

シリコン表面酸化における吸着酸素配向と反応経路の相関

日大生産工 (学部) ○岡部 優希 原子力機構 津田 泰孝、吉越 章隆
東北大 高桑 雄二 日大生産工 小川 修一

1. まえがき

現在のコンピュータに組み込まれるMOSFETでは、高誘電率ゲート絶縁膜とSi基板界面に、熱酸化で形成したSiO₂膜が必要不可欠である。特に、近年のMOSFETの極小化に対応するためにSi初期酸化過程における反応制御が強く求められている。

これまでSiウェハ初期酸化過程の研究では、Si(001)表面での酸化過程と、表面が酸化膜で完全に覆われてから進行する界面酸化を区別して議論してきた。表面酸化において、酸化膜成長モデルとしてdual-oxide-species (DOS)モデルが広く用いられてきたり。一方、我々はDOSモデルに代わるモデルとして、Loop AとLoop Bの2つの反応パスが存在するというモデルを提案した^{2,3)}。

本報告では、Loop A/Bの反応パスにおいて、酸化温度依存性を明らかにするため、リアルタイムX線光電子分光 (XPS) を利用し酸化速度の温度依存ならびに表面酸化における酸素吸着状態を調べた。

2. 実験方法および測定方法

実験はSPring-8のBL23SUにて行った。試料はn-Si(001)ウェハを用いた。RCA洗浄したSiウェハを真空槽内に導入し10⁻⁸ Paの超高真空中で900°Cにて10分間のアニールを行い、Si(001)2×1清浄表面を得た。試料温度を300°Cおよび550°Cに設定し5.0×10⁻⁶ Paの乾燥O₂ガスで酸化させた。酸化中にエネルギー695 eVの軟X線でリアルタイムXPS観察を行った。測定ではO1sとSi2pスペクトルを時間分解で測定し、それぞれのスペクトルから酸素吸着量と酸素吸着配向性、ならびに膜厚の時間変化を得た。

3. 実験結果および考察

Si 2pスペクトルにおける酸化物成分と非酸化物成分の比から求めた酸化膜厚 X_O の時間変化をFig.1に示す。酸化開始前でも膜厚が0にな

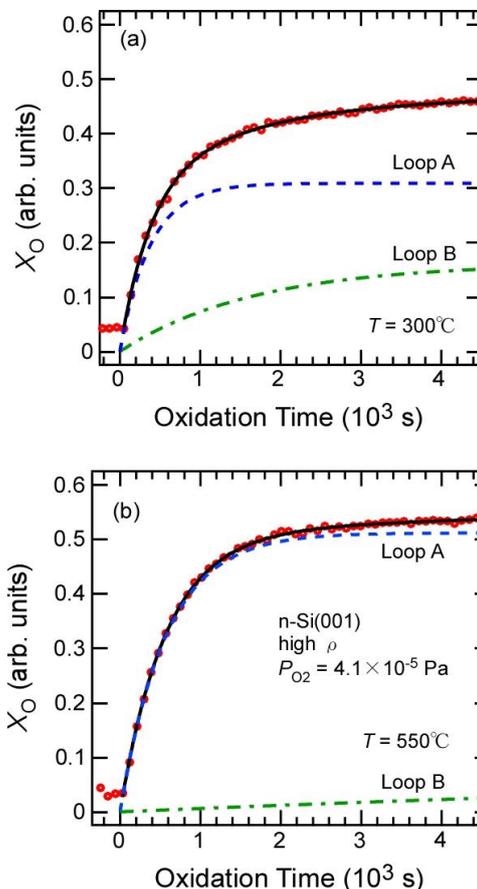


Fig.1. Time dependence of oxide thickness X_O taken in situ during oxidation at (a) 300°C, and (b) 550°C. The black block lines indicate the simulation.

