9. 各種材料の層状成長

9.2 シリコンウエハの自然酸化

広島大学工学部 八坂龍広, 宮崎誠一, 広瀬全孝

Tatsuhiko YASAKA, Seiichi MIYAZAKI and Masataka HIROSE: Native Oxide Formation on Silicon Wafer

The principal role of silicon-fluorine bonds in the chemical nature of HF-etched Si surfaces has been studied by angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy. The fluorine coverage and the native oxide growth thickness have been systematically measured as functions of HF concentration, pure water rinse time, air or N_2+O_2 gas exposure time and gas phase H_2O concentration. It is found that the existence of Si-F bonds of about 0.12 monolayers on the surface strongly suppresses the native oxide growth. This is explained by a model in which Si-F bonds chemically stabilize the surface reactive sites such as atomic steps as supported by the result of the layer-by-layer oxidation of Si.

1. はじめに

半導体デバイスの極微細化の進展とともに、製作プロセスにおける信頼性および制御性の向上がますます要求されるようになってきた。したがって、Si ウェハ表面の自然酸化膜も種々の製作プロセスにおける不安定要因の1つとして、無視できない存在となっている。この要因を排除するには、自然酸化膜の除去と酸化抑止技術を確立することが必須となる。

HF 処理した Si 表面は、大気中において酸化されにくいことが知られている¹⁻³⁾。その原因として、Si 表面のダングリングボンドが主に水素で終端されていて^{1,4)}、Si-H 結合が Si-Si 結合より安定であるためと考えられている。実際、Si 表面の酸化において、Si-H 表面結合の backbond がまず酸化され、続いて表面 Si-H 結合が Si-O-H 結合となることが示されている^{5,6)}。しかし、濃度が 0.5% 以上の HF 中での処理により、Si 表面には Si-H 結合だけでなく、10% 以上の Si-F 結合が形成される⁷⁾。Si-F の結合エネルギー (129.3 kcal/mol) は、Si-Si, Si-H および Si-O の結合エネルギー (それぞれ 42.2 kcal/mol, 70.4 kcal/mol および 88.2 kcal/mol) に比べ、非常に大きいことから、HF 処理後の自然酸化の抑止には弗素結合も関与している可能性がある。この Si-F 結合の自然酸化に対する役割および自然酸化膜形成過程については、これまで詳しく検討されたことがない。

本稿では、HF 処理 Si 表面における自然酸化膜形成過程と表面 Si-F 結合の挙動を X 線光電子分光法 (XPS) により評価した結果について示し、表面 Si-F 結合の酸化抑止効果について述べる。さらに、Si の自然酸化過程に対して我々が提案したモデル (HF 処理 Si 表面は分子層毎に横方向に酸化する) を紹介する。

2. 実験

2. 実験

使用した Si ウェハは、CZ, p 型 Si (100) (不純物濃度 $1.4 \times 10^{15} \sim 5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、および CZ, n 型 Si (100) (不純物濃度 $8.0 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) である。HF 処理前工程において、ウェハを、有機溶剤洗浄と $H_2O:H_2O_2:HCl=86:11:3$ 溶液洗浄に続いて、 $H_2O:H_2O_2:NH_4OH=7:3:3$ 溶液洗浄した。次に種々の濃度の弗酸溶液 (森田化学製

第1図 弗素カバレッジのHF処理濃度依存性とその純水洗浄時間に対する変化。

UHG-HF)でSi表面上の酸化膜(～9Å)を除去した。弗酸洗浄後純水洗浄をしない場合と、一定時間純水洗浄した場合を比較して、自然酸化の進行状態と表面Si-F結合との関連を調べた。ウェハの純水洗浄は、テフロンビーカー(内容積300cc)中、16℃の流水(900cc/min)で行った。純水の比抵抗は16MΩcm以上で、純水中の溶存酸素量は特に制御していないので、水温16℃での酸素溶解度から約9.5ppmと見積られる。上述の洗浄工程を経た洗浄ウェハは、クリーンベンチ内および、N₂:O₂=4:1の露点制御した雰囲気中あるいは、水温19℃(溶存酸素量9ppm)の純水中に保持した。保存時間の各ステップで、Siウェハ表面の化学結合状態を、MgKα(1253.6eV)X線により励起したSi_{2p}およびF_{1s}XPSスペクトルから解析した。Si表面状態を高感度XPS測定するために、光電子の脱出角すなわち試料表面の法線と光電子検出器のなす角θは、75°とした。

3. 弗素の表面被覆率および酸化膜厚の算出

HF処理によってSi表面原子上に形成されたSi-F結合の数、すなわち弗素カバレッジは、F_{1s}信号の光電子強度と、Si表面一原子層分のSi_{2p}光電子強度の比から、それぞれのイオン化断面積および分光器関数を考慮することにより求めた。

