水素終端シリコン表面の形成

森田 行則・徳本 洋志

アトムテクノロジー研究体-産業技術融合領域研究所 ☎ 305-0046 茨城県つくば市東 1-1-4

(1999 年 5 月 1 日受理)

Formation of Hydrogen Terminated Silicon Surfaces

Yukinori MORITA and Hiroshi TOKUMOTO

Joint Research Center for Atom Technology (JRCAT)-National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (NAIR)
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-0046

(Received May 1, 1999)

Recently, a convenient wet-chemical treatment method to terminate silicon surface with hydrogen atoms has been developed. It is attractive from the viewpoint of surface science and device technology. However, since the atomic structure and surface microroughness of the surfaces treated by the wet-chemical process is strongly affected by the condition, we should optimize the treatment condition in order to make atomically-flat and well-ordered hydrogen-terminated surface. Here we discuss the optimization of wet-chemical treatment of the hydrogen-terminated Si(111) and (001) surfaces.

1. はじめに

水素とシリコン表面との相互作用は、表面物理の分野として現在まで盛んに研究されてきた。その主な理由として水素が最も簡単な原子であり、高精度の理論計算が可能であるため光電子分光等を用いた水素吸着表面に関する実験結果との比較が十分可能であるということがあげられる。また水素とシリコン表面との反応は、共有性結合手を持つ表面に対する反応の典型的な例であることから、Si-H 結合エネルギーや水素熱脱離の際の各種定数および水素吸着表面の原子構造の観察等の実験も表面物理の黎明期から盛んに行われてきている¹⁾。このような実験は、超高真空中で清浄化したシリコン表面上に熱フィラメントで解離させた水素原子を照射して吸着表面を作成し観察するという手法によって行われてきた。これに対し、近年溶液処理による化学反応により簡便にシリコン表面に水素原子を吸着させる手法が開発された。この処理は従来、シリコン表面の酸化膜を除去するために伝統的に用いられてきた手法であるが、10 年前 Burrows および Takahagi のグループがそれぞれ独立に、赤外吸光分光 (IR) や光電子分光 (UPS, XPS) 等を用いて弗酸水溶液によるシリコン表面処理に関する研

究を行い、以下のような報告を行った^{2, 3)}。

(1) 弗酸水溶液によって酸化膜を除去したシリコンは最表面のダングリングボンドが従来考えられていた弗素ではなく水素で終端されている。

(2) 真性シリコン表面は本来非常に活性であるが、弗酸処理した表面では結合手が水素で終端されており極めて不活性になっている。

(3) 大気中でさえも酸化が進行せず、汚染物質の吸着に対しても著しい耐性を示す。

これらの報告以来、溶液処理による水素終端のメカニズムや表面の構造、安定性の起源等を解明するため様々な実験や理論計算が行われている。

上述の報告以降、特に Si(111) 表面に関して重要な成果が数多く報告されている。特に、Higashi ら、Watanabe らは、pH を制御した緩衝弗酸溶液や高温超純水で Si(111) 表面を処理すると表面の水素状態がほとんどモノハイドライドのみになり、原子オーダーで平坦になることを報告し、表面を水素終端化できるだけでなく溶液処理によって Si(111) 表面の水素状態および構造を原子オーダーで制御できることを示した^{4, 5)}。筆者らのグループは、超高真空中での観察が可能な STM 装置(Ultra-High Vacuum STM: UHV-STM)を溶液処理したシリコン表面の構造観察に導入し溶液処理シリコン表面の構造観察に応用した^{6~11)}。今回はこの UHV-STM による成果

