

## Si(111)表面における自己加速酸化の反応メカニズム

<sup>1</sup>日大生産工(学部)、<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

<sup>3</sup>東北大学、<sup>4</sup>日大生産工

○ブン コウウ<sup>1</sup>、津田 泰孝<sup>2</sup>、吉越 章隆<sup>2</sup>、高桑 雄二<sup>3</sup>、小川 修一<sup>4</sup>

### 1. まえがき

半導体製造においてSiウェハの酸化は重要な工程である。これまで、MOSFETは欠陥密度の低さからSi(001)表面に作成されており、そのためSi(001)表面での酸化に関する研究が多く実施されている。一方、今後必要とされるFinFETやGAA (Gate All Around) などの3次元トランジスタの作製に向けて、Si(001)表面以外の面方位における酸化過程の理解が必要とされている。

過去の研究において、Si(111)表面の長時間の酸化を行うと、常温に近い温度で酸化膜の形成速度がしばらくして突然加速するという現象が確認された<sup>1)</sup>。一方で、この現象は300°C以上の高温酸化では発生しなかった<sup>2)</sup>。この現象は「自己加速酸化」と名付けられたが、その発生原因はまだ明確になっていない。本研究ではリアルタイムX線光電子分光によってSi(111)清浄表面酸化と、それに引き続き進行するSiO<sub>2</sub>/Si界面酸化速度を調べた。更に、酸素の結合状態と酸化誘起歪みの情報に基づいて、自己加速酸化の原因を考察する。

### 2. 実験方法および測定方法

酸化実験およびXPS測定はSPRING-8のBL23SUに設置された表面化学実験ステーションで実施した。Si(111)ウェハから15×15mmのサイズに切り出し、RCA洗浄ののちMo製の試料ホルダに固定した。試料を真空槽に導入後、Taリボンヒーターで輻射加熱され、温度はW(5%)–Re(25%)の熱電対で測定した。熱電対は試料と直接接触しておらず、熱電対によるSiウェハの汚染を抑制できる。10<sup>-8</sup> Pa台の超高真空環境で1000°C20分間のアニールを行うことで清浄表面を得た。アニールから室温まで除冷することによって再構成されたSi(111)7×7表面を用意した。

試料温度が100°C以下になった時点で測定室に695 eVの放射光を導入し、O 1sおよびSi 2p光電子スペクトルを交互に測定した。O 1sおよび

Si 2p光電子スペクトルの測定時間はそれぞれ25 s、64 sであった。

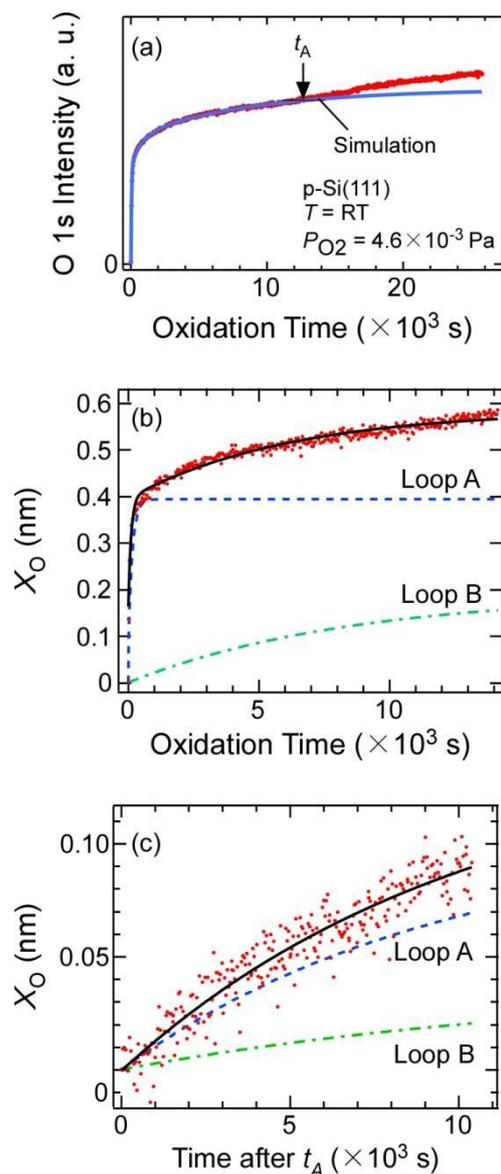


Fig.1 (a) Time evolution of O 1s intensity taken in situ during oxidation on Si(111) surface at room temperature. Simulation of time dependence of oxide thickness using Loop A and B mechanisms (b) before and (c) after oxidation acceleration.

