

高濃度リンドーブシリコン表面の AFM 観察

濱田利和・溝川悠介・応 文標

棚橋克人・上浦良友・井上直久*

大阪府立大学総合科学部 ☎ 599-8531 大阪府堺市学園町 1-1

*大阪府立大学先端科学研究所 ☎ 599-8570 大阪府堺市学園町 1-2

(1998 年 2 月 20 日受付; 1998 年 5 月 6 日掲載決定)

Observation of Heavily Phosphorus-Doped Silicon Surfaces by Atomic Force Microscope

Toshikazu HAMADA, Yusuke MIZOKAWA, Wen Biao YING,

Katsuto TANAHASHI, Yoshitomo KAMIURA and Naohisa INOUE*

College of Integrated Art and Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Sakai, Osaka 599-8531

*Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University, 1-2 Gakuencho, Sakai, Osaka 599-8570

(Received February 20, 1998; Accepted May 6, 1998)

In proportion to the extent of down-scaling of silicon devices, surface microroughness causes more serious problems in device performance. Scanning probe microscopes were used as a powerful tool to evaluate the surface microroughness. In order to investigate the influence of heavily doping on surface morphology, heavily phosphorus doped samples of both Si(100) and polycrystalline silicon together with non-doped ones were examined using atomic force microscopy (AFM). Comparing to a smooth surface moderately doped Si(100) and heavily P-doped Si(100) surfaces exhibited unique geometrical AFM image patterns. The characteristic features of the patterns remained almost unchanged by annealing. The unique pattern still exists on the surface of 50 nm thick thermal oxide films of P-doped Si(100). Moreover, after removal the oxide film, the SiO₂/Si interface also showed a similar pattern, though it was somewhat diffused. In the case of polycrystalline silicon, the grain size increased with heavily doping, but the unique pattern was not observed.

1. は じ め に

シリコンデバイスの微細化に伴い、基板表面および SiO₂/Si 界面の凹凸がデバイス特性に与える影響に関心が持たれている。基板の表面形状については、走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) などにより調べられている^{1~3)}。我々はこれまで、光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (ASE)、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、二次イオン質量分析法 (SIMS)、STM、昇温脱離法などを用いて高濃度リンドーブシリコン表面・界面物性を特にリンの挙動に注目して調べてきた^{4~7)}。その結果、リンドーブシリコン表面では極短

時間の自然酸化で、P の偏析と、バルクの Si とは異なった化学状態の Si (結合手が切れた Si あるいは Si-P) が見出された。それらがリンドーブシリコン表面を不安定にしている。さらに超高真空中で熱処理した表面は、Si が表面偏析して特異なパターンを示すことが、走査オージェ分析や SEM、光学顕微鏡で観測された⁸⁾。このようにリンドーブシリコン表面は P の偏析により Si が非常に動きやすくなっていることが明らかになったが、熱処理前のシリコン基板表面のモフォロジーがいかなるものかは不明であった。そこで今回、高濃度にリンをドーブした単結晶 Si および多結晶 Si の表面モフォロジーを AFM 観察した。

2. 実験方法

試料は単結晶 Si(100)、ノンドーブ多結晶 Si およびそれぞれに高濃度のリンをドーブしたリンドーブ単結晶 Si、リンドーブ多結晶 Si である。多結晶膜は SiO_2/Si (100) 上に低圧気相成長法 (LPCVD) で SiH_4/He (50 Pa) を用いて 610°C で作製した (膜厚 320 nm)。リンのドーピングは POCl_3 を 910°C で 60 分間、単結晶および多結晶 Si に蒸着することによって行った。リンの濃度は二次イオン質量分析法 (SIMS) で $\sim 10^{20}$ atoms/cm³ と推定された。観察試料表面は、フッ酸浸漬による水素終端処理後成長させた自然酸化膜および酸素中 1000°C で作製した ~ 50 nm の熱酸化膜である。表面状態の温度依存性を調べるため、それぞれの試料で 450°C 、 660°C 、 750°C でアニールを試みた。また、界面状態を調べるため、熱酸化膜の化学エッチング (1% の HF 水溶液) を行った。以上のそれぞれの試料を AFM 観察した。測定は SEIKO の SPI-3700 で Si_3N_4 のカンチレバーを使用した。

