

氏名(本籍地) 岡田 隆太
 学位の種類 博士(工学)
 学位記番号 博甲第 7242 号
 学位授与年月日 平成 27 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
 放射光光電子分光法と超音速分子線技術を組み合わせた
 O₂によるGe(100)及び(111)表面の酸化に関する研究

主査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	筑波大学教授	理学博士	秋本 克洋
副査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫
副査	物質・材料研究機構 MANA 研究員	博士(工学)	吉武 道子

論 文 の 要 旨

Ge は、高い移動度を有するため次世代半導体材料として期待されているが、MOSFET を含む素子形成において基本となる酸化過程は十分に調べられていない。本研究は、酸化過程で最も基礎となる、良く規定された低指数面である Ge(100)、Ge(111)表面における酸素分子(O₂)による酸化過程を、放射光光電子分光法と超音速分子線技術を組み合わせた計測に基づき検討した。これにより、O₂による Ge の酸化初期過程における、酸素の結合位置、酸化物の成長過程、さらには、これらの酸素分子並進エネルギー依存性の詳細を明らかにした。Geの表面物理、表面化学といった学術分野だけでなく、Ge のデバイス利用においても基礎となる新たな知見を明らかにした。

実験は、SPring-8の軟X線ビームライン BL23SUにて実施した。化学処理、加熱、スパッタリングを組み合わせることで清浄な Ge(100)、(111)表面を準備し、室温にて、酸素雰囲気、あるいは、超音速酸素分子線に晒しながら、室温における表面の状態変化を、主に、放射光光電子分光により明らかにした。得られた、O 1s、Ge 3dの光電子スペクトルは、バックグラウンドを除去した後、異なるスピン多重項を分離し、カーブフィティングにより各成分に分離し解析した。また、酸素の吸着量は、得られたO 1sの光電子スペクトルから見積もった。この際、これまでの膨大なデータの蓄積がある Si 表面の酸化過程に関するデータを用いて、光電子スペクトルの強度を吸着量の絶対値に変換した。これにより、極めて定量性の高い議論が可能になった。

Ge(100)においては、分子のエネルギーが低い場合には、反応初期では極めて高い確率で酸素分子が吸着するものの、0.3 ML と低い被覆率で酸素の吸着が飽和した。反応初期の極めて高い吸着確率は、類似の構造を有するSi(100)表面でも観測されており、Siと共通の現象である。一方、0.3 MLという飽和吸着量は、Siと比較して極めて小さく、Ge表面の反応性の低さに対応している。

ここで、酸素分子の並進エネルギーを高めると、たとえば並進エネルギーが 2.2 eV の場合、吸着初期の吸着確率は大きく減少するとともに、飽和吸着量は 0.36 ML へと、わずかながら増加した。これは、吸着の初期段階に前駆状態が存在するが、エネルギーを高めることによりエネルギー散逸が不十分となり、それにより新たに、前駆状態に捉えられなくなり、前駆状態を介する吸着確率は大きく減少した。ただし、その代わりに、直接解離の反応路が開いたことを意味する。

カーブフィティングに基づく解析から、興味深い傾向が観測された。すなわち、酸素が吸着した Ge の価数を見積もると、並進エネルギーを高めても、1+と 2+に限られていた。これは、3+、4+と高次の酸化が現れる Si の場合と大きく異なる挙動であり、またも Ge 表面の不活性さを表す結果である。また、付着係数は酸化過程において、大きく変化するものの、1+と 2+の価数をもつ Ge 原子の数の比は、ほぼ一定の値となった。1+と 2+の価数をもつ Ge 原子の数の比が異なるものの、この傾向は並進エネルギーを変化させても同様であった。これは、局所的な一定の吸着構造ができたところで、局所的には反応が停止すること、また、酸化過程の進行に伴い、そのような局所構造の数が、履歴に関係なく、独立に増えて行くことを示している。極めて、単純な過程が生じていることがわかる。ここで、スペクトルの解析から、安定してできる局所構造は、エネルギーが低い場合には、Ge ダイマーの中央の位置に酸素原子が入り、ダイマーの片方の Ge 原子の 1 つのバックボンドの間に入る構造であること、エネルギーを高めると、この局所構造に加えて、ダイマー中央に酸素が入るとともに、ダイマーの両方の Ge 原子のそれぞれ 1 つのバックボンドの間に入る局所構造が形成されることを示している。Si の場合と大きく異なる現象である。

Ge(111)表面では、Ge(100)表面での低エネルギーの場合に現れた、吸着初期の極めて高い確率の付着は観測されず、徐々に酸化が進行する様子が観測された。ただし、並進エネルギーを高めることで飽和吸着量は大きく高まり、低エネルギーの場合で 0.27 ML に対し 2.3 eV では 0.52 ML であった。並進エネルギーによる反応の大きな促進が観測された。

また、カーブフィティングに基づく解析から、低エネルギーでは、Ge の価数が 2+までに留まっていたが、並進エネルギーを高めることにより、3+の割合が大きくなり、形成された酸化物の状態が大きく異なることが明らかになった。この反応には、並進エネルギーの閾値があることも示された。これは、低エネルギーでは、アダトム位置にある Ge の 1 つないし 2 つのバックボンドの位置に酸素が入ったところで酸化が停止するが、エネルギーを高めると、アダトム位置にある Ge の 3 つのバックボンド全てに酸素原子が入ることを意味する。

以上示したように、周期律表で、上下に並ぶ Si と Ge は、化学反応が類似していることが予想されたが、一部、前駆状態の存在は共通するものの、それ以外の部分では、極めて反応の状況が異なることが明らかになった。それは、単に、Ge の反応性が劣るといっただけでなく、材料物性に関わる予想を超えた違いがあったといえる。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

Ge は、次世代の半導体チャンネル材料として期待されているが、Ge 表面の清浄化が困難なため、Ge 表面での反応過程は、ほとんど調べられてこなかった。本研究では、融点近傍までの昇温を含む極めて注意深いプロセスを経ることにより、真に清浄な Ge(100)、(111)表面を得たことが研究の質を高めたと言える。さらに、実験施設に備わる、高輝度放射光と超音速酸素分子線を活用することにより、Ge 表面上での酸化過程の詳細を計測した。この結果、Ge 酸化過程での、性質が類似していると予想されていた Si 表面とは大きく異なる反応を明らかにして点で、優れた研究であると判断できる。半導体産業のみならず、学術研究に与える波及効果は大きい。

ただし、結果が従来予想と大きく異なるが故に、実験データの取得方法、解析方法、その解釈、さらには、その背景にある物理について、審査委員、その他の審査会参加者との間で活発な討論を行った。討論の結果、むしろ酸化過程の描像が浮き彫りになったと言える。

〔最終試験結果〕

平成27年2月19日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。

記載例

様式 数理5-2A

氏博士()学位論文審査報告書

氏名(本籍地)	()		
学位の種類	博士()		
学位記番号	博甲第 号		
学位授与年月日	平成 年 月 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			
主査	筑波大学教授	博士	○ ○ ○ ○
副査		○ ○ 博士	
副査		博士(○ ○)	
副査		Ph.D.	

論文の要旨

審査の要旨

[批評]

論文の要旨と審査の要旨は、併せて2000~4000字で記入して下さい。

[最終試験結果]

平成 年 月 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士()の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。