をもとに Si(111) および Si(001) 表面の水素終端化に関して解説する。

2. Si(111) 表面

Fig. 1 は Si(111) 表面上に存在可能な 3 種類の水素吸着状態 (モノハイドライド (SiH), ダイハイドライド (SiH₂), トライハイドライド (SiH₃)) を示したものである。この図から、平坦な (111) 面上にはモノハイドライド (1, a) とトライハイドライド (3) が、またステップ端のような傾いた位置にはモノハイドライド (1, b) とダイハイドライド (2, a), (2, b) が存在できることがわかる。また **Fig. 2** (a), (b) に Si(111) 平坦面上に SiH および SiH₃ が存在した場合の周期的構造のモデルを示す。(a) のモノハイドライド相では、最表面に現れる水素原子の配列は、下地の Si(111) 表面のシリコン原子と全く同じで、格子間隔 3.8 Å の 3 回対称をとる。それに対し (b) のトライハイドライド相では、SiH₃ ラジカルがバルクでの理想的な位置関係から約 30° 回転しており、水素原子の間の距離は 2.4 Å 近似的に 3 回対称構造を取る¹²⁾。構造的には、Si(111) 表面上においては以上のような水素終端構造が可能である。では、実際の処理表面上にはどのような構造が現れるのかを次に述べる。

Si(111) 表面の処理方法として、おもに以下のような 2 種類の処理方法 (処理 #1, 処理 #2) が用いられている。処理 #1 は、清浄化後の表面に酸化膜を成長させ、1% 程度の弗酸水溶液で酸化膜を剥離すると同時に表面を水素終端化するもので、通常のデバイス向けのプロセスで行われている処理と同じものである。処理 #2 は、酸化膜を剥離する過程までは処理 #1 と同様であるが、その後弗化アンモニウム溶液を用いて表面を異方性エッチングするものである。

Fig. 3 は処理 #1 の表面の UHV-STM 像である。表面全体が細かい凸凹で覆われているのがわかる。この処理で用いられている 1% 程度の弗酸水溶液は酸化膜に対する大きな溶解速度に対してシリコン自体を侵食する速度は無視できる程に小さいため、ほぼ酸化膜のみを表面から除去し、露出したシリコンの結合を水素終端すると考えてよい。すなわち積極的に表面を平坦化する効果を持たない処理であることから、酸化膜と Si の界面の微細な凸凹がそのまま表面形状となっている。このような表面では **Fig. 1** で示した 3 種類の水素状態がすべて存在することが IR 等の実験から確かめられている^{2, 13)}。しかし、ごくまれに非常に限られた範囲に原子オーダーで平坦なテラスが存在し、**Fig. 2** (b) のトライハイドライド相に対応する STM 像 (**Fig. 3** (b)) が観察される。

Fig. 1 Schematic drawings of hydrogen states on Si(111) surface. Black and gray circles represent H and Si atoms, respectively.

Fig. 2 Schematic drawings of (a) monohydride and (b) trihydride phases on Si(111) surface.

次に、処理 #2 の表面の UHV-STM 像を **Fig. 4** に示す。表面は非常に均一で、処理 #1 で見られたような微細な凸凹はなく、そのかわりに Si(111) の単原子層のステップと平坦なテラスが明瞭に観察でき、この表面が原子オーダーで極めて平坦に作成されていることを示している。またこの平坦なテラスを拡大すると **Fig. 2** (a) のモノハイドライド相に対応する STM 像 (**Fig. 4** (b)) が得られる。

Fig. 3 Typical UHV-STM images of as-prepared Si(111) surface treated by a 1% -HF solution.

Fig. 4 Typical UHV-STM images of as-prepared Si(111) surface treated by a 40% -NH₄F solution.