すなわち、Si(100)表面から放出されるSi_{2p}光電子の総数Nは、λ_{Si}をSi_{2p}光電子の脱出深さ(23Å)⁸⁾、N₀をSi最上表面から減衰を受けずに放出される光電子数、θを光電子の脱出角として、

次の式で与えられる。

$$N = \int_0^\infty N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Si} \cos \theta}\right) dx = N_0 \lambda_{Si} \cos \theta \quad \dots\dots(1)$$

したがって、Si(100)表面第一原子層からの光電子数N_Sは、dをSi表面一原子層分に対応するSi-Si結合の間隔(1.36Å)として、

$$N_S = N_0 d = \frac{Nd}{\lambda_{Si} \cos \theta} \quad \dots\dots(2)$$

Si表面に存在する弗素結合からのF_{1s}信号の光電子数N_F、イオン化断面積σ_F、分光器関数S_Fおよび(2)式で与えられるSi_{2p}信号の光電子数N_S、イオン化断面積σ_{Si}、分光器関数S_{Si}より、弗素カバレッジθ_Fは次式で与えられる。

$$\theta_F = \frac{\frac{N_F}{\sigma_F S_F}}{\frac{N_S}{\sigma_{Si} S_{Si}}} \quad \dots\dots(3)$$

ただし、結合エネルギーに依存する分光器関数はS_F=0.90、S_{Si}=0.71とした。

表面酸化層の厚さd_{ox}は、酸化により化学シフトしたSi_{2p}スペクトルの光電子数N_{ox}と基板SiからのSi_{2p}光電子数N_{Si}との比から次の式に従って算出した。

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \cos \theta \ln\left(k \frac{N_{ox}}{N_{Si}} + 1\right) \quad \dots\dots(4)$$

ここで、λ_{ox}は酸化膜中Si_{2p}光電子の脱出深さ(25Å)である⁸⁾。また、kはSiおよび酸化膜(SiO₂)の原子密度、それぞれから放出されるSi_{2p}光電子数とその脱出深さで決まる定数で、k=2.086である。

4. 結果および考察

4.1 弗素の表面被覆率と自然酸化

HF処理後Si表面に存在するSi-F結合量を弗素カバレッジ量として、洗浄液中のHF濃度に対して求めた結果を第1図に示す。図には、HF処理後純水洗浄を施した場合も示されている。Si(100)表面のSi-F結合量は、HF濃度と純水洗浄時間によって決まる。HF濃度が0.5～20%の領域で純水洗浄しない場合には、弗素カバレッジは、HF濃度の増加に対し、0.12～0.15とあまり変化はない。このことは、ウェハ表面に弗素が安定結合するサイトが存在することを示唆している。

第2図 4.5% HF 処理および4.5% HF 処理後純水洗浄における Si_{2p} スペクトルの変化。

第3図 4.5% HF 処理および4.5% HF 処理後純水洗浄における F_{1s} スペクトルの変化。

第2図にウェハを4.5% HF 中で洗浄直後と、引き続いて純水洗浄したときの Si_{2p} スペクトルを示す。103 eV 付近の化学シフトした Si_{2p} 信号は、主として表面酸化層に由来するもので⁹⁻¹³⁾、純水洗浄中に Si 表面が酸化されることが判る。 F_{1s} 信号は、第3図に示すように685.3 eV から686.2 eV 付近に現われることから、弗素は、 SiF あるいは SiF_2 結合として表面に存在していると考えられる¹⁴⁻¹⁷⁾。実際、第2図に示された HF 処理直後の Si(100) 表面における Si_{2p} スペクトルには、 SiF_3 (103.5 eV) および SiF_4 (104.9 eV) 分子ユニットからの信号成分が観測されない。また、 SiF (100.7 eV) あるいは SiF_2 (102.1 eV) からの信号は、下地 Si の信号の高エネルギー側の裾にわずかに含まれている

33.3-84

第4図 4.5% HF 処理 Si(100) 表面の弗素カバレッジおよび酸化膜厚の純水洗浄時間依存性。

と思われる。この Si-F 結合に由来する F_{1s} スペクトル強度が、純水洗浄時間とともに弱くなるのは、実際に Si-F 結合の数が減少していることによるもので、水洗中に Si 表面上に形成される一分子層にも満たない酸化膜による F_{1s} 信号の減衰では説明できない。第4図には、水洗時間の経過に伴って弗素カバレッジが減少し、酸化が進行する様子を示す。表面酸化膜の厚さを式(4)に従って求めるために、表面酸化膜からの Si_{2p} スペクトルは、4.5% HF 処理した Si 表面の Si_{2p} スペクトルを基準波形として、観測したスペクトルからこれを差し引いて求めた。4.5% HF 処理した Si 表面からの Si_{2p} スペクトルの高エネルギー側の裾には、 SiF あるいは SiF_2 信号からの寄与が含まれているために算出された膜厚は、実際より若干小さくなる。4.5% HF 処理後の弗素カバレッジが0.12であることを考慮すると酸化膜厚は約0.2 Å 程度小さく算出されることになる。第4図において明らかに HF 処理後、純水洗浄中殆んど酸化膜形成が認められない間にも弗素カバレッジは減少し、Si-F 結合が水と反応して除去されることを示している。また、弗素カバレッジが0.05以下になると酸化が急激に進行しはじめる。これは、ある臨界濃度以上の表面 Si-F 結合があると、酸化反応が抑制されることを示唆している。

