

## トピックス

## GIXR, CTR 散乱による極薄酸化膜の解析

淡路 直樹

(株)富士通研究所\*

Grazing Incidence X-ray Reflectivity and CTR  
Scattering Study of Ultra-thin Silicon Dioxide Films

Naoki AWAJI

Fujitsu Laboratories LTD

We studied the silicon dioxide films using a grazing incidence x-ray reflectivity and a crystal truncation rod scattering. High-precision reflectivity study using synchrotron radiation revealed the differences in the density of native oxides formed during various chemical cleanings. For thermally grown oxides, the evidence of a dense ( $\sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ ), thin ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) layer at the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface has been obtained. The application of x-ray reflectivity to silicon oxynitride films and chemically deposited silicon dioxide films have been mentioned. We succeeded with an in situ observation of the epitaxial microcrystal produced in thermally grown oxide by applying the grazing incidence diffraction. The epitaxial microcrystal has found even in a 2.3 nm thick  $\text{SiO}_2$  and may be the stable phase at high temperature.

## 1. はじめに

LSI (Large Scale Integrated Circuit) に用いられるゲート  $\text{SiO}_2$  膜の膜厚はゲート長の微細化とともに急速に薄膜化し、最近ではトンネルリーク電流による動作限界値と思われた 3 nm に達しつつある。これを乗り越えるべく、これまで使われてきた  $\text{SiO}_2$  に変わる高誘電体絶縁膜の検討が始まっている。しかし、電気特性からの要求値は高く、まだ実用には到っていない<sup>1)</sup>。このような状況のなか、 $\text{SiO}_2$  膜 (あるいは窒素を添加した  $\text{SiON}$  膜) を極限まで薄くしてスケーリング則を延長しようとする試みも行われており、最近では約 1 nm の  $\text{SiO}_2$  をゲート絶縁膜としたトランジスタの動作が確認されている<sup>2)</sup>。1 nm という膜厚は Si 原子にしてわずか 5 層の厚さであり、そのうち両側 2 層は上下層との界面であることを考えると、ゲート絶縁膜の開発には原子層レベルの膜質のコントロールが要求されることがわかる。

われわれは放射光を用いた X 線反射率 (Grazing Incidence X-Ray Reflectivity: GIXR) および CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱により極薄  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiON}$  膜を調べている。本稿では、これまでの研究により得られた結果を報

告する。

2. X 線反射率 (GIXR) による  $\text{SiO}_2$  膜評価

X 線反射率による薄膜評価の原理は、1954年の Parrat の論文<sup>3)</sup>にさかのぼる。この方法は、薄膜の表面及び界面から反射した X 線の干渉による反射強度を、X 線の入射角あるいは波長 (エネルギー) を走査することより現れる干渉構造から、膜質 (膜厚、密度、表面・界面凹凸) を評価するものである。この原理は、エリプソメトリーなどの光学測定と同じものであるが、X 線による測定の特徴は、その短波長性によっている。幾何学上から、厚さ  $t$  の膜の表面と界面からの反射 X 線の干渉の位相が一周期ずれる入射角の変化  $\Delta\theta$  は、

$$\Delta\theta \sim \lambda/2t \quad (1)$$

の関係があり、また表面・界面凹凸 ( $\sigma$ ) による反射 X 線の減衰は  $\sigma/\lambda$  を引数としたデバイ・ワラー型の関数で与えられるため、波長が 0.1 nm 付近の X 線は nm レベルの膜厚や凹凸を測定するのに適している。また、反射・干渉

\* (株)富士通研究所 〒243-0197 厚木市森の里若宮10-1

TEL: 0462-50-8276 FAX: 0462-48-3473 E-mail: awaji@ccg.flab.fujitsu.co.jp

現象は膜厚に依存しないことから、通常の方法の多くが薄膜化により感度を減少するのに比べ、そのようなことがない。一方、X線は透過性が強いため、反射X線は入射角とともに急激に減衰し、広い入射角範囲で測定を行うために、強い一次X線と低い計数ノイズが要求される。通常の場合、 $10^6$ 以上の強度範囲にわたっての測定が必要であり、放射光が理想的であるが、最近では市販装置でもこれらの条件を満足する装置が現れている<sup>4)</sup>。試料構造にも依存するが、通常0.1~0.2 nm付近の波長のX線により評価できる膜厚の範囲は、1 nmから300 nm付近であり、凹凸は0~7 nm程度である。

## 2.1 自然酸化膜

ゲート酸化膜はSiウエハを熱酸化することにより形成する。Siウエハ表面には金属元素や有機物などの汚染元素が付着していることがあり、酸化の前処理として化学溶液で洗浄する。その結果、表面に薄い自然酸化膜が形成される。この自然酸化膜は、フッ酸により除去することも可能であるが、ウエハ表面の保護の意味から通常は除去しない。厚い熱酸化膜では自然酸化膜の影響は残留しないが、数nmの酸化膜では出発点の自然酸化膜の影響が残ると思われる。我々はKEK, PFのビームライン17において種々の化学洗浄液により形成された自然酸化膜の評価を行った<sup>5)</sup>。利用したX線の波長は1.3 Åである。Figure 1は測定された反射率である。一般に、薄膜の反射率に現れる干渉振動(Kiessig fringe)は膜表面および界面で反射したX線の干渉の結果生じる。表面・界面での反射は、その両側の複素屈折率の違いにより起こるが、X線領域で

