

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390072

研究課題名(和文) 光電子分光法を用いた極薄SiO₂/Si界面の欠陥とアモルファス構造の研究研究課題名(英文) XPS Study on ultra thin SiO₂ film formed on Si substrates with several surface orientations

研究代表者

廣瀬 和之 (Hirose, Kazuyuki)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：00280553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：X線光電子分光スペクトルならびにX線吸収端極近傍微細構造スペクトルを測定し詳細に解析することで、各種の面方位を持つSi基板上に熱酸化で形成した膜厚1nm程度のSi酸化膜の物性およびアモルファス構造を評価した。誘電率、密度、架橋O原子の結合角、Si-O-Si、組成遷移層の構造などはSi基板面方位によって異なることが示唆された。これらのことから膜厚が1nm程度に薄くなるとSi酸化膜はアモルファス構造といっても一様では無く、Si面方位の構造の影響を受けて変化すること、その結果物性が異なること、これらのことがゲートSi酸化膜の信頼性に大きく関わる膜中欠陥密度の違いを生むことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We studied 1nm-SiO₂ films thermally grown on Si(100), Si(110), and (111) substrates by using x-ray photoelectron spectroscopy and x-ray absorption near edge structure spectroscopy. We found the amorphous structure in terms of density, Si-O-Si bond angle, and arrangement differs among those samples. Those difference is considered to be responsible for observed difference in defect density for 1-nm thick SiO₂ films. Therefore reliability of gate Si oxide will be dependent on the orientation of Si surfaces which is oxidized during the 3-dimensional MOSFET process.

研究分野：interface physics

キーワード：SiO₂ interface amorphous XPS XANES defect

1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路の更なる高速化のために、これまでの平面型 MOSFET に代わって立体型 MOSFET の熾烈な開発競争が世界で繰り広げられており、その一種であるトライゲート MOSFET が 22 nm テクノロジーノードを用いて 2012 年 4 月に米国企業によって量産され始めた。そこでは立体型 MOSFET を形成する際に膜厚約 2nm のゲート Si 酸化膜を従来のように基板の Si (100) 面上だけでなく、Si (110) 面上や Si (111) 面上等に成膜するプロセスが新たに必要となる。ゲート Si 酸化膜中の SiO₂/Si 界面近傍 1-2 nm に集中する欠陥の種類や密度は MOSFET の信頼性に大きくかわるものであり、これらを Si 酸化膜アモルファス構造との相関のもとで研究して、様々な面方位上に形成される Si 酸化膜の特徴を理解しておくことが不可欠である。

これまでに研究代表者等は XPS 時間依存測定法*という自ら考案した評価手法で、熱酸化 Si 酸化膜/Si 界面の界面準位密度の面方位依存性についての従来の結果を再現しただけではなく、Si 熱酸化膜中の欠陥密度が酸化膜を形成する Si 基板面方位に大きく依存するというこれまで予想されていなかった結果を得ている(K. Hirose *et al.*, Int. Conf. on Formation of Semiconductor Interfcaes-13, Praha, 2011; 梅田他, 2012 年秋季応用物理学会学術講演会; 2013 年ゲートスタック研究会)。

このように極薄ゲート Si 酸化膜の性質は、その潜在的特性を引き出すために下地 Si 基板の面方位を反映するアモルファス構造との相関のもとに詳細な研究を始めるべき段階となっている。これは全てのシリコンナノデバイスにとっても実用化の上で不可欠な基礎研究である。

* XPS 時間依存測定法： X 線光電子分光で薄膜 SiO₂/Si 試料を測定する際に、下地 Si 基

板の Si2p ピークエネルギーの X 線あるいは電子線照射に伴う変化から、電極形成の影響を受けずに通常の電気測定ではリーク電流のために評価が困難な薄い Si 酸化膜中の欠陥の種類と密度を求める手法：J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 176, 46, 2010; Prog. Surf. Sci. 82, 3, 2007. Appl. Surf. Sci. 237, 411, 2004; *ibid*, 234, 202, 2004; Surf. Sci. 507-510, 906, 2002; Appl. Phys.Lett. 77, 4175, 2000; *ibid*, 74, 2011, 1999)。

2. 研究の目的

本研究では、Si 基板上に熱酸化で形成した膜厚 1~2nm の Si 酸化膜中の欠陥 (種類・密度) の Si 基板面方位依存性を、Si 酸化膜のアモルファス構造(密度, Si-O-Si 結合角度, 組成遷移層) の観点で考察する (図 1)。評価対象の Si 基板は立体 MOSFET に用いられる界面を想定して Si (100), Si (110), Si (111) 基板とする。

