

## 分子線法によるシリコン表面の酸化反応機構の解析

杵淵 郁也

### 1. 緒言

半導体素子の微細化に伴って、製膜プロセスにおいてより精密な寸法制御が求められている。また、微細構造は熱損傷を受けやすいため、プロセスの低温化も同時に必要とされている。これらの課題を実現するためには表面反応の制御技術が重要であり、詳細な反応機構、とりわけ反応の動的過程に関する理解が不可欠である。

特にシリコン表面の酸化反応は、ゲート絶縁膜の製造過程として工学的に重要な反応であり、基礎・応用の両側面からこれまでも多くの研究がなされてきた。近年、西口ら<sup>(1)</sup>は、高濃度オゾン雰囲気下では酸化膜の成長速度が著しく増加し、プロセス温度を 200~500K 下げても従来の酸素雰囲気下での熱酸化と同等の成長速度が得られることを示した。

しかし従来の研究<sup>(1-6)</sup>では、気相におけるオゾンの分解反応が顕著に起こる実験系で測定を行っており、シリコン表面まで到達するオゾンの濃度が反応容器形状などの装置特有の事情により変化してしまうため、反応条件が明らかでないという問題があった。このため、オゾンによる酸化膜の成長速度は報告によって大きくばらついている。また、反応機構に関しても、加熱されたシリコン表面上でオゾンが熱分解することにより生じた酸素原子が反応を促進していると考えられてはいるが、詳細は明らかになっていない。

今後、効率的なプロセス設計を実現するためには、反応機構の詳細を理解することが必要不可欠である。そこで本論文では、オゾンガスによるシリコン表面の酸化反応について、分子線法を用いた解析を行った。超高真空中に保持された試料表面に分子線としてオゾンを供給することで、気相反応の影響を排除した測定が実現できるので、表面反応過程のみを明確に捉えることが可能となった。

### 2. 昇温脱離分析法による初期酸化過程の解析

オゾンによるシリコン表面の初期酸化過程を調べるために、シリコン(100)清浄表面に対して分子線の照射により酸化を行い、生成された表面酸化層を昇温脱離分析法により解析した。実験に用いた清浄表面は、RCA 洗浄を行った試料を超高真空中で約 1000°C まで加熱して表面の酸化膜を除去することにより用意した。分子線照射時の表面温度は 400°C である。試料表面の酸化にはオゾン/酸素混合ガス分子線（オゾン濃度 5.1%）を用いた。さらに比較のために、純酸素分子線による測定も行った。

分子線照射後の表面を一定速度で昇温すると、酸化層が熱分解することで生成される SiO 分子の脱離スペクトルが測定できる。得られた脱離スペクトルから酸素被覆率と表面酸化

層の構造を評価した。

本論文で測定を行った酸素被覆率 3ML ( $2 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>) 未満の表面では、分子線照射時間に対する酸素被覆率の増加は修正ラングミュア型吸着式に従った。吸着曲線の傾きから初期吸着確率を求めると、酸素被覆率が 0 の表面にはオゾン 1 分子の衝突に対して酸素原子が 1 個表面に吸着することが分かった。酸素原子の初期吸着確率がほぼ 1 であるという報告<sup>(7)</sup>を考慮すると、表面に入射したオゾンはほぼ全て酸素原子と酸素分子に解離しており、酸素原子はシリコン表面の反応サイトに結合するが、他方の酸素分子は大半が表面と反応せずに脱離すると結論される。

オゾンにより酸化された表面の脱離スペクトルは、酸素分子により酸化された同被覆率の表面と比べて高いピーク温度を示した。従って、オゾンを用いて酸化した表面はより安定な結合状態を取ることが分かった。第一原理計算<sup>(8)</sup>によると、酸素分子が解離吸着する際の反応障壁は、ダイマーの架橋位置には存在せず、ダイマーのバックボンドサイトには 0.8eV、さらに 1 層下のサブサーフェスバックボンドには 2.4eV である。このため酸素分子線により表面を酸化したときには、酸化される反応サイトはダイマーの架橋位置とバックボンドが主となる。これに対してオゾンの場合には、表面で生じた酸素原子が大きな反応障壁無しにサブサーフェスバックボンドまで酸化することができるため、より安定な構造が形成される。

表面酸化層の構造についてさらに詳細に評価を行うために、脱離スペクトルから脱離の反応速度を求めた。その結果、SiO 分子の脱離は 1 次反応であり、反応速度はおおむねアレニウス式に従うことが確認された。しかし、活性化エネルギーと頻度因子は見掛け上、初期酸素被覆率に依存して大きく変化する。このような脱離速度の振る舞いを説明するために、次のような反応モデルを提案した。シリコン表面の初期酸化は島状に進む<sup>(9)</sup>ことを考慮に入れ、SiO 分子の脱離が島の縁の部分から起こると仮定する。すると、全吸着原子のうち脱離反応に寄与できる原子の割合は、表面の被覆率に依存して変化する。SiO 脱離素反応の反応速度は被覆率によらず、1 組の活性化エネルギーと頻度因子によるアレニウス式で表されるものとする。以上のモデルにより、実験で見られた脱離速度の被覆率依存性が再現できた。

