

学 位 論 文 題 名

Surface Photodissociation
of organometallic compounds

(有機金属化合物の表面光分解)

学位論文内容の要旨

表面の特徴は、表面における自由度が非常に大きく、気相と固相の境を接する場であり、結晶、気相分子などの一様系とは質的に異なった物質現象が表れると考えられることである。しかし、超高真空技術の確立、原子・分子レベルでの表面を探るさまざまな実験手段の開発などが必要であるために表面の研究の歴史はまだ浅く、今日でも未解決の問題が多く残っている。その一つに表面吸着種の光化学反応がある。本論文は表面に吸着した有機金属化合物の光分解の研究において分子の吸着状態、光励起過程を明らかにしたものである。有機金属化合物の光化学反応は基板を低温に保ったまま金属を堆積できる表面プロセスであるために、半導体加工プロセスにおける誘起欠陥を減らし、不純物分布を崩さない等の利点があるために次世代の半導体デバイス製造の方法として注目されている。

本論文で用いた表面吸着種の分析方法は角度分解型 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) と ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) であり、半導体基板表面上での有機金属化合物のレーザー光化学反応の解明を行った。角度分解型 XPS 法は、測定基板の深さ方向へ各元素の存在比の変化が測定可能であるという特徴を持つ。UPS 法は、表面に吸着した分子内の結合状態等の化学的情報をスペクトルから得ることができる特徴を持つ。本研究では、Si 基板上的ジメチルアルミニウムヒドライド(DMAIH)及びGaAs基板上的トリメチルガリウム(TMGa)、トリメチルインジウム(TMIn)について、分子の吸着状態及び光照射による吸着分子の光分解過程を明らかにした。

表面光反応は、光照射による吸着分子の直接電子励起、基板のバンド準位による吸着分子の励起、基板加熱による吸着分子の熱励起の3つの励起過程がある。光照射による基板温度の上昇を見積もった結果、基板加熱による熱励起の影響は少ないことがわかった。有機金属化合物ガスの光吸収がある真空紫外光(193 nm)と光吸収がない紫外光(351 nm)、可視光(488 nm)で表面光化学反応の違いを測定し、分解反応が、吸着分子の直接電子励起、基板のバンド準位励起のどちらの光励起過程によるものかを考察した。

Si基板上的DMAIHの初期吸着状態及び光解離による吸着分子の分解過程の解明を行った。基板温度150 Kと300 KのSi基板へDMAIHを吸着させた時のXPSスペクトルの変化から、基板温度150 KではDMAIHは分子吸着し、300 Kの吸着においてDMAIHは解離吸着していると考えられる。

193 nmレーザー光照射による[C]/[Al]比の減少とAl2pの低エネルギー側へのシフトより、Si基板に吸着したDMAIHが193 nmで光解離しメチル基が脱離することがわかった。一方、351 nmのレーザー光照射ではXPSスペクトルの変化がみられなかった。DMAIHガスは約200 nmより短い波長に吸収が始まることから、この分子は193 nmのレーザー光を吸収するが、351 nmのレーザー光は吸収しない。以上のことから193 nmの光分解は、DMAIH自身の光吸収によるものであると考えられる。

GaAs基板上的TMInとTMGaの初期吸着状態及び光解離による吸着分子の分解過程の解明を行った。基板温度150 KでTMInを吸着させた時のUPSスペクトルは気相のと同じであるが、300 Kで吸着した時は大きく異なっている。TMGaのGaAs基板上的吸着においてもTMInと同様の結果を得た。基板温度150 Kの吸着ではTMIn, TMGaは分子吸着し、300 Kの吸着では解離吸着していると考えられる。150 KでGaAs基板に吸着させたTMInへ193 nmのレーザー光を照射すると[C]/[In]比が減少しIn4dのピークが低エネルギー側にシフトした。351 nmのレーザー光を照射した時、XPSスペクトルの変化がみられなかった。193 nmのレーザー光照射前後のXPSならびにUPSスペクトルの変化より、193 nmのレーザー光

照射によってTMInのIn-C結合が切れ、メチル基が脱離することがわかった。

150 KのGaAs基板にTMInを吸着させ、488 nmのレーザー光照射前後のXPS測定から[C]/[In]比に変化は測定されなかったが、488 nmのレーザー光照射前後のUPSスペクトルから、基板温度を上昇させた時のUPSスペクトルの変化に類似した変化がみられた。この変化は、488 nmの光照射によるTMInの分解は、光吸収した基板からのエネルギー移動による熱分解によるものであると考えられる。488 nmレーザー光照射によってTMInからメチル基が生成した後、このメチル基はGaAs基板のGa原子と再結合していることがわかった。