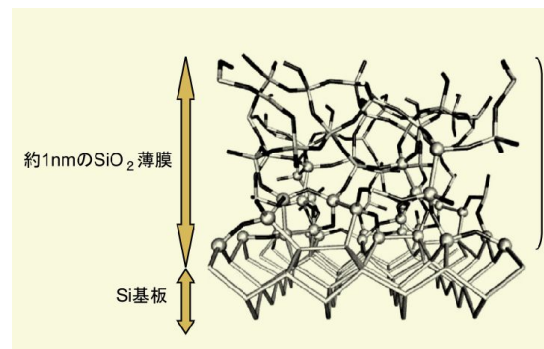


図 1 . Si 酸化膜/Si 界面の原子構造モデル (A. Bongiorno *et al.*, Mater. Sci. Eng. B96, 102, 2002)

3. 研究の方法

Si 酸化膜欠陥密度の Si 基板面方位依存性の原因を、本研究は各種の評価手法および解析手法を用いて、極薄 Si 酸化膜の物性とアモルファス構造の観点から包括的に研究した。

(1) 試料:

n型およびp型のSi(100)基板上, Si(110)基板上, Si(111)基板上にドライ熱酸化によって膜厚1~2nmのSi酸化膜を形成した。

(2) 内殻光電子スペクトルとオージェ電子スペクトルによるSi酸化膜オージェパラメータの測定:

放射光施設Spring-8の高エネルギーX線を励起光として用いて, 作成した試料のSi 2p光電子スペクトル, Si 1s光電子スペクトルとSi KLLオージェ電子スペクトルを測定した。そして, Si酸化膜が絶縁膜であることおよび膜厚が薄くてSi基板の遮蔽の影響を受けることに由来する外因的な終状態効果を免れるオージェパラメータを求め, 基板面方位の違いによるSi酸化膜の違いを決定した。

(3) 価電子帯光電子スペクトルによるSi酸化膜アモルファス構造の推定:

放射光施設Spring-8でSi酸化膜の価電子帯光電子スペクトルを測定して, 基板面方位の違いによるスペクトルの特徴を抽出した。その特徴とSiO₂クラスターモデルに対する電子状態計算とを比較することで, SiO₂のアモルファス構造を特徴づけるランダムネットワークモデル(SiO₄正四面体が酸素原子を架橋としてランダムに繋がっている構造)のアモルファス構造(Si-O-Si結合角)を推定した。

(4) X線吸収端近傍微細構造スペクトルによるSi酸化膜アモルファス構造の推定:

放射光施設UVSORでX線吸収端近傍微細構造スペクトルを測定した。測定試料よりX線入射経路側に置いた金メッシュを流れる電流と試料電流を測定する透過法で, 基板面方位の違いによるSi-K端X線吸収スペクトル

(XANESスペクトル)の特徴を抽出した。その特徴を解析することで, SiO₂のアモルファス構造を特徴づける原子配列を推定した。

4. 研究成果

各種の面方位を持つSi基板上に膜厚1nm程度のSi酸化膜を形成した試料SiO₂/Si(100), SiO₂/Si(110), SiO₂/Si(111)について, その極薄Si酸化膜の物性とアモルファス構造に以下のような相違があることを明らかにした。

(1) 内殻光電子スペクトルとオージェスペクトルから推定したSi酸化膜の誘電率と原子配列の評価:

放射光施設Spring-8で測定したSi 1s内殻スペクトルとSi 2p内殻スペクトルから, それぞれの軌道の結合エネルギーを求めた。一方, 測定したSi KLLオージェスペクトルから, オージェ電子の運動エネルギーを求めた。これらの値からを算出したところ, 同一のSi結晶構造を反映してSi基板の面方位に依存せず同一の値が得られたことより実験結果の精度が確認された。そこで算出したSi酸化膜のを用いてSi酸化膜の緩和エネルギーを求め, それからSi酸化膜の光学的誘電率を推定した。その結果, 極薄Si酸化膜の誘電率はSiO₂/Si(111), SiO₂/Si(110), SiO₂/Si(100)の順に大きくなっており, Si基板面方位依存性があることが分かった。このことからSi酸化膜の原子密度はSiO₂/Si(111), SiO₂/Si(110), SiO₂/Si(100)の順に増加していること, すなわち。アモルファス構造にSi基板面方位依存性があることが示唆された。

(2) 価電子帯光電子スペクトルから推定したSi酸化膜の原子配列の評価:

放射光施設Spring-8でSiO₂/Si界面の価電子帯スペクトルと0 2s軌道のスペクトルを測定した。そして, 構造遷移層(膜厚0.8

nm-1.0 nm) の価電子帯スペクトルから低結合エネルギー側の 0 2p 軌道と Si 3s・3p 軌道による結合軌道と 0 2s 軌道のピークエネルギー差を算出した。その結果、SiO₂/Si(100)と SiO₂/Si(110)のピークエネルギー差が同じであったのに対して SiO₂/Si(111)のピークエネルギーは、これら 2つの面方位のピークエネルギーと比較すると小さくなっていることが分かった。SiO₂ クラスタモデルに対する電子状態計算との比較より、SiO₂/Si(111)界面近傍の架橋 O 原子の結合角 $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ は SiO₂/Si(100), SiO₂/Si(110)に対して値が小さくなっていることが見いだされ、SiO₂/Si(111)界面のアモルファス構造は他の 2つの面方位と異なることが示唆された。

