

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360025  
 研究課題名 (和文) 真空紫外 RDS 測定装置の開発と新チャネル材料上に形成した絶縁膜界面の秩序状態評価  
 研究課題名 (英文) Development of reflectance difference spectroscopy (RDS) in the vacuum ultraviolet range and its application to characterization of ordering states at the dielectrics interfaces formed on the new channel materials  
 研究代表者  
 安田 哲二 (YASUDA TETSUJI)  
 独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ電子デバイス研究センター・研究チーム長  
 研究者番号：90220152

研究成果の概要： 表面・界面に敏感な光学測定として知られる反射率差分光 (RDS) の測定エネルギー域を、従来の可視・紫外域 (1～5 eV) から、真空紫外領域 (～8.5 eV) へ拡張した装置を開発した。この装置を用いて、電界効果トランジスタの新チャネル材料上のゲート絶縁膜界面の構造を評価した。その結果、Si ナノワイヤチャネル側面のモデルである高指数面上の熱酸化膜において、熱負荷とともに界面構造が変化する現象を見出した。また、高移動度チャネルとして有望な Ge や III-V 族半導体への絶縁膜形成において、界面光学応答が変化する様子を観測した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性、電子・電気材料、光物性、半導体超微細化

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 反射率差分光法 (Reflectance Difference Spectroscopy, RDS) は、s 偏光に対する固体試料の反射率のうち偏光方向に依存する成分 (すなわち光学異方性) を検出する手法である。RDS は、バルクの誘電特性が等方的な物質系 (例えば Si や GaAs など

の立方晶の半導体) の表面構造の評価に用いられることが多いが、研究代表者の安田は、同手法を界面構造の評価に適用し、ZnSe/GaAs ヘテロバレルト界面において光学異方性が誘起されることや、シリコンの layer-by-layer 酸化において RDS 信号の振動が観測されることを報告してきた。これらの

測定は、通常、可視から紫外のエネルギー域（典型的には1~5 eV）にて行われてきた。

(2) LSI の微細化が物理的限界に近づく中、従来 Si (001) 面が使われてきた MOS 型電界効果トランジスタのチャンネルについて、Si の (110) 面やナノワイヤ、Ge、III-V 族化合物半導体といった高キャリア移動度を期待できる新材料を用いる研究が活発化している。従来の Si (001) 面については、熱酸化膜の形成機構や界面の構造・物性についての膨大な学術的知見が蓄積され、LSI 技術開発を支える基盤となってきた。これに比べると、上述の新チャンネル材料上の絶縁膜界面形成については、よく解っていないことが多い。様々な新チャンネル材料と絶縁膜形成プロセスとの組み合わせに対して適用可能な界面構造評価手法が求められていた。

(3) 上述の (2) のような界面評価法が求められる中、界面構造への感度を持つ RDS を適用しようとするのは自然なことである。本研究では、そこからさらに一步踏み込んで、RDS の測定域を真空紫外に拡張することを狙った。真空紫外測定に興味を持ったのは、以下の理由による。従来 RDS による界面評価では、RDS 信号が下地半導体の臨界点エネルギー付近に現れることが多かった。これは、従来観察されているのは界面の存在が誘起したバルク電子状態の異方性であり、界面結合（あるいは界面局所構造）に直接由来する電子状態を観測できていないことを意味している。新チャンネル材料と絶縁体との界面結合は、多くの場合、絶縁体を構成する酸素原子との結合であるから、HOMO-LUMO ギャップが大きく開くものと考えられ、従って、界面構造に直接由来する RDS 信号を検出するためには、6~9 eV 程度の真空紫外域において RDS 測定を行うことが必要と考えられる。

(4) 真空紫外域での RDS 測定は過去に報告例はなく、これを試みている研究グループは我々以外に存在しなかった（本報告書を執筆している現在においても、存在しない）。これは、真空紫外域にて測定を行うニーズが認識されていなかったためである。また、我々は、可視・紫外用の RDS 装置を自作した経験があり、これを真空紫外域に拡張するための装置作製技術とノウハウを十分有していたことも、本研究を着想するきっかけとなった。

