

硬 X 線光電子分光法および X 線回折法を用いた
SiO₂ 薄膜内部の構造的・化学的評価
Structural and Chemical Evaluation of Bulk SiO₂ Thin Film
using HAXPES and XRD.

山口 拓也^a, 永田 晃基^a, 小椋 厚志^a
Takuya Yamaguchi^a, Kohki Nagata^a, Atsushi Ogura^a

^a 明治大学
^aMeiji Univ.

ゲート絶縁膜形成プロセスは半導体集積回路(LSI)においてデバイスの信頼性や安定的な動作を左右する基幹技術である。特に SiO₂ 薄膜はもっとも良く使用される材料であるが、スケーリングに伴うリーク電流が問題となっており、現状の LSI 分野においてもより高性能な SiO₂ 膜の形成手法が強く望まれている。そこで、絶縁膜製膜の新たなプロセス技術の開発を目的として、異なる酸化手法の試料について化学結合状態および薄膜の内部構造の評価を行った。我々は結晶構造やサブオキサイド成分が作成プロセス条件に強く影響を受けることを確認した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、X 線回折法、SiO₂

背景と研究目的：

近年、半導体デバイスはロジック LSI(Large Scale Integrated Circuit)からメモリデバイス、センサー素子など多岐に渡って発展を遂げ、社会に必要不可欠な存在となっている。これまで、スケーリング則と呼ばれるトランジスタサイズの縮小によって、半導体デバイスの性能向上は達成されてきたが、微細化が進む中で素子サイズはナノスケールに及んでおり物理的な限界と言われて久しい。

このような微細化限界の原因として、ゲート絶縁膜として用いられている SiO₂ 薄膜の物理的な限界が大きな要因として挙げられる。これはスケーリングの進行に伴う絶縁膜の薄膜化が、ゲートリーク電流の増加を引き起こすためである。しかしながら、これまで用いられてきた熱酸化法に比べて新たな酸化手法であるプラズマ酸化を用いることによって、耐圧性の向上が確認されている[1]。つまり、これまでの酸化膜形成手法では SiO₂ 絶縁膜の特性を十分に引き出しているとは言えず、高度なプロセス技術の導入によってより高性能な絶縁膜を得ることが可能である。また、上記のような問題点から SiO₂ 膜をより高い誘電率を有する High-k 絶縁膜に置き換える試みも多数報告されているが、これらを利用する場合にも下地には優れた界面特性を持つ SiO₂ 膜を形成するのが一般的である。これらの要因により、現状の LSI 分野においても高性能な SiO₂ 膜の形成手法が強く望まれている。

従来までは熱酸化法により形成された SiO₂ 薄膜が界面、絶縁特性共に優れているとされてきたが、近年の研究によってプラズマ酸化を用いることでより良好な界面特性が得られ、熱酸化膜比で約 20~50%程度の絶縁耐圧の向上が可能であることが示唆されている。一方で、このような特性向上の要因は界面特性を中心として評価されてきたが、実際には SiO₂ 薄膜自体の特性も大きく寄与しているものと考えられ、SiO₂ 薄膜中の構造変化によって密度や屈折率などの物性値が変化しているものと推測される。よって、より高性能な SiO₂ 薄膜の実現には界面のみならず膜中の詳細な構造評価を通じて絶縁特性の決定要因を明らかにすることが極めて重要である。本課題では微小角入射 X 線回折(GIXD)を用いた SiO₂ 薄膜中の結晶様構造の評価および硬 X 線光電子分光法(HAXPES)による SiO₂ 薄膜中の化学結合状態・サブオキサイド成分の評価を行った。

実験：

我々は BL46XU において、まず X 線回折法では 10 keV の X 線源を用い、 0.175° の入射角度で散乱角(2θ)のスキャン範囲を 9° - 36° とする。また、硬 X 線光電子分光法の測定条件として 8 keV の X 線源を用いて 30° , 15° , 8° の光電子脱出角度にて Si1s, O1s, C1s の光電子スペクトルを観測した。エネルギー分解能およびエネルギー校正に関しては、Au の光電子スペクトルを用いた。試料は熱酸化およびプラズマ酸化手法を用いて(100)シリコン基板上にシリコン酸化膜を形成したものをを用いた。

