

## 非弾性電子トンネル分光法による半導体薄膜の状態分析

Characterization of thin semiconductor film by inelastic electron tunneling spectroscopy

代表研究者 鹿児島大学工学部応用化学工学科助教授

肥後盛秀

Assoc. Prof., Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering,  
Fac. of Eng., Kagoshima Univ.  
Morihide Hico

Vibrational spectra of thin (1~2 nm) films of evaporated silicon and silicon monoxide on alumina surfaces have been measured by inelastic electron tunneling spectroscopy. Analysis of the tunneling spectra of the Si and SiO films and comparison with the vibrational spectra of surface species on crystalline Si formed from reactions with hydrogen atoms, water, and oxygen measured by high-resolution electron energy loss spectroscopy and multiple internal reflection infrared spectroscopy showed the formation of silicon hydride species. Monohydride is predominantly formed in Si films prepared in high vacuum ( $10^{-6}$ Torr), whereas dihydride and trihydride are formed in an atmosphere of  $H_2O$  ( $10^{-5}$ Torr). Monohydride is preferentially formed in SiO films prepared both in high vacuum and in an atmosphere of  $H_2O$ . These hydrides are stable against  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ , and  $NH_3$  due to a strong covalent character of the Si-H bonds. The tunneling spectra of the Si films evaporated on heated (150~283°C) alumina surfaces showed that the monohydride is stable, while the dihydride and trihydride are unstable at high temperatures. The tunneling spectra of the SiO films evaporated at 283°C in an atmosphere of  $H_2O$  compare closely to those of the corresponding Si films, suggesting a similar structure for these evaporated films. The hydrides are formed from the reaction with residual water molecules in the vacuum system during the evaporation and are considered to be present mainly on the surfaces and grain boundaries of the films to terminate the dangling bonds.

### 研究目的

固体の表面及び界面の構造、物性、反応性に関する研究を行い、表面科学や材料科学における基礎的な知見を得ることは重要である。固体表面はその内部とは非常に異なった性質を持っており、この特性を正しく計測し理解し積極的に利用していくことが今後の材料科学における重要な課題となっている。特に電子産業においてはトランジスタやICなどの機能性デバイスは小型化集積化が進み、金属酸化物/半導体薄膜/金属の三次元構造によって構成され、その性能は薄膜の構造とともに表面や界面の特性に強く依存している。したがって、薄膜の状態分析を行い基礎的な特性を理解することが重要となっている。また近年、表面の研究手段として電子のトンネル現象を用いる新

しい分光法や顕微鏡が注目を集めている。

非弾性電子トンネル分光法 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS) は図1に示すような金属/絶縁層/鉛構造のトンネル接合 (トンネルダイオード) に流れるトンネル電子を液体へ

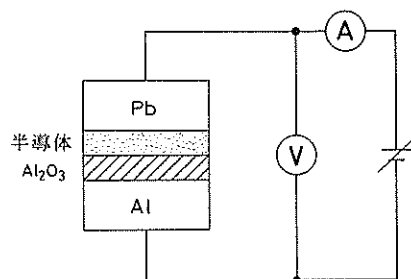


図1. トンネル接合の模式図.

リウム温度 (4.2 K) において検出しこれを解析することによって、絶縁層 (金属酸化物・半導体) の振動スペクトルを測定する新しい分析法である。この分光法は極低温における電子のトンネル現象を利用するために感度が良く、従来の振動分光法では測定が困難な数 nm の厚さの絶縁層及びその界面に存在する化学種の詳細な振動スペクトルが得られる。光の場合の選択則とは異なり、赤外活性とラマン活性のモードが同時に測定される。金属/絶縁層/鉛 (MIM, MOS) 構造の接合は金属酸化物触媒や電子デバイスのモデル系と見なすことができ、IETS によりその絶縁層の表面及び界面に関する知見が得られる。

本研究では IETS を用いて、新しい機能性材料であるアモルファスシリコン薄膜の表面及び界面のミクロな構造及び特性に関する基礎的な研究を行った。シリコン及び一酸化シリコンを対象として、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(SiO)/Pb 構造の接合を作製し、IETS を用いて薄膜の表面及び界面の構造、物性、

