OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	走査型トンネル顕微鏡/分光法によるSi(001)洗浄表面に関する研究
Author(s)	有馬, 健太
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169379
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

工甲 7451

走査型トンネル顕微鏡／分光法による Si(001)洗浄表面に関する研究

1999 年 12 月

有 馬 健 太

走査型トンネル顕微鏡／分光法による Si(001)洗浄表面に関する研究

1999 年 12 月

有馬 健太

目次

第1章　序章 **1**

1.1　本研究の背景 1

1.2　本研究の目的 4

1.3　本論文の構成 5

第2章　Si(001)洗浄表面の作製および評価法 **7**

2.1　緒言 7

2.2　Si(001)ウエハ表面の洗浄方法 9

2.2.1　RCA 洗浄 9

2.2.2　UCT 洗浄 10

2.2.3　本研究で使用する超純水の純度 11

2.3　走査型トンネル顕微鏡システム 13

2.3.1　電子衝撃によるチップのクリーニング 15

2.3.2　防音・防振対策 17

2.3.2　性能評価のための Si(111)7×7 表面の観察 19

2.4　赤外吸収分光法 21

2.4.1　FTIR の原理 21

2.4.2　Ge プリズムを用いた FTIR-ATR 測定 24

2.4.3　Si プリズムを用いた FTIR-ATR 測定 27

2.5　第一原理分子動力学に基づく電子状態のシミュレーション方法 29

2.5.1　密度汎関数理論 29

2.5.2　擬ポテンシャル 31

2.5.3　ブロッホの定理 32

2.5.4　平面波基底 34

2.5.5　スーパーセル法 35

2.6　結言 36

第3章　希 HF 洗浄後の Si(001)ウエハ表面の原子構造 **37**

3.1　緒言 37

3.2　希 HF 洗浄後の Si(001)ウエハ表面の観察 39

3.2.1　濡れ性による Si 表面の水素終端化の確認 39

3.2.2　LEED 観察および FTIR-ATR 測定結果 42

3.2.3　STM による表面原子構造観察 46

3.3　第一原理分子動力学シミュレーションによる解析 52

3.3.1　Si(001)1×1 ダイハイドライド構造のシミュレーションモデル 52

3.3.2　Si(001)1×1 ダイハイドライド表面の電荷密度分布 54

3.3.3　シミュレーションに基づく STM 観察結果の考察 57

3.4　結言 59

第 4 章　超純水リンス後の Si(001)ウエハ表面の原子構造　60
4.1　緒言　60
4.2　超純水リンス後の水素終端化 Si(001)ウエハ表面の観察　62
4.2.1　実験方法　62
4.2.2　FTIR-ATR および STM による表面原子構造観察　63
4.3　超純水による水素終端化 Si(001)表面のエッチング機構の考察　68
4.3.1　表面原子構造のメガソニック照射依存性　68
(1)　FTIR-ATR 測定および LEED 観察結果　68
(2)　STM 観察結果　72
4.3.2　表面原子構造の溶存酸素依存性　74
(1)　密閉石英容器の試作および評価　74
(2)　低濃度溶存酸素水を用いた超純水リンス時の Si(001)表面の評価　78
4.3.3　超純水によるステップ端のエッチング機構　80
4.3.4　超純水によるテラス内部のエッチング機構　83
4.4　第一原理分子動力学シミュレーションに基づく解析　88
4.4.1　Si(001)2×1 ダイハイドライド構造のシミュレーションモデル　88
4.4.2　全エネルギー計算による Si(001)2×1 ダイハイドライド構造の評価　90
4.5　結言　93

第 5 章　清浄な Si(001)2×1 表面上の吸着金属原子の電子構造　95
5.1　緒言　95
5.2　STM/STS を用いた金属汚染物の元素分析手法　96
5.3　STM/STS による金属吸着 Si(001)2×1 表面の観察　101
5.3.1　STM/STS による Si(001)2×1 表面の観察　101
5.3.2　STM/STS による Al 吸着 Si(001)2×1 表面の観察　105
5.3.3　STM/STS による Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の観察　109
5.4　金属吸着 Si(001)表面の局所状態密度のシミュレーション　112
5.4.1　Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション　112
5.4.2　Al 吸着 Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション　115
5.4.3　Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション　117
5.4.4　超高真空 STM/STS による測定結果と第一原理シミュレーション結果との比較　119
5.5　結言　122

第 6 章　総括　123

参考文献　127

謝辞　131

研究業績目録　132

第1章

序章

1.1 本研究の背景

今日、超高集積化(Ultra large scale integrated; ULSI) 半導体デバイスの集積度は増加の一途をたどり、来るべき21世紀の初頭にはデバイス上のデザインルールが150 nmになることが予想されている。それに伴い、各々のデバイス製造工程を評価するためには、原子・分子スケールでの現象を理解することが不可欠になりはじめている。特に、ULSIデバイスを構築する際の基板となるシリコンウエハの表面状態は、原子スケールで計測・評価することが最も望まれている対象の一つである。すなわち、デバイス製造プロセスは金属や絶縁膜等の薄膜をシリコンウエハの全面に形成しては、必要なパターンのみを残してエッチング除去するという工程の繰り返しであるが、それらのデバイスを構築するための基板として用いるシリコンウエハの表面状態が、得られるデバイスの電気特性に決定的な影響を与えることが明らかとなっている。そして、デバイスプロセスに用いるシリコン基板の表面状態は、その直前に行われるシリコンウエハの洗浄工程によって決定される。1970年にRadio Corporation of America (RCA)社のW. Kernらによって提案されたRCA洗浄[1),2)]は、ウエハ上に不純物として存在する微粒子や金属、有機物を除去する能力があるため[3),4)]、今日でもなお基本的なウエハ洗浄方法として、半導体産業において広く利用されている。RCA洗浄の中でも特に重要な工程は、不純物を除去した後に形成した清浄な化学酸化膜に覆われたシリコンウエハを、HFを含んだ溶液に浸す希HF洗浄である。この時、HF溶液中で化学酸化膜は除去され、表面Si原子のダングリングボンドがH原子により一様に終端化される[5),6)]。初期のころは、Si-Fの結合エネルギー（約540 kJ/mol）がSi-Hのそれ（約295 kJ/mol）に比べて大きいことから、表面はF原子により終端化されるのではと考えられてきたが[7)]、現在では分極した$H^{+}F$分子が同様に分極した$Si^{+}-F$結合のバックボンドを攻撃することによって第2層目のSi原子を水素化することが理論計算により確認されている[8),9)]。このような最表面 Si 原子のダングリングボンドが一様に H 原子により終端化された水素終端化Si(001)表面は、化学的に極めて不活性であることが確認されているため[10)]、デバイスプロセスのための初期基板としてすべての半導体製造時に利用されている。ところが、この水素終端化 Si(001)表面において、原子レベルの凹凸（マイクロラフネス）が大きい場合や、ウエハ表面に異種物質である金属や有機汚染物が付着している場合には、半導体デバイスにおける電気特性を表す最も基本的な指標である、MOS(metal-oxide-semiconductor)トランジ

スタの酸化膜耐圧が劣化することが既に分かっている[11)~13)]。したがって、次世代の ULSI デバイスの製造を実現するためには、Si(001)洗浄表面の構造や吸着不純物を原子レベルで制御する手法を開発すると共に、それらを計測・評価する手法を確立することが必要不可欠である。

湿式洗浄後の水素終端化シリコン表面の原子構造を評価する手段として、AT&T ベル研究所の Y.J. Chabal らの赤外吸収分光測定（Fourier-Transform Infrared attenuated total reflection; FTIR-ATR）や[5),6)]、D. Gräf らによる高分解能電子エネルギー損失分光（High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; HREELS）に関する報告例がある[14)]。特に前者は、シリコンウエハ内に入射した赤外線を内部で多数回全反射させることにより、Si-H 結合に起因する微弱な吸収スペクトルを感度よく測定する手法である。このようにして得られたスペクトルの形や波数域を考察することにより、赤外線が通過した cm オーダーの測定領域内における平均的な表面の原子の結合状態が評価できる。本手法を HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面に適用することにより、最表面の Si 原子 1 個につき 2 個の H 原子が吸着したダイハイドライドが支配的な表面となっていることが既に明らかとなっている[6)]。しかし、Si(111)表面の場合[15)]と異なりスペクトルの形が複雑であるために、表面原子構造を類推することが非常に困難になる上に、あくまで広いウエハ領域における平均的な情報を得ているに過ぎず、局所的な分析が行われているわけではない。また、S.S. Iyer らは低速電子線回折（Low Energy Electron Diffraction; LEED）を用いて HF 処理後の Si(001)表面を調べ、4 回対称の 1×1 パターンを得ているが[16)]、回折像から表面のマイクロラフネスを具体的に評価するまでには至っていない。ところで、G. Binnig と H. Rohrer により発明された走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)は[17),18)]、探針（チップ）を試料表面上で走査させることにより導電性試料表面の原子構造を実空間上で観察できるという優れた利点を持つ。シリコン表面の“観察”ということに限ってみても、DAS(Dimer Adatom Stacking fault)モデル[19)]で示される原子構造を持つ Si(111)7×7 表面や、ダイマー構造をとる Si(001)2×1 再構成表面[21)]など、原子像観察例は枚挙に暇がない。しかし大半は、超高真空中で通電加熱によりシリコンウエハを高温に熱して酸化膜を除去し、残ったダングリングボンドの数を減らすように表面原子が再配列したいわゆる再構成表面を観察したものである。湿式処理を経た水素終端化シリコン表面の原子像観察に関しては、平坦な面が作製しやすいとされる(111)面の場合は明瞭な観察例[22)~24)]が幾つかあるものの、(001)面の場合は極めて限られた報告例しか存在しない。U. Neuwald ら[25)]や S.L. Yau ら[26)]は NH_4F 溶液を用いたエッチングにより、また Y. Morita らは微傾斜のシリコンウエハを強酸性 HF 溶液中で処理することにより、原子像の観察に成功している[27)]。しかし、それらの報告例に用いられている湿式処理の手法は、実際の半導体製造プロセス中の洗浄工程とは大きく異なっている。唯一、Y. Nakagawa らは 1%の希 HF 洗浄後の Si(001)表面を原子スケールの電流 STM 像で観察することに成功している[28)]。しかし、原子配列が明確でない上に、一定電流モードでの STM 観察（トンネル電流が一定になるように z 方向のピエゾを動かしてそのピエゾの変位をモニタ

－する手法）ではないために、ステップ高さやマイクロラフネスを評価できていない。STMの登場から15年以上を経た今日でも、洗浄工程後の水素終端化Si(001)表面の原子構造を観察・評価することに関しては、その研究が端緒についたばかりであると言わざるを得ない。もちろん、湿式洗浄後のSi(001)面も超高真空中で高温に加熱すれば、先述したような2×1再構成表面が観察できる。しかし、高温での加熱を行うと表面Si原子が拡散してしまうために、洗浄処理によって形作られた表面原子構造に関する情報が一切失われてしまう。つまり、同じシリコン表面であっても、超高真空中でのみ作製・維持が可能な再構成表面と、実際のプロセスで用いられる、洗浄処理により得られるような実用表面とは全く異なったものであることを強く意識する必要がある。

また、次世代の半導体製造においては、洗浄処理後の水素終端化 Si(001)表面に残留する微量の異種不純物の存在がますます重要視されることは疑いの余地がない。特に、シリコンウエハ上の金属不純物は、半導体デバイスの電気的特性を致命的に劣化させることが既に明らかになっており、これを除去するための湿式洗浄方法に関する研究が数多く報告されている。たとえば、FeやAl、Na等の多くの金属汚染はシリコン酸化膜中に拡散しているため、希HF溶液に浸すことによって酸化膜と同時に除去できる一方、Cuのような貴金属イオンはほとんど除去できないこと等が既に明らかとなっている[29]。配線寸法がより微細化されていくことを鑑みると、近い将来にはシリコンウエハ上の各種金属不純物を原子レベルで低減・除去する手法が必要とされることは明らかである。今日の半導体製造プロセスにおいて、シリコンウエハ表面上の金属汚染物を検出するための代表的な手法は、原子吸光法(Atomic Absorption Spectrometry; AAS)や全反射蛍光X線法(Total Reflection X-Ray Fluorescence; TRXRF)である。前者は、HF蒸気にシリコンウエハをさらして表面層を溶解し、その溶解した液滴中に含まれる金属汚染物を原子吸光法によって分析するというものである。この方法は、単一元素当たりの検出限界が10^7～10^8 個/cm^2という高い検出感度を持っているが[30]、破壊検査であるという欠点を持つ。また、後者はシリコンウエハ表面でX線を全反射させた時に現れる蛍光X線を検出して、金属汚染物を分析する方法である。この手法は、非破壊検査でなおかつ10^8～10^9 個/cm^2という高い検出感度を持つという利点があるが[31]、軽元素の分析が困難であったり、入射X線の照射される領域からの平均的な情報しか得られないなどの欠点も存在する。やはり、吸着金属汚染物の存在箇所と種類を原子レベルで調べるためには、それ自体に原子分解能を持つSTMを利用することが最適である。しかし注意すべきことは、STMは、表面原子が化学結合した場合に価電子が作る電子状態を観察していることである。したがって、得られた原子像だけを見ても、その原子種を特定することはできない。これは、STMにおける大きな欠点であると言わざるを得ない。そこでR.M. Feenstraらは、いくつかの近似を導入すれば、トンネル電流からそれぞれのサイトでの試料表面の局所的な電子状態が決定できることを明らかにして、走査型トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy; STS)の手法を確立した[32),33)]。すなわち、STM走査中にチップを静止させてバイアス電圧を掃引し、*I-V*特性を測定する。この*I-V*特性を数値的

に演算することにより、そのサイトでの局所的な電子状態である、局所状態密度(Local Density of States; LDOS)が得られることになる。金属汚染物がシリコンウエハ表面に吸着する際に、金属元素の種類によって固有の価電子状態（局所状態密度）を持つことが予想できるため、STS 測定から吸着金属元素を判別できる可能性がある。しかし、光電子分光法やオージェ電子分光法と異なり、STS 測定ではフェルミレベル近傍の局所状態密度を測定しているため、直接、吸着金属元素の種類を同定することはできない。また、STS 測定によって得られるスペクトルは、知りたい試料側の電子状態と同時にチップ側の電子状態の影響も受けるため、同じ表面上で STS スペクトルを測定しても、チップ先端の電子状態の変化に伴いスペクトルが異なることが報告されている [34),35)]。これらの理由により、STS 測定で得られる局所状態密度を解釈することは困難であると考えられがちである。実際、超高真空中での加熱により作製した清浄な Si(001)2×1 再構成表面に Ag や Pb、Al、Pt 等種々の金属原子を個別に吸着させて、シリコン表面上での成長様式を STM により調べたような報告例は数多く存在するが [36)]、STS 測定例は少ないのが現状である。したがって、STM/STS 測定で得られる局所状態密度の結果を解釈するためには、あらかじめシミュレーションによって、各種金属原子がシリコンウエハ表面に吸着したときの電子状態を知っておく必要がある。W. Kohn と L.J. Sham により作られた理論的基礎（密度汎関数理論）[37)]と、スーパーコンピューターの発達により、今日では経験的なパラメータを一切含まない（第一原理）量子力学的手法を用いて固体の電子状態をシミュレーションすることが可能となり始めた。得られた STM 像を解釈する場合等において、このような理論計算はすでに欠かせないものとなっている。しかし、STS 測定結果を解析した例は未だに数少ない。

このように、洗浄工程後に形作られるシリコンウエハ表面は、その後の半導体製造工程の観点から見ても非常に重要であるにも関わらず、その構造および吸着金属汚染物を原子レベルで評価できていないのが現状である。また、実際の半導体プロセスで使用される洗浄工程後の水素終端化 Si(001)表面は、超高真空中で加熱により作製される再構成 Si(001)表面とは対極に位置する実用表面の代表的な一例である。したがって、洗浄工程後の水素終端化 Si(001)表面の原子構造やその上の吸着金属原子を明らかにすることは、EEM(Elastic Emission Machining)[38)~41)]やプラズマ CVM(Chemical Vaporization Machining)[42)~44)]等の超精密加工表面や、プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)[45)]による成膜後のシリコン表面等、その他多くの実用表面が同じように原子レベルで評価できるという可能性を示唆する。

1.2 本研究の目的

湿式洗浄後の Si(001)ウエハ表面を原子レベルで理解することは、次世代洗浄技術の開発や洗浄表面を用いた現状のデバイス工程の評価に必要不可欠である。さらにそれだけにとどまらず、洗浄後のシリコンウエハを利用した次世代の半導体製造プロセスを積極的に提案できる可能性がある。それと同時に、その他の多くの実プロセス後の表面を同じように

原子レベルで評価するための基礎技術となる。しかし、前項で述べたように、洗浄工程後のシリコンウエハの表面状態を原子オーダーで評価する研究はまだ始まったばかりである。したがって、超高真空中でのみ得られる理想表面とは異なる洗浄表面を原子レベルで評価することは、表面科学の分野にも大きく貢献する。

そこで本研究の目的は、走査型トンネル顕微鏡/分光法(Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy; STM/STS)を用いて、湿式洗浄後のSi(001)表面の構造および吸着金属不純物を原子レベルで観察・評価することである。具体的には、洗浄工程の最終段階に位置する希HF 洗浄、およびその後の超純水リンスに注目し、それぞれの段階で得られる水素終端化Si(001)表面の原子構造を明らかにする。その際に、表面のごく狭い領域における電子状態を反映した像しか得られないというSTM観察の欠点を補うために、FTIR-ATR測定やLEED観察、さらに第一原理に基づくシミュレーションを併用する。一方、湿式洗浄後のSi(001)表面上の吸着金属原子を検出・同定するためには、STM/STS測定により得られる局所状態密度と、第一原理に基づく量子力学的シミュレーションにより求める局所状態密度を比較する必要がある。ここで、シミュレーションの精度を確認するためにはまず、より単純な表面を用いて極微量元素分析法の可能性を探ることが望ましいと考えた。そこで、本論文では清浄なSi(001)2×1表面での吸着金属原子の電子構造を調べる。

1.3 本論文の構成

以下に、本論文の構成を述べる。

第2章では、本研究で用いたSi(001)表面の洗浄工程およびその評価方法について述べている。緒言である2.1節の後に、2.2節でSi(001)ウエハの洗浄方法を紹介している。また2.3節では、本研究で用いた主たる評価装置であるSTMシステムについて述べ、振動や騒音が多いクリーンルーム中で安定なSTM観察を行うための装備等が説明されている。2.4節は赤外吸収分光測定の手法を述べており、最表面のSi-H結合等を観察するための代表的なATR手法が二つの項に分けて説明されている。次に2.5節では、得られたSTMやSTS結果を解釈する時に必要となる、量子力学的シミュレーションの手法が五つの項に分けて示されている。2.6節は結言である。

第3章では、希HF洗浄後の水素終端化Si(001)表面の原子構造を明らかにしている。まず緒言である3.1節では、希HF洗浄が半導体産業においていかに基本的かつ重要な工程であるかを述べる。3.2節は三つの項に分かれており、初めにウエハ表面への水滴の濡れ性を観察し、希HF洗浄後に表面が完全に水素で終端化されていることを確認する。次にLEEDやFTIR-ATRで表面の構造およびH原子による終端化の状態を予想した後、STM観察を行

っている。また、得られた原子像観察結果を詳細に調べて、輝点の配列が Si(001)表面の結晶構造に由来するものであることを確認する。次に 3.3 節では、実験の結果から予想できる 1×1 ダイハイドライド表面構造のシミュレーションを行っている。また、このモデルにおける状態密度分布図のシミュレーション結果と、STM による原子像観察を比較して、表面原子構造を決定することを試みる。3.4 節は結言である。

第 4 章では、希 HF 洗浄後に超純水リンスしたシリコン表面の原子構造を明らかにしている。まず 4.1 節の緒言では、洗浄工程中で当然のように使用している超純水が、いかに特殊な性質を持つかを他者の報告例と共に紹介する。4.2 節では、実際の半導体製造プロセスで行われる洗浄工程通りに、希 HF 洗浄後にリンス工程を経た水素終端化 Si(001)表面を観察している。FTIR-ATR 結果および STM による原子像観察結果から、リンス工程を経ることで表面原子構造が大きく変化することを示す。4.3 節では、超純水による Si(001)表面のエッチング機構について考察する。すなわち、まず 4.3.1 項および 4.3.2 項でリンス工程中に使用されるメガソニック照射や混入する溶存酸素の影響を考慮した上で、超純水のエッチング効果によって表面原子構造が変化していくことを明らかにする。次に、得られた実験結果に基づいて、超純水中でのステップ端の溶解過程（4.3.3 項）や、テラス内部でのエッチング機構（4.3.4 項）について考察する。次の 4.4 節では、テラス内部がエッチングされた結果生じると提案した原子構造に関して、第一原理計算を用いてその妥当性を評価している。4.5 節は結言である。

第 5 章では、清浄な Si(001)2×1 表面上の吸着金属原子の電子構造について述べている。緒言である 5.1 節に引き続いて、5.2 節では、STM/STS と第一原理シミュレーションを併用することにより達成できる極微量元素分析法を説明する。5.3 節は三つの項から構成されており、清浄な Si(001)2×1 再構成表面およびその上に Al や Cu といった金属原子を吸着させた時の STM/STS 観察を行い、それぞれの場合での局所状態密度を得ることを目標とする。5.4 節では、5.3 節で得られた実験結果と比較するために、第一原理シミュレーションを行うことを試みる。すなわち、5.4.1 項では清浄な Si(001)再構成表面を表現するモデルを示したのちに、シリコンダイマー上での局所状態密度を求める。5.4.2 および 5.4.3 項では、5.4.1 項で示した清浄な Si(001)再構成表面上に、それぞれ Al や Cu が吸着した時の吸着金属原子上での局所状態密度を計算する。5.4.4 節では、得られた実験結果と計算結果を比較して、シリコンウエハ上での極微量元素分析法の可能性を検討する。5.5 節は結言である。

第 6 章は、本論文の総括である。

第 2 章

Si(001)洗浄表面の作製および評価法

2.1 緒言

本章では、本研究において Si(001)ウエハ表面を作製・評価するために用いた手法について解説する。簡単に概説すると以下のようになる。

半導体製造において、成膜工程等の各種デバイスプロセスを行うためには、まず基板となるシリコンウエハを準備する必要がある。特に今日では、表面に有機物や微粒子等の不純物および酸化膜層が存在しない水素終端化 Si(001)表面を用意することが不可欠となっている。表面のダングリングボンドが一様に水素で終端化された“水素終端化表面”は、超純水と各種薬液を併用した湿式洗浄によって実現する[1),2)]。このような湿式洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、最も基本的な実用表面の一つであると同時に本研究のターゲットである。そこでまず、Si(001)ウエハ表面の洗浄方法を説明する。

次に、得られた Si(001)ウエハ表面の原子構造および電子状態を計測するための手法として使用した走査型トンネル顕微鏡(STM)システム[17),18)]および赤外吸収分光法について概説する。G. Binnig と H. Rohrer により発明された走査型トンネル顕微鏡は、物質表面の原子構造を実空間で評価できるため、表面分析手法として今日では欠かせない技術となっている。またチップを走査中に固定し、チップ－試料間のバイアスを掃引することからその位置での局所状態密度を求める走査型トンネル分光法(STS)[32),33)]は、原子オーダーの電子状態を測定する手法として有望である。本研究では、クリーンルーム内で作製した洗浄表面を評価することを目的とする。そのため、大気からの汚染を防ぐための超高真空雰囲気を必要とすると同時に、クリーンルーム内の騒音や振動を除去する機構が求められる。ところで、STM は原子オーダーの像を得られる点で非常に有用であるが、それと同時に、ウエハ表面全体と比して非常に狭い領域しか評価できなかったり、得られた像からだけでは表面構造を形成する原子の種類を特定することが困難であるという欠点がある。そこで、分子骨格の振動や回転に対応するエネルギーの吸収を測定する赤外吸収分光測定を併用することにした。本方法をシリコンウエハに適用した場合、赤外線が照射された cm オーダーの広い領域内に存在する表面結合種の種類や、マイクロラフネスとも関連する表面の均一性に関する情報を得ることができる。また本章では詳述しないが、STM システムには、汎用的な低速電子線回折(LEED)装置が取り付けられており、表面の結晶性を含めて総合的に評価することが可能となっている。

一方、今回のSTM/STS観察やFTIR-ATR測定はすべて*ex situ*、すなわち表面構造の形成が完了した後で行った結果であって、ウエハ表面の原子構造が形成される過程を*in situ*で測定した結果ではない。したがって、得られた実験結果から表面原子構造の形成過程を考察したり、実験結果そのものを解釈する際には、シミュレーションによる理論面からの支援が不可欠である。特に今回の研究のように、表面原子構造やそれらが形作る電子状態、さらに物質同士の反応素過程を解析するための電子状態の変化等、原子オーダーのミクロな視点からの考察を必要とする場合には、量子力学的に基づくシミュレーションを取り入れることが欠かせない。最近では、密度汎関数理論の登場[37]と大型計算機の発達により、経験的なパラメータを一切含まない第一原理に基づく量子力学的計算を遂行することが可能となった。本章では、本研究のシミュレーションに用いた手法も説明する。

2.2 Si(001)ウエハ表面の洗浄方法

近年、製作されるULSIデバイスの集積度がますます増してきているため、シリコンウエハのクリーン度に関する要求が年々厳しくなってきている。

ULSIデバイスの製造は、金属や絶縁膜等の薄膜をシリコンウエハ全面に形成しては必要なパターンのみを残してエッチング除去するといった工程の繰り返しであるが、それらの工程を行なう前に、ウエハ上から種々の汚染物を完全に除去しておく必要がある。

つまり、ULSI製造プロセスを行なう前のSi(001)表面として表2-1のような事項が求められており、これらを達成するためにはSi(001)ウエハに湿式洗浄を施すことが不可欠である。

表2-1　ULSI製造前のSi(001)表面に求められる条件

(1) 微粒子汚染がないこと。
(2) 金属汚染がないこと。
(3) 有機物汚染がないこと。
(4) 水分吸着がないこと。
(5) 原子スケールで表面の凹凸がないこと。
(6) 自然酸化膜がなく、表面が完全に水素で終端化されていること。

2.2.1 RCA洗浄

現在、一般的に使用されている洗浄方法は1970年にRadio Corporation of America (RCA)社のW. KernとD.A. Puotinenにより開発されたRCA洗浄[1),2)]を基本に構成されている。表2-2にその一例を示す。

簡単にその内容を説明すると、SPM洗浄では硫酸や過酸化水素水といった酸化力のある酸で100℃以上の高温処理を施すことによって、有機物を酸化・分解したり、シリコン表面に付着している金属不純物をイオン化（酸化）して溶液中に溶解させる。また、シリコン表面がAPM溶液中のアンモニア水によって少量エッチングされることによって、表面に残留した微粒子が溶液中に遊離し除去される。DHF洗浄液中では、自然酸化膜（SiO_2）が除去されて表面が水素で終端化される。SiとHの電気陰性度はそれぞれ1.8と2.1であり、その差（0.3）はSiとOの電気陰性度の差（1.7）に比べると小さい。そのため、自然酸化膜があるシリコン表面には極性を持った水分子が結合しやすいのに対して、水素終端化表面は水分子が結合しにくい。その結果、自然酸化膜があるシリコン表面は親水性に、水素終

端化表面は疎水性になる。ここで注意すべきことは、DHF 洗浄の前に有機物成分等が表面に残留していると、DHF 洗浄薬液との接触が妨げられるため水素終端が不完全になる。なお、洗浄に用いる器具としては、RCA 洗浄中に用いられる各種薬液に対して耐薬品性のあるフッ素樹脂（テフロン）を用いる。

表 2-2　RCA 洗浄

洗浄液	混合比	使用温度	洗浄目的物
(1) H_2SO_4+H_2O_2 (SPM)	4:1	120℃	有機物・金属
(2) H_2O リンス		室温	薬品
(3) HF+H_2O (DHF)	1:100	室温	自然酸化膜
(4) H_2O リンス		室温	薬品
(5) NH_4OH+H_2O_2+H_2O (APM)	1:1:5	70～90℃	粒子・有機物
(6) Hot H_2O リンス		80℃	薬品
(7) H_2O リンス		室温	薬品
(8) HCl+H_2O_2+H_2O (HPM)	1:1:6	70～90℃	金属
(9) H_2O リンス		室温	薬品
(10) HF+H_2O (DHF)	1:100	室温	自然酸化膜
(11) H_2O リンス		室温	薬品

このように、長年にわたり半導体製造に使用されてきた RCA 洗浄であるが、以下に述べるような欠点も存在する。すなわち、(1)工程数が多い、(2)使用薬液量が多い、(3)高温の洗浄工程が存在するためその都度温度調整を行なう必要がある等である。そのため、近年新たな洗浄方法が開発されている。その洗浄プロセスを次項に示す。

2.2.2　UCT 洗浄

表 2-3 の洗浄法は、東北大学の大見研究室で開発されたもので、以下では UCT 洗浄と呼ぶことにする。この UCT 洗浄は、RCA 洗浄と比較して(1)工程数が 5 つと少ない、(2)使用薬液の濃度が薄い、(3)全行程が室温で行われる、という特徴があり、なおかつ RCA 洗浄と同等の微粒子や金属、有機物の除去能力があることがすでに確認されている [46]。簡単に補足説明すると、オゾン水は低濃度のオゾンを含んでいるだけであるにも関わらず、強い酸化力があるため、有機物や金属を酸化（イオン化）して除去する。また、HF と H_2O_2 の混合溶液を用いることによりシリコン表面を少量エッチングして微粒子をリフトオフするが、これに界面活性剤や MHz 帯の周波数をもつメガソニック振動を併用することで、微粒子の

シリコン表面への再付着を防いでいる。なおRCA洗浄に用いるテフロン製品は、UCT洗浄中に行われるメガソニック照射により内部組織が破壊される可能性がある。そこで、UCT洗浄を行なう際には石英製の洗浄槽（洗浄バス）やウエハ支持台（キャリア）を用いる。

表2-3　UCT洗浄

洗浄液	混合比	使用温度	洗浄目的物
(1) オゾン水	5ppm	室温	有機物・金属
(2) $HF/H_2O_2/H_2O$/界面活性剤	HF:0.5%	室温	自然酸化膜・
＋メガソニック照射	H_2O_2:0.1%		粒子・金属
(3) オゾン水	1ppm	室温	有機物
(4) $HF+H_2O$ (DHF)	HF:0.1%	室温	自然酸化膜
(5) H_2O+メガソニック照射		室温	薬品

本研究では、上述したRCA洗浄とUCT洗浄を用いてシリコンウエハを洗浄し、水素終端化Si(001)表面を作製した。

2.2.3　本研究で使用される超純水の純度

先述したRCA洗浄、UCT洗浄共にその使用薬液の大半は超純水が占めている。したがって、もし洗浄に使用する超純水に微粒子や金属、有機物等が含まれていたとすると、本来の洗浄の役割を果たさないために、洗浄後のウエハを用いて行われる薄膜形成やデバイス作製、超精密加工プロセス等に甚大な影響を与える。したがって洗浄工程に使用する超純水は、不純物を極力押さえた純度の高いものである必要がある。本研究を行なったウルトラクリーンルームでは、超純水供給システムが一次純水製造システム、二次純水製造システム、純水回収システムの三つから構成されている。そして、一次純水製造システムにおいては活性炭濾過塔、逆浸透膜、電気再生式連続イオン交換処理装置、ホウ素吸着塔が備えられており、二次純水製造システムは低圧UV酸化処理装置、イオン交換塔、膜脱気処理装置、限外濾過膜を装備している。市水がこれらを通過することで、以下の表2-4に示すような高い純度の水質をもつ超純水を利用することができる。

このように、超純水製造システムで製造される超純水自体は非常に純度が高い。しかし、ユースポイントを出た超純水を洗浄工程に使用する段階で、様々な汚染が混入する可能性があり、注意する必要がある。以下に、ユースポイントを出た超純水に混入する不純物の混入経路を微粒子さらに金属、有機物、溶存酸素の順に述べることにする。

表2-4　ウルトラクリーンルームのユースポイントに供給される超純水の水質

項目	水質
処理水量	1.0 m^3/h
水温	23 ℃
比抵抗	18.2 MΩ·cm 以上
TOC	1 ppb 以下
微粒子	0～1 個/mℓ以下（Φ0.07 μm 以上）
シリカ	1 ppb 以下
生菌	0.001 個/mℓ以下
溶存酸素	1 ppb 以下

まず微粒子についてであるが、クリーンルーム内であってもシリコンウエハを上から覗き込むようにしただけで、人体からの発塵がウエハに付着する可能性がある。また、ダイアモンドカッター等で切断したシリコンウエハ片を洗浄する場合、洗浄中に切断面から破砕片が出ることにも注意をしておく必要がある。さらに、ドラフトチャンバー内で作業をする人から出る発塵が直接洗浄槽に混入することを防ぐという意味で、洗浄工程終了後に洗浄槽を乾燥させて放置するのではなく、スローリークにより洗浄槽内を常に超純水で満たしておくことが望ましい。

次に、金属汚染については、洗浄を行なうシリコンウエハをステンレス等金属製のピンセットで扱わないことが一番重要である。洗浄処理を施す予定、あるいは施した後の Si ウエハを扱う際は、テフロン製かセラミック製のピンセットを用いる必要がある。テフロン、セラミックは共に耐薬品性が高いが、セラミックに関しては HF 溶液には弱いので注意を要する。

有機物汚染は、超純水を流すテフロンチューブや洗浄中に用いるテフロン器具から溶出する場合がある。具体的には、超純水を加熱してテフロンチューブから供給する場合や、UCT 洗浄において用いられるメガソニック振動を、PFA（テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）製のテフロン器具に照射した時に、テフロンの内部組織が破壊・炭化される場合等が考えられる。

最後に溶存酸素についてであるが、膜脱気処理装置を経て精製される超純水には、表 2-4 に記載されている通り、1 ppb 以下の微量の溶存酸素しか含まない。しかし、溶存酸素量は超純水が空気と接すると上昇していく。例えば、超純水を供給するチューブの途中に各種継ぎ手等が接続されていると、継ぎ手内部に残留する空気の気泡の影響で、超純水中の溶存酸素量が増加する。溶存酸素量の多い超純水を用いて、水素終端されたシリコンウエハをリンスすると、溶存酸素量が少ない場合に比べて速く酸化が進行することが知られているため[47),48)]、超純水中の溶存酸素量はできるだけ抑制することが望ましい。

2.3　走査型トンネル顕微鏡システム

実験に用いたSTM装置は日本電子(株)製のJSTM-4500XTであり、大阪大学精密科学専攻内のウルトラクリーンルーム（Ultra Clean Room; UCR）に設置されている。最初に、この装置の性能について述べる。本STM装置を用いて、10^{-8} Paの超高真空での測定が可能であり、2×2 nm^2から、300×300 nm^2の範囲で計測を行うことができる。また、装置の横分解能は0.14 nm、縦分解能は0.01 nmである。本装置の外観図を図2-1に示す。



図 2-1　STM装置の外観図

次に、STM装置の構成について述べる。STM本体はSTM制御部、像観察室、試料処理室、試料交換室、搬送機構、防振系などから構成されている。図 2-2 中の番号は、以下に述べる番号と対応している。

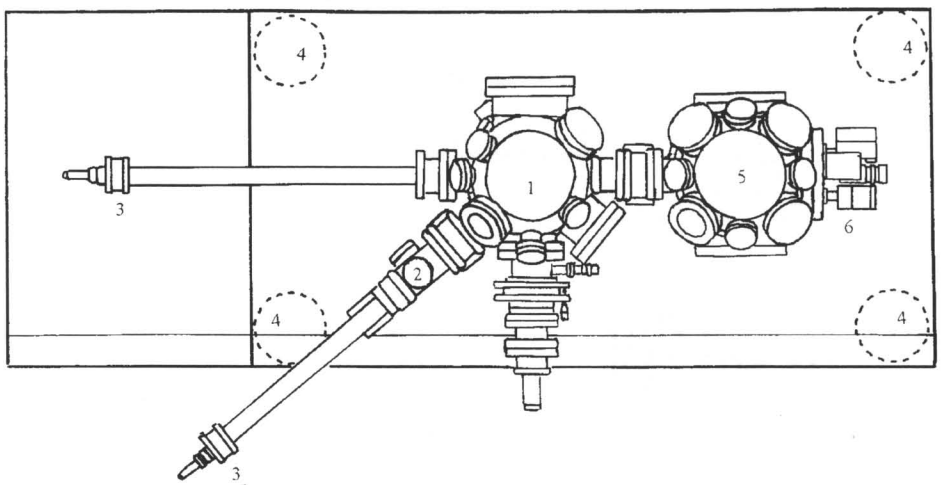


図 2-2　STM装置の平面図[49)]

(1) 試料処理室には、試料ホルダー、探針ホルダーのパーキング機構(試料、探針を各々三つずつパーキングしておくことができる)が組み込まれている。さらに、試料処理室では、試料に対する種々の前処理を行う。

(2) 試料交換室は、大気圧から試料処理室へ試料及び探針を送り込む際に、予備排気を行うためのチャンバーである。予備排気はロータリーポンプ、ターボ分子ポンプにより行われる。ここで 1×10^{-4} Pa 以下に圧力を下げてから試料及び探針を試料処理室へ導入する。

(3) 搬送機構はマグネットカップリングにより試料や探針を像観察室、試料処理室内部に送り込み、所定の位置で着脱するための機構である。

(4) 基本的な防震機構として、図 2-2 に示すようにテーブルの四隅にエアーサスペンション型の除震台が取り付けられている。

(5) 像観察室の内部には STM 制御部が組み込まれており、実際に STM/STS の測定を行うための場所である。

(6) STM 制御部は実際に計測を行うための装置で、この装置に探針及び試料をセットすることにより STM/STS の計測を行う。

次に、排気系の概要図を図 2-3 に示す。

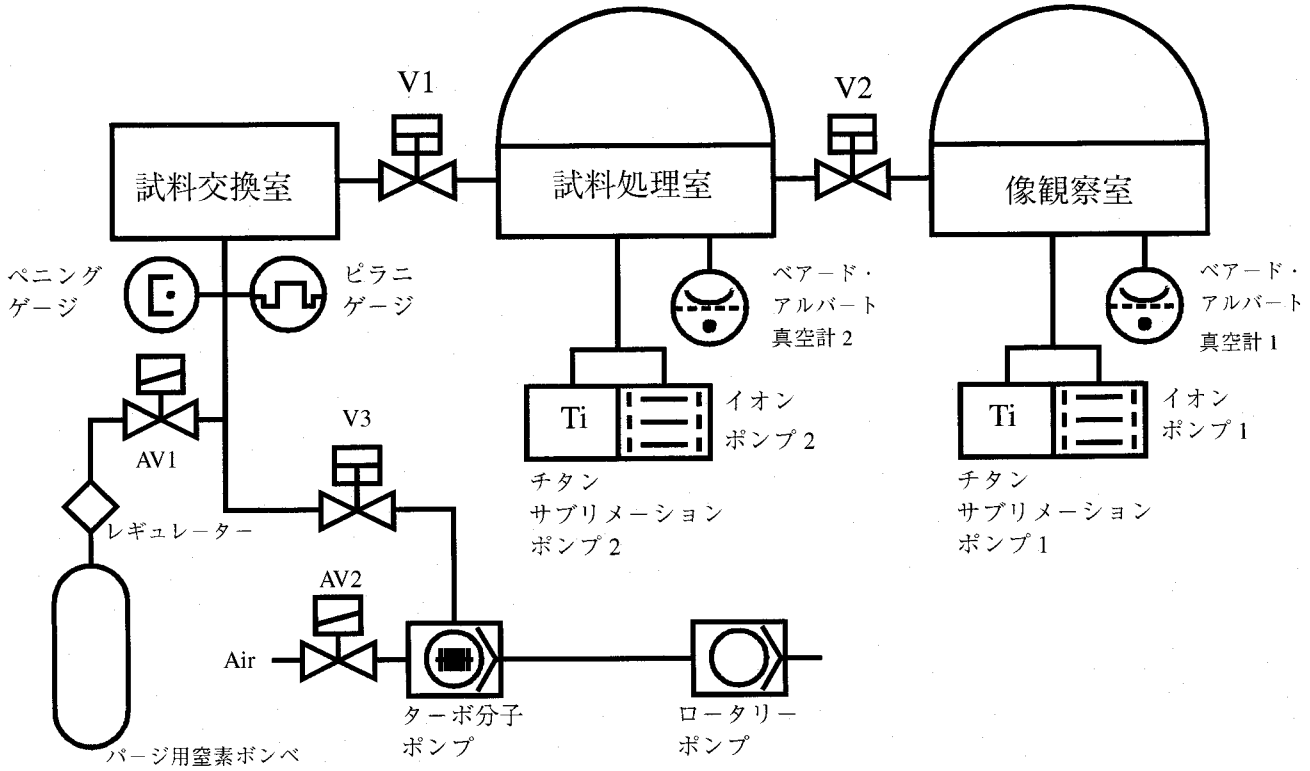


図 2-3　STM 装置の排気系

各ポンプの排気速度は、ロータリーポンプは 100 ℓ/min、ターボ分子ポンプは 240 ℓ/sec であり、試料処理室及び像観察室にあるイオンポンプは 200 ℓ/sec、チタンサブリメーションポンプは 1600 ℓ/sec である。最終的に 10^{-8} Pa オーダーまで圧力を下げることができる。実験では、2×10^{-8} Pa 以下になるまで排気した。イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプは像観察室、試料交換室の各々下にある。

また、本 STM 装置には上述したシステム以外に、低速電子線回折（LEED)用スクリーンや、チップをクリーニングするための電子衝撃回路、さらにウルトラクリーンルーム内で発生する音響ノイズや床振動を遮断するための防音ボックス・アクティブダンパーが装備されている。そこで以下に、電子衝撃によるチップのクリーニングと、防音・防振システムについて概説する。

2.3.1 電子衝撃によるチップのクリーニング

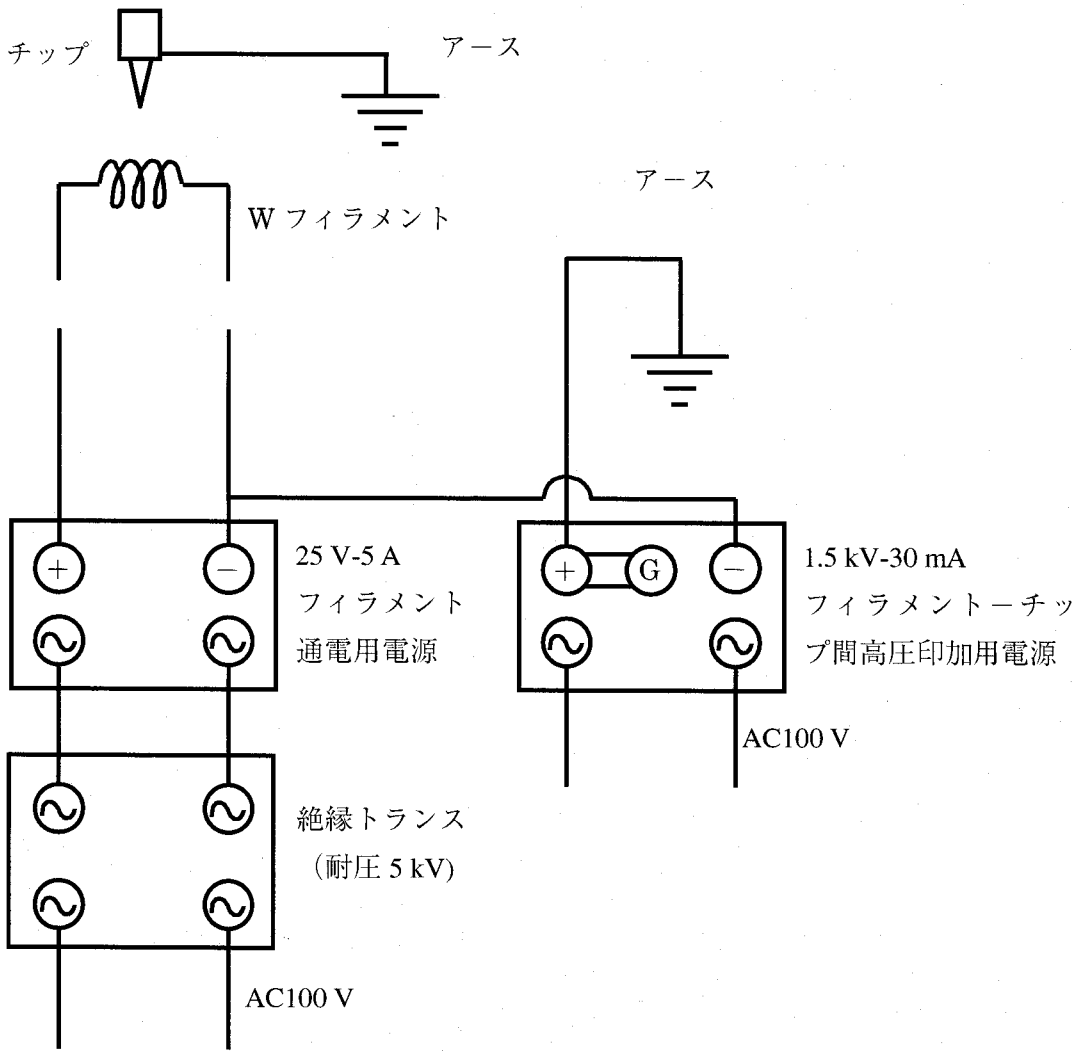


図 2-4　　チップの電子衝撃を行なう際の回路図

STM 観察において、チップ先端に水分や有機物等の不純物が吸着していると、チップの走査中に試料表面を汚染させたり、チップ先端の仕事関数が変化するために、トンネル電流が不安定になることがある。そのため STM 観察を行なう前に、チップ先端の吸着不純物成分を除去し、先端に清浄な金属を露出させることが重要となる。そこで本研究においては、電解研磨や切断により作製したタングステン(W)や白金イリジウム（Pt-Ir）のチップを試料交換室に導入した際に、加速した電子線をチップ先端に照射する電子衝撃(electron bombardment)によるクリーニングを採用している。まずはじめに、電子衝撃を用いたチップのクリーニングの原理を説明する。真空中で、W フィラメントを通電すると熱電子が放出される。ここで、W フィラメントとチップの間に高電圧（フィラメント側を負）を印加すると、放出された熱電子が加速されてチップ先端に衝突する。この時の熱電子が持っていた運動エネルギーや熱エネルギーにより、チップ先端に付着している不純物（水分、有機物、酸化物等）を除去して、チップが清浄化される。これが、電子衝撃を用いたチップのクリーニング方法である。

続いて、電子衝撃を用いたチップのクリーニング手順について簡単に説明する。

(1) まず、試料交換室内のロードロックに、クリーニングを行ないたいチップをセットする。ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプで真空引きを行ない、試料交換室の真空度が、1.0×10^{-4} Pa よりも良くなっていることを確認する。真空度が悪い状態で、W フィラメントを加熱すると、W が酸化により脆化して切れてしまうので注意する必要がある。

(2) 結線が、先述した図 2-4 の通りであることを確認する。電子衝撃を行なうチップを試料交換室内のロードロックにセットした後、チップ先端がフィラメントの真上に来るようにロードロックを回転・移動し、固定する。試料交換室内のロードロックとチャンバー本体とは銅線によって接続されているため、チャンバー本体とロードロック上のチップが同電位（アース）に落ちている。

(3) フィラメント通電用電源を稼動し、W フィラメントに 1.6 A 程度の電流を流す。引き続いてこの状態で、フィラメントーチップ間の高圧印加用電源を稼動し、印加電圧を 1.2 kV、エミッション電流を 10～20 mA に設定し、5 分程度待つ。

この作業を行なうことにより、チップを試料表面にアプローチした直後から、チップからの不純物の落下を抑制した上で STM 観察を行なうことが可能となる。

2.3.2　防音・防振対策

STM 装置が設置されているウルトラクリーンルームでは、微粒子を除去するために、ファンフィルターユニットを用いて室内空気を絶えず循環させている。また、温湿度の制御を行なうための水冷式パッケージユニット（空気調和器）や、エアシャワーも設置されている。このため、通常の実験室よりも音響ノイズや床振動が非常に大きく、原子分解能を持つ顕微鏡である STM を稼動する際に大きな障害となる。その一例として、図 2-5 を挙げる。

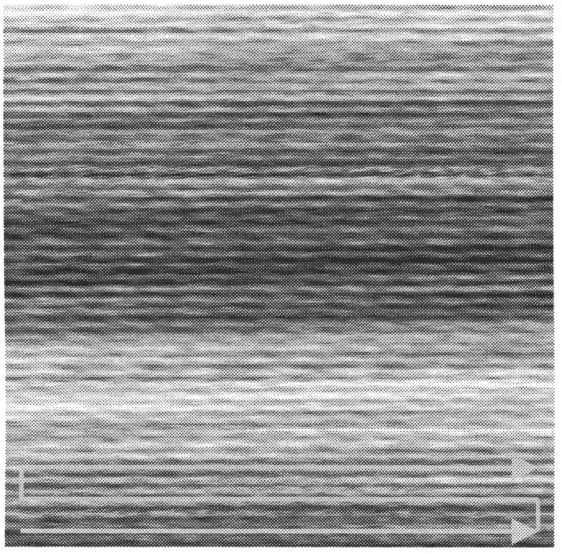


図 2-5　STM 画像を乱す音響・振動ノイズ

左図は、チップを試料表面にアプローチ後、X-Y 方向には静止させたままで観察した STM 像である。外部振動によりチップ･試料間距離が変化すると、その変化を補うためにフィードバックループが働き、チップを Z 方向に移動させる。この像はある一定時間の間に、外部ノイズによりチップが Z 方向にどの程度変位するかを表している。

図中において時間経過は、矢印で示しているように左から右、下から上へと進んでいる。この像より明らかなことは、横方向の一ライン内に現れる周期成分と、ライン間で見られる周期成分の二種類のノイズが少なくとも存在することである。一画面を取得するのにかかる時間が 19 秒であり、画像が 512×512 のピクセルで構成されていることから逆算すると、ライン内での振動の周波数は約 588 Hz、ライン間の振動の周波数は 2.5 Hz である。ここで前者は音響ノイズ、後者は床振動によるノイズであることが予想できるが、先述したエアーサスペンション型の除振機構だけでは十分でないことが分かる。そこで、防音対策として防音ボックスを、除振対策としてアクティブダンパーを設置した。

