Si(100) ウエハ表面の原子レベル制御とその評価*

高萩 隆行^{*1,2}・坂上 弘之^{*1,2}・谷口 豊^{*1}
岡村 陽介^{*1}・新宮原正三^{*1,2}

(受理2003年9月16日, 掲載決定2003年12月6日)

Atomic Scale Control of Si(100) Wafer Surface and Its Characterization

Takayuki TAKAHAGI^{*1,2}, Hiroyuki SAKAUE^{*1,2}, Yutaka TANIGUCHI^{*1},
Yosuke OKAMURA^{*1} and Shoso SHIGUBARA^{*1,2}

^{*1}Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University
Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima City, 739-8530, Hiroshima

^{*2}Project Research Center of Nano-Structure Control, Hiroshima University
Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima City, 739-8530, Hiroshima

(Received September 16, 2003, Accepted December 6, 2003)

1. 序 論

電子デバイスの微細化・高集積化に伴い, ゲート酸化膜の薄膜化が進行し, その膜厚は2 nm以下にまで到達している. このような状況下では, 基板Siウエハの表面状態が最終製品であるデバイスの性能に大きく影響することが危惧されている.

デバイスでは, Si/SiO₂ 界面の原子オーダーの凹凸によってスイッチング特性や耐電圧, チャネル移動度などのデバイス特性が強く影響される. これらの問題を解決するためには, 原子オーダーで平坦なSi表面を作製すること, さらに, その平坦表面の原子構造を解明することが不可欠である. 我々は, はじめにSi(111)面のウエハサイズでの原子平坦化を試み, それに続いて実デバイス用ウエハであるSi(100)ウエハの平坦化を試みた.

Siウエハの表面水素終端に関する最も初期の研究は, 著者の一人であるTakahagiらのグループ¹⁻⁵⁾やChabalらの研究グループ^{6,7)}やさらにはGrundnerらの

研究者グループ^{8,9)}により展開された. 彼らはフッ酸水溶液で化学処理したSiウエハ表面が水素終端していることや, 化学的に不活性化されていることなどを明らかにした. またさらに, Higashi¹⁰⁾とJakob¹¹⁾は, Si(111)表面をフッ化アンモニウム水溶液で処理することで, 原子平坦化できることを明らかにした. また, これらの研究に引き続いて極めて多くの研究者が多方面から研究を行い, 水素終端シリコンに関する知見は, 表面科学上の基礎的問題からデバイスプロセス研究に至るまでの広範囲にわたって蓄積されてきた.

Takahagi自身は, 十数年前の水素終端と水素不活性化現象の発見^{1,2)}以来Siウエハの精密制御とその評価に関する研究を継続してきた. 例えばSi表面の有機汚染物の付着挙動をガスクロマトグラム/質量分析法で評価したり^{12,13)}, 表面吸着水の挙動を全反射フーリエ変換型赤外分光法(Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectrometry: FTIR-ATR)によって解析したりしてきた¹⁴⁾. また, 我々はHigashiらのSi(111)表面の平坦化の研究を進展させて, 彼らが達成できてはいなかったウエハ表面のウエハサイズで無欠陥にすることに成功している¹⁵⁾.

一方, Si(100)は実プロセスの基板であって, その表面制御が即超高集積回路プロセスの精密化に結びつくも

* 平成15年7月31日日本表面科学会・日本真空協会関西支部合同セミナー(神戸大学)で講演

^{*1} 広島大学大学院先端物質科学研究科(〒739-8530 広島県東広島市鏡山1-3-1)

^{*2} 広島大学ナノ構造制御プロジェクト研究センター(〒739-8530 広島県東広島市鏡山1-3-1)

のであり、表面制御に関する研究も多く行われている。しかし、その表面平坦性の制御は Si(111) と比べてきわめて困難なものであった。もっとも古いものとしては、Takahagi¹⁾ による UV 洗浄と水素不活性化の研究がある。また、Nakagawa⁴⁾ は 1% のフッ酸でエッチングした Si(100) ウエハ表面を電流モード走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) 観察を行い <100> 方向に並んだ 1×1 やいくつかのサブ格子や超格子を含んだ原子スケールの像を得ている。しかしながら、明瞭な原子配列像を得てはいなかった。これらの研究が Si(100) 表面の原子スケール制御の最も初期の研究である。

