各種酸化ガスを用いた Si の ECR プラズマ陽極酸化

正員 松村 幸輝 (岐阜市立女子短大)

ECR Plasma Anodization of Si Utilizing Several Different Types of Oxidizing Gas

Koki Matsumura, Member (Gifu City Women's College)

The formation of silicon oxide films by ECR plasma anodization, which is a low-temperature, dry anodizing method, with O_2 , N_2O , and O_3 gases is reported from a view point of improving the anodizing efficiency and the anodized film quality. The active oxidizing species in anodization of Si was identified by analyzing the spectra of ECR plasma emission: plasma atomic oxygens play an important role in the anodizing process because the oxide growth rate strongly depends on the density of plasma atomic oxygen. The XPS and AES analysis revealed that the as-grown silicon oxide films anodized with N_2O and O_3 gases are the stoichiometric SiO_2 just as the silicon oxide film anodized in ECR plasma of O_2 gas. It was also indicated that there exists a quite thin SiO_x ($0 < x < 2$) layer between SiO_2 and Si, and that Si ions move across the layer to combine with negative oxygen ions at the SiO_2 - SiO_x interface. From the C - V measurement of MOS capacitor fabricated with as-grown SiO_2 film, it was observed that the value of interface state density is almost the same as that grown by thermal oxidation. The value of interface state density slightly depends on types of oxidizing gas or its conditions, possibly due to the sputtering by plasma charged particles.

キーワード: ECR プラズマ陽極酸化, Si ウェーハ, 各種酸化ガス, プラズマ発光分光分析, XPS および AES 評価, C - V 測定

1. ま え が き

集積回路の高密度化, 高品質化が急速に進展する中で, その基礎的電子材料要素として良質の SiO_2 膜を生成することは集積回路製造における重要な課題の一つである⁽¹⁾。特に構造的に敏感である 10-100 Å 程度の厚さの SiO_2 膜を必要とする ULSI の作成技術においては, より高度な純化技術と低温処理技術が望まれる⁽²⁾。これらの点において, ECR (電子サイクロトロン共鳴) 条件を備えたマイクロ波プラズマ中での陽極酸化 (以下, ECR プラズマ陽極酸化⁽³⁾) は, (i) 高密度プラズマ利用によって, 本実験範囲内で 100~200°C 程度⁽³⁾ で酸化膜を形成することができるので, 熱酸化よりはるかに低温で, しかも外部ヒータによる試料加熱を伴った通常の放電方式によるプラズマを利用した陽極酸化⁽⁴⁾ よりも低い温度で処理することができ, 更には (ii) 磁界によるプラズマ絞り込みによって不純物の混入をなくすることが可能である⁽⁵⁾ という

利点がある。そして, この方式による酸化法は, 広い気圧範囲において安定したプラズマ状態を実現することが可能で, 膜厚や膜質の制御が容易であることから, 今後微細構造素子作成のための酸化法として熱酸化に代わる有力な方法と期待される。

しかし現在のところ, ECR プラズマを利用した酸化法としては, 被酸化試料に外部からバイアス電圧を印加しないで電氣的にフローティングの状態 (被酸化試料である Si あるいは Si 酸化物などの表面はプラズマ中での自己バイアス作用のため管壁電位に保持される) で, 試料をヒータなどで 600°C 程度に加熱しながら酸化する, いわゆるプラズマ酸化が報告されているが⁽⁶⁾, プラズマに挿入された基準電極あるいは管壁などに対して試料にバイアス電圧をかけることによってイオン種の輸送や酸化種の制御が可能である, プラズマ陽極酸化についての詳細は報告されていない。従って, この酸化法は上述のような利点を有する反面, 酸化のメカニズムが十分解明されておらず, またこれに

よって形成された酸化膜の電気的特性や電子デバイスへの応用の可能性などについて十分な検討がなされていないのが現状である。

そこで本研究において、Si の ECR プラズマ陽極酸化の場合の酸化効率や形成される酸化膜の特性を向上させることなどを目的として、酸素ガスを用いた方法だけでなく、酸化ガスとして N_2O ガスやオゾナイザで発生させた O_3 ガスを用いた新しい方法を試みた。そして、この場合の酸化膜の成長過程および生成した酸化膜の構造や界面状態などについて調べた。まず初めに、各種酸化ガスを用いた ECR プラズマの発光分光分析を行い、酸化膜成長速度と比較することによって膜成長に寄与するプラズマ中の酸化種の検出を試みた。

次に、 N_2O ガスおよび O_3 ガスを用いて作成した酸化膜について X 線光電子分光法 (以下、XPS) およびオージェ電子分光法 (以下、AES) による組成分析を行い、酸化膜の構造および生成過程について検討した。また、これらの酸化膜を用いて作成した MOS 素子の容量-電圧 ($C-V$) 特性から界面準位密度を求め、この作成法による酸化膜の評価を行った。

