

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560321

研究課題名（和文）リアルタイム観測によるナノオーダー極薄シリコン絶縁膜の形成機構

研究課題名（英文）Reaction mechanism of nano-scale silicon-insulator thin films by real-time observation

研究代表者

遠田 義晴（ENTA YOSHIHARU）

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20232986

研究成果の概要（和文）：半導体集積回路の技術発展を念頭に、通常超高真空環境が必要な光電子分光をガス雰囲気下でリアルタイムに測定可能にし、これを用いてシリコン絶縁膜のナノスケールでの表面反応の様子を研究した。シリコン酸化膜の成長速度を精密に測定したところ、極初期段階で2つの酸化速度領域が存在することが判明した。またシリコン酸化膜を真空中で加熱すると、様々なシリコンナノ構造が表面に形成されることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：For further technological development of semiconductor integrated circuits, we have developed ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy, and carried out real-time observation of nanoscale surface reaction on silicon insulator films with this method. We found two regimes for oxidation rate in initial stage by measuring the growth rate of thermal silicon oxide films accurately. In addition, we found many silicon nanoscale structures on the surface when the silicon oxide films were heated in vacuum.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2010年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2011年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：シリコン酸化膜、光電子分光、酸化速度、リアルタイム測定、ゲート酸化膜、熱脱離

1. 研究開始当初の背景

本研究グループは光電子分光法による半導体表面の研究を専門としている。本研究に関連するこれまでの研究成果として、気体や固体ソースによる固体表面反応中にその場でリアルタイムの光電子分光測定を行う「リアルタイム光電子分光法」を世界に先駆けて開発した。これまで同方法によって、シリコン気相成長やシリコン熱酸化の表面反

応素過程に関する研究を行っており、原子層精度での薄膜成長を観測したり、初期の表面反応がどのような経路を通して進んでいるかなどを解明したりすることができた。

このように光電子分光法は表面感度が高く表面反応中にリアルタイムで測定できるため、原子レベルでの測定に有利であるが、反面測定を行うために高真空度を必要とする。シリコン絶縁膜形成には通常気相成長法

が用いられるので、従来は光電子分光法測定のためかなりの低圧成長 (10^{-6} Torr 以下) で行われ、その結果表面第一層に関する研究に限られていた。それ以上の成長の観測にはガス圧力の増大が必要である。米国バークレイ研究所放射光施設 (ALS) などのグループにより数 Torr 程度のガス雰囲気下で光電子分光測定可能な装置が開発され、ALS の装置を用いて本申請者 (遠田) らが初めてシリコン熱酸化膜に適用し約 2nm までの連続酸化成長中の Si 2p 内殻準位測定に成功した。Si 2p 内殻準位スペクトルを解析し酸化成分を抽出することにより、原子層精度で酸化速度を求めることができる。極初期 (~数 nm) における酸化反応速度は、いわゆるディール・グロブモデルの予測からはずれ、近年そのモデル化のために多くの理論的研究が行われている。しかし実験的研究 (特に清浄表面から数 nm までの連続的な酸化速度のデータ) はほとんどなく、上述の研究成果はこの領域での酸化反応のモデル化に重要な知見を与えた。

しかし課題点もあった。短時間で生ずる表面の変化を観測するために測定時のエネルギー分解能を落とす必要があった。このためスペクトルには幾つかの重要な情報 (Si 2p 内殻準位のサブオキサイド成分) が含まれているにもかかわらずその一部しか利用することができなかった。また、シリコン表面の気相成長を念頭に開発されたものではないため、ガス圧力や基板温度の精度が不十分であった。本手法の能力を十分引き出すには、既存の装置の改良が不可欠である。本申請者は、ALS での 10 ヶ月の研究により準大気圧下での光電子分光装置のノウハウを習得した。そして本研究グループの従来からの半導体表面リアルタイム光電子分光の技術を組み合わせることにより、半導体表面反応観測のための準大気圧リアルタイム光電子分光装置の開発が十分可能であると期待された。

