

Si 表面への有機炭素原子吸着と ネーティブオキサイド成長の関係

河本直哉 (電気電子工学科)

藍原大介 (電気電子工学科)

松尾直人 (電気電子工学科)

Relationship between Adsorption of Organic Carbon and Growth of Native Oxide on Si Wafer

Naoya KAWAMOTO (Dept. of Electrical and Electronic Eng.)

Daisuke AIHARA (Dept. of Electrical and Electronic Eng.)

Naoto MATSUO (Dept. of Electrical and Electronic Eng.)

To investigate the adsorption mechanism of organic carbon on Si surface, Si surface was examined by AFM and XPS, after dipping into the water which contains the organic carbon. The measurement data of Ra indicates that the geometrically uneven surface such as the step or microfacet does not serve as the dominant adsorption site for the organic carbon. The measured data of C_{1s} and the thickness of the native oxide strongly indicates that the adsorption of the organic carbon has the close relationship with the native oxide growth. For the adsorption mechanism of the organic carbon, new model which assumes the field-enhancement due to the Coulomb's force was discussed.

Key Words: organic carbon, adsorption, microroughness of Si surface, native oxide, Coulomb's force, field-enhancement

1. はじめに

超高集積回路 (ULSI: ultralarge scale integrated circuit) 作成過程において、Si 表面に吸着する炭素原子は結晶欠陥等を誘起し素子の信頼性を低下させることがわかっている。

例えば、炭素原子が酸化過程の間に膜中へ取りこまれると、酸化膜の信頼性が劣化することが報告されている¹⁾。また、Si 表面へ吸着した有機炭素は Si エピタキシャル成長の間、膜中に結晶欠陥を誘起することが報告されている²⁾。近年、ULSI プロセスにおける有機炭素吸着の研究結果から、炭素原子の起

源としては、プラスチック製ウエハーケースの添加剤である有機物質中の炭素原子が考えられている。

これまで以下の事項が明らかになった^{3~11)}。

第一は、Si (100) 表面へ吸着した炭素原子数は (111) 表面への吸着数よりも大きい。すなわち、吸着炭素原子数とネーティブオキサイド (native oxide) 成長速度の基板面方位依存性が一致しており、これは炭素原子吸着がネーティブオキサイド成長と関係を持つことを示唆する。

第二は、Si (100) に関し、 C_{1s} 積分強度と O_{1s} 積分強度は、ほぼ同じ挙動を示した。 O_{1s} 積分強度は一部成長するネーティブオキサイドか

らの信号と考えられるので、ネーティブオキサイド成長は有機炭素吸着と、ほぼ同時に起こっていることを示す。

第三は、Si 基板を水道水 (TOC=730.9ppb) へ浸漬した場合、Si(100), (111) とともに 200 分から 400 分における初期の間に急激な酸化膜厚の増加を生じ、これに相応して有機炭素吸着が増加することも確認された。以上 3 つの実験結果は、炭素原子吸着が酸化機構と密接に関係することを示すものである。

しかし、炭素原子の詳細な吸着機構については、まだ十分には分かっていない。本研究の目的は炭素原子の吸着機構について調査をおこなうことである。

2. 実験方法および測定方法

第一に、HF への浸漬後の Si 表面の幾何学的な形状を調査した。p 型 Si(100), (111) 基板を 1~30%HF 水溶液へ 0~60 分間浸漬することによりネーティブオキไซด์を除去した後、Si 表面の原子レベル凹凸を測定した。

第二に、Si 表面への炭素原子吸着量を調査した。10%HF 水溶液へ 10 分間浸漬することにより酸化膜を除去した p 型 Si(100) (9~12[μm])、p 型 Si(111) (3~5[μm])、n⁺型 Si(100) (0.007~0.017[μm]) 基板を、有機炭素含有水へ 0~60 分浸漬することによりネーティブオキไซด์を成長させその表面を測定した。