なお、Si 表面の弗素は表面酸化が進んでも酸化膜表面に存在すると仮定して、弗素カバレッジを求めた。当然、バルク Si_{2p} スペクトル強度は酸化膜により減衰を受ける。この仮定は、次の事実から合理的である。いま弗素が酸化膜/Si 界面に存在すると考えると、 F_{1s} 光電子強度は酸化膜に

第5図(a) 4.5% HF 処理後の純水洗浄時間変化に対する弗素カバレッジの時間依存性 (水分濃度 0.2~0.5 ppm 大気中放置)。

第5図(b) 4.5% HF 処理後の純水洗浄時間変化に対する自然酸化膜厚の時間依存性 (水分濃度 0.2~0.5 ppm 大気中放置)。

よる減衰を受ける。この場合、酸化膜厚の増大とともに弗素カバレッジは初期値に対して増大し続けるという不合理な結果となる。このことから弗素は少なくとも界面領域に分布することはないと考えられる。

4.2 弗素結合の酸化抑止効果

Si-F 結合の酸化抑止効果を明らかにするために次の実験を行った。第4図の実験結果より、純水洗浄の時間によってSi表面の弗素カバレッジはコントロールできる。この方法でSi表面の弗素カバレッジを変え、Si-F 結合と H_2O との反応を抑えるため、乾燥 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ガスを流した石英管中で自然酸化の進行を調べた。純度 99.9999 % の窒素ガスと純度 99.995 % の酸素ガスを流量比 $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ で総流量 1 l/min 流し、室温 25°C、水分濃度を 0.2~0.5 ppm に保った。第5図(a)に弗素カバレッジの時間依存性を示す。弗素カバレッジは、HF 処理後の純水洗浄時間で決まり、かつ乾燥大気中では変化しない。このとき形成される自然酸化膜厚の時間依存性を第5図(b)に示す。純水洗浄時間が長くなると、すなわちSi表面の弗素カバレッジが減少すると、酸化の開始が早くなる。純水洗浄を施さなかった試料は100時間経過しても表面酸化が起こらない。これは、表面のSi-F 結合が一定値以上では、ウェハ表面の酸化が強く抑制されることを示している。なお、純水洗浄100秒の場合に初めから僅かに酸化膜が認められるのは純水洗浄中の酸化による。また、酸化膜の成長があっても F_{1s} 信号強度は常に一定値を

第6図 ウェハを水分濃度0.8%大気中および純水中(19°C、溶存酸素量9ppm)に保持した場合の自然酸化膜厚の時間依存性。

保つことから、Si-F 結合は最上表面に存在すると考えてよく、4.1の仮定をさらに裏づけている。

以上より、HF 処理後Si表面の自然酸化開始の活性点(例えば表面原子ステップ¹²⁾)は、Si-F 結合により終端され、安定化していることが強く示唆される。この原因は、F 原子の大きい電気陰性度のためにSi-F 結合が強いイオン性(約70%)をもつため、F 原子に近接して存在するステップ近傍でのSi-H 結合も弱いイオン性を持ち、反応活性点周辺の結合が安定化されるとして説明できる。

4.3 Si(100)表面の layer by layer 酸化

ウェハを水分濃度0.8%大気中および純水中(19°C、溶存酸素量9ppm)に保持した場合の自然酸化膜厚の時間依存性を第6図に示す。いずれも、

第7図 Herman らによって提案された SiO_2/Si 界面構造モデル¹⁸⁾を示す。

～2 Å, ～4 Åに酸化の進行が緩やかなプラトー領域が現われ, 酸化速度については純水中の方が大気中に比べて明らかに速いことがわかる。プラトー領域の現われる酸化膜厚を, Herman らによって提案された SiO_2/Si 界面構造モデル¹⁸⁾ (第7図)と比較すると, 自然酸化の進行は, 単分子毎に起こることが示唆される。つまり, ウェハの酸化は, 表面ステップ領域から横方向(表面に平行)へ1分子層毎に進行するものと考えられる。