表 2-5　防音パネル仕様

項目	仕様
パネル厚さ	42 mm
内部吸音パネル厚さ	20 mm（吸音材･･･アルミ焼結吸音材 3t＋空気層）
構成材	硬質発砲ウレタン

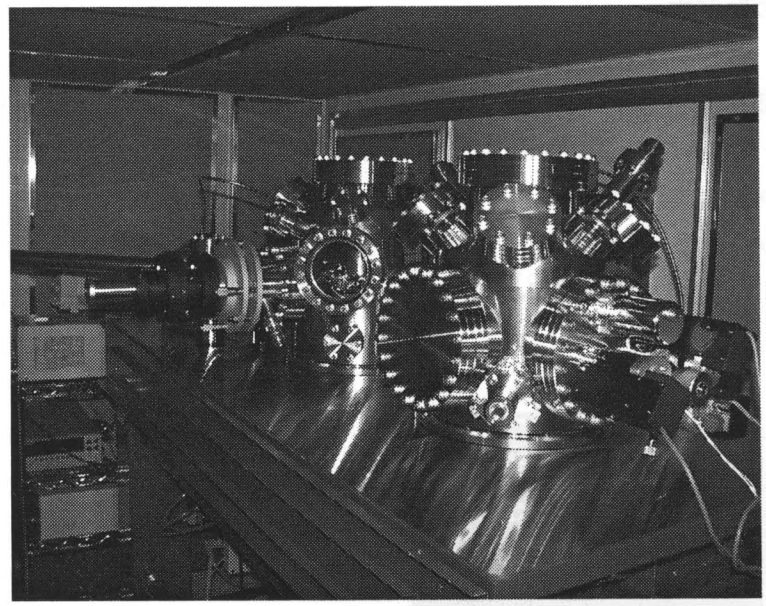


図 2-6　防音ボックスを全て閉じた時の防音室内部

採用した防音パネルの仕様を表 2-5 に示すが、STM 観察時には装置全体をこの防音パネルによって覆う（図 2-6 参照）。

またSTM観察時以外で、装置のメンテナンス等を行なうために人が出入り出来るように、締め付けハンドルと取っ手を備えた’取り外し可能パネル’を用意しておく。この防音ボックスを使用した時の遮音性能測定の結果を表 2-6 に示す。

遮音性能測定は、STM 観察時と同様に空調機・ファンフィルターユニットを停止した状態で、完全に閉じた防音ボックスの内と外で行なった。また音圧評価には、人間の五感に即した補正を行なわないF特性を利用した。

この結果から、防音ボックス内ではすべての周波数域に渡って音圧レベルが低下していることが分かる。特に、先程の STM 画像中で現れていた 500 Hz 近傍に関しては、30 dB 近く減衰していることが分かる。

表 2-6　防音ボックスの遮音性能測定結果

／Hz	Overall	31.5	63	125	250	500	1000	2000	4000
防音室外	69.8	65.4	57.6	56.9	53.9	47.7	40.9	37.8	32.0
防音室内	66.2	62.8	50.6	44.5	36.2	21.5	16.4	18.4	27.9
透過損失量	3.6	2.6	7.0	12.4	17.7	26.2	24.5	19.4	4.1

（単位は dB）

次に、2.5 Hz 程度の床振動をより効果的に取り除くアクティブ除振装置について説明する。アクティブ除振装置は床からの振動伝達を効果的に遮断すると同時に、除振台上で発生した直接振動をも能動的に抑制するという優れた特性を有している。これを、先述したエアーサスペンション型の防振台の下に装備することで、低周波数の振動成分を除去できる。

2.3.3 性能評価の為の Si(111)7×7 表面の観察

これまでに述べた走査型トンネル顕微鏡システムの性能を評価するために、Si(111)7×7 表面の観察を行なった。

使用したサンプルは、CZ-N 型 Si(111)面（比抵抗：0.05～0.25 Ω·cm）である。Si 表面には通常、自然酸化膜が成長しており、STM を行なうためには加熱（フラッシング）により表面の酸化膜を除去し、再構成表面を露出させる必要がある。そこで、あらかじめアセトン中で超音波洗浄した Si(111)サンプルを試料処理室に導入し、表面に吸着している水分を除去するために 12 時間程度、600 ℃で通電加熱する。つづいて、試料処理室内で以下のような手順で熱処理を行なう。

(1) 真空度が 2.0×10^{-8} Pa よりも高いことを確認して、Si(111)サンプルを 800 ℃～1000 ℃くらいまで加熱する。ただし、昇温の過程で真空度が 10^{-7} オーダーまで悪くなれば、加熱を中断して室温に戻す。

(2) 1000 ℃～1200 ℃くらいまでは 50 ℃おきに昇温させ、最終到達温度では 10 秒間ほど保持する。ここで、シリコンは融点が 1412 ℃であるため、加熱しすぎると溶解する危険があり注意が必要である。

(3) その後 950 ℃まで急冷し、そこから 600 ℃程度まで 5 分以上かけてゆっくり下げる。

(4) この(1)から(3)までの操作を 3～4 回行う。

フラッシングを終えたサンプルは、1 時間程度冷却させた後で像観察室に移送し、再び(1)～(4)の操作を行なう。像観察室で熱処理を終えた直後のサンプル表面にチップをアプローチさせると、チップ－サンプル周辺で熱的に非平衡の状態になっているため、チップ先端が変形し、試料と衝突する可能性がある。そこで、フラッシング終了後 1 時間程度経った後に、STM 観察をはじめることにした。

図 2-7 に、この時観察できた STM 像を示す。

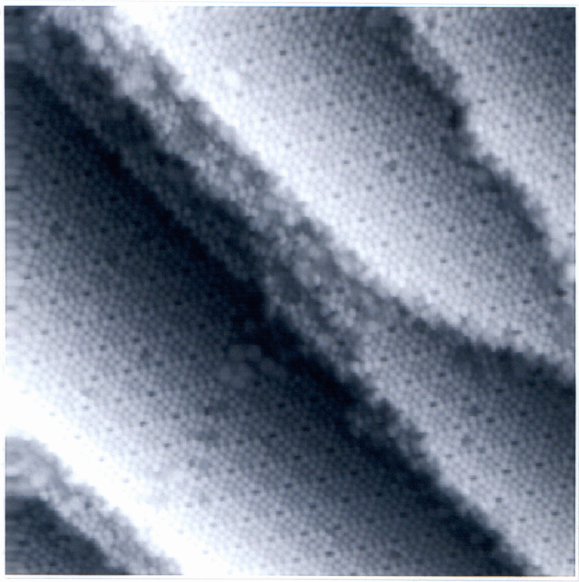


図 2-7　Si(111)7×7 再構成表面の STM 観察結果
（走査範囲：40×40 nm^2、
サンプルバイアス：-2.0 V
制御トンネル電流：0.51 nA）

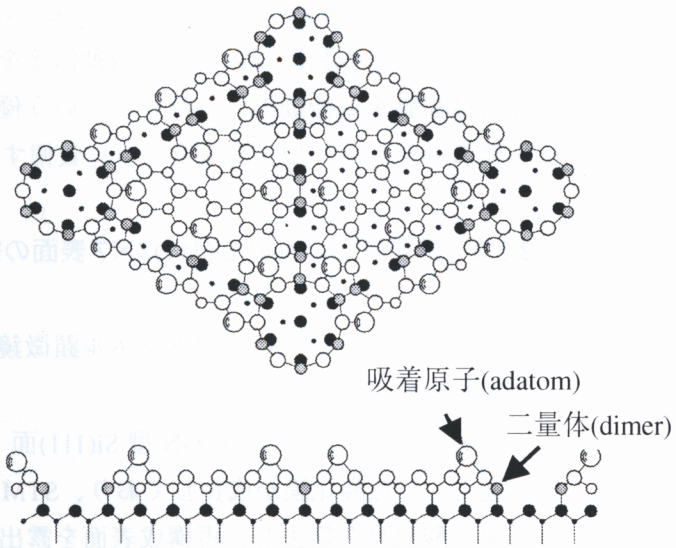


図 2-8　Si(111)7×7 再構成表面の単位胞を表す DAS モデル [50)]

この図を見ると、DAS モデル [19)]（図 2-8 参照）と呼ばれる 7×7 の大きさを持つ単位胞が明瞭に観察できていることが分かる。

以上のことから、本走査型トンネル顕微鏡システムが、原子オーダーの高い空間分解能を持つことが確認できた。

2.4　赤外吸収分光法

量子力学によると、分子には電子の動き、分子振動、分子全体の回転運動に基づくエネルギー準位がある。X 線からマイクロ波に至る様々な振動数の電磁波が分子を照射すると、ある条件下で分子はこれらの電磁波を吸収する。吸収される電磁波のフォトン(光子)のエネルギーは、分子のあるエネルギー準位と別のエネルギー準位との間のエネルギー差に等しい[51]。

赤外吸収は、主として分子振動および結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて起こる。したがって、赤外吸収スペクトルは振動スペクトルの一種である。つまり赤外吸収スペクトルを調べることによって、その材料の振動種がわかることになる。

フーリエ変換型赤外吸収分光法 (FTIR)は光を干渉させて得られる干渉信号をフーリエ変換することにより赤外吸収スペクトルを測定する分光光度計である。本研究では、Si(001)洗浄表面の表面原子構造や吸着種を知るために、FTIR を利用した全反射法（FTIR-ATR)を利用した。以下にまず、FTIR 法の原理を示す。

2.4.1　FTIR の原理[52]

フーリエ変換分光光度計にはいくつかの型があるが、本装置では、マイケルソン干渉計が用いられている。

図 2-9 に、マイケルソン干渉計の説明図を示す。光源からでた光は、アパーチャを通りコリメータ鏡により平行光となり、ビームスプリッタに入射する。ビームスプリッタとは入射光を半分透過、半分反射するもので、赤外領域では KBr に蒸着された Ge 膜が用いられる。ビームスプリッタにより二分割された光は、ひとつの光束は固定鏡へ、もう一つの光束は移動鏡へ入射し、反射されてビームスプリッタへ戻る。そして、固定鏡からの透過光と移動鏡からの反射光は、重なり合い干渉(強め合ったり弱めあったり)する。

今、光源から波長 λ の単色光が放射されている場合を考える。固定鏡とビームスプリッタの距離(l_0)、移動鏡とビームスプリッタの距離(l_1)が等しい場合、すなわち二光束間の光路差($x=2(l_1-l_0)$)がゼロの場合は、二光束間は同位相であり、図 2-10 の(a)と(b)に示すように強め合う。移動鏡が光路差ゼロの位置から $\lambda/4$ だけ移動すると、光路差は、$\lambda/2$ となり、図 2-10 に示すように二光束は逆位相になり弱めあう。すなわち、光路差 x が $n\lambda$ (n は整数)の時には強め合い、$(n+1/2)\lambda$ の時には弱め合うことになる。

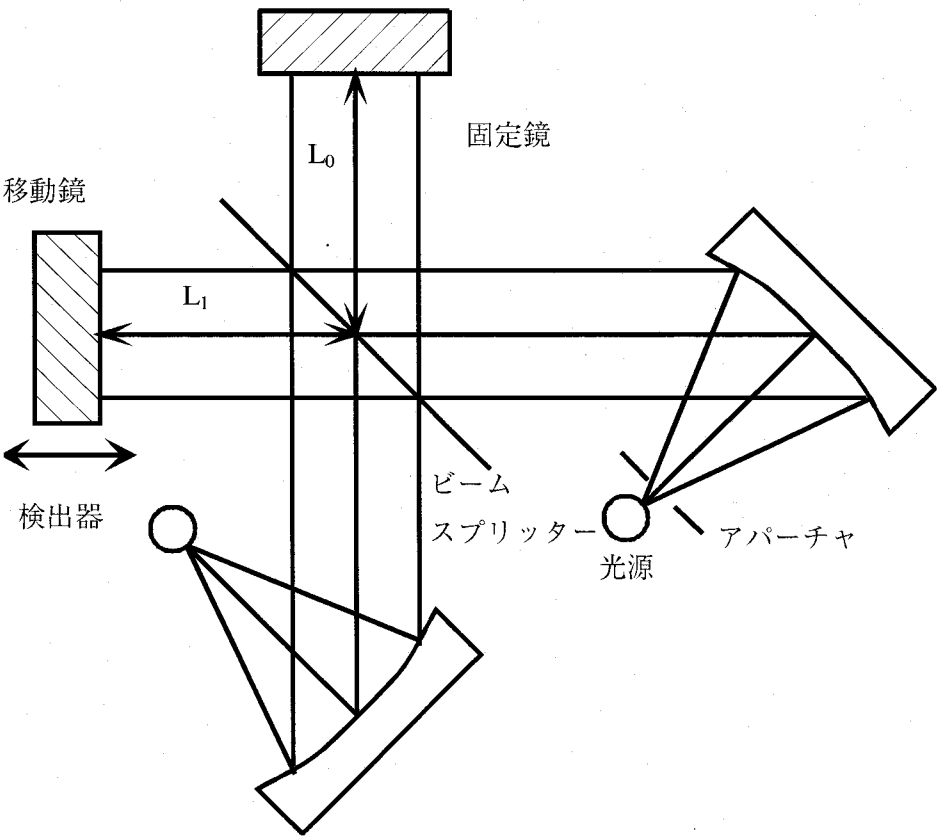


図 2-9　マイケルソン干渉計

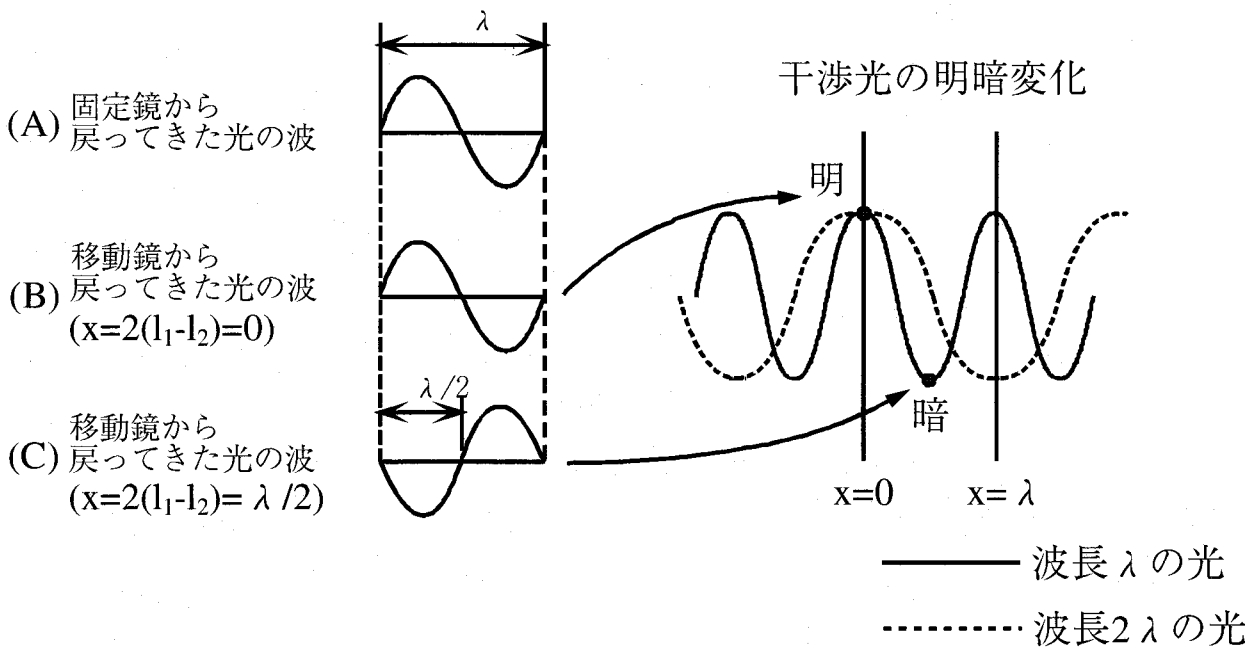


図 2-10　干渉の図

以上により、波長 λ の光に対して検出器に入射する光の強度 $I(x)$ を式で表せば、次のようになる。

$$I(x) = 4RTS(\lambda)[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos 2\pi \frac{x}{\lambda}] \tag{2-1}$$

R: ビームスプリッタのエネルギー反射率

T: ビームスプリッタのエネルギー透過率

$S(\lambda)$: 光源の放射エネルギー分布

検出器で観測される光の強度は(2-1)式の交流成分だけであるので、これを改めて $I(x)$ とおき、$\sigma = 1/\lambda$ とすると、

$$I(x) = 4RTS(\lambda) \times \frac{1}{2} \times \cos 2\pi\sigma x$$

$$= B(\sigma)\cos 2\pi\sigma x \tag{2-2}$$

ただし、$B(\sigma) = 4RTS(\lambda) \times 1/2$ である。検出器で観察される信号 $I(x)$ は、インターフェログラムと呼ばれ、$4RT$ はビームスプリッタの効率と呼ばれている。

光源が単色光ではなく、連続光源であれば $I(x)$ は、

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\sigma)\cos 2\pi\sigma x d\sigma \tag{2-3}$$

のように(4-2)を波数により積分することにより表される。この式は、$I(x)$ がスペクトル $B(\sigma)$ のフーリエ余弦変換であることを表すとともに、$I(x)$ をフーリエ余弦変換すれば元のスペクトル $B(\sigma)$ が得られることを示す。すなわち、

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)\cos 2\pi\sigma x dx \tag{2-4}$$

従来の分散型の分光器では、ある波数 σ の強度 $B(\sigma)$ を直接得ていたが、フーリエ変換分光光度計では、検出器で観測されるのはインターフェログラム $I(x)$ であり、スペクトルを求めるためには必ずフーリエ変換する必要がある。

装置は、島津製作所(株)のフーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8600PC を用いた。本装置の外観図を図 2-11 に示す。本装置においては、干渉計としてマイケルソン干渉計を、光源として高輝度赤外線光源を、検出器として液体窒素冷却型の MCT(Hg-Cd-Te)検出器を用いている。

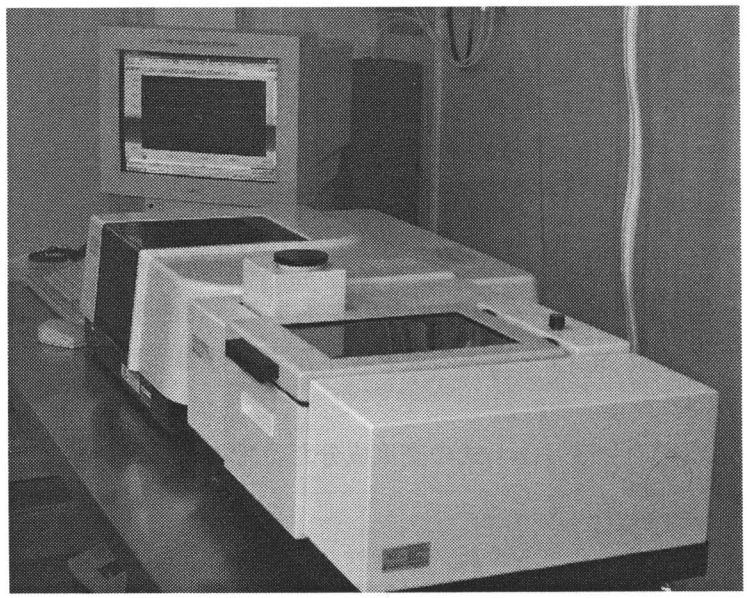


図 2-11　FTIR-8600PC の外観図

ところで、FTIR の測定方法としては透過法や反射法といったものがあるが、今回調べようとしているのは表面第 1 層のみの情報であり、しかも洗浄表面における代表的な結合種である Si-H_x に基づく赤外線の吸収の強度は、大きいといわれている C-O と比して 1000 分の 1 程度しかない [53]。したがって従来の、表面を一度しか通過しない透過法では、今回調べようとしている洗浄表面上の Si-H の結合を検出することは不可能である。微小な吸収強度を大きくするためには、次の二つが考えられる。一つ目は入射する赤外線の強度を大きくすることであり、第二に赤外線を対象となる吸収源に複数回照射するという方法である。本研究では、後者の方法を採用した。具体的には、赤外線に対して透明な板状のプリズム中に赤外線を入射し、内部で多数回の全反射を行なう間にプリズム表面からしみ出すエヴァネッセント波を利用して、試料表面の微弱な吸収シグナルを敏感に拾うというものである。この方法には、Ge をプリズムとして使用してその上に測定対象となる Si ウエハを置くという手法 [54]と、測定対象である Si ウエハ自身をプリズム状に加工する手法 [53]の 2 種類が存在する。そこで以下に、そのそれぞれの場合について説明を行なう。

2.4.2　Ge プリズムを用いた FTIR-ATR 手法

プリズムには 2.5 μm～20 μm の赤外線に対して透明である必要があり、Ge はその条件を満たしている。Ge プリズムと Si ウエハ、及び赤外線の光路は図 2-12 に示す関係にある。ここに、赤外域での Ge と Si の屈折率はそれぞれ 4.0 と 3.4 であるため、Ge プリズム内を進んできた赤外線が、Si ウエハとの界面で全反射するためには、スネルの法則より

$$4.0 \times \sin 2\theta = 3.4 \qquad (2\text{-}5)$$

を満たす θ、すなわち $\theta > 29^\circ$ 以上の斜角をプリズム端面に入れる必要がある。しかし実際には、Ge プリズムと Si ウエハが完全に密着しているとは考えにくいため、Ge プリズムの表面に到達した赤外線は、Si ではなく空気の屈折率（n=1.0）を感じている可能性もある。

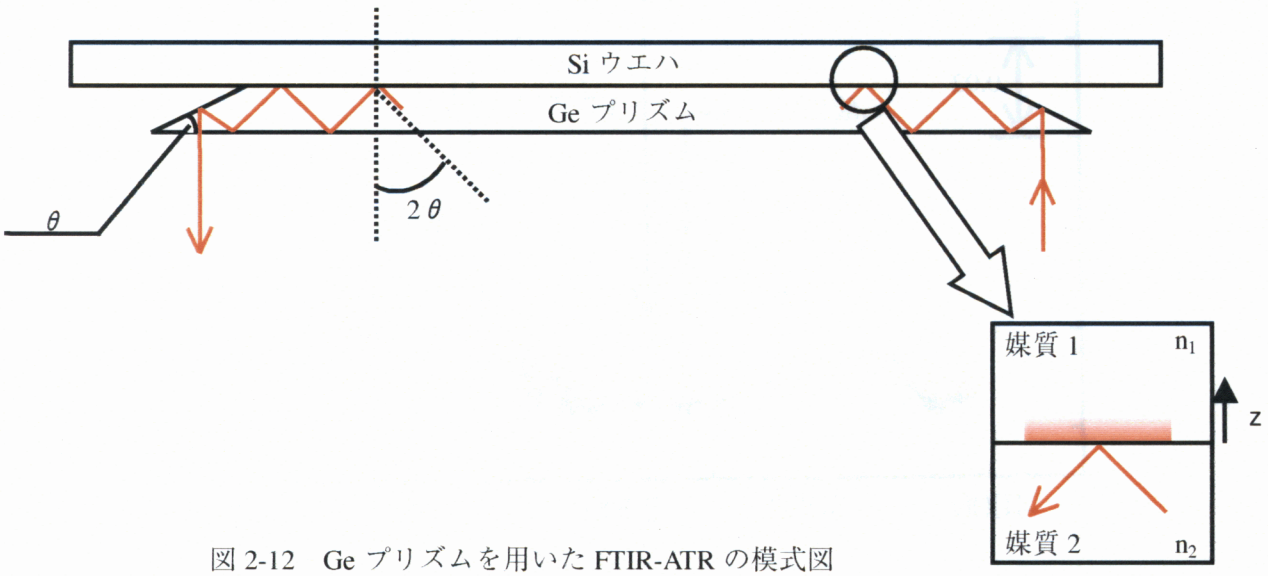


図 2-12　Ge プリズムを用いた FTIR-ATR の模式図

Ge プリズムの表面で赤外線が全反射しても Si ウエハの側には、距離に対して急激に減衰するようなエヴァネッセント波とよばれるしみだし波が存在する。界面からの距離を Z、それぞれの媒質の屈折率を n_1、n_2 とすると、振幅が Z=0 での振幅の 1/e に減衰するのは、

$$Z_e = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \times \frac{1}{\left[\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \sin^2 2\theta - 1\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad (2\text{-}6)$$

を満たす Z_e である。例として、2000 cm^{-1} の赤外線（$\lambda = 5\ \mu m$）を用い、媒質 1 を Si（n_1=3.4）、媒質 2 を Ge（n_2=4.0）、全反射角を臨界角（$2\theta = 59^\circ$）とすると、$Z_e \fallingdotseq 2.3\ \mu m$ となる。つまり理想的には、Ge プリズム上においた Si ウエハのうち、最表面から 2.3 μm 程度までの表面層において、結合種が分析できることになる。

次に、Ge プリズムを用いて FTIR-ATR 測定を行なった時の一例を示す。FTIR 測定では

通常、二つのパワースペクトル（得られたインターフェログラムをフーリエ変換したもの）を測定する。そして、その 2 本のスペクトル（リファレンスとサンプル）の比を取ることによって、リファレンス測定時とサンプル測定時との結合種の変化を読み取る。

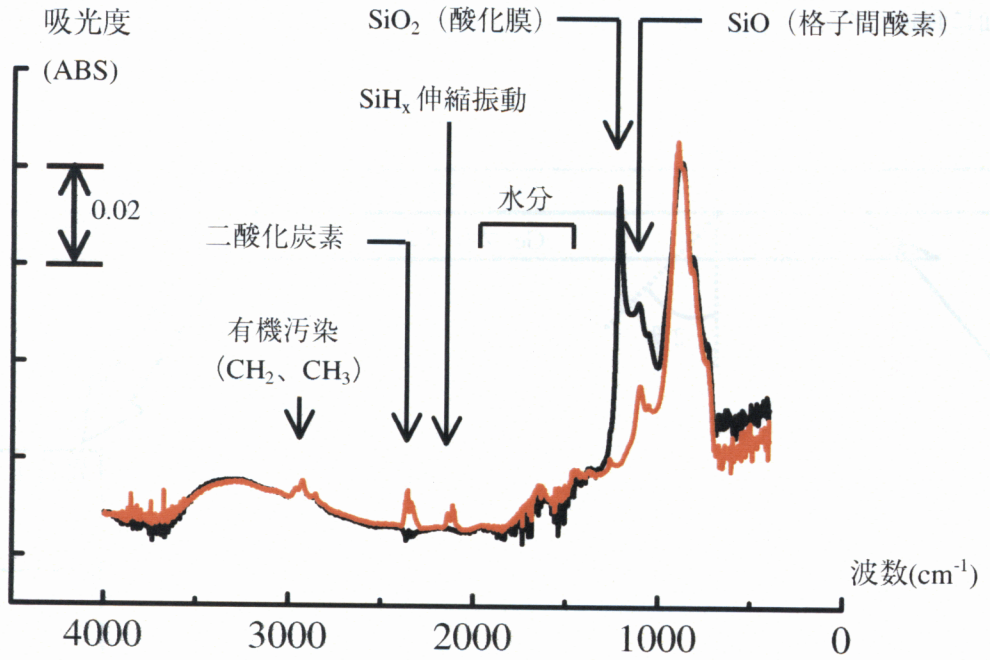


図 2-13　Ge プリズムを用いた FTIR-ATR 測定例
（黒：自然酸化膜付き Si(001)面、赤：希 HF 処理 Si(001)面）

図 2-13 では、自然酸化膜付きの Si(001)面と希 HF 処理した Si(001)面の測定結果が示されている。リファレンスは、いずれの場合も Ge プリズムの上に何も載せない状態で測定したものである。横軸は波数、縦軸は吸光度を表している。図 2-13 において、上向きにピークがある場合はリファレンスに対してサンプル測定の際にその波数に吸収をもつ結合種が増えたことを意味し、逆に下向きにピークがある場合は、リファレンス測定の時には多く存在していた結合種が、サンプル測定の際に減少したことを表す。

図 2-13 をみると、格子間酸素および酸化膜、水分、SiH_x、二酸化炭素、有機汚染などのピークが確認できる。その中でも特に注目すべき点として、

(1) 自然酸化膜付き Si ウエハには大きなピークとして現れている SiO_2 に関するピークが、希 HF 洗浄後には完全になくなっていること。
(2) その代わりに、希 HF 洗浄後のスペクトルには小さいながらも SiH_x の伸縮振動に関するピークが現れていること。

等が挙げられる。したがって、本手法を用いることによって Si ウエハ最表面の原子構造や吸着種が敏感に測定できる可能性がある。

ところが Ge プリズムを用いた本手法の場合、

(1) Si ウエハの押さえかたによってピークの形や大きさが変化する。
(2) Si(001)ウエハ表面を評価する際に必要な SiH_x の吸収ピークが、吸光度に換算して 0.04 程度と非常に小さい。
(3) 厳密な光路調整を必要とし、この光路調整が不十分だと、SiH_x や SiO_2 のピークが出なくなる。

等の欠点も存在する。特に、本研究で行なうような Si(001)表面の原子構造を詳細に調べようとする場合に、(1)で述べたようにピークの形や大きさが異なると、データの解釈が非常に困難になる。本方法は、観察したい Si ウエハを Ge プリズムの上に載せるだけで、次々と分析が行なえるという点で非常に有用ではあるが、本研究においては、次項に述べるように測定対象である Si ウエハ自身をプリズム状に加工する方法を採用した。

2.4.3 Si プリズムを用いた FTIR-ATR 手法

Si は、1.0 μm～10 μm までの波長の赤外線に対しては、Ge とほぼ同等の透過特性をもつ。しかし、Si の場合 Ge と違って、波長 8 μm あたりから透過率が減少しはじめ、 10 μm～30 μm の波長域においては、すべて吸収されてしまう。したがって、前項で述べた Ge プリズムを用いた ATR 法の場合[55]と違って、1250 cm^{-1} より低波数側でのシグナルが得られない。これは、Si プリズムを用いる場合の欠点である。

Si の赤外域での屈折率が 3.4、空気の屈折率が 1.0 であることを考慮すると、Si プリズム内を進んできた赤外線が空気との界面で全反射するためには、Si プリズム端面の斜角 θ が、

$$3.4 \times \sin 2\theta = 1 \qquad (2\text{-}7)$$

を満たす θ 以上の大きさである必要がある。つまり、$\theta > 8.5^\circ$ でなければならない。そこで、8 インチの CZ-p 型 Si(001)ウエハ（比抵抗：8.5～11.5 Ω·cm）を用いて、下図に示すような（縦×横×高さ）＝20×76.5×0.6（mm^3）の大きさで、短辺側に $\theta = 22.5^\circ$ の斜角を持つ Si プリズムを製作した。

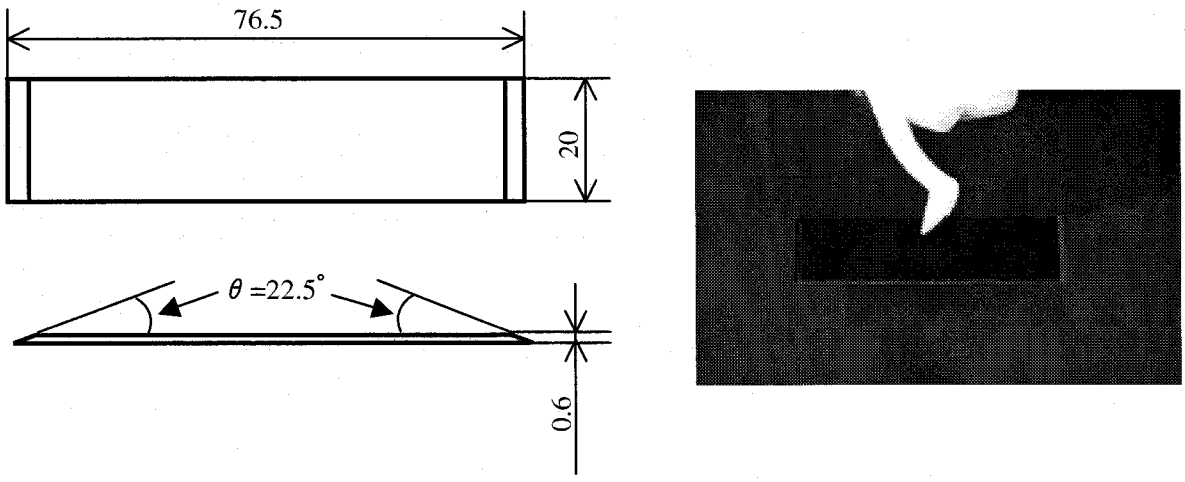


図 2-14　　製作した FTIR-ATR 用 Si プリズム

現在の光学系では、試料室内を通過する赤外線は平行光ではないため多少誤差を含むものの、片方の端面の直下から赤外線を入射すると、上下面で合わせて 120 回程度全反射した後、もう片側の端面から出射することになる。また Si プリズムは、試料室内部の支持台の上に置くことになるが、その支持台には Si プリズムの大きさに合わせた溝が彫ってあるため、得られる赤外スペクトルの形状等がプリズムの置き方に依存することがない。

したがって、上記に示すような Si プリズムを直接洗浄処理することによって得られる赤外スペクトルを定量性を含めて評価できるため、ウエハ最表面での結合種や原子構造を議論することが可能となった。

2.5 第一原理分子動力学に基づく電子状態のシミュレーション方法

前節までに述べた実験的な手法を用いて、材料表面の原子構造や電子状態に関する様々な情報を得ることができる。しかし、得られた実験結果を解釈する上で理論計算からの支援は不可欠である。例えばSTMを用いてある原子スケールの像を得た場合、その像は幾何学的な原子位置そのものではなく、原子がある幾何学的な配置をとった時の電子状態を反映したものであることはよく知られている。したがって、STM像から表面原子構造を厳密に考察する際には、シミュレーションから求める状態密度分布を併用する必要がある。また、ある洗浄プロセス後に得られたウエハ表面原子構造の形成メカニズムを理解することは、洗浄プロセスそのものを評価する上で重要である。このような固液反応素過程を実験により観察することは困難であるが、計算機シミュレーションにより再現することは可能である。そこで本研究では、Si(001)ウエハ表面を評価する一つの手法として、第一原理による分子動力学シミュレーションを用いることを試みた。第一原理計算とは、計算対象となる物質の原子の種類、属性のみを計算の入力とし、それ以外はなんら経験的なパラメータを含むことなく、設定された原子系における電子状態を量子力学に基づき求めることができる手法である。しかし、結晶は膨大な数の原子の集まりであり、各原子が数個から数十個の電子を持つような系であるから、これを完全に扱うことはもともと不可能である。そこで、次項以下では、第一原理シミュレーションを行なう上で基本となる密度汎関数理論、ブロッホの定理、スーパーセル法等を解説する。

2.5.1 密度汎関数理論

電子の振る舞いは、量子力学において記述されるが、その粒子のエネルギー、位置、運動量は次式で示されるシュレディンガーの方程式を満足する。

$$H\psi = E\psi \tag{2-8}$$

ここに、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V \qquad (\hbar = \frac{h}{2\pi}) \tag{2-9}$$

H; ハミルトニアン
E; エネルギー個有値
ψ; 波動関数
h; プランク定数

m; 粒子の質量
V; ポテンシャルエネルギー
Δ; ラプラシアン

(2-9)式で、ハミルトニアンは、粒子の持つエネルギーを表す。Eは観測される粒子のエネルギーで、古典力学では両者は一致するが、量子力学において、両者は異なる。観測値 Eは、Hという系を設定すると、これによって系の状態が定まり、この状態が定まることによって同時に決まるものである。ここで、この状態を表す関数が、波動関数ψである。具体的には$\psi \cdot \psi^*$が粒子の存在確率を表す。そして、(2-8)式を解くことによって、粒子のエネルギー観測値、存在確率を求めることが出来る。

ここで、ハミルトニアン H 中のポテンシャルエネルギーV は多電子系の場合、原子核との相互作用および電子間の相互作用の項から構成される。仮に断熱近似を採用して原子核が不動であるとしても、一電子問題に帰結できる電子間相互作用が無いと仮定しない限り、式（2-8）を解くことは困難である。実際にこの式が解析的に解けるのは、水素原子の場合だけで、それ以外の場合には何らかの近似を用いて数値計算を行なわなければならない。

現在行われている結晶の第一原理電子状態計算に最も広く用いられている近似法は、密度汎関数理論(Density functional theory)[37]における局所密度近似[56]である。密度汎関数理論とは、縮退のない基底状態に限って系の全エネルギーが電子密度$\rho(\boldsymbol{r})$の汎関数として一義的に記述されうるというものである。密度汎関数理論によると、ハートリー単位系において電子系の全エネルギーは、

$$E_{total} = T[\rho(\boldsymbol{r})] + \int V(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})] \qquad (2\text{-}10)$$

と表される。ここに、ハートリー単位系とは、原子の規模での物理現象の記述に適するように構成された単位系で、電子の質量（m_e=9.11×10^{-31} kg）や電子の電荷量（e=1.60×10^{-19} C）、プランク定数の 1/2π 倍（$\hbar$=1.05×10^{-34} J·s）、真空誘電率（ε_0）の逆数の 1/4π 倍（$1/(4\pi\varepsilon_0)$= 9.01×10^{9} F^{-1}·m）が基本量とされている。また、右辺の第一項目は運動エネルギーを、第二項目は原子核やイオンなどが電子に及ぼすポテンシャルを、第三項目は電子間の相互作用を、第四項目は電子間に働くクーロン斥力の量子効果である交換・相関項をそれぞれ意味する。このままでは、交換相関項 $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$の部分は$\rho(\boldsymbol{r})$の汎関数であることを示しているだけなので取り扱いが難しい。そこで、

$$E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]=\int \varepsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))\times\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2-11}$$

と仮定する。これは、空間各点での $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$がその点の電子密度$\rho(\boldsymbol{r})$の値だけで決まることを意味しており、汎関数的な取り扱いよりも容易になる。これを、局所密度近似(Local density approximation)と呼ぶ[56]。さらに、$\varphi_i(\boldsymbol{r})$を波動関数として、

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2,\quad T[\rho(\boldsymbol{r})]=\sum_i\int\psi_i^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{1}{2}\Delta\right)\psi_i^*(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2-12}$$

であることを考慮すると、

$$\begin{aligned}E_{total}=&\sum_i\int\psi_i^*(\boldsymbol{r})(-\frac{1}{2}\Delta)\psi_i(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}+\sum_i\int\psi_i^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&+\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'+\int\varepsilon(\rho(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{2-13}$$

と表される。

与えられた原子配置に対して最も安定に実現される電子状態は、(2-13)式の全エネルギーが最低になる状態である。電子数一定の条件の下で、全エネルギーを電子の波動関数$\varphi_i(\boldsymbol{r})$について最小化すると、電子状態を決定する一電子シュレディンガー方程式（Kohn-Sham方程式と呼ばれる）が導き出せる。

$$H\psi_i(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2-14}$$

$$H=-\frac{1}{2}\Delta+V(\boldsymbol{r})+\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'+\mu_{xc}(\boldsymbol{r}) \tag{2-15}$$

この固有値問題となるKohn-Sham方程式(2-14),(2-15)式を解くことによって、電子のエネルギー（固有値）と波動関数（固有関数）を得ることができる。

2.5.2 擬ポテンシャル

物質の性質のほとんどは、物質を構成する原子の最外殻軌道にある価電子の挙動によっ

て支配されている。この価電子の波動関数を求めるためには、価電子系だけを記述する有効ポテンシャルを導入するのが便利である。なぜなら、内殻電子から価電子までのすべての電子状態を求めるかわりに、原子核と内殻電子を一体化した有効ポテンシャルを導入し、価電子の状態のみを求める方が数値計算上はるかに有利だからである。イオンコア（原子核＋内殻電子）の外側領域での価電子の波動関数を正確に記述する有効ポテンシャルを擬ポテンシャルという。また、この方法で求められた価電子の波動関数を擬波動関数という。

従来まで用いられていた擬ポテンシャルは、なんらかの実験データに基づいて経験的に求められたものであり、バルクの諸性質を求めるには大きな成功を収めたものの、表面もしくは不純物を含む系に於いては無力であった。また従来型の擬波動関数は、そのノルム（$\int|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r}$）が真の波動関数とは一致せず、内殻領域で正しい電荷密度が与えられないという不都合を招き、それにより原子核近傍にある電子が周囲に及ぼす静電場が正しく求まらない、などといった弊害を併せ持っていた。本研究で採用しているノルム保存型擬ポテンシャル [57]では、このような従来型の経験的擬ポテンシャルの性質は改善され、孤立原子に対して決められるその原子固有の擬ポテンシャルを様々な凝集体において使うことが可能となった。

2.5.3 ブロッホの定理

結晶中の電子を取り扱う場合、一電子近似を用い、結晶内のポテンシャルが $\boldsymbol{R}$ の周期を持つ周期ポテンシャルであるとして仮定し、電子のエネルギー状態を求める方法が一般的である。今、三次元結晶においてポテンシャルエネルギーが、xyz 方向にそれぞれ L_x,L_y,L_z の周期を持つと仮定する。はじめに、ポテンシャルエネルギーの x 方向の周期に注目すると、$\boldsymbol{R}=(L_x,0,0)$として

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{2-16}$$

と表すことができる。ここに、$\boldsymbol{R}$ は並進対称ベクトルと呼ばれるものである。また、電子の波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$がポテンシャルと同じ周期をもつことは容易に想像できる。すなわち波動関数は、

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r}) \tag{2-17}$$

$$u_k(\boldsymbol{r}) = u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{2-18}$$

の形に表せる。式(2-18)から分かるように、$u_k(\boldsymbol{r})$は $V(\boldsymbol{r})$と同じ周期性を持つ関数である。す

なわち(2-17)と(2-18)の二式は、電子の波動関数が周期関数で変調を受けた平面波を解として持つことを示す。ここからさらに、周期的境界条件を設定する。x 方向の周期ポテンシャルが N_x 回繰り返されたものが x 方向の系の大きさであるとして、次のような周期的境界条件を設定する。

$$\psi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{p})=\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{2-19}$$

ただし、$\boldsymbol{p}=(N_xL_x,0,0)$とする。式(2-17)、(2-18)、(2-19)を合わせて考えると、波動関数の波数ベクトルである $\boldsymbol{k}=(k_x,k_y,k_z)$のうち、その x 成分に制限が生じる。すなわち、$n_x$ を整数として、

$$k_x=\frac{2\pi}{N_xL_x}n_x \tag{2-20}$$

となる。

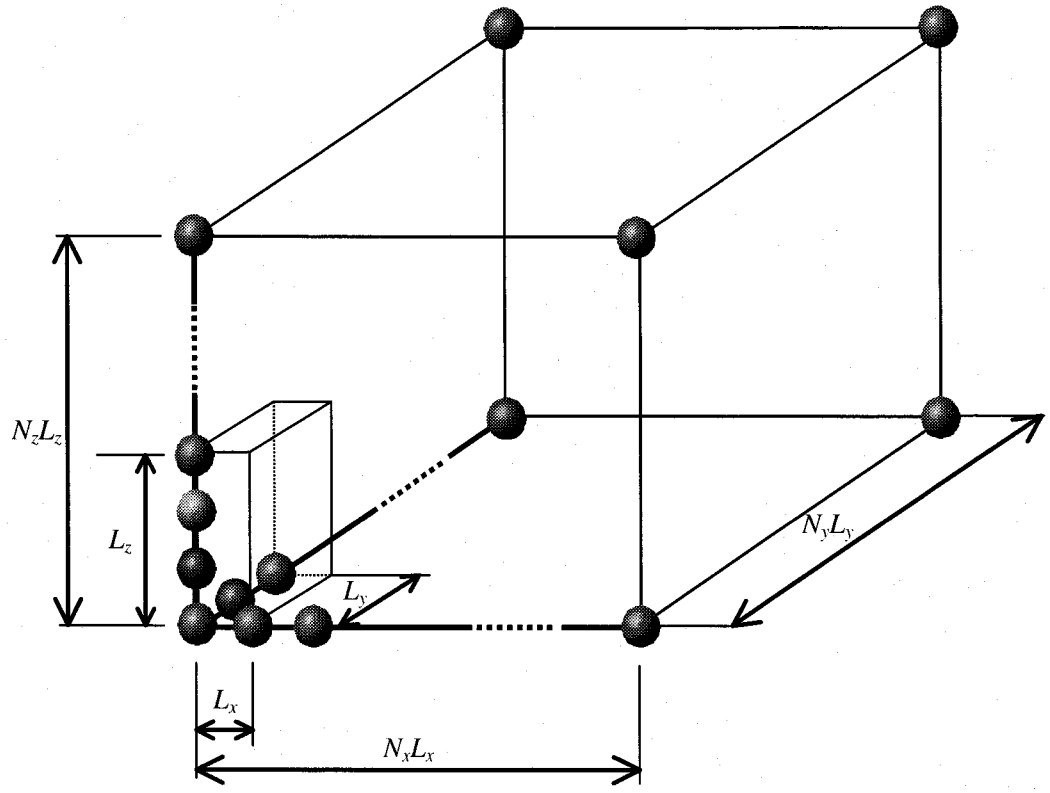


図 2-15　ブロッホの定理における周期ポテンシャル

同様にして、ポテンシャルエネルギーがyおよびz方向にそれぞれL_y,L_zの周期を持ち、なおかつyおよびz方向の系の大きさをそれぞれN_yL_y、N_zL_zであると考えると、波数ベクトル$\boldsymbol{k}$は次のような形で表すことができる。

$$\boldsymbol{k}=\left(\frac{2\pi}{N_xL_x}n_x,\frac{2\pi}{N_yL_y}n_y,\frac{2\pi}{N_zL_z}n_z\right) \tag{2-21}$$

ここに、n_x、n_y、n_zは整数である。これより、周期ポテンシャルが存在する系において電子の波動関数のとりうる波数はとびとびの値を取ることが分かるが、N_x,N_y,N_zが非常に大きな系を仮定する場合は、$\boldsymbol{k}$はほぼ連続的な値を取ることになる。この$\boldsymbol{k}$をブロッホの波数ベクトルと呼ぶ。また、この波数ベクトル$\boldsymbol{k}$の各成分は、それぞれ$2\pi/L_x$、$2\pi/L_y$、$2\pi/L_z$の整数倍だけの任意性がある。そこで、式（2-21）で示した波数ベクトルのそれぞれの成分は[-∞,+∞]まで変化しうるが、すべての範囲を考慮する必要はなく、第一ブリリアン域と呼ばれる波数域のみを考えれば十分である。

2.5.4 平面波基底

本研究では、Kohn-Sham 方程式(2-14),(2-15)式を解くにあたり、上述したブロッホの定理を用い、波動関数を展開するための基底関数として平面波を採用した。すなわち、周期ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$と同じ周期性を持つ関数である $u_k(\boldsymbol{r})$も平面波で展開することにより、電子の波動関数である$\psi_k(\boldsymbol{r})$を平面波による重ね合わせで表現することにした。

ここに、$u_k(\boldsymbol{r})$を展開するために用いる平面波の個数により、周期関数である $u_k(\boldsymbol{r})$の近似の精度が決定される。すなわち、用いる平面波の数が多ければ、$u_k(\boldsymbol{r})$を正確に表現できることに対して、数が少なければ $u_k(\boldsymbol{r})$を粗く近似することしかできなくなり、計算で得られる固有値ε_iや固有関数φ_iに含まれる誤差が大きくなる。そこで、シミュレーションの精度を表す一つの指標として、波動関数を展開する平面波基底のうち最もエネルギーの大きい平面波に注目し、カットオフエネルギーという量を定義することにした。

たとえば、x方向にL_xの周期を持つ周期関数$u_k(x)$は

$$u_k(x)=\sum_{j=0}^{\infty}\tilde{C}_k^{(j)}\exp(iG_jx),\qquad G_j=\frac{2\pi}{L_x}n_j\quad(n_j=\pm j) \tag{2-22}$$

と表すことができるが、実際のシミュレーションでは n_j を無限個用意することはできないので、ある有限個の平面波を用いて$u_k(x)$を近似することになる。この時の最大の波数を

$$G_{x\max} = \frac{2\pi}{L_x} n_{x\max} \tag{2-23}$$

と名付ける。同様にしてy方向、z方向もそれぞれL_y、L_zの周期を持つため、$G_{y\max}$と$G_{z\max}$を定義できる。ハートリー単位系の場合、波数Gを持つ平面波のエネルギーEは、$E = G^2$で表せる。そこで得られた$G_{x\max}$と$G_{y\max}$、$G_{z\max}$を利用すると、xyzのそれぞれの方向において、用いる平面波の最大のエネルギー（E_{xmax}およびE_{ymax}、E_{zmax}）を求めることができる。このエネルギーが小さいことは、周期Lに対して用いる平面波の個数nが少ないために、平面波の重ね合わせによる周期関数の近似が粗くなることを意味する。すなわち、E_{xmax}およびE_{ymax}、E_{zmax}は、それぞれの方向における計算の精度の目安となる。E_{xmax}およびE_{ymax}、E_{zmax}がお互いに異なる場合、xyz方向のそれぞれで計算の精度が異なることになるため、これらが同じ値になるように周期Lと平面波の個数nの組み合わせを調整する必要がある。また、E_{xmax}およびE_{ymax}、E_{zmax}の中で最小の値をカットオフエネルギーE_{cutoff}と呼び、シミュレーションの精度を示す一つの指標として広く利用されている。

第一原理分子動力学において平面波基底を用いる利点としては、1)スラブ構造ではあるが、x-y方向に無限に広い表面を表現することができる、2)原子に作用する力の表式が単純になる、3)FFT（高速フーリエ変換）が利用可能となって、$H\psi$の行列演算量を激減させることが出来るため、プログラム構造が簡単になる、などといった利点が挙げられる。さらに、前項で述べた擬ポテンシャルを用いると、ポテンシャルの形状や波動関数の振舞いが空間的に緩やかな関数で表わされるので、それらは数少ない平面波の重ね合わせによって精度よく記述できる。したがって、擬ポテンシャルを用いることによっても、平面波基底の使用が有効となるのである。

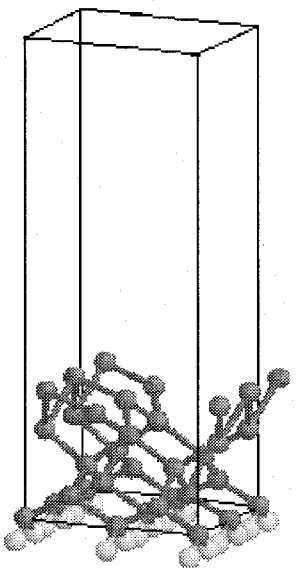


図2-16　平面波を用いた量子力学的計算に用いるスーパーセル

2.5.5　スーパーセル法

前項に述べたブロッホの定理を用いて電子の波動関数を平面波を用いて展開する場合、対象とする物質は完全結晶のような並進対称性をもつ周期系でなければならない。この事を考慮して電子のエネルギー構造を調べる方法として用いられるのがスーパーセル法である。不純物や欠陥を取り扱うスーパーセル法では、それらの周りの有限な大きさの原子群を切り出し、それを単位胞（スーパーセル）とした仮想的な結晶を考える。不純物・欠陥がそれぞれのスーパーセル内でまったく同じ幾何学的配置を取るようにしておけば、全系には並進対称性があり、通常のバルクに対する手法が適用できる。すな

わち、スーパーセルの単位(L_x,L_y,L_z)を前項まで述べた周期ポテンシャルの単位とする。固体表面における電子状態の解析を行う場合には、表面を有限の厚さの膜で近似し、その膜を適当な厚さの真空層で挟んで積み重ねたスラブ構造に対して計算を行うことになる。材料表面を表現するためのスーパーセルの一例を、図 2-16 に示す。

