

## Si 基板側からの光電子分光による SiO<sub>2</sub>/Si 界面構造の解明 Structural analysis of Gate Dielectric/Si Substrate interface using Back Side Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

諏訪 智之<sup>a</sup>, 寺本 章伸<sup>a</sup>, 河瀬 和雅<sup>b</sup>  
Tomoyuki Suwa<sup>a</sup>, Akinobu Teramoto<sup>a</sup>, Kazumasa Kawase<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東北大学未来科学技術共同研究センター, <sup>b</sup>三菱電機株式会社先端総研

<sup>a</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University,

<sup>b</sup>Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation

本研究課題において、基板側から酸化膜/Si 界面を測定する試料構造を提案し、作製した試料を用いて基板側からの光電子分光を実施した。膜厚 20nm の SiO<sub>2</sub> と 5nm の Si 層を有する SiO<sub>2</sub>/Si 構造において、従来の酸化膜表面からの光電子分光では、光電子の検出深さに対して酸化膜厚が厚すぎるため、界面構造を評価することはほとんど不可能であるのに対して、基板側からの光電子分光により界面の組成遷移層に起因する信号を検出することに成功した。

キーワード： SiO<sub>2</sub>、XPS、サブオキサイド

### 背景と研究目的：

ゲート絶縁膜/Si 界面特性は MOSFET の電気的特性と密接に関係すると考えられ、その界面状態は、絶縁膜形成後から LSI として完成するまで多数のプロセスを重ねるごとに変化していることが予想される。本課題で提案する基板側から界面構造を測定する手法では、絶縁膜/Si 界面が形成された後、どのようなプロセスを経た後でも界面構造を測定可能なため、熱処理、スパッタリング、エッチング、CVD 等の各種プロセスが界面構造に与える影響を詳細に解明することが可能である。本実験では、Si 基板側から絶縁膜/Si 界面の構造を評価するための試料構造を試作し、角度分解光電子分光により Si 1s スペクトルを測定し、Si 基板側から絶縁膜/Si 界面構造を評価可能であることを検証した。

### 実験方法：

本実験課題では、図 1 に示す試料構造を作製した。初めに SOI 基板を準備し、SOI 層を 5nm 残り 20nm の熱酸化膜を 900°C の水分酸化法により形成した。その後、接着層を介して支持基板と接着した。最後に SOI 基板の裏面をフッ硝酸水溶液により除去し、SOI 基板の BOX 層をフッ酸水溶液により除去して図 1 の試料構造を得た。この試料を用いて、裏面側から、すなわち Si 層側から角度分解光電子分光により Si/SiO<sub>2</sub> 界面について Si 1s スペクトルの測定を実施した。

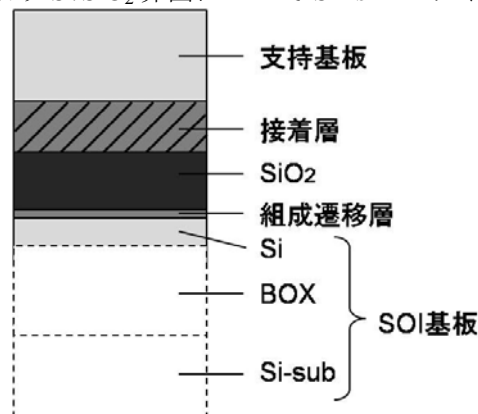


図 1. 裏面から光電子分光を行う試料構造

**結果および考察：**

図 2(a)、(b)に Tougaard 法[1]を用いて背景信号を除去した後の脱出角度 85 度、52 度、30 度、15 度、10 度で測定した Si 1s スペクトルを示す。図 2(b)は(a)の縦軸を 3 倍に拡大したスペクトルを示している。各スペクトルの強度は Si 基板(SOI 層)からの Si 1s スペクトルの強度で規格化している。5~6eV 付近にピークを持つ SiO<sub>2</sub> からの Si 1s スペクトルは、脱出角度が小さくなるほどスペクトル強度が小さい。これは、表面側に Si 層が存在し、その Si 層よりも深い位置に SiO<sub>2</sub> が存在していることを示しており、所望の試料構造を実現できていることが明らかとなった。