これらの研究に引き続いていくつかのグループで Si(100) ウエハ表面の制御が試みられてきた。Sawara¹⁶⁾ はフッ酸やバッファードフッ酸を用いて Si(100) 表面を原子レベルで制御しようと試みたが、原子精度で制御することに至らず、マイクロファセットやマイクロ欠陥を持つ表面を調整するにとどまった。Neuwald¹⁷⁾ は高濃度フッ化アンモニウムで処理した表面を STM 観察し、モノハイドライド (2×1) H ダイマーのドメインを観察している。また、Morita¹⁸⁾ は Si(100) ウエハを塩酸に微量のフッ酸を加えた処理液に <110> 方向に浸漬するというきわめて特殊な方法で処理を行い、その表面でモノハイドライドの STM 像を観察した。彼らは明瞭なステップ/テラス構造を観察しているが、原子スケールの像を得るには至っていない。また、彼らの STM 観察は狭い範囲でしか行われていないし、赤外分光法などの他の分析法を併用することも行っていない。このため、彼らの方法で Si(100) ウエハの大部分での平坦化を実現したとは言いがたい。

つい最近では、Endo らは超純水中での超音波照射に引き続いてフッ酸エッチングを行った Si(100) 表面構造を STM 観察と FTIR-ATR 測定によって調べている¹⁹⁾。その結果、彼らはその表面が水素終端していることと、<110> および <1 $\bar{1}$ 0> 方向に並んだ構造を見出している。IR スペクトルでモノハイドライドとダイハイドライドの両方の成分を持った幅の広いピークを得ている。これらのことから、この表面は広い範囲で見た場合には原子平坦になっていると見ることは困難で、従来のフッ酸エッチングのみを行った表面に近い化学構造となっているものと考えられる。

Si(100) ウエハ表面を原子スケールで制御する処理法は十分に完成されたものとなっていない。そこで、我々は Si(100) ウエハ表面の新しい処理法を開発するとともに、その表面のモフォロジーを AFM 観察で調べるとともに、超高真空 STM で原子配列を観察し、さ

らに FTIR-ATR 法で水素終端構造の化学構造を調べた。

2. 平坦化処理と AFM 観察結果

試料シリコンウエハとしては、<100> 方位に 4° のオフ角で表面研磨した Si(100) ウエハを使用した。まず初めに、有機汚染物を除くために硫酸と過酸化水を 3:1 で混合した溶液を沸騰した状態のものに浸漬した。次に 1% のフッ酸水溶液で表面エッチングを行った。これに引き続いて 76°C の 40% のフッ化アンモニウム水溶液で処理した。なお、これらの処理に用いた容器やピンセットは前もって加熱過硫酸ナトリウム水溶液で処理して表面に付着している有機汚染物を予め除去しておいた。この処理表面を大気中 AFM で観察して表面モフォロジーの変化を調べた。

図 1 に Si(100) ウエハの 300 nm 角の AFM 像を示した。図 1(a) は通常のフッ酸エッチングのみを施したもので、図 1(b) はこれにさらに 30 秒間のフッ化アンモニウム水溶液でエッチングを行ったものである。これらの両試料は AFM 観察の前に超純水リンスを行っている。3 次元 AFM トポグラフから、フッ化アンモニウム処理によって大幅に表面凹凸が減少していることが明瞭にわ

図 1 Si(100) 表面の AFM 立体像。a: フッ化水素酸によりエッチングした表面 ($R_{\text{ms}} = 0.46$ nm), b: a をさらに加熱フッ化アンモニウムによりエッチングした表面 ($R_{\text{ms}} = 0.12$ nm)

かる。表面凹凸を定量化するために平均自乗高さ (R_{ms}) を求めた。フッ酸エッチングのみの処理表面では R_{ms} が 0.46 nm で、従来研究とはほぼ同様の表面粗さであった。ほぼ10原子層程度の表面凹凸があると考えられる。一方、フッ化アンモニウム処理した表面では R_{ms} は 0.12 nm であって、フッ酸処理のみの表面に比べて大幅に表面モフォロジーが改善されていることがわかる。この値から、表面における凹凸はせいぜい1~2原子層程度と考えられ、原子レベル平坦になっていることがわかる。なお、このようなAFM像はフッ化アンモニウム処理表面のどの位置においても同様の平坦なAFM像が観察され、処理Siウエハ全面が原子レベルで平坦化されていることが判明した。

