

# 〔研究〕

## 高濃度オゾンで形成した極薄シリコン酸化膜の界面構造

### Reduction of the Interfacial Si Displacement of Ultrathin SiO<sub>2</sub> Film on Si (100) Formed by Highly-concentrated Ozone

黒河 明 一村 信吾 中村 健  
A. KUROKAWA S. ICHIMURA K.NAKAMURA

To investigate the interfacial Si-displacement of an ultrathin silicon dioxide formed by oxidation of a Si(100) substrate with atmospheric-pressure ozone at a substrate temperature of 375°C, we examined the structure around the interface of SiO<sub>2</sub> and Si using medium-energy ion scattering spectroscopy (MEIS). A thermally grown oxide with the same thickness as an ozone-formed oxide was also measured with MEIS for comparison. The ozone-formed oxide film exhibited considerably less Si-displacement in the oxide layers near the interface than a thermally grown oxide film, which indicates that an ozone oxide film is homogenous. These results explain well our previous findings that an ozone oxide film exhibits a constant HF etching rate while a thermally grown oxide film slows the etching rate near the interface.

#### §1 はじめに

半導体記録素子 (DRAM) は素子密度の増大に伴って素子サイズ (デザインルール) の微細化が進み, 2005 年に実現目標の 16 ギガビットメモリーでは素子寸法が 100nm 程度になることが予想されている。それに応じて, DRAM の基本構成ユニットである電界

効果MOSトランジスタ (以下 MOS-FET) のゲート絶縁層の厚みも極薄化することが求められている。EIAJ 半導体技術ロードマップ委員会がまとめた今後のデバイス作製技術予測では, これまで通りの速度で素子の集積化を進めた場合, ゲート絶縁層の厚さは 2005 年には 1.5-2 nm, 更に 2008 年には 1.5nm 以下にまで極薄化することが求められている (Table 1 参照)。

Table 1 Technology Roadmap for Semiconductors, edited by EIAJ.

(出典: EIAJ半導体技術ロードマップ委員会 中間報告より)

|                 | 1999    | 2002    | 2005    | 2008     |
|-----------------|---------|---------|---------|----------|
| DRAM素子寸法 (nm)   | 180     | 130     | 100     | 70       |
| MPU孤立ライン (nm)   | 140     | 100     | 70      | 50       |
| Si ウェハ径 (mm)    | 200     | 200-300 | 300     | 300      |
| ゲート絶縁膜厚 (nm)    | 3-4     | 2-4     | 1.5-2.0 | <1.5     |
| 電源電圧 (V)        | 1.8-1.5 | 1.5-1.2 | 1.2-0.9 | 0.9-0.6  |
| 層間絶縁膜誘電率 (k)    | 3.0-4.1 | 2.5-3.0 | 2.0-2.5 | 1.5-2.0  |
| 配線層数            | 6-7     | 7       | 7-8     | 8-9      |
| DRAMビット数 (Gbit) | 1       | 4       | 16      | 64       |
| SoC素子数 (M Tr.)  | 12-25   | 25-100  | 50-500  | 100-2000 |
| クロック周波数 (GHz)   | 0.2-0.6 | 0.5-0.8 | 0.8-1.1 | 1.1-1.4  |
| 消費電力 目標 (W)     | 3 0.5   | 10 0.5  | 60 0.5  | 200 0.5  |
| 設計工数 目標 (人年)    | 10      | 20 10   | 50 10   | 150 10   |

