

話題

EELSによるSi酸化膜の評価(2) 界面プラズモンの定量的評価

Evaluation of SiO₂ film by EELS (2)

quantitative evaluation of interface plasmon

(株)コベルコ科研 笹川薫、岡野智規、坪川純之 (株)リコー 薦田弘敬、和多田篤行、石田一孝
 KOBELCO K.Sasakawa, T.Okano, Y.Tsubokawa, RICOH H.Komoda, A.Watada, K.Ishida

E-mail: sasakawak@kobelcokaken.co.jp

(2000年5月25日 受理)

We examined the EELS spectra of poly-Si/SiO₂/sub-Si arised between zero loss and bulk plasmon loss peak. We studied the Si oxide thickness dependence and the irradiated position dependence of EELS spectra. In the case of the thick oxide (150nm), no peak was observed between zero loss and bulk plasmon loss. However, in the case of thin oxide (50 and 15nm) or irradiated position was less then 10nm from the Si/SiO₂ interface, energy loss peaks were observed between zero loss and bulk plasmon loss. In the case of 15nm oxide film, the peak position and the peak intensity showed no change as the irradiated position was changed. From these observations, it was suggested that these loss peaks may be arised by the activation of interface plasmon of Si/SiO₂. In the case of 15nm film, these loss peaks may be arised by the activation of the coupled interface plasmon of poly-Si/SiO₂ and SiO₂/sub-Si because of the nearness of two interfaces. These peak energy values were compared with theoretically estimated values.

1. はじめに

EELSスペクトルにおいて、ゼロロスとバルクプラズモンロスとの間のエネルギー損失領域には、結合電子や伝導電子に関する情報が含まれる。これをシリコン酸化膜に適用すれば、バンド間遷移や不純物準位など、その電気特性に関連した情報が得られる可能性がある。

本報では、シリコン基板とポリシリコンに挟まれたシリコン酸化膜から得られるEELSスペクトルの、シリコン酸化膜の膜厚や電子線照射位置による変化を調べ、理論計算との比較から、ゼロロスとバルクプラズモンロスの間にはSi/SiO₂界面プラズモンに起因するシグナルが生じていることを示す。

2. 実験

表面を清浄化したシリコンウエハに 15, 50, および 150nm の酸化膜を形成したのちポリシ

リコンでキャップした。収束イオンビームで薄膜化し、日立の HF-2000 とガタンのイメージングフィルターを用い、ビーム径 1 ~ 2 nm で EELS スペクトルを測定した。

ゼロロスピークの除去は、0.7eV~1.75eVの範囲で Lorentzian

$$I(E) = I_0 \frac{\gamma^2}{(E_0 - E)^2 + \gamma^2}$$

でフィッティングを行ない、この値を全エネルギー領域で測定データより引いて行った。

3. 結果

Si 酸化膜の膜厚を 15, 50, 150nm と変えたそれぞれの酸化膜の中央部において測定した EELS スペクトルを Fig. 1 (a) - (c) に示す。150nm の膜では 4 - 10eV の領域に目立ったピークは認められない。これに対して 50nm と

15nmの膜ではそれぞれ6.5eV、9eV近傍にピークが認められた。

膜厚15nmの中央部と測定条件を合わせるために、150nmと50nmの膜のSi基板から7.5nmの場所においてEELSスペクトルを測定した。その結果をFig.2(a), (b)に示す。

