

X線反射率測定によるラジカル酸化 SiO₂ 膜の密度評価

三菱電機(株) 先端総研 河瀬 和雅

Kawase.Kazumasa@ak.MitsubishiElectric.co.jp

半導体デバイスのゲート絶縁膜には、主にシリコン酸化膜が用いられており、特に熱酸化膜は絶縁特性に優れるため、超 LSI などに多用されている。しかし、熱酸化は約 700°C以上の高温で処理されるため、ドーパントの熱拡散などの問題や、ガラス基板やフィルム基板を用いたデバイスに適用できないなどの問題があり、酸化膜形成温度の低温化が望まれている。このため、低温でも高い酸化レートが得られる、高密度低電子温度プラズマを用いたラジカル酸化が近年注目されている。ラジカル酸化条件を最適化するためには、反応メカニズムを明らかにしなければならないが、ここでは X 線反射率測定により、SiO₂ 膜の密度を評価し、熱酸化と比較した。

図1に、約6 nmの(a)熱酸化膜、及び(b)Ar/O₂プラズマ中で生成した酸素ラジカルにより、Si 基板を酸化(400°C)して形成したラジカル酸化膜の X 線反射率スペクトルを示す。熱酸化膜よりもラジカル酸化膜のスペクトルは振幅が大きく、SiO₂ 膜と Si 基板の密度差が大きいことを示している。ラジカル酸化は、低温でOラジカルをSi基板中に導入するため、ネットワーク構造の熱的緩和が小さく、高密度な膜が形成されたと考えられる。

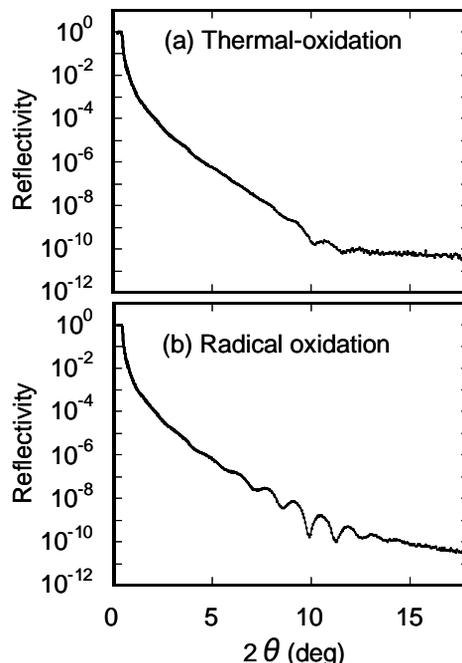


図1. シリコン酸化膜のX線反射率スペクトル

1. はじめに

ULSIの高集積化 → ゲート絶縁膜極薄化(～1 nm) → 絶縁特性向上への要求
従来の熱酸化膜に代わる新しい酸化方法の開発が必須

ラジカル酸化のメリット

- 酸素ラジカルの強い酸化力 → ・低温処理
- 酸化レートの結晶方位依存性無し → ・SiO₂/Si界面平坦
- ・poly-Si上酸化膜厚均一

マイクロ波励起プラズマラジカル酸化

- 高密度プラズマ → ・高酸化レート
- 低電子温度プラズマ(～1 eV) → ・低プラズマダメージ

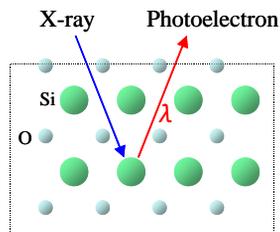


シリコン酸化膜中の光電子の平均自由行程^[1,2]

SPring-8 BL27SU, ESCA-200, 1050 eV

	Kr/O ₂ Plasma oxide (300°C)	O ₂ Plasma oxide (300°C)	Photo Oxide (172 nm)	Thermal oxide (900°C)
λ (nm)	2.04	2.06	2.19	2.67

- [1] H. Nohira, K. Azuma, Y. Nakata, E. Ikenaga, K. Kobayashi, Y. Takata, S. Shin, T. Hattori, Appl. Phys. Lett. 86, 081911 (2005).
 [2] 岡本英介, 野平博司, 服部健雄ら, 電子情報通信学会信学技報, SDM2004-177, pp.23, 2004.



$$\lambda \propto \frac{1}{n \cdot \sigma}$$

λ (nm): Mean free path
 n (g/cm³): Density
 σ (m²): Scattering Cross-Section

平均自由行程 λ : 短
 ↓
 密度 n : 大?

