

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05260

研究課題名(和文)非熱平衡状態における表面反応速度論：表面計測法を用いた歪みと速度の同時観察

研究課題名(英文)Surface reaction kinetics in no-thermal equilibrium states: Simultaneous observation of strain and reaction rate by surface analysis methods

研究代表者

高桑 雄二 (TAKAKUWA, Yuji)

東北大学・マイクロシステム融合研究開発センター・特任教授

研究者番号：20154768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：急昇温・急冷によりSiO₂/Si(001)界面での酸化促進を見出し、SiO₂成長速度と酸化誘起歪みの同時計測からSiO₂膜とSi基板の熱膨張係数の相違から生じる点欠陥発生が原因であることを示した。SiO₂/Si界面の空孔は多数キャリア捕獲により化学反応活性を増し、化学吸着したO₂分子は少数キャリア捕獲によりSiO₂形成される。一度のO₂分子捕獲でSiO₂形成する一段階酸化反応経路と、二度行われる二段階酸化反応経路が競合して進行する。0.1s光電子スペクトル解析から求めた化学吸着したO₂分子存在量は酸化速度との直線的相関を示し、一段階および二段階酸化反応経路モデルが妥当であることを証明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ドライ酸化においてSiO₂体積膨張にともなうSiO₂/Si界面での点欠陥発生(空孔+放出Si原子)がO₂分子の解離吸着サイトとして機能すること、その化学反応活性の発現のためにはSi基板からの多数キャリアと少数キャリアの捕獲が不可欠であることを解明した。このように酸化誘起歪みによる点欠陥発生・消滅の繰り返しは、恰もSiO₂/Si界面でのO₂反応の“触媒”として欠陥が機能していることを重要な発見である。先端デバイスのゲートスタックにおいて、欠陥を消費しながらSiO₂膜形成が進行する本研究のモデルは、デバイスの高信頼性・低消費電力などの実現のために実用的寄与をなすものである。

研究成果の概要(英文)：Simultaneous observation of SiO₂ growth rate (dX₀/dt) and amount of strained Si atoms in Si dry oxidation at SiO₂/Si(001) interfaces revealed that the oxidation rate enhancement due to rapid cooling as well as due to rapid temperature raising is caused by the point defect generation resulting from the difference of thermal expansion coefficient between Si and SiO₂. It was found that vacancies present at SiO₂/Si interfaces are chemically activated for O₂ through trapping of majority carriers and the resultant chemisorbed O₂, O₂(chem), are dissociated by additional trapping of minority carriers, leading to SiO₂ growth. The vacancy-promoted SiO₂ growth model is consisted of a single step oxidation loop A with once O₂ dissociation and a double step oxidation loop B with twice O₂ dissociation. The amount of O₂(chem) estimated from 0.1s spectra showed a good linear correlation with dX₀/dt, giving clear evidence for the vacancy-promoted SiO₂ growth model with reaction loops A and B.

研究分野：薄膜および表面界面物性関連

キーワード：光電子分光法 リアルタイム計測 酸化反応キネティクス 酸化誘起歪み 準安定吸着酸素分子 少数キャリア 多数キャリア 欠陥準位

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

FinFET や GAAFET などの先端半導体デバイスにおいて、ゲートスタックの高信頼性・低消費電力・高機能化・高密度集積化のために MOSFET チャンネルに極薄 SiO₂ 膜(~1 nm)/Si 界面が不可欠とされている。低欠陥密度の SiO₂/Si 界面は今なお、Si 基板と O₂ 分子との反応によるドライ酸化プロセスでしか作成できない。そのため Si ドライ酸化は長い研究開発の歴史と数多くの論文が発表されているが、SiO₂ 成長と界面欠陥の挙動は個別に取り扱われ、互いに関連はないものと長く考えられてきた。

