

LABORATORY NEWS

米国コロラド州立大学における  
表面・界面研究

溝川 悠介

大阪府立大学総合科学部計測科学  
〒591 堺市百舌鳥梅町  
(1986年1月10日受理)

Surface and Interface Researches at  
the Colorado State University

Yusuke MIZOKAWA

College of Integrated Arts and Sciences,  
University of Osaka Prefecture  
Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka 591

(Received January 10, 1986)

1984年12月から10ヶ月間、アメリカ・コロラド州立大学(Colorado State University, CSU)に客員研究員として滞在する機会を得た。CSUは西部劇などでおなじみの州都デンバーとワイオミング州のシャイアンのほぼ中間に位置する町フォートコリンズ(人口約7万人)にある。このあたりはロッキー山脈のふもとで文字どおり雄大な自然に囲まれており、近年その豊かな水を利用しHP社、NCR社、IBM社など多くの半導体メーカーの工場が移転してきている。

CSUは1870年に農業単科大学として発足し、いく度か名称を変え1957年に総合大学としてのCSUが確立された。現在は7学部に1100人を越える教授陣と約2万人の学生をかかえており、州立大学として、teaching, researchとともにcommitment to public serviceを3本柱として運営されている。

筆者が滞在した工学部電気工学科(Head prof. C. W. Wilmsen)の教授陣は現在18名で、NSF等からの助成金は3.3億円(79年度)で1研究者あたりの額で全米電気系で第3位を誇っていた。同学科では現在教育研究に立脚した6つのプログラム(1. Solid State Devices and Materials 2. Signals and Systems 3. Computer Systems 4. Electronic Circuits and Systems 5. Electromagnetics and Electromechanics 6. Laser Research)があり、なかでも1, 2に研究の主力がそそがれている。Solid State Devices and Materials部門は、Wilmsenら6人の教授で構成されており高速、高

密度ICおよび光ICデバイスに関する基礎および開発研究が行なわれている。ここでは現在以下の6つのプロジェクト研究がなされている。

1. Modeling of very small electronic devices
2. Mobility of inversion layer electrons
3. MOSFETs on III-V compounds
4. Surface and interface analysis
5. Semiconductor devices
6. Metal silicide films

筆者は、III-V化合物半導体のパッシベーションに関する研究で著名なWilmsen教授のグループに属した。同教授は現在以下のInP関連の研究テーマを2人のresearch associateと4人の大学院生とともにすすめている。

1. Interfacial composition of wet anodized Al films on InP using XPS
2. Traps in deposited SiO<sub>2</sub> using UPS and ELS
3. Electron transport in the inversion layers of Si, InP and InGaAs
4. Composition and traps in chemically etch InP using XPS, UPS and ELS
5. Composition of InP thermal oxides grown in high pressure O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
6. Surface chemistry of β-SiC using AES and XPS

上記のテーマで明らかになることでの表面・界面の研究はデバイスの開発と密接し、C-VやI-V等の電気的測定と電子分光の結果の相関を常に追求している。表面分析装置はPHI社のモデル548 ESCA/Augerで二重収束型CMAを有し、同一チャンバーでUPS, ELS, SIMSも行なえるように改造されており、データの収集および処理はマイコンで自動化されている。

次に最近の二、三の成果を紹介しよう。

1) InP MISFETにおいて不安定なチャネル電流およびチャネル移動度のバラツキが問題となっている。Geibらは、この原因が界面の物理・化学的構造に帰因すると考えSiO<sub>2</sub>/InP系でXPS, UPS, ELSおよび電気的測定(ホール移動度、C-V特性)を行なった。XPSによりSiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InPO<sub>4</sub>(20-40 Å)/InP構造が明らかとなり、さらにUPS, ELSの結果In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の伝導帯がトラップとなることを明らかにした。さらにチャネル移動度は、界面電荷および表面ラフネスによって主として支配されることも明らかにしている。