っていないが、これは実験開始前までに表面に吸着してしまった酸素の影響である。 X_O の時間変化に対して、下記の式(1)を用いてフィッティング解析を行なった。

$$X_O(t) = A_A \cdot (1 - \exp(-k_A \cdot t)) + A_B \cdot (1 - \exp(-k_B \cdot t)) \quad (1)$$

本式はラングミュア型吸着をベースとし⁴⁾、二種類の反応パス (Loop A/B) の存在を仮定したものである。ここで、 A_A と A_B は飽和膜厚、 k_A と k_B は反応係数であり、 A_A と k_A はLoop Aのパラメータ、 A_B と k_B はLoop Bのパラメータであ

Interrelation of Oxygen Adsorption Orientation and Oxidation Reaction Pathway by Si Surface Oxidation

Yuki OKABE, Yasutaka TSUDA, Akitaka YOSHIGOE, Yuji TAKAKUWA
and Shuichi OGAWA

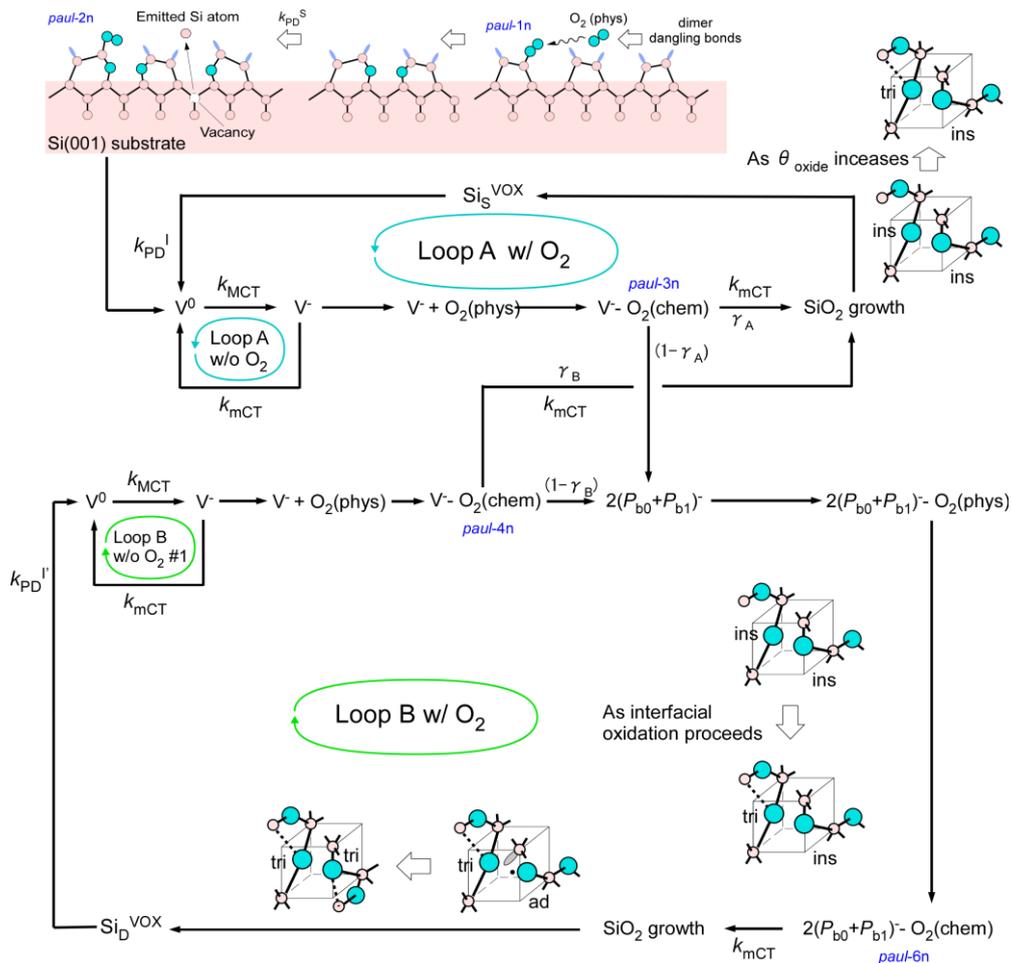


Fig.2 Schematic illustration of Loop A/B oxidation model on Si(001) surface.

