

Si 熱酸化プロセスにおけるナノスケール SiO₂/Si 界面歪みの評価とその役割の解明

Observation of Oxidation-induced Strain at SiO₂/Si Interface and Its Role in Si Thermal Oxidation Process

小川修一¹⁾, 吉越章隆²⁾, 石塚真治³⁾, 寺岡有殿²⁾, 高桑雄二¹⁾

Shuichi OGAWA¹⁾, Akitaka YOSHIGOE²⁾, Shinji ISHIDZUKA³⁾, Yuden TERAOKA²⁾, Yuji TAKAKUWA¹⁾

¹⁾東北大学, ²⁾原子力機構, ³⁾秋田高専

Si(001)表面酸化過程を光電子分光でリアルタイムモニタリングし、酸化膜成長速度と SiO₂/Si 界面歪みを観察した。SiO₂成長速度が、O₂圧力の 1/2 乗に比例して増加することを見いだした。この結果は、これまで提案されている酸素供給律速モデルでは説明できず、酸化誘起歪みにより生成した点欠陥 (SiO₂/Si 界面の空孔) が O₂ 解離吸着サイトとして機能できることを示唆している。

キーワード: ゲート絶縁膜、酸化誘起歪み、点欠陥発生、光電子分光、反応速度論

1. 目的 現代の情報社会の中心的役割を担っているシリコン集積回路は、基本的に MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) 構造から構成されている。65 nm プロセス技術で製作された 8Gbit NAND フラッシュメモリーでは、MOSFET のゲート絶縁膜は 2 nm まで極薄化している。今後の更なる高密度集積化のためには、1 nm 程度の極薄 SiO₂ 膜を均一に形成するだけでなく、構造欠陥制御による電気特性向上が必要とされている。このような高品質 SiO₂ 膜形成のためには、Si 熱酸化プロセスによる極薄 SiO₂ 膜形成機構の解明と、それに基づくプロセス制御が不可欠と考えられる[1]。本研究では、Si 熱酸化にともなう体積膨張による点欠陥発生 (放出 Si 原子+空孔) が酸化反応の活性サイトとして機能するだけでなく、未酸化の構造欠陥は電気特性に影響を与えるので、Si 熱酸化プロセスにおける酸化誘起歪みの評価とその役割の解明を目的とした。とりわけ、2007 年前期の施設利用では、Si(001)基板での SiO₂ 膜成長速度の酸素ガス圧力 P_{O₂} 依存を調べることで、SiO₂/Si(001)界面での酸化反応における点欠陥発生の役割を定量的に検討した。

2. 方法 酸化実験は、SPring-8 の BL23SU に設置された表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行なった。真空中での加熱処理で清浄化した B ドープの p 型 Si(001)表面を、300°C の酸化温度に設定し、最初 P_{O₂} を 4.0×10⁻⁶ Pa とし第一層酸化膜を形成し、基板表面の全てを酸化膜で覆い尽くして、SiO₂/Si 界面の酸化反応が始まるタイミングで P_{O₂} を増加させ、その後一定に保ったまま酸化反応を行なった。増加後の P_{O₂} は、8×10⁻⁶ Pa から 4×10⁻⁴ Pa の範囲で変化させた。純度 99.995% の O₂ ガスはバリアブルリークバルブを用いて、反応槽に導入した。

励起光エネルギーを 695 eV、光電子検出角度を 70° とし表面敏感条件で、酸化反応中に Si 2p と O 1s 光電子スペクトルを交互に、それぞれ 58 s と 7 s の積算時間で測定した。Si 2p 光電子スペクトルはスピン-軌道相互作用分裂による成分を分離した後に、Si 2p_{3/2} スペクトルを Si 基板 (Si⁰)、酸化状態 (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺)、SiO₂/Si 界面の第一層と第二層歪み Si 原子によるシフト (それぞれ Si^β, Si^α) の合計 7 成分でピーク分離した[1]。

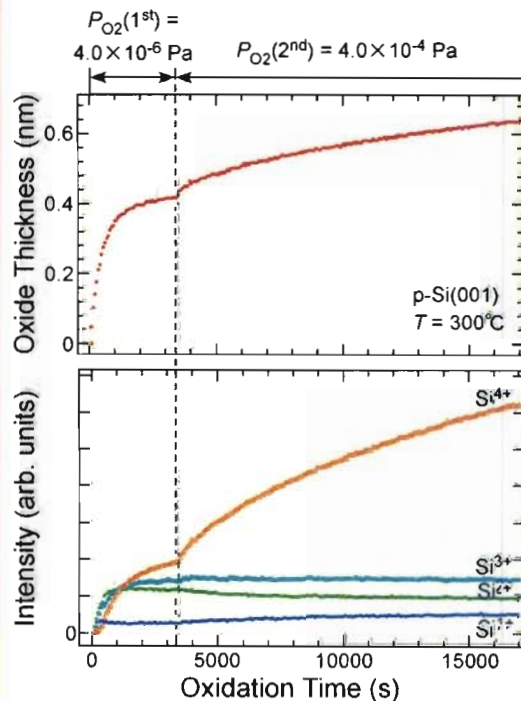


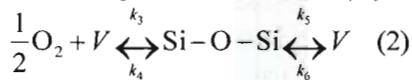
Fig. 1. Time evolutions of oxide thickness and oxidation states during oxidation on a Si(001) surface at 300°C.