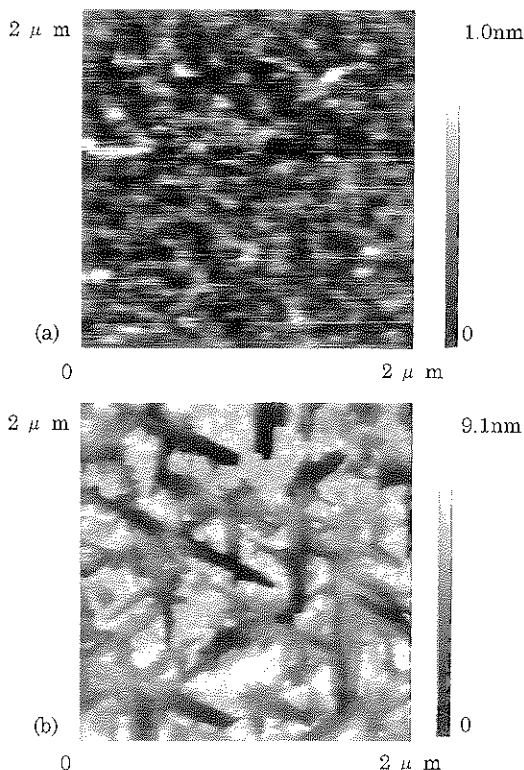


Fig. 1 2×2 μm scan AFM images of (a) Si(100) and (b) heavily P-doped Si(100).

3. 結果と考察

3.1 リンドーブ単結晶 Si の表面観察

Fig. 1 は (a) n-type 単結晶 Si と (b) 高濃度リンドーブ単結晶 Si の AFM 像である。視野は共に $2 \times 2 \mu\text{m}$ である。自然酸化膜の平均膜厚は XPS の測定でそれぞれ 0.7 nm, 2.0 nm である。n-type 単結晶 Si 表面の凹凸は 0.5 nm 程度であり平坦な表面が得られている。それに比べ高濃度リンドーブ単結晶 Si 表面には、特徴的な形状が見られる。エッチング直後の酸化膜厚 0.5 nm の試料でも同様なパターンを呈している。この形状は高さ 5 nm 程度の凹凸であり、凹部は、幅 50~100 nm の直線的な形状をしており、多くのところで 60° の角度をなして交

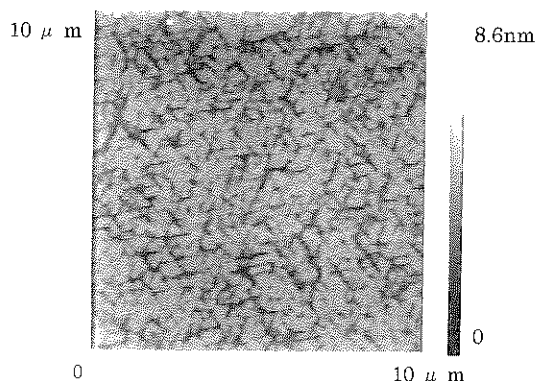


Fig. 2 10×10 μm scan AFM image of heavily P-doped Si(100).

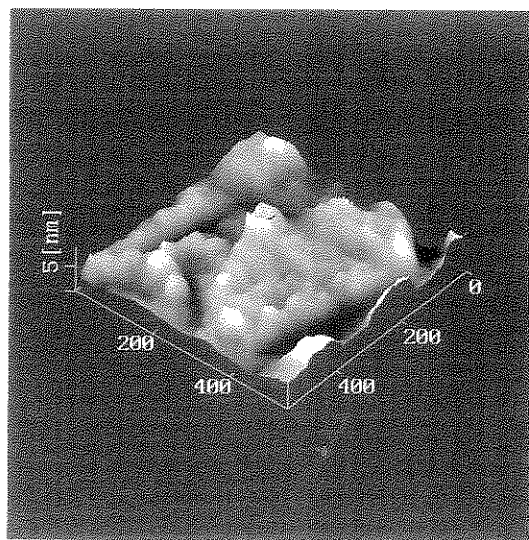


Fig. 3 500×500 nm scan AFM image of heavily P-doped Si(100).

