

6.9 表面ナノスケール計測技術の開発と応用

(1) 研究の目的と背景

最先端デバイス、あるいは次世代の新機能材料の特性評価は、真の物理現象に基づく究極的なものづくりにおいては必要不可欠である。特に新しい付加価値を有するナノスケールデバイスや有機・バイオデバイスを実現するためには、作製された構造をナノメートルスケール、原子スケールで正しく評価できる計測技術が要求される。そこで、本研究拠点では、電子や光をプローブとした、ナノスケール領域における新たな原理に基づく表面計測技術の開発に積極的に取り組んでいる。さらには、本研究拠点で開発・整備した表面計測技術により得られた知見をもとに、加工や成膜などのプロセス技術の高性能化に貢献することを目指している。

(2) STM をベースにした新規計測技術の開発と応用 [6.9-1~10]

ナノスケール機能構造の強力な研究評価法である走査トンネル顕微鏡 (STM) に新規機能を付与し、原子分解能での電子状態解析と局所構造制御において新たな試みを展開した。

2.1 ナノスケールの厚みを持った超薄膜、原子・分子スケールの微細構造の機能を正確に計測・評価するためには、対象とする微細構造に直接アクセスして、その場観察およびその場計測を行うことが重要である。我々は STM をベースにした、ナノ構造の機能計測手法としての新しい装置を設計・製作した。

まず、ナノスケールで電気伝導特性評価が可能な装置を構築した。この装置では、独立に駆動する 2 つの STM ヘッドを組み合わせて、お互いの探針が接触するまで近づけることができる。探針の曲率半径を考慮すると、固体表面上では、数 100 nm 間隔のナノ構造の電気伝導度が計測可能となる。図 6.9.1 に CCD カメラにより撮影した、固体表面に構築された有機超薄膜の電気伝導測定の様子を示す。この写真の探針間距離は、約 30 μm である。試料の任意位置での 2 点間電気伝導特性の評価が可能な独立駆動二探針 STM により、有機薄膜の局所電気伝導を計測した。特に、不純物ドーピングによる薄膜の導電性制御を目的として、局所領域での電気伝導に関する知見を得た。

2.2 STM 像において原子レベルの元素分析を行うこと及びナノスケールの構造構築に新機軸を開くことを目的として、高輝度放射光と表面微細構造との相互作用を実空間・原子分解能で評価できる放射光 STM を開発した。SPring-8 での実験を通して、ナノスケールでの元素識別に成功し、放射光励起によるナノ構造機能評価法に新しい分野を拓いた。本件は理化学研究所播磨研究所との連携研究の成果である。

2.3 トンネル電流が流れる際に発生する微弱光を検出することによりナノスケールでの光物

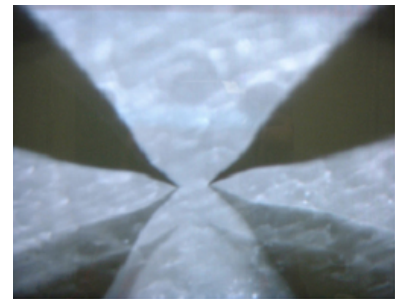


図 6.9.1 独立駆動 2 探針 STM による有機超薄膜の電気伝導測定

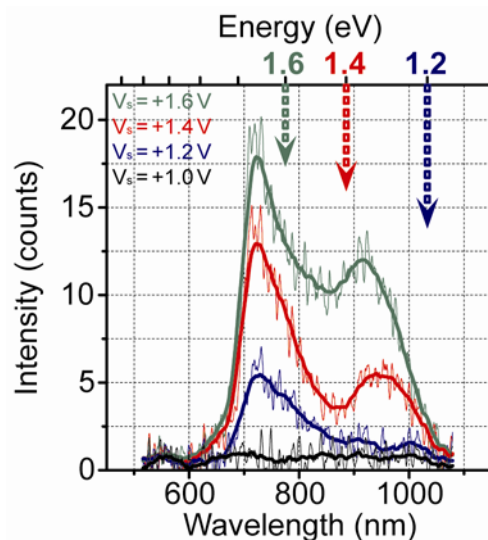


図 6.9.2 Cu フタロシアニン分子薄膜からのトンネル電流誘起発光スペクトル

性測定が可能なトンネル電流誘起発光分析システムを用いて、有機薄膜からの特異な発光現象を検出した。探針直下に発生する局所プラズマ振動が存在する環境では、有機分子からの蛍光および燐光発光が顕著に増強されることがわかった。この結果は、本システムが、少数分子アセンブリ、究極的には単一分子のセンシングシステムに発展する可能性があることを示唆している。

