Si(001)とSi(111)表面の極薄酸化膜形成過程の比較*

小川 修一^{*1}・高桑 雄二^{*1}

(受理2003年11月10日, 掲載決定2004年1月10日)

Comparison of the Initial Oxidation Kinetics between Si(001) and Si(111) Surfaces

Syuichi OGAWA^{*1} and Yuji TAKAKUWA^{*1}^{*1}Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 9809-8577

(Received November 10, 2003, Accepted January 10, 2004)

Real-time reflection high energy electron diffraction combined with Auger electron spectroscopy (RHEED-AES) was applied to investigate the oxide growth kinetics during initial oxidation on Si(001) 2×1 and Si(111) 7×7 surfaces. The correlation between the amount of adsorbed oxygen atoms obtained from O KLL Auger electron intensity and the unoxidized surface area estimated from RHEED spot intensities due to 2×1 or 7×7 structure revealed that adsorbed oxygen was able to migrate on the Si(111) 7×7 surface during Langmuir-type adsorption at 580°C , leading to nucleation and lateral growth of oxide as in the oxidation mode of two-dimensional oxide island growth appearing at higher temperatures, while growth of oxide during Langmuir-type adsorption on the Si(001) 2×1 surface at 576°C progressed at the random sites where O_2 adsorption took place.

1. はじめに

Si表面酸化による極薄酸化膜形成はMOS型電界効果トランジスタ(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET)のゲート絶縁膜として重要なだけでなく、体積膨張による大きな界面歪み¹⁾をともなうヘテロ成長の反応ダイナミクスとしても興味深い。とりわけ酸化反応の初期では酸化膜成長とSiO脱離が競合するために、酸素圧力、基板温度、基板面方位に依存して酸化様式が顕著に変化する²⁾。例えば、酸素圧力を一定にして基板温度を上昇させたとき、最初に酸化膜成長だけが進行するラングミュア型吸着が見られ、約 600°C 以上では同時に進行するエッチングのために表面形態の著しい荒れをともなう二次元島成長、約 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 以上ではSiO脱離によるエッチングだけが生ずるアクティブ酸化となる。このような初期酸化様式の相転移に対し

て、表面を動き回る吸着酸素(M_1)と安定な化学結合をした酸素(M_2)の二種類の吸着状態を取込んだDOS(Dual Oxide Species)モデルが提案されている^{3,4)}。DOSモデルでは M_1 がSiO脱離の前駆体としての役割も担っており、高温では M_1 の表面拡散だけでなくSiO脱離も活性化されるので、 M_1 から M_2 へと移行する酸素が著しく減少して二次元島成長からアクティブ酸化への相転移が生じる。逆に低温ではSiO脱離が抑制され M_1 の表面拡散が停止するとき、二次元島成長からラングミュア型吸着への相転移が生ずると説明される。このようにDOSモデルにおいて、ラングミュア型吸着ではSiO脱離がないだけでなく、 O_2 分子の解離吸着位置から吸着酸素は動かないと考えられている。

以上で述べたDOSモデルにおいて基板面方位への依存は、酸素分子の吸着係数⁵⁾、脱離前駆体 M_1 の形成速度³⁾、SiO脱離速度³⁾などの相違として取り扱われ、反応モデルの基本的概念はSi(001)表面とSi(111)表面で同じであると考えられ、Si(001)表面は 2×1 構造、Si(111)表面は 7×7 構造と異なる再配列構造をもつこと

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

*1 東北大学多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

や、前者は半導体的で後者は金属的な表面電子状態をもつことの影響は考慮されていない。しかし、室温以下の低温領域では面方位に強く依存した酸素吸着反応がみられる。Si(111)表面では数時間にわたる大変に長寿命の準安定吸着酸素分子が観察されるが⁶⁾、Si(001)表面ではダイマー・ダングリングボンド位置でのエネルギー障壁なしでの解離吸着が生じるために、このような準安定吸着酸素分子はみられないと考えられている⁷⁾。また、Si(001)表面に低温(120 K)で安定吸着した酸素 M_2 でも、400~500 Kでの加熱により寄り集まり、より高い酸化状態へと進むことが報告されている⁸⁾。これらのことは約600°C以下の温度領域のラングミュア型吸着で M_2 だけでなく吸着酸素 M_1 も動くことができる可能性を示している。そのため本研究ではSi(001)とSi(111)表面での酸化反応ダイナミクスをリアルタイムRHEED-AES (Reflection High Energy Electron Diffraction combined with Auger Electron Spectroscopy)で「その場」観察することにより、吸着酸素量と未酸化領域の相関から酸化膜の表面形態を調べ、ラングミュア型吸着と二次元島成長における極薄酸化膜形成過程の比較を行い、また、Si(001)とSi(111)表面との間での比較も行った。

