

## 酸素分子ビームを用いた Si(110) 表面極薄酸化膜形成過程と その光電子分光解析

### SR-photoemission studies on the initial oxidation of Si(110)

末光真希<sup>a</sup>、富樫秀晃<sup>a</sup>、加藤 篤<sup>a</sup>、今野篤史<sup>a</sup>、寺岡有殿<sup>b</sup>、吉越章隆<sup>b</sup>  
Maki Suemitsu, Hideaki Togashi, Yuzuru Narita, Atsushi Kato, Atsushi Konno,  
Yuden Teraoka, Akitaka Yoshigoe

<sup>a</sup> 東北大学学際科学国際高等研究センター、<sup>b</sup> 日本原子力研究開発機構  
CIR, Tohoku Univ., JAEA

次世代 CMOS テクノロジーのキーテクノロジーと目される Si(110) 表面の初期ドライ酸化過程を、放射光光電子分光を用いて調べた。O1s スペクトルは 4 種類の酸化状態を示し、酸化温度の高温化及び酸化の進展に伴い、より結合エネルギーの高い状態が発展する。Si(110) 表面は酸化開始直後に表面の数 10% が直ちに酸化される急速初期酸化を示すことが特徴的で、これは Si(110)-16 × 2 再配列表面の原子構造と関係づけられる。

Kinetics of initial dry oxidation of Si(110) surface, a key technology in the next-generation CMOS technology, has been investigated by using synchrotron-radiation photoemission spectroscopy. O1s spectra were found to consist of four separate subpeaks, whose relative intensities shift from low-binding-energy(BE)-dominant to high-BE-dominant with the oxygen exposure time as well as with the oxidation temperature. The most striking feature of Si(110)-16 × 2 oxidation lies in the presence of rapid initial oxidation, in which a few tens of % of the surface coverage is immediately oxidized upon introduction of oxygen molecules, which can be related to the surface atomistic arrangement involved in the 16 × 2 reconstruction.

#### 背景と研究目的

Si(110) 面では正孔移動度が (100) 面に比して 1.5 ~ 2.5 倍程度大きい [1]、より高速の電子デバイス動作が期待される。また 3 次元フィン型トランジスタ構造に用いられる面方位として高集積化の観点からも有望視され [2]、Si(110) 面は高速化、高集積化の両者から注目を集めている。

このように次世代トランジスタ構造として

重要な Si(110) 面であるが、デバイス作製の鍵を握る極薄酸化膜の形成初期過程はこれまで全く解明されて来なかった。本研究は放射光光電子分光を用いることにより、酸素雰囲気下および酸素ビーム照射下における Si(110) 面初期酸化の表面化学を解明することを目的とする。

## 実験

実験は BL23SU 表面化学実験ステーションを用いて行った。Si(110) 基板をウェット洗浄した後、超高真空反応容器に導入し、600°C 数時間のプリバークおよび数回の 1000-1200°C フラッシュアニールを行って清浄表面を得た。その後、基板温度を所望の酸化温度 (495 – 718°C) に冷却し、酸素を導入して酸化させた。酸素は指向性のないバックフィリング ( $1.1 \times 10^{-6} - 6.4 \times 10^{-5}$  Pa) あるいは圧力  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$  Pa 相当の酸素分子ビームにより照射し、基板温度 495 ~ 700°C における酸化過程を解析した。光電子分光はエネルギー 650.4 eV の励起光を基板垂直から 17° の角度で入射させ、基板垂直から 70° 方向に放出される光電子を検出した。

