

X線光電子分光法による熱酸化シリコン膜の状態分析

二澤宏司、奥田和明

理学電機工業(株) 〒569-11 高槻市赤大路町14番8号

Study for SiO₂ Film on Si(100) by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Atsushi NISAWA, Kazuaki OKUDA

Rigaku Industrial Corporation, 14-8, Akaoji, Takatsuki, Osaka 569-11, Japan

(received: 15 September 1996)

The structure of SiO₂ film formed by thermal oxidation on a Si(100) was studied by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). Si2p and O1s core photoelectron spectra and valence band spectra were measured and compared with those of α -quartz(crystalline) and fused quartz(non-crystalline). The results obtained indicates that the SiO₂ film reveals a crystalline-like electronic structure despite its non-crystalline geometric structure, and that the bond-angle of Si-O-Si bond in the SiO₂ film would have a narrow distribution around 144-degrees which is the same as that of α -quartz.

1. はじめに

半導体デバイスの高集積化が急速化されると共に、その構成因子であるゲート酸化膜の薄膜化も急速に進められてきた。Siを用いた高集積回路(ULSI)が発展してきた背景には、酸化によって他の半導体よりも簡単に良質な酸化膜が作れることがあげられる。熱酸化により形成されたSi酸化膜は、良質な酸化膜として主にゲート酸化膜、フィールド酸化膜に使用されている。Si熱酸化は、酸化膜中を酸素原子や水酸基が拡散し、SiO₂/Si界面でSiと反応して新たな酸化膜を形成するという過程で進行する。このため、堆積法と異なり、界面は清浄で理想に近く、ほとんど原子の化学結合状態のみを反映した界面が得られると言われている。このように形成された酸化膜では、膜厚が7nm以下になると、絶縁破壊に至るまでの注入電圧が急激に低下すると言われており¹⁾、この問題の要因解析のためSiO₂/Si界面の研究が精力的に行われている^{2,3)}。

Himpselら⁴⁾によるX線光電子分光(XPS)の実験結果では、酸化物の本来のSi2p内殻光電子スペクトルの低結合エネルギー側に幾つかの化学シフトした3

種の構造が観測されている。彼らはこれら3種の構造は、Si原子のまわりのO原子の配位数がサイトによって異なり、それぞれの構造は中間的な酸化状態Si⁺(Si₂O), Si²⁺(SiO)およびSi³⁺(Si₂O₃)に対応しており、これらの構造におけるSi2p準位が異なっていると考えている。さらに、彼らはこのような中間酸化状態を考慮に入れた界面における酸化過程のモデルを提示している。

一方、自然に存在するSiO₂の多形の何れにおいても、Si(100)面に対してミスマッチが大きいいため、SiO₂/Si(100)界面では周期的な構造はないと考えられてきた。しかしながら、透過電子顕微鏡やX線回折による実験結果で界面に何らかの長周期構造が存在していることが示唆されている⁶⁻¹⁰⁾。界面に周期構造が存在すれば、熱酸化により形成された酸化膜自身にも何らかの周期性を持つ可能性が考えられる。

今回われわれは、Si(100)面上に熱酸化により形成された厚さ100nmの酸化膜の電子状態をXPSスペクトルから考察した。酸化膜の膜厚がXPSで得られる情報深さに比べて十分厚いため、スペクトルには酸化膜の特性のみが反映される。得られた結果から、

