

研究ノート

X線反射率及びX線光電子分光法による多層膜構造分析

福岡 修^{*1}、杉本貴紀^{*1}、野本豊和^{*1}、中尾俊章^{*1}、杉山信之^{*2}

Analysis of the Multilayer Film by X-ray Reflectivity and X-ray Photoelectron Spectroscopy

Osamu FUKUOKA^{*1}, Takanori SUGIMOTO^{*1}, Toyokazu NOMOTO^{*1},
Toshiaki NAKAO^{*1} and Nobuyuki SUGIYAMA^{*2}Research Support Department^{*1} Aichi Science and Technology Foundation^{*2}

スパッタ装置を用いて Si ウェハ基板に W と Ag の積層膜を作製し、積層膜の膜厚や密度、粗さを X 線反射率測定法、組成や化学状態を X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)法にて評価し、積層膜の評価として各手法が有効かどうかについての検討を行った。X 線反射率測定結果より、W と Ag の成膜レートの違いが分かり、XPS 分析結果より、各層の酸化状態の違いが明らかになった。

1. はじめに

金属の化成処理や光学材料、半導体材料として作製される積層膜は、ナノオーダーの膜厚であることが一般的であり、膜厚や組成の評価法として従来から用いられている蛍光 X 線分析法では、分析深さがミクロンオーダーとなってしまうため、評価することが難しい。従って、分析領域がナノオーダーの装置を用いて分析することによって、はじめて積層膜を各層分離して評価を行うことができる。X 線反射波の干渉や X 線照射による光電子の放出現象は、ナノオーダーの領域で発生する現象であり、積層膜の分析手法として広く利用されている¹⁾²⁾。本研究では、スパッタ装置で成膜した金属積層膜を用いて、X 線反射率測定及び X 線光電子分光測定を行い、各層の膜厚や組成、化学状態の評価に有効であるかどうかについて検討した。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製及び測定方法

分析試料として、DC マグネトロンスパッタ装置 (サンヨー電子(株)製 SC-701Mk II ADVANCE) を用いて、Si ウェハ上に W 膜を成膜後、Ag を成膜し、積層膜とした。成膜条件は、W、Ag 同じく Ar 雰囲気、真空度 6~8Pa、成膜時間 1 分で行った。作製した積層膜は X 線回折装置 ((株)リガク製 SmartLab) を用いて X 線反射率測定を行い、各膜の膜厚、密度、粗さについて評価を行った。さらに X 線光電子分光装置 (アルバック・ファイ(株)製 PHI 5000 VersaProbe) を用いて深さ分析を行い、各膜の組成や化学状態についての評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 X 線反射率測定結果

図 1 に作製した積層膜の X 線反射率スペクトルを示す。反射率スペクトルを見ると、薄膜構造を反映したと考えられるスペクトルの振動がいくつか見られた。さらに、図 2 に測定データのフィッティング計算により得られた膜構造を示す。フィッティングは、各層の膜厚、密度、粗さのパラメータを最適化して行った。

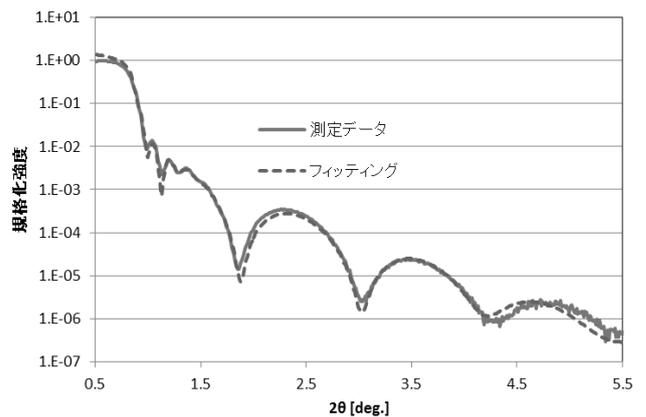


図 1 Ag/W 積層膜の X 線反射率スペクトル及びフィッティングスペクトル

Ag 層
膜厚 : 31.1nm、粗さ : 11.5nm、密度 : 11.9g/cm ³
W 層
膜厚 : 7.4nm、粗さ : 0.7nm、密度 : 7.7g/cm ³
Si ウェハー

図2 Ag/W 積層膜の X 線反射率スペクトルのフィッティング結果から得られた膜構造

フィッティングの結果、W 層よりも Ag 層の膜厚が非常に厚いことが分かった。従って、W と比較して Ag の成膜レートが速いことが分かった。さらに、両層の密度を見たところ、Ag は金属の理論密度³⁾の 10.5g/cm³ に非常に近い値であったが、W は金属の理論密度⁴⁾の 19.3g/cm³ よりも小さい値であった。従って、W 層については化学的な状態が異なるか、ポーラスであるような様子が想定された。