## 結果および考察

Si(110) 表面ドライ初期酸化過程を、酸化物被覆率のよい指標である光電子分光 O-1s

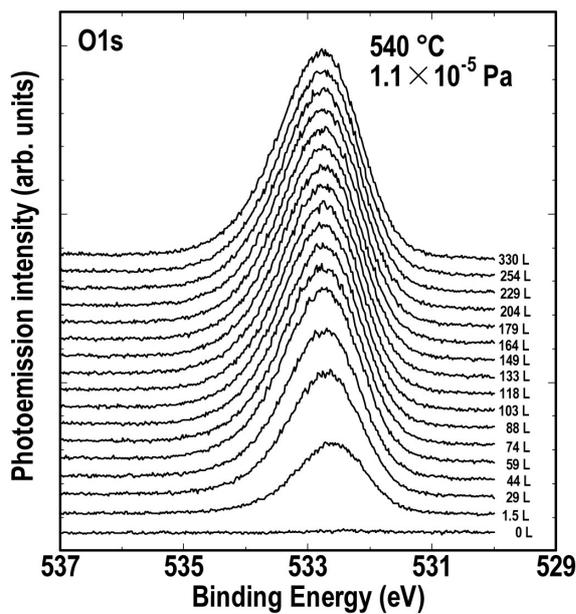


Fig. 1 Time evolution of O-1s spectrum. Oxidation is conducted with  $1.1 \times 10^{-5}$  Pa oxygen molecules at  $T_{\text{sub}}=540^\circ\text{C}$ .

ピーク強度の時間発展によって調べた。図 1 は、基板温度 540°C、酸素圧力  $1.1 \times 10^{-5}$  Pa で酸化させた場合の O-1s スペクトルの酸素暴露量依存性である。下から二番目のスペクトルは酸素供給量 1.5 L ( $1\text{L}=1.3 \times 10^{-4}$  Pa·s) のものであるが、このきわめて少量の酸素供給に対し、すでにはっきりとしたスペクトルが現れていることが分かる。図 2 の白丸は、この O1s スペクトルの積分強度の時間発展を示したものである。酸化開始直後 (1.5L) に、飽和値の数分の 1 の被覆率を持つ急速初期酸化が生じていることが確認される。図中の細線は同等の酸化条件である温度 540°C、圧力  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa で Si(001)-2 × 1 面を酸化させた場合の O2p 積分強度の時間発展である。同表面の酸化は原点から直線的に立ち上がった後に飽和する、いわゆるラングミュア吸着を示す [3]。後半で両表面の酸化曲線はよく一致するが、酸化開始直後における違いは明らかである。

図 1 を見ると、酸化の進行に伴って O1s ピークが次第に高エネルギー側にシフトしている。このピークシフトを理解するためにピーク分離を行った (図 3(b))。スペクトルは

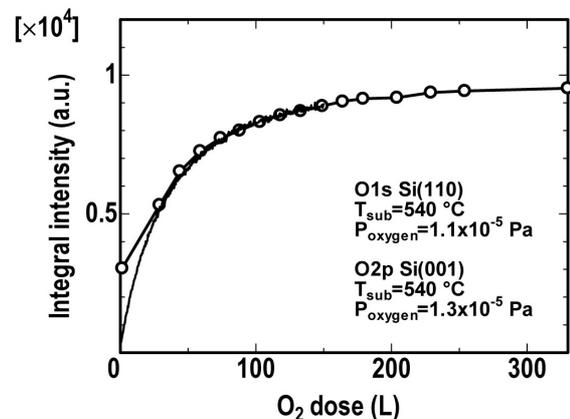


Fig. 2 Time evolution of O-1s spectrum. The open circles are from the Si(110) oxidation, while the fine curve is from the Si(001) oxidation.

結合エネルギー 532.6、533.3、534.2 eV に位置する B、C、D なる 3 ピークによってよく説明され、図 1 の全てのスペクトルは、これら 3 ピークのピーク位置と半値幅を固定しピーク強度のみを変化させることによってフィットできる。図 4 に各成分の時間発展を示す。図より、急速初期酸化が主として B ピークに

