

ゲート酸化膜／シリコン界面構造と酸化膜厚均一性の検出

服部健雄^a, 東和文^b, 中田行彦^b, 池永英司^c, 高田恭孝^d, 高橋健介^a,
ムスタファ・ビン・セマン^a, 塩路昌利^a, 白石貴義^a, 吉田徹史^a, 野平博司^a
^a 武蔵工業大学工学部, ^b (株)液晶先端技術開発センター,
^c 高輝度光科学研究センター, ^d 理化学研究所放射光物性研究室

液晶ディスプレイにおいて従来の a-Si (アモルファスシリコン) TFT (薄膜トランジスタ) よりも飛躍的に画質を向上できる Poly-Si (多結晶シリコン) TFT を安価なガラス基板やプラスチック基板上に形成するためには、400°C以下の低温において高品質のゲート酸化膜／シリコン界面の形成法を確立する必要がある。[1]ゲート酸化膜としてシリコン酸化膜を用いた場合には、SiO₂/Si 界面構造は、酸化プロセスに依存する膜厚約 1 nm の SiO₂ からなる構造遷移層の化学結合状態と膜厚の均一性により主として決まる。[2],[3]しかし、SiO₂/Si 界面構造の酸化プロセス依存性は、検出深さ 1~2 nm の検出深さにおいて十分な光子数が得られなかったために、これまで測定することができなかった。今回、SPring-8 の高輝度放射光を用いることにより、このような測定が可能となったので、その検討結果について報告する。

2.45 GHz のマイクロ波励起プラズマおよび真空紫外光により生成した原子状酸素を用いて 3 種類のシリコンの低温酸化膜、すなわち、膜厚 1.17 nm のクリプトン希釈酸素ガスプラズマ (Kr:O₂ = 97:3) により形成した酸化膜 (以下、Kr/O₂ プラズマ酸

化膜と呼ぶ)、膜厚 1.27 nm の酸素ガスプラズマにより形成した酸化膜 (以下、O₂ プラズマ酸化膜と呼ぶ) および膜厚 1.17 nm の波長 172 nm の真空紫外光により形成した酸化膜 (以下、光酸化膜と呼ぶ) を (100) の面方位を有する Si のエピタキシャル層上に 300°C において形成した。[4]これらの膜の SiO₂/Si 界面における組成遷移層の化学結合状態と膜厚の不均一性を明らかにするために、1050 eV の光子で励起した Si 2p 光電子スペクトルと 714 eV で励起した O 1s 光電子のエネルギー損失スペクトルをそれぞれ測定した。

図 1 に、3 種類のシリコンの低温酸化膜の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトルを示す。結合エネルギー 99.4eV 付近に現れるスペクトルは SiO₂/Si 界面に局在する Si-H 結合に起因し、Kr/O₂ プラズマ酸化膜、O₂ プラズマ酸化膜、光酸化膜の順に多い。光酸化膜の組成遷移層の中間酸化状態、いわゆるサブオキサイドは、プラズマ酸化膜とは異なり、Si¹⁺ と Si³ のみにより構成され、界面が {111} フェースで覆われていることを示唆している。スペクトルの詳細な解析によれば、いずれの SiO₂/Si 界面にも約 1 原子層 (6.8 × 10¹⁴ cm⁻²) のサブオキサイドが

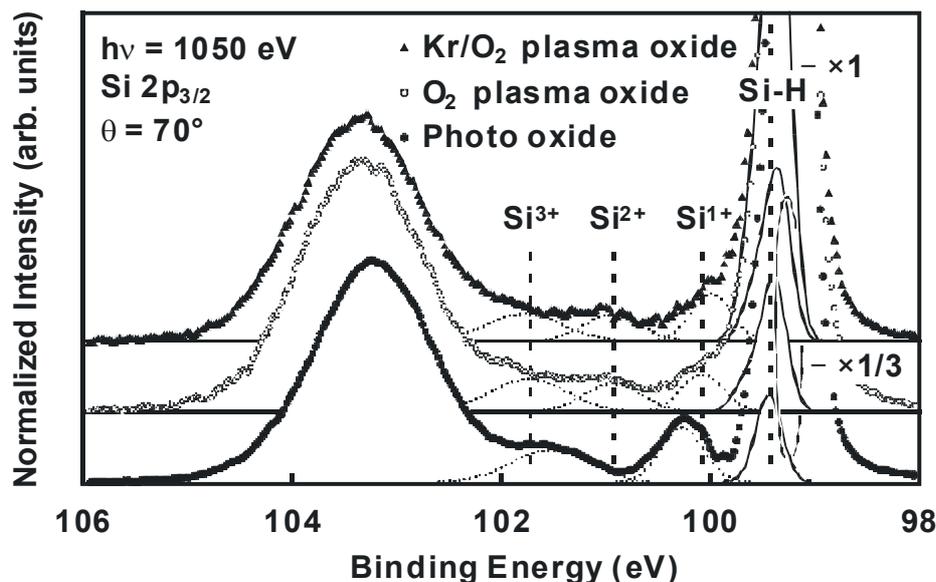


図 1 300°C において形成した膜厚 1.17 nm のクリプトン希釈酸素 (Kr:O₂ = 97:3) ガスプラズマにより形成した酸化膜、膜厚 1.27 nm の酸素ガスプラズマにより形成した酸化膜および膜厚 1.17 nm の波長 172 nm の真空紫外光により形成した酸化膜の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトル

局在する。また、サブオキサイド総量は、光酸化膜の場合が最も少なく、Kr/O₂プラズマ酸化膜の場合が最も多い。換言すれば、Kr/O₂プラズマ酸化膜/Si界面が最も荒れており、光酸化膜が最も平坦であると判断される。

