

氏名(本籍)	奈良純(茨城県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4612号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Theoretical study on the initial stages of Si growth on H/Si(001) surface</b> (H/Si(001)表面上のSi成長の初期過程に関する理論的研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	大野隆央
副査	筑波大学教授	理学博士	関口隆史
副査	筑波大学教授	理学博士	白石賢二
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	中山知信

### 論文の内容の要旨

半導体をベースにした電子デバイス・光デバイスの高性能化の陰には結晶成長手法の進展がある。結晶成長では成長に影響を与える様々な因子があるが、どのような原料をどのように用いるかは最も重要な因子の一つである。成長させたい物質そのものを除けば成長に影響を与える成分として水素は最も一般的に用いられている物質の一つであり、水素化合物ガスや水素希釈ガスソースなどとして半導体の結晶成長では非常に広く使われ、研究が進められている。数ある半導体の中でもSi(001)面上におけるSiの結晶成長は基礎科学的にも実用的にも最も重要であり、特に研究が進められている系である。Siの結晶成長における水素の影響については非常に多くの研究が行われており、成長層の膜質やモフォロジー、成長モードなどを大きく変えることが知られている。例えばSi上のSiの結晶成長ではエピタキシャル成長からアモルファス成長に変わることや、Si上のGeの成長では3次元島成長が2次元成長に変わることが報告されている。

結晶成長では表面に結合する原子の吸着構造・拡散過程、さらにそれらが集まって形成される島成長などの原子レベルでの初期過程がその後の結晶成長形態・構造に決定的な影響を持つため、非常に重要であることが知られている。これまではSi(001)表面上へのSiの結晶成長初期過程に関する原子レベルでの研究については清浄表面上へのSi原子をソースとした成長が主な対象であった。水素存在下についてはその重要性にもかかわらず、原子レベルでの過程を測定することが容易ではないこともあり、あまり研究されていなかった。

原子レベルでの研究ではSi原子吸着に伴う水素の振る舞いと拡散について報告されている。前者については、実験的には水素が成長表面に析出することが報告されている一方、理論計算では水素は表面に留まり、Si原子が基板Siに結合することを妨げるという相反する報告がなされており、未だ解決していない。一方拡散については4%という非常に低濃度の表面水素被覆率でも1ML程度の高濃度の被覆率でも、Si原子の拡散が極めて抑制されるということが報告されているがそのメカニズムは不明である。以上のように水素終端Si表面におけるSi原子吸着の最も初期的な過程についてすら不明な点が多かった。

本学位論文において、奈良純氏は、最も基本的な水素終端面であるH/Si(001)-(2x1)表面上へのSi原子

の吸着・拡散・島形成の各過程を第一原理計算手法を用いて詳細に解析し、Si(001)表面上の結晶成長初期過程に及ぼす水素の影響を計算科学的に研究し、以下のような結果を得た。

- i) Si原子の吸着過程と吸着構造について調べた。水素はSi表面のダングリングボンドを終端して不活性化するが、Si原子の吸着の際には自発的に吸着Siに移動し、吸着を妨げることはない。また最も安定な吸着構造は水素原子2つと結合したSiH<sub>2</sub>構造であった。またその吸着エネルギーは水素終端によって0.6eV小さくなることがわかった。
- ii) Si原子の拡散を調べたところ、SiH<sub>2</sub>構造のままでの拡散は非常に起こりにくいことがわかった。このSiH<sub>2</sub>構造は水素原子を表面の一つ戻すことによってSiH構造になると動きやすくなる。さらに拡散の方向によってはもう一つの水素原子も表面に返して原子状Siにまでなる。このようにSi原子は表面との間で水素原子をやりとりしながら拡散するという非常に複雑な拡散をすることがわかった。またその拡散バリアは1.2eVであり、清浄表面の0.6eVと比べると著しく拡散が抑制されることがわかった。一方で低濃度での拡散を調べたところ、Si原子は清浄表面部分を拡散するが、それに対して表面水素は障害物となり拡散を抑制することがわかった。
- iii) ステップ構造及びステップへのSi原子の流入について調べた。安定なステップがS<sub>A</sub>であることは清浄表面と同様であった。しかしその相対的な安定性は水素の化学ポテンシャルに依存するため、水素雰囲気中でのアニール時には形成される島の形状を変えることが出来る可能性がある。Si原子の流入についてはS<sub>B</sub>ステップのほうが成長しやすいという点では清浄表面と同様であった。しかし2種類のS<sub>B</sub>ステップの相対的な流入のしやすさは清浄表面と逆転していると考えられる。
- iv) 結晶成長初期過程に形成される1次元島の成長メカニズムについて調べた。2種類ある成長端の成長には大きな差があってrebonded端は成長しにくく表面に残りやすいのに対してnonrebonded端は逆に成長しやすく表面から消えてしまいやすいことがわかった。STM実験によって非常に特徴的な島の大きさの分布が見つかったが、これに対して我々の提案した成長メカニズムから定性的にうまく説明できた。

## 審査の結果の要旨

Si結晶成長は水素の存在により大きく影響され、膜質、モフォロジー、成長モード等が著しく変化することが知られている。本学位論文は、Si(001)表面上におけるSi結晶成長に及ぼす水素の効果を第一原理的に解析したパイオニア的な研究成果であり、水素終端Si(001)表面上におけるSi原子の吸着、拡散、島成長等の結晶成長初期過程を原子レベルで初めて明らかにした。本研究により、Si(001)表面を終端した水素原子はSi吸着を妨げず最表面に析出し、その結果、SiH<sub>2</sub>吸着構造を形成し、その後の拡散過程、島成長等に影響を及ぼすという結晶成長初期過程の微視的な機構が解明された。更に、実験家との密接な共同研究により、これらの理論的解析・予測の正しさは実験的にも検証されている。本学位論文は、Si結晶成長に及ぼす水素の効果の解明・理解を大きく進めたものであり、今後、CVD等の水素関連結晶成長の理解にも貢献するものである。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。