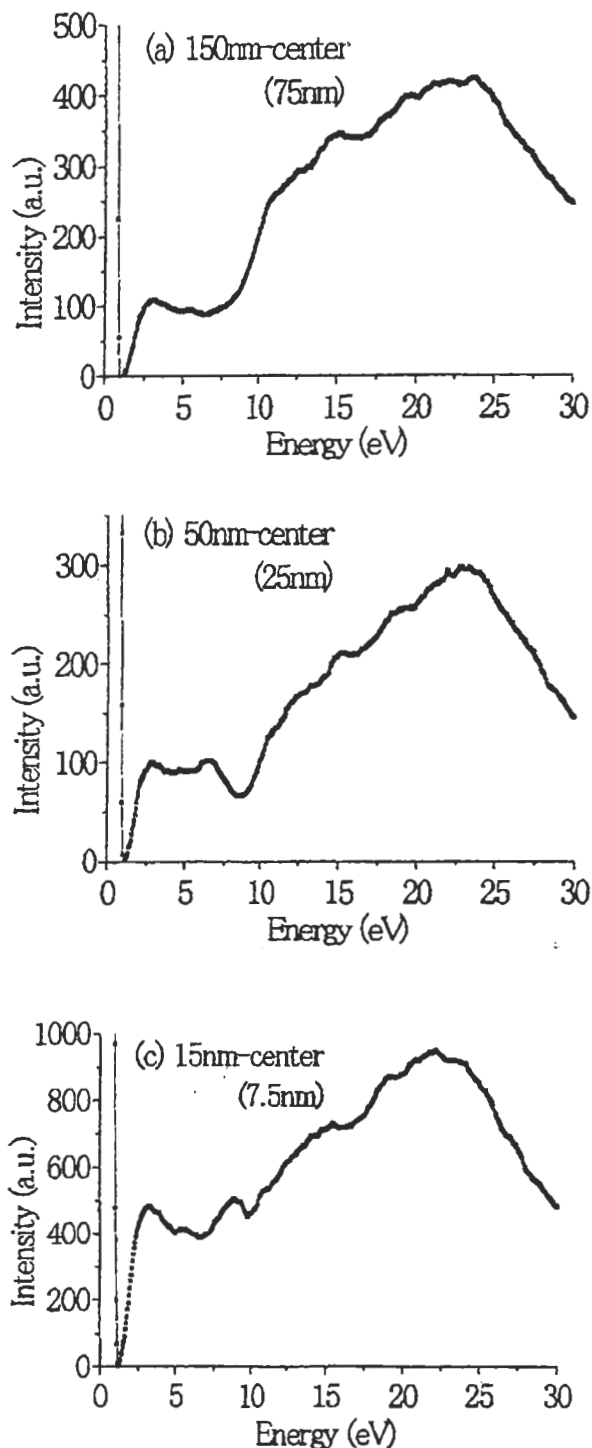


Fig.1 EELS spectra of poly-Si/SiO₂/sub-Si irradiated at the center of Si oxide.

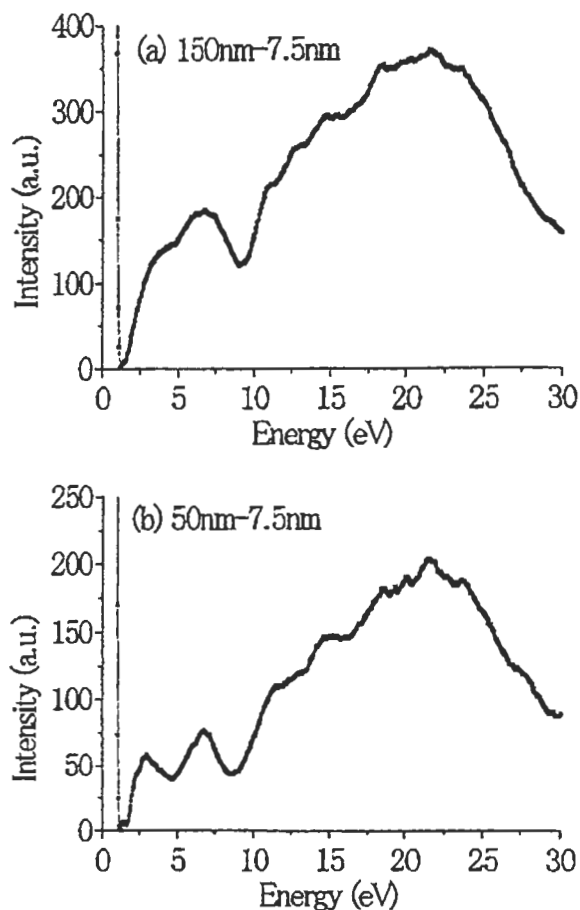


Fig.2 EELS spectra of poly-Si/SiO₂/sub-Si irradiated at Si oxide apart 7.5 nm from Si substrate.