本手法では、上に示したようなスーパーセルを X,Y,Z 方向に重ねあわせたような系において計算を行なっていることになる。また、最下層の原子のダングリングボンドは、直下のスーパーセル内の最表面原子との反応性を防ぐために常に水素原子で終端化されている。

2.6 結言

本章では、半導体産業における代表的な表面である、Si(001)洗浄表面の作製方法を紹介すると共に、その表面の評価・解析方法を示した。これらの手法を用いることにより、洗浄後のシリコン表面の構造や電子状態を、物質を構成する最小単位である原子のレベルで調べることが可能となる。

第 3 章

希 HF 洗浄後の Si(001)ウエハ表面の原子構造

3.1 緒言

様々なデバイス製造工程においてその歩留まりを向上させるためには、基板となるシリコンウエハ表面上に有機物や微粒子、金属、酸化物等の不純物が存在しないことが必要不可欠である。W. Kern が開発した RCA 洗浄[1),2)]は、これらの吸着不純物をほぼ完全に除去することが可能であるため、今日の半導体産業では最も基本的な技術の一つとなっている。特に、清浄な化学酸化膜に覆われたシリコンウエハを希 HF 溶液に浸す工程は、酸化膜を剥離すると共に、シリコン表面でバルクの Si 原子との結合に寄与せずに余った未結合手（ダングリングボンド）を一様に H 原子により終端化することが明らかとなっており[5),6)]、極めて重要である。H 原子により一様に終端化された表面（水素終端化表面）は化学的に不活性であるため、大気中に一時間程度放置しても酸化されることがなく、デバイス等を構築するその後のプロセスに時間的な余裕を与える。また、1000℃以上の高温の加熱により酸化膜や吸着不純物を脱離させる場合と異なり、シリコンウエハに熱的なダメージを残さない。このように今日では、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、半導体デバイスプロセスを構築するための初期表面として必要不可欠となっている。

ところが現状では、この希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の原子構造は明らかにはされていない。希 HF 溶液に浸した Si(001)表面が、低速電子線回折（LEED）では 1×1 のパターンを呈することや[16)]、赤外吸収分光測定からダイハイドライドが支配的となっていることはすでに報告されている[6)]。しかし、表面の原子構造を STM により実空間で観察した例は極めて少ない[58)~60)]。唯一 Y. Nakagawa らは、1%の希 HF 洗浄後の Si(001)ウエハを原子スケールで観察することに成功している[28)]。すなわち、<100>方向への列構造や 1×1 格子、$\left(1/\sqrt{2}\times 1/\sqrt{2}\right)R45^{\circ}$ 格子、c(2×1)超格子を電流 STM 像において観察している。しかし、原子配列が明確にされていない上に、一定電流モードでの STM 観察（トンネル電流が一定となるように z 方向のピエゾを動かしてそのピエゾの変位をモニターする手法）ではないために、ステップ高さやマイクロラフネスを評価できていない。

希 HF 洗浄によって得られた水素終端化 Si(001)ウエハ上に行われる CVD による成膜プロセス等の種々のデバイスプロセスを評価する場合、水素終端された表面 Si 原子配列と原料ガスとの反応素過程を考察することが必要となる。そのためにはまず、基板となる希 HF 洗

浄後の水素終端化 Si(001)ウエハ表面の原子構造を明らかにすることが不可欠である。そこで本章では、LEED や FTIR-ATR、STM を用いて希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の原子構造を明らかにする。また、STM により得られた原子像から表面原子構造を明らかにするために、第一原理計算により状態密度分布等をシミュレーションすることを試みた。

3.2　希 HF 洗浄後の Si(001)ウエハ表面の観察

本節では、シリコンウエハ表面の水素終端の確認手法である水滴の濡れ性による評価の説明を行った後に、LEED および FTIR-ATR、STM を用いて希 HF 洗浄により作製した水素終端化 Si(001)表面の原子構造を評価する。なお、本章で使用したサンプルはすべて、CZ-P 型 Si(001)面で比抵抗は 5～40 Ω·cm である。

3.2.1　濡れ性によるシリコン表面の水素終端化の確認

2.2 節でも述べたように、希 HF 洗浄を行う前の前洗浄が不十分であると、希 HF 洗浄を行ってもウエハ表面が完全に水素終端されない。そこで、希 HF 洗浄後にシリコンウエハ表面が全域にわたって水素で終端化されているかどうかを、あらかじめ確認しておく必要がある。表面の水素終端を確認する手法としては、光電子分光法により酸素や炭素のピークをモニターする方法や、赤外吸収分光法により Si-H の伸縮振動の強度を調べる方法等が存在するが、その都度装置内にセットする必要があり、また試料形状等も分析器側からの制限を受ける。そこで、毎回の洗浄後に行える簡便で正確な手法として、シリコンウエハ表面への水滴の濡れ性を調べることにした。

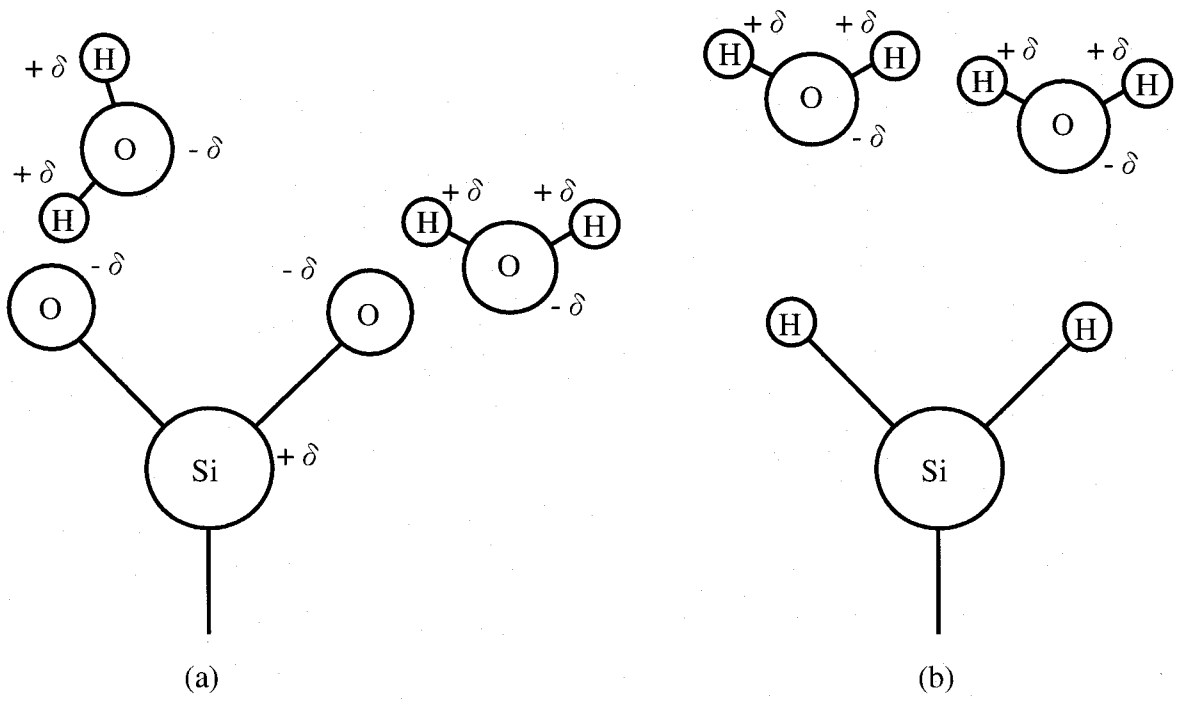


図 3-1　Si-O 結合および Si-H 結合への水分子吸着の模式図

Si、O、H の電気陰性度はそれぞれ 1.8、3.5、2.1 であるため、Si-O 結合が形成されると電子は O 原子側に偏ることになる（図 3-1(a)参照）。したがって、例えば酸化膜（SiO_2）がシリコンウエハ表面に存在する場合には、$+\delta$ の極性を持つ Si 原子と $-\delta$ の極性を持つ O 原子が混在することになる。一方、水分子（H_2O）も O-H 結合の間で H 原子が $+\delta$ 側に、O 原子が $-\delta$ 側に分極していることが知られている。ここで、SiO_2 の付着したシリコンウエハが水と接したときには、SiO_2 側の Si 原子（$+\delta$）と H_2O 分子側の O 原子（$-\delta$）、および SiO_2 側の O 原子（$-\delta$）と H_2O 分子側の H 原子（$+\delta$）とがクーロン力により引き付けあい、ウエハ表面は水をはじかない（濡れ性がよい）ことになる。それに対して Si-H 結合が形成された場合には、電気陰性度の差が Si-O 結合における Si 原子と O 原子との場合に比べて小さいために、分極の度合いは Si-O 結合の場合に比べて小さい。したがって、水素終端されたシリコンウエハ表面が水と接しても、極性を持った水分子が Si-H 結合と容易に結合することができず、その結果ウエハ表面が水をはじく（濡れ性が悪い）ことになる。そこで、ウエハ表面における水素終端の完全性を評価する手段として、シリコンウエハ上に水滴を落として、ウエハ面となす接触角を測定する方法が他者により提唱されている [61]。すなわち、完全に表面が水素で終端されている場合には、ウエハ表面ができるだけ水滴をはじこうとするために接触角が大きくなるのに対して、汚染や酸化により水素終端が不完全であると、接触角が小さくなる。S. Verhaverbeke らは、光電子分光測定を用いることにより、接触角と水素終端表面における酸素の存在比率との関係を図 3-2 のように報告している [61]。これによると、接触角が 70 度程度であれば、表面はほぼ完全に水素で終端化されていると考えてよいと言える。本方法は、非常に簡便ながら洗浄プロセスの評価を正確に行うことができるという利点を持つ。

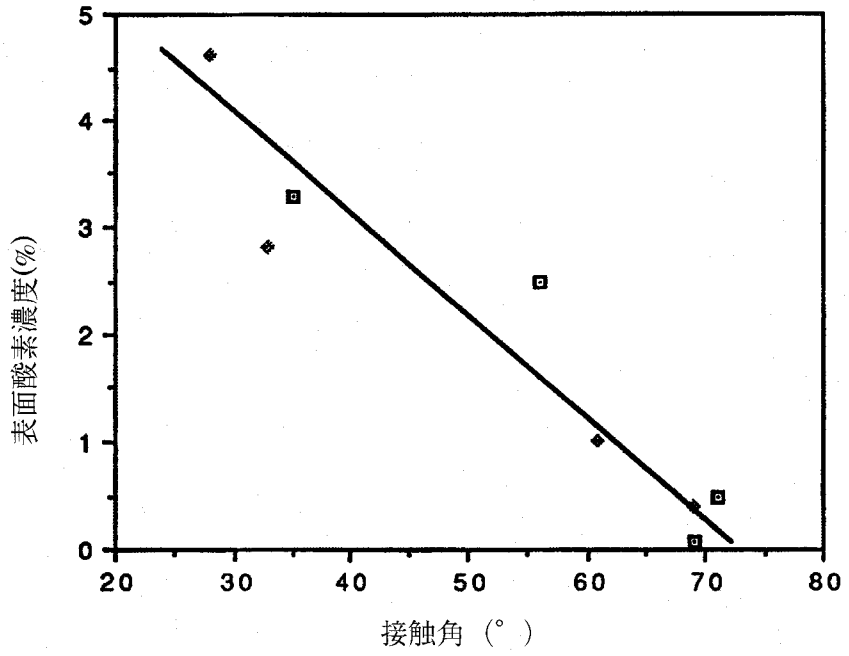


図 3-2　水素終端化シリコン表面と水滴との接触角と表面酸素濃度との関係

そこで、2.2 節で述べた洗浄手順を評価する意味で、洗浄処理終了後の水素終端化 Si(001) 表面の水滴に対する濡れ性を調べてみた。図 3-3 に、希 HF（0.1 %）洗浄終了後のシリコン表面に水滴を落とし、横から写真撮影した際に得られる代表的な結果を示す。前洗浄には、2.2.2 項で述べた UCT 洗浄の第 1～第 3 工程を採用した。また本章は、希 HF 洗浄後のシリコン表面の評価を行うことが目的であるため、UCT 洗浄において本来、希 HF 洗浄後に行われる予定の超純水リンスは施さなかった。載せた水滴の体積は約 30 μm^3 である。また、このときのウエハと水滴とがなす角度（接触角）は約 75 度であった。参考までに、自然酸化膜付きシリコンウエハ上に水滴を落としたときの結果を図 3-4 に示す。

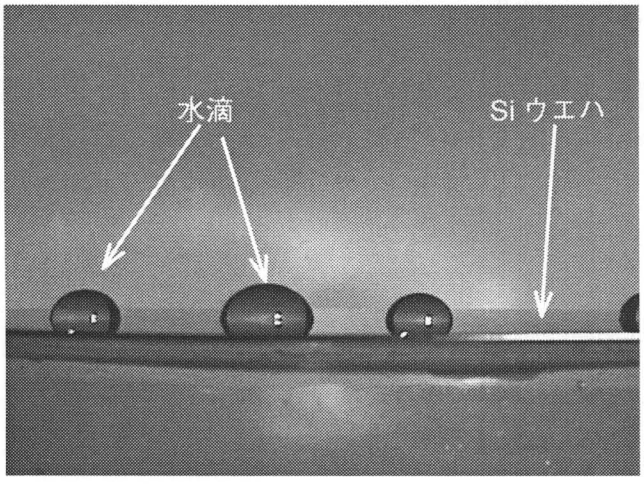


図 3-3　希 HF 洗浄直後の水素終端化 Si(001)終端化表面と水滴との濡れ性の実験結果

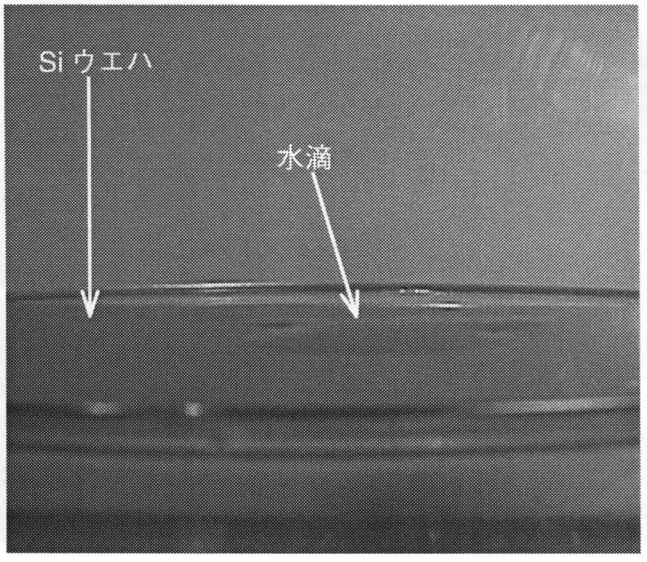


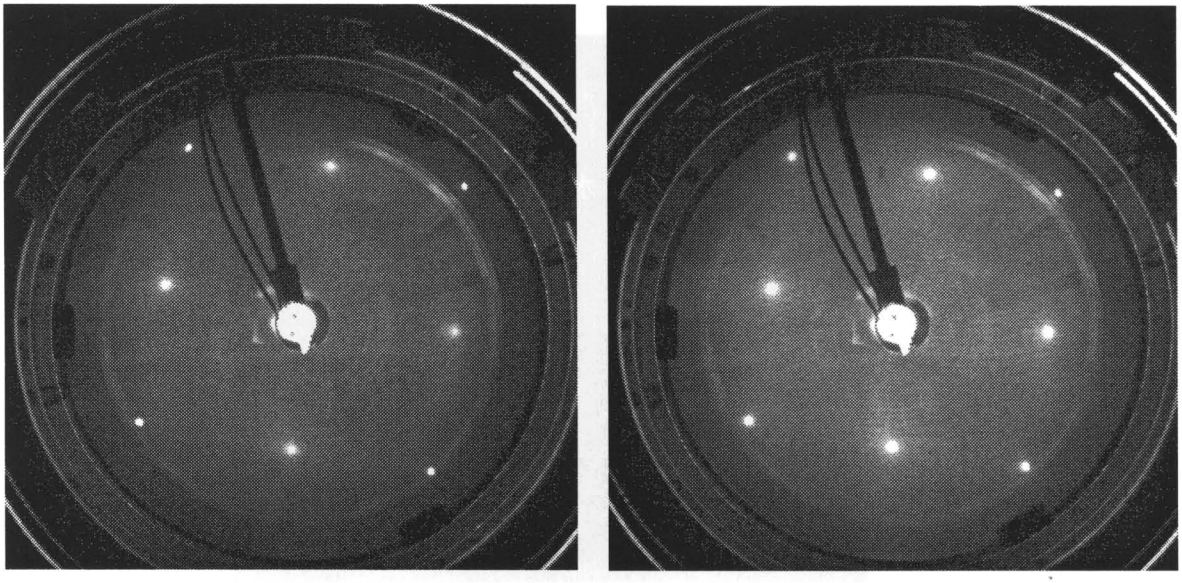
図 3-4　自然酸化膜の付着したシリコンウエハ表面と水滴との濡れ性の実験結果

図 3-4 に示すように、自然酸化膜のあるウエハにおける濡れ角は、測定が困難であるくらいに小さく、図 3-3 との違いは明らかである。図 3-3 における濡れ角が 75 度程度あることと、図 3-2 とを比較すれば、希 HF 洗浄後の水素終端化表面は全面で水素終端化が達成されていると考えてよいと思われる。また、希 HF 洗浄前の前洗浄を 2.2.1 項で述べた RCA 洗浄の一部である硫酸＋過酸化水素水洗浄（SPM 洗浄）とした場合も、同様の結果が得られた。

3.2.2 LEED 観察および FTIR-ATR 測定結果

まず、希 HF 洗浄後の Si ウエハを LEED 観察することを試みた。ただし、前洗浄には RCA 洗浄の一部である硫酸+過酸化水素水洗浄（SPM 洗浄）を利用した以下の手順に従った。

(1) 硫酸（97 wt%）＋過酸化水素水（30 wt%）=4:1（体積比）の
溶液中に 10 分間浸す。
↓
(2) 10 分間の超純水リンス
↓
(3) 0.5 wt%の希 HF 溶液に 1 分間浸す。
↓
(4) (1)~(3)の工程をもう一度繰り返す。



(a) (b)

図 3-5 希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の LEED 観察結果
（(a) 電子線の入射エネルギーが(a) 60 eV、(b) 65 eV ）

洗浄を終えたシリコンウエハは 15 分以内に真空チャンバーに導入した。図 3-5 に、この時得られる代表的な LEED 観察結果を示す。電子線の入射エネルギーは、(a)および(b)図でそれぞれ 60eV、65eV と設定しており、この時、弾性散乱電子の脱出深さは 3~4 原子層である。いずれの図も 4 回対称のスポットが観察されており、Si(001)単結晶表面の特徴が現れている。しかし、表面の再構成を意味するスポットやストリーク等は観察されなかった。これらのことから希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、Si 単結晶を(001)の面方位で切断した際に現れる 1×1 の構造（図 3-6 参照）を残していることが予想できる。

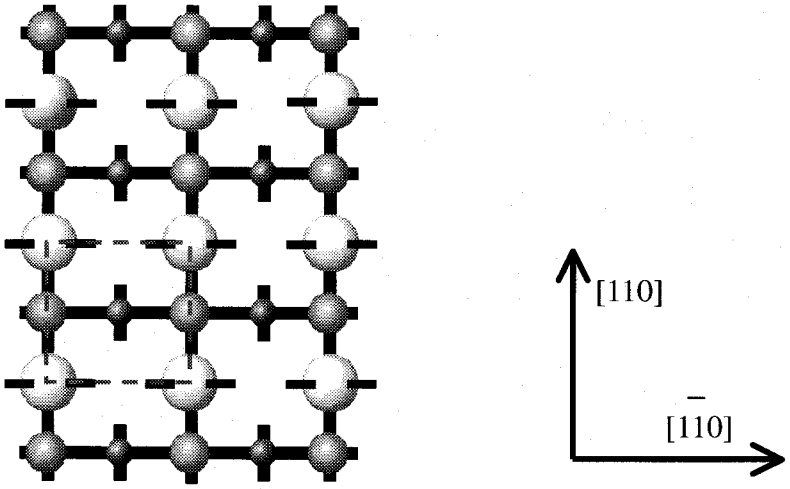


図 3-6　LEED パターンから想像できる希 HF 洗浄後の Si(001)表面の想像図

（、、はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子を表す。）

図中で、最表面 Si 原子が構成する 1×1 の単位胞を点線で示しておく。

次に、この表面を FTIR-ATR で観察したときの結果を図 3-7 に示す。測定には、2.4.3 で述べた Si プリズムを用いる手法を採用した。希 HF 洗浄直前の硫酸＋過酸化水素水洗浄を終えた清浄な化学酸化膜が存在する Si プリズムでリファレンススペクトルを得た後、希 HF 洗浄を行いサンプルスペクトルを測定した。図 3-7 は、リファレンススペクトルとサンプルスペクトルの比を示したものであり、2050～2170 cm^{-1} にかけて吸収ピークが存在することが分かる。他者の測定結果から、この波数域には Si-H の伸縮振動に関係する吸収モードが存在することが報告されており、それらを図 3-7 に書き加えておく [62),63)]。点線で表示されている波数は、Si 原子の 4 本の結合手のうち 3 本がバルクの Si 原子と結合し、残りの 1 本のボンドが水素原子と結合したモノハイドライドにおける Si-H 伸縮振動に対応すると考えられている。それに対して破線で表示されている波数は、Si 原子の 4 本の結合手のうち 2

本がバルクの Si 原子と結合し、残りの 2 本がそれぞれ水素原子と結合したダイハイドライドにおける Si-H 伸縮振動を意味する。これらを基にして図 3-7 のスペクトルを見ると、ダイハイドライド領域、およびモノハイドライド領域に大きな吸収があることが明らかである。ただし、ピーク面積を考慮するとこの表面がダイハイドライドが支配的であることが容易に想像できる。また、他の波数域においてシリコンウエハの酸化に関連したような吸収ピークは一切現れなかったため、希 HF 洗浄後の表面が完全に水素で終端化されていることは間違いないと考えている。

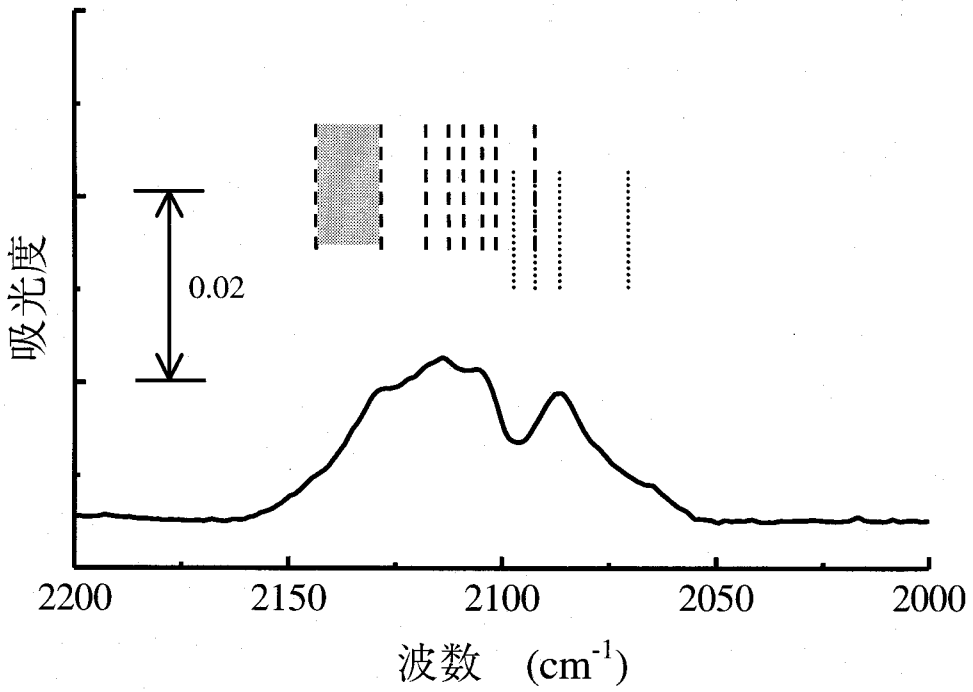


図 3-7　希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)ウエハの FTIR-ATR 観察結果
（破線：他者により報告されているダイハイドライドの伸縮振動の振動数
点線：　〃　モノハイドライドの伸縮振動の振動数）

ここで、図 3-6 で示した 1×1 構造が形成されているとすると、最表面の Si 原子は 2 本のダングリングボンドを持つ。したがって、このダングリングボンドのそれぞれに水素原子が結合すれば、ダイハイドライドが 1×1 に配列した水素終端化表面が創出されることになる。図 3-7 の FTIR-ATR 測定結果は、このような 1×1 ダイハイドライド構造を示唆していると解釈することができるが、それだけでは説明できない特徴が吸収スペクトル中にいくつか存在する。まず第一に、モノハイドライドのピークが存在することである。先述したように、理想的な 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていれば、モノハイドライドが現

れることはない。ところが図 3-7 のスペクトル中には、明瞭なモノハイドライドのピークが現れており、この表面が理想的な 1×1 ダイハイドライド構造ではないことを予想させる。第二に、ダイハイドライド・モノハイドライド領域共にピークがブロードであるという点が挙げられる。Si(111)ウエハにおいて、pH を 9～10 に調整した HF 溶液（BHF 溶液）で処理して一様なモノハイドライド表面を作製した場合[15]等では、ピークの半値幅が 0.95 cm^{-1} となるような鋭い吸収ピークが得られることが報告されており、これらと比較しても下図は幅の広いスペクトルとなっている。ある結合種によって吸収される赤外光の振動数は、結合に関与する二つの原子からだけではなく、その結合種が存在する周囲の原子構造からも影響を受ける。これらを考慮すると、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の原子構造は、平坦なテラスが一様に広がった理想的な 1×1 ダイハイドライド構造ではないことが予想できる。

ちなみに前洗浄手順を、硫酸＋過酸化水素水洗浄から、オゾン水等を用いる 2.2.2 項で述べた UCT 洗浄の第 1～第 3 工程に変更しても、最後に希 HF 洗浄を行う限りほぼ同様の FTIR-ATR スペクトルが得られた。その結果を、図 3-8 に示す。ピークの形状および大きさは、図 3-7 のスペクトルとほぼ同じであるため、前洗浄を変化させた場合でも、希 HF 洗浄によって得られる最終的な表面構造は同じであると考えている。また図 3-8 は、図 3-7 の結果に比べてスペクトルに細かい周期のノイズが多いが、これは図 3-8 の測定時に Si プリズム内に入射する赤外線の光量が、図 3-7 の測定時に比べて少なく、S/N 比が悪くなったためであり、表面状態そのものに起因するとは考えていない。

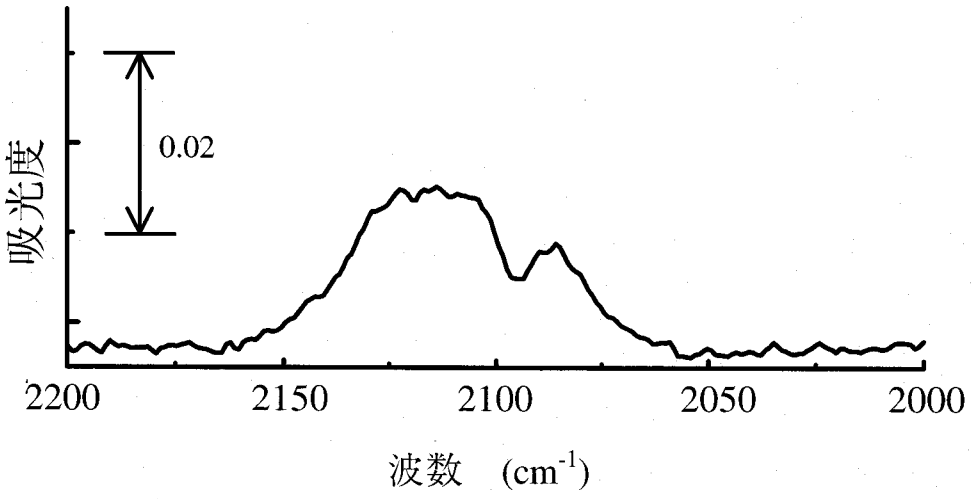


図 3-8　前洗浄に UCT 洗浄工程を用いたときの FTIR-ATR 測定結果

3.2.3　STM による表面原子構造観察

次に、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果について述べる。STM 観察を行うためのチップの材質として、一般的には剛性や化学的な活性度の観点から W や Pt-Ir、Au が用いられている。この中で、剛性という点では W が一番適しているが、H 原子は W 表面上に吸着することが報告されている [64]。今回のように、水素原子で覆われている表面を W チップで走査させた時に、水素原子が W チップ先端に吸着・結合することが頻繁に起こると、その度にチップ先端の電子状態やトンネル条件が変化することが予想できる。そのため、本章におけるこれ以後の STM 観察には、すべて Pt-Ir チップを用いている。まず、図 3-9 に 100×100 nm^2 という広範囲の STM 像を示す。

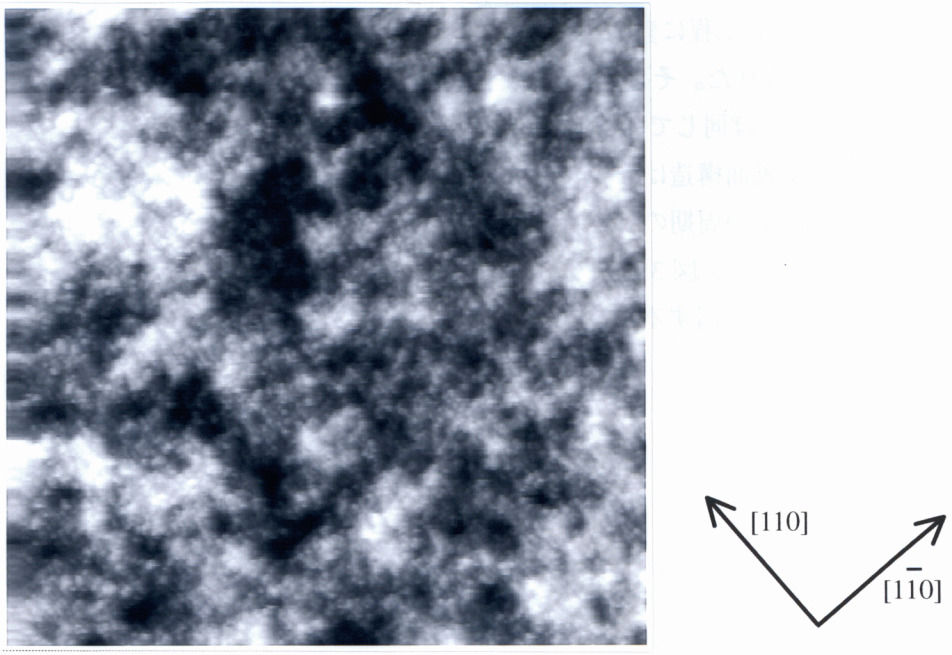


図 3-9　希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：100×100 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA
P-V: 1.88 nm、RMS: 0.26 nm）

この STM 像において、面粗さの指標となる最大高さ（maximum height of irregularities; P-V 値）は 1.88 nm であり、自乗平均平方根粗さ(root mean square roughness; RMS 値)は、0.26 nm であった。Si(001)結晶表面において、単原子ステップの高さは約 0.14nm であるため、図 3-9 で示される表面が約 13 層分の凹凸を持つことがわかる。しかし、図中に結晶方位が付記されているものの、STM 像中には結晶方位を反映したような構造は見当たらない。

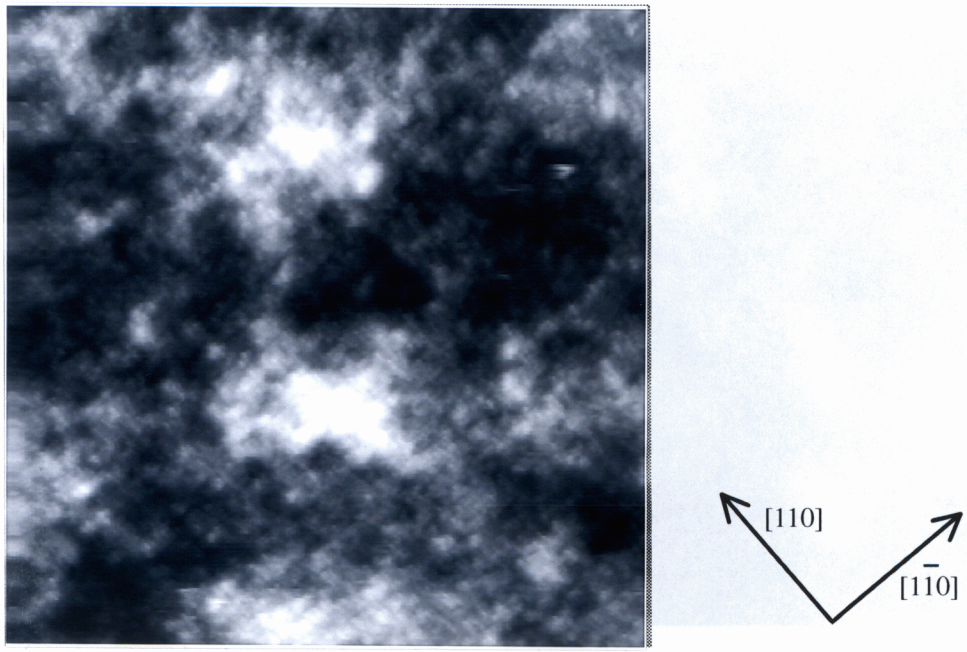


図 3-10　希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：60×60 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA
P-V: 1.62 nm、RMS: 0.24 nm）

すなわちこの図 3-9 からは、LEED や FTIR-ATR 測定によって予想した 1×1 ダイハイドライド構造が形成されているとは考えにくく、アモルファス状態を呈しているように見える。

この傾向は、図 3-10 のように走査範囲を 60×60 nm^2 と狭め、拡大した STM 観察を行った場合にも見られる。図 3-10 では走査範囲が狭くなったために、図 3-9 に比べて P-V 値、RMS 値とも少しずつ小さくなっているが、全面にわたって凹凸が大きく Si(001)表面の結晶方位を反映したような構造は確認できない[65]。

ところが、この表面をさらに拡大して STM 観察すると状況が大きく変化する。図 3-11 に走査範囲を 20×20 nm^2 に狭めたときの STM 観察結果を示す。この STM 像は、図 3-10 の中央上付近を拡大して観察した像である。この STM 像では、前述した図 3-9 や図 3-10 とは大きく異なり、全面で原子像に対応する粒状の輝点がびっしりと観察されていることが分かる。またある一つの輝点に注目すると、その周辺には同じ高さで観察されている輝点が幾つか存在する。これは、粒状の輝点がテラスを構成していることを意味する。言い換えると、図 3-11 の表面は小さいテラスが積み重なって形成されていることが明らかである。また、上下のテラス領域との境界には段差が存在するが、そのステップ端はほとんどの場合<110>方向を向いていることも分かる。図 3-11 から、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は凹凸が激しいが、テラス領域とステップから成っていることが想像できる。

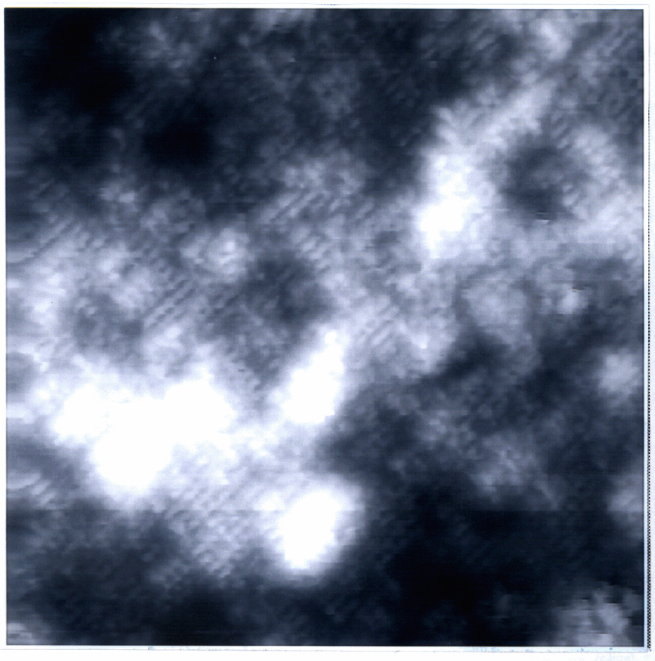


図 3-11　希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：20×20 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA
P-V: 1.26 nm、RMS: 0.19 nm）

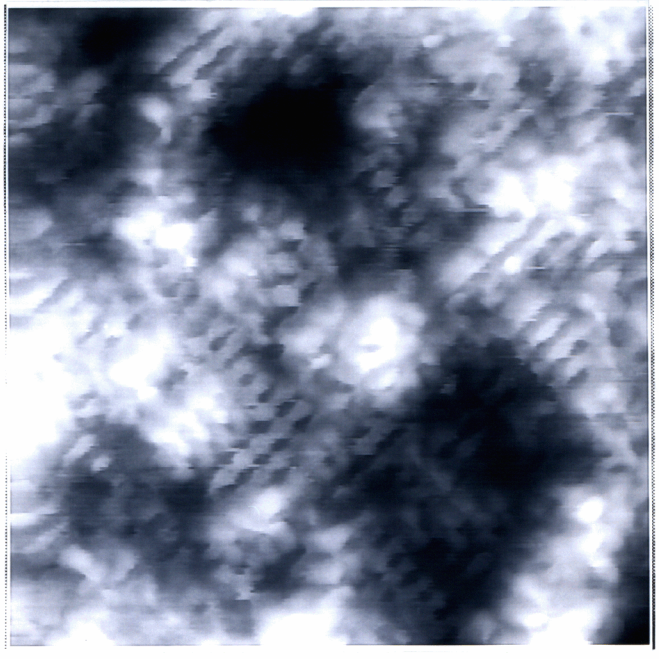
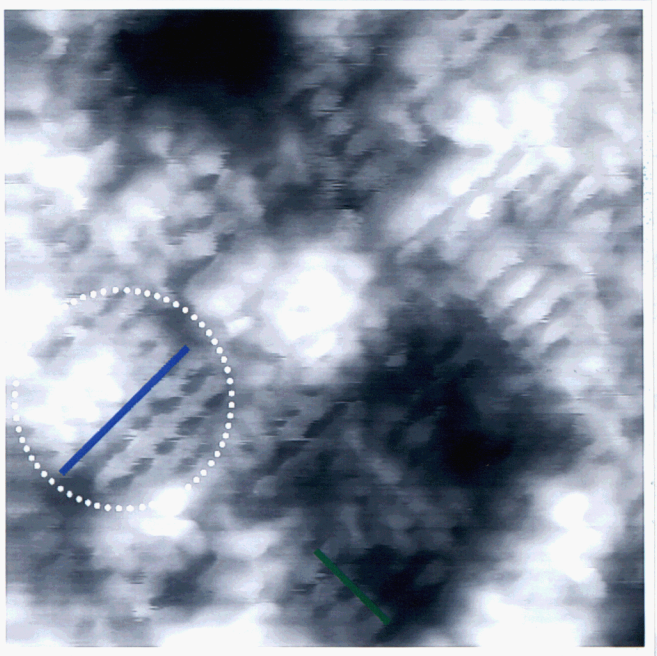
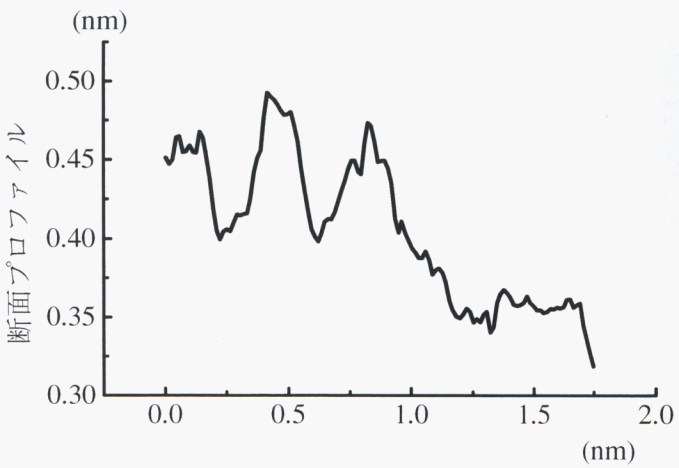


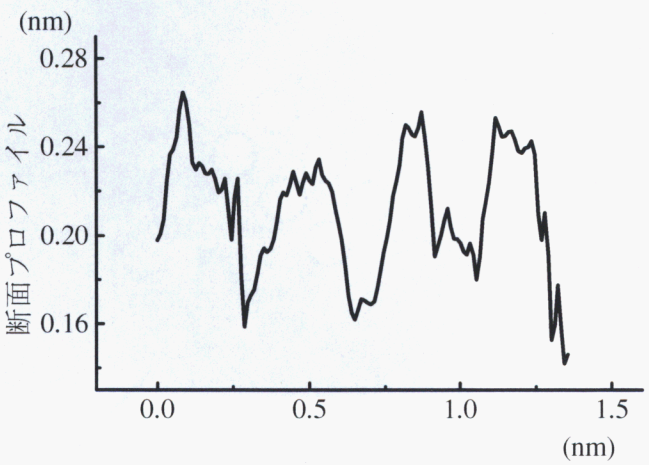
図 3-12　希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：9.86×9.86 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA
P-V: 0.632 nm、RMS: 0.10 nm）

図 3-9～図 3-11 から分かるように、希 HF 洗浄後のシリコン表面は完全な平坦面ではない。したがって原子配列に起因するような細かい起伏は、広範囲の STM 像ではマクロスコピックな粗さに埋もれてしまう。このような粗さの大きい表面では、拡大して STM 観察することにより初めて図 3-11 で示したような原子像が確認できる [65]。





(a)　図中の水色線での断面プロファイル



(b)　図中の緑色線での断面プロファイル

図 3-13　希 HF 洗浄表面の断面プロファイル測定結果
（走査範囲：8.0×8.0 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA）

次に、テラス内部の原子構造を詳しく調べるために、図 3-11 の中央左部をさらに拡大して観察した STM 像を図 3-12 に示す。走査範囲は 9.86×9.86 nm^2 であるが、原子像が明瞭に観察されており、図 3-11 で述べたようにステップ端が<110>方向を向いているという特徴も現れている。輝点の間隔やステップ高さを調べるために、この STM 像において断面プロファイルを取った結果を図 3-13 に示す。図 3-13 の水色線および緑色線は、$[1\bar{1}0]$方向および[110]方向に配列する輝点上に引かれており、その部分の断面プロファイルを測定した結果をそれぞれ(a)と(b)に示す。これを見ると、輝点間の間隔は$[1\bar{1}0]$方向、[110]方向共に 0.35～0.38 nm となっていることが分かる。また、(a)の断面プロファイルにはステップが含まれているが、このステップ高さはおおよそ 0.13 nm であることが読み取れる。図 3-6 で示されるような Si(001)面において、第 1 層目の Si 原子間は<110>方向に配列していてその間隔は 0.38 nm であり、単原子ステップ高さは 0.14 nm である。これらを考慮すると、図 3-11 や図 3-12 の輝点は 1×1 ダイハイドライド構造を意味すると考えられる。

図 3-11 から、輝点は広範囲で観察されていることから、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、広範囲でみれば凹凸が激しいが、微視的にはテラスとステップから構成されていて、テラス内部は 1×1 ダイハイドライド構造を形成していることが結論できる。

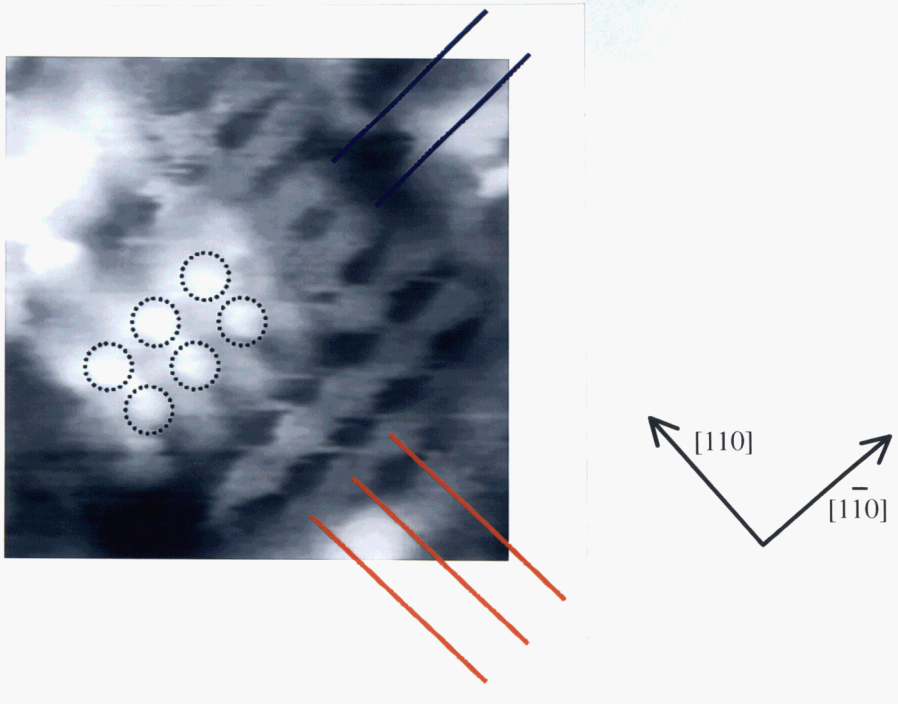


図 3-14　図 3-13 の白点線部の拡大図　　（表示範囲：3.0×3.0 nm^2）

次に、図 3-13 において特に高い分解能で観察できている点線の領域を注意深く調べることで、表面原子構造に関する情報をさらに取得できるのではないかと考えた。

図 3-14 に、その結果を示す。中央付近に観察できる上の層を構成する六つの輝点を黒い点線で示しているが、この輝点の配置と、その下の層の輝点の配置に注目する。上の層の輝点は[1$\bar{1}$0]方向から見ると、図中の青い線上に存在する下の層の輝点に重なる。ところが、上の層の輝点を[110]方向から見ると、図中の赤い線上に存在する下の層の輝点列のちょうど中間に位置することがわかる。これらの特徴は、Si(001)表面の結晶構造に由来するものであると予想できる。しかし、STM は表面構造そのものを観察しているのではなく、表面原子構造に依存した電子状態を観察しているということはよく知られている。したがって、図 3-14 だけでは Si 原子の存在位置や吸着水素の位置を確定することはできない。

そこで、次節では第一原理に基づくシミュレーションにより状態密度分布を求め、その結果と前述した LEED、FTIR-ATR 測定の結果等を比較しながら、図 3-14 で代表される希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の原子構造を具体的に決定する。

3.3　第一原理分子動力学シミュレーションによる解析

前節までに、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は凹凸が多いが、微視的にはテラスとステップから構成されており、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていることを示した。また、STM 像中の 1×1 構造を形成する輝点は、上下のテラスで特徴的な配列を取ることが示され、Si(001)表面の格子位置に由来すると予想した。そこで本節では、Si(001)1×1 ダイハイドライド構造における STM 像のシミュレーションを行い、図 3-14 の STM 像で示される表面の原子構造を具体的に決定する。

3.3.1　Si(001)1×1 ダイハイドライド構造のシミュレーションモデル

2.5 節で述べた計算手法を用いる場合、スラブ構造の単位胞としてのスーパーセルを定める必要がある。図 3-15 に、それぞれのダイハイドライドが z 方向に対して対称に配列した、Si(001)1×1 ダイハイドライド構造を表現するためのスーパーセルを示す。ただし、<001> 方向を z 軸に設定した。この図に示すように、Si 層が格子定数の 1 倍、すなわち 5 層の原子層から成り、真空層には格子定数の 3 倍の厚みを配したスーパーセルを用いた。計算結果は、このスーパーセルを XYZ 方向に無限に積み重ねた系に対して得られる。

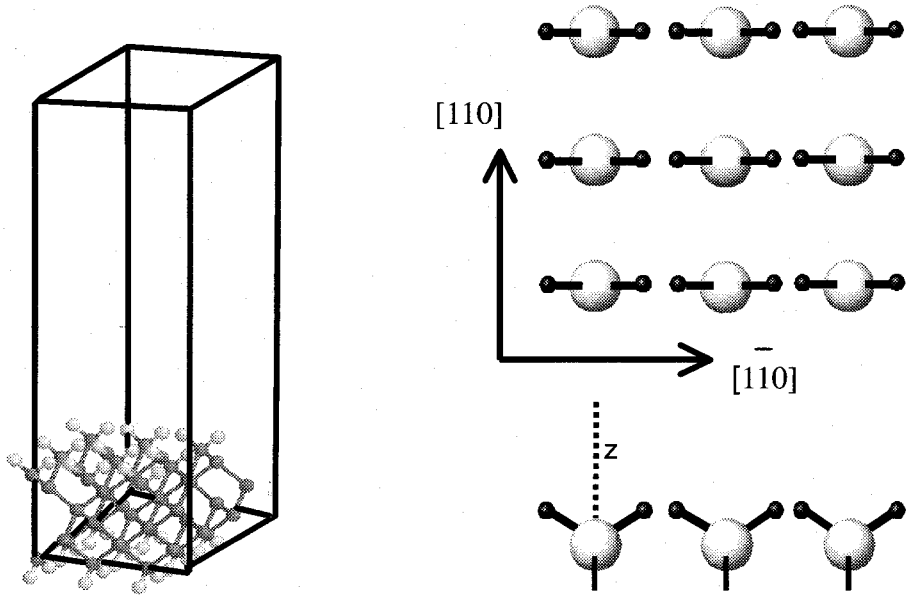


図 3-15　対称ダイハイドライドモデルを表すスーパーセル
（(a)　外観図、(b)　平面図）

ところでJ.E. Northrupは、図3-15に示した1×1ダイハイドライド構造よりも、ダイハイドライドが鉛直方向に対して傾いた方が安定であることを提案した[66]。すなわち、Si原子とH原子の電気陰性度が1.8と2.1であることから、Si-H結合においてはSi原子とH原子がそれぞれ正と負にわずかに分極する。ここに、対称な1×1ダイハイドライド構造（図3-15参照）においては、隣り合うダイハイドライドのH原子間の距離が非常に近いために、H原子間で静電的な斥力が働いてエネルギー的に不安定になる。そこで、ダイハイドライドが鉛直方向から傾くことによって、H原子間の距離が広がり、エネルギー的に安定になると提案している。これを確認するために、ダイハイドライドが同じ方向に一様に傾いた図3-16のモデル（一様傾斜ダイハイドライドモデル）も考えた。傾けるダイハイドライドの角度等、原子構造の幾何学的な初期座標はK. Tagamiらの計算結果を利用し[67]、その後に構造緩和を行って最安定構造を決定した。さらに、傾くダイハイドライドの方向が、ダイハイドライド列に垂直な行単位で交互に変化する図3-17に示すモデル（交互傾斜ダイハイドライドモデル）についてもシミュレーションを行った。電子の波動関数を展開するために用意した平面波は、X、Y、Z方向でそれぞれ32個、32個、64個であり、近似の精度を表すカットオフエネルギーは22.02 Ryであった。

