

軟 X 線光電子分光による極薄ゲート絶縁膜／シリコン  
界面遷移層の深さ方向分析

Soft X-ray Photoelectron Depth Profiling of  
Ultrathin Gate Dielectrics/Si Interfacial Transition Layer

野平博司<sup>a</sup>、東和文<sup>b</sup>、池永英司<sup>c</sup>、高田恭孝<sup>d</sup>、廣瀬和之<sup>f</sup>、服部健雄<sup>a</sup>

H. Nohira<sup>a</sup>, K. Azuma<sup>b</sup>, E. Ikenaga<sup>c</sup>, Y. Takata<sup>d</sup>, K. Hirose<sup>f</sup> and T. Hattori<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 武蔵工業大学、<sup>b</sup> 株式会社液晶先端技術開発センター、<sup>c</sup> 高輝度光科学研究センター、  
<sup>d</sup> 理化学研究所、<sup>e</sup> 宇宙航空研究開発機構

<sup>a</sup> Musashi Institute of Technology, <sup>e</sup> ALTEDEC, <sup>b</sup> JASRI,

<sup>c</sup> RIKEN, <sup>d</sup> Japan Aerospace Exploration Agency

Kr 希釈酸素プラズマ中で生成された酸素ラジカルを用いて 300°C に保持した Si(100)基板上に形成した SiO<sub>2</sub>/Si(100)界面構造と酸化膜厚の均一性を調べた結果、乾燥酸素中 900°C において形成した熱酸化膜とシリコン基板との界面の構造と同程度に高品質であることが明らかになった。しかし、酸化膜側に形成される構造遷移層は熱酸化膜の場合とは異なることが構造遷移層中の光電子の脱出深さの違いから明らかになった。さらに、界面構造の面方位依存性を検討した。

It was found from the soft X-ray excited photoelectron study on the low-temperature oxide film formed on Si(100) surface using oxygen radical produced in Krypton mixed oxygen plasma and high-temperature oxide film that the SiO<sub>2</sub>/Si(100) interface structure and the oxide-thickness uniformity of low-temperature oxide is comparable to those for high-temperature oxide. However, the structural transition layer consisting of low-temperature oxide was quite different from that consisting of high-temperature oxide. Furthermore, the dependence of interface structures on the crystallographic orientation were studied.

## 背景及び研究目的

ガラスまたはプラスチック基板上に多結晶シリコンをベースとした高品質の金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) を作成するためには、MOSFET のゲート絶縁膜として 400°C 以下の低温で形成することのできる膜厚 100 nm の高品質シリコン酸化膜

が必要となる。このゲート絶縁膜として、TEOS のプラズマ CVD により形成した SiO<sub>2</sub> 膜 (以下、TEOS 膜という) が、これまで使われてきた。しかし、界面準位密度のバラツキが大きいという点に問題があった。中田らは、活性酸素原子を用いて形成した低温酸化膜を TEOS 膜とシリコン基板との間に挿入す

ることにより、この問題点を解決した。以下に、軟 X 線励起光電子分光法を駆使して明らかにした膜厚 1~5 nm の低温酸化膜とシリコン基板との界面の構造、膜厚の均一性、酸化膜側に形成される構造遷移層中の光電子の脱出深さ中の光電子の脱出深さ、界面構造の面方位依存性についての検討結果について述べる。

## 実験

低温酸化膜としては、2.45GHz のマイクロ波励起クリプトン希釈酸素プラズマ中で生成した活性酸素原子により形成した膜厚 1.17 nm の酸化膜（以下、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜と呼ぶ）、2.45GHz のマイクロ波励起酸素プラズマ中で生成した活性酸素原子により形成した膜厚 1.27 nm の酸化膜（以下 O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜と呼ぶ）、波長 1.72 nm の光で酸素ガスを励起して生成した活性酸素原子により形成した膜厚 1.17 nm の酸化膜（以下、光酸化膜と呼ぶ）の 3 種類であり、いずれも基板温度 300°C で形成した。高温酸化膜としては、乾燥酸素中基板温度 900°C において膜厚 1.31 nm の熱酸化膜を形成した。

これら酸化膜の Si2p および O1s の光電子スペクトルを BL27SU において高分解エネルギーアナライザ ESCA-2002 を用いて測定した。

## 結果及び考察

エネルギー 1050 eV の光子により励起した Si 2p 光電子スペクトルの解析の結果、SiO<sub>2</sub>/Si 界面近傍に局在する Si の中間酸化状態、いわゆるサブオキシドの量は、少ないものから多いものへの順に、光酸化膜 <

Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜 < O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜であった。また、界面準位密度は、少ないものから多いものへの順に、光酸化膜 < 光酸化膜 < Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜 < O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜であった。したがって、サブオキシド量は界面準位密度より 4 桁多いものの、この間に相関がある。これは 10<sup>4</sup> 個のサブオキシドに対して 1 個の割合で界面準位が生成されることを示唆している[1]。また、エネルギー 714 eV の光子により励起した O 1s 光電子の損失スペクトルの測定により膜厚の均一度を調べた。この損失スペクトルに含まれるしきい値 3.5 eV を有する損失スペクトルの強度から決定した膜厚の均一度は、高いものから低いものへの順に、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜 > 光酸化膜 > O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜であった。したがって、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の界面準位密度は乾燥酸素中 900°C で形成した熱酸化膜のそれと同程度であり、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の膜厚の均一性は熱酸化膜のそれより高いので、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜は熱酸化膜に匹敵する高品質の界面を有すると結論できた[1,2]。

