

HFによる酸化物除去に伴う Si(111)表面の疎水化過程[†]

杉田 義博・渡辺 悟

富士通研究所(株) ULSI研究部門 243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1

(1995年4月12日受付, 1995年6月12日掲載決定)

Formation of Hydrophobic Surface on Si(111) in Aqueous Hydrofluoric Immersion Process

Yoshihiro SUGITA and Satoru WATANABE

Fujitsu Laboratories Ltd., ULSI Research Div.
10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-01

(Received April 12, 1995 : Accepted June 12, 1995)

The hydrophobic process of the Si(111) surface was investigated by FT-IR attenuated total reflection (ATR) method using a Si prism. By changing the immersion time in hydrofluoric solution, thermally grown silicon-dioxides and some chemically grown oxides on the Si(111) surface were removed. The variations in the ATR spectra of Si-H and O-H were compared with those in the contact angle (CA) of water on the surfaces. After the removal of the silicon-dioxide film, a hydrophobic surface is formed and Si-H and Si-OH structures appear. The surface structures having low CA (10-40°) depend on the way to form the oxides. The degree of hydrophobia represented by CA does not directly relate to the quantity of Si-OH. At higher CA (more than 40°) surfaces, the main surface reaction is etching of Si. The growth of terraces and reduction of step-edge structures create a smooth surface and Si-OH structures are gradually removed at the same time. The re-oxidation and the etching process in hydrofluoric solution seem to occur on these surfaces.

1. はじめに

希フッ酸溶液による SiO_2 の溶解・除去は, LSI の製造プロセスにおいて最も基本的な溶液処理である¹⁾。特に洗浄工程の薬液によって Si 表面に生成する自然酸化膜の除去は, 電極形成などの前処理として欠かすことができない。IC の集積化に伴う素子の微細化は, 溶液処理工程に原子層レベルの制御性を求めており, 希フッ酸溶液処理における表面反応についても詳細な知識が必要である。

SiO_2 表面が水溶液中で親水性であるのに対し, 希フッ酸溶液処理により SiO_2 を除去した Si 表面は強い疎水性

を示す。親水性とは H_2O 分子と水素結合をつくる能力であり, SiO_2/Si 系ではおおむね表面の水酸基 ($-\text{OH}$ 基) が水素結合点となる。IC の製造プロセスでは, 水分の付着に起因するわずかな酸化物の発生も許されないため, Si 表面の疎水度は高いレベルに管理される。

純水に対する接触角は, Si 表面に残る酸化物・水酸化物量の実用的な指標として用いられてきた。素子の微細化に対応する溶液処理の最適化のためには, 接触角が表わす疎水性の程度と Si 表面状態の関係を知る必要がある。

われわれは, Si 表面の疎水化の各段階における表面の化学的狀態を, シリコンをプリズムとした全反射赤外減衰吸収法 (Attenuated-Total-Reflectance : ATR-IR) で観察し, 純水に対する接触角と比較した。希フッ酸処理

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

では、Si 表面は最終的に水素終端 (Si-H) されるが、シリコンプリズムの ATR では、Si-H 以外に O-H の伸縮振動による吸収も高い S/N で観測できる。

われわれは、プリズムの面方位として、水素終端された表面構造がよく理解されている Si(111) を選んだ²⁾。一方、SiO₂ 上および Si 上の O-H のスペクトルは複雑であり一意的に構造を決定することは容易ではない。付録に現在までに報告されている O-H および Si-H の赤外吸収モードの帰属を概説する²⁻¹⁵⁾。

本稿では、各種酸化膜の除去に伴う表面状態の変化を示し、疎水化の各段階における表面反応の違いを明らかにする。得られた知見をもとに疎水性の程度を左右する因子を推測する。

2. 実 験

ATR プリズムは両面研磨した FZ-Si(111) から切り出した。プリズムの大きさは 15×50×0.5mm で端面を45度の角度でカットして用いた。このプリズムで45度入射で ATR 測定を行うと、プリズム内の反射回数は100回である^{16,17)}。表面の Si-H や O-H の検出感度は被覆率で1%程度 (10¹³cm⁻²) である。

プリズム上への酸化膜の形成は、熱酸化および薬液洗浄により行った。熱酸化膜は、通常の RCA 洗浄後、900℃のドライ O₂ 雰囲気中で約 6nm 形成した¹⁸⁾。薬液洗浄による自然酸化膜の形成は、通常の RCA 洗浄後希フッ酸で自然酸化膜を除去し、さらに各種薬液処理を施し、流水処理後窒素雰囲気中で乾燥させて行った。用いた洗浄液は、塩酸・過酸化水素水、アンモニア・過酸化水素水および硫酸・過酸化水素水である。Table 1 に試料形成法をまとめて示す。

酸化膜除去に用いる希フッ酸溶液は、26℃で1.5W%とした。なお、流水に用いた純水中の溶存酸素量は0.3ppm以下であるが、薬液処理は大気中で行ったので溶液中には飽和濃度 (室温で8ppm程度) まで酸素が溶解している

ものと思われる。

表面に酸化膜を形成したシリコンプリズムは、希フッ酸溶液に一定の時間浸水させた後、純水に対する接触角と ATR-IR 測定を行った。赤外分光器は、Nicolet 740 (FT-IR) で検出器は HgCdTe (液体窒素冷却)、測定は分解能 4cm⁻¹ で非偏光で行った。赤外スペクトルのリファレンスには、6nm の熱酸化膜を形成した後10分間希フッ酸処理した Si(111) プリズム (2500~4500cm⁻¹) および、硫酸・過酸化水素水処理した Si(111) プリズム (1450~2500cm⁻¹) をおのおの用いた。