解決策を模索中  解決策が知られていない

KEY WORDS: Ozone, Silicon oxide, Transition layer, Interface, Ultrathin oxide

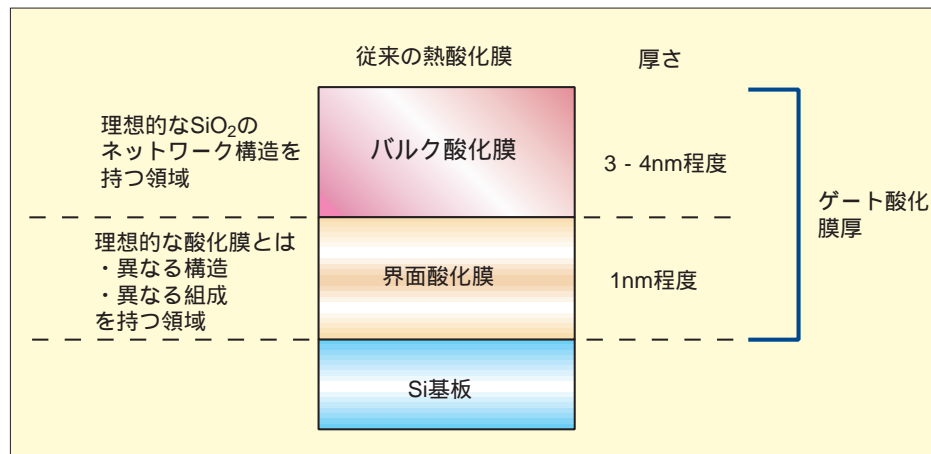


Fig.1 Schematic view of interface structure of SiO<sub>2</sub>/Si formed by conventional thermal oxidation.

シリコン酸化膜は、現在要求される膜厚レベルにおいてはもっとも信頼性が高いゲート絶縁膜として利用されてきている。しかし、従来のシリコン酸化膜作製法（酸素分子ガスとシリコンウエハとを高温で反応させる熱酸化の方法）では、今後のロードマップに乗った技術としての位置付けに次のような点から懸念が示されている。

即ち、シリコン基板上にシリコン酸化膜を熱酸化法で作製すると、理想的なシリコン酸化膜とは異なる構造を持つ遷移領域（構造遷移領域と呼ばれる）がシリコン基板とシリコン酸化膜の界面からシリコン酸化膜側に向かって存在する。この遷移領域の厚さは約1nm程度にも及ぶため、例えば2008年のロードマップの目標を実現すべき段階ではこの遷移領域の特性がシリコン酸化膜の特性を支配してしまうことになり、素子の安定な動作に支障をきたす可能性がある（Fig.1参照）。このため、このような構造遷移領域の厚さが極めて薄いシリコン酸化膜の作製手法の開発が、今後の高密度素子作製の上で不可欠と考えられている。

## §2 オゾンを利用した極薄シリコン酸化膜の新しい作製プロセスとその特徴

上記のような問題意識のもと、我々は従来の熱酸化プロセスに代わる新しい酸化プロセス技術の開発と応用に取り組んできた。注目したのは、従来の酸素分子ガスよりも大きな酸化力を持つオゾンであり、

これを酸化剤として利用する酸化プロセスである。

オゾンは酸素原子3個からなる分子（元素記号：O<sub>3</sub>）で非常に反応活性が高い酸化剤である。最終的には酸素分子として安定化させることができ、環境に適合する物質という側面も備えている。半導体プロセスにおけるオゾンの応用およびその特長として報告されていることは、例えばオゾンを用いたシリコン酸化膜形成では酸化速度の増加や酸化温度の低温化が可能であること<sup>1,2,3</sup>、Si/SiO<sub>2</sub>界面に存在する遷移層の厚さが薄いこと<sup>4,5</sup>などである。またオゾンによるSiC基板の清浄化（クリーニング）では、SiC/SiO<sub>2</sub>界面欠陥密度が低減すること<sup>6</sup>などである。

オゾンを供給するために従来用いられている方法は、酸素（分子）ガス中での放電や酸素ガスに紫外光（波長；170nm程度）を照射する方法である。これらの手法によりオゾン・酸素の混合ガスが得られるがそのオゾン濃度は低く、紫外光照射の場合は数ppm程度<sup>7</sup>（UV光源の強度に依存する）、無声放電であるオゾナイザーを使って発生させた場合でも通常4-5%<sup>4,5,8,9</sup>程度と見積もられている。このため、オゾンの濃度を高めたオゾン供給源の開発が必要である。

