

博士 (理 学) Quayum Mohammed Emran

学 位 論 文 題 名

Studies on Surface Reactions at Hydrogen Terminated Si (111) Surface by Attenuated Total Reflectance IR Spectroscopy

(全反射赤外分光法を利用した水素終端シリコン(111)の
表面反応に関する研究)

学位論文内容の要旨

Silicon is the most important electronic material, and the control of interfacial property is the key for many electronic applications. There are at least two ways to control the interfacial property of silicon. One is by metal deposition and the other is by the formation of organic layer. Although many works have been done for forming metal/silicon interface with noble metals most of the works were performed in UHV and it is only recently that wet methods such as, electrochemical methods are used to form metal contact to Si substrate. The physical and chemical natures of the metal silicon interface formed by wet methods including electrochemical technique is not yet well understood. Formation of organic monolayer on Si surface is also developed quite recently, and detailed understandings such as kinetics of the formation reaction and formation mechanisms and deformation reaction of the monolayer are still lacking.

The objective of this study is to investigate the surface reactions at an ideally flat and homogeneously monohydride terminated Si(111) surface, which can be prepared simply by chemical etching of the surface in concentrated NH_4F solution and characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR FT-IR) Spectroscopy. The noble metal deposition and the organic monolayer formation on H-Si(111) surface was carried out by electrochemical and wet chemical method, respectively and the Si(111) surface was monitored mainly by using ATR FT-IR Spectroscopy. Occasionally X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), current sensing atomic force microscopy (CSAFM) and ellipsometry were employed for analyzing certain samples.

Chapter 1 deals with the general introduction and background of this study.

Chapter 2 outlines the experimental set-up, characterization techniques and sample preparation procedures.

Chapter 3 is devoted to noble metal deposition on H-Si(111) surface. The energy levels of the redox couples of noble metals overlap with the valence band of the silicon and metal ions act as an oxidizing agent of Si. The electroless deposition of Au, Pt and Pd on H-Si(111) surfaces were investigated by using ATR FT-IR and XPS spectroscopy. It is concluded that Pt and Pd deposition was obstructed due to their extremely high catalytic activity for hydrogen evolution reactions. The chemical and physical natures of Au/Si interface were investigated after electrodeposition of Au on an H-Si(111) surface by using ATR FT-IR spectroscopy and current sensing atomic force microscopy (CSAFM). In addition to Si-H stretching vibration, an additional peak corresponding C-N stretching vibration was followed during electrodeposition indicating strong cyanide (CN^-) adsorption on electrodeposited Au. The H-Si(111) surface acted as a passivating layer during Au deposition and as a result very limited number of Au nuclei formed initially and grew in (111) direction giving a flat triangular Au crystallites.

In Chapter 4, the monolayer formation reaction at H-Si(111) surface with 1-octadecene is thoroughly investigated. Effects of concentration and temperature on the kinetics of the formation reaction are examined by using ATR FT-IR. The monolayer formed initially in a random, disordered configuration. As the coverage increased, a very high order monolayer was formed and the rate of the monolayer became significantly slower showing that the existence of the highly ordered monolayer hinders monolayer formation rate. A new mechanism is proposed for explaining the formation process of the monolayer via Si-C bond from the above reaction. The decomposition reaction of the monolayer is also investigated. The decomposition reaction of the monolayer is investigated by using UV light irradiation and exposing under ozone gas. The monolayer decomposed rapidly under exposure in a combination of UV light irradiation and ozone atmosphere. The monolayer decomposed slowly either under exposure only in UV light or only in ozone atmosphere. The carbonyl group should be the intermediate during decomposition by exposure with only ozone gas.

Finally, all studies for this thesis are summarized in chapter 5.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 助 教 授 叶 深

(大学院地球環境科学研究科 (触媒化学
研究センター))

学 位 論 文 題 名

Studies on Surface Reactions at Hydrogen Terminated Si (111) Surface by Attenuated Total Reflectance IR Spectroscopy

(全反射赤外分光法を利用した水素終端シリコン(111)の
表面反応に関する研究)

シリコンは現代科学技術の最も重要な電子材料であり、その表面の性質・特性を制御することはシリコンテクノロジーの発展におけるキーとなっている。シリコン表面の特性制御の方法としては、少なくとも2つある。1つは金属析出、もう1つは有機薄膜形成である。すでにシリコン/金属界面・シリコン/有機分子層界面の構築については多くの報告があるが、そのほとんどは超高真空下におけるものであり、高価な機材を必要とする。一方、電気化学的析出（いわゆるめっき法）に代表される液相プロセスでは、高価な器具を必要とせず簡便に構築できるため、最近注目されているが、液相プロセスによって構築された界面の物理的・化学的性質についての詳細は不明である。

本研究では、原子レベルで平坦な水素終端 Si(111)基板を利用し、代表的な表面反応である金属電析反応及び有機薄膜形成反応・分解反応を、界面の化学種に関して敏感な全反射赤外吸収分光法 (ATR FT-IR Spectroscopy) により追跡した。また、光電子X線分光法 (XPS)、電流検出型原子間力顕微鏡 (EC-AFM) 及びエリプソメトリーも必要に応じて表面反応の追跡に利用した。

本論文は五章から構成されている。

第一章では、シリコン基板の半導体特性及び水素終端シリコン表面の調製法について概説し、シリコン表面反応について総括した。

第二章では、本研究で用いた試料の調製法と実験方法の詳細を示した。

第三章では、シリコン上への金属析出反応（無電解析出及び電解析出）について述べた。まず、金、白金、パラジウムの水素終端 Si(111)上への無電解析出を試み、その反応過程を ATR FT-IR 及び XPS により追跡した。その結果、金は無電解析出するが、白金及びパラジウムはそれらの水素発生に対する高い触媒活性のため析出しなかったことを示した。次いで、水素終端 Si(111)表面への金の電気化学的析出過程について ATR FT-IR 及び CS-AFM によって検討し、析出した金表面には溶液中のアニオン (CN⁻) が吸着していること、また析出後も水素が界面に存在していることを明らかにした。

第四章では、シリコン上への有機薄膜の形成反応及び構築した有機分子層の分解反応について述べた。まず、水素終端 Si(111)表面と1-オクタデセンとの熱誘起有機単分子層形成反応について、ATR FT-IR、XPS 及びエリプソメトリーによって詳細に検討した結果、形成初期には形成速度が大きく単分子層は

ランダム配向しているのに対し、形成が進み単分子層の配向が向上するのにもなって形成速度が小さくなることを明らかにした。また、空間的な制限によりこれまで説明できなかった有機単分子層形成機構について、新たな形成機構を提案した。次いで、シリコン上に形成した有機分子層の紫外線照射、オゾン照射による分解反応について ATR FT-IR によって追跡し、紫外線照射の場合はシリコン基板の半導体特性が分解反応に寄与していること、オゾン照射の場合はカルボキシル基を持つ中間体の形成を経て分解反応が進行することを明らかにした。

第五章では、以上の結果をまとめた。

本研究は、工業的・応用的に重要なシリコン単結晶を基板として、その表面反応を原子レベルで追跡し反応機構を詳細に議論したものであり、シリコンのナノテクノロジーへの展開・シリコン半導体と有機分子とのハイブリッド化に対して、大きな価値を有する。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。