

HAXPES および XRD による 2 段階酸化法を用いて作製された 高信頼シリコン酸化膜の評価

Evaluation of high reliability silicon-dioxide film fabricated by 2 step oxidation using HAXPES and XRD measurement

小椋 厚志^a, 小瀬村 大亮^a, 武井 宗久^a, 永田 晃基^a, 小金澤 智之^b, 町田 雅武^b,
孫 珍永^b, 廣沢 一郎^b
Atsushi Ogura^a, Daisuke Kosemura^a, Munehisa Takei^a, Kohki Nagata^a, Tomoyuki Koganezawa^b,
Masatake Machida^b, Jin-Young Son^b, Ichiro Hirose^b

^a 明治大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター

^aMeiji Univ., ^bJASRI

本課題では、熱酸化とプラズマ酸化を適切に組み合わせることによって経時劣化を抑制出来る事が判明した高信頼性シリコン酸化膜における信頼性改善メカニズムの解明とその酸化反応に関する正確な原理の検証を目的としている。これらの目的を達成するために熱酸化およびプラズマ酸化を組み合わせた 2 段階酸化によって作製されたシリコン酸化膜の化学結合状態および界面構造の詳細な評価を行った。

キーワード： プラズマ酸化、界面ラフネス

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。Flash メモリや SSD の登場によって益々半導体デバイスの重要性は増してきており、デバイスの長寿命、高信頼性の達成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数多くある製造プロセスの中でも特にデバイスの信頼性に大きな影響を与える工程である。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が必要とされている。本研究では熱酸化とプラズマ酸化を適切に組み合わせることによって経時劣化を抑制出来る事が判明した。本研究では、異なる酸化手法の組み合わせによる信頼性改善メカニズムの解明とその酸化反応に関する正確な原理の検証を目的とする。

実験：

測定試料として、シリコン基板を種々の酸化条件で酸化したものを用意した。酸化手法は熱酸化およびプラズマ酸化の 2 種類を用いた。プラズマ酸化手法には低電子温度かつ高密度なプラズマを用いることが可能なプラズマ技術である SPA(Slot Plane Antenna)酸化を採用し、低プラズマダメージかつ低温度での酸化プロセスを実現している。これら 2 種類の酸化手法のどちらか片方で作製されたシリコン酸化膜に加えて、2 段階酸化手法として熱酸化後に SPA 酸化を行ったものと SPA 酸化後に熱酸化処理を行ったものの 2 種類の試料(酸化膜厚：約 9 nm)を用意した。

異なる酸化手法により酸化膜中の化学結合状態がどの様に影響を受けるかを硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定により評価し、サンプル間でプロセス依存性を確認した。入射エネルギーを 7940 eV、検出角を 30°とした。Si1s 光電子スペクトルにおける Si⁴⁺と Si⁰⁺間の結合エネルギー差は熱酸化膜<プラズマ酸化膜であり、熱酸化およびプラズマ酸化法を組み合わせた 2 段階酸化法により得られた酸化膜の結合エネルギー差はそれぞれ熱酸化とプラズマ酸化の中間の値を示した(図 1a)。これは、熱酸化とプラズマ酸化で得られるシリコン酸化膜中の化学結合状態は異なっており、追酸化処理を行うことによって膜質を変化させることが可能であることを示している。更に、プラズ

マ酸化後に熱酸化を行ったサンプルの Si^{4+} 光電子ピークの半値幅は熱酸化またはプラズマ酸化のみで作製された酸化膜の値よりも大きな値を示した。また、 $\text{O}1s$ 光電子ピークにおいてもほぼ同様の傾向が見られた(図 1b)。つまり、プラズマ酸化後に熱酸化を行った 2 段階酸化膜中では熱酸化およびプラズマ酸化による異なる結合状態が同一の酸化膜中に共存し、それによって異なる酸化手法を反映した光電子のエネルギー差によって半値幅が増大したものと考えられる。

