

# 超高真空対応非接触容量—電圧法による シリコン清浄表面と極薄絶縁膜/ シリコン界面の評価

吉田 俊幸

島根大学総合理工学部電子制御システム工学科

Ultrahigh Vacuum Contactless Capacitance-Voltage Characterization of  
Clean and Ultrathin-Insulator-Covered Silicon Surfaces

Toshiyuki Yoshida

*Department of Electronic and Control Systems Engineering,  
Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*

## Abstract

In the ultrahigh vacuum (UHV) contactless capacitance-voltage ( $C-V$ ) technique, a narrow UHV-gap (300–400 nm) is maintained between the electrode and the sample surface by a capacitance feedback and a piezo-electric control mechanism. This thin gap acts as an additional insulator and allows standard *MIS* assessment even for a free and ultrathin insulator covered semiconductor surfaces. Using this technique, near-surface macroscopic electronic properties such as the conduction type, doping density, surface/interface state density distribution and Fermi level pinning position can be determined quantitatively. Here, the electronic properties of the hydrogen-terminated silicon surfaces and ultrathin insulator covered silicon surfaces were characterized. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were also done. Hydrogen terminated silicon surfaces possess fast surface states and slow surface states. By the sufficiently long  $\text{NH}_4\text{F}$  treatment followed by UHV anneal at  $200^\circ\text{C}$ , a UHV-compatible completely passivated surface could be obtained. The most likely origin of fast surface state is silicon-dangling bond, and that of slow surface states is excess hydrogen. On the other hand, relatively well-behaved ultrathin insulator/silicon interface was obtained after electron cyclotron resonance (ECR)  $\text{N}_2\text{O}$ -plasma oxynitridation process at  $400^\circ\text{C}$ . Formation of a phase-separated  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  structure is important to realize a well-passivated interface. The electronic and chemical properties of the interfaces showed strong correlations.

## 1 はじめに

現在の高度情報化社会の発展において、マイクロエレクトロニクスの担う役割は極めて重要である。特に Si-MOSFET を用いた ULSI (超高集積回路) 技術の発展は近年でも目覚ましく、ついには原子レベルでの加工・評価という新たな段階へと移行しつつある。加えて、新しい材料や動作原理の素子、量子効果を応用した素子などの研究も継続的かつ精力的に行われており、さらなる情報技術の発展に半導体技術の進歩が大きく貢献し得ることは疑いよ

うがない。

これまでの Si-ULSI 技術の発展は、その優れた微細加工・微細構造形成技術、例えばフォトリソグラフィ技術、エッチング技術、薄膜形成技術、配線技術、表面洗浄・平坦化技術などに支えられており、21世紀初頭には集積度で 64 Gbit、駆動周波数にして 3-5 GHz のチップの実用化が期待されている<sup>1)</sup>。Si 表面の洗浄・平坦化・不活性化技術は特に、上記の技術を支えるキープロセスの一つであり、ULSI 技術の飛躍的な発展のために大きな変革が求められている。

現在、Si 表面の洗浄・平坦化・不活性化技術としては表面ダングリングボンドを水素原子で終端する手法（水素終端表面の形成）と極薄絶縁膜の形成が主流であり、これらの表面について X 線光電子分光（XPS）法<sup>2)</sup>や走査型トンネル電子顕微鏡（STM）、原子間力顕微鏡（AFM）<sup>3,4)</sup>、赤外線（IR）吸収分光法<sup>5,6)</sup>といった種々の表面科学的手法による評価報告が多数なされている。しかし、プロセスの最適化を検討する上で重要な電子的特性との相関については、未だ十分に理解されていないのが現状である。さらに、SIA ロードマップ<sup>1)</sup>により与えられている指標では、今後制御すべき欠陥の密度は  $10^{10}$ - $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$  程度とされている。このような状況にも関わらず、表面・界面の電子的特性を、 $10^{10}$ - $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$  という高精度で評価するための具体的な解決策はこれまで報告されておらず、表面の電子的特性と化学的・表面構造的特性との相関の解明の妨げとなってきた。

本研究の目的は、超高真空（UHV）対応非接触容量—電圧（C-V）法という新しく開発された表面の電子的特性評価法を用いて、水素終端 Si 表面並びに各種極薄絶縁膜/Si 界面に対して評価を行い、その結果を基にシリコン表面の洗浄・平坦化・不活性化技術の最適化を行うことである。

## 2 絶縁体—半導体界面の物理と評価法

半導体を用いた電子デバイスの多くは、表面/界面を介して印加された電界によって伝導状態やポテンシャルを制御することで実現されている。従って、半導体表面/界面を理解・制御することは、デバイス特性の向上や新機能デバイスの開発にとって極めて重要である。ここでは、半導体表面/界面の電子的特性を支配する表面・界面準位について、それを理論的に理解する「統一 DIGS モデル」についてその概要を説明し、続いて本研究で用いた評価法、すなわち、超高真空対応非接触容量—電圧法の説明を行う。

### 2-1 統一 DIGS モデル

表面・界面準位の起源として、統一 DIGS モデル<sup>7)</sup>では、表面/界面における構造の乱れ、すなわち周期性の消失、ボンド角や結合長の乱れが挙げられている。界面準位密度の分布形状は、エネルギー軸上では U 字分布で、その最小値を与えるエネルギー位置  $E_{HO}$  は電荷中性点に一致する。また空間軸上では、界面から離れるに従い指数関数的に減少する形状となる。準位の性質は、図 2-1 に示すように、 $E_{HO}$  を境にして伝導帯側がアクセプタータイプと呼ばれ、空状態で中性、電子が入って負に帯電し、一方、価電子帯側はドナータイプ