3. 研究成果 Fig. 1 に、 P_{O_2} を 4.0×10^{-6} Pa から 4.0×10^{-4} Pa まで増加させたときの酸化膜厚と酸化状態の時間発展を示す。表面酸化による第一層酸化膜形成が 0.4 nm の厚さまで達しており、表面最外層 Si 原子のバックボンドまで酸素原子が入り込んだことを示している。酸化開始後 ~3200 s 頃に酸化膜成長はほぼ飽和しているが、 P_{O_2} の増加により顕著に酸化速度が増えている。しかし、 P_{O_2} を 4.0×10^{-4} Pa で一定に保っているにもかかわらず、酸化速度は急速に減少している。このときの酸化膜厚の増加は 1 nm 程度に過ぎず、 O_2 拡散の障害が酸化速度減少の原因であるとは考えられない。Fig. 2 に示すように、 P_{O_2} 増加後の酸化膜厚の時間依存は次式を用いてよくフィッティングすることができる。

$$d_{\text{oxide}}(t) = A_1(1 - \exp(-k_1 t)) + A_2(1 - \exp(-k_2 t)) \quad (1)$$

微分することにより、 $t = 0$ s (P_{O_2} の増加開始) における初期酸化速度 $R_{\text{int}}(0) [= A_1 k_1 + A_2 k_2]$ を求めることができる。 $R_{\text{int}}(0)$ の P_{O_2} 依存を Fig. 3 に示す。 P_{O_2} の増加につれて $R_{\text{int}}(0)$ は増加し、両者の関係は両対数プロットで直線的な関係となっている。図中に傾きが 1/2 の直線を重ねて示す。実験データ点と良く一致することから、 $R_{\text{int}}(0)$ は P_{O_2} の 1/2 乗に依存することが分かる。

酸化誘起歪みによる点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデルでは[3]、 O_2 分子は欠陥サイトで解離吸着すると考えられている。点欠陥発生により Si 原子が SiO_2 膜中に放出され、界面には空孔が残されることになる。 SiO_2 膜中の放出 Si 原子は O_2 との反応により容易に酸化されると考えられるが、アモルファスの SiO_2 ネットワーク内での体積膨張のため、新たな点欠陥発生をもたらす程の応力は生じないと考えられる。これに比べて、界面での空孔では大きな酸化誘起歪みが期待され、新たな点欠陥が生成されると考えられる。これらのことは、次式の反応式で記述される。



これに基づいて $t = 0$ s での酸化速度は次式で与えられる。

$$R_{\text{int}}(0) = k_1 \cdot (a \cdot P_{2nd})^{1/2} \cdot N_V(0) \quad (3)$$

つまり、 $R_{\text{int}}(0)$ が P_{O_2} の 1/2 乗に依存することが、統合 Si 酸化反応モデルに基づいた考察から結論される。これは Fig. 3 の結果と一致しており、上で仮定した O_2 解離吸着が SiO_2/Si 界面の欠陥サイトで優先的に進行することが妥当であることを示している。

4. 結論・考察 Si(001)表面での酸化反応をリアルタイム光電子分光で「その場」観察することにより、酸化膜成長速度の P_{O_2} 依存を調べた。 P_{O_2} 増加後の初期酸化膜成長速度 $R_{\text{int}}(0)$ は、 P_{O_2} の 1/2 乗に依存して増加することを見いだした。ただし、 P_{O_2} 増加による効果は時間とともに急速に減少した。これらの結果は、酸化誘起歪みによる界面欠陥サイトでの O_2 解離吸着による反応モデルで解析的に説明できることが分かった。

5. 引用(参照)文献等

- [1] 高桑雄二、応用物理学会薄膜・表面物理分科会 NEWS LETTER No. 129 (2007) 51.
- [2] S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka, and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 3244.
- [3] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7063.

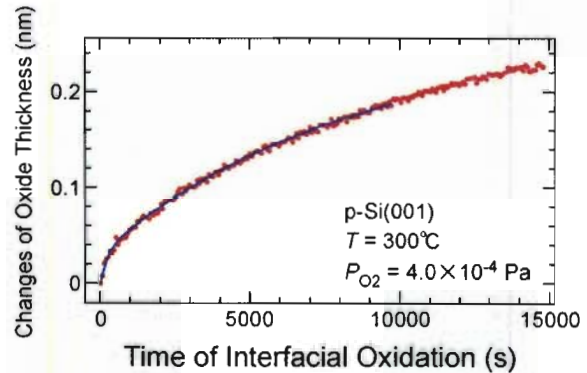


Fig. 2. Time evolution of changes in oxide thickness observed after increasing P_{O_2} to 4.0×10^{-4} Pa in Fig. 1.

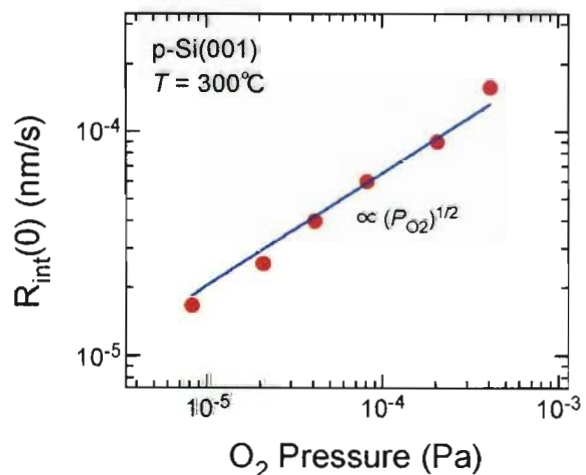


Fig. 3. O_2 pressure dependence of oxide growth rate obtained at the starting point of increasing P_{O_2} .