

水素終端 Si 表面の自然酸化

広瀬 全孝・高倉 優・八坂 龍広・宮崎 誠一

広島大学工学部 〒724 広島県東広島市鏡山 1-4-1

(1992年3月19日受理)

Oxidation of Hydrogen-Terminated Si Surfaces

Masataka HIROSE, Masaru TAKAKURA,
Tatsuhiko YASAKA and Seichi MIYAZAKI

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University
1-4-1, Kagamiyama Higashi-Hiroshima 724

(Received March 19, 1992)

シリコンウェハを希釈 HF 水溶液 (HF) または緩衝希釈 HF 水溶液 (BHF) 溶液中で処理することによって、表面の未結合手を Si-H 結合によって終端できる。純水中およびクリーンルーム大気中に保持された Si 表面の自然酸化膜成長の機構を X 線光電子分光法 (XPS) とフーリエ変換赤外吸収分光法—減衰全反射法 (FTIR-ATR) を用いて評価した。pH 調整した BHF 中で処理した Si(111) 表面は原子的に平坦化されるため、化学的にきわめて安定で酸化されにくい。BHF 処理 (100) 表面は平坦化が難しい。これに対して、HF 処理した Si(111) や Si(100) 表面は、原子スケールでは平坦でないが、フッ素が原子ステップやマイクロファセットのような反応活性サイトに残留し酸化を抑制するため、酸化種に対して比較的安定である。また、Si(100) 水素終端表面の室温での自然酸化は原子層ごとに酸化される (layer-by-layer 酸化) ことが示唆された。

さらに、純水中で形成した自然酸化膜と Si の界面には、大気中酸化や硫酸・過酸化水素混合溶液による酸化などの方法で形成される自然酸化膜/Si 界面に比べてかなり多量の SiH_x 結合が含まれていることが示された。

1. はじめに

半導体集積回路の進歩は、デバイスの微細化により実現されてきた。現在、最先端 MOS トランジスタのゲート酸化膜厚は 140 Å 程度に薄くなっている。今世紀末には、最小加工線幅 0.14 μm、集積度 1 ギガビットの半導体メモリーが作られると予想されているが、この場合厚さ 50 Å の酸化膜を制御性よく成長することが必要となる。したがって、Si ウェハ表面に形成される 5~10 Å 程度の自然酸化膜の除去、つぎのプロセスステップまでの表面酸化抑制、ウェハ表面の原子レベルでの平坦性の向上などへの要求が強まっている。Si 表面の自然酸化膜は、HF 処理によって除去できる。HF 処理 Si 表面は、その未結合手 (ダングリングボンド) が主として水素で終端されているために¹⁾、清浄 Si 表面

よりも化学的に安定である。また、HF 処理後 10% 程度の表面被覆率で残留する Si-F 結合は、表面を化学的に安定化するのに有効である²⁾。pH 調整した BHF 処理 Si(111) 表面、およびこの表面をさらに超純水中で煮沸するか、室温洗浄すると、原子的に平坦な水素終端 (111) 表面を得ることができる³⁻⁶⁾。このように平坦な表面は原子ステップやマイクロファセットなどの多い原子的に凹凸のある表面に比べて非常に酸化されにくいこともわかった⁵⁾。これに対して、Si(100) 面は、HF または BHF 処理により原子的に平坦な表面を得ることがきわめて難しい。本研究は、HF または BHF 処理後の Si 表面の水素結合状態と表面の化学的安定性、さらに水素終端表面の自然酸化膜形成過程と自然酸化膜の構造を X 線光電子分光法 (XPS) とフーリエ変換全反射赤外吸収分光法 (FTIR-ATR) で調べた結果を示す。