反応性に関する知見を得て、新しい機器分析法としての基礎を確立することを目的とした。

## 研究経過

### 1. 接合作製

接合は真空蒸着により作製した。Si 及び SiO は薄膜状態では高い抵抗を持つためにこれを直接電極として用いることは困難であり、アルミニウムを電極として用いた。このアルミニウムは蒸着及び酸化が容易で生成した酸化物が安定であるためにトンネル接合に広く用いられている金属である。10<sup>-6</sup>Torr の高真空においてガラス基板上に幅 1 mm の Al の細片を蒸着し、酸素グロー放電により表面にアルミナ絶縁層を形成させた。次にこの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面に室温において Si あるいは SiO を蒸着速度 0.3~0.4 nm/s で 2~4 秒間蒸着し、最後に鉛を蒸着して面積 1 mm<sup>2</sup> の Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(SiO)/Pb の接合を完成させた。Si(SiO) の蒸着速度は平面性の良い Si ウエファー上に同一条件で長時間蒸着してその膜厚を測定することによって決定した。また加熱による薄膜の構造変化を調べるために 150~283°C の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面に Si(SiO) を蒸着して接合を作製した。表面の温度はガラス基板上に貼付けたサーモラベルを用いて測定した。

### 2. スペクトル測定

スペクトル測定装置はブリッジ回路とロックインアンプを用いる交流変調法によりトンネル電流の二次微分 (d<sup>2</sup>I/dV<sup>2</sup>) 対電圧 (E) のトンネルスペクトルを得るものであり、その回路図を図 2 に、標準的なスペクトルの測定条件を表 1 に示す。またトンネルスペクトルとの比較のために、KBr ペレット上に Si(SiO) を約 200 nm 蒸着した薄膜のフーリエ変換透過赤外 (FTIR) スペクトルも測定した。

## 研究成果

### 1. 高真空中と水雰囲気中で蒸着した Si 及び SiO 薄膜

高真空中と水雰囲気で作製した膜厚 1~2 nm の Si と SiO 薄膜のトンネルスペクトルをそれぞれ図 3 と図 4 に示す。比較のため Si(SiO) を蒸着していない接合のスペクトルも同時に示す。また

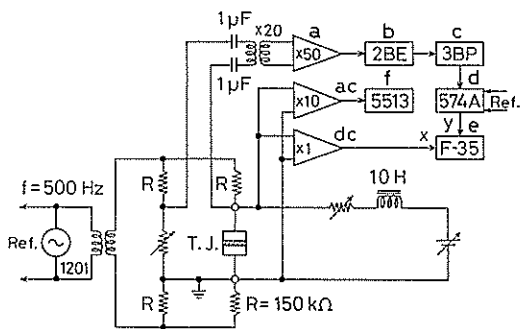


図 2. トンネルスペクトル測定装置の回路図。  
(T. J.) トンネル接合, (a) OP アンプ, (b) バンドエリミネーションフィルター, (c) バンドパスフィルター, (d) ロックインアンプ, (e) XY レコーダ, (f) オシロスコープ。

表 1. 標準的なトンネルスペクトルの測定条件

接合抵抗	30~3000 Ω
変調周波数	500 Hz
変調電圧	3 mV <sub>pp</sub>
スペクトル領域	250~4000 cm <sup>-1</sup>
波数精度	±4 cm <sup>-1</sup>
分解能	20 cm <sup>-1</sup>
測定時間	60 min (時定数 3 s)

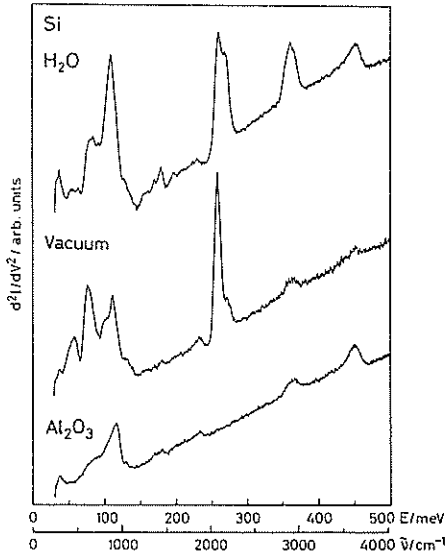


図 3. 高真空中 ( $2.1 \times 10^{-6}$  Torr) と水雰囲気 ( $2.5 \times 10^{-5}$  Torr) で蒸着した Si 薄膜のトンネルスペクトル。