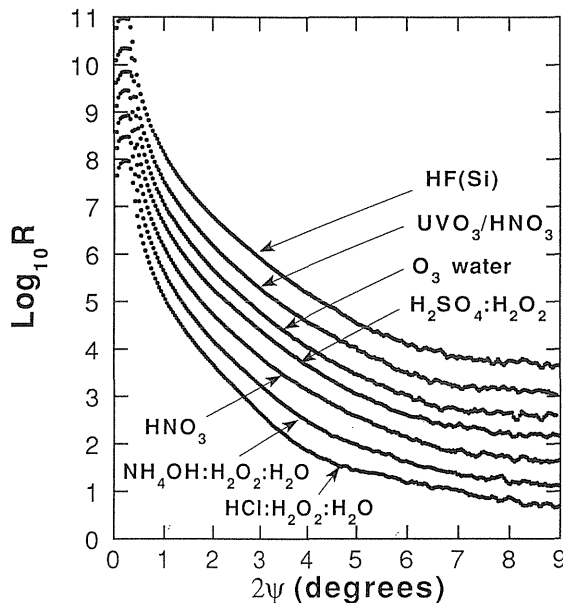


Figure 1. Observed x-ray reflectivity from native oxides formed by various chemical solutions. For clarity, each curve has been displaced vertically.

は屈折率  $n$  は 1 に近く、 $n = (1 - \delta) + i\beta$  と表され、 $\delta$  および  $\beta$  は膜の物理密度  $\rho$  に比例している。そのため、密度の近い Si と  $\text{SiO}_2$  からの干渉振動は小さい。また、自然酸化膜は薄いため(1)式により干渉振動の周期が長い。そこで干渉振動を抽出するため、測定値を Si 基板の反射率で規格化した差分反射率  $\Delta R$  を考案した。基板の反射率としては自然酸化膜をエッチングした試料を測定した結果を用いても良いが、より簡単には測定データをモデルフィットした後の基板のパラメータ(密度と凹凸)をもとに、計算から得るほうが良い。Figure 2 は差分反射率である。各溶液による差が明瞭に見られる。ここで、干渉振動の大きい自然酸化膜は Si との密度差が大きいことを意味している。シミュレーションによると膜密度が基板より低いと低入射角からの振動が凹の形で始まることから、HCl による自然酸化膜の密度は低く、UV/ $\text{O}_3$  や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  による自然酸化膜は Si の密度に近い緻密な構造であることが分かる。一方、FTIR による同サンプルの評価では、HCl による自然酸化膜には Si-H や Si-OH 結合が見られ、UV/ $\text{O}_3$  や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  による自然酸化膜ではそれらが見えないことから、-H や -OH の不純物により膜密度が低下したと考えられる。また、UV/F で自然酸化膜をエッチングした実験<sup>6)</sup>では、HCl による自然酸化膜では、容易にエッチングできる弱い領域が島状に存在しており、-H や -OH の不純物はウエハ上に不均一に分布していることが推定され、このような自然酸化膜では熱酸化が均一に進まないことが分かった<sup>7)</sup>。

## 2.2 熱酸化膜と界面遷移層

$\text{SiO}_2$  膜は、形成方法により、 $\text{SiH}_4$  などの原料ガスを用いた CVD (Chemical Vapour Deposition) による堆積膜

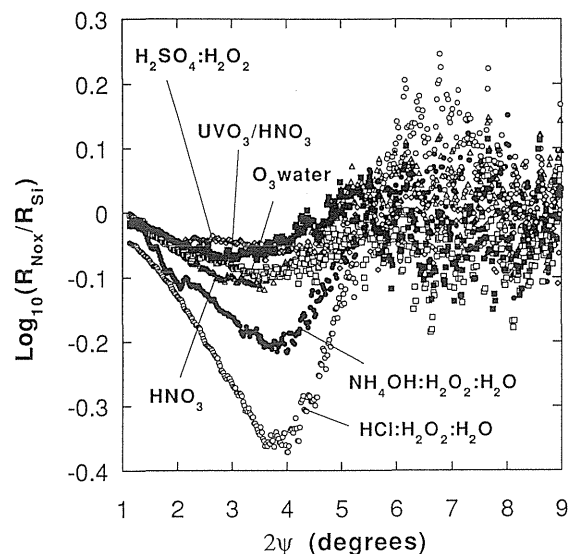


Figure 2. Difference x-ray reflectivity, obtained by dividing the reflectivity of native oxide by that of HF-treated Si wafer, for various chemically formed samples.

