酸素ラジカルにより形成した SiO₂/Si 界面構造の面方位依存性 Dependence of Si/SiO₂ interface structure formed by oxygen radical on Si surface orientation

<u>寺本 章伸</u>^a, 諏訪 智之^a, 服部 健雄^a, 木下 豊彦^b, 室 桂之^b, 加藤 有香子^b Akinobu Teramoto^a. Tomoyuki Suwa^a, Takeo Hattori^a, Toyohiko Kinoshita^b, Takayuki Muro^b, Yukako Kato^b,

^a東北大学,^b輝度光科学研究センター ^aTohoku University,^b JASRI

ラジカル酸化法により形成した SiO₂/Si 界面における組成遷移層の原子構造の面方位依存性を明らかにすることを目的として、高分解能軟 X 線角度分解光電子分光法を用いて Si 2p、O 1s 光電子スペクトルの測定を行った。Si(100)、Si(111)、Si(110)、Si(551)基板上に形成した酸化膜の Si 2p_{3/2} スペクトルにおいて、界面の組成遷移層を構成するサブオキサイドのスペクトルに明瞭な違いが観測された。

For clarifying the atomic structure of transition layer at Si/SiO_2 interface formed by radical oxidation, the photoelectron spectra of Si 2p and O 1s were evaluated by high resolution angle-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. The differences of Si $2p_{3/2}$ spectrum from sub-oxides which construct the transition layer at Si/SiO₂ interface can be observed for different Si surface orientation such as Si(100), Si(111), Si(110), and Si(551).

キーワード:シリコン酸化膜、界面、X線光電子分光、組成遷移層

背景と研究目的:本研究が対象とする Si 表 面の酸化過程やその SiO₂/Si 界面近傍の原子構 造は、ナノスケールとなった LSI において、本 質的な理解が望まれているものである。また、 3次元立体構造トランジスタを導入するには、 Si(100) 面よりも正孔移動度が 2 倍向上する Si(110) 面などこれまで用いられてきた Si(100) 面以外の面方位上に高品質な絶縁膜を 形成することが不可欠である。本研究の意義は、 Si (100) に加え、Si (110) 面、Si (111) 面上に形成 した酸化膜の SiO₂/Si 界面における組成遷移層 の原子構造の解明に取り組むことにある。さら に、本研究で用いたラジカル酸化法では、面方 位に依らず高品質な酸化膜の形成を実現してお り、面方位の転換による MOS デバイス性能向上 を目指す上で、各面方位に対する界面構造の解 明に取り組む。そこで培われる手法ならびに知 見は、高誘電率絶縁膜/Si界面など他の酸化膜/ 半導体界面の研究のためにも極めて有意義なも のである。

本研究ではSi0₂/Si界面近傍の原子配置が、 Si0₂膜厚、成膜法の違いによってどのように変 化するかを角度分解Si2p,01s光電子スペクト ルを運動エネルギーを揃えて、したがって物質 のみで決まる検出深さにより測定することによ り^[1]界面における組成遷移層の原子構造を高精 度で明らかにすることが目的である。 また、価電子帯上端のシリコン酸化膜/シリコン 界面におけるバンドオフセットはデバイス動作 に影響を及ぼす重要なパラメータであり、界面 構造との関係を明らかにすることも目指す。

実験: 実験は BL27SU の光電子分光装置を用 いて行った。試料は平坦化処理を行った Si(100)、Si(111)、Si(110)、Si(551)面上にラ ジカル酸化法で形成した膜厚 1.23nm の酸化膜 である。図1に示すレイアウトのように、軟X 線入射ビームに対して試料を回転させて、光電 子分光器を用いて角度分解光電子分光測定を行った。



Fig. 1. Schematic diagram of sample assembly.

また、試料は測定の直前までイソプロピルアル コールに浸漬し、自然酸化膜の成長を排除した。 測定は、高分解能軟 X 線角度分解光電子分光法 を用いて、光電子の脱出角度が 85°、52°、30°、 15°、10°に対して、Si 2p、0 1s 光電子の運 動エネルギーを揃えることにより Si 2p、0 1s 光電子の脱出深さを等しくして、Si 2p、0 1s 光電子スペクトルの測定を行った。

結果、および、考察: 図 2(a)の示すように脱 出角度 15°の Si 2p3/2 スペクトルに係数 a を 掛け、酸化膜からの Si 2p3/2 スペクトルが脱出 角度15°と85°で同じになるようにし、脱出角 85°の Si 2p3/2 スペクトルから脱出角 15°の Si 2p3/2 スペクトルを差し引いたスペクトルを 図 2(b) に示す。界面に局在するサブオキサイド Si-H、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺および Si¹⁺と Si²⁺の中間 成分、Si²⁺と Si³⁺の中間成分に由来する Si 2p3/2 スペクトル(以下サブオキサイドスペクトルと 記す)が抽出されていることがわかる^[2]。図 3 に、脱出角85°で測定した4つの結晶面上に形 成した Si02/Si 界面から Si 2p3/2 スペクトルと、 図1の各サブオキサイドスペクトルの結合エネ ルギーを用いて分離したサブオキサイドスペク トルを示す。このサブオキサイドスペクトルの 定量的な解析により、界面構造を構成するサブ オキサイドの組成が、シリコン基板の面方位に より違いがあることが判明した。



Fig. 2. (a) Si $2p_{3/2}$ spectrum measured at TOAs of 15° and 80° for nitride film formed on Si(100), (b) spectrum obtained by taking difference between two spectra in (a) to eliminate spectra arising from the nitiride film, and (c) spectrum obtained by taking difference between two spectra in (a) to eliminate spectra arising from bulk Si.

ラジカル酸化法により形成した SiO₂/Si 界面の 組成遷移層の構造は基板面方位に大きく依存す る。また、Si (100) および Si (111) 面上に形成し たラジカル酸化膜では、Si-H、Si¹⁺、Si²⁺を合計 したサブオキサイドの面密度が基板の Si 面密 度にほとんど等しく、脱出角度依存性からこれ らのサブオキサイドは界面から1層目に存在し、 Si³⁺は界面から2層目に存在していると考えら れる。一方、Si(110)およびSi(551)面上に形成 したラジカル酸化膜では、Si-H、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺ を合計したサブオキサイドの面密度が基板の Si面密度にほとんど等しく、脱出角度依存性か らこれらのサブオキサイドは界面から1層目に 存在していると考えられ、極めて急峻な構造遷 移層を形成していると推察される。



Fig. 3. Si $2p_{3/2}$ spectra measured at TOA of 85° for the nitride films formed on Si(100), Si(111), Si(110) and Si(551).

今後の課題: 本課題で用いた測定および解析 手法は絶縁膜/Si 界面の構造解析に非常に有効 であることが分かったので、今後、従来の熱酸 化膜/Si 界面の組成遷移層の構造についても同 様の測定を計画し、今回見出されたラジカル酸 化膜/Si 界面の組成遷移層の構造と比較するこ とにより、Si(100)面以外の面方位上に形成した MOS デバイスにおけるラジカル酸化膜の優位 性を物理的に解明することが可能であり、あら ゆる面方位を駆使した新しいシリコンデバイス の実用化が期待される。

参考文献

1) M. Higuchi et al., Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 123114.

2) T. Aratani et al., J. Appl. Phys. 104, (2008) 114112-1-8.