3. 平坦化処理表面のSTM原子像観察

図2にフッ化アンモニウム処理したSi(100)ウエハの原子分解能STM像を示した。ちなみに、通常のフッ酸エッチングを行ったウエハは表面凹凸が大きいため、STMによるこのような原子分解能観察は不可能である。このSTM像は走査範囲を10 nm 角の領域を試料バイアス電圧-1.5 Vで観察したものである。〈001〉と〈011〉の両方向に並んだジグザグの線状の模様が認められる。この線状模様には0.41 nmの周期とそれに垂直方向の0.86 nmの周期が認められる。0.41 nmの周期は、理想的なSi(100)表面のSi-H₂間の距離0.384 nmにはほぼ一致している、また0.86 nmはほぼ倍の値となっている。さらに、狭い領域を拡大した像には明瞭な2×1超格子構造が認められる。

同様の2×1像はすでにNeuwald¹⁷⁾やEndo¹⁹⁾によって得られている。Neuwaldは、この2×1構造はダイマー結合を持ったモノハイドライド構造と考えている。この

図2 加熱フッ化アンモニウムでエッチングしたSi(100)表面の原子分解能STM像

種の2×1構造は超高真空中で高温処理を施すことによって一般的に生成されるものである。したがって、もしも表面がこのようにダイマー結合を持ち大きくひずんだ結合角を持つとするならば、その表面は化学的に活性になるものとするのが一般的である。しかしながら、このような2×1構造を示す表面は、XPS等の解析から化学的に極めて安定であることがよく知られている。また、NeuwaldはIR測定を実施していないためにこのように不適当な表面構造を提案することとなったものと考えられる。また一方、EndoらはIR測定によってSi-H₂(ダイハイドライド)構造を検出して、ダイマー結合を持たない表面化学結合であるとの結論を得ている。

次に示す我々のFTIR-ATR測定の結果も含めて考えると、我々はSTMでSi-H₂基が周期的に〈011〉や〈011〉方向に並んでいるのを観察していると考えられる。しかし残念ながら、現時点ではこの化学構造の水素原子を明確に区別して観察するには至っていない。これは、この官能基が室温では激しく熱振動しているためと考えられる。

図3にフッ化水素酸でエッチングしたSi(100)表面と加熱フッ化アンモニウム水溶液でエッチングしたSi(100)表面のFTIR-ATRスペクトルを示した。フッ化水素酸エッチングした表面のスペクトルには2112 cm⁻¹に強度の強い吸収ピークと2140 cm⁻¹に中程度の強度のピークが認められる。前者の吸収ピークはSi-H₂の非対称伸縮振動モードによるものと考えられる。

図3 フッ化水素酸およびフッ化アンモニウムでエッチングしたSi(100)表面のFTIR-ATRスペクトル

Takahagi¹⁾や Arima²⁰⁾らは以前の研究で 2100 cm^{-1} から 2160 cm^{-1} の領域にブロードな吸収を観察しているが、今回の研究で得られたスペクトルの吸収はこれらと比べるとシャープな吸収である。したがって、フッ化水素酸エッチング表面とは言え少し規則性の高い表面構造となっているものと考えられる。また、Sawaraの論文¹⁶⁾に掲載されているフッ酸エッチング Si(100)の IR スペクトルは我々のスペクトルと同様にシャープなものである。したがって、我々と Sawara はほぼ同様の規則性を持ったフッ酸エッチング Si(100)表面構造を得ていたと考えられる。

加熱フッ化アンモニウムエッチング Si(100)表面の IR スペクトルには 2104 cm^{-1} に Si-H_2 対称伸縮振動モードの強い吸収が認められる。また、 Si-H_3 の伸縮振動モードの吸収がフッ酸エッチング Si(100)の場合と同様の波数位置に認められる。しかし、フッ酸エッチングでは強く認められた非対称伸縮モードの吸収はほとんど認められない。また、 S-H の伸縮振動の吸収は完全に認められず、この表面には S-H 終端構造が存在しないことが分かる。

4. 平坦化表面の化学構造

STM と FTIR-ATR 測定の結果は、加熱フッ化アンモニウム処理することによって原子レベルで平坦な Si(100)表面をウエハサイズで形成でき、その表面構造は図4に示したように原子列が欠損して緩和が起こったダイハイドライド水素終端化学構造であることを指し示している。表面にまったく構造欠陥がなく Si-H_2 が完全に平坦に表面を覆っているとすると、隣り合う Si-H_2 基の水素原子があまりに近づきすぎ、それらの電子雲が重なり合うことによる原子間の反発力が大きくなり、表面エネルギー的に不安定なものとなる。この反発が起こらないように、間の列を一つ抜いた構造がエネルギー的に安定なものとして実現されたと考えられる。

