

## 点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデルの実験的検証：基板面方位依存

Experimental verification of unified Si oxidation model mediated by point defects generation: substrate orientation dependence

小川 修一<sup>1)</sup>、唐 佳芸<sup>1)</sup>、西本 究<sup>1)</sup>、吉越 章隆<sup>2)</sup>、石塚 眞治<sup>3)</sup>、渡辺 大輝<sup>1)</sup>、  
寺岡 有殿<sup>2)</sup>、高桑雄二<sup>1)</sup>

Shuichi OGAWA, JiaYi TANG, Kiwamu NISHIMOTO, Akitaka YOSHIGOE, Shinji ISHIDZUKA, Daiki WATANABE

Yuden TERAOKA, Yuji TAKAKUWA

<sup>1)</sup>東北大学 <sup>2)</sup>原子力機構 <sup>3)</sup>長岡技科大

(概要) Si (111) 7×7 表面の初期酸化過程を調べるため、酸化速度の $O_2$ 圧力依存を放射光によるリアルタイム光電子分光で測定し、Si (001) 2×1 表面の結果との比較を行った。Si (001) 表面では酸化速度は $O_2$ 圧力に比例したが、Si (111) 表面では酸化速度と $O_2$ 圧力に非線形な相関が得られた。これはSi (111) 表面では準安定酸素を介した酸化反応が進行しているためと考えられる。

キーワード：リアルタイム光電子分光、Si (111) 7×7 表面、初期酸化、準安定吸着酸素

**1. 目的** Si表面酸化はMOS型電界効果トランジスタ (MOSFET) の絶縁膜形成に不可欠なプロセスである。これまで、MOSFETにはSi (001) 面を利用した平面型が用いられており、それによってSi表面酸化の研究もSi (001) 面を中心に進んできた。その一方、近年3次元のFin型トランジスタの開発が進められている。Fin型トランジスタにおける絶縁膜形成ではSi (001) 面だけでなく、Si (111) 面の酸化も必要とされる。そのため、均一な膜厚の絶縁膜を形成するためには、Si (111) 表面の酸化過程の解明が不可欠である。酸素吸着したSi (111) 表面では、比較的長寿命 (~600s以上) を持つ準安定酸素の存在が報告されているが[1、2]、この準安定酸素がゲート絶縁膜として利用可能な1 nm程度の厚い酸化膜形成過程に与える影響は未だ不明である。そこで、本研究ではSi (111) 表面初期酸化速度の酸素圧力依存をリアルタイム光電子分光によって調べ、Si (001) 表面の結果と比較することで、Si (111) 表面における準安定酸素の挙動と酸化反応過程を検討した。

**2. 方法** 実験はSPring-8のBL23SUに設置されている表面反応解析装置を用いて行った。基板はウェハから切り出した25×3.5 mmの高ドーパ型Si (001) およびSi (111) 基板を用いた。ウェハは簡易RCA洗浄によって有機物などの汚れを落とした後、Moホルダに取り付けて装置に導入した。酸化実験開始前に1000°Cで10分間のアニールを行い、表面の酸化膜を除去しSi清浄表面を得た。アニール終了後、ヒーターを停止し、基板温度が100°C以下になったところで $O_2$ ガスを導入しSi表面を酸化させた。酸素圧力は $3.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-4}$  Paまで変化させて実験を行った。酸素供給中もSi 2pおよびO 1s光電子スペクトルの測定を繰り返し行った。

**3. 実験結果** 酸化反応によるO 1s光電子スペクトルの時間変化を図1(a)に示す。酸化の進行につれてO 1s光電子スペクトルは強度が増加している。また、ピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしていることが分かる。このことは、酸化反応の進行によって酸素の吸着状態が変化していることを示している。O 1s光電子強度の時間変化から求めた初期酸化速度

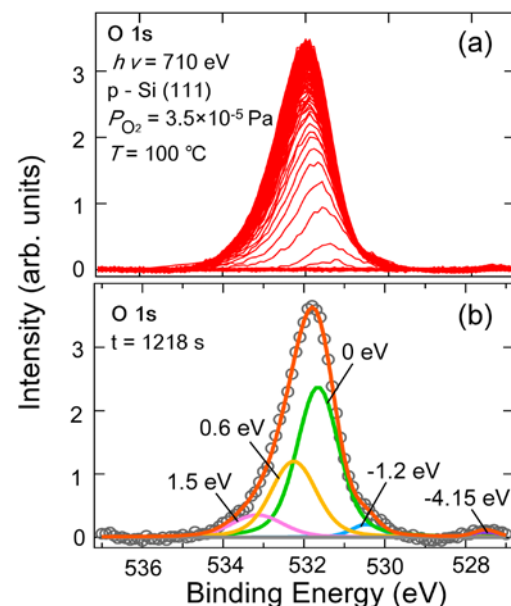


図1. (a) 酸化によるO 1s光電子スペクトルの時間変化と(b) ピーク分離解析例。

$R(t)$ の $O_2$ 圧力 $P_{O_2}$ 依存を図2に示す。Si(001)表面では、 $R(t)$ は $P_{O_2}$ に対して比例することが報告されているが[3]、Si(111)表面では非線形な相関を示していることが分かる。この $R(t)$ の $P_{O_2}$ 依存が非線形になる原因として、Si(111)表面では比較的最長い寿命を持つ準安定酸素が存在することが考えられる。これを確かめるためにSi(111)表面酸化における $O\ 1s$ 光電子スペクトルの解析を行った。

