

## 学 位 論 文 題 名

## シリコン単結晶 (III) 表面原子層構造の形成と制御の研究

## - 超高真空走査型電子顕微鏡による観察 -

## 学位論文内容の要旨

近年の半導体デバイスの研究は原子や分子を直接制御し、ナノメートルスケールの構造開発を目指している。シリコンは結晶の完全性と酸化膜の安定性から将来も最も有用なデバイス基板であり続けるであろう。将来はデバイスの諸特性に対する表面の影響がより大きくなることが予想される。またナノメートルスケールの構造の形成には表面の原子ステップや再構成構造の利用が必要となるであろう。しかし表面再構成の動的過程、再構成表面の欠陥やステップとの関係の解明は未だ不十分で、再構成表面の薄膜育成等に対する影響は不明である。本研究はシリコン表面における薄膜育成やナノメートルスケール構造物形成に対する基礎的知見を得ることを目的に、表面再構成の動的過程、再構成初期のドメインとステップとの関係、再構成表面上の Ge の固相エピタキシーとサーファクタントの関係、表面構造物の変化等を超高真空走査型電子顕微鏡法によるその場観察法で研究した。

本研究の背景と意義、目的について第1章序論で述べた。

第2章で実験装置について述べた。本研究に用いた実験装置は電界放射電子銃を用いた走査型電子顕微鏡を超高真空対応に改良したもので、Si表面のモノレイヤーステップやSi(111)7×7ドメイン、Si(001)2×1ドメインと1×2ドメインの試料温度変化に基づく制御と、その場観察が可能である。

第3章で、Si単結晶表面構造研究の基礎となる結晶学と関連表面現象を整理した。

第4章で、相転移温度(830℃)から数℃下で起きる再構成表面の動的過程であるSi(111)7×7ドメイン間位相境界の再配列について述べた。Si(111)表面は、相転移温度より上で1×1構造、下で7×7構造をとる。相転移温度より8℃低い温度で7×7表面を観察するとドメイン間位相境界が観察される。位相境界は不安定で数分の間に形状を変える。連続観察の結果、位相境界の安定化方向が7×7ユニットのダイマーの方向を反映して $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向をとることを明らかにした。

第5章で、Si(111)表面に形成される初期7×7ドメイン形状が表面ステップの結晶方向に依存することを明らかにした。まずステップ方向を一義的に決定するため、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ と $[\bar{2}11]$ の結晶軸方向を菊池パターンによって絶対的に決定できることを示した。次に典型的方向のステップ端に形成される初期ドメインの形と成長後の観察を行い、ドメインは成長初期にステップと $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に垂直な直線相境界で囲まれ、ステップ方向の違いでドメインの成長が異なることを確認した。

第6章で、7×7ドメイン間位相境界と表面のステップが再構成表面上の結晶成長に対し、選択的な核形成場所となることを述べた。Si表面上のGe層の成長はStranski-Krastanovモード<sup>注</sup>で成長し、Ge層の厚さが4モノレイヤを超すとGeの島が形成される。Si(111)

表面に1nm程度蒸着したGeの固相エピタキシーをAFM観察し、網目状パターンの成長が観察されているが、これがSi(111)表面のステップや7×7ドメイン間位相境界に形成されたGeの島によることを直接検証した。またドメインがドメイン間位相境界より50℃だけ結晶化温度が高いことを明らかにした。

第7章で、7×7表面を用いた4種類の方法で固相成長させたGe膜の表面モロロジーと内部の結晶性との比較について述べた。(1)シリコン基板上にGeと同時に砒素を共蒸着させる方法、(2)シリコン基板上のみに砒素を蒸着する方法、(3)多層構造で、各3nmのGe層の間に砒素を蒸着する方法、(4)Geフィルムの表面のみに砒素を蒸着する方法である。上記4種類の方法で成長させたGe膜の表面モロロジーに大きな差は認められなかった。断面TEM、平面TEMによる観察から固相エピタキシーによるGe膜の結晶性はMBEによる膜の結晶性に比べていく分低いことを確認した。また方法(4)で表面に島形成が起きないことから、固相エピタキシーにおける成長モードの変化はサーファクタントとして用いた砒素層により表面のGe原子の拡散が妨げられる結果であることを明らかにした。また7×7再構成表面と準‘1×1’領域の混在する表面は、準‘1×1’表面がGeの固相エピタキシーに対し選択的な結晶成長場所であることを明らかにした。7×7ドメインと‘1×1’ドメイン上のGeは各々約50℃の結晶化温度の差を持ちながら砒素層が無い場合と比べて100℃高い結晶化温度を示した。この50℃の差は7×7ドメインの安定性に起因し、100℃の結晶化温度の上昇は砒素層の効果によることを明らかにした。