2. 実験装置と方法

本実験に用いた ECR プラズマ陽極酸化装置は、図 1 (a) で示すようにステンレス鋼 SUS 304 製の真空槽で構成されており、アルミナの入射窓から導入されたマイクロ波 (2.45 Hz) と電磁石による磁界 (875 Gs) との相互作用で ECR プラズマを生成する⁽⁶⁾。また、(b) 図に示すように真空槽の壁面に光取出し用の石英窓を設けた。プラズマ発光分光分析の際は、この窓に

分光器の集光レンズ部を密着するように取付けた。

酸化にあたっては、真空槽内を 10^{-3} Pa 程度まで排気した後、酸化ガスを導入し、常に排気しながら所定の気圧になるように調節した。酸化ガスとしては 99.99% の酸素ガス、99.99% の N_2O ガス、およびオゾナイザで生成した O_3 を含んだ酸素ガスを用いた。酸素ガスおよび N_2O ガスは直接ガスボンベからガス導入口を通じて真空槽に供給されるが、 O_3 はオゾナイザで発生させたものが供給される。オゾナイザの原料ガスとしては上記の純度をもつ酸素ガスを用いた。本実験で使用したオゾナイザは、富士電機製富士高濃度オゾナイザ HO-72 で、オゾン発生量 72 g O_3 /h、オゾン濃度 170 mg/Nl の能力をもつ。なお、 O_3 を含んだ酸素ガスによる ECR プラズマは酸素ガスの場合と同様に安定したプラズマであった。また N_2O ガスを用いた ECR プラズマはより広範囲の気圧領域で安定しており、酸化特性の再現性も高いことが観察された。

酸化は真空槽の管壁に対して試料に直流電圧を印加し、試料を流れる電流が常に一定となるようにして行った。電流値は、試料の表面電位がプラズマ空間電位と等しくなるように設定した⁽⁶⁾。被酸化試料は、抵抗率 $2.0 \sim 5.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、結晶軸 $\langle 100 \rangle$ 、鏡面研磨の n 形および p 形の Si ウェーハを $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の形状に切出した後、洗浄したものを用いた。また Si ウェーハ試料は電磁石の中心から 12 cm のところに配置した。

3. 結果と考察

〈3・1〉 プラズマ発光分光分析 この方法による酸化膜の成長過程を調べるために発光分光分析法を用

図 1 ECR プラズマ陽極酸化装置 (単位: mm)

Fig.1. ECR plasma anodization system (unit: mm).

いて、ECR プラズマ中の酸化活性種の検出を試みた。

プラズマの発光分光スペクトルは、真空槽の壁面の石英窓を通じて集光した光を分光し、光電子増倍管を通じて増幅した後、レコーダで記録することによって得た。なお、測定には島津製作所製小形分光器スペクトロメイト SPG-100 S およびプラズマモニタ専用付属装置一式を使用した。なおこの分光器のグレーティング溝数は 1,610 本/mm で、測定波長領域は 200～900 nm である。

まず、酸素ガスをを用いた場合の結果を示す。酸化膜は前報と同様、初期においては時間にほぼ比例して成長するが、時間の経過と共にその成長率は減少する傾向を示す⁽⁹⁾。そこで、プラズマ生成条件としてのマイクロ波入力電力および酸素ガス圧を適宜設定して p 形 Si ウェーハを酸化した場合の酸化初期の酸化膜成長速度 r および酸化電流効率 α を求めた。ここで、酸化膜成長速度は酸化後、酸化膜厚を測定することに

図 2 酸化初期の酸化膜成長速度および酸化電流効率のマイクロ波入力電力依存性

Fig. 2. Dependence of oxide growth rate and current efficiency at the start of anodization on microwave input power.

図 3 酸化初期の酸化膜成長速度および酸化電流効率の酸素ガス圧依存性

Fig. 3. Dependence of oxide growth rate and current efficiency at the start of anodization on oxygen pressure.

よって単位時間に対する酸化膜の成長速度を求めたもので、酸化電流効率は酸化膜の成長が Faraday's law に従うものとして試料に通じる全電気量に対する酸化膜の成長に寄与するイオンによる有効電気量の割合から算出した⁽⁷⁾。図 2 は、酸素ガス圧をそれぞれ 0.27 Pa および 1.3 Pa とした場合の、 r および α のマイクロ波入力電力依存性を示す。同図において、 r はマイクロ波入力電力が増加するのに伴って単調に増加する。 α はこの範囲であまり大きな変化をせず、緩やかなピークをとる傾向にある。図 3 は、 r および α の酸素ガス圧依存性を示す。なお、マイクロ波入力電力は 300 W とした。同図より、 r および α はそれぞれ、0.3 Pa、および 7 Pa 程度で最大となることがわかる。

図 4 は酸化時に測定したプラズマの発光分光スペクトルの例を示す。プラズマの生成条件は、マイクロ波入力電力がともに 300 W、酸素ガス圧がそれぞれ、1.3 Pa [(a) 図]、 2.7×10^{-1} Pa [(b) 図] である。これらのスペクトルにおいて、O (777.2 nm)⁽⁸⁾ および O_2^+ (597.3 nm)⁽⁹⁾ による遷移に相当する発光が確認され

(a) 1.3 Pa, 300 W

(b) 2.7×10^{-1} Pa, 300 W

図 4 酸素ガスの ECR プラズマ発光分光スペクトル

Fig. 4. ECR plasma emission spectra of oxygen.

