

Si および Ge 半導体表面の  
スパッタリングにおける 2 次イオンの生成過程

佐久間 靖博

Si および Ge 半導体表面の  
スパッタリングにおける 2 次イオンの生成過程  
Formation processes of secondary ions  
sputtered from Si and Ge semiconductor surfaces

2011 年

名古屋大学大学院工学研究科

量子工学専攻

佐久間 靖博



# 目次

第1章 序論	
1.1 スパッタリングとその応用	1
1.2 スパッタ収率と2次イオン収率	4
1.2.1 スパッタ収率	4
1.2.2 2次イオン収率	7
1.3 スパッタリングにおける2次イオン生成過程	10
1.3.1 熱励起過程	10
1.3.2 共鳴電子移行過程	10
1.3.3 金属表面に対するイオン化確率	11
1.3.4 ボンドブレイキング過程	12
1.3.5 +2 価イオン生成過程	13
1.4 本論文の目的と構成	18
参考文献	
第2章 測定原理と装置	
2.1 半導体試料とその表面処理	22
2.2 飛行時間測定法による2次イオン測定	23
2.3 実験装置	28
2.3.1 ビームライン	28
2.3.2 メインチャンバー	29
2.3.3 測定系	29
2.3.4 入射粒子数の見積もり	30
参考文献	
第3章 Si(111)および Ge(111)表面の2次イオン収率に対する微量残留酸素の影響	
3.1 はじめに	33
3.2 測定条件	34
3.3 結果と考察	36
3.3.1 TOF スペクトル	36
3.3.2 衝突カスケード内での2体衝突に対する分子軌道計算	41
3.3.3 考察	47
3.3.3.1 +1 価イオン生成	47

3.3.3.2	+2 価イオン生成	48
3.4	まとめ	51
	参考文献	
第 4 章 Si(111)および Ge(111)表面からスパッタされる 2 次イオンの速度分布とイオン化確率		
4.1	はじめに	54
4.2	測定条件	54
4.3	解析手法	54
4.3.1	イオン化確率	55
4.3.2	実験装置の透過関数 $T(E)$	56
4.3.3	全スパッタ粒子のエネルギー分布 $Y(E)$	58
4.4	実験結果	59
4.4.1	TOF スペクトル	59
4.4.2	同位体 2 次イオンスペクトルの分離	61
4.4.3	イオン化確率	64
4.5	考察	66
4.5.1	イオン化確率の出射速度依存	66
4.5.2	$\text{Si}^+$ と $\text{Ge}^+$ のイオン化過程	71
4.5	まとめ	74
	参考文献	
第 5 章 結論		
5.1	本研究の総括	77
5.2	今後の課題と展望	78
付録		
第 A1 章 2 価イオン生成過程解明のためのオージェ電子・イオン同時計測法の開発		
A1.1	はじめに	80
A1.2	電子イオン同時計測の原理	81
A1.3	電子イオン同時計測装置の設計および製作	82
A1.4	試験結果	87
A1.5	まとめ	87
	参考文献	

第 A2 章 分子軌道計算	
A2.1 分子軌道法	93
A2.2 Gaussian Code と DV- <i>Xa</i> 法	94
A2.3 電子昇位軌道の推測	95
参考文献	
謝辞	98
業績一覧	99



# 第1章 序論

本章では、本研究の背景と関連したこれまでの研究成果について簡単にレビューし、課題を明らかにして本研究の目的を示す。

## 1.1 スパッタリングとその応用

スパッタリングとは、固体に入射した高エネルギー粒子によって固体を構成する原子が放出される現象である。図1-1にスパッタリング過程の概念を示す。図に示すように、中性粒子やイオンなどを試料表面に入射すると、入射粒子は固体内の標的原子と衝突して散乱され、標的原子は反跳される。このとき、標的原子が結晶格子によって形成されているポテンシャル障壁を越えるのに十分な運動エネルギーを得ることができれば、標的原子は格子点から弾き出される。十分高いエネルギーをもって弾き出された標的原子はさらに近くの標的原子と衝突を繰り返し、連鎖的な衝突が試料内部で起こる。これを衝突カスケードと呼ぶ。衝突カスケード内で表面に近い領域で衝突が生じると、標的原子が固体外へ弾き飛ばされ、真空中に放出される。スパッタ粒子は、中性粒子、イオンおよび分子や高分子クラスターなど様々な形で放出される。一般的に、スパッタ粒子の大部分は中性粒子であり、ごく一部のものがイオンとなって放出されることが知られている[1-1~3]。

スパッタ粒子のエネルギー分布  $Y(E)$ 、すなわち、入射粒子1個あたりエネルギー  $E$  で放出されるスパッタ粒子の数の一例として図1-2に多結晶 Au 試料に 15 keV の  $\text{Ar}^+$  イオンを照射した際にスパッタされる Au 原子のエネルギー分布を示す[1-4]。図に見られるように、スパッタ粒子のエネルギー分布  $Y(E)$  は、幅広いが、大部分は 1~5 eV 付近に分布しており、高エネルギー側では  $E^{-2}$  に比例した分布を持つ。多くの研究で全スパッタ粒子のエネルギー分布  $Y(E)$  として Sigmund-Thompson エネルギー分布[1-5,6]

$$Y(E) \propto \frac{E}{(E+U)^{3-2m}} \quad (1-1)$$

が認められている。ここで、 $U$  は昇華エネルギー、 $m$  は有効原子間ポテンシャル  $V(r) \propto r^{-1/m}$  を表すパラメータである[1-3,7~9]。この分布は、 $U/2(1-m)$  に極



大を持つ。これまでの多くの研究では、全スパッタ粒子のエネルギー分布として  $m = 0$  の条件が仮定されているが、これに批判的な意見もある[1-10~12]。一般的には、パラメータ  $m$  は標的要素や入射エネルギー、入射角などの条件によって異なることが知られている[1-13~15]。

スパッタリングは多くの分野で利用され、研究されている[1-2,4]。代表的な応用例として、スパッタ粒子を質量分析することで行う表面元素分析やスパッタ粒子を基板に蒸着する薄膜形成がある。また、高温プラズマに曝される核融合炉壁材料では、スパッタリングによる照射損傷やプラズマ中への不純物混入が起こるため、その対策としてスパッタリング過程の研究が重要である。

スパッタリングの応用の中でも、表面元素分析の手法の1つである2次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) では、スパッタされるイオン (2次イオン) を質量分析する。SIMSには次のような特徴がある[1-2]。

- ① 検出感度が 1 ppm 以下と非常に高い。
- ② ほぼすべての元素の分析が可能である。
- ③ 入射ビームを小さくすることで、微小領域の分析ができる。

このような特徴から、特に、半導体分野では、必要不可欠な分析手段となっている。

一般的にスパッタ収率  $Y_s$  (入射粒子1個あたりのスパッタ粒子の数) は、入射粒子、試料母体や表面の化学状態などによって大きく異なることが知られている[1-1~4]。さらに、2次イオン収率  $Y_i$  (入射粒子1個あたりの2次イオンの数) に関しては、スパッタ収率に加えてイオン化確率を考慮しなければならない。しかし、イオン化過程は非常に複雑な過程であり、その詳細はよくわかっていない。そこで、実用の SIMS では、酸素やセシウムなどのイオン化を促進する入射粒子を用い、参照試料との比較による相対評価が行われている[1-2,16]。一方、高精度な微量定量分析を行うためには、イオン化の詳細な素過程やそのイオン化確率を明らかにする必要がある。このため、2次イオンのイオン化確率や素過程の研究が広く行われている。次節に、これまで報告されている研究成果について簡潔にまとめる。

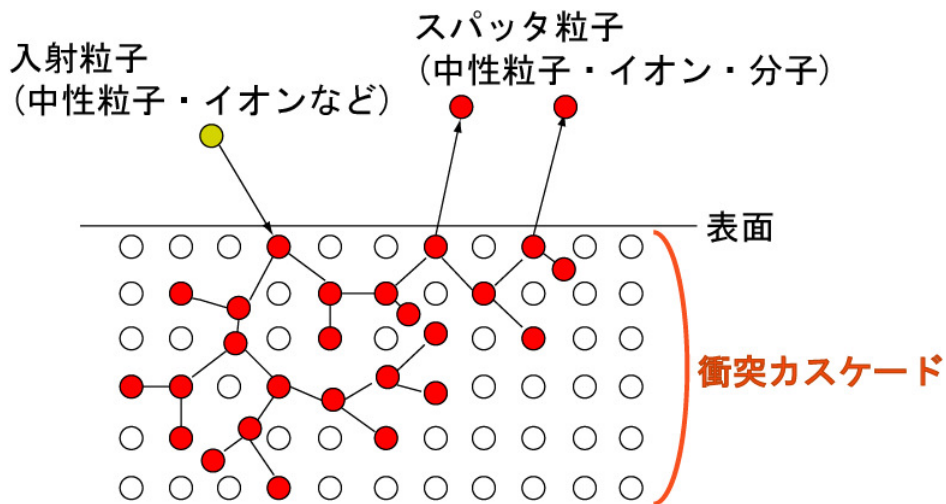


図 1-1 高エネルギー入射粒子によるスパッタリング過程.

中性粒子あるいはイオンなどの入射粒子（黄色の丸）が試料内部の標的原子（赤丸）と衝突し、連鎖的な衝突（衝突カスケード）を引き起こす。試料表面付近で弾き出された粒子がスパッタ粒子として真空中に放出される。スパッタ粒子は中性粒子、イオン、分子など様々な形で放出される。

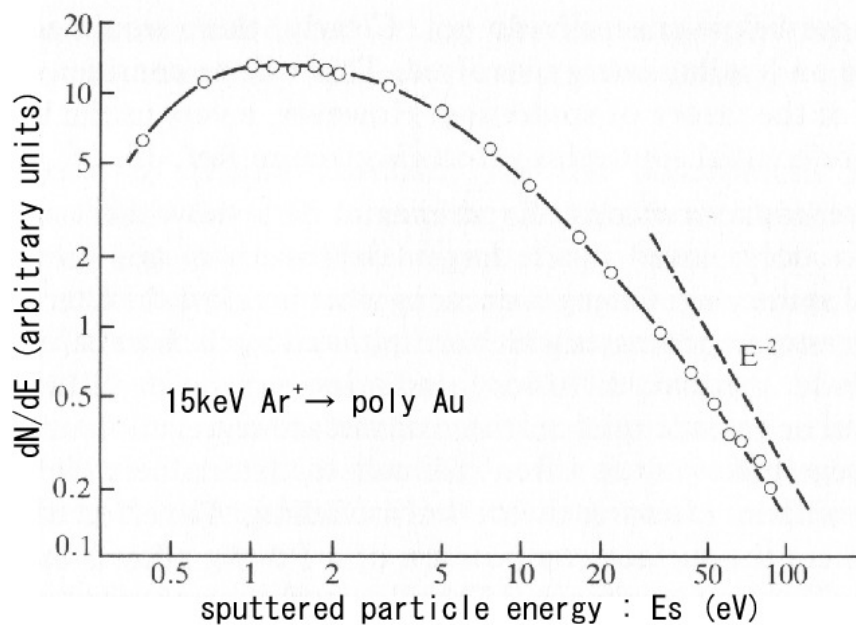


図 1-2 スパッタ粒子のエネルギー分布の例[1-4].

15 keV の  $Ar^+$  イオンによって多結晶 Au 試料からスパッタされた Au 原子のエネルギー  $E_s$  は、幅広く分布するが、大部分は 1~5 eV 付近に分布しており、高エネルギー側では  $E^{-2}$  に比例する。

## 1.2 スパッタ収率と2次イオン収率

### 1.2.1 スパッタ収率

前述のように、スパッタ収率  $Y_s$  は、入射粒子、試料母体や表面の化学状態などによって大きく異なることが知られている。以下にそれらについてこれまで報告された研究結果をまとめる。

#### (1) 標的の原子番号依存性[1-17]

図 1-3 に示すように、スパッタ収率  $Y_s$  には標的固体試料の原子番号  $Z$  による周期性があり、標的原子の電子配列において  $d$  殻が埋まるにつれてスパッタ収率が増加する。また、この周期性は、昇華エネルギー  $U$  の逆数の周期性とも一致しており、 $Y_s$  と試料原子の表面結合エネルギーとの間には、逆相関がある。

#### (2) 入射エネルギー依存性[1-18]

例として  $\text{Ar}^+$  を  $\text{Si}$  試料に入射させた場合を図 1-4 に示す。この図のように、入射エネルギー  $E_i$  が増加するにつれてスパッタリング収率  $Y_s$  は増加するが、あるエネルギーで最大となり、その後、減少する。この依存性は、次のように説明されている。入射エネルギー  $E_i$  が小さい領域では、入射エネルギー  $E_i$  が増大するにつれ、試料表面付近での弾性衝突によるエネルギー付与が増大し、衝突カスケード領域が大きくなるため、スパッタ粒子が増大する。しかし、入射エネルギー  $E_i$  が大きくなると、イオンビームの散乱断面積  $\sigma_s$  が小さくなり、入射イオンが試料内部へ深く侵入するようになる。このため、表面付近の衝突カスケード領域が小さくなってスパッタ粒子が減少する。

本実験で使用した  $\text{Si}$  への  $\text{Ar}$  照射の場合、 $\text{Ar}^+$  イオンのエネルギー  $E_i$  が 10~30 keV の間でスパッタ収率  $Y_s$  が最大となることが図 1-4 からわかる。

#### (3) 入射角依存性[1-19]

図 1-5 に  $\text{Si}$  に  $E_i = 1 \text{ keV}$  で  $\text{Ar}^+$  を入射させた際の  $\text{Si}$  のスパッタリング収率  $Y_s$  の入射角  $\theta$  依存性を示す。ここで、入射角  $\theta$  は、表面の法線から測る。入射角  $\theta$  が増加するにつれてスパッタ収率  $Y_s$  は、増大して最大値に達し、その後減少する。これは、図 1-6 に示すように、試料表面に垂直に入射するよりも斜めに入

射したほうが試料表面付近での衝突カスケード領域が大きくなり、スパッタ粒子が増加する一方、イオンビームが試料表面に平行に近く入射するようになると、表面で反射される入射イオンが増加してスパッタ粒子が減少するためと考えられる。

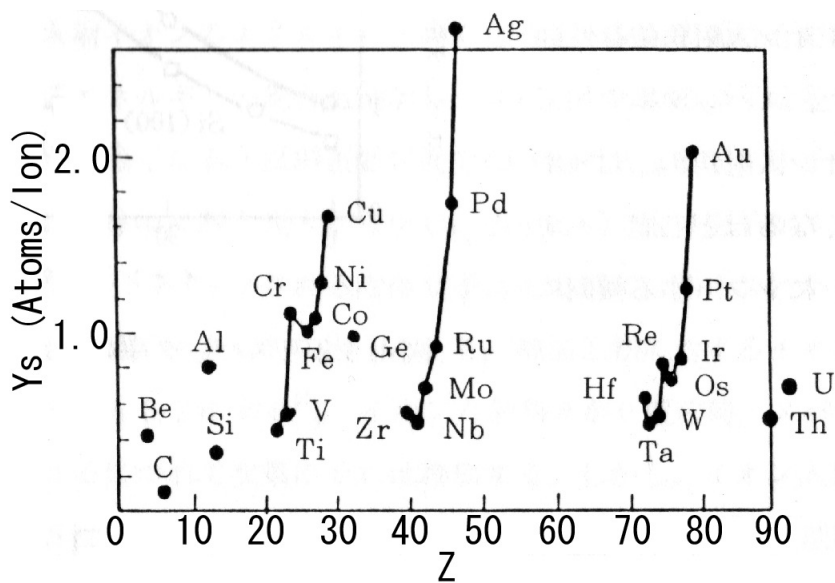


図 1-3 スパッタ収率  $Y_s$  の標的原子番号  $Z$  依存性[1-17].

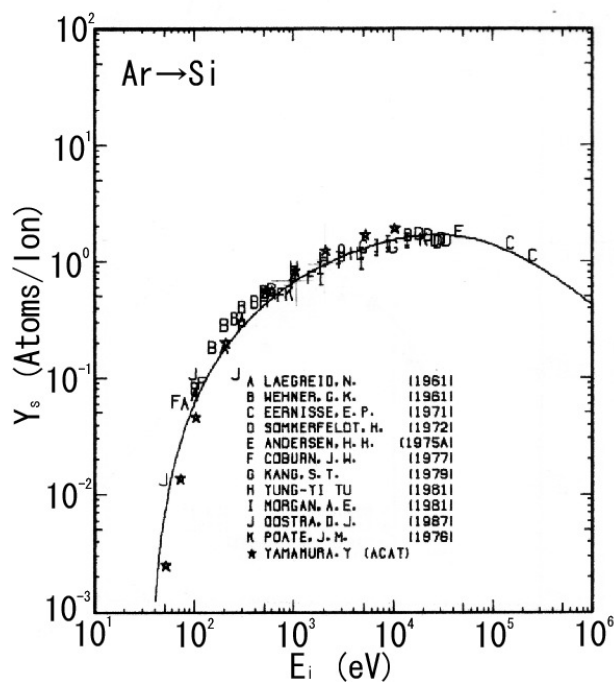


図 1-4  $\text{Ar}^+$ 照射時の Si スパッタ収率  $Y_s$  の入射エネルギー  $E_i$  依存性[1-18].

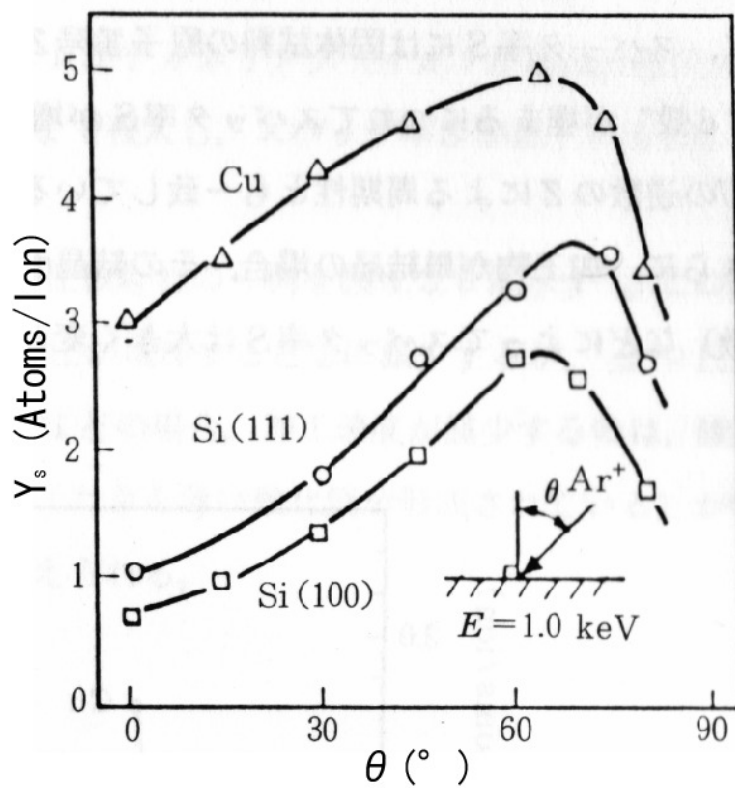


図 1-5 1 keV の  $Ar^+$  照射時の Si のスパッタ収率  $Y_s$  の入射角  $\theta$  依存性[1-19].

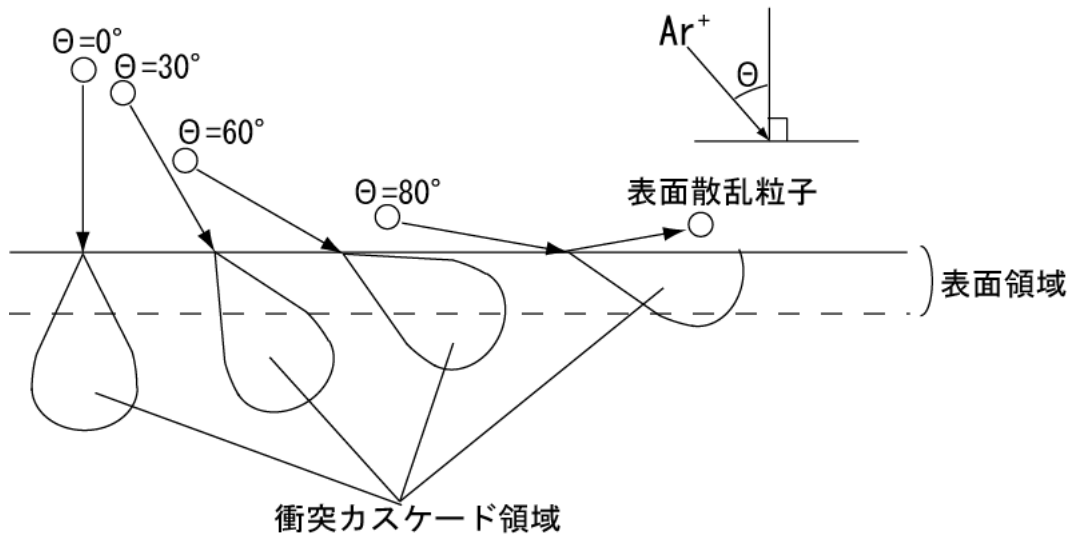


図 1-6 イオンの入射角  $\theta$  による衝突カスケード領域の変化.

## 1.2.2 2次イオン収率

2次イオン収率  $Y_2$  は、スパッタ収率  $Y_s$  とイオン化確率  $P^+$  との積として表すことができる。イオン化確率  $P^+$  は元素によって大きく異なることが知られている [1-1~3,4,16,20]。しかし、イオン化過程が複雑なために2次イオン収率  $Y_2$  の詳細は明らかになっていない。これまでに、イオン化ポテンシャル  $I$  などの原子を特徴付ける物理量に対する依存性が報告されている。

図1-7は、不純物として種々の元素を注入した Si 基板を 8 keV の  $O_2^+$  イオンでスパッタした際に放出される不純物元素の+1 価イオンのイオン化確率  $P^+$  (図では  $\beta(+)$ ) を各スパッタ原子のイオン化ポテンシャル  $I$  の関数としてプロットしたものである [1-2]。図のイオン化確率  $P^+$  は、アルカリ金属であるセシウムのイオン化確率が 1 になるように規格化されている。イオン化ポテンシャル  $I$  は、最外殻電子が原子から飛び出すのに必要なエネルギーであり、原子の最外殻電子軌道の束縛エネルギーに相当する。したがって、 $I$  が小さくなるにつれて最外殻電子が飛び出しやすくなり、陽イオン収率は増加すると考えられている。図1-7の低イオン化ポテンシャル側(アルカリ金属)や高イオン化ポテンシャル側(希ガス)を除くと、イオン化確率は  $I$  に対して指数関数的な曲線で表現できる。よって、実用の SIMS では、この較正曲線を用いた簡便な半定量分析が行われてきた。このイオン化ポテンシャル依存性は熱励起過程によって説明されている。(詳細は次節参照)

また、イオン化確率はスパッタ粒子の表面垂直方向への出射速度  $v_{\perp}$  に依存することが報告されている [1-2,21]。図1-8の×印は 40 keV の  $Ar^+$  を Al に照射した際に放出される  $Al^+$  収率の出射エネルギー依存性を示す [1-21]。横軸は出射エネルギーである。図に見られるように、2次イオンは図1-2で示したスパッタ粒子のエネルギー分布に似たエネルギー分布を持っている。また、図1-8中の実線は、イオン化確率を  $v_{\perp}$  の関数として表現した式を用いて計算した理論値である。図に見られるように、高出射エネルギー領域 ( $> 30$  eV) では  $v_{\perp}$  に依存する。この表面垂直方向への出射速度への依存性は共鳴電子移行過程によって説明されている。(詳細は次節参照)

スパッタ粒子の中には+1 価イオンだけでなく+2 価などの多価イオンも存在する。表1-1に 8 keV の  $Ar^+$  照射による Mg、Al および Si 基板から放出される+1 価イオンと+2 価イオンの収率を示す [1-22]。これからわかるように、+1 価イオ

ンに比べて+2 価イオンの収率は非常に小さい。したがって、SIMS で表面分析する場合は+1 価イオンに着目する。しかし、SIMS では一般的に  $m/q$  ( $m$  はスパッタ粒子の質量であり、 $q$  はその電荷である) による質量分析を行うため、+2 価イオンは質量数が半分の+1 価イオンのピークと重なってしまい、解析を困難にする。したがって、+1 価イオン生成過程のみならず、+2 価イオンの生成過程を明らかにすることが重要である。

表 1-1 8 keV Ar<sup>+</sup>照射時の+1 価イオン収率と+2 価イオン収率[1-22].

	Mg	Al	Si
+1 価イオン収率	$2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-4}$
+2 価イオン収率	$1.2 \times 10^{-4}$	$0.75 \times 10^{-4}$	$0.25 \times 10^{-4}$

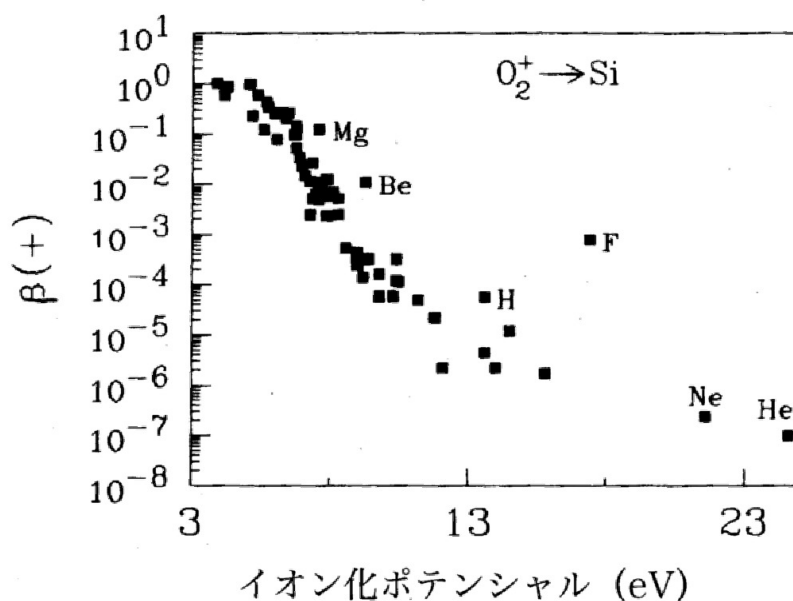


図 1-7 イオン化確率  $\beta(+)$  のイオン化ポテンシャル依存性 1[1-2].

縦軸は Si 中に注入された各種元素 2 次イオンのイオン化確率  $\beta(+)$  を、横軸は各種元素のイオン化ポテンシャルをそれぞれ示している。また、 $\beta(+)$  はアルカリ金属のセシウム Cs で 1 になるように規格化されている。

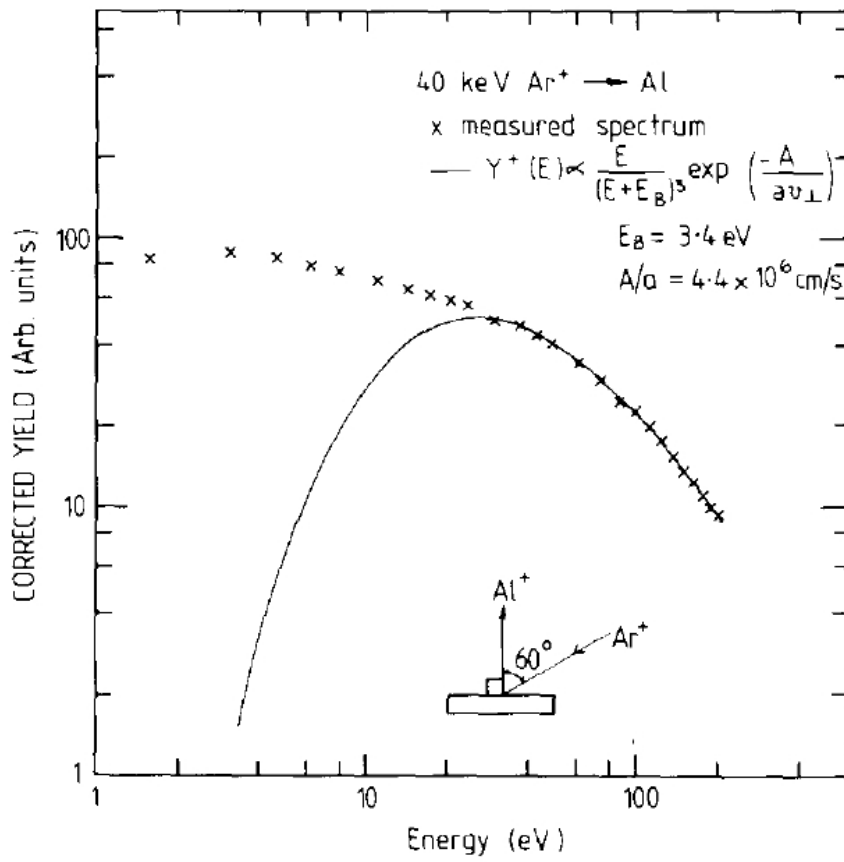


図1-8 40 keVのAr<sup>+</sup>照射時のAl<sup>+</sup>収率の出射エネルギー依存性[1-21].  
 縦軸はAl<sup>+</sup>収率を、横軸は2次イオンの出射エネルギーを示している。



### 1.3 スパッタリングにおける2次イオン生成過程

#### 1.3.1 熱励起過程

前節で述べた2次イオン収率のイオン化ポテンシャル $I$ への依存性は、熱励起によるイオン化モデルによって定性的に理解されている[1-2]。表面に入射粒子が衝突すると、入射粒子の持つエネルギーが固体内の電子に移動して局所的な電子励起が引き起こる。スパッタリングは fs オーダーの非常に短時間の現象であるため、表面を離脱する時にスパッタ原子は電子的に励起した表面と相互作用してイオン化される。励起された電子のエネルギー分布が Fermi-Dirac 統計に従うとすれば、イオン化確率  $P^+$  は、

$$P^+ \propto \exp\left(-\frac{I-\Phi}{k_B T_e}\right) \quad (1-2)$$

と記述される。ここで、 $\Phi$  は仕事関数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T_e$  は局所的な電子温度である。図 1-9 は、Si および GaAs に注入した各元素について、8 keV の  $O_2^+$  照射時に放出される+1 価イオンのイオン化確率を  $I$  の関数としてプロットしたものである。図中の実線は式(1-2)を表す。図に見られるように、式(1-2)は、5 eV <  $I$  < 10 eV の範囲でイオン化確率をよく記述している。

#### 1.3.2 共鳴電子移行過程

金属の場合、高エネルギー領域では、2次イオンの表面垂直方向への出射速度  $v_{\perp}$  に対するイオン化確率の依存性が試料表面とスパッタ原子間の共鳴電子移行によって定性的に理解されている[1-2]。これは、スパッタ粒子のエネルギー準位がエネルギーの等しい固体状態との間で電子を授受し、スパッタ粒子がイオン化あるいは中性化される過程である。この過程では、電子の移動速度がスパッタ粒子の速度よりも非常に大きいため、スパッタ粒子の初期荷電状態は無視できると考えられる。したがって、イオン化確率  $P^+$  は、電子移動の特性速度を  $v_0$  として次式で記述される。

$$P^+ \propto \exp\left(-\frac{v_0}{v_\perp}\right) \quad (1-3)$$

図 1-8 中の実線で示された理論イオン収率は、スパッタ粒子のエネルギー分布が Sigmund-Thompson 分布に従うという仮定の下、式(1-3)を用いて計算されている。図から、式(1-3)は高エネルギー領域の金属のイオン化確率を定性的に記述できることがわかる。

### 1.3.3 金属表面に対するイオン化確率

Klushin らは、上述の 2 つのイオン化過程（低エネルギー領域における熱励起過程と高エネルギー領域における共鳴電子移行過程）を考慮して金属表面に対する +1 価イオンのイオン化確率の出射速度依存性を統一的に記述している[1-5,23]。図 1-10 に Klushin らの想定したイオン化過程のモデルを図示した。図中の  $E_F$ 、 $E_{vac}$ 、 $\Phi$ 、 $I(z)$ 、および、 $\Delta(z)$  は、それぞれ試料金属のフェルミレベル、真空準位、仕事関数、表面から距離  $z$  にあるスパッタ原子のイオン化ポテンシャル、および、試料表面とスパッタ原子間の相互作用によるスパッタ原子の価電子準位の幅を示す。結晶中の格子点にある原子が弾き出されてスパッタ原子として表面から離れていく時、スパッタ原子の価電子準位のエネルギーは減少していく。スパッタ原子の価電子準位が  $E_F$  以下になった時、スパッタ原子と試料表面間で共鳴電子移行が起こる。この過程によるイオン化確率は前述のように  $v_\perp$  に依存し、高エネルギー領域で重要となる。また、低エネルギー領域では入射粒子による局所的な加熱によってスパッタ粒子の価電子がエネルギー障壁（有効イオン化エネルギー： $I-\Phi$ ）を乗り越え、金属へ移動してイオン化する。図 1-11 は  $Ta^+$ 、 $Nb^+$  および  $Cu^+$  のイオン化確率の実験値に Klushin の理論式を当てはめた結果である[1-23]。図からわかるように、金属において Klushin らの理論式はイオン化確率の速度依存性を定量的に良く記述できている。なお、Klushin らの理論式については、第 4 章において詳しく説明する。

