

Title	シリコン基板表面処理によるCVD酸化膜界面および有機結晶性薄膜の構造制御
Author(s)	中村, 雅一
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40907">https://hdl.handle.net/11094/40907</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏 名	なか 中 むら 村 まさ 雅 かず 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 3 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 9 月 12 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	シリコン基板表面処理による CVD 酸化膜界面および有機結晶性薄膜の構造制御
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 奥山 雅則 (副査) 教 授 蒲生 健次 教 授 岡本 博明 教 授 野田 実

## 論 文 内 容 の 要 旨

将来のナノスケール電子デバイス作成に向けての要素技術として、表面について最もよく研究されているシリコンを基板とし、その上に成長させた光 CVD・SiO<sub>2</sub> 膜および有機半導体である銅フタロシアニン (CuPc) 膜の構造や物性を、基板の表面処理によって制御することを試み、各種表面分析手法によってそれらのメカニズムを調べた。

まず、各種化学構造を有するシリコン表面を準備する方法を検討し、水素終端表面、フッ素終端表面、および、原子スケールで平坦な水素終端表面が得られることを確認した。特に、F<sub>2</sub> ガス処理による同表面のフッ素終端化については、その反応機構や得られた表面の酸化安定性等について詳しく調べた。

その結果より、化学的に活性であることが確かめられたフッ素終端シリコン上に光 CVD・SiO<sub>2</sub> 膜を成長させ、CVD によるものとしてはこれまでに例のない  $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  という非常に低い界面準位密度を有する SiO<sub>2</sub>/Si 界面が形成されることを確かめた。また、このメカニズムを赤外全反射減衰法等によって調べ、界面準位密度の減少と膜成長後の界面に残留する Si-H 量の減少との相関を確かめた。

次に、酸素リーク法を用いた 2 次イオン質量分析法によって SiO<sub>2</sub>/Si 界面に偏在する微量不純物元素を正確に定量する方法を検討し、電気陰性度が中程度の元素については、最適な条件で測定することによって界面で問題となる感度変化が数%の範囲で等しくなることを確かめた。この検討をもとに、SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub>/Si 構造中のボロン分布および光 CVD・SiO<sub>2</sub>/Si 界面におけるフッ素分布について測定を行った。

さらに、基板の原子スケールでの表面粗さによって、その上に成長した CuPc 膜の分子配列を制御できることを確かめた。Si (111) 基板については、表面の平坦性によって分子の配列が劇的に変化し、分子が積み重なってできるカラムの向き自体が変化することが、Si (001) 基板については、表面を平坦にするとバルク結晶においては一般的でない分子配列が見られることが示された。特に、水素終端 Si (001) 上の膜に関して分子力学シミュレーションを行い、摩擦顕微鏡によって観測された分子像と良く一致する分子配列が準安定状態として存在すること、および、膜/基板間に働く力として原子間の 2 体ポテンシャルを仮定することにより面内配向が再現されることが確かめられた。また、平坦な水素終端 Si (111) 上での CuPc 膜成長過程を有機 MBE-STM 複合装置によって調べ、分子が面内で規則配列

するためには膜厚が数分子層に達する必要があることが示された。

また、CuPc 膜の面内配向を制御することを目的とし、シリコン基板に研磨粒子によって溝を形成することによってそれに沿ったサブミクロン幅の CuPc ワイヤを形成し得ること、微傾斜 Si (001) の表面の原子ステップ列を利用して膜/基板間の有効接触領域を帯状にすることで、約90%の面内配向率を持つ膜が得られることが確かめられた。

最後に、これまでに提唱されている分子デバイスの例を挙げて解説し、本研究の将来についての方向性を示した。それに関連して、CuPc/Si (111) 構造において、原子間力顕微鏡の導電性カンチレバーを一方の電極として p/n 接合を確認した結果を示した。

## 論文審査の結果の要旨

近年の半導体超高集積回路素子(超 LSI)の発展は目をみはるものであるが、これは半導体シリコンの原子オーダーでの表面清浄化や薄膜形成技術の高度化によるところが非常に大きい。つまり、集積回路におけるトランジスタやダイオードなどの素子はまず非常に清浄で平滑な表面を形成しその上に薄膜を形成し、これをパターンニングすることにより作製されており、上記技術は不可欠なもので、また、今後の超 LSI、マイクロエレクトロニクスの発展に伴い益々重要となる。本論文は、こういった背景をふまえてシリコン基板表面の化学処理により原子状に平滑な面を得、評価する技術を開発するとともに、その基板表面状態によりこの上に成長させた SiO<sub>2</sub> 膜の電気的特性を改良したり、有機結晶性薄膜の結晶配向を制御させる研究を行ったものである。

まず、シリコンを適切に弗酸処理することにより平坦な面を形成するとともに、最表面シリコン原子を水素原子によりほぼ完全に終端することに成功し、この構造を赤外全反射減衰法により非接触かつ簡便に確認する方法を確立した。このようにして作製したシリコン清浄表面上に、その構造を大きく乱さない低温で光 CVD を用いて SiO<sub>2</sub> 膜を成長させた。この SiO<sub>2</sub>/Si 構造は超 LSI の中で能動素子として多用される電界効果トランジスタ (MOSFET) の最も重要な接合である。さらに、シリコン表面を弗素ガスで処理することによって優れた電的特性を示すことを見出すとともに、2 次イオン質量分析法によりそのメカニズムを明かにした。ついで、上記のように表面原子結合状態や表面粗さを変えることによりその上に成長する結晶性薄膜の配向性を制御することを試みた。成長させる薄膜材料としては大きな分子ユニットが比較的安定して堆積している有機結晶の銅フタロシアニンを選んだ。Si (111) 上では表面粗さやその方向により面内配列が変えられ、Si (001) 上ではバルク結晶とは異なる特徴的な配列になることを見出し、この原因を結合エネルギー解析より明らかにした。さらにまとめとしてこれらの薄膜を組み合わせた次世代分子素子の予備的試験に基づき、その発展の可能性が大きいことを主張している。

以上のように、本研究は次世代エレクトロニクスの超微細素子への発展を見越し、シリコン基板の表面処理と機能性薄膜の構造制御につき先駆的研究を成し遂げており博士(工学)として価値あるものと認める。