

**Si(110) 表面上の極薄酸化膜形成時における特異な酸化反応過程の
放射光・光電子分光による解析**
**SR-photoemission analysis on the anomaly found in the growth kinetics of
ultrathin oxide film on Si(110) surface**

末光眞希^a、富樫秀晃^a、加藤 篤^a、長谷川 智^a、後藤成一^a、中野卓哉^a、山本喜久^a、
寺岡有殿^b、吉越章隆^b

Maki Suemitsu, Hideaki Togashi, Atsushi Kato, Satoshi Hasegawa, Seiichi Goto, Takuya Nakano,
Yuden Teraoka, Akitaka Yoshigoe

^a 東北大学学際科学国際高等研究センター、^b 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、リアルタイム放射光光電子分光を用いて調べた。その結果、同表面では Si(001) など他の表面では見られない急速初期酸化現象が生じることを見出した。この急速初期酸化現象は、Si(110)-16×2 再構成に関連する Si 2p サブピークの減少を伴うことから、これが Si(110)-16×2 再構成表面の基本構成要素であるペンタゴンペアの優先酸化によって引き起こされるものと示唆される。

Initial oxidation of Si(110)-16×2 clean surface, a key technology in the next-generation CMOS technology, has been studied by real-time synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SR-XPS). As a result, a rapid initial oxidation regime was found to exist on this surface, which is not present on other crystal orientations like Si(001). The rapid initial oxidation is accompanied by decrease of the Si 2p subpeak that is related to Si(110)-16×2 reconstruction, suggesting the preferential oxidation at the pentagon pair, the building block of the 16×2 reconstruction, being the major cause for this rapid initial oxidation.

背景と研究目的

Si(110) 面は正孔移動度が Si(001) 面と比較して 1.5 ~ 2.5 倍高く、次世代の高速デバイスへの適用に向けて多くの研究者の注目を集めている [1]。さらに同表面は、非プレーナ型 3 次元構造トランジスタの活性面に用いられる面方位としても注目を集めている [2]。このような重要性にも関わらず、Si(110) 面の

酸化過程の詳細は未解明のままである。このように半導体デバイス的高速化・高集積化・低消費電力化の観点から注目される Si(110) 面であるが、CMOS プロセスの基本となる酸化過程に関する研究はこれまでほとんど行われてこなかった。デバイスの超高集積化の要求を受け、現在導入が進められている high-k 絶縁膜では、high-k 膜と Si 基板との界面に約

0.8 nm の均一な極薄酸化膜が必要とされている。今後 Si(110) を用いたデバイスプロセスを構築するに当たっては、Si(110) 面の初期酸化過程の解明と制御が必須である。このような背景のもと、我々は Si(110) 表面のドライ初期酸化過程をリアルタイム放射光光電子分光法 (SR-XPS) により観測し、酸化時における O 1s および Si 2p スペクトルの振る舞いを調べた。

実験

SR-XPS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 BL23SU 表面化学実験ステーションにて行った。使用した基板は B ドープの p 型 Si(110) 基板で、抵抗率は 8~12 Ω cm である。基板はウェット処理の後、UV 光によるオゾン洗浄を行い、真空装置内で 1000~1200°C で数回フラッシングすることにより清浄表面を得た。酸化は、酸素圧力 10^6 ~ 10^4 Pa 台の酸素を基板温度 500~670°C の Si(110) 基板に照射するバックフィリングモードにて行った。

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 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 1.1×10^6 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 1.2 L (1 L= 1.3×10^4 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確認出来る。O 1s スペクトル積分強度の uptake 曲線を図 2 に示す (白丸)。酸素照射量 1.2 L で既に飽和値の 3 割から 4 割の酸素が吸着している。比較のため、同図には、同様の酸化条件で Si(001) 面を酸化したときの O 2p スペクトルの uptake も併せて示した (黒線)。同曲線は原点から立ち上がるラングミュア型の uptake 曲線を示す。このように、Si(110) 面の酸化は、酸素照射量数 10 L 以下の初期酸化において Si(001) 面の酸化より有意に速い急速初期酸化を示す。この急速初期酸化現象は他の面方位には見られない Si(110) 面酸化の特徴である。この急速初期酸化現象の微視的基礎を探るため、さらに Si 2p スペクトルの解析を行った。Si 2p スペクトルにも O1s スペクトルと同様に酸化開始直後に変化が見

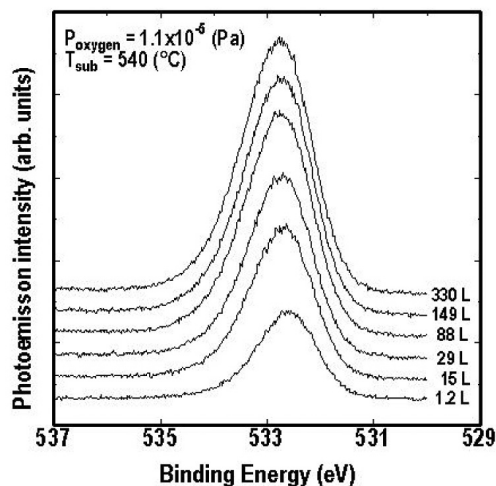


Fig. 1 Time evolution of O1s photoemission spectra.