### 1.3.4 ボンドブレイキング過程

半導体やイオン結晶などのバンドギャップがある物質については、上述のような定量的な理論はまだない。これらの物質のイオン化モデルとしては、ボンドブレイキング過程が広く受け入れられている[1-1,24]。この過程は始め、イオン性結晶のスパッタリングにおけるイオン生成を説明するために考えられた。例えば、NaCl のスパッタリングでは、結晶中でイオン状態にある  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  がスパッタリングによって弾き出される時、そのままの電荷状態で飛び出すため、イオンが生成される。つまり、このモデルは、結晶中では各原子間で電荷の偏りがあるため、原子が瞬間的に弾き出されると結晶中での電荷状態のまま飛び出すので、イオンが生成されるというものである。本研究で着目した Si および Ge のような共有結合性半導体の場合、共有結合した原子間で電荷の偏りはないが、結合原子間で電子を共有しているため、瞬間的に半導体を構成して原子がはじき出されると 50%の確率でイオンとしてはじき出される。

この過程は、2原子分子の原子核の運動に対するポテンシャルエネルギー曲線を考えるとわかり易い。図 1-12 は、原子 M と O から成る分子の核間距離  $R_{M-O}$  に対して、電子状態の異なる原子（あるいはイオン）M と O のポテンシャルエネルギーを定性的に表したものである[1-24]。ここで、電子系が基底状態にある中性原子を  $M^0$  と  $O^0$  で示し、 $M^*$  で電子系が励起状態にある原子 M を表し、平衡核間距離にある MO 分子は、 $M^+$  と  $O^-$  によるイオン性結合をしているとする。したがって、ある核間距離で  $M^+ + O^-$  に対するポテンシャルエネルギー曲線と  $M^0 + O^0$  に対するポテンシャルエネルギー曲線が交差する。この交差点付近の破線は、この分子の電子系と原子核系が断熱的に運動するとした（断熱近似）ときのポテンシャルエネルギー曲線である。平衡核間距離にある分子の一方の構成原子に大きな運動エネルギーが与えられ、核間距離が大きくなると、この分子の電子系と原子核系が断熱的に変化する場合には、破線に沿ってポテンシャルエネルギーが変化し、 $M^+$  と  $O^-$  のイオンの状態で結合していた分子が中性原子の  $M^0$  と  $O^0$  に解離する。しかし、M と O が離れる速度が速く、断熱近似が破れる場合には、一部が確率的にエネルギーの高い電子系の状態を保ったまま、 $M^+$  や  $O^-$  などのイオンが生成される。

### 1.3.5 +2 価イオン生成過程

これまで、+1 価イオンのイオン化過程について述べてきたが、+2 価イオンについては、+1 価イオンとは異なる生成過程が提案されている[1-25]。この過程は、つぎのようなものである。

入射原子が標的原子と衝突するとき、核間距離  $R$  が小さくなると互いの原子の電子軌道が重なり、準分子を形成する。keV 領域のエネルギーを持つ粒子の原子核の速度は電子の速度よりも十分に遅いため、原子核が動いても電子状態が変化しないとみなそう。つまり、原子核とそのまわりの電子系との間でエネルギーのやり取りがなく、電子状態が断熱的に変化するとする（断熱近似）。このとき、核間距離  $R$  を固定して考え、2 原子準分子の電子系に対する波動方程式

$$[H_a + H_b + V_e(r; R)]\phi_e(r; R) = E_e(R)\phi_e(r; R) \quad (1-4)$$

を解いて電子のエネルギー固有値  $E_e$  を  $R$  の関数として求める。ここで、電子系の座標をまとめて  $r$  と表し、 $\phi_e(r; R)$  は核間距離  $R$  における準分子の分子軌道の波動関数であり、 $H_a$  および  $H_b$  は原子 a と b の相互作用のない電子系についてのハミルトニアン

$$H_a = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a e^2}{R_a - r_i} \right) \text{ および } H_b = \sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_b e^2}{R_b - r_j} \right) \quad (1-5)$$

で、 $V_e(r; R)$  は準分子の核間のクーロン相互作用を除いた全ての原子核および電子のクーロン相互作用

$$V_e(r; R) = \sum_j \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a e^2}{R_a - r_j} \right) + \sum_i \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_b e^2}{R_b - r_i} \right) + \sum_{i>j} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_i - r_j} \right) \quad (1-6)$$

である。また、式中の添え字の付いた  $r$ 、 $R$  および  $Z$  は、それぞれ電子の座標、

原子の座標および原子番号を表し、添え字  $i$  と  $j$  は、それぞれ原子  $a$  と  $b$  の電子を区別する。

このような準分子の分子軌道エネルギーと核間距離  $R$  との関係を示した例として、Ar-Ar 衝突におけるエネルギー相関図を図 1-13 に示す[1-26]。これは、 $R = 0$  では Ar-Ar 準分子が Kr と同等の融合原子となることを考慮し、十分大きな核間距離にある Ar の原子準位と融合原子である Kr の原子準位との関係を半定性的に示したものである。 $R$  が有限な位置でいくつかの分子軌道のエネルギーが交差（縮退）することがわかる。たとえば、Ar  $2p$  内殻準位から形成された  $4f\sigma$  分子軌道は、核間距離が小さくなると、急激にエネルギーが高くなり、Ar 原子では電子が占有していない原子準位から成る  $4s\sigma$  などの分子軌道と交差する。断熱近似では分子軌道の交差が起これば、電子状態間の遷移が起きないが、入射粒子はエネルギーを持って移動しており、断熱近似が破れて非占有原子軌道から成る分子軌道へ電子遷移が起こる。この電子遷移を電子昇位(electron promotion)と呼ぶ。その後、再び核間距離が大きくなると、高エネルギーの励起非占有準位に電子が存在し、内殻正孔が生じた励起原子が生成されることになる。衝突カスケード中の衝突においても衝突エネルギーが十分に大きければ電子昇位が起こる。さらに電子が遷移した先のエネルギー準位が真空準位より上にあれば、電子は自動電離過程により原子の外に放出され、内殻正孔を持つ+1価イオンが生成される。この時、外部から中性化過程が起きなければ、オージェ過程により+2価イオンが生成され得る。

このモデルは、例えば  $\text{Si}^{2+}$  収率と Si LMM オージェ電子収率の入射エネルギー依存性や入射粒子種依存性が同じであると報告されており[1-25]、広く受け入れられている。しかし、オージェ電子と2価イオンとの直接的な相関、つまり、これらが同時に生成している実験的証拠や、2価イオン生成に関連するオージェ電子遷移の実験的な同定など、2価イオン生成過程の詳細は明らかでない。

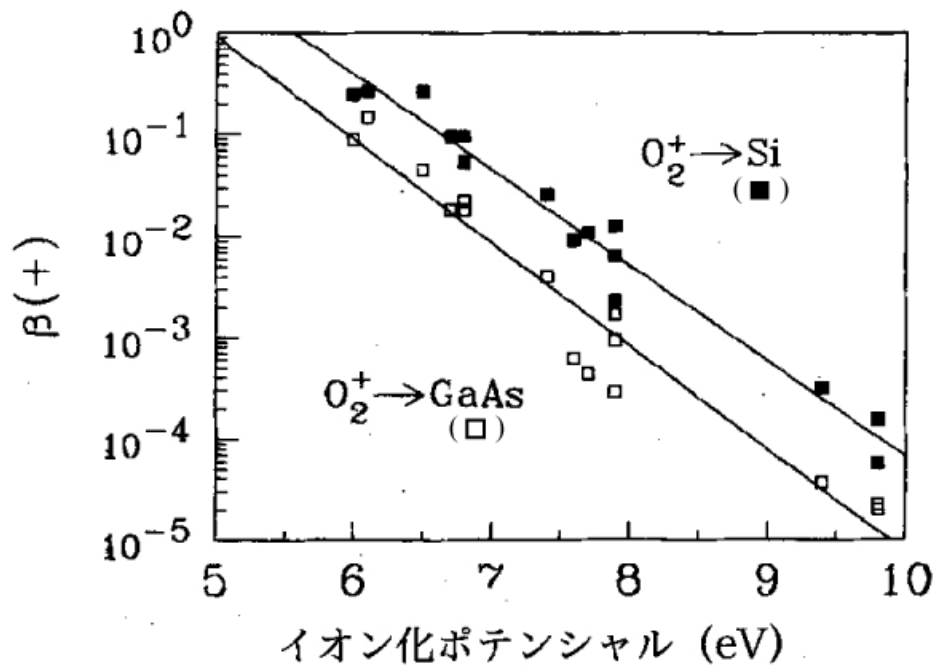


図 1-9 イオン化確率  $\beta(+)$  のイオン化ポテンシャル依存性 2[1-2].

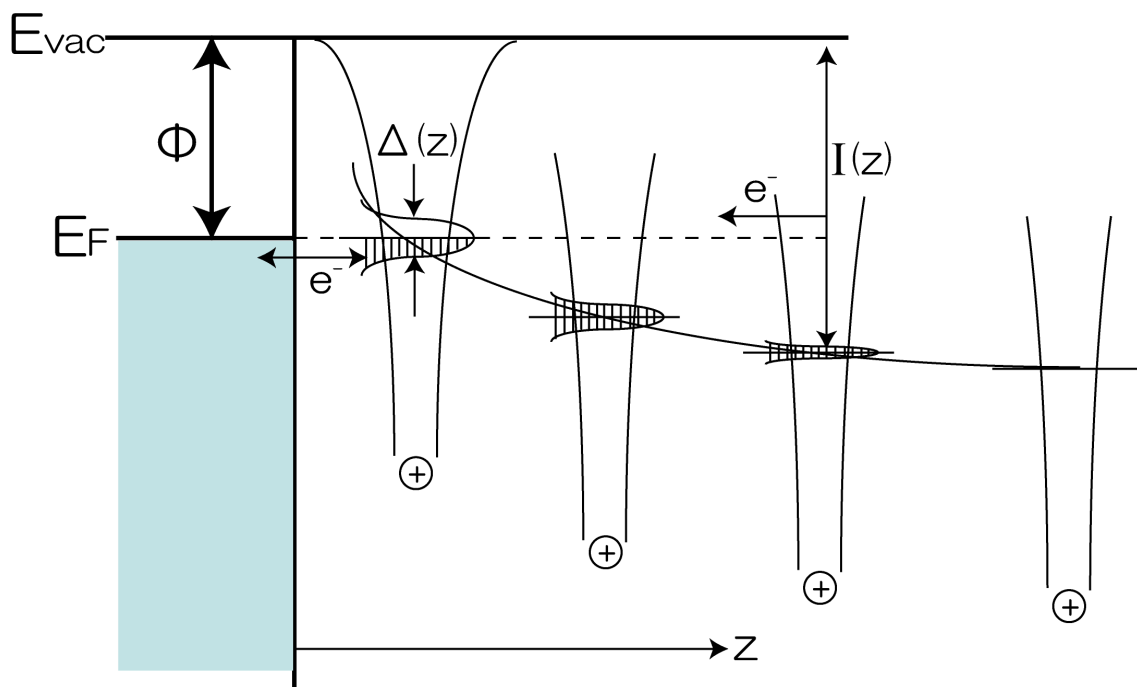


図 1-10 Klushin らの想定したイオン化過程のモデル.

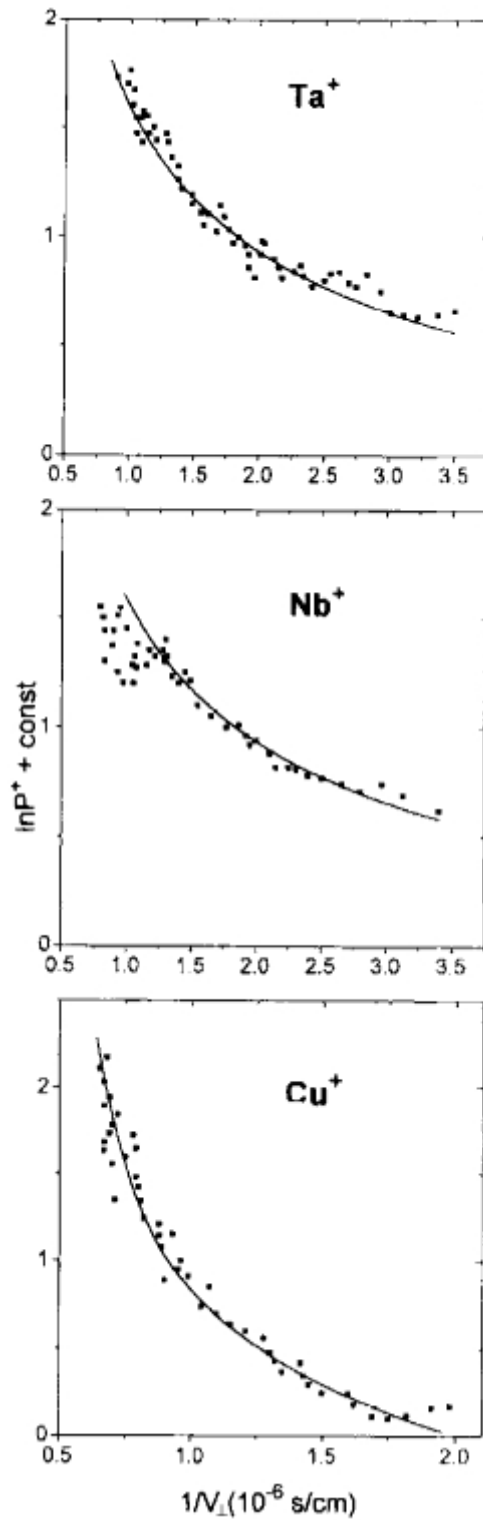


図 1-11 金属の+1 価イオン化確率と Klushin の理論式の比較[1-23].  
 黒丸は多結晶 Ta、Nb および Cu に 2 keV の Ar<sup>+</sup> を照射した際に放出される+1 価イオンのイオン化確率を、実線は Klushin の理論式をそれぞれ示している。

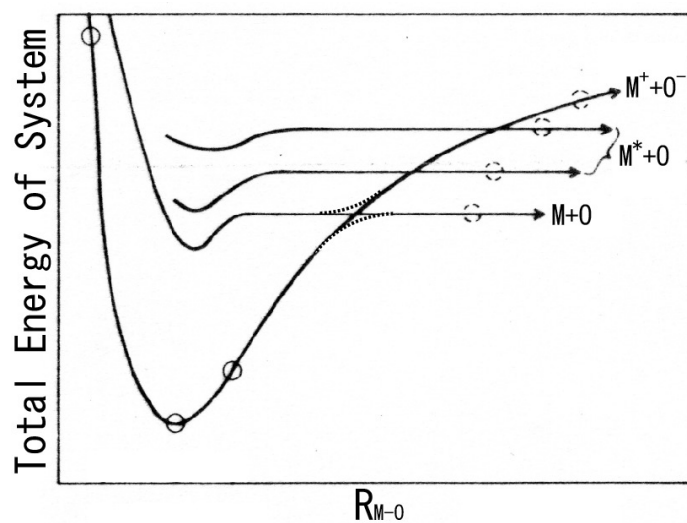


図 1-12 2 原子分子 MO の核間距離  $R_{M-O}$  に対する原子核のポテンシャルエネルギー [1-24].

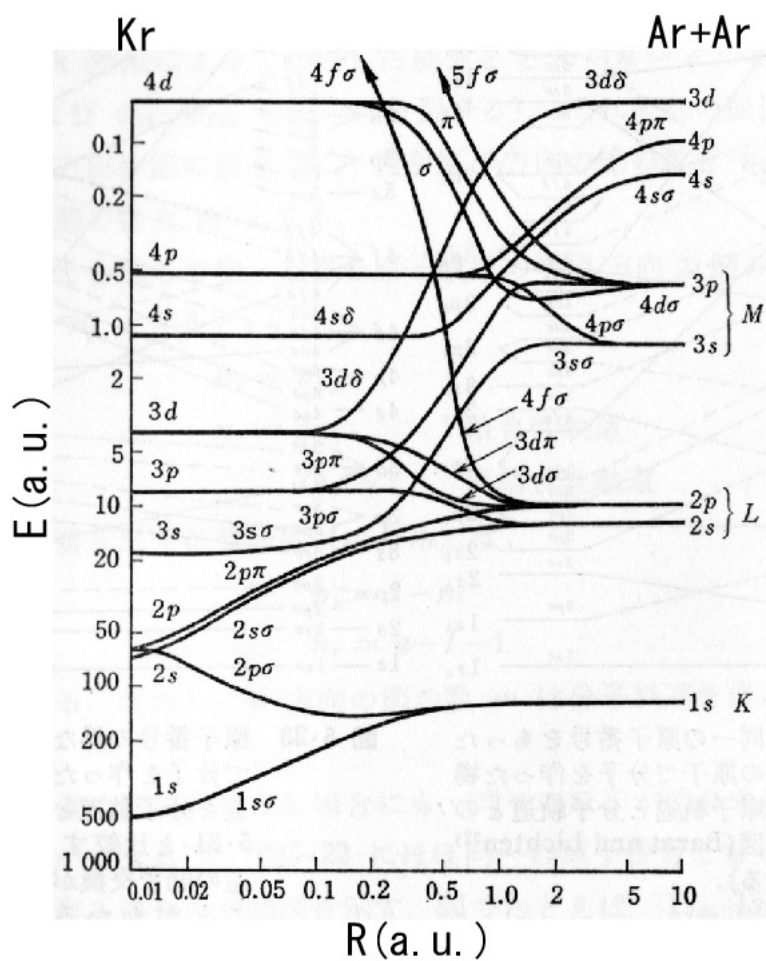


図 1-13 Ar-Ar 衝突における Ar-Ar 準分子のエネルギー相関図[1-25].  
単位(a. u.)は原子単位である。



## 1.4 本論文の目的と構成

これまで述べてきたように、スパッタリング現象は、ナノテクノロジーの発展に伴って表面分析や薄膜形成などの多くの分野で利用されている。また、将来のエネルギー源として開発中の核融合炉では、高いエネルギーを持った中性子や高温プラズマに曝される炉壁材料からのスパッタ現象は臨界条件の維持に重大な問題をもたらす。しかし、スパッタリング現象の詳細はよくわかっていない。

1.3 節で述べたように、金属表面からスパッタされた+1 価イオンの生成過程については有力な統一的理論が存在しているが、半導体について金属のような統一的な研究はまだない。現在、半導体イオンの定量分析には参照試料との比較や 1.2 節および 1.3 節で述べた較正曲線による相対評価が行われているが、元素の定量評価法の確立には、スパッタにおけるイオン化および中性化の過程を解明することが重要である。

また、最近の報告で、従来の常識とは異なり、清浄な Si 表面ほど+1 価イオンと同程度の+2 価イオンが発生することが報告された[1-27]。1.3 節で述べたように、+2 価イオン生成には広く受け入れられたモデルが存在するが、このモデルの+2 価イオン収率への寄与の大きさや詳細な素過程については未だ明らかになっていない。

そこで本研究では、半導体表面からスパッタされる 2 次イオンのイオン化確率およびイオン化過程の詳細を明らかにすることを目的とする。その第 1 歩として、単元素半導体の Si および Ge 清浄表面からスパッタされる 2 次イオンについて飛行時間測定法を用いて速度分布やイオン化確率を調べた。1.3 節で述べたように、半導体に対しても 2 次イオン収率のイオン化エネルギー依存性が成り立ち、金属同様、熱励起過程によるイオン化過程が存在すると考えられる。しかし、金属とは異なり、半導体にはバンドギャップが存在するため、金属の場合に提案された共鳴電子移行過程が生じるかどうか明らかでない。このため、得られたイオン化確率の出射速度分布を詳細に検討し、半導体に対する 2 次イオン生成に熱励起過程と共鳴電子移行過程があることを示す。また、上述の報告[1-27]から、表面清浄化の程度によって+1 価イオン収率と+2 価イオン収率に差があることが考えられるため、表面清浄度に対する+1 価イオン収率と+2 価イオン収率の依存性を調べることで、それらのイオン化過程の違いについて明ら

かにする。

本論文は以下のように構成されている。

第1章では、研究背景とスパッタリング現象についてこれまで報告されている研究結果をまとめ、研究課題と本論文の目的について述べた。第2章では、飛行時間測定法を用いて2次イオンの質量とエネルギー分布を分析するため本研究で使用した2次イオン質量分析装置の原理と特徴について説明する。第3章では、Si(111)表面およびGe(111)表面の清浄化過程でわずかに残留する酸素が+1価と+2価のSiおよびGeイオン収率に及ぼす効果を調べ、+1価と+2価のイオン生成過程とその違いについて明らかにする。第4章では、半導体SiおよびGe清浄表面からスパッタされる+1価イオンの生成過程について、それらのイオン化確率の出射速度依存性から得た結果をまとめる。測定されたイオン化確率の出射速度依存性を金属表面におけるイオン化過程に対するKlushinらの提案と比較し、半導体表面における+1価イオン生成過程を明らかにする。第5章では本論文を総括し、今後の課題について述べる。また、2価イオン生成過程の詳細を明らかにするため、オージェ電子・イオン同時測定法を提案した。付録として、このためのオージェ電子・イオン同時計測装置の設計、作製および性能評価についてまとめ、2価イオン生成過程を検討するため本研究で用いた分子軌道計算の詳細についてまとめた。

## 参考文献

- [1-1] J. C. Vickerman, A. Brown, and N. M. Reed (Eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [1-2] D.ブリックス, M.P.シーア編, *表面分析:SIMS* (アグネ承風社, 東京, 2003).
- [1-3] R. Behrisch and W. Eckstein (Eds), *Sputtering by Particle Bombardment* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- [1-4] イオンビーム応用技術編集委員会, *イオンビーム技術の開発* (CMC, 東京, 1989).
- [1-5] D. V. Klushin, M. Yu. Gusev, S. A. Lysenko, and I. F. Urazgil'din, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 7062.
- [1-6] Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, A. Villegas, G. Ramirez, and R. Asomoza, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 877.
- [1-7] M. W. Thompson, *Phil. Mag.* **18** (1968) 377.
- [1-8] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184** (1969) 383.
- [1-9] P. Sigmund, in *Inelastic Ion-Surface Collision*, edited by N. Tolc, *et al.*, (Academic press, New York, 1977), p. 121.
- [1-10] P. Mazarov, A. V. Samartsev, and A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6452.
- [1-11] A. Wucher and H. Oechsner, *Surf. Sci.* **199** (1988) 567.
- [1-12] K. Wittmaack, *Surf. Sci.* **429** (1999) 84.
- [1-13] J. Dembowski, H. Oechsner, and Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Meth. B* **18** (1987) 464.
- [1-14] Y. Yamamura, T. Takiguchi, and M. Ishida, *Rad. Eff. Def. Sol.* **118** (1991) 237.
- [1-15] 藤本文範, 小牧研一郎 共編, *イオンビーム工学* (内田老鶴圃, 東京, 1995).
- [1-16] 日本表面科学会編, *二次イオン質量分析法* (丸善株式会社, 東京, 1999).
- [1-17] G. Carter and J. S. C. Carter, *Ion Bombardment of Solid* (Heineman Educational Books Ltd., London 1968).
- [1-18] Y. Yamamura, H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **62** (1996) 149-253.
- [1-19] S. Hosaka, I. Kanomata, and S. Hashimoto, *Shinku* **18** (1975) 384.

- [1–20] P. Hucks, G. Stocklin, E. Vietzke and K. Vogelbruch, *J. Nucl. Mater.* **76/77** (1978) 136.
- [1–21] R. F. Garrett, R. J. Macdonald, and D. J. O’connor, *Nucl. Instrum. Methods Phys.* **218** (1983) 333.
- [1–22] G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.* **90** (1979) 495.
- [1–23] D.V. Klushin, M. Yu. Gusev and I.F. Urazgil’din, *Nucl. Instrum. Meth.* **B100** (1995) 316.
- [1–24] P. Williams, *Surf. Sci.* **90** (1979) 588.
- [1–25] K. Wittmaack, *Nucl.Instr.and.Methods* **170** (1980) 565.
- [1–26] 伊藤憲昭, *放射線物性 I* (森北出版, 東京, 1981).
- [1–27] N. Shinde, K. Morita, S.D. Dhole, and D. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Meth. B* **182** (2001) 135.

## 第2章 測定原理と装置

本章では、本研究に用いた半導体試料とその表面処理、ならびに、スパッタイオン種の測定方法の原理と測定装置について述べる。

### 2.1 半導体試料とその表面処理

半導体試料として n 型 Si(111)および Ge(111)単結晶ウェハーを用い、これから大きさ約  $25 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$  に切り出して使用した。Si 試料の添加不純物は不明であるが、Ge 試料では Sb である。また、Si および Ge 試料の比抵抗はそれぞれ  $3 \Omega\text{cm}$  および  $20 \Omega\text{cm}$  である。

これらのウェハー表面は酸化物層や炭素などの不純物に覆われているため、真空装置中 ( $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  以下) で通電加熱と  $11 \text{ keV}$  の  $\text{Ar}^+$  を入射角  $45^\circ$ 、試料電流  $\sim 1.6 \text{ nA/mm}^2$  で 30 分間の表面スパッタリングを繰り返し行うことで表面清浄化を行った(図 2-1)。さらに計測開始直前に短時間(約 1 分間)だけ高温で通電加熱することにより表面を再構成させた。試料温度は放射温度計で測定した。Si および Ge の表面清浄化のための通電加熱温度は、それぞれ約  $1010^\circ\text{C}$  および約  $300^\circ\text{C}$  であり、表面再構成のための短時間加熱温度は、それぞれ約  $1200^\circ\text{C}$  および約  $800^\circ\text{C}$  である。

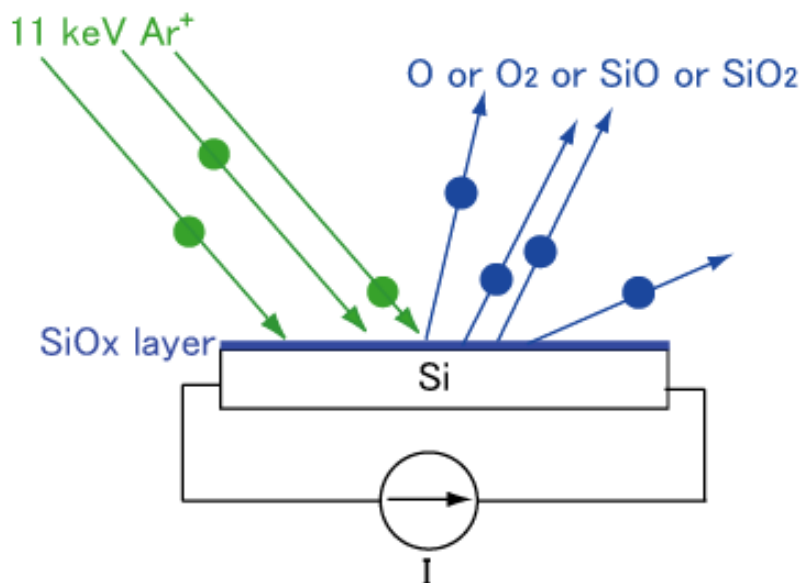


図 2-1 通電加熱と  $\text{Ar}^+$  スパッタリングによる表面清浄化の概念図。

## 2.2 飛行時間測定法による2次イオン測定

2次イオン種の分離を行うため、飛行時間(Time-of-Flight : TOF)測定法を用いた。TOF 測定 の原理を図 2-2 に示す。本 TOF 法では  $\text{Ar}^0$  パルスビームを照射した際に放出される 2 次イオンを試料とフライトチューブ間の電位差  $V_{\text{sample}}$  によって加減速させる。同じ電位差でも 2 次イオン種の電荷と質量により加速後の最終速度が異なるため、それぞれのイオン種が検出器のマイクロチャンネルプレート(MCP)に到達する時間(飛行時間  $t_0$ )が異なってくる。したがって、飛行時間に対してイオン数を観測することでイオン種を分離したスペクトルが得られる。すなわち、2 次イオンのエネルギーは大部分が数 eV 程度である[2-1~3]ので、初期エネルギーが 0 eV の直進するイオンの飛行時間  $t_0$  から、イオン種を同定できる。

飛行時間  $t_0$  は以下のように評価できる。

フライトチューブに対する試料バイアス  $V_{\text{sample}}$  によってイオンが獲得するエネルギー  $E$  は下記のようにイオン種の電荷  $q$  に比例する。

$$E = qV_{\text{sample}} \quad (2-1)$$

本研究では、主として正イオンを研究対象とするため、正イオンを加速するように電圧を印加する。原則として、負イオンは、減速されるか、試料から放出されず、検出されない。

まず初めに試料とフライトチューブ間の飛行時間  $t_0^A$  を求める。この区間では試料バイアス  $V_{\text{sample}}$  によりイオンは加速される。イオンの質量を  $m$ 、試料からの距離を  $x$ 、試料とフライトチューブ間の距離を  $s$  とすると、運動エネルギー 0 eV で放出されたイオンの運動方程式は次式で与えられる。

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{qV_{\text{sample}}}{s} \quad (2-2)$$

ここで、試料バイアスによる電場は一様であると仮定した。この運動方程式から  $t_0^A$  が

$$t_0^A = s \sqrt{\frac{2m}{qV_{sample}}} \quad (2-3)$$

と得られる。

次に、フライトチューブ先端から銅メッシュまでの区間について考える。この区間では理想的には電界がないので、イオンは等速運動する。運動エネルギー  $0 \text{ eV}$  で放出されたイオンの加速後の最終速度  $v$  は相対論を考慮するほどには速くないので、

$$qV_{sample} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-4)$$

から

$$v = \sqrt{\frac{2qV_{sample}}{m}} \quad (2-5)$$

となる。このフライトチューブ先端から銅メッシュまでの長さを  $L$  とすれば、この区間の飛行時間  $t_0^F$  は、

$$t_0^F = \frac{L}{v} \quad (2-6)$$

であるので、(2-5)式と(2-6)式から

$$t_0^F = L \sqrt{\frac{m}{2qV_{sample}}} \quad (2-7)$$

となる。

最後に、銅メッシュから MCP までの区間について考える。イオンを検出するため、銅メッシュと MCP の間で MCP バイアス  $V_{MCP}$  によって更に加速される。

ここで銅メッシュと MCP の間の距離を  $d$  とする。この区間の飛行時間  $t_0^D$  は  $t_0^A$  と同様に運動方程式を解くことによって得られる。イオンが銅メッシュを通過する時に式(2-5)の初期速度  $v$  を持っていることに注意して運動方程式を解くと、 $t_0^D$  は次のように与えられる。

$$t_0^D = \frac{\sqrt{2}d}{\sqrt{V_{MCP} + V_{sample}} + \sqrt{V_{sample}}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2-8)$$

したがって、式(2-3)、式(2-7)および式(2-8)から全飛行時間  $t_0$  は、

$$t_0 = t_0^A + t_0^F + t_0^D \quad (2-9)$$

となり、(2-9)式から飛行時間  $t_0$  が求められる。本研究で用いた飛行時間測定装置のパラメータの具体的な値、運動エネルギー  $0 \text{ eV}$  で放出された  $^{28}\text{Si}^+$  が上記の測定装置の各区間にかかる飛行時間および本研究で注目するイオン種の計算から求められた飛行時間  $t_0$  をそれぞれ表 2-1、表 2-2 および表 2-3 に示す。



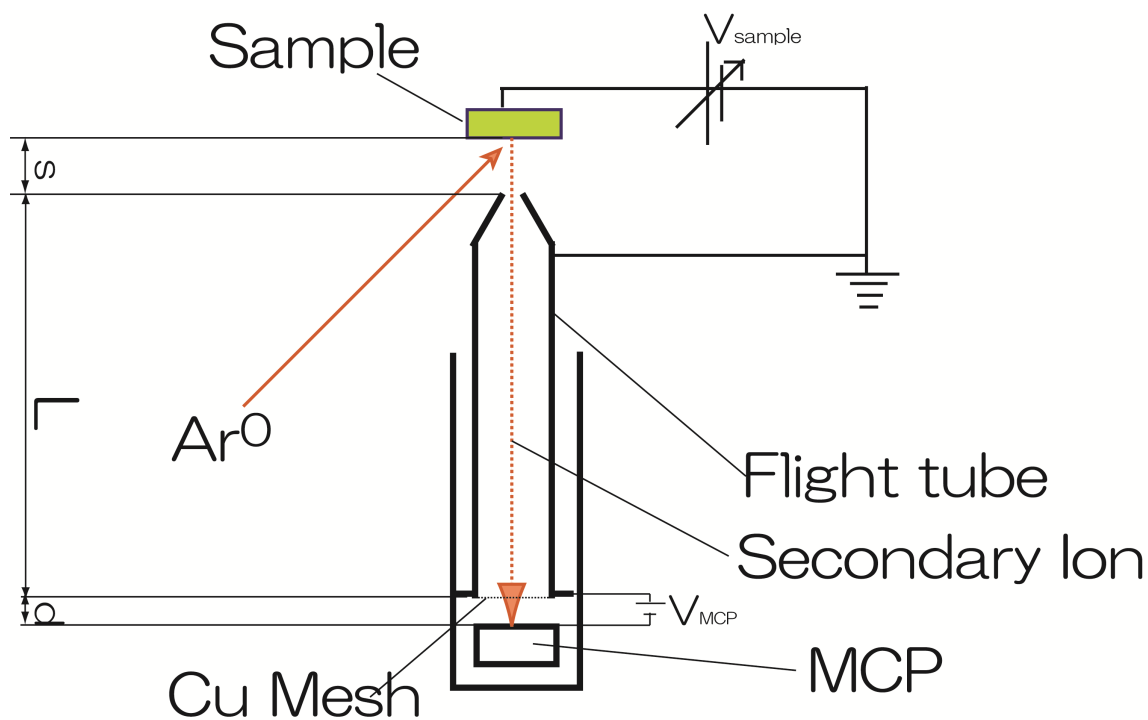


図 2-2 飛行時間測定装置の原理.