る。また、各酸素種の発光強度は気圧によって異なり、例えばこの場合の原子状酸素Oの発光強度は 2.7×10^{-1} Paの場合のほうが大きいことがわかる。このようにしてスペクトルから得られる、O(777.2 nm)および O_2^+ (597.3 nm)の発光強度を、マイクロ波入力電力依存性として図5に示す。プラズマ生成条件としては図2の場合と同様、酸素ガス圧をそれぞれ0.27 Paおよび1.3 Paとして、マイクロ波入力電力を150 Wから700 Wまで変化させた。図6は、マイクロ波入力電力を300 W、酸素ガス圧を 10^{-2} ~ 10 Paの範囲で変化させた場合の、O(777.2 nm)および O_2^+ (597.3 nm)による発光強度の酸素ガス圧依存性を示す。ここで、図5に示されるように、マイクロ波入力電力の増加に伴って両酸素種からの発光強度はともに増大するため、両者における電力依存性の相違を観察することは困難である。しかし、図6に示されるように、酸素ガス圧に対してはOと O_2^+ からの発光強度の変化の様子は異なっている。すなわち、 O_2^+ か

図5 プラズマ発光強度のマイクロ波入力電力依存性

Fig. 5. Dependence of plasma emission intensity on microwave input power.

図6 プラズマ発光強度の酸素ガス圧依存性

Fig. 6. Dependence of plasma emission intensity on oxygen pressure.

らの発光強度は酸素ガス圧に対して単調に減少し、 O_2^+ の密度がガス圧の増加に伴って減少することを示している。これは、電子密度の酸素ガス圧依存性とよく一致している⁽³⁾。一方、Oからの発光強度は、0.3 Pa程度で最大となる。またガス圧に対するOからの発光強度の変化を図3の酸化膜の成長速度の変化と比較すると、両者は傾向的によく合っていることがわかる。このことは、プラズマ中での原子状酸素が酸化反応において重要な役割を果たすことを示唆するものと考えられる。なおこの結果は、プラズマ中に存在する発光種の検出によって得られたものであるため非発光種についての挙動は不明であるが、前回⁽³⁾⁽⁶⁾酸化条件による酸化膜の成長速度の変化、XPSによる組成分析などから得られた結果と一致する。

次に、酸化ガスとして、 N_2O ガスおよび O_3 ガスを用いた場合の結果を示す。図7は、それぞれの場合の酸化膜成長速度のマイクロ波入力電力依存性を示す。なお同図には比較のため、図2の酸素ガスの場合の結果を併せて記してある。またガス圧はすべての場合で1.3 Paとした。 N_2O ガスを用いた場合の酸化膜成長速度は、 O_2 ガスの場合に比較してやや低くなる傾向があるが、ほとんど差異はない。 O_3 ガスを用いた場合の酸化膜成長速度は、マイクロ波入力電力の大きい領域においては、他のガスの場合に比較して大差はないが、マイクロ波入力電力が小さくなるに従ってより大きくなり、その差は顕著となる。図8は、ガス圧を1.3 Paとした場合の、プラズマからのOの発光強度のマイクロ波入力電力依存性を示す。同図においても N_2O ガスを用いた場合と O_2 ガスを用いた場合とでは大きな差はないが、 O_3 を含んだ酸素ガスを用いた場合では小さいマイクロ波入力電力領域においてOの

図7 各種酸化ガスを用いた場合の酸化膜成長速度のマイクロ波入力電力依存性

Fig. 7. Dependence of oxide growth rate on microwave input power in the case of utilizing different types of oxidizing gas.

図 8 各種酸化ガスを用いた場合のプラズマからの O の発光強度のマイクロ波入力電力依存性
Fig. 8. Dependence of plasma emission intensity on microwave input power in the case of utilizing different types of oxidizing gas.

発光強度はより大きくなることが示される。これらの結果から、酸化膜成長速度の変化と O の発光強度の変化は傾向的に一致することがわかる。従って、酸化ガスの種類によらず、酸化膜成長速度と O の発光強度において密接な関係が存在することが確認される。

以上の結果は、プラズマ中に存在する原子状酸素が Si の酸化膜の成長において重要な役割を果たす直接的な因子であり、バルクプラズマあるいはプラズマシースでの原子状酸素の生成過程が酸化膜成長を律速する過程となることを示唆するものである。ところで一般に陽極酸化の場合、酸化膜にかかる電界がイオン種の輸送を強める効果をもつことから、酸化膜の成長は、原子状酸素の負イオン化によって生成された O^- と Si の正イオンのいずれか一方、あるいはその両方が酸化膜中を電界によってドリフトし、Si-SiO₂界面、あるいは SiO₂表面で相手側のイオン種あるいは原子と結合することに基づくと考えられている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。これらのことを考慮すれば、酸化種の生成まで含めた酸化反応の過程は次のように考えられる。まず、プラズマで生成された O が酸化膜の表面に吸着する。この O の一部は表面に析出してきた Si イオンと直接結合し酸化膜を生成することもあるが、その大半は酸化膜の表面でプラズマからの電子の付着によって O^- となり、酸化膜に存在する電界によって Si-SiO₂界面に向けてドリフトしはじめる。そして O^- は、酸化膜表面近傍あるいは Si-SiO₂界面で、界面あるいはその他の部分に存在するダングリングボンドなどから生成された Si イオンと結合し、酸化膜を生成する。

