



紫外光反射法による表面結晶性評価

江上 浩二・津屋 英樹

日本電気(株)基礎研究所 〒213 川崎市宮前区宮崎 4-1-1

近年, Si 半導体結晶の結晶性評価に紫外光反射法(UVR)が注目されている。UVR法は侵入深さが非常に小さく, 表面層を評価できるので, とくに Si 膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下の SOI (Si on insulator) 技術に対する評価手段として重要と考えられる。

UVR法は $2\sim 5.5\text{eV}$ の間の反射率が結晶の不完全性や表面粗さによって変化することに基づいている。1971年には, Kramer が Si のバンド間遷移確率のエネルギー依存性を量子力学を用いて計算し, 非晶質状態では 3.6eV の $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$ 遷移および 4.3eV の X_4-X_1 遷移による二つのピークが反射スペクトルから消失することを示した¹⁾。1974年には, Kühl らが Si の状態(単結晶, 多結晶, 非晶質)に依存して, UV 領域の反射スペクトルが変化することは長距離オーダーの減少によることを示した²⁾。積極的な意味で, UVR法が評価手段として用いられたのは, Duffy らが SOS (Si on sapphire) の結晶性を評価した³⁾のが初めてと思われる。Duffy らは重水素ランプ光源に適切なフィルターを組み合わせて, 波長 $0.40\ \mu\text{m}$ および波長 $0.28\ \mu\text{m}^*$ の紫外光を取り出し⁴⁾, おおのこの波長における反射率を求め, その差を評価の目安とする二波長法を用いた。この方法は表面の結晶性および表面粗さが反射率差に反映しているもので, SOS における微小双晶密度と反射率差との相関性を明らかにした。さらに, 荻野らも同様な手段により SOS の評価を行なっている⁵⁾。

反射率の値を評価の目安とするとき, Kramers-Kronig 法のようにスペクトル全体を解析し, 光学定数を求める場合と特定波長での反射率で結晶性を評価する場合が考えられる。特定波長での反射率を使う場合には, Duffy らのような巧みな方法が必要である。すなわち, 図1に Si のバンド構造⁶⁾を示したように, 3.1eV の波長 $0.40\ \mu\text{m}$ の光はあまり結晶性に依存しない k 空間で $(0\ 0\ 0)$ の遷移を励起し, 4.4eV の波長 $0.28\ \mu\text{m}$ の光は結晶性

に依存する k 空間で $(1\ 0\ 0)$ の遷移を励起させるというものである。伊藤らも, 波長 $0.330\ \mu\text{m}$ および $0.275\ \mu\text{m}^*$ の紫外光を用い, その反射率差によってイオン打込み層の再結晶化過程を評価し, 後方散乱法による評価結果とよく一致することを報告している⁷⁾。

UVR法は短波長の光を用いるため, 試料の表面粗さにも敏感で, 散乱効果のため反射率が減少する。従来, あまり表面粗さの効果について検討されてなかったが, 結晶性に対応した表面粗さを導入すると感度が上昇する UVR 法の応用例を紹介する⁸⁾。前にも述べたように, UV 領域の反射率は Si 結晶の不完全性およびその表面粗さに依存して減少する。まず, 表面粗さの効果について説明する。表面粗さを表わすパラメータとして rms roughness σ を用いると, 粗表面での反射率 R_s と完全鏡面での反射率 R_0 との関係は $R_s = R_0 \cdot \exp(-4\pi\sigma^2/\lambda^2)$ と表わされる⁹⁾。 λ は光の波長である。この式は完全導体, 垂直入射の場合に当てはまるが, 近似として紫外線で Si 表面を評価する場合にも有効である。この関係は波長が短くなるに従って反射率が急減することを意味し, たとえば, $\sigma = 100\ \text{\AA}$, $\lambda = 0.28\ \mu\text{m}$ のとき, 反射率は完全鏡面に比べて約 18% も減少する。

