

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

表面差分反射分光と反射率差分分光によるSi表面上の O_2, NO, CO 反応の研究

大野 真也

表面差分反射分光と反射率差分分光を組み合わせることにより、単原子層程度の被覆率変化や界面歪みを高精度かつ非破壊で検出できる測定装置を開発した。シリコン表面の初期酸化過程のリアルタイム計測を行い、成長モードや活性化障壁に関して新たな知見を得た。更に、排気ガスの成分である一酸化窒素や一酸化炭素等の分子との反応過程の研究を進めている。

はじめに

光学的手法を用いたin-situ非破壊表面観測はデバイス材料の開発や触媒反応の解明等において幅広い応用が期待されている。我々は、二種類の反射分光法、すなわち表面差分反射分光(Surface Differential Reflectance; SDR)と反射率差分分光(Reflectance Difference Spectroscopy; RDS)を相補的に用いた研究に着目し、複合的な測定システムを開発した。

反射分光は、分光エリプソメトリーと同様に線形分光に分類される測定手法である。分光エリプソメトリーでは、光の侵入長(通常、10nm以上)の膜厚領域からの信号全体を検出して解析をする。従って、膜厚感度は0.01nm程度と高感度であるが、固体表面での原子レベルでの反応の解析には不向きである。バルクからの信号強度を軽減し表面感度を高める工夫により開発された手法が反射分光法である。1980年代に、AspnesらによりRDSが開発され当初はIII-V族半導体の結晶成長等の解析に応用された^[1]。SDRは、NTT基礎研の小林らが1990年頃に開発を行った純国産の手法である^[2]。SDRも、化合物半導体のMOCVD成長のリアルタイム計測に利用された。

シリコン酸化膜を研究する研究者がこれらの手法に注目するようになったきっかけは、千葉大の中山らがシリコン表面のレイヤーバイレイヤー酸化におけるRDS信号の反転を理論的に予測したことによる^[3]。産総研の安田らはRDS信号の反転を実証し^[4]、更に酸化時間の解析から2-4原子層の酸化膜形成における活性化障壁の定量化を

行った^[5]。

現在では、ゲート絶縁膜には HfO_2 等の高誘電率絶縁(high-k)膜が利用されているが、その界面には SiO_2 薄膜が存在する。従って、極薄シリコン酸化膜の形成過程は依然として重要な研究課題である。そこで、SDRとRDSを複合的に用いた解析により、シリコン表面の単原子層酸化過程について新たな知見を得るべく研究を行った^[6, 7, 8]。

