超音速 O₂ 分子線を用いた Si(001) 表面の初期酸化過程： 清浄表面と部分酸化表面での酸化反応機構の相違点*

寺岡 有殿^{*1}・吉越 章隆^{*1}

(受理2001年11月19日, 掲載決定2002年5月11日)

Initial Oxidation Processes of Si(001) Surfaces by Supersonic O₂ Molecular Beams:
Different Oxidation Mechanisms for Clean and Partially-oxidized Surfaces

Yuden TERAOKA^{*1} and Akitaka YOSHIGOE^{*1}

^{*1}Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute,
1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

(Received November 19, 2001, Accepted May 11, 2002)

Potential energy barriers for dissociative chemisorption of O₂ molecules on Si(001) clean surfaces were investigated using supersonic O₂ molecular beams and photoemission spectroscopy. Relative initial sticking probabilities of O₂ molecules and the saturated oxygen amount on the Si(001) surface were measured as a function of incident energy of O₂ molecules. Although the probability was independent on the incident energy in the region larger than 1 eV, the saturated oxygen amount was dependent on the incident energy without energy thresholds. An Si-2p photoemission spectrum of the Si(001) surface oxidized by thermal O₂ gas revealed the oxygen insertion into dimer backbond sites. These facts indicate that a reaction path of the oxygen insertion into dimer backbonds through bridge sites is open for the clean surface oxidation, and the direct chemisorption probability at the backbonds is negligibly small comparing with that at the bridge sites.

1. はじめに

固体表面で起こる気体分子の化学吸着が入射分子の運動エネルギーに依存する現象は表面反応ダイナミクスとしてたいへん興味深い。反応系によっては応用上の重要性を持つ場合もある。O₂/Si(001)系もそのひとつである。この反応系は MOSFET のゲート絶縁膜形成と深く関わるために、シリコン LSI のデバイスプロセスの見地からも研究の意義がある。これまでに O₂ 分子の並進運動エネルギーが数 eV であっても初期吸着確率^{1,2)}, 酸化膜形成^{3,4)}, SiO 分子の脱離⁵⁾に影響を与えることが報告されている。一方, 第一原理計算によると, O₂/Si

(001)系の解離吸着過程のポテンシャルエネルギー障壁は, シリコン二量体の架橋位置での解離吸着には存在せず, そのバックボンドでの解離吸着に少なくとも 0.8 eV, シリコン第二層(サブサーフェイス)のバックボンドでの解離吸着では 2.4 eV であることが報告されている⁶⁾。従来の実験的研究では O₂ 分子線の並進運動エネルギーは概ね 1 eV 以下であったので, 理論計算の結果を検証するためにはより大きな並進運動エネルギーが必要である。これまで我々は最大 3 eV まで加速した O₂ 分子線を用いて, Si(001)表面の初期酸化に与える並進運動エネルギーの影響を研究してきた。初期表面としてシリコン二量体の 60%以上が H₂O 分子の解離吸着によって H 原子と OH 基で終端された Si(001)表面(部分酸化表面)に O₂ 分子線を照射した場合には, 酸素飽和吸着量が並進運動エネルギーに依存して増加し, 1.0 eV

* 平成13年10月19日 第42回真空に関する連合講演会において発表

^{*1} 日本原子力研究所放射光科学研究センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡三日町光都1丁目1-1)

と2.6 eVに閾値が存在することを見出した³⁾。それらの閾値で区分される三つの並進運動エネルギー領域の各領域で、代表的なエネルギーを持つO₂分子の照射によって形成された酸素飽和吸着面のSi-2pおよびO-1s準位の光電子スペクトルから、第一の閾値(1.0 eV)はシリコン二量体のバックボンドでの解離吸着、第二の閾値(2.6 eV)はサブサーフェイスのバックボンドでの解離吸着と解釈された⁴⁾。