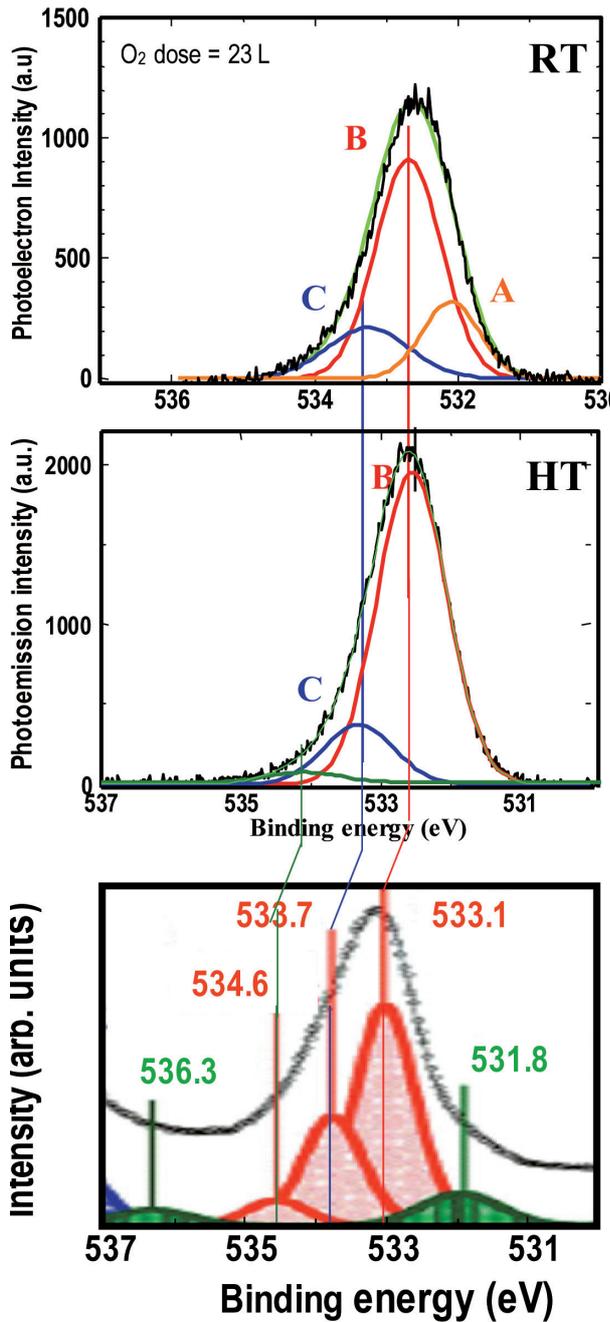


Fig. 3 O-1s spectra from (a) room-temperature and (b) 540°C oxidations from Si(110) surface, which are compared with (c) 45 K oxidation on Si(111) surface.

よって担われていることが分かり、酸化直後のその積分強度は飽和状態における O1s 全積分強度の 24% に相当している。酸化の進行に伴って C ピークが発展しており、図 1 の高結合エネルギーへのピークシフトが、この C ピークの伸長によるものであることが分かる。

図 3 には室温酸化 (図 3(a)) の O1s スペクトルをも比較のため示した。室温酸化は A (532.1 eV)、B、C なる 3 ピークを示し、このうち B 及び C ピークは図 3(b) の高温酸化と共通する。A ピークは室温酸化の初期においてのみ存在する。このことから A ピークが準安定な酸化状態に対応することが示唆されるが、これは高温酸化で A ピークが見られないことと矛盾しない。

Si(110) 酸化に特徴的な急速初期酸化は Si(110) 清浄表面の  $16 \times 2$  再配列と関係付けられる。Si(110)- $16 \times 2$  表面に関しては Shkrebtii ら [5] のアドアトムダイマーモデル、Biegelsen ら [6] のアドアトムチェーンモデル、An ら [7] のペンタゴンペアモデルがあるが、現在はこのうちペンタゴンペアモデルが有力とされている。同モデルによれば Si(110)- $16 \times 2$  再配列表面はアドアトムの五

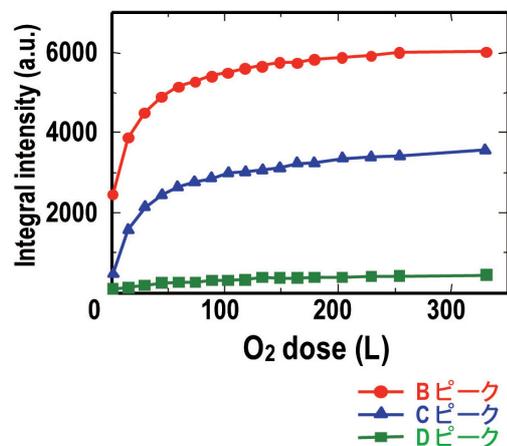


Fig. 4 Time evolution of the spectral area for the subpeaks during the high-temperature oxidation shown in Fig.3(b).

