

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 超高真空処理・ウェット処理したシリコン表面の水および原子状水素との反応性の研究   |
| Author(s)    | 宮城, 友昭  |
| Citation     |   |
| Issue Date   | 2015-06   |
| Type         | Thesis or Dissertation  |
| Text version | ETD   |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/12875">http://hdl.handle.net/10119/12875</a> |
| Rights       |   |
| Description  | Supervisor: 富取 正彦, マテリアルサイエンス研究科, 博士  |

超高真空処理・ウェット処理したシリコン表面の  
水および原子状水素との反応性の研究

北陸先端科学技術大学院大学

宮城 友昭

博士論文

超高真空処理・ウェット処理したシリコン表面の  
水および原子状水素との反応性の研究

宮城 友昭

主指導教員 富取 正彦

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成27年6月

Studies of the reactivity of water and atomic hydrogen on Si surfaces prepared by the UHV and wet process

The surface condition of single crystal Si prepared in an ultrahigh vacuum (UHV) has been investigated after the surface processes with several analyzing devices. With a non-contact atomic force microscopy (nc-AFM), a scanning auger microscopy (AES) and a measurement of surface wettability we argued the Si surfaces from the view of physics and chemistry. Particularly, Si surfaces under the process of fabricating devices were focused, aiming at the discussion of the standard way of the surface cleaning and the evaluation method of the clean Si surfaces to advance fine semiconductor devices.

With the AES measurements, three types of surfaces prepared in UHV, which was the clean, the H-terminated and the oxidized surfaces, were analyzed just after cleaning in UHV, after placed into nitrogen gas atmosphere and after dropping pure water. At the same time the wettability of Si surfaces were argued by measuring water contact angles (WCA) measurement. As a result, peaks of C and O were detected after dropping water. From the intensity of them, the H-terminated surfaces were the most chemically stable. Besides, the H-terminated surfaces were the most hydrophobic, but the clean and the oxidized surfaces showed the super hydrophilicity, regarded as the density of silanol groups on surfaces. Then, we tried to measure the WCAs on super hydrophilic surfaces by calculating the intervals of the interference fringes appeared along the edge of water. For the Si surfaces prepared the standard of preparing semiconductor surfaces were discussed by chasing the surface condition and change under the device processing environment. Moreover, with the originally improved nc-AFM which was controllable in the gas condition, the fine structural of the Si surfaces after dropping water and the structural changes before and after irradiating atomic hydrogen (H) were observed. H irradiation on Si surfaces were examined in high H<sub>2</sub> gas pressure, and after that in-situ observations of the changes of a fine structure were challenged.

Si surfaces terminated with H or silanol groups were not contaminated, even though water were dropped. On the other hands, it was revealed that the contamination and the oxidation intensively proceeded because of an existence of active dangling bonds on clean surfaces. And, as to effects of the atomic H irradiation, it was observed that the difference of the etching process and rate between Si (001) and (111) surfaces. After the atomic H irradiation, it was observed that many etch pits were formed and they became deeper and larger on Si (001) surfaces. On the other hand, there was no etch pits formation on Si (111) surfaces, and surfaces became flatter by the atomic H irradiation. In addition, it was revealed that the etching rate was changed by the H<sub>2</sub> gas condition and the temperature of Si substrate. As for the report of the observation of the Si surface and the adsorption and reaction of atomic H, almost all experiments had been carried out under the UHV until now. However, I realized observation in environment near the surface treatment stage of the real semiconductor manufacturing process by this study and was able to analyze nano scale observation of the Si surface structure there and the process of the surface reaction.

Keywords: silicon surface, nc-AFM, wettability, atomic hydrogen

## 目次

### 1. 序論

- 1-1. シリコン表面解析の歴史・・・・・・・・・・・・・・・・・・6-9
- 1-2. シリコン表面とデバイス開発・・・・・・・・・・・・・・・・10-11
- 1-3. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12-13

### 2. 実験原理

- 2-1. シリコンの表面処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14-26
- 2-2. 表面解析手法
  - (1) 原子間力顕微鏡法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・27-33
  - (2) 走査型オージェ電子顕微鏡法・・・・・・・・・・・・33-39
  - (3) 低速電子線回折法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39-41
  - (4) 水の接触角測定法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41-46

### 3. 試料調製法と実験装置

- 3-1. シリコン表面の処理法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47-50
- 3-2. 雰囲気制御非接触原子間力顕微鏡・・・・・・・・・・・・50-56
- 3-3. 走査型オージェ電子顕微鏡・・・・・・・・・・・・・・・・57-58
- 3-4. 低速電子線回折装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59-60
- 3-5. 水の接触角測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61-63

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 4. 超高真空中清浄表面とガスおよび水暴露表面の解析  |         |
| 4-1. オージェ解析                 | 64-69   |
| 4-2. 水の接触角測定                | 70-78   |
| 4-3. 原子間力顕微鏡観察              | 79-81   |
| 5. 原子状水素照射効果                |         |
| 5-1. 原子状水素の発生と試料調製          | 82-89   |
| 5-2. H照射前後のシリコン表面の原子間力顕微鏡観察 | 90-105  |
| 5-3. 水の接触角測定                | 106-107 |
| 5-4. 水素ガス雰囲気下におけるアニール効果     | 108-113 |
| 6. 結論                       | 114-115 |
| 7. 展望                       | 116     |
| 8. 謝辞                       | 117-118 |
| 9. 業績                       | 119-121 |

## 1. 序論

### 1-1. シリコン表面解析の歴史

シリコン (Si) は炭素と同じく 14 族に属する元素であり、地殻中に酸素に次いで多く存在する。個々の Si 原子は 4 個の価電子を有し、2 つの Si 原子は 2 個の価電子を共有することによって結合 (共有結合) し得る。その結果、常温常圧下の Si 結晶では、共有結合によって 1 つの Si 原子に対して 4 つの Si 原子が 4 面体に配置し、強固なダイヤモンド構造を形成する。半導体材料のなかで最も多く利用されている材料が Si である。その理由として、室温でバンドギャップが 1.1 eV と適度な値であり、リンあるいはホウ素などのドーパントを微量添加することで n 型半導体および p 型半導体を作り分けることができること、絶縁特性が良好な熱酸化膜を容易に形成できること、酸・アルカリ処理によるリソグラフィ技術で金属-酸化物-半導体 (MOS) 型トランジスターを比較的容易に作製でき、また、その集積化に適していたこと、などが挙げられる。また、GaAs などの化合物半導体と異なり、Si は無害かつ機械的強度が高いという利点も持つ。ただし、高性能な半導体デバイスを作製するためには、欠陥が極微量で超高純度な単結晶 Si を調製する必要がある。地殻中で Si は単結晶 Si ではなく酸化物 SiO<sub>2</sub> として存在する。Si の精製および大型単結晶化技術は、半導体デバイスの集積化がもたらす経済効果が原動力となり、この約 50 年で飛躍的に進歩した。現在、純度が 100% に極めて近く、かつ、直径 300 mm あるいはそれ以上の大型単結晶 Si が容易に入手できる (図 1-1)。人類が作製した理想的人工結晶として、Si は他の材料を超越している。

以上のように、Si は半導体材料の代表として位置付けられ、その物理的・化学的特性が様々な面から研究されてきた。1970 年代の超高真空技術の発展に伴って急速に進んできた表面科学の対象としても研究が進み、Si 表面の構造解析、電子状態解析も原子レベルで進んできた。一方、近年新たに注目されているテーマの 1 つとして、Si 表面の原子レベルで

の制御が挙げられる[2]。21世紀初めまで、半導体デバイスの微小化・微細化はムーアの法則に則り発展し、今や10 nmのレベルにまで達しようとしており、数十 nm サイズでの Si メモリデバイスや Si 表面上のデバイス形成のための Al 配線など、数多くの報告が存在する(図1-2、3)[3,4,5]。デバイスサイズが小さくなればなるほど、デバイスの表面積/体積比は大きくなり、表面がもつ物理的・化学的性質がデバイス性能を支配するようになる。従って、技術的限界に近づきつつある半導体デバイスのさらなる微細化の困難に対して、近年発達してきた原子レベルの表面科学的知見に基づき、目的に合致した新たな視点で Si 表面を原子レベルで再度高精度解析して、Si 表面を原子レベルで調製・制御する科学技術が重要となる。

Si 表面に関する研究は20世紀後半から急速に進んだ。一般に、バルク材料の研究に比べて表面の研究の歴史は浅く、固体表面構造の研究が本格化し始めたのは1970年頃である。1912年のラウエらによるX線回折の成功以来、徹底的に積み上げられてきた結晶内部の解析研究と比較すると、まだ解明されていない部分が多く残されていると見てよい。Siの表面研究の歴史に目を向けると、長年にわたり議論が繰り広げられてきたことは、表面に露出した原子間の結合距離や結合角が結晶内部とは異なり、結晶内部では考えられなかった構造を形成することであった。この課題に対し、Binnig と Rohrer によって開発された走査トンネル顕微鏡 (STM) が大きな貢献をした[6]。STM によって Si(111)7×7 表面構造の表面原子配列が直視的に観察され、透過型電子顕微鏡回折 (TED) の解析から提案された DAS モデル[7]を指示する結果が得られ、Si(111)7×7 表面構造が DAS モデルで説明できることが広く認知されるに至った。その後、STM を始めとした種々の先端的表面解析手法が開発・駆使され、金属や半導体材料の表面解析は飛躍的に進歩した。表面の原子スケール観察は日常的な研究行為となり、個々の吸着種の観察なども実現された。また、電子状態分析装置の精度向上も加わり、それまで未知であった表面構造が次々と明らかになってきた。現在では、生体材料の表面解析や表面を特定の原子や分子で修飾する表面調製技術、各種分析

装置を組み合わせた装置技術も日々進歩している。一方で、現在でも多様な状態を取り得る表面に関して未知なことが多く残されている。例えば、多くの知見が得られている Si 表面についても、DAS モデルの三次元構造や Si(001)のダイマー構造の温度特性、欠陥や不純物が与える原子配列への影響およびその電子状態変化、吸着分子との相互作用、デバイスプロセスでの原子過程など、未解明な課題が残されている[8]。表面に関する原子レベルの動的な知見を蓄積し、その特性を活かした材料設計やデバイス開発を進めていくためにも、Si 表面解析に関する研究を多角的に進めていく必要がある。



図1-1. Si インゴットとウェーハ (J E I T A 半導体部会HPより抜粋)

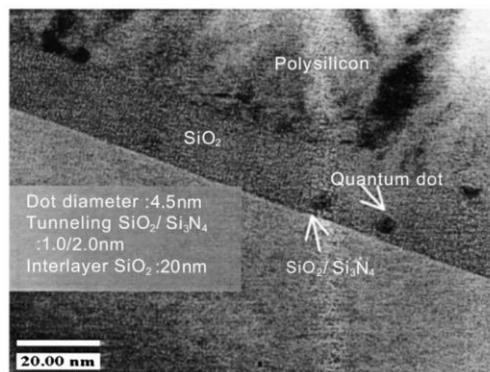


図1-2. Si ナノ結晶メモリのチャンネル部分の断面 TEM 像[4]

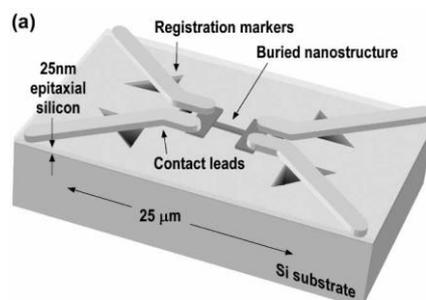
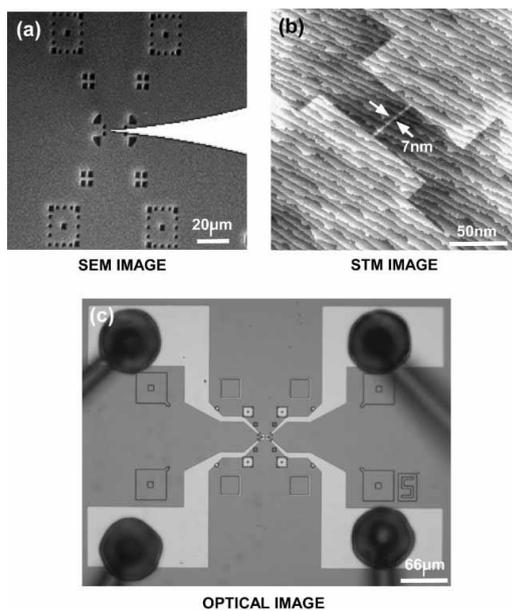


図 1 - 3. Si ナノデバイスの金属ワイヤー形成(断面積  $90 \times 900 \text{ nm}^2$  の Al ナノワイヤをリソグラフィー技術によって Si 表面上に形成したもの。) [5]

## 1-2. シリコン表面とデバイス開発

前述のように、Si は半導体デバイスを作製するために必須な基盤材料である。現在も急激な発展を続ける情報技術社会において、半導体デバイスの社会的重要性は高まる一方である。我々が日常的に使用するノート型パソコン、タブレット端末やスマートフォンなどの情報通信機器のみならず、エレクトロニクス化やネットワーク化が進む社会インフラ、自動車や家電製品にも随所に半導体デバイスが組み込まれている。もはや、半導体デバイスは、我々の生活・社会基盤を支え、生命さえも守る必須のアイテムとなっている[9]。

我が国の基幹産業の一つである半導体産業の技術的進歩は日々進んでいる。大規模集積回路 (LSI) の微小化・微細化により、動作特性の向上や省エネルギー化が実現されてきた。そのゲート長は 10 nm に達しようとしており、ナノテクノロジーの対象スケールとなっている[10,11]。この状況で、より高機能かつ信頼性の高い半導体デバイスを作製するためには、材料、構造、そして製造プロセスなどの多角的視点からデバイス特性向上について探求していく必要がある。その一つがデバイス表面の解析・制御技術である。例えば、大規模集積 (LSI) 半導体デバイスは高度な表面・界面制御技術によって開発され、極細な金属ワイヤーや超薄膜を形成し、基板を原子レベルで平坦化する技術が駆使されている。デバイスを構成する薄膜の表面や界面を制御することの重要性は極めて高い。

Si 半導体デバイスの製造プロセスは、Si 基板上に薄膜を形成し、それをリソグラフィー技術によって加工することで進められている。これらのプロセスでは表面や界面が重要な役割を果たし、様々な工夫がなされてきた。例えば、Si 基板の準備の段階での Si 表面上の各種汚染物の除去は、デバイスの作製の歩留まり、信頼性に大きく影響する。この段階で要求される清浄度のレベルは高く、ミクロンオーダーの汚れを許されない。現在は、RCA 洗浄法 (詳細は後記) に代表されるウェットプロセス処理と、紫外光 (UV) オゾンクリーニングなどのドライプロセス処理を組み合わせで行われている。また、個々のデバイスを接合

する技術においても表面・界面制御の重要性は大きい。Si 界面は酸化物の絶縁性薄膜で電氣的に分離するが、ショートしないように接合するためには、Si 表面を原子レベルで平坦化することが求められる。また、Si と端子である金属との接合界面の特性はデバイスの電気特性に直接影響する[12]。

このように、半導体デバイスの製造プロセスに利用される表面・界面制御技術の例は多岐に及び、今後もさらなる技術の高度化や新規技術の開発がなされるであろう。それに加えて、今後の半導体デバイス開発のトレンドとして、環境にやさしいデバイス開発が挙げられる[13]。半導体デバイスを開発する工程で消費されるエネルギーは多く、これをいかに抑制するかは、デバイス製造にかかるコストの削減が実現できるばかりでなく、地球環境の保護にも繋がる。ここでも表面制御技術が活躍する段階が数多く存在する。例えば、デバイスを低負荷で接合し、かつ信頼性の高いデバイスを開発するために、デバイス表面の原子配列や積層構造を三次元的に制御する技術が研究されている[14]。これにより、低温環境下での半導体デバイスの大量生産が可能になるであろう。「清浄な Si 表面調製を制する者は半導体デバイスを制する」と言っても過言ではない。機能性、信頼性、そして環境性を兼ね備えた半導体デバイスを開発するための表面制御手法を研究することは、次世代半導体デバイスを開発するために必要不可欠である。

### 1-3. 本研究の目的

本研究の目的は、表面科学で従来から対象としてきた超高真空 (UHV) 中やウェットプロセスで清浄化された Si 規整表面が、その後のプロセスや環境においてどのような状態を取るのかを調べ、その結果に基づき、新たな表面処理技術・表面評価法を生み出すことである。

単結晶 Si の(111)および(001)面を試料として、ナノスケールの分解能をもつ非接触原子間力顕微鏡 (nc-AFM) を主に利用し、走査型オージェ電子顕微鏡 (SAM) と低速電子線回折 (LEED) による解析、表面に滴下した水の接触角測定を実施する。UHV 環境を中心にナノスケールの分解能で発展している表面科学の科学技術を活用し、実環境・半導体デバイス製造の実プロセスに近い状況での表面状態を調べることで、マテリアルサイエンスにおけるナノスケール表面科学とプロセス技術の谷間を繋ぐ第一歩となることを狙う。

[参考文献]

- [1] C. Kittel、第6版 キittel固体物理学入門（上）、丸善（1998）195
- [2] 藤田大介、SPMによる半導体表面分析の最近の展開、顕微鏡学会 44（2009）156
- [3] 半導体技術と産業の課題と展望、Panasonic Technical Journal, 55（2009）4-9
- [4] I. Kim, S. Han, K. Han, J. Lee, and H. Shin, IEEE Elec. Dev. Lett. **20**（1999）12
- [5] M. Simmons, F. Ruess, K. Goh, T. Hallam, S. Schofield, L. Oberbeck, N. J. Curson, A. R. Hamilton, M. Butcher, R. Clark, T. Reusch, Mol. Simulat. **31**（2005）505.
- [6] G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**（1983）236-244
- [7] T. Yamada, Y. Ohtsuka, H. Okuyama, and T. Aruga, Phys. Rev. **72**（2005）233306
- [8] S. Schofield, N. Curson, M. Simmons, F. Ruess, T. Hallam, L. Oberbeck, and R. Clark, Phys. Rev. Lett. 91（2003）136104 1-4
- [9] 大脇健史、多賀康訓、半導体センサデバイス分野における表面・界面制御技術、豊田中央研究所 R&D レビュー 31（1996）3-10
- [10] 福留秀暢、走査トンネル顕微鏡を用いた2次元キャリア分布計測技術とデバイス開発への適用、富士通特集 62（2012）8-13
- [11] 内田健、シリコンナノ構造デバイスのキャリア輸送特性と熱配慮設計、応用物理、83（2014）262-267
- [12] 佐々木亨、浅野清光、電気的特性による金属薄膜/GaAs 接触界面の研究、素材物性学雑誌、第16巻、第1号（2003）1-6
- [13] 日暮栄治、須賀唯知、低温接合技術と高機能センサへの応用、スマートプロセス学会誌、第1巻、第3号（2012）106-113
- [14] A. Pirovano, A. L. Lacaita, G. Ghidini, and G. Tallarida, IEEE, Electron Dev. Lett. **21**（2000）1

## 2. 実験原理

### 2-1. シリコンの表面処理

#### (1) 緒言

20世紀初めに半導体トランジスタが開発され、そこから幾多の表面・界面技術の発展を経て、半導体デバイスの高性能化と小型化・集積化が実現された。20世紀後半には、半導体基板上での異種原子・分子との反応や堆積、それらをパターンニングする技術が編み出された。近年では、半導体デバイスの微小化・微細化が急速に進展し、半導体デバイスの物性に表面が寄与する度合いが相対的に高まっている。半導体製造プロセスで表面の重要性は飛躍的に増している。

この状況下で、Si 表面の微細構造をナノスケールで制御する技術を開拓することは重要な課題である。特に、半導体製造プロセスでの清浄表面の調製技術は、デバイスの機能向上や安定性、再現性を得るために重要である。例えば、超 LSI デバイス製造過程で、デバイス表面に付着したたった1つの微粒子が配線間のショートを引き起こしたり、デバイスの接合過程での表面汚染によって電気特性が低下したりする。ナノスケールで制御しきれない現象がデバイス性能に致命的ダメージを与えかねないのが現在の半導体プロセスである[1]。半導体表面の表面処理、洗浄技術を発展向上させ、清浄な半導体表面を作り出すことは、今後も重要な課題である。

半導体清浄表面を調製する基本的指針は、半導体表面の汚れを除去すること、一旦除去した汚れの再付着を防ぐこと、洗浄中に新たな汚れを付着させないことである。この章では、汚れのメカニズムや、Si 半導体産業の現場で実際に行われている表面処理法について述べる。

#### (2) シリコン表面の構造

固体材料における表面とバルクの最大の違いは、原子配列が途中で途切れるか否か、とい

う点にある。バルク結晶の格子位置に原子を止めたまま表面を切り出すと、真空側ではそれまで存在していた結晶のポテンシャルが消失し、結果として、結晶はエネルギー的に不安定になる。また、表面最上層の各原子の外側の結合は切断される。その結果として、表面上には原子や分子などと結合していないダングリングボンド（未結合手）が生成され、それらは外界（真空、大気側など）へ露出する。ダングリングボンドの反応性は非常に高く、結晶成長や触媒作用などの現象に対して強い作用部位となる。また、表面層の各原子はエネルギーを安定化させるために、バルク中の原子配列とは異なる原子配列をとる場合がある。これを表面再構成（surface reconstruction）と呼ぶ[2]。大気中では、酸素、水、炭化水素類が不純物として表面上に吸着していることがほとんどで、清浄表面を実現するためには超高真空（ $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  Pa）中での試料調製、観察・測定が望ましい。Si(図2-1)の場合、超高真空下での加熱（1200 °C程度）や、アルゴンイオンスパッタリング法によって、表面上の不純物原子を除去することで清浄な表面が得られる。Si(111)面(図2-2)は850°C辺りを転移温度として、無秩序な $1\times 1$ 構造から7倍の周期を持つ安定な $7\times 7$ 構造へと相転移する。この $7\times 7$ 構造は、単位格子内に固有の電子状態が存在する特異な構造を持ち、STMやAFMを代表格とする走査プローブ顕微鏡（SPM）の標準試料として用いられている。 $7\times 7$ 構造は、Si原子からなる二量体（dimer）、アドアトム（adatom）、積層欠陥（stacking-fault）を含むDAS（dimer-adatom-stacking-fault）モデルが再構成構造をよく説明すると広く受け入れられている(図2-3)[3]。単位格子を二分して、積層欠陥を含む副格子をFH（faulted half）、含まない側をUH（unfaulted half）と呼ぶ。各副格子には、最上層に6個のSiアドアトム、下層に6個のSiレストアトムが存在する。単位格子の境界では、下層のダングリングボンドが結合してSi二量体を形成し、単位格子のひし形の頂点の部分には6個のSiアドアトムで囲まれた穴構造（コーナホールと呼ばれる）をもつ。この再構成によって、 $7\times 7$ 構造が形成される前に存在した単位格子あたり49個のダングリングボンド数は19個に減少する。一方で、二量体を形成し、アドアトムを付加することによって、表面結晶格子

には歪みが生じる。7×7 構造は、ダングリングボンド数が減る電子系の安定性と格子の歪みとのバランスによって生み出される安定構造である。

Si(001)面は、MOS デバイスや有機分子デバイスの堆積基板として汎用的に用いられており、エレクトロニクス産業において最重要な基板の一つである(図 2-2)。Si(001)表面の再構成していない 1×1 構造では、表面最外層の各 Si 原子は 2 本のダングリングボンドを有しており、エネルギーは極めて高い。一方、再構成した安定な 2×1 構造では、隣接する 2 つの Si 原子のダングリングボンドが結合して Si の二量体を形成する[4]。その結果、二量体の 2 つの Si 原子はそれぞれ 1 本のダングリングボンドをもつ。二量体の並び方向が原子層毎に交互に 90°ずつ変化するため、単原子ステップから構成され表面を SPM で観察すると、層毎に直交した二量体配列が観察される。二量体は、各 Si 原子が交互に上下に傾く構造(バックリングと呼ばれる)をとる(図 2-4)。それぞれに、 $\sigma$  性の強い軌道と  $\pi$  性の強い軌道が形成され、エネルギー的に安定化している。室温では、バックリング構造は熱的に励起され、二量体中の各原子が結合を維持したまま、交互に上下に変位しながら熱振動している。

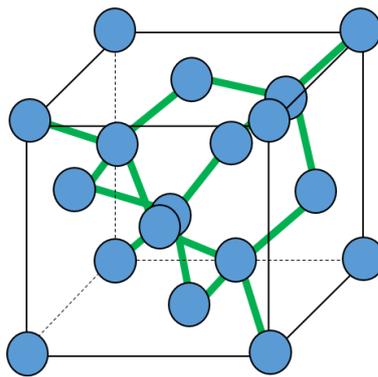


図 2-1. Si の結晶構造(単位格子)

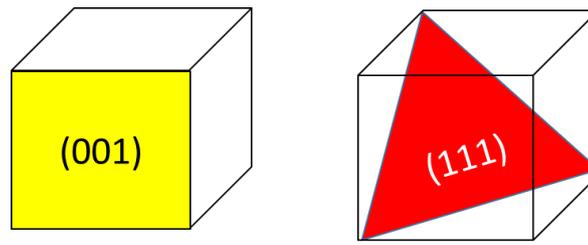


図 2 - 2. Si(001)面と Si(111)面

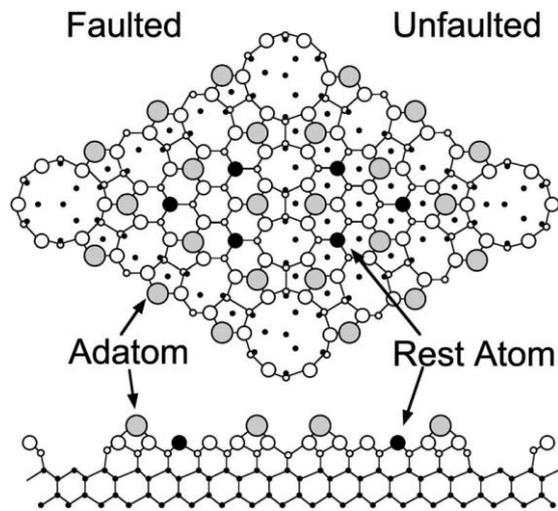


図 2 - 3. Si(111)-7×7 構造 DAS モデル

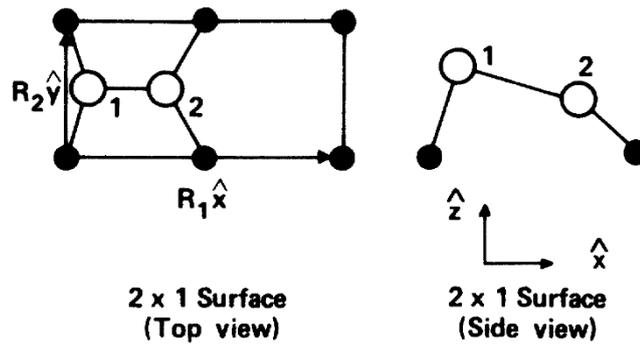


図 2 - 4. Si(001)-2×1 構造とバックリング構造

### (3) 表面汚染の種類とそのメカニズム

Si ウェーハの汚染を分類してみると、イオン状、粒子状、膜状汚染などの違いがある。清浄 Si 表面を調製する過程で、これらの汚染は除去され、かつ再吸着しないように注意深く取り扱われる。ここでは、汚染の吸着およびその除去のメカニズムを各種汚染ごとに述べる。半導体製造プロセスの汚染原因の大半を占めるのが微粒子汚染である。その発生要因は、装置であったり、試料自身であったり、複雑である。汚染微粒子の吸着は、静電気力や van der Waals 力などの表面と微粒子の間に働く相互作用力が原因であると考えられている。ここで理論的には、以下のように、液中での van der Waals 力のポテンシャルを  $V_a$ 、静電気力のポテンシャルを  $V_r$  とし、これらの和を微粒子と表面間の相互作用力と考える。

$$V_a = -\frac{Ham}{6} \left\{ \frac{2a(x+a)}{x(x+2a)} - \ln \frac{x+2a}{x} \right\} \dots\dots (1)$$

$$V_r = \frac{\epsilon a}{4} \left\{ (\psi^2 + \psi_s^2) \ln \frac{\exp(2\chi x) - 1}{\exp(2\chi x)} + 2\psi\psi_s \ln \frac{\exp(\chi x) + 1}{\exp(\chi x) - 1} \right\} \dots\dots (2)$$

$\psi_s$  は試料の表面電位、 $\psi$  は微粒子の表面電位、 $\chi$  はデバイ定数（溶液のイオン濃度に依存）、 $a$  は微粒子の半径、そして  $Ham$  はハマカ定数である[5]。分子間相互作用である Van der Waals ポテンシャル  $V_a$  は負であり、引力として働く。静電的相互作用由来の  $V_r$  を正（斥力）と仮定すると、表面と微粒子との間に働く力のポテンシャルは  $V_a + V_r$  となり、2つの量の大小関係で吸着力が評価できる。

次に、金属汚染について述べる。金属汚染には、Na や K といったアルカリ金属汚染と、Fe や Cu といった重金属汚染の2種類がある。前者は酸化膜中で可動イオン化してデバイスの電気特性に直接的に影響を与え、後者は結晶欠陥などの構造に影響を与える。これらの吸着プロセスは、前述の微粒子のモデルと同様に評価できるが、同時に溶液中の金属のイオン化についても考慮する必要がある。Si 表面に対する金属イオンの挙動はイオン化傾向も関連し、イオン化傾向が小さい Cu などの金属イオンが Si 表面で酸化還元反応を起こして

析出することが多い。

有機物汚染は、デバイス作製時の成膜プロセスに影響を与える。例えば、ゲート酸化膜形成時の熱処理で、Si 表面に付着した炭化水素は Si と反応して SiC を形成する。また、多結晶 Si 膜の堆積過程で、表面の有機物がシランガスと反応することもある。これらにより、デバイスの電気特性に劣化が生じる[5]。

上記以外にも、自然酸化膜形成の原因となる大気中・水中の酸素や、表面処理中のマイクロラフネスの増加も、デバイス特性に影響を与える広義の意味での汚染に含まれる。しかし、自然酸化膜が金属汚染や有機物汚染の保護膜として機能することもあるので、自然酸化膜を一概に表面汚染を断定はできない。いずれにせよ、デバイス表面の重要性が日々増加している今、表面汚染を評価し、制御することは重要である。

#### (4) 清浄 Si 表面の各種調製法

上述のように、Si ウェーハの表面上には多種多様な汚れが存在しており、高性能のデバイス開発や、精細な表面解析を行うためには、適切な処理法によって汚れを除去して清浄な表面を調製する必要がある。Si 表面調製法は、大きく分けてウェットプロセスとドライプロセスの2種がある。前者は、各種溶液を用いて表面上の汚れを化学的に除去する方法であり、後者は超高真空中やガス中で熱処理やスパッタによって汚れを除く方法である。そのいくつかの方法を以下にまとめる。

##### (a) ウェットプロセス

###### (a-1) RCA 洗浄

ウェットプロセス法には多くの手法が存在し、目的の表面を調製するために様々な組み合わせで行われている。そのなかで、今でも半導体製造プロセスの最前線で標準的手法として利用されているのが RCA 洗浄である[6]。これは、1970年に米国 RCA 社 (Radio

Corporation of America) の W. Kern と D. A. Puotinen によって発表され、現在も MOSFET のゲート酸化膜形成前の表面処理に利用されている。