ここでドライ酸化による SiO₂ 成長は極めて遅いことに着目する必要がある、1 気圧の O₂ ガス雰囲気では 1200°C で 30 時間の長時間ドライ酸化でも SiO₂ 膜厚 (X_0) は ~1 μm に過ぎない。これに対して清浄 Si 表面は極めて化学活性が高く、その原因は未結合手 (欠陥準位) が存在するためである。未結合手を水素で終端すると、Si 表面は単原子層の水素で被覆されているにもかかわらず大気中でも数日間も酸化されない。これらの結果は SiO₂/Si 界面でも欠陥準位が O₂ 解離吸着と関係することを強く示唆しており、ドライ酸化における点欠陥の役割を解明することが必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究ではドライ酸化における酸化誘起歪による点欠陥発生が SiO₂ 成長に及ぼす影響を調べ、欠陥準位での O₂ 解離吸着過程を解明することを目的とする。ここで Si 中の vacancy は 4 本の未結合手が関与し、それらは線型結合して分子結合を形成し、4 個の電子に占有されるので二つの孤立電子対をもたらす (V^0)、O₂ 吸着に対して不活性となる[1]。多数キャリアとして n-Si では電子、p-Si では正孔を捕獲することにより、それぞれ V^- と V^+ となり不対電子の軌道が現れるので、O₂ 吸着に対して化学活性をもつ。この時 SiO₂/Si 界面に存在する V^- と V^+ によりバンドベンディングがもたらされ、n-Si では上向き (upward)、p-Si では下向き (downward) の変化 (ΔBB) となる。したがって本研究では dX_0/dt 、歪み Si 原子、 ΔBB 、O₂(chem) をリアルタイム XPS で追跡することにより、それらの相関から提案した Si 酸化反応モデルの実験的に検証することを目的とする。

3. 研究の方法

Si 酸化反応過程のリアルタイム XPS 観察は SPring-8 の BL23SU に設置された表面化学反応解析装置を用いて行なった[2]。光エネルギーは 700 eV を用いた。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 Si 2p_{1/2} 成分を除去して Si 2p_{3/2} 成分を求め、それから Shirley 法を用いてバックグラウンドを除去した[1]。その後 Si 2p_{3/2} 光電子スペクトルを 10 成分でピーク分離した: S (up-dimer Si)、SS (down-dimer Si)、S' (第 2 層の歪み Si)、Si^B (Si 基板の Si)、Si^α (圧縮歪みをもつ Si)、Si^β (引っ張り歪みをもつ Si)、Si¹⁺ (1 個の O と結合した Si)、Si²⁺ (2 個の O と結合した Si)、Si³⁺ (3 個の O と結合した Si)、Si⁴⁺ (4 個の O と結合した Si)。ここで簡単化のために S' と Si^β の化学シフトは同じとした。それぞれの光電子強度を Si^B のもので規格化して I_S 、 I_{SS} 、 $I_{Si\alpha}$ 、 $I_{Si\beta}$ 、 I_{Si1+} 、 I_{Si2+} 、 I_{Si3+} 、 I_{Si4+} を求めた。O 1s 光電子スペクトルは Active Shirley 法を用いてバックグラウンド除去と 5 成分でのピーク分離を一緒に行った [3]。

4. 研究成果

(1) 急昇温・急冷による SiO₂ 膜の成長促進[1]

図1では酸素圧力 (P_{O_2}) を一定に保持し、 $T = 300^\circ\text{C}$ で n-Si(001)表面酸化を開始し(領域 I)、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面での酸化進行途中で温度を 500°C まで昇温(領域 II)、その後室温まで急冷した(領域 III)。急昇温速度は $0.75^\circ\text{C}/\text{s}$ 、急冷速度は $0.92^\circ\text{C}/\text{s}$ であった。急昇温により $I_{\text{Si}^{4+}}$ が急増後に緩やかな増加となっているが、急冷しても $I_{\text{Si}^{4+}}$ の増加が見られるよう。後者の傾向は一般の化学反応速度の温度依存、つまり化学反応の活性化障壁モデルを用いて説明することは困難である。このとき $I_{\text{Si}\alpha}$ と $I_{\text{Si}\beta}$ は急昇温により共に急減し、 500°C ではほぼ一定に保たれている。急冷により両者は急増し、室温においても緩やかに増加している。さらに急昇温と急冷による $I_{\text{Si}\alpha}$ と $I_{\text{Si}\beta}$ の急変に対応して、 ΔBB は急峻な変化を示している。

