

解説

SiO₂/Si 界面の光電子スペクトル

庭野道夫, 宮本信雄

東北大学電気通信研究所

Photoemission Spectra of the SiO₂/Si Interface

M. Niwano and N. Miyamoto

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

The technological drive towards the fabrication of high-density MOS devices has resulted in extensive effort to understand atomic scale structures of the SiO₂/Si interface. Photoemission spectroscopy using synchrotron radiation is a powerful tool to probe microscopic structures of the interface. Recent photoemission studies of the SiO₂/Si interfacial structure are briefly reviewed. It is demonstrated that the photoemission intensity distribution of the so-called "suboxides" as determined from photoemission measurements provides us with valuable information about interfacial structures - atomic configurations at the interface, the interfacial roughness, and defects at the interface. The topics discussed include the presence of a SiO₂ transition layer near the interface and the presence of hydrogen at the interface.

1. はじめに

現在の半導体工業の飛躍的發展をもたらしたのはMOS電界効果トランジスタ(MOSFET)の発明と、MOS構造を基本とした集積回路の実現である。ここで特筆すべきことは、このMOSFETの中のMOS構造が当初の予想に反して非常に良好な電気的特性を示したことである。このMOS構造はその名が示す通り、シリコン基板の上に絶縁膜を成長させ(通常シリコン基板を熱酸化することによって作った二酸化シリコン膜を用いる)、その上にゲート金属(電極)を設けたものである。MOSFETにおいては、ゲート電極に正あるいは負電圧を印加することにより酸化膜とシリコン基板との界面付近にチャンネルと呼ばれる導電層(こ

れを反転層と呼ぶ)を形成し、このチャンネルに流れる電流をゲート電圧によって制御することによりトランジスタ動作させる¹⁾。このとき問題になるのが酸化膜とシリコンとの界面(以下SiO₂/Si界面と記す)の構造である。そもそもシリコン基板(結晶質)と酸化膜(非晶質, アモルファス)とは構造が大きく異なり、整合性が良くない。酸化膜中のSi-Si結合の長さはシリコン中のそれに較べて~30%も大きい。この不整合により両者の界面に応力が加わり、その結果として構造欠陥が生じ易くなる。そして、その欠陥がチャンネル内の電子の動きに影響を与えると、MOSFETデバイスの動作の不安定化の原因となる。例えば、酸化膜中やSiO₂/Si界面の構造欠陥に起因した局在状態に

電子や空孔が捕獲されると、その捕獲電荷は固定電荷となり、MOSFETの重要な特性パラメータであるしきい値電圧を変化させる。しかしながら、実際のMOSデバイスにおいては界面欠陥が予想外に少なかった。界面原子結合 $10^4 \sim 10^5$ 個に対して1個程度の欠陥しか生じないことが現在分かっている。これは真に驚異的なことであった。この欠陥の少なさが、MOSデバイスを大きく発展させた要因の一つである。これと対照的なものがGaAsである。良く知られているようにGaAsは高速動作デバイスとして期待されているものの、GaAsのMOSFETは実用化されていない。その最大の原因はGaAs酸化膜界面の欠陥である。GaAsの場合には、酸化物の形成によって致命的な界面欠陥が誘起され、それらの欠陥によって電気的特性が著しく低下する。しかし、最近GaAsを硫化アンモニウム溶液で処理することによってGaAs/金属界面の電気的特性が向上することが報告された²⁾。GaAsデバイスの実用化にとって朗報である。

さて、上述したようにSiO₂/Si界面は非常に素性が良く、これまでのMOSデバイスの開発、製造は成功裏に進んできた。しかし現在、4M (Megabit, メガビット) DRAMが量産体制に入り、16MDRAMが製品開発段階、64MDRAMが研究開発段階にある。4MDRAMの加工レベルが0.8 μm, 16Mが0.5 μm, 64Mが0.35~0.4 μmで、微細化はサブミクロンに時代にはいつている。LSIがこのように高集積化してくると、MOSFETのゲート酸化膜も薄膜化せざるを得ない。これまで数100 Åの厚さだったものが、100 Å以下までに膜厚を下げなければならなくなる。このように酸化膜が薄くなると、酸化膜の膜質はもちろんSiO₂/Si界面の構造がデバイスの電気的特性を大きく左右すると予想される。したがって、極薄酸化膜の界面構造の解明、そしてまたそのような極薄の酸化膜をどのように作成するかということが、LSIの高集積化を促進する上での重要な研究課題の一つとなっている。

SiO₂/Si界面構造の研究は、極薄酸化膜の界面に限らず、これまで精力的に行われてきた。その詳細については、例えば服部による解説³⁾を参照されたい。半導体工学の立場からみた場合、界面構造研究の究極の目的は、界面の構造がどのようになっているれば性能の良いデバイスになるか、また特性の良いデバイスをつくるには界面をどの様にすれば良いかを明らかにすることである。そして、そのためにはまず界面を詳細に観察することである。SiO₂/Si界面構造を直接あるいは間接的に調べる方法は、様々な測定手段の開発・発展により飛躍的に進歩してきた。直接観察法の代表は透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面像観察である。この方法を用いると原子レベルでの界面構造の観察が可能である。最近、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による界面観察も可能になった。ただしこの場合には、酸化膜を希フッ酸溶液などで除去し、露出したシリコン基板表面の原子像を観察するという方法がとられる。一方、間接的な界面観察法は、光電子分光法や電子エネルギー損失分光法 (EELS) などの電子分光法、電子スピン共鳴法 (ESR), ラザフォード後方散乱法 (RBS) などである。この中で、ESRは界面欠陥の解析手段になっている。SiO₂/Si界面におけるキャリア捕獲準位であるP_bセンターと名付けられた界面欠陥が発見されたのはこの方法による⁴⁾。ESRは欠陥の検出感度が非常に高いため、この方法を用いた界面欠陥の研究は現在も精力的に行われている。本稿の主題である光電子分光法は、SiO₂/Si界面の微視的な構造が光電子スペクトルに如実に反映されるため、界面構造評価の最も有力な解析手段となっている。また、この分光法は当初その線源として通常のX線管からの特性X線が用いられたが、最近ではエネルギー分解能を上げるために分光したX線や放射光 (もちろん分光した光) が用いられるようになってきている。

本稿では、まず、SiO₂/Si界面がどのような構造になっているかを述べ、次に、界面の特徴的な

構造が光電子スペクトル (本稿ではSi2p内殻励起領域のスペクトルのみを考える) にどのように現れるかを述べる。そして最後に、筆者らの実験結果を例に、光電子スペクトルの測定から界面の構造についての情報が如何に引き出せるかを述べる。

