

チタン薄膜直下におけるシリコン酸化促進反応の解析

横国大院工、東大物性研^A

大野真也、山崎紀明、中山史人、市川雄一、佐藤和成、青木健志、首藤健一、田中正俊、奥田太一^A、原沢あゆみ^A、松田巖^A、柿崎明人^A

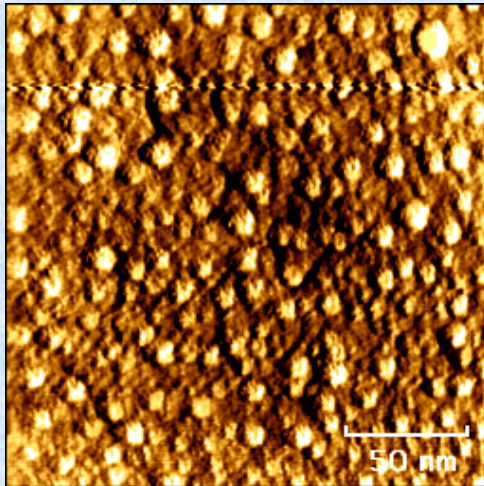


Yokohama National University

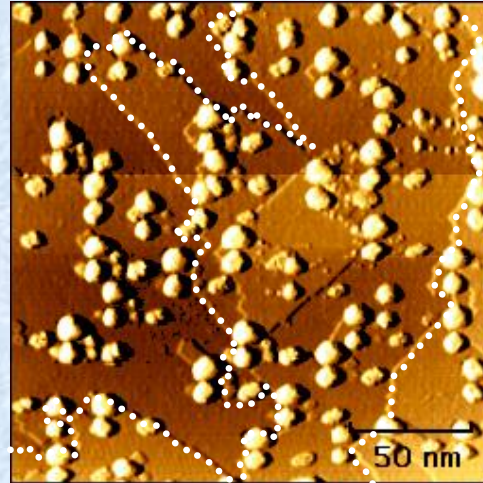


***Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo***

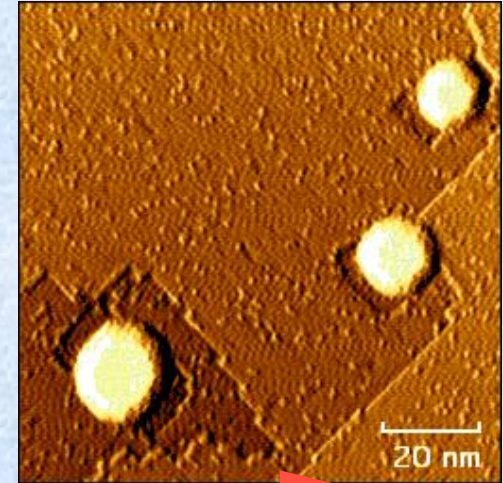
O/Ti/Si 各温度域で形成されたクラスター



600°C



700°C



800°C

直径: ~8nm

高さ: ~1.0nm

・Amorphous な粒子

・ダイマー列などの周
期構造は観察されず

直径: 8~12nm

高さ: 平均 0.8nm

・丸みを帯びた形状
・Ti/Si(973K)より小さい

・ダイマー列が確認
・ステップがクラスターにより
ピン止めされラフに変形

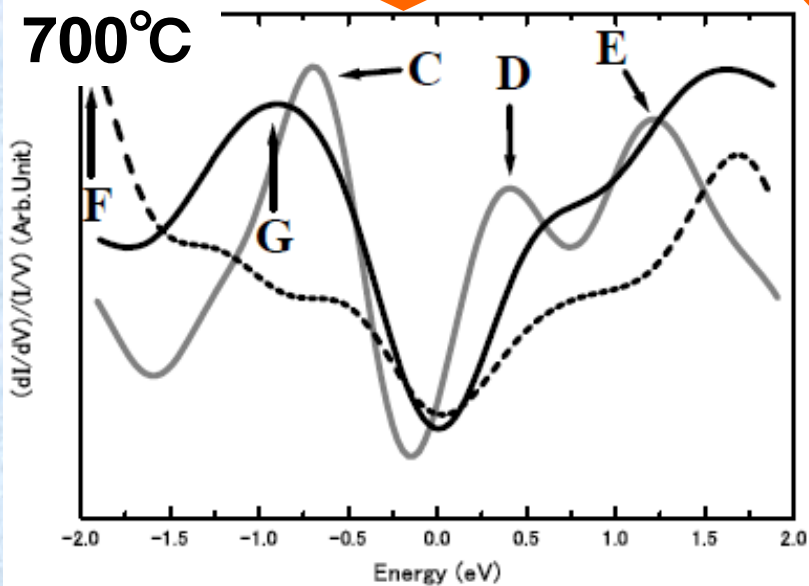
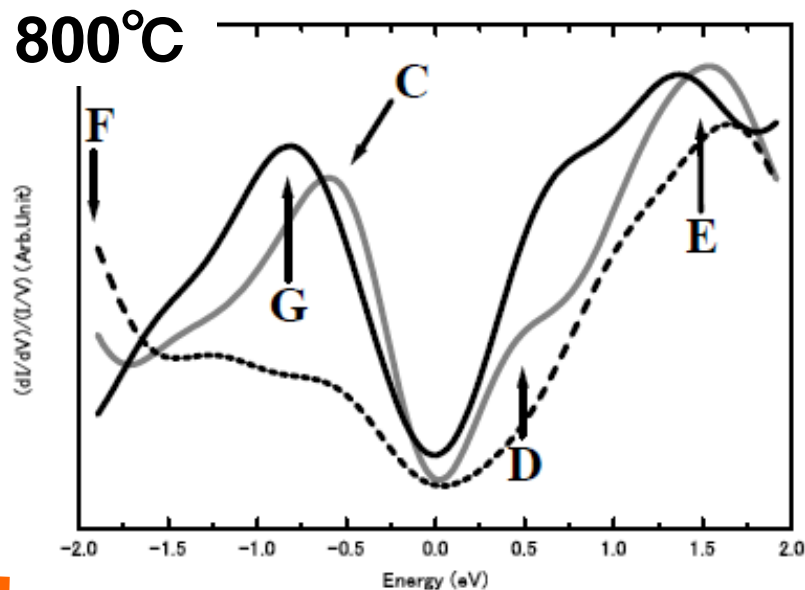
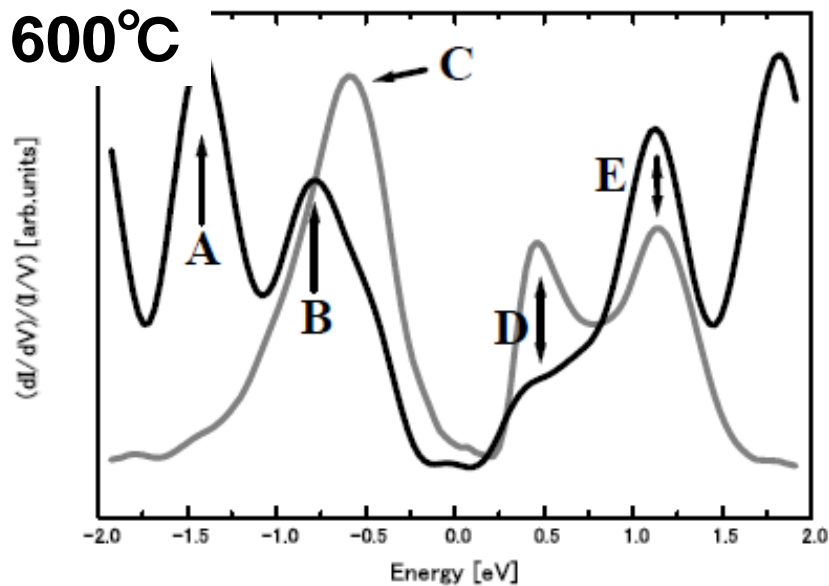
直径: 15~20nm

