

## シリコン酸化膜層状酸化における界面欠陥発生過程の解明 Studies on the generation kinetics of interfacial defects during layer-by-layer oxidation on Si surfaces

高桑雄二<sup>a</sup>、小川修一<sup>a</sup>、石塚真治<sup>b</sup>、吉越章隆<sup>c</sup>、寺岡有殿<sup>c</sup>

Yuji Takakuwa<sup>a</sup>, Shuichi Ogawa<sup>a</sup>, Shinji Ishidzuka<sup>b</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>c</sup> and Yuden Teraoka<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 東北大学、<sup>b</sup> 秋田工業高等専門学校、<sup>c</sup> 日本原子力研究開発機構

<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Akita National College of Technology, <sup>c</sup>Japan Atomic Energy Agency

Si 酸化膜形成における界面欠陥発生過程の解明を目的として、n 型 Si(001) 表面での層状酸化反応をリアルタイム光電子分光で調べた。O 1s 光電子スペクトルから酸素吸着曲線、酸素結合状態、バンドベンディングの情報を、そして、Si 2p 光電子スペクトルからシリコン酸化状態の情報を得た。ラングミュア型吸着による第一層酸化膜形成後に、基板温度と O<sub>2</sub> 圧力を増加させて第二層酸化膜を形成させたとき、バンドベンディングと酸化状態 (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>)、そして界面の歪んだ Si 原子 (Si<sup>α</sup>、Si<sup>β</sup>) が互いに関連して顕著に変化し、その後それらは殆ど変化しないが、Si<sup>4+</sup> 成分が顕著な増加を続けることを見いだした。このように界面電子状態と酸化状態、さらに歪み Si 原子が密接に関連して酸化が促進されることは、SiO<sub>2</sub>/Si 界面での酸化反応において点欠陥発生 (放出 Si 原子 + 空孔) が重要な役割を担っていることを示唆している。

To clarify the point defect generation kinetics at SiO<sub>2</sub>/Si interfaces accompanied with oxide growth on Si surfaces, layer-by-layer oxidation reactions on a n-type Si(001) surface was investigated by real-time photoelectron spectroscopy. O 1s photoelectron spectra were used to obtain the information on the oxygen uptake, oxygen adsorption state and band bending, and furthermore the silicon oxidation state was monitored in real time from Si 2p photoelectron spectra. When the second oxide layer growth was caused by increasing the substrate temperature and O<sub>2</sub> pressure at the same time following the first oxide layer growth by Langmuir-type adsorption, the band bending showed a significant change associated with the changes of the oxidation state (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) and the changes in the amount of strained Si at the interface (Si<sup>α</sup>, Si<sup>β</sup>), and then they hardly changed while the oxidation state of Si<sup>4+</sup> increased preferentially. Such a promotion of oxide growth accompanied with the changes of the oxidation state, strained Si and defect state, which are closely concerned with each other, suggests that the point defect generation (emitted Si atoms + vacancies) plays an important role in the oxidation reaction at the SiO<sub>2</sub>/Si interface.

### 背景と研究目的

次世代 MOSFET の極薄ゲート絶縁膜 (1-2

nm の膜厚) の形成プロセスとして、Si 表面の層状酸化 (layer-by-layer oxidation) が注目され

ている。Si 表面酸化では 2.3 倍の体積膨張に伴う歪みのため、SiO<sub>2</sub>/Si 界面で点欠陥（放出 Si 原子+空孔）が発生する。これらの欠陥は電氣的に活性なのでデバイス特性に影響を与えるだけでなく、化学的にも O<sub>2</sub> 分子や SiO<sub>2</sub> 膜との反応性が高いので、酸化膜成長過程に影響を及ぼすことが考えられる [1]。とりわけ、~30 nm 以下の領域で酸化膜厚を薄くするにつれ、酸化誘起歪みは著しく増大する [2]。そのために点欠陥発生頻度が増加し、極薄 SiO<sub>2</sub> 膜成長が点欠陥発生により律速されるだけでなく [3]、界面や酸化膜中の欠陥準位を著しく増加させる [4]。