更に、ネーティブオキไซด์成長後の表面を 0.5%HF へ浸漬することによりネーティブオキไซด์をネーティブオキไซด์/Si 界面までエッチングをおこない、ネーティブオキไซด์/Si 界面の原子レベル凹凸を測定した。

これまでの実験では Si 基板を水道水、また

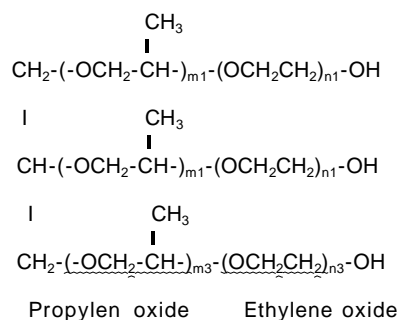


Fig.1 Structure of Polyethelpolyole

は、脱イオン水への浸漬によりネーティブオキไซด์成長をおこなってきた。しかし、有機炭素吸着の原因となる有機物質の同定を行う必要があることから、全有機炭素濃度 (TOC : total organic carbon) が 5ppb 以下の超純水を用意して、この超純水へ親水性の界面活性剤であるポリエーテルポリオール (商品名: アンチフロス F-244 :R[(AO)_nH] : 第一工業製薬 (株) 製) を添加することにより有機炭素含有水を作成した。これによって超純水中の有機物質を特定することができ、また、超純水中の全有機炭素濃度を制御することが可能となった。Fig.1 は、ポリエーテルポリオールの化学構造を示す。ポリプロレンオキไซด์とエチレンオキไซด์の重合体であり、その比率は NMR (nuclear magnetic resonance) 測定スペクトルより、およそ、1 : 3 であることを確認した。

Si 表面の原子レベル凹凸は、原子間力顕微鏡 (AFM : atomic force microscopy) により平均粗さ Ra (average roughness) を測定した。ネーティブオキไซด์表面は、X 線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) により表面観察をおこない、Si_{2p}、C_{1s}、O_{1s} 積分強度を計測した。また、Si_{2p} 積分強度測定結果からネーティブオキไซด์膜厚 (正確にはネーティブオキไซด์中の SiO₂ 膜厚) を以下の計算式により見積もった。

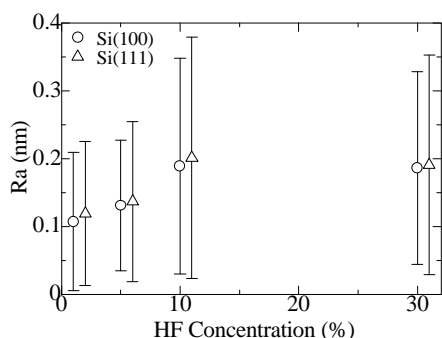


Fig. 2 (a) Relationship between average roughness Ra and HF concentration

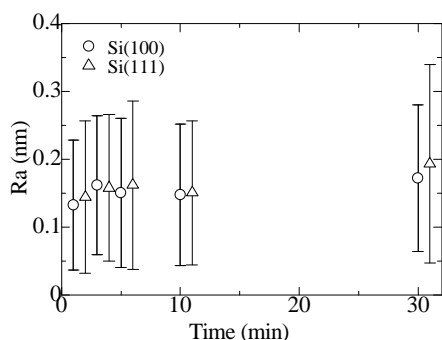


Fig.2 (b) Relationship between average roughness Ra and HF dipping time

$$d_{OX} = n_{OX} \cos \ln \left(k \frac{N_{OX}}{N_{Si}} + 1 \right) \quad \dots (1)$$

ここで k は、 SiO_2 および、 Si の原子濃度 n_{OX}, n_{Si} とその脱出深さ、 $n_{OX}=25$ [], $n_{Si}=23$ [] で決まる定数で $k=2.086$ である。 N_{Si} は Si_{2p} 積分強度、 N_{OX} は、酸化によって化学シフトした Si_{2p} 積分強度である。

