

## Si 表面酸化における酸化誘起点欠陥発生の役割の研究

日大生産工 ○古西 浩志 原子力機構 津田 泰孝、吉越 章隆  
 東北大学 高桑 雄二 日大生産工 小川 修一

### 1. まえがき

現在コンピュータなどの電子機器に使われているMOSFETその絶縁膜として使用されるシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) において、MOSFETの極小化に対応するためにSi初期酸化過程における表面反応制御が強く求められている。

これまでSi初期酸化過程としては酸素分子がSi表面に着いたときにM1とM2の2つの酸素原子に別れM1は $\text{SiO}$ として空気中に、M2はSi表面を移動して吸着するという dual-oxide-species(DOS)モデルが提案当時の実験結果をうまく説明できたことから広く使われてきた<sup>1)</sup>。しかし、近年さらなる研究の進展によりDOSモデルでは説明できない現象も報告されている<sup>2)</sup>。そのためDOSに代わる新しいモデルが必要とされている。本報告ではリアルタイムX線光電子分光 (XPS) により酸化速度の温度依存を調べ、その結果に基づいた新しいモデルを提案する

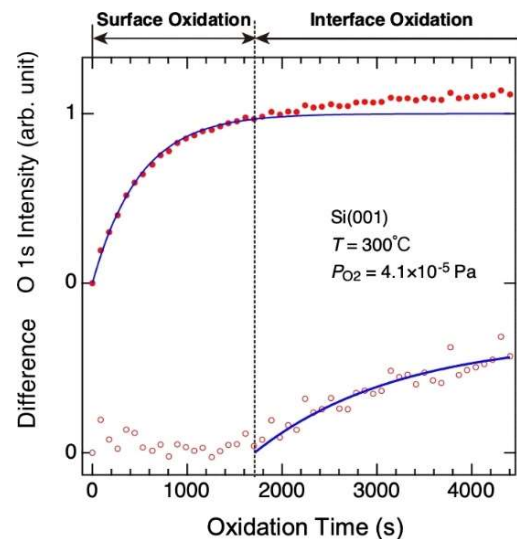
### 2. 実験方法

実験はSPring-8のBL23SUで行った。試料はn-Si(001)ウエハを用いた。シリコンウエハをRCA洗浄した後、真空槽内に導入した。導入後 $10^{-8}$  Paの超高真空中で $1050^\circ\text{C}$ でフラッシングを行った後、 $1000^\circ\text{C}$ で20分間アニールしSi(001) $2\times 1$  清浄表面を得た。試料温度を $300^\circ\text{C}$ ~ $600^\circ\text{C}$ の間でセットし $4.1\times 10^{-5}$  Paの乾燥 $\text{O}_2$ ガスで酸化させた。酸化中にエネルギー695 eVの軟X線を用いて光電子分光測定を行った。O1sとSi2pスペクトルを時間分解で測定し、酸素吸着量と膜厚の時間変化を得た。

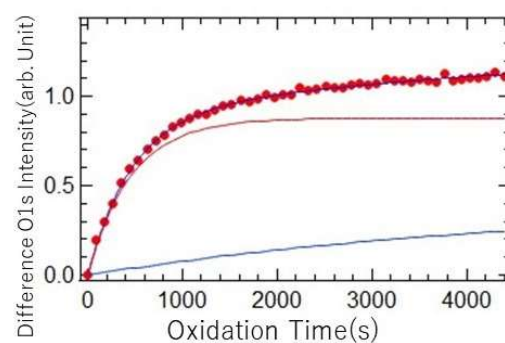
### 3. 実験結果及び考察

$300^\circ\text{C}$ で酸化中のO1sの時間変化を図1 (A)に示す、O1s強度は1000秒付近まで急激に増加し、その後は緩やかに増加している。このようなexp型の変化はSi表面酸化がラングミュア型吸着で進行することを示している。従来のDOSモデルではラングミュア型吸着で表面酸化が完了した後、続いて界面酸化が進行すると考えられていた<sup>3)</sup>。すなわち初期の急激な変化が表面酸化、その後の緩やかな変化が界面酸化と考