清浄表面において、第一原理計算で予測されたポテンシャルエネルギー障壁が存在するか否かを検証することは興味深い。そこで、表面温度が室温において、O₂分子の並進運動エネルギーが3 eVまでの範囲で、酸素飽和吸着量と相対的な初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性を測定し、加えて、部分酸化表面と清浄表面に熱エネルギー領域の並進運動エネルギーを持つO₂ガスを暴露することによって形成された飽和吸着面のSi-2p光電子スペクトルを比較することで、ポテンシャルエネルギー障壁の検証を試みた。これらの実験結果を元にして清浄表面と部分酸化表面での初期酸化過程の相違点について考察する。

2. 実験方法

実験は全てSPring-8の軟X線ビームライン(BL23SU)に設置した「表面反応分析装置：SUREAC2000」^{7,8)}で行われた。O₂分子の並進運動エネルギーの制御には超音速シード分子線技術を用いた。超音速分子線源はノズル室とチョッパ室の2段差動排気系で構成されている。ノズルはPBN製で、1400 K以上に加熱できる。その先端に直径0.1 mmのオリフィスを設けた。オリフィスの数mm下流側にスキマーを設置した。スキマーの先端穴径は1 mmとした。HeにO₂, Arを少量混合して、その混合ガスをオリフィスから真空中に断熱膨張させることによって超音速分子線を発生させた。ノズル温度を一定にしてガスの混合比を変えることでO₂分子の並進運動エネルギーを変化させた。ノズル温度は300 Kまたは1400 Kとした。例えば、O₂(混合比1%)/He(同99%)の混合ガスとHeガス(純度99.9999%)をマスフローコントローラーを用いてそれぞれ100 sccm流して、O₂(混合比0.5%)/He(同99.5%)の混合ガスとし、1400 Kのノズルから断熱膨張させた場合には、O₂分子の並進運動エネルギーは3.0 eV(計算値)となる。このときO₂分子線の粒子束密度は 3.2×10^{14} molecules/cm²/sであった。また、ノズルの背圧は252 kPaであった。3 eV以下の並進運動エネルギーを得るためには、さらにArガス(純度99.9999%)を少量混合した。この分子線を反応分析室に導入し、Shiraki法⁹⁾

により清浄化したSi(001)表面に垂直に照射した。反応分析室の到達圧力は、試料マニピュレーターとトラップに液体窒素を導入した場合には 5×10^{-9} Paであり、液体窒素を導入せず、ターボ分子ポンプのみで排気した場合には 3×10^{-8} Pa程度である。

相対的な初期吸着確率の測定の場合には、各並進運動エネルギーにおいて、概ね 1×10^{15} molecules/cm²の照射量毎に分子線照射を一旦休止し、約830 eVの単色放射光を用いてO-1sの光電子スペクトルを測定し、その面積強度の変化から酸素の吸着曲線を得た。分子線照射初期の吸着曲線の傾きから相対的な初期吸着確率を求めた。

Si(001)表面に酸素飽和吸着状態を形成する場合には、反応時間を一律2時間とした。ちなみに3 eVの分子線照射の場合には約6700 Lの供給量に相当する。熱エネルギーのO₂ガスと反応させる場合に限って試料を分子線軸から外して残留O₂ガス雰囲気での酸化条件とした。酸素飽和吸着面に約400 eVの単色放射光を照射してSi-2p準位の光電子スペクトルを測定し、サテライトピークの構造を部分酸化表面を同様にして酸化した場合と比較した。

