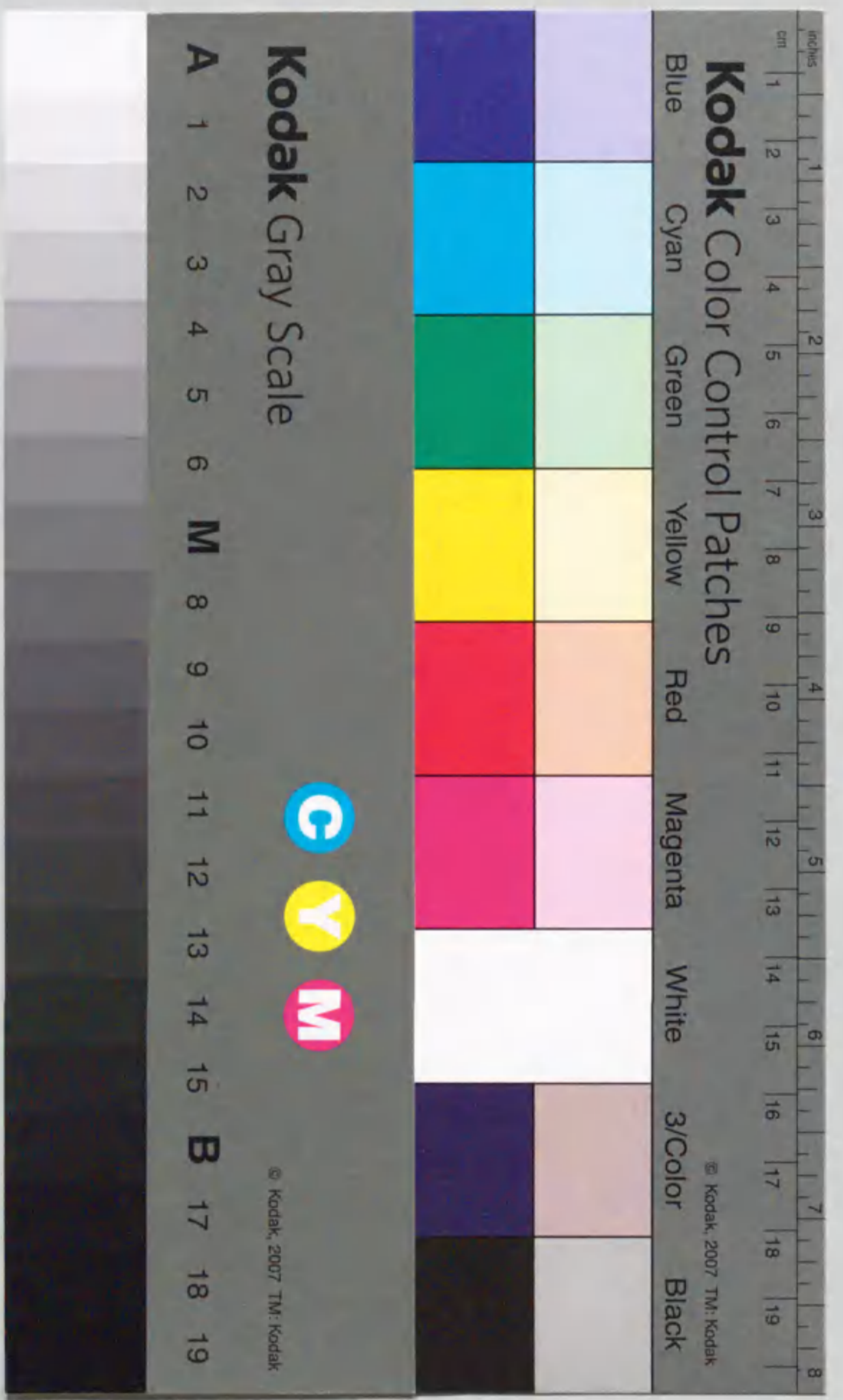


2956号
池田浩也

Si表面反応に及ぼす 水素の効果に関する研究

池田浩也



①

Si表面反応に及ぼす
水素の効果に関する研究

池田浩也

目次

1 序論	5
1.1 はじめに	6
1.2 本研究の概要	10
1.3 参考文献	14
2 高分解能電子エネルギー損失分光法	17
2.1 表面分析技術	18
2.1.1 表面分析とは	18
2.1.2 電子をプローブとした分析	19
2.2 HREELS 法	21
2.2.1 電子の散乱機構	21
2.2.2 HREELS 測定原理	23
2.2.3 HREELS 法の特徴	25
2.3 吸着分子の振動	26
2.3.1 端のある一次元単原子格子モデル	26
2.3.2 レイリー (Rayleigh) の定理	28
2.3.3 表面局在条件	29
2.4 参考文献	32

3 実験方法	33
3.1 実験装置	34
3.2 試料基板の処理	38
3.3 HREELS 装置	39
3.3.1 HREELS 装置の概要	39
3.3.2 エネルギー分析器	45
3.4 参考文献	47
4 HREELS の基本特性	49
4.1 入射電子線	50
4.2 HREELS スペクトル	51
4.2.1 理論的アプローチ	51
4.2.2 測定結果	58
4.3 参考文献	65
5 水素終端 Si(100) 面	67
5.1 水素の室温吸着	69
5.2 水素の昇温脱離	75
5.3 水素終端面における酸化過程	80
5.4 まとめ	90
5.5 参考文献	92
6 水吸着基板	95
6.1 水の室温吸着	96
6.2 水終端面の酸化	102
6.2.1 酸素の室温吸着	102

6.2.2 水素による酸素の取り込み	106
6.3 まとめ	113
6.4 参考文献	114
7 振動モードの解析	115
7.1 吸着粒子の振動モード	116
7.1.1 調和近似	116
7.1.2 振動 Hamiltonian	118
7.1.3 dynamical matrix	120
7.1.4 吸着子の振動モード	122
7.1.5 自由度と基準振動	125
7.1.6 Si - O - Si 振動モード	126
7.1.7 Si - OH 及び Si - H 振動モード	128
7.2 水素吸着の振動モードの解析	130
7.2.1 Si - 2H モデル	130
7.2.2 Si - 2H 振動モード	135
7.2.3 Si - H 振動モード	136
7.2.4 CH _x 振動モード	139
7.3 参考文献	142
8 結論	143
8.1 結論	144
8.2 今後の課題	146
8.3 参考文献	148

謝辭

研究業績

目次

149

150

第 1 章

序論

1.1 はじめに

現在、我々の身のまわりにある家電製品のほとんどには、何等かの形でマイコン、すなわちマイクロコンピュータが組み込まれており、その製品の性能及び操作性を高めている。また、職場における情報ネットワーク及びデータ処理は、コンピュータにより大量かつ迅速に行うことができる。さらに鉄道及び飛行機などの交通・輸送機関もコンピュータで制御され、能率良く安全に運転できるようシステム化されている。このようなコンピュータは、半導体シリコンを基板として構成されており、基板上にトランジスタ、コンデンサ及び抵抗などの各要素が集積化されている。MOS (metal - oxide - semiconductor) トランジスタ及び MOS キャパシタは Si/SiO₂ 界面における反転層及び空乏層の特性を利用した素子¹⁾であり、これらを目的に応じて配し、配線を形成することで集積化が行われる。そして、演算(処理)速度の高速化、素子の多機能化及び製品の小型化に伴い、高集積化、すなわち素子の微細化が要求されてきた。現在のデザインルール²⁾は 0.5 μm であり、MOS 構造に用いられている SiO₂ 膜の膜厚は約 70 Å である。さらに、次世代のデバイスとして 0.3 μm 以下のデザインルール^{3,4)}が考えられており、対応する酸化膜厚は 50 Å 以下となる。この膜厚は SiO₂ 分子の数にして 15 個程度に相当し、既にトンネル電流の影響を無視できる限界の膜厚⁵⁾である。このような薄膜では、初期酸化時の Si 基板表面状態が酸化膜の構造や性質に大きく影響する。それゆえ、薄膜成長プロセスにおける表面反応が半導体デバイスの特性を大きく左右することになる。従って、表面反応過程を明らかにすることが、デバイスの改良及び進歩の基礎になると考えられる。現在の半導体プロセスにおける重要な表面反応技術のうち、特に酸化反応、選択成長反応及びエピタキシャル成長技術のような薄膜成長技術では、界面の急峻性及び平坦性の実現が鍵となる。

Si 基板の酸化反応は、デバイス特性を決定する最大の要因であり、広く研究され

ている。SiO₂ 膜の形成方法としては、ドライ及びウェット雰囲気における熱酸化⁶⁾と、シラン (SiH₄) やテトラエチルオルソシリケート (TEOS : (C₂H₅O)₄Si) を用いた化学気相成長 (CVD : chemical vapor deposition) 法⁷⁾が一般的であり、界面準位密度などデバイス特性と成長条件の関係⁸⁾が明らかにされている。この界面準位は、Si/SiO₂ 界面における欠陥や原子オーダーの凹凸に起因しており、チャンネル中を移動する電子を捕獲する。従って、MOS キャパシタにおけるスイッチング特性の劣化や耐圧のばらつき、及び MOS 電界効果トランジスタ (MOSFET : MOS field-effect transistor) のチャンネル内電子の移動度の低下、すなわち動作速度の低下を引き起こし、デバイス特性に深刻な影響を与える。従って、Si/SiO₂ 界面が、原子オーダーで平坦且つ急峻な理想的界面を得る技術が求められる。原子オーダーで平坦な理想界面を得るには、表面での酸化初期過程を理解することが必要不可欠である。また、上述したように、酸化膜厚が SiO₂ 分子にして 15 個程度となると、Si 表面に形成される自然酸化膜がゲート酸化膜の性質に与える影響は、ますます大きくなる。特に、化学洗浄後の自然酸化膜は、その後の酸化膜形成に大きく影響する⁹⁾と考えられる。最近の報告では、この自然酸化膜の構造が Si-H 結合量により特徴づけられる^{10,11)}ことが指摘されている。すなわち、酸化膜中の不完全構造による未結合手(ダングリングボンド)の一部は、水素で終端されており、SiH、SiH₂ 及び SiH₃ のそれぞれの結合形式の定量分析により、界面領域の酸化膜構造を評価できる。自然酸化膜の形成を制御する目的で、Si 基板表面のダングリングボンドを水素で終端し、不活性化する^{12,13)}という技術が注目されている。このような表面は水素終端面と呼ばれており、Si(100) 基板について言えば、フッ酸 (HF) 処理¹³⁾を施すことにより得られる。この処理により、Si(100) 表面は、Si-Si ダイマー結合が切られ、ダングリングボンドの大部分が水素によって終端された構造を取る。水素の結合により、ダングリングボンドは酸化に対して不動態化され、室温ならば、大気中で二週間は安定である¹⁴⁾ことが報告されている。さらに、HF 処理により得

られる水素終端 Si(111) 表面は、酸化に対して安定だけでなく、原子レベルで平坦な表面であることが最近明らかになってきた。このことは、理想的な Si/SiO₂ 界面を得るために必要な、理想的な Si 表面が、Si(111) 面に関しては、HF 処理法により実現できることを意味している。水素終端表面の初期酸化に関する研究は、昇温酸化を行った場合について 2, 3 報告されている。¹⁴⁻¹⁶⁾ これらの実験では、昇温脱離分光 (TDS : thermal desorption spectroscopy) 法及び X 線光電子分光 (XPS : x-ray photoelectron spectroscopy) 法による測定結果から、表面からの水素の脱離に伴って酸化が進行すると結論している。この結果は、酸化膜の成長を、水素によって制御可能であることを示唆している。しかし、その酸化過程については二つの異なるモデルが提案されており、明らかになっていない。表面状態の分析手段である高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS : high-resolution electron energy loss spectroscopy) 法を用いれば、このような反応過程を原子オーダーで明確に決定することができる。従って、水素終端面への酸素の吸着を HREELS 法により調べるとは、表面反応過程の解明に重要な知見を与えると考えられる。

このように、極薄酸化膜の形成においては、水素の関与した反応が、その成長過程に重要な関わりを持っていることがわかる。また、他のプロセス技術においても、表面反応を用いた厳密な制御が重要であり、これらの表面反応過程にも、水素の存在が大きく影響する。このような、水素の関与する表面反応の例として、CVD による選択成長反応とエピタキシャル成長について、簡単に説明する。

典型的な選択成長反応は、金属膜の成長において見られる。フッ化タングステン (WF₆) を用いて Si 基板上へタングステン膜を形成する¹⁷⁾ 際の反応として、



及び



の二種類が考えられる。(1.1) の反応は、膜成長により基板からの Si の供給がなくなれば起こらないため、反応ガスとして水素が共存していなければ、タングステンは Si 基板上にある膜厚 (~ 250 Å) 以上には成長しないことを意味する。また、ジメチルアルミニウムハイドライド ((CH₃)₂AlH) を用いた減圧 CVD (LPCVD : Low Pressure CVD) によるアルミニウム膜の成長^{18,19)} の場合にも、Si 上の水素の有無により選択的に成長が起こることが報告されている。この成長の反応としては、



という表面反応が提案されているが、まだ確認されていない。しかし、どちらの金属膜の成長についても、水素が触媒的な作用をすることにより、膜の成長を促進する働きをすることがわかる。従って、選択成長反応の実現とその制御という観点から、これらの反応過程における水素の役割を明らかにすることが重要である。

一方、エピタキシャル成長技術は、天然に存在しない人工格子、いわゆる超格子の作成に不可欠な結晶成長技術である。この技術により一原子層のオーダーでの膜厚制御が可能となり、二次元電子ガスを用いた高移動度トランジスタなどの新機能性デバイス²⁰⁾ の開発に大きく貢献している。Si_{1-x}Ge_x/Si 多層構造の作製中、水素の表面吸着により Ge の表面偏析を回避できる²¹⁾ ことが報告されている。また、Si(111) 面への銀 (Ag) 及び鉛 (Pb) の成長は、清浄表面上では三次元的な島状成長をするのに対して、水素終端面では二次元的に層状成長する^{22,23)} ことが確認されている。従って、基板表面に水素が存在することにより、膜成長時の表面エネルギーを低下させていると考えられる。これらの実験事実は、さらに欠陥が少なく平坦性に優れた極薄膜成長の達成には、水素を利用した成膜法が有効であることを示唆している。

以上のように、初期酸化過程のみならず、選択成長反応及びエピタキシャル成長反応についても、表面反応過程における水素の影響は重要であり、半導体デバイス

プロセスの本質に関わっていると考えられる。すなわち、個々の反応の進行及び停止に水素の存在が関わっているため、逆に水素を用いて表面反応を制御することで、理想的な界面状態を実現できる可能性が考えられる。水素に対する応用例は、図 1.1 に示されるように半導体分野だけでも非常に多岐に渡っており、これからさらに注目される研究分野である。

水素の検出方法は、定量分析については弾性反跳検出分析 (ERDA : elastic recoil detection analysis) 法及び TDS 法など幾つか挙げられるのに対して、状態分析に関してはあまり多くない。一般的な状態分析装置は、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy) 法である。この分析方法は、プローブとして光を用いるため、水素化アモルファス Si のようなバルク (薄膜) 試料の測定には向いているが、デバイスプロセス技術で扱うような表面の分析には適していない。そのため、全反射 (ATR : attenuated total reflection) 法と組み合わせる²⁴⁾ ことによって、表面の信号を強調して得る工夫がなされている。しかし、この分析法では、感度及び測定周波数領域に制約があり、また ATR 結晶を用いるために測定試料が制限されてしまう。一方、HREELS 法は、プローブが低速電子であるので、局所的な表面原子振動を感度よく測定することができる。

本研究の目的は、半導体デバイスプロセス技術における種々の表面反応を原子レベルで明らかにし、特にその過程における水素の挙動を解明することである。その典型例であり、且つ応用的に重要な Si 表面酸化の初期過程について基板の表面状態との関連を調べた。HREELS 法を用いて原子・分子の吸着状態を観察し、その結果に基づいて反応過程の検討を行う。

1.2 本研究の概要

本論文の構成は、以下の通りである。

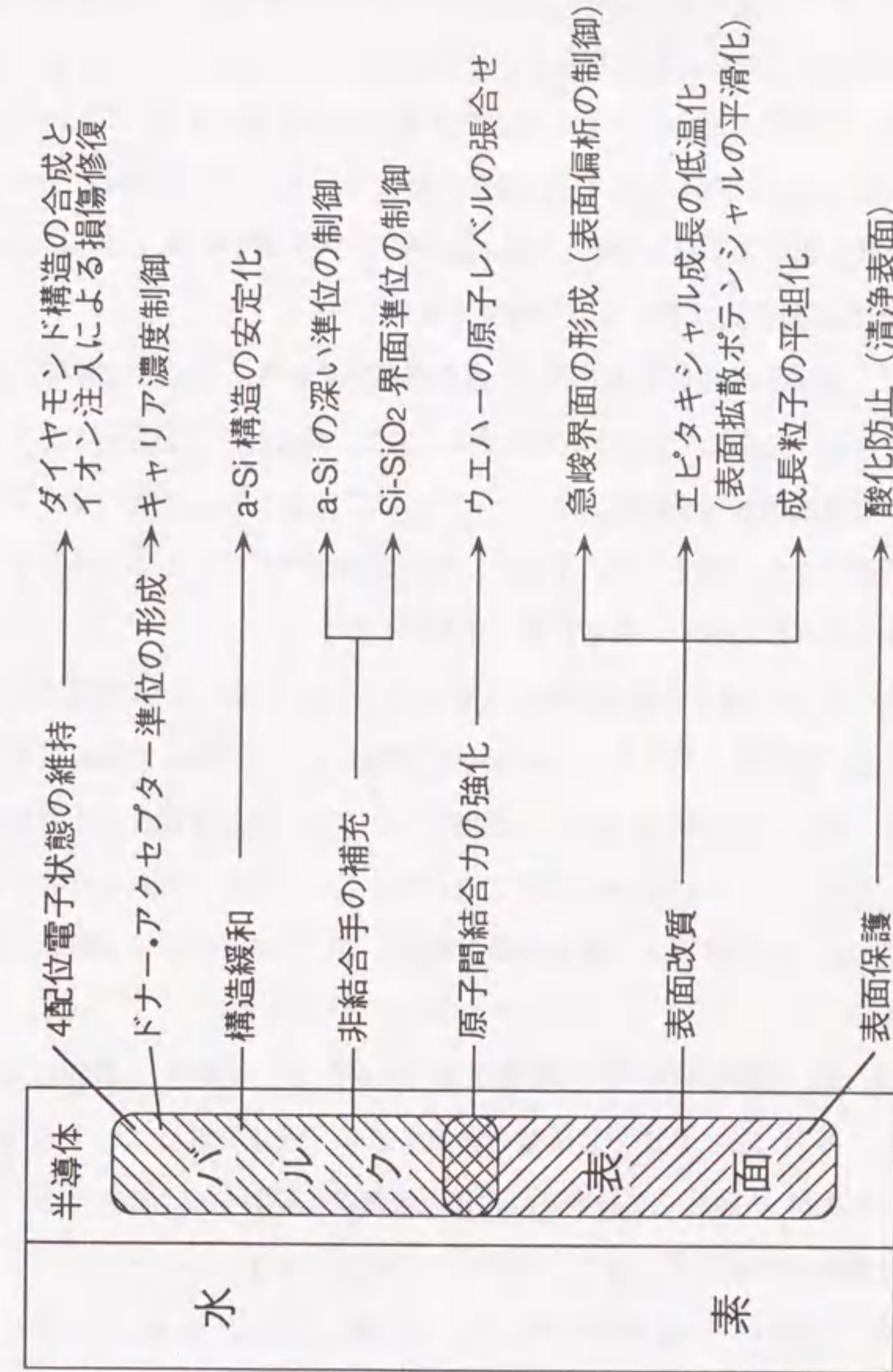


図 1.1: 半導体分野における水素の応用例

第2章では、本研究に用いた HREELS 法の特徴を、表面分析技術の見地から分類しまとめる。また、固体表面に原子が吸着した場合の振動モードの表面局在条件について、簡単なモデルにより計算する。

第3章では、本研究において試作した実験装置について説明する。HREELS 装置自体が数少ない装置であるため、分析装置の成り立ち及び特徴を詳しく述べるとともに、低速電子線による分析であるために配慮した点を列挙する。さらに、測定に用いた Si 基板の処理方法及びガスの吸着方法を述べる。

第4章では、本研究で用いた HREELS 装置の基本的特性として、入射電子線及び損失スペクトルの実験条件依存性を確認する。また、理論的解釈を目的として、双極子散乱の微分散乱断面積を計算した。ハミルトニアンとして、基板内ポテンシャル及び双極子ポテンシャルを用い、最終的に散乱断面積の入射エネルギー及び入射角などに対する依存性を求め、実験結果との比較を行う。

第5章では、水素に関する実験の結果を示す。Si(100) 面上への水素の室温吸着では、吸着状態が露出量に対して monohydride 状態から dihydride 状態に変化することを述べる。また、Si(100) 基板からの脱離については、熱処理温度の上昇に対して dihydride 状態から monohydride 状態に変化することを示し、それに伴う活性化エネルギーについて考察する。水素終端面の酸化については、その安定性及び酸化過程を討論する。

第6章では、HF 処理時の残留水の影響を調べる目的で、水吸着 Si 基板に関する結果を述べる。そのため、水の室温吸着の結果を示し、吸着位置について考察を加える。さらに水終端 Si 基板への酸素及び水素の室温吸着過程を明らかにする。水素露出を行った結果は興味深く、室温にも関わらず酸素の取り込みが起こる。

第7章では、振動モードの理論計算について詳細に述べる。Ibach ら²⁵⁾によって計算された振動エネルギーは、無限基板質量近似を用いたものであり、伸縮バネ定数のみを考慮して行った計算である。この結果により、Si-O-Si 吸着の振動エネルギー

を求める。さらに本研究では、Si-2H 吸着状態に対して、伸縮バネ定数だけでなく変角バネ定数も取り入れたモデルを用い、この振動エネルギーを計算する。

第8章では、本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題について述べる。

1.3 参考文献

1. 例えば, S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices 2nd ed." John Wiley & Sons, (1981).
2. R. H. Dennard, F. H. Gaesslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc, IEEE J. Solid State Circuits SC-9, 256 (1976).
3. 日経マイクロデバイス, 92, 26 (1993).
4. 日経マイクロデバイス, 101, 59 (1993).
5. 小長井 誠, 半導体超格子入門, 培風館, (1987).
6. A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices." John Wiley & Sons, (1967).
7. 黒河, Semiconductor World 2, 40 (1983).
8. B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, J. Electrochem. Soc. 114, 266 (1967).
9. H. Ogawa and T. Hattori, Appl. Phys. Lett. 61, 577 (1992).
10. T. Hattori, K. Takase, H. Yamagishi, R. Sugino, Y. Nara and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L296 (1989).
11. K. Sugiyama, T. Igarashi, K. Moriki, Y. Nagasawa, T. Aoyama, R. Sugino, T. Ito and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L2401 (1990).
12. G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).

1.3. 参考文献

13. T. Takahagi, A. Ishitani and H. Kuroda, J. Appl. Phys. 69, 803 (1991).
14. N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa and T. Ajioka, Appl. Phys. Lett. 56, 451 (1990).
15. N. Yabumoto, K. Saito, M. Morita and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L419 (1991).
16. 藪本周邦, 斉藤和之, 森田瑞穂, 大見忠弘, 表面科学 12, 418 (1991).
17. T. Moriya, K. Yamada, Y. Tsunashima, S. Nakata and M. Kashiwagi, The 15th Conf. Solid State Devices and Materials (Extended Abstracts), 255 (Tokyo, 1983).
18. H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2657 (1990).
19. 坪内和夫, 益 一哉, 日本學術振興会薄膜第 131 委員会第 168 回研究会資料, 11 (1993).
20. R. People, J. C. Bean, D. V. Lang, A. M. Sergent, H. L. Störmer, K. W. Wecht, R. T. Lynch and K. Baldwin, Appl. Phys. Lett. 45, 1231 (1984).
21. Y. Yasuda, Y. Koide, A. Furukawa, N. Ohshima and S. Zaima, J. Appl. Phys. 73, 2288 (1993).
22. M. Naitoh, H. Morioka, F. Shoji, M. Watamori and K. Oura, The 1st Conf. International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (Extended Abstracts), (1993).

23. Y. Tanaka, H. Morishita, F. Shoji, K. Oura and I. Katayama, The 1st Conf. International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (Extended Abstracts), (1993).
24. 田隅三生, FT-IR の基礎と実際, 東京化学同人, (1986).
25. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).

第2章

高分解能電子エネルギー損失分光法

ある物質に関する情報を得ることを考えたとき、その方法、すなわち分析手段は様々であり、その中で目的に合致した手段を選択することが重要である。本研究のような「固体表面を観察する」という目的に対しても、幾つかの表面分析技術が存在する。しかし、それぞれの方法には各々の特徴があり、得られる知見も異なってくる。それゆえに、本研究で用いた HREELS 法の特徴を、表面分析技術における位置づけという見地から説明する。

2.1 表面分析技術

2.1.1 表面分析とは

固体表面の情報を必要とする研究分野は、半導体デバイス産業だけではなく、触媒科学や高分子科学、機能性材料、金属材料分野など、非常に広範囲である。換言すれば、現在の産業技術における表面の担う役割が大きく、且つ材料研究の中心になりつつあるということになる。応用分野が多岐に渡っているため、その利用法はそれぞれの分野で若干異なるが、「固体の表面状態及び表面反応過程を明らかにする」という目的は、どの分野でも共通のものである。すなわち、多方面からの必要性が、最近の表面分析技術の飛躍的な向上につながったと考えられる。この表面分析技術の進歩を可能とした一つの要因が、超高真空技術の発達である。これは、固体表面の測定の際に、雰囲気の影響が無視できる程度の低い圧力の達成を可能にした。

表面分析は、測定から得られる情報により三種類に大別できる。一つは、回折像などにより表面周期構造を決定する構造解析技術である。二つ目は、元素固有の物理量を利用して定量を行う組成分析技術、そして最後に、個々の原子の幾何学的な位置を知る結合状態分析技術である。一つの測定技術のみでこの三つの情報を得る

ことは困難であるが、これらをうまく組み合わせ、相補的に使用することにより、表面反応などの反応過程を明らかにすることが可能になる。

表面分析法の根本的な原理は、表面に何等かの刺激を与えその応答を検出するもの¹⁾である。表面の原子レベルの情報を得るための刺激を与えるプローブとして、主に電子、光子及びイオンなどが用いられている。これらの入射粒子には、その取り扱いやすさ、達成可能な測定分解能及び表面状態を乱すおそれなど、プローブとしてはそれぞれ一長一短がある。一方、表面から放出される応答粒子には、電子及び光子を使用する分析法が多い。これは、エネルギーの精密な測定が可能であることや、十分な信号強度が得られることなどの理由によるものである。この他の分析方法としては、トンネル現象を利用した走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy) や、試料を加熱して表面から脱離する分子・原子を測定する昇温脱離分光法 (TDS: thermal desorption spectroscopy) などが挙げられる。

固体表面における反応過程の、より詳細な分析を行う目的において、動的過程を追跡することは非常に有意義である。特に、反応が速い場合には「その場」観察を行える分析技術が有力であり、不安定な反応中間体を検知することが、反応過程解明の知見となる。電子線回折による構造解析に関しては、既に「その場」観察が達成されている。しかしながら、反応中間体の状態を決定づけるエネルギー分析などについては、信号強度やデータ取得時間などの制限により未だ確立されておらず、²⁾これらの分析手法の時間分解技術の開発を必要としているのが現状である。

2.1.2 電子をプローブとした分析

表面分析のプローブ粒子として電子を使用する第一の利点は、固体中での電子の透過力が光などと比較して弱く固体表面付近でのみ相互作用をするため、表面の情報のみを含んだ信号を検知できることである。これは、電子が電荷を有することの

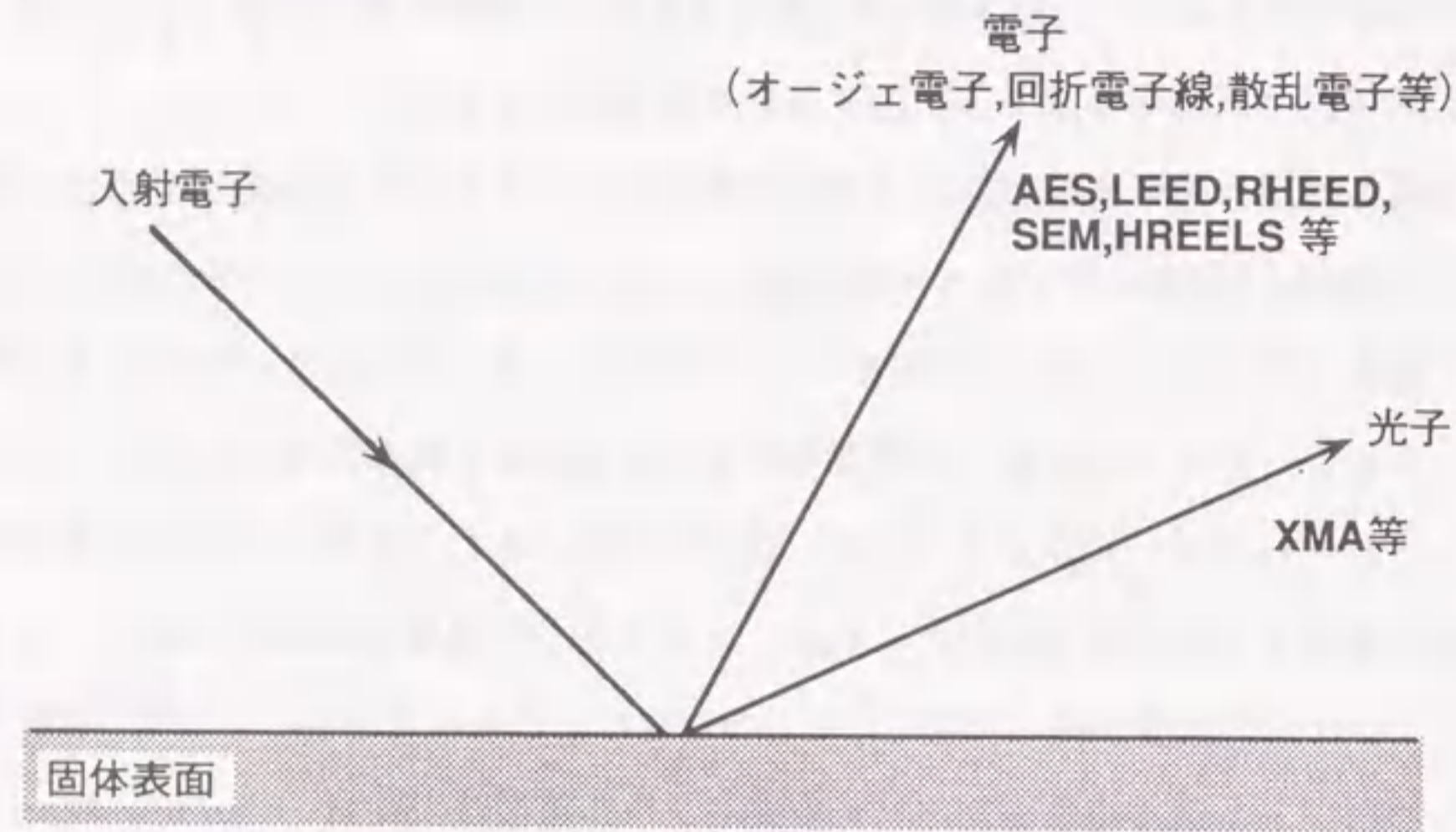


図 2.1: 電子をプローブとした分析法

特徴であり、これにより固体中の電子及び格子との散乱断面積が大きくなるからである。また、もう一つの利点は、電子のエネルギーは広範囲に渡って精密に制御できることである。すなわち、入射電子はフィラメントから放出される電子に必要なエネルギーに相当する電圧で容易に加速することができ、さらに電場或いは磁場を用いることにより、電子線の軌道も自由に変えることが可能である。

このような電子線を固体表面に入射させると、表面から光子や電子などの信号粒子が放出される。図 2.1 に示すように、光子を検出する表面分析法としては、X線マイクロ分析 (XMA : x-ray micro-analysis) 法などがある。一方、電子を信号粒子とする分析法は、オージェ電子を検出するオージェ電子分光 (AES : Auger electron spectroscopy) 法、回折電子線を観測する低速電子線回折 (LEED : low energy electron diffraction) 法及び反射高速電子線回折 (RHEED : reflection high energy electron diffraction) 法、散乱電子を検知する走査電子顕微鏡 (SEM : scanning electron microscopy) 及

び高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS : high-resolution electron energy loss spectroscopy) 法などに分類される。

2.2 HREELS 法

2.2.1 電子の散乱機構

前節で分類した様々な分析技術の中で、吸着粒子及び表面原子の状態を調べる分析技術に HREELS 法がある。これは、表面に局在する振動モードを電子によって観測する分析方法である。この分析法の原理・特徴を知るために、まずプローブ電子が固体表面に入射されたときの電子の散乱について考える。表面原子振動による低速電子の非弾性散乱機構としては、双極子散乱 (dipole scattering)、衝突散乱 (impact scattering) 及び共鳴散乱 (resonance scattering) が知られている。³⁻⁸⁾

双極子散乱は、固体表面で振動する基板原子や吸着粒子の作る電気双極子場による散乱である。Si のような単原子の共有結合性結晶においても、表面では法線方向の対称性が消滅するためにダングリングボンドなどによる電荷の偏りが生じ、結果として電気双極子が存在する。この電気双極子が作る電場の揺らぎは、長距離 (20 ~ 100 Å) にまで及び、入射電子は長距離相互作用ポテンシャル ($\propto 1/r^2$) によって、主に鏡面反射方向や回折反射などの Bragg 反射方向に強く散乱される。基板が金属、半導体など伝導電子を有する場合には、伝導電子はプラズマ振動を行い、振動双極子を遮蔽する。この伝導電子の応答は速く、振動双極子に十分追従できるため、電子による遮蔽効果は鏡像双極子場で置き換えることができる。従って、図 2.2 に示すように、固体表面の電気双極子の表面平行成分は、固体内の電子の遮蔽効果 (鏡像の双極子) によりその双極子モーメントが弱められるが、表面垂直成分は固体内の鏡像双極子によって強められ、双極子散乱に寄与する。これを表面垂直双極子選択則と

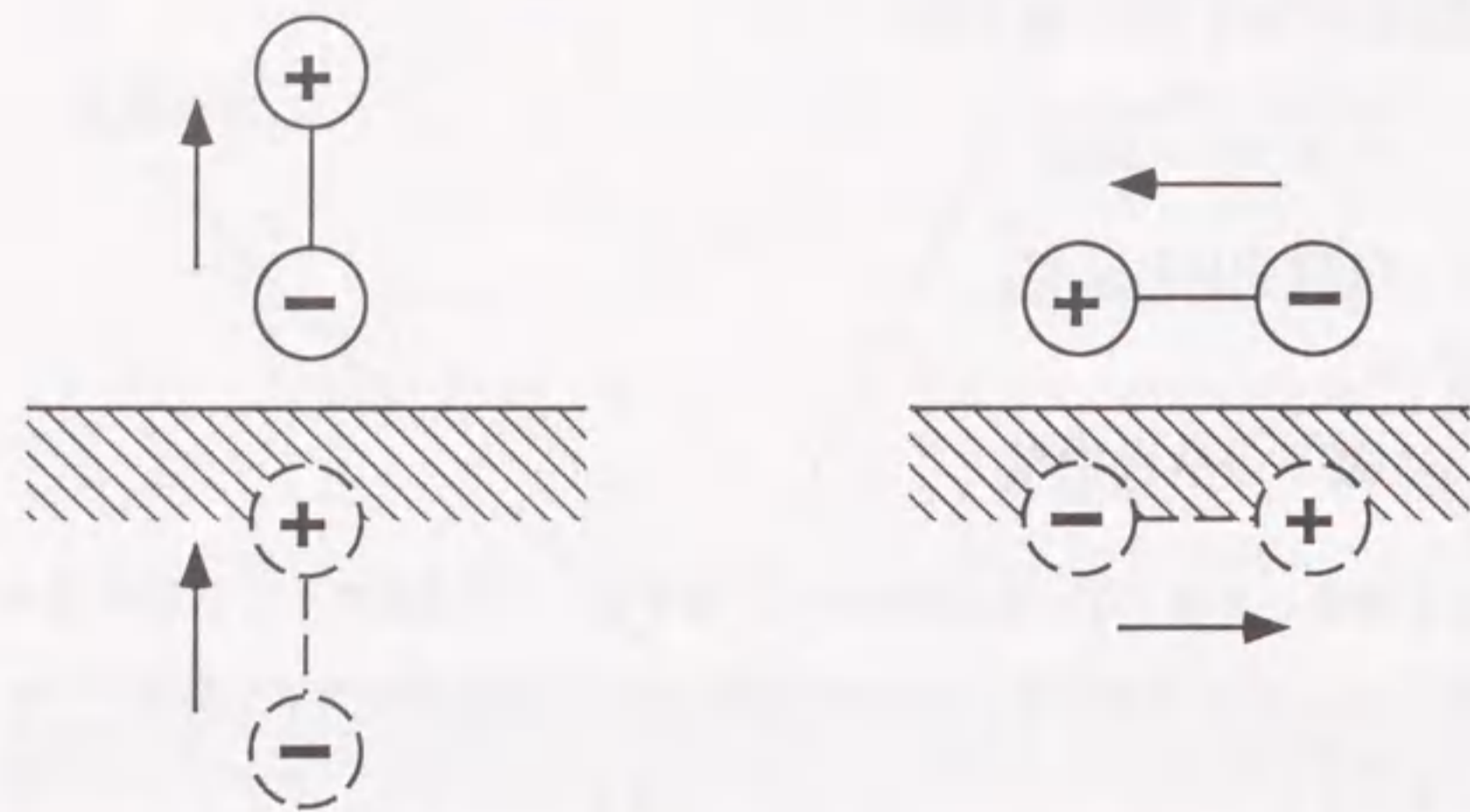


図 2.2: 表面垂直双極子選択則

いう。この散乱は回折波近傍にのみ鋭いピークを持つ小角散乱で、その散乱強度は双極子モーメントと回折波強度に比例する。双極子散乱の信号強度は他の散乱に比べて強いため、多くの吸着原子の振動スペクトル測定に利用される。

衝突散乱は、振動している表面または表面数層の原子ポテンシャルによる散乱である。これは、双極子散乱を免れた電子が固体表面に接近し、原子の近距離相互作用(電子-フォノン相互作用, 電子-電子相互作用など)によって散乱されたものである。このため、衝突散乱の角度分布は等方的(広角散乱)である。また、表面原子のポテンシャルで散乱するために、表面層の微視的な情報(表面フォノン, 表面プラズモンの振動エネルギーなど)を多く含んでいる。しかし、散乱強度は双極子散乱に比較すると1~2桁小さく、 $(\Delta K \cdot e)$ の2乗に比例する。ここで、 $\Delta K = k_S - k_I$ であり、 k_I と k_S は入射電子及び反射電子の波数ベクトル、 e は原子の変位ベクトルである。従って、この振動モードを検知するためには、十分なエネルギー分解能

及び S/N 比が必要である。また、衝突散乱に寄与できる振動モードは (k_I, k_S) で決まる面内(サジタル面: sagittal plane)に原子変位を持つモード(SPモード)に限られる。上述のように広角散乱であるため、表面フォノンの分散関係の測定に利用することができる。

共鳴散乱は、特定の入射エネルギー領域(~ 20 eV)で起こる。また共鳴散乱も、衝突散乱と同様に近距離力による散乱であり、散乱電子の角度分布に方向性はなく、広角に一様分布する。

2.2.2 HREELS 測定原理

HREELS 装置は、電子の散乱を利用して、固体表面における吸着粒子の振動及び格子振動(フォノン)を調べる装置である。試料表面での、ひとつのフォノンを励起するか、または吸収する過程に関する詳細な電子散乱理論は、Mills ら⁶⁻⁸⁾によって議論されている。ここでは、HREELS の測定原理である、低速電子の散乱理論を簡単に述べる。⁵⁾

格子振動に対する電子の衝突断面積 $d^2\sigma/d\Omega \cdot d\epsilon$ は黄金則により、ボルン近似の範囲で、次式で与えられる。⁹⁾ 散乱断面積の式は、

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \cdot \partial \epsilon} = A_k V_k S(\omega)_k \quad (2.1)$$

で与えられ、ここで

$$A_k = \frac{k_s}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} V_k &= \langle k_s | V(r) | k_i \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} V(r) e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned}
S(\omega)_k = & NVe^{-2W} \left(\sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) \delta(\omega) \right. \\
& + \sum_{\mathbf{q}} \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{q}))^2}{2Nm\omega_{\mathbf{q}}} \times \left(\langle n_{\mathbf{q}} + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right. \\
& \quad \left. \left. + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}}) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right) \right. \\
& \left. + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right) \quad (2.4)
\end{aligned}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$$

である。また、 m は電子の静止質量、 $|k_i\rangle$ は波数ベクトル \mathbf{k}_i をもつ入射電子の波動関数、 $|k_s\rangle$ は波数ベクトル \mathbf{k}_s をもつ反射電子の波動関数で、それぞれ平面波近似している。 $V(\mathbf{r})$ は原子の散乱ポテンシャルである。そのフーリエ成分である $V_{\mathbf{k}}$ は、電子線の散乱因子である。式(2.4)は、偏りベクトルが $\mathbf{e}(\mathbf{q})$ 、分散関係が $\omega(\mathbf{q})$ での散乱条件を表した式である。 N は原子の数で、 V は逆格子空間の単位胞の体積、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 e^{-2W} は Debye-Waller 因子である。 $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle$ は Bose-Einstein 分布関数であり、

$$\langle n_{\mathbf{q}} \rangle = \left\langle \frac{1}{\exp(\omega_{\mathbf{q}}/kT) - 1} \right\rangle \quad (2.5)$$

と記述される。

式(2.4)の第一項は零フォノン過程で、Bragg 反射を表し、エネルギーの授受はない。第二項は1フォノン過程である。具体的には、第二項の初めの項が1個のフォノンを励起する散乱で、次の項が1個のフォノンを吸収する散乱を表している。この過程で、波数ベクトル(運動量)及びエネルギーは次の保存則に従う。

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = \mathbf{G} \pm \mathbf{q} \quad (2.6)$$

$$\omega = E_s - E_i = \pm \omega_{\mathbf{q}} \quad (2.7)$$

E_i 及び E_s は、それぞれ入射電子及び反射電子のエネルギーである。式(2.4)の第三項は2個以上のフォノンが関係する散乱過程である。この項の寄与は高温で大きくなる。また、この過程では運動量保存則を満たすようなフォノンの組み合わせが無数に選べるため、エネルギーの連続した散乱が任意の方向に生じる。一方、1-フォノン過程では、保存則(2.6)式及び(2.7)式の制約により離散的な散乱が起こり、ある角度では特定のエネルギーのみに鋭いピークを形成するため、連続的な背景を与える多フォノン過程と区別することができる。

以上は三次元的な周期を持つ原子配列に関する散乱であるが、HREELS で使用する入射電子エネルギーは数 eV ~ 数十 eV であるため、電子が固体中に侵入できる深さは2~3原子層程度である。このため、表面垂直方向の周期性が破れ、散乱の保存則が弱まり、(2.6)式は次のように置き換えられる。

$$\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{k}_{s\parallel} - \mathbf{k}_{i\parallel} = \mathbf{G}_{\parallel} \pm \mathbf{q}_{\parallel} \quad (2.8)$$

ここで、添え字の \parallel は、各ベクトルの表面平行方向成分を表す。すなわち波数ベクトルは表面平行方向においてのみ、制限を受けることになる。このため、HREELS 法では表面に局在した表面フォノンを感度よく観察することができる。

2.2.3 HREELS 法の特徴

表面分析方法はそれぞれに長所と短所があり、⁴⁾ 研究目的に適した実験装置を選択することが重要である。今、固体表面における水素の振舞いを調べようとしたとき、水素原子を検出できる手法は当然限られてくる。水素の定量分析を行う場合には TDS、弾性反跳粒子検出 (ERDA : elastic recoil detection analysis) 法及び2次イオン質量分析 (SIMS : secondary ion mass spectroscopy) 法など幾つかの分析法が挙げられるが、水素の吸着状態の分析となると HREELS 法及びフーリエ変換赤外分光 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy) 法以外にはほとんど無い。し

かし、FT-IR は光をプローブとしているため、測定周波数領域に制限がある。また、表面のみの情報が得られにくく、表面分析に対しては全反射吸収スペクトル (ATR: attenuated total reflection) 法と組合わせて用いられる。¹⁰⁾ このとき ATR 結晶の屈折率との関係などにより、測定できる試料が制約を受ける。

これに対して、HREELS 法は、プローブが電子なので、広い周波数領域について高感度で測定が可能であり、測定試料に対して制約がほとんど無い。さらに、入射電子のエネルギーが 1 ~ 10 eV と小さく、入射電流も $\sim 10^{-10}$ A と少ないため、電子照射による表面吸着状態の乱れが少ないという利点がある。また、測定される吸着構造が長周期的な規則配列構造でも、不規則配列構造でも検出可能である。これは、HREELS の測定原理が試料の周期性によらず、局所的吸着構造に関する知見を与えるためである。しかし、HREELS の分解能は FT-IR の分解能 ~ 0.3 meV に比べて良くない。最近では、1 meV を切るにまで至っている¹¹⁾ が、達成させるのに膨大な調整時間を要する。現在の本装置における分解能は 7 ~ 10 meV である。また、測定試料が絶縁体の場合、電子照射により帯電が起こり、信号強度が得られないという短所も持ち合せている。

2.3 吸着分子の振動

2.3.1 端のある一次元単原子格子モデル

前節で述べたように、HREELS 法は表面に局在する振動モードを検出する手法である。そこで、表面に局在する吸着分子の振動モードについて調べるために、図 2.3 に示すような、一方に端のある一次元単原子格子¹²⁾ を考える。原子の質量を m 、各原子間の力定数を γ 及び γ' 、原子間距離を a と置く。各々の原子 x_i の変位に対す