次に, Si 結晶の不完全性と反射率減少の相関を調べたところ, 多結晶 Si 膜でも, その表面が鏡面で結晶粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のとき, UV 領域における反射スペクトルは単結晶 Si で得られるスペクトルとほとんど一致することがわかった。しかしながら, SOS においては若干の減少が見られ, 詳しく検討したところ, 両面鏡面サファイア基板の片面に Si をエピタキシャル成長させた試料の表面側の反射率は裏面から見た界面側の反射率よりも小さかった。これは, 通常の SOS においては表面側の結晶性のほうが界面側より良好であるにもかかわらず, 表面側の反射率が小さいのは表面粗さによるものであることを意味している。SOS のような高密度の結晶欠陥 ($10^8/\text{cm}^2$) を含む単結晶膜でも, その表面が鏡面であれば, 単結晶 Si と同じ反射スペクトルを示すことが実験的にも見いだされた。

* これら二波長の値は直接 $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$, X_4-X_1 の level の値を示しているものではなく, 実験上見られる反射ピークの位置を参考にして決められたものである。

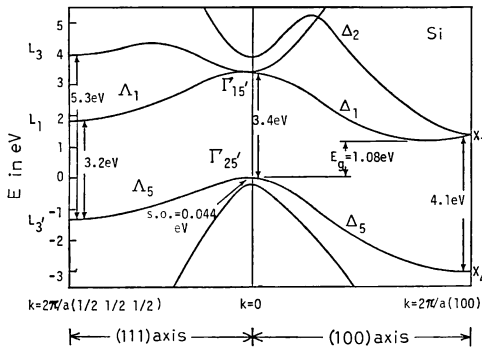


図 1 Si のバンド構造

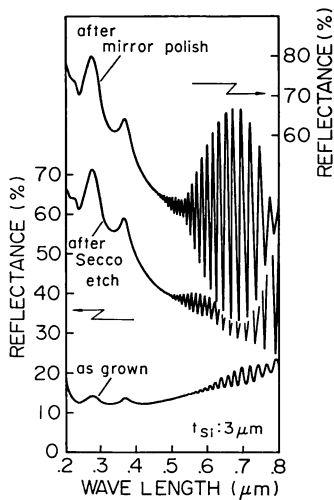


図 2 各プロセスにおける反射スペクトル

そこで、SOS 以外に、最近新しい材料として注目されている Si/MgO·Al₂O₃/SiO₂/Si 構造¹⁰⁾の結晶性評価について紹介する。SOS や上記の構造におけるヘテロエピタキシャル成長した単結晶 Si 膜には結晶欠陥が含まれ、かつ、特有な表面粗さが存在している。第1のプロセスで、成長後に存在している Si 膜の表面粗さをケミカルメカニカルポリシングで取り除き、表面を鏡面加工した。このポリシングでは欠陥が導入されないことを熱処理を用いた OSF(oxidation induced stacking fault)法で確認した。第2のプロセスで、表面層の結晶欠陥のみを選択的に化学エッチングし、蝕像を形成する。本試料に対しては Secco etchant を用い、15秒間の処理で欠陥起因の表面粗さを形成した。成長後の表面粗さは数百 Å 程度、ポリシング後は stylus 法の検出限界 (10~20 Å) 以下で、Secco etching 後は 60~50 Å 程度で、エッチング時間とともに増加する。