熱平衡状態にあるドライ酸化の温度依存では、 dX_o/dt が $(I_{\text{Si}\alpha} + I_{\text{Si}\beta})$ に比例することが報告された[1]。この理由として、 $(I_{\text{Si}\alpha} + I_{\text{Si}\beta})$ に比例して点欠陥が発生し、 SiO_2/Si 界面に留まる空孔が O_2 解離吸着サイトとして機能するからと説明された。これに対して図1の非熱的な急昇温過程では $(I_{\text{Si}\alpha} + I_{\text{Si}\beta})$ が減少しているにもかかわらず SiO_2 成長が促進されている。これはドライ酸化における酸化誘起歪みの役割を否定する現象ではなく、急昇温により点欠陥発生が促進されて $(I_{\text{Si}\alpha} + I_{\text{Si}\beta})$ が減少し、その結果生じた多量の空孔が O_2 解離吸着を促進したと考えられる。ここで重要なことは点欠陥発生係数が昇温により増加することに加え、 SiO_2/Si 界面での熱膨張係数の違いによる熱歪みの寄与を考慮することが必要である。 SiO_2 膜と Si 基板の熱膨張係数は、それぞれ $0.5 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ と $2.5 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ である。

500°C から室温への急冷により $I_{\text{Si}\alpha}$ と $I_{\text{Si}\beta}$ が共に急増している。領域 II の 500°C での熱平衡状態では SiO_2/Si 界面の熱応力は無視できるが、室温への急冷において SiO_2 膜に比べて Si 基板の堆積縮小が大きいので熱応力が発生し、 SiO_2 膜に圧縮応力、Si 基板に引っ張り応力が加わることになる。これは $I_{\text{Si}\beta}$ の顕著な増加をもたらすことが期待され、 $I_{\text{Si}\alpha}$ と $I_{\text{Si}\beta}$ が共急増しているが $I_{\text{Si}\beta}$ の増加割合が大きいことと一致する。 $I_{\text{Si}\alpha}$ と $I_{\text{Si}\beta}$ が共に増加していることは急冷による熱応力が $I_{\text{Si}\beta}$ だけでなく $I_{\text{Si}\alpha}$ の増加ももたらすことを意味している。これは原子レベルで見ると引っ張り歪み Si 原子の隣は圧縮歪み Si となり、全体として引っ張り歪み Si の増加となっている ($I_{\text{Si}\beta} > I_{\text{Si}\alpha}$)。 ($I_{\text{Si}\alpha} + I_{\text{Si}\beta}$) の増加により点欠陥発生頻度が増し、その結果冷却にもかかわらず $I_{\text{Si}^{4+}}$ の急増がもたらされたのである。

(2) X線照射による SiO_2 膜の成長促進[4]

ドライ酸化において光照射(可視光、紫外線、X線)だけでなく、Si 基板の不純物濃度の増加によっても SiO_2 成長が促進されることが知られている[1]。この現象は Si と O_2 の直接反応に基づく酸化反応モデルでは全く説明できず、 O_2 分子の光吸収により生成される酸素ラジカル/酸素イオンの寄与とされている。不純物濃度に依存した SiO_2 成長促進は Deal-Grove モデルの範疇では界面反応の関与が指摘されているが、具体的な原因は解明されていない。