試料はフライトチューブに対してバイアス電圧  $V_{\text{sample}}$  が印加されており、試料から放出された 2 次イオン種はフライトチューブまで加速される。フライトチューブ内は、入口から出口の銅メッシュまでの間、電界がなく、フライトチューブ内に入ったイオンはフライトチューブ内を等速度で飛行する。銅メッシュとイオン検出器であるマクロチャネルプレート(MCP)間にはイオンを検出するために加速電圧  $V_{\text{MCP}}$  が印加されている。試料から MCP までの飛行時間から質量と電荷量の比を求めることができる。

表 2-1 2次イオン測定装置のパラメータ

$L$ (mm)	825	$e$ (C)	$1.602 \times 10^{-19}$
$s$ (mm)	5	$V_{\text{MCP}}$ (V)	-1600
$d$ (mm)	50	$V_{\text{sample}}$ (V)	+1000 <sup>注</sup>

注) 第3章のGeについてのみ+225 Vで行った。

表 2-2 運動エネルギー0 eVで放出された $^{28}\text{Si}^+$ の検出器各部における飛行時間

$t_0^A$ ( $\mu\text{s}$ )	$t_0^F$ ( $\mu\text{s}$ )	$t_0^D$ ( $\mu\text{s}$ )
0.12	9.94	0.46

表 2-3 式(2-8)から求めた各イオンの飛行時間の例

Ion	$q$	$m$ (kg)	$t_0$ ( $\mu\text{s}$ )
$^{28}\text{Si}^+$	+1	$4.65 \times 10^{-26}$	10.52
$^{28}\text{Si}^{2+}$	+2	$4.65 \times 10^{-26}$	7.44
$^{28}\text{SiO}^+$	+1	$7.32 \times 10^{-26}$	13.20
$^{74}\text{Ge}^+$	+1	$1.23 \times 10^{-25}$	17.11
$^{74}\text{Ge}^{2+}$	+2	$1.23 \times 10^{-25}$	12.10

## 2.3 実験装置

本研究では入射粒子として、SIMS で一般的に用いられるイオンではなく中性粒子を用いている。これは、後述するように、2 次イオン質量分析のために試料に印加している電圧によって、入射ビームの軌道が影響を受けないようにするためである。本研究で使用する 11 keV と比較的高い入射エネルギーでは、イオン照射と中性粒子照射に差はほとんどないと考えられる。

実験装置の概略を図 2-3 に示す。実験装置は入射ビームの生成と輸送を行うビームライン、試料を配置して 2 次イオン計測と試料表面清浄化を行うメインチャンバーと信号を計測する測定系から成る。それらについて以下に詳しく記述する。

### 2.3.1 ビームライン

ビームラインでは本研究で使用した中性 Ar パルスビームの生成とメインチャンバーへの輸送を行う。イオン源(Ion Source)で生成された  $\text{Ar}^+$  イオンビームは、引き出し電極によって 11 keV まで加速され、Einzel Lenz によって集束された後、Beam Chopper 部にある平行平板に +200 V のパルス電圧を印加することでパルス幅 85 ns のパルス  $\text{Ar}^+$  ビームになる。その後、偏向電磁石(Magnet)により質量分析され、中性粒子と不純物イオンが取り除かれる。次に、作動排気された Ar ガスフロー部分(Neutralizer)で共鳴中性化後、+200 V の電圧を印加した Ion Beam Deflector の平行偏向板によりイオンを取り除いてパルス中性 Ar ビームとする。これをメインチャンバーに導入し、入射角  $45^\circ$  で試料表面に照射する。試料位置での Ar ビームサイズは約  $25 \text{ mm}^2$  である。ここで、Neutralizer の真空度は約  $1.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  であり、長さは 10 cm である。この距離を進む 11 keV の Ar のエネルギー損失は約 0.4 % (47eV) と非常に小さい。

本研究では、イオン源に旧 Common Wealth(現 Veeco)社製の 8cm Ion Source を使い、パルスビーム形成のための Chopping Controller に Behlke 社製の HTS-21-03-GSM を使用した。

### 2.3.2 メインチャンバー

メインチャンバーには、2次イオンの飛行時間測定に用いるフライトチューブと試料表面の評価に用いる低速電子回折・オージェ電子分光光学系 (LEED-AUGER OPTICS. : ULVAC-PHI 社製) が取り付けられている。メインチャンバーの基底到達真空度は約  $7 \times 10^{-9}$  Pa であり、2次イオン測定中の真空度は約  $6 \times 10^{-8}$  Pa である。

本研究では線形フライトチューブを用いた。一般に SIMS で使用される反射型フライトチューブや静電型分析器と比べて線形フライトチューブは質量分解能を向上させることが困難であるというデメリットがあるが、2次イオンのエネルギー分布を測定しやすいという利点がある。試料表面から放出された2次イオンは、試料に印加されたバイアス電圧  $V_{\text{sample}}$  によって加速され、表面垂直方向に配置されたフライトチューブを通過して MCP にて検出される。

観測されるスペクトルには、線形フライトチューブを使用したため、常に散乱 Ar 粒子の信号がバックグラウンド信号として含まれる。したがって、2次イオンのみのスペクトルを得るためには、このバックグラウンド信号を取り除く必要がある。後に述べるように本研究では、試料に電圧を印加せずに ( $V_{\text{sample}} = 0$  V) スペクトルを測定し、バイアス電圧を印加して得たスペクトルからこのスペクトルを差し引くことで2次イオンのみのスペクトルを得た。(3.3.1 節参照)

### 2.3.3 測定系

MCP の信号は前置増幅器 (PreAmp. : SEIKO EG&G 社製, 142) と主増幅器 (Amp. : 自作) で増幅された後、マルチチャンネルスケーラー (MCS : Fast Comtec 社製, P7888) でカウントされる。図 2-4 は本実験におけるタイミングチャートである。MCS 計測のスタートトリガーパルスと Beam Chopper のパルス電圧の発生を同期することで2次イオンの飛行時間計測を可能にしている。Beam Chopper で 85 ns の中性 Ar パルスビームの形成開始時刻を起点として、パルス化されたビームが試料表面に到達する時間は 8.56  $\mu\text{s}$  であったが、測定では 10  $\mu\text{s}$  の遅延時間において MCS による飛行時間計測を開始した。パルスの繰り返し周波数は 10 kHz であり、100  $\mu\text{s}$  毎に2次イオンの検出を繰り返し行うことで信号を蓄積して飛行時間スペクトルを得る。

本実験で用いた MCS の時間分解能は 1 ns と非常に短いため、本実験装置の時間分解能は入射パルスビームのパルス幅で決定され、その値は 85 ns である。

#### 2.3.4 入射粒子数の見積もり

本研究では、中性 Ar 粒子を用いて測定を行っているため、試料電流を測るなどの方法で入射粒子数を見積もることができない。2 次イオン収量を求めるためには入射粒子数による規格化が必要であるため、次のような方法で入射粒子数を見積もった。

入射ビームをパルス化および中性化する前の入射イオンビームによる試料電流を  $I$  (A)、電気素量を  $e$  (C)、1 秒間あたりの入射中性粒子数を  $n$  (atoms s<sup>-1</sup>)、Neutralizer における中性化率を  $P_n$  とすると、

$$n = \frac{I}{e} P_n \quad (2-11)$$

となる。ビームが照射される表面積を  $A$  (mm<sup>2</sup>)、TOF tube が 2 次イオンを取り込む試料表面積を  $A_{obs}$  (mm<sup>2</sup>) とすると、 $A_{obs}$  に入射する粒子数  $n_{obs}$  (atoms s<sup>-1</sup>) は、

$$n_{obs} = n \frac{A_{obs}}{A} = \frac{I}{e} P_n \frac{A_{obs}}{A} \quad (2-12)$$

となる。入射ビームのパルス幅を  $t$  (s)、繰返し周波数を  $Z$  (Hz) とすると、1 秒間あたりの入射粒子数  $N$  は、

$$N = \frac{I}{e} P_n \frac{A_{obs}}{A} t Z \quad (2-13)$$

で求められる。本実験において  $t = 85$  ns および  $Z = 10$  kHz である。また、 $A$  は実験後の試料表面の照射痕から  $A = 25$  mm<sup>2</sup> と見積もり、 $A_{obs}$  は軌道シミュレーションから  $A_{obs} = 3$  mm<sup>2</sup> と評価した。さらに、 $P_n$  は、Deflector を働かせずに Neutralizer で中性化した場合としない場合の試料電流測定から  $P_n = 0.8$  と見積もられ、その誤差は約 ±2% であった。飛行時間測定では、約 20% の中性化されな

い  $\text{Ar}^+$  は Deflector で取り除かれる。入射イオンビーム電流  $I$  は 2 次イオン計測ごとに測定し、その値は約  $20 \pm 2 \sim 40 \pm 2 \text{ nA}$  であった。

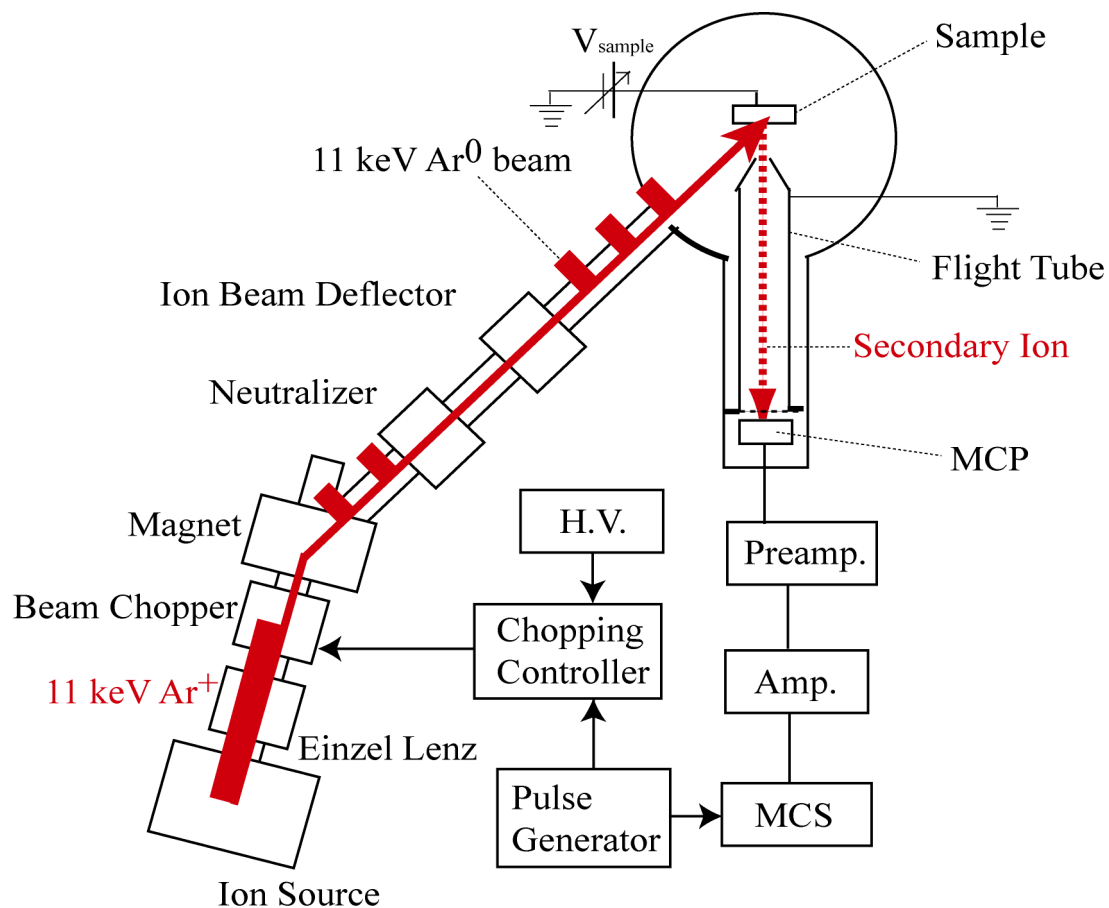


図 2-3 実験装置の概略.

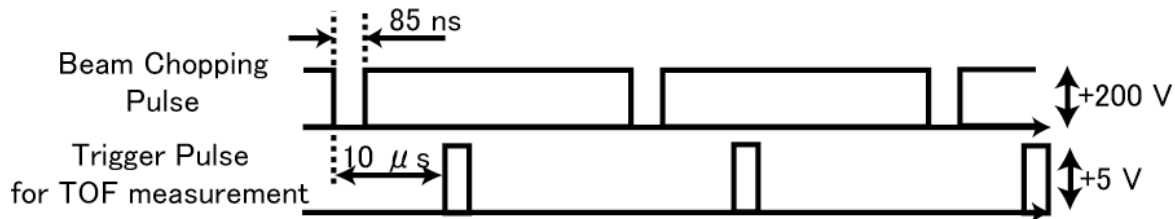


図 2-4 飛行時間計測のタイミングチャート.

参考文献

- [2-1] J. C. Vickerman, A. Brown, and N. M. Reed (Eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [2-2] D.ブリックス, M.P.シーア編, *表面分析: SIMS* (アグネ承風社, 東京, 2003).
- [2-3] R. Behrisch and W. Eckstein (Eds), *Sputtering by Particle Bombardment* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).

## 第3章 Si(111)および Ge(111)表面の

### 2次イオン収率に対する微量残留酸素の影響

本章では、微量残留酸素が Si および Ge 清浄表面からスパッタされる 2 次イオン収率に及ぼす影響を明らかにし、半導体表面におけるイオン化過程について知見を得る。

#### 3.1 はじめに

第1章で述べたように、2次イオンのイオン化確率は、入射粒子種、試料元素組成や表面の化学状態などにより大きく異なる[3-1~3]。これは2次イオン質量分析 SIMS において厳密な定量分析を行うことを困難にする。一方、定性分析では、適切な入射粒子種や表面化学状態を選択することでイオン化収率を増加させ、短時間で実験を行う利点として利用されている。例えば、入射粒子種として  $O_2^+$  ビームを用いることで+1 価イオン収率を増加させ、 $Cs^+$  ビームを用いることで-1 価イオン収率を増加させる [3-2,4]。また、8 keV の  $Ar^+$  ビームによるスパッタを行った際、 $SiO_2$  表面と Si 表面とにおける2次イオン収率の比は、 $Si^+$ 、 $Si^{2+}$  および  $Si^{3+}$  イオンについてそれぞれ 200、0.21 および 0.27 であると報告されている[3-5]。このように酸素の存在は+1 価イオンのイオン化確率を大幅に増加させる。したがって、清浄表面を用いたイオン化過程の研究では表面に残留する微量酸素の影響が重要である。さらに、Shinde らの報告[3-6]によると、十分に清浄化を行った Si(111)-7×7 表面から放出される+1 価イオンと+2 価イオンの収率はほぼ同程度である。これは、Blaise らの報告した+1 価イオンと+2 価イオンの収率[3-5]とは大きく異なる。この相違は、Blaise らの報告を含め、一般の SIMS における Si 表面は十分な清浄化が行われていないことに起因すると考えられる。このような極微量な表面残留酸素が2次イオン化過程に及ぼす影響についての研究報告はまだない。



### 3.2 測定条件

表 3-1 に主な測定パラメータを示す。

Si(111)単結晶試料は、約 1010 °Cの通電加熱と 11 keV の Ar<sup>+</sup>スパッタリングを繰り返し行うことによって清浄化した。これらの処理後に得られた表面に対する典型的な低速電子回折(LEED)像およびオージェ電子分光(AES)スペクトルを図 3-1 および図 3-2 に示す。AES スペクトルでは Si 以外の信号がノイズレベル以下であることが分かる。特に、酸素不純物は検出限界の 0.01 ML (ML : 単原子層相当量=7.8×10<sup>14</sup> 原子 cm<sup>-2</sup>) と評価される。また、LEED 像では清浄な再構成 Si(111)表面の 7×7 パターンが見られる。これらの結果から、計測前処理として標準的な清浄再構成表面が得られていることが分かる。

Ge(111)単結晶試料は、約 300 °Cの通電加熱と 11 keV の Ar<sup>+</sup>スパッタリングを繰り返し行うことによって清浄化した。Si の場合は、繰り返し清浄化を行っても、SiO<sup>+</sup>収率が減少するものの、SiO<sup>+</sup>が常に観測されたのに対して、Ge の場合は、Si ほど清浄化を行わなくとも、GeO<sup>+</sup>と GeO<sup>2+</sup>が観測されなくなった。一般的に SIMS は AES よりも検出感度が良いため、試料表面は十分に清浄化されていると考えられる。

微量残留酸素の影響を調べるため、表面清浄化を行うごとに 2 次イオン計測を行い、表面の微量残留酸素量が異なる状態における 2 次イオンスペクトルを得た。

表 3-1 主な測定パラメータ

入射ビーム		質量分析	
粒子種	Ar <sup>0</sup>	試料電圧	(Si) +1000 V, 0 V (Ge) +225 V, 0 V
エネルギー	11 keV	フライトチューブ 電圧	0 V(earth)
パルス幅	85 ns	真空度	
繰り返し周波数	10 kHz	到達圧力	7×10 <sup>-9</sup> Pa
中性・パルス化前 の試料電流	20±2~40±2 nA	SIMS 実験中	6×10 <sup>-8</sup> Pa

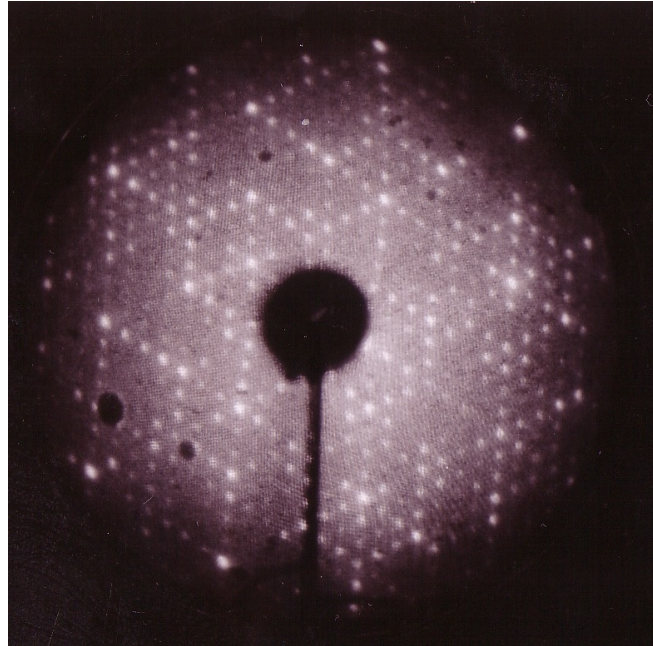


図 3-1 Si 試料の表面再構成後の典型的な低速電子回折(LEED)像.  
清浄再構成 Si(111)で得られる 7×7 パターンが見えている.

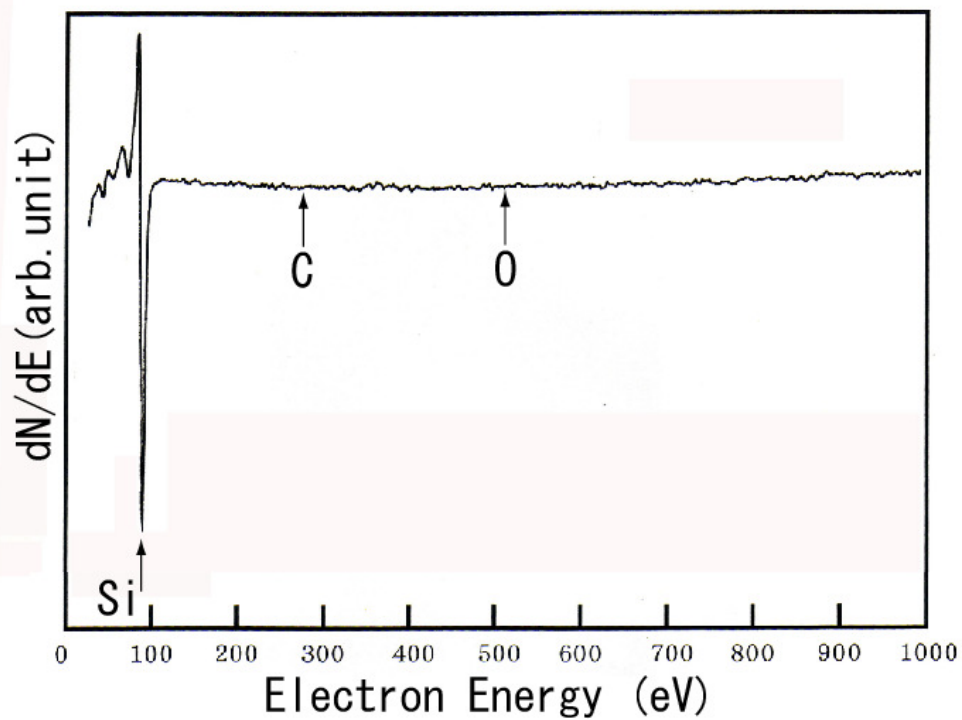


図 3-2 Si 試料の表面再構成後の典型的なオージェ電子分光スペクトル.  
Si、C および O による信号が現れる位置を矢印で示した。Si 以外の信号はノイズレベル以下である.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 TOF スペクトル

得られた TOF スペクトルの一例を図 3-3 および図 3-4 に示す。図中の赤線および青線は、それぞれ試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  (Si)あるいは $+225 \text{ V}$  (Ge)を印加して測定したスペクトル、および、印加せずに ( $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$ ) に測定したスペクトルである。各スペクトルは、幅 50 ns のガウス関数でスムージングされ、入射粒子数で規格化されている。

図 3-3 に見られるように、Si の  $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  のスペクトルでは、イオン種が分離されて幾つかのピークが観測される。図中に示すように、それらは低い飛行時間側から  $\text{H}^+$ 、 $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^+$ 、 $\text{SiO}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Si}_2^+$ と同定された。 $\text{K}^+$ が観測されたのは、SIMS がアルカリ金属に極めて敏感であるためである[3-7]。また、 $\text{SiO}^+$ イオンが観測される一方で、 $\text{O}^+$ イオンは観測されなかった。これは酸素イオンがほとんど負イオンとして生成されるためと考えられる。

また、図 3-3 の  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルでは、 $4 \mu\text{s}$  よりも遅い領域に幅広い構造が見られる。この構造はイオンと中性粒子とを含む散乱 Ar とスパッタ粒子から成っている。2 次イオンの大部分が数 eV の低エネルギーで放出される [3-1~3]ことを考慮すると、2 次イオンは広い飛行時間にわたって分布すると考えられる。たとえば、加速しない( $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$ )場合、2 eV の運動エネルギーで放出された  $\text{H}^+$ 、 $\text{Si}^{3+}$ および  $\text{Si}^+$ イオンの飛行時間はそれぞれ 42.6、224.1、224.5 $\mu\text{s}$ である。したがって、 $40 \mu\text{s}$  までの構造へのイオン種の寄与は非常に小さいと考えられる。また、 $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  の TOF スペクトル上で、 $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  で十分に加速したイオン種と同程度の TOF をもつイオン種はほとんどない。したがって、 $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルは  $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  のスペクトルのバックグラウンドと見なすことができる。

図 3-4 に示すように、Ge の  $V_{\text{sample}} = +225 \text{ V}$  のスペクトルにおいても、低飛行時間側から  $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^+$ 、 $\text{GeO}^+$ 、 $\text{GeO}_2^+$ 、 $\text{Sb}^+$ 、 $\text{Ge}_2^+$ と同定されるピークが観測された。試料に添加されている Sb の 2 次イオンが観測されたが、添加量は不明であるため、詳細な議論はできない。また、Si の場合と同様に、 $\text{GeO}^+$ や  $\text{GeO}_2^+$ が観測される一方で、 $\text{O}^+$ イオンは観測されなかった。図 3-4 で注目すべきことは、Si のスペクトルとは違い、 $\text{Ge}^{2+}$ や  $\text{Ge}^{3+}$ の+多価イオンが

観測されなかったことである。

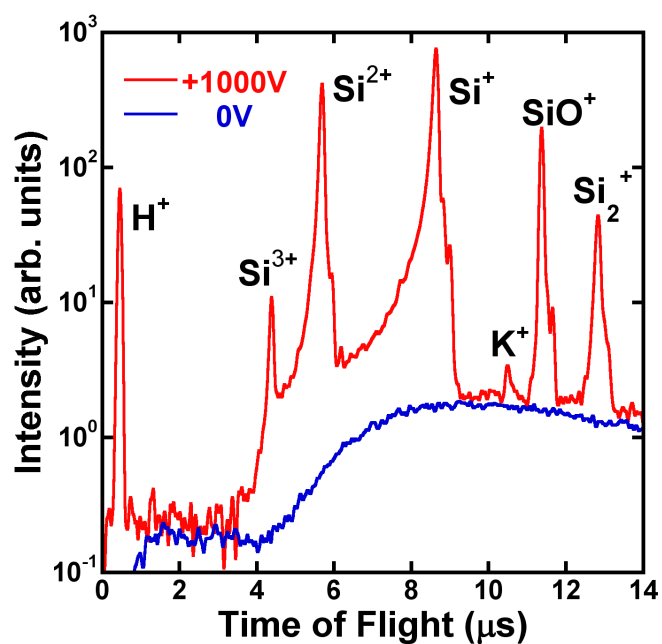


図 3-3 Si の TOF スペクトルの一例。

赤色および青色のスペクトルは、試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +1000$  および  $0\text{V}$  を印加して得た。

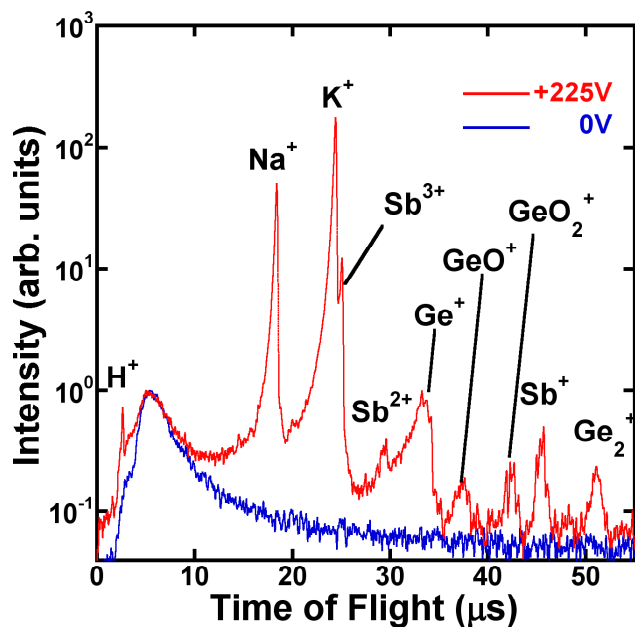


図 3-4 Ge の TOF スペクトルの一例。

赤色および青色のスペクトルは、試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +225$  および  $0\text{V}$  を印加して得た。

図 3-5 は、 $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  で測定した Si の TOF スペクトルから  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルを差し引いた差分スペクトルである。図中の各イオン種に対してそれぞれ矢印で示した範囲の積分強度から各イオン収率を求めた。

前述のように、AES スペクトルでは残留酸素量が検出限界以下であり、2 次イオン測定でも  $\text{O}^+$  イオンは観測されなかった。一方、 $\text{SiO}^+$  収率は、AES 検出限界以下の残留酸素に対して、試料清浄化手順である Ar スパッタリング・アニーリング回数に従って減少する。また、一般に 2 次分子は低エネルギーかつ同方向に出射した原子同士が真空中で結合して生成されることが考えられている[3-8]。観測される  $\text{SiO}^+$  も真空中で低速の  $\text{Si}^+$  と O 同士が結合して生成されることが考えられる。実際に図 3-3 を見ると、原子状イオンは高エネルギー(高速)側にテールを引いているが、分子イオンは引いていないことがわかる。したがって、 $\text{SiO}^+$  収率は表面酸素濃度を反映していると考えられ、残留酸素量の目安とできる。ここで、 $\text{SiO}^+$  が真空中で低速の  $\text{Si}^+$  と O 同士が結合して生成されるならば、 $\text{SiO}^+$  生成は  $\text{Si}^+$  収率を減少させてしまうが、図 3-3、図 3-5 や後述する図 3-7 からわかるように、 $\text{SiO}^+$  収率は  $\text{Si}^+$  収率に比べて小さいため、後の議論には影響しない。

図 3-6 は、 $V_{\text{sample}} = +225 \text{ V}$  で測定した Ge の TOF スペクトルから  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルを差し引いた差分スペクトルである。Si の場合と同様にして各イオン収率を求めた。Ge でも分子イオンは高エネルギーテールを引いておらず、 $\text{GeO}^+$  と  $\text{GeO}_2^+$  は真空中で  $\text{Ge}^+$  と O あるいは  $\text{O}_2$  が結合して生成されることが考えられる。したがって、含まれる酸素原子数を考慮して、 $\text{GeO}^+$  収率と 2 倍の  $\text{GeO}_2^+$  収率との和を残留酸素量の目安とした。また、 $\text{GeO}^+$  収率と  $\text{GeO}_2^+$  収率も  $\text{Ge}^+$  収率に比べて小さいため、後の議論には影響しないと考えられる。

図 3-7 に  $\text{SiO}^+$  収率に対する  $\text{Si}^+$  収率と  $\text{Si}^{2+}$  収率、図 3-8 に  $\text{GeO}^+$  収率と 2 倍の  $\text{GeO}_2^+$  収率との和に対する  $\text{Ge}^+$  収率を示す。図中の赤丸および青四角が +1 価イオン収率( $\text{Si}^+$  と  $\text{Ge}^+$ )および +2 価イオン収率( $\text{Si}^{2+}$ )をそれぞれ表す。これらの誤差は各イオン収率の統計誤差および入射粒子数の誤差(第 2 章の入射イオンビーム電流  $I$  と中性化率  $P_n$ )から求めた。図 3-7 と図 3-8 から、残留酸素量の増加に伴い、+1 価イオン収率( $\text{Si}^+$  と  $\text{Ge}^+$ )は増加するが、+2 価イオン収率( $\text{Si}^{2+}$ )はほぼ一定であることがわかる。

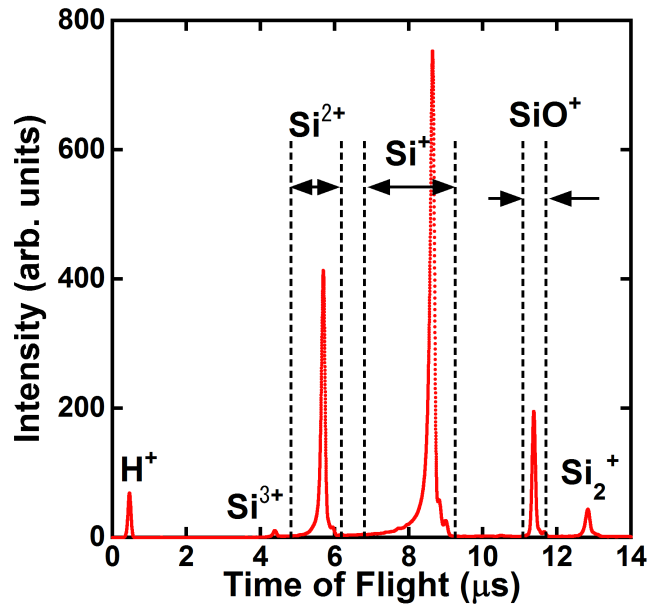


図 3-5 Si の差分スペクトル.

差分スペクトルは、図 3-3 に示した試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  のスペクトルから  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルを差し引いて得た。破線は各イオン収率を求めるための積分範囲を示す。

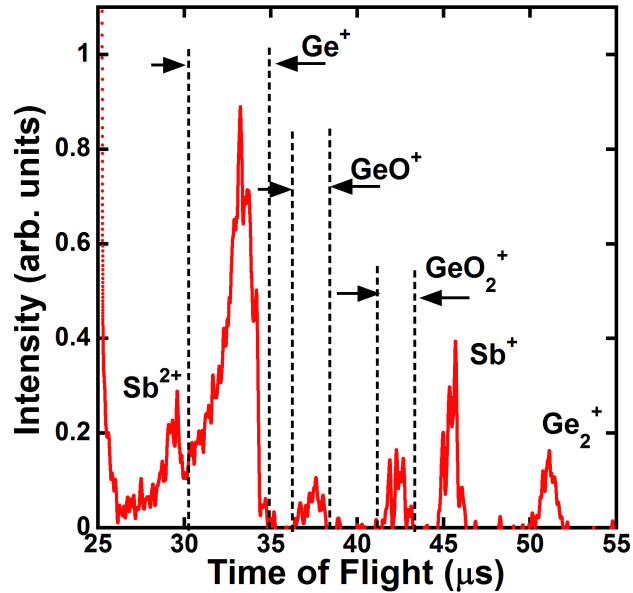


図 3-6 Ge の差分スペクトル.

