

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	http://hdl.handle.net/10119/12875
Rights	
Description	Supervisor: 富取 正彦, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	宮 城 友 昭		
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 379 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 6 月 24 日		
論 文 題 目	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		
論 文 審 査 委 員	主査	富取 正彦	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		水谷 五郎	同 教授
		高村 禅	同 教授
		大島 義文	同 准教授
		吉村 雅満	豊田工業大学 教授

論文の内容の要旨

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 microscopies (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 H₂ 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 H₂ 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. It is in this way thought that a clue to apply a soft Si etching effect of H to semiconductor minute processing was provided.

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

論文審査の結果の要旨

本研究は、高度な Si 表面科学の知見と解析法を利用して、水滴や低圧反応ガスと Si 表面の反応性を調べ、ナノスケールに到達しつつある Si デバイスのプロセスの理解と改善に貢献することを目的とした。

まず、水滴との反応を評価するために Si 規整表面上で水の接触角を測定した。試料として、Si(111)面と Si(001)面の「清浄、水素 (H) 終端、極薄酸化表面」の計 6 種類の規整表面を、オージェ電子分光 (AES) 装置の UHV チャンバー中で調製した。調製後、大気に曝さずに UHV-AES 装置に直結した窒素雰囲気下で純水を滴下して接触角を測り、その前後で AES 分析を行った。清浄および極薄酸化表面は超親水性 (<10°) であった。一方、H 終端表面はやや疎水的であったが、HF 系液による H 終端面の接触角 (約 80°) より小さかった。AES 分析から H 終端表面が最も不活性であったが、水を滴下することで C と O が検出された。表面が部分的に OH 基で終端されること、および、純水中の微量 C が表面に堆積すると推察された。Si 表面の水の接触角は親水的な OH 基の密度に依存し、水滴下後に各表面のダングリングボンドが OH 終端されると仮定とし、水の表面張力値からヤングの式を用いて、OH 基あたりの水との界面自由エネルギーへの寄与を算出した (Si(001)表面上で 0.034 eV、Si(111)で 0.059 eV)。この値を使い、H 終端面に水滴を滴下したときに現れる終端 OH 基の表面密度を推量し (Si(001)-H で 1×1 構造のダングリングボンド密度の 50%、(111)で 80%)、Si(001)-2×1-H、Si(111)-7×7-H の知見からその機構を論じた。

低圧反応ガスとして、非接触原子間力顕微鏡 (nc-AFM) 装置に設置した W フィラメントを

加熱して H_2 ガス (5 Pa、5-500 sccm) を供給して原子状水素 (H) を発生させ、HF 処理した Si(001)-1×1-H、Si(111)-1×1-H 表面に照射し、nc-AFM で“その場”間欠的に観察した。H 照射で(001)表面にエッチピットが形成された。深さ方向のエッチングは面内より約 4 倍速かった。水素ガス流量が小さいほど、また Si 基板温度が高いほどエッチングが遅かった。一方、Si(111)-1×1-H 表面はエッチピットが形成されなかった。UHV 中で調製した Si(111)-7×7-H では H 照射でテラスの凹凸が増加し、長時間照射でステップ端に窪みが形成された。Si(001)-1×1-H ではテラス上の前駆体が起点となってエッチングが進むが、Si(111)では表面 Si 原子は 3 本のバックボンドを持ち、2 本の Si(001)面上の Si よりもエッチング耐性が高い。

今後、半導体デバイスはますます小型化し、デバイス表面・界面を原子レベルで評価・制御する重要性はさらに増すであろう。デバイス作製技術と先端的表面科学を密接に結びつけていくことが重要である。

以上、本論文は、UHV 環境を中心に原子分解能に到達している表面科学を活用し、デバイス製造プロセスに近い環境（水滴や低圧反応性ガス）での Si 表面の反応を調べる端緒をつけた点で学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。