2. SiO₂/Si 界面構造

一般にSiO₂構造は、一個のSi原子のまわりに四個の酸素原子が正四面体の四つの頂点を占める形で結合した構造 (SiO₄四面体) を基本単位として、これらの四面体構造がSi-O-Siの架橋結合で連結したものである (図1参照)。四面体の連結が長距離規則性を持てば結晶質SiO₂になり、それが不規則であれば非晶質 (アモルファス) SiO₂となる。通常のシリコン熱酸化膜は後者であるとされている。しかし、薄膜SiO₂の中ではSiO₄四面体の連結に規則性が生じて結晶化が起こる可能性も十分ある。我々が問題とするSiO₂/Si界面はこのような酸化膜と結晶質シリコンとの接合面である。両者の構造上の違いが大きいため界面の構造は複雑となる。これまでSiO₂/Si界面構造について様々なモデルが提唱されてきているが、それらを大別すると以下の三つにまとめられる。

第一は、結晶質のシリコンからその上に形成されたアモルファス酸化膜への構造変化が非常に急峻に起こり、両者の接合面には特別な中間層 (構造遷移層) がないというものである。構造遷移領域の厚さはせいぜい一分子層 (SiO₄四面体の大きさ) 程度であるとされる。第二は、上述の構造変

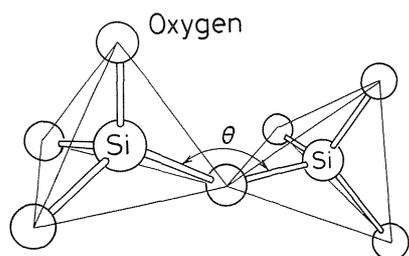


Fig. 1 SiO₄ tetrahedra in SiO₂.

化が、アモルファスSiO₂とは構造的に異なる或るSiO₂中間層を介して起こるというものである。この層の正体については、シリコン基板上にエピタキシャル成長した結晶質SiO₂であるとする見方や、Si-O-Si結合角 (図1のθ) がアモルファスの場合よりやや小さい、歪んだ層 (strained layer) であるとする見方などがある。そして第三は、界面および界面近傍に、化学量論的にSiO₂ではない、サブオキサイド (suboxide) と呼ばれる原子結合状態が存在するというものである。SiO₂中では一つのSi原子の四本の結合手には各々一個の酸素原子がついているが、このサブオキサイドでは四本の結合手のいくつかには酸素原子ではなくSi原子がついている。このような結合状態はSiO₂/Si界面に必然的に存在するが、界面構造上問題となるのはそれが界面領域にどの程度存在し、またどの様に分布するかである。

実際のSiO₂/Si界面は、これらのモデルの一つだけがあてはまるというのではなく、それらが複合したものであろう。また、以上のモデルの他にも界面構造上の問題は多々ある。例えば、界面に存在するといわれるSi原子の未結合手 (ダングリングボンド) である。この構造欠陥の一形態が先述したP_bセンターであるが、この欠陥は化学的にも電気的にも非常に活性であるため、その存在はMOSデバイスの電気的特性に大きな影響を与える。それに関連して、界面あるいは酸化膜中に存在する水素の振る舞いも古くて新しい問題である。上述のP_bセンターは酸化膜を水素中でアニール (焼なまし) すると消滅する。これはP_bセンターの未結合手に水素がつくことによってSi-H結合ができ、ダングリングボンドがなくなるからである。このような、水素によるSiの未結合手の不活性化は酸化膜中でも起こっていると考えられる (図2参照)。筆者らは最近、この種の不活性化が熱酸化膜表面で起こっていることを光刺激イオン脱離法で明らかにした⁹⁾。

このようにSiO₂/Si界面の構造モデルは様々で

あるが、これらのモデルのもとになった実験データの多くは光電子スペクトルの測定から得られている。そこで次節では、界面構造が光電子スペクトルにどの様に反映されるかを述べる。

3. SiO₂/Si 界面の光電子スペクトル

Grunthanerらによって示された界面モデルの一例を図2に示す⁶⁾。この図はSi(100)基板面上の界面を表している。注目すべきは界面付近に酸素原子が一個ないし三個付いたSi原子が存在することである。これが先述したサブオキサイドである。これらのサブオキサイドは結合している酸素原子の数によって特徴づけられ、一個の場合はSi¹⁺、二個、三個の場合はそれぞれSi²⁺、Si³⁺と表される。同様に、酸化膜中のSi原子は四個の酸素原子が結合しているのでSi⁴⁺、シリコン結晶中のSiは酸素が結合していないことを示すためSi⁰あるいはSi⁰⁺と表記されることもある。ただし、これらの表記法は便宜的なもので、実際の電荷の移動量を表している訳ではない。

このようなサブオキサイドと呼ばれる中間酸化状態の存在は、RaiderとFlitsch⁷⁾がSi2p内殻励起領域の光電子スペクトルの測定結果に基づいて最初に示唆した。しかし、各々のサブオキサイド成分を分離して観測する試みは、CALTECHのジェット推進研究所のPaula GrunthanerとFrank Grunthaner等のグループによって始められた。各サブオキサイド成分はSi原子のまわりの化学結合

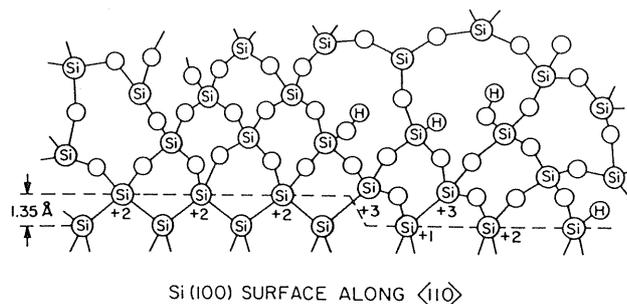


Fig. 2 Illustration of a Si(100) interface⁶⁾.