高さ: 1.2~1.6nm

・最上部が平坦な四角錐状
・周辺に凹んだステップ形成
(1,2 層)

・ダイマー列が確認
・Si 島が観察

O/Ti/Si



- A: TiSi_xO_y 由来 = O/Ti/Si
- B: TiSi_xO_y 由来 = O/Ti/Si
- C: π 結合 = Clean Si
- D: π^* 結合(bottom) = Clean Si
- E: π^* 結合(upper) = Clean Si
- F: C49由来 = TiSi_2
- G: C54由来 = TiSi_2

直径10nm以上でもC49のクラスターが存在
C54への転移が抑制

目次

1. 背景

☆ Si(001)初期酸化過程

☆ 酸化促進反応

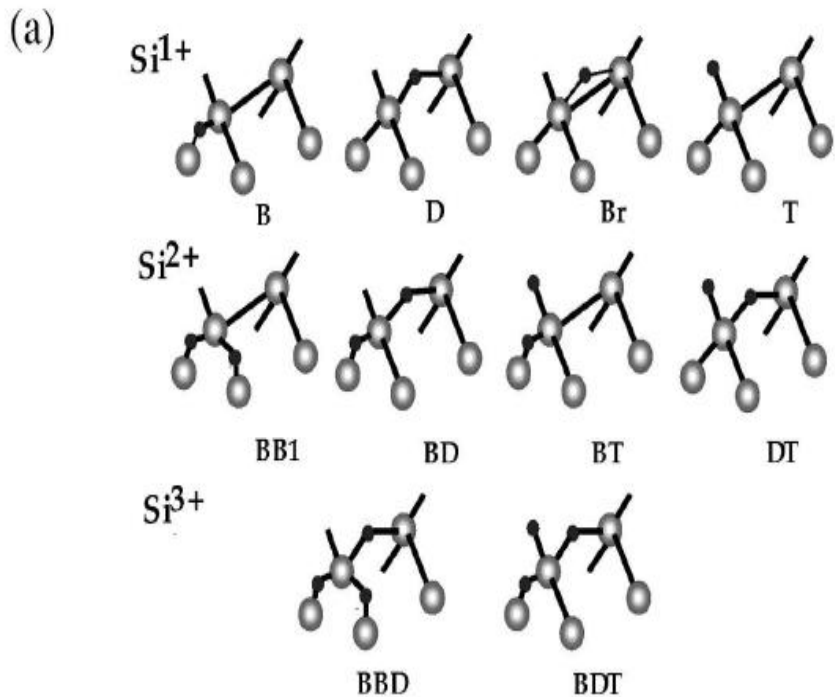
2. 目的

3. 実験条件

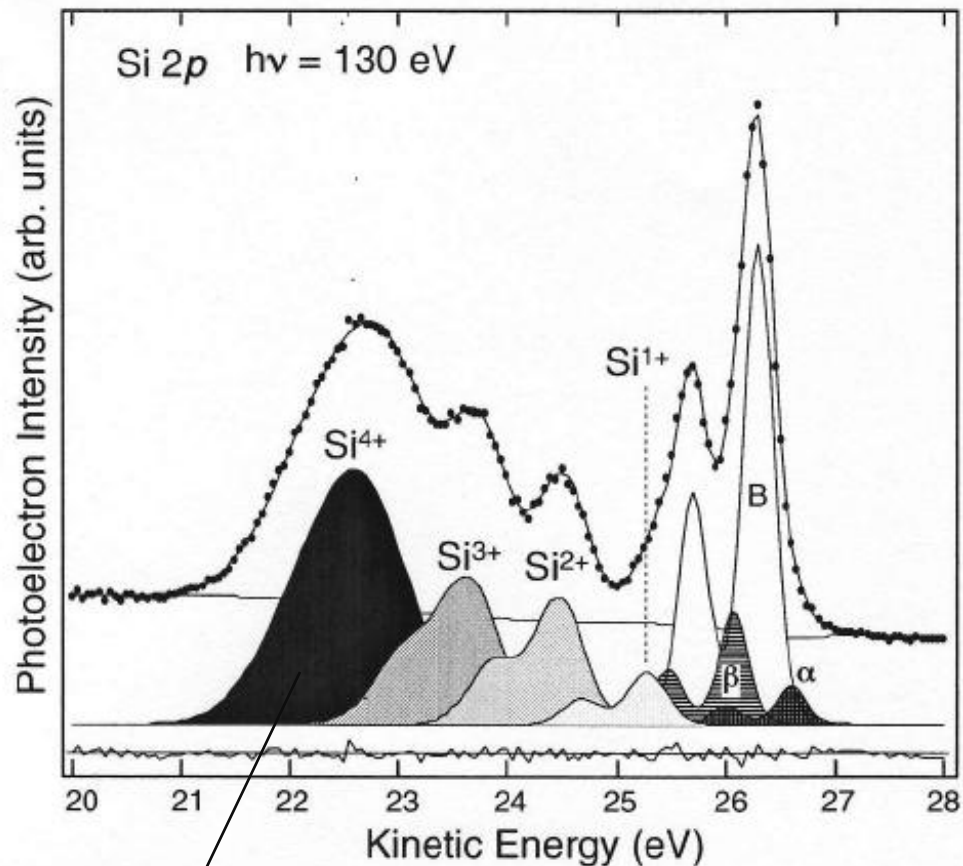
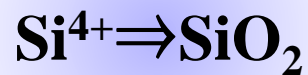
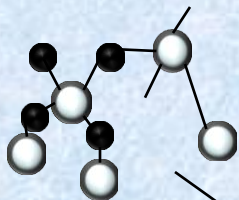
4. 結果と考察