3. 実験結果と考察

3.1 HF 浸漬後の Si 表面の幾何学的な形状

Fig.2(a)に、Si 表面における平均粗さの HF 濃度依存性、Fig.2(b)に、Si 表面における平均粗さの HF 浸漬時間依存性を示す。平均粗さの HF 浸漬時間依存性については、HF 濃度が 1 ~ 10% では濃度と共に Ra は増加しているが、それ以上では Ra が一定値を示す。エラーバーは浸漬時間 1 ~ 30 分における値の幅を表している。また、平均粗さの HF 濃度依存性は、浸漬時間数分までは時間と共に若干 Ra が増加しているが、それ以上では一定値を示している。エラーバーは HF 濃度 1 ~ 30% における値の幅を表している。

Figs.3(a), (b)は、HF 浸漬後に考えられる表面原子構造を示す。ステップ端での深さ 0.27nm, 0.31nm はそれぞれ、Ra の(100)表面における測定値である 0.19nm、および(111)表面における測定値である 0.20nm と対応する。ここで、エッチング深さは、Ra の 2 ~ 3 倍の値を示すと考えられる。この図では 1 モノレイヤー (monolayer) の深さに対応するステップを示したが、実際には 2 モノレイヤー深さのステップ、(100) では 0.54nm、(111) では 0.62nm、も形成されていると考えられる。この値は Ra のほぼ 3 倍になる。いずれにしても両方位において、ほとんど差のないことからステップ端のダングリングボンド (dangling bond) にも差がない。このことは、ステップでの有機炭素吸着確率の方位依存性が非常に小さいことを示す。以上より、HF 浸漬後の表面形状は支配的な有機炭素吸着位置とは考えにくいことがわかる。

3.2 有機炭素含有水浸漬によるネーティブオキサイド表面、およびネーティブオキサイド/Si 界面の形状

Fig.4 に、有機炭素含有水へ浸漬し酸化膜を成長させた Si 表面における平均粗さ Ra の有機炭素濃度依存性を示す。純水の全有機炭素濃度を 1~10ppm と変化させることにより、添加しないものと比べて Ra は増加した。また、Ra は TOC が大きくなるにつれ増加する。この現象は p-Si(100), (111) において顕著である。この結果は水中の有機炭素による増速酸化に起因すると考えられる。すなわち、有機炭素に含まれる酸素原子は、有機炭素が吸着する Si 表面の部分的領域で酸化を活性化するという機構である。おそらくこれらの部分的酸化領域が、凹凸が増加する領域として AFM に検知されるのであろう。

しかしながら、TOC が 1ppm と 10ppm における Ra の差は約 0.05nm である。実際の Si 上の表面凹凸は Ra 値の 2~3 倍であるので、真の差は 0.1~0.15nm になる。この値は 1 モノレイヤーの Si 原子層以下である。もし Si 表面、またはネーティブオキサイドの凹凸が有機炭素吸着の支配的な吸着位置になると仮定するならば、この Ra の差はより大きな値をとるべきである。すなわちこの結果は、Si ウエハの表面凹凸が、有機炭素の支配的な吸着位置とはなり得ないことを示唆している。p⁺-Si(100)の Ra が TOC にかかわらず一定値を取るについては後に議論する。