ただここで、プラズマ中に存在する粒子で酸化反応に寄与すると思われる活性な酸化種として、プラズマ中で生成される O^- の挙動を考慮する必要がある⁽¹²⁾。

このプラズマ中の O^- は、当初から酸化反応過程を律速する直接的な因子として最も妥当性の高いものと考えられていた⁽¹³⁾。このことは多くの実験結果からも示唆されている。例えば、プラズマの生成方法によって酸化膜成長速度が大きく相違するのは各方式によって発生する O^- の量が異なることによると定性的に説明されていた⁽¹⁴⁾。確かに、実験装置の相違などによる酸化膜の成長速度が O^- 密度と相関関係があることは実験的に観察されている⁽¹⁵⁾。しかし、実際にプラズマ中に存在する O^- の密度を測定したところ、この密度は酸化膜の成長に必要な O^- の密度よりはるかに少ないことがわかり、プラズマ中の O^- は酸化反応に直接寄与するものでないことが判明した⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾。そこで、プラズマ中での気体粒子の反応現象から、 O^- の発生過程においてその密度に依存した量の活性な原子状酸素 O が生成され、しかもその量は O^- よりもはるかに多量となることが示された⁽⁶⁾。これは、 O^- の発生が主に O₂ の解離と電子付着に基づいており、 O^- の生成のための電離電圧よりも O の生成に必要な解離電圧のほうが低いことによるものである。従って、プラズマ中で生成された O^- は酸化膜の成長に寄与する因子の一つとなりうるが、直接的な酸化種とはならず、むしろ上述したようにプラズマ中で生成された原子状酸素が酸化反応を律速する因子であると考えられる。

〈3・2〉 XPS, AES による酸化膜の評価 前報では、酸素ガスを用いた ECR プラズマ陽極酸化で作成した酸化シリコン薄膜について XPS による酸化膜の評価を行ったが⁽³⁾、ここでは N₂O ガスおよび O₃ を含んだ酸素ガスを用いた場合に得られた酸化膜を XPS および AES によって評価した結果を述べる。なお、今回測定に用いた装置はアルバック社製 Model 255 複合型表面分析器である。

まず、N₂O ガスを用いた ECR プラズマ陽極酸化で作成した酸化膜の表面解析を行った。酸化シリコン膜内部の化学結合状態を調べるために、Ar イオンスパッタにより酸化膜をエッチングし、そのつど XPS および AES によって測定するという操作を繰返して行った。測定に用いた試料は、N₂O ガス圧 1.3 Pa、入射マイクロ波電力 300 W、酸化電流 5 mA の条件で n 形 Si ウェーハを酸化したもので、酸化膜厚は 250 Å 程度である。図 9 は XPS 測定によって得られた広域スペクトルの例を、図 10 は AES による測定結果の例を示す。両図とも、(a)図は as-grown 状態の酸化膜について測定したものの、(b)図は酸化膜表面を 15 分間スパッタエッチングした試料について測定した結果

(a) as-grown 状態の酸化膜試料について測定したもの

(b) 15 分間のスパッタエッチングした後の酸化膜試料について測定したもの

図 9 X 線光電子スペクトル
Fig. 9. XPS spectra.

である。なお、Ar イオンスパッタによる酸化シリコン膜のエッチング速度は約 $10 \text{ \AA}/\text{min}$ である。これらの XPS および AES の両測定によって、Si, O, C および F が検出されるが、N は全く検出されなかった。F が検出されたことについては、酸化にあたってシリコンウェハ表面を HF で洗浄する際に、F 原子がシリコン表面に吸着したかあるいはシリコンウェハのごく浅い表面層に取込まれたことによるものと考えられる。一方、N が検出されなかったことは、 N_2O ガスプラズマ中に多量の窒素種が存在するにもかかわらず、N は O に比較して活性度が低いため Si あるいは SiO_2 の内部に極めて取込まれにくいことを示唆する。ここで、XPS 測定における各原子の結合エネルギーの算出には、C 1s ピークをサンプルのチャージアップの基準として用いた。すなわち、同図において C 1s のチャージアップが 1.4 eV であるので、実際の各原子がピークをとる結合エネルギーはこのチャージアップ分を差引くことによって得られる。例えば、Si 2p の場合には、 $104.85 - 1.4 = 103.45 \text{ eV}$ となる。この値はデータブックの 104.4 eV とほぼ一致するものである。上前の結果から as-grown 状態の酸化膜の元素組成比を求めるとほぼ $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$ となり、 N_2O ガスを用いた方法によっても酸素ガスを用いた場合⁽³⁾と同様の酸化膜が生成されることが示される。

(a) as-grown 状態の酸化膜試料について測定したもの

(b) 15 分間のスパッタエッチングした後の酸化膜試料について測定したもの

図 10 オージェ電子スペクトル
Fig. 10. AES spectra.

