

外 94-5

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

Si表面上極薄酸化膜の形成・熱分解  
に関する研究

申 請 者

小林 慶裕

Yoshihiro Kobayashi

1994年 5月

Siは現在の半導体産業において中心的材料の地位を占めているが、これは他の材料と比較して電気的特性の点で極めてすぐれた絶縁膜である酸化膜を容易に形成できるためである。従来用いられてきた酸化膜の膜厚は10nm以上の比較的厚いものであるが、集積回路の極微細化が進むにつれてゲート酸化膜膜厚は減少し、5nm以下の極めて薄い酸化膜の物性についての知見が必要となってきた。一方、Siは完全な結晶が得られ、しかも超高真空中(UHV)での清浄表面の構造もよく調べられている材料である。したがって、上記のようなデバイス技術からの要請に加えて、Si上での表面反応を研究することによりバルク結晶の構造欠陥や表面構造の不明確さに影響されることなく反応機構の詳細を明らかにすることが期待される。

これまでSi酸化膜について、主にデバイス技術の観点から比較的“厚い”熱酸化膜の構造の研究が、また表面化学的観点から酸素吸着初期過程についての研究が数多くなされてきた。本研究の目的は、両者の間の1～3分子層(ML)程度の極限的な厚さの酸化膜を対象とし、その化学的・物理的性質を調べることである。その目的のために、UHV中での種々の表面分析手段を駆使してSi表面における典型的反応である酸化膜の形成・熱分解過程を調べ、表面に特有な反応機構を提案することとする。また、その熱分解反応を利用して、表面の低温清浄化、原子レベルでの表面平坦化、原子層エッチングなどの表面反応制御技術へ発展させる可能性を探る。

Siの優れた特性をさらに異種元素でモディファイしてSiだけでは作製が困難な光デバイスや超高速電子デバイスをつくる試みが発展している。その材料としてSiとの親和性からGeが注目されている。Siと同様に将来のSiGeをベースとしたデバイスにおいても酸化膜形成は鍵となる技術である。本研究では、まず反応の舞台となる表面を規定するため、Si上Ge薄膜成長初期過程を主にGe島形成と界面安定性の観点から検討する。次いで、Geで修飾したSi表面での酸化膜形成過程を明らかにする。

本論文は全9章より構成される。

第1、2章は本論文全体の序論である。第1章では本研究の背景であるSi酸化膜形成・熱分解に関する従来研究の概略をまとめ、本研究の位置づけと概要を述べる。

第2章は本研究で用いた実験手法・装置についての説明である。

第3章から第6章ではSi表面上での膜厚1nm以下の極薄酸化膜の形成・熱分解過程を種々の手法を用いて評価した結果について述べる。

第3章では化学処理によってSi上に作製した酸化膜の熱分解過程を調べた結果を述べる。原子レベルで平坦かつ清浄な表面を超高真空中でつくることは、表面科学や結晶成長の分野におけるキーテクノロジーである。そのために、化学処理で作製した薄い酸化膜を熱分解させる方法が広く用いられている。低温清浄化や表面平坦性向上には、その機構の解明が重要である。ここでは、熱分解過程を熱脱離分光法(TDS)、反射高速電子線回折法(RHEED)、走査トンネル顕微鏡法(STM)を用いて調べ、清浄化機構を明らかにした。種々の化学処理を用いてSi(111)上に作製した自然酸化

膜の熱分解生成物は、TDSシグナル強度比からSiOであると同定した。SiO脱離温度の解析から、熱分解反応機構には従来提案されていた酸化膜/Si界面反応生成物の酸化膜中拡散律速だけではなく、界面構造の化学処理依存性を考慮する必要があることが示された。酸化膜熱脱離途中の表面形状をRHEED (*in situ*) およびSTM (大気中) で観察し、酸化膜の脱離はlayer by layerではなく、不均一にボイドを形成して進行することを見いだした。以上の結果を説明する清浄化機構としてSiO脱離で形成したボイドが拡張していくモデルを提案し、より薄く多孔質で平坦な酸化膜が低温清浄化に有効であることを示した。

第4章では、第3章で述べた酸化膜熱分解過程に及ぼす酸化膜組成の影響を検証する目的で、種々の化学処理によってSi表面上に作製した酸化膜の構造をX線光電子分光法(XPS)で調べた結果について述べる。酸化膜からのO 1s XPSシグナルに着目して結合状態を評価した。HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、およびHNO<sub>3</sub>処理で作製した酸化膜から523.6 eV (低結合エネルギー成分, LBC) と533.6 eV (高結合エネルギー成分, HBC) の2つのシグナルが観測された。*in situ*酸素吸着で作製した酸化膜の場合はLBCシグナルのみが観測されることなどから、LBCはSi-Si間に橋かけ結合した酸素(Si-O-Si)、HBCは単一のSiに結合した酸素(Si-O)に帰属した。LBC/HBC比は酸化膜形成化学処理に依存した。Si-O種の濃度はHCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理の場合の方がその他の処理の場合よりも低かった。試料を300℃程度でアニールするとSi-O種からSi-O-Si種への変換反応が起こる。この結果は、第3章で述べた酸化膜熱分解反応に寄与しているのはいずれの酸化膜の場合でもSi-O-Si種であることを示している。