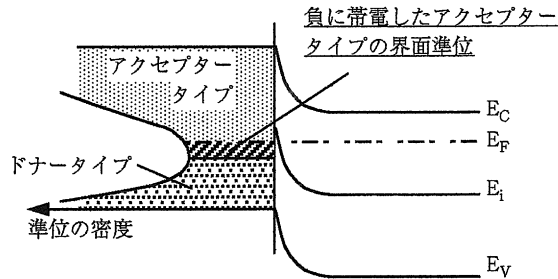


図 2-1 界面準位の性質とエネルギー軸上での分布形状

と呼ばれ、空状態で正に帯電し、電子が入って中性となる。電子の占有状態は、フェルミレベルの位置によって決定されるため、界面準位による電荷の量は、界面準位密度と、フェルミレベルの  $E_{HO}$  からのずれによって決まる。従って、界面準位が極めて高密度に存在する場合、フェルミレベルは  $E_{HO}$  にピンニングされることになる。

## 2-2 超高真空対応非接触容量—電圧 (UHV 非接触 C-V) 法

本測定法の説明に入る前に、基本となる MIS C-V 法について簡単に説明する。MIS C-V 法<sup>8,9)</sup>は、絶縁体—半導体界面の界面準位密度を測定する評価法として、従来から広く用いられている手法である。金属電極から印加される電界は、半導体の空乏層形成と界面準位の充放電を引き起こすが、界面準位の密度によって空乏層の伸びる速さ、すなわち表面におけるフェルミレベル位置の変化の速さが変わる。C-V 法では、容量値の変化からフェルミレベル位置の変化を決定し、界面準位のない理想的な場合の理論値と比較を行うことで、界面準位の密度と分布形状を決定する。容量値の測定方法により、高周波 C-V 法と低周波 C-V 法に分けられるが、本研究では、簡便さとノイズに強いという点から、高周波 C-V 法を用いている。この C-V 法そのものは、極薄絶縁膜/半導体界面や半導体自由表面に対しては、トンネルリーク電流のために適用できないが、次に説明する UHV 非接触 C-V 法はその点を克服し、様々な半導体表面に対して適用できるよう工夫がされている。

UHV 非接触 C-V 法<sup>10)</sup>は、金属電極を試料表面に直接形成する代わりに均一な電界分布を与える平板電極を半導体表面に近づけ、C-V 測定を行うものである。これにより、通常の MIS C-V 法では測定が不可能であった極薄絶縁膜で覆われた半導体表面や半導体自由表面に対して、電子的諸特性、すなわち、伝導型、キャリア濃度、固定電荷密度、表面・界面準位密度分布、フェルミレベルピンニング位置を、非破壊かつ定量的に評価可能となる。精度も  $10^{10}$ – $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> 台と高いため、種々のデバイス作製プロセスにおいて、今後ますます重要な情報を与え得る評価法であるといえる。

実際の装置構成を図 2-2 に示す。センサーヘッドは UHV チャンバー内に導入されている。この装置は、XPS, STM, MBE, CVD, UHV アニールチャンバーなどと接続されており、種々のデバイス作成プロセスが表面電子状態へ与える影響を、UHV 雰囲気や壊すこと

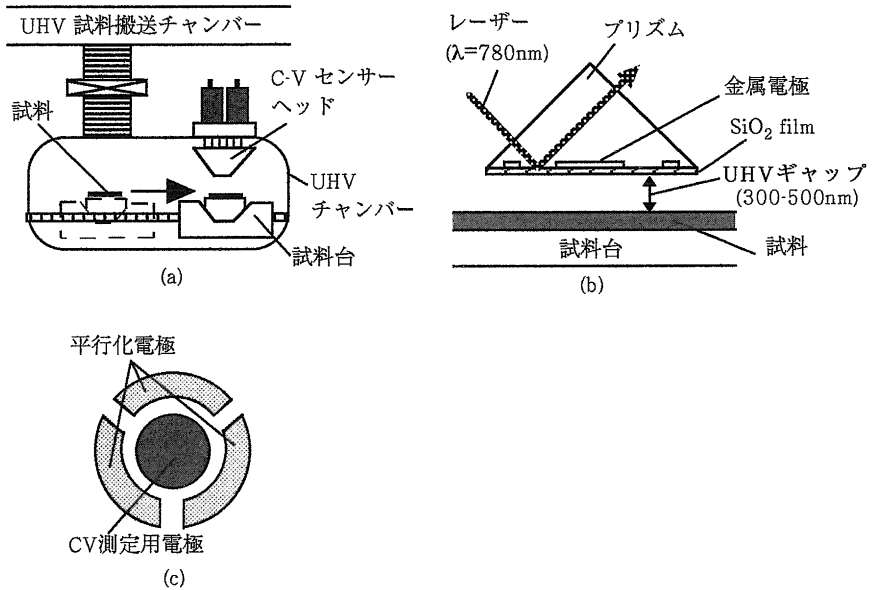


図 2-2 (a)UHV 非接触 C-V 測定装置概略図, (b)センサーヘッド断面図, (c)電極形状

なく評価可能である<sup>10)</sup>。

センサーヘッド断面図を図 2-2(b)に示す。電極用金属 (Cr) はプリズム底面に形成され、試料表面から 300-500 nm の“UHV ギャップ”を介して配置されている。測定される容量 ( $C(V)$ ) は次式で与えられる。

$$\frac{1}{C(V)} = \frac{1}{C_s(V)} + \frac{1}{C_{gap}} + \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{pr}} \quad (1)$$

ここで、 $C_s(V)$  は半導体空乏層容量、 $C_{gap}$  は UHV ギャップの容量、 $C_{ox}$  は半導体表面の絶縁膜容量、 $C_{pr}$  はセンサーヘッド保護用  $\text{SiO}_2$  膜の容量である。自由表面の場合は  $C_{ox}$  を  $\infty$  とする。(1)式において、右辺の第 2, 第 3, 第 4 項をまとめて絶縁膜容量と見なすことで、通常の MIS C-V 理論が適用可能となるのである。しかしそのためには、UHV ギャップ長を精度良く測定し、 $C_{gap}$  を精確に決定する必要がある。本装置では、全反射角で入射されたレーザーの反射率が Goos-Haenchen 効果<sup>11)</sup>により変化することを利用している。Maxwell の方程式をもとに計算したギャップ長と反射率の関係を、種々膜厚の  $\text{SiO}_2$  を有する Si 表面について、図 2-3(a)に示す。ギャップ長が 200-600 nm において反射率が大きく変化していることから、この領域にギャップ長を設定することで、精度良く  $C_{gap}$  を決定できることが分かる。また、正しくギャップ長測定がなされていることを確認するため、光学的に決定されたギャップ長と、高温熱酸化膜を有する Si 表面の蓄積容量から求めたギャップ長を、