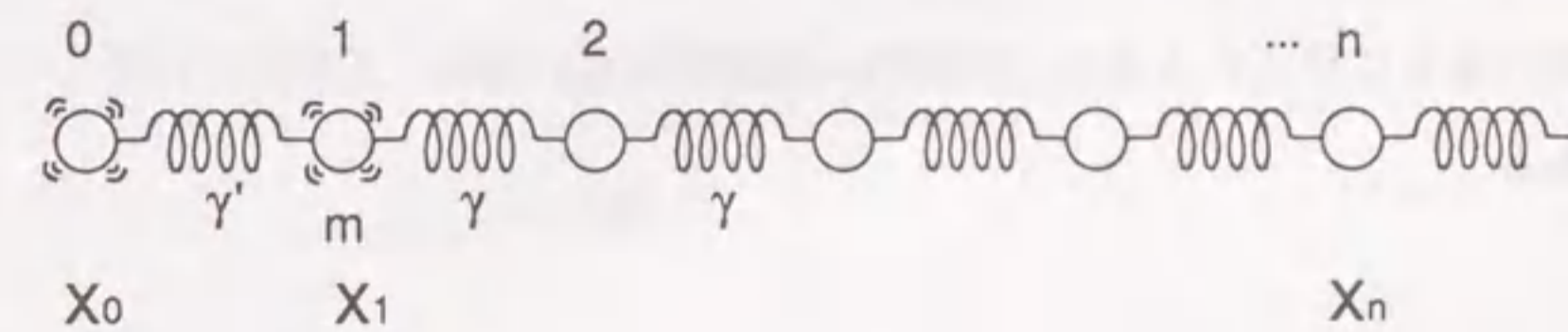


図 2.3: 一方に端のある一次元単原子格子モデル

る運動方程式は、

$$m\ddot{x}_0 = \gamma'(x_1 - x_0) \quad (2.9)$$

$$m\ddot{x}_1 = \gamma(x_2 - x_1) + \gamma'(x_0 - x_1) \quad (2.10)$$

$$m\ddot{x}_n = \gamma(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) \quad (2.11)$$

となる。ここで、これらの運動方程式の解として次のような関数を仮定する。

$$x_0 = Ae^{i\omega t} \quad (2.12)$$

$$x_n = Be^{(-qna + i\omega t)} \quad (2.13)$$

すなわち、時間的には一様に振動し、実空間では端（つまり表面）に局在する波を表す解である。(2.13) 式を (2.11) 式に代入すると、次の関係式が得られる。

$$\omega^2 = \frac{2\gamma}{m} (1 - \cosh qa) \quad (2.14)$$

これは、端のない一次元単原子格子モデル、すなわち固体中のフォノンの分散関係¹³⁾ を表す式である。また、(2.12) 及び (2.13) 式を (2.9), (2.10) 式に代入することにより、

$$e^{qa} = 1 \quad (2.15)$$

$$e^{qa} = -g \pm \sqrt{g^2 + g} \quad (g \equiv \frac{\gamma'}{\gamma} - 1) \quad (2.16)$$

を得る。しかし、(2.15)の解は表面に局在しない波となるため不相当である。また、この振動が端に局在するためには q は複素数でなければならない。なぜならば、 q が実数の場合に得られる波は、時間的には振動しているが、空間的に振動しないからである。

2.3.2 レイリー (Rayleigh) の定理

ここで q の虚数部について若干の考察を行うため、原子または分子の吸着によって基板の固有振動数がどのように変化するかを考える。このとき次のようなレイリーの定理¹⁴⁾が役立つ。

f 個の振動子が相互作用している力学系があり、その固有振動数が $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_f$ ($\omega_1 < \omega_2 < \dots < \omega_f$) であるとする。他の条件を変えずに、振動子のうち1個の質量を大きく(小さく)すると、全ての固有振動数は低く(高く)なる。また、他の条件を変えずに、1個のバネ定数を大きく(小さく)すると、全ての固有振動数は高く(低く)なる。しかし、いずれの場合も n 番目の固有振動数は、 $n-1$ 番目や $n+1$ 番目の値を越えて変化することはない。

この定理を端のある一次元単原子格子モデルに適用する。今、端の原子に働くバネ定数 (γ) を小さくすると、全ての固有振動数は減少する方向に進もうとする。しかしながら、全原子数が非常に大きいときには固有振動数が連続的であるため、レイリーの定理によってその値はほとんど変化しない。波数 $k=0$ の点では $\omega=0$ であり、これ以上減少することはない。従って、この場合は表面に特有の振動モードは発生しない。それに対して、端の原子に働くバネ定数を大きくしたときは、レイリーの定理により $k=\pi/a$ の点における固有振動数のみ高振動数側にシフトできる。この振動モードは固体中に同じ振動数のモードが存在しないために、表面に局在す

る。以上のことから、一次元単原子格子モデルにおける表面モードの発生する条件は、固有振動数が高振動数側にシフトする場合であり、そのときの波数は $k=\pi/a$ である。すなわち、(2.13)式における q は、

$$q = q_0 + \frac{i\pi}{a} \quad (q_0: \text{正の実数}) \quad (2.17)$$

のような形の複素数となる。

2.3.3 表面局在条件

(2.17)式を(2.16)式に代入すると、 $\exp(qa) = -\exp(q_0a)$ となり、 $\exp(qa)$ は負の実数である。従って、

$$e^{qa} = -e^{q_0a} = -(g + \sqrt{g^2 + g}) < -1$$

から

$$g > \frac{1}{3}$$

すなわち、

$$\frac{\gamma'}{\gamma} > \frac{4}{3} \quad (2.18)$$

が得られる。このときの固有振動数は、(2.17)式を(2.14)式に代入して求められる。

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2\gamma}{m}(1 + \cosh q_0a) \\ \omega &= 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \cdot \cosh\left(\frac{q_0a}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

この値は、端のない一次元単原子格子の最大振動数 $\omega_m = 2\sqrt{\gamma/m}$ ¹³⁾ より高くなり、先程の考察と一致する。

図 2.4 は $\exp(q_0a)$ の γ'/γ 依存性を示す。 $\gamma'/\gamma > 4/3$ で表面局在モードが発生し、

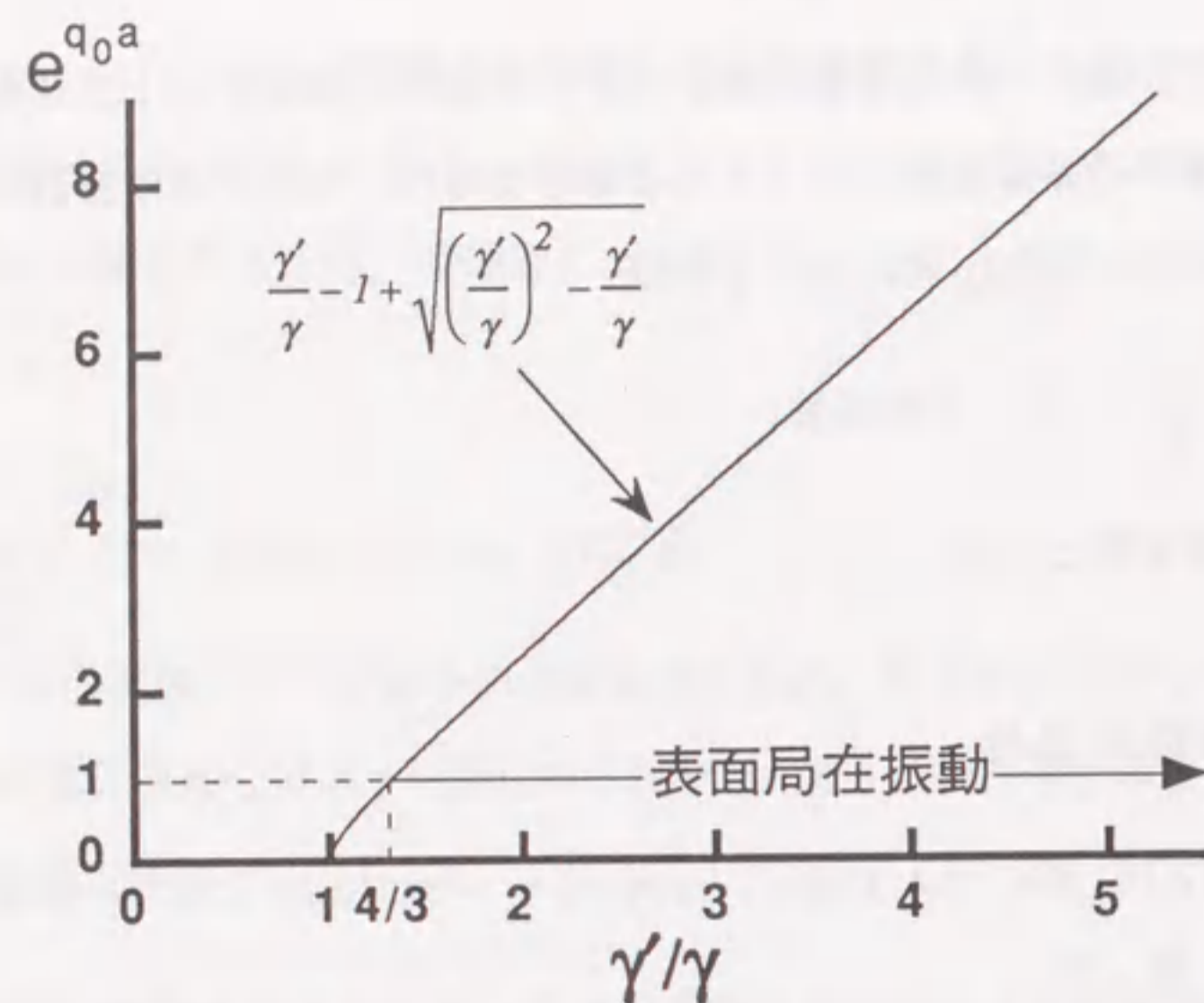


図 2.4: 局在モードの減衰特性

γ'/γ が大きくなるにつれて実格子における振幅の減衰率が大きくなり、局在する度合いが増加することがわかる。

固有振動数を決定する物理量は力定数及び質量であるため、図 2.3 の端の原子の質量を m から m' に変えることにより、力定数を変化させた場合と同様な効果が現れる。端の原子の質量とバネ定数を同時に変えたときの、表面局在モードの発生条件は、

$$\frac{\gamma'}{\gamma} > \frac{4m'}{2m' + m} \quad (2.20)$$

となる。従って、 $\gamma' = \gamma$ のときには $m' < m/2$ が表面局在の条件となる。金属や半導体の表面に水素や酸素などの軽い原子が吸着した場合などには、この条件が満たされ、表面に局在する振動モードが発生する。

固体表面に粒子が吸着した場合の振動を、もう少し物理的に特徴づけてみる。吸着子の振動数を ω_v 、基板の最大フォノン振動数を ω_m としたときの吸着子の振動

モードについて、 $\omega_v > \omega_m$ 及び $\omega_v < \omega_m$ のそれぞれの場合におけるそれらの相互作用のイメージは次のようになる。³⁾

$\omega_v > \omega_m$ の場合：吸着子の振動励起は吸着子付近の基板原子に運動を引き起こすが、基板原子は吸着子の振動に追従できずに、吸着子付近だけに局在したままになる。本質的に、分子の振動が速すぎるため、基板原子はそれを伝えるだけの動きは励起できず、吸着子から引き起こされる変位の大きさ（振動の振幅）は吸着子から離れるにつれて、指数関数的に減少する。しかし、基板原子が吸着子の振動に応答して動くことを考慮すると吸着子振動の振動数は ω_v から $(\omega_v + \delta\omega_v)$ へと大きくなる。

$\omega_v < \omega_m$ の場合：吸着子振動は十分に遅く、吸着子の動きに対応して、基板原子は振動し、その振動は基板内部に伝播することができる。吸着子はフォノンを結晶内へ、または吸着子から結晶表面に沿って伝える点源として振る舞う。この結果、吸着子は有限の寿命を持ち、もはや系の振動モードは残らない。

2.4 参考文献

1. L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis." Elsevier Science Publ. Co., New York (1986).
2. L. J. Richter et al., Chem. Phys. Lett. **111**, 185 (1984).
3. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).
4. 田丸謙二編, 表面の科学, 学会出版センター, (1985).
5. 大島忠平, 石沢芳夫, 固体物理 **18**, 767 (1983).
6. D. L. Mills, Surf. Sci. **48**, 59 (1975).
7. E. Evans and D. L. Mills, Phys. Rev. **B5**, 4126 (1972).
8. V. Roundy and D. L. Mills, Phys. Rev. **B5**, 1347 (1972).
9. C. Kittel, "Quantum Theory of Solids." John Wiley & Sons, New York (1963).
10. 田隅三生, FT-IR の基礎と実際, 東京化学同人, (1986).
11. 長尾忠昭, 飯塚義尚, 梅内 誠, 島崎輝彦, 井藤浩志, 中島理夫, 大島忠平, 平成5年春季第40回応用物理学会予稿集第2分冊 p.407.
12. 大島忠平, 物理学最前線 **30**, 共立出版, (1992).
13. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics 6th ed.." John Wiley & Sons, New York (1986).
14. 戸田盛和, 振動論, 培風館, (1968).

第3章

実験方法

第1章で述べたように、Si表面における種々の反応素過程の中でも、特に水素が関与した反応は、半導体プロセスでは重要である。本研究では、水素に関する表面反応素過程を実験的に明らかにする目的で、高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS: high-resolution electron energy loss spectroscopy) 装置を中心とした実験装置を作製した。低速の電子を取り扱うために、装置全体に様々な工夫を凝らした。また、基板表面の処理は、それに引き続く反応過程の実験結果に多大なる影響を及ぼすため、細心の注意を払って行った。ここでは、本研究に用いた実験装置及び試料基板の処理方法について詳しく述べる。

3.1 実験装置

図3.1及び図3.2に、本研究で作製した装置の概略図を示す。本装置は、試料導入チャンパーと、分析装置などを装着したメインチャンパーの二つより構成されており、それらはゲートバルブを介して連結されている。試料導入チャンパーにはターボ分子ポンプ及びソープションポンプが設置してあり、メインチャンパーとは独立に $\sim 1 \times 10^{-7}$ torrまで真空排気できる。また、導入チャンパー内には試料ホルダーを4個まで取り付けることができ、マグネティックトランスファーロッドを用いることにより、試料ホルダーをメインチャンパーへ移動させることができる。これらの設備により、メインチャンパーを大気解放することなしに、速やかな試料交換が可能となった。

メインチャンパーは、チタンサブレーションポンプ、及び液体窒素トラップを介した油拡散ポンプにより真空排気を行った。到達真空度は $\sim 5 \times 10^{-10}$ torrであった。図3.2に示されるように、メインチャンパーは上下二段に分かれており、HREELS装置は下段ステージに設置されている。HREELS法では極めて低速の電子のエネルギー分析を行うため、外部の磁場及び電場の影響が深刻な問題となる。従って、チャ

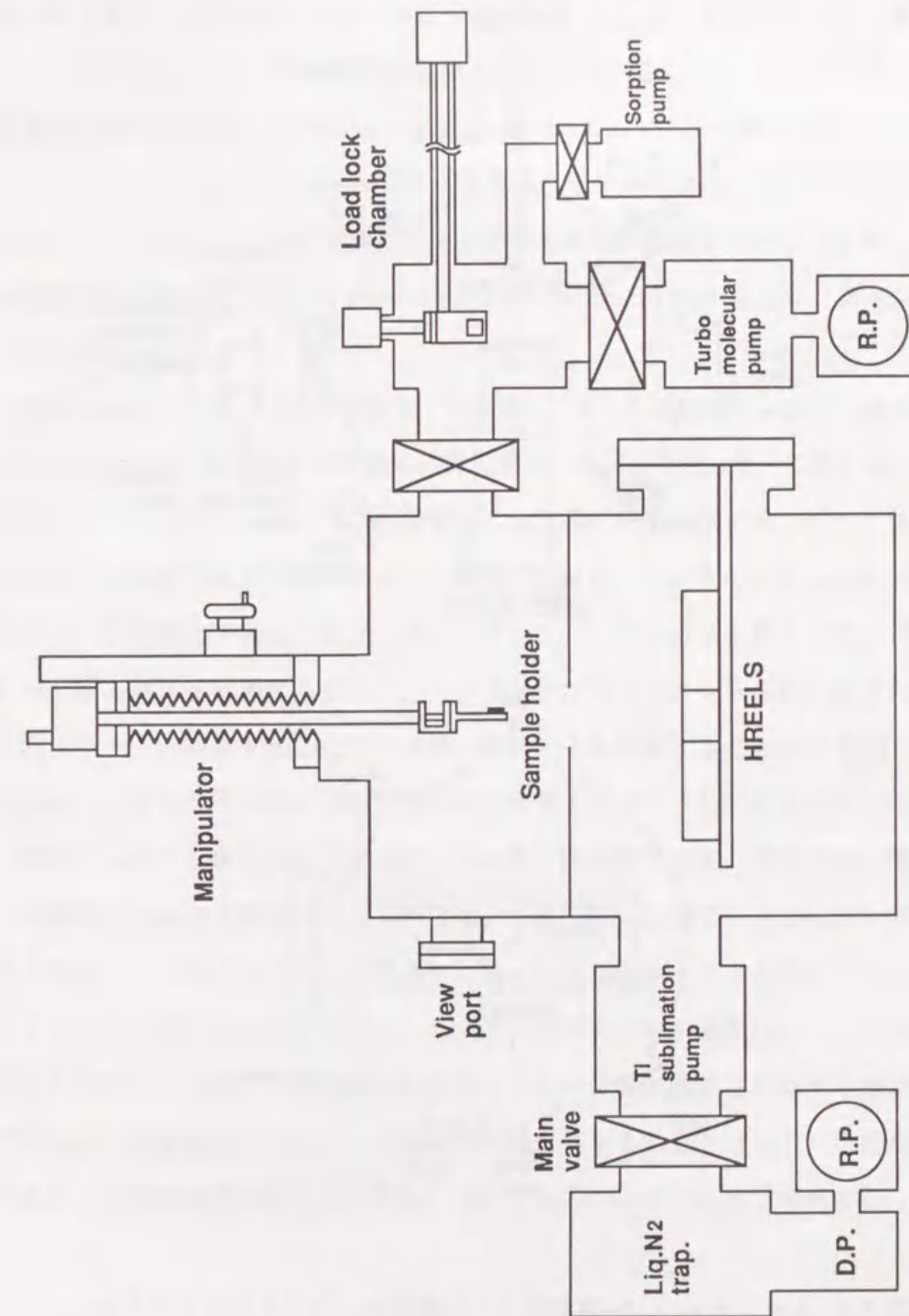


図 3.1: 本研究で使用した真空チャンパー概略図

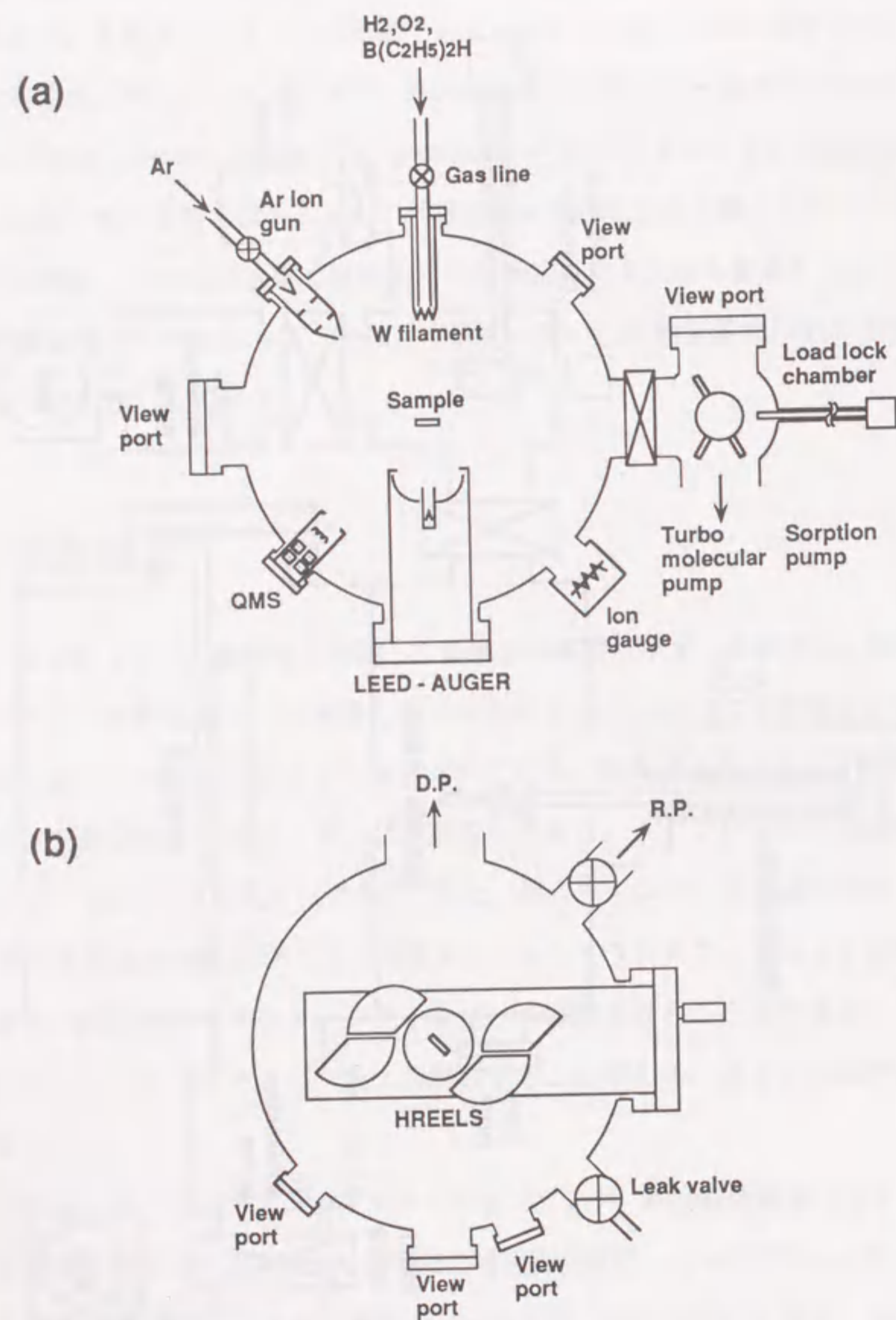


図 3.2: メインチャンバー概略図 (a) 上段ステージ (b) 下段ステージ

ンバー及びフランジ類には、機械加工による磁気発生を防ぐために全て SUS316L を用いた。更に、HREELS 装置のある下段ステージは、 μ -メタルによる二重の磁気シールドが施されており、地磁気の影響もできるだけ低減した。上段ステージには低速電子線回折 (LEED: low energy electron diffraction) 及びオージェ電子分光 (AES: Auger electron spectroscopy) 装置が装備されており、これらを HREELS 装置と併用することにより、結晶表面に関する情報を多角的に得ることができる。さらに四重極質量分析装置 (QMS: quadrupole mass spectrometer) により、チャンバー内のガス分析が行える。

試料表面への分子・原子の吸着は、ガス導入ラインを通してチャンバー内の吸着ガスの分圧を上げ、試料をその雰囲気中に露出することにより行った。このときのガスの流量はバリアブルリークバルブで調節し、真空度 (圧力) はイオンゲージにより測定した。本実験ではガス導入ラインに酸素、水素及びジエチルボラン ($B(C_2H_5)_2H$) のポンペが配管してある。また、メインチャンバー内へガスを導入するノズル先端には、導入ガスを解離する目的で、タングステンフィラメントを取り付けた。これを約 $1500^\circ C$ に加熱することで、水素、酸素分子を解離することができる。この方法により、水素分子はほぼ 100% 原子状に解離する^{1,2)} ことが知られている。

試料ホルダーを取り付けるマニピュレーターは水平 2 方向、垂直方向、垂直軸回りの回転及びあおりの自由度を持っており、HREELS、LEED 及び AES の測定を同一チャンバー内で行うことが可能である。マニピュレーター先端部にはタンタルフィラメントが組み込まれており、ヒーター加熱及び電子衝撃法により試料基板の温度を上げることができる。また、試料ホルダー付近に設置された液体窒素シュラウドにより基板温度を $-100^\circ C$ 程度にまで低下させることもできる。これらの装備により、表面吸着過程の温度依存性についても広い範囲で測定が可能となった。

表 3.1: Si 基板洗浄行程表

1. $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$	boil	10min
2. 超純水	overflow	10min
3. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$	boil	10min
4. 超純水	overflow	10min
5. $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$	boil	10min
6. 超純水	overflow	10min
7. $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 50$	dip	30sec
8. 超純水	overflow	10min
9. 行程 5 ~ 8 繰り返し		
10. 行程 5, 6		
11. 窒素ガスによる乾燥		

3.2 試料基板の処理

本実験では試料基板として、ボロンを添加した p 型 Si(100) 基板を使用した。その比抵抗は $6 \sim 8 \Omega \text{ cm}$ であった。Si 基板は、 $[011]$, $[0\bar{1}1]$ 方向に沿って $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の形状に切り出し、表 3.1 に示すような化学洗浄法³⁾で試料表面を処理した。行程 5 ~ 8 の塩酸過水による表面酸化及びフッ酸による酸化膜除去を繰り返すことにより、より平坦で汚染の少ない Si(100) 清浄表面を得ることができる。最後の化学処理（行程 10）で形成された酸化膜で表面を覆い、表面を大気中での汚染から保護し、真空チャンバーへ導入した。Si(100) 面との比較として用いられた Si(311) 基板の処理も Si(100) 基板と同様の化学洗浄法により処理した。基板は試料ホルダーに取り付けられた後、トランスファーロードによりマニピュレーター先端に装着された。Si(100) 基板の清浄表面は、前述の電子衝撃法による 1200°C の熱清浄化によ

り得た。基板温度は高温パイロメーター（ミノルタ：放射温度計 IR-630）で測定した。⁴⁾

これらの処理により、基板表面は LEED 観察において 2×1 ダブルドメイン構造を表す回折点を示した。従って、 $[110]$ 及び $[1\bar{1}0]$ 方向のダイマーが存在することになる。さらに、AES 分析により残留炭素を調べたところ、炭素の KLL ピークの Si LVV ピークに対する比が 1% 以下であった。また、酸素の吸着がほとんど無いことも確認された。

HF 処理 Si(100) 基板は表 3.1 中の行程 9 の最後の overflow を行わずに引き続き行程 11 の処理を行った⁵⁾後、試料導入チャンバー内に設置した。大気圧からの真空排気を油回転ポンプ及びターボ分子ポンプを用いて行ったところ、その後の HREELS 測定においてピーク強度が全く得られなかった。そこで大気圧からの真空排気法としてソーブションポンプを用いたところ、 10^5 cps の強度が得られた。これは油回転ポンプからの油の逆流が、試料表面の清浄度に非常に大きく影響を及ぼすことを示している。

3.3 HREELS 装置

3.3.1 HREELS 装置の概要

低速電子のエネルギー損失による表面振動の励起エネルギー ($0 \sim 300 \text{ meV}$) は、タングステンフィラメントから放出される熱電子のエネルギー分布幅 (2000 K のとき、約 500 meV) 及び入射エネルギー ($2 \sim 12 \text{ eV}$) と比較して極めて小さい。従って、表面振動を観測するには、入射電子線の単色化、すなわち絶対分解能を極めて小さくする高分解能化が必要である。損失エネルギー 100 meV 以下の非弾性散乱ピークを検知する場合、プローブ電子の分解能は 10 meV 以下であることが要求さ

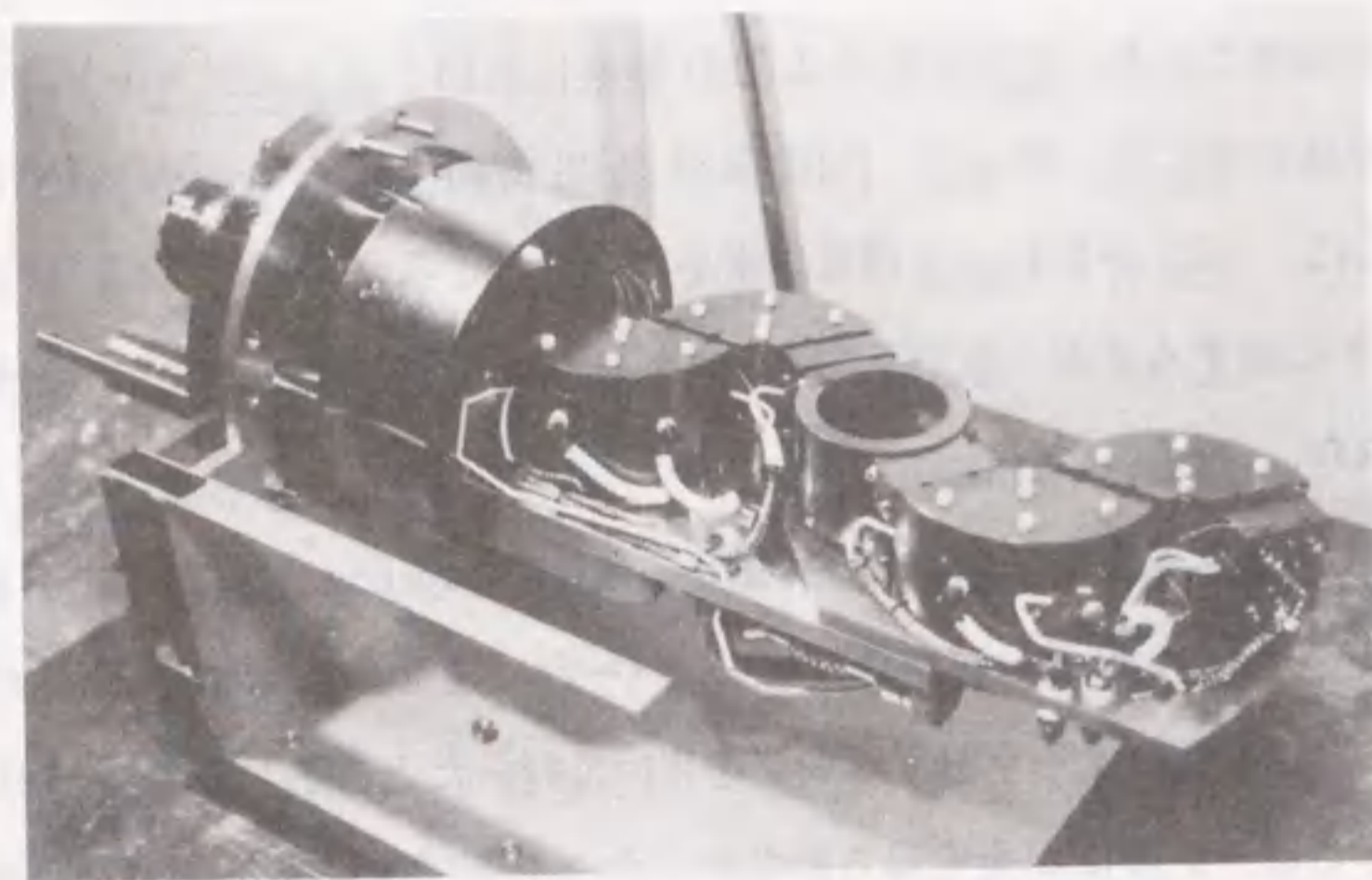


図 3.3: 円筒静電偏向型高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 装置

れる。この点が励起電子を観測する通常の電子エネルギー損失分光 (EELS: electron energy loss spectroscopy) 法との相違点である。

図 3.3 及び図 3.4 に、実験に用いた円筒静電偏向型エネルギー分析器の高分解能電子エネルギー損失分光装置 (株式会社エイコーエンジニアリング製 model:EES-10) を示す。その基本構成は、熱電子源、単色器 (モノクロメーター)、加速減速用電子レンズ、分析器 (アナライザー) および検出器から成っている。熱電子源はタングステンフィラメントを用いた電子銃であり、検出器には二次電子増倍管 (セラトロン: EMS-1081B, 村田製作所) を使用している。また、モノクロメーター及びアナライザーはスペクトルの高分解能化のため、それぞれ二段に重ねた構造を持っている。計測機器にはカウンターの他にマルチチャンネルスケーラーを設置しており、エネルギー分析だけでなく時間分解測定も可能となっている。

信号電子の検出及び計測方法を以下に簡単に述べる。熱陰極から放出された電子

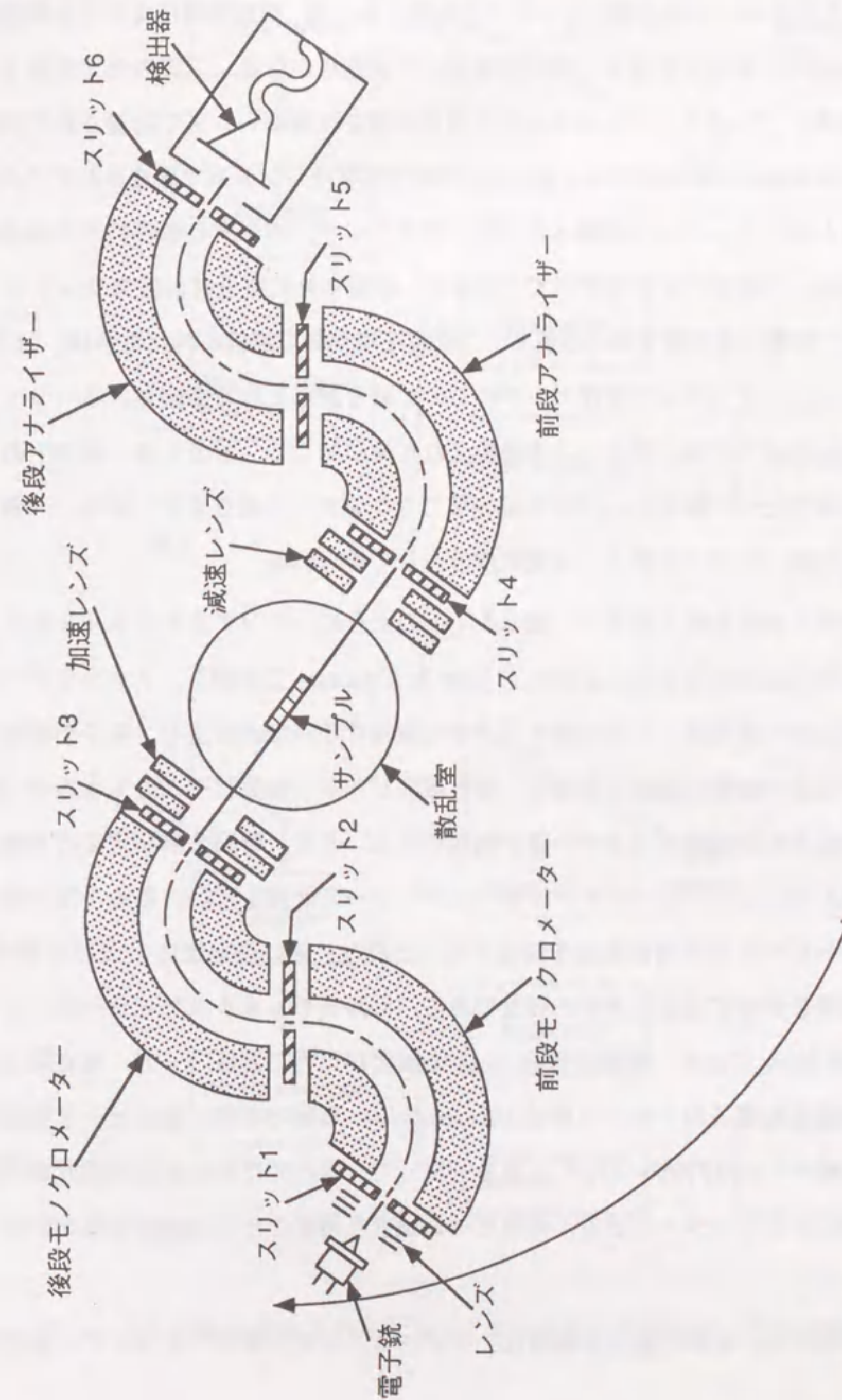


図 3.4: 円筒静電偏向型 HREELS 装置の概略図

は、モノクロメーターの入射スリット1に結像された後、偏向電場により中心軌道のパスエネルギーでモノクロメーターを通過して単色化される。二段のモノクロメーターを通過し、出射スリット3から出た単色化電子は電子レンズで加速されて試料表面に焦点を結ぶ。試料表面から散乱された電子は電子レンズ系で減速されてアナライザーの入射スリット4に結像された後、アナライザー内を中心軌道のパスエネルギーで通る。二段のアナライザーでエネルギー分析された電子は出射スリット6を出た後、二次電子増倍管で検出される。二次電子増倍管で増倍された電子は、図3.5に示すように、プリアンプ及びアンプにおいて微分波形として増幅される。シングルチャンネルアナライザーでは、この増幅された波に対して、あるしきい値以上の振幅のみを信号として検出し、パルス波の形でカウンターへ送り出す。結局、一つの電子の入力が一つのパルスという電気信号として得られる。

エネルギー分析を行う場合は、図3.5-(a)のように、シングルチャンネルアナライザーからのパルス信号をカウンター(Timer & Counter)で計測し、アナライザーのエネルギーを一定時間ごとにスライドさせて測定する。これにより、電子が試料表面で格子などの振動を励起した場合、弾性散乱ピークと損失ピークのエネルギー差から、励起された振動エネルギー値が判別できる。また、時間分解測定を行う場合は、図3.5-(b)のようにマルチチャンネルスケーラーで計測を行い、ある一定の損失エネルギーピークの時間的変化を測定する。これは、速い表面反応における原子・分子の吸着を観察するのに非常に有効である。マルチチャンネルスケーラーは、カウント率50 MHzであり、時間分解能20nsの測定が可能である。一方、現在得られている弾性散乱電子のカウント率は 10^5 counts/sec 程度であり、損失ピーク強度は弾性散乱ピークの $1/10^2 \sim 1/10^3$ である。従って、現状では実用的な時間分解能の限界は msec のオーダーである。今後ビーム強度を増加させるための改良が必要である。

この HREELS 装置の最大の特徴は、モノクロメーター及びアナライザーをそれ

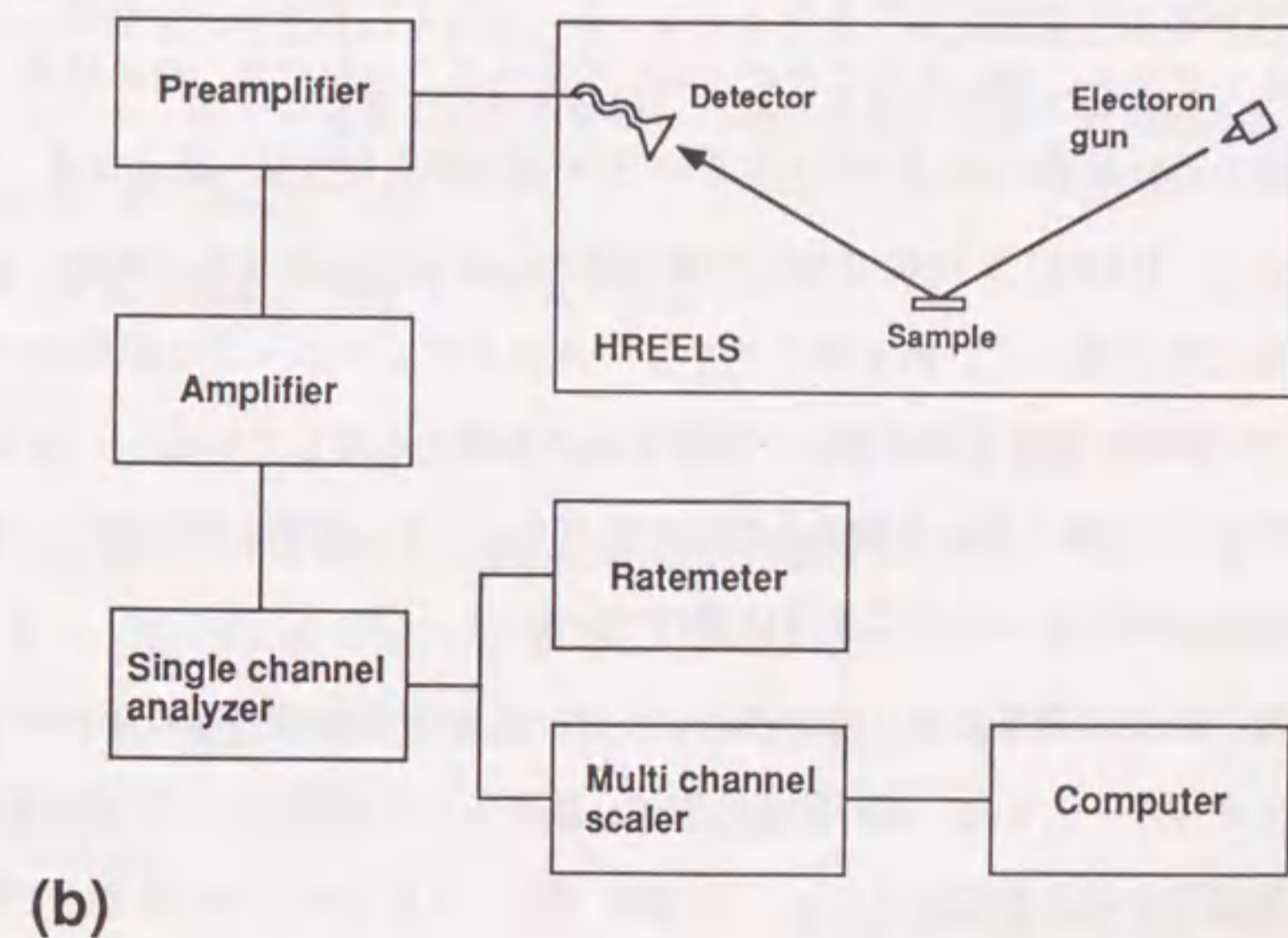
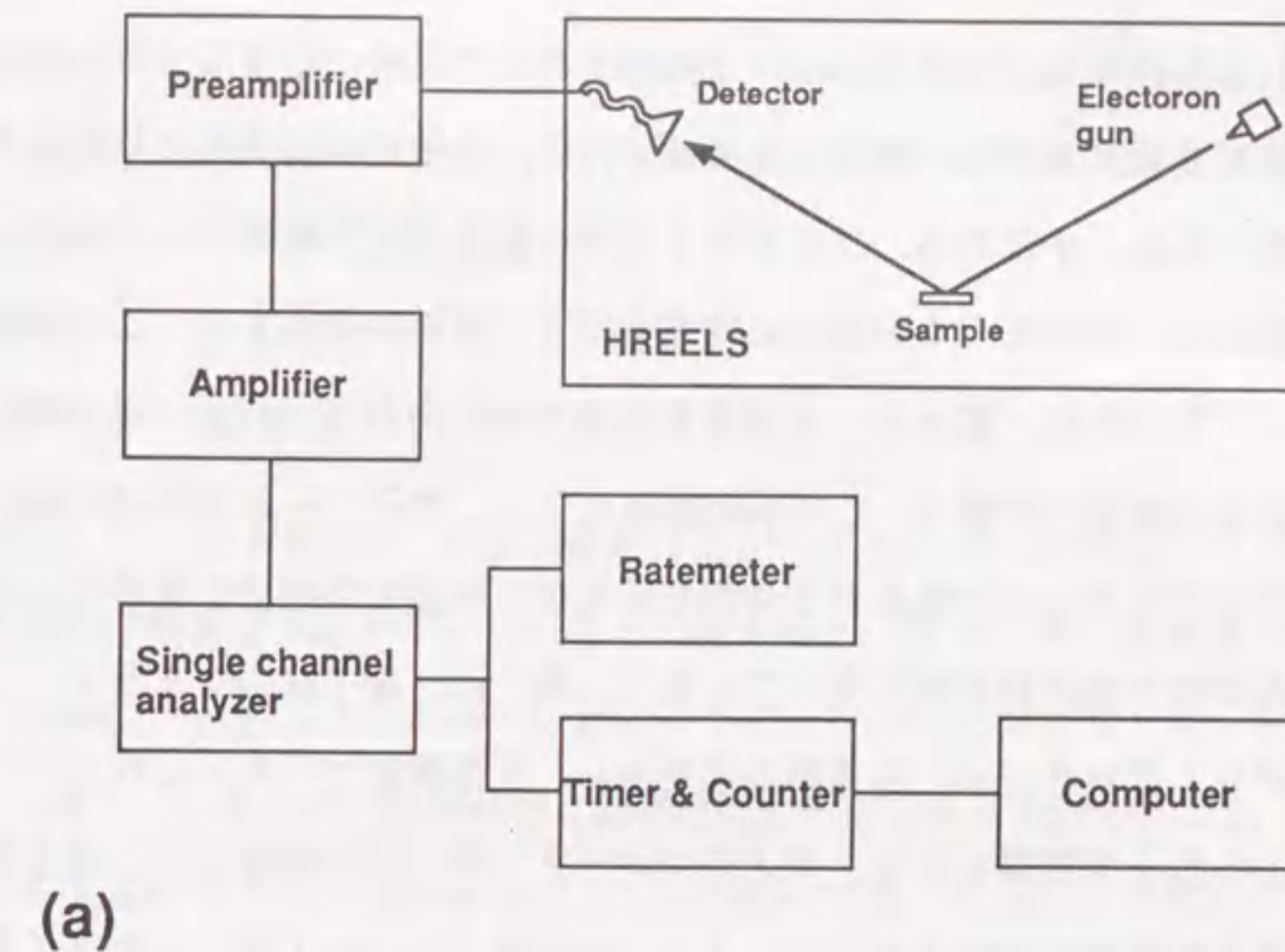


図 3.5: HREELS 測定系の概略図 (a) エネルギー分析用 (b) 時間分解用

ぞれ二段に重ねたことである。これは次のような理由による。⁶⁾一つは、電子銃から放射された電子は、低速で高密度のため、空間電荷効果により拡がる傾向を持つためである。すなわち、フィラメントから放出された電子ビームは同一方向に運動するため、そのビームの回りには電流による磁場が発生する。この磁場によるローレンツ力のため、電子ビームは集束する方向に向かう。一方、電子間にはクーロン力による反発力が働く。これらの作用により、電子ビームが高速であれば、ローレンツ力が大きくなり集束する傾向を示すが、低速で高密度な電子ビームの場合、反発力が勝り集束性が悪くなってしまふ。第二に、電子銃のフィラメントからの蒸発物がモノクロメーターの電極表面を汚し、仕事関数が不均一になることが挙げられる。これらの影響により、モノクロメーターが一段の場合には、単色化に関して理論通りの性能が発揮できない。また、信号電子については、アナライザーの電極内壁から生じる二次反射電子がスペクトルのノイズの原因になってしまう問題がある。以上のような分解能の低下及びゴーストピークの原因を、モノクロメーター及びアナライザーを二段にすることによって除去することができ、その結果、プローブ電子線の高分解能化及びスペクトルの S/N 比の向上が実現可能となる。

また、HREELS 実験で用いる電子は低エネルギーのため、電場、磁場の影響を非常に受け易い。これを防ぐために、本真空チャンバーでは磁気シールドを用いて HREELS 装置全体を覆い、外部からの影響を遮蔽している。シールド内部では、HREELS 装置も含めて磁気を帯びた部品をいっさい使用していない。チャンバーも強磁場を発生するものの使用は避けている。

電子軌道の調整には、モノクロメーター及びアナライザーの各レベル電位及びパスエネルギー、また、試料前後の加速、減速レンズの電位、上下偏向電位、各スリット電位等を与える電極があり、38 個のポテンシオメーターにより、これらの電極をコントロールする。コントローラーと電極の間にはローパスフィルターが挿入されており、高周波ノイズを除去することにより電子をできるだけ理論通りの軌道を走

らせ、モノクロメーター及びアナライザーの性能を十分に引き出すよう努めた。しかしながら、これら 38 個のポテンシオメーター全てを最適な条件に設定するのは必ずしも容易ではない。

3.3.2 エネルギー分析器

本研究で使用している HREELS 装置は静電円筒型のエネルギー分析器^{6,7)}である。この分析器は、半球型エネルギー分析器と比較すると、エネルギー分散が小さく、1次集束である⁸⁾ため、エネルギー分解能や明るさ等の性能面で劣っていると考えられる。しかし、エネルギー分解能を、極限的に上昇させる HREELS では、パスエネルギーを極端に下げる必要がある。これらの条件では、電子軌道が電極の表面ポテンシャルの乱れや、漏れ磁場に極めて敏感になる。従って、縦長スリットを使用できる円筒型分析器は、電場や磁場の乱れに鈍感なため、低いパスエネルギーで所定の性能を発揮できる最良の分析器と考えられている。本実験装置の静電円筒型分析器は、スリット近くの電場の乱れを無視した場合の理想電場の最適偏向角である 127.3° を中心角に持っている。

エネルギー分析器の理論分解能⁹⁾は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta E}{E_p} \simeq \frac{\Delta S}{R}$$

ここで、 ΔE はエネルギー分析器の分解能、 R はその軌道中心半径、 ΔS はスリット幅である。また、 E_p はエネルギー分析器 (モノクロメーターまたはアナライザー) のパスエネルギーで、極板間電位差 ΔV と次のような関係にある。

$$E_p = \frac{\Delta V}{2 \ln(r_o/r_i)}$$

r_o 及び r_i はそれぞれエネルギー分析器の外側円筒電極及び内側円筒電極の半径を表し、 $r_o = 41.5 \text{ mm}$ 、 $r_i = 31.5 \text{ mm}$ である。本実験装置の場合は、 $\Delta S = 0.3 \text{ mm}$ 、

$R = 36.5$ mm であり, 現在使用している極板間電位差 $\Delta V = 320$ meV を代入して計算すると, $\Delta E = 4.8$ meV となる.