目的 : 平均自由行程の違いが密度の違いによることを示し、
 密度が異なる原因を明らかにする

2. 実験

1. 試料

- HF etching (p-type Si(100) substrate)
- oxidation (~6 nm)

1. Ar/O₂ plasma (400°C)
2. Thermal oxidation 950°C

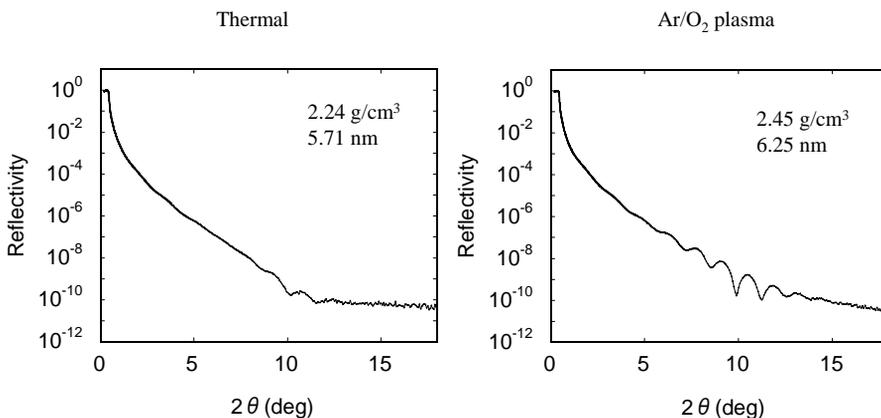
2. 分析

X-ray reflectivity (XRR) (密度)

Beam line : SPring-8 BL16XU
 Energy : 8.048 keV, Cu filter

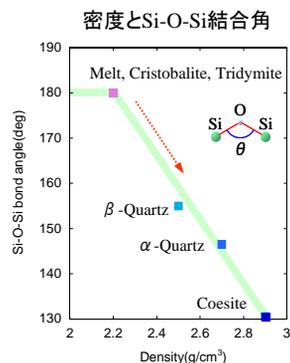
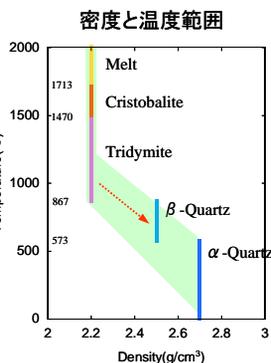
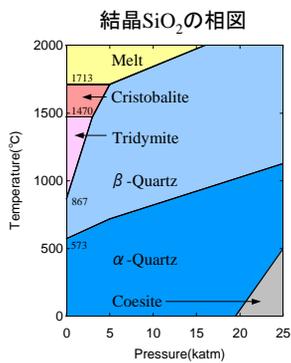
3. 結果

シリコン酸化膜のXRRスペクトル



4. 考察

結晶SiO₂の構造



RT(低温)では高密度な構造が安定(高温ではO₂間の反発力増加)

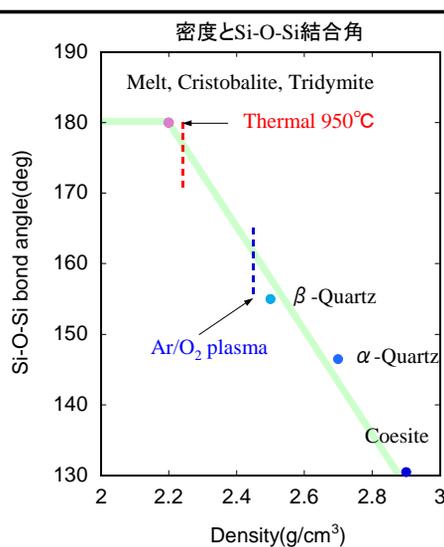
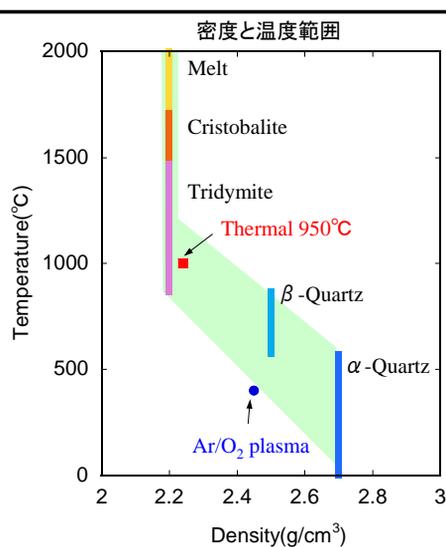
密度は結合角で決まる

ただし、結合の組換え(ボンドの切断)無しでは相転移できない(地中では高压熱水が融剤となる)

熱酸化膜は冷却しても結合角が大きいまま残った準安定状態の膜

「低温」 → 高密度化, 安定化

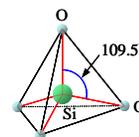
「高温」 → 低密度化, 準安定化



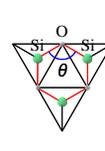
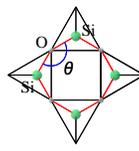
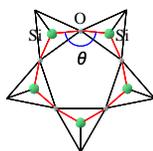
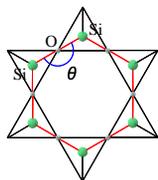
熱酸化膜及びラジカル酸化膜の温度と密度の関係は、結晶SiO₂と近い傾向を示す
密度と結合角の関係も、平均的には結晶SiO₂と同じになると推測される

Si-O-Si結合角θの変化

正四面体構造は維持したまま、Si-O-Si結合角が変化する



結合角θ ← 180°



Thermal

Ar/O₂ plasma

密度n

熱によりO₂同士の反発力が
増大し結合角が広がる

低温でSi-Oネットワークが形成され
ると結合角が小さくなる

5. まとめ

ラジカル酸化膜の密度は熱酸化膜より高い

→ 光電子の脱出深さの違いは密度で説明できる