

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540322

研究課題名（和文）へき開法によるシリコン表面上の超薄膜界面構造の断面走査トンネル顕微鏡観察

研究課題名（英文）Cross-sectional scanning tunneling microscopy observations for interface structures of ultra-thin films on Si surfaces using cleavage methods

研究代表者

服部 賢（HATTORI KEN）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：00222216

研究成果の概要（和文）：シリコンウェハー表面上に形成される薄膜系を含む界面領域の断面構造を走査トンネル顕微鏡観察するために必要となるへき開法を新たに開発した。これは従来よりも簡便で、広くて平坦なへき開断面が得られる手法である。金属-酸化膜-半導体構造を持つシリコンを本手法にて真空へき開し、界面領域の顕微鏡観察を行った。走査トンネル分光法と組み合わせることにより、金属断面領域と半導体断面領域の判別に成功した。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new cleaving method to observe cross-sectional structures of interface regions including thin film systems grown on silicon-wafer surfaces using scanning tunneling microscope. This method is much easier than the previous ones and allows to prepare wide and flat cleaved surfaces. We cleaved a silicon wafer with the metal-oxide-semiconductor structure in vacuum by the method, and microscopically observed the interface region. We succeeded to identify the metal and semiconductor cross-sectional regions combined with the scanning tunneling spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：表面・界面

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：走査トンネル顕微鏡、へき開法、断面、シリコン

1. 研究開始当初の背景

(1) MOS-FET に代表される半導体デバイスにおいて、チャネルが形成される酸化膜と半導体基板の界面、及び界面付近の半導体バルクを如何に制御して作製するか、欠陥を如何に減少させるかは、デバイス性能の更なる向上を目指す上で非常に重要なテーマの一つで

ある。回路の微細化に伴い、詳細なフィードバックの為には、界面領域における顕微鏡的な原子構造や電子状態の評価が望まれる。

(2) 界面の形状や原子構造を観察する有力な手法は、断面透過電子顕微鏡法(XTEM)である。試料の一部は切削されるが界面全域に渡り原子分解能で構造評価ができるため広く

用いられている。しかしながら、電子状態の測定はまず不可能である。界面の電子状態測定法として、放射光施設を主に利用した硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) が注目されている [1]。これは実験室レベルでの X 線よりも高いエネルギーの X 線 (~5—10 keV) を用いることで、表面から光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP、~5—20 nm) 程度まで深い、界面を含む領域の情報を得ようというものである。バンド・ギャップ中の界面準位 [2] や最近ではバイアス電圧印加 MOS からの内殻準位シフト [3] などが得られている。非破壊的な手法であり、光電子顕微鏡と組み合わせれば顕微鏡自身の分解能で面内二次元マップが得られる。光電子スペクトルは IMFP 程度までの深さからのスペクトルの重畳であり、放出角度依存性等から深さを算出するため、深さ分解能は nm オーダーであり、より高い深さ分解能を得ることは原理的に困難である。

(3) そこで、破壊的ではあるが、顕微観察と同時に電子状態測定を、原子オーダーの空間分解能でチャンネルの深さ方向に観測し得る手法として、断面走査トンネル顕微法 (XSTM) に注目した。XSTM は試料を真空へき開して、チャンネル層を含むそのへき開断面を、走査トンネル顕微 (STM) 観察しながら原子構造を、走査トンネル分光 (STS) 測定しながらその電子状態の空間分布を観測するというものである。STM/STS は表面の電子状態に敏感な手法であるが、試料が半導体であれば同時にバルクの価電子帯最上 (VBM) や伝導帯最小 (CBM) のエネルギー準位の情報が得られるためバンド湾曲などの評価も期待できる。

(4) XSTM 測定はへき開断面の平坦さに大きく左右される。へき開が容易な III-V 族試料では表面原子が綺麗に並んだ (110) へき開面が STM 観察 [4] されており、量子井戸界面ではバンド湾曲 [5] や電子定在波 [6] などの電子状態が STS 測定されている。一方、大半の半導体デバイスの基板となっている Si ウェハの XSTM 観察の報告は、その断面観察の要望があるにも関わらず、へき開に幾つかの準備を要するため、そう多くはない。