6. まとめ

Si(001)初期酸化反応の研究例

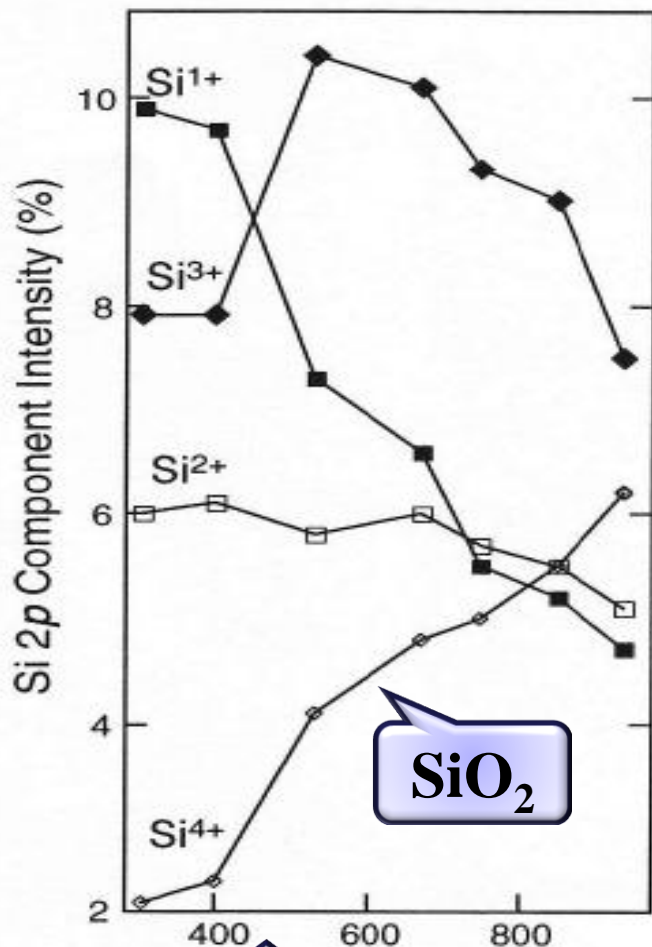


Si⁴⁺

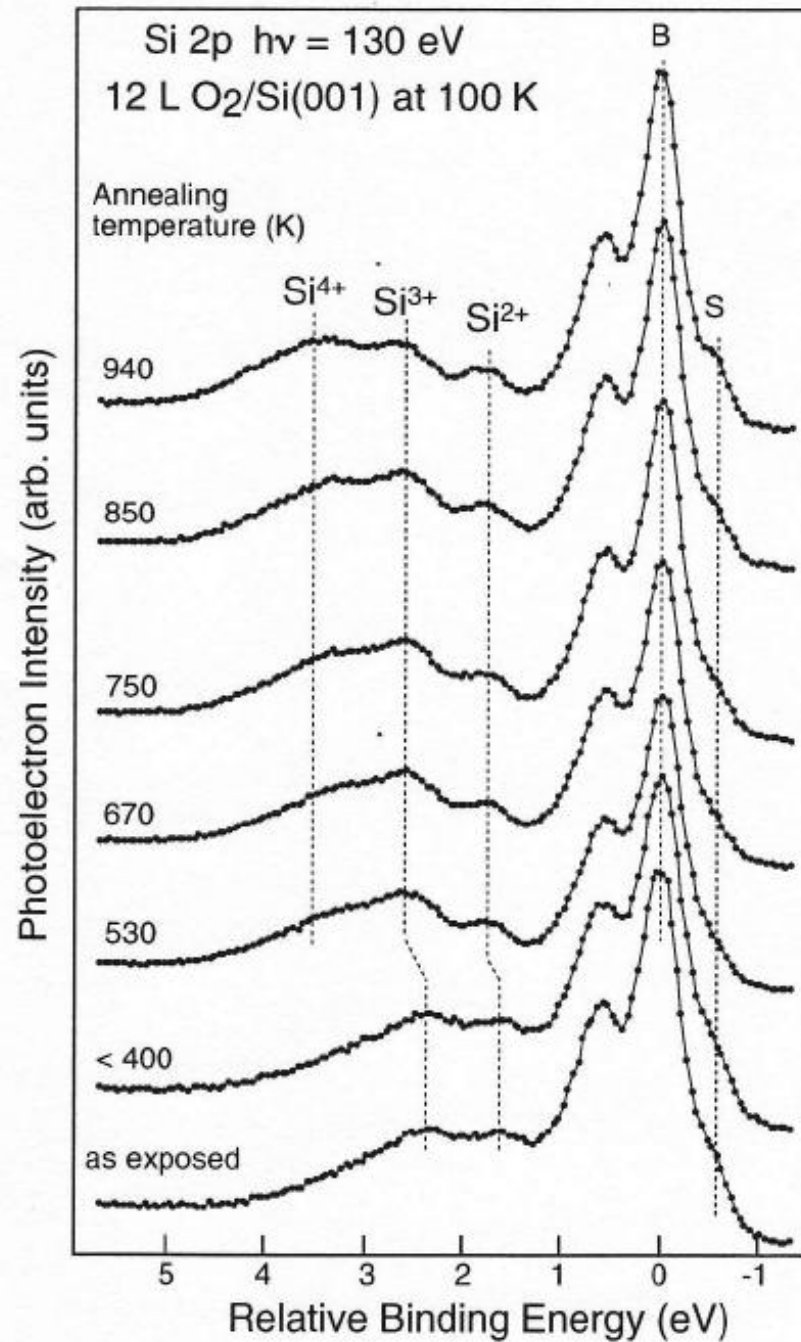


H. W. Yeom *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 4460.

O/Si(001)

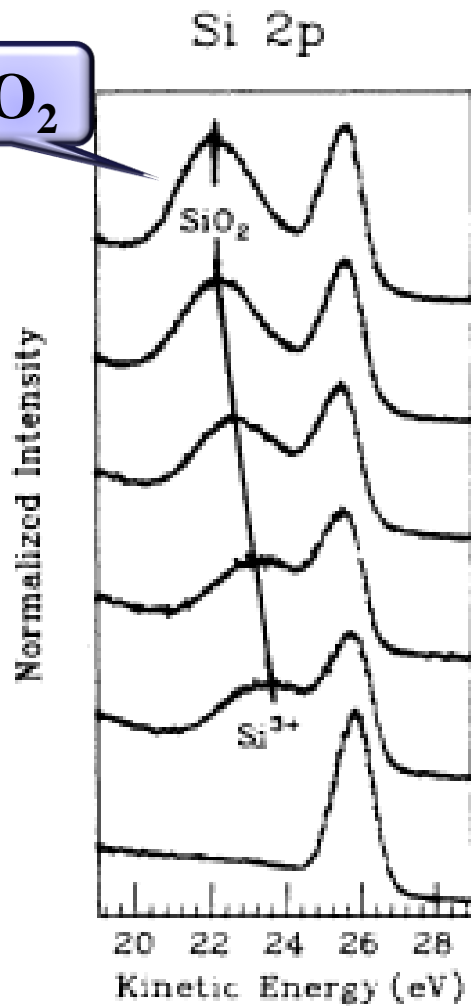


高温アニールで、
Si³⁺, Si⁴⁺ 支配的



アルカリ誘起酸化促進反応

SiO₂



(a)

