

1999-37

早稲田大学審査学位論文(博士)の要旨

早稲田大学大学院理工学研究科 2954

博士論文概要

論文題目

シリコンナノエンジニアリングの基礎としての
表面構造自己組織化に関する研究
A Study on Self-Organization of Surface Structures
as a Basis of Silicon-Nano-Engineering

申請者

嶋田 一義

Kazuyoshi Shimada

電子・情報通信学専攻
ナノエレクトロニクス研究

1999 年 12 月

近年、高度情報化社会の発展に伴い急進的に縮小を続けてきた大規模集積回路素子の最小加工寸法は限界に近づきつつあり、新しい加工技術の開発が急務である。また、半導体の微細加工技術を駆使して製作される高集積構造体は、バイオサイエンスなど様々な分野との接点を持ちつつあり、微細加工技術に対する要求は今後更に高度で複雑になることが予想される。そして、シリコン基板上のナノスケールの超高集積構造体（ナノ構造体）を基盤として立ち上がりつつある”シリコンナノエンジニアリング”は将来、その応用範囲の更なる拡大が期待される。しかし、ナノ構造体を作製する手法は、工業生産を視野に入れた生産性の高いものがまだ見られないのが現状であり、様々な分野で模索が続いている。

我々が考えるナノ構造体集積デバイスの実用的な製作技術のキーワードとして、「表面改質」と「自己組織化」が挙げられる。この技術は、粒子線などによる固体表面改質の機構や改質部位の物性を理解し、そこで起こる原子、分子の自己組織的な離合集散を巧妙に利用するというものである。構造体の自己組織化を制御するためには、その機構を詳細に理解する必要があるが、多数の原子が関与する自己組織化現象の動的機構の理解は未だ不十分なままである。本研究では、ナノ構造体を作り込む舞台となる半導体基板表面に焦点を当て、表面原子の自己組織化を制御することを目指して、表面再配列構造の形成過程を速度論的に評価した。また、その自己組織化に及ぼす微量不純物の影響を評価した。更に、構造形成サイトの人為的な導入とその性状変化の動的過程解明を目的として、低速イオン銃／超高真空高温STM複合装置の開発を行った。

第2章では、自己組織化の一例としてSi(111)表面における二量体・吸着子・積層欠陥構造(DAS構造)の形成をとりあげ、その動的過程を初めて定量的に評価した。DAS構造自己組織化の速度論的な評価を行うための手段として、レーザー照射を用いた。ナノ秒パルスレーザーの照射により瞬時に表面原子の配列を無秩序化することで、表面周期構造の形成開始時刻を設定することができる。この手法によって、様々な温度におけるDAS構造の成長過程を時間の関数として評価することが可能となった。

また、DAS構造の面積(被覆率)の評価方法についても併せて詳細に検討した。過冷却表面上におけるDAS構造の核形成、成長では、細かいDASドメインがランダムに形成され、そのドメインサイズ分布は成長とともに刻々と変化する。このような成長過程を反射高速電子回折(RHEED)によって評価すると、可干渉領域内の位相不整合ドメインからの回折波が干渉し、回折強度の低下が起こる。さらに、その干渉効果はドメインの成長に伴い経時変化していくため、RHEEDの回折スポット強度とDASドメインの被覆率との一対一対応は成り立たないことを明らかにした。しかし、回折強度の増大はDASドメインの拡大を定性的には反映しており、成長過程を概観するための高速かつ簡便なツー

ルとしては有用であることも示した。

これらの検討結果をもとに、DAS構造自己組織化の速度論的な評価は、走査トンネル顕微鏡(STM)による実空間観察で行うことにした。STMの評価領域の狭さを補うために、同じサンプル表面の多数箇所で大規模な量の像を取得し、ドメインサイズ分布を統計的なデータとして抽出、評価することにした。実験では、レーザー照射後のDASドメインサイズ分布の時間発展を320-440℃の4つの温度で測定した。実験と並行してDASドメイン成長に関する一般的な二次元の核形成、成長のモデルを作り、ドメインサイズ分布時間発展のシミュレーションを行った。一連の実験結果と解析結果の比較により、レーザー照射後のDAS構造形成過程には、次の二つのプロセスがあることを明らかにした。1) レーザー照射直後、レーザーアブレーションによってシリコン表面にボイドが形成され、そのボイド周辺で急速な成長が起こる。2) ボイドが回復した後、一定の核形成・成長速度で発展する。2)の過程は、一般の二次元成長モデルでよく説明できるプロセスであった。1)の過程で形成されたDASドメインの分布を初期分布としてシミュレーションを行い、その後の時刻に得られた分布(実験結果)を最も良く再現する核形成速度、成長速度を最小二乗法により抽出することで、DAS構造の成長過程を速度論的に記述した。解析から得られた単位格子の形成、および崩壊速度の温度依存性から、単位格子の形成および崩壊の活性化エネルギーは、ドメインサイズ増大に伴う自由エネルギーの減少を反映し、それぞれ 1.6 ± 0.4 、 2.1 ± 0.6 eVと見積もられた。