更に、以下に示すが、ネーティブオキサイド表面とネーティブオキサイド/Si 界面の凹凸と有機炭素含有水への浸漬時間の関係からも前述の事項は示唆される。

Fig.5 に、ネーティブオキサイド表面およ

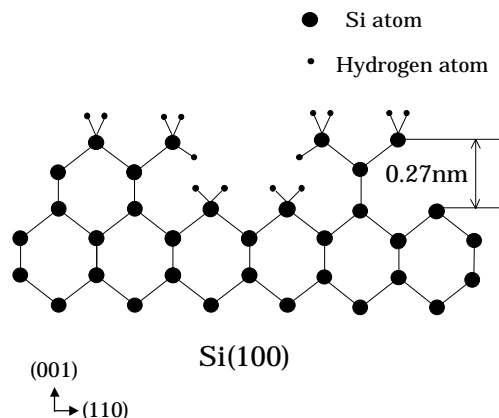


Fig. 3 (a) Atomic structure on Si(100) surface

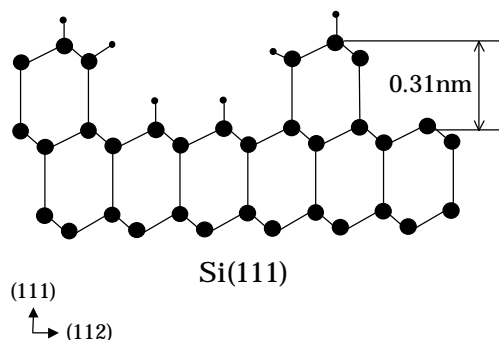


Fig. 3 (b) Atomic structure on Si(111) surface

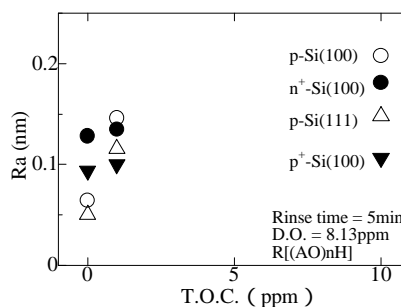


Fig. 4 Relationship between average roughness Ra of native oxide surface and TOC concentration

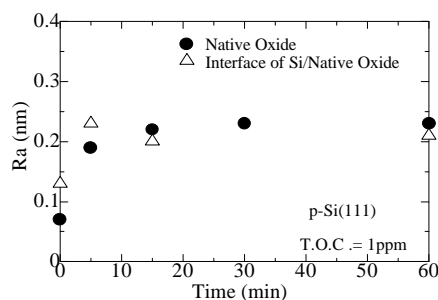


Fig. 5 Relationship between Ra on native oxide surface and interface of Si/native oxide and rinse time

びネーティブオキサイド/Si 界面における平均粗さ Ra の有機炭素含有水への浸漬時間依存性を示す。ネーティブオキサイド表面、およびネーティブオキサイド/Si 界面の Ra は有機炭素含有水浸漬直後で増加するのであるが、その後 5~60 分では Ra が一定値を示した。有機炭素含有水浸漬後 5~60 分ではネーティブオキサイド表面の Ra がほぼ一定である事から、浸漬初期の Si 表面における Ra 増加は増速酸化によるものだと考えられる¹²⁾。

以上の結果をまとめる。HF 浸漬後における Si 表面における幾何学的な形状、有機炭素含有水浸漬によるネーティブオキサイド表面、さらにネーティブオキサイド/Si 界面の形状、の三点を考慮すると、炭素原子の吸着位置は、HF 浸漬後の Si 表面のステップやマイクロファセットなどの原子レベル凹凸の影響を強くは受けないと考えられる。

吸着位置の幾何学的原因以外に関しては、1つの考え方として、クーロン相互作用のような電氣的観点から検討する必要があると考えられる。

3.3 Si 表面の有機炭素含有水浸漬後 XPS 観察

Fig.6 に、酸化膜厚の全有機炭素濃度依存性を示す。酸化膜厚は、有機物質を添加したものは、しないものと比べて酸化膜厚が増加することがわかる。また n^+ (100)を除き、全有機炭素濃度の増加に従って酸化膜厚が大きくなる。

