

氏 名 野 田 英 之

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第511号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 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

論 文 審 査 委 員

主 査 教授

薬師 久彌

教授

宇理須 恆雄

助教授

鎌田 雅夫

助教授

見附 孝一郎

主幹研究

小林 慶裕 (NTT)

員

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、多大な興味が注がれている。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(Si/ CoSi_2 /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。

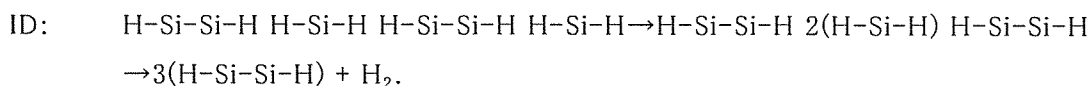
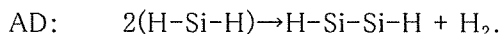
1. Si(100)表面上 SiH_2 の振動ピークの帰属とこれらの熱分解機構

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。彼らは、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 H_2O 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 SiH_2 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 SiH_2 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つて、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。



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 の結果を参照し、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、彼らは低波数側の 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。

論文の審査結果の要旨

本研究では埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)を用い、Si 単結晶基板表面の水素吸着構造を調べ、 SiH_2 の伸縮振動や変角振動のスペクトルの帰属を明らかにするとともに水素による Si 表面のエッチング機構を明らかにした。

第一章では序論を、第二章で BML-IRRAS の基本原理、特徴、および BML 基板の製作方法および性能評価について述べている。第三章では Si(100) 表面の汚染とその回避法について述べている。Si(100) 表面は極めて反応性に富むため、 10^{-11} Torr 台の残留 H_2O による表面の汚染がスペクトルやベースラインの歪みの原因となる。野田君は、表面清浄化直後に Si 表面を重水素で終端することにより表面を汚染から保護し、伸縮振動から変角振動までの広いスペクトルの範囲で正確な振動スペクトルを得ることに成功した。第四章ではこの開発した表面保護技術を適用して、水素飽和吸着 Si(100) 表面の信頼できる振動スペクトルを得ることに成功し、このスペクトルにおいて SiH_2 ハサミ振動が 902cm^{-1} と 913cm^{-1} の二つのピークに分裂していることを発見した。さらに、このピーク強度の表面構造(水素ドーズ条件)との関係や温度依存性の測定から、これらが単独の SiH_2 と隣接した 2 つの SiH_2 のハサミ振動に帰属されることおよび、この 2 種類の構造における SiH_2 の熱分解機構の違いなどを初めて明らかにした。さらに、これらの結果をもとに、従来、人によって意見の分かれていた SiH_2 の対称伸縮振動スペクトルの帰属を明らかにすることに成功した。第 5 章では Si(100) および Si(111) 表面について幅広い水素原子露出量の範囲で、振動スペクトルの露出量依存性を調べた。BML-IRRAS の特徴を活かして、 SiH_3 変角振動スペクトルの露出量依存性を調べた。エッチング反応が $\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4$ の機構で進むことに着目し、Si 表面の水素エッチングがどのような過程で進行するかを初めて明らかにした。さらに、第 6 章では Si(111)7x7 表面の水素吸着構造について、これまで、赤外のみならず、STM の結果の間でも構造についての統一意見が得られていない低水素ドーズ領域での水素吸着構造について、BML-IRRAS の結果をもとに議論を行っている。

自ら開発した表面保護法を BML-IRRAS 法に適用し、水素吸着 Si 表面の高分解振動スペクトルを指紋領域を含む広い波数範囲で初めて測定することに成功し、多くの新知見を得ることに成功しており、学問的に高い水準の論文であると判定される。また、以上の成果は 2 報の学術論文としてまとめられている。よって、審査委員会は出願論文が博士(理学)の学位授与に値すると全員一致で判定した。

約 1 時間の論文発表に引き続いて、約 1 時間にわたり博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関して口述試験を行った。野田君は研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると同時に、物理化学などの関連分野の基礎知識についても修得していると判断された。また、英文要旨や報告論文から、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、野田英之君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、公開発表会の発表もよく整理されており、全ての質問に的確に答えた。