

超熱原子状酸素ビームにより室温酸化したシリコン酸化膜の 表面構造解析

Surface analysis of silicon oxide film formed by the hyperthermal atomic oxygen beam at room temperature

田川雅人¹、横田久美子¹、十河千恵¹、鉢上隼介^{1,2}、寺岡有殿²
M. Tagawa¹, K. Yokota¹, C. Sogo¹, S. Hachiue^{1,2}, Y. Teraoka²

¹ 神戸大学、² 日本原子力研究所

¹ Kobe University, ² Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)

新たなナノデバイス用室温絶縁膜形成技術である超熱酸素原子ビームを用いたシリコンビーム酸化膜を放射光励起光電子分光法により解析した。その結果、レーザーデトネーション法で形成した5eVの並進エネルギーを有する超熱原子状酸素を用いて水素終端 Si(001)上に成長させた SiO₂ 膜は、界面のサブオキサイドが少ない良質な SiO₂ 絶縁膜がその成長初期から形成されていることが明らかになった。

The oxide film on Si(001) formed by a laser detonation-induced hyperthermal atomic oxygen beam was analyzed with synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SR-PES). It was shown that the oxide film formed by 5 eV atomic oxygen includes less amount of suboxide components compared with that formed by a conventional high-temperature process.

はじめに

ナノテクノロジーの中心的技術である電子デバイスの更なる小型化や高集積化には、ナノメートルオーダーの極薄膜を精度よく形成する技術が不可欠である。現在のデバイス技術を支える Si の熱酸化技術は高温プロセスであるために膜厚や不純物分布の精密な制御が困難であるという問題を有している。そのため低温酸化プロセスとして原子状酸素やオゾンのような高活性酸化種

を用いて Si を直接酸化する技術が精力的に研究されている[1-3]。これらのアプローチは低温酸化を酸化種の化学的活性に頼る手法であるが、さらに酸化反応に必要なエネルギーを運動エネルギーとして付与すれば酸化反応を促進できる。

そこで、本研究では高出力赤外線レーザーを用いることにより電気的に中性な原子状酸素をスパッタリングの閾値以下の数 eV まで加速し、界面粗さの増大を抑制しつ

つ酸化反応を促進することを試みている。これまでに、偏光解析法により酸化膜成長に関する解析を行ない、運動エネルギー付与の効果を確認している[4, 5]。本申請では形成された酸化膜および酸化膜/バルク界面を放射光励起光電子分光(Synchrotron Radiation- Photoelectron Spectroscopy: SR-PES)を用いて高分解能測定した。

実験装置および試料

実験に供した Si(001)ウエハーは RCA 法により自然酸化膜を取り除き、HF により表面を水素終端化した後、神戸大学に現有するレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置(Fig.1)を用いて超熱原子状酸素ビームを照射した。本装置は CO₂ レーザー（波長 10.6 μm, 出力 5-7 J/pulse）を使用し、平均並進エネルギー 4-5 eV、試料位置でのフラックス 10^{14} - 10^{15} atoms/cm²/s を生成することが可能である。原子状酸素発生機構の詳細についてすでに報告されている[6]。原子状酸素のフラックスは Ag 水晶振動子マイクロバランス(Quartz Crystal Micro-

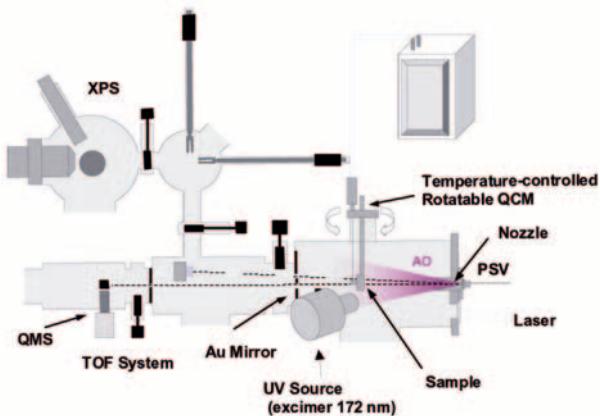


Fig.1 Laser detonation-induced hyperthermal atomic oxygen beam source used in this study. The translational energy distribution of the beam is measured by atime-of-flight spectrum detected by the quadrupole massspectrometer equipped in this system.

balance: QCM)の周波数変化によりその場測定した。原子状酸素ビームの組成および並進運動エネルギーは四重極質量分析管(Quadrupole Mass Spectrometer: QMS)を検出器とした飛行時間測定により計測した。酸化膜厚は原子状酸素照射装置に取り付けられた偏光解析装置を用いて、偏光パラメーターをその場観察した。

