

**HAXPES および XRR を用いたプラズマ酸化法で作製された
シリコン酸化膜の評価およびバイアス印加 HAXPES 技術の開発
Evaluation of the SiO₂ Film Fabricated by Plasma Oxidation
by HAXPES and XRR, and Development of Applied Voltage HAXPES**

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

明治大学
Meiji Univ.

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、二酸化シリコン、深さ電子密度解析、
電界効果型トランジスタ

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。しかし、近年ではトランジスタサイズがナノオーダーに至っており、微細化限界はより深刻な問題となってきた。そのような状況においても次世代のデバイス製造への要求は依然として高く、新たなプロセス技術の開発が極めて重要となってきた。ゲート絶縁膜形成プロセスは、特にデバイスの信頼性に最も大きな影響を与える工程である。例えば、デバイス動作などのストレス印加による絶縁破壊やリーク電流の増加に代表される絶縁特性の経時劣化は、デバイス故障の主な原因となっている。そのため、高信頼性を有する酸化膜プロセスの確立は急務であると言える。本研究では、プラズマ酸化プロセスで作製されたシリコン酸化膜が熱酸化により製造されたものより絶縁耐圧の面で優れている事が明らかとなっている一方で、低電界時のリーク電流やフラットバンド電圧の変化は熱酸化膜に比べて大きく、更なる改善が必要である。これら電気的特性は膜密度と一定の相関があり、高密度な膜ほど良好な電気特性を示す傾向にある。一般的に、熱酸化法などで作成された SiO₂ 薄膜中の構造は非結晶質であり、密度は 2.2g/cm とされている。しかしながら我々はこれまでに SiO₂ 薄膜の密度が作成条件に大きく依存し、プラズマ酸化法では 2.3~2.5 g/cm 程度と熱酸化膜と比較して大きな密度を有することを X 線反射率測定の結果より明らかにしている。しかし、同程度の膜密度であっても成膜条件の差によって電気特性は変化するため、正確な膜密度を決定する必要がある。また、非晶質材料を仮定した場合には前述のとおり密度は 2.2g/cm 程度となるため、Si-O ネットワーク形状などの変化が密度向上要因である可能性が高いと考えられる。よって、X 線反射率法により膜密度を正確に評価し、動径分布関数 (Radial Structure Function : RDF) の観測を通じて密度変化の起源を明らかにし、酸化プロセスによる電気特性変化を検討する。

更にプラズマ酸化雰囲気バイアス印加する技術を開発し、電気特性の観点よりこれら諸特性の改善が可能であると考えた。しかしながらどのようなメカニズムで特性の改善がなされるか不明な点が多く、物理的・化学的な検証が必要不可欠である。また、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。よって、我々はバイアス印加 HAXPES 技術を開発し、プラズマ酸化による特性改善メカニズムの検討を行った。

実験：

まず、本研究で用いた測定試料について述べる。試料には Si(001) 基板を熱酸化またはプラズマ酸化により酸化し 5~7nm 程度の SiO₂ 薄膜を形成したものを用意した。熱酸化では酸化温度と酸素分圧を変化させ、プラズマ酸化では酸化温度と希釈ガスを変化させたものを測定試料とした(表 1)。我々は BL46XU において、まず硬 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 および C1s と付随するバンド間遷移光電子スペクトルを硬 X 線光電子分光装置 R-4000 で観測した。エネルギー分解能およびエネルギー校正に関し

では、Au の光電子スペクトルを用いた。次に 10 keV に放射光エネルギーを変更し多軸回折装置を用いて X 線反射率測定を行った。入射光は 0.8 mm * 0.2 mm 幅とし受光スリット幅は 2 mm としてスキャン範囲は 0°~10°より広範囲の 2θ を用いた。また、15 keV に放射光エネルギーを変更し、酸化膜の RDF についても評価を行った。入射光サイズを 0.2 mm、入射角 0.06°、受光側スリット幅を 10mm とした。通常の XRD よりも高エネルギーの X 線を選択することで高角側の微弱な散乱振幅も観測する。スキャン範囲は 2θ= 2~120°程度とした。

表 1. 測定試料の作成条件

| Method | Temperature[degC] | Atmosphere | Planarization |
|-------------------|-------------------|-----------------------------|---------------|
| Thermal oxidation | 900 | Ar/O ₂ = 90%/10% | O |
| | 900 | O ₂ =100% | O |
| | 1100 | O ₂ =100% | X |
| Plasma oxidation | 400 | Kr/O | O |