550 °C

500 °C

400 °C

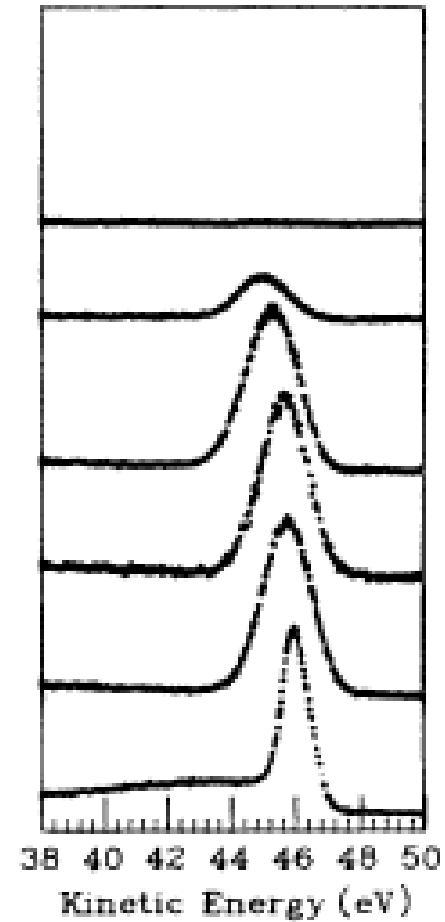
325 °C

+64 L O₂

Room Temperature

1 ML Na/Si(100)

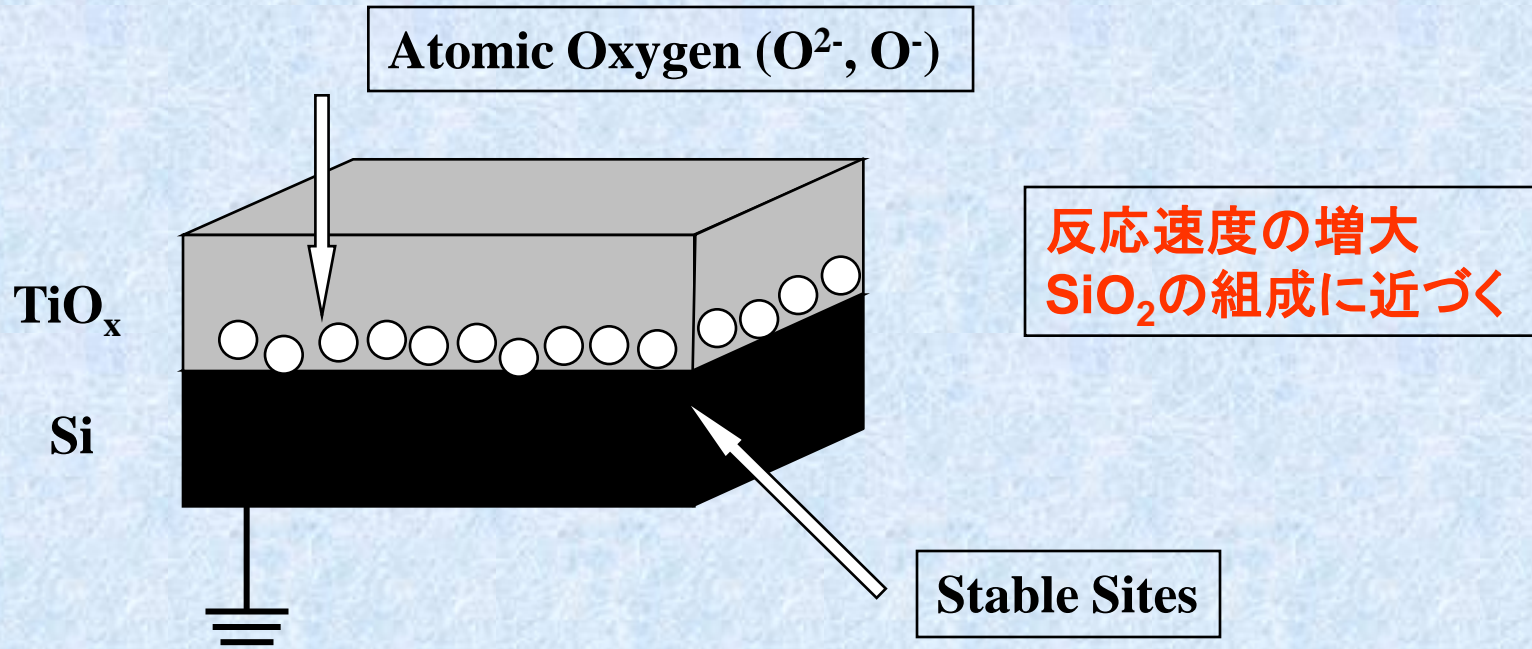
Na 2p



(b)

P. Soukiassian *et al.*, Phys. Rev. B 35 (1987) 4176.

目的



Ti薄膜または TiO_x 薄膜直下でのSi基板の酸化促進反応のメカニズムを解明する

実験

試料: Si(001)基板(p-doped, n-type, $1.0 \sim 10.0 \Omega \cdot \text{cm}$)

到達真空度: $2.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下

PES: KEK-PF BL-18A

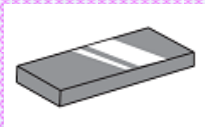
光源: SR-XPS($h\nu=130 \text{ eV}$), XPS(MgK α $h\nu=1253.6 \text{ eV}$) Normal emission

PES: $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ で100秒間(0.3-750 L)

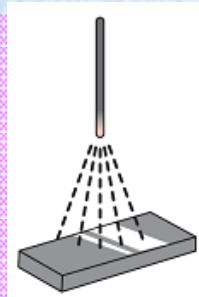
Ti蒸着: Tiワイヤー(純度99.5%)を電子衝撃加熱

PES: 数ML程度

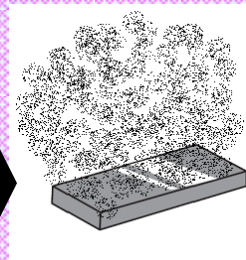
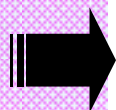
O/Ti/Si



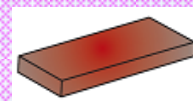
清浄化



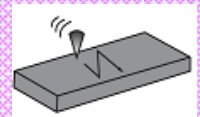
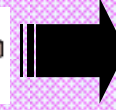
Ti 蒸着 @RT