図 11 酸化シリコン薄膜のオージェ
デプスプロファイル

Fig. 11. Auger depth profile of the atoms
in the silicon oxide thin film.

次に、AES で調べた酸化シリコン薄膜の深さ方向の元素組成プロファイルを図 11 に示す。縦軸はオージェピークの高さから計算した各元素の組成割合で、横軸はスパッタ時間である。図に示されるように、 SiO_2 -Si 界面付近を除いて、Si と O の組成比はほぼ $1 : 2$ であることがわかる。なお、C は、測定時に試料表面に吸着することも考えられるが、C の分布が SiO_2 -Si 界面付近でピークとなることから、F と同

様、酸化前からシリコンウェーハ表面に吸着した可能性が大きい。

ところで、スパッタエッチングした試料について測定した結果には、 SiO_2 -Si 界面から離れたところでも Si 2p ピークの半値幅が広がり、サブオキシドの存在を示唆するものもある。これについては、酸化膜が非化学量論的な元素結合によって構成されているとも考えられるが、酸化膜をスパッタリングする場合に多くみられるような酸化膜表面の原子結合状態の変化によること⁽¹⁷⁾が考えられる。

そこで、スパッタエッチングによる表面構造への影響を明らかにするために、化学エッチング法で SiO_2 試料をエッチングし、これについて XPS および AES による表面分析を行った。この測定は化学エッチング後に XPS および AES 測定をするという操作を 2 回繰返した。エッチングには、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=15:10:300$ (体積比) から成る P エッチ液を用いた。これによる酸化シリコンのエッチング速度は、約 10Å/s である。なお、測定に用いた試料は N_2O ガスプラズマ中で生成した酸化シリコン膜で、膜厚は約 100Å である。5 秒間化学エッチングした後の測定では、以下の結果が得られた。

(1) XPS による Si 2p の測定データにおいて基板 Si の信号が若干検出されており、残りの酸化膜厚が $50\sim 70\text{Å}$ 程度である。

(2) Si と O の組成比はほぼ 1:2 である。

(3) XPS 測定による O 1s および Si 2p のピークはともに単一のガウス分布で近似でき、サブオキシドは存在しない。

また 10 秒間化学エッチングした後の測定からは、以下の結果が得られた。

(1) 酸化シリコン膜はほとんどエッチングされ、極めて薄い酸化層が残っている。

(2) AES ではあまり鮮明には観察されないが、XPS では F が混入していることが確認され、しかも F は SiO_2 -Si 界面付近に多く存在する傾向がある。

(3) XPS による O 1s ピークの形状、半値幅に変化はない。

(4) Si 2p のピークからは、基板 Si と SiO_2 のそれぞれのピークのほかにサブオキシドが若干観察されるが、wet の陽極酸化膜のものと比較して同程度かそれ以下である。

このように、化学エッチングすることによって得られた試料を測定した結果から、酸化膜表面から Si 酸化膜-Si 界面までの広い領域において、Si と O の組成比はほぼ 1:2 であることが確認される。従って、ス

パッタエッチングした試料について測定した際に観察されるサブオキシド様のものは、大部分がスパッタエッチングの影響によって表面構造が荒らされるために生じるものであることが示唆される。

ここで、上述の実験結果で示されるように、F 原子および C 原子の深さ方向濃度分布がともに、 SiO_2 -Si 界面付近で最大となる傾向があることは着目すべきことで、酸化種の挙動を明らかにするという観点から興味深い。酸化膜成長における酸化種などの挙動に関する主なモデルとしては次のようなものがある。

(1) 酸化膜表面で生成された可動酸化種である O^- が SiO_2 -Si 界面まで移動し、そこで Si ダングリングボンドあるいは Si イオンと結合する。

(2) Si イオンが SiO_2 を移動し、酸化膜表面で O^- と結合する。

上述したように、C 原子および F 原子が酸化前にシリコンウェーハに吸着したものであるとすると、酸化膜中でのそれぞれの濃度分布が SiO_2 -Si 界面で最大となることから、酸化膜は SiO_2 -Si 界面より外側で新たに成長したものであると考えられる。従って酸化モデルとしては、上記(1)の Si イオンが酸化膜を移動するとみなすのが妥当である。ただ、Si イオンが酸化膜を移動するとしても、酸化膜の生成に寄与するイオン伝導がすべて Si イオンのみによるものであるとすることは考えにくい。このことについて O イオンが移動するというモデルとしては、

(3) 酸化膜表面で生成された酸化種 O あるいは O^- が酸化膜表面で SiO_2 を構成する O と入換わることによって、いままで SiO_2 を構成していた O が可動酸化種となる。またその O は隣接する SiO_2 の構成要素である O と順次入換わるといふ動きをする。そして、遂には SiO_2 -Si 界面で SiO_2 を構成する O が解離し、これが Si イオンと結合する⁽¹⁸⁾。