2. 実 験

Si ウェハ (p 型, n 型, 不純物濃度 $4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) は, 有機溶剤洗浄後 $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 86 : 11 : 3$ 溶液にて 10 分間煮沸を行う。つぎに, $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 4 : 1 : 1$ (n 型) または $7 : 3 : 3$ (p 型) 溶液に室温 2 分間浸漬した。つぎに濃度 4.5~5% の HF あるいは, pH 調整した BHF (40% NH_4F : 50% HF = 4 : 1 または 7 : 1) で Si 表面の酸化膜 ($\sim 9 \text{ \AA}$) を除去した。ATR 測定は 60° カットしたゲルマニウム結晶を用い P 偏光および S 偏光入射で窒素気流中において測定した。図 1 に ATR (Attenuated Total Reflection) 測定概念図を示す。ATR の名称は, 試料表面での光吸収によって減光された全反射光を測定することによって由来する。シリコンウェハを密着させた ATR 用単結晶に, ある入射角以上で入射した赤外光は全反射を繰返しながら進む。その際, 光は波長の 1/10 程度試料に侵入 (エバネッセント光) して反射されるので表面敏感な赤外吸収スペクトルが得られる。ATR 結晶には試料よりも屈折率の大きい結晶を使用するのが望ましく, 試料が Si ($n=3.44$) の場合, Ge ($n=4.00$) が適している。Ge/大気では大気中への入射角が 15° 以上あれば全反射するのに対して, Ge/Si 系では Si への入射角が 60° 以上必要である。また, 図 1 のような Ge/Si 系内部反射測定において, P-偏光の反射率変化 $\Delta R = R_0 - R$ (R_0 : バックグラウンド測定における反射率, R : 試料測定における反射率) はつぎの式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta R = \frac{2\pi\nu}{V \epsilon_{\text{Ge}}^{\text{Ge}} \cos \theta} |r_{p-\text{pol}}^0|^2$$

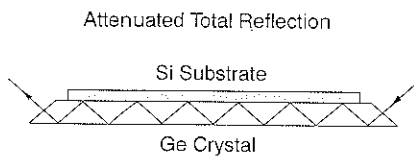


図 1 FTIR-ATR の概念図

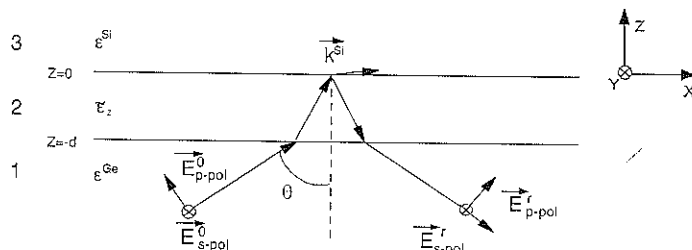


図 2 内部反射測定の場合の 3 層モデル図

第 1 層は Ge, 第 3 層は Si 基板。第 2 層は Si 基板上に形成された水素化 Si 層や酸化層を表わす

$$\times \left[I_x \text{Im}(\epsilon_z d) + I_z \frac{(\epsilon_{\text{Si}})^2}{|\epsilon_z|^2} \text{Im}(\epsilon_z d) \right] \quad (1)$$

ここで, ν は, 赤外振動数, I_x, I_z は, 電界強度の x (表面に平行) および z (表面に垂直) 方向成分であり, 内部反射測定では正の値をとる (図 2)。また, $r_{p-\text{pol}}^0$ は, 図 2 の水素化 Si 層または酸化層 (第 2 層) がない場合の P 偏光における反射率であり, $\theta > \sin^{-1} \sqrt{\epsilon_{\text{Si}}/\epsilon_{\text{Ge}}}$ となるような全反射条件では $|r_{p-\text{pol}}^0|^2 = 1$ となる。P-偏光測定では, 第 2 層の比誘電率 ϵ_z は Si-H 結合をもつ水素化 Si 層または Si 酸化膜の場合 (厚さ d) のように, $\epsilon_{\text{Ge}} > \epsilon_{\text{Si}} > |\epsilon_z| = 2.0 \sim 2.6$ となる場合, (1) 式の第 2 項からわかるように表面に垂直な分子振動による吸収は $(\epsilon_{\text{Si}})^2/|\epsilon_z|^2$ の因子だけ強められる。本実験の ATR 測定条件はこのような光学的エンハンスメントが z 方向の吸収について起こっている場合に対応している。

大気中での Si の自然酸化は, HF または BHF 処理後純水洗浄なしでクリーンベンチ内気流中に保持して行った。また, 純水中での自然酸化においては, まず, シリコン表面に残留する Si-F 結合を除去するために, HF 洗浄後 1 分間純水洗浄した。このウェハを, 比抵抗 $16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 19°C の純水中に保持した。純水中の溶存酸素量 (DOC) は, 平衡酸素溶解度から 9 ppm と見積られる。ウェハ保存時間の各ステップで, ウェハを 3 分程度間に XPS チャンバにセットし, Si 表面の化学結合状態を, MgK α (1253.6 eV) X 線により励起された Si2p および F1s 光電子スペクトルより解析した。表面敏感測定のため, 光電子の脱出角は試料法線から 75° とした。純水中から取り出したウェハを XPS チャンバにセットするまでの間に表面はわずかに酸化されるが, その影響はほとんど無視できる²⁾。

表面酸化層の厚さ d_{ox} は, 薄い酸化膜を有する Si ウェハの Si2p 光電子スペクトルと, HF 処理直後のまったく酸化を受けていないウェハの Si2p スペクトルの差スペクトルから求めた。すなわち酸化膜中の Si による化学シフトした Si2p 光電子信号積分強度 N_{ox} を求め, 基板 Si からの Si2p 光電子信号積分強度 N_{Si} との比か