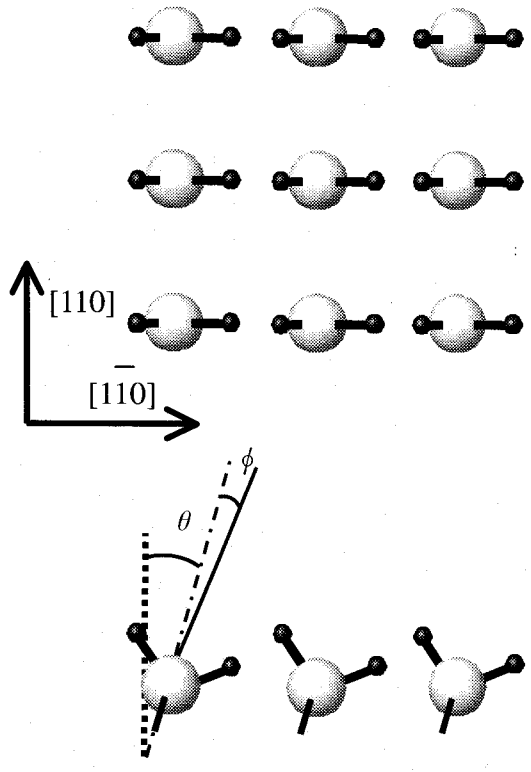


図3-16　一様傾斜ダイハイドライドモデル（構造緩和後の傾斜角度は、θ：5.6°、ϕ：5.5°）

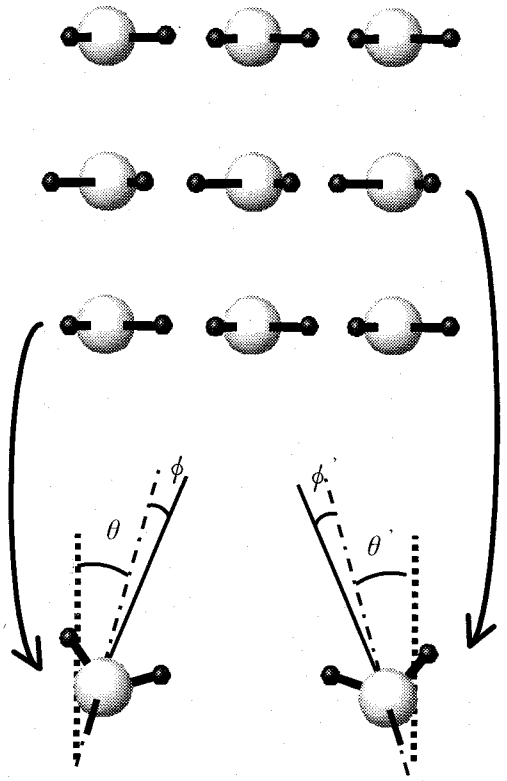


図3-17　交互傾斜ダイハイドライドモデル（構造緩和後の傾斜角度は、θ：5.6°、ϕ：5.5°、θ'：5.6°、ϕ'：5.5°）

構造緩和後の傾斜角度を図 3-16 および図 3-17 中に記載しておく。次項で、図 3-15～3-17 で示したそれぞれのスーパーセルにおける全エネルギー計算結果と、STM 像に対応する状態密度分布図をシミュレーションした結果を示す。

3.3.2 Si(001)1×1 ダイハイドライド表面の電荷密度分布

前項で示した対称および一様傾斜、交互傾斜の三つのモデルのそれぞれにおいて、構造緩和した後に求めた、スーパーセルの全エネルギー計算の結果を表 3-1 に示す。交互傾斜モデルの全エネルギーE_Tが、他の二つのモデルにおけるE_Tよりも小さいことから、エネルギー的に一番安定な構造であることが確認できる。また、対称モデルを基準に取った時の、傾斜モデルのエネルギー差（E_D）を表 3-1 中に示す。

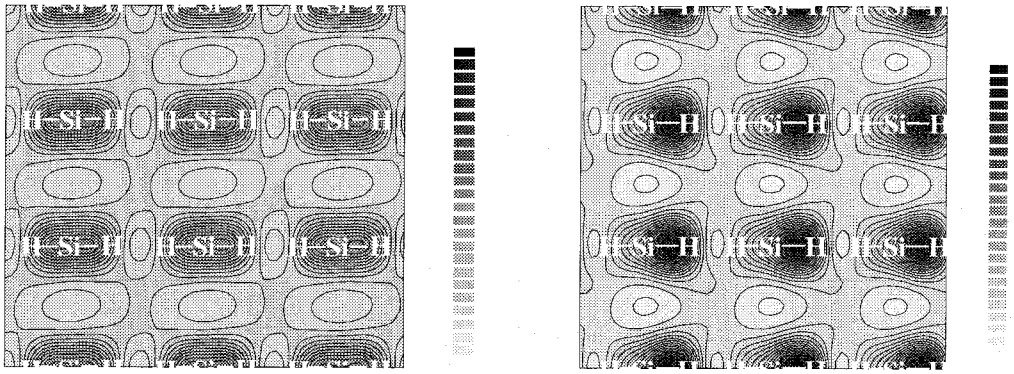
表 3-1　全エネルギー計算結果

	スーパーセルの全エネルギー（E_T）	対称モデルの全エネルギーとの差（E_D）
(1)　対称モデル	-2402.357938 eV	0 eV
(2)　一様傾斜モデル	-2402.568099 eV	-0.210161 eV
(3)　交互傾斜モデル	-2402.616003 eV	-0.258065 eV

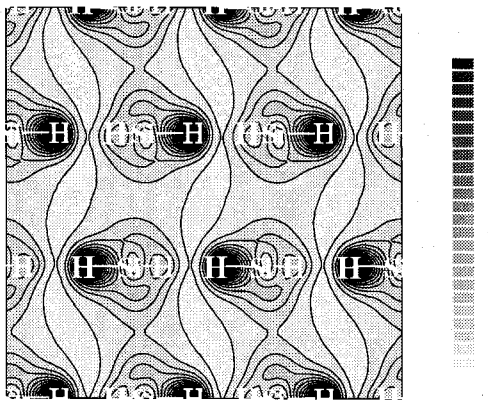
次に、三つのモデルにおける状態密度分布を図 3-18 に示す。状態密度分布とは、微小領域内においてフェルミレベルからあるエネルギー値（図 3-18 では-2 eV）までのエネルギー区間に存在する全ての状態密度を足し算し、これを空間の各位置で求めて図示したものである。図 3-18 は全て、最表面の Si 原子の中心から上方向に 0.2 nm 離れた位置で表面と平行に切断した、状態密度分布の断面図である。第 5 章でも後述するが、幾つかの仮定に基づけば、トンネル電流値はそのサイトでの試料側の状態密度の大きさに比例する。したがって図 3-18 は、サンプルバイアスを-2 V に設定し、チップを z 方向に固定したままで x-y 方向に走査した時の各点でのトンネル電流の大きさを図示した結果であると解釈できる。このような STM 像の取得方法を“一定高さモード”と呼び、3.2 節の STM 観察で用いた“一定電流モード”とは少し意味が異なる。しかし、実質的には図 3-18 が“一定電流モード”を含めた STM 像のシミュレーション結果であると解釈しても問題ないと考えている。なお、

図中ではSi原子とH原子の存在位置を記入しておく。

図3-18(a)からすぐに分かることは、STM像ではダイハイドライドの存在する位置が明るい輝点として観察されるということである。またその輝点の形は完全な円形ではなく、一つのダイハイドライド内において、2本のSi-H結合の位置を覆うような楕円形になっていることが特徴的である。さらに、ダイハイドライドが傾斜した図3-18(b)、(c)の場合は、状態密度が傾いたダイハイドライド側に偏ることも明らかである。



(a)　(b)



(c)

図3-18　状態密度分布（フェルミレベル～-2 eV）のシミュレーション結果（但し、(a)、(b)、(c)はそれぞれ対称ダイハイドライドモデルおよび一様傾斜ダイハイドライドモデル、交互傾斜ダイハイドライドモデルにおける結果である。）

ところで、前節までに示したSTM観察はすべて室温で行って得た結果である。そこで次に、先述した二つのモデルが熱振動によって連続的に変化し得るかどうかを調べた。図3-15～図3-17で示したモデルにおいて、最表面のダイハイドライドの構造は大きく異なっているものの、第2層目から下のSi層の原子配置はほぼ同じであると仮定する。すると、表3-1におけるスーパーセル内の全エネルギーの差であるE_Dは、表面第1層目のSi原子が持つエネルギーの差である近似できる。そこで、表3-1で最もエネルギー差の大きい対称モデル（図3-15）と交互傾斜モデル（図3-17）に注目し、用いたスーパーセル内の第1層Si原子の総数である4個でE_Dを割り算すると、Si原子当たりのエネルギー差E_{Si}は約65 meVとなる。一方、ボルツマン定数をk_Bとすると、絶対温度がT Kの時に一原子が得ることができる熱エネルギーは、

$$Q_T = \frac{3}{2}k_B T \tag{3-1}$$

である。今、室温を仮定し上式にT=300 Kを代入すると、一原子あたりが得ることができる熱エネルギーQ_Tは約26 meVとなる。E_{Si}とQ_Tとを比較するとE_{Si}の方が2倍程度に大きいが、温度依存による構造遷移速度kがアレニウスの式である

$$k = A\exp\left(-\frac{E_{Si}}{Q_T}\right) \tag{3-2}$$

に従うことから、E_{Si}>Q_Tであっても変化は起こり得る。さらに、E_Dを第1層目のSi原子のみが担当していると仮定しているために、前述したE_{Si}（65 meV）は実際よりも大きな値であることが想像できる。対称モデル（図3-15）と一様傾斜モデル（図3-16）の最表面Si原子当たりのエネルギー差はE_{si}はさらに小さく、約53 meV程度である。これらを考慮して、室温では図3-15と図3-16、図3-17の状態が連続的に変化すると予想している。すなわち、3.2節で述べた室温でのSTM観察は、図3-15と図3-17、および図3-17と等価で逆方向に傾斜した状態が連続的に変化する、振動した1×1ダイハイドライド構造を観察していると考えている（図3-19参照）。そこで、室温で観察されるSTM像をより正確にシミュレーションするための一例として、図 3-18(a)で示される対称ダイハイドライドモデルにおける状態密度分布と、図3-18(b)で示される交互傾斜ダイハイドライドモデル、および図3-18(b)と等価で逆方向に傾斜したモデルでの状態密度分布を数値的に平均した結果を図3-20に示す。振動している場合を考えているため、最表面Si原子とH原子の正確な位置は定義できないが、図中ではおおよその位置が記入されている。図3-20のシミュレーション結果から、室温でのSi(001)1×1ダイハイドライド構造のSTM観察時には、一つの表面ダイハイドライ

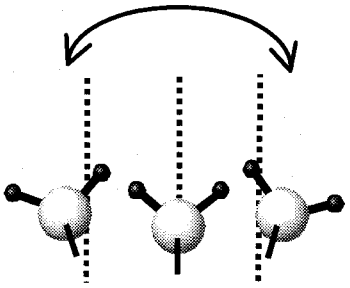


図 3-19　振動する
ダイハイドライド

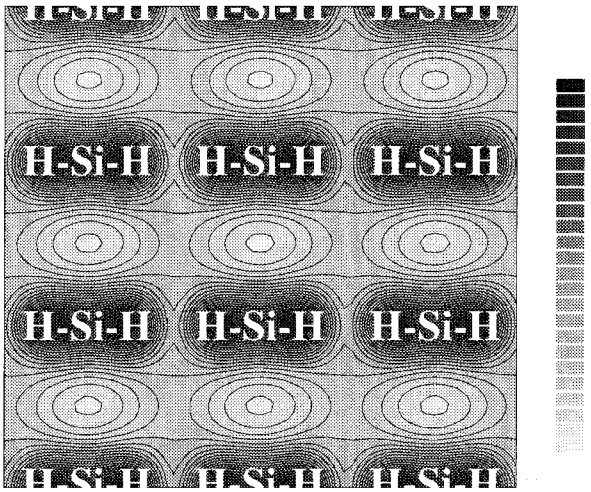


図 3-20　室温での Si(001)1×1 ダイハイド
ライド構造の STM 像予想図

ドを構成する 2 本の Si-H 結合の位置を覆うような楕円形の輝点が現れると予想できる。以上のシミュレーション結果に基づいて次項では、図 3-14 で示した STM 像が意味する原子構造を具体的に決定する。

3.3.3　シミュレーションに基づく STM 観察結果の考察

前項で述べた、Si(001)1×1 ダイハイドライド表面における STM 像のシミュレーションから明らかになったことを整理すると、以下のようになる。

(1)　ダイハイドライド位置が最も明るい輝点となる。
(2)　その輝点は円形ではなく、一つのダイハイドライドを構成する 2 本の Si-H 結合の位置を覆うような楕円形になっている。

これらを踏まえて図 3-14 をもう一度詳しく調べるために、図 3-21 に同じ STM 像を再び示す。まず中央付近に存在し、上の層を形成する六つの輝点に注目すると、これらが[110]方向に連なっていることが明らかである。逆に、その下の層は$[1\bar{1}0]$方向に輝点がつながっていることも確認できる。シミュレーションで示したように、輝点の連なっている方向が Si-H 結合の方向であると考えると、図 3-21 が意味する表面原子構造を推察することが可能となる。図 3-22 に予想した原子配列をモデル化して示す [65]。

図 3-22 では、上の層の Si-H 結合が[110]方向を、下の層の Si-H 結合は[1$\bar{1}$0]方向を向いており、輝点が Si-H 結合の方向に連なるとしたシミュレーションの結果と STM 像の観察結果を共にうまく説明できる。また 3.2.3 項で、第 1 層目の輝点を[1$\bar{1}$0]方向に延長すると第 2 層目に重なることに対して、[110]方向に延長すると第 2 層目の輝点のちょうど中間に位置することを示した。シミュレーションの側から、ダイハイドライド位置が輝点として現れることが分かっているため、この実験結果も図 3-22 の原子構造モデルにより矛盾無く説明できる。また、図 3-22 において矢印で記している方向には本来、下の層のダイハイドライドが 5 個続けて存在するはずであるが、今の場合はこれらが除去された溝状の構造が形成されていることを図 3-21 の STM 像から予想した。

このようにシミュレーション結果を併用することによって、希 HF 洗浄後に得られた水素終端化 Si(001)表面の原子構造を具体的に決定することができた。これは、広範囲では凹凸の大きい希 HF 洗浄後の Si(001)表面が原子レベルで評価できることを示唆しており、今後、希 HF 洗浄後のシリコン表面を利用した様々な成膜プロセスにおける反応素過程の解析に利用できると考えている。

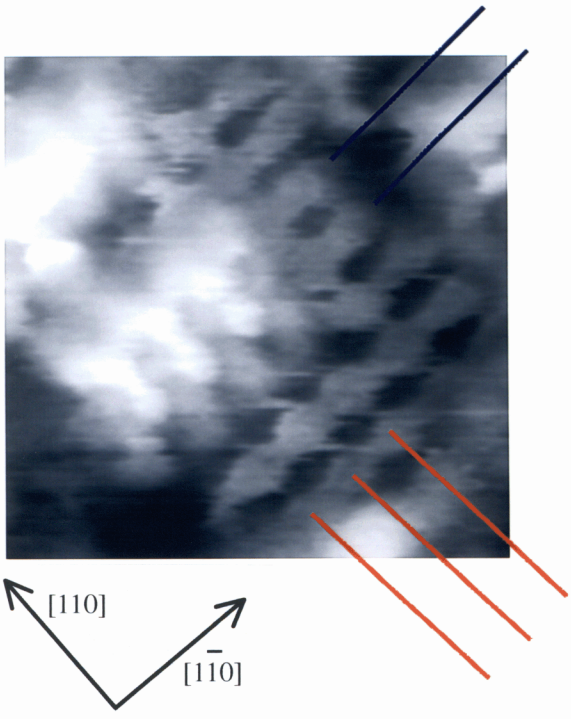


図 3-21　図 3-14 で示した STM 像
($3.0 \times 3.0\ nm^2$)

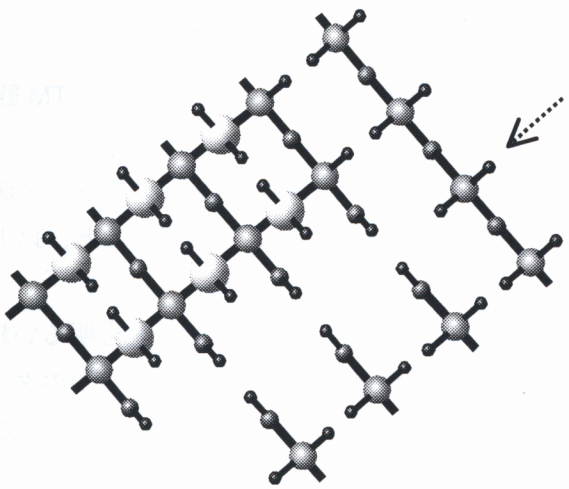


図 3-22　図 3-21 で示した STM 像の中央付近での表面原子構造の予想図
(○、◎、◉、● はそれぞれ上の層、下の層、さらに一つ下の層の Si 原子および H 原子を表す。)

3.4 結言

本章では、半導体製造プロセスにおいて最も基本的な工程である、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)ウエハ表面の原子構造を実験とシミュレーションの両面から明らかにした。本章において得られた成果を以下に列挙する。

(1) シリコンウエハ表面への水滴の濡れ角を測定することにより、本研究で用いた前洗浄プロセスを経て希 HF 溶液処理した Si(001)ウエハ表面が、完全に H 原子で終端化されていることを確認した。

(2) LEED 観察から、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)ウエハの表面が 1×1 構造であることを明らかにした。また FTIR-ATR 測定から、ダイハイドライドが支配的であることを示したが、比較的大きなモノハイドライドのピークが観察されることや得られるピークの形状がブロードであることから、粗さの大きい表面構造であると予想した。

(3) 100×100 nm^2 や 60×60 nm^2 程度の広範囲の STM 観察では、Si(001)表面の結晶構造を反映したような像は全く得られないことを示した。ところが、このような表面を 20×20 nm^2 程度に拡大して観察した結果、表面全体が原子像に対応する輝点により構成されていることを確認した。これは、原子像に相当する起伏が非常に小さいために、広範囲の STM 観察においてはそれらがマクロスコピックな粗さの中に埋もれてしまうためであると考えた。

(4) STM による原子像観察の結果から、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は凹凸が大きいものの、それらはステップとテラスにより構成されていることを確認した。また、ステップが<110>方向に向いていると同時に、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていることを示した。

(5) 第一原理分子動力学シミュレーションにより、1×1 ダイハイドライド構造の全エネルギー計算を行った。その結果、室温では表面のダイハイドライドが表面垂直方向に対して傾くような振動を行っている可能性があることを示した。

(6) STM 観察で得られた原子像を解釈するために、状態密度分布（STM 像）のシミュレーションを行った。その結果、STM 像では一つのダイハイドライドを構成する 2 本の Si-H 結合の位置を覆うような楕円形の輝点が現れることを予想した。これを利用して、STM 観察における原子像から表面原子構造を具体的に決定した。

第 4 章

超純水リンス後の Si(001)ウエハ表面の原子構造

4.1 緒言

シリコンウエハを洗浄する際に、薬液を希釈したり、ウエハ上の残留薬液成分を除去するという目的のために超純水は欠かせない。言い換えると、超純水はシリコンウエハを洗浄する際に最もシリコンウエハと多く接する物質である。ところで超純水を構成する H_2O 分子は、O 原子と H 原子の電気陰性度の違いから O 原子側に電子の偏った状態、すなわち極性をもつことが分かっている。そのため、H_2O 分子同士は水素結合によって結びつき、高い沸点（100 ℃）を示す等の特異な性質を持つ。そのため近年では、シリコンウエハを超純水で“洗う”こと自体で、シリコンウエハ表面に何らかの変化をもたらすのではないかと考えられ、様々な研究がなされている。その中でも、希 HF 洗浄後に行う超純水リンスは特に重要である。第 3 章でも示したように、各工程を経て清浄な化学酸化膜に覆われた Si(001)ウエハを希 HF 溶液に浸すことにより水素終端は達成できる。しかし通常は、HF 洗浄後のシリコンウエハに残留する微量の HF 薬液を除去するために、超純水によるリンスを行う [1),46)]。ここで、Si(111)表面における詳細な FTIR-ATR 測定の結果から、超純水自体に表面原子構造を変化させる異方性エッチングの能力があることが明らかとなっている [68)~69)]。すなわち、Si(111)面の場合、長時間の超純水リンス後には最表面の Si 原子が持つ 1 本のダングリングボンドに H 原子が吸着した均一なモノハイドライド構造が形成されることが分かっている [70)]。また、これは非常に平坦なテラスの形成を意味することが STM 観察から明らかにされている [71)]。ところが、半導体産業で使用される Si(001)ウエハについては、その表面原子構造を明らかにする研究が始まったばかりであると言っても過言ではない。長時間の超純水リンス時には、FTIR スペクトルが特徴的なピークを持つこと [72)]や、数例の広範囲での STM 観察結果が報告されているにとどまっている [70),73)]。それらの STM 像においては、nm オーダーの高さを持つドーム型の突起や<110>方向の稜線状のクラスター、さらに平坦部から形成された Si(001)表面が観察できているが、原子像までは得られていない。超純水が Si(111)面を露出させるような異方性エッチングの性質を持つことを考えれば、長時間のリンス工程を経た Si(001)表面では逆に粗さが増すことは想像できる。しかし、第 3 章で述べたような凹凸の多い原子構造をもつ Si(001)表面が、超純水リンスによってどのようにエッチングされるのかは明らかにされていない。

洗浄プロセスを総合的に評価するためには、前章で詳述した希 HF 洗浄後の表面原子構造

だけではなく、その後に行われる超純水リンスが表面原子構造に与える影響まで含めて理解する必要がある。そこで本章では、希 HF 洗浄後に超純水リンスを行った際の水素終端化 Si(001)表面の表面原子構造を明らかにすると共に、超純水による Si(001)表面のエッチング機構について考察する。ここで、シリコン表面と超純水との反応のみに注目しようとすれば、超純水が不純物成分を全く含まないことが大前提となる。たとえば、シリコン表面を直接汚染する有機物成分が含まれていることは論外である。さらに、O_2 ガスが溶存酸素として超純水中に多く溶け込んだ場合には、その超純水と接する水素終端化 Si(001)表面は、溶存酸素を含まない場合に比べて速く酸化されることが明らかとなっている [47),48)]。別の報告結果では、あらかじめ水素終端されたシリコンウエハを、溶存酸素量を数 ppb しか含まない超純水を用いてリンスした場合には、リンス後もやはり水素終端が保たれるとされている [70),72)]。デバイスプロセス側からの要求として、シリコンウエハの洗浄処理後に水素終端されていることが大前提であることを考慮すれば、シリコンウエハの酸化は極力抑える必要があり、その意味で溶存酸素を含まない超純水を使用することが必要となる。幸いにも本研究では、2.2.3 項でも述べたように、有機成分および溶存酸素、生菌等を極限にまで抑えた超純水を使用することができる。これにより、シリコンウエハを超純水で“洗う”という最も基本的な工程で起きている表面反応素過程の本質に迫ることが可能となった。

4.2　超純水リンス後の水素終端化 Si(001)ウエハ表面の観察

本節では、実際の半導体製造プロセスで行われる洗浄工程どおりに、希 HF 洗浄後に超純水リンス工程を施した、水素終端化 Si(001)表面の原子構造を明らかにする。なお、本章で使用したサンプルはすべて、CZ-P 型 Si(001)面で比抵抗は 5～40 Ω·cm である。

4.2.1　実験方法

超純水でリンスする前の前処理として、本章の実験においてはすべて 2.2.2 項で述べた UCT 洗浄を用いた。すなわち、2.2.2 項の表 2-3 で述べた(1)～(3)工程までを行った後に希 HF 洗浄を施したシリコンウエハを、メガソニック照射を与えながら超純水をオーバーフローさせた石英バス中に設置することにより、超純水リンスを行った。超純水リンス工程直前、すなわち、希 HF 洗浄終了後の段階での表面原子構造は、すでに第 3 章で述べた。また本節では、開放型の石英バスを洗浄工程で使用した。（図 4-1 参照）

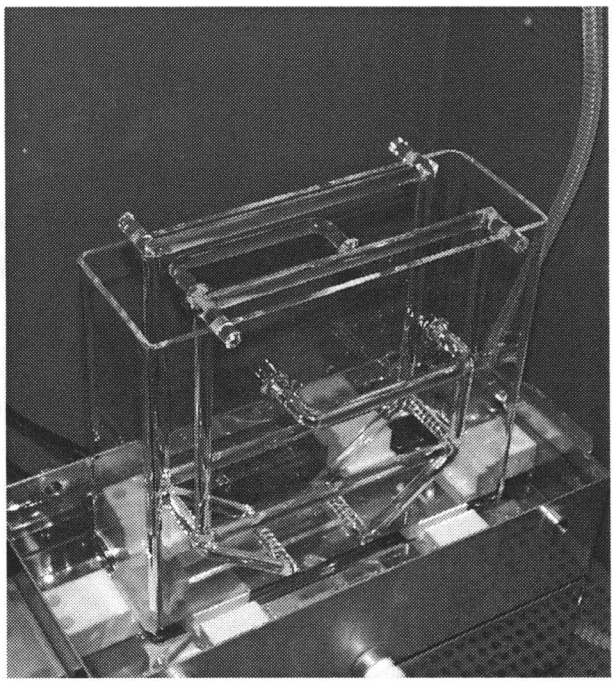


図 4-1　開放型石英バスの外観図

超純水リンス終了後の、Si(001)表面の表面状態を簡単にチェックするために、3.2.1 項で述べたシリコンウエハ表面への水滴の接触角の測定を行ってみた。その結果を図 4-2 に示す。ただし、超純水リンス時間は 10 分とした。この結果から接触角は約 65 度であることが分かるが、3.2.1 項で述べた希 HF 洗浄後のシリコンウエハと水滴との接触角（約 75 度）に比べてやや小さく、濡れ性が少しよくなっていることが分かる。Si(111)ウエハを用いた他者の実験結果から、水素終端化表面が超純水に接すると、最表面の Si 原子を終端していた一部の H 原子が OH 基に置き換わることが分かっている[14]。もし OH 終端されている箇所が存在すると、そこでは親水性になることが予想されるため、濡れ角が小さくなる図 4-2 の実験結果が説明できる。それ以外に、超純水リンス中に酸化が進行したと考えることも可能である。しかし、図 3-2 を見ると表面に存在する酸素の量は 0.01 ML 以下であり、ほぼ全域で疎水性となる表面状態、すなわち水素終端が達成されていると考えてよいと思われる。次項に、この表面を FTIR-ATR および STM 観察した際の結果を述べる。

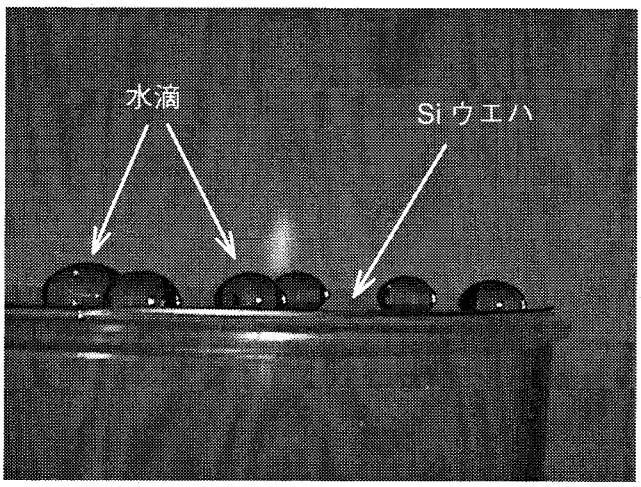


図 4-2　希 HF 洗浄後に超純水リンスを施した際の水素終端化 Si(001)終端化表面と水滴との濡れ性の実験結果

4.2.2　FTIR-ATR および STM による表面原子構造観察

まず、希 HF 洗浄後にメガソニック照射を加えながら超純水リンスを行った後に得た FTIR-ATR 測定結果を以下に示す。測定には、2.4.3 項で述べた Si プリズムを用いる手法を採用した。リファレンススペクトルは、UCT 洗浄中の第 3 段階目の工程にあたる 10 分間のオゾン水洗浄（第 2.2.2 項の表 2-3 参照）を終えた段階で測定した。オゾン水は酸化力があるため、この洗浄後には Si ウエハに清浄な化学酸化膜が付いていることが予想できる。10 分間の超純水リンス終了後に測定したサンプルスペクトルとリファレンススペクトルの比を取った結果を図 4-3 に示す。また参考のために、超純水リンスを行う前の、希 HF 洗浄直後での FTIR-ATR 結果も図 4-3 に示しておく。

これを見ると、超純水リンスを施した場合には希 HF 洗浄直後と比べて、スペクトルの形状に大きな違いが現れていることが分かる。まず一つ目は、ダイハイドライド領域でピークが鋭くなっているという点である。すなわち、希 HF 洗浄直後ではブロードであったピークが、超純水リンスを施すことによって 2104 cm^{-1}、および 2112 cm^{-1}、2124 cm^{-1} にピークがはっきりと分かれている。これは、個々のダイハイドライドを形成する Si-H 結合を含めた周辺の原子配置が均一化していることを意味する。二つ目は、モノハイドライドに関連するピークが減少しているという点である。これらの特徴については、STM 観察結果と合わせて後でもう一度詳しく考察するが、この時点ではっきりと言えるのは、希 HF 洗浄後に 10 分程度の超純水リンスを行うことによって、Si(001)ウエハ表面の原子構造が大きく変化しているということである[74]。

次に、この表面を STM 観察した結果について述べる。

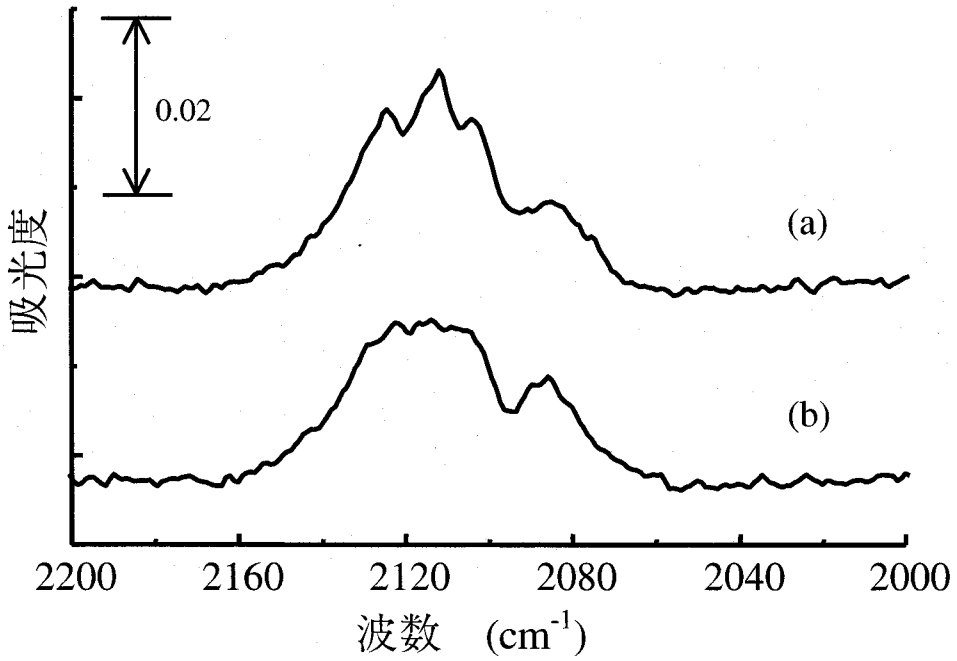


図 4-3　Si(001)ウエハの FTIR-ATR 測定結果
((a)　メガソニック振動を加えながら 10 分間超純水リンスした後、
(b)　希 HF 洗浄直後での測定結果)

超純水リンスした際の STM 観察結果（図 4-4）は、3.2.2 項で述べた希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 結果（図 3-9）とは大きく異なる。すなわち、希 HF 洗浄後の表面は凹凸が多く、100×100 nm^2 程度の広範囲の STM 像においては、<110>方向等に Si(001)表面の結晶構造を反映したような構造が観察できなかった。それに対して、超純水リンスを施した後の図 4-4 においては、100×100 nm^2 の広範囲の観察であるにも関わらず、[110]、[$1\bar{1}0$]方向に直行する列状の構造が走査領域の全域において明瞭に観察できている。これは、超純水リンスを行うことによって表面原子構造が劇的に変化したことを意味する [74),75)]。ちなみに P-V 値が 1.47 nm であることから、この表面が約 11 の Si 層から形成されていることが想像できる。

次に、図 4-4 を構成している列状構造の原子配列を確認するために、拡大した STM 観察を行った。

その時に得られた代表的な結果を図 4-5 に示す。走査範囲は 3.5×3.5 nm^2 であるが、原子像に対応する輝点が[110]方向に配列している様子が明瞭に観察できる。この輝点が[110]方向に配列することにより、図 4-4 中における列状構造を形成している。また、図 4-5 において隣り合う輝点との間隔には周期性が見られ、その単位胞を白い四角で記している。この単位胞の大きさと比較するために、超高真空中で加熱により作製できることが良く知られ

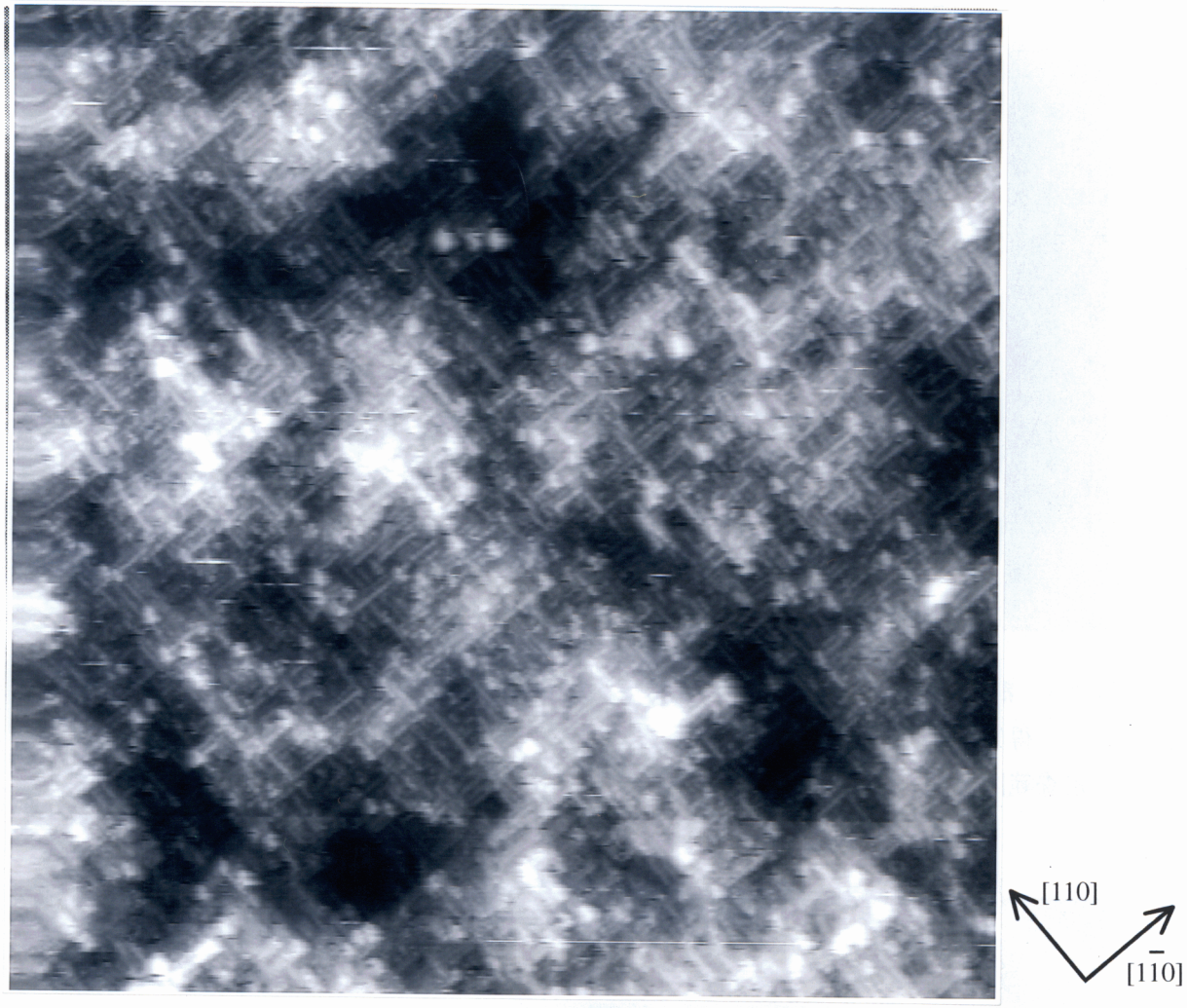


図 4-4　希 HF 洗浄後にメガソニック振動を加えながら超純水で 10 分間リンスした際に得られた水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：100×100 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA
P-V: 1.47 nm、RMS: 0.19 nm）

ている Si(001)2×1 再構成表面を、図 4-5 と同じ範囲（3.5×3.5 nm^2）で測定した結果を図 4-6 に示す。この表面は、後の第 5 章でも詳述するように、最表面の 2 個の Si 原子がペアとなって配列し（ダイマー構造）、図 4-6 中の白い輝点の一つがダイマー一つに対応していることがよく知られている。また、2×1 の単位胞が図中に書き入れられている。ここで、超純水リンス後に得られた STM 像（図 4-5）中の白い四角で囲んだ単位胞と、清浄な Si(001)2×1 ダイマー表面における 2×1 の単位胞の大きさを比較すると、全く同じ大きさであることが分かる。これらの実験結果から、希 HF 洗浄後にメガソニック振動を加えながら超純水でリンスした場合には、2×1 の単位胞を持つ表面が形成されていることが明らかとなった[74),75)]。

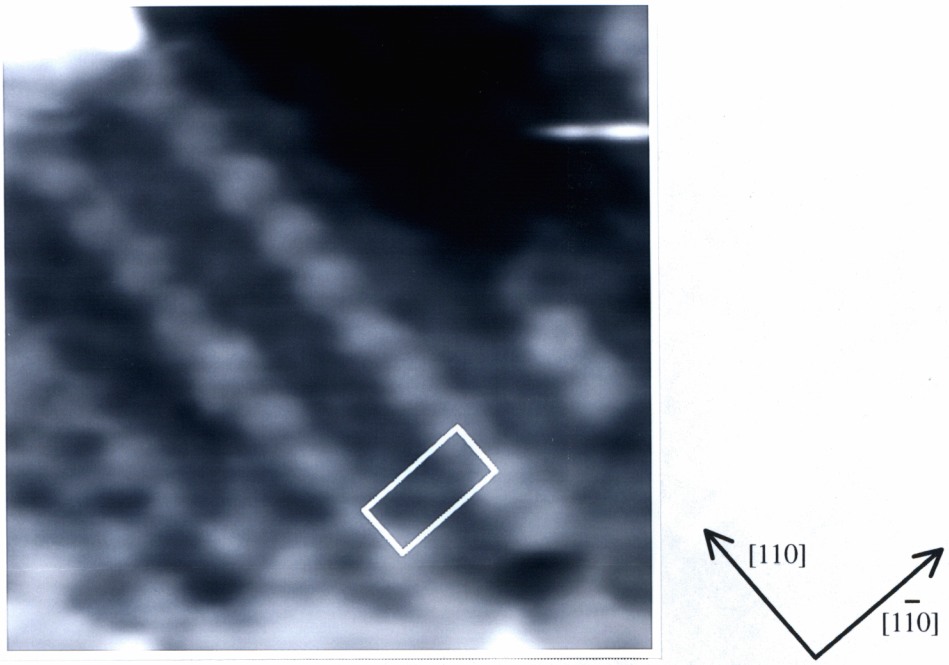


図 4-5　希 HF 洗浄後にメガソニック振動を加えながら超純水で 10 分間リンスした際に得られた水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：3.5×3.5 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA）

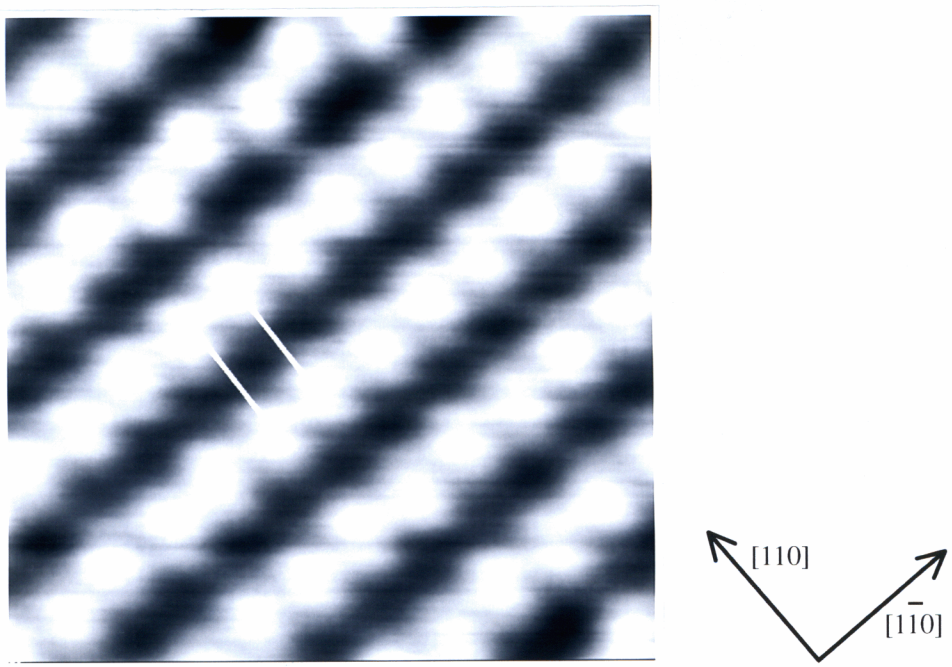


図 4-6　図 4-5 と比較するための、Si(001)2×1 再構成表面の STM 観察結果
（走査範囲：3.5×3.5 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA）

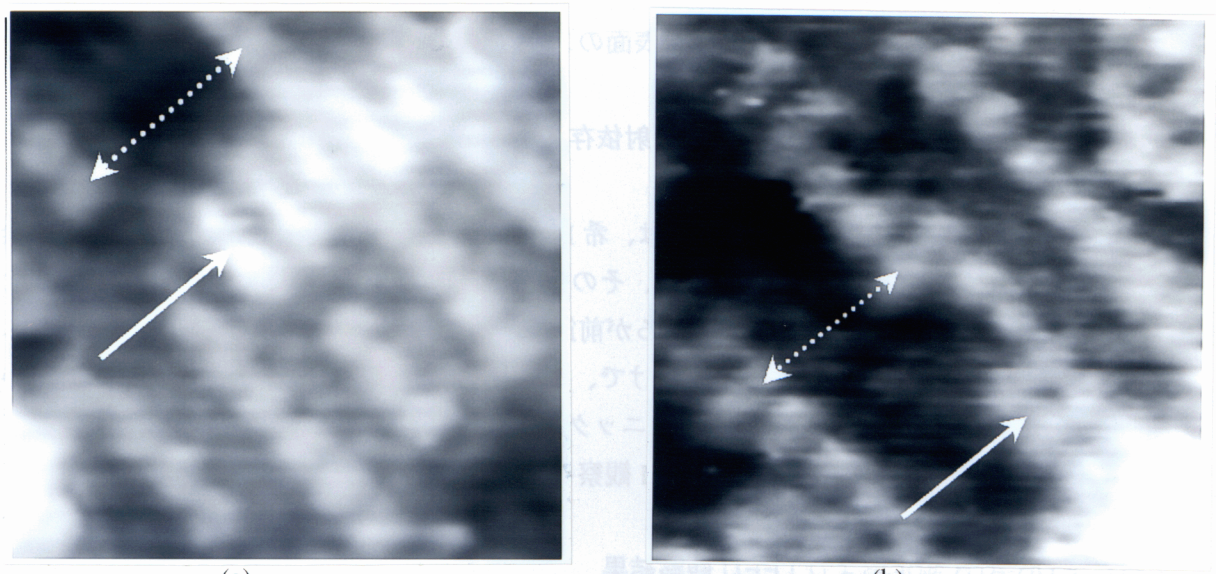


図 4-7　超純水リンス時に得られるその他の STM 像
（(a)、(b)共に、走査範囲：3.5×3.5 nm^2、
サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.3 nA）

ただし､超純水リンスを施した表面の場合は、清浄な Si(001)2×1 再構成表面とは異なり、2×1 の単位胞のみで構成されている訳ではない。これを示す例を図 4-7 に示しておく。図 4-7 の 2 枚の STM 像は共に走査範囲が 3.5×3.5 nm^2 であり、洗浄条件等は図 4-4 および図 4-5 の場合と同じである。(a)､(b)図共に図 4-5 で示した 2×1 の周期を持つ単位胞は確認できる。しかし、(a)、(b)図において実線の矢印で記した箇所は、局所的に 1×1 の単位胞を形成している。また、(a)図および(b)図において点線の矢印で表している箇所はそれぞれ 4×1 および 3×1 の周期となっている。

以上をまとめると、希 HF 洗浄後にメガソニック振動を加えながら超純水リンスを 10 分程度行うことによって表面構造は大きく変化し、<110>方向に直行する列状構造が形成されることを明らかにした。さらにその列状構造は主に 2×1 の周期を持つ単位胞によって形成されているが、同時に 1×1 や n×1（n≧3）の領域も混在していることを示した。ただし今の段階では、図 4-5 のように STM 観察される表面が、どのような原子構造を意味するのかが明らかでない。また開放バスを用いた本節の実験結果では、図 4-4 や図 4-5 の STM 像によって示される表面構造を形成するために決定的な役割を果たしているのが、超純水そのものなのか、あるいは開放バスの開放面を通してオーバーフロー中の超純水に取り込まれる溶存酸素等の他の要素なのかということが明確でない。

そこで次節では、図 4-4 で示される列状構造の生成要因をさらに詳しく調べると共に、図 4-5 や図 4-7 の原子像がどのような原子配置に対応するのかを考察する。

4.3　超純水による水素終端化 Si(001)表面のエッチング機構の考察

4.3.1　表面原子構造のメガソニック照射依存性

2.2.3 項で述べた UCT 洗浄においては、希 HF 洗浄後に表面に残留している HF 薬液を除去するために、超純水リンスを行うが、その際に薬液を効率的に除去するために超純水にメガソニック振動が加えられる。ところが前節で述べたように、10 分間程度このメガソニック照射を伴う超純水リンスを行うだけで、表面原子構造が大きく変化することが明らかとなった。そこでまず本項では、メガソニック照射が表面原子構造に与える効果について、FTIR-ATR 測定および LEED 観察、STM 観察によって調べた。

(1)　FTIR-ATR 測定および LEED 観察結果

まず図 4-8 に、希 HF 洗浄後にメガソニック照射を行うことなく、超純水によるオーバーフローのみを行ったときの水素終端化 Si(001)ウエハ表面の FTIR-ATR 測定結果を示す。ただし、希 HF 溶液に浸すまでの洗浄工程および用いた石英バスは、4.2.1 項で述べたものと同じである。

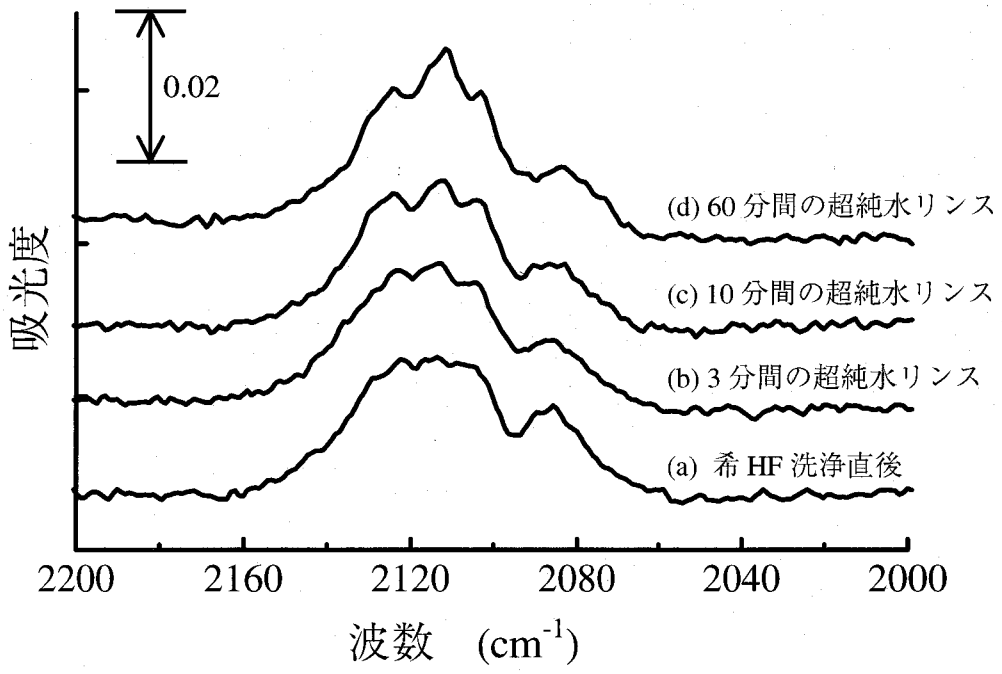
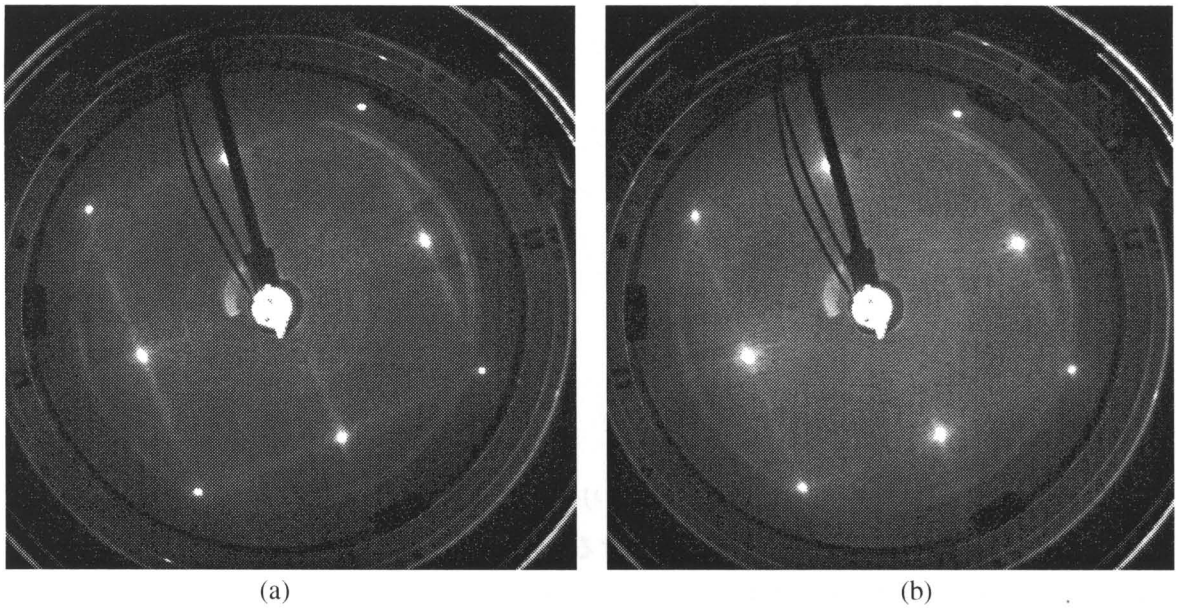