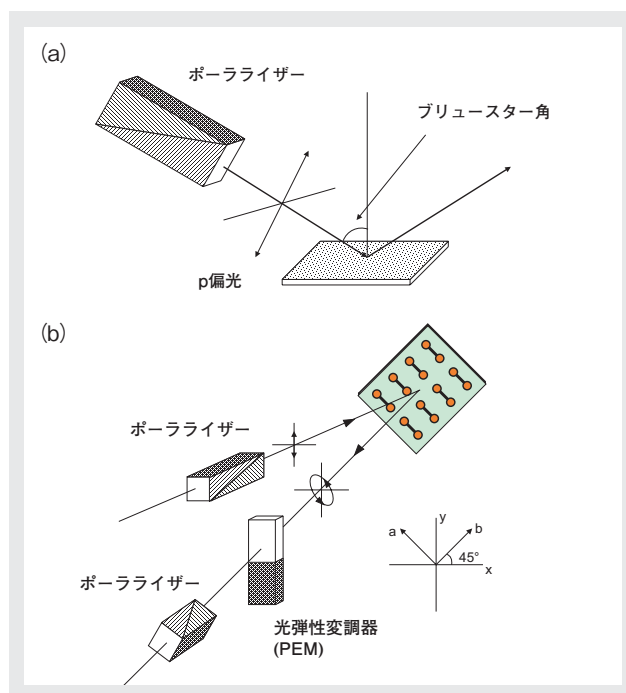


図1 (a)表面差分反射分光(SDR)の光学配置、(b)反射率差分分光(RDS)の光学配置

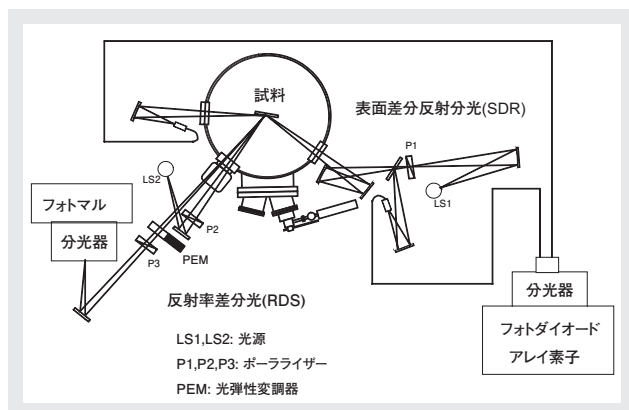


図2 SDR-RDS複合計測システムの概要図

表面差分反射分光(SDR)と 反射率差分分光(RDS)

SDRの光学配置を図1(a)に示す。図2は、我々が組み立てたSDR-RDS測定系の概要図である。SDRでは、フォトダイオードアレイ素子を用いて時系列でスペクトル全体の変化を同時測定することができる。SDRでは、差分反射率を

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{Ra - Rc}{Rc}$$

により定義する。p偏光をブリュースター角付近で入射させると、バルクからの反射率が最小となる^[9]。従って、SDRではp偏光をブリュースター角で入射させた場合に表面構造や表面状態の変化に対応する比較的強い信号強度が得られることになる。

RDS光学系の配置図を図1(b)に示す。直線偏光を試料にはほぼ垂直に入射させる。表面構造の異方性を反映して反射光として楕円偏光が得られる。この楕円偏光は、互いに直交するa軸方向とb軸方向の複素反射率の差分の情報を含んでいる。真空槽と大気を隔てる窓の異方性をキャンセルするため、石英の無歪み窓を使用した。

RDS測定では、複素反射率 $\Delta\tilde{r}/\tilde{r}$ を

$$\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{\tilde{r}_a - \tilde{r}_b}{(\tilde{r}_a - \tilde{r}_b)/2}$$

により定義する。振幅と位相の異方性 Δr 、 $\Delta\theta$ を用いると

$$\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{\Delta r}{r} + i \cdot \Delta\theta$$

と書き換えられる。光弾性変調素子(PEM)を用いて、その実部 $\Delta r/r$ または虚部 $\Delta\theta$ をロックイン検出する。RDS

測定では、試料表面が異方性を持つことが測定の条件である。一般に、実部の測定が虚部の測定よりも精度が高いことが知られている^[1]。また、 $\Delta r/r$ と $\Delta\theta$ の間にはKramers-Kronigの関係が成り立つため実部の解析のみから主要な情報を抽出できる。

Si(001)表面初期酸化反応の リアルタイム解析

Si(001)表面初期酸化過程は大きく二つの成長モードに識別される。シリコン表面の酸化が起こるモード(パッシブ酸化)とシリコン表面のエッチングが起こるモード(アクティブ酸化)である。パッシブ酸化は、更にラングミュア型吸着と二次元島成長のモードに識別される。ラングミュア型吸着では酸素分子の解離吸着のみが起こるが、二次元島成長ではそれに加えてSiOの形での酸素の脱離が生じる。

反射分光では、サブモノレーヤーの測定感度があることは知られていたが、吸着と脱離が競合する複雑な反応過程のリアルタイム計測に適用し得るかどうかは分かっていなかった。図3に、試料温度550℃、650℃において得られたSDRスペクトルの時間変化におけるSDR強度変化を0-1までの変化として規格化した結果を示す。この結果が示すように、成長曲線の形状は全く異なっており550℃では単一の指数関数でフィッティング可能なラングミュア型の振舞いを示すのに対し、650℃ではシグモイド型の成長曲線を示す。