ら d_{ox} はつぎの式で与えられる⁹⁾。

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \cos \theta \ln \left(k \frac{N_{ox}}{N_{Si}} + 1 \right) \quad (2)$$

ここで、 k は酸化膜 (SiO_2) および Si 原子濃度 n_{ox} , n_{Si} とその脱出深さ $\lambda_{ox}=25 \text{ \AA}$, $\lambda_{Si}=23 \text{ \AA}$ ⁹⁾ で決まる定数で、 $k=2.086$ である⁹⁾。(2)式で d_{ox} を決める場合に、 SiO_2/Si 界面は原子的に急峻に接続されていると仮定している。この仮定は、後の議論からは合理的であると考えられ、 $\sim 1 \text{ \AA}$ 程度の実効酸化膜厚 (完全な SiO_2 になっていない) に対しても膜厚の目安として用いる。また、XPS 測定において、光電子の脱出角 θ を変化させて、実効的な脱出深さを $\cos \theta$ の因子分だけ変化させることにより、 SiO_2/Si 系のサブオキサイド (Si 原子の周りの酸素原子が4個でなく、3個、2個、1個しかない結合状態をいう) の深さ方向プロファイルの知見を得ることができる。化学シフトした $Si2p$ スペクトルのスペクトル分解 (ディコンボリューション) にはつぎの方法を用いた。すなわち、 $Si2p$ スペクトルのケミカルシフトは Si 原子の周りの最近接原子の電気陰性度の和とよい比例関係にあることから⁹⁾, Si^{1+} (4個の Si 結合手に酸素が1つだけついている状態, Si_2O), Si^{2+} (Si に2個の酸素が結合, SiO), Si^{3+} (Si に3個の酸素が結合, Si_2O_3) の3つのサブオキサイド成分と、 Si^{4+} (SiO_2) 分子ユニットに由来するスペクトルを分離した。酸化初期に酸化数の低い Si サブオキサイドが形成されるが、便宜上、(2)式の λ_{ox} , k は SiO_2 の場合と同じとした。したがって、 d_{ox} が $1 \sim 2 \text{ \AA}$ の領域では、測定値はある程度の誤差を含むが、 $\lambda_{ox} \sim \lambda_{Si}$ なので、サブオキサイド層についても換算 SiO_2 膜厚 d_{ox} には意味がある。

3. HF または pH 調整 BHF 処理 Si 表面の水素およびフッ素結合

Si は HF 中でゆっくりエッチングされ、表面が水素で終端される。反応をクエンチした Si 表面で XPS の $F1s$ 信号として検出される F 原子は、ステップなどの反応活性中心 (サイト) に選択的に残留していると考えられる。この F 原子が Si と結合しているか否かについては断定はできないが $F1s$ 光電子の結合エネルギー、 F 原子の強い反応性から $Si-F$ 結合を形成していると筆者らは考えている²⁾。図3には、5% HF 洗浄あるいは pH 値を変えるため NH_4OH 添加した BHF 溶液で洗浄後の $n-Si(111)$ 表面のフッ素被覆率を反映する $F1s$ と $Si2p$ XPS 信号の強度比を示す。図から pH 調整した BHF 処理により $n-Si(111)$ ウェハ表面の $Si-F$ 結合は HF 洗浄の場合 (表面被覆率 12%) と比較して、1/3 以下になっている。つまり、フッ素結合が反応活性中心に残留するとすれば、BHF 処理表面は HF 処理表面より酸化反応の開始点となりうるステップなどが少なく、より平坦になっていると考えられる。実際 NH_4OH 添加 BHF で、 $pH=5.3$ ($NH_4F:HF=7:1$) のとき表面フッ素結合量は XPS の感度以下となる。後述するようにこの場合、原子的にほぼ平坦な水素終端された表面が得られていることが ATR 測定から確かめられている。さらに、 NH_4OH 濃度を増加させると、表面の $Si-F$ 結合は見掛け上増加しているが、これは、ケイフ化アンモニウム ($(NH_4)_2 SiF_6$) のような表面生成物が形成されたためである。

HF 処理および BHF 処理 Si 表面のクリーンルーム大気中 (H_2O 濃度 1.2%, 室温 25°C) での自然酸化により成長した酸化膜厚を (2) 式から求めた結果を図4に