状態の違いを反映してSi2p内殻準位の結合エネルギーが異なる(いわゆる化学シフトである)。したがって、Si2p内殻光電子スペクトルを測定すれば各サブオキサイド成分は異なった結合エネルギーの位置に現れ、なおかつ基板Si原子や酸化膜中Si原子に対応するSi⁰、Si⁴⁺成分とも分離されるはずである。実際に彼らは、X線光電子分光(XPS)測定で得られたSi2p内殻光電子スペクトルにフーリエ変換処理を施すことによって、互いに分離されたサブオキサイド成分ピークの存在を明らかにした⁸⁾。なお彼らは、SiO₂/Si界面をXPSで調べる研究を精力的に進め、その研究成果を膨大な総合報告⁹⁾にまとめている。その後、HattoriとSuzuki¹⁰⁾によってもサブオキサイドの存在が再確認された。しかし、Si2p光電子スペクトルの中のはっきり分離したサブオキサイドピークの存在を示したのはHollingerとHimpsel等のグループ¹¹⁾とBESSYのBraunとKuhlenbeck¹²⁾である。彼らは、従来のX線源ではなくシンクロトロン放射光を用いて、高分解能光電子分光測定を行った。図3は、Himpselらによって得られたスペクトルである¹³⁾。サブオキサイド成分がきれいに分離して現れているのが分かる。図4は、同じくシンクロトロン放射光を用いて筆者らが測定したSiO₂/Si界面の光電子スペクトルである¹⁴⁾。このスペクトルにはサブオキサイド成分とは別にSi-H、SiO₂*で示されたスペクトル成分がみられる。前者は、界面Si原子に水素が結合した状態に対応し、後者は、アモルファス相とは異なるが化学量論的にはSiO₂であるスペクトル成分である。これらについては次節で詳しく述べる。

サブオキサイドの存在が明らかになると、これらの成分の光電子強度の測定からSiO₂/Si界面の微視的な構造を解明する研究が精力的に行われるようになった。次節で述べるように、界面構造が基板の結晶学的な面方位や酸化条件などによってどの様になるかが、サブオキサイドの光電子強度の測定から推測できる。

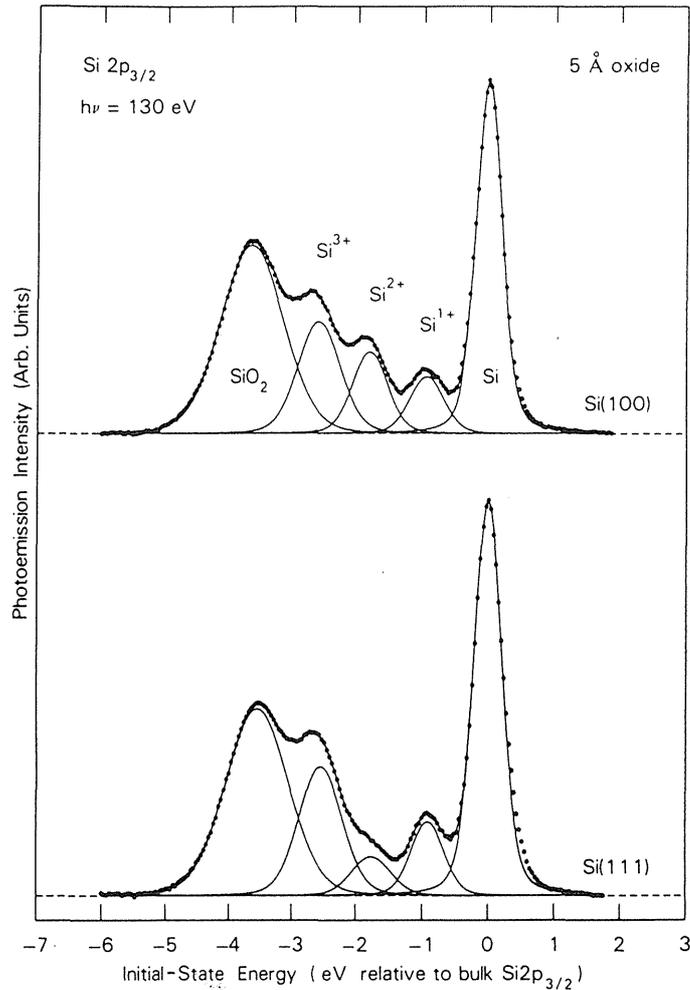


Fig. 3 Si 2p core-level spectra from ultrathin SiO₂ overlayers on Si(100) and Si(111) surfaces¹⁹⁾.

前節で述べたように、界面領域にはアモルファスとは構造が異なる SiO₂ 層が存在するという報告がある。例えば、最近 Bell 研の Fuoss らは、SSRL (Stanford) のシンクロトロン放射光を用いた X 線散乱実験によって SiO₂/Si 界面に α -クリストバライトと思われる微結晶が存在すると報告した¹⁵⁾。また、TEM や反射型高エネルギー電子線回折 (RHEED) を用いた実験によっても界面に結晶質 SiO₂ が存在することが示唆されている^{16, 17)}。このような結晶質 SiO₂ 形成の如何は酸化条件等によって大きく左右されるようであるが、その存在は間違いなさそうである。問題はどの様な条件でどの様な結晶相が形成されるかで、未だ不明な点も多く

今後の研究課題である。さて、このようにアモルファス相とは異なる界面 SiO₂ 層が存在するならば、サブオキサイド成分のように光電子スペクトルにそれが現れるはずである。光電子スペクトルの測定からこの界面 SiO₂ 層の存在を初めて示唆したのはやはり Grunthaner らである⁹⁾。図 5 に彼らの Si 2p 内殻光電子スペクトルを示す。このスペクトルは、スペクトル成分を際立たせるためのフーリエ変換処理を施したものである。基板 Si によるピークは除かれているが、図に示されているように 104~105 eV 付近に強いピークが 2 本現れている。彼らは高エネルギー側のピークはアモルファス SiO₂ に対応するとし、低結合エネルギー側の

