

Title	シリコン表面水素の定量とその成膜過程への影響
Author(s)	内藤, 正路; 尾浦, 憲治郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1992, 79, p. 7-11
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11898
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

シリコン表面水素の定量とその成膜過程への影響

工 学 部 内藤正路・尾浦憲治郎 (吹田4156)

ここでは、半導体表面の水素定量に非常に有効である高エネルギーイオン弾性反跳粒子検出法 (ERDA) について、まず解説する。そして、この手法と低速電子線回折を用いて、水素終端Si(111)面上の銀膜成長初期過程について観察したところ、清浄表面上とは異なった成長様式、すなわち銀膜が基板の結晶方位と揃ったエピタキシャル成長するというところを見いだした。よって、この現象についても後半部で解説する。

<水素分析の重要性とERDAについて>

固体表面及び表面近傍に存在する水素に関する問題は数多く報告されている。例えば、シリコンLSIプロセスの低温化を実現するための一つの有望な技法として注目されている、水素終端によるシリコン表面不活性化技術、あるいはホウ素などのアクセプタをドーピングしたp型シリコン結晶において、不純物として侵入した水素原子によって、ホウ素によるアクセプタの電気的活性が失われる、いわゆる水素による不活性化現象、また、水素化アモルファスシリコン薄膜における水素の役割、シリコン窒化膜・酸化膜中の侵入水素によるしきい値電圧の低下などがある。このように、いずれも半導体デバイスの質に直接影響する問題であるので、種々の手法を用いて多くの研究がなされている。しかし、水素を定量するということが非常に困難であるために^{*}、ほとんどの場合推測した水素存在量に基づいて議論が行われている。

そこで、我々は高エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法 (ERDA) が固体表面に吸着した水素量の絶対値測定に非常に有効であることを示した^{1,2)}。このERDAは、簡便、迅速、非破壊的に表面水素の定量を行うことができる。図1に、ERDAの実験条件を示す。タンデム型加速器により高エネルギー (6MeV) に加速されたイオン ($^{19}\text{F}^{3+}$) を直径1mmのコリメータを通過させ、カレントモニターを経て超高真空 ($\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr) チェンバー内に導き、試料表面に当てる。イオン照射によって試料表面から種々の反跳粒子や散乱粒子が放出されるが、その中の弾性的に反跳された水素原子のみを、半導体検出器 (SSBD) で検出する。この際、水素以外の反跳重粒子 (例えばSi) や散乱粒子 (F) を取り除くために厚さ5.7 μm のアルミニウムフィルタを設けている。実験では、試料に対し入射イオンビームを20°で入射させ、反跳角40°で反跳水素を検出した。このような実験条件のもとで、表面水素濃度Nを次式か

$$Y = N \cdot Q \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \cdot \frac{1}{\sin\alpha} \quad \dots\dots(1)$$

ら求めた。ここでYは反跳水素粒子のうち検出器で検出される個数、Qは入射粒子数、 $d\sigma/d\Omega$ は微分

*なぜなら、表面分析手法としてよく知られている、オーージェ電子分光法 (AES) や光電子分光法 (XPS, UPS) など、電子遷移を利用するものは、電子を1個しか含まない水素に対しては、原理的に無力である。格子振動を検出する、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) や赤外吸収法 (IR) は、振動エネルギーを通して、水素を検出できるが、定量性には限界がある。

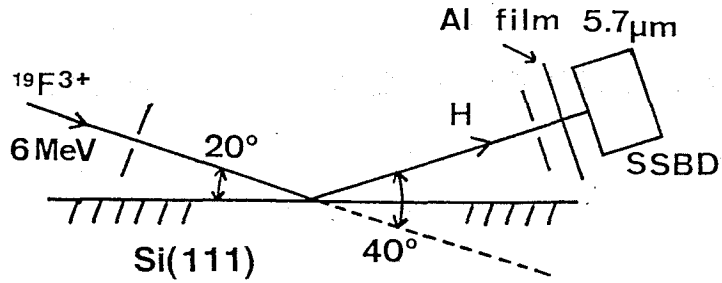


図1 表面水素研究用ERDAの実験条件。6 MeVに加速したフッ素イオンを試料表面に当て、弾性的に反跳された水素原子を半導体検出器によって検出する。

反跳断面積、 $\Delta\Omega$ は検出器の立体角、 α は照射角である。なお(1)式において、 $d\sigma/d\Omega$ の値はラザフォードの散乱公式から計算によりかなり正確に求められること、また、 Y 、 Q や $\Delta\Omega$ などの値は実験で求めることができる。このため、ERDAでは表面水素の定量が行える手段となる。

