

## バイアス印加硬 X 線光電子分光法測定および X 線小角散乱法を用いた シリコン酸化膜の評価

### Evaluation of the SiO<sub>2</sub> Film by Applied Voltage Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Diffraction Method

徳武 寛紀, 長坂 将也, 小椋 厚志  
Hiroki Tokutake, Masaya Nagasaka, Atsushi Ogura

明治大学  
Meiji Univ.

プラズマ酸化により得られる SiO<sub>2</sub> 薄膜のよりマイクロな網目構造の変化や界面準位形成過程への理解のため、BL46XU のビームラインで、バイアス印加硬 X 線光電子分光法測定および X 線微小角散乱測定を実施し、界面準位形成過程の検討、電荷トラップ形成メカニズムの検討などを行った。バイアス印加硬 X 線光電子分光法測定の結果では、Pt4f スペクトルにおいて、ピーク位置が印加バイアスに対してシフトし、Si1s スペクトルも Si-Si におけるピーク位置のシフトが確認された。よって、内殻準位のシフト量をバイアス印加の関数として観測すると、界面準位のエネルギー分布を測定可能という結果となった。また、X 線小角散乱法では、解析より密度の不均一な領域でプラズマ酸化膜の方が熱酸化膜よりも 1.5 倍程度大きい結果となった。これは、プラズマ酸化膜では Si-O 網目構造の形状が変化し、それに伴い網目構造に囲まれた空隙サイズが大きくなったものと考えられる。

**キーワード：** プラズマ酸化、バイアス印加硬 X 線光電子分光法測定、X 線微小角散乱測定、網目構造、電荷トラップ

#### 背景と研究目的：

半導体デバイスはロジック LSI 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。近年は、トランジスタサイズの縮小によって性能向上が達成されてきたが、ゲート絶縁膜である SiO<sub>2</sub> 薄膜の薄膜化により生じるゲートリーク電流の増加により性能向上が困難になっている。また、上記のような問題点から SiO<sub>2</sub> 膜を高い誘電率を有する High-k 絶縁膜に置き換える試みもあるが下地には優れた界面特性を持つ SiO<sub>2</sub> 膜を形成するのが一般的である。そのため、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を抑制可能な高信頼性を有する酸化膜プロセスの確立は急務であると言える。プラズマ酸化により得られる SiO<sub>2</sub> 薄膜をデバイスへ適用するには、移動度の劣化や閾値変化の原因である酸化膜中に存在する固定電荷・トラップ電荷および界面準位の抑制が必須である。そのため高性能な SiO<sub>2</sub> 薄膜形成プロセスの確立には、よりマイクロな網目構造の変化や界面準位形成過程への理解が重要である。本研究では、まずバイアス印加硬 X 線光電子分光法測定を用いて界面準位形成過程の検討を行った。次に、SiO<sub>2</sub> 薄膜中の微小構造と電荷トラップ特性との関係性を明らかにするために X 線小角散乱測定を実施した。プラズマ酸化では Si-O 網目構造の形状変化が予想され、それに伴い網目構造に囲まれた空隙サイズも異なるものと考えられる。この様な空隙は電荷トラップサイトとして働く可能性が高い。よって、この高密度な網目構造の形成過程で生じる空隙サイズおよびその分布を X 線微小角散乱法で観測し、これまでに得た動径分布関数と比較することで酸化プロセス中での電荷トラップ形成メカニズムの検討も行った。

#### 実験：

我々は BL46XU において、まず 8keV の X 線源を用いてバイアス印加硬 X 線光電子分光法測定を行った。試料はシリコン基板上に熱酸化で酸化膜を形成し、その上に Pt を 10nm 蒸着させたものを用いた。測定条件として、Si/SiO<sub>2</sub> 界面からの収率を最大にするために 20° の光電子脱出角度にて Si1s、O1s、電極 Pt4s における電子スペクトルを観測した。観測時にはバイアスを正負 1V 程