2. 研究の目的

(1) 準大気圧半導体気相反応リアルタイム光電子分光装置の開発

従来の半導体表面リアルタイム光電子分光装置は現有しており、これに準大気圧測定に必要なガスセル構造、差動排気システム、ガス導入制御システム等を新たに構築する。

(2) 5nm 膜厚までのシリコン熱酸化反応

装置の開発と平行して、ALS 既存の装置を利用し、シリコン熱酸化反応の研究を継続する。前述の研究成果は酸化温度が 500°C 程度の低温であり、電子デバイス製造の観点からは 700°C 程度の温度が現実的である。これにより酸化膜厚も 5nm 程度まで成長可能であると考えられる。新たに開発した装置により、

この酸化領域で酸化速度を同一条件で連続的に測定する。また圧力を 10^{-6} Torr ~ 5Torr まで変えて酸化速度の圧力依存性を調べる。このような広範囲な圧力依存性は重要な知見であるにもかかわらず、測定の困難さからこれまで実現されていない。さらに、原子構造の情報を含む Si 2p 内殻準位のサブオキサイド成分を抽出し、酸化中の振る舞いを明らかにする。以上の実験から表面 1 層酸化からその後の酸化進行の反応機構を解明する。

(3) シリコン酸化膜の反応素過程

シリコン酸化膜は、高誘電率が期待される実現可能な絶縁膜の一つとして注目されている。シリコン酸化膜において重要なことの一つは膜中の窒素原子の深さ分布の制御である。窒素原子がシリコン基板との界面に濃縮すると電気的特性の劣化に繋がると言われているからである。本申請者は、酸化反応における酸化反応と窒化反応を、気相反応と電子線励起の併用 (複合気相励起法) により独立に制御できることを発見した。この成果は、ゲート絶縁膜として良質な酸化薄膜を得るために必要な、酸化膜界面原子構造の制御、酸素と窒素の存在比や窒素の膜中プロファイルの制御などの、表面酸化反応の原子レベルでの制御の可能性を示唆する。しかしその詳細な反応機構はわかっていない。上記成果を踏まえ、準大気圧下複合気相励起中のリアルタイム光電子分光による成膜組成分析や反応速度の分析を通して、複合励起中の反応機構等を解明する。

(4) 金属酸化物系絶縁膜への応用

ハフニア (HfO_2) を代表とする金属酸化物系絶縁膜の準大気圧成膜条件における反応素過程を、リアルタイム光電子分光により調べる。光電子分光は内殻準位スペクトルにより組成分析が容易に行えるので、多元系薄膜の解析に威力を発揮すると考えられる。成膜中の組成の変化や反応速度、原子構造などの知見が期待される。

本実験手法は成膜中にリアルタイムで測定するので、例えば組成分析に関しては SIMS などの他の成膜後の破壊分析法に比べ精度は高くありのままの成膜を分析する。本研究は、光電子分光法の優れた特徴を活かし、光電子分光法の新たな適用分野の開拓に大きく貢献すると期待される。

3. 研究の方法

(1) 準大気圧リアルタイム光電子分光装置の設計・開発

① 2重ガスセル構造の表面反応槽

準大気圧下シリコン酸化反応の光電子分光測定において、シリコン表面清浄化を行うための超高真空領域と、気相反応を行うため

の表面反応領域を、共存させなければならない。このため超高真空槽内部に小さな表面反応槽を設置する2重構造の真空槽を製作する。シリコン試料付近の微小空間のみに反応ガスを導入するので、数 Torr のガス導入後でも真空ポンプによる排気と超高真空槽との連結により短時間で試料を超高真空環境にでき、アニール等の表面清浄化により繰り返し実験を行うことができる。光電子アナライザーとの接続は下記に述べるように差動排気システムによるが、励起光源との接続は金属薄膜を介して行い反応ガスの励起光源への流出を防ぐ。

②光電子アナライザー差動排気システム

上記ガスセルと光電子アナライザーとの接続は差動排気システムを介して行う。希ガス放電管などの構造で用いられているようなキャピラリー構造によりアナライザーへのガスの流入を防ぎ、同時に検出する光電子が差動排気室を効率よく通過するように、静電型収束レンズ系を新たに挿入する。そのためのレンズ設計も行う。