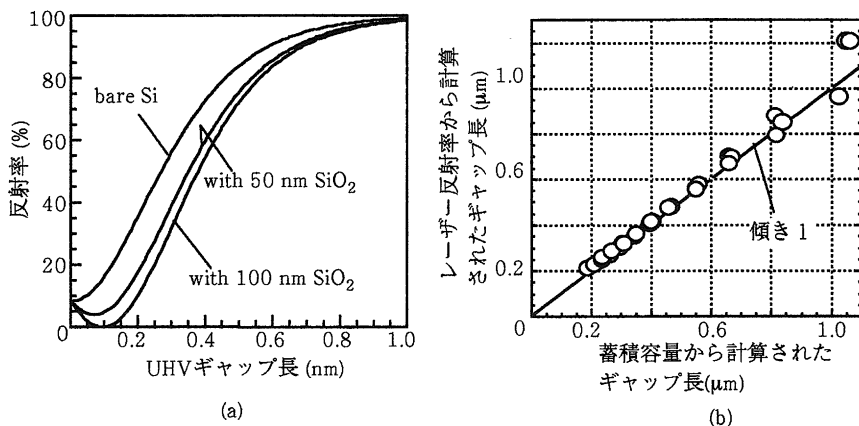


図2-3 (a)ギャップ長に対するレーザー反射率の計算結果, (b)光学的ならびに電氣的に得られたギャップ長の比較

図2-3(b)で比較している。原点を通る傾き1の直線に乗っていることから、両者がよく一致していることがわかる。この手法によるギャップ長測定の誤差は約1%と見積もられ、この誤差が表面・界面準位密度分布に与える誤差はエネルギー位置では $\pm 0.05$  eV, 準位密度では約 $\pm 5\%$ である。

センサーヘッドと試料表面の平行度は、図2-2(c)に示すように、3点の平行化電極の容量値をフィードバックし、 piezo素子を用いた制御により保持される。

尚、本評価装置は北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センターのクリーンルーム内に設置されている。

### 3 水素終端シリコン表面の特性

水素終端Si表面は、大気中における耐酸化性、原子レベルでの平坦性などの理由により、種々のプロセスの初期表面として多く用いられている表面である。また、溶液処理のみで容易に得られるという点も、工業的に利用価値が高い。

水素終端表面は、これまで、表面科学的な評価に基づく報告が多数なされており、組成・構造についての理解は深まりつつある反面、電子的特性の評価はほとんどなされていなかった。従って、表面に電子的に活性な欠陥がどれだけ存在するのかと行った報告は希であり、理想的な初期表面形成の妨げとなってきた。ここでは、UHV非接触C-V法を用い、種々の水素終端Si表面の電子的特性を評価し、その結果を基に形成法の最適化を試みた。

#### 3-1 理想的な水素終端Si表面の形成

用いた基板はn形Si(111), (100)面である。これらの表面についてこれまで、HF(0.5%)

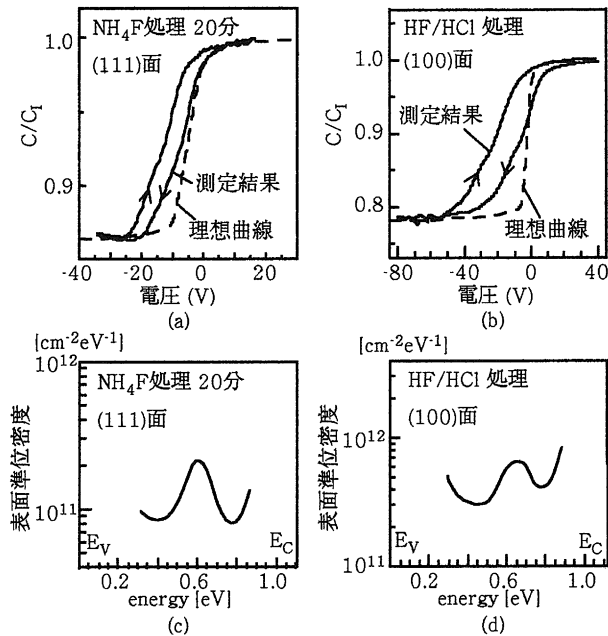


図 3-1 水素終端 Si 表面の C-V 曲線と表面準位密度分布，(a)，(c)  $\text{NH}_4\text{F}$  処理後の(111)面，(b)，(d)  $\text{HF}/\text{HCl}$  処理後の(100)面

溶液， $\text{NH}_4\text{F}$ (40%) 溶液，および  $\text{HF}/\text{HCl}$  混合溶液により表面を処理することにより，酸化物のない原子レベルで平坦な水素終端 Si 表面が得られることが確認されている．しかし，非接触 C-V 法を用いて電子的特性を評価したところ，必ずしも理想的な特性ではないことが明らかとなった．図 3-1(a)(b)に，水素終端処理直後の Si(111)面と(100)面の C-V 曲線を，(c)(d)には計算された表面準位密度分布を，それぞれ示す．得られた C-V 曲線にははっきりとしたヒステリシスが見られ，さらにバレンスバンド上端より 0.6–0.7 eV の位置に離散準位が存在することがわかる．尚，ここで言う「理想曲線」とは，表面・界面準位や固定電荷，仕事関数差が無いという仮定の基に得られた計算結果である．このような理想曲線からのずれ，すなわち離散準位とヒステリシスを除去することが，欠陥のない理想的な水素終端 Si 表面を得るためには必要となる．

まず離散準位について調べたところ，(111)面においては， $\text{NH}_4\text{F}$  溶液での処理時間を十分長くすることで消滅することを見出した．図 3-2(a)(b)に， $\text{NH}_4\text{F}$  溶液で30分間処理を施した表面の C-V 曲線と，計算された表面準位密度 ( $N_{ss}$ ) 分布を，それぞれ示す．図 3-1(c)で見られていた離散準位は消滅し， $N_{ss}$  の最小値も  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  と減少した．この値は C-V 法の測定限界である．原子間力顕微鏡 (AFM) による測定の結果，処理時間が長くなるにつれステップフローが直線的になり，より整った表面構造へと変化していることが確