る。Fig. 1に示すように、式(1)はXOの時間変化を酸化温度に依存せず再現することができている。この結果から、各温度においてLoop AとLoop Bの寄与の割合が明らかになった。300°CではLoop AとLoop Bの割合が2:1程度であるが550°Cではその割合が25:1程度となる。すなわち、低温酸化ではLoop Bの割合が低くなることがわかった。

Loop AとLoop Bの反応パスの模式図をFig. 2に示す。本モデルは一段階酸化のLoop Aと二段階酸化のLoop B、二つの酸化メカニズムによって表面酸化と界面酸化が同時に進行することを考慮したモデルである^{2, 5)}。Si(001)表面に吸着した酸素分子は解離してダイマーのバックボンドに入り、Si基板に大きなひずみが生じる。このひずみを緩和するためにSi原子が基板の格子位置から放出されることで空孔が形成される。不對電子対をもつ空孔V⁰は、Si基板上の多数キャリアの捕獲 (k_{MCT}) によって電子対をもつ化学的に不活性な状態V⁻となる。V⁻に物理吸着したO₂分子(O₂(phys))が寿命経過後に分子状酸素(O₂(chem))となり、少数キャリア (k_{mCT}) を捕獲すると不對電子対が形成され、O₂(chem)

は直ちに解離されO原子が生成される。O原子は活性が高いため、Si原子と直ちに結合したり、Si-Siボンド間に挿入されたりし、SiO₂膜が形成される。一方、少数キャリアが捕獲できずに不對電子対を形成できない場合、空孔に吸着したO₂(chem)は空孔のバックボンドに侵入し、P_{b0}とP_{b1}を生成する。ここに再び吸着したO₂(phys)は、バックボンドの酸化によっては長い寿命を持つ⁶⁾。これにより少数キャリアの捕獲が可能となり、O原子に解離して酸化が進行する。このP_{b0}とP_{b1}を経由した酸化反応をLoop B、経路しない酸化反応がLoop Aである。このような二つの反応パスを取り込んだ酸化膜厚の時間変化の式が式(1)で表される。

このLoop A/Bモデルにおいて酸化現象がLoop AとLoop Bのどちらの反応経路を進むかは、空孔が少数キャリアを捕獲できる確率γ_Aに依存する。この確率γ_AはSi基盤内で熱励起される少数キャリアの数によって定まり、Si酸化時の温度が高いほどLoop Aによる酸化が進行する。これは、Fig. 1の結果と一致する。一方で、2つの指数関数で表現されるX₀の時間変化だが、どちらの関数がLoop Aに対応するのかを

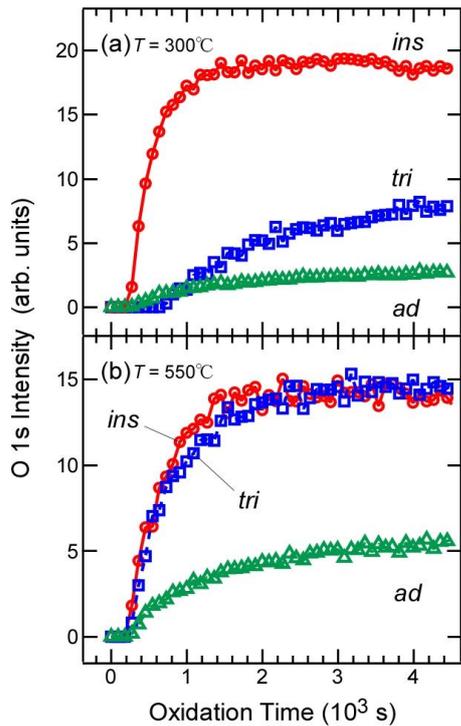


Fig.3. Time evolution of O atom chemical state during oxidation at (a)300°C, (b)550°C.