と、基板 Si を酸化雰囲気の中で熱処理して形成するものがあり、後者を熱酸化膜と呼ぶ。熱酸化膜と一口にいても、必要とされる膜厚などにより、酸化雰囲気に  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{H}_2/\text{O}_2$  や  $\text{HCl}$  を添加したウエット酸化膜や、 $\text{O}_2$  のみによるドライ酸化膜、 $\text{O}_3$  を添加したオゾン酸化膜など、また大気圧や減圧雰囲気など、いろいろな成膜条件のものがあり、各々膜質が異なる。

X線反射率により 4 nm の酸化膜と 7 nm の酸化膜を評価した<sup>8,9)</sup>。Figure 3 および Fig. 4 にその差分反射率を示す。Figure 3 データにおいて振動パターンが低角から凸型に始まっていることから酸化膜の密度が基板 Si より

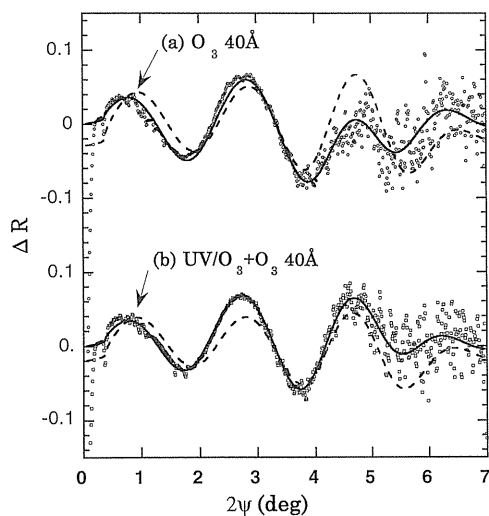


Figure 3. Observed difference x-ray reflectivity for 4-nm-thick oxides grown at 800°C in  $\text{O}_3$  ambient. Broken lines indicate the results of optimization based on the single-layer model. The solid line is for a two-layer model that assumes a thin, dense interfacial layer at  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface.

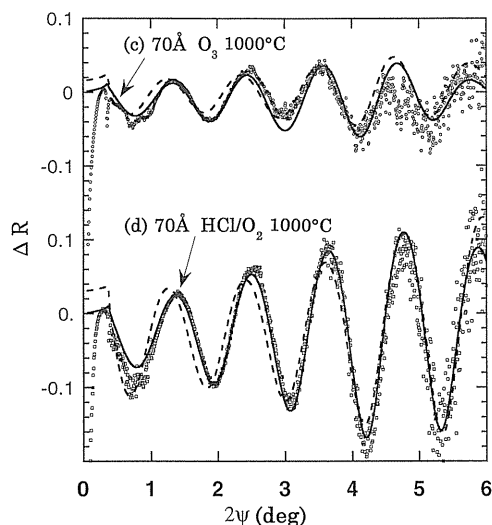


Figure 4. Observed difference x-ray reflectivity for 7-nm-thick oxides grown at 1000°C in (c)  $\text{O}_3$  ambient and (d)  $\text{HCl}/\text{O}_2$  ambient. Broken and solid lines are the same as Fig. 3.

大きいことが分かる。これらのデータを  $\text{SiO}_2$  の一層モデルで最適化を試みた。その結果を図中の点線で示したが、測定値をうまく再現できなかった。詳細に検討した結果、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に密度が Si 基板や表面  $\text{SiO}_2$  層より高い界面遷移層を導入することにより実線に示すようにデータが良く再現できた。この二層モデルにおいて、変えられるパラメータの数は限られており、データを再現できる解は他に無い。この遷移層の密度は  $2.4 \text{ g/cm}^3$  付近であり、Si 結晶の密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$  に比べると約 3% ほど高い。界面遷移層の密度が、その両側の密度より高いことは、一見不思議に思えるが、Si の熱酸化は、Si と酸素が界面で結合し体積がほぼ 2 倍に増大するという圧縮ストレスがある状態での反応であることを考えると納得できる。この界面遷移層の厚さは酸化温度が低いほど厚く、またドライ酸化のほうがウエット酸化より厚い傾向があり、8~14 Å の範囲であった。この他にもいろいろの試料を評価したが、遷移層はどの熱酸化膜にも存在していた。また、Ar 中で熱処理した後では、密度は低下したが無くなることはなかった<sup>10)</sup>。比較として、プラズマ CVD- $\text{SiO}_2$  膜を評価したが、界面遷移層は必要なかった。熱酸化膜の密度については膜厚が薄くなるほど高くなる傾向が見られた。成長条件にも依るが、ウエット酸化膜の密度は  $2.25 \text{ g/cm}^3$  付近であり、界面は平坦で凹凸は 0.2 nm 付近である。ドライ酸化膜では密度は  $2.30 \text{ g/cm}^3$  付近であり界面凹凸は 0.3~0.4 nm と若干大きく、プロセス条件により 0.7 nm 程度に荒れる場合もある。酸化膜の電気特性に関しては、ウエット酸化膜はドライ酸化膜より密度は低い界面準位は少なく、電流注入ストレスにも強い。これは、ウエット酸化膜では  $\text{SiO}_2$  構造が緩和されているのに比べ、ドライ酸化膜は緻密で構造的ストレスが残った状態であり、酸素欠損が多いためと考えられる。ウエット酸化の問題点は、酸化スピードが速いため、膜厚制御が難しい点にある。ドライ酸化膜ではオゾンの添加により界面準位が低下することが報告されている<sup>11)</sup>。また、ドライ酸化膜を Ar 中で熱処理することにより構造緩和が進み、界面準位が低減することが分かった<sup>10)</sup>。