我々は高濃度のオゾン（濃度80%以上）を供給できるオゾンジェット発生装置を開発し、これまで同装置を用いてオゾンによる酸化反応の特長を調べてきた。即ち、オゾンを用いたシリコンの酸化初期過程と酸素分子を用いたシリコンの酸化初期過程の比較評価を、光電子分光法（XPS）とレーザーを用いた二倍高調波発生法（SHG）とで行った。また形成さ

れた酸化膜表面や界面の AFM 観察や酸化膜のエッチングによる稠密性の評価などを行ってきた。その結果、現在までに次のことを明らかにした。

- 1) 室温下でも、水素終端表面を酸化できる。またその酸化機構は、オゾンから解離した原子状酸素が高い反応確率でシリコンのバックボンド側に挿入し、Si-O-Si結合を形成する。
- 2) 低温・低圧 (<600 , <10<sup>-4</sup>Pa) 条件で、オゾンは酸素分子に較べてより完全な Si-O-Si のネットワークを形成し、酸化膜が成長する。
- 3) 基板温度が 350 程度で作製したオゾン酸化膜でも、実デバイス用熱酸化膜と同程度の稠密性を示す。但し、熱酸化膜と異なって界面付近で密度遷移領域が顕著に現れない。
- 4) オゾン形成酸化膜の成長様式は、基板温度が室温でも 350 程度でも層状成長である。層成長に伴う界面荒れは無い。

ここで、3) の結果を詳述する。酸化膜密度の低い自然酸化膜やケミカル酸化膜 (例えば HPM) を希釈 HF でエッチングすると、熱酸化膜に較べて数倍早いエッチング特性を示す<sup>10)</sup>。従って、エッチングに対する耐性を調べることで、作製酸化膜の稠密性を評価することが可能である。Fig.2 は、オゾン酸化により成長させた酸化膜の稠密性を、希釈 HF による酸化膜のエッチング速度から評価した結果である<sup>11)</sup>。図において、 $\blacksquare$  は実デバイス用熱酸化膜 (wet 酸化膜)、 $\circ$  は Fig.2 の条件で作製したオゾン酸化膜 (但しオゾン照射時間は短い)、 $\blacksquare$  は大気圧オゾン (9.9 × 10<sup>5</sup> Pa) 装置により作製した酸化膜に対するエッチング特性である。のオゾン露出条件は、オゾン濃度 25%、酸化時間 25 分、基板温度 350 であり、の露出条件は、オゾン濃度 55%、酸化時間 50 時間、基板温度室温での結果である。

Fig.2 の結果から、基板温度が 350 程度以上の条件で作製したオゾン酸化膜 (  $\circ$  及び  $\blacksquare$  ) は、実デバイス用熱酸化膜 (厚さ 4.2nm) と遜色ないエッチング耐性を示すことが判る。しかし、 $\blacksquare$  に示した熱酸化膜は、酸化膜厚約 1nm の所でエッチング速度に変化が生じ、界面近傍にエッチングされにくい構造遷移層が存在していることが示唆されるのに対し、オゾン

酸化膜は、SiO<sub>2</sub>/Si 界面まで一定のエッチング特性 (稠密性) を示している。これは、350 程度以上の条件で作製したオゾン酸化膜は、従来の熱酸化膜とは異なる界面構造を有する可能性があることを示唆する。

この結果は、構造遷移領域が存在しない (あるいは構造遷移領域が極めて薄い) 新しい特徴を有するシリコン酸化膜が、オゾン酸化により低温条件下で作製できたことを示すものである。この結果を裏付けるため、同じ膜厚のオゾン酸化膜と熱酸化膜を準備し、その界面近傍における歪を非破壊的な方法 (中エネルギーイオン散乱分光法) で調べた。