(5) Si の安定なへき開面は {111} 面であり、 $\langle -110 \rangle$ 方向にチェーン構造をもつ 3 ドメインの 2x1 表面超構造 [7] を形成する。Si インゴットをへき開し、平坦でかつシングルドメインの 2x1 表面を得る手法は確立されている [8]。例えば 10—15 mm 角の Si (111) インゴットの対抗する 2 側面にダイヤモンドソー等で幅 ~1 mm、深さ ~3 mm の溝を切削し、超高真空中で 2 側面の溝を鈍角刃、鋭角刃で徐々に力を加えるというものである。この時、溝が互いに平行でかつ結晶軸からのずれが $\pm 1^\circ$ 以内である必要がある。一方、形状が異なる Si ウェハにこれを当てはめることは出来ない。Si インゴットへき開法は参考になるも

の、Si ウェハのへき開方法が確立されているわけではない。

(6) 一般に、Si (111) ウェハのへき開面は、ウェハのオリエンテーションフラットなどを参照しておよそ [-110] 方向に沿って、ダイヤモンドペンでウェハ全面に渡って罫書き、罫書いた半分のウェハの上下を罫書き線に沿って板で挟み、挟んだ反対側の罫書いた面側を表面法線方向から押す手法 (方法 a) で作製されている。この手法はウェハからの切り出しに良く使われ、罫書き方向に割れるものの、実際のへき開断面は波状になりさほど平坦にはならない。局所的には 2x1 構造が現れるかもしれないが、界面領域全体の観察は非常に困難となる。

(7) Si ウェハのへき開、及び、XSTM 観察についてこれまでに 2 グループからの報告がある。

① Komeda ら [9] は 2 方法を試みた。一つはウェハ鏡面に浅い溝を施し、鏡面側からウェハを押すというものである (方法 b)。ステップ・テラス周期が 10 nm ほどのテラス中に複数方向の 2x1 チェインのマルチドメイン (大きさ数 nm 程) を観察している。これは上述の局所的 2x1 構造の場合に対応するものである。もう一つは、厚さ 0.6 mm のウェハ裏面 (未鏡面) から 0.5 mm の溝を [-110] から $\pm 1^\circ$ 以内に施し、裏面側から押すというものである (方法 c)。この場合ステップ・テラス周期はあまり変わらないが、1 方向のみ (シングルドメイン) の 8x1 周期の新奇構造を観察している。彼らはさらに、自然酸化膜上に Au 蒸着を施し、方法 c でへき開した界面を観察しており、自然酸化膜近くまで 8x1 が形成され、Au が大きく荒れている様子を観察している。

② Hirayama ら [10] は 2 方法を試みた。一つはウェハ裏面に [-110] 方向に沿ってダイヤモンドカッターで浅い溝を施し、ウェハ裏面から溝に刃を当て押しつけるというものである (方法 d)。もう一つは、方法 d で作製した裏面溝に沿って、ウェハ両側面にワイヤソーで溝を掘り、ウェハ側面から溝に刃を当て押しつけるというものである (方法 e)。両方法とも 14 nm 以上の領域で 2x1 ドメインが観察されている。

(8) 我々の興味は基板に薄膜や量子井戸等を形成した時の界面であり、それは基板の表面 (鏡面) 側に存在する。従って、へき開断面上の基板表面側が如何に平坦で、かつ、基板のへき開周期構造が見えているかが、界面の原子構造を議論する上で重要となる。従って、表面側の界面を罫書き溝で破壊する方法 b は採用できない。また、方法 d や方法 e ではへき開断面上の大半では局所的に 3 方向の 2x1 ドメインが現れるものの、我々の経験ではへき開プロセスの終点となる基板表面側

に近づくにつれて凹凸が激しくなり評価が困難になるものと思われる。方法cは、表面側の界面を観察する上で優れているが、界面作製後のウェハー裏面に $\pm 1^\circ$ の方位精度でウェハーに深い溝を(界面構造を保護しながら)施す技術が必要となる。この手法は多義に渡って検討されたとは考え難い。そこで、他に平易で安定したへき開方法があるのではないかと考え、系統立ててへき開方法を検討すべきであると考えた。