③ガス導入制御システム

清浄表面から同一条件で表面反応を行うためには、表面反応槽へ短時間で正確に反応ガスを所望の圧力で導入しなければならない。このためには、既存の可変流量バルブによる制御では不十分である。このため以下のようなガス導入制御システムを開発する。表面反応槽にニューマティックバルブを介して接続された十分容量のあるガス圧調整室を設ける。成長前にこの調整室に所望の圧力の成長ガスを導入する。表面反応槽へのガスの導入はニューマティックバルブの開閉のみで行う。成長中のガス圧の制御は、ガス圧調整室とガスポンプの間に設けたガス圧調整弁により行う。表面反応槽の容量に比べガス圧調整室の容量を十分大きくとることにより、瞬時に正確な圧力でガスを導入できると考えられる。

④試料加熱システム

試料加熱方式は、表面清浄化のアニール用として通電加熱、絶縁膜形成時の温度制御として傍熱加熱を採用する。理由は通電加熱方式は簡便、高温化が容易、脱ガスが少なく超高真空を維持できるなどの利点がある反面、絶縁膜形成時は電極との絶縁不良による温度の不均一化が生ずるからである。

(2) シリコン酸化膜実験とデータ解析

酸化温度、酸素圧力をできる限り広範囲の領域に設定し、Si 2p 内殻準位を酸化中リアルタイムで測定する。スペクトルのピーク解析により酸化物成分を抽出し、酸化速度曲線を得る。酸化温度が 700°C まで可能であれば 0-5nm までの酸化膜厚のデータが取得できると予想される。酸化温度の限界は加熱ヒータ

に依存するが、実験を通して加熱性能を評価し、新装置の開発に活かす。また原子構造の情報を含む Si 2p 内殻準位のサブオキサイド成分の抽出を試みる。信頼性の高い分析には十分なスペクトル強度が必要である。このために、これまで蓄積された内殻準位測定の見解をもとに、エネルギー分解能の最適化を図る。

得られた実験データと最近報告されている種々の初期酸化モデルから計算される酸化曲線を比較し、初期酸化モデルの確立を目指す。

(3) 新たに開発した装置の調整・評価

開発した各装置を既存のリアルタイム光電子装置に組み込み、測定のための調整を行う。光電子分光測定可能な圧力範囲、試料温度の制御性、導入ガス圧力の制御性などを評価する。また新装置を放射光実験施設に持ち込み熱酸化の再現実験により、装置全体としての性能評価を行う。

(4) 複合気相励起法によるシリコン酸化の表面反応

上記新装置により、窒化反応が促進される N₂O ガスの電子線励起と酸化反応が促進される N₂O ガスの気相熱反応を組み合わせた複合気相励起法でシリコン酸化膜形成中に、リアルタイム光電子分光法測定を行う。気相励起条件をパラメータとして、深さ方向の元素組プロファイルや原子構造などをリアルタイムで明らかにする。具体的には Si 2p, N1s, O1s の内殻準位を測定し、窒化物や酸化物が気相励起条件でどのように異なるかを調べる。同時に化学シフト成分を解析し、薄膜の原子構造なども明らかにする。以上の実験結果をもとに、複合気相励起法における窒化反応促進と酸化反応促進のメカニズムについても解明する。

4. 研究成果

(1) 準大気圧リアルタイム光電子分光装置の整備

準大気圧測定に必要な差動排気システム、ガス導入制御システム等を整備し、ガス圧力が 10⁻³Torr までの雰囲気下、基板温度 800°C で、気相反応中にリアルタイムで X 線光電子分光測定を行うことに成功した。今後さらなる高圧下で測定を可能とするため、本装置に改良を加える予定である。

(2) O₂ ガスによるドライ酸化反応速度の解析

酸化温度 300°C~850°C、酸素圧力 10⁻⁶Torr~1Torr の酸化条件での酸化速度を明らかにした。図 1 に広範囲な酸化条件での酸化膜厚変化の全体像を示す。また図 2 に酸化時間に

対する酸化膜厚変化の典型的な結果を示す。酸化膜厚 2nm 以下での初期酸化において、酸化開始直後に極めて急速に酸化が進行すること、その後酸化は緩やかになり直線的に変化することを明らかにした。この結果は、これまで自然酸化膜としてや実験誤差として理解されていた酸化初期領域の正しい認識を与えるものであり、工学的応用上も重要な情報である。