差分スペクトルは、図 3-4 に示した試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +225 \text{ V}$  のスペクトルから  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルを差し引いて得た。破線は各イオン収率を求めるための積分範囲を示す。

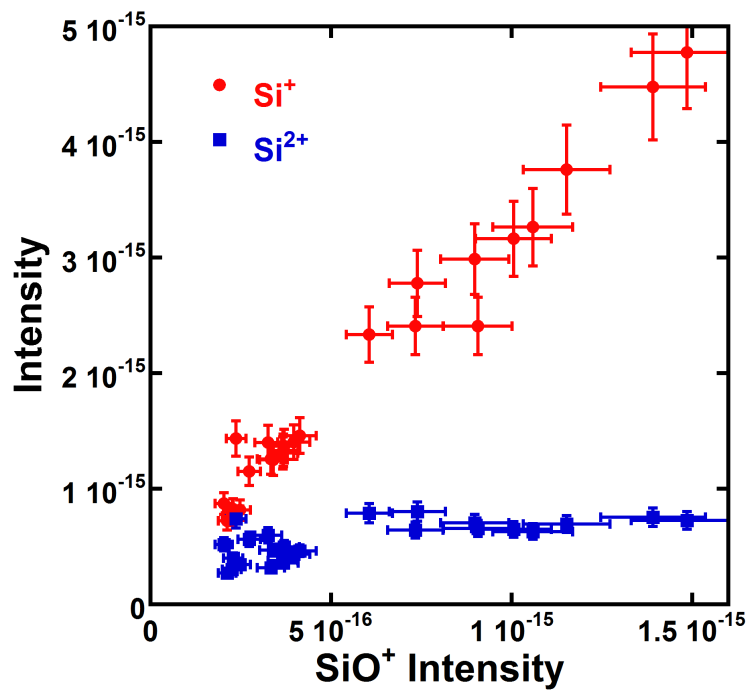


図 3-7  $\text{SiO}^+$  収率と  $\text{Si}^+$  収率あるいは  $\text{Si}^{2+}$  収率との関係.

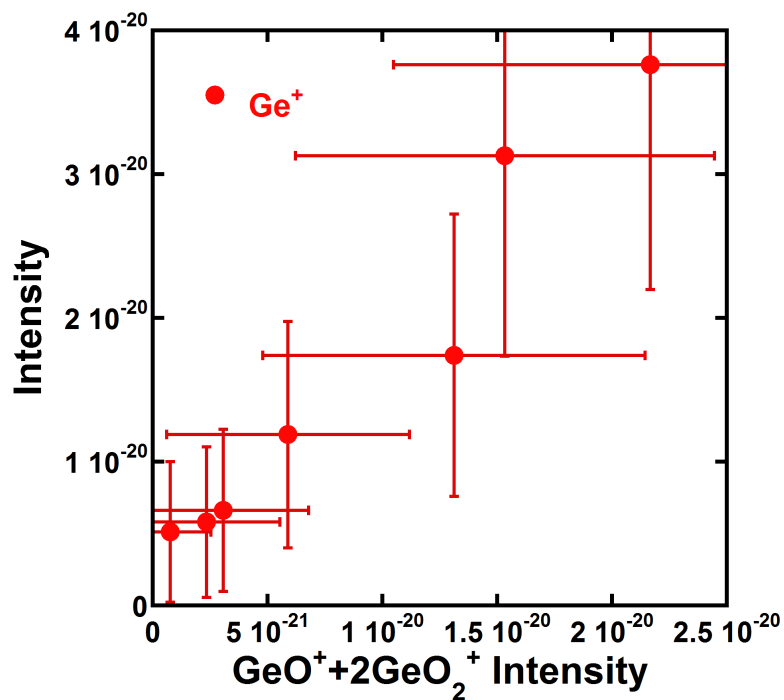


図 3-8  $\text{GeO}^+$  収率と  $\text{GeO}_2^+$  収率の 2 倍の和(酸素量)に対する  $\text{Ge}^+$  収率.

### 3.3.2 衝突カスケード内での2体衝突に対する分子軌道計算

SiO<sup>+</sup>収率に対するSi<sup>+</sup>収率の依存性がSi<sup>2+</sup>収率のものとは異なることは、Si<sup>+</sup>とSi<sup>2+</sup>の生成過程が全く異なることを示唆している。

エネルギー $E$ で入射したArがSiの電子へ弾性衝突して直接イオン化することを2体衝突で考えてみる。2体衝突で電子に与えられる最大エネルギー付与 $T_{\max}$ は、

$$T_{\max} \cong \frac{4m_e}{m_{Ar}} E \quad (3-1)$$

で与えられる[3-9]。ここで、 $m_e$ と $m_{Ar}$ はそれぞれ電子の質量とArの質量である。本研究の条件、 $E = 11 \text{ keV}$  および  $m_e/m_{Ar} \approx 1/(1836 \times 39.95)$  を代入すると、 $T_{\max} \cong 0.6 \text{ eV}$  となり、イオン化ポテンシャルよりかなり小さいことがわかる。したがって、Si<sup>2+</sup>がAr衝突では直接イオン化しないと考えられる。

第1章で述べたように、衝突カスケード内の衝突においてSi原子に内殻正孔が生成されることがSi<sup>2+</sup>生成の原因となっていることが提案されている[3-10]。したがって、どのような衝突によって内殻正孔が生成されるかを調べるのが重要である。そのため、本実験系で起こりうる3つの2体衝突、Si-Si、Si-OおよびSi-Ar衝突についてGaussian 03 Code[3-11]による分子軌道計算を用いて検討した。つまり、核間距離 $R$ を固定して2原子の準分子Si-M (M = Si, O, Ar)の基底状態を求め、核間距離 $R$ に対して軌道エネルギーをプロットすると、断熱近似のもとで電子状態の変化が分かる。Si基板を構成するSiの電子系、特に、最外殻 $3s$ 、 $3p$  価電子は、固体のバンド状態にあるが、本研究では、衝突によって核間距離が結晶あるいは表面格子中の原子間距離よりも近くなる状況で内殻準位の挙動を調べることが主たる目的であるため、2原子の準分子とみなしてよいと考えられる。断熱近似では、同じ対称性の状態は同じエネルギーにならないようエネルギー交差が避けられるが、衝突のような急激な核間距離の変化によって電子状態と核運動を個別に扱えない状況では、交差点付近で電子状態間の遷移が生じる。遷移後の電子状態を保ちながら散乱後に核間距離が増えると、電子・正孔対が生成することになる。すなわち、上記の準分子の分子軌道におけるSi  $2p$  状態の成分を調べることによってSi  $2p$  電子が他の非占有原子準位に遷移（電子昇位）してSi  $2p$  内殻正孔が生成する可能性を評価できる。用いた分



子軌道計算の詳細については、付録 A2.2 で述べる。

図 3-9~11 にそれぞれ Si-Si 衝突、Si-O 衝突および Si-Ar 衝突に対する分子軌道計算の結果を示す。図では、準分子軌道のうち、より重要と考えられる $\sigma$ 対称性軌道のみを示す。図の下の横軸は核間距離、縦軸は軌道エネルギーである。図の上の横軸は、核間距離  $R$  まで接近するのに必要な衝突エネルギー  $E_c(R)$  を示し、次のように求めることができる。

原子は正の電荷を持っている原子核とその周りの負の電荷を持っている電子で構成されているため、2つの原子が接近するような時の系のポテンシャルエネルギーを考慮するとき、電子による電荷の遮蔽を考慮したポテンシャルを考えなければならない。求める散乱ポテンシャルは、原子核間のクーロンポテンシャルにおいて電子による電荷の遮蔽の影響を考慮したポテンシャルで、遮蔽クーロンポテンシャル  $V(R)$  と呼ばれる。電子による核電荷の遮蔽は、核間距離  $R$  の関数  $\phi(R)$  であるので、遮蔽クーロンポテンシャル  $V(R)$  は、

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \phi(R) \quad (3-2)$$

と表せる。ここで  $Z_1$ 、 $Z_2$  は衝突する2つの原子の原子番号である。関数  $\phi(R)$  については多くの研究があるが、本計算では Zeigler らによるモデル(ZBL モデル[3-12])を採用した。ZBL モデルでは、 $\phi(R)$  が次のように表される。

$$\begin{aligned} \phi(R) = & 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) \\ & + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.2016x) \end{aligned} \quad (3-3a)$$

$$x = \frac{R}{a_u} \quad (3-3b)$$

$$a_u = \frac{0.8854a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (3-3c)$$

ここで  $a_0$  はボーア半径( $5.2918 \times 10^{-11}$  m)である。

図 3-9~11 を見ると、黒丸で示すように、Si  $2p$  に起因する分子軌道 (Si-Si および Si-Ar では  $6\sigma$  軌道、Si-O では  $4\sigma$  軌道) は核間距離が小さくなった時にエネルギーが増加し、非占有原子状態への電子昇位によって Si  $2p$  内殻正孔が生成されることがわかる。Si  $2p$  内殻正孔生成のために必要な衝突エネルギーは、

Si-Si、Si-O および Si-Ar 衝突でそれぞれ約 1.4 keV、約 8.3 keV および約 5.6 keV と評価できる。これまでに、Si-Si 衝突で内殻正孔が生成する入射イオンのエネルギーしきい値は 800 eV であると報告されている[3-13,14]。この値は、本研究で得た 1.4 keV よりかなり小さい。この見かけ上の矛盾は、本研究で求めた値が、Si 2*p* 内殻電子が真空中に放出されて Si<sup>+</sup>\*が生成される値であるのに対して、報告されている値は Si 2*p* 電子の Si 3*p* 軌道への遷移によるものであるためである[3-13]。この遷移による終状態は Si<sup>0</sup>(2*p*<sup>5</sup>3*s*<sup>2</sup>3*p*<sup>3</sup>)であり、2 段階のオージェ過程 Si<sup>0</sup>(2*p*<sup>5</sup>3*s*<sup>2</sup>3*p*<sup>3</sup>)→Si<sup>+</sup>(2*p*<sup>6</sup>3*s*3*p*<sup>2</sup>)→Si<sup>2+</sup>(2*p*<sup>6</sup>3*s*<sup>2</sup>)を経て Si<sup>2+</sup>が生成される。したがって、いずれの場合においても、Si-Si 衝突で内殻正孔が生成する入射イオンのエネルギーしきい値は非常に小さい。本研究で得た Si 内殻正孔生成のためのしきい衝突エネルギーは、Si-Si (1.4 keV)と比べ、Si-O (8.3 keV)および Si-Ar (5.6 keV)衝突ではかなり大きい。中性 Ar パルスビームのエネルギーが 11 keV であることを考えると、Si-O および Si-Ar 衝突による Si 2*p* 内殻正孔は初期の 1 回目あるいは 2 回目の衝突で生成される。このとき生成される内殻正孔を持つ Si<sup>+</sup>イオンは試料内部に弾かれるため、ほとんどスパッタされない。したがって、Si 2*p* 内殻正孔の生成に続く、オージェ電子放出（オージェイオン化過程）によって 2 次イオン中の Si<sup>2+</sup>が生成されるとすると、+2 価イオン生成過程に対して Si-Si 衝突が重要であると考えられる。

Ge 表面でも、イオン照射の際、2 体衝突における電子昇位によって Ge 3*d* 内殻正孔が生成され、それに由来する *MVV* オージェ電子が観測されている[3-15]。このため、Si<sup>2+</sup>と同様の過程によって Ge<sup>2+</sup>が生成されると考えられるが、本研究の Ge のスペクトルで Ge<sup>2+</sup>は観測されなかった。この理由について検討するため、本実験系で起こりうる 3 つの 2 体衝突、Ge-Ge、Ge-O および Ge-Ar 衝突に対して DV-*Xα*法[3-16]を用いた分子軌道計算を行った。ここで、Gaussian 03 Code ではなく DV-*Xα*法を用いたのは、Gaussian 03 Code では *d* 軌道の計算を行えないからである。Gaussian 03 Code と DV-*Xα*法の特徴については付録 A2.2 に記述する。

図 3-12~14 に Ge-Ge、Ge-O および Ge-Ar 衝突に対する結果をそれぞれ示す。図から、Ge-O 衝突では Ge 3*d* 内殻正孔は生成されないが、Ge-Ge および Ge-Ar 衝突では黒丸で示したように Ge 3*d* 内殻正孔が生成されることがわかる。また、それに必要な衝突エネルギーは Ge-Ge で約 1.4 keV、Ge-Ar で約 2.8 keV であり、本実験系においても十分に電子昇位過程が起こっていることが推測される。そ

れにもかかわらず、 $\text{Ge}^{2+}$ は観測されなかった。この理由について次節で考察する。

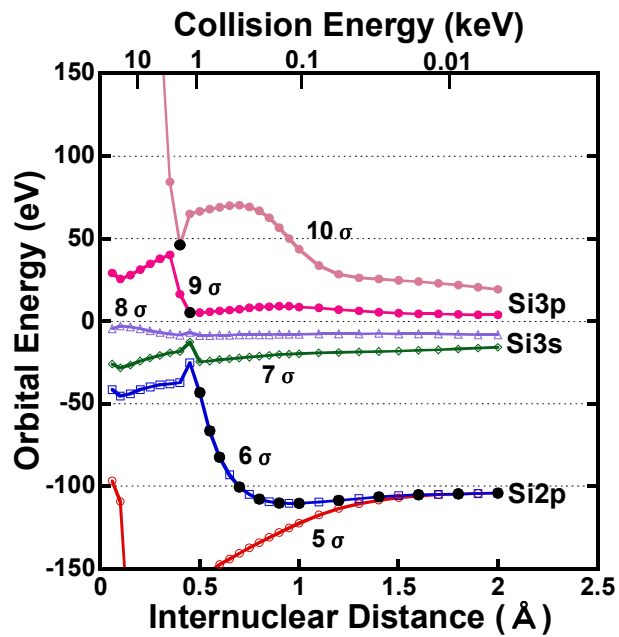


図 3-9 Si-Si 衝突に対する分子軌道計算結果。

Si  $2p$  準位にある電子の電子昇位 (Si  $2p$  正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

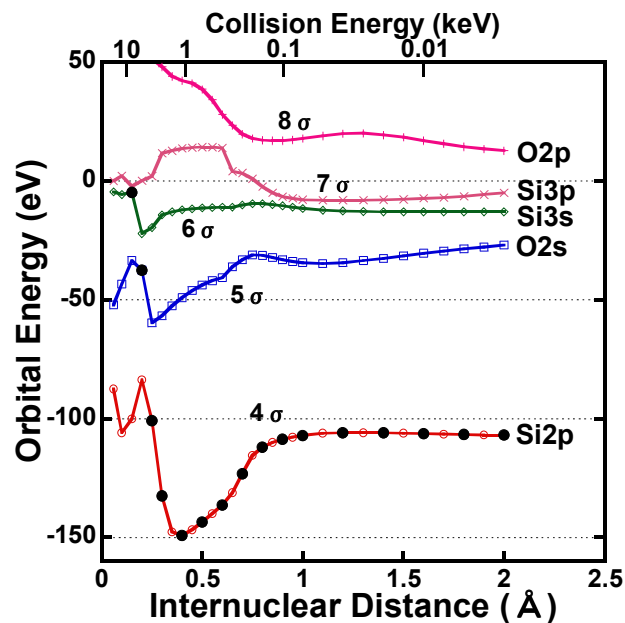


図 3-10 Si-O 衝突に対する分子軌道計算結果。

Si  $2p$  準位にある電子の電子昇位 (Si  $2p$  正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

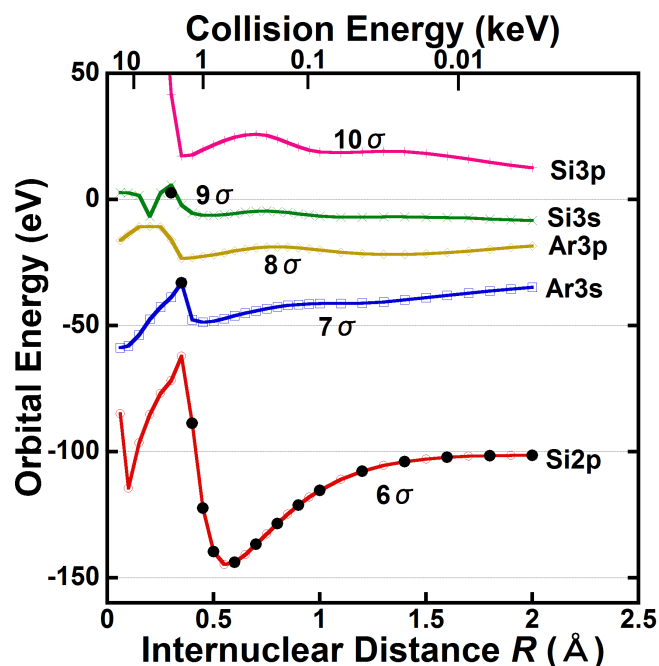


図 3-11 Si-Ar 衝突に対する分子軌道計算結果.

Si  $2p$  準位にある電子の電子昇位 (Si  $2p$  内殻正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

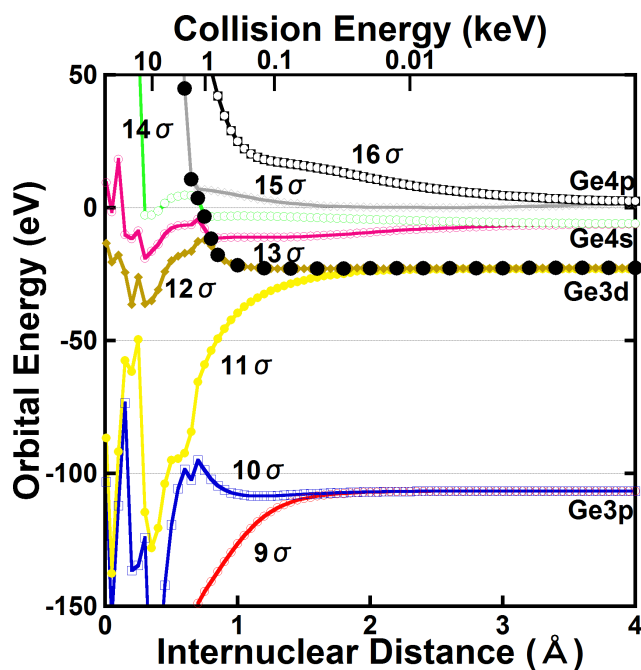


図 3-12 Ge-Ge 衝突に対する分子軌道計算結果.

Ge  $3d$  準位にある電子の電子昇位 (Ge  $3d$  内殻正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

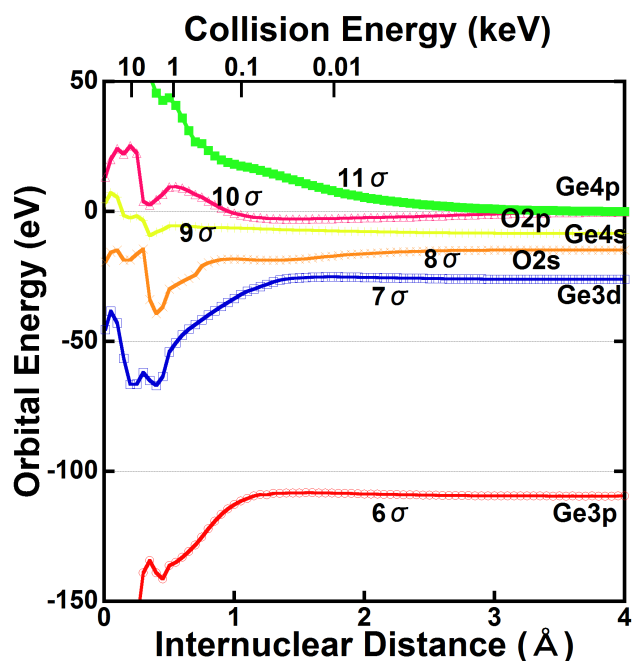


図 3-13 Ge-O 衝突に対する分子軌道計算結果。  
Ge 3*d* 準位にある電子の電子昇位 (Ge 3*d* 内殻正孔励起) は起こらない。

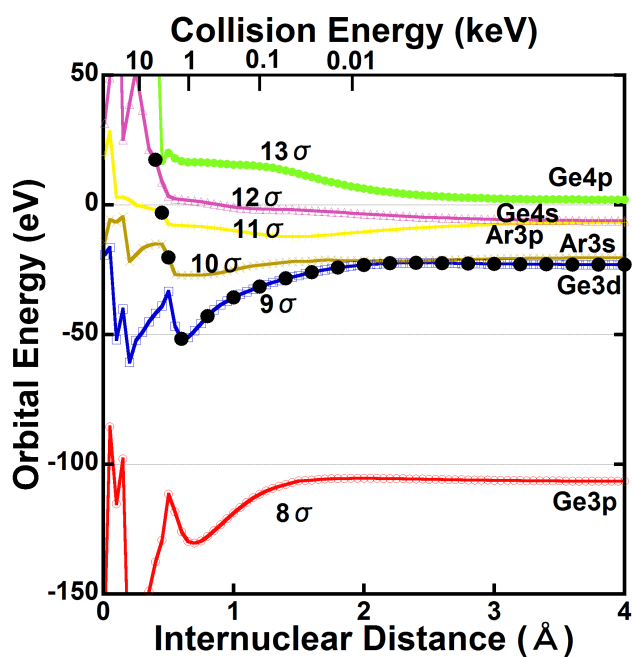


図 3-14 Ge-Ar 衝突に対する分子軌道計算結果。  
Ge 3*d* 準位にある電子の電子昇位 (Ge 3*d* 内殻正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

### 3.3.3 考察

+1 価イオン( $\text{Si}^+$ と  $\text{Ge}^+$ )と+2 価イオン( $\text{Si}^{2+}$ )のイオン収率について本研究で見出した残留酸素依存性の違いは、これらのイオンの生成過程の違いを示唆している。+1 価イオンと+2 価イオンの生成に対する考察を以下に記述する。

#### 3.3.3.1 +1 価イオン生成

図 3-15 に  $\text{Si}^+$ イオン生成に関する模式図を示す。本研究の測定結果によると、 $\text{Si}^+$ 収率は、残留酸素量の増加に伴って増加し、表面上の微量残留酸素に敏感であることを示す。 $\text{Si}^+$ はスパッタ原子と表面との間の共鳴電子移行過程[3-17]あるいはボンドブレーキング過程[3-1,18]によって生成されると考えられている。ここで、O の電気陰性度は Si よりも大きいため (O および Si に関するポーリングの電気陰性度はそれぞれ 3.5 および 1.8 である[3-19])、Si 表面上で O は結合している Si から電子を奪い、Si は+1 価に帯電していると考えられる。したがって、この Si がはじき出される時、ボンドブレーキング過程により  $\text{Si}^+$ が効率的に生成されると考えられる。また、O と結合している Si を含む微小クラスターを考えると、このクラスター内の Si は+1 価に帯電しているため、近くを通るスパッタ中性 Si 原子がクラスター内の Si と共鳴電子移行過程によって効率的にイオン化されると考えられる。したがって、いずれの  $\text{Si}^+$ 生成過程においても表面残留酸素付近の Si 原子はより効率的にイオン化されると考えられる。

本研究において表面残留酸素量は 0.01ML 以下と極微量ではあるが、 $\text{Si}^+$ 収率は数倍にも大きくなった。これは O の影響の無い Si のイオン化確率  $P^+$ が約  $5 \times 10^{-4}$  と非常に小さい値であること[3-5]と酸素付近の Si 原子のイオン化確率  $P_0^+$ が非常に大きいという仮説によって以下のように説明できる。

O の被覆率を  $A$  (ML)とすると残留酸素の影響を含んだイオン化確率  $P_{\text{total}}^+$ は以下の式で書ける。

$$P_{\text{total}}^+ = P^+(1-A) + P_0^+A = P^+ \left\{ 1 + A \left( \frac{P_0^+}{P^+} - 1 \right) \right\} \quad (3-4)$$

$P_0^+$ の正確な値は不明である。しかし、参考文献[3-2]から 8 keV の  $\text{O}_2^+$ を Si に

照射した際の Si 原子のイオン化確率が約  $3 \times 10^{-1}$  と見積もれる(図 1-7 参照)。この  $O_2^+$  はスパッタ原子を直接イオン化するとともに試料に注入されることで、本研究のように試料表面付近に滞在してイオン化を促進する役割も果たすと考えられるので、表面酸素によるイオン化の促進は  $O_2^+$  照射と比べて小さいものの、大きくは変わらないと考えられる。したがって、この値を  $P_0^+$  に代入すると、

$$P_{total}^+ = P^+(1 + 599A) \quad (3-5)$$

となる。 $A = 0.01$  ML の時、 $Si^+$  収率は O が無いときの約 7 倍となる。したがって、残留酸素が 0.01 ML 以下と極微量であっても、 $Si^+$  収率に大きな影響を及ぼしうることが示せた。このように、表面残留酸素付近の Si 原子のイオン化確率  $P_0^+$  が非常に大きいという仮説によって定量的に実験結果を理解することができる。したがって、残留酸素量の増加に伴う  $Si^+$  収率の増加は表面上の O が Si から電子を奪うことに起因しており、 $Si^+$  生成は O の存在する表面付近で起こると推測できる。また、Ge のポーリングの電気陰性度は 2.0 であり[3-19]、これもまた O の電気陰性度よりも小さい。したがって、 $Ge^+$  についても同様のことが言える。

### 3.3.3.2 +2 価イオン生成

図 3-16 に  $Si^{2+}$  生成に関する模式図を示す。 $Si^{2+}$  収率はほぼ一定であるという実験結果は、 $Si^{2+}$  が表面上の微量残留酸素に不感であることを示唆している。これは  $Si^{2+}$  生成が主に固体内での Si-Si 衝突に起因しているためと考えられる。言い換えれば、 $Si^{2+}$  収率は、主として固体内における Si-Si 衝突回数に依存する。3.3.2 節で述べた分子軌道計算の結果から分かるように、本研究をはじめとする多くの測定条件では Si-O 衝突によって  $Si^{2+}$  が生成されない。したがって、残留酸素が増加すると、Si-Si 衝突回数が減少し、 $Si^{2+}$  収率を減少させるだろう。実際、Blaise らは、 $SiO_2$  表面からスパッタされる  $Si^{2+}$  収率が Si 表面と比べて非常に小さいと報告している[3-5]。本研究では、残留酸素量が極微量であったため、Si-O 衝突がほとんどなく、 $Si^{2+}$  収率がほぼ一定になったと考えられる。

次に、Si 2*p* 内殻正孔の寿命から、 $Si^{2+}$  生成過程について考察する。X 線光電子分光 [3-20] から Si 2*p* の寿命は、 $3.9 \times 10^{-15}$  s と見積もられる。一方、5 eV の Si が 1 Å 進むのにかかる時間は約  $1.7 \times 10^{-14}$  s と計算できる。したがって、生成さ

れた Si 2*p* 内殻正孔の大部分は固体中で消滅し、表面付近で生成された極一部の Si 2*p* 内殻正孔のみが Si<sup>2+</sup>生成に寄与すると考えられる。

最後に、Ge<sup>2+</sup>が観測されなかったことについて考察する。3.3.2 節で述べたように、本実験系において Ge 3*d* 内殻正孔は生成していると考えられる。Ge<sup>2+</sup>が生成されるためには Ge 3*d* 内殻正孔を持つ Ge<sup>+\*</sup>が、固体中での中性化を逃れて真空中に放出されなければならない。したがって、Ge<sup>2+</sup>が観測されないのは Ge<sup>+\*</sup>が固体中での *MVV* オージェ過程によってすぐに中性化されてしまうためであると考えられる。実際、X 線光電子分光 [3-20]から Ge 3*d* の寿命は、 $6.6 \times 10^{-16}$  s と見積もられる。したがって、Ge 3*d* 内殻正孔の寿命は Si 2*p* 内殻正孔の寿命 ( $3.9 \times 10^{-15}$  s) よりも非常に短く、Ge<sup>+\*</sup>は Si<sup>+\*</sup>とは異なって固体中ですべて中性化されてしまうだろう。これが Ge<sup>2+</sup>が観測されなかった理由と考えられる。これはまた、半導体表面における+2 価イオンの生成過程が+1 価イオンの生成過程と異なることを支持している。



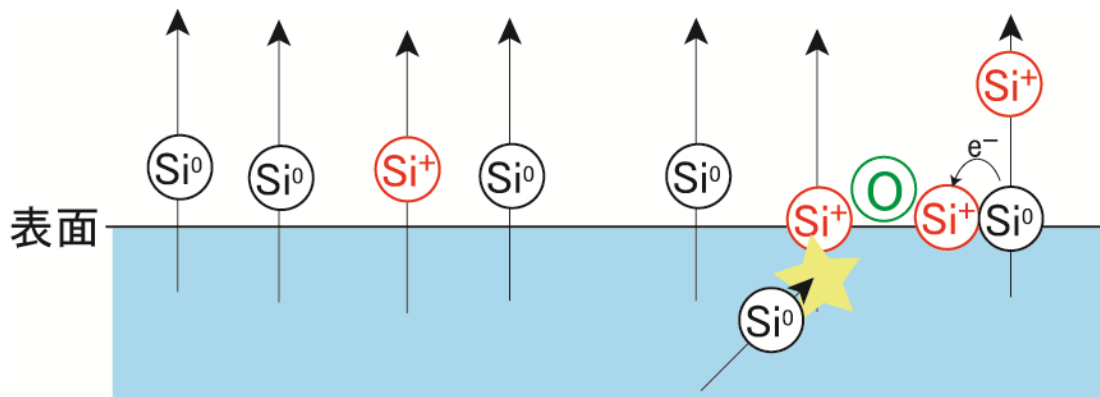


図 3-15  $\text{Si}^+$ 生成過程への表面残留酸素の影響.

スパッタリングに際し、大部分は中性  $\text{Si}^0$  として放出されるが、酸素の高い電気陰性度のため、表面残留酸素に結合している  $\text{Si}^+$  や近くを通過する  $\text{Si}^0$  は、効率よくイオン化され、+1 価イオン  $\text{Si}^+$  生成を増す。 $\text{Ge}^+$  についても同様である。

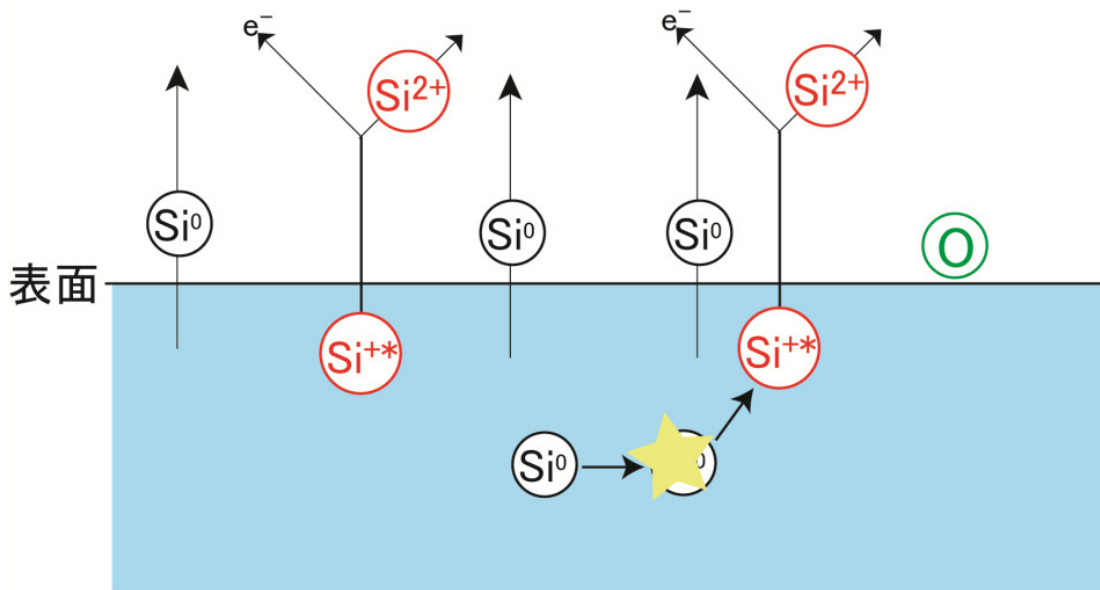


図 3-16  $\text{Si}^{2+}$ 生成過程への表面残留酸素の影響.