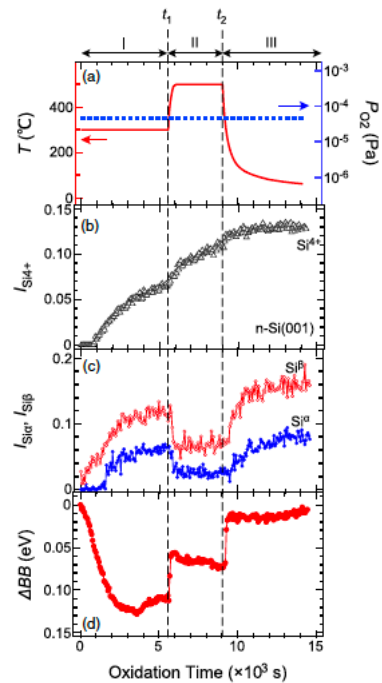


図1(a)急昇温・急冷のシーケンス、(b) Si^{4+} 成分、(c) Si^α 、 Si^β 、(d) バンドベンディングの変化。

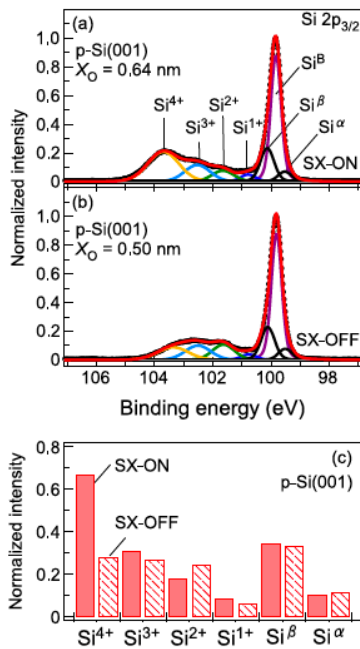


図2 ドライ酸化へのX線照射効果：
酸化中に連続的にX線照射（SX-ON）とX線照射なし（SX-OFF）。

分離され、界面の欠陥準位の電荷が保証されるためバンドベンディングが平坦化される減少である。この効果を確認するためドライ酸化中にX線照射を時間感覚を変えてOFFにした。SiO₂/n-Si(001)界面ではX線OFFでバンド曲がり現象ではなく増加し、この傾向はOFF時間が長くなるにつれ増加している。X線ONによりバンド曲がりは緩やかに減少している。このことはX線照射 ($h\nu = 700$ eV) により光起電力効果が生じていないことを意味する。バンド曲がりの増大は、X線OFFの期間中にVが増加したことを示唆している。このことは多数キャリアの増加 ($V^0 + e^- \rightarrow V^-$)、もしくは少数キャリアの減少 ($V^- + h^+ \rightarrow V^0$) を意味している。いずれにしろ再結合に関与するキャリアとして、SiO₂/Si界面でSiO₂膜に染み出したSi電子状態の寄与を検討した。

X線照射のON-OFF実験から解明した多数キャリアと少数キャリアの役割を考慮して一段階酸化反応ループA(図3)と二段階酸化反応ループB(図4)を提案した。以下ではn-Si(001)について述べる。ループAでは多数キャリア捕獲により出現したV⁻に吸着したO₂(chem)は電荷中立のために少数キャリア捕獲を経てSiO₂形成に至る。このとき形成さ

p-Si(001)とn-Si(001)表面酸化を $T = 400^\circ\text{C}$ に保ったまま $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-5}$ Pa で120分間行い(表面酸化領域)、O₂ガスを30分間排気した後、 $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ Paとして210分間酸化した(界面酸化領域)。この全ての酸化過程を連続的にXPS観察して後に得られたSi 2p_{3/2}光電子スペクトル(SX-ON)と、酸化終了後にXPSのためのX線 ($h\nu = 700$ eV、サイズ: $\sim 300 \times \sim 700 \mu\text{m}^2$) 照射領域から1mmずらした位置で得られたもの(SX-OFF)を比較して図2に示す。ピーク分離により得られた成分毎のヒストグラムから、ドライ酸化中にX線照射することによりI_{Si4+}が明瞭に増加している。

