

高圧水蒸気によって形成された Si 酸化膜の表面解析

実施課題番号：2005B0801

使用ビームライン：BL39XU

実験責任者：氏名 山本 直矢

所属機関 石川島播磨重工業(株)技術開発本部総合開発センター

部局、職位 電子機器PJグループ 課長代理

連絡先所在地 神奈川県横浜市磯子区新中原町1

電話 045-759-2818

e-mail naoya_yamamoto@ihi.co.jp

1. はじめに

シリコンを酸化雰囲気中で熱酸化して得られるシリコン熱酸化膜は、シリコンとの良好な界面特性と、高い絶縁特性により、長く半導体デバイスプロセスの中心的役割を担ってきた。ただ、絶縁膜として機能するための厚さを大気圧下で酸化させるには、900°C以上の高い温度が必要であった。そのため安価なガラス基板を用いる低温ポリシリコンプロセスでは熱酸化膜は使用できず、電気特性では熱酸化膜に劣る PE-CVD 等の堆積膜を用いる。ガラス基板が用いることのできる 600°C程度の温度領域で熱酸化膜を得るには、長時間の酸化処理を行うか、圧力を上げて酸化速度を大きくする必要がある。

高圧雰囲気下でのシリコン酸化速度は、常圧雰囲気下に比べて大幅に増大することが知られているものの、その詳細なメカニズムに関しては十分な知見は得られていない。また、FPD に用いられている多結晶シリコンでは(100)以外の面方位の酸化過程に関する知見が必要になってくる。本実験では、安価なガラス基板を用いることのできる高圧酸化のメカニズムを解明するために、各種面方位に形成させたシリコン酸化膜の Si-O 結合の状態を、光電子分析法を用いて解析した。

2. 実験

各面方位のシリコンウェハ片を高圧水蒸気下でシリコン酸化膜を形成し、ウェットエッチングにより酸化膜を約 10nm まで薄膜化したサンプルを用いた。そのサンプルに硬X線(7936eV)を照射し、放出される光電子の分析を行った。

サンプル： Si (100)、(111)、(110)、(210)、(211)、(310)、(311)、(511)

酸化条件： 温度 600~750°C 圧力 1~2MPa 酸化雰囲気 水蒸気

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に今回得られたシリコン光電子の代表的な Si1s ピークを示す。大気圧下のパイロジェニック酸化と比べて、Si-O の結合を示すピークが大きくマイナス側にシフトしている様子が分かる。当初サンプル表面のチャージアップの可能性も考えられたが、Si1s の Si-

ピーク位置はサンプルによらず不変であること、またフォトンフラックを変化させた実験においても各ピーク位置が不変であったことから、これらのピークシフトが酸化前のシリコン基板の面方位に依存することが明らかになった。

Fig. 2 に各面方位における Si1s の Si-O 結合ピークのピーク位置を示す。大気圧下でのパイロジェニック酸化と比べて、高圧水蒸気酸化の Si-O 結合ピークは低エネルギー側に大きくシフトしており、しかもそのシフト量は面方位に大きく依存し今回観測した中では、(310)面 で最大となる。ここに示すような高圧酸化膜において初めて現れる Si1s ピークのケミカルシフトについては、これまでに観測された例がなく、今回が初めてであると考えられる。

これらの Si1s ピークにおけるケミカルシフトの原因については、これからの検討課題であるが、Si-O-Si 結合角度の違いや、Si-OH、Si-H 結合の影響等が考えられる。ただサンプルの酸化膜厚が 10nm と比較的厚いこと、また Si と SiO₂ 界面に存在する Si サブオキサイドピークがバックグラウンドに隠れて観測されていないことから、このケミカルシフトはシリコン酸化膜のバルク的特性であると推定される。高圧酸化では本来アモルファスであるとされるシリコン酸化膜中の Si-O 結合に、酸化前 Si 基板面方位の何らかの特性を残していると考えられる。