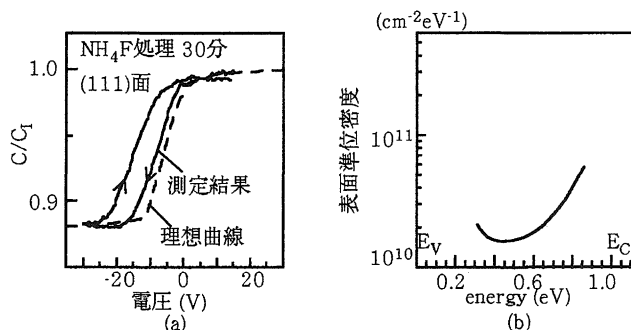


図 3-2 NH<sub>4</sub>F 溶液により十分な時間処理を行った Si(111)表面の(a)C-V 曲線と(b)表面準位密度分布

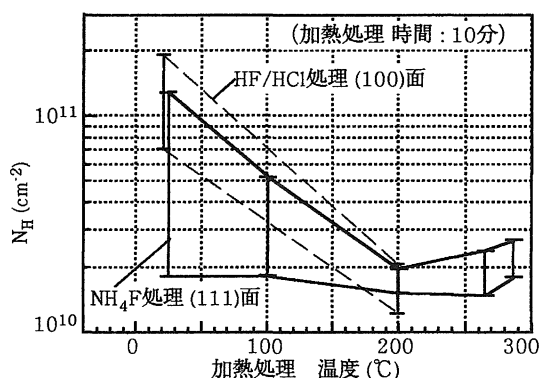


図 3-3 ヒステリシス幅と加熱処理温度の関係

認められたが、このことと離散準位密度との関係については、未だ明確な解答を得ていない。

続いて、ヒステリシスについて詳細な評価を進めたところ、UHV 雰囲気において加熱処理を行うことで、激減することが明らかとなった。図 3-3 に、加熱温度とヒステリシス幅の関係を示す。この図では、ヒステリシス幅について次の式(2)を用い、ヒステリシスを生じさせるために必要な電荷の面密度として表し、比較している。

$$N_H = \frac{C_I \times \Delta V}{S \times q} \quad (2)$$

ここで、C<sub>I</sub>はUHVギャップの容量とセンサー表面の保護膜の容量を直列に接続した容量値 (=蓄積容量)、ΔVはヒステリシスの電圧軸上での幅、Sは電極面積、qは素電荷量である。200°C程度で加熱処理を行うことにより、ヒステリシスは測定限界近くまで激減するこ

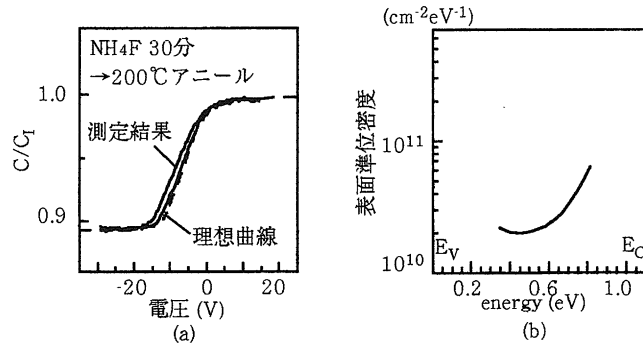


図 3-4 NH<sub>4</sub>F 処理後，超高真空中において200°Cで加熱処理を行った表面の(a)C-V 曲線と(b)表面準位密度分布

とがわかる．また，この手法は，(100)面に対しても有効であることを確認している．加熱処理後に得られた C-V 測定結果を図 3-4(a) (b)に示す．理想曲線に非常によく一致する特性が得られたことがわかる．

以上より，(111)面では NH<sub>4</sub>F 溶液により十分な時間処理し，さらに UHV 中において 200°C で加熱処理を行うことで，理想的に不活性化された水素終端 Si 表面が得られることが明らかとなった．

### 3-2 離散準位とヒステリシスの起源

ここでは，ヒステリシスや離散準位の起源について検討した結果を記す．また，理想的な水素終端 Si 表面の熱的安定性についても調べた．

まず，ヒステリシスについて検討を行った．通常，C-V 曲線にヒステリシスが生じる原因として挙げられるのは，イオンのドリフトと遅い準位へのキャリアの注入である．水素終端 Si 表面上にはイオンが移動できる空間（酸化膜など）が存在せず，また測定されるヒステリシスの向きが全て時計回り，すなわち注入型であることから，イオンのドリフトによる現象とは考えにくく，むしろ遅い準位による電荷の捕獲・放出が原因であると考えるのが自然である．この遅い準位の起源として，過剰な水素原子の存在が挙げられる．実際，SiO<sub>2</sub> 中に過剰な水素原子を導入することで，膜中の酸素原子と相互作用を生じホールトラップを形成し，C-V 曲線にヒステリシスを生じさせること，さらにそのヒステリシスは 200-250°C の加熱処理で減少することが，文献<sup>12)</sup>により示されている．ただしこれは，厚い SiO<sub>2</sub> 層を持つ表面での話であり，必ずしも水素終端表面に当てはまるものではない．しかし，今回用いた Si 基板が CZ 法により形成されているためバルク中には多量の酸素原子が混入していること，また，水素終端処理中 (NH<sub>4</sub>F による Si のエッチング中) に水素原子が多量に発生することから，同様な理由によりヒステリシスが生じていると思われる．

