SIMOX 技術による SOI (silicon-on-insulator) 構造の形成過程

吉 野 明

日本電気(株) ULSI デバイス開発研究所 ㊟229 神奈川県相模原市下九沢 1120

(1993 年 10 月 5 日受理)

Formation Process of SOI (silicon-on-insulator) Structures Utilizing High Dose Oxygen Implantation Technology

Akira YOSHINO

ULSI Device Development Laboratories, NEC Corporation
1120 Shimokuzawa, Sagamihara, Kanagawa 229

(Received October 5, 1993)

SIMOX (separation by implanted oxygen) は、通常の単結晶シリコン基板の内部に高濃度の酸素イオンを注入した後、高温での熱処理を行うことによって SOI (silicon-on-insulator) 構造を形成する技術である。シリコン基板の表面近傍に注入された酸素原子とシリコン原子の化学反応によって SiO_2 層が合成される間に、この SiO_2 層の上部では固相エピタキシャル成長が進行し、見事な単結晶シリコン薄膜と急峻な Si/SiO_2 界面を有する SOI 構造が形成される。この表面現象では、酸素原子とシリコン原子の再配列過程が絶妙な速度バランスを保って進行するのである。本稿では、SIMOX 技術による SOI 構造形成過程の一端を紹介する。

1. はじめに

SiO_2 などの絶縁体層の上に単結晶シリコン薄膜を形成する SOI (silicon-on-insulator) 技術は、超高集積回路技術におけるいくつかの技術的課題を解決すること、緩和すること、あるいは新しい可能性 (デバイスの高性能化に発展する新しい物理現象) を見いだすことなどを目的として研究されている。SOI 構造を実現する方法としては、 SiO_2 層の上に堆積した多結晶シリコン層をレーザー照射によって熔融再結晶化 (単結晶化) する方法など、さまざまな方式が提案され、膨大な量の研究結果が報告されている¹⁾が、SOI 構造の基板上に高性能マイクロプロセッサなどを実現するためには、(i)シリコン層の結晶性と純度、(ii)膜厚の均一性、および(iii)これらの再現性と量産性が高くなければならない。多くの研究者の努力によって、いくつかの方式はデバイスの試作評価に耐える (上記(i)をほぼ満足する) レベルに到達した。これらの基礎研究が行われなかったならば、結晶成長や SOI デバイスに関する貴重な知見は蓄積されず、

SOI 技術の (理論的/実験的) 基礎は確立されなかったのである。しかしながら、上記(ii)と(iii)も考慮すると、1978 年に泉らが世界に先駆けて発表した SIMOX (separation by implanted oxygen) 技術²⁾が、上記(i)-(iii)のすべての点において突出して優れていること (こう断言できるレベルまで成長したこと) がわかる。

SIMOX 技術が他の SOI 技術と最も異なるのは、絶縁体である SiO_2 層を酸素イオン注入技術を用いて形成する点である。つまり、他の SOI 技術では非晶質の SiO_2 層あるいはサファイアなどの単結晶絶縁体層の上に単結晶のシリコン薄膜をエピタキシャル成長させようとするのに対して、SIMOX は、単結晶シリコン層の下に SiO_2 層を埋め込むというまったく逆の発想に基づいているのである。通常の単結晶シリコン基板の表面近傍に、イオン注入技術を用いて高濃度の酸素原子を導入してから高温熱処理を行うと、注入された酸素原子とシリコン原子の化学反応によって SiO_2 層が合成される。同時に、この SiO_2 層の上部では固相エピタキシャル成長が進行することによって単結晶シリコン層が形成され、急峻な

図1 1980年代初期における標準的な SIMOX 基板の構造 (加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 熱処理条件: 1150°C, 2h)

Si/SiO₂界面を有する SOI 構造が完成する。この表面現象では、酸素原子とシリコン原子の再配列過程が絶妙な速度バランスを保って進行するのである。本稿では、この驚異的な表面現象の一端を紹介する。