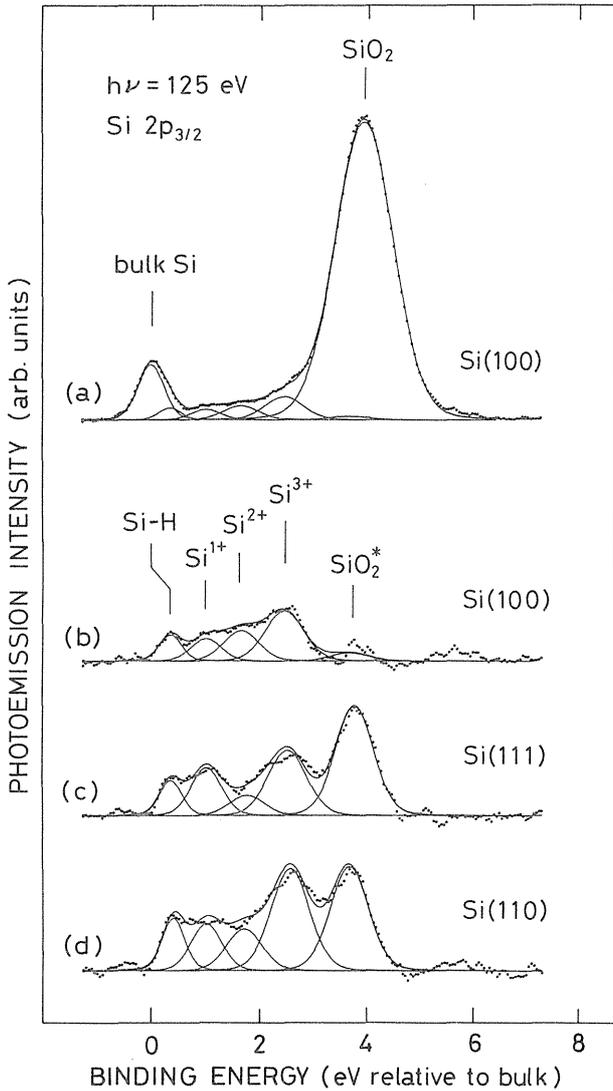


Fig. 4 (a) Si 2p core-level photoemission spectrum of a thin oxide film formed on Si(100). (b) Same data as in (a), but with the bulk Si and SiO₂ components removed. (c) Spectrum of an oxide film formed on Si(111) and (d) that of an oxide film on Si(110)¹⁰.

ピークは、Si-O-Si結合角がアモルファスの場合の平均値144度よりやや小さい(約120度)、界面に存在する歪んだSiO₂層 (strained layer of SiO₂) に起因するとした⁹。この界面SiO₂層については次節で再び述べる。なお、図5において結合エネルギーが102, 103eVのところに現れている弱い二本のピークはそれぞれサブオキサイドSi²⁺, Si³⁺に対応する。

ここで、光電子スペクトルにおける界面の検出

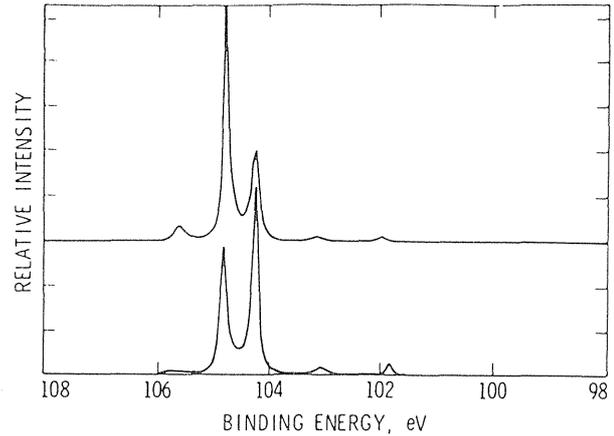


Fig. 5 Si 2p core-level spectra for 49(upper) and 23 Å (lower) thermal oxides grown on Si(100)⁹.

感度について簡単に述べる。我々が興味があるSiO₂/Si界面は、厚い薄いの別はあるにせよある厚さの酸化膜の下に埋もれている。したがって、光電子分光の表面感度を上げれば良いという訳ではない。よく知られているように光電子分光法の表面感度は電子の平均自由行程に関係している。励起光が試料表面から入射して試料固体内の原子を電子励起すると光電子が生成される。その光電子が固体中で散乱を受けることなく固体表面から脱出できた場合のみ試料固体の電子状態などについての意味のある情報が得られる。電子が散乱を受けることなく固体内を進む平均的な距離が平均自由行程であり、光電子分光の場合には上述の意味合いからこの距離を光電子の脱出深度 (escape depth) とも呼ぶ。SiO₂/Si界面の場合、界面構造についての情報を得るには酸化膜厚が光電子の脱出深度と同程度かそれより小さいことが要求される。Himpselらによると¹³、入射光エネルギーが120eV前後の場合のSi2p内殻準位からの光電子の脱出深度は~8 Åと小さい。筆者らの経験によると、~120eVの光を用いた場合、酸化膜の厚さが30 Åを越えるとSi2p内殻光電子スペクトルは殆どSiO₂ピークのみとなり、サブオキサイド成分の光電子強度の測定が困難になる。このような場合の一つの解決策として、Arイオンスパッタリングに

よって酸化膜を除去する方法がある。しかし、その場合スパッタリングの過程で界面の構造が変化してしまうという致命的な問題がある¹⁰⁾。MgK α や AlK α の特性X線を用いると脱出深度は $\sim 30 \text{ \AA}$ と大きくなり、酸化膜厚の問題は幾分解消されるが、この場合シリコン基板からの寄与も大きくなり、必ずしも界面感度は上がらない。界面構造に与える影響が少ないとされる酸化膜除去法が Grunthaler らによって提案されているが⁹⁾、最良の方法は酸化膜を形成したままの状態 (as-grown) にしておくことであろう。用いる入射光のエネルギーが 120 eV 前後の場合、既に述べたように SiO_2 に対する脱出深度が $\sim 8 \text{ \AA}$ であるが、シリコンに対する値は更に小さく、 $\sim 4 \text{ \AA}$ である。これは、光電子強度に対するシリコン基板からの寄与を小さくできること、したがって界面感度を高くできることを意味する。筆者らは、この利点を生かして、厚さが 20 ないし 30 \AA の厚さの極薄酸化膜の界面構造の解明をシンクロトン放射光電子分光法を用いて行ってきたので、その結果を次節で紹介する。

4. 光電子スペクトルから見た SiO_2/Si 界面

4. 1 界面構造の基板面方位依存性

シリコン基板を熱酸化する場合、酸化速度 (酸化膜形成速度) がシリコン基板面の結晶学的な方位に依存することが知られている¹⁰⁾。この面方位依存性は基板表面内の Si 原子の配置の違いによるが、その配置の違いは界面の構造にも反映されると期待される。界面構造の基板面方位依存性を XPS によって初めて示したのは Hattori と Suzuki である¹⁰⁾。その後、Grunthaler ら⁹⁾ や Himpsel ら¹³⁾ によっても調べられている。図3のスペクトルは Himpsel らによって測定された、Si (100), (111) 面上に熱酸化で形成された酸化膜の Si2p 内殻光電子スペクトルである¹³⁾。サブオキシドの強度分布が基板の面方位に強く依存していることが