表面の熱的安定性を調べるため，UHV 中において高温で加熱処理を行い，C-V 測定を行



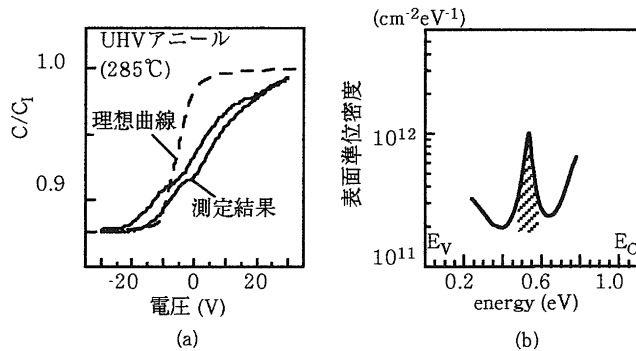


図 3-5 水素終端処理後、UHV 雰囲気中で285°Cの加熱処理を行った表面の(a)C-V 曲線と(b)表面準位密度分布

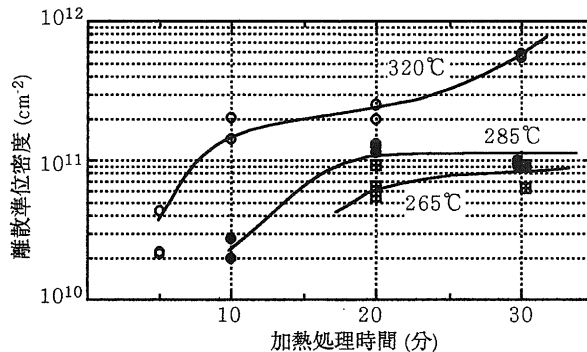


図 3-6 離散準位密度と加熱処理温度・時間の関係

った。用いた基板は Si(111) である。最適化された水素終端表面は、約 250°C まで安定であった。図 3-5 (a) (b) に、水素終端処理後、285°C で加熱処理した表面の UHV 非接触 C-V 曲線と  $N_{ss}$  分布を、それぞれ示す。  $E_V + 0.6$  eV 付近に離散準位が現れることがわかる。265-320°C での離散準位密度の振舞いを図 3-6 に示す。この離散準位の熱的な振る舞いが、TDS 測定より得られる水素原子の脱離の様子(図 3-7)<sup>13)</sup>に非常に良く対応している。すなわち、300°C を境に、ステップ端などに主に存在する Si-H<sub>2</sub> や Si-H<sub>3</sub> の水素原子の脱離から、比較的強固なテラス部の Si-H からの水素原子の脱離へと変わっている。一方、離散準位密度も、300°C 以下では時間と共に飽和する傾向を示すが、300°C 以上では飽和せずに増加し続ける。従って、ここで生じた離散準位は、水素原子の脱離によって生じた Si ダングリングボンドによるものと考えられる。図 3-8 に、さらに高温の 500°C で加熱処理を行った表面の C-V 曲線を示す。ほとんど容量変化を示さない特性となった。表面からほとんどの水素原

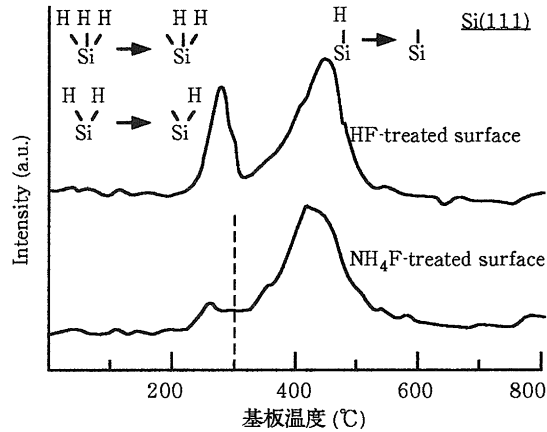


図3-7 水素終端表面の TDS スペクトル (H. Sakaue *et al.*<sup>13)</sup>)

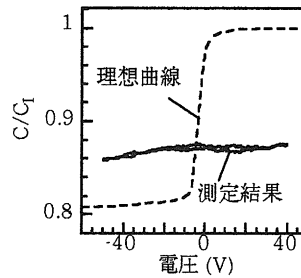


図3-8 水素終端処理後に UHV 雰囲気中で500°Cの加熱処理を行った表面の C-V 曲線

子が脱離し、多量の Si ダングリングボンドが形成された結果であると思われる。また、ここで生じた離散準位のエネルギー位置が、図 3-1(c)(d)のそれらとほぼ等しいことから、溶液処理直後に現れた離散準位も、水素原子で未終端の Si ダングリングボンドによるものと考えられる。

#### 4 極薄絶縁膜によるシリコン表面の不活性化

安定した表面不活性化膜の極薄領域での形成技術は、MOSFET ゲート絶縁膜への応用の点で極めて重要であり、長期にわたり数多くの研究がなされてきた。これまで用いられてきた熱酸化法では、薄膜化に伴う界面準位密度の増加や膜厚の揺らぎなどの問題があるため、現在では、高速熱処理法 (RTA) などの新しい酸化法や、窒素原子の導入、高誘電材料の適用などの試みがなされている。また、制御された極薄絶縁膜は、量子効果デバイスでのト

ンネル障壁への応用なども期待でき、工業的に極めて重要である。このような背景のもと、本章では、UHV 非接触  $C-V$  法を用い、水素終端 Si 表面に対して種々の手法により形成された極薄酸化・酸窒化膜/Si 界面特性を評価し、最適な極薄絶縁膜形成法の開発を試みた。

#### 4-1 極薄酸化・酸窒化膜形成法

水素終端処理後の Si 表面に、種々の手法により数 nm の酸化・酸窒化膜を形成し、UHV 非接触  $C-V$  法、XPS 法により評価を行った。用いた基板は n-Si(111) である。極薄絶縁膜形成プロセスと、それにより得られた膜厚を以下にまとめる。

- $\text{HNO}_3$  による酸化：50–60°C の  $\text{HNO}_3$  (60%) で 5 分間酸化 1.1 nm.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  による酸化： $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$  の溶液 (80°C) で 10 分間酸化 0.8 nm.
- 低温熱酸化：dry  $\text{O}_2$ , 1 Torr, 基板温度 400°C で 30 分間酸化 1.0 nm.
- 低温熱酸化膜の  $\text{N}_2$  プラズマによる窒化：上記低温熱酸化膜に対して電子サイクロトロン共鳴 (ECR)- $\text{N}_2$  プラズマを照射 (マイクロ波パワー 100 W, チャンバー圧  $10^{-3}$  Torr) 4 nm.
- ECR- $\text{N}_2\text{O}$  プラズマ酸窒化：ECR- $\text{N}_2\text{O}$  プラズマによる水素終端表面酸窒化 (マイクロ波パワー 100 W, チャンバー圧  $10^{-3}$  Torr) 3.5 nm.