(4) 酸化種 O あるいは O^- が SiO_2 -Si 界面を目指して酸化膜表面から酸化膜を移動する途中で SiO_2 を構成する O と入換わり、酸化反応が進行する⁽¹⁹⁾。などの過程が提唱されている。このことを考慮して次のような酸化モデルが示唆される。図 11 から推測されるように SiO_2 -Si 界面の近傍には薄いサブオキシド(SiO_x ($0 < x < 2$))の層が生成されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。これはこの部分が Si 基板に近いので、Si 過剰になるためである。そして、酸化開始時に、Si イオンは SiO_x 中を移動し、表面層で O^- と結合して SiO_2 を生成する。その後は、Si イオンは SiO_2 を横切ることは困難であるので、上記(3)あるいは(4)の過程を経て SiO_2 を移動してきた O^- と、 SiO_2 - SiO_x 界面において結合

図 12 C-V 特性曲線の測定例
Fig. 12. Example of C-V characteristic curve.

する。このようなモデルを想定すれば、酸化前に Si 基板に吸着していた C 原子および F 原子の層は SiO₂-Si 界面近傍に存在することが理解でき、また、一般にいわれているように、O⁻が SiO₂を移動するという Si 酸化における酸化種の挙動と矛盾しない。従って、以上の結果は、O イオンおよび Si イオンともに、酸化膜中を移動するという酸化過程⁽¹¹⁾を支持するものと考えられる。

他方、O₃を含んだ酸素ガスを用いて酸化した薄膜試料についても同様の方法によって表面解析を行った。測定試料は、酸化条件であるガス圧、電力とも上述の N₂O の場合と同じにして作成したものである。エッチングをしていない as-grown 状態の膜表面についての XPS 測定では、O 1s ピークおよび Si 2p とも単一のガウス分布となり、それらの半値幅は熱酸化膜と同一の値 (O 1s: 1.95 eV, Si 2p: 2.0 eV) となった。これらのことから、O₃ガスを用いた場合では、図 7 で示したように、酸化膜の成長速度が相違するにもかかわらず、得られる酸化シリコン薄膜の化学状態、組成、不純物などの表面状態は O₂, N₂O を用いた場合とほぼ同じで、化学量論的な SiO₂が生成されることが示された。

〈3・3〉 界面準位密度 微視的には酸化膜の内部構造および界面状態は酸化膜生成条件によって敏感に変化するものと思われる。このことから、as-grown 状態の SiO₂膜を用いて作成した MOS 素子について C-V 特性を測定し、界面準位密度を求めることによって酸化条件などによる界面状態の変化を調べた。C-V 測定および界面準位密度の計算は、高速 C-V 測定用プログラマブル DC バイアス掃引装置付き LCZ

—○—○—: O₂, —□—□—: O₃, —×—×—: N₂O
図 13 界面準位密度とガス圧の関係
Fig. 13. Relation between interface state density and pressure.

メータ (横河ヒューレットパッカード社製 4277 A H 04), GP-IB インタフェースおよびパーソナルコンピュータ (日本電気社製 PC-9801 VX) から構成される自動計測システムを用いて行った。なお、界面準位密度の計算は Zaininger ら⁽²²⁾⁽²³⁾の方法に基づいた。

図 12 は C-V 特性曲線の一例を示す。横軸は上部金属電極に印加したバイアス電圧 V で、縦軸は蓄積層が形成されているときの容量 C_0 に対する容量 C の比 C/C_0 である。この場合の試料は n 形 Si 基板を酸化したもので、酸化膜厚は 550 Å である。図 13 は酸化ガスの気圧を変えて酸化した場合の界面準位密度の変化を示す。なお、酸化時でのマイクロ波入力電力は 300 W とした。同図において界面準位密度は、1 Pa 以上の気圧では $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 程度のほぼ一定の値となるが、0.1 Pa 以下の気圧領域では高真空になるに伴って増加する傾向がある。またガスの種類についていえば、界面準位密度は酸素ガスおよび O₃を含んだ酸素ガスの場合ではほぼ同様な変化を呈するが、

図 14 界面準位密度とマイクロ波入力電力の関係

Fig. 14. Relation between interface state density and microwave input power.

これらに比較して N_2O の場合では高真空領域において大きな値となる。図 14 は O_3 を含んだ酸素のガス圧をそれぞれ 0.13 Pa および 1.3 Pa で酸化した試料のマイクロ波入力電力による界面準位密度の変化を示す。同図から、界面準位密度はマイクロ波入力電力が小さいほど増加することがわかる。また気圧が低いほうが全体的に界面準位密度が大きい値となることは図 13 で示した傾向と一致している。ここで得られた as-grown 状態の界面準位密度の値は、熱酸化膜に関して報告されている値⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾に近いものとなっている。