分かる。Si (100) 面の場合には Si^{2+} が Si^{1+} より強く現れ、Si (111) の場合には逆に Si^{1+} の方が Si^{2+} より強い。この面方位依存性は基板表面内の Si 原子結合形態から理解できる。理想的な清浄 Si (100) 面の場合には、再配列がないとすれば各表面 Si 原子には2本の未結合手がある (図6参照)。酸化の初期段階においてはこれらの未結合手に酸素原子が結合し、主に Si^{2+} 状態が生成される。酸化の進行と共に表面 Si 原子の内側の Si-Si 結合 (このような結合はバックボンドと呼ばれる) の間に酸素原子が入り込んで Si-O-Si 架橋結合ができ酸化膜が形成される。この酸化過程が基板面内で一様に進行するならば SiO_2/Si 界面の原子結合の様子は初期酸化表面の場合とほぼ同じになり、界面 Si 原子の多くはやはり Si^{2+} 状態にあるといえる。Si (111) の場合も同様に考えることができ、この面の表面 Si 原子は一本の未結合手を持っているので (図6参照)、界面には Si^{1+} 状態が形成され易い。

図4, 7に、筆者らが測定した Si (100), (111), (110) 基板上酸化膜の Si2p 内殻光電子スペクトルと各サブオキシド成分の光電子強度分布を示す¹⁴⁾。酸化温度は $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で、酸化膜厚はすべて $\sim 20 \text{ \AA}$ である。Si (100), (111) 基板

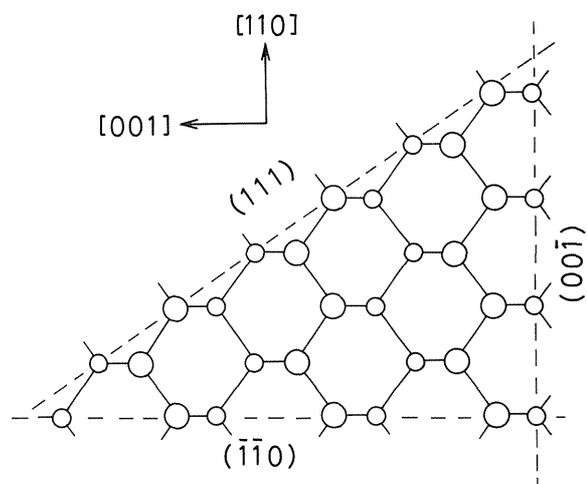


Fig. 6 Illustration of the ideal termination of Si(111), (100), and (110) surfaces.

でそれぞれ Si^{2+} , Si^{1+} が相対的に強く現れていることは上述の Himpfel らの結果と同じである。注目すべきは、図3のスペクトルにおいても同じであるが、 $\text{Si}(100)$ 面に Si^{1+} が、 $\text{Si}(111)$ 面に Si^{2+} が現れていることである。また、いずれの場合も Si^{3+} が比較的強く現れている。この結果は、実際の界面は理想の場合からずれていることを示している。図8は、実際の界面の Si 原子と酸素原子の結合の様子を示すモデル図である。図8(a), (b) はそれぞれ Ohdomari ら²⁰⁾, Himpfel ら¹³⁾ のモデルに基づいている。これらのモデルは $\text{Si}(100)$ 面における Si^{1+} , $\text{Si}(111)$ 面における Si^{2+} の存在、

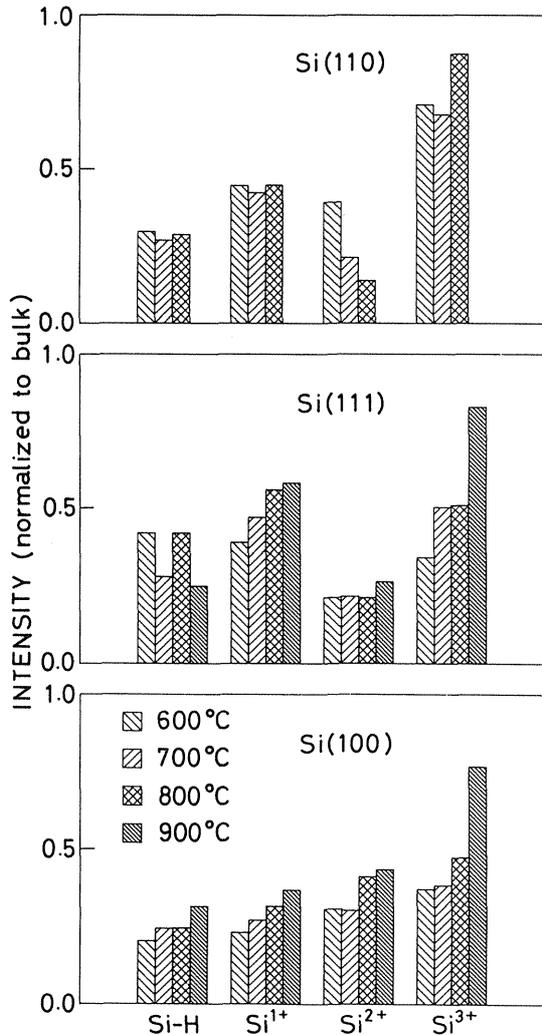


Fig. 7 Histograms summarizing the intensities of the suboxides for $\text{Si}(100)$, (111) , and (110) surfaces¹⁴⁾.

また両者における Si^{3+} の出現を説明できている。

$\text{Si}(110)$ 基板面は、理想の場合 (111) 面と同様に表面 Si 原子は一本の未結合手を持っている (図6参照)。したがって、この面でも Si^{1+} 状態が生成され易く、図4, 7の実験結果も Si^{1+} が Si^{2+} より強いことを示し、それを裏付けている。しかし、この場合も実際の界面は理想界面とは異なり、図8(c)のモデル図に示しているように Si^{2+} や Si^{3+} が存在していると思われる。

4. 2 界面の粗さ

SiO_2/Si 界面はどの程度粗いか。基板表面の面方位や酸化条件によって界面の粗さ (roughness) どのように変化するか。この粗さの問題は、MOSデバイスの電気的特性を考えると重要である。その理由の一つは、界面反転層中の電子が SiO_2/Si 界面の凹凸により散乱を受けると考えられるか