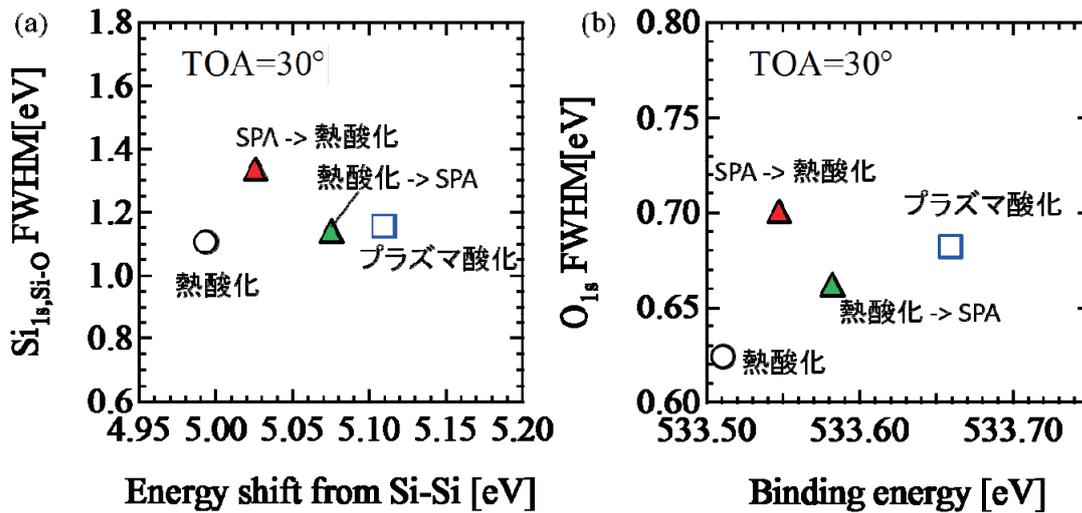


図 1. $\text{Si}1s$ および $\text{O}1s$ 光電子スペクトルより得られた束縛エネルギーと半値幅の酸化条件依存性

次に $\text{Si}110$ 禁制反射近傍の回折ピークの測定から、2 段階酸化 SiO_2/Si における界面構造の評価を行った。入射角を 0.14° とすることで、界面の極近傍で生じる回折を観測した。図 2 に示されたように 110 回折ピークはプラズマ酸化後に熱酸化を行ったサンプルでは明瞭なダブルピークを観測したのに対して、熱酸化のみにより形成されたサンプルではピークの観測は出来たもののピーク強度が非常に微弱であり、明らかに界面構造に変化が生じている事が確認された。 110 回折ピークは 111 および $1\bar{1}1$ ブラッグ反射点から逆格子空間で $[110]$ 方向に伸びた Crystal truncation rod (CTR) を観測したものであるため、基板のオフ角や界面歪によって強度の変調を受ける。しかしながら基板は同一仕様であり、更に推測される歪は非常に小さいため基板の特性や界面歪の存在によってこの様な明らかな強度の低下が引き起こされたとは考えにくい。よって、上記の回折ピーク強度の著しい低下は界面ラフネスの増加によって、界面における周期性が低下し CTR 散乱の発現に十分な干渉領域が得られなかったことに起因するものと推察される[1]。つまり、熱酸化は界面ラフネスを増大させるがプラズマ酸化では良好な界面状態を維持可能であり、2 段階酸化処理後の界面の状態は先に行われた酸化手法に依存することが明らかになった。

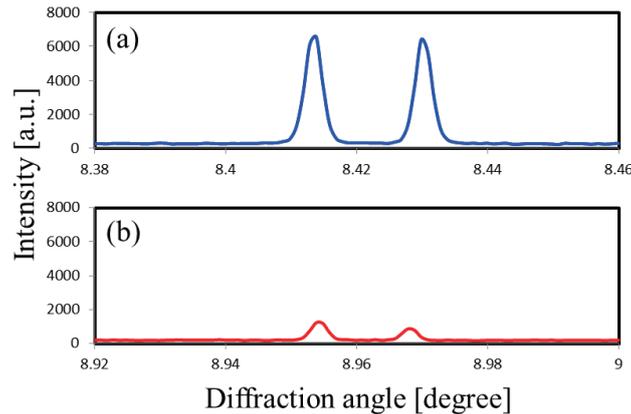


図2. SiO₂/Si 界面より得られた 110 回折ピーク

(a) プラズマ酸化後に熱酸化を行ったサンプル (b)熱酸化により作製されたサンプル

結果および考察：

本測定によって、サンプル間で化学結合状態および界面状態のプロセス依存性を確認し、2 段階酸化プロセスは酸化の行われる順序が極めて重要であることを明らかにした。2 段階酸化プロセスでは、酸化膜中の化学結合状態および界面状態の双方において異なる酸化手法の特徴を反映した状態が共存することが確認された。プラズマ酸化後に熱酸化処理を行うことによって、界面の平坦性を保ちつつ酸化膜中の化学結合状態を変調する事が可能である事が判明した。これは Time-Dependent Dielectric Breakdown (TDDB)や Stress-Induced Leakage Current (SILC)における性能向上と良い相関が得られており、界面ラフネスの低減が高信頼性シリコン酸化膜の主要な要因であると言える。

今後の課題：

本課題では酸化膜中の化学結合状態および界面状態の両方の観点から評価を行い、異なる酸化手法に対するそれぞれの挙動を明らかにした。しかしながら、このような酸化手法による差異が生じた要因についてはまだ知見が不十分である。また、今回評価した界面構造は Si 基板側のものであるが、本研究の様な極めて優れた界面状態が維持されている場合には、酸化膜側についても一般的に言われているような非晶質とは異なり、なんらかの構造を有している可能性が高い。よって、110 逆格子点を中心とした CTR 散乱を観測することによってより詳細な界面構造の同定を行う必要がある。

参考文献：

[1] T. Kitano, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1581 (1993).