ガラスまたはプラスチック基板上に多結晶シリコンをベースとした高品質 MOSFET を作成する際に、多結晶シリコン上に形成する MOSFET のゲート絶縁膜と多結晶シリコンとの界面には、SiO<sub>2</sub>/Si(100)界面のみでなく SiO<sub>2</sub>/Si(111)界面も含まれるはずである。特に、Si(100)面上においては、界面における歪エネルギーを小さくするために Si(111)ファセットが形成されやすいことが指摘されている[3]。そこで、Si(111)面上に 400°C 以下の低温で膜厚約 1 nm の低温酸化膜（膜厚 0.65 nm の Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、膜厚 0.82 nm の O<sub>2</sub> プ

ラズマ酸化膜、膜厚 0.76 nm の光酸化膜) と Si(111)基板との界面に形成される遷移層の化学結合状態とその密度および膜厚の均一性について Si(100)面上に形成した低温酸化膜と同様の検討を行った。すなわち、少ないものから多いものへの Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜 < 光酸化膜 < O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、膜厚の均一度は、高いものから低いものへの順に、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜 > 光酸化膜 > O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜であった。したがって、Si(111)面上においても Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜が他の低温酸化膜に比べて高品質であることがわかる。

酸化膜厚が構造遷移層の厚み約 1 nm に近い Si(100)上に形成した膜厚 0.78 nm の Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、膜厚 0.92 nm の O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜、膜厚 0.91 nm の光酸化膜、乾燥酸素中900°で形成した膜厚 1.31 nm の熱酸化膜を用意して、これらの Si 2p 角度分解光電子スペクトルの測定から SiO<sub>2</sub> からなる構造遷移層中の電子の脱出深さを決定した。その結果、1)低温酸化膜のサブオキシドの組成、したがって界面構造は、活性酸素原子の生成法にほとんど依存しない。2) 3種類の低温酸化膜中の電子の脱出深さは 2.2~2.3 nm の範囲にあり、熱酸化膜中の電子の脱出深さは 2.6 nm と少し長い。すなわち、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜は熱酸化膜と同等に高品質ではあるものの、Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜からなる構造遷移層は熱酸化膜からなる構造遷移層とは異なる、言い換えれば両者の構造遷移層の膜質が異なることがわかる。

さらに、エネルギー1050 eV の光子を用いて Si(100)、Si(110)、Si(111)面上に形成した Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜/Si 界面構造の面方位依存性を Si 2p 光電子スペクトル測定により

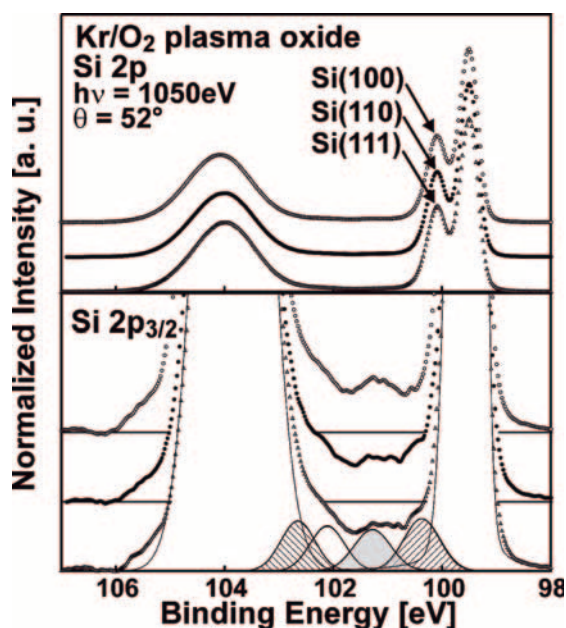


図1 Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の Si 2p および Si 2p<sub>3/2</sub> 光電子スペクトル

調べた。図1に、Si(100)、Si(110)、Si(111)面上に形成した Kr/O<sub>2</sub> プラズマ酸化膜の Si 2p<sub>3/2</sub> 光電子スペクトルを示す。ここに、各面方位の Si 基板からの Si 2p 光電子スペクトル強度を描いて表示した。この解析結果によれば、Si(110)上に形成した場合、他の面方位に比べてサブオキシド量が約 30%少なくなる。

さらに、東北大学で Si(100)基板上に形成した高品質のシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜についてもエネルギー1050 eV の光子により励起した角度分解 Si 2p 光電子スペクトルを測定した。その解析より SiO<sub>2</sub>/Si(100)界面構造およびシリコン窒化膜/Si(100)界面構造の詳細が明らかになりつつある。

## 参考文献

- [1] T. Hattori et al., Appl. Surf. Sci. **234**, 197 (2004).
- [2] M. Shioji et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 3756 (2004).
- [3] I. Ohdomari et al., J. Appl. Phys. **62**, 3751(1987).

- [4] T. Hattori et al., to be published in J. Electron Spectroscopy & Related Phenomenon (2005).
- [5] H. Nohira et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 081911-1 (2005).