### 3. 分子線散乱測定によるアクティブ酸化反応機構の解析

表面温度が高いときには、分子線の入射により生じた酸化物の寿命は非常に短く、速やかに SiO 分子として脱離する。このような酸化形態はアクティブ酸化と呼ばれる。アクティブ酸化では表面の酸素原子被覆率が非常に低い状態に保たれるため、シリコン原子が露出した表面とオゾンとの相互作用を調べることが可能である。

本研究では、高濃度オゾン分子線（オゾン濃度約 60%のオゾン/酸素混合ガスをヘリウムで希釈）を温度 1033-1153K のシリコン表面に照射して測定を行った。分子線を回転式チョッパーにより変調した際の SiO 分子脱離量の時間変化を調べることで、表面反応の動

的過程を解析することができる。

分子線の変調に含まれない周波数成分は SiO 分子の測定信号においてノイズレベルとなっており、表面反応機構が線形システムで表されることが確認できた。表面伝達関数の周波数特性から、高濃度オゾン分子線によるシリコン表面のアクティブ酸化反応は、酸素分子線による反応の場合と同様に 2 段階 1 次反応機構となっていることが示された。速い反応速度は分子の吸着から脱離前駆体生成までの 1 段目の反応過程に、遅い反応速度は脱離前駆体から SiO 分子が脱離する 2 段目の反応過程に対応する。

2 段目の反応速度は、比較的溫度が低い場合を除いて、オゾン分子線による反応と酸素分子線による反応でほぼ同一の値となった。従って、いずれの場合にも同じ構造を持つ脱離前駆体が生成されていることが分かる。

これに対して、1 段目の反応過程は酸素分子線の場合と比較して 2 倍以上速い反応速度で進むことが分かった。入射したオゾンは表面において分解し、酸素原子と酸素分子が生じる。従って、脱離前駆体生成には酸素原子が関与する反応経路と酸素分子が関与する反応経路があり、測定された反応速度はこれら 2 つの反応経路を平均化したものに対応している。酸素原子によるアクティブ酸化反応では脱離前駆体の生成反応が非常に速く進み、実質的に 1 段階反応となることが報告されている<sup>(7)</sup>。オゾンによる反応においても、この酸素原子が関わる反応経路により脱離前駆体の生成が促進されている。

シリコン表面に入射するオゾンの反応確率は、基本的には溫度によらず一定である。高濃度オゾン分子線を照射した際の SiO 分子生成量は、入射分子線流束あたりで比較すると純酸素分子線の場合の約 5 倍であり、高い反応性を持つことが確認された。

表面溫度が比較的低い条件では、SiO 分子の脱離速度低下に伴って酸素被覆率の時間平均量が増加する。前節の昇温脱離測定からも示唆されるように、酸素被覆率の高い表面では酸素分子の反応確率は大幅に低下する。これに対して、酸素原子の反応確率はそれほど低下しないため、脱離前駆体生成に関して酸素原子が関与する反応経路が支配的となる。従って、1 段目の反応速度が表面溫度の高いときよりも大きくなる逆転現象が見られる。

#### 4. 結言

オゾンによるシリコン表面の酸化反応について、分子線を用いた実験により反応機構を解析した。昇温脱離分析法と反応性散乱測定の結果から、表面酸化層の成長と熱分解の両方において、オゾンが表面で解離することで生じる酸素原子が反応の形態を大きく変えていることが明らかになった。

#### 参考文献

- (1) T. Nishiguchi et al., Appl. Phys. Lett., **81** (2002), 2190-2192.
- (2) T. Nishiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005), 118-124.
- (3) Z. Cui et al., J. Electrochem. Soc., **150** (2003), G694-G701.

- (4) A. Kazor et al., Appl. Phys. Lett., **65** (1994), 412-414.
- (5) A. Kazor et al., Appl. Phys. Lett., **63** (1993), 2517-2519.
- (6) S. C. Chao et al., J. Electrochem. Soc., **136** (1989), 2751-2752.
- (7) J. R. Engstrom et al., Phys. Rev. B, **41** (1990), 1038-1041.
- (8) K. Kato et al, Phys. Rev. Lett., **80** (1998), 2000-2003; K. Kato et al., Phys. Rev. B, **62** (2000), 15978-15988.
- (9) T. Engel, Surf. Sci. Rep., **18** (1993), 91-144.