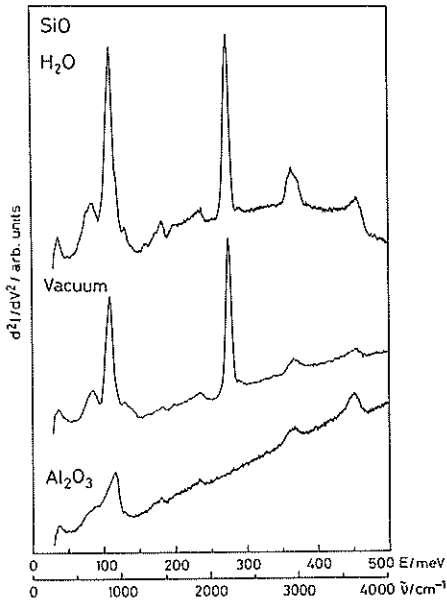


図 4. 高真空中 ( $2.1 \times 10^{-6}$  Torr) と水雰囲気 ( $1.1 \times 10^{-4}$  Torr) で蒸着した SiO 薄膜のトンネルスペクトル。

ピーク位置と帰属を表 2 と表 3 に示す。これらの帰属においては、結晶 Si 表面での水素原子、水及び酸素の反応に関する高分解能電子エネルギー損

表 2. 蒸着 Si 薄膜のトンネルスペクトルの帰属 ( $\text{cm}^{-1}$ )

高真空中	水雰囲気	帰 属
$2 \sim 4 \times 10^{-6}$ Torr	$2 \sim 13 \times 10^{-5}$ Torr	
2187 sh	2174 s	$\nu_{\text{O}_x\text{Si-H}}, \nu_{\text{O}_x\text{Si-H}_2}$
	2091 s	$\nu_{\text{SiH}_3}, \nu_{\text{O}_x\text{Si-H}}, \nu_{\text{O}_x\text{Si-H}_2}$
2074 s		$\nu_{\text{SiH}_2}$
1046 sh	1043 sh	$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$
895 m		$\gamma_{\text{SiH}_2}$
	885 sb	$\gamma_{\text{SiH}_2}, \delta_s\text{SiH}_3, \nu_{\text{Si-OH}}$
829 sh		$\nu_{\text{Si-OH}}$
	655 mb	$\omega_{\text{SiH}_2}, \tau_{\text{SiH}_2}$
622 mb		$\rho_{\text{SiH}}, \omega_{\text{SiH}_2}, \tau_{\text{SiH}_2}$
474 mb		$\rho_{\text{SiH}_2}, \nu_{\text{Si-Si}}$
	453 wb	$\rho_{\text{SiH}_2}, \rho_{\text{SiH}_3}, \nu_{\text{Si-Si}}$

s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder; b, broad;  $\nu$ , stretch;  $\gamma$ , scissors;  $\delta$ , deformation;  $\omega$ , wag;  $\tau$ , twist;  $\rho$ , bend or rock; as, asymmetric; s, symmetric.

表 3. 蒸着 SiO 薄膜のトンネルスペクトルの帰属 ( $\text{cm}^{-1}$ )

高真空中	水雰囲気	帰 属
$2 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torr	$8 \sim 11 \times 10^{-5}$ Torr	
2195 s	2199 s	$\nu_{\text{O}_x\text{Si-H}}$
1040 wb	1057 wb	$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$
881 s	892 s	$\rho_{\text{O}_x\text{Si-H}}$
685 mb	689 mb	$\nu_s\text{SiOSi}$

s, strong; m, medium; w, weak; b, broad;  $\nu$ , stretch;  $\rho$ , bend or rock; as, asymmetric; s, symmetric.