### 2.3 窒化膜

ゲート酸化膜の信頼性向上から、NO や  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを使って酸化膜中に窒素を導入すると、電流ストレス耐性が向上したり、ポリシリコン電極からのボロンの拡散が抑制できる<sup>12)</sup>。この窒化膜を X 線反射率により評価した<sup>13)</sup>。Figure 5 は 5 nm 酸化膜に 800°C および 900°C で NO ガス処理した試料の差分反射率である。データを解析した結果、窒化膜では界面に厚さ 7~9 Å、密度  $2.5\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$  の高密度な界面層があることが分かった。図に見られる干渉振動の振幅の増大は、この高密度界面層を反映したものである。表面  $\text{SiO}_2$  の密度は変化していなかったもので、この変化は窒化処理により、Si 界面が窒化されたも

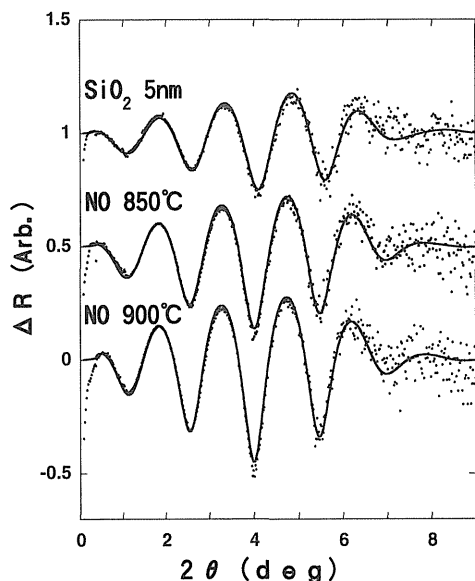


Figure 5. Observed difference x-ray reflectivity for 5-nm-thick oxide with and without post nitridation at 850°C and 900°C in NO ambient. The solid line is for two-layer model.

のと考えられる。SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) から界面付近に窒素が検出され、その濃度と、界面層密度変化には直線的な相関があった。この相関関係を用いると、界面層密度から窒素濃度が非破壊で推定できる。実際には、界面層の厚さが1 nm以下と非常に薄いため、データ最適化において密度と膜厚に相関が生じ、密度決定精度が下がるため、窒素濃度定量には干渉振動の振幅と、SIMSなどによる窒素濃度との関係を用いるほうが実用的である。反射率法の特徴は、SIMSやAES (Auger Electron Spectroscopy) などの破壊分析では、スパッタリングなどによる元素のたたきこみ効果によって深さプロファイルがだれるのに比べ、その影響がないことである。

## 2.4 CVD 酸化膜

MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造のサイドウォールに使われている  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$  熱CVDによる  $\text{SiO}_2$  酸化膜について、界面準位低減のための  $\text{O}_2$  アニールを行った試料を評価した<sup>14)</sup>。測定の結果、Fig. 6に示すように、熱処理後は差分反射率の振動構造にモジュレーションが現れ、モデル計算の結果、これはCVD- $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面に成長した熱酸化膜であることが分かった。電荷注入ストレスによるしきい電圧の変化は、界面の熱酸化膜の膜厚に依存することが分かった。また、酸素の拡散係数は、CVD膜のほうが熱酸化膜より約3倍大きかった。酸化膜の稠密性はガスや水分の拡散に大きく影響する。このように同じ  $\text{SiO}_2$  でも密度により膜の区別がつく点は、他の分析手法にない反射率法の特徴である。