Reaction mechanism of self-accelerated oxidation on the Si(111) surface

Hengyu Wen, Shuichi OGAWA, Yasutaka TSUDA, Akitaka YOSHIGOE and Yuji TAKAKUWA

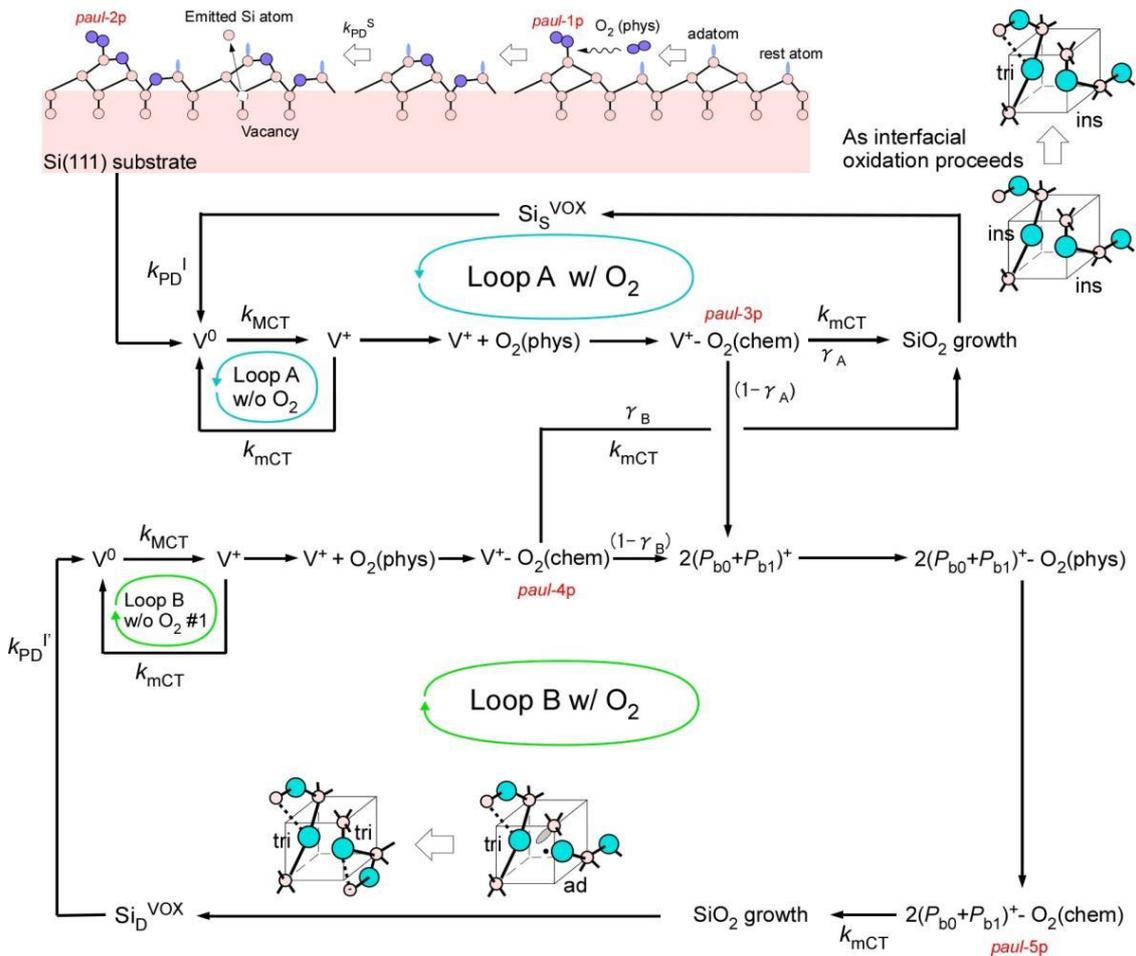


Fig. 2 Schematic illustration of reaction path in Loop A and Loop B.

