

Si ウエット酸化における酸化膜表面の水吸着層の役割： 室温と 500°C の比較

日大生産工 ○今泉 学士 日大生産工(院) 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

Si ドライ酸化 ($\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) は極薄酸化膜の精密制御、Si ウエット酸化 ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$) は厚酸化膜の高速堆積のため、どちらも実用プロセスにおいて有用である。Si ドライ酸化では初期減速酸化が見られ[1, 2]、FinFET や GAA などの先端 CMOSFET ゲートストラップ形成のため広範囲に研究されている[3]。これに対して Si ウエット酸化では初期減速酸化は見られず、その酸化反応は Si ドライ酸化と異なることが報告されている[1]。

Si(001) 表面のウエット酸化の X 線光電子分光法 (XPS) 観察によると、300°C 以下では H_2O 解離吸着による Si-OH と Si-H が界面にとどまり、 SiO_2 成長が阻害される。300°C 以上では H_2 熱脱離が活性化されるので SiO_2 成長が促進される[4]。ドライ酸化では $T = 25^\circ\text{C}$ でも酸化膜厚 X_0 が 0.8 nm まで直線的に増加し、 SiO_2 成長が阻害されることはない。このような両者の酸化反応過程の相違は、Si ドライ酸化はファンデルワルス力による O_2 物理吸着[5]、Si ウエット酸化は H_2O 分子の水素結合による吸着に支配されていることが原因である。

そのため本研究では n-Si(111) 表面のウエット酸化過程を XPS 観察し、 X_0 と酸化状態に加えて酸素吸着曲線と酸素吸着配向をリアルタイムで追跡した。これらの情報に基づいて、Si ウエット酸化の反応機構を考察する。

2. 実験方法と試料

リアルタイム XPS 観察は SPring-8 の BL23SU に設置された表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行った。Si 2p と O 1s 光電子スペクトルを計測時間 39 秒と 22 秒で交互に測定した。試料は高抵抗率 n-Si(111) を用い、

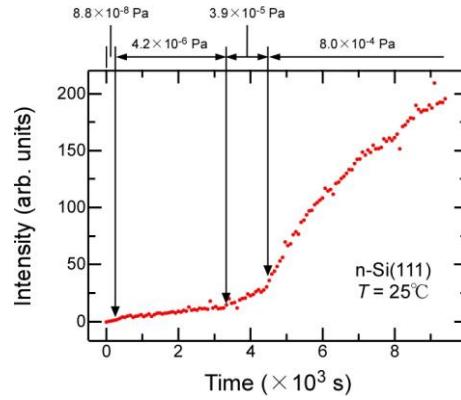


Fig. 1 Oxygen uptake curve taken *in situ* as a function of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ during exposing n-Si(111) surface at $T = 25^\circ\text{C}$.

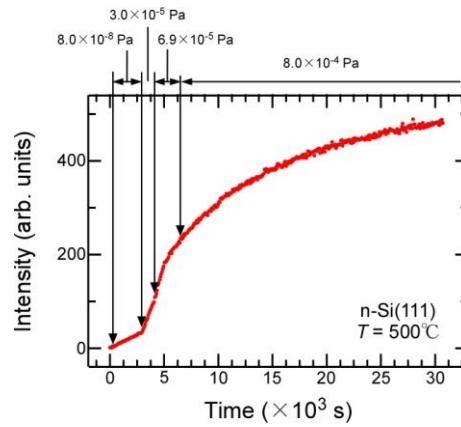


Fig. 2 Same as in Fig. 1 but $T = 500^\circ\text{C}$.

O_2 を除去した室温の H_2O タンクからバリアブルリリーク・バルブを用いて H_2O 導入した。

3. 実験結果と考察

$T = 25^\circ\text{C}$ での O 1s 光電子強度から求めた酸素吸着曲線を Fig. 1 に示す。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は $4.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ での

Role of H_2O Condensed Layer on Oxide Surface during Si Wet oxidation:
Room Temperature versus 500°C

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

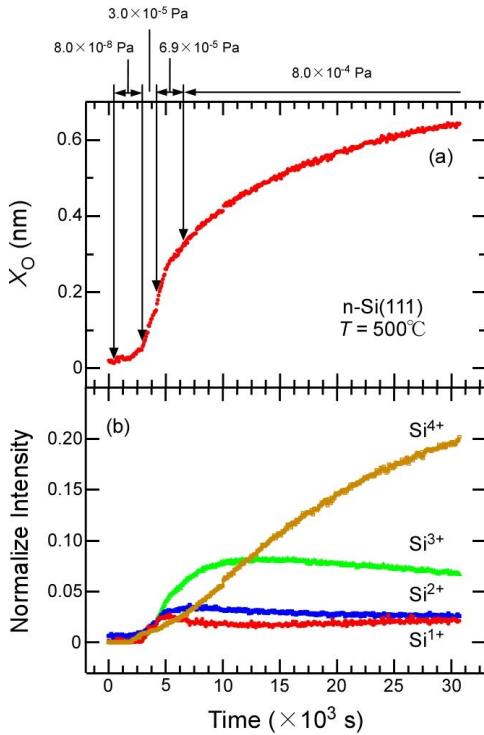


Fig. 3 (a) Oxide thickness X_0 and Si oxidation states (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , and Si^{4+}) taken as a function of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ during exposing n-Si(111) surface at $T = 500^\circ\text{C}$.