ERDAが本当に表面水素の定量に有力であるかどうか調べるために、Si(100) 清浄表面上における水素吸着について行った実験について解説する。一般に、この表面での水素吸着モデルについては、桜井らのモデル³⁾が受け入れられているのであるが、それは図2に示すように、清浄表面(a)のシリコン原子に1本ずつあるダングリングボンドに、まず、原子状水素が1個ずつ、すなわち1原子層だけ吸着してモノハイドライド相を作り(b)、その後、シリコンのダイマー結合を切って水素が吸着し、合計2原子層水素が吸着し、ダイハイドライド相を完成(c)させる、というモデルである。図3はERDAによる我々の測定結果で、横軸は H_2 ガスの曝露量、縦軸左側は吸着した水素濃度を、そして水素濃度をSi(100)面の表面原子密度(原子層)に換算したものが縦軸右側に示している。これを見ると、最初の1原子層の水素の吸着は急速に起こり、モノハイドライド相が形成され、これを越えると吸着速度が低下し、やがて約2原子層で飽和し、ダイハイドライド相が完成することがわかる。この結果は、これまで想像されていた図2のモデルを水素量の観点から直接実証したものである。

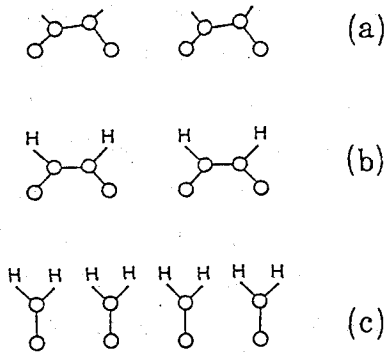


図2 Si(100)- 2×1 上の水素吸着モデル。(a)清浄表面のダイマーモデル。(b)1原子層の水素が清浄表面のダングリングボンドに1個ずつ吸着したモノハイドライド構造。(c)ダイマー構造が切れて生じたダングリングボンドにさらに1個ずつ水素が吸着したダイハイドライド構造。

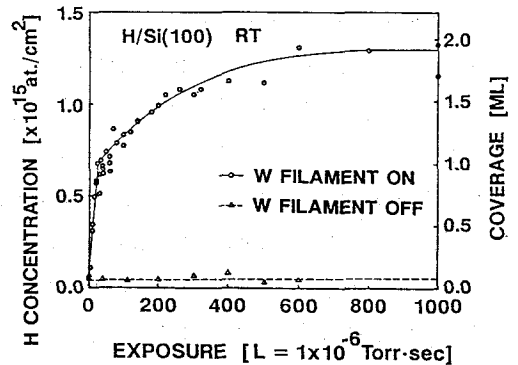


図3 ERDAで測定したSi(100)- 2×1 上の原子状水素吸着量の変化(基板温度は室温)。最初の1原子層の吸着が急速に起こって、モノハイドライド構造ができ、その後ゆっくりとダイハイドライド構造になる。試料付近に設けてあるW-FILAMENTは、これを1700°Cに加熱することにより水素分子を水素原子に熱解離させるのに用いる。グラフから、水素は原子状態でないと試料表面に吸着しないことがわかる。

<表面水素による金属膜成長初期過程の制御>

表面水素の量を実際に測定しながら、水素が関与する種々の表面現象を追求することは、これまで行われていない新しい分野であり、大変興味深い。まず、最初のテーマとして、我々は多くの研究がある半導体基板上の金属薄膜の成長過程を取り上げることにした。

Si(111) 清浄表面上に基板温度室温で銀を蒸着した場合、銀薄膜結晶はAg(111) 面が基板に平行に成長するものの、基板に垂直な [111] 軸の周りで回転していることを示す強いアーク状のLEED像が現れ、いわゆる繊維構造を示した。一方清浄表面上に基板温度350℃で銀を蒸着した場合、これまでの多くの研究から指摘されている事実と同様、LEED像は図4(a)に示すような鮮明な $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を示し、Ag(111) 結晶の回折点は見られなかった。上記の清浄表面上の結果に対し、水素終端面上では、まず基板温度が室温のとき、基板シリコンの1×1スポットの外側にAg(111) 結晶による回折像がアーク状とはならず、そのほとんどがスポット状になった^{4,5)}。これは基板と結晶方位の揃った銀のエピタキシャ