RCA 洗浄の大まかなプロセスは、まず Si 表面上の有機物や金属微粒子を除去し、次に表面上に形成された Si 自然酸化膜を除去したうえで、表面上のダングリングボンドを水素で終端して、清浄かつ化学的に不活性な表面を調製する、という流れで構成されている。第一段階の SC1 (Standard Clean 1) 処理では、Si 表面を 70–80 °C の  $\text{NH}_4\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合溶液に 10 分浸漬す。ここでは、水酸化アンモニウムの溶解作用と過酸化水素水の酸化力で、表面上の大型微粒子や有機物を取り除く。その後、純水中で濯ぐ。次の SC2 (Standard Clean 2) 処理では、70–80 °C の  $\text{HCl}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合溶液に浸漬し、表面上の金属汚染物をイオン化して除去する。この処理溶液には  $\text{H}_2\text{O}_2$  が含まれているため、その酸化作用により、Si 表面上には厚み 1 nm 程度の化学酸化膜が形成される。この膜は、汚染に対する保護膜としても機能する。清浄な自然酸化膜で覆われている状態で、最後にフッ素系エッチング溶液に浸漬し、表面上の  $\text{SiO}_2$  膜を除去する。この処理に利用されている主な試薬は、フッ酸 ( $\text{HF}$ )、もしくはフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) をバッファとして混合した緩衝フッ酸である。双方ともに  $\text{SiO}_2$  と反応して、それぞれ  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  や  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  が生成されて溶解し、酸化膜が除去される。この段階で一瞬、Si 表面はダングリングボンドが露出した表面自由エネルギーの高い表面となる。しかし、すぐにダングリングボンドが水素で終端され、表面自由エネルギーは低下し、安定な表面となる [7]。この表面の化学的安定性は高く、大気中や水中での汚染や酸化に対して強い耐性を持つ。HF の場合、Si 自体はほぼエッチングされないが、 $\text{NH}_4\text{F}$  では Si もエッチングされ、表面が原子レベルで平坦化される効果も報告されている [8]。この後、表面に付着している可溶性の薬品を除去するために、脱イオン化した純水中で洗浄する。最後に、スピンドライ法などで表面を乾燥する。

(a-2) その他の手法

近年、RCA 洗浄法の改良が進み、不純物の吸着・脱離機構が明らかになっていくとともに、これまでの主流であった RCA 洗浄に替わる新たなウェット洗浄法も設計されてきた。特に、RCA 洗浄法の弱点であった、プロセスの複雑さや薬液使用量の多さなどを克服し、シンプルかつ環境にも低負荷な洗浄法が数多く編み出されている。以下に、それらの各手法について、詳しく紹介していく。

RCA 洗浄において、HF は最後の自然酸化膜を除去する段階で使用されてきた。しかし、異種の溶液に順次浸漬していくようにプロセスが複雑であり、かつ HF で酸化膜を除去するときに、溶液中に溶けている水素イオンよりもイオン化傾向が小さい金属イオン(銅イオンなど)が Si 表面上に析出する、という問題点があった。そこで、HF と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との混合液を用いて、金属イオンと自然酸化膜を同時に除去する手法も存在する。(実際には、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の酸化作用により表面上に酸化膜が形成されるが、HF ですぐに除去される。) つまり、RCA 法の SC2 と HF 浸漬を同時に行ってしまうという方法で、Si 清浄表面を確実かつ合理的に調製できる。また、HF に界面活性剤を加えて、疎水性の微細パターンを持つ表面の清浄化を行いやすくしたり、キレート剤を混ぜて金属イオンと錯体を形成させることで除去しやすくしたりするなど、RCA 法をベースにして、目的に応じて様々な工夫を凝らした方法が考案されている。

また、RCA 法とは原理が異なる方法も存在する。例えば、電解イオン水やガス溶解水を利用した手法がある[6]。電解液を溶かした純水に電圧を印加したり、各種ガスを溶かし、溶液の pH と酸化還元電位を調節する。一般的に、表面上の有機物の種類によって洗浄効果のある pH と酸化還元電位の値域が異なる。従って、目的の値に調整された溶液に浸漬することで、表面が清浄化される。この手法では、溶液の主成分が純水であるため単純であり、また、化学的危険性、環境への負荷が少ないなどの利点もある。

ウェットプロセス処理の利点として、処理時間が短いことが挙げられる。半導体デバイスを量産する過程で、大量の Si を短時間に表面処理し、製造プロセスの効率化に貢献できる。

また、後述のドライプロセスのように、真空装置を必要としないため、コストや労力の負担も少ない。しかし、人体に危険を及ぼし得る溶液を何度も用いるため、化学的危険性があり、環境面への影響も無視できない。上述のように、これらの弱点を改善した手法に期待が寄せられている。

## (b) ドライプロセス

### (b-1) 高温加熱法

高温加熱法は、超高真空装置のチャンバー内で Si ウェーハを加熱して、再付着を避けながら表面に付着している汚染物や自然酸化膜を昇華除去する方法である[9]。ドライプロセスの中でも一般的な手法である。加熱しながら、あるいは冷却後に Si 表面にガスを暴露することで、不活性な表面を調製したり、異種材料の薄膜を堆積させて半導体デバイスを形成させたりする。

超高真空チャンバーへの導入前には、Si ウェーハに高圧の不活性ガスを吹き付け、アセトンなどの有機溶剤中で洗浄して、表面上の塵や汚染物をできるだけ除去しておく。この導入前の処理で表面上の汚れが除去できているかどうか、清浄表面調製の結果を左右する。その後、超高真空装置に挿入して加熱する。超高真空装置内の加熱処理では、まずウェーハを 500 °C 程度に徐々に通電加熱し、この状態で 10 時間程維持する。ウェーハおよび試料ホルダーなどの周辺部の脱ガスを十分に行うためである。この温度ではウェーハ表面の自然酸化膜は昇華されないため、例えばガスが放出されて Si 表面に付着しても、清浄な Si と直接接触することは無く、ガス分子と Si が加熱によって除去されにくい物質に転化することは少ない。脱ガスが終了したら、即ち、チャンバー内の真空度が下限に達したら、試料温度を一旦室温に戻して試料ホルダーや周辺部の温度を冷却する。その後、1200°C で数十秒間通電加熱（フラッシング）を行う。フラッシング時は、ウェーハや試料ホルダーからガスが放出されることが多いので、真空度が悪化しないよう注意しつつ、間欠的にフラッシングを繰

り返す。最終的には、真空チャンバーの到達真空度の辺りでフラッシングを行う ( $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下でのフラッシングが望ましい)。この処理によって、表面上の酸化膜や汚染物が除去される。その後、試料を徐冷する。目的に応じて、表面再構成転移温度 (Si(111)では  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) で維持したりしながら、室温まで冷却する。この手法によって、清浄な再構成 Si 清浄表面を得ることができる。この表面はダングリングボンドを持ち、化学的に活性である。アニール後に原子状水素でダングリングボンドを終端させることで、化学的に不活性な表面を調製することもできる。

#### (b-2) その他の手法

他のドライプロセス法として、単純な劈開法がある。これは Si 単結晶を超高真空中で劈開することで、清浄表面を露出させる手法である。ただし、一般的に、ここで得られる表面は原子レベルでは平坦ではない。劈開が始まる部分からステップ列が形成され、幾多のステップからなる劈開痕が形成される。Henzler らは Si(111)劈開面の低速電子線回折 (LEED) 像を観察し、整数次スポットが分裂する入射電子線のエネルギー解析から、ステップは高さ  $3.14\text{ \AA}$  で  $[1\bar{1}0]$  方向に向いていることを報告している [10]。

イオン衝撃・アニール法は、Ar イオンなどを Si 表面に照射してスパッタリングによって表面原子や表面上の不純物を除去する方法である。イオン照射後には、結晶内部に侵入した Ar や表面欠陥を除去する。例えば、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  でアニールすることで、清浄な Si 表面が得られる。この手法により、残渣由来の炭素が 0.005 原子層以下の極めて清浄な表面が得られる [10]。

ドライプロセスの長所は、プロセスが単純であり、かつ危険性の高いエッチング溶液を使用せずに清浄表面を調製できる点にある。その反面、超高真空中での作業になるので、プロセスに時間が掛かる、装置が高価になるという難点がある。また、チャンバー内の真空度をモニターしながら丁寧に加熱処理しないと、試料や試料表面から放出されたガスと Si と反

応し、表面を汚染してしまう。例えば、放出ガスに含まれる炭素と反応して SiC クラスタ一などが表面に形成される。SiC は昇華温度が高く、除去するのが容易ではない。加熱中の放出ガスは、表面解析の結果やデバイス特性に影響をあたえるので、注意が必要である。

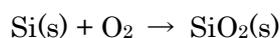
## (5) 表面酸化

Si ウェーハを酸素ガス雰囲気下で加熱すると、表面に酸化膜が形成される。また、単に大気中や水中に Si ウェーハを曝しておくだけでも、膜厚が 1 nm 程度の自然酸化膜が形成される。Si 酸化膜は電氣的、機械的、熱的に安定で、酸化プロセスに関わらず同様の性質を示すので、特に絶縁膜材料としての信頼性は高い。しかし、次世代デバイス開発へ応用していくためには、よりマイクロなレベルで酸化薄膜を制御する必要がある。

Si 酸化膜は、デバイス開発プロセスでのプレーナ技術にも使用されてきた。鏡面に仕上げた Si 表面を酸化膜で覆い、リソグラフィ技術によって部分的に酸化膜を除去し、そこにドーパントを注入する技術である。このプロセスでは酸化膜は除去される対象であり、酸化膜表面の微細構造に関する研究は少なかった。しかし、MOS-FET の性能向上、LSI 化のために、ゲート用の Si-SiO<sub>2</sub> 界面のナノスケール制御が重要な課題となった。さらに、ナノテクノロジーが進歩とともに、有機デバイスや次世代デバイスなどを構成する絶縁材料としても Si 酸化膜の表面・界面の構造制御の必要性は高まっている。酸化膜形成の機構や初期過程の解明も重要な研究対象となっている。

### (a) 熱酸化法

Si 酸化膜形成で実用的かつ伝統的に行われてきた方法は熱酸化法である[11]。800 °C の酸素雰囲気中に Si ウェーハを暴露すると、以下の反応が進行し、表面に酸化膜が形成される。



一般的に熱酸化は、電気炉で Si ウェーハを 1000-1100 °C に加熱しながら、1 Pa 程度の乾燥酸素もしくは水蒸気に暴露することで行う。100 nm 以下の薄い酸化膜を形成させる場合は乾燥酸素を、厚い酸化膜を形成させる場合は水蒸気を利用する。加熱温度が高いほど、酸化膜形成は速くなる。酸化膜を形成した Si ウェーハは、大気搬送中の汚染や酸化への耐性が大きい。熱酸化によって形成された酸化膜はアモルファスである。Si 酸化膜の分子間や Si 基板との結合力はさほど強くなく、フッ素系のエッチング溶液で容易に除去できる。

#### (b) その他の酸化法

上述の方法は、半導体製造プロセスに用いられてきたマクロ的手法である。しかし、酸化膜のミクロな構造制御が課題となり、高精度な酸化膜を形成する手法も生み出されている。例えば、高圧酸化法では 100 Pa 程度の酸素雰囲気下で低温加熱することで酸化膜を形成する[12]。これにより、従来の熱酸化法よりもウェーハに与える熱的ダメージが小さく、表面の微細構造や不純物分布に与える影響が小さく、欠陥形成なども抑制できる。また、短時間で酸化膜を形成できるため、デバイス量産化にも応えられる。熱エネルギーに替えて、プラズマのエネルギーでシランガスを反応させることで、表面に酸化膜を形成させるプラズマ CVD 法もある[13]。これにより、現在では 200 °C 以下での低温酸化が可能となっている。耐熱性が低い材料を用いるデバイス開発にも有効である。他にも、酸素ガス中にハロゲン単体やハロゲン化水素を添加する方法もある。この添加によって、酸化膜の表面や界面に存在するアルカリイオンなどを除去され、非常に純度の高い酸化膜を形成することができる。

[参考文献]

- [1] 山本格、化学技術者のための超 LSI 技術入門、培風館 (1989) 72
- [2] 小間篤、白木靖寛、齊木幸一郎、飯田厚夫、シリコンの物性と評価法、丸善 (1987) 62-66
- [3] T. Yamada, Y. Ohtsuka, H. Okuyama, and T. Aruga, Phys. Lev. **72** (2005) 233306
- [4] J. Ihm, Marvin L. Cohen, and D. J. Chadi, Phys. Rev. **21** (1980) 4592
- [5] 丹呉浩侑、半導体プロセス技術、培風館 (1998) 237-246
- [6] 小川洋輝、堀池靖浩、はじめての半導体洗浄技術、工業調査会 (2002) 48-90
- [7] 高萩隆行、水素終端による Si 単結晶表面の不活性化、真空 **33**(1990) 14-20
- [8] H. Sakaue, F. Fujiwara, S. Shingubara, and T. Takahagi, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 309-311
- [9] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, and H. Shigekawa, J. Vac. Sci. Tech. **18** (2000) 193-196
- [10] 西嶋光昭、表面反応の微視的機構 - ナノテクノロジーの基礎 - 、アイピーシー (2002) 141-142
- [11] 庄野克房、半導体技術(下)、東京大学出版会 (1976) 157-160
- [12] 前田和夫、最新 LSI プロセス技術、工業調査会 (1983) 131-137
- [13] 大和田邦樹、RF MEMN 技術の応用展開、シーエムシー出版 (2006) 27

## 2-2. 表面解析手法

### (1) 原子間力顕微鏡

#### (a) 歴史

原子間力顕微鏡法 (atomic force microscopy (AFM)) は、原子スケールで鋭利な探針と試料の間に働く相互作用力を計測し、探針を試料表面に沿って走査することで試料表面の凹凸像を描き出す手法である。顕微鏡ではあるが、物体間に働く力を利用するという点で、光や電子を利用する従来の顕微鏡法とは隔絶した手法である。AFM は、鋭利な探針を試料に接近させて走査する走査型プローブ顕微鏡法 (scanning probe microscopy (SPM)) の一つに分類される。元々は、SPM の先駆けである走査型トンネル顕微鏡法 (scanning tunneling microscopy (STM)) で見出された問題点を解決するために着想された顕微鏡である。

あらゆる材料を構成する個々の原子や分子を直視的に観察することは、材料研究者にとって長年の夢である。微細な構造を観察する装置として、光の屈折を利用した光学顕微鏡、電子線と物質および電磁場の相互作用を利用した走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy (SEM))、透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy (TEM))、局所的強電界下でおこる放電・イオン化現象を利用した電界放射顕微鏡 (field emission microscopy (FEM))・電界イオン顕微鏡 (field ion microscopy (FIM)) などの顕微鏡が開発されてきた。しかし、平坦な試料表面の個々の原子を観察できる分解能には達しなかった。

1981年にIBM チューリッヒ研究所の Binnig と Rohrer が STM を開発した[1]。これは、人類史上初めて平面試料面の原子スケール観察を可能にした顕微鏡となった。2つの物体を極限まで接近させたときに電流が流れだす量子力学的トンネル効果を表面観察に応用したものである。原子スケールで尖鋭化させた金属製の探針を試料に限りなく接近させる。すると、探針 - 試料間にトンネル電流が流れる。トンネル電流の大きさは、探針 - 試料間の距離に指数関数的に依存する。そのため、トンネル電流が一定になるように探針 - 試料間距離

をフィードバック制御しながら、試料表面上を探針で2次元的に走査することで、表面の構造を高精度で観察することができる。この走査は、探針と試料の相対位置を圧電素子によって機械的に制御することで実現する。1983年にはSTMによってSi(111)表面7×7構造の実空間原子配列構造が観察され、原子スケールの分解能をもつ顕微鏡としてSTMは注目を浴びるようになった。

その後、世界の主要な研究機関でSTMの開発が進み、STMによって様々な材料の表面構造が原子スケールで観察された。それまでには得られなかった数多くの新たな知見がもたらされた。しかし、STMはトンネル電流の検出を基にした表面分析手法であるので、半導体や金属、金属酸化物といった導電性材料の観察は可能であったが、絶縁性材料や電気伝導性のない生体材料などの表面観察は困難であった。また、探針が試料表面に極接近すると、探針と試料の表面構造が歪むような現象も報告されるようになった。

この課題を打破した顕微鏡がAFMである。片端を固定した弾性的カンチレバー（片持ち梁）の他端に鋭利な探針を取り付け、探針 - 試料間に作用する相互作用力をカンチレバーの変位から計測する。この変位を一定に保ちながら探針を走査することで、試料表面の形状を描きだす。STMではトンネル電流の距離依存性を利用するが、AFMでは力の距離依存性を利用する。相互作用力は、原理上、様々な物体間で働くので、絶縁材料の観察が可能となる。AFMの登場と、その高性能化によって、SPMの観察対象が一気に広がった。また、電磁気力や摩擦力などの相互作用力も検出できるので、物性計測を含め、広い応用計測が可能となった。現在も、検出感度をさらに向上させて1スピンを検出する研究、セラミックス・バイオ材料の表面観察、AFMを用いた原子・分子の組立・分解の研究など、非常に多岐に渡る研究が行われている[2,3,4]。

#### (b) 原子間力顕微鏡の原理

AFMは、探針-試料間に働く原子間力をカンチレバーの変位から測定し、探針を表面に沿

って走査することで、固体表面の構造を観察像として描きだす。カンチレバーの変位を検出する方法として光テコ方式がよく利用される[5]。光テコ方式では、半導体レーザー光をカンチレバーの背面に照射し、その反射光の角度変化を4分割フォトダイオードで検出する。この角度変化から、探針と試料間に働く力に比例するカンチレバーの変位を計測する。カンチレバーの特性は、得られる像の分解能に影響を与える。力の検出感度を向上させるためには、同程度の力でもカンチレバーの変位が大きくなるようにカンチレバーのバネ定数が小さく、また、後述するように共振周波数が高いカンチレバーが望ましい。さらに、カンチレバーの探針先端の鋭さは重要である。一般的に、探針先端の曲率半径が小さいほどAFM像の分解能は高くなる。

AFMの動作方式を大きく分類すると、次の3方式がある。カンチレバーの探針を試料表面に接触させ、そのときのカンチレバーの静的変位から表面構造を測定するコンタクト・モード、探針を試料表面に一定の周期で接触させ、カンチレバーの振幅の変化から表面の形状を測定するタッピング・モード、そして探針を試料表面に接触させずに、その振幅や振動数の変化から表面形状を測定するノンコンタクト・モードがある(図2-5)。それぞれの呼称や実際の方式には、AFM開発者・ユーザやメーカーによって様々なものがあり、AFM関連の研究論文を読むときには注意を払う必要がある。

### (c) 非接触 (ノン・コンタクト) 原子間力顕微鏡 (nc-AFM)

コンタクト・モードでは、カンチレバーの静的な変位から探針-試料間の相互作用力を測定する。2つの物体間には種々の相互作用が働く。探針-試料間の力を考察する場合、レナード・ジョーンズ型ポテンシャルが理解しやすい例となる。電気的に中性な2物体間には、遠距離ではファンデルワールス力による引力、近距離ではパウリの排他原理、電子-電子、原子核-原子核間の静電的相互作用に由来する斥力が働く。それらを良く記述できるのがレナード・ジョーンズ型ポテンシャルである。レナード・ジョーンズ型ポテンシャル(図2-6)

では、その最小値を与える位置が平衡点となり、平衡点から離れると引力、接近すると斥力となる。AFMで探針を接近させながらカンチレバーの変位を観察すると、初期には弱い引力が検出される。さらに接近させると、強い斥力が検出される。通常のコンタクト・モードでは、安定動作と像分解能の向上を求め、実用的には強い斥力下で動作させることがほとんどである。従って、状況によって探針および試料にダメージが発生する。1986年にAFMが開発されて以来、AFMで原子像が得られるかどうかは議論の的であった。開発当時から、グラファイトなどの層状物質で周期的な原子レベルの像が観察されることはあった。しかし、原子単位の1欠陥が観察されることはなかった。周期的な像は、完全結晶を得やすいグラファイトの特性のためか、あるいは、探針先端に付着した層状物質と試料の層状物質の周期性をもたらすモアレ像のようなものとして解釈された。その後、AFMで原子分解能を追求する研究者たちは別の手法を探索するようになった。

タッピング・モードでは、カンチレバーの共振周波数近傍でカンチレバーを振動させる。探針が試料表面に近づくと探針が表面と周期的に接触する。するとカンチレバーの振幅が減少するので、この減少量をフィードバック回路で一定に保ちながら走査する。この方式では、試料表面に弱く結合した分子などを探針で走査中に引きずることは無い。従って、コンタクト・モードでは観察が難しかった生体分子などの柔らかく引きずられやすい試料の高分解能観察が実現された。しかし、この方式でも探針と試料は接触し、観察に影響を与える場合があった。また、明確な原子分解能が達成されることもなかった。

走査中の試料表面へのダメージを無くすために、また、原子分解能を達成するために、弱い引力でも高感度で画像が取得できるように、探針-試料間の相互作用力をさらに高感度で検出する必要があった。そこで開発されたのが、ノンコンタクト・モード原子間力顕微鏡である。これは、カンチレバーをピエゾ素子によって一定の周波数や振幅で振動させ、探針を試料に接近させたときの周波数や振幅の微小変化を検出し、これを一定に保ちながら表面を走査するものである。例えば、周波数変調 (frequency modulated (FM))型(図2-7)の

場合、カンチレバーの共振周波数でカンチレバー振動させ、探針が試料表面に近づいたときに起こる周波数変化を利用する。周波数変化量を一定に保ちながら試料表面を走査し、試料表面の形状を観察する。この周波数変化は、カンチレバーの振動振幅が小さい場合、探針と試料間に働く力の距離微分に相当する。カンチレバーのバネ定数を  $k$ 、質量を  $m$  とすると、その共振周波数  $f_0$  は、

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots (3)$$

となる[5,6]。探針と試料を接近させると、探針-試料間にはたらく力勾配によって、カンチレバーの実効的なバネ定数が  $k \rightarrow k - \partial F / \partial z$  と変化する。すると、共振周波数も変化し、

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k - \frac{\partial F}{\partial z}}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots (4)$$

となる。この変化量を  $\Delta f = f_0 - f_1$  とすると、探針に働く力勾配  $\partial F / \partial z$  の大きさは、 $k \gg \partial F / \partial z$  であるとき、近似的に

$$\frac{\partial f}{\partial z} = 2k \left( \frac{\Delta f}{f_0} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots (5)$$

となる。従って、共振周波数の変化を測定すれば、探針に働く力勾配を測定できる。高精度な周波数測定法を利用すれば、カンチレバーの共振周波数変化は、その変位や振幅変化よりも感度良く計測できる。ラジオなどで利用される FM 技術を利用して微小な周波数変化を計測し、微弱な力の精密測定を実現した AFM が、ノンコンタクト・モード(non-contact (nc)) AFM である。

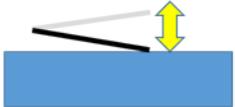
| コンタクトモード   | タッピングモード   | ノンコンタクトモード   |
|--|--|--|
| <p>走査方向 <math>\dashrightarrow</math></p> <p>カンチレバー</p>  <p>試料</p> | <p>走査方向 <math>\dashrightarrow</math></p>  | <p>走査方向 <math>\dashrightarrow</math></p>  |

図 2 - 5. 原子間力顕微鏡の各走査モードの概略図

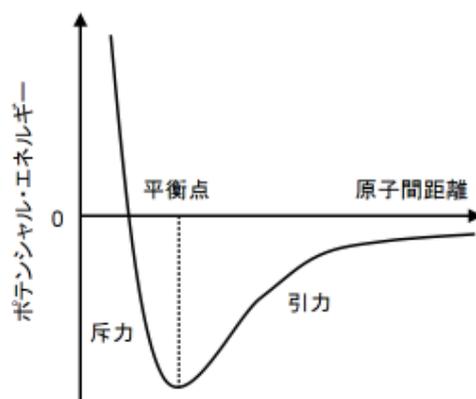


図 2 - 6. 探針 - 試料の原子間距離とポテンシャル・エネルギーとの関係

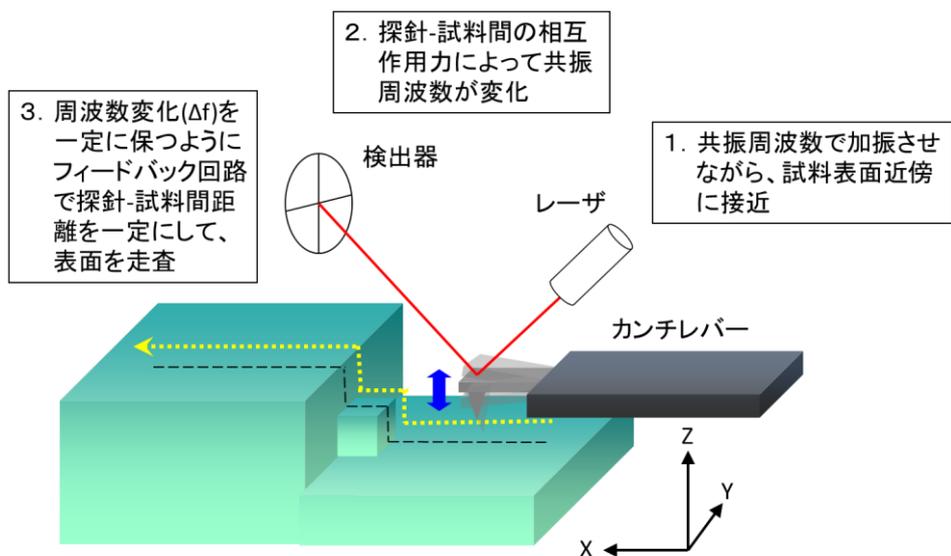


図 2-7. 非接触原子間力顕微鏡の原理図

## (2) 走査型オージェ電子顕微鏡法

### (a) 歴史

固体に光や電子線などを入射させると、それらが弾性的に散乱されたり、表面の原子や電子と非弾性的に相互作用して入射したものとは異なる状態の量子が放出されることがある。条件によっては表面に極めて敏感に発現する現象がある。その過程を経て放出される量子のエネルギーを測定することで、表面を構成する原子の種類・配列やその電子状態などの表面に関する多くの情報を取得することができる。固体表面の構造や化学的組成などを調べることを表面分析といい、その中でも放出される電子を利用する手法を電子分光法という。電子分光法は、低速電子の固体中の透過力の低さや電子の運動エネルギーの測定精度の高さを利用することで、表面分析に適したものとなる。オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy (AES)) は表面電子分光法の一つであり、他にも X 線や紫外光を励起源とした X 線光電子分光法 (X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS)) や紫外線光電子分光法 (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS)) がある。これらの各手法を組み合わせることで、多様な表面分析が実施できる。AES に利用されている電子放出過程 (オージェ効

果)は、1925年にAugerによって発見された。それを表面分析法として利用して汎用な手法として広まったのは1950年以降である[8]。

固体表面から電子などが真空へと放出される現象は19世紀に発見された。1880年代より、白熱電極から電子が放出される現象(電子放出)の研究がEdisonやThomsonらによって始められた。Hertzによる「電子放出にはある一定以上の波長が必要であるという光電効果」の発見や、それを説明するためにEinsteinが1904年に提唱した「光量子仮説」も有名である。電子放出に関連することとして、量子のトンネル効果に基づく電界電子放射を利用して、針先を高分解能で観察できる電界放出顕微鏡(Field Emission Microscopy: FEM)をMullerが1936年に発明している。1950年以降には電子分光器の感度・分解能が向上し、微小信号も検出できるようになった。その結果、X線励起などによる光電子放出やオージェ電子放出の表面分析への利用に目が向けられるようになった[9]。表面原子の種類や量、結合状態などを同定するための強力な手段として確立されていく。1960-70年には、低速電子線回折法(low energy electron diffraction (LEED))とオージェ分光装置を組み合わせた装置が開発され、表面分析装置としての汎用性も飛躍的に向上した。現在、オージェ電子分光法は有力な表面解析手法として確立され、基礎研究に留まらず、産業界での材料分析でも広く利用されている。

#### (b)AESの基本原理

ある固体表面に高エネルギーのX線や電子線を入射したとする。その励起によって原子の内殻準位から電子が叩き出され、元の電子の準位は空となる。この準位に、高エネルギー準位や価電子準位の電子が遷移し、エネルギー的に安定な状態となる。この遷移過程で余剰エネルギーが放出される。準位間のエネルギー差に相当する特性X線を放出する場合と、そのエネルギー差で他の電子を励起して二次電子として真空中へと放出する2つの過程が相補的に存在する(図2-8)。後者の過程をオージェ(Auger)過程という[10]。軽元素側で

はオージェ電子放出が優先的に起こる。オージェ過程は3つの電子間でのエネルギー移動に基づくため、内殻に3個未満の電子数しか持たない元素である水素とヘリウムは原理的にオージェ過程が起きない。

図2-9に、標準的なAES装置の構成図を示す。AES装置の構成は大きく分けて、一次電子・イオン照射装置、試料ホルダー、エネルギー分析装置の3つの部分からなる。電子銃から一次電子が試料に照射され、試料より放出・散乱された電子がエネルギー分析装置に入射し、運動エネルギーが分析される。電子線を励起プローブとする手法では、表面に入射した電子はその運動エネルギーに依存した深さまで侵入する。一般に、エネルギーが高ければ電子は入射方向に深く浸透し、逆に低ければ(10keV以下)では表面近傍に広がる。これらの領域では、原子の内側の電子殻は電離され、外側の電子殻の電子が空準位と再結合して特性X線を生成する。また、オージェ過程によって他の電子が励起される。X線は、これらの領域すべてから放出され、その確率 $\omega$ は原子番号 $Z$ として

$$\omega = (1 + aZ^{-4})^{-1} \dots (6)$$

となり、 $Z$ が大きいと $\omega$ は1に近づく[11]。オージェ過程で励起される確率は、相補的な関係より $1 - \omega$ となり、原子番号が小さいほど大きくなる。固体内の電子の平均自由行程は1 keV程度の運動エネルギーを持つ電子の場合で1-2 nm程度である。従って、この程度の運動エネルギーをもち、かつ、オージェ過程特有の運動エネルギーをもつ電子(オージェ電子)は、表面の極浅い領域から放出されたことになる。このオージェ電子を利用して表面に敏感な分析が実施できる。また、X線光電子分光法では励起線をナノスケールで収束させることは困難であるが、オージェ電子分光法の電子励起では可能である。狭い範囲に収束させた電子線で試料表面を走査しながら、局所的に表面組成を解析できる。現在では、走査型電子顕微鏡とオージェ電子分析器を組み合わせた装置が広く普及しており、表面元素の二次元分布解析が可能となっている[12]。

以上、オージェ過程で放出されるオージェ電子の運動エネルギーは元素固有の電子準位でほぼ決定され、隣接原子間の結合状態の影響も少ないので、表面元素組成の解析が可能である。また、表面元素分析のみならず、収束電子励起源の走査とイオンスパッター法を組み合わせることによって、表面近傍の元素分布の3次元分析も可能である。近年、微小化・微細化が急速に進んでいる半導体分野では頻繁に利用されている[13]。