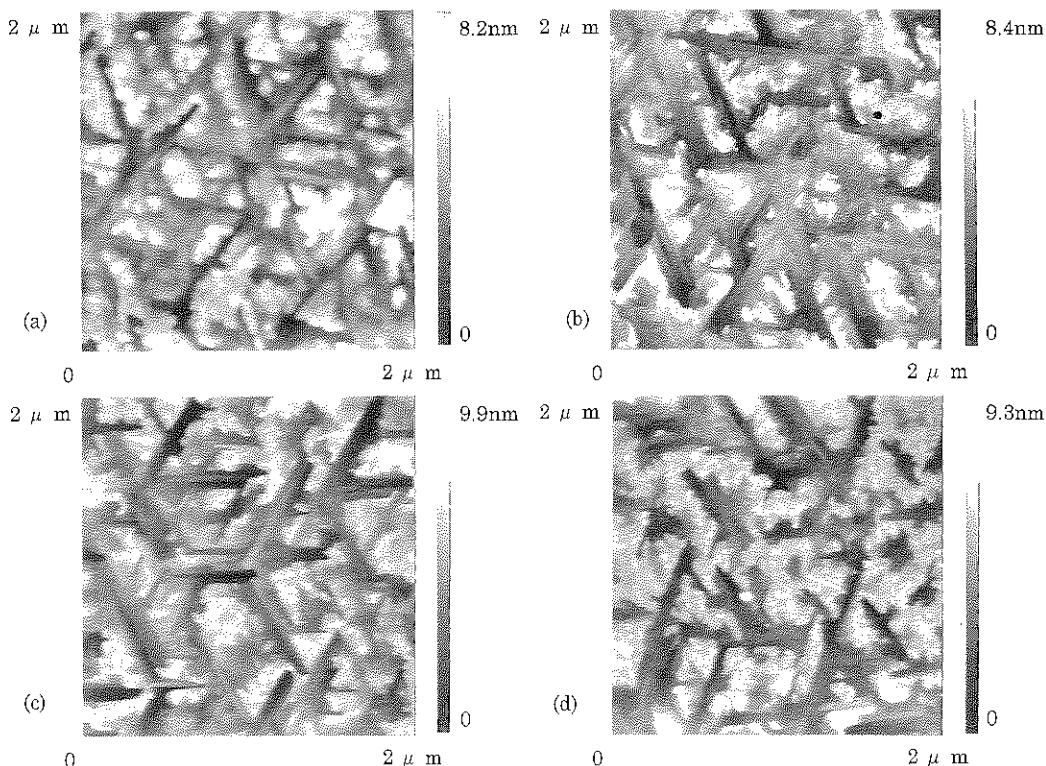


Fig. 4 $2 \times 2 \mu\text{m}$ scan AFM images of heavily P-doped Si(100) annealed at (a) RT, (b) 450°C , (c) 660°C , (d) 750°C .

差している。この特徴的なパターンは試料全体にわたって観測された。視野 $10 \times 10 \mu\text{m}$ の像を Fig. 2 に示す。この凹凸のひとつを拡大したものが Fig. 3 である。視野は $500 \times 500 \text{ nm}$ である。この像から凹凸の高い部分は大きさが $50 \sim 60 \text{ nm}$ の粒からできていることがわかる。

Fig. 4 は、高濃度リンドーブ単結晶 Si の AFM 像で、(a) はアニールなし、(b), (c), (d) は各々 450°C , 660°C , 750°C でアニールした。視野はすべて $2 \times 2 \mu\text{m}$ である。自然酸化膜の膜厚はそれぞれ 2 nm , 3 nm , 3.5 nm , 5.5 nm である。すべての像で、同様な表面形状が観測される。各温度でアニールした試料の表面の平均酸化膜厚が大きく変化しているにもかかわらず、凹凸の高さはアニールによる変化はない。しかし、 750°C でアニールした試料では、凸部の周辺の直線的な形状が崩れ、所々に凸部に囲まれた凹部が存在していることが観察される。

Fig. 5 は高濃度リンドーブ単結晶 Si に (a) 50 nm の熱酸化膜をつけた試料と、(b) その熱酸化膜を HF エッチングで除去した試料の AFM 像である。視野は共に $2 \times 2 \mu\text{m}$ である。熱酸化膜を除去した試料の表面には厚さ 0.8 nm の自然酸化膜が形成されている。この像から

熱酸化後の表面にも特徴的なパターンが保たれており、熱酸化膜を除去した界面にも表面形状を反映した形状が見受けられる。

Fig. 6 は、(a) 高濃度リンドーブ単結晶 Si を室温で放置、(b) 750°C でアニールした試料、(c) 50 nm の熱酸化膜をつけた試料と、(d) その熱酸化膜を HF エッチングで除去した試料の AFM 像のヒストグラムである。横軸は高さを示し、縦軸はそれぞれの高さを持つ測定点の割合を示している。2つのピークがそれぞれ凹部、凸部に対応しその高さの差から平均的な凹凸の高さがわかる。このヒストグラムから、それぞれの処理によって酸化膜厚は大きく変化しているにもかかわらず、凹凸の高さがほとんど変化していないことがわかる。Fig. 5, 6 から特徴的な表面形状は初期酸化の過程で形成されたものであり、その後の酸化においてもその形状は保存されていると考えられる。我々は、高濃度にリンをドーブしたシリコン表面では、初期酸化の酸化速度が大幅に促進されることを明らかにしてきた。Fig. 7 は我々が XPS によって n-type 単結晶 Si と高濃度リンドーブ単結晶 Si の酸化膜厚の時間変化を 1 年にわたり追跡した結果である。Fig. 7 から高濃度にリンをドーブすることにより、