スパッタリングの衝突カスケード内における Si-Si 2 体衝突で生じた内殻正孔をもつ  $\text{Si}^{+*}$  が表面から放出され、オージェ崩壊して +2 価イオン  $\text{Si}^{2+}$  が生成される。

### 3.4 まとめ

Si(111)および Ge(111)清浄表面からスパッタされる+1 価イオンおよび+2 価イオン収率へ微量残留酸素が及ぼす影響を調べ、+1 価イオンおよび+2 価イオンの生成過程について検討した。その結果、Si では残留酸素量の増加に伴い、 $\text{Si}^+$ 収率は増加するが、 $\text{Si}^{2+}$ 収率はほぼ一定であることが実験的に明らかになった。また、Ge では残留酸素量の増加に伴い、 $\text{Ge}^+$ 収率は増加するが、 $\text{Ge}^{2+}$ は観測されなかった。

残留酸素量の増加に伴う  $\text{Si}^+$ 収率および  $\text{Ge}^+$ 収率の増加は、表面に残留している酸素が結合している Si および Ge から電子を奪い、+1 価に帯電させることに起因しており、+1 価イオン生成は酸素の存在する表面付近で効率的に起こると考えられる。

また、+2 価イオンについて、 $\text{Si}^{2+}$ 収率がほぼ一定であるという実験結果は、 $\text{Si}^{2+}$ イオン生成が表面上の微量残留酸素に不感であり、主に固体内での Si-Si 衝突に起因することを示唆している。 $\text{Ge}^{2+}$ が観測されなかったのは Ge 3d 内殻正孔の寿命が非常に短いため、固体中で中性化されてしまうためである。これは、半導体表面において+2 価イオンの生成過程が+1 価イオンの生成過程と全く異なることを示している。

## 参考文献

- [3-1] J. C. Vickerman, A. Brown, and N. M. Reed (Eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Oxford University Press, New York, 1989), Ch.6.
- [3-2] D.ブリックス, M.P.シーア編, *表面分析: SIMS* (アグネ承風社, 東京, 2003).
- [3-3] R. Behrisch and W. Eckstein (Eds.), *Sputtering by Particle Bombardment*, (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- [3-4] H.A. Storms, K.F. Brown and J.D. Stein, *Anal. Chem.* **49** (1977) 2023.
- [3-5] G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.* **90** (1979) 495.
- [3-6] N. Shinde, K. Morita, S.D. Dhole and D. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Meth. B* **182** (2001) 135.
- [3-7] P. Williams, *Practical Surface Analysis vol.2*, ed. by D. Briggs and M. P. Seah (JohnWiley & Sons, West Sussex, 1992), p.177.
- [3-8] J. C. Vickerman, A. Brown, and N. M. Reed (Eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Oxford University Press, New York, 1989), Ch. 3.
- [3-9] 伊藤憲昭, *放射線物性 1* (森北出版, 東京, 1981).
- [3-10] K.Wittmaack, *Nucl.Instrum. Methods* **170** (1980) 565.
- [3-11] M.J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [3-12] M. Nastasi, J. W. Mayer and J. K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Great Britain, 1996).
- [3-13] S. Valeri, *Surf. Sci. Rep.* **17** (1993) 85.
- [3-14] J. Mischler and N. Benazeth, *Scanning Electron Microsc.* **2** (1986) 351.
- [3-15] J. Fine, J. Lorincik, T.D. Andreadis, K. Franzreb and Z. Sroubek, *Nucl. Instrum. Meth.* **B122** (1997) 199.
- [3-16] 足立裕彦, *量子材料化学入門* (三共出版, 東京, 1991).
- [3-17] D.V. Klushin, M. Yu Gusev, S.A. Lysenko and I.F. Urazgil'din, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 7062.
- [3-18] P. Williams, *Surf. Sci.* **90** (1979) 588.

[3 – 19] H. Ibach and H. Luth, *Solid-State Physics 2<sup>nd</sup> Edition* (Springer-Verlag, Berlin, 1995), p.11.

[3 – 20] N. Tabet, M. Faiz, N.M. Hamdan and Z. Hussain, *Surf. Sci.* **523** (2003) 68.

## 第4章

# Si(111)およびGe(111)表面から スパッタされる2次イオンの 速度分布とイオン化確率

本章では、飛行時間測定法によって2次+1価イオンの速度分布とイオン化確率の速度依存性を明らかにし、+1価イオンが共鳴イオン化過程と熱励起イオン化過程によって生成されることを示す。

### 4.1 はじめに

第3章で+1価イオンと+2価イオンの生成過程は大きく異なることを示した。本章では、飛行時間測定法によって2次イオンの速度分布とイオン化確率の速度依存性を調べ、+1価イオンの生成過程の詳細を明らかにする。第1章で述べたように、金属基板については Klushin が2次イオンのイオン化確率の出射速度依存性から、高速領域における共鳴イオン化過程と低速領域における熱励起イオン化過程の2つのイオン化過程の存在を示した[4-1,2]。本章では、半導体表面から放出される2次イオンの速度分布も金属表面と同様、2つのイオン化過程で説明できることを示す。

### 4.2 測定条件

2次イオンの速度分布測定に用いた試料および装置は第2章および第3章で述べたとおりである。Si および Ge 試料表面の清浄度は、酸素不純物がオージェ電子分光の検出限界 (0.01 ML) 以下であり、第3章で述べた酸素化物イオン量による評価によると、第3章で到達できた最小不純物濃度の3～5倍程度の酸素不純物が試料表面にある。

### 4.3 解析手法

本節では、本研究でイオン化確率を求めるための解析手法について記述する。

### 4.3.1 イオン化確率

運動エネルギーの関数としての 2 次イオンのイオン化確率の絶対値  $P^+(E)$  は、全スパッタ粒子(2 次中性粒子と 2 次イオンの和)のエネルギー分布  $Y(E)$  に対する 2 次イオンのエネルギー分布  $Y_{\text{ion}}(E)$  の比、

$$P^+(E) \equiv \frac{Y_{\text{ion}}(E)}{Y(E)} \quad (4-1)$$

として定義される[4-3]。

一方、観測される 2 次イオンのエネルギー分布  $Y_{\text{obs}}(E)$  は、実験装置の透過関数  $T(E)$  と MCP の量子効率  $\eta$  を用いて

$$Y_{\text{obs}}(E) = \eta T(E) Y_{\text{ion}}(E) \quad (4-2)$$

と書ける。量子効率  $\eta$  は 1 より小さく、実験的に正確に決定することが難しい。しかし、スパッタ粒子のエネルギー分布は数 eV にピークを持つため[4-4]、2 次イオンを試料バイアス  $V_{\text{sample}}$  と MCP バイアス  $V_{\text{MCP}}$  で十分加速 ( $|V_{\text{sample}}| + |V_{\text{MCP}}| = 2600 \text{ V}$ ) すれば、 $\eta$  は 2 次イオンの運動エネルギーに依存せず一定とみなせる。したがって、イオン化確率の絶対値  $P^+(E)$  のエネルギー分布、すなわち、速度分布は、実験的に求められる相対的なイオン化確率

$$P_{\text{exp}}^+(E) \equiv \frac{Y_{\text{obs}}(E)}{Y(E)T(E)} \propto P^+(E) \quad (4-3)$$

で評価することができる。

式 (4-3) 中で実験装置の透過関数  $T(E)$  は、実験装置の幾何学的配置、すなわち、試料表面とフライトチューブの入口の間の領域の電場分布によって決定される。本研究では、この電場中のイオン軌道を計算することによって透過関数  $T(E)$  を評価する。また、スパッタ粒子の大部分は中性粒子であり、本研究ではそのエネルギー分布を測定できないため、多くの研究に倣って、後述する拡張 Sigmund-Thompson エネルギー分布を  $Y(E)$  の理論式として用いる[4-5~7]。

以下の節で、 $T(E)$ と $Y(E)$ のエネルギー依存性の評価法について詳細に述べる。

#### 4.3.2 実験装置の透過関数 $T(E)$

図4-1のように、検出される2次イオンは、試料表面とフライトチューブの入口間の電場によってその運動エネルギーに依存した角度広がりを持つ。つまり、その最大出射角は、運動エネルギーの関数となる。この最大出射角を表面垂直方向から測って $\theta_{\max}$ とする。ここで垂直入射の場合、2次粒子の出射角度分布 $S(\theta)$ は、 $S(\theta) \propto \cos^n \theta$ に従い、入射エネルギーが大きくなると $n$ の値が大きくなることが知られている。一方、一般的な斜入射の場合、2次粒子は入射粒子の鏡面反射方向に大きな分布を持つと考えられている[4-5]。しかし、10~20 keVの希ガス (Ar, Kr および Xe) を入射角  $45^\circ$ で Si に照射した際に放出される Si の出射角度分布 $S(\theta)$ は表面垂直方向周りに対称であり、入射エネルギー20 keVの場合、 $S(\theta) \propto \cos^2 \theta$ に従うと報告されている[4-8]。したがって、本実験の入射エネルギー11 keVの場合は $n < 2$ と推測される。 $n$ の正確な値は不明であるので、本研究では2次イオンの出射角度分布が余弦則 $S(\theta) \propto \cos \theta$ に従うと仮定した。また、Geについては[4-8]のような斜入射の報告がないため、Siと同様に余弦側に従うと仮定した。よって、2次イオンの透過関数 $T(E)$ は次のように表される。

$$T(E) = \int_0^{\theta_{\max}} \frac{\cos \theta}{\pi} \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1 - \cos(2\theta_{\max})}{2} \quad (4-4)$$

ここで、 $\theta_{\max} = 90^\circ$ すなわち、2次イオンの運動エネルギー $E = 0$  eVの時、 $T(E) = 1$ になるように規格化した。本研究では、 $\theta_{\max}$ の値をコンピュータシミュレーションによって得た。図4-2に試料バイアス $V_{\text{sample}} = +1000$  Vの条件で得られた $\theta_{\max}$ と $T(E)$ のエネルギー依存性を示す。静電分析器が同じエネルギーと同じ電荷をもつが質量の異なるイオンを分離できないのと同様に、 $\theta_{\max}$ はイオンの質量に依存しないため、 $\text{Si}^+$ と $\text{Ge}^+$ に対して同じ結果が得られる。 $\theta_{\max}$  ( $^\circ$ )は、2次イオンの初期運動エネルギー $E$  (eV)の関数として以下のように近似できる。

$$\theta_{\max} = 12.3(E + 0.01)^{-0.44} \quad (4-5)$$

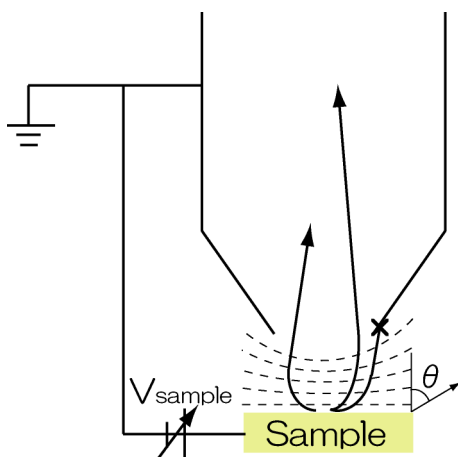


図4-1 試料バイアス  $V_{\text{sample}}$  の印加で生じる電場による2次イオンの引き込み。破線は等電位線を示している。試料とフライトチューブ間の電位差  $V_{\text{sample}}$  によって2次イオンは図のようにフライトチューブ内へ引き込まれる。したがって、観測される2次イオンの軌跡は表面垂直方向からの出射角度  $\theta$  だけの角度広がりを持つ。また、観測される最大出射角度  $\theta_{\text{max}}$  は出射エネルギーに依存する。

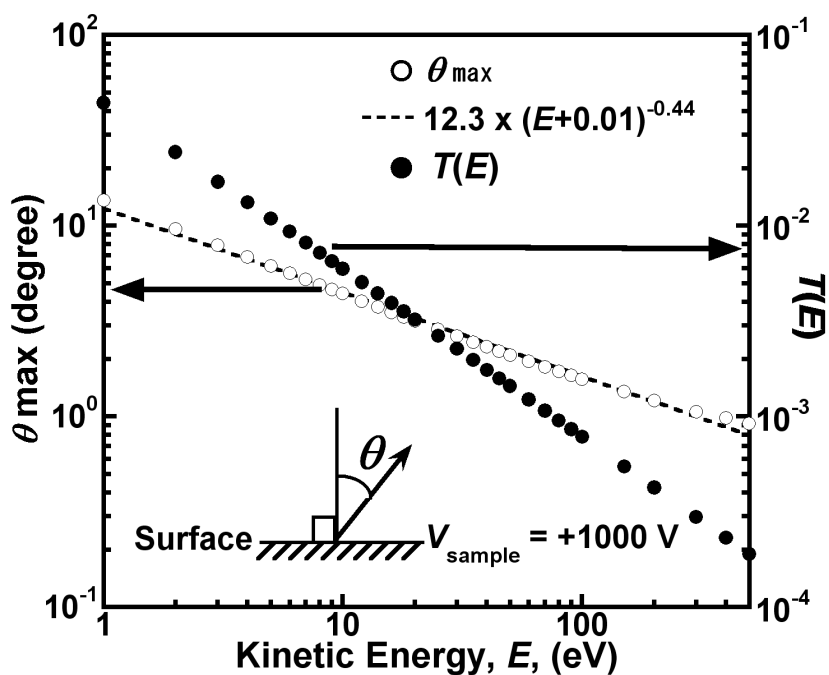


図4-2  $\theta_{\text{max}}$  と  $T(E)$  のエネルギー依存性。

表面法線方向から測った最大放出角度  $\theta_{\text{max}}$  は2次イオンの運動エネルギー  $E$  の関数である。白丸はシミュレーションによって得た  $\theta_{\text{max}}$  を示し、黒丸は  $\theta_{\text{max}}$  を式(4-4)に代入して得られた本実験装置の透過関数  $T(E)$  を表す。破線で示すように  $\theta_{\text{max}} = 12.3 (E (\text{eV}) + 0.01)^{-0.44}$  と近似できる。



### 4.3.3 全スパッタ粒子のエネルギー分布 $Y(E)$

全スパッタ粒子のエネルギー分布  $Y(E)$ としてこれまでの多くの研究で Sigmund-Thompson エネルギー分布[4-1,9]が用いられている。この分布は一般的に次のように記述される。

$$Y(E) \propto \frac{E}{(E+U)^{3-2m}} = f(E;U,m) \quad (4-6)$$

ここで、 $U$ は昇華エネルギー、 $m$ は有効原子間ポテンシャル  $V(r) \propto r^{-1/m}$ を表すパラメータである[4-10~13]。

これまでの多くの研究では、全スパッタ粒子のエネルギー分布として  $m=0$ の条件が仮定されている。しかし、パラメータ  $m$ は標的要素や入射エネルギー、入射角などの条件によって異なる値を示すため、幾つかの文献ではこの仮定に疑問がもたれている[4-14~16]。

これに対して、式(4-6)の  $m$ をフィッティングパラメータとすることで全スパッタ粒子のエネルギー分布を良く記述できることが、実験と計算機シミュレーションによって報告されている。これを拡張 Sigmund-Thompson 分布と呼ぶ[4-5]。Dembowski らは、 $\text{Ar}^+$ 衝突によって多結晶 Cu、V および Nb 清浄表面からスパッタされるスパッタ粒子のエネルギー分布がこの分布でうまく記述できることを実験的に示した[4-6]。山村らの計算機シミュレーションによると、入射エネルギーがスパッタリングのしきい値に近い場合、 $m$ の値は0から大きくずれるが、入射エネルギーが十分高くて衝突カスケードが十分発達する場合は  $m$ の値がほとんど0に近い[4-5,7]。また、入射エネルギーが10 keVの場合、 $0^\circ \sim 75^\circ$ の広い入射角範囲で Cu と Nb に対する  $m$ の値はそれぞれ  $0 \sim -0.15$  および  $0.05 \sim -0.1$  となることも報告している。以上に述べた例は標的元素の質量が入射粒子の質量よりも大きい場合であるが、Husinsky らは、入射粒子 (Ar) の質量よりも小さな質量をもつ清浄 Al 表面について 8 keV  $\text{Ar}^+$ 照射時の全スパッタ粒子のエネルギー分布が  $m=0$ とした拡張 Sigmund-Thompson 分布で記述できると報告している[4-10,17]。したがって、入射エネルギーが十分大きく衝突カスケードが発達する条件では、 $m$ の値は入射粒子と標的元素の質量に依らず、ほぼ0であると考えることができる。

そこで、本論文でも全スパッタ粒子のエネルギー分布として拡張 Sigmund-

Thompson 分布を採用する。上に述べたように、これまで報告されている研究によると、本研究の測定条件においても  $m = 0$  に近いと考えられるが、正確な  $m$  の値が不明であるため、本研究では  $-0.5 < m < 0.5$  の広い範囲でいくつか値を選び、それぞれの場合のイオン化確率を求める。これにより、 $m$  の値によらない特徴を抽出するとともに、 $m$  の値の影響についても考察する。

また文献[4-10]から、昇華エネルギー  $U$  は Si に対して 4.7 eV、Ge に 3.88 eV とした。

## 4.4 実験結果

### 4.4.1 TOF スペクトル

図 4-3 と図 4-4 は、それぞれ Si と Ge に対して得られた TOF スペクトルを示す。赤丸および青四角はそれぞれ印加試料バイアス  $V_{\text{sample}} = +1000 \text{ V}$  および  $0 \text{ V}$  のスペクトルを示しており、各スペクトルは幅 50 ns のガウス関数で convolution してスムージングした。Si 表面の場合(図 4-3)に観測されるピークは、短飛行時間側から  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^+$ 、 $\text{K}^+$  および  $\text{SiO}^+$  と同定され、Ge 表面の場合(図 4-4)に観測されるピークは、同様に  $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{2+}$  および  $\text{Ge}^+$  と同定される。図 4-4 で見られる Sb イオンは Ge ウェハに添加された不純物である。また、両方の図において強く観測される  $\text{K}^+$  あるいは  $\text{Na}^+$  のピークは、アルカリ金属のイオン化確率が非常に大きいためである。図 4-3 と図 4-4 を比べると、Ge ではバックグラウンドである  $V_{\text{sample}} = 0 \text{ V}$  のスペクトルが大きな割合を占めていることがわかる。これは、入射粒子の Ar の質量と比較して標的元素の質量が大きい Ge では、後方散乱する Ar 粒子が入射粒子よりも軽い Si 標的よりも多いためと考えられる。第 3 章と同様、2 次イオンの TOF スペクトルを試料バイアス +1000 V のスペクトルから 0 V のスペクトルを差し引くことで得た。

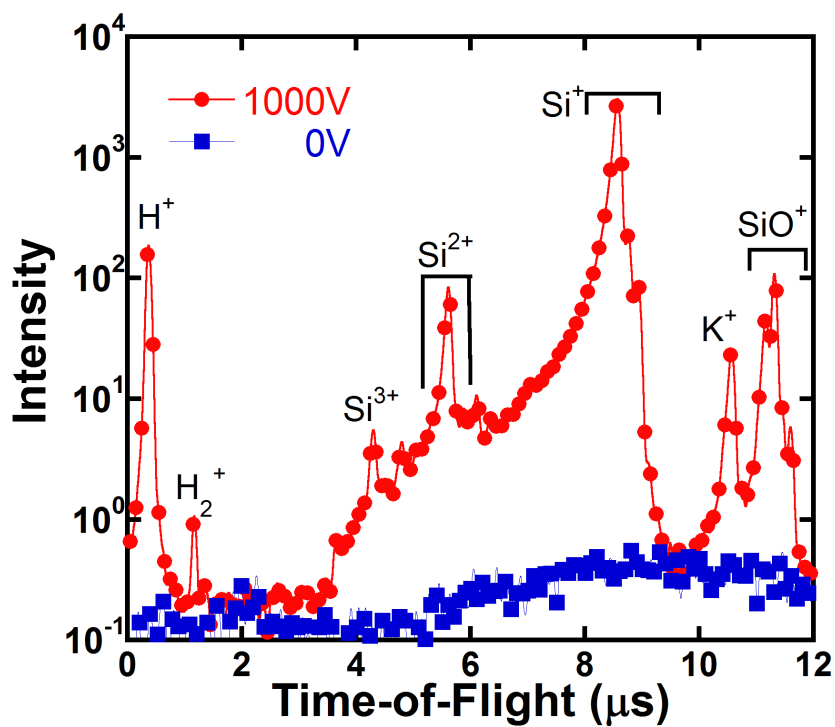


図 4-3 Si 試料に対して得られた TOF スペクトル。

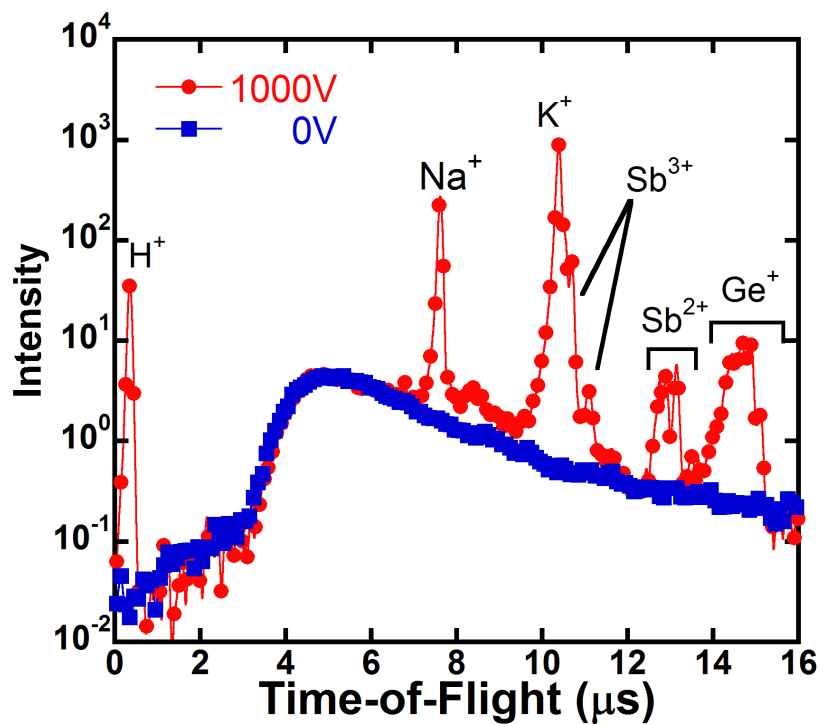


図 4-4 Ge 試料に対して得られた TOF スペクトル。

#### 4.4.2 同位体 2 次イオンスペクトルの分離

図 4-5 および図 4-6 は、それぞれ図 4-3 および図 4-4 の  $\text{Si}^+$  と  $\text{Ge}^+$  のピークを拡大して示す。図から、 $^{28,29,30}\text{Si}^+$  および  $^{70,72,73,74,76}\text{Ge}^+$  の同位体イオンが観測されることがわかる。本研究では、それら同位体間で最も収量の大きい  $^{28}\text{Si}^+$  および  $^{74}\text{Ge}^+$  のイオン化確率を求めることにする。

ここで、それぞれの同位体イオンは TOF スペクトル上で重なっているため、目的とする  $^{28}\text{Si}^+$  および  $^{74}\text{Ge}^+$  のみの TOF スペクトルを得るためには他の同位体イオンのスペクトルを差し引く必要がある。しかし、2 次イオンのエネルギー分布を正確に記述する理論式がないため、本研究では、各同位体 2 次イオンのエネルギー分布を与える関数として、式 (4-6) で示した Sigmund-Thompson 分布と同形で  $m$  と  $U$  をフィッティングパラメータとした関数

$$f(E;U,m) = \frac{E}{(E+U)^{3-2m}} \quad (4-7)$$

を試験的に用いて実験値へのフィッティングをすることで、他の同位体イオンのスペクトルを差し引いた。ここで、同位体の化学的性質はほとんど変わらないと考えられるので、エネルギー分布に同位体差はほとんどないと考えられる。したがって、同位体イオンに対してパラメータ  $m$  と  $U$  は同じであり、質量のみ変わるとした。

図 4-7 は  $\text{Si}^+$  に対するフィッティング結果を示す。色付きで示した曲線は各イオン種の計算値を示しており、黒破線は計算値の総和である。図からわかるように、 $\text{Si}^+$  はパラメータ  $m = 0.1$  および  $U = 3 \text{ eV}$  の条件で良くフィッティングできた。この時の同位体イオン比は、 $^{28}\text{Si}^+ : ^{29}\text{Si}^+ : ^{30}\text{Si}^+ = 90.7 \pm 0.3 : 6.5 \pm 0.3 : 2.8 \pm 0.3$  であり、自然同位体比  $^{28}\text{Si} : ^{29}\text{Si} : ^{30}\text{Si} = 92.2 : 4.7 : 3.1$  [4-18] に近い値であった。これらの値のわずかな相違の原因として、本研究で使用した試料が Czochralski(引き上げ)法で作製されており、作製過程で試料の同位体比が変化して自然比とわずかに異なっていたことが考えられるが、その差は小さく、試験関数による分離の正当性を支持する。そこで、実験値から  $^{29}\text{Si}$  と  $^{30}\text{Si}$  の計算値を差し引くことで目的とする  $^{28}\text{Si}^+$  のみの TOF スペクトルを求めた。結果は図 4-8 の通りである。 $^{28}\text{Si}^+$  では、他の同位体による信号強度が小さく、この手順で生じる誤差は飛行時間  $8.6 \mu\text{s}$  以下の範囲で約 3.5% である。同位体信号の重なりが大きい  $8.6 \mu\text{s}$  以上

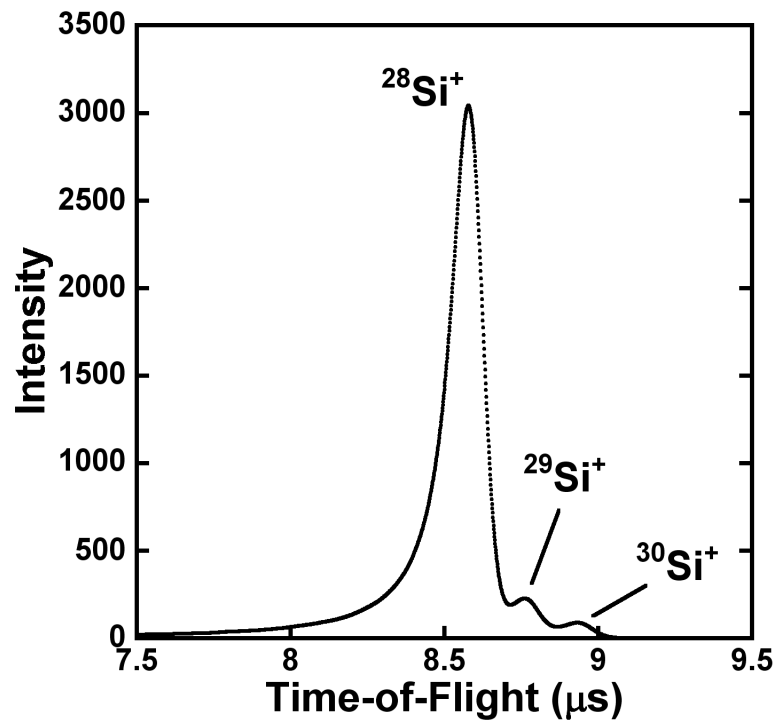


図 4-5 Si<sup>+</sup>付近の TOF スペクトルの拡大図.

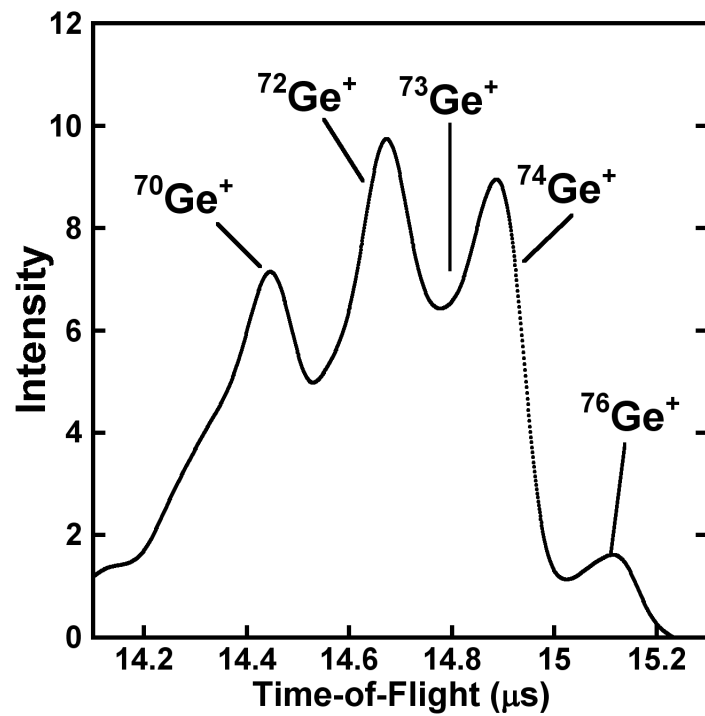


図 4-6 Ge<sup>+</sup>付近の TOF スペクトルの拡大図.

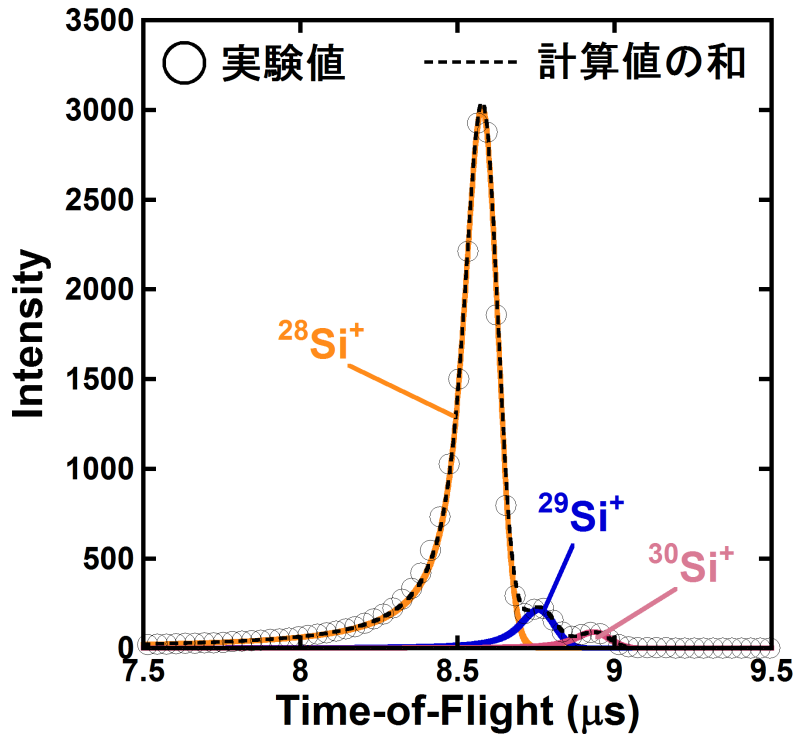


図 4-7 パラメータフィッティングによる  $\text{Si}^+$ TOF スペクトルの分離.

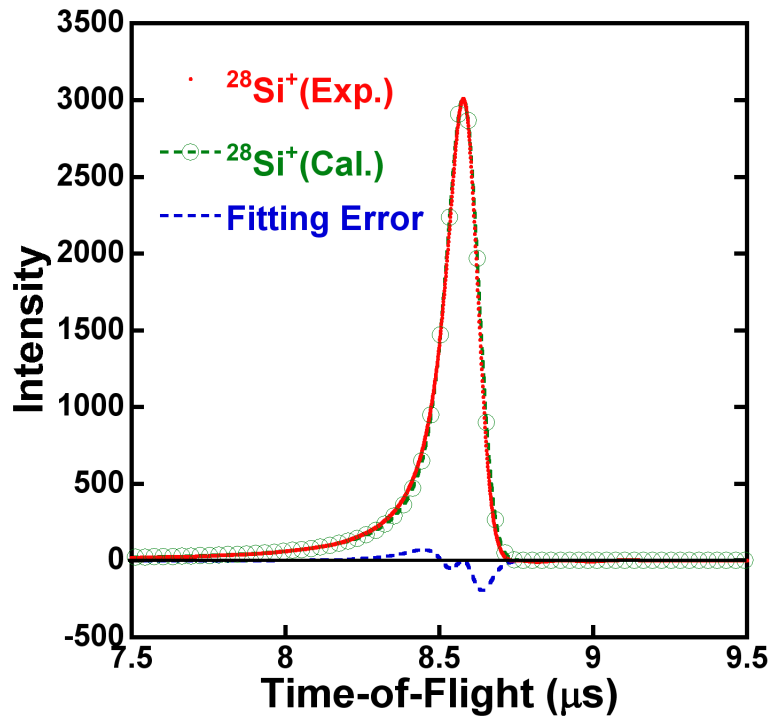


図 4-8 パラメータフィッティングによって得られた  $^{28}\text{Si}^+$  のスペクトル.