$O\ 1s$ 光電子スペクトルのピーク分離解析を図1(b)に示す。図1(a)からわかるようように、酸化の進行に伴って $O\ 1s$ スペクトルのピーク位置が高結合エネルギー側にシフトするが、それぞれの成分の位置をずらさずにフィッティングするためには5個のピークが必要であった。このピーク位置は過去の報告とも一致している[4]。

それぞれの成分強度の酸素曝露量依存を図3に示す。 $O\ 1s$ ピーク全体の強度を表す図3(a)の $O\ 1s$  uptakeは $3.5 \times 10^{-5}$  Paに比べて $3.5 \times 10^{-4}$  Paの方が強度が大きい。 $\Delta E_B = 0$  eVのピークは初期に差が見られるものの、1000 L以降では両者は一致する。 $\Delta E_B = 1.5$  eVのピークでは全ての曝露量において両者は一致した。それに対して $\Delta E_B = 0.6$  eVのピークは、酸素曝露量が増加するにつれて両者の差が大きくなっていくことが明らかとなった。

ここで過去の $O\ 1s$ ピーク分離の結果[4]から、 $\Delta E_B = 0.6$  eVのピークは「tri」と言われる吸着状態に対応する。これは図4に示すようにSi(111)7×7表面のアドアトムの下を原子を架橋するように結合した三配位酸素である。すなわち、酸素圧力が増加するとtri酸素が増加し、これが酸化速度の非線形依存を引き起こす原因と考えられる。一方で、 $\Delta E_B = 0$  eVに対応する「ins」や $\Delta E_B = 1.5$  eVに対応する「ad」は酸素圧力を増加させても吸着量に大きな差は見られない。これは、insやadが存在できるサイトが低圧でも既に埋められているためだと考えられる。すなわち、酸素圧力を増加するとtriへ移行する酸素が増え、triの増加が初期酸化速度の非線形性に寄与すると考えられる。

**4. 結論** Si(111)表面酸化過程の圧力依存を解明するため、 $O\ 1s$ 光電子スペクトルのピーク分離解析を行った。adやinsは酸素圧力を増加させても増加しなかった。一方、triが酸素圧力増加によって顕著に増加した。tri状態はSi表面第二層まで入り込むため、大きな酸化誘起歪みが発生すると考えられる。今後は同時に測定したSi 2p光電子スペクトルの解析を進めることで、酸化誘起歪みが界面酸化に与える影響について検討していく予定である。

**5. 引用(参照)文献等**

[1] S. -H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B 61(2000) 8250.  
 [2] I. -S. Hwang *et al.*, Phys.Rev. Lett. 78 (1997) 4797.  
 [3] Y.Enta *et.al.*: Appl. Surf. Sci. 100/101 (1996) 449.  
 [4] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B 68 (2003) 075302.

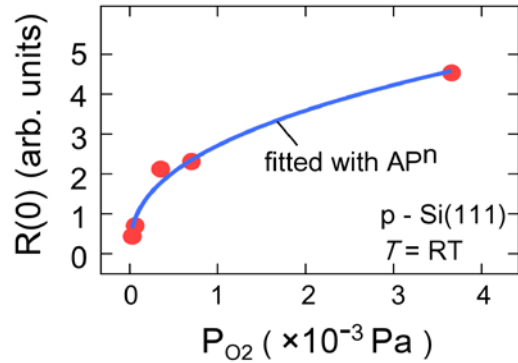


図2 初期酸化速度  $R(t)$ の酸素圧力  $P_{O_2}$  依存。

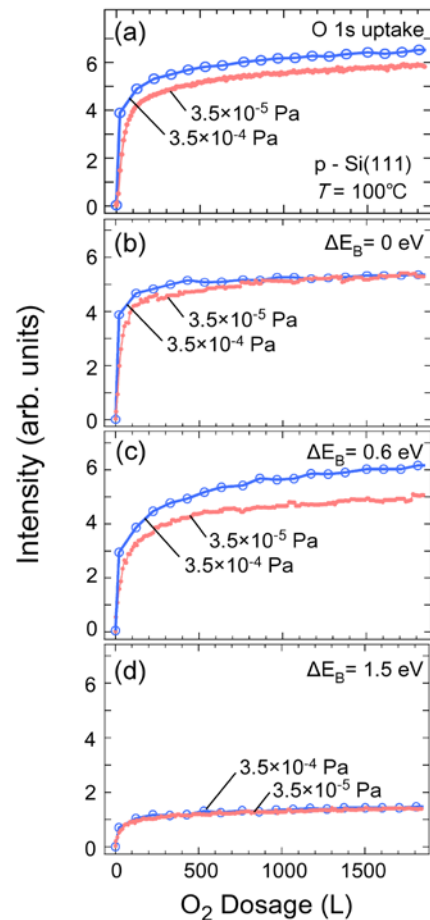


図3.  $O\ 1s$ の各成分強度の酸素曝露量依存。

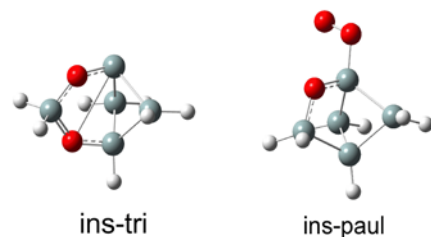


図4. 酸素吸着状態の模式図。