(3) 微小突起型プローブを有する走査型近接場光学顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope)の開発 [6.9-11]

石英四角錐基板の頂点に設置した微小突起型プローブを、He-Neレーザー光の全反射照明で励起して試料走査を行なう走査型近接場光学顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM)の開発を行なった。プローブ表面に励起される近接場が試料表面に接する程度に近接させた際に発生する、強度の強い近接場の散乱光をモニタリングしてオプティカルフィードバックを実施することで、安定な試料走査が行なえるようになった。レーザー光源を高出力型に変更することでフィードバック信号のS/Nが改善された。その結果、KCl-KBr固溶体結晶の劈開面に発生するリバーパターン内のステップ-テラス構造の観察に成功した(図6.9.3)。さらなる高空間分解能の実現に向けて、集束イオンビーム装置を用いたサブ μm オーダーの微細構造を創成し、SNOMプローブとしての可能性を探索した。この構造の光波伝搬特性評価のため、三次元境界要素法に基づくシミュレーションプログラムを開発し、プローブとしての最適形状の設計を行ない、具合的なパラメータを集約する段階に近づいた。

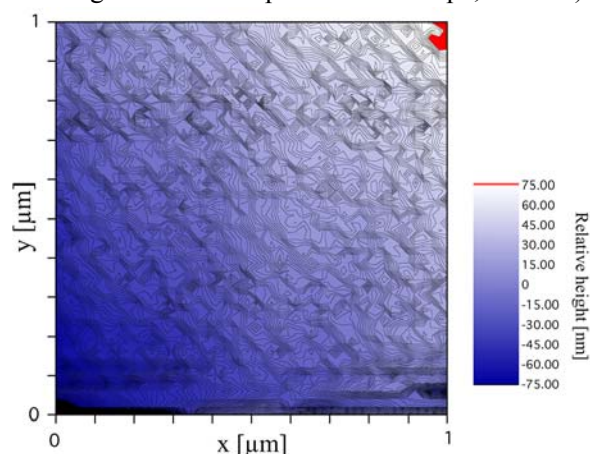


図 6.8.3 KCl-KBr 固溶体結晶の劈開面に厚さ 50nm の金蒸着膜を施し、リバーパターン内の $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の領域を SNOM で観察した結果に、高さ 1nm ごとの等高線を加えて表示した。高さ 6nm 程度、幅 20nm 程度の周期的なステップ-テラス構造が見える。

(4) 白色光源を用いた光散乱表面評価装置によるSiウエハ上の極薄酸化膜段差の計測 [6.9-12,13]

高感度で短時間に計測できる Ar イオンレーザー散乱を利用した Si ウエハ表面評価装置を試作し、これまでにその有効性を実証してきた。その知見を基に新たに白色光源を用いた光散乱表面評価装置を開発した。

開発した光散乱表面評価装置は限外顕微鏡の原理に基づき 150W のハロゲンランプの白色光を低い入射角で Si ウエハを照明している。試料からの散乱光はその表面法線方向からカメラレンズを通して集光し約 1,000 万画素の冷却 CCD カメラで検出した。画素の輝度は 16,384 階調である。観察領域は $16.8\text{mm}\times 11.2\text{mm}$ で、6 インチ Si ウエハを 68 分割し全面を計測している。

極薄 Si 酸化膜段差の作成法は、市販の鏡面 Si ウエを TRTWC 洗浄するとともに、自然酸化膜を取り除いた後、熱酸化法により 2nm 厚さの Si 酸化膜を超清浄極薄酸化膜形成装置で作製した。酸化膜の厚さはエリプソメーターにより確認した。作製した酸化膜上に紫外光感光レジストを塗布し、フォトマスクを用いて紫外光で様々な形状と大きさの異なるものをパターニングした。パターニングされた Si ウエハをフッ酸により Si 酸化膜をエッチングし、所定の酸化膜段差を作製した。