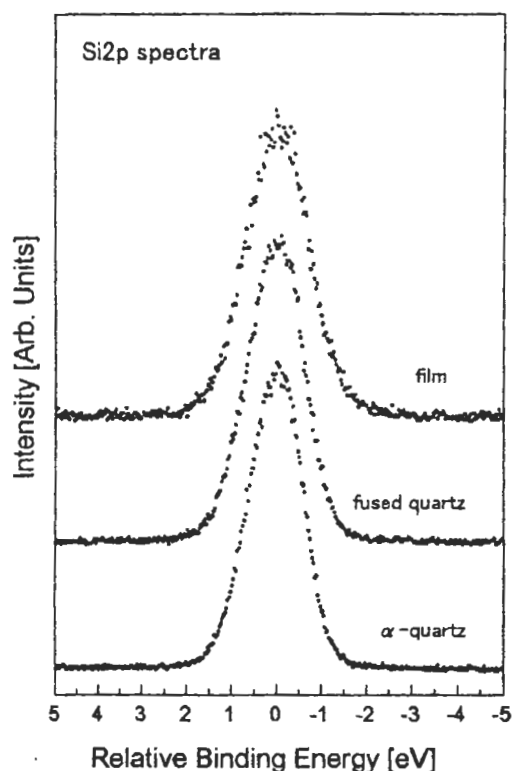


図 1. 熱酸化膜(film), 熔融石英(fused quartz)および水晶(α -quartz)の Si2p 内殻光電子スペクトル

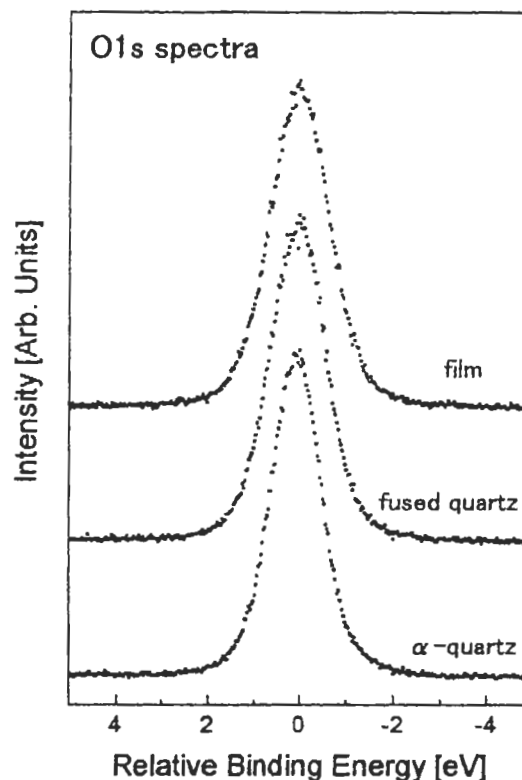


図 2. 熱酸化膜(film), 熔融石英(fused quartz)および水晶(α -quartz)の O1s 内殻光電子スペクトル

上記酸化膜の電子状態の解析を試みた。

2. 実験方法

熱酸化膜試料は Si(100)面上に、反応温度 950°C において、 H_2 流量 13500 cc/min、 O_2 流量 7500 cc/min の条件で 100nm 形成されたものを使用した。また、安定な単結晶および非晶質の試料として水晶 (α -quartz)、熔融石英 (fused quartz) を準備した。

光電子スペクトルの測定には XPS7000 (理学電機工業製) を用いた。励起源には単色化された Al-K α_1 (回転対陰極: 18kV -180mA) を用いた。測定におけるパスエネルギーは 8eV であった。このときの分解能は Ag3d_{5/2} スペクトルの半値幅で 0.57eV、Pd のフェルミ端で 0.27eV であった。測定は 2.0×10^{-7} Pa 以下の真空度で行った。尚、励起 X 線照射による

試料の帯電補正法として、中和銃により低速電子を試料に照射する方法を用いた。また、試料の前処理として、希硝酸および蒸留水並びにエタノールによる洗浄を行い、表面に付着した不純物の除去を行った。これにより、測定されたスペクトルには、表面に吸着した hidrocarbon 以外の不純物による光電子ピークは観測されなかった。

3. 結果および考察

図 1 に熱酸化膜、fused quartz および α -quartz の Si2p 内殻光電子スペクトルを示す。各スペクトルの強度は、ピークの最大値で規格化してある。また、エネルギー軸はピークの位置を 0eV とした相対値表示にしてある。

