

1950

内92-49

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

極高真空表面分析装置の製作と
半導体表面評価への応用についての研究

申 請 者

津久井 克 幸

Katsuyuki Tsukui

資源及び材料工学専攻
薄膜材料学研究

平成 5 年 2 月

Siを用いた半導体マイクロデバイスの場合、その電気的性質がコンタクトなどの金属/半導体界面に依存する。そのため、金属/Si界面を原子オーダーで制御することの要請が高まりつつあり、これら界面の生成の初期条件としての表面がより厳密に評価される必要が生じてきている。本研究においては、表面をより厳密に評価する必要性から、表面に真空雰囲気から到着する残留ガス分子の影響を極力排除した環境として極高真空環境を取り上げ、その発生手法を議論したうえ極高真空中において表面の評価を行うことを目的とした。

第1章においては、現在までの表面再配列構造に関する報告、特にSi(111)7x7表面再配列構造について述べ、この系に対し表面評価がどのように進められてきたかをまとめるとともに、現在までの「清浄表面」の概念が、どのようなものであるのかを考察した。現在の表面の清浄性は、表面が清浄になるであろう手続きを確実に実行することで得られると考えられており、一旦、清浄と評価された場合、その評価法に疑問をもつことはなかった。しかし、実際のSi表面の清浄性を、特に酸素ポテンシャルの概念から考えてみると、酸素による表面汚染の可能性は明らかに存在しており、そのため、Si表面が真の清浄性を保つことは困難であることを提言した。

実際、表面に存在する可能性のある酸素の量を見積もった報告によると、現在まで清浄表面であるとされてきたSi(111)7x7構造の場合でさえも、酸素が 10^{14} atoms/cm²のオーダーで存在していることになる。7x7構造の単位胞あたり3個の酸素原子を内在させる大泊の酸素安定化DASモデルを考えた場合でも、表面に 4.9×10^{13} atoms/cm²あればよいことになるため、この値は大きいものであることがわかる。この表面酸素蓄積量の見積りにおいては、表面への流入と表面からの流出の収支として蓄積量が定義されているが、このどちらも活性化過程であるため、表面の酸素蓄積量はどのような条件であっても有限の値をもち0にはならない。すなわち、酸素によるSi表面の汚染の程度を考えた場合、真に清浄な表面は得られないことになる。しかし、酸素の供給源を考えたとき、下地結晶と真空雰囲気との2つが現実のものとして重要なものとなる。言い替えれば、これらの条件を人為的に変化させることによって、表面における平衡酸素濃度を変化させることができるということになる。2つの条件のうち、真空に関しては、残留酸素分子の量を少なくした上で酸素量を制御することを目的として極高真空環境を用いることを提案した。

そこで、第2章、第3章では表面の再評価を行うために、極高真空($<1 \times 10^{-12}$ Torr)を取り上げ、その発生のための手法を検討した。しかし、残留ガス分子の表面への吸着の影響を減少させて、表面を観察するためには、表面評価法に関連する装置を極高真空容器に備え付けなければならない、それらの動的なガスに対応し得る実用的な極高真空装置が必要となる。

極高真空装置を作製する場合、容器の壁材からの放出ガス量を低減させることおよびポンプの到達真空度を改善するために、ポンプ自身からの放出ガスを低減させることが必要となる。まず、極高真空容器壁材からの放出ガス量を低減させるため

に、壁材に対して溶体化処理と電解複合研磨を併用して施すことをはじめて提案した。これらの処理を併用する場合、その工程の順序が放出ガス量に影響を与えることが予想された。そこで、処理の順序を変えて施した試料を2種類作製し、表面分析法、昇温脱離法を用いて評価したところ、溶体化処理を先に施し、電解複合研磨を後に施したものが、放出ガス量の点で優れているという結論を得た。これらの処理を施した場合、 1×10^{-14} Torr/cm²secという低い放出ガス量が期待できる。

次に、極高真空領域においては、残留ガス分子はほとんど水素となり、その水素に対する排気速度を高く保つポンプが必要となる。このために、現存するクライオポンプを極高真空用に改良することを考えた。現在のクライオポンプは、そのパネルを20K級のGifford-McMahon冷凍機によって冷却するため、水素に対する排気速度は期待できない。極高真空用のクライオポンプに必要な条件としては、冷却温度を下げて水素に対する圧縮比を維持できることと、ポンプ自身の放出ガス量が小さくポンプの到達真空度が低いことが挙げられる。そこで、本研究では、クライオポンプの活性面を液体ヘリウム温度まで冷却することを考え、そのうえ活性面をベーキング処理が可能のように改造した。その結果、極高真空領域において高い排気速度を維持することに成功し、動的なガス源に対応し得る実用的な極高真空環境を実現する基礎ができあがった。

最終的には、低い放出ガス量の壁材を使用し、4.2K級ベークブルタイプクライオポンプを使用することによって、エクストラクター型熱陰極電離真空計の測定限界以下の 0.8×10^{-12} Torrの真空を実現することに成功した。なお、この極高真空装置は、表面評価に必要な装置を装着しても、真空度を維持し続けることができることがわかった。つまり、この装置を利用することによって、半導体表面を真空雰囲気の残留分子の影響を最小限にとどめて観察することが出来ることになる。

以上の方法論によって動的な放出ガス源に対応できる極高真空環境が準備されたため、第4章では、その極高真空環境において実際に酸素流入量を制御した上でSi表面の再評価を行った。第1章において言及したとおり、表面の酸素濃度は真空雰囲気からの流入量と下地結晶からの拡散流入量によって決定される。今回の実験においては、極高真空中において観察することによって雰囲気からの酸素流入を極力抑え、下地結晶の条件を変えることによって表面の酸素量をコントロールすることを考えた。用いたSi単結晶はCzochralski法によって精錬された単結晶と真空中において浮遊帯域法(Floating Zone法)を施した単結晶を用いた。前者のCZ結晶の場合、 10^{18} atoms/cm³の酸素を含有し、後者のmodified-FZ結晶の場合、 10^{14} atoms/cm³の酸素を含有している。そのような酸素含有量の結晶を用いて各々の(111)表面における1x1-7x7構造相転移を動的に観察したところ、両者の差によって相転移温度が大きく変化することがわかった。CZ結晶の場合、これまで報告されているとおり約1100Kにおいて相転移が起こったのに対して、modified-FZ結晶においてはそれよりも約40度低い温度において相転移が観察された。STMによってmodified-FZ結晶

の表面が平坦であることを確認し、相転移点の移動が表面のトポグラフィーの影響でないことが検証できたので、酸素含有量の差を含む下地結晶の本質的な条件の差に起因して相転移点が変わ化したものと結論できる。言い換えれば、Si(111)7x7構造は、下地の酸素含有量を変化させることで異なる温度において核生成することになり、7x7構造への相転移が表面の組成に依存していることになる。

今回の実験では、7x7構造の安定性に酸素の含有量を含む結晶自身のもつ条件が影響を及ぼしているという結論を得ることができたが、依然として酸素が安定性に寄与しているということまでは同定されていない。しかし、表面構造が結晶中の測定不能な不純物の影響を受けていることを示した点で画期的であると考えられる。このことは、現在までの清浄化の概念、すなわち、「清浄になると充分考えられる手法を施すことによって清浄表面が得られる」考え方を根本から覆すものであり、清浄表面に対する認識を、新たなものにするのに充分である。今後、表面構造に対する酸素の影響が断定できれば、酸素は表面において必然的に有限量存在するものとして扱わなければならない、Si表面において真に清浄な表面は得られないことを認識する必要が生じると考えられる。