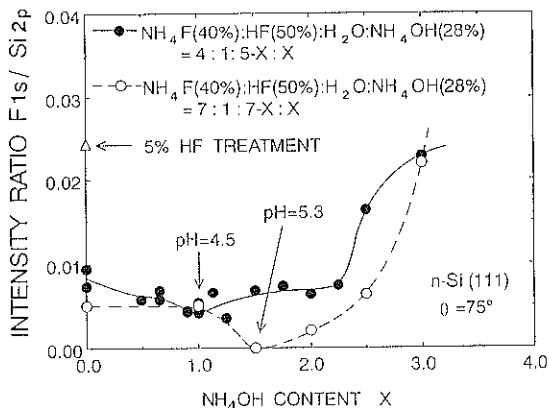


図3 BHF 溶液中の NH_4OH 量を変化させたときの $n-Si(111)$ 表面の $Si2p$ 信号に対する $F1s$ XPS 信号強度比の変化

示す。図から、BHF (pH=4.5, $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}=4:1$) 処理後の n-Si(111) ウェハは、5% HF 処理ウェハに比べて表面の平坦性は良いと思われるにもかかわらず、酸化されやすい。これは、Si 表面の反応活性中心(ステップなど)を保護するフッ素結合が BHF 処理では少なすぎるためと考えられる⁶⁾。しかし、pH=5.3 の BHF 処理によって得られた (111) 表面はほとんどフッ素結合が存在しない(図3)にもかかわらず極端に安定である。これは、Si(111) 表面に反応活性な原子ステップがほとんど存在せず、原子的に平坦な表面が形成されているため、フッ素の残留サイトがなく、大気中の酸素、水分との反応がほとんど起こらないと考えることができる。実際、図5に示すように、pH=5.3 の BHF 処理 Si(111) 表面の ATR スペクトルは、Si-H 単結合によるきわめて鋭い吸収バンドのみが 2082.8 cm^{-1} に現れ、S 偏向で吸収強度がほとんどバックグラウンドに近くなる

ことから、Si-H 結合は、Si(111) 表面に垂直配置をとって Si(111) 1×1 構造となっていることがわかる。pH=4.5 の BHF 処理では主ピーク強度が減少しており平坦性はやや悪くなっている。しかし、5% HF 処理表面に比べるとスペクトルは、はるかに鋭く、表面はかなり平坦である。すなわち、HF 処理 Si(111) 表面のステップ密度は、BHF (pH=4.5) 処理 (111) 表面のそれよりかなり高いと考えられる。つまり、HF 処理 Si(111) 面は原子的にかなり凹凸があるにもかかわらず、平坦性のよい BHF (pH=4.5) 処理表面より酸化が起こりにくい。これは、上述したように、HF 処理表面には約 12% の表面 F 結合が Si の自然酸化活性点(たとえば表面原子ステップやマイクロファセット)に主として存在し酸化抑止効果が働いているためと考えられる²⁾。BHF (pH=4.5) 処理ではこの表面 F 結合の量が 4% 程度と十分ではないと考えられる⁵⁾。水素の第2

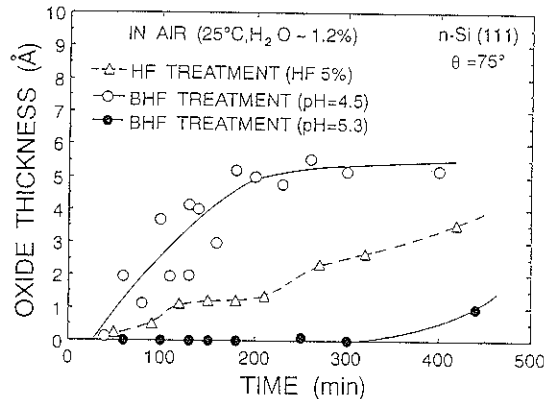


図4 5% HF または BHF (pH=4.5, 5.3) 処理した n-Si(111) 基板を大気中(室温 25°C, 水分濃度 1.2%)に放置した場合の自然酸化膜厚の変化