## 2. 研究の目的

(1) 真空紫外領域における RDS 測定を可能にする測定系を開発する。

(2) 界面誘起の光学異方性において、従来観

測されているバルク状態由来によるもの以外に、絶縁体と半導体の界面局所構造を反映する異方性が存在するかどうかを明らかにする。

(3) 上記(2)の結果を踏まえ、新チャンネル材料上の絶縁膜界面を RDS により評価する手法を確立し、界面の物性と形成機構についての学術的理解の深化を図る。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、まず、測定エネルギー域を 9 eV 付近まで拡張した RDS 装置を開発した。従来の可視・紫外用 RDS は、試料に白色光を照射し、反射光を後分光する形式をとっているものが多いが、真空紫外用の光学系の組み易さを考慮して、本研究では光源からの光を前分光して試料に照射する形式をとることとした。

(2) 開発した装置を用い、まず Si 上の酸化膜界面の構造を詳細に評価した。これは、装置の性能を把握する上で、測定対象の試料としては安定に準備できる標準的なものが好ましいこと、および、Si ナノワイヤチャンネルが急速に注目を集めており、その側面に現れる高指数面上の酸化界面構造の理解は、応用上重要と考えられるからである。比較のために、Si(001)面をシングルドメイン化した表面を酸化した試料についても測定を試みた。Si(001)試料は、比較的大面積のシングルドメイン Si 試料を作製できる横浜国立大学の研究分担者が担当し、窒素封入した容器を用いて産総研に搬送して測定を行った。

(3) Si 以外の新チャンネル材料として、Ge および III-V 族半導体 (GaAs, InP 等) につき、絶縁膜形成の前後で真空紫外 RDS 測定を行い、スペクトル変化から界面構造や形成過程について検討した。

(4) 上記(3), (4)で得られた結果を解釈する上で、真空紫外域における信頼性の高い誘電関数データが必要となる。これについては、Si, Ge, SiC, GaAs, InP 等の代表的な半導体について、適切なウェット処理を施した後に分光エリプソメトリ測定を行うことにより、誘電関数を決定し、RDS のデータ解析に用いた。ウェット処理条件およびエリプソメトリ解析法の検討については、岐阜大学の研究分担者が担当した。

## 4. 研究成果

(1) 真空紫外 RDS 測定装置の開発  
開発した真空紫外 RDS 測定装置の光学系

の概要と外観を図1に示す。光源としては重水素ランプを用い、真空紫外用の分光器で前分光した光を凹面鏡で集光し、Rochon型プリズム（ポーラライザ）によって直線偏光として試料に照射した。反射光を光弾性変調器により位相変調し、アナライザプリズムを通して光電子増倍管に導き、その出力の変調成分をロックイン検出することでRD信号を得た。プリズムと光弾性変調器はMgF<sub>2</sub>製のものを使用した。酸素や水蒸気の真空紫外光吸収による光強度低下を避けるために、光学系全体をN<sub>2</sub>バージしたグローブボックスに収めた。分光器、光弾性変調器、ロックイン検出器などはコンピュータにより制御した。以上の構成の装置により、4.2 eV から 8.5 eV までのエネルギー領域における RDS 測定に初めて成功した。この装置により、バンドギャップが一般に~5 eV 以上である絶縁体についても、その界面・表面に関する情報を得ることが可能になった。