酸化 @RT

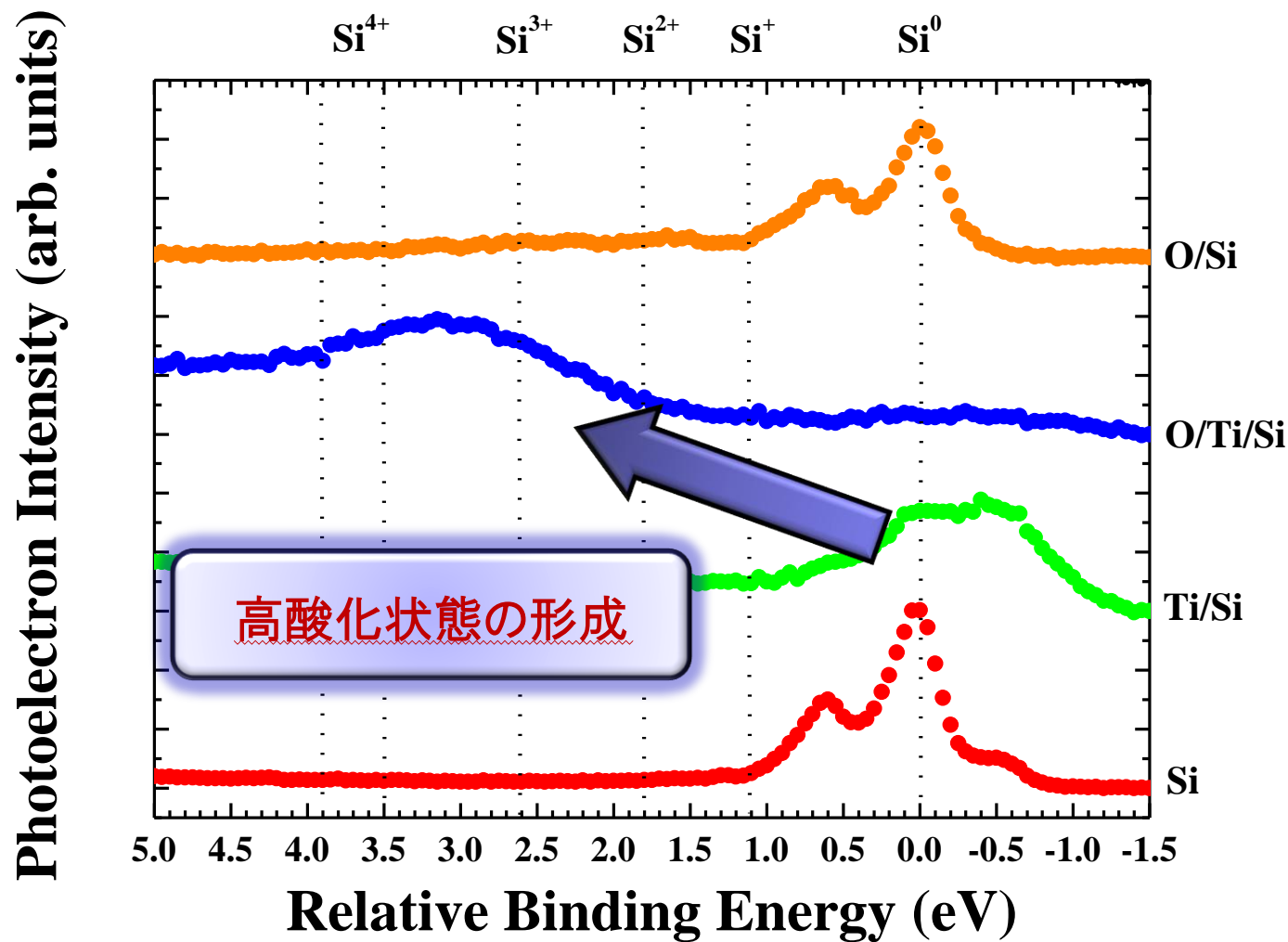


加熱
300-800°C

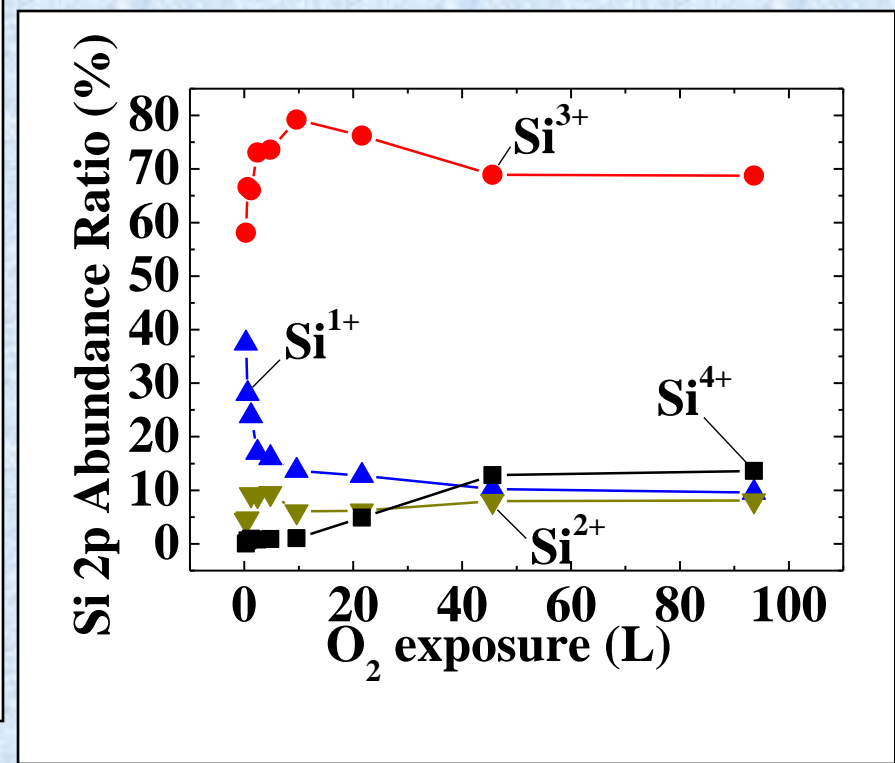
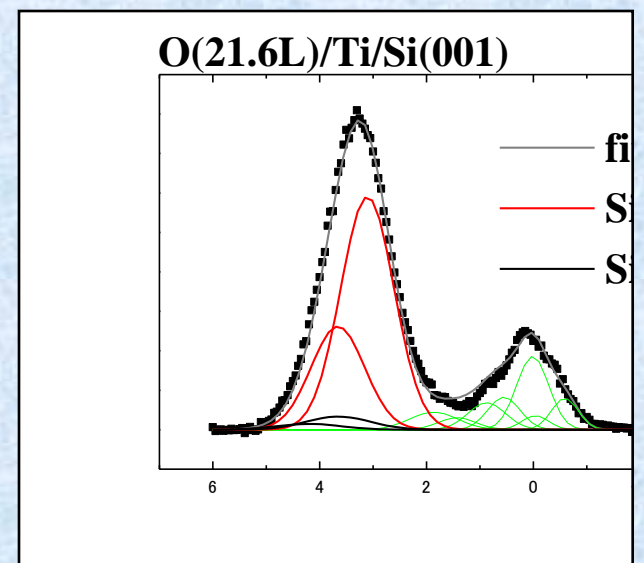
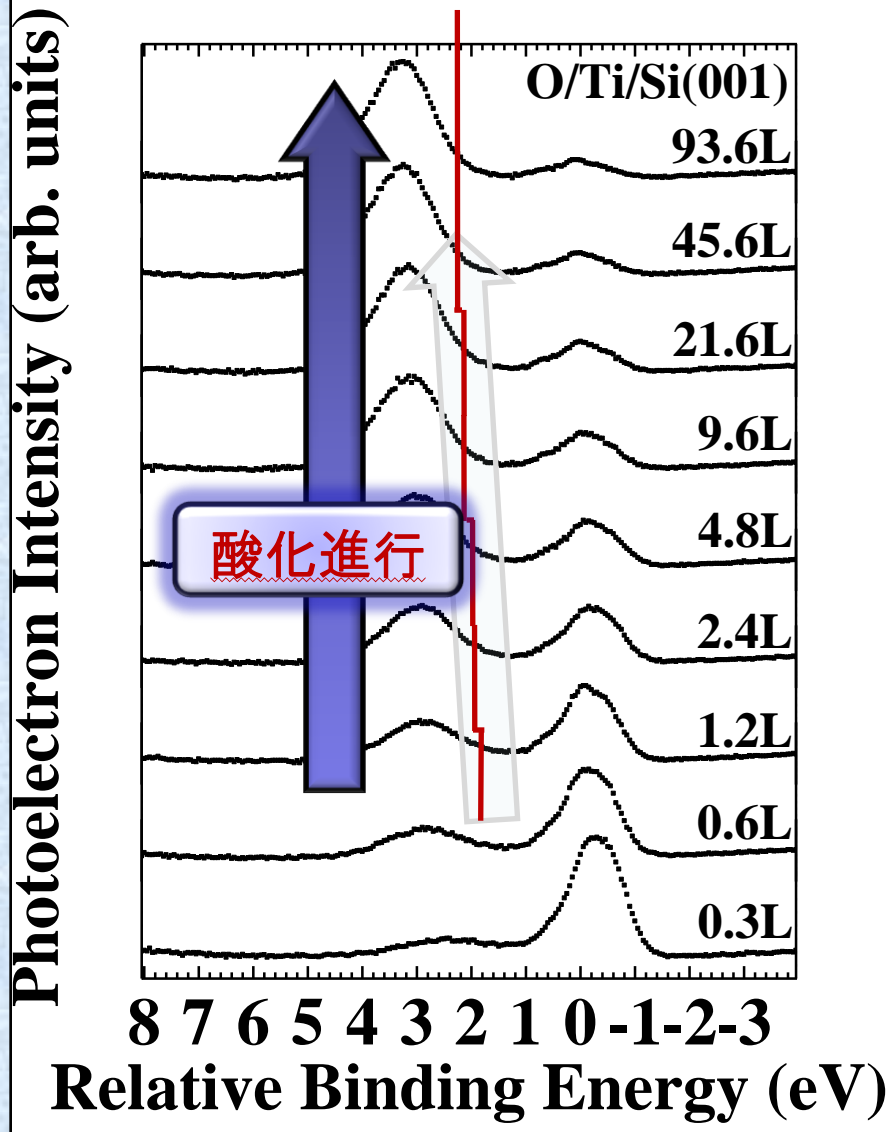


