

埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法による
シリコン表面水素化物の構造と化学反応性
に関する研究

野田英之

博士 (理学)

総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成 12 年度
(2000)

埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法によるシリコン表面水素化物
の構造と化学反応性に関する研究

野田英之

平成 12 年度
(2000)

博士論文の要旨

シリコン(Si)表面と原子状水素との化学反応に関する研究は、表面科学の分野だけでなく、半導体プロセス技術においても重要なテーマであり、多大な興味注がれている。赤外吸収分光法(IR)は、これまで SiH_n 吸着種の同定と水素吸着した表面構造の解析に貢献してきた。しかしながら、 H/Si(100) 表面上の SiH_2 の振動ピークの帰属や、 Si(111)-7x7 表面の水素吸着サイトの同定、水素吸着構造に関しての議論では、未だ研究者の間で統一見解が得られておらず、未解決な問題が多い。

Siデバイス技術の分野では、水素はSi表面のパッシベーション効果を有することや、化学的気相堆積薄膜成長における反応前駆体を形成することなどが知られている。原子分解能での表面制御が望まれる近年では、水素による原子層レベルでのエッチング反応の研究もTPD(昇温脱離法)やSTM(走査型トンネル顕微鏡)により展開されている。エッチング過程を調べる方法として、IR法は最も有力な手法であると思われるが、水素エッチング反応をIR法により丁寧に調べた例はない。

埋め込み金属層(BML)Si基板を用いた赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)は、表面 SiH_n 伸縮振動の高感度、高分解能測定はさることながら、Si結晶自身の吸収の影響を回避でき、従来のIR法では測定困難であった 1000 cm^{-1} 以下の指紋領域に現れる SiH_n の変角振動や横揺れ振動の測定においても高感度、高分解能測定ができるという利点を持つ。また、光学系の構成が単純なことから、真空槽内での表面反応のその場観察に適した測定手法の一つといえる。

本研究では、 CoSi_2 のBML基板($\text{Si/CoSi}_2/\text{Si}$)を用いたBML-IRRAS法により、 H/Si(100) と H/Si(111) 表面の SiH_n 変角振動と伸縮振動の高感度・高分解能スペクトルの、良好なS/Nでのその場観察に初めて成功し、水素吸着構造、昇温水素脱離機構、水素エッチング初期段階の反応機構などを解明した。

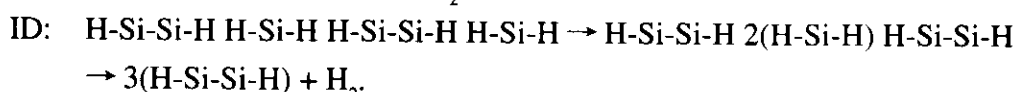
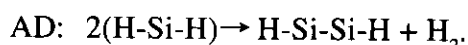
1. Si(100) 表面上 SiH_2 の振動ピークの帰属とこれらの熱分解機構

初めに、超高真空中に存在する残留 H_2O が、 Si(100)-2x1 清浄表面に対して極度に敏感であり、予期せぬ Si-OH 伸縮(820 cm^{-1})と SiH 伸縮(2082 cm^{-1})振動ピークを生み、 H/Si(100) 表面上のIRRASスペクトルを歪ませることを突き止めた。我々は、以下に述べる方法でこの問題を克服した。1100 Kの熱フラッシングによるSi表面の清浄化後、直ちに温度降下させ、650 K付近で原子状重水素を5000 L($1\text{L}=1\times 10^{-6}\text{ Torr s}$)ドーズし、 D/Si(100)-2x1 表面を作成する。 D/Si(100)-2x1 表面はパッシベーション効果を発揮し、水素ドーズを行う基板設定温度まで下げる時間過程において、残留 H_2O の影響を防ぐことができる。この重水素終端

表面に水素をドーズすることにより、重水素と水素は交換反応を起こし、残留 H₂O の影響をほとんど受けずに、表面は水素で置換される。このようにして、変角振動領域を含む広い波数範囲でベースライン歪みのないスペクトルを得ることに成功した。

これによって、H/Si(100)-1x1、-3x1 表面の IRRAS 測定において、902 と 913 cm⁻¹ を中心にスプリットした SiH₂ はさみ振動モードが初めて観測された。この2つのピークは、それぞれ孤立した dihydride(ID) と隣接 dihydride(AD) のはさみ振動モードに帰属された。また、IRRAS スペクトルの温度依存性から、未だ統一見解が得られていない SiH₂ 伸縮振動モードの帰属を行った。Chabal ら [Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055] により報告されている弱い 2090 cm⁻¹ ピークは ID の対称伸縮振動、また、Dumas ら [Surf. Sci. **269/270** (1992) 867] により報告されている 2107 cm⁻¹ ピークは AD の対称伸縮振動に帰属された。

さらに、AD が ID よりも熱的に不安定であることを発見し、AD、ID 共に、隣り合った2つの dihydride から水素原子を奪いあって、水素分子脱離が起これり、coupled monohydride を生成するという以下のような昇温水素脱離機構を提案した。



2. 水素による Si 表面のエッチング初期反応の観察

Si(100) と (111) 表面への原子状水素による初期エッチング反応を理解する上で、SiH₂ はさみ振動 (ID_{sci}: 902 cm⁻¹、AD_{sci}: 913 cm⁻¹) と SiH₃ 対称、非対称変角振動モード (T_{sd}: 860 cm⁻¹、T_{dd}: 940 cm⁻¹) の高分解能 BML-IRRAS 観察が、非常に重要であることを立証した。

Si(100)系では、300 L 程度の比較的低い水素ドーズ領域からエッチング反応が観測された。AD_{sci} ピークの面積強度がほぼ飽和すると同時に T_{sd} ピークが現れ、ドーズ量の増加に伴い、その面積強度が増加する。このことから、Si-Si バックボンドの破断に隣接 dihydride 構造が大きく寄与していることがわかった。また、これはドーズ量増加により、3つ以上並んだ隣接 dihydride 構造を形成するよりも、dihydride のバックボンドをさらに一本破断して trihydride を形成する方がエネルギー的に優位な反応であることを意味している。

Si(111)系では、70 L 程度の水素ドーズにより、adatom の2つのバックボンドは容易に切断され、T_{sd} ピークが指し示す、[111] 方向に立った adatom trihydride が形成されることがわかった。また、10000 L 以上の高水素ドーズにより、C_{3v} 回転軸が [111] 方向に対して著しく傾いた tilted-trihydride の存在を示す T_{dd} ピークが現れることから、rest-atom 層の初期エッチング反応が明瞭に観測された。本研究から、Si-Si バックボンドの歪みがエッチング反応に大きく寄与すること

がわかった。

3. H/Si(111)表面上 SiH の吸着サイトの同定

Si(111)-7x7表面におけるサブモノレイヤーレベルの水素被覆において、2070と2074 cm^{-1} を中心にスプリットしたSiH伸縮振動ピークが明瞭に観測された。ここでは、2つのピークが示す monohydride の吸着サイトについて、過去のSTM結果を参照し、IRRAS スペクトルの水素ドーズ量依存性を調べることで検討を行った。

0.4モノレイヤー程度で水素被覆した7x7表面上の2つのSiH伸縮振動ピーク(2070と2074 cm^{-1})の各面積強度と、高温下での高水素ドーズにより得られたH/Si(111)-1x1表面上の2080 cm^{-1} ピークの面積強度との比較から、存在しうる吸着サイト数を見積もり、我々は低波数側の2070 cm^{-1} ピークを adatom-monohydride に、2074 cm^{-1} ピークを rest-atom-monohydride に起因するSiH伸縮振動モードに帰属した。

Abstract

Interactions of hydrogen with Si surfaces have attracted much interest in the fields of surface science and semiconductor process technology. Infrared (IR) absorption spectroscopy has contributed to identification of the chemical species on the hydrogen-adsorbed Si surfaces (H/Si) and elucidation of their structures and reactivities. Despite extensive IR studies of H/Si systems, however, many fundamental problems remain unsettled. For instance, with SiH₂ on H/Si(100) surfaces, no clear assignments have been reported. On H/Si(111) surfaces, the identification of H-chemisorption sites and surface structures modified by exposing H atoms are still controversial.

In terms of Si device technologies, H plays important roles in the passivation effects and in several chemical-vapor-deposition reactions. Recently, many studies by temperature-programmed desorption (TPD) and scanning tunneling microscopy (STM) have been focussed on the etching reaction involving H atoms adsorbed on Si surfaces because clarifying the H-etching process is considered to be important in future nanoproceses. Although IR is one of the most powerful techniques for observing how the etching reaction proceeds, very few reports on it have been published to date.

IR reflection absorption spectroscopy using buried metal layer (BML) substrates (BML-IRRAS) has an advantage in that it supplies spectra with high-sensitivity and high-resolution for SiH_n bending and wagging vibrations, which appear in the so-called fingerprint region, <1000 cm⁻¹ as well as the SiH_n stretching vibration, without being influenced by Si lattice absorption. It is worth noting that BML-IRRAS is one of the most useful techniques for *in-situ* monitoring of the semiconductor surface reactions in the ultra-high vacuum (UHV) chamber, due to its simplicity of optical arrangements.

In this work, we made use of BML-IRRAS method successfully for *in situ* monitoring the SiH_n bending and stretching vibrational spectra with the H-adsorbed Si surfaces, and identified the structures of H-chemisorbed Si(100) and (111) surfaces. The mecha-

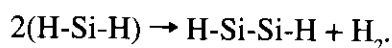
nisms of the thermal decomposition of Si hydride species and the initial stage of H-etching reactions were also investigated for the first time by IR.

1. Assignments of bending and stretching vibrational spectra and mechanisms of the thermal decomposition of SiH₂ on Si(100) surfaces

First, we proposed and used a deuterium (D) passivation technique in this study, because the clean Si(100)-2x1 surface was found to be extremely reactive with respect to residual water. Without this technique, the bending vibration spectra of H/Si(100) surface suffered from a significant baseline distortion by appearance of unexpected Si-OH (820 cm⁻¹) and SiH (2082 cm⁻¹) stretching vibration peaks. The D-passivation was done by exposing the Si(100)-2x1 clean surface to about 5000 L (1L=1x10⁻⁶ Torr s) of D₂ which was cracked by a candescent W-filament at 650 K just after the sample surface cleaning at 1020 K. Then the surface D atoms were replaced by H atoms after stabilization of substrate temperature at a certain prescribed value. It was thus possible to obtain a wide-range spectrum covering the bending region without baseline fluctuations.

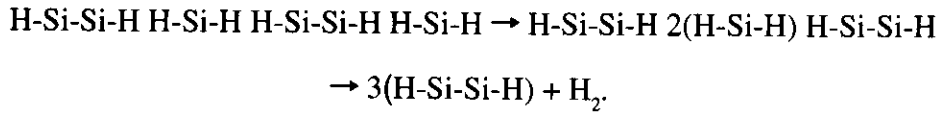
On both H/Si(100)-1x1 and -3x1 surfaces, splitting of the SiH₂ bend scissors into two peaks at 902 and 913 cm⁻¹ was clearly observed for the first time, and the peaks were assigned to isolated dihydride (ID_{sci}) and adjacent dihydride (AD_{sci}), respectively. The observed differences in the dependence on annealing temperature showed that the small peak near 2090 cm⁻¹, reported by Chabal et al. [Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055], and the 2107 cm⁻¹ peak, reported by Dumas et al. [Surf. Sci. **269/270** (1992) 867], were assignable to the symmetric stretching mode of ID and AD, respectively.

Furthermore, it was found that AD is slightly less stable than ID and that both AD and ID produce coupled monohydride by thermal decomposition. AD can easily generate coupled monohydride by thermal decomposition via second-order kinetics:



Since surface H atoms migrate at elevated temperatures, the thermal reaction of ID may generate coupled monohydride by decomposition reaction accompanied by the rearrange-

ment of H:



2. Initial stage of H-etching of Si surfaces

The SiH₂ bend scissors (ID_{sci} : 902 cm⁻¹ and/or AD_{sci} : 913 cm⁻¹) and SiH₃ symmetric and degenerate deformation (T_{sd} : 860 cm⁻¹, T_{dd} : 940 cm⁻¹) modes were successfully observed as a clear indicators of the initial stage of the etching reactions. On the Si(100) surface, the H-exposure dependence of these peaks indicated that the etching reaction started in the relatively low-exposure region of ≥ 300 L. Since the increase of T_{sd} and the saturation of the AD_{sci} occurred in almost the same H-exposure region, it was found that the AD is the precursor to the trihydride formation by breaking the Si back bonds. This means that the formation of trihydride is energetically more favorable than that of higher ($n \geq 3$) neighboring dihydrides.

On the Si(111) surface, on the other hand, it was found that the adatom's two back bonds are easily broken and that vertical adatom trihydride giving the T_{sd} peak was generated at H-exposure of ≥ 70 L. Adding to this dominant reaction, the etching of the rest-atom was clearly observed at H-exposures higher than 10000 L, and tilted trihydrides giving the T_{dd} peak were formed on the 1x1 layer. Our result suggests that the strain energy of adatom's three back bonds leads to the hydrogenation reaction of the two back bonds easily. Additionally, it can be understood that the back bonds of the rest-atom layer are strong against the attack of H atoms because the back bond of the rest-atom is not strained.

3. Identification of H-chemisorption sites observed by SiH stretching modes on H/Si(111) surface

The splitting of the SiH stretching vibration peaks into two distinct peaks at 2070 and 2074 cm⁻¹ was observed in very low H-coverage region. In this work, we tried to identify the H-chemisorption sites from the IR data and the reported STM data.

The surface H-coverage and adsorption-temperature dependence showed that the 2070 and 2074 cm^{-1} peaks are assigned to the stretching modes of adatom and rest-atom monohydrides on the 7×7 structure, respectively.

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 水素吸着 Si 表面に関するこれまでの知見	3
1.3 本論文の構成	7
参考文献	8
第2章 埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収 分光法	11
2.1 はじめに	11
2.2 従来の振動分光法と埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法	12
2.3 本研究で用いた実験装置	16
2.4 Si/CoSi ₂ /Si-BML 構造について	18
2.4.1 BML 構造の作成法と表面処理	18
2.4.2 界面の評価	21
2.5 まとめ	27
参考文献	28
第3章 原子状水素吸着実験について	29
3.1 はじめに	29
3.2 Si(100)清浄表面の汚染とその回避法	30
3.2.1 水素吸着実験の測定手順	30
3.2.2 超高真空中に残留する H ₂ O の影響	31
3.2.3 重水素終端法	34

3.4	まとめ	36
	参考文献	37

第4章 Si(100)表面上 SiH₂ の振動ピークの 帰属とこれらの熱分解機構.....39

4.1	はじめに	39
4.2	実験方法について	40
4.3	H/Si(100)表面の伸縮振動と変角振動スペクトル	40
4.3.1	H/Si(100)-3x1、1x1 表面の比較	40
4.3.2	振動ピークの帰属	43
4.3.3	1x1 表面のアニール温度依存性と熱分解機構	47
4.4	まとめ	52
	参考文献	53

第5章 水素による Si 表面の初期エッチング 反応初期段階の観察.....55

5.1	はじめに	55
5.2	実験方法について	56
5.3	Si(100)表面	57
5.4	Si(111)表面	61
5.4.1	Adatom 層の水素エッチング	61
5.4.2	Rest-atom 層の水素エッチング	64
5.5	まとめ	69
	参考文献	70

第6章 H/Si(111)-7x7 表面上の SiH 伸縮振動71

6.1	はじめに	71
6.2	7x7 表面上の SiH 伸縮振動ピーク	72
6.3	吸着サイトの同定	76
6.4	まとめ	78

参考文献	79
第 7 章 結論	81
謝辭	85
研究業績	87

第1章

序論

1.1 本研究の背景と目的

1.2 水素吸着 Si 表面に関するこれまでの知見

1.3 本論文の構成

参考文献

1.1 本研究の背景と目的

シリコン(Si)表面上に吸着した水素の化学反応や構造解析に関する研究がスタートしてから、既に30年程の歳月が流れている[1-39]。

表面化学の観点から、Si清浄表面に、タングステンフィラメント加熱源を用いて原子状水素を解離吸着させた最も単純なSi表面と水素の系を扱うことで、半導体表面と吸着種との基本的な表面反応ダイナミクスと水素吸着表面の構造を解明する研究から端を発し[1-13,15-17, 25,28]、80年代中期から、水素吸着表面がSi表面の酸化に対してパッシベーション効果を有することや、水素原子が化学的気相堆積法(CVD)の薄膜成長における反応前駆体として働くなどの理由から、半導体デバイス技術における水素処理の重要性を主張する研究が盛んになった[14,18,19,22,23,29,35,37]。また、80年代後半から、弗酸系溶液処理によりSi表面がフッ素ではなく水素で終端されることが明らかになり[22]、90年初頭には、理想的なH/Si(111)1x1表面を得る技術がほぼ確立された[23,24]。これによって、MOSトランジスタのゲート酸化膜の極薄化に伴う酸化膜形成前の初期表面として、原子レベルで平坦な界面制御を行う目的で、水素終端処理Si表面が期待され

るようになってきている。さらに、原子分解能での表面制御が望まれる近年では、原子状水素による原子層レベルのエッチング反応の研究も展開されている[25,29,31]。

しかしながら、膨大な研究報告があるにも関わらず、現在に至っても、Si表面と水素の化学反応や構造解析に関する研究が活発化している状況が伺える。

研究がスタートした当初から現在に至るまで、電子エネルギー損失分光法(EELS)や[1,2,6,10,11,12,38]、赤外吸収分光法(IR)[4,5,7-9,13,14,18,19,23,24,30,33,34,36,37,39]により表面SiH_n種を、低速電子線回折(LEED)[3,13]や反射高速電子線回折(RHEED)[15,17]により水素吸着が引き起こす表面構造変化を、また昇温脱離法(TPD)[16,20,21,25,28,31]により基板温度に依存する水素分子脱離過程を観察することで、水素吸着Si表面(H/Si)の構造や化学反応性を調べられてきた。90年代に入ると、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、原子1つ1つを実空間で観察する研究[26,27,29,32,35]が活発化し、それともなって、従来研究と異なった見解やさらに新しい知見が報告されるようになってきた。このような背景から、従来の研究において未解決で統一見解が得られていない問題を、多くの蓄積されたデータをもとに再解明する必要性が生じている。さらに着手すべき課題が、未だ数多く残されていることが浮き彫りとなってきている。

ここで、振動分光研究の観点から、未解決な問題と着手すべき課題をリストアップしてみる。

1. H/Si(100)表面上のSiH₂ (dihydride)の振動ピークの帰属は、研究者の間で統一されていない。
2. H/Si(111)表面上のSiH_n振動ピークに関する帰属は行われているが、吸着サイトの同定と表面構造の議論があいまいである。
3. 水素による原子層レベルでのエッチング反応過程を調べる方法として、振動分光法は最も有力な手法の一つであると思われるが、水素エッチング反応を振動分光法により調べた例はない。

本研究では、我々のグループが開発を手がけたCoSi₂の埋め込み金属層基板(Si/CoSi₂/Si)を用いた赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)[33,34,36]により、SiH_n伸縮振動だけでなく、従来のIR法では測定困難であった1000 cm⁻¹以下の指紋領域に現れるSiH_n変角振動の高感度、高分解能スペクトルを測定し、解析することで、上記した未解決な問題と、水素エッチング反応に関する検討を行うことを目的とする。

1.2 水素吸着 Si 表面に関するこれまでの知見

本節では、H/Si 表面に関する過去の知見を要約する。特に、本論文を理解するために、超高真空(UHV)下での原子状水素ドーズにより形成される H/Si(100)、H/Si(111) 表面の構造について述べる。

Si(100)

Si(100)の再構成(清浄)表面は、図 1-1 に示す 2x1 のダイマー構造を取ることが 40 年程前から既に明らかになっている[40]。この表面に原子状水素を飽和吸着させると、図 1-2 に示すような、主に 3 種類の表面構造を取ることが知られている [9,13,29]。

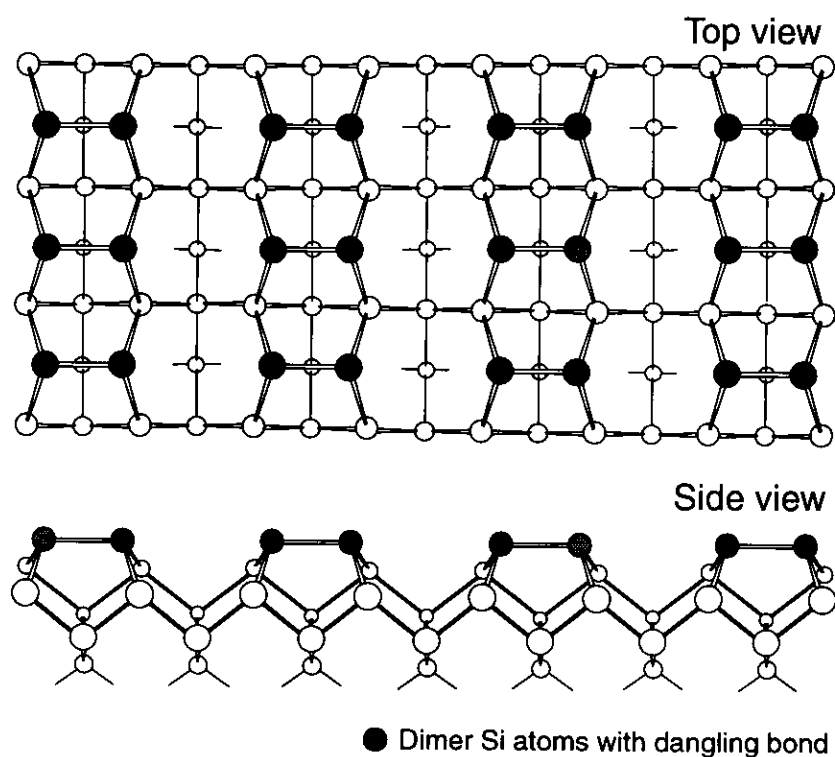
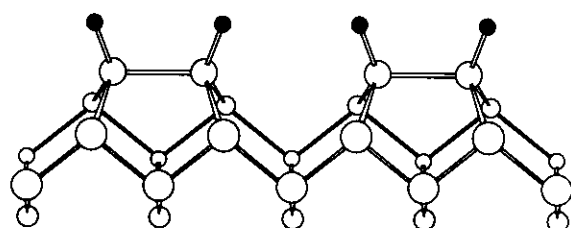
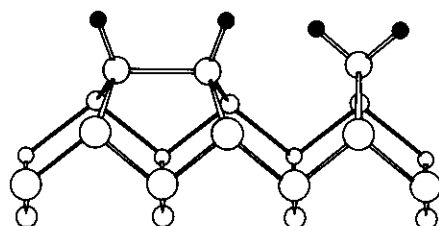


図 1-1. Si(100)-2x1 の再構成(清浄)表面 Si(100)の清浄表面では、ダングリングボンドを減らし、エネルギー的に安定化するために、表面 Si 原子が二つの対(ダイマー)を形成する。

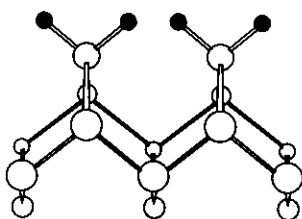
吸着構造は水素ドーズ時の基板温度に大きく左右され、基板温度 650 K 付近では、清浄表面に存在するダングリングボンドのみを水素が終端する H/Si(100)-2x1 表面を形成する。400 K 付近では、coupled monohydride と dihydride が交互に並ん



H/Si(100)-2x1 (~650 K)
(coupled monohydride phase)



H/Si(100)-3x1 (~400 K)
(alternating coupled monohydride and dihydride phase)



H/Si(100)-1x1 (~RT)
(dihydride phase)

○ Silicon
● Hydrogen

図1-2. Si(100)-2x1 清浄表面への水素吸着により得られる3種類の水素終端構造 Si(100)表面では、原子状水素吸着時の基板温度の違いで、図に示すような異なった表面形態をとる。ただし、H/Si(100)-1x1 構造については、別名 disordered な 3x1 構造とも呼ばれ、完全な dihydride 終端表面は得られないことが知られている。

だ3倍周期のH/Si(100)-3x1構造を形成する。室温付近の吸着構造については、電子線回折では1x1パターンが観測されることから、dihydride相の表面として図1-2に図示したが、実際には、coupled monohydrideも混在したdisorderedな3x1構造を取ることが、ChabalとRaghavachari[13]により明らかにされ、既に周知となっている。さらに、室温では、初期エッチング反応も起こっており、Si-Siバックボンド破断で形成されたtrihydrideが表面に若干存在することも知られている[20,25,29]。

一方、室温で形成されたH/Si(100)表面のTPD測定[20,25,28,31]では、高温側から β_1 、 β_2 、 β_3 と呼ばれる水素分子脱離に由来する3つのピークが観測され、それぞれ約760 K、630 K、450 Kにピーク中心を持つ。 β_1 はcoupled monohydrideからの、 β_2 はdihydrideからの、 β_3 ピークはtrihydrideからの水素分子脱離に起因するものであると報告されている[25]。このことから、trihydride < dihydride < monohydrideの順に熱的に安定であることが理解できる。また、室温で形成された1x1:H表面のアニールによる熱分解から、2x1:H表面への構造転移が可能であることが知られている。しかしながら、そのメカニズムについての議論も未だ統一されておらず、新しい報告が後をたたない。

Si(111)

Si(100)と異なり、Si(111)の再構成表面の正確な構造はその複雑さから長い間不明であった。Takayanagiら[41]が、透過電子線回折(TED)パターンを詳細に解析して提唱したDimer-Adatom-Stacking Fault(DAS)モデルが、その後のTrompら[42]の走査型トンネル顕微鏡(STM)観察により、正確な再構成表面であると認められたのはごく最近の1986年のことである。Si(111)-7x7清浄表面のDAS構造の模式図を図1-3に示す。

7x7清浄表面と水素の化学反応について、1970年初頭にIbachとRowe[1]のEELSの研究から始まり、振動分光に関してはDASモデルが把握される以前の研究報告が多い[1,2,6,7,8]。特に、構造モデルの不明確さから表面に存在するSiH_n種とその吸着サイト、さらに吸着構造の同定は不明瞭なままである。

近年のSTM観察により、0.4モノレイヤー以下の水素被覆量では、7x7ユニットセル中に存在する、12個のadatomダンダリングボンド、6個のrest-atomダンダリングボンド、1個のcorner hole-atomダンダリングボンドのいずれかに水素が吸着したDAS構造を保ったH/Si(111)-7x7構造を取ることが報告されている[26,27,35]。しかしながら、それ以上の水素ドーズにより形成される表面構造は、Si(100)系と異なり複雑で、明確な吸着構造の定義ができないままである。

室温で形成された H/Si(111)表面の TPD 測定[16,21,28]では、H/Si(100)系と同様、高温側から β_1 、 β_2 、 β_3 と呼ばれる3つのピークが観測され、trihydride < dihydride < monohydrideの順に熱的に安定であることは報告されている。しかしながら熱分解機構については、水素脱離前後の表面をしっかりと把握する必要があるため、現時点では、明確なメカニズムが提唱されていないと言える。

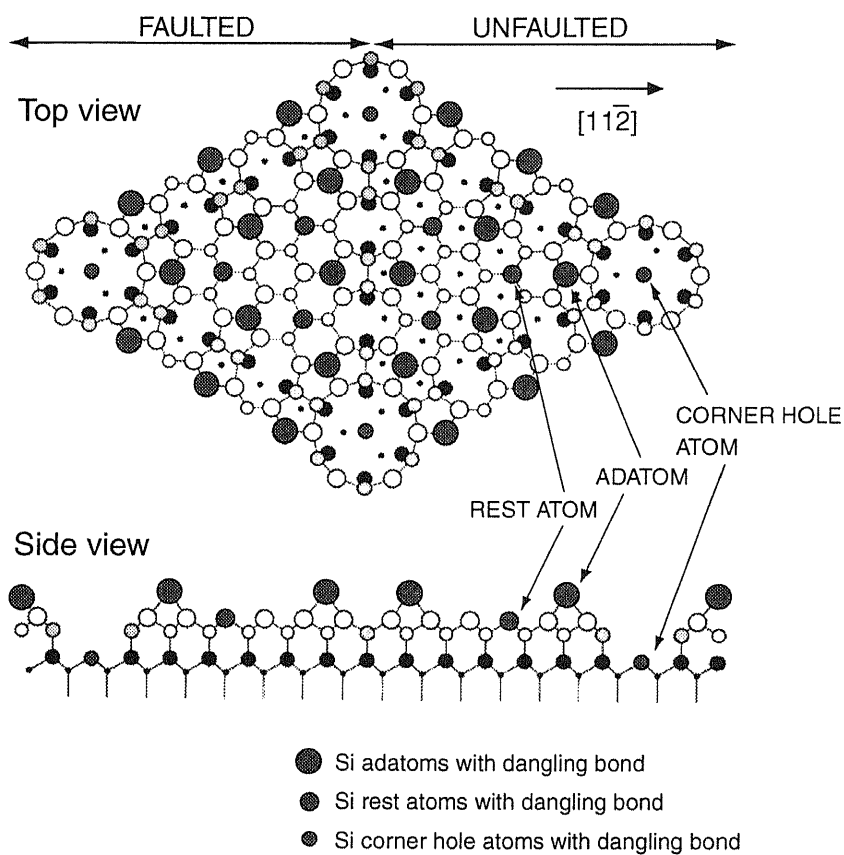


図 1-3. Si(111)-7x7 再構成(清浄)表面の DAS(dimer-adatom-stacking fault)構造
 1985年に Takayanagi ら[41]が、透過電子線回折パターンを詳細に解析して提唱した Si(111)の清浄表面構造であり、その後、STM や LEED 等の研究により、正しいモデルとして認められた。清浄表面の 7x7 ユニットセル中に、計 19 個のダングリングボンドが存在する。

1.3 本論文の構成

本論文は全7章より構成される。

第2章では、埋め込み金属層基板-赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の特徴とその長所について述べる。次に、実際に本研究で用いたUHV使用のその場観察-BML-IRRASの装置構成について、Si/CoSi₂/Si-BML基板の評価を行った結果について述べる。

第3章では、Si(100)表面への水素吸着実験におけるUHV中の残留H₂Oの影響について述べ、その影響を回避し、良好なH/Si(100)表面のIRRASスペクトルを得るために考案した重水素終端法について述べる。

第4章では、第3章で述べた重水素終端法を用いて、H/Si(100)-1x1、-3x1表面のIRRASスペクトルを測定した結果について述べる。さらに、IRRASスペクトルの温度依存性から、変角振動と伸縮振動ピークの解析、およびdihydrideからの昇温水素脱離機構について検討した。

第5章では、水素によるSi(100)とSi(111)表面のエッチング反応の初期段階を、水素ドーズ量増加によるSi-Siバックボンド破断反応という観点から調べた結果について述べる。

第6章では、サブモノレイヤーレベルで水素を被覆させたH/Si(111)-7x7表面のIRRASスペクトルで観測されたSiH伸縮振動ピークについて検討した。

第7章では、本論文全体を総括した。

参考文献

- [1] H. Ibach, J. E. Rowe, *Surf. Sci.* **43** (1974) 481.
- [2] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, D. Bruchmann, *Solid-State Commun.* **38** (1981) 1155.
- [3] E. G. McRae, C. W. Caldwell, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1632.
- [4] T. S. Shi, S. N. Sahu, G. S. Oehrlein, A. Hiraki, J. W. Corbett, *Phys. Stat. Sol.* **74** (1982) 329.
- [5] M. Cardona, *Phys. Stat. Sol.* **118** (1983) 463.
- [6] H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 7429.
- [7] Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1850.
- [8] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, S. B. Christman, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4472.
- [9] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 282.
- [10] J. A. Schaefer, F. Stucki, J. A. Anderson, G. J. Lapeyre, W. Gopel, *Surf. Sci.* **140** (1984) 207.
- [11] H. Frioitzhem, U. Kohler, H. Lammering, *Surf. Sci.* **149** (1985) 537.
- [12] M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi, *Surf. Sci.* **158** (1985) 422.
- [13] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1055.
- [14] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A 7** (1985) 2104.
- [15] A. Ichimiya, S. Mizuno, *Surf. Sci.* **191** (1987) 765.
- [16] B. G. Koehler, C. H. Mak, D. A. Arthur, P. A. Coon, S. M. George, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1709.
- [17] N. Ohse, K. Yagi, *Surf. Sci.* **217** (1989) 430.
- [18] U. Jansson, K. J. Uram, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 7978.

