

シリコン熱酸化過程における欠陥準位の挙動の
リアルタイム光電子分光観察
**Oxidation-induced defects on Si surfaces observed by real-time
photoelectron spectroscopy**

高桑雄二^a、小川修一^a、石塚眞治^b、吉越 隆^c、寺岡有殿^c

Yuji Takakuwa^a, Shuichi Ogawa^a, Shinji Ishidzuka^b, Akitaka Yoshigoe^c, and Yuden Teraoka^c

^a 東北大学、^b 秋田工業高等専門学校、^c 日本原子力研究開発機構

^a Tohoku University, ^b Akita National College of Technology, ^c Japan Atomic Energy Agency

SiO₂/Si 界面での点欠陥発生（放出 Si 原子 + 空孔）を介した統合 Si 酸化反応モデル（S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7063）の実験的検証のために、Si(001) 表面での第一と第二層酸化膜形成過程をリアルタイム光電子分光で観察した。酸化時間だけでなく、酸化温度依存においても、第二層酸化膜成長速度は界面第一層歪み Si 原子の存在量（その大きさは酸化の体積膨張により増加し、点欠陥発生により減少）、そして、バンドベンディング（点欠陥による欠陥準位に起因）の変化と良い相関を示した。この相関から、第二層酸化膜形成における酸化反応が点欠陥発生過程に強く支配されていることが明らかとなった。

To prove experimentally the unified Si oxidation reaction model mediated by point defect generation at SiO₂/Si interface [S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7063], the growth kinetics of first and second oxide layers on Si(001) surface was observed by real-time photoelectron spectroscopy. For the temperature and oxidation time dependences of second oxide layer growth rate, it shows a good correlation with the amount of strained Si atom at the first interface layer, which increases due to the volume expansion of oxidation and decreases due to the point defect generation, and the changes of band bending that is caused by defect-derived band gap states. From this correlation, it is revealed that the second oxide layer growth is strongly governed by the point defect generation kinetics.

背景と研究目的

超高密度集積 Si 電子デバイスの開発のために微細加工技術の局限化、すなわちトップダウン型ナノテクノロジーが必要とされている。とりわけ、金属 - 酸化膜 - 半導体型電界効果トランジスタ（Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET）において、ソー

ス - ドレイン間のチャンネル長が 65 nm のとき約 1.2 nm のゲート絶縁膜（現在のところドライ酸化による SiO₂ 膜のみが対応可能）が必要とされている。このような極薄 SiO₂ 膜は Si(001) 表面の約 4 層の Si 原子の酸化で形成される。このとき Si(001) 表面酸化が層状に進行するだけでなく、第一層酸化膜形成に

においてすら歪みが発生し、顕著な点欠陥発生（放出 Si 原子 + 空孔）が見られる [1]。このような酸化の体積膨張による歪みにより、第二層酸化膜形成以降でも点欠陥発生が持続することが考えられる。また、Si(001) 2×1 表面での第一層酸化膜形成ではダイマー・ダングリングボンド位置で O_2 解離吸着が優先的に起きるため、酸化反応における点欠陥サイトの役割は無視できるほどに小さい。これに対して第二層酸化膜形成において、ダイマー・ダングリングボンドは完全に消失しているため、点欠陥サイト（界面では空孔、酸化膜中では放出 Si 原子）において O_2 解離吸着が引き起こされると考えられる。なぜなら、 SiO_2/Si 界面の Si-Si バックボンドと O_2 分子が直接反応するエネルギー障壁は 0.8-2.0 eV と大きく [2]、また、放出 Si 原子や空孔はダングリングボンドをもっているためである。このような SiO_2/Si 界面での点欠陥発生を介して酸化反応が進行するモデルを用いることで、極薄 SiO_2 膜の分解反応も統合的に説明できることを提案している [3, 4]。

しかし、上で述べた点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル [3] の妥当性を実験的に検証するためには、点欠陥発生をもたらす「界面歪み」だけでなく、「点欠陥発生量」の情報も必要とされる。これまで Si 基板の湾曲測定や RBS 測定で「界面歪み」が評価されている。これに対して、Si 2p 光電子スペクトルのピーク分離で見られる、 Si^β と Si^α の化学シフト成分 (Figs. 1(b) and 1(c)) がそれぞれ SiO_2/Si 界面の第一層と第二層歪み Si 原子に起因することが実験 [5] と理論 [6] から指摘された。このように光電子分光により界面歪みの情報が得られるだけでなく、光電子