その原因として半導体表面への光照射により光起電力効果を検討した。光起電力効果とは光吸収に

より励起されたキャリアが

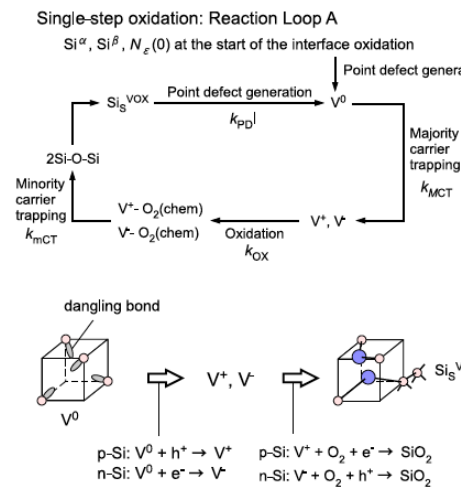


図3 一段階酸化反応モデル。

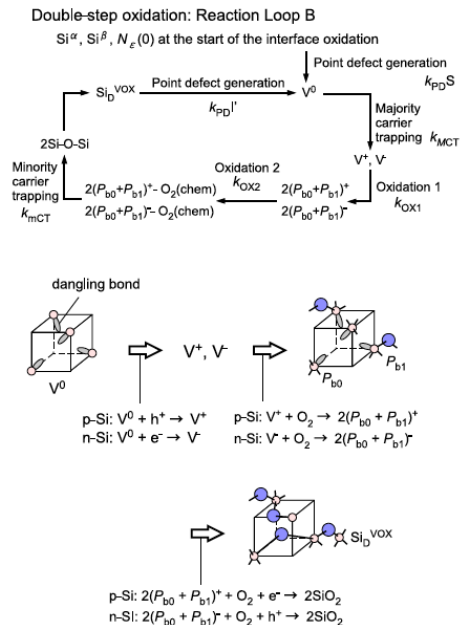


図4 二段階酸化反応モデル。

れた Si-O-Si 結合間の立体障害のために大きな酸化誘起歪が生じ、高い頻度での点欠陥発生をもたらす。これにより生じた V^0 がループ A の繰り返しをもたらし、 SiO_2 の継続的な成長を可能とする。このようにループ A では V^0 が“再生可能な持続的触媒”のような役割を担っている。ここで図 10 の吸着配置の $\text{O}_2(\text{chem})$ は短寿命であり、少数キャリア捕獲がなされない場合、容易に解離してバッドボンドに潜りこみ $2(P_{b0} + P_{b1})$ 状態となる。ここで P_{b0} はバッドボンドに Si-O 結合のない Si 原子の未結合手、 P_{b1} はバッドボンドに一個の Si-O 結合をもつ Si 原子の未結合手であり、 $2(P_{b0} + P_{b1})$ 状態ではそれらのいずれかに電子が一個付与されて孤立電子対を形成している。欠陥準位の考察から $2P_{b0}$ のどちらか、もしくは両者間を時間的にホッピングして電子が付与されていると考えられる。そのため 2 回目の O_2 吸着は孤立電子をもつ活性な P_{b1} で生じ、 $P_{b1}\text{-O}_2(\text{chem})$ 状態が出現することになる。この状態ではバッドボンドに Si-O 結合をもつので寿命は長く、少数キャリア捕獲により解離が進行し 2SiO_2 形成となる。これはループ B の一部であり、 $\text{O}_2(\text{chem})$ の寿命と少数キャリア捕獲時間の大小によりループ A はループ B に分岐する。

(3) $\text{SiO}_2/\text{n-Si}(001)$ 界面での $\text{O}_2(\text{chem})$ の挙動の観察[3]

図 3 と 4 で提案した Si 酸化反応モデルにおいて、 $\text{O}_2(\text{chem})$ が反応速度だけでなく、ループ A/B 分岐において重要な役割を担っている。そのため本研究では $\text{O}_2(\text{chem})$ を実験的に観察することにより、提案した Si 酸化反応モデルを速度論的に考察した。

O 1s 光電子スペクトル解析から

で求めた I_{e+d} は表面成分 I_{surface} ($\text{ins-paul}(\text{SiO}_2)$) だけでなく界面成分 $I_{\text{interface}}$ ($P_{b1}\text{-paul}$) の和となり、次式が得られる。

$$\exp(X_0/\lambda \cos 30^\circ) I_{e+d} = a \cdot \exp(X_0/\lambda \cos 30^\circ) N_{\text{ins-paul}(\text{SiO}_2)} + c \cdot dX_0/dt. \quad (1)$$