- [19] K. J. Uram, U. Jansson, *J. Vac. Sci. & Technol. B* **7** (1989) 1176.
- [20] S. M. Gates, R. R. Kunz, C. M. Greenlief, *Surf. Sci.* **207** (1989) 364.
- [21] C. M. Greenlief, S. M. Gates, P. A. Holbert, *Chem. Phys. Lett.* **159** (1989) 202.
- [22] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 504.
- [23] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 656.
- [24] S. Watanabe, N. Nakayama, T. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1458.
- [25] C. C. Cheng, J. T. Yates, Jr., *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4041.
- [26] K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1816.
- [27] J. J. Boland, *Surf. Sci.* **244** (1991) 1.
- [28] S. F. Shane, K. W. Kolasinski, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1520.
- [29] J. J. Boland, *Surf. Sci.* **261** (1992) 17.
- [30] P. Dumas, Y. J. Chabal, P. Jakob, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 867.
- [31] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, Y. Liu, A. Morris, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 7038.
- [32] Y. Wei, L. Li, I. S. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1818.
- [33] A. Yoshigoe, K. Mase, Y. Tsusaka, T. Urisu, Y. Kobayashi, T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2364.
- [34] A. Yoshigoe, M. Nagasono, K. Mase, T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 6894.
- [35] D. Rogers, T. Tiedje, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 13227.
- [36] Y. Kobayashi, T. Ogino, *Surf. Sci.* **368** (1996) 102.
- [37] S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 5965.
- [38] F. S. Tautz, J. A. Schaefer, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6636.
- [39] S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2423.
- [40] R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 917.
- [41] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *J. Vac. Sci. & Technol.*

A 3 (1985) 1502.

[42] R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Science* **234** (1986) 304.

第2章

埋め込み金属層基板 - 赤外反射 吸収分光法

- 2.1 はじめに
- 2.2 従来の振動分光法と埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法
- 2.3 本研究で用いた実験装置
- 2.4 Si/CoSi₂/Si-BML 構造について
 - 2.4.1 BML 構造の作成法と表面処理
 - 2.4.2 界面の評価
- 2.5 まとめ
- 参考文献

2.1 はじめに

本章では、本研究で用いた埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法(Buried Metal Layer-Infrared Reflection Absorption Spectroscopy: BML-IRRAS)について、従来の振動分光法と比較することで、その有用性と特徴を述べる。

さらに、実際に我々が用いたその場観察-BML-IRRAS 装置、Si/CoSi₂/Si-BML 基板の試料作成法、表面処理法、BML 基板の表面・界面構造について述べる。

2.2 従来の振動分光法と埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法

図2-1に単結晶Si表面水素化物の研究に用いられる各種振動分光法の比較図を示す。各種方法で観察可能な波数範囲を横軸に、検出感度を縦軸にとった比較図である。また、報告されているそれぞれの手法の波数分解能も図中に示した。

EELS[1,2]は、他のIR法と比較して、全ての SiH_n 振動が現れる波数領域を網羅でき、検出感度も高いが、波数分解能の点で1桁以上劣っている。また、超高真空の条件や磁場の影響を受けやすいために、 10^{-6} - 10^{-2} Torrの雰囲気下で行われることの多い半導体プロセスのその場観察モニターとして用いるのは困難である。

Si表面水素化物の振動分光研究の中で、最も代表的なIR法は、図2-2に示すSi結晶内の内部多重反射(Attenuated Total Reflection: ATR)[3,4]を利用したものであろう。IR法の中では、最も検出感度の高い、なおかつ高分解能な手法である。図2-1でEELSが最も検出感度が高いと述べたが、多重反射の回数を稼ぐことでEELS以上の高感度検出も可能である。s偏向とp偏向のスペクトル解析により、吸着分子の配向を議論でき、詳細な表面の情報を得ることができる。しかしながら、非常に長いパスで赤外光は、Siバルク内を全反射しながら通過するため、Si結晶自身の吸収(マルチフォノン)の影響を避けられないという欠点があり伸縮振動領域のみの観察となる。最近では、Ge上にSiをエピタキシャル成長させた基板を用いることで、波数下限界をGeのマルチフォノン吸収が現れる 700 cm^{-1} まで拡大させた例もある[5]。また、装置上の観点から見ると、基板内に赤外光を導入する光学配置は非常に難しい。

本研究で用いた手法である埋め込み金属層基板 - 赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)を図2-3に示す。様々なBML構造形成手法が提案されたが[6]、現段階で最も確立されているのは、Siウェハーに Co^+ をイオン注入法により、ある深さ位置に均一に打ち込み、その後アニールを施すことで、 $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -BML構造を形成する手法である[6,7]。我々も図2-3に示したイオン注入で形成した $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -BML基板を用いた。赤外波長よりも十分に薄い表面Si層の下の金属シリサイド層で赤外光を反射させることにより、Si結晶自身の吸収の影響を受けず、伸縮振動領域から指紋領域(SiH_n 変角、ワギング振動)に及ぶ全ての波数領域を網羅することができる(図2-1)。検出感度では、EELSやATRに劣るが、サブモノレイヤーレベルの吸着種による振動を十分に感知できる。また、BML-IRRASは、光学配置が簡便であるため真空槽内での半導体プロセスのその場観察に最も適した手法である。さらに、入射角度と表面Si層の膜厚を制御することにより、様々な偏向特性が得られ、表面選択則から吸着分子の同定を議論できる。図2-4に小林らの計算による局所電場強度の赤外光入射角度と表面Si層膜厚との関係を示す[8]。

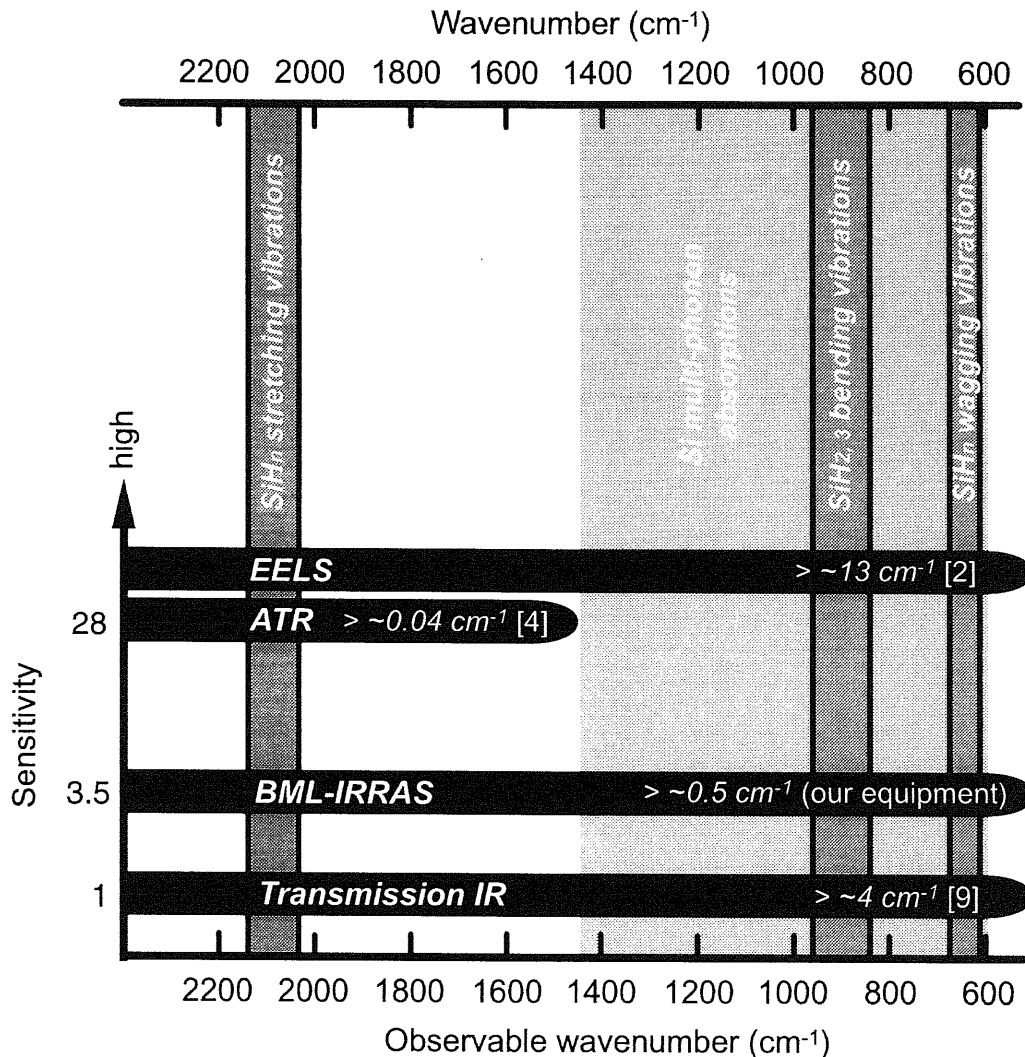


図2-1. 単結晶Si表面水素化物の研究に用いられる各種振動分光法の比較

各手法で観察可能な波数範囲を横軸に、検出感度を縦軸にとった、比較図である。また、それぞれの手法の波数分解能も図中に示した。EELSは、他のIR法と比較して、すべてのSiH_n振動の波数範囲を網羅でき、検出感度も高いが、波数分解能の点で、一桁以上劣っている。一方、ATR法は最も検出感度の高いIR法であるが、図中で示したSiのマルチフォノン吸収の影響を受け、1400 cm⁻¹以下の波数領域では、検出感度が著しく低下し、変角振動領域を観察することができない。BML-IRRASは、EELSと同様に、波数限界はなく分解能も高いが、検出感度の点で、ATR法に若干劣る。透過IR法では、検出感度が一番の問題となる。また、上図のEELS, ATR, BML-IRRAS法では、サブモノレイヤーの吸着原子に対して検出可能である。最近では、透過IR法においても、赤外光の入射角度のコントロールにより高感度検出が可能であることが報告されている。

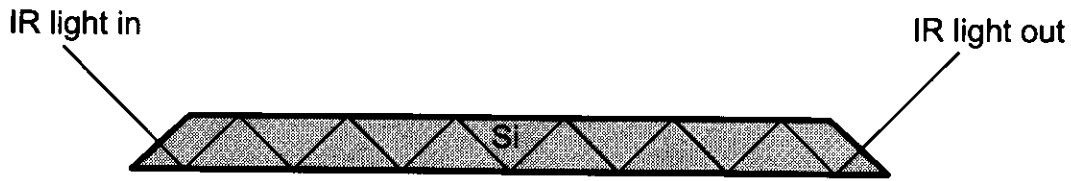


図2-2. 内部多重反射FT-IR(ATR or MIR)法 Si表面水素化物の振動分光研究の中で、最も代表的なIR法であり、最も表面検出感度の高い、なおかつ高分解能な手法である。s-偏向とp-偏向のスペクトル解析により、詳細な表面情報を得ることができる。しかしながら、非常に長いパスで赤外光は、Siバルク内を全反射しながら通過するため、Si結晶自身のマルチフォノン吸収の影響をさげられないという欠点があり、伸縮振動領域のみの観察となる。最近では、Ge上にSiをエピタキシャル成長させた基板を用いることで、波数下限界をGeのマルチフォノン吸収が現れる 700 cm^{-1} まで拡大させた例もある。

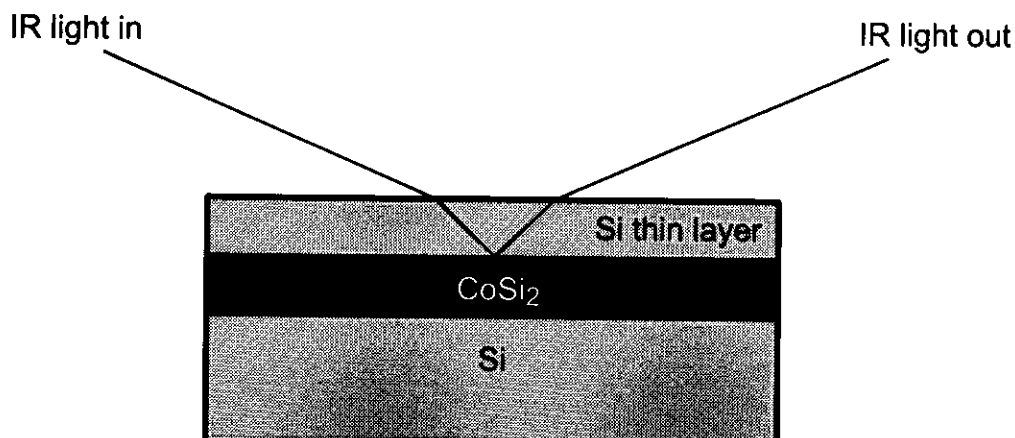


図2-3. 埋め込み金属層基板-赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS) 本研究で用いた手法である。Siウェハーに、 Co^+ をイオン注入法により、ある深さ位置に均一に打ち込み、その後アニールを施すことで、Si/ CoSi_2 /Siというサンドウィッチ構造を形成させる。この中間金属シリサイド層で赤外光を反射させることにより、Si結晶自身の吸収の影響を受けず、高感度検出、さらに、伸縮振動から指紋領域におよぶすべての領域を網羅することができる。

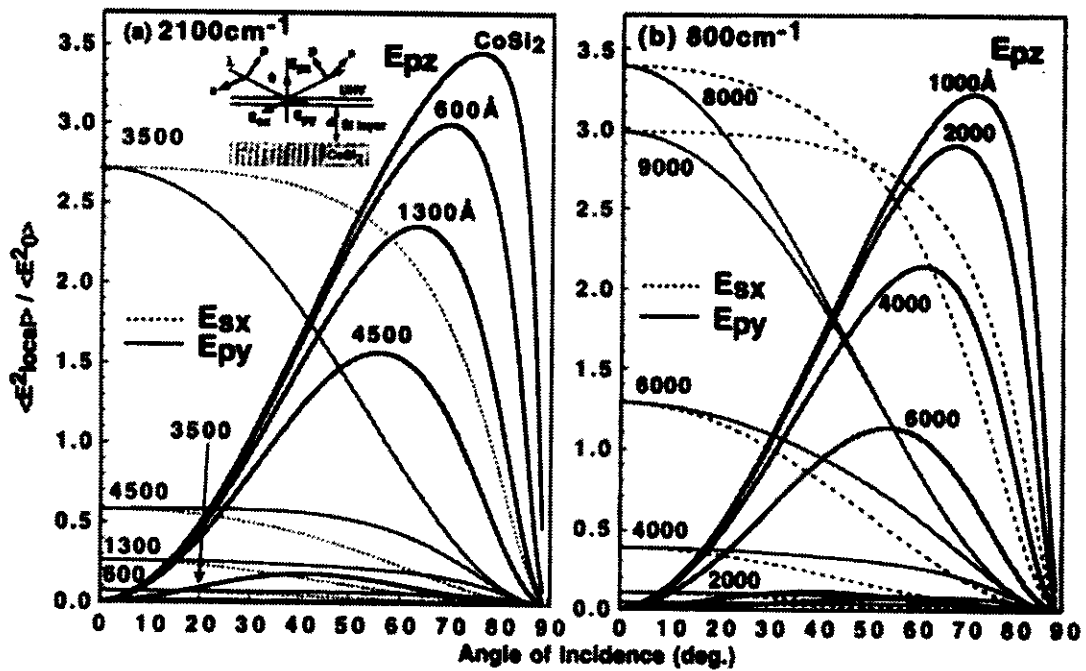
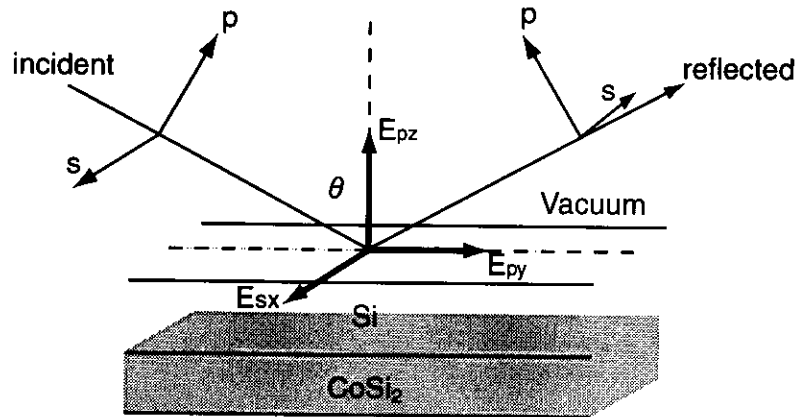


図2-4. 局所電場強度の赤外光入射角度と表面Si層膜厚との関係 3層構造モデル(真空/Si/CoSi₂)における局所電場強度計算であり、(a)は、SiH_n伸縮振動領域近傍の 2100 cm^{-1} について、(b)では、SiH₂、SiH₃変角振動領域近傍の 800 cm^{-1} についての結果である。表面Si層膜厚を薄くし、入射角度を 80° 付近に設定することにより、基板に対して垂直方向に立ったdipolemomentを持つオシレータだけを高感度に検出することができる。文献[8]

フレネル解析を用いた3層モデル(真空/Si/CoSi₂)における電場強度計算であり、(a)は SiH_n 伸縮振動領域近傍の 2100 cm⁻¹ について、(b)は SiH₂、SiH₃ 変角振動領域近傍の 800 cm⁻¹ についての結果である。表面 Si 層を比較的薄くし(100 nm 程度)、赤外光の入射角度を 80° 付近に設定することで、金属表面の IRRAS と同様な表面選択則が得られ、基板に対して垂直に dipole-moment を持つ吸着分子のみを検出することができる。また、表面 Si 層を厚くし、入射角度を小さくとることで、横方向の電場も検出できるようになるのが図 2-4 からわかる。

最後に、透過型 IR は最も基本的な手法であるが、これまで検出感度の低さが問題となっていた。ポーラス Si 上の SiH_n 吸着種の検出に以前よく用いられてきたが、近年、Brewster 角付近で赤外光を基板に入射させることで高感度検出が可能であるという報告があり見直されてきている[9,10]。

2.3 本研究で用いた実験装置

図 2-5 に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。本装置は、超高真空(UHV)使用であり、図に示したその場観察-IRRAS 装置が備わった反応チャンバー以外に、試料導入チャンバーを含め、トランスファーロードによりサンプル移動可能な3つの UHV チャンバーで装置全体が構成されている。詳細は文献[11]を参照していただきたい。

図 2-5 の反応チャンバーは、500 l/sec のターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)で排気し、到達真空度は 2×10^{-10} Torr である。図に示すように、分析装置として、IRRAS だけでなく、表面構造変化をその場観察するための RHEED と真空チャンバーの残留ガスモニターとしての四重極質量分析計(Q-mass)も備えている。

IRRAS システムは、マイケルソン干渉型フーリエ分光器(FT-IR; JEOL JIR-7000)と赤外光を p 偏向にするためのワイヤーグリッド(KRS-5)型の偏光子、赤外光を真空チャンバー内に導入し、検出器まで導くための2つの光学ミラーボックス、水銀カドミウムテルル(Mercury Cadmium Telluride; HgCd_xTe_{1-x}) MCT 検出器から構成されており、その光学系は乾燥空気と液体窒素によって常にパージしている。また、赤外光は ZnSe 窓を通して反応槽に導入される。基板に対する入射角は、82.5° であり、基板に対して垂直に dipole-moment を持つ吸着分子のみを検出する(図 2-4)。

RHEED システムは、電子銃の部分を実時 150 l/sec の TMP と RP で排気することで、ガスを流しながらのその場観察が可能となっている。

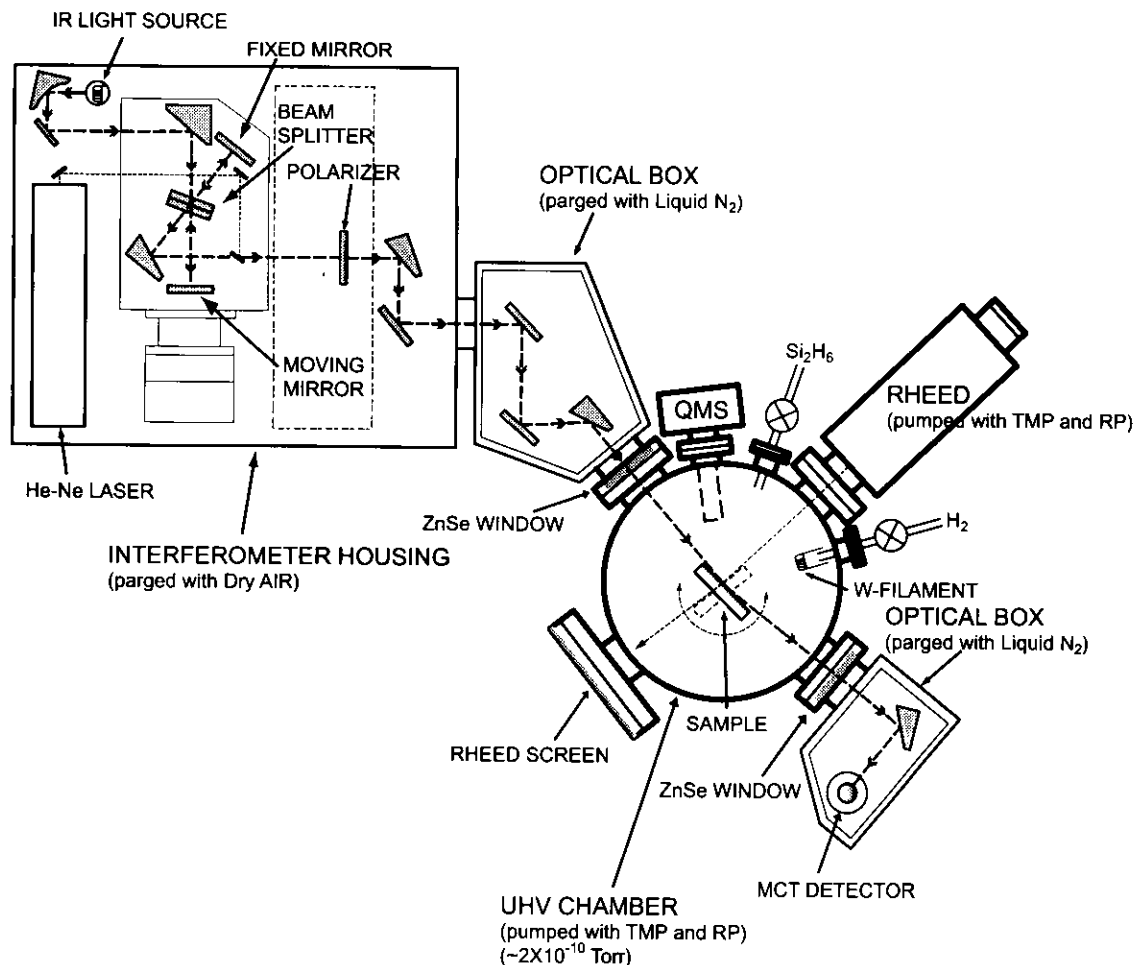


図2-5. その場観察-IRRAS装置とその周辺装置の概略図

本装置は、IRRASの光学系とRHEEDとQ-massを備えたUHVチャンバーで構成されている。赤外光のサンプルへの入射角は $82.5\sim 85^\circ$ であり、 $14\times 14\text{ mm}^2$ のサンプル上全ての領域の情報を検出している。サンプルホルダーは図に示すように回転、さらに面内回転可能であり、RHEEDにより表面周期構造の変化を随時観察できるようになっている。Modified Shiraki法による溶液処理を施したサンプルの真空中でのサーマルクリーニング、 Si_2H_6 によるホモエピタキシャル成長も本チャンバーにて行う。基板加熱はサンプルホルダーに取り付けられたPBNヒータにて、サンプル裏面から行えるようになっている。

次にサンプルホルダー周辺について述べる。サンプルホルダー及び加熱される各部分には、モリブデン(Mo)、タンタル、インコネルなどの高融点材料を用いている。サンプルホルダーにセットされるサンプルの大きさは約 $14\times 14\text{ mm}^2$ である。マニピュレータには、サンプルホルダーの回転とさらに面内回転機構が備わっており、RHEED観察やIRRAS測定において、高い操作性を持っている。基板加熱は、裏面にセットされたセラミックヒータ(Pyrolytic Graphaite/Pyrolytic Boron Nitride Ceramic Heater; PBN)への通電によって行われる。基板温度のコントロール

はこの電流制御で行うが、同じく基板裏面にセットされた Re-W 熱電対でモニターした値をフィードバックして電流値の調整を行う機構である。基板温度は、熱電対表示の値にパイロメータを用いた表面温度の測定を加え、温度校正をはかった。基板全体の温度分布をパイロメータで測定したところ、基板中心とエッジの間で、870 Kで40 Kの温度差があった。入射角が大きいことから、IRRAS測定は、全ての基板領域の情報を検出しており、解析には、この基板温度分布を考慮する必要がある。

また、本チャンバー内でサンプルの表面処理行程に必要なサーマルクリーニングとエピタキシャル成長を行うため、 Si_2H_6 ガスの供給システムも備わっている。水素ガス供給システムについては、原子状水素を生成するために、2000 K以上に加熱可能なスパイラル上のタングステンフィラメントが反応チャンバー内の水素ガス供給口に取り付けられている。

2.4 Si/CoSi₂/Si-BML 基板について

2.4.1 BML 構造の作成法と表面処理

図2-6に、イオン注入法を用いたSi/CoSi₂/Si-BML構造の作成行程と表面処理工程の手順を示す。Si(100)では、200 KeVのCo⁺イオンを1 cm²あたり3.0x10¹⁷個を、Si(111)では、195KeVのCo⁺イオンを1 cm²あたり2.5x10¹⁷個、ミラー処理されたSiウェハー表面に基板温度673 Kで注入する。その後、970 Kで2時間、1170 Kで30分の2段階アニール処理を施し、BML構造を形成する。ここまでの行程を米国SPIRE社で行ったものを、東レリサーチセンターから購入した。

アニール後の試料表面は、イオン注入のダメージを若干受けているため、ガスソースMBE(Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー)によるSiエピタキシャル層の形成を行う必要がある。基板洗浄処理手順と熱によるSiガスソースMBEの実験条件は、Si(100)-2x1、Si(111)-7x7表面ともに同様である。

14x14 mm²に切り出したBML基板を以下に示すModified Shiraki法[12]によって洗浄した。

1. アセトンで5分間超音波洗浄
2. 純水で洗浄

3. メタノールで5分間超音波洗浄
4. 純水で洗浄
5. 5% HF で30秒エッチング(自然酸化膜と表面不純物の除去)

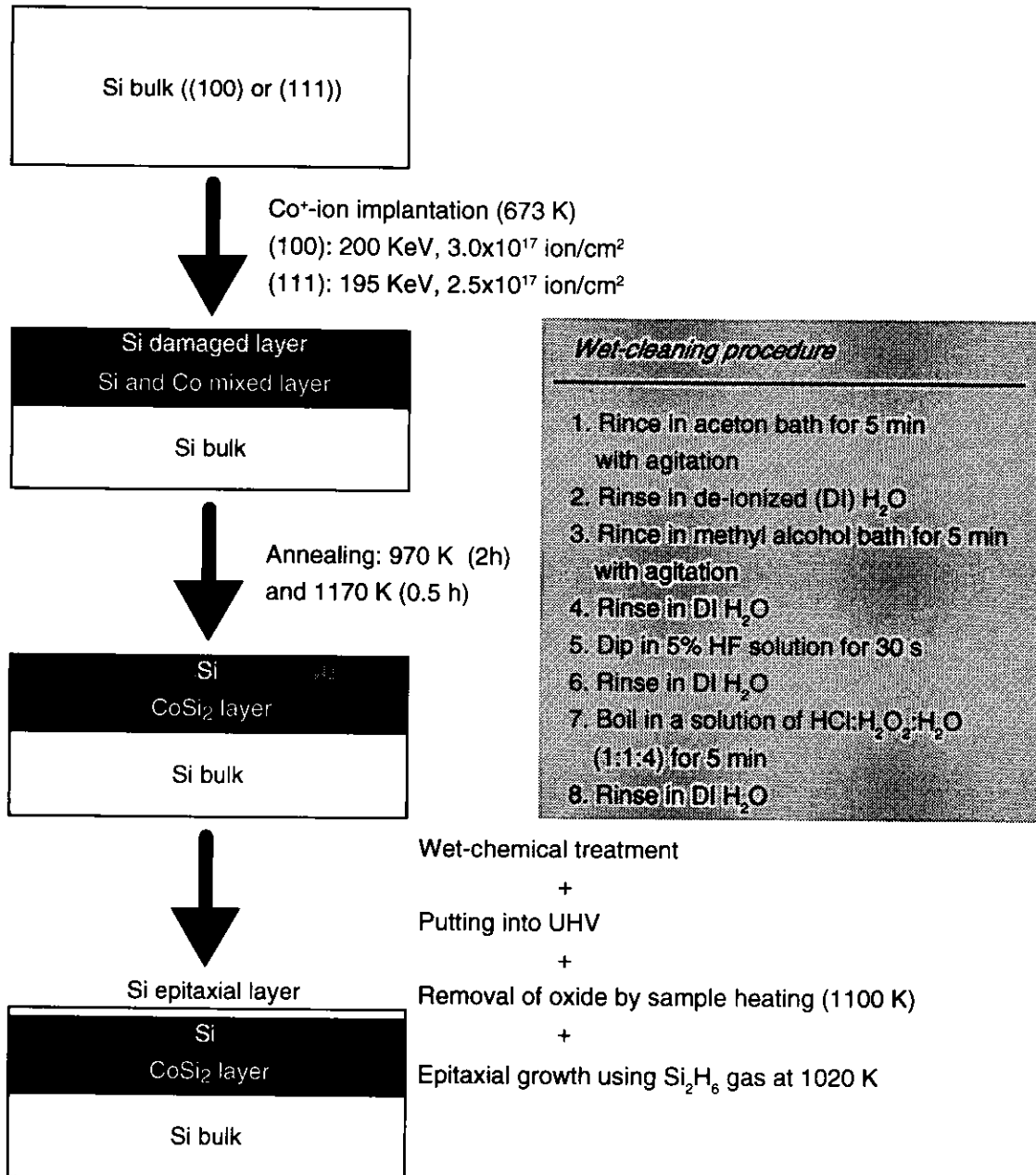


図2-6. Si/CoSi₂/Si-BML構造の作製と表面処理行程

6. 純水で洗浄

7. $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$ で5分間煮沸 (酸化被膜の形成)