度の範囲で 0.1V ずつ変化させながら印加し、その都度光電子の観測を行った。次に、スキャン範囲  $2\theta$  を  $0.05^\circ \sim 6^\circ$  程度として X 線小角散乱測定を行った。X 線小角散乱測定の試料には、 $O_2=100\%$  の熱酸化で形成した酸化膜と Kr/ $O_2$  のプラズマ酸化で形成した酸化膜を用いた。二つの試料の膜厚はどちらも約 7nm である。その後、10keV に放射光エネルギーを変更し、スキャン範囲を  $0^\circ \sim 10^\circ$  として X 線反射率測定を行った。X 線反射率測定で用いた試料は、プラズマ酸化手法を用いて (100)シリコン基板上にシリコン酸化膜を形成したものである。成膜温度を  $500 \sim 750^\circ\text{C}$  の間で変化させたものを 3 つ、成膜温度が  $750^\circ\text{C}$  で水素添加させたものを 1 つ用意した。膜厚は 4 つの試料全て 5nm と設定した。

### 結果および考察：

バイアス印加硬 X 線光電子分光法測定において、Si1s、O1s、電極 Pt4s におけるスペクトル観察を行ったところ、Pt4f スペクトルにおいて、ピーク位置が印加バイアスに対してシフトする結果となり、バイアス動作の確認をされた。Si1s スペクトルも Si-Si におけるピーク位置のシフトが確認された(図 1)。バイアス印加によって界面準位に電荷が蓄積され、半導体の内殻準位がシフトしたと考えられる。よって内殻準位のシフト量をバイアス印加の関数として観測すると、界面準位のエネルギー分布を測定可能という結果となった。X 線小角散乱測定では、データから明らかに 2 つの試料の挙動が異なっており、膜中の密度不均一性に違いがあることが分かる(図 2)。また、解析結果から、空隙による不均一性を球状とみなした場合の不均一領域のサイズで、プラズマ酸化の方が熱酸化よりも 1.5 倍程度大きいというような明らかな違いがでた。これは、プラズマ酸化膜では Si-O 網目構造の形状が変化し、それに伴い網目構造に囲まれた空隙サイズが大きくなったものと考えられる。X 線反射率測定では、膜密度と界面ラフネスの比較を行ったところ、各条件で違いがでた。ここで、酸化膜は 3 層で構成されていると仮定している。結果をみると温度依存性では、成膜時に  $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  で作製したプラズマ酸化膜を比較したところ、密度では  $600^\circ\text{C}$  の酸化膜が一番大きい結果となった。密度では  $600^\circ\text{C}$  の酸化膜が一番大きい結果となり、界面ラフネスは密度が大きくなるにつれて平坦になるという結果となった(図 3-a)。また、酸化膜作製時に水素を添加しプラズマ酸化を比較したが、温度が上がるにつれて界面ラフネスも大きくなった。さらに密度では、水素添加していないものと添加したものを比較すると、水素添加によって密度は高くなるが界面ラフネスも大きくなるという結果となった(図 2-b)。これらの X 線反射率測定の密度と界面ラフネスの結果は、Si-O 網目構造の形状変化により違いが生じたものだと考えられる。