接触角の測定には純水を用い、液滴法で行った (協和界面科学 (株)・接触角計 CA-X150)。

接触角40度以下の試料は、希フッ酸溶液浸水後、数秒の流水でフッ酸溶液を洗い流した後、窒素ガンで室温乾燥させた。接触角40度以上の試料は流水処理は行わずに測定した。これは、接触角が低い場合試料表面にはフッ酸溶液が残るため、引き上げただけでは反応を止められないからである。十分に水をはじく接触角40度以上の試料に対しては、流水中の溶存酸素による再酸化や純水による Si のエッチングによる表面状態の変化を避けるために流水処理は不要である¹⁹⁾。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、接触角のフッ酸溶液浸水時間依存性をまとめて示す。厚い熱酸化膜のエッチング速度 (0.15nm/s) から予想される各種酸化膜の除去時間は、900℃の熱酸化膜の場合で40秒、自然酸化膜の場合で5秒程度である。

Fig. 1 より、表面の疎水化過程は、大きく三つの段階に分けられる。第一段階は、フッ酸による SiO₂ のエッチングに相当する接触角5度以下の過程である。第二段階は接触角5~40度程度の弱い親水性の領域で、約10から20秒間程度で表面の疎水化が進行する。第三段階は、接触角が40度から80度になる領域である。表面はすでに撥水性であり、その程度が非常にゆっくり増加する過

Table 1 Formation conditions of chemical oxides on Si

Pre-cleaning	RCA-cleaning		
HF immersion and rinse	1.5%HF dipping	Room temperature	10 min
	de-ionized water rinse	26°C	10 min
Boiling in HCl solution	7%HCl-5%H ₂ O ₂	70~90°C	10 min
or			
Boiling in H ₂ SO ₄ solution	83%H ₂ SO ₄ -5%H ₂ O ₂	90~120°C	10 min
or			
Boiling in NH ₄ OH solution	4%NH ₄ OH-8%H ₂ O ₂	70~90°C	10 min
Post-treatment	de-ionized water rinse	26°C	10 min
	N ₂ drying	Room temperature	

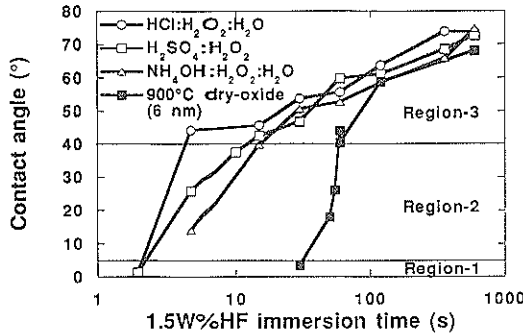
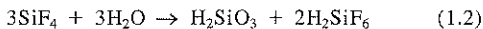
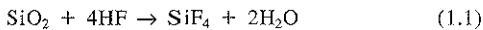


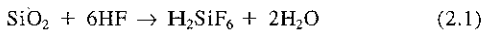
Fig. 1 Contact angle of the water on the surfaces as a function of the immersion time in the 1.5% HF solution. The thickness of native oxides is estimated at about 0.9~1.2nm.

程である(10分間程度で飽和)。第一段階の SiO_2 のエッチング速度に比べ、原子層程度のエッチング反応が起きていると予想される第二・第三段階の反応速度は非常に遅い。これらの段階で生じている表面反応は、第一段階の反応とは違うものと予想される。

フッ酸溶液による SiO_2 のエッチング反応は、以下のよう示される^{20,21)}。



or



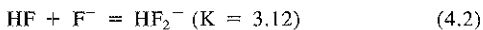
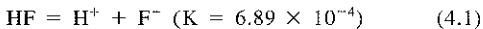
反応に寄与するのは HF_2^- およびイオン状態にないHFであり、実効的なエッチング速度は以下のような経験式で表現できる²⁰⁾。

$$R(\text{Å/s}) = 2.5[\text{HF}] + 9.66[\text{HF}_2^-] - 0.14 \quad (3.1)$$

or

$$R(\text{Å/s}) = [\text{HF}] + 7[\text{HF}_2^-] + 0.3[\text{HF}]^2 \quad (3.2)$$

HFおよび HF_2^- の濃度は、次式に従って決定される^{22,23)}。



通常用いる0.5w%以上の濃度のHF溶液では、溶液が酸性の場合はおおむねイオン状態にないHFが、弱酸性から中性の溶液では HF_2^- がおおのの主反応種となる²¹⁾。

反応素過程は明らかではないが、(1)、(2)式からわかるとおり SiO_2 中の酸素は水になり、シリコンはフッ素が6個配位した錯イオン(ヘキサフルオロケイサン)となって電解する。Si上の SiO_2 の除去を考えた場合、周りをすべて酸素で囲まれたSiと結合の一部が基板Siと

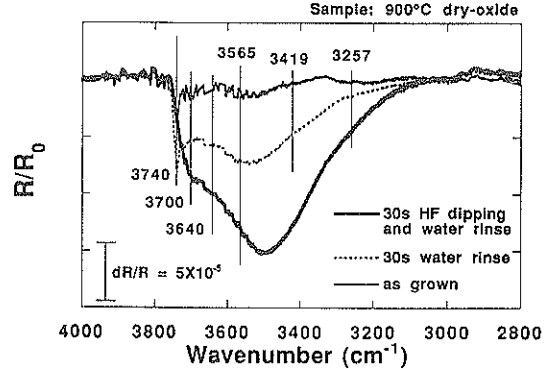


Fig. 2 ATR spectra of OH stretching vibration on thermally oxidized Si(111) surface. The reference sample was prepared by 10 min immersion in 1.5% HF solution. The thickness of residual oxide on the HF treated sample is about 1nm.