8. 純水で洗浄

上記行程後、単結晶 Si 表面を持つ BML 基板は薄い酸化膜で覆われている。洗浄した BML 基板を Mo 製サンプルホルダーに取り付け、図2-5のチャンバー内で加熱洗浄する。920 Kで、サンプルホルダーの枯らしを目的とし一昼夜真空中で加熱した後、 5.0×10^{-9} Torrを越えないようにしながら1100 Kまで加熱する。これにより表面の酸化膜が熱脱離によって除去され、Si表面の再構成を示す RHEED パターンが観察される。しかし、大部分の基板で多結晶構造を示すスポットパターンが重なって観測され、この表面ダメージを回復させるため、加熱洗浄後、 Si_2H_6 ガスを用いた熱による Si ガスソース MBE によって表面が平坦かつ清浄な Si(100)- 2×1 、Si(111)- 7×7 表面を作成した。

図2-7にエピタキシャル成長後の BML 基板清浄表面の RHEED パターンを示す。(a)は、 $[110]$ 方向にに沿って電子線を入射した時の Si(100)-BML 基板表面の RHEED 像である。(b)は、 $[11\bar{2}]$ 方向にに沿って電子線を入射した時の Si(111)-BML 基板表面の RHEED 像である。(a)、(b)ともに、1100 Kでのサンプルフラッシング後に基板温度 1020 K で Si_2H_6 を $30000 \text{ L}(1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \cdot 30 \text{ sec})$ ドーズして得たホ

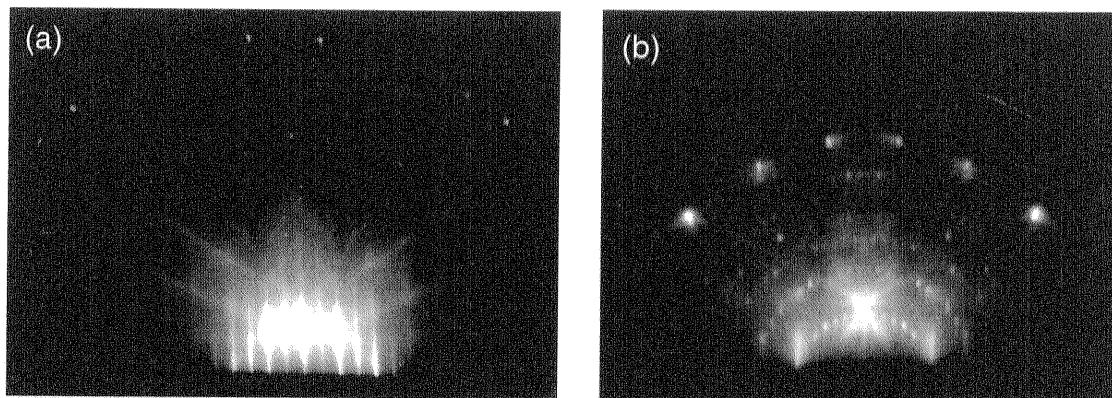


図2-7. Si_2H_6 によるエピタキシャル成長後の BML 基板清浄表面の RHEED パターン

(a)は、 $[110]$ 方向にに沿って電子線を入射した時の Si(100)-BML 基板表面の RHEED 像である。(b)は、 $[11\bar{2}]$ 方向にに沿って電子線を入射した時の Si(111)-BML 基板表面の RHEED 像である。(a)、(b)ともに、1100 Kでのサンプルフラッシング後に基板温度 1020 K で Si_2H_6 を $30000 \text{ L}(1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \cdot 30 \text{ sec})$ ドーズして得たホモエピタキシャル成長表面である。Si 単結晶の清浄表面と比べても遜色ない綺麗な 2×1 、 7×7 パターンが得られている。

モエピタキシャル成長表面である。Si単結晶の清浄表面と比べても遜色ない綺麗な2x1、7x7パターンが得られているのがわかる。

2.4.2 界面の評価

2.2で述べたように、BML基板の表面Si層の膜厚制御が高感度測定を行うために重要となる。また、Co原子の表面偏斥があってはならない。ここでは、今回用いたBML基板の界面構造の評価を行った。

図2-8に、走査型電子顕微鏡(SEM)による典型的なBML構造の断面観察例を示す。(a)はSi(100)-BML基板のエピタキシャル成長前、(b)は基板温度1020 Kで Si_2H_6 を30000 L (1×10^{-3} Torr · 30 sec)ドーズしたエピタキシャル成長後の界面構造を示

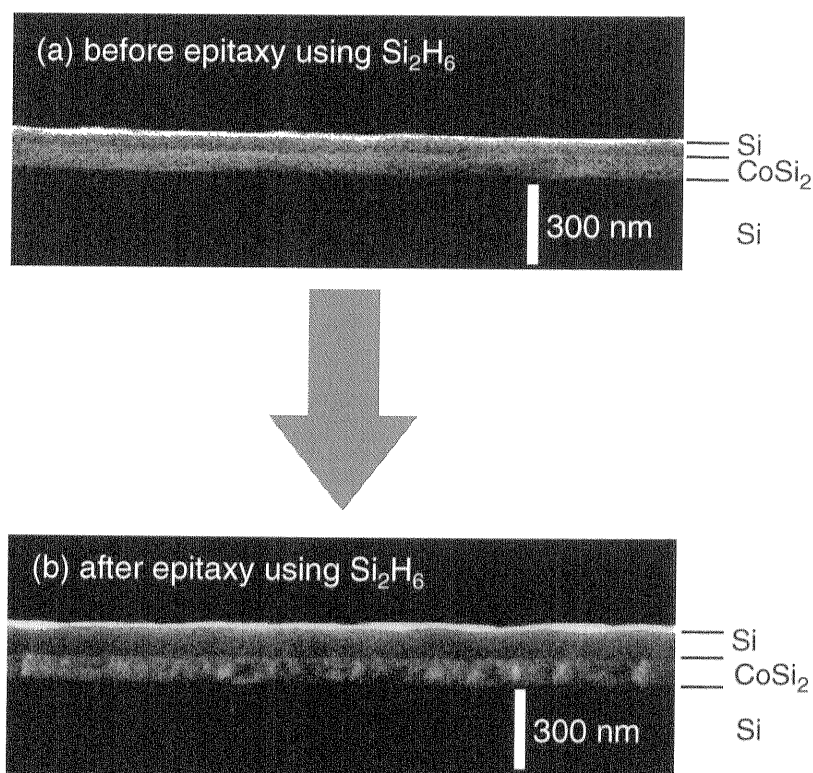


図2-8. Si(100)/ CoSi_2 /Si(100)-BML基板の断面SEM像 (a)は、エピタキシャル成長前、(b)は基板温度1020 Kで Si_2H_6 を30000 L (1×10^{-3} Torr · 30 sec)ドーズしたエピタキシャル成長後の界面構造を示している。成長前50 nm程の膜厚であった表面Si層が成長後では100 nm程になっている。

している。SEM観察から、Si層とCoSi₂層がしっかりと分離されて観測されているのがわかる。図2-8から、成長前50 nm程の膜厚であったSi表面層が成長後では、100 nm程度になっていることがわかる。

次に、ラザフォード後方散乱法(RBS)を用いて、定量的に表面Si層の膜厚と、Co原子の表面層への偏斥を調べた。RBSとは、H⁺、He⁺あるいはα粒子のような軽いイオンをMeV程度の高エネルギーに加速し、固体に入射して固体を構成する原子核によりラザフォード広角散乱されたイオンのエネルギー分析をすることにより、固体中に含まれる原子の組成、深さプロファイル等の情報を得るものである[13]。

図2-9と2-10にエピタキシャル成長後のSi(100)-、Si(111)-BML基板のRBSスペクトルを示す。RBS測定は、豊田中央研究所の許斐一郎博士に行っていた。入射エネルギー2 MeVのHe⁺ランダム入射で、散乱角135°で検出した。図2-9と図2-10の(a)の○は実測値を示しており、点線は、(b)のBML層構造を仮定した時に得られるRBSシミュレーションの結果である。最も高エネルギー側に現れている山が、CoSi₂層からのCo原子に起因する後方散乱ピークであり、次の山が表面Si層からのSi原子に起因する後方散乱ピークを示している。図2-9、2-10(a)の表面Si層とCoSi₂層の境界にあるCo原子の散乱エネルギー値が、層構造を仮定したRBSシミュレーションのエネルギー値と一致していることから、表面Si層へのCoの偏斥は、全く起こっていないと考えられる。

次に、表面Si層の膜厚を求める。コンピュータによるRBSシミュレーションを用いて(b)より求められるが、(a)のRBSスペクトルの実測値の値から第一次近似で計算することができる。まず、Si原子のRBS装置パラメータを用いて、単位長さあたりのエネルギー損失量を示す阻止能(Se (eV/atoms/cm²))を求める必要がある。Si原子のRBS装置パラメータを用いて、

$$\frac{1}{Se} = \frac{1}{S_{low}} + \frac{1}{S_{high}} \quad (1)$$

$$S_{low} = A_1 \times E_1^{A_2} \quad (2)$$

$$S_{high} = \left(\frac{A_3}{E_1/1000} \right) \ln \left(1 + \frac{A_4}{E_1/1000} + \frac{A_5 \times E_1}{1000} \right) \quad (3)$$

$$\text{Si; } A_1=2.1, A_2=0.65, A_3=49.34, A_4=1.788, A_5=4.133$$

$$E_1=2,000,000 \text{ eV (He}^+ \text{ 入射エネルギー)}$$

で求められる。

上式から、Si原子の阻止能は47.9 (eV/atoms/cm²)となった。

Si(100)/CoSi₂/Si(100)

Co⁺ - ion implantation: 200 KeV, 3x10¹⁷ ions/cm²

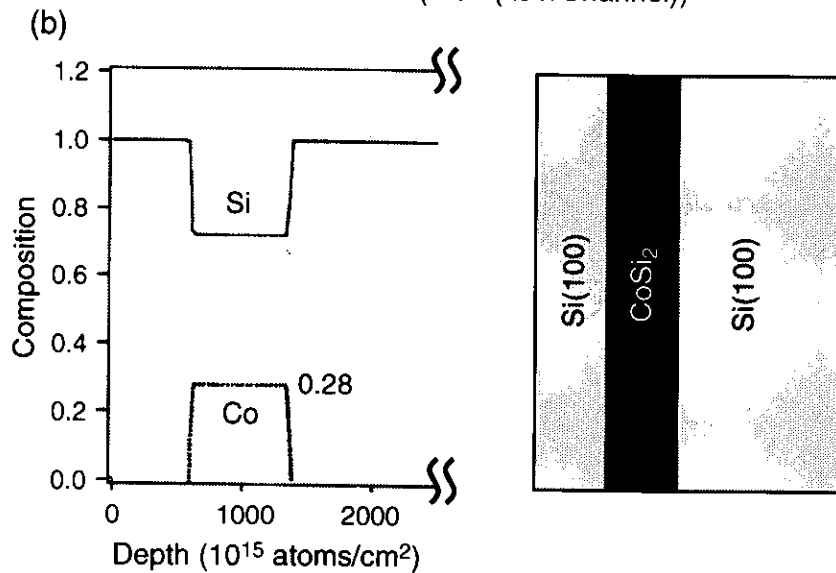
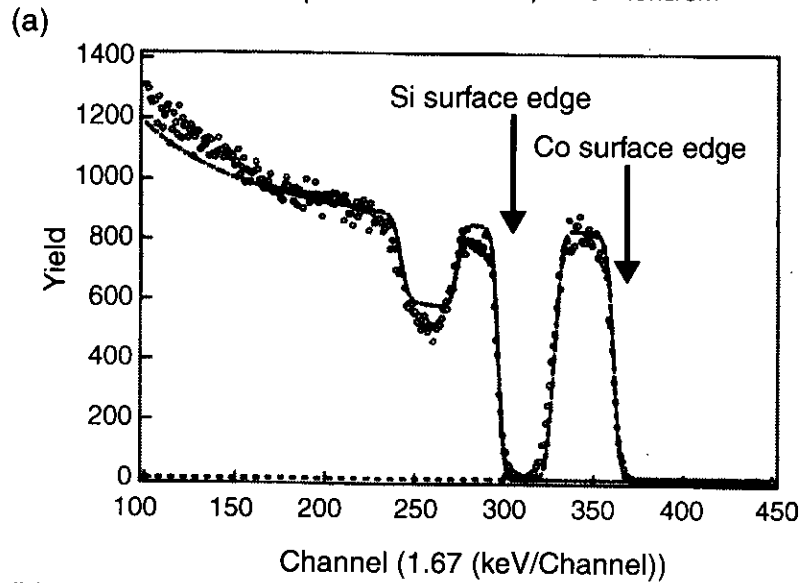


図2-9. Si₂H₆によるエピタキシャル成長後のSi(100)/CoSi₂/Si(100)-BML基板のRBSスペクトル 入射エネルギー2 MeVのHe⁺ランダム入射で、散乱角135°で測定した。(a)の○は実測値を示しており、点線は、(b)の層構造を仮定した時に得られるRBSシュミレーションの結果である。Si(100)/CoSi₂/Si(100)の層構造が綺麗に分離されていることがわかり、表面Si層とCoSi₂層の境界にあるCo原子による散乱エネルギー値がシュミレーション結果と一致していることから、表面Si層へのCo偏斥は全く起こっていないことがわかる。

Si(111)/CoSi₂/Si(111)

Co⁺ - ion implantation: 195 KeV, 2.5x10¹⁷ ions/cm²

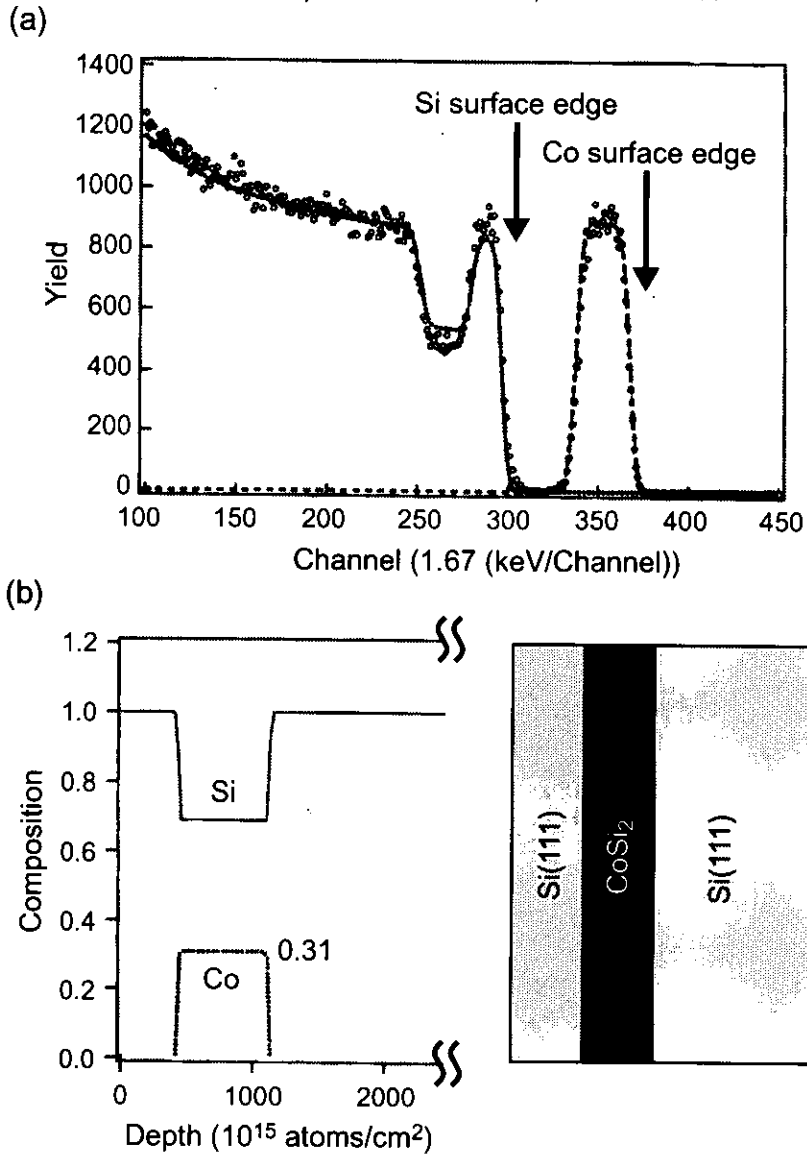


図2-10. Si₂H₆によるエピタキシャル成長後のSi(100)/CoSi₂/Si(100)-BML基板のRBSスペクトル 入射エネルギー2 MeVのHe⁺ランダム入射で、散乱角135°で測定した。(a)の○は実測値を示しており、点線は、(b)の層構造を仮定した時に得られるRBSシュミレーションの結果である。Si(111)/CoSi₂/Si(111)の層構造が綺麗に分離されていることがわかり、表面Si層とCoSi₂層の境界にあるCo原子による散乱エネルギー値がシュミレーション結果と一致していることから、表面Si層へのCo偏斥は全く起こっていないことがわかる。

次に、RBS スペクトルの表面 Si 層からの Si 原子に起因するピーク幅を阻止能で割り算することで深さ方向の単位面積あたりの原子数が求められる。

$$NT(\text{atom}/\text{cm}^2) = \frac{E(\text{eV})_{\text{surface-edge}} - E(\text{eV})_{\text{bottom-edge}}}{Se(\text{eV}/\text{atom}/\text{cm}^2)} \quad (4)$$

(5)から、Si(100)-BML では 600×10^{15} (atoms/cm²)、Si(111)-BML では、 422.5×10^{15} (atoms/cm²)となり、図2-9、2-10(b)の値とほぼ一致しているのがわかる。

次に、図2-9、2-10(b)で求められた単位面積あたりの原子数を膜厚に換算する。図2-11に、各面方位での単位面積あたりの Si 原子数と結合角、結合長を示す。これより、

Si(100):

$$600 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^2) / 6.8 \times 10^{14} (\text{atoms}/\text{cm}^2: (100)\text{面における単位面積あたりの Si 原子数}) \\ \times (0.235 \times \cos 54.7^\circ) (\text{nm}: (100)\text{方位における Si-Si 層間距離}) = 120 \text{ nm}$$

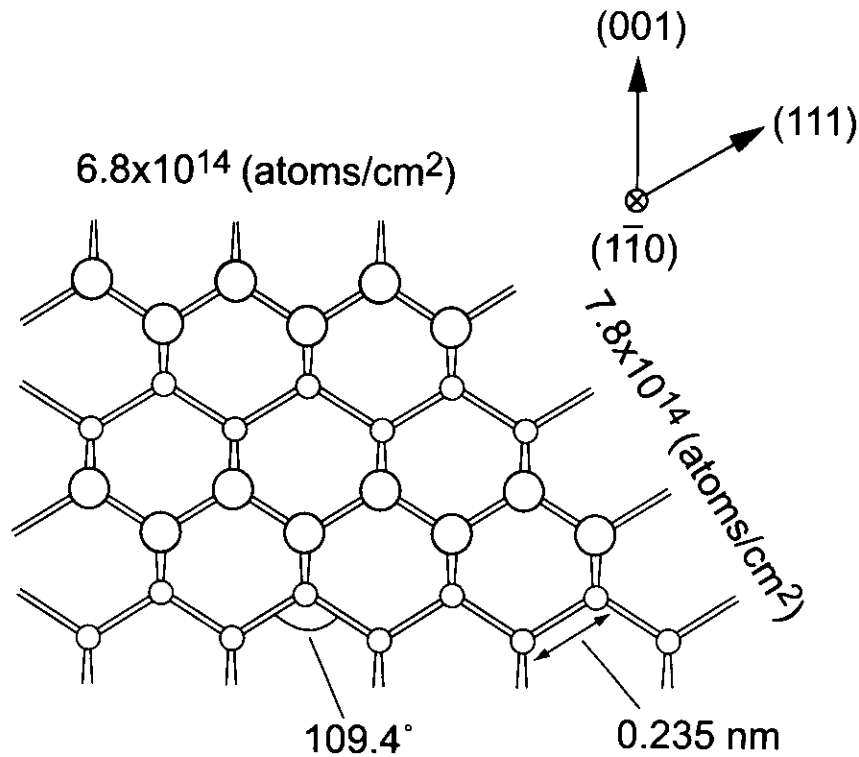


図2-11. 各面方位での単位面積あたりのSi原子数と結合角、結合長について

と求められる。ここで求めた表面Si層の膜厚が図2-8の断面SEMで観察されたものとほぼ一致していることがわかる。

Si(111):

$$422.5 \times 10^{15} \text{ (atoms/cm}^2\text{)} / 7.8 \times 10^{14} \text{ (atoms/cm}^2\text{: (111)面における単位面積あたりの Si 原子数)} \\ \times (0.235 + 0.235 \times \sin 19.4^\circ) \text{ (nm: (100)方位における平均化した Si-Si 層間距離)} = 85 \text{ nm}$$

と求められる。

今回、Si(100)、Si(111)の両サンプルともに、 Si_2H_6 を用いたエピタキシャル成長後の表面Si層の膜厚が100 nm程になっていることがわかった。このことから、図2-4(b)で示したように、金属表面のIRRASと同様な表面選択則が得られ、なおかつ、 SiH_2 、 SiH_3 変角振動ピークの高感度検出が期待できる。

2.5 まとめ

ここでは、BML-IRRAS法について、従来の振動分光法と比較することで、その有用性と特徴を述べた。また、実際に我々が用いたUHV使用のその場観察-BML-IRRASの装置構成を述べた。さらに、Si/CoSi₂/Si-BML基板の試料作成法、表面処理法の手順を示し、基板の表面と界面構造についてRHEED、SEM、RBSを用いて評価した。

BML-IRRASは、光学配置が簡便であるため真空槽内でのその場観察に最も適した手法であり、入射角度と表面Si層の膜厚を制御することにより、様々な偏向特性が得られ、表面選択則から吸着分子の同定を議論できる。表面Si層を比較的薄くし(100 nm程度)、赤外光の入射角度を80°付近に設定することで、金属表面のIRRASと同様な表面選択則が得られ、基板に対して垂直にdipole-momentを持つ吸着分子のみを検出することができる。また、表面Si層を厚くし、入射角度を小さくすることで、横方向の電場も検出できるようになる。我々の用いたIRRAS装置では、基板に対する入射角を82.5°に設定し、基板に対して垂直にdipole-momentを持つ吸着分子のみを高感度に検出することを目的としている。

BML基板の表面処理は、Modified Shiraki法によるウエット洗浄とガスソースMBEによるSiエピタキシャル層の成長を併用することで行った。これによって、Si単結晶の清浄表面と比べても遜色ない綺麗なSi(100)-2x1、Si(111)-7x7清浄表面が得られることをRHEEDで確認した。

断面SEM観察とRBS測定により、Si(100)、Si(111)の両サンプルともに、Si₂H₆を用いたエピタキシャル成長後の表面Si層の膜厚が100 nm程になっていることを確認した。このことから、金属表面のIRRASと同様な表面選択則が得られ、なおかつ、SiH₂、SiH₃変角振動ピークの高感度検出が期待される。

次章からのBML-IRRAS観察は、すべて本章で述べた装置を用いた結果であり、表面Si層の膜厚や表面状態も同様のものを用いて測定している。

参考文献

- [1] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, D Bruchmann, *Solid-State Commun.* **38** (1981) 1155.
- [2] F. S. Tautz, J. A. Schaefer, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6636.
- [3] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rept.* **8** (1988) 211.
- [4] P. Jakob, P. Dumas, Y. J. Chabal, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2968.
- [5] E. Rudkevich, D. E. Savage, W. Cai, J. C. Bean, J. S. Sullivan, S. Nayak, T. F. Kuech, L. McCaughan, M. G. Lagally, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **15** (1997) 2153.
- [6] S. Mantl, *Mater. Sci. Rept.* **8** (1992) 1.
- [7] Y. Kobayashi, K. Sumitomo, K. Prabhakaran, T. Ogino, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **14** (1996) 2263.
- [8] K. Kobayashi, T. Ogino, *Surf. Sci.* **368** (1996) 102.
- [9] S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 5965.
- [10] M. K. Weldon, K. T. Queeney, A. B. Gurevich, B. B. Stefanov, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2440.
- [11] S. Hirano, A. Yoshigoe, M. Nagasono, K. Mase, J. Ohara, Y. Nonogaki, Y. Takeda, T. Urisu, *J. Synchrotron. Rad.* **5** (1998) 1363.
- [12] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666.
- [13] 大西考治、堀池靖浩、吉原一紘：固体表面分析Ⅱ、講談社。

第3章

原子状水素吸着実験について

3.1 はじめに

3.2 Si(100)清浄表面の汚染とその回避法

3.2.1 水素吸着実験の測定手順

3.2.2 超高真空中に残留する H₂O の影響

3.2.3 重水素終端法

3.3 まとめ

参考文献

3.1 はじめに

我々の研究グループでは、BML-IRRAS装置の開発[1]を手がけて以来、これまで Si(100)上の表面吸着種の高感度、高分解能測定を行ってきた[2,3]。しかしながら、IRRAS スペクトルのベースラインの揺らぎ、また、ガス吸着後の Si(100)表面のIRRASスペクトルでは、800 cm⁻¹付近に負のピークが大きく現れるという、測定スペクトルの再現性を劣化させる不都合な問題が解決できないままであった。

ここでは、この問題の原因究明を行うとともに、ベースライン揺らぎの全くない H/Si(100)表面のIRRAS スペクトルを得るための回避法を考案した。

3.2 Si(100)清浄表面の汚染とその回避法

3.2.1 水素吸着実験の測定手順

サブモノレイヤーレベルの表面吸着種を対象にしたIRRAS実験の場合、 10^{-4} 以下の吸光度($-\log_{10}\Delta R/R_0$; ΔR : 吸着種の存在による反射率の変化, R_0 : 吸着種の存在しないときの反射率)を、明確なシグナルとして観察できなければならない。

このことから、微妙な表面反応を議論する場合には、S/Nの非常に高いスペクトルを得る必要があり、またベースラインをフラットにする努力が強いられる。そのためには、バックグラウンド(BG)スペクトルとサンプルスペクトル(ガス吸着後のスペクトル)測定時の、真空の質、サンプルの状態、サンプル周りをできるだけ同じにする必要がある。我々は、これまで、上記をふまえて以下に示す測定手順で原子状水素吸着実験を行ってきた。

1. Si(100)-2x1 清浄表面を出すために、1100 Kで熱フラッシング。
2. 水素ドーズを行う温度まで基板温度が下がるのを待つ。
3. 基板温度が安定したところで、BG スペクトル*を測定する。
4. BGスペクトルを数回測定し、BGスペクトル間で割り算した吸収スペクトルを観察し、安定するまで(S/Nが良く、ベースラインがフラットになる)繰り返し測定を行う。
5. BGスペクトル間の吸収スペクトルが安定した後、水素ガスを導入し、タングステンフィラメントを点灯させて、原子状水素をSi表面に吸着させる。
6. 真空が回復し基板温度が安定したら(フィラメント加熱により若干基板温度が上昇するため)、サンプルスペクトルを測定する。
7. サンプルスペクトルとサンプルスペクトル測定前直前のBGスペクトルで割り算して、 SiH_n 種の振動ピークを検出する。

*ここでのBGスペクトルとは、水素を吸着させる前のサンプル表面の測定のことである。

3.2.2 超高真空中に残留する H₂O の影響

3.1で述べたベースライン歪みと、800 cm⁻¹付近に負のピークが大きく現れるという問題の原因が、3.2.1で述べた測定手順4の過程で生じていることがわかった。図3-1に、手順4の過程で、BGスペクトルの繰り返し測定中に観測されたスペクトルを示す。スペクトル(a)、(b)共に、清浄表面作成後に基板温度を下げ、400 Kに安定するまでに要する20分後に測定したBGスペクトルで割り算したものである。(a)、(b)で記した時間は、BG測定後の時間経過と熱フラッシング後の時間経過を表している。(a)では、BGスペクトル測定10分後、(b)では30分後の時間経過にともなう表面状態の変化を示している。(a)、(b)ともに、820と2082 cm⁻¹