2. 実験

酸化実験は、到達真空度が 1.3×10^{-8} Paの複合表面解析装置を用いて行った⁹⁾。純度99.99%の乾燥酸素を用いて、Si(001)-0.4° off表面とSi(111)-1° off表面を酸化させた。RHEED-AES観察のための電子ビームはエネルギーが10 keVで、Si(001)表面では[100]方位、Si(111)表面では[110]方位に沿って入射角度約1°で入射させた。RHEED-AES観察においてO KLLオージェ電子強度 I_{O-KLL} と、Si(001)表面では(1/2 0)と(0 1/2)スポットのRHEED強度 $I_{(1/2 0)}$ 、 $I_{(0 1/2)}$ 、Si(111)表面では(3/7 1/7)、(4/7 1/7)、(5/7 1/7)、(10/7 1/7)スポットのRHEED強度 $I_{(3/7 1/7)}$ 、 $I_{(4/7 1/7)}$ 、 $I_{(5/7 1/7)}$ 、 $I_{(10/7 1/7)}$ を一緒にリアルタイムモニタリングした。2×1と7×7構造によるRHEED回折スポット強度が未酸化領域の面積 S_{clean} に比例すると仮定して、Si(001)表面では1×2と2×1分域があるので和 $[I_{(1/2 0)} + I_{(0 1/2)}]$ から、Si(111)表面では回折スポットへの依存性を除くために4つのスポットの和 $[I_{(3/7 1/7)} + I_{(4/7 1/7)} + I_{(5/7 1/7)} + I_{(10/7 1/7)}]$ から S_{clean} を見積もった。酸化膜の厚さ(～5 Å)がO KLLオージェ電子の脱出深さ(～15 Å)よりも十分に薄いので、 I_{O-KLL} が酸素吸着量に比例すると仮定した。 I_{O-KLL} と S_{clean} の相関から、ラングミュア型吸着と二次元島成長の酸化条件で形成した酸化膜の表面形態を調べた。

Fig. 1 Time evolution of O KLL Auger electron intensity and RHEED intensity for the sum of (1/2 0) and (0 1/2) spot taken in situ during oxidation on the Si(001) surface at 576°C and 3.2×10^{-5} Pa of O_2 pressure.

3. 結果と考察

Si(001)表面を温度576°C、酸素圧力 3.2×10^{-5} Paで酸化させたときの I_{O-KLL} と $[I_{(1/2 0)} + I_{(0 1/2)}]$ の時間発展をFig. 1に示す。 I_{O-KLL} は酸素導入後に急増し、約1000秒後から緩やかな増加となっている。初期の急増はラングミュア型吸着に対する式(1)を用いて良くフィッティングでき、フィッティングの実線との差分は界面酸化による酸化膜厚の増加によるものである。

$$I_{O-KLL} = 1 - \exp(-kt) \quad (1)$$

ここで k は反応係数、 t は酸素曝露時間であり、 k は酸素分子の吸着係数 α と表面に到達する酸素分子数 N の積で表される。Fig. 1のフィッティングから $\alpha = 0.014$ と求まり、これまでの報告値¹⁰⁾とよく一致する。他方、 $[I_{(1/2 0)} + I_{(0 1/2)}]$ は I_{O-KLL} の増加につれ減少し、これは走査トンネル顕微鏡による観察で見られるように2×1構造が酸化膜形成により壊されるためである¹¹⁾。