図 13 で示すような、気圧および酸化ガスの種類による界面準位密度の変化は、酸化膜生成時におけるイオン種のスパッタによる酸化膜の構造変化に基づくものと考えられる。スパッタの作用が大きいほど、Si の未結合手が増加し、禁制帯中の特定のエネルギー位置に界面準位を形成することが知られている⁽²⁶⁾。従って気圧が低いほど、イオン密度およびイオンによるスパッタエネルギーはともに増大するため⁽⁶⁾、界面準位密度が増加するものと考えられる。また N_2O ガスプラズマ中には多量の窒素系のイオン種が含まれている。窒素系のイオン種（主に N_2^+ ）によるスパッタ率が酸素系のイオン種（主に O_2^+ ）よりも高いため、 N_2O ガスプラズマ中で酸化したほうが界面準位密度は大きくなり、図に示すようなガスの種類による界面準位密度の相違が生じるものと考えられる。一方、図 14 でのマイクロ波入力電力による界面準位密度の変化については、マイクロ波入力電力によって荷電粒子のエネルギーが大きく変化しないこと⁽⁶⁾、そしてこの気圧範囲内 ($P=0.13$ Pa, 1.3 Pa) においては、図 13 で観察されるようにスパッタの界面準位密度への影響が顕著でないことから、むしろ酸化膜生成時での基板温度が支配的であると思われる。すなわち、酸化温度が低くなるにつれて、酸化膜の密度は高くなり、そしてこの

密度の増大は界面近傍に欠陥の増加をもたらすと考えられている⁽²⁷⁾。また、酸化膜中に H_2O や H あるいは OH 結合が混入する可能性があるが⁽²⁸⁾、酸化温度が高いほど、この不純物の密度は小さくなる。従って、マイクロ波入力電力が小さいほど、試料温度は低いので、界面での欠陥や不純物が多くなり、これに基づいて界面準位密度が高くなるものと考えられる。

以上のことから、界面状態は膜成長時におけるプラズマの状態に微妙に影響を受け、酸化膜の構造状態や電気的性質などの諸特性が敏感に変化するものと考えられる。そしてまた、これらの構造欠陥が、全体からみればわずかではあるが、前節で述べたサブオキサイドなどの酸化膜の構造変化の原因になるものと思われる。

4. む す び

各種酸化ガス (O_2 , O_3 , N_2O ガス) を用いた ECR プラズマ陽極酸化によって Si ウェーハを酸化した場合の酸化過程および生成酸化膜の構造などについて調べた。それらの結果を要約すると以下ようになる。

(1) 酸素ガスプラズマを用いた場合の酸化膜成長速度は、 $10^{-1} \sim 1$ Pa の気圧範囲内で最大となった。またプラズマ発光分光分析から、プラズマ中の原子状酸素密度が気圧に対して顕著に変化し、その変化は酸化膜成長速度の気圧変化と傾向的に一致した。そしてガス種を換えて酸化した場合も、酸化膜成長速度は原子状酸素の密度に依存する結果が得られた。これらのことから原子状酸素は酸化過程にあって極めて重要な因子であることが示唆された。

(2) XPS および AES による as-grown 状態の酸化膜の組成分析から N_2O ガスおよび O_3 を含んだ酸素ガスをを用いた方法によってほぼ化学量論的な SiO_2 が生成されることを確認した。またこの結果から、 SiO_2 と Si の間にごく薄いサブオキサイド [SiO_x ($0 < x < 2$)] 層が存在すること、およびその層を Si イオンが横切って移動し SiO_2 - SiO_x 界面で O の負イオンと結合するという酸化モデルが示唆された。

(3) as-grown 状態の SiO_2 膜を用いて作成した MOS 素子の C-V 特性から、界面準位密度は熱酸化法によって作成されるものと同様であることがわかった。また、酸化ガスや酸化条件によって界面準位密度の値は相違する傾向があることが観察された。このことは、酸化膜質がプラズマ中のイオンのスパッタあるいは酸化温度の影響を受けて変化することに基づいたものであると考えられた。

ECR プラズマ陽極酸化は、低温処理が可能で、膜

厚制御が容易であるという、熱酸化法にはない極めて重要な利点を有している。そして今回、酸素ガス以外の酸化ガス (N_2O , O_3) を用いることによって熱酸化膜に匹敵する酸化シリコン膜を形成できた。従って、ガス種によって放電開始電圧、放電気圧領域、放電状態の安定性、そして酸化種の挙動などが相違することから、ガス種を選択することによって用途に適した、あるいは一連の他の工程と整合性の良い酸化状態を実現する可能性があるものと思われる。ただ、ULSI への応用のためには酸化過程や酸化膜の物性など不明な点も多く、更に詳細な検討が待たれる。

本研究を行うにあたり、XPS および AES による表面解析において御協力、御助言いただいた北海道職業訓練短大教官 橋詰 保氏、およびプラズマ発光分光分析において測定装置を御提供いただいた島津製作所代理店安武科学器械(株) 安武信保氏、ならびにオゾナイザを御提供いただいた日本酸素(株) 本社および北九州営業所の各位に深く感謝いたします。

(平成 3 年 3 月 14 日受付, 同 3 年 5 月 20 日再受付)

