

半導体界面科学ラボ (Semiconductor Interface Science Lab.)

研究項目：極限プロセスを活用した界面制御技術の研究
研究期間：平成9年度～13年度

1. 研究の背景

半導体デバイスの機能について考えるとき、大抵の場合、古典的トランジスタから最新微細デバイスに至るまで新旧を問わず、界面がその機能発現において重要な役割を果たしてきた。ところが、界面の原子配列などを人間が完全に制御するに至っていないことから、これまで半導体デバイスが登場して以来この半世紀、界面の諸特性については、ノウハウで解決されることが多かった。そのため科学的に体系だった界面構築法及び界面の物理的特性の科学的体系化については、実デバイスの社会的貢献に比して、全く言及すべき進展を見ずに今日に至っている。今後の半導体デバイス産業およびその周辺技術を最先端でクリエイティブなものとして継続してゆくためには、そのような手つかずの重要課題に取り組んでゆく必要がある。また、近年の境界領域的学問および技術の重要性を鑑みると、半導体技術のエッセンスというべき界面技術を科学的に追求することは、半導体技術の他分野への応用という観点から、大変重い意味を有しているということができる。

本半導体界面科学ラボは、そのような重要課題に取り組むために発足した。本ラボでは、現実には大変ノウハウが支配する界面形成技術に対して、いくつかの重要なトピックに焦点をあて、それらを科学するという意識で研究展開を行った。具体的には、(i) 金属/半導体界面のショットキー障壁の制御技術、(ii) (i)の基礎としての、半導体表面の構造解析とその制御技術である。(i)に関しては、ノウハウの支配する世界であって、それを科学的に解明してゆくには、いくつかの本質的なアイデアを必要とする。一つは、「理想表面・理想界面」を構築して、物理現象を引き出しやすくすることである。理想表面・界面の構築は、実デバイスに直結する技術課題でもある。実際には、シリコンテクノロジーの中でもクリーン化技術を徹底的に導入する手

法をとった。また、界面制御しやすい材料を選定することも大事であって、本ラボでは、界面化学反応を起こしにくい、硬い材料であるシリコンカーバイド (SiC) を研究対象とした。結果的には、ショットキー障壁を本質的に制御することに、世界で初めて成功した。また、局所クリーン化システムの体系だった研究に対しても初めて包括的に取り組み始め、LSI工場を遙かにしのぐ環境構築に成功した。一方、(ii)として、(i)との関連でSiC表面の構造解析に取り組んだが、それはまた未開拓の表面でもあり、新しい表面物理現象が発見という観点での研究意義を大いに持っていた。現に本ラボが発足した1997年あたりから、諸外国では、SiC表面研究のブームが起こり、数年にわたって表面物理現象に関する論文が多数出版された。そういう状況の中で本ラボは、発足前からの数年間の先行研究もあって、SiC表面研究におけるフロンティア的グループとして評価されており、また表面物理現象に関する最も先端の研究グループの一つとして注目されている(一宮彪彦、パリティ14巻12号"physics news in 1999" 98-99ページ(1999)参照)。

2. 研究経過と現状

2.1 金属/SiC界面のショットキー障壁の制御とショットキー障壁の起源の解明

図1に6H-SiC上に幾つかの金属を堆積したときの、ショットキー障壁高さを示してある。横軸は、金属の仕事関数である。通常の前処理である5%ふっ酸処理の場合は、ショットキー障壁高さは、金属の仕事関数にほとんど依存せず、その傾きS値は、約0.2である(図中のDHF処理)。次にSiCを酸化/エッチング処理により、原子レベルの平坦化を進めると、 $S=0.8$ (図中のO/E処理)になり、ほとんどピニングフリーの状態になっていることがわかる。さらに沸騰水処理を施すと、ほぼ $S=1.0$

(図中のBW処理)になり ,ピンングは完全にはずれている。もともとピンングする半導体に対して ,ピンングフリーを制御性良く実現したのは本研究が最初である。この結果 ,金属の仕事関数をかえるだけで ,ショットキー障壁を自由にかえることができることが ,この図にはっきりと示されている。また ,同じ金属を使っても ,原子レベルの平坦化処理の方法を変えるだけで ,ショットキー障壁高さが変化していることも示されている。