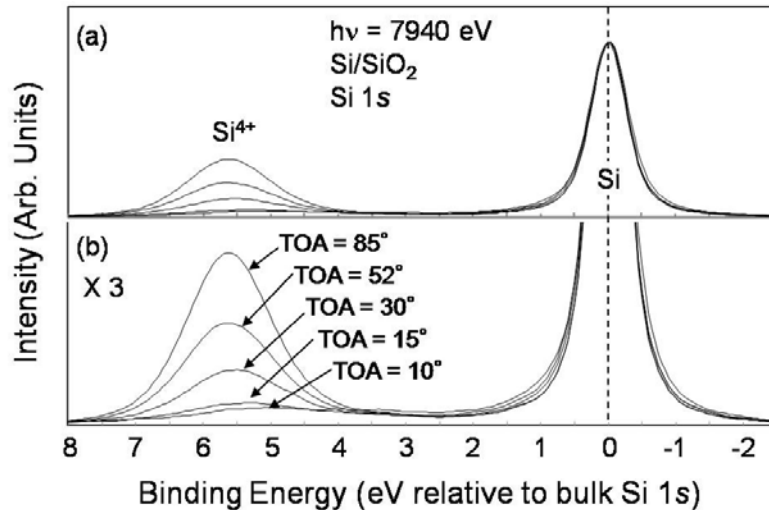


図 2. 角度分解 Si 1s スペクトル

図 3 は TOA=85° の Si 1s スペクトル (白抜き○) に対して、Si 層からの信号に起因するスペクトル (Si: 実線)、酸化膜からの信号に起因するスペクトル (Si<sup>4+</sup>: 実線) に分離した結果を示す。ここに、それぞれの信号強度を  $I(\text{Si})$ 、 $I(\text{Si}^{4+})$  とする。また、得られた Si 1s の全スペクトル強度から  $I(\text{Si})$  および  $I(\text{Si}^{4+})$  を除去することにより中間酸化状態 (サブオキシド) のスペクトル強度  $I(\text{I})$  を算出した。

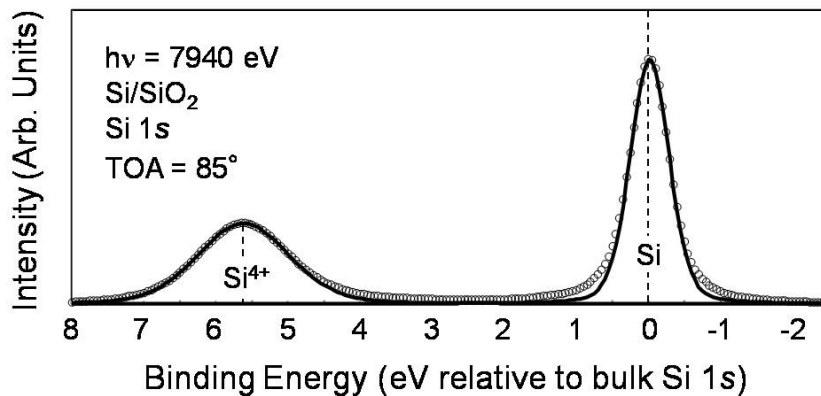


図 3. TOA=85° の Si 1s スペクトル (白抜き○) を Si 層からの信号に起因するスペクトル (Si: 実線)、酸化膜からの信号に起因するスペクトル (Si<sup>4+</sup>: 実線) に分離したスペクトル

図 4 はスペクトル強度比  $I(\text{Si}^{4+})/I(\text{Si})$  の TOA 依存性を示している。黒点で示した実験値に対して、図 1 で示す構造について、Si 層の膜厚を 4.7nm としたときの計算値を実線で示す。試料作成時に残した Si 層の厚さ 5nm (分光エリプソ測定値) と非常に近い値が得られた。