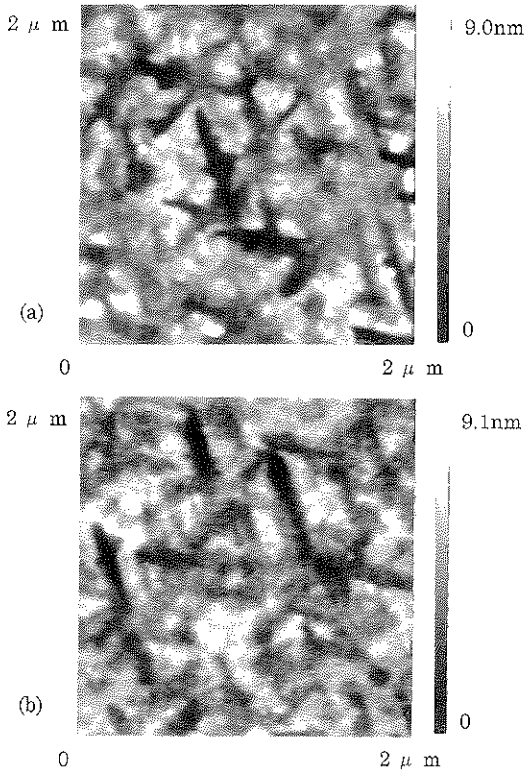


Fig. 5 $2 \times 2 \mu\text{m}$ scan AFM images of heavily P-doped Si(100) (a) thermally oxidized and (b) after removal of thermal oxide film.

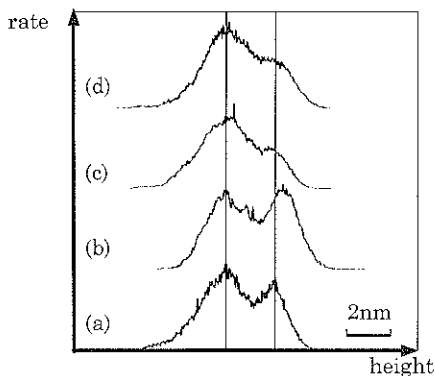


Fig. 6 Histograms of AFM images: (a) heavily P-doped Si(100), (b) annealed at 750°C , (c) thermal oxidized, (d) after removal of thermal oxide film.

初期酸化の酸化速度が大幅に促進されることがわかる。

これらのことから、シリコンに高濃度にリンをドーブすることにより初期酸化が増進された結果、表面に特徴的な形状が形成されたものと考えられる。

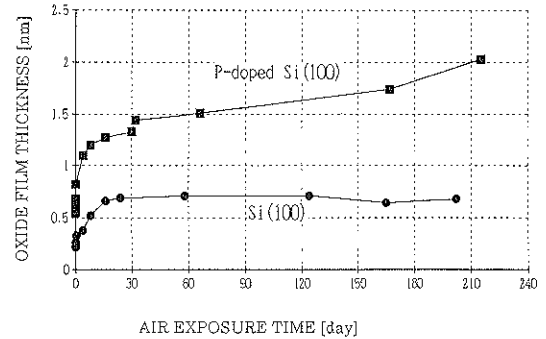


Fig. 7 Growth of native-oxide film thickness of Si(100) and heavily P-doped Si(100).

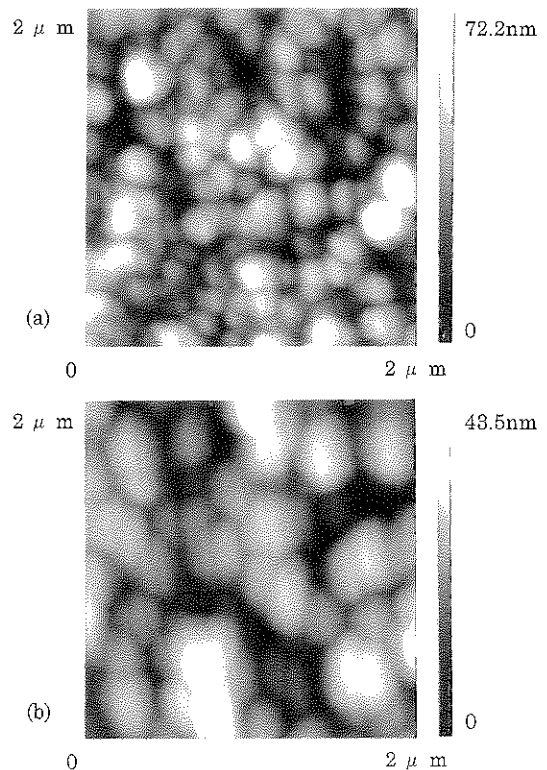


Fig. 8 $1 \times 1 \mu\text{m}$ scan AFM images of (a) non-doped poly-Si and (b) heavily P-doped poly-Si.