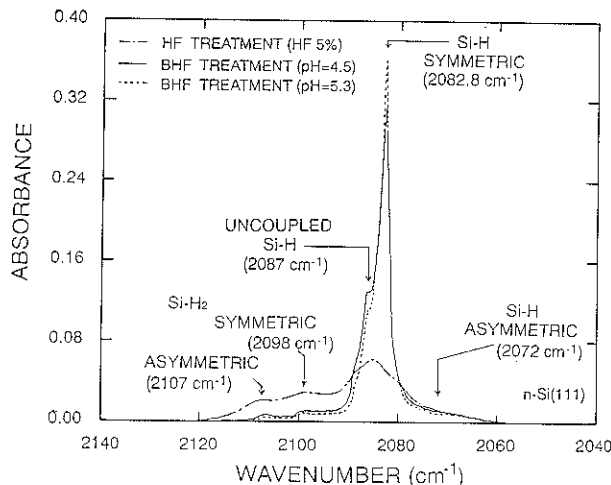


図5 HF または BHF (pH=5.3 または 4.5) 処理した n-Si(111) 表面の SiH 結合伸縮振動スペクトル

または第3最近接原子にF原子が存在すると、F原子の強い電気陰性度のため Si-H の伸縮振動が高波数側にシフトすると考えられ、図5の $2098 \sim 2107 \text{ cm}^{-1}$ の SiH_2 結合による弱い吸収バンドにその影響が重なっている可能性がある。HF 処理 Si (111) ウェハも超純水中で長時間洗浄すると、 2082.8 cm^{-1} の吸収が鋭くなる^{5,6)}。これは、Si が純水中でエッチングされ、(111) 面が安定面として残るからである⁶⁾。

図6は Si(100) 表面を HF 処理および BHF 処理したときの ATR スペクトルである。Si(100) 表面が理想的に水素終端されると SiH_2 結合 (2103 cm^{-1} の吸収) が支配的に観察されるが、図より、 SiH_3 結合の吸収がかなり強い。特に HF 処理表面では SiH_2 と SiH_3 吸収強度が同じ程度となっている。このことから、(111) 面と同様、BHF 処理 ((100) 面に対して最適化はされていない) 表面のほうが HF 処理表面より平坦となっている。しかし、いずれの処理でも (100) 面は

(111) 面に比べると ATR スペクトルが 2103 cm^{-1} の単一ピークとはならず、原子スケールでは相当に凹凸がある。化学処理ウェハ表面の平坦性からすれば Si (111) 表面が優れているにもかかわらず、現在半導体集積回路では Si(100) 基板が広く用いられている。したがって以下では主として水素終端 Si(100) 表面の自然酸化について検討する。

4. 水素終端 Si(100) 表面の純水中初期酸化機構

まず、酸化反応が非常に緩やかに進む純水中での Si 酸化の機構を調べた。Si の伝導型および不純物濃度を変化させ、純水中 (19°C , 溶存酸素量 9 ppm) での酸化膜成長厚さを測定した結果を図7に示す。酸化膜厚 2 Å, 4 Å, 6 Å, 8 Å 付近で酸化の進行が緩やかになるか飽和して見える高原(プラトー)領域が現れ、Si(100) 面が原子1層ずつ順に酸化されているように見える。実