### §3 実験装置

本実験には、新しく作製した大気圧オゾン発生装置を用いた (Fig.3)。この装置での高濃度オゾン発生工程は下記の通りである。まずシリカゲルの入ったタンクを -60 に冷却する (冷却工程)。冷却後オゾン酸素混合ガス (5% オゾン濃度) を流してオゾンを選択的に吸着・蓄積する (吸着工程)。ついでタンクを 0 まで加熱してオゾンを脱離させる (脱着

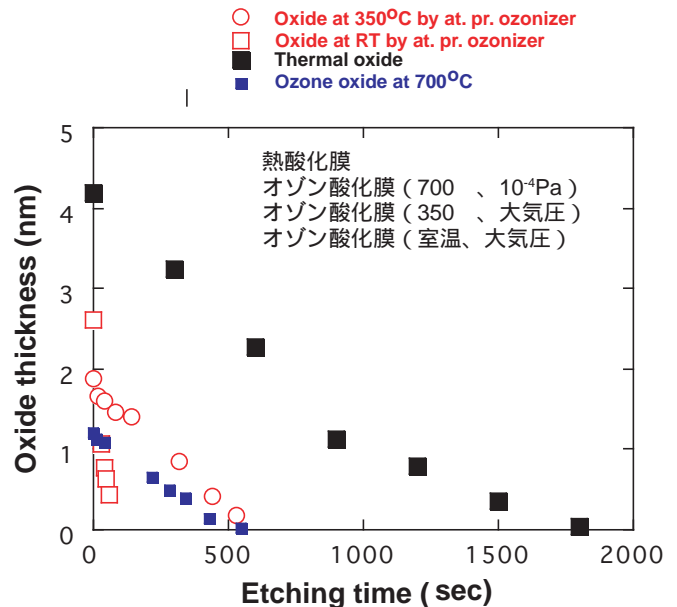


Fig.2 Oxide thickness on Si(100) during etching by 0.1 wt%HF. Sample are thermally grown oxide( $\blacksquare$ ), oxide formed on at 350 by atmospheric pressure ozone ( $\circ$ ), oxide formed at 700 by 8 × 10<sup>-4</sup>Pa ozone( $\blacksquare$ ), and oxide formed at RT by atmospheric pressure ozone( $\square$ ) from Ref 11.

工程)。タンクは3台有り，吸着・冷却・オゾン脱着の3工程をずらした位相で運転することにより大気圧オゾンが連続的に取り出せる。本実験ではオゾン濃度 30vol% (残りは酸素)，ガス流量 300sccm で用いた。

酸化用のシリコン基板は p 型シリコン(100)であり，洗浄は IPA・トリクロロエチレン・アセトン・メタノール・硝酸の順に行った。そしてオゾンを経基板温度 375 で 60分照射してオゾン酸化膜を形成した。この時の酸化膜厚は 3.3nm であり，これは XPS による Si 2p のバルクピークと酸化ピークの強度比から求めた。この時の測定は検出角度 60度，AlK $\alpha$ で行った。膜厚算出は，非弾性散乱距離に 2.8nm<sup>12)</sup>，酸化膜の膜厚参照試料として熱酸化膜を用いた。この参照熱酸化膜は，エリプソメーター測定によって酸化膜厚 4.2nm と求めておいたものである。ついでこの酸化試料を窒素雰囲気下においてステンレス容器に納め，以下に述べる MEIS 装置まで搬送した。オゾン酸化膜と比較のために熱酸化膜も測定した。熱酸化膜は酸化膜厚 4.2nm のものを 0.1%フッ酸でエッチングし，同じ酸化膜厚となるように調整しXPSでそれを確認した。ここでフッ酸によるエッチングは極めて一様で表面荒れが起こらないことは AFM で確認している。

界面付近の構造情報を非破壊で得るために，中エネルギーイオン散乱分光法 Medium Energy Ion Scattering

Spectroscopy (MEIS)を用いた。MEISは，試料に数100keVのイオンを照射しその散乱イオンのエネルギーと角度分布を測定する分析法であり，その特長は，元素組成とその深さ分布を得ること，結晶性の崩れている深さ分布を得ること，それらの解析を表面から 10nm 程度の厚さまで同時に行えること，またエネルギー分解能を高めれば原子層毎の分析も可能であること，分析器感度を上げれば試料損傷を最小限に抑えて測定できることである。