放射光による酸化膜質解析には SPring-8 原研軟 X 線ビームライン(BL23SU)に設置された表面反応分析ステーション(SUREAC2000)を用いた。入射 X 線のエネルギーを 891eV に固定して、光電子の脱出角を通常の 90° に加え、20° での測定を行なうことで、試料極表面の測定もあわせて行った。なお、原子状酸素照射後の試料は、いったん大気中に取り出し、真空デシケーターに封入した状態で SPring-8, BL23SU に移送後、測定に供した。

実験結果および考察

Fig.2(a)に室温条件下で 5.4 eV の並進エネルギーをもつ原子状酸素を 30 shots 照射し、酸化膜を成長させた Si(001)表面の Si2p SR-PES スペクトル（光電子脱出角：20°、光電子脱出深さ：0.4 nm）を表す。バルク Si を示す Si₀₊ピークと SiO₂ を表す Si₄₊が確認される。Fig.2(b)に示す酸素雰囲気 600°C での酸化膜のスペクトル[7]（光電子脱出角：90°、光電子脱出深さ：0.7 nm）と比較すると、Fig.2(a)の方が表面敏感であるにもかかわらずサブオキサイドのピーク位置の信号強度（図中の 2, 3 の位置）が低く、測定に供した試料は、熱酸化膜に比較して Si から SiO₂への構造遷移層であるサブオキ

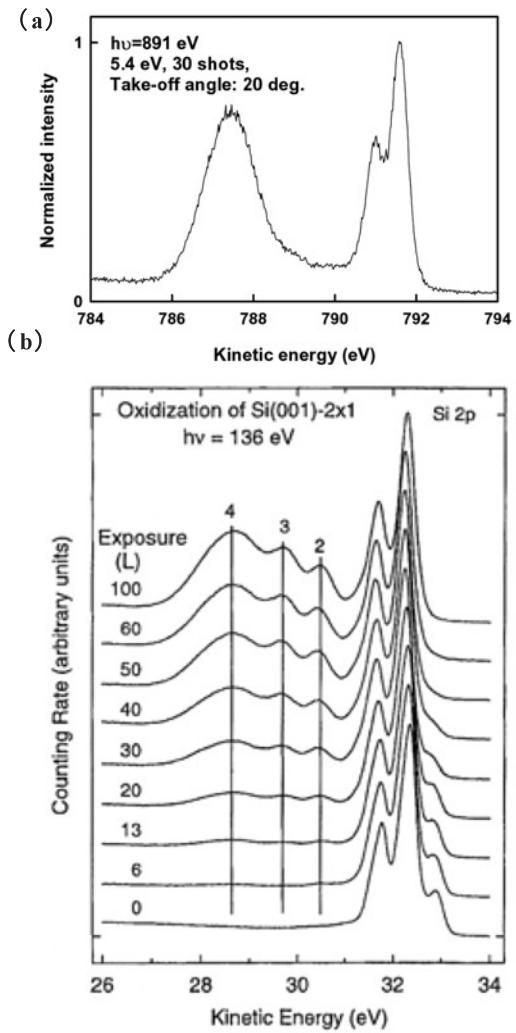


Fig.2 SR-PES spectra of SiO_2 film formed by a hyperthermal atomic oxygen beam (a) and O_2 atmosphere at 600°C (b)[7].

サイド (SiO , $\text{SiO}_{1.5}$) が極めて少ないことが明らかである。これは基板温度が低いために原子状酸素のバルク内部への体積拡散が抑制され、極表面層の Si 原子のみに原子状酸素が反応し、極表面層の Si 原子のみが高い酸化状態になるためと理解される。Fig.3 には原子状酸素の照射量を変化させた場合の $\text{Si}2\text{p}$ SR-PES スペクトルを示している。 30 shots という極低フルーエンスの領域では酸化膜に起因する高エネルギー側の $\text{Si}2\text{p}$ ピークにピークシフトが観測されるが、 100 shots 程度でほぼ完全な SiO_2 が形成されていることが示唆されている。偏光解析にお

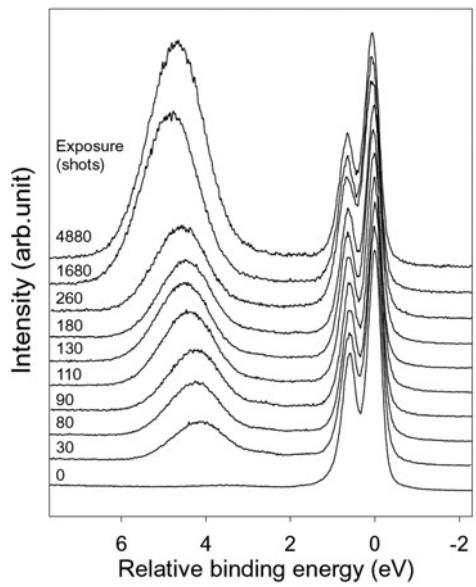


Fig.3 Fluence dependence of the SR-PES spectra of SiO_2 film formed by a hyperthermal atomic oxygen beam at room temperature. AO energy: 5.4 eV, Flux: 9.24×10^{14} atoms/ cm^2/shot , Repetition rate: 1 Hz, Take-off angle: 90 deg.