ピークのシフトからバンドベンディング、酸化膜厚、そして酸化状態の情報も一緒に得られるため、本研究では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を目的として、n 型 Si(001) 表面での酸化膜形成過程をリアルタイム光電子分光で調べた。

実験

酸化実験は、BL23SU に設置されている表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行った。純度 99.9995% の O_2 ガスをバリ

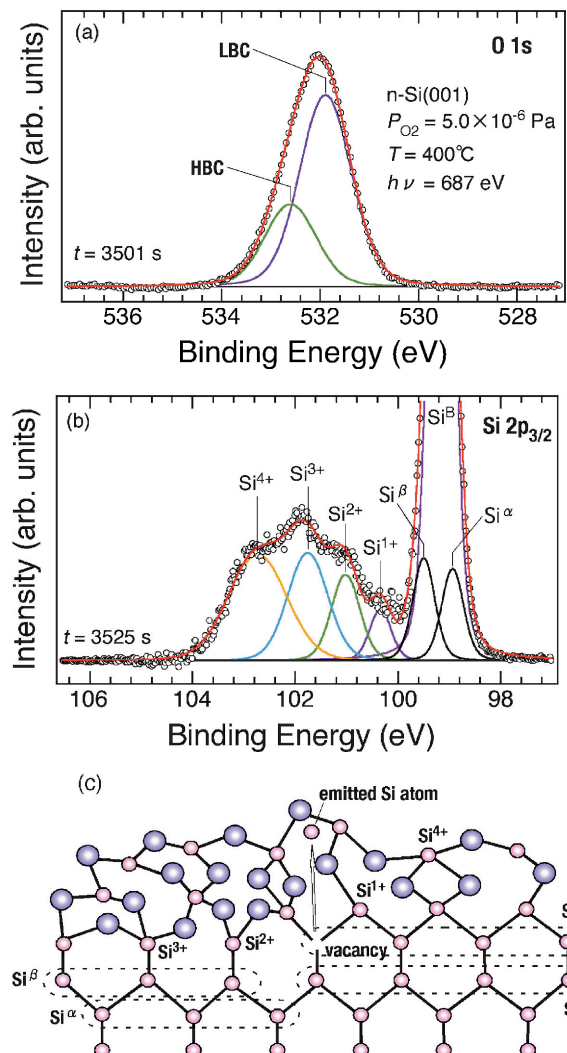


Fig. 1 (a) O 1s and (b) Si 2p_{3/2} spectrum obtained by a least squares fitting analysis to the data with two and seven components, respectively. Oxidation was performed by isothermal annealing at 400°C under an O_2 pressure of 5.0×10^{-6} Pa. (c) Structural model of the $SiO_2/Si(001)$ interface with first and second strained Si layers (Si^β and Si^α).

アブル・リークバルブを用いて反応槽に導入し、Ta リボンヒータで傍熱加熱した n 型 Si(001) 表面を酸化した。酸化中に O 1s と Si 2p 光電子スペクトルを交互に、それぞれ 24 秒と 65 秒で測定した。それぞれのスペクトル形状は Figs. 1(a) と 1(b) に示すように二成分と七成分を用いてピーク分離した [1]。

結果及び考察

Si 2p 光電子スペクトルの解析から得られた酸化状態 (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}) と歪み Si (Si^β , Si^α) の時間発展について、酸化温度 300°C での結果を Fig. 2 に示す。 Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} は O_2 導入後にほぼ同様に出現するが、ほぼ飽和する時間が順次遅くなっている。和 ($\text{Si}^{1+} + \text{Si}^{2+} + \text{Si}^{3+}$) は ~ 2200 秒で飽和し、その後ほぼ一定となっている。このとき Si^{4+} は時間遅れをもって出現するが、 2200 秒後も顕著に増加を持続させている。O 1s 光電子強度の解析か