1 観察領域の計測例を図 6.9.4 に示す。白色光は CCD 画像の右側より入射し、左側に出て行く光学系になっている。図で暗い部分が 2nm 厚さの Si 酸化膜で覆われている箇所、様々な形状をした明るい部分がパターニングされた後、Si 酸化膜をエッチングにより取り除いた箇所である。また、2nm 厚さの Si 酸化膜段差のエッジ部からの散乱光のうち、入射白色光に対して垂直に近いものが非常に大きく観察されている。さらに、この Si 酸化膜段差のエッジ部からの散乱光に方位依存性が見られた。

開発した白色光源を用いた光散乱表面評価装置により、厚さ 2nm という極薄酸化膜段差を十分な S/N 比で検出することができた。

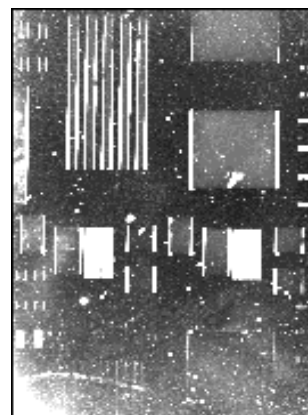


図 6.9.4 Si ウエハ上に製作した 2 nm の酸化膜段差の計測 CCD 画像 (観察領域 16.8mm× 11.2mm、CCD 露光時間 10s)

(5) 光反射率スペクトルによる表面評価法の開発 [6.9-14]

可視光から紫外光の反射率スペクトルの測定により、シリコンなどの半導体の加工・洗浄表面原子構造の評価を目的にしている。光は表面電子と相互作用して反射されるため、欠陥など表面上の特徴的な原子構造に伴う表面電子状態が存在すると、それが反射率スペクトルにも反映される。これが測定の原理である。スペクトルを第一原理量子力学計算により算出されるモデル原子構造の反射率スペクトルと比較することにより構造の同定を行うことができる。光を用いることから、測定される領域は表面の侵入深さ程度と光の照射領域によって定まる。本研究では特に比較反射率法の適用による測定精度の向上を目指し、200nm から 750nm の領域で 10^{-5} オーダーの反射率差の検出が可能な高精度測定装置を開発した。

本装置を用いてシリコン(111)の NH_4F 洗浄表面を評価した (図 6.9.5)。このような洗浄面の光応答特性が安定しないことはこれまでに知られていたが、その特性や原因は知られていなかった。本研究で試料表面の微傾斜角の大きさに依存して反射率スペクトルが変化することが明らかとなった。これは表面のステップ周辺の電子状態に起因する光遷移の量が微傾斜角の大きさにより密度が異なっているためであると考えられる。このことより本光計測法は表面の原子配列や電子準位等の表面状態評価法として有効であることが示された。

また、スペクトルの計算プログラムを開発し、実験でよく知られている反射率スペクトルの面方位依存性と比較し、概略、傾向が一致することを確認した。今後、バンドギャップを正しく算出する GW 近似法の導入など、計算プログラムの高度化が必要であ

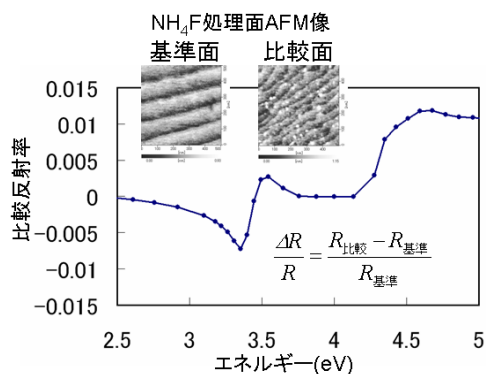


図 6.9.5 シリコン(111)の NH_4F 洗浄表面の微傾斜角と反射率スペクトルの依存性

る。

(6) 次世代高移動度基板用 Si(110)ウエハに関する湿式洗浄プロセスの開発 [6.9-15,16]