文 献

- (1) 松村: 「ECR プラズマ陽極酸化による SiO_2 膜の形成」, 半導体プロセス講座 酸化膜の形成と信頼性評価技術, p. 11 (平 2) リアライズ社
- (2) 服部: 「薄いシリコン酸化膜とその界面の構造」, 応用物理, 56, 1412 (昭 62-11)
- (3) 松村: 「ECR プラズマ陽極酸化による SiO_2 薄膜の生成」, 信学論, J73-C-II, 498 (平 2-9)
- (4) V. Q. Ho & Sugano: "An improvement of the interface properties of plasma anodized SiO_2/Si system for the fabrication of MOSFET's", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, 1060 (1981)
- (5) S. Kimura, E. Murakami, K. Miyake, T. Warabisako, H. Sunami & T. Tokuyama: "Low temperature oxydation of silicon in a microwave-discharged oxygen plasma", *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1460 (1985)
- (6) K. Matsumura: "Anodization of Al in microwave-discharged oxygen plasma", *J. Appl. Phys.*, 65, 5105 (1989)
- (7) K. Ando & K. Matsumura: "Current efficiency in the plasma anodization of aluminium", *Thin Solid Films*, 52, 153 (1978)
- (8) B. N. De & J. A. Woollam: "Ellipsometric study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Si}$ and $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{quartz}$ ashed in an oxygen plasma", *J. Appl. Phys.*, 66, 5602 (1989)
- (9) R. W. B. Pearce & A. G. Gaydon: The identification of molecular spectra (1963) Chapman & Hall LTD
- (10) J. R. Ligenza & M. Kuhn: "DC arc anodic plasma oxidation—a new vacuum process for solid state device fabrication", *Solid State Technology*, p. 33 (1970-12)
- (11) V. Q. Ho & Sugano: "Selective anodic oxidation of silicon in oxygen plasma", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27, 1436 (1980)
- (12) K. J. Barlow, A. Kiermasz, W. Eccleston & J. L. Moruzzi: "Ionic species responsible for the plasma anodization of silicon", *Appl. Phys. Lett.*, 53, 57 (1988)
- (13) G. J. Tibol & R. W. Hull: "Plasma anodized aluminum oxide films", *J. Electrochem. Soc.*, 1368 (1964)
- (14) J. F. O'Hanlon & W. B. Pennebaker: "Negative ion extraction from the plasma during anodization in the dc oxygen discharge", *Appl. Phys. Lett.*, 18, 554 (1971)
- (15) J. F. O'Hanlon: "Plasma anodization of metals and semiconductors", *J. Vac. Sci. Technol.*, 9, 217 (1976)
- (16) G. Olive, D. L. Pulfrey & L. Young: "The role of plasma negative ions in plasma anodization", *Thin Solid Films*, 12, 427 (1972)
- (17) 浅野・斉藤・光延・小島・土佐・吉原: 「XPS, AES による Nb 酸化膜の評価」, 表面科学誌, 8, 216 (1987)
- (18) J. Perriere, J. Siejka & R. P. H. Chang: "Study of oxygen transport processes during plasma anodization of Si between room temperature and 600°C ", *J. Appl. Phys.*, 56, 2716 (1984)
- (19) S. Kimura, E. Murakami, T. Warabisako, E. Mitani & H. Sunami: "An ^{18}O study of oxygen exchange phenomena during microwave-discharge plasma oxidation of silicon", *J. Appl. Phys.*, 63, 4655 (1988)
- (20) R. S. Bauer & R. Z. Bachrach: "Intermediate oxidation state of Si(111): core photoelectron absorption vs. chemical shifts", *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 509 (1980)
- (21) T. Suzuki, M. Muto, M. Hara, K. Yamabe & T. Hattori: "Depth profiling of Si- SiO_2 interface structures", *Japan. J. Appl. Phys.*, 25, 544 (1986)
- (22) K. H. Zaininger & F. P. Heiman: "The C-V technique as an analytical tool part1", *Solid State Technology*, p. 49 (1970-5)
- (23) K. H. Zaininger & F. P. Heiman: "The C-V technique as an analytical tool part 2", *ibid.*, p. 46 (1970-6)
- (24) S. M. Sze: "Physics of semiconductor devices (2)", p. 454 (1969) Wiley interscience
- (25) P. V. Gray & D. M. Brown: "Density of SiO_2 -Si interface states", *Appl. Phys. Lett.*, 8, 31 (1966)
- (26) N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter & P. J. Caplan: "Characteristic electronic defects at the Si- SiO_2 interface", *ibid.*, 43, 563 (1983)
- (27) G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava & E. A. Irene: "Low temperature oxidation of crystalline silicon", Proc. 18th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Stockholm, 1986, Vol. 1, 263, ed. O. Engstrom (World Scientific, Singapore, 1986)
- (28) 服部: 極微構造エレクトロニクス (難波進編), p. 74 (昭 61) オーム社

松 村 幸 輝 (正員)

昭和 23 年 10 月 19 日生。53 年大阪市立大学大学院博士課程修了。政府 (労働省) 関係特殊法人雇用促進事業団 大阪職業訓練短期大学校電子情報システム系教官を経て、平成 3 年岐阜市立女子短期大学助教授、現在に至る。工学博士。プラズマエレクトロニクス, 半導体薄膜工学, 情報科学などに関する研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本表面科学会, 情報処理学会会員。