結合したSiでヘキサフルオロケイサンイオンの生成過程に差が生じる可能性がある。実際、以下に述べるように SiO_2/Si の界面付近で除去過程が変化する。

3.1 熱酸化膜の除去過程

Fig. 2に、熱酸化膜上のO-Hの伸縮振動スペクトルを示す。熱酸化直後の試料表面は本来疎水性であり、これが親水性をもつのは表面のシロキサン結合(Si-O-Si)が水蒸気や水により加水分解し、 Si-OH 基が生成するためであると考えられる。

Fig. 2に明らかなように大気中を搬送した後すでに Si-OH 基が観測される。この試料を30秒純水中に浸したところ、 Si-OH 基はさらに増加している。スペクトルは主に孤立した Si-OH 基と、双分子型および水素結合相互した Si-OH 基が主である。3500 cm^{-1} 付近に吸着水を思わせるブロードな吸収が観測されるが、H-O-Hの変角に相当する1650 cm^{-1} のシグナルは観測されないので、吸着した水の量は少なく、液体的な自由度はもっていないと思われる。

この試料を希フッ酸に30秒浸水すると(残存膜厚1nm程度)、表面の孤立した Si-OH 基はもはや観測されず Si-OH 基の表面密度は高くなっている。低波数側のO-Hの吸収強度も大きく、 Si-OH 基の表面密度の増加に伴い親水性が強い表面となっている(Fig. 1)。ただし、室温窒素乾燥後の試料表面には、1650 cm^{-1} の吸収はやはり観測されない。これは、今回測定したすべての試料に共通である。希フッ酸溶液による SiO_2 の溶解反応は、OH基で覆われた表面で起きていることに留意が必要である。反応素過程として、シロキサン(Si-O-Si)の加水分解とOH基のF置換が考えられる。

続いて、第二・第三段階の表面反応について述べる。

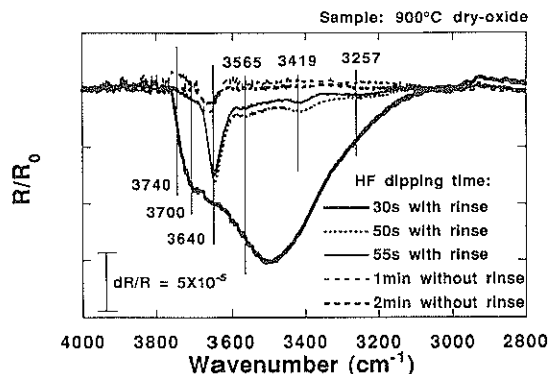


Fig. 3.1 ATR spectra of OH stretching vibration on thermally oxidized Si(111) surface treated with 1.5% HF solution. The reference sample was prepared by 10min immersion in the HF solution. The peak at about 3640cm^{-1} is assigned to isolated SiO-H on Si.

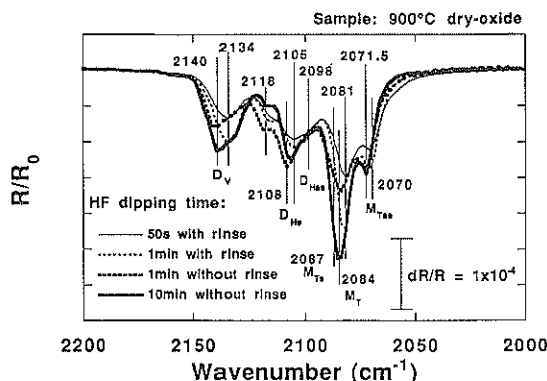


Fig. 3.2 ATR spectra of Si-H stretching on thermally oxidized Si(111) surface treated in 1.5% HF solution. The reference sample was Si(111) with the native oxide formed in hot H_2SO_4 solution.

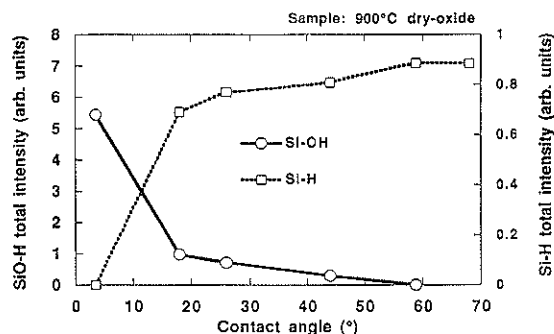


Fig. 3.3 Relation between surface contact angle of water and total quantity of O-H or Si-H on Si(111). The 6nm-thick thermal oxides on Si(111) were removed by 1.5% HF solution.