初期増加は H_2O 解離吸着による $\text{Si}-\text{H}$ と $\text{Si}-\text{OH}$ 形成のためであり、その後の緩やかな増加は水素結合による分子状吸着 H_2O 層形成を示している。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を 4.2×10^{-6} Paにすると H_2O 凝縮層の厚さが急増しているからである。 H_2O 凝縮層の厚さは H_2O 蒸発と気相からの H_2O 凝縮の平衡で決定される。 H_2O 蒸発は基板温度、 H_2O 凝縮は $P_{\text{H}_2\text{O}}$ で支配される。 $T = 25^\circ\text{C}$ で一定のとき、 H_2O 凝縮は $P_{\text{H}_2\text{O}}$ で依存して増加するだけでなく、暴露時間にも依存してほぼ直線的に増加することになる。この傾向はFig. 1の結果と一致する。

$T = 500^\circ\text{C}$ の酸素吸着曲線では 8×10^{-8} Paでも暴露時間に比例して直線的な増加が見られる。これは残留 H_2O による $\text{Si}(111)$ 表面の酸化を示唆している。 $T = 500^\circ\text{C}$ での H_2 脱離により $\text{Si}-\text{H}$ と $\text{Si}-\text{OH}$ により酸化膜成長は阻害されないからである。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を 3.0×10^{-5} Paまで増加すると、酸素吸着曲線の傾きは3倍程度増加する。どちらも直線で記述できることは界面酸化が H_2O 供給律速で支配される0次反応であることを意味している。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を 8.0×10^{-8} Pa (H_2 や N_2 も残留ガス成分として含むので、 H_2O 分圧はこれよりも低い)から 3.0×10^{-5} Paまで約375倍も増加したにもかかわらず、速度が3倍程度しか増えない

ことは、 H_2O 界面反応の H_2O 分圧依存は非線形であることを示している。

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ を 6.9×10^{-5} Paまで増加しても酸素吸着曲線の傾きはほとんど変化しない。ただし、5000秒付近で傾きが減少している。この後に6000秒で 8.0×10^{-4} Paまで H_2O 分圧を10倍増加しても、酸素吸着曲線は単調に増加するだけであり、顕著な増加は見られない。このような酸素吸着曲線の変化は、 $T = 500^\circ\text{C}$ でのウェット酸化でも酸化膜表面に H_2O 凝縮層が存在することを示している。 $T = 25^\circ\text{C}$ では暴露時間に対してほぼ直線的に増加しているが、 $T = 500^\circ\text{C}$ では増加速度は急速に減少している。これは $T = 25^\circ\text{C}$ では H_2O 凝縮に比べて、 H_2O 蒸発が無視できるほど少ないからである。これに対して $T = 500^\circ\text{C}$ では H_2O 凝縮層の厚さは暴露時間で増加するものの、 H_2O 蒸発が顕著になるからである。

$T = 500^\circ\text{C}$ での X_0 時間発展をFig. 3(a)に示す。 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-8}$ Paのとき X_0 は0.02 nm以下であり、 $\text{Si}(111)$ 表面の部分的酸化を示している。 3.0×10^{-5} Paへ増加させると、 X_0 は直線的に増加する。 6.9×10^{-5} Paへ増加させると傾きが大きくなり、 H_2O 分圧に対して酸化膜成長速度が増加することを示している。このような変化は酸化膜成長が H_2O 供給で律速される0次反応であることを意味する。 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6.9 \times 10^{-5}$ Paでウェット酸化中の~5000秒で X_0 増加が減速している。これは酸化膜成長が H_2O 分圧と直接的に関係しないことを示唆する。この示唆は $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-4}$ Paに増加させたとき、 X_0 に識別できる変化がないことからも支持される。つまり、 Si 基板に飛来した H_2O 分子は界面まで直接届くことはなく、Fig. 2で指摘された H_2O 凝縮層に留まることが考えられる。そして、 H_2O 凝縮層の一部から H_2O が酸化膜内に拡散し、界面で反応することが示唆される。

