

Si 熱酸化プロセスにおけるナノスケール SiO₂/Si 界面歪みの評価と その役割の解明

Observation of Oxidation-Induced Strain at SiO₂/Si Interface
and Its Role in Si Thermal Oxidation Process

小川修一¹⁾, 穂積英彬¹⁾, 吉越章隆²⁾, 石塚真治³⁾, 寺岡有殿²⁾, 高桑雄二¹⁾

Shuichi OGAWA¹⁾, Hideaki Hodzumi¹⁾, Akitaka YOSHIGOE²⁾, Shinji ISHIDZUKA³⁾, Yuden TERAOKA²⁾,
Yuji TAKAKUWA¹⁾

¹⁾東北大学, ²⁾原子力機構, ³⁾秋田高専

エチレン (C₂H₄) を用いて炭化した Si(001)表面の酸化反応過程を光電子分光でリアルタイムモニタリングし、酸化膜成長速度と SiO₂/Si 界面歪みを調べた。表面近傍に Si_{1-x}C_x 合金層 (x ≈ 0.1) を形成することにより、成長速度が著しく促進されることを観察した。歪み Si 原子の挙動から、Si(001)2×1 表面のダイマー形成による格子歪みが表面近傍での Si-C 置換により変化し、これによって酸化膜成長速度の変化が引き起こされたことが示唆された。

キーワード: ゲート絶縁膜、酸化誘起歪み、点欠陥発生、光電子分光、炭化反応

1. 目的

次世代 MOSFET デバイスのゲート絶縁膜として 1 nm 程度の SiO₂ 膜、さらには HfO₂ などの high-k 材料を用いるとしても 0.5 nm 程度の SiO₂ 界面層が必要とされている。これらの高品質 SiO₂ 膜は、現在のところ Si 表面と乾燥酸素を反応させること (ドライ酸化) でしか形成できない。このような極薄 SiO₂ 膜形成は、30 nm 以上の厚膜で広く用いられてきた Deal-Grove モデルは適用できず、酸化反応機構の解明とそれに基づいたドライ酸化プロセス制御が必要とされている[1]。

これまでの研究から、極薄 SiO₂ 膜形成において酸化誘起歪みによる点欠陥発生が酸化膜成長層度を支配していることを明らかにした[2]。とりわけ第一層酸化膜形成における SiO₂/Si 界面歪みが、第二層以降の酸化膜形成に強く影響を及ぼすことを示した[3]。Si(001)表面近傍の格子歪みは酸化だけでなく、清浄表面のダイマー形成によっても引き起こされる[4]。そのため、第一層酸化膜形成では酸化誘起歪みだけでなく、2×1 構造による歪みも加わってくる。本研究では、この後者による酸化反応への影響を調べるために、Si(001)2×1 表面をエチレン (C₂H₄) により炭化して Si_{1-x}C_x 合金層を形成し[5]、酸化速度と SiO₂/Si 界面の歪み Si 原子の挙動をリアルタイム XPS で観察した。

2. 方法

酸化実験は BL23SU に設置された表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行なった。P 型 Si(001)基板を、純度 99.995%の乾燥酸素 (1.6 × 10⁻⁴ Pa) を用いて、640°Cで酸化させた。2.65%

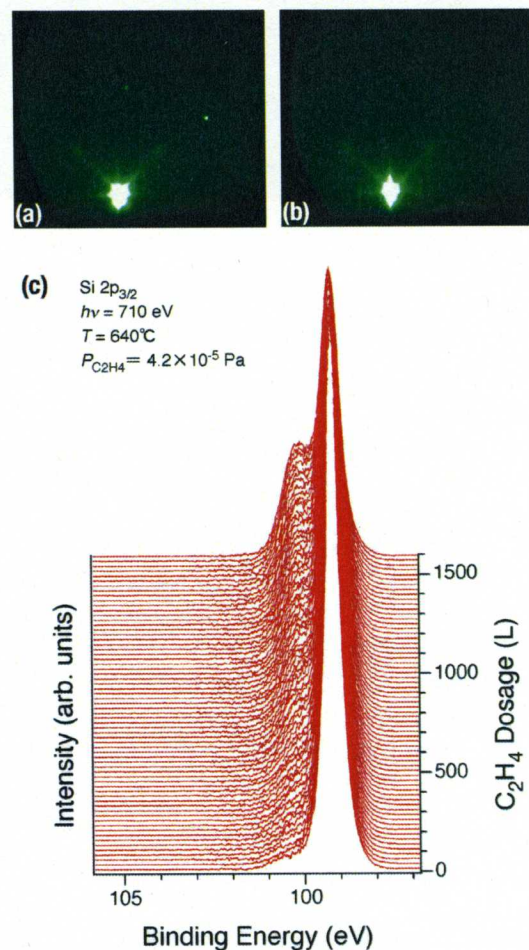


Fig. 1. RHEED patterns of (a) Si(001)2×1 (O₂ dosage = 0 L) and (b) carbonized Si(001)c(4×4) (1600 L). (c) Series of Si 2p_{3/2} photoelectron spectra taken in situ during carbonizing Si(001) surface with ethylene at 640°C.