有機炭素の添加による酸化の活性化は p-Si と n^+ -Si(100)で生じる。しかし、 n^+ -Si(100)の酸化膜厚はほぼ一定値となる。金

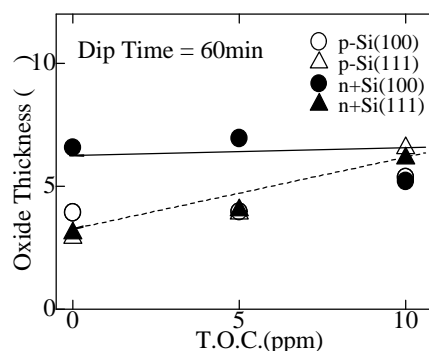


Fig.6 Relationship between oxide thickness and TOC concentration

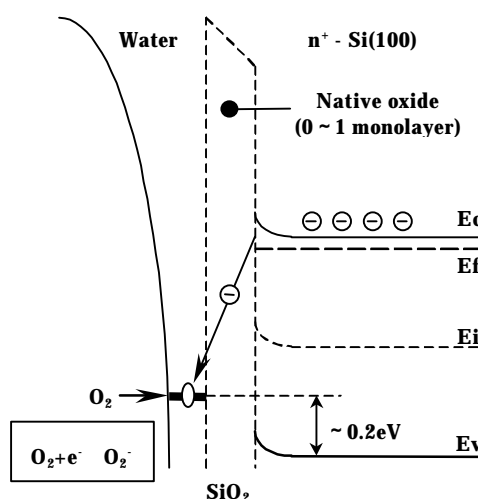


Fig. 7 Model of field-enhanced oxidation
Ref. T.Yasaka, M.Takakura, S.Miyazaki and M.Hirose, Mat. Res. Symp. Proc., vol.222, 1991, pp225-230.

属の酸化は電界支援による理論¹³⁾が報告されているが、 n^+ -Si(100)に関しても、電界支援酸化のモデルが報告されている¹⁴⁾。Fig.7 は、その文献で紹介されている機構を示す。Si からの溶存酸素分子への電子移動は $O_2+e^- \rightarrow O_2^-$ により起こる。そして、 O_2^- イオンは、 O_2^- イオンと Si 表面のドナーイオンとのクーロン相互作用により Si 表面へ引き寄せられて、Si 表面酸化を活性化すると考えられている。

さて、Fig.6 に戻って考えると、 n^+ -Si(100)では、前述のように表面での反応速度が大きいため、溶存酸素による酸化は有機炭素による酸化よりも起こりやすい。しかるに、 n^+ -Si(100)では酸化膜厚の TOC 依存性は観測されない。他の種類のウエハに関しては、移動する電子数が減少するため表面反応速度も小さくなる。それゆえ、酸化膜形成は有機炭素の影響を受ける。

ところで、Fig.4 において p^+ -Si(100)の Ra は小さな値となることを示した。本実験で用いた p^+ -Si(100)では、フェルミエネルギー (Fermi-energy) はバレンスバンド (valence band) のエッジから 0.07eV の位置にあり、Si からの電子移動が起こりにくいという理由で、溶存酸素、あるいは有機炭素による酸化の活性化が生じないと考えられる。

Fig.8 に、 C_{1s} 積分強度の全有機炭素濃度依存性を示す。全有機炭素濃度の増加に従って C_{1s} 積分強度が大きくなる。 C_{1s} 積分強度の傾きは、 n^+ -Si(100) < n^+ -Si(111) < p -Si(100) < p -Si(111)の順番になる。この順番は、これら Si ウエハの抵抗値の大きさの順番に一致する。また、 C_{1s} 積分強度の傾きの Si ウエハの基板の電導型、電子濃度への依存性は Fig.5 のネーティブオキサイド膜厚の Si ウエハ基板電導型、電子濃度への依存性に一致する。これらの結果は、有機炭素の Si 表面への吸着がネーティブオキサイド成長の初期段階で生じる電界支援酸化により影響を受けることを強く示唆する。

Fig.9 に、 C_{1s} 積分強度の酸化膜厚依存性を示す。 C_{1s} 積分強度は酸化膜厚に比例して増加する。その勾配は、ネーティブオキサイドの1モノレイヤー相当に対し、ネーティブオキサイドの中に取りこまれる炭素原子数を

