

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 天清 宗山

結晶成長の制御は材料の高機能化にとって非常に重要な課題である。結晶成長の出発点は所望の構造をもった表面を準備することである。電子デバイスでは、それ以前のプロセスで作成した素子構造を維持するため、表面プロセッシングを低温で行いたい場合が多い。ハロゲンによるシリコンのドライエッチングに普通使われるフッ素は常温でもエッチングを起こすほど反応性が高いが、逆に制御性はあまりよくない。そこでフッ素を反応性の少し低い塩素や臭素に替える試みもあるが、エッチング速度は小さい。しかし幸いなことに、シリコン-塩素系表面は光誘起エッチングを起こすことが知られており、これを用いた低温高速エッチングプロセスが検討されている。本研究は、この光誘起エッチングをさらに積極的に利用して、表面の特定サイトを選択的に光励起することにより、たとえば「ステップエッジ等の優先的エッチングによる完全表面の実現」などが達成できるかどうかその可能性を探るための基礎研究として、塩素を吸着したシリコン表面について紫外域の光を波長を系統的に変えて照射し、光誘起エッチングの波長依存性とそのとき放出される脱離分子種を同定し、電子励起からエッチングに至るまでの微視的過程を明らかにしようとしたものである。

本論文は七章より成る。

第一章は序論である。本研究におけるキーワード「電子励起原子移動現象」、「光励起表面脱離」、「塩素吸着シリコン表面」について概説し、本研究の工学的、学術的な意義を示す。その後、本研究の具体的目的を述べ、本論文の構成を説明する。

第二章は本研究の背景として、序論で述べた3項目の内容についてさらに詳しく紹介している。まず光が誘起する表面脱離現象について、これまで提案されている代表的なメカニズムを分類し、説明を加えている。特に、従来光誘起エッチングの機構として考えられていたモデル-基板励起によって生成した正孔が表面へドリフトし表面吸着子の結合電子を奪い脱離を引き起こす-を紹介するいっぽう、表面吸着子の直接励起によっても原子脱離が起こる実例を紹介している。

次に本研究の対象である塩素吸着シリコン表面について、清浄表面、塩素吸着面の原子構造・電子構造に関してこれまで知られている事実を整理している。次に、シリコン-塩素系の光エッチング研究について、これまでは光子エネルギーが1・5eVの間の散発的な波長で実験が行われているにすぎず、現象に基板のバンド間光吸収が関わっている可能性が指摘されている程度であること現状を述べている。さらに、TPD(Temperature Programmed Desorption)を用いて温度とともに塩素吸着状態がどう変化するかについて調べた研究に触れ、本研究における出発表面を準備するための指針としている。また、初期電子励起からどのような原子過程を経てエッチングに至るかについて論ずる際に参考になる電子励起による塩素拡散現象についても言及している。

第三章は実験計画と題し、第二章で説明した背景に基づき、第一章で述べた目的を達成するための実験的アプローチについて検討している。

光誘起エッチングの機構を明らかにするためには、「いかなる表面を舞台に」、「いかなる初期電子励起過程を経て」、「いかなる分子が脱離するか」を知ることが基本的に重要である。本研究では、シリコンの光エッチングが定常状態では(111)面で進行することから、(111)面に塩素を飽和吸着したのち450°CでプレアニールすることによってSi-Clのみが表面吸着子として残った表面を実験の始状態に選んでいる。初期電子励起を起こす光のエネルギー範囲としては、3.5eVの紫外域の光を用いる。このエネルギー範囲では、表面Si-Cl吸着子の軌道が直接関与した電子遷移が起こる可能性があり、また基板励起に関してもシリコンのバンド間遷移による光吸収が最も強くなる。具体的には235nm・300nmの範囲でエッチング速度の波長依存性を測定することとした。光誘起原子反応が脱離過程で起こるのか塩素の拡散過程で起こるのかを明らかにするため、次の2点すなわち、脱離分子の並進運動エネルギーが電子励起効果に特有な非熱的特徴を示すかどうかと、脱離分子種を同定することによりSi-Clしかない初期表面から拡散が促進されなければ生成しない SiCl_{2-4} のような高塩化分子が脱離してくるのかどうか、を調べることにした。

また脱離分子を同定するための実験法として共鳴多光子イオン化(Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization=REMPI)法とMPI-TOF(多光子イオン化-飛行時間質量分析)法について、その原理を述べている。

第四章では具体的な実験方法が説明されている。実験に用いたMPI-TOF装置、光誘起エッチング用励起光源、イオン化用光源、測定条件、実験手順を記している。特に本研究のために立ち上げたMPI-TOF測定装置については、TOF質量スペクトルの較正法、SiCl分子、 SiCl_2 分子のREMPIスペクトルの測定結果など詳細な説明を行っている。