#### 4-2 UHV 非接触 $C-V$ 法による評価

図 4-1(a)–(d) に各種絶縁膜形成後の表面の非接触  $C-V$  測定結果を、図 4-2 にそれぞれの界面準位密度分布を示す。化学溶液による酸化、低温熱酸化では、いずれも容量変化をほとんど示さない  $C-V$  特性となり、フェルミレベルは  $E_V + 0.4$  eV 付近に強くピンニングされていることがわかる。また、低温熱酸化後の  $\text{N}_2$  プラズマ照射は、界面特性の向上へは何ら寄与はしなかった。一方、ECR- $\text{N}_2\text{O}$  プラズマにより水素終端表面を直接酸窒化した表面では、比較的大きな容量変化を示し、フェルミレベルのピンニングが緩和されていることがわかる。界面準位密度の最小値も  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  と比較的低い値を示し、分布形状も幅の広い U 字分布となった。XPS Si2p スペクトルのピーク位置から割り出した零バイアス時のフェルミレベルの位置 (図 4-3) からも、ECR- $\text{N}_2\text{O}$  プラズマにより酸窒化した表面では、他の試料よりフラットバンドに近い状態であることが確認された。

#### 4-3 XPS 法による評価

図 4-4 に ECR- $\text{N}_2\text{O}$  プラズマにより酸窒化した表面の XPS N1s スペクトルを、脱出角度を変えて測定した結果を示す。今回形成された酸窒化膜には、窒素原子が約 3–4% 導入されており、その結合状態は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に近いことがわかる。また、光電子の脱出角度を浅くするとピークがほとんど確認されなくなるため、観測された窒素原子は、膜中に均一分布しておらず、界面近傍に局在していることがわかる。窒素原子を界面近傍に導入することにより単結晶 Si から  $\text{SiO}_2$  への遷移層が形成され、界面特性が向上することは、G. Lucovsky ら<sup>14)</sup>、Z. H. Lu ら<sup>15)</sup>、Lee ら<sup>16)</sup> からも報告されている。また、XPS Si2p スペクトルからはサブオキシドの形成が抑制されていることもわかっており、これも界面特性向上の要因となっている。