えていた。しかし、表面酸化と界面酸化の区分は曖昧で、表面酸化完了時まで界面酸化が一切進まない考え方は不自然である。したがって表面酸化と界面酸化が同時に進行することを考慮する必要がある。図2(b)に示すように酸化初期から界面酸化が進行すると考えても今回の実験結果を再現できる。そのため表面酸化と界面酸化を時間で区別して考える必要はないのではないかと考えた。



(A)



(B)

図1 Si(001)表面酸化中におけるO1s光電子強度の酸化時間依存。(A) 従来モデルに基づく表面酸化と界面酸化を区別した解析方法。(B) 表面酸化と界面酸化を区別せず反応メカニズムによって区別した新しい解析方法による結果

Role of Point Defects Generation Induced by Si Surface Oxidation

Koushi KONISHI, Yasutaka TSUDA, Akitaka YOSIGOE, Yuji TAKAKUWA  
 and Shuichi OGAWA

このような考えに基づく反応モデルの概要を図3に示す<sup>4)</sup>。まずダイマーのバックボンドに酸素分子が入ることで大きなひずみが発生する。このひずみを緩和するためにSi原子が格子位置から放出され空孔が形成される。空孔は不対電子対を持つためSiウエハ中のメジャーキャリアをトラップして電子対を形成し化学的に不活性となる。不活性となった空孔にO<sub>2</sub>分子が吸着した際、マイナーキャリアをトラップすると不対電子対が形成され、O<sub>2</sub>分子は直ちに解離されSiO<sub>2</sub>膜が成長する。一方でマイナーキャリアの密度が少ないためマイナーキャリアをトラップできない場合、O<sub>2</sub>分子は空孔のバックボンドに侵入し、P<sub>b0</sub>及びP<sub>b1</sub>を生成する。ここに再びO<sub>2</sub>分子が吸着するとバックボンドが酸化されているために分子状酸素は長い寿命を持つ<sup>5)</sup>。そのため、マイナーキャリアをトラップすることができるので、酸化が進行する。P<sub>b0</sub>とP<sub>b1</sub>を経由した酸化反応をLoopB、経路していない酸化反応がloopAと呼ばれている。ダイマードングリングボンドが残っている状態の酸化反応、これまでいわゆる表面酸化と呼ばれてきた反応、ではダイマーのバックボンドに酸素が侵入するためP<sub>b0</sub>とP<sub>b1</sub>と似たような構造が形成され、LoopBで反応が進行する。その電荷を帯びた空孔にO<sub>2</sub>分子が解離して酸化が進行する。

以上のように表面酸化は界面酸化と同じメカニズムで進行することを提案する。

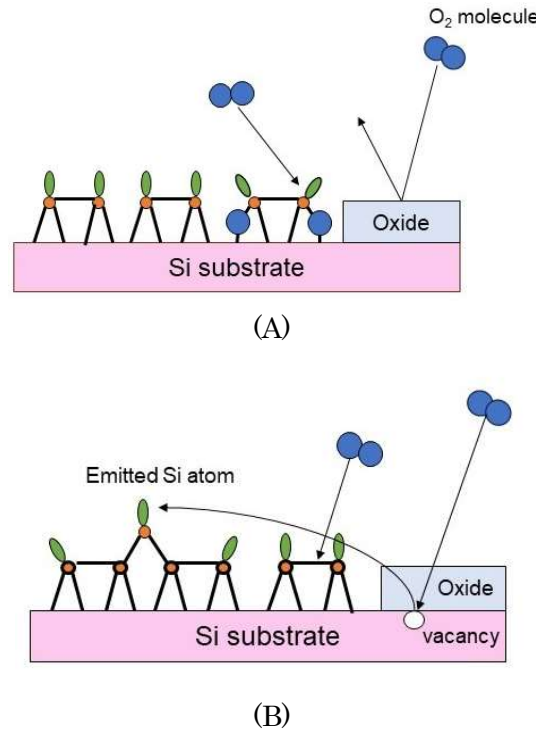


図2 (A)従来のDOSモデルの表面での酸化反応。(B)今回提案するモデルでの表面の酸化反応。

#### 4. まとめ

Si初期酸化過程を調べるために、Siの表面と界面をXPSで調べた。その結果酸化途中のO1sの時間変化はexp型の変化を示した。これまで一つのexp関数でシミュレーションを行って