結果及び考察：

GIXD 測定では、試料が極薄膜であるため、in-plane により面内の回折の観測を行った。入射角は基板である Si の臨界角程度として基板からの信号を抑制しつつ、 SiO_2 薄膜中からの回折を観測した。測定領域は先行研究からクリストパライトや alpha, beta クォーツなど主要な SiO_2 の構造に起因する回折線の中から特に回折強度の強いものを選び、その領域をスキャンした。Fig.1 に GIXD 測定により得られた(a)熱酸化および(b)プラズマ酸化膜における測定強度プロファイルを示す。Fig.1 より明らかなように非晶質由来の幅広い散乱パターンと共にそれとは異なる鋭いピークを観測し、結晶様の構造が膜中に存在している可能性が示された。一般的に、熱酸化法などで作成された SiO_2 薄膜中の構造は非結晶質であり、このような回折ピークが観測されることはない。また、スキャン方位を変化させると回折ピークが一定の方位にのみ集中して観測されていることから一定の配向を有する結晶様構造の存在が明らかとなった。更に、熱酸化とプラズマ酸化では明らかに回折ピークの位置や方位、数が異なっており、結晶様構造が作成プロセス条件に強く影響を受けることが判明した。

次に HAXPES 測定結果について述べる。HAXPES 測定では特にチャージトラップ量に差の見られたプラズマ酸化膜について測定を実施した。チャージトラップは膜中の欠陥や界面に存在するトラップが主な原因として考えられるため、角度分解による深さ方向分布の取得およびサブオキサイド成分に着目して解析を行った。観測ピークは Si1s, O1s, C1s とした。Fig.2 に 2 つの異なるプラズマ酸化条件により作成した SiO_2 薄膜における Si1s 中の価数毎の光電子ピーク強度を示す。価数状態を反映した各ピーク位置はほぼ等間隔に存在していることが分かっている。図より、3 価および 2 価成分に差異が見られ、それぞれ支配的なサブオキサイド成分がプロセス条件に依存していることがわかる。これらのサブオキサイド成分は熱酸化膜では確認されておらず、プラズマ酸化手法に特有のもので、チャージトラップ量を左右していることを示唆している。

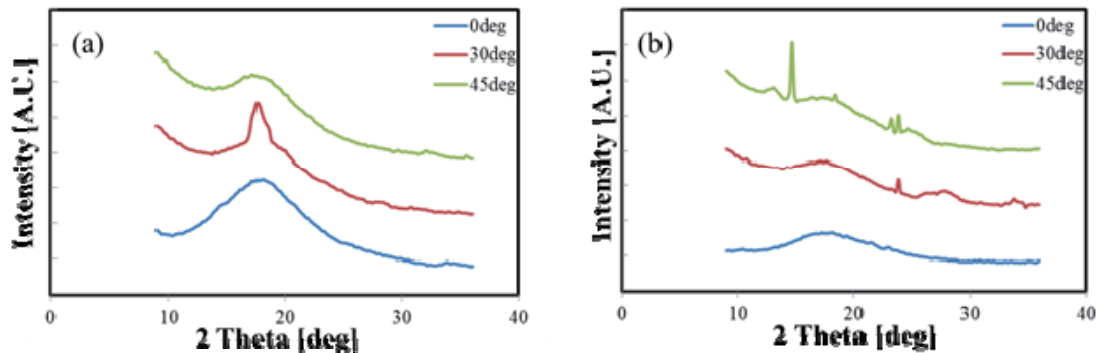


Fig.1. GIXD 測定により得られた(a)熱酸化および(b)プラズマ酸化膜における異なる方位角方向の回折強度プロファイル

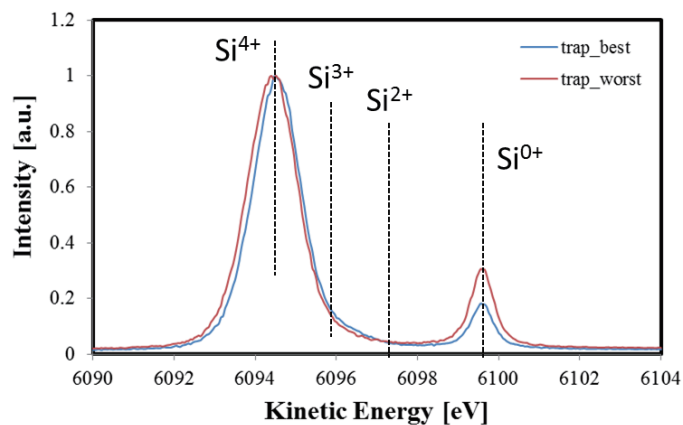


Fig.2. 異なるプラズマ酸化プロセスに対する Si1s の光電子スペクトル変化

今後の課題：

将来的にデバイス動作時に現れるこれらの諸特性と酸化膜中の物理的・化学的特性との関連を調査するには、より実際のデバイス動作に則した評価技術が強く望まれている。そこで、我々はバイアス印加 HAXPES 技術を開発し、デバイス性能の直接的な評価である電気特性との相関より最適なプロセスを検討する。

参考文献：

[1] Takuya Yamaguchi, Kohki Nagata, ECS Trans. 41 (3), 169 (2011).