TMInガスとTMGaガスは約200 nmより短い波長に光吸収があるため、GaAs基板に吸着したTMInやTMGaへの193 nmレーザー光照射ではメチル基が減少しているが、351 nm, 488 nmのレーザー光照射においてはXPS, UPSスペクトル変化がみられ無い。以上のことより193 nmの光分解は、表面に吸着したTMInやTMGa自身の光吸収によるものであることがわかった。

本研究で得られる結論を下記に示す。

- ・ 150 Kの半導体基板に有機金属化合物は分子吸着する。一方、300 Kの半導体基板に有機金属化合物は解離吸着する。
- ・ 150 Kの半導体基板に分子吸着した有機金属化合物の光分解は、193 nmレーザー光を吸着親分子が吸収し、光吸収の結果metal-C結合が切れメチル基が表面脱離する。
- ・ 可視光照射により分解生成したメチル基は、短波長光照射の場合と異なり基板から離れず半導体表面原子と結合している。

以上、本研究では半導体基板表面上への有機金属化合物の初期の吸着状態及び光解離による吸着分子の分解過程をXPS法とUPS法を用いることにより明らかにした。本研究の結論をもとにした光励起プロセスへの応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 崎 昌 博

副 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

学 位 論 文 題 名

Surface Photodissociation of organometallic compounds

(有機金属化合物の表面光分解)

表面吸着種の光化学反応では、液相、気相分子などの均一系光化学反応とは質的に異なったエネルギー移動過程、分解機構が表れる。本論文は半導体表面に吸着した有機金属化合物の光分解の研究において、分子の吸着状態、光励起過程、分解機構を明らかにしたものである。本研究で用いた角度分解XPS法とUPS法は、表面吸着分子の結合状態や電子価状態の敏感でかつ詳細な解析を可能とするので、Si基板上に吸着したジメチルアルミニウムヒドライド(DMAIH)及びGaAs基板上のトリメチルガリウム(TMGa), トリメチルインジウム(TMIn)について、分子の吸着状態及び光照射による吸着分子の光分解過程が明らかとなった。

表面光反応においては、光照射の効果は、吸着分子の直接電子励起、基板のバンド準位励起、基板熱励起の3つの励起過程がある。有機金属化合物ガスの光吸収がある真空紫外光と、その光吸収がない紫外光・可視光で表面光化学反応の違いを測定し、分解反応が、吸着分子の直接電子励起、基板のバンド準位励起のいずれの光励起過程によるものかを考察した。光照射による基板温度の上昇を見積もった結果、基板加熱による熱励起の影響は少ないことがわかった。本研究内容を下記に示す。

150 Kと300 Kの基板へ有機金属化合物が吸着した系のUPSスペクトルを測定し、気相のと比較した。その結果、150 Kの半導体基板上に有機金属化合物は分

子吸着し、300 Kでは、解離吸着することがわかった。

150 Kの半導体基板に吸着した有機金属化合物を193 nmレーザー光照射すると、金属種のXPSスペクトルは低エネルギー側へシフトした。また[炭素]/[金属]比が減少していることがわかった。この変化は、吸着親分子が光を直接吸収し分解するからと考えられる。この直接電子励起過程の結果、金属-炭素結合が切れメチル基が表面から脱離することがわかった。

150 KのGaAs基板上に吸着したTMInの488 nmレーザー光照射によってUPSスペクトルに変化が生じたが、[C]/[In]比には変化が見られなかった。TMInは488 nmにおいて光吸収をもたないにもかかわらず、光照射によってIn-C結合が切れ、生成したメチル基は基板から脱離しないことがわかった。可視レーザー光照射による反応過程は、基板が光吸収した後、基板中のバンド準位が励起され、その後、基板から吸着分子へエネルギー移動することによって起こったものと考えられる。可視光照射による基板励起によって有機金属化合物が分解生成したメチル基は、その有する並進エネルギーが非常に小さいため基板から離れず半導体表面原子と再結合する。

以上、本研究ではXPS法とUPS法を用いることにより、半導体基板表面上への有機金属化合物の初期の吸着状態、ならびに光解離による吸着分子の分解過程が明らかになった。本業績は、国際学術雑誌に掲載され、従来、明らかでなかった表面吸着種の光励起過程を、波長効果から解明し、複雑な吸着種光化学反応系における研究発展に大きく貢献するものと考えられる。よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位に十分な資格を有するものと認めた。