

称号及び氏名	博士（理学） 佐野 雄一
学位授与の日付	平成 19 年 10 月 31 日
論文名	「高濃度リンドーピングシリコンの表面・界面物性と表面モフォロジーの評価」
論文審査委員	主査 坂田 東洋 副査 古我知峰雄 副査 溝口 幸司 副査 溝川 悠介

論文要旨

高濃度にリンをドーピングしたシリコンは、超 LSI の基幹材料の一つで、MOSFET の電極としてよく使われてきた。金属の電極に置き換わって、高濃度リンドーピングシリコンがシリコンゲートやソース、ドレイン等に用いられることにより LSI の微小化・高速化・高周波化が飛躍したといっても過言ではない。ところで、LSI の微細化がナノスケールに入ろうとする今日、シリコンの表面・界面物性の評価と制御は著しく進展しているが、高濃度リンドーピングシリコンの原子オーダーの評価と制御は非常に遅れている。高濃度リンドーピングシリコン中のリンの界面偏析並びにゲート酸化膜中への拡散はゲート酸化膜の品質を下げる。そのため高濃度リンドーピングシリコンの表面・界面や高品質なシリコン酸化膜の形成を原子オーダーで制御することは重要な課題の一つとなっている。しかしながら高濃度リンドーピングシリコン表面と極薄酸化膜との界面における、シリコン酸化物とリンの組成と化学状態、表面・界面の形状変化などの物性評価は十分になされていない。

本研究では、極薄酸化膜/高濃度リンドーピングシリコンにおけるリンの挙動と界面の組成、化学状態、表面モフォロジーの相関を明らかにするため、単結晶 Si(100)を用いて、主として加熱による影響を調べた。評価法は X 線光電子分光法(XPS) (角度依存-XPS、スパッタ-XPS、ケミカルエッチング-XPS)、オージェ電子分光法(AES)及び定点観測-原子間力顕微鏡(AFM)法である。

本研究の今一つの課題は超純水洗浄と表面モフォロジーの相関についてである。現在の超 LSI 製造過程における Si ウェーハのクリーニングには主にウエットクリーニングが行われており、多種類の薬品が使用されている。今後更にウェーハの大口径化に伴い使用薬品量は増大するため、廃液処理など環境問題に対応する必要もあって、新しい洗浄技術や薬品の開発にしのぎが削られている。一般にウェーハ洗浄工程は超純水による洗浄で終了する。そこで原子オーダーで平坦且つ清浄な表面を得るために、超純水がシリコン表面に及ぼす影響を明らかにする必要がある。しかしながら現在 MOSFET に最もよく使用されている Si(100)の超純水による表面エッチングの機構についての議論は少なく、洗浄処理直後の表面の化学状態と表面モフォロジー変化の相関についてはほとんど報告されていない。高濃度リンドーピング Si(100)表面に超純水が及ぼすモフォロジー変化に関する報告は著者らのグループのものしかない。

本研究では、超純水洗浄におけるシリコン表面モフォロジーと表面の化学状態の相関についても、XPS と定点観測-AFM で詳細に評価した。

第1章では、本研究に関連する分野の研究の現状について述べ、本論文の目的を明らかにした。

第2章では、リンのドーピング方法とアニール処理の効果及び清浄表面について説明し、本研究で用いられた試料と実験方法について述べた。また実験装置、測定原理、シリコン清浄表面の基準となる XPS 標準スペクトルについて説明した。

第3章では、n 型単結晶シリコン(100) ($\rho=4\text{-}6\Omega\cdot\text{cm}$)に POCl_3 ガスを用いてリンを蒸着拡散させた高濃度リンドーピングシリコンを N_2 雰囲気中 750°C で拡散炉でアニールして極薄酸化膜を形成し、酸化膜や界面でのリンの挙動を XPS、AFM、AES で評価した。

バルク中のリンの濃度はスパッタ-XPS と SIMS の結果から 1%程度と見積もられた。HF 処理直後の基板の最表面領域の深さ方向分析は、光電子脱出角度を 15° 、 30° 、 90° (各々の光電子脱出角度は検出深さ 0.8nm、1.5nm、3.0nm に対応する。)と変えた角度依存-XPS で評価した。その結果、最表面領域に $\sim 129.3\text{eV}$ にピークを持つ未酸化のリン(P^*)が偏析しており、その P^* 濃度は $\text{P}^*(x)=\text{P}^*(0)\exp(-x/a_1)+\text{P}_b$ で表された。 $\text{P}^*(0)$ は最表面での P^* 濃度で 2.2%、減衰距離 a_1 は 0.5nm、 P_b はバルクのリンの濃度で 1%と見積もられた。