Fig. 3.1 に熱酸化膜を形成した Si 上の O-H 伸縮振動スペクトルの、希 HF 溶液処理時間依存性を示す。**Fig. 3.2** には同じ試料の Si-H 伸縮振動のスペクトルを、**Fig. 3.3** には O-H と Si-H の積分強度の純水に対する接触角の依存性を示す。

Fig. 3.1 に明らかなように、親水性が失われ始めると酸化膜上の SiO-H の存在を示す 3700cm^{-1} 以上の吸収は失われ、表面にはシラノール基はほとんど存在しないと思われる。このとき表面の大半は Si-H 終端される (Fig. 3.2, 3.3 参照)。この状態で、Si-O-Si 伸縮振動の透過赤外吸収強度は検出限界以下である。第二段階の弱い親水性の領域のスペクトルでは、 3650cm^{-1} の Si 上の孤立した SiO-H が特徴的である。熱酸化膜と基板の界面にはもともと水酸基は存在しないので、ここで観測された SiO-H は SiO_2 が除去される過程で表面に残されたものである。接触角が 25° 以下の領域で 3650cm^{-1} の吸収強度変化はわずかである。先に述べたとおり、この構造は必ずしも水に対する水素結合点とはならない。これより低波数側の吸収はいくつかのピークをもっており、単純な吸着水ではない非孤立性の OH 基の存在を示唆する。接触角 $5 \sim 25^\circ$ の変化に対して、 3600cm^{-1} 以下の構造の減少が比較的大きい。接触角が 40° 以上となり表面の撥水が強くなると、孤立した SiO-H の強度は数分の一になり、低波数側の構造も測定限界以下になる。

第三段階では、Si 上の孤立した SiO-H は非常にゆっくり減少していく。Si-H の全積分吸収強度は飽和しているが、スペクトル形状に変化がある (Fig. 3.2)。テラスの大きさを反映する 2084cm^{-1} の mono-hydride の吸収が強度を増し、テラスの周辺長を反映するテラスエッジの mono-hydride の吸収が減少している。di-hydride についても vertical-dihydride は増加、その他は減少している。

第三段階の変化は、Si のエッチング過程を示すものである。vertical 型の di-hydride の挙動は表面を荒らす反応の存在を示すもので、溶液中での再酸化とその酸化部位の再エッチングの結果であると思われる^{24,25}。その他のスペクトル変化は表面の平坦化過程を示すもので、室温の溶液中でステップの Si が徐々にエッチングされていくことを表わす^{16,17}。

この領域の疎水化では、HF による水酸化物のエッチングのほかに、水による Si のエッチングに伴う水酸化物除去という過程も考えられる^{16,17,26}。ただし、室温の水によるエッチング速度は非常に遅い。Si のエッチングでは、vertical 型の di-hydride の挙動に示唆されるように、溶液の酸化能に起因する再酸化と、フッ酸による酸化部のエッチング、という過程の寄与が大きいと思われる。

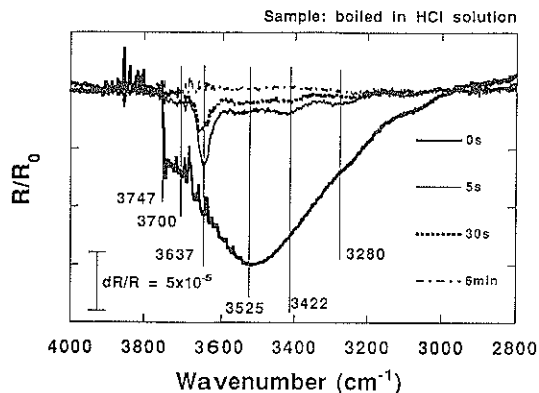


Fig. 4.1 ATR spectra of OH stretching vibration on Si(111) surface chemically oxidized in hot HCl solution and then treated in 1.5% HF solution. The reference sample was prepared by 10min immersion in the HF solution.

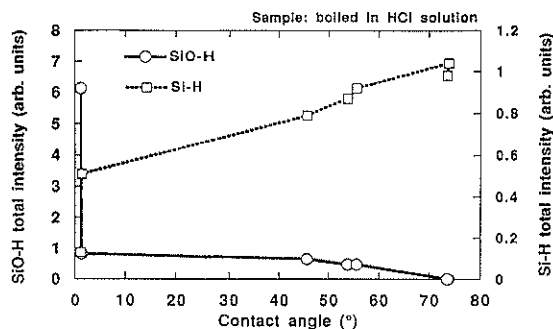


Fig. 4.2 Relation between surface contact angle of water and total quantity of O-H or Si-H on Si(111). The native oxides on Si(111) were formed in hot HCl solution and then removed by 1.5% HF solution.

3.2 薬液洗浄で形成した自然酸化膜の除去過程

薬液洗浄で形成した酸化膜は、洗浄工程に依存した複雑な構造をもつ^{19,27~31)}。膜厚は光電子分光法による見積もりで熱酸化膜厚換算0.5~0.8nm程度(数原子層)、物理的な実膜厚はその数倍であると思われる^{19,32)}。膜は空孔や水酸基を含み、深さ方向にも平面方向にも均質ではない^{29~32)}。

Fig. 4.1に塩酸・過酸化水素溶液で自然酸化膜を形成したSi上のO-H伸縮振動吸収の、希HF溶液処理時間依存性を示す。Fig. 4.2には同じの試料O-HとSi-Hの積分強度の純水に対する接触角の依存性を示す。