本実験で用いた装置は，一次ビームが 100keV プロトン，検出系はトロイダル型分析器と二次元検出器，測定角度精度は 0.1 度であり，ビーム照射量は照射損傷による表面ピーク強度増大が 5% 以内になるような測定条件で行った。ビームの入射条件および検出条件は，エネルギースペクトル測定時には入射方位は  $[11\bar{1}]$  検出方位は  $[111]$ ，チャンネルングディップ測定時には入射方位は  $[00\bar{1}]$  から 2.5° オフ方位，検出は  $[11\bar{1}]$  周辺である。この MEIS によるスペクトルの解析から界面付近のシリコン原子配列のバルク格子からの変位を求め，またその変位を界面からの距離に対してそれぞれ求めた。この変位分布は酸化膜の作成法に依存し，例えば酸素イオンビームで作成した酸化膜は熱酸化膜よりも変位量が大きくなる<sup>13)</sup>。

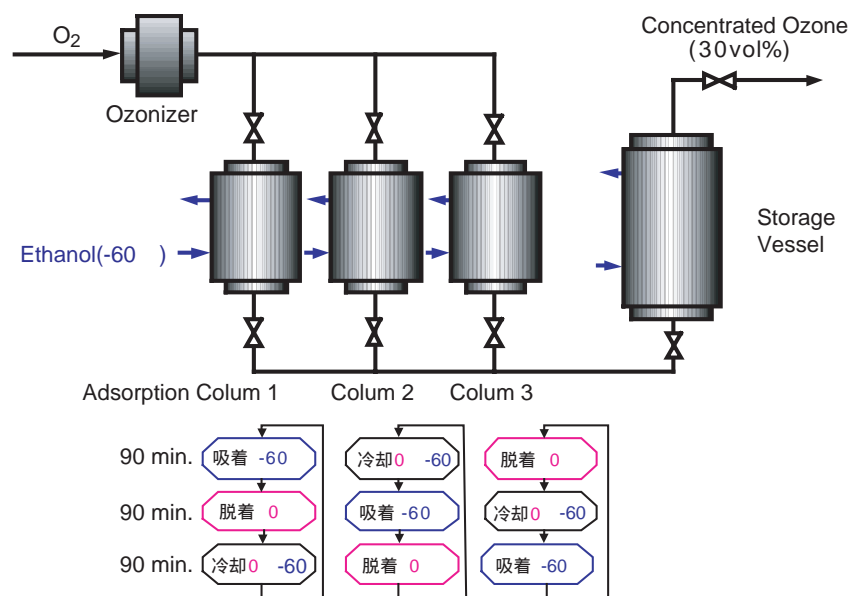


Fig.3 Schematic view of an atmospheric-pressure ozone generator.

§4 実験結果<sup>14)</sup>

Fig.4 にオゾン酸化膜と熱酸化膜の Si2p スペクトルを示す。バルクピーク及びオキサイドピークは両酸化膜厚が等しいため一致している。両ピークの間にはサブオキサイド (SiO<sub>x</sub>: x= 0.5, 1, 1.5) が現れる領域が存在する。そして非弾性散乱距離と膜厚がほぼ同程度であることから、サブオキサイドがあれば観測されているはずである。図より二つのスペクトルはサブオキサイドが現れる領域においても一致している。このことから二つの酸化膜は XPS で見る限り化学量論的には等価な膜であることがわかる。

