Si プロセスと Si-H

—FTIR-ATR による表面反応過程の研究—

川村 剛平・石塚 修一・坂上 弘之・堀池 靖浩

広島大学工学部 724 東広島市鏡山 1-4-1

(1992 年 4 月 15 日受理)

Si Processes and Si-H Surface

—Studies on Surface Reaction Processes Using FTIR-ATR—

Kohei KAWAMURA, Shuichi ISHIZUKA

Hiroyuki SAKAUE and Yasuhiro HORIIKE

Dept. of Electrical Engineering, Hiroshima University

Higashi-Hiroshima 1-4-1, Hiroshima 724

(Received April 15, 1992)

本稿では、フーリエ変換赤外分光法-減衰全反射法 (FTIR-ATR) という手法を in-situ 化し、Si プロセスの表面・界面での反応過程を調べ、いくつかの知見を得たので紹介する。まず、この手法を用いるに至った背景を述べ、続いて最近の研究例として、Si の自然酸化膜成長過程、層間絶縁膜の平坦化のための CVD プロセスおよび Al 選択 CVD プロセスについての結果を紹介する。

1. 本研究の目的と背景

超 LSI デバイスの微細化、高密度化の進行に伴い、酸化、エッチング、CVD、メタライゼーションなどのプロセスで、原子レベルでの表面反応制御が、ますます重要性を増している。そのためには、反応中の表面の in-situ 観察が重要である。表面観察の手段としては、XPS (X 線光電子分光法)、EELS (電子エネルギー損失分光)、ISS (イオン散乱分光)、LID (レーザー誘起脱離) などがあるが、測定は通常、高真空あるいは超高真空中で行われ、 10^{-3} Torr 以上の実際の反応圧力下での in-situ 測定は困難である。

また、超 LSI プロセスでは、Si の緩衝 HF 水溶液 (BHF) 浸漬後の水素 (H)/フッ素 (F) ターミネートした Si 表面¹⁾ の酸化などのように、Si-H 結合の関与した反応が多い。この重要な Si-H 結合は、ISS や HR (高分解) ELS では測定できるが、やはり高真空を必要とする。そして、Si 表面のエッチングや CVD の反応の素過程を理解するには、H/F ターミネートした表面でどの

ような反応を起こすのかを観測することが重要になる。

今回、Si-H 結合が容易に観測でき、表面や界面の原子、分子の結合状態を感度よく測定できる in-situ 化した FTIR-ATR (Attenuated Total Reflection) を用いて、Si 表面の自然酸化膜成長機構、層間絶縁膜 CVD 機構、そして Al 選択 CVD 機構の三つのトピックスについて表面反応研究の結果を述べる。

2. 実験装置および実験方法

ATR プリズム材料には、Ge 基板 (n 型, $60 \Omega \cdot \text{cm}$, (100), 1.0 mm 厚) と Si 基板 (n 型, $500 \Omega \cdot \text{cm}$, (111), 0.6 mm 厚) を用いた。Ge と Si では赤外光の透過率の高い領域が異なり (それぞれ 700 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 以上)、実験に必要な波数領域によって基板を使い分けた。基板は $20 \times 50 \text{ mm}$ に切り出した後、両端面を 45° にカットし鏡面仕上げした。

Ge 基板は有機洗浄した後、基板片側面に厚さ $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ の a-Si を 1.0×10^{-6} Torr 以下で EB 蒸着した。Si 蒸着 Ge 基板を 5% HF 溶液に浸漬し、Si 表面を

図 1 in-situ FTIR-ATR 装置概略図

H/F でターミネートした後、乾燥 N_2 で表面をブローした。この a-Si/Ge プリズムは、HF 処理後の自然酸化膜成長過程観測試料および TES ($Si(C_2H_5)_3H$: Triethylsilane)/H 反応観測用試料として、H/F ターミネートした Si 面を図 1 のように真空容器側にセットした。Al 選択 CVD 観測用は Si 基板を用い、大気露出面は熱酸化し、反応面は H/F でターミネートした。