Si(110)基板は、次世代半導体デバイス用の高移動度基板として期待を集めている。一般に MOS デバイスの性能は、ゲート絶縁膜と半導体基板の間の界面マイクロラフネスに大きく依存することが知られている。このゲート絶縁膜は希 HF 洗浄等を含む湿式洗浄によって水素終端された半導体基板上に形成される。そこで、各湿式洗浄工程が Si(110)表面のマイクロラフネスに与える原子スケールでの影響を明らかにすることと共に、Si(110)基板に特化した湿式洗浄プロセスの開発が望まれている。

本研究では東北大学との共同研究により、代表的な洗浄薬液である FPM 溶液 (HF 溶液と過酸化水素水の混合溶液) や DHF 溶液 (希 HF 溶液)、低 pH 溶液 (HF と HCl の混合溶液)、及びそれらに続く純水洗浄に着目し、各工程で得られる Si(110)表面の原子構造を走査型トンネル顕微鏡観察により明らかにした (図 6)。またこれらの結果に基づき、Si(110)基板に特化した湿式洗浄プロセスの開発指針を明らかにした。

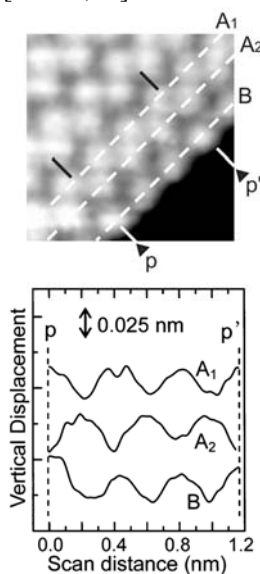


図 6.9.6 H 終端化 Si(110) 表面の原子構造解析

(7) 光照射下での水素化アモルファスシリコン表面の STM/STS 観察 [6.9-17,18]

太陽電池の更なる高性能化を実現するためには、用いられる発電層の光電変換効率をナノスケールで計測できる技術の確立が不可欠である。そこで本研究では、シリコン基板側のノンドープ (i 型) a-Si:H 薄膜表面において、光照射下での STM/STS 観察を行った。まず、暗状態において、探針と a-Si:H 表面の電圧を掃引した時に得られる電流—電圧特性が特異な整流特性を示すことを見出した。さらに、微弱な可視光を入射することによって、逆バイアス側のみでトンネル電流が著しく増加することが分かった。そして、それらのメカニズムをシリコン基板側の多数キャリアおよび i 型 a-Si:H 薄膜内で生成される光励起キャリアの探針直下へのドリフトにより解明した。

また、微弱光照射下で検出される大きなトンネル電流を利用して、i 型 a-Si:H 表面の安定な STM 測定を行い、非晶質表面における原子構造解析の可能性を示唆した。さらに、詳細な走査型トンネル分光(STS)測定の結果から、光照射下での逆バイアスにおけるトンネル電流の増加量が、a-Si:H 表面の局所領域に大きく依存するという現象を見出した。これは、プローブ顕微鏡を用いた薄膜内部の構造評価に関する可能性を示唆している。



図 6.9.7 光照射下での STM 観察により得られた水素化アモルファスシリコン表面の原子スケール輝点

(8) 純水中の懸濁 SiO₂ 微粒子による Si 表面平坦化プロセスの原子レベル解析 [6.9-19,20]

超純水に懸濁した SiO₂ 微粒子をせん断流に乗せて Si 表面に供給することにより、極めて平坦な Si(001)表面が創成できることが既に分かっている。この結果を考察するにあたり、本平坦化プロセスの加工限界を原子スケールで見極める必要があると考えた。そこで、初期基板として Si(111)表面を採用し、NH₄F 溶液処理によりステップ/テラス構造を形成した後に平坦化プロセス