Fig.5 に MEIS によるオゾン酸化膜と熱酸化膜のエネルギースペクトルを示す。これはシリコンのスペクトルであり、表面に対応する位置はピーク上で 96.4keV の位置である。ここで界面をピーク強度が半分の位置と定義すると 1keV あたりが 2.4nm に対応することになる。両酸化膜の厚さはこれより同等であることがわかり、XPS の結果と一致する。また、酸化膜の遷移層の厚さは分析器のエネルギー分解能を考慮すると約 1.2nm となり、他の MEIS による熱酸化膜の遷移層厚さの報告<sup>13)</sup>とも一致する。なお表面には移送に伴う若干の汚染による表面ピーク強度の減少がみられるが、今回の界面の解析に影響を与えるものではないと考える。

熱酸化膜とオゾン酸化膜に対して界面付近のシリ

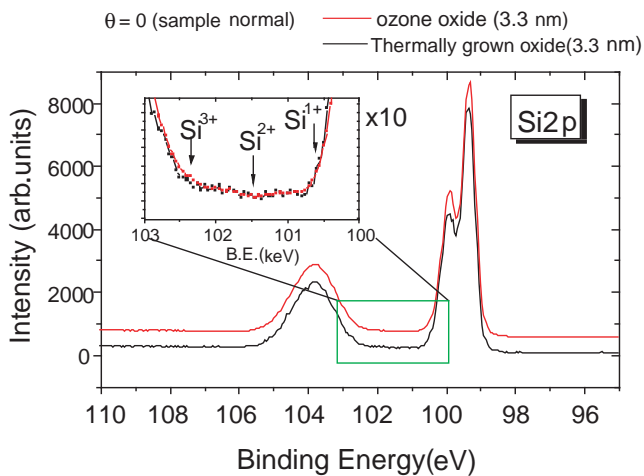


Fig.4 XPS Si2p spectra of a 3.3 nm ozone oxide and a 3.3 nm thermally grown oxide. The pass energy of the analyzer was 11.4 eV, the incident X-ray was Al-K $\alpha$ , the take-off angle was 60 $^\circ$  from normal, and the detection aperture was 8 $^\circ$ .

コン原子の変位量を得るため、シリコンのブロックングディップ方位周辺の散乱イオン角度分布を調べた。格子が垂直方向に伸びる場合、チャンネルングディップの位置は散乱角が大きくなる方向にシフトする。Fig.6(b)のように、熱酸化膜のブロックングディップは界面に相当するエネルギー位置(95keV)よりもエ

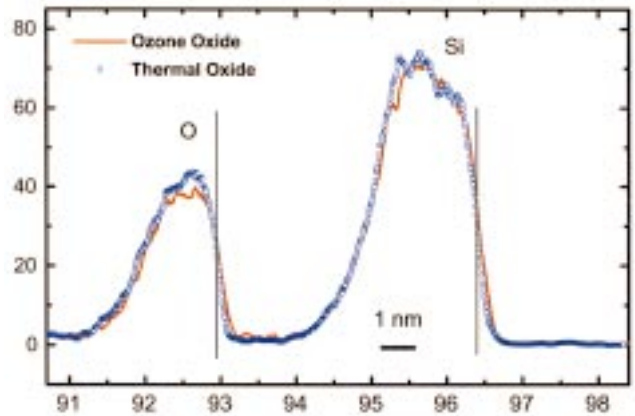


Fig.5 The Si peaks in the MEIS energy spectra of an ozone oxide and a thermally grown oxide. The proton beam was incident in the [111] direction, and the detected proton was in the [111] direction. The surface was at 96.4 keV (solid line), and the interface was at 95 keV (dotted line).