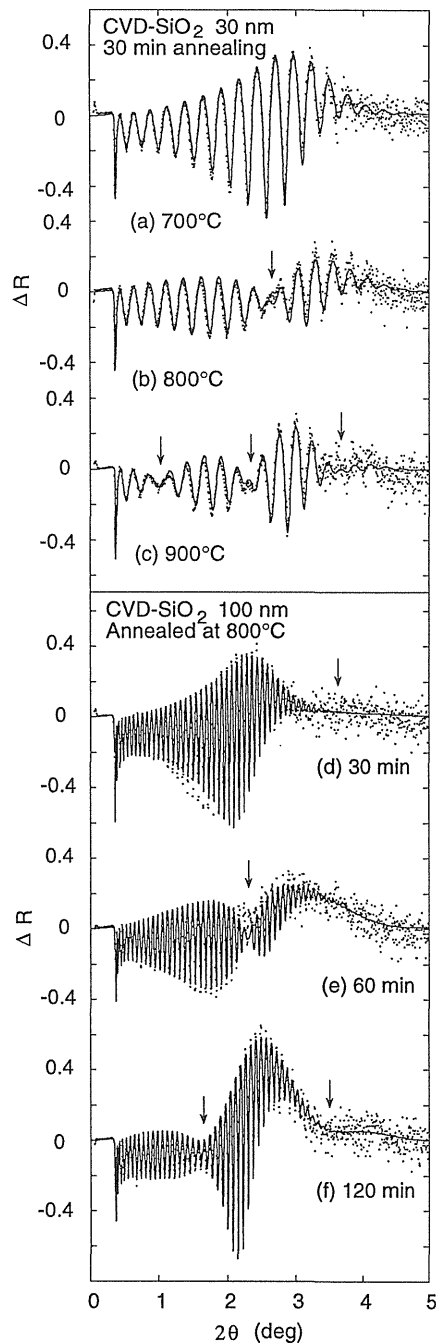


Figure 6. Observed and calculated difference x-ray reflectivity for 30-nm-thick CVD  $\text{SiO}_2$  film annealed in  $\text{O}_2$  ambient for 30 min at various temperatures (upper) and 100-nm-thick CVD  $\text{SiO}_2$  film annealed at 800°C in same ambient for various annealing times (lower). Arrows indicate node position in interference caused by an additional layer.

## 3. Insitu-CTR 散乱による酸化膜の結晶相評価

以前からTEM (Transmission Electron Microscopy) 観察などにより、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面付近にはトリジマイト、クリストバライトやコーサイトなどの  $\text{SiO}_2$  結晶が見られたという報告がある<sup>15)</sup>。これらの結晶性  $\text{SiO}_2$  は一般にアモルファス  $\text{SiO}_2$  より密度が高いものも多く、前述の高密度界

面遷移層との関係が注目される。ただ、これらの結晶が存在しないという報告もあり、結果に再現性が無いことから、ある酸化条件でのみ形成された可能性がある。一方、熱酸化膜について、Si 基板の表面回折である CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱を (1, 1, L) ロッドに沿って測定すると、(1, 1, 0.45) 付近に明確なピークが現れる。ピークは CTR ロッド上にあることから、これは酸化膜中に、基板 Si の結晶方位とエピタキシャルな配置で成長した微結晶成分からの回折ピークであると解釈できる<sup>16-18)</sup>。この測定には再現性があり、我々は関西学院大・高橋功グループと共同で界面遷移層との関連をしらべた<sup>19)</sup>。**Figure 7** は PF において測定した膜厚 20 nm の熱酸化膜の測定結果である。実線は pseudocrystalite 構造を仮定したモデル最適化<sup>17)</sup>の結果である。ピーク付近の振動構造は結晶層の厚さによるラウエ関数により再現されている。実験の結果、熱処理後のピーク位置の変化が反射率による界面遷移層の厚さの変化と良く相関していることが分かった。一方、モデルに用いた pseudocrystalite 構造については、測定されたピークが一個であるため、決定構造ではないと考えられるが、結晶のユニットサイズや酸化膜中での分布の議論には問題ないと考えられる。ただ、金田らによる第一原理計算<sup>20)</sup>から、この結晶構造はエネルギー的に安定ではないことが報告されており、実際は別の構造である可能性がある。

以上の測定は *ex situ* であり、酸化の初期過程からの成長を調べるためには *in situ* 測定が必要である。そのため、我々は Si 基板を熱酸化し、*in situ* で結晶ピークを観察することを試みた<sup>21)</sup>。実験は PF ビームライン 17C に設置した斜入射回折装置を用いた。薄い酸化膜中に存在する結晶成分を高感度で評価するため、測定では **Fig. 8** のように X 線入射角を全反射臨界角付近 (波長 1 Å において 0.15°)

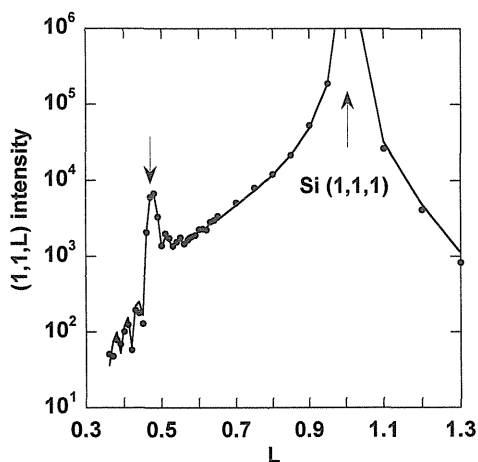


Figure 7. Intensity profile of the (1, 1, L) rod scan for 20-nm-thick SiO<sub>2</sub> on Si. The peak at around L=0.45 is considered as microcrystal epitaxially formed on Si. The solid line represents calculation based on pseudocrystalite model.