3. 実験結果

3.1 酸素飽和吸着量の並進運動エネルギー依存性

我々は既に部分酸化Si(001)表面の並進運動エネルギー誘起酸化において閾値を実測した³⁾。「部分酸化」表面とは試料をフラッシュ加熱してクリーニングした後室温まで自然放冷する間に残留H₂Oが解離吸着した表面を指す。比較の便宜のためにFig. 1に結果を示す。データは文献3と同じであるが、初期H₂O吸着に起因する酸素量も含めた全酸素量をプロットした。実測された閾値(1.0 eVと2.6 eV)は、清浄面を対象とした理論値⁶⁾(0.8 eVと2.4 eV)に非常に近い。さらに、ふたつの閾値で区分される三つの並進運動エネルギー領域の各領域で、代表的なエネルギーを持つO₂分子の吸着によって形成された酸素飽和吸着面についてのSi-2p光電子スペクトルの測定⁴⁾から、第一の閾値はシリコン二量体のバックボンドでの直接的な解離吸着の、第二の閾値は第二層シリコンのバックボンドでの直接的な解離吸着のポテンシャルエネルギー障壁と解釈された。清浄表面での結果をFig. 2に示す。▲印はO₂分子線を照射する直前の表面に残留している酸素量を表す。昇温クリーニング後に室温まで冷える間にH₂Oが解離吸着したためと思われる。被覆率にして0.2 ML以下である。◆印は飽和吸着状態の酸素量を表す。Fig. 2ではFig. 1で見られた閾値は不明瞭で、酸素飽和吸着量は並進運動エネ

Fig. 1 Relative saturated oxygen amount of oxide layers formed on partially-oxidized Si(001) surfaces as a function of translational kinetic energy of O_2 molecules. The symbols $\blacksquare$, $\bullet$ and $\blacktriangle$ correspond to nozzle temperature of 1400 K, 940 K and 1160 K, respectively.

Fig. 2 Relative saturated oxygen amount of oxide layers formed on clean Si(001) surfaces as a function of translational kinetic energy of O_2 molecules. The symbol $\blacklozenge$ corresponds to O-1s photoemission intensities for the saturated oxygen amount, and the symbol $\blacktriangle$ corresponds to O-1s photoemission intensities for the initial oxygen amount before irradiation of O_2 beams.

ルギーに対して概ね正の依存性を示した。ちなみに、2.9 eV での酸化膜厚は光電子分光スペクトルから見積もって約 0.59 nm であった。

3.2 相対的初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性

Fig. 3 に相対的な初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性を 3.0 eV まで測定した結果を示す。(1)初期吸着

Fig. 3 Relative initial sticking probability of O_2 molecules on clean Si(001) surfaces as a function of translational kinetic energy of O_2 molecules. The symbol $\blacktriangle$ corresponds to nozzle temperature of 1400 K.

確率は 0.3 eV で極小を示した。(2) 1.0 eV 以上では初期吸着確率は並進運動エネルギーに依存せず、飽和傾向を示した。(1)の結果は Ferguson らの結果²⁾と整合し、Miyake らの結果¹⁾と矛盾しない。Ferguson らの実験は King & Wells 法での絶対値測定であり、Miyake らの実験はオージェ電子分光法による表面酸素の測定で、吸着曲線の傾きから相対値を測定したものであった。我々の実験は光電子分光法による表面酸素の測定で、やはり相対値測定である。Ferguson らの実験と我々の実験は異なる方法によって 0.3 eV で極小を示すという点では同じ結果を得た。Ferguson らの実験は 1.25 eV までであるので、3.0 eV まで測定範囲を拡張した(2)の結果は今回初めて得られたものである。

3.3 Si-2p 準位の光電子スペクトルの比較

Fig. 4(a) に清浄表面、および、Fig. 4(b) に部分酸化表面を熱エネルギー (0.04 eV) の O_2 ガスと室温で反応させて飽和吸着状態を形成した後にその場観察した Si-2p 光電子スペクトルを比較して示す。 O_2 ガスの供給量は酸素分圧から約 16 L と見積もられた。最も特徴的な違いは、部分酸化表面の酸化層では SiO_2 構造 (Si^{4+}) は見られず、概ね Si^{1+} に酸化が留まっているのに対して、清浄表面のそれでは Si^{4+} まで酸化が進行していることである。この部分酸化表面の酸素飽和吸着面の Si-2p 光電子スペクトルは H_2O が解離吸着した Si(001)面の光電子スペクトル¹⁰⁾に非常に似ていることから、 Si^{1+} は OH 基と結合した二量体のシリコン原子であり、二量体のバックボンドまでは酸化されていないと解釈した。それに対して、清浄表面の酸化層では Si^{4+} が生成

Fig. 4 Si-2p photoemission spectra; (a) for oxide layers formed on the clean Si(001) surface and (b) for oxide layers formed on the partially-oxidized Si(001) surface by exposure of O_2 gas with 16 L.