を実施した。そして、平坦化プロセス前後での表面原子構造の変化を走査型トンネル顕微鏡により観察した。

その結果、面方位 (Si(111)・Si(001)) に関わらず、得られる表面のラフネスが $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 領域において原子約 3 層分であることが分かった (図 6.9.8)。すなわち純水中の SiO_2 微粒子は、ステップや突起を優先的に除去するが、同時にテラス上の Si 原子をも除去する能力があり、これが最終的に得られる表面のマイクロラフネスを決定付けるという結論に達した。

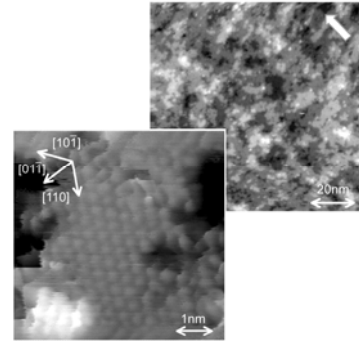


図 6.9.8 平坦化プロセスを経た Si(111)表面の原子構造

(9) HF 水溶液中での Pt 触媒を用いた SiC 平坦表面の原子スケール評価と平坦化機構の考察 [6.9-21]

シリコンカーバイド (SiC) は、その優れた電氣的性質より、パワーデバイスや耐環境デバイスの基板として期待が高まっているワイドギャップ半導体である。SiC 基板表面の平坦化は、先述したデバイスの高性能化に不可欠であるが、ダイヤモンドに次いで硬いという機械的な特性のため、極めて困難であるとされている。山内らは、SiC 基板を HF 水溶液中に Pt 触媒と対向させて浸漬し、両者を同一平面内で回転させることにより、SiC 表面の平坦化を実現した。本項目ではまず、得られた SiC 表面の原子構造や終端種の詳細な評価を行った。図 6.9.9(a)は、研磨後の 4H-SiC(0001)表面の AFM 画像である。研磨処理前の市販未研磨ウエハ表面の AFM 画像を左上に添付している。これより、得られた表面が広狭交互の特徴的なステップ/テラス構造により形成されていることが明らかとなった。このような広狭交互の構造は、4H-SiC(0001)表面の結晶構造に由来するものである。すなわち、表面に露出する二種類のテラス (4H1、4H2) の HF 溶液中でのエッチングレートの違いにより、図 6.9.9(a)が形成されたと予想した。図 6.9.9(b)は、図 6.9.9(a)で示したテラスの STM 観察結果である。テラスを構成する原子が整然と配列している様子が分かる。近接した輝点間の距離を計測すると、 $0.30 \sim 0.33 \text{ nm}$ であった。これは、4H-SiC(0001)表面の最近接 Si 原子間距離である 0.308 nm と極めて近い。X 線光電子分光法(XPS)測定の結果と併せ、図 6.9.9(b)で示した構造は OH もしくは F 終端化された 4H-SiC(0001) 1×1 構造であると結論付けた。また、Pt と接触した SiC 表面の凸部が優先的に酸化され、これらが HF 溶液中に溶解することにより平坦化が進行するという平坦化機構を提唱し、これを実証するための実験を開始した。

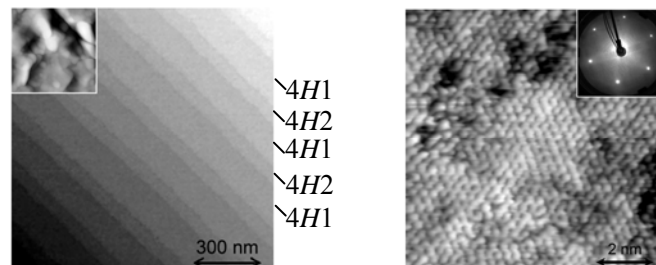


図 6.9.9 HF 中で Pt 触媒と対向させて得た 4H-SiC(0001)表面のプロブ顕微鏡観察結果。(a) AFM 像。左上は同スケールでの未研磨の AFM 像を表す。(b) STM 像。右上は LEED 観察結果を示す。

(10) 表面ホール電位計測による新規の半導体評価法の開発 [6.9-22]