挿入図から明らかなように ,BW処理においては ,界

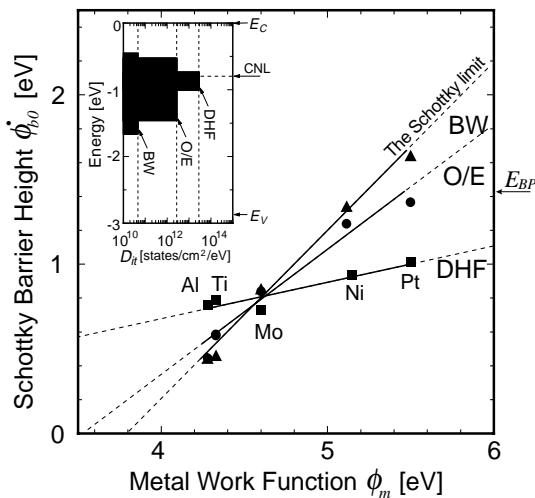


図1 6H-SiC(0001)表面に対する様々な金属のショットキー障壁高さ

面での電子的不完全性を意味する界面準位密度は , 4.6×10^{10} states/eV/cm²まで激減しており ,この量は ,界面原子数の約1/50000程度であって ,5万個の界面原子のうち ,高々1個くらいが不完全な電子状態を有するという ,大変高い理想性が構築できたことを意味する。

このことは ,金属/半導体界面では ,不完全性それ自体が本質的であって ,技術的に理想界面を形成することは意味がないとする ,金属誘起準位理論モデルと真っ向から相対する結果である。従って ,実はショットキー障壁は制御可能であって ,その制御のためには理想界面構築技術を追求めればそれで制御が実現できるという ,デバイス機能上将来的に大いなる期待がもてる結論を引き出した。

2.2 局所クリーン化システムの構築

SiCの場合には ,その硬度の高さから ,界面制御が容易であったが ,シリコンに代表されるもっと柔らかい他の材料においては ,様々な工夫を必要とするが重要なことは ,理想界面の形成にあたって ,理想表面をきちんと形成しておくことである。図2には ,我々が構築した局所クリーン化システムの概要を示してある。このシステムでは ,表1にあるように ,超LSI工場をはるかにしのぐ特性値を実現することに成功した。肝心な

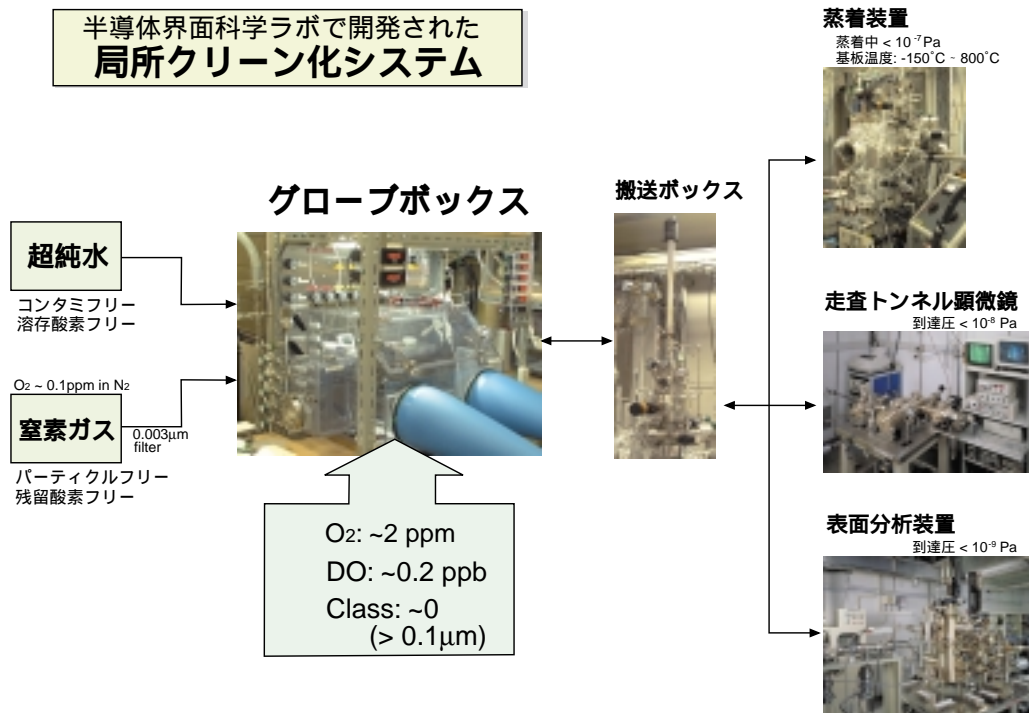


図2 半導体界面科学ラボで開発された局所クリーン化システム

表1 我々の開発した局所クリーン化システムと最新鋭ULSI工場の環境性能比較

	本局所クリーン化システム (実測値)	最新鋭ULSI工場 (仕様)
パーティクル [0.1 μ m/m ³]	no count	~ 1000 (最適環境にて)
酸素濃度	2 × 10 ⁻⁶	0.21 (非制御)
超純水中溶存酸素濃度 [ppb]	0.2	1-100 (不安定)
相対湿度 [%]	0.35	30-35
大気圧部分の比容積	~ 0.0005	1
消費ガス量 [m ³ /min] (ミニクリーンルーム200m ³ の場合)	窒素 0.005	空気 100-200 (設計・運用による)