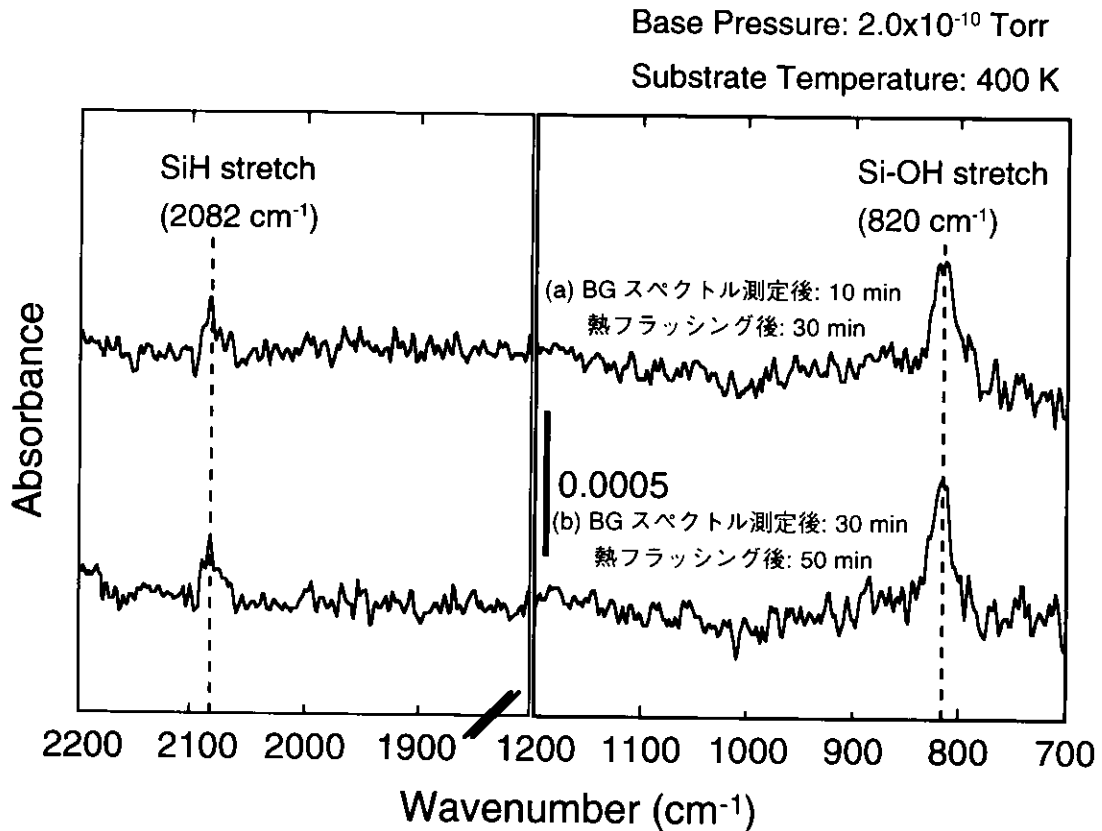


図3-1. BGスペクトルの繰り返し測定中に観測された振動ピーク スペクトル(a)、(b)は、清浄表面作成後に基板温度を下げ、400 Kに安定するまでに要する20分後に測定したBGスペクトルで割り算したものである。(a)、(b)で示された時間は、BG測定後の時間経過を表している。1100 Kの熱フラッシングからは、30分以上経過している。フラッシング後30分で、Si-OHとSi-Hのピーク強度がほぼ飽和しているのがわかる。

にピークが観測されている。2つのピークはそれぞれ、Siダイマーのダングリングボンドにペアで吸着したSi-OH伸縮振動とSiH伸縮振動モードに帰属される[4,5]。

図3-2は、図3-1と同条件の反応チャンバーにおけるベースプレッシャーが 2.0×10^{-10} Torrの時の残留ガスの典型的なQ-massパターンを示している。我々が用いた反応チャンバー内には、 7.5×10^{-11} Torr程度の残留 H_2O が、存在していることがわかる。以上のことから、-11乗台の残留 H_2O が、Si(100)-2x1清浄表面に対して反応性に富み、Si(100)-2x1のダングリングボンドを水素ドーズを行う基板温度まで下げる時間過程で終端してしまうことがわかる。驚くべきことは、(a)のフラッシング後30分で、Si-OHとSiHのピーク強度がほぼ飽和していることである。

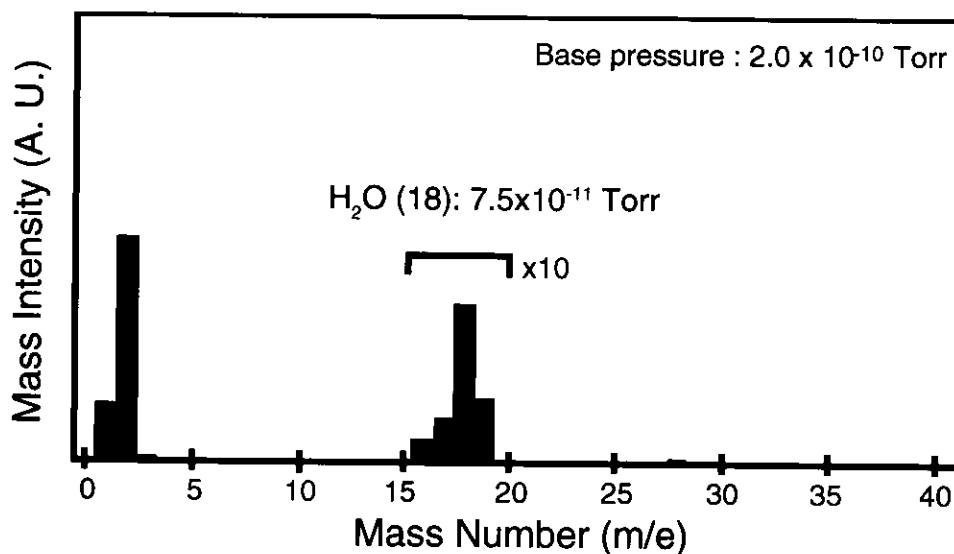


図3-2. 反応チャンバー内残留ガスの典型的なQ-massパターン
 2.0×10^{-10} Torrの超高真空チャンバー内に、残留 H_2O が 7.5×10^{-11} Torrの分圧で存在している。

図3-3は、残留 H_2O で汚染されたSi(100)-2x1表面へ原子状水素を飽和吸着させた時のBML-IRRASスペクトルを示している。このスペクトルは、清浄表面作成から30分後に測定した基板温度400 KのBGスペクトルで割り算して得たものである。Hドーズも400 Kで行い、清浄表面作成後から40分が経過している。820 cm^{-1} のSi-OH伸縮振動が、2082 cm^{-1} の孤立SiH伸縮振動が負の吸収として現れているのがわかる。これは、残留 H_2O により形成されたOH基やH基が、ドーズされた水素により置換されていることを明瞭に示している。

図3-3において、2100 cm^{-1} 近傍の SiH_n 伸縮振動ピークと900 cm^{-1} 近傍の SiH_n 変角振動ピークは観測されているが、表面吸着種の同定と構造を明瞭に議論するた

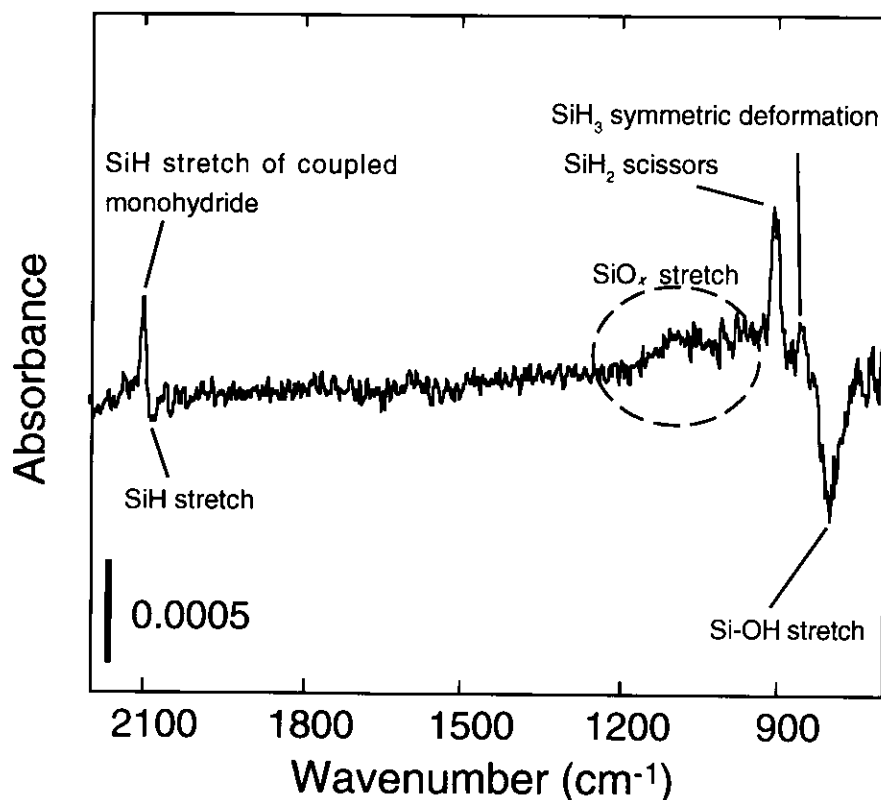


図3-3. 残留 H₂O で汚染された Si(100)-2x1 表面へ原子状水素を飽和吸着させたときの BML-IRRAS スペクトル 上図のスペクトルは、清浄表面作成から 30 分後に測定した基板温度 400 K のバックグラウンドスペクトルで割り算したものである。H ドーズも 400 K で行い、清浄表面作成後から 40 分が経過している。820 cm⁻¹ 付近のブロードな Si-OH 伸縮振動が、2082 cm⁻¹ の孤立 SiH 伸縮振動が負の吸収として現れているのがわかる。これは、残留 H₂O により形成された表面 OH 基や H 基が、ドーズされた H により置換されていることを明瞭に示している。

めには、以下に記した 3 つの問題点を克服しなければならない。

1. 2100 cm⁻¹ に観測されている coupled monohydride の対称伸縮振動ピーク [6] の低波数側の裾が切れてしまっていることである。特に、この波数域には他にも重要な振動モード [7] が存在しているが、図 3-2 のスペクトルからは検出できない。
2. 860 cm⁻¹ 付近に現れる SiH₃ 対称変角振動 [8,9] に関して、820 cm⁻¹ の Si-OH 伸縮振動の負の吸収ピークが邪魔をし、ピークの正確な把握ができない。

3. 1000-1200 cm^{-1} 付近にブロードなピークが現れているのがわかる。これは、吸着した残留 H_2O が表面上で反応し、酸化膜を形成していることを意味している[4,5]。表面はSi水素化物だけでなく、Si酸化物も存在しているため、H/Si(100)表面の構造を議論できない。

3.2.3 重水素終端法

2x1 清浄表面の残留 H_2O による汚染を防ぎ、H/Si(100)表面のS/Nの非常に高い、ベースラインのフラットなIRRASスペクトルを得るための方法を考案した。本手法は、Eley-Rideal 反応機構[10,11]に基づいており、重水素と水素の同位体交換反応を利用した。ここでは、重水素終端法と名付けることにする。

図3-4に、その測定手順を示す。1100 Kの熱フラッシング後、基板温度降下時で650 Kに達したところで、原子状重水素を5000 L ドーズする。これを10秒で行う。これにより、D/Si(100)-2x1 表面を作成する。D/Si(100)-2x1 表面はパッシベーション効果を発揮し、水素ドーズを行う基板設定温度まで下げる時間過程において、残留 H_2O の影響を防ぐことができた(図3-4右下)。この重水素終端2x1表面に原子状水素をドーズすることにより、重水素と水素は交換反応を起こし、残留 H_2O の影響を受けずに、Si表面は、重水素から水素に置換される。

次章の図4-1からわかるように、重水素終端法を用いて得られたH/Si(100)表面のBML-IRRAS スペクトルでは、820 cm^{-1} 付近のSi-OH伸縮振動、2082 cm^{-1} の孤立SiH伸縮振動が負の吸収として全く現れてない。また、1525 cm^{-1} のSiD伸縮振動が負のピークとして観測されており、D/Si(100)-2x1 初期表面で観測されたSiD伸縮振動の面積強度と負の向きで同値であること、790 cm^{-1} にSiHDはさみ振動ピーク[12]が出現していないことから、表面は重水素から水素にはほぼ完全に置換されていることがわかる。重水素終端法を用いることで、変角振動領域と伸縮振動領域を含む広い波数範囲でベースライン歪みのないH/Si(100)表面のIRRAS スペクトルを得ることに成功した。

H/Si(100)表面の SiH_n 振動ピークの詳細な解析は第4章で述べることとする。

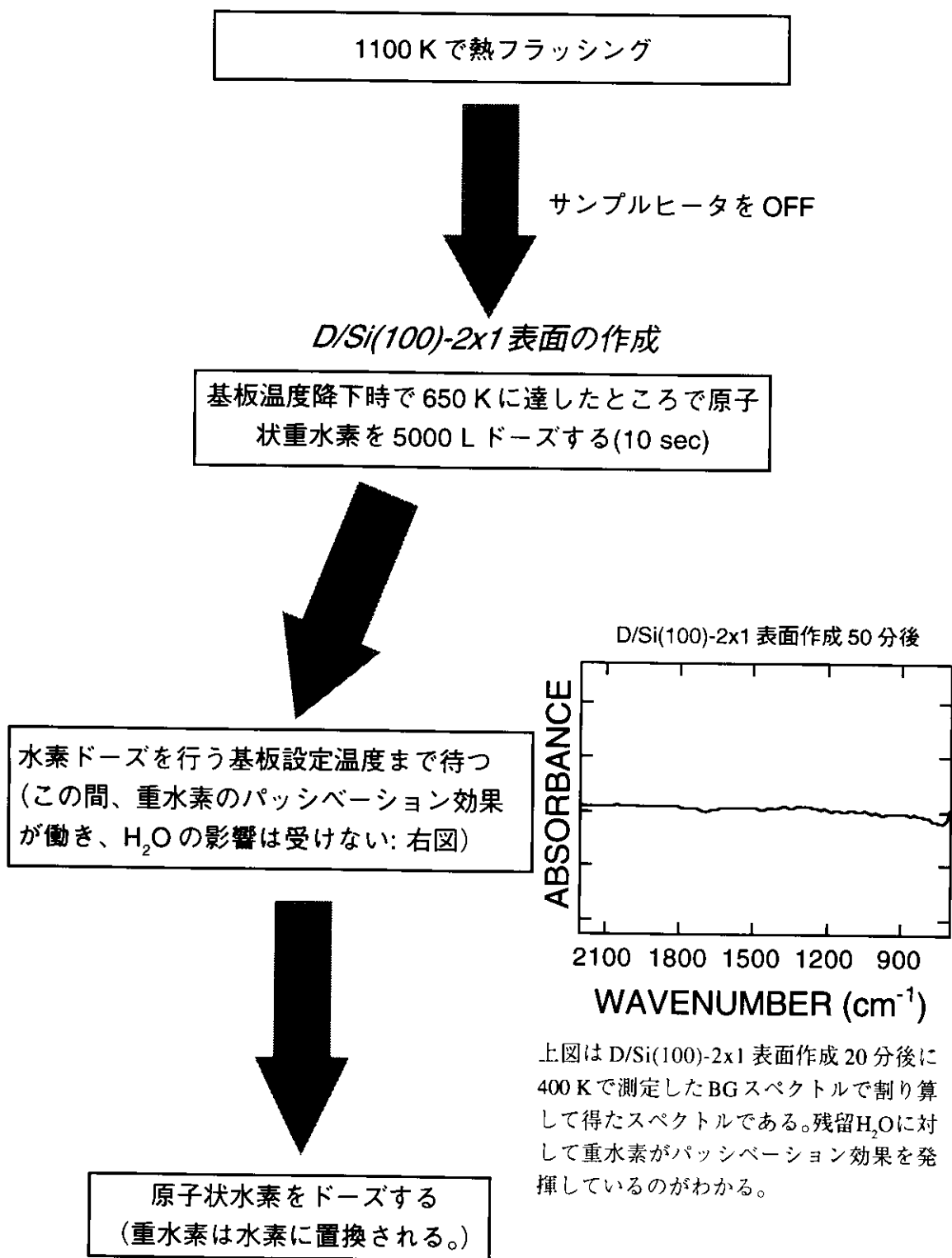


図 3-4. 重水素終端法を用いた *H/Si(100)* 表面の BML-IRRAS 測定手順

3.4 まとめ

本章では、超高真空中に存在する残留 H_2O が、 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 清浄表面に対して極度に敏感であり、予期せぬ Si-OH 伸縮(820 cm^{-1})と SiH 伸縮(2082 cm^{-1})振動ピークを生み、 $\text{H/Si}(100)$ 表面上の IRRAS スペクトルのベースラインを歪ませることを突き止めた。

我々は、以下の方法でこの問題を克服した。

1100 K の熱フラッシング後、ただちに温度降下時 650 K 付近で、原子状重水素を 5000 L ドーズし、 $\text{D/Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面を作成した。 $\text{D/Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面はパッシベーション効果を発揮し、水素ドーズを行う基板設定温度まで下げる時間過程において、残留 H_2O の影響を防ぐことができた。この重水素終端表面に原子状水素をドーズすることにより、重水素と水素は交換反応を起こし、残留 H_2O の影響を受けずに、表面は水素で置換された。この重水素終端法を用いて、広い波数範囲でベースライン歪みのないスペクトルを得ることに成功した。

第4章では引き続き本手法を用いて得られた $\text{H/Si}(100)$ 表面の振動スペクトルの解析を行う。

また、第5、6章で扱った $\text{Si}(111)$ 表面への水素ドーズ実験においては、重水素終端法を必要としなかった。 $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 表面に存在するダングリングボンドは、残留 H_2O 吸着に対してそれほど過敏ではなく、一通りの IR 測定時間内では、 Si-OH 伸縮($\sim 820\text{ cm}^{-1}$)と SiH 伸縮($\sim 2082\text{ cm}^{-1}$)振動ピーク等は、全く観測されなかったからである。

参考文献

- [1] A. Yoshigoe, K. Mase, Y. Tsusaka, T. Urisu, Y. Kobayashi, T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2364.
- [2] A. Yoshigoe, M. Nagasono, K. Mase, T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 6894.
- [3] S. Hirano, H. Noda, A. Yoshigoe, Syed Irfan Gheyas, T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 6991.
- [4] L. M. Struck, J. Eng, Jr., B. E. Bent, G. W. Flynn, Y. J. Chabal, S. B. Christman, E. E. Chaban, K. Raghavachari, G. P. Williams, K. Radermacher, S. Mantl, *Surf. Sci.* **380** (1997) 444.
- [5] M. K. Weldon, K. T. Queeney, A. B. Gurevich, B. B. Stefanov, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2440.
- [6] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 282.
- [7] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1055.
- [8] A. C. Dillon, M. B. Robinson, S. M. George, *Surf. Sci.* **295** (1993) 998.
- [9] H. S. Gutowsky, E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 939.
- [10] D. D. Eley, E. K. Rideal, *Nature* **146** (1940) 401.
- [11] S. A. Buntin, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 71.
- [12] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, D. Bruchmann, *Solid-State Commun.* **38** (1981) 1155.

第4章

Si(100)表面上 SiH₂ の振動ピークの 帰属とこれらの熱分解機構

原著論文: Chem. Phys. Lett. **326**, pp. 163-168 (2000).

- 4.1 はじめに
- 4.2 実験方法について
- 4.3 H/Si(100)表面の伸縮振動と変角振動スペクトル
 - 4.3.1 H/Si(100)-3x1、1x1 表面の比較
 - 4.3.2 振動ピークの帰属
 - 4.3.3 1x1 表面のアニール温度依存性と熱分解機構
- 4.4 まとめ
- 参考文献

4.1 はじめに

赤外吸収分光法(IR)や電子エネルギー損失分光法(EELS)は、H/Si(100)表面のSiH_n吸着種の同定と、その表面構造の解析に貢献してきた[1-6]。しかしながら、多くの報告があるにも関わらず、振動ピークの帰属や昇温水素脱離機構などの根本的な問題において、未だ研究者の間で統一見解が得られておらず、未解決なままである。

本章では、第3章で発案した重水素終端法を用いることで、H/Si(100)-1x1 と -

3x1 表面の変角振動領域を含む広い波数範囲でベースライン歪みのない BML-IRRAS スペクトルを得ることにはじめて成功し、スペクトルの温度依存性を丁寧に調べることで、首尾一貫した伸縮振動と変角振動領域の SiH₂(dihydride) 振動ピーク帰属に成功した。また、dihydride の昇温水素脱離機構についても議論した。

4.2 実験方法について

第3章で述べた重水素終端処理法を用いた。1100 K の熱フラッシング後、直ちに基板温度降下時 650 K 付近で、原子状重水素を 5000 L ドーズし、D/Si(100)-2x1 表面を作成した。その後、水素ドーズを行う基板設定温度まで下げ、基板温度が安定した後、水素を飽和吸着させた。

全ての IRRAS スペクトルは、波数分解能を 2 cm⁻¹ に設定し、1000 回の積算で得られたものである。ベースライン補正は、すべてのスペクトルにおいて行わなかった。アニール効果の測定においては、測定時間が数時間にも及び、スペクトルに干渉波の影響が大きく出るため、若干のスミージング処理を施した。

4.3 H/Si(100)表面の伸縮振動と変角振動スペクトル

4.3.1 H/Si(100)-3x1、-1x1 表面の比較

図4-1に、基板温度 (a) 300 K、(b) 400 K で水素を 500 L ドーズしたときの BML-IRRAS スペクトルを示す。初期表面の重水素が、ほぼ完全に水素に置き換わっていることは、1525 cm⁻¹ 付近の SiD 伸縮振動ピークが負の強い吸収として観測されること、790 cm⁻¹ 付近の SiHD はさみ振動ピーク [7] が現れていないことから確認できる。

図4-2に、図4-1の2つの IRRAS スペクトルに対応する RHEED パターンを示す。0 次ラウエゾーンにおいて、図4-1(a)では、整数次のストリークのみが、(b)では、整数次とさらにそれを分割する 1/3 次のストリークが観測されているのがわかる。このことから、図4-1(a)は 1x1 水素表面の IRRAS スペクトルを、図4-1(b)は 3x1 水素表面の IRRAS スペクトルを示している。

第1章で述べたように、3x1 構造とは、400 K での水素飽和吸着により形成さ

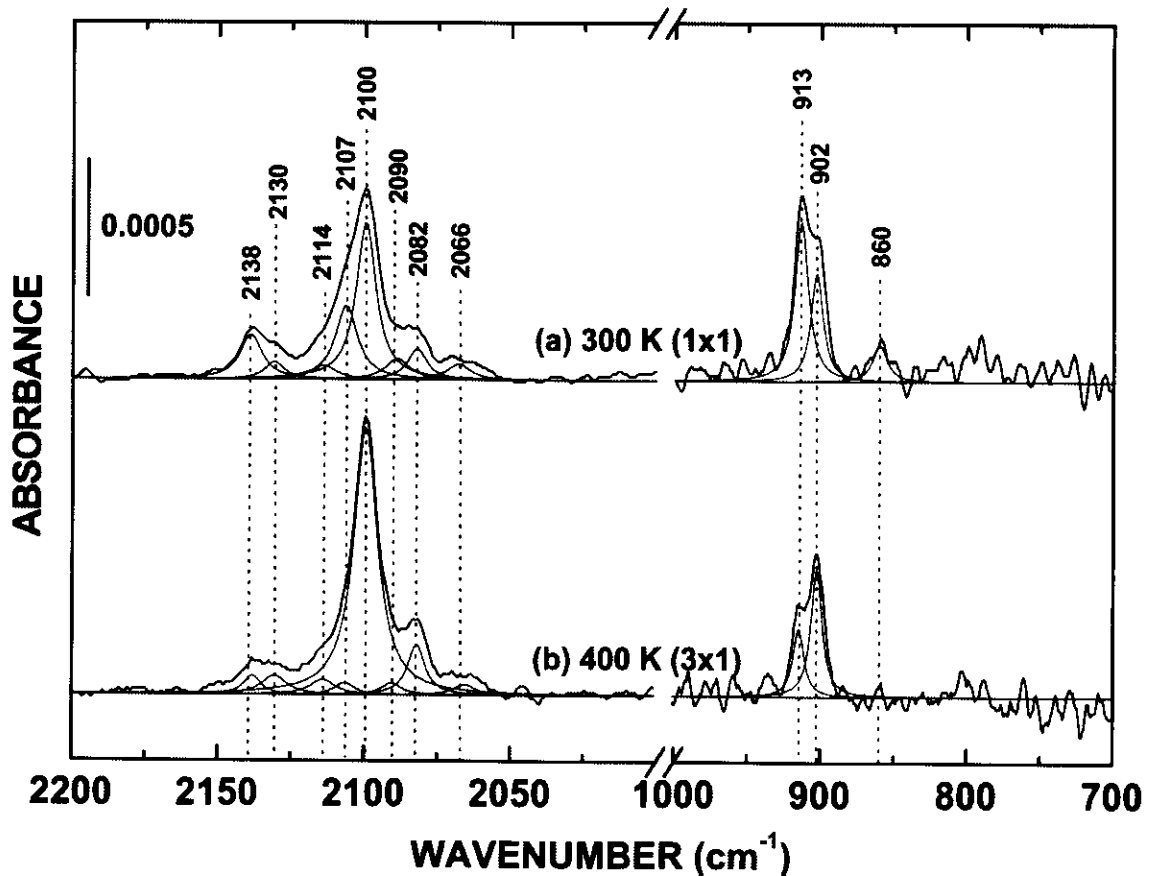


図4-1. 基板温度(a)300 K、(b)400 Kで水素を500 LドーズさせたときのBML-IRRASスペクトル (a)は1x1:H構造、(b)は3x1:H構造に対応したIRスペクトルである。スペクトルの実線は実測値を示し、細実線はローレンツ型関数とみなして波形分離された各々の振動ピークを示している。IRRAS測定はすべて300 Kで行った。スプリットしたSiH₂はさみ振動ピークがはじめて明瞭に観測された。

れ、coupled monohydride (H-Si-Si-H)と dihydride (H-Si-H)が交互に並んだ構造である[1,8]。一方、1x1構造とは、400 K以下の基板温度で形成され、coupled monohydrideと dihydrideが無秩序に並び、さらに trihydrideが存在する表面構造であると報告されている[1,8]。

図4-1(a)、(b)のIRRASスペクトルは、2100 cm⁻¹近傍の伸縮振動ピークと900 cm⁻¹近傍の変角振動ピークで構成されているのがわかる。図中の細実線は、ローレンツ型関数を用いて波形分離したそれぞれの振動ピークを表しており、これにより、伸縮振動スペクトルは、少なくとも、2082、2100、2107と2138 cm⁻¹の4つのメインピークで構成されているのがわかる。

これまでに報告されているUHV下で作成されたH/Si(100)表面上のSiH_n振動

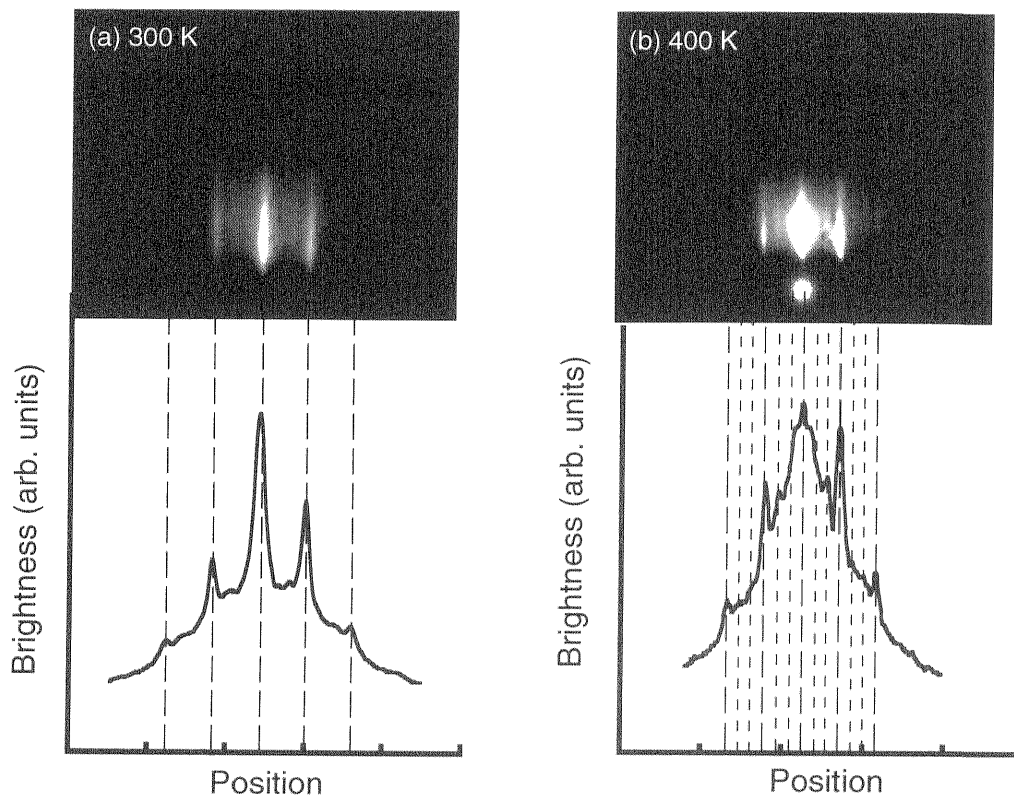


図 4-2. 基板温度(a) 300 K、(b) 400 K で水素を 500 L ドーズしたときの RHEED パターン 電子線は[110]に沿って平行に入射した。0次ラウエゾーンにおいて、(a)では 1x1 の整数次のストリークのみが、(b)では整数次とさらにそれを分割する 3x1 構造を示す 1/3 次のストリークが観測されている。

ピークの帰属を表 4-1 にまとめた。また、各 SiH_n 振動モードの模式図を図 4-3 に示す。Chabal ら[1]は、1x1 と 3x1 水素吸着表面において、 2091 cm^{-1} に観測された弱いピークを SiH_2 対称伸縮振動モード(D_{ss})に帰属しているが、図 4-1 では明瞭に観測されていない。しかしながら、波形分離されたスペクトルから、弱い強度ながらも 2090 cm^{-1} にピークが存在していることを確認できる。さらに、波形分離解析により、 2130 、 2114 と 2066 cm^{-1} の弱いピークの存在も確認できる。一方、図 4-1 の変角振動スペクトルは、 902 と 913 cm^{-1} の 2 つのピーク(図 4-1(a)、(b))と、 860 cm^{-1} ピーク(図 4-1(a))で構成されているのがわかる。1x1 表面のスペクトルは、3x1 表面のそれと比べて、 860 、 913 、 2107 と 2138 cm^{-1} のピークが強く現れている。

4.3.2 振動ピークの帰属

多くの研究者により、ATR法を用いてH/Si(100)表面のSiH_n伸縮振動モードの帰属が行われている(表4-1)[1-6]。また、伸縮振動だけでなく変角振動領域も含むSiH_n振動モードの帰属が、Kobayashiら[4]のBML-IRRAS測定や、Tautzら[6]のEELS測定により報告されている(表4-1)。伸縮振動スペクトルの2100 cm⁻¹の強いピークは、coupled monohydrideのSiH対称伸縮振動モード(M_{ss})に帰属される[1,2,4]。2138と2130 cm⁻¹のブロードなピークはSiH₃伸縮振動モード(T_s)に[3,5]、1x1表面にのみ観測されている860 cm⁻¹ピークは、SiH₃対称変角振動モード(T_{sd})に帰属される[6,9]。860と2138 cm⁻¹の帰属は、図4-1において、1x1から3x1の

表4-1. IR、EELSにより測定されたSi(100)表面上SiH_nの振動周波数 (cm⁻¹)^a

Modes	ATR ^b	ATR ^c	IRRAS ^d	EELS ^e	This work
Bending region					
SiH ₂	D _{sci}		899	907	902(ID _{sci}), 913(AD _{sci})
SiH ₃	T _{sd}			858	860
	T _{dd}		912?	933	
Stretching region					
SiH	M _{ss}	2099	2097	2100	2100
	M _{as}	2087	2088	2090	
SiH ₂	D _{ss}	2091	2114	2091	2090(ID _{ss}), 2107(AD _{ss})
	D _{as}	2104	2107	2103	
SiH ₃	T _s		2127	2141?	2138

^a表中のM_{as}はcoupled monohydrideの非対称伸縮振動を示している。その他の頭字語は本文中に示してある。また、図4-3に振動モードの模式図を示した。

^bRef. [1].