の飛行時間領域は、出射エネルギーが 1.5 eV 以下の低エネルギー領域に対応しており、後の解析に影響がない。

図 4-9 は  $\text{Ge}^+$  に対するフィッティング結果である。 $\text{Ge}^+$  についても  $\text{Si}^+$  と同様にパラメータ  $m = 0.25$  および  $U = 3 \text{ eV}$  の条件でフィッティングできた。主な 5 つの自然同位体に対して TOF スペクトルのピークは 4 つしか観測されていないが、 $^{72}\text{Ge}^+$  と  $^{74}\text{Ge}^+$  の信号の間に  $^{73}\text{Ge}^+$  がないとフィッティングが上手くできず、5 つの同位体を用いた。このとき、同位体イオン比は  $^{70}\text{Ge}^+ : ^{72}\text{Ge}^+ : ^{73}\text{Ge}^+ : ^{74}\text{Ge}^+ : ^{76}\text{Ge}^+ = 19.9 \pm 0.3 : 29.8 \pm 0.3 : 6.0 \pm 0.3 : 36.9 \pm 0.3 : 7.5 \pm 0.3$  であり、自然同位体比  $^{70}\text{Ge}^+ : ^{72}\text{Ge}^+ : ^{73}\text{Ge}^+ : ^{74}\text{Ge}^+ : ^{76}\text{Ge}^+ = 20.5 : 27.4 : 7.8 : 36.5 : 7.8$  [4-18] に近い値である。 $\text{Ge}^+$  では同位体信号の重なりが大きく、特に、 $^{74}\text{Ge}^+$  のピークより短い飛行時間の領域で大きな誤差を生じると考えられるが、自然同位体比と大きな矛盾なく分離できることは、仮定したスペクトル形状やフィッティング手順の正当性を支持する一つの証拠と考える。 $\text{Si}^+$  と同様、実験値から  $^{74}\text{Ge}$  以外の計算値を差し引くことで目的とする  $^{74}\text{Ge}^+$  のみの TOF スペクトルを得た (図 4-10)。 $\text{Si}^+$  の場合とは異なり、 $\text{Ge}^+$  の場合は  $14.5 \mu\text{s}$  より短い飛行時間 (高速領域) で計算値と実験値に差が見られる。これは  $\text{Ge}^+$  の強度が  $\text{Si}^+$  と比べて小さく、値が揺らいでいるためであると考えられる。しかし、この飛行時間領域は  $^{74}\text{Ge}^+$  では運動エネルギー 50 eV 以上の高速領域に対応しており、後述の議論には影響しない。

#### 4.4.3 イオン化確率

4.3 節で述べたように、相対的なイオン化確率  $P_{\text{exp}}^+(E)$  は次式で与えられる。

$$P_{\text{exp}}^+(E) \equiv \frac{Y_{\text{obs}}(E)}{f(E; U, m) T(E)} \quad (4-8)$$

ここで、 $m$  の正確な値は不明であるため、 $-0.5 < m < 0.5$  の広い範囲で幾つかの値を選び、それぞれに対して  $P_{\text{exp}}^+(E)$  を求めた。図 4-11 および図 4-12 に代表例として  $m = -0.15, 0$  および  $0.15$  として求めた  $^{28}\text{Si}^+$  および  $^{74}\text{Ge}^+$  の  $P_{\text{exp}}^+(E)$  の出射速度依存性をそれぞれ  $\triangle$ 、 $\bullet$  および  $\square$  印で示す。下の横軸は、出射速度  $v$  の逆数であり、上の横軸は対応する運動エネルギーである。 $^{74}\text{Ge}^+$  では、高速領域に振動構造が見られるが、前節で述べたように、これはスペクトル強度が小さいためである。また、図 4-11 と図 4-12 から  $P_{\text{exp}}^+(E)$  は高速領域で強く  $m$  に

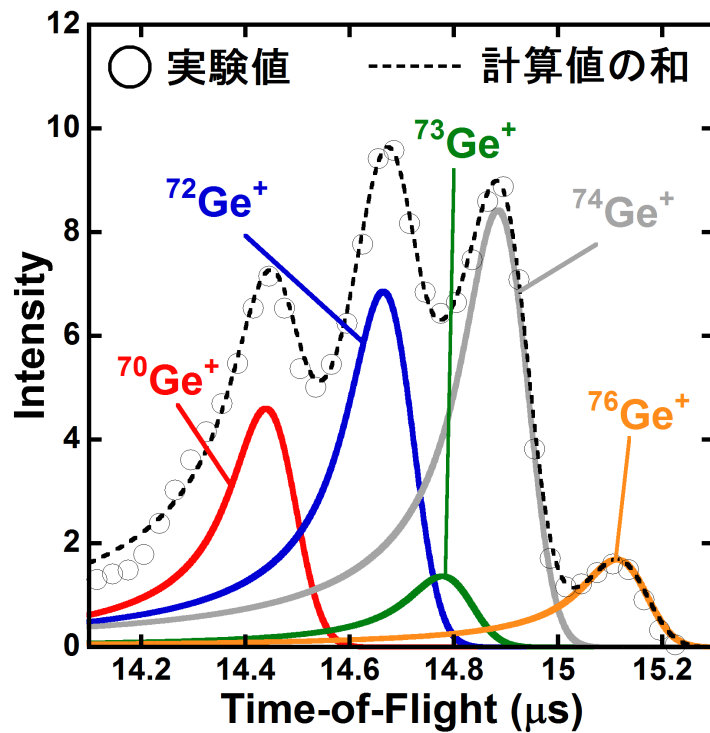


図 4-9 パラメータフィッティングによる  $\text{Ge}^+$  TOF スペクトルの分離.

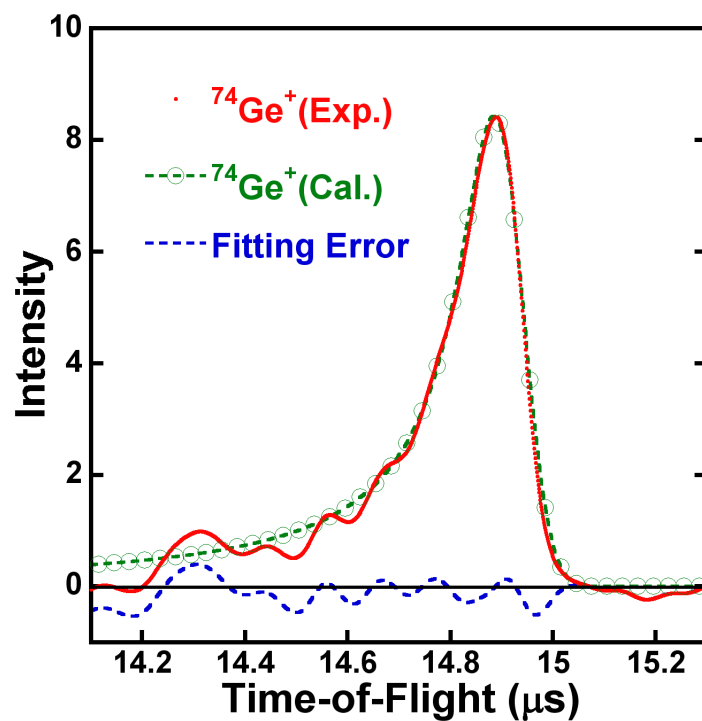


図 4-10 パラメータフィッティングによって得られた  $^{74}\text{Ge}^+$  のスペクトル.



依存することが分かる。これは（拡張）Sigmund-Thompson 分布の高エネルギー領域が  $m$  の値に非常に敏感なためである。

本研究では、絶対的なイオン化確率を求めることはできなかったが、その相対値  $P^+_{\text{exp}}(E)$  の出射速度依存性から定性的にイオン化過程を議論することが可能である。図 4-11 と図 4-12 から  $m$  の値に依らず  $^{28}\text{Si}^+$  および  $^{74}\text{Ge}^+$  の  $P^+_{\text{exp}}(E)$  は高速領域と低速領域に分かれることがわかる。また、高速領域では出射速度が大きくなるにつれてイオン化確率が大きくなることと、その傾きが  $^{28}\text{Si}^+$  の方が  $^{74}\text{Ge}^+$  よりも大きいことが分かる。

## 4.5 考察

### 4.5.1 イオン化確率の出射速度依存

前節で述べたように、 $^{28}\text{Si}^+$  および  $^{74}\text{Ge}^+$  の相対イオン化確率  $P^+_{\text{exp}}(E)$  は、 $m$  の値に依らず、出射速度とともに増加する高速領域と一定の値をとる低速領域に分かれる。これは第 1 章で紹介した金属表面に対する結果と同様である[4-1,2]。Klushin によると、金属からスパッタされる原子のイオン化確率は、金属基板の自由電子状態とスパッタされた原子の価電子準位との間で電子が共鳴移動する共鳴イオン化過程（中性化過程）と入射イオンによる局所的な電子温度の上昇による熱励起イオン化過程に対応する 2 つの項から成り、次のように表現される[4-2]。

$$P^+ = \exp\left[-\frac{2\Delta(z_0)}{\hbar\gamma v_{\perp}}\right] + \Gamma\left(\frac{|I'(z^*)|}{\gamma k_B T_e} + 1\right) \exp\left[-\frac{I(z^*)}{k_B T_e}\right] \quad (4-9)$$

ここで、 $v_{\perp}$  は 2 次イオンの表面垂直方向の速度、 $\gamma^{-1}$  は相互作用距離、 $\Delta(z)$  は表面からの距離  $z$  におけるスパッタ原子の価電子準位の幅であり、 $\Delta(z) = \Delta_0 \cdot \exp(-\gamma z)$  で近似される。 $\Delta_0 = \Delta(0)$  である。また、 $z_0$  はスパッタ原子の価電子準位が金属基板のフェルミエネルギーを横切るところでの中性化の有効距離であり、スパッタ原子と基板表面元素が同じ場合、 $z_0$  はスパッタ原子のはじき出し前の初期位置に相当する。 $T_e$ 、 $I(z)$  および  $z^*$  は、それぞれ粒子衝突による局所的な電子温度、スパッタ原子の有効イオン化エネルギー、および有効熱励起距離で、

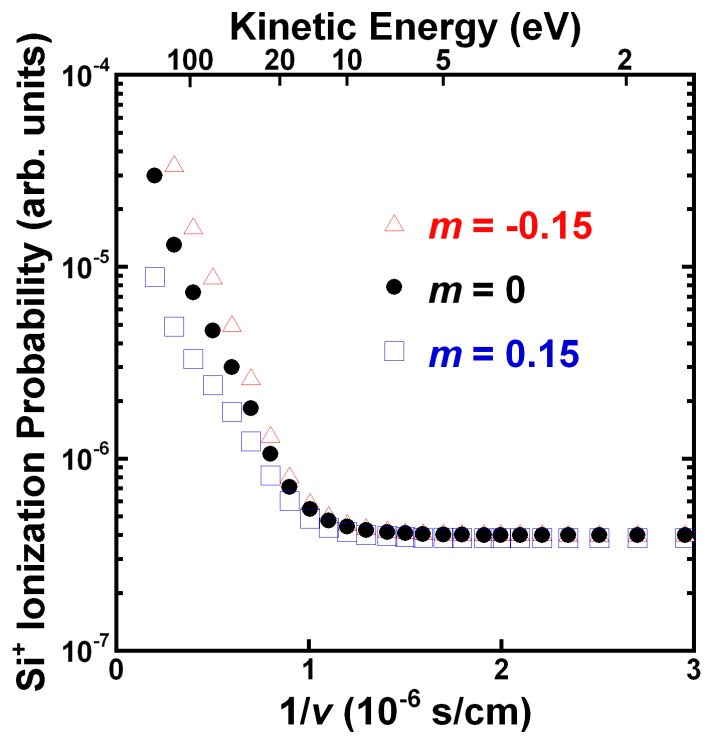


図 4-11  $\text{Si}^+$  のイオン化確率の出射速度依存性.

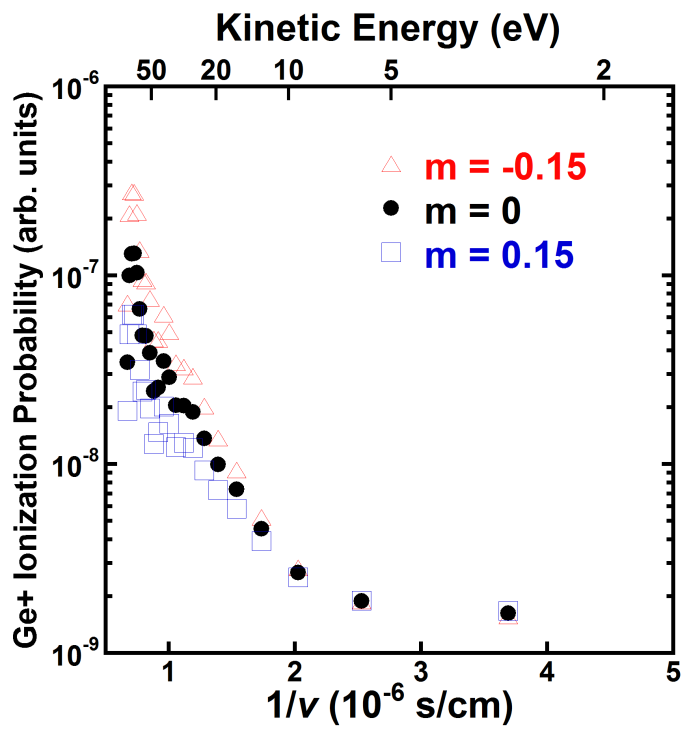


図 4-12  $\text{Ge}^+$  のイオン化確率の出射速度依存性.

$z^* = \gamma^{-1} \ln(2\Delta(z_0)/\hbar \gamma v_{\perp})$ である。 $\Gamma(x)$ はガンマ関数であり、ほとんどの場合、1と近似できる。また、 $I'(z^*) = \partial(I(z^*))/\partial z$ である。

本研究で対象とする半導体からスパッタされる粒子のイオン化も金属と同様と考え、式(4-9)を変形してイオン化確率 $P^+$ を表し、測定結果と比較する。

まず、低速領域( $v_{\perp} \sim 0$ )では $z^* \sim \infty$ である。この場合、 $I(z)$ は一定の値となり、第一イオン化エネルギー $I_1$ と仕事関数 $\Phi$ の差( $I(z) = I = I_1 - \Phi$ )で近似できると考えられる。式(4-9)の第2項は低速領域を記述したものであるため、イオン化確率への $z$ 依存性は小さいと仮定できる。したがって、有効イオン化エネルギー $I(z)$ の $z$ 依存性を省略して $I(z) = I$ とした。また、電子移動の特性速度 $v_0 \equiv 2\Delta(z_0)/\hbar \gamma$ を導入して式(4-9)を単純化する。これらのパラメータの物理的意味は次節で考察する。また、 $\Gamma$ 関数の部分は1とする。

次に、本測定で観測される2次イオンが出射速度に依存した角度広がり $\theta$ を持つことを考慮する。すなわち、 $v_{\perp} = v \cos \theta$ として

$$P^+(\theta) = \exp\left[-\frac{v_0}{v} \cdot \frac{1}{\cos \theta}\right] + \exp\left[-\frac{I}{k_B T_e}\right] \quad (4-10)$$

を得るが、これを可能な $\theta$  ( $0 < \theta < \theta_{\max}$ )について積分する。積分にあたって、さらに、2次イオンの出射角度分布が余弦則に従うと仮定すると、次式を得る。

$$P^+ = 2\pi \left( E_3\left(\frac{v_0}{v}\right) - \cos^2 \theta_{\max} \cdot E_3\left(\frac{v_0}{v} \cdot \frac{1}{\cos \theta_{\max}}\right) + \frac{\sin^2 \theta_{\max}}{2} \exp\left[-\frac{I}{k_B T_e}\right] \right) = C \cdot P_{\text{exp}}^+ \quad (4-11)$$

ここで、

$$E_3(x) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-xt)}{t^3} dt$$

は積分指数関数であり、 $C$ は係数である。式(4-11)の第1項と第2項が共鳴イオン化過程を表し、第3項が熱励起イオン化過程を記述する。測定結果との比較には、 $v_0$ 、 $I/k_B T_e$ および $C$ をフィッティングパラメータとして式(4-11)を測

定結果にフィッティングする。

図 4-13 と図 4-14 は、 $m = -0.15$ 、 $0$  および  $0.15$  に対して得た相対イオン化確率の実験結果に式(4-11)をフィッティングした結果である。測定から得たイオン化確率を離散点で示し、実線と破線が式 (4-11) のフィッティング結果である。また、挿入図は、 $m = 0$  の測定結果で低速領域の熱励起イオン化過程と高速領域の共鳴イオン化過程の 2 成分を分けて示したものである。得られたフィッティングパラメータ  $v_0$  と  $I/k_B T_e$  を表 4-1 にまとめた。

Si<sup>+</sup>の場合、 $1/\nu < 0.4$  の領域で実験値とフィッティング結果がずれている。この領域は、飛行時間が  $8.1 \mu\text{s}$  以下の領域に対応し、2 次イオン信号はノイズの影響を受けていない (図 4-7 参照) ため、このずれは、測定によるものではなく、高エネルギー領域で出射角度分布が式(4-11)を導出する際に用いた余弦則からずれるためと考えられる。一方、Ge<sup>+</sup>の  $1/\nu < 1.2$  の領域で実験値が大きく振動しているが、これは信号強度が弱いためと考える。挿入図に示すように、高速成分は  $1/\nu > 1.2$  の領域で互いに良く合っており、この測定値の揺らぎはフィッティング結果に影響を及ぼさない。

以上の結果、測定結果は、式(4-11)でよく説明できることがわかった。したがって、半導体基板からスパッタされる粒子のイオン化も金属と似た共鳴過程と熱的過程で生じると考えられる。フィッティングパラメータ  $v_0$  と  $I/k_B T_e$  や半導体における共鳴イオン化過程と熱励起イオン化過程の物理的意味について次節で議論する。

表 4-1 電子移動特性速度  $v_0$  およびイオン化エネルギーと電子温度の比  $I/k_B T_e$

	$m$	$v_0$ ( $10^6$ cm/s)	$I/k_B T_e$
Si	-0.15	10.2	11.1
	0	8.4	9.6
	+0.15	6.9	8.3
Ge	-0.15	4.9	10.9
	0	4.2	9.6
	+0.15	3.4	8.3

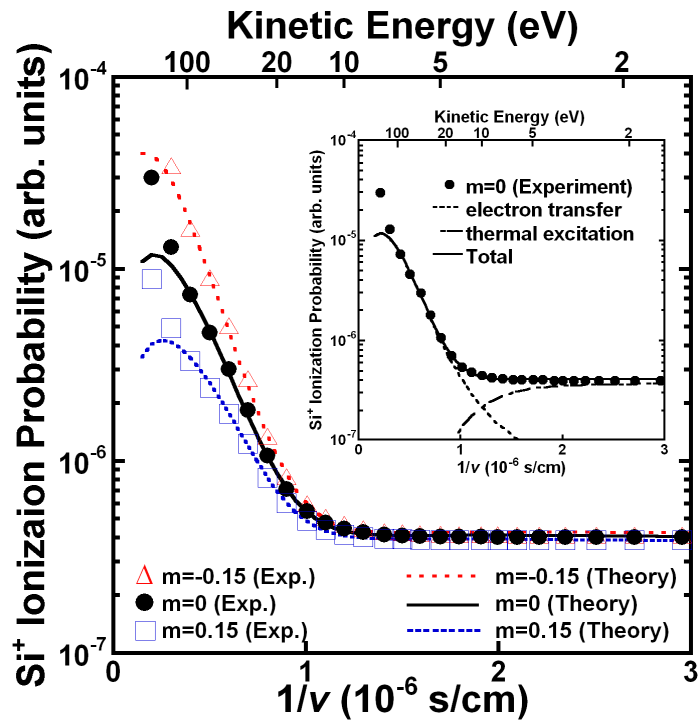


図 4-13 Si<sup>+</sup>のイオン化確率のフィッティング結果.

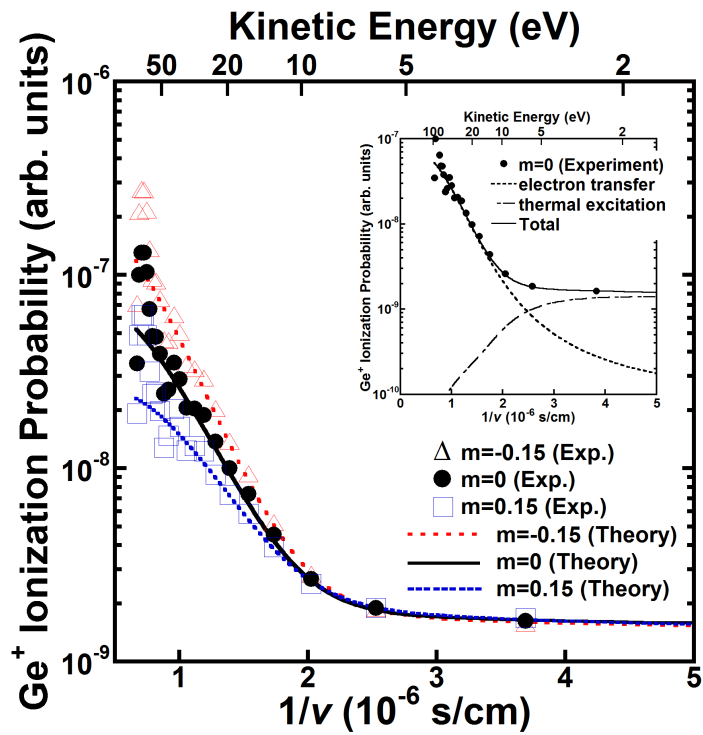


図 4-14 Ge<sup>+</sup>のイオン化確率のフィッティング結果.

## 4.5.2 Si<sup>+</sup>と Ge<sup>+</sup>のイオン化過程

本節では前節で得られたフィッティングパラメータの値を検討し、半導体表面からの Si<sup>+</sup>と Ge<sup>+</sup>のイオン化過程について議論する。

4.3.3 節で述べたように、 $m$  は 0 に近いと考えられるが、図 4-11 と図 4-12 で見られたように、僅かな  $m$  の違いにより、イオン化確率が大きく異なる。図 4-15 に  $m$  の違いによるフィッティングパラメータ  $v_0$  と  $I/k_B T_e$  の変化を示す。図に見られるように、 $v_0$  と  $I/k_B T_e$  は  $m$  に大きく依存する。

まず、電子移動の特性速度  $v_0$  について検討する。特性速度  $v_0$  の値は、 $m$  の値によらず、ほぼ  $10^5 \sim 10^7$  cm/s の範囲にあり、これは金属の場合[4-19]とほぼ同じである。Si<sup>+</sup>と Ge<sup>+</sup>の相違点に着目すると、常に Ge<sup>+</sup> の  $v_0$  よりも Si<sup>+</sup> の  $v_0$  は大きく、特に  $m = 0$  付近ではその比は  $v_0(\text{Si}^+)/v_0(\text{Ge}^+) \approx 2$  である。

Klushin によれば、4.5.1 節で定義したように  $v_0 \equiv 2\Delta(z_0)/\hbar\gamma$  である。つまり、特性速度  $v_0$  は、距離  $\gamma^{-1}$  にあるスパッタ原子と固体表面との相互作用  $\Delta(z_0)$  によって電子がスパッタ原子準位と固体の電子状態との間を移動する速さの目安を与える。Si あるいは Ge 基板から原子がスパッタされる場合、その初期状態では固体を形成しているため、相互作用  $\Delta(z_0)$  は Si-Si あるいは Ge-Ge 結合の共有結合エネルギーに相当する。この共有結合エネルギーによって結合状態と反結合状態との間のバンドギャップ  $E_g$  が形成されるため[4-20]、 $\Delta(z_0)$  はバンドギャップから評価できる。Si と Ge のバンドギャップはそれぞれ 1.12 eV と 0.66 eV である[4-20]。一方、Si および Ge の共有結合半径はそれぞれ 0.118 nm および 0.122 nm とほぼ等しく[4-20]、相互作用距離  $\gamma^{-1}$  もほぼ等しいと考えられる。したがって、特性速度の比は、 $v_0(\text{Si}^+)/v_0(\text{Ge}^+) \approx 1.7$  と見積もられる。これは測定値のフィッティングで得た  $v_0(\text{Si}^+)/v_0(\text{Ge}^+) \approx 2$  とほぼ同じ値である。

一方、 $I/k_B T_e$  の有効イオン化エネルギー  $I = I_1 - \Phi$  として Si および Ge の第 1 イオン化エネルギー ( $I_1$ ) に 8.149 eV および 7.88 eV [4-21] と仕事関数 ( $\Phi$ ) に 4.9 eV および 4.5 eV [4-20] を採用すると、局所電子温度  $T_e$  は約 4000 K となる。これは金属の場合の約 3000 K [4-2] よりも大きく、半導体と金属の電気伝導率と熱伝導率の差によると考えられる。つまり、半導体は金属よりも電気伝導率と熱伝導率が小さいため、イオンビームによる局所的に励起した電子が拡散しにくく、局所電子温度が緩和しにくいと考えられる。

式 (4-11) は、導出する過程で有効イオン化エネルギー  $I$  の  $z$  依存性を省略

したにもかかわらず、測定をよく再現している。これは、式(4-9)の  $z$  依存性が小さいという仮定に加えて次のような理由が考えられる。熱励起イオン化過程を記述した式(4-11)の第3項は、高速領域で  $\theta_{\max}$  が小さくなるために非常に小さくなり、図4-13 および図4-14の挿入図に見られるように、有効イオン化エネルギー  $I(z)$  は低速領域にのみ寄与する。一方、試料表面から離れるイオンは、表面との間の共鳴電子移行（あるいは基板からの熱励起）によって中性化される。高速イオンは、中性化を逃れてイオンのまま離れることができるが、低速イオンは中性化されてしまう。したがって、低速粒子は、熱励起過程によってイオン化しても、十分に表面から離れない限りすぐに中性化され、逆に、観測される低速イオンは表面から離れた場所でイオン化された結果とみなせる。表面から離れた場所の有効イオン化エネルギー  $I(z)$  は、 $z$  依存性が非常に小さくなり、原子のイオン化ポテンシャルにほぼ等しいと考えられる。こうして一定の有効イオン化ポテンシャル  $I(z)$  を用いても相対イオン化確率の速度依存を説明できたと考えられる。

最後に  $\text{Si}^+$  と  $\text{Ge}^+$  のイオン化確率に金属のイオン化確率の理論を適用できた理由について考察する。 $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面では、ダングリングボンドがバンドギャップ内に表面準位を形成するため、表面の電子状態が金属的になっていることが知られている[4-22]。しかし、スパッタリングの時間スケールは fs と非常に短く、スパッタリング中は  $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面が破壊されていると考えられるため、表面の電子状態が  $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面の電子状態を保っているとは考え難い。一方、スパッタリングではじき出された格子点で価電子が結合を作らずに、試料表面が金属的になっているとも考えられる。本研究の結果は、+1 価イオンの生成過程が表面に極めて近いところで起こっていることを示しているので、このような表面金属状態を介して金属のイオン化確率の理論を適用できたのかもしれない。試料表面構造による電子状態がイオン化確率に与える寄与は、異なる面方位の試料表面に対する実験によって明らかにできると考えられ、今後の実験が期待される。

本研究の結果は、 $\text{Si}^+$  と  $\text{Ge}^+$  のイオン化過程が、金属と同様の過程、つまり、高速領域における試料表面とスパッタ粒子間の共鳴イオン化過程と低速領域における熱励起イオン化過程の2つのメカニズムによって生成されることを示唆する。図4-16にこれまで述べてきたイオン化過程の概要を示す。図では、n型半導体を想定し、金属的表面準位との間の共鳴電子移行と熱励起を示す[4-23]。

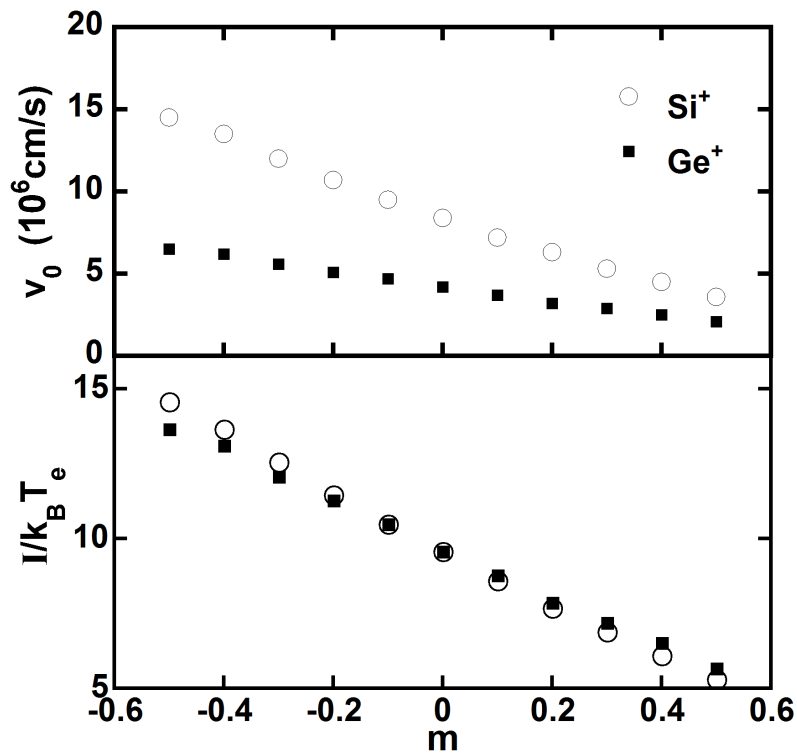


図 4-15 パラメータ  $v_0$  と  $I/k_B T_e$  の  $m$  依存性.

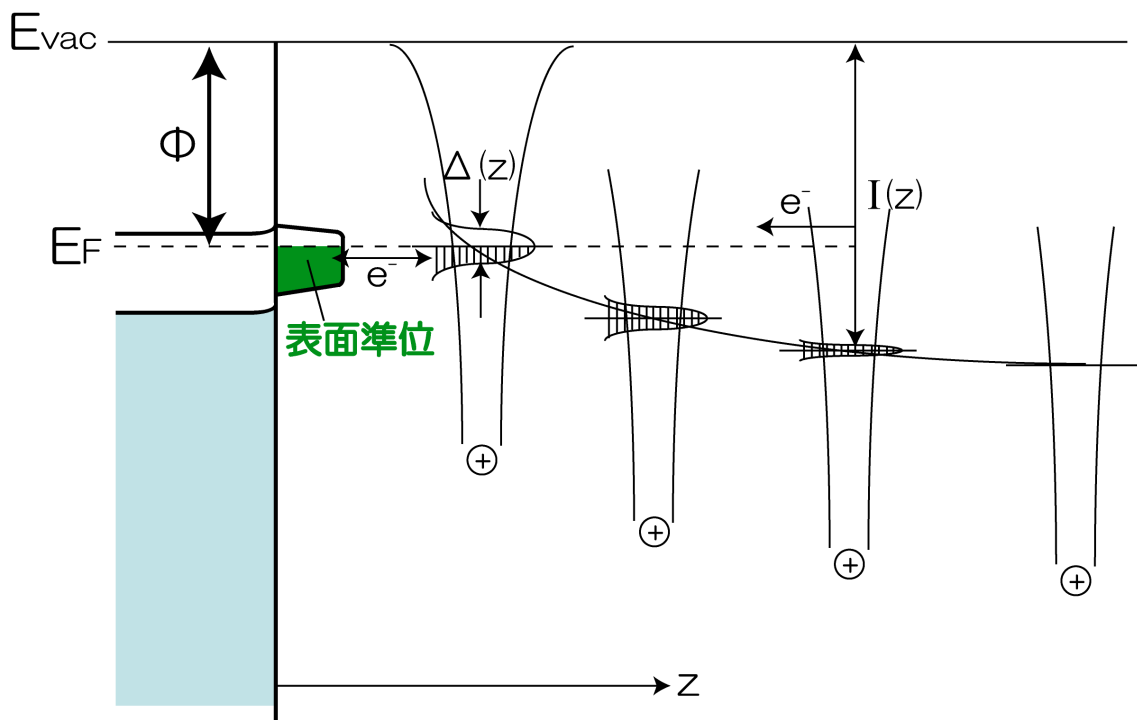


図 4-16 半導体表面からスパッタされる+1 価イオンのイオン化過程.



#### 4.5 まとめ

Si(111)および Ge(111)表面からスパッタされる+1 価イオンのイオン化過程を明らかにするために、 $\text{Si}^+$ および  $\text{Ge}^+$ のエネルギー分布を飛行時間法によって測定し、イオン化確率の速度依存性を求めた。得られた結果は金属表面に対して提案されている理論式によって、 $v_0$ と  $I/k_B T_e$ をフィッティングパラメータとして良く記述することがわかった。得られた  $v_0$ の値は金属基板に対する文献値とほぼ同じであり、さらに、 $\text{Si}^+$ および  $\text{Ge}^+$ の  $v_0$ の値の差はバンドギャップエネルギーの差によって説明することができた。また、 $I/k_B T_e$ の値から求めた局所電子温度  $T_e$ の値は約 4000 K であり、これは金属基板に対する文献値(3000 K)よりも大きかった。これは半導体と金属の電気伝導率と熱伝導率の差によると考えられる。以上の結果は、金属に対する理論式が半導体にも適用できることを示しており、そのイオン化過程もまた金属と同じであることを示している。つまり、 $\text{Si}^+$ および  $\text{Ge}^+$ は高速領域における共鳴イオン化過程と低速領域における熱励起イオン化過程によって生成されることが分かった。また、共鳴イオン化過程は表面の金属的な電子状態を介していると推測される。しかし、この金属状態が表面構造によるものか、あるいは、スパッタリングではじき出されて生成されたダングリングボンドによるものかは不明である。今後異なる面方位の試料に対して実験を行うことで、これらが明らかになると期待される。

## 参考文献

- [4-1] D. V. Klushin M. Yu. Gausev, S. A. Lysenko, and I. F. Urazgil'din, Phys.Rev. B **54** (1996) 7062.
- [4-2] D.V. Klushin, M. Yu. Gusev, and I. F. Urazgil'din, Nucl. Instrum. Meth. B **100** (1995) 316.
- [4-3] D.ブリックス, M. P.シーア編, 表面分析: SIMS (アグネ承風社, 東京, 2003).
- [4-4] イオンビーム応用技術編集委員会, イオンビーム技術の開発 (CMC, 東京, 1989).
- [4-5] 藤本文範, 小牧研一郎 共編, イオンビーム工学 (内田老鶴圃, 東京, 1995).
- [4-6] J. Dembowski, H. Oechsner, and Y. Yamamura, Nucl. Instrum. Meth. B **18** (1987) 464.
- [4-7] Y. Yamamura, T. Takiguchi, and M. Ishida, Rad. Eff. Def. Sol. **118** (1991) 237.
- [4-8] C. Schwebel, C. Pellet, and G. Gautherin, Nucl. Instrum. Meth. B **18** (1987) 525.
- [4-9] Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, A. Villegas, G. Ramirez, and R. Asomoza, Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 877.
- [4-10] R. Behrisch and W. Eckstein (Eds), *Sputtering by Particle Bombardment* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- [4-11] M. W. Thompson, Phil. Mag. **18** (1968) 377.
- [4-12] P. Sigmund, Phys. Rev. **184** (1969) 383.
- [4-13] P. Sigmund, in *Inelastic Ion-Surface Collision*, edited by N. Tolk, *et al.*, (Academic press, New York, 1977), p. 121.
- [4-14] P. Mazarov, A. V. Samartsev, and A. Wucher, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 6452.
- [4-15] A. Wucher and H. Oechsner, Surf. Sci. **199** (1988) 567.
- [4-16] K. Wittmaack, Surf. Sci. **429** (1999) 84.
- [4-17] W. Husinsky, G. Nicolussi, and G. Betz, Nucl. Instrum. Meth. B **82** (1993) 323.
- [4-18] J. R. Tesmer and M. Nastasi (Eds), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995), pp. 376-377.
- [4-19] R. F. Garrett, R. J. Macdonald, and D. J. O'connor, Nucl. Instrum. Methods **218** (1983) 333.