各試料のスペクトルは、半値幅の違いがあるも

の、いずれも類似の構造を示している。それぞれの半値幅は 1.39eV(α -quartz), 1.42eV(fused quartz)および 1.54eV(熱酸化膜)である。 α -quartz および fused quartz は自然界に存在する安定な酸化物であるため、不安定な中間酸化状態が共存しているとは考えにくい。両者のスペクトルの構造の違いはそれぞれの結晶構造に起因する。これに対して、熱酸化膜はその酸化過程から中間酸化状態が共存している可能性が考えられる。熱酸化膜に中間酸化状態が存在するとすれば、Himpsel ら⁴⁾の報告の様に低結合エネルギー側に O 原子の配位数の違いによる構造が観測される。しかしながら、観測された熱酸化膜のスペクトルでは低結合エネルギー側にこれに対応するような構造は認められていない。

図2は3試料の O1s 内殻光電子スペクトルを示している。各スペクトルの構造は半値幅に差があるものの非常によく似ており、図1の Si2p 内殻スペクトルと同様中間酸化物の存在を示すような結果は得られていない。

従って、熱酸化膜に中間酸化状態は存在していないと考えられ、スペクトルの違いは酸化膜の構造に起因していると考えられる。酸化膜の内殻スペクトルがそれぞれ fused quartz と同様 α -quartz に比べて半値幅が広いことから、その形態は非晶質であると考えられる。

図3に各試料の価電子帯スペクトルを比較して示す。エネルギー軸は α -quartz のスペクトルの立ち上がり方を 0eV とした相対値表示としている。観測されたスペクトルは大まかに 0~5.5eV までと 5.5~12eV までの2つの領域に分けられる。前者は O2p 軌道が主成分である非結合性軌道、後者は O2p と Si3s,3p が混成する結合性軌道と帰属されている^{11,12)}。 図中、 α -quartz のスペクトルの $1t_1, 5t_2, 1e, 4t_2, 5a_1$ は DV-X α 法により計算された SiO₄ クラスターの分子軌道のインデックスである。 fused quartz ではこれらの構造が明確でない。結合性軌道、非結合性軌道共にそれぞれの分子軌道が広がり重なり合った結果である。このように、価電子帯スペクトルには内殻スペクトルに比べて結晶構造の違いが顕著に現れる。 fused quartz に対して酸化膜のスペクトルの構造は異なっていることがわ

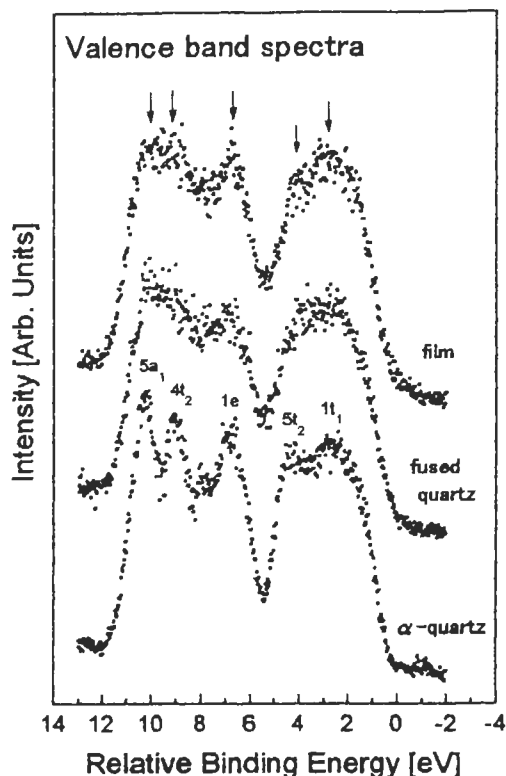


図3.熱酸化膜(film),溶融石英(fused quartz)および水晶(α -quartz)の価電子帯スペクトル

かる。図中矢印で示した構造は、それぞれ α -quartz のそれに対応しているなど、 α -quartz との共通点が多い。上で見たように、内殻スペクトルには酸化膜に中間酸化状態の存在は認められておらず、これらの構造は酸化膜結晶構造を反映していると考えられる。