図 5 はスペクトル強度比  $I(\text{I})/I(\text{Si})$  および  $I(\text{I})/I(\text{Si}^{4+})$  の TOA 依存性を示している。 $I(\text{I})/I(\text{Si})$  は TOA が小さいほどその値が小さくなる傾向を示している。一方、 $I(\text{I})/I(\text{Si}^{4+})$  は TOA が小さくなるほどその値は大きくなる傾向を示している。

これらの結果から、光電子分光の測定面側から Si 層(4.7nm)/サブオキシド層/SiO<sub>2</sub> 層の構造であることが明らかとなり、作製した試料構造が正しく測定されていることが検証された。

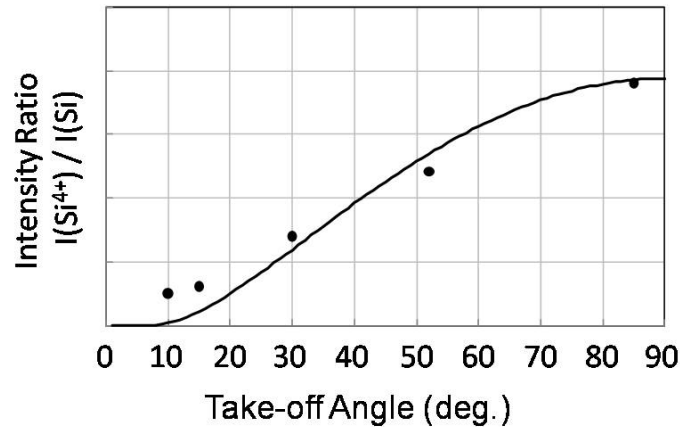


図 4. スペクトル強度比  $I(\text{Si}^{4+})/I(\text{Si})$  の TOA 依存性

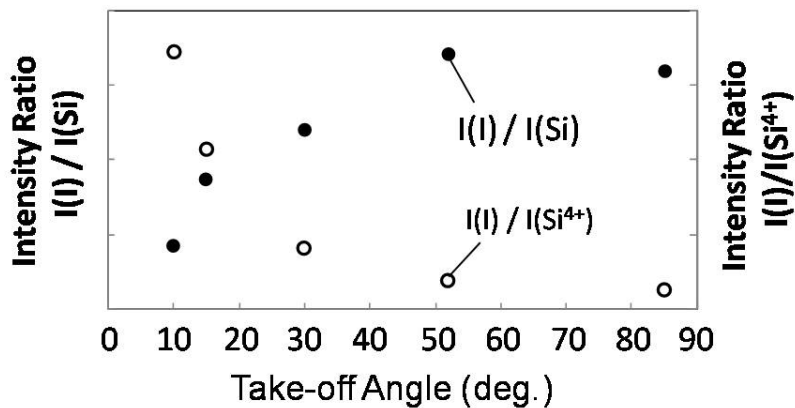


図 5. スペクトル強度比  $I(\text{I})/I(\text{Si})$  および  $I(\text{I})/I(\text{Si}^{4+})$  の TOA 依存性

**今後の課題：**

得られた結果から、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$ や  $\text{Si-H}$  といった界面構造の詳細な解析を進めるに当たり、最表面に存在する自然酸化膜に起因する中間酸化状態と界面に存在する中間酸化状態の分離を行う必要があり、スペクトル解析上の問題を解決する必要がある。そのために、軟 X 線光電子分光における  $\text{Si } 2p$  スペクトル解析で培った差分スペクトル解析の適応や、最表面が酸化されないような測定環境の導入等を検討している。また、本課題で用いた  $\text{Si}$  基板側からの光電子分光を駆使し、従来の酸化膜表面からの光電子分光では検出が困難であった光電子の検出深さよりも十分に厚い酸化膜や積層膜、および実際のデバイス構造に近いゲート電極/絶縁膜/ $\text{Si}$  のような積層構造における絶縁膜/ $\text{Si}$  界面の評価を進める予定である。

**参考文献：**

[1] K. Ohishi and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L675 (1994).