

内97-35

早稲田大学大学院理工学研究科

## 博士論文概要

### 論文題目

Photoluminescence study on point defects  
in amorphous SiO<sub>2</sub> films  
(フォトルミネンスによる非晶質 SiO<sub>2</sub>薄膜中の  
点欠陥に関する研究)

申請者

薛 光洙

Kwang Soo SEOL

電気工学専攻・誘電体材料研究

1997年12月

今日の半導体文明を象徴する超 LSI の一層の高集積、高速、低消費電力化に伴い、ゲート酸化膜や層間絶縁膜など、超 LSI の根幹となる構成要素の一つであるアモルファス  $\text{SiO}_2$ (a- $\text{SiO}_2$ )薄膜に課せられる要求はますます厳しくなっており、その膜質向上は至上命題となっている。a- $\text{SiO}_2$  の本質的な信頼性、絶縁性能を支配しているものは、多くの場合、膜中に含まれる構造欠陥である。このような薄膜  $\text{SiO}_2$  中の構造欠陥については、従来有効な検出手法がなかったため、その実体は多くの場合明確にされてなかった。しかし、同じ a- $\text{SiO}_2$  でありながらも主に光通信用の光ファイバの母材として使われているバルクシリカガラスにおいては、フォトルミネセンスや光吸収などの光学的測定により様々な点欠陥が明らかにされている。この差は、バルクガラスに比べて膜厚が極めて薄い  $\text{SiO}_2$  薄膜においては信号が極めて弱いためである。

本論文では、強力な紫外一真空紫外光源であるエキシマレーザやシンクロトロン放射光を用いることにより、a- $\text{SiO}_2$  薄膜から充分な強度を有したフォトルミネセンスが得られることを証明し、今まで、有力な評価手段のなかった a- $\text{SiO}_2$  薄膜の点欠陥に対する検出手法としてのフォトルミネセンス法を確立した。主に熱酸化膜や SIMOX 埋め込み酸化膜の a- $\text{SiO}_2$  薄膜を対象として、その膜の製法に起因して膜が本質的に含有する欠陥とイオン注入や高温熱処理等のデバイス製造プロセスにより生じる欠陥の検出と欠陥構造の同定をおこなった。本論文は以下の 7 章からなる。

第 1 章 “Introduction” では、本研究の目的を述べ、本研究の背景および従来の研究について概説している。

第 2 章 “Photoluminescence study on point defects in buried  $\text{SiO}_2$  film formed by implantation of oxygen” では、シリコン基板への酸素イオン注入後、高温の熱処理により形成された SIMOX 埋め込み酸化膜内の欠陥に対して、KrF エキシマレーザ（光子エネルギー：5.0 eV）とシンクロトロン放射光を励起光としたフォトルミネセンス測定の結果について述べている。まず、埋め込み酸化膜からの発光を観測するため、埋め込み膜上の Si 層を KOH 溶液でエッティングし除いた。KrF エキシマレーザ励起下で 4.3 eV と 2.7 eV に中心をもつ二つの発光帯が埋め込み酸化膜から観測された。また、4.3 eV 発光の励起帯が 5.0 eV と 7.4 eV にあることがシンクロトロン放射光を用いた発光励起測定から観測された。シングルバンチ運転下のシンクロトロン放射光（光パルス幅～0.55 ns）を用いた時間相関单一光子計数法による測定から 4.3 eV 発光の寿命は 5.0 eV 光励起では約 4.0 ns であり、7.4 eV 光励起では約 2.4 ns であることが分かった。さらに、5.0 eV 光励起で観測された 2.7 eV 発光の寿命は約 9.7 ms であった。これらの発光特性は酸素欠乏型シリカガラスでの酸素空孔 (=Si-Si=) による発光のそれと一致している。すなわち、5.0 eV 光励起下で観測される 4.3 eV と 2.7 eV 発光は緩和しない酸素空孔の蛍光と燐光であり、7.4 eV 光励起下の 4.3 eV 発光は緩和している酸素空孔の蛍光であることを意味する。酸素空孔からの 4.3 eV 発光の強度が埋め込み酸化膜の残存膜厚に対してほぼ直線的に比例していることから、酸素空孔が

埋め込み酸化膜中にはほぼ均等に分布していることが分かった。また、シリコン熱酸化膜ではこれらの発光が観測されないことから、SIMOX 埋め込み酸化膜がシリコン熱酸化膜より遙かに酸素欠乏であることがわかった。