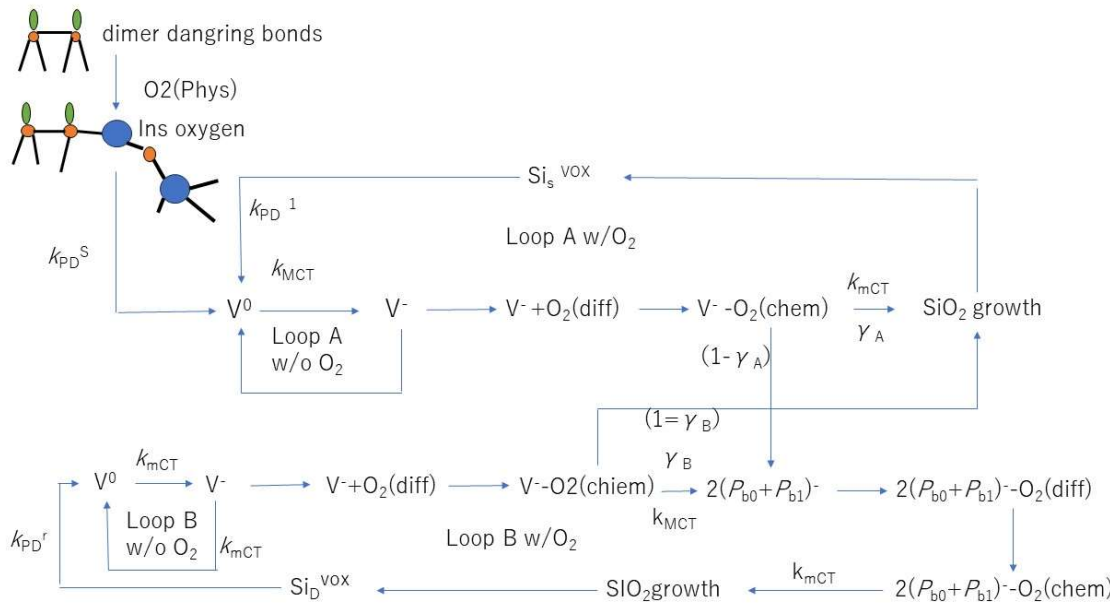


図3 本研究で提案する表面反応のシーケンス

いたが、二つの関数を使っても実験結果を再現できることが分かった。二つの関数はLoopAとLoopBによる酸化反応を表しており、両者が同時に進行していることを示している。これまで提案されている界面酸化のメカニズムを表面酸化にも適用できることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 末光眞希、「シリコン表面熱酸化初期過程の反応速度論」、表面科学. Vol. 23.(2002) 95.
- 2) Jia Yi Tang, Kiwamu Nishimoto, Shuichi Ogawa, \* and Yuji Takakuwa. “Strong Temperature Dependence of the Initial Oxide Growth on the Si(111)7 × 7 Surface”. e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 10. (2012) 525.
- 3) Shuichi Ogawa, Jiayi Tang, Akitaka Yoshigoe, Shinji Ishidzuk, Yuden Teraoka, Yuji Takakuwa. Relation Between Oxidation Rate and Oxidation-Induced Strain at SiO<sub>2</sub>/Si(001) Interfaces during Thermal Oxidation.” Japanese Journal of Applied Physics Vol. 52. (2013). 110128.
- 4) Yasutaka Tsuda, Akitaka Yoshigoe, Shuichi Ogawa, Tetsuya Sakamoto, Yoshiki Yamamoto, Yukio Yamamoto, Yuji Takakuwa. “Roles of excess minority carrier recombination and chemisorbed O<sub>2</sub> species at SiO<sub>2</sub>/Si interfaces in Si dry oxidation: Comparison between p-Si(001) and n-Si(001) surfaces”. The Journal of Chemical Physics. Vol. 157. (2022). 234705.
- 5) F. Matsui, H. W. Yeom, K. Amemiya, K. Tono, T. Ohta. “Reinterpretation of the molecular O<sub>2</sub> chemisorbate in the initial oxidation of the Si(111)7 × 7 surface”. Physical Review Letters. Vol. 85. (2000). 630