失分光法 (HREELS) と多重内部反射赤外分光法 (MIR-IR) による研究成果を参考にした。またシランのプラズマ CVD や Si の反応性スパッタリングにより生成した水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜の赤外及びラマンスペクトルも参考にした。

解析の結果、蒸着 Si 薄膜のトンネルスペクトルには  $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近と  $500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  に水素化物 ( $\text{SiH}_x$ ) の伸縮振動と変角振動のピークが存在し、a-Si:H 薄膜の振動スペクトルと良く対応した。高真空中で作製した Si 薄膜においては

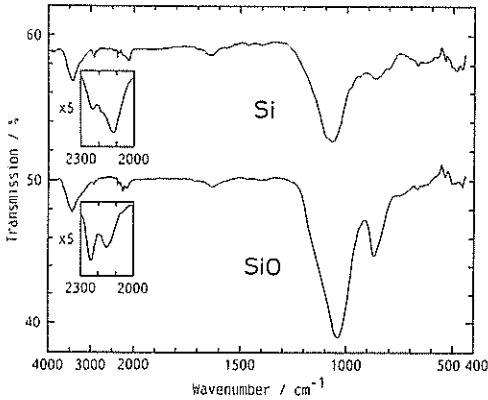


図 5. KBr ペレットに蒸着した厚い (200 nm) Si 及び SiO 薄膜の透過 FTIR スペクトル。

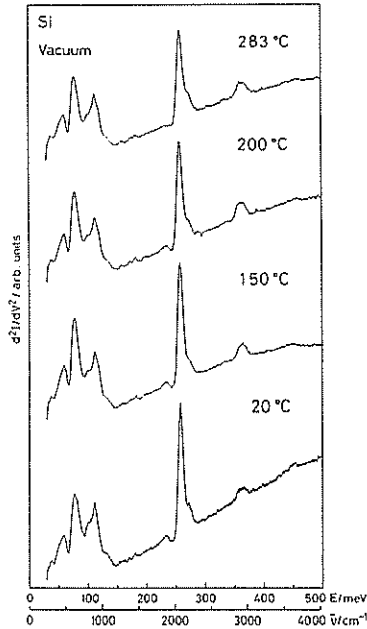


図 6. 高真空中 ( $2\sim 4 \times 10^{-6}$  Torr) において加熱した基板上に蒸着した Si 薄膜のトンネルスペクトル。

SiH と SiH<sub>2</sub> が、水雰囲気で作製した場合には SiH<sub>2</sub> と SiH<sub>3</sub> が存在した。一方、SiO 薄膜においては作製の際の雰囲気とは無関係に O<sub>x</sub>SiH のみが存在した。そしてその伸縮振動数 ( $\nu_{O_xSiH}$ ) は Si 原子に直接結合した酸素原子の電気陰性度のために高波数にシフトしている。SiO 薄膜においては、Si 原子に結合した O 原子が薄膜中におい