(9) Komedaら[9]はまた方法cで作製したMOS構造をもつSi(111)のへき開断面を、ゲート電圧を印加させて界面近傍(SiO₂界面から約50 nm地点)のSiバンドのシフトを観測した。彼らはそのトンネル電流-バイアス電圧特性(I-V特性)から元々のバンド湾曲の他にSTM探針誘起のバンド湾曲が重畳していると指摘している。またドーパント密度から算出されるデバイ長は約4 nmであるため他の要因も考えられる。今のところMOS-Si系のバンド湾曲の空間分布を直接測定した報告は調べた限りない。この直接測定はMOS-Siのチャネル特性を議論する上で重要である。そこで、この直接測定を目指すべきであると考えた。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では上述の背景を踏まえて、界面領域の観察に適するようなSi(111)ウェハーのへき開手法を系統立てて探索することを第一の目的とした。
- (2) また、MOS-Si系のバンド湾曲の空間分布の直接測定を目指した。

3. 研究の方法

(1) へき開手法としては、1.背景(7)の方法c(裏面の[-110]方向に $\pm 1^\circ$ の方位精度でウェハーに深い溝を作製)が第一の候補である。しかしながら、このような試料の入手は困難であった。また当初、短冊状に切断したウェハーを超高真空下で加熱、清浄化し、他元素蒸着加熱により作製されたシリサイド薄膜とSi基板との界面構造を対象としていたため、ウェハーに深い溝が存在すると通電加熱の障害になると考えた。そこで初めに、 $\pm 1^\circ$ 以内の方位精度でウェハーに罫書き線を入れる道具作りを、既存のスクライバーを改良して行った(図1)。

ウェハー裏面に傷を付け、KOH等でエッチングすると、面方位に応じてエッチピットが形成される。Si(111)面の場合には三角形({111}面)であり(図1)、これに直上からHe-Neレーザー光を照射すると<11-2>の三方向にスジが反射される(光像法)[11]。これを参照しながら $\pm 0.5^\circ$ の方位精度でウェハーを、罫書き駆動方向に対して回転させるもの

である。

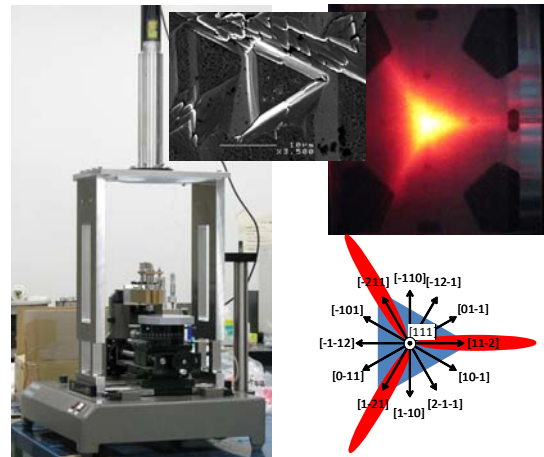


図1 作製した光像法用スクライバー装置、エッチピットのSEM像、光像パターンと結晶方位。

- (2) 前述のように、SiウェハーのXSTM観察には超高真空へき開を必要とするが、そのへき開システムを設計する準備として、大気中にて種々のパラメータを系統的に変えてへき開した断面を、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)で調べた。特に、(深い溝を作製するダイヤモンドソーなどではなく)通常のダイヤモンドペンを使用すること、現有の超高真空STM装置(ホルダー、トランスファー等、ホルダーの一部改良は可)で利用できること、短冊状のウェハー試料をへき開すること(現有ホルダーでは通常、 $\sim 4\text{ mm} \times 26\text{ mm}$ の短冊ウェハー試料、厚さ $\sim 0.5\text{ mm}$ を用いている)の3条件を念頭に検討した。
- (3) 大気中にて条件を調整した後、その条件に合わせるように超高真空へき開ホルダーを設計、作製した(図2)。

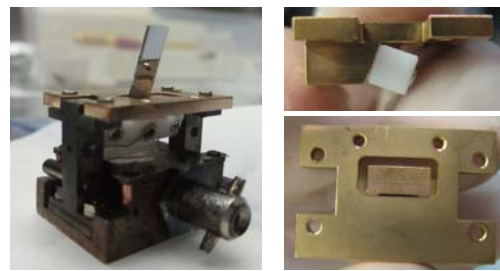


図2 作製したへき開ホルダー。

ウェハー(111)面のへき開面である(-1-11)面の成す角度は 70.5° であるため、STM探針の走査方向がへき開面と平行になるように(図3)、短冊試料を斜めに取り付ける必要がある。また、MOS-Siのゲート電圧印加のためにウェハー表面・裏面に独立して電圧が印加できる設計になっている。