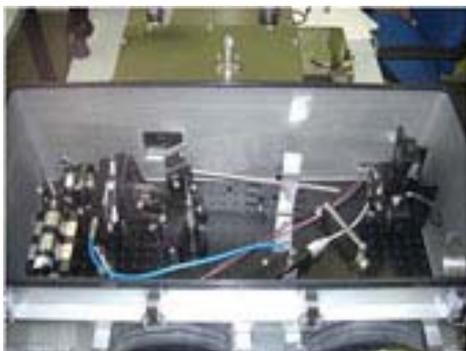
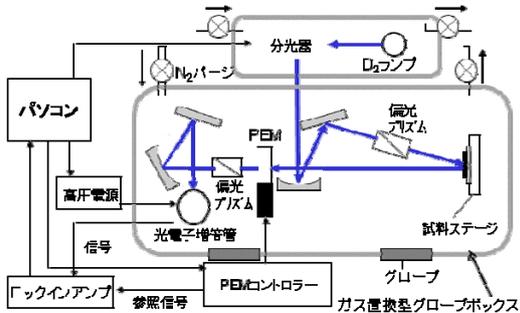


図1 開発した真空紫外 RDS 測定装置の光学系の概要 (上) と外観の写真 (下)

## (2) Si 高指数面の RDS

開発した真空紫外 RDS 装置を、Si 高指数面上の熱酸化界面の評価へ適用した。高指数面を選んだ理由は、一般に2回対称以下であるため RD 信号の観察が容易であること、および、新チャンネルとして関心を集める Si ナノワイヤでは、ワイヤが[110]方向の場合は(11n)面、[001]方向の場合は(1n0)面といった

高指数面が現れることによる。(11n)型の表面の代表として(113)および(331)面、(1n0)型の代表として(110)および(120)面について、様々な条件で酸素気流中で熱酸化した界面について、RDS 測定を行った。

その結果、酸化の進行に伴う真空紫外域の RDS の変化は、(311)面において最も顕著に現れ、(110)面と(331)面では変化が比較的小さく、(120)面では酸化由来の変化は殆ど観測されなかった。図2に、400°C (破線) および 1000°C (実線) にて酸素中で熱酸化した界面についての測定結果を示す。

比較のため、シングルドメイン処理した(001)面上の極薄酸化膜についても測定を試みたが、試料サイズの制限と搬送中の状態変化のため異方性を検出するには至らなかった。

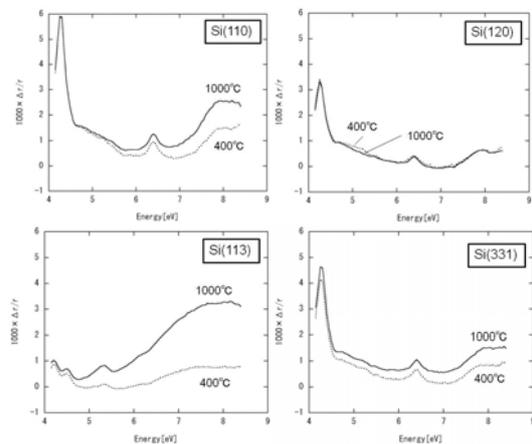


図2 Si の(110)、(120)、(113)、(331)面の真空紫外 RDS スペクトル

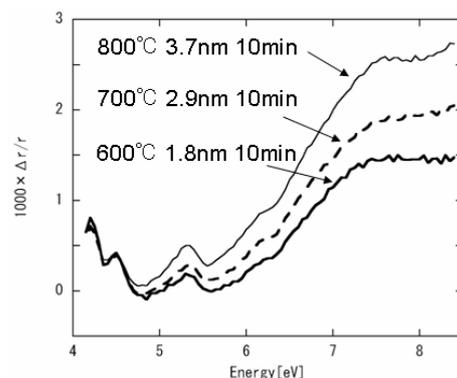


図3 Si(113)の真空紫外 RDS スペクトルの酸化温度依存性

酸化によるスペクトル変化が大きい(311)面について、酸化条件の影響を詳しく検討し

たところ、酸化温度や加熱時間といった熱負荷が大きいほど信号が強くなることが明らかになった。酸化温度に伴うスペクトル変化の例を図3に示す。

図3に見られる右上がりのRDS信号の成因について検討した結果、図4に示すように、挿入図のようなグレーディング状の異方的な凹凸が界面に存在すると考えれば、右上がりのスペクトルを説明できることがわかった。図4において、実線は凹凸を仮定してシミュレーションした結果、破線は実測スペクトルから酸化誘起の信号成分を抽出するために、Si(113)面について1000°C酸化のスペクトルから400°C酸化のスペクトルを差し引いたものを示す。