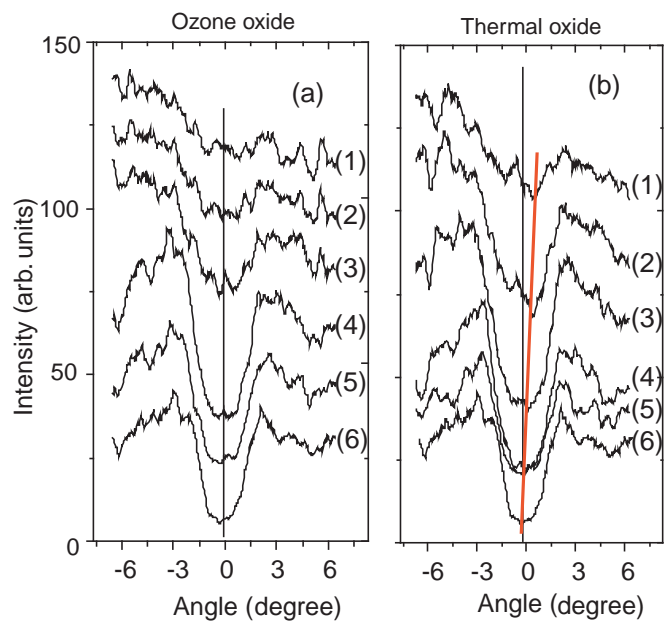


Fig.6 The blocking dips of the Si peaks of (a) an ozone oxide and (b) a thermally grown oxide as a function of scattering angle. The energy of each spectrum was (1) 95.2 keV, (2) 95.0 keV, (3) 94.9 keV, (4) 94.3 keV, (5) 93.9 keV and (6) 93.7keV.

エネルギーが高い場合（酸化膜側に相当），広角度方向にシフトした。一方オゾン酸化膜のほうにはシフトは見られなかった（Fig. 6(a)）。シフト量を定量するためにピーク位置を関数フィットして得られたディップの位置を Fig.7 に示す。熱酸化膜において，ディップシフトは広角度方向つまりシリコンの格子間隔が伸びる方向に変位している。しかもその変位は界面をはさんでシリコン側よりも酸化膜側に顕著であった。

これら MEIS の結果によりフッ酸による両酸化膜のエッチング特性を説明できる。酸化によって酸素が格子間に挿入されてできた酸化膜中のシリコン格子間隔はシリコン結晶よりも一般に大きい。このため，結晶層と酸化層の異なる二相が接合している界面には応力が生じると考えられる。熱酸化膜の場合，この応力を緩和させるために酸化膜形成時に界面付近の酸化膜は界面から離れた箇所の酸化膜とは異なる応力緩和構造をとると考えられる。この応力緩和層が熱酸化膜では構造遷移層にあたるとすると，酸化膜は構造遷移層とバルク酸化層といった密度の異なる二相からなる不均一膜となる。ここで両相の違いは例えば Si-O-Si の結合角の狭まり<sup>15)</sup>等による密度の差であって化学量論的な組成の差ではない。この不均一性の結果，希フッ酸によるエッチング速度差が界面付近で生じたと考えられる。一方オゾン酸化膜には格子間距離の伸びた構造遷移層は見

られなかったことから，オゾン酸化膜は遷移層が極めて薄い構造となっていると考えられる。その結果，オゾン酸化膜は界面から表面まで均質な膜であり，このために酸化膜エッチング速度が一定であったと考えられる。

## §5 まとめと今後の課題

オゾン酸化膜は急峻なシリコン酸化膜・シリコン基板界面構造の実現であり，これはゲート絶縁膜に対するロードマップの要求基準を充たす1-2nmの極薄シリコン酸化膜作製プロセスに新たな展望を開いた成果といえる。同時に，350 という従来にない低温で良質な酸化膜が作製できることを示したことで，オゾンを利用した新しい酸化膜作製プロセスへの今後の展開に道を開いた成果である。

現時点においては説明すべき問題が一つ残る。それは，オゾン酸化膜には応力が界面に存在するかという点である。オゾン酸化膜は遷移層が薄いため急峻な界面を持つことが結果から導かれるが，その場合応力は界面に局所的に存在してもおかしくはない。このような応力集中が実際に存在するのか，あるいは応力が電気的特性にどのような影響を与えるのかについて今後究明していかなければならない。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり協力頂いた，韓国標準科学研究院(KRIS)のD.W. Moon 博士，及び，岩谷産業株式会社小池国彦氏に感謝致します。また，本研究は，工業技術院重要技術の競争的研究開発の研究課題「極限酸化技術を用いた極微構造限界デバイスの研究」の一環として行われました。ラボリーダーの坂本電子デバイス部長はじめ，日頃様々な観点から実験・討論にご協力して頂いている野中秀彦主任研究官，井藤浩志主任研究官に感謝致します。

