

## SiO<sub>2</sub>/Si 界面における組成・構造遷移層

### Compositional & Structural Transition Layer at SiO<sub>2</sub>/Si Interface

服部健雄<sup>1</sup>, 東和文<sup>2</sup>, 中田行彦<sup>2</sup>, 池永英司<sup>3</sup>, 高田恭孝<sup>4</sup>,

塩路昌利<sup>1</sup>, 白石貴義<sup>1</sup>, 吉田徹史<sup>1</sup>, 野平博司<sup>1</sup>

Takeo HATTORI<sup>1</sup>, Kazufumi HIGASHI<sup>2</sup>, Yukihiko NAKATA<sup>2</sup>, Eiji IKENAGA<sup>3</sup>, Yasutaka TAKATA<sup>4</sup>, Masatoshi SHIOJI<sup>a</sup>, Takayoshi SHIRAISHI<sup>a</sup>, Tetsushi YOSHIDA<sup>a</sup>, Hiroshi NOHIRA<sup>a</sup>

<sup>1</sup> 武蔵工業大学工学部, <sup>2</sup> ㈱液晶先端技術開発センター,

<sup>3</sup> 高輝度光科学研究センター, <sup>4</sup> 理化学研究所放射光物性研究室

<sup>1</sup>Musashi Institute of Technology, <sup>2</sup>Advanced LCD Technologies Development Center Co., Ltd.

<sup>3</sup>Soft X-ray Spectroscopy Lab., Harima Inst., RIKEN, <sup>4</sup>Japan Synchrotron Radiation Res. Inst.

3種類の方法で生成した活性酸素原子を用いて 300°C において Si(111)面上に形成した膜厚約 1 nm のシリコン低温酸化膜とシリコンとの界面における化学結合状態を 1050 eV のフォトン励起 Si 2p スペクトルの測定により、又シリコン酸化膜の膜厚の均一性を 714 eV のフォトン励起 O 1s 光電子のエネルギー損失スペクトルの測定により調べた。また、Si(100)および Si(111)面上に形成したシリコン低温酸化膜の角度分解光電子スペクトルの測定より、構造遷移層中の電子の脱出深さを決定した。

We have studied the SiO<sub>2</sub>/Si(111) interface structures formed by three kinds of atomic oxygen at 300°C by measuring Si 2p photoelectron spectra at the photon energy of 1050 eV and the energy loss spectra of O 1s photoelectrons at the photon energy of 714 eV. Furthermore, we have studied the electron escape depth in silicon oxide by measuring the angle-resolved 1050 eV photon excited Si 2p photoelectron spectra arising from SiO<sub>2</sub>/Si(100) and SiO<sub>2</sub>/Si(111) structures.

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 以下の低温における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、TFT のデバイス特性に影響を及ぼすのは、SiO<sub>2</sub>/Si 界面組成遷移層、酸化プロセスに依存する膜厚約 1 nm の SiO<sub>2</sub>からなる構造遷移層の構造の完全性および膜厚の均一性である[2],[3]。前回、SPring-8 の高輝度放射光を用いることにより、Si(100)面上に 3種類の方法で生成した活性酸素原子を用

いて 300°C において形成した膜厚 1.2 nm 前後のシリコン酸化膜とシリコン基板との界面組成遷移層における化学結合状態を 1050 eV の光子励起 Si 2p スペクトル測定により、またシリコン酸化膜の膜厚の均一性を 714 eV の光子励起 O 1s 光電子スペクトル測定により、それぞれ調べた結果、クリプトンガスで希釈した酸素プラズマ中で生成される活性酸素原子を用いて形成した界面組成遷移層に局在するシリコンの中間酸化状態（以下、サブオキサイドと呼ぶ）密度は最小ではないものの膜厚の均一性が検討した低温酸化膜中で最も高いことが明らかとなった[4]。今回、Si(111)面上に形成したシリコン酸化膜について同様の検討を行い、Si(100)の場合の検討結果と合わせて考察することにより組成遷移層に局在するサブオキサイド量と酸化膜厚の均一性の結晶方位依存性を明らかにすること、Si(111)および Si(100)上に形成したシリコン酸化膜の角度分解光電子スペクトルを測定することにより構造遷移層中の電子の脱出深さを明らかにすることを目指した。