新規の機能を有する電子デバイスの開発には、各種電子材料のさらなる高性能化が必要である。特に、多岐に渡る半導体材料が有する特性を極限まで活用することが可能な、結晶成長・成膜・加工等のプロセス技術の開発が求められている。これには、半導体材料内部の“埋もれた”構造や電子物性をナノスケール領域で計測・評価できる技術の確立が不可欠である。そこで、半導体試料の水平面内に電流を印加し、それと面内で直交する方向に磁場を印加した際に半導体表面に現れる、ホール効果に起因した電位変化（表面ホール電位）を計測する新規の半導体評価法の開発を進めている（図 6.9.10）。表面ホール電位の分布を観察することにより、移動度やドーパント、結晶性といった半導体内部の幾何学的・電氣的性質の分布を可視化することが可能である。本手法の実現可能性を吟味するために、ケルビン法を表面電位の検出原理に用いた高真空型表面ホール電位計測装置を開発した。そして、多数キャリア（電子もしくは正孔）の極性に依存して符号が反転すること、印加電流と一次の線形関係にあること等の表面ホール電位に関する基礎的知見を得た。

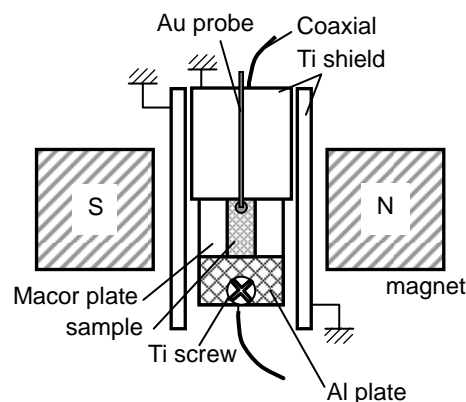


図 6.9.10 製作した表面ホール電位計測装置の試料/プローブステージ概略図

(11) 総括と今後の展望

最先端デバイス、あるいは次世代の新機能材料の物性及び機能計測に関する成果について報告した。本成果はいずれも、加工や成膜を始めとしたプロセス技術の高性能化と、新規の機能を有するナノスケール電子/有機デバイスの開発に不可欠なものである。本節における新規手法の開発及びそれを用いた評価は、「原子論的生産技術」の創出と発展に大きく貢献すると期待される。

参考文献

- [6.9-1] K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Conductivity Measurement of Polydiacetylene Thin Films by Double-Tip Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16353-16356 (2004).
- [6.9-2] K. Takami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Construction of Independently Driven Double-Tip Scanning Tunneling Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L120-L122 (2005).
- [6.9-3] K. Takami, Y. Kuwahara, T. Ishii, M. Akai-Kasaya, A. Saito and M. Aono: Significant Increase in Conductivity of Polydiacetylene Thin Film Induced by Iodine Doping, *Surf. Sci.* **591**(1-3) L273-L279 (2005).
- [6.9-4] A. Saito, J. Maruyama, K. Manabe, K. Kitamoto, K. Takahashi, Y. Takagi, S. Hirotsune, Y. Tanaka, D. Miwa, M. Yabashi, M. Ishii, M. Akai-Kasaya, S. Shin, T. Ishikawa, Y. Kuwahara and M. Aono: Scanning Tunneling Microscope Combined with Hard X-ray Micro-Beam of High Brilliance from Synchrotron Radiation Source, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 3B, 1913-1916 (2006).
- [6.9-5] T. Uemura, S. Yamaguchi, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Tunneling-current-induced light emission from individual carbon nanotubes, *Surf. Sci.* **600**, L15-L19 (2006).
- [6.9-6] K. Takami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Control of Conduction of Iodine-Doped Poly(3-octylthiophene) Thin Films by Double-Tip Scanning Tunneling Microscopy, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 250-253 (2006).