2. SIMOX 構造の歴史的变化

図1に、1980年代初期における標準的な SIMOX 基板の断面 TEM (透過電顕) 像を示す。加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 注入中の基板温度: $550 \pm 15^\circ\text{C}$, の条件で酸素イオン注入を行った後, 1150°C で2時間の熱処理を行うことによって厚さ 800 Å のシリコン層と厚さ 1800 Å の SiO₂ 層が形成される。図1の SIMOX 基板では、このシリコン層を種結晶として厚さ 3500 Å のエピタキシャル膜が気相成長されている。シリコン層と SiO₂ 層との界面、および SiO₂ 層とシリコン基板との界面は急峻でなく、エピタキシャル膜には転位が認められるが、ここでは、上記のシリコン層を種として見事なエピタキシャル膜が成長しているという事実 (種としての上記シリコン層の結晶性) に注目されたい。一方、最近の標準的な SIMOX 基板の断面 TEM 像を図2に示す。加速エネルギー: 180 keV, 注入量: $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 注入中の基板温度: $550 \pm 15^\circ\text{C}$ の条件で酸素イオン注入を行った後, 1280°C で12時間の熱処理を行うことによって厚さ 1800 Å のシリコン層と 5000 Å の SiO₂ 層が形成されている。この基板ではシリコン層と SiO₂ 層の界面がきわめて急峻になっている。遷移領域の幅は数原子層であり、界面単位密度も通常の熱酸化 SiO₂ 膜と同じレベルまで低下している。このような SOI 構造が実現できた結果、超薄膜 SOI デバイスの研究が急速に進展したのである。SIMOX 基板の SOI 構造と品質が飛躍的に向上した原因としては、(i) 酸素イオン注入の加速エネルギーを高くしたことによって注入損傷の度合が著しく減少したこと、(ii) イオン注入装置から

図2 最近の標準的な SIMOX 基板の構造 (加速エネルギー: 180 keV, 注入量: $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 熱処理条件: 1280°C, 12h)

の不純物元素の混入量が著しく減少したこと、(iii) 酸素イオン注入条件と高温熱処理条件を改良するための系統的な材料研究が行われたこと、(iv) 熱処理装置の清浄化技術が進歩して不純物元素の混入量が著しく減少したことなどが考えられるが、根本的に最も重要な事柄は、泉らの努力 (日米の共同開発) によって超大電流型酸素イオン注入装置³⁾が作られたことである。もしこの装置が誕生しなかったならば上記(i)と(ii)は実現されず、(iii)と(iv)に関するその後の急速な進歩は生じえなかったからである。次節では、上記(i)と(iii)に関係する筆者らの実験結果の一部を紹介する。

3. SIMOX 構造の形成過程

3.1 熱処理前の酸素濃度分布^{4,5)}

図3に、ラザフォード後方散乱スペクトルの測定から求めた、熱処理前の状態における酸素濃度の深さ方向分布の例を示す。加速エネルギーが一定の場合、注入量が増加してある臨界値 ($>1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) に達するとピーク濃度が一定になり、それ以上増加していないことがわかる。この一定値は SiO₂ 層内の酸素濃度に対応している。つまり、SiO₂ 層が注入中に合成されているのである。また、注入量の増加と共に SiO₂ 層の幅が増加し、

図3 熱処理前の状態における酸素濃度の深さ方向分布 (加速エネルギー: 200 keV)

図 4 酸素濃度の深さ方向分布
(加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, (a) 熱処理前, (b) 1150°C, 2h, (c) 1280°C, 2h, 図中の破線は熱処理前の分布を示している)

Si/SiO₂ 界面が急峻になっている。これは、SiO₂ 層にとって過剰な酸素原子が注入中に自己拡散して新しい Si/SiO₂ 界面を形成した結果である⁶⁾。これらは、Si-O 系でのみ観測されるきわめて特徴的な現象である。

つぎに、加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の条件で酸素イオン注入した場合の例として、X 線光電子分光測定によって求めた酸素濃度と Si2p スペクトルの深さ方向分布を図 4 と図 5 に示す (アルゴンによるスパッター速度は約 40 Å/min である)。図 4-(a) は、熱処理前の酸素濃度分布を示している。図 3 の場合よりも低い注入量で酸素濃度のピーク値が一定になっている。これは、酸素濃度分布の加速エネルギー依存性 (注入量が一定の場合、濃度分布の幅は加速エネルギーの減少と共に狭くなる) に起因している。図 5-(a) は、熱処理前の状態における Si2p スペクトルの深さ方向分布である。シリコン層表面から SiO₂ 層に向かって sub-oxide (SiO_x: $0 < x < 2$) のピーク位置が 99 eV から 104 eV へ徐々にシフトしており、図 4-(a) に示した酸素濃度分布とよく対応している。

3.2 酸素濃度分布の熱処理による変化^{4,5)}

図 4-(b), (c) に示した熱処理後の酸素濃度分布に対応する Si2p スペクトルの深さ方向分布を図 5-(b), (c) に示す。1150°C の熱処理を行った試料では、表面シリコン層と埋め込み SiO₂ 層との間に厚さ 200 Å 程度の SiO₂ 層がスパイク上に析出しており (図 4-(b)), これと埋め込み SiO₂ 層との間はシリコンと SiO₂ が混在 (sub-oxide は完全に消滅) した状態になっている (図 5-(b))。つまり、1150°C での熱処理中に析出酸化物とシリコン粒