観察された酸化誘起の信号の大きさから、凹凸は高々1原子層程度であることが示唆された。また、7 eV以上での実測スペクトルの形状は、凹凸モデルだけでは説明できないことから、界面におけるSi-O結合は完全に無秩序な方向を向いているのではなく、全体として異方性をもつような局所構造をとっていることが示唆された。

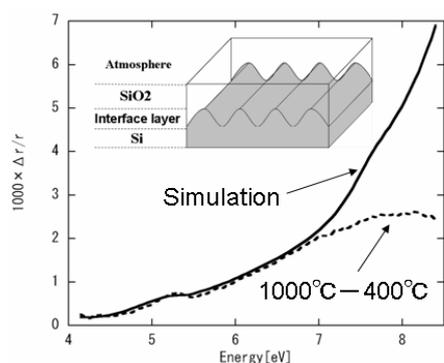


図4 界面の原子層オーダーの異方的な凹凸による真空紫外RDS信号のシミュレーション

以上に述べたように、従来の可視・紫外域でのRDS測定では得られなかった微視的な情報が真空紫外域での測定によって得られており、絶縁膜界面の光学的評価としてユニークな手法を本研究により開発することができた。

### (3) 高移動度チャネル材料上の絶縁膜界面のRDS

極微細CMOSの新チャネル材料として期待されるGaAs、InP、Geについて、絶縁膜を形成してRDS測定を行った。代表的な結果を図5に示す。この図では、可視・紫外域と真空紫外域のスペクトルの両方を示している。GaAsとInPについてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を原子

層成長法(ALD)により形成し、Geについては450°Cでの熱酸化によりGeO<sub>2</sub>層を形成した。GaAsについては、ドーピングの効果を見るためにn型とp型の両方について測定した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成したGaAs(001)、InP(001)、熱酸化したGe(110)のいずれについても、絶縁膜形成によるスペクトル変化が可視・紫外域と真空紫外域の両方において明瞭に観測され、本手法が様々な半導体と絶縁膜との界面形成について高い感度を持つことが明らかとなった。

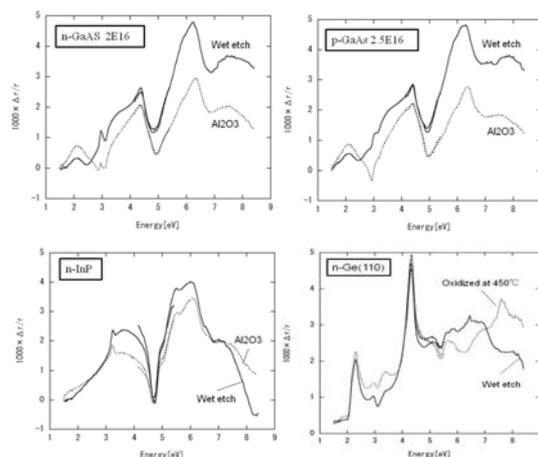


図5 GaAs(001)、InP(001)およびGe(110)について、ウエットエッチング直後(実線)および絶縁膜形成後(破線)に測定したRDSスペクトル

### (4) 真空紫外域の誘電関数測定

真空紫外RDSのデータを解析するためには、同じエネルギー範囲における誘電関数が必要である。誘電関数は、測定データに対して、有限の絶縁膜厚による光干渉効果の補正を施す際にまず必要となり、さらに、観測されるピークがバルク由来か界面由来かを判別する際にも参照することになる。