ら得られた第一層酸化膜形成の完了が ~ 2200 秒であることから、Fig. 2(b) の結果は第二層酸化膜形成が界面サブオキไซด์をほぼ一定に保って、化学量論的な SiO_2 が増加していることを示している。

第一層酸化膜形成過程では未酸化領域の非対称ダイマーに起因する化学シフト成分 (Si_{up} , Si_{down}) が Si^β と Si^α に影響を与えるため [1]、Fig. 2(b) では酸化膜被覆率が 90% 以上の時間から Si^β と Si^α を表示した。第二層酸化膜形成開始 (~ 2200 秒) において、 Si^α よりも Si^β が多く、第二層酸化膜形成の進行とともに Si^β は減少し、 Si^α は増加している。 Si^β と Si^α の起因によれば、第二層酸化膜形成の進行により第一層歪み Si の量の減少もしくは歪みの減少、第二層歪み Si についてはそれぞれの逆方向への変化を示唆している。

酸化温度を 550°C にすると Fig. 3 に示すように、 Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} に比べて、 Si^{4+} が優先的

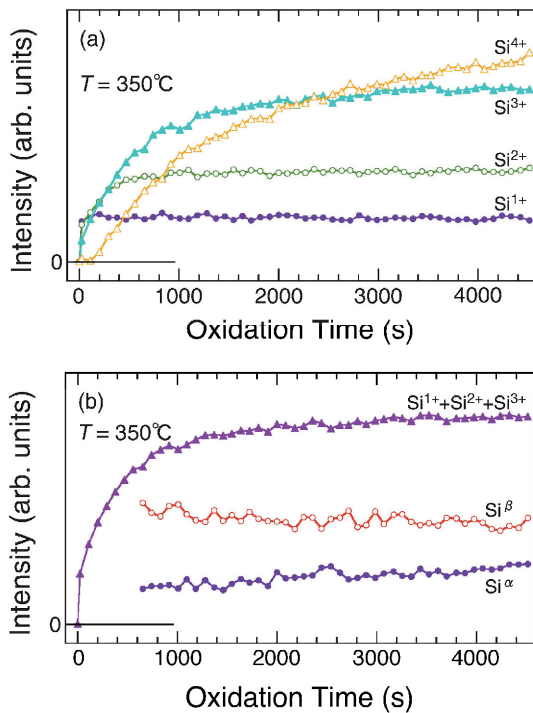


Fig. 2 Time evolution of (a) Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} and Si^{4+} , and (b) the sum of Si^{1+} , Si^{2+} , and Si^{3+} , Si^β and Si^α obtained at an oxidation temperature of 350°C .

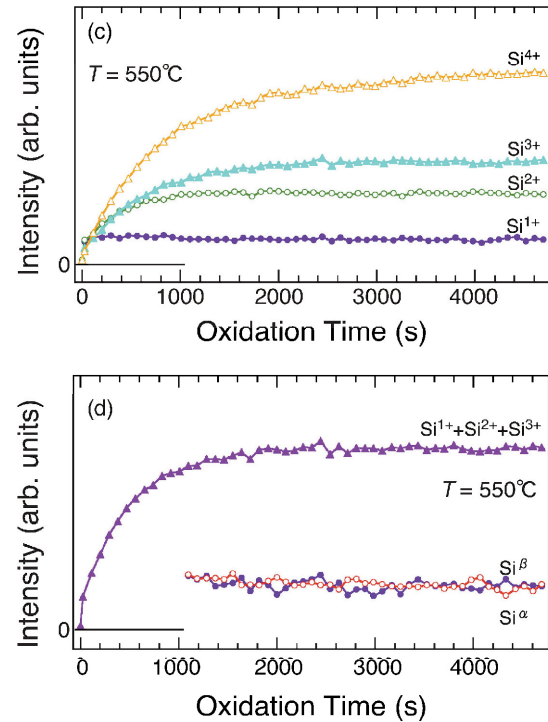


Fig. 3 Same as in Fig. 2, but obtained at 550°C .