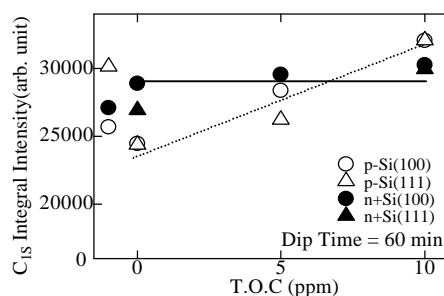


Fig.8 Relationship between C_{1s} integral intensity and TOC concentration

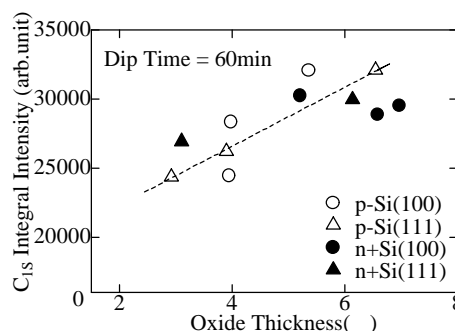


Fig.9 Relationship between native oxide thickness and C_{1s} integral intensity

示す。すなわち、ネーティブオキサイド表面に吸着した有機炭素は酸化が進行するに従い、ネーティブオキサイド中に取りこまれる。そして、それらは、ネーティブオキサイド中に均一に分散する。

以上の結果をまとめると、第一に、AFMにより測定した Si ウエハの表面凹凸に関する結果は、有機炭素により酸化が進行することの証拠であるとともに、表面凹凸が有機炭素の表面吸着の支配的な場所になり得ないことを示した。第二に、有機炭素を超純水に添加することにより、酸化と有機炭素吸着の活性化を生じることが明らかになった。第三に、 C_{1s} 積分強度の勾配の Si ウエハの基板電導型、電子濃度への依存性は、ネーティブオキサイド膜厚のそれと一致することが見出された。以上の3つの現象は、水中に存在する有機炭

素の Si 表面への吸着はネーティブオキシド成長の初期段階で生じる電界支援の影響を受けることを示している。これらの新たに見出された現象をもとに、次節では、有機炭素吸着のモデルを議論する。

3.4 電界支援による有機炭素吸着のモデル

Fig.10 は、n-Si の場合の電界支援によるモデルを示す。すでに説明したように、溶存酸素による Si の電界支援酸化は進行する。Si 表面近傍のドナーイオンの存在により、Si 表面近傍は正に帯電する。他方、有機炭素に関しては、酸素原子の電気陰性度は炭素原子よりも大きく、有機炭素中の C-O 共有結合は図示のような弱い電気双極子を形成する。共有結合の酸素イオンはドナーイオンとの間に生じるクーロン引力により Si 表面に引き寄せられるので炭素イオンもまた酸素イオンにより Si 表面に引っ張られて酸化膜中に取り込まれる。かくて、Si 表面近くを浮遊する有機炭素は Si 表面へ容易に吸着する。Si 基板の電子濃度依存性に関しては、以下のように推測される。電子濃度が大きい場合、溶存酸素の効果が大きく、有機炭素の大きな質量のため Si 表面への吸着速度が小さいという理由で、吸着現象は顕著には観察されない。一方、電子濃度が小さい場合、溶存酸素の効果も小さく、吸着現象は顕著に観察されるようになる。特に、p-Si の場合、フェルミエネルギーがバレンスバンドのエッジから 0.2eV よりも小さければ電荷移動はなくクーロン相互作用は生じない。