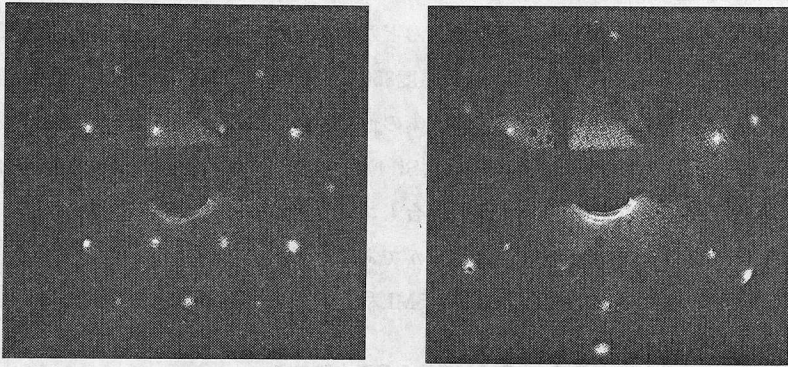


図4 Si(111)清浄表面上及び水素終端面上に銀を蒸着させたときのLEED像（基板温度は350℃）。(a)清浄表面上に銀を10原子層蒸着したもの（ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を示している）。(b)水素1.5原子層吸着表面に銀を10原子層蒸着したもののAg(111)薄膜結晶のエピタキシャル成長が促進されている）。

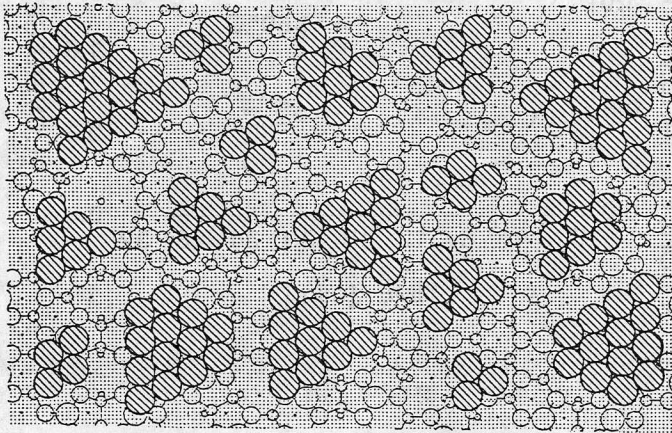


図5 Ag(111)薄膜結晶のエピタキシャル成長のモデル図。斜線入り丸は銀原子を表している。このようにAg(111)結晶が、基板の結晶方位と一致してエピタキシャル成長をしていることがわかる。

ル成長 (Si(111)[11 $\bar{2}$] // Ag(111)[11 $\bar{2}$], 図5 参照) が促進されていることを示すものである。このような室温基板に対し高温基板では、図4(b)に見られるように $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は得られず、銀結晶による回折像がシリコンの1×1のスポットの外側に非常に鮮明に現れた。これは、図5に示すような基板と結晶方位の揃ったAg(111) エピタキシャル膜が基板の上に広い面積にわたって成長していることを示すものである。

以上の事から水素終端面上では清浄表面上の時と比較してAg(111) エピタキシャル膜の占める面積が広がっているものと考えられる結果が得られたことがわかった。実際、これらの表面を高分解能走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、このことを裏付ける結果が得られている⁹⁾。また、飛行時間型低速イオン散乱法 (TOF-ICISS) を用いて住友らは、水素終端Si(111) 面上に成長した銀薄膜は、かなり結晶性が高く単一ドメインであることを報告している⁷⁾。