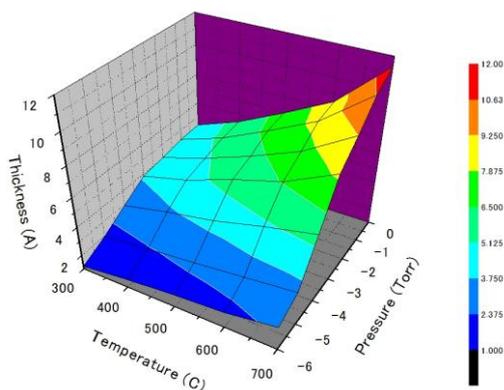


図1 酸化膜厚の酸化温度、酸素圧力依存性

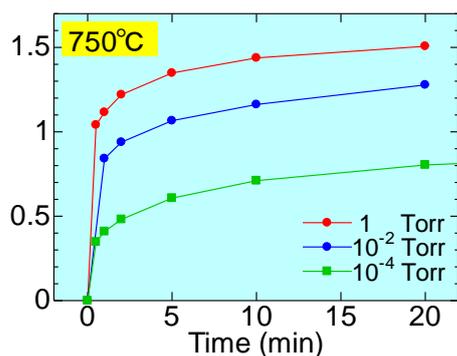


図2 酸化時間に対する酸化膜厚変化

(3) H₂O ガスによるウェット酸化反応速度の解析

ドライ酸化に比べウェット酸化では、初期の急速な酸化が小さいと言われている。しかしこの場合の初期とは数十 nm 領域の膜厚であり、ドライ酸化とウェット酸化での違いがどの程度初期から発生しているかは興味深い。そこで 1nm 程度の膜厚領域で両者の酸化速度を比較したところ、明らかな違いがみられた。すなわち、初期の急速な酸化はドライ酸化特有に見られるものであり、このような違いは酸化膜厚 1nm 領域からすでに生じていることが明らかとなった。

(4) 熱酸化反応と酸化膜熱分解反応の表面モロロジーの解析

熱酸化反応における表面モロロジーの酸化温度依存性と、酸化膜の熱分解反応における不均一なポイド形成モデルについて、Si 2p

内殻準位光電子分光スペクトルから解析した。熱酸化反応に関しては、図3に示すように、600°Cを境として Si 2p 内殻準位光電子分光スペクトルの振る舞いに変化した。この結果は、600°C以上では酸化が2次元島成長状に進行すること、600°C以下でランダム吸着型に酸化が進行することを示している。熱分解反応に関しては、2nm 酸化膜形成後の 1000°C 30 秒間加熱により、酸化膜が不均一にポイドを形成して分解することを見出した。

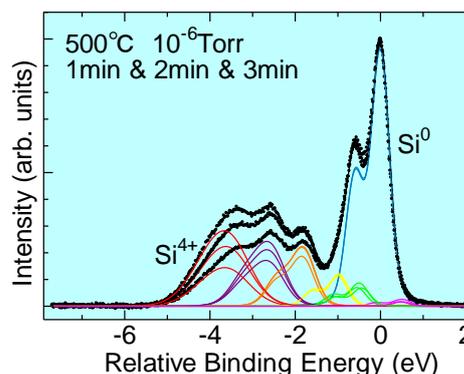
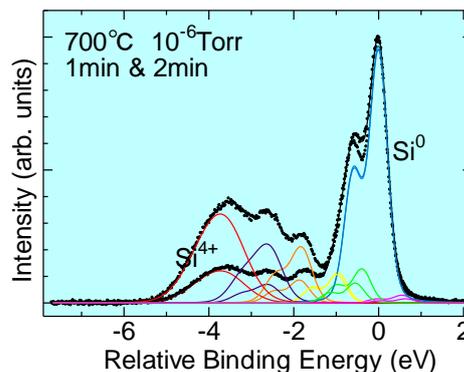


