

学位論文題名

Ultrahigh Vacuum Contactless Capacitance-Voltage Characterization of Clean and Passivated Silicon Surfaces

(超高真空対応非接触容量－電圧法によるシリコンの清浄表面と
不活性化表面の評価)

学位論文内容の要旨

現在の高度情報化社会の発展において、マイクロエレクトロニクス of 担う役割は極めて重要である。特にSi-MOSFETを用いたULSI(超高集積回路)技術の発展は近年でも目覚ましく、ついには原子レベルでの加工・評価という新たな段階へと移行しつつある。加えて、新しい材料や動作原理の素子、量子効果を応用した素子などの研究も継続的かつ精力的に行われており、さらなる情報技術の発展に半導体技術の進歩が大きく貢献し得ることは疑いようがない。

これまでのSi-ULSI技術の発展は、その優れた微細加工・微細構造形成技術、例えばフォトリソグラフィ技術、エッチング技術、薄膜形成技術、配線技術、表面洗浄・平坦化技術などに支えられており、21世紀初頭には集積度で64Gbit、駆動周波数にして3-4GHzのチップの実用化が期待されている。Si表面の洗浄・平坦化・不活性化技術は特に、上記の技術を支えるキープロセスの一つであり、ULSI技術の飛躍的な発展のために大きな変革が求められている。

現在、Si表面の洗浄・平坦化・不活性化技術としては表面ダングリングボンドを水素原子で終端する手法(水素終端表面の形成)と極薄絶縁膜の形成が主流であり、これらの表面についてX線光電子分光(XPS)法や走査型トンネル電子顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)、赤外線(IR)吸収分光法といった種々の表面科学的手法による評価報告が多数なされている。しかし、プロセスの最適化を検討する上で重要な電子状態との相関については、未だ十分に理解されていないのが現状である。さらに、SIAロードマップにより与えられている指標では、今後制御すべき欠陥の密度は 10^{10} - 10^{11}cm^{-2} 程度とされている。このような状況にも関わらず、表面・界面の電子状態を、 10^{10} - 10^{11}cm^{-2} 程度という高精度で評価するための具体的な解決策はこれまで報告されておらず、表面の電子状態と化学的・表面構造的な特性との相関の解明の妨げとなってきた。

本研究の目的は、超高真空(UHV)対応非接触容量－電圧(C-V)法という新しく開発された表面電子状態の評価技術を中心に据え、XPSやAFMといった表面科学的评价手法と組み合わせ、水素終端Si表面並びに各種極薄絶縁膜/Si界面に対して電気的・化学的・表面構造的評価を行い、その結果を基にシリコン表面の洗浄・平坦化・不活性化技術の最適化を行うことである。

本論文は6章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に、各章の概要を記した。

第2章では、本研究において半導体表面・界面特性を議論する際の基本となるDIGSモデルと、実際に行った評価法の基本原理や装置の説明がなされている。本章で述べられている評価法は、C-V法、XPS法、フォトルミネッセンス表面準位分光(PLS³)法、AFM法である。C-V法は、第三章で説明する非接触C-V法の基本となる理論である。

第3章では、本研究において半導体表面の電子状態を直接評価するための重要な評価手法である、超高真空(UHV)対応非接触C-V法について詳しく述べられている。この手法は、通常のC-V法とは異なり、金属電極を試料表面に直接形成する代わりに、300-500nmの"UHVギャップ"を介して電極を配置し、C-V測定を行うものである。これにより、これまで測定が不可能であった極薄領域の絶縁膜/半導体界面や半導体自由表面に対してさえ、その電子的特性、すなわち伝導形、キャリア濃度、固定電荷密度、表面・界面準位密度分布、フェルミレベルピンニング位置を、定量的かつ大気にさらすことなく評価が可能となった。またこの手法は、現在測定が困難な 10^{10}cm^{-2} 台の欠陥の評価にも威力を発揮するものである。

第4章では、清浄かつ平坦で知られている水素終端Si表面について、上記の手法により詳細な評価を行った結果について述べられている。本研究では、HF/NH₄F系溶液による処理を行い、原子レベルで清浄かつ平坦な水素終端Si表面を得た。しかし、これら水素終端Si表面には、Siダングリングボンドによる「はやい準位」が存在し、バレンスバンド端より0.6-0.7eVの位置に離散準位を形成すること、さらに過剰な水素原子による「おそい準位」が存在し、C-V曲線にヒステリシスを生じさせることがわかった。処理条件の最適化を図ったところ、この「はやい準位」は、NH₄F溶液での処理時間を十分長くすることにより、また「おそい準位」は、UHV中での加熱処理(200℃, 10分)によりそれぞれ消滅することがわかり、その結果、理想的に表面が不活性化された清浄な水素終端Si表面を得るに至った。また、この表面の熱的安定性についても評価したところ、真空中において約250℃まで安定であるが、さらに高温(300℃程度)で加熱処理を行うと表面より水素原子が脱離し始め、フェルミレベルはバレンスバンド端より約0.6eVの位置に再びピンニングされることがわかった。