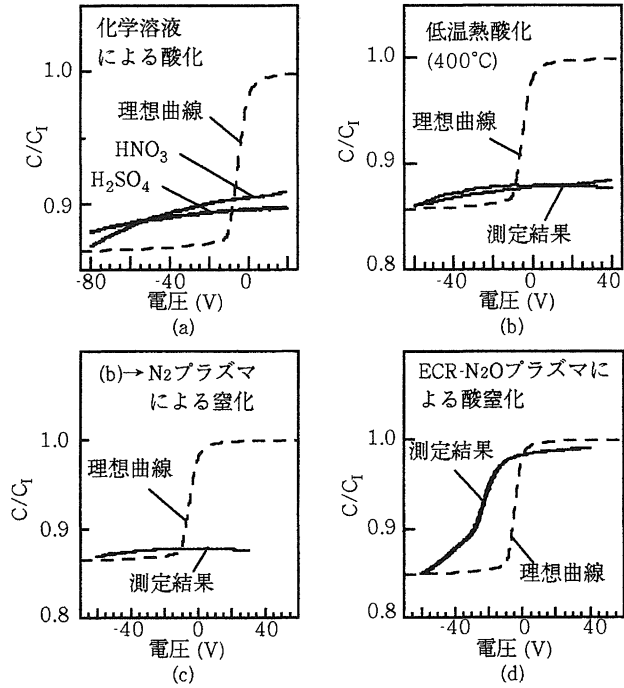


図 4-1 種々の手法により形成した極薄酸化・酸化膜/Si 界面の非接触 C-V 曲線. 全て(111)面

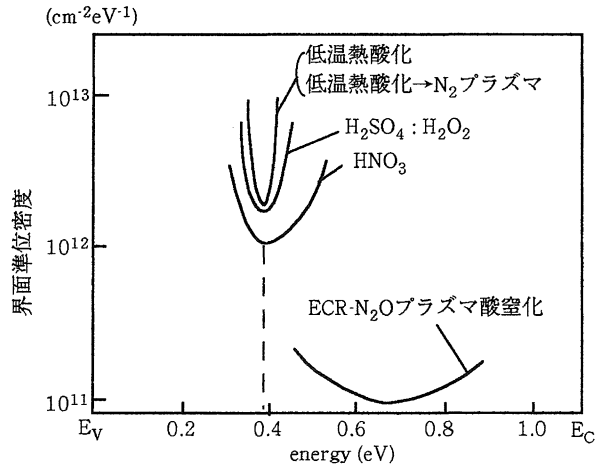


図 4-2 種々の界面の界面準位密度分布

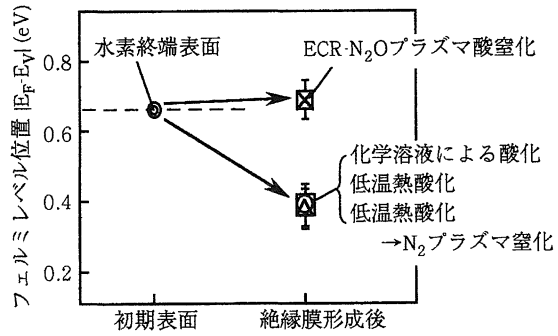


図 4-3 XPS Si2p ピーク位置より得られた零バイアス時のフェルミレベル位置

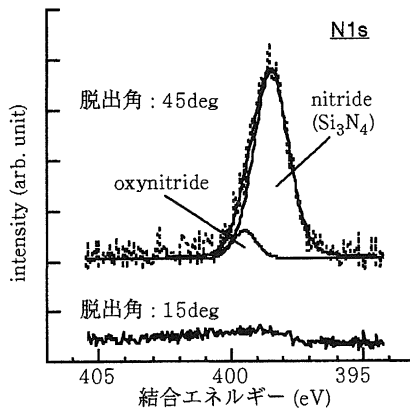


図 4-4 ECR-N<sub>2</sub>O プラズマ酸化処理後の XPS N1s スペクトル

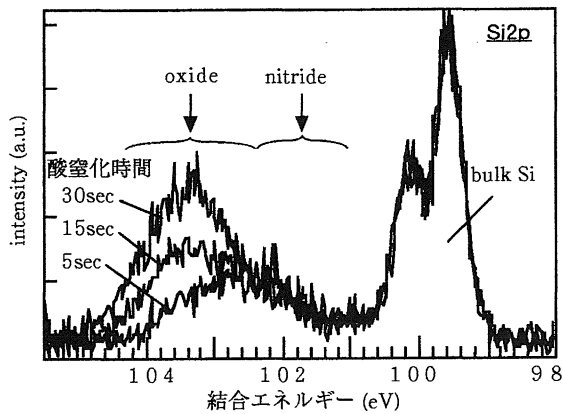


図 4-5 ECR-N<sub>2</sub>O プラズマによる酸化初期過程における XPS Si2p スペクトル

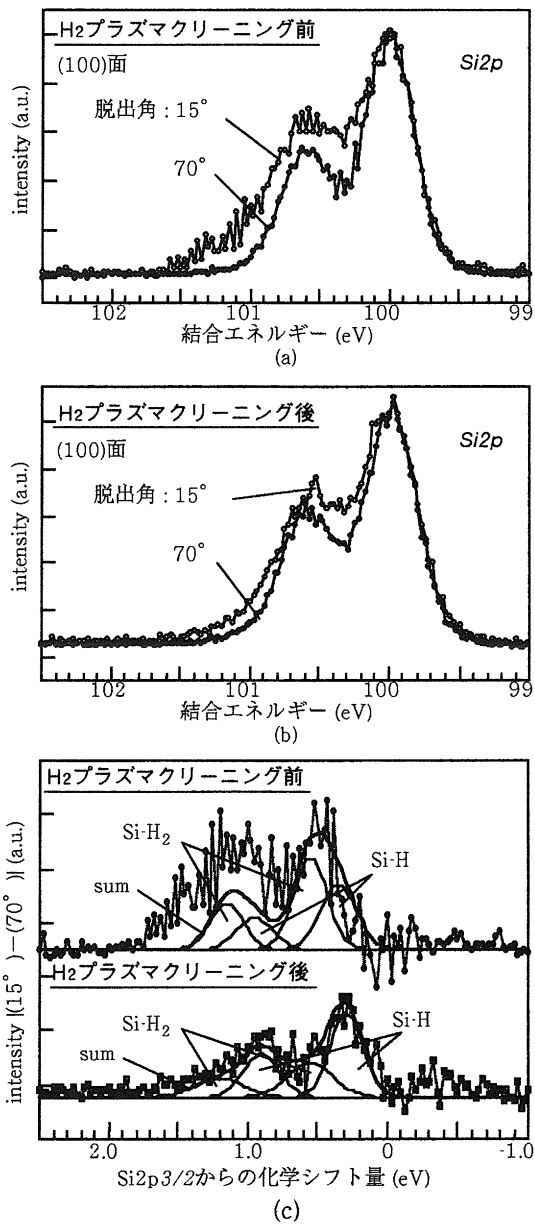


図 4-6 H<sub>2</sub> プラズマクリーニング(a)前(b)後の XPS Si<sub>2p</sub> スペクトル (c)脱出角15°のスペクトルから70°のスペクトルを差し引いた残りのスペクトルに対してそれぞれ Si-H と Si-H<sub>2</sub> 成分でのフィッティングを試みている

と考えられる。

ECR-N<sub>2</sub>O プラズマによる酸化初期過程における組成を、XPS 法により詳細に調べた結果を図 4-5 に示す。わずか 5 秒後に、窒化成分が形成され、その後、酸化成分のみが成長していることがわかる。この初期過程において形成される窒化層が界面特性向上に大きく寄与しているのである。

#### 4-4 (100)面での極薄絶縁膜形成プロセス最適化の試み

前章より、(111)面においては、水素終端処理法の最適化により優れた不活性化清浄表面が得られることを明らかとしたが、現在工業的によく用いられる(100)面に対しては、清浄な初期表面を与える方法は確立されていない。本研究では、ECR-H<sub>2</sub> プラズマにより表面をクリーニングし、その後の極薄絶縁膜形成プロセスに与える影響についても調査している。図 4-6 に、水素プラズマクリーニングを施す前後の XPS Si2p スペクトルの角度分解測定結果を示す。図 4-6(c)は、脱出角度15度のスペクトルから、Si2p<sub>3/2</sub> で規格化した70度のスペクトルを差し引いた結果である。得られたピークは最表面の結合状態を強く反映しており、これが Si-H 結合と Si-H<sub>2</sub> 結合のみで説明できるかを比較している。水素プラズマクリーニングを行う前では、Si 原子と水素原子の結合のみでは説明できない成分があり、これはサブオキサイドなどの低級酸化物が残留しているためと思われる。一方、水素プラズマクリーニング後は、Si 原子と水素原子との結合のみで説明でき、ほぼ理想的な水素終端 Si 表面が得られていると推測される。

これら二つの(100)表面を初期表面として、ECR-N<sub>2</sub>O プラズマにより酸化した表面の非接触 C-V 測定結果と界面準位密度分布を、図 4-7(a) (b)にそれぞれ示す。水素プラズマクリーニング有りの方が、理想曲線に対する容量変化も大きく、計算される界面準位密度の最小値も水素プラズマクリーニング無しの場合と比べて約 1/5 と大幅に減少していることがわかる。図 4-8(a) (b)に、それぞれの表面の XPS N1s スペクトルを示す。水素プラズマ

