

氏名	すぎた よしひろ
授与学位	杉田 義博 博士(工学)
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	シリコン表面の酸化反応と酸化物構造に関する研究
指導教員	東北大学教授 伊藤 隆司
論文審査委員	主査 東北大学教授 伊藤 隆司 東北大学教授 須川 成利 東北大学教授 末光 眞希 客員教授 服部 健雄 東北大学助教授 小谷 光司 (東北大未来科学技術共同研究センター)

論文内容要旨

高速 MOS-FET に代表されるシリコン微細デバイスの作製には、原子層レベルの制御性が求められる。基板シリコンの表面処理は、ゲート絶縁膜堆積・金属コンタクト形成と云った基本プロセスに直接関係する。プロセス雰囲気におけるシリコン表面の化学的性質を把握する事は、プロセスを開発・改良する上で極めて重要である。

本論文では、希フッ酸処理によるシリコン表面の水素終端過程・水素終端シリコンの初期酸化過程とシリサイドコンタクト形成過程を精密に評価して得た新しい知見を示す。また、シリコン上に薬品洗浄で形成される自然酸化膜の構造やシリコン基板を熱酸化して得られる酸化膜の界面物性を、分析手法を確立しながら詳細に評価した結果を述べる。この研究の意義は、フッ素含有溶液中で特定の Si-H 構造が水酸基(OH 基)に置換する反応を発見した事と、シリコン表面上の 1 nm 程度の酸化物構造を評価する手法を確立した事である。本論文は第一章の序章と第七章の結論を含め、七章で構成される。

第二章では、フッ素含有溶液中で特定の表面サイトに水酸基生成反応生じる事を実験的に示し、この新たに見出した反応が、溶液中の原子レベルの表面構造を決定している事を明らかにする。図 1 (a)に Si 基板上に形成した自然酸化膜の除去特性を示すが、酸化膜の除去特性がこの様な面方位依存性を持つのも、溶液中の水酸基生成反応に起因する。この反応は、Si や SiO₂ の溶解反応生成物である H₂SiF₆ と基板表面との相互作用がもたらすもの

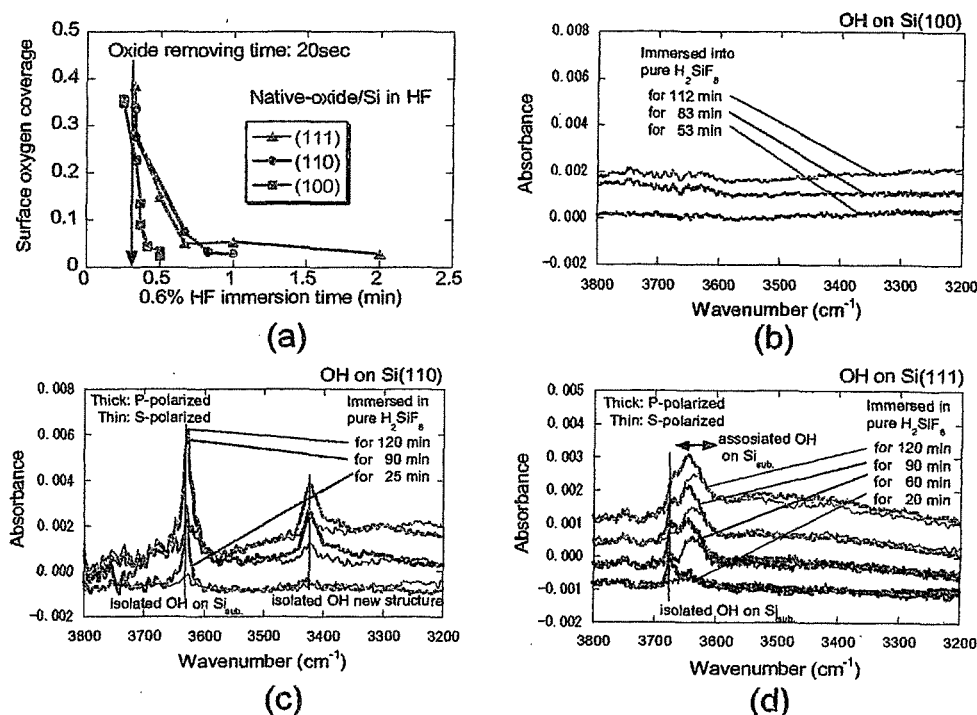
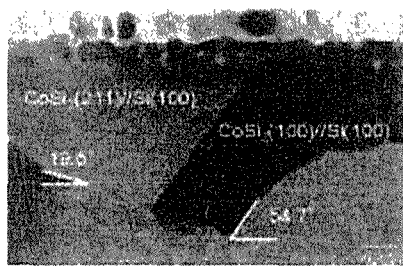