第五章は実験結果である。まず光誘起エッチングが平坦な表面では起こりにくく、 μm 程度のサイズの溝を持つ荒れた表面で初めて顕著なエッチングが起こることを述べている。次にエッチング速度の波長依存性の測定結果として、これまで知られていた紫外光の光誘起エッチングが、実は2つの異なる波長290nm、245nmでピーク(それぞれ α ピーク、 β ピークと呼称)を示すことを初めて明らかにしている。 α 、 β 2つのピーク波長におけるエッチング速度は低照射強度($<120\text{mJ}/\text{cm}^2\text{pulse}$)ではいずれも照射強度に比例すること、 α ピーク波長のエッチング速度は高照射強度($>120\text{mJ}/\text{cm}^2\text{pulse}$)では照射強度に対して非線形に増加することを示している。また、脱離分子の並進運動エネルギーは電子励起効果を反映した分布を示す。さらにREMPI-TOF測定で検出される SiCl^+ イオンのイオン化スペクトルはSiCl分子であれば示すべきREMPIスペクトルを示さないことから、脱離分子はSiClではなく、 SiC_{2-4} の高塩化分子であることを明らかにしている。

第六章では、第三章の実験計画で提起された問題点に対して、本研究で得られた実験データをこれまでの研究結果—特に同じ吸着系においてSTM探針からのトンネル電流注入によって塩素原子拡散が起こることを示した実験—と対比させ、考察を行っている。

2つのピーク波長のいずれにおいても、エッチング速度が照射強度に比例する低照射強度では光エッチ

ングは電子励起効果によるものと結論できる。 α ピーク波長は基板シリコンのバンド間励起スペクトルのピーク波長に近いが、エッチングの励起スペクトルはシリコンの光学定数スペクトルから期待されるものよりはるかにピーク幅が狭く、初期励起は基板励起ではなく、表面近傍の光吸収に起因すると結論せざるをえないと主張している。

また REMPI-TOF 測定の結果、 α ピーク波長における脱離分子は SiCl ではないことが示された。 Si-Cl 吸着子から高塩化分子が脱離するためには塩素の移動が必要であることから、光照射によって塩素原子の表面“拡散”が促進されていることを結論している。いっぽう α ピーク波長における脱離分子の並進運動エネルギーは非熱的效果を示唆する大きな値を示す。これらの事実から、光照射は塩素“拡散”と脱離の両方を促進している。しかし、この2つの原子過程が独立に起こるとすると、エッチング速度が照射強度に比例する事実と矛盾する。従って、塩素“拡散”と脱離は1つのプロセスとして連続して光照射によって誘起されると結論した。

表面が荒れるとエッチング速度が増大する事実から、エッチングはステップエッジで優先的に起こっていると考え、初期励起からエッチングに至る全プロセスに対して、次のようなモデルを提案している。すなわち、初期励起は α 波長 β 波長ともに Si アドアトムバックボンド由来の表面 S3 バンドから Si-Cl 反結合性軌道由来の σ^* バンドへの表面バンド間励起である。しかし、 α 波長ではバンド間励起は M 点付近で起こり、 S3 バンドに作られた正孔が本質的役割を果たし、いっぽう β 波長ではバンド間励起は Γ 点付近で起こり孤立 Si-Cl 反結合性軌道と共鳴した電子が本質的役割を果たす。いずれも Si-Cl の結合不安定化を引き起こし、ステップエッジ付近に吸着した塩素の隣接サイトへの“拡散”を誘起する。“拡散”した塩素は“拡散”先にあった Si-Cl 吸着子と反応して Si-Cl_2 が作られ、バックボンドに正孔ができる α 波長励起ではそのまま SiCl_2 分子の脱離が起こる。

第七章では結論が述べられている。塩素吸着シリコン表面の紫外光誘起エッチング現象において、290nm、245nm の紫外域にエッチング速度の増大を示す二つの励起ピークが存在することを初めて示し、脱離分子を同定することにより、 α ピーク波長のエッチングは表面バンドを介在した電子励起を初期励起とし、電子励起に伴いステップエッジにある塩素が隣接塩素吸着サイトへ“拡散”し、生成した不安定 SiCl_2 が脱離するとのモデルを提案した。

以上を要するに、本研究は塩素を吸着したシリコン表面の光誘起エッチングについて、紫外光域においてこれまで考えられていた基板励起ではなく表面励起によって現象が起こることを初めて明らかにし、また電子励起が誘起するものが脱離過程そのものよりも塩素の表面拡散であることを示す実験結果を得たものである。この研究は、半導体における光誘起表面反応一般について学術的知見を深めたばかりでなく、光励起を用いた表面制御に対して原理的指針を与えるものとして工学的にも大きく寄与していると評価できる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。