



Title	Si熱酸化膜中のSiO ₂ 結晶相
Author(s)	志村, 考功; 梅野, 正隆
Citation	大阪大学低温センターだより. 1997, 99, p. 21-25
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9577
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Si 熱酸化膜中のSiO₂結晶相

工学研究科 志村考功、梅野正隆（内線7282）

E-mail: shimura@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

マイクロエレクトロニクスデバイスの分野で、シリコンが基板材料として最も広く用いられている基本的な理由の一つは、化学的にきわめて安定な酸化膜をウェハー上に形成できることである。Siデバイスにおいて酸化膜は、高絶縁性、高安定性のためキャパシターやゲート絶縁膜などとして多岐にわたって重要な役割を果たしている。最近ではデバイスの微細化が進み用いられる酸化膜が10nmあるいはそれ以下になりつつある。21世紀初頭に市場に登場すると期待されている 1 Gbit DRAMでは用いられるゲート酸化膜の厚さは5 nm程度と予想され、これはSiO₂分子が16層程度の厚みでしかない。このような状況で良質な酸化膜を得るためには原子レベルでSiO₂酸化膜の形成を制御する必要がある。

シリコンの酸化過程は古くから精力的に調べられているにもかかわらずそのメカニズムは完全にわかっているとは言い難い。その主な原因として酸化が埋もれた界面で起こることが挙げられる。近年、種々の分析機器の発達によりその知見は増しつつあるが以前として多くの問題が残されている。その原子構造についても種々の説がある。膜はアモルファスSiO₂であるが界面近傍に何らかの遷移領域が存在する、というのが一般的である。しかし、その遷移領域にトリジマイト、クリストバライト、あるいはコーサイトなどの結晶質SiO₂が存在するという報告がある一方で、結晶質は存在しないという報告もありその見解は一致していない。酸化膜の構造を知ることは原子レベルでの酸化機構の理解に不可欠であり、それだけに今後電子デバイスの微細化に伴いより良質な酸化膜の需要が高まるにつれ、結晶相の有無、界面構造等を明らかにすることは重要となってくる。

X線回折法は、バルク物質の結晶構造を解析するには非常に有効な手段である。しかし、この方法が表面の構造の研究に用いられることはあまりなかった。その主な理由は、X線は物質との相互作用が非常に小さいため、表面からの散乱が弱く測定が困難であったからである。ところが現在では、放射光という高輝度光源の出現により、今まで測ることのできなかつた表面からのX線の散乱を測定できるようになった。一旦、表面からの散乱を測定できるようになれば、今まで欠点であった物質との相互作用が小さいということが、逆に表面構造解析手法としての注目すべき特長となっている。即ち、解析には一回散乱だけを考えるだけで良い運動学的回折理論を用いることが可能であり、定量的な解析を容易に行うことができるうえ、吸収が少ないことから埋もれた界面の情報を試料を破壊することなく得ることができる。これらの特徴により不確定な要因が少ない非常に信頼性の高い結果を得ることができる。

我々はこの様な特徴を生かしてシリコンの熱酸化膜の構造をX線を用いて調べてきた。その結果、結晶相が界面近傍だけでなく、酸化膜全体に広く分布しているということを示す実験結果を得ることがで

きた¹⁻⁸⁾。これは、今まで非晶質と考えられてきた酸化膜の描像とは大きく異なっており非常に注目すべき結果である。また、酸化膜中結晶相の構造は、基板シリコン結晶のシリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入り、面内方向には格子整合し、表面垂直方向に約2倍に延びた構造であることが予想される。つまり、基板の構造が酸化膜の構造に反映していると考えられる^{7,8)}。このことは、Si熱酸化膜に関する多くの実験結果が、面方位依存性を示すことと関連し大変興味深い。ここでは、このような構造モデルを建てるに至った根拠を概説したい。

2. 実験結果

酸化膜中に結晶相が広く分布しているというモデルの元になったX線回折実験事実をまとめると以下ようになる。ここでは、試料として、CZ, p型、Si(001)ウエハーを900℃でDryO₂熱酸化により作製したものを用いた場合の結果を示すが、結晶種類や酸化条件による本質的な変化は認められない。測定には高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-4Cの結晶分光型6軸回折計及びBL-18Bの巨大分子用ワイセンベルグカメラを用いている。

1. 熱酸化したSi(001)ウエハからのX線散乱強度分布において、逆空間の1 1 0.45近傍に、新しいpeakが観測された。我々はこれをextra peakと呼んでいる(図1)。逆空間の他の場所についても測定を試みたが、今のところ1 1 0.45以外では新しいpeakは観測されていない。
2. extra peakの強度は膜厚が厚い程強く、エッチングにより膜を取り除けば消えてしまう(図3)。
3. extra peakは、CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱上に正確に乗っているスポット状の散乱であり、アモルファス相からのハローパターンとは異なる(図2)。