塩酸・過酸化水素ボイルで形成した自然酸化膜は表面積換算で10~20%に相当するSi-HとOSi-Hをすでに含んでいる³¹⁾。平面的には島状の構造をもち、酸化物で覆われていない部位をもつと思われる^{28,29)}。平均膜厚は1nm程度である。希フッ酸処理の初期に接触角が増加し

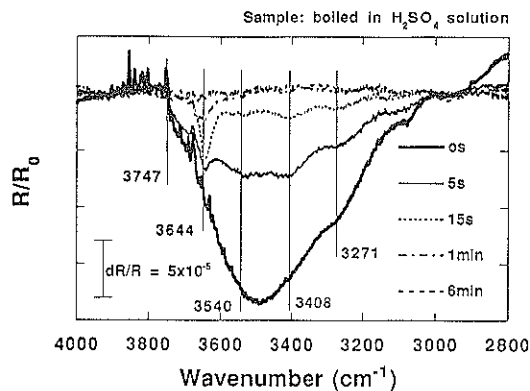


Fig. 5.1 ATR spectra of OH stretching vibration on Si(111) surface chemically oxidized in hot H₂SO₄ solution and then treated in 1.5% HF solution. The reference sample was prepared by 10min immersion in the HF solution.

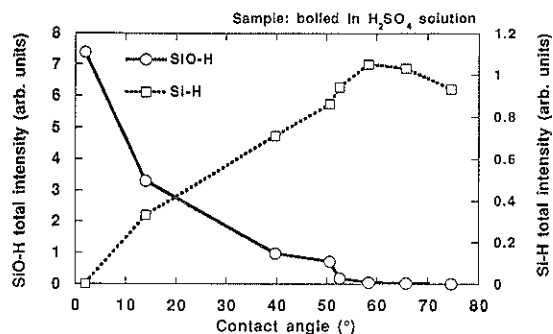


Fig. 5.2 Relation between surface contact angle of water and total quantity of O-H or Si-H on Si(111). The native oxides on Si(111) were formed in hot H₂SO₄ solution and then removed by 1.5% HF solution.

ないでSi-Hの被覆率が増加する領域があり(Fig. 4.2参照)、第二段階の時間が短い(Fig. 1)。水酸化物の大半は希フッ酸処理初期に除去され、接触角45度までその強度は大きく変化しない。この自然酸化膜中に観測された水酸基の大半も、熱酸化膜の場合と同様主に表面にあったといえる。第三段階の変化の傾向は熱酸化膜の場合とほぼ同様である。

Fig. 5.1に硫酸・過酸化水素溶液で自然酸化膜を形成したSi上のO-H伸縮振動吸収の、希HF溶液処理時間依存性を示す。Fig. 5.2には同じの試料のO-HとSi-Hの積分強度の純水に対する接触角の依存性を示す。

硫酸・過酸化水素ボイルで形成した自然酸化膜は、膜中にSi-HやOSi-Hを含んでいない^{25,31)}。表面は、酸化物で完全に覆われている。第二段階では、3750~3700cm⁻¹のSiO₂上のOH基に相当する吸収と3600cm⁻¹以下の吸

収が強く観測される。この二つ部分の吸収は、第三段階に入ると大きく減少するが、 3650cm^{-1} 付近の吸収の変化量は小さい。**Fig. 5.2** から表面の水酸基が除去された分 Si-H が増加する傾向が見受けられる。SiO₂ よりエッチング速度が遅い水酸化物が界面付近にあることを示唆する。第三段階の変化は前述の酸化膜の場合と類似である (**Fig. 5.1**)。Vertical di-hydride の挙動が前述の酸化膜の場合と異なっている。また、いったんステップの多い表面が出現した後、平坦化が進行するという過程がより激しく現れている。これは第二段階で水素終端が徐々に進行したことと関係する。Si 表面が露出する時間に初期段階から差があるということは、表面の原子層レベルの平坦性がより悪くなることに結びつく。

Fig. 6.1 にアンモニア・過酸化水素溶液で自然酸化膜を形成した Si 上の O-H 伸縮振動吸収の、希 HF 溶液処

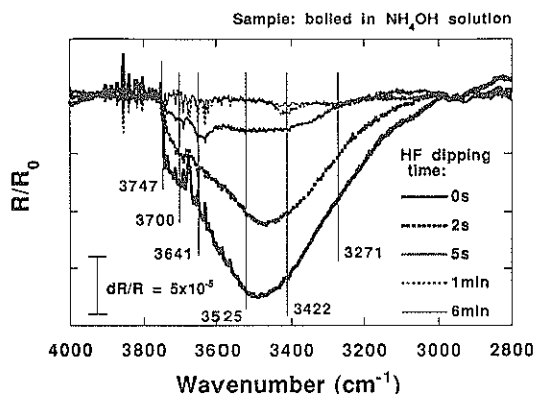


Fig. 6.1 ATR spectra of OH stretching vibration on Si(111) surface chemically oxidized in hot NH_4OH solution and then treated in 1.5% HF solution. The reference sample was prepared by 10min immersion in the HF solution.

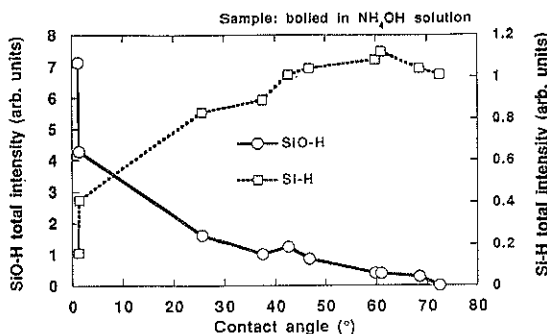


Fig. 6.2 Relation between surface contact angle of water and total quantity of O-H or Si-H on Si(111). The native oxides on Si(111) were formed in hot NH_4OH solution and then removed by 1.5% HF solution.