いて屈折率がこの程度のフルーエンスで SiO_2 の値と一致する事実もこの実験結果を支持している。室温において、ほぼ完全な SiO_2 の極薄膜を成長させることは、これまで困難であり、本方式の大きな特徴である。このようなほぼ完全な Si/SiO_2 界面の形成はバンドギャップ中のダングリングボンドに起因する準位の低減に有効であり、電気絶縁特性に優れた酸化膜が形成できる可能性を示唆している。

原子状酸素がもつ並進運動エネルギーによって酸化反応の初期反応が増速されることが報告されている[5]。その膜質に及ぼす効果を明らかにするため、 $\text{Si}2\text{p}$ SR-PES スペクトルの並進運動エネルギー依存性について調べた。その結果を Fig. 4 に示す。Fig.4 の結果より、原子状酸素の運動エネルギーを $1.2 \sim 5.4 \text{ eV}$ まで変化させてもスペクトルの形状に大きな差異は観察されず、構造的にはほぼ等しい酸化膜が得られていると

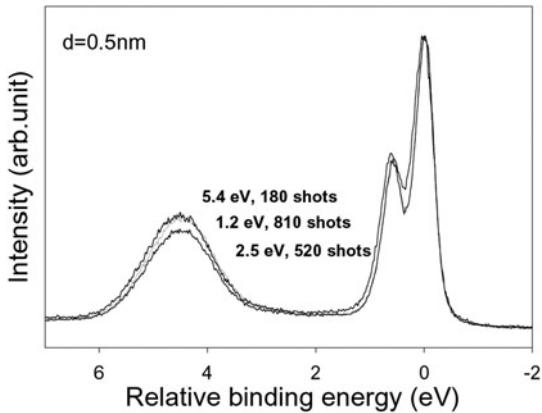


Fig.4 SR-PES spectra of 0.5 nm thick SiO_2 film formed by hyperthermal atomic oxygen beams at various translational energies; 1.2, 2.5 and 5.4 eV.

思われる。しかしながら、0.5 nm の酸化膜厚に達するまでに必要な原子状酸素量は並進エネルギーが 1.2 eV から 5.4 eV に増加するにしたがって 810 から 180 shots と約 1/5 に減少しており、反応断面積には明確な並進エネルギーに対する正の相関関係が観察された。

本研究の結果は超熱原子状酸素ビームを用いることにより室温でも良質な極薄 SiO_2 膜を $\text{Si}(001)$ 上に形成できることを示す初めてのデータである。本方式では反応ガス選択の自由度が高いため、酸化のみならず、低温（室温）での窒化・酸窒化にも適用できることから、反応種の体積拡散を抑制した極薄膜の気相反応形成に広く適用できる可能性を有しており、この点に関して今後検証する必要性がある。

まとめ

超熱酸素原子ビームを水素終端 $\text{Si}(001)$ に室温で照射することで形成された SiO_2 薄膜を放射光励起光電子分光法により解析した。その結果、レーザーデトネーション法で形成した 5 eV の並進エネルギーを有する超

熱原子状酸素を用いて水素終端 $\text{Si}(001)$ 上に成長させた SiO_2 膜は、界面のサブオキサイドが少ない良質な SiO_2 絶縁膜がその成長初期から形成されていることが明らかになった。また、並進エネルギーを増加させることにより反応断面積を増大させることができ、効率的な酸化膜成長が可能であることが示された。これらの結果は本手法がナノテクノロジー用室温極薄酸化膜形成技術として有望であることを示すものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、実験にご協力いただいた神戸大学宮階優氏に謝意を表する。

参考文献

- [1] 服部健雄, 真空 Vol.44 (2001) 695.
- [2] S. Kimura, E. Murakami, T. Warabisako, E. Mitani and H. Sunai: J. Appl. Phys. Vol.63 (1988) 4655.
- [3] S. Ichimura, S. Hosokawa, H. Nonaka and K. Arai: J. Vac. Sci. & Tecnol. Vol. A9 (1991) 2369.
- [4] M. Tagawa, T. Ema, H. Kinoshita, N. Ohmae, M. Umeno, T. K. Minton, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 (1998) L1455.
- [5] M. Tagawa, K. Yokota, N. Ohmae, H. Kinoshita and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40 (2001) 6152.
- [6] Yokota K., Ohmae N., Tagawa M., HighPerformance Polymers, Vol.16, No.2 (2004) 221.
- [7] T. W. Pi, J. F. Wen, C. P. Ouyang, R. T. Wu, G. K. Weitheim, Surface Science, Vol.478 (2001) L333.