処理#2で用いられた弗化アンモニウム溶液は、加水分解により HF と過剰の OH イオンを生成するため pH 8 程度の弱アルカリ性である。この溶液中の OH イオンは、

Si-Si の結合に挿入されることによって結合を破壊し、シリコンをエッチングする効果がある。この際に、Si (111) 表面上のシリコン原子は下地と 3 本の結合を持っていることから、1 個のシリコン原子をエッチングするには 3 本の結合を切断する必要がある。それに対し、(001) 面上の原子の場合は 2 本の結合を切断すればエッチングがおこる。すなわちシリコン 1 個をエッチングするのに 3 本の結合を切る必要のある Si(111) 面が OH イオンによるエッチングに対し最も安定であると考えられ、今回の処理の場合のように最終的にはエッチング後の表面は (111) 面で覆われることになる。

このように表面にどのような構造が現れるかはどのような処理を行ったかに強く依存することがわかる。特に Fig. 3 のようによく定義された表面を得るためには溶液処理による化学反応を用いた処理においてもプロセスに平坦化の過程を導入することが必須である。

3. Si(001) 表面

弗酸系溶液処理による水素終端 Si(111) 表面の作成に関しては、ほぼ理想的なモノヒドライドで終端された Si(111) を簡便に作成できるようになった。しかし、Si(001) 表面に関しては Si(111) 表面とは対照的に、理想的に水素終端された表面を得ることは困難であるとされてきた。Fig. 5 に水素終端 Si(001) 表面のモデルを示す。(a) は表面のダイヒドライドラジカルが表面に垂直に並んでいる理想的な構造 (対称ダイヒドライド相: Symmetric dihydride phase) である。この構造では隣り合う水素原子の間の距離が極めて小さいため、原子間に反発力が働くことになり、反発力を緩和するため各々のダイヒドライドラジカルは傾いて、水素原子間の距離を増大させる傾向があることが指摘されており、(b) のような傾斜したダイヒドライド相 (Canted dihydride phase) のモデルが提案されている¹⁴⁾。もし平坦化された Si(001) 面の単一テラス上に、(a)、(b) および (b) と鏡像対称をとる構造の 3 つのダイヒドライド相がランダムに存在した場合、Fig. 5 (c) のように表面構造は不均一なものとなる¹⁵⁾。すなわち、よく定義された表面を得るため平坦化を行っても、かえって表面の均一性を損なう結果になってしまう。それに加えて、水素終端の際に用いられる処理溶液に起因した問題も存在する。

Fig. 6 に、Si(001) 表面に対する OH イオンによる異方性エッチングの効果を示す。この図に示されているように、処理の際に用いられる溶液に含まれる OH イオンはシリコン表面を異方的にエッチングして (111) 面を残すように働くことは Si(111) 表面の水素終端化の説明の際にも述べたが、Si(001) 表面にこの効果が働くと

Fig. 5 Schematic drawings of the dihydride phases on Si (001) surface. (a): the symmetric dihydride phase; (b): the canted dihydride phase; (c): side view of the multidomain surface of possible dihydride phases on the same terrace. Black and white circles represent H and Si atoms, respectively.

Effect of anisotropic etching

Fig. 6 Schematic drawing of the effect of anisotropic etching on Si(001) surface.

(001) 表面上に (111) 方位のマイクロファセットからなるエッチピットが発生し、表面凸凹が発生する結果となってしまう。溶液処理によって理想的な水素終端 Si (001) 表面を作成するためにはこれらに対処しなければならないが、筆者らは、

(1) 処理溶液としては、異方性エッチングを抑えるため溶液中の OH イオン濃度をできる限り低減した弗酸系溶液を用いる。これにより表面酸化膜のみを選択的に除去し、同時にシリコン表面を水素終端化する。

(2) シリコンの異方性エッチングを抑制し、酸化膜のみを選択的に除去するというプロセスを取るため、酸化膜除去前にはシリコンと酸化膜との界面は原子オーダーで平坦化、均一化されていなければならない。そのような界面を形成するために、熱酸化による酸化膜形成を行う。

(3) 水素原子間の反発力による影響を避けるため、試料として [010] 方向に微傾斜した基板を用いて表面に規

Fig. 7 Schematic drawings of the top and side views for stepped Si(001) surface whose terraces are covered by symmetric dihydride phase. Black and white circles represent H and Si atoms, respectively. The crystallographic direction is shown in the inset. Labels A and B denote two types of terraces separated by the monolayer steps.