本課題では、以上で述べた Si 酸化反応における点欠陥発生過程を調べるために、Si(001) 表面での層状酸化過程を光電子分光でリアルタイム観察した。酸化温度をステップ状に昇温することにより層状酸化を促進させ、そのときの酸化状態（Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>）、界面の歪み Si 原子（Si<sup>α</sup>, Si<sup>β</sup>）、欠陥準位によるバンドベンディングと酸化膜成長の関係から、Si 酸化反応における点欠陥発生役割を考察した。

## 実験

酸化実験は BL23SU に設置された表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行った。純度 99.9999% の酸素ガスをバリアブル・リークバルブを用いて反応槽に導入して、n 型 Si(001) ウエハーを酸化した。酸化反応中に、O 1s と Si 2p 光電子スペクトルをそれぞれ 24 秒と 65 秒で交互に測定した。放射光のエネルギーは 687 eV で、光電子検出を表面垂直（バルク敏感）と、70°（表面敏感）で行った。以下では、第一層と第二層酸化膜形成の温度

と O<sub>2</sub> 圧力を、それぞれ 300°C と 5 × 10<sup>-6</sup> Pa、550°C と 1 × 10<sup>-5</sup> Pa で行った結果に着いて述べる。

## 結果及び考察

O 1s と Si 2p<sub>3/2</sub> 光電子スペクトルの時間発展を Fig. 1 に示す。温度と O<sub>2</sub> 圧力は、酸化開始後 1887 秒で変化させた。O 1s スペクトルの形状が時間とともに変化するだけでなく、ピーク位置が高束縛エネルギー側にシフトしている。このような変化をする O 1s 光電子スペクトルは、Fig. 2(a) に示すように二つの化学シフト成分（HBC, LBC）を用いてフィッティングすることができる。LBC がブリッ

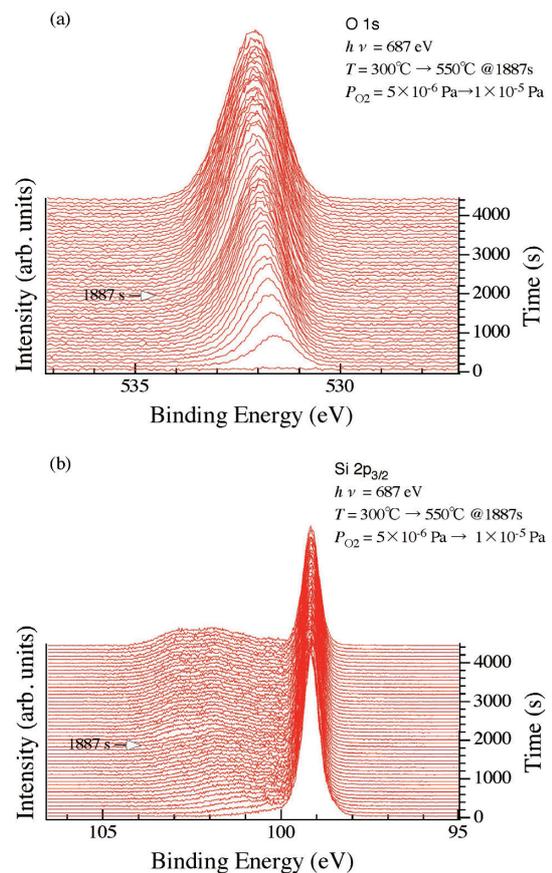


Fig. 1 Time evolution of (a) O 1s and (b) Si 2p<sub>3/2</sub> spectra taken in situ during oxidation on a Si(001)2 × 1 surface. The substrate temperature was raised from 300 °C to 550 °C at an oxidation time of 1887 s (as indicated with arrows) at the same time that the O<sub>2</sub> pressure was increased from 5 × 10<sup>-6</sup> Pa to 1 × 10<sup>-5</sup> Pa.