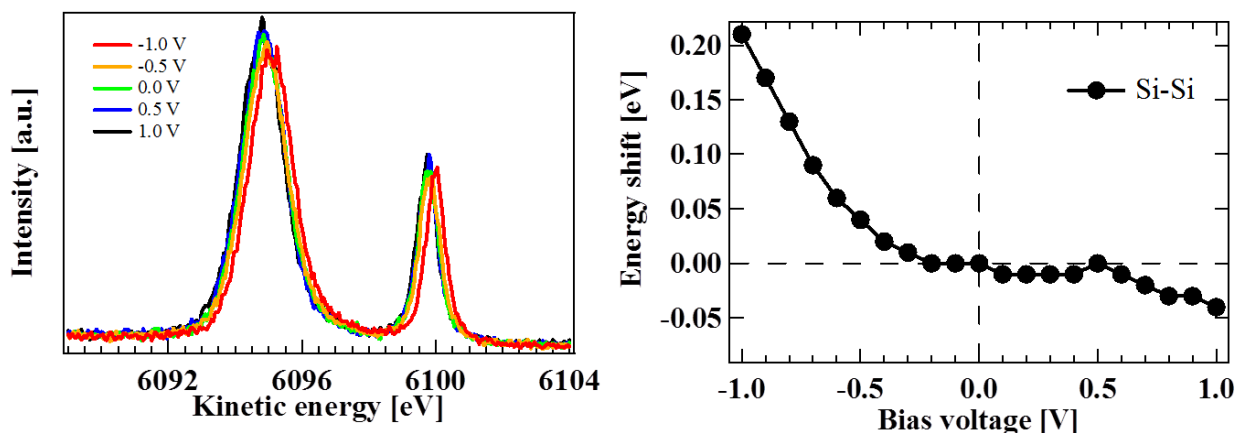


図 1. HAXPES 測定により得られた Si1s スペクトルおよび Si-Si ピーク位置シフト

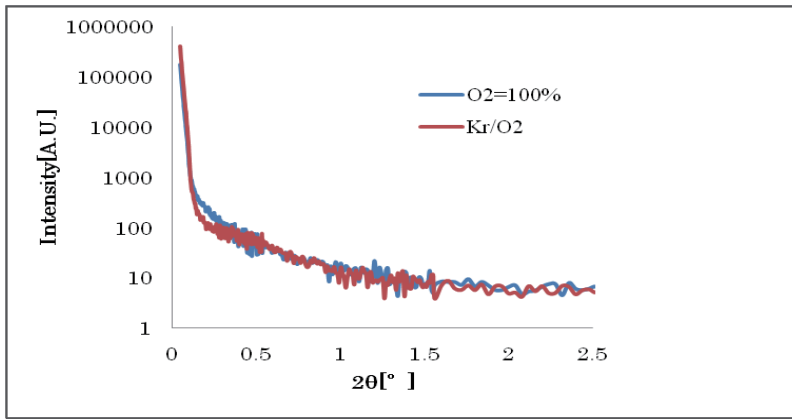


図 2. X線小角散乱測定により得られた結果

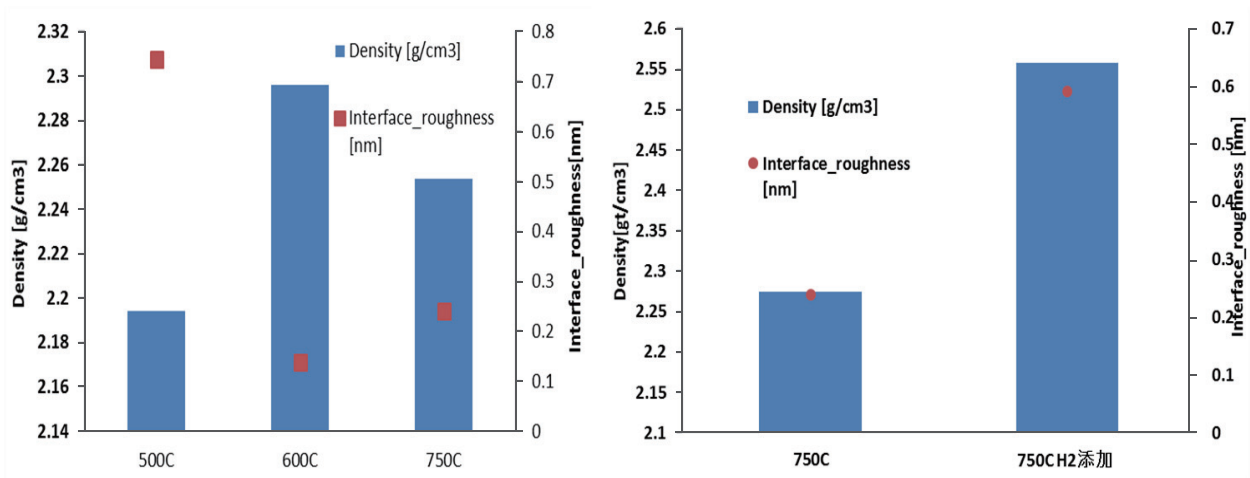


図 3. XRR 測定による(a)成膜温度(b)水素添加有無 条件での密度および界面粗さ比較

今後の課題：

今後は試料構造及び測定条件の最適化、High-k 材料など新規材料に対する有効性の確認が課題である。