図3 熱酸化膜表面の Si 2p 内殻準位

(5) Si(111)表面の熱酸化

Si(111)表面の初期熱酸化中にリアルタイム光電子分光測定を行い、様々な条件下での酸化速度を測定した。その結果、酸素ガス圧力が 10⁻⁵Torr、酸化温度が 300-700°Cにおいて、酸化膜厚 0.3nm までは急速に酸化しその後極めて緩やかに酸化が進行した。0.3nm は表面第一層の酸化に対応すると考えられる。また酸化温度 600-700°Cで酸素ガス圧力を 10⁻⁷Torr から 10⁻³Torr まで次第に上げていった測定では、酸化は 10⁻⁷Torr で急速に進み、その後の 10⁴倍の圧力増加に対し膜厚は 2 倍程度にしか酸化は進行しなかった。このような振る舞いは基本的には Si(100)表面と同一であるが、酸化速度は 1/2 程度に抑えられることがわかった。

(6) 20nm 厚 SiO₂ 膜の熱脱離反応

酸化膜形成と同等に酸化膜熱脱離反応もデバイス工程上その現象を詳細に解明する

ことが重要である。そこでSi(100)上の20nm酸化膜試料を真空加熱し、生ずる熱分解脱離反応を光電子分光、走査型電子顕微鏡、および原子間力顕微鏡を用いて調べた。その結果、図4に示すように酸化膜は不均一に脱離しボイド状にシリコン表面が露出する。また加熱の繰り返しにより、露出したシリコン表面上には山の等高線に例えられるステップ構造が形成し、約1.5 μm の等間隔は加熱時間に相当することがわかった。さらに、ボイド形成後フッ酸により酸化膜を除去後表面を観察すると、ボイドがあった周上にシリコンの盛り上がり構造が形成されていることがわかった。この結果は、酸化膜が分解脱離するときに必要であるシリコンが、酸化膜と基板の界面からのみではなく、ボイドの壁面にシリコンが移動しそこから供給され、酸化膜脱離反応が生じていることを示している。

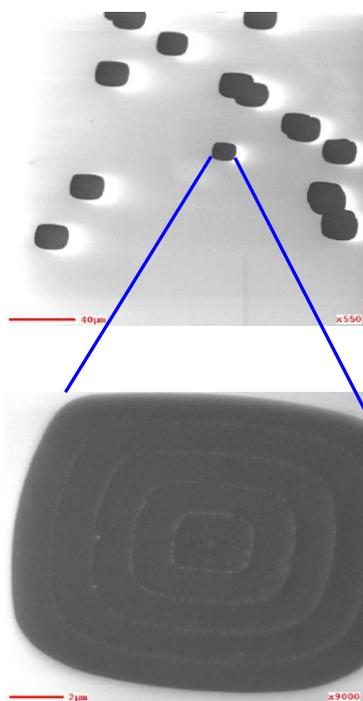


図4 酸化膜に形成されたボイドのSEM像

(7) シリコン酸窒化反応

Si(111)およびSi(100)表面において、亜酸化窒素(N_2O)ガスを用いた酸窒化中にリアルタイム光電子分光測定を行い、初期酸窒化を調べた。従来 N_2O ガスによる 10^{-6}Torr 程度のガス圧では、反応がとて遅くまた窒化反応はほとんど生じなかった。そこで今回はガス圧を 10^{-3}Torr 程度まで上げ測定を行った。その結果、 N_2O ガスを気相励起することなく酸窒化膜を形成可能であることが明らかになった。また酸窒化反応は、 600°C 程度を境に低温では酸化が優勢で高温では窒化が優勢になることがわかった。基板面方位の依存性に関しては、Si(111)に比べSi(100)で若干反

