

酸素ラジカルにより形成した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面構造と  
価電子帯オフセットの面方位依存性  
**High-resolution photoelectron spectroscopy study of  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  interface  
structure and valence band offsets for silicon oxide films  
formed by oxygen radical**

寺本 章伸<sup>a</sup>, 諏訪 智之<sup>a</sup>, 服部 健雄<sup>a</sup>, 木下豊彦<sup>b</sup>, 室隆桂之<sup>b</sup>, 加藤有香子<sup>b</sup>  
Akinobu Teramoto<sup>a</sup>, Tomoyuki Suwa<sup>a</sup>, Takeo Hattori<sup>a</sup>,  
Toyohiko Kinoshita<sup>b</sup>, Takayuki Muro<sup>b</sup>, Yukako Kato<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東北大学, <sup>b</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Tohoku University, <sup>b</sup> JASRI

ラジカル酸化法により形成した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面における組成遷移層の原子構造および価電子帯レベルオフセット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  $\text{Si} 2p$ 、 $\text{O} 1s$  および価電子帯からの光電子スペクトルの測定を行った。 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(110)$ 、 $\text{Si}(551)$  基板上に形成した酸化膜の  $\text{Si} 2p_{3/2}$  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るとともに、価電子帯オフセット量にも違いが観測された。

For clarifying the atomic structure of transition layer and valence band offset at  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  interface formed by radical oxidation, the photoelectron spectra of  $\text{Si} 2p$ ,  $\text{O} 1s$  and valence band were evaluated by high resolution angle-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. The differences of  $\text{Si} 2p_{3/2}$  spectrum from sub-oxides which construct the transition layer at  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  interface and the difference of valence band spectrum are observed for different Si surface orientation such as  $\text{Si}(100)$ ,  $\text{Si}(111)$ ,  $\text{Si}(110)$ , and  $\text{Si}(551)$ .

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、価電子帯オフセット

**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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  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、 $\text{Si}(100)$  面よりも電流駆動能力が 2 倍以上向上する  $\text{Si}(110)$  面<sup>[1]</sup>などこれまで用いられてきた  $\text{Si}(100)$  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、 $\text{Si}(100)$  に加え、 $\text{Si}(110)$  面、 $\text{Si}(111)$  面上に形成した酸化膜の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍の原子配置が、 $\text{SiO}_2$  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  $\text{Si} 2p$ 、運動エネルギーを揃えて、 $01s$  光電子スペクトルを測定することにより<sup>[2]</sup> 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。ここで、運動エネルギーを揃えて測定することは、脱出深さが物質のみで決まるということを意味する。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。試料は犠牲酸化法により平坦化処理を行った  $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(110)$ 、 $\text{Si}(551)$  面上にラジカル酸化法で形成した膜厚 1.23 nm 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。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 $85^\circ$ 、 $52^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $10^\circ$ に対して、Si  $2p$ 、O  $1s$ 光電子の運動エネルギーを揃えることによりSi  $2p$ 、O  $1s$ 光電子の脱出深さを等しくして、Si  $2p$ 、O  $1s$ 光電子スペクトルの測定を行った。

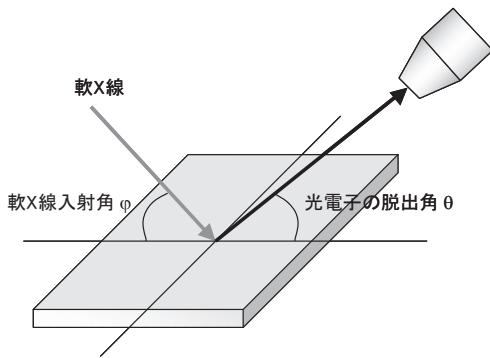


Fig. 1. Schematic diagram of sample assembly.