以上

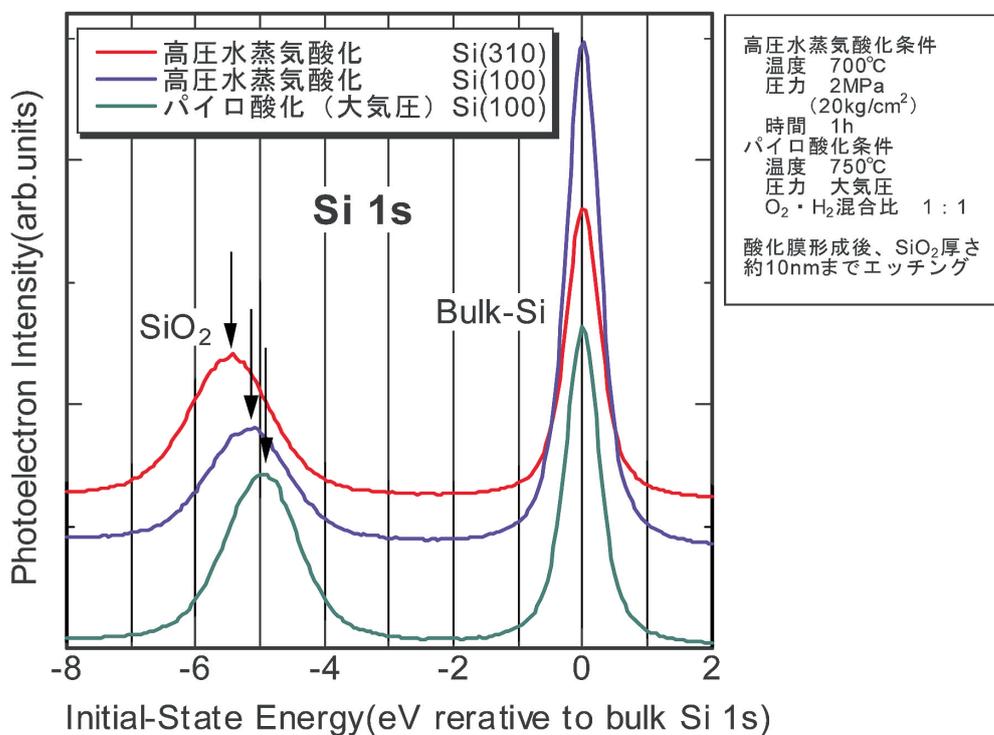


Fig. 1 高圧酸化膜の Si1s 光電子スペクトル

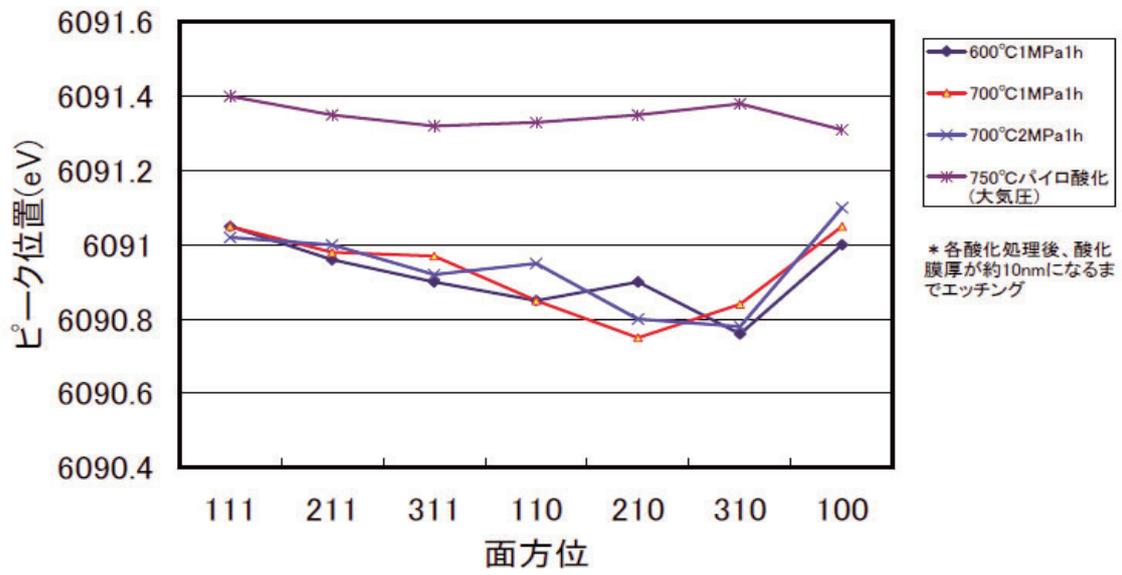


Fig. 2 Si 1s SiO₂ ピークのピーク位置