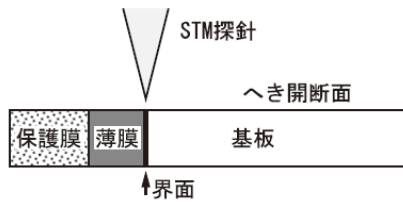


図3 へき開断面に対するXSTMの測定法。

(4) 作製したへき開ホルダーを用いて、幾つかの条件で超高真空中で試料をへき開し、その表面をSTMで評価を行った。

4. 研究成果

(1) 初めに検討したパラメータは、 $[-110]$ 方向からの罫書き角度のずれ、罫書き深さ、ウェハー種類(CZ-Si/FZ-Si)である。罫書き深さはスクライバーで筆圧を調整した。SiウェハーにはCZ (Czochralski)法、FZ (Floating Zone)法で作製されたものがあり、CZ-SiはFZ-Siよりも酸素含有量が多く割れ難いため、デバイス基板として使われる。

図4(a)のように短冊の全幅に渡り条件を変え罫書きを行い、方法aでへき開した。へき開面の典型的な光学写真を図4(b)に載せる。断面が波状になり、また、罫書き線直下は無数のスジが入っていることが分かる。大部分の罫書きの反対(裏面)の端にも波状パターンが及んでいることが分かる。この傾向は上記パラメータを変えても変化せず、板や刃、棒で一点を押しても改善されなかった。このことは方法dでは期待できないことを示唆している。

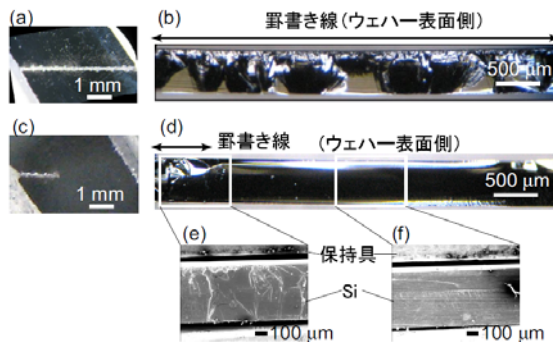


図4 光学写真: (a) 方法aでの罫書き線、(b) 方法aでのへき開面、(c) 本手法での罫書き線、(d) 本手法でのへき開面。SEM像: (e) (d)の罫書き線領域、(f) 罫書き線以外の領域。

(2) 次に、罫書き領域、押し方を検討した。
① 図4(c)のように一部のみ罫書きを入れた。条件はCZ-Si(111)、 $[-110]$ 方向である。方法aでへき開したところ、図4(d)のように罫書き直下は同様に無数のスジが入っているものの、罫書き線のない断面領域は波状パターンが劇的に減少しているへき開面が得られた。そこでSEMでへき開面を観察したところ、

罫書き直下は図4(e)のように波状の割れやスジが多く見られるものの、それ以外は図4(f)のように波状パターンを作るスジがない領域が多数であることが確認された。種々のパラメータを変えて調べたところ、(罫書き線を入れた)表面側のへき開断面(罫書き線以外の領域)に光学顕微鏡やSEMでスジがない試料を再現良く作製できること、罫書き方向の精度はオリエンテーションフラットを参照にする程度で十分であること、が判明した。

② 図2からも分かるように試料を押す方向には、斜めに傾いた試料の鋭角側から押す場合(図2左、手前から奥へ)と、鈍角側から押す場合(図2左、奥から手前へ)がある。調べた結果、前者(鋭角押し)での再現性が高いことが判明した。ともに罫書き線を押し広げる方向に力を入れている。また、罫書き線に沿って刃で押し広げるか、あるいは、罫書き線から離れた位置を棒で押すか等を検討したところ、後者(離れた位置押し)での再現性が高いことが判明した。

これらのことは、罫書き線はきっかけに過ぎず、離れた位置から押すことにより結晶面に沿ってへき開が始まる(逆に、全領域に罫書き線を施すと完全にはへき開方向に沿わないため無理な力が働く)ことを示唆している。

(3) 以上のような大気中での調整後、へき開ホルダー(図2)に試料を取り付け、 1×10^{-8} Pa程度で真空へき開を行った。へき開は試料の端(図2写真)をトランスファーで軽く押す程度で行えた。ある試料について、へき開断面上でおよそのXSTM測定範囲とXSTM像の例を結晶方位とともに図5に示す。試料バイアス電圧 V_s は -1.4 Vである。