**結果、および、考察：** 図2にSi(100)に形成したラジカル酸化膜のSi  $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。図中の破線で示すように分離したスペクトルはそれぞれ、Si-H、Si-2H、Si $^{1+}$ 、Si $^{2+}$ 、Si $^{3+}$ およびSi $^{1+}$ とSi $^{2+}$ の中間成分、Si $^{2+}$ とSi $^{3+}$ の中間成分に由来するSi  $2p_{3/2}$ スペクトルである。分離に用いた各サブオキサイドのエネルギーは脱出角度 $15^\circ$ のSi  $2p_{3/2}$ スペクトルと脱出角度 $85^\circ$ のSi  $2p_{3/2}$ スペクトルの差スペクトルから抽出した<sup>[3]</sup>。これらのSi(100)上に形成したラジカル酸化膜のサブオキサイドのエネルギー位置で、他の面方位上に形成したラジカル酸化膜のSi  $2p_{3/2}$ スペクトルのサブオキサイド成分の分離を試みたが、分離が困難であることが明らかとなった。すなわち、Si(100)以外の面方位上に形成したラジカル酸化膜のサブオキサイドはエネルギーがシフトしており、サブオキサイドの構造が変化していることが示唆される。

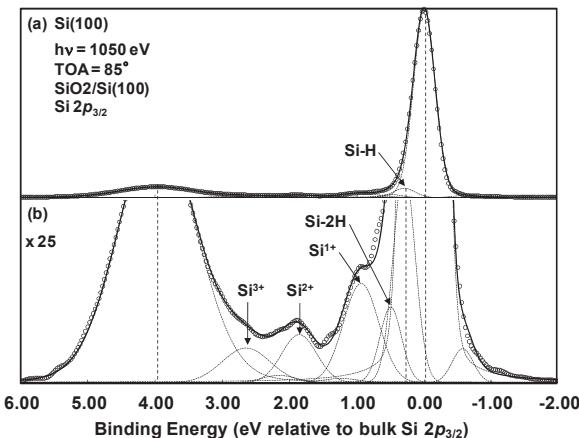


Fig. 2. Si  $2p_{3/2}$  spectrum measured at TOAs of  $85^\circ$  for the silicon oxide film formed on Si(100).

図3は、ラジカル酸化法により形成したSi $O_2/Si$ とSi基板からの価電子帯スペクトル、および前者のスペクトルからSi基板の信号を除去した差スペクトル(V.B.)を示している。すなわち、V.B.スペクトルからSi $O_2$ とSi基板の価電子帯オフセット量を抽出することが可能である。基板面方位に対し、価電子帯オフセット量に違いがあることを見出した。

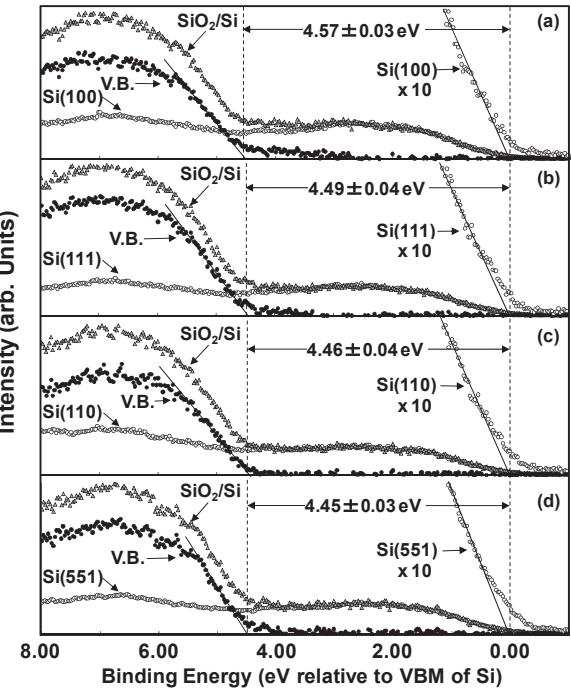


Fig. 3. Valence band spectra arising from the silicon substrates and the silicon oxide films formed on Si(100), Si(111), Si(110) and Si(551) measured at TOA of  $52^\circ$ .

**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。今後、基板面方位の異なる酸化膜に対して、同様にサブオキサイドを抽出し、サブオキサイドのエネルギーの違いおよび構造について詳細な考察を進める。また、基板面方位に対する価電子帯オフセット量の違いについて、電気的測定を実施し、酸化膜を流れる正孔電流や酸化膜の信頼性との相関を明らかにする。

## 参考文献

- 1) A. Teramoto, et al., IEEE Trans. Electron Devices, **54**, (2007) 1438.
- 2) M. Higuchi et al., Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 123114.
- 3) T. Aratani et al., J. Appl. Phys. **104**, (2008) 114112-1-8.