Endo と Arima^{19,20)}は既によく似た表面構造を提案している。その表面構造は超純水での超音波処理によって作製された Si(100)表面に対して提案されたもので、最表面と第二層目の層に Si-H_2 構造が存在するものである。本研究で我々が提案した表面構造と Endo らが提案している構造の違いは次のようなものである。我々の提案の表面構造は第一層のみが原子列欠損をしているのに対して、Endo らの表面構造では第二層も交互に原子欠損が起きていて、さらに第3層目にモノハイドライド構造を有している。我々は FTIR-ATR スペクトルにおいて Si-H に起因する吸収が認められなかったことから、表面の終端構造としてはモノハイドライド構造が存

図4 フッ化アンモニウム処理 Si(100)表面の原子列欠損構造モデル

在しないものと考えざるを得ないことから、Endo らとは異なった表面終端化学構造を提案することとなった。さらに我々は、より分解能の高い STM 観察を試み第二層目の原子配列に関する情報も得る努力を行っていて、その結果は今後報告していく予定である。

我々の IR スペクトルには無視できない強度の Si-H_3 に起因する吸収が認められる。これは、ステップに存在するキンクが Si-H_3 構造の存在の主たる原因ではないかと考えられる。したがって、我々が作った表面には少なからずキンク構造が表面欠陥の一つとして残存しているものと考えられる。

5. ま と め

Si(111)ウエハ表面はすでに原子レベルで平坦な水素終端構造を形成することに成功していたが、実用デバイス基板として重要な Si(100)ウエハの平坦化は完成されたものとはなっていなかった。そこで我々は、Si(111)の平坦化に用いたものと同じ加熱フッ化アンモニウム水溶液でのエッチング処理を使って、Si(100)を処理することによって、平坦化することを試みた。処理後の Si(100)表面を AFM 観察したところ平均自乗粗さが 0.12 nm とフッ化水素酸処理表面の $1/4$ 程度にまで減少することを観察し、この処理でウエハサイズの原子レベルの平坦化が実現できたことを確認した。またこの表面では STM 観察で原子レベルの分解能が得られたことから、原子レベルで平坦化されていることが裏付けられた。しかし、隣接する Si-H_2 間の反発力による表面エネルギーを緩和するために、最表面では Si-H_2 が一列おきに欠損した、原子列欠損緩和構造となっていることが明らかとなった²¹⁾。

【文 献】

- 1) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. Appl. Phys., 64 (1988) 3516.
- 2) T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito and S. Wakao: J. Appl. Phys., 68 (1990) 2187.

- 3) Y. Nagasawa, H. Ishida, T. Takahagi, A. Ishitani and H. Kuroda: Solid-State Electron, 33 (1990) 129.
- 4) Y. Nakagawa, A. Ishitani, T. Takahagi, H. Kuroda, H. Tokumoto, M. Ono and K. Kajimura: J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 262.
- 5) T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. App. Phys., 69 (1991) 803.
- 6) V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavashari and S. B. Christman: Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 998.
- 7) Y. J. Chabal, G. S. Higashi and K. Raghavachari: J. Vac. Sci. Technol., A2 (1989) 2104.
- 8) M. Grundner and H. Jacob: Appl. Phys., A39 (1986) 73.
- 9) D. Graf, M. Grundner and R. Shulz: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 808.
- 10) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Truchs and K. Raghavashari: Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 656.
- 11) P. Jakob and Y. J. Chabal: J. Chem. Phys, 95 2897 (1991).
- 12) T. Takahagi, S. Shingubara, H. Sakaue, H. Hoshimo and H. Yashima: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L818.
- 13) 高萩隆行 : 応用物理, 66, 12号, (1997) 1311.
- 14) T. Takahagi, H. Sakaue and S. Shingubara: Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 6198.
- 15) H. Sakaue, S. Fujiwara, S. Shingubara and T. Takahagi: Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 309.
- 16) K. Sawara, T. Yasaka, S. Miyazaki and M. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 931.
- 17) U. Neuwald, H. E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert and R. J. Behm: Surf. Sci., 296 (1993) L8.
- 18) Y. Morita and H. Tokumoto: J. Vac. Sci. Technol., A14(3) (1996) 854.
- 19) K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 1853.
- 20) K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori: Surf. Sci., 446 (2000) 128.
- 21) H. Sakaue, Y. Taniguchi, S. Shingubara and T. Takahagi: App. Surf. Sci., to be published.