プリズムおよび真空容器は、図 1 のように FTIR-ATR アクセサリー (パーキンエルマー製: 1640) の光学系内に設置した。IR 光はプリズムの片側 45° 面から垂直に入射し基板面内を全反射を繰返した後、反対側面から出射する。その結果、基板表面と界面に存在する結合種の赤外吸収により、反応前後の過程を透過スペクトルで観察する。基板を設置した真空容器の到達真空度は、 1.0×10^{-6} Torr である。プリズムの大気側面にはセラミックヒーターが取り付けられ、 $300^\circ C$ まで基板加熱可能である。また、 H_2 , D_2 , O_2 などのガスのマイクロ波 (2.45 GHz) 放電で生成したラジカルの照射や基板対面からの D_2 ランプ照射、RF 放電プラズマ照射もできる。

3. 実験結果

3.1 H/F ターミネート Si の酸化過程

超 LSI プロセスにおける各プロセスで共通の問題点として、自然酸化膜の除去がある。H/F ターミネートした表面が、どのような過程で酸化されていくのか²⁾、あるいは表面の F 結合を除去し H 結合と置換し、全面 H ターミネートとすることは可能なのかという点に注目が集まっている。その観点から、H/F ターミネート表面の酸化過程および Si-F 結合除去に関する実験を行った。

図 2 は Si 蒸着を施した Ge プリズムの 5% HF 処理後の赤外光の吸収スペクトルである。 2100 cm^{-1} に Si-Hx, 830 cm^{-1} に Si-F の吸収が観測される。さらに、こ

図 2 Ge 上の HF を処理した Si の ATR スペクトル

図 3 H/F ターミネート Si の酸化後の ATR スペクトル (a) O_2 (160 Torr) 60 分曝露, (b) O ラジカル (O_2 , 1 Torr) 10 秒曝露, (c) オゾン (O_3 , 1 Torr) 10 分曝露

の H/F ターミネート表面の酸化を試みた。

図 3 は室温における H/F ターミネート表面の酸化反応前後の差スペクトルである。それぞれ (a) は酸素 (O_2) ガスを 160 Torr ため込んで 60 分放置したときの、(b) は上流側でマイクロ波放電で生成した O ラジカル (O_2 , 1 Torr) に 10 秒曝したときの、そして (c) は、 D_2 ランプを照射して生成したオゾン (O_3 , 1 Torr) に 10 分曝したときのスペクトルである。この結果、(a) に比べ (b) と (c) は酸化の進行が速いことがわかる。また、それらの酸素の分圧が低く、照射時間も短いことから、酸化は酸素 (O) 原子によって起こることが支配的であると推定される。もうひとつ特徴的なことは、いずれの酸化過程でも Si-F の結合が変化していないことである。したがってドライ雰囲気での酸化過程においては結合エネルギーの大きい Si-F 結合 (129 kcal/mol) は切断されず、表面に残っていることを意味する。

図 4 は O_2 ガスを 160 Torr ため込んだときの曝露時間に対する Si-O, H-Si-O および Si-H のピーク強度の変化を調べた結果である。時間経過につれ Si-H の結合

表 1 各プロセスに対する Si-F 結合除去の効果

Treatment Gas	Bias	Radical Down Stream	RF Plasma	UV-Light Irradiation
H ₂	no experiment	no change	no change	no change
H ₂ +Ar	desorbed Si-F bond	no change	no change	no experiment

図 4 Si-O, H-Si-O および Si-H のピーク強度の酸素 (160 Torr) 曝露時間依存性

量は単調に減少するが、Si-O のそれは 700 分あたりから急激に増加する。このような Si-O の酸化過程は c-Si でも認められている³⁾。同時にその時間近辺では、H-Si-O の結合量の急激な増加もみられる。H-Si-O は最表面 Si 原子のバックボンド⁴⁾に結合した酸素原子を示すので、この急激な酸化は、酸素分子が酸素原子へ解離したことによる結果であると推察される。Si-O の結合量が時間経過につれ、さらに増加するのは膜中への結合が増加するため、H-Si-O の結合量が飽和するのは、最表面に存在する Si 原子数が限られているためと考えられる。