^cRef. [2].

^dRef. [4]. 注) CoSi₂上に厚さ350 nmほどの表面Si層を形成し、赤外光の入射角度を60°付近に設定することで、通常のBML-IRRAS法では難しいs偏向スペクトルの観察に成功している。

^eRef. [6].

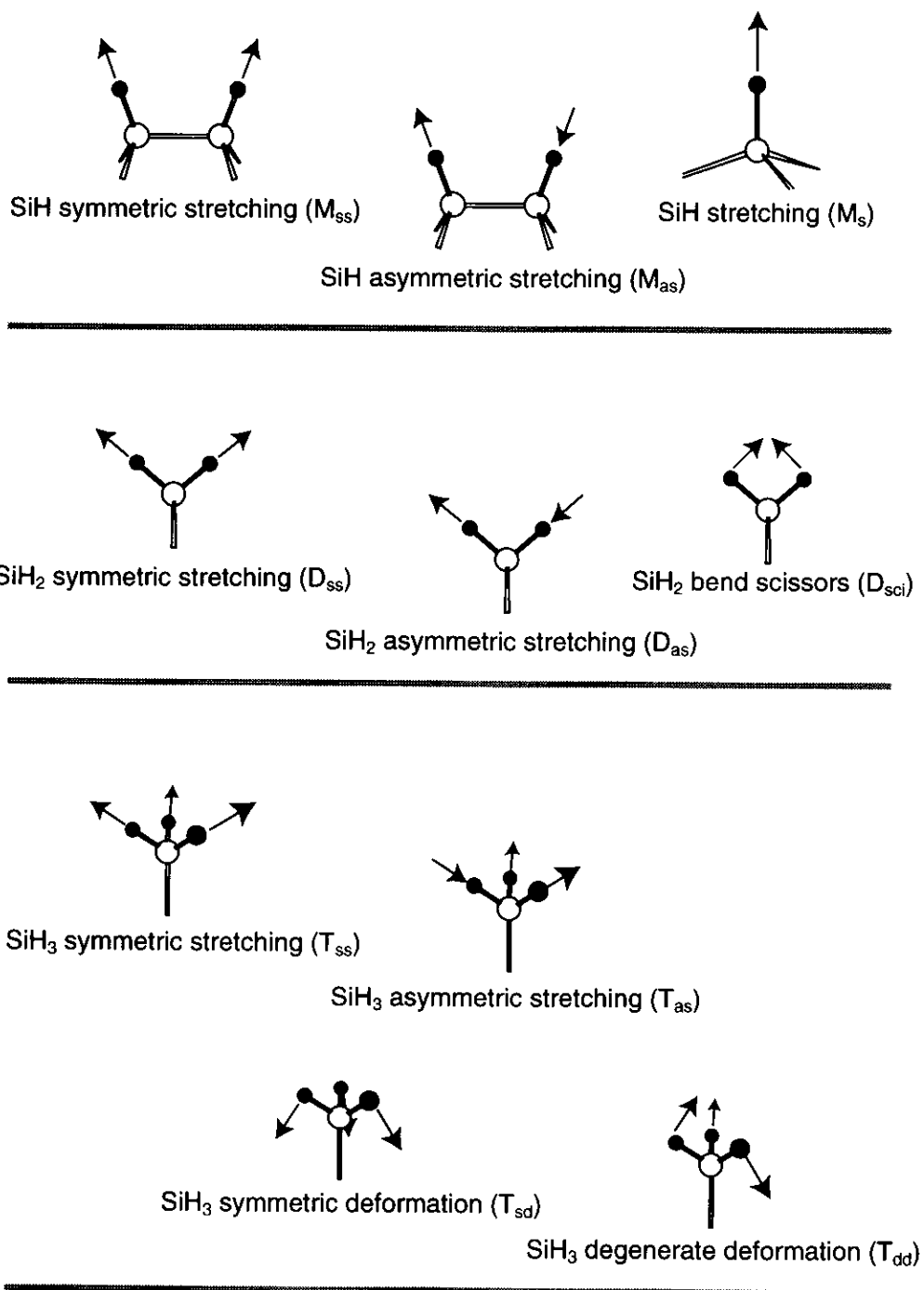


図 4-3. H/Si(100)表面上の各 SiH_n 赤外振動ピークの模式図
 ただし、 T_{ss} と T_{as} の振動周波数の違いは明確でないため、表 4-1
 では、2つの振動モードをまとめて T_s として示した。

構造変化により、2つのピークが減少することからも確証できる。しかしながら、 2130 cm^{-1} 近傍のピークは、後に述べるように、trihydrideの振動モードだけでなく、strained dihydrideの振動モードも重なり合って構成される可能性を含んでいることに注意しなければならない[10]。

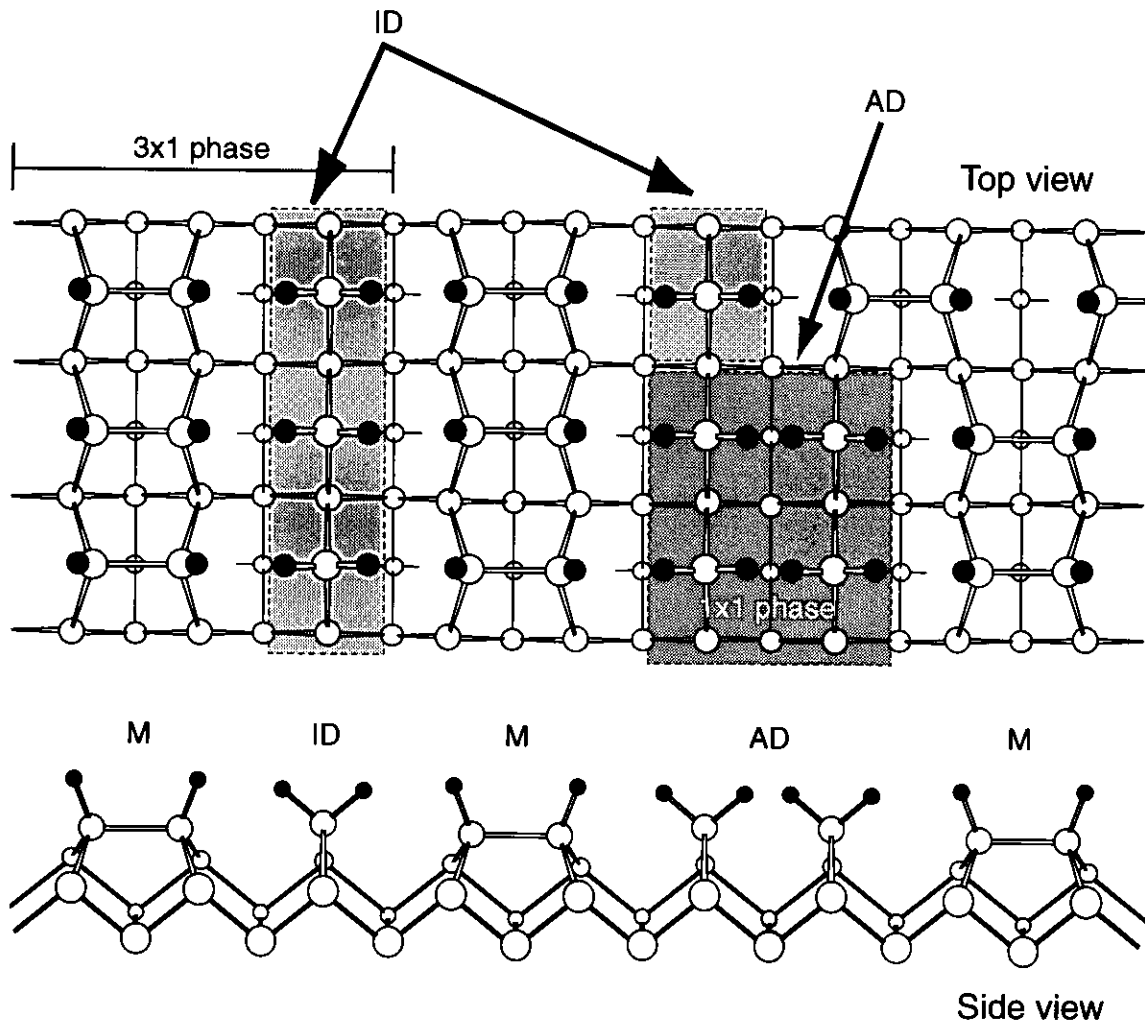
SiH_3 ピークの存在から、表面Si原子の初期エッチング反応(Si-Siバックボンド破断)が示唆される[8]。また、その結果破断された欠陥サイトに孤立した $\text{SiH}(\text{IM}_5)$ 種を形成する[11]。 IM_5 ピークは、 M_{ss} ピークよりも低波数側に現れることが報告されており、図4-1の 2082 cm^{-1} (おそらく 2066 cm^{-1} も同様に)は、欠陥サイトの SiH 伸縮振動モードに帰属できる[1]。

次に、 SiH_2 の振動モードについて考える。表4-1に示したように、Chabalら[1]は、 2091 cm^{-1} の弱いピークを D_{ss} に帰属しているが、Niwanoら[2]は、 2114 cm^{-1} ピークを D_{ss} に帰属している。また希HF溶液処理法により形成したH/Si(100)表面(HF-treated Si(100))においては、 2108 cm^{-1} のピークをSi(100)表面に垂直に立った SiH_2 の D_{ss} に帰属している[3]。このように、伸縮振動領域のdihydrideに関する振動モードに関しては、研究者の間で帰属が異なっており、未だ正確に把握されていない。

我々の結果で、最も興味深いことは、 902 と 913 cm^{-1} を中心にスプリットしたピークが変角振動領域に明瞭に観測されたことである。過去の報告から、 900 cm^{-1} 近傍には、 SiH_2 はさみ振動(D_{sci})と SiH_3 の非対称変角振動(T_{dd})に起因するピークが存在することが知られている[6,9,12,13]。ポーラスシリコン上の水素化物の研究では、 907 cm^{-1} のピークを SiH_2 はさみ振動(D_{sci})に、 923 cm^{-1} のピークを SiH_3 の非対称変角振動(T_{dd})に帰属しており[9]、 Si_2H_6 gas phaseのIRスペクトルでは、 SiH_3 の非対称変角振動(T_{dd})が 940 cm^{-1} に現れることが報告されている[12]。

Kobayashiら[4]は、我々と同様にBML-IRRAS法で SiH_n 変角振動スペクトルを観察しており、 899 cm^{-1} のピークを D_{sci} に 912 cm^{-1} のピークを?マークを添えて T_{dd} に帰属している。一方、多結晶Si表面上の水素化物のBML-IRRASの研究で、McGonigalらは、 930 cm^{-1} の弱いピークを T_{dd} に、 860 cm^{-1} の強いピークを T_{sd} に帰属している[13]。 Si_2H_6 吸着系ポーラスシリコンのIRデータ[9]と Si_2H_6 の*ab initio*計算結果[14]によれば、 T_{dd} のIR振動子強度が、 860 cm^{-1} に観測される T_{sd} に比べ、 $1/3 \sim 1/5$ ほど弱いことが報告されている。つまり、もし、 913 cm^{-1} のピークが T_{dd} であるならば、 T_{sd} よりも弱いピークとして観測されるはずである。また、図4-1(a)で観測された T_{sd} のピーク強度から考えると、 T_{dd} ピークは、スペクトル上でほとんど観測されないレベルである。さらに、近年の最も波数分解能が高い(13 cm^{-1})EELSによるH/Si(100)表面の研究では[6]、 907 cm^{-1} のピークを D_{sci} に、 933 cm^{-1} の弱いピークを T_{dd} に帰属している。これらの事実は、 902 と 913 cm^{-1} は共に SiH_2 はさみ振動モードに帰属されることを示唆している。

図4-4は、 400 K 以下の基板温度で形成されるH/Si(100)表面の構造を模式的に



M: coupled monohydride
 ID: isolated dihydride
 AD: adjacent dihydride

図4-4. 400 K以下の基板温度で形成されるH/Si(100)表面構造の模式図 図4-1で観測された M_{ss} (2100 cm^{-1})、 ID_{sci} (902 cm^{-1})、 AD_{sci} (913 cm^{-1})に基づいて描いた表面構造モデルである。IRスペクトルから、1x1も3x1も主に、coupled-monohydride (M)、isolated-dihydride (ID)とadjacent-dihydride (AD)で構成されており、RHEEDで観測される1x1と3x1の違いは、表面に存在する各M、ID、AD種の量と配列の規則性に依存していると言える。

表したものであり、1x1と3x1の違いは、trihydride種の存在を除けば、表面に存在する coupled monohydride、孤立した dihydride (ID: H-Si-Si-H H-Si-H H-Si-Si-H)、隣接した dihydride (AD: H-Si-H H-Si-H)の量と配列規則性に依存していると考えられる。図4-4に示すように、3x1構造の位相境界を多く含む1x1表面では、孤立し

たIDに加えて、ADが表面に多く存在している[1,11]。また、Bolandは、各3x1ドメインの位相境界がADで構成されていることを報告している[8]。つまり、欠陥サイトやステップエッジ上のdihydrideを除けば、周りの環境の異なる2種類のdihydrideが400 K以下で形成された水素飽和吸着表面のテラス上に存在しているわけである。また、第2章で述べたように、我々の実験系では、基板の中心とエッジ間に40 K程の温度差があることから、図4-1(b)で観測されている400 Kで作成した表面においても、エッジ付近は3x1ではなく、1x1構造となっていることを考慮する必要がある。即ち理想的な3x1構造よりもADが表面に多く存在している可能性がある。

固体表面上の吸着種の振動周波数に関しては、その吸着種の周りの環境により、容易にピークシフト等の影響を受けることが知られている。例えば、アモルファスSi水素化物のIRスペクトルにおいて、ポリシラン鎖状セグメント(SiH_2)_nのD_{sci}は、通常のSiH₂のD_{sci}よりも10 cm⁻¹程高波数側にシフトして観測されることが報告されている[15]。先に述べたように、ADは1x1表面に多く存在し、IDは3x1表面に多く存在しているということを考慮すると、図4-1の902 cm⁻¹ピークをIDのはさみ振動モード(ID_{sci})に、913 cm⁻¹ピークをADのはさみ振動モード(AD_{sci})に帰属でき、このピークシフトの原因は、周りの環境の違いによるものだと結論できる。

4.3.3 1x1 表面のアニール温度依存性と熱分解機構

SiH₂種の振動モードの帰属を確認するために、1x1表面に観測される各ピーク強度の温度依存性を調べた。その結果を図4-5に示す。1x1水素表面を基板温度300 K、500 Lの水素ドーズにより作成し、図4-5に示した各基板温度で10分間づつのアニール処理を行った。IRRAS測定はすべて300 Kで行うことでS/N比を向上させ、全て同様のBGスペクトル(D/Si(100)-2x1表面のスペクトル)で割り算した。細実線は、図4-1と同様、ローレンツ型関数とみなして波形分離された各々のSiH_n振動ピークを示している。各スペクトルにおけるRHEEDパターンも図中に記載した。基板温度550 K以下では1x1を、580 Kからは2x1を示した。

さらに、図4-5で、主ピークとして観測されている902、913、2100と2107 cm⁻¹ピークの面積強度とアニール温度との関係を図4-6にプロットした。図4-6(a)から、500 K以上のアニール温度から2100 cm⁻¹ピーク的面積強度が増加し始め、それとほぼ同時に、913 cm⁻¹の面積強度が減少し始めるのがわかる。図4-6(b)では、913 cm⁻¹ピークと2107 cm⁻¹ピークがアニール温度の変化に対して、同様なふるまいをしているのがわかる。このことから、2107 cm⁻¹ピークをADの対称伸縮振動モード(AD_{ss})に帰属できる。

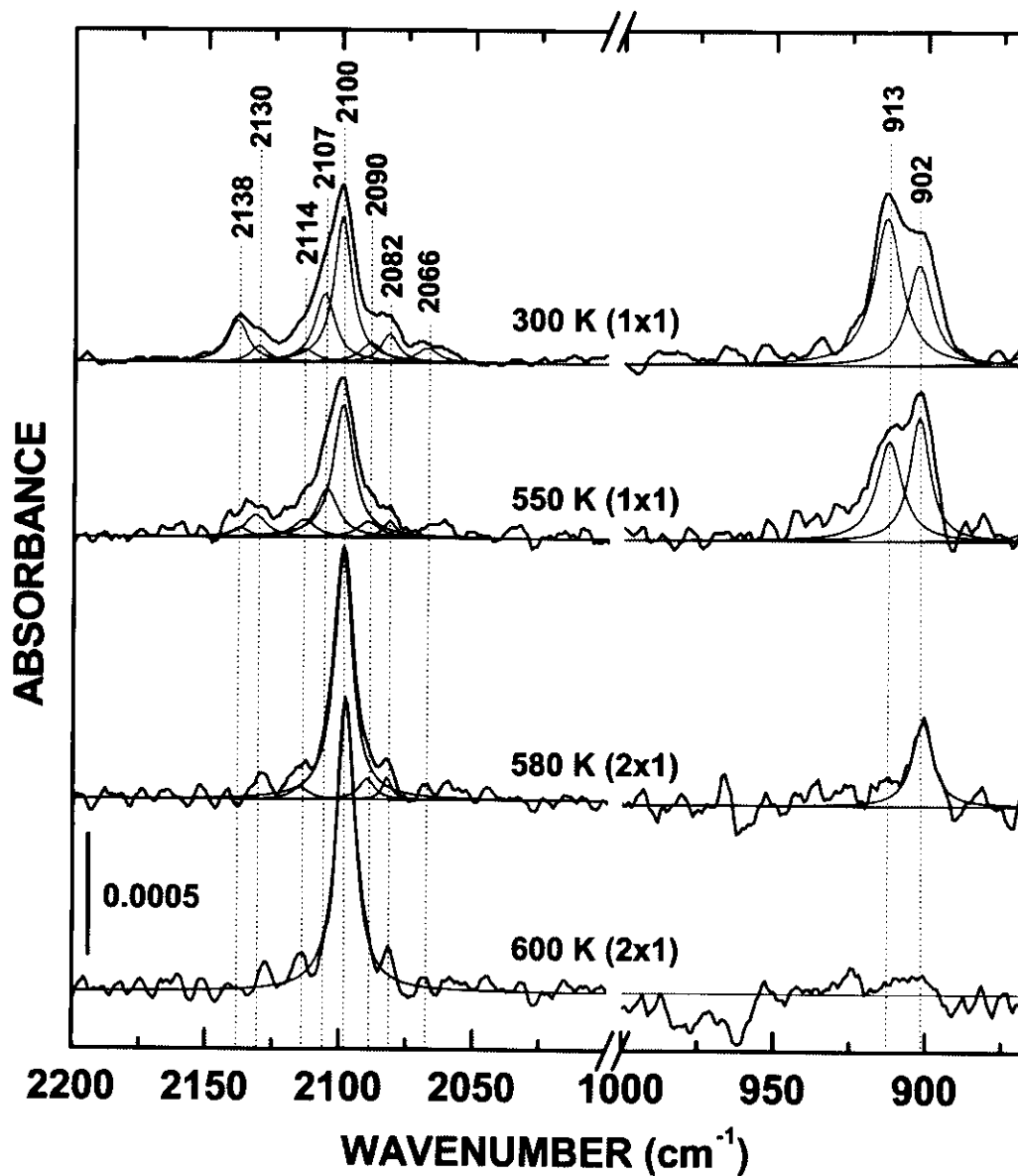


図4-5. H/Si(100)-1x1表面のアニール温度依存性 1x1水素表面を300 Kで作成し、図に示した基板温度で10分間づつのアニール処理を行った。IRRAS測定はすべて300 Kで行うことでS/N比を向上させ、全て同様のリファレンススペクトル(D/Si(100)-2x1表面のスペクトル)で割り算した。実線は実測値を示し、細実線はローレンツ型関数とみなして波形分離された各々のSiH_n振動ピークを示している。各スペクトルにおけるRHEEDパターンも図中に記載した。アニール温度の上昇に伴いM_{ss}(2100 cm⁻¹)のピーク強度が増加し、dihydride, trihydrideに起因する各ピークの強度が減少していくのが明瞭に観察される。変角振動領域の2つのD_{sc1}(ID_{sc1}: 902 cm⁻¹, AD_{sc1}: 913 cm⁻¹)の温度依存性が特徴的であり、ADの方が熱的に不安定であることがわかる。

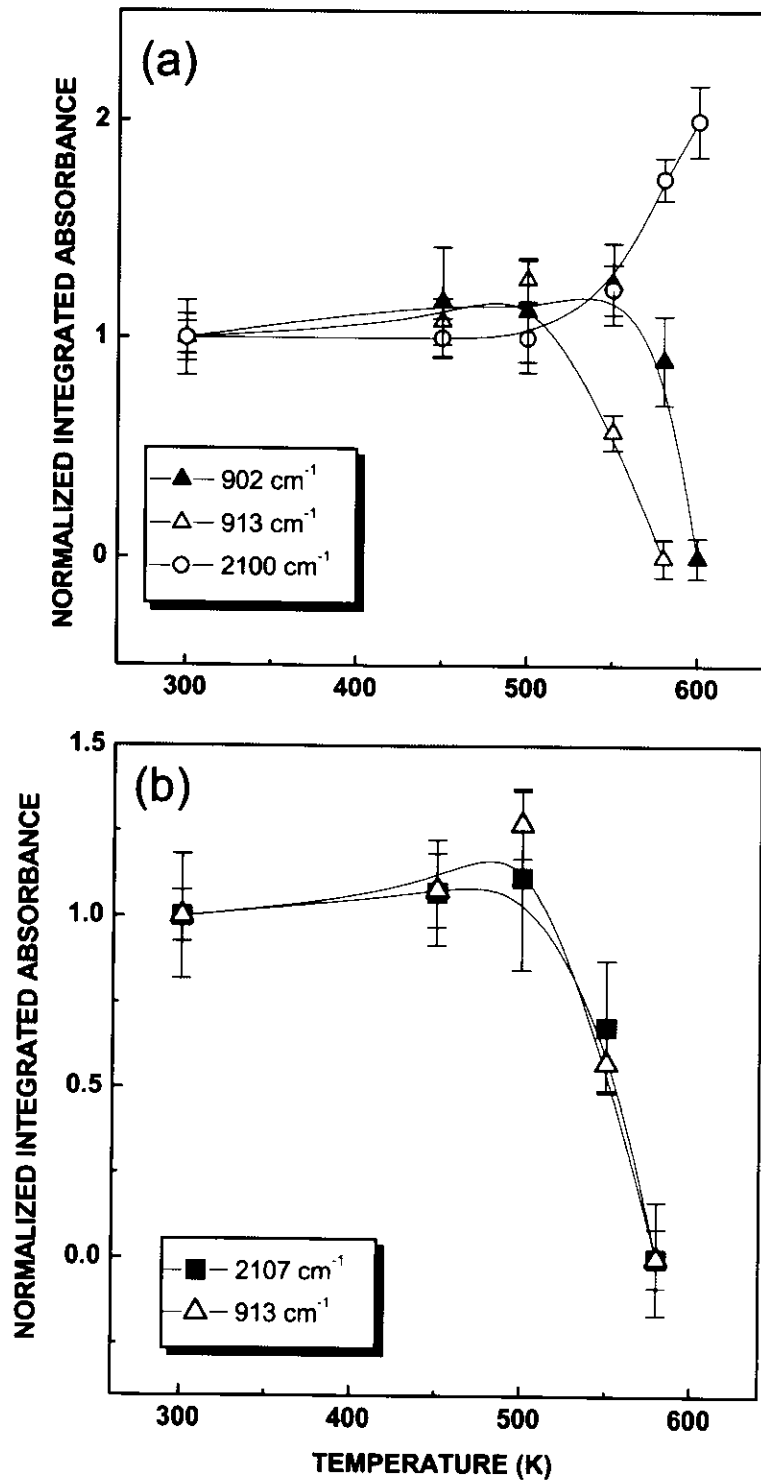


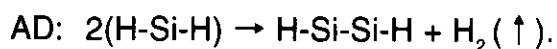
図4-6. 2100、902、913、2107 cm⁻¹ピークの面積強度とアニール温度との関係 図4-5のH/Si(100)-1x1表面のアニール効果によるスペクトルの変化を、横軸に温度、縦軸に面積強度で示したグラフである。図(a)においてAD_{sci}ピークの面積強度が減少すると同時にM_{ss}(2100 cm⁻¹)ピークの面積強度が増加していることがわかる。また、同じSiH₂種であってもADの方がIDより熱的に不安定であることがわかる。図(b)において、2107 cm⁻¹と913 cm⁻¹が温度の変化に対して同様なふるまいをしていることから、2107 cm⁻¹のピークをAD_{ss}と帰属できる。

図4-5から、2090と2114 cm⁻¹のピーク強度のアニール温度依存性を議論することは難しいが、2つのピークが550 K、さらに580 Kのアニール処理後においても、比較的安定に存在しているのがわかる。従って、これら2つのピークはdihydrideに起因する振動ピークであると解釈できる。また、図4-5で観測される2090 cm⁻¹ピークのアニール温度依存性が、902 cm⁻¹ピークのそれと似通った挙動をしていることから、我々は、Chabalら[1]により報告されている2090 cm⁻¹ピークをIDの対称伸縮振動モード(ID_{ss})に帰属した。

一方、Dumasら[3]は、HF-treated Si(100)表面のATR測定で、2112-2115 cm⁻¹領域に観測されるピークを原子レベルで荒れた(111)ファセット上のSiH₂非対称伸縮振動モードに帰属している。4.3.2節で述べたように、図4-1、4-5の300 Kで形成された水素吸着1x1表面には、エッチングサイトが幾分存在している。このことから、我々は、Dumasらの報告をもとに、2114 cm⁻¹のピークを欠陥サイトのSiH₂非対称伸縮振動モード(D_{as})に帰属した。この場合、SiH₂のC_{2v}回転軸が[100]方向から55°程傾いているため、C_{2v}回転軸に対して垂直なdipole momentを持つD_{as}(図4-3)が基板に対して垂直なdipole moment成分を持つことになり、BML-IRRASの表面選択則にあてはまるようになる。つまり、欠陥サイトのdihydrideに関してのみ、D_{as}の観測が可能となる。

4.3.2節で述べたように、2130 cm⁻¹近傍には、T_sに起因するピークだけでなく、strained dihydrideの振動ピークも現れることがWatanabe[10]により報告されている。さらに、Tagamiら[16]は、2090～2140 cm⁻¹の領域にAD構造に起因するサテライトピークが現れることを理論計算から明らかにしている。図4-5のアニール温度依存性から、2130 cm⁻¹ピークの挙動は、2138 cm⁻¹のそれと異なり、2114 cm⁻¹の挙動と似ていることから、2130 cm⁻¹は、dihydrideに起因するピークであると考えられる。しかしながら、本研究から2130 cm⁻¹の厳密な帰属はできなかった。

次に、dihydride相の熱分解機構を議論する。AD_{sci}、ID_{sci}のピーク面積強度の減少と同時に、M_{ss}のピーク面積強度が増加していることから、AD、ID共に、隣り合った2つのdihydrideを形成してから、dihydride相からの水素分子脱離が起こることを示唆している。その後、coupled monohydrideを形成するという反応機構もM_{ss}ピーク的面積強度増加から裏付けられる。よって図4-7に示すような昇温水素脱離機構が提案できる[17,18]。



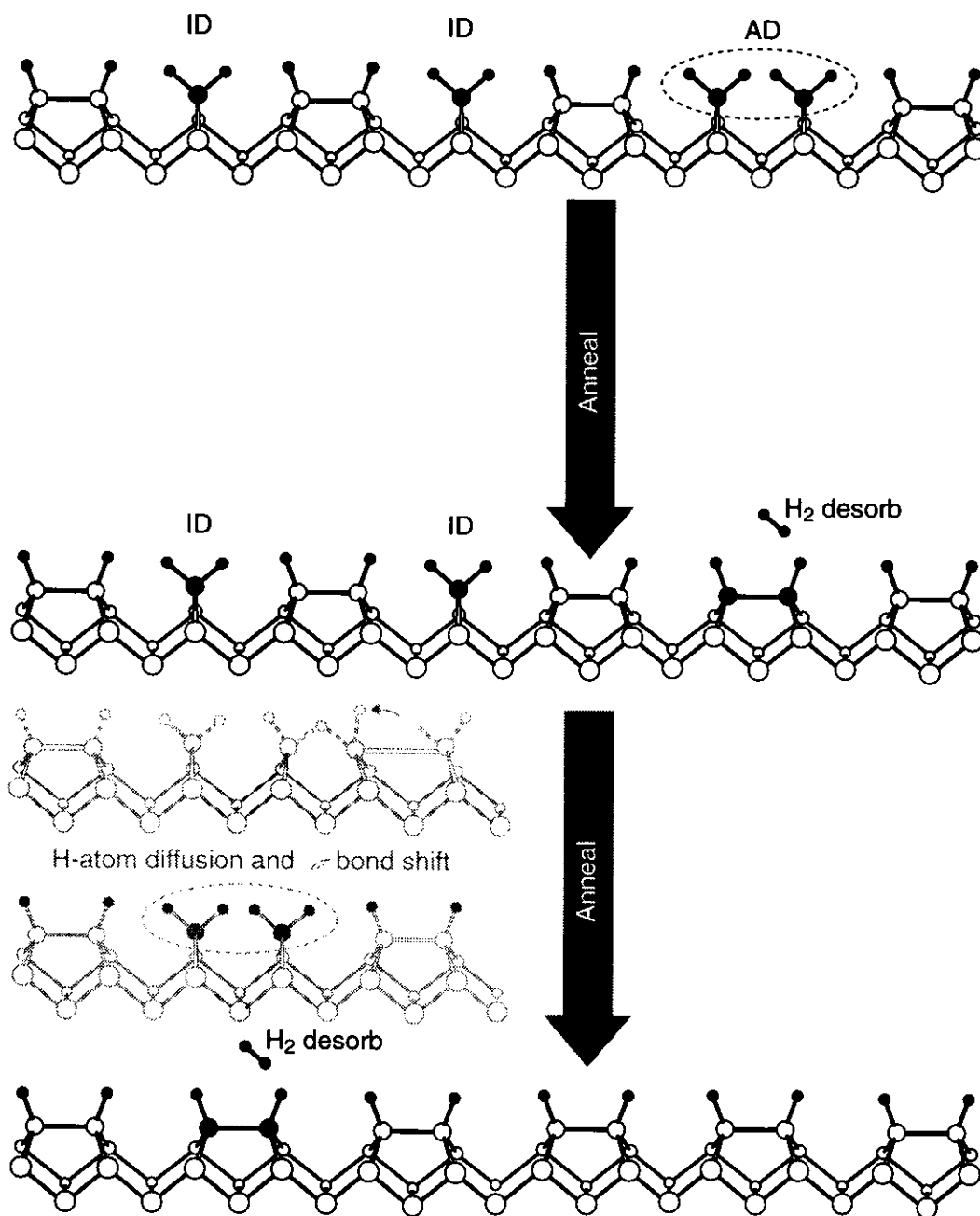


図4-7. Si(100)-1x1表面上dihydrideからの水素脱離反応モデル 図4-6(a)より、IDとADで、脱離温度に差があること、さらに水素脱離と同時に coupled monohydrideが形成されることから、上図のような反応モデルを提案した。

図4-6(a)で、ADがIDよりも熱的に不安定であること、つまり、2つの dihydride から coupled monohydride を形成する熱分解温度に差があるのは、dihydride が2つ横に並ぶために、表面水素のマイグレーション過程がIDでは、必須となり(図4-7)、それによりADの熱分解よりも反応障壁が高くなっているためだと結論できる。

4.4 まとめ

本研究で、我々はH/Si(100)-3x1、-1x1表面の伸縮振動と変角振動スペクトルの高分解能測定に成功した。SiH_n伸縮振動と変角振動スペクトルの同時観察により、H/Si(100)表面に関する振動モードの詳細な情報が得られた。

902と913 cm⁻¹を中心にスプリットしたSiH₂はさみ振動モードが良好なS/Nで初めて観測された。我々は、この2つのピークを、それぞれ孤立 dihydride(ID)と隣接 dihydride(AD)のはさみ振動モードに帰属した。また、IRRAS スペクトルの温度依存性から、未だ統一見解が得られていないSiH₂伸縮振動モードの帰属を行った。Dumasら[3]により報告されている2107 cm⁻¹ピークはADの対称伸縮振動に、Chabalら[1]により報告されている弱い2090 cm⁻¹ピークはIDの対称伸縮振動に帰属された。

また、温度依存性から、dihydride相の熱分解機構を議論した。ADがIDよりも熱的に不安定であり、AD、ID共に、隣り合った2つのdihydrideを形成してから水素分子脱離を起こし、coupled monohydrideを生成するという脱離機構を提案した。

参考文献

- [1] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055.
- [2] M. Niwano, M. Terashi, J. Kuge, Surf. Sci. **420** (1999) 6.
- [3] P. Dumas, Y. J. Chabal, P. Jakob, Surf. Sci. **269/270** (1992) 867.
- [4] Y. Kobayashi, T. Ogino, Surf. Sci. **368** (1996) 102.
- [5] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, J. Vac. Sci. & Technol. A **7** (1985) 2104.
- [6] F. S. Tautz, J. A. Schaefer, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6636.
- [7] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, D. Bruchmann, Solid-State Commun. **38** (1981) 1155.
- [8] J. J. Boland, Surf. Sci. **261** (1992) 17.
- [9] A. C. Dillon, M. B. Robinson, S. M. George, Surf. Sci. **295** (1993) 998.
- [10] S. Watanabe, J. Chem. Phys. **108** (1998) 5965.
- [11] S. M. Gates, R. R. Kunz, C. M. Greenlief, Surf. Sci. **207** (1989) 364.
- [12] H. S. Gutowsky, E. O. Stejskal, J. Chem. Phys. **22** (1954) 939.
- [13] M. McGonigal, V. M. Bermudez, J. E. Butler, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **54/55** (1990) 1033.
- [14] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka, M. Iwasaki, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 195.
- [15] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, J. C. Knights, Phys. Rev. B **19** (1979) 2064.
- [16] K. Tagami, M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3303.
- [17] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathon, Y. Liu, A. Morris, J. Chem. Phys. **99** (1993) 7038.
- [18] P. Nachtigall, K. D. Jordan, C. Sosa, J. Chem. Phys. **101** (1994) 8073.