図6は水素終端Si(111) 表面上に、銀を蒸着したときの水素の挙動をERDAによって調べた結果である。これから基板温度室温で銀を蒸着した場合、水素量が0.5ML程度まで減少していることが明らかにわかる。入射イオンによる照射損傷効果はほとんどないことから、このような減少は銀蒸着によって水素が抜けるためであると考えられる^{**}。基板温度350℃の場合、室温の場合より比較的早く水素が脱離している。これは、銀蒸着によって脱離する水素の他に、比較的高い基板温度によって熱脱離する水素が存在するためであると考えることができる (Si(111) 表面上に吸着した水素の脱離温度は450℃程度)。しかし、室温蒸着、350℃蒸着のいずれの場合もエピタキシャル成長が促進されるという点で、吸着水素が何らかの役割を果たしていることは明らかである。

Si(111)-7×7 清浄表面の飽和水素吸着量は1.5ML程度であるということを以前に見いだしている⁹⁾。

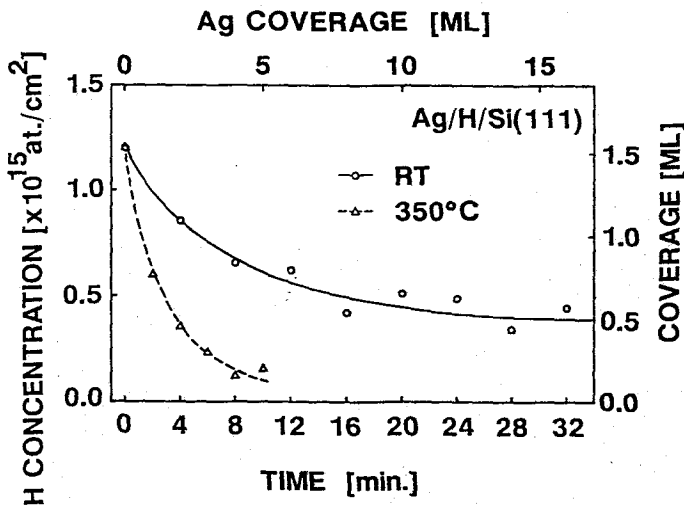


図6 ERDAによって調べた水素終端面上に銀を蒸着したときの表面水素量の減少。基板温度が350℃の場合、水素量が0.2ML以下になると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が再び現れることを付け加えておく。

**ERDAは高エネルギーイオンを入射粒子として用いるため、シャドーコーン半径がきわめて小さく (~0.1Å) 水素が銀によってシャドーされている可能性は少ない。

この1.5MLの値は水素がシリコンのダングリングボンドを終端し、その構造がダイハイドライドまたはトライハイドライドとなっているものとして見積られる値にむしろ近い。従ってこのような水素終端面上に銀が蒸着されたと仮定した場合、ハイドライドが銀と置き換わりそれがエピタキシャル成長に影響を及ぼしていると考えられることもできる。現在、表面水素が及ぼすエピタキシャル成長のメカニズムについて追求するため、実験を重ねている途中である^{8,9)}。基板温度が350℃の場合、水素が明らかに抜けるにも関わらずエピタキシャル成長が促進されるという事実は、蒸着初期に存在するシリコン終端水素が決定的な役割を果たしていることを示すものである。すなわち、蒸着された銀が水素終端表面で移動し易いため、すばやくAg(111) エピタキシャル成長サイトを占めるのではないかと思われる。

<おわりに>

当研究室では、この水素を媒介とした新しいエピタキシャル膜を超高真空条件下で作製し、いろいろな方法で評価・分析を行っている。今回紹介したERDA/LEEDやSEMは云うに及ばず、TOF-ICISS、RBS/Channelingや最近流行のSTMなど、複合化された分析装置は、いつの日か私達に新物質相の真実の姿を見せてくれるよう、願ってやまない。

参考文献

- 1) K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shoji and T. Hanawa, Phys. Rev., **B41** (1990) 1200.
- 2) K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Research, **B45** (1990) 199.
- 3) T. Sakurai and H. D. Hagstrum, Phys. Rev., **B14** (1976) 1593.
- 4) 内藤正路、生地文也、尾浦憲治郎、真空**34** (1991) 140
- 5) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura, Surf. Sci., **242** (1991) 152.
- 6) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura, Jpn. J. Appl. Phys., 投稿中
- 7) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura and I. Katayama, Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 1193.
- 8) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji, Surf. Sci. **230** (1990) L151.
- 9) M. Naitoh, H. Ohnishi, Y. Ozaki, F. Shoji and K. Oura, Appl. Surf. Sci., in press.