Secco etching 後、反射スペクトルを測定し、二波長

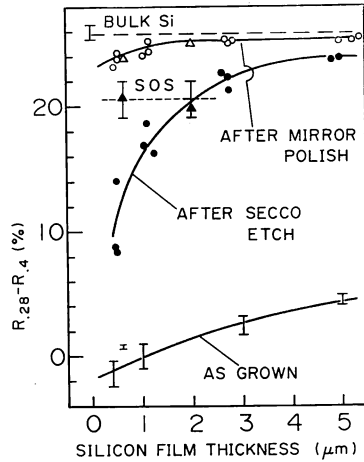


図 3 反射率差の膜厚依存性

○(O)は Si on spinel/SiO₂/Si のデータ、△(Δ)は SOS のデータ。

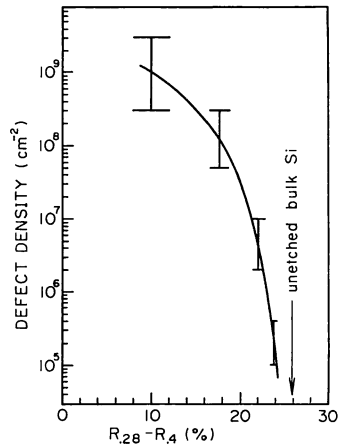


図 4 結晶欠陥密度と反射率差との関係

法により、波長 0.40 μm と 0.28 μm の反射率差を求め、Si 膜厚依存性をまとめた。反射スペクトル測定には、直径 2 インチのウェハが測定可能な反射光学系ユニットを設置した分光計 (島津製 UV-365) を用い、波長 0.20~0.80 μm の範囲のスペクトルを測定した。図 2 は各プロセスでの反射スペクトルを示している。図 3 は二波長法の反射率差の Si 膜厚依存性を示している。本試料においては、表面の結晶性 (本来の結晶欠陥およびその密度に依存している) が表面粗さとして置き換えられ、反射率差の減少として高感度に測定された。Si 膜厚 0.4~5 μm の試料表面層の結晶欠陥は積層欠陥と転位で、密度は 10⁹~10⁵/cm² であった。欠陥密度と反射率差との相関をまとめると、図 4 のようになり、Si 膜表面の欠陥密度 (これは結晶の不完全性を示す) を数え

上げなくとも、反射率差の減少を測定すれば結晶性の程度を知ることが可能になった。図4は一定エッチング条件下で得られた検量線で、エッチング時間の増加とともに、表面粗さも増加するので、検量線は変化する。さらに、図3、図4から Si/MgO·Al₂O₃/SiO₂/Si の結晶性に関して、Si 膜厚 2μm 以上では SOS よりも良好であることが予測された。

以上のような、結晶性に対応した表面粗さを導入すると感度が上昇する UVR 法は、Si 半導体だけでなく他の化合物半導体等への広い応用範囲が考えられる。また、純粋に結晶格子の長距離オーダーの消失による反射率の減少を利用した UVR 法は非晶質から結晶状態への変化を評価する場合に最適であると考えられる。UVR 法は光学定数を求めるエリプソ法と異なり特定波長の反射率の値から結晶性を評価できるという特徴を有していると思われる。

文 献

- 1) B. Kramer: Phys. Status Solidi (b), **47** (1971) 501.
- 2) Ch. Kühl, H. Schlötterer and F. Schwidofsky: J. Electrochem. Soc., **121** (1974) 1496.
- 3) M. T. Duffy, J. F. Cofboy, G. W. Cullen, R. T. Smith, R. A. Soltis, G. Harbeke and J. R. Sandercock: J. Cryst. Growth, **58** (1982) 10.
- 4) G. Harbeke, E. Meier, J. R. Sandercock, M. Tgetgel, M. T. Duffy and R. A. Soltis: RCA Rev., **44** (1983) 19.
- 5) 荻野正信, 見方裕一, 松村 誉, 前口賢二: 第44回応用物理学会学術講演会, 27 a-M-5 (1983).
- 6) *American Institute of Physics Handbook*, ed. D. E. Gray (McGraw-Hill Book Co., 1972) Sect. 9, p. 58.
- 7) T. Itoh and H. Takai: J. Electrochem. Soc., **130** (1983) 2047.
- 8) 江上浩二, 三上雅生, 浜口恒夫, 木村正和, 津屋英樹: 第31回応用物理学関係連合講演会, 31 a-T-5 (1984).
- 9) H. E. Bennett and J. O. Porteus: J. Opt. Soc. Am., **51** (1961) 123.
- 10) Y. Hokari, M. Mikami, K. Egami, H. Tsuya and M. Kanamori: *Proc. the IEEE Int. Electron Devices Meeting*, Washington, D. C. (1983) p. 368.

(1984年8月2日受理)