つぎに H/F ターミネート Si 表面の全面水素化を目指して、ターミネート F 原子の除去を試みた。室温でのガス種とプロセスを組合せた実験結果が、表 1 である。この結果、基板に -30 V のバイアスを印加してイオン照射した場合を除いて、ターミネート F 原子は除去できなかった。ただし、いずれの場合も酸化が進行した。

3.2 TES/H-CVD 反応過程と膜質改善

層間絶縁膜の平坦化を目指した、TES[Si(C₂H₅)₃H]と H 原子を用いたデジタル CVD 法⁵⁾による高アスペクト比のトレンチ埋め込みを行ってきた。TES と H 原子の反応により高流動性の重合膜をトレンチ内に薄厚の差が生じないように数 Å ずつ堆積し、これを酸化して酸化膜を形成し、この過程を繰り返すのがデジタル CVD 法であるが、高流動性膜が気相、表面のどちらで形成されるのかという疑問、そして流動性を生じる反応種が膜中に残存し、膜質を低下させることが問題点であった。そこで本方法を用いて、膜形成時の膜中の原子、分子の結合状態を in-situ 観察しながら各プロセスを追い、ま

図 5 気相中で観測した (a) TES/(マイクロ波放電によって生成した) H と (b) TES/H₂ のスペクトル 図 6 気相中で観測した (a) TES/(マイクロ波放電によって生成した) D と (b) TES/D₂ のスペクトル

た、膜質改善も試みた。

本目的のため、まず気相反応を in-situ FTIR で調べた。図 5 は気相中で観測した (a) TES/(マイクロ波放電によって生成した) H と (b) TES/H₂ のスペクトルである。TES: 2 Torr に対して、H₂ 分圧を 2 Torr から 30 Torr まで変化させてみたが、両スペクトルの間には吸収の強度、ピークシフトのいずれも観測されなかった。このことは、気相中では TES 分子の分解反応は起きていないことを示唆する。

つぎに H₂ を D₂ に置き換えて TES との気相中の反応を調べたスペクトルが図 6 である。その結果、TES: 2 Torr に対して、D₂ 分圧: 10 Torr 以上で (a) のように TES/D 系でのみ 1500 cm⁻¹ 付近に Si-D の新しい吸

図 7 H/F ターミネートした Si 表面上で得られた (b) TES/H 反応後の ATR スペクトルと (a) 気相中のスペクトル

収が観測された。それと同時に Si-H の吸収強度が TES/D₂ 系に比べ減少した。この新しい Si-D の吸収強度と、減少した Si-H の吸収強度はほぼ完全に一致した。これは気相中の TES/H の反応系では、TES 分子中の結合の一番弱い Si-H (74 kcal/mol) が H 原子と置換反応を起こすことはあっても分解反応は起きていないことを示している。

続いて Si 表面に堆積した薄膜の結合状態を調べた。図 7(b) は、室温で観測した ATR スペクトルである。なお、これは TES を 2 Torr, H (H₂: 8 Torr) を 10 分間ダウンフローして Si 膜を堆積した H/F ターミネート Si 表面のスペクトルから H/F ターミネート Si 表面のみのスペクトルを差し引いた差スペクトルである。比較のために、気相中で観測したスペクトル(a)を示す。明らかに Si-H の結合が消失していることから、つぎの二つの推察が可能である。(1)ターミネート H 原子が減少し、それに見合う同量の Si-H 結合が堆積膜中に存在した場合、(2)ターミネート H 原子は変化せず、堆積膜中の Si-H 結合は存在していない場合の 2 点である。しかし Ge 表面上で堆積させたときの ATR スペクトルもまったく同様だったことから、本現象は後者であると判断できる。このことから、室温では堆積膜は下地の Si-H 表面と物理吸着状態になっていることもわかる。以上の反応は、表面にやってきた TES 分子中の Si-H と H が表面で出会うことにより、初めて H₂ として引き抜かれる反応が生じていることを示唆している。しかしなぜ表面でのみ反応するかの機構は理解できていない。