図1. 希フッ酸によるSi上酸化膜の除去特性の基板面方位依存性と H_2SiF_6 溶液中でのOH生成反応。(a): 硫酸過酸化水素水ボイルで形成した自然酸化膜の0.6%HF溶液による除去特性。表面残留酸素量はオージェ電子分光法で決定した。(111)上および(110)上では水素終端が速やかに進行しない。(b), (c), (d): 各々 H_2SiF_6 溶液中に浸漬した水素終端Si(100), (110), (111)表面の赤外分光スペクトル。 H_2SiF_6 溶液中では、(110), (111)上でOHの選択生成が生じる。

である。図 1(b)-(d)に 3%の高純度 H_2SiF_6 溶液に水素終端した Si 基板を浸漬した際の表面構造変化を示す。H/Si(100)は安定なのに対し、H/Si(110), H/Si(111)上には、基板に直接結合した OH 基($Si_{sub}-OH$)が生成する。この反応の発見は、水素終端構造の面方位依存性、pH 依存性を統一的に説明する事を可能にした。

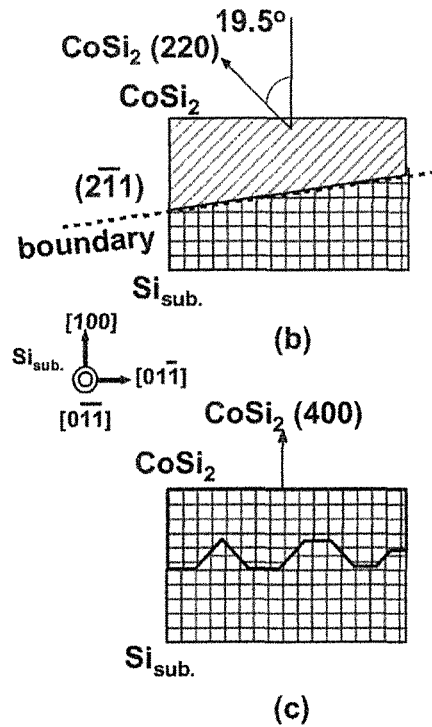
第三章では、コバルトシリサイド形成プロセスにおけるシリコン表面残留酸化物の影響について述べる。二章で得た知見に基づき、シリサイド前処理の段階で表面に発生した(111)マイクロファセットが、 $CoSi_2$ の結晶配向性に影響している事を示す。図 2 (a)に示す通り、表面酸化物残留が多い前処理を行った場合は、(100)基板に対してV型の溝が成長する形でシリサイド化が進行する。この時の $CoSi_2$ の配向は、図 2 (b), (c)に示す、双晶およびエピタキシャル成長である事が明らかになった。

第四章では、オゾン水を用いる事で明らかになった Si-H 結合の酸化反応耐性の表面構造依存性を示す。通常、水素終端表面の酸化は Si-H のバックボンドに酸素が挿入する形で進



(a)

図2. 酸化物残留が多い場合のCoSi₂の成長特性。(a): DHFで前処理を行った場合のCoSi₂/p-Si(100)の断面TEM像。(b), (c)は各々実験的に決定したCoSi₂の配向およびエピタキシャル成長の模式図。基板に深く進入しているCoSi₂は基板に対してエピタキシャルの関係にあり、(111)ファセットを界面を持つ。また、図(a)のCoSi₂(211) // Si(100)双晶は、CoSi₂(100) // Si(100)と(111)双晶の関係を持っている。



(c)

行し、基板面方位依存性は、図 3 (a) に示す通り、(100) > (110) >> (111) の順に早い。オゾン水を用いると、バックボンド酸化だけではなく、Si-H 結合が OH に置換する反応が生じ、疎水性の低下で見た酸化反応速度は図 3 (b) に示す通り、(111) ≒ (110) >> (100) となる。この結果は、Si-H の化学的安定性の構造依存性を理解する上で極めて重要である。

第五章では、Si 基板上的自然酸化膜の構造を精密に解析した結果を示す。図 4 (a), (b) に各種薬液で生成した自然酸化膜の赤外分光特性と X 線反射率測定法で見積もった膜密度の関係を示すが、赤外分光特性と密度の間に明瞭な相関関係がある事が分かる。これは膜中に残留する Si_{sub}-H 量に依存した物性変化である。

第六章では、第五章で用いた赤外分光法と X 線反射率測定法を熱酸化膜の構造評価に適用した結果を述べる。図 5 (a), (b) に赤外分光スペクトルの参照試料依存を示すが、界面 1nm の物性が上層と違っている事が分かる。これは、熱酸化膜界面 1nm が圧縮歪を受けて高密度化しているためと解釈出来、第五章の結果と合わせて Si 表面上の極薄酸化膜構造の物性を評価する手法を確立出来た。

これらの知見・手法は、今後も微細化・高集積化をつづけるシリコンデバイスの作製プロセスの開発・改善に役立つものである。

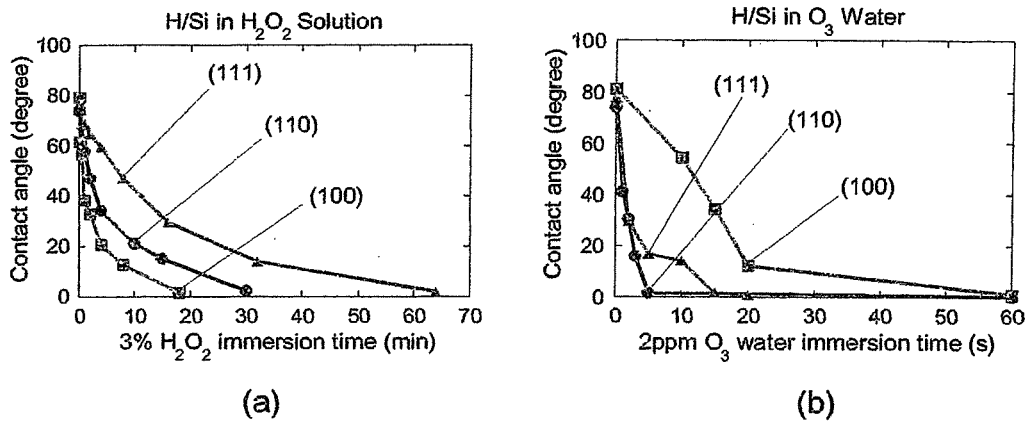


図3. 純水接触角で見た、3%過酸化水素と2ppmオゾン水による水素終端Si(111), (110), (100)の酸化過程の比較。過酸化水素水とオゾン水で、親水性化速度の面方位依存性が逆転する。

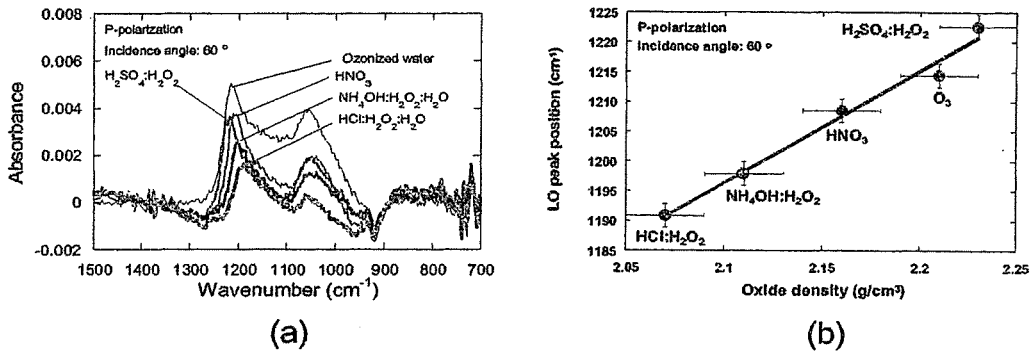


図4. 斜入射透過赤外分光法で評価した各種薬液で形成した自然酸化膜の赤外分光特性。(a): 斜入射P偏光スペクトル。(b): Si-O-Si stretch LOフォノンpeak positionと膜密度の関係。

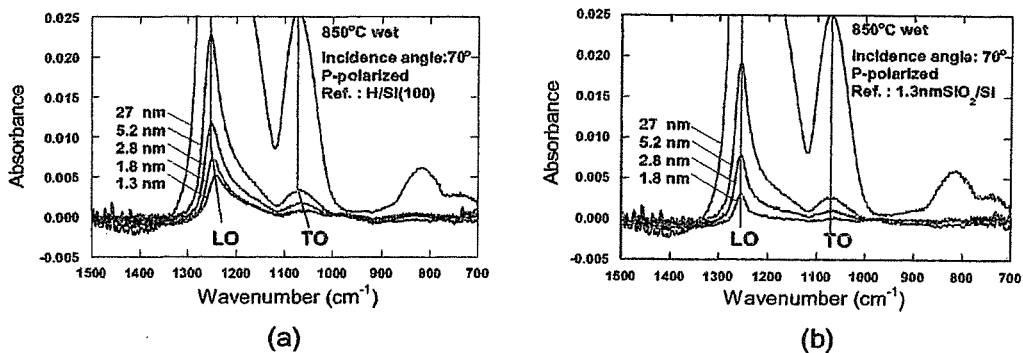


図5. Si-O-Si伸縮振動スペクトルの膜厚依存性(エッチバック特性)。(a): 水素終端シリコン基板リファレンス。(b): 1.3nm-SiO₂付きシリコン基板リファレンス。Peak-shift を引き起こしている物性変化は界面1nmの領域に限定して生じている。

論文審査結果の要旨

高速 MOS-FET に代表されるシリコン微細デバイスの作製には、原子層レベルの制御性が求められる。シリコンの表面処理は、ゲート絶縁膜堆積・金属コンタクト形成といった LSI プロセスの重要な要素である。各種プロセス溶液におけるシリコン表面の化学反応、特に酸化反応を把握する事は、次世代 LSI プロセスを開発・改良する上で極めて重要である。

著者は、希フッ酸処理によるシリコン表面の水素終端過程・水素終端シリコンの初期酸化過程・シリサイドコンタクト形成過程の精密な観測を行い、溶液中の表面反応が表面モフォロジに与える影響を研究した。また、薬品洗浄処理中にシリコン表面に形成される自然酸化膜の構造やシリコン基板を熱酸化して得られる酸化膜の界面物性を、その分析手法を確立するとともに詳細に評価した。その結果、溶液中でシリコン表面を終端する Si-H 結合が水酸基(Si-OH)に置換する反応を発見し、この水酸基生成反応が最終的な表面構造を決定する重要な因子である事を突き止めた。また、シリコン表面上の 1 nm 程度の酸化構造を評価する手法を確立した。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、新たに発見した水酸基生成反応が、酸性溶液中でテラスを終端するモノヒドライドに選択的に作用する事を明らかにした。この知見により、既に観測されている原子層レベルの表面構造の面方位依存性や pH 依存性を明瞭に説明できることとなった。また、水酸基の生成が(111)や(110)の様なモノヒドライドテラスで生じる事は、汎用の(100)面上に浅い接合を形成するプロセスを開発する上で重要な知見である。

第 3 章では、コバルトシリサイド形成プロセスにおいて、コバルトを堆積させるシリコン表面に残存する微量酸化物が、(111)や(110)マイクロファセットに代表される界面荒れを引き起こす機構を検討した。その結果、溶液プロセス中に表面に生成する水酸基を減らす事で、Si(100)/CoSi₂ 界面荒れが抑制出来る事を確認した。

第 4 章では、オゾン水を用い、従来安定と考えられて来た Si-H 結合の酸化反応過程を調べた。その結果、Si-H の OH 置換反応が希フッ酸溶液中のみならず、他の溶液中のシリコン表面反応を支配する重要な因子である事を突き止めた。溶液の酸化力の強さに依存して発現する Si-H の水酸基置換反応の存在は、自然酸化膜の構造と物性を理解するためにも必要な知見である。

第 5 章では、薬液洗浄で形成される各種シリコン自然酸化膜の構造を詳細に解析した。自然酸化膜の物性が、膜中に残留する Si-H の量で分類出来る事を見出した。また、赤外分光法と X 線反射率測定法を併用した表面分析手法が、シリコン上の自然酸化膜の密度や構造を評価する上で極めて有用である事を明らかにした。

第 6 章では、自然酸化膜の評価に用いた分析手法を熱酸化膜の界面構造の評価に適用した。その結果、シリコン界面から 1nm 程度の熱酸化膜が高密度化している事を定量的に決定するとともに、高密度化が圧縮歪で引き起こされた事を分光学的に示した。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、溶液中のシリコン表面反応過程を詳細に解析したもので、得られた知見・手法は今後も微細化・高集積化をつづけるシリコンデバイスの作製プロセスの開発・改善に役立つものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。