則的なステップを導入する。Fig. 7 に、[010] 方向へ傾斜した水素終端 Si(001) 表面のモデルを示す。図中でダイハイドライドの列はテラス A および B においてステップエッジの走る方向と 45 度の角度をなしている。この場合、どちらのテラスのダイハイドライドの列でも、ステップ端ではその列がとぎれているため、その部分では水素原子間の反発力を受けずにすむ。すなわち [010] 方向のステップでは、A および B テラスのどちらの場合でもテラス上のダイハイドライドは水素原子間の反発力の蓄積が防止される。さらに、

(4) 不均一なラジカルの安定化を防ぐため、Fig. 8 のように基板を一方向から溶液に浸す。これにより、酸化膜は一方向に向かって剥離され、剥離後の表面は単一のダイハイドライド相を形成することになり、不均一な構造の発生を防止できる。以上の対策を用いることにより、理想的に水素終端された Si(001) 表面を作成することに成功した。

Fig. 9 は、上述の Si(001) 表面の平坦化を阻害する要因を排除する条件で処理を行った表面の UHV-STM 像である。実際に行った処理は、まず原子オーダーで平坦なシリコン/酸化膜界面を確保するために乾式熱酸化法により温度 1000°C でおよそ 1100 Å 酸化膜を成長させた。その後、HF:HCl=1:19 (pH<1) の低 pH 溶液により、Fig. 9 のように基板の一方向から酸化膜を剥離すると同時に表面を水素終端化した。Fig. 9 中には Si(001) のモノレイヤーステップと平坦なテラスが明瞭に観察で

Fig. 8 Schematic drawing for the dipping procedure of Si(001) sample into the solution.

Fig. 9 Typical STM images of as-prepared Si(001) surface treated by extremely low-pH solution under controlled oxide removal direction. The unit cell for the regular atomlike dots is superimposed in the high resolution image (b).

きる。このテラス部分を拡大すると、Fig. 5 の対称ダイハイドライド相に相当する原子像が観察できる (Fig. 9 (b))。このことは、この処理を施した表面が原子オーダーで平坦で、理想的に水素終端されていることを明確に示している。

4. おわりに

以上、溶液処理による Si(111) および (001) 表面の水素終端化に関して述べた。はじめに述べたように、シリコン表面上の水素原子については 20 年前から研究されてきた系であるが、現在でもなお盛んに研究が展開されている。さらに、水素終端したシリコン基板はその安定性から、シリコン系デバイス用基板技術だけでなく、各種の吸着実験や原子分子操作実験用の安定な基板としても使用することが可能であると考えられ、その表面構造制御機構の研究とあわせて展開が期待できる。実際 STM 探針を用いて水素終端シリコン表面上から水素原子を 1 個 1 個の単位で剥離して、原子スケールのパターンニングを行う実験が、筆者のグループをも含め進行中である。

文 献

- 1) H. Ibach and J.E. Rowe: *Surf. Sci.* **43**, 481 (1974).
- 2) V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and S.B. Christman: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 998 (1988).
- 3) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: *J. Appl. Phys.* **64**, 3516 (1988).
- 4) G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
- 5) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1458 (1991).
- 6) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1347 (1991).
- 7) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3570 (1991).
- 8) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 466 (1992).
- 9) H. Tokumoto, Y. Morita and K. Miki: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **259**, 409 (1992).
- 10) Y. Morita and H. Tokumoto: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2654 (1995).
- 11) Y. Morita and H. Tokumoto: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 854 (1996).
- 12) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum: *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1728 (1975).
- 13) Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari and V.A. Burrows: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2104 (1989).
- 14) J.E. Northrup: *Phys. Rev. B* **44**, 1419 (1991).
- 15) K. Tagami and M. Tsukada: *Surf. Sci.* **400**, 383 (1998).