しかし、期待に反してこの TES/H 原子-O 原子デジタル CVD 膜の膜質は悪く、BHF エッチング速度は高かった。これは酸化膜中に取り込まれたエチル基によって、ラフになったためと考えられる。そこで、エタン化反応を促進しエチル基を引き抜くことを期待して、TES/H 反応後の H 原子照射を試みた。図 8 は H 照射前後の差スペクトルを示す。各吸収が上向きになっているのは、

図 8 TES/H 反応後と H 照射後の差スペクトル

図 9 酸化処理前の H 原子照射時間に対する CVD-SiO₂ の BHF エッチング速度

図 10 H 原子照射工程を加えずに CVD した酸化膜(上側)と加えて CVD した酸化膜(下側)の耐圧

H 照射後の各吸収が照射前よりも減少して脱離したためであり、明らかに H 原子照射でメチル基をはじめ有機基が脱離している。その結果、図 9 に示すように H 原子照射時間とともに BHF エッチング速度が低下し、熱酸化膜の約 3 倍まで低下した。

その結果、図 10 に示すように、酸化膜の耐圧は H 原子照射工程を加えることによって、大幅に改善された。

3.3 Al 選択 CVD 反応過程

配線形成技術として注目されている Al の選択 CVD⁶⁾では、in-situ XPS 測定結果に基づき、DMAIH [Al(CH₃)₂H] が水素ターミネート Si 表面のみと反応することを報告した⁷⁾。しかし Al 堆積時における反応過程の詳細については Si-H の観察が不可能であったため、本方法を用いた実験を行った⁸⁻¹⁰⁾。

Al 選択 CVD 機構は, DMAIH の H が Si のターミネート H と反応するわれわれのモデル⁷⁾に対し, メチル基が H 結合と反応し CH_4 として脱離する⁸⁾とするモデルがある。

図 11 は, 各プロセス処理後の CH_3 基 ($2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$), Si-H (2100 cm^{-1} 付近), Al-H (1800 cm^{-1} 付近) 結合の ATR スペクトルの変化をみたものである。(a) では BHF 処理後にみられる Si-H, そして若干の汚染である CH_3 の吸収が観測される。つぎに室温で DMAIH を 1 Torr, 10 分間流したときのスペクトルが (b) である。新たに Al-H, そして CH_3 の吸収が大きくなっている。Si-H の吸収強度が (a) に比べ変化していないことより, H/F ターミネート Si 表面に DMAIH 分子が吸着していることを意味する。この状態で基板を 100°C に加熱したときのスペクトルが (c) である。Al-H の吸収のみが減少し, ほかは変化しなかった。さらに 210°C に加熱したときのスペクトルが (d) である。Al-H は完全に消失し, さらに CH_3 と Si-H の吸収も減少している。これらの吸収の温度依存性をとったものが図 12 である。 150°C 以下では Al-H のみが脱離し, 100°C 付

図 11 各プロセス処理後の CH_3 基 ($2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$), Si-H (2100 cm^{-1} 付近), Al-H (1800 cm^{-1} 付近) 結合の ATR スペクトルの変化

図 12 DMAIH を温室で堆積した後の各吸収の温度依存性

近から飽和の傾向を示している。 150°C 付近からは CH_3 と Si-H が同時に脱離している。したがって H/F ターミネート Si 表面での DMAIH の反応は, 150°C 付近で DMAIH 分子中の CH_3 と Si-H が反応し CH_4 となって脱離すると同時に, Al-Si 結合が形成されると考えられる。この反応は, DEAIH [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$] や TIBA [$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$] でも同様であった。一方, DMAIH 分子中の Al-H は, 150°C 以下の温度ですでに脱離して存在していないことが示唆される。

しかし, Al-H と Al- CH_3 の結合エネルギーはそれぞれ 67 kcal/mol , 66 kcal/mol であり, Al-H 結合が低温で選択的に脱離することは考えにくい。現在, この表面での反応機構は十分説明できていない。

図 13 は DMAIH を配管 ($\phi 1/8\text{ inch}$, SUS 316) の途中を加熱してフローした際, 出てきたガス成分の in-situ FTIR の測定結果を示す。(a) は室温, (b) は配管を 120°C まで加熱した。(b) で Al-H は完全に消失しているが, SUS 管内の触媒作用による脱離の可能性もあるため, 同様の実験を石英管 ($\phi 1/4\text{ inch}$) を用いて行い, SUS 管 ($\phi 1/4\text{ inch}$) の結果と比較した。実験結果は図 14 のようになり, 石英管, SUS 管ともに 200°C 以上でまったく同様に, まず Al-H が消失した。したがって,