応速度が大きい、定性的にはほぼ同等の結果となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

- ① T.Ide, Y.Kawai, H.Handa, H.Fukidome, M.Kotsugi, T.Ohkochi, Y.Enta, T.Kinoshita, A.Yoshigoe, Y.Teraoka, M.Suemitsu, Epitaxy of Graphene on 3C-SiC(111) Thin Films on Microfabricated Si(111) Substrates, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 印刷中.
- ② H.Nakazawa, S.Miura, R.Kamata, S.Okuno, Y.Enta, M.Suemitsu, T.Abe, Characteristics of Silicon/Nitrogen-Incorporated Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51, 2012, 015603.
- ③ H.Fukidome, S.Abe, R.Takahashi, K.Imaizumi, S.Inomata, H.Handa, E.Saito, Y.Enta, A.Yoshigoe, Y.Teraoka, M.Kotsugi, T.Ohkouchi, T.Kinoshita, S.Ito, M.Suemitsu, Controls over Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on Silicon Using Surface Termination of 3C-SiC(111)/Si, Applied Physics Express, 査読有, 4, 2011, 115104.
- ④ H.Fukidome, R.Takahashi, S.Abe, K.Imaizumi, H.Handa, H.-C.Kang, H.Karasawa, T.Suemitsu, T.Otsuji, Y.Enta, M.Suemitsu, A.Yoshigoe, Y.Teraoka, M.Kotsugi, T.Ohkouchi, T.Kinoshita, Control of Epitaxy of Graphene by Crystallographic Orientation of Si Substrate toward Device Applications, Journal of Materials Chemistry, 査読有 21, 2011, 17242-17248.
- ⑤ K.Imaizumi, H.Hanada, R.Takahashi, E.Saito, H.Fukidome, Y.Enta, Y.Teraoka, A.Yoshigoe, M.Suemitsu, Oxygen-Induced Reduction of the Graphitization Temperature of SiC Surface, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 50, 2011, 070105
- ⑥ 遠田義晴, 小川可乃, 永井孝幸, シリコン酸化膜の不均一な熱分解, 電子情報通信学会技術研究報告書, 査読無, 111 巻, 2011, 61-64.
- ⑦ H.Nakazawa, R.Osozawa, Y.Enta, M.Suemitsu, Changes in chemical bonding of diamond-like carbon films by atomic-hydrogen exposure, Diamond and Related Materials, 査読有, 19, 2010,

1387-1392.

⑧ Y.Enta, H.Nakazawa, S.Sato, H.Kato, Y.Sakisaka, Silicon thermal oxidation and its thermal desorption investigated by Si 2p core-level photoemission, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 235, 2010, 012008.

⑨ H.Nakazawa, T.Kinoshita, Y.Kaimori, Y.Asai, M.Suemitsu, T.Abe, K.Yasui, T.Endoh, T.Itoh, Y.Narita, Y.Enta, M.Mashita, Effects of Silicon Source Gas and Substrate Bias on the Film Properties of Si-Incorporated Diamond-Like Carbon by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 48, 2009, 116002.

〔学会発表〕(計 27 件)

① H.Fukidome, Control of electronic and structural properties of epitaxial graphene on 3C-SiC/Si and its device applications, MRS/JSAP Joint meeting, 2012.4.10, San Francisco

② 井出隆之, 微細構造 Si(111) 基板上 3C-SiC(111) 薄膜へのエピタキシャルグラフェン形成, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学 早稲田キャンパス

③ H.Fukidome, Tuning of Electronic Properties of Epitaxial Graphene on Microfabrication, 第 24 回 マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議, 2011 年 10 月 25 日, 京都市 ANA ホテル

④ 遠田義晴, シリコン基板上 SiO₂ 膜の熱分解によるポイド形成, 第 72 回 応用物理学会 学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形大学

⑤ 遠田義晴, シリコン酸化膜の不均一な熱分解, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 2011 年 8 月 11 日, 弘前大学

⑥ H.Nakazawa, Mechanical and tribological properties of silicon- and nitrogen-incorporated diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011, 松江市 Kunibiki Messe, 2011 年 5 月 18 日

⑦ 遠田義晴, シリコン酸化膜の Si 2p 光イオン化断面積, 第 24 回 日本放射光学会 年会・放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 10 日, つくば国際会議場

⑧ 遠田義晴, 酸化膜厚 2nm までのシリコン急速初期酸化, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 20 日, 東海大学

⑨ Y.Enta, Silicon thermal oxidation and its thermal desorption investigated by Si 2p core-level photoemission, International

Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces, 2009.10.13, 宮城県松島町ホテル大観荘

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠田 義晴 (ENTA YOSHIHARU)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 20232986

(2) 研究分担者

匂坂 康男 (SAKISAKA YASUO)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 80108977