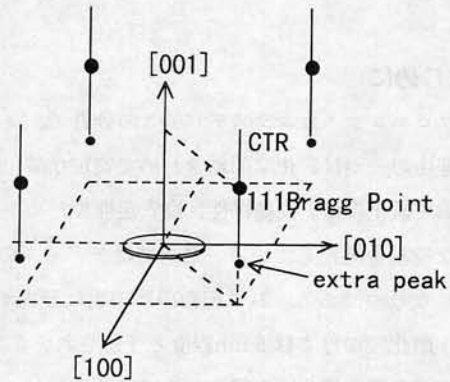


図1 111ブラッグ点周りの逆空間の様子

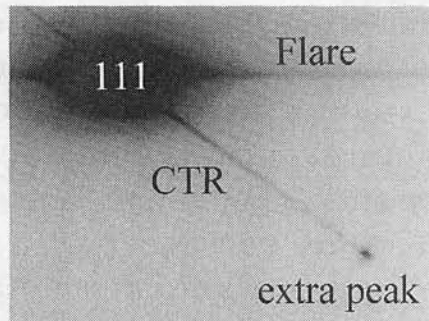


図2 111ブラッグ点周りのイメージングプレートによる振動写真

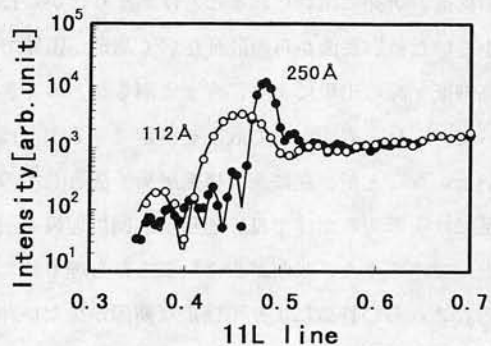


図3 extra peak近傍のCTR散乱に沿った散乱強度分布

4. extra peakの面内方向の幅はCTR散乱と同程度である。
5. extra peakは表面法線方向にラウエ関数的な強度分布を持つ。またその周期は酸化膜厚の逆数に対応している(図3)。

3. 構造モデル

前節で述べたextra peakは、酸化膜をエッチングで除去すれば消えてしまうことから、酸化膜からの散乱であると考えられる。また、00Lライン(鏡面反射方向)上ではなく、11Lライン上に観測された。これは、extra peakが結晶相からの散乱であることを意味している。つまり、extra peakは、酸化膜中の結晶相のブラッグ散乱であると考えられる。このとき、その結晶の大きさはextra peakの幅から見積もることができるはずである。ところが、extra peakの幅は、面内方向については基板結晶からの散乱であるCTR散乱と同程度に狭い。また、法線方向については、膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布になっている。これらの特徴は、結晶性の薄膜からの散乱と酷似しており、単純に考えれば、酸化膜全体が結晶であるということになる。しかし、このようなことは他の手法による実験結果からは考えにくく、また、観測されたextra peakの強度は、膜全体が結晶であると考えするには弱すぎる。そこで、extra peakの面内方向の幅が狭く、かつ法線方向には膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布を持

ちながら、extra peakの強度は十分弱くなる様なモデルを考えなければならない。そこで提案されたのが、SiO₂の微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保ちながら酸化膜中に広く分布しているというモデルである。酸化膜中に微結晶がランダムに存在すれば、それらからのブラッグ反射はその大きさの逆数に対応して広がってしまう。しかし、微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保つことにより、微結晶同士がたとえ離れていてもそれぞれの微結晶からの散乱はin-phaseで干渉し、鋭い反射になると考えられる。一方で、その強度は微結晶の量によって決まることになる。

通常の構造解析では、数百、数千ものブラッグ反射の位置と強度が測定される。しかし、今回測定されている独立なブラッグ反射はただ一つであり通常の構造解析は不可能である。そこで、我々ができることは、ある構造を仮定したときにそのモデルが我々の測定した実験結果を満足するかどうかを確かめることである。最低