SiO₂ 中の Si 原子は O 原子に対して 4 配位で正四面体(Td 対称)を構成し、O 原子は Si 原子に対して 2 配位である。固体 SiO₂ はこの正四面体構造が基本のネットワーク構造を持つ。結晶性の α -quartz では Si-O 距離は 0.161nm, Si-O-Si 結合角は 144deg である。これに対し非晶質では Si-O 距離は 0.162±0.1nm, Si-O-Si 結合角は 144deg を中心に 120~180deg までの分布を持つ。非晶質の構造は、結合距離と結合角のわずかな違いの結果として SiO₄ 四面体を単位とする 3 次元無規則編み目構造となる。言い換えれば、並進対称性が欠落している構造となっている。

固体の電子構造は結晶の並進対称性に大きく依存する。よく知られているように並進対称性を持つ完全結晶では、周期ポテンシャル中での一電子波動関数は Bloch の定理で表される。ある点 \mathbf{r} のポテンシャルは、その点から結晶並進ベクトル \mathbf{R} だけ移動した点でのポテンシャルと全く同じになる。すなわち一方向に対する周期ポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad 1)$$

が成立する。このとき周期ポテンシャル中の波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad 2)$$

で記述される。ここに \mathbf{k} は波数ベクトル、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子の周期性をもつ関数で、1) と同様

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad \text{である。}$$

結晶全体の波動関数は Bloch 形の波動関数の一次結合として記述される。

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{Rn}} \varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{Rn}) \quad 3)$$

この波動関数を Schrödinger 方程式に代入してエネルギーについて解けば、最終的に電子軌道の状態密度が求まる。

Ching は非晶質 SiO_2 の O-Si-O 結合角、Si-O-Si 結合角、Si-O 結合距離に変化を持たせた 3 種類のモデルを仮定し、それらの状態密度を OLCAO 法 (orthogonalized linear combination of atomic orbitals method) により理論的に解析している¹³⁻¹⁶⁾。この方法は上記の近似法を拡張したものである。この中で彼は、 SiO_2 の価電子帯はそのほとんどが O の電子軌道 ($2s, 2p$) で構成されているため、構造変化に伴う状態密度の変化を O の電子軌道の部分状態密度の変化で論じている。各モデルの結合距離および結合角に分布幅をもたせた解析の結果から、状態密度に与える影響は結合距離の変動よりも結合角の変動のほうが大きいことが指摘されている。

図3の酸化膜のスペクトルには α -quartz の分子軌道それぞれに対応した構造が観測されており、エネルギー的にも良い対応がつく。このことは内殻スペクトルの結果も合わせ、酸化膜はその形態が非晶

質であるにもかかわらず、その電子状態は結晶性の性格を反映していることを示している。その理由として、酸化膜を形成する SiO_4 四面体ネットワーク構造の結合角、結合距離の分布が結晶質構造から大きくかけ離れていないことが考えられる。Ching の解析結果に基づけば、状態密度に与える影響は Si-O-Si 結合角の分布の大きさが最も重要となると思われる。即ち、完全な非晶質では Si-O-Si 結合角が 144deg を中心に 120~180deg までの広い分布を持つのに対し、熱酸化膜では 144deg 付近での狭い分布になっていると考えられる。また、それぞれの構造が α -quartz に比べてはつきりしないのは、Si-O 結合距離の分布の幅が大きいことに帰因すると考えられる。その分布の幅は Si-O-Si 結合角の分布の幅よりも大きいと考えられる。このように価電子帯スペクトルから熱酸化膜の構造を解析する方法は非常に有効な手段である。しかし、精密な解析を行うためには理論解析との対比が不可欠と考える。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 界面での Si2p 内殻光電子スペクトルの解析においてもその重要性が示唆されている⁵⁾。

今回使用した熱酸化膜試料の厚さは 100nm であり、実際の半導体プロセスで形成されるそれに比べて遥かに厚い。一般に薄膜の厚みが増加するに従い、薄膜内の内部応力が増加しひずみが大きくなる。結合角の分布が内部応力の影響を大きく受けているとすると、膜厚が薄い場合には SiO_4 四面体ネットワークはより結晶質に近い分布となることが予想される。