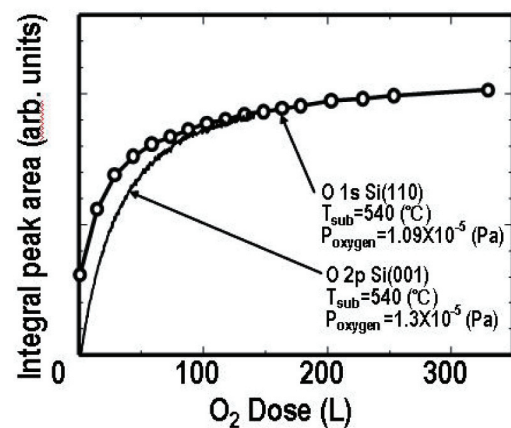


Fig. 2 Oxygen uptake curves on Si(110) (open circles) and Si(001) (solid line) surfaces.

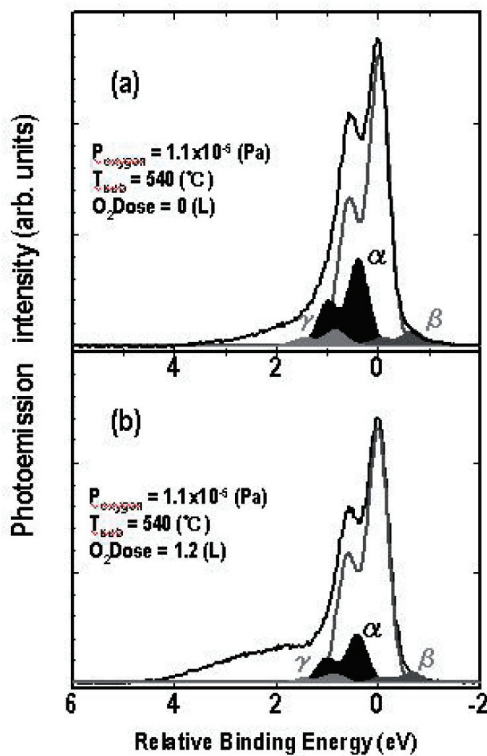


Fig. 3 Photoemission spectra of Si 2p core level from a surface (a) before and (b) after O₂ exposure of 1.2 L.

られた。図 3(a) に酸化前の Si(110)-16×2 表面からの Si 2p スペクトルを示す。Grill ら [3] の報告に従って、Si⁰⁺ 成分を α (+0.42 ± 0.03eV)、 β (-0.63 ± 0.02eV)、 γ (+0.83 ± 0.04eV) なる 3 個のサブピークを含む 4 つのピークに分離した結果も併せて示した。Grill らによると、 α ピークは基板温度 700°C 以上で強度が減少し、これが 16×2 再配列構造の消失と同期することから、 α ピークは同再配列構造に由来すると考えられる。そこで α ピークとバルク Si⁰⁺ ピークの積分強度比 ($I_{\alpha}/I_{\text{bulk}}$) を酸化前後で比較したところ、酸素照射前に 0.30 であった同比が、わずか 1.2 L の酸素照射で 0.19 にまで減少した。同比はその後、15 L 照射でも 0.18 と、1.2 L 照射時と同程度の値を示すことから、 α ピークは急速初期酸化現象に同期して急速に減少すると言える。一方 LEED や STM での観測によると、540°C 近傍で酸化し

た場合、わずか数 L の酸素を照射しただけでも 16×2 構造が消滅する [4]。これらのことから、Si(110) 表面の急速初期酸化は同表面の 16×2 再配列構造の消失と密接に関連していることが示唆される。Si(110)16×2 再配列構造としては、これまでにいくつかの構造が提案されてきた [5-6] が、現在では An らが提案する ATI(Adatom-tetramer-interstitial) モデルが最も有力であるとされている [7]。ATI モデルによると、Si(110) 清浄表面は、5 個のアドアトムが環状のクラスタ (ペンタゴン) を形成し、これら 2 個のクラスタが対となったペンタゴンペアが [-112] 方向に並ぶことで 16×2 再配列構造が構成される。ペンタゴンペアを含む Si(110)-16×2 再配列構造は ~700°C 付近で 1×1 構造に相転移することが RHEED や STM[8]、あるいは XPS[3] による研究から明らかになっている。先にも述べたように Si 2p α ピークの強度も ~700°C 付近で減少するから [3]、 α ピークは Si(110)-16×2 清浄表面に存在するペンタゴンペアを構成する Si 原子に関連している可能性が高い。実際 STM による Si(110) 面高温初期酸化過程の観察では、酸化開始直後に酸素原子がペンタゴンペアに優先的に吸着する傾向が確認されている [9]。以上のことから、Si(110)-16×2 面の急速初期酸化は、同表面のペンタゴンペアを構成する Si 原子の優先酸化により生じている可能性が高いと考えられる。

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ンेटイクスは、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, p. 38.
- 3) L. Grill, A. Santoni, S. Prato, L. Petaccia, Modesti: Surface. Science, **474** (2001) 55.
- 4) 富樫秀晃 他., 第 67 回応用物理学会学術講演会, 31a-k-5/ II .
- 5) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, M. C. Schabel, L.-E. Swartz: Phys. Rev. B **47** (1993) 9589.
- 6) H. Kim, N. Taylor, T. Spila, G. Glass, S. Y. Park, J. E. Greene, J. R. Abelson: Surface Science, **380** (1997) 496.
- 7) T. An, M. Yoshimura, I. Ono, K. Ueda: Phys. Rev. B **61** (2000) 3006.
- 8) Y. Yamamoto: Surface Science, **313** (1994) 155.
- 9) H. Togashi, Y. Takahashi, A. Konno, H. Asaoka, M. Suemitsu, (submitted to JJAP).