第5章

水素による Si 表面のエッチング 反応初期段階の観察

原著論文: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, pp. 6985-6989 (2000)

- 5.1 はじめに
 - 5.2 実験方法について
 - 5.3 Si(100)表面
 - 5.4 Si(111)表面
 - 5.4.1 Adatom 層の水素エッチング
 - 5.4.2 Rest-atom 層の水素エッチング
 - 5.5 まとめ
- 参考文献

5.1 はじめに

原子分解能での表面制御が望まれる近年では、水素による原子層レベルでのエッチング反応の研究が、TPD(昇温脱離法)[1-3]やSTM(走査トンネル顕微鏡)[4, 5]により展開されている。

SiH_4 脱離生成物のTPD観測により、Si表面の原子状水素によるエッチング反応が明らかとなったが、TPD法は、エッチング反応前後の表面構造変化を調べることや、エッチングが選択的に起こるサイトを同定することに関しては不得手であ

る。一方、STM法では、エッチング反応前後の表面構造変化を原子分解能でその場観察できるが、エッチングが頻繁に起こる比較的高い水素ドーズ領域の観察となると、STMイメージはとても複雑となり、議論が難しくなる。

赤外吸収分光法(IRAS)は、振動周波数の違いから、Si表面に存在するSi水素化物を同定でき、水素ドーズ量に依存した表面構造の変化過程を逐次観察することができる。特に、高い水素ドーズ領域においても表面に存在するSi水素化物を、定量的に調べることができる点で、水素によるエッチング反応の初期段階過程を調べる最も適した方法の1つであると思われる。しかしながら、IR法により水素エッチング反応過程を丁寧に調べた報告はない。

本研究では、Si(100)とSi(111)表面のエッチング反応の初期段階を調べることを目的とする。つまり、水素ドーズ量の増加が引き起こすSi-Si間のバックボンド破断がどのように起こるのかをBML-IRRAS法を用いてその場観察し、検討を行った。BML-CoSi₂基板を用いたSi(111)表面上水素化物の研究に関しては、本研究がはじめての報告である。

5.2 実験方法について

第3章で、超高真空中の残留H₂Oが引き起こすH/Si(100)の変角振動領域のスペクトル歪みを防ぐ手法として、重水素終端処理法を提案し、その重要性を述べた。本実験においても、水素ドーズ前の初期表面としてD/Si(100)-2x1を用い、重水素終端表面のIRRASスペクトルをバックグラウンドスペクトルとした。表面重水素は、室温下での非常に低い水素ドーズにより、容易に水素に置換されるため、エッチング初期反応過程の議論において、重水素の影響は無視できる。

一方、Si(111)-7x7清浄表面は超高真空中の残留H₂Oに対して、非常に安定であり、変角振動領域のベースライン歪みや、SiO_x、Si-OH等の振動ピークは、清浄表面作成後1時間以内では全く観測されなかった。今回、H/Si(111)系では、7x7ダングリングボンドの重水素を用いたパッシベーション処理は、行わなかった。

全てのIRRASスペクトルは、波数分解能を2cm⁻¹に設定し、1000回の積算で得られたものである。ベースライン補正は、すべてのスペクトルにおいて行わなかった。

5.3 Si(100)表面

図 5-1 に、室温における Si(100)-2x1 表面への水素ドーズ量依存性を示す。RHEED パターンは、50 L 以下では、2x1 を、それ以上の水素ドーズでは、1x1 を示した。伸縮振動領域に、非常にブロードで、非対称形状の 2 つのピーク (~2100, ~2138 cm^{-1}) が観測される。図中に示したように、この 2 つのピークは主に coupled monohydride の対称伸縮モード (M_{ss}) と trihydride の伸縮振動モード (T_s) に帰属されるが、4 章で述べたように、複数の dihydride の伸縮振動モードも重なりあって構成されていることに注意しなければならない (表 4-1)。そのため、伸縮振動スペクトルから dihydride や trihydride の振動モードと、それらのドーズ量依存性を正確に把握することができない。

一方、変角振動領域では、孤立 dihydride と隣接 dihydride のはさみ振動 (ID_{sci} : 902 cm^{-1} , AD_{sci} : 913 cm^{-1})、さらに trihydride の対称変角振動 (T_{sd} : 860 cm^{-1}) のピークが観測され、水素ドーズ量の増加による SiH_2 、 SiH_3 種に関する挙動が明確に把握できる。 ID_{sci} ピークは、50 L の水素ドーズで現れる (図 5-1 (b))。その後、100 L 以上の水素ドーズで AD_{sci} ピークが現れ、スペクトル (c)-(g) で強く観測されている。さらに、水素ドーズ量 300 L から、 T_{sd} ピークが現れる (図 5-1 (e)-(g))。 T_{sd} は、Si-Si バックボンドの破断により生じた SiH_3 の存在を示しており、エッチング反応の初期段階を示す振動ピークである。

図 5-2 は、図 5-1 で観測された ID_{sci} (902 cm^{-1})、 AD_{sci} (913 cm^{-1}) と T_{sd} (860 cm^{-1}) ピークの挙動を定量的に調べるために、それぞれのピークをローレンツ型関数とみなして波形分離し、面積強度を求め、横軸にドーズ量 (L)、縦軸に面積強度を取ってプロットしたものである。 ID_{sci} に関しては、50 L 程度の水素ドーズにより、ほぼ面積強度が飽和しているのがわかる。一方、 AD_{sci} は 10 ~ 200 L の水素ドーズ領域で著しく面積強度は増加するが、200 L でほぼ飽和する。その後、ドーズ量 300 L 以上から T_{sd} が明瞭に観測され、300 ~ 500 L の間で面積強度が増加する傾向を示している。このことは、Si-Si バックボンド破断による trihydride の形成過程と隣接 dihydride 構造が大きく寄与していることを意味している。

図 5-1、5-2 の結果から、図 5-3 のような、エッチング初期段階の反応モデルが提案できる。水素ドーズ量が比較的少ない領域では、孤立した dihydride が局所的に 3x1 構造 (H-Si-Si-H H-Si-H H-Si-Si-H) をとって表面に存在する。ドーズ量が増加するにつれ、ダイマーボンドの切断がさらに進行し、coupled monohydride と孤立 dihydride が存在する表面に、さらに、隣接 dihydride 構造が混在してくる (H-Si-Si-H H-Si-H H-Si-H H-Si-Si-H)。この隣接 dihydride 構造では、隣り合う水素原子の間の距離が極めて近いため、水素原子間に反発力が働くことになる [6]。これに伴い、 SiH_2 のバックボンドに歪みが生じ、Si-Si バックボンドが切れやすくなると

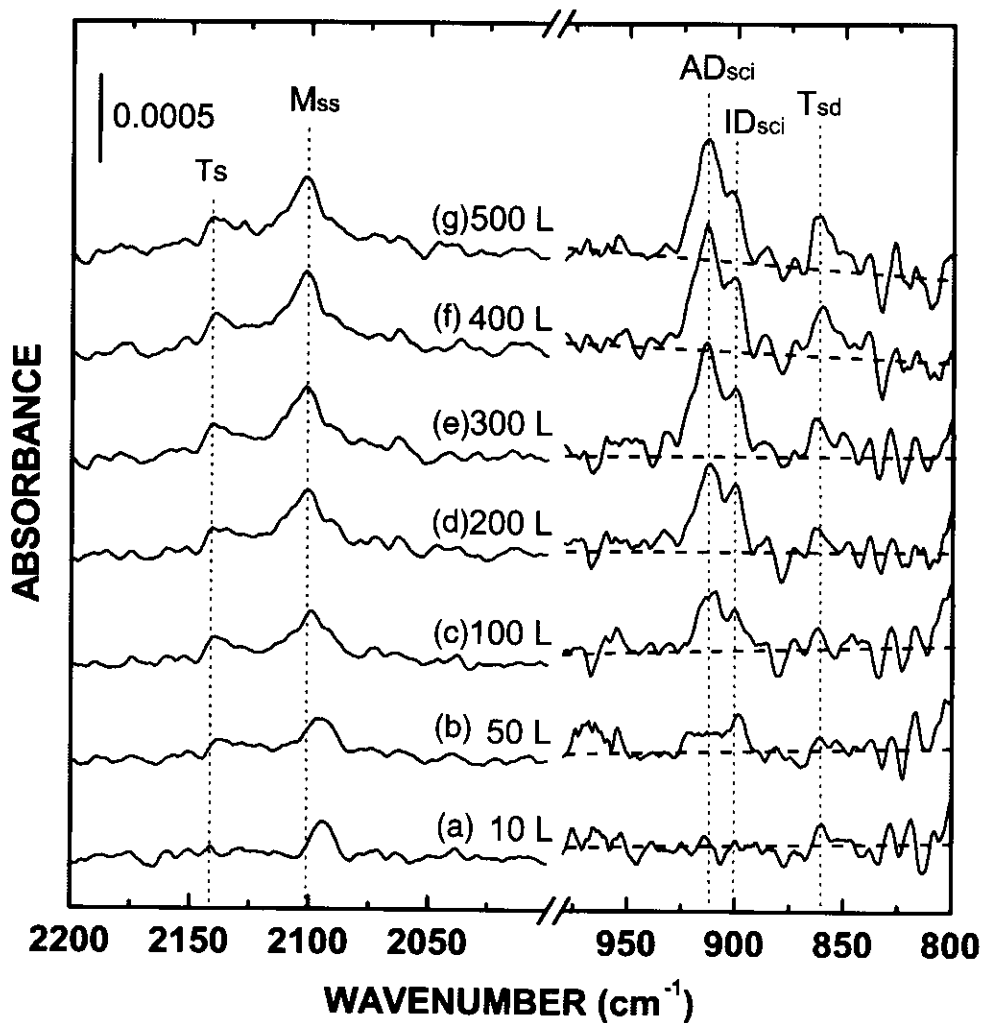


図5-1. 室温におけるSi(100)-2x1表面への水素ドーズ量依存性 伸縮振動領域では、主に2つのピーク(~2100, ~2135 cm^{-1})で構成されていることがわかる。しかしながら、これらのピークは非常にブロードで非対称な形状をしており、実際には、様々なピークが重なり合って構成されているものである(表4-1)。伸縮振動領域から dihydride や trihydride のピークを正確に把握することは難しいが、変角振動領域から、孤立 dihydride (ID_{sci} ; 902 cm^{-1})、隣接 dihydride (AD_{sci} ; 913 cm^{-1}) と trihydride (T_{sd} ; 860 cm^{-1}) のピーク挙動が明瞭に把握できる。trihydride は、Si-Si バックボンドの破断により生じたものであり、300 L から初期エッチング反応が始まっていると言える。

考えられる。そこで、更なる水素ドーズにより、3つ以上の隣接 dihydride 構造を形成するのではなく、dihydride のバックボンドを一本破断し、一本のバックボンドのみで立った trihydride を形成する初期エッチング反応が始まると考えられる。言い換えれば、この結果は、3つ以上並んだ隣接 dihydride 構造を形成するよりも、dihydride のバックボンドをさらに一本破断して trihydride を形成する方がエネルギー

一般的に優位な反応であることを示している。

BolandのSTM[4]の報告では、 3×1 表面の位相境界に隣接 dihydride 相が存在し、エッチング反応により失われた Si 原子のサイトが 3×1 の位相境界間の隣接 dihydride 列上に観測されている。このことから、隣接 dihydride 構造から、trihydride が形成され、さらに、Si-SiH₃ 間の Si-Si ボンドを切って、SiH₄ という形で Si 原子が脱離するという最終的なエッチングメカニズムが提案できる。

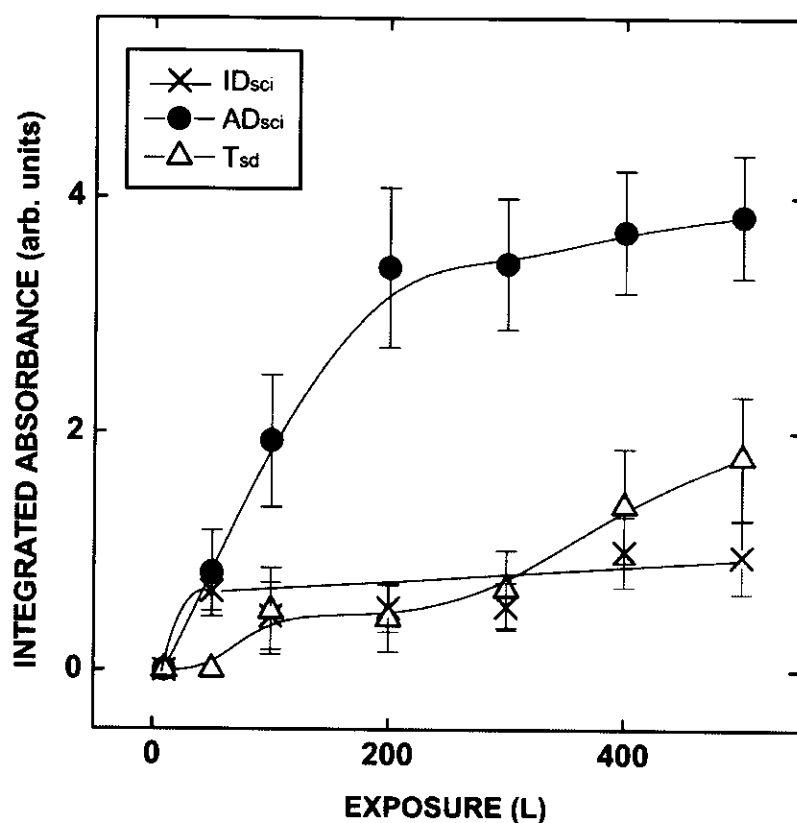


図 5-2. ID_{sci} (902 cm⁻¹)、AD_{sci} (913 cm⁻¹)、T_{sd} (860 cm⁻¹) ピークの面積強度と水素ドーズ量との関係 図 5-1 の水素ドーズ量依存性の IR スペクトルから、各変角振動ピークをローレンツ型関数とみなして波形分離し、面積強度を求め、横軸にドーズ量(L)、縦軸に面積強度を取ってプロットした。AD_{sci} ピークの面積強度がほぼ飽和すると同時に、T_{sd} ピークの面積強度が増加していることがわかる。このことから、Si-Si バックボンド破断に、隣接 dihydride 構造が大きく寄与していることがわかる。

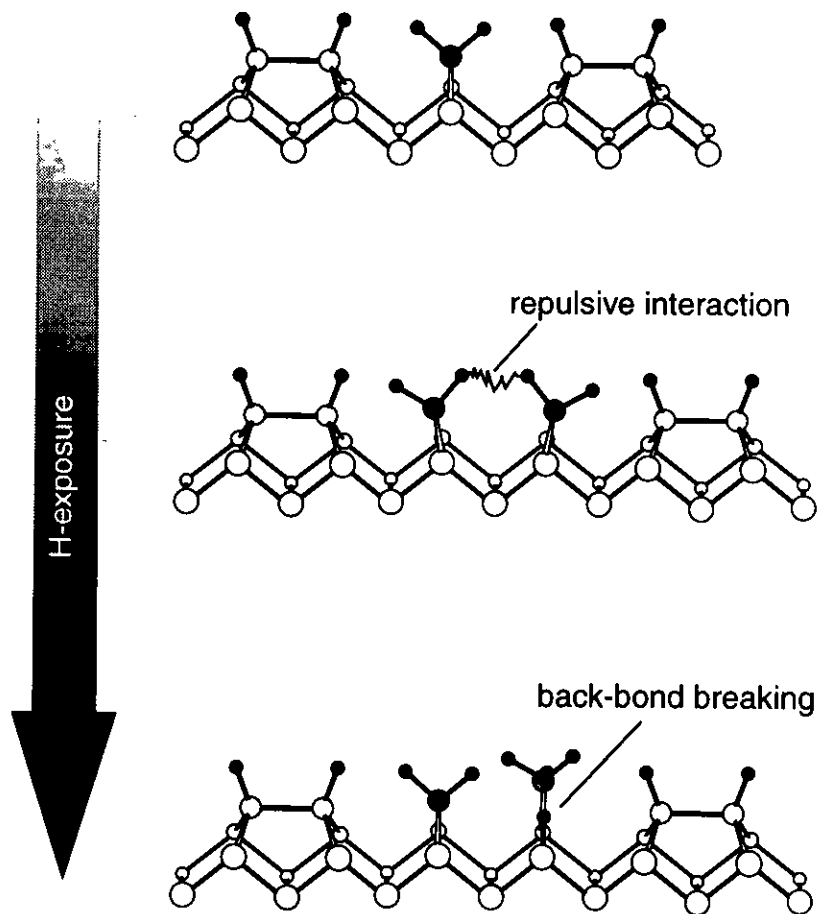


図5-3. 原子状水素吸着によるSi(100)表面の初期エッチング反応モデル 図5-1, 5-2の水素ドーズ量依存性のグラフから、隣接dihydride構造が、Siバックボンドの破断を生じさせる先駆体であると考えられ、上図のような反応モデルが提案できる。隣接dihydride構造では、隣り合う水素原子の間の距離が極めて近いため、水素原子間に反発力が働くことになる。これにともない SiH_2 のバックボンドに歪みが生じ、Si-Siバックボンドが切れやすくなると考えられる。そこで、更なる水素ドーズにより、3つ以上の隣接dihydride構造を形成するのではなく、dihydrideのバックボンドを一本破断し、一本のバックボンドのみで立ったtrihydrideを形成する反応が始まると考えられる。

5.4 Si(111)表面

5.4.1では、adatom層のエッチング初期段階が観測された10～2000 L付近の水素ドーズ領域について、5.4.2では、rest-atom層のエッチング初期段階が観測された5000 L以上の水素ドーズ領域について述べる。本節で重要なことは、H/Si(111)表面上 SiH_n の伸縮振動スペクトルの高分解能、高感度測定だけでなく、 SiH_n 変角振動スペクトルの高分解能、高感度測定にはじめて成功したことである。

5.4.1 Adatom層の水素エッチング

図5-4に、室温におけるSi(111)-7x7表面への水素ドーズ量依存性を示す。伸縮振動領域のIRRASスペクトルは、これまでのChabalら [7] や、JanssonとUram [8] のATR法による実験結果と良く一致している。

図5-4、図5-6で観測されたH/Si(111)表面の振動ピークを表5-1にまとめ、過去のH/Siと Si_2H_6 gas phaseのIR測定の報告をもとに、それぞれの振動ピークを帰属した[7-11]。(ただし、10 L以下のSiH振動ピークは、2070と2074 cm^{-1} を中心とした2つのピークから構成されており、この帰属に関しては、研究者の間で統一見解が得られていない。これに関しては、後の第6章で詳しく述べる。)

10 L程度の水素ドーズでは、7x7表面上のmonohydrideを示す M'_s (~2074 cm^{-1})ピークのみが観測されている。30 Lから変角振動領域の SiH_2 はさみ振動(D_{sci} : 905 cm^{-1})ピークが、70 Lから SiH_3 対称変角振動(T_{sd} : 860 cm^{-1})ピークが現れて、それに伴い、 M'_s ピークの強度が減少し((a)→(b)→(c))、新たに1x1-rest-atom monohydrideの伸縮振動(M_s : ~2080 cm^{-1})ピークが現れる。また M'_s ピークは70 Lドーズの時点ではほぼ消滅しているのがわかる。水素ドーズ量が500 L以上では、 D_{sci} ピークもほぼ観測されなくなり、変角振動領域では T_{sd} が、伸縮振動領域では M_s がメインピークとして観測されている((d), (e), (f))。

D_{sci} と T_{sd} ピークの出現から、水素ドーズ量の増加に伴い、adatomが、monohydride→dihydride→trihydrideと変化していることがわかる。これは、水素によるadatomのエッチング初期段階の反応を示している。さらに、adatom層のエッチング反応に追従して現れたrest-atom 1x1層のダングリングボンドは、水素原子により終端され、rest-atom monohydrideの量が増加していることが、 M_s ピークの挙動からわかる。

図5-5に、H/Si(111)表面のRHEEDパターンの水素ドーズ量依存性を示す。図5-4のそれぞれのIRスペクトルに対応するRHEEDパターンである。10 L程度のドーズ領域(b)では、清浄表面と同様な7x7パターンが観測され、7x7-DAS周期

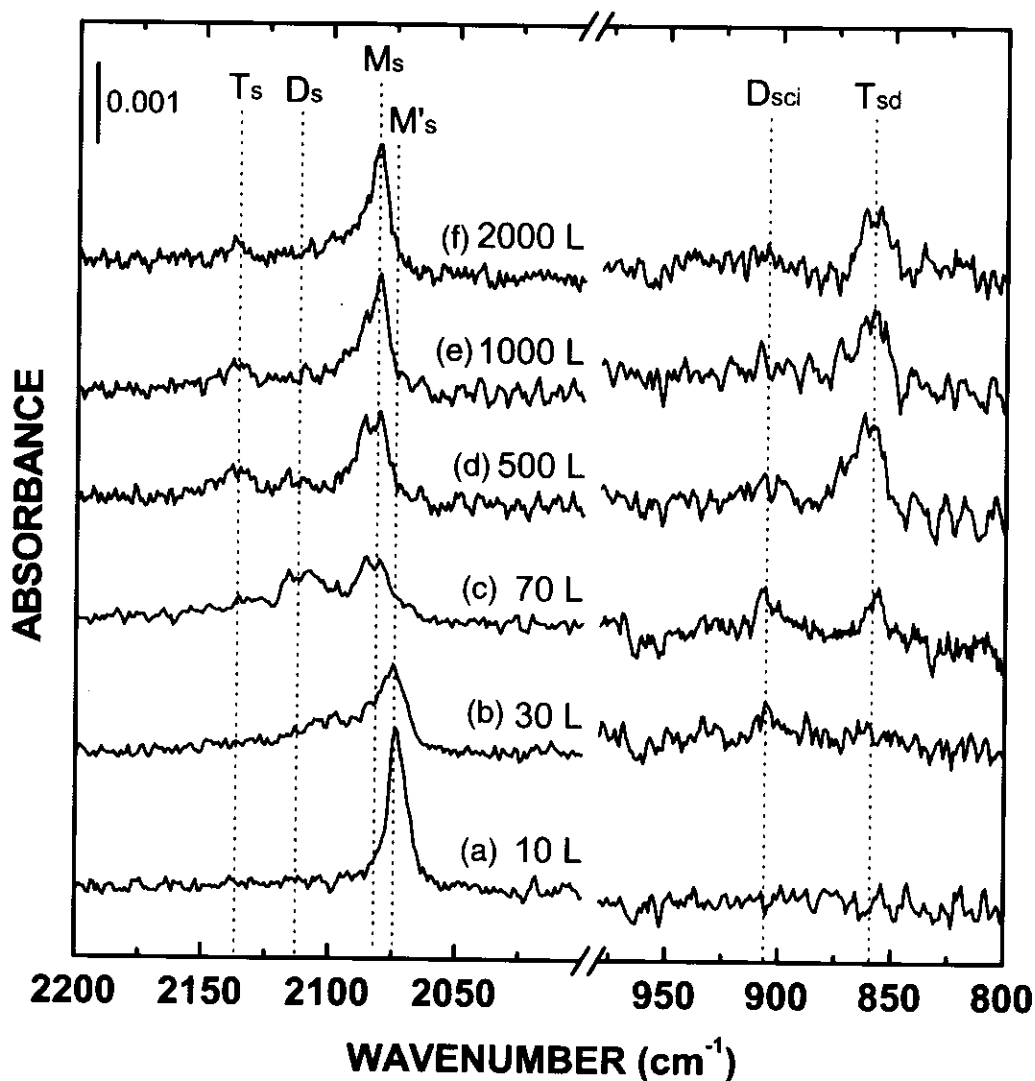


図5-4. 室温におけるSi(111)-7x7表面への水素ドーズ量依存性 変角振動領域の SiH_2 はさみ振動(D_{sci} : 905 cm^{-1})と SiH_3 対称変角振動(T_{sd} : 860 cm^{-1})ピークの出現に伴い、adatom-monohydrideの伸縮振動(M'_{s} : $\sim 2074 \text{ cm}^{-1}$)ピークの強度が減少し((a)→(b)→(c))、新たにrest-atom-monohydrideの伸縮振動(M_{s} : $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$)ピークが現れる。また M'_{s} ピークは70 Lドーズの時点で消滅しているのがわかる。水素ドーズ量が500 L以上では、 D_{sci} ピークもほぼ観測されなくなり、変角振動領域では T_{sd} が、伸縮振動領域では M_{s} がメインピークとして観測される((d), (e), (f))。 D_{sci} と T_{sd} ピークの出現は、水素によるadatomバックボンド破断反応を示しており、水素ドーズ量の増加に伴い、adatomがmonohydride → dihydride → trihydrideと変化していることを示している。さらに、 M_{s} ピークの挙動から、adatom層のエッチング反応に追従して現れるrest-atom層のダングリングボンドを、水素原子が終端し、1x1-monohydrideの量が増加していることがわかる。

表5-1. 図5-4.,5-6で観察されたSi(111)表面上SiH_n振動ピークの帰属表

Modes and their abbreviations		Peak positions (cm ⁻¹)	Refs.
Bending region			
SiH ₂ scissors	D _{sci}	905	9)
SiH ₃ symmetric deformation	T _{sd}	860	9, 11)
degenerate deformation	T _{dd}	940	11)
Stretching region			
SiH stretching on 7x7 surface	M' _s	2074	7)
on 1x1 surface	M _s	~2080	7, 10)
SiH ₂ stretching	D _s	~2115	8)
SiH ₃ stretching	T _s	2137	8)

構造が保たれている。50 L以上の水素ドーズになると、各ラウエゾーンの分数次スポットは消滅してしまうが、整数次スポットは依然残っているのがわかる。

図5-5 (c)~(f)のRHEEDパターンに関しては、IchimiyaとMizuno[12]は、RHEED実験結果といくつかの構造モデルを仮定したRHEEDシミュレーション結果とを比較し、7x7のstacking-fault構造上にランダムに並んだ12個のadatom-trihydrideとrest-atom-monohydrideで構成される表面を示す8x7パターンであると報告している。IchimiyaとMizunoの提唱した水素吸着表面構造は、近年のSTM観察[4]においても確認されているが、さらにadatomが局所的に集まって形成されるadatom-islandも表面に存在することが報告されている。我々の結果からは、adatom-islandの存在を確認することはできないが、平均的な情報としてエッチング種であるadatom-trihydrideが表面に多く存在していることが、図5-4のT_{sd}ピークからわかる。また、adatomがdihydrideを形成した後、水素ドーズに対して安定に存在し得ず、すぐに、もう1つのバックボンドを切断してadatom-trihydrideを形成する反応に進行することが、図5-4(b)-(d)からわかる。