明らかにする必要がある。これを明らかにするため、O原子の吸着配向性について調べた。

Siに結合したO原子は、結合状態に依存して大きな化学シフトを持つ。そのため、O 1s光電子スペクトルのカーブフィッティング解析⁷⁾からO原子の結合配向状態ごとの時間変化を求めた。Si-O結合の配向状態は、*ins* (Si-Si結合間に挿入されたO原子)、*tri* (*ins*の状態のO原子に別のSi原子が近づき、3配位に近い状態となったO原子)、*ad* (未結合手を持つSi原子と結合しSi-OとなっているO原子)、*Paul* (解離しておらずO₂分子のままSi原子と結合しているO原子)の4種類を仮定した⁴⁾。Fig.3より300°Cでは、*ins*が酸化開始から500秒まで急激に増加し、それ以降緩やかに増加したのちに値が飽和した。*tri*は酸化開始から500秒まではほとんど増加せず、500秒から増加する。*ad*は酸化開始時から増加した。一方、550°Cでは*ins*と*tri*が200秒から1000秒まで急激に増加し、それ以降緩やかに増加し後に値が飽和した。*ad*は200秒から1000秒にかけて値が増加したのち、飽和傾向を示した。

Fig.1(b)では酸化反応の割合の多くがLoop Aで進行した。これに対しFig.3(b)の酸化初期から*tri*と*ins*が同じ程度の割合で進行した。この結果から、酸化時の温度によってLoop Aに

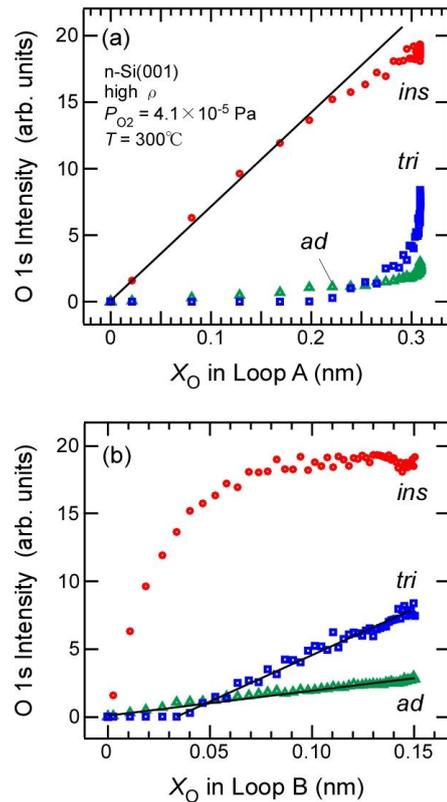


Fig.4. Correlation between O 1s intensity and oxide thickness in Loop A and B at 300°C.

おける酸素吸着配向が変化すると考えられる。また、Fig.1(a)(b)では、温度が高いと総酸化膜厚量及びLoop Aによる酸化膜厚量が増加した。これに対し、Fig.3では温度が上がると*ins*の値が減少した。この結果も温度による酸素吸着配向の変化を示している。

酸素結合状態各成分と酸化膜厚の相関をFig.4に示す。Fig.4(a)(b)から300°Cにおいて、Loop Aでは*ins-ins*ペアが生成されLoop Bでは*tri-ad*ペアが生成されることがわかる。また、Fig.4(b)でLoop Bによる膜厚が0.04 nmになるまでは*tri*と相関を持たないことから、Loop Bの初期には*ins-ad*もしくは*ad-ad*の酸素吸着状態を持っていたと考えられる。Fig.4(a)においてLoop Aにより成長した膜厚が0.22 nmになるとそれまで一定であった*ins*との相関がずれる。同時に*tri*との相関が見られることから、Loop Aにて*ins-ins*から*ins-tri*へと酸素吸着配向が変化したと考えられる。これはFig.2に示したLoop A/Bモデルのそれぞれの反応経路における酸化吸着配向と一致する。