結果及び考察：

まず、X 線反射率測定により膜密度を評価(Fig.1)し、動径分布関数(RDF)の観測によって SiO₂ 薄膜中における第 1~第 3 近接程度の微小構造のボンド長および欠陥情報を含む配位数、結合角偏差に関する知見を得ることで、酸化手法、条件ごとの詳細な構造モデルの構築を行った。X 線反射率測定より SiO₂ 薄膜中では膜密度は均一ではなく、界面および表面で顕著な密度変化が観測された。また、熱酸化と比較してプラズマ酸化で高い膜密度が確認された。Fig.2 に RDF の観測結果および解析結果の一例を示す。まず、第一近接ピークにはピーク位置の変化は見られない。これは酸化条件が異なっても Si-O 結合の原子間距離は大きな変化がないことを示している。一方、第二近接以降のピークではピーク形状およびピーク位置に変化が見られる。これは Si-O-Si 間の結合が酸化条件に依存し、角度偏差の変化を伴う結合角の変化が生じているものと考えられる。また、電荷トラップ状態やサブオキサイド量を HAXPES で評価することにより、電気特性の向上に寄与する膜中欠陥の定量的な検討を行った。さらに我々はバイアス印加硬 X 線光電子分光法測定の開発の前段階として、無バイアス状態での評価を中心に行った。Fig.3 に熱酸化およびプラズマ酸化膜より得られた Si1s 光電子スペクトルを示す。図中のフィッティング結果は基板シリコン成分と化学量論的な酸化膜成分のみを仮定しているが、熱酸化では精度よくフィッティング出来ているのに対して、プラズマ酸化では酸化膜成分の裾にテールの存在が認められる。これは、中間酸化状態であるサブオキサイド成分であり、ピーク分離によって得られたシリコン酸化膜中に占めるサブオキサイド量の結果を示し(Fig.4)、プロセス差によりサブオキサイド量に違いが生じることが確認できた。膜中欠陥はサブオキサイドに依るところが大きく、さらに電荷トラップサイトを形成しているものと考えられる。

電気特性は酸化膜全体の挙動に因る所が多く、物理的特性及び化学学的特性の両方を検討する必要がある。

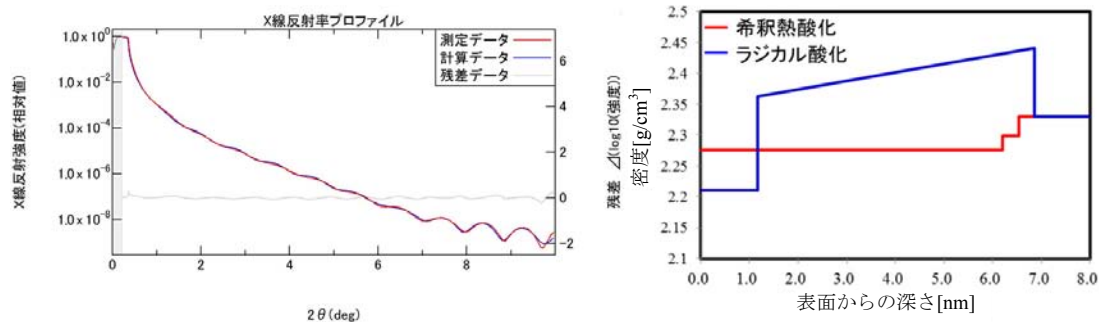
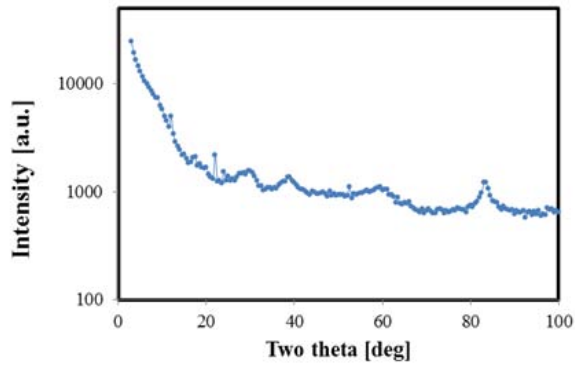
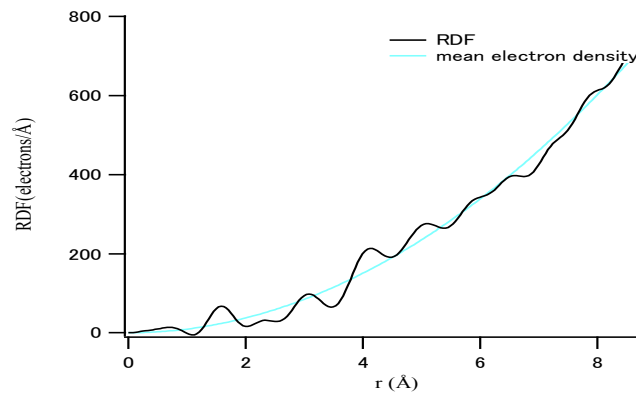