### (c) Si 清浄表面の AES スペクトル

本研究では、超高真空中でフラッシングした Si 表面、および、低圧の原子状水素や酸素ガスを暴露することによって調製した Si 表面を解析する。市販されている Si ウェーハから切り出した表面は 1 nm 程度の自然酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) で覆われている。また、その酸化膜の上には薄い水膜や有機物などが吸着している。そのままの Si 表面をオージェ分析すると、Si の AES ピーク以外に C や O の AES ピークが現れる。一般的な Si、 $\text{SiO}_2$ 、および C の AES スペクトル (積分型) を図 2-10 に示す。Si は価電子を M 殻に持つ。より内殻の K 殻あるいは L 殻の電子が電子線によって励起されて空準位が生成されると、そこに L 殻あるいは M 殻の電子が再結合して、それらの遷移に対応するエネルギーを持つ 2 種類の AES ピークが出現する。Si の AES スペクトルに現れる 90 eV および 1500 eV 付近のピークがそれらに相当する。 $\text{SiO}_2$  の AES スペクトルには、酸素固有のピークが 500 eV 付近に出現している。Si の AES ピークも現われているが、清浄な Si 表面の AES スペクトルと比較すると、ピーク強度は小さく、ピーク鋭さも鈍化している。表面の Si 原子が酸素と結合し、オージェ過程に係わる電子準位がわずかに変化したことを示している。C の AES スペクトルを見みると 300 eV 付近にピークが現れている。C や O は最外殻が L 殻であるため AES ピークは 1 つとなっている。

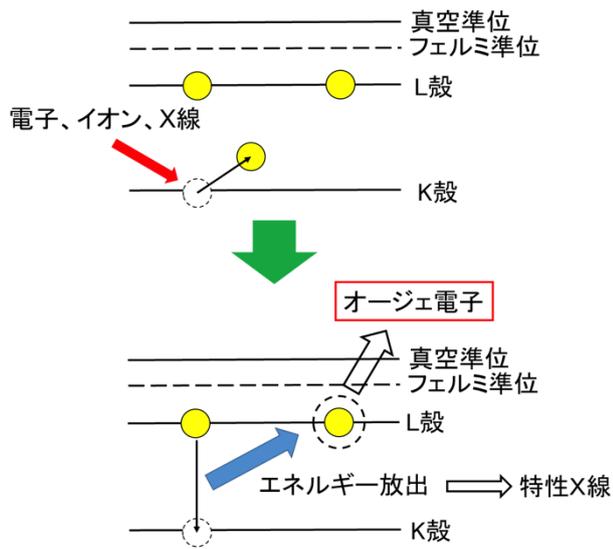


図 2-8. オージェ効果の原理図

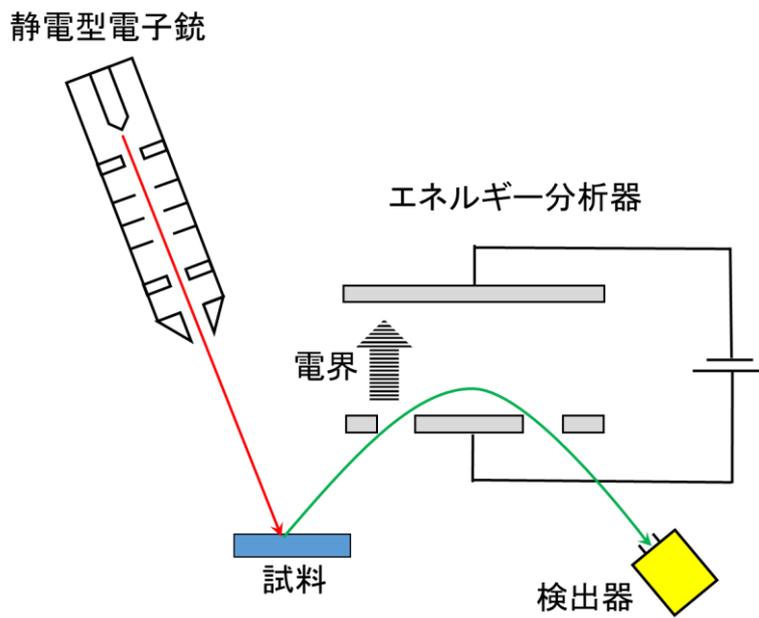
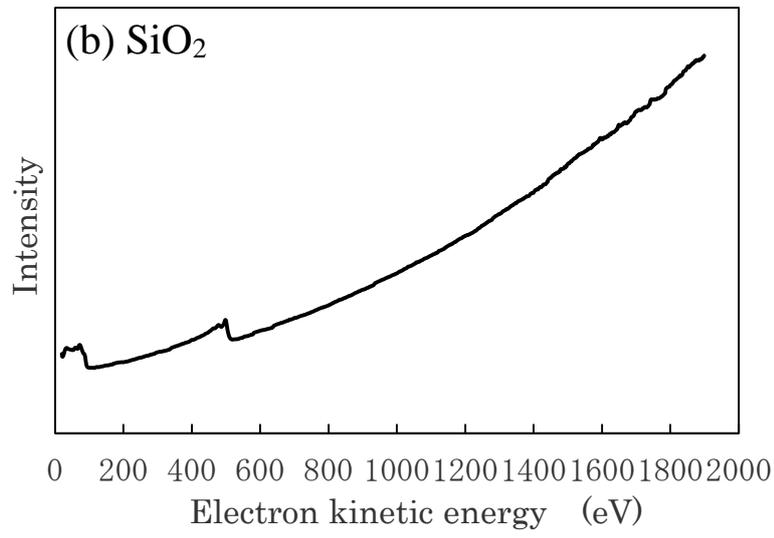
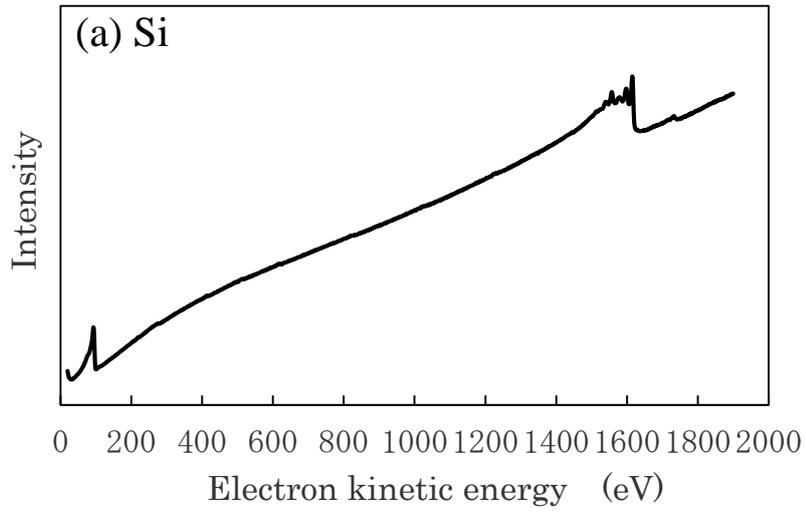


図 2-9. AES 測定装置の構成図



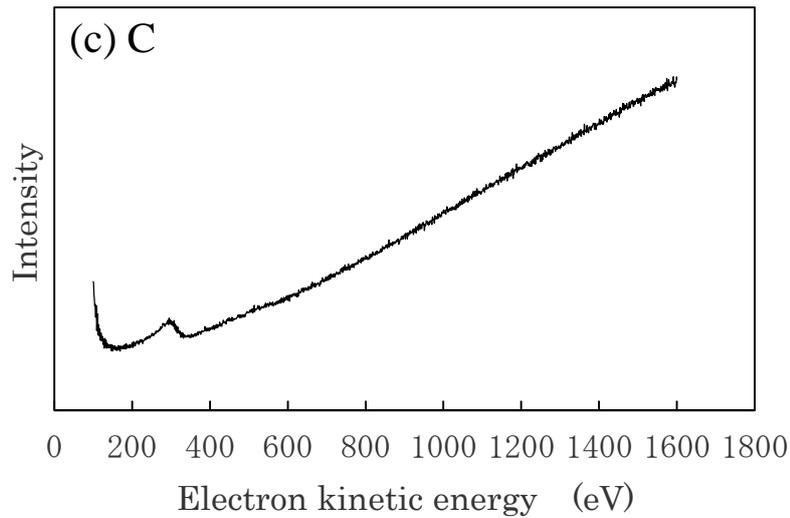


図 2-10. (a)Si、(b)SiO<sub>2</sub>、および(c)C の標準 AES スペクトル[14]

### (3) 低速電子線回折法

低速電子線回折法 (Low Energy Electron Diffraction (LEED)) は表面構造解析手法の一つで、低速 (20-200 eV) の電子線を試料表面に照射したときに発生する表面原子による電子回折パターンから固体表面の周期構造を調べることができる。LEED の歴史は、1927 年に Davisson と Germer が Ni 単結晶表面に垂直に電子線を照射したことから始まった[15]。彼らはその際、表面で散乱された電子の強度には散乱角依存性があり、また、電子線の加速電圧によって散乱角が変化することを発見した。例えば運動エネルギーが 150 eV の電子線の波長は約 0.1 nm 程度であり、格子定数と同程度であるため、固体表面の原子配列を反映した回折パターンが得られる。その後、測定装置の高性能化が進められた。1961 年には、Germer が同心球グリッドと蛍光スクリーンを利用した LEED 装置を開発し、1970 年代には固体表面構造の解析装置の代表として利用されるようになった。Si(111)7×7 表面再構成構造も

LEED によって発見された[16]。ただし、 $\text{Si}(111)7\times 7$  は複雑な構造であり、その構造の決定には STM の登場を待つ必要があった。一方、井野らは、 $\text{Si}(111)7\times 7$  の単位格子内に 12 個の Si 吸着原子が存在することを LEED で解析している [17]。

LEED の装置構成は、低速の電子線を発生する電子銃、試料取り付け台、そして試料表面で回折した電子線の散乱角を観察するための半球型蛍光スクリーンからなる(図 2-11)。その構造は AES 装置と類似している。電子線は試料表面に対してほぼ垂直に照射される。また、蛍光スクリーンの内側には球面上のグリッドが備え付けられている。適当な負の電圧をこのグリッドに印加することで、試料表面で非弾性散乱された電子が蛍光スクリーンに入射することを妨げ、弾性散乱電子で作られる回折パターンを観察する(図 2-12)。通常、蛍光スクリーン上の回折スポットをカメラで撮影する。一方、回折電子線の電流強度をファラデーカップで直接測定する方式や、様々な角度の電子回折を楕円型スクリーンによって同時測定することによって、回折電子線の 2 次元情報を取得する装置も開発されている[18]。

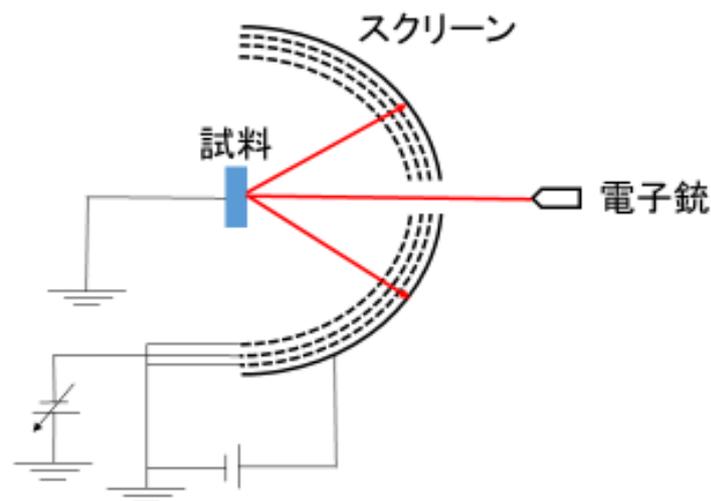


図 2-11. LEED の原理図

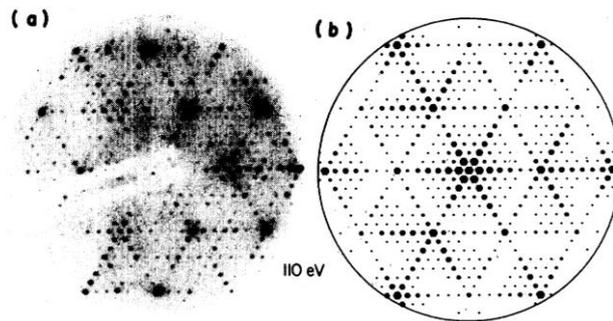


図 2 - 1 2 . Si(111)-7×7 構造の LEED パターン[19]

#### (4) 水の接触角測定法

##### (a) 緒言

固体表面に水を滴下すると、表面は水に濡れたり、あるいは水を弾いたりする。これらの現象は日常的に見られる現象であるが、近年、特にナノテクノロジーの発展に伴い、表面の親水性・疎水性の科学技術の新たな可能性が注目されている[20]。例えば、雨上がりの植物の葉の上に水滴は割球状になって付着している。葉の表面が持つ微細な凹凸構造が疎水性の原因である。この水滴が流れ落ちていく際には葉の表面に付着した汚れを取り除く自己洗浄作用がある。この現象の工業分野での応用として、撥水性の高い自動車用ミラーや建築物の表面処理技術がある。日常的現象ではあるが、濡れ性と固体表面構造の関連性についてはまだ未解明な部分も多く残され、現在までに蓄積された表面科学の知見に基づき、再度探求する対象になると考えられる。この章では、固体表面の水の濡れ性の原理と測定法、そして表面分析やデバイス技術への応用について述べる。

##### (b) 濡れ性の基本原理

濡れは、無数に存在する水分子と固体表面および気相との相互作用に基づく複雑な物理

現象である。濡れ性の評価に関しては、Young によって初めて科学的アプローチが提案された。Young は、固体表面に水を垂らたして静止させたとき、水表面、水と固体表面の界面、水と気相の間にはそれぞれ張力が働くと考えた。それぞれの張力と接触角の関係を図 2-13 に示す。これらの力はつり合っているはずなので、接触角を  $\theta$  とすると、以下の Young の関係式がなりたつ。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots (7)$$

ここで、 $\gamma_{SV}$  は固体と気相の間に働く張力、 $\gamma_{SL}$  は固体と水の間に働く張力、 $\gamma_{LV}$  は水と気相の間に働く張力である。例えば、水の表面張力は  $72.75 \text{ [mN/m]}$  と大きく、エタノールは  $22.55 \text{ [mN/m]}$  と小さい。そのため、液体の種類によって接触角の大きさは変わる。ただし、この張力の本質はギブスの自由エネルギーである。明確な定義ではなく慣例によるものであるが、水の接触角が  $90^\circ$  を超えると疎水性 (hydrophobic)、それ未満の場合を親水性 (hydrophilic) と呼ぶ[21]。また、固体表面の粗さも接触角を変化させる。これについては幾つかのモデルがある。例えば、Wenzel は、接触線が移動するときの仕事をも最小化する条件を検討し、粗い表面の接触角を以下の式で表した。

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \dots (8)$$

ここで、 $\theta^*$  は粗い表面上での接触角、 $\theta$  は同じ材料が平らなときの面上での接触角、 $r$  は実表面積と見かけの表面積との比である(図 2-14)。この式から、疎水的な表面で粗さが増すと接触角が大きくなり、親水的な表面では接触角が小さくなることがわかる[222]。他にも、Cassie らが、相異なる二つの接触角を持つ材料から表面が構成されている場合の見かけの接触角を算出する式を導いている。この式を適用すると、例えば、空気が凹部に満たされているほど粗い面ならば、空気との疎水性が支配的になり、接触角が大きくなることが統一的に示されている[20]。これら以外にも固体表面の接触角を議論する複雑なモデルも提案されている。

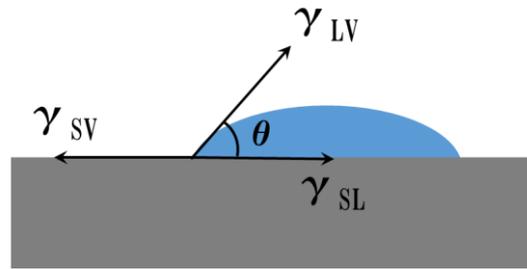


図 2 - 1 3. Young の式と接触角



図 2 - 1 4. 固液界面の見だ目の面積と実表面積

### (c) 接触角測定法

接触角を測定する手法には様々なものがあり、大凡、水滴の静的あるいは動的な挙動を計測する違いで分類される。本研究では静的手法に限定する。静的手法でも、比較的大きな接触角を測る場合と小さい接触角を測る場合がある。大きい接触角の汎用測定では、表面に滴下した水滴の全体像を水平方向からカメラ撮影し、その写真から算出する。写真の解像度が高ければ、水滴端の接線と表面のなす角を分度器で測定する。また、写真から作図で求める  $\theta/2$  法と呼ばれる方法もある。 $\theta/2$  法では、水滴形状を「球を平面で切断した形状」とであると仮定する。すると、水滴の頂点と水滴端を線で結び、その線分と表面のなす角を 2 倍した値が接触角となる[23]。また、水滴の頂点と表面との距離、および水滴の半径が分かれば計算によって接触角を算出できる。

撮影した写真で水滴端が判別できないほど接触角が小さい場合、表面に滴下した液体の

面積から接触角を割り出す方法がある。本研究では、光の干渉を利用した方式を採用する。水滴に単色光を照射したときに観察される水滴端のニュートン環の縞間隔を計測して、接触角を算出した。屈折率が異なる物質からなる楔型の場合、光干渉の縞の間隔は、

$$\tan \theta = \frac{n\lambda}{2\Delta x} \dots\dots (9)$$

となる。ここで、 $\theta$ は接触角、 $n$ は水の屈折率、 $\lambda$ は光の波長、 $\Delta x$ は干渉縞の間隔である。図2-15に報告された観察例を示す[24]。具体的な測定手順として、予め光学顕微鏡でマイクロスケールの $1\mu\text{m}$ に相当する長さより、干渉縞8本分の間隔を測定した。そして、その値より隣接する干渉縞の間隔を計算し、その値を式(9)に代入して接触角の大きさを求めた。これにより、超親水表面における接触角を精細に測定できる。

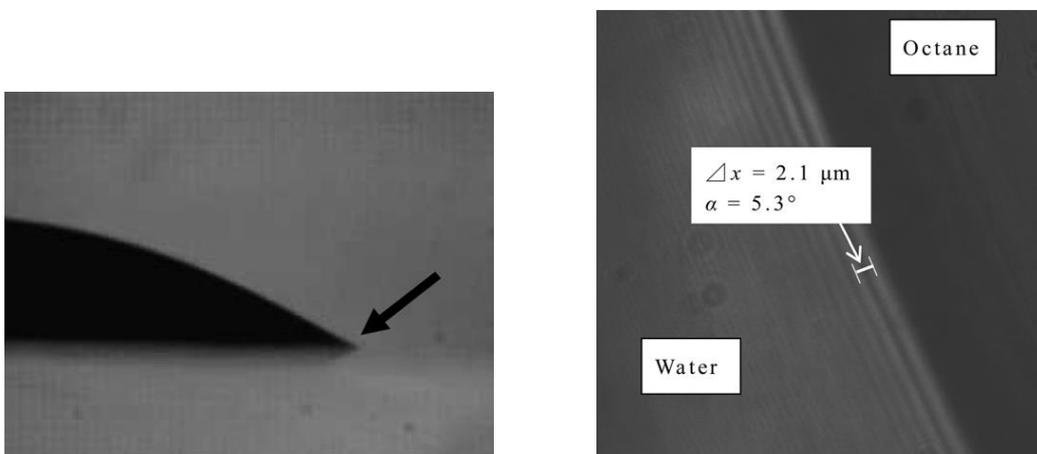


図2-15. オクタン薄膜上の水滴(左)と水滴端に現れた干渉縞[25]

[参考文献]

- [1] 森田清三、走査プローブ顕微鏡のすべて：原子や分子を見て動かす、ケイブックス 83  
(1992) 8
- [2] M. Bennink, D. Nikova, K. van der Werf and J. Greve, *Analy. Chem. Act.* **479** (2003)  
3-15
- [3] L. Beaulieu, S. Beattie, T. Hatchard and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003)  
419-424
- [4] T. Ando, *Nanotechnology* **23** (2012) 27
- [5] ナノ表面研究会、走査型トンネル顕微鏡／原子間力顕微鏡利用集成 (1994) 14-23
- [6] 日本表面科学会、ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡 丸善 p,44-50
- [7] 森田清三、走査プローブ顕微鏡 基礎と未来予測、丸善 (2000)
- [8] 大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘、固体表面分析 I、講談社 (1995) 98-99
- [9] 吉原一紘、吉武道子、表面分析入門、裳華房 (1997) 16
- [10] 塚田捷、表面物理入門、塚田捷、東京大学出版会 (1989) 53-54
- [11] 中村勝吾、表面の物理、共立出版 (1982) 97-99
- [12] 田丸謙二、表面の科学 理論・実験・触媒科学への応用、学会出版センター (1985) 76-  
77
- [13] 染野檀、安盛岩雄、表面分析 - IMA、オージェ電子、光電子分光の応用 講談社 (1976)  
182-219
- [14] Common Data Processing System Version 11 Reference Spectrum of Si, Si-O and C
- [15] 塚田捷、表面物理入門、東京大学出版会 (1989) 77
- [16] 小間篤、表面物性工学ハンドブック、丸善、(1987) 71-78
- [17] 田丸謙二、表面の科学 理論・実験・触媒科学への応用、学会出版センター (1985)  
76-77

- [18] 八木克道、表面科学シリーズ 3 表面の構造解析、丸善 (1998) 74-76
- [19] J. Levine, S. McFarlane and P. Mark, *Phys. Rev.* **16** (1977) 5415-5425
- [20] 諸貫信行、微細構造から考える表面機能、森北出版、(2011) 77-93
- [21] 小間篤、表面物性工学ハンドブック、丸善 (1987) 544
- [22] 渡辺昌、玉井康勝、表面および界面、渡辺信敦、共立出版 (1973) 124
- [23] F. MacRitchie, *Chemistry at Interface*, pp.112-113, Academic Press, Inc., San Diego, California, 1990.
- [24] 山崎吉一、香川昌純、仮屋崎侃、逢坂昭治、レーザ干渉稿による液膜の接触角と厚さの測定、福岡大学工学集報 83 (2009) 73-78
- [25] A. Kariyasaki, Y. Yamasaki, M. Kagawa, T. Nagashima, A. Ousaka, S. Morooka, *Heat Trans. Eng.* **30** (2009) 28.

### 3. 試料調製法と実験装置

#### 3-1. シリコン表面の処理法

Si 表面処理の具体的な方法を、以下に順に述べる。本研究では、ウェット処理として以下に示す (1) (2) (4) (5)、UHV 処理として (1) (2) (3) (6) の順に処理を行う。

##### (1) N<sub>2</sub> ガスブロー

切り出した Si ウェーハ表面に付着している埃などを力学的に除去するために、不活性な N<sub>2</sub> ガスを表面に吹き付ける。これらは、溶液処理で除去しきれなかったり、再付着する可能性もあり、表面処理の初期段階でできるだけ除去する。ガスブローの際、試料がガス圧で飛ばないように、試料ホルダーなどで固定する。

##### (2) 超音波洗浄

溶液洗浄処理では表面汚染をより除去するために、物理的手法も併用する。その一つが超音波洗浄である。超音波洗浄では、溶剤を入れた容器を超音波振動させ、溶液に定在波振動を励起する。このとき、液中での圧力差によって気泡 (キャビテーション) が発生し、それらが試料表面上で消滅する際に汚れが物理的に除去される。周波数が低いほど気泡は発生しやすく、それによる試料表面へのダメージも懸念される。通常、半導体材料の表面調製には高周波数で洗浄する。本研究では、観察する試料表面と直接接しない形状の試験管 (テフロンシールキャップ付) に試料を入れ、それに有機汚染物と親和性の高い有機溶剤を満たして、試験管ごと超音波洗浄器に立て掛けて設置し超音波洗浄した。

### (3) UV オゾン洗浄

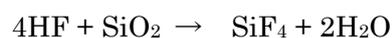
紫外線 (UV) オゾン洗浄は、水銀ランプやキセノンランプから発生する紫外線を利用する。紫外線によって試料表面上の有機物の結合を切断しつつ、紫外線によって発生したオゾンから分離した酸素ラジカルによって有機物を酸化分解して水や二酸化炭素などの揮発性物質に換えて表面から除去する。有機汚染物の除去効果が高い手法であるが、高濃度では人体に害がある。密閉したチャンバー内で実施し、洗浄終了後はチャンバー内を窒素ガスでパージしてオゾンを室外へ排気する。

### (4) セミコクリーン洗浄

セミコクリーン (セミコクリーン 23、フルウチ化学(株)) は市販の半導体材料用洗浄液である。原料はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドで、Si や化合物半導体をはじめ、幅広い半導体洗浄に対応できる。脱脂作用、金属イオン除去、酸化膜除去効果を有しており、RCA 洗浄のようにいくつもの化学処理プロセスを踏むことなく、素早くかつ安全に洗浄を実施できる。

### (5) HF および NH<sub>4</sub>F による Si 表面調製

Si 表面上の各種汚染物を取り除いた後、10%のフッ酸に浸漬して、表面の酸化膜を除去し、同時に Si 表面のダングリングボンドを水素原子で終端して、不活性な表面を調製した。酸化膜である SiO<sub>2</sub> のエッチングは



という過程で進行する。HF 処理後の Si 表面は、処理前の親水性の酸化膜が覆っている表面と異なり、疎水性を示す。また、水素で終端されているために、酸化膜形成や表面汚染に対して耐性を持つ。Si-H 結合は両原子の電気陰性度の差が小さいので双極子

モーメントが小さく、酸素分子や汚染微粒子を表面へ吸着させる静電的相互作用力が弱いためである。水素終端の過程は以下のように考えられている。フッ酸自体は弱酸であり、ほとんどは電離せずに分子状態である。一方、Si-O 結合は強く分極しているために、これとフッ酸が反応し Si 表面のダングリングボンドがフッ素で終端される。フッ素終端状態は Si-F 結合エネルギーが約 6 eV と化学結合で最も強いが、実際には F が正に帯電し、Si-Si 結合がフッ酸と結合する [1]。これにより、最終的に SiF<sub>4</sub> が生成されて表面から脱離し、水でリンス後には表面のダングリングボンドは水素終端される。

また、NH<sub>4</sub>F も HF と同様に酸化膜をエッチング除去し、表面を水素終端する（反応式は、上式で水素イオンをアンモニウムイオンに置き換えればよい）。酸化膜のエッチング速度は HF よりも緩やかである。そのため、HF と NH<sub>4</sub>F を混合した緩衝 HF を調製することで、酸化膜のエッチング速度を制御できる。この処理で Si(111) では、表面が monohydride のみで終端された原子スケールで平坦な表面が現れる [2, 3]。

#### (6) 超高真空装置内での加熱処理による Si 表面調製

試料および試料ホルダーをオゾン洗浄した後、超高真空チャンバーに設置して 10<sup>-11</sup> Torr 台まで真空引きした。次に、試料を 500 °C に加熱して脱ガスし、表面の吸着物を除去した。真空度が 10<sup>-11</sup> Torr 台にまで回復したら、室温まで冷却し、その後、10<sup>-11</sup> Torr 台に保ちつつ、試料を 1200 °C で 30 秒間のフラッシング（短時間の試料の通電加熱）を行った。試料として清浄表面を調製する場合は、以下の処理は省略し、そのまま室温まで冷却した。あるいは、目的に応じて以下の 2 種類の表面処理を実施した。

フラッシング後の処理の一つは、Si 表面のダングリングボンドを原子状水素で終端することである。フラッシング後に、900 °C で 1 分間アニールし、真空度を 1.5 × 10<sup>-11</sup> Torr 以下に保持しながら 1 °C/sec の冷却速度で 300 °C まで温度を下げた。300 °C に

達した後、試料の近傍に配置した Ir チューブを通して  $\text{H}_2$  ガスを  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr 導入し、Ir チューブを  $2000^\circ\text{C}$  を  $30\text{ W}$  で電子衝撃加熱して、原子状水素 (H) を発生させ、3 分間 Si 表面に暴露した。これにより、Si 表面のダングリングボンドが水素終端化される。この後、再び  $1^\circ\text{C}/\text{sec}$  の速度で室温まで冷却した。

一方、清浄な Si 表面を酸素ガスに暴露して、表面に清浄な酸化膜を形成させる処理も実施した。上述の  $1200^\circ\text{C}$  でのフラッシングの後、 $900^\circ\text{C}$  で 1 分間アニールし、その後  $600^\circ\text{C}$  に下げて酸素ガスを  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr 導入し、清浄 Si 表面を 10 分間酸素ガスに暴露した。これにより、表面の Si-Si 結合間に酸素原子が割り込み、表面近傍の原子層が酸化され、厚みが  $1\text{ nm}$  以下の酸化層が形成される [4]。その後は室温まで冷却した。

### 3-2. 雰囲気制御非接触原子間力顕微鏡

#### (1) 概要

本研究では、島津製作所製の走査型プローブ顕微鏡 SPM-9600 を基に構築した開発機を利用した。この装置は 8 種の測定モードを有し、試料 - 探針間の相互作用力だけでなく、電流や電圧、磁気、摩擦、弾性力など様々な力を検出し、画像化することができる。

図 3-1, 2 に開発機の概略図と全体写真を示す。心臓部である AFM ユニットや H を発生させる水素クラッカーを備え付けた真空チャンバーが除振台に設置されている。チャンバー前方の金属管を通してチャンバー内に水素ガス ( $\text{H}_2$ ) および Ar ガスを導入できる (図 3-3)。また、チャンバー下部には真空ポンプ (ターボ分子ポンプ 2 個を直列接続、およびロータリーポンプ) を接続していて、真空排気ができる。カンチレバーホルダーや試料ホルダーを着脱する際には、チャンバー上部の、水素クラッカーのユニット一式が備え付けられている金属蓋を取り外す。さらに、チャンバー後部には複数

の接続端子を備え、これによって内部システムへの配線接続されている。

チャンバーの右側に設置した直流電源は、カンチレバーや試料を通電加熱するために利用する。また、その前に設置したコントローラーによって、カンチレバーホルダーが搭載された AFM ステージをリモート制御で移動させることができる。真空排気中も試料の観察位置を変えることができる。手前には金属ロッドに取り付けた放射温度計が設置してある。これで試料の温度を測定できる (300 °C以上のみ)。チャンバー上部の光学顕微鏡を用いて、チャンバー内のカンチレバーと試料の位置関係を観察できる。これを利用して探針の位置調整やレーザの照射調整を行う。図 3-3 に AFM チャンバー内部の写真を示す。この状態で金属蓋を取り付けると、水素クラッカーの噴出口が試料ホルダーの Si 試料に向く。

## (2) カンチレバー

カンチレバーは、Si 製の NCH - 10T (Nanoworld 社)、もしくは、OMCL - AC160TS (オリンパス社) を使用した。両方とも、探針は[001]方向に尖鋭化され、また、カンチレバーの背面に Al 薄膜がコーティングされていてレーザの反射率を高めている。それぞれの共振周波数は約 300kHz である。観察前には、カンチレバー励振システムによって、使用するカンチレバーの共振周波数を計測する。

## (3) カンチレバーホルダー

カンチレバーは、カンチレバーホルダーに固定して使用した。セラミック板で絶縁された角型ピエゾ板の上にカンチレバー設置し、その上方から金属バネの力によって押しつけて固定した。カンチレバーの装着時には、ホルダー下面の小穴から細い金属棒を通し、ホルダーに下向きの力を加えることで、金属バネを開閉できる。ピンセットを用いてカンチレバーを取り付けた後に、AFM チャンバー内の所定の位置に挿入する。

ピエゾ板の上面セラミック板に細い2つの電極が組み込まれていて、カンチレバーと電氣的に接触させている。この2電極を利用して、カンチレバーを通電加熱できる。

#### (4) 試料ホルダー

専用の試料ホルダーには、セラミックス製の平板に2つのタンタル金属部品があり、これに試料を載せた後、双方の金属部分の上からタンタル金属板を被せ、ネジ締めることで試料を固定した。その後、ホルダーをAFMチャンバー内のピエゾ・スキャナー上部に設置し、セットスクリューで固定する。試料ホルダーの二つの金属部分に導線を接続し、外部電源から通電することで、試料をAFMステージの乗せたまま加熱できる。