光電子分光測定中にバリアブルリークバルブを通してO<sub>2</sub>ガスを5×10<sup>-3</sup> Paまで導入し、Si(111)表面を酸化させた。これにより、酸化反応中におけるO 1sとSi 2p光電子スペクトルの時間変化を得た。O 1s光電子スペクトルの面積強度の時間変化から酸素吸着曲線を、Si 2p光電子スペクトルの酸化物成分と非酸化物成分の強度比から酸化膜厚をそれぞれ求めた。

### 3. 実験結果および考察

O 1s光電子強度の時間変化をFig. 1に示す。酸化開始と同時にO 1s光電子強度は指数関数的に増加し、酸化開始から約1000 s後に緩やかな増加に変わっている。その後の酸化でも緩やかな酸化が進行したのち、約12000 sからO 1s強度の増加速度が増している。この速度増加が自己加速酸化である。自己加速酸化が開始する時間を $t_A$ とする。この $t_A$ を境界としてどのように酸化メカニズムが変化するか調べるため、酸化膜厚の時間変化を調べ、Fig. 1(b)に示す。Si表面酸化は二種類の反応メカニズムで進行することが報告されており<sup>3)</sup>、それぞれLoop Aおよび

Loop Bと称する。Loop A、Bの酸化メカニズムをFig. 2に示す。Si表面酸化が進行すると、Si-Si結合間にO原子が挿入され大きな酸化誘起歪みが発生する。この歪みを緩和するため、Si原子が放出され、放出されたSi原子およびSi原子が抜けた空孔は点欠陥として酸化膜/Si界面に発生する。空孔は不対電子対を持つため、Siウェハ中のメジャーキャリアをトラップし、電子対となり化学的に安定する。この安定な電子対を持つ欠陥にO<sub>2</sub>分子が化学吸着した場合、O<sub>2</sub>分子は解離することができないが、O<sub>2</sub>分子の寿命が経過する前に化学吸着している状態でSi中のマイナーキャリアをトラップし、改めて不対電子対が形成された時、O<sub>2</sub>分子は解離し空孔のダンダリングボンドにO原子が吸着する。このメカニズムによる酸化をLoop Aと呼ぶ。一方、O<sub>2</sub>分子の寿命経過前にマイナーキャリアをトラップできなかった場合、O<sub>2</sub>分子は空孔のSi原子のバックボンドに侵入し、P<sub>b1</sub>と呼ばれる欠陥を生成する。このP<sub>b1</sub>に結合するO<sub>2</sub>分子の寿命は空孔に化学結合したO<sub>2</sub>分子の寿命よりも著しく長いので、マイナーキャリアをトラップ

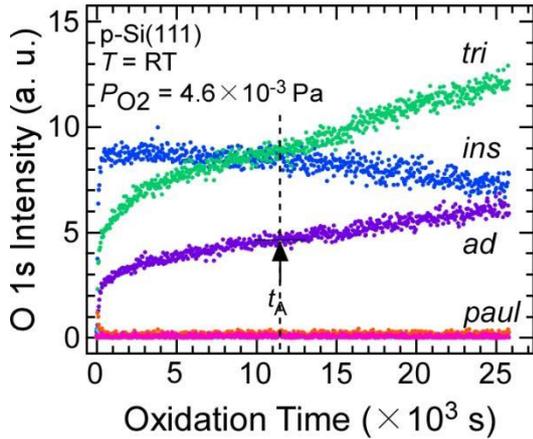


Fig.3 Time evolution of O atom bonding state during oxidation obtained from curve fitting analysis of O 1s spectra.

するまで存在できる。このような $P_{bl}$ を経由する酸化様式をLoop Bと呼ぶ。

このようにSi表面酸化はLoop AとLoop Bの競合で進行する。自己加速酸化前ではLoop Aによる酸化反応が急速に進行し、約500 s以内にLoop Aによる酸化反応が停止し、緩やかに進行するLoop Bのみとなる。一方で、自己加速酸化がLoop AとBのどちらで進行するのか確かめるため、O原子の配向状態を調べた。

Si-O結合は結合状態によってO 1s光電子スペクトルの化学シフトが異なるため、O 1s光電子スペクトルをカーブフィッティング解析してO原子の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O<sub>2</sub>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<sup>4)</sup>。Loop AではO<sub>2</sub>分子の解離で進行することから、*ad*が多くなると考えられ、一方、Loop Bでは $P_{bl}$ 欠陥を経ることから*ins*が多くなると考えられる。すなわち、O原子の結合状態によって自己加速酸化がLoop A、Bのどちらで進行するか区別することが可能である。