これらの成長曲線の形状変化は、紫外光電子分光(Ultraviolet Photoemission Spectroscopy; UPS)^[10]やオーグジュ電子分光(Auger Electron Spectroscopy; AES)^[11]の結果と整合し、SDR信号強度変化がほぼ全酸素被覆率に比例することを明確に示している。550℃の成長曲線はラングミュア型吸着、650℃の成長曲線は二次元島成長に分類される。ラングミュア型吸着の成長曲線は単一の指数関数

$$I(t) = 1 - \exp(-kt)$$

でフィッティングできる。ただし、信号強度は0から1までの変化として規格化している。ここで、kは反応係数を表す。二次元島成長の成長曲線は

$$I(t) = \theta_0 \frac{1 - \exp(-\kappa t / \tau_0)}{\theta_0 + \exp(-\kappa t / \tau_0)}$$

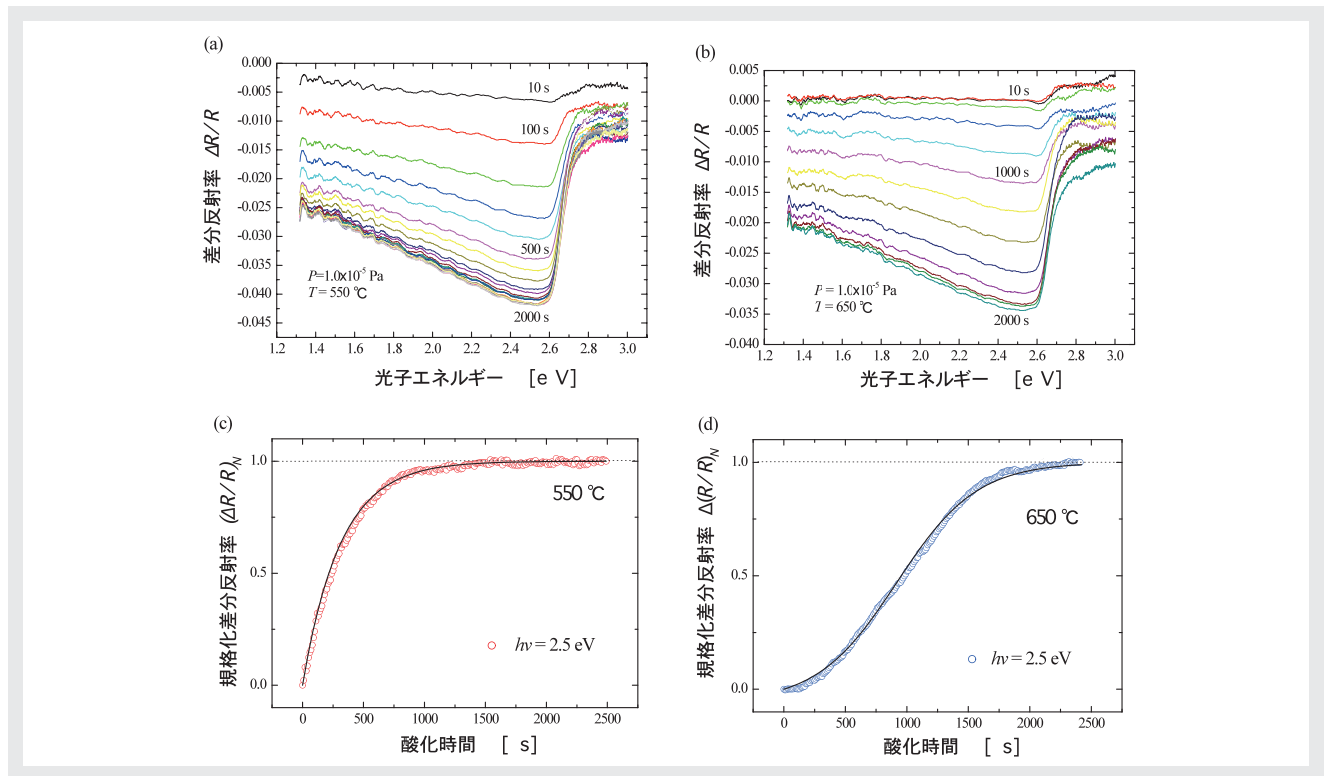


図3 (a)550°CにおけるSDRスペクトルの時間変化,
 (b)650°CにおけるSDRスペクトルの時間変化,
 (c) $h\nu=2.5\text{eV}$ における規格化されたSDR信号強度の時間変化(550°C),
 (d) $h\nu=2.5\text{eV}$ における規格化されたSDR信号強度の時間変化(650°C)