- [6.9-7] A.Saito, J. Maruyama, K.Manabe, K.Takahashi, K. Takami, M.Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, K.Kitamoto, Y. Takagi, M. Yabashi, Y. Tanaka, D. Miwa, M. Ishii, S.Shin and T. Ishikawa: Development of Scanning Tunneling Microscope for In-Situ Experiments with Synchrotron Radiation Hard-X-Ray Microbeam, *J. Synchrotron Rad.*, **13**, 216-220 (2006).
- [6.9-8] 高見和宏、赤井恵、齋藤彰、青野正和、桑原裕司: 独立駆動二探針STMシステムの構築, 精密工学会誌 **72**, 862-866 (2006).
- [6.9-9] T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, M. Aono, A. Saito and Y. Kuwahara: Tunneling-Current-Induced Light Emission from Copper Phthalocyanine Thin Films, *Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 559-562 (2006).
- [6.9-10] 齋藤彰、高橋浩史、高木康多、花井和久、細川博正、中松健一郎、田中義人、三輪大五、矢橋牧名、赤井恵、辛埴、松井真二、石川哲也、桑原裕司、青野正和: 放射光STMによるナノスケールでの表面元素分析, 表面科学 **28**, 453-458 (2007).
- [6.9-11] Y. Oshikane, T. Kataoka, M. Okuda, S. Hara, H. Inoue, M. Nakano: Observation of nanostructure by scanning near-field optical microscope with small sphere probe, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **8**, 181-185 (2007).
- [6.9-12] 井上晴行、片岡俊彦、長尾祥浩、押鐘 寧、中野元博、越智保文、有馬健太、森田瑞穂: レーザ光散乱法によるSiウエハ表面上の極薄酸化膜段差の計測, 精密工学会誌 **72**, 1363-1367(2006).
- [6.9-13] T. Shigetoshi, H. Inoue, T. Kawashima, T. Hirokane, T. Kataoka, M. Morita and K. Arima: Microscratches with Depths of Angstrom Order on Si Wafers Detected by Light Scattering and AFM, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, H206-H209 (2007).
- [6.9-14] K. Inagaki, T. Miyata, K. Endo, K. Hirose and Y. Mori: Differential reflectance spectrum measurement to evaluate defects introduced by wet cleaning process, *Physica B*, **376/377**, 922-925, (2006).
- [6.9-15] K. Arima, J. Katoh and K. Endo: Atomic-scale analysis of hydrogen-terminated Si(110) surfaces after wet cleaning, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6254-6256 (2004).
- [6.9-16] K. Arima, J. Katoh, S. Horie, K. Endo, T. Ono, S. Sugawa, H. Akahori, A. Teramoto, and T. Ohmi: Hydrogen termination of Si(110) surfaces upon wet cleaning revealed by highly-resolved scanning tunneling microscopy, *J. Appl. Phys.*, **98**, 103525 1-8 (2005).
- [6.9-17] K. Arima, H. Kakiuchi, M. Ikeda, K. Endo, M. Morita and Y. Mori: Scanning tunneling microscopy/spectroscopy observation of intrinsic hydrogenated amorphous silicon surface under light irradiation, *Surf. Sci.*, **572**, 449-458 (2003).
- [6.9-18] K. Arima, T. Shigetoshi, H. Kakiuchi and M. Morita: Surface photovoltage measurements of intrinsic hydrogenated amorphous Si films on Si wafers on the nanometer scale, *Physica B*, **376/377**, 893-896 (2006).
- [6.9-19] K. Arima, A. Kubota, H. Mimura, K. Inagaki, K. Endo, Y. Mori and K. Yamauchi: Highly resolved scanning tunneling microscopy study of Si(001) surfaces flattened in aqueous environment, *Surf. Sci.*, **600**, L185-L188 (2006).
- [6.9-20] J. Katoh, K. Arima, A. Kubota, H. Mimura, K. Inagaki, Y. Mori, K. Yamauchi and K. Endo: Atomic-Scale Evaluation of Si(111) Surfaces Finished by the Planarization Process Utilizing SiO₂ Particles Mixed with Water, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G560-G565 (2006).
- [6.9-21] K. Arima, H. Hara, J. Murata, T. Ishida, R. Okamoto, K. Yagi, Y. Sano, H. Mimura and K. Yamauchi: Atomic-scale flattening of SiC surfaces by electroless chemical etching in HF solution with Pt catalyst, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 202106 1-3 (2007).
- [6.9-22] K. Arima, K. Hiwa, R. Nakaoka and M. Morita: Surface Hall Potentiometry for Characterizing Semiconductor Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3601 (2006).