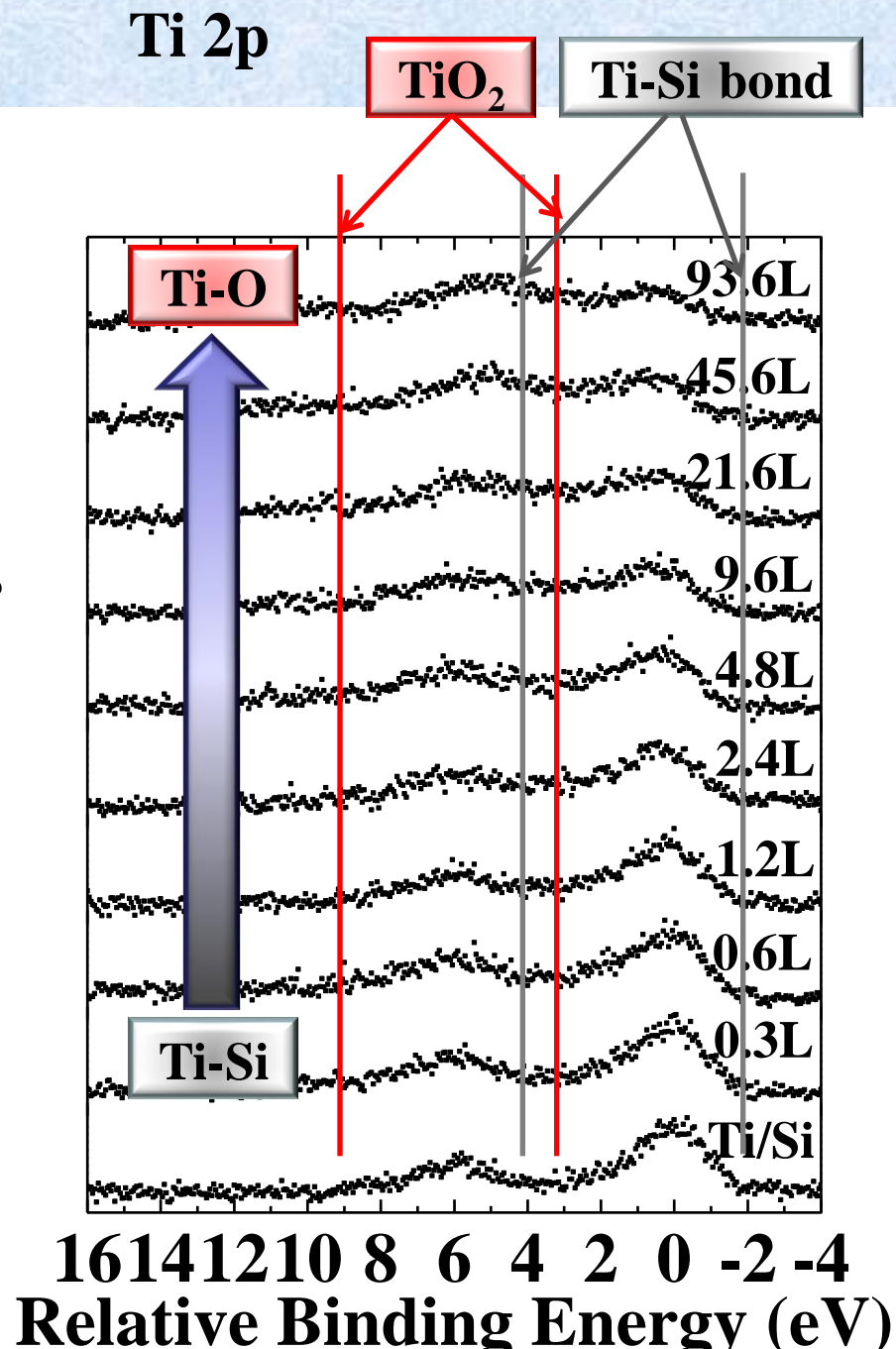
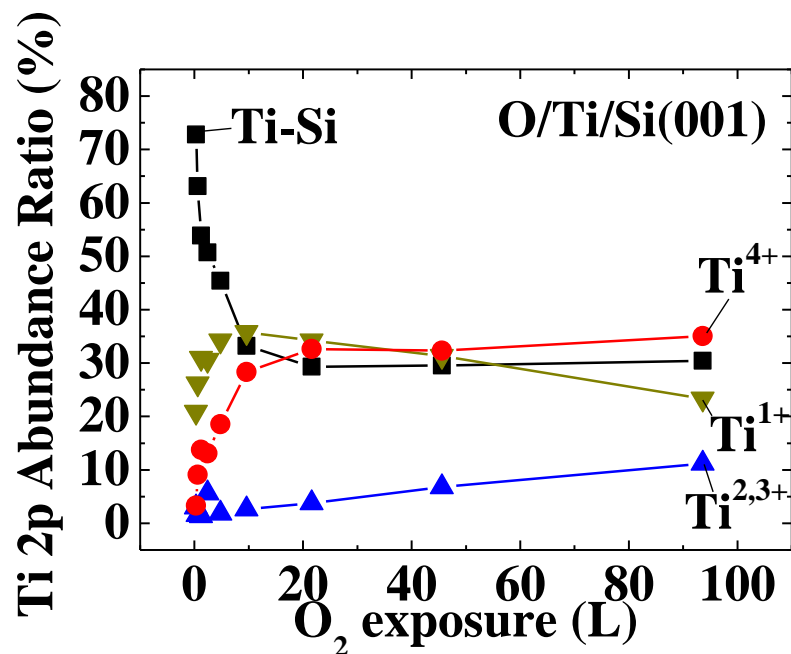
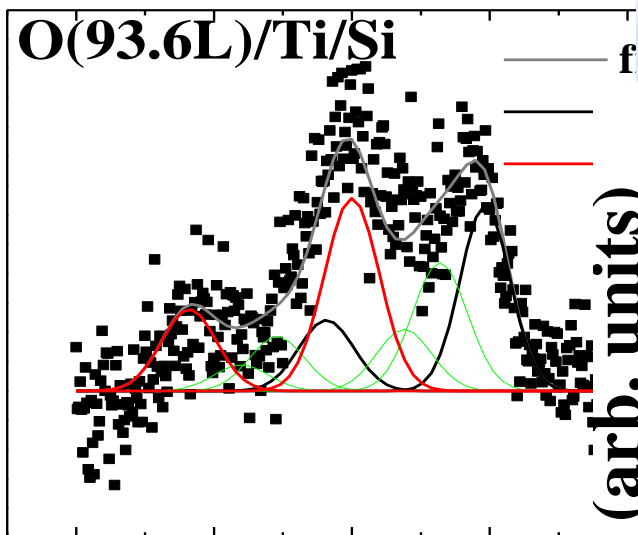
測定

チタン薄膜直下での酸化促進反応

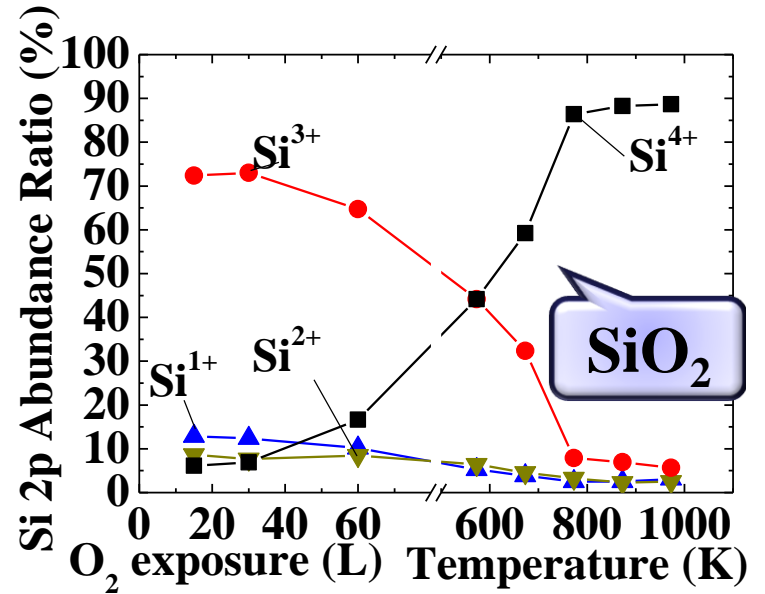
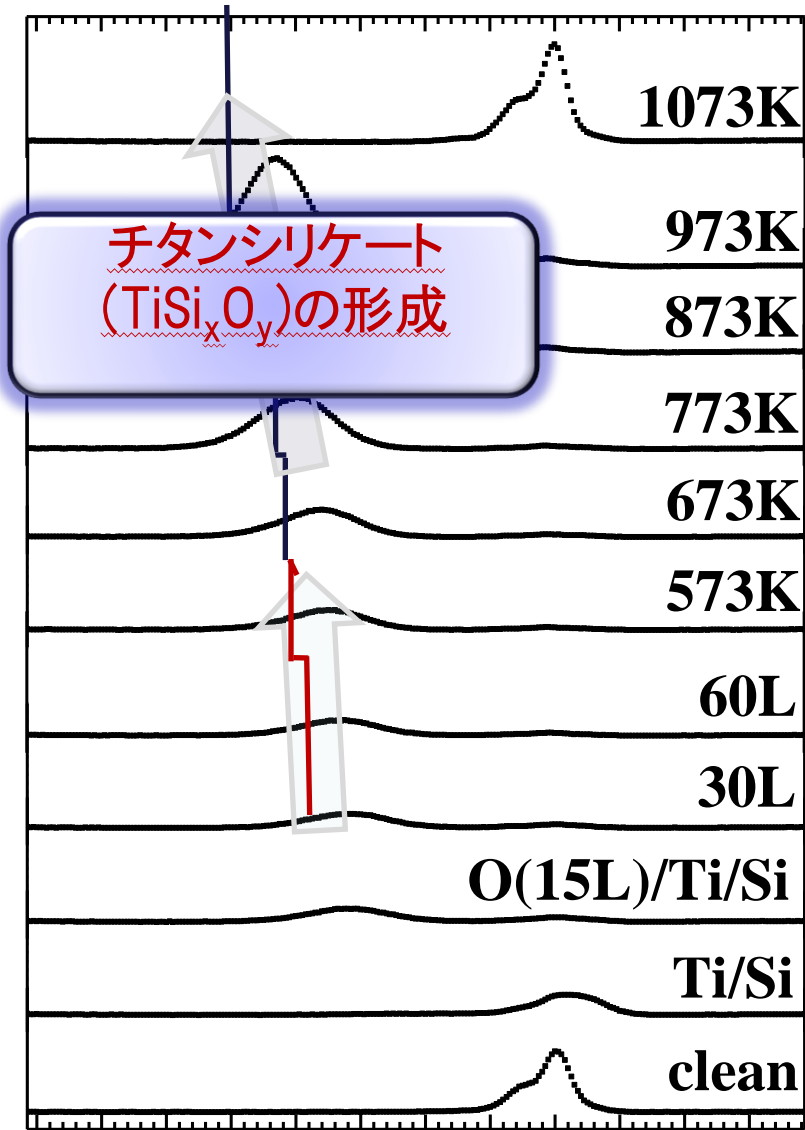