理時間依存性を示す。**Fig. 6.2** には同じの試料の O-H と Si-H の積分強度の純水に対する接触角の依存性を示す。

この自然酸化膜も島状の構造をもち、Si-H や OSi-H をはじめて含んでいる^{28,31)}。

水酸化物の積分値の挙動は、硫酸・過酸化水素ボイルの場合に近い (**Fig. 6.2**)。残存する水酸化物の構造は全体にブロードで、特定のサイトが強く残るようには見えない。 3650cm^{-1} 付近の構造も初期の段階から減少する。一方、Si-H の挙動は塩酸・過酸化水素ボイルに近い。この自然酸化膜は、エッチングされやすく直ぐ Si-H 化する部位と界面にエッチング速度の遅い水酸化物をもつ部位からなると思われる。

以上、典型的な洗浄液で形成される自然酸化膜の除去特性を示した。

いずれの酸化物の場合でも、第一段階の水素結合点は SiO₂ 上の Si-OH 基であると思われる。第二・第三段階の親水性の程度を決めている構造は不明である。

熱酸化膜の場合の比較から、アンモニア・過酸化水素水ボイル処理や硫酸・過酸化水素水ボイルで観測された、エッチング速度の遅い水酸化物は強い水素結合点ではないと思われる。また、アンモニア・過酸化水素水ボイル以外の試料の第三段階で観測される Si 上の孤立した SiO-H も強い水素結合点ではない。

4. 溶液プロセスへの展開

強く水をはじく性質を Si 表面にもたせることは、残留した水滴による表面の再酸化を防ぐ意味で重要である。しかし、疎水化が不完全な場合の親水性構造は特定できていない。仮に表面の微量親水性構造が、ブロードな吸収をもつ水酸化物である場合、赤外吸収法での同定は困難である。また、親水性構造が 1500cm^{-1} 以下の領域に吸収をもつ場合も、ここで用いた方法では観測されない。われわれは、親水性構造の成因として、反応生成物であるポリシラノールなどの表面付着を考えている。

ある程度水素終端が完了した表面の疎水性の向上には、HF の存在は必要条件とはいえない。接触角 40 度以上の表面で観測される主要な反応は、Si のエッチングである。フッ酸溶液への長時間の浸水は、局所的なエッチングが目的である現実のプロセスでは好ましいことではない。Si は、アルカリ性溶液や温水によってエッチングが可能である^{16,17,26)}。

十分長い時間フッ酸処理した表面は、前処理によらずほぼ同様の構造をもつが、実際の製造プロセスでは処理時間は制限される。同じ程度の疎水性を示す場合でも、表面の水酸化物量や水素終端構造に差がある。

表面酸化物を除去し良好な電極を形成する観点からい

Table 2 Si-H on Si(111)

$M_{\text{Step-asy}}$	2070.8cm^{-1}	asymmetric stretching of mono-hydride on $[11\bar{2}]$ step
M_{Terrace}	2084cm^{-1}	stretching of mono-hydride on Si(111) terrace
$M_{\text{Step-sy}}$	2086.9cm^{-1}	symmetric stretching of mono-hydride on $[11\bar{2}]$ step
M_{Step}	$2075\sim 2080\text{cm}^{-1}$	mono-hydride stretching on $[11\bar{2}]$ step
D_x	$2090\sim 2120\text{cm}^{-1}$	di-hydride stretching
$D_{\text{Step-horizontal}}$	2098cm^{-1}	symmetric or asymmetric stretching of di-hydrides. Two bonds are almost in (111) plane and tilt to be 60° from $[11\bar{2}]$ to $[\bar{1}10]$.
$D_{\text{Step-horizontal}}$	2107cm^{-1}	symmetric or asymmetric stretching of di-hydrides. Two bonds are almost in (111) plane and tilt to be 60° from $[11\bar{2}]$ to $[\bar{1}10]$.
$D_{\text{Step-vertical}}$	2137cm^{-1}	di-hydride stretching. Two bonds are almost in $(\bar{1}10)$ plane and tilt to be 60° from $[11\bar{2}]$ to $[\bar{1}10]$. One bond direct to almost $[111]$.
OSi-H	$2150\sim 2250\text{cm}^{-1}$	Si-H stretching. At least one Si back-bond is oxidized.