このような $\text{Si}(111)$ 表面と H_2O の反応を考えるために、 Si 酸化状態に着目する。 Si 原子の3sと3p準位は sp^3 混成軌道を形成し、4つの結合手をもつ。それらが互いに結合してダイヤモンド構造の Si 結晶となる。4本の結合手の全てと酸素が結合すると酸化膜 SiO_2 となる。 Si ドライ酸化では $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の間に酸素が入る体積膨張のため、 Si 基板には引っ張り応力、酸化膜には圧縮応力が加わる。この酸化誘起圧縮応力が酸化膜をアモルファス構造とする。したがって、 Si 基板と酸化膜の界面では化学組成が Si から SiO_2 に変わるだけでなく、結晶構造も単結晶からアモルファスに変化する。このような両者が変化する領域は構造遷移層と呼ばれている。この構造遷移層では Si の4つの結合手に一つの酸

素 (Si^{1+})、二つの酸素 (Si^{2+})、三つの酸素 (Si^{3+})

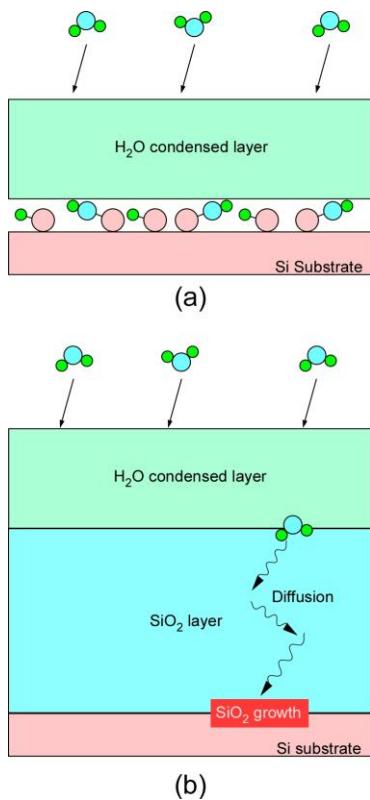


Fig. 4 H_2O reaction model on $\text{Si}(111)$ surface:
(a) $T = 25^\circ\text{C}$ and (b) 500°C .

が結合したものが分布している。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面ではSi結合手が3本、もしくは1本存在するので Si^{3+} と Si^{1+} が主に分布することになる。2600秒までは Si^{2+} が主に出現し、 SiO_2 の Si^{4+} 成分も見られない。このことは $\text{Si}(111)$ 表面が部分的酸化されたことを意味している。このときFig. 2で酸素吸着曲線が直線的増加を示していることから、 H_2O 吸着量は暴露時間に比例して増加するものの、その一部しか酸化反応に関与せず、多くは H_2O 分子の水素結合による吸着した H_2O であると考えられる。

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ にすると、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} が急増するだけでなく、 Si^{4+} も増加を開始する。このことは部分酸化された表面から SiO_2 成長が始まったことを示している。また、酸化状態として Si^{3+} が最も多く、 Si^{2+} 、 Si^{1+} の順になっている。理想 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面から予想されない Si^{2+} が観察されたことは、界面にステップなどの荒れが存在することを意味している。 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6.9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ にすると Si^{1+} と Si^{2+} は飽和するが、 Si^{3+} と Si^{4+} は増加を続けている。5000秒付近での Si^{1+} と Si^{2+} の飽和と同期して、 Si^{3+} の増加にも折れ曲がれが見られる。これはFig. 2の酸素吸着

曲線の折れ曲がりとも一致する。これ以降では $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ にしたとき、全ての酸化状態で顕著な変化は全く見られない。このことは H_2O 吸着量が着実に増加しているにもかかわらず、酸化反応には H_2O 供給の支配を受けにくくなることになる。とりわけ Si^{4+} の増加速度は $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に変化する前後で全く同じである。

以上の結果から Si ウェット酸化の温度依存モデルをFig. 4に提案する。 $T = 25^\circ\text{C}$ では H_2O 解離吸着で $\text{Si}-\text{H}$ と $\text{Si}-\text{OH}$ で Si 表面が覆われた後、その上に H_2O が水素結合して凝縮層を形成する。 $T = 25^\circ\text{C}$ では蒸発が少ないので、 H_2O 凝縮層の厚さは暴露時間に比例して増大する。これに対して $T = 500^\circ\text{C}$ では拡散が促進されるので H_2O 凝縮層が形成されるものの、多くの H_2O は酸化反応に寄与でき Si^{4+} の増大をもたらす。約5000秒で X_0 が 0.3 nm に達したとき、この傾向は変化し、 H_2O 凝縮層の増加は緩やかになる。その原因は酸化膜表面に存在する Si^{4+} である。 H_2O の分極した $\text{O}^\delta-$ は Si^{4+} と水素結合する。 H_2O 同士の水素結合では $\text{O}^\delta-$ と $\text{H}^\delta+$ の間にはたらく。酸化膜に水素結合した H_2O の上に、次の H_2O が水素結合して凝縮層が形成される。したがって酸化膜が全面にわたって H_2O 凝縮層で覆われると、 H_2O 吸着が減少することが期待される。この予測はFig. 2の酸素吸着曲線が5000秒付近で折れ曲がることに一致する。Fig. 1の $T = 25^\circ\text{C}$ では $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ にすると酸素吸着量は顕著に増加している。しかし、Fig. 2では同条件下で変化は見られない。このことは H_2O 凝縮層での H_2O 取り込みは H_2O 分圧だけでなく、 H_2O 蒸発にも支配されていることを意味する。