4. まとめ

今回熱酸化により Si(100)面上に形成された酸化膜の状態分析を、XPS による内殻および価電子帯光電子スペクトルを用いて行った。

熱酸化膜は中間酸化状態が存在しない安定な酸化物である。今回の試料では単結晶のような周期性は認められなかったが、その電子状態は非晶質であるにもかかわらず、結晶性を反映した性格を示していることが確認された。このことは、酸化過程において Si-O-Si 結合角が結晶に近い分布になっていることを示唆している。従って、極く初期では部分的に単結晶化している可能性が考えられる。内部応力を

低減できるように酸化過程を最適化する、たとえば酸化速度を下げるなどによって、単結晶薄膜に近い膜を形成できる可能性が期待できる。今後さらに集積化が進めばゲート酸化膜の結晶化が必要となるであろう。

謝辞

本研究を行うにあたり、大阪府立大学名誉教授 塘 賢二郎博士には熱酸化膜試料の入手をはじめ多大なる御指導を受けました。ここに記すると共に感謝の意を表します。

Reference

- 1) 秋本晃一、長谷川英司, 応用物理 62,1128(1993)
- 2) K. Ohishi and T.Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 33,L675(1994)
- 3) J.L.Alay, M.Fukuda, C.H.Bjorkman, K.Nakagawa, S.Yokoyama, S.sasaki and M.Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. 34,L653(1995)
- 4) F.J.Himpsel, F.R.McFeely, A.Taleb-Ibrahimi and J.A.Yamoff, Phys.Rev. B 38,6084(1988)
- 5) 宮本良之、押山 淳, 固体物理 26,483(1991)
- 6) A.Ourmazd, D.W.Taylor, J.A.Rentschler and J.Bevk, Phys. Rev. Lett. 59,213(1987)
- 7) P.H.Fuoss, L.J.Norton, S.Brennan and A.Fischer-Colbrie, Phys. Rev. Lett. 60,600(1987)
- 8) J.M.Gibson, Surf. Sci. 239,L531(1990)
- 9) H.Akatsu and I.Ohdomari, Appl. Surf. Sci. 41/42,357(1989)
- 10) I.Hirosawa, K.Akimoto, T.Tatsumi, J.Mizuki and J.Matsui, J. Crys. Growth 103,150(1990)
- 11) K.Hubner, Phys. Stat. Sol. 61,665(1980)
- 12) "量子材料化学入門-DV-X α 法からのアプローチ" 足立裕彦著 三共出版 (1991)
- 13) W.Y.Ching, Phys. Rev. Lett. 46,607(1981)
- 14) W.Y.Ching, Phys. Rev. B 26,6610(1982)
- 15) W.Y.Ching, Phys. Rev. B 26,6622(1982)
- 16) W.Y.Ching, Phys. Rev. B 26,6633(1982)

査読者との質疑応答

査読者 鈴木 (NTT-AT)
一村 (電総研)

鈴木: 著者は、シリコン酸化膜と水晶、熔融石英とを比較して、内殻準位の光電子スペクトルの半値幅が広いことから結晶性が熔融石英に近く、価電子帯スペクトルの類似性から電子状態は水晶に近いという結果を報告している。その要因として、Si-O-Si の結合角の分散が小さい反面、Si-O の結合距離の分散が大きいことを推論している。この結論を導くに至った過程で質問があります。

Himpsel 達の報告 (文献 4) と比較して、この実験で使用した厚さ 100nm の酸化膜には中間酸化状態が存在しないことを述べています。

Himpsel 達はたかだか 1nm 台の厚さの酸化層を放射光で観察した結果から中間酸化物を同定していると記憶します。中間酸化物は界面に存在するもので、酸化膜の厚さが薄く Himpsel 達の情報深さが十分に界面を含んでいるため彼らのスペクトルに中間酸化物に起因する成分が現れているのではないのでしょうか。すなわち、厚さ 100nm の酸化膜であっても界面近傍には中間酸化物が存在すると思います。XPS の情報深さ以上の厚さを有する酸化膜を調べた報告 (文献) で中間酸化物が存在することを述べたものがあれば、それとの比較が適切かと思われます。