図 4-8　メガソニック振動を与えずに超純水リンスした際に得られた
Si(001)ウエハの FTIR-ATR 測定結果
((a) および(b)、(c) 、(d)はそれぞれ希 HF 洗浄直後およびその後に 3 分、
10 分、60 分間超純水リンスした時の結果)

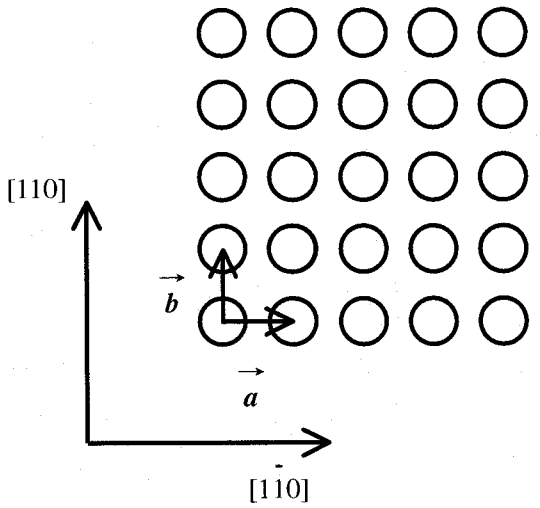
図 4-8 において、2070～2100 cm^{-1} の波数領域における吸収ピークはモノハイドライドの Si-H 結合における伸縮振動を、また、2100～2140 cm^{-1} の吸収ピークはダイハイドライド種の存在を意味する。この結果から、次の二つの事柄が明らかである。まず一つ目は、超純水リンスの時間が増加するにしたがってダイハイドライド領域のピークが鋭く尖ってくるということである。もう一つは、希 HF 洗浄（図中(a)）の後で超純水リンスを行うことによって（図中(b)～(d)）、モノハイドライドの吸収ピークが明らかに小さくなっている点である。この特徴は、3 分程度の短い超純水リンスの後でも顕著に表れており興味深い。また、60 分間の超純水リンスを行った場合のスペクトル（図 4-8 の(d)）は、前節の図 4-3 で示したメガソニック照射を併用しながら 10 分間の超純水リンスを施した場合の FTIR-ATR 測定結果と酷似している。したがって、超純水のオーバーフローのみを行う場合でも、前節の STM 観察によって得られた表面構造と同等のものが形成されていることが予想できる [74]。

次に、希 HF 洗浄後に開放バス中で 60 分間の超純水リンスを行った時の水素終端化 Si(001) ウエハ表面の LEED 観察結果を図 4-9 に示す。(a)、(b)は入射電子線のエネルギーがそれぞれ 60 eV、65 eV の時の結果である。3.2.2 節で、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)ウエハ表面の LEED 観察結果を述べたが、図 4-9 はその時の結果と比べて際立った違いが認められる。すなわち図 4-9 では、1×1 の明るいスポットに加えて、希 HF 洗浄時には見られなかったスポット間を結ぶストリークが明瞭に観察できている。この LEED 測定結果も、希 HF 洗浄後に超純水リンスを行うことによって、表面原子構造が大きく変化するという FTIR-ATR の結果を支持している。

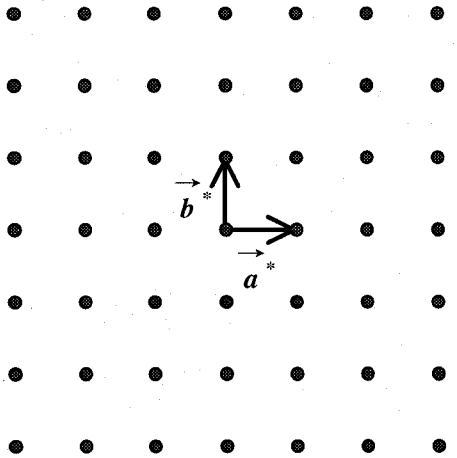


(a)　　(b)

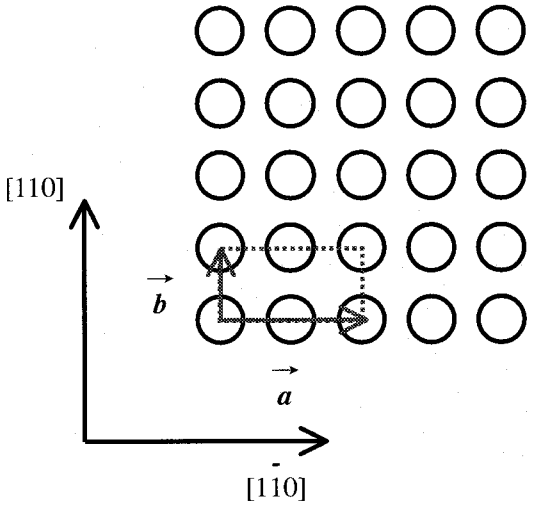
図 4-9　希 HF 洗浄後に 60 分の超純水リンスを行った水素終端化 Si(001)表面の LEED 観察結果
（(a) 電子線の入射エネルギーが(a) 60 eV、(b) 65 eV ）



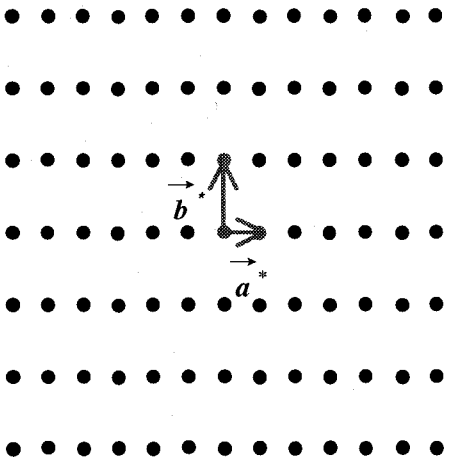
(a)



(b)



(c)



(d)

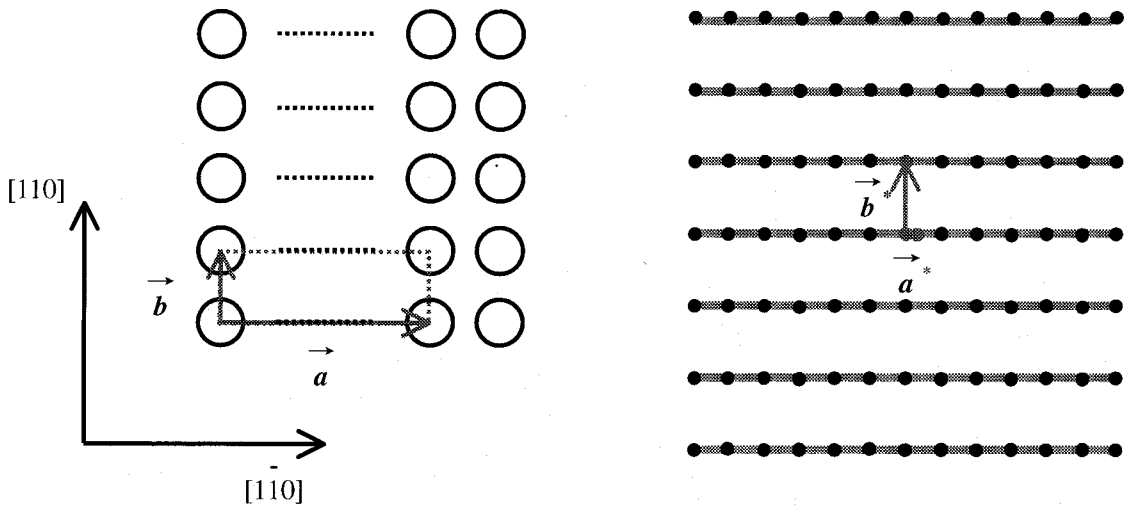
図 4-10　LEED 像におけるストリークパターンの説明図（その①）

(a)　Si(001)表面の実空間における格子位置と基本並進ベクトル

(b)　Si(001)表面の逆格子基本並進ベクトルと予想 LEED パターン

(c)　Si(001)表面の実空間における 2×1 単位胞と基本並進ベクトル

(d)　Si(001)表面の逆格子基本並進ベクトルと予想 LEED パターン



(e) (f)

図 4-11　LEED 像におけるストリークパターンの説明図（その②）
(e)　Si(001)表面の実空間における n×1 単位胞と基本並進ベクトル
(f)　Si(001)表面の逆格子基本並進ベクトルと予想 LEED パターン

次に、図 4-9 に現れているストリークパターンを解釈することを試みた。まず図 4-10 の(a)において、Si(001)表面の二次元格子を考える。この表面のすべての格子位置は、基本並進ベクトル $\vec{a}$ と $\vec{b}$ を整数倍にして足し合わせることで表現できる。Si(001)表面の格子位置は<110>方向に等間隔に並んでいるため、基本並進ベクトル $\vec{a}$ と $\vec{b}$ は長さが等しく直行しており、1×1 構造を形成している。この時、二次元逆格子空間の逆格子基本並進ベクトルは、(b)に示すように $\vec{a}^*$ と $\vec{b}^*$ となる。逆格子ベクトルの定義より、$\vec{a}^*$ と $\vec{b}^*$ もやはり長さが等しく直行する。この表面における LEED パターンは、$\vec{a}^*$ と $\vec{b}^*$ を整数倍にして足し合わせることによって得られるスポットと一致する。一方、Si(001)表面上に周期的な再構成面、例えば(c)図のように 2×1 の単位胞を持つ表面が形成されていたと仮定する。この時、実空間での基本並進ベクトル $\vec{a}$ と $\vec{b}$ の大きさを比較すると、$\vec{a}$ が $\vec{b}$ の 2 倍になる。そのため、逆格子基本並進ベクトル $\vec{a}^*$ の大きさは $\vec{b}^*$ の半分となる。LEED パターンは $\vec{a}^*$ と $\vec{b}^*$ を整数倍にして足し合わせることによって得られるスポットと一致するため、得られる像は(d)図に示

すように、横方向のスポットの間隔が縦方向に現れるスポットの半分の間隔になる。同様にして、実空間において n×1 の単位胞を持つ表面が形成されていたとする（(e)図参照)。この時の逆格子の基本並進ベクトル$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$を比較すると、$\vec{a}^*$の大きさは$\vec{b}^*$の大きさの 1/n となる。そこで LEED パターンは、横方向のスポットの間隔が縦方向のスポットの間隔の 1/n になる。もし n がある一定の値ではなく様々な整数の値を取る時、LEED パターンは(f)図に示すように、スポットとスポットを横方向に結ぶ線（ストリーク）になると予想できる。さらに、[110]方向の基本並進ベクトルが[1$\bar{1}$0]方向に対して n 倍となる場合には、LEED パターンは先述の類推と同様、スポット間を縦に結ぶ線（ストリーク）になる。したがって図 4-9 の実際の LEED 観察で現れているストリークは、図 4-11 の(e)図で述べたような n×1 構造が<110>方向に形成されていることを意味すると考える。このような<110>方向の n×1 構造は、<110>方向に直行する列状構造を意味する。ここで重要なのは、図 4-9 のようなストリークが得られるのは、表面の単位胞が n×1（n：整数）の場合であって、n×m（n,m：整数）の場合ではないということである。これは形成された列状構造において、列同士の間隔は様々であっても、列内部では理想的な Si(001)表面における実格子の周期を保っているということを意味する。前節、メガソニック照射を伴った超純水リンスを行った際の STM 観察結果から、この表面が 2×1 の単位胞が支配的で、それ以外に 1×1 や n×1（n≧3）の領域が混在していることを示した。今回、メガソニック振動を加えずに超純水によるリンスのみによって得られた水素終端化 Si(001)表面の LEED 観察結果（図 4-9）は、得られた表面原子構造がメガソニック照射を加えた時と似通っていることを示唆している。

以上の FTIR-ATR および LEED 観察結果から、超純水リンスの際にメガソニック振動を加えなくても、得られる表面構造はメガソニック照射を行った時と同等であることを示した。しかし、FTIR-ATR のスペクトルから表面原子構造を類推することは困難であり、逆格子空間における情報を提示している LEED から、複雑な表面原子構造を断言することは難しい。やはり、実空間での原子配置に関する情報を得るためには STM が欠かせず、その結果を次に示す。

(2) STM 観察結果

希 HF 洗浄後にメガソニック照射を行うことなく、超純水によるオーバーフローのみを 60 分間行ったときの水素終端化 Si(001)ウエハ表面の STM 観察結果を図 4-12 に示す。この超純水リンスの条件は、図 4-8 の(d)で示された FTIR-ATR スペクトルの測定時および図 4-9 の LEED 観察結果の条件と同じである。

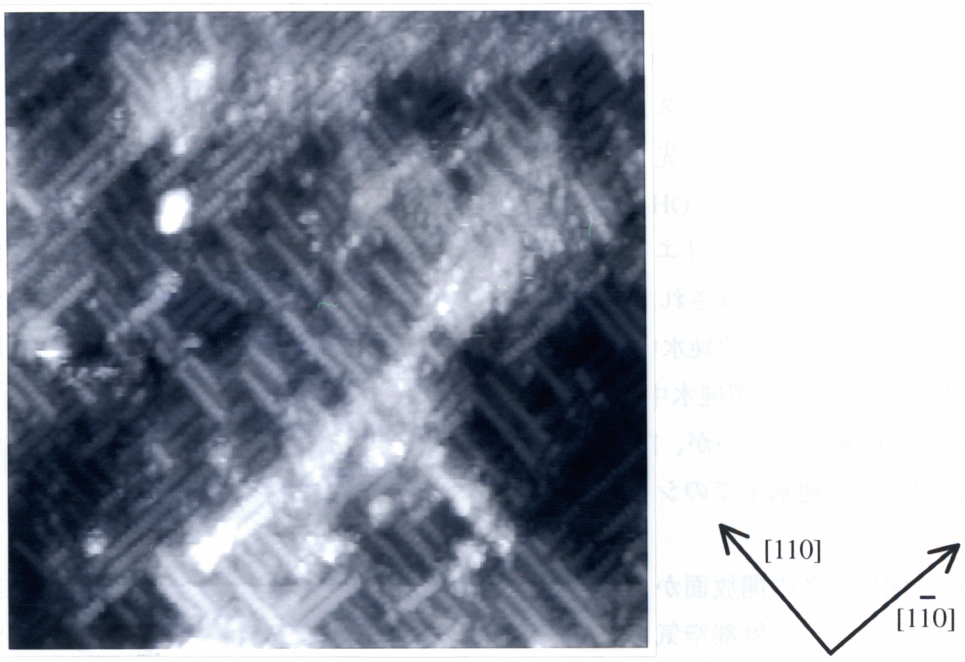


図 4-12　希 HF 洗浄後に 60 分間の超純水リンスを施した水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果
（走査範囲：30×30 nm^2、 サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA
P-V:　1.01 nm、RMS:　0.12 nm）

この結果を見るとやはり、メガソニック照射を加えた時の STM 観察結果である図 4.4 と同様に、<110>方向に直行する列状構造が明瞭に観察できている [74]。さらにこの STM 像を詳しく解析すると、全体の約半分の領域が 2×1 の単位胞により構成されていることが分かる。なお、図中の左上に白く大きな輝点が観察できているが、これはチップからの落下物であると考えている。

以上より、希 HF 洗浄後の超純水リンス中にメガソニック照射を行わなくても、得られる原子構造はほぼ同等であることを明らかにした。したがって、メガソニック照射そのものが図 4-5 や図 4-7 の STM 像で示される表面構造を決定する要因ではないと考えられる。

ただし FTIR-ATR 測定において、メガソニック照射を併用した時には 10 分のリンスで得られたスペクトルを再現するために、メガソニック照射を行わなかった時には 60 分程度を要している。すなわち、メガソニック照射が図 4-12 で示される列状構造の形成を促進することもまた事実である。この原因として、メガソニック照射によって活性なラジカル種が生成され、列状構造を形成するための反応に寄与していることが予想できる。すなわち、他者の報告から超純水に MHz 帯の超音波を照射することによって OH ラジカルや H ラジカル、H_2O_2（過酸化水素）、NH_4^+や NO_3^-等のイオンが生成されることが分かっている [76]。さ

らにその生成量は、超純水中に酸素や窒素などの溶存ガスが存在するほど増すことが報告されている。本節で述べた実験はすべて開放バスを用いた場合の結果である。したがって、超純水のオーバーフロー中にバスの開放面からクリーンルーム中の酸素や窒素が少量溶け込み、メガソニック照射により先述したラジカル等が生成されていることが想像できる。この中で特にOHラジカルは、OH^-イオンが多いアルカリ溶液中でシリコン表面が激しくエッチングされるというアルカリエッチングの事実から、Si(001)表面のエッチングに寄与すると予想できる。さらに生成された微量のH_2O_2は酸化剤であるため、シリコン表面を酸化する能力がある。ここで、超純水中にSi(001)表面を浸した場合、酸化されたSi原子数の約10倍に相当するSi原子が超純水中に溶解しているという実験事実も報告されている[47]。その機構は未だに明確ではないが、H_2O_2等の微量の酸化剤がシリコン表面を酸化していくことにより、同時に超純水中でのシリコン表面のエッチングが促進されたと考えることも可能である。

次項では、開放バスの開放面から超純水に溶け込む溶存空気（溶存酸素・溶存窒素等）の影響を調べるために、外部空気との接触面積をできるだけ減らした状態で超純水を供給することが可能な密閉石英容器を製作し、FTIR-ATR測定等を行った結果について述べる。

4.3.2 表面原子構造の溶存酸素依存性

前節までの実験で用いたような開放型石英バスを用いると、溶存ガスという点では、クリーンルーム内に供給されている超純水が本来持つ性能（2.2.3節の表2-4参照）を十分に生かすことができない。そこで密閉型の石英容器を試作し、純粋な超純水に接した際の水素終端化Si(001)表面の挙動を調べることにした。

(1) 密閉石英容器の試作および評価

密閉石英バスに求められる条件を以下に示す。

1. 空気との接触面積をできるだけ小さくする。
2. バス内に常に新鮮な超純水を供給できるように、超純水供給口と同時に排水口も準備しておく。
3. ArやN_2などの不活性ガスを供給・排気できるようにする。

もともと空の密閉石英バスに超純水を注ぎ込むと、バス内に存在した空気が超純水に溶け込むことになる。これを防ぐためには、バス内に超純水を注ぎ込む前に密閉バス内を不活性ガスで置き換えることが必要となる。その意味で、3.は重要である。図4-13に作製した密閉石英容器の概要を説明する。

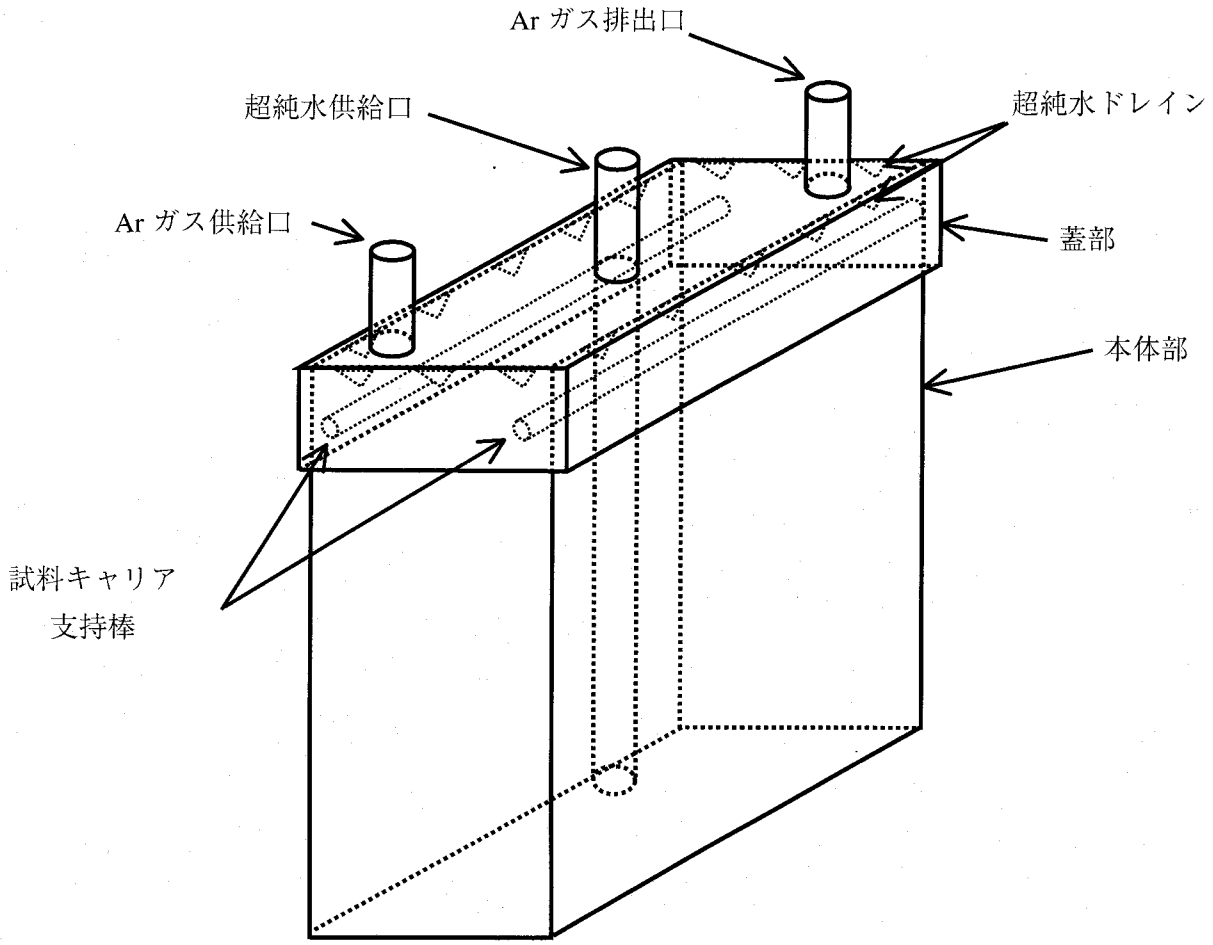


図 4-13　試作した密閉型石英バスの概略図

まず、密閉石英バスは図 4-13 に示すように蓋部と本体部からなる。蓋部には、テフロンチューブを接続するための中空棒が 3 本取り付けられており、それぞれ超純水供給用、不活性ガス導入・排出用である。超純水供給用の石英中空棒は本体部の下部に届く程度まで伸びており、供給された超純水がバス内部に均等に行き渡るように配慮されている。また本体上部の縁には、図 4-13 に示されているように、超純水ドレイン用の溝が 10 個程度彫られている。四つの辺に均等に溝が彫られているため、超純水はバス内で滞留することなくドレインから排出することができ、本体下部からの超純水の連続供給が可能となる。また洗浄試料は、図中の試料キャリア支持棒から吊り下げた石英製の試料キャリアにセットする。この密閉型石英バスを用いることによって、空気と触れることなく超純水をバス内に連続供給しながら、バス内に設置されたシリコンウエハを洗浄することが可能となる。ところで、蓋を閉じた状態でテフロンチューブを接続して超純水を供給すると、テフロンチ

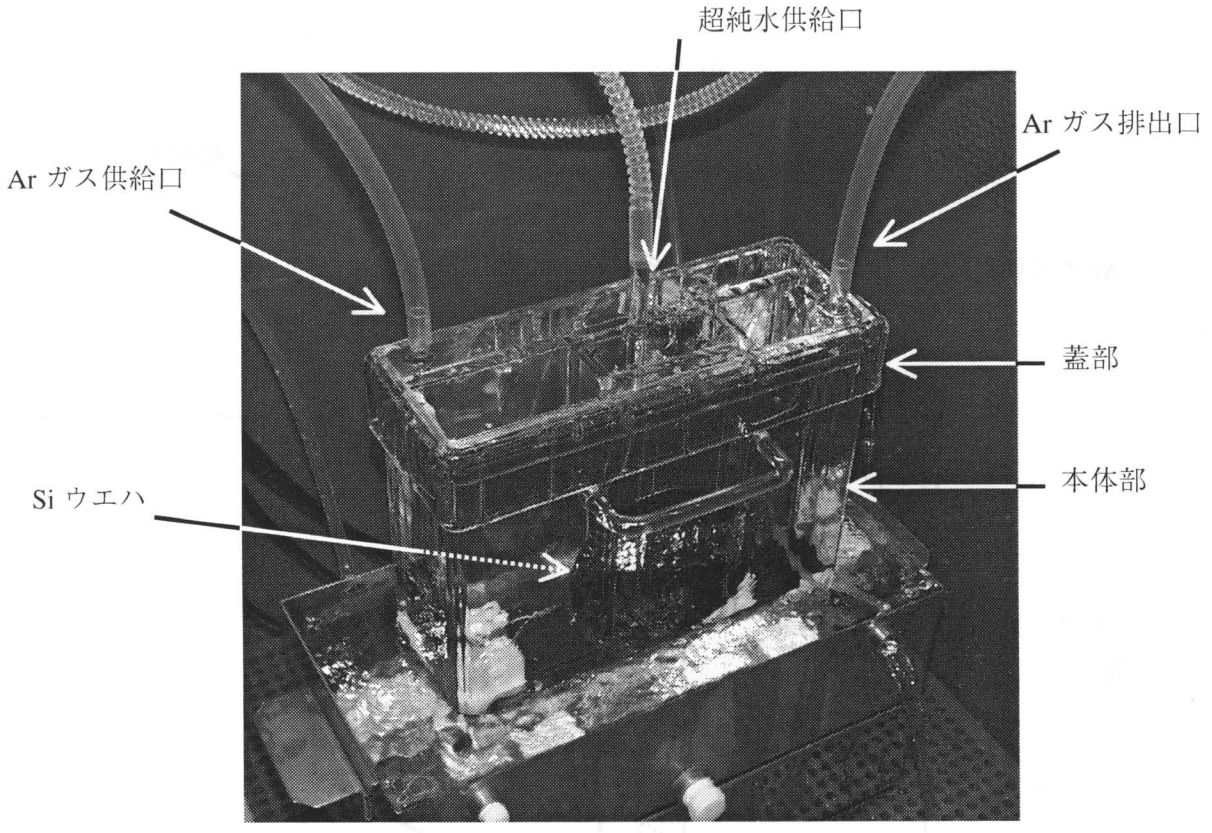


図 4-14　密閉石英バスを用いた超純水リンス工程の一例

ューブの剛性が高いために、蓋がわずかに持ち上げられる場合がある。この時、超純水が蓋の隙間から空気と接することになり、溶存ガスが溶け込む可能性がある。これを防ぐために、密閉バス内で超純水を連続供給している間も、Ar ガスを流し続けることにした。図 4-14 に、シリコンウエハをセットした密閉石英バス中に、超純水や Ar ガスを供給しながらリンス工程を行っている様子を示す。

次に本密閉バスの性能を調べるために、密閉バス内に超純水を連続供給している時のバス内での溶存酸素量を測定した。測定手順は、まず空の本体に蓋をかぶせた後で、バス内の空気を Ar に置換するために、10 ℓ/min の流量で 6 分間 Ar ガスを流し込む。その後、Ar ガスを流し続けたままで超純水を供給し始め、バス内に超純水が満たされて本体部縁の溝から排水されはじめた段階で、Ar ガスの流量を 4 ℓ/min に絞った。この状態で 10 分が経過した後での、密閉石英バス内での溶存酸素の測定結果を表 4-1 中の(1)に示す。またこの表では、密閉バスに超純水を満たした状態でメガソニック振動を与えた時の結果や、開放バスで超純水をオーバーフローした時の結果等も併記しておく。

この結果から、密閉石英バスを用いた場合には、その中の超純水中に含まれる溶存酸素量は 1 ppb 以下と小さく、クリーンルームに供給される精製直後の超純水の純度をほぼ保

表 4-1　超純水中の溶存酸素量の測定結果

溶存酸素量の測定条件	溶存酸素量
(1)　密閉石英バスに超純水を連続供給した場合	0.9 ppb
(2)　(1)の状態からメガソニック照射を加えた場合	0.9 ppb
(3)　従来の開放バスで超純水をオーバーフローさせた場合	74.5 ppb
(4)　(3)の状態からメガソニック照射を加えた場合	約 360 ppb
(5)　クリーンルームに供給される超純水	0.81 ppb
参考：長時間、大気と接して平衡状態となった超純水の場合	約 9 ppm

表 4-2　超純水中の TOC 測定結果

TOC の測定条件	TOC 量
(1)　密閉石英バスに超純水を連続供給した場合	1.1 ppb
(2)　(1)の状態からメガソニック照射を加えた場合	1.2 ppb
(3)　従来の開放バスで超純水をオーバーフローさせた場合	1.7 ppb
(4)　(3)の状態からメガソニック照射を加えた場合	3.0 ppb
(5)　クリーンルームに供給される超純水	0.42 ppb

っていると考えられる。また、開放バスを用いた場合にはメガソニック照射時に溶存酸素量が 5 倍程度に急増することに対して、密閉バスを用いた場合にはメガソニック照射に依存しないことが特徴的である。これは、開放バスを用いてメガソニック照射を与えた場合には、空気と接している部分が激しく振動することにより、酸素等のガスを大量にバス内部に取り込んでいることを意味する。

次に、バス内部の有機汚染の程度を調べるために行った、総有機炭素量（Total Organic Carbon; TOC）の測定を行った結果を表 4-2 に示す。他者の報告から、洗浄処理により表面上の有機汚染物を除去した水素終端化 Si(001)ウエハを 170 ppb の TOC を含む超純水に浸漬すると、表面有機物量は瞬時に洗浄前のレベルにまで回復してしまうことが分かっている[77]。しかし表 4-2 の結果は、密閉石英バス内の TOC 量が約 1 ppb と非常に少ないことを示しており、超純水リンス中のシリコンウエハの有機汚染は考えなくてよいと思われる。

(2)　低濃度溶存酸素水を用いた超純水リンス時の Si(001)表面の評価

次に、先述した密閉石英バスを用いて超純水リンスを行った水素終端化 Si(001)ウエハ表面を FTIR-ATR により評価した結果を以下に示す。ただし、超純水リンスを行うまでの前洗浄手順は 4.2 節や 4.3.1 項と同様、2.2.2 節の表 2-3 で示される UCT 洗浄の(1)～(4)工程を採用した。図 4-15 は、密閉バス中で行う超純水リンスの時間を変えた時の FTIR-ATR 結果を示すが、いずれの場合もメガソニック照射は行っていない。

この結果を見ると、希 HF 洗浄後の超純水リンス時間が長くなるにつれて 2104 cm^{-1}、および 2112 cm^{-1}、2124 cm^{-1} に位置するダイハイドライドに関連したピークが鋭くなることや、3 分程度の短い超純水リンスによって 2070 cm^{-1} から 2110 cm^{-1} 辺りに存在していたモノハイドライド種が減少することが分かる。

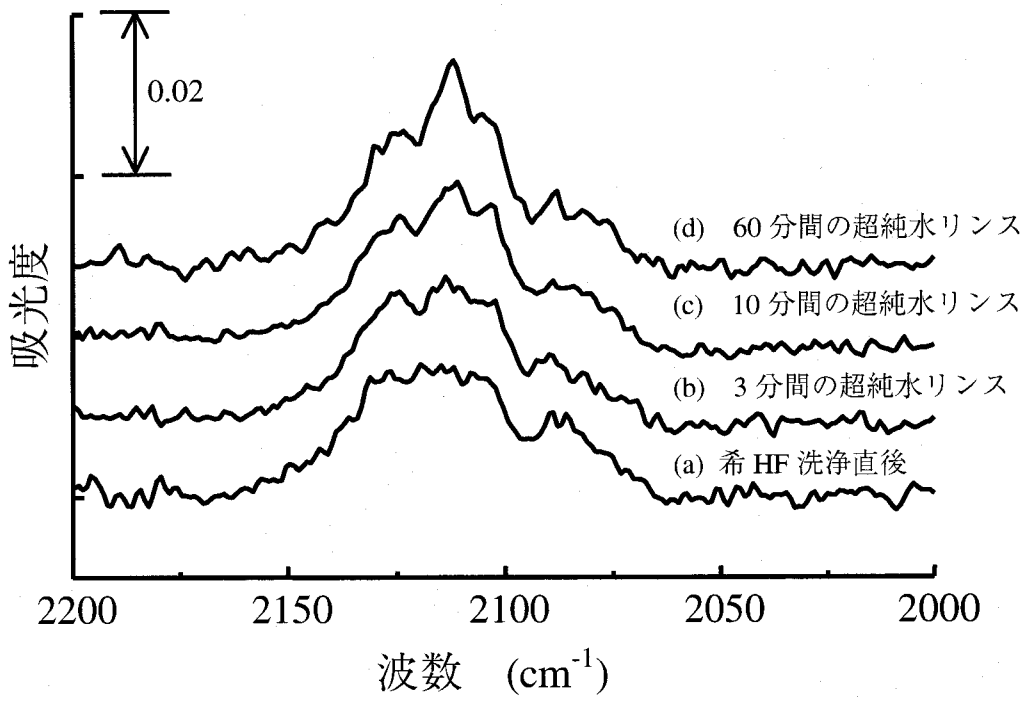


図 4-15　密閉石英バスを用いて超純水リンスした際に得られた
Si(001)ウエハの FTIR-ATR 測定結果
((a) および(b)、(c) 、(d)はそれぞれ希 HF 洗浄直後およびその後に 3 分、
10 分、60 分間超純水リンスを行った時の結果)

これらの傾向やスペクトルの形状は、開放バスを用いて超純水リンスを行った時に得られた結果（図 4-3 の(a)や図 4-8 の(b)～(d)）と酷似している。したがって得られた表面原子構造も、図 4-4 や図 4-5、図 4-7 の STM 像によって代表される<110>方向に直行した列状構造であることが予想できる。

4.3.1 および 4.3.2 項の結果から、希 HF 洗浄後の超純水リンスにより得られる<110>方向に直行した列状構造（例：図 4-4）が形成されるための決定的な要因が、メガソニック照射や微量に溶け込んだ酸素等の溶存ガスではなく、水素終端化 Si(001)表面が超純水と接すること自体であることが明らかとなった。一般的に、OH^-イオンを多量に含んだアルカリ性の溶液がシリコンをエッチングする能力があることは、アルカリエッチングとしてよく知られている。ここで超純水自体も pH が 7 であることから、10^{-7} mol/l の OH^-イオンを含むことが分かっている。そこで、第 3 章で詳述したような希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面が超純水リンス中に少量エッチングされて、4.2 節中の STM 像で示した列状構造が形成されると考えた。また、STM による原子像観察（4.2 節中の図 4-5 や図 4-7 参照）から、得られた列状構造は 2×1 を主とした n×1 構造（$n \geq 1$）であることが明らかとなった。しかし、これらがどのような原子構造（原子配列）を意味するのかが明確でない。そこで次項では、超純水による Si(001)表面のエッチング機構を考察し、得られた STM 像の原子配列を決定する。

4.3.3 超純水によるステップ端のエッチング機構

希 HF 洗浄後に Si(001)ウエハを超純水リンスした場合について、4.2 節および 4.3.1～4.3.2 項までの FTIR-ATR 測定や LEED 観察、STM 観察で明らかとなったことをまとめると以下のようになる。

(1) 超純水は 10^{-7} mol/ℓ の OH^- イオンを持つため、Si(001)表面は超純水中で少量エッチングされると予想できる。
(2) FTIR-ATR 測定から、超純水リンスを行った場合でも、希 HF 洗浄時と同様にダイハイドライドが支配的な表面であることが明らかである。
(3) ただし、超純水リンスを行った場合には、ダイハイドライド種による吸収ピークが鋭くなるという点が、希 HF 洗浄後とは異なる。
(4) 3 分間程度の短時間の超純水リンスにより、モノハイドライドに関連したピークが減少する。
(5) 超純水リンス後には、希 HF 洗浄後に見られなかった<110>方向に直行した列状構造が現れる。
(6) 上記の列状構造が 2×1 を主とした 1×1 や n×1（n≧3）の単位胞によって構成されていることが STM 観察から確認できた。

以上の実験事実に基づいて、超純水中でどのようなエッチングが進行しているかを考察するが、まず上記(4)の項目に注目する。第 3 章の STM 観察結果から、希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、凹凸は激しいがテラスとステップから構成されており、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていることを示した。仮に Si(001)表面において 1×1 ダイハイドライド構造を構成する完全に平坦なテラスのみが存在したと仮定すると、モノハイドライドは存在し得ない。言い換えると、モノハイドライドはテラス内部ではなくステップ近傍に現れることが予想できる。そこで図 4-16 の模式図から、Si(001)表面においてモノハイドライドが現れるサイトを考察する。図 4-16 は、原子ステップを持つ Si(001)表面の一例を表しており、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド相を形成している。ここで、上下 2 層のテラスの境目、すなわちステップ端に注目すると、2 本のダングリングボンドのうち 1 本が上の層の Si 原子と結合し、残りの 1 本が H 原子と結合したモノハイドライドが存在することが分かる。図 4-16 中に存在する 10 個のモノハイドライドを赤く囲んでおく。また図 4-16 中の第 1 層目で、[110]方向に並んだダイハイドライドをダイハイドライド列と呼ぶと、モノハイドライドの吸着サイトはダイハイドライド列の端であると表現できる。一方、ダイハイドライド列に平行なステップ端にはモノハイドライドは形成されない。これらをまとめると、Si(001)表面においてモノハイドライドが現れるのは、テラス間の段差、いわゆるステップ端であり、その中でも上の層のダイハイドライド列に垂直なステッ

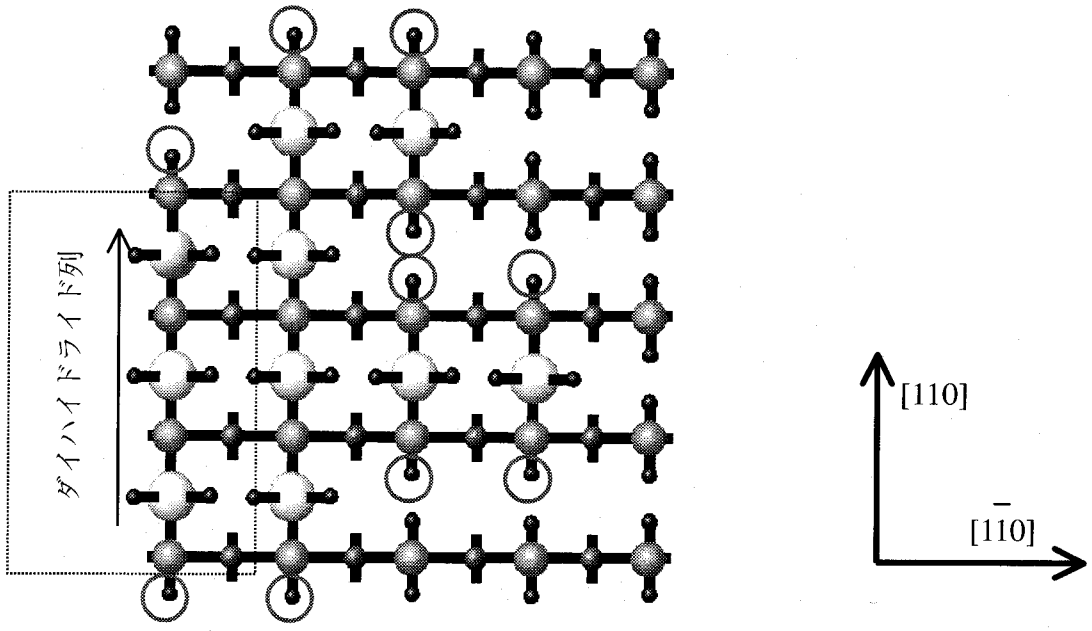


図 4-16　Si(001)表面におけるステップ端とモノハイドライド(1)
（ 、 、 、 はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子および H 原子である。モノハイドライド位置が円で囲まれている。）

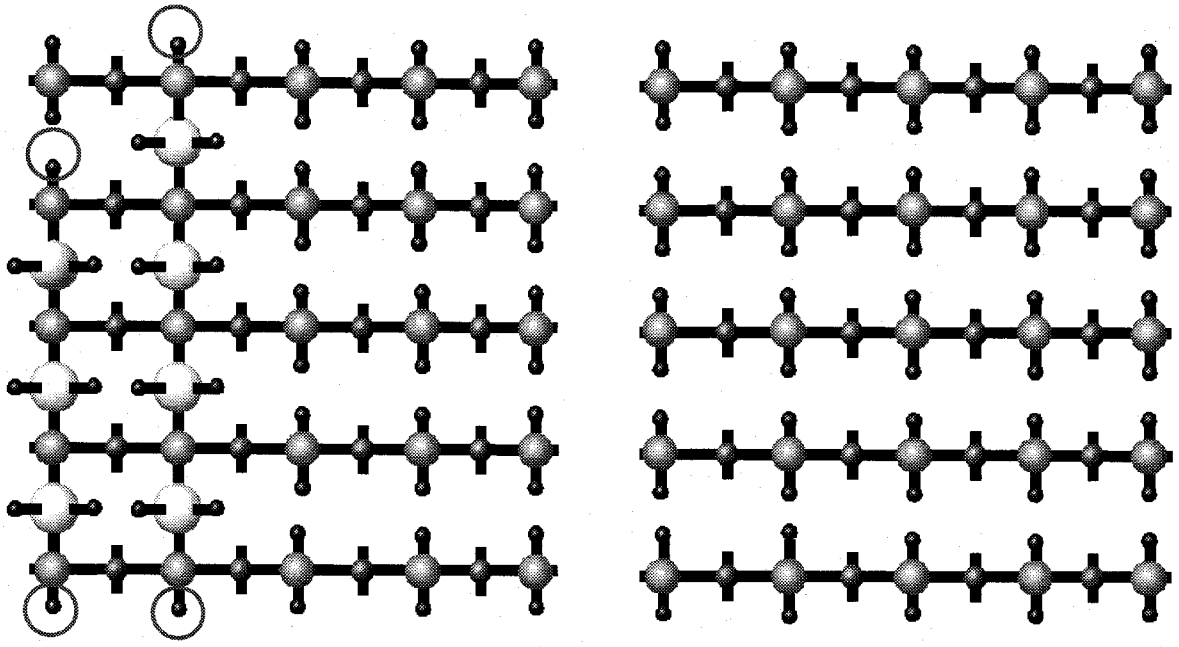


図 4-17　Si(001)表面におけるステップ端とモノハイドライド(2)
（ 、 、 、 はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子および H 原子である。モノハイドライド位置が円で囲まれている。）

プ端であると言える。前述したように、FTIR-ATR による実験結果から、超純水リンスを 3 分程度行うことによってモノハイドライドの量が減少することが分かっている。これは、ダイハイドライド列に垂直なステップ端が減少することを指すが、この物理的な意味を理解すれば、超純水中での Si(001)表面のエッチング機構が明らかとなる可能性がある。

まず、テラスのステップ端が上の層のダイハイドライド列に平行になるようにエッチングが進行することが考えられる。図 4-16 の第 1 層目のテラスにおいてキンクサイトに位置するダイハイドライドが除去されて得られる原子構造を図 4-17(a)に示す。この時、第 1 層目のテラスにおいて、[110]方向に平行なステップ端が現れると同時に、モノハイドライドの個数が 10 個から 4 個にまで減少している。もし超純水中で、このようにキンクサイトのダイハイドライドを除去し、ステップ端を上の層のダイハイドライド列に平行にするようなエッチングが進行すれば、モノハイドライドの総量は減少し、FTIR-ATR の結果を矛盾なく説明できる。ところが、第 3 章における希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面の STM 観察結果から、ステップ端はすでに<110>方向を向いていることを明らかにした(図 3-11 参照)。すなわち、超純水リンスを行う前にすでに、図 4-17(a)のような原子構造であることが確認できている。したがって、超純水リンス中にモノハイドライドが減少するという FTIR-ATR の結果を説明することに対して十分でない。

もう一つの可能性として、テラス領域が広くなりステップ端自体が少なくなるということが挙げられる。図 4-17(a)において、第 1 層目の 2 本のダイハイドライド列が存在する限り、モノハイドライドの総数は 4 個と変わらない。言い換えると、図 4-17(a)では第 1 層目の Si 原子が完全に除去されない限り、モノハイドライドが減少することはない。つまり、超純水リンスによりモノハイドライドが減少するという FTIR-ATR 測定の結果を説明するためには、表面を構成するテラスの数が少なくなり、個々のテラス領域が広がる必要がある。これは、超純水中で Si(001)表面の平坦化が進行することを意味する。参考として、図 4-17(a)において第 1 層目のテラスが完全に除去された時の表面原子構造を図 4-17(b)に示す。図中ではモノハイドライドは完全に消滅している。これまで、OH イオンを含んだ超純水で Si(001)表面をエッチングした場合には、面粗さは増すことが通例とされている。しかし、FTIR-ATR による実験結果に基づいた上記の考察では、短時間の超純水リンスによって、広いテラスを持つ水素終端化 Si(001)表面が形成されること示唆している点で特徴的である [74]。

ところで、短時間の超純水リンスによって、1×1 ダイハイドライド構造を持つ広いテラスが形成されたと仮定すると、その表面を STM 観察した場合には、第 3 章の希 HF 洗浄後の STM 観察で得られたような[110]、[$1\bar{1}0$]方向に等間隔な輝点が、広範囲にわたって観察できるはずである。ところが 4.2 節や 4.3.1 項で示した STM 観察結果によると、超純水リンスを施した場合には、2×1 を主として、局所的には 1×1 や 3×1 等の n×1 (n：整数) の単位胞を持つ列状構造が形成されていた。これは、超純水のエッチングにより広いテラス領域が形成されるとした先述の考察結果とは明らかに矛盾する。そこで超純水には、キンクサイトのステップ端をエッチングし、広いテラス領域を形成する以外のエッチング機構が

存在すると考えた。これについて、次項で詳述する。

4.3.4　超純水によるテラス内部のエッチング機構

前項において、希 HF 洗浄後に行われる超純水リンス工程中の早い段階で、広いテラスを持つ平坦な水素終端化 Si(001)表面が形成されている可能性があることを述べた。しかしこの考察結果からだけでは、STM 観察により支配的であることが確認できた 2×1 構造を始めとした、n×1（n：整数）構造を説明できなかった。4.2 節の図 4-5 や図 4-7 のような拡大 STM 像を見ると、2×1 構造を形成する輝点は同じ高さとして観察されているため、個々の 2×1 構造および n×1 構造（n：整数）は同一平面内でテラスを構成していると予想できる。

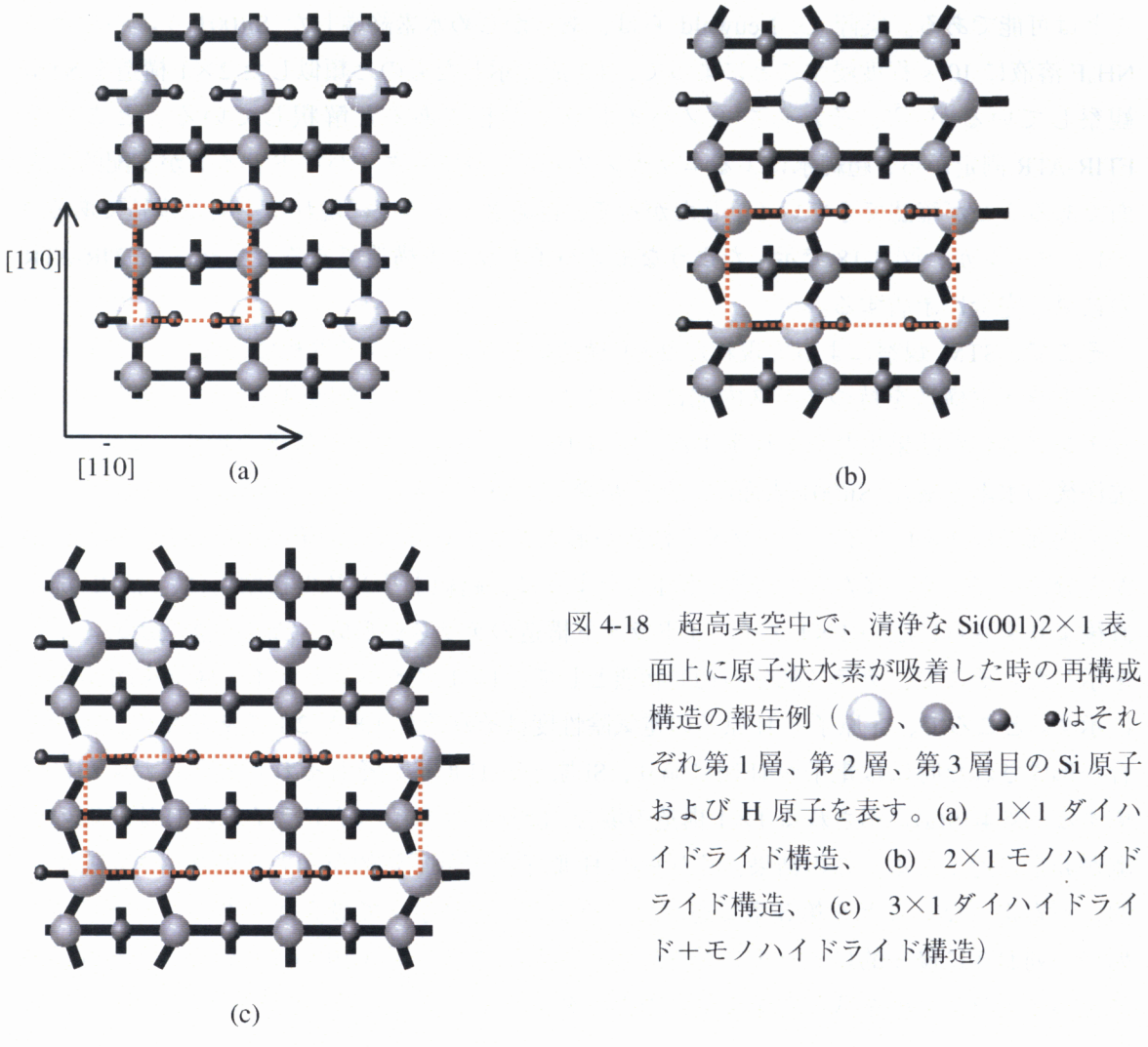


図 4-18　超高真空中で、清浄な Si(001)2×1 表面上に原子状水素が吸着した時の再構成構造の報告例（●、●、●、●はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子および H 原子を表す。(a)　1×1 ダイハイドライド構造、(b)　2×1 モノハイドライド構造、(c)　3×1 ダイハイドライド＋モノハイドライド構造）