図 5 Si2p スペクトルの深さ方向分布
(加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, (a) 熱処理前, (b) 1150°C, 2h, (c) 1280°C, 2h, 図中の矢印は Si/SiO₂ 界面 (表面側) の位置を示している)

がこの状態で安定化してしまうため、この温度で熱処理した SIMOX 基板の Si/SiO₂ 界面は急峻にならない (図 1) のである。一方、1280°C の熱処理を行った試料では急峻な界面が形成されている (図 4-(c))。これは、析出酸化物とシリコン粒が混在した上記の領域の析出酸化物、およびスパイク状に析出した酸化物が 1280°C での熱処理中に変形し、シリコン粒を SiO₂ 層の内部に閉じ込めながら新しい Si/SiO₂ 界面を形成した結果であると考えられる。また図 4-(b), (c) から、試料表面近傍の酸素原子は熱処理中に外方拡散しているのに対して、SiO₂ 層近傍の酸素原子は濃度勾配に逆らって内方移動し、SiO₂ 層の形成に寄与していることがわかる。次節では、後者の現象をもう少し詳しく調べるために行った実験の結果を紹介する。

3.3 熱処理中に生じる酸素原子の再配列過程⁷⁾

実験には、加速エネルギー: 150 keV, 注入量: $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 注入中の基板温度: $550 \pm 15^\circ\text{C}$, の条件で酸素イオン注入した SIMOX 基板を用いた。図 6 に、異なる温度で 5 分間だけ熱処理した試料の断面 TEM 像を示す。この実験は、昇温中に生じる構造変化を推定することを目的として行った。図 7 は、1280°C における等温熱処理中に生じる構造変化を示す断面 TEM 像である。図 8 は、この等温熱処理中に酸素濃度分布が変化する様

図 6 SIMOX 構造の熱処理による変化
(加速エネルギー: 150 keV, 注入量: $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 熱処理時間: 5 min)

図 7 SIMOX 構造の熱処理による変化
(加速エネルギー: 150 keV, 注入量: $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 熱処理温度: 1280°C)

図 8 酸素濃度分布の熱処理による変化
(加速エネルギー: 150 keV, 注入量: $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 熱処理温度: 1280°C)

子を示している。温度が 1150°C に達すると、100 Å 程度の大きさの酸化物が多数析出している (図 6-(b))。その大きさと発生密度は SiO_2 層に近づくにつれて増加しており、熱処理前の酸素濃度分布、および sub-oxide の分布 (データは割愛) とよく対応している。また、析出酸化物の形状にはシリコン基板の (100) 面と (111) 面に対応するファセットが認められる。これは、析出酸化物が周囲の酸素原子を取り込んで成長する過程 (シリコンを酸化する過程) の面方位依存性を反映している。このよ

うな面方位依存性が認められるという事実は、酸素イオン注入によって発生した注入損傷の度合いがかなり低いということを示しており、この試料に対して行ったラザフォード後方散乱スペクトルの測定結果⁴⁾ともよく対応している。加速エネルギー 80 keV で作製した SIMOX 基板では注入損傷の度合いが高い⁵⁾ため、析出酸化物にこのようなファセットは認められなかった。温度がさらに上昇すると試料表面近傍に析出していた小さな酸化物は消滅しているのに対して、 SiO_2 層に近い位置の析出物は大きさが増加して互いに接触し始めている (図 6-(c), (d))。臨界半径モデル⁸⁾によれば、各温度で決定されるある臨界半径よりも小さな析出物は分解・消滅して酸素原子を放出し、臨界半径より大きな析出物はその放出された酸素原子を取り込むことによって成長する。成長した析出物と析出物が接触すると、表面エネルギーが低下するように Si-O 結合の状態が変化する、つまり合体と変形が生じる。 SiO_2 層に近い位置に発生した析出物は SiO_2 層と直接に相互作用して SiO_2 層に取り込まれる方向に変化するが、 SiO_2 層から離れるにつれて酸化物の大きさと析出密度が減少し、接触や合体が生じにくくなる。これらの析出物は、臨界半径にも到達できないため

比較的短い時間で消滅し、放出された酸素原子は外方拡散する。より大きな析出酸化物や SiO_2 層と合体し始めた析出酸化物が相手に取り込まれるか溶解するかは、析出物の成長・変形速度と溶解速度の競争で決定される。