膜厚が150nmの場合、Fig.1(a)とFig.2(a)に示されるように、基板から十分離れた位置(75nm)ではピークは認められず、基板に近い位置(7.5nm)でピークが生じている。このことから、6.5eV近傍のピークは、膜固有のものではなく、酸化膜と基板の界面が関与していることが示唆される。

基板と酸化膜の界面の影響を詳細に調べるため、15, 50 および 150nmのそれぞれの膜について、基板からの距離を約2nmずつ変化させてEELSスペクトルを測定した。その結果、150nmの酸化膜では、基板との界面近傍で約6.5eVの位置にピークが生じ、そのピーク位置は界面から離れるに従い若干低エネルギー側にシフトし、その強度は低下する傾向が認め

られた。これに対し、15nmの酸化膜では、電子線の照射位置によらず、いずれも約9eVの位置にピークが生じ、強度においても顕著な変化は認められなかった。

4. 考察

本実験のように、電子線にほぼ平行なSiO₂/Si界面を有した試料に電子線を照射した時の電子エネルギー損失には、内殻電子励起、バルクプラズモン励起の他に界面プラズモンの励起が加わる。そのため、EELSスペクトルには界面プラズモンに起因したピークが現れると考えられる。

界面プラズモンは、界面に沿って伝播する電荷密度の縦波を量子化したものであり、その励起エネルギー E_S は界面プラズモン周波数を ω_S とすると

$$E_S = \eta \omega_S \quad (1)$$

で与えられる。ただし、

$\eta = h/2\pi$ (h : プランク定数) であり、 ω_S は

以下の境界条件を満足する ω である[1,2,3]。

$$\epsilon_{Si}(\omega) + \epsilon_{SiO_2}(\omega) = 0 \quad (2)$$

SiO₂/Si界面の場合の E_S の値は8.0~8.6eVと算出されている[4,5]。

さらに、電子線照射位置が界面から離れていくに従い、 E_S の値は低エネルギー側にシフトするとともにピーク強度は減少する。この現象は相対論効果を考慮することにより説明できることが報告されている[4]。

酸化膜厚150nmのサンプルの界面からの距離依存性実験において得られた約6.5eVのピークはこの報告と一致しており、さらに界面から75nm離れた位置でのEELSスペクトルにはこのピークが見られないことから、このピークは界面プラズモンの励起によるものと考えられる。

次に、2つの界面が近接している場合の界面

プラズモンの励起について考察する。各界面に生じた電荷による電場の振幅は、界面から離れるに従い指数関数的に減少し、界面プラズモンの波数ベクトルを q_S とすると、界面からの距離 z が $1/q_S$ になると $1/e$ になる。すなわち、2つの界面の距離が離れている時には、それぞれの界面で生じた界面プラズモンは独立しており相互作用しないが、 $1/q_S$ 程度まで近接すると、それぞれの界面で生じた界面プラズモンは相互作用するようになる。そして、この相互作用の結果、界面プラズモンは2つの振動モードに分離する (Fig.3) [2,3,6]。

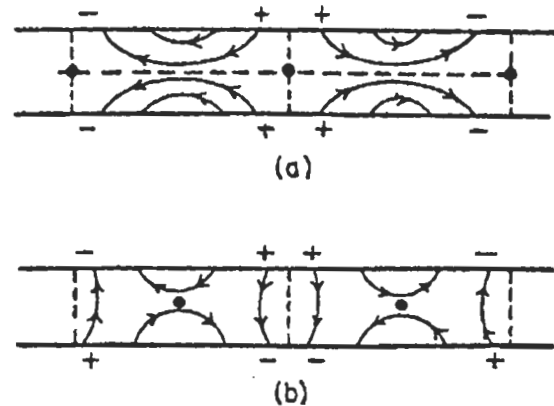


Fig.3 Plasma oscillations in a film. The waves on the two interfaces interfere giving two different normal modes of higher and lower frequency as shown in (a) and (b), respectively.

