

Title	高精度比較反射率スペクトル測定に基づくシリコン表面評価法の開発
Author(s)	稲垣, 耕司
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48499
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	稲垣耕司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第20598号
学位授与年月日	平成18年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	高精度比較反射率スペクトル測定に基づくシリコン表面評価法の開発
論文審査委員	(主査) 教授 片岡 俊彦 (副査) 教授 遠藤 勝義 教授 広瀬喜久治 教授 森田 瑞穂 教授 安武 潔 教授 山内 和人

論文内容の要旨

近年、原子レベルで平滑な表面の作製技術の発展に伴い、そのような表面の表面形状や原子構造、不純物等による組成の変化などの表面欠陥を測定する技術が必要となってきた。しかし、欠陥に伴う meV 程度の電子状態のわずかな変化を検出することや、広い領域での欠陥の平均的情報を得るための容易でかつ十分な性能を有する測定法はない。本研究では、光の反射率スペクトルを高精度に測定することにより上記の情報を得るための表面評価方法を確立した。研究は四つのパートから成っている。

第一のパートは、高精度測定装置の開発である。比較反射率スペクトル法という感度の高い測定が可能な手法を採用するとともに、さまざまな高精度化のための機能を盛り込んだ新しい測定装置の開発に成功した。開発した測定装置の性能を評価し、比較反射率の値で 10^{-5} に迫る高精度測定が可能であることを実証した。第二のパートは開発した測定装置を用いてシリコン表面を測定した例である。真空中での水素終端化シリコン表面の面方位依存性の測定は世界初である。これによって表面電子状態の面方位依存性が明らかとなった。次にシリコン表面の自然酸化過程の解析を行い、酸化により表面歪が増加することを明らかにした。さらに、超清浄表面洗浄法により処理されたシリコン表面を評価した。洗浄処理により表面原子がエッチングされて表面原子構造が変化することによって、反射率スペクトルが変化するとともに、その原因が原子レベルでの表面歪であることを初めて明らかにした。その他、洗浄工程中の超純水リンス工程の効果についても検討し、反射率スペクトルの変化や、その原因を解明した。第三のパートは量子力学に基づく解析手法の確立である。表面状態の同定は、測定されたスペクトルだけでは困難であり、理論解析法で求めた表面モデル構造の反射率スペクトルとの比較により行う必要があるため、量子力学の第一原理に基づく手法によって表面反射率スペクトルを計算するソフトウェアシステムを構築した。第四のパートは構築した計算システムにより実施した計算例である。バルクシリコンおよび水素終端化シリコン表面面方位依存性についての解析結果を実験値と比較し、計算システムがうまく動作しており、表面状態同定法として有効に活用できることを明らかにした。

以上、高精度比較反射率スペクトル測定と第一原理反射率計算法で構成される評価システムによる表面欠陥評価技術を確立した。

論文審査の結果の要旨

表面の光学応答測定は、表面電子状態を非破壊・高感度に検査する有効な手法としてみなされている。特に、可視から紫外領域の光は、表面の外殻電子の遷移エネルギーに対応する材料が多く、その応答特性の高精度測定により、表面電子状態の高感度評価が実現できる可能性がある。これまでも、分光エリプソメータや偏光反射率差分分光法など多くの測定手法が開発されているが、応答測定の高精度化はまだまだ困難な課題を抱えているのが現状である。

本論文では、比較反射率スペクトル法という表面光学応答の変化を高精度に検出できる手法を用いるとともに、測定精度を向上させる様々な工夫を盛り込んだ装置を開発し、高精度測定を実現している。また、開発した装置を用いてシリコン表面の原子構造変化に伴う反射率スペクトル変化の高精度な測定を実行し、多くの新しい知見を得ている。さらに、量子力学の第一原理計算により反射率スペクトルを計算するプログラムを開発し、表面原子構造を同定するための手法を確立している。その主な成果は次のとおりである。

- (1) 測定の精度を制限する項目について検討し、達成可能な比較反射率の測定精度を見積もっている。特に、光源や光検出器を含む光測定系におけるショット雑音、光検出器感度の安定性、試料設置の再現性について検討し、波長域によっては 10^{-5} を上回る測定精度を達成することが十分可能であることを明らかにしている。
- (2) 高精度比較反射率スペクトル測定装置の開発に成功している。測定の高精度化を実現するため、比較反射率法の採用や、感度が安定した光検出器の利用、試料表面角度の補正機構の構築、測定時の試料環境の真空化などを実現した独創的な装置となっている。210 nm から 750 nm の波長域において、比較反射率を 10^{-5} に迫る高精度で測定可能であることを明らかにしている。
- (3) 開発した測定装置を用いて測定することにより、表面原子構造の違いと、反射率スペクトルすなわち表面電子構造の違いとの関係を明らかにしている。得られた知見を以下に示す。
 - ① 面方位の異なる表面間の測定について、(001) 面、(011) 面、(111) 面の水素終端化面における反射率スペクトルを初めて測定している。そのスペクトル構造が比較反射率で 1 % 程度の差を持つものであることを明らかにし、表面電子準位が反射率スペクトル、すなわち表面光学応答に影響していることを改めて明らかにしている。
 - ② シリコン表面の自然酸化に伴う反射率スペクトル変化を 10^{-4} のレベルで検出することに初めて成功している。反射率スペクトル変化は、表面酸化時に生じる変化として考えられている表面シリコン構造の 10^{-4} レベルの歪による電子構造変化と、サブナノメートル程度の酸化膜内での多重反射干渉効果で説明できることを明らかにしている。
 - ③ 超 LSI の製造等に用いられるシリコン表面洗浄法によって生じる表面原子構造の変化について検討している。シリコンの (001) 面と (111) 面の両方で実験を行い、(001) 面の場合は繰り返し洗浄に伴って生じる反射率の変化は 10^{-4} レベルの小さいものであるのに対し、(111) 面の場合は 10^{-3} レベルのかなり大きなものであるという、これまで知られていなかった興味深い結果を初めて明らかにしている。また、それを説明する洗浄における原子レベルでの表面構造変化のモデルを提案している。
- (4) 実測されたスペクトルから表面原子構造を同定するためのツールとして量子力学の第一原理計算に基づく表面光学応答特性計算プログラムを開発するとともに、この計算方法が表面原子構造の同定手法として有効であることを示している。まず、バルクシリコンの反射率スペクトルを計算し、スペクトル構造が定性的ではあるが再現できることを明らかにするとともに、そのピーク位置誤差が計算の基礎理論から予測される値に一致することを示している。また、歪を持つシリコンの反射率スペクトルの計算により、歪の大きさに依存してピーク位置がシフトする現象の解析に成功している。さらに、表面準位の効果を含む計算として面方位の異なる表面間の比較反射率スペクトルを計算し、実測値との対応を得ている。

以上のように、本論文は、反射率スペクトル微小変化の高精度検出に基づき、シリコン表面を高感度に評価する技術を確立したものとイえる。この研究によりシリコン表面の原子レベルでの電子・原子構造評価が可能になり、今後のデバイス用基板シリコン表面の評価への応用が期待できる。また、シリコン表面以外の材料表面への適用も可能であり、さらなる応用分野の広がりも期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。