また, モノクロメーターの分解能 (ΔE_M), アナライザーの分解能 (ΔE_A) と, 装置全体の分解能 (ΔE) の間には,

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_M)^2 + (\Delta E_A)^2}$$

の関係がある. $\Delta E_M, \Delta E_A$ ともに極板間電位差 $\Delta V = 320$ meV で計算すると, $\Delta E = 6.7$ meV となり, 本研究で達成した値とほぼ一致している.

3.4 参考文献

1. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).
2. J. N. Smith, Jr. and W. L. Fite, J. Chem. Phys. **37**, 898 (1962).
3. A. Ishizawa and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133**, 666 (1986).
4. F. G. Allen, J. Appl. Phys. **28**, 1510 (1957).
5. T. Takahagi, A. Ishitani and H. Kuroda, J. Appl. Phys. **69**, 803 (1991).
6. 大塚 彰, 大島忠平, 市ノ川竹男, 早稲田大学理工学部研究所報告 第 128, 58 (1990).
7. 山科俊郎, 福田 伸, 表面分析の基礎と応用, 東京大学出版会, (1991).
8. 裏 克己, 電子光学, 共立出版, (1979).
9. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).

この実験では、HREELSの基本原理と測定方法を説明する。

まず、HREELSの基本原理について説明する。

次に、HREELSの測定方法について説明する。

最後に、HREELSの応用について説明する。

参考文献として、以下の文献を引用する。

[1] 佐藤 大, 物理, 1980, 10, 1000-1010.

[2] 田中 一郎, 物理, 1985, 15, 2000-2010.

[3] 山田 太郎, 物理, 1990, 20, 3000-3010.

[4] 鈴木 一郎, 物理, 1995, 25, 4000-4010.

[5] 高橋 一郎, 物理, 2000, 30, 5000-5010.

[6] 渡辺 一郎, 物理, 2005, 35, 6000-6010.

[7] 佐藤 一郎, 物理, 2010, 40, 7000-7010.

[8] 田中 一郎, 物理, 2015, 45, 8000-8010.

[9] 山田 一郎, 物理, 2020, 50, 9000-9010.

本章では、HREELSの基本特性について説明する。

まず、HREELSの基本原理について説明する。

次に、HREELSの測定方法について説明する。

最後に、HREELSの応用について説明する。

参考文献として、以下の文献を引用する。

[1] 佐藤 大, 物理, 1980, 10, 1000-1010.

[2] 田中 一郎, 物理, 1985, 15, 2000-2010.

[3] 山田 太郎, 物理, 1990, 20, 3000-3010.

[4] 鈴木 一郎, 物理, 1995, 25, 4000-4010.

[5] 高橋 一郎, 物理, 2000, 30, 5000-5010.

[6] 渡辺 一郎, 物理, 2005, 35, 6000-6010.

[7] 佐藤 一郎, 物理, 2010, 40, 7000-7010.

[8] 田中 一郎, 物理, 2015, 45, 8000-8010.

[9] 山田 一郎, 物理, 2020, 50, 9000-9010.

これまで述べてきたように、高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS: high-resolution electron energy loss spectroscopy) 装置は低速の電子をプローブとして用い、試料で反射された電子のエネルギー分析を行う装置である。しかし、低速電子は様々な物理的要因に影響され易く、その電子線の調整は困難を伴う。しかも、HREELS 測定で注目するのは、試料表面で非弾性散乱された電子であり、その信号強度は弾性散乱された電子線の強度に比べて、通常 2~4 桁程小さくなる。また、100 meV 以下のエネルギー損失領域に生じる非弾性散乱損失ピークを見極めるためには、弾性散乱されたピークの半値幅が少なくとも 15 meV 以下であることが望ましい。それ以上の半値幅では、広がった弾性散乱ピークの裾のため、3~4 桁小さいエネルギー損失ピークの検出は難しい。さらに、100 meV 以下のエネルギー領域に複数のエネルギー損失ピークがある場合には、それぞれのピークのエネルギー位置を決定するために、さらに高い分解能 (10 meV 以下) が要求される。ここでは、これらピーク強度や分解能など、本実験で使用した HREELS 装置の、現時点での性能及び装置の基本的特性について述べる。

4.1 入射電子線

図 4.1 はダイレクトビームのピーク強度とその分解能の関係を表す。ダイレクトビームは 2 次電子増倍管入口にあるアース端子から、電流計を用いて測定した。最終的な入射電子線の調整はこの電流測定によって行い、電流値で約 120 pA、分解能は ~7 meV となる対称性の良いスペクトル波形が得られる状態にした。

分解能は、モノクロメーター及びアナライザーのパスエネルギーに依存する。前節で示したように、基本的にはパスエネルギーを狭くすると分解能は上がる。図 4.1 より、パスエネルギーを小さくしていくと、信号強度が急激に減少することがわかる。これは以下のように考えられる。パスエネルギーが大きい場合には、モノクロ

メーター及びアナライザー内において、軌道中心からはずれた電子軌道も許される。しかし、パスエネルギーが狭くなると、電子の軌道は軌道中心付近にのみ限定されるため、通過する電子数が減少すると考えられる。従って、高分解能でかつ高ビーム強度を得るためには、かなり微妙な調整を行う必要がある。

4.2 HREELS スペクトル

4.2.1 理論的アプローチ

HREELS 測定により得られる損失ピークの測定条件依存性を考察するために、まず低速入射電子線の、1-フォノン過程による散乱を考え、その結果から単位立体角当たりの微分散乱断面積の表式を求める。¹⁻⁵⁾

図 4.2 のように結晶表面の法線方向を z 軸にとり、 $z < 0$ を結晶内部方向とする。すなわち、結晶表面は xy 平面に広がっているとす。この系のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = -\frac{\nabla^2}{2m} + V_0(\vec{x}) + V(\vec{x}, t) \quad (4.1)$$

と置く。ただし、 $\vec{x} = (x, y, z)$ をとし、 $\hbar = 1$ となる座標系で計算を行う。(4.1) 式中の $V_0(\vec{x})$ は結晶内で電子が感じるポテンシャルであり、

$$V_0(\vec{x}) = V_0(z) = V_0 \theta(-z) \quad (4.2)$$

$$\theta(\xi) = \begin{cases} 1 & \xi > 0 \\ 0 & \xi < 0 \end{cases}$$

のように $z < 0$ において一様と仮定する (図 4.2)。また $V(\vec{x}, t)$ は、振動数 ω_s の原子振動により結晶外部 ($z > 0$) に生じる電場の項であり、次のように表される。

$$V(\vec{x}, t) = e\phi(\vec{x})e^{-i\omega_s t} \quad (4.3)$$

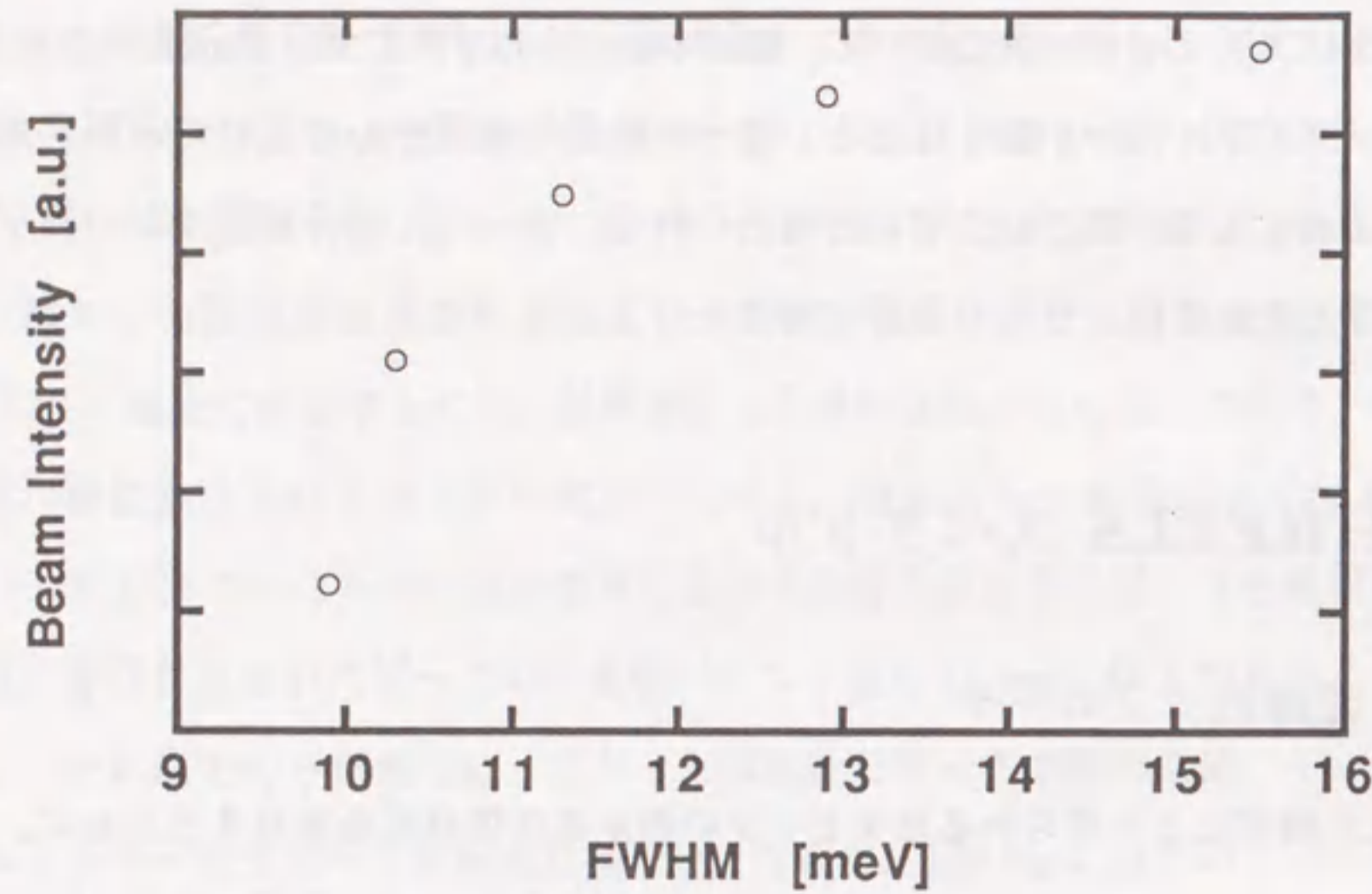


図 4.1: HREELS ダイレクトビーム強度の分解能依存性

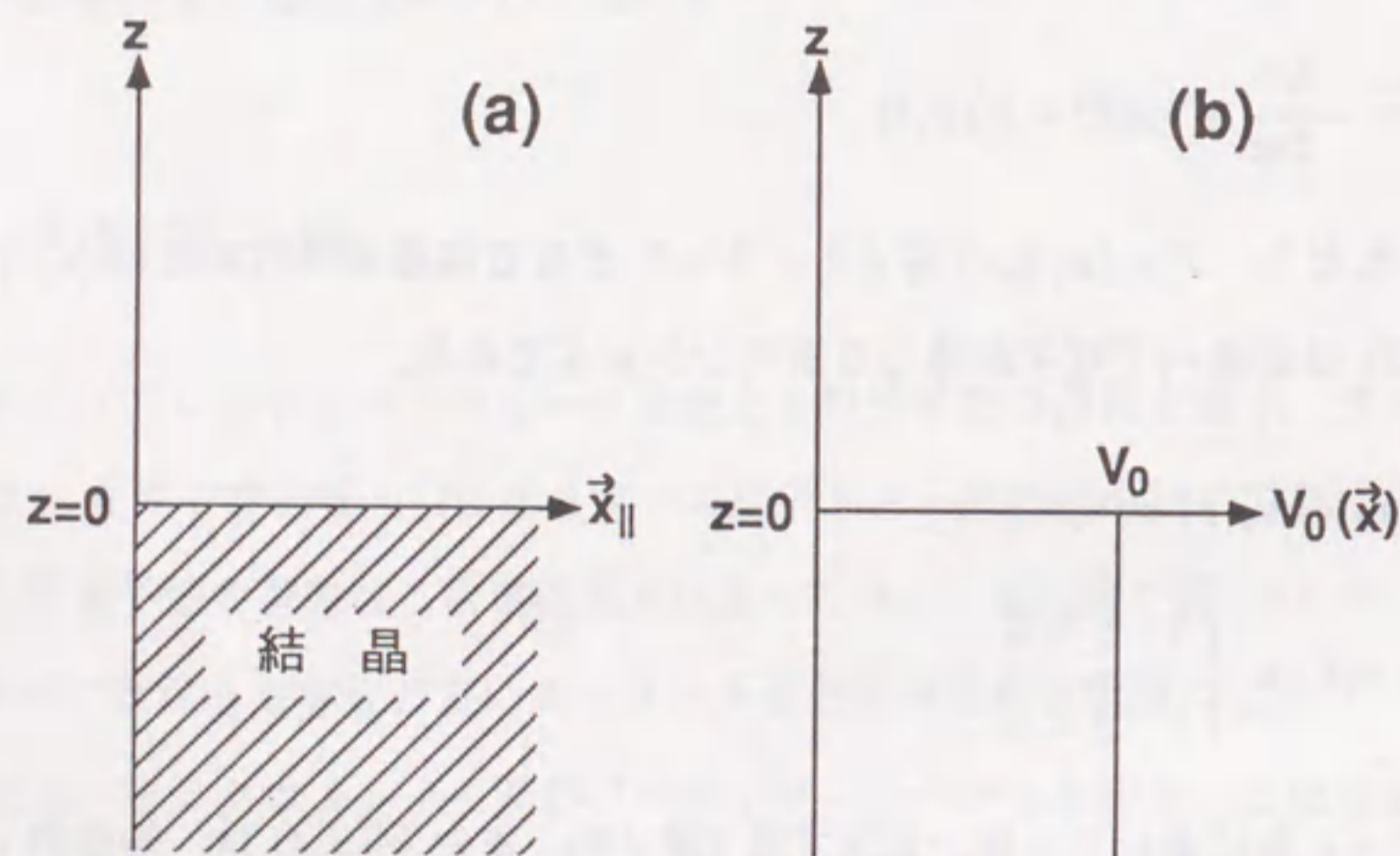


図 4.2: 結晶の実空間における位置及びポテンシャルの形

ここで e は素電荷, $\phi(\vec{x})$ は静電ポテンシャルである. (4.3) 式からもわかるように, $V(\vec{x}, t)$ は正弦波的に時間変化をすると仮定した. 結晶表面に波数 $\vec{Q}_{||}$ のフォノンが存在するとき, 静電ポテンシャルは $\vec{x}_{||} = (x, y)$ を用いて

$$\phi(\vec{x}) = \phi(z)e^{i\vec{Q}_{||}\vec{x}_{||}} \quad (4.4)$$

とかける. $\phi(\vec{x})$ はラプラス方程式を満たすので, $z > 0$ では

$$\phi(z) = Ce^{-Q_{||}z} \quad (C: \text{定数}, \quad Q_{||} = |\vec{Q}_{||}|)$$

となり, 結局 $V(\vec{x}, t)$ は, 次のような形で表される.

$$V(\vec{x}, t) = \Delta_{Q_{||}}(z)e^{i\vec{Q}_{||}\vec{x}_{||}}e^{-i\omega_s t} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{Q_{||}}(z) &= \Delta(Q_{||})e^{-Q_{||}z} \\ &= eCe^{-Q_{||}z} \end{aligned} \quad (4.6)$$

以上のハミルトニアンから, 入射電子の波動関数を $\psi(\vec{x}, t)$ とするとシュレディンガー方程式が得られる.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_0\theta(-z) + \Delta_{Q_{||}}(z)e^{i\vec{Q}_{||}\vec{x}_{||}}e^{-i\omega_s t} \right] \psi(\vec{x}, t) = i\frac{\partial\psi(\vec{x}, t)}{\partial t} \quad (4.7)$$

ここで, 波動関数 $\psi(\vec{x}, t)$ を

$$\psi(\vec{x}, t) = \int \frac{d^2k_{||}d\omega}{(2\pi)^3} \psi(\vec{k}_{||}, \omega; z) e^{i\vec{k}_{||}\vec{x}_{||}} e^{-i\omega t} \quad (4.8)$$

のような逆フーリエ変換の形で書き直すと, 解くべき方程式が得られる.

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{k_{||}^2}{2m} + V_0\theta(-z) - \omega \right] \psi(\vec{k}_{||}, \omega; z) \\ = -\Delta_{Q_{||}}(z) \psi(\vec{k}_{||} - \vec{Q}_{||}, \omega - \omega_s; z) \end{aligned} \quad (4.9)$$

以下では、この(4.9)式を、グリーン関数法を用いて解く。

次式のようなグリーン関数を定義する。

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{k_{\parallel}^2}{2m} + V_0 \theta(-z) - \omega \right] G(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z, z') = \delta(z - z') \quad (4.10)$$

このグリーン関数を用いて(4.9)式の $\psi(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \psi(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z) &= \psi_0(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z) \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} dz' G(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z, z') \Delta_{Q_{\parallel}}(z') \psi(\vec{k}_{\parallel} - \vec{Q}_{\parallel}, \omega - \omega_s; z') \end{aligned} \quad (4.11)$$

ここで $\psi_0(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ は、(4.9)式の右辺をゼロと置いたとき、すなわち斉次方程式の解である。もう少し物理的に言うと、(4.11)式の右辺第一項は入射電子線及び表面における電子の鏡面反射波、すなわち弾性散乱波の二つの波を表し、第二項は非弾性散乱波を表す。それゆえ、この第二項を $\psi_s(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ と置く。

$$\psi_s(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z) = - \int_{-\infty}^{\infty} dz' G(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z, z') \Delta_{Q_{\parallel}}(z') \psi(\vec{k}_{\parallel} - \vec{Q}_{\parallel}, \omega - \omega_s; z') \quad (4.12)$$

(4.10)式のグリーン関数の解は、

$$\begin{aligned} G(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z, z') &= i \frac{m}{k_{sz}} \left[\left(e^{ik_{sz}(z-z')} + R_S e^{ik_{sz}(z+z')} \right) \theta(z - z') \right. \\ &\quad \left. + \left(e^{ik_{sz}(z'-z)} + R_S e^{ik_{sz}(z'+z)} \right) \theta(z' - z) \right] \quad (z > 0) \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$k_{sz} = \sqrt{2m \left(\omega - \frac{k_{\parallel}^2}{2m} \right)}$$

$$\gamma_s = \sqrt{2m \left(\frac{k_{\parallel}^2}{2m} + V_0 - \omega \right)}$$

$$R_S = \frac{k_{sz} - i\gamma_s}{k_{sz} + i\gamma_s}$$

となる。ここで R_S は反射係数を表す。一方、 $\psi_0(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ の解は次のように与えられる。

$$\psi_0(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z) = \begin{cases} e^{ik_{0z}z} + R_I e^{-ik_{0z}z} & (z > 0) \\ T_I e^{\gamma_0 z} & (z < 0) \end{cases} \quad (4.14)$$

$$k_{0z} = \sqrt{2m \left(E_0 - \frac{k_{0\parallel}^2}{2m} \right)}$$

$$\gamma_0 = \sqrt{2m \left(\frac{k_{0\parallel}^2}{2m} + V_0 - E_0 \right)}$$

E_0 及び $k_{0\parallel}$ は、それぞれ入射エネルギー及び入射電子線の波数の表面平行成分の大きさである。また、 R_I 及び T_I は、表面で鏡面反射する波の反射及び吸収係数を表し、それぞれ

$$R_I = \frac{k_{0z} - i\gamma_0}{k_{0z} + i\gamma_0}$$

$$T_I = 1 + R_I$$

である。

ここで、(4.12)式の計算を行うために幾つかの近似を用いる。まず、結晶の外部に形成されるポテンシャルと入射電子との相互作用の効果があまり大きくないと考えて、一次のボルン近似を行う。すなわち、(4.11)式の積分の中の ψ を ψ_0 で置き換える。次にその積分を $z > z' > 0$ となる範囲のみ行う。この近似は、 z' が電子が散乱される点を表すこと、及び z が散乱電子を検知する位置(ディテクターの位置)を表すことを考慮すると、電子の散乱が結晶表面より真空側でなお且つ検知位置より結晶側で起こることを意味する。さらに、検知位置が散乱点より十分遠方であるとして、これを ∞ で置き換える。(4.13)及び(4.14)式を(4.12)式に代入して、これらの近似を行った結果、非弾性散乱波 $\psi_s(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ は

$$\begin{aligned} \psi_s(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z) &= -i(2\pi)^3 \frac{m}{k_{sz}} e^{ik_{sz}z} \Delta(Q_{\parallel}) \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}_{0\parallel} - \vec{Q}_{\parallel}) \delta(\omega - \omega_s - E_0) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{Q_{\parallel} + ik_{sz} + ik_{0z}} + \frac{R_S}{Q_{\parallel} - ik_{sz} + ik_{0z}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{R_I}{Q_{\parallel} + ik_{sz} - ik_{0z}} + \frac{R_S R_I}{Q_{\parallel} - ik_{sz} - ik_{0z}} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

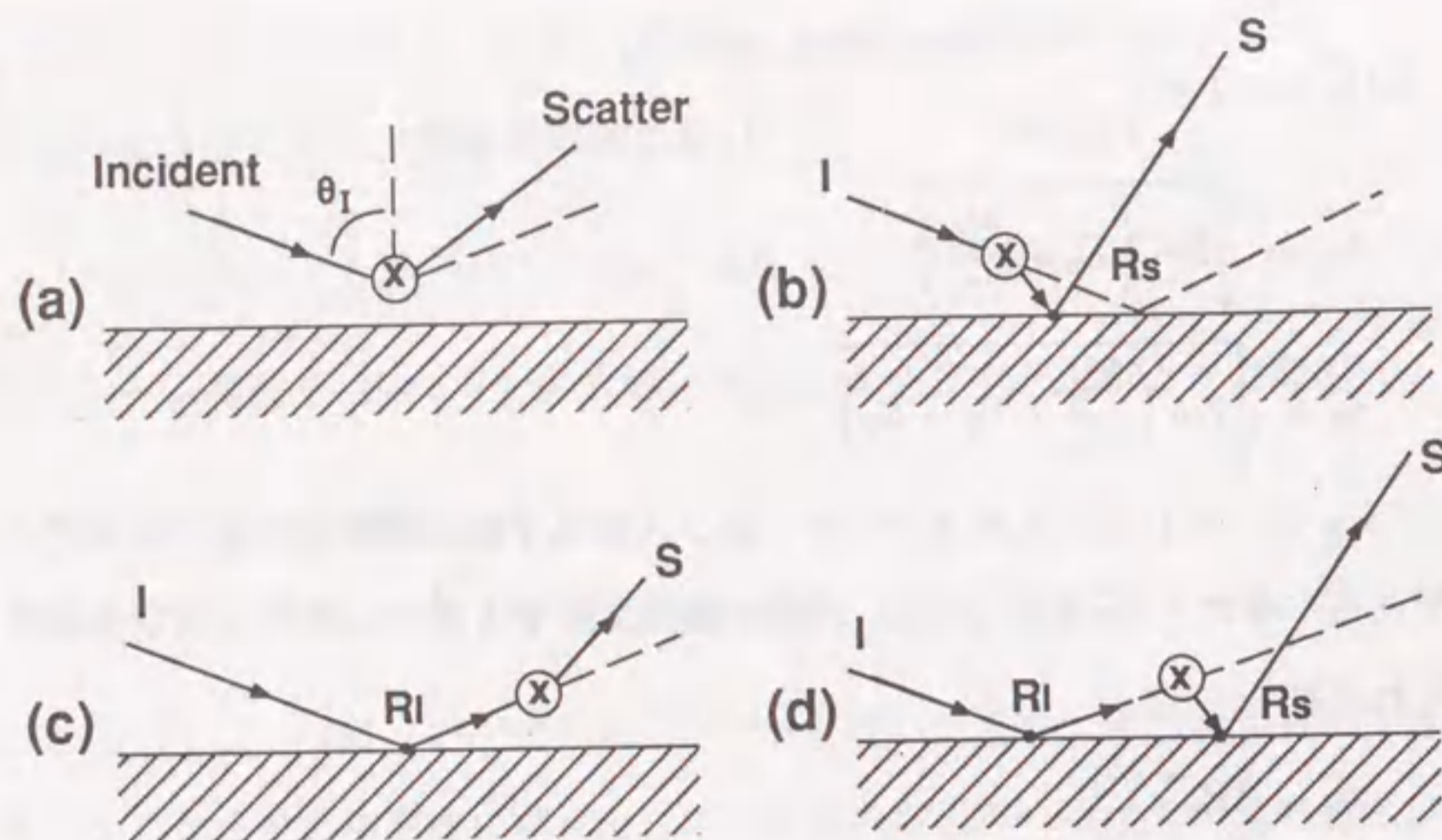


図 4.3: 双極子散乱における四つの散乱過程

と求められる。(4.15) 式中の 4 つの項は、それぞれ順に図 4.3 の a, b, c, d の過程に対応する。図 4.3 中の ⊗ は、入射電子が双極子場と相互作用する点(散乱点)を表す。散乱過程 a は、入射電子が基板表面で反射することなしに散乱される場合を表す。過程 b は、入射電子が散乱されて軌道が変化した後、基板表面で反射する過程を表し、過程 c は、入射電子が基板表面で反射した後、散乱される過程を表す。最後の過程 d は、散乱の前後で、電子が表面で反射する過程を示す。今は鏡面反射方向の小角散乱を考慮しているので、入射電子と散乱電子の波数の表面垂直成分の大きさがほとんど変化せず、励起されるフォノンの波数も入射電子の波数に比べて充分小さいと考えられる。従って、 $k_{0z} \simeq k_{sz} \gg Q_{\parallel}$ と仮定すると、(4.15) 式の四つの項のうち第二項及び第三項のみ残すことができる。これは、双極子散乱において、鏡面反射方向の小角散乱への寄与は、図 4.3 の b 及び c の散乱過程が大部分を占めることを意味する。また、双極子散乱の前と後で、表面における反射はほとんど同

じ反射係数であるとみなし、 $R_I \simeq R_S \equiv R$ とする。これらの仮定を用いて求められる $\psi_s(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ を (4.8) 式に代入すると、非弾性散乱波 $\psi_s(\vec{x}, t)$ が得られる。

$$\psi_s(\vec{x}, t) = -\frac{2imR\Delta(Q_{\parallel})}{k_{sz}} \frac{Q_{\parallel}}{Q_{\parallel}^2 + (\Delta k_z)^2} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{x}} e^{-iE_s t} \quad (4.16)$$

$$\Delta k_z = k_{sz} - k_{0z}$$

$$\vec{k}_s \cdot \vec{x} = (\vec{k}_{0\parallel} + \vec{Q}_{\parallel}) \cdot \vec{x}_{\parallel} + k_{sz} z$$

$$E_s = \omega_s + E_0$$

同様にして入射電子波を求めるために、 $\psi_0(\vec{k}_{\parallel}, \omega; z)$ の入射電子波成分、すなわち (4.14) 式の $z > 0$ の解の第一項 $\exp(ik_0 z)$ を (4.8) 式に代入すると、

$$\psi_I(\vec{x}, t) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}} e^{-iE_0 t} \quad (4.17)$$

となる。ここで \vec{k}_i は入射電子の波数である。

(4.16) 及び (4.17) 式を用いて、入射電子及び散乱電子の確率密度の流れの大きさ

$$j = \frac{i}{2m} |(\nabla \psi^*) \psi - \psi^* (\nabla \psi)| \quad (\hbar = 1)$$

を求め、その比をとると電子の散乱確率が得られる。

$$\frac{j_S}{j_I} = \frac{4m^2 |R|^2 |\Delta(Q_{\parallel})|^2}{k_{sz}^2} \left(\frac{k_s}{k_0} \right) \frac{Q_{\parallel}^2}{[Q_{\parallel}^2 + (\Delta k_z)^2]^2} \quad (4.18)$$

(4.18) 式は一つの表面光学フォノン(波数 Q_{\parallel}) による散乱確率を表すので、単位立体角当たりの散乱確率を考えると、試料の面積を A として、

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{Am^2 |R|^2 |\Delta(Q_{\parallel})|^2}{\pi^2 k_{sz}^2} \left(\frac{k_s}{k_0} \right) \frac{Q_{\parallel}^2}{[Q_{\parallel}^2 + (\Delta k_z)^2]^2} \frac{d^2 Q_{\parallel}}{d\Omega} \quad (4.19)$$

となる。さらに Q_{\parallel} 及び Δk_z を図 4.4 のような θ , ψ 及び ϕ の三つの角度を用いて表し、 $d\Omega = \psi d\psi d\phi$ より $\phi = 0$ から 2π で積分すると、次のような微分散乱断面積の表式が得られる。

$$\frac{dS}{d\psi} = \frac{Am |R|^2 |\Delta(\psi, \phi)|^2}{2\pi} \frac{1}{E_0} \left(\cos \theta + \frac{1}{\cos \theta} \right) \frac{1}{\psi} \quad (4.20)$$

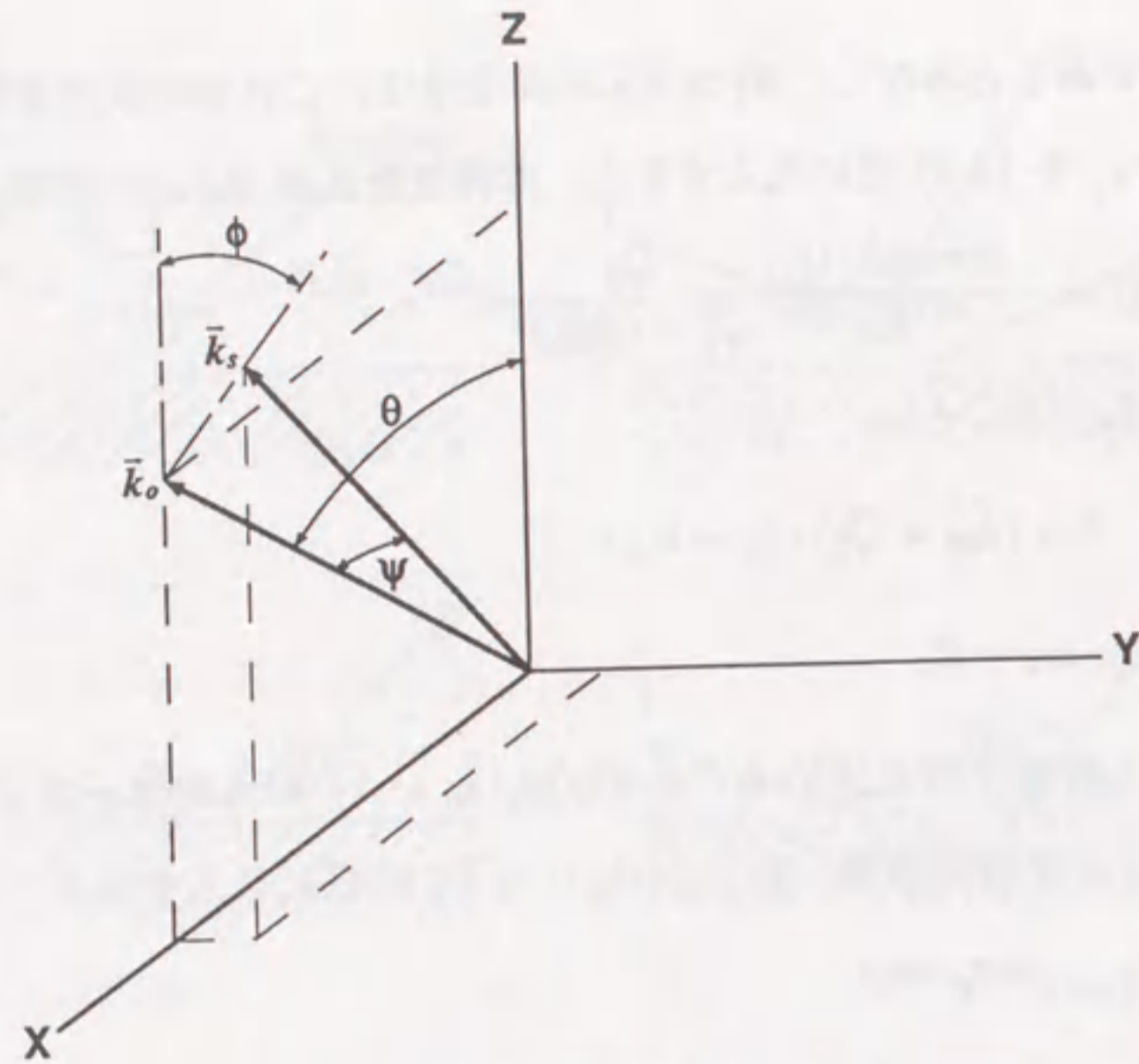


図 4.4: 散乱電子方向の角度表式

4.2.2 測定結果

次に、実際の測定により得られたエネルギースペクトルについて、測定条件との関係を述べる。試料には、水で終端された Si(100) 表面を用いた。これは、ダイマーの 2 本のダングリングボンドが H 及び OH 基により終端されるため、測定中の基板表面が安定であること、及び Si - OH stretching モードを表す損失ピークの強度が大きくその変化を観察しやすいという二つの理由による。測定における電子線及び試料の位置関係を図 4.5 に示す。電子線の入射角度及び反射角度は試料の表面垂直方向 (Si [001] 方向) から測った角度であり、それぞれ θ_I 及び θ_S で表す。従って、 $\theta_I = \theta_S$ の場合が鏡面反射条件 (specular) であり、 $\theta_I \neq \theta_S$ の場合が非鏡面反射条件 (off specular) となる。また、電子線の入射方向は [110] 方向である。

図 4.6 及び図 4.7 は、それぞれ弾性散乱ピーク強度の入射角度及び入射エネルギー依存性を表す。測定は鏡面反射条件で行った。図 4.6 より、入射角度が小さい程弾

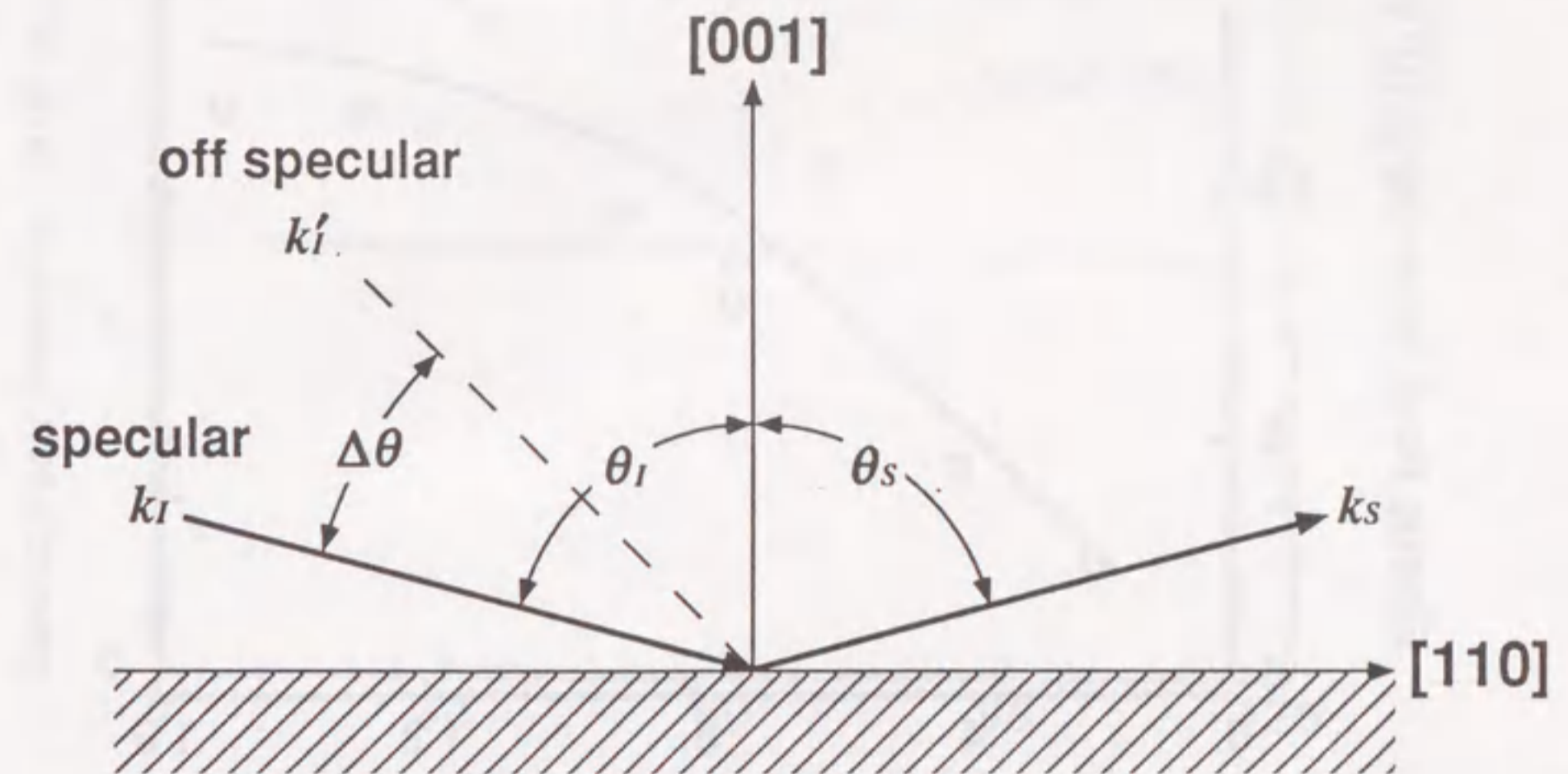


図 4.5: HREELS 測定における入射電子線と試料の位置関係

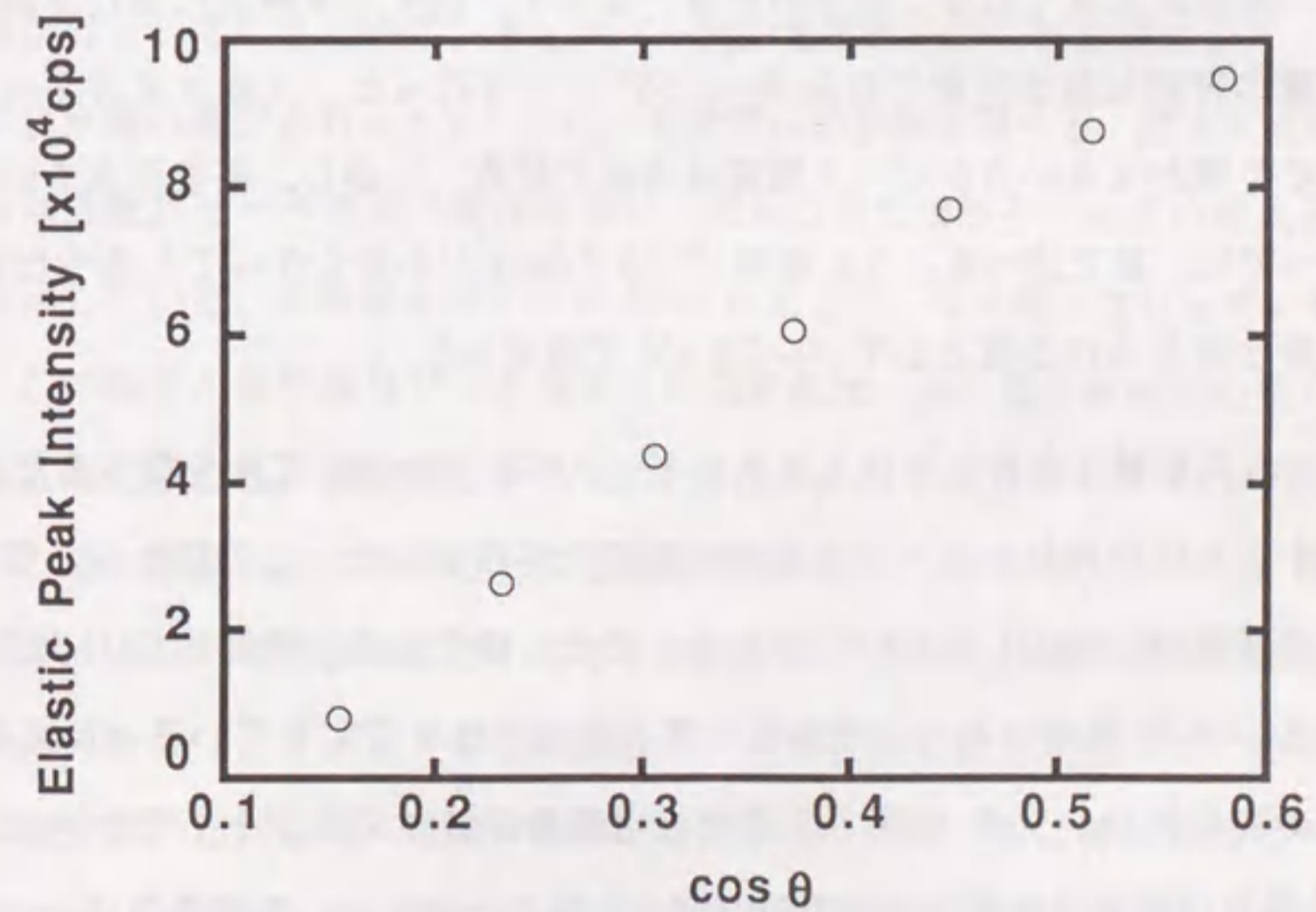


図 4.6: 弾性散乱ピーク強度の入射角度依存性

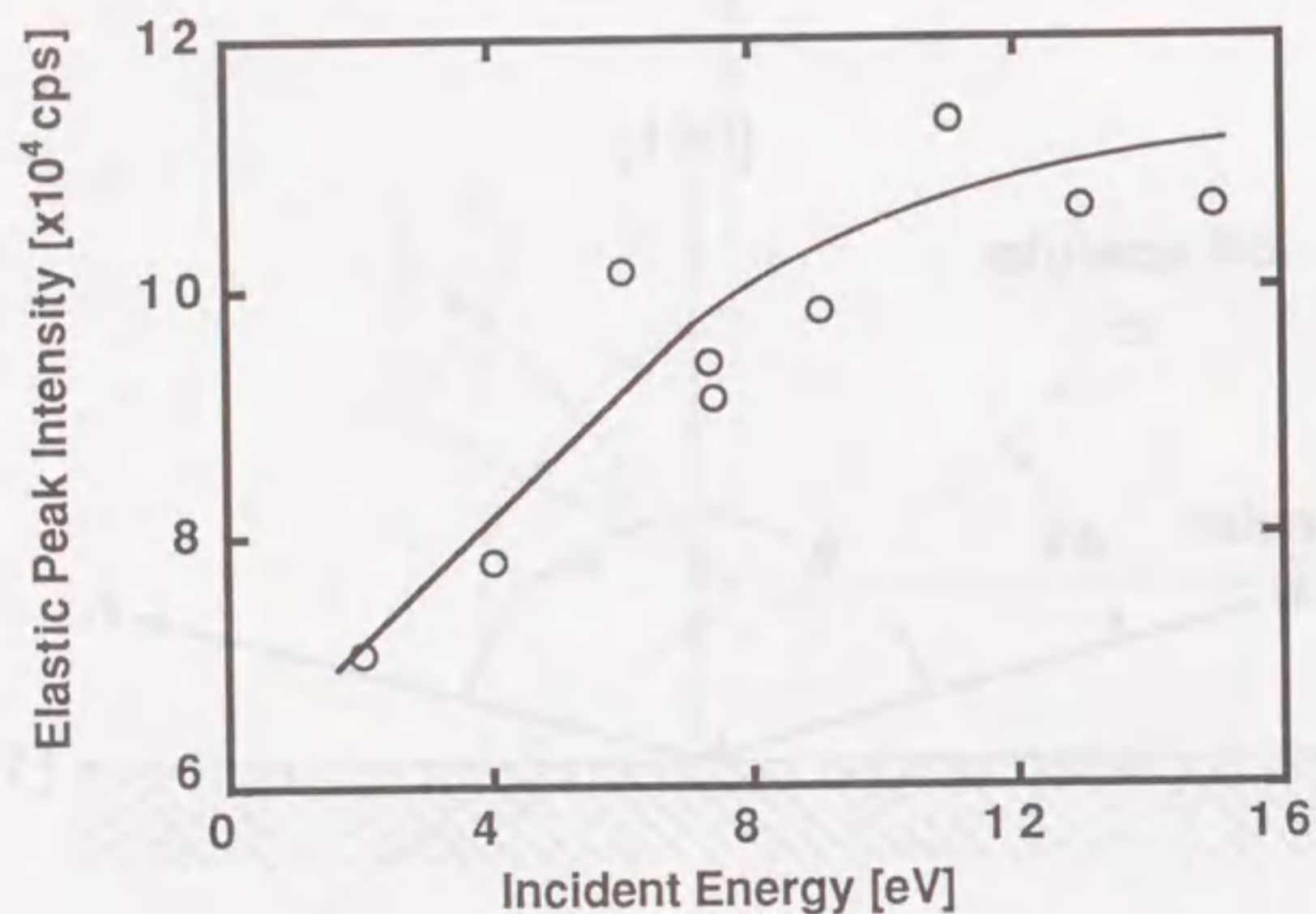


図 4.7: 弾性散乱ピーク強度の入射エネルギー依存性

性散乱ピーク強度が大きくなることわかる。従って、以下の本研究における測定では、本装置の可能な最小角度である $\theta_s = 55^\circ$ により行った。入射エネルギーに関しては、その値が大きい方がピーク強度は大きくなる。しかし、あまり大きい入射エネルギーでは、後で述べるように損失ピークの強度が小さくなってしまったため、本実験で適当と考えられる値として、 ~ 7.6 eV で測定した。