ことは、超LSI工場のような大変清浄な環境は、そのような大がかりな仕掛け(工場)を作らなくても、個人レベルで構築可能であることが、実証されたことである。紙面の制約でここでは触れないが、このシステムの直接的効用は、シリコンのショットキー障壁制御の実験において、リーク電流の激減という効果として、すでに実験的に示されつつある。(原史朗, 電子材料, 39巻, "半導体製造プロセスを支える周辺技術の最新動向特集" 10-14ページ(2000)参照)

2.3 微視的なSiC表面構造の解明

立方晶(3C)タイプのSiCの表面には(3×2)再配列構造を有するSi過剰表面と(4×2)のSi終端表面およびc(2×2)の炭素終端表面があり、原子の配列の様子や電子状態がわからないので、それぞれの表面で、物理的論争が展開されていた。我々は、シンクロトロン光を用いた角度分解光電子分光を駆使することにより、電子状態分析、具体的には、表面バンド構造を波数空間で描画する研究を、これら全ての表面について、他の追随を待たずして完遂した。さらには走査トンネル顕微鏡(STM)等による原子レベルの観察も併せて行い、この表面の構造に関する論争に対して、大変有用な実験事実を多数論文として提出することができた。たとえば、炭素終端表面においては、炭素原子間距離が極めて小さく、炭素はアセチレンのように三重結合していることを、光電子回折、STM等から明らかにすることができた。いくつかのモデルが提案されているSi過剰表面についても、我々が提案しているアディショナルダイマーローモデルがシリコン結合状態解析から正しいことを明らかにしている。この表面では(3×2)セル内での原子の揺らぎが発見された。これは、セル型乱れに分類されるもので、表面でこの物理現象が見

つかったのは、初めてのことである。言い換えれば、結晶表面という周期性の良い2次元の系で、このような乱れが見つかったことになる。表面が、次元性と乱れの関係を論ずる統計力学的な物理現象の良い実証対象であることを実際に示した数少ない良い例であるといえる。このように、当ラボでは、この3C-SiC表面に関して、世界的に最も進んだ解析と物理現象の議論を行っている。

3. 今後の研究展開の方向と期待される波及効果

SiCのショットキー障壁の制御に関しては、その成果は、SiCのデバイス化を目指すハードエレクトロニクスプロジェクトに継承され、すでに、実際の電極特性を飛躍的に向上させる実用技術として結実している。この研究は、すでに述べたように、一般論を本質的に含んでおり、他の半導体にも適用可能である。当ラボでは、2.2にあるように、シリコンのショットキー障壁の制御という大テーマに取り組んでおり、すでに主要部分が開発済みである局所クリーン化システムを用いて、理想表面界面の形成に取り組んでゆく。このような研究は、これまで全く例が無く、すでに、その副次成果として、その局所クリーン化環境の性能は、超LSI工場を凌駕している。超LSI工場は、今後、クリーン化の効率追求の要請から、局所クリーン化システム、具体的にはミニエンバイロメントシステムを順次導入することが予定されており、我々の成果は、このような半導体クリーン化テクノロジーの技術進展に対して、大いなる波及効果が期待できる。また、局所クリーン化システムは、半導体に限らず、不純物などが今後問題となってくるであろう、バイオテクノロジーやナノテクノロジー分野でも不可欠な技術要素であり、近い将来、科学技術の一つの基幹技術として、広く

利用されるようになるかと予想される。当ラボでは、そのために何が重要な技術要点かを見い出してゆくための、クリーン化を科学する基礎研究を、世の中に先んじて行ってゆく。