300°Cにおける各酸素結合状態の相関をFig.5に示す。Fig.5(a)では、*ins*と*tri*に相関がない

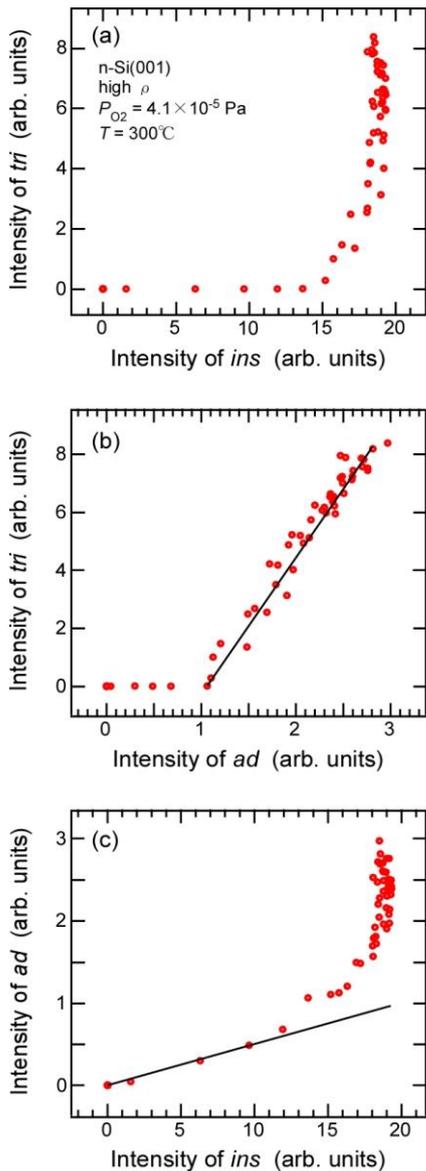


Fig.5 Correlation between O atom bonding state during oxidation. (a) *ins* vs *tri*, (b) *ins* vs *ad*, and (c) *tri* vs *ad*, respectively.

とわかる。Fig.5(b)では、酸化進行途中から *tri* と *ad* に相関が現れた。これは Loop B が *tri* と *ad* によって進行することを示す。また、Fig.5(c)では、*ins* と *ad* に一部相関があった。これは酸化初期の Loop A で *ins* - *ad* が形成されていることを示す。また、Fig.5(b)(c)に着目すると *ad* と *tri*、*ins* との相関が途中で変化している。これは、*ad* が Loop A、Loop B どちらの反応経路においても生成されることを示し、Loop A が飽和した後は Loop B のみで *tri*-*ad* の結合が生じていると考えられる。

4. まとめ

Si初期酸化過程を調べるためにSiの表面および界面をリアルタイムXPSにて測定した。300°Cと550°CにおいてLoop A/Bモデルにより酸化膜厚をフィッティングできた。温度上昇により一段階酸化のLoop A が促進され、二段階酸化のLoop Bが抑制されることが分かった。その原因は熱励起により少数キャリアの正孔が増加し、Loop AからLoop Bへの分岐が抑制されたからである。酸素吸着配向がLoop AとLoop Bで異なり、温度依存することが分かった。O 1s光電子スペクトルから見積もった酸素結合状態も温度に依存しており、Loop AとBの分岐が酸素結合状態による可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 末光真希、「シリコン表面熱酸化初期過程の反応速度論」、表面科学 **23**, 95(2002).
- 2) S. Ogawa, A. Yoshigoe, J. Tang, Y. Sekihata, Y. Takakuwa, “Roles of strain and carrier in silicon oxidation”, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SM0801 (2020).
- 3) 古西浩志、津田泰孝、吉越章隆、高桑雄二、小川修一、「Si表面酸化における酸化誘起点欠陥発生の役割の研究」、日本大学生産工学部第56回学術講演会講演概要, 4-18 (2023) .
- 4) 小川修一、「熱酸化プロセスによる極薄シリコン酸化膜形成機構の研究」博士学位論文（東北大学、(2007).
- 5) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, Y. Yamamoto, Y. Yamamoto, Y. Takakuwa, “Roles of excess minority carrier recombination and chemisorbed O₂ species at SiO₂/Si interfaces in Si dry oxidation: Comparison between p-Si(001) and n-Si(001) surfaces” J. Chem. Phys. **157**, 234705 (2022).
- 6) F. Matsui, H. W. Yeom, K. Amemiya, K. Tono, T. Ohta, “Reinterpretation of the molecular O₂ chemisorbate in the initial oxidation of the Si(111) 7×7 surface” Phys. Rev. Lett. **85**, 630 (2000).
- 7) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, Y. Takakuwa, “Observation of Chemisorbed O₂ Molecule at SiO₂/Si(001) Interface During Si Dry Oxidation”, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **21**, pp. 30-39 (2022).