以上のような入射電子条件におけるエネルギースペクトルの安定性を調べるため、図 4.8 に示すような弾性散乱ピーク強度の時間変化を測定した。この図から、信号強度に対する変動は、 $\Delta I/I = 1.6\%$ である。また、信号強度の時間的なドリフトは、信号強度の 5% 程度であり、本装置の電子線はかなり安定しているといえる。この電子線の安定性は、交流 (100 V) 安定化電源及びノイズカットトランスなど HREELS 装置及び測定系の電圧供給源の安定化を図るとともに、各装置のグラウンド線を短縮・統一し、ノイズの発生を抑えることで得られた。このように安定した電

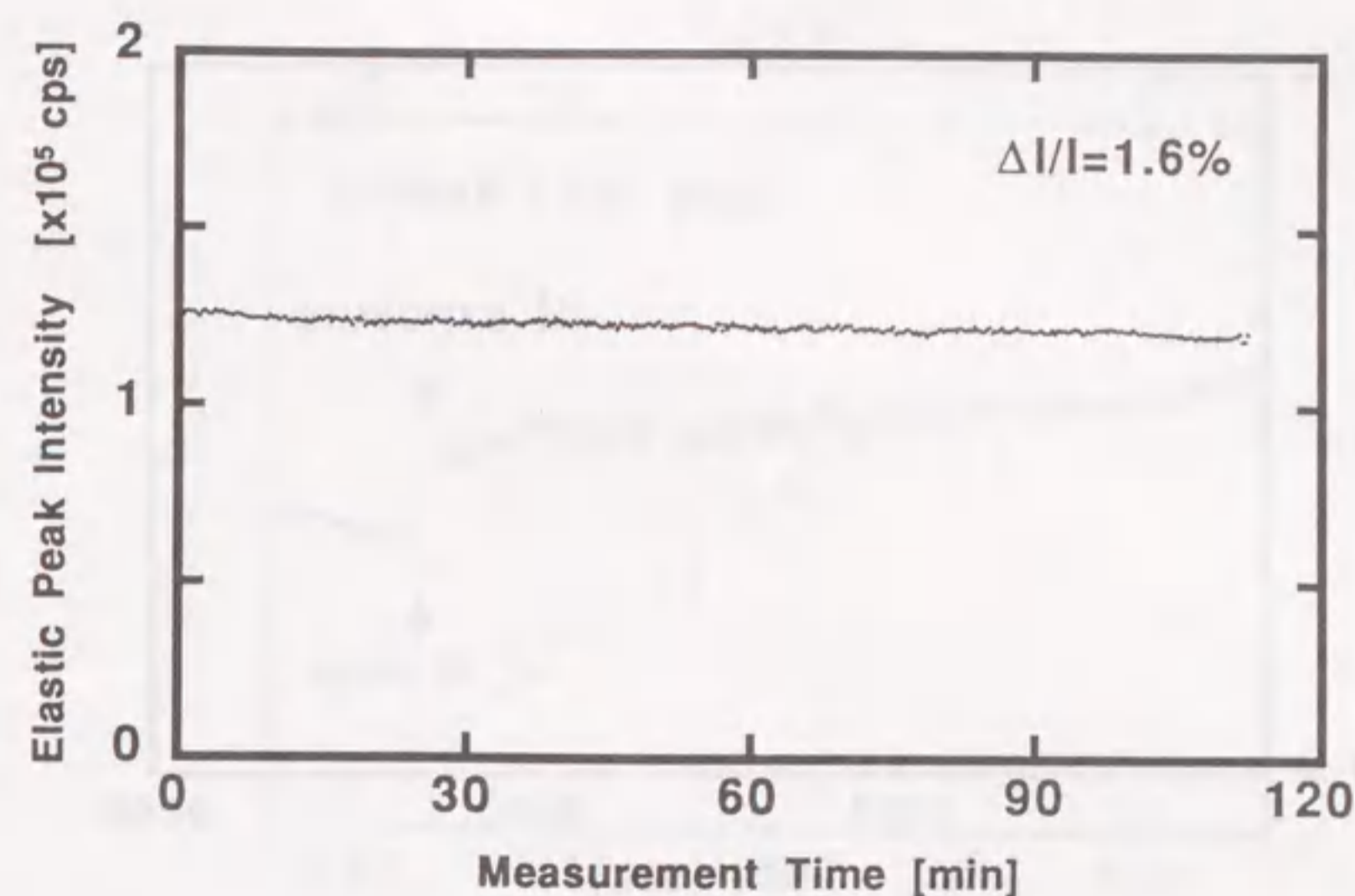


図 4.8: 弾性散乱ピーク強度の時間的安定性

子線が得られている場合に、チャンバー内の雰囲気原子状水素にした（すなわち、原子状水素の露出を行った）ことによる強度への影響を調べる。図 4.9 は水素露出による弾性散乱ピーク強度の変化を表し、図中の矢印は原子状水素の導入及び中止時刻を示している。実験開始後から約 6000 秒までは、ガス導入は行っていない。従って、この間での弾性散乱ピーク強度の時間変化は、主に電子線強度の揺らぎに起因すると考えられる。実験開始から 6000 秒後に、原子状水素を 8×10^{-7} torr 導入した。この水素導入により、ピーク強度は急激に減少している。さらに、導入終了後に強度はゆっくりと回復していることがわかる。これは、電子放出源に用いているタングステンフィラメントの仕事関数が、水素吸着により変化したためと考えられる。以上のことにより、時間分解測定を行う場合には、常に弾性散乱ピーク強度をモニターし、エネルギー損失ピークを弾性散乱ピークで規格化する必要があると結論できる。

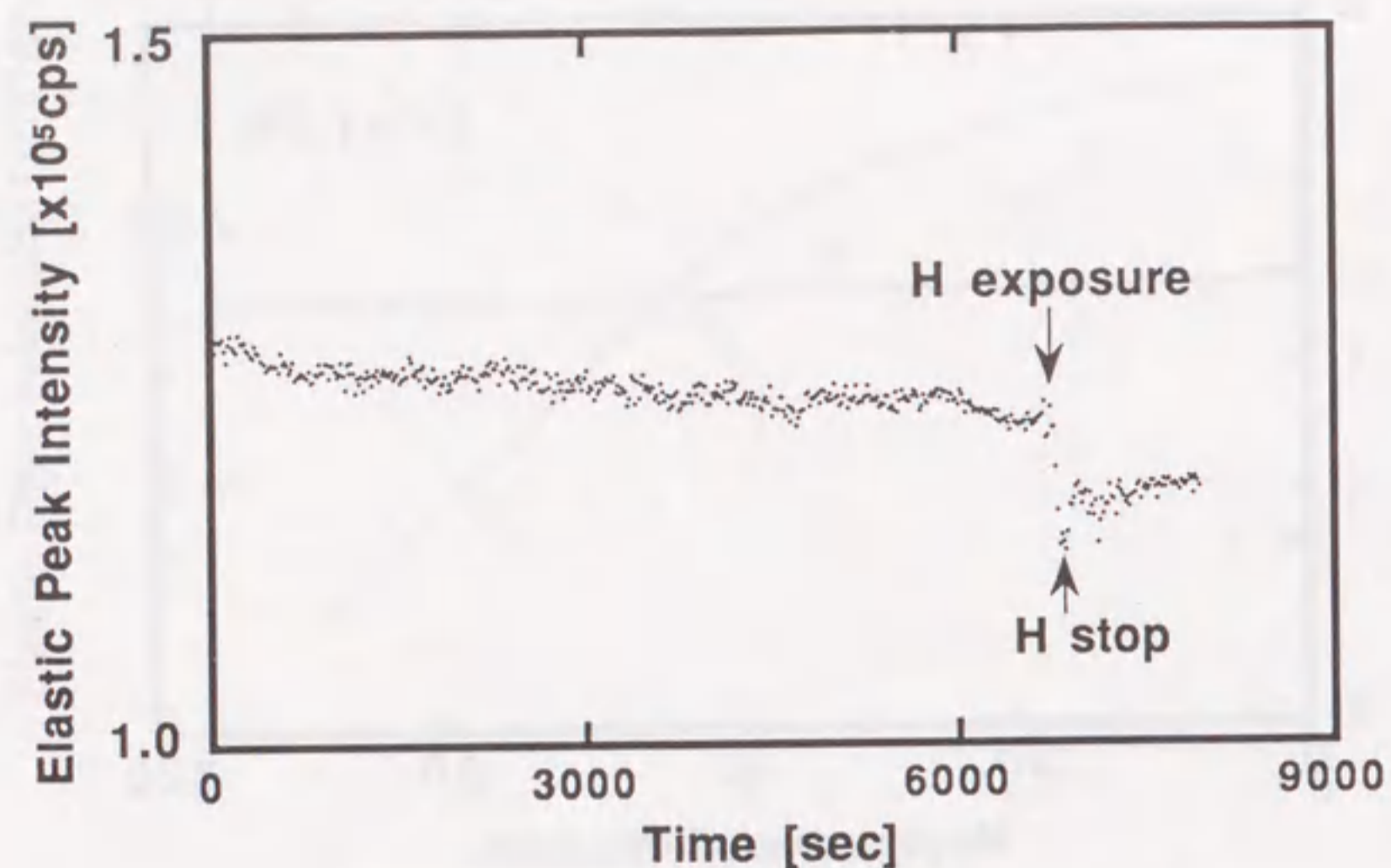


図 4.9: 水素露出による弾性散乱ピーク強度の変化

次に、非弾性散乱ピークの測定結果について考察を行う。前述したように、ここではピーク強度の大きい Si - OH stretching モードの損失ピーク (100 meV) に着目する。図 4.10 は損失ピークの入射エネルギー依存性を表す。横軸は入射エネルギー E_0 の逆数で取ってある。入射エネルギーが大きいということは、言い換えれば入射電子の速度が速いことを意味しており、双極子場との相互作用時間が短くなることを考えれば、散乱断面積も小さくなることが理解できる。その依存性が $1/E_0$ に比例するという結果は、(4.20) 式の表式と一致する。

エネルギー損失ピークの入射角度依存性を図 4.11 に示す。横軸は (4.20) 式の結果を踏まえて $\cos \theta + 1/\cos \theta$ の形で表してある。入射角度依存性は、理論的考察の結果と良く一致している。これは、固体表面の双極子場が表面垂直方向に強い場を作るため、入射電子波の表面垂直方向成分と主に相互作用するからである。従って、入射角度が大きいほど入射電子速度の垂直成分は小さくなり、双極子場との相互作

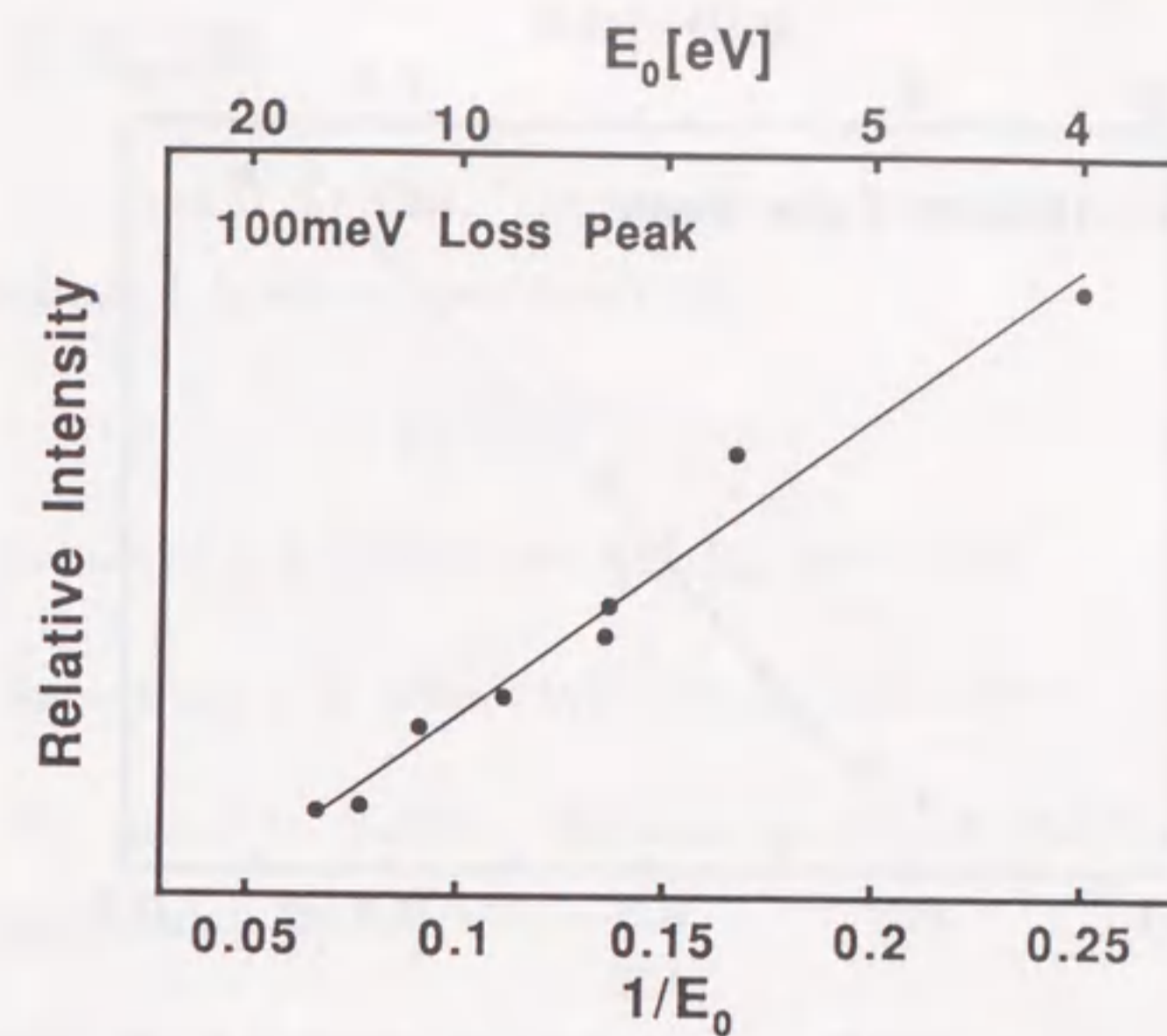


図 4.10: 100 meV 損失ピークの入射エネルギー依存性

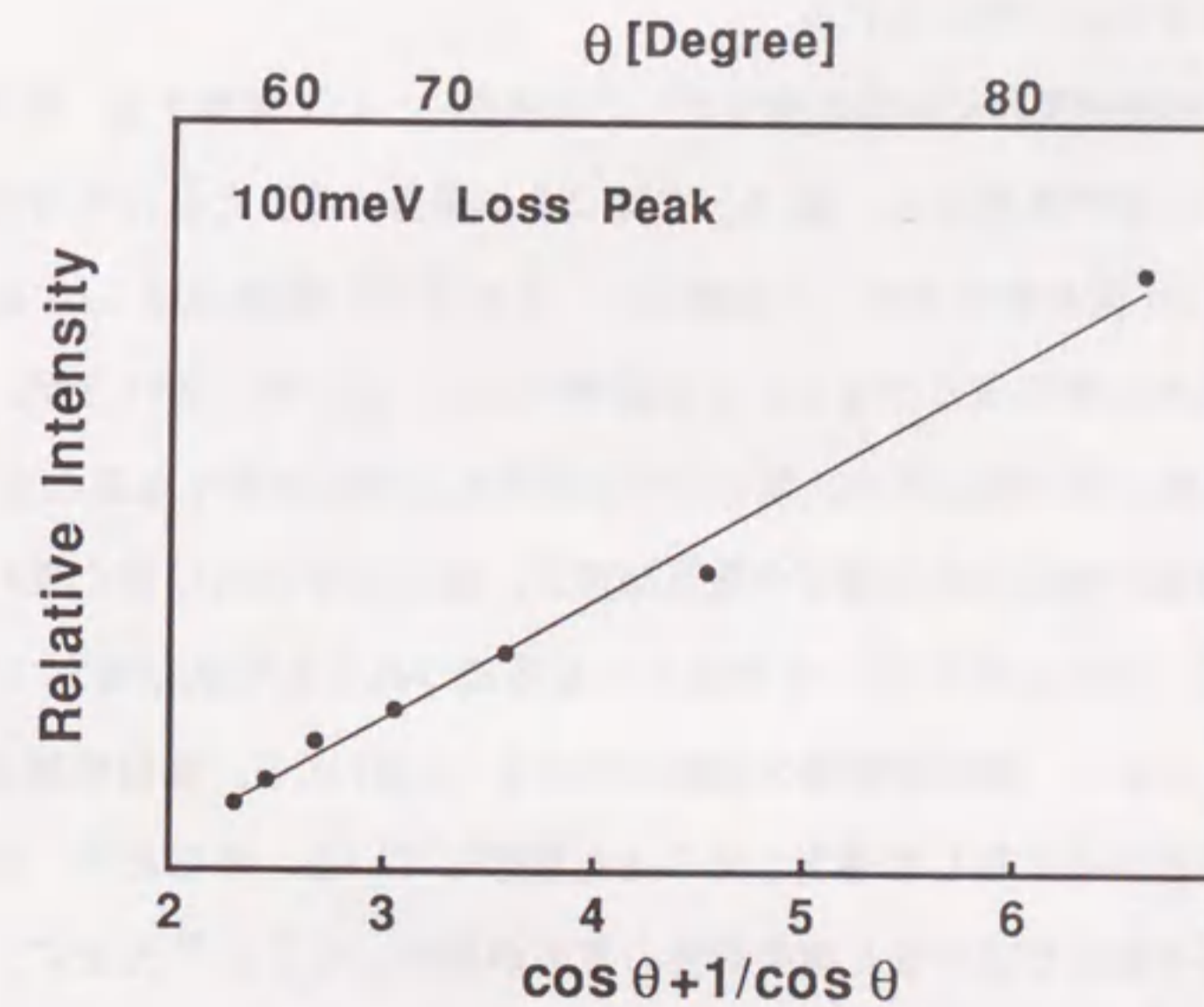


図 4.11: 100 meV 損失ピークの入射角度依存性

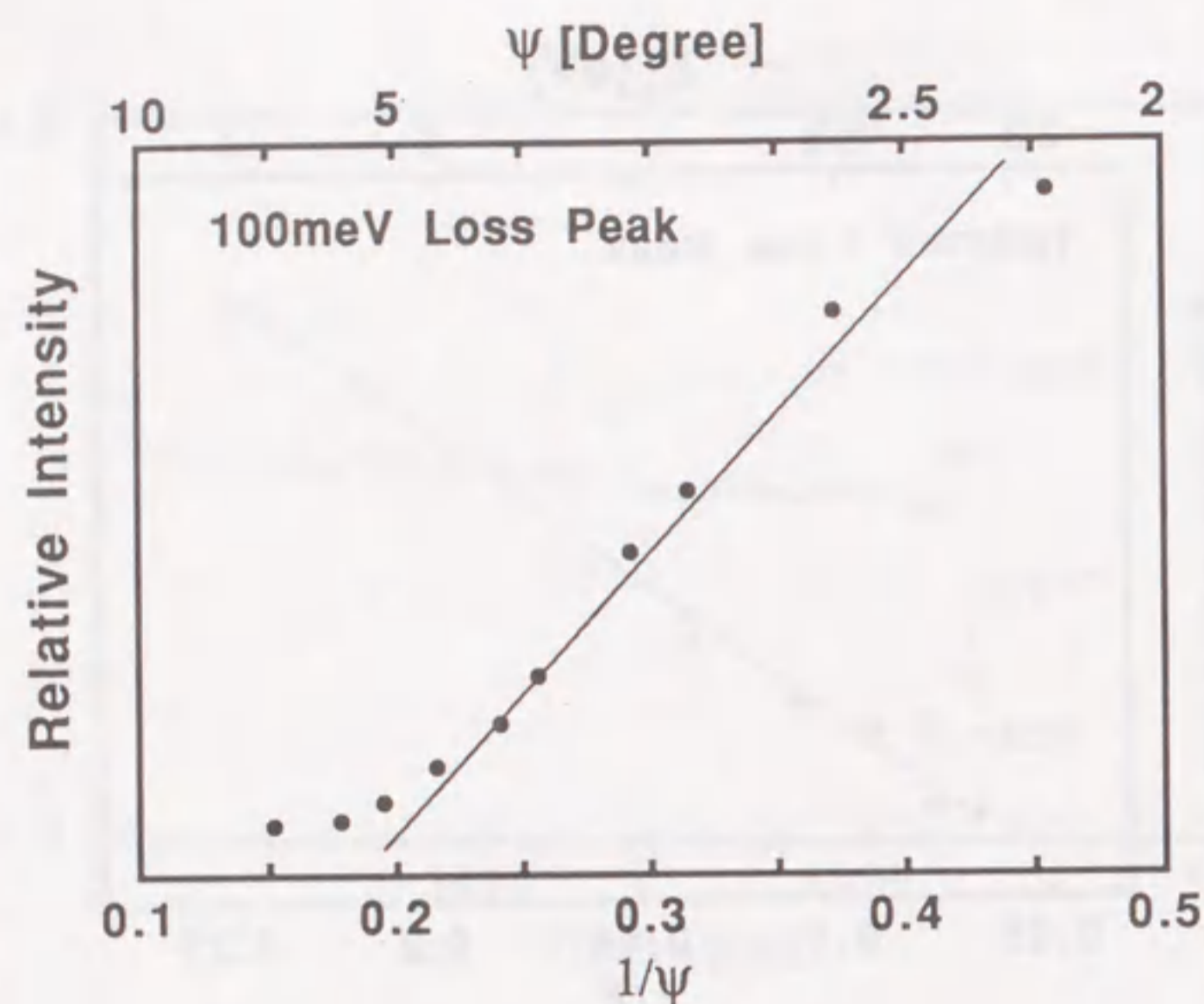


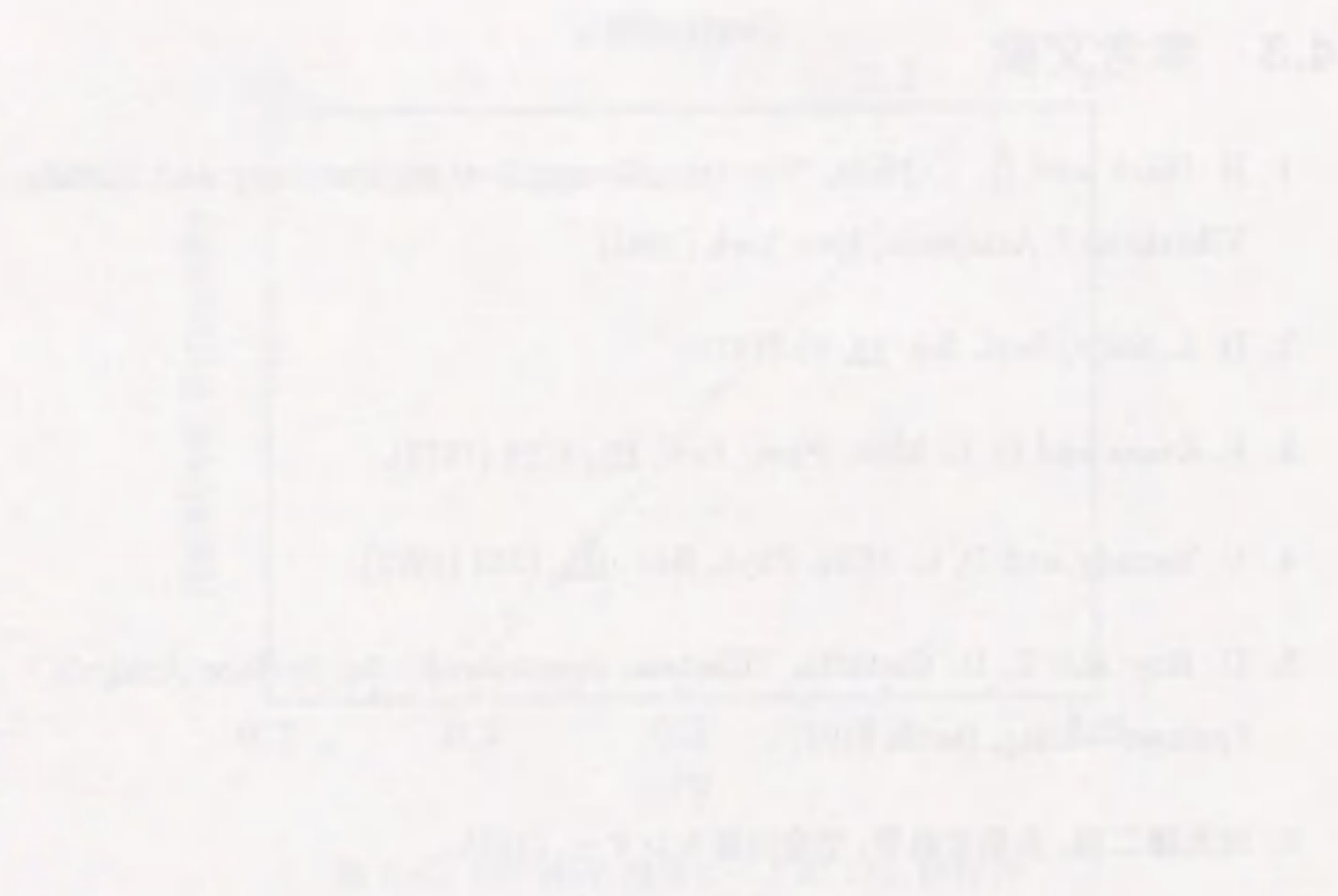
図 4.12: 100 meV 損失ピークの $1/\psi$ 依存性

用時間が長くなるためと考えられる。

最後に、非鏡面反射条件における損失ピークの強度について考察する。図 4.12 は、鏡面反射方向からのずれ角を ψ (図 4.5 では $\Delta\theta$ に相当する) としたときの、損失ピーク強度の $1/\psi$ 依存性を示す。この図から、 ψ の小さい範囲では $1/\psi$ に比例する。これは、散乱に寄与するフォノンの表面平行成分 (Q_{\parallel}) が小さい方が、双極子場の影響が長距離にまで及ぶため、電子と相互作用する時間が長くなるためである。この結果は、双極子散乱された電子の散乱強度が、鏡面反射方向に強く現れることに対応している。それに対して、 ψ が大きくなるにつれてその依存性が $1/\psi$ からはずれてくる。これは、散乱断面積の理論式である (4.20) 式を、鏡面反射方向からのずれが十分小さいと近似して導出したことに起因している。すなわち、 ψ が大きくなると、双極子散乱だけでなく衝突散乱の寄与が加わってくる⁶⁾ ために、ピーク強度が上方にシフトすると解釈できる。

4.3 参考文献

1. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).
2. D. L. Mills, Surf. Sci. **48**, 59 (1975).
3. E. Evans and D. L. Mills, Phys. Rev. **B5**, 4126 (1972).
4. V. Roundy and D. L. Mills, Phys. Rev. **B5**, 1347 (1972).
5. D. Roy and J. D. Carrette, "Electron Spectroscopy for Surface Analysis." Springer-Verlag, Berlin (1977).
6. 田丸謙二編, 表面の科学, 学会出版センター, (1985).



この図は、HREELSの幾何学を示している。図には、 k_x , k_y , k_z の座標系が示されている。図中の長方形は、 k_x - k_y 平面に描かれたものであり、 k というベクトルが原点から3次元空間内へ伸びている。これは、入射電子の波ベクトルと散乱電子の波ベクトルの関係を示している。

第5章

水素終端 Si(100) 面

この章では、水素終端 Si(100) 面の HREELS 測定について述べる。Si(100) 面は、シリコンの最も一般的な表面であり、水素終端状態では、表面に水素原子が吸着している。この状態は、シリコンの表面電子状態に大きな影響を与える。HREELS 測定は、この表面電子状態を直接観測することができる。本章では、Si(100) 面の HREELS 測定結果を報告し、その物理的意義を議論する。

水素終端 Si 面に関する研究は、希釈 HF 処理が Si 表面のダングリングボンドを水素によって終端し、^{1,2)} 酸化に対して不動態化させる³⁾ ことが確認されて以来、半導体分野における重要な研究課題の一つと考えられている。すなわち、デバイスの特性に多大な影響を与える界面の平坦性や自然酸化膜の制御⁴⁾ に直接関係する現象であるため、水素終端面の状態を把握し、分子・原子の吸着に対する影響を明らかにすることは重要である。

Si への水素の吸着状態の研究は、水素化アモルファスシリコン (α -Si)⁵⁾ が出発点であった。実験的にはフーリエ変換赤外分光 (FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy) 法が主な分析手段であり、理論的には水素で終端された分子モデルを用いた振動エネルギーの計算が行われた。それにより、現在では、シリコン-水素結合の振動モード及び振動エネルギーについては、ほぼ明らかになっている。上述したように、最近では Si 清浄表面及びその表面への水素や酸素の吸着が研究の対象になっており、昇温脱離分光 (TDS: thermal desorption spectroscopy) 法、^{6,7)} 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS: high-resolution electron energy loss spectroscopy) 法⁸⁻¹³⁾ 及び走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscopy)¹⁴⁻¹⁶⁾ など様々な表面分析手段によって、吸着過程の温度依存性や面方位依存性などが明らかになってきている。

Si(100) 清浄表面は、表面再結合によりダイマー構造を形成することが知られている。さらに、Chadi¹⁷⁾ が理論計算により非対称ダイマーモデルを提唱して以来、低速電子線回折 (LEED: low-energy electron diffraction) や STM などを用いて実験的に非対称ダイマーの存在が示された。¹⁸⁻²⁰⁾ 現在では、その非対称ダイマーが振動しているかどうかなどが論点となっており、Si(100) 基板の清浄表面構造は、まだ明らかでない。Si(100) 表面への水素の吸着については、数多く報告がある。^{10,11,21)} 室温では、ダングリングボンドに吸着した後、ダイマー結合を切って吸着し、Si-2H の形で飽和する。それに対して、基板温度を上げた状態 ($\sim 400^\circ\text{C}$) では、最終的に

Si-H の形で飽和することがわかっている。しかし、飽和吸着状態では、Si-H 状態と Si-2H 状態の混在した 3×1 構造を形成するという LEED 解析の報告²¹⁾ もあり、状態分析法による詳細な実験が待たれる。また、Si(100) 面への酸素の吸着に関しては、Si-O-Si の形で吸着する^{13,22)} ことがわかっており、Si-Si ダイマー結合位置及びバックボンド位置の両サイトへの吸着が確認されている。¹³⁾

しかしながら、表面吸着は基板の表面状態に強く依存しており、それゆえに基板処理法による差異が生じることも十分考慮しなければならない。従って、本研究で用いた処理方法に対して、Si(100) 表面への水素の吸着特性を明らかにし、他の報告例との比較を行う。

上述したような、Si 清浄表面への原子・分子の吸着が数多く研究されているのに対して、水素終端面への吸着を扱った研究は、TDS 及び X 線光電子分光 (XPS: x-ray photoelectron spectroscopy) 法を用いた結果がわずかにあるだけである。しかし、これらの実験結果では、水素終端面の酸化機構を推測するに止っている。それゆえに、水素終端面への酸素の吸着を HREELS 法で測定し、その反応過程について考察を行う。

なお、本章及び第 6 章において論じられる HREELS スペクトルに現れる、各々の損失ピークに対応する振動モードの決定は、第 7 章に示すような理論計算の結果に基づいて行った。

5.1 水素の室温吸着

Si(100) 面では、室温における水素分子の吸着は全く起こらない。しかし、タングステンフィラメントにより水素を解離させた²³⁾ ところ、吸着が観測された。これは H_2 分子が閉核構造であることに起因している。²⁴⁾ 図 5.1 に、Si(100) 表面に原子状水素を吸着させたときの HREELS スペクトルを示す。それぞれのスペクトル

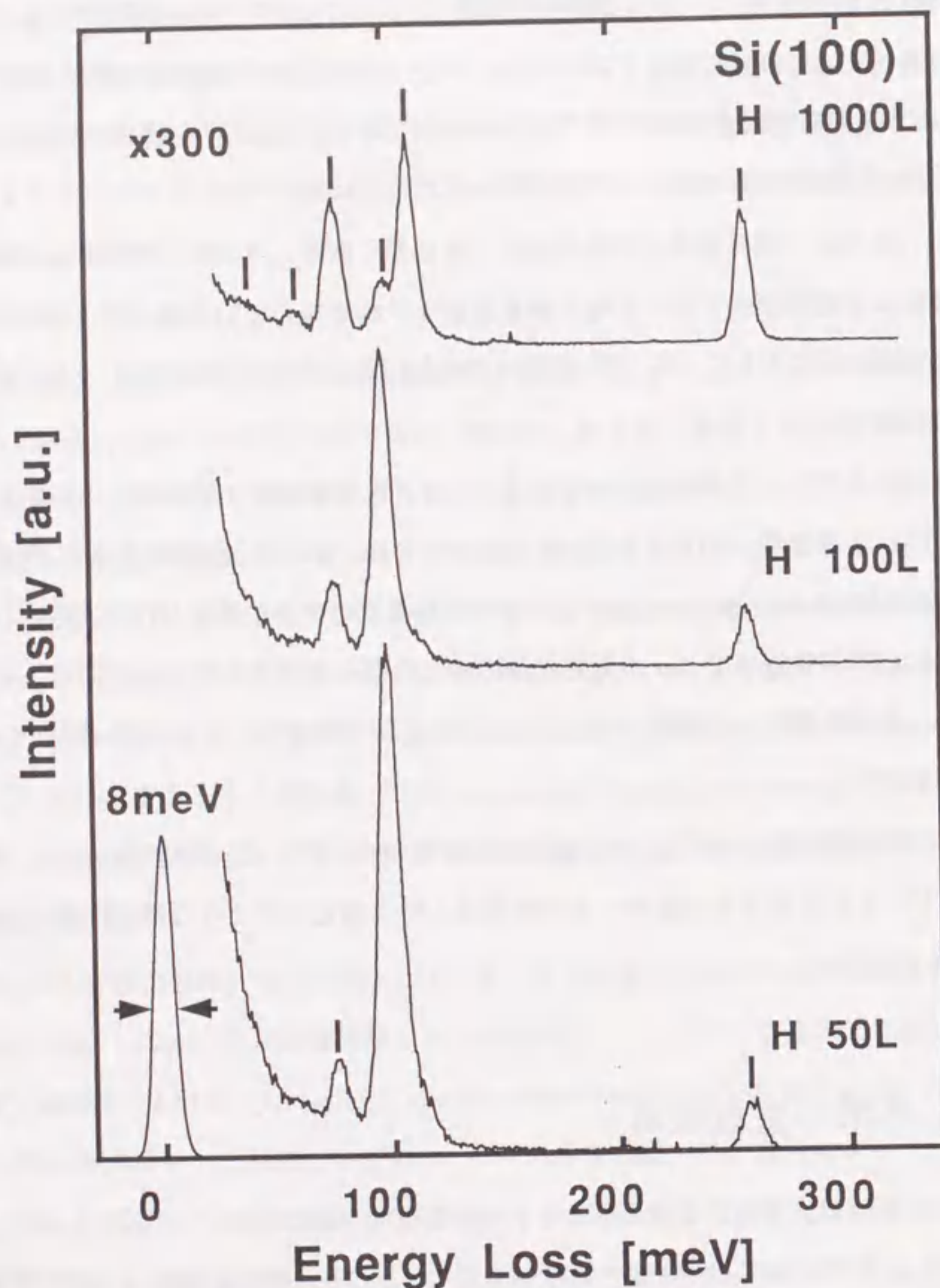


図 5.1: 水素吸着に伴う HREELS スペクトルの変化

に添付してある数字は原子状水素の露出量を表し、単位はラングミュア ($L: 1L = 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{sec}$) である。図 5.1 中のスペクトルには、Si-H 及び Si-2H の振動を表す損失ピークが幾つか現れている。また、100 meV には OH 基の吸着を示す Si-OH stretching モードの損失ピークも現れる。これは、チェンバー内に残留している水の吸着によるものである。すなわち、Si(100) 表面に対して水は解離吸着すること^{25,26)} が知られており (6.1 節参照)、その吸着速度は非常に速く、²⁷⁾ ほぼ 1 L の露出により飽和吸着する。本実験におけるチェンバー内の水の残留分圧はおよそ $3 \times 10^{-10} \text{ torr}$ であり、5 分程で 0.1 L となる。そのため、入射電子線の微調整中に吸着したと考えられる。この点に関しては、超高真空の作成方法をさらに改良しなければならない。

原子状水素に表面を 1000 L 露出したときのスペクトルには、明らかに Si-2H の振動を示す損失ピークが現れる。それは、損失エネルギーが 42, 61 及び 112 meV のピークであり、それぞれ Si-2H の rocking, twisting 及び scissors モードに対応する。これらのピークは、露出量が 100 L のスペクトルから徐々に見え始める。すなわち、高い露出量では Si-2H の状態が存在することになる。50 L の低い露出量のスペクトルには 75.5 及び 256.5 meV に損失ピークが現れており、それぞれ Si-H の bending 及び stretching モードに対応する。この二つの損失ピークについて、損失エネルギーの露出量依存性を図 5.2 に示す。どちらのピークも原子状水素露出の増加に伴って高エネルギー側へシフトしており、約 200 L で、それぞれ 78.2, 258.4 meV と一定の値となる。78 及び 258.5 meV の損失エネルギーがそれぞれ Si-2H の wagging 及び stretching モードに起因することを考慮すると、この結果は、水素の吸着状態が Si-H から Si-2H へ約 200 L で変化することを意味している。このときの LEED 回折像を図 5.3 に示す。LEED 回折像の変化から、およそ 200 L を境にして水素の吸着構造が 2×1 構造から 1×1 構造に変化することがわかる。以上の結果をまとめると、考えられる水素の吸着構造は次のようになる。Si(100): H