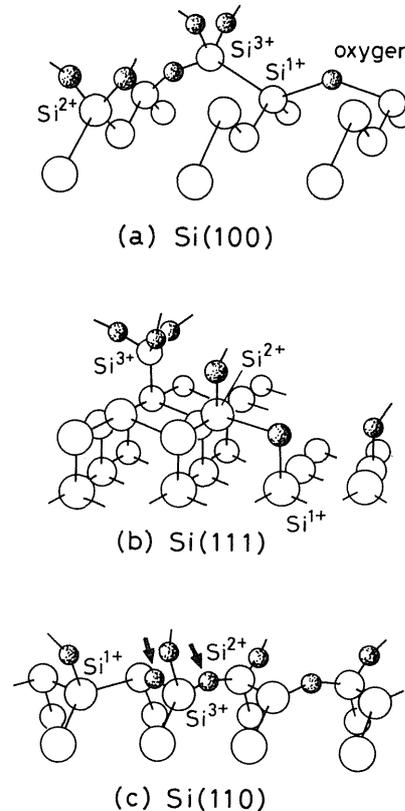


Fig. 8 Atomic configuration of the SiO_2/Si interface for (a) $\text{Si}(100)$, (b) $\text{Si}(111)$, and (c) $\text{Si}(110)$ surfaces¹⁴⁾.

らである。

SiO₂/Si界面の粗さは、これまで主にTEM断面像の観察によって調べられてきた。しかし、サブオキシドの光電子強度からも界面粗さの情報が得られる。図2を見ると分かるように、界面Si原子は、結晶側ではSi原子と、酸化膜側では個数の違いはあるにせよ酸素原子と結合していなければならないので、必然的にサブオキシド状態にある。このときサブオキシドが界面に局在しているとすれば、界面Si原子の数が全サブオキシド成分の強度和に比例すると考えてよい。したがって、例えばサブオキシドの光電子強度が大きいときは界面原子の数が大きいこと、すなわち界面が粗いということになり、サブオキシドの強度が界面の粗さの一つの目安になる。

図9は、図7と同じ酸化膜試料について、全サブオキシド光電子強度の基板面方位依存性と酸化温度依存性を示したものである。全サブオキシド量は Si-H, Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺成分強度の和とした。筆者等が調べた酸化膜の厚さは~20 Å

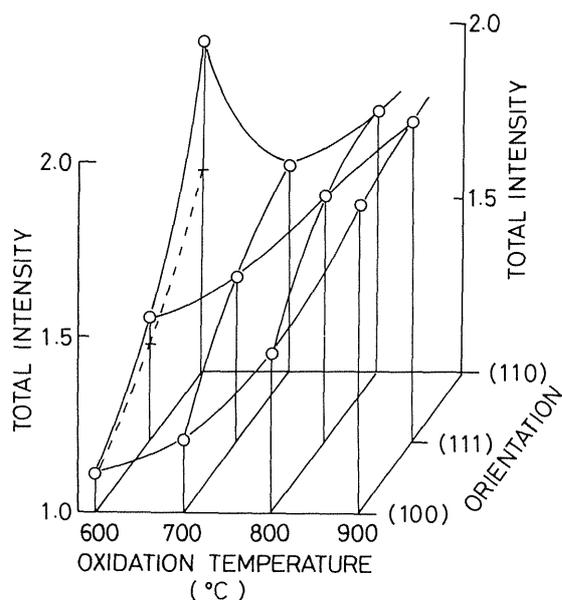


Fig. 9 Total suboxide intensity as a function of oxidation temperature for Si(100), (111), and (110) surfaces¹⁴⁾.

であるためサブオキシドは少なくともこの厚さ以下の領域に局在していると見てよい。図を見て分かるように、酸化温度が600°Cという比較的低温では全サブオキシド量は(100), (111), (110)の順で大きくなっている。この傾向は、それぞれの基板表面のSi原子面密度の違いによって説明できる。すなわち、(100), (111), (110)面のSi表面原子密度は、それぞれ $6.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, $7.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, $9.6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。図9の中の点線は、(100)面の値で規格化したこれらの密度の面方位による変化を示しているが、面方位による全サブオキシド量の違いを説明できている。このことは逆に、低温酸化においては界面は比較的平坦であることを示唆している。ところが、(100), (111)基板の場合には酸化温度の上昇にともなって全サブオキシド量が増加し、900°Cでは基板面方位による違いが殆どなくなっている。温度の上昇にともなって界面が粗くなっていくと思われる。この結果は薄い酸化膜特有の現象である可能性もある。厚い酸化膜の場合にはむしろ酸化温度が高いほど界面の凹凸が小さいという報告もある。筆者らの酸化膜の厚さは~20 Åで、このような薄膜にするには酸化時間も短くしなければならない。酸化時間が短いと、酸化の過程で生ずる界面の乱れが緩和される前に酸化が打ち切られる。したがって、急激に酸化が進行する高温酸化におけるほど界面の凹凸が大きく、しかもその乱れた界面がそのまま凍結されたと考えられる。しかし、この点については更に詳しく調べる必要がある。いずれにせよ、光電子分光スペクトルは間接的ではあるが界面の粗さについて有用な情報を提供する。

4. 3 界面SiO₂層

先述したように、SiO₂/Si界面には化学量論的にはSiO₂であるが、アモルファスではない界面層が存在するという報告がある。結晶シリコンからアモルファスSiO₂への構造遷移が急峻ではなくあ

る中間層（緩和層と考えてもよい）を介して起こるといものである。界面付近に存在するであろうこの中間層がどのような構造を持つかについては様々な議論や実験結果がある。結晶質 SiO_2 であるとする報告¹⁵⁻¹⁷⁾ や歪んだ層であるとする報告^{8, 9)} がある。また、結晶質 SiO_2 とする報告のなかでも、その結晶形態については α -クリストバライトやトリジマイトであるとする見方など様々である。結晶質 SiO_2 の形成は酸化条件にも依存するようで、その実体に迫るには今後実験データを更に蓄積する必要がある。

さて、この界面 SiO_2 層の存在を光電子分光法による測定で最初に示したのは Grunthner ら^{8, 9)} で、既に彼らのスペクトルを図5に示した。アモルファス SiO_2 に対応する光電子ピークに対して約 0.5eV 低エネルギー側にもう一本の SiO_2 によるピークが現れている。彼らは、結晶 SiO_2 (トリジマイト) の核磁気共鳴 (NMR) による測定結果との比較などから、このピークは Si-O-Si 架橋結合の結合角 (図1の θ) がアモルファスの場合の ~ 144 度よりやや小さくなっている歪んだ SiO_2 層 (strained layer of SiO_2) に起因するとした。筆者らも図4に示したように、アモルファス SiO_2 に対応する強いピークの低エネルギー側に、 SiO_2 に起因すると思われるもう一本の光電子ピーク (SiO_2^*) の存在を確認した。このピークはアモルファス SiO_2 ピークの 0.3~0.4eV 低エネルギー側に位置し、このシフト量は上述の Grunthner らの値に近い。多分同じ相を見ているものと思われる。図10は、この SiO_2^* 成分の SiO_2 成分に対する相対光電子強度が酸化温度や基板面方位によってどのように変化するかを示したものである。 SiO_2^* 強度が面方位に強く依存していることが分かる。Si (111) 面で強く、(100), (110) 面で弱い。この基板面方位依存性から、 SiO_2^* 相は基板面の Si 原子の配列と構造上の相関を持っていること、したがって下地の結晶構造の影響を受けた或る整列相 (ordered phase of SiO_2) になっていると推測