## 参考文献

- 1) A. Kazor and I.W. Boyd, Electronics Lett. **29**(1993)115.
- 2) A. Kazor and I.W. Boyd, Appl. Surf. Sci. **54**(1992)460.
- 3) A. Kazor and I.W. Boyd, Appl. Phys. Lett. **63**(1996)2517.

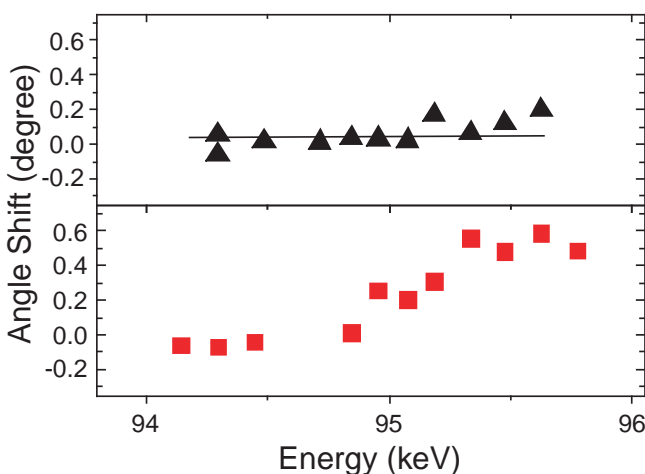


Fig.7 The shift of the blocking dip positions of the Si peaks for an ozone-formed oxide (triangle) and for a thermally grown oxide (square) depicted from Fig.5.

- 4) N. Awaji, S. Okubo, T. Nakanishi, Y. Sugita, K. Takasaki and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996)L67.
- 5) N. Awaji, Y. Sugita, S. Okubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. **34**(1995)L1013.
- 6) Zetterling, C.-M. Ostling, M. Harris, C.I. Wood, P.C. Wong, S.S., Mater. Sci. Semicond. Process., **2**(1999)23.
- 7) S.C. Chao, R. Pichai and Y.H. Lee, J. Electrochem. Soc. **136**(1989)2751.
- 8) K. Jujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu and K. Maeda, J. Electrochem. Soc. **138**(1991)3727.
- 9) N. Sato, T. Nakano, H. Yamamoto and T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)L110.
- 10) K. Nakamura, A. Kurokawa, S. Ichimura, Thin Solid Films 343/344(1999)361.
- 11) K. Nakamura, S. Ichimura, A. Kurokawa, K. Koike, G. Inoue and T. Fukuda, J. Vac. Sci. Technol. A **17**(1999)1275.
- 12) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Inter. Anal. **17** (1991) 927.
- 13) Y. P. Kim, S. K. Choi, H. K. Kim, D.W. Moon, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 343.
- 14) A. Kurokawa, K. Nakamura, S. Ichimura, D. W. Moon, Appl. Phys. Lett., **76**(1999)493.
- 15) K. Hirose, H. Nohira, T. Koike, K. Sakamoto, T. Hattori, Phys. Rev. **B59** (1999) 5617.

( 2000.1.31 受付 )

## 著者紹介



黒河 明  
Akira KUROKAWA  
極限技術部 極限Siデバイス物理工学ラボ  
E-mail: akikuro@etl.go.jp



一村 信吾  
Shingo ICHIMURA  
極限技術部 極限Siデバイス物理工学ラボ  
E-mail: maishingo@etl.go.jp  
ビーム反応を利用した極限表面プロセスの研究に従事。



中村 健  
Ken NAKAMURA  
極限技術部 極限Siデバイス物理工学ラボ  
E-mail: ken@etl.go.jp