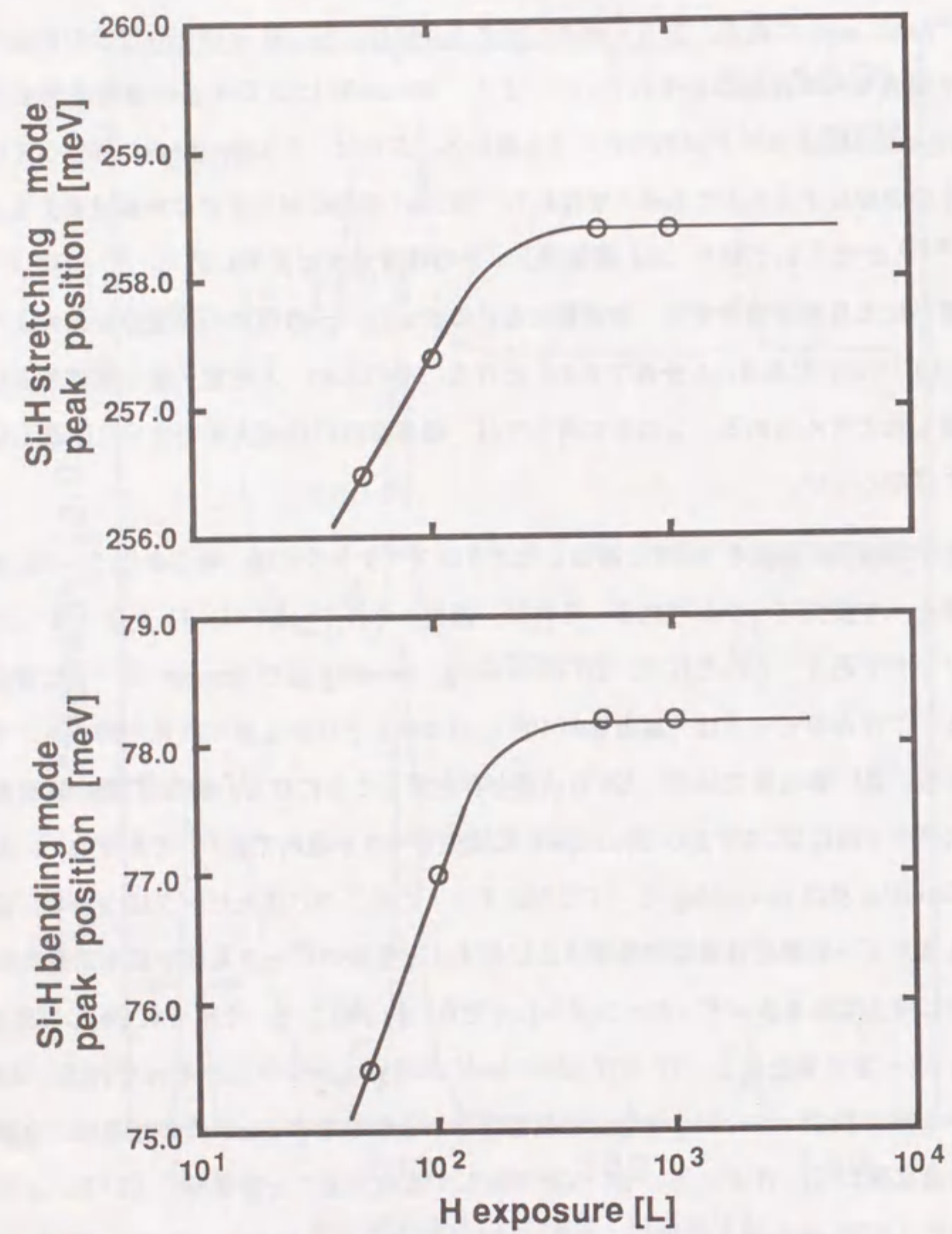


図 5.2: Si-H bending 及び stretching モードの損失エネルギーの水素露出量依存性

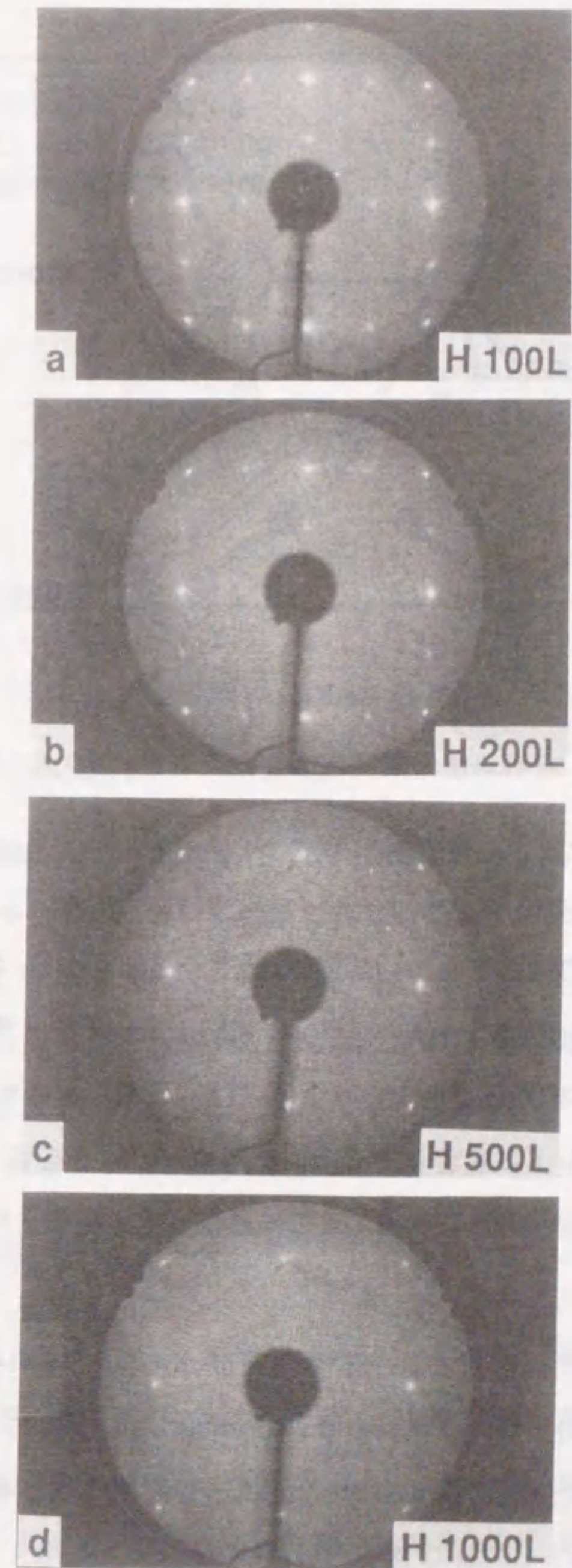


図 5.3: 水素露出による LEED 回折像の変化

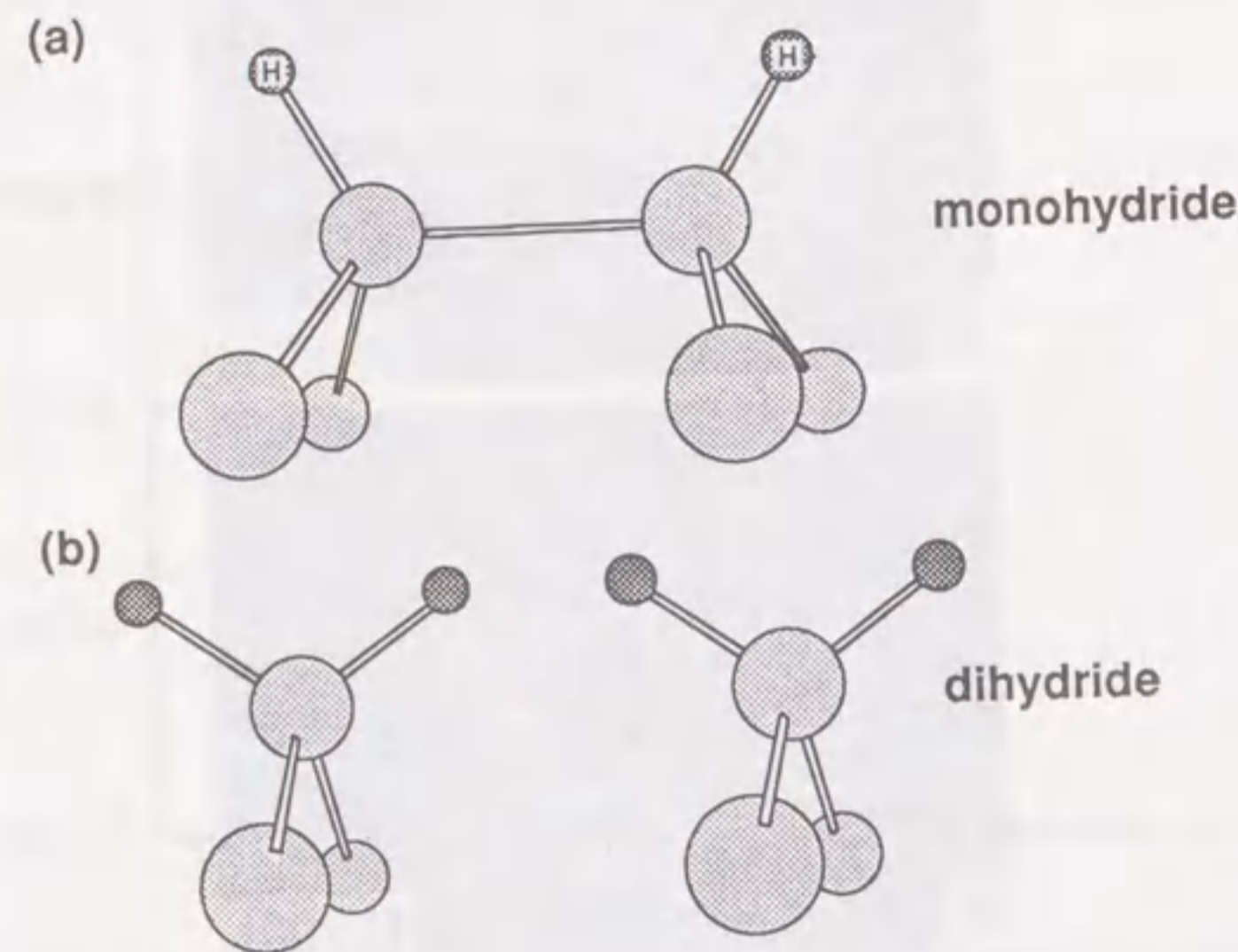


図 5.4: (a) monohydride 構造と (b) dihydride 構造^{21,28)}

表面は、低い露出量では図 5.4 (a) に示すような monohydride 構造をしており、露出量が増加するにつれて図 5.4 (b) のような dihydride 構造^{21,28)} に変化すると考えられる。すなわち、Si(100) 表面上の水素原子は、最初にダイマーを形成する Si 原子のダングリングボンドに吸着し、その後ダイマーの結合を切ってさらに吸着が進行するという吸着過程が考えられる。この結論は、他で報告されている^{9,29)} 吸着過程と一致する。

図 5.5 は、水素露出量に対する 78, 112 及び 258.5 meV の損失ピークの相対強度の変化を表す。この図から、水素の吸着は 2000 L 以上では、最表面の Si 原子の 2 本の手が全て水素で終端され、dihydride 構造で飽和すると考えられる。Schaefer ら¹⁰⁾ の結果によれば、Si-2H の飽和吸着量は 2000 L であり、本実験結果と一致している。また、この結果は、図 5.2 の結果と矛盾するように見える。これは、Si-H

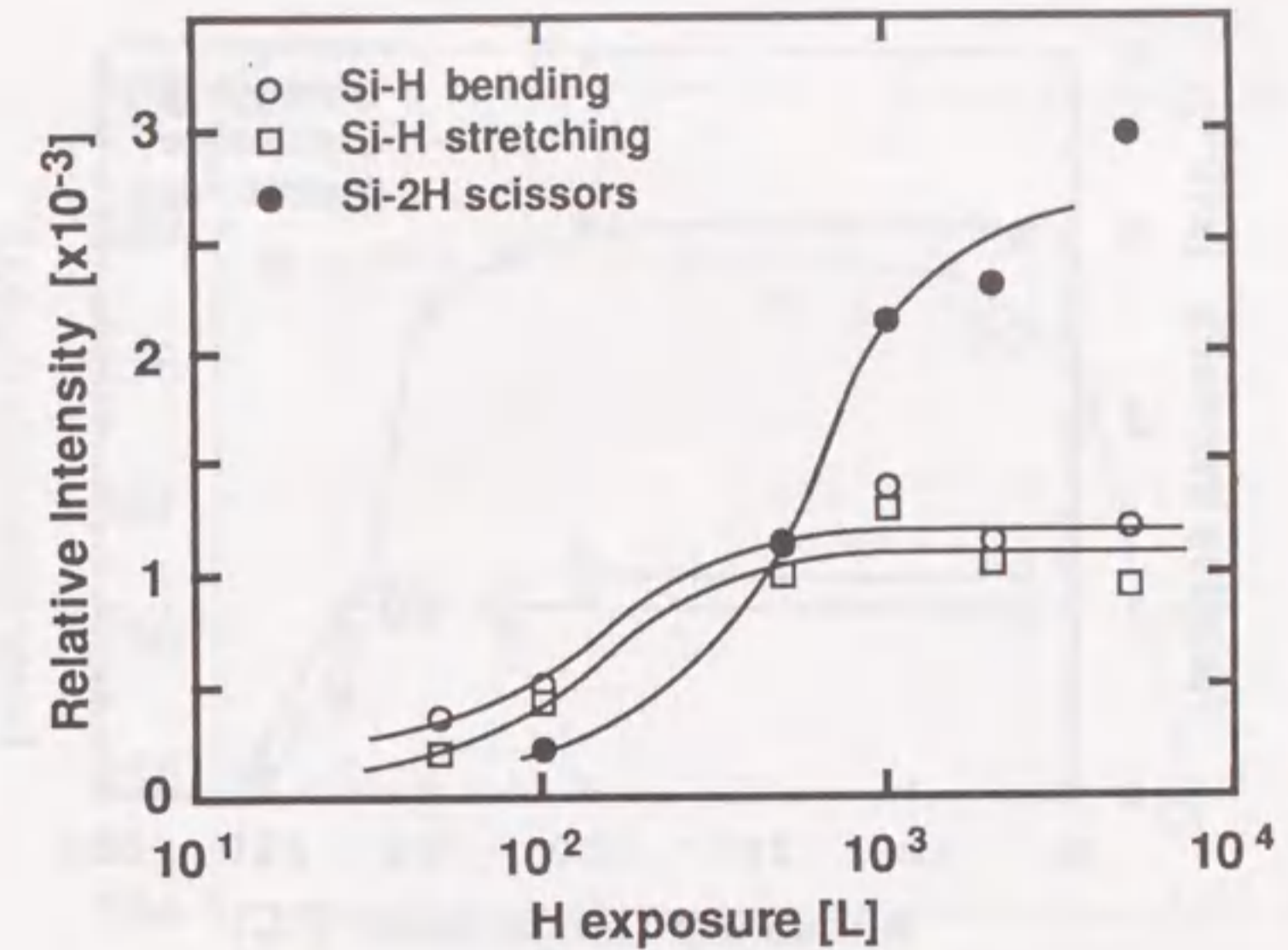


図 5.5: 損失ピーク強度の水素露出量依存性

及び Si-2H の stretching, bending モードの振動エネルギーの差が、それぞれわずかであり、HREELS スペクトルにおいて分離できないことが原因である。すなわち、水素の露出量とともに Si-H の損失ピーク強度が減少し、Si-2H の損失ピーク強度は増加するが、Si-H 結合が全て消滅する前に Si-2H ピークで隠されてしまうため、2000 L より少ない露出量でシフトしなくなると考えられる。

5.2 水素の昇温脱離

次に、Si 基板表面に吸着している水素の、熱処理による脱離過程を明らかにする。水素吸着基板として、Si(100) 表面に原子状水素を 5000 L 露出させた基板を用いた。前節の結果から、この表面では水素が飽和吸着し、dihydride 構造が形成されている。基板の加熱はタンタルヒーターからの輻射熱により行い、熱処理時間は 5 分間で一定とした。

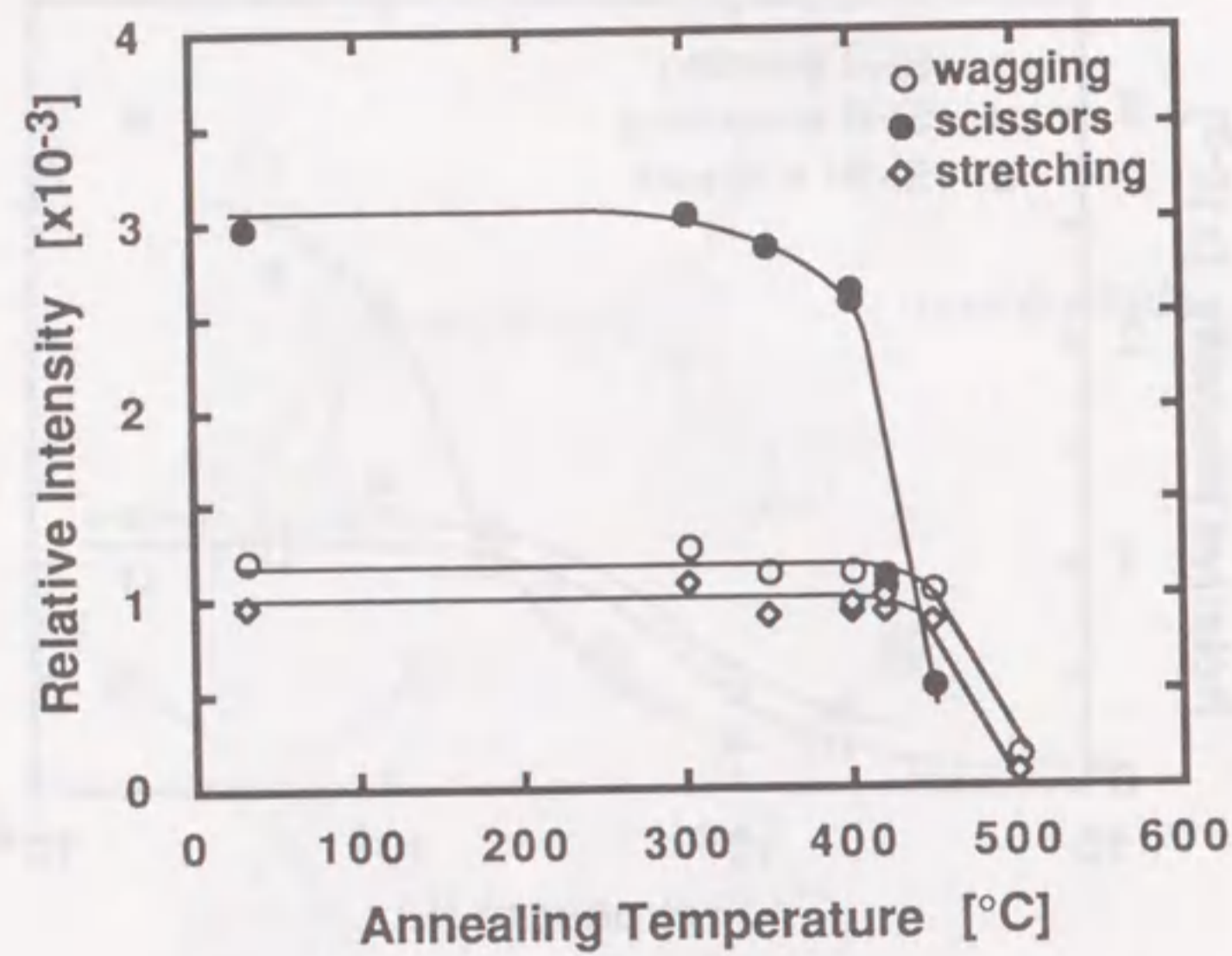


図 5.6: Si-2H 損失ピーク強度の熱処理温度依存性

wagging (79 meV), scissors (112 meV) 及び stretching (259 meV) モードの損失ピークの相対強度の熱処理温度依存性を、図 5.6 に示す。また、wagging 及び stretching モードのピークについては、損失エネルギーの熱処理温度による変化も図 5.7 に示す。図 5.6 中の scissors モードの強度変化から、熱処理温度 300°C までは水素の脱離がほとんど見られず、300°C を越えてから脱離量が顕著になってくることがわかる。さらに 450°C 程度に温度が上がると、このピーク強度は消滅する。それに対して、wagging 及び stretching モードの損失ピークの強度変化はより高温で起こり、熱処理温度 400°C を境にして減少し始め、500°C でピーク強度はほとんどなくなる。この二つのピークについては図 5.7 に示されるように、損失ピークのエネルギーが熱処理温度 300°C 以上で低エネルギー側にシフトしており、このことは水素の吸着状態が Si-2H から Si-H へと変化したことを表すと考えられる。従って、図 5.6 中の 400°C 以上における wagging 及び stretching モードの損失ピーク強度の

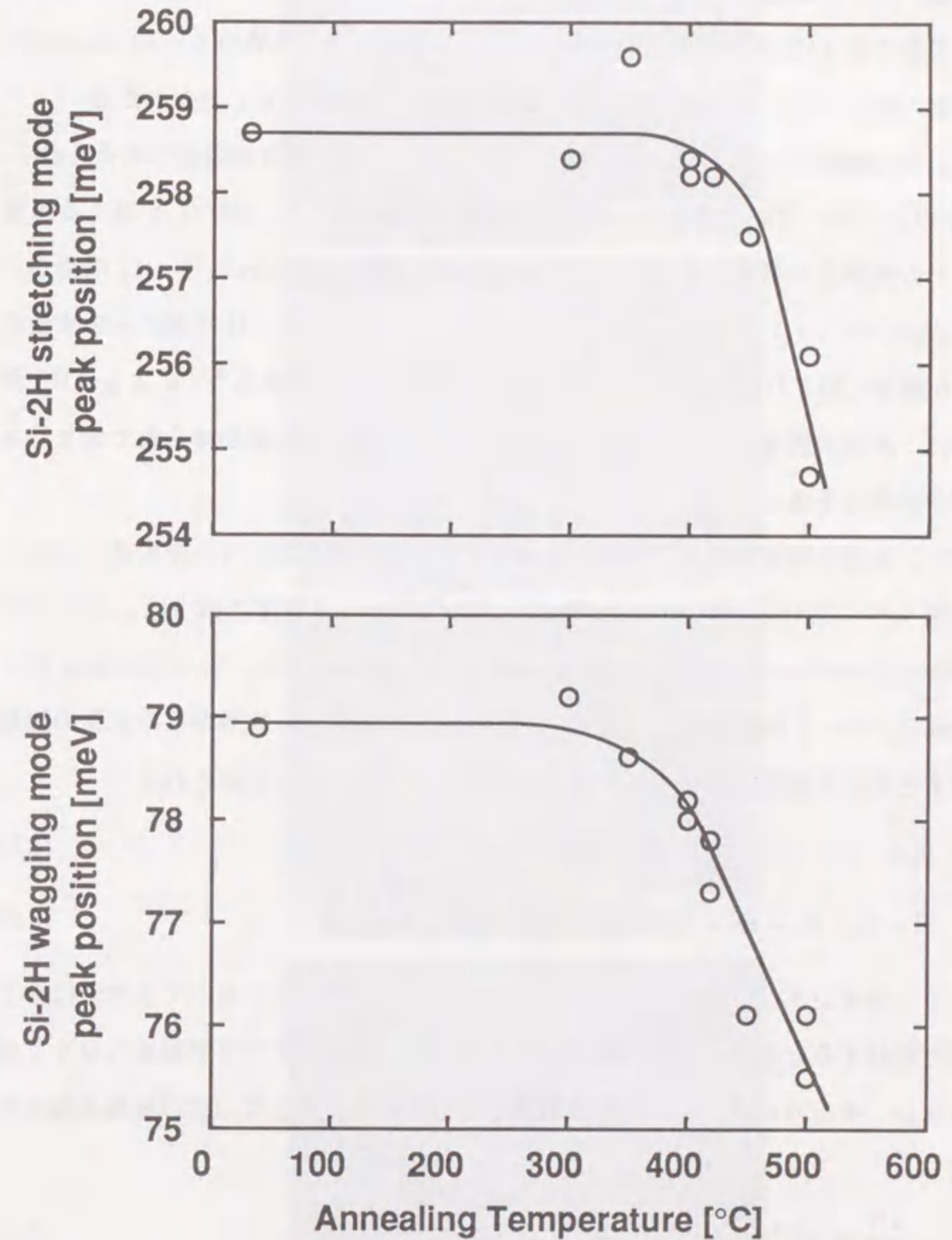
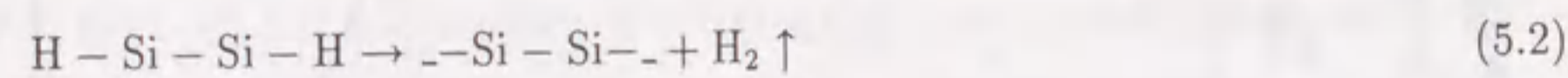
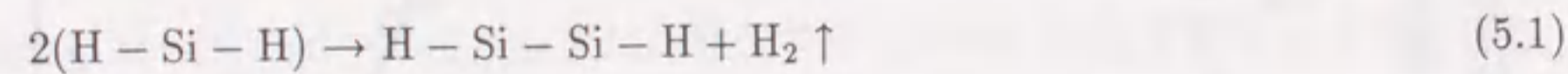


図 5.7: Si-2H 損失エネルギーの熱処理温度依存性

減少は、Si-H 状態からの水素の脱離を意味していると考えられる。水素の昇温脱離に対応する LEED 回折像を図 5.8 に示す。水素飽和吸着状態の 1×1 (dihydride) 構造が、 $400 \sim 420^\circ\text{C}$ の熱処理により 2×1 構造へと変化することがわかる。

以上の実験結果から、水素の脱離過程として以下のような反応過程が考えられる。 $\sim 300^\circ\text{C}$ で Si-2H 状態からの最初の水素の脱離が始まり、 400°C を越える温度からその脱離量が増大する。それに伴って表面構造は、dihydride (1×1) 構造から monohydride (2×1) 構造へと変化する。さらに高温では、Si-H 状態からの水素の脱離が顕著に起こり、 500°C 以上ではほぼ脱離が完了する。藪本ら^{6,7)}による TDS 測定では、水素の脱離ピークが 400°C 及び 500°C に現れる結果が得られており、本実験の結果と矛盾しない。

次に、水素の脱離の際の活性化エネルギーについて考察を行う。先程述べたように、図 5.6 における Si-2H scissors モードの損失ピーク強度の減少は、dihydride 状態から monohydride 状態に変化する際の水素の脱離を表し、Si-H bending 及び stretching モードの損失ピーク強度の減少は、monohydride 状態からの水素の脱離を表すと考えられる。それぞれの水素の脱離過程は次のように表される。



ここで $-$ はダングリングボンドを表している。どちらの反応においても水素は分子状態で脱離すると仮定すると、隣り合った二つの水素原子がペアで脱離しなくてはならない。それゆえに、これらの脱離過程として、次のような二次の脱離過程を考える。

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2 \quad (5.3)$$

ここで、 N は Si-2H 或いは Si-H 結合の数であり、 k は速度定数である。この微分方程式を解くと

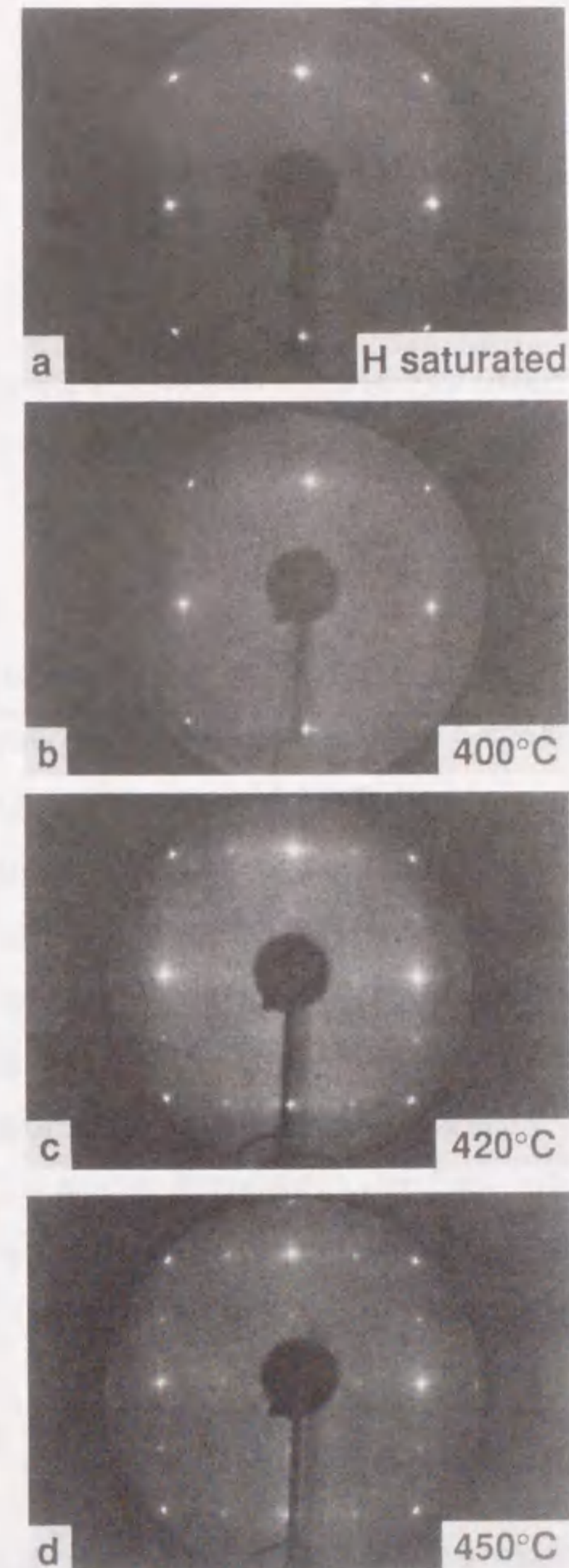


図 5.8: H 終端 Si(100) 基板の熱処理温度に対する LEED 回折像

$$N = \frac{1}{kt + \frac{1}{N_0}} \quad (5.4)$$

となる。ここで N_0 は、飽和時 ($t = 0$) における結合数を表す。さらに速度定数 k は、次のような温度依存性を持つと考えることができる。

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

ここで、 ν は比例定数であり、 E_{des} は脱離に伴う活性化エネルギーを表す。(5.5) 式を (5.4) 式に代入して、被覆率 $\theta = N/N_0$ を定義することにより、以下の脱離に関する表式を得る。

$$\theta = \frac{1}{N_0 \nu t \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.6)$$

(5.6) 式に従って、 $\ln(1/\theta - 1)$ を $1/T$ に対してプロットしたのが、図 5.9 である。この図から得られる活性化エネルギーは、dihydrate 状態からの水素の脱離であり、 1.8 ± 0.2 eV であり、monohydrate 状態からの水素の脱離は 2.1 ± 0.4 及び 2.6 ± 0.6 eV となる。Gupta ら³⁰⁾の結果によれば、FT-IR により求めた Si-2H からの水素の脱離エネルギーは 1.86 eV であり、二次の脱離過程、すなわち隣り合った Si-2H からの水素分子の脱離過程が支配的であると報告している。一方、Si-H からの水素の脱離エネルギーに関しては、FT-IR³⁰⁾ 及びレーザー誘起昇温脱離 (LITD) 法³¹⁾ により測定されており、2.0 ~ 2.8 eV と報告されている。その値は、本実験で得られた脱離エネルギーとほぼ一致している。monohydrate 状態からの水素の脱離に関しては、一次の脱離過程と二次の脱離過程の両方の報告があるが、この脱離過程の決定には、まだ検討を要する。

5.3 水素終端面における酸化過程

水素終端表面の酸化に対する安定性を調べるために、HF 処理 Si(100) 基板、²⁾ 水素終端 (H 5000 L 露出) Si(100) 基板及び水素終端 (H 5000 L 露出) Si(311) 基

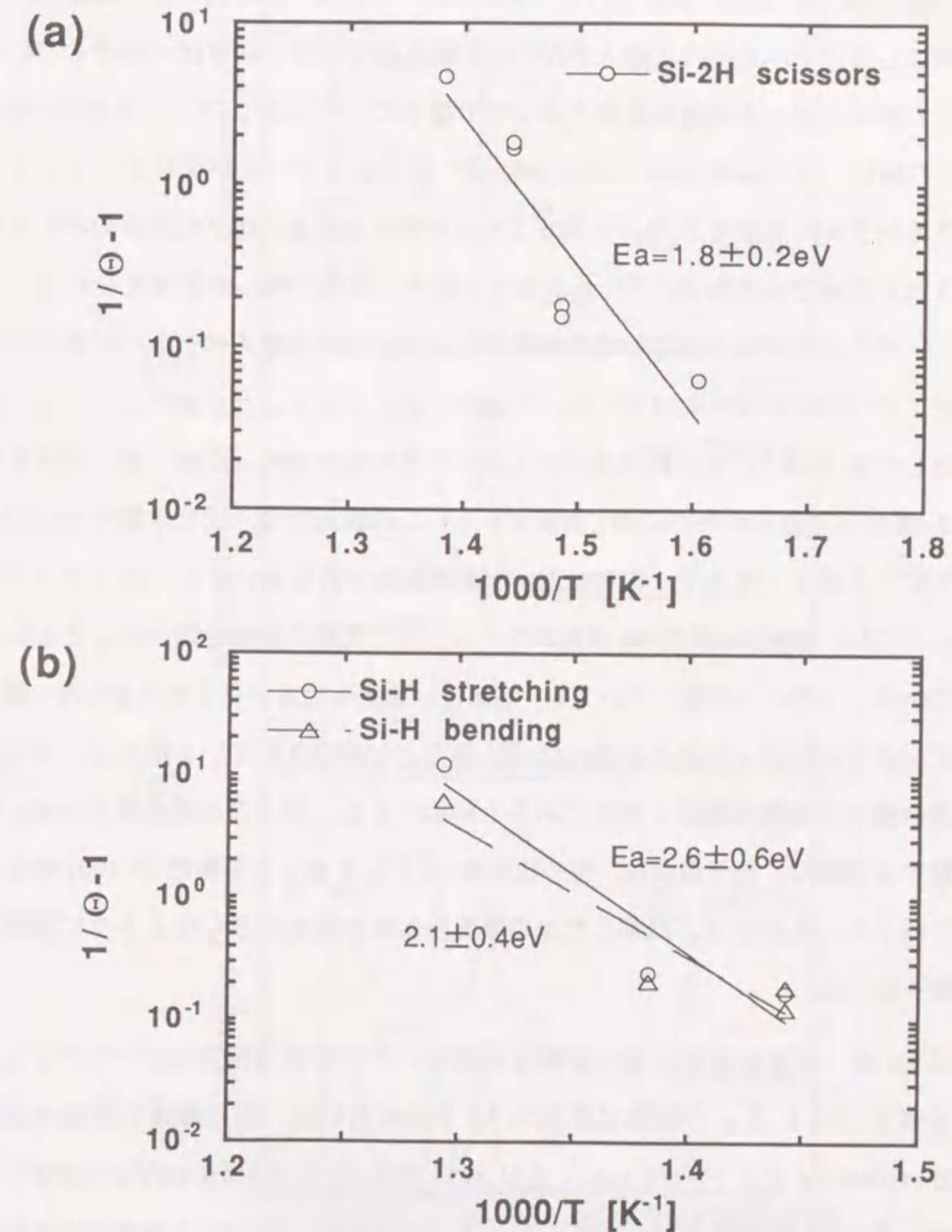


図 5.9: 水素の脱離エネルギー: (a) dihydrate 状態からの脱離 (b) monohydrate 状態からの脱離

板の3種類の表面に、室温で酸素分子 2000 L を露出した。その結果を図 5.10 に示す。図 5.10 (a) は HF 処理 Si(100) 基板の結果である。試料は、HF 処理後、大気中搬送し真空チャンバ内に導入した。測定前の真空中での処理は一切行っていない。この表面には、水素終端を表す Si-2H の損失ピーク (61, 78, 112 及び 258.5 meV) の他に、132 meV 及び 150 - 180 meV にも損失ピークが現れる。これらのピークは全て炭化水素基 (CH_x) に関するものと考えられる。化学的洗浄のみにより作製された表面であるため、HF 水溶液中の炭化水素基が残ったと考えられる。しかし、いずれにしても、真空中での熱処理なしにこのようなスペクトルが得られたことは、この表面がガスの吸着に対して極めて安定であることを意味している。それに対して図 5.10 (b) は、超高真空中において熱清浄化を行った後、原子状水素を 5000 L 露出して得られた Si(100) 表面である。この表面では、炭化水素の存在を示す損失ピークは全く現れず、理想に近い水素終端面であるといえる。図 5.10 (c) に示した Si(311) 基板は、Si(100) 表面のステップ及び欠陥の影響を調べることを目的としている。いずれの表面についても、室温では酸素の吸着が見られなかった。従って、ダングリングボンドが水素または OH 基などで終端されている限りは、その表面は自然酸化されず、極めて安定であると結論できる。以下の水素終端 Si(100) 表面に関する実験は、熱清浄化後、原子状水素 5000 L を露出して得た Si(100) 基板を用いて行った。このとき、残留した水の吸着の影響が充分小さくなるように配慮して実験を行った。

図 5.11 は、水素終端面に原子状酸素を露出したときの HREELS スペクトルの変化を表す。50 L という低露出量のスペクトルにおいて、既に酸素の吸着を表す Si-OH stretching モード (100 meV) 及び Si-O-Si B_1 モード (125 meV) の損失ピークが現れる。5.1 節に述べたように、チャンバ内には 3×10^{-10} torr 程度の水分圧が残留している。もし、これらの吸着酸素の起源がチャンバ内に残留している水であるならば、Si-OH stretching モードの損失ピークと同様に、Si-H stretching モー

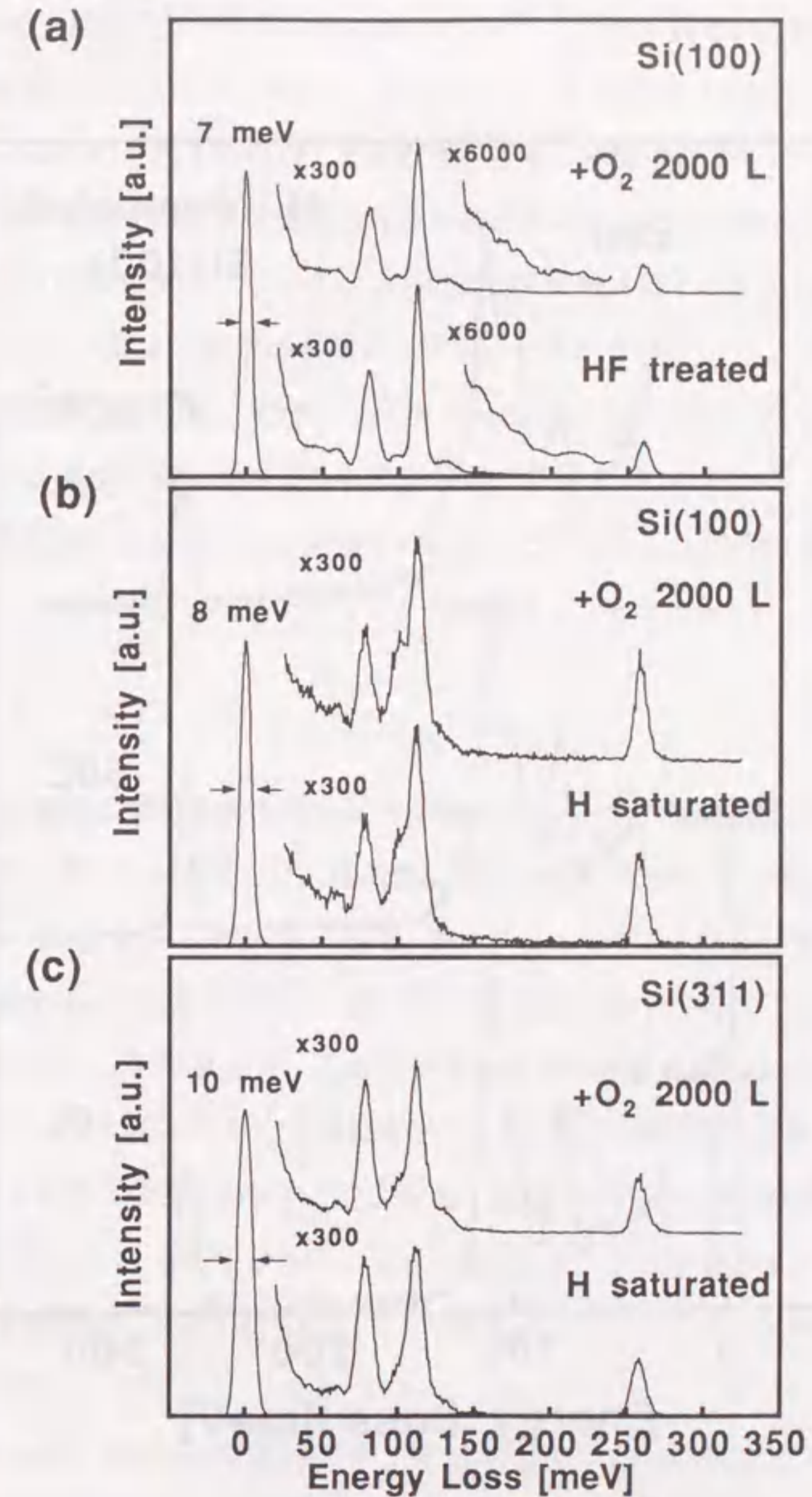


図 5.10: HF 処理及び水素終端 Si 基板の酸素分子に対する安定性: (a) HF 処理 Si(100) (b) 水素終端 Si(100) (c) 水素終端 Si(311)

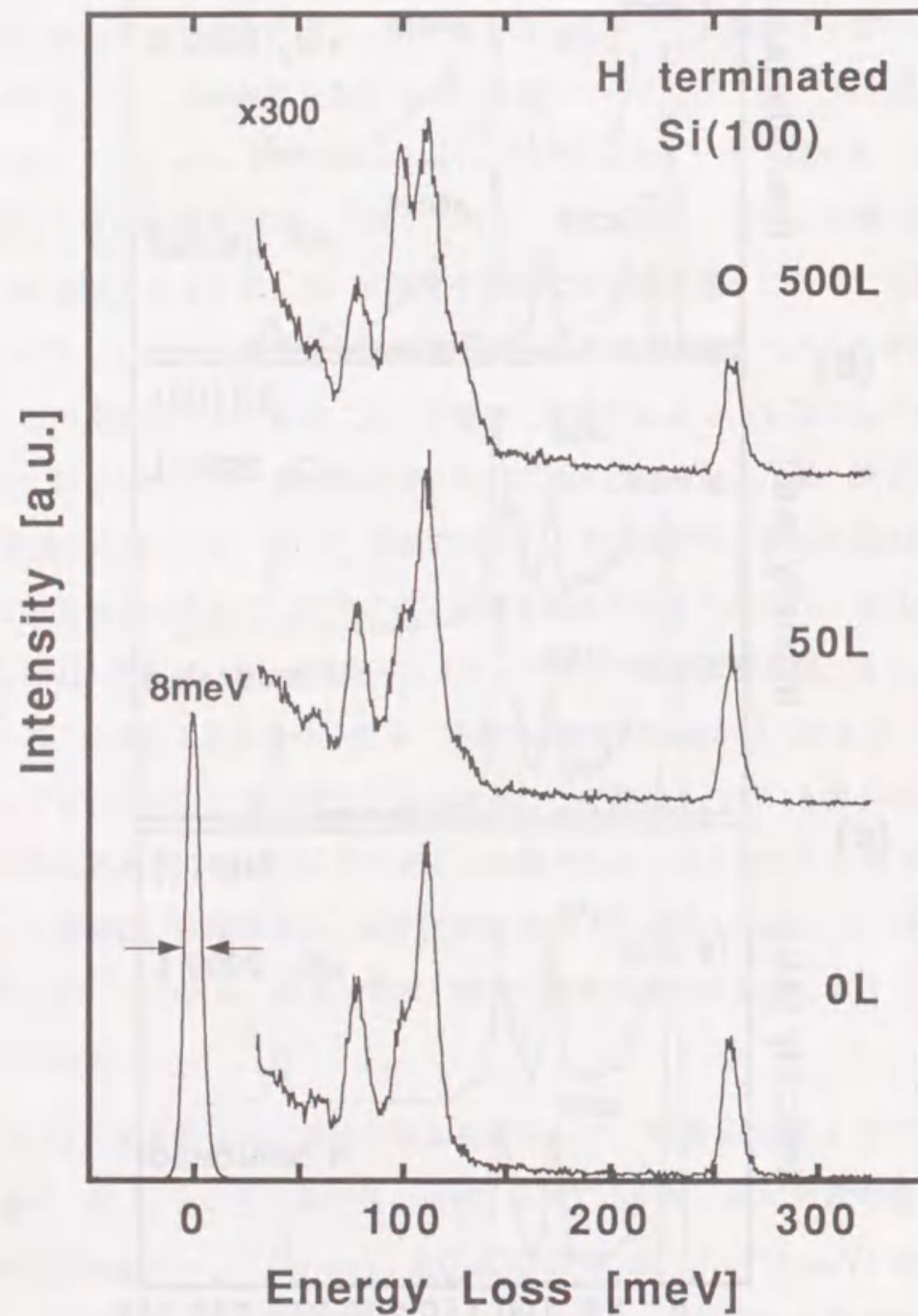


図 5.11: 水素終端面へ原子状酸素を露出したときのスペクトル変化

ド (257 meV) の損失ピークも急激に増加する²⁷⁾と考えられるが, 257 meV のピーク強度の変化はほとんど見られない. 従って, これらの酸素の吸着は, 露出した原子状酸素によって引き起こされたことが確認できる. 本節の冒頭で述べたように, 水素終端された表面では分子状酸素の吸着が見られないことを考慮すると, この結果から, 分子状酸素はダングリングボンドによって解離されるのであり, Si-H ボンド及び Si-Si ボンドにより解離されることはないと考えられる.

原子状酸素の室温吸着における Si-OH stretching モード及び Si-O-Si B₁ モードの損失ピーク強度の露出量依存性を図 5.12 (a) に示す. この図から, 原子状酸素に 500 L 程度露出すると吸着量が飽和してくることがわかる. 酸素の吸着速度を考察するために, 以下のようなラングミュアの吸着式³²⁾を考える.

$$I = I_0(1 - e^{-\varphi t}) \quad (5.7)$$

ここで I は酸素の吸着を表す損失ピーク強度で, I_0 はその飽和時の強度である. t は露出時間 (圧力が一定ならば, 露出量に比例する) であり, φ は吸着速度を表す. Si-OH stretching モード及び Si-O-Si B₁ モードについて, 500 L におけるそれぞれのピーク強度を I_0 を仮定すると, 図 5.12 (a) は図 5.12 (b) のようにプロットし直すことができる. (5.7) 式より, このグラフの傾きが吸着速度に対応する. 従って, この図から, Si-O-Si モードの方が傾きが大きく, 原子状酸素は Si-H ボンドよりも Si-Si ボンドの方に吸着しやすいことになる. 結合エネルギー³³⁾の見地から考えると, 表 5.1 のように, Si-H ボンドに比べて Si-Si ボンドは結合エネルギーが小さいため, 原子状酸素によって切られやすく, 結果として Si-Si ボンドへ速く吸着すると考えられる.