- [4–20] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [4–21] L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis* (Elsevier Science Publishing Co., New York, 1986).
- [4–22] H. Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [4–23] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).

## 第5章 結論

本章では、本研究で得た結果を総括し、今後の課題について述べる。

### 5.1 本研究の総括

SiおよびGe半導体清浄表面からスパッタされる2次イオンのイオン化過程を解明するため、飛行時間分解法を用いて+1価および+2価の2次イオンについて速度分布とイオン化確率を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) Si(111)およびGe(111)表面の清浄化過程でわずかに残留する酸素が+1価と+2価のSiイオン収量に及ぼす効果を調べた。本研究で対象とした清浄表面に残存する酸素量はオージェ電子分光の検出限界以下(<0.01ML)であるが、そのような極微量の酸素にもかかわらず、+1価のSiイオンおよびGeイオンの収量は残存酸素量の増加にしたがって数倍にも増加することを見出した。これは酸素の電子親和力がSiやGeよりも大きいために、表面に残留している酸素が結合しているSiおよびGeから電子を奪い、+1価に帯電させることに起因している。また、酸化物表面に対して報告された+1価イオンのイオン化確率を用い、本研究で見出した+1価Siイオン収量の増加を定量的に説明できることが分かった。一方、残存酸素量が少ない領域で+2価Siイオン収量は+1価イオン収量と同程度であり、残存酸素量に対してほとんど変化しなかった。これは、+2価Siイオンの生成過程が表面の化学状態にほとんど依存しないことを示す。第1原理計算から求めた2原子分子の相関図から、+2価イオン生成が衝突カスケード内における対称的なSi-Si衝突で生成されるSi 2*p*内殻正孔のオージェ崩壊に起因することを示した。また、+2価Siイオンが観測された一方で、Geの+2価イオンは観測されなかった。これは、Si 2*p*内殻正孔とは異なり、Ge-Ge衝突で生成されるGe 3*d*内殻正孔の寿命が非常に短く、そのオージェ崩壊によって+2価イオンが生じてもすぐに固体中で中性化されてしまうためと考えられる。これらの観測結果は、半導体表面において+2価イオンの生成過程が+1価イオンの生成過程と全く異なることを示す。

(2) 半導体であるSi(111)およびGe(111)清浄表面からスパッタされる+1価イオン

の生成過程について明らかにするために、 $\text{Si}^+$ および $\text{Ge}^+$ の+1価イオン化確率の出射速度依存性を調べた。測定されたイオン化確率は、金属に対して報告されている出射速度依存性と同様、低速領域で一定であるが、高速領域で速度とともに急激に増加することが分かった。金属表面のイオン化過程に対する Klushinらの提案を基に、共鳴電子移行と局所的な熱励起によるイオン化過程を考慮してイオン化確率と出射速度との関係を導出し、測定で得た $\text{Si}^+$ および $\text{Ge}^+$ のイオン化確率の出射速度依存性から、パラメータである共鳴電子移行の特性速度 $v_0$ と局所電子温度 $T_e$ を得た。得られた $v_0$ の値は、SiとGeの両方で金属と同程度の約 $10^6 \sim 10^7$  cm/sであり、 $\text{Si}^+$ と $\text{Ge}^+$ の相違点に着目すると $v_0$ は常に $\text{Ge}^+$ よりも $\text{Si}^+$ で大きく、特に $m = 0$ 付近ではその比は $v_0(\text{Si}^+)/v_0(\text{Ge}^+) \approx 2$ であった。また、局所電子温度 $T_e$ は約4000 Kであり、金属の値よりも大きい。GeとSiにおける $v_0$ の差は、バンドギャップ差によって説明でき、高い $T_e$ は半導体の小さい電気伝導率と熱伝導率に起因すると考えられる。これらの測定結果より、半導体表面における+1価イオンは、金属表面の場合と同様、高速領域における共鳴電子移行と低速領域における熱励起で生成されることが明らかとなった。

## 5.2 今後の課題と展望

本研究によって、半導体表面における+1価イオンは高速領域における共鳴電子輸送過程と低速領域における熱励起過程で生成されること、および、+2価イオン( $\text{Si}^{2+}$ )生成過程は、+1価イオン生成過程とは異なることが明らかとなった。本研究では、分子軌道計算により、+2価イオンは、衝突カスケード内の2体衝突による電子昇位と続く真空中でのオージェ遷移によって生成されると推測した。この仮説の中で+2価イオンが $2p$ 内殻正孔のオージェ崩壊によって生成していることは、 $\text{Si}^{2+}$ とオージェ電子との同時計測によって実験的に示すことができる。真空中に放出された後の原子状態におけるオージェ過程か固体中のオージェ過程かなどの区別もできるものと思われる。今後の課題のひとつとして、スパッタイオンとオージェ電子との同時計測を行い、+2価イオンが $2p$ 内殻正孔のオージェ崩壊によって生成していることを実験的に明らかにするとともに、+2価イオン生成に寄与するオージェ過程の帰属など詳細な2価イオン生成の素過程を明らかにすることが重要と考える。

本論文では、2価イオン生成過程の詳細について実験的に取り扱っていないが、

このための電子イオン同時計測装置を設計・製作したので、その内容と試験結果について付録で詳細に記述する。

本研究で明らかになった、Klushin と同様の理論式が半導体表面に対して適用できることは SIMS を用いた定量分析で特に半導体分野において非常に有益である。今後、この理論式を用いて、試料元素と不純物元素の物性値からイオン化確率を計算して、相対評価に頼らない高精度な定量分析が期待される。また、清浄表面において半導体+2 価イオン収率が表面状態に影響をほとんど受けないことも興味深い。第 3 章に示したように、+1 価イオン収率はわずかな表面状態の変化にも敏感であるため、清浄表面では+2 価イオンを用いた定量分析が期待できる。同じ過程で+2 価イオン生成される元素は Al などが知られており、今後研究が進むことで半導体+2 価イオン以外にも応用が期待できる。そのためには、上述の電子イオン同時計測などの実験や分子動力学法によるシミュレーションで衝突カスケード内の粒子の速度分布などを調べて、2 価イオン生成過程の詳細と 2 価イオン収率を明らかにする必要がある。

## 付録

### 第 A1 章 2 価イオン生成過程解明のための オージェ電子・イオン同時計測法の開発

#### A1.1 はじめに

第3章において $\text{Si}^{2+}$ 生成過程は固体内の原子衝突に起因することが示唆された。したがって、過去に提案されているように $\text{Si}^{2+}$ は電子昇位過程と続く真空中でのオージェ過程によって生成されると考えられる。イオン照射によるオージェ電子放出に関しては古くから実験が行われている。例えば、Whaleyらは、190 keVの $\text{Ar}^+$ をSiに照射した際に放出される2次電子スペクトルを測定し、観測された様々なエネルギーのオージェ電子を理論から同定している[A1-1]。また、Valeriらは、8 keVの $\text{Ar}^+$ をSiに照射した際に放出される2次電子スペクトルを測定し、オージェ電子の生成機構についてさらに詳しく報告している[A1-2]。彼らは、観測されるオージェ電子のエネルギーは、 $\text{Si}^{0*}$ の崩壊で83、86および94 eV、 $\text{Si}^{+*}$ の崩壊で67および75 eV、そして $\text{Si}^{2+*}$ の崩壊で107 eVであると報告している。

彼らの測定では、2次電子スペクトルの主ピークが86 eVの $\text{Si}^{0*}$ の崩壊によるものであり、第3章で述べたように $\text{Si}^{0*}$ の崩壊によって $\text{Si}^{2+}$ が生成されるとすると、2段階のオージェ過程を経ることになる。しかし、これは、 $\text{Si}^{+*}$ の崩壊によって $\text{Si}^{2+}$ が生成される一般的なモデルとは異なる。Wittmaackらは、 $\text{Si}^{2+}$ 収量と約85 eVのSi LMMオージェ電子収量の入射エネルギー依存性と入射粒子依存性が良く一致していることを報告し [A1-3]、 $\text{Si}^{2+}$ が電子昇位過程と続く真空中でのオージェ過程によって生成されることを示唆する。このように $\text{Si}^{2+}$ 生成過程についてそれに寄与するオージェ過程の帰属など詳細な素過程は明らかになっていない。

$\text{Si}^{2+}$ 生成過程の詳細は、 $\text{Si}^{2+}$ イオンとオージェ電子との同時計測を行うことで実験的に明らかにすることができる。この目的のために、既に電子イオン同時計測装置を設計・製作した。本章では、電子イオン同時計測の原理、電子イオン同時計測装置の設計および製作と試験結果について述べる。

## A1.2 電子イオン同時計測の原理

本研究に関連した電子イオン同時計測装置は、電子を検出する円筒鏡型静電検出器(Cylindrical Mirror Analyzer: CMA)とイオンを飛行時間(TOF)法によって検出するフライトチューブ型イオン検出器(Flight Tube Detector : FTD)の2つから成る。図 A1-1 に示すように、CMA の透過エネルギーを検出する 2 次電子のエネルギーに設定し、この CMA の入射電子による信号をスタートトリガーに用いてイオンを検出する TOF 計測をスタートさせる。この過程を繰り返し行って TOF スペクトルを観測する。ある電子遷移過程により電子とイオンが生成される場合、電子とイオンは同時に発生するため、電子とイオンの 2 つが検出されるまでの飛行時間差が一定になる。また、この電子とイオンの生成過程に関連がない場合、電子とイオンの飛行時間差はランダムとなる。したがって、同時計測 TOF スペクトルで、図 A1-1 のように電子遷移過程と関連があるイオン種はある特定の位置に検出され(図中の青色)、関連がないイオン種はバックグラウンドとして検出される(図中の赤色)。このようにして特定のエネルギーを持つ電子が生成される過程に起因するイオン生成過程を調べることができる。

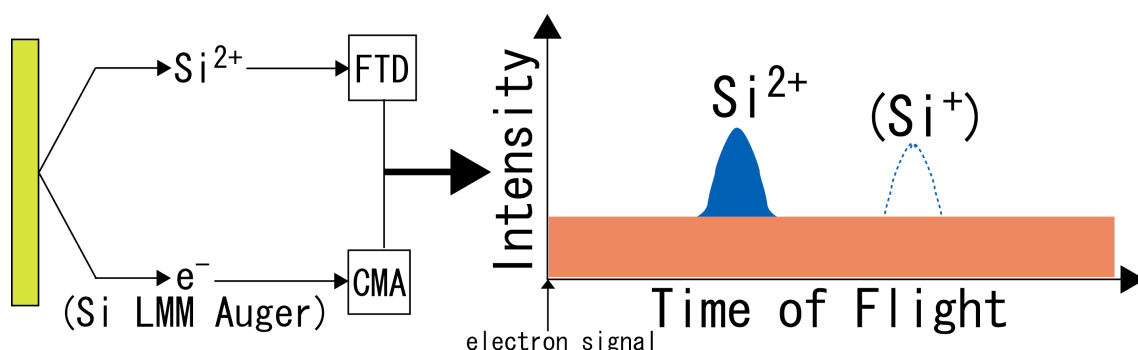


図 A1-1 電子イオン同時計測の原理.

装置は 2 次電子を測定する円筒鏡型エネルギー分析器 CMA と 2 次イオンを測定するフライトチューブ型イオン検出器 FTD の 2 つから成る。CMA で観測される特定のエネルギーを持つ 2 次電子の信号をスタートトリガーとして 2 次イオンの飛行時間を測定すると、観測した電子と 2 次イオンに相関がある場合、青色で示すように特定の飛行時間に 2 次イオンのピークが観測できるが、相関がない場合は赤色で示すように 2 次イオンの信号はバックグラウンドとして観測される。



### A1.3 電子イオン同時計測装置の設計および製作

電子イオン同時計測装置 TOF-CMA は、物質構造科学研究所准教授 間瀬一彦氏が作製した TOF-CMA をもとに[A1-4]、スパッタイオンとオージェ電子を検出する本研究のために新たに設計を行い、作製した。

スパッタイオンとオージェ電子の同時計測に用いるために装置に求められる条件は、

- (1) 現有装置に取り付けて実験可能な形状であること、
- (2) A1.1 で述べた帰属の異なるオージェ電子のエネルギーを分離できること、
- (3) 第3章と第4章で観測されたイオン種である  $\text{Si}^+$ 、 $\text{Si}^{2+}$  および  $\text{Si}^{3+}$  を分離できること

の3つである。

始めに条件(1)について述べる。図 A1-2 に示すように TOF-CMA を現有装置に取り付けると、入射ビームの軌道と TOF-CMA が重なってしまう。そこで、図 A1-3 の写真のように、TOF-CMA の外側の CMA 部分の切込部分で入射ビームを通過させ、フライトチューブを CMA 内の同心軸上に配置することとした。(図 A1-3)

次に条件(2)については、A1.1 で述べたように観測されるエネルギー67、75、83、86、94 および 107 eV のオージェ電子を分離して測定するためには、CMA のエネルギー分解能は  $E/\Delta E > 40$  程度が必要である。間瀬氏設計の CMA のエネルギー分解能は、 $E/\Delta E \simeq 50$  であるため[A1-4]、本研究に必要な要件を満たし、これをそのまま採用した。本装置には、図 A1-3 に示すように、円筒鏡型分析器 CMA に1次ビームを通過させる切れ込みがあり、円筒電場を近似的に保つため、5つの補正電極がある。内筒電極と外筒電極を含め、これらの電極間に抵抗を入れて外筒電極に印加した電圧を抵抗分割することによって補正電極の電圧を制御する。最外部の外筒電極に印加する電圧と CMA を通過する電子の透過エネルギーとの関係について、Simion3D[A1-5]を用いたシミュレーションを行って確認した(図 A1-4)。その結果、外筒電極の電圧と透過電子エネルギーとの関係が図中に示す1次関数で表されることがわかった。

最後に条件(3)については、フライトチューブを長くして飛行時間が長くなるほど時間分解能は向上するが、CMA の内部に配置するという条件から、フライトチューブの全長は 80 mm として設計した。イオンは2段のマルチチャンネルプ

レート MCP（浜松フォトニクス社製、F4655）で検出する。図 A1-4 に作製したフライトチューブの断面を示す。フライトチューブは、①シールド、②前部ドリフトチューブ、③後部ドリフトチューブ、④MCPホルダー外部と絶縁碍子、および、⑤TOF 取り付け部（底板と支え棒）から成る。③後部ドリフトチューブの終端には銅メッシュを取り付けている。②前部ドリフトチューブと後部ドリフトチューブは同電位になっており、この間ではイオンが等速運動する。①シールドと⑤MCPホルダー外部は接地され、フライトチューブ入口から入射する2次イオンは、②前部ドリフトチューブに印加された電圧によって加速され、ドリフトチューブ内を等速運動した後、MCPにて検出される。本章の最後に詳しい図面を添付する。

Simion3D[A1-5]による軌道シミュレーションによって作製するフライトチューブの時間分解能を確認した。軌道計算の一例を図 A1-6 に示す。図中の赤線および青線は、スパッタされたイオンの多くがもつ運動エネルギー5 eV で出射した  $\text{Si}^+$  および  $\text{Si}^{2+}$  の軌道をそれぞれ表す。ドリフトチューブ②と③には、イオンを加速するために-100 V の電圧が印加され、MCP にはイオンを検出するために-2000 V の電圧が印加されている。このシミュレーションから、 $\text{Si}^+$ 、 $\text{Si}^{2+}$  および  $\text{Si}^{3+}$  に対し、この検出器がイオンを検出できる角度（検出角；試料表面の法線方向から測ったイオンの検出可能な最大放出角度）、最小飛行時間(フライトチューブの中心を通った場合)、および、最大飛行時間(最長軌道を通った場合)を求め、表 A1-1 にまとめた。表から分かるように、イオンの価数によって検出角に若干差が見られる。これは、フライトチューブに印加した電圧がイオン取り込み口であるシールド入口から若干染み出し、イオンを引き込むためである。しかし、その差は小さく、観測できるイオン収量にほとんど影響しない。また、各イオンの最小飛行時間と最大飛行時間を比較すると、本設計でそれぞれのイオン種を分離して測定できると推測される。

表 A1-1 イオン軌道シミュレーションによるフライトチューブの評価。

イオン	検出角	最小飛行時間	最大飛行時間
$\text{Si}^+$	$\pm 17.2^\circ$	4.56 $\mu\text{s}$	4.69 $\mu\text{s}$
$\text{Si}^{2+}$	$\pm 17.3^\circ$	3.63 $\mu\text{s}$	3.77 $\mu\text{s}$
$\text{Si}^{3+}$	$\pm 17.4^\circ$	3.19 $\mu\text{s}$	3.34 $\mu\text{s}$

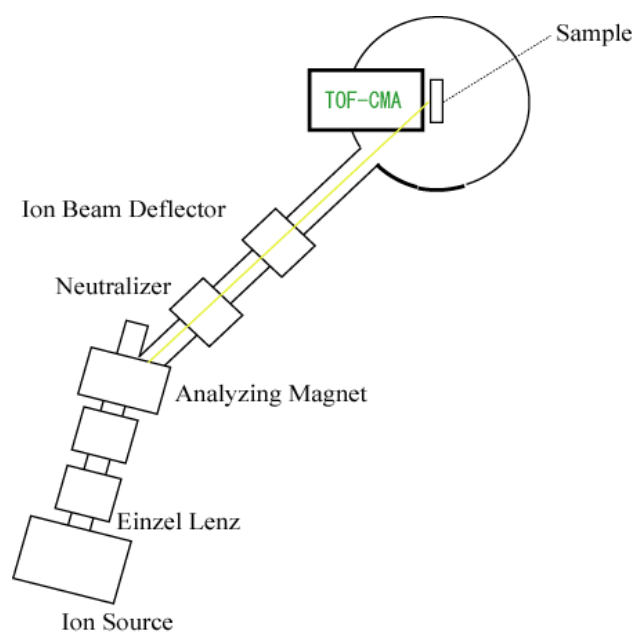


図 A1-2 スパッタイオン・オージェ電子同時計測装置の配置。  
 試料表面に対して 45°で入射した Ar 中性パルスビーム（黄色）により発生したイオンと電子を試料表面の法線方向のイオン電子同時計測装置 TOF-CMA で検出する。

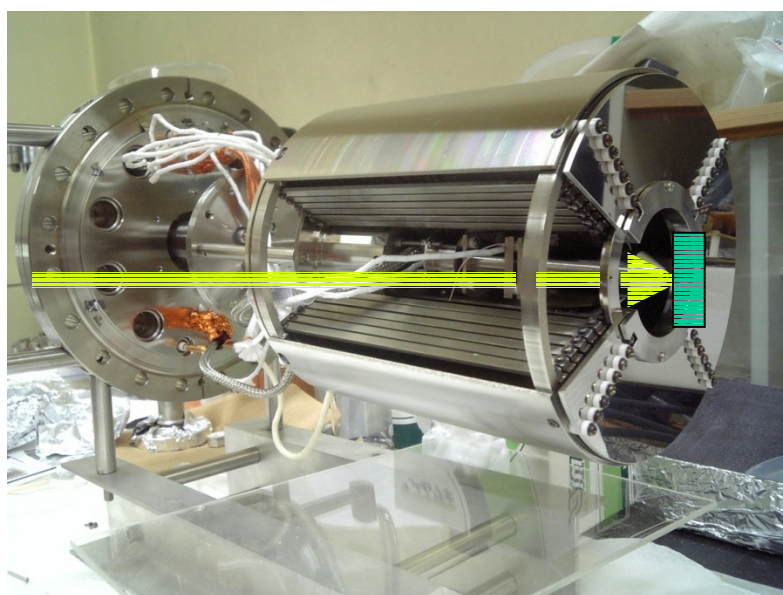


図 A1-3 イオン電子同時計測装置 TOF-CMA の写真。  
 緑色の四角と黄色の線は、試料と入射ビームの軌道をそれぞれ示す。電子エネルギー分析器 CMA の切れ込み部分からパルス Ar ビームが試料に入射し、試料から放出された電子を CMA で分析し、イオンは中心にあるフライとチューブで飛行時間を計測する。

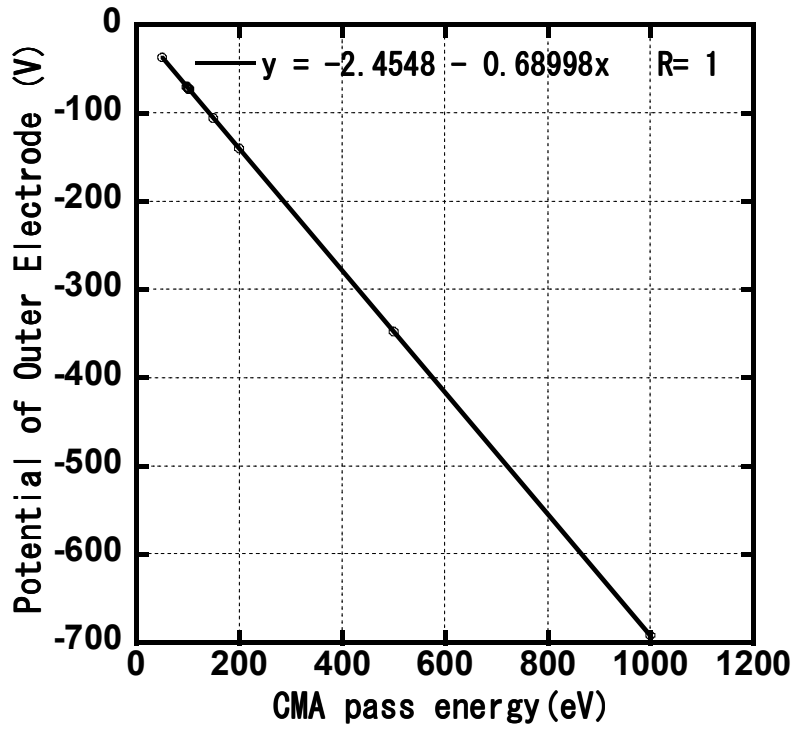


図 A1-4 CMA 最外部の外筒電極の電圧と電子の通過エネルギーの関係.

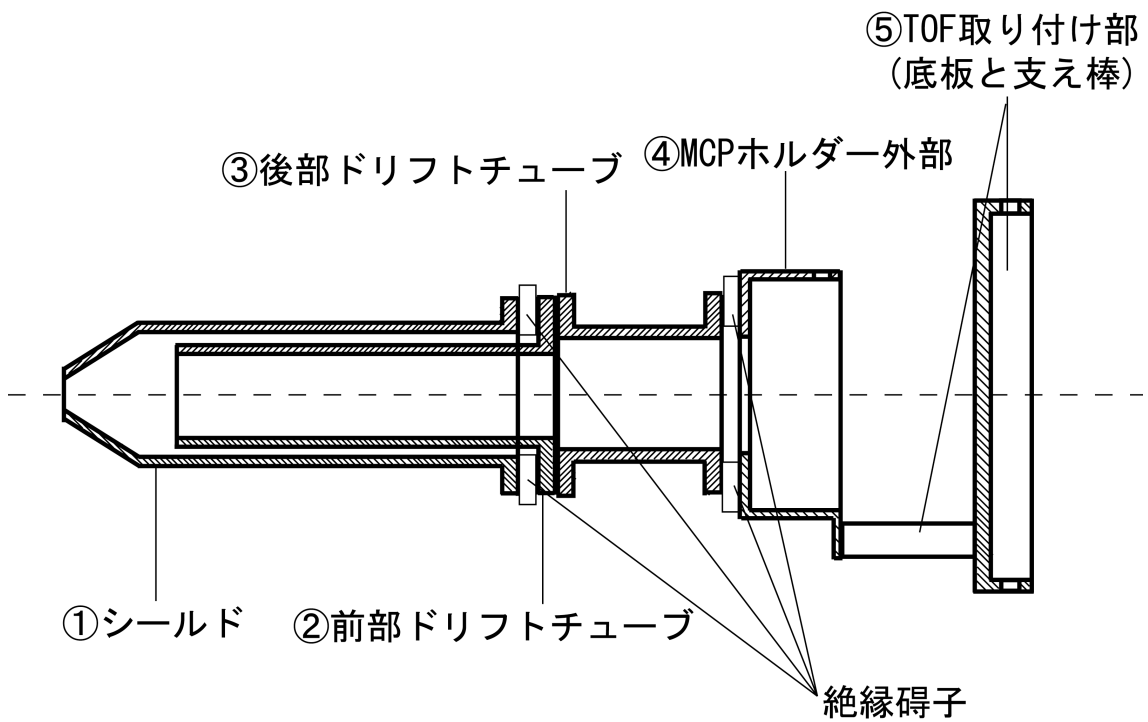


図 A1-5 作製したフライトチューブの断面図.

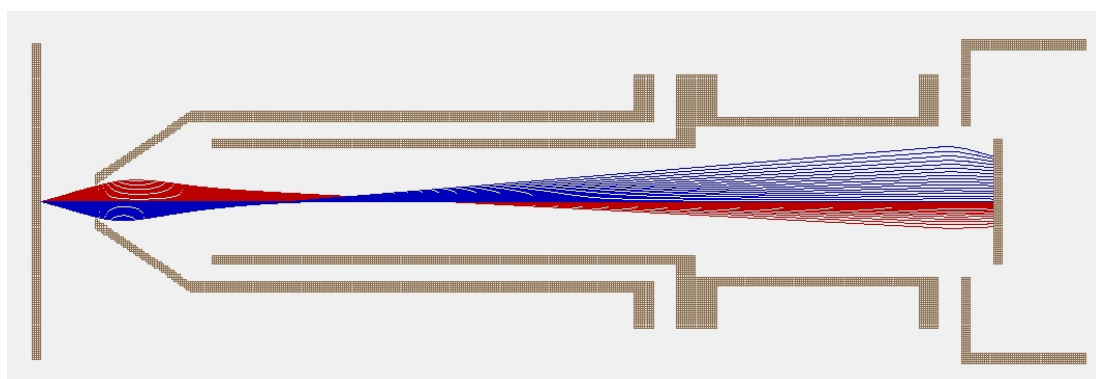


図 A1-6 設計したフライトチューブ内のイオン軌道シミュレーション.  
赤線と青線はそれぞれ運動エネルギー5 eV で出射した  $\text{Si}^+$  と  $\text{Si}^{2+}$  の軌道を示す。

#### A1.4 試験結果

作製した TOF-CMA 装置について、実際に 2 次電子スペクトルを測定し、CMA の動作評価を行った。図 A1-7 は、11 keV の Ar<sup>+</sup> を Si(111) 表面に照射した際に測定した 2 次電子のエネルギースペクトルである。図中の矢印と数字は A1-1 で述べたオージェ電子のエネルギーの文献値[A1-2]を示している。また、参考のために、Valeri らが測定した 8 keV の Ar<sup>+</sup> を Si に照射した際に放出される 2 次電子スペクトルを図 A1-8 に示す[A1-2]。図 A1-8 の IAE (Ion-induced Auger Emission) がイオン照射によるオージェ電子スペクトルであり、本実験で測定した 2 次電子スペクトルに相当する。EAE (Electron-induced Auger Emission) が電子照射によるオージェ電子スペクトルを示す。EAE スペクトルは、固体中での Si LVV オージェ過程に起因するものとみなせる。IAE スペクトルから EAE スペクトルを差し引いた部分には、真空中にスパッタされた粒子の原子内 Si LMM オージェ過程に起因するものが含まれている。図 A1-7 と図 A1-8 を比較すると、文献で報告された 107 eV 付近の構造が今回の測定で見られないこと、逆に、文献には無い 63 eV 付近の構造が今回の測定で見られたことなど、測定した 2 次電子スペクトルに今後検討が必要な事項もあるが、今回測定された 2 次電子スペクトルは、文献のスペクトルと良く一致していることが分かる。したがって、製作した CMA が本研究に十分有用であることが確認できた。

#### A1.5 まとめ

Si<sup>2+</sup>生成の素過程を詳細に明らかにするために、Si<sup>2+</sup>とオージェ電子の同時計測装置を設計・製作し、電子分析器の動作を評価した。CMA で測定した 2 次電子スペクトルは文献のスペクトルと良く一致しており、CMA が本研究に十分有用であることが確認できた。

今後、パルス Ar ビームを用いてフライトチューブの動作を評価し、イオン電子同時計測を行うことで Si<sup>2+</sup>生成過程の詳細な素過程を解明できると期待される。

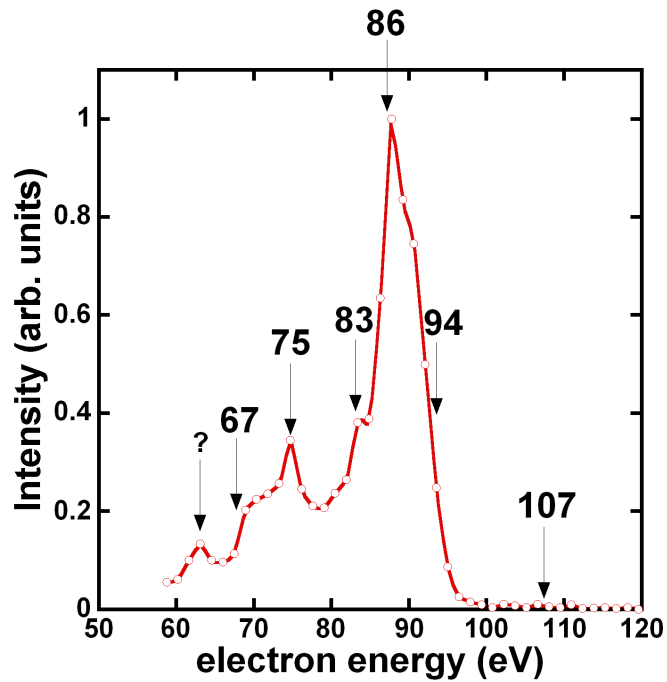


図 A1-5 Si(111)表面の 11 keV Ar<sup>+</sup>照射による 2 次電子スペクトル.  
 数字は文献[A1-2]で報告されているオージェ電子ピークエネルギーを示す。