2) InP MIS構造の最適不活性化絶縁膜形成技術を確認するため、熱酸化、プラズマ酸化、陽極酸化等を種種の条件で試み、酸化膜の構造、成長機構等を系統的に

研究している。新しい試みとしては、 $N_2O$  雰囲気の中でレーザー照射による光励起熱酸化や高圧（酸素や  $H_3PO_4$ ）熱酸化、Al 蒸着 InP の陽極酸化などがある。前者は、III-V 族半導体プロセスでの母体半導体の特性変化やV族元素の界面でのパイルアップを防ぐため  $450^\circ C$  程度以下の低温で膜を作製しようとする試みである。光励起熱酸化 ( $200\sim 400^\circ C$ ) の結果は、膜は  $InPO_4+In_2O_3$  より成り界面は主として  $InPO_4$  より成ることを明らかにした。また高圧熱酸化 ( $450^\circ C$ ) の実験では、バルクの組成は酸素圧 ( $1\sim 150\text{ atm}$ ) にかかわらず  $InPO_4+In_2O_3$  であるが界面組成は酸素圧に大きく依存することが明らかにされた。すなわち、酸素圧  $1\text{ atm}$  の熱酸化では界面は  $InPO_4+In_2O_3+P$  よりなるが  $150\text{ atm}$  では、P のパイルアップはなくなり  $P_2O_5$  に変化する。この結果は熱酸化において In や P の外方向への拡散 (In の拡散が P のそれより十分に速い) は酸素圧に依存しないが、高圧下では酸素の内部への拡散が顕著となり界面にパイルアップした P の酸化反応が起こると説明された。

Al/InP の陽極酸化では、酸化時の光照射の有無や基板 InP のキャリア濃度によって  $Al_2O_3$  と InP の界面に存在する自然酸化膜の挙動が変化することに注目し、酸化の機構や組成と C-V 特性との相関などについて検討をすすめている。

3) 最近、閃亜鉛鉱型の質の良い単結晶  $\beta$ -SiC が CVD 法で作られるようになり、高温用デバイス材料として注目をあつめている。特に一昨年末 “National Review Meeting on Growth and Characterization of SiC and Its Employment in Semiconductor Applications” (Nov. 1984, North Carolina) が開かれたのを機に、 $\beta$ -SiC の基礎および応用研究にはずみがついてきた。Wilmsen は数年前世界で初めて  $\beta$ -SiC の MOS の試作を行なった経緯もあり、今回新たに  $\beta$ -SiC 表面キャラクタリゼーションを研究テーマに設定し、筆者がそれを行なった。試料は NASA の Powell から提供された Si (100) 上に CVD 法でエピタキシャル成長させたものである。XPS, AES の結果は、as-received や as-etched  $\beta$ -SiC 表面はストイキオメトリに近いが、 $Ar^+$  イオン ( $1\sim 2\text{ KeV}$ ) スパッタリングにより Si 過剰表面に変化することが Si/C 比および Si 2p, SiLVV のエネルギーシフトから明らかとなった。また、 $\beta$ -SiC は非常に酸化されにくく初期酸化の状態も、Si では  $SiO_2$  の形成が認められる条件でも、主として選択的に Si への酸素吸着状態とどまっている。しかし、電子ビーム照射下では吸着状態は  $SiO_2$  形成へと進行する。

金-半導体系の界面反応は学問的にも工業的にも興味ある問題で、禁止帯幅  $E_g$  を指標に低温界面反応の有無が整理されてきた。すなわち、CdS ( $E_g=2.4\text{ eV}$ ) より  $E_g$  の小さい半導体では界面反応が起こるが、 $\alpha$ -SiC ( $E_g=2.9\text{ eV}$ ) より  $E_g$  の大きい半導体あるいは絶縁体では起こらないようである。 $\beta$ -SiC は  $E_g=2.3\text{ eV}$  であるが Si と C のボンドの強さは  $\alpha$ -SiC と同程度であり金との低温界面反応が起こるかどうか興味もたれる。我々の予備的実験結果では、Au/ $\beta$ -SiC 系では室温はもとより酸化雰囲気中 ( $300^\circ C$ ,  $O_2$ , 14 時間) でも界面反応や酸化反応は認められなかった。

4) 筆者は日本を離れる前の数ヶ月間ダイヤモンド状炭素膜 (DLC) の XPS によるキャラクタリゼーションを行っていた。それで、CSU においても Wilmsen との共同研究としてその仕事も継続した。特に XPS の CKLL の数値微分スペクトルは、色々な炭素の結合状態 (ダイヤモンド, グラファイト, SiC) で電子線励起 AES スペクトルとよく一致し、炭素の結合状態のフィンガープリントとして利用できることを明らかにした。DLC 膜表面の AES は電子線による損傷のためグラファイト状のスペクトルしか与えないが、XPS の微分スペクトルはダイヤモンドの XPS および AES スペクトルとよく一致した。したがって DLC がダイヤモンド状  $sp^3$  結合をしていることおよび XPS・CKLL スペクトルが非破壊的に炭素の結合状態を反映することが明らかとなった。

CSU での滞在は 10 ヶ月間と短いものではあったが、雄大な自然とともに良き人々に囲まれ貴重な体験をさせていただいた。最後に公私にわたり親切にいただいた prof. Wilmsen, prof. Robinson, prof. Morita, Geib Hwang, Gann 各夫妻および研究室の方々 (写真) に心より感謝致します。