Si-O-Si bridge 位置への吸着は, Si(100) 面では図 5.13 のように 2 種類の状態¹³⁾が考えられる. すなわち, (a) のように第一層 - 第一層 Si 間に吸着した場合 (以後トップブリッジ位置と呼ぶ) と, (b) のように第一層 - 第二層 Si 間に吸着した場合

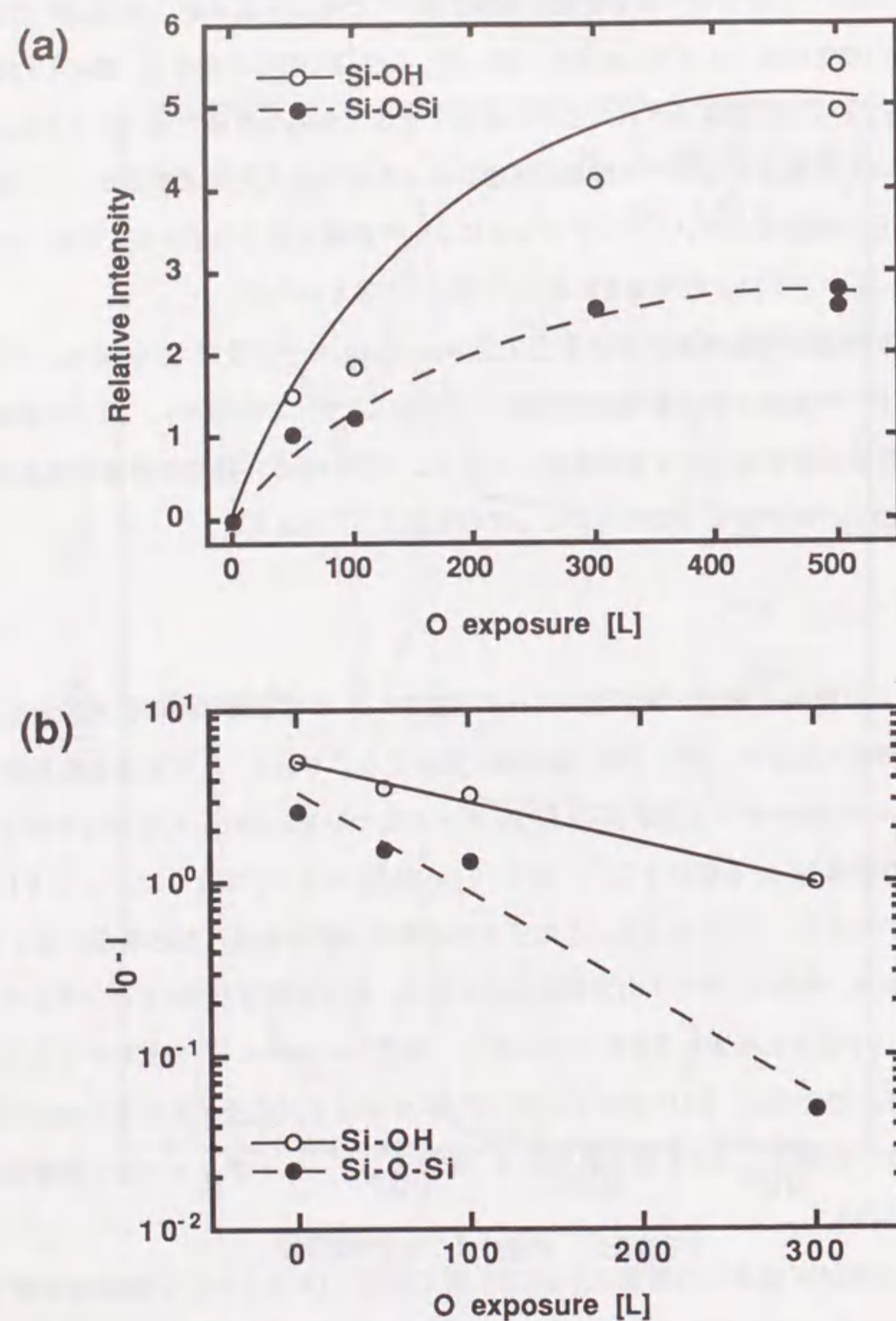


図 5.12: Si-OH stretching 及び Si-O-Si B_1 モード損失ピーク強度の原子状酸素露出量依存性 (a) 及びその対数表示 (b)

表 5.1: 結合エネルギー³³⁾

Si-Si	1.84 eV
Si-H	3.07
Si-O	3.84
H-O	4.82

(以後バックボンドと呼ぶ)である。HREELSによる測定では、表面垂直双極子選択則³⁴⁾により、表面垂直方向の振動のみを検知することができる。従って、トップブリッジ位置に吸着した場合、表面平行方向に振動する B_1 モードは検知できず、表面垂直方向に振動する A_1 モードのみ検知できる。一方、バックボンド位置に吸着した場合には、 B_1 モードに対しても表面垂直成分が現れるため A_1 モード及び B_1 モードの両方が観測される。図 5.11 の HREELS のスペクトルでは、 B_1 モード (125 meV) の損失ピークがはっきりと現れているのに対して、 A_1 モード (~90 meV) の損失ピークは、ほとんど観測されない。従って、水素終端 Si(100) 表面への原子状酸素の吸着は、Si バックボンド位置で起こると結論される。Si(100) 清浄表面への酸素吸着については、Shaefer ら¹³⁾ が HREELS により測定を行っている。彼らの測定結果では、酸素の吸着は、バックボンド位置だけでなく、ダイマー位置 (すなわちトップブリッジ位置) の吸着も起こることが示されている。この結果は、本実験に用いた水素終端 Si(100) 表面が dihydride 構造であることを考慮すれば、酸素を露出する前の表面の初期状態が、酸素の吸着位置に大きく影響することを表している。すなわち、初期表面にダイマーがある場合には、トップブリッジ位置への吸着が起こるが、水素終端 Si(100) 面のように初期表面にダイマー結合がなければ、トップブリッジ位置への酸素の吸着はないと考えられる。

次に、水素終端 Si(100) 表面における酸素吸着への基板温度の影響を調べる。図 5.14

に、分子状酸素を水素終端基板に昇温吸着させたときの Si-OH stretching モード (100 meV) 及び Si-O-Si B₁ モード (125 meV) の損失ピーク強度の基板温度依存性を示す。ただし、O₂ 露出量は 100 L (8.0×10^{-7} torr, 125 sec) で一定とした。基板温度 380°C 以下では、ほとんど酸素の吸着が観測されない。従って、水素終端表面は 380°C までは酸化に対して安定であることがわかる。これは、表面の水素がこの温度領域では安定であるためである。しかし、380°C 以上では、酸素の吸着を表すこれらのピーク強度が急激に増大する。この酸素吸着は、水素の脱離と関係があると考えられる。前節の結果から、水素終端 Si(100) 表面は、300°C 以上で水素の脱離により、dihydride 状態から monohydride 状態に構造が変化する。さらに 400°C 以上では、monohydride 状態から水素が脱離し始める。図 5.15 は、380 ~ 450°C の温度範囲について、Si-OH 及び Si-O-Si 損失ピーク強度をアレニウスプロットしたものである。このピーク強度変化の傾きから求めた活性化エネルギーは 2.0 ± 0.2 eV であり、前節で求めた monohydride 状態からの水素の脱離エネルギーとほぼ一致する。従って、水素終端表面への酸素の吸着は、monohydride 状態からの水素の脱離によって律速されると考えられる。このことは、酸素分子が解離するためにはダングリングボンドが必要であり、且つ酸素の吸着速度が水素脱離後のダングリングボンドの数によって決められていることを意味している。以上の結果から水素終端表面の昇温酸化については、昇温による dihydride 状態からの水素の脱離の際には酸素の吸着は起こらず、二段階目である monohydride 状態からの水素の脱離とともに酸化が進行すると考えられる。これは、ダングリングボンドの出現により、分子状酸素が解離されるためと結論できる。

水素終端 Si(100) 表面の酸化に関する報告例は少なく、TDS^{6,7)} 及び XPS^{3,35)} による結果が 2, 3 報告されているだけである。それらの実験結果では、水素の脱離の始まりとともに (すなわち dihydride 状態からの水素の脱離によって) 既に酸化が起こるといふ結論と、monohydride 状態からの水素の脱離によりダングリングボ

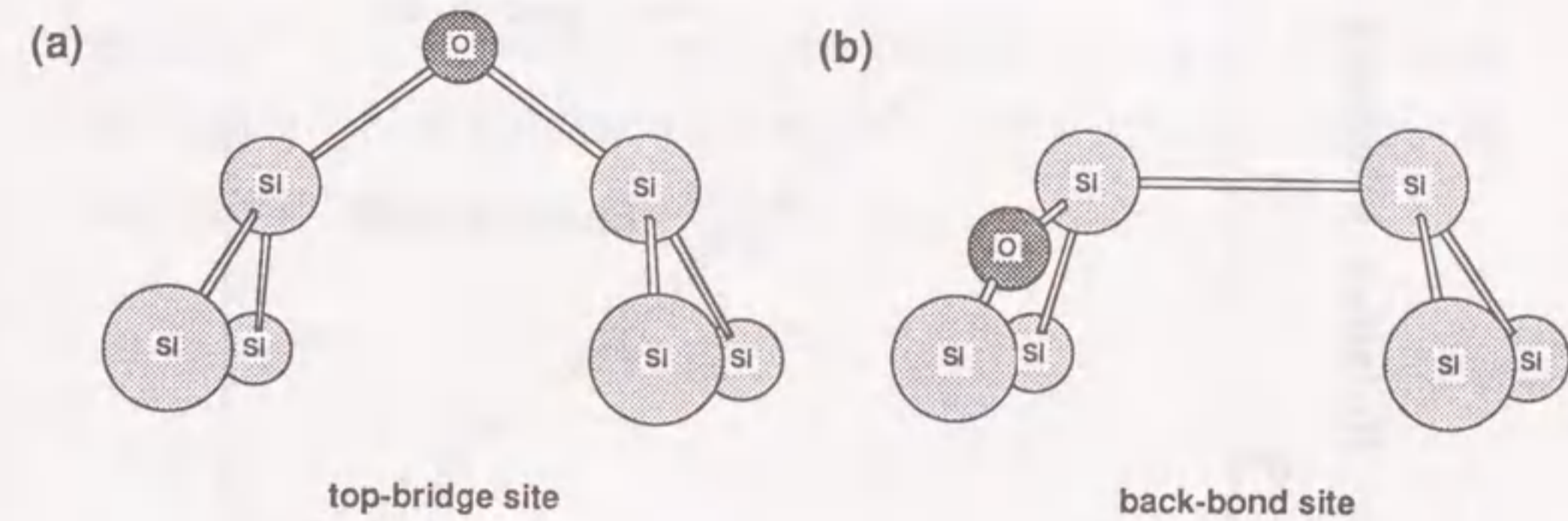


図 5.13: Si-O-Si 吸着位置¹³⁾: (a) トップブリッジ位置及び (b) バックボンド

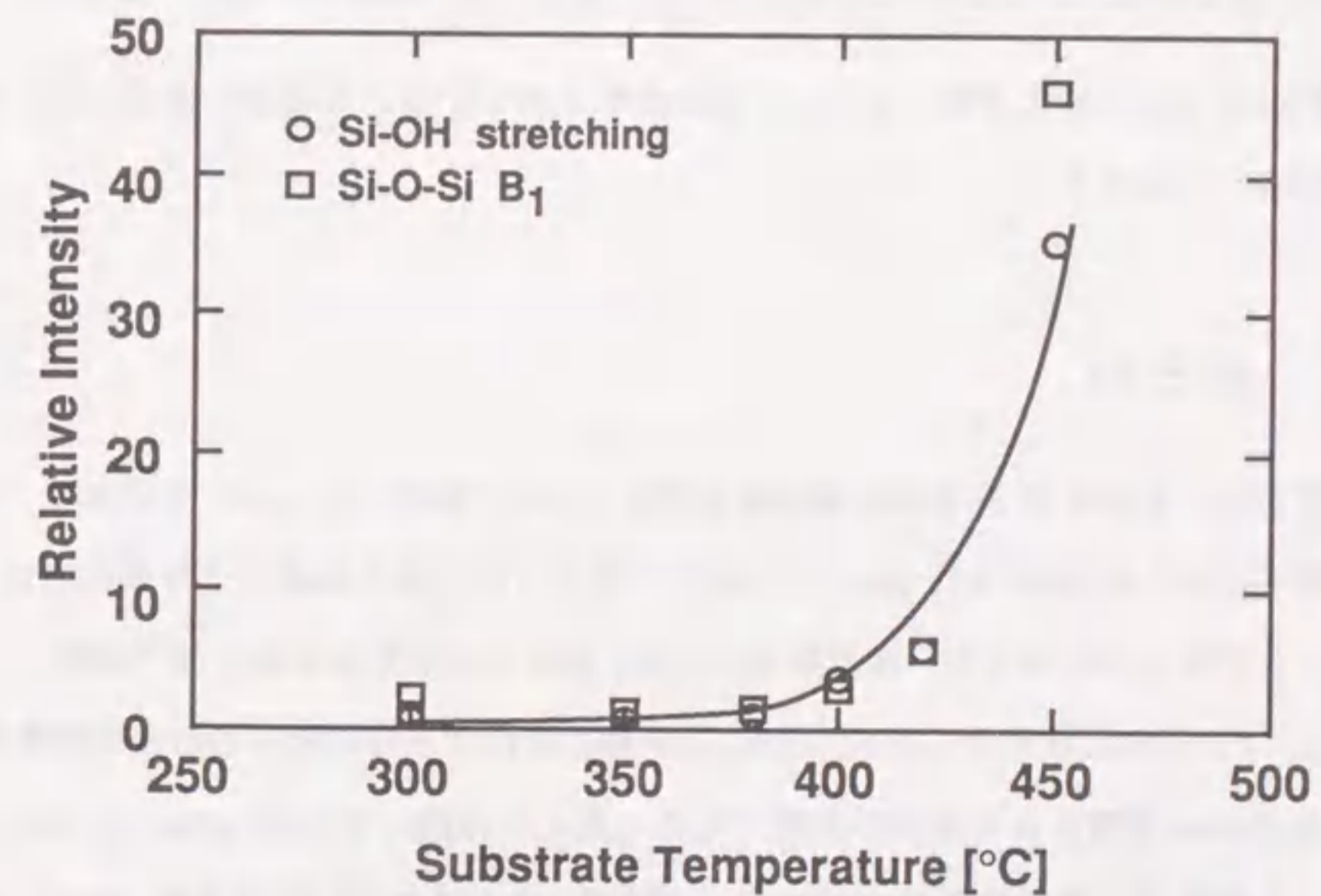


図 5.14: 分子状酸素を水素終端基板に昇温吸着させたときの Si-OH 及び Si-O-Si モードの損失ピーク強度の基板温度依存性

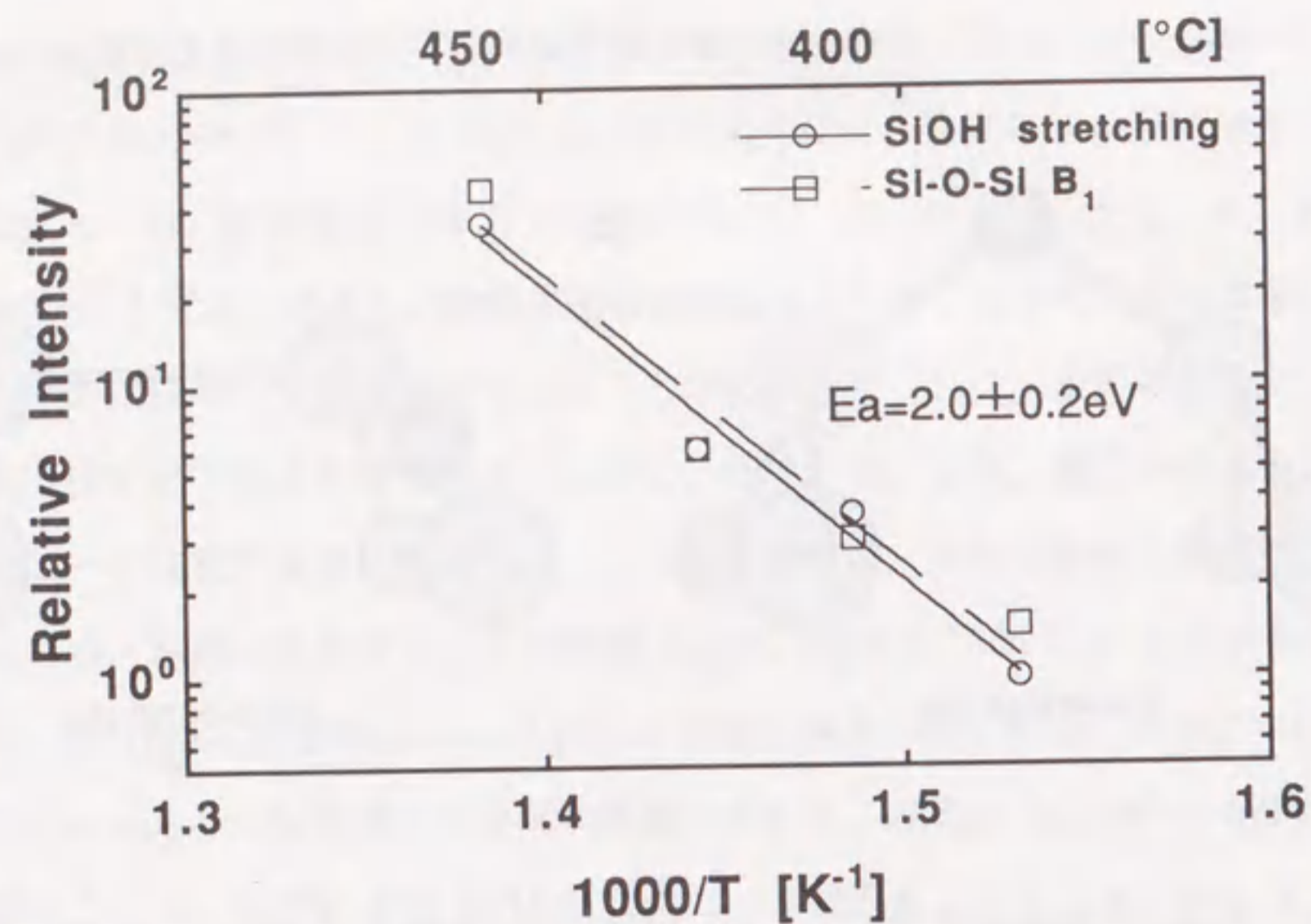


図 5.15: 昇温酸化における Si-OH 及び Si-O-Si 損失ピーク強度のアレニウスプロット
 ンドが現れてから酸化が起こるといふ結論が示されている。本実験の結果では、後
 者の結論と一致する。

5.4 まとめ

本章では、水素終端 Si 表面の酸化初期過程について検討を行った。その結果、水素終端 Si(100) 面の酸化は、monohydride 状態からの水素の脱離により律速されていることが明らかになった。水素終端 Si(100) 面からの水素の脱離には二種類あり、それは、dihydride 状態から monohydride 状態に変化する際に起こる水素の脱離と、monohydride 状態からの水素の脱離である。酸化を律速している monohydride 状態からの脱離は、基板温度が 380°C 以上で顕著に起こるため、水素終端 Si(100) 面は、380°C 程度まで、酸化に対して安定であることがわかった。

また、原子状酸素の室温吸着では、酸素の吸着サイトは、Si-H 結合及び Si-Si バッ

ク bond 位置であり、分子状酸素の昇温吸着では、酸素の吸着サイトは、Si-Si バック bond 位置であった。Schaefer らの実験から、Si(100) 2×1 清浄表面への酸素吸着において、Si-Si トップブリッジ位置への酸素の吸着が見られることから、初期表面に Si-Si ダイマー結合が存在している場合のみ、Si-Si トップブリッジ位置への酸素の吸着が起こると考えられる。

5.5 参考文献

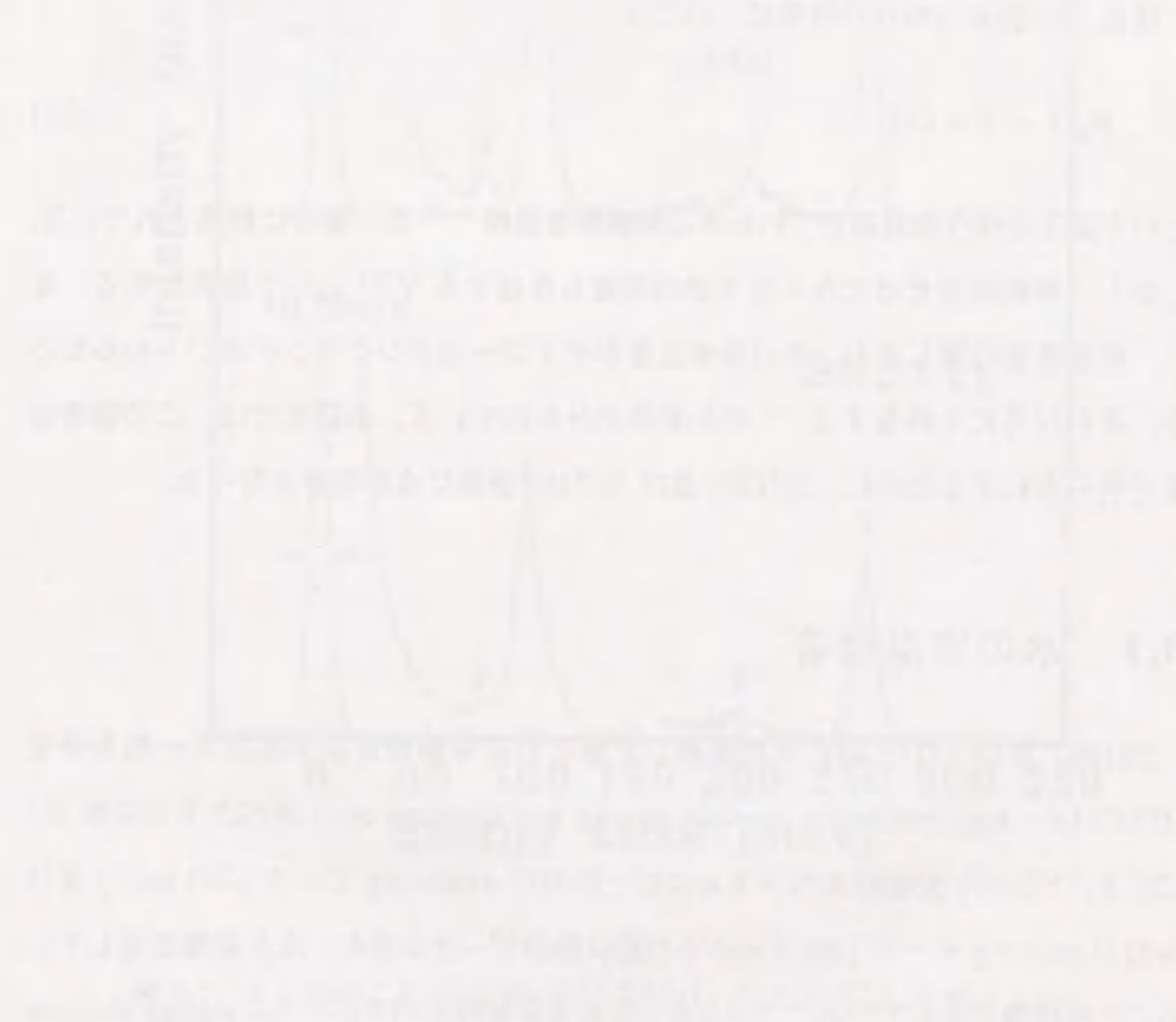
1. G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).
2. T. Takahagi, A. Ishitani and H. Kuroda, J. Appl. Phys. 69, 803 (1991).
3. N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa and T. Ajioka, Appl. Phys. Lett. 56, 451 (1990).
4. 広瀬全孝, 応用物理 61, 1124 (1992).
5. G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights, Phys. Rev. B19, 2064 (1979).
6. 藪本周邦, 斉藤和之, 森田瑞穂, 大見忠弘, 表面科学 12, 418 (1991).
7. N. Yabumoto, K. Saito, M. Morita and T. Ohmi, Jap. J. Appl. Phys. 30, L419 (1991).
8. R. Butz, E. M. Oellig, H. Ibach and H. Wagner, Surf. Sci. 147, 343 (1984).
9. F. Stucki, J. A. Schaefer, J. R. Anderson, G. J. Lapeyre and W. Göpel, Solid State Commun. 47, 795 (1983).
10. J. A. Schaefer, F. Stucki, J. A. Anderson, G. J. Lapeyre and W. Göpel, Surf. Sci. 140, 207 (1984).
11. H. Froitzheim, U. Köhler and H. Lammering, Surf. Sci. 149, 537 (1985).
12. H. Ibach, H. D. Bruchmann and H. Wagner, Appl. Phys. A29, 113 (1982).
13. J. A. Schaefer and W. Göpel, Surf. Sci. 155, 535 (1985).

14. J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. 67, 1539 (1991).
15. J. J. Boland, J. Vac. Sci. Technol. A10, 2458 (1992).
16. J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. 65, 3325 (1990).
17. D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 43, 43 (1979).
18. R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, Phys. Rev. B34, 5343 (1986).
19. A. Mazur and J. Pollmann, Phys. Rev. B26, 7086 (1982).
20. W. S. Yang and F. Jona, Phys. Rev. B28, 2049 (1983).
21. Y. J. Chabal and K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. 54, 1055 (1985).
22. L. Incoccia, A. Balerna, S. Cramm, C. Kunz, F. Senf and I. Storjohann, Surf. Sci. 189/190, 453 (1987).
23. J. N. Smith, Jr. and W. L. Fite, J. Chem. Phys. 37, 898 (1962).
24. 吉信 淳, 田中慎一郎, 西嶋光昭, 応用物理 60, 1196 (1991).
25. Y. J. Chabal and S. B. Christman, Phys. Rev. B29, 6974 (1984).
26. E. M. Oellig, R. Butz, H. Wagner and H. Ibach, Solid State Commun. 51, 7 (1984).
27. H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, Solid State Commun. 42, 457 (1982).
28. Y. J. Chabal and K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. 53, 282 (1984).
29. T. Sakurai and H. D. Hagstrum, Phys. Rev. B14, 1593 (1976).
30. P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, Phys. Rev. B37, 8234 (1988).

31. K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr. and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **92**, 5700 (1990).
32. 慶伊富長, 吸着, 共立出版, (1965).
33. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond 3rd ed.," Cornell University, (1960).
34. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).
35. M. Nakazawa, S. Kawase and H. Sekiyama, *J. Appl. Phys.* **65**, 4014 (1989).

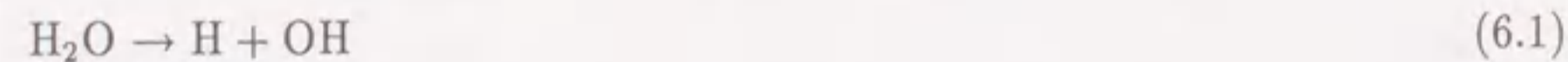
第6章

水吸着基板



前章で述べたように、Si(100) 表面の保護及び自然酸化の制御法として、HF 処理が注目されている。しかし、その HF 処理に対する化学洗浄法のわずかな違いにより、形成される表面状態は変化する。Gräf ら¹⁾ は、HF 処理後の超純水処理 (overflow) 時間と表面状態の関係を明らかにした。それは、超純水処理時間を長くするにつれて表面の Si-H 基が Si-OH 基に置換され、200 ~ 300 分以上では酸化が進行するという結果である。従って、表面に残留した OH 基の影響を明らかにすることは有意義である。また、水の吸着した基板の酸化過程は、半導体プロセスに用いられているウェット酸化の反応過程²⁾ に直接関係すると考えられる。ここでは、Si(100) 表面への水の吸着状態及び水飽和吸着基板の酸化過程についての結果を示す。

現在、Si 表面への水の吸着については、



という反応を伴う吸着過程、いわゆる解離吸着過程³⁻⁹⁾ が一般的に提唱されている。しかし、解離吸着だけでなく分子状の吸着も存在する^{10,11)} という報告もある。また、解離吸着に関しても、その吸着位置がダイマーのダングリングボンドのみなのか、それ以外にも吸着する¹²⁾ のか意見が分かれている。本研究では、この吸着位置を明らかにするために、Si(100) 及び Si(311) 表面に水の吸着を行った。

6.1 水の室温吸着

Si(100) 及び (311) 面に水が吸着した場合の高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS : high-resolution electron energy loss spectroscopy) スペクトルを図 6.1 に示す。Si(100) 表面のスペクトルには、Si-OH stretching モード (100 meV) 及び Si-H stretching モード (256.5 meV) の鋭い損失ピークが現れ、水が解離吸着していることを明確に表している。このときの低速電子線回折 (LEED : low energy electron

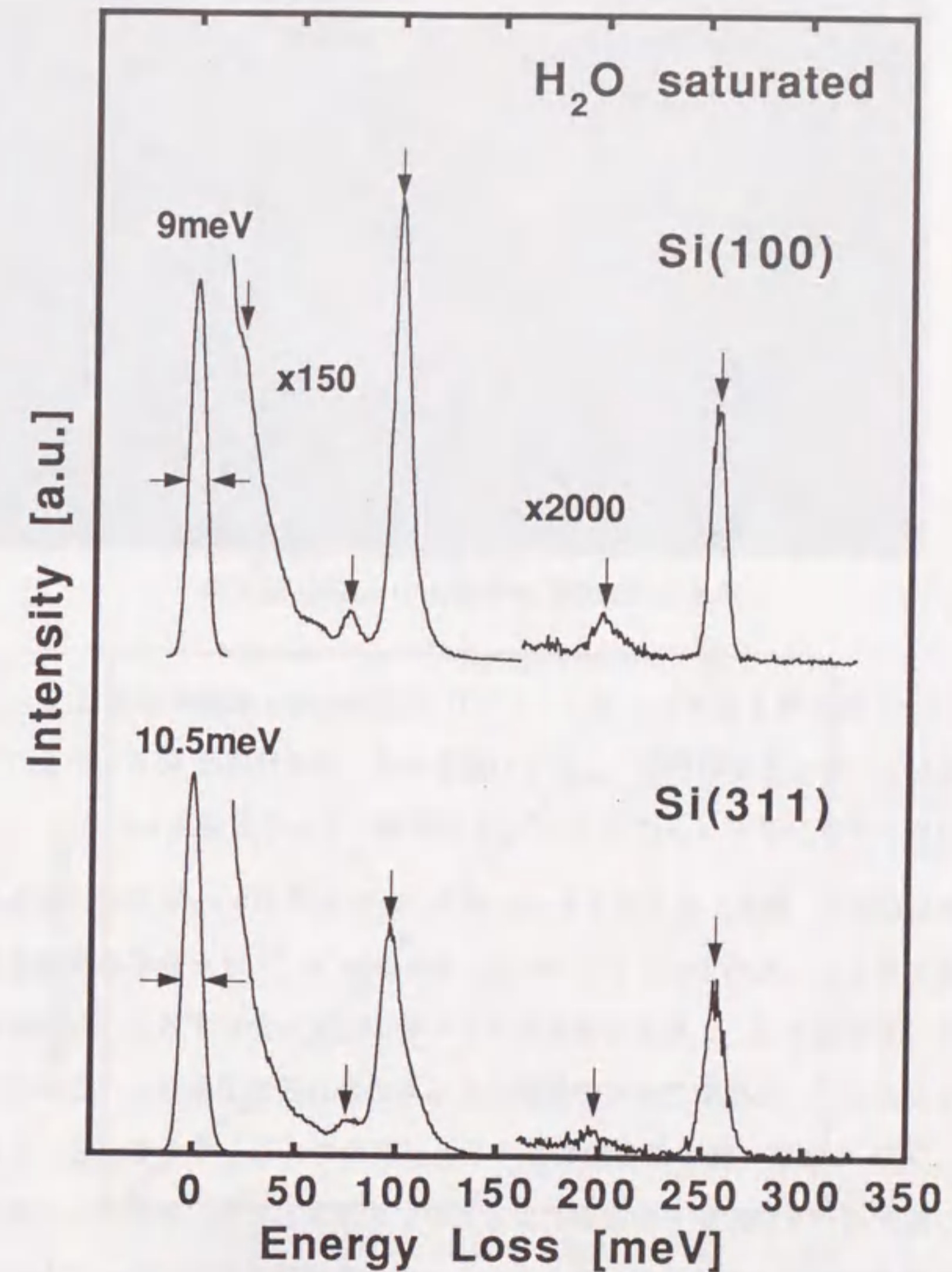


図 6.1: 水を吸着した Si(100) 及び Si(311) の HREELS スペクトル

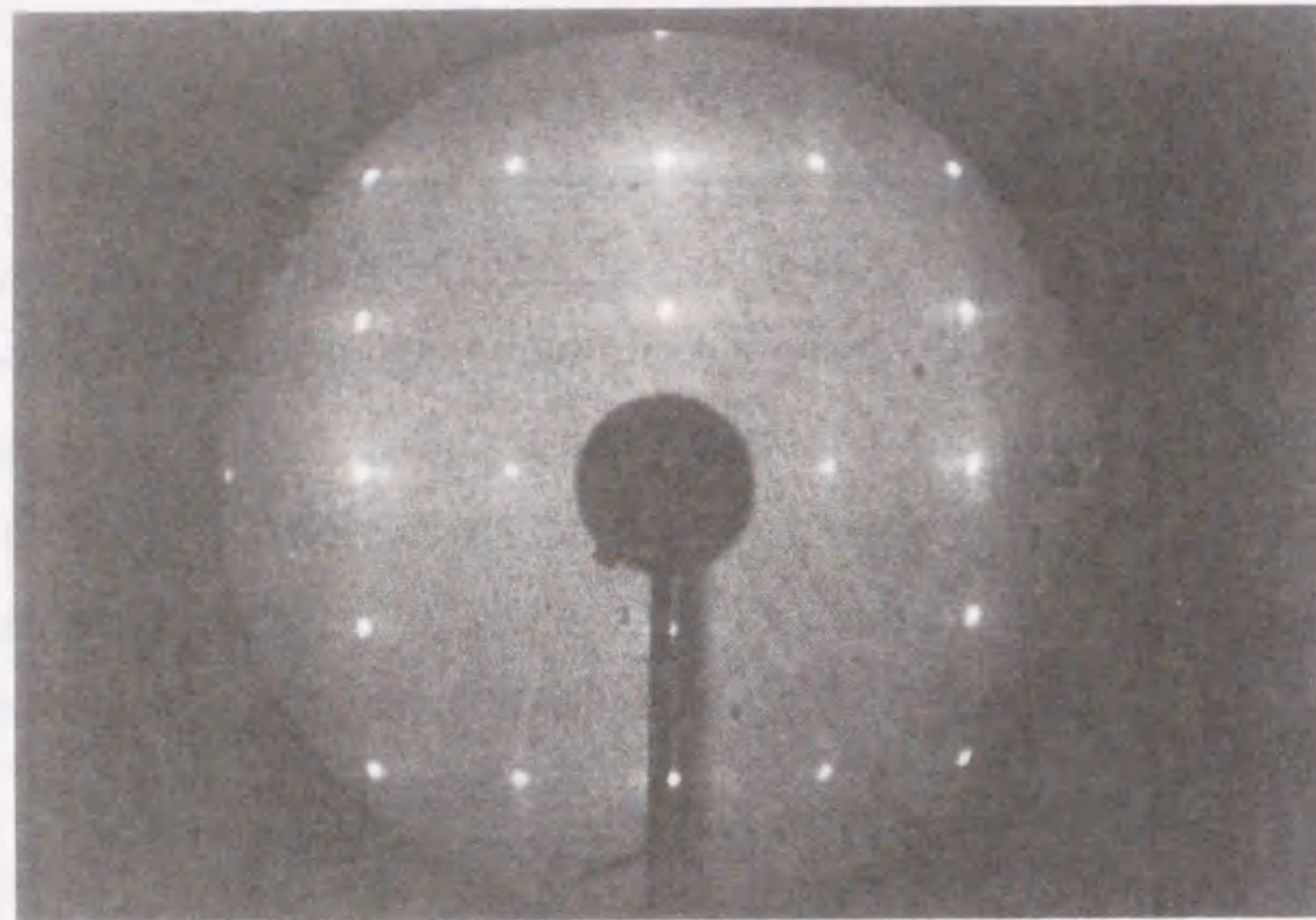


図 6.2: Si(100) 水吸着面の LEED 回折像

diffraction) 回折像を図 6.2 に示す。LEED 回折像から、水吸着表面は 2×1 構造を形成していることがわかる。これらの結果から、吸着状態は図 6.3 のようにダイマーのダングリングボンドに H 及び OH が吸着したものと考えられる。

しかしながら、図 6.1 のスペクトルには 24 meV 及び 210 meV 付近にも損失ピークが存在する。これらのピークについて、Schaefer ら¹⁰⁾ は水分子の吸着を提案している。本研究では、これらの損失ピークの起源を明らかにするような実験を、まだ行っておらず、現段階では何の振動によるものかは断定できない。この点については、 D_2O の吸着に関する実験を行うことが有効であると考えている。もし、これらの損失ピークが水分子の吸着によるものであるとしても、そのピーク強度及び LEED 回折像が 2×1 構造を示すことから、吸着量は解離吸着に比べてかなり少ないと考えられる。

Si-OH stretching モードの損失ピーク強度の水露出量依存性を図 6.4 に示す。水の

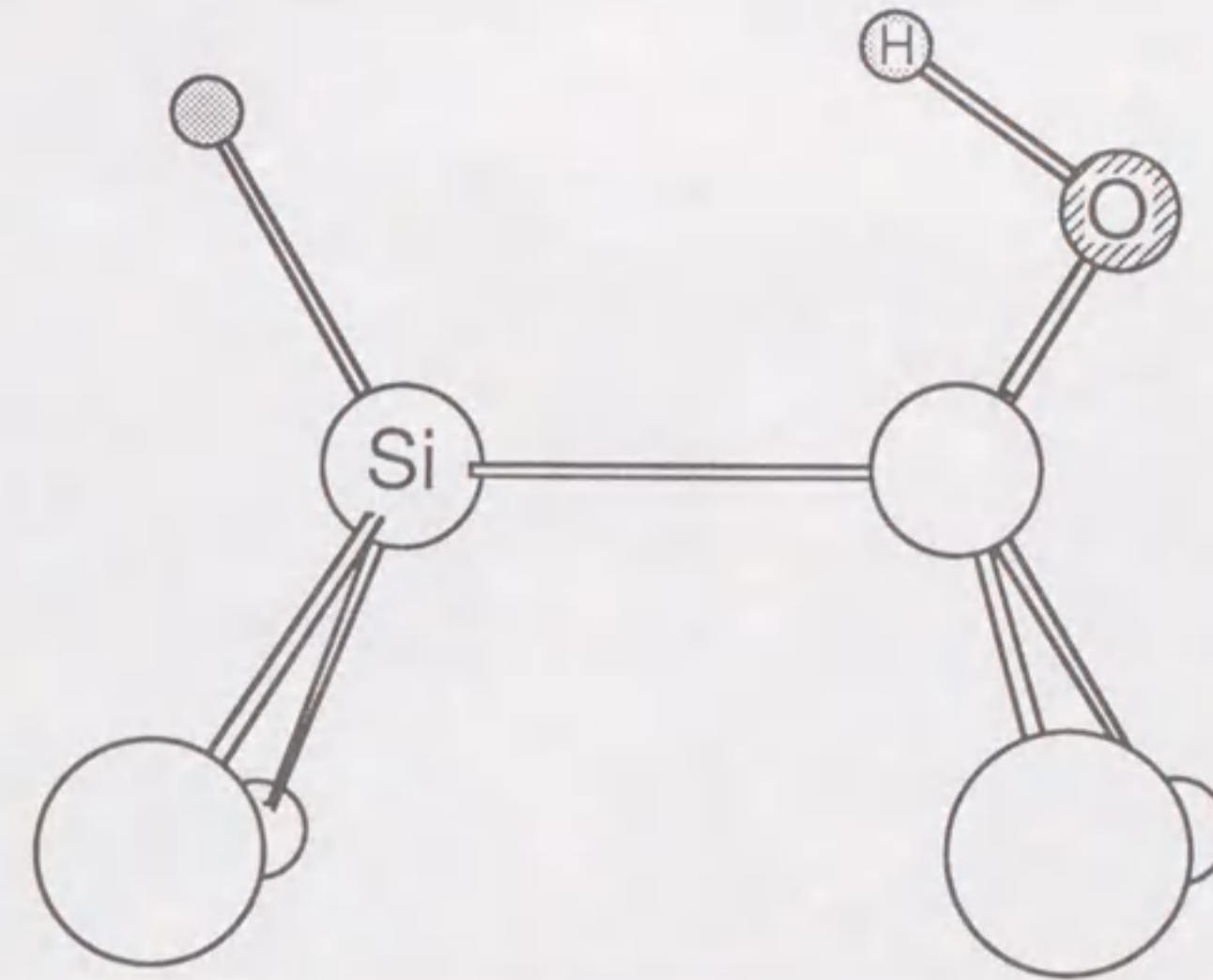
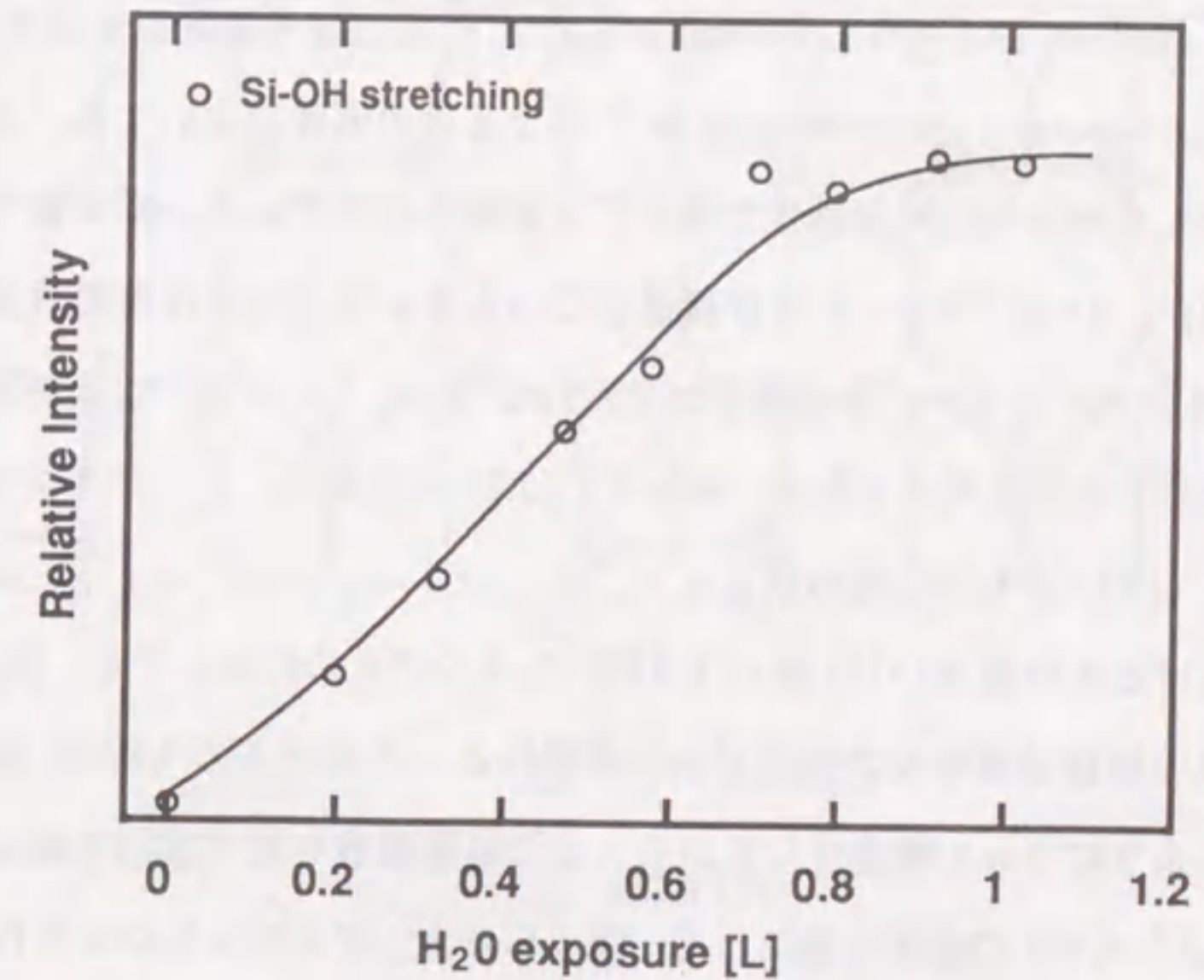
図 6.3: 水の解離吸着モデル³⁻⁹⁾

図 6.4: Si-OH 損失ピーク強度の水露出量依存性



図 6.5: Si(311) 水吸着面の LEED 回折像

解離吸着は非常に速く、1 L ほどで既に飽和することがわかる。電子エネルギー損失分光 (EELS : electron energy loss spectroscopy) 法³⁾ 及び紫外線光電子分光 (UPS : ultraviolet photoelectron spectroscopy) 法⁴⁾ による他の実験においても、水は ~1 L で被覆率が 1 になるほど吸着速度が速いことが報告されている。本実験で作製した水素終端面が、 3×10^{-10} torr の水が残留しているチャンバ内に長時間放置した後も、HREELS スペクトルに水の吸着が見られなかったことから、水素終端面は水に対しても安定であると考えられる。従って、(6.1) の反応が、ダングリングボンドを介して起こっているものと思われる。

図 6.1 における水吸着 Si(311) 面の HREELS スペクトルにおいても、Si(100) 面と同様に、水の解離吸着を表す損失ピークが現れる。このときの LEED 回折像は、図 6.5 に示すように 3×1 構造をしている。水の解離吸着した Si(311) 面の構造は、Ranke¹³⁾ により UPS の結果を基にして、図 6.6 のようなモデルが提案されている。図中の原子 1 及び 2 がダイマーを形成しており、原子 3 はアダトムと呼ばれ、やはり原子 3 及び 4 の再結合により現れる構造である。Si(311) 3×1 面として図 6.6

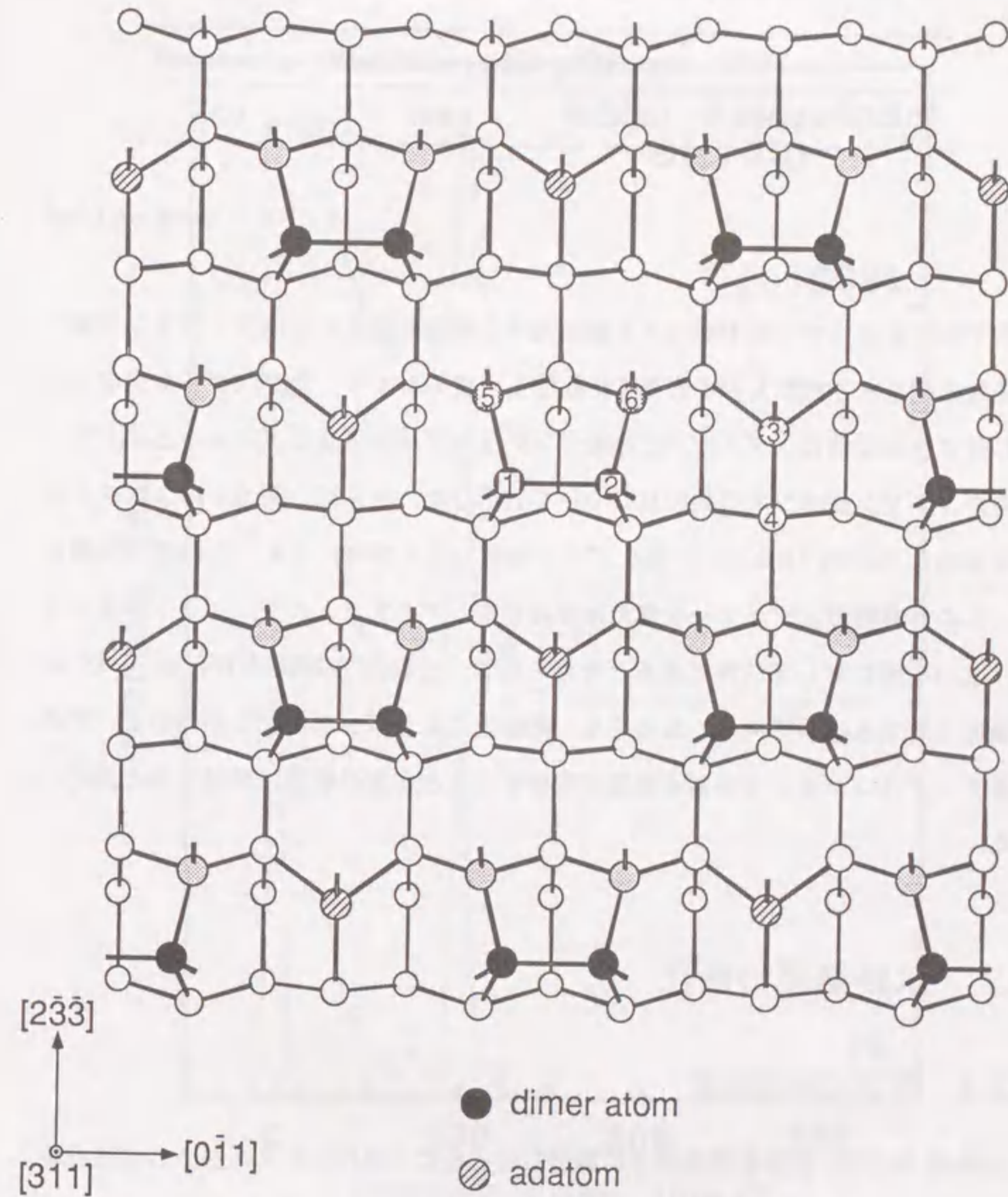
図 6.6: Si(311) 3×1 モデル

表 6.1: Si(100) と Si(311) 面のダングリングボンドの比

	total DB*	dimer DB	dimer+adatom DB	experiment
$\frac{N_{\text{Si}(311)}}{N_{\text{Si}(100)}}$	1.00	0.40	0.60	0.55

* : DB = dangling bond

のモデルを仮定して, Si(100) 2×1 面に対する単位面積当たりのダングリングボンドの数の比をまとめたものを表 6.1 に掲げる. 表 6.1 では, 全ダングリングボンド数に対する比の他に, ダイマーのみのダングリングボンド及びダイマーとアダトムのダングリングボンドの数の比についても示した. さらに, 図 6.4 のスペクトルから求めた Si-OH (100 meV) 損失ピーク強度の比も同時に示す. この表の比較から, 水の解離吸着はダイマー位置だけではなく, アダトムのダングリングボンドも, 水の吸着に対して活性であると考えられる. これは Schröder-Bergen ら¹²⁾ の結論を支持する結果である. おそらく, 再結合によりボンドに応力が加わり, その結果ダングリングボンドの電子状態が変化することが水の吸着に関係すると考えられる.