まで He で希釈した C_2H_4 ガス (4.2×10^{-4} Pa) を用いて、 $640^\circ C$ で炭化反応を行なった。炭化反応後に温度を $640^\circ C$ に保持したままで加熱処理を 1500 s 行ない、その後酸化させた。

炭化反応、加熱処理、酸化反応中に Si 2p, O 1s, C 1s 光電子スペクトルを交互に取込み時間 57, 7, 11 s で測定した。Si 2p 光電子スペクトルはスピン-軌道相互作用分裂による成分を分離した後に、Si $2p_{3/2}$ スペクトルを Si 基板 (Si^0)、酸化状態 (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+})、 SiO_2/Si 界面の第一層と第二層歪み Si 原子によるシフト (それぞれ Si^β , Si^α) の合計 7 成分[3]にくわえて、Si-C 結合による化学シフト成分でピーク分離した。

3. 研究成果

炭化反応過程における Si $2p_{3/2}$ 光電子スペクトルの時間発展を Fig. 1(c) に示す。100.5 eV 付近に Si-C 結合による化学シフト成分が増加している。この強度変化から、Si(001)表面に取込まれる炭素量は、 C_2H_4 暴露量にほぼ比例していることが分かる。

1600 L までの C_2H_4 暴露量の範囲では Fig. 1(b) の RHEED 図形に示すように、 $c(4 \times 4)$ 構造による回折スポット強度が増加し、3C-SiC によるものは見られなかった[5]。このとき、表面に吸着した炭素原子は表面から 4 原子層程度の範囲での $Si_{1-x}C_x$ 合金層形成に関与している。Si-C 化学シフトからだけでなく、Fig. 2 に示す C 1s 光電子強度の時間発展からも、炭素吸着がほぼ直線的に増加することが示された。

炭化していない Si(001)表面の酸化反応は Fig. 2 の酸素吸着曲線から分かるように、二次元島成長で進行している。Si(001)表面が酸化膜で覆われるまでに約 4500 s を要している。これと比較すると、 $Si_{1-x}C_x$ 合金層 ($x \approx 0.1$) では初期成長速度が著しく増大し、第一層酸化膜形成が約 2500 s で完了しており、炭化により酸化反応が促進されることが分かった。

4. 結論・考察

Si(001)表面の炭化反応過程において吸着炭素量が C_2H_4 暴露量にほぼ比例することは、Si(001)表面での C_2H_4 解離吸着が 0 次反応であること (H_2O 吸着と同様) を示唆している。そして、吸着炭素原子は容易にサブサーフェースに拡散できるのであるが、このときの Si と C との間での置換反応のエネルギー障壁が大変に小さいことを示している。このように Si-C 置換は容易に進行できるのであるが、その深さは 4 原子層程度の範囲に限られ、ダイマー形成による格子歪みが大きい領域のみで生じている。Si に比べて C の原子半径が小さいので、Si-C 置換反応により、表面近傍での格子歪みが変化することが予測され、 Si^β と Si^α ピークの変化からも示唆された。そして、初期酸化膜成長速度が著しく増大した原因として、(1) 二次元島成長における SiO 脱離が抑制されるために酸化膜成長が促進された、(2) O_2 解離吸着が促進されたことが考えられる。どちらに対しても、 $Si_{1-x}C_x$ 合金層の表面欠陥 (未結合手) に加え、格子歪みの変化 (Si^β と Si^α の挙動) に基づいてさらに考察を進める必要がある。酸化反応中に C 1s 強度がほぼ一定なことから、SiO 脱離が進んでいるものの、CO/ CO_2 脱離は殆ど生じないことが分かった。今後、低温域のラングミュア型吸着についても調べる必要がある。

5. 引用(参照)文献等

- [1] 高桑雄二、応用物理学会/薄膜・表面物理分科会 NEWS LETTER No. 129 (2007) 51.
- [2] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7063.
- [3] S. Ogawa, A. Yoshitaka, S. Ishidzuka, Y. Teraoka, and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2007) 3244.
- [4] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 5080.
- [5] R. Kosugi, Y. Takakuwa, K. S. Kim, T. Abukawa, and S. Kono, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3939.

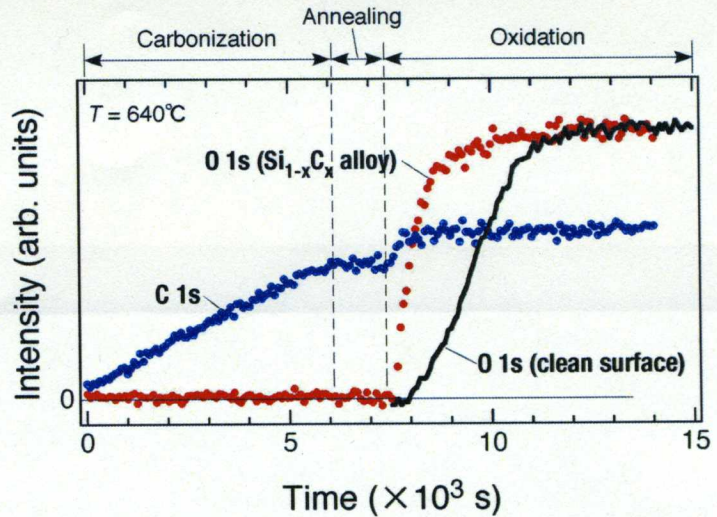


Fig. 2. Time evolution of C 1s (blue dots) and O 1s photoelectron intensities (red dots) taken in situ during carbonization, annealing, and oxidation of Si(001) surface, compared with that for oxidation without carbonization (black solid line). Oxidation was performed at $640^\circ C$ under an O_2 pressure of 1.6×10^{-4} Pa.