これらの過程に伴うシリコン原子の再配列現象はきわめて秩序正しく進行している。図6に示した断面 TEM 像の最表面の状態変化にも注目されたい。表面近傍の酸素濃度が速やかに低下しなければ、注入損傷の回復や良好な固相エピタキシャル成長は進行しないし、このように酸素原子とシリコン原子の再配列過程が絶妙な速度バランスを保って進行しなければ、良好な単結晶シリコン層は形成されない。このバランスが維持できない状態になれば、シリコン層には複雑な構造の欠陥が多数形成されると考えられる。一方、シリコン層と SiO_2 層との界面の状態が6時間と12時間でほとんど変化していないことから、この界面をより急峻にするためには熱処理温度をさらに高くしなければならないことが示唆される。

注入量がある程度高い場合には、図3に示したように、酸素イオン注入中にすでに界面形状が急峻になっているため、熱処理前後の酸素濃度分布に顕著な差が認められなくなる。この現象は急峻な界面を有する SOI 構造を形成するためにはきわめて好都合であるが、注入量がこのレベルに達するとシリコン表面が受ける注入損傷の度合いが急激に増加する⁴⁾ ため、シリコン層の転位密度が急増してしまう⁹⁾ という問題を含んでいる。そこで、酸素イオン注入技術と熱処理技術に関する研究⁹⁻¹³⁾ が続けられているのである。たとえば、酸素イオン注入中の基板温度を適切に制御することは「SIMOX 技術の誕生」にとって重要であったばかりでなく、今後さらに研究を進めるべき重要課題のひとつであると考えられる。原子間衝突による局所的な温度上昇やそれに伴う原子配列の乱れ、およびその後の構造安定化機構、注入損傷構造と結晶性回復機構の相関などに関しては、空想の域から抜け出せない状態がいまだに続いている。本稿で紹介できなかった多くの事柄や最近の進歩に関しては、文献9~13) を参照されたい。

4. おわりに

過去15年の間に SIMOX 基板の構造と品質は飛躍的に向上した。シリコン層の厚さは直径8インチの基板全面にわたって $2000 \pm 80 \text{ \AA}$ の精度で制御され¹⁴⁾、本質的に無転位とみなせる SIMOX 基板の作製条件も確認されている⁴⁾。しかしながら、シリコン層の固相成長機構

や結晶欠陥の形成機構、そして、本稿で紹介した酸化物の析出・溶解現象の機構などはまだ解明できていないのである。その原因としては、注入損傷構造があまりにも複雑であること、注入損傷の回復過程と酸素原子の再配列過程が独立でないこと、そしてこれらの問題自体が今まであまり広く知られていなかったこと、などが考えられる。近い将来、SIMOX 基板を用いた超高集積回路の性能や信頼性を詳しく解析する段階に至れば、シリコン層最表面の原子・電子構造、結晶欠陥や Si/SiO_2 界面の構造と性質を「表面科学的レベル」で深く理解することが不可欠になるため、新しい研究の進展が大いに期待される。

文 献

- 1) 古川静二郎：応用物理 **53**, 27 (1984).
- 2) K. Izumi, M. Doken and H. Ariyoshi: Electron. Lett. **14**, 593 (1978). または、泉 勝俊：応用物理 **58**, 1202 (1989).
- 3) 中嶋定夫, 大村泰久, 泉 勝俊：電子情報通信学会技術研究報告 **ED86-66**, 27 (1986).
- 4) A. Yoshino: Extended Abstracts of the 181st ECS Meeting **92-1**, 308 (1990). または、A. Yoshino: Proc. 5th Int. Symp. on Silicon-on-Insulator Technology and Devices (Edited by W. E. Bailey) ECS Proceedings Volume **92-13**, 321 (1992). to be published in the April issue of the J. Appl. Phys. (1994).
- 5) 吉野 明, 笠間邦彦, 浜野邦幸：電子情報通信学会技術研究報告 **SDM 87-39**, 73 (1987). (first presented at 1986 IEEE Semiconductor Interface Specialists Conf. San Diego, CA (1986): no proceeding).
- 6) S. Maeyama and K. Kajiyama: Jap. J. Appl. Phys. **21**, 744 (1982).
- 7) A. Yoshino, K. Kasama and M. Sakamoto: Nucl. Instr. and Meth. **B39**, 203 (1989).
- 8) J. Stoemenos and J. Margail: Thin Solid Films **135**, 115 (1986).
- 9) S. Nakashima and K. Izumi: Electron. Lett. **26**, 1647 (1989).
- 10) S. Nakashima and K. Izumi: J. Mater. Res. **5**, 1918 (1990).
- 11) S. Nakashima and K. Izumi: Nucl. Instr. and Meth. **B55**, 847 (1991).
- 12) S. Nakashima and K. Izumi: J. Mater. Res. **7**, 788 (1992).
- 13) S. Nakashima and K. Izumi: J. Mater. Res. **8**, 523 (1993).
- 14) Auberton Herve: private communication.