Si 2p





Si 2p



0.3~90L : Si³⁺ 支配的



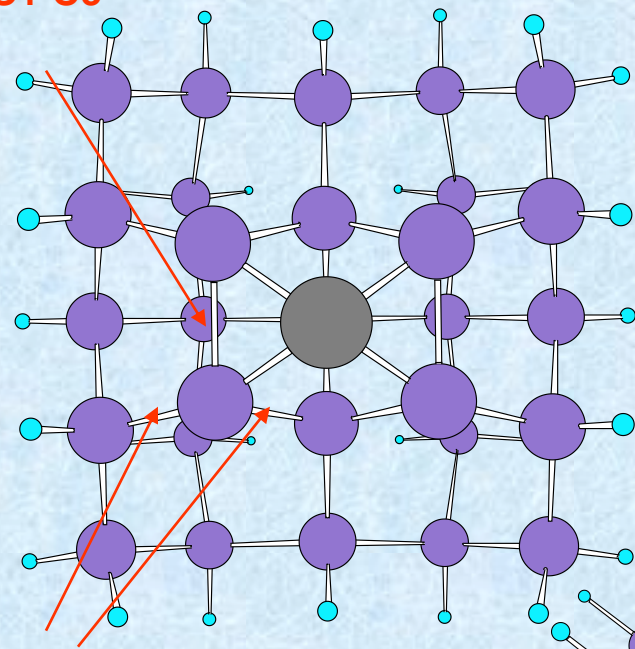
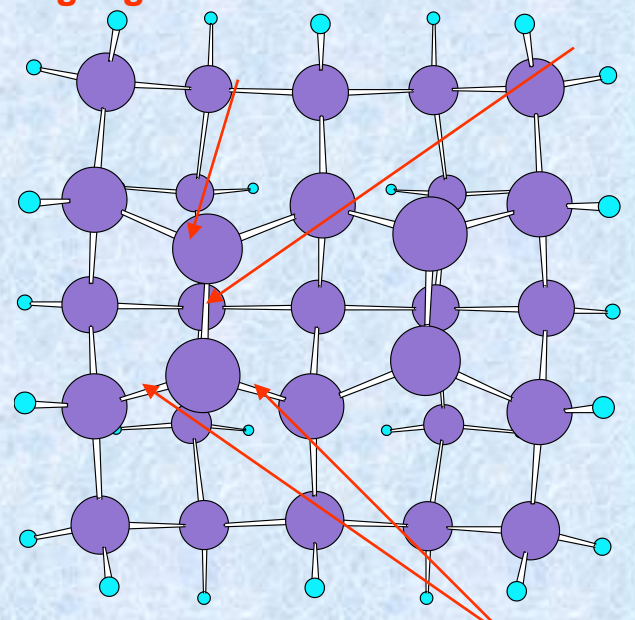
アニール: Si⁴⁺ が支配的

酸素の数を増やす
その都度, 吸着エネルギー, 電荷シフトを計算

Si(001), Ti/Si(001)に
O1~O5を追加

Dangling bond O4

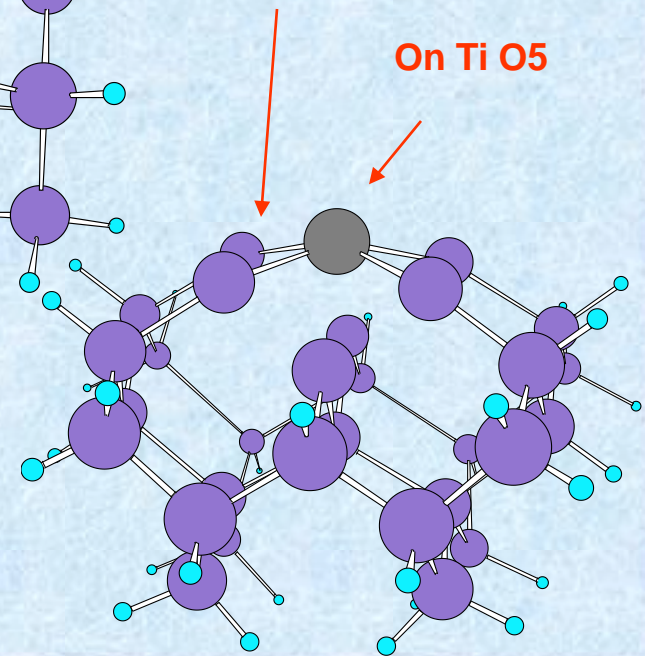
Dimer O1-O3



Ti原子の周囲

Ti-Si bridge O4

On Ti O5



O/Si(001)

Back bond O1-O3

OTi/Si(001)