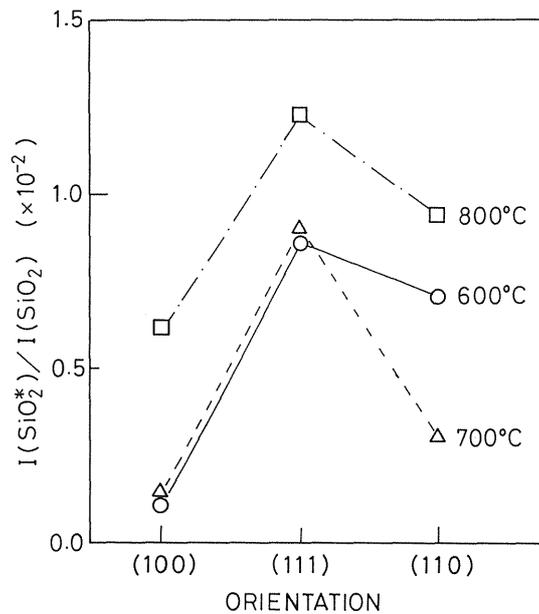


Fig.10 Intensity of the SiO_2^* component as a function of substrate orientation and oxidation temperature¹⁴⁾.

できる。また、スペクトル解析の結果、 SiO_2^* ピークのピーク幅が SiO_2 ピークのそのほぼ半分であったこともこの推測を裏付ける。光電子スペクトルの内殻線のピーク幅は、測定系のエネルギー分解能、光電子放出によって生ずる内殻空孔状態の寿命、原子配置の構造的な自由度によって決まる。第一、第二の寄与は各スペクトル成分で共通であるが、第三の寄与はそれぞれのスペクトル成分で異なる。例えば、基板 Si 成分 (bulk Si) は結晶質シリコンからの寄与で、Si 原子の配置がダイヤモンド構造で固定しているため構造上の自由度が小さくピークの幅が狭い。それに対して、アモルファス SiO_2 成分は Si-O-Si 結合角が ~ 144 度を中心に大体 $120\sim 180$ 度の範囲で分布しているため構造的に不均一で、その結果ピークの幅が広い。このように考えると、 SiO_2^* 成分のピーク幅が SiO_2 より小さいことは、 SiO_2^* が構造的に整っていることを示唆する。以上の考察から筆者らは、 SiO_2^* は界面付近に局在した結晶質 SiO_2 であると推論した¹⁴⁾。しかし、筆者らの実験結果だけではその具体

的な結晶形態や分布の様子は分からない。その正体を明らかにするには他の構造解析法を用いる必要があるだろう。

4. 4 界面水素

SiO_2/Si 界面に存在するといわれる水素はMOSデバイスの電気的特性を考えると重要である。MOSデバイスの界面電荷捕獲欠陥の一つとして先述した P_b センターが挙げられるが、この欠陥の正体は界面に存在するSiのダングリングボンドである。Nishiは、酸化膜に水素アニール処理を施すことによってこの欠陥が消滅することを見いだした⁴⁾。この水素アニール処理の効果については、界面ダングリングボンドの水素による終端化であると説明された^{21, 22)}。すなわち、界面におけるSi-H結合の生成である。この界面Si-H結合の検出は光電子分光法によって試みられた。しかし、界面 P_b センターの密度は 10^{12}cm^{-2} 程度で界面Si原子面密度の $10^{-2}\sim 10^{-3}$ と小さく、Si-H結合の密度も同程度で光電子分光法の検出限界以下であるとされた¹³⁾。しかし、筆者らは、 $\text{Si}2p$ 光電子スペクトルの解析の過程で、基板シリコンによるピークより高結合エネルギー側、 Si^{1+} ピークより低エネルギー側に余分のピークを導入しないとスペクトル曲線を説明できないことを知った(図4参照)。そして、このピークが界面のSi-H結合によるものであると解釈した¹⁴⁾。自然酸化したシリコン表面の光電子スペクトルにも同じスペクトル成分の存在が認められ、しかも表面に真空紫外光を照射すると、その成分の光電子強度が減少し、それに伴って水素イオンが脱離することが観測された。^{23, 24)} この実験結果は上述のピークがSi-Hに因るものであることを裏づけている。

このように筆者らは界面Si-Hの存在を確認したが、例えば図3に示したHimpselらのスペクトルにはこの成分は見られない。この違いは酸化法の違いによると思われる。Himpselらの酸化膜は真空中で(超高真空槽内で)酸素ガスのみを導入

して形成したものである。一方、筆者らの酸化膜は、デバイス製作工程で用いられる酸化炉に近い実験炉を利用して形成している。この場合、前者の場合とは異なり酸化炉の中には微量ではあるが水分が混入している。この水分が界面にSi-H結合を生成したと考えられる。また、筆者らの酸化膜が薄いことも界面Si-H結合が比較的多く存在する原因になったと思われる。先に述べたように酸化膜を薄くするために酸化時間を短くする必要があった。そのために界面Si原子に酸素原子が十分結合する前に酸化を止めることになった。酸素がつかなかった所に水素がつくことによって界面の構造的、化学的な安定化が図られたと考えられる。界面水素は基板シリコンと酸化膜の構造の違いを補償するために、また界面の未結合手を不活性化するために重要な役割を担っている。極薄酸化膜の場合には特にその役割は重要で、今後の研究が望まれる。

5. おわりに

以上述べてきたように、光電子スペクトルは SiO_2/Si 界面構造について様々な情報を提供する。本稿では筆者らが行った実験の結果を中心に述べたが、これまでに膨大な量の実験データが集積されており、界面構造についてかなりのことが分かってきている。しかし、筆者らが調べたような薄い酸化膜については不明な点も依然多く、今後更に研究を進める必要がある。