750°C アニールで形成した極薄酸化膜の深さ方向分析は、ケミカルエッチング法で行った。 $\text{P}2p$ 光電子ピークが SiO_2/Si 界面に近づくにつれて高エネルギー側にシフトすることを示した。これより基板側と酸化膜側で化学状態が異なる 2つの未酸化リンが存在することが分かり、基板側の $\sim 129.3\text{eV}$ にピークを持つリン(P^*)以外に、酸化膜側に $\sim 128.8\text{eV}$ にピークを持つリン(P^{**})の存在を明らかにした。 $\text{P}^*/(\text{未酸化 Si})$ の XPS 強度比は酸化膜厚に関係なく一定で、 $\text{P}^*/(\text{未酸化 Si}+\text{酸化 Si})$ の XPS 強度比は SiO_2/Si 界面に近づくにつれて増加した。このことは P^* が基板中に存在して酸化膜内には存在しないことを示している。一方 $\text{P}^{**}/(\text{未酸化 Si})$ の XPS 強度比は界面に近づくにつれて減少し、 $\text{P}^{**}/(\text{未酸化 Si}+\text{酸化 Si})$ の XPS 強度比は酸化膜中央付近で極大となりその後界面まで減少した。この事実は、 P^{**} は酸化膜内部に突出した形で存在していて、それがエッチングされたことにより急速に減少したことを示すものである。リンの濃度が平均自由行程の範囲内で急激に変化しているこの系では、真のリンの分布を求めるためには平均自由行程補正を行った理論強度と実測値のシミュレーションを行わなければならない。その結果、酸化膜中に突出する P^{**} 濃度は $\text{P}^{**}(x)=\text{P}^{**}(0)\exp(-x/a_2)$ で表され、真のリンの深さ方向分布を得た。 $\text{P}^{**}(0)$ は SiO_2/Si 界面でのリンの濃度で 16%、減衰距離 a_2 は 1.6nm であった。真のリンの深さ方向分布では、 P^* と P^{**} は SiO_2/Si 界面で偏析し、界面から離れて基板側、酸化膜側に向かってその濃度が指数関数的に減少することが示された。更に XPS の結果は酸化膜中のリンの化学状態が元素状であることを明らかにし、このことは AES の結果からも支持された。

AFM 測定では特異な表面モフォロジーを確認した。 POCl_3 ガスによりリンを蒸着拡散させた $\text{Si}(100)$ 表面は、粒径が約 50nm、その高さが約 2nm の粒が密集した大小のプラトー領域群と溝が幾何学的に 60° に交差するモフォロジーを呈していた。 750°C でのアニール後の AFM 像とヒストグラムでは、二次元的形状を変えることなく一部のプラトー領域が縦方向に隆起していることを観測し、そのプラトー領域は $\sim 2\text{nm}$ 高さ方向に増加していた。高さ方向に増加した領域は全体の約 15%で、その領域に含まれるリンの総量は、真のリンの深さ方向分布で示した P^{**} の総量と一致した。これは酸化膜中のリンの挙動が表面モフォロジーを変化させたことを示唆しており、表面モフォロジーを高さ方向にだけ増加させる要因を、酸化膜中に突出したリン(P^{**})に由来するモデルを提案した。

第4章では、p 型単結晶 $\text{Si}(100)$ ($\rho=8\text{-}12\Omega\cdot\text{cm}$)を室温及び 100°C 熱超純水に浸漬させた時のモフォロジー変化を XPS と AFM で評価した。HF 処理後の $\text{Si}(100)$ 表面を室温の超純水に浸漬させると、表面では酸化とエッチングが競合して進行し平坦な表面が荒れることを、XPS 測定と AFM 像並びにそのヒストグラムから明らかにした。また HF 処理後の $\text{Si}(100)$ 表面を 100°C 熱超純水に浸漬させると、室温の超純水に浸漬させた時よりも早く酸化が進行し同時に荒れて表面モ

フォロジが大きく変化したことから、超純水の温度や浸漬時間を増加させると酸化とエッチングは激しくなることを明らかにした。しかし一様で緻密な自然酸化膜が付いた表面は、100°C熱超純水で30分間浸漬させても荒れず酸化も進行しなかった。これは一様な自然酸化膜が熱超純水のエッチングに対して保護膜として働いたことを意味する。酸化とエッチングの繰り返し途上において、 SiO_2 核が不均一に形成され、 SiO_2 核がある程度の大きさに成長して島状になるとエッチングに対して保護膜として働くものと思われる。つまり表面モフォロジーの変化は、表面に形成された SiO_2 島がエッチングされずに残る一方、その他の領域がエッチングされた結果であり、この選択的なエッチングが表面を荒らすと結論付けた。これらはカップドキアなど地球規模の奇岩群形成機構と類似するものと思われる。