3.2 リンドープ多結晶 Si の表面観察

Fig. 8 は、(a) ノンドープ多結晶 Si および (b) 高濃度リンドープ多結晶 Si の AFM 像である。視野は共に $1 \times 1 \mu\text{m}$ である。試料表面の自然酸化膜厚は、それぞれ 1.4 nm, 2.5 nm である。平均粒径はそれぞれ 45 nm, 75 nm である。リンをドーブすることにより粒径の増大が引き起こされている。高濃度リンドープ多結晶 Si のひ

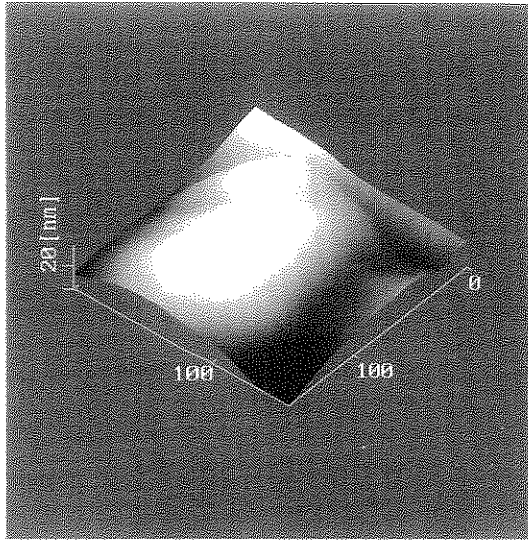


Fig. 9 150×150 nm scan AFM image of heavily P-doped poly-Si.

とつ粒をAFMで観察した像がFig. 9である。視野は150×150 nmである。前節で述べたように高濃度にリンをドーピングされた単結晶シリコン表面には特徴的な形状が見られるはずであるが、この像ではなめらかな粒の表面が得られている。これは、粒の表面に高濃度リンドーピング単結晶Siのような形状が形成されていても、粒の高さに比べて小さいために観察できていないか、もしくは、Si原子のダイナミックな動きが起こっても表面形状に変化を与えるのではなく、粒の成長を引き起こしているなどの原因によるものではないかと我々は考えている。

4. ま と め

高濃度リンドーピングシリコンの表面をAFM観察するこ

とによって、以下のような結果が得られた。

単結晶シリコンについては、リンをドーピングすることにより特徴的な表面形状が形成される。その形状は熱酸化された表面にも残っており、Si/SiO₂界面にも同様の傾向を持った形状が存在する。

多結晶シリコンについては、リンをドーピングすることにより粒径が大きくなるという現象は確認できたが、粒表面のモフォロジーについては詳細な調査が今後の課題である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、試料を提供していただいた(株)デンソーの飯田眞喜男氏並びに川本和則氏にお礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Miyashita, T. Tunga, K. Makihara and T. Ohmi: J. Electrochem. Soc. **139**, 2133 (1992).
- 2) 鈴木峰春: 表面技術 **45**, 17 (1994).
- 3) R.I. Hegde, W.M. Paulson and P.J. Tobin: J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1434 (1995).
- 4) Y. Kamiura, Y. Mizokawa, M. Iida, Y. Isobe and K. Kawamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4863 (1993).
- 5) Y. Mizokawa, W.B. Ying, Y.B. Yu, Y. Kamiura, M. Iida and K. Kawamoto: Appl. Surf. Sci. **100/101**, 551 (1996).
- 6) W.B. Ying, Y. Mizokawa, Y.B. Yu, Y. Kamiura, M. Iida and K. Kawamoto: Appl. Surf. Sci. **100/101**, 556 (1996).
- 7) 応 文標, 溝川悠介, 小西朗登, 山本道代, 棚橋克人, 上浦良友, 飯田眞喜男, 川本和則, 楊 偉毅: 真空 **40**, 258 (1997).
- 8) 中尾 基, 溝川悠介, 岩田智巳, 井上 靖, 松村博史, 杉本 健, 宮瀬 淳, 中西繁光, 山岡正美, 榊原利夫, 川本和則: 真空 **34**, 133 (1991).