3.2 X 線光電子分光測定結果

図3に XPS 深さ分析の結果を示す。深さ分析のプロファイルは、各スパッタ時間における各元素の光電子強度を組成に換算したものを示す。スパッタは、イオンとして Ar2kV を用いた。スパッタレートとしては、SiO₂ 換算で 1min ≒ 5nm である。プロファイルを見ると、最表面層の Ag 層については 90% 程度の割合で存在することが分かった。一方、その下の W 層については、W に加え、O が多く検出されている様子が見られ、単純な金属膜ではないような様子が示唆された。また W と O の推移も若干異なり、O は Ag との界面付近に多い様子が見られた。

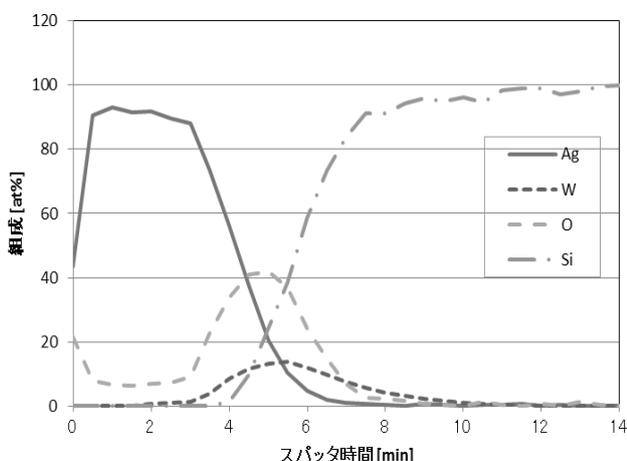


図3 Ag/W 積層膜の XPS 深さプロファイル

図4に深さ分析時の W4f スペクトルを示す。示したスペクトルは図2中で W 層と思われる領域の、スパッタ時間 4min、5min、6min のスペクトルである。スパッタ時間 4min、5min のスペクトルを見ると、Binding energy が 32eV、34eV、36eV、38eV 付近にピークが計 4 本見られた。このうち、32eV、36eV 付近のピークは、金属状態を示すものであると考えられる。さらに、34eV、36eV 付近のピークは酸化物の状態を示すものであると考えられる。スパッタ時間が 4min、5min では金属状態と酸化状態の比率が同等であったが、スパッタ時間 6min では金属状態が支配的となっており、Ag 膜との界面付近でより W が酸化されている様子が想定された。

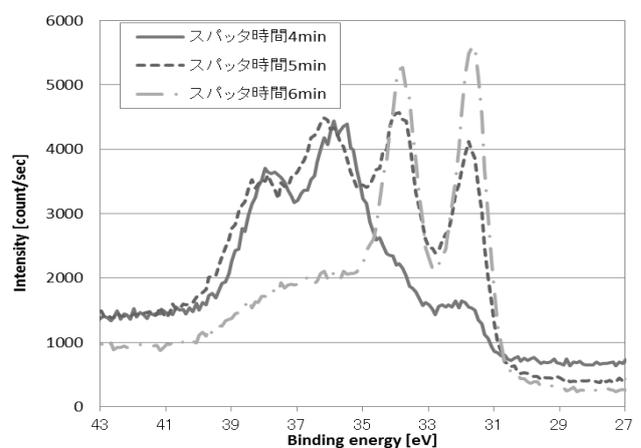


図4 Ag/W 積層膜の XPS 深さ分析時の W4f スペクトル

4. 結び

スパッタ装置を用いて Si ウェハー上で W と Ag の積層膜を作製した試料を用いて、X 線反射率測定及び XPS 深さ分析を行い、薄膜特性の評価に有効かどうかの検討を行った。X 線反射率測定より、それぞれの層について、膜厚、密度、粗さのフィッティング計算を行うことができ、W と比べ Ag の成膜レートが大きいことが分かった。さらに XPS 深さ分析より、各層の組成の推移をとらえることができ、各深さにおける光電子スペクトルより、W 層が一部酸化している可能性が示唆された。本研究結果より、X 線反射率測定及び XPS 深さ分析が多層膜の評価に有効であることを示すことができた。

文献

- 1) 稲葉克彦：薄膜ハンドブック第 2 版，p270(2008)
- 2) 渡部平司：薄膜ハンドブック第 2 版，p287(2008)
- 3) 大木道則ほか：化学事典第 1 版，p358(1994)
- 4) 大木道則ほか：化学事典第 1 版，p815(1994)