光電子分光法の実験方法については、手法を工夫すれば更に有益な情報も引き出せるであろう。例えば、既に多くの研究者が試みているように、光電子の検出方向を変えて実効的に脱出深度を変えれば、酸化膜の膜方向のサブオキシドの分布や界面 SiO_2 層の分布が分かる。また、光電子分光法による測定と一緒に他の測定法も用いて多面的に界面を見ることも必要であろう。例えば、X線の散乱実験やRHEED, TEM, STMなどの構造解析法を併用することが益々重要になる。

酸化膜試料については、できるだけ実際のデバイスに用いられる膜に近い試料を調べることが肝要である。もちろん、酸化反応の反応素過程という基礎的な問題を解明するためには理想的な条件で形成される酸化膜を調べる必要がある。しかし、このようにして形成された酸化膜の界面が、実際のMOSデバイスのゲート酸化膜界面と同じ構造になっているという保証はない。半導体工学の立場で見ると、実際のデバイスの中のSiO₂/Si界面がどのようにになっているか、そして、その界面構造が酸化条件でどのように変わるかが最大の関心事である。今後、酸化条件を様々に変えて形成される酸化膜、特に極薄の酸化膜の界面構造が放射光を用いた光電子分光法で明らかになれば、LSIの高集積化の促進に大きく貢献するであろう。

謝辞

ここで紹介した著者らの実験結果は東大物性研SOR施設の共同利用実験で得られたものである。共同研究者である高桑雄二、片倉等、武田裕紀の各氏と、実験に際し多大なご協力を頂いた同施設のスタッフの方々に深く感謝致します。また、酸化膜試料を提供して下さいました(株)日立製作所中央研究所の矢木邦博(現、同神奈川工場)、平岩篤両氏に深く感謝致します。

文献

- 1) S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) p.431.
- 2) 南日康夫, 応用物理, 第58巻, 第9号, 1340(1989).
- 3) 服部健雄, 応用物理, 第56巻, 第11号, 1412(1987).
- 4) Y. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 52 (1971).
- 5) M. Niwano, Y. Takakuwa, H. Katakura, and N. Miyamoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 212 (1991).
- 6) P.J. Grunthaner, N.H. Hecht, F.J. Grunthaner, and N.M. Johnson, *J. Appl. Phys.* **61**, 629 (1987).
- 7) S.I. Raider and R. Flitsch, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 58 (1976).
- 8) F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjan, and A. Madhukar, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1443 (1979).
- 9) F.J. Grunthaner and P.J. Grunthaner, *Mater. Sci. Rep.* **1**, 65 (1986).
- 10) T. Hattori and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 471 (1983).
- 11) G. Hollinger and F.J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).
- 12) W. Braun and H. Kuhlenbeck, *Surf. Sci.* **180**, 279 (1987).
- 13) F.J. Himpsel, F.R. MacFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev.* **B38**, 6084 (1988).
- 14) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takeda, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa, and K. Yagi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 195 (1991).
- 15) P.H. Fuoss, L.J. Norton, S. Brennan, and A. Fischer-Colbrrie, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 600 (1988).
- 16) A. Ourmazd, D.W. Tayler, J.A. Rentschler, and J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).
- 17) F. Rochet, M. Froment, C. D'Anterrosches, H. Roulet, and G. Dufour, *Phil. Mag.* **B59**, 339 (1989).
- 18) T. Hattori, Y. Hisajima, H. Saito, T. Suzuki, H. Daimon, Y. Murata, and M. Tsukada, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 244 (1983).
- 19) S.M. Sze, *VLSI Technology*, 2nd ed. (MacGraw-Hill, New York, 1988) p.98.
- 20) I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi, and K. Kishimoto, *J. Appl. Phys.* **62**, 751 (1987).
- 21) E.H. Poindexter, E.R. Ahlstrom, and P.J. Caplan, *The Physics of SiO₂ and its Interface*, ed. S.T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978) p.227.
- 22) P.J. Caplan, E.H. Poindexter, B.E. Deal, and R.R.

Razouk, J. Appl. Phys. **50**, 5847 (1979).

23) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa, and K. Yagi, Appl. Phys.

Lett. **56**, 1125 (1990).

24) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa, and N. Miyamoto, J. Appl. Phys. **68**, 5576 (1990).

きいわーど

熱酸化

MOSFETのゲート酸化膜などの絶縁膜を形成するためのシリコン基板の酸化法である。酸化炉内でシリコン基板を高温に保った状態で酸化材を導入して基板表面を酸化させる。酸化材の違いによって呼び名が異なる。乾燥酸素を用いる場合はドライ酸化、酸素の他に水を加えた場合は加湿酸化、水蒸気を用いるとウェット酸化、塩酸を用いた場合は塩酸酸化などである。どのような酸化膜を形成するかによって用いる酸化法も異なる。厚い酸化膜を形成するときは膜成長速度の大きいウェット酸化が用いられ、1000 Å以下の厚さのゲート酸化膜形成の場

合には一般にドライ酸化が用いられる。

熱酸化反応のメカニズムについては、酸化の方法、条件により適用できるモデルは異なるが、ドライ酸化、加湿酸化の場合にはDealとGroveのモデル*が適用できるとされている。このモデルの基本前提は、酸化膜表面から入った酸素あるいは水分子が分子のままで酸化膜中をシリコン基板との界面に向かって拡散し、界面で反応が起こってSi-O結合が形成されるというものである。しかし、界面反応の詳細は未だ解明されていない。

*B.E. Deal and A.S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).

サブオキサイド

シリコン酸化膜中のSi原子には四本の結合手に酸素原子が結合している。また、シリコン結晶中のSi原子には四本の結合手全てにSi原子が結合し、ダイヤモンド構造を形成している。ところが、SiO₂酸化膜とシリコン基板との界面付近には、Si原子の四本の結合手にSi原子と酸素原子が結合した状態が存在する。このような結合状態をサブオキサイドと呼ぶ。四本の結合手全てに酸素が結

合して酸化が完了するので、このような状態は中間酸化状態 (intermediate oxidation state) とも呼ばれる。Si原子に結合した酸素原子の数によってサブオキサイドは分類され、一個の場合はSi¹⁺ (Si₂O), 二個、三個の場合はそれぞれSi²⁺ (SiO), Si³⁺ (Si₂O₃)と表記される。これらのサブオキサイドのそれぞれがどの程度存在するかが、界面の微視的な構造を見る上での有効な指標となる。