ここで参考として、超高真空中で加熱処理により Si(001)2×1 再構成表面を作製し、その雰囲気中にH_2ガスを導入して得られる水素終端化 Si(001)表面の原子構造に関する報告結果[78)~81)]を紹介する。導入されたH_2ガスは、通電した W フィラメント等に接すると解離し、原子状水素となって Si(001)2×1 表面上に吸着する。この時に導入した水素ガスの量や基板の Si(001)面の温度によって、得られる原子構造が異なることが分かっており、その模式図を図 4-18 に示す。

すなわち、最表面 Si 原子の 2 本のダングリングボンドそれぞれに H 原子が吸着した 1×1 ダイハイドライド構造（図(a)）、最表面 Si 原子がダイマーを構成し余ったダングリングボンドに H 原子が吸着した 2×1 モノハイドライド構造（図(b)）、さらにダイハイドライド列とモノハイドライド列が交互に配列した 3×1 ダイハイドライド＋モノハイドライド構造（図(c)）である。図 4-18 中では、それぞれの単位胞を点線の四角で囲んでいる。

ここで、超純水リンス後の STM 観察により支配的であることが確認された 2×1 構造について考える。まず、原子状水素を吸着させた時の再構成構造（図 4-18）から、超純水リンス後に現れた 2×1 構造が 2×1 モノハイドライド構造（図 4-18 (b)）に相当すると考えることは可能である。実際 U. Neuwald らは、あらかじめ水素終端した Si(001)ウエハを濃いNH_4F溶液に 10 s 程度浸すことによって、4.2 節で示したものと類似した 2×1 構造を STM 観察しているが [25)]、それらをモノハイドライド相であると解釈している。ところが FTIR-ATR 測定から、超純水によるエッチングを経た後でもダイハイドライドが支配的な表面であることが確認できている。したがって、超純水リンス後に現れる主要な構造である 2×1 パターンが、図 4-18 で示したようなモノハイドライド構造であるとすれば、FTIR-ATR の結果と完全に矛盾する。

そこで、STM 観察によって現れた 2×1 構造はモノハイドライド相ではなく、1×1 ダイハイドライド構造を持つテラス内部においてダイハイドライド列が優先的に一列おきにエッチングされた結果生じたと提案する。図 4-19 にそのエッチング機構を示す。まず希 HF 洗浄後の水素終端化 Si(001)表面は、凹凸が激しいがテラスとステップからなっていて、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていることが第 3 章の STM 観察結果から分かっている。また 4.3.3 項でも述べたように、超純水リンスの初期には、希 HF 洗浄直後よりもさらに広い 1×1 ダイハイドライド構造のテラスが形成される可能性があることを示した。そこで、テラス部分の初期状態として、1×1 ダイハイドライド構造を図 4-19(a)に示す。ところで、Si 原子と H 原子の電気陰性度はそれぞれ 1.8 と 2.1 であるため、Si-H 結合が形成された時には電子が H 側に偏り、Si 原子と H 原子がそれぞれ正と負にわずかに分極する。図 4-19(a)に示される 1×1 構造の場合、隣り合うダイハイドライドの H 原子間の距離が非常に近くなる。この結果、それらの H 原子間で静電気的な斥力が働き、エネルギー的に不安定になることを第 3 章で述べた。そこで、超純水中で最表面のダイハイドライド列が一列おきに優先的にエッチングされると考えた [74),75)]。図 4-19(a)において、左右両側のダイハイドライド列を残したままで、中央のダイハイドライド列を取り除くと、図 4-19(b)

となる。最表面のダイハイドライド列が除去された後には、第 2 層目 Si 原子のダングリングボンドが取り残されるが、FTIR-ATR 測定の結果から考えて、超純水中で再び H 原子により終端されると予想している。この時、第 1 層目に注目すると、隣り合うダイハイドライドの距離が(a)の場合と比べて倍になることから、H 原子間の反発も緩和されてエネルギー的に安定な表面構造となることが予想できる。

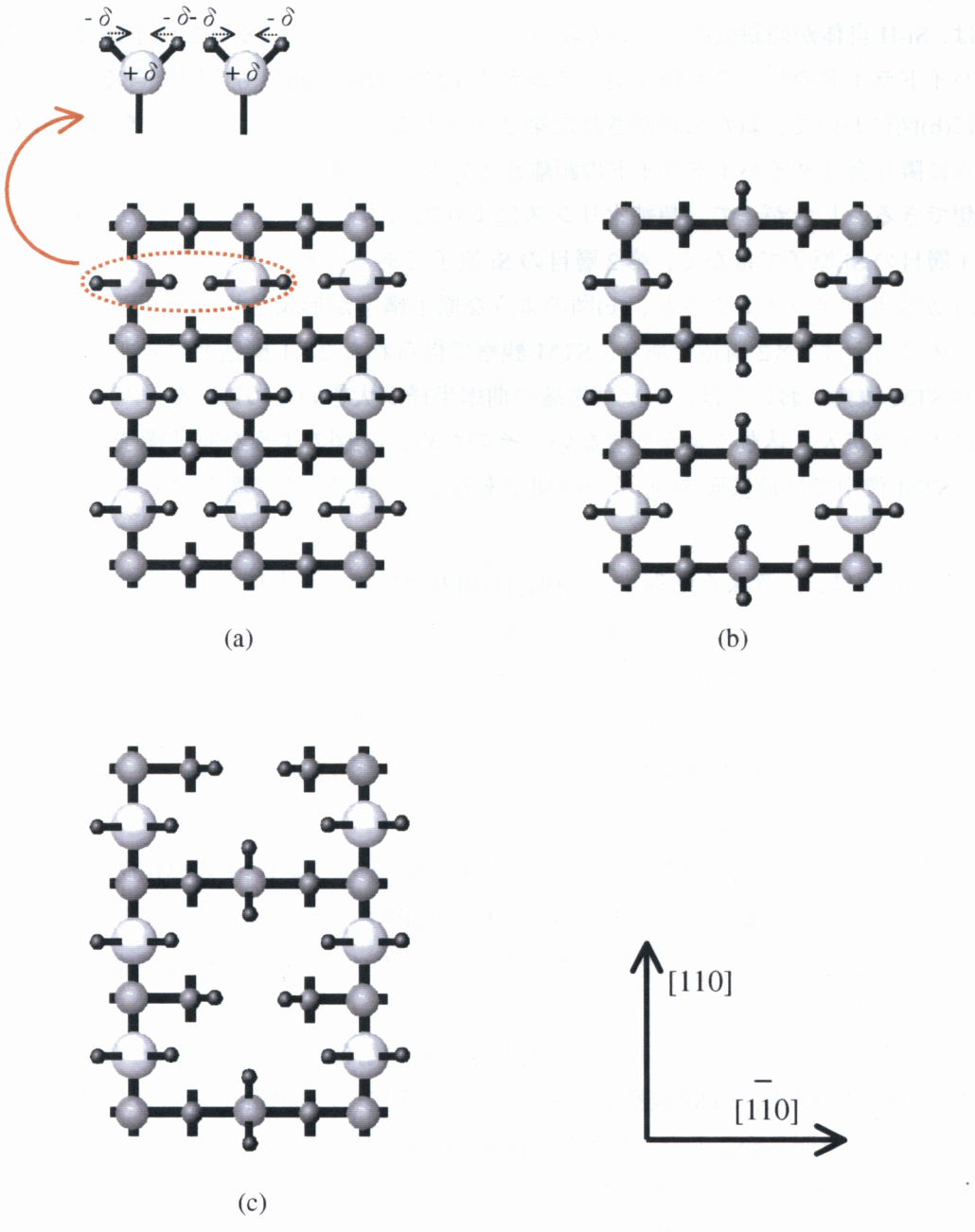


図 4-19　超純水中でのテラス内部のエッチング機構

（ 、 、 、 はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子および H 原子を表す。）

また(b)図はダイハイドライドのみで構成されていると同時に、<110>方向に沿った 2×1 構造が形成されている。この時、ダイハイドライドが支配的な FTIR-ATR 測定と、STM 観察における 2×1 パターンを共に矛盾なく説明できる。

第 3 章で、1×1 ダイハイドライド構造の場合には水素原子の反発力を緩和するために、室温で Si-H 結合が表面に垂直な z 方向に対して傾くように振動している可能性について触れた。もし、超純水中のエッチングによって(b)図のような原子構造を取れば、Si-H 結合は傾斜振動する必要がなく、固定されることになる。この場合、Si-H の伸縮振動に関する振動数は、Si-H 自体が傾斜振動している場合に比べてより単一化することが予想できるため、ダイハイドライドのピークが鋭く尖って現れた FTIR-ATR の結果も説明できる。

次に(b)図において、新たに終端された第 2 層目の Si 原子に注目すると、やはり(a)図と同じように隣り合うダイハイドライドの距離が近いために、H 原子間で斥力が働いていることが予想できる。したがって、超純水リンスにより次にエッチングされるのは、(b)図における第 1 層目の Si 原子ではなく、第 2 層目の Si 原子であると考えた。すなわち、第 2 層目の Si 原子が交互にエッチングされ、(c)図のような原子構造が形成されると予想している。(c)図は正確に言えば 2×2 構造であり、STM 観察で得られた 2×1 構造とは異なる。しかし、実際の STM 観察においては、チップ先端の曲率半径が大きいために、ダイハイドライド列の間にチップが入り込むことができない。そのため、(c)図のような原子構造が仮に存在しても、STM 像中では最表面 Si 原子の周期である 2×1 構造として観察されてしまうと思われる。

ところで(c)図は、注意深く見ると、[110]、[$1\bar{1}0$]方向にエッジを持ち、中央に窪みが存在するピラミッド状のエッチピットである。一般に、Si(001)ウエハをアルカリ溶液中でエッチングすると、同じように[110]、[$1\bar{1}0$]方向にエッジを持つ大きなエッチピットが形成されることがよく知られている。すなわち図 4-19 の(a)～(c)は、超純水による Si(001)表面の異方性エッチングの過程を説明しており、(c)図で形成された窪みは最小単位のエッチピットであると解釈することができる。

また 4.2 節の図 4-7 で、超純水リンス後の表面には局所的に 1×1 の単位胞も存在することを示した。これらの領域では、図 4-19 の(b)図や(c)図のようにエッチングされる前に超純水リンスが終了したために、(a)図に示された 1×1 ダイハイドライド構造が残された場所であると予想できる。

以上により、ダイハイドライド列を一列おきに優先的に取り除くようなエッチングが超純水中で進行する結果、STM 観察で得られた 2×1 構造や、局所的に存在する 1×1 構造を説明できることを明らかにした。しかし、図 4-19 のメカニズムだけでは、STM 像中でしばしば確認できる n×1（n≧3）構造を説明できない。n×1（n≧3）領域においては、ダイハイドライドが(n-1)列連続して取り除かれていると予想している。これらが形成される一つの要因として、一つのテラス内部の別々の場所で同時に、図 4-19 で示したエッチングが進行する場合が考えられる[74]。その模式図を図 4-20 に示す。すなわち、まず一様な 1×1 ダイ

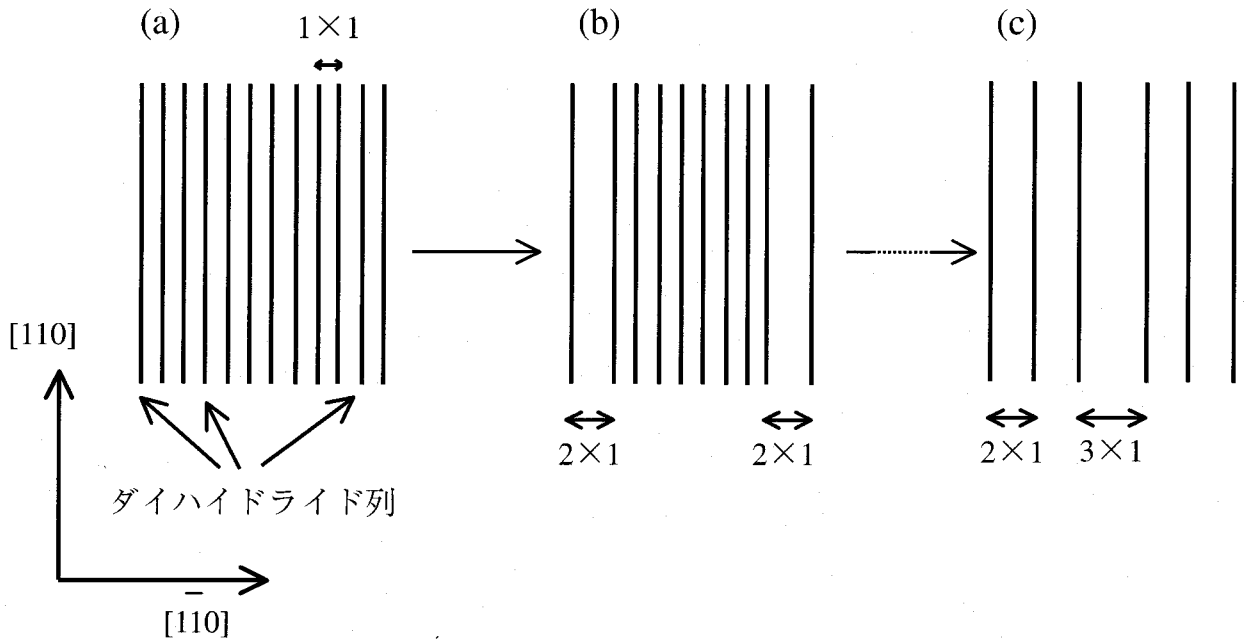


図 4-20　一つのテラス内部でドメイン境界として n×1 構造が形成されうることを示す例

ハイドライド構造をなすテラスが存在するとする（(a)図）。次に、そのテラスの両端から、ダイハイドライド列を一列おきに取り除くようなエッチングが進行すると仮定する（(b)図）。すると、テラスの中央付近にはドメイン境界として 3×1 構造が形成される（(c)図）。

このように、一つのテラス内部の様々な場所で、同時に 2×1 構造を形成するエッチングが進行したと考えれば、そのドメイン境界で n×1 (n≧3) 構造が形成される可能性はある。しかし、図 4-19 の(c)図からさらにエッチングが進行した結果、n×1 (n≧3) 構造が生じたと考えることもまた可能である。100×100 nm^2 の広い走査範囲において得られた超純水リンス後の STM 像（図 4-4）を見ると、10×10 nm^2 程度の広さを持ち、<110>方向に直行するエッジからなるエッチピットと解釈できる箇所が幾つか存在する。これらの領域は、図 4-19 の(c)図からさらに(111)面のファセットを出すような異方性エッチングが進行した結果生じたと考えるのが妥当である。図 4-19 の(c)図から先のエッチング機構については、さらに検討をしていく必要があると考えている。

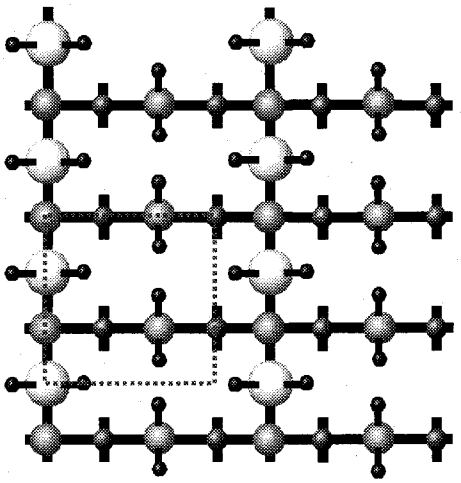
本項では、Si(001)表面における 1×1 ダイハイドライド構造をもつテラス領域において、超純水中でダイハイドライド列を一列おきに優先的に取り除くようなエッチングが進行した結果、STM 観察結果を説明するような 2×1 構造が形成されることを示した。そこで次節では、第一原理計算を用いて、図 4-19 の(b)図で示される原子構造のエネルギー的な安定性について考察することにする。

4.4 第一原理分子動力学シミュレーションに基づく解析

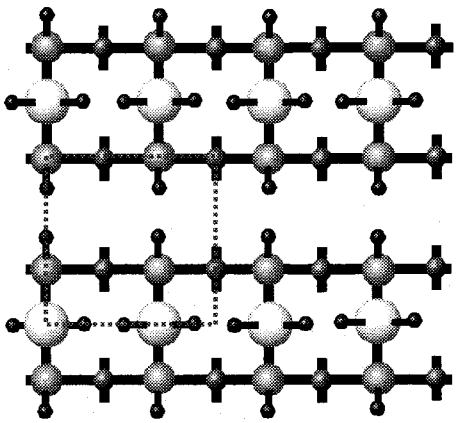
4.4.1 Si(001)2×1 ダイハイドライド構造のシミュレーションモデル

前節までに、希 HF 洗浄後に超純水リンスを行った水素終端化 Si(001)表面は、<110>方向に直行する 2×1 を主とした n×1（n：整数）構造を呈していることを述べた。さらにその 2×1 構造は、理想的な 1×1 ダイハイドライド構造において、ダイハイドライド列が一列おきに超純水によりエッチングされた結果生じたことを提案した。しかし、STM 観察からだけでは原子構造を特定できないために、提案したモデルの正当性を主張できない。そこで第一原理計算により、提案したモデルの妥当性を考察することを試みた。

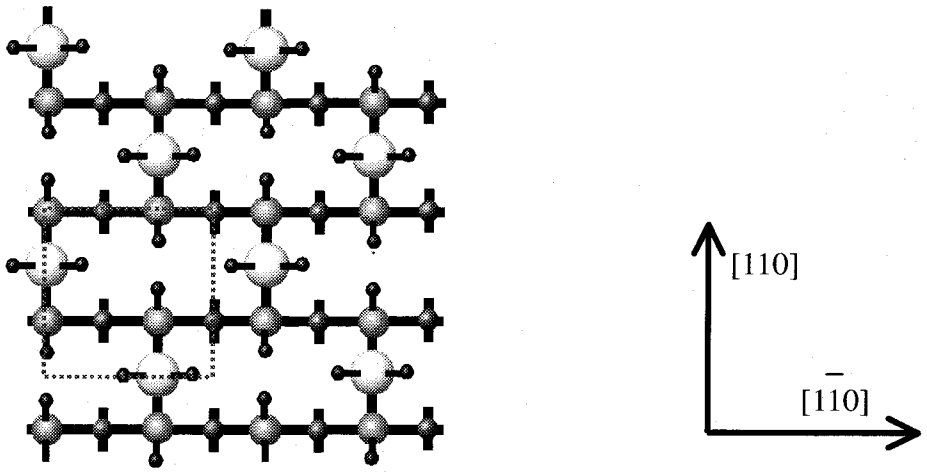
まず、<110>方向に直行した 2×1 の列状構造がダイハイドライドにより構成されていることを仮定する。このとき、3.4.3 節で提案したようなダイハイドライドが列単位で取り除かれる 2×1 ダイハイドライド構造（図 4-21(a)）以外に、ダイハイドライドが行単位で取り除かれる 1 ×2 ダイハイドライド構造（図 4-21(b)）も考えられる。ここで、図 4-21(a)の原子構造が、図 4-21(b)に比べてエネルギー的に安定であることが示せれば、超純水によるエッチング後の原子構造が、前節で提案した 2×1 ダイハイドライド構造であることの大きな証拠となる。そこで、それぞれのモデルにおける全エネルギー計算を行った。また、ダイハイドライドが<100>方向に除去されている $\sqrt{2}\times\sqrt{2}R45^\circ$ ダイハイドライドモデル（図 4-21(c)）についても計算を試みた。



(a) 2×1 ダイハイドライド構造
（ダイハイドライド列モデル）



(b) 1×2 ダイハイドライド構造
（ダイハイドライド行モデル）



(c) $\sqrt{2}\times\sqrt{2}R45^\circ$ ダイハイドライド構造

(<100>方向ダイハイドライドモデル)

図 4-21　全エネルギー計算に用いた表面原子構造のモデル

(○、●、●、● はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層目の Si 原子および H 原子である。それぞれのモデルにおいて、計算に用いたスーパーセルのサイズを点線で記す。)

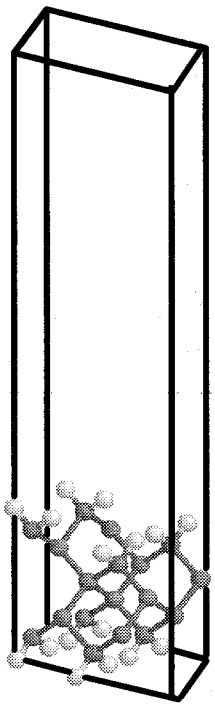


図 4-22　シミュレーションに用いたスーパーセルの外観図

超純水リンス後の STM 観察結果から、列状構造は<100>方向ではなく、<110>方向に走っていることが明らかとなっているため、図 4-21(c)のモデルは現実的には起こり得ないことが分かっている。しかし、図 4-21(a)に示した 2×1 ダイハイドライド構造の安定性の指標になると考え、計算モデルに加えた。またこれ以後、図 4-21 の(a)~(c)の原子構造モデルをそれぞれ、ダイハイドライド列モデルおよびダイハイドライド行モデル、<100>方向ダイハイドライドモデルと略称することにする。

2.5 節でも述べたように、本研究のシミュレーションでは、スラブ構造の単位胞としてのスーパーセルを定める必要がある。そこで、今回用いたスーパーセルの外観図を図 4-22 に示す。この図で示すように、スーパーセルは Si 層が格子定数の 1 倍、すなわち 5 層の原子層からなり、真空層には格子定数の 2

倍の厚みを配した。また、スーパーセル最表面の原子構造は、図 4-21 の(a)~(c)で示した三つのモデルに対して、それぞれ点線で記したものを採用した。スーパーセル自体は、第 1 層目の Si 原子を 2 個しか含まない小さなものであるが、計算結果はこのスーパーセルを XYZ 方向に無限に積み重ねた系に対して得られる。したがって、これらのスーパーセルを用いることによって、図 4-21 中で示した原子構造が無限に広がった表面を表現することができる。また、本項の計算では、図 4-21 のそれぞれのスーパーセルにおいて、その全エネルギーを求めることを目的とする。そのため、スーパーセルに含まれる Si 原子数と H 原子数が、それぞれの場合において同じになるように配慮した。さらに、原子の初期座標を決定した後に、個々の原子間に働く力が一定値以下になるように原子位置を緩和させ、その状態で全エネルギーを計算した。

4.4.2 全エネルギー計算による Si(001)2×1 ダイハイドライド構造の評価

表 4-3 に、図 4-21(a)~(c)のそれぞれの場合におけるスーパーセルの全エネルギー計算結果を示す。これを見ると、ダイハイドライド列モデルの全エネルギー値（E_T）が、他の二つのモデルに比べて小さく、安定であることが分かる。また、ダイハイドライド行モデルや<100>ダイハイドライドモデルにおける全エネルギー（E_T）と、ダイハイドライド列モデルの全エネルギー値（E_T）との差をとった結果（E_D）を表 4-3 に併記しておく。

次に、これらの結果をより分かりやすく理解するために、以下のような仮定を導入して考察を進めることにした。すなわち、表 4-3 で示した全エネルギーの差（E_D）はすべて、第 1 層目の Si 原子が担っていると考えた。この時、それぞれのモデルにおける第 1 層目の Si 原子のエネルギー差を、図 4-23 のようにまとめることができる。これを見ると、ダイハイドライド列モデルと、ダイハイドライド行モデルおよび<100>方向ダイハイドライドモデルの最表面 Si 原子あたりのエネルギー差は、それぞれ 0.27 eV および 6.2 eV 程度であることが確認できる。このエネルギー差を実感するために、清浄な Si(001)表面で予想される各再構成モデルでの、表面 Si ダイマーあたりのエネルギー差を計算した他者の報告結果を図 4-24 に示す[82]。

表 4-3 全エネルギー計算結果

	スーパーセルの全エネルギー(E_T)	ダイハイドライド列モデルの全エネルギーとの差(E_D)
(a) ダイハイドライド列モデル	-2186.828069 eV	0 eV
(b) ダイハイドライド行モデル	-2186.244747 eV	0.583322 eV
(c) <100>方向ダイハイドライドモデル	-2174.461078 eV	12.366991 eV

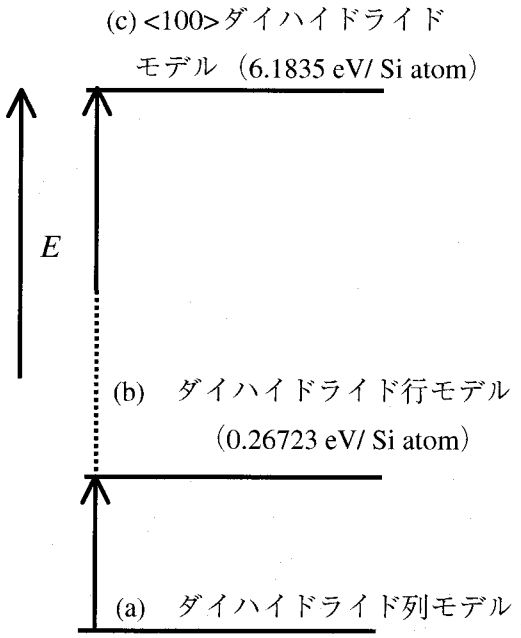


図 4-23 全エネルギー計算から求めた、各モデルにおける最表面 Si 原子あたりのエネルギー差

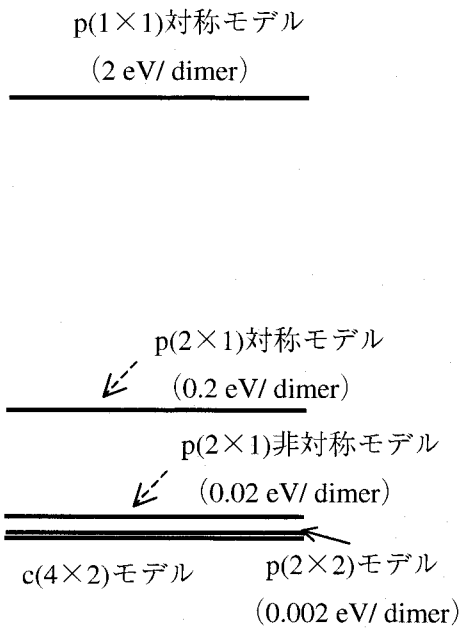


図 4-24 文献で報告されている、清浄な Si(001)再構成表面で予想される各モデルの、表面 Si ダイマーあたりのエネルギー差

図 4-24 中にある c (4×2)モデル等の表面原子構造については、5.4 節で後述する。図 4-23 と図 4-24 を比較すると、今回のシミュレーションで得られたダイハイドライド列モデルとダイハイドライド行モデルとのエネルギー差は、清浄な Si(001)再構成表面における最安定な非対称ダイマー構造と対称ダイマー構造とのエネルギー差に相当する程度に大きなものであることが分かる。さらに、ダイハイドライド列モデルと<100>ダイハイドライドモデルとのエネルギー差は、清浄な Si(001)再構成表面においてダイマーを組んだ時と組まない場合とのエネルギー差でさえ比較にならないほど大きいことが分かる。

以上の全エネルギー計算の結果から、行ごとにエッチングされるダイハイドライド行モデルよりも、列ごとにエッチングされるダイハイドライド列モデルの方が、エネルギー的に安定であることが明らかとなった。つまり、理想的な 1×1 ダイハイドライド構造を持つテラスが何らかのエッチャントによりエッチングを受ける場合には、ダイハイドライドが

行ごとに除去されるよりも、列ごとに除去される可能性の方が高いことを示せた。それと同時に、超純水リンス後のSTM観察により明らかとなった、<110>方向に直行する2×1構造は、2×1ダイハイドライドモデル（図4-21(a)）であるとする前節の予想が裏付けられたと考えている。

このシミュレーションでは、何らかのエッチャントによりシリコン表面がエッチングを受けたと仮定し、その後に形成される原子構造のエネルギー安定性を評価した。しかし、超純水中でのシリコン表面の溶解過程を考える上で、先述したシミュレーションだけでは十分でない。つまり、前述したような全エネルギー計算では、超純水中に含まれるOH^-イオンやOHラジカル、水分子や微量の溶存酸素成分等が、水素終端化Si(001)表面のエッチング時に果たす役割が明確とならない。これを明らかにするためには、シリコン表面上に各種成分が混在したモデルを作製し、シリコン表面との動的な反応過程をシミュレーションしていく必要がある。後藤らはすでに、水素終端化Si(001)表面を構成する最表面のSi原子一個が、二つのOHラジカルにより除去される様子を、第一原理に基づく分子動力学シミュレーションによって明らかにしている[83),84)]。これを初期状態として、次の二つのOHラジカルによってどのSi原子がエッチングされるのかということをシミュレーションにより明らかにすれば、提案した2×1ダイハイドライドモデルの妥当性の評価に直結すると予想している。さらに、スーパーセル内での水分子の有無によって、OHラジカルと結合したSi原子のバックボンドの強さがどのように変化するのかを調べれば、超純水中の水分子そのものがエッチングに与える影響が明確になるであろう。このように第一原理分子動力学を応用していくことによって、超純水中でのSi(001)表面のエッチング機構がさらに詳細に検討できると考えている。

4.5 結言

本章では、半導体製造プロセス中の洗浄工程において、希 HF 洗浄後に薬液除去の目的で行われる超純水リンスに注目し、超純水自身が Si(001)ウエハの表面原子構造に与える影響について調べた。LEED および FTIR-ATR、STM を用いた実験から、超純水によりエッチングされた Si(001)表面の原子構造を明らかにすると共に、そのエッチング機構について考察した。以下に、本章において得られた成果を列挙する。

(1) ウエハ表面での水滴の濡れ性や FTIR-ATR 測定の結果から、希 HF 洗浄後に超純水リンスを行った場合でも、表面はほぼ水素原子で終端化されており、なおかつダイハイドライドが支配的であることを確認した。

(2) しかし、超純水リンスを行うと、希 HF 洗浄直後の場合と比べて、FTIR-ATR スペクトルの形状や LEED パターンが大きく変化することを明らかにした。すなわち FTIR-ATR 測定では、短時間のリンスでモノハイドライドが減少し、さらにリンスを続けることでダイハイドライドのピークが鋭く尖るという結果が得られた。一方、ストリークパターンが得られた LEED 観察結果から、超純水リンス後には<110>方向に直行する列状構造が形成されていることを予想した。

(3) STM 観察により、超純水リンス後には LEED 観察で予想したような<110>方向に直行する列状構造が形成されていることを確認した。また原子像観察の結果から、この列状構造が 2×1 を主とし、局所的には 1×1 や 3×1 等の単位胞も混在するような n×1（n≧1、 n：整数）構造から成っていることを明らかにした。

(4) これらの列状構造は、超純水リンス中に Si(001)ウエハ表面が少量エッチングされることによって生じたと考えた。また、リンス中に併用される MHz 帯の超音波振動や、超純水中に含まれる溶存酸素は列状構造を形成するための決定的な要因ではなく、超純水そのものがシリコンウエハのエッチングに寄与していると推定した。

(5) 短時間のリンスによってモノハイドライドが減少するという FTIR-ATR 測定の結果から、超純水中でステップ端のエッチングが速やかに進行すると提案した。すなわち、キンクサイトが除去されて、ステップ端が上の層のダイハイドライド列に平行になるようにエッチングが進行すると考えた。さらに、小さいテラス部が除去される結果、広く平坦なテラスが形成されることを予想した。

(6) テラス内部でもエッチングが進行すると考えた。すなわち、隣り合うダイハイドライ

ドの H 原子間に働くクーロン斥力を緩和するために、超純水中でダイハイドライド列が一列おきに優先的に除去されると提案した。この時、ダイハイドライドが支配的である FTIR-ATR の測定結果と、2×1 構造が支配的な STM 観察結果を共に矛盾なく説明することができた。また、このエッチングプロセスは、<110>方向にエッジを持つ最小単位のピラミッド状エッチピットの形成メカニズムを説明しているため、超純水による Si(001)表面の異方性エッチングの初期過程であることが明らかとなった。

(7) 第一原理に基づく量子力学計算から、表面のダイハイドライドが、ダイハイドライド列に対して平行に一列おきにエッチングされた原子構造の方が、ダイハイドライド列に対して垂直な方向に一行ごとにエッチングされた場合等に比べて、エネルギー的に安定となることを明らかにした。これにより、提案したエッチング機構の妥当性を証明した。

第5章

清浄なSi(001)2×1表面上の吸着金属原子の電子構造

5.1 緒言

前章までに述べたような洗浄によって得られるSi(001)ウエハの表面状態が、その後に成膜等のプロセスを経て作製したデバイスの電気特性に大きな影響を与えることはよく知られている[12]。その一つがシリコンウエハ表面のマイクロラフネスであり、他方がウエハ上の吸着不純物である。前者についてはSTM観察により原子構造まで含めて評価できることをすでに示した。一方、吸着不純物、特にその中でもシリコンウエハ上の金属汚染物は、デバイス特性に深刻なダメージを与えることがすでに分かっているが、原子レベルでの検出・同定技術が存在しないのが現状である。STMはそれ自身が原子レベルの空間分解能を持つものの、原子同士が結合した際の価電子が作る電子状態を観察するため、得られた像だけを見て吸着金属原子種を特定することは困難である。しかし、金属原子がシリコンウエハ表面に吸着する際に、吸着サイト周辺で金属原子種に依存した価電子状態を形成している可能性はある。R.M. Feenstraは、STM走査中にチップ－位置を固定して*I-V*特性を測定することにより、そのサイトでのフェルミレベル周辺の電子状態である局所状態密度が得られることを明らかにして、STS測定法を確立した[32),33)]。そこで、あらかじめシリコンウエハ表面上に金属原子が吸着した時の吸着サイト周辺での局所状態密度をシミュレーションしておけば、実験によって得られた局所状態密度と比較することによって、吸着金属元素を一個のオーダーで同定することができる。

本章の最終的な目標は、STM/STS測定によって得られた局所状態密度と、第一原理に基づく量子力学シミュレーションによって得られる局所状態密度とを比較することにより、湿式洗浄後のSi(001)ウエハ表面上の吸着金属元素を原子1個のレベルで検出する極微量元素分析法を確立することである。しかし、洗浄処理によって作製できるシリコンウエハ表面は、前章までにも述べたように凹凸やステップ端が多い複雑な原子構造をとる。そこで、シミュレーションの精度を確認し、微量元素分析法の可能性を探る意味でも、より単純な系で実験を行うことが望ましい。本章ではその第一段階として、超高真空中で加熱処理によって作製した清浄なSi(001)2×1表面上にAlやCuを吸着させた時のSTM/STS測定を行い、吸着金属原子周辺での電子状態を調べる。また同時に、それらの系における吸着金属原子位置での局所状態密度をシミュレーションにより求めることも試みる。

5.2 STM/STS を用いた金属汚染物の元素分析手法

前節で述べたように、本研究では STM/STS で金属原子が吸着している位置の局所状態密度(LDOS)を測定し、第一原理分子動力学に基づく LDOS の計算結果との比較から、吸着金属元素の同定を行う。本節では、その手法についてさらに詳しく説明を行う。

STM で得られる表面凹凸像は、各原子サイトでのトンネル電流の相対値を反映しているため、チップ－試料間に加えるバイアス電圧の大きさや、その極性などの測定条件によって変化することになる。そして、トンネルする電子は、チップ－試料間に加えるバイアス電圧に規定された限られたエネルギー範囲の電子のみである。このような特徴を生かして、STM スキャン中にチップ－位置を固定し、チップ－試料間に加えるバイアス電圧を変化させ、電流電圧特性(*I-V* 特性)を測定すると、エネルギーを関数とした局所的な状態密度のスペクトルを得ることが想像できる。

ところが、トンネル現象が試料とチップ－双方の波動関数が重なったときに生じることから、チップ－試料間に加えるバイアス電流を変化させて得られる *I-V* 特性には、知りたい資料側の局所的な状態密度だけでなく、チップ－側の状態密度に関する情報が同程度含まれていると考えるのが妥当である。しかし現在、得られた *I-V* 特性から、チップ－側と試料側の状態密度を分離することは、いくつかの報告例 [34),35)]を除いては実現されていない。チップ－先端の波動関数および試料表面の LDOS にある種の仮定を行った上で、*I-V* 特性を数値変形することにより得られるスペクトルを試料の局所状態密度と近似しているのが現状である。以下に、STM/STS の実験で得られる *I-V* 特性から試料側の局所状態密度を求める手法を解説する。

まず、チップ－先端の波動関数が p 波や d 波のように方位性を持つのではなく、チップ－先端位置 r_T（図 5-1 中の+位置）から球面状に減衰する s 波的なものであると仮定する。この時、その場所でのトンネル電流 I はチップ－位置 r_T での試料側の局所状態密度 $N(r_T,E)$ とチップ－試料間に加えるバイアス電圧 V を用いて、

$$I \propto \int_0^{eV} N(r_T, E)dE \tag{5-1}$$

と近似できることが報告されている [85)]。上式は、チップ－先端が s 波的な波動関数である場合にはトンネル電流は試料側の電子状態のみによって決まることを示唆している。

次に、試料側の電子状態の試料表面からの距離依存性について考える。試料表面から遠ざかっていくにつれて、試料側の状態密度が減衰していくことは容易に想像できるが、ここで一つの仮定を導入する。すなわち、X-Y 面内に拡がる試料表面においてあるサイト（X_a,Y_a）を決めると、そのサイトでは、試料表面からの距離 Z が変化した時の局所状態密度のエネルギー的な分布が互いに相似であると考える（図 5-2 参照）[85)]。

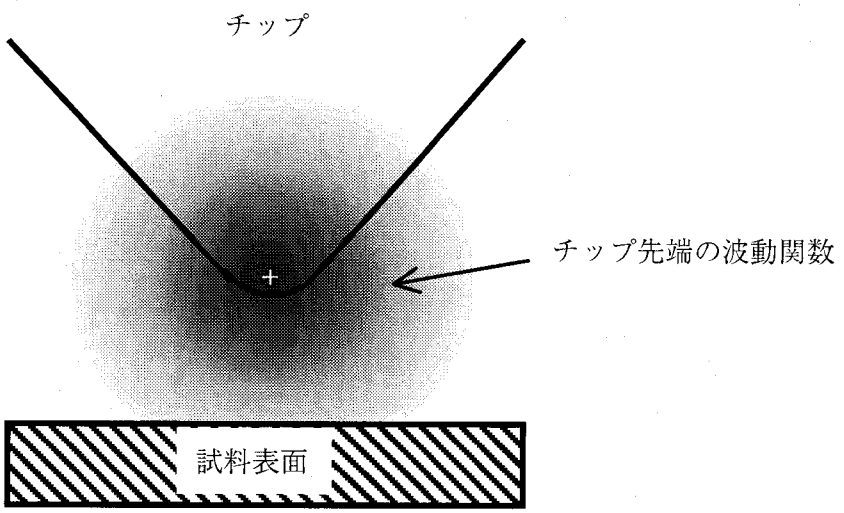


図 5-1　s 波的な波動関数を持つチップ先端の波動関数の模式図

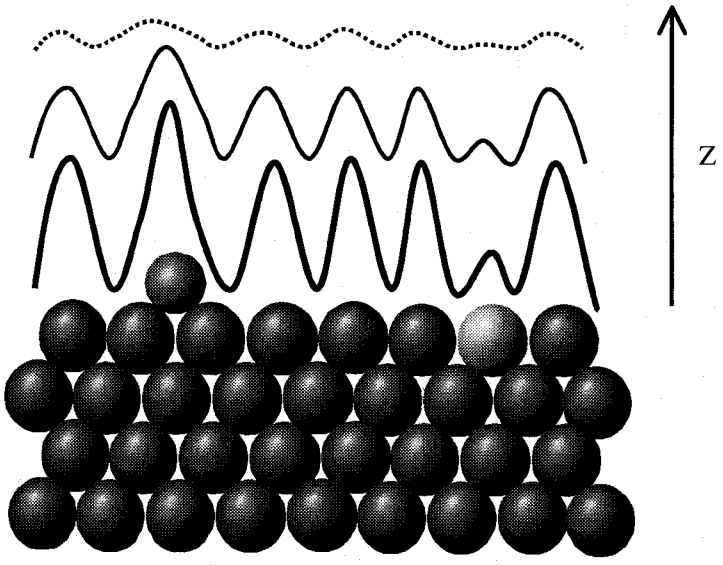


図 5-2　状態密度の試料表面からの距離依存性の模式図

このとき、チップ－位置での試料側の局所状態密度 $N(r_T,E)$はそのサイトでの固有の局所状態密度である $N(E)$とチップ－試料間距離 D を用いて、

$$N(r_T,E)=N(E)\times e^{-2\kappa D} \tag{5-2}$$

と表せることになる。ここで κ は減衰の程度を決める量であり試料およびチップーの仕事関数の大きさや印加バイアス電圧等によって決まる。この時、先の(5-1)式は

$$I \propto \int_0^{eV} N(E)\times e^{-2\kappa D} dE \tag{5-3}$$

と表すことができる。また、$e^{-2\kappa D}$ は透過係数とよばれることがあり、これ以後 $T(E,D,eV)$ と記すことにする。まず、

$$I = c\int_0^{eV} N(E)T(E,D,eV)dE \quad \text{(c:定数)} \tag{5-4}$$

とおいて上式を V で微分すると、

$$\frac{dI}{dV} = c\frac{d}{dV}\int_0^{eV} N(E)\times T(E,D,eV)dE$$
$$= ce\frac{d}{dx}\left[\int_0^{x} N(E)\times T(E,D,x)dE\right] \qquad (eV=x \text{ とする。})$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ce\left[\frac{d}{dy}\int_0^{y} N(E)\times T(E,D,x)dE\right]_{y=x}$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ce\left[\frac{d}{dy}[F(E)]_0^{y}\right]_{y=x} \qquad \left(\int N(E)\times T(E,D,x) = F(E) \text{ とする。}\right)$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ce\left[\frac{d}{dy}F(y) - \frac{d}{dy}F(0)\right]_{y=x}$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ce\left[\frac{d}{dy}\int N(y)\times T(y,D,x)dy\right]_{y=x}$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ce[N(y)\times T(y,D,x)dy]_{y=x}$$
$$= ce\int_0^{x} N(E)\frac{dT(E,D,x)}{dx}dE + ceN(x)\times T(x,D,x)$$
$$= ce\int_0^{eV} N(E)\frac{dT(E,D,eV)}{d(eV)}dE + ceN(eV)\times T(eV,D,eV)$$

と変形できるため結局、

$$\frac{dI}{dV} = c\left(eN(eV)\times T(eV,D,eV) + e\int_0^{eV} N(E)\frac{dT(E,D,eV)}{d(eV)}dE \right) \tag{5-5}$$

となる。この式の両辺を、

$$\frac{I}{V} = \frac{c}{V}\int_0^{eV} N(E)\times T(E,D,eV)dE \tag{5-6}$$

で割ると、以下の結果が得られる[33]。

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{c\left[eN(eV)\times T(eV,D,eV) + e\int_0^{eV} N(E)\frac{dT(E,D,eV)}{d(eV)}dE \right]}{\frac{c}{V}\int_0^{eV} N(E)\times T(E,D,eV)dE} \tag{5-7}$$

$$= \frac{N(eV) + \int_0^{eV} \frac{N(E)}{T(eV,D,eV)}\frac{d}{d(eV)}T(E,D,eV)dE}{\frac{1}{eV}\int_0^{eV} N(E)\frac{T(E,D,eV)}{T(eV,D,eV)}dE}$$

この結果から、STM 観察中にチップ－位置を固定してバイアス電圧を掃引したときに得られる *I-V* 特性を d*I*/d*V*/*I*/*V* の形に数値変形したものは、試料側の局所状態密度 *N(eV)*と近似できることが分かる。特に、*I-V* 特性を電圧 *V* で微分しただけの時の式（5-5）においては、*N(eV)*には透過係数 *T* が掛け合わされているのに対して、それを *I*/*V* で規格化した場合の *N(eV)*には *T* が掛かっていないことが特徴である。透過係数 *T* は、チップ－試料間の距離 *D* にたいして指数関数的に変化する量であるため、規格化を行わない式（5-5）の場合は、同じサイトで *N(eV)*を測定しているつもりでも、チップ－試料間距離が異なると得られる結果が大きく変化する。式（5-7）も分母と分子の積分部の中に透過係数 *T* が含まれるが、被積分関数の内部で *T* が打ち消しあうために、規格化された d*I*/d*V*/*I*/*V* にはチップ－試料間の距離依存性は大きく現れないと報告されている。しかし、図 5-1 や図 5-2 の仮定を導入した場合でも d*I*/d*V*/*I*/*V* は *N(eV)*の近似であり、式（5-7）の積分部の影響が含まれるということに注意しておく必要がある。

以上の手続きにより、シリコンウエハ上で STM/STS 計測を行うことによって得られた I-V 特性を数値演算することで、STM 走査中の各点において LDOS（*N(eV)*）を求め得ることを示した。シリコンウエハ上に金属汚染物が吸着していると、吸着サイト周辺の電子状態はそれ以外の場所と比べて大きく異なっていることが予想できるため、金属吸着物周辺で STS

測定を行うと、その金属の吸着状態を反映した固有の LDOS が実験的に求められることになる。

一方、実験によって得られる LDOS が、どの種類の金属元素の吸着を意味するのかということを知るためには、あらかじめ理論計算によって各種金属吸着サイトの LDOS を予測しておく必要がある。そこで、2.5 節で説明した第一原理に基づく量子力学的計算の手法を用いてシリコンウエハ表面上での LDOS をシミュレーションすることを試みている。図 5-1 および図 5-2 の仮定を導入すると、シリコン表面に吸着しているある金属原子の真上での LDOS をシミュレーションした結果は、実験で得られたその金属原子上での *I-V* 特性を変形した d*I*/d*V*/*I*/*V* と相似形になるはずである。以下にシリコン表面上の空間各点において LDOS を求める手法について説明する。2.5 節で説明したように、スーパーセルのサイズ (X,Y,Z)=(L_x,L_y,L_z)に依存してきまる第一ブリリアンゾーン内のある波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ において Kohn-Sham 方程式を解くと、その解として固有値（ε_i）と固有関数(φ_i)の組み合わせができる。このとき、その波数での局所的な状態密度 $\rho_k(\varepsilon, \boldsymbol{r})$は、

$$\rho_k(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \sum_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \tag{5-8}$$

と表すことができる。ここで、状態数を表す$|\varphi(\boldsymbol{r})|^2$ だけでは $\rho_k(\varepsilon, \boldsymbol{r})$はストリーク状の結果となる。実験で得られる局所状態密度に相当する d*I*/d*V*/*I*/*V* は、連続曲線として得られるため、それと比較するために式（5-8）中のそれぞれの$|\varphi(\boldsymbol{r})|^2$ にガウス分布を与えてつなぎ合わせることとした。a はガウス分布の幅を決めるパラメータである。さらに、第一ブリリアン領域内の複数の波数ベクトルで式(5-8)を計算し、最後にすべての $\boldsymbol{k}$ ベクトルでの結果の和を以下のようにとる。

$$\rho(\varepsilon,\boldsymbol{r}) = \sum_k \sum_i |\psi_{k,i}(\boldsymbol{r})|^2 \exp\{-a(\varepsilon - \varepsilon_{k,i})\} \tag{5-9}$$

このようにして、表面上の空間各点での LDOS をシミュレーションにより求めることが可能となる。

以上の手法を用いれば、実験で得られる局所状態密度と第一原理計算により得られる局所状態密度の両者を比較することで、シリコンウエハ表面に吸着している金属原子を 1 個の単位で検出できる極微量元素分析法が可能となると考えている [86),87)]。以下の節で、清浄な Si(001)2×1 再構成表面を作製し、その上にアルミニウムや銅といった金属を真空蒸着したときの STM/STS 測定を行い、同時にシミュレーションによってそれらの系を再現して LDOS を求めた結果を順に示す。

5.3 STM/STS による金属吸着 Si(001)2×1 表面の観察

まず、Si(001)2×1 再構成表面の作製方法を述べる。使用したサンプルは、CZ-P 型 Si(001)面（比抵抗：0.01～10 Ω·cm）である。シリコンウエハには自然酸化膜が付着しているため STM 観察を行うためには、加熱処理を行って表面酸化膜を除去し、再構成表面を露出させる必要がある。そこで、今回の研究で用いた加熱処理の基本的な手順を以下に示す。

(1) アセトン中で 10 分間、超音波洗浄した Si(001)サンプルを STM 観察のための超高真空チャンバー（試料処理室）に導入する。
(2) 表面酸化膜の上に吸着している水分を取り除くために、12 時間程度 600 ℃で通電加熱する。
(3) 真空度が 1.5×10^{-8} Pa よりも高い（よい真空である）ことを確認して、1200 ℃程度まで加熱する。ただし、昇温の過程で真空度が 3.0×10^{-8} Pa まで悪くなるといったん加熱を中断して室温に戻す。
(4) 昇温時の最高温度で 5 秒間程度保持し、その後室温まで急冷する。
(5) (1)～(3)の操作を 3～4 回行い、フラッシングを終えたサンプルは 1 時間程度冷却させた後で、試料観察室に移送して再び(3)～(5)の操作を行う。この後、試料が冷えるまで 1 時間程度待った後で STM 観察を始めた。

2.3.3 項で示した Si(111)7×7 面の場合に比べて、Si(001)2×1 表面は汚染に敏感で汚れやすい。そこで、加熱処理中および STM 観察時の真空度は Si(111)7×7 表面時に比べて高いことが要求される。また、欠陥の少ない広いテラス部を持つ 2×1 再構成表面を作製するために、(1)において自然酸化膜ではなく洗浄による清浄な化学酸化膜を付けたサンプルを超高真空チャンバーに導入することや、(4)の降温過程をゆっくり行う等、(1)～(5)の工程とは多少異なる手順も存在する。

また、Al や Cu を Si(001)2×1 表面に吸着させる手段として、W フィラメントを用いた真空蒸着を利用した。注意すべき点として、超高真空中で W フィラメントを通電すると、金属成分が飛散する前に、W フィラメントおよび蒸着材料の表面の水分等の吸着物が放出される。これらが試料表面に到達すると、試料表面を汚染することになるため、あらかじめ W フィラメントは充分に脱ガスしておく必要がある。また、今回の実験においては、加熱処理により Si(001)2×1 表面を作製した直後に吸着材料（Al、Cu）を蒸着した。

5.3.1 STM/STS による Si(001)2×1 表面の観察

まず、図 5-3 に STM による Si(001)2×1 表面の観察結果を述べる。この STM 像は、サンプルバイアスを-2.0 V に設定して得られた結果であるが、サンプルバイアスが負であること