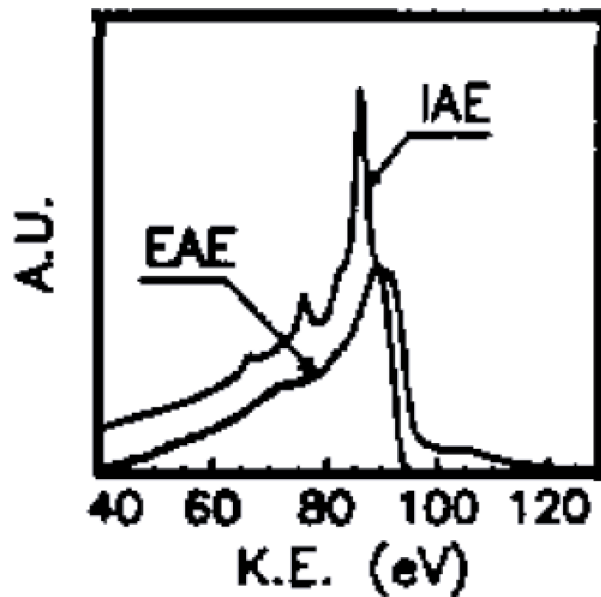


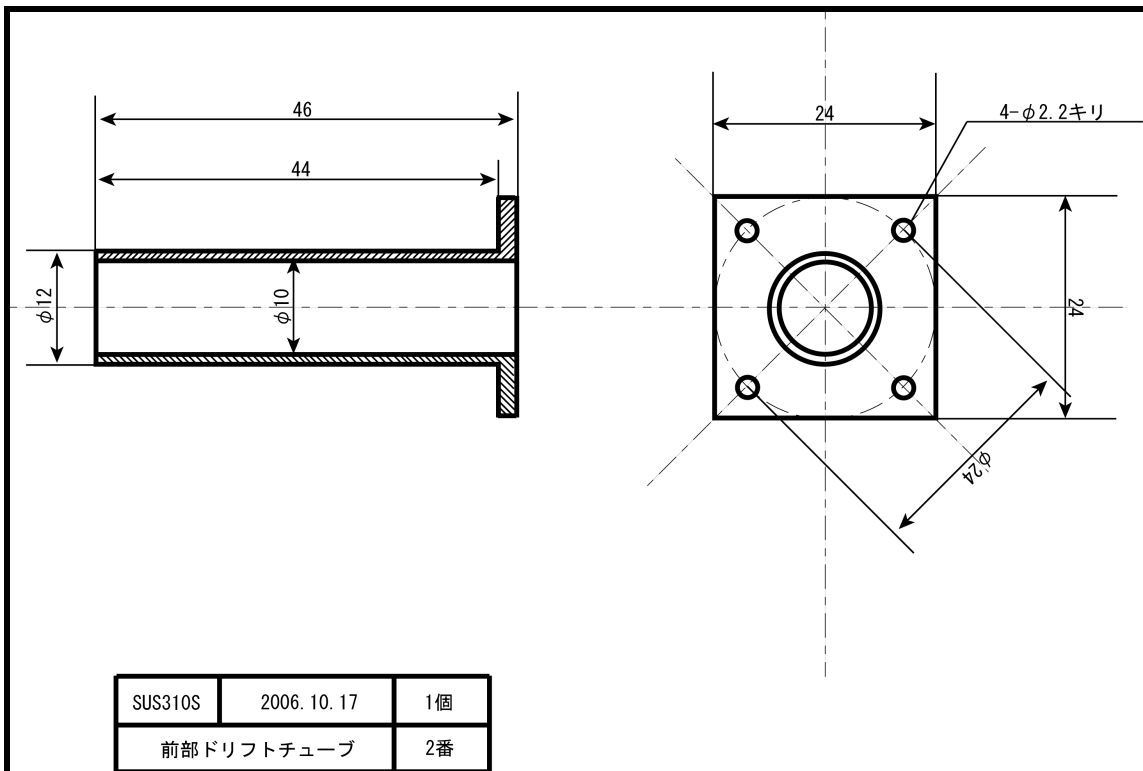
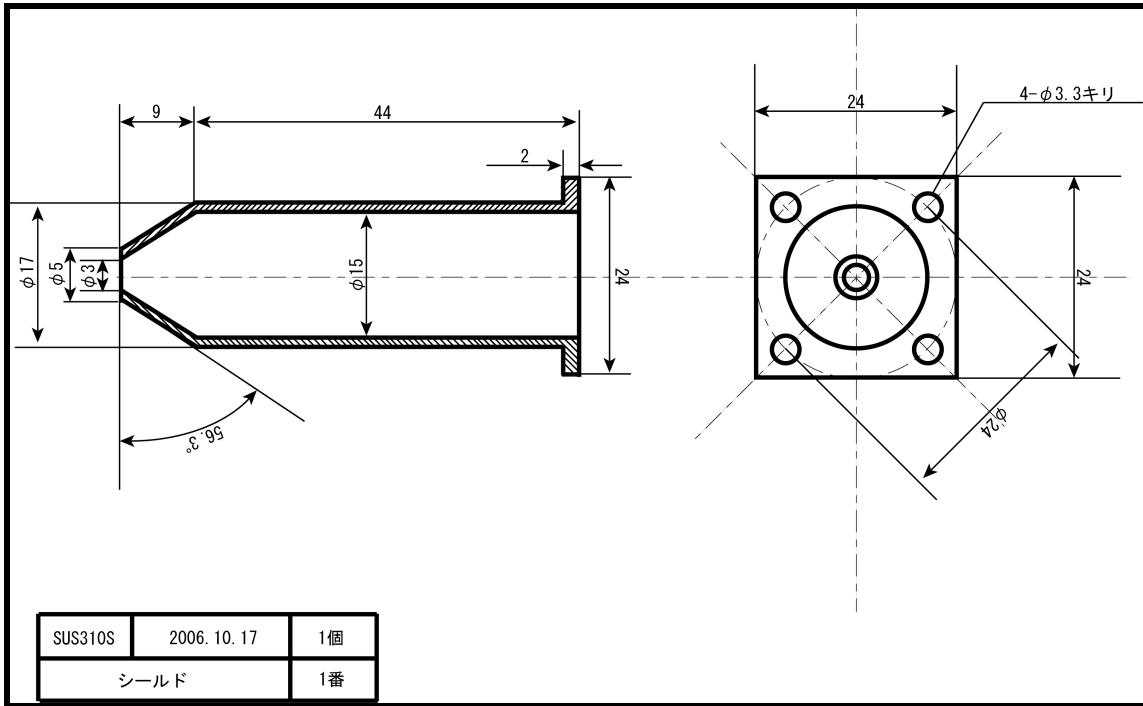
図 A1-6 イオン照射と電子照射によるオージェ電子スペクトル[A1-2].  
 IAE が 8 keV Ar<sup>+</sup>照射により Si 表面から放出される 2 次電子のエネルギースペクトルであり、EAE が電子線照射によるオージェ電子スペクトルである。

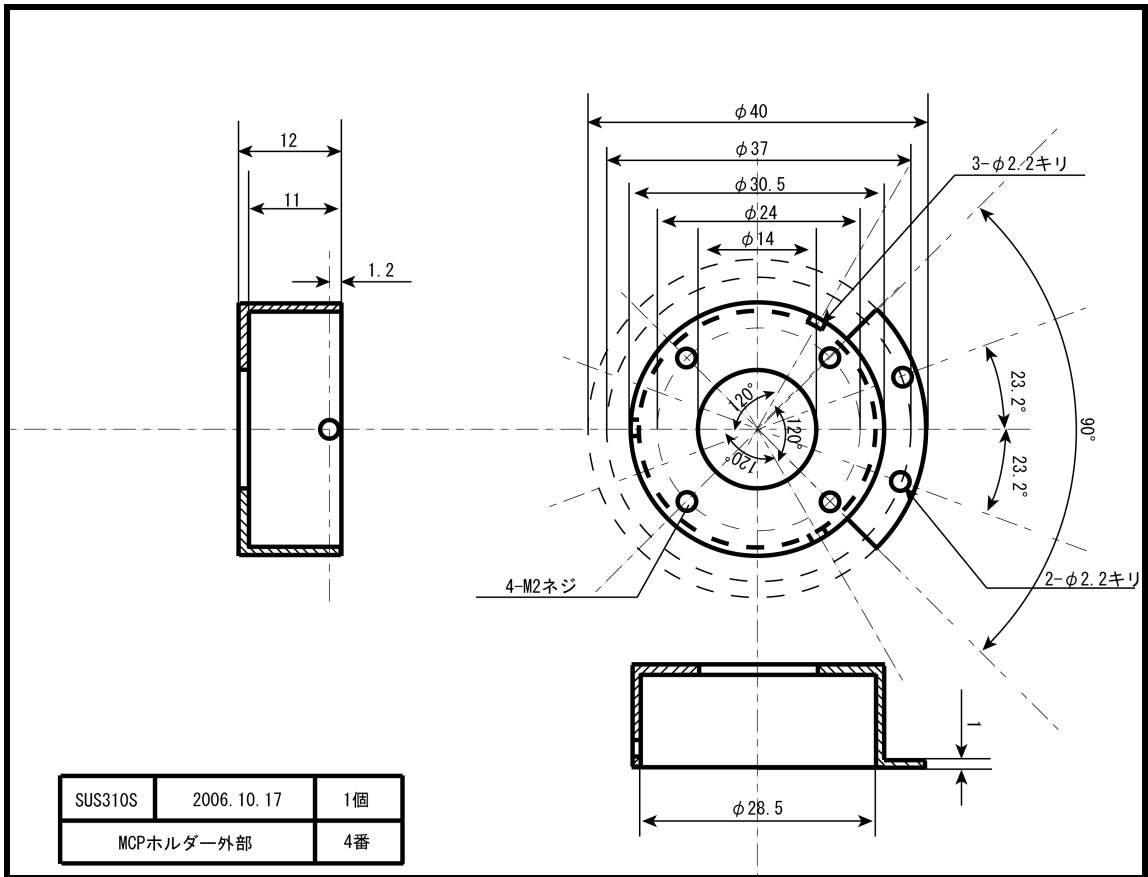
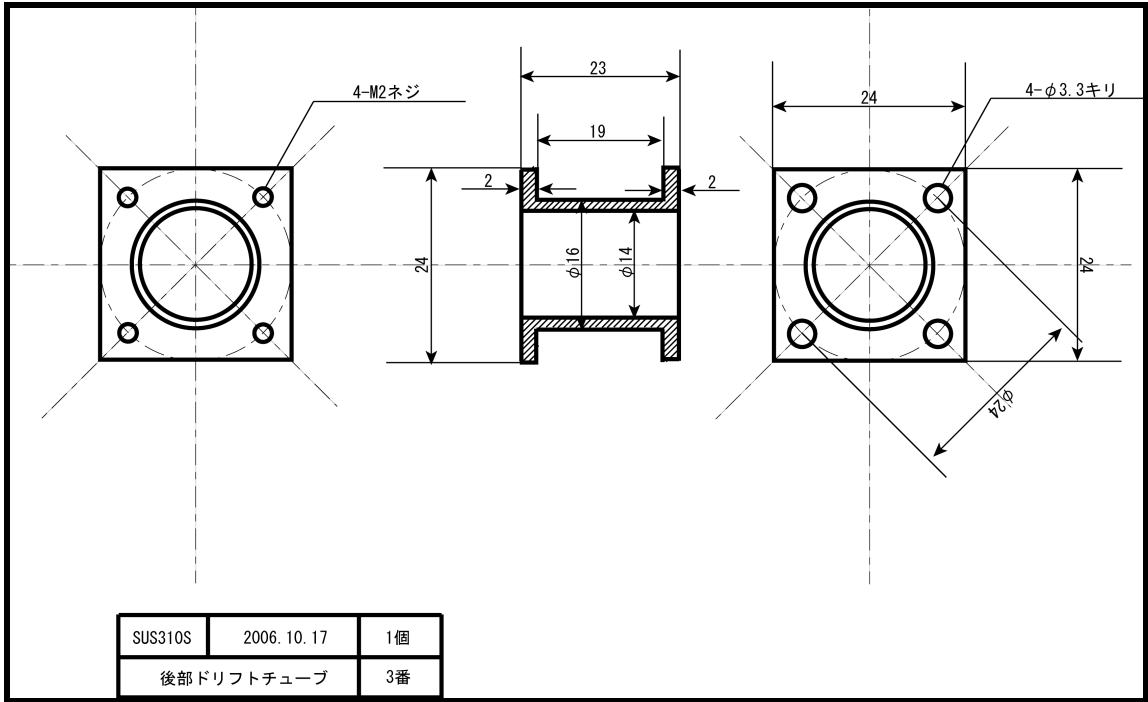
## 参考文献

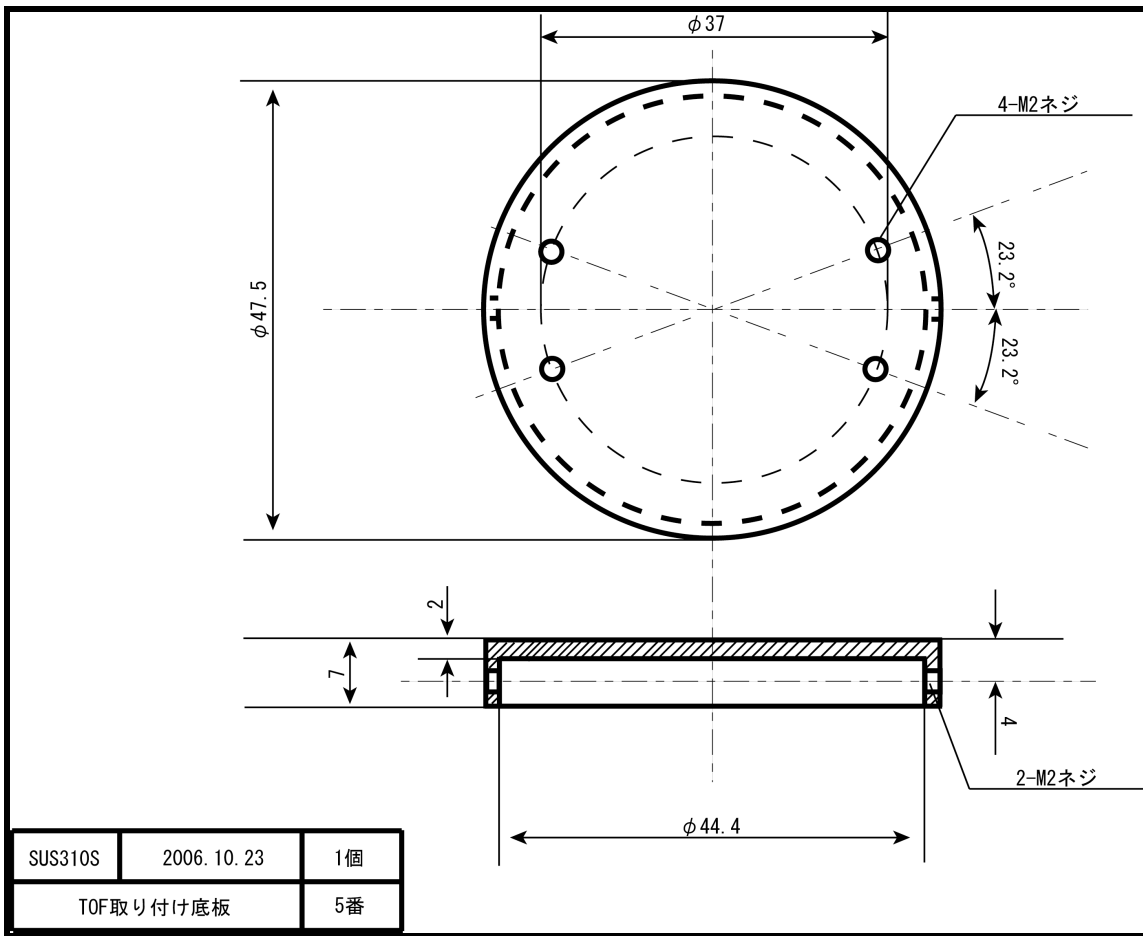
- [A1-1] R. Whaley and E.W. Thomas, J. Appl. Phys. **56** (1984) 1505.
- [A1-2] S. Valeri and R. Verucchi, Nucl. Instrum. Meth. B **59/60** (1991) 37.
- [A1-3] K. Wittmaack, Nucl.Instrum..Methods **170** (1980) 565.
- [A1-4] 間瀬一彦, Kanae **13** (2000) 18-29.
- [A1-5] Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, “Simion 3D ver.7.0” (2000).



<フライントチューブの図面>







## 第 A2 章

## 分子軌道計算

### A2.1 分子軌道法[A2-1,2]

原子が複数個集まった分子の波動関数は、各原子の集合体について多中心のシュレディンガー方程式を解くことによって得られる。しかし、一般にこの解を解析的に求めることは不可能である。そこで、近似的に原子集合体の波動関数を各原子軌道の波動関数の重ねあわせで記述する。これは、原子軌道の 1 次結合で分子軌道を表すため、LACO 法(linear combination of atomic orbital)と呼ばれる。

最も単純な例として、 $H_2$  分子について考えてみる。 $H$  の基底状態の原子軌道は  $1s$  軌道であるので、分子軌道  $\phi(r)$  は互いの  $1s$  軌道の重ねあわせとして、

$$\phi(r) = C_A \chi_A(r) + C_B \chi_B(r) \quad (A2-1)$$

と書ける。ここで、 $A$  と  $B$  は、 $H_2$  分子の 2 つの  $H$  原子を表し、 $\chi_A(r)$  および  $\chi_B(r)$  は、それぞれの軌道の原子軌道を、 $C_A$  および  $C_B$  は、分子軌道を形成した時のそれぞれの原子軌道に対する重ね合わせの係数を表している。したがって、原子軌道が既知である場合、2 つの係数  $C_A$  と  $C_B$  の値を求めることにより分子軌道  $\phi(r)$  が決定される。

同様に、電子数が多い分子の場合でも、関連するすべての原子軌道  $i$  に対する係数  $C_i$  を求めることで分子軌道を求めることが可能である。これらの係数の決定は、シュレディンガー方程式を変分原理に基づいて解くことで行われる。例えば、 $CO$  分子の場合、分子軌道  $\phi(r)$  は、

$$\begin{aligned} \phi(r) = & C_{C,1s} \chi_{C,1s}(r) + C_{C,2s} \chi_{C,2s}(r) + C_{C,2px} \chi_{C,2px}(r) \\ & + C_{C,2py} \chi_{C,2py}(r) + C_{C,2pz} \chi_{C,2pz}(r) + C_{O,1s} \chi_{O,1s}(r) \\ & + C_{O,2s} \chi_{O,2s}(r) + C_{O,2px} \chi_{O,2px}(r) + C_{O,2py} \chi_{O,2py}(r) \\ & + C_{O,2pz} \chi_{O,2pz}(r) \end{aligned} \quad (A2-2)$$

のように原子軌道で展開される。そして、10 個の展開係数  $C_i$  を決定することで分子軌道  $\phi(r)$  が決定される。この場合、10 行 10 列の行列式の解として 10 組の

係数と固有関数としての分子軌道  $\phi(r)$  と固有値としての分子軌道エネルギー  $E_{MO}$  が求められる。

このようにして分子軌道エネルギーを求める方法を分子軌道法(Molecular Orbital Method)と呼ぶ。

## A2.2 Gaussian Code[A2-3,4]と DV- $X\alpha$ 法[A2-1,2]

A2.1 で述べたように、分子軌道法では原子軌道  $\chi_i(r)$  から行列式の解を求めて、分子軌道エネルギー  $E_{MO}$  を求める。この行列式の解は原子軌道  $\chi_i(r)$  を含んだ積分式で表されるが、実際に解くには積分が可能な形にならなければならない。したがって、通常の分子軌道法では原子軌道  $\chi_i(r)$  の代わりにスレーター型軌道関数やガウス型軌道関数を用いて計算を行う。原子軌道  $\chi_i(r)$  としてガウス型軌道関数を用いたものが Gaussian Code である。Gaussian Code は分子設計・構造解析・化学反応解析などに広く用いられているが、取り扱う原子軌道の最小基底系は  $s$  軌道と  $p$  軌道であり、 $d$  軌道や  $f$  軌道については最小基底系の軌道の大きさを変えることによって対応する。そのため、第 3 章で行った Ge  $3d$  についての計算には不向きである。

一方で、このような置換を行わずに、この積分を数値的に行うのが DV- $X\alpha$ 法である。その大きな特徴は、離散変分(Discrete Variational : DV)を行う点と局所密度近似から導かれる交換相互作用を自由電子ガスモデルから得られる値( $X$ )とパラメータ( $\alpha$ )で近似する点 ( $X\alpha$ 法) である。 $X\alpha$ 法とは、多電子系のシュレディンガー方程式を第一原理から解く方法として良く知られるハートリー・フォック法における非局所的な交換ポテンシャルを、ある位置  $r$  における電子密度  $\rho(r)$  の  $1/3$  乗に比例する局所ポテンシャル(この  $1/3$  乗依存は自由電子モデルから導かれる)で置き換えて計算を行う手法であり、ハートリー・フォック法での取り扱いが困難な、比較的大きな系の電子状態計算が可能となる。DV 法では、3次元空間にいくつかのサンプル点を選び、変分原理に基づいて、その点での原子軌道やポテンシャルの値を求めて、各点の重みをかけて全サンプル点について和を取る。このサンプル点と重みを適切に選べば、計算値が積分値に近づいていく。一度計算が終わった後、電子の配置を求めて次の計算を行い、 $n$  回目の電子配置と  $n+1$  回目の電子配置が一致するまで計算を繰り返すことで、自己矛盾のない計算結果を求める。

### A2.3 電子昇位軌道の推測

第3章で述べたように、本研究では本実験系で起こりうる2体衝突について電子昇位過程を調べるために分子軌道計算を用いた。この分子軌道計算では、核間距離  $R$  を固定して電子系だけの状態を計算する。既に述べたように、これは断熱近似と呼ばれ、電子系は原子核の運動状態と相互作用しない。しかし、急激な原子核の運動によって核間距離  $R$  となると、原子核の運動との相互作用によって分子軌道間で電子遷移が生じる。分子軌道中の原子軌道の展開係数、例えば、Si  $2p$  原子軌道の展開係数  $C_{\text{Si } 2p}$  (の絶対値の自乗) は、核間距離  $R$  で定常状態にあるときの Si  $2p$  状態の分布を表すので、十分離れた距離で Si  $2p$  原子軌道にあった電子は、急激な原子核の運動によってエネルギー固有値が近く、かつ、展開係数  $C_{\text{Si } 2p}$  の大きな他の分子軌道へ遷移するだろう。

その1例を以下に示す。表 A2-2 は Si-Ar 衝突に対する計算結果の内、 $6\sigma \sim 10\sigma$  分子軌道の中の Si  $2p$  原子軌道の展開係数  $C_{\text{Si } 2p}$  の核間距離に対する変化を示している。 $\sigma$  分子軌道の後ろの括弧は核間距離が十分に離れた場合に対応する孤立原子の原子軌道を表す。2.00 Å と核間距離が十分大きい場合、 $C_{\text{Si } 2p}$  は、 $6\sigma$  軌道で1に近く、他の $\sigma$ 軌道でかなり小さいことから、 $6\sigma$ 軌道が孤立 Si 原子の  $2p$  軌道に対応していることがわかる。核間距離が小さくなると、 $7\sigma \sim 10\sigma$  軌道で  $C_{\text{Si } 2p}$  が増え始め、核間距離 0.35 Å では、 $6\sigma$  軌道とエネルギー固有値が近くなる (図 A2-1 参照)  $7\sigma$  軌道と  $8\sigma$  軌道に大きな  $C_{\text{Si } 2p}$  の値が表れて、ここで  $6\sigma$  軌道から  $7\sigma$  あるいは  $8\sigma$  軌道へ電子昇位することが推測される。さらに核間距離が小さくなると  $9\sigma$  軌道にも  $C_{\text{Si } 2p}$  が大きな値を持ち、 $9\sigma$  軌道への電子昇位が推測される。このようにして、電子昇位軌道の推測を行った。

表 A2-2 Si-Ar 衝突における核間距離に対する  
 $6\sigma \sim 10\sigma$  分子軌道の中の Si  $2p$  原子軌道の展開係数  $C_{\text{Si } 2p}$

核間距離 (Å)	$6\sigma(\text{Si } 2p)$	$7\sigma(\text{Ar } 3s)$	$8\sigma(\text{Ar } 3p)$	$9\sigma(\text{Si } 3s)$	$10\sigma(\text{Si } 3p)$
2.00	0.97354	-0.02842	0.06597	0.06503	0.00000
0.60	0.99312	-0.08059	0.01763	-0.26065	0.11852
0.40	1.25023	-0.24167	-0.06960	-0.25545	0.12788
0.35	0.85830	0.97521	0.33630	-0.57553	-0.27466
0.30	0.60096	-0.45445	0.60164	0.36864	1.45086

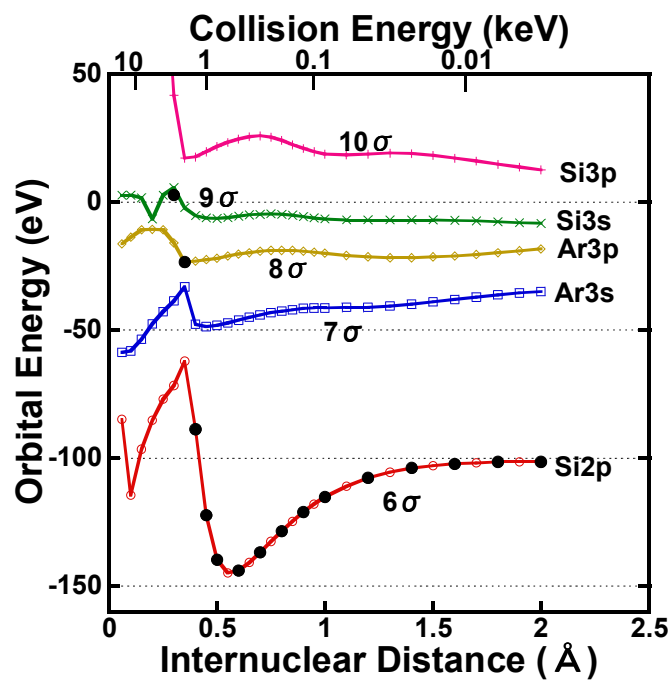


図 A2-1 Si-Ar 衝突に対する分子軌道計算結果.

第 3 章図 3-11 と同じ図である。Si2p 準位にある電子の電子昇位 (Si2p 内殻正孔励起) 過程に関連する分子軌道に黒丸をつけて示す。

## 参考文献

- [A2-1] 足立裕彦, *量子材料化学入門* (三共出版, 東京, 1991).
- [A2-2] 足立裕彦ほか, *はじめての電子状態計算* (三共出版, 東京, 1998).
- [A2-3] M.J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [A2-4] J.B. Foresman, A. Frisch 共著, 田崎健三 訳, *電子構造論による化学の探求* (Gaussian Inc., Pittsburgh, 1998)



## 謝辞

本研究を行うにあたっての多大なる御教示を賜りました名古屋大学工学研究科 量子工学専攻教授 曾田一雄先生に感謝を致します。

本研究を行うにあたり、適切な御指導を頂きました名古屋大学工学研究科 量子工学専攻准教授 八木伸也先生に感謝いたします。

本研究を行うにあたり、実験や結果の考察、ならびに計算などの理論面などの多岐にわたり、御指導を頂きました名古屋大学工学研究科 量子工学専攻助教授 加藤政彦先生に感謝いたします。

本論文を査読して頂くとともに、貴重なご教示を頂きました名古屋大学工学研究科 量子工学専攻教授 井口哲夫先生と名古屋大学工学研究科 エコトピア科学研究所准教授 松波紀明先生に感謝いたします。

本論文を査読して頂き貴重なご意見を頂くとともに、電子イオン同時計測装置について多くのご助言とご支援をいただきました高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所准教授 間瀬一彦先生に感謝いたします。

イオン軌道の計算機シミュレーションを行うに当たり、ご協力頂いた高輝度光科学研究センター 池永英司先生に感謝いたします。

実験装置の使い方など多岐にわたり御指導を頂きましたシンディ ニナド氏に感謝いたします。

実験装置を作製するに当たり、ご協力頂いた大久保興平氏と増田俊雄氏に感謝いたします。

また、実験のお手伝いなどの協力を頂いた研究室の学生および卒業生のみなさまにも感謝いたします。

# 業績一覧

## 発表論文リスト

- (1) Y. Sakuma, N. Shinde, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Effect of residual oxygen in Si(111)-7x7 surface on Si<sup>+</sup> and Si<sup>2+</sup> sputter yields”, Nucl. Instrum. Meth. **B258** (2007) 230-233.
- (2) Y. Sakuma, M. Kato, N. Shinde, S. Yagi, K. Soda, “Effect of residual Oxygen on ionization processes of Si<sup>+</sup> and Si<sup>2+</sup> sputtered from Si(111)-7x7 surface”, Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 908-911.
- (3) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Ionization probability of secondary ions sputtered from Si(111) and Ge(111) surfaces”, Nucl. Instrum. Meth. **B269** (2011) 257.
- (4) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Dependence of Si<sup>+</sup> and Si<sup>2+</sup> sputtering yields on residual oxygen impurity”, Nucl. Instrum. Meth. **B** (in press, doi:10.1016/j.nimb.2010.12.028).

## その他の研究業績

### 国際会議

- (1) Y. Sakuma, N. Shinde, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Effect of residual oxygen in Si(111)-7x7 surface on Si<sup>+</sup> and Si<sup>2+</sup> sputter yields”, 16<sup>th</sup> International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC16), 17-22, Sept., 2006, Hernstein, Austria
- (2) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Effect of residual Oxygen on ionization processes of Si<sup>+</sup> and Si<sup>2+</sup> sputtered from Si(111)-7x7 surface”, 16<sup>th</sup> International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XVI), 29, Oct. – 2, Nov., 2007, Kanazawa, Japan
- (3) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, “Energy distributions of secondary ions sputtered from Si(111) and Ge(111) surfaces”, 17<sup>th</sup> International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC17), 21-26, Sept., 2008, Porquerolles, France,

- (4) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, "Effect of residual oxygen impurity on  $\text{Si}^+$  and  $\text{Si}^{2+}$  yields sputtered from a clean Si(111) surface", 5<sup>th</sup> International Workshop on High-Resolution Depth Profiling (HRDP-5), 15-19, Nov., 2009, Kyoto, Japan
- (5) Y. Sakuma, M. Kato, S. Yagi, K. Soda, "Dependence of  $\text{Si}^+$  and  $\text{Si}^{2+}$  sputtering yields on residual oxygen impurity", 24<sup>th</sup> International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS24), 18-23, July, 2010, Krakow, Poland

#### 国内会議

- (1) 佐久間靖博, シンディ ニナド, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, "Si(111)-7×7 表面からの  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  イオン収量に及ぼす酸素不純物の効果", 27aXP-4, 日本物理学会 2004 年第 59 回年次大会, 2004 年 3 月 27 日-30 日, 九州大学箱崎キャンパス
- (2) 佐久間靖博, 加藤政彦, シンディニナド, 八木伸也, 曾田一雄, "Si(111)-7×7 表面からスパッタされた  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  収量に及ぼす微量残留酸素の効果", 13aXF-9, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月 12 日-15 日, 青森大学
- (3) 佐久間靖博, 加藤政彦, シンディニナド, 八木伸也, 曾田一雄, "微量残留酸素とスパッタイオン生成", 原子力学会中部支部第 36 回研究発表会, 2004 年 12 月 7 日-8 日, 名古屋大学
- (4) 佐久間靖博, 加藤政彦, シンディニナド, 八木伸也, 曾田一雄, "微量残留酸素とスパッタイオン生成", フォーラム 21 イオンビームを用いた物理とその応用, 2005 年 1 月, 奈良女子大学
- (5) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, "各種希ガス原子による Si 表面スパッタリング過程で生成される  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^+$ ", 19aYA-2, 日本物理学会 2005 年秋季大会, 2005 年 9 月 19 日-22 日, 同志社大学京田辺キャンパス
- (6) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, "希ガス原子による Si 表面スパッタリングにおける 2 次イオン生成", 原子力学会中部支部第 37 回研究発表会, 2005 年 12 月 6 日-7 日, 名古屋大学

- (7) 佐久間靖博, “Si 同位体試料からスパッタされる  $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^+$  の研究”, 名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「同位体が拓く未来」平成 17 年度成果報告会, 2006 年 3 月 7 日, 名古屋大学
- (8) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “希ガス原子衝突による Si 表面スパッタリング過程で生成される  $\text{Si}^{2+}$  の入射角度依存性”, 28aTA-5, 日本物理学会 2006 年第 61 回年次大会, 2006 年 3 月 27 日-30 日, 愛媛大学・松山大学
- (9) 佐久間靖博, “Si からスパッタされる同位体  $\text{Si}^{2+}$  イオンの研究”, 同位体 COE 研究発表会 2007, 2007 年 3 月, 名古屋大学
- (10) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Ge 表面スパッタリングにおける 2 価イオン生成過程に及ぼす酸素不純物の効果”, 19aXJ-6, 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007 年 3 月 18 日-21 日, 鹿児島大学
- (11) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Ge 表面スパッタリングにおける 2 価イオン生成過程に及ぼす酸素不純物の効果 (II) ”, 21aRF-3, 日本物理学会 2007 年第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 21 日-24 日, 北海道大学札幌キャンパス
- (12) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “微量残留酸素の 2 次イオン生成に及ぼす効果の研究”, 第 8 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 2007 年 12 月 7 日-8 日, 東北大学金属材料研究所
- (13) 佐久間靖博, “Si からスパッタされる同位体  $\text{Si}^{2+}$  イオンの研究”, 同位体 COE 研究発表会 2008, 2008 年 3 月, 名古屋大学
- (14) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Sb-doped Ge 表面スパッタリングにおける各種イオン生成過程に及ぼす酸素不純物の効果”, 23aRB-4, 日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 22 日-26 日, 近畿大学東大阪キャンパス

- (15) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Si(111)および Ge(111)表面からスパッタされる 2 次イオンのイオン化確率の速度依存性”, SIMS 土曜ゼミ, 2009 年 1 月 24 日, 成蹊大学
- (16) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Si(111)および Ge(111)表面からスパッタされる 2 次イオンのイオン化確率の速度依存性”, 27pRA-11, 日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日-30 日, 立教大学池袋キャンパス
- (17) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Si 表面からスパッタされる  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  収量に見られる同位体差”, 25aZB-13, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日-28 日, 熊本大学黒髪キャンパス
- (18) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “Si 表面スパッタリング過程で生成される  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  に及ぼす微量残留酸素の効果”, 20pTC-9, 日本物理学会 2010 年第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日-24 日, 岡山大学津島キャンパス
- (19) 佐久間靖博, 加藤政彦, 八木伸也, 曾田一雄, “電子-イオン同時計測による  $\text{Si}^{2+}$  のイオン化過程の研究”, 24aRD-5, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日-26 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス