

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

呉鎮浩

本論文は「高分解能光電子分光法を用いた極薄 Si ゲート酸化膜に関する研究」と題し、微細化、極薄化が進む ULSI 用 Si ゲート酸化膜にとって鍵となる Si/酸化膜界面状態、構造を明らかにすることを目的に、放射光利用高分解能光電子分光システムを構築し、角度分解光電子分光法によって高温酸化膜、室温酸化膜、低温酸化表面および酸窒化膜を解析した結果について述べたものであり、全 7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、第 2 章では本研究のために新しく建設した放射光ビームラインおよび角度分解光電子分光システムについて述べられている。すなわち、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所の特別課題 97S1-002 として放射光研究施設 (PF) BL-1C に建設した不等間隔平面回折格子分光器を採用した新しい放射光ビームラインについて詳細に述べている。本研究ではビームラインの設計・建設を行い、各種希ガスの吸収スペクトル測定の結果、分解能 ($E/\Delta E$)=16,000 という高分解能性と高フラックス (10^{11} photons/s 以上) を両立させたビームラインを完成させた。また、角度分解光電子分光装置を用いて Au 標準試料からの価電子帯スペクトルにおいてフェルミエッジ 40meV の全分解能を実現したことが述べられている。

次に第 3 章としてこのシステムを用いて、Si(111) 7x7 超構造表面から Si 2p 光電子スペクトルを全エネルギー分解能 70 meV で測定し、Si バルクピークの他に 5 種類の表面 Si 原子に起因するピークを検出し、それらの帰属を行った。さらに本手法を ULSI 用極薄 Si ゲート酸化膜の解析に適用した。超高真空中フラッシュ加熱で出現させた Si(100)2x1 清浄表面に 600°C, 150 L 酸素露出で酸化膜を形成し、その界面の構造、状態を角度分解 Si2p 光電子スペクトルによって解析した。その結果、Bulk Si 状態の主ピークの他に、Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ 状態が明瞭に見られることを見出し、Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ 強度の光電子出射角度依存性から、界面には少なくとも 3 層の界面遷移層が存在するというモデルを構築した。この解析には Statistical cross-linking を仮定した。この結果は従来 Abrupt interface model と Non-abrupt interface model との間で論争があったものに決着を付ける成果であり、ULSI 用ゲート酸化膜研究者の間で非常に注目を集めているものである。

次に第 4 章において Si(100) 表面の室温初期酸化過程の結果が述べられている。すなわち、角度分解光電子分光により Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ 状態ピーク強度の酸素露出量依存性を精密に解析し、Si⁺, Si²⁺ 状態のピーク強度が約 12-18L で飽和するのに対して、Si³⁺, Si⁴⁺ 状態はさらに増加し続けることを見出した。従って、Si⁺, Si²⁺ 状態は界面 1 層にのみ存在し、Si³⁺, Si⁴⁺ 状態がその上に 2 次元島状成長する、というモデルを構築した。この解析には第 1 原理計算による Si バックボンドへの酸素のアタックしやすさ (エネルギーが最安定) が考慮されている。

第5章においては、酸素分子のSi表面への吸着過程についての結果が述べられている。90 Kにおいて吸着したSi表面を加熱させてSi2p光電子スペクトルを測定した結果、90 K吸着時にはSi表面の酸化に関与しなかった吸着酸素分子が約400 Kからバックボンドに入り込み、合計の酸化Si状態が約50%増加することを見出し、低温吸着においてはprecursor状態になっていることを初めて見出したものである。

第6章においては、実際のULSI極薄ゲート酸化膜に用いられている試料を解析した結果が述べられている。急速加熱法 (Rapid Thermal Annealing) により形成した酸化膜をNO, N₂O ガス中で急速窒化法 (Rapid Thermal Nitridation) を用いて形成したSION膜を試料とし、その構造、状態を上記角度分解光電子分光で解析した。この酸化膜はゲートのリーク電流低減、信頼性およびゲート電極 (ポリシリコン) からのポロン原子の突き抜けの防止に大きな効果があるもので、その界面構造は極めて重要な役割を担っている。RBS (Rutherford Backscattering) 法による解析では界面に窒素原子は $5.6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 存在していることを見出しており、界面偏析窒素原子の化学結合状態を角度分解光電子分光で解析した。その結果、窒素原子は界面第1層と第2層に存在しており、その化学状態はそれぞれ(Si₃-Si)₃-Nと(O₃-Si)₃-Nであることを初めて明らかにした。この解析においても、第2近接原子まで考慮した第1原理計算によるN 1sレベルの化学シフトを参考にして決定した。

最後に、第7章において以上の結果のまとめと今後の課題について述べた。特に本審査会において頂いたコメントに答える形で、本研究の意義、future prospectsを明確に記述した。

以上のように本論文はULSI開発の鍵を握る極薄ゲート酸化膜・酸化膜の界面構造に関して極めて有意義な知見を与えるもので、半導体表面化学・表面物理のみならず、半導体電子工学においても貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。