第5章ではSi表面で安定に存在し得る極限的な薄さの酸化膜の物性を調べる目的で、酸素吸着による1 ML以下の表面酸化物層の形成・熱分解過程を調べた結果を述べる。また1 ML酸化物を熱的に脱離して表面第一層のみを選択的に剥離する原子層エッチング技術の可能性を検討した。1 ML以下の酸素をSi表面に吸着した表面からのTDSでは脱離ピークの低温側に脱離速度が温度だけで決まる0次脱離的な領域が観測された。脱離途中の表面形状をRHEED及び原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、膜中の拡散が無いことから予想される均一熱分解ではなく、化学処理の場合(～3ML)と同様にボイドを形成していることを明らかにした。オージェスペクトル(AES)強度解析の結果、酸化物層をアニールすると熱分解開始温度(～650℃)よりも十分に低い温度(～400℃)で酸化物層は凝集して清浄Si表面が10%程度露出し、表面組成は不均一となることを明らかにした。アニール後の清浄Si表面の露出はUPSによる表面ダングリングボンド状態の観測からも確認された。この現象は室温吸着で形成したサブオキサイド状の酸化物層から安定なSiO<sub>2</sub>状酸化膜へとアニールにより変化したことに起因すると考えられる。原子層エッチングの要素技術は確認されたものの、酸化物層凝集による表面不均一化は原子層エッチングが原理的に困難であることを示している。

第6章では第5章で述べた結果を定量的に解析して、Si上極薄酸化膜の熱分解機構を議論する。脱離速度が単純なPolanyi-Wigner型の速度式に従うと仮定して、TDSスペクトルから反応次数の表面被覆率・反応温度依存性を解析した。その結果、反応次数は温度が上昇するにつれて見かけ上負の次数から0~1次へと変化するという複雑な挙動を示し、反応機構をこの速度式から説明することは困難であると結論した。次に、様々な脱離機構を仮定して導いた速度式にもとづき初期被覆率依存性、昇温速度依存性をシミュレートした。その結果、酸化膜のボイドや酸化膜凝集後のSi表面露出領域でのSiモノマーの生成とそのSi表面露出領域端での酸化物とSiモノマーとの反応の2つが律速段階であると仮定した場合に、0次脱離的な挙動も含めてTDSの実験結果をよく再現した。以上の結果から1ML以下の酸化膜の熱分解機構として、酸化物の凝集で形成した島がボイド領域の拡張とともに熱分解が進行するモデルを提案した。

第7・8章ではSi表面上での酸化膜形成過程の研究をSiGe系へ展開した結果を述べる。

第7章では酸化反応の舞台となる表面を規定する目的で、Si表面上Ge薄膜成長初期過程を調べた結果を述べる。Si上でGeは、層状成長後に3次元島が成長する(Stranski-Krastanovモード)ことが知られているが、Si/Ge界面の急峻性や構造には不明の点が多い。そこでGe成長初期過程を島形成と界面の安定性の観点から調べた。Geの成長は、まずGe/Si相互拡散抑制を期待して固相成長法で3原子層のバッファ層を形成後、分子線エピタキシー(MBE)法で所定の膜厚まで行った。Ge成長層は透過型電子顕微鏡法(TEM)で観測されたモアレパターンで評価した。モアレ縞間隔から結晶組成を解析し、バルクでの拡散と比較して異常なSiのGe島への混入を明らかにした。この異常拡散はAES強度の深さ方向分析からも支持された。モアレ縞数の変化を解析した結果、Ge島には転位が存在し、Ge成長島の接合時など成長初期の段階から種々の不完全性が導入されることがわかった。Ge成長表面上での酸化反応を調べる場合には表面組成の不均一と欠陥の存在を考慮する必要がある。

第8章ではSiGe系での酸化反応機構を解明する目的で、Si(001)表面上に成長したGe超薄膜の*in situ*酸化過程をXPS, AES, RHEED, AFM及びTEMで調べた結果を述べる。室温堆積で形成したGe層と、550℃で堆積したSiGe混合層の2種類の試料を比較した。室温成長層を250℃で酸化すると表面にはGeO<sub>2</sub>が生成する。360℃付近でアニールするとGeO<sub>2</sub>は還元されてGeとなりSiが酸化されてSiO<sub>2</sub>を生成する。SiGe混合層の場合は、酸化した後SiO<sub>2</sub>と少量のGeO<sub>2</sub>が生成する。アニールすると、この表面でもGe層の場合と同様の反応が起こり、表面での最終生成物としてSiO<sub>2</sub>を生成する。このように表面吸着酸素が熱反応によって結合相手をGeからSiに変えることはSiGe系での絶縁膜形成の可能性を示唆している。

第9章では本論文全体を総括し、今後の課題について述べる。