O 1s光電子スペクトルから求めたO原子の結合状態の量の時間変化をFig. 3に示す。酸化開始後にまず*ins*が急増し、その後*tri*と*ad*が増加してくる。 $t_A$ 経過後に*ins*の減少速度が増しているように見える。これをさらに詳しく解析するため、各酸化配向成分の相関を得た。*ins*、*tri*、*ad*のそれぞれの成分の相関をFig. 4に示す。各相関において、グラフの折れ曲がり点が $t_A$ に一致することが明らかとなった。この結果、自己加

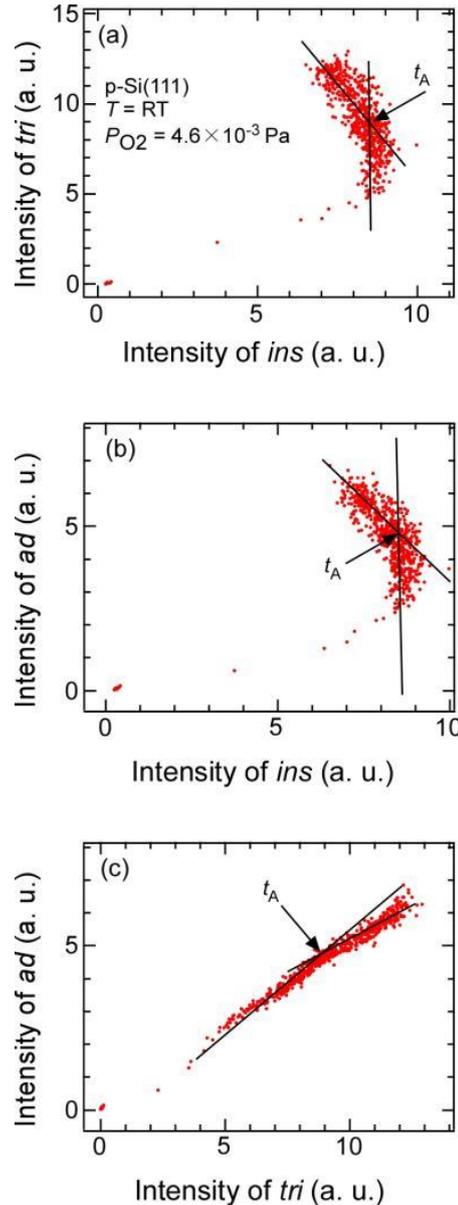


Fig.4 Correlation between O atom bonding state during oxidation. The  $t_A$  indicates the start of self-acceleration oxidation. (a) *ins* vs *tri*, (b) *ins* vs *ad*, and (c) *tri* vs *ad*.

速酸化によって酸化様式が変わっていることが示唆される。すなわち、Fig. 1(c)に示すように、 $t_A$ 以前ではLoop Bによる酸化が支配的だったものの、 $t_A$ 以降ではLoop Aによる酸化反応も改めて進行していると考えられる。

Loop AとBの具体的なプロセスはFig. 2に示されているが、Loop AとBの主な違いは、どのように*tri*が形成されるか、という点である。Loop Aでは、*ins* - *ins*から*ins* - *tri*が生成され、*ins*が消費されるが、Loop Bでは主に*ad* - *tri*が*tri* - *tri*に変換され、*ins*が消費されない。Fig. 3から