#### (5) 水素クラッカー

AFMチャンバー内で原子状水素を発生させる水素クラッカーを自作した。絶縁材とSUSネジを使い、金属棒を円筒側面部分に取り付けて、触媒金属加熱のための電極とした。このネジには貫通穴が設けてある。このネジを、絶縁材を介して電極用ネジ穴に挿入して固定した。次に、 $\phi 0.3\text{ mm}$ のタングステン(W)線を長さ15mmほど用い、直径10mmほどのコイル状に巻いてフィラメントとした。これをネジの貫通穴に差し込み、クラッカー内部に固定した。試料への熱輻射を抑えるための中央に穴を開けた円形銅版を開口部に取り付けた。

水素クラッカーはチャンバー内の水素ガス導入管の末部に取り付け、発生したHが試料に直接照射されるように固定した。真空中でフィラメントを1800℃に通電加熱し、そこに外部の水素ガスポンベから純化フィルターを通して水素ガスを導入し、水素分子を分離してHを発生させた(図3-4)。水素ガスの流量は、ガス流量がモニターできる流量制御器(コフロック社製)で制御して、一定にした。

また、実験目的に応じて以下の改良も行った(図3-4)。

- ① 固定部を改良し、水素クラッカーの位置や向きを微調整できるようにした。
  - ② 様々な形状の W フィラメントをテストするため、組立・分解を容易にした。
  - ③ クラッカーに冷却水を供給し、熱ドリフトや周囲への熱的なダメージを軽減した。
- ①については AFM 真空チャンバーの金属製の蓋に水素クラッカーのユニット一式ごとに取り付け、2本の支柱を介して水素クラッカーの三次元的な位置とその向きを調整できるようにした。この金属蓋には水素ガス導入管や W フィラメント通電加熱用の外部端子、そして後述の冷却水導入管を備え付け、取り付けや実験操作の効率を向上させた。また、②については、水素クラッカー後部に W フィラメント用の端子をつけ、その後部ごとに取り外しが可能にした。これによって、フィラメントの取り付けが容易になったばかりでなく、フィラメントの形状の自由度が大幅に増した。③については、水素クラッカーの円筒側面部を二重構造にし、その部分にパイプを介して冷却水を流し込めるようにした。これによって、水素クラッカーの温度上昇を抑え、周辺機器への熱的影響を抑えた。冷却水循環装置は機械振動の少ない Advanced Thermal Science 社製、TC-800 を利用した（温度下限 8 °C まで調節可）。

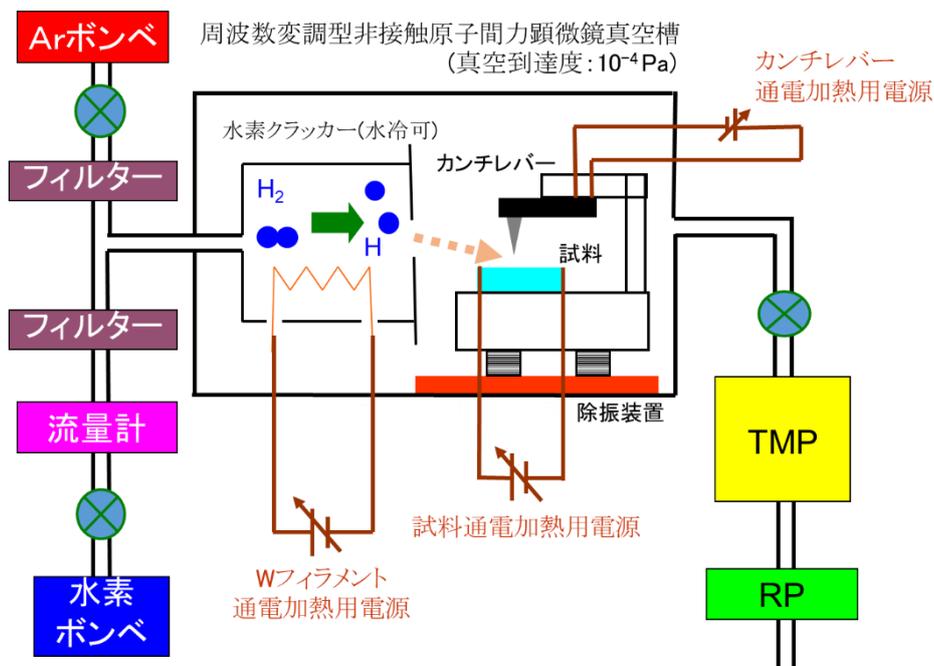


図 3-1. 実験装置全体の概略図

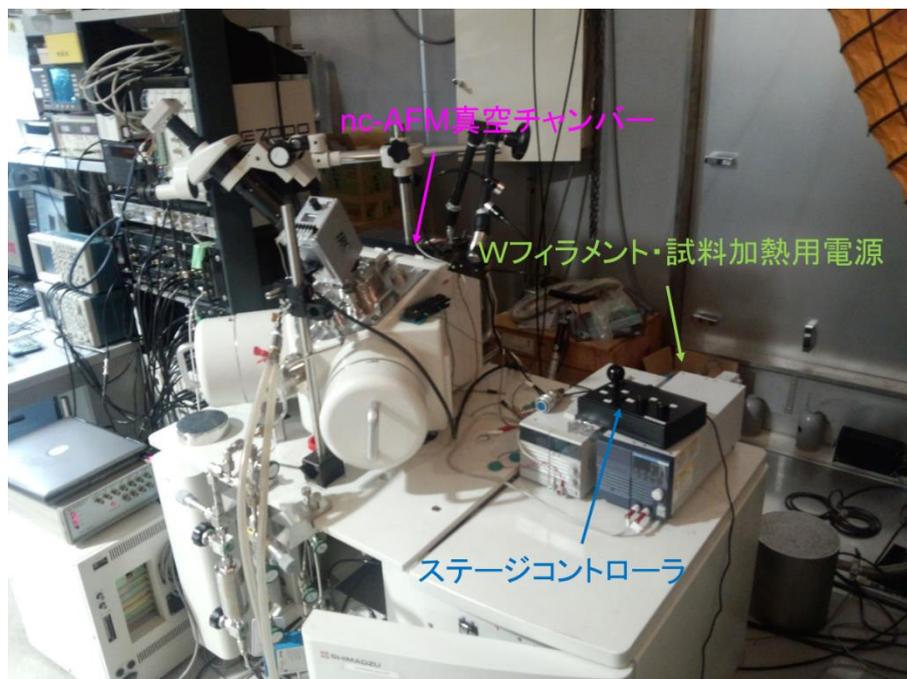
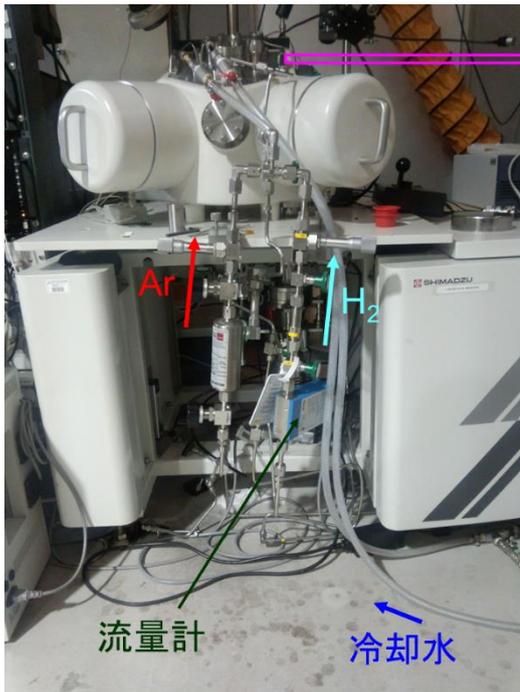
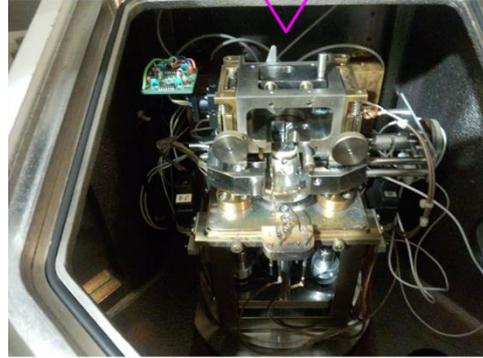


図3-2. nc-AFMの全体写真



チャンバー前面部



チャンバー内部

図3-3. nc-AFMの前面部とチャンバー内部の写真

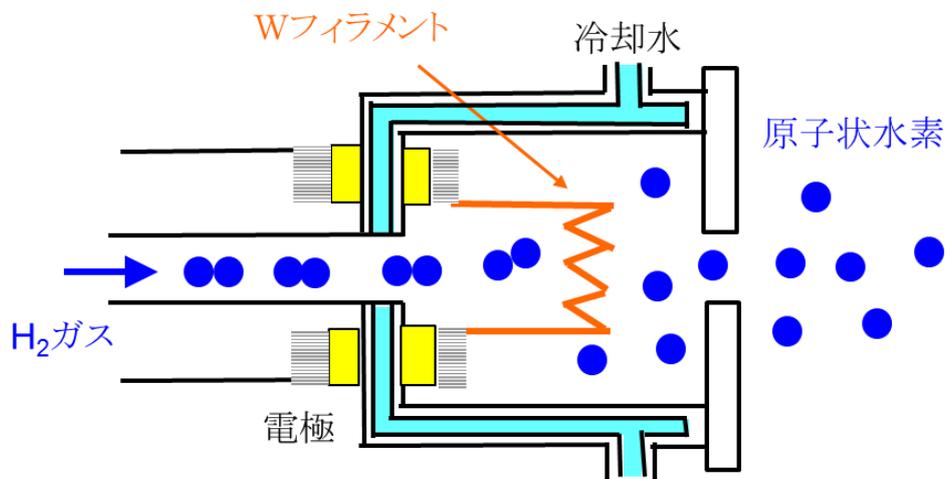
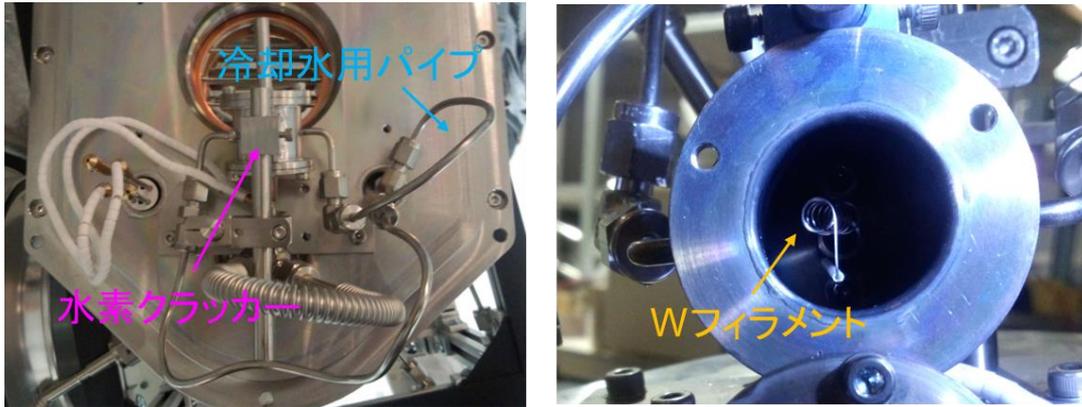


図3-4. 水素クラッカーの全体写真（左上）と内部（右上）の写真、およびH発生  
の原理図（下）

### 3-3. 走査型オージェ電子顕微鏡

試料調製と評価に、超高真空で稼働する走査型オージェ電子分光顕微鏡 (PHI 670 Auger Nanoprobe, ULVAC-PHI, Field Emission Scanning Auger Microscope (SAM)) を利用した。試料および SAM 用試料ホルダー (図 3-5) をオゾン洗浄し、試料を試料ホルダーに装着した後、試料導入室よりロードロックで超高真空装置内に導入する (最大到達真空度:  $1 \times 10^{-10}$  Torr)。この装置は、試料導入室、オージェ分析室および試料調製室の 3 つの真空チャンバーから構成される。まず、試料導入室より試料ホルダーを試料調製室に移し、放射温度計によって試料の温度を測りながら、外部電源によって試料を通電加熱した (図 3-6)。また、試料調製室に小型の水素タンクをバリアブルリークバルブに取り付け、水素終端用の水素ガスをチャンバーに導入できるようになっている。バルブを開きつつ真空計の表示値をモニターし、ガス分圧を調節した。オージェ分析室側には酸素ガスの小型タンクが取り付けられていて、酸化膜形成の原材料として利用した。

試料調製後、試料をオージェ分析室に移動させオージェ分析を行った。測定手順として、試料表面を SEM で観察した後、電子ビーム照射を数か所に固定してオージェスペクトルを取得した。C ピークが検出された場合は、再度試料調製室にて清浄化処理を実施し、基準となり得る清浄表面を調製した。その後、大気に曝すことなく、後述の窒素ガスで満たされたグローブボックスに 10 分間暴露したり、純水を滴下したりした後に、再度オージェ分析室に試料を移動してオージェスペクトルを取得した。その際、SEM によって微細構造の変化も観察した。

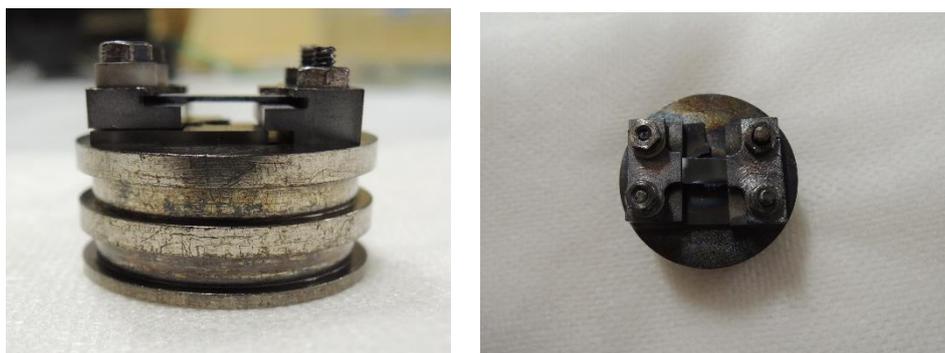


図 3 - 5. AES 測定用試料ホルダー

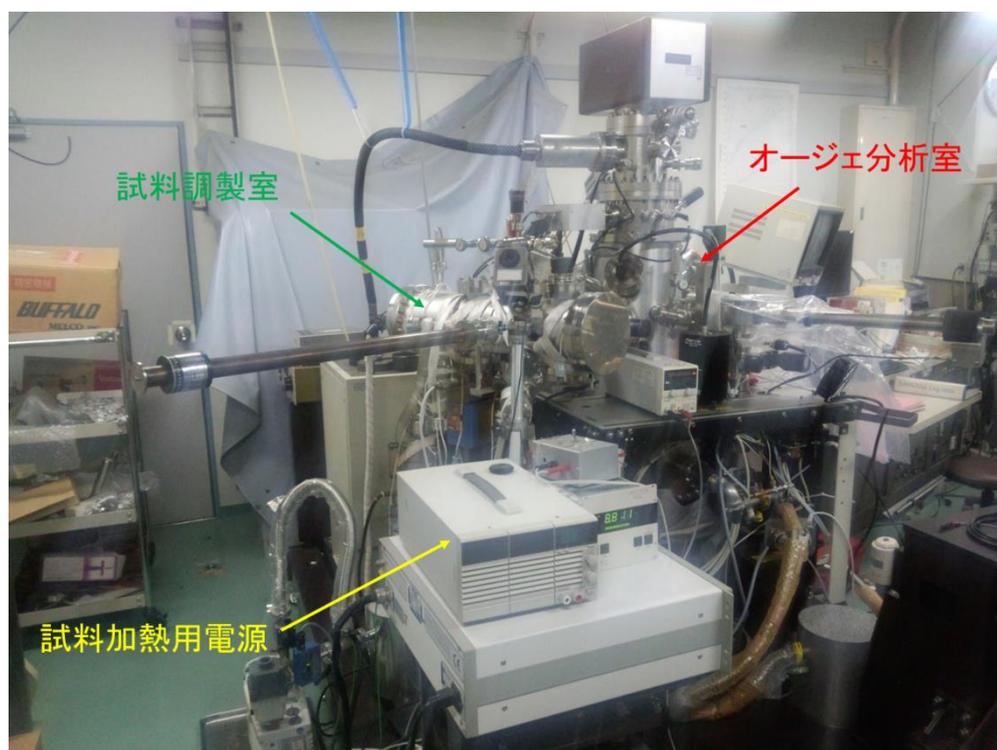


図 3 - 6. AES 分析チャンバーと試料調製チャンバーの写真

#### 3-4. 低速電子線回折装置

図3-7に LEED 装置全体の写真を示す。LEED パターン観察時には、試料を固定した試料ホルダーを観察室の試料受けに装着し、LEED スクリーンの位置を調節して、LEED 保護シャッターを開く。その後、電子線の加速電圧を設定し、LEED スポットが明瞭になるようにフォーカス電圧およびグリッド電圧などを調節して、スクリーンに映し出された LEED パターンをカメラ撮影する。

図3-8に、超高真空中で水素終端した Si(111)-7×7 表面を大気搬送した後の LEED 像を示す。搬送時は、N<sub>2</sub> ガスで満たされたポリ袋に入れて搬送し、素早く LEED 装置のロードロック室に設置し、真空排気した。図3-8の LEED 像には、基本構造である(111)-1×1 特有の3回対称を反映した強い1×1 輝点、および、その輝点の間にわずかながら弱い光芒が観察された。超高真空中のドライプロセス処理によって形成された水素終端 Si(111)-7×7 構造を反映していると推定している[5]。

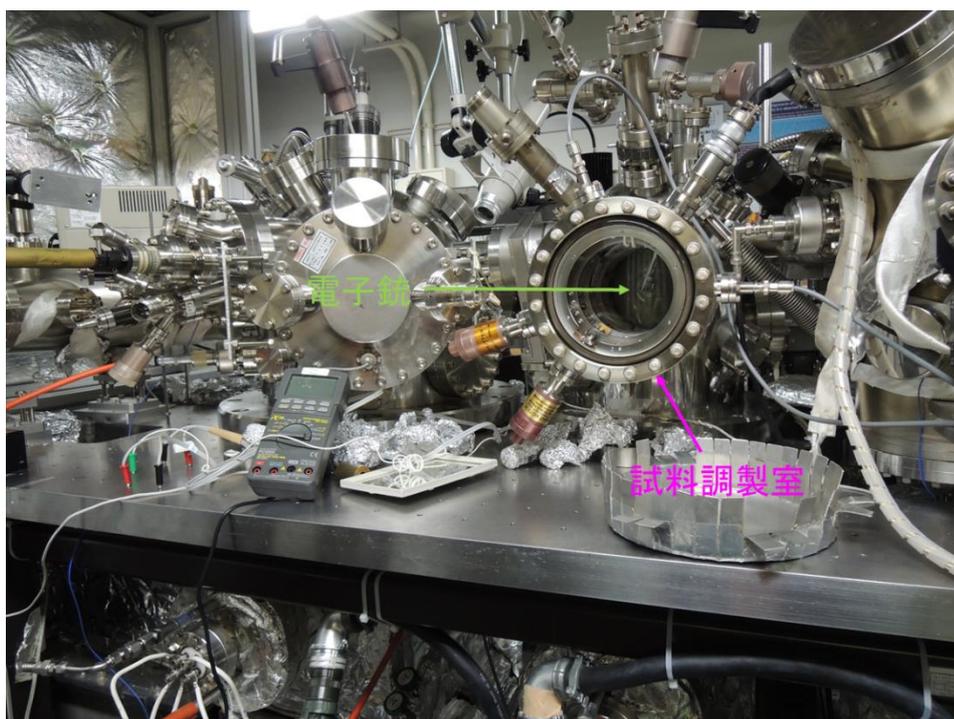


図 3 - 7 . LEED 装置の写真

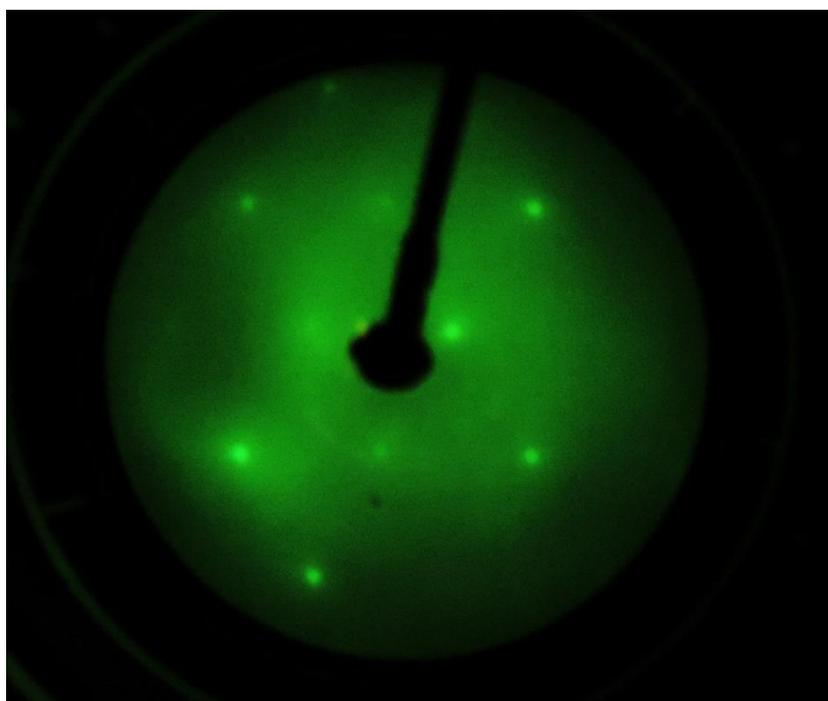


図 3 - 8 . Si(111)-7×7 表面の LEED 回折像

### 3-5. 水の接触角測定

表面に純水を滴下し、その接触角を測定するために、図3-9に示す装置を組み上げた。Si表面汚染や酸化を抑えるため、不活性な窒素ガス雰囲気下ですべての作業ができるように、ポリエチレン製のグローブバッグを超高真空SAM装置の試料導入部に取り付けた。このグローブバッグにあらかじめ、セラミックス製ピンセット、純水を入れた小型試験管、デジタルカメラ、およびマイクロピペットを入れた。グローブバッグ内の空気をダイアフラムポンプで排気した後、高純度窒素ガスを流し続けた。試料をUHVチャンバーからこのグローブバックに移動し、高精度定量ピペットで純水を試料表面に5  $\mu$ l滴下した。その後、すぐ表面上の水滴を水平・垂直方向から近接撮影した。写真から接触角を測定することが困難な親水性表面の場合は、水滴周辺に現れる光の干渉縞の間隔から接触角を測定した[6]。グローブボックス内で試料ホルダーより試料を取り外し、純水で満たした試験管に入れ、光学顕微鏡のステージまで搬送して試料をセットした。これは、大気からの表面汚染をできるだけ防ぐためである。使用した顕微鏡は微分干渉金属光学顕微鏡で、その照明用採光部に単色光ナトリウムランプを設置した。試料表面を覆っている水が徐々に乾燥していくときに現れる水滴周辺部の干渉縞をカメラ撮影した。この干渉縞の間隔を、マイクロスケールの目盛を基準に測定した。この値を2章の式(9)に代入し、接触角の値を求めた。

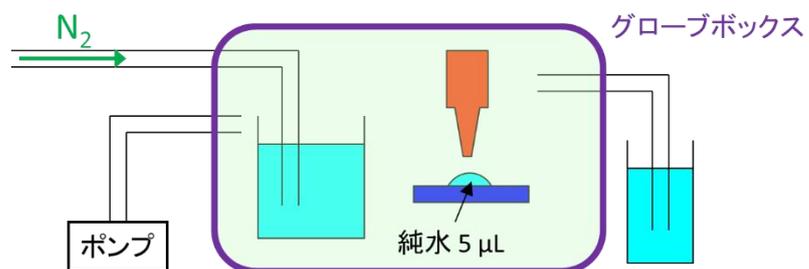


図 3 - 9 . N<sub>2</sub>雰囲気下での接触角測定装置の全体写真とその概略図

[参考文献]

- [1] H. Ubara, T. Imura and A. Hiraki, *Solid State Communications* **50** (1984) 673
- [2] H. Sakaue, E. Takahashi, T. Tanaka, S. Shingubara and T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 1420-1423
- [3] K. Kaji and S. Yau, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5727-5733
- [4] U. Khalilov, G. Pourtois, S. Huygh, A. C. T. van Duin, E. C. Neyts, A. Bogaerts, *J. Phys. Chem.* **117** (2013) 9819
- [5] J. Levine, S. McFarlane and P. Mark, *Phys. Rev.* **16** (1977) 5415-5425
- [6] 山崎吉一、香川昌純、仮屋崎侃、逢坂昭治、福岡大学工学集報 83 (2009) 73-78

#### 4. 超高真空中清浄表面とガスおよび水暴露表面の解析

##### 4-1. オージェ電子スペクトル解析

###### (1) Si 清浄表面、H 終端表面、および酸化膜形成表面のオージェ解析

超高真空中で Si(111)、Si(001)の清浄表面、H 終端表面、および、酸化表面を調製して、AES スペクトルを測定した (図 4-1)。(a)は Si(111)、(b)は Si(001)表面の各々の規整表面を調製した直後に、AES 測定した結果を順に示したものである。表面から放出される電子の運動エネルギーの測定範囲を 0-600 eV に設定して分析した。いずれも 263 eV 辺りの C ピークは検出されなかった。従って、表面上の有機汚染物はほぼ除去されたと判断した。清浄表面と H 終端表面では、Si の鋭い AES ピークが出現した。H 終端表面の Si ピークの中腹に小さなピーク (73 eV) が見られた。Si ピークの高さは Si(001)の方が Si(111)に比べてやや大きかった。酸化膜表面では、503 eV 辺りに O の AES ピークが出現し、Si の AES ピークは酸化による化学シフトで形状の鋭さがなくなり、かつ小さくなった。以上から、超高真空中のドライプロセス処理によって、汚染による C が AES の検出限界以下に低減化され、また、酸化表面では O のピークが出現するという期待したどおりの処理が達成された[1]。

###### (2) N<sub>2</sub> 暴露および水暴露後の Si 表面のオージェ解析

前述の N<sub>2</sub> で充填させたグローブバッグ内に 10 分間曝した Si 表面と、その環境で純水を滴下した後の Si 表面のオージェ電子解析の結果を図 4-2 に示す。前述の 3 種類の表面各々について同様の測定を行い、(a)清浄 Si(111)、(b)清浄 Si(001)、(c)H 終端 Si(111)、(d)H 終端 Si(001)、(e)酸化 Si(111)、そして(f)酸化 Si(001)表面の結果を順に示した。窒素ガスに 10 分間曝した Si 表面では、3 通りの処理をした Si 表面に C など表面汚染由来のピークや新たな元素による AES ピークは検出されなかった。活性である清浄表面でも、C や O は検出限界以下であった。従って、窒素ガスで満たしたグローブバッグ内では、

Si 表面の汚染や酸化は AES の検出限界以下に抑えられると結論した。

次に、グローブバック内で 5  $\mu$ L の純水を定量ピペットで滴下し、水滴の形状を撮影した後の乾燥後に再び超高真空装置内に入れ、オージェ電子解析を実施した (図 4-2)。

すべての表面で Si ピークの化学シフトが観察され、C と O のピークが検出された。O については、水分子が解離吸着して OH 由来の酸素原子がバックボンドに割り込む、あるいは、Si 表面のダングリングボンドが OH 由来の酸素原子と結合し、Si 表面が酸化したと考えられる [2]。H 終端表面で水を滴下した後の O ピークは、清浄表面の O ピークより小さかった。清浄表面の O ピークの強度を基準として、(111)面で約 0.3 倍、(001)面で約 0.7 倍であった。C の由来は、純水中にわずかに溶け込んだ有機物か炭酸が水の蒸発とともに表面に堆積したと考えられる。