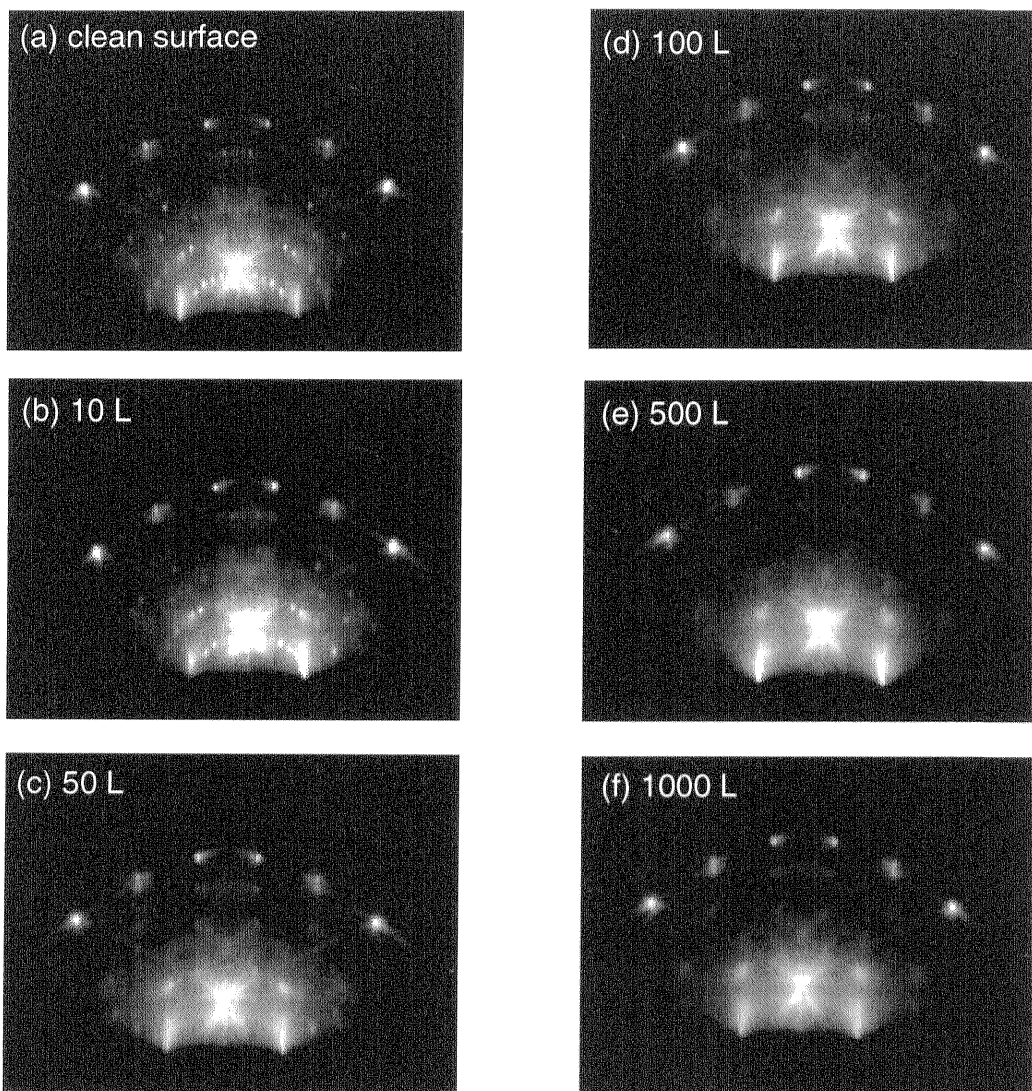


図 5-5. H/Si(111)表面の RHEED パターンの水素ドーズ量依存性 電子線は $[1\bar{1}2]$ に沿って入射した。室温での水素吸着であり、図 5-4 の IR スペクトルにほぼ対応する RHEED パターンである。10 L 程度のドーズ領域(b)では、清浄表面と同様な 7x7 パターンが観測され、DAS 周期構造が安定に保たれていることがわかる。50 L 以上の水素ドーズになると、各ラウエゾーンの分数次スポットは消滅してしまうが、整数次スポットは観測されている。

5.4.2 Rest-atom 層の水素エッチング

図 5-6 に、Si(111)-7x7 清浄表面へ(a) 5000 L, (b) 10000 L, (c) 50000 L と水素を高ドーズしたときの IRRAS スペクトルを示す。

5000~10000 Lの水素ドーズ量の増加により、 M_s のピーク強度が著しく増加しているのがわかる。図5-7は、図5-6のIRRASスペクトルの水素ドーズ量に対応したRHEEDパターンを示している。(a)、(b)、(c)ともに、同様なRHEEDパターン

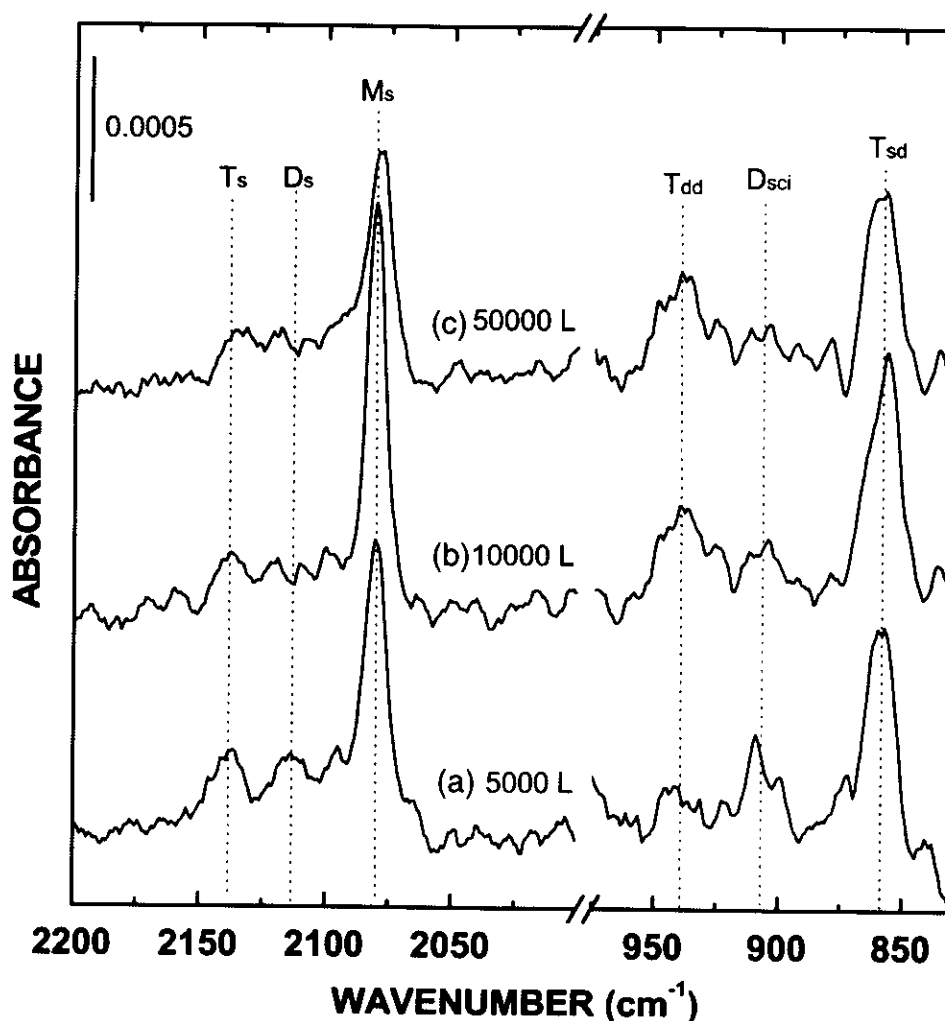


図5-6. Si(111)-7x7 清浄表面へ(a) 5000 L, (b) 10000 L, (c) 50000 Lと水素を高ドーズしたときのBML-IRRASスペクトル 全て室温下で連続して水素ドーズを行った。10000 L以上の水素ドーズにより、 SiH_3 非対称変角振動(T_{dd} ; 940 cm^{-1})ピークが新たに出現しているのがわかる。観測された T_{dd} はrest-atomのバックボンド破断により現れたダングリングボンドを、水素が終端することにより形成されたrest-atom-trihydrideの存在を示しており、rest-atom層の初期エッチング反応を示すピークである。rest-atom-trihydrideの場合、 $\equiv\text{Si}-\text{SiH}_3$ の C_{3v} 回転軸が[111]方向から著しく傾いているため(tilted SiH_3)、 C_{3v} 回転軸に対して平行にdipole momentを持つ T_{dd} が、基板に対しては、垂直、つまり[111]方向にdipole momentを持つことになる。つまり、BML-IRRASの表面選択則において、tilted SiH_3 が存在する場合、 T_{sd} (SiH_3 対称変角振動)と T_{dd} ピークの両方の検出が可能となる。これに対してadatom-trihydrideのような、 C_{3v} 回転軸が[111]方向に平行な場合、 T_{sd} ピークのみが検出される(図5-4)。

ンを示しているのがわかる。図5-5で示した $\delta 7 \times 7$ 構造のRHEEDパターン(100 L ドーズ)と10000 L ドーズしたときのRHEEDパターン(b)の違いを比較してみた。(a), (b), (c)全てのパターンと $\delta 7 \times 7$ パターンの大きな違いは、各ラウエゾーン上の整数次スポットが、高いバックグラウンドに埋もれてぼんやりとしか観測されないこと、 $\delta 7 \times 7$ パターンにおいて特徴的な○で囲んだ1/7次ラウエゾーンのスポットが消滅していることである。つまり、図5-7から、5000 L以上の水素ドーズにより、表面構造の平均的な情報として、 7×7 のstacking-fault構造が崩壊し、 1×1 への構造転移が起こっていると考えられる。このことから、高ドーズ領域で M_s の

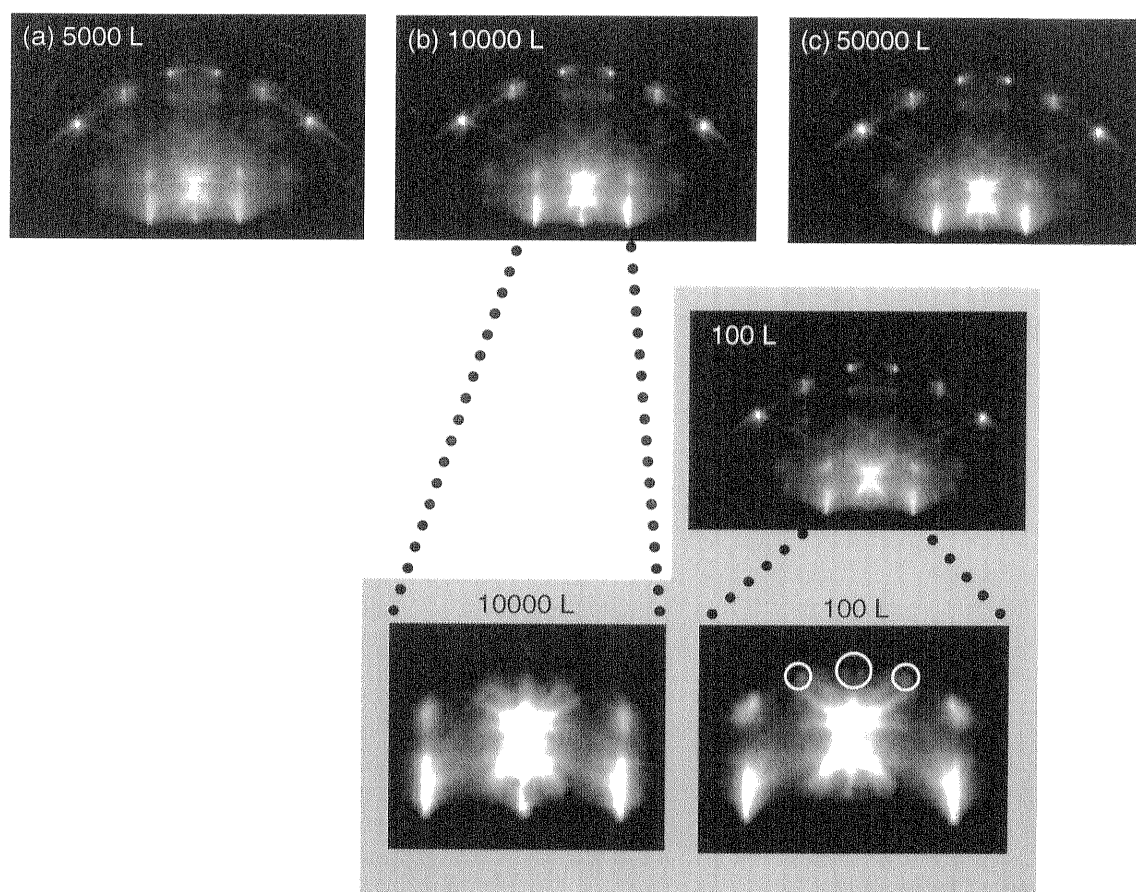


図5-7. (a) 5000 L, (b) 10000 L, (c) 50000 Lと水素を高ドーズしたときのH/Si(111)表面のRHEEDパターン 電子線は $[11\bar{2}]$ に沿って入射した。また、図5-5で示した $\delta 7 \times 7$ 構造のRHEEDパターン(100 Lドーズ)と10000 LドーズしたときのRHEEDパターン(b)の違いを比較してみた。(a), (b), (c)全てのRHEEDパターンと $\delta 7 \times 7$ パターンの大きな違いは、各ラウエゾーン上の整数次スポットが、高いバックグラウンドに埋もれてぼんやりとしか観測されないこと、 $\delta 7 \times 7$ パターンにおいて特徴的な○で囲んだ1/7次ラウエゾーンのスポットが消滅していることである。

ピーク強度が増加する理由として以下のことが挙げられる。

- (1) adatom-trihydride と Si 表面の残り 1 本のバックボンドが水素により破断され、 SiH_4 の形で表面から脱離し、adatom-Si が抜けたサイトに水素が吸着し、rest-atom-monohydride の数が増加した。
- (2) adatom の拡散、stacking-fault 構造の崩壊により、 1×1 rest-atom 層が広がり、rest-atom-monohydride の数が増加した[13]。

一方、変角振動領域の T_{sd} ピークは、水素ドーズ量の増加に対して、ほとんど変化が見られないが、10000 L 以上では、 SiH_3 非対称変角振動 (T_{dd} : 940 cm^{-1}) ピークが新たに出現しているのがわかる。観測された T_{dd} は、rest-atom の 2 本のバックボンドが水素により破断され、新たに現れた 2 つのダングリングボンドを、水素が終端することにより形成された rest-atom-trihydride の存在を示していると考えられる。なぜなら、図 5-8 に示すように、rest-atom-trihydride の場合、 Si-SiH_3 の C_{3v} 回転軸が [111] 方向から著しく傾いているため (tilted SiH_3)、 C_{3v} 回転軸に対して平行に dipole moment を持つ T_{dd} が、基板に対しては、垂直、つまり [111] 方向に dipole moment を持つことになる。つまり、BML-IRRAS の表面選択則 [14, 15] において、rest-atom 層の tilted SiH_3 が表面に存在する場合のみ、 T_{sd} (SiH_3 対称変角振動) と T_{dd} 両方のピーク検出が可能となるからである。このことは、adatom-trihydride のような C_{3v} 回転軸が [111] 方向に平行な場合、 T_{sd} ピークのみが検出されていることから裏付けられる (図 5-4)。

Trihydride が H/Si(111)系における Si 原子脱離の前駆体であることが、過去の TPD の実験により報告されている [3]。5.4.1 で述べたように、70 ~ 500 L の比較的低い水素ドーズ領域で、adatom の 2 本のバックボンドは、水素により容易に破断され、adatom-trihydride を形成することがわかった。一方、5.4.2 で述べたように、rest-atom は、10000 L 以上の高い水素ドーズ領域ではじめて rest-atom-trihydride が形成されることから、水素によるバックボンド破断に対して反応障壁が高いことがわかった。次に、なぜ、adatom 層と rest-atom 層のバックボンド破断に関して、その反応障壁に違いがあるのかを考える。

再構成した Si(111)- 7×7 表面の adatom 構造は、3 本の歪んだバックボンドで構成されている [16]。その歪みエネルギーは、2 つのバックボンドを破断し、一本のバックボンドで立った trihydride を形成することにより解消することができる [17]。つまり、adatom-trihydride は H/Si(111)表面において、Si-Si 間のボンドストレスのないエネルギー的に安定な構造となるため、容易に形成されると考えられる。ボンド歪みエネルギーの観点から、反応性を議論すると、rest-atom 層のバック

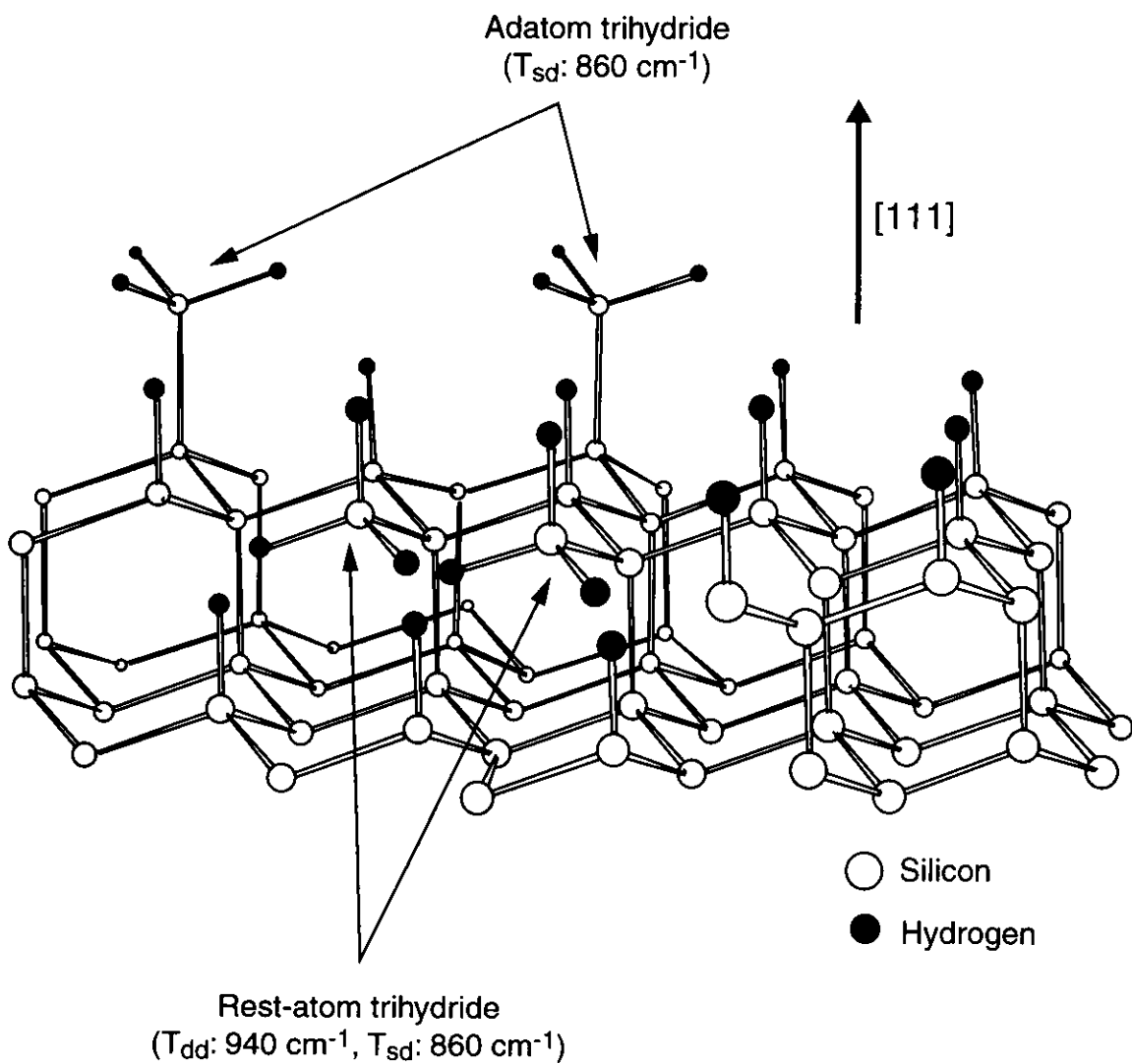


図5-8. Si(111)表面上に存在し得る2種類のtrihydride

クボンドは歪みを受けていないため、水素のバックボンド破断反応に対して、反応障壁が高いことが理解できる。

Weiら[5]は、高水素ドーズによるSiエッチング反応をSTMでその場観察したが、adatomのエッチングなのか、rest-atomのエッチングなのかを明瞭に示していない。STMで、飽和吸着以上の水素ドーズ領域の表面構造を正確に把握することは、非常に難しいからである。

本研究では、BML-IRRAS法の伸縮振動領域と変角振動領域の高感度、高分解能測定により、初期エッチング反応がadatom層で起こっているのか？、rest-atom層で起こっているのか？を明確に把握することができた。

5.5 まとめ

室温下の水素ドーズによって引き起こされる Si(100)と Si(111)表面のエッチング反応の初期段階を、Si-Siバックボンド破断の反応過程、つまり、それによって生成される SiH₃の反応過程をその場観察することにより調べた。

SiH₂はさみ振動モード(ID_{sci}: 902 cm⁻¹、AD_{sci}: 913 cm⁻¹)と SiH₃対称、非対称変角振動モード(T_{sd}: 860 cm⁻¹、T_{dd}: 940 cm⁻¹)の高分解能BML-IRRAS観察が、Si(100)と Si(111)表面のエッチング反応を理解する上で非常に重要であることを立証した。

以下に、本研究で得られた結果を示す。

H/Si(100)表面

1. 300 L程度の比較的低い水素ドーズ領域からエッチング反応が観測された。
2. 隣接 dihydride 構造が、Si-Siバックボンドの破断に導き、trihydride を形成する前駆体であることがわかった。

H/Si(111)表面

1. 7x7構造上の adatomバックボンドは、30-500 Lの水素ドーズ領域において、容易に破断され、adatom dihydride と adatom-trihydride を形成することがわかった。
2. adatom-dihydride は、水素ドーズに対して安定に存在し得ず、直ちに、もう1本のバックボンドを破断して adatom-trihydride を形成することがわかった。
3. rest-atom層は、エッチング反応に対して adatom層よりも反応障壁が高く、10000 L以上の高水素ドーズ領域でバックボンド破断が始まることがわかった。

参考文献

- [1] S. M. Gates, R. R. Kunz, C. M. Greenlief, *Surf. Sci.* **207** (1989) 364.
- [2] C. C. Cheng, J. T. Yates, Jr., *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4041.
- [3] C. M. Greenlief, S. M. Gates, P. A. Holbert, *Chem. Phys. Lett.* **159** (1989) 202.
- [4] J. J. Boland, *Surf. Sci.* **261** (1992) 17.
- [5] Y. Wei, L. Li, I. S. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1818.
- [6] J. E. Northup, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1419.
- [7] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, S. B. Christman, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4472.
- [8] U. Jansson, K. J. Uram, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 7978.
- [9] H. Noda, T. Urisu, *Chem. Phys. Lett.* **326** (2000) 163.
- [10] S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 5965.
- [11] H. S. Gutowsky, E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 939.
- [12] A. Ichimiya, S. Mizuno, *Surf. Sci.* **191** (1987) 765.
- [13] F. Owman, P. Martensson, *Surf. Sci.* **324** (1995) 211.
- [14] V. M. Bermudez, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **10** (1992) 15.
- [15] K. Kobayashi, T. Ogino, *Surf. Sci.* **368** (1996) 102.
- [16] I. Ohdomari, *Surf. Sci. Lett.* **227** (1990) 125.
- [17] J. J. Boland, *Surf. Sci.* **244** (1991) 1.

第6章

H/Si(111)-7x7 表面上の SiH 伸縮振動

- 6.1 はじめに
- 6.2 7x7 表面上の SiH 伸縮振動ピーク
- 6.3 吸着サイトの同定
- 6.4 まとめ
- 参考文献

6.1 はじめに

5章ではエッチング反応という観点から、主に SiH_2 と SiH_3 の変角振動ピークの挙動に焦点を置いて、Si(111)-7x7 清浄表面への水素ドーズ量依存性を調べた。本章では、5章で取り上げなかった水素被覆量の非常に低いサブモノレイヤー領域 (~0.4 (19/49) モノレイヤー以下: 7x7 ユニットセル中のダングリングボンド数よりも少ない水素被覆量) に現れる SiH 伸縮振動ピークに注目する。これについては、Chabal [1] が ATR 法を用いて、7x7 表面上の monohydride に起因するスプリットした SiH 伸縮振動ピークを観測している。今回我々も、BML-IRRAS 法を用いて、2070 と 2074 cm^{-1} を中心にスプリットした SiH 伸縮振動ピークを観測することに成功した。

Chabal は、低波数側を corner-hole に吸着した monohydride、高波数側を 1x1 構造上に吸着した monohydride の伸縮振動モードに帰属しているが [1]、この帰属は図 1-3 に示した 7x7-DAS モデル [2] が提唱される以前に行われている。今回、改めて我々の IR スペクトル結果と近年の STM 研究を参照することで [3-6]、2070 と

2074 cm^{-1} の2つのピークが示す吸着サイトの同定を試みた。その結果、Chabalの報告[1]と異なった見解が得られた。

6.2 7x7 表面上の SiH 伸縮振動ピーク

図6-1に、室温下でSi(111)-7x7清浄表面へ水素を1-5 LドーズしたときのBML-IRRASスペクトルの変化を示す。5章で述べたように、清浄表面と変わらない7x7-RHEEDパターンが観察される水素ドーズ領域のスペクトルである。○は実測値

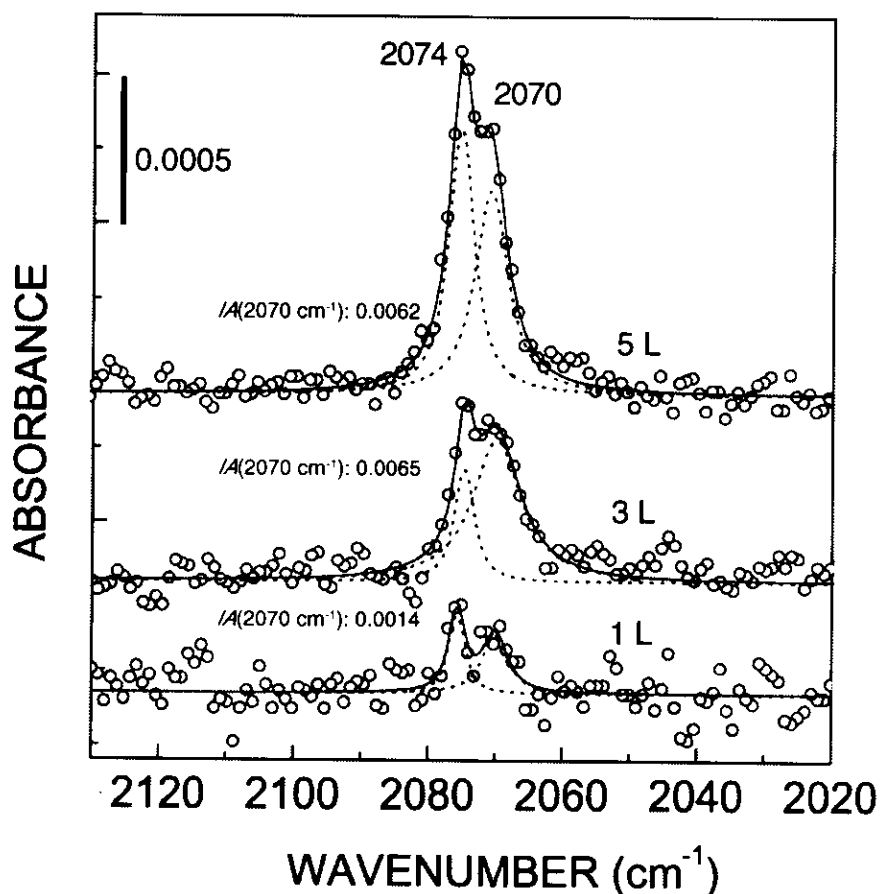


図6-1. 室温下でSi(111)-7x7清浄表面へ水素を1-5 LドーズしたときのBML-IRRASスペクトル。清浄表面と変わらない7x7-RHEEDパターンが観察される水素ドーズ領域のスペクトルである。○は実測値を、点線はローレンツ型関数とみなして波形分離したピークを、実線は波形分離スペクトルのコンボリューション結果を示している。スペクトル上のSiH伸縮振動ピークが2070と2074 cm^{-1} を中心にスプリットして観測されているのがわかる。

を、点線はローレンツ型関数とみなして波形分離したピークを、実線は波形分離スペクトルのコンボリューション結果を示している。スペクトル上のSiH伸縮振動ピークが2070と2074 cm^{-1} を中心にスプリットして観測されているのがわかる。また、2070 cm^{-1} ピークの方がブロードに現れており、2074 cm^{-1} よりも先に飽和するのが図に示した面積強度(IA: ピーク強度 \times 半値幅 (cm^{-1}))からわかる。

図6-1で観測された2つのピークは7x7再構成表面に存在するダングリングボンドに吸着したmonohydrideに起因するSiH伸縮振動ピークである。図1-3に示したDASモデルから7x7表面上には、大きく分けて周りの環境の異なる3種類のダングリングボンド(adatomに12個、rest-atomに6個、corner-holeに1個)が存在している。つまり、サブモノレイヤー(<0.4)レベルの水素被覆領域では、3種類の異なった振動周波数を持つSiH伸縮振動ピークがIRスペクトル上に観測される可能性があるわけである。図6-1では2つのピークのみが観測されている。