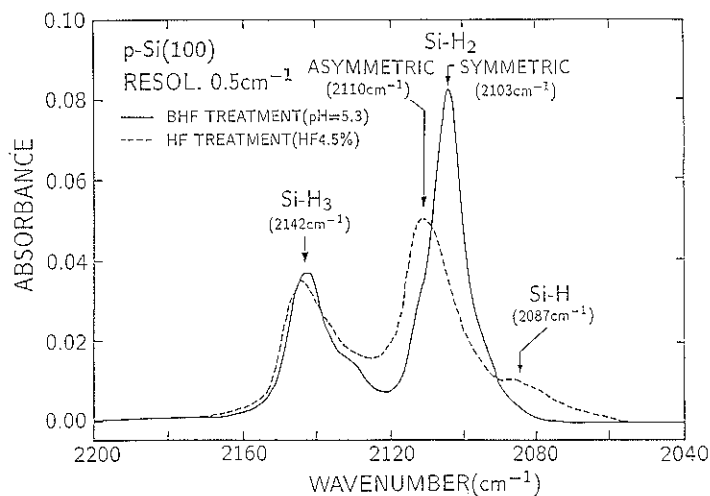


図6 HF または BHF (pH=5.3) で処理した p-Si(100) 表面の Si-H 結合伸縮振動スペクトル

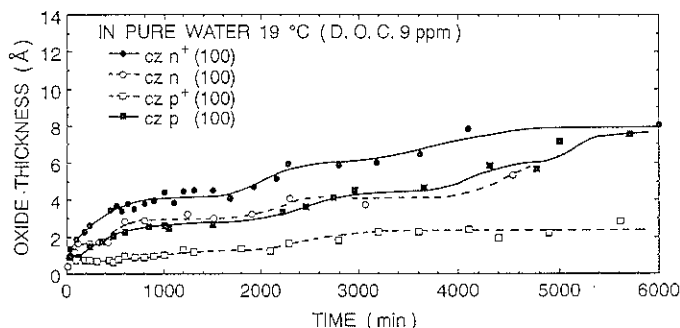


図7 面方位 (100) 基板の伝導型および不純物濃度を変化させ純水中 (19°C , 溶存酸素量 9 ppm) に保持した場合の自然酸化膜厚の時間依存性

際, Herman らによって提案された SiO_2/Si 界面の構造モデル (図 8) から期待される 1 分子層ごとの酸化膜厚とよく対応している¹⁰⁾。酸化膜が Si 表面を攻撃するとまず Si-H 結合のバックボンドから酸化が進むことが ATR スペクトルにより確認できる¹¹⁾。このことから水素終端シリコン表面では表面に沿った横方向酸化速度 (dd_{ox}/dt の値) が深さ方向のそれより著しく速いことが示唆される。プラトー領域は酸化反応が下の Si 層に進んでいる状態に対応している (図 9)。すなわち, 図 7 の結果は, ウェハの酸化反応が表面の原子ステップなどの反応活性領域から横方向 (表面に平行) へ 1 分子層ごとに進行すると考えることで説明できる¹¹⁾。図 9 に示すように酸化膜厚のプラトー領域 (図 7) が現れる理由は, 第 n 層から第 $n+1$ 層目へ酸化が進む場合に, 表面から酸素が拡散によって侵入するために要する待ち時間を示す。

図 7 において n , p 基板は同程度の酸化速度であるのに対して n^+ 基板は速く, p^+ 基板は極端に遅い。この理由は, つぎのように説明される。Si 表面に吸着した酸素の吸着単位が midgap より下にあるため¹²⁾, Si から自由電子を受取り, O_2^- に帯電しやすい n^+ , n , p , p^+ の順に酸化を受けやすい。 O_2^- は原子状酸素に解離しやすく, 電界支援反応による酸化促進の寄与もある。

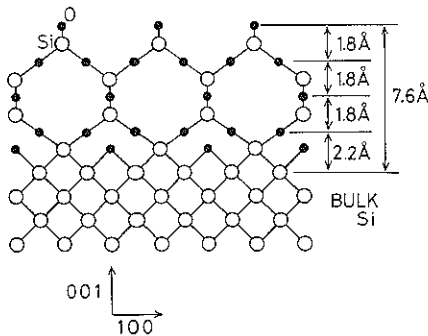


図 8 Herman による SiO_2/Si 界面構造モデル

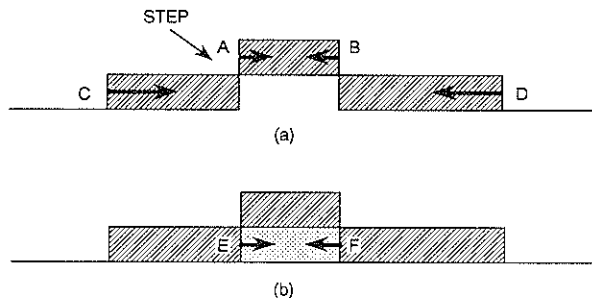


図 9 水素終端された Si 表面の反応活性点 (ステップ) からの横方向酸化と第 2 層目の酸化が始まるときの酸素侵入に伴う酸化待ち時間と酸化速度の低下を説明するモデル

O_2^- イオンの吸着単位が, p -Si のフェルミ単位 ($E_F + 0.2 \text{ eV}$) 近くに存在すると考えれば, 図 7 の酸化速度のフェルミ単位依存性は説明できる¹¹⁾。表面からの電界侵入深さは, デバイ長程度 (n^+ 基板では, ドナー濃度 $= 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に対して $18 \text{ \AA}$) であるから, 熱エネルギー程度の表面バンドの曲がりに対して表面電界強度は 10^5 V/cm と評価される。この値は, n^+ -Si の電場支援酸化が十分可能な電界強度である¹³⁾。

