課題番号　2013A　―　E26

点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル：SiO_2/Si(111)界面反応の速度論的検証

Unified Si Oxidation model mediated by point defect generation: kinetics examination of interface reaction at SiO_2/Si(111)

小川　修一[1)]　唐　佳芸[1)]　西本　究[1)]　渡辺　大輝[1)]　吉越　章隆[2)]
石塚　眞治[3)]　寺岡　有殿[2)]　高桑　雄二[1)]

Shuichi OGAWA　Jayi TANG　Kiwamu NISHIMOTO　Daiki WATANABE　Akitaka YOSHIGOE
Shinji ISHIDZUKA　Yuden TERAOKA　Yuji TAKAKUWA

[1)]東北大学　[2)]原子力機構　[3)]長岡技科大

（概要）SiO_2/Si(111)界面における界面酸化反応機構を解明し点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデルの検証を行うために、室温における Si(111)7×7 表面の長時間酸化をリアルタイム光電子分光測定を行った。SiO_2/Si(111)界面の酸化が進行するにつれて酸化速度は減少してきたが、さらに酸化を続けると酸化速度が再び増加する「自己増速酸化現象」が発現することを発見した。この自己増速酸化が開始する時点で、界面の歪み Si 原子の総量が増加していることから、増速酸化は歪み緩和のための点欠陥発生によって律速されていると考えられる。すなわち、SiO_2/Si(111)界面でも従来の統合 Si 酸化反応モデルが成り立つだけでなく、Si(111)表面特有の増速酸化も歪みによって発現することが明らかとなった。

キーワード：Si 表面酸化、界面酸化、リアルタイム光電子分光、酸化誘起歪み

１．目的

熱酸化法により Si 表面に形成した 1nm 以下の極薄 SiO_2 膜は電界効果トランジスタなどの半導体デバイスに不可欠な材料である。今後、2 次元の MOS トランジスタに加え、3 次元の FinFET やサラウンドゲート FET の開発が進められている。3 次元 FET では従来の Si(001)基板だけでなく Si(111)基板や Si(110)基板での酸化機構の解明が必要である。

ゲート絶縁膜に利用する極薄領域の SiO_2 膜形成では、酸化膜厚の制御だけでなく、SiO_2/Si 界面での欠陥発生も考慮する必要がある。我々は Si(001)表面において、酸化速度と SiO_2 膜の分解速度が比例することを示し、界面での酸化・分解反応には欠陥が関与している可能性を指摘し、欠陥発生を介した界面反応モデルを提案した[1]。しかしながら、(001)以外の表面については本モデルの妥当性が検討されていない。そこで本研究では Si(111)基板における界面酸化過程について、SPring-8 の高輝度放射光を用いてリアルタイム光電子分光観察を行った。

２．方法

リアルタイム光電子分光測定は SPring-8 の BL23SU に設置されている表面反応分析装置を用いて行った。光子エネルギーは 711 eV で、光電子の取出し角度は 20°の表面敏感条件で測定した。このとき、平均自由行程は 0.4 nm 程度である。試料はホウ素を高濃度にドープした Si(111)基板である。試料は表面の自然酸化膜や吸着有機物を除去するため、実験前に 1000℃でアニールを行った。10 分間のアニール終了後、ヒーターへの通電を遮断し、試料温度が 100℃以下になったところで光電子分光測定を開始した。光電子分光測定では Si 2p と O 1s 光電子スペクトルをそれぞれ 31 秒と 8 秒間隔で繰り返し測定した。その後測定室内に純度 99.99％の乾燥酸素を 3.7×10-3 Pa まで導入し、Si 表面を酸化させた。酸化中も光電子分光測定は継続し、酸素吸着曲線および酸化状態の時間変化を求めた。

３．結果及び考察

Si $2p_{3/2}$ 光電子スペクトルを図 1 に示す。測定した Si 2p スペクトルはシャーリータイプのバックグラウン

ドを除去した後、1/2 成分と 3/2 成分に分離した。その後 Si $2p_{3/2}$ スペクトルのみを用いてピーク分離解析を行った。ピーク分離にはガウス関数とローレンツ関数の合成積である Voigt 関数を用いた。光電子のホール寿命に由来するローレンツ関数の半値幅は 0.1 eV とした。酸化状態はバルクとのピーク位置からそれぞれ 1.0 eV (Si^{1+}), 1.8 eV (Si^{2+}), 2.55 eV (Si^{3+}), 3.5 eV (Si4+)の場所に設定した。また界面歪みに由来する 2 つのピークを-0.43 eV ($Si^{Ü}$)と 0.33 eV (Si^{b})に配置した。これらのピークはそれぞれ界面直下の Si および界面第二層の Si 原子に対応する[2].