図2に、3種類のシリコンの低温酸化膜から放出されるO 1s光電子のエネルギー損失スペクトルを示す。この図に示すように、シリコン酸化膜のバンド間遷移に伴う約9 eVを閾値としたエネルギー損失[6],[7]に加えて、3.5 eVを閾値としたシリコンバンド構造のΓ点における直接遷移に伴うエネルギー損失が観測される。この3.5 eVを閾値としたエネルギー損失としては、シリコン酸化膜内から放出されたO 1s光電子がシリコン基板に侵入しΓ点における直接遷移を引き起こした後に真空中に放出される場合[8],[9]とシリコン酸化膜内から放出されたO 1s光電子がシリコン基板から沁み出した価電子帯と伝導帯の電子状態の間での遷移を引き起こした場合[10]が考えられる。このようなエネルギー損失を引き起こしたO 1s光電子の数は、酸化膜中の非弾性散乱によって減衰する。酸化膜厚の均一性が高いと非弾性散乱される割合が大きいと考えられるので、図2からKr/O₂プラズマ酸化膜の膜厚の均一性が最も高く、光酸化膜の膜厚の均一性が最も低いと判断される。

以上まとめると、原子状酸素により形成した3種類の酸化膜のSi 2p光電子スペクトルとO 1s光電子のエネルギー損失スペクトルを測定し、その解析より以下の知見を得た。1) いずれのSiO₂/Si界面においても、急峻な組成遷移が生じている。2) 光酸化膜/Si界面に局在するサブオキサイド総量は最も少なく、したがって最も平坦で、{111}ファセットで覆われている。一方、Kr/O₂プラズマ酸化膜/Si界面は最も荒れている。3) Kr/O₂プラ

ズマ酸化膜の場合、シリコンバンド構造のΓ点における直接遷移によるエネルギー損失が最も少ないので、膜厚が最も均一である。一方、光酸化膜の膜厚の均一性が最も低い。この知見は、組成遷移層中のサブオキサイド総量が少ないこと、すなわち界面の平坦性が高いことが、膜厚の均一性が高いことを必ずしも意味しないことを示している。このようなSiO₂/Si界面遷移層構造のプロセス依存性を、酸化プロセスに敏感な構造遷移層によって主として構成される3種類のシリコン酸化膜を用いて、界面構造および膜厚の均一性を検出することにより、初めて明らかにすることできた。

<参考文献>

- [1]T. Fuyuki, T. Oka, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 440.
- [2]T. Hattori, Critical Rev. Solid State and Mat. Sci. **20** (1995) 339.
- [3]K. Hirose, Sakano, H. Nohira, and T. Hattori, Phys. Rev. **B64** (2001) 155325.
- [4]K. Azuma, M. Goto, T. Okamoto, and Y. Nakata, Electrochem. Soc. Proc. Vol. 2003-02, pp. 614-621 (2003).
- [5]G. Hollinger and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 93.
- [6]F. G. Bell and L. Lay, Phys. Rev. **B37** (1988) 8383.
- [7]S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley, and J. Ristein, Appl. Surf. Sci. **113/114** (1997) 585.
- [8]C. Meyer, G. Lupke, Z. G. Lu, A. Golz and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. & Technol. **B14** (1996) 3107.
- [9]L. J. Brillson, A. P. Young, B. D. White and J. Schafer, J. Vac. Sci. & Technol. **B18** (2000) 1737.
- [10]K. Takahashi, M. B. Seman, K. Hirose, and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L223.

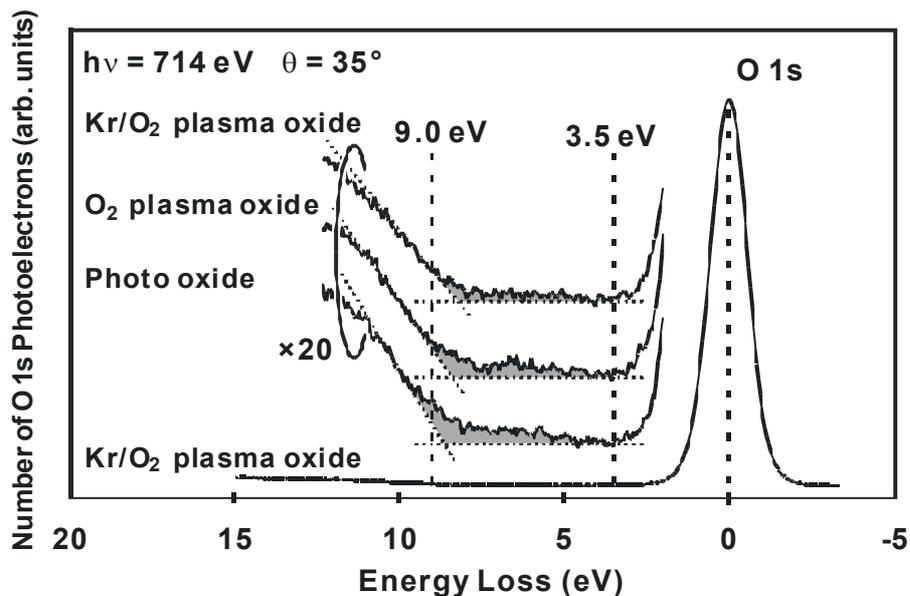


図2 300°Cにおいて形成した膜厚 1.17 nmのクリプトン希釈酸素 (Kr:O₂ = 97:3)ガスプラズマにより形成した酸化膜、膜厚 1.27 nmの酸素ガスプラズマにより形成した酸化膜および膜厚 1.17 nmの波長 172 nmの真空紫外光により形成した酸化膜から放出されるO 1s光電子のエネルギー損失スペクトル