5. 水素終端 Si(100) 表面に形成した自然酸化膜の構造

上述のように, 水素終端 Si(100) 表面は純水中で layer-by-layer 酸化されていることが示唆された。同様の傾向が大気中での Si(100) 表面酸化でもみられる。純水中で形成される自然酸化膜について, FTIR-ATR 法により Si(100) 表面を終端している水素結合の酸化による状態変化を調べた。図 10 には, 水中酸化ウェハの水素の伸縮振動領域 ($2100 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$) の ATR スペクトルを示す。図中, 酸化膜厚は, $\text{Si}2p$ XPS スペクトルから算出した。酸化の進行にともない 2250 cm^{-1} 付近に SiH_x 結合のバックボンドが酸化された O_mSiH_n ($m+n=4$) の分子ユニットによる振動ピークが現れ, $2100 \text{ cm}^{-1} \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ 付近の SiH_2 結合, SiH_3 結合による吸収強度が下がっている。これは前にも述べたように, 水素終端 Si(100) 表面の酸化が Si-H 結合のバックボンドから始まることを示している。しかし, 酸化膜厚 $13 \text{ \AA}$ まで酸化が進行しても, SiH_2 , SiH_3 結合の量は減少せず飽和傾向を示す。 $13 \text{ \AA}$ まで酸化が進行した場合, 表面の Si-H 結合はそのバックボンドが酸化されるために, Si-H 結合に O が割り込みやすくなり, Si-OH 結合に変わっている可能性が高いと考えられる。したがって, 図 10 の酸化膜厚 $13.4 \text{ \AA}$ で観測される Si-H, SiH_2 , SiH_3 結合は酸化膜中より SiO_2/Si 界面に存在している可能性が強い。実際, $\text{Si}2p$ 光電子スペクトルは, 酸化膜厚 $3.4 \text{ \AA}$ 程度でも 103.5 eV (Si^{4+} に対応) までケミカル

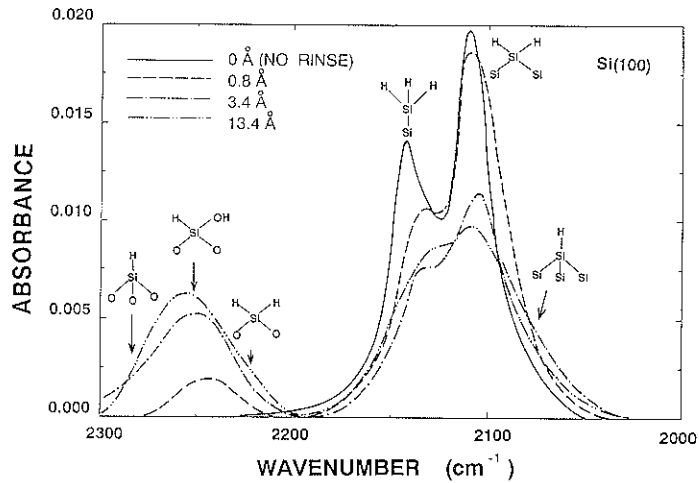


図 10 4.5% HF 処理 n^+ Si(100) 表面を純水中に保持したときの自然酸化による水素結合伸縮振動スペクトルの変化

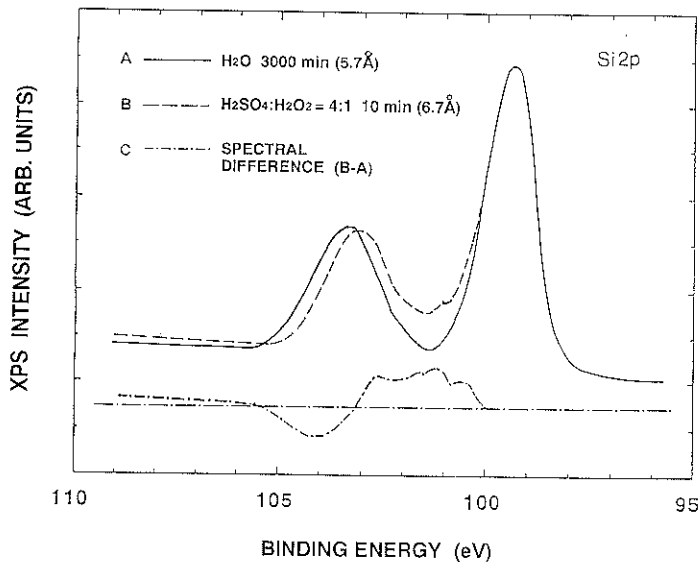


図 11 溶液中酸化 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$) と純水中酸化における Si2p 光電子スペクトルの比較

シフトしており, Si^{1+} , Si^{2+} などの低次のサブオキサイドは観測されにくく, 表面の Si は 4 個の酸素に囲まれていると考えられる。これに対して, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液洗浄で形成した酸化膜では, 酸化膜中に水素結合がほとんど見られない¹⁴⁾。図 11 は $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$ 溶液中と純水中で形成した酸化膜における Si2p XPS スペクトルを比較したものである。同程度の酸化膜厚にもかかわらず, 硫酸・過酸化水素中酸化では低次のサブオキサイド (結合エネルギー 100.3~102.5 eV の領域) 信号に関係する XPS 強度がかなり大きい。膜中に含まれる Si-H 結合は水中酸化に比較して硫酸・過酸化水素中