第3章では、Si(111)表面におけるDAS構造自己組織化の酸素による影響について言及した。雰囲気中の極微量酸素がSi(111)表面上におけるDAS構造の自己組織化にどのような影響を及ぼすかを明らかにする目的で、酸素分圧を精密に制御した雰囲気中での7×7構造自己組織化をRHEED及びSTMを用いて観察した。実験では、含有酸素濃度が通常のCZ結晶より二桁低いシリコン基板を用いた。RHEEDによる観察では、酸素分圧を上げるほど7×7構造の成長が抑制され、また、その抑制効果は低温ほど著しいことがわかった。表面で起きている反応を実空間で確かめるために、DAS構造成長の過渡状態にある表面の酸化過程をSTM観察した結果、未変態の”1×1”領域、相境界、欠陥周辺が優先的に酸化され、7×7構造は酸化に対して比較的不活性であった。酸素分子が表面に入射する雰囲気中のシリコン表面では、DAS構造の成長と表面の酸化が競合する。表面に形成された酸化物は安定なため、DAS構造の成長を妨げる。同じ温度でも酸素分圧によって成長速度が異なるのは、DAS構造の成長を妨げる酸化物の形成頻度が異なるからである。高温の試料ではDAS構造の成長が早く、相境界や”1×1”領域が早く無くなってしまいうため、相境界や”1×1”領域が無くなりにくい低温の試料よりも酸化されにくい。このため、DAS構造の形成は、低温ほど

微量の酸素で減速する。このように、D A S 構造形成に及ぼす雰囲気中の酸素の影響は、表面構造の特徴をよく反映することがわかった。更に表面を酸素に被曝し続けると、一旦成長したD A S ドメインが酸化の進行に伴って浸食されていくが、この浸食過程も表面構造をよく反映した形で進行する。酸化が起こる箇所の構造的な特徴を比較した結果、酸化はアドアトムの易動度が高い部位で優先的に起こっていることがわかった。この実験結果から、酸化の優先性の表面構造による違いは、アドアトムのバックボンドへの酸素の挿入が容易であるかどうかが決め手となっていることを明らかにした。

第4章では、シリコン表面がイオンによって改質される際、表面の原子が実際にどのような挙動を示すかを直接観察し、表面改質過程の理解を原子スケールまで深めることを目的として、低速イオン銃／超高真空S T M複合装置を開発した。本装置は超高真空中のサンプル表面に対して超高真空雰囲気を損なうことなく、所定のドースのイオンを照射すると同時に、その過程をリアルタイムでS T M観察できるという、前例のない装置である。この装置の開発にあたっては、目標性能実現の鍵を握る、主に4つの要素技術があった。即ち、1) 試料観察室の超高真空雰囲気維持とイオン照射の両立、2) イオンビーム電流量の向上、3) 原子分解能維持のための除振、4) イオン照射とサンプル温度測定との両立、である。これらの要素技術を確立し、装置は当初の目標を上回る性能で完成した。

完成した装置の性能を評価する目的で、アルゴンイオンを照射しながら超高真空中のS i (1 1 1) 表面の高温S T M観察を行い、アルゴンの入射による欠陥の形成とその後の欠陥の挙動をリアルタイムで観察することに成功した。アルゴンイオンによって表面に形成された欠陥のサイズの時間変化は、これまでに報告されている単原子深さの表面欠陥の回復過程とは異っていた。単原子深さの表面欠陥が回復する過程では、その欠陥のサイズは時間とともに単調に減少していくが、イオンにより形成された表面欠陥の回復過程では、そのサイズが一旦拡大した後に縮小する様子が再現性良く観察された。400℃ではシリコンの昇華はほとんど起こらないので、欠陥の拡大に伴って表面から失われた原子は拡散してきた空孔と再結合したと考えられる。この空孔が供給される経路としては、表面と、バルクが考えられるが、空孔拡散の活性化エネルギーはS i (1 1 1) 7×7表面上の方がバルク中よりもはるかに高いため、表面欠陥の拡大はイオン照射によってバルク中に形成された空孔が表面原子と再結合したためであると考えられる。この結果は、イオン照射によって形成された空孔が拡散する様子をシミュレートした他グループによる報告と矛盾しなかった。この一連の装置開発により、従来その動的過程を直接見るができなかった半導体表面原子と単一イオンの相互作用が、リアルタイムで観察できるようになった。