$\exp(X_0/\lambda \cos 30^\circ) I_{e+d}$ と dX_0/dt は大変に良い直線的相関を示す (図 5)。これはループ B の界面酸化反応が $N_{P_{b1}\text{-paul}}$ で律速されていることを示している。切片は $a \cdot \exp(X_0/\lambda \cos 30^\circ) N_{\text{ins-paul}(\text{SiO}_2)}$ に対応し、放出 Si 原子も $\text{O}_2(\text{chem})$ と関係することを意味している。しかし、その解離による SiO_2 成長にともなう堆積膨張は、 SiO_2 ネットワークで緩和してしまい点欠陥発生をもたらすことはなく、ループ B の駆動力とはならない。

<引用文献>

- [1] S. Ogawa, A. Yoshigoe, J. Tang, Y. Sekihata, and Y. Takakuwa, *Jpn. J. App. Phys.* **59**, 2020, SM0801 (42 pages).
- [2] 高桑雄二、小川修一、吉越章隆、放射光 **35**, 2022, 158-171.
- [3] Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, and Y. Takakuwa, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **21**, 2023, 30-39.
- [4] Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, Y. Yamamoto, Y. Yamamoto, and Y. Takakuwa, *J. Chem. Phys.* **157**, 2022, 234705 (21 pages).

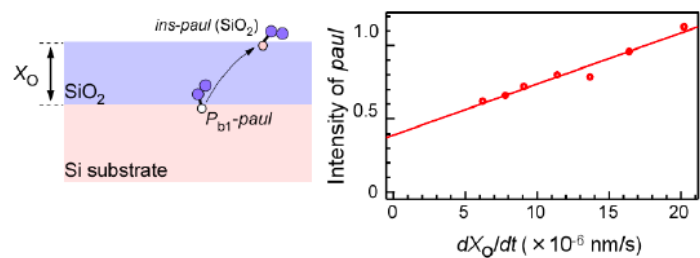


図 5 SiO_2/Si 界面での点欠陥発生モデルと、界面酸化領域における dX_0/dt と $\text{O}_2(\text{chem})$ の相関。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ogawa Shuichi, YOSHIGOE Akitaka, Tang Jiayi, Sekihata Yuki, Takakuwa Yuji	4. 巻 59
2. 論文標題 Roles of strain and carrier in silicon oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SM0801/1-42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab82a9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 高桑雄二、小川修一、吉越章隆	4. 巻 35
2. 論文標題 X線光電子分光によるガス雰囲気中の表面反応観察：歴史、応用、課題、将来展望	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 放射光	6. 最初と最後の頁 158-171
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Tsuda, A. Yoshigoe, S. Ogawa, T. Sakamoto, Y. Yamamoto, Y. Yamamoto, and Y. Takakuwa	4. 巻 157
2. 論文標題 Roles of excess minority carrier recombination and chemisorbed O ₂ species at SiO ₂ /Si interfaces in Si dry oxidation: Comparison between p-Si(001) and n-Si(001) surfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234705
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0109558	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasutaka Tsuda, Akitaka Yoshigoe, Shuichi Ogawa, Tetsuya Sakamoto, and Yuji Takakuwa	4. 巻 21
2. 論文標題 Observation of chemisorbed O ₂ molecule at SiO ₂ /Si interface during Si dry oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 30-39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2023-005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Jaiyi Tang, Yuki Sekihata, Shuichi Ogawa, Akitaka Yoshigoe, Yuji Takakuwa
2. 発表標題 Role of stress and carrier in oxidation on Si surfaces
3. 学会等名 2019 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES - SCIENCE AND TECHNOLOGY- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	蒲田 修久 (KAMATA Nobuhisa)		
研究協力者	張 氷若 (ZHANG Bingruo)	(11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------