第8章で、微傾斜Si(111)面にリソグラフィ技術や二次イオン質量分析器を利用して形成した長方形クレーター(10~100 μm×200 μm、深さ1 μm)の加熱による自己組織化について述べた。1200℃近傍の加熱で長方形のクレーターは底に巨大な(111)無ステップ面を形成する。この(111)無ステップ平坦面はアドアトム拡散によるステップフローメカニズムで形成されることを明らかにした。この方法が厳密にSi(111)表面に一致した表面形成の技術であることを明らかにした。

第9章で、本研究で得られた成果をまとめた。第1にSi(111)7×7位相境界がTc(相転移温度)より8℃低い温度のアニールで7×7ユニットのダイマーを反映し <110>の方向で安定化する。第2に菊池パターンの構造から [1̄21̄] と [211] 方向を絶対的に決定でき、第3にステップに発生する7×7ドメインの相境界がステップと<112̄>方向に垂直な直線相境界とで囲まれる形をとる。第4に7×7ドメイン間位相境界及びその二次元的広がりである準‘1×1’領域がGeの固相エピタキシーにおける選択的核形成サイトとなり、7×7領域と50℃の結晶化温度の差がある事を明らかにした。第5にGe固相エピタキシーで表面層の砒素が成長モードを変え、Geの結晶化温度を100℃上昇させる。第6に加熱により、表面構造物から無ステップ平坦面ができ、これらは自己組織化を利用した厳密なSi(111)表面形成技術となりうること等である。

---

注 Stranski-Krastanov モード：エピタキシーの際、下地に到達した原子が始めの数層は層状成長をし、ある臨界厚を過ぎるとその表面に島状に成長する様式。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 早 川 和 延

副 査 教 授 鬼 柳 善 明

副 査 教 授 成 田 正 邦

副 査 教 授 並 河 一 道 (東京学芸大学大学院教育学研究科)

## 学位論文題名

### シリコン単結晶 (111) 表面原子層構造の形成と制御の研究

#### －超高真空走査型電子顕微鏡による観察－

従来のシリコンテクノロジーはシリコン単結晶の完全性と酸化膜の安定性へと支えられてめざましく発展してきた。しかし将来のデバイステクノロジーにおいては、新しい表面構造や表面層特性を備えた新素材を開発することが必要である。そのためにナノメートルスケールの表面粗さの改善や、ナノメートルスケールの微細構造物の形成を、表面の原子層ステップや表面再構成構造物制御法によって行う試みが進展しつつある。しかし表面の原子層ステップと表面再構成構造の関係などは、現在まだ詳細は明らかになっていない。

本研究は、超高真空走査型電子顕微鏡を用いて表面の動的観察を行い、シリコン単結晶 (111) 表面原子層ステップと再構成表面に関する知見を得た先駆的研究である。得られた結果は以下のように要約される。

- ① Si(111)7×7再構成表面に形成される位相境界はアニールにより Si(111)表面内で方向がそれぞれ 120° 異なる 3 方向  $[\bar{1}01]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[0\bar{1}1]$  に規則配列化することを明らかにした。(シリコン (111) 表面は相転移を起こし、相転移温度 (830°C) 以下で 7×7 構造となる。位相境界は 7×7 領域間にできる位相不整合の境界である。)
- ② 菊池パターンを用いて、Si(111)表面内で方向が 60° 異なる  $[\bar{1}2\bar{1}]$  方向と  $[\bar{2}11]$  方向を絶対的に判別・決定できることを明らかにし、7×7 領域のステップ方向依存性を解明した。相境界 (7×7 領域と 1×1 領域との境界) は Si(111)表面内で方向がそれぞれ 120° 異なる 3 方向  $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{2}1]$ 、 $[\bar{2}11]$  に垂直で、かつ 7×7 ユニットの積層欠陥を含むサブユニット (Faulted half) で形成されている事を検証した。
- ③ 位相境界が Ge の固相エピに対して選択的結晶化サイトであることを明らかにした。

- ④ 砒素サーファクタント使用の Ge/Si(111)の固相エピは成長様式が島成長様式から層状成長様式に変化し、砒素層のキャッピング効果により結晶化開始温度が上昇することを明らかにした。
- ⑤ 微傾斜表面に形成した凹クレーターを超高真空中で加熱し、広い無ステップ(111)表面の形成法の技術開発に成功した。この方法は厳密に Si (111) 面に一致した表面形成技術となることを明らかにした。

これを要するに、著者はシリコン単結晶(111)表面原子層構造の動的観察によりシリコン(111)表面制御に関する多くの新知見を得たものであり、将来のシリコンナノエレクトロニクス分野の発展を支える材料分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。