図 13 配管加熱による DMAIH ガス成分の in-situ FTIR の測定結果
(a) は室温, (b) は 120°C

図 14 配管加熱による DMAIH ガス成分の in-situ FTIR の測定結果
(a) は石英管, (b) は sus 管

図 15 高温に配管加熱したときの DMAIH ガス成分の in-situ FTIR の測定結果
(a)は 400°C, (b)は 450°C

図 16 DMAIH を 25°C で吸着後、250°C まで昇温したときの脱離生成物の四重極質量分析測定

これは DMAIH の管内表面での熱解離反応の結果と推察される。さらに SUS 管を 400°C 以上に加熱したときに出てきたガス成分の in-situ FTIR の測定結果が図 15 である。400°C でメチル基や CH=CH が観察される。一方、450°C まで昇温すると、CH=CH のみしか観察されなくなる。このことから、CH=CH は、DMAIH が SUS 管内で分解し、Al が堆積した後の副生成物に含まれる結合であると考えることができる。そこで、5% HF (処理後の Si 基板 (2×6 cm) に DMAIH を室温 (25°C) で吸着した後の昇温脱離物を確認するため、四重極質量分析器を用いて調べた。その結果、図 16 のように 25°C から 250°C まで昇温すると、H₂ とともに C₂H₄ が脱離していることがわかった。

また、表面全反射 FTIR を行った結果では、堆積 Al 膜の最表面に CH₃ 基が残留していたことから、Al 膜の成長は CH₃ 基どうしの反応で C₂H₄ と H₂ となって脱離していく可能性がある。ただし、表面全反射 FTIR による最表面の観察については十分な検証が行われていない。

これらを基に、Al 選択 CVD モデルを図 17 に示した。150°C 以下では、DMAIH 分子中の Al-H 結合のみが脱離する。残った CH₃ 基は 150°C 以上の温度で表面の Si-H 結合と反応し、CH₄ となって脱離、Al-Si 結合

図 17 DMAIH 反応過程モデル図

を形成する。

4. 結 論

in-situ FTIR-ATR 法を用いて自然酸化膜成長過程/その除去の試み、そして Si-CVD および Al 選択 CVD の反応過程を調べた。

(1) H/F ターミネートした Si の自然酸化膜の成長過程では酸化原子が支配的な役割を果たす。ドライ雰囲気中の酸化の進行過程では、ターミネート H は徐々に表面から脱離するが、ターミネート F は最表面に残留したままである。室温では、Si 表面の全面水素化を目指したターミネート F 原子の除去は、本実験の範囲では基板バイアス -30 V のスパッタのみ有効であった。

(2) TES/H の Si 膜堆積反応は、気相ではなくて表面で支配的に起こる。吸着した膜中には TES 分子中の Si-H 結合は存在していない。Si 膜堆積後、H 照射後酸化すると膜質が大幅に改善された。

(3) DMAIH 中の Al-H 結合は、基板温度 150°C 以下で脱離し、150°C 付近以上で DMAIH 中の Al-CH₃ 結合と表面 Si-H 結合が反応する。

(4) TES/H の表面反応、および DMAIH 中の Al-H 結合の脱離しやすさについての理由は、理解できていない、さらに検討を要す。

文 献

- 1) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. Appl. Phys. **64**, 3516 (1988).
- 2) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki and H. Hirose: Extended abstracts of the 22nd Conf. Solid State Devices and Materials (1990) p. 1071.
- 3) N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa and T. Ajioka: Appl. Phys. Lett. **56**, L 451 (1990).
- 4) T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito and S. Wakao: J. Appl. Phys. **68**, 2187 (1990).
- 5) H. Sakaue, M. Nakano, T. Ichihara and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 124 (1991).