酸化の場合はかなり少ない。そこで, 水中酸化膜に含まれる Si-H 結合を高真空中 (6×10^{-9} Torr), 500°C, 10 分アニールにより脱離させて, 自然酸化膜の構造変化を調べた。水素脱離は ATR に測定より SiH_2 および SiH_3 吸収スペクトルがほとんど消失することから確認できる。アニール前後の Si2p スペクトルを基板 Si の Si2p スペクトルで規格化して差を求めると 101.4 eV 付近の信号強度がアニール後に増える。これはバルク Si の Si2p 信号から約 2 eV 化学シフトした Si^{2+} サブオキサイド信号の増大を示すと考えてよい。またこの Si^{2+} 信号強度は角度分解測定より自然酸化膜/Si 界面近傍に

より多く分布していることがわかった。このことから純水中酸化による $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 界面には as-grown 状態で SiH_x 結合が安定に存在し、本来観測されるはずの Si^{2+} サブオキサイド信号が見えにくくなっていると考えられる。また同時に測定した $\text{O}1s$ スペクトルはアニール後、低結合エネルギー側へわずかにシフトする。これは、アニール前に Si^{3+} , Si^{4+} が支配的であった酸化膜組成が、アニール後は Si^{2+} 信号の寄与が無視できなくなり、組成が見かけ上 Si リッチ側へ動く結果、 $\text{O}1s$ 信号の低エネルギーシフトが起こるためである（酸化が進み Si^{4+} が増すと $\text{O}1s$ は高エネルギーシフトする）。以上より純水中で形成された酸化膜/ Si 界面には、かなりの量の水素結合が安定に存在することが示された。この原因は水中酸化では H^+ イオンが酸化種と共に供給されるので結合歪の発生する SiO_2/Si 界面の応力緩和のため Si-Si 結合の一部が切れて SiH_x 結合を形成するものと考えられる。また、このように SiO_2/Si 界面の Si 結合の一部が水素終端されると、 H の電気陰性度は Si のそれとあまり差がないため、 $\text{Si}2p$ 光電子スペクトルにおいて SiO_2/Si 界面は見掛け上より急峻に Si から SiO_2 に構造が変化するように見える。

6. 結 論

BHF 中で処理した $\text{Si}(111)$ 表面では、原子的にフラットで化学的に安定な表面を得ることができる。HF 処理した $\text{Si}(111)$ や $\text{Si}(100)$ 表面は、原子的に平坦ではないが、フッ素が原子ステップやマイクロファセットのような反応活性点を保護しているため、比較的安定である。しかし、フッ素カバレッジが低いと、ラフな表面は容易に酸化される。

純水中で形成した自然酸化膜/ $\text{Si}(100)$ 界面の構造は大気中酸化や硫酸・過酸化水素中酸化などの方法で形成された自然酸化膜に比べて界面にかなり多くの SiH_x 結合を含んでいることが示された。しかし酸化反応そのものは水中、大気中いずれの場合も分子層ごとに一層ずつ酸化されている可能性が高い。

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 M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 2408 (1990).
- 3) G. S. Higashi, J. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
- 4) S. Watanabe, M. Shigeno, N. Nakayama and T. Ito: *Extended Abstracts of 1991 Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials* (1991, Yokohama) p. 502.
- 5) T. Yasaka, K. Kanda, K. Sawara, S. Miyazaki and M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3567 (1991).
- 6) K. Sawara, T. Yasaka, S. Miyazaki and M. Hirose: *Tech. Digest of Intern. Workshop on Science and Technology for Surface Reaction Process* (Tokyo, 1992) p. 93.
- 7) Y. J. Chabal: *Surf. Sci. Reports* **8**, 211 (1988).
- 8) 広瀬全孝: “次世代超 LSI プロセス技術” (リアライズ社, 1988) 第 7 節 p. 222.
- 9) S. I. Raider and R. Flitsch: *IBM J. Res. Develop.* **22**, 294 (1978).
- 10) F. Herman, J. P. Batra and V. Kasowski: “*The Physics of SiO_2 and Its Interface*”, ed. by S. Pantelides (Pergamon Press, NY 1978) p. 333.
- 11) T. Yasaka, M. Takakura, S. Miyazaki and M. Hirose: *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.* vol. 222 (1991) p. 225.
- 12) F. Bozso: “*Microphysics of Surfaces*”, *Beam-Induced Processes*, 1991 *Tech. Digest Series*, vol. 3 (American Vacuum Society, 1991) p. 2.
- 13) P. J. Jorgensen: *J. Chem. Phys.* **37**, 874 (1962).
- 14) K. Sugiyama, T. Igarashi, K. Moriki, Y. Nagasawa, T. Aoyama, R. Sugino, T. Ito and T. Hattori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 2401 (1990).