6.2 水終端面の酸化

6.2.1 酸素の室温吸着

水終端 Si(100) 表面を酸素分子に露出したときの HREELS スペクトルの変化を図 6.7 に示す. Si-O-Si B_1 モードを表す損失ピーク (125 meV) が, 最初の 100 L で若干増加する. 従って, わずかではあるが酸素が吸着したと考えられる. また, Si-OH stretching モード (100 meV) の損失ピークは, 100 L の酸素露出によりピーク

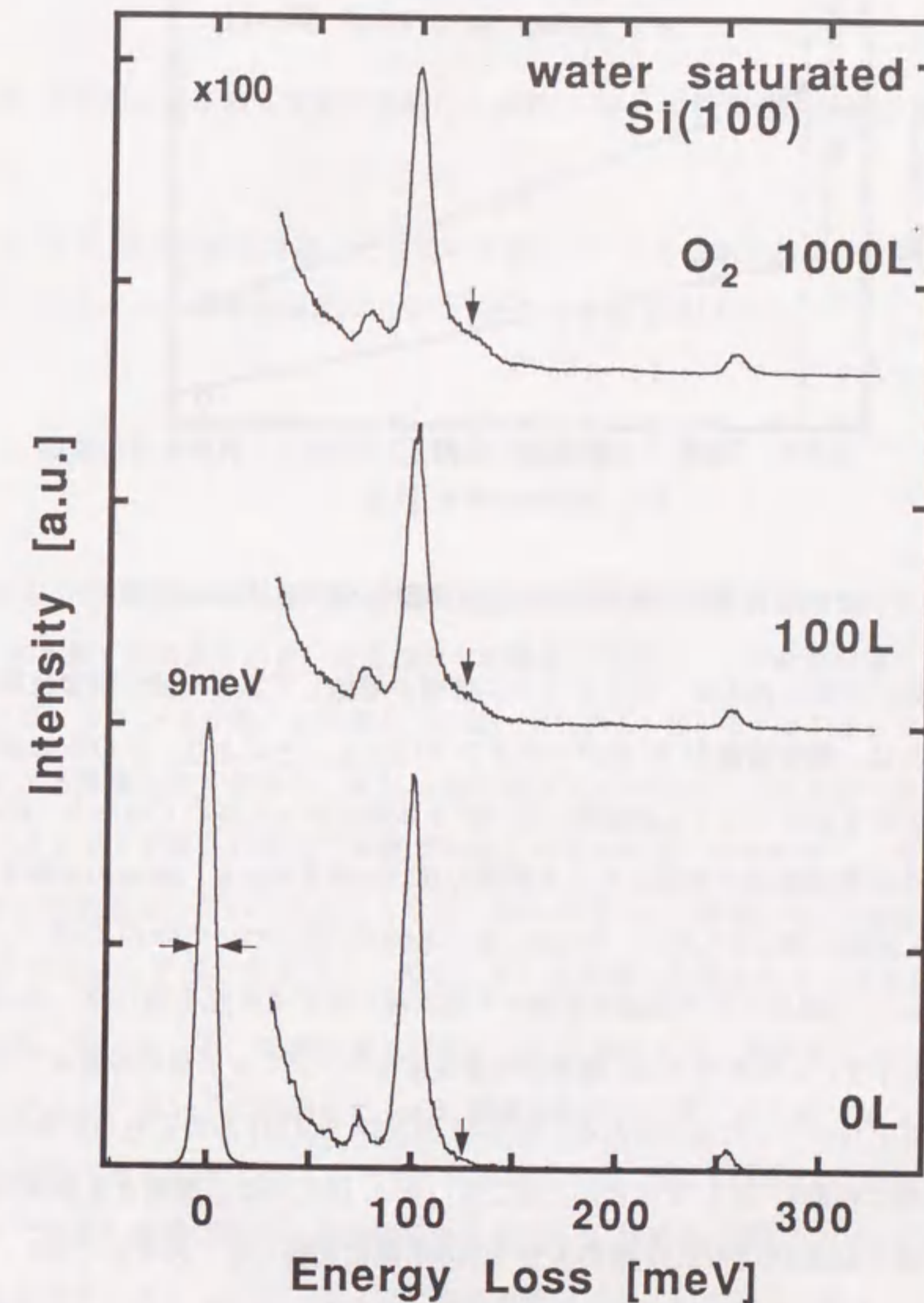


図 6.7: 水終端 Si(100) 表面の酸素分子露出による HREELS スペクトルの変化

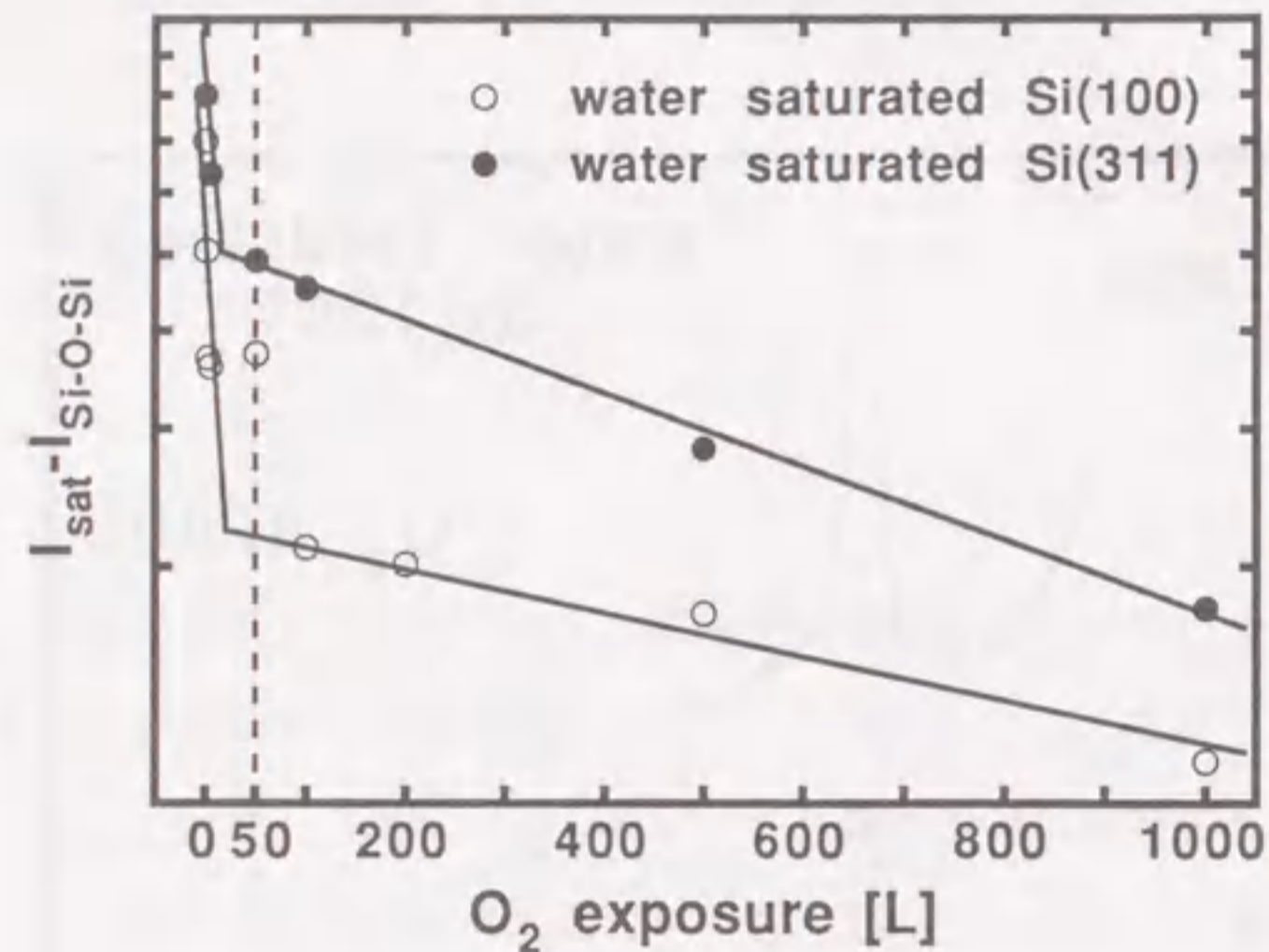


図 6.8: Si-O-Si 損失ピーク強度の酸素分子露出量依存性

ク強度の減少が見られるが、同時にその半値幅が増加しており、積分強度は変化しない。これは、吸着酸素が Si のバックボンドに入ることにより、Si-OH の振動エネルギーがわずかにシフトした結果、スペクトルが広がったためであろう。従って、Si-OH 結合の数は酸素の吸着に対して変化しないと考えられる。同様の実験を水終端 Si(311) 表面に対しても行い、Si(100) 及び Si(311) 面についての Si-O-Si B_1 モード (125 meV) の損失ピーク強度の酸素分子露出量に対する変化を調べた。その結果を図 6.8 に示す。このグラフは、酸素の吸着速度をラングミュア型の吸着式¹⁴⁾ (5.7) を仮定してプロットしたものである。Si(100) 面及び Si(311) 面のどちらにおいても、酸素の吸着は初期の 50 L でほとんど起こる。50 L 以上では、両面とも酸素の吸着は非常に遅くなるが、Si(311) 面の方が Si(100) 面に比較して、わずかに速い。

以上の実験事実をまとめると、次のようになる。

1. 水終端基板では Si(100) 及び Si(311) 面とも酸素の吸着は少なく、その吸着量

は、Si(100) 面において、水終端面を昇温酸化 (420°C) したときのおよそ 3% 程度である

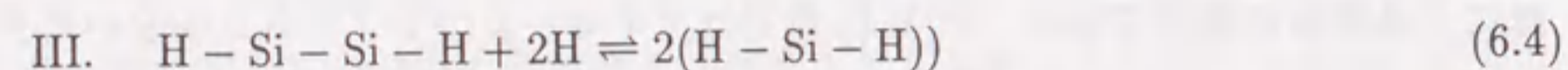
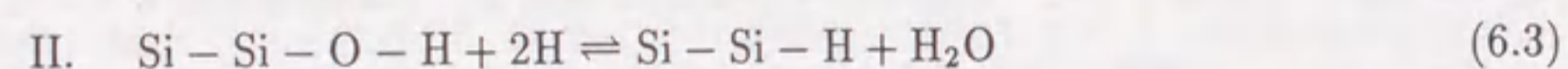
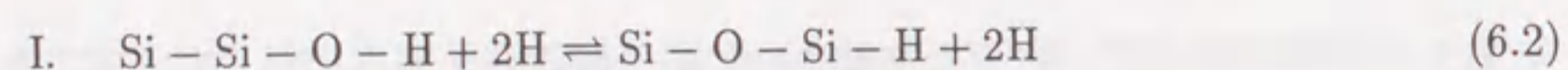
2. わずかに見られる酸素の吸着は、初期の 50 L の吸着速度が極めて速い
3. 50 L 以上の露出では、どちらの表面においても酸素の吸着速度が著しく遅くなるが、その吸着速度は Si(311) 面の方が若干速い
4. 酸素の吸着に対して、Si-OH 結合の数は変化しない

これらの結果に加えて、水素で終端された面は酸素分子露出に対して安定であること (5.3 節) を考慮すると、水終端面での酸素の吸着は、水が解離吸着していないダングリングボンドで起こると考えられる。すなわち、Si(100) 面ではステップ及び欠陥による酸素の吸着であり、Si(311) 面ではダイマー及びアドアトムを除いたダングリングボンドが酸化に対して活性であると考えられる。それゆえに、どちらの面も酸素の吸着量が少ない。このことを言い換えれば、水で終端した Si 表面、すなわち Si-H のみならず Si-OH 結合も、酸化に対して安定な状態であることを意味する。

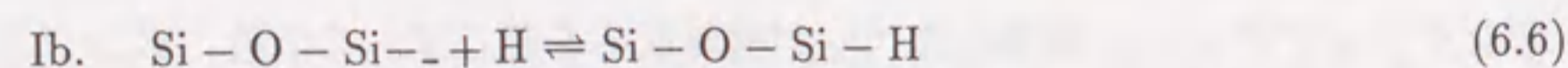
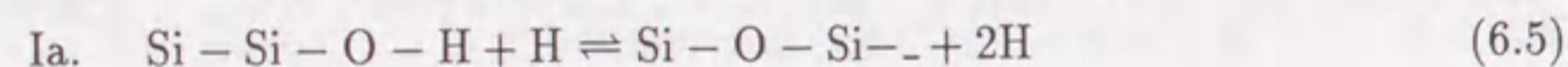
また、図 6.8 から、酸素の吸着速度について考察する。酸素露出 50 L 以下ではダングリングボンドに到達した O_2 が解離反応を起こす。その後、ダングリングボンドを持つ全ての Si バックボンドに酸素が入ると、酸化の進行は、ダングリングボンドで解離した酸素原子が基板表面を移動し、Si 原子の、空いているバックボンドに吸着すると考えられる。従って、水の解離吸着していない (すなわち、酸素に対して活性な) ダングリングボンドの数が多い Si(311) 面の方が酸素を解離しやすく、その結果、酸素の吸着速度も速くなると考えられる。

6.2.2 水素による酸素の取り込み

図 6.9 は、水終端 Si(100) 基板に原子状水素を露出したときの HREELS スペクトルの変化である。このスペクトルで注目すべき特徴は、原子状水素を露出したにも関わらず Si-O-Si 結合を表す 125 meV 損失ピークが明瞭に現れることである。この酸素の起源を調べるために、Si-O-Si B₁ モード、Si-OH stretching モード、Si-H stretching 及び wagging モードの損失ピーク強度について、原子状水素の露出量依存性を調べた。その結果を図 6.10 に示す。図 6.10 から、Si-OH の損失ピーク強度の減少と Si-O-Si のピーク強度の増加が良い対応を示すため、バックボンドに現れる酸素原子の起源は OH 基に含まれる酸素であると考えられる。この酸素の取り込みの過程を明らかにするため、以下のような化学反応式を考える。



ここで、反応式 (6.2) は



の二つの反応を一つにまとめた式であり、反応式 (6.3) は

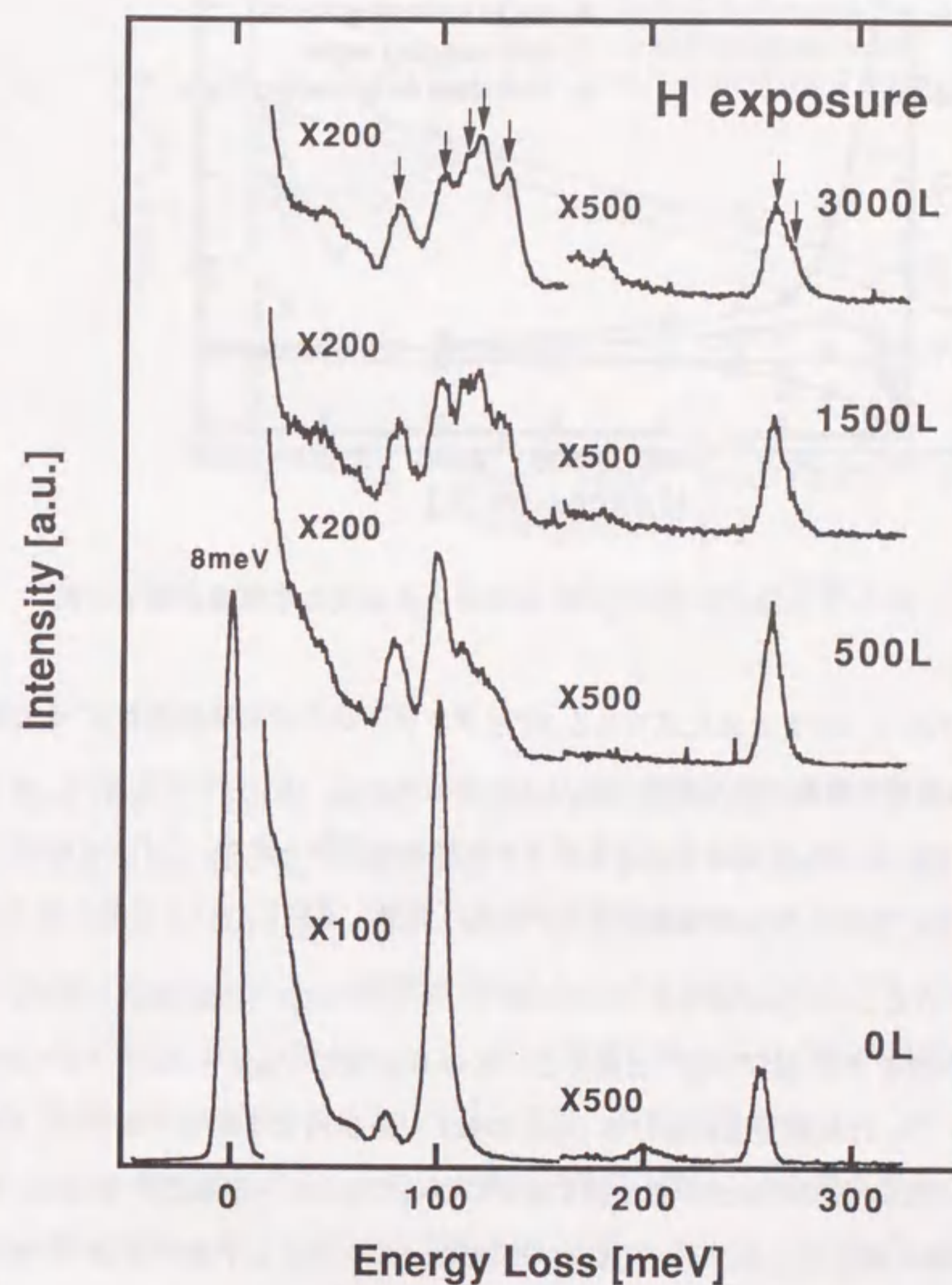
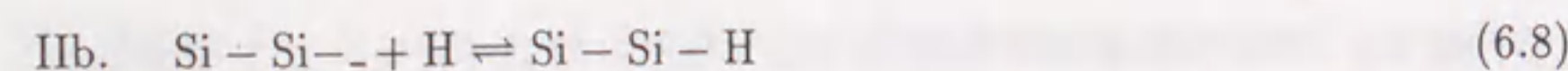
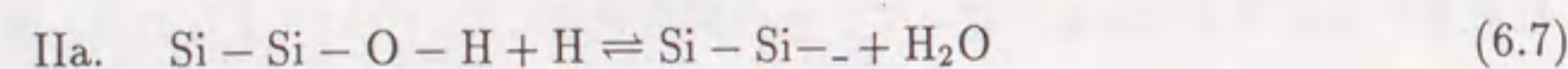


図 6.9: 水終端 Si(100) 基板に原子状水素を露出したときの HREELS スペクトルの変化

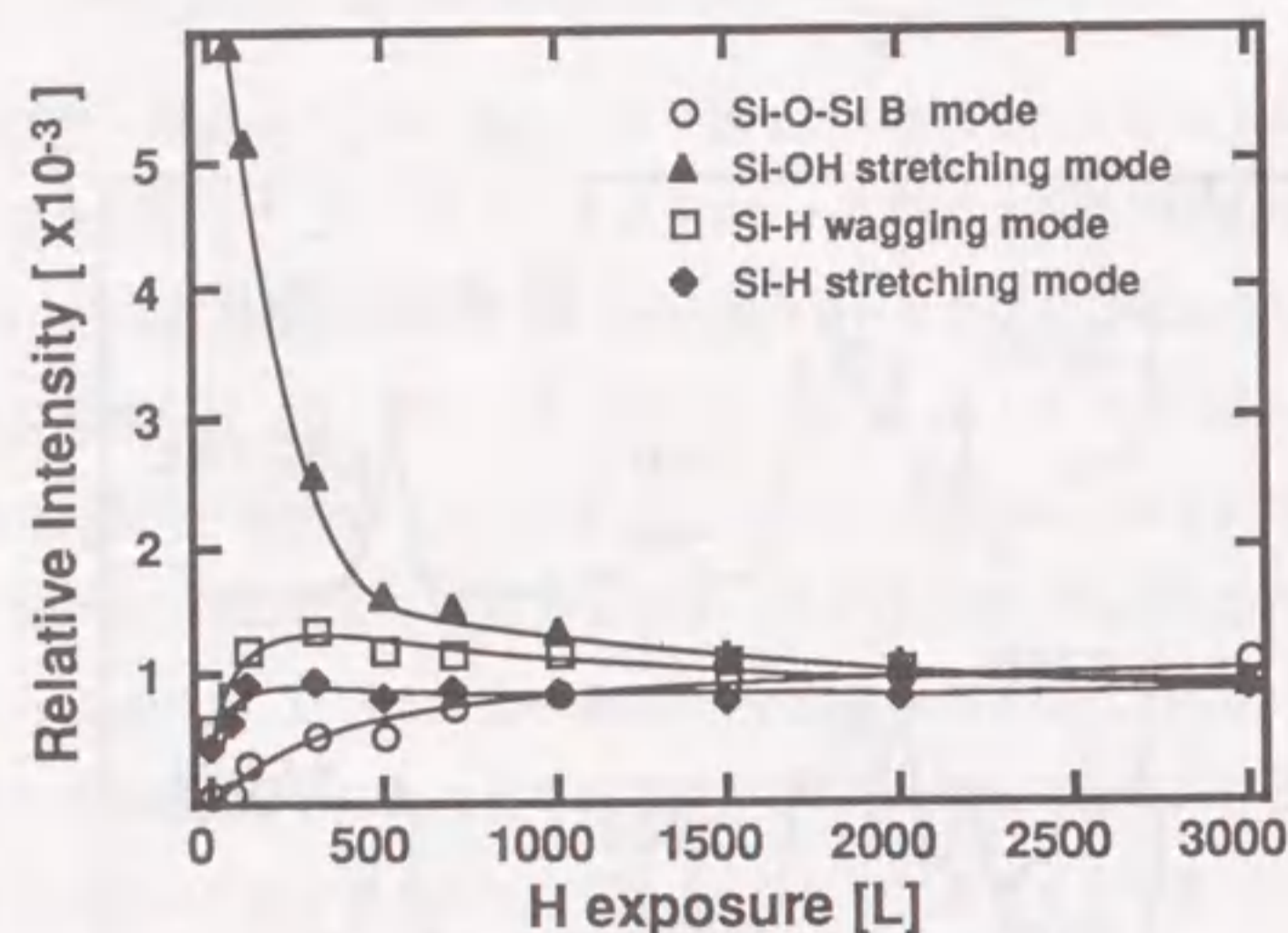


図 6.10: Si-O-Si, Si-OH 及び Si-H 損失ピーク強度の水素露出量依存性

の二つの反応を一つにまとめた式である ($_-$ はダングリングボンドを表す)。すなわち、(6.2) は水素の脱離に伴う酸素の取り込みを示す反応、(6.3) は OH 基が、水として脱離する反応、(6.4) は水素によるダイマー結合の切断を表す。これらの化学反応式を用いて、それぞれの結合及び分子の生成(消滅)速度について考察を行う。

(6.2) における Si-O-Si の数及び Si-H の数を N_O 及び N_H^I 、(6.3) 及び (6.4) における Si-H の数を N_H^{II} 及び N_H^{III} と置くと、Si-O-H の数は $N_{OH} = N_S - N_O - N_H^I$ と表される (N_S は初期表面における N_{OH} の数)。図 6.10 において、Si-O-Si 及び Si-H のグラフは、原子状水素の露出量が増すにつれて損失ピーク強度が増加し、最終的に平衡値に達することから、これらの吸着は、ラングミュア型の吸着¹⁴⁾ であると考えられる。従って、 N_O 、 N_H^I 、 N_H^{II} 及び N_H^{III} がラングミュア吸着式に従うと仮定して、図 6.10 を図 6.11 のようにプロットし直す。この図では、縦軸を平衡値からの差の対数でプロットしているため、グラフの傾きが生成速度(ただし、Si-OH

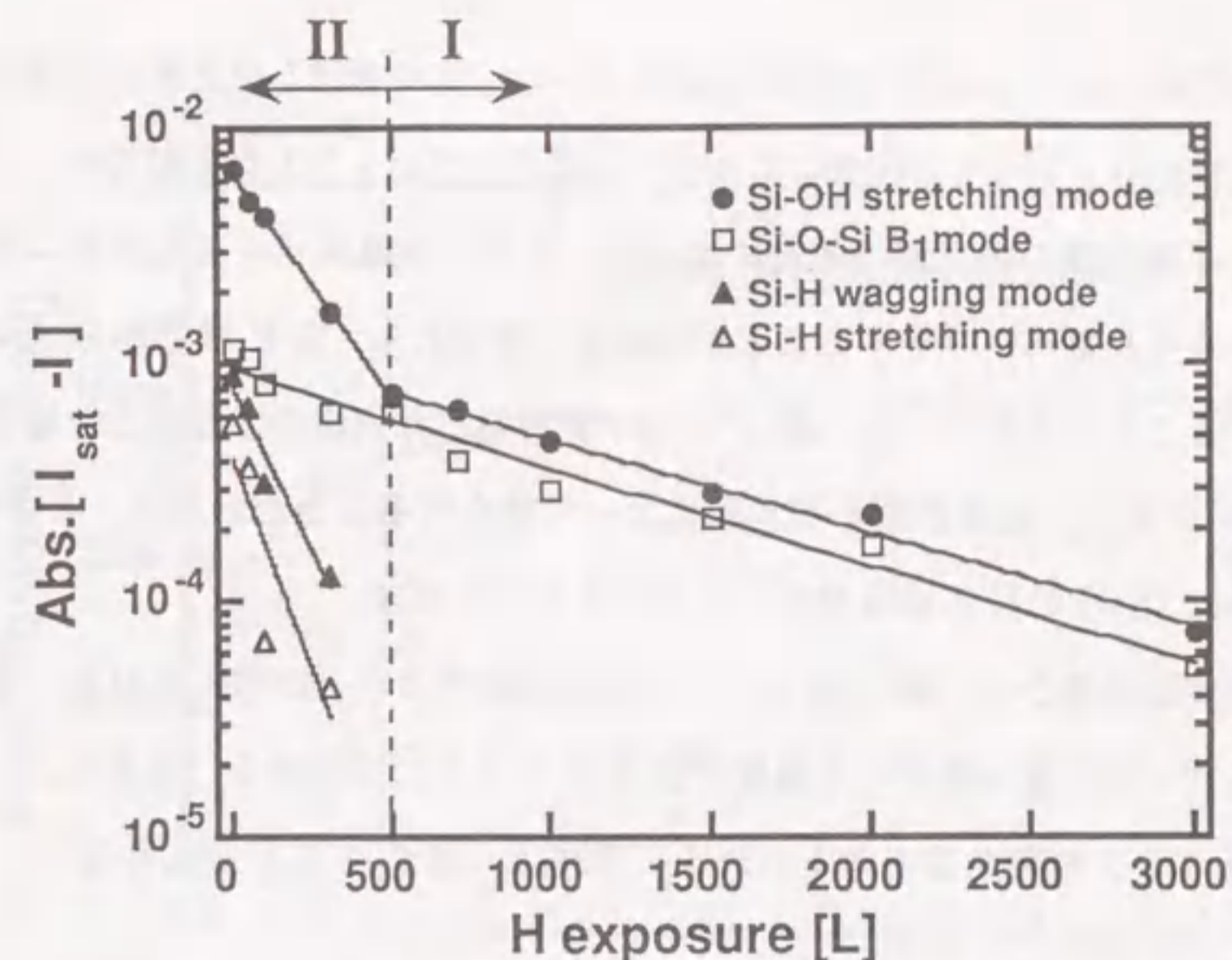


図 6.11: ラングミュア吸着式を仮定したときの対数プロット

については消滅速度)を表すことになる。

図 6.11 から、Si-OH 損失ピークの減少する速度が水素 ~ 500 L を境にして急激に変化するのに対して、Si-O-Si 損失ピークの増加する速度は常に一定である。先程述べたように、500 L 以上では、Si-OH の減少速度と Si-O-Si の生成速度が一致しており、バックボンドへの酸素の取り込みは (6.2) の反応のみで生ずることを示している。また、500 L 以下では、Si-OH の消滅速度と Si-H の生成速度がほぼ一致する。Si-H が形成される反応としては、(6.2)、(6.3) 及び (6.4) の三つの過程が考えられる。6.1 節の結果から、水の吸着速度が非常に速いことを考慮すると、Si-H の三つの形成過程の中で (6.3) 反応が最も速く平衡に達する(すなわち、時定数が小さい)と考えられる。すなわち、500 L 以下のような水素の少ない範囲ではこの反応が支配的であると考えられる。従って、Si-OH 結合が減少するもう一つの反応過程は、(6.3) のように、OH 基が水の形で脱離する反応であることがわかる。

一方、図 6.12 は、水終端 Si(100) 表面に原子状水素を露出したときの Si-H stretching 及び bending モードの損失エネルギーの変化をプロットしたものである。この図から、原子状水素の露出量の増加に伴って、どちらの損失ピークも損失エネルギーが高エネルギー側へシフトすることがわかる。すなわち、Si-H 状態から Si-2H 状態に変化することを表している。従って、5.1 節で述べた水素の室温吸着の場合と同様に、Si-Si ダイマー結合が原子状水素によって切られることがわかる。この結果は、先程述べた (6.4) の反応過程が起こっていることを表す。

以上の実験結果から、図 6.13 のような反応過程のモデルが考えられる。まず、Si-OH 損失ピーク強度の減少する速度が図 6.10 のように変化することから、OH 基の消滅過程には 2 種類あると考えられる。それは、図 6.13 に示すような



という二つの反応過程である。水素露出量の少ないときは、図 6.13 (a) のように (6.10) の反応過程が支配的である。それに対して、水素露出量が増えると図 6.13 (b) のように (6.9) の反応過程が支配的になる。また、図 6.10 から、Si-O-Si 損失ピーク強度の生成速度が水素露出量によらず一定であり、その速度が高露出時の Si-OH 損失ピーク強度の消滅速度と一致することから、Si バックボンドへの酸素の取り込みは、(6.9) で表される反応によってのみ生ずる。

本節で述べた実験結果は、非常に興味深いものである。Ibach ら³⁾ は、水終端 Si(100) 基板に 147°C の熱処理を施すと、OH 基の水素が脱離し、残った酸素が Si バックボンド位置に取り込まれることを HREELS を用いた実験により示した。それに対して本実験の結果は、基板温度を上げることなしに原子状水素を露出させるだけで酸素の取り込みが起こることを意味する。従って、半導体プロセスの低温化

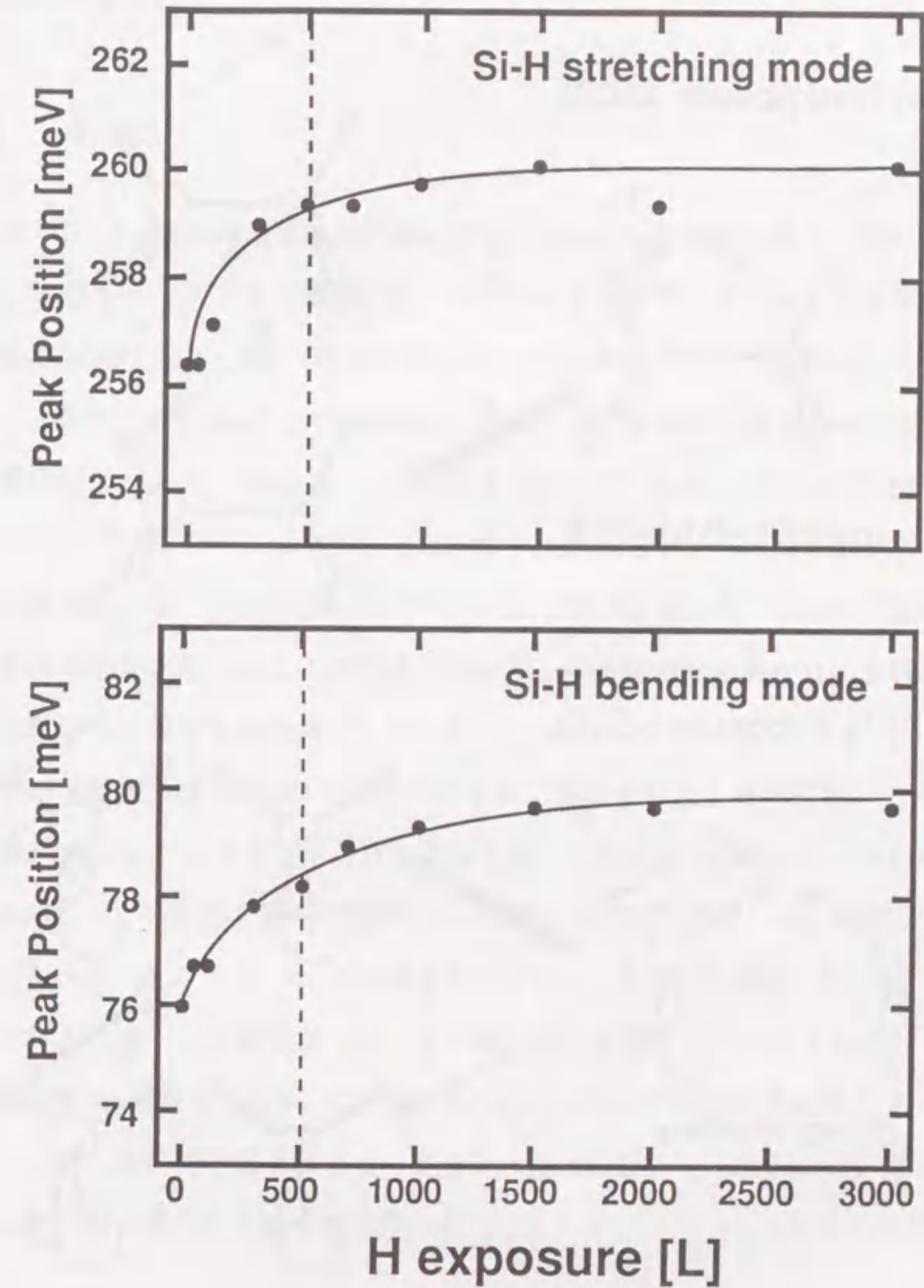


図 6.12: Si-H stretching 及び bending モードの水素露出による損失エネルギーの変化

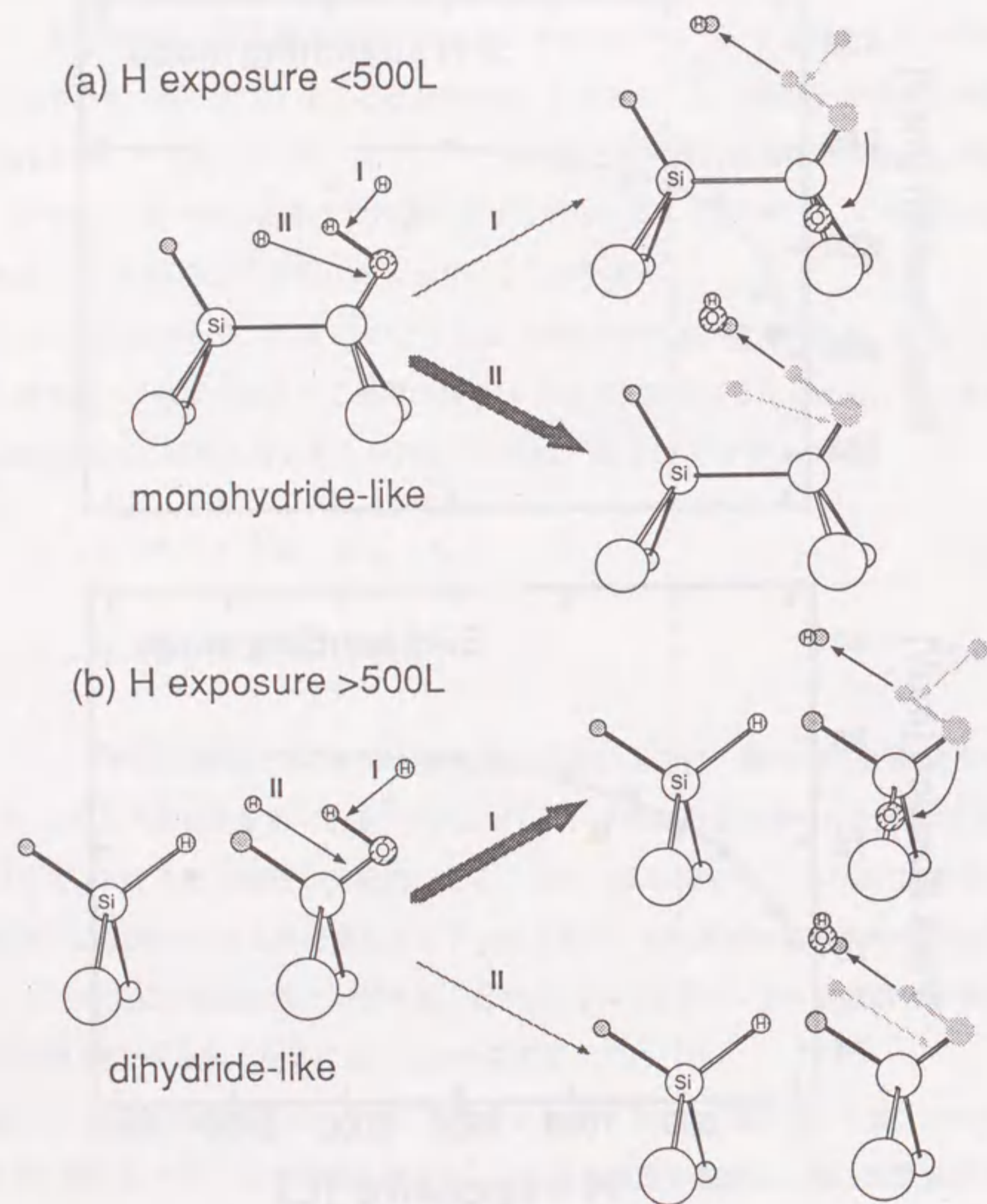


図 6.13: 水素による酸素の取り込みモデル: (a) <500 L (b) >500 L

を考える上で、水素を用いた表面反応がその低温化に有効であり得る可能性を示していると考えられる。

6.3 まとめ

本章では、Si 表面の残留水の影響を調べるために、水飽和吸着 Si 表面への酸素・水素の吸着を行った。水の解離吸着したダングリングボンドでは、分子状酸素による酸素の吸着は起こらず、OH 基で終端されている場合にも、酸化に対して安定であることが明らかになった。水飽和吸着 Si(311) 面への酸素の吸着との比較から、水の解離吸着サイトが、再結合により応力を受けた Si 原子（ダイマー及びアダトム）のダングリングボンドであること及びそれ以外のダングリングボンドでは、酸素の吸着が起こることがわかった。すなわち、Si(100) 面では、ステップ及び欠陥により酸素の吸着が起こることになる。従って、水素終端面と異なり、水飽和吸着面は、自然酸化に対する保護面としては適していない。

また、水飽和吸着 Si(100) 面を原子状水素に露出すると、室温においても OH 基の酸素が、Si-Si バックボンドに取り込まれることが明らかになった。Si-OH 結合の消滅速度から、OH 基と原子状水素の反応には、 H_2O の脱離と H_2 の脱離の二通りが考えられる。このうち、 H_2 で脱離する反応では、その反応過程において Si-O- が形成されるため、この酸素原子がバックボンドに移動すると考えられる。Ibach ら³⁾ は、水吸着 Si 基板を $147^\circ C$ に加熱することにより、同様の酸素の取り込みを見出しているが、本研究の結果により、原子状水素との反応で、室温においても酸素の取り込みが起こることが明らかになった。

6.4 参考文献

1. D. Gräf, M. Grundner and R. Schulz, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 808 (1989).
2. A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices." John Wiley & Sons, (1967).
3. H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, *Solid State Commun.* **42**, 457 (1982).
4. E. M. Oellig, R. Butz, H. Wagner and H. Ibach, *Solid State Commun.* **51**, 7 (1984).
5. J. E. Black, P. Bopp and M. Wolfsberg, *Surf. Sci.* **134**, 257 (1983).
6. Y. J. Chabal, *Phys. Rev.* **B29**, 3677 (1984).
7. Y. J. Chabal, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1448 (1985).
8. R. McGrath, I. T. McGovern, D. R. Warburton, G. Thornton and D. Norman, *Surf. Sci.* **178**, 101 (1986).
9. S. Ciraci and H. Wagner, *Phys. Rev.* **B27**, 5180 (1983).
10. J. A. Schaefer, J. Anderson and G. J. Lapeyre, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1443 (1985).
11. K. Fujiwara, *Surf. Sci.* **108**, 124 (1981).
12. E. Schröder-Bergen and W. Ranke, *Surf. Sci.* **236**, 103 (1990).
13. W. Ranke, *Phys. Rev.* **B41**, 5243 (1990).
14. 慶伊富長, 吸着, 共立出版, (1965).