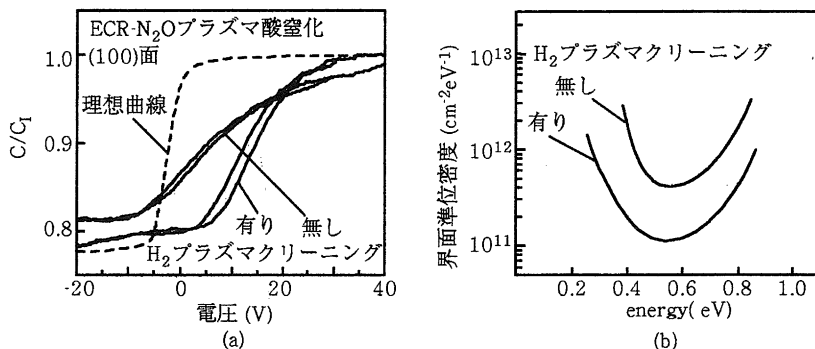


図 4-7 ECR-N<sub>2</sub>O プラズマ照射により形成された極薄酸化膜/Si 界面の (a)非接触 C-V 曲線と (b)界面準位密度分布 (H<sub>2</sub> プラズマクリーニングの有無を比較している)

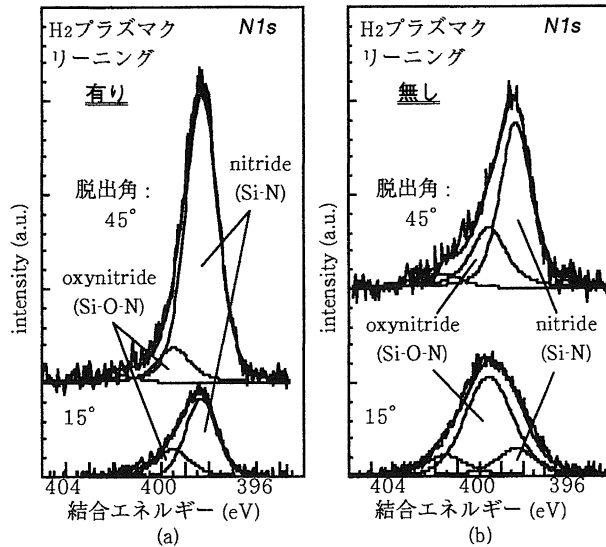


図4-8 ECR-N<sub>2</sub>O プラズマにより酸化されたSi(100)表面のXPS N1s スペクトル (H<sub>2</sub> プラズマクリーニングの有無を比較している)

クリーニングを行わなかった方では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成分以外の酸化成分が多く混入されている。一方、水素プラズマクリーニング有りの方は、導入された窒素原子のほとんどが Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相を形成している。このことより、窒素原子が導入されるだけでなく、界面において Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相を形成することが、界面特性の向上には重要であると考えられる。また、図4-5より、界面特性向上に寄与する窒化相は、酸化膜形成の初期過程に導入されるため、初期表面に残留している酸化物が、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相の形成を阻害し、結果として界面特性の向上を妨げているものと考えられる。従って、(100)においても清浄な表面を初期表面として用いる必要があり、水素プラズマによるクリーニングが有効であると結論できる。

## 5 ま と め

UHV 非接触 C-V 法を開発し、これまで測定が難しいとされてきた極薄絶縁膜/半導体界面や半導体自由表面に対して、電気的諸特性、すなわち、伝導形、キャリア濃度、固定電荷密度、表面・界面準位密度分布、フェルミレベルのピンニングとそのエネルギー位置について、非破壊かつ定量的な評価を可能とした。

種々の手法により形成した水素終端 Si 表面と極薄絶縁膜/Si 界面を、UHV 非接触 C-V 法を中心に用いて評価した。水素終端表面には、Si ダングリングボンドによる「速い準位」と過剰な水素原子による「遅い準位」が存在するが、それぞれ、NH<sub>4</sub>F 溶液処理時間の最適



化と超高真空中での加熱処理により消滅し、理想的な不活性化清浄表面を得るに至った。この表面は UHV 雰囲気中において、約250°Cまで安定であることを確認した。

極薄絶縁膜の形成による表面の不活性化技術としては、ECR-N<sub>2</sub>O プラズマ酸化法が有用であることがわかった。界面に導入された窒素原子が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相を形成することが、界面特性の向上に寄与していると思われる。さらに、(100)に対する清浄表面形成技術としては、水素プラズマによるクリーニングが有効であることがわかった。

### 参 考 文 献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors, 1998 Update, by the Semiconductor Industry Association Inc.
- 2) K. Ohnishi and T. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L675.
- 3) R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal and A. J. Becker: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1917.
- 4) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2187.
- 5) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656.
- 6) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. Appl. Phys. **64** (1988) 3516.
- 7) H. Hasegawa, H. Ohno: J. Vac. Sci. Technol. **B4** (1986) 1130.
- 8) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" Second-edition (John Wiley & Sons, Inc., 1981) 362.
- 9) E. H. Nicollian and J. R. Brews, "MOS(Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology" (Wiley, New York, 1982) 319.
- 10) T. Yoshida, H. Hasegawa and T. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 2349.
- 11) F. Goos and H. Hanchen: Ann. Phys. **6** (1947) 344.
- 12) R. E. Stahlbush: in The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface 3, H. Z. Massoud, E. H. Poindexter and C. R. Helms, Editors, Proc. **96-1** (1996) 525.
- 13) H. Sakaue, Y. Katsuda, S. Konagata, S. Shingubara and T. Takahagi: Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996) 1010.
- 14) G. Lucovsky, D. R. Lee, S. V. Hattangady, H. Niimi, Z. Jing, C. Parker and J. R. Hauser: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 6827.
- 15) Z. H. Lu, R. J. Hussey, M. J. Graham, R. Cao and S. P. Tay: J. Vac. Sci. Technol. **B14** (1996) 2882.
- 16) D. R. Lee, G. Lucovsky, M. S. Denker and C. Magee: J. Vac. Sci. Technol. **A13** (1995) 1671.