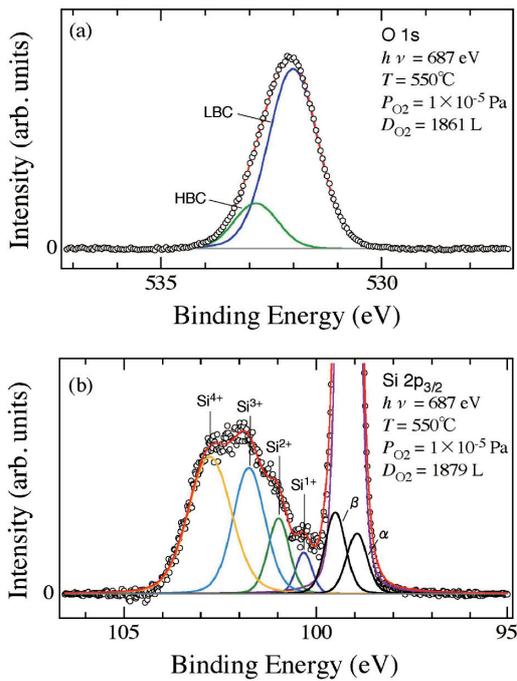


Fig. 2 (a) O 1s and (b) Si 2p<sub>3/2</sub> spectrum obtained by a least squares fitting analysis to the data with two and seven components, respectively.

ジサイトの酸素 (Si-O-Si)、HBCはオントップサイトの酸素 (Si-O) と考えられている [5]。酸化初期にLBCが優先的に増加し、その後HBCの割合が増加する。この傾向は、酸化初期に内部に潜り込んだ酸素が多いことを示唆している。吸着酸素の総量 (HBC+LBC) は Fig. 3(a) に示すように急増し、ラングミュア型吸着の反応モデルに基づく式を用いてフィッティングできる [3, 4]。300°C に保持したままでも、ラングミュア型吸着による第一層酸化膜形成後に第二層酸化膜が緩やかに成長するが [3]、第一層酸化膜形成がほぼ完了した1887秒に300°Cから550°Cにすることで、第二層酸化膜形成速度が著しく増加する。しかし、その促進効果は昇温直後に顕著であるが、その後急速に減少し、~2500秒以降では大変に緩やかな増加となっている。このときHBC/LBC比が急増し、酸化状態の進行を示している。

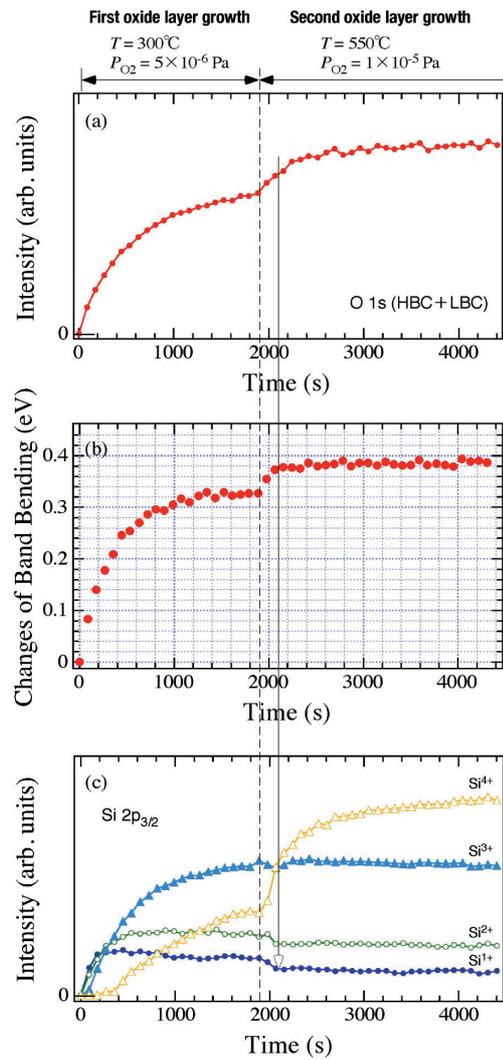


Fig. 3 Time evolutions of (a) oxygen uptake, (b) changes of band bending and (c) Si 2p<sub>3/2</sub> intensity for Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> and Si<sup>4+</sup> taken in situ during first and second oxide layer growth on a Si(001) surface.

