

純オゾンを用いたSi(111)面の初期酸化のXPSとSHGによる解析

XPS and SHG Analysis of Initial Oxidation of Si(111) with Ozone

一村信吾、黒河 明、中村 健

Shingo Ichimura, Akira Kurokawa, and Ken Nakamura,

電子技術総合研究所、〒305 つくば市梅園1-1-4

Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umezono, Tsukuba 305

高純度オゾンジェットを用いたシリコンの初期酸化プロセスを、X線光電子分光法(XPS)と2倍高調波発生法(Second Harmonic Generation; 以下SHGと略記)を用いて調べた。従来法である酸素分子を用いた初期酸化プロセスとの比較から、オゾンを用いた場合には、オゾンの分解に伴って生成された原子状酸素が、露出初期からシリコンのバックボンド側に挿入して酸化を進行させることが明らかになった。

1. はじめに

シリコン半導体素子構造の微細化に伴い、ゲート酸化膜であるSiO₂膜の極薄層化が進んでおり、ゲート酸化膜の特性向上の上でSiO₂/Si界面構造制御の重要性が指摘されている。また従来の高温酸化プロセスに伴う熱ひずみ等がデバイス特性に影響を及ぼすことも懸念されており、ゲート酸化膜の作製法の面からも低温作製にむけての新しいプロセス技術が望まれている。

我々は、オゾンの高い酸化活性度に注目して、高純度オゾンを利用した新しい酸化膜作製プロセスの開発を目指している。今回、開発した高純度オゾンビーム発生装置を用いて、シリコンの初期酸化をX線光電子分光法(XPS)と2倍高調波発生法(SHG)により調べた。後者は、光をプローブとするin-situ分析手法の一種で、最表面層に敏感な分析手法である。

2. 実験

2.1 高純度オゾンビーム発生装置

市販のオゾナイザーを使えば、5%程度のオゾンを含むオゾン/酸素混合ガスが得られる。しかしこのままでは、目的とするオゾンの20倍程度の酸素と一緒に存在しているために、オゾン固有の現象を観測できないことに加えて、真空排気の面からも問題が多い。また、高純度オゾンが発生してきた場合でも、それを大気圧下で使用すると爆発の危険性や人体に対する有害性が懸念される。

このような問題を解決するために、我々は、オゾンビーム発生装置を試作している^{1,2)}。図1は試作した装置の模式図である。その詳細はすでに報告しているので、ここではその原理と特性を簡単に記す。

まず放電型のオゾナイザーで発生した5%

オゾンと酸素ガスの混合気体を、低温(90K程度)に冷却したステンレス製のオゾンベッセルに導入する。この温度領域ではオゾンと酸素分子との平衡蒸気圧が3桁程度異なる(酸素分子が高い)ため、酸素ガスのみを排気し、高純度(>99%)の液体オゾンをベッセル内に凝縮させることができる。一定量のオゾン液体を蓄えた後、系を真空排気系から封じる。次にオゾン容器を更に高温(本実験では95K程度)に保ち、ベッセル内をその温度のオゾン飽和蒸気圧で保持する。このオゾンガスを、オリフィスを通して超高真空容器に導入し、試料表面へ一定のフラックスで導入・照射する。オゾンビーム中のオゾン純度は、途中配管での分解を考慮しても、80%以上の濃度に成っている³⁾。

2.2 照射実験装置及び評価方法

図2はオゾンによる初期酸化の解析に用いた実験装置の模式図である。真空排気は直結した2台のターボ分子ポンプにより行い、到達真空度は 3×10^{-8} Paである。試料のP-ドープSi(111)は、オゾン照射と加熱により清浄化を行い、表面の清浄度をXPS(不純物ピークの消失)とLEED(7x7パターン)の出現により確認した。

XPSはAl K α 線源(非モノクロ)と円筒型電子分光器(ダブルパスCMA)とを組み合わせて行い、O1sやSi2pスペクトルの測定時のパスエネルギーは50eVに設定した。またO1sピーク強度は、Shirley法によりバックグラウンドを除去して測定した。SHGは、Nd:YAGレーザー光(1.064 μ m)を入射させ、表面で励起された2倍高調波(波長:532nm)を分光器により波長選別して検出して行った。入射光はp-偏光、入射角は約55度である。2倍高調波の発生強度は入射レーザー強度の2乗に比例して増加するが、入射レーザー光に