第 3 章 “Effect of post-oxidation on the oxygen deficiency of buried oxides” では、SIMOX 埋め込み酸化膜中の酸素空孔における基板の「後酸化」効果について論じている。SIMOX 埋め込み酸化膜を有している silicon-on-insulator(SOI) 基板を高温で酸化（以後、これを「後酸化」と呼ぶ）することにより、埋め込み酸化膜の膜厚が増加することが知られている。しかし、その成長した部分の膜質や元の埋め込み酸化膜に与える「後酸化」の影響については知られてない。そこで、フォトルミネセンスと電子スピニ共鳴法を用い、「後酸化」前後の埋め込み酸化膜中の酸素空孔数の変化とその膜厚方向に対する分布を調べた。1350°Cでの 6 時間の「後酸化」によって埋め込み酸化膜の膜厚が元の膜厚の約 1.5 倍になり、それに伴い埋め込み酸化膜中の酸素空孔による発光の強度増加も観測された。発光強度は「後酸化」後約 1.6 倍になった。また、「後酸化」前後の埋め込み膜に Ar プラズマを照射し、膜に誘起される常磁性欠陥を電子スピニ共鳴法で調べた結果、「後酸化」後プラズマによって誘起される  $E'_\gamma$  中心 (=Si<sup>+</sup>) の数が約 1.6 倍に増加することが観測された。この「後酸化」による酸素空孔の増加の原因を調べるために、エッティングにより膜厚を変化させながら発光強度と  $E'_\gamma$  中心の変化を調べた。その結果、「後酸化」による酸素空孔の増加は「後酸化」により膜厚が増加したことによるものであり、「後酸化」により増加した埋め込み酸化膜の部分は元の埋め込み酸化膜とほぼ同様の酸素欠乏性であり、また、「後酸化」は元の埋め込み酸化膜の酸素欠乏性に対しては影響を与えていないことが分かった。

第 4 章 “Concentration of neutral oxygen vacancies in buried oxide formed by implantation of oxygen” 第 2 章で、SIMOX 埋め込み酸化膜中にはシリコン熱酸化膜より遥かに多い酸素空孔が含まれていることを明らかにした。しかし、その正確な濃度は見積もられてなかった。本章では、SIMOX 埋め込み酸化膜中の酸素空孔濃度をその発光強度から見積もっている。一般に、ある物質内の光を吸収する欠陥の濃度はその欠陥の光吸収を測定することにより見積もられる。シリカガラス中の酸素空孔も例外ではない。しかし、埋め込み酸化膜の場合、シリコン基板が不透明であるので欠陥の光吸収を直接測定することができない。そこで、本研究では、発光強度が光吸収に比例することを利用し、既に酸素空孔の濃度が分かっているバルクシリカガラスからの酸素空孔の発光強度と埋め込み酸化膜からの発光強度を比較し、埋め込み酸化膜中の酸素空孔による光吸収を算出した。さらに、得られた光吸収から酸素空孔の濃度を見積もった。この方法により埋め込み酸化膜中の酸素空孔濃度として、緩和しない酸素空孔が約  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、緩和した酸素空孔が  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と算出された。

第 5 章 “Effect of implanted ion species on the decay kinetics of 2.7 eV photoluminescence in thermally grown  $\text{SiO}_2$  films” では、イオン注入されたシリコン熱酸化膜で観測される 2.7 eV 発光の寿命に

与える注入イオン種の影響について論じている。一般に酸素欠乏型シリカガラスで観測される 2.7 eV 発光の寿命は約 10 ms であり、その特性から酸素空孔の三重項から一重項への電子遷移による熒光とされている。本研究では、まず、パルス幅~20 ns のエキシマレーザ励起下で発光寿命の測定を行い、イオン注入されたシリコン熱酸化膜について 2.7 eV 発光の寿命を調べ、それが、10 ms より短いことを初めて見出した。さらに、イオン注入条件（ドーズ量、イオン種、加速電圧）を変化させると発光寿命が変化することを見出した。すなわち、イオン注入されたシリコン熱酸化膜での 2.7 eV 発光の寿命は、ドーズ量が大きい程、また、原子番号の大きなイオン程短くなった。また、発光寿命は測定温度を変えても殆ど変化しないことが観測された。この結果は、温度依存性を持つはずの非輻射遷移の速度定数が温度依存性を示さない輻射遷移のそれと比べて、無視できるぐらい小さく、イオン注入による 2.7 eV 発光の寿命の減少は輻射遷移の増大によるものであることを表す。さらに、2.7 eV 発光の強度が酸素空孔の一重項——重項遷移によるとされている 4.3 eV 発光の強度に対して相対的に強い時には 2.7 eV 発光の寿命が短くなることも観測された。これらの結果は、酸素空孔の励起一重項—励起三重項または励起三重項—基底一重項の遷移確率がイオン注入により増加していることを示す。イオン注入により酸素空孔周辺に誘起された常磁性欠陥種や酸素分子等の磁場により酸素空孔においてスピン・軌道相互作用が増大するため、遷移確率が増大したと考えられる。

第 6 章 “Thermal annealing behavior of defects induced by ion implantation in thermally grown SiO<sub>2</sub> films” では、イオン注入によりシリコン熱酸化膜に誘起された欠陥の熱アニール挙動について論じている。すなわち、イオン注入されたシリコン熱酸化膜に KrF エキシマレーザを照射することにより観測される三つの発光帯（4.3 eV、2.7 eV、1.9 eV）の熱アニール挙動に与えるアニール雰囲気の効果と熱酸化後に施された脱ガス効果について調べた。三つの発光帯はアニール雰囲気（N<sub>2</sub>、真空、N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>）に拘わらず、約 500°C の 10 分間の熱アニールによってほぼ消滅した。これに対して、酸化後イオン注入前に約 900°C の真空雰囲気で熱酸化膜に脱ガス処理を施した場合は、約 600°C のアニールでも発光は消滅しないことが観測された。この結果は、イオン注入により熱酸化膜に誘起された欠陥の消滅に対して、高温での熱酸化中に酸化膜に溶け込んでいた酸素が重要な役割を果たしていることを示す。

第 7 章 “Summary” であり、本研究で得られた知見を総括し、まとめている。