HBCとLBCピーク位置のシフトから求めたバンドベンディングの変化 $\Delta BB$ を Fig. 3(b) に示す。第一層酸化膜形成においても $\Delta BB$ は酸化膜被覆率に依存して増加し、形成完了時には0.32 eVに達している [4]。試料がn型伝導をもつので、この変化は表面近傍で上向きバンドベンディングが酸化により平坦化されることを意味している。つまり、清浄表面でも大きなバンドベンディングが生じていることになるが、これは価電子帯上端 (VBM) 近傍に存在するダイマー・ダングリングボンドに起因する表面電子状態のためと

考えられる。そして、酸化により表面電子状態が消失すれば理想的にはバンドは平坦化するはずであるが、Fig. 3(b)の結果はフェルミ準位がまだエネルギーギャップ中央近傍に位置していることを示している。これは酸化により生じた構造欠陥の電子状態が関与しているためと考えられ、Si原子放出により生じたSiO<sub>2</sub>/Si界面の空孔が関連していると思われる[4]。550°Cへの昇温により、-0.6 eVの急増が見られる。この増加期間は酸素吸着曲線のものに比べて大変に短く、酸化膜形成に伴い $\Delta BB$ が変化しているのではなく、 $\Delta BB$ の増加、つまり点欠陥発生に付随して酸化膜成長が促進されることを示唆している。

他方、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1/2と3/2成分を分離し、Si 2p<sub>3/2</sub>成分のみをFig. 2(b)に示すように7成分でピーク分離した。ここでSi<sup>α</sup>とSi<sup>β</sup>はFig. 4の構造モデルに示すように、SiO<sub>2</sub>/Si界面の第二層と第一層のSi原子による成分である[6]。これらの成分は隣接そして第二隣接原子にSi<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>をもつだけでなく、酸化膜形成による歪みによる化学シフトのためと考えられている。昇温による $\Delta BB$ の急変

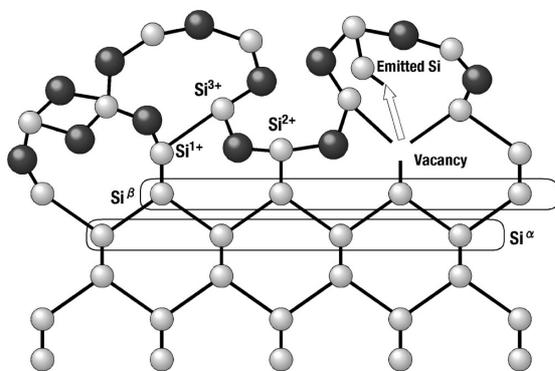


Fig. 4 Schematic illustration of the SiO<sub>2</sub>/Si interface model with point defects generated due to the volume expansion of oxidation.

期間に対応して、酸化状態 (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) の顕著な変化が見られる。とりわけSi<sup>3+</sup>は、その後緩やかな回復を示している。このときSi<sup>1+</sup>成分は昇温後の急増に引き続いて、顕著な増加が持続している。また、このような酸化状態 (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) の変化に対応して、Si<sup>α</sup>とSi<sup>β</sup>の急減が観察された。酸化状態 (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) と歪みSi原子 (Si<sup>α</sup>とSi<sup>β</sup>) の対応した減少の原因として、Fig. 4に示すように歪みSi原子の放出が考えられる。その結果、放出Si原子だけでなく界面の空孔も化学的に活性化のために、O<sub>2</sub>分子の解離吸着反応を促進し、第二層酸化膜形成の増加が見られたものと考えられる。

以上で述べたように、Si(001)表面での層状酸化過程を光電子分光でリアルタイムモニタリングすることにより、酸化膜形成の促進に点欠陥発生が関与していることが示唆された。

#### 今後の課題

- (1) 酸化条件 (温度、O<sub>2</sub> 圧力) を系統的に調べることにより、酸化膜形成が促進される時の点欠陥発生機構を詳細に調べることが必要とされる。
- (2) 光電子分光の表面感度を変えることにより (光電子の検出角度、放射光エネルギー)、酸化状態 (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>) の深さ分布を調べることにより、SiO<sub>2</sub>膜及びSiO<sub>2</sub>/Si界面での点欠陥の関与した酸化反応を追跡することが必要とされる。
- (3) n型だけでなくp型Si基板について比較検討することにより、欠陥準位の電子状態について調べる必要がある。
- (4) 光電子分光計測システムの調整により、リアルタイム光電子分光のサンプリング速

度を向上させ、酸化条件を変化させたときの急速な酸化反応の追従性を良くする必要がある。

#### 参考文献

- [1] Y. Takakuwa et al., J. Non-Cryst. Solids **179** (1994) 345.
- [2] J.T. Fitch et al., Appl. Surf. Sci. **39** (198) 103.
- [3] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) in press.
- [4] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L1048.
- [5] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4253.
- [6] S. Dreiner et ., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 405.