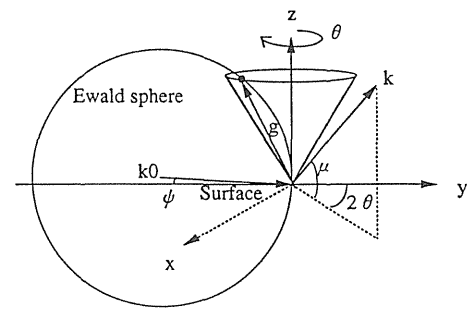


Figure 8. Schematic configuration of an asymmetric grazing incidence diffraction measurement. An incident angle  $\psi$  was set to the critical angle of the total reflection. The direction of incident, reflected, and diffracted x-ray is shown by  $k_0$ ,  $k$  and  $g$ , respectively.

にした非対称配置で行った。基板加熱方法は **Fig. 9** に示す集光型赤外線加熱炉を用いた。ランプからの赤外線は集光され、試料付近のみが加熱されるため、周囲の発熱によるガス放出が抑えられ、さらに試料に N<sub>2</sub> 希釈 O<sub>2</sub> を直接導入することにより清浄な条件で酸化が行える。また 900°C への昇温が 3 分ほどで行える。酸化雰囲気は、測定が行いやすいように 900°C 大気圧において O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比を 1/9 と低くして酸化スピードを落とした。**Figure 10** は (1, 1, L) L=0.4–0.95 ロッドスキャンの結果である。900°C においては熱散漫散乱の連続的なバックグラウンドがあったが実験的に除去している。図において室温と 300°C では

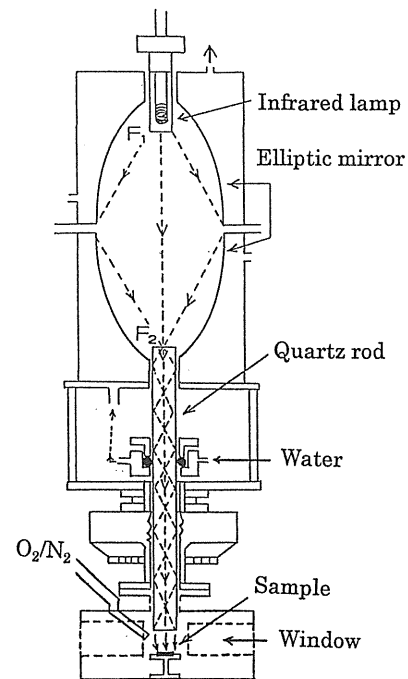


Figure 9. A lamp annealing equipment developed for an *in situ* observation of thermal oxidation of Si. A focused infrared ray with the directly provided oxidation gas for the wafer enables the oxidation without contamination from the environment.

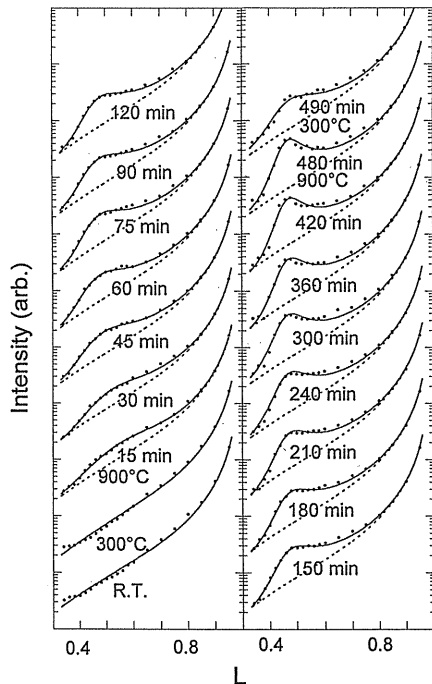


Figure 10. Intensity profiles of the (1, 1, L) rod scan during oxidation. The dots indicate the measured intensity. The broken line is the estimated contribution of CTR scattering. The solid line represents calculations based on the present model. For clarity, each profile has been displaced vertically by one decade.