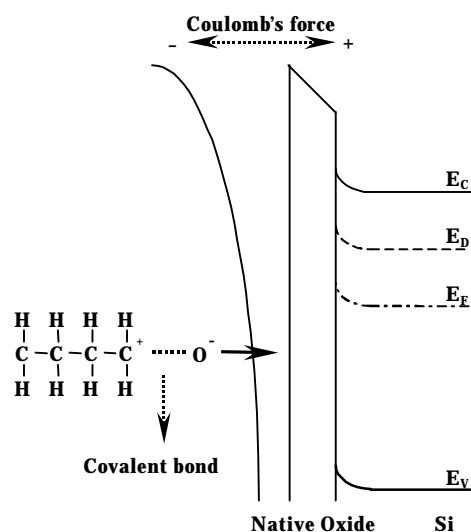


Fig.10 Adsorption model of organic carbon under the field-enhanced oxidation

4. まとめ

第一に、HF 浸漬後における Si 表面の幾何学的な形状、有機炭素含有水浸漬によるネーティブオキシド表面、ネーティブオキシド/Si 界面の形状を考慮した検討を行ったところ、炭素原子の吸着位置に関し HF 浸漬後における Si 表面のステップやマイクロファセットなどの原子レベル凹凸は支配的な吸着位置であることは考えにくいことがわかった。また、Si 表面凹凸の TOC 依存性の結果は、有機炭素による部分酸化の証拠と考えられる。

第二に、ポリエーテルポリオールを超純水に添加することにより、Si 表面の酸化の活性化と炭素吸着の増加を生じることが観測された。この結果から、超純水に溶けた単位有機炭素量あたりの Si 表面への炭素吸着量の Si ウエハの基板電導型、電子濃度への依存性が酸化膜厚のそれと一致する現象が見出された。このことは、有機炭素の吸着が電界支援酸化の影響を受けることを強く示唆

する。

第三に、超純水中の有機炭素の Si 表面への吸着酸化現象を、C-O 共有結合の弱い電気双極子に起因する酸素イオンと Si 界面近傍のドナーイオンとの間に生じるクーロン相互作用を基に議論した。

今後、Si/超純水界面に形成される電気二重層、基板のデバイ長 (Debye length) を考慮した議論を必要とする。

本研究においては、本学科卒業生である香川耕平君 (現・アプライド マテリアル ジャパン株式会社) の大きな寄与がありました。最後に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) H.Abe, F.Kiyosumi, K.Yoshioka and M.Ino: IEDM Tech. Dig., 1985, p372.
- 2) N.Matsuo and Y.Hirofuji, Ext.Abs.Int.Conf.SSDM. 1986, p.41.: Y.Hirofuji and N.Matsuo, J.Vac.Sci.Technol, **B5** (1987) 10.
- 3) N.Matsuo, K.Kagawa and T.Miyoshi, J.Appl.Phys. **80** (1996) 4137.
- 4) N.Matsuo and T.Miyoshi, Applied Surface Science **177** (1997) 103.
- 5) 松尾直人、三好正毅、真空, **40** (1997) 773.
- 6) 河本直哉、松尾直人、三好正毅、第 58 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, (1997) 726.
- 7) N.Matsuo, N.Kawamoto and T.Miyoshi, Jpn.J.Appl. Phys., **37** (1998) 4328.
- 8) 河本直哉、松尾直人、三好正毅、日本物理学会中国・四国支部応用物理学会中国四国支部 1998 年度支部例会関係講演予稿集, (1998) Cp-3.
- 9) 河本直哉、藍原大介、松尾直人、福岡達夫、三好正毅、第 46 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, (1999) 852.
- 10) 河本直哉、川上功二、松尾直人、三好正毅、日本物理学会中国・四国支部応用物理学会中国四国支部 1999 年度支部例会関係講演予稿集, (1999) 71.
- 11) 河本直哉、松尾直人、藍原大介、福岡達夫、三好正毅、電子通信情報学会技術研究報告, **99** (1999) 37.
- 12) C.Okada, H.Kobayashi, I.Takahashi, J.Ryuta and T.Shingyoji. Jpn.J.Appl.Phys, **32** (1993) 1031.
- 13) N.Cabrera and N.F.Mott, Rep.Progr.Phys., **12** (1948) 163.
- 14) T.Yasaka, M.Takakura, S.Miyazaki and M.Hirose, Proc. of Material Reserch Symp. Spring Meet., **222** (1991) 225.

(平成 11 年 11 月 30 日受理)