Si 2p 光電子スペクトルから求めた酸化膜厚、酸化状態および界面歪み Si 原子の酸素曝露量依存を図 2 に示す。図 2(a)に示すように、酸素曝露量の指数関数的増加に対して酸化膜厚は直線的に増加する。これは酸化速度の時間変化が指数関数を用いて記述できることを示しており、SiO_2/Si(001)界面で観察されている結果とも一致する[1]。しかし、曝露量が 3×10^5 L に達したとき（A 地点）、酸化膜厚の曝露量変化に偏極点が現れ、その後の酸化速度が増加していることがわかる。A 地点では酸素圧力や基板温度は一切変えておらず、SiO_2/Si(111)界面での酸化が進んだことによって酸化反応が自己増速したことを示している。このような自己増速酸化反応は SiO_2/Si(001)界面の酸化反応では観察されなかった。

この自己増速酸化反応のメカニズムを解明するために、酸化状態および界面酸化歪みを調べた。図 2(b)に示す酸化状態では A 地点から Si^{4+}が急増し、Si^{3+}も増加していることが分かる。一方で界面歪みでは Si^{b} が A 地点で増加し、自己増速酸化は界面歪みと密接な関係があることが示唆される。

ここで、界面歪みと酸化速度の相関について考察する。これまで我々は酸化誘起界面歪みによって発生する点欠陥が界面酸化の反応サイトになるというモデルを提案してきた[1]。酸化誘起歪みが臨界値を超えると歪みを緩和するために Si 基板から Si 原子が酸化膜中に放出され、Si 基板に空孔が生成される。この空孔や放出 Si 原子は未結合手を持つために化学的に活性であり界面酸化の反応サイトとなると考えられる。すなわち、自己増速酸化の開始と界面歪みの増加開始地点が一致していることから、SiO_2/Si(111)界面においても、これまで我々が提案してきた統合 Si 酸化反応モデルを適用できると考えられる。すなわち、A 地点において酸化誘起歪みが増加することから点欠陥発生も増え、それによって酸化反応のサイトが増えたことが自己増速酸化につながったと考えられる。また A 地点よりも酸素曝露量が増加した B 地点では $Si^{Ü}$ピークが増加を始めており、自己増速酸化によって新たな歪みが発生していることが示唆される。今後は歪みの増加原因の解明にむけて、歪みと酸化状態の相関について解析を進める。

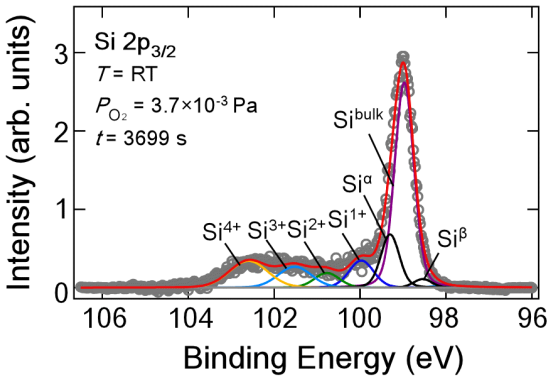

図 1. 3699 秒酸化後の Si 2p3/2 光電子スペクトルとそのピーク分離解析。

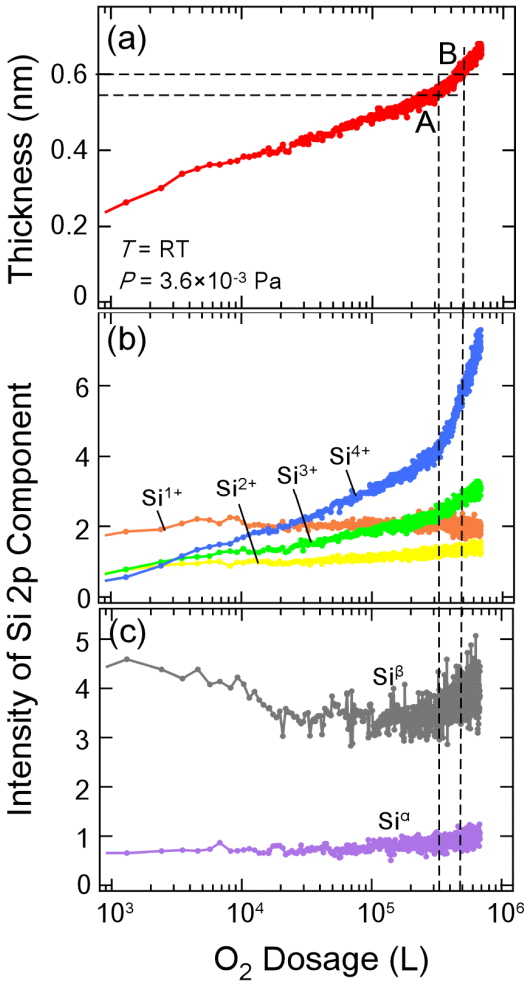

図 2. (a) 酸化膜厚、(b) 酸化状態および(c) 界面歪み Si 原子の酸素曝露量依存。

４．引用（参照）文献等

[1] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7063.　[2] S. Dreiner, M. Schurmann, M. Krause, U. Berges, and C. Westphal, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 405.