Si(111)から伸びる CTR 散乱上に構造は見られないが、900°C 15分のデータには (1, 1, 0.52) を中心としてブロードなピークが現れている。ピーク幅が広いのは結晶層が薄いことの反映である。このピークは酸化時間とともに強くなったが、酸化停止後の冷却した状態ではピークが弱くなった。酸化終了後、エリプソメトリーにより酸化膜厚を測定し、酸化中の膜厚は別途実験的に求めた成長レートにより計算した。結晶相の情報を得るため、文献17)を基礎としたモデルを使いデータを解析した。ここで回折強度  $I$  は、CTR 散乱振幅  $A_{CTR}$  と微結晶からの散乱振幅  $A_{c-Si}$  の重ね合わせとして  $I(L) = |A_{CTR}(L) + A_{c-Si}(L)|^2$  と表す。ここで  $A_{CTR}(L) = A_0 G_a G_b \cdot 1 / (1 - \exp 2\pi i L) F(q) R(\sigma)$ 、 $F(q)$  は Si の構造因子、 $R(\sigma)$  は界面凹凸による減衰項である。また  $A_{c-Si} = \sum P(z) F_{SiO_2}(Lc)$  であり、 $F_{SiO_2}(Lc)$  は pseudocrystalobalite の構造因子、 $Lc$  は結晶ピークの  $L$  値であり結晶の  $c$  軸長とは  $c = a_{Si} / Lc$  の関係がある。ここで  $a_{Si}$  は Si の格子定数 (5.4309 Å) である。 $P(z)$  は微結晶成分の  $z$  方向の分布で、指数関数型  $P(z) = P_0 \exp(-z/\xi)$  とした。 $\xi$  は分布長である。また、計算では Si 界面において 1 ステップの段差を想定して平均化している。このモデルでの実質的なパラメータである  $Lc$ 、 $P_0$ 、 $\xi$  をデータ最適化から求めた。Figure 10 の実線は計算値である。Figure 11 は微結晶の  $c$  軸長の  $SiO_2$  膜厚依存性である。 $c$  軸長は成長初期の 10.4 Å から 11.7 Å に増大したあと一定になる。

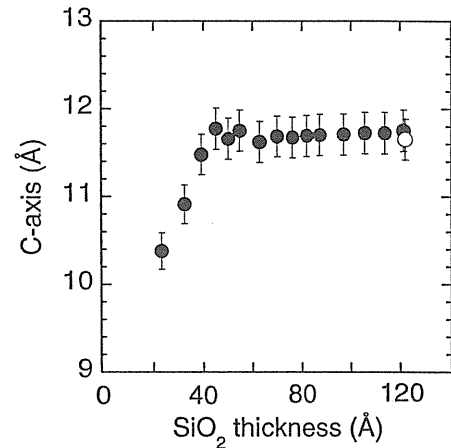


Figure 11. Change in the lattice constant of the c-axis of microcrystal vs oxide thickness. The black marks represent the data obtained during oxidation; the white marks represent the data obtained after cooling.

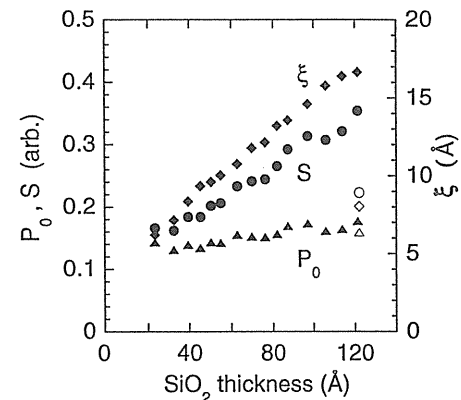


Figure 12. Evolution of the model parameters as oxide thickness increases.  $P_0$  is the constant representing the population of microcrystal at the  $SiO_2/Si$  interface.  $\xi$  is the length of the distribution of the microcrystal in the  $SiO_2$  layer.  $S$  is the summed population of the microcrystal over the  $SiO_2$  layer. The black marks and the white marks are the same as in Fig. 11.

短い  $c$  軸長は初期成長時の異なった結晶構造を意味するものかも知れない。第一原理計算<sup>20)</sup>からも成長初期において、エネルギー的に安定した構造は、膜厚によって変わることが報告されている。Figure 12 は  $P_0$ 、 $\xi$ 、 $S$  の膜厚依存性を示す。 $S$  は結晶総量  $S = \sum P(z)$  である。図中黒マークは加熱中、白マークは冷却後である。図から、界面での結晶密度  $P_0$  は一定であり、熱酸化とともに分布長  $\xi$  が伸び、そのために結晶総量も増加する。結晶の分布長  $\xi$  は 5~15 Å であり、界面に多く存在することが分かる。冷却後は分布長が短くなっている。これは加熱中に酸化膜中に分布していた結晶成分が、冷却とともに秩序性を失ったためと考えられ、結晶相が高温で安定な構造であることを示唆している。界面付近の結晶分布  $P_0$  が冷却前後であまり