- 6) K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and N. Mikosiba: Appl. Phys. Lett. **57**, L 1221 (1990).
- 7) H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2657 (1991).
- 8) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue and Y. Horiike: Digest of Papers 1991 4th MicroProcess Conf., Kanazawa (1991) p. 40.
- 9) 川村剛平, 石塚修一, 坂上弘之, 堀池靖浩: 電子情報通信学会技術研究報告書, SDM 91-92.
- 10) 石塚修一, 坂上弘之, 川村剛平, 堀池靖浩: 第52回秋季応用物理学会学術講演会予稿集 12a-SY-13.

日本表面科学会会誌「表面科学」投稿規程要旨

(1991年12月改訂)

以下には、日本表面科学会会誌「表面科学」に投稿する際に、最低限知って頂きたい規程要旨を記しました。投稿規程全文は各巻第1号に記してありますが、必要な場合には編集委員会にご請求下さい。投稿規程をお送りします。なお掲載されたすべての論文および記事の著作権は日本表面科学会に所属します。

投 稿 資 格

日本表面科学会会員は自由に投稿することができる。会員外の投稿は編集委員会が依頼または許可したものに限る。

投 稿 手 続

☆ 投稿原稿は和文または英文に限る。本会の投稿票を用い、本文とそのコピー各1部を本会宛送付する。

☆ 和文投稿は25字×23行構成のワープロ原稿または、本学会専用の原稿用紙を使用せねばならない。

☆ 英文投稿のための投稿規程は本学会に請求し、これに従って投稿しなければならない。

☆ 投稿票および専用原稿用紙の請求ならびに提出先。

〒101 東京都千代田区神田駿河台 2-2 御茶の水杏雲ビル7F 三田出版内 日本表面科学会 編集委員会
Tel. 03-3292-4766 Fax. 03-3292-4775

論文および記事の種類と内容

☆ 論文は、図、表、写真すべてを含めて原稿用紙24枚、刷り上がり6ページ以内。

☆ 速報およびノートは、図、表、写真すべてを含めて原稿用紙8枚、刷り上がり2ページ以内。

以上の投稿論文は、他の出版物に掲載されていないもの、ならびに投稿中でないものに限る。

☆ 他に会員が自由に投稿できる談話室がある。原稿用紙8枚、刷り上がり2ページ以内。

執 筆 要 領

☆ 25字×23行の原稿4枚で刷り上がり1ページとなる。

☆ 原稿第1ページ(投稿票)に表題、著者名、研究機関、所在地等を和文で書く。同じ内容を英文タイプ入力する。

☆ 原稿第2ページは英文要旨と、同一内容の和文要旨である。論文で150語程度、速報とノートで70語程度。

☆ 原稿本文：和文は口語体、漢字まじりひらがな楷書で、ペン字(黒)、横書き。1ページは25字×23行。

☆ 図、写真、表：図は原則として著者が白紙に墨書、そのまま印刷できるもの。写真は鮮明な陽画(白黒)を厚手の台紙に貼る。顕微鏡写真には必ずスケールを入れる。図および表の文字(内容および説明、Caption)はすべて英文、一枚ごとに著者名を入れる。図および表の挿入箇所は本文欄外に赤ペンで明示、Captionは別紙に英文でタイプを原則とし、各図にも貼付する。

☆ 脚注：本文中に*、**などの記号で示し、原稿用紙の脚注欄に書く。

☆ 引用文献：本文中に通し番号で肩書き、本文末尾に一括記入、著者名は省略せず、ISO記法に従う。

☆ 活字の指定：上付き、下付き、字体等を赤ペンで指定する。数式には通し番号をつける。

原稿の採否と返却および別刷

☆ 編集委員会は原稿の採否を決定し、修正を求めることができる。6ヵ月を経過しても返送されない場合には、撤回されたものとみなす。

☆ 投稿原稿は原則として返却しない。ただし、図、写真、表は希望のある場合には返却する。

☆ 著者校正は1回とする。校正の際の加除筆は原則として認めない。

☆ 投稿論文の著者は、掲載の分につき50部を購入するものとする。また、別に著者の依頼により有料で別刷りを増刷り作製する。但しこの場合、別紙別刷り価格表を参照の上、別刷りの作製部数を著者校正の時に注文する。