(3) X線吸収端極近傍微細構造スペクトルから推定した Si 酸化膜の原子配列の評価：

放射光施設 UVSOR で直入射と 45°入射における Si-K 端の X線吸収端近傍微細構造スペクトルを測定した。その結果、SiO₂/Si(100)、SiO₂/Si(110)の X線吸収端近傍微細構造スペクトルに Si²⁺のサブオキサイドが見られたが SiO₂/Si(111)では見られないことが分かり、界面近傍に存在する組成遷移層の構造が Si 基板面方位に依存することが分かった。また、直入射と 45°入射における Si²⁺の強度から、SiO₂/Si(100)では Si²⁺が界面に局在しており、SiO₂/Si(110)では Si²⁺が界面以外にも存在していることを見いだした。このことから、まだ解明されていない SiO₂/Si(110)の原子配列の特徴が分かった。また、X線吸収端近傍微細構造スペクトルの直入射と 45°入射のスペクトル強度の増加率が SiO₂/Si(111)だけ他の面方位の増加率と異なっていることが分かった。これは、SiO₂/Si(111)界面の原子配列が他の 2つの面方位と比べて歪んでいることが示唆された。

以上のことから、ゲート Si 酸化膜のアモルファス構造は、膜厚が 1nm 程度まで薄くなると、基板 Si の面方位を反映して異なるアモルファス構造になり物性も変化することが初めて明らかになった。このことが、信頼性に大きくかかわるゲート Si 酸化膜中の欠陥密度の違いに現れているものと考えられる。

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)

[学会発表](計 11件)

東口紳太郎, 牧野高紘, 大島武, 小林大輔, 廣瀬和之, “低照射線量率下の SiO₂/Si 界面準位生成量に与える膜中 Si-H 基量の影響,” 2017年 第64回応用物理学会春期学術講演会, 応用物理学会, 神奈川県 横浜市 (2017).

張江貴大, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, “X線照射による SiO₂ 表面帯電の自発的補償機構の解明に向けた試料電流測定,” 2017年 第64回応用物理学会春期学術講演会, 応用物理学会, 神奈川県 横浜市 (2017).

廣瀬和之, 小林大輔, “宇宙用半導体デバイス~日本に残すべき耐環境性技術~, ” 電子デバイス界面テクノロジー研究会-材料・プロセス・デバイスの物理-(第22回研究会), 応用物理学会, 静岡県 三島市 (2017). (招待講演)

山口記功, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, “第一原理計算を用いた絶縁破壊電界の推定,” 第26回日本MRS年次大会, 日本MRS, 神奈川県 横浜市 (2016).

張江貴大, 津吹優太, 岡田啓太郎, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, “X線照射による SiO₂ 表面帯電の自発的補償機構,” 2016年 第77回応用物理学会秋期学術講演会, 応用物理学会, 新潟県 新潟市 (2016).

M. Moriya, Y. Amano, K. Umeda, D. Kobayashi, H. Nohira, T. Yamamoto, and K.

Hirose, "Evaluation of dielectric constant deduced from relaxation energy at SiO_2/Si interfaces," 2nd International Symposium on Computational Materials and Biological Sciences, Committee of 2nd International Symposium on Computational Materials and Biological Sciences, Nagoya, Japan (2015).

津吹優太, 小林大輔, 廣瀬和之, "X線光電子分光法におけるチャージアップの帯電補償に関する研究," 2015年 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, 愛知県 名古屋市 (2015).

天野裕司, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之, "Zr L線源を用いたAESIによる SiO_2/Si 界面構造の評価," 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会, 神奈川県 平塚市 (2015).

森谷真帆, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, "XANESから推定した SiO_2/Si 界面の物性評価," 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 応用物理学会, 神奈川県 平塚市 (2015).

K. Hirose and D. Kobayashi, "Photoemission and molecular orbital calculation study on atomic structures and physical properties at (SiO_2-Si) - interfaces," 18th Research Workshop on Nucleation Theory and Applications, Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, Dubna, Russia (2014). (招待講演)

森谷真帆, 天野裕士, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, " SiO_2/Si 界面の緩和エネルギーから推定した誘電率の評価," 2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 応用物理学会, 北海道 札幌市 (2014).

〔図書〕(計 1件)

廣瀬和之, 小林大輔, その他 52名, "X線光電子分光による誘電率の推定法," 電気特性の測定, 評価とデータ解釈, 技術情報

協会, pp.307-312, (2015).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 和之 (HIROSE Kazuyuki)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

・宇宙科学研究所・教授

研究者番号: 00280553

(2) 研究連携者

野平 博司 (NOHIRA Hiroshi)

東京都市大学工学部・電気電子工学科

・教授

研究者番号: 30241110

小林 大輔 (KOBAYASHI Daisuke)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

・宇宙科学研究所・助教

研究者番号: 90415894