変わっていないことは、微結晶のエピタキシャル性による可能性が高い。

#### 4. おわりに

以上、われわれの実験結果を中心に報告した。反射率測定から、熱酸化膜界面には一般に厚さが1 nm程度で密度が $2.4 \text{ g/cm}^3$ 付近の遷移層が存在することを示した。酸化膜の成長に関しては、古くから多くの報告があり、成長膜厚のキネティクスから Deal-Grove (DG) の酸化モデルを修正した2層モデルの現象論も提案されている。そこでは $\text{SiO}_2$ の初期酸化レートがDGモデルより速いことを、初期酸化の後に形成される界面層により、酸素の拡散が制限され、成長レートが低下するという機構で現象を説明している<sup>22,23</sup>。今回、反射率で見られた遷移層は、それに対応する実体と考えられる。一方、CTR散乱の結果から、界面付近には熱酸化中から $\text{SiO}_2$ の微結晶が存在しており、それが高温で安定な構造であることが示唆された。この結晶相と界面遷移層は、良く対応しているように見えるが、回折強度から推定した結晶相の量は界面付近でたかだか数%であることから、むしろ界面付近は酸化時の体積膨張により緻密な構造になっており、その中で、基板Siとエピタキシャルな関係を保って酸化されたものが微結晶としてX線回折により見えている可能性がある。しかし、具体的な結晶構造はまだ明らかではなく、界面窒化処理でも結晶ピークが減少しないなど、まだ理解されていないことが多い。

最近では、高桑らによる実験<sup>24</sup>や影島、白石らの第一原理計算<sup>25</sup>による、界面から酸化膜中へのSi拡散を取り入れてDGモデルを乗り越える報告や、服部らによるレイヤーバイレイヤー酸化の報告<sup>26</sup>があり、それらの中で界面遷移層やエピタキシャル微結晶、窒素添加の影響などが総合的にどのように理解されていくのか興味深い。

#### 5. 謝辞

本稿で述べた内容は、古宮 聡、杉田義弘、大久保聡、堀井義正、高橋 功の諸氏をはじめとする多くの方との共同研究の成果であり、深く感謝致します。また、本実験は高エネルギー物理学研究機構放射光施設において行われたものであり、関係各位に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 岩井 洋, 大見俊一郎: 応用物理 **69**, 4 (2000).
- 2) D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp: Nature **399**, 758 (1999).
- 3) L. G. Parrat: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 4) たとえば, 理学電機(株)RGXR装置など.
- 5) N. Awaji, Y. Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1013 (1995).
- 6) T. Aoyama, T. Yamazaki and T. Ito: J. Appl. Phys. **76**, 5498 (1994).
- 7) S. Ohkubo, Y. Tamura, R. Sugino, T. Nakanishi, Y. Sugita, N. Awaji and K. Takasaki: in Proc. 1995 Symp. VLSI Technol. Jpn (1995).
- 8) N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, Y. Sugita, K. Takasaki and S. Komiya: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L67 (1996).
- 9) N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki and S. Komiya: J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 971 (1996).
- 10) N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya: Appl. Surf. Sci. **117/118**, 221 (1997).
- 11) T. Nakanishi, S. Ohkubo and Y. Tamura: FUJITSU Sci. Tech. J. **32**, 1, 128 (1996).
- 12) T. Aoyama, S. Ohkubo, H. Tashiro, Y. Tada, K. Suzuki and K. Horiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1244 (1998).
- 13) N. Awaji: Photon Factory symposium, Dec. 1997.
- 14) N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Aoyama, Y. Sugita, K. Takasaki and S. Komiya: Appl. Phys. Lett. **71**, 1954 (1997).
- 15) F. Rochet, M. Froment, C. D. Anterrosches, H. Roulet and G. Dufour: Phil. Mag. **B59**, 339 (1989).
- 16) Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata and Y. Matsusita: Surf. Sci. **258**, 235 (1991).
- 17) I. Takahashi, T. Shimura and J. Harada: J. Phys. Condens. Matter **5**, 6525 (1993).
- 18) A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin and L. Ortega: Phys. Rev. Lett. **75**, 4254 (1995).
- 19) I. Takahashi, S. Okita, N. Awaji, Y. Sugita and S. Komiya: Physica **B245**, 306 (1998).
- 20) 金田千穂子, 山崎隆浩, 宇田 毅, 内山登志弘, 寺倉清之: 表面科学 **20**, 732 (1999).
- 21) N. Awaji, Y. Sugita and Y. Horii: Appl. Phys. Lett. **74**, 2669 (1999).
- 22) A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor and A. Cerezo: Philos. Mag. **B55**, 201 (1987).
- 23) N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet and A. M. Stoneham: Philos. Mag. **B60**, 189 (1989).
- 24) Y. Takakuwa, M. Nihei and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci. **117/118**, 141 (1997).
- 25) H. Kageshima, K. Shiraishi and M. Uematsu: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1971 (1999).
- 26) K. Ohishi and T. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L675 (1994).

## きいワード

#### 酸化窒化膜 (Oxynitride film)

酸化窒化膜 (あるいは窒化酸化膜) は、 $\text{SiO}_2$ 膜の電気的耐性を向上させたり、電極部からのボロンの拡散を防止するために、酸化膜を形成後、 $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  や  $\text{NH}_3$  ガス中で $600^\circ\text{C}$ から $1000^\circ\text{C}$ までの温度範囲で熱処理することにより  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

界面付近に窒素原子を導入したものである。添加される窒素の量は  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  の順に多いが、 $\text{NH}_3$  では水素残留の問題がある。 $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  窒化では、窒化と酸化が同時に進行する。