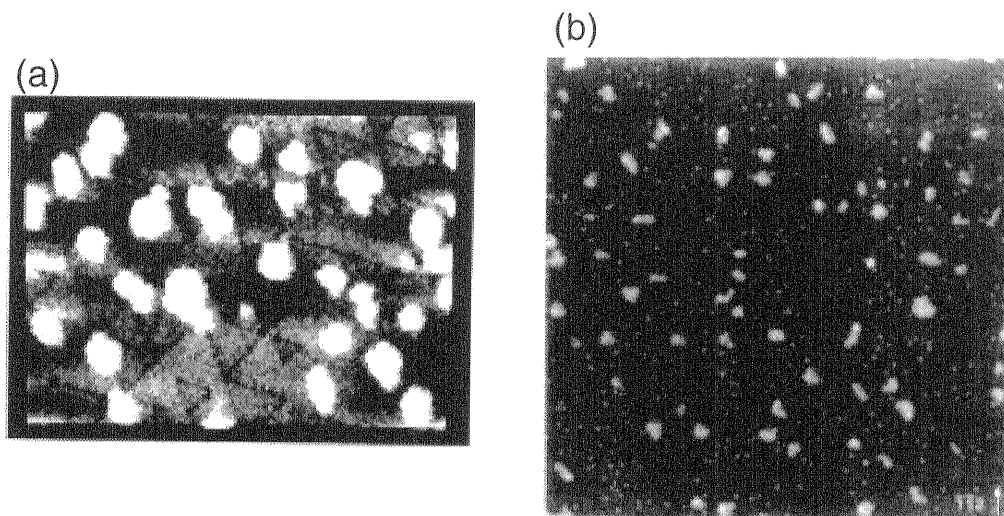


図6-2. 500 K以上のdihydrideとtrihydrideが表面に形成されない基板温度下で原子状水素を飽和吸着させた表面のSTM像; (a) 基板温度500 Kの飽和吸着で得られた表面[3]。白く見えているのが、adatom-islandであると報告している。adatomの拡散により下地のrest-atom 1x1層が拡大しているのがわかる。; (b) OwamanとMartensson [6]は、基板温度650 Kでの高水素ドーズ(1000-25000 L)により、adatom-islandの少ない、stacking-fault構造が大部分崩壊した、理想的なH/Si(111)-1x1表面の形成に成功している。

サブモノレイヤー(<0.4)レベルで水素を被覆した表面について、Boland[3]やMortensenら[4]は、走査トンネル分光(STS)による表面局所電子状態を測定することで、adatomとrest-atomのダングリングボンドに水素が吸着していることを確認している。一方、corner-holeについての解析は、測定上の難しさからSTM研究で取り上げた例がない。

図6-2(a)に示すように、500 K以上のdihydrideとtrihydrideが表面に形成されない基板温度下で原子状水素を飽和吸着させることにより、adatomは表面上を拡散し、adatom同士が集まってislandを形成することがBoland[3]やMemmertとBehm[5]により報告されている。それに伴って、1x1 rest-atom層が拡大しているのが図6-2(a)からわかる。また、OwamanとMartensson[6]は、高い基板温度下で原子状水素を高ドーズ(1000-25000 L)することにより、adatom-islandの少ない、stacking-fault構造が大部分崩壊した、理想的なH/Si(111)-1x1表面の形成に成功している(図6-2(b))。

以上のSTM結果をふまえて、表面にmonohydrideしか存在し得ない523 Kで水素をドーズしたときのIRRASスペクトル結果を図6-3に示す。(a)は10 L、(b)は20 L、(c)は10000 Lドーズしたときのスペクトルである。○は実測値を、点線はローレンツ型関数とみなして波形分離したピークを、実線は波形分離スペクトルのコンボリューション結果を示している。また各ピークの面積強度も図中に示した。7x7RHEEDパターンが観察されたのは、10 Lの時だけであり、(b)、(c)では1x1へと変化した(図5-5、5-7参照)。また、1000 cm⁻¹以下の変角振動スペクトルからSiH₂やSiH₃が形成されていないことを確認している。

図6-3(a)では、図6-1と同様に2070と2074 cm⁻¹を中心にスプリットしたピークが観測されており、2070 cm⁻¹ピーク的面積強度が飽和したドーズ量が10 Lであった。10 Lから20 Lのドーズ量変化で、2070 cm⁻¹のピーク強度は減少し、それに伴い2074 cm⁻¹のピーク強度が増し、新たに2080 cm⁻¹にピークが現れているのがわかる(図6-2(b))。図6-3(c)の鋭い2080 cm⁻¹のピークは、希弗酸溶液処理により形成される原子スケールで平坦な1x1水素終端表面上に観測されるSiH伸縮の振動周波数と一致していることから[7]、10000 Lでは、比較的理想的なH/Si(111)-1x1表面が形成されていると思われる。また、2080 cm⁻¹ピークは、10000 Lの水素ドーズで最大の面積強度を示した。

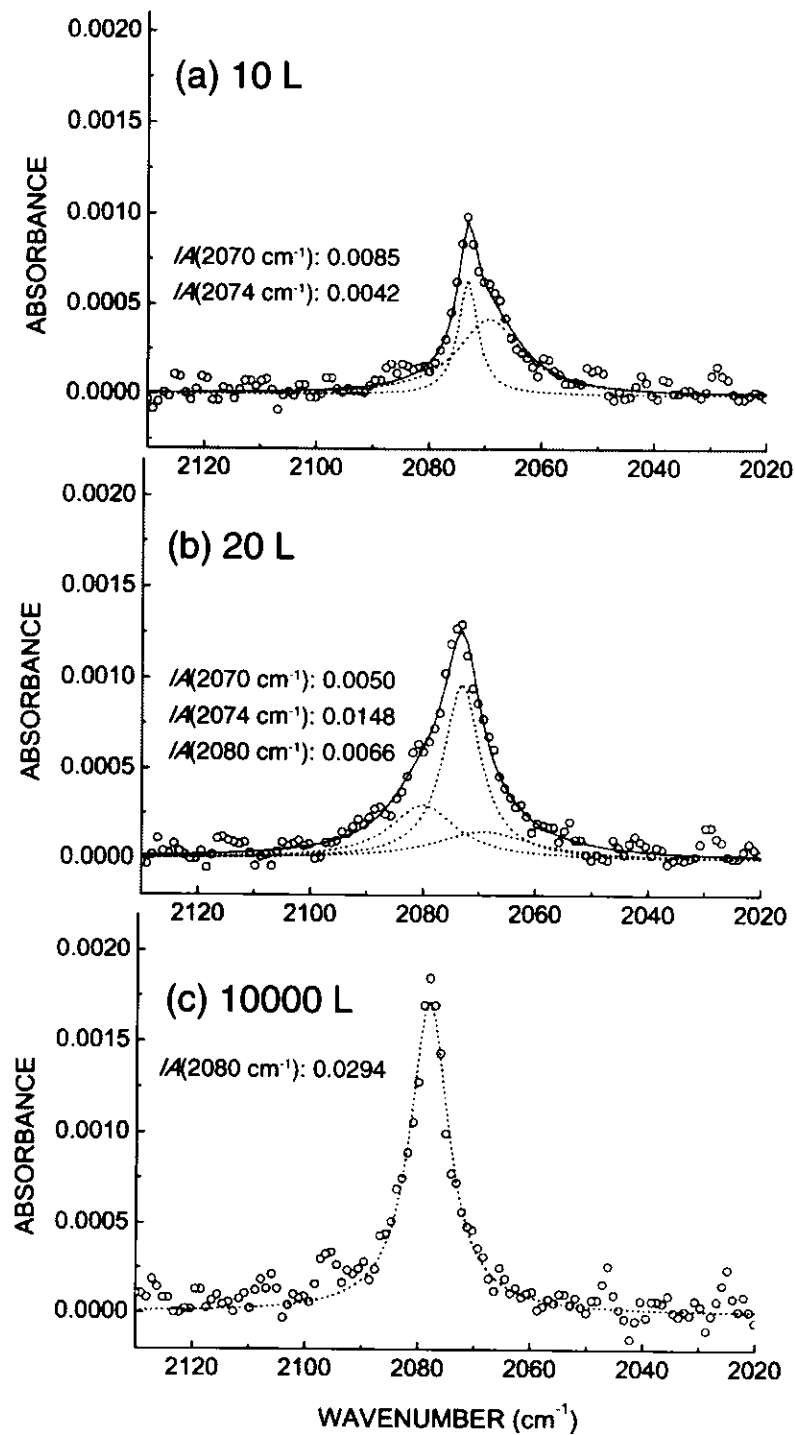


図6-3. 523 Kで水素をドーズしたときのIRRASスペクトル (a)は10 L、(b)は20 L、(c)は10000 Lドーズしたときのスペクトルである。○は実測値を、点線はローレンツ型関数とみなして波形分離したピークを、実線は波形分離スペクトルのコンボリューション結果を示している。また各ピークの面積強度も図中に示した。7x7RHEEDパターンが観察されたのは、(a)の時だけであり、(b)、(c)では1x1パターンを示した。

6.3 吸着サイトの同定

ピーク面積強度から求められる各ピークのSiH種の量的比較により、吸着サイトの同定を試みる。図6-3(c)のH/Si(111)-1x1表面は、2080 cm⁻¹の1つのSiH伸縮振動ピークで構成されていることと、その面積強度が飽和していることから、水素がほぼ1モノレイヤー被覆していると仮定できる。まず、理想的な場合を考えると、図6-3(c)の2080 cm⁻¹ピーク的面積強度($IA(2080\text{ cm}^{-1})$)と7x7上のadatomダングリングボンドが全て水素終端されたときのピーク面積強度($IA(AM)$)との強度比は、

$$IA(2080\text{ cm}^{-1}) : IA(AM) = 49 : 12 = 1 : 0.25 \quad (1)$$

となる。

一方、rest-atom monohydride との面積強度比 ($IA(RM)$)は、

$$IA(2080\text{ cm}^{-1}) : IA(RM) = 49 : 6 = 1 : 0.12 \quad (2)$$

さらに、corner-hole monohydride との面積強度比 ($IA(CM)$)は、

$$IA(2080\text{ cm}^{-1}) : IA(CM) = 49 : 1 = 1 : 0.02 \quad (3)$$

となる。

ただし、(1)-(3)は観測された2つのSiH伸縮振動の振動子強度が同等であると同時にダイポール遷移モーメントが[111]方向であると仮定した場合にのみ成り立っている理想的な面積強度比較である。

実際に、図6-3(c)の1x1水素終端表面の2080 cm⁻¹ピークと図6-3(a)の7x7-DAS構造が保たれている範囲で飽和吸着に近いドーズでの2070と2074 cm⁻¹のピーク面積強度比を取ってみると、

$$IA(2080\text{ cm}^{-1}) : IA(2070\text{ cm}^{-1}) = 0.0294 : 0.0085 = 1 : 0.29 \quad (4)$$

$$IA(2080\text{ cm}^{-1}) : IA(2074\text{ cm}^{-1}) = 0.0294 : 0.0042 = 1 : 0.14 \quad (5)$$

さらに、

$$IA(2074 \text{ cm}^{-1}) : IA(2070 \text{ cm}^{-1}) = 0.0042 : 0.0085 = 1 : 2.02 \quad (6)$$

となる。

(4)、(5)がそれぞれ(1)、(2)にほぼ対応しており、また(6)で2070と2074 cm^{-1} ピークの面積強度比が adatom ダングリングボンド数と rest-atom ダングリングボンド数の比に等しいことから、2070 cm^{-1} ピークを adatom 上の SiH 伸縮振動(AM_s)、2074 cm^{-1} のピークを rest-atom 上の SiH 伸縮振動モード(RM_s)に帰属できる。また、(3)から corner-hole の SiH 伸縮振動ピークに関しては、BML-IRRAS の検出感度では観測できないと思われる。

7x7 構造が崩れ始めている図 6-3(b)のスペクトルでは、2070 cm^{-1} ピークは著しく減少するが、2074 cm^{-1} のピーク強度は増加し、2080 cm^{-1} にショルダーピークが現れているのがわかる。もう一度、上で述べた帰属を確認するために、図 6-3(b)の 2074 cm^{-1} ピークの面積強度($IA'(2074 \text{ cm}^{-1})$)と図 6-3(c)の 2080 cm^{-1} ピークの面積強度($IA(2080 \text{ cm}^{-1})$)を比較してみると

$$IA(2080 \text{ cm}^{-1}) : IA'(2074 \text{ cm}^{-1}) = 0.02935 : 0.01483 = 1 : 0.51 \quad (7)$$

となる。

もし、2074 cm^{-1} ピークが AM_s であれば、adatom が 7x7 ユニットセル中に 24 個ほど存在することになり、つじつまが合わなくなる。先にも述べたように、~0.4 モノレイヤー以下の被覆量では、7x7-DAS 表面上のダングリングボンドに水素が吸着した表面を形成するが[3,4]、0.4 モノレイヤー以上の水素被覆量になると、図 6-2 (a)の STM 像からわかるように、adatom が表面上を拡散し、adatom-island を形成する方向に反応が進行する[3,5,6]。つまり、我々の IRRAS スペクトルの 10 ~ 20 L のピーク面積強度の変化は、7x7 RHEED パターンが崩れ始める 20 L で、adatom-island を形成する反応が始まり、adatom サイトは実質 7x7 上から消滅するため AM_s ピークは 20 L でほぼ観測されなくなると考える方が過去の STM の知見と相反しない。それに伴って rest-atom 層は拡大していき、 RM_s ピークは増加するという反応を図 6-3(b)は示していると考えられる。

また、図 6-3(b)で AM_s ピークが減少し始めると、2080 cm^{-1} 付近にショルダーピークが現れてくるのがわかる。さらに水素ドーズ量が増すと、2074 cm^{-1} ピークも減少していき、それに伴って 2080 cm^{-1} ピークが強く現れる傾向を示した。この挙動は、rest-atom 1x1 層上の SiH 種の増加がもたらす dipole-dipole 相互作用[8]の影響によるピークシフトとさらに 7x7 構造から 1x1 構造への相転移に基づく Si 原子層の環境の変化によるものと結論できる。

今後、さらに理論計算による解析を行い、上記の帰属を検証する予定である。

6.4 まとめ

Si(111)-7x7表面におけるサブモノレイヤーレベルの水素被覆において、2070と2074 cm^{-1} を中心にスプリットしたSiH伸縮振動ピークが明瞭に観測された。ここでは、2つのピークが示す monohydrideの吸着サイトについて、過去のSTM結果を参照し、IRRAS スペクトルの水素ドーズ量依存性を調べることで検討を行った。

0.4 モノレイヤー程度で水素被覆した7x7表面上の2つのSiH伸縮振動ピーク(2070と2074 cm^{-1})の各面積強度と、高温下での高水素ドーズにより得られたH/Si(111)-1x1表面上の2080 cm^{-1} ピーク的面積強度との比較から、存在しうる吸着サイト数を見積もり、我々は低波数側の2070 cm^{-1} ピークを adatom monohydrideの伸縮振動(AM_s)に、2074 cm^{-1} ピークを rest-atom monohydrideの伸縮振動(RM_s)に帰属した。

参考文献

- [1] Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1850.
- [2] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 1502.
- [3] J. J. Boland, Surf. Sci. **244** (1991) 1.
- [4] K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, F. Besenbacher, Phys. Rev. B **43** (1991) 1816.
- [5] U. Memmert, R. J. Behm, Festkorperprobleme/Adv. Solid State Phys., **31** (1991) 189.
- [6] F. Owman, P. Martensson, Surf. Sci. **324** (1995) 211.
- [7] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656.
- [8] F. M. Hoffman, Surf. Sci. Rept. **3** (1983) 107.

第7章

結論

本研究では、 CoSi_2 のBML基板($\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$)を用いた赤外反射吸収分光法:BML-IRRASを用いて、UHV下での原子状水素ドーズにより形成される $\text{H}/\text{Si}(100)$ と $\text{H}/\text{Si}(111)$ 表面の SiH_n 変角振動と伸縮振動の高感度、高分解能スペクトルのその場観察を行い、水素吸着構造、昇温水素脱離機構、水素エッチング初期段階の反応機構を検討した。

以下、本研究で得られた結果を示す。

第3章では、 $\text{Si}(100)$ 系の原子状水素吸着実験における残留 H_2O の影響を調べ、その回避法として重水素終端法を考案した。

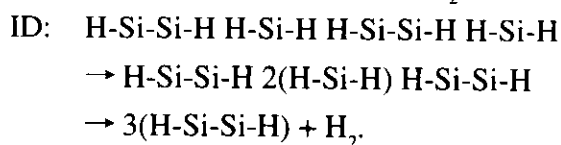
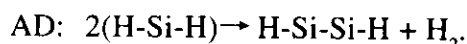
- ① 超高真空中に存在する残留 H_2O が、 $\text{Si}(100)$ - 2×1 清浄表面に対して極度に敏感であり、予期せぬ Si-OH 伸縮(820 cm^{-1})と SiH 伸縮(2082 cm^{-1})振動ピークを生み、 $\text{H}/\text{Si}(100)$ 表面上のIRRASのベースラインを歪ませることを突き止めた。
- ② 以下に示す重水素終端法で、①の問題を克服し、変角振動領域を含む広い波数範囲でベースライン歪みのないS/Nの良好なスペクトルを得ることに成功した。

1100 Kの熱フラッシングによるSi表面の清浄化後、直ちに基板温度を降下させ650 K付近で、原子状重水素(D)を5000 L($1\text{L}=1\times 10^{-6}\text{ Torr s}$)ドーズし、 $\text{D}/\text{Si}(100)$ - 2×1 表面を作成する。 $\text{D}/\text{Si}(100)$ - 2×1 表面は、パッシベーション効果を発揮し、水素ドーズを行う設定基板温度まで下げる時間過程において、

残留 H₂O の影響を防ぐことができる。基板温度が安定した後、D 終端 2x1 表面に原子状水素をドーズし、重水素と水素の交換反応を利用し、表面を水素でほぼ完全に置換する。

第 4 章では、第 3 章で考案した重水素終端法を用いることにより、H/Si(100)-1x1、-3x1 表面のベースライン歪みのない IRRAS スペクトルの観測にはじめて成功した。IRRAS スペクトルの温度依存性から振動ピークの帰属、dihydride からの昇温水素脱離機構を議論した。

- ① H/Si(100)-1x1、-3x1 表面において、902 と 913 cm⁻¹ を中心にスプリットした SiH₂ はさみ振動モードが初めて観測された。この 2 つのピークは、それぞれ孤立した dihydride(ID) と隣接 dihydride(AD) のはさみ振動モードに帰属された。
- ② 1x1 表面の IRRAS スペクトルの温度依存性から、未だ統一見解が得られていない SiH₂ 伸縮振動モードの帰属を行った。Chabal ら [Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055] により報告されている弱い 2090 cm⁻¹ ピークは ID の対称伸縮振動、また、Dumas ら [Surf. Sci. **269/270** (1992) 867] により報告されている 2107 cm⁻¹ ピークは AD の対称伸縮振動に帰属された。
- ③ AD が ID よりも熱的に不安定であることを発見し、AD、ID 共に、隣り合った 2 つの dihydride から水素原子を奪いあって、水素分子脱離が起こり、coupled monohydride を生成するという以下のような昇温水素脱離機構を提案した。



第 5 章では、水素による Si(100) と Si(111) 表面のエッチング反応の初期段階、つまり、水素ドーズ量の増加による Si-Si バックボンド破断の反応過程を BML-IRRAS を用いて調べた。

Si(100)と(111)表面への原子状水素による初期エッチング反応を理解する上で、SiH₂はさみ振動(ID_{sci}: 902 cm⁻¹、AD_{sci}: 913 cm⁻¹)とSiH₃対称、非対称変角振動モード(T_{sd}: 860 cm⁻¹、T_{dd}: 940 cm⁻¹)の高分解能BML-IRRAS観察が、非常に重要であることを立証した。

H/Si(100)系

- ① 300 L程度の比較的低い水素ドーズ領域からエッチング反応の初期段階が観測された。
- ② AD_{sci}ピークの面積強度がほぼ飽和すると同時に、T_{sd}ピークが現れ、ドーズ量の増加に伴いその面積強度が増加する。このことから、Si-Siバックボンド破断にAD構造が大きく寄与していることがわかった。

H/Si(111)系

- ③ 70 L程度の水素ドーズにより、adatomの2つのバックボンドは容易に切断され、T_{sd}ピークが指し示す、[111]方向に立ったadatom trihydrideが形成されることがわかった。
- ④ 10000 L以上の高水素ドーズにより、C_{3v}回転軸が[111]方向に対して著しく傾いたtilted-trihydrideの存在を示すT_{dd}ピークが現れることから、rest-atom層の初期エッチング反応が明瞭に観測された。

本研究から、Si-Siバックボンドの歪みがエッチング反応に大きく寄与することがわかった。

第6章では、サブモノレイヤーレベルで水素を被覆させたH/Si(111)-7x7表面のIRRASスペクトルで観測されたSiH伸縮振動ピークについて検討した。

- ① Si(111)-7x7表面におけるサブモノレイヤーレベルの水素被覆において、2070と2074 cm⁻¹を中心にスプリットしたSiH伸縮振動ピークが明瞭に観測された。

- ② 0.4モノレイヤー程度で水素被覆した7x7表面上の2つのSiH伸縮振動ピーク(2070と2074 cm^{-1})の各面積強度と、高温下での高水素ドーズにより得られたH/Si(111)-1x1表面上の2080 cm^{-1} ピークの面積強度との比較から、存在しうる吸着サイト数を見積もり、低波数側の2070 cm^{-1} ピークを adatom ダングリングボンド上の monohydride に、2074 cm^{-1} ピークを rest-atom ダングリングボンド上の monohydride に起因するSiH伸縮振動モードに帰属した。

以上まとめたように、BML-IRRASを用いて、H/Si(100)とH/Si(111)表面のSiH_n変角振動と伸縮振動領域の高感度、高分解能スペクトルの観測にはじめて成功し、これまで未解決であった諸問題や、IR研究で取り上げられていなかったエッチング反応機構について検討を行った。本研究で最も重要な点は、上質な変角振動スペクトルが得られたことであり、振動モードが込み入った伸縮振動領域から正確に把握しづらいSiH₂、SiH₃種の振動モードの挙動を明瞭に捕らえることができたことである。

しかしながら、第6章で述べたように、より詳細な原子レベルでの構造解析が要求される場合、STM観察が必須であると思われる。今後、BML-IRRASとSTMを融合させて、研究を進める必要がある。

また、今後の発展が期待されるナノバイオテクノロジーの分野において、BML-IRRASで高感度測定可能な1000 cm^{-1} 以下の指紋領域の観察は、吸着種を同定する上で、非常に重要である。様々な分野の進展に、BML-IRRASが表面吸着種の評価法として発展することを期待する。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なる御指導と御鞭撻を賜りました指導教官であります分子科学研究所 宇理須恒雄教授に深く感謝いたします。大学院修士課程を通じて、半導体材料の研究に対する興味を抱かせていただきました名城大学理工学部電気電子工学科 縄田正人教授、平松美根男助教授に感謝いたします。

野々垣陽一助手には終始有益なる御討論と御教示をいただきました。間瀬一彦助手(現 高エネルギー加速器研究機構 物質構造化学研究所助教授)、永園充技官(現 学振研究員)には、超高真空実験技術、実験における安全管理について御指導賜りました。ここに感謝の意を表します。

Si(111)-BML 基板をお譲りしていただいたNTT 基礎研究所 荻野俊郎博士、小林慶裕博士に感謝いたします。BML 構造の評価に際し、SEM 装置を使用させていただきました名城大学理工学部電気電子工学科 赤崎勇教授、天野浩助教授に感謝いたします。また、BML 基板のRBS 測定を行っていただきました豊田中央研究所 元廣友美博士、東博純博士、許斐一郎氏に感謝いたします。デンソー基礎研究所 大島久純博士、山内庄一博士には、張り合わせ法によるBML 基板の作成に関する知識を御教示していただきました。NTT基礎研究所 本間芳和博士には、Si ピラー成長の実験でお世話になり、特殊な結晶成長技術を学ぶことができました。

平野真也博士(現 日立製作所 生産技術研究所)、Syed Irfan Gheyas 博士(現 Temple 大学研究員)、日本原子力研究所関西研究所 吉越章隆博士には、本研究で用いた実験装置の引継ぎ、並びにSi表面技術の基本事項に関して懇切丁寧なる御指導を賜りました。銘苺春隆博士(現 姫路工業大学 高度産業科学技術研究所 助手)には、放射光ビームライン建設に関する基礎知識、STMの測定法等で懇切丁寧なる御教示をいただき、また公私共々お世話になりました。Yongli Gao 教授(現 Rochester 大学教授)には、半年という短い期間でありましたが、研究に対する心構え、研究者としての姿勢を教わりました。

総研大博士課程2年 王志宏氏、竹添法隆博士(現 ウシオ電機播磨事業所技術研究所)、宮崎大学博士課程1年 柳田英明氏には、UVSORでの実験でお世話になり、また公私共々お世話になりました。UVSOR スタッフの皆様には、特定高圧ガスを取り扱った実験や、その装置の管理に関して大変お世話になりました。

御芳名を記すことの出来なかった分子科学研究所の方々、そして、素晴らしい友人たちの励まし、支えにより、思いで深い学生生活を送ることが出来ました、ここに感謝の意を表します。

最後に、長い学生生活を支えてくれた両親、兄弟に感謝いたします。

研究業績

論文リスト

論文題目	発表雑誌、発表年	著者
博士論文の内容に直接関係するもの		
1. Assignments of bending and stretching vibrational spectra and mechanisms of thermal decomposition of SiH ₂ on Si(100) surfaces	Chem. Phys. Lett. 326 , pp. 163-168 (2000).	<u>H. Noda</u> , T. Urisu
2. Initial stage of hydrogen etching of Si surfaces investigated by infrared reflection absorption spectroscopy	Jpn. J. Appl. Phys. 39 , pp. 6985-6989 (2000).	<u>H. Noda</u> , T. Urisu, Y. Kobayashi, T. Ogino
関係論文		
3. Design and construction of UVSOR-BL4A2 beam line for nano-structure processing	Nucl. Instrum. & Methods., <i>in press</i> .	N. Takezoe, H. Yanagida, T. Tanaka, K. Kurosawa, Y. Nonogaki, <u>H. Noda</u> , H. Mekaru, T. Urisu
4. SR-stimulated etching and OMVPE growth for semiconductor nanostructure fabrication	Mat. Sci. Eng. B74 , pp. 7-10 (2000).	Y. Nonogaki, H. Hatate, R. Oga, S. Yamamoto, Y. Fujiwara, Y. Takeda, <u>H. Noda</u> , T. Urisu

論文題目	発表雑誌、発表年	著者
5. Aligned island formation using step-band networks on Si(111)	J. Appl. Phys. 86 , pp. 3083-3088 (1999).	Y. Homma, P. Finnie, T. Ogino, <u>H. Noda</u> , T. Urisu
6. Energy and polarization control in synchrotron radiation stimulated nano-process	<i>SPIE proceedings</i> 3773 , pp. 340 (1999).	T. Urisu, H. Mekarū, T. Miyamae, S. Hirano, <u>H. Noda</u>
7. Annealing and synchrotron radiation irradiation effects on hydrogen terminated Si(100) surfaces investigated by infrared reflection absorption spectroscopy	Jpn. J. Appl. Phys. 37 , pp. 6991-6995 (1998).	S. Hirano, <u>H. Noda</u> , A. Yoshigoe, S. I. Gheyas, T. Urisu
8. Synthesis of diamond using a low pressure, radio frequency, inductively coupled plasma	J. Vac. Sci. & Technol. A16(6) , pp. 3170-3174 (1998).	<u>H. Noda</u> , H. Nagai, M. Shimakura, M. Hiramatsu, M. Nawata
9. Diamond deposition from methanol-hydrogen-water mixed gas using a low pressure, radio frequency, inductively-coupled plasma	Thin Solid Films. 332 , pp. 136-140 (1998).	M. Hiramatsu, <u>H. Noda</u> , H. Nagai, M. Shimakura, M. Nawata
(邦文) 10. 埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光法と放射光励起表面反応	表面科学 vol. 20 , pp. 875-881 (1999).	平野真也, <u>野田英之</u> , 吉越章隆, 宇理須恒雄

国際会議発表リスト

発表題目	発表した会議、発表年	著者
1. <i>In-situ</i> monitoring of hydrogen etching of Si surfaces by infrared reflection absorption spectroscopy	International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, Japan, July 11-13 (2000).	<u>H. Noda</u> , T. Urisu, Y. Kobayashi, T. Ogino
2. Vibrational analysis of SiH _n bending modes on hydrogenated Si(100) surface using infrared reflection absorption spectroscopy	American Vacuum Society 46 th International Symposium Seattle, Washington, USA, October 25-29 (1999).	<u>H. Noda</u> , T. Urisu, M. Hiramatsu
3. Diamond film formation using a low pressure radio frequency inductively coupled plasma	50 th Annual Gaseous Electronics Conference, Madison, Wisconsin, USA, October 6-9 (1997)	<u>H. Noda</u> , H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Nawata, M. Hori, T. Goto

国内学会発表リスト

発表題目	発表した会議、発表年	著者
1. BML-IRRAS法によるSi(111)-7x7表面への水素吸着反応過程のその場観察	第47回応用物理学関係連合講演会 2000年3月30日	野田英之, 宇理須恒雄, 小林慶裕, 荻野俊郎
2. 埋め込み金属層基板-赤外反射吸収分光法を用いたH/Si表面におけるSiH _n 変角振動領域の解析	第13回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2000年1月8日	野田英之, 宇理須恒雄
3. 埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光によるH/Si(111)表面のその場観察	第60回応用物理学学会学術講演会 1999年9月3日	野田英之, 宇理須恒雄, 小林慶裕, 荻野俊郎,
4. 赤外反射吸収分光法を用いたH/Si(100)表面におけるSiH _n 変角振動領域の解析	第60回応用物理学学会学術講演会 1999年9月3日	野田英之, 宇理須恒雄, 平松美根男
5. 水素終端Si(100)表面における放射光照射効果	第12回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 1999年1月9日	野田英之, 平野真也, 吉越章隆, 宇理須恒雄
6. Si(100)2x1表面水素原子吸着における残留フッ素ガスの影響	第59回応用物理学学会学術講演会 1998年9月17日	野田英之, 平野真也, 野々垣陽一, 宇理須恒雄

発 表 題 目	発表した会議、発表年	著 者
7. Synthesis of diamond at low pressure by rf inductively coupled plasma CVD employing CH ₃ OH/H ₂ /H ₂ O mixture	第 15 回応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会「プラズマプロセッシング研究会」 1998 年 1 月	<u>野田英之</u> ， 永井久雄， 島倉昌男， 平松美根男， 縄田正人
8. 低圧誘導結合型プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの形成	電気関係学会東海支部連合大会 1997 年 9 月	<u>野田英之</u> ， 永井久雄， 平松美根男， 縄田正人
9. パルス変調 RF CH ₃ OH プラズマとマイクロ波 H ₂ /H ₂ O プラズマを併用したダイヤモンド薄膜の形成	電気関係学会東海支部連合大会 1997 年 9 月	<u>野田英之</u> ， 古田伸幸， 加藤修士， 平松美根男， 縄田正人