Fig. 1のラングミュア型吸着の酸素曝露時間領域における I_{O-KLL} と $[I_{(1/2 0)} + I_{(0 1/2)}]$ との相関をFig. 2に示す。酸化膜が様な厚さで成長するとした場合、吸着酸素量 Q は酸化膜被覆率 θ に比例し、 $Q \propto \theta = (1 - S_{\text{clean}})$ の関係が成立する。 $S_{\text{clean}} = 0$ のときの飽和酸素吸着量を $Q = 1$ と規格化すれば、図中の破線の相関となる。Fig. 1から得られた相関がこの破線に殆ど重なっていること

Fig. 2 Correlation between the normalized O KLL Auger electron intensity and the normalized RHEED intensity for the sum of (1/2 0) and (0 1/2) spot obtained from Fig. 1, compared with that for the oxidation mode of two-dimensional oxide island growth observed at 636°C and 3.2×10^{-5} Pa of O_2 pressure on the Si(001) surface.

は、ラングミュア型吸着では酸化膜厚を一定に保って成長していると結論される。Si(001)2×1表面ではエネルギー障壁なしでダイマー・バックボンドまで吸着酸素が入り込むことができるので、酸素分子の解離吸着位置で酸化膜成長がランダムに生ずるために、Si(001)表面でのラングミュア型吸着では一様な厚さの酸化膜が成長するものと考えられる。これに対して温度を636°Cとしたときの二次元島成長における相関は、破線から下方に大きくずれ、酸化が進行するにつれ S_{clean} の減少に対して Q の増加がより多くなっている。このような相関は θ が増すにつれ酸化膜厚が増すことを意味している。二次元島成長での酸化膜成長は表面拡散する吸着酸素の取込みにより進行し、DOSモデルを拡張した自己触媒反応モデルで示されるように θ が増すにつれ酸化膜の島への吸着酸素の取込みも急速に増大するので⁴⁾、その結果 θ だけでなく酸化膜厚も増えることが考えられ、Fig. 2の相関の傾向と一致する。

Si(111)表面を酸素圧力 2.7×10^{-5} Pa、温度580°Cで酸化したときの $I_{\text{O-KLL}}$ と $[I_{(3/7\ 1/7)} + I_{(4/7\ 1/7)} + I_{(5/7\ 1/7)} + I_{(10/7\ 1/7)}]$ の時間発展を Fig. 3に示す。図中に実線で示すように $I_{\text{O-KLL}}$ は式(1)を用いて大変に良くフィッティングできることから、酸化様式はラングミュア型吸着であることが分かる。 $\alpha = 0.021$ と求まり、Si(001)表面よりも大きな値となっているが、これまでの報告⁵⁾と一致

Fig. 3 Time evolution of O KLL Auger electron intensity and RHEED intensity for the sum of (3/7 1/7), (4/7 1/7), (5/7 1/7) and (10/7 1/7) spot taken in situ during oxidation on the Si(111) surface at 580°C and 2.7×10^{-5} Pa of O_2 pressure.

Fig. 4 Correlation between the normalized O KLL Auger electron intensity and the normalized RHEED intensity for the sum of (3/7 1/7), (4/7 1/7), (5/7 1/7) and (10/7 1/7) spot obtained from Fig. 3, compared with that for the oxidation mode of two-dimensional oxide island growth observed at 698°C and 2.7×10^{-5} Pa of O_2 pressure on the Si(111) surface.

している。このようにラングミュア型吸着における Q の時間発展は、Si(001)表面と Si(111)表面において全く同じである。また、 $[I_{(3/7\ 1/7)} + I_{(4/7\ 1/7)} + I_{(5/7\ 1/7)} +$

$I_{(10/71/7)}$ は I_{O-KLL} の増加に対して減少し、Si(001)表面と同様な傾向を示している。しかし、Fig. 4 に示すように両者の相関をとると破線から大きく下方にずれ、Fig. 2 の Si(001) 表面での二次元島成長の相関とよく似た結果となっている。比較のために酸素圧力を 2.7×10^{-5} Pa で一定とし、温度を 698°C へと上昇させて Si(111) 表面を酸化させたときの結果を Fig. 4 に重ねて示す。このときの酸化様式は I_{O-KLL} の解析から二次元島成長となっている。Si(111) 表面での二次元島成長に対する相関は Si(001) 表面のものとは比べて、初期に相違が見られるものの S_{clean} が 0.8 以下ではほぼ同様に変化している。初期の相違は酸化膜の核発生過程が、Si(001) 表面¹²⁾ と Si(111) 表面¹³⁾ で異なるためではないかと考えられる。そして、破線から下にずれた相関から Si(111) 表面にいても、 θ が増すにつれ酸化膜厚が増大していると考えられる。このように二次元島成長の酸化様式では、 Q と S_{clean} の相関が下にずれるのが特徴である。