著者: 著者らは参考文献以外にも多くの文献を集めています。XPS の情報深さ以上の厚さを有する酸化膜に中間酸化膜の存在を調べたものはまだ見つかりません。著者としてもこの件は重要と考えています。

鈴木: 電子状態の比較のために価電子帯スペクトルを比較しています。

酸化膜のスペクトルが水晶に類似していると考えられていますが、図 3 の 3 本の類似性の比較は難しいように思われます。本論文の考察に大

きく関わる部分ですので、スペクトルの差や比を用いるなどして客観的に比較できればと思います。

著者：試料中に結晶質と非晶質の両方が混在している場合には、スペクトルの差や比を用いて比較を行うことは非常に有用であると考えています。しかし、今回の様に試料の構造的な形態がスペクトルに直接反映される場合には、個人的には得策でないように思われます。今回はできませんでしたが、理論計算との系統的な比較が必要だと考えています。

鈴木：価電子帯のスペクトルは表面汚染にも強く依存すると思います。著者は「実験」の章で表面には hidrocarbon のピークが観察されたと述べています。3 試料での違いはなかったのでしょうか。

著者：定量的には評価していませんが、hydrocarbon のピーク強度は洗浄により 3 試料に対して価電子帯スペクトルへの影響はないレベルまで低減できたと判断しました。むしろ、金属元素など他の表面汚染がなかったことを強調するためにこのような表現となりました。

鈴木：結晶性の情報と電子状態の情報が一致しないことは興味深いことです。推察されている、結合角度、結合距離それぞれの影響を将来ぜひ計算で示してみたい。

著者：努力したいと思います。

一村：非常に興味深い実験結果と思いました。特に薄い酸化膜に対しても図 3 の様な測定が可能であれば面白いのですが、どの程度の酸化膜厚から適用できるとお考えでしょうか。

著者：一般的に考えると、酸化膜の厚さが XPS の情報深さ程度（この場合には 10nm 程度）だと考え

ます。それ以上薄ければ界面の情報が重なって来ると思います。全反射励起を用いれば 2nm 程度までは実現できるのではないかと考えます。さらに、励起エネルギーが可変の放射光を用いれば 1nm 程度は可能ではないかと思えます。1nm 程度になると酸化膜光電子の平均自由行程と励起 X 線の侵入深さの両方を考慮した測定方法を検討する必要があると考えます。

一村：価電子帯のスペクトル（電子状態）に大きく影響するのが Si-O-Si 結合の結合角であるという説明ですが、Si2p や O1s の内殻スペクトルの幅を決定づけているものは何だと考えればよいでしょうか。また、非晶質性の高い溶融石英に比べても熱酸化膜の半値幅は広がっていますが、これをどう考えればよいとお考えですか。

著者：内殻準位の波動関数も Bloch の定理に従うため、内殻スペクトルの幅を決定づけているのは結晶の並進対称性であると考えます。文献 5) では内殻について以下の様な記述がなされています。Si2p 軌道は 0.02nm の動径方向の広がりを持ち、Si-O 結合長 0.16nm と比べて無視はできない。Si 原子のまわりに O 原子が適配位して対称性を下げれば、p 軌道が異方的広がりを持つことから、スピン軌道相互作用がなくても Si2p 準位は分裂を引き起こす。

従って、内殻スペクトルの広がりには Si-O-Si 結合の結合角よりも Si-O 結合長に依存していると考えられます。非晶質性の高い溶融石英に比べて熱酸化膜の半値幅が広いことに対しては、酸化膜の方が Si-O 結合長の分布幅が大きいためと考えられます。いずれにしても、酸化膜の構造のモデルを立てて内殻準位および価電子帯の理論計算結果と実験結果を系統的に比較する必要があると考えます。