員環（ペンタゴン）が対になって周期配列するとされる。そうしたアドアトムは表面原子の25%を占めることになるが、この値は図4のBピーク積分強度の初期値とよく一致する。図3(c)には Sakamoto ら [4] による Si(111)-7×7 表面の低温酸化の O1s スペクトルを比較した。Si(111) 表面の諸ピークのうち 533.1, 533.7, and 534.6 eV の3ピークはそれぞれアドアトムのバックボンド、Si 第1層と第2層の間、そしてアドアトムのオントップ位置での酸化に対応すると言われている。Si(110) 表面の B、C、D ピークは、Si(111) 酸化のこれら3ピークとピーク間隔がよく一致しており、局所的な Si(111) 構造が周囲の影響によって全体として高結合エネルギー側にシフトした可能性が示唆される。ペンタゴンペアモデルのペンタゴン内部の原子的な詳細はまだ不明である。今回得られた初期酸化状態をより詳細に解析することで、Si(110)-16×2 構造のより詳細な原子構造を明らかに出来る可能性がある。

高温・低圧酸化では、O1s 強度のアップテイクが多数のステップからなる酸化モード（マルチステップ酸化）を示した。この傾向は、並進運動エネルギーを 0.31eV に増大させた O<sub>2</sub> 分子線酸化で、より顕著となった。この振舞いは Si(100) には見られないもので、[001] 方向と [1-10] 方向に強い異方性を示す Si(110) 面に固有の現象であると考えられる。

#### 結論および今後の課題

次世代 Si テクノロジーで重要な役割を果たす Si(110) 表面の初期酸化カイネティクスは、非常に高い初期酸化速度を示すなど、従来の CMOS テクノロジーで用いられてきた

Si(001) 表面とは大きく異なることが明らかになった。Si(110) 表面初期酸化カイネティクスに関して得られた種々の特徴は、同表面の原子構造によって理解可能である。Si(110) 表面酸化のこうした知見は次世代 CMOS プロセスの構築において重要な指針を与えるものである。

#### 参考文献

- 1) T. Sato, Y. Takeishi, H. Hara, Y. Okamoto, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 1950.
- 2) R. Izawa, T. Kuse, S. Iijima, E. Takeda, *IEDM Tech. Dig.* (1987) 38.
- 3) M. Suemitsu, Y. Enta, and Y. Miyanishi: *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 2334.
- 4) K. Sakamoto, H. M. Zhang, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 075346.
- 5) A.I. Shkrebtii, C.M. Bertoni, R. Del Sole, and B.A. Nesternko, *Surface Science* **239** 227 (1990)
- 6) D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup, M.C. Schabel, and L.-E. Swartz, *Phys. Rev.* **B47** 9589 (1993).
- 7) T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, *Phys. Rev.* **B61** 3006 (2000).

#### 論文発表状況・特許状況

- ・ ECS paper, M. Suemitsu, A. Kato, H. Togashi, A. Konno, Y. Yamamoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Y. Enta and Y. Narita, (2006) (in print)
- ・ International Workshop on Oxidation Reaction 2006 Osaka, Maki Suemitsu, Atsushi Kato, Hideaki Togashi, Atsushi Konno, Yoshihisa Yamamoto, Yuden Teraoka, Akitaka Yoshigoe, and Yuzuru Narita, (2006)

- ・ 電子情報通信学会技術研究報告、末光真希，  
加藤 篤，富樫秀晃，今野篤史，山本喜久，  
寺岡有殿，吉越章隆，成田 克，(2006)
- ・ 2006 International Conference on Solid State  
Devices and Materials (SSDM 2006), Maki  
Suemitsu, Atsushi Kato, Hideaki Togashi,  
Atsushi Konno, Yoshihisa Yamamoto, Yuden  
Teraoka, Akitaka Yoshigoe and Yuzuru Narita,  
(2006)