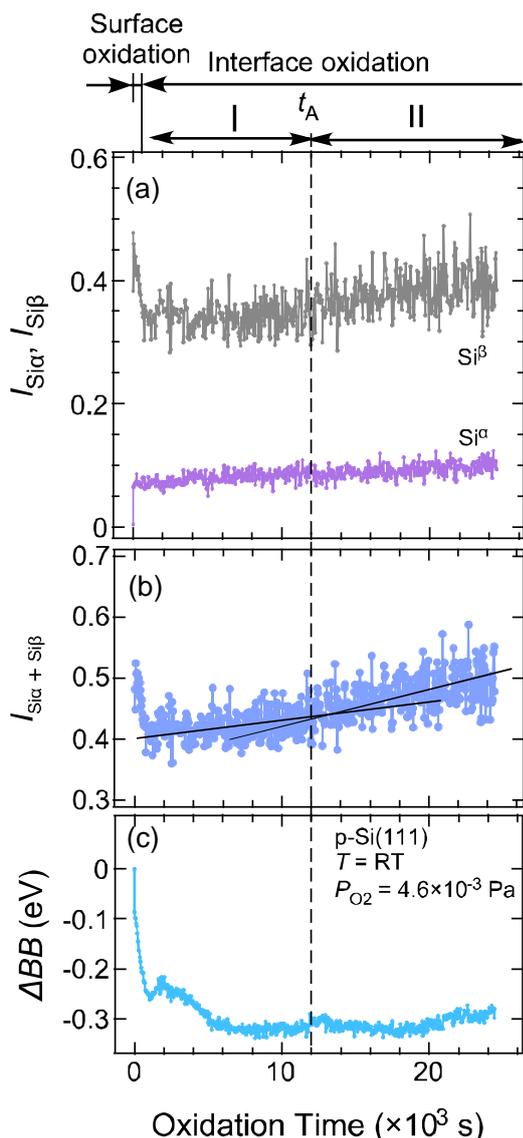


Fig.5 Time evolution of (a) strained Si  $I_{Si\alpha}$  and  $I_{Si\beta}$ , and (b) its amount  $I_{Si\alpha+Si\beta}$ , (c) changes of band bending during oxidation.

わかるように、 $t_A$ の時間を過ぎた後、 $ins$ の量が明らかに減少し、同時に $tri$ の量が顕著に増加している。このことはFig. 4に示す相関からも確認できる。Fig. 4(a)とFig. 4(b)において、 $t_A$ に達した後、 $ins$ が $tri$ および $ad$ と比較して明らかに減少している。また、 $ins$ が $tri$ に変換されるのは、Loop Aの酸化経路であり、酸素配向性の結果からも、 $t_A$ 以降にLoop Aが再び活性化することを示している。

$SiO_2/Si$ 界面に存在する歪んだSiである $Si^{\alpha}$ と $Si^{\beta}$ の時間変化 $I_{Si\alpha}$ と $I_{Si\beta}$ をFig. 5に示す<sup>3)</sup>。以前の研究では、酸化速度が $t_A$ の時間点で変化するの、 $I_{Si\alpha}$ と $I_{Si\beta}$ の違いによるものであるとされて

きたが、なぜそのような歪みの差異が生じるのかはこれまで明確にはなっていなかった。本研究ではLoop AとBの両方の反応パスで3配位に近いO原子である $tri$ が生成され、この $tri$ が歪みを生み出すことがわかった。この歪みは、Loop AとLoop Bの循環効率を高め、結果として酸化速度を加速させる。すなわち、Loop AとLoop Bの循環が $SiO_2/Si$ 界面歪みを発生させ、これによって自己加速酸化を引き起こしていると考ええる。

#### 4. まとめ

Si(111)表面での室温酸化で観察された自己加速酸化の発生メカニズムを明らかにするため、リアルタイム光電子分光法によって酸化膜厚および酸素吸着配向状態を調べた。酸化膜厚の時間変化から、自己加速酸化はLoop Aが改めて発生していることが明らかとなった。このことは酸素の吸着配向状態の相関からも支持された。自己加速酸化は酸化誘起界面歪みの増加によって引き起こされるが、これはLoop Bによって蓄積された $tri$ によって発生することがわかった。しかし、Loop Aの再開原因やそれに関連する変数については現時点では不明であり、今後のさらなる研究が必要とされている。

#### 参考文献

- 1) J. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, D. Watanabe, Y. Teraoka, and Y. Takakuwa, "Self-accelerating oxidation on Si (111)  $7 \times 7$  surfaces studied by real-time photoelectron spectroscopy." *Surf. Interface Anal.* **46**, pp. 1147–1150 (2014)
- 2) J. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, D. Watanabe, Y. Teraoka, and Y. Takakuwa, "SiO Desorption Kinetics of Si(111) Surface Oxidation Studied by Real-Time Photoelectron Spectroscopy", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **11**, 116 (2013)
- 3) S. Ogawa, A. Yoshigoe, J. Tang, Y. Sekihata, and Y. Takakuwa, "Roles of strain and carrier in silicon oxidation." *Japanese Journal of Applied Physics* **59**, SM0801 (2020)
- 4) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, and Y. Takakuwa, "Observation of Chemisorbed  $O_2$  Molecule at  $SiO_2/Si$  (001) Interface During Si Dry Oxidation." *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **21**, 30–39 (2023)