O1~O3=B, B, D
O4= DB

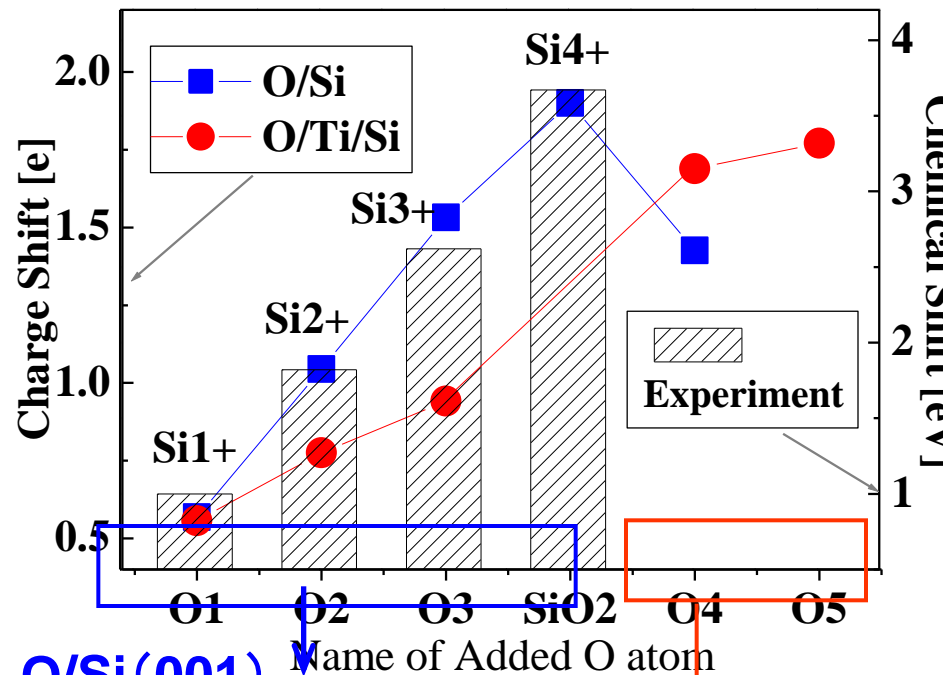
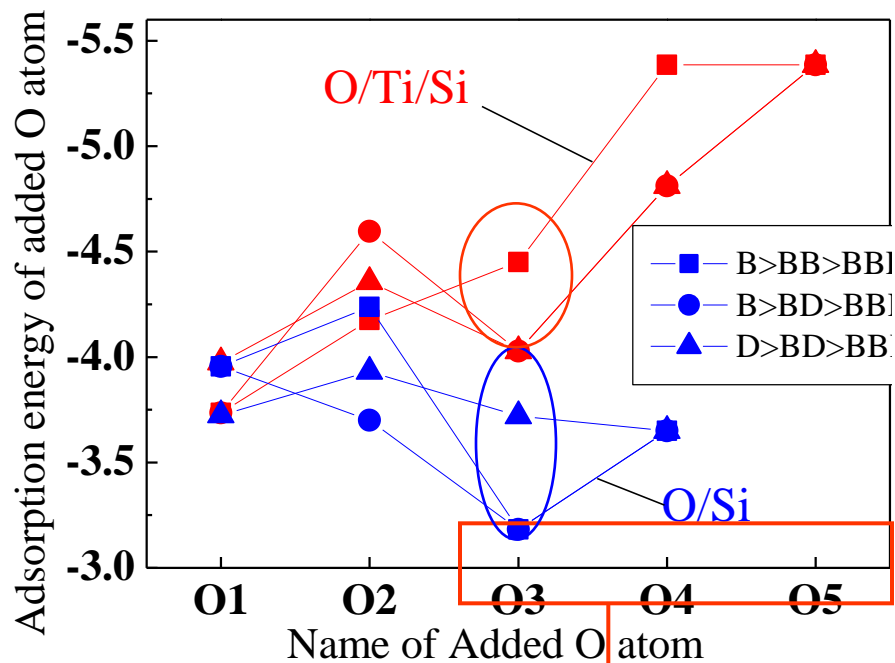
O1~O3=B, B, D
O4=Ti-Si Br
O5=On-Ti

計算結果② O/Ti/Si(001)

吸着エネルギー

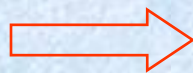
=O原子の安定性の比較, 酸素分子が基準

電荷シフトの比較



O/Si: 多数のOは吸着しにくい
O/Ti/Si: 多数のOが吸着し得る

Ti吸着の場合、より多くの酸素が吸着できる

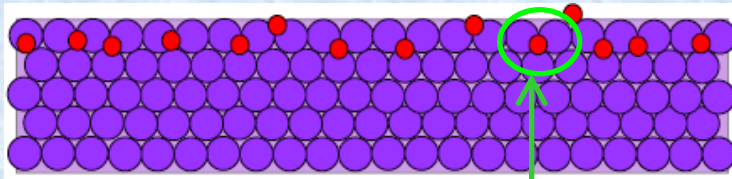
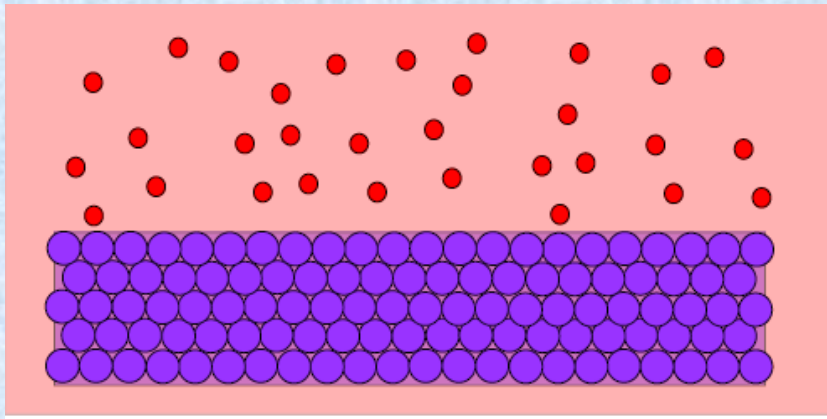


4, 5個目の酸素が吸着可能

高酸化状態が形成される

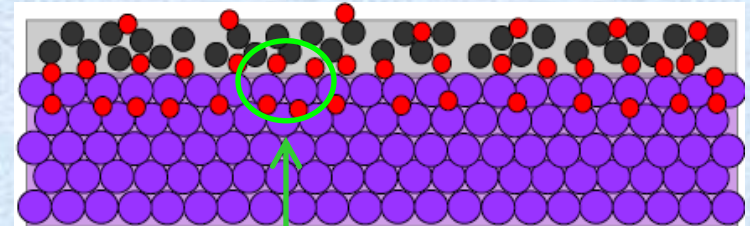
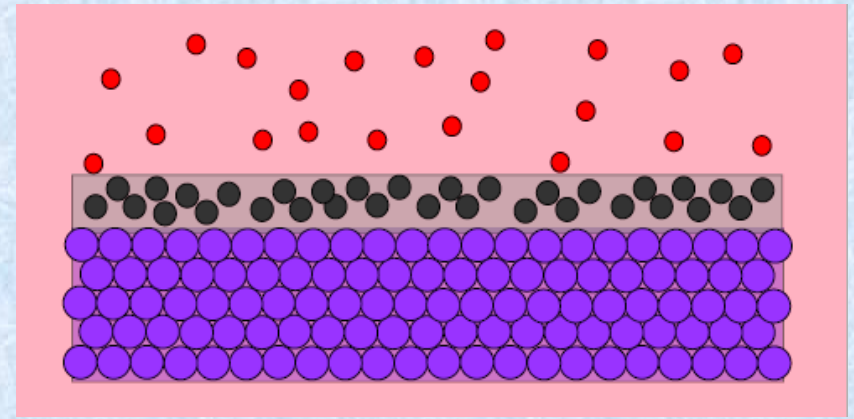
O/Ti/Si(001) vs. O/Si(001)

Si(001)へのO₂暴露



Si²⁺が多い
Si¹⁺~Si⁴⁺が混在

Ti/Si(001)へのO₂暴露



Si³⁺, Si⁴⁺が支配的

- ①Ti層直下のSi基板が酸化される
 - ②O/Ti/Si(001)ではSi³⁺, Si⁴⁺が支配的
- Ti/Si界面にはSi表面に比べて多くの酸素が吸着する

まとめ

SR-XPS

- O/Ti/Si系において、室温での酸素暴露によってSi³⁺状態の形成が支配的となることを見出した
- O/Ti/Si系において、アニールによってSi³⁺状態からSi⁴⁺状態への変化が生じることを見出した
⇒チタンシリケート(TiSi_xO_y)形成に伴い酸化数が増大
- クラスタモデルによる理論計算から、チタン原子が吸着することにより界面における安定な吸着サイトが増加することが示唆された