えば、接触角が低い段階で表面水酸化物量の少ない熱酸化膜や塩酸・過酸化水素水ボイル自然酸化膜は、良い性質をもつといえる。また、アンモニア・過酸化水素水ボイルで形成した自然酸化膜は、水酸化物が多く残っている状態での水素終端 Si 表面の面積が比較的大きい。この洗浄液は、基板をエッチングしながら表面を酸化するので、洗浄前の表面状態の影響を受けづらい¹⁸⁾。

洗浄プロセスの最適化には、溶液中の表面化学のより詳細な知識が必要である。

5. ま と め

Si(111) 上に形成した酸化物の希フッ酸溶液による除去と Si 表面の疎水化過程を調べた。シリコンプリズムを用いた ATR-IR 法で観察した表面状態を、純水に対する接触角と比較し以下の知見を得た。

- 1) Si 表面の疎水化は、 SiO_2 が除去された後進行する。希 HF 溶液処理時間の大半は、 SiO_2 の除去ではなく表面に残った OH 基の除去に費やされる。Si 表面は SiO_2 、Si-OH 基の除去とともに水素で終端される。
- 2) 接触角 $10\sim 40$ 度までの弱い親水性の表面には、Si 上の孤立した Si-OH 基のほかに、水素結合相互作用していると予想される Si-OH 基が観測される。このとき Si 上の Si-OH 基の存在量は、表面の疎水性の程度と強い相関を示さない。
- 3) 表面に残留する水酸化物量は、酸化膜の形成方法に依存する。除去特性から見て界面水酸化物量が一番多いと思われるのは、硫酸・過酸化水素水ボイル形成した自然酸化膜であった。塩酸・過酸化水素水ボイルで形成した自然酸化膜は、熱酸化膜

に近くほとんど界面に水酸化物をもたない。アンモニア・過酸化水素水ボイルで形成した自然酸化膜は前記両者の中間的な傾向を示した。

- 4) 接触角 $40\sim 80$ 度の強い疎水性が形成される領域では、Si のエッチングが主要な反応である。Si 上の孤立した Si-OH 基がきわめてゆっくり減少し、同時にテラスを終端する Si-H が増加しステップやキンクを終端する Si-H が減少する。テラス上では、Si の再酸化と酸化物のエッチング反応も生じている。
- 5) 疎水性の程度を決める構造は明らかではないが、表面に再付着する反応生成物の可能性を指摘する。

付録 1 Si(111) 上の $\text{Si-H}^{2\sim 4)}$

Table 2 に Si(111) 上の各種 Si-H の吸収位置を示す²⁾。主吸収ピークは 2084cm^{-1} にあるテラスを終端する mono-hydride (Si-H) である (M_{terrace})。Si(111) の安定ステップである $[11\bar{2}]$ ステップには、 2086.9cm^{-1} および 2070.8cm^{-1} にステップエッジを終端する mono-hydride の対称および非対称伸縮振動が観測される ($M_{\text{step-sy}}$, $M_{\text{step-asy}}$)。 $2080\sim 2075\text{cm}^{-1}$ には $[11\bar{2}]$ ステップを終端する少なくとも 3 種の mono-hydride 伸縮振動が存在する (M_{step})。

2137cm^{-1} の吸収は、 $[11\bar{2}]$ 方向から $[\bar{1}10]$ 方向に 60 度傾いたステップを終端する di-hydride (SiH_2) であり、 Si-H_2 ボンドがつくる平面は表面に垂直である ($D_{\text{step-vertical}}$)。 2107cm^{-1} および 2098cm^{-1} にある吸収は、 $D_{\text{step-vertical}}$ と同じステップ上を終端する di-hydride であるが、 Si-H_2 ボンドはほぼ表面と平行な方向を向いている ($D_{\text{step-horizontal}}$)。この構造は純水中では比較

Table 3 OH on Si and/or SiO₂

H-O-H	1650cm ⁻¹	OH deformation (gas phase)
	3651cm ⁻¹	OH symmetric stretching (gas phase)
	3756cm ⁻¹	OH asymmetric stretching (gas phase)
	1650cm ⁻¹	OH deformation (liquid phase), FWHM = 100cm ⁻¹
	3400cm ⁻¹	OH stretching (liquid phase), FWHM = 500cm ⁻¹
H-O-H on solid	3200cm ⁻¹	OH stretching (solid phase), FWHM = 400cm ⁻¹
	3000~3750cm ⁻¹	OH stretching on solid (general)
	3200~3400cm ⁻¹	OH stretching (multi-layer adsorbed water)
	3400~3500cm ⁻¹	OH or SiO-H stretching (mono-layer adsorption)
SiO-H on SiO ₂	3650~3700cm ⁻¹	perturbed SiO-H
	3700~3750cm ⁻¹	germinal SiO-H stretching (Si(OH) ₂)
	3750cm ⁻¹	isolated SiO-H
SiO-H on Si	3650cm ⁻¹	isolated Si-OH

的短い時間で溶失する。2090~2120cm⁻¹にはよく同定されていないいくつかの di-hydride が存在する (Dx)。

2250~2150cm⁻¹にはシリコンのバックボンドに酸素がある Si-H (O_xSi-H, x=1~3) の吸収ピークが観測できる。バックボンドの酸素の数が増すと吸収位置が高波数シフトする。

付録 2 Si 上および SiO₂ 上の OH 基

O-H の伸縮振動吸収は、3750~3000cm⁻¹ の広い範囲にわたって観測され、おのおの結合状態の違いを反映した吸収位置をもつものと予想される。しかし、違う状態の OH 基 (たとえば、SiO-H と H-O-H など) が近い場所にブロードな吸収スペクトルをもつことが多く、解釈は Si-H の場合ほど明確ではない。

気相中の水蒸気は、3756cm⁻¹ と 3651cm⁻¹ を中心に吸収をもつ。液体の水は 3400cm⁻¹ 付近に半値幅 500cm⁻¹ 程度のブロードな吸収を示し、固体の水 (氷) は 3200cm⁻¹ 付近に 400cm⁻¹ 程度の半値幅の吸収をもつ。固体上の吸着水も、互いの水素結合相互作用が大きくなるほど吸収位置が低波数側にシフトする傾向をもつ。

