

2A12

赤外多角入射分解分光法による Si(111) 1x1-H 表面の解析

日大生産工¹・JST さきがけ²・東大院理³

角田洋幸¹, 長谷川健^{1,2}, 田中大士³, 田中健太郎^{2,3}, 塩谷光彦³

【研究背景と目的】

単結晶の物理では、よく規定された表面(well-defined surface)についての反応性や物性が、議論の前提となる場合が多い。シリコン(Si)表面の場合、(111)面で切り出すと、初めは 1x1 構造の原子配列を示すが、ダングリングボンドを安定化させるため構造が相転移し、7x7 構造に変化する。しかし、HF 水溶液および NH₄F 水溶液を用いたウェットプロセスにより表面酸化膜の除去・水素終端処理を行うと、1x1 構造が保持される。

水素終端化処理した Si 基板表面では、Si-H 結合が表面に垂直配向していることが、すでに赤外 ATR 法や外部反射分光法によるスペクトルからわかっている。しかし、表面酸化の程度や、定量的な分子配向などはあまりわかっていない。

本研究では、こうした Si 表面の状態を Si-H 基を通じて詳しく調べるため、赤外多角入射分解分光(赤外 MAIRS)法[1,2]を利用した。赤外 MAIRS は、計測手法としての検証段階にある測定法でもあり、これまでに膜面に平行な振動遷移モーメントを持つ官能基の分子配向を、鮮明に描き出せることを明らかにしている[3,4]。しかし、膜面に垂直配向した官能基をもつ有機薄膜がなかなか得られないことから、これまで MAIRS の面外スペクトルを検証することが難しかった。本研究では、水素終端化 Si 基板の表面構造を解析することで、MAIRS 法の面外モードを検証する目的も兼ねている。

【実験】

実験には、n 型両鏡面 Si(111)ウェハー(三菱住友シリコン社製、0.5 mm 厚)を 50 x 20 mm にカットして使用した。これを、既報[5]にしたがってエッチング処理し、表面を水素終端化した。

赤外スペクトルは、サーモエレクトロン社製 Nicolet Magna 550 FT-IR を用いて測定した。検出器には MCT 型を用い、変調周波数は 60 kHz、分解能は 4 cm⁻¹であった。MAIRS 測定には、入射角を 10~45°の範囲でシングルビームスペクトルを 5°ステップで測定し、MAIRS アルゴリズム[1]によって計算した。計算には、MathWorks 社製 MATLAB ver. 7.0.4 を用いた。

【結果と議論】

厚さ 0.5 mm の Si ウェハーの赤外透過吸収スペクトルを測定すると、基板内部での多重反射によるフリンジが強く現れ、またその程度は測定の際に大きくばらついた。それに対し、赤外 MAIRS スペクトルを得たところ、フリンジは大幅に軽減され、定量的にも信頼に足る吸光度スペクトル

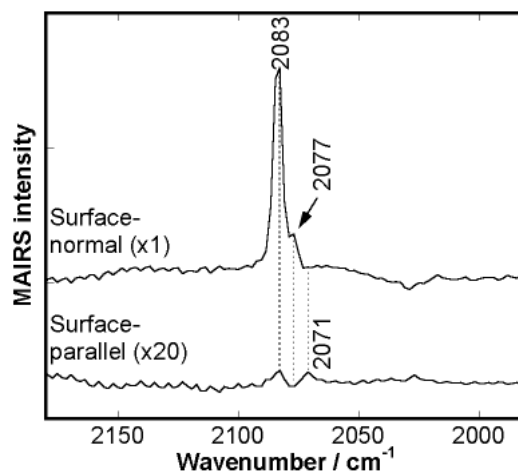


図 1 Si(111) 1x1-H 表面の赤外 MAIRS スペクトル。

となった(図1)。

この MAIRS スペクトルを見ると、Si-H 伸縮振動に起因するバンドが、面外 (surface-normal) スペクトルに非常に強く現れ、面内 (surface-parallel) スペクトルにはほとんど現れていないことがわかる。特に、面内スペクトルの強度が 20 倍に拡大してある(図1)ことを考えると、面外異方性がよりはっきりとわかる。このことは、過去の解析事例のとおり、Si-H 結合がほぼ表面に垂直に配向していることを改めて裏付けるとともに、MAIRS 法によって得られる面外スペクトルが、正しく面外モードをとらえていることを、実験的に裏付けるものである。

ところで、MAIRS 面外スペクトルを見ると、2083 および 2077 cm^{-1} に二つのバンドが見られる。Chabal らの報告によると[6]、2083 cm^{-1} のバンドは水素被覆がしっかりしているとき (high coverage) の Si-H 伸縮振動に対応し、ほぼ面外方向を向いた振動であるとされている。それに対し、2077 cm^{-1} のバンドは超高真空下ではほとんど現れないことから、解析例がほとんどない。今回、2077 cm^{-1} のバンドも面外スペクトルのみに見られ、また空気中にさらした状態で観測された。このことから 2077 cm^{-1} のバンドは、Si 基板が酸化されたときのテラス上の Si-H 振動によるものと考えている。

また、mis-orientation に由来するステップ構造に特異的な 2071 cm^{-1} のバンド[7]は、図1の面内スペクトルにわずかに見えるだけで、その強度は非常に小さい。このことは実験に用いた基板に mis-orientation がほとんどないことを示唆し、これは実際に AFM で解析した結果とも一致した。また、このモードは面内でランダムに配向していることを考えると、全体としては平均的に遷移モーメントが打ち消されることになり、非常に強度が弱く観測されることと一致する。すなわち、確かにこのモードが面内配向であることを、改めて示している。

また、MAIRS 法の分子配向解析法により、このときの Si-H 結合の配向角を計算すると、膜法線から 5° の角度であることがわかった。これは、定量的に Si-H 結合の配向が求めたと同時に、酸化表面と混在した high-coverage 表面に特有の Si-H 結合の配向角が求められたことを意味する。

【参考文献】

- 1) T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4112 (2002).
- 2) T. Hasegawa et al., *Anal. Chem.* **74**, 6049 (2002).
- 3) T. Hasegawa et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 11996 (2003).
- 4) T. Hasegawa, H. Kakuda et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 12856 (2005).
- 5) G. S. Higashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1656 (1991).
- 6) Y. J. Chabal et al. *Phys. Rev. B* **28**, 4472 (1983).
- 7) P. Jacob and Y. J. Chabal, *J. Chem. Phys.* **95**, 2897 (1991).