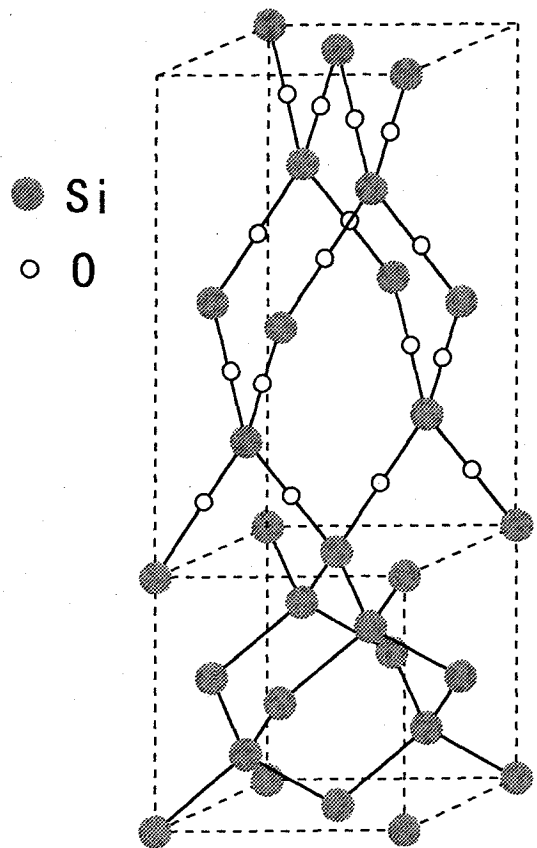


図4 擬クリストパライト構造

限満足しなければならないことは、 $1\ 1\ 0.45$ 近傍にブラッグ反射を持つ構造でなければならない。そこで、今までに $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ の界面遷移層での SiO_2 結晶構造として提案されているものについて調べた¹⁾。それらのなかで最も良い結果を示したのが、Hattori等の論文²⁾に描かれていた擬クリストパライト構造である。図4にその構造を示す。シリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入り込んでおり、面内の格子定数は基板のシリコン結晶と整合しており、法線方向に約2倍に延びた構造になっている。この構造は、立方晶が正方晶に歪んでいるということを除けば、基本的には β -クリストパライト構造と同じである。しかし、ボンド間角度は、 β -クリストパライト構造とは大きく違っており不自然さは避けられない。我々としては、この構造に固執するわけではないが、今まで試みてきた構造の中ではこの構造が最も良く実験データを再現できるものであるといえる。

4. 実験データの再現

擬クリストパライト構造を持つ微結晶が、基板とエピタキシャルな関係を保ちながら、酸化膜中に広く分布しているというモデルを仮定して、extra peakを含むCTR散乱の強度分布を計算したものが、図3に実線で示されている。観測結果を非常に良く再現していることがわかる。そこで用いられたパラメータ等についての詳細は文献³⁾を参照して頂きたい。最小二乗法によって得られたパラメータから、酸化膜中の微結晶は、界面で約10%の占有率であり、界面から離れるに従って徐々に減少するという結果が得られる。これらから酸化により SiO_2 の結晶相が界面にできるが、酸化が進み界面が進行するにつれ、残された結晶相は次第にアモルファス構造へと緩和していることが推測できる。

5. 最後に

ここで述べた構造は今まで考えられてきた構造モデルと大変異なっており大変興味深いものである。しかし、以前として多くの問題点があり一般的に認められているとは言い難く、さらに研究データの蓄積が必要である。

参考文献

- [1] Y.Iida, T.Shimura, J.Harada, S.Samata, and Y.Matsushita: Surf. Sci., 258, 235 (1991).
- [2] I.Takahashi, T.Shimura, and J.Harada: J.Phys.: Condens. Matt., 5, 6525 (1993).
- [3] J.Harada, Y.Iida, T.Shimura, S.Samata, and Y.Matsushita: Proc. Symp. on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Kona, Hawaii, 309 (1991).
- [4] I.Takahashi, K.Nakano, J.Harada, T.Shimura, and M.Umeno: Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 615, (1993).
- [5] I.Takahashi, K.Nakano, J.Harada, T.Shimura, and M.Umeno: Surf. Sci. Lett., 315, L1021 (1994).
- [6] T.Shimura, H.Misaki, M.Umeno, I.Takahashi, J.Harada: J. Cryst. Growth, 166, 786 (1996).

- [7] T. Shimura, I. Takahashi, J. Harada, and M. Umeno: *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* 3, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ) 456 (1996).
- [8] T. Shimura, H. Sensui, and M. Umeno: *Proceedings of the 2nd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, Kona, Hawaii, 371, (1996).
- [9] T. Hattori, T. Igarashi, M. Ohi, and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L1436 (1989).

用語説明

CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱

結晶の周期性がその表面で突然途切れてしまうことによって現れる散乱。逆空間において各ブラッグ点から結晶表面に垂直方向に延びる棒状の散乱として観測される。一般にブラッグ点から離れるに従って強度が減衰するが、その減衰の程度から結晶表面の粗さを原子スケールで見積もることができる。また、ブラッグ点の高角側と低角側の強度を比較することにより結晶表面での格子緩和の情報を得ることができる。

ラウエ関数

X線の運動学的回折理論において、回折斑点の位置や大きさと結晶の周期と大きさの関係を表す関数。主極大と副極大からなり副極大の半価幅は主極大の半分である。結晶が十分大きい時、主極大だけが鋭いピークとなりブラッグ反射として観測される。この時、副極大は主極大に比べ十分小さく無視することができる。主極大の位置から結晶の周期を得ることができ、また、その半価幅は結晶の大きさの逆数に対応しており、その値から結晶の大きさを見積もることもできる。