SiO₂ 上の孤立した SiO-H は、3750cm⁻¹ 付近に比較的シャープな吸収ピークをもつ^{5,6)}。Si-OH 基間の水素結合相互作用があると吸収位置は 3700~3650cm⁻¹ にシフトする⁷⁾。一つの Si に二つの OH 基がついた双子型 (geminal) Si-(OH)₂ は、3750~3700cm⁻¹ に吸収をもつといわれる⁸⁾。

SiO₂ 上の Si-OH 基に H₂O が水素結合すると、3500~3400cm⁻¹ にブロードな吸収が現れ、さらに多層吸着が進むと 3400~3200cm⁻¹ に吸収が観測される^{9,10)}。多層吸着が生じると、1650cm⁻¹ 付近に H-O-H の変角振動の吸収が現れる。この振動モードは体積変化を伴う振動

なので、系の自由度が比較的大きいことを示唆する。

真空中で清浄なシリコン表面に H₂O を吸着させた場合、表面は解離した H₂O により Si-H と Si-OH 基で終端される^{11~15)}。このとき孤立した (互いに水素結合相互作用をしていない) SiO-H の伸縮振動吸収は 3650cm⁻¹ に観測される。Si(100)2×1 に H₂O を暴露した場合は、H₂O は主にテラス上のダイマーと反応して解離吸着すると考えられ、飽和吸着させてもスペクトル形状は変化しない¹¹⁾。また、この孤立した Si-OH 基は室温付近で必ずしも水の吸着点として働いていない^{11,15)}。

3600cm⁻¹ 以下の領域で、Si-OH 基とそれに水素結合した水の状態を推測することは困難である。Table 3 に上述の傾向をまとめて示す。

文 献

- 1) 佐藤康博, 前田正彦, 有田陸信: 電子情報通信学会技術研究報告 (SDM92-17), 信学技法 **92** (70) 55 (1992).
- 2) S. Watanabe and M. Shigeno: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1702 (1992).
- 3) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- 4) Y. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows: J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2104 (1989).
- 5) L. L. Tedder, J. E. Crowell and M. A. Logan: J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 1002 (1991).
- 6) C. J. Brinker, D. R. Tallant, E. P. Roth and C. S. Ashiley: J. Non-Cryst. Solids **82**, 117 (1986).
- 7) 土屋勲: 表面 **7**, 160 (1969).
- 8) P. Hoffman and E. Knozinger: Surf. Sci. **188**,

- 181 (1987).
- 9) A. Harstein and D. R. Young : Appl. Phys. Lett. **38**, 631 (1981).
- 10) W. A. Pliskin : J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1064 (1977).
- 11) Y. J. Chabal and S. B. Christman : Phys. Rev. **B29**, 6974 (1984).
- 12) M. Chander, Y. Z. Li, J. C. Patrin and J. H. Weaver : Phys. Rev. **B48** (4), 2493 (1993).
- 13) D. Graf, M. Grundner and R. Schulz : J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 808 (1989).
- 14) Y. J. Chabal : Phys. Rev. **B29**, 3677 (1984).
- 15) L. Andersohn and U. Kohler : Surf. Sci. **284**, 77 (1993).
- 16) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito : Appl. Phys. Lett. **59**, 1485 (1991).
- 17) S. Watanabe, M. Shigeno, N. Nakayama and T. Ito : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 357 (1991).
- 18) W. Kern and D. A. Puotinen : RCA Rev. **31**, 187 (1970).
- 19) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada : J. Appl. Phys. **68**, 1272 (1990).
- 20) J. S. Judge : J. Electrochem. Soc. Solid State Science **118**, 1772 (1971).
- 21) H. Kikuyama, M. Waki, M. Miyashita, T. Yabune, N. Miki, J. Tanano and T. Ohmi : J. Electrochem. Soc. **141**, 366 (1994).
- 22) P. A. Giguere : Chem. Phys. Lett. **41**, 598 (1976).
- 23) P. A. Giguere and S. Turrell : J. Am. Chem. Soc. **102**, 5473 (1980).
- 24) S. Watanabe and Y. Sugita : Appl. Phys. Lett. **66**, 1797 (1995).
- 25) S. Watanabe and Y. Sugita : Surf. Sci. **327**, 1 (1995).
- 26) J. H. Eisenberg, S. F. Shive, F. Stevie, G. S. Higasi, T. Boone, K. Hanson, J. B. Sapjeta, G. N. Dibello and K. L. Fulford : Mat. Res. Sym. Proc. **315**, 485 (1993).
- 27) R. Sugino, Y. Nara, H. Horie and T. Ito : J. Appl. Phys. **176**, 5498 (1994).
- 28) T. Aoyama, T. Yamazaki and T. Ito : Appl. Phys. Lett. **61**, 102 (1992).
- 29) Y. Kobayashi, Y. Shinoda and K. Sugii : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1004 (1990).
- 30) T. Hattori, K. Takase, H. Yamagishi, R. Sugino, Y. Nara and T. Ito : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 296 (1989).
- 31) H. Ogawa and T. Hattori : IEICE Trans. Electron. **E75-C**, 774 (1992).
- 32) 青山真太郎, 大見忠広 : 電子情報通信学会技術研究報告 (SDM92-8), 信学技報 **92**, 17 (1992).