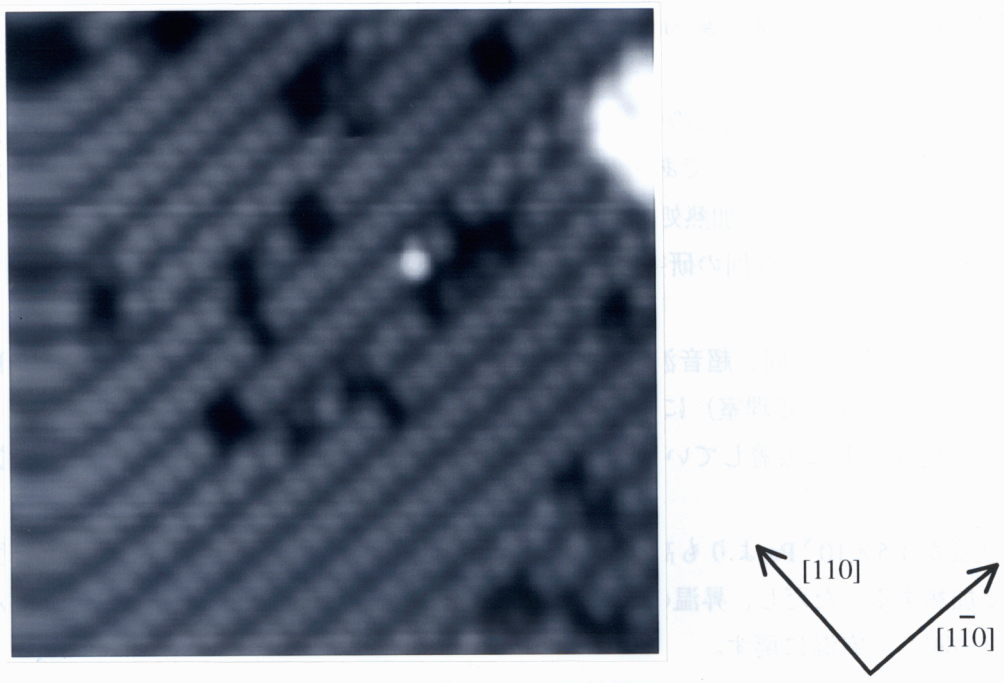


図 5-3　Si(001)2×1 表面の拡大 STM 観察結果
（走査範囲：10×10 nm^2、サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA）

は、試料の価電子帯からチップの伝導帯側へ電子を注入していることを意味する。

図 5-3 では、穴状の欠陥が所々で存在するものの、粒状の輝点が[1$\bar{1}$0]方向に整然と配列している様子が観察できる。この Si(001)再構成表面では、最表面の Si 原子 2 個がダイマーの形で結合し、それが<110>方向に並ぶことで 2×1 再構成表面が形成されるが、図 5-3 の一つの輝点は一つのダイマーを表すと考えられている [21]。図 5-4 では、ダイマー構造と STM 像における輝点の関係が図示されている。また、それぞれのダイマーを構成する二つの Si 原子は常温で垂直方向に、お互い逆向きに高速振動を行っていると言われており、この高速振動はフリップーフロップ運動と呼ばれている [88]。ここで、その高速振動に対して十分に遅くチップを走査させている STM では、その振動が平均化されて対称なダイマーであるように観察される。しかしダイマー列中に C

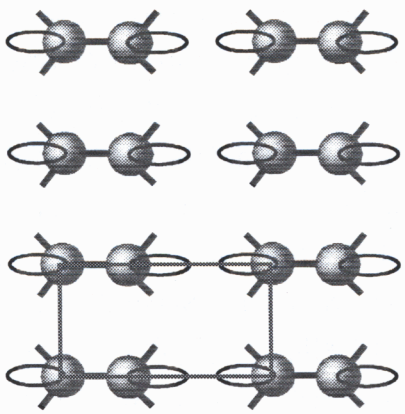


図 5-4　2×1 再構成表面の原子構造モデル

欠陥などが存在すると、その近傍のダイマーを構成する 2 個の Si 原子は均等に高速振動することを止め、時間的に平均すると非対称なダイマー構造を取る。この非対称なダイマー構造は、図 5-3 の STM 像中でも確認できる。

続いて、Si(001)2×1 再構成表面をサンプルバイアスが正の状態で観察したときの STM 結果を図 5-5 に示す。サンプルバイアスが正であることは、チップの価電子帯側の電子が試料の伝導帯側にトンネルすることを意味する。同じ Si(001)2×1 再構成表面であるにもかかわらず、図 5-5 における STM 像は図 5-3 とは大きく異なっている。具体的には、図 5-5 ではダイマーを構成する原子が一つづつ輝点として観察されている。これは、STM 像が純粋な形状を表すのではなく、表面の電子状態を反映したものであることを示す特徴的な例である。またこの STM 像では Si(001)2×1 再構成表面に存在する 3 種類の主要な欠陥がすべて観察されており、それらが図中の矢印で記されている。

すなわち、ダイマー列中でダイマーが一つの単位で欠損した A 欠陥、二つの連続するダイマーが同時に欠損した B 欠陥、二つの連続するダイマーにおいてダイマーを構成する同じ側の Si 原子が欠損している C 欠陥の三種類である。このうち C 欠陥は、サンプルバイアスを正負で変えたときに STM 像中での見え方が大きく異なるという特徴がある。(図 5-6 参照)

次に、この Si(001)2×1 表面を構成するダイマーの真上でチップを固定し *I-V* 特性を測定して、d*I*/d*V*/*I*/*V* の形に数値変形した STS 測定結果を図 5-7 に示す。

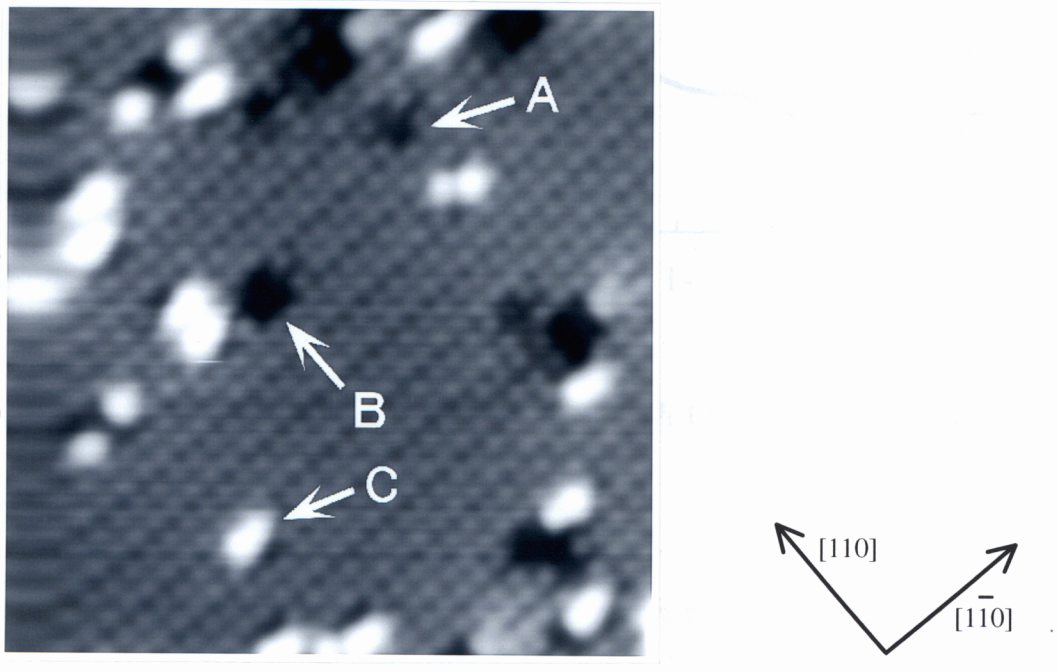
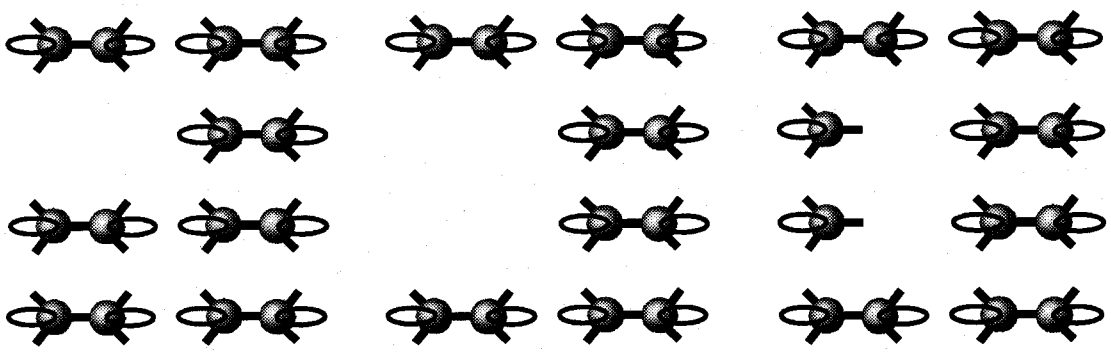


図 5-5　Si(001)2×1 表面の拡大 STM 観察結果
(走査範囲：10×10 nm^2、 サンプルバイアス：+1.2 V、制御トンネル電流： 0.5 nA)



(A)　A 欠陥　　(B)　B 欠陥　　(C)　C 欠陥

図 5-6　Si(001)表面上の主要な欠陥

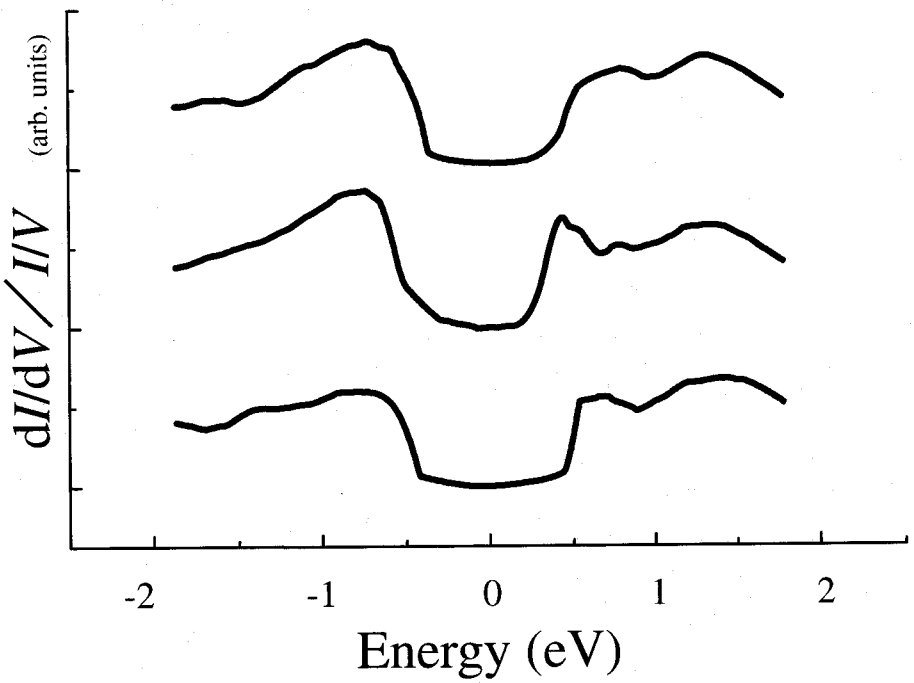


図 5-7　Si(001)2×1 再構成表面のダイマー上での STS 測定結果

5.2 節でも述べたように、図 5-7 の縦軸はダイマー上での局所状態密度を表している。また、図中の三本のスペクトルは異なるダイマー上での結果を表している。この三本のスペクトルを見るといずれも-0.8 eV と+0.5 eV の周辺にピークが観察されていることが分かる。これは、他者の STS 測定により報告されているダイマー上でのピーク位置（-0.8 eV、+0.35

eV）とほぼ一致している[89),90)]。この二つのピークは、ダイマーを構成している二つの最表面 Si 原子がもつダングリングボンドがπ結合することによって生じた結合性軌道（価電子帯側）と反結合性軌道（伝導帯側）であると考えられている。また、図 5-7 中の三本のスペクトルの形状が少しずつ異なるのは、1) チップの電子状態が少しずつ異なっている、2) ダイマーの真上での局所状態密度が周囲の欠陥等からの影響を受けて少しずつ異なっている、3) ダイマーの真上での局所状態密度が5.2節の図5-2で示した仮定を満たしておらず、測定時のチップー試料間距離が少しずつ異なっていたために数値変形後のスペクトル結果が異なった、等の理由によると考えられる。

5.3.2 STM/STS による Al 吸着 Si(001)2×1 表面の観察

ここでは、Si(001)2×1 再構成表面に Al を吸着させたときの STM/STS 観察結果について示す。まず、図 5-8 と図 5-9 にサンプルバイアスを負および正にした時の STM 観察結果を示す。Si(001)2×1 再構成表面（図 5-3 参照）と比較して新たに現れている輝点が、Al が吸着しているサイトであると想像できる。2 枚の STM 像から、Al の吸着量が 0.1 ML 以下の微量であることが確認できる。また、図 5-8 と図 5-9 では矢印で示しているように共に吸着 Al が存在しているが、それらは下地のダイマー列とは直行した鎖状の構造をとっていることが分かる。

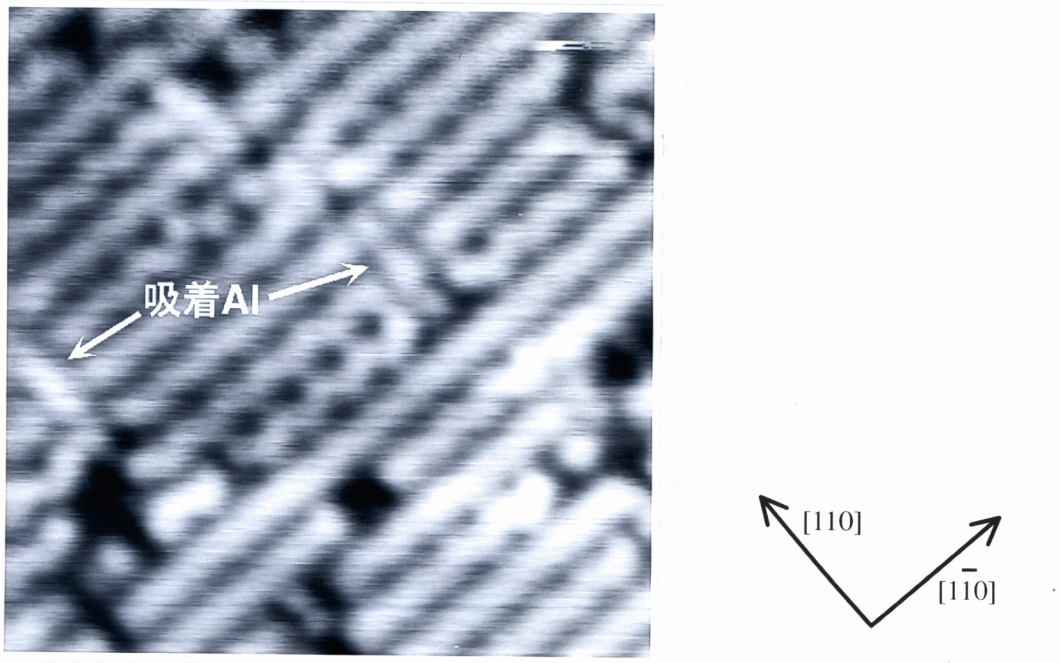


図 5-8 Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 観察結果
（走査範囲：9×9 nm^2、 サンプルバイアス：-2 V、制御トンネル電流： 0.4 nA）

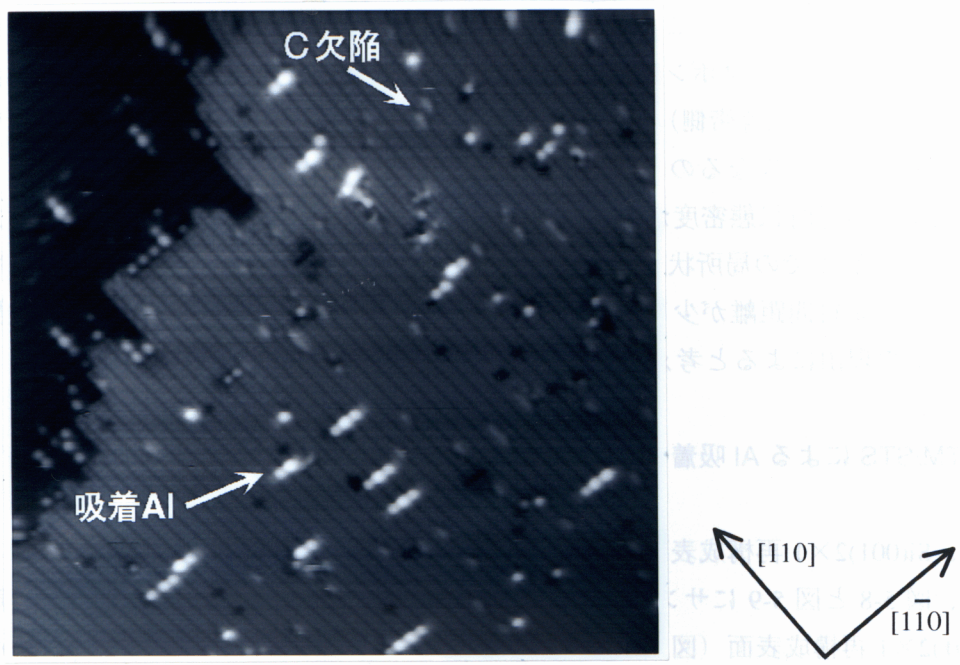


図 5-9　Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 観察結果
（走査範囲：32×32 nm^2、 サンプルバイアス：+2 V、制御トンネル電流： 0.3 nA）

さらに特徴的なことは、図 5-8 と図 5-9 では吸着 Al と下地のダイマー列とのコントラストが大きく異なっていることである。すなわち、サンプルバイアスが負のときは、吸着 Al の明るさが下地のダイマー列と同等であるのに対して、サンプルバイアスが正のときは、図 5-5 で目立って明るく観察されていた C 欠陥よりもはるかに高い輝度で観察されている。STM 像における輝度は各サイトでのトンネル電流の大小に対応しており、トンネル電流の大きさは 5.2 節の式（5-3）で示したように各サイトでの局所状態密度に依存している。したがって、サンプルバイアスを正と負に取ったときに吸着 Al と下地の Si ダイマー列とのコントラストが大きく異なるということは、吸着 Al と下地のダイマー列の電子構造が大きく異なっていることを意味する。

続いて図 5-10 に、サンプルバイアスを正にとったときの 10×10 nm^2 領域の STM 像を示す。図 5-9 と同様に吸着した Al が Si ダイマー列とは直行して並んでいることが明らかである。また図中で観察される C 欠陥を除く輝点には、小さく丸い輝点とそれよりは一回り大きい楕円状の輝点の二種類が存在することが分かる。他者の報告例から、Al 原子は 2 個が一つの組になるダイマーとして Si(001)2×1 再構成表面上に吸着することが知られている[91~94]。そこで、図中で特に明るい楕円状の輝点は Al ダイマーを、それ以外の小さな輝点は単独の Al 原子が吸着しているサイトであると考えている。さらに、図 5-10 の中心付近の原

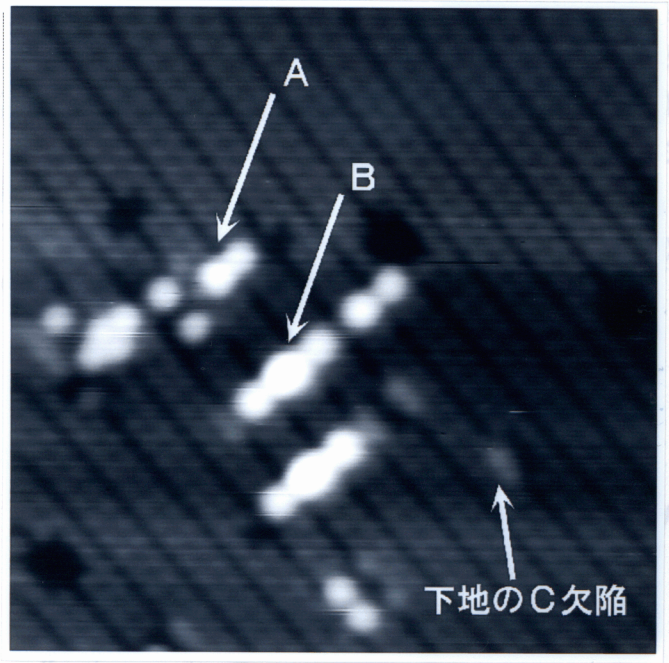


図 5-10　Al 吸着 Si(001)2×1 表面の拡大 STM 観察結果
（走査範囲：10×10 nm^2、 サンプルバイアス：+2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA）

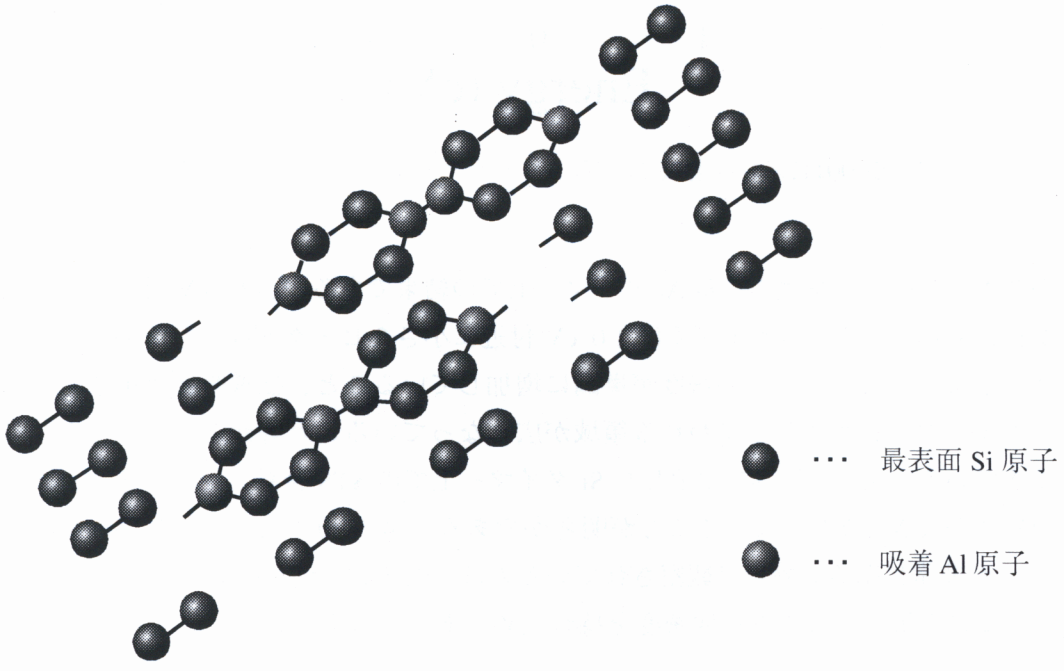


図 5-11　図 5-10 の中心付近における原子配列の予想図

子構造を予想し、モデル化したものを図 5-11 に示す。

この図 5-10、図 5-11 から分かることとして、鎖状に連なっている吸着 Al 列の端は単独の Al 原子で終端されていること、Al 列のどちらか一方の端は下地の Si(001)2×1 表面の欠陥位置に対応していることが挙げられる。

次に、図 5-10 において Al ダイマーに相当する明るい輝点上で *I-V* 特性を測定し、それを LDOS の形で数値的に求めた結果を図 5-12 に示す。

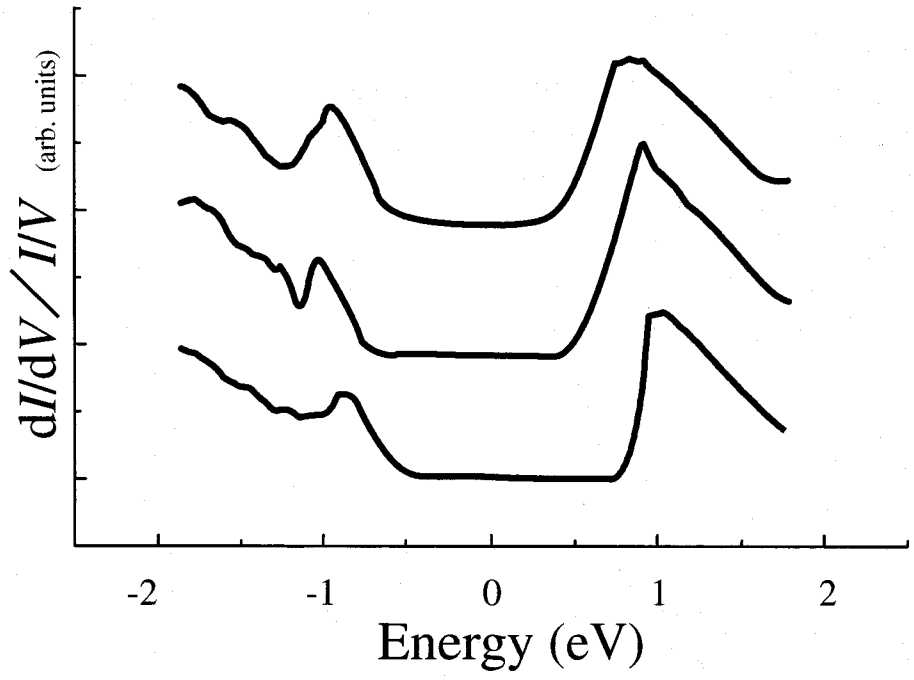


図 5-12　Si(001)2×1 再構成表面の Al ダイマー上での STS 計測結果

図中の 3 本のスペクトルは異なる Al ダイマー上での結果であるが、+1.0 eV 付近に大きなピークが存在することや、価電子帯では-1.0 eV 付近に小さなピークが存在しその後、絶対値が大きくなるにしたがって状態密度が単調に増加していること、伝導帯と価電子帯の間にバンドギャップに相当すると思われる領域が広くなっていること等がどのスペクトルでも観察できている。また、図 5-7 で示した Si ダイマー上での STS 結果と比較すると、スペクトルの形状が大きく変化していることが明らかである。図 5-10 の STM 像において吸着 Al ダイマーが非常に明るい輝点で観察されているのは、図 5-12 で示されているように、Al ダイマー上では伝導帯に大きな状態密度を持つためであると考えている。

5.3.3　STM/STS による Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の観察

次に、Si(001)2×1 表面上に Cu を吸着させたときの STM/STS 観察結果を示す。まず、図 5-13 と図 5-14 にサンプルバイアスを負および正にしたときの STM 観察結果を示す。

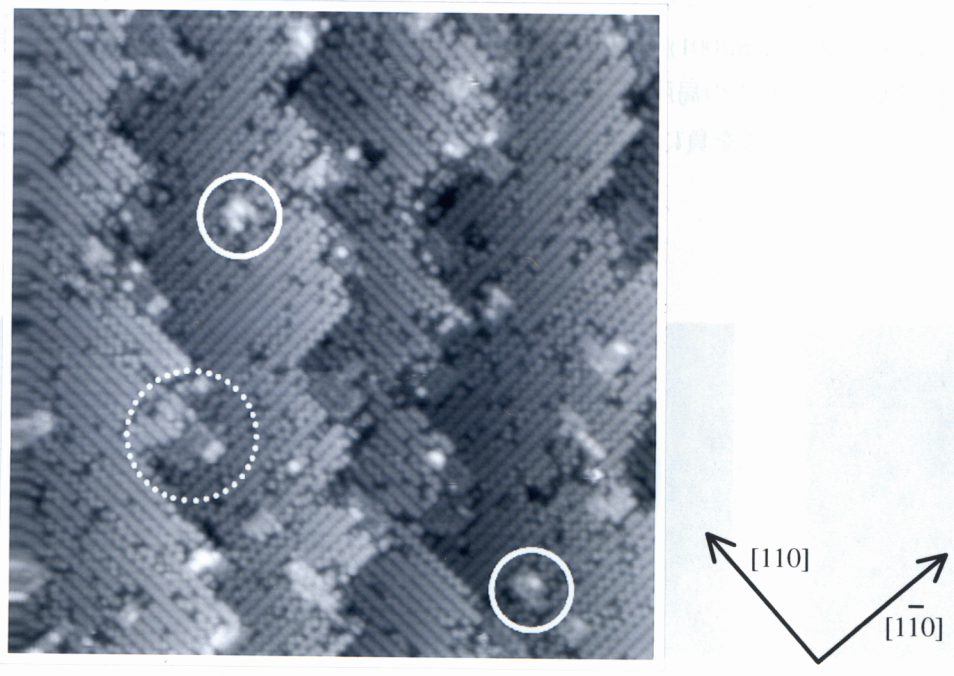


図 5-13　Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 観察結果
（走査範囲：40×40 nm^2、 サンプルバイアス：-1.8 V、制御トンネル電流： 0.5 nA）

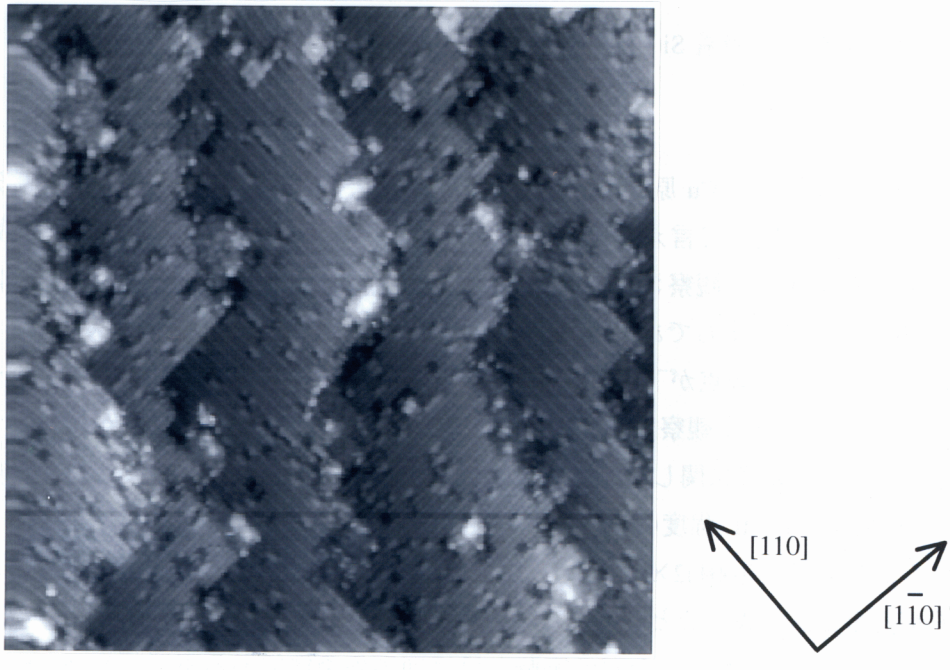
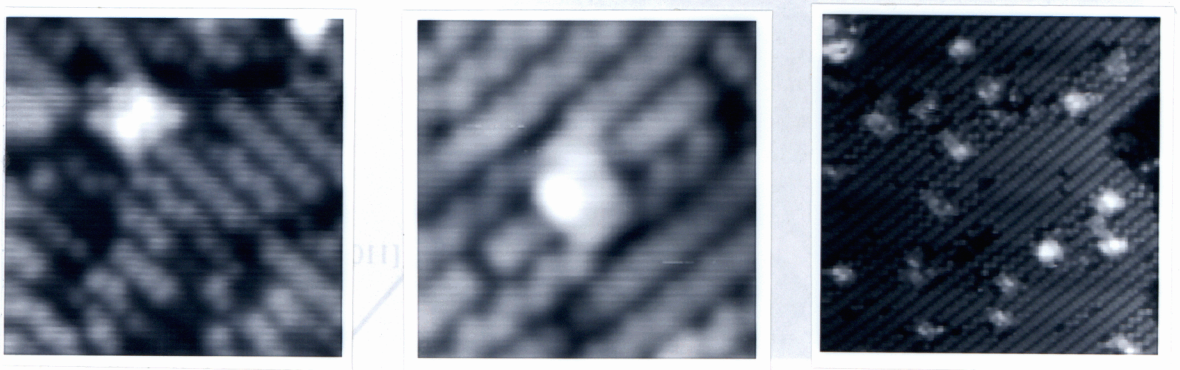


図 5-14　Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 観察結果
（走査範囲：40×40 nm^2、 サンプルバイアス：+1.2 V、制御トンネル電流： 0.5 nA）

図 5-13 と図 5-14 において、テラス内部やステップ近傍において白くぼんやりと観察されている輝点が、Cu が吸着していると考えられる場所である。その一例を、図 5-13 において白い円で表示している。また、この 2 枚の STM 像から分かるように、Cu 原子の吸着量は 0.1 ML 以下と少量である。さらに、Al を吸着させた場合と異なり、サンプルバイアスを負から正に変化させても、Cu 原子の吸着サイトと下地の Si ダイマー列とのコントラストは大きく変化していない。これは、Si(001)2×1 再構成表面上に吸着した Cu 原子周辺の局所状態密度が、Al 原子が吸着したときの局所状態密度（図 5-12）とは大きく異なることを示唆する。以下に、サンプルバイアスを負に取った場合の吸着 Cu 原子周辺を拡大した STM 像を示す。



(a) 走査範囲：7×7 nm^2、サンプルバイアス：-1.8 V、制御トンネル電流：0.5 nA

(b) 走査範囲：5×5 nm^2、サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA

(c) 走査範囲：20×20 nm^2、サンプルバイアス：-2.0 V、制御トンネル電流： 0.5 nA

図 5-15　Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の拡大 STM 観察結果の例

これらの結果から、吸着した Cu 原子には STM 像中でいくつかの見え方があることが分かる。まず輝点の明るさに関して言えば、図(a)、(b)にみられるように特に明るい輝点の周りを囲むようにしてやや明るく観察される領域が存在する。また、(c)を見ると吸着箇所に相当する輝点の明るさがまちまちであることが明らかである。さらに、輝点の吸着サイトに関して言えば、(a)のように輝点が下地の Si ダイマー列の間で観察されるもの、(b)のように下地の Si ダイマー列の真上で観察されるものが存在する。

シリコン表面への Cu の吸着に関しては、これまでに十分に明らかにされているとは言い難い。Si(111)7×7 表面に 1 ML 程度の Cu を吸着させて 200 ℃から 600 ℃に加熱すると 5×5 構造が現れることや [95]、Si(001)2×1 表面を 500 ℃で加熱しながら Cu を吸着させると、一部の Cu 原子が表面で島形成すると同時に大部分の Cu 原子がバルク内部に拡散していくこと等が知られている [96]。しかし、今回の実験とほぼ同等の条件である室温での Si(001)2

×1 表面への Cu 吸着に関しては、3～4 ML で混合層（intermixing layer）が形成されることが予想されている[96]以外に多くのことは分かっていない。現在のところ、図 5-15 の(a)や(b)で示される Cu 吸着サイトの原子構造を決定できるまでには至っていないが、図 5-11 で示した Al が吸着した場合のように、到達した Cu 原子がシリコン基板上で整然と再配列するとは限らないと考えている。

次に、図 5-16 に Cu 吸着サイトでの STS 測定結果を示す。

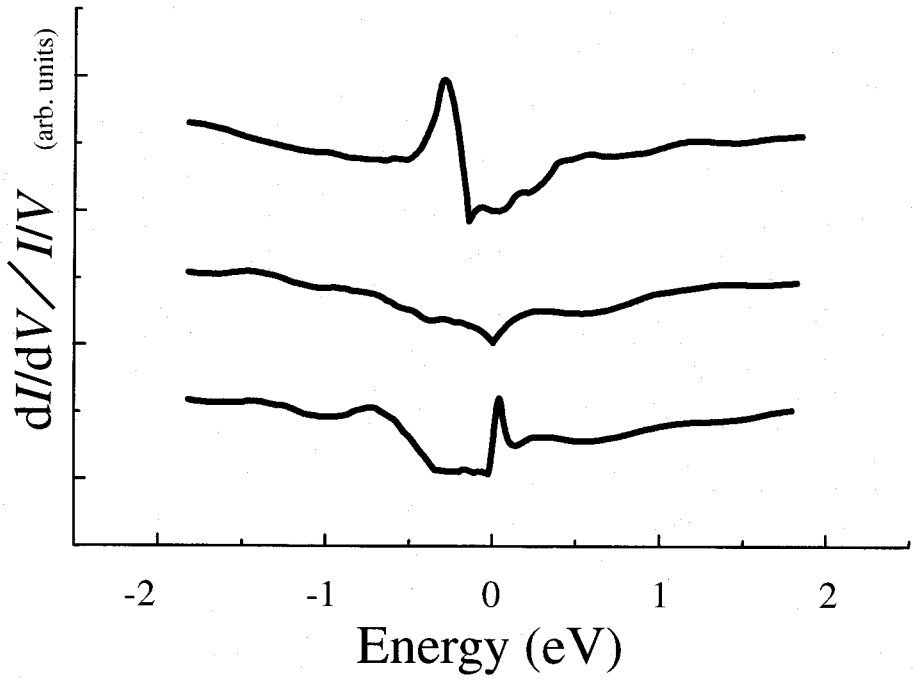


図 5-16　Si(001)2×1 再構成表面の Cu 吸着サイトでの STS 計測結果

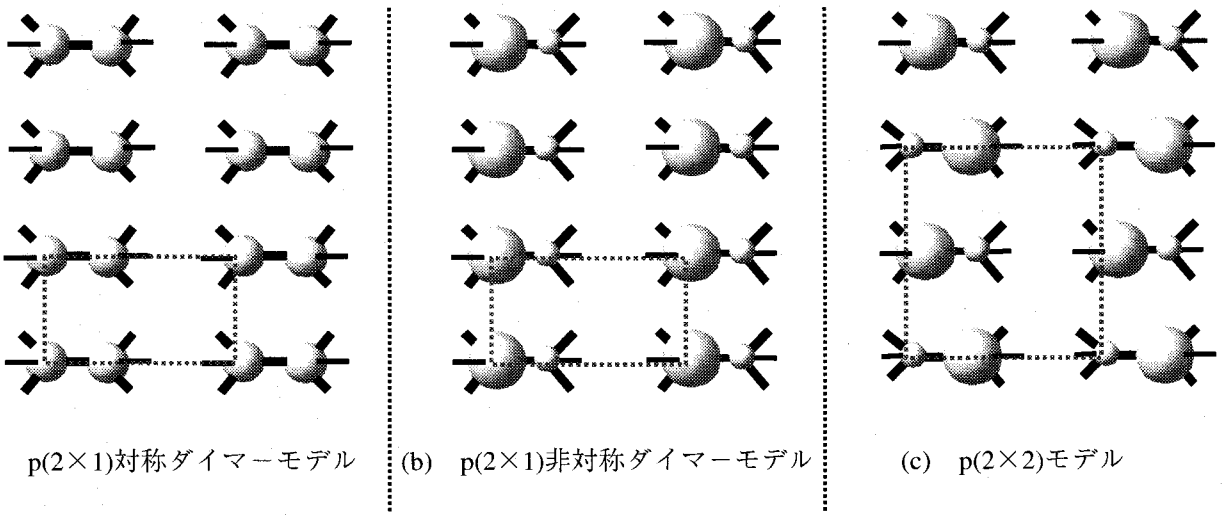
図中の 3 本のスペクトルは異なる Cu 吸着サイトでの結果であるが、いずれの場合も Si(001)2×1 再構成表面上や、Al ダイマー上の結果とは異なり、バンドギャップに相当する領域が減少し、状態密度がエネルギー的に平坦で金属的なスペクトルになっていることが分かる。3 本のスペクトルの微細構造が少しずつ異なるのは、Cu 原子のシリコン表面への結合状態が少しずつ異なるためではないかと予想している。しかし、それにも関わらず Si(001)2×1 再構成表面上や、Al ダイマー上の結果とは大きく異なるスペクトル構造が得られたことから、シリコン表面上での Al 原子や Cu 原子の検出・同定の可能性を実験的に示唆できたと考えている。これらの実験結果を踏まえて、次節では金属吸着時の局所状態密度（LDOS）を第一原理に基づくシミュレーションから求め、シリコン表面上での極微量元素分析法の可能性を探る。

5.4　金属吸着 Si(001)表面の局所状態密度のシミュレーション

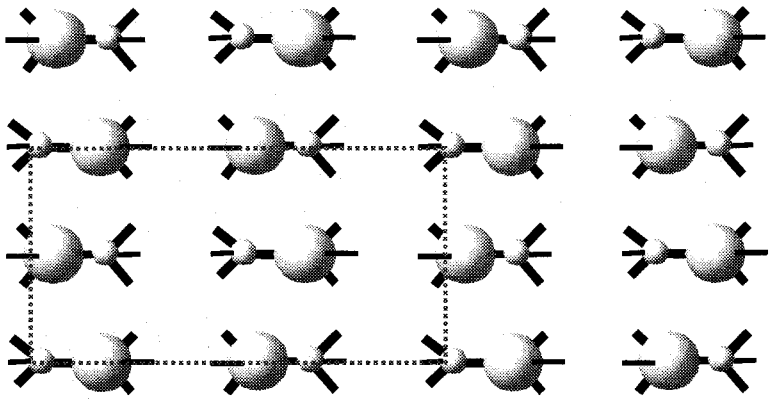
本節では、前節の STM/STS 測定の結果で得られた局所状態密度と比較するために、量子力学の第一原理に基づくシミュレーションにより局所状態密度を求めた結果について示す。さらに、実験結果とシミュレーション結果とを比較することにより、シリコンウエハ表面上での金属汚染物の微量分析の可能性について考察する。

5.4.1　Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

5.3.1 項でも述べたように、Si(001)再構成表面上において、Si ダイマーを構成する二つの Si 原子は室温で垂直方向に、お互い逆向きの高速振動を行うと言われている（フリップーフロップ運動）[88]。その振動は非常に高速であるため、室温の STM 観察を行った場合には大部分の領域で対称ダイマーとして観察される。



(a)　p(2×1)対称ダイマーモデル　(b)　p(2×1)非対称ダイマーモデル　(c)　p(2×2)モデル



(d)　c(4×2)非対称モデル

図 5-17　Si(001)再構成表面に関する種々のダイマーモデル（単位胞が点線で囲まれている。）

そして、STM 観察で観察できる“Si(001)2×1 再構成表面”が瞬間々々で取り得る図 17 のような構造について、第一原理に基づくエネルギー計算から考察した報告例が存在する[82),97)]。図 5-17 中の(b)～(d)において大きな球は、Si 非対称ダイマー中で上側に変位した Si 原子を、小さな球は下側に変位した Si 原子を意味する。他者の報告例によると、(d)の c(4×2)構造がエネルギー的に最安定であるとされており、低温での STM 観察の結果もこれを支持している[88)]。本節での目的は、清浄な Si(001)再構成表面上での局所状態密度をシミュレーションにより求めることであり、そのためには計算のモデルを設定する必要がある。本来ならば、図 5-17 の(d)で示すような c(4×2)構造を表現できるスーパーセルを準備するべきである。しかし、c(4×2)構造を表現するためには、多くの Si 原子や電子を取り扱う必要があり、計算機のコストや時間が大幅に増加してしまう。そこで本研究では、図 5-17 の(c)図で示した p(2×2)構造を用いることにした。p(2×2)構造は c(4×2)構造に比べて、最表面のダイマーあたりのエネルギー差が 2 meV しか違わないと報告されており、Si(001)再構成表面を表現するためのモデルとして妥当であると考えた。本計算で採用したスーパーセルの外観図およびスーパーセル最表面の Si 原子の配列を図 5-18 に示す。図 5-18 に示されるように、スーパーセルは 5 層の Si 層と 15 層の真空層からなる。最表面の Si 原子は、平面図に示されているように p(2×2)構造が表現されるように配置している。実際の計算は、図 5-18 のスーパーセルを XYZ 方向に積み重ねたスラブ構造に対して行っている。

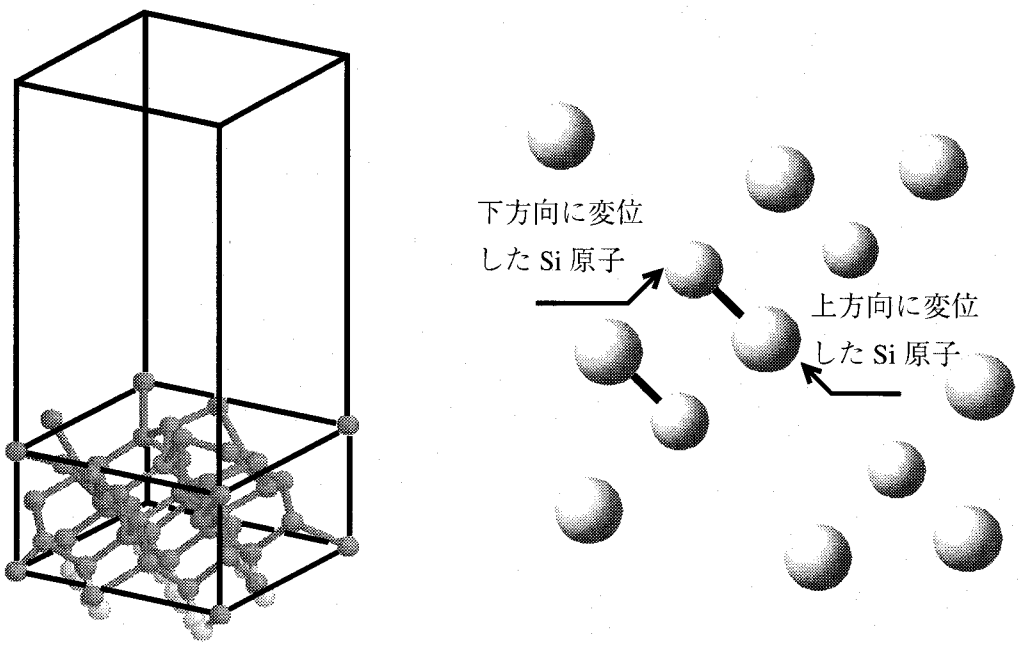
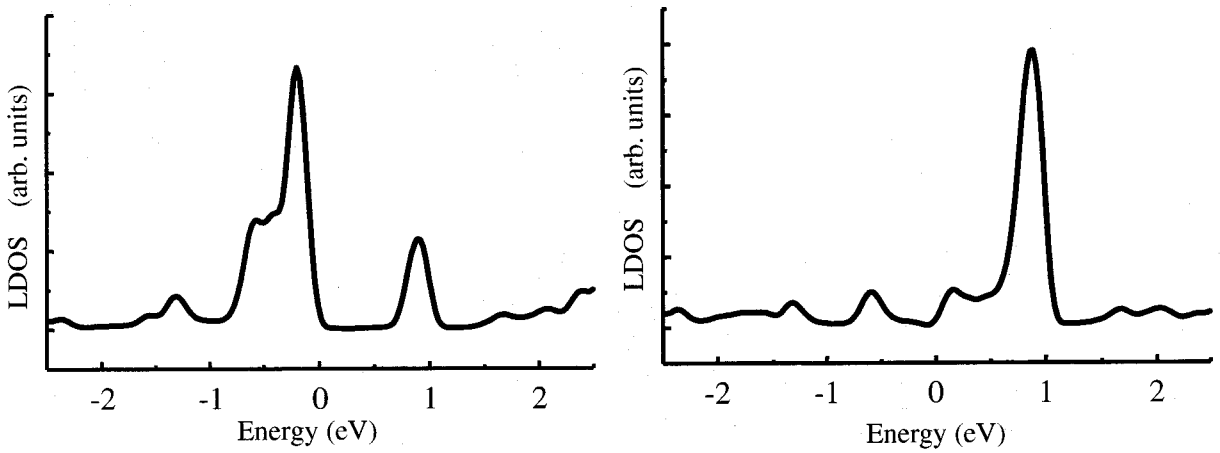


図 5-18　p(2×2)構造を表現するためのスーパーセル

ここで、表面 Si 原子と真上に位置するスーパーセル最下部の Si 原子のダングリングボンドの影響を取り除くために、スーパーセル最下層の Si 原子が持つダングリングボンドは H 原子で終端化されている。また今回のシミュレーションでは 2.5 節で説明したように、電子の波動関数を平面波の重ね合わせで近似している。その時の近似の精度を表す平面波のカットオフエネルギーは、73.9 Ry であった。

以下に、第一ブリリアンゾーン内の 100 点の波数ベクトルにおいて Kohn-Sham 方程式を解き、それぞれの波数で得られたスーパーセル内の空間一点での局所状態密度 $\rho_k(\varepsilon, \boldsymbol{r})$を、すべての波数について重ね合わせた局所状態密度 $\rho(\varepsilon, \boldsymbol{r})$の計算結果を述べる。なおフェルミエネルギーは、得られた $\rho(\varepsilon, \boldsymbol{r})$のエネルギーの低い準位から、計算に用いた電子数分だけ詰めていくことにより決定した。すなわち、電子の詰まった最も高いエネルギー準位（Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO）とその一つ上のエネルギー準位（Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO）のちょうど中間をフェルミレベルとした。図 5-19 に、非対称 Si ダイマーを構成する上側、および下側の Si 原子上での局所状態密度を示す。二つの局所状態密度は共に、Si 原子の原子核位置から上方に 0.2 nm 離れた点での結果を表しており、0 eV はフェルミレベルを意味する。

これを見ると、ダイマーを構成する上下の Si 原子上において、その局所状態密度に明らかな違いがあることが分かる。すなわち、上側の Si 原子はフェルミレベルよりも低いエネルギーレベル（価電子帯）に大きな状態密度が存在することに対して、下側の Si 原子はフェルミレベルよりも高いエネルギーレベル（伝導帯）に大きな状態密度が存在する。言い換えると、上側の SI 原子に電子が偏っており、下側の Si 原子周辺には空準位が多いことを意味する。



(a)　上側の Si 原子上での LDOS　　(b)　下側の Si 原子上での LDOS

図 5-19　Si(001)p(2×2)表面上での局所状態密度のシミュレーション結果
（(a)、(b)はそれぞれ非対称ダイマーを構成する上側および下側の Si 原子上での結果）

この結果は、非対称ダイマーを構成した際の余ったダングリングボンド同士がπ結合することにより、その結合性軌道と反結合性軌道がそれぞれ上側と下側の Si 原子周辺に局在しするとした他者の報告例と一致している[98]。ここで、室温では図 5-17 で示した p(2×2)構造が高速で振動（フリップーフロップ運動）するために、STM 測定では対称な 2×1 ダイマー構造として観察されると共に、STS 測定で得られたスペクトルも上下の Si 原子の電子状態を平均した結果を測定したものとなる。そこで、5.3.1 項で示した室温での Si(001)2×1 再構成表面における STM/STS 測定によって得られた、ダイマー上での局所状態密度と比較するために、図 5-19 における(a)と(b)を数値的に平均化したものを作製した。その結果を図 5-20 に示すが、このシミュレーション結果と実験結果との比較に関しては、金属吸着結果と合わせて 5.4.4 項で後述する。