図 1 に、300°C において Si(100)面上に形成したクリプトン希釈酸素ガスプラズマ (Kr:O<sub>2</sub> = 97:3) により形成した酸化膜（以下、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜と呼ぶ）の角度分解 Si 2p 光電子スペクトルを示す。300°C において Si(111)面上に形成した Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、300°C において Si(100)面および Si(111)上に酸素ガスプラズマ中で形成した酸化膜（以下、O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜と呼ぶ）および波長 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）についても同様の測定を行った。スペクトルの詳細な解析によれば、SiO<sub>2</sub>/Si(100) 界面および SiO<sub>2</sub>/Si(111) 界面のいずれにも、約 1 原子層 ( $6.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ) のサブオキサイドが局在する。ま

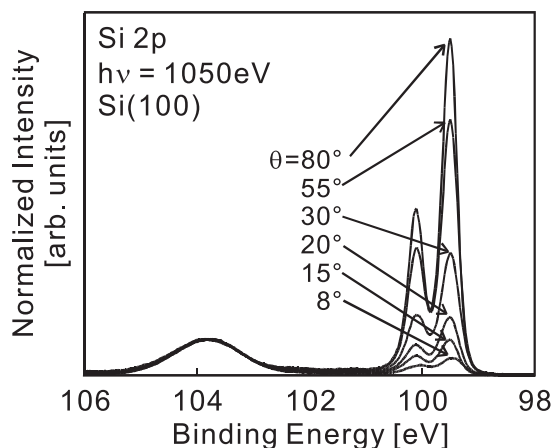


図 1 300°C において Si(100)面上に形成した膜厚 0.80 nm の Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の角度分解 Si 2p 光電子スペクトルで、SiO<sub>2</sub> 膜からの Si 2p スペクトル強度を揃えた。

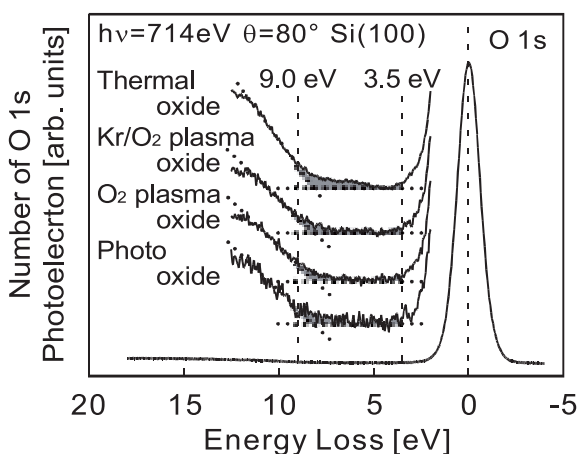


図 2 Si(100)面上に乾燥酸素中 900°C において形成した膜厚 1.32 nm の熱酸化膜および 300°C において形成した 3 種類の低温酸化膜（膜厚 0.80 nm の Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、膜厚 0.94 nm の O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜および波長 172 nm の真空紫外光を用いて膜厚 0.93 nm の光酸化膜）から放出される O 1s 光電子のエネルギー損失スペクトル

た Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜とシリコン基板との界面に局在するサブオキサイドの組成は、面方位に依存しない。一方、熱酸化膜の場合には、SiO<sub>2</sub>/Si(100)界面に局在する Si<sup>2+</sup>の量は、面方位を反映して SiO<sub>2</sub>/Si(111)界面に局在する Si<sup>2+</sup>より少ない。さらに、図 1 の解析より、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜中の電子の脱出深さは 2.3 nm であり、熱酸化膜中の電子の脱出深さの 2.7 nm より小さいことが分かる。

図 2 に、Si(100)面上に形成した乾燥酸素中 900°C で形成した熱酸化膜および 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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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 Si(100)面上に形成した酸化膜の場合、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の膜厚の均一性は最も高いと判断される。この結果は、前回光電子の脱出角 35°で測定した O 1s 光電子のエネルギー損失スペクトル測定から得られた結論とも一致する。しかし、Si(111)面上に形成された低温酸化膜の場合には、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の膜厚の均一性が最も高いとは言えない。

## 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. B* **64** (2001) 155325.

- [4] M. Shioji, K. Takahashi, H. Nohira, K. Azuma, Y. Nakata, Y. Takata, S. Shin and K. Kobayashi, to be published in *Appl. Phys. Lett.*(2004)
- [5] K. Azuma, M. Goto, T. Okamoto, and Y. Nakata, *Electrochem. Soc. Proc. Vol. 2003-02*, pp. 614-621 (2003).
- [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. Lüpke, Z. G. Lü, A. Gölz and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 3107.
- [9] L. J. Brillson, A. P. Young, B. D. White and J. Schäfer, *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.