第5章では、p型単結晶Si(100) ($\rho=8-12\Omega\cdot\text{cm}$)に P^+ を100keVで $1.4\times 10^{16}\text{ions}/\text{cm}^2$ 注入した高濃度リンドーブシリコンを60°C及び100°Cの熱超純水に浸漬させた時のモフォロジー変化をXPSとAFMで評価した。高濃度リンドーブシリコンは酸化されやすく、酸化膜も低次の酸化物(Si^{n+} ; $n\leq 3$)が多く含まれることが自然酸化膜の研究から認められている。そのため通常ドーブSi(100)表面で観測されたものより、超純水中での酸化とエッチングはより激しいものとなった。60°C熱超純水に30分間浸漬させた試料表面に形成された1.4nmの酸化膜の組成は主として Si^{4+} で形成され遷移層の少ない緻密な膜であった。表面に形成された SiO_2 はエッチングに耐えることができ、それが保護キャップとなり、選択エッチングにより表面は激しく荒らされた。100°C熱超純水処理後の表面に残存する酸化膜は厚みが1.1nmで、60°C熱超純水中で形成された酸化膜と比べると薄く、明らかに Si^{2+} と Si^{3+} が多くて Si^{4+} は少ない低次の酸化物で構成されていた。この表面では SiO_2 膜が形成される前に低次の酸化物がエッチングされるか、あるいは激しいエッチングのため低次の酸化物を多く含み不安定な SiO_2 膜も根こそぎ削り取られてしまった可能性もある。また、イオン注入の条件を変えて作製した異なる3水準のリン濃度の高濃度リンドーブSi(100)について、熱超純水が及ぼす表面モフォロジーの変化とその化学状態を検証した。その結果、リンのドーピング濃度は表面欠陥密度や酸化速度に影響し、結果として酸化膜の質にも大きく影響する。したがって、試料の不純物濃度は超純水処理において酸化速度にもエッチング速度にも影響し、処理後の表面の酸化物組成や表面モフォロジーの変化にも大きく反映されることが明らかとなった。

第6章では、本研究の総括と今後の課題について述べた。

審査結果の要旨

本学位論文は、極薄酸化膜/高濃度リンドーピング Si(100)におけるリンの挙動と界面の組成、化学状態、表面モフォロジーの相関および超純水洗浄と表面モフォロジーの相関を、主として X 線光電子分光法 (XPS)、 定点観測-原子間力顕微鏡法 (AFM) を用いて明らかにし、以下の新しい知見を得ている。

1. 極薄酸化膜/高濃度リンドーピング Si(100)の XPS・AFM 分析： P2p 光電子ピークの深さ方向分析の結果、基板側と酸化膜側で化学状態が異なる 2 つの未酸化リンが存在することが明らかにされた。それぞれの XPS 強度の平均自由行程補正を施した深さ方向分析結果から、真のリンの深さ方向分布を求め、SiO₂/Si 界面に偏析したリンは、基板側と酸化膜側に向かって指数関数的に減少することが示された。750℃アニール前後の定点観測-AFM で、一部のプラトー領域が縦方向に隆起し、その体積増加量は XPS で得られたリンの酸化膜への突出総量と一致することが示された。この結果より、表面モフォロジーを変化させる要因が、酸化膜中に突出したリンに由来するモデルが提案された。
2. 熱超純水による通常ドーピング単結晶 Si(100)の表面モフォロジー変化： デバイスに最もよく使用される Si(100)表面は、超純水浸漬で酸化とエッチングが競合して進行し平坦な表面が荒れることが、XPS と AFM で明らかにされた。超純水の温度や浸漬時間の増加により酸化とエッチングは激しくなることが明らかにされた。一方、一様で緻密な自然酸化膜が付いた表面は、100℃熱超純水でも荒れず酸化も進行しないことを見出し、超純水処理途上において、SiO₂核がある程度の大きさに成長してエッチングに対して保護膜として働くことを見出し、この選択的なエッチングが表面を荒らすと結論付けられた。超純水洗浄は製造工程で最も頻度の高いプロセスでこの知見は実用上も重要なものと評価される。
3. 熱超純水による高濃度リンドーピング単結晶 Si(100)の表面モフォロジー変化：高濃度リンドーピング Si(100)表面では通常ドーピングの Si(100)表面よりも、酸化とエッチングの進行が早く、短時間で荒れることが示された。60℃熱超純水浸漬は、100℃浸漬よりも酸化が進行し表面の荒れも大きくなることを観測し、両者の酸化膜の組成の違いが表面モフォロジーと密接に関係していることを明らかにされた。

以上得られた知見は、LSI の微細化に伴いますます重要性が増しているドーパント不純物の挙動の評価と制御および超純水洗浄と Si(100)表面モフォロジーの相関の解明に貢献するもので、本委員会は、学位論文の審査および最終試験の結果から、申請者に対して博士（理学）の学位を授与することを適当と認める。