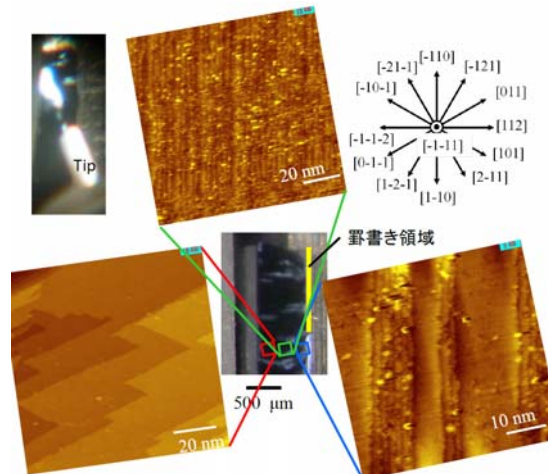


図5 XSTM測定範囲(光学写真)と対応するXSTM像。

① 図5光学写真中の右上(黄色線)がウェハー表面側の罫書き領域である。表面側断面では $[-110]$ 方向のステップをもつテラス構造

が観察され(図 5 右 XSTM 像)、断面中央部では $[-110]$ 方向のスジ状構造が観察され(図 5 中 XSTM 像)、裏面側断面では $[101]$ 、 $[0-1-1]$ 方向のステップをもつテラス構造が観察された(図 5 左 XSTM 像)。XSTM 領域は罫書き領域の近傍であったため(図 4(e) SEM 像に相当)、まだ波状パターンが濃い表面側では、図 5 右 XSTM 像のようなステップ・テラス構造が現れ、波状パターンが薄い裏面側では比較的広いテラスが現れたものと思われる。数回異なる試料にてへき開を行ったがこの傾向は再現した。

② 現有の STM 装置では XSTM 測定範囲を断面長手 $[-110]$ 方向に粗動できないため、残念ながら、罫書き領域から離れた、波状パターンが殆ど見られない領域(図 4(f) SEM 像に相当)を観察することはできなかった。この領域はマクロでより平坦であるので、原子スケールでの界面領域の観察にも(図 5 右 XSTM 像以上に)より適することが期待される。今後は、へき開ホルダー(図 2)の試料取り付け位置を調整、再設計するなどして、この領域の XSTM 評価を行いたい。

(4) 次に、XSTM 測定範囲が罫書き領域の近傍との制約はあったものの、MOS-Si の界面領域の観察を試みた。自然酸化膜上に Al ($\sim 1 \mu\text{m}$) を蒸着した Si (111) ウェハを同様に真空へき開した。

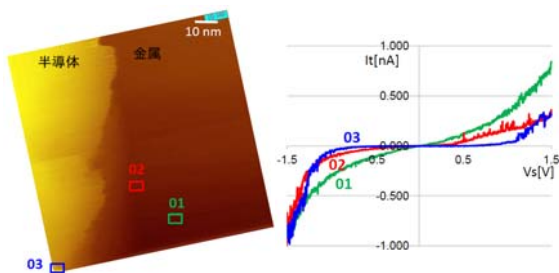


図 6 Al/SiO₂/Si (111) 界面の XSTM 像(左)、及び、各位置での STS I-V 曲線(右)。

① 界面の XSTM 像($V_s = -1.5 \text{ V}$)を図 6 左に載せる。図の左手、明るい領域が半導体 Si、右手の暗い領域が金属 Al である。その境界は直線ではなく 10—20 nm 程度の幅で凸凹を持っていることが分かる。これは元々のウェハ表面領域のゆらぎ(化学機械研磨後の深さ 50 nm 程度のダメージ層)、酸化膜上の Al 金属層の接着度合い等に加えて、罫書き領域近傍という条件があるためと推察できる。Komeda らの報告でも同程度の凸凹が示されている。興味深いのは、Al 金属領域の断面高さが Si 基板断面高さに対して凹んでいることである。これは Komeda ら[9]の Au 金属領域の断面高さが出っ張っているのとは対照的であり、蒸着金属の相性があることが分かった。