よってダメージが生ずるのを抑える照射条件で行った⁴⁾。

オゾンと酸素分子による初期酸化状態を比較する上で、露出量を変数(横軸)にしたXPS並びにSHG強度の測定が必要となる。露出量は、導入したガス(オゾン、酸素)の圧力と露出時間の積(その単位としてのラングミュア)で見積もることができる。しかし通常の電離真空計ではオゾンに対する感度は与えられておらず、導入したガス圧力をそのままでは見積もることができない。そこで、オゾン露出量は、ガス導入配管のコンダクタンスのガス種(質量数)依存性を考慮に入れた上で、オゾン発生装置に取り付けた真空計(隔膜真空計:この指示値はガス種に依存しない)の表示圧力と酸素に対する電離真空計の指示圧力をもとに評価した。

3. 実験結果と考察

図3は、オゾン、酸素分子を室温下の試料に露出したときのXPS O1sピーク強度の変化を示したものである。比較のために、酸素分子の露出は試料温度を400℃にした場合についても行い、その結果も併せて示している。露出量が少ない状態から、オゾン照射の場合には酸素強度が急激に増加し飽和強度に達するのに対して、酸素分子露出の場合にはその増加が緩やかである。また飽和強度を比較しても、オゾン照射のほうが室温での酸素照射に比べて大きく、また400℃での酸素分子照射に対しても1000L程度の露出量まで差が有ることが判る。即ち酸化初期過程において、オゾンは酸素分子と異なる効果を及ぼすことが示唆される。

一方、図4は、SHG強度のガス露出量依存性を示したものである。基板温度が室温の試料に対して、酸素およびオゾンのいずれもが初期露出量(<5L)において急激なSHG強度の減衰を示し、両者の差はほとんど見られない。両者の差は露出量が増えたところ(約5L程度)で始めて顕著になり、オゾン露出の場合にはほぼ強度がゼロになる。Si(111)7x7表面からの第二高調波発生には表面の単位胞に19個あるダングリングボンドからの寄与が大きいことが知られている⁵⁾。つまり、ガス露出に対するSHG強度の減衰は、活性サイトである空いたダングリングボンド数の減少を主として意味する。従ってこの結果は、ダングリングボンドの終端において、オゾンと酸素分子の差がほとんどないことを示唆する。

XPSとSHGの実験結果の相違は、各々の測定手法による観察領域(情報深さ)の違いに起因すると考えられ、次の様に理解できると考えられる。

まず、SHGの強度に支配的なのは表面ダングリングボンドである。酸素分子によるSi(111)表

面酸化の前駆体として、酸素分子はまず隣り合う2つのダングリングボンドに分子状吸着する。従って、酸素分子の露出量を増やしたときの急激なSHG強度の減衰は、ダングリングボンドが酸素分子で終端されたことに起因する。オゾンはシリコン表面で酸素分子と原子状酸素に解離し、この酸素分子は表面ダングリングボンドに吸着する。このため、SHG強度の減衰において、オゾンと酸素分子の露出初期において、両者の差が現れなかったものと考えられる。

一方、解離生成した原子状酸素は、シリコンのバックボンド側に挿入しSi-O-Si結合する。このバックボンド側への挿入は、ダングリングボンドの終端ほどSHG強度に影響を及ぼさないため、SHG強度の変化にはほとんど寄与しない。これに対してXPSでは、バックボンド側に挿入した酸素も十分信号として寄与する(O1s光電子の平均自由行程は、約19Åである)。このため、XPS強度の上では、露出初期の段階からオゾンと酸素分子で顕著な差が現れている。

また酸化反応の前駆体である酸素分子の吸着は、基板温度の上昇に対しては減衰する⁶⁾。従って、図3に示される酸素分子露出の際のSHG強度の基板温度依存性(室温と400℃の場合の違い)は、この傾向を反映しているものと思われる。オゾンの場合についてSHG強度の温度依存性を調べた結果では、逆の傾向になる。この結果も、オゾン照射の際には不安定な前駆体の存在なしに原子状の酸素が供給され、安定なバックボンドへの挿入によるSi-O-Siの形成が進行することを示すものと考えられる。

通常の酸素分子による酸化が隣り合うダングリングボンドへの酸素分子の吸着を前駆体として進行することを考えれば、解離生成した原子状酸素のバックボンドへの挿入は、オゾンによる酸化プロセスの特徴を際立たせるものと考えられる。このような特徴は、ダングリングボンドがすでに終端された表面に対して顕著になるはずである。そこで、表面が水素でカバーされた面(水素終端面)にオゾンビームを照射して酸化の様子を見た。ここでシリコンの水素終端面の作製は、超高真空環境下での水素露出により行った。溶液処理に伴う試料表面汚染の影響を避けるためである。

図5はシリコン表面の水素被覆率を変えて、オゾンビームと酸素分子の酸化力を比較したものである。横軸はシリコン表面に対する水素の露出量で、その原点は清浄表面を意味する。また縦軸は、各測定点に相当する露出量で水素を吸着させたシリコン表面に、オゾン(または酸素分子)を定量照射した時の、酸素のXPS信号強度を示したものである。オゾン/酸素分子照射に対して、いずれの場合も、水素の露出量の増加によつ