でフィッティングできる。ここで、 θ_0 は成長速度が急増する臨界被覆率であり、 τ_0 は初期成長速度の逆数である。ただし、 $\kappa=(\theta_0+1)/\theta_0$ である。

図4に、Si(001)-(2×1)清浄表面と583Kにおいて $1\times 10^{-5}\text{Pa}$ の酸素圧力下で酸化を行った場合のRDスペクトルを示す。清浄表面のスペクトルは3.2eVに負のピーク構造を持つ。E1, E0'遷移(3.4eV)に対応する肩構造は4°オフの微傾斜したSi(001)基板を用いて(2×1)シングルドメインを形成した場合に特有のスペクトル構造である^[12]。成長曲線の形状は、SDRの場合とは異なりラングミュア型吸着と二次元島成長共に単一の指数関数でフィッティング可能であることがわかった。従って、RDSの場合には成長曲線の形状からは成長モードの識別はできない。図5に、酸化時間をアレニウスプロットした結果を示す。酸化時間が最小となる550°C付近が転移温度に対応する。

単原子層酸化面において特徴的なスペクトル構造は、E1, E0'遷移とE2遷移(4.3eV)付近に現れる正のピーク構造である。Fuchsらは、Si格子の(-110)又は(110)面に酸素を敷き詰めた場合の理論計算によるスペクトル構造

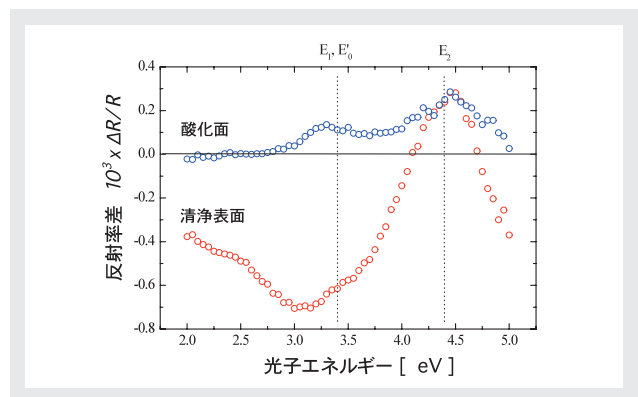


図4 Si(001)清浄表面と酸化面のRDSスペクトル

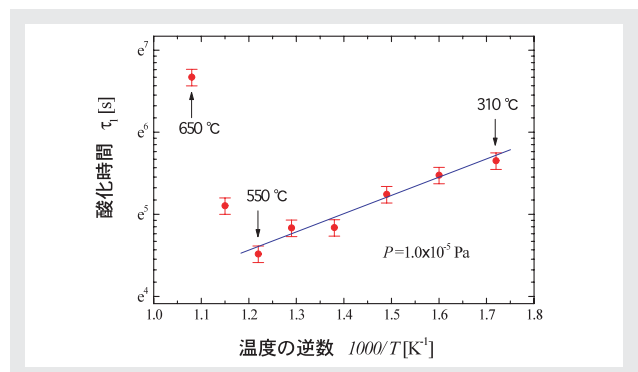


図5 RDSにより測定された酸化時間のアレニウスプロット

が、酸化面のRDスペクトルを再現することを示した^[13]。よって、酸化面におけるピーク構造はSi格子の歪みに起因するものと解釈できる。

更に、アレニウスプロットからラングミュア型吸着の温度領域においては有限の活性化障壁が導かれることがわかった。SDRでは、波長によって異なる値をとり ε (1.4eV) = 0.04 ± 0.02 eV, ε (2.5eV) = 0.11 ± 0.02 eVと見積もられた。RDSでは、 $\varepsilon = 0.16 \pm 0.03$ eVと見積もられた。これらは、単原子層酸化の過程において小さいが有限の活性化障壁が存在することを示す実験結果である。更に成長曲線の初期傾きから低被覆率に対応する活性化障壁を導いた。