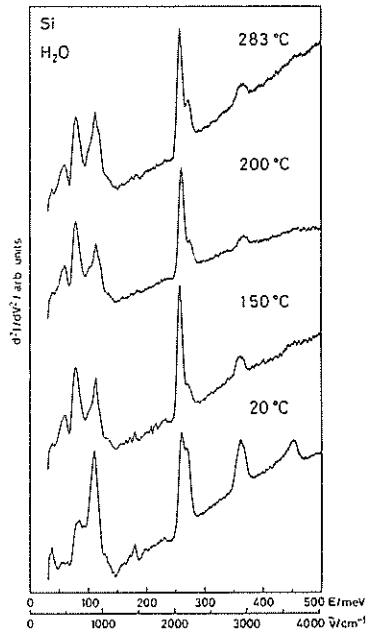


図 7. 水雰囲気 ( $1\sim 2 \times 10^{-5}$  Torr) において加熱した基板上に蒸着した Si 薄膜のトンネルスペクトル。

て O<sub>x</sub>SiH 配置を選択的に安定化しているために、一水化物のみが存在すると考えられる。D<sub>2</sub>O 雰囲気で作製した Si(SiO) 薄膜には SiD<sub>x</sub> 種が存在すること、また KBr ペレット上に Si(SiO) を 200 nm 蒸着した薄膜の FTIR スペクトル (図 5) においても非常に弱いながらトンネルスペクトルに対応する SiH<sub>x</sub> 種のピークが存在することから、水素化物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面での反応よりもむしろ、蒸着の際の真空中に存在する微量の水と Si のダングリングボンドとの気相反応により生成すると結論した。これらの水素化物は Si 微結晶の粒界に存在し、その薄膜のマイクロな構造は a-Si:H よりも水素化微結晶 Si( $\mu$ c-Si:H) に似ていると考えられる。蒸着 Si 及び SiO 薄膜表面に水、メタノール、アンモニアなどの物質を接触させ反応させようとしたが得られたトンネルスペクトルに変化は無く、薄膜の表面がこれらの物質に対して安定であることが明らかになった。Si-H 結合の強い共有結合性より判断して、これらの水素化物は表面を不動態化し腐蝕や酸化から薄膜を保護している

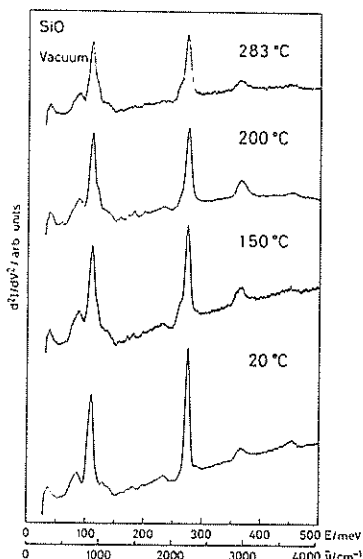


図 8. 高真空中 ( $2\sim 4\times 10^{-6}$ Torr) において加熱した基板上に蒸着した SiO 薄膜のトンネルスペクトル.

と考えられる。

## 2. 高温で蒸着した Si 及び SiO 薄膜

高真空中と水雰囲気において  $150\sim 283^\circ\text{C}$  で蒸着した Si 薄膜のトンネルスペクトルをそれぞれ図 6 と図 7 に示す。高真空中で作製した Si 薄膜のトンネルスペクトルは、室温で作製した Si 薄膜のトンネルスペクトルと比べて変化は無く、高温において安定な SiH が薄膜中に多量に存在していることを示している。一方、高温の水雰囲気で作製した場合には、そのトンネルスペクトルは室温のものとは異なり、高真空中で作製した薄膜のトンネルスペクトルと同一になった。このことは、水雰囲気において生成する  $\text{SiH}_2$  と  $\text{SiH}_3$  が高温では不安定であり、熱的に安定な SiH が選択的に生成することを示している。これらのトンネルスペクトルより、加熱に対しては SiH は安定であるが、 $\text{SiH}_2$  と  $\text{SiH}_3$  は不安定であり著しく減少することが明らかになった。

高真空中と水雰囲気において  $150\sim 283^\circ\text{C}$  で蒸着した SiO 薄膜のトンネルスペクトルをそれぞれ図 8 と図 9 に示す。高真空中で作製した SiO 薄膜のトンネルスペクトルに大きな変化は無く、

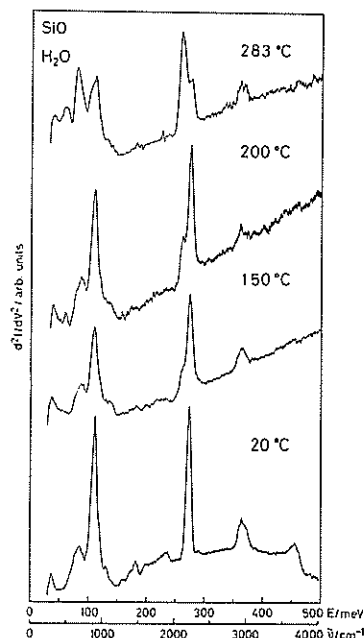


図 9. 水雰囲気 ( $1\sim 2\times 10^{-5}$ Torr) において加熱した基板上に蒸着した SiO 薄膜のトンネルスペクトル.