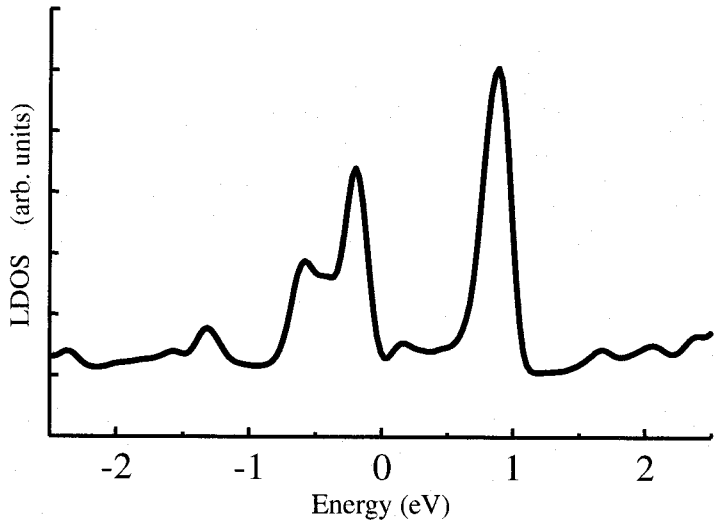


図 5-20　Si ダイマーを構成する上下の Si 原子の局所状態密度を
平均化した結果

5.4.2　Al 吸着 Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

次に、前項（5.4.1 項）で説明した Si(001)p(2×2)モデル上に Al を吸着させた時の局所状態密度のシミュレーションを行った結果を述べる。これは、5.3.2 項で述べた Al 吸着 Si(001)2×1 表面上での STM/STS による実験結果と対応する。

まず、計算に用いたスーパーセルを説明する。Al 原子は、Si(001)2×1 再構成表面上に、2 個を一つの単位（ダイマー）として吸着することが実験・計算の両面から明らかとされている[91)~94)]。そこで、スーパーセル最表面の原子配置も図 5-21 に示すように、Si ダイマー

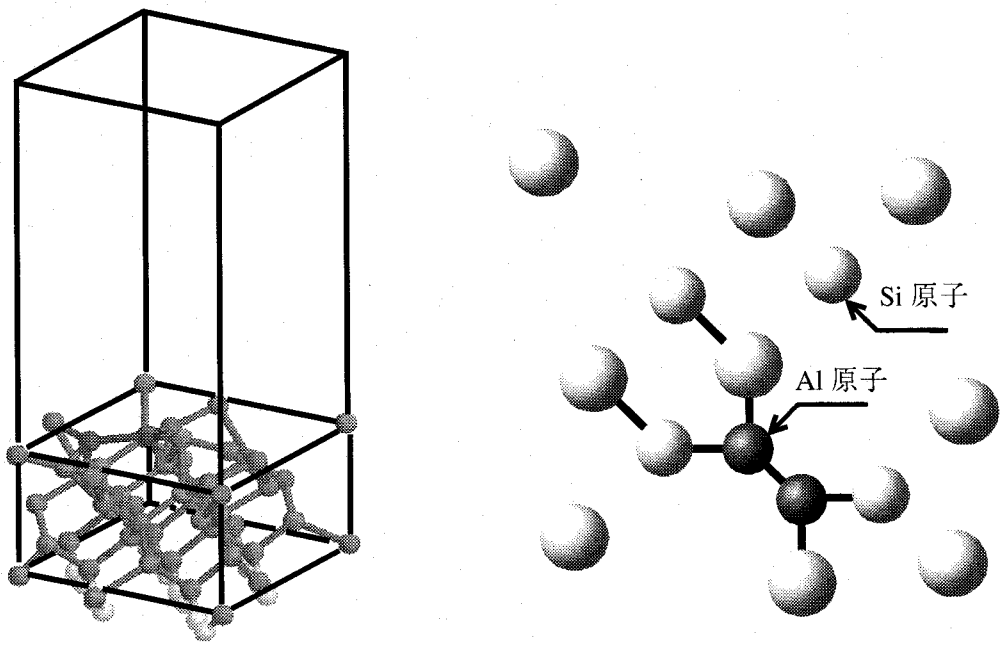


図 5-21　Al ダイマーが吸着した Si(001)p(2×2)表面を表現するためのスーパーセル

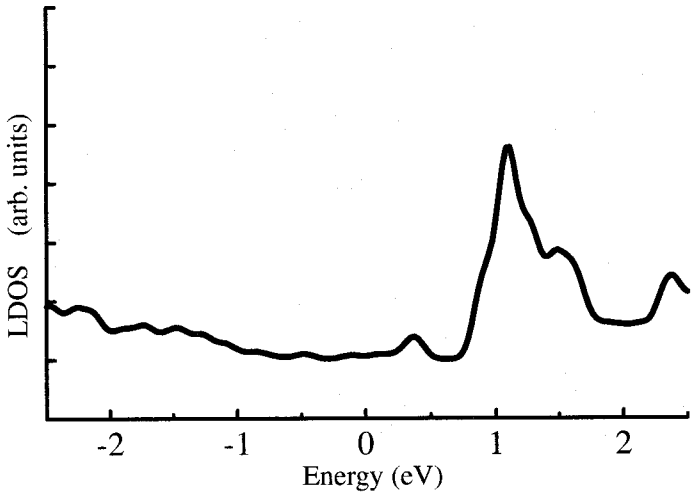


図 5-22　Al ダイマー上での局所状態密度のシミュレーション結果

列間に Al ダイマーが吸着しているようなモデルとした。スーパーセルを構成する Si 層や真空層の厚み、および波動関数を表現するための平面波の数等は、前項で述べた SI(001)p(2×2)表面の場合と同じである。

図 5-22 に、Al ダイマーの中心から鉛直方向に 0.2 nm 遠ざかった位置での局所状態密度のシミュレーション結果を示す。表示しているエネルギー範囲は、清浄な Si(001)p(2×2)モデ

ルの時のシミュレーション結果（図 5-20）と同じであるが、スペクトルの形状が大きく異なっている。すなわち、Al ダイマー上では価電子帯のピークが大きく減少する一方で、+1.0 eV 付近にブロードで大きなピークが現れている。5.2 節でも述べたように、チップ－試料間に流れるトンネル電流の値は、試料側の局所状態密度に依存して決まる。したがって、Al ダイマー上での局所状態密度が清浄な Si ダイマー上でのそれと大きく異なることは、STM 像中で Al ダイマー吸着位置と Si ダイマー位置とで見え方が大きく異なることを示唆する。

5.4.3 Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

次に、5.4.1 項で説明した SI(001)p(2×2)モデル上に Cu を吸着させた時の局所状態密度のシミュレーションを行った結果を述べる。これは、5.3.3 項で述べた Cu 吸着 Si(001)2×1 表面上での STM/STS による実験結果と対応する。

まず、シミュレーションに用いたスーパーセルについて説明する。5.3.3 項でも述べたように、STM による実験からだけでは、Cu の吸着サイトを決定することができなかった。そこで、局所状態密度を決定するシミュレーションを行う際に、Cu 原子の吸着サイトを仮定する必要がある。本研究では、以下のような根拠に基づいて、Cu 原子の吸着サイトを決定した。まず、前計算として図 5-17 の(b)で示されるような p(2×1)非対称ダイマーモデル上の幾つかのサイトに、Cu 原子を一個吸着させた時の、それぞれの系における全エネルギーを比較してみた。さらに、5.3.3 節における Cu 吸着時の STM 観察結果から、吸着サイトを分類することを試みた。これらの結果、ダイマー列によって開かれたサイト（バレーブリッジサイト）が、Cu 原子の吸着位置としての可能性が高いのではないかと予想した。そこで、p(2×2)表面のバレーブリッジサイトに Cu 原子を一つ吸着させたスーパーセル（図 5-23 参照）を作製し、局所状態密度のシミュレーションを行った。スーパーセルを構成する Si 層や真空層の厚み、および波動関数を表現するための平面波の数等は、前項までに述べたシミュレーションの場合と同じである。

図 5-24 に、吸着 Cu 原子から鉛直方向に 0.2 nm 遠ざかった位置での局所状態密度のシミュレーション結果を示す。表示しているエネルギー範囲はやはり、清浄な再構成表面の場合（図 5-20）や、Al ダイマーが吸着した場合（図 5-22）と同じであるが、スペクトルの形状は大きく異なっている。具体的には、Cu 原子が吸着した場合（図 5-24）には、フェルミレベル近傍に非常に大きなピークが現れている以外には、目立ったピークが観察されていない。

このように、シミュレーションの結果だけを比較してみても、清浄表面と金属吸着時、さらに異なった金属原子が吸着した場合で、局所状態密度が大きく変化することが明らかとなった。次項では、実験結果と計算結果を比較することによって、微量分析法の可能性について検討する。

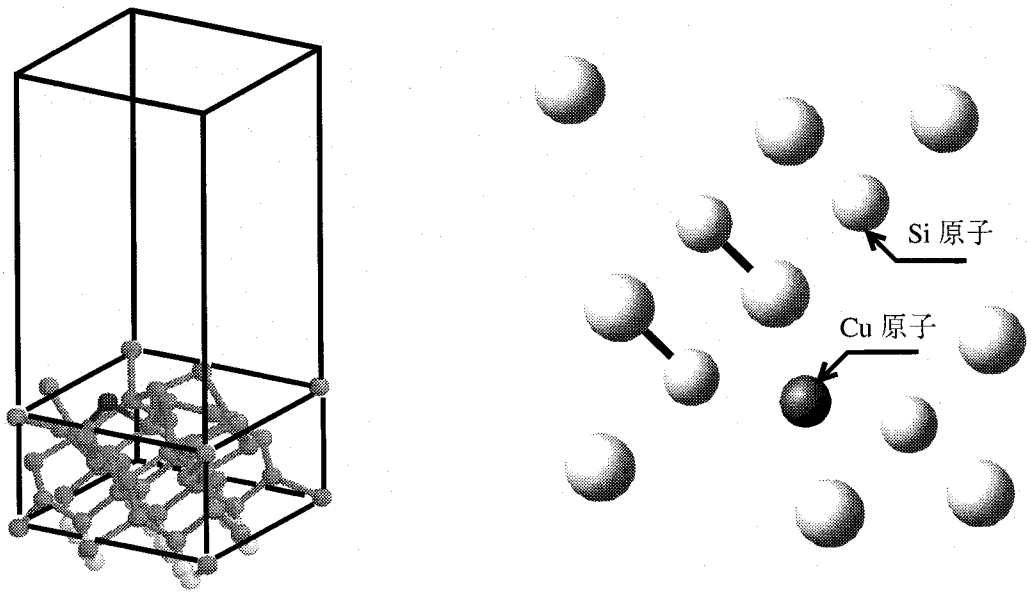


図 5-23　Cu 原子が吸着した Si(001)p(2×2)表面を表現するためのスーパーセル

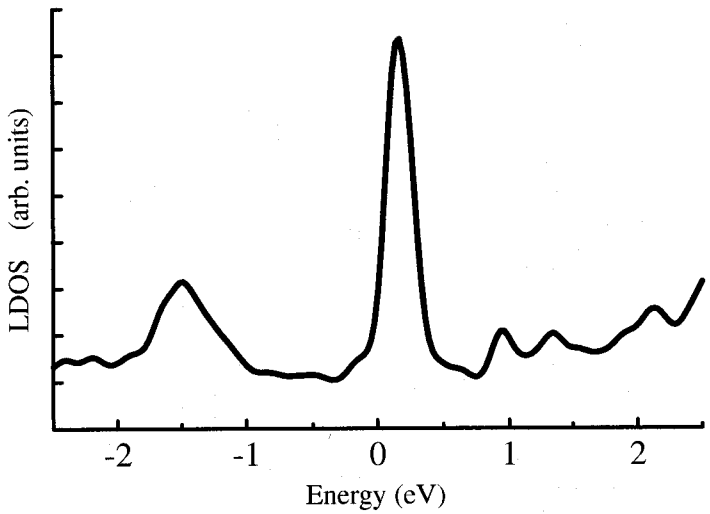


図 5-24　Cu 原子上での局所状態密度のシミュレーション結果

5.4.4 超高真空 STM/STS による測定結果と第一原理シミュレーション結果との比較

本項では、5.3 節で示した STM/STS 測定の結果得られた局所状態密度と、本節の前半で示したようなシミュレーションにより得られた局所状態密度を比較する。まずもう一度、実験結果と計算結果を整理して図 5-25～5-27 に示す。それぞれの図において、左は実験結果を、右は計算結果を意味する。また、図 5-25 は清浄な Si(001)2×1 再構成表面における Si ダイマー上での結果であり、図 5-26 は Al ダイマー上、図 5-27 は吸着 Cu 原子上での結果である。

まず、清浄な Si ダイマー上での実験結果（図 5-25）では、価電子帯中の-0.8 eV 周辺と、伝導帯中の+0.5 eV および+1.3 eV 周辺に、ピークが現れている。このうち、-0.8 eV と+0.5 eV のピークは、ダイマーを構成している Si 原子が持つダングリングボンドがπ結合することによって生じた結合性軌道と反結合性軌道に対応することを、5.3.1 項で述べた。一方、計算結果では、-0.2 eV と+0.8 eV 付近に現れているピークが、このπ結合による準位を意味すると考えている。次に、Al 原子を吸着させた時の実験結果（図 5-26）を Si ダイマー上での実験結果（図 5-25）と比較すると、バンドギャップに相当する領域が広くなることに加えて、伝導帯にブロードで非常に大きいピークが現れる。この傾向は同時に、シミュレーションの側でも確認できる。すなわち、図 5-26 の計算結果を見ると、Al ダイマー上では伝導帯側にブロードで大きなピークが見られると同時に、価電子帯側の状態密度が小さくなっている。ところが、Cu 原子が吸着した場合の計算結果は、実験結果を再現しているとは言い難い。すなわち、Cu 原子が吸着したサイトでの STS 測定の特徴は、図 5-27 に示すように、バンドギャップ領域がなく状態密度がエネルギー的に平坦であるような金属的な性質を持つことであった。図 5-27 に示した計算結果では、フェルミレベル近傍に大きなピークが存在しているため、金属的な局所状態密度を呈しているという意味では実験結果と一致しているが、このように大きなピークは実験結果では得られていない。また計算結果で-1.5 eV 付近に見られるようなピークは、実験結果では観察できない。これは、シミュレーション時に用いた Cu 原子の吸着したモデルが、STM/STS 時に観察した Cu 吸着構造とは異なっていることを示唆しており、Cu 原子の吸着サイトや吸着個数をさらに詳しく調べていく必要があると思われる。

以上のことから、清浄な Si(001)再構成表面や、Al ダイマーが吸着した時のように、計算モデルが正しく作れる系の場合には、得られたシミュレーション結果が実験結果における特徴を再現できていることが確認できた。しかし、STS スペクトルの微細なスペクトルまでが完全に計算により再現できているとは言えず、その原因として以下のようなことが挙げられる。

まず実験の側では、STM/STS 測定を室温で行っていることが挙げられる。5.3 節でも述べたように、Si(001)再構成表面上の Si ダイマーは、室温ではフリップ－フロップ運動と呼ばれる高速の振動を行っていると考えられている。チップを止めて *I-V* 特性を得る STS 測定

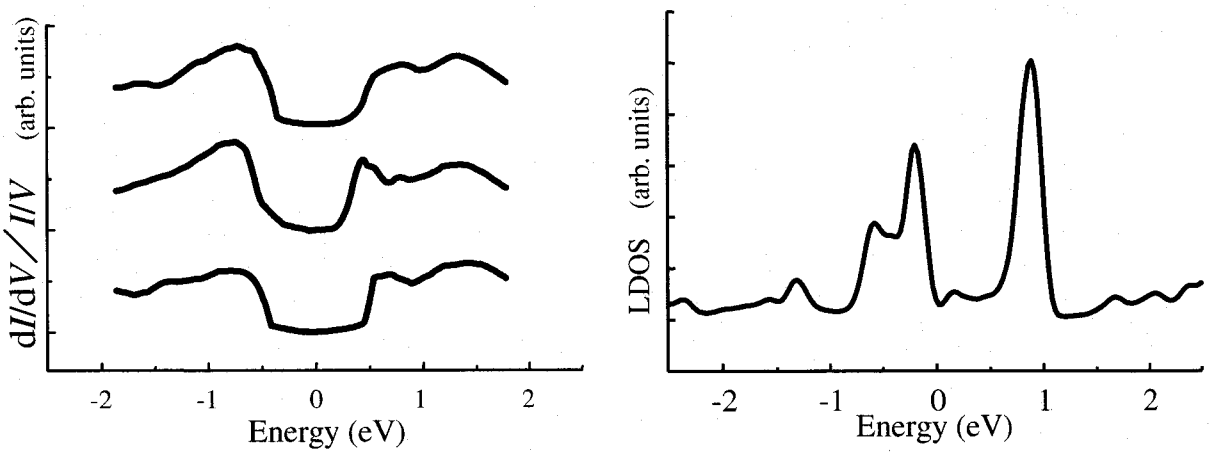


図 5-25　Si(001)2×1 再構成表面のダイマー上での実験結果（左）と計算結果（右）

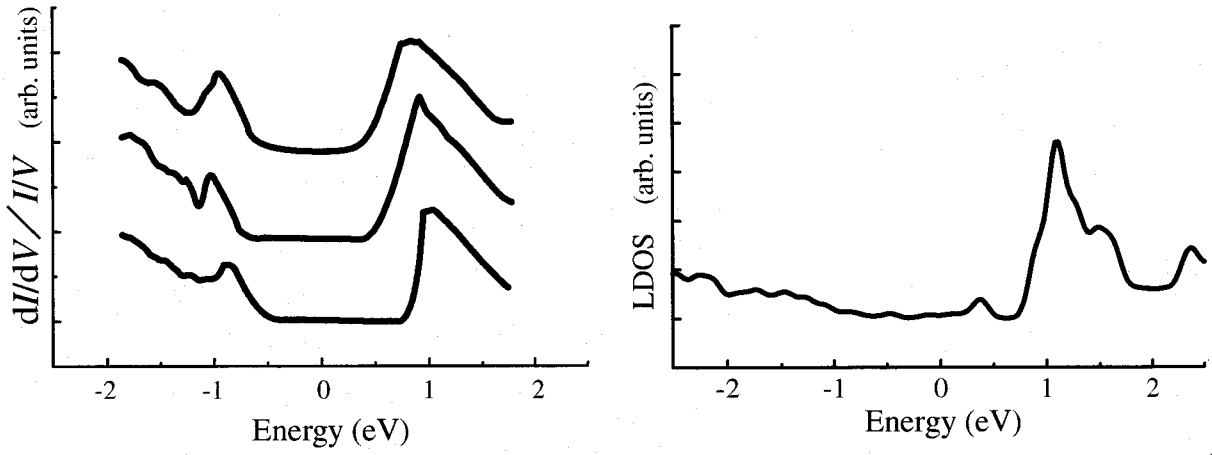


図 5-26　Si(001)2×1 再構成表面の Al ダイマー上での実験結果（左）と計算結果（右）

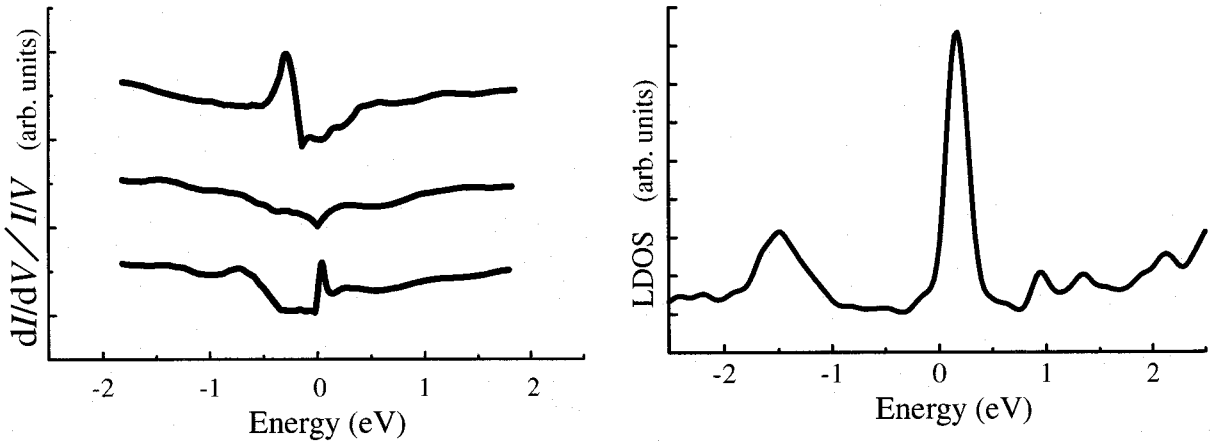


図 5-27　Si(001)2×1 再構成表面の Cu 吸着サイトでの実験結果（左）と計算結果（右）

に要する時間は、Si ダイマーの高速振動に比べて十分に長い。そのため、得られた STS スペクトルは、一瞬一瞬で異なる原子配置を取る表面の平均的な電子状態を反映していることになる。シミュレーションの側では、このような刻々と変化する電子状態を全て考慮することが難しいため、実験の系を再現できないことになる。これを防ぐためには、試料表面を十分低温に冷却し、原子の熱的な振動が起こらない状態で STM/STS 測定を行う必要がある。また、*I-V* 特性から局所状態密度（d*I*/d*V*／*I*/*V*）を理論的に導出する過程で、チップの電子状態を考慮していないことも大きな問題である。実際の STS 測定時に得られる *I-V* 特性は、チップ側の電子状態を含めて決定されるため、数値演算により得られる d*I*/d*V*／*I*/*V* にはその影響が現れることは容易に予想できる。これを防ぐためには、M. Tsukada らが試みているように[99]、チップを含めた系でトンネル電流をシミュレーションし、それを d*I*/d*V*／*I*/*V* と数値変形した結果と、実験結果とを比較する必要がある。一方、第一原理計算の手法自体にも問題点が残されている。すなわち、本研究で採用している局所密度近似（LDA）においては、バンドギャップ付近の計算が正確に行えないという欠点[100),101)]がある。すなわち、バンドギャップ領域が実際よりも小さく現れると共に、フェルミレベルのエネルギー位置を正確に決定できない。そのため一般的には、価電子帯と伝導帯をそれぞれ、エネルギー的に平行移動させることによって、バンドギャップ領域を広げると同時に実験結果と一致させる。これをリジッドシフト(rigid shift)と呼ぶが、経験的なパラメータを一切含まずに得られた第一原理計算の結果を、最後で人間の手で操作することは必ずしも好ましくない。今回のシミュレーションでは、リジッドシフトは行わずに計算結果をそのまま用いたが、バンドギャップ周辺を正確に議論するためには計算の手法そのものを改める必要がある。

このように、実験・計算とも課題が多く残されているにも関わらず、STM/STS 測定における Si ダイマー上と Al ダイマー上での局所状態密度の明確な違いが、シミュレーションの側でも確認できたことは事実である。このことから、実験と計算の精度を高めていくことによって、洗浄後のシリコンウエハ上で金属汚染物の微量分析を行おうとする当初の目標に対する、可能性を示唆できたと考えている。

5.5 結言

本章では、Si(001)ウエハ洗浄表面上での金属汚染物の極微量元素分析法を確立するための第一段階として、清浄なSi(001)2×1表面上に金属原子を吸着させた時の吸着金属原子周辺での電子状態を調べた。本章において得られた成果を以下に列挙する。

(1) STM/STSにより測定した局所状態密度と、第一原理に基づくシミュレーションにより得られる局所状態密度を比較することによって、シリコンウエハ上の金属汚染物を原子1個のレベルで検出・同定する、極微量元素分析法の原理を説明した。

(2) 超高真空中で加熱により作製した清浄なSi(001)2×1表面において、STM/STS測定を行った。Siダイマー上でのSTS測定を行った結果、他者により報告されている結果と同様、ダイマーを構成している二つのSi原子のダングリングボンドがπ結合することによって生じる結合性軌道と反結合性軌道に相当する準位が確認できた。

(3) Si(001)表面上にAlを吸着させた時のSTM/STS測定を行った。Alダイマー上でのSTS測定により得られた局所状態密度は、バンドギャップに相当する領域が広くなると共に、伝導帯側（+1.0 eV付近）に大きなピークを持つことを示した。それに対してCuを吸着させた時のSTS測定の結果、吸着Cu原子上ではバンドギャップ領域が狭く金属的な局所状態密度を示すことを明らかにした。

(4) (2)～(3)で述べた、清浄なSiダイマー上およびAlダイマー上、Cu原子吸着サイトでの局所状態密度は、お互いに大きく異なっていることが確認できた。

(5) Si(001)2×1清浄表面をシミュレーションにより表現するための、p(2×2)モデルを説明した。また、このモデルを用いた時のSiダイマー上での局所状態密度をシミュレーションした。さらに、この清浄なSiダイマー表面上にAlダイマーや単一のCu原子を吸着させたモデルを作製して、その上での局所状態密度をシミュレーションした。

(6) Si(001)表面への吸着サイトが明らかにされていないCu原子の場合は、得られた実験結果と計算結果に大きな隔たりがあった。しかし、清浄なSiダイマー上とAlダイマーが吸着した時のシミュレーション結果を比較すると、実験で得られた局所状態密度に現れていた特徴が再現できていた。したがって、実験および計算の精度をさらに高めることによって、目指すべきSi(001)ウエハ洗浄表面上での金属汚染物の極微量元素分析法が実現できるという可能性が示唆できた。

第6章

総括

本研究は、湿式洗浄後の Si(001)ウエハ表面の構造および電子状態を原子レベルで評価することを目的に行われたものであり、洗浄処理の違いによる表面原子構造の変化や、清浄な Si(001)2×1 再構成表面上へ吸着した金属原子の電子状態等を調べている。本研究で得られた成果は、以下のようにまとめることができる。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。
第2章では、本研究で用いる実験手法やシミュレーション手法を説明した。

第3章では、半導体製造工程中の最も基本的な洗浄プロセスである希 HF 洗浄に注目し、これを行った水素終端化 Si(001)表面の原子構造を明らかにした。本章で得られた成果を以下に示す。

(1) ウエハ表面への水滴の濡れ角や LEED 観察、FTIR-ATR 観察の結果から、希 HF 洗浄後の Si(001)表面は 1×1 ダイハイドライド構造が支配的であると同時に、面粗さが大きいことを予想した。
(2) 広範囲の STM 観察では、Si(001)表面の結晶構造を反映したような像は全く得られないが、20×20 nm^2 程度に拡大すると、表面全体が原子像に対応する輝点により構成されていることが確認できた。これは、希 HF 洗浄後の Si(001)表面はマイクロラフネスが大きいために、原子配列に起因する細かい起伏が、広範囲の STM 像内では埋もれてしまうためであると考えた。
(3) STM による原子像観察結果から、凹凸が大きいこの表面がテラスとステップにより構成されていることを確認した。また、ステップが<110>方向を向いていると同時に、テラス内部では 1×1 ダイハイドライド構造が形成されていることを明らかにした。
(4) 第一原理に基づく量子力学的計算により、1×1 ダイハイドライド構造の全エネルギー計算を行った。その結果、室温では表面のダイハイドライドが表面垂直方向に対して傾くような振動を行っている可能性があることを示した。また、STM 観察で得られた原子像を解釈するために STM 像のシミュレーションを行った。その結果を利用して、観察された原子像が意味する表面原子構造を具体的に決定した。

第4章では、半導体製造工程中の洗浄プロセスにおいて、希HF洗浄後に薬液除去の目的で行われる超純水リンスに注目し、超純水自身がSi(001)ウエハ表面の原子構造に与える影響について調べた。本章で得られた成果を以下に示す。

(1) 水滴の濡れ角やFTIR-ATR測定の結果から、実際の半導体製造プロセスで行われる洗浄工程通りに希HF洗浄後に超純水リンス工程を経たSi(001)ウエハ表面が、やはり水素で終端化されていることを確認した。しかし、そのFTIR-ATRスペクトルやLEED観察結果から、希HF洗浄直後とは表面原子構造が大きく変化していることを予想した。
(2) STM観察により、超純水リンス後には<110>方向に直行する列状構造が形成されていることを確認した。また、原子像観察の結果から、この列状構造が2×1を主とし、局所的には1×1や3×1等の単位胞も混在するようなn×1（n≧1、n:整数）構造から成っていることを明らかにした。
(3) これらの列状構造は、Si(001)ウエハ表面が超純水により少量エッチングされた結果生じたと考えた。すなわち、超純水リンスの初期に形成される1×1ダイハイドライド構造の広いテラスにおいて、隣り合うダイハイドライドのH原子間に働くクーロン斥力を緩和するためにダイハイドライド列が一列おきに優先的に除去された結果、2×1構造が形成されると提案した。この時、LEED観察結果やFTIR-ATR測定結果、STM観察結果を全て矛盾なく説明することができた。また、このようなエッチングプロセスが、超純水による最小単位のエッチピットの形成過程を説明していることを示した。
(4) 第一原理に基づく量子力学的計算から、提案したエッチング機構の妥当性を証明した。

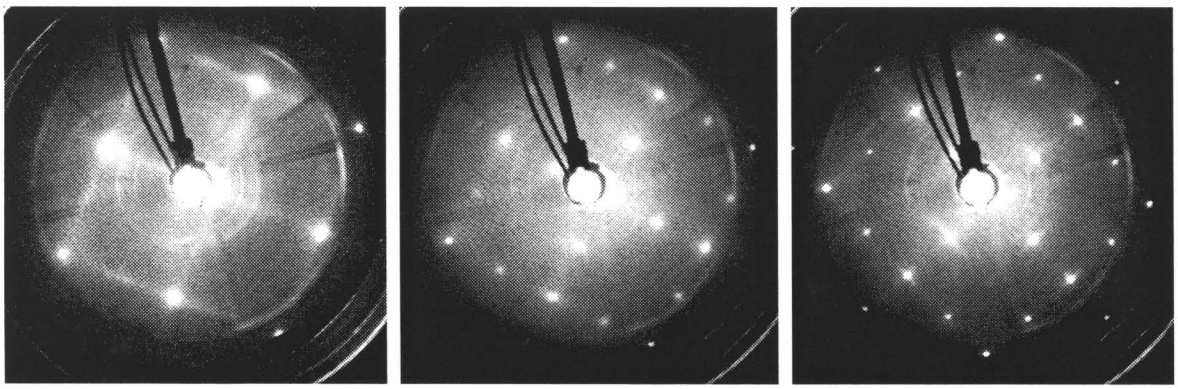
第5章では、Si(001)洗浄表面上での金属汚染物の極微量元素分析法を確立するための第一段階として、清浄なSi(001)2×1表面上に金属原子を吸着させた時の吸着金属原子周辺での電子状態を測定した。本章で得られた成果を以下に示す。

(1) STM/STSにより測定した局所状態密度と、第一原理に基づくシミュレーションにより求めた局所状態密度を比較することによって、シリコンウエハ上の金属汚染物を原子一個のレベルで検出・同定する極微量元素分析法の原理を説明した。
(2) 超高真空中で加熱により作製したSi(001)2×1再構成表面上、およびその上にAl原子やCu原子を蒸着させた時のSTM/STS測定を行った。Siダイマー上でSTS測定を行った場合には、他者により報告されている結果と同様、ダイマーを構成する二つのSi原子のダングリングボンドがπ結合することによって生じる結合性軌道と反結合性軌道に相当する準位が確認できた。また、Alダイマー上ではバンドギャップ領域が広くなると同時に伝導帯側に大きなピークを持つ局所状態密度が得られたことに対して、吸着Cu原子上ではバンドギャップ領域が減少して金属的な状態密度を示すことが明らかとなった。

(3) 清浄な Si(001)2×1 表面を表現するための p(2×2)モデルを紹介した。また、このモデルを用いた時の Si ダイマー上での局所状態密度をシミュレーションした。さらに、Al ダイマーや単一Cu 原子を吸着させた時の局所状態密度についても同様の計算を行った。

(4) Si(001)表面への吸着サイトが明らかにされていない Cu 原子の場合は、得られた実験結果と計算結果に大きな隔たりがあった。しかし、清浄な Si ダイマー上と Al ダイマーが吸着した時のシミュレーション結果を比較すると、実験で得られた局所状態密度に現れていた特徴が再現できていた。したがって、実験および計算の精度をさらに高めることによって、目指すべき Si(001)洗浄表面上での金属汚染物の極微量元素分析法が実現できるという可能性が示唆できた。

以上の研究結果を通して、Si(001)洗浄表面の構造および電子状態を原子レベルで評価するという当初の目的が、完全にとは言えないまでも、達成できたと考えている。本手法で得られた結果を洗浄工程にフィードバックすれば、より理想的な Si(001)洗浄表面を作製するための洗浄技術の開発に貢献できる。また、洗浄表面を用いて行われる各種デバイスプロセスを、初期基板の表面状態という観点から評価することも可能となる。しかし当然ながら、今回得られた結果だけでは、実プロセスを具体的に評価することに対して十分でない。例えば、成膜プロセスとしての CVD や熱酸化においては、洗浄によって得られた水素終端化 Si(001)表面を～1000 ℃付近まで昇温した状態で成膜が行われる。したがって、成膜プロセスを評価する上で重要なのは洗浄直後のウエハ表面状態ではなく、それを～1000 ℃に加熱した時の表面状態である可能性がある。



(a) (b) (c)

図 6-1 希 HF 洗浄後に超純水リンスを行った Si(001)表面を加熱した時の LEED 観察結果
((a)加熱前、(b)340 ℃で 1 時間加熱、(c) (b)の後さらに 600 ℃で 1 時間加熱
電子線の入射エネルギーはすべて 60 eV である。)

表面原子構造に関して例を挙げれば、図 6-1 のような LEED 観察結果が得られている。これは、希 HF 洗浄後に 4 時間の超純水リンスを行った Si(001)ウエハを、超高真空中で加熱した時の表面構造を調べたものである。(a)図では、スポット間に明瞭なストリークが観察されている。これは、第 4 章でも示したように<110>方向に直行する列状構造が表面で形成されていることを意味する。ところが、この表面を 340 ℃で 1 時間程度加熱すると(b)図)、弱い 2×1 周期のスポットが現れると同時にスポット間のストリークがかなり弱くなっている。さらに 600 ℃での加熱を 1 時間行うと (c)図)、ストリークは消えてしまっている。これは、300～600 ℃程度の加熱で表面の原子構造が大きく変化してしまうことを示唆する。

洗浄後のシリコンウエハ表面のマイクロラフネスが、その上に作製されるデバイスの電気特性に影響を与えることはよく知られているが、成膜時の反応ガスと基板表面との反応素過程をより正確に理解するためには、洗浄表面を加熱した時の表面原子構造を調べる必要がある。

このように、本論文で得られた結果を実プロセスに反映するためには、まだ多くの課題が残されている。しかし、超高真空中でのみ得られる清浄な理想表面とは異なる湿式洗浄処理後のシリコンウエハを、そのままの状態で評価するための手法を示せたことは、その他多くの実用表面の原子レベルでの観察・評価にも道を拓いたと考えている。

参考文献

1) W. Kern and D.A. Puotinen, RCA Review **31** (1970) 187.

2) W. Kern, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 1887.

3) D.E. Aspnes and A.A. Studna, Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 316.

4) M. Grunder and H. Jacob, Appl. Phys. A**39** (1986) 73.

5) V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and S.B. Christman, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 998.

6) Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and V.A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol. A**7** (1989) 2104.

7) B.R. Weinberger, H.W. Deckman, E. Yablonovitch, T. Gmitter, W. Kobasz and S. Garoff, J. Vac. Sci. Technol. A**3** (1985) 887.

8) H. Ubara, T. Imura and A. Hiraki, Solid State Commun. **50** (1984) 673.

9) G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi and Y.J. Chabal, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 504.

10) E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Chang, T. Gmitter and T.B. Bright, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 249.

11) T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka and I. Kawanabe, IEEE Trans. Electron Devices **39** (1992) 537.

12) T. Shimono, M. Morita, Y. Muramatsu and M. Tsuji, Proc. 8th Workshop on ULSI Ultra Clean Technology (1990) 59.

13) T. Ohmi, O. Nakamura, T. Ohkawa and Y. Morita, Proceedings of the 9th International Conference on Production Engineering, xxiii(1999).

14) D. Gräf, M. Grunder and R. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A**7** (1989) 808.

15) G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656.

16) S.S. Iyer, M. Arienzo and E. de Fresart, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 893.

17) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 178.

18) G. Binning. H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57.

19) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A**3** (1985) 1502.

20) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 120.

21) R.M. Tromp, R.J. Hamers and J.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1303.

22) R.S. Becker, G.S. Higashi, Y.J. Chabal and A.J. Becker, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1917.

23) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto, Jap. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3570.

24) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto, Appl. Surf. Sci. **60/61** (1992) 466 (1992).

25) U. Neuwald, H.E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert and R.J. Behm, Surf. Sci. Lett. **296** (1993) L8.
26) S.L. Yau, K. Kaji and K. Itaya, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 766.
27) Y. Morita and H. Tokumoto, J. Vac. Sci. Technol. A**14** (1996) 854.
28) Y. Nakagawa, A. Ishitani, T. Takahagi, K. Kuroda, H. Tokumoto, M. Ono and K. Kajimura, J. Vac. Sci. Technol. A**8** (1990) 262.
29) T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama and T. Kezuka, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 3317.
30) 例えば、L.H. Hall, J.A. Sees, B.L. Schmidt, Surf. Interface Anal. **24** (1996) 511.
31) 例えば、L.A. Files, T. Orent, M. Hammerbacher, J. Arch, J. Butterbaugh, Proceedings of the Symposium on Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices (1994) 322.
32) J.A. Stroscio, R.M. Feenstra and A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2579.
33) R.M. Feenstra, J.A. Stroscio and A.P. Fein, Surf. Sci. **181** (1987) 295.
34) C.J. Chen, Ultramicroscopy, **42-44** (1992) 147.
35) M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler, Phys. Rev. B**48** (1993) 2851.
36) 例えば、T. Ichinokawa, H. Itoh, A. Schmid, D. Winau, J. Kirschner, Ultramicroscopy **54** (1994) 116.
37) W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**-4A (1965) 1133.
38) Y. Mori, H. Tsuwa and K. Sugiyama, J. Jap. Soc. Prec. Eng. **43** (1977) 542.
39) Y. Mori, K. Yamauchi and K. Endo, Prec. Eng. **9** (1987) 123.
40) Y. Mori, K. Yamauchi and K. Endo, Prec. Eng. **9** (1988) 24.
41) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, T. Ide, H. Toyota and K. Nishizawa, J. Vac. Sci. Technol. A**8** (1990) 621.
42) Y. Mori, K. Yamamura, K. Yamauchi, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Endo, K. Inagaki and H. Kakiuchi, Nanotechnology **4** (1993) 225.
43) Y. Mori, K. Yamamura, K. Yamauchi and Y. Sano, 1996 Japan-China Bilateral Symp. on Advanced Manufacturing Engineering (1996) 65.
44) K. Nemoto, T. Fujii, N. Goto, H. Takino, T. Kobayashi, N. Shibata, K. Yamamura and Y. Mori, Appl. Opt. **36** (1997) 551.
45) Y. Mori, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Hirose, K. Yasutake, K. Endo, Y. Domoto, H. Tarui, S. Kiyama and H. Kakiuchi, 1996 Japan-China Bilateral Symp. on Advanced Manufacturing Engineering (1996) 84.
46) T. Ohmi, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 2957.
47) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 562.
48) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada, J. Appl. Phys. **68** (1990) 1272.
49) JSTM-4500XT 超高真空走査形トンネル顕微鏡取扱説明書、日本電子
50) 小馬篤他編著；表面科学入門、丸善

51) 田隅三生著；FTIR の基礎と実際、東京化学同人
52) 島津フーリエ変換赤外分光光度計取扱説明書、島津製作所
53) Y.J. Chabal, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1850.
54) J.E. Olsen and F. Shimura, J. Appl. Phys. **66** (1989) 1353.
55) M. Takakura, T. Yasaka, S. Miyazaki and M. Hirose, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **259** (1992) 113.
56) J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B**23** (1981) 5048.
57) N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B**43** (1993) 1993.
58) 丹羽正昭、月刊 Semiconductor World, **10** (1992) 127.
59) Y. Morita and H. Tokumoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **318** (1994) 293.
60) C.H. Bjorkman, M. Fukuda, T. Yamazaki, S. Miyazaki and M. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 722.
61) S. Verhaverbeke, J. Alay, P. Mertens, M. Meuris, M. Heyns, W. Vandervorst, M. Murrell and C. Sofield, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **259** (1992) 391.
62) P. Dumas, Y.J. Chabal and P. Jacob, Surf. Sci. **269/270** (1992) 867.
63) Y.J. Chabal, Physica, B**170** (1991) 447.
64) 稲岡毅、吉森昭夫、月刊フィジックス, **4**, 155 (1983).
65) K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori, Appl. Phys. Lett. (accpeted).
66) J.E. Northrup, Phys. Rev. B **44** (1991) 1419.
67) K. Tagami and M. Tsukada, Surf. Sci. **384** (1997) 308.
68) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1418.
69) S. Watanabe and Y. Sugita, Surf. Sci. **327** (1995) 1.
70) K. Usuda and K. Yamada, Proceedings of JRCAT International Workshop on Science and Technology of Hydrogen-terminated Silicon Surfaces (1997) 5.
71) K. Usuda, K. Kanaya, Y. Yamada, T. Sato, T. Sueyoshi and M. Iwatsuki, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3240.
72) H. Kanaya, K. Usuda and K. Yamada, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 682.
73) K. Usuda and K. Yamada, Appl. Surf. Sci. **143** (1999) 16.
74) K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori, Surf. Sci. (accepted)
75) K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1853.
76) 都田昌之、加藤正行、久保和樹、小島千里、大見忠弘、クリーンテクノロジー **6** (1996) 44.
77) 高萩隆行、応用物理 **59** (1990) 1441.
78) T. Sakurai and H.D. Hangstrom, Phys. Rev. B**14** (1976) 1593.
79) Y.J. Chabal and K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055.

80) J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 3325.
81) J.J. Boland, Surf. Sci. **261** (1992) 17.
82) A. Ramstad, G. Brocks and J. Kelly, Phys. Rev. B**51** (1995) 14504.
83) H. Goto, K. Hirose, Y. Mori, K. Sugiyama, K. Inagaki, K. Kobata and H. Toyota, Proceedings of the 9th International Conference on Production Engineering (1999) 923.
84) H. Goto, K. Hirose, M. Sakamoto, K. Sugiyama, K. Inagaki, H. Tsuchiya, I. Kobata, T. Ono and Y. Mori, Comp. Mat. Sci. **14** (1999) 77.
85) J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B**31** (1985) 805.
86) K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, K. Hirose, Y. Oshikane, H. Inoue, H. Kuramochi, T. Sato and Y. Mori, Appl Phys. A **66** (1998) S145.
87) K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, K. Hirose, H.Goto, Y. Oshikane, H. Inoue, Y. Tatara and Y. Mori, Comp. Mat. Sci. **14** (1999) 236.
88) R.A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2636.
89) R.J. Hamers, Ph. Avouris and F. Bozso, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2071.
90) J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1539.
91) J. Nogami, A.A. Baski and C.F. Quate, Phys. Rev. B**44** (1991) 1415.
92) H. Itoh, J. Itoh, A. Schmidt and T. Ichinokawa, Phys. Rev. B**48** (1993) 14663.
93) G. Brocks, P.J. Kelly and R. Car, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2786.
94) G. Brocks, P.J. Kelly and R. Car, J. Vac. Sci. Technol. B**12** (1994) 2705.
95) J.E. Demuth, U.K. Koeler, R.J. Hamers and P. Kaplan, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 641.
96) T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh and T. Ichinokawa, Surf. Sci. **336** (1995) 76.
97) D.J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1290.
98) S.N. Molotkov, S.S. Nazin, I.S. Smirnova and V.V. Tatarskii, Surf. Sci. **259** (1991) 339.
99) M. Tsukada, Surf. Sci. Rep. **13** (1991) 265.
100) R.W. Godby, M. Schluter and L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2415.
101) R.W. Godby, M. Schluter and L.J. Sham, Phys. Rev. B**37** (1988) 10159.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学 片岡俊彦教授に深湛の謝意を表します。また、本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、有益な御教示、御討論を賜りました大阪大学 森勇藏教授、広瀬喜久治教授に厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたっては、その内容についてご検討いただき、適切なご教示を賜りました、大阪大学 芳井熊安教授、森田瑞穂教授、青野正和教授、梅野正隆教授に心より感謝の意を表します。

また、日頃の御指導と、有益なご意見を頂きました大阪大学 遠藤勝義助教授、および押鐘寧助手、井上晴行助手に心から感謝いたします。

さらに、本研究において数々の有意義な御意見を頂きました、大阪大学 後藤英和助教授、桑原祐司助教授、山内和人助教授、安武潔助教授、杉山和久助教授に深く感謝いたします。

そして、常に御討論を頂きました、大阪大学 稲垣耕司助手、倉持宏実先生に感謝いたします。また、STM/STS 測定に御協力頂きました、日本電子株式会社の佐藤智重氏に謝意を表します。さらに実験に際して常にご討論を頂いた、日本電子株式会社の堤建一氏および大阪大学 岡田浩己氏に感謝します。

また、日頃の研究活動の遂行にあたり、労を厭わずご協力頂きました、多田羅佳孝氏、大和正周氏、木庭謙二氏、中東幸子氏、中濱裕喜氏、大野広基氏をはじめとする大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻片岡研究室卒業もしくは在籍中の諸氏のご協力があったことをここに記し、謝意を表します。

そして、進学の機会を与えて頂くと共に、終始暖かく見守って頂きました家族に深く感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり、理化学研究所からジュニア・リサーチ・アソシエイトとして奨学金を賜りました。ここに厚く謝意を表します。

研究業績

1．研究論文

(1) "STM/STS and the first principles calculations on Al/Si(001)2×1"
K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, K. Hirose, Y. Oshikane, H. Inoue,
H. Kuramochi, T. Sato, Y. Mori
Applied Physics A**66** (1998) S145-S148.

(2) "Atomic structures of hydrogen-terminated Si(001) surfaces after wet cleaning
by scanning tunneling microscopy"
Katsuyoshi Endo, Kenta Arima, Toshihiko Kataoka, Yasushi Oshikane,
Haruyuki Inoue, Yuzo Mori
Applied Physics Letters **73** (1998) 1853-1855.

(3) "Observation of metal on Si(001) by STM/STS and its consideration
based on the first principles calculations"
Kenta Arima, Katsuyoshi Endo, Toshihiko Kataoka, Kikuji Hirose, Hidekazu Goto,
Yasushi Oshikane, Haruyuki Inoue, Yoshitaka Tatara, Yuzo Mori
Computational Materials Science **14** (1999) 236-240.

(4) "Scanning tunneling microscopy study of hydrogen-terminated Si(001) surfaces
after wet cleaning"
Kenta Arima, Katsuyoshi Endo, Toshihiko Kataoka, Yasushi Oshikane,
Haruyuki Inoue, Yuzo Mori
Surface Science (accepted).

(5) " Atomically resolved scanning tunneling microscopy of hydrogen-terminated Si(001) surfaces
after HF cleaning"
Kenta Arima, Katsuyoshi Endo, Toshihiko Kataoka, Yasushi Oshikane,
Haruyuki Inoue, Yuzo Mori
Applied Physics Letters (accepted).

2．国際会議

(1) "Observation of metal atoms adsorbed on H-terminated Si(001) surfaces by STM/STS and its consideration based on ab-initio molecular orbital calculations"
Katsuyoshi Endo, Toshihiko Kataoka, Yuzo Mori, Kohji Inagaki, Yasushi Oshikane, Haruyuki Inoue, Kenta Arima, Yuichi Masuda, Yoshitaka Tatara
Transactions of the Material Research Society of Japan **20** (1996) 867-870.

(2) "Observation of Metal Atoms Adsorbed on H-terminated Si(001) Surfaces by STM/STS"
Katsuyoshi Endo, Toshihiko Kataoka, Yuzo Mori, Kohji Inagaki, Yasushi Oshikane, Haruyuki Inoue, Kenta Arima, Yuichi Masuda and Yoshitaka Tatara
1996 Japan-China Bilateral Symp. on Advanced Manufacturing Engineering (1996) 141-146.

(3) "Observation of hydrogen-terminated Si(001) surfaces after wet cleaning by scanning tunneling microscopy"
K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, Y. Mori
Preliminary Proceedings of STM '99 (1999) 260-261.

(4) "Scanning tunneling microscopy observations of hydrogen terminated Si(001) surfaces after wet cleaning"
Katsuyoshi ENDO, Kenta ARIMA, Toshihiko KATAOKA, Yasushi OSHIKANE, Haruyuki INOUE, Kenji KOBA, Hiroki NAKAHAMA, Yuzo MORI
Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, JSPE Publication Series No. 3 (1999) 485-490.

(5) "Scanning tunneling microscopy/spectroscopy observations of metal adsorbed Si(001)2×1 surfaces"
Katsuyoshi ENDO, Kenta ARIMA, Toshihiko KATAOKA, Yasushi OSHIKANE, Haruyuki INOUE, Kenji KOBA, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI
Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, JSPE Publication Series No. 3 (1999) 843-848.

3．口頭発表

(1) 「STM/STS による Si 表面の金属原子の観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、森勇藏、稲垣耕司、押鐘寧、
井上晴行、多田羅佳孝、大和正周
1997 年度精密工学会春季大会学術講演会（日本工業大学）、L05.

(2) 「STM/STS による Si ウェーハ表面の金属汚染物の極微量元素分析」
遠藤勝義、片岡俊彦、森勇藏、広瀬喜久治、押鐘寧、井上晴行、
稲垣耕司、有馬健太、佐藤智重
1997 年春季応用物理学関係連合講演会（日本大学）、29a-PB-9.

(3) 「STM/STS による Si ウェーハ表面の金属汚染物の極微量元素分析」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、広瀬喜久治、後藤英和、稲垣耕司、押鐘寧、
井上晴行、森勇藏
1998 年度精密工学会春季大会学術講演会（明治大学）、N79.

(4) 「STM による水素終端化 Si(001)ウェーハ表面の観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、森勇藏
1998 年度精密工学会関西地方定期学術講演会（大阪市立大学）、B11.

(5) 「STM による水素終端化 Si(001)ウェーハの観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、森勇藏
1998 年度精密工学会秋季大会学術講演会（北海道大学）、J63.

(6) 「STM による溶液処理水素終端化 Si(001)表面の原子構造の観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、森勇藏
1998 年秋季応用物理学関係連合講演会（広島大学）、17p-ZD-13.

(7) 「STM による溶液処理水素終端化 Si(001)表面の観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、中濱裕喜、森勇藏
1999 年度精密工学会春季大会学術講演会（東洋大学）、K14.

(8) 「STM による溶液処理水素終端化 Si(001)表面の原子構造の観察(2)」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、森勇藏

1999年春季応用物理学関係連合講演会（東京理科大学）、28a-ZT-8.

(9) 「STMによる溶液処理水素終端化Si(001)表面の原子構造観察」
有馬健太、遠藤勝義、片岡俊彦、押鐘寧、井上晴行、木庭謙二、中濱裕喜、森勇藏
1999年度精密工学会秋季大会学術講演会（東北大学）、P76.