最近に行われた低温STM測定では、テラス上で分子状の吸着子が拡散しステップ端で酸素分子の解離吸着が優先的に生じると報告している^[14]。この実験結果は、テラス上での解離吸着に関して有限の活性化障壁が存在することを示唆している。第一原理計算では、Si (001)表面のダイマー上において無障壁で酸素分子の解離反応が進行するとの指摘がなされていたが^[15]、配向によっては0.05-0.11eV程度の活性化障壁が存在し得るとの報告もなされている^[16]。この値は、我々の実験結果と整合する。ただし、理論計算においては1つの酸素分子が清浄なSi (001)表面に衝突した際の活性化障壁を問題にしていることに注意すべきである。

我々の研究により、Si (001)表面における単原子層レベルでの酸化の成長モード、被覆率や歪みの解析において反射分光が有効な方法であることを示すことができた。しかしながら、Si (001)表面における酸化ダイナミクスの問題は単純ではなく、複数の実験から与えられる情報を総合して更に考察を進める必要がある。そこで、高輝度放射光施設SPring-8を利用したリアルタイム光電子分光実験を計画している。我々は現在、これまでの酸化の研究を土台として一酸化窒素や一酸化炭素との反応の研究を進めている。例えば、一酸化窒素との反応においても酸素と同様の成長モードの変化が観測されている。これらの分子は、排気ガスに含まれる有毒なガス成分であり、その効率的な除去法の開発は環境問題の解決に繋がると期待される。

おわりに

本研究では、Si (001)表面の初期酸化過程に関して、ラングミュア型吸着と二次元島成長の成長モードの識別、転移温度の見積もり、酸化時間から活性化障壁が評価できることなどを明らかにした。二種類の反射分光、すなわち表面差分反射分光と反射率差分分光を組み合わせることで、表面反応の詳細が議論できるようになりつつある。反射分光は、超高真空に限らず大気圧に近い条件でも測定精度を落とすことなく非破壊リアルタイム計測が可能な点が優れている。だが、直接的には元素識別ができないことが不利な点である。元素識別が可能な手法として、 10^2 Pa程度の高圧下でのX線光電子分光(XPS)測定も可能になってきた^[17]。しかしながら、 $10^2 \sim 10^5$ Pa (大気圧)程度の高圧領域での測定では将来的にも光学計測が不可欠の道具になると予想される。原子レベルでの知見を触媒開発に応用することは一筋縄ではいかないが、本研究により光学計測を利用した高感度非破壊計測の発展の一端を知って頂ければ幸いである。

参考文献

- [1] P. Weightman, D.S. Marin, R.J. Cole, and T. Farrell, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1251.
- [2] N. Kobayashi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1880.
- [3] T. Nakayama, M. Murayama, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4286.
- [4] T. Yasuda, S. Yamasaki, M. Nishizawa, N. Miyata, A. ShklyaeV, M. Ichikawa, T. Matsudo, T. Ohta, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 037403.
- [5] T. Yasuda, N. Kumagai, M. Nishizawa, S. Yamasaki, H. Oheda, K. Yamabe, Phys. Rev. B 67 (2003) 195338.
- [6] J. Takizawa, S. Ohno, J. Koizumi, K. Shudo, M. Tanaka, J. Phys.:Condens. Matter 18 (2006) L209.
- [7] S. Ohno, J. Takizawa, J. Koizumi, K. Shudo, M. Tanaka, J. Phys.:Condens. Matter 19 (2007) 446011.
- [8] S. Ohno, H. Kobayashi, F. Mitobe, T. Suzuki, K. Shudo, M. Tanaka, Phys. Rev. B 77 (2008) 085319.
- [9] Y. Horikoshi, M. Kawashima, N. Kobayashi, J. Cryst. Growth 111 (1991) 200.
- [10] M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi, N. Miyamoto, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2334.
- [11] Y. Takakuwa, F. Ishida, T. Kawawa, Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 20; 216 (2003) 133.
- [12] N. Witkowski, R. Coustel, O. Pluchery, Y. Borensztein, Surf. Sci. 600 (2006) 5142.
- [14] C.-H. Chung, H.W. Yeom, B.D. Yu, I.-W. Lyo, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 036103.
- [15] K. Kato, T. Uda, K. Terakura, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2000.
- [16] X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 016101.
- [17] M. Salmeron, R. Schlogl, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 169.



大野 真也

Shinya Ohno

横浜国立大学
工学部知能物理工学科