て酸化が抑制されていく様子がうかがえる。しかし、酸素照射の場合4000Lの照射で酸化が停止するが、オゾン照射の場合4000L以上でも酸化が進行しており、水素終端面を介してバックボンド側に原子状酸素が挿入し酸化反応に寄与していることが示されている。

4. まとめ

異なる情報深さを持つ2つの表面分析手法、即ちXPSとSHG法の比較から、オゾンによるシリコン表面酸化と酸素分子を使った酸化との違いを明らかにした。オゾンのシリコン表面での解離により生成した原子状酸素は、ダングリングボンドの終端に寄与するのではなく、直接シリコンのバックボンド側をアタックして酸化反応に寄与することが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Hosokawa and S. Ichimura: Rev. Sci. Instrum. 62, 1614 (1991)
- 2) S. Ichimura, S. Hosokawa, H. Nonaka and K. Arai: J. Vac. Sci. Technol. A9, 2369 (1991)
- 3) A. Kurokawa and S. Ichimura: Jpn. J. Appl. Phys. 34, L1606 (1995)
- 4) K. Nakamura, S. Ichimura and H. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1035 (1994)
- 5) Y.R. Shen: Annu. Rev. Phys. Chem. 40(1989)327.
- 6) P. Gupta, C.H. Pak, P.A. Coon and S.M. George, Phys. Rev. B40, 7739 (1989)