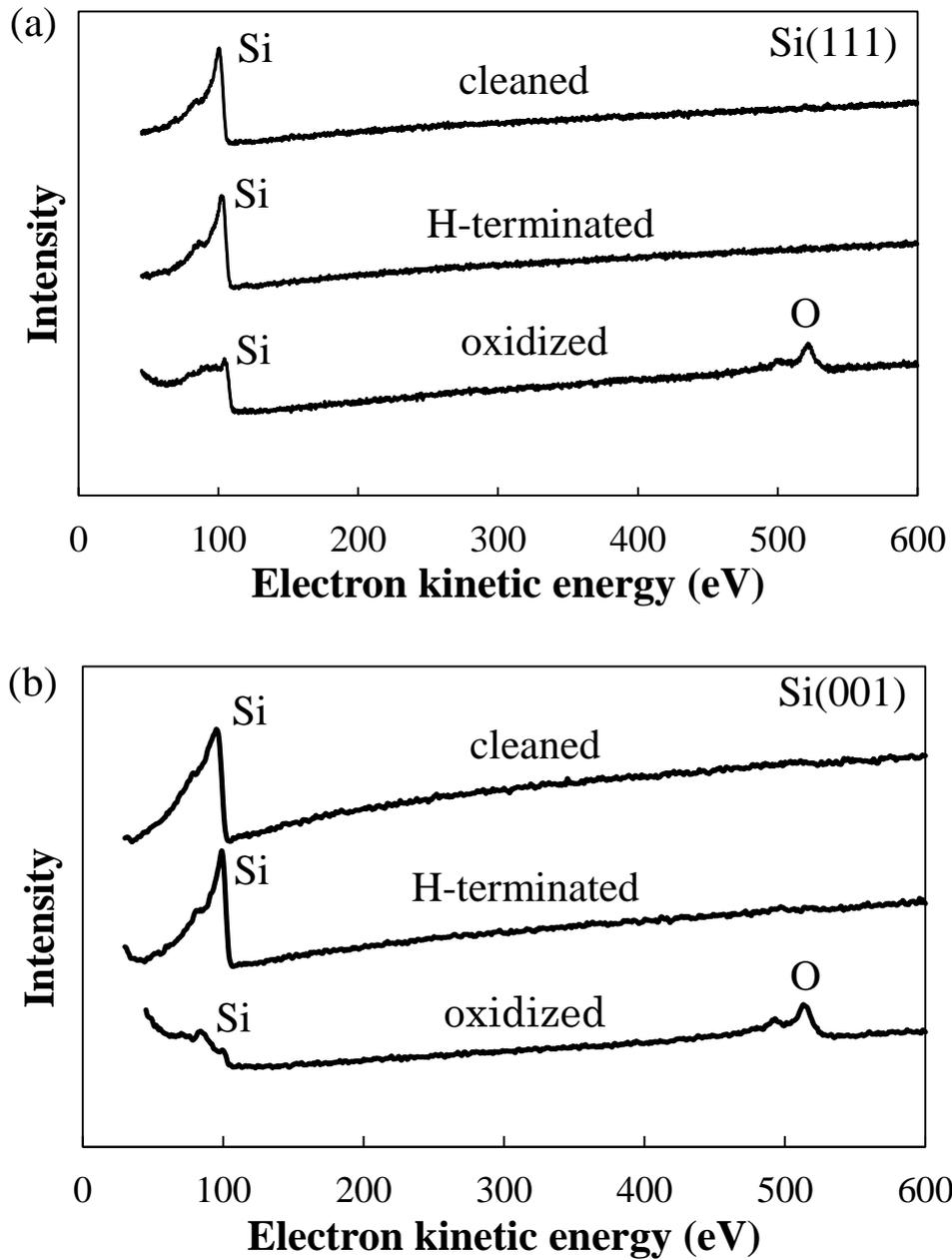
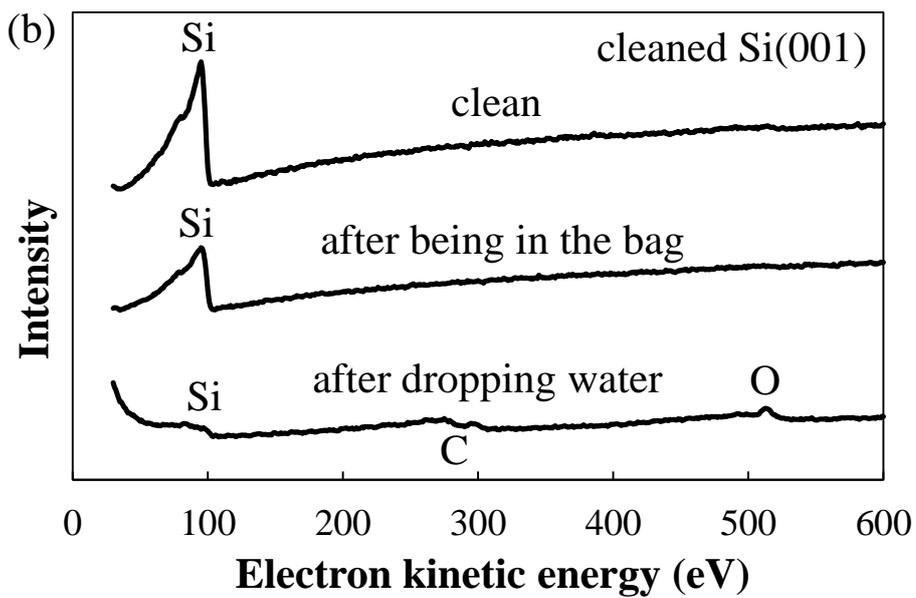
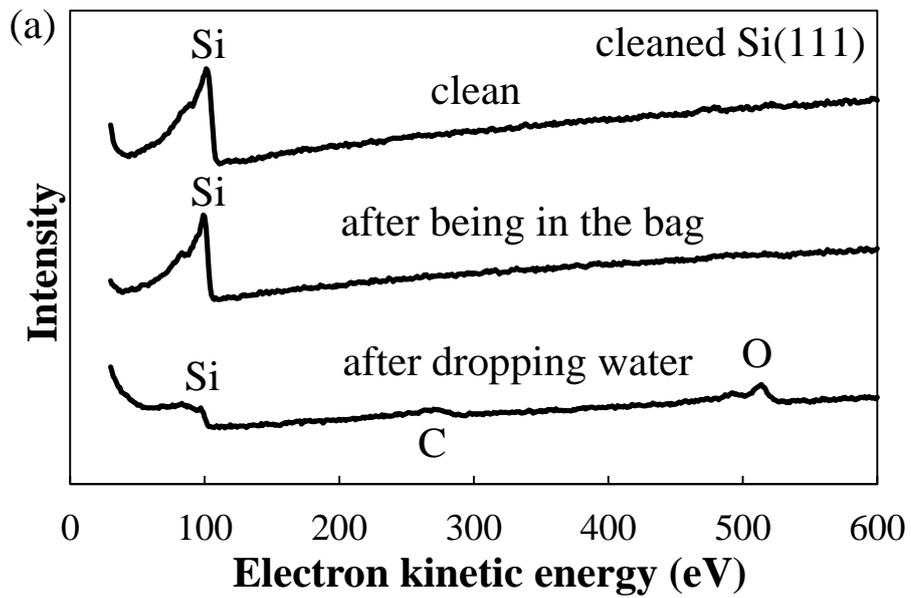
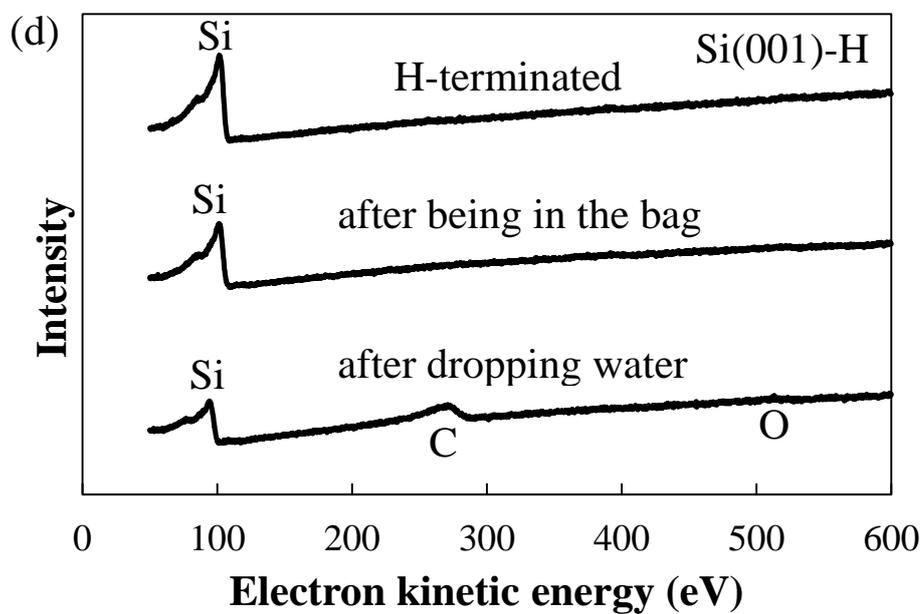
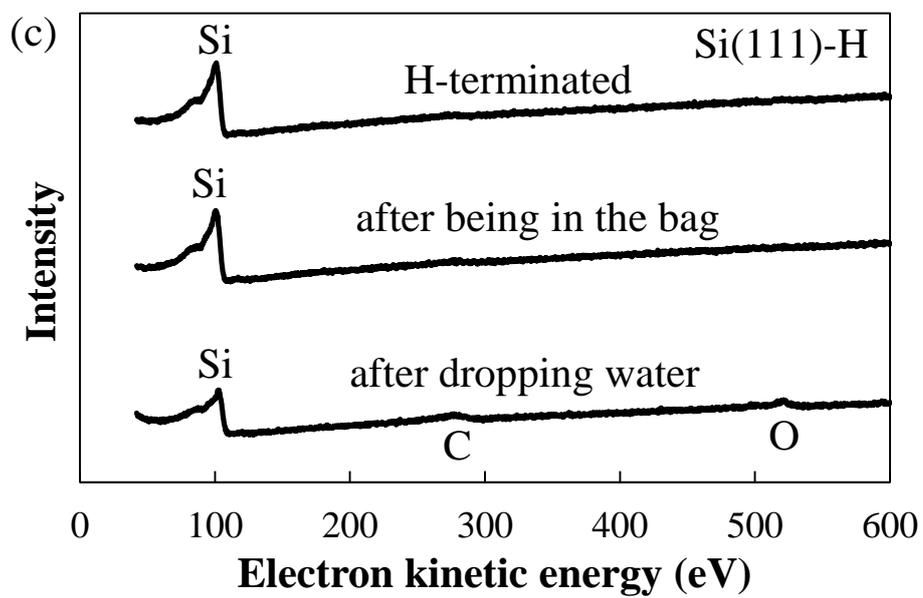


図 4 - 1 . (a) Si(111)、(b) Si(001)の清浄、H 終端および酸化 Si 表面の調製直後の AES 測定結果





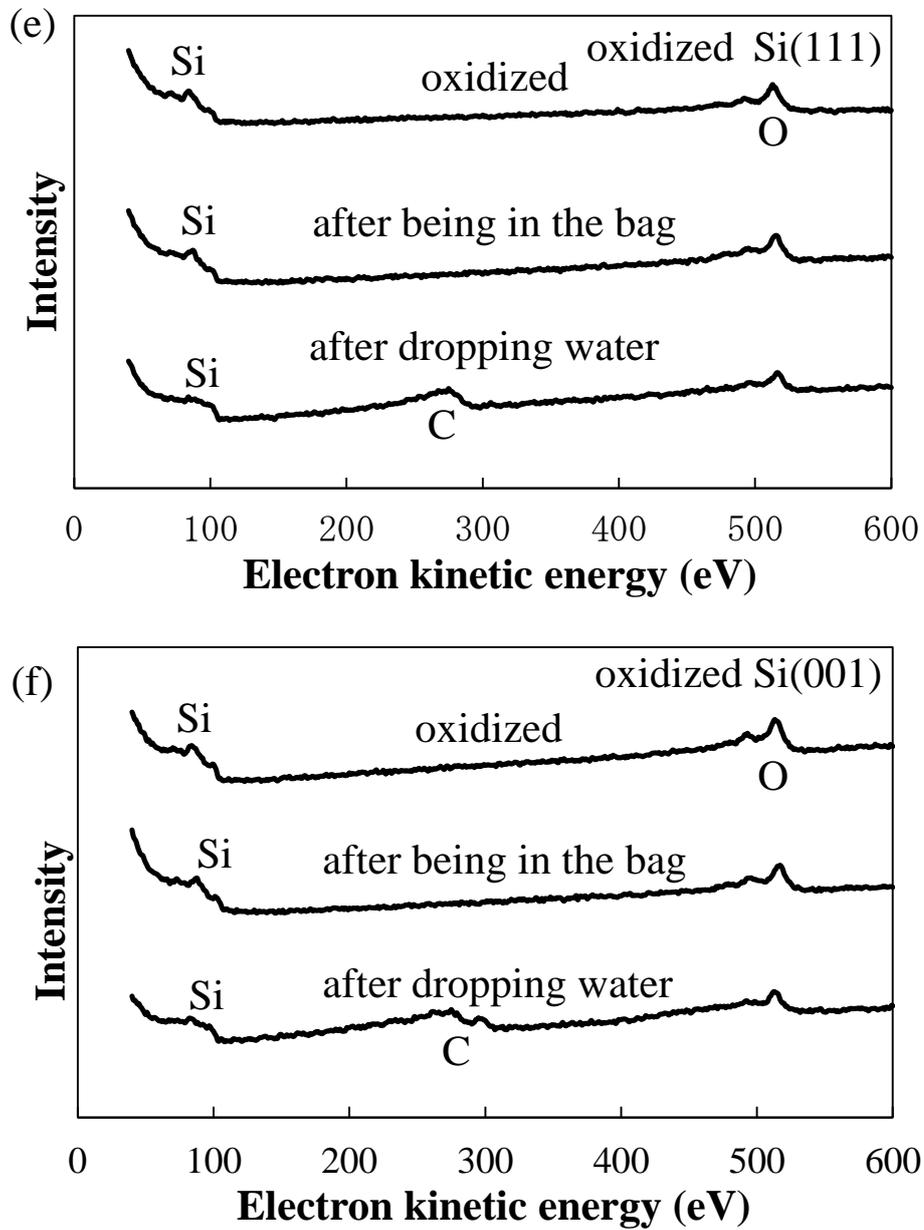


図4-2. 清浄 ((a)、(b))、H 終端 ((c)、(d))、および酸化 ((e)、(f)) した Si(111), Si(001)表面を N<sub>2</sub> 雰囲気中に 10 分暴露した直後、および N<sub>2</sub> 雰囲気下で純水を滴下した直後の AES 測定結果

## 4-2. 水の接触角測定

### (1) N<sub>2</sub> ガス雰囲気下における水の接触角測定

N<sub>2</sub> ガスで充填したグローブボックス内で、調製した各 Si 表面に 5  $\mu$ l の純水を滴下し、その液滴を即座にデジタルカメラで撮影した。Si ウェーハは、撮影時の安定性を確保するために試料ホルダーに固定した近接撮影した。その写真を(111)、(001)表面ごとに図 4-3、4 に示す。H 終端表面では水滴が割球状となり、やや疎水的であった。その写真から分度器を使用して直接測定する方法と、第 2 章(4)(c)で述べた、幾何学を利用した測定法とで接触を算出した。その平均値は(111)で 37°、(001)で 60° であった。ドライプロセスによって水素終端した Si 表面上の水の接触角は(001)面の方が(111)面よりも大きく、疎水的であることが分かった。比較実験として、10%HF に 3 分間浸漬してウェットプロセス処理した Si 表面に純水を滴下して接触角を測定したところ、(111)で 72°、(001)で 80° であった。超高真空処理によって調製した Si 表面の結果と比較すると、水の接触角の結晶面による大きな違いは見られなかった。清浄表面と酸化表面では、水滴を滴下すると割球状にはならず、すぐさま表面に広がり、薄膜状となった。写真から正確な接触角を測定することは困難であった。H 終端表面と比較して表面が親水性であり、さらには酸化表面の方が清浄表面よりも水が広がる速度が速かった。一方、H 終端表面では、滴下した水が完全蒸発する時間が最短であった。

### (2) 干渉縞を利用した親水性表面の水の接触角測定

清浄表面や酸化表面は親水的であり、接触角が小さく、撮影写真から接触角を正確に測定することは困難であった。そこで、水滴の端に現れる光干渉縞を、Na ランプを照明とした微分干渉光学顕微鏡で観察し、干渉縞の間隔から接触角の値を算出した。その顕微鏡写真を図 4-5 に示す。親水表面上の水滴端には干渉縞が観察された。但し、その部分に焦点を合わせたため、水滴内側の様子は不明瞭になっている。解析の結果、清浄表面の水

の接触角は(111)面で  $5.6^\circ$ 、(001)面で  $2.7^\circ$  となり、酸化表面では(111)面で  $1.9^\circ$ 、(001)面で  $2.2^\circ$  であった。(表 1) 酸化膜表面の方がやや親水性が高いことが分かった。各写真の水滴端に観察された各干渉縞の間隔を測定し、水滴端から順に並べてプロットしたグラフを図 4-6 に示す。水滴端辺りの干渉縞の間隔はほぼ同じ値であった。これは、水滴端の形がほぼ一定の傾きのスロープとなっていることを示す。H 終端表面では干渉縞は確認できず、水滴端で暗く、水滴の中心方向にやや明るく観察された。以上、水滴端の干渉縞の間隔を測定することで、微小な接触角の測定や、水滴端のおおよその形状が解析できた。

### (3) 考察

Si 表面上のダングリングボンドを終端する化学種と水の接触角がどのように関係しているのかを考察する(図 4-7, 8)。ウェットプロセスで H 終端した表面の接触角の測定結果より、Si(111)- $1\times 1$  表面と Si(001)- $1\times 1$  表面の接触角はともに  $80^\circ$  前後の値であった。ここで、表面のダングリングボンドは完全に H 終端されたとする[3]。各表面のダングリングボンドの密度を比較してみると、Si(001)- $1\times 1$  の方が Si(111)- $1\times 1$  よりも 1.7 倍大きい[4]。従って、H 終端表面の H 面密度も(001)面の方が 1.7 倍大きいことになる。ここで、Young の式より、固体-気体間の界面自由エネルギー  $\gamma_{SV}$  と固体-液体間の界面自由エネルギー  $\gamma_{SL}$  の差は、

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \dots \dots (10)$$

である。水の液相-気相界面の自由エネルギーは  $20^\circ\text{C}$  で  $7.3 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ [5]であるから、角度  $80^\circ$  を式(10)の右辺に代入すると  $0.08 \text{ eV/nm}^2$  となる。Si(001)- $1\times 1$  のダングリングボンドの密度は  $13.6 \text{ nm}^{-2}$  なので、1本のダングリングボンドに結合している水素原子の寄与として単純に割り算をして求めると約  $5 \text{ meV}$  となる。これは、水分子の間の水素結合のエネルギーである約  $0.2 \text{ eV}$  よりもはるかに小さい。また、面密度が異なる Si(111)- $1\times 1$  でも

同じ角度なので、ダングリングボンドを H で終端した表面状態は水を引きつける界面自由エネルギー（表面張力）にほとんど寄与しないと考える。H 終端面では、水分子と Si バルクの間に働くファンデルワールス力などの分散力が水の接触角を決めていると考えられる。

一方、ドライプロセスでは、水素終端 Si(001)-2×1 の水の接触角が 60°、水素終端 Si(111)-7×7 が 37° で、ウェットプロセスと顕著な差があった。接触角の低下の原因として、一部の表面欠陥と水分子が反応して、親水性を示すシラノール基 (Si-OH) が形成されたか、Si ダイマー結合が解離して、その結果生まれたダングリングボンドが OH<sup>-</sup>と結合しシラノール基が形成された可能性がある。ここで、完全に H 終端したときの  $\cos \theta$  の値を 0、完全にシラノール結合で覆われた表面の  $\cos \theta$  を 1 とする。ドライプロセスで水素終端 Si(001)-2×1 では  $\theta = 60^\circ$  なので、 $\cos \theta = 0.5$  となる。これは、表面全体のダングリングボンドのうちの半分が H 終端され、残りの半分はシラノール基になっていると演繹できる。大量の水、および、表面での水の解離吸着の結果、H と OH による終端が平衡に達している可能性がある。一方、清浄表面や酸化表面では、接触角はすべて 6°未満であった。従って、ほぼ  $\cos \theta = 1$  である。この場合、表面のダングリングボンドはほぼシラノール基で終端されたと考えられる。一方、シロキサン結合 (Si-O-Si) は水の接触角には寄与しないことが知られている[6]。そのこととあわせると、Si 表面の親水性はシラノール基の密度が決められていると考えられる。

ダングリングボンドの角度も、接触角の大きさに関係していると考えられる。Si(111)-7×7 表面のダングリングボンドは表面に対して垂直であるが、Si(001)-2×1 ではやや傾いている。酸化した親水性の Si 表面の接触角は 3° 未満であった。それぞれの 1×1 構造を基準にダングリングボンドが全てシラノール基になっていると仮定すると、ダングリングボンドの密度は Si(001)の方が 1.74 倍高いため、Si(111)のシラノール基の接触角への寄与は Si(001)のシラノール基の 1.74 倍大きいことになる。このとき、上のパラグラフと同様な議論で、式(10)を用いて、酸化した Si(001)-2×1 の  $\cos^2 \theta \doteq 1$  を基に、シラノール基は Si ダ

イマーを分離させて結合し、1×1 となっていると仮定すると、シラノール基一つの界面自由エネルギーへの寄与は約 0.034 eV となる。(111) 面の場合は 1.74 倍の約 0.059 eV となる。

H 終端表面 Si(111)-7×7 についても同様に考察する。接触角は 37° であり、 $\cos 37^\circ \approx 0.8$  となる。一方、( (111) 面の 1 シラノール基のエネルギー寄与 (~0.059 eV) ) × (シラノール基の面密度) =  $7.2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2 \times \cos 37^\circ = 0.46 \text{ eV/nm}^2 \times \cos 37^\circ \approx 0.37 \text{ eV/nm}^2$  なので、シラノール基の面密度)  $\approx 6.2/\text{nm}^2$  と計算できる。この値は(111)-1×1 のダングリングボンドの面密度 7.8 /nm<sup>2</sup> の約 80%である(表 2)。即ち、水素終端 Si(111)-7×7 に水を滴下すると、表面では Si と OH の反応が進み、約 80%がシラノール基で終端された Si(111)-1×1-OH になっていることが予想される。水素終端 Si(001)-2×1 の場合の約 50%とは異なり、水に対する反応性が違うことが予想される。

表 1. 親水性表面の水滴の干渉稿の間隔と接触角

|                | 干渉稿の間隔 [ $\mu\text{m}$ ] | 接触角 [deg] |
|----------------|--------------------------|-----------|
| Si (111) 清浄表面  | 2.3                      | 5.6       |
| Si (111) 酸化膜表面 | 6.5                      | 1.9       |
| Si (001) 清浄表面  | 4.7                      | 2.7       |
| Si (001) 酸化膜表面 | 5.9                      | 2.2       |

表2. 各 Si 表面のダングリングボンドの密度

|               | ダングリングボンドの密度 (cm <sup>-2</sup> ) |
|---------------|----------------------------------|
| Si(001)-1 × 1 | $1.3 \times 10^{15}$             |
| Si(111)-1 × 1 | $7.8 \times 10^{14}$             |
| Si(001)-2 × 1 | $6.8 \times 10^{14}$             |
| Si(111)-7 × 7 | $3.0 \times 10^{14}$             |

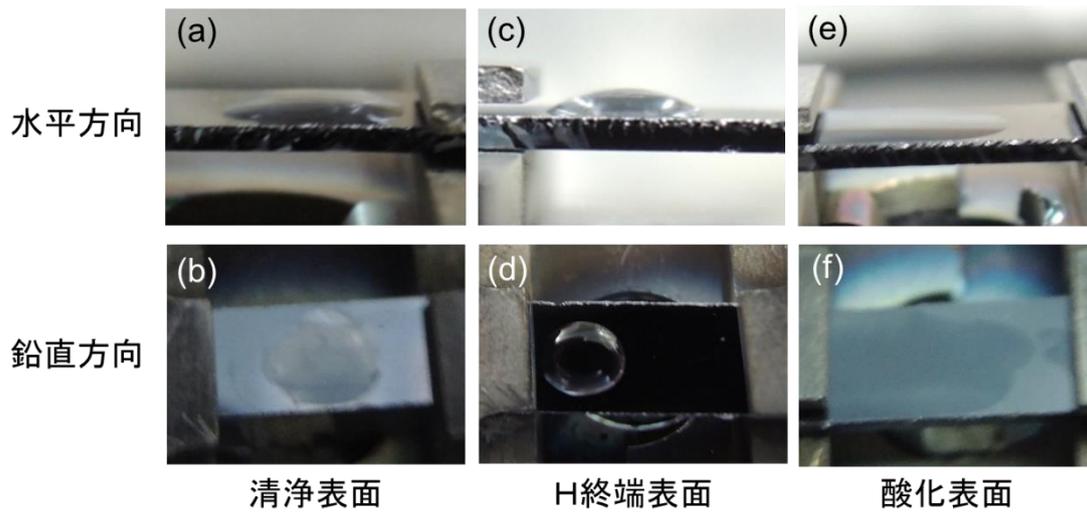


図4-3. N<sub>2</sub>ガス中で Si(111)表面に滴下した水滴を、ウェーハに対して水平方向および鉛直方向から撮影した写真

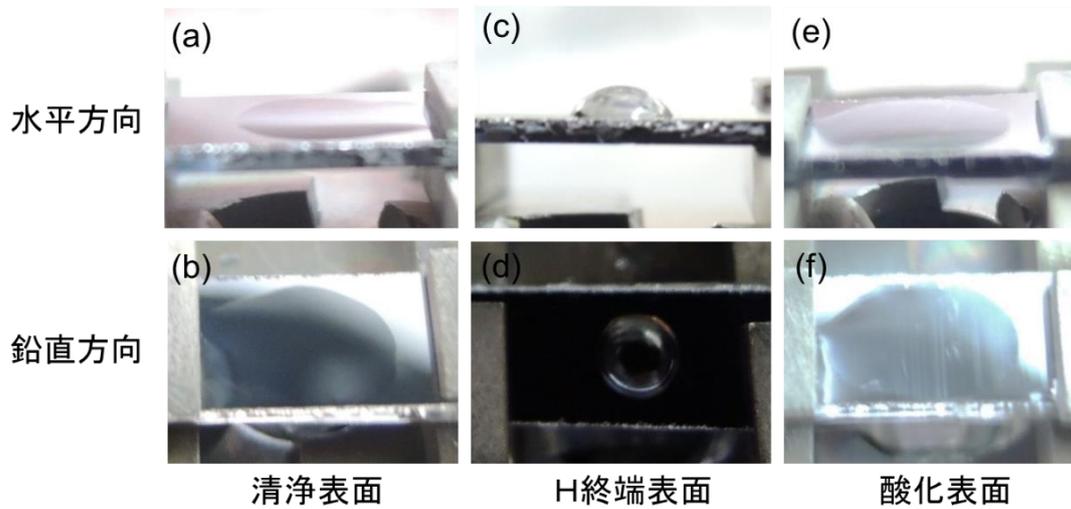


図 4 - 4 .  $N_2$  ガス中で  $Si(001)$  表面に滴下した水滴を、ウェーハに対して水平方向および鉛直方向から撮影した写真

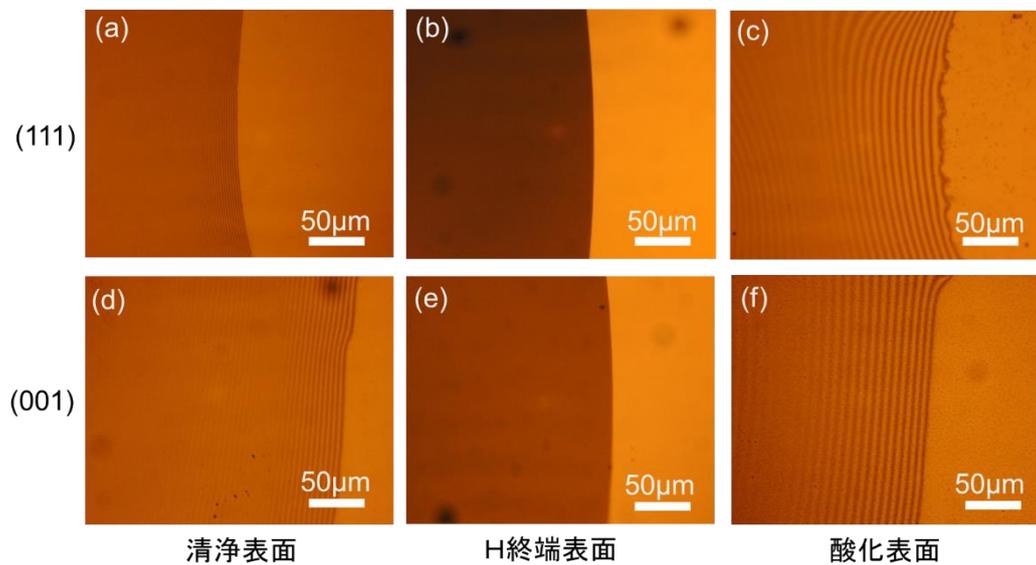


図 4 - 5 . 微分干渉光学顕微鏡で観察した各試料表面の水滴端および干渉縞

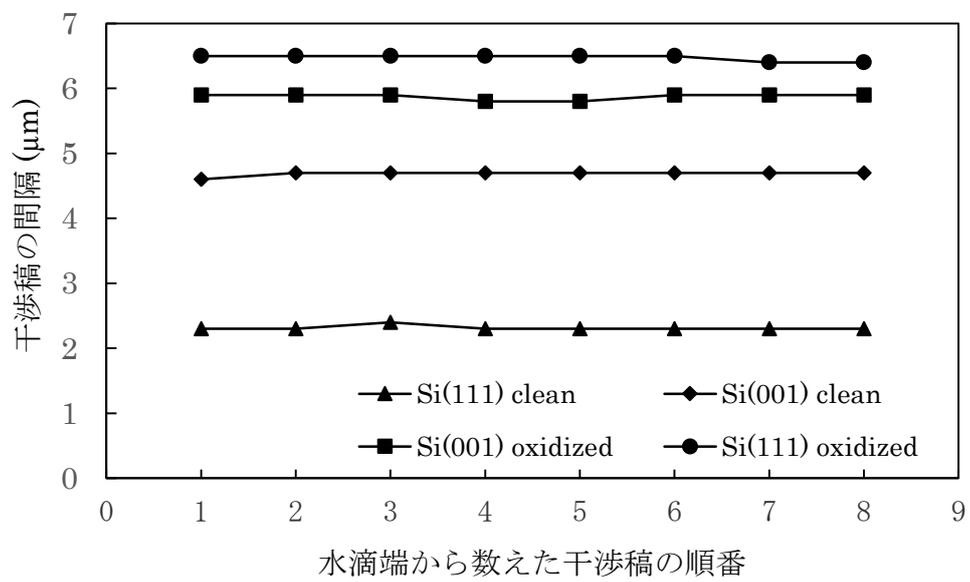


図4-6. 水滴端近傍の干渉稿の順番とその各々の干渉稿の間隔

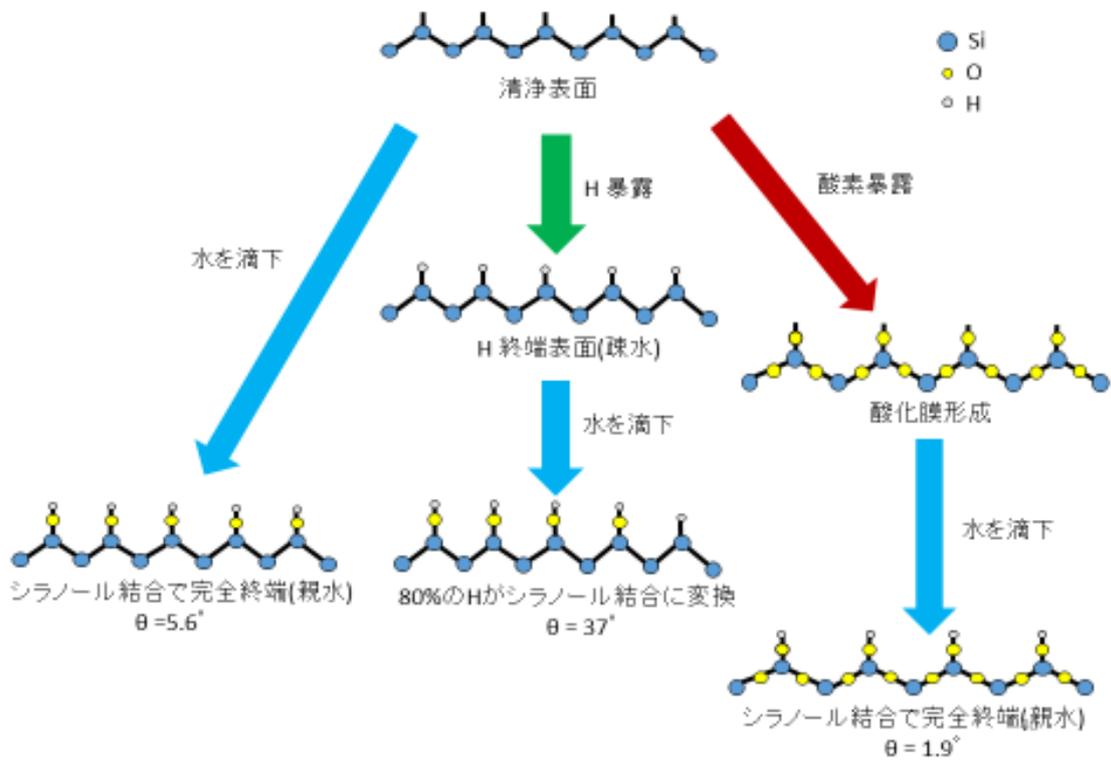


図 4 - 7 . Si(111)-(7×7)表面の表面状態の遷移図

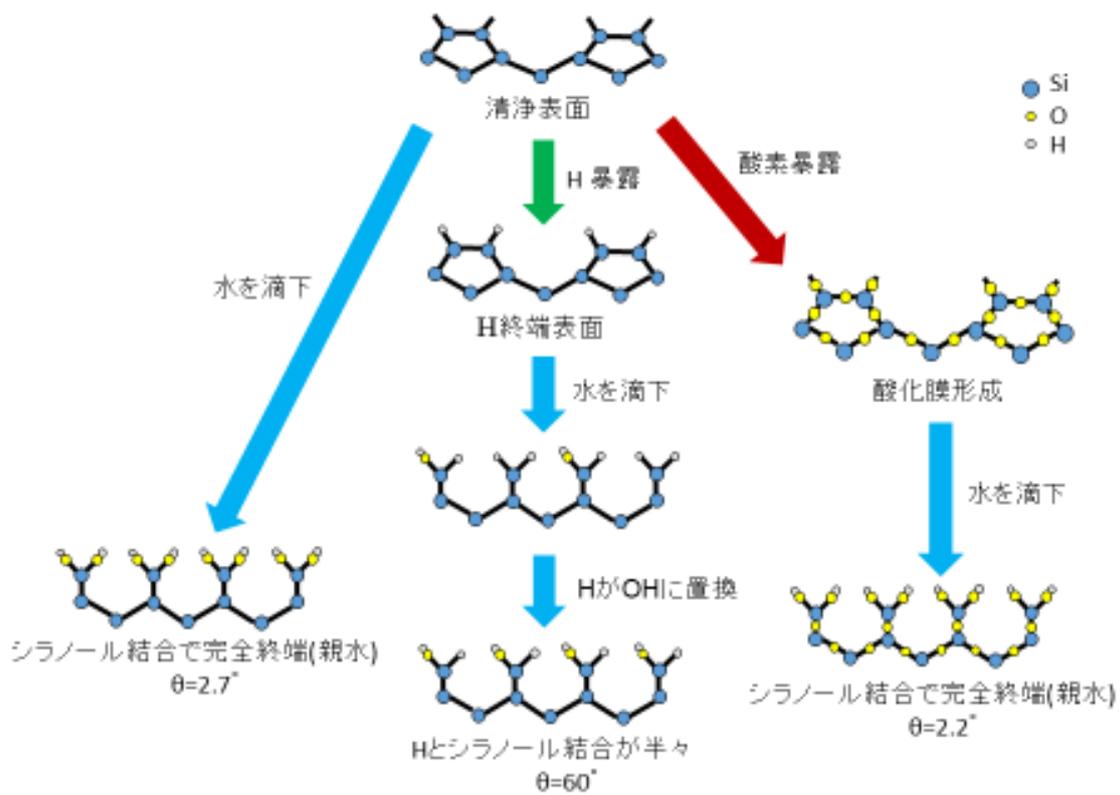


図4-8. Si(001)-(2×1)表面の表面状態の変遷図

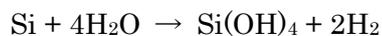
### 4-3. 原子間力顕微鏡観察

#### (1) 原子間力顕微鏡観察結果

純水を滴下した後の Si 表面を非接触原子間力顕微鏡で観察した (図 4-9, 10)。これらの観察は、水の接触角測定後すぐに、窒素パージしたポリエチレン袋もしくは純水中に入れて搬送し、大気からの汚染を抑制しながら AFM に装着し、簡易真空中で行った。

H 終端表面に純水を滴下した後の AFM 像を見ると、Si(111)-7×7 ではテラス部分が原子レベルで平坦なステップ・テラス構造が観察された。1 ステップの高さは 5-12 nm であり、ステップバンチングしていた。Si(001)-2×1 ではステップ・テラス構造は観察されなかったが、原子スケールで平坦な構造が観察された。いずれの表面にも明確な巨大不純物は観察できなかった[7,8]。

これに対して、清浄表面に純水を滴下した後の表面を見ると、表面に直径 30 nm 程の多数の突起が形成されていた。清浄表面にはダングリングボンドが存在して表面エネルギーが高い状態であり、汚染や酸化に対する耐性は低い。接触角測定後の AES 測定でも C のピークが検出された。以上のことから、純水中の炭化水素などが表面に吸着し、凹凸構造が現れたと考えられる。それに加え、Si(111)ではテラス部分の凹凸が H 終端表面よりも荒れ、Si(001)でも微粒子以外の部分に窪みが形成されていた。これは、Si が水によってエッチングされたためであると考えられる[9]。清浄 Si 表面で水分子は Si と反応し、以下の式



に従って溶解する。そのため、水によるエッチングで表面構造に変化が表れた。但し、水に溶存酸素が含まれていると酸化も進行する。このような凹凸の増加により、実表面積が増加するため、Wenzel の式より見かけの接触角がより小さくなっていることが推測される[10]。このような表面の荒れは、H 終端や酸化膜表面では見られなかった。水素終端による不活性化や酸化膜で表面に水に対する不動態が形成され、エッチングが進行しなかったと考えられる。酸素を暴露して酸化膜を形成した Si 表面に水を滴下した後では、清浄表面のよう

に汚染突起は吸着しておらず、清浄な表面が観察された。清浄(111)面ではステップ・テラス構造が現れているが、H 終端表面と比較すると、テラス部分の凹凸が増加した。これは清浄(001)面でも見られ、表面酸化の過程で O が Si のバックボンドに入り込むことで結晶が膨張し、表面構造が変化したためと考えられる。

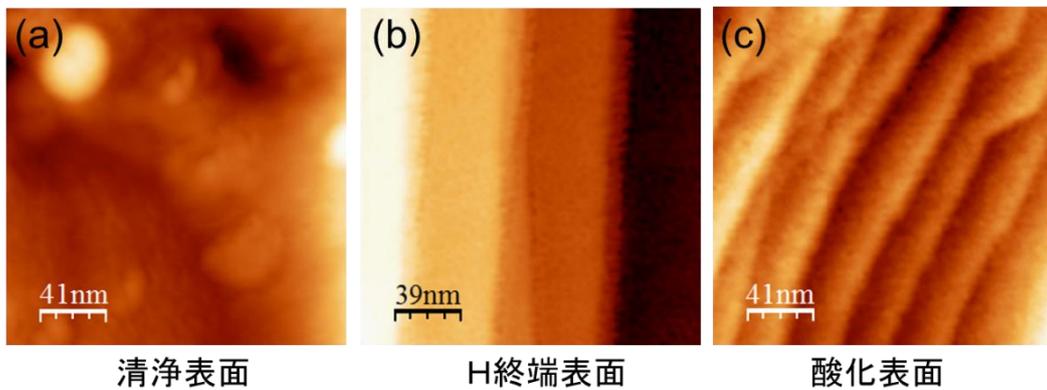


図4-9. 水滴を滴下した直後の各 Si(111)表面の nc-AFM 観察像

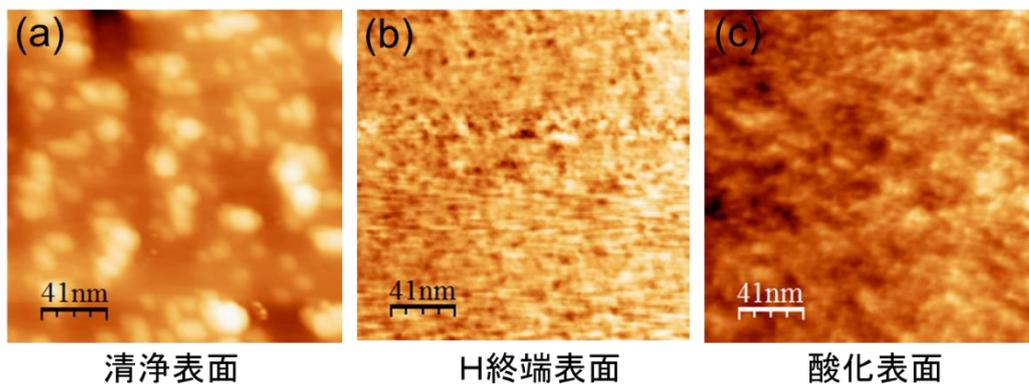


図4-10. 水滴を滴下した直後の各 Si(001)表面の nc-AFM 観察像

[参考文献]

- [1] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Waber, Handbook of Auger electron spectroscopy, pp.25-33, 49-53, Physical Electronics Industries, Inc., 1976.
- [2] U. Khalilov, G. Pourtois, S. Huygh, A. C. T. van Duin, E. C. Neyts, A. Bogaerts, J. Phys. Chem. **117** (2013) 9819
- [3] Y. Sato and M. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 6508-6513
- [4] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, p. 311, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 2011
- [5] 諸貫信行、微細構造から考える表面機能、森北出版、(2011) 78
- [6] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, M. Rebien, Materials Sci. and Eng. **73** (2000) 178
- [7] M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lyding, D. S. Thompson, J. S. Moore, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 886.
- [8] A. S. Baluch, N. P. Guisinger, R. Basu, E. T. Foley, M. C. Hersam, J. Vac. Sci. Technol. **22** (2004) L1.
- [9] Y. Yagi, T. Imaoka, Y. Kasama, T. Ohmi, IEEE Trans. Semicond. Manuf. **5** (1992) 121.
- [10] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Langmuir **18** (2002) 5818.

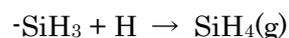
## 5. 原子状水素(H)照射効果

### 5-1. 原子状水素の発生と試料調製

#### (1) 緒言

近年、エネルギー分野で水素の利用が大いに注目されている。使い勝手の良い化石燃料の大量消費によってその枯渇や環境への影響が深刻化し、その代替となるエネルギー源として水素に期待が寄せられている[1,2]。その一方、表面科学技術の分野でも水素は重要な役割を担っている。表面における化学反応の基本として、とくに Si 表面への原子状水素 (H) の吸着や反応に関する研究の歴史は古い。H は、水素分子を解離させたラジカル的一种である。プラズマなど様々な励起過程で解離生成できるが、水素分子を (1800 °C 以上) に加熱した金属に触れさせ表面触媒作用によって解離させることもできる[3]。H は Si の表面処理で重要な役割を持ち、表面のダングリングボンドの終端や Si-Si 間の結合を切断して Si をエッチングする作用を持つ[4]。4 章でも、超高真空における H 終端に H を利用したが、これは低圧で H に Si を照射したものであり、より高圧(1Pa)で H を照射すると、エッチング作用が現れる。それ故に、H によって Si 表面の化学的安定性を高めるだけでなく、微細加工に応用したりできる。これまでは主にアモルファス Si や SiN の薄膜作製に利用されてきたが、半導体デバイスの微細加工ツールとしての利用も期待されている。例えば、太陽電池製造におけるテクスチャ構造の形成 (図 5-2) など、産業界での応用も数多く存在する[5,6]。

H による Si のエッチングは、H が表面の Si 原子のバックボンドを切断することを基本とする。例えば、H 終端された Si(001)表面であれば、



という反応によって SiH<sub>4</sub> (シランガス) 生成され、気体となって表面から脱離する (図 5-1)。また、H は SiO<sub>2</sub> や SiC はエッチングできない。Si 表面に SiO<sub>2</sub> 膜をパターンニ

グして H を照射すると、SiO<sub>2</sub> 膜はエッチングされず、Si の露出部分のみがエッチングされたという報告がある[7]。これは、Si-O や Si-C 間の結合エネルギーが Si-Si 間の結合エネルギーよりも大きく、H がそれらの結合を切断できないためである[8]。水素ガスの金属表面上の触媒反応を利用して発生させた H でエッチングする手法はドライエッチングに分類される[9]。この H を半導体エッチングプロセスに利用するメリットとして、装置が簡単かつ安価であること、適度な反応性を持つために強塩基性、ハロゲン系エッチングなどと比べて試料表面に与えるダメージが小さいことが挙げられる。また、プラズマによるエッチングは高温プロセスとなり、試料表面にダメージを与えてしまい、表面構造を原子スケールで制御できない恐れがある。その点、触媒反応を利用した H によるエッチングは、試料表面への直接的な熱的影響は少なく、優れている。この H の Si に対するエッチングの研究報告は数多く存在するが、これまではエッチングとその前後の表面観察をその場で行った例はない。エッチング後に試料をチャンバーから取り外して、顕微鏡観察したものがほとんどである。また、低圧で H 照射した前後の STM 観察による報告も多々あるが、高圧水素ガス雰囲気下での報告例は少なく、実際の半導体製造プロセスの水素ガス条件下での H の Si 表面反応の詳細は未解明である[10]。そこで、本研究ではガス環境を制御可能なチャンバーに装着した nc-AFM を駆使し、実際の半導体製造プロセスに近い環境下で H 照射前後の表面微細構造の変化やエッチングの初期過程を“その場”観察する。これにより、Si 原子層毎の H エッチング条件を見出すことが出来れば、Si 表面のナノスケールの表面加工ツールとして活用でき、次世代デバイス開発へ大きく貢献できる。

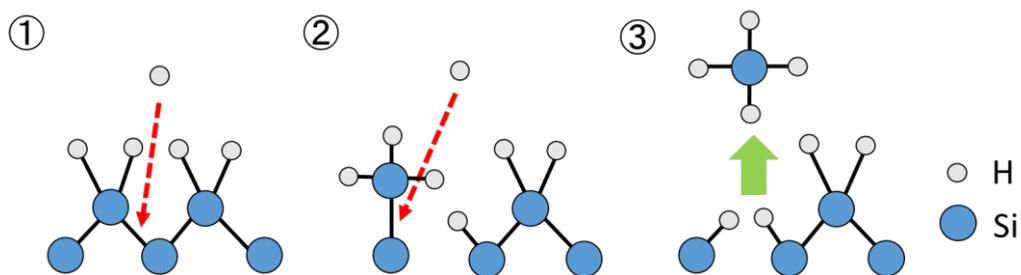
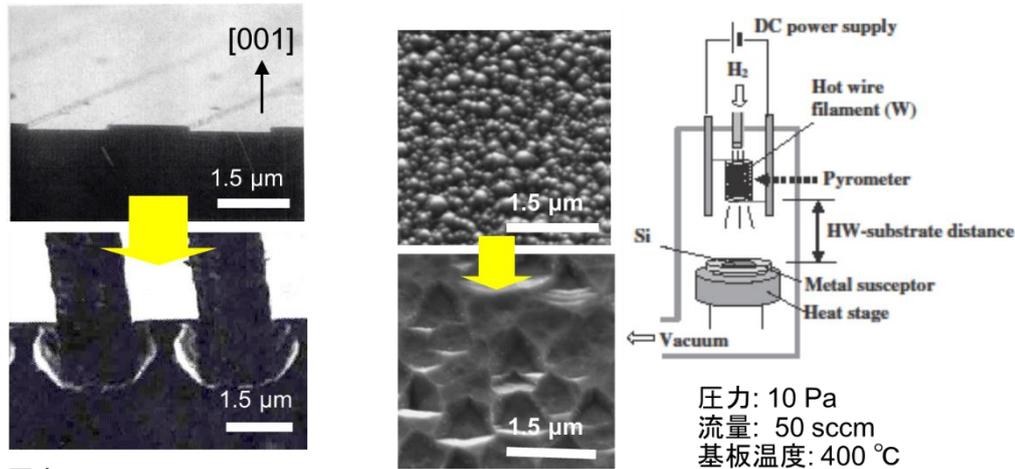


図 5 - 1. Si(001)-1×1 表面の H エッチングプロセスの概略図



圧力: 50 Pa  
 流量: 48 sccm  
 基板温度: 室温～200 °C

T. Sato, et al.: J.J.A.P. **46** (2007) 6799.

北陸先端大 松村研究室による報告  
 A. Izumi, et al.: Microelec. Eng. **51** (2000) 495.

図5-2. SiO<sub>2</sub> 薄膜がパターンニングされた Si 表面の H エッチング(左)と、H エッチングによる太陽電池のテクスチャ構造形成技術(右)

## (2) H 発生および H の Si エッチングの検証

### (a) H の検出実験

自作した水素クラッカーの H 生成の評価を行った。WO<sub>3</sub> がドーパされたリン酸ガラスを H 検出器として利用した[11]。これは、300 °C 以上に加熱した状態で H に暴露させると透明から黒色に変化する現象を利用したものである。ガラス中に含まれている WO<sub>3</sub> が H を取り込んで H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> が生成し、電子を捕獲することで黒色に変化する。実験として、このリン酸ガラスを試料ホルダーに装着した Si 片の上に乗せた。真空に引いて 1×10<sup>-4</sup> Pa に達したら、水素ガスの流量を流量計で 10 sccm に調整して、水素クラッカー内の W フィラメントを 1800°C に加熱した。フィラメント温度は光電子式高温計 (チノー製) によって測定した。Si 片も 300 °C に通電加熱した。この状態を 2 時間保った。結果を図 5

ー 3 に示す。H 暴露後にガラスが透明から黒色に変化していることが観察され、チャンバー内で H が発生していることを確認できた。

#### (b) H の Si に対するエッチング効果の検証実験

次に H が Si をエッチングする効果を検証した。エッチングのテスト対象として AFM 用 Si 製カンチレバーを用いた。カンチレバーの探針部分は平面状ウェーハとは異なり非常に尖鋭化されているため、H のエッチングによる形状変化を捉えやすいと判断した。また、AFM 装置内で H によるエッチングを実施する際のカンチレバーへの影響も検討した。

まず、事前に Si カンチレバーの探針先端部分を SEM で観察した。次に、カンチレバーをホルダーに取り付け、AFM の試料となる Si ウェーハへの H 暴露および AFM 観察を繰り返し、同時にカンチレバーにも H 暴露を実施した。カンチレバーは、オリンパス製および Nano world 製を用いた。前者には計 16 時間、後者には 1 時間 H を暴露させ、その後、再び SEM で探針先端部分を観察し、変化を調べた (図 5-4)。そして、合計 16 時間の H 暴露後に再び SEM で探針先端部分を観察したところ、探針側面に多数の窪みの模様構造、および探針稜部に削れた痕跡が確認できた。これらが H の Si エッチングと判断した。探針先端が鈍化したのは、AFM 観察中に先端が試料表面に衝突したためである。

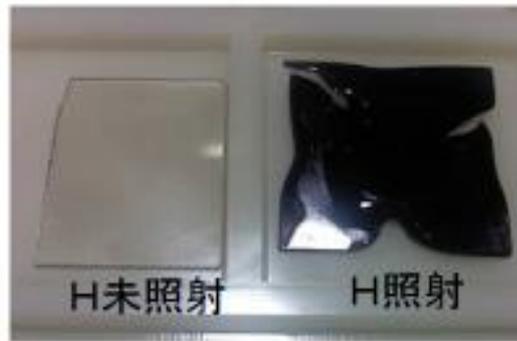


図5-3. H検出ガラスのH照射による変色

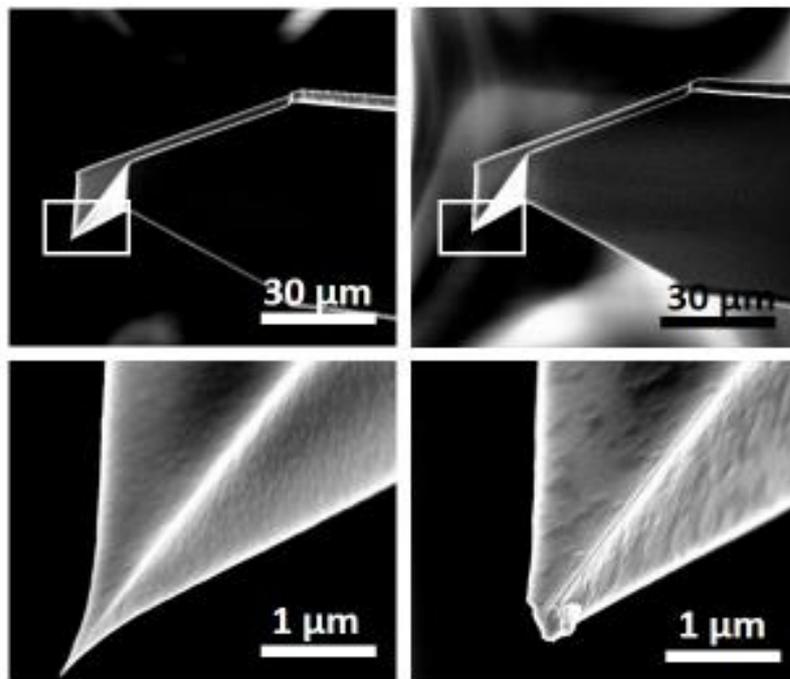


図5-4. 16時間H照射した前後のSiカンチレバー探針先端のSEM像

### (3) 試料調製

#### (a) 試料の切り出し

ホウ素ドープの抵抗率 (0.01-0.02  $\Omega\text{cm}$ )の Si(111)および(001)ウェーハ (信越化学工業) を、ダイヤモンドカッターで縦 4mm×横 11mm の短冊状に切り出して試料とした。

## (b) 実験器具のオゾン洗浄

試料洗浄過程などでの表面汚染を抑えるため、プラスチック製ピンセットや試料ホルダー、カンチレバーホルダー、試料の前処理に用いるビーカーやスポイトなどの実験器具を、実験毎にオゾン洗浄を行い、炭化水素類を除去した。

## (c) 観察前の試料表面処理

AFM 真空チャンバーに試料を装着する前に、ウェットプロセスおよびドライプロセスにより試料の表面処理を行った。試料表面の有機物の除去、表面上の  $\text{SiO}_2$  膜の除去、ダングリングボンドの水素終端化が目的である。とくに、H エッチングの実験を行う場合、H は  $\text{SiO}_2$  をエッチングできないので、表面に形成されている自然  $\text{SiO}_2$  膜を取り除く必要がある。この処理では HF 系の溶液を用いるため、Si 表面を水素終端化で化学的に安定にできる。表面調製後の大気搬送での汚染を抑制できる。処理が終わった後、素早く AFM チャンバーに搬送し、素早く試料ホルダーに取り付け、AFM チャンバー内に設置して真空排気した。

### (c-1) ウェットプロセス処理

ウェットプロセスの工程を図 5-5 に示す。ウェットプロセスでは、切り出した試料をアセトンに入れ超音波洗浄した。純水でリンスした後、セミコクリーン 23 (フルウチ化学) に浸漬した。再びリンスを行った後、10%に希釈した HF 溶液 (ステラケミフア) に浸漬した。これによって酸化膜が取り除かれ、表面が水素終端化される。以上のプロセスを試料表面が撥水性を示すまで続けた。そして、最後に 40%に調整した  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液 (関東化学) に 7 分間浸漬した。これより、試料表面を原子オーダーで平坦化できる [12]。

### (c-2) ドライプロセス処理

ドライプロセスの工程を図5-6に示す。ドライプロセスでは、試料をアセトンで超音波洗浄し、試料ホルダーに取り付けてオゾン洗浄した。その後、超高真空チャンバーに設置して  $10^{-11}$  Torr 台まで真空引きし、試料を約  $500$  °C に加熱して脱ガスをを行い、表面の有機物を除去した。一度室温まで冷却した後、 $1.0 \times 10^{-10}$  Torr に保って  $1200$  °C で  $30$  秒間フラッシングを行った (数秒間のフラッシングを複数回繰り返した)。 $900$  °C で  $1$  分間アニールした後、真空を  $1.5 \times 10^{-10}$  Torr 以下に保持しながら  $1$  °C/sec の冷却速度で  $300$  °C まで温度を下げた。 $300$  °C に達した後、 $H_2$  ガスを  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr まで導入し、Ir チューブを  $2000$  °C ( $30W$ ) に通電加熱して H を発生させ、 $3$  分間 H 暴露させた。これにより、表面のダングリングボンドが水素終端化される。この後、再び  $1$  °C/sec で室温まで冷却した。

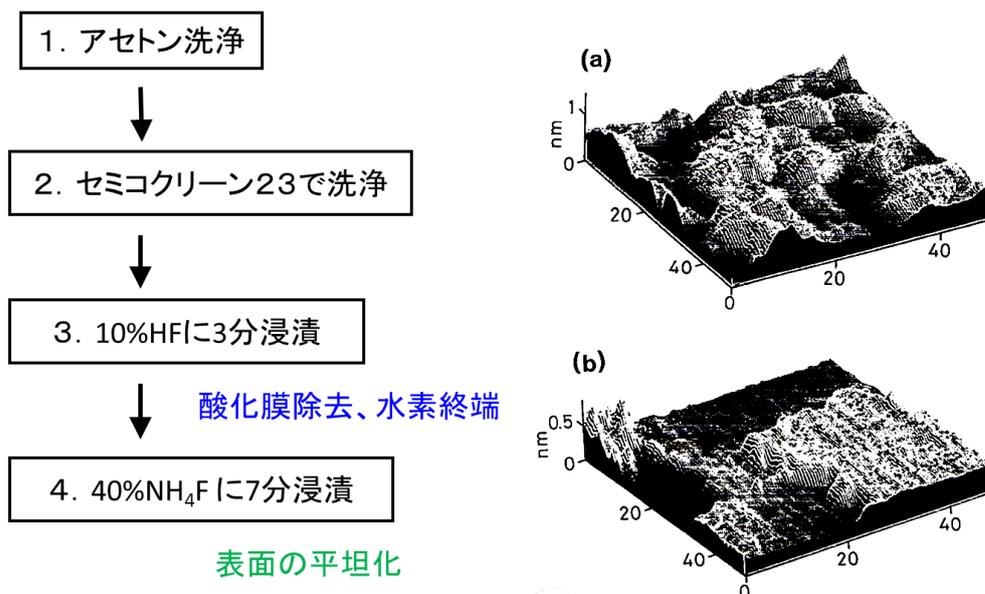
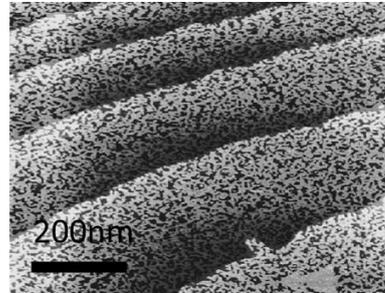
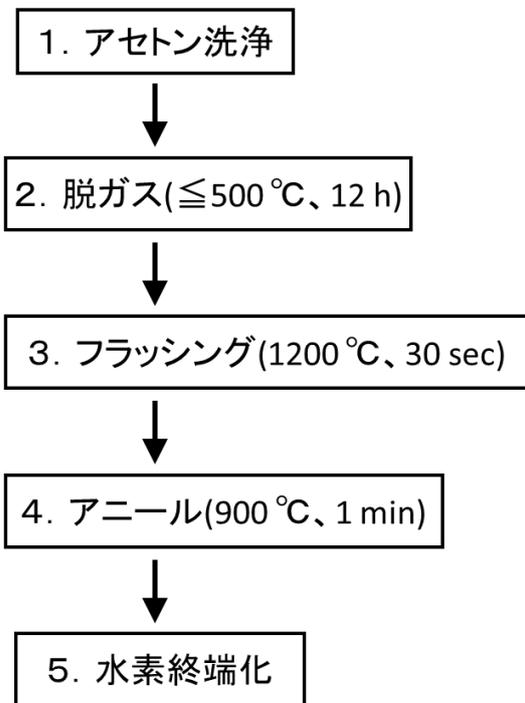
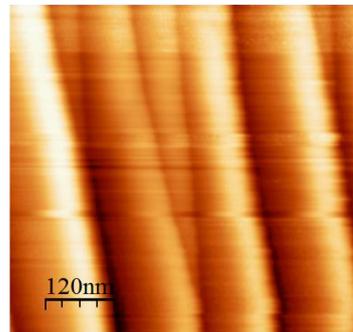


図5-5. ウェットプロセスの工程図およびフッ素系エッチング溶液に浸漬した

Si 表面の AFM 像[12]



Si(111)表面のステップテラス構造のSTM像



超高真空中で水素終端したSi(111)表面の広域のAFM像

図5-6. ドライプロセスの工程図およびその表面のAFM像[4]

## 5-2. H 照射前後のシリコン表面の原子間力顕微鏡観察

### (1) ウェットプロセス処理した試料の nc-AFM 観察

ウェットプロセス処理した試料に H を照射して nc-AFM 観察した結果を示す。これらの観察像は全て同一の Si 片試料である。

Si (001)-1×1 表面の H 照射前後の AFM 観察結果を図 5-7 に示す。H 照射条件として、水素ガス流量を 5 sccm、チャンバー内の圧力を 5 Pa、基板温度を室温（未加熱）で行った。ウェット処理の(001)表面をチャンバー内に装着したすぐ後の観察結果を見ると、1 nm 程度の均一な凹凸を持つ表面が観察された。このような微小な凹凸は、水中搬送時に水中の溶存酸素が作用して表面を酸化したため、もしくは、水による Si エッチングによりラフネスが増加したためと考えられる[13,14]。(001)表面では、フッ酸に浸漬した後の自然酸化膜が除去された水素終端表面であるが、疎水的であったが、原子レベルで平坦な面は現れなかった。

この表面に順次 H を照射した。そのときの H 照射時間とエッチピットの深さ、および半径をプロットしたグラフを図 5-8 に示す。1 時間 H 照射した後、深さ 5.1 nm、半径 2.2 nm のエッチピットが形成された。さらに H 照射を続けると、エッチピットは深くかつ大きくなり、同時にエッチピットの密度も増加した。累積 11 時間の H 照射後、深さ 31.0 nm、半径 7.2 nm のエッチピットが形成された。nc-AFM の原理上、探針先端の曲率半径が 10 nm 前後であり、観察中の劣化なども考慮すると、実際のエッチピットの深さや半径はより大きいと考えられる。また、エッチピットのサイズからエッチング速度を計算すると、表面に垂直な方向のエッチング速度は 2.6 nm/h、平行方向（半径方向）は 0.6 nm/h であった。

次に、Si(111)-1×1 表面の H 照射前後の AFM 観察結果を図 5-9 に示す。(111)表面のウェット処理では表面を平坦化させるために、フッ酸処理後に 40%NH<sub>4</sub>F 溶液に浸漬した。その結果、H 照射前の観察で、凹凸が 5 Å 以下に制御された平坦な表面が

得られた。この表面に、(001)と同様のプロセスでH照射した。その結果、(001)表面と異なり、H照射を繰り返してもエッチピットは形成されなかった。そこで、H照射効果の初期過程を詳細に観察するために40%NH<sub>4</sub>F溶液に長時間(7分)浸漬し、表面に意図的にエッチピットを形成させた表面を調製し、H照射を実施した。この結果を図5-9に示す。H照射前には、NH<sub>4</sub>FによるSiに対する異方性エッチングと見られる3回対称のエッチピットが観察された。H照射を行うと、(001)とは逆に、エッチピットの密度が減少し、表面が次第に平坦化した。合計で6時間H照射した後の観察時には、一辺が100 nm以上のエッチピットは観察されず、1-2 nmの平坦な表面となった。

以上まとめると、Si(001)表面ではH照射によりエッチピットが形成され、その密度はH照射毎に多くなり、かつエッチピット自体も大きくかつ深くなった。それに対して、Si(111)表面ではエッチピットは形成されず、逆に表面が平坦化するようにエッチングが進んだ。

HエッチングはHがバックボンドであるSi-Si結合を切断していくことで進行する。そのため、1原子当りのバックボンドの数がエッチングの速度に依存する。例えば、バックボンドが3本である(111)よりも2本の(001)の方がエッチングに要するエネルギーが小さく済み、エッチング速度も大きくなる。そのため、(001)では深さ方向にエッチングが進んでエッチピットが形成されたと考えられる。(111)では3回対称のエッチピットが消失する方向にエッチングが進行した。深さ方向である[111]方向にはエッチングは進まずに、エッチピットの側面がエッチングされ、最終的にエッチピットが消失し、平坦な表面となったと推測される。以上、Hエッチングの速度の結晶面依存性を考察した。