Fig. 4 で見られるように Si(111) 表面でのラングミュア型吸着における Q と S_{clean} の相関は、二次元島成長のものとはほぼ同じである。この一致は、酸化膜厚さを増加させながらラングミュア型吸着が進行することを意味し、Si(001) 表面でのラングミュア型吸着とは異なる酸化膜成長であると結論される。その原因として、Si(001) 表面では吸着酸素が表面拡散をせずに解離吸着位置で酸化膜成長に至るのであるが、Si(111) 表面では表面を動き回ることができるためと考えられる。Si(111) 表面で見られる準安定酸素分子が、既にバックボンドに酸素原子が入った位置で解離し、安定な吸着位置に結合することが報告されている⁶⁾。本実験を行った 580°C で準安定酸素分子が容易に表面拡散できると仮定すると、このことは既に安定な化学結合をもつ酸化膜の核の周囲で準安定酸素分子の解離吸着が生じることを意味し、酸化膜は二次元島成長の酸化様式で拡大すると考えられる。ただし、より高温の 698°C での二次元島成長では顕著な SiO 脱離が見られるが、 580°C では吸着酸素がすべて酸化膜形成に消費され SiO 脱離が生じないために、 I_{O-KLL} の時間発展がラングミュア型吸着の式(1)を用いて Si(001) 表面と同様によくフィッティングできたと考えられる。このようにラングミュア型吸着の酸化様式において、吸着酸素は Si(001) 表面では動かず、Si(111) 表面で容易に動くことができるために、酸化膜成長過程における表面形態が前者ではランダムに生成するのに対し

て、後者では核発生と二次元的拡大で進行すると考えられる。

4. ま と め

Si(001) 表面と Si(111) 表面での初期酸化過程をリアルタイム RHEED-AES で「その場」観察し、O KLL オージェ電子強度から求めた吸着酸素量と、 2×1 もしくは 7×7 構造による RHEED スポット強度から求めた未酸化領域の相関から、極薄酸化膜形成における表面形態を調べた。二次元島成長の酸化様式では Si(001) 表面と Si(111) 表面で同様な相関を示し、酸化膜被覆率の増加にともない酸化膜厚さが増えていることが示唆された。ラングミュア型吸着において Si(001) 表面では直線的な相関が得られ、吸着酸素はランダムな吸着位置で酸化膜形成をするために一様な厚さの酸化膜となっているためと考えられる。これに対して Si(111) 表面のラングミュア型吸着では二次元島成長のものと大変によく似た相関を示し、SiO 脱離はないものの、吸着酸素が動き回って酸化膜の核発生と二次元的成長が進行するためと結論された。

〔文 献〕

- 1) E. Kobeda and E. A. Irene: J. Vac. Sci. Technol., B7 (1989) 163.
- 2) T. Engel: Surf. Sci. Rep., 18 (1993) 91.
- 3) J. R. Engstrom, D. J. Bonser, M. M. Nelson and T. Engel: Surf. Sci., 256 (1991) 317.
- 4) 末光眞希: 表面科学, 23 (2002) 95.
- 5) U. Memmert and M. L. Yu: Surf. Sci., 245 (1991) L185.
- 6) K. Sakamoto, H. M. Zhang and R. I. G. Uhrberg: Phys. Rev., B68 (2003) 075302.
- 7) K. Kato, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 2000.
- 8) H. W. Yeom and R. Uhrberg: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 4460.
- 9) 高桑雄二: 表面科学, 23 (2002) 536.
- 10) Y. Enta, Y. Takegawa, M. Suemitsu and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci., 100 (1996) 449.
- 11) D. G. Cahill and Ph. Avouris: Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 326.
- 12) J. V. Seiple, C. Ebner and J. P. Pelz: Phys. Rev., B53 (1996) 15432.
- 13) A. A. Shklyayev, M. Aono and T. Suzuki: Surf. Sci., 423 (1999) 61.