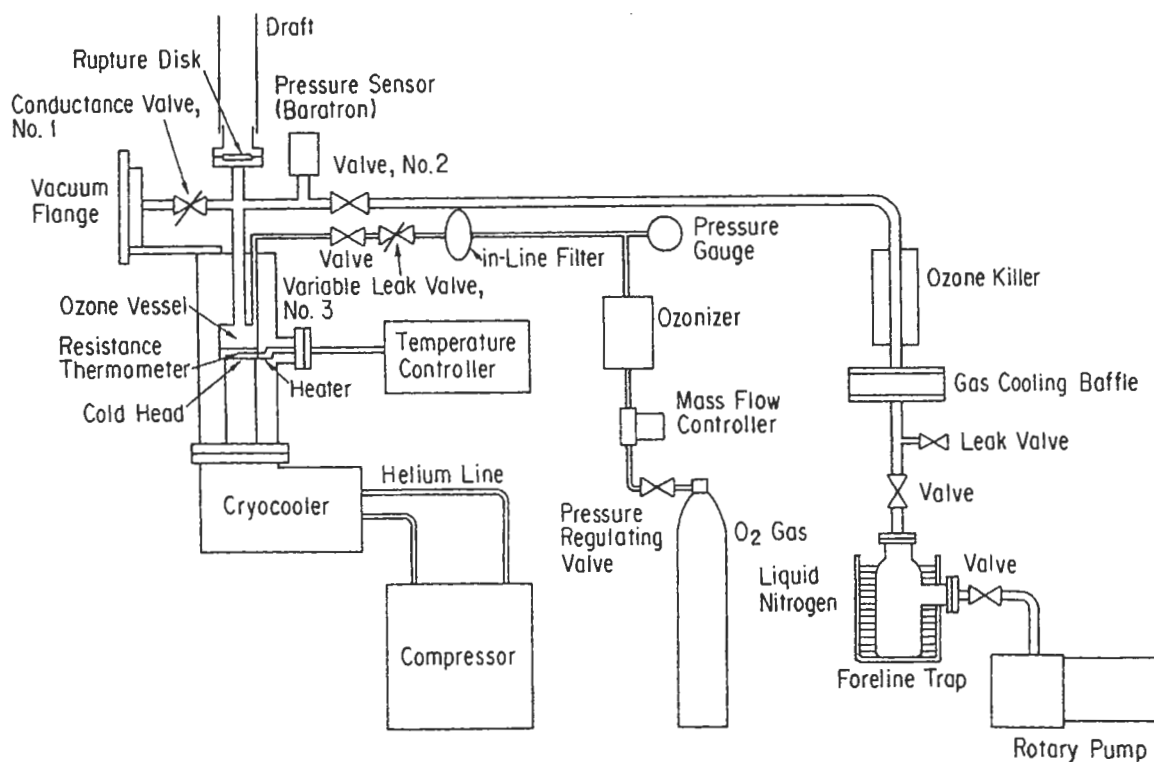


図1 作製したオゾンビーム発生装置の模式図

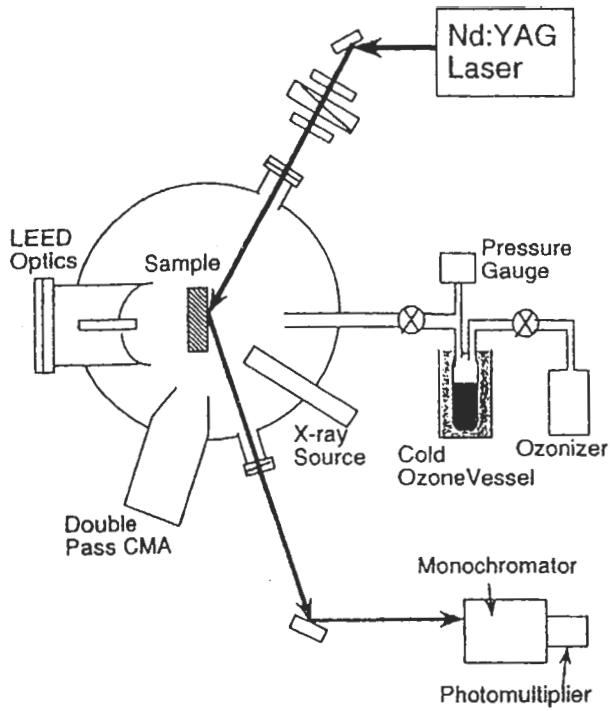


図2 XPSとSHGによるシリコン初期酸化実験装置

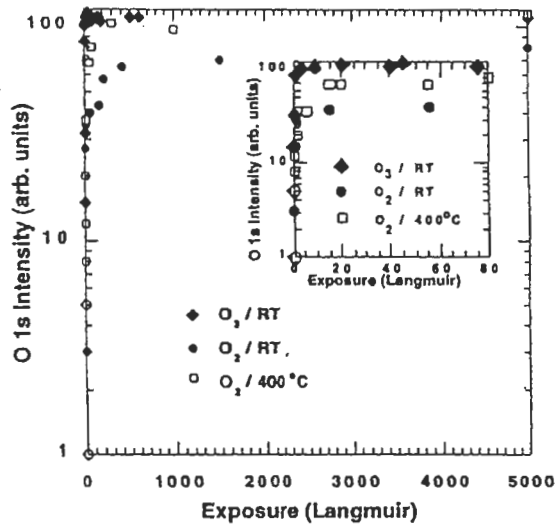


図3 オゾン/酸素分子によるシリコンの初期酸化のXPSによる解析結果

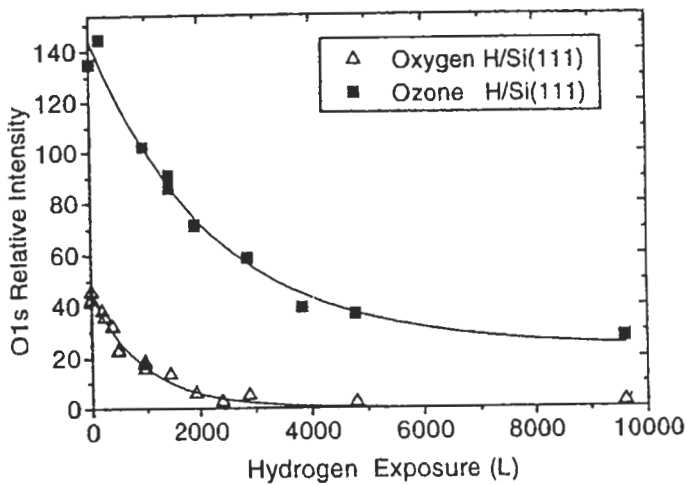


図5 各種水素被覆率におけるオゾンと酸素分子との酸化反応の比較

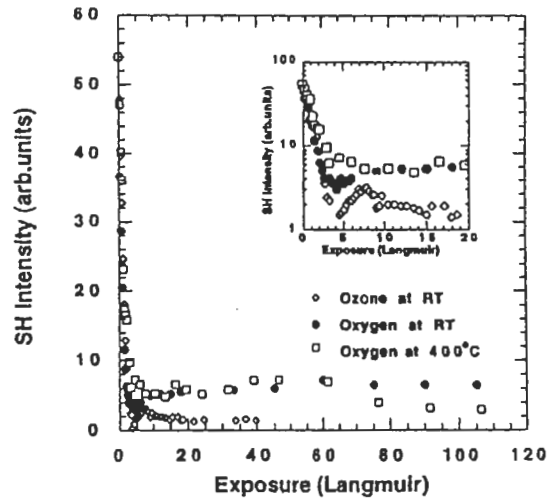


図4 オゾン/酸素分子によるシリコンの初期酸化のSHGによる解析結果