していることから、熱エネルギー領域の並進運動エネルギーでも二量体のバックボンドまで酸化されていることがわかる。ちなみに光電子スペクトルから見積もられた酸化膜厚はそれぞれ0.23 nmと0.17 nmであるので、サブサーフェイスのバックボンドまでは酸化は進んでいないと考えられる。

4. 考 察

Fig. 3 に示したように相対的初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性は0.3 eV で極小を示した。このような並進運動エネルギー依存性を持つ場合には、Miyake らの論文¹⁾や Ferguson らの論文²⁾でも述べられているように、0.3 eV 以下では「物理吸着状態を経由した解離吸着」、0.3 eV 以上では「直接的な解離吸着」と解釈されている。一方、Kato らの理論計算⁶⁾は、①架橋位置での解離吸着はバリアレス、②二量体のバックボンド位置では少なくとも0.8 eV、③サブサーフェイスのバックボンド位置では2.4 eV のポテンシャルエネルギー障壁を持つという結果であるが、Fig. 3 では1 eV 以上で飽和傾向を示し、0.8 eV 付近および2.4 eV 付近に初期吸着

確率の急激な増大は観測されていない。仮に①と②のエネルギー値が概ね正しく、反応確率が互いに無視できない程度の大きさであるとする、Fig. 3 の中で①の寄与に加えて、0.8 eV 付近で②の寄与が、2.4 eV 付近で③の寄与が重なることから、それらのエネルギー値付近で閾値が現れるはずである。しかし、Fig. 3 ではそのような閾値は観測されていない。その理由の候補としては、(1)そもそも②、③のポテンシャルエネルギー障壁は存在しない、(2)②、③のポテンシャルエネルギー障壁は実験範囲外に存在する、(3)②、③の反応確率は①に比べて無視できるほど小さい、ということが挙げられる。Fig. 2 に示したように3.0 eV 以下でも酸素飽和吸着量には並進運動エネルギー依存性が見られることから、我々は(3)の考え方が有力と考えている。それが正しいとするとFig. 3 で見えているのは主に①の過程、すなわち、架橋位置でのバリアレスの解離吸着であろうと推測される。

ではなぜ Fig. 2 は並進運動エネルギー依存性を持つにも関わらず閾値が不明瞭なのであろうか？ Fig. 4 の光電子スペクトルの比較はその原因を考察するための重要な知見を与えている。Fig. 4 では清浄表面の場合には O_2 ガスの暴露によっても Si^{4+} まで酸化が進行することが示されている。見積もられた膜厚は0.23 nm であることからサブサーフェイスの酸化にまでは至っていないと考えられるので、二量体のシリコン原子が4個の酸素原子に取り囲まれた構造が形成されていると考えられる。すなわち、二量体のバックボンドも酸化されている。この事実は清浄表面の場合にはバックボンドが O_2 分子によって直接的に酸化される以外にも、酸素原子がバックボンドに浸入する反応経路が存在することを示唆している。一方、部分酸化表面では酸化数が Si^{4+} に留まることから、このようなことは起こっていない。この点が清浄表面と部分酸化表面とで大きく異なっている。

Kato らの理論計算によるとバックボンドが酸化される反応経路として直接的な解離吸着とは別に、酸素原子が架橋位置からダングリングボンド位置を経由してバックボンドに至る反応経路も提案されている⁶⁾。その反応経路では反応の初期にポテンシャルエネルギー障壁を持たないため、熱エネルギー領域の O_2 ガスでもバックボンドの酸化に寄与することが可能となる。一方、この反応経路ではダングリングボンドを経由する必要があるために、それが既に何らかの官能基によって安定に終端されている場合には、この反応経路は閉ざされると予想される。我々は、部分酸化表面では、H 原子や OH 基によってダングリングボンドが終端されているために架橋位置からバックボンドに至る酸化の反応経路が閉ざされ、バックボンドが酸化されないまま残るために Si^{4+}