主な発表論文

- 1) S.Hara, T.Teraji, H.Okushi, and K.Kajimura, "Control of Schottky and Ohmic Interfaces by Unpinning Fermi Level", *Appl.Surf.Sci.* **117/118**, 394 (1997).
- 2) T.Teraji, S.Hara, H.Okushi, and K.Kajimura, "Ideal Ohmic Contacts on 6H-SiC(0001) crystal by reducing Schottky Barrier Height", *Appl.Phys.Lett.*, **71**, 689 (1997).
- 3) H.W.Yeom, Y.-C.Chao, S.Terada, S.Hara, S.Yoshida, and R.I.G.Uhrberg, "Surface core levels of the 3C-SiC(001)3×2 surface: Atomic origins and surface reconstruction", *Phys.Rev.* **B56**(24), R15525 (1997).
- 4) H. W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, and R. I. G. Uhrberg, "Electronic structure of the Si-rich 3C-SiC(001)3×2 surface", *Phys. Rev.* **B58**, 10540. (1998)
- 5) S.Hara, J.Kitamura, H.Okushi, S.Misawa, S.Yoshida, K. Kajimura, H. W. Yeom, and R. I. G. Uhrberg, "Perfect cellular disorder in a two-dimensional system: Si cells on the 3C-SiC(001) surface", *Surf.Sci.Lett.* **421**, L143 (1999).
- 6) H. W. Yeom, M. Shimomura, J.Kitamura, S. Hara, K. Tono, I. Matsuda, B. S. Mun, W. A. R. Huff, S. Kono, T. Ohta, S.Yoshida, H. Okushi, K. Kajimura, and C. S. Fadley, "Atomic and Electronic-Band Structures of Anomalous Carbon Dimers on the 3C-SiC(001)c(2×2) surface", *Phys.Rev.Lett.* **83**. 1640 (1999).
- 7) H. W. Yeom, Y. -C. Chao, S. Terada, S. Hara, S. Yoshida and R. I. G. Uhrberg, "Surface reconstructions of 3C-SiC(001) studied by high-resolution core-level photoemission", *Surf. Sci.* **433**, 392 (1999).
- 8) J. Kitamura, S. Hara, H. Okushi, S. Yoshida, S. Misawa, and K. Kajimura, "Si-adsorption induced phase transition on the 3C-SiC(001) surface", *Surf. Sci* **433**, 465 (1999).
- 9) M. Shimomura, H. W. Yeom, B. S. Mun, C. S. Fadley, S. Hara, S. Yoshida, and S. Kono, "Surface-core-level-shift photoelectron diffraction study of beta-SiC(001)-c(2×2) surface", *Surf. Sci.* **438**, 237 (1999).
- 10) L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara, and S. Yoshida, "Electronic structure of the 3C-SiC(001)2×1 surface studied with Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy", *Surf.Sci.* **439**, 199 (1999).
- 11) L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara, and S. Yoshida, "Angle-resolved photoemission studies of the 3C-SiC(001)2×1 surface", *Surf.Rev.Lett.* **6**, 1151 (1999).
- 12) Xu-Qiang Shen, T. Ide, S. H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, H. Okumura, S. Sonoda, and S. Shimizu, "Essential Change in Crystal Qualities of GaN Films by Controlling Lattice Polarity in Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L16 (2000).
- 13) S. Sonoda, S. Shimizu, XQ. Shen, S. Hara, H. Okumura, "Characterization of polarity of wurtzite GaN film grown by molecular beam epitaxy using NH₃", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L202 (2000).
- 14) L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara, and S. Yoshida, "Surface states of the 3C-SiC(001)-c(4×2) surface studied with angle-resolved photoemission", *Phys. Rev.* **B61**, R2460 (2000).
- 15) H. W. Yeom, I. Matsuda, Y.-C. Chao, S. Hara, S. Yoshida, and R. I. G. Uhrberg, "Hydrogen-induced 3×1 phase of the Si-rich 3C-SiC(001) surface", *Phys. Rev.* **B61**, R2417 (2000).
- 16) S. Hara, "Characterization of the 6H-SiC(0001) surface and the interface with Ti layer with the Schottky limit", *Appl. Surf. Sci.* **162/163**, 19 (2000).
- 17) S. Hara, J. Kitamura, H. Okushi, S. Yoshida, K. Kajimura, and H. W. Yeom, "Comment on "Carbon Atomic Chain Formation on the beta-SiC(100) Surface by Controlled sp→ sp³ Transformation", *Phys. Rev. Lett.* **85**, C2649 (2000).
- 18) Y. Sugawara, N. Shibata, S. Hara, and Y. Ikuhara, "Interface structure of fcc-Ti thin film grown on 6H-SiC substrate", *J. Mat. Research.* **15**, 2121 (2000).
- 19) Xu-Qiang Shen, T. Ide, S. H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, H. Okumura, S. Sonoda, S. Shimizu, "Realization of Ga-polarity GaN films in radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy", *J. Crystal Growth*, **218**, 155 (2000).

主な特許

原 史朗,"局所清浄化法および局所清浄化加工処理装置"
出願: 2000-116567号, H12. 4. 18.

新聞報道など

「局所クリーンシステムを開発，個人レベルでULSI工場以上の清浄環境実現」半導体産業新聞 2000年8月2日号

当該研究項目担当者等

1) ラボ構成員(総数5名)

職員(2名) 原 史朗* ,大串秀世(材料科学部)

職員以外(3名) 寺地徳之 ,北村順也(筑波大連携大学院) ,H. W. Yeom(韓国延世大学校)

2) その他の研究協力者

吉田貞史(埼玉大学 ,材料科学部併任) ,奥村 元, 石田夕起(材料科学部) ,R. I. G. Uhrberg(Linkoping Univ, Sweden) ,L. S. O. Johansson(Kirilstead Univ, Sweden), 柴田典義(ファインセラミックスセンター) ,幾原雄一(東京大学工学部) ,長谷川幸雄(東京大学物性研究所)

* ラボリーダー