本研究では、代表的な半導体と絶縁体について、解析に用いる誘電関数をエリプソメトリにより測定した。真空紫外RDS測定が特に有効であると考えられるワイドギャップ半導体については、その代表として4H-SiCを選び、エリプソメトリ評価のためのエッチング条件を詳細に検討した。

図6に、代表的な半導体としてSi、Ge、GaAs、InPの誘電関数を実測した結果を示す。また、図7には、代表的な絶縁体としてSiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaAsO<sub>x</sub>の誘電関数を実測した結果を示す。誘電関数は、実部と虚部より成るが、両者はクラマース・クローニッヒ関係で相互に結ばれているので、ここでは光吸収を表す虚部のみを示す。なお、図2、3、5

に示した RDS スペクトルは、図 6, 7 の誘電関数データを実際に用いて、光干渉効果について補正を行ったものを示した。

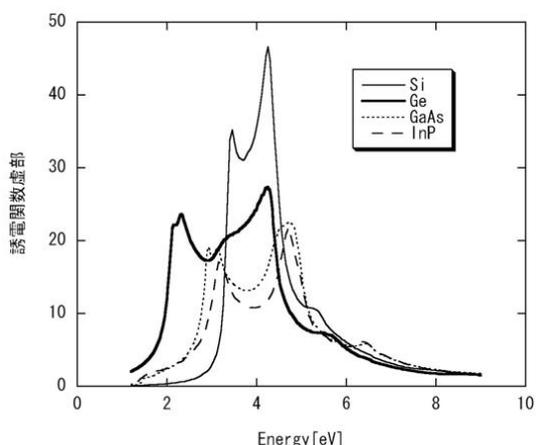


図 6 代表的な半導体 (Si, Ge, GaAs, InP) の真空紫外域の誘電関数 (虚部のみ)

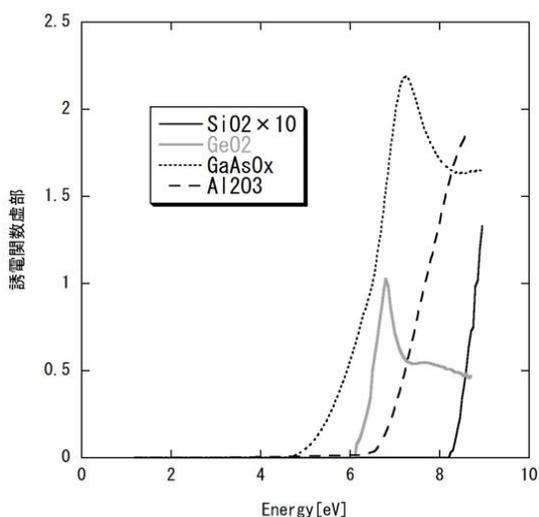


図 7 代表的な絶縁体 (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAsO<sub>x</sub>) の真空紫外域の誘電関数 (虚部のみ)

## 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)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 尾形祥一、大野真也、田中正俊、安田哲二、Si高指数面上に形成した酸化膜界面構造の真空紫外RDS評価、ゲートスタック研究会—材料・プロセス・評価の物理—第14回研究会、2009年1月2日、東レ総合研修センター

- ② 尾形祥一、大野真也、田中正俊、安田哲二、真空紫外RDSによるSi高指数面上の酸化膜界面構造の評価、69回応用物理学会学術講演会、2008年9月2日、中部大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安田 哲二 (YASUDA TETSUJI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ電子デバイス研究センター・研究チーム長  
研究者番号：90220152

### (2) 研究分担者

藤原 裕之 (FUJIWARA HIROYUKI)  
国立大学法人岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号：40344444  
田中 正俊 (TANAKA MASATOSHI)  
国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：90130400  
大野 真也 (OHNO SHINYA)  
国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員  
研究者番号：00377095

### (3) 連携研究者

なし