Fig.1. X 線反射率測定結果の一例と解析により求めた SiO₂ 薄膜中の密度分布

(a)



(b)



(c)

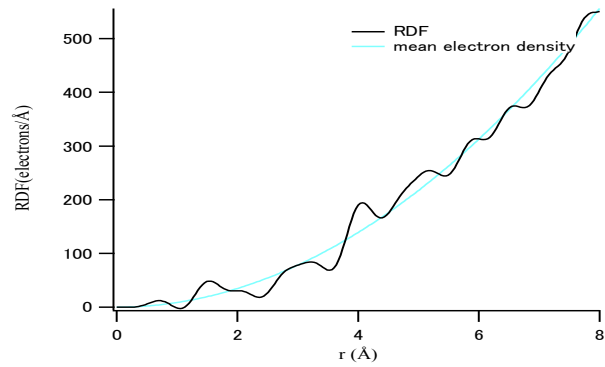


Fig.2. (a)散乱強度の観測結果例および算出された(b)希釈酸化および(c)非希釈酸化雰囲気中 900°C で形成された SiO₂ 極薄膜より得られた動径分布関数。

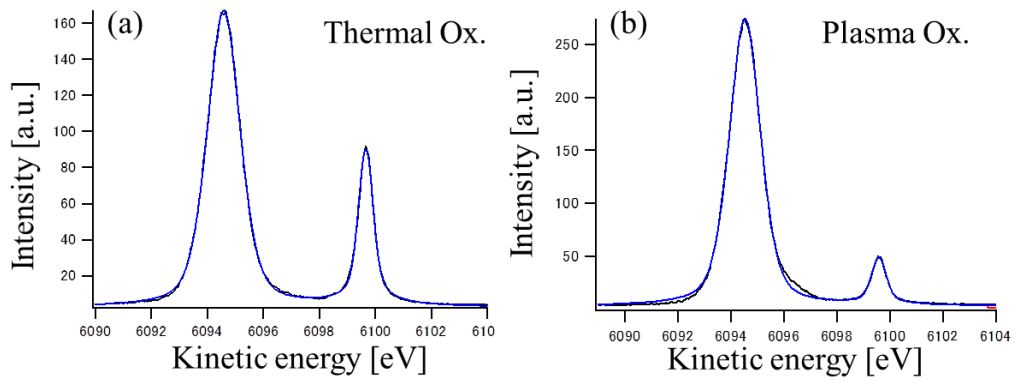


Fig.3. 熱酸化およびプラズマ酸化より得られた Si1s 光電子スペクトル
 黒線が測定値、青線が計算値を示す

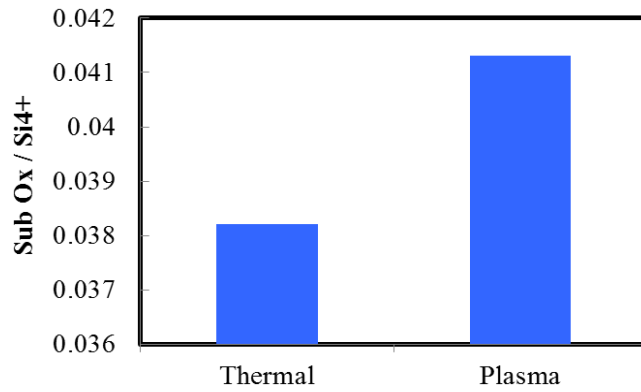


Fig.4. シリコン酸化膜中に占めるサブオキシド量

今後の課題：

将来的にはデバイス性能の直接的な評価である電気特性との相関により最適なプロセスの検討ができると考えている。