に酸化数が留まると考えている。H₂O分子が解離吸着したSi(001)表面が1000 LのO₂暴露によってもほとんど酸化されないことは高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)によっても観測されている¹¹⁾。部分酸化表面の酸化の場合のように二量体のバックボンドが空いていれば、仮にバックボンドでの直接的な吸着確率が架橋位置でのそれに比べて小さな値であっても、飽和吸着状態で観察することによってFig. 1のような閾値が実測されたと考えられる。一方、清浄表面では架橋位置を経由したバックボンド酸化が0.04 eV程度の小さな並進運動エネルギーでも起こるためにバックボンドが容易に酸素で占められ、架橋位置での吸着確率がバックボンドでの直接的な吸着確率より大きいために、Fig. 2には閾値が明瞭に観測されなかったと考えられる。

5. ま と め

第一原理計算で予想されたSi(001)清浄表面上でのO₂解離吸着反応のポテンシャルエネルギー障壁の有無に関する問題を、超音速O₂分子線による室温での極薄酸化膜形成とそのSi-2p, O-1s光電子分光によって実験的に検証した。相対的な初期吸着確率のO₂並進運動エネルギー依存性の測定では1 eV以上で飽和傾向を示したにも関わらず、酸素飽和吸着量に正の並進運動エネルギー依存性が見られたことから、第一原理計算で予測された二量体のバックボンドおよびサブサーフェイスのバックボンドでの直接的な解離吸着の確率は架橋位置でのそれに比較して十分小さいと解釈された。Si-2p光電子スペクトルからは、清浄表面の酸化の場合には0.04 eVの並進運動エネルギーでも二量体のバックボンドに酸素が進入するのに対して、部分酸化表面の場合には酸化が抑制されることが示された。清浄表面の酸化では、架橋位置からダングリングボンド位置を経由してバックボンドに至る酸素移動の反応経路が開けると考えられる。このような反応経路が開け、且つ、バックボンドでの直接的な解離吸着の確率が小さいために、清浄表面に対する酸素飽和吸着量の並進運動エネルギー依存性では閾値が見られないと解釈した。一方、部分酸化表面の酸化で閾値が

見られたのは、H原子やOH基が二量体のダングリングボンドを終端したためにダングリングボンド位置を経由したO₂分子の解離吸着が起こらず、バックボンドが酸化されずに残り、第一閾値を越える並進運動エネルギーを持つO₂分子によって初めて直接的に酸化されたためと考えられる。

謝辞

BL23SU建設に共に従事した横谷明德博士、岡根哲夫博士、挿入光源を担当した宮原義一博士、島田太平博士、平松洋一氏、および分光光学系を担当した斎藤祐児博士、安居院あかね博士、さらに制御系に尽力した中谷健博士、松下智裕博士、および、表面化学実験ステーション建設を推進してくださいました馬場祐治博士、下村理博士、大野英雄博士の各氏に感謝いたします。

【文 献】

- 1) T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura and A. Namiki: Phys. Rev., B **42** (1990) 11801.
- 2) B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins: J. Chem. Phys., **110** (1999) 11574.
- 3) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 7026.
- 4) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci., **190** (2002) 75.
- 5) 寺岡有殿, 吉越章隆, 佐野 睦: 表面科学, **21** (2000) 444.
- 6) K. Kato, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 2000; K. Kato and T. Uda: Phys. Rev., **B62** (2000) 15978.
- 7) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, Suppl. 38-1 (1999) 642.
- 8) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci., **169-170** (2001) 738.
- 9) A. Ishizaka and Y. Shiraki: J. Electrochem. Soc., **133** (1986) 666.
- 10) Y. Enta, D. Shoji, M. Shinohara, M. Suemitsu, M. Niwano, N. Miyamoto, Y. Azuma and H. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, Suppl. 38-1 (1999) 253.
- 11) H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 2191.