に増加するが、第二層酸化膜形成開始後 (~2300 秒) では、300℃ よりも緩やかに増加している。第二層酸化膜成長速度が緩やかになることに対応して、 Si^β と Si^α の変化も緩やかになっている。それに加え、550℃ で第一層酸化膜形成完了時における Si^β が、300℃ に比べて顕著に減少していることに気づく。このとき Si^α の温度依存は、実験誤差内ではほぼ同じである。このように、界面の歪み Si に起因すると考えられる Si^β と Si^α は、酸化時間だけでなく酸化温度に対しても顕著な依存を示す。

O 1s 光電子強度の時間発展から求めた、第二層酸化膜成長の初期速度 $R_{2\text{nd}}$ の酸化温度依存を Fig. 4(a) に示す。 $R_{2\text{nd}}$ は 400℃ 付近に極大をもって増減している。とりわけ、400℃ 以上の温度領域において、温度上昇により $R_{2\text{nd}}$ が減少する傾向は通常の熱活性では説明できない。このような傾向は AES 及び UPS 観察でも見られ [7]、その原因として第一層酸化膜形成による歪みが、仕事関数の測定から示唆された [4]。

Fig. 4(b) において Si^α は温度に依らずほぼ一定であるが、 Si^β は ~400℃ までわずかに増加し、それ以上の温度で明らかに減少し、600℃ では Si^α よりも少なくなっている。このことから、第一層酸化膜形成による第二層歪み Si への酸化温度の影響は無視できるほど小さいが、第一層歪み Si は酸化温度に依存して顕著に変化することが分かった。400℃ 以上での Si^β の減少の原因として、吸着酸素の表面拡散の熱活性のため、吸着酸素の集合による酸化膜成長の寄与が大きくなり、その結果体積膨張による歪みの増加が減少したためであると考えられる [4]。この

ことは、Fig. 4(b) において温度とともに Si^{1+} と Si^{3+} がわずかに減少に、 Si^{2+} が緩やかに増加していることに対して、 Si^{4+} が急増し、かつ 400℃ 付近で増加速度の変化を示していることから支持される。つまり、低温ではダイマー・バックボンドへの吸着酸素のもぐり込

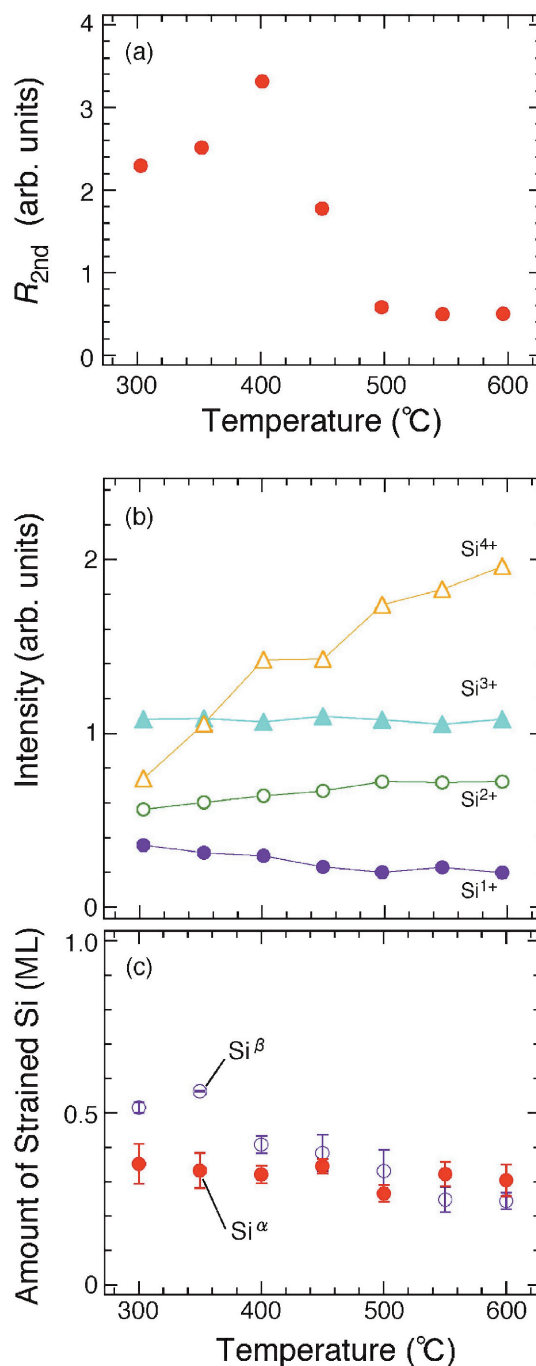


Fig. 4 Temperature dependences of (a) initial growth rate of second oxide layer, (b) Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} and Si^{4+} , and (c) Si^β and Si^α .