この H_2O 凝縮層形成の仮説は、 Si^{4+} の増加から支持される。5000秒付近で酸化膜表面が H_2O 凝縮層で完全に覆われた（もしくは H_2O 凝縮層の臨界厚さ）前後で Si^{4+} の増加速度に変化はない。これに加えて $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に増加したときも変化は全く見られない。このように Si^{4+} 増加速度が H_2O 分圧の影響を受けないことは、界面酸化に関与する H_2O は凝縮層から供給されることを示唆している。つまり、凝縮層から酸化膜に拡散する H_2O 濃度は H_2O 分圧に依存せず、温度で決まると考えられる。

Si^{4+} の変化はDealとGroveにより提案された Si ドライ酸化モデルで説明できる[1]。彼らは X_0 について次式を解析的に求めた。

$$X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau) \quad (1)$$

このモデルでは界面反応と O_2 拡散が律速である。界面酸化は酸化時間 t に比例し、その速度は B/A で与えられる。拡散は $t^{0.5}$ に比例し、拡散係数は B で与えられる。そのため、このモ

ルはLinear-Parabolic growth モデルと呼ばれる。Fig. 3において Si^{4+} は最初直線的に増加し、約15,000秒から緩やかに減速している。最初の直線的増加は界面反応が H_2O 供給律速であることを示している。つまり、 H_2O 凝縮層からの H_2O 供給は酸化膜内での拡散の影響を受けないことを意味する。しかし、15,000秒からの緩やかな減速は、 H_2O 拡散律速であることを示唆している。このことから X_0 が 0.5 nm 以上の酸化膜では H_2O 拡散が影響を与えることが分かった。

4. まとめ

n-Si(111)表面酸化過程をXPS観察し、酸素吸着曲線、 X_0 、酸化状態をリアルタイムで追跡した。 $T = 25^\circ\text{C}$ では暴露時間に比例して H_2O 凝縮層が増加することを見出した。これに対して $T = 500^\circ\text{C}$ では酸素吸着曲線は時間とともに直線的に増加し、 H_2O 凝縮層の臨界膜厚以上では増加速度が時間とともに減速した。その原因是 H_2O 蒸発が顕著なためである。臨界膜厚までは酸化膜の Si^{4+} との H_2O 水素結合、それ以降では H_2O 同士の水素結合が H_2O 凝縮層形成において H_2O 支配的になる。

$T = 500^\circ\text{C}$ で SiO_2 成長は H_2O 凝縮層から酸化膜へと拡散した H_2O 供給で進行する。そのため SiO_2 成長 (Si^{4+} 成分) は H_2O 分圧の影響を受けず、一定速度で増加する。この一定速度を決定づけているのは凝縮層からの酸化膜への H_2O 拡散である。凝縮層は H_2O 取り込みの緩衝役を担い、凝縮層から酸化膜への H_2O 放出は、凝縮層の厚さや H_2O 取り込みには依存せず、温度で支配される。界面酸化反応は H_2O 供給律速で進行し、 X_0 が 0.5 nm 以上では H_2O 拡散の影響を受ける。

今後 Si ウェット酸化における H_2O 凝縮層の役割を解明するため、900°Cまでの高温、さらには $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ Pa}$ まで分圧を高めて H_2O 蒸発と凝縮の競合過程を調べる必要がある。

参考文献

- 1) B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- 2) H. A. Massoud, J. D. Plumer, and E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2685 (1985).
- 3) X. Guo, V. Verma, P. Gonzalez-Guerrero, S. Mosanu, and M. R. Stan, *J. Low Power Electr.* **13**, 1 (2017).
- 4) Y. Enta, D. Shoji, M. Shinohara, M. Suemitsu, M. Niwano, N. Miyamoto, Y. Azuma, and H. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Suppl. 38-1, 253 (1999).

- 5) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, Y. Yamamoto, Y. Yamamoto, and Y. Takakuwa, *J. Chem. Phys.* **157**, 234705 (2022).