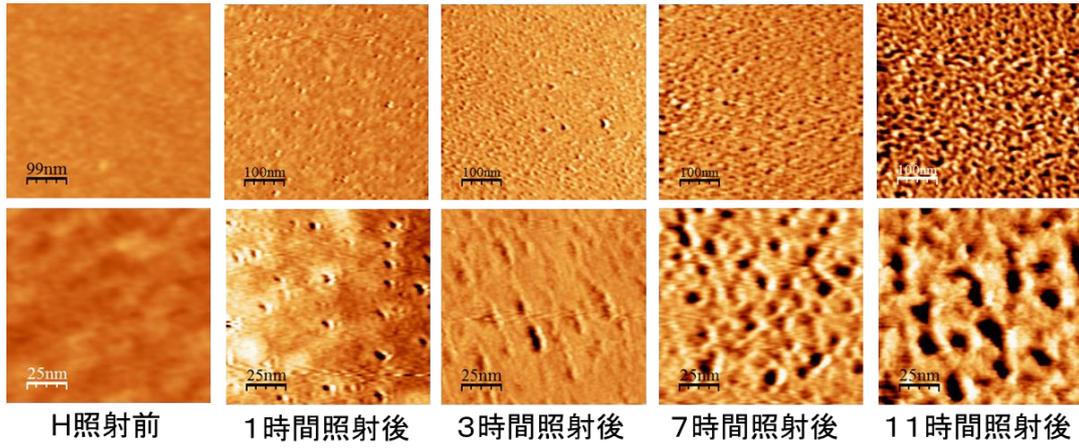


図5-7. ウェット処理した Si(001)-1×1 表面の H 照射前後の nc-AFM 観察像

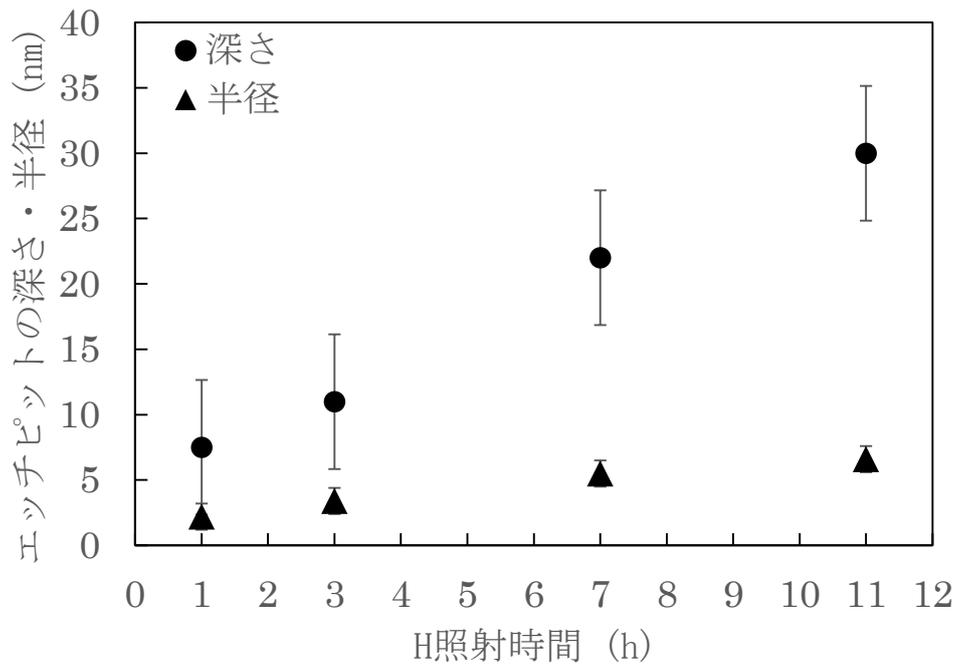


図5-8. H 照射時間とエッチピットの深さ・半径との関係

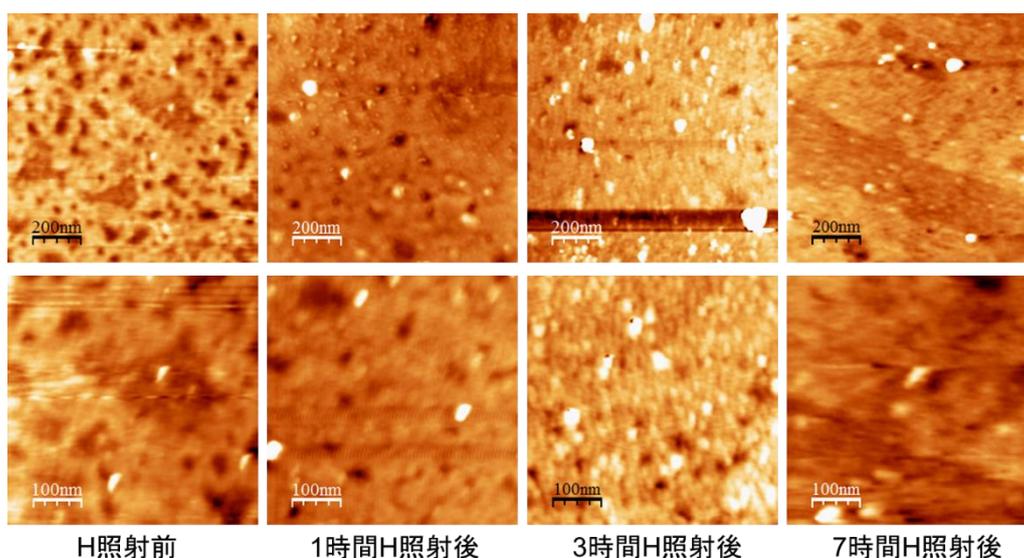


図5-9. ウェット処理した Si(111)-1×1 表面の H 照射前後の nc-AFM 観察像

## (2) ドライプロセス処理した試料の nc-AFM 観察

超高真空中でドライプロセス処理を施した Si 表面に H を照射し、その前後の nc-AFM 観察を行った。ウェット処理をした Si 表面の H 照射では、(001)でエッチピット形成が明確に確認できた。しかし、(111)では表面の平坦化は観察できたが、エッチングの進行を示す構造変化を捉えることはできなかった。そこで、原子レベルで平坦なステップ・テラス構造を調製できるドライプロセスで表面処理を行い、試料表面に対して平行な方向のエッチング、特にステップ近傍の構造変化に注目して、H 照射前後の AFM 観察を行った。

Si(111)-7×7 の H 照射前後の AFM 観察結果を図5-10に示す。H 照射前には、H 終端 Si 表面に純水を滴下した後の観察と同様の、原子レベルで平坦なテラス構造を持つ、高さ 5-12 nm のバンチング・ステップが観察された。超高真空中で通電加熱したときに直流電流を Si ウェーハに流すと、表面も原子がドリフトして電流方向に拡散するため、ステップバンチングが起こったと考えられる。ここに、水素ガス流量を 1 sccm

で H 照射したが、ウェットプロセスのときと同様に、表面上にエッチピットは形成されなかった。しかし、原子スケールで平坦であったテラス面の凹凸が H 照射毎に増加した (図 5-10)。ただし、ステップ・テラス構造の大きな変化は見られなかった。そこで、水素ガス流量を 5 sccm にしたところ、2 時間 H 照射後にステップ端からステップをまたぐように、深さ 10 nm の窪み構造が随所に観察された。これらの窪み構造形成の初期過程を観察するために、更に 30 分 H 照射した。すると、ステップの麓部分からエッチングが始まることを示唆する、小さなくぼみ構造が新たに観察された (図 5-11)。

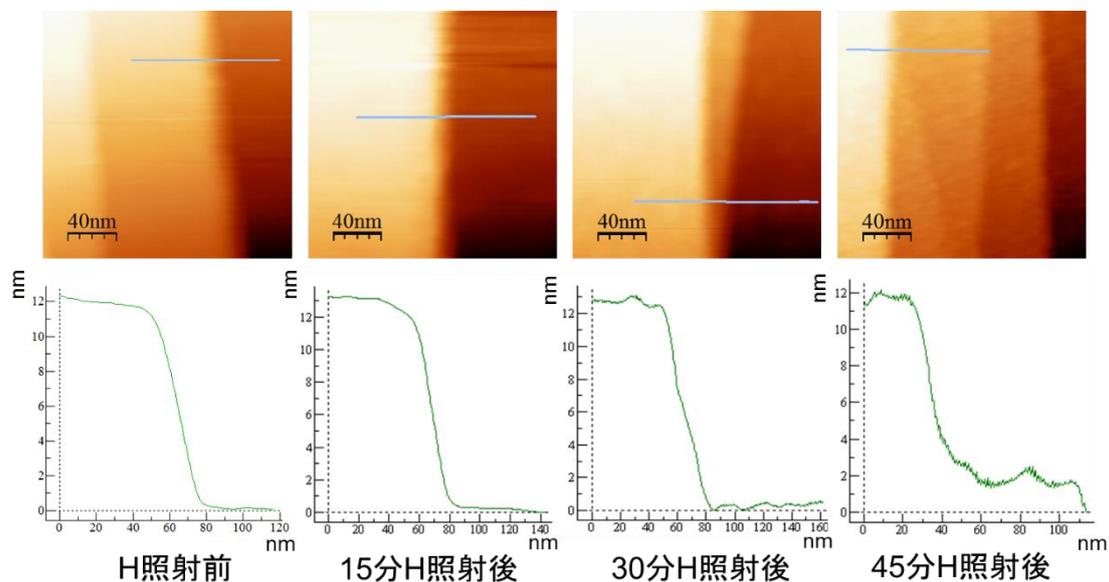


図 5-10. ドライ処理した Si(111)-7×7 表面の H 照射前後の nc-AFM 観察像 (1 sccm)

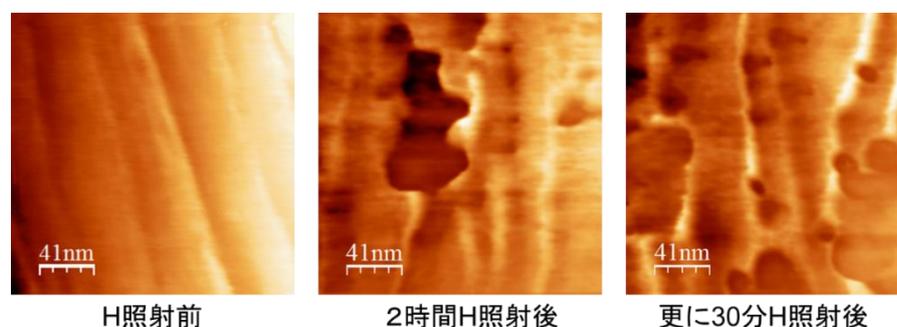


図 5-11. ドライ処理した Si(111)-1×1 表面の H 照射前後の nc-AFM 観察像 (5 sccm)

### (3) 水素ガス流量とエッチング速度の関係

水素ガスの流量を変化させてエッチング速度を調べた。その観察結果を図5-12に示す。H流量毎のH照射時間と、エッチピットの深さ、半径、密度、およびエッチング体積との関係を図5-13、14、15に示す。試料は、エッチピットが形成されることでエッチング速度が比較しやすい(001)を用いた。チャンバー圧力は5 Paで固定し、流量を100と500 sccmにし、H照射前後のAFM観察を行った。

1時間H照射後の結果を5 sccmの結果も併せて議論する。水素ガス流量が大きいほど、エッチピットの数が増加した。5 sccmの場合、1時間H照射後は深さ7 nm、半径2 nmのエッチピットが散見された。100と500 sccmの場合、エッチピットが観察領域全体を覆うほどに形成された。エッチング速度を計算すると、100 sccmの場合、垂直方向5.2 nm/h、水平方向1.3 nm/h、500 sccmの場合、垂直方向10.3 nm/h、水平方向1.9 nm/hとなった。これより、水素ガス流量が大きいほど、エッチング速度も増大するといえる。

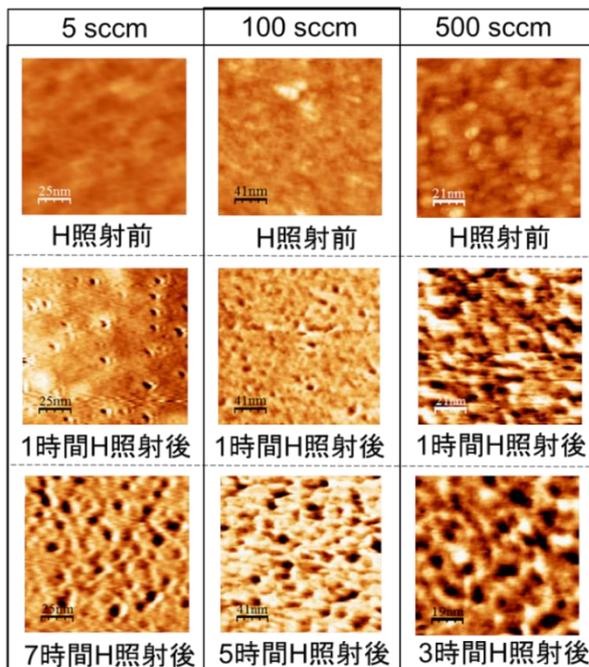


図5-12. 水素ガス流量を変化させたときの Si(001)-1×1 表面の H エッチングの前後の AFM 観察像

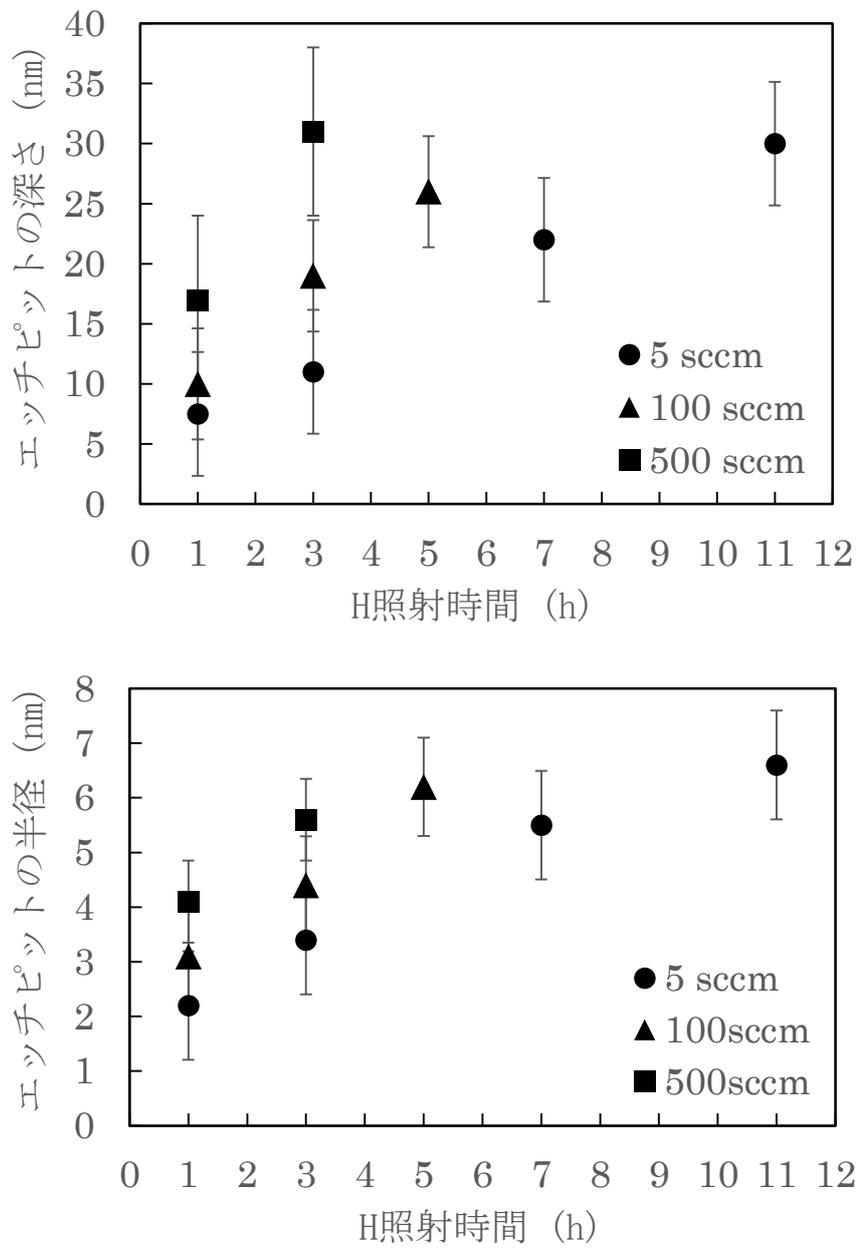


図5-13. 水素ガス流量を変化させたときの Si(001)-1×1 表面の H エッチング速度の比較 ((上) 深さ方向、(下) 半径方向)

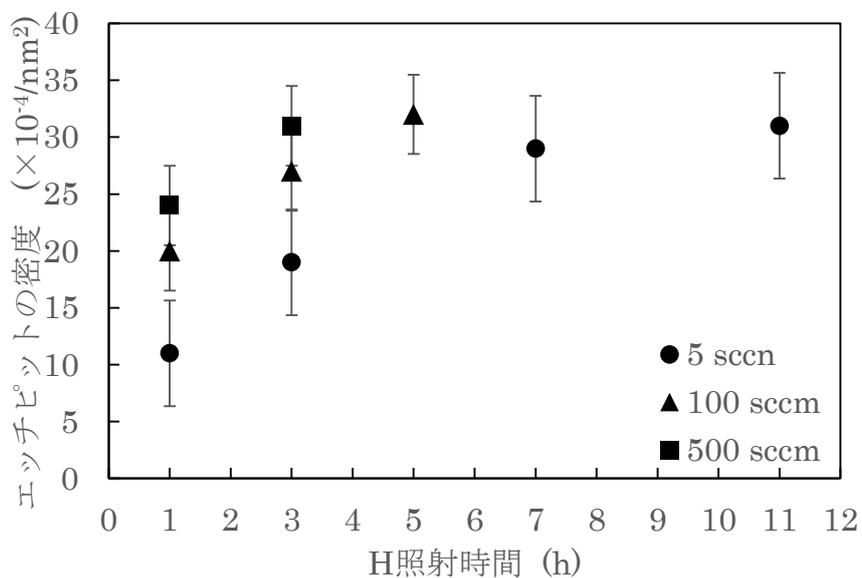


図5-14. 水素ガス流量を変化させたときの Si(001)-1×1 表面の H 照射時間とエッチピットの密度との関係

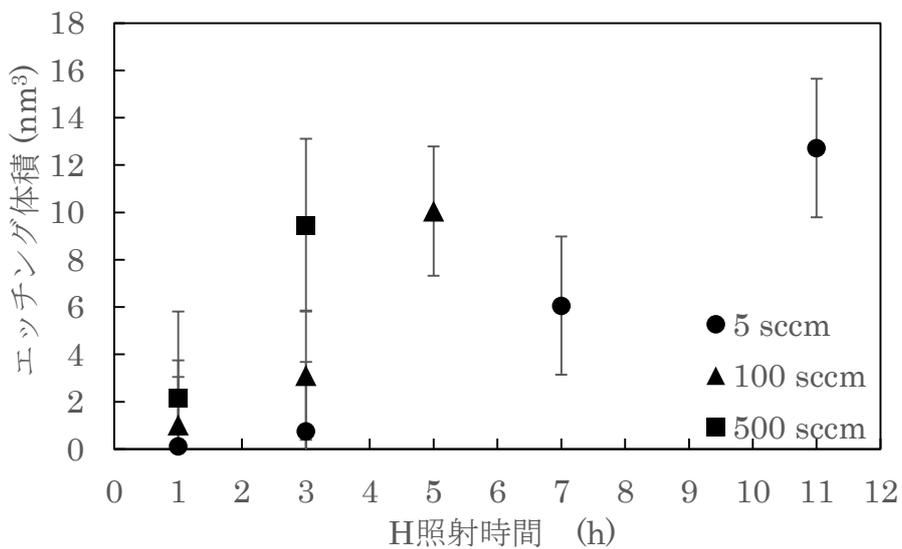


図5-15. 水素ガス流量を変化させたときの Si(001)-1×1 表面の H 照射時間とエッチング体積との関係

#### (4) H 照射中の基板温度とエッチング速度の関係

H 照射中に Si ウェーハを通电加熱して基板温度を変化させて、エッチング速度との関係を調べた。観察結果を図 5-16 に示す。また、基板温度毎の H 照射時間と、エッチピットの深さおよび半径の関係を図 5-17、18、19 に示す。チャンバー圧力は 5 Pa に固定し、Si 基板温度を変化させて、H 照射前後の AFM 観察を行った。基板温度は、室温、100-200 °C、300 °C とし、チャンバーの金属蓋のガラス窓より放射温度計で基板温度を測定した。基板温度は 300 °C 以上で測定可能である。ただし、300 °C 以上では、Si 表面を末端した H が脱離し、汚れなどが吸着する可能性が高いため、300 °C を上限とした。300 °C 以下は、300 °C 以上での通电電流と温度測定値に基づき、通电電流値で外挿した。

その結果、基板温度が高いほどエッチング速度は遅くなった。また、室温では形成されたエッチピットは基板 300 °C では形成されなかった。100-200 °C の場合、エッチピットは形成されたが、室温と比較して、エッチング速度、密度ともに低かった。エッチング速度は、室温で深さ方向 2.8 nm/h、半径方向 0.7 nm/h に対して、100-200 °C で深さ方向 1.6 nm/h、半径方向 0.6 nm/h であった。

H が Si をエッチングする最終段階で表面上の  $\text{-SiH}_3$  と H が反応して  $\text{SiH}_4$  が脱離する。基板温度が 350 K 以上では、H の吸着によってダングリングボンドを末端している 2 個の H が会合脱離する AID (Adsorption Induce Desorption) 反応が起こる。従って、H を 3 個必要とする  $\text{-SiH}_3$  の生成が Si エッチングの律速となる[1]。その結果、基板温度が 100-200 °C でエッチングが抑制され、300 °C でエッチングがほとんど進行しなくなると考えられる。200 K 以下の低温領域では  $\text{SiH}_4$  の脱離反応は活発になるため、基板温度が低いほど、エッチング速度は大きくなると考えられる。

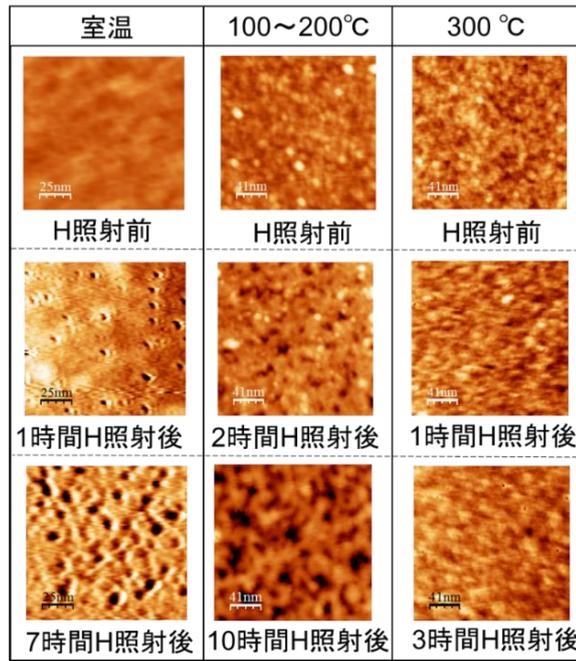


図5-16. H照射中の基板温度を変化させたときのSi(001)-1×1表面のHエッチング  
前後のAFM観察像(5sccm)

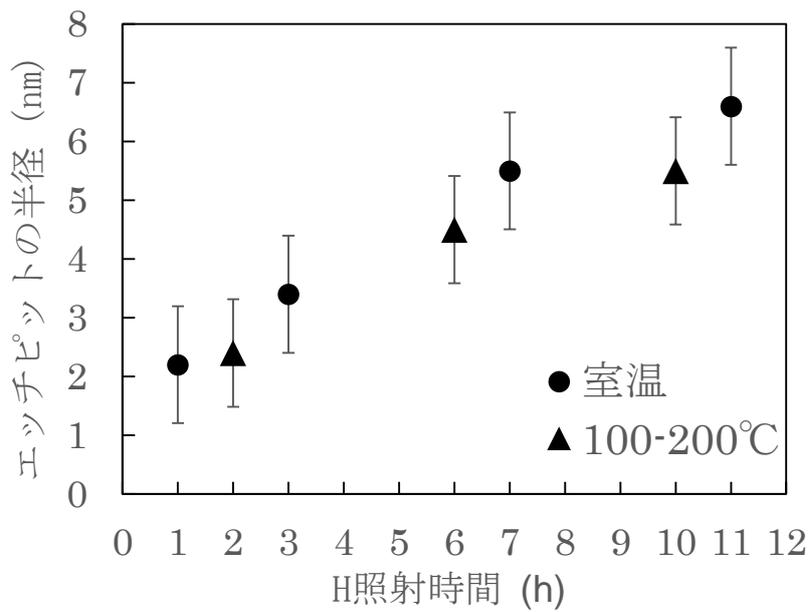
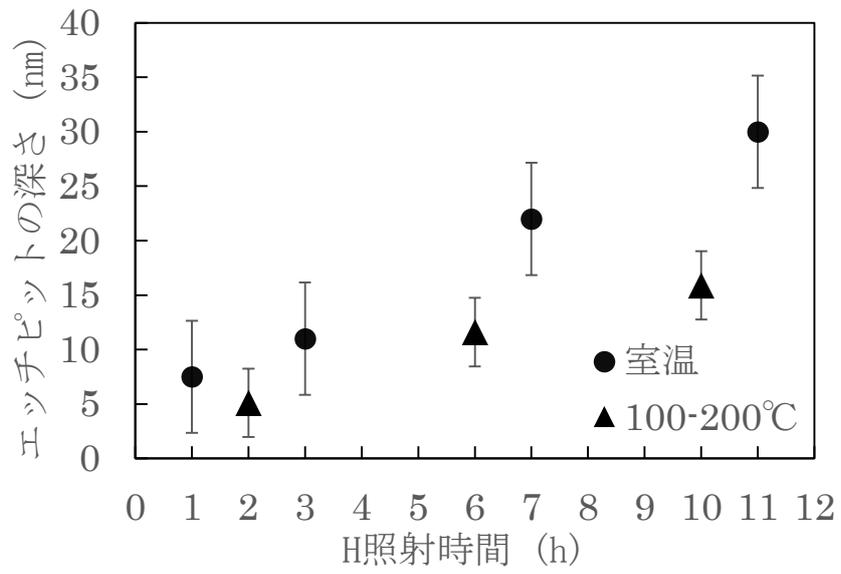


図5-17. H照射中に基板温度を変化させたときのSi(001)-1×1表面のHエッチング速度の比較 ((上)深さ方向、(下)半径方向)

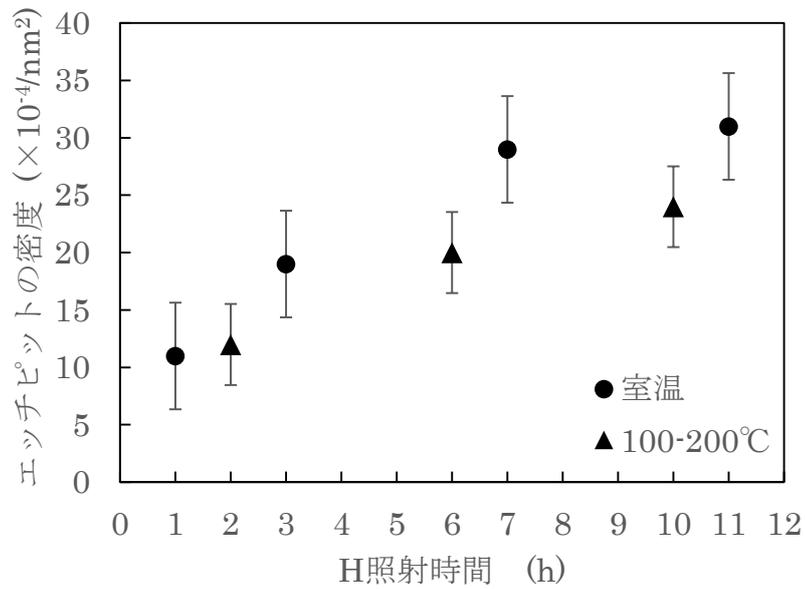


図5-18. H照射中に基板温度を変化させたときのSi(001)-1×1表面のH照射時間とエッチピット密度との関係

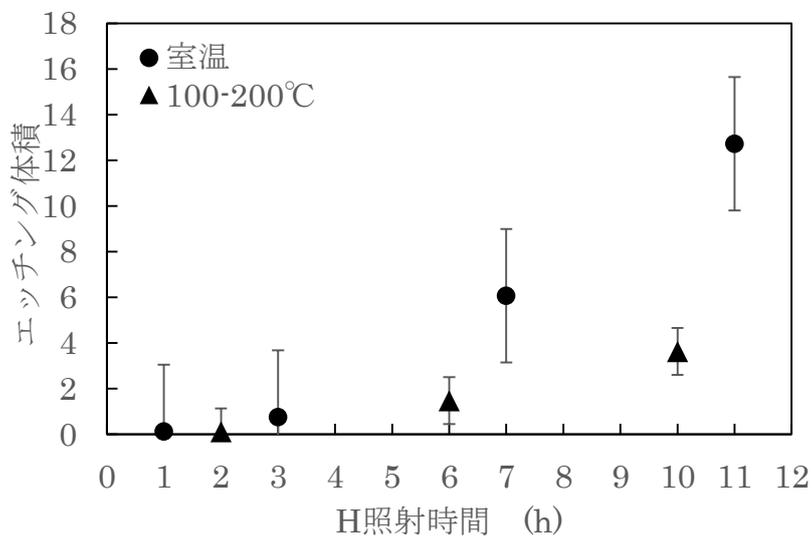


図5-19. H照射中に基板温度を変化させたときのSi(001)-1×1表面のH照射時間とエッチング体積との関係

## (5) 考察

### (a) H エッチング速度の考察

AFM 観察像の高さプロファイルから算出した H の Si エッチング速度について考察する。ここでは、H エッチングの進行が明確な Si(001)-1×1 表面の[001]方向（深さ方向）のエッチング速度で取り上げる。

本実験より算出された[001]方向のエッチング速度は 2.6 nm/h である。先行実験の値と比較すると、 $10^3$  ほど低い[3,5]。その理由として、nc-AFM の原理上、カンチレバーの先端がエッチピットの底に触れていないため、高さプロファイルが実際よりも低い値を示している可能性がある。エッチピットの直径は 10-20 nm 程度であり、カンチレバー探針先端部はピラミッド頂点のような形状をしている。また、探針先端の曲率半径が 10 nm 程度であることから、探針がエッチピット部分に差し掛かったとき、完全にエッチピットの底にまで到達できず、そのためプロファイルでエッチピットの深さや半径の正確な値が計測できなかった可能性がある。

また、W フィラメントで発生した H が Si ウェーハ表面に到達するまでに再結合して H<sub>2</sub> になる割合や、H が Si をエッチングする確率についても検討する必要がある。Grubbs らは、発生させた H がチューブを通過する際に、そのチューブの材料によって H の密度がどの程度減少するかを調べた[13]。ステンレス製チューブ(内径 : 5.1 cm、ガス圧 : 25 Pa)を通過させた H の密度は、H の発生源から 10 cm の位置で 0.1 倍になると報告している。本実験では、W フィラメントと Si ウェーハまでの距離は同様に約 10 cm であり、円筒型のステンレス製 H クラッカー内で W フィラメントを加熱させて H を発生させた。従って、H クラッカー内で H が再結合した可能性はある。先行実験と比較する際、装置の空間的な制約の違いがあるので一概には言えないが、W フィラメントの長さや試料までの距離などが結果に影響を与えるであろう。H は W フィラメントの表面で発生するので、フィラメントの表面積が大きいほど H の密度は高くなる。現在、Si 表面の H の吸着過程や反応の第一原

理計算による考察に関する研究もおこなわれているが、エッチング速度をより定量的に考察するためには、Hの再結合割合やチャンバー内のHの局所的な密度などを計測し、モデル化する必要がある[14,15]