そこで, Siの酸化機構を解明するために, Siの伝導型および不純物濃度を变化させて純水中での酸化膜成長過程を調べた(第8図)。各試料において, 約2 Å, 4 Å, 6 Å, 8 Å付近に酸化膜厚のプラトー領域が現われ, Herman らの構造モデルとよい対応がある。また, n, p基板は同程度の酸化速度であるのに対して n^+ 基板は速く, p^+ 基板は極端に遅いことがわかる。これは, 自由電子が関与

第8図 ウェハの伝導型および不純物濃度を变化させ純水中(19°C, 溶存酸素量9 ppm)に保持した場合の自然酸化膜厚の時間依存性。

第9図 O_2^- 吸着したSi表面のエネルギーバンドダイアグラム

した電場支援による酸化機構が働いていると考えられる。すなわち, Si表面に吸着した酸素がSiから電子を受取り, O_2^- に帯電し, 電場支援酸化反応が起こると考えられる(第9図)。 O_2^- イオンの吸着準位は, n^+ -Siのフェルミ準位より十分下方で, p -Siのフェルミ準位($E_v + 0.2 \text{ eV}$)近くに存在すると考えれば, 第8図の酸化速度は説明できる。表面からの電界侵入深さは, デバイス長程度(n^+ 基板では, ドナー濃度 $= 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から18 Å)で, 熱エネルギー程度の表面バンドの曲がりに対して表面電界強度は 10^5 V/cm と評価される。この値は, P.J. Jorgensen¹⁹⁾によって報告された電場支援効果の可能な電界強度($\sim 10^4 \text{ V/cm}$)に比べ1ケタ大きな電界強度である。

5. まとめ

HF処理後のSi表面にはSi-H結合とSi-F結合が共存している。Si-H結合はSi表面バンドを終端し大気中での自然酸化抑止の必要条件となっている。しかし, 上述の実験結果からHF処理したSiウェハ表面では, 結合エネルギーが大きいSi-F結合が, 表面原子ステップなど反応活性サイトに残留する可能性が高いと思われる。特に, Si-F

結合が一定量以上あると、ウェハは自然酸化されにくい安定な表面状態を維持することを考慮して、HF 処理した Si 表面の自然酸化の進行に対し、次のようなモデルを提案する。すなわち、HF 処理後の Si 表面ステップ近傍に存在する Si-F 結合が除去されると、これが引金となって横方向（表面に平行）に酸化が進行する。実際、大気中および純水洗浄中での Si の自然酸化が、単分子層毎に進行することを示唆する実験結果が得られた。さらに、その酸化反応は、自由電子の関与した電場支援によって増速することが明らかとなった。

文 献

- 1) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: *J. Appl. Phys.* **64** 3516, (1988).
- 2) L. Muhlhoff and T. Bolze: *Fresenius Zanal. Chem.* **333** 527, (1989).
- 3) H. Kato, S. Miyazaki and M. Hirose: *Proc. of Dry Process*, (Tokyo, 1989) p. 85.
- 4) G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990); M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma: *Digest of Technical Papers, 1989 Symposium on VLSI Technology* (1989, Kyoto) p. 75.
- 5) S. Wakao, T. Takahagi, F. Soeda and A. Ishitani: *Extended Abstracts of the 50th Fall Meeting of The Japan Society of Applied Physics*, 30p-B-5 (1989) p. 664.
- 6) 高萩隆行, 応用物理, 第59巻, 第11号, 1441-1450 (1990).
- 7) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki and M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2408-L2410 (1990).
- 8) S.I. Raider and R. Flitsch, *IBM J. Res. Develop.* **22**, 294 (1978).
- 9) G. Hollinger and F.J. Himpsel: *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).
- 10) W. Braun and H. Kuhlenbeck: *Surf. Sci.* **180**, 279 (1987).
- 11) P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner and N.M. Johnson: *J. Appl. Phys.*, **61**, 629 (1987).
- 12) T. Hattori, T. Igarashi, M. Oki and H. Yamagishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1436 (1989).
- 13) M. Takakura, T. Sunada, S. Miyazaki and M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 2324 (1989).
- 14) T. Ogura, T. Hayashi, S. Miyazaki and M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2256 (1988).
- 15) B.R. Weinberger, G.G. Peterson, T.C. Eschrich and H.A. Krasinski: *J. Appl. Phys.* **60**, 3232 (1986).
- 16) T.J. Chuang: *J. Appl. Phys.* **51**, 2164 (1980).
- 17) C.D. Stinespring and A. Freedman: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 718 (1986).
- 18) F. Herman, J.P. Batra and V. Kasowski, in S. Pantelides (Ed.), *The Physics of SiO₂ and Its Interface*, Pergamon Press, New York, 1978, p. 333.
- 19) P.J. Jorgensen, "Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation," *J. Chem. Phys.* **37**, 874 (1962).