表 4. 水雰囲気 ( $1\sim 2\times 10^{-6}$ Torr) において  $283^\circ\text{C}$  に加熱した基板上に蒸着した Si 及び SiO 薄膜のトンネルスペクトルの帰属 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Si	SiO	帰 属
	2210 m	$\nu_{\text{O}_2\text{Si-H}}$
2176 m	2180 vw	$\nu_{\text{O}_2\text{Si-H}}, \nu_{\text{O}_2\text{Si-H}_2}$
2069 s	2075 s	$\nu_{\text{SiH}}, \nu_{\text{SiH}_2}$
1100 sh	1050 wb	$\nu_{\text{asSiOSi}}$
889 m	885 m	$\gamma_{\text{SiH}_2}, \rho_{\text{O}_2\text{Si-H}}$
617 mb	627 mb	$\rho_{\text{SiH}}, \omega_{\text{SiH}_2}, \tau_{\text{SiH}_2}$
466 mb	476 mb	$\rho_{\text{SiH}_2}, \nu_{\text{Si-Si}}$

s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; sh, shoulder; b, broad;  $\nu$ , stretch;  $\gamma$ , scissors;  $\rho$ , bend or rock;  $\omega$ , wag;  $\tau$ , twist; as, asymmetric.

高温において安定な  $\text{O}_2\text{SiH}$  が薄膜中に優先的に存在していることを示している。しかし、水雰囲気で作製した場合には  $2200\text{ cm}^{-1}$  の  $\nu_{\text{O}_2\text{SiH}}$  のピークの低波数側に新たなピークが出現し、高温になるほどそのピークは増大し、 $283^\circ\text{C}$  においてはそのスペクトルは表 4 に示すように Si 薄膜のスペクトルと同一となった。このことより、SiO

薄膜を高温の水雰囲気において作製すると、その薄膜は Si 薄膜の構造と似たものになることが明らかになった。おそらく SiO 薄膜の表面の酸素原子が加熱によって内部に拡散し、表面が Si リッチになるためであると考えられる。

#### ま と め

本研究では非弾性電子トンネル分光法を用いて従来の振動分光法では測定が困難な数 nm の非常に薄い蒸着 Si 及び SiO 薄膜のトンネルスペクトル測定を試み、薄膜のミクロな構造と特性を明らかにした。蒸着 Si 及び SiO 薄膜には蒸着の際の真空中に存在する微量の水との反応により生成した水素化物 ( $\text{SiH}_x$ ) がその表面や界面に存在し、薄膜を腐蝕や酸化から保護していると考えられる。 $\text{SiH}_x$  種の熱的な特性及び加熱による薄膜の構造変化に関する新しい知見も得た。金属/金属酸化物/半導体/鉛構造のトンネル接合は電子デバイスのモデル系とみなすことができ、その半導体薄膜の表面及び界面に関する基礎的な知見が得られた。

#### 今後の課題と発展

現在、さらに残留水分の少ない高真空中で接合を作製する蒸着装置を試作し、これを用いて研究を行っている。真空蒸着を行う際の雰囲気や残留

ガス成分についてさらに詳細に検討し、形成した薄膜の構造と特性について明らかにする予定である。また薄膜の各種化学物質との反応性及び表面特性に関する研究を行い、シリコンウエファーや半導体素子の製作工程における表面処理や化学プロセスに関する基礎的な知見を得ることを試みている。Ge 薄膜に関する研究も行っている。

謝 辞 本研究をご推薦下さいました応用物理学会ならびにご援助いただいた日産科学振興財団に深く感謝します。研究助成は経済的な資金援助とともに自己の研究が選択されたことに対する大きな自信と名誉を与えてくれるものであり、若手研究者にとって大変ありがたいものです。貴財団の益々のご繁栄をお祈り致します。

#### 発表論文

- 1) M. Higo, K. Nishino and S. Kamata: Characterization of evaporated silicon films by inelastic electron tunneling spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.*, **51**, 61~69 (1991).
- 2) M. Higo, K. Nishino and S. Kamata: Characterization of evaporated Si and SiO films by inelastic electron tunneling spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 印刷中.