第5章では、上記の手法による、種々の極薄酸化・酸窒化膜/Si界面の評価結果が述べられている。水素終端表面を初期表面とし、種々の手法により1-4nmの酸化・酸窒化膜を形成し、評価したところ、電子サイクロトロン共鳴(ECR)法によりプラズマ化したN₂OガスでSi表面を直接酸窒化することで、比較的良好な界面特性を有する2-4nmの極薄酸窒化膜が得られ、このプロセスがSi表面の不活性化に有効であることがわかった。界面近傍に微量の窒素原子が導入されること、サブオキシドの生成が抑制されることが、界面特性向上につながったと思われる。さらに、理想的な水素終端表面を得ることが難しいSi(100)においては、水素プラズマによるクリーニングを行うことにより、その後形成される極薄酸窒化膜/Si界面特性が向上することも見出した。酸窒化処理前に残留している微量の酸化物が、その後のプロセスに影響することが明らかとなった。

第6章では、本論文の結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷川 英 機
副 査 教 授 雨 宮 好 仁
副 査 教 授 酒 井 洋 輔
副 査 助 教 授 橋 詰 保

学 位 論 文 題 名

Ultrahigh Vacuum Contactless Capacitance-Voltage Characterization of Clean and Passivated Silicon Surfaces

(超高真空対応非接触容量－電圧法によるシリコンの清浄表面と
不活性化表面の評価)

半導体を用いたマイクロエレクトロニクスは、高度情報化社会の基幹技術である。ことに、シリコン(Si)を用いた電子デバイスは、半導体集積回路技術のメインストリームを担ってきており、サブミクロン加工による超大規模集積回路を実現するに至った。このデバイス構造の微細化による高密度集積化・高速化・多機能化の傾向は今後も引き続き、21世紀初頭には、ナノメートルスケールでの加工にもとづく大規模集積化が求められることは必須である。

このような微細なデバイスの性能や信頼性は、半導体表面・界面の特性に大きく左右される。このためシリコン表面を洗浄、平坦化、不活性化する技術およびこれらの効果を評価する技術は、今後、これまでもまして重要な基礎技術となると考えられる。近年の表面科学の進歩により、種々の手法により、原子レベルで表面・界面の構造・組成を評価することが可能となった。しかし、デバイス特性にとって最も重要な表面・界面電子的特性を評価する手法の開発が遅れており、このため、表面・界面の電子的特性と表面・界面の構造・組成との相関を十分に解明できない状況にあった。

本論文は、このような背景のもとで、超高真空(UHV)中で表面・界面の電子的特性を非破壊評価する新しい手法として、UHV 対応非接触容量－電圧(C-V)法を開発するとともに、これを他の種々表面科学的評価手法と組み合わせることにより、水素終端されたシリコン表面ならびに各種の極薄絶縁膜で覆われたシリコン表面について、電子的特性と構造・組成との相関を解明する研究を行ったものである。本論文は6章より構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の背景と目的を述べると共に、各章の概要が示されている。

第2章では、表面・界面の電子的特性を支配する表面・界面準位について、それを理論的に理解する「統一DIGSモデル」の概要が述べられている。さらに、本研究で用いた実験的手法である、X線光電子分光法、原子間力顕微鏡法、フォトルミネッセンス表面準位分光法、金属-絶縁体-半導体(MIS) C-V法について、それらの基本原理や具体的装置の概要が説明されている。

第3章では、本研究で新たに開発されたUHV対応非接触C-V法について、その詳細が述べられている。この手法は、通常のMIS C-V法とは異なり、300-500nmの「UHVギャップ」を介して電極を配置し、C-V測定を行うものである。これにより、半導体自由表面や、極薄絶縁膜/半導体界面に対して、これまで測定が不可能であった、伝導形、キャリア濃度、固定電荷密度、表面・界面準位密度分布、フェルミレベルピンニング位置を、非破壊かつ定量的に評価できることが示されている。

第4章では、水素終端表面について、表面の構造・組成と電子的特性の相関を詳細に検討した結果が述べられている。水素終端表面は、HF/NH₄F系溶液により形成され、これにより、原子レベルで清浄かつ平坦な表面が得られた。しかし、電子的には、Siダングリングボンドによる「速い準位」と、過剰な水素原子による「遅い準位」が存在することが発見された。この「速い準位」は、NH₄F溶液での処理時間を十分長くすることで消滅し、「遅い準位」は、UHV中での加熱処理で低減できることが見出され、その結果、理想的な不活性化清浄表面が実現された。この表面は、真空中において約250℃まで熱的に安定であり、それ以上での温度では、表面より水素原子が脱離し、フェルミ準位がピンニングされることも示されている。

第5章では、極薄絶縁膜で覆われたシリコン表面の電子物性をUHV非接触C-V法で評価した結果が述べられている。具体的には、化学溶液による酸化、低温熱酸化、プラズマによる窒化・酸窒化により形成された1-4nmの極薄絶縁膜が検討された。結論として、電子サイクロトロン共鳴法によりプラズマ化したN₂OガスでSi表面を直接酸窒化する手法が、比較的良好な界面特性を得るに最適であるとされている。その機構として、界面近傍に窒素原子層が形成され、サブオキシドの生成が抑制されることが指摘されている。さらに、理想的な水素終端表面を得ることが難しいSi(100)面に対しては、水素プラズマクリーニングが有効であることも示されている。

第6章では、本論文の結論が述べられている。

これを要するに、本論文は、シリコン表面の電子的特性の新しい非破壊評価手法として超高真空対応非接触容量-電圧法を開発すると共に、これを用いて、水素終端されたシリコン表面ならびに極薄絶縁膜で覆われたシリコン表面の構造・組成と電子物性との相関を解明し、いくつかの有益な知見を得たものであり、半導体工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。