#### (b) H エッチングの結晶面依存性の考察

本実験によって、HのSiエッチングには結晶面依存性があることがわかった。Si(001)表面では、エッチピットの深さ方向と半径方向でエッチング速度に4倍ほどの差があり、またSi(111)表面では、エッチピットは形成されずに、ステップ端より表面に平行な方向にエッチングが進み、表面が平坦化する。ここで結晶面によるHエッチング過程の差を考察する。

Si(001)表面について考える。Si表面がHでエッチングされる場合、表面に飛来したHがSi-Siバックボンドを切断してエッチングが進行すると考えられる。このとき、1原子当りのバックボンドの数が少ないほど、エッチングに必要なエネルギーは低く、エッチングされ易いはずである。従って、(111)のような最密面かつバックボンドが多い結晶面のエッチング速度は、(001)や(011)よりも遅くなる。Sasaki、Takadaらの報告では、プラズマCVD法によって発生させたHをSiに照射してエッチング速度を比較したところ、 $\{001\} > \{011\} > \{111\}$ の順に大きいことが実際に確かめられている [16]。図5-20にSi(001)表面のHエッチングの初期過程を示す。ここで、HのSiエッチングは、バックボンドの数が少ない結晶面から優先的にエッチングしていくと仮定する。前述のように、H照射する前の表面は部分的な酸化や汚染による1nm程度の凹凸が見られた。また、H照射後のエッチピット形成が不均一的であった。これらのことから、Si表面上のステップやキックなどの微小な構造欠陥がエッチングの活性サイトとなり、エッチピットが成長すると考えられる。[001]が最もエッチングが進みやすいことから深さ方向にエッチングが進む。同時に、半径方向にもエッチングは進むが、エッチピットの側面には、(001)

と垂直の角度をなす(110)と 54.7°の(111)が混在して現れていると考えられる。すなわち、(110)のエッチングは進みやすいが、(111)のエッチング速度が遅くなるため、(111)がエッチングの進行を抑制していると考えられる。それ故に、深さ方向のエッチング速度と比較すると、半径方向のエッチング速度は小さくなると考えられる。

次に、Si(111)表面について考察する。(111)は安定な表面であるので、エッチングが進みにくく、エッチピットが形成されなかったことは、理に叶う。また、一般的にテラスよりもステップの方が、飛来した化学種は結合しやすく、吸着や反応に対して活性である[17]。従って、NH<sub>4</sub>F 処理によって形成された3回対称のエッチピットの側面に、エッチングに対して活性な(001)表面が現れて、この部分が選択的にエッチングされる(図5-19)。すると、エッチングが表面に対して平行な方向に進行し、表面全体の凹凸が緩和され、最終的に平坦な表面になることになる(図5-21)。これは、ドライ処理によって形成されたバンチング・ステップの近傍からステップが捲れるようにエッチングされている現象にも適用できる。テラス部分の(111)よりも活性なステップ部分が選択的にエッチングされたと見なせる(図5-21)。

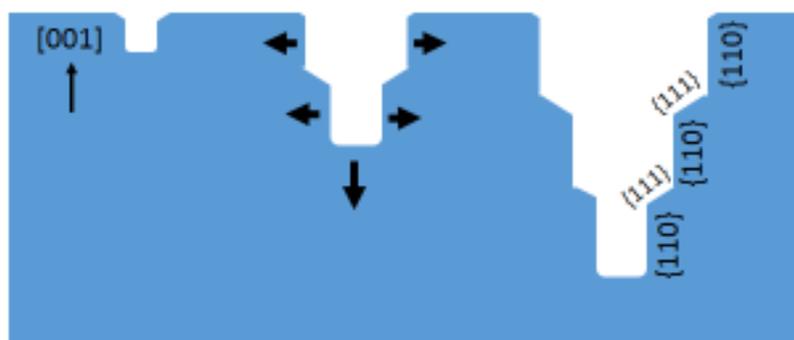


図5-20. Si(001)表面のエッチピット形成のイメージ図

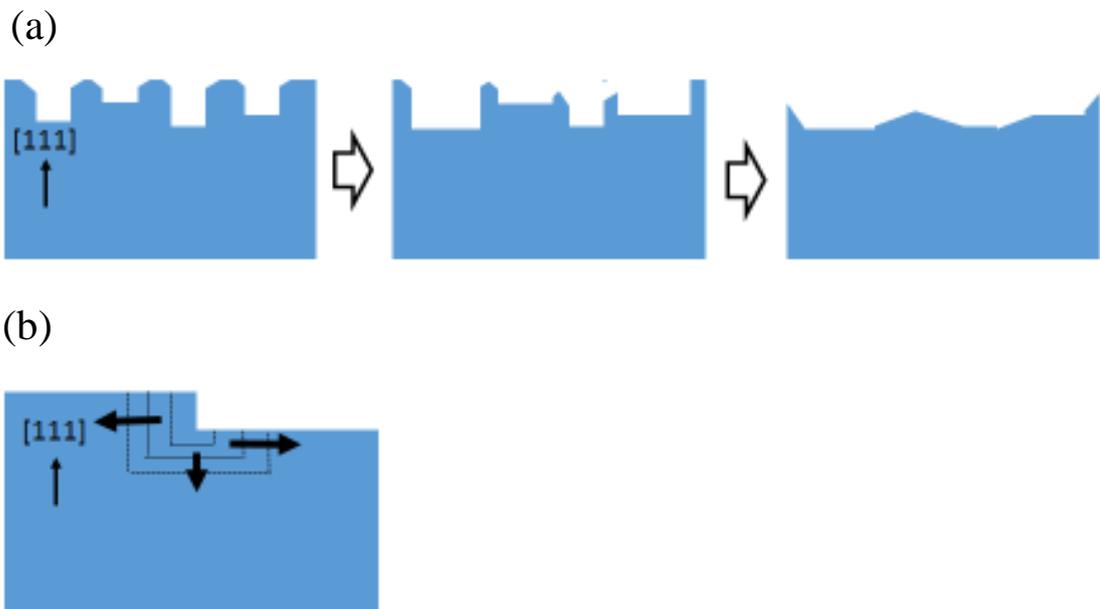


図5-21. Si(111)表面のエッチングプロセスのイメージ図. (a) Si(111)-1×1 表面 H エッチングによって表面が平坦化される様子で、(b) Si(111)-7×7 表面で、ステップよりエッチングが進む様子

### 5-3. 水の接触角測定

H 照射により、Si 表面の濡れ性がどう変化するかを調べた。H 照射後にチャンバーから試料を取出し、その表面に純水を滴下した写真を図 5-22 に示す。水滴の体積は、これまでの測定と同様の 5  $\mu$ l とし、大気中で撮影した。その結果、Si(111)および(001)の接触角がそれぞれ 86°、91° となり、ウェットプロセス直後に測定した接触角((111) : 80°、(001) : 81°)よりも大きくなった。水滴の接触角の考察より、接触角の大きさは表面のシラノール基の密度と相関関係がある。これより、ウェット処理直後では、酸化膜を除去した後のダングリングボンドに部分的にシラノール基が形成され、表面の親水性が増すために、ウェット処理直後に測定した接触角の値は本来の値よりも低くなると考えられる。しかし、H 照射によって表面のシラノール基が H に置き換わることで表面が完全に H 終端され、ウェット処理直後と比較して、接触角が大きくなったと推測される。H が Si をエッチングしていく過程で、シラノール基が H と置き換わる、もしくはシラノール基で終端された Si 原子がエッチングされて、新たに出現したダングリングボンドが H 終端される。これにより、Si 表面全体の H の被覆率が増加し、接触角が大きくなったと考えられる。図 5-23 に各表面の H 照射前後に測定した AES スペクトルを示す。これより、(001)および(111)両表面で H 照射後の Si のピークが鋭くなり、それと関連して O のピークが小さくなったことから、上述の考察は裏付けられる。このように、高圧で H 照射することで、Si 表面がエッチングされるだけでなく、常温において表面の H の被覆率を増加させ、より不活性な Si 表面を調製できることが示された。

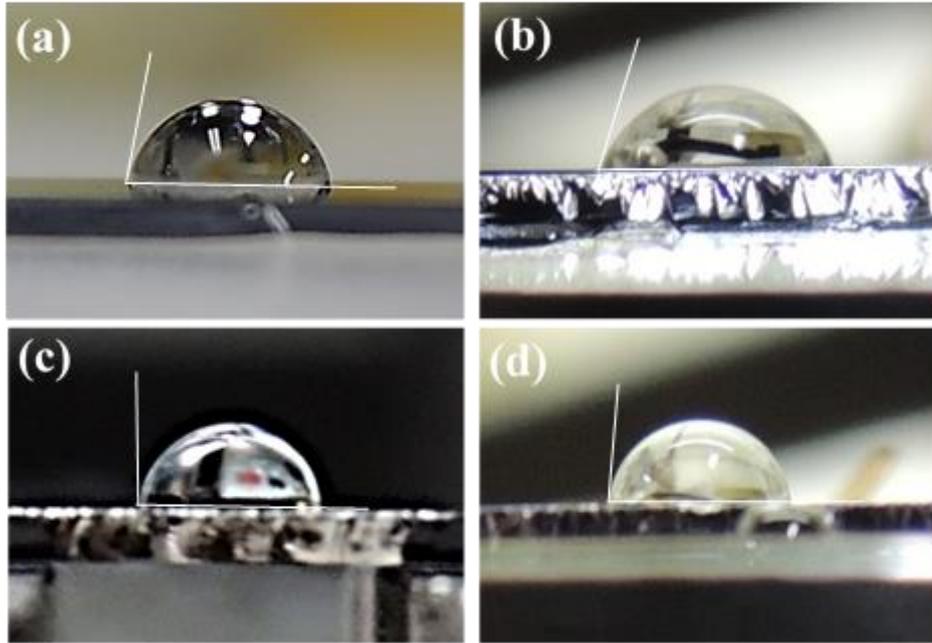
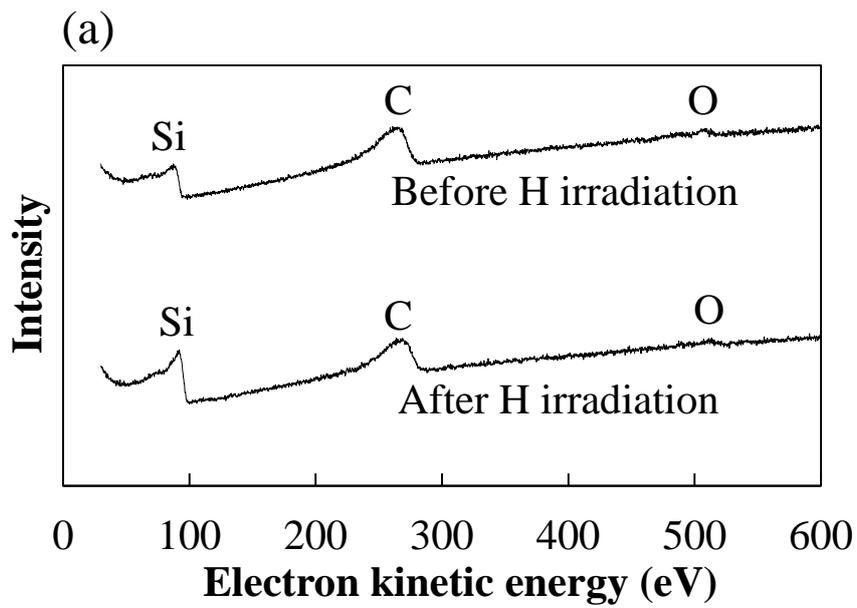


図5-22. ウェットプロセス処理後およびH照射後のSi(001)((a)H照射前、(c)照射後、(111)表面((b)H照射前、(d)照射後に滴下した純水(5 $\mu$ L)の写真



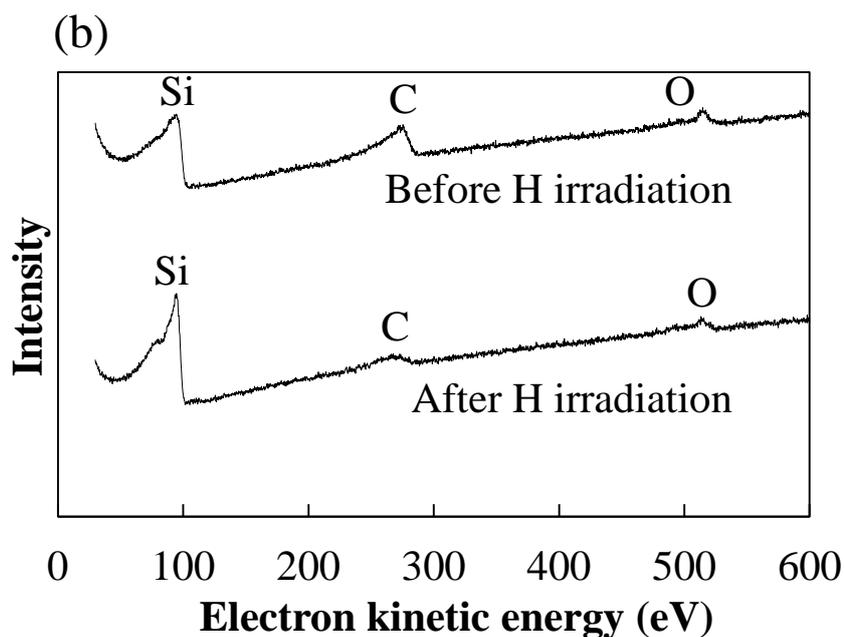


図5-23. ウェットプロセス処理後およびH照射後の(a)Si(001)、および(b)(111)表面のAES測定結果

#### 5-4. 水素ガス雰囲気下におけるアニール効果

H照射する前に、水素ガス雰囲気中でSiウェーハをアニールすることで、表面の清浄化を施し、同様にH照射を行った。この水素ガスアニールは、AFM真空チャンバー内に水素ガスを導入し、その雰囲気下でSiウェーハを通電加熱するものである。半導体プロセスにおけるアニールの目的は、表面・界面の構造欠陥の除去やキャリアの再分布などがある[18, 19]。水素ガスアニールは、表面の原子レベルで平坦化するために利用されている[20]。それ故に、微小・微細デバイス製造プロセスにおいて重要な表面処理技術として位置付けられている。しかし、水素ガスアニールは通常900°C以上にまで試料を加熱するため、絶縁酸化膜が脱離したり表面のラフネスが増加したりするなどの問題点も挙げられており、ガス条件を最適化して低温でアニールする手法を確立することが今後の課題である。

図5-24に、各Si表面の水素ガスアニール前後、およびアニール後にH照射した後のnc-AFM観察像を示す。アニール時の水素ガス圧力は5 Paに調整し、水素ガス流量は100 sccmとした。このガス条件下で試料を750°Cで2分間通電加熱した。アニール後の各試料の観察像を見ると、アニール前の表面と比較して表面のラフネスが減少し、かつ表面の汚染が除去されていることが分かった。ウェット処理したSi(001)-1×1表面では、ラフネスが全体的に減少し、凹凸が5 Å以下の平坦な表面が得られた。同様に、UHV処理したSi(001)-2×1および(111)-7×7表面でも、アニールによる表面清浄効果が観察された。UHV中での加熱処理時に形成されたと考えられるSiCのクラスターが減少し、(001)-2×1表面では単原子層のステップ・テラス構造を持つ清浄な表面が得られ、また(111)-7×7表面ではバンチング・ステップのテラス部分のラフネスが減少していることが分かった。

そして、これらの表面にさらにH照射し、再度AFM観察を行った。(H照射条件：H<sub>2</sub>ガス流量5 sccm、1時間照射) (001)表面ではウェット・UHVともにエッチピットが形成されていることが観察された。ウェット処理した(001)-1×1で、UHV処理した(001)-2×1では、(111)-7×7のようにステップ近傍でエッチングが進行するのではなく、表面の至る部分でエッチピットが形成された。水素ガスアニールなしの時と比較すると、エッチピットがより均一に形成されていることが分かった。また、(111)-7×7表面ではテラス部分のラフネス増加とバンチング・ステップ部分の均等なエッチング効果が観察された。アニールなしではステップ沿いに局所的な窪み構造が形成されたのに対し、ステップが表面に平行かつ均一にエッチングされた。また、ステップのエッチングが進むと同時に、ステップが分離したと考えられる構造も観察された。エッチピット形成は、やはり見られなかった。

Morita、Nishizawaらの報告によれば、水素ガスアニールによって表面上のSi原子が移動し、結晶学的に安定な位置に移動することで、表面が平坦化される[21]。すなわち、アニールによって、大気搬送中に表面に付着した汚染物が除去され、Si原子が構造欠陥を埋めることで、表面のラフネスが減少し、清浄な表面が得られると考えられる。この時、ダング

リングボンドを終端している H の表面脱離温度は 500°C 付近であり、750°C でアニールするとき、H は表面から脱離している可能性が高い[22]。つまり、Si 原子が構造欠陥に到達し、欠陥内の最表面 Si と結合して新たなダングリングボンドが現れ、これらの部分に水素分子が解離吸着し、再度表面が H 終端化されると考えられる[23]。特に、Si(001)表面は UHV 処理でも表面上のダングリングボンド全てを H 終端させることは難しく、未終端のダングリングボンド部位の汚染・酸化が進みやすい[24]。それ故に、水素ガスアニールによってこれらが除去されることで平坦化が顕著に進み、Si(001)-2×1 表面ではアニール前には見られなかった清浄なステップ・テラス構造が現れたと考えられる。また、アニール後の H 照射については、上述の平坦化により表面上に局所的に存在していたエッチングの活性サイトが均一化されたためであると考えられる。部分的に存在していた大きな活性サイトがアニールによる表面構造の均一化によって埋め合わされ、小さな活性サイトが全体的に形成されることで、均一なエッチング効果が現れた。Si(111)-7×7 表面ではその効果が明確に見られ、ステップ端のエッチングでアニールなしでは局所的かつ大きく削れているのに対し、アニールありの場合はステップ端に沿って均等にエッチングが進んでいることが観察された。

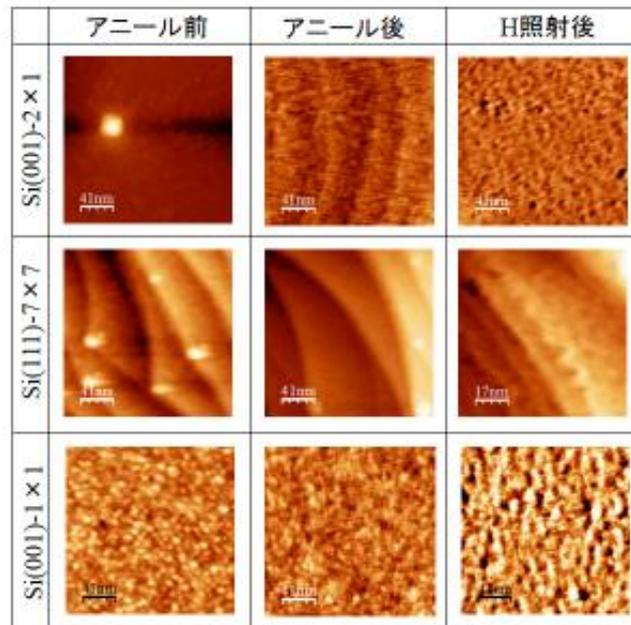


図5-24. 水素ガスアニール前後とH照射後のSi(001)-1×1、2×1および(111)-7×7各表面のAFM観察像(5scm)

[参考文献]

- [1] 西川正史、深田智、渡辺幸信、水素 将来のエネルギーを目指して、養賢堂 (2006) 1-27 214-215
- [2] 児玉竜也、郷右近展之、太陽熱エネルギーによる水素製造における最近の動向、応用物理 **83** (2014) 103-107
- [3] H. Wanka, and M. Schubert, Appl. Phys. **30** (1997) 28-31
- [4] Y. Wei, L. Li, and I. S. T. Tsong, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 14
- [5] T. Sato, T. Sugiura, M. Ohtsubo, S. Matsuno,, and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 6796-6800
- [6] M. Yamamoto, H. Horibe, H. Umemoto, K. Takao, E. Kusano, M. Kase, and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 026503
- [7] A. Izumi, H. Sato, S. Hashioka, M. Kubo, and H. Matsumura, Microele. Eng. **51** (2000) 495-503
- [8] H. Nagayoshi, M. Yamaguchi, K. Kamisako, T. Horigome, and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 621-623
- [9] 徳山巍、半導体ドライエッチング技術、産業図書株式会社 (1994) 6-9
- [10] J. Boland, Surf. Sci. **261** (1992) 17-28
- [11] T. Morimoto, H. Umemoto, K. Yoneyama, A. Matsuda, H. Matsumura, K. Ishibashi, H. Tawarayama and H. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 732-735
- [12] K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita and H. Tokumoto, Appl. Phys. Lett **60** (1992) 2534-2336
- [13] R. Grubbs and S. George, J. Vac. Sci. Technol. **24** (2006) 486-496
- [14] K. Endo, K. Arima, K. Hiros, T. Kataoka and Y. Mori, J. Appl. Phys. **91** (2002) 4065-4072

- [15] Y. Hiraoka, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 784-790
- [16] K. Sasaki and T. Takada, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 402-407
- [17] 塚田捷、表面科学シリーズ2 表面における理論Ⅱー吸着と動的過程、丸善 (1995)  
200-204
- [18] 半導体ハンドブック編集委員会、半導体ハンドブック、オーム社 (1988) 268-270
- [19] 前田和夫、最新 LSI プロセス技術、工業調査会 (1983) 386-393
- [20] Y. Morita and H. Ota, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 261605 1-4
- [21] Y. Morita and M. Nishizawa, Appl. Surf. Sci. **86** (2005) 171907 1-3
- [22] T. Hallam, F. Rueß, N. Curson, K. Goh, L. Oberbeck, M. Simmons and R.  
Clark, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 143116 1-3
- [23] E. Pehlke, Phys. Rev. **B 62** (2000) 19
- [24] I. Dogel, S. Dogel, J. Pitter, G. DiLabio and R. Wolkow, Chem. Phys. Lett. **448**  
(2007) 237-242

## 6. 結論

本研究では、主に UHV 中で清浄化された単結晶 Si 表面が、その後の表面処理プロセスや暴露する環境においてどのような状態を取るのかを各種表面分析装置を駆使して調べた。従来の表面科学で高度に発展してきた分析機器を活用して蓄積されてきた Si 表面に対する高度な知識やノウハウを活かしながら、人間の活動系に近い状況でそれらの表面がどのような状態となるのかを明らかにすることを意図した。非接触原子間力顕微鏡観察をはじめ、走査型オージェ電子顕微鏡・低速電子線回折法による表面解析、そして表面に滴下した水の接触角測定など、幾つかの角度からアプローチし、清浄 Si 規整表面の状態について議論した。特に、実環境下における Si 表面状態に焦点を絞り、微細半導体デバイス製造プロセスに多大なる貢献ができる、半導体表面処理・評価法の確立を目指した。

オージェ電子分光解析では、UHV 中で調製（ドライプロセス処理）した清浄表面、H 終端表面、および酸化表面の 3 種類の表面について、清浄化直後の表面だけでなく、窒素雰囲気下への暴露後や純水滴下後の表面の組成分析を行った。そして同時に、調製した Si 表面に純水を滴下し、その接触角測定から各 Si 表面の濡れ性を評価し、その原因を探った。

その結果、

- ・水を滴下することで新たに C と O のピークが検出された。その強度から、H 終端表面の化学的安定性が最も高いと言えた。
- ・H 終端表面は疎水性を示すが、清浄表面および酸化表面では親水性となり、水に対する濡れ性（接触角の大きさ）は、表面のシラノール基の密度やダングリングボンドの角度に依存すると推論した。
- ・これまで容易ではなかった  $10^\circ$  以下の親水表面の接触角測定で、水滴端に現れる光の干渉縞の間隔から接触角を算出する測定方法を試行し、実際に高精度の接触角測定が可能であることを示した。

UHV 中で調製した Si 表面に対し、物理・化学両面からのアプローチにより、実環境下に

おける表面状態やその変化を詳細に追跡することで、半導体表面調製・評価に関する基準を確立することが出来た。そして、独自に開発したガス環境を制御可能な非接触原子間力顕微鏡を利用して、各 Si 調製表面の真空下における観察や、原子状水素照射前後の H 終端 Si 表面の微細構造変化の観察を行った。

その結果、

- H やシラノール基で覆われた Si 表面は不活性である。一方、清浄表面では活性なダングリングボンドの存在によって表面汚染や酸化が進むことがわかった。
- H 照射による H の Si エッチングに関し、Si 結晶面や H 照射時のガス条件によるエッチング速度の変化やエッチング初期過程の微細構造を迅速に観察し、その変化を捉えた。

これまで、Si 表面やその反応の観察の報告は、超高真空下において実施されたものが大多数を占めていた。しかし、本研究によって実際の半導体製造プロセスの表面処理段階に近い環境での観察を実現し、そこでの Si 表面構造のナノスケール観察や表面反応のプロセスを解析できた。これにより、H のソフトな Si エッチング効果を半導体微細加工に応用するための手がかりが得られたと考えられる。

## 7. 展望

近年の半導体デバイスの微小微細化の進展を見ると、Siをはじめとする半導体清浄表面に対する要求はますます高くなり、それに合わせて表面調製・評価技術も進歩していかなければならない。半導体表面の構造を原子レベルで制御し、デバイス特性を向上させることはもちろん、量産化に耐え得るプロセスを構築することが、デバイスの信頼性を獲得するための重要な鍵となる。表面はバルクと異なり、現在でも未知の領域を多く残しており、置かれている環境によって状態が大きく変化する。それ故に、様々な環境下における表面状態を調べ、そのデータを蓄積していくことは、半導体分野に基礎・応用研究の双方の発展について意義のあることであり、今後もより精力的に続けられていくであろう。また、21世紀に入り、環境・エネルギー問題などが各所で叫ばれている中、クリーンな表面調製・評価技術の確立は避けて通れない。Siを例にとっても、高純度化には莫大なるエネルギーが必要とされ、更にデバイス作製の幾多のプロセスを踏んでいく最中でもエネルギー消費や人体や環境に有害な薬品の使用は必須である。そこで、それらの問題点を少しでも緩和していくためにも、本研究で使用したHのような表面清浄・加工法をより発展させていくことは、社会的な観点から見ても有意義である。クリーンな手法で、表面を自由自在に操る、といった表面調製・評価技術が、半導体デバイス分野の地位を更なる高みへと導いていくに違いない。今後とも、ナノスケール表面のその場処理・観察や、ナノとミクロの現象を繋ぐような科学的アプローチが重要である。その展開の一端に対して、本研究の成果・方向性が貢献したことが示されていくと期待する。

## 8. 謝辞

本研究に取り組むに当たり、5年間という長丁場に渡って様々な面で懇切丁寧に指導して下さいました富取正彦教授に深く感謝申し上げます。また、いつもの確かつ有意義なアドバイスを頂いた笹原亮助教に深く御礼申し上げます。そして、論文審査委員を引き受けて下さった先生方や、装置作製の件で協力・指導頂いた谷正安様、学外インターンシップで指導頂いた(株)島津製作所の平出雅人様、大田昌弘様、粉川良平様をはじめとする社員の方々に深く感謝申し上げます。

思い返せば、学部時代の卒業研究の合間に、ふと本学のパンフレットを開いて、最初に目に入った頁が本研究室の紹介欄でした。当時は、銅フタロシアニンの微粒子作製に従事しており、SEMを利用して観察を行っていたため、顕微鏡というものに興味を芽生えていました。それ故に、最先端の顕微鏡技術であるSPMで原子や分子を直接観察する、という本研究室のテーマに非常に大きなインパクトを受けたことは、今でも鮮明に覚えています。溢れんばかりの希望とともにJAISTに進学した後、新たな学問領域に足を踏み入れたための試練とも言うべきか、未見の装置や原理、概念を習得することに精一杯でした。しかし、日々の研究討論や論文執筆、毎週開かれるゼミや学会での研究成果の発表を積極的にこなしていくうちに、研究に関する知識や技術はもちろん、物事に潜む課題や問題点を掘り出し、蓄積した知見を総動員させて考え、自律的に解決していくという、貴重な経験が出来たと思っています。また、論文執筆での書類作成技術や外国人留学生との交流によるプラクティカルな英語運用力の向上なども、よき経験であったと思っています。さらに、学外インターンにも参加する機会も頂き、自身の取り組んでいる研究や扱っている装置の社会的な意味を、身を以て感じ取ることができ、客観的視点を失うことなく研究を進めることが出来たことも大きな糧となったと考えています。本研究室で得られた経験は、いずれも今後の人生において確かな指針となるものばかりであると確信しており、改めて本研究室進学を決断は正解であったと感じています。

最後に、長い間様々な面でお世話になり、苦楽を共にしてきた富取研究室の皆様方、大学院進学に関して応援頂いた友人、家族に深く感謝申し上げます。

## 9. 業績

### (1) 国内学会

- ・ 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、シリコン表面の原子状水素エッチング過程の非接触原子間力顕微鏡観察、第16回応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、金沢歌劇堂、2011,11
- ・ 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、粉川良平、大田昌弘、山田啓文、小林圭、大藪範昭、Zubaida M. A. Ansari、環境制御型非接触原子間力顕微鏡によるシリコン表面への原子状水素照射効果の観察、第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学早稲田キャンパス、2012.3
- ・ 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、粉川良平、大田昌弘、山田啓文、小林圭、大藪範昭、非接触原子間力顕微鏡による Si(111)表面の原子状水素照射効果の観察、2012年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会、金沢大学角間キャンパス、2012,12
- ・ 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、粉川良平、大田昌弘、山田啓文、小林圭、大藪範昭、原子状水素照射による Si(111)表面のエッチングの NC-AFM 観察、第74回応用物理学会学術講演会 同志社大学京田辺キャンパス、2013,9
- ・ 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、粉川良平、大田昌弘、山田啓文、小林圭、大藪範昭、雰囲気制御型非接触原子間力顕微鏡による Si 表面の原子状水素照射効果の観察、第18回応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、金沢工業大学扇ヶ丘キャンパス、2013,11

- 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、粉川良平、大田昌弘、山田啓文、小林圭、大藪範昭、環境制御型 nc-AFM を用いた原子状水素照射 Si エッチングの観察、第 61 回応用物理学会学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス、2014,3

## (2) 国際学会

- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Hirofumi Yamada, Kei Kobayashi, Noriaki Oyabu, Atomic hydrogen exposure of a Si cantilever and a Si surface in an AFM, 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Toyako, Hokkaido, Japan, 2011,12
- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Hirofumi Yamada, Kei Kobayashi, Noriaki Oyabu, Silicon surfaces etched with atomic hydrogen observed by environmental controlled non-contact atomic force microscopy 17th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy, International Congress Center, Tsukuba, Japan, 2014,8
- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Water wettability of Si surfaces prepared in an ultrahigh vacuum chamber, 22th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Japan, 2014,12

(3) 投稿論文

- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, and Masahiko Tomitori\*, Water wettability of Si(111) and (001) surfaces prepared to be reconstructed, atomic hydrogen terminated and then oxidized in an ultrahigh vacuum chamber (published)
- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, and Masahiko Tomitori\*, Difference in etching of Si(111) and (001) surfaces induced by atomic hydrogen irradiation observed with noncontact atomic force microscopy (accepted)
- Tomoaki Miyagi, Akira Sasahara, and Masahiko Tomitori\*, Observations of the etching process of Si(111)-(7×7) surfaces by atomic hydrogen irradiation with noncontact atomic force microscopy (in preparation)