② 半導体 Si 断面か金属 Al 断面かの区別は、

STS 測定より行った。図 6 左 03(青)の位置での I-V 特性は、図 6 右 03(青)曲線であり半導体的である。Si バンドギャップエネルギー程度のプラトーがある。一方、図 6 左 01(緑)の位置での I-V 特性は、図 6 右 01(緑)曲線でありオーミックな金属的であることが分かる。02(赤)の位置での I-V 特性はクーロン・ブロッケイド的と思われ孤立した微小金属ドメインが出来ている可能性がある。以上のように各地点での STS 測定により、界面領域の判別に成功した。

③ 作製した試料の絶縁層(自然酸化膜)厚さは薄かったためゲート電圧印加時のリーク電流は大きく、十分なゲート電圧を印加することはできなかった。今後、リーク電流が多にならない(が、STM トンネル電流よりは十分大きくなる)程度の酸化膜を、(超高真空中でのフラッシュアニールなどの手法で)ダメージ層を取り除いた後のウェハ表面に作製し、(へき開断面高さの差が十分小さくなる相性の)金属蒸着を施し、罫書き線から離れた界面領域での STS 空間分布測定を行うことにより、ゲート電圧印加時のバンド湾曲評価が期待される。

(5) ウェハ試料全面に罫書き線を引く従来のへき開手法は、マクロには波状パターンなへき開断面しか得られなく、局所的に 2x1 を形成するが広くて平坦な再構成面を形成させることは困難である。また、方向精度の良い深い溝を試料全面に施す従来の手法は広くて平坦な再構成面を形成させる一つかもしれないが、試料準備が困難で汎用性に欠ける。本研究では、系統立ててへき開法を検討することにより、試料の一部を罫書きのみでマクロな波状パターンを十分に軽減できる簡便な、新たなへき開手法を見出した。ここでは広くて平坦な再構成面の形成が予想される。この手法は Si ウェハのへき開に広く用いられることが期待される。

また、MOS-Si へき開断面において、Si 断面領域、金属断面領域を STS 測定から判別することに成功した。STM 像から識別した報告[9]はあるが、STS から確かめたのは本研究が初めてである。本研究により実際に STS の有用性が確かめられたので、ゲート電圧印加時の STS 空間分布測定など、バンド湾曲の直接測定に向けた展開が期待される。

参考文献

- [1] L. Köver, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 178-179 (2011) 241.
- [2] Y. Yamashita et al., Phys. Rev. B 59 (1999) 15872.
- [3] Y. Yamashita et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 8 (210) 81.
- [4] R.M. Feenstra, Physica B 273-274 (1999) 96.

- [5] H. W. M. Salemink et al, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1112.
[6] K. Suzuki et al, Phys. Stat. Sol. C 3 (2006) 643.
[7] K. C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1913.
[8] K. Ueda, private communication.
[9] T. Komeda et al, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 3724.
[10] H. Hirayama et al., Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 797.
[11] 山本美喜雄、渡辺慈朗、応用物理 24 (1955) 122; ibid, 427.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① 服部賢、立花和也、大門寛、「シリコンウェハー薄膜界面領域の断面走査トンネル顕微観察を目指したへき開手法の開発」、化学工業、2012年3月号58-63、査読無

[学会発表] (計4件)

① 立花和也、太田啓介、服部賢、上田一之、大門寛、「Si ウェハー上の薄膜界面領域観察を目指した断面 STM システムの開発」、日本物理学会第67回年次大会、西宮市、2012年3月26日

② 立花和也、太田啓介、服部賢、上田一之、大門寛、「Si ウェハー上の薄膜界面領域観察を目指した断面 STM システムの開発」、第31回表面科学学術講演会、東京都、2011年12月15日

③ 米井仁志、服部賢、上田一之、大門寛、「薄膜基板界面観察用の断面 STM システムの開発」、日本物理学会第65回年次大会、岡山市、2010年3月21日

④ 米井仁志、服部賢、上田一之、大門寛、「薄膜基板界面観察用の断面 STM システムの開発」、第29回表面科学学術講演会、東京都、2009年10月27日

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

服部 賢 (HATTORI KEN)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：00222216

(2) 研究協力者

大門 寛 (DAIMON HIROSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

上田 一之 (UEDA KAZUYUKI)

豊田工業大学・名誉教授

米井 仁志 (YONEI HITOSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・博士課程前期課程

立花 和也 (TACHIBANA KAZUYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・博士課程前期課程