みが優先的に起きるので Si^{1+} や Si^{3+} が多く界面に分布しやすくなるが、高温で吸着酸素が動きやすくなることにより、より理想的な $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面での Si^{2+} を多く含むものになり、さらに Si^{4+} が多くなるものと考えられる。

このような Si^β の温度依存は、 R_{2nd} のものと類似している。また、バンドベンディングの変化も第一層酸化膜の形成温度に依存して Si^β と同様の变化を示す [4]。これらの一致は、第一層酸化膜形成で蓄積された「歪み」、さらには「点欠陥」によって、第二層酸化膜の初期成長速度が強く影響されることを示している。この実験結果は、これまで提案している「点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル」を支持している。なぜなら、歪みの減少は点欠陥発生頻度の減少をもたらし、その結果 O_2 分子が解離吸着できる活性サイト（放出 Si 原子、空孔）が減少するので、酸化膜成長速度も減少するためである。

このように高分解光電子分光で $\text{Si}(001)$ 酸化反応をリアルタイムモニタリングすることにより、酸化状態と酸化膜厚の情報と一緒に、歪みと欠陥準位の情報を一緒に得ることができた。それぞれの情報の相関の時間発展から、 $\text{Si}(001)$ 表面での第二層酸化膜形成の反応機構として「点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル」を実験的に検証することができた。

今後の課題

(1) Si 2p 光電子スペクトルの化学シフト成分 (Si^α 、 Si^β) を用いて界面歪みを調べる方法はまだ始まったばかりであり、本研究以外に酸化条件への系統的研究は全くなされていない。そのため、酸化条件だけでなく、

表面感度やエネルギー分解幅などの条件について (Si^α 、 Si^β) の共同を調べ、界面歪み測定法として確率する必要がある。そのことにより、 SiO_2/Si 界面だけでなく、他の Si ヘテロ界面における歪み評価を可能にすると考えられる。

- (2) 本報告の Fig. 4 において、測定点の数が少ないだけでなく、間隔も広い。信頼性を高めるだけでなく、詳細な議論を可能とするために、広範囲の酸化温度について、狭い温度ステップでの観察が必要とされる。
- (3) 次世代 MOSFET のゲート絶縁膜（厚さ：1-2 nm）開発のために、第三、第四、第五層酸化膜形成まで、その反応機構として「点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル」を実験的に検証する必要がある。
- (4) 点欠陥発生による界面電子状態への影響を明らかにするために、n 型と p 型試料について比較するだけでなく、 $\text{Si}(001)$ と $\text{Si}(111)$ 基板についても比較実験が必要とされる。
- (5) 「点欠陥発生を介した統合 Si 酸化反応モデル」中心的役割を担っている点欠陥発生機構を解明するために、酸化の体積膨張による「真性歪み (intrinsic strain)」だけでなく、 SiO_2 膜と Si 基板の熱膨張係数の差による「熱歪み (thermal strain)」の寄与を調べる必要があるとされる。

参考文献

- [1] 高桑雄二, 小川修一, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿, J. Surf. Anal. **13** (2006) 36.
- [2] 寺岡有殿, 吉越章隆, 応用物理 **71** (2002) 1523.
- [3] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **45**

(2006) 7063.

[4] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **44**
(2005) L1048.

[5] S. Dreiner et al., J. Electron Spectrosc. Relat.
Phenom. **144-147** (2005) 405.

[6] O. V. Yazyev et al., Phys. Rev. Lett. **96** (2006)
157601.

[7] Y. Takakuwa, F. Ishida and T. Kawawa, Appl. Surf.
Sci. **216** (2003) 133.