以下に、今回の測定条件において2つの界面プラズモンの相互作用が生じる酸化膜厚を概算する。今回の測定条件の模式図をFig.4に示す。SiO₂ (膜厚 t)を挟んでSi基板とPoly-Siを有する試料に、界面にほぼ平行に電子線を照射している。前述の議論より、

$$q_S t \gg 1 \quad (3)$$

の条件を満足する場合は、2つの界面プラズモンの相互作用は生じない。Fig.4を参照し、(3)式の条件を算出すると

$$t \gg 25nm \quad (4)$$

と求まる。

よって、今回の測定条件において2つの界面プラズモンの相互作用が生じる酸化膜厚

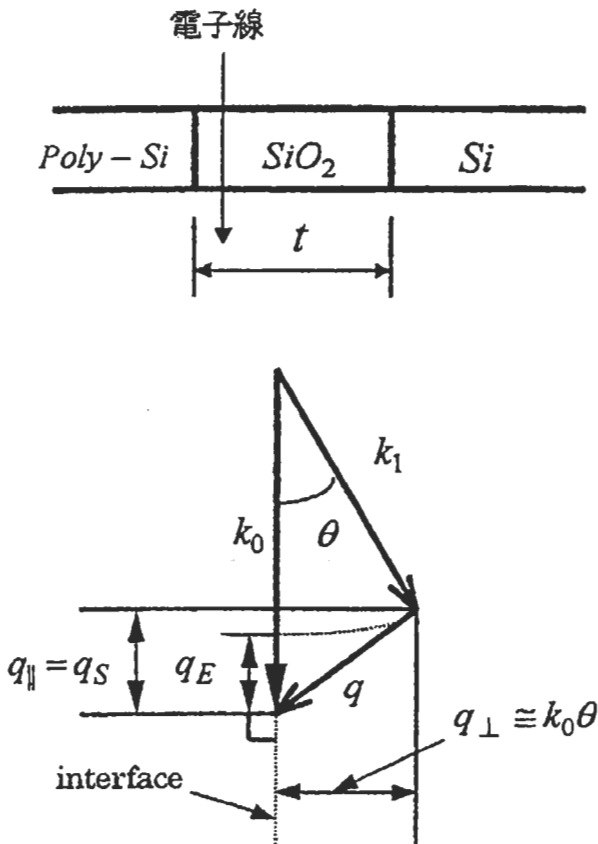


Fig.4 Schematics of the conditions of EELS measurement.

は数10nmと見積もることができる。

また、2つの界面プラズモンの相互作用により生じる2つの振動モードのエネルギーは、SiO2のバルクプラズモンエネルギーをEP、Si基板及びPoly-Siの誘電率をεとすると

$$E_{\pm} = E_P \left[\frac{1 \pm \exp(-q_s t)}{1 + \epsilon} \right]^{1/2} \quad (5)$$

で与えられる[6]。EP = 23eV、ε = 10、

qs ≅ qE = k0θE = 0.04nm⁻¹、及び

t = 15nmを代入すると

E+ = 8.63eV, E- = 4.65eVが得られる。こ

こで、θEは散乱の特性角でθE ≅ 10⁻⁴である。

このことから、酸化膜厚15nmのサンプルにおいて見られる9eV近傍のピークは、Si基板側の界面で生じた界面プラズモンとPoly-Si側の界面で生じた界面プラズモンとが相互作用することにより生じた2つの振動モードのうちの高エネルギーモードに対応するものと考えられる。

参考文献

1. 宇野良清 他訳：キッテル固体物理学入門
2. R.H.Ritchie, "Plasma losses by fast electrons in thin films", Phys.Rev., 106,874-881(1957)
3. E.A.Stern and R.A.Ferrell, "Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas", Phys.Rev.,120,130-136 (1960)
4. P.Moreau, N.Brun, C.A.Walsh, C.Collieux and A.Howie, "Relativistic effects in electron-energy-loss-spectroscopy observations of the Si/SiO2 interface plasmon peak", Phys.Rev.B,56 (11), 6774-6781(1997)
5. J.Aizpurua, A.Howie and F.J.Garcia de Abajo, "Numerical simulation of valence losses in Si/SiO2 films", Electron Microscopy 1998(ICEM1998),697-698
6. R.F.Egerton "Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope", 2nd ed. (Plenum, New York), (1996)
7. 倉田博基、小林隆史、"EELSの基礎と応用(I)"、電子顕微鏡、30,1(1995)