第7章

振動モードの解析

前章までの実験で、Si 基板上の吸着原子、基板表面固有の原子振動を検出したが、ここではそれらの振動モードの理論計算について述べる。固体表面における吸着子の振動については、Ibach ら^{1,2)}の理論計算方法を用いる。しかし、この計算では動径方向の力定数のみ考慮しているため、伸縮振動モードしか得られない。それゆえに、本研究では五つの原子からなる簡単なモデルに、変角力定数を含めた計算を行い、Si-2H 及び CH_x 振動モード計算に応用する。そして、これらの計算結果について考察を行い、実験的に得られた損失ピークと対応づける。

7.1 吸着粒子の振動モード

7.1.1 調和近似

最初に、基板の存在を考えずに自由空間で N 個の原子からなる系を考える。電子、原子核の位置及び運動量を次のように表す。

電子の位置 $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$

核の位置 $\{\vec{R}_i, \vec{P}_i\}$

原子核は電子の数千倍～数十万倍もの質量を持っている。従って、電子の振動は原子核の振動に比べて激しく、原子核がわずかに動く間に電子は大きく変動している。このため、静止している原子核がつくる場の中での電子の振動を取り扱い、その電子がつくる平均の場で原子核の運動を記述する断熱近似を用いる。そのとき、系の波動関数は、核の位置による関数と、核と結合した電子の関数に分けて考えることができ、

$$\text{分子の波動関数} = \chi(\{\vec{R}_i\}) \cdot \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\})$$

のように書くことができる

核の振動の固有関数 $\chi(\{\vec{R}_i\})$ に対する Schrödinger 方程式は

$$\left(\sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + V(\{\vec{R}_i\}) \right) \chi(\{\vec{R}_i\}) = E \chi(\{\vec{R}_i\}) \quad (7.1)$$

となる。ここで、 P_i は i 番目の核の運動量演算子、 M_i はその質量、 E は固有関数 $\chi(\{\vec{R}_i\})$ に対するエネルギーである。

ここで、核の微小振動を考える。核の位置は、核の平衡位置をポテンシャルエネルギーが最小になる核の位置の組 $\{\vec{R}_i^0\}$ で表し、核 i の微小変位を \vec{u}_i とすると、

$$\vec{R}_i = \vec{R}_i^0 + \vec{u}_i$$

となる。平衡位置では、 $(\partial V / \partial R_{i\alpha})_0$ は零となるから、

$$V(\{\vec{R}_i\}) = V(\{\vec{R}_i^0\}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} \right)_0 u_{i\alpha} u_{j\beta} + \dots \quad (7.2)$$

$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} \right)_0$ は力の定数に対応

のように核のポテンシャルを表すことができる。ここで、 α, β は角度を表し、 x, y, z である。これは、核の変位について 2 次まで展開したもので、調和振動子に対するポテンシャルを多粒子系へ拡張した調和近似である。また、高次項まで付け加えることで、固体の熱膨張等の非調和効果を考慮することができる。

次にポテンシャル関数 $V(\{\vec{R}_i\})$ を、核-核の距離のみに依存した核間の相互作用の重ね合わせとして構成する。核 i, j 間のポテンシャル $\varphi_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$ の和で V を記述すると、

$$V(\{\vec{R}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (7.3)$$

と表せる。ここで、平衡状態での核 i, j 間の距離 $d(ij)$ 、単位ベクトル $\vec{n}(ij)$ を次のように定義する。

$$d(ij) = |\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0|$$

$$\vec{n}(ij) = \frac{\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0}{d(ij)}$$

これにより、平衡位置での核の配置はたったひとつに定まる。その条件は、全ての核 i 、全ての方向 $\alpha = x, y, z$ に対して、

$$\sum_j \vec{n}_\alpha(ij) \varphi'_{ij}(d(ij)) = 0 \quad (7.4)$$

を満たすことである。(7.4)式が満たされる時、各々の核に働く力が打ち消すように配置されており、このとき、この系は平衡位置にあるという。

(7.2)式の振動変位の2次の項を核-核間の距離の変化で書くと、

$$V_2(\{\vec{u}\}) = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} 'K_{\alpha\beta}(ij) (u_{i\alpha} - u_{j\alpha})(u_{i\beta} - u_{j\beta}) \quad (7.5)$$

のように書ける。ここで、 $K_{\alpha\beta}(ij)$ は、核 i が α 方向に、核 j が β 方向に変位したときに核 ij 間に働く力に対応する力定数であり、 \sum' は自分自身を除いた和を表す。

7.1.2 振動 Hamiltonian

次に、基板表面上に分子が吸着したときの系の Hamiltonian を考える。吸着分子の核の変位を $\vec{u}_i, \vec{u}_j, \dots$ で表し、基板原子の変位を $\vec{u}_m, \vec{u}_n, \dots$ で表す。系の Hamiltonian は、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_S + V \quad (7.6)$$

$\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_S$ はそれぞれ、吸着分子、基板原子の振動 Hamiltonian、 V は吸着分子と基板原子の相互作用項を表し、それぞれ以下のように表すことができる。

吸着分子の振動 Hamiltonian

$$\mathcal{H}_M = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} K_{\alpha\beta}(ij) (u_{i\alpha} - u_{j\alpha})(u_{i\beta} - u_{j\beta}) \quad (7.7)$$

基板原子の振動 Hamiltonian

$$\mathcal{H}_S = \sum_n \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{nm} K_{\alpha\beta}(nm) (u_{n\alpha} - u_{m\alpha})(u_{n\beta} - u_{m\beta}) \quad (7.8)$$

基板原子と吸着分子の相互作用項

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{in} K_{\alpha\beta}(in) (u_{i\alpha} - u_{n\alpha})(u_{i\beta} - u_{n\beta}) \quad (7.9)$$

(7.7)式の第1項は核 i の運動エネルギーを、第2項は核 i, j 間のポテンシャルエネルギーを表し、(7.8)式も同様の意味である。(7.9)式は吸着分子 i と基板原子 n の間に働くポテンシャルエネルギーである。

固体表面に分子が吸着すると、基板原子によって吸着分子に及ぼす力が影響するため、平衡状態では、自由空間で考えた(7.4)式から次のように修正しなければならない。

$$\sum_j \vec{n}_\alpha(ij) \varphi'_{ij}(d(ij)) + \sum_n \vec{n}_\alpha(in) \varphi'_{in}(d(in)) = 0 \quad (7.10)$$

これがみたされる時、吸着分子の核 i は他の吸着分子や基板原子から受ける正味の力が零になる位置を取る。一方、基板原子 n については、

$$\sum_i \vec{n}_\alpha(in) \varphi'_{in}(d(in)) + \sum_m \vec{n}_\alpha(nm) \varphi'_{nm}(d(nm)) = 0 \quad (7.11)$$

が成立する。(7.10)式と(7.4)式が異なるということは、気体中の分子と固体表面に吸着した分子とは、同じ核の配置を取ることができないことを意味している。すなわち、吸着分子と基板との相互作用のために、分子の核-核間の結合長や結合角は変化せざるを得ない。また、(7.11)式は、表面に粒子が吸着した場合には、基板原子も清浄な状態から原子位置が変化していることを示している。これらのことから、吸着が生じた場合には、核-核間の結合状態が変化することにより、力定数などの物理定数も吸着が起こっていない場合から変わると考えられる。しかし、それらの正確な値はわからないため、後に示す計算では、力定数は結合距離から経験式により求めた値を用いた。

7.1.3 dynamical matrix

次に, dynamical matrix を計算する. ここで, (7.6) 式の Hamiltonian は次のような Mass weighted coordinates を導入すると簡略化して書ける.

$$v_{i\alpha} = u_{i\alpha} \sqrt{M_i}$$

$$\Pi_{i\alpha} = P_{i\alpha} / \sqrt{M_i}$$

これを使うと, Hamiltonian は

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \Pi_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} D_{\alpha\beta}(ij) v_{i\alpha} v_{j\beta} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \Pi_{n\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{nm} D_{\alpha\beta}(nm) v_{n\alpha} v_{m\beta} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{in} D_{\alpha\beta}(in) v_{i\alpha} v_{n\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{in} D_{\alpha\beta}(ni) v_{n\alpha} v_{i\beta} \end{aligned} \quad (7.12)$$

と表すことができる. ここで, dynamical matrix は次のように各力定数の成分の和を質量で割った形になる.

$$D_{\alpha\beta}(ij) = \delta_{ij} \frac{\sum_k K_{\alpha\beta}(ik) + \sum_n K_{\alpha\beta}(in)}{M_i} - (1 - \delta_{ij}) \frac{K_{\alpha\beta}(ij)}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (7.13)$$

$$D_{\alpha\beta}(nm) = \delta_{nm} \frac{\sum_l K_{\alpha\beta}(nl) + \sum_i K_{\alpha\beta}(ni)}{M_n} - (1 - \delta_{nm}) \frac{K_{\alpha\beta}(nm)}{\sqrt{M_n M_m}} \quad (7.14)$$

$$D_{\alpha\beta}(in) = D_{\alpha\beta}(ni) = -\frac{K_{\alpha\beta}(in)}{\sqrt{M_i M_n}} \quad (7.15)$$

(7.12) 式におけるポテンシャルエネルギーの項は, エルミート的な 2 次形式であるから, これらのポテンシャルエネルギーや運動エネルギーはユニタリー変換で対角化することができる. もし, 基板に N_s 個の原子があるとする, $3(N + N_s)$ 個の実数の固有値 ω_s^2 と実数の固有ベクトル $\{\vec{e}^{(s)}\}$ を選ぶことができる. ここで, s はそれぞれの基準モードで, $s = 1, 2, 3, \dots, 3(N + N_s)$ である. これらから, 次式が構成される.

7.1. 吸着粒子の振動モード

$$\sum_{\beta j} D_{\alpha\beta}(ij) e_{j\beta}^{(s)} + \sum_{\beta n} D_{\alpha\beta}(in) e_{n\beta}^{(s)} = \omega_s^2 e_{i\alpha}^{(s)} \quad (7.16)$$

$$\sum_{\beta m} D_{\alpha\beta}(nm) e_{m\beta}^{(s)} + \sum_{\beta i} D_{\alpha\beta}(ni) e_{j\beta}^{(s)} = \omega_s^2 e_{n\alpha}^{(s)} \quad (7.17)$$

これらの固有ベクトルは規格直交関係, 完備性に従う.

$$\sum_{i\alpha} e_{i\alpha}^{(s)} e_{j\alpha}^{(s')} + \sum_{n\alpha} e_{n\alpha}^{(s)} e_{n\alpha}^{(s')} = \delta_{ss'}$$

$$\sum_s e_{i\alpha}^{(s)} e_{j\beta}^{(s)} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

$$\sum_s e_{i\alpha}^{(s)} e_{n\beta}^{(s)} = 0$$

$$\sum_s e_{n\alpha}^{(s)} e_{m\beta}^{(s)} = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$$

ここで, 核の変位 $v_{i\alpha}$ を固有振幅 Q_s の線形結合として書くと,

$$v_{i\alpha} = \sum_s e_{i\alpha}^{(s)} Q_s \quad (7.18)$$

と書ける. ここで, $i = 1, 2, 3, \dots, 3(N + N_s)$ である. カノニカル共役な運動量に対しても同じような関係が成り立つ.

$$\Pi_{i\alpha} = \sum_s e_{i\alpha}^{(s)} \Pi_s \quad (7.19)$$

(7.18) 式, (7.19) 式を (7.12) 式に代入すると, Hamiltonian は次のような対角化された式になる.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_s (\Pi_s^2 + \omega_s^2 Q_s^2) \quad (7.20)$$

この Q_s が振動の基準座標に相当する.

7.1.4 吸着子の振動モード

(7.7), (7.8) 及び (7.9) 式のポテンシャルエネルギーの項は, 核の変位についてそれぞれ 2 次の項であるから, この Hamiltonian は対角化することが可能である. 2 原子分子などの軽い気体中の分子の場合には, この対角化は比較的容易である. しかし, 分子が N_s 個の原子を持つ基板に吸着したとすると, いま考えている dynamical matrix は $3(N + N_s) \times 3(N + N_s)$ の大きさになる. もし, 全ての基板原子と吸着子の相互作用を考えるとすると, この行列式は大き過ぎて解くことは難しい. ここでは, 吸着した原子とその第一近接の基板原子だけを考慮して dynamical matrix を解くことにする.

ここで, 吸着子-基板間の振動モードを $\{\omega_V\}$, $\{\omega_p\}$ の 2 つに区別する. それぞれの区分を以下に示す.

$\{\omega_V\}$ のグループ

全て, $\{\omega_M\}$ (基板内の最大フォノン振動数) より高周波数の場合である. この典型は吸着子の内部振動モードである. ただし, この吸着子は基板原子との結合のため, 振動数は自由空間の場合 ($\{v_n\} = 0$ の極限) からシフトしている.

$\{\omega_p\}$ のグループ

$\{\omega_M\}$ と同じくらいかそれ以下の場合である. この組には, 吸着子の存在のために摂動を受けた基板のフォノンモードも含まれている.

振動モードの固有値問題は, (7.16) 式, (7.17) 式を解くことで得られる. この問題を以下のように解いていく.

まず, 簡単化のため, (7.16) 式, (7.17) 式を次のように書く.

$$D_{ij}|i\rangle + D_{in}|n\rangle = \omega^2|i\rangle \quad (7.21)$$

7.1. 吸着粒子の振動モード

$$D_{ni}|i\rangle + D_{nm}|n\rangle = \omega^2|n\rangle \quad (7.22)$$

また, (7.22) 式を次のように変形する.

$$\begin{aligned} D_{ni}|i\rangle &= \omega^2|n\rangle - D_{nm}|n\rangle \\ &= (\omega^2 - D_{nm})|n\rangle \end{aligned}$$

ここで, $L = (\omega^2 - D_{nm})$ とおくと, この式は,

$$L|n\rangle = D_{ni}|i\rangle$$

と書くことができる. L の逆演算子 U を考え ($U = L^{-1}$), 左から U を作用させると,

$$|n\rangle = UD_{ni}|i\rangle$$

となる. これを, (7.21) 式に代入することにより,

$$\begin{aligned} D_{ij}|i\rangle + D_{in}UD_{ni}|i\rangle &= \omega^2|i\rangle \\ (D_{ij} + D_{in}UD_{ni})|i\rangle &= \omega^2|i\rangle \end{aligned}$$

が得られる. ここで,

$$D_{ij} + D_{in}UD_{ni} = \tilde{D}_{ij}$$

と書くと,

$$\tilde{D}_{ij}|i\rangle = \omega^2|i\rangle$$

となる. この \tilde{D}_{ij} を修正 dynamical matrix という. 以上により, 吸着子の dynamical matrix に, 基板の効果をとり込むことができた.

さらに, U は,

$$\begin{aligned} U = L^{-1} &= (\omega^2 - D_{nm})^{-1} \\ &= I(\omega^2 - D_{nm})^{-1}I \\ &= \sum_p \sum_q |q\rangle \langle q| (\omega^2 - D_{nm})^{-1} |p\rangle \langle p| \end{aligned}$$

と書く (I は単位行列) ことができる. ここで, (7.22) 式において, 吸着原子を固定し, 基板原子の振動のみを考慮すると,

$$D_{nm}|n\rangle = \omega_p^2|n\rangle$$

と書き換えられる. 上式を変形すると,

$$\langle q|(\omega^2 - D_{nm})^{-1}|p\rangle = \frac{1}{\omega^2 - \omega_p^2} \delta_{qp}$$

であるから,

$$\begin{aligned} U &= \sum_p |p\rangle \frac{1}{\omega^2 - \omega_p^2} \langle p| \\ &= \sum_p \frac{|p\rangle \langle p|}{\omega^2 - \omega_p^2} \end{aligned} \quad (7.23)$$

となる. ω_p は基板原子だけで得られる固有ベクトルである. 先程述べたように, ここでは表面に局在するモード, すなわち吸着子の振動数が基板内の最大振動数より充分大きい場合 ($\omega_v \gg \omega_M$) を考えてれば良いので, $\omega_p \simeq 0$ とする. このとき, U は,

$$U = \frac{1}{\omega^2}$$

となる. 従って, dynamical matrix \tilde{D}_{ij} は

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{ij} &= D_{ij} + D_{in}UD_{ni} \\ &= D_{ij} + \frac{1}{\omega^2} D_{in}D_{ni} \end{aligned} \quad (7.24)$$

となり, これを簡略化しないで書くと,

$$\tilde{D}_{\alpha\beta}(ij) = D_{\alpha\beta}(ij) + \frac{1}{\omega^2} \sum_{n\gamma} D_{\alpha\gamma}(in)D_{\gamma\beta}(nj) \quad (7.25)$$

となる. すなわち, 上式の第1項目が, 基板原子の質量を無限大としたときの吸着子の dynamical matrix を与える. 第2項目は, 基板原子が, 表面吸着子の振動によって引っ張られることによる, 吸着子の有効 dynamical matrix の第1補正項を表す. この補正項は, 物理的観点からみると, 吸着子の核 i と核 j 間の基板を介しての間接相互作用を表している. この行列を対角化する事によって, 吸着子の固有振動数を求めることができる.

7.1.5 自由度と基準振動

ここで, 自由空間中に存在している粒子と, 固体表面に吸着した粒子での振動の違いについて説明する.

自由空間で N 個の原子からなる分子を考えるこのとき, 分子の自由度は $3N$ である. 分子の基準振動モードを考える. この $3N$ の自由度から剛体の自由度の6が差し引かれ, $3N - 6$ となる. 剛体の自由度とは, その形を変えないような変位を表すもので, N 個の原子全てが相対的な距離を一定にして変位する x, y, z 軸方向の“並進”と, x, y, z 軸回りの“回転”である. ポテンシャルエネルギーはこのような分子全体の剛体的変位に対して不変であるから, この変位に対して復元力は働かない. すなわち, この分だけ基準振動は減少する. ただし, 直線上の分子に対しては, 回転の自由度がその分子軸に対する回転だけ除かれ, 2であるから, 振動の自由度は $3N - 5$ となる. これが固体表面に吸着した場合には条件が変わってくる. まず, 基板原子は固定していると考え, 吸着分子のみが運動するとする. すなわち, 基板原子の質量が十分に大きく, 軽い原子がそこに吸着した場合のモデルである. この場合, (7.12) 式の Hamiltonian において, 基板原子の変位, 及び運動量は零であるため, 振動 Hamiltonian は分子の自由度 $3N$ だけで書かれる. すなわち, 剛体変位や剛体

回転に対して、分子の振動 Hamiltonian はもはや不変ではなくなるため、このような変位や回転に対しても復元力が働く。従って、 $3N$ の自由度は全て有限の振動数を持った振動モードとなる。これらは “hindered translations”, “hindered rotations” と呼ばれている。また、基板原子と吸着子との相互作用があるために ((7.10) 式の第2項参照), 吸着子の Hamiltonian は気相での Hamiltonian とは異なったものとなる。いま、基板原子は固定されていると考えているが、吸着した原子が振動しているため、吸着子と基板原子間の結合は伸縮 (stretching) したり、角度が変化したり (bending) している ((7.13) 式右辺の $K_{\alpha\beta}(in)$ に対応)。すなわち、吸着子に加わる復元力が大きくなるため、振動数は吸着によって、気相での振動数より高振動数側に変化していると考えられる。

7.1.6 Si - O - Si 振動モード

前節の計算方法により、Si - O - Si bridge サイトに関する計算を行った。角度 α を図 7.1 のように取る。 α 及び Si - O 結合距離 r_e は、Incoccia ら³⁾ の報告した表面広域 X 線吸収微細構造 (SEXAFS : surface extended x-ray absorption fine structure) による実験値を用い、それぞれ 62° 及び 1.65\AA とする。また Si - O 結合の力の定数については、経験式である Badger の規則^{1,2)}

$$f = 1.86(r_e - d)^{-3} \quad (7.26)$$

から求める。ここで f は力の定数 (N/m) であり、 d は Si - O 結合に対して $d = 0.92$ となるパラメータである。前述の計算方法により、twofold bridge サイトに対する A_1 モード及び B_1 モードの固有値 (ω^2) は次のようになる。

$$A_1 \quad \omega^2 = \frac{f}{M_s} \left(1 + \frac{M_s}{M_a} \cos^2 \alpha \right) \quad (7.27)$$

$$B_1 \quad \omega^2 = \frac{f}{M_s} \left(1 + 2 \frac{M_s}{M_a} \sin^2 \alpha \right) \quad (7.28)$$

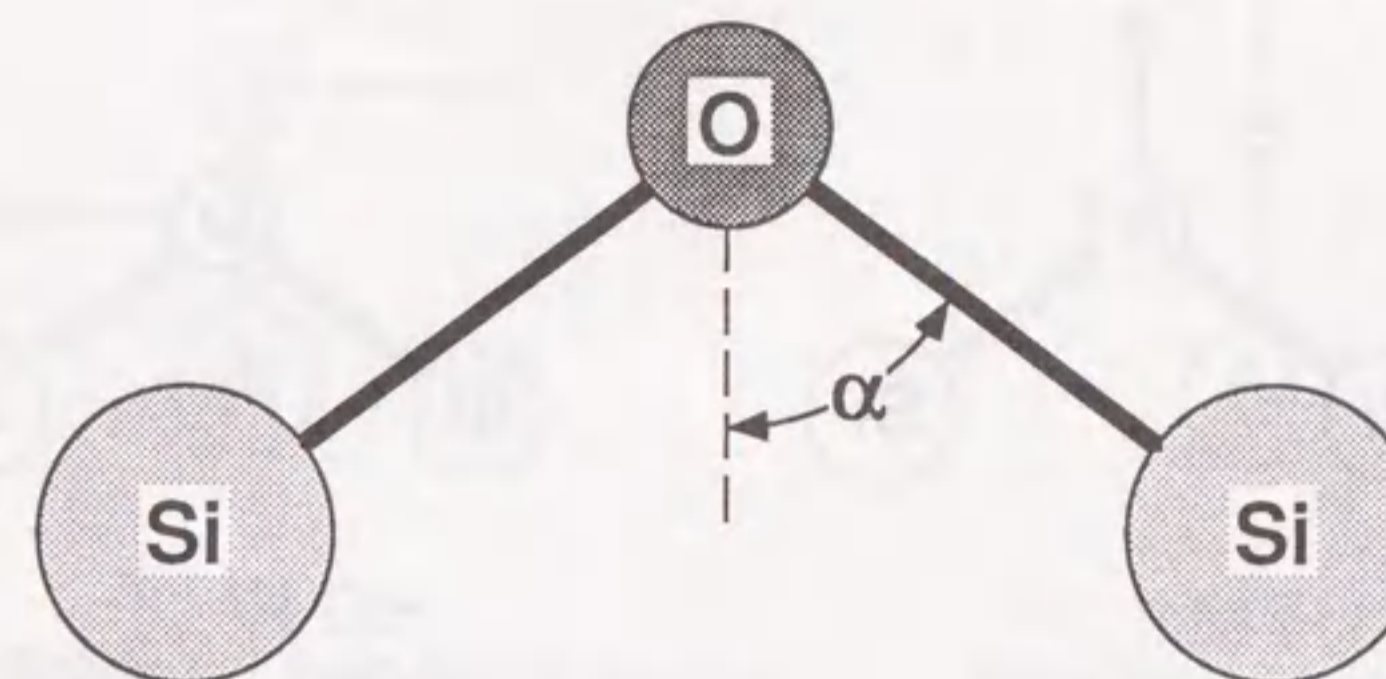


図 7.1: Si-O-Si モデル

ここで、 A_1 モードの振動とは、酸素原子の振動方向が bridge 結合に対して垂直方向、 B_1 モードは、bridge 結合に対して平行方向の振動を表す。 M_s 及び M_a はそれぞれ、基板原子 (Si)、吸着原子 (O) の質量であり、 $4.67 \times 10^{-26} \text{kg}$ 及び $2.66 \times 10^{-26} \text{kg}$ である。結局、振動エネルギーは図 7.2 に示すように、

$$A_1 \quad \hbar\omega = 88.7 \text{meV}$$

$$B_1 \quad \hbar\omega = 128.7 \text{meV}$$

となり、実験で得られた酸素吸着基板のスペクトルの損失ピークエネルギー 89meV 、 125meV と一致する値である。

また、Si 基板上の on-top サイトに O が吸着したモデルで考えると、結合に対して平行方向 (stretching モード) の固有値 (ω^2) は、

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_a} \right) \quad (7.29)$$

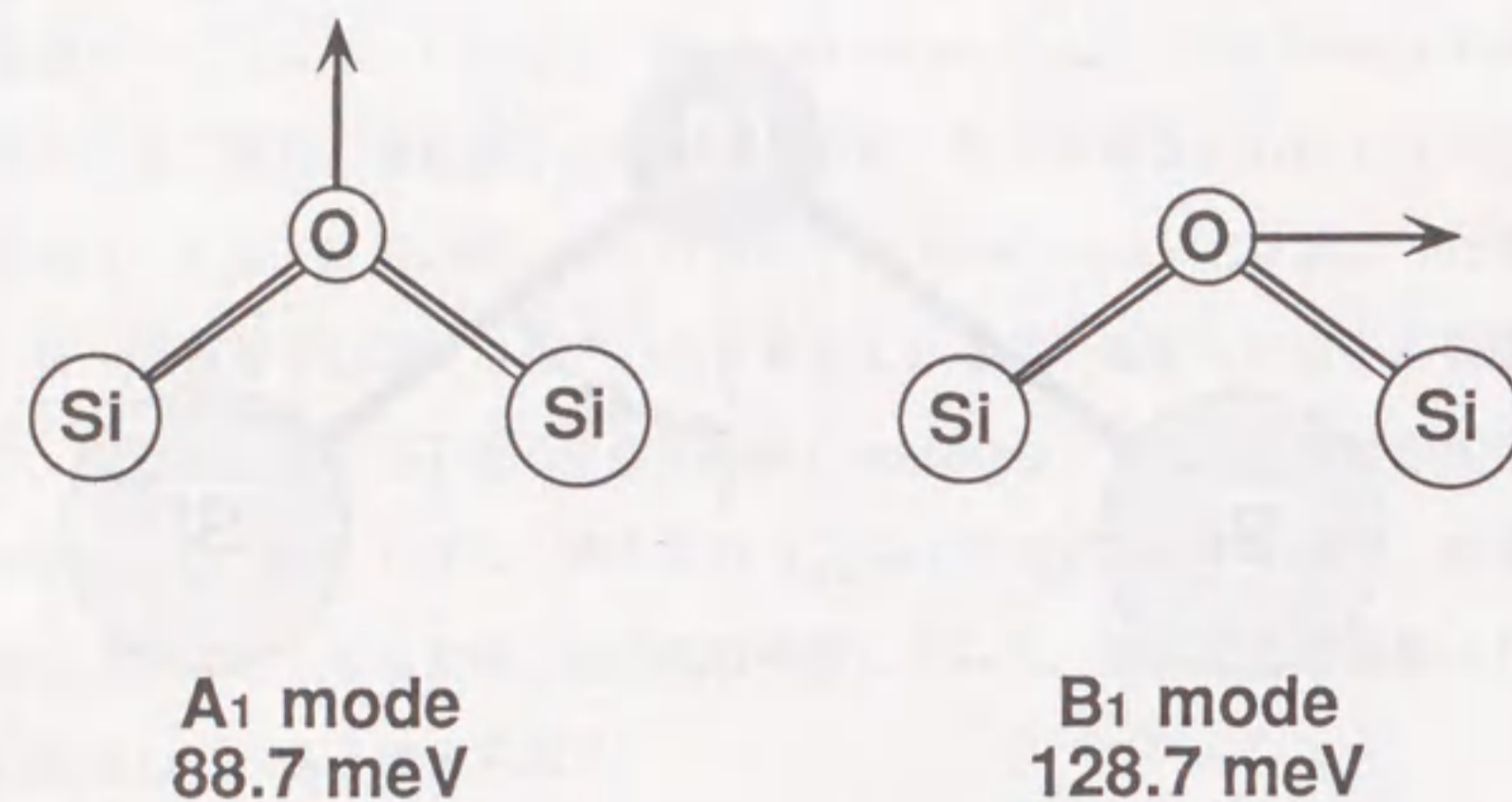


図 7.2: Si-O-Si 振動モード

$$\hbar\omega = 110.5 \text{ meV}$$

となり、酸素の吸着した Si 表面の HREELS スペクトルには現れない。従って、on-top サイトの吸着はないと考えられる。

7.1.7 Si - OH 及び Si - H 振動モード

同様の計算を、H 及び OH 基の吸着について行う。両者とも on-top サイトに吸着したモデルで考えると、(7.29) 式により

$$\text{Si-H} : \hbar\omega = 259.3 \text{ meV} \quad : (\text{stretching}) \quad (7.30)$$

$$\text{Si-OH} : \hbar\omega = 108.5 \text{ meV} \quad : (\text{stretching}) \quad (7.31)$$

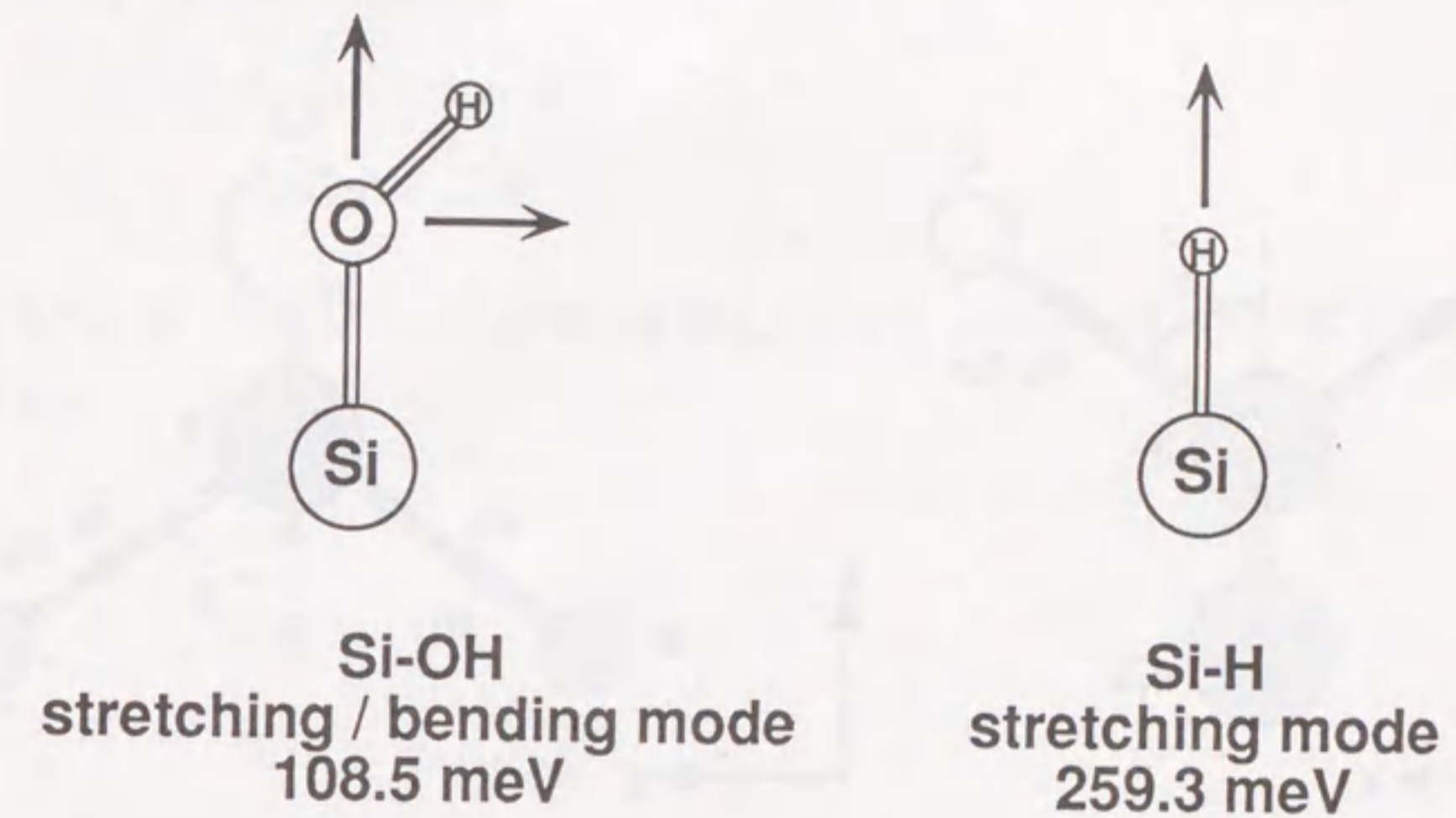


図 7.3: Si-H 及び Si-OH 振動モード

を得る。それぞれの振動モードを図 7.3 に、模式的に示す。ここで、力定数 (f) 及び質量 (M_a) として

$$\begin{aligned}
 f(\text{Si-H}) &= 250 \text{ N/m} \\
 M_a(\text{H}) &= 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}
 \end{aligned} \quad (7.32)$$

及び

$$\begin{aligned}
 f(\text{Si-OH}) &\cong f(\text{Si-O}) = 478 \text{ N/m} \\
 M_a(\text{OH}) &\cong M_a(\text{O}) + M_a(\text{H}) = 2.827 \times 10^{-26} \text{ kg}
 \end{aligned} \quad (7.33)$$

を用いた。ただし OH 基についてはこれを一つの原子と考え、(7.33) 式のような近似を行った。

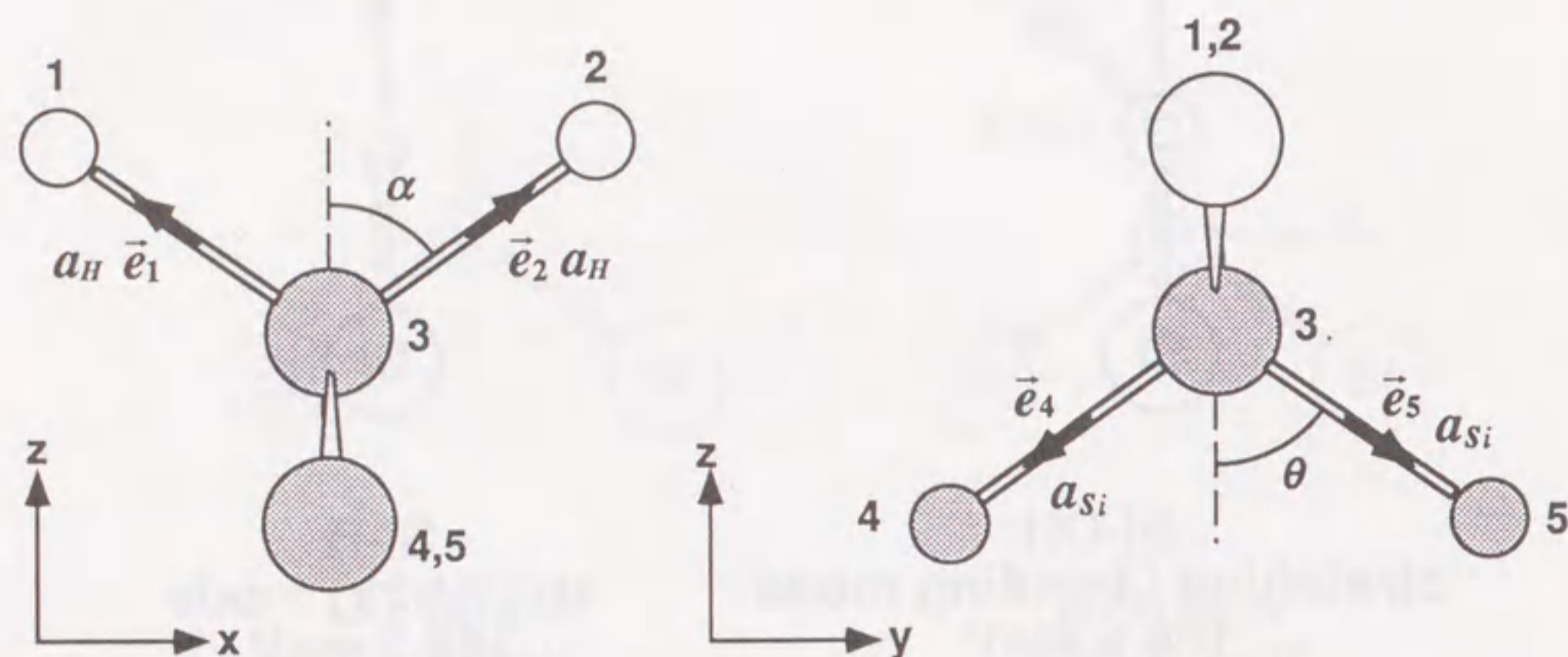


図 7.4: Si-2H 振動モード計算のモデル

7.2 水素吸着の振動モードの解析

7.2.1 Si - 2H モデル

前節で取り扱った振動モードの計算では、力定数として原子間の結合に平行な方向（動径方向）のバネのみを考慮した。そのため、dihydride 構造に見られる Si - 2H の scissors mode のような変角方向の振動モードについては、振動数を見積もることができなかった。ここでは Si - 2H 構造として、図 7.4 に示すような、三つの Si 原子と二つの H 原子からなるモデルを考え、変角方向の力定数 $f(\text{H-Si-H})$ も含めた運動方程式を解く。

座標及び結合角 α, θ を図 7.4 のように取る。原子 3 を原点とすると、各々の原子の結合方向の単位ベクトルはそれぞれ、

$$\vec{e}_1 = (-\sin \alpha, 0, \cos \alpha)$$

7.2. 水素吸着の振動モードの解析

$$\vec{e}_2 = (\sin \alpha, 0, \cos \alpha)$$

$$\vec{e}_4 = (0, -\sin \theta, -\cos \theta)$$

$$\vec{e}_5 = (0, \sin \theta, -\cos \theta)$$

であり、Si - H 及び Si - Si の結合距離をそれぞれ a_H, a_{Si} とすると、原子間のベクトルは、

$$\vec{r}_1 = a_H \vec{e}_1$$

$$\vec{r}_2 = a_H \vec{e}_2$$

$$\vec{r}_4 = a_{Si} \vec{e}_4$$

$$\vec{r}_5 = a_{Si} \vec{e}_5$$

で表される。

まず、動径方向の力について計算を行う。図 7.5 のように、原子 i 及び j に対する二原子間の力定数を k_{ij} と置く。今、原子 i が任意の方向に \vec{u}_i だけ変位したとする。このとき原子 j 及び i にかかる力 \vec{F}_{ji} 及び \vec{F}_{ii} は

$$\begin{aligned} \vec{F}_{ji} &= k_{ij}(\vec{u}_i \cdot \vec{e}_{ij})\vec{e}_{ij} \\ &= k_{ij}(\vec{e}_{ij} \otimes \vec{e}_{ij})\vec{u}_i \end{aligned} \quad (7.34)$$

$$\vec{F}_{ii} = -\vec{F}_{ji} \quad (7.35)$$

となる。ここで、 $\vec{a} \otimes \vec{b}$ は \vec{a} と \vec{b} の直積を表しており、ベクトルの公式

$$(\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c} = (\vec{c} \otimes \vec{b})\vec{a}$$

を用いた。従って、(7.34), (7.35) 式から dynamical matrix D_{ji} 及び D_{ii} は

$$D_{ji} = k_{ij}(\vec{e}_{ij} \otimes \vec{e}_{ij}) \quad (7.36)$$

$$D_{ii} = -D_{ji} \quad (7.37)$$

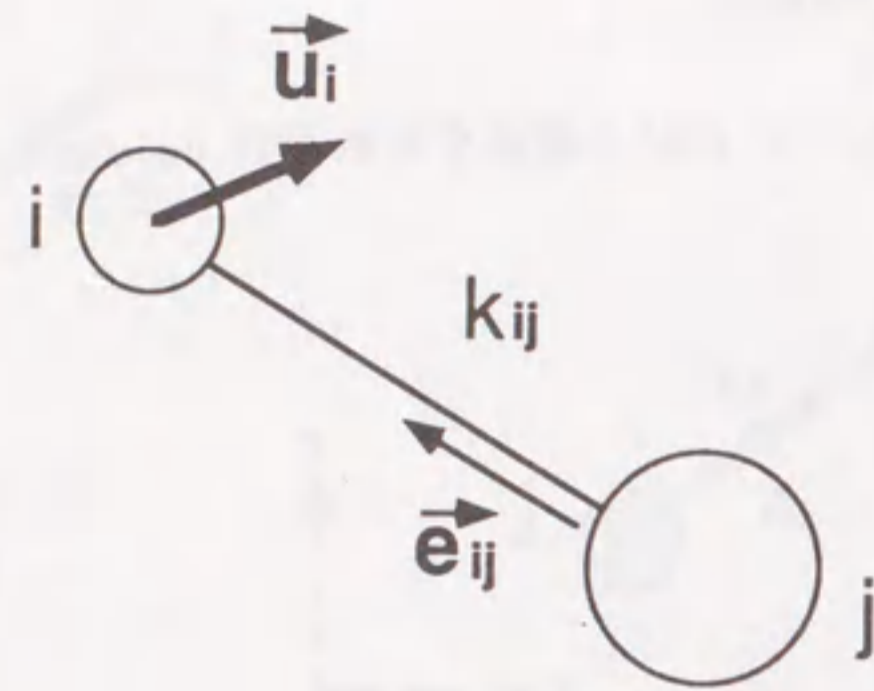


図 7.5: 動径方向の相互作用

で与えられる.

変角方向に関しては, 図 7.6 のように原子 i, j 及び k について, これら三つの原子を含む面内で考える. 具体的には, 原子 i が任意の方向に \vec{u}_i だけ変位したときに結合 ik の垂直方向にかかる力を求め, その力が, 原子 j の結合 jk の垂直方向に及ぼす力成分を計算する. 原子 k を原点とした原子 i, j の位置ベクトル, 結合距離をそれぞれ \vec{r}_i, \vec{r}_j 及び a_i, a_j で表すと, 位置ベクトルは, 単位ベクトルを用いて次のようにかける.

$$\vec{r}_i = a_i \vec{e}_i$$

$$\vec{r}_j = a_j \vec{e}_j$$

さらに, この面内において, それぞれの結合に垂直な方向の単位ベクトル $\vec{e}_{ii}^j, \vec{e}_{ij}^i$ を求める.

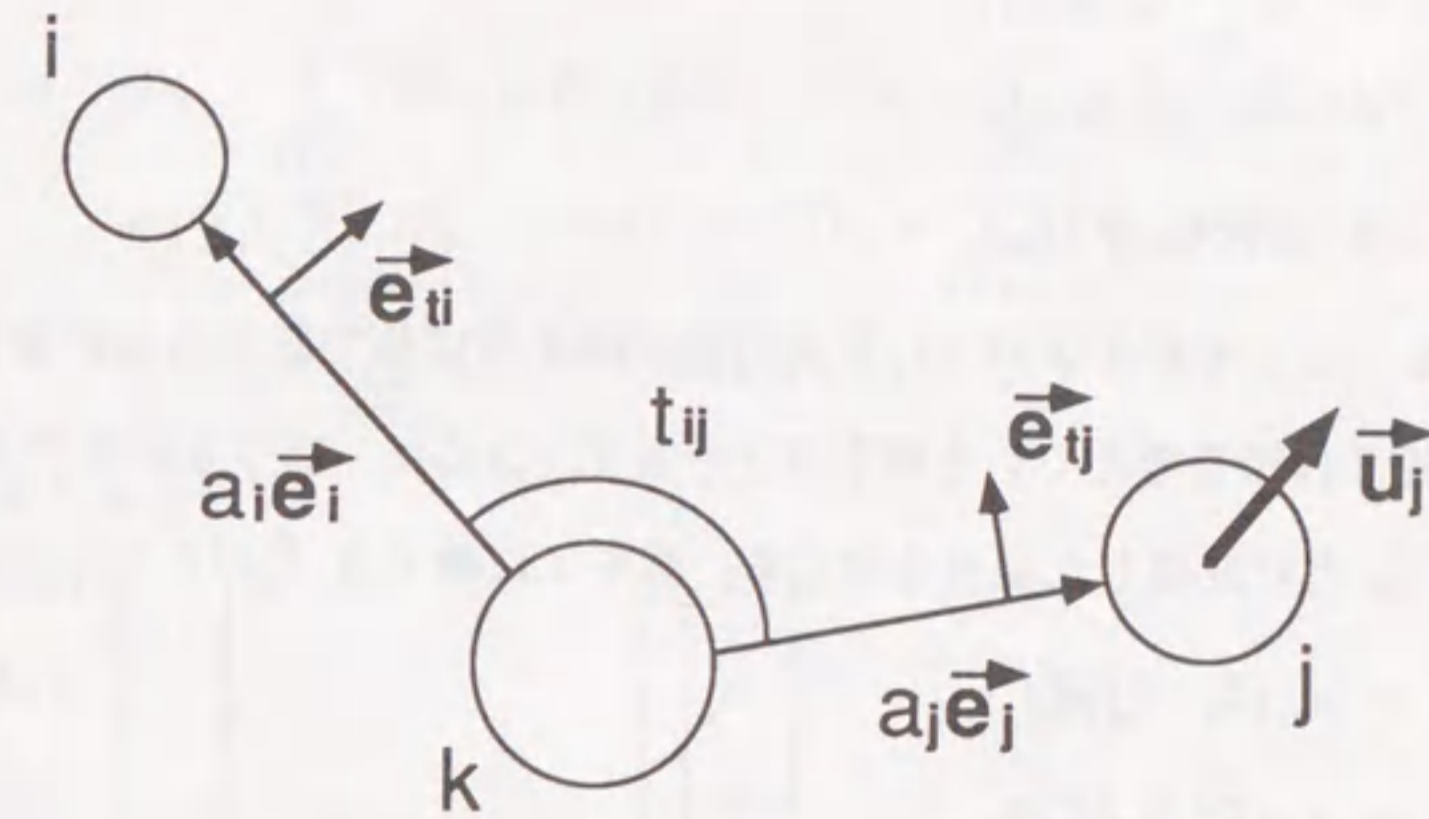


図 7.6: 変角方向の相互作用

$$\vec{r}_{ii}^j = \vec{r}_j - (\vec{r}_j \cdot \vec{e}_i) \vec{e}_i \quad \vec{e}_{ii}^j = \frac{\vec{r}_{ii}^j}{|\vec{r}_{ii}^j|}$$

$$\vec{r}_{ij}^i = \vec{r}_i - (\vec{r}_i \cdot \vec{e}_j) \vec{e}_j \quad \vec{e}_{ij}^i = \frac{\vec{r}_{ij}^i}{|\vec{r}_{ij}^i|}$$

今, 原子 i が \vec{u}_i だけ変位したとき, 原子 j, i 及び k に働く力 $\vec{F}_{ji}, \vec{F}_{ii}$ 及び \vec{F}_{ki} は, 変角力定数を t_{ij} とすると,

$$\begin{aligned} \vec{F}_{ji} &= t_{ij} (\vec{u}_i \cdot \vec{e}_{ii}^j) \vec{e}_{ij}^i \frac{a_i}{a_j} \\ &= t_{ij} \frac{a_i}{a_j} (\vec{e}_{ij}^i \otimes \vec{e}_{ii}^j) \vec{u}_i \end{aligned} \quad (7.38)$$

$$\begin{aligned} \vec{F}_{ii} &= -t_{ij} (\vec{u}_i \cdot \vec{e}_{ii}^j) \vec{e}_{ii}^j \\ &= -t_{ij} (\vec{e}_{ii}^j \otimes \vec{e}_{ii}^j) \vec{u}_i \end{aligned} \quad (7.39)$$

$$\vec{F}_{ki} = -(\vec{F}_{ji} + \vec{F}_{ii}) \quad (7.40)$$

結合角

$$\alpha = 52.2^\circ \quad \theta = 54.75^\circ$$

力定数

$$k(\text{Si}-\text{H}) = 257 \text{ N/m} \quad k(\text{Si}-\text{Si}) = 152 \text{ N/m}$$

$$t(\text{H}-\text{Si}-\text{H}) = 18.5 \text{ N/m} \quad t(\text{H}-\text{Si}-\text{Si}) = 13.0 \text{ N/m}$$

$$t(\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}) = 9.2 \text{ N/m}$$

質量

$$M_{\text{H}} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad M_{\text{Si}} = 4.67 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

である。得られた各振動モードのエネルギーを図 7.7 に示す。また、これらの振動エネルギー計算結果について本実験値及び Pollard らによる計算値との比較を表 7.1 に示す。振動エネルギーは、Pollard らによる計算結果と若干異なっている。この差は、彼らの用いたモデルが、本研究のモデルよりさらにもう一層固体側の Si 原子まで考慮したことにより、生じたものである。しかしながら、この表からわかるように、本研究で用いた簡単なモデル計算によっても実験に近い値が得られる。

7.2.3 Si - H 振動モード

Si - 2H の振動モードの場合と同様にして、Si - H の振動について計算を行う。用いるモデルは、図 7.4 の水素原子の一つを Si 原子で置き換えたものを考える。モデルの幾何学的配置として、四面体構造を仮定する。すなわち結合角は、

$$\alpha = \theta = 54.75^\circ$$

である。また、Si - H の結合距離については、Jing⁴⁾ の計算結果である




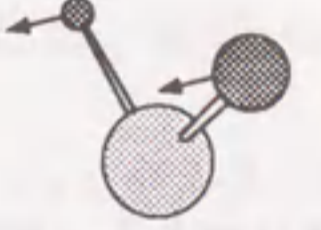


	<u>vibrational mode</u>	<u>vibrational energy</u>
	asymmetric stretching mode B1	264.1 meV
	symmetric stretching mode A1	261.9 meV
	scissors mode A1	107.2 meV
	wagging mode B2	77.4 meV
	twisting mode A2	72.9 meV
	rocking mode B1	47.4 meV

図 7.7: Si-2H 振動モードの計算結果

表 7.1: Si-2H 振動モードの計算結果, 実験値及び計算報告値

vibrational mode	calculation [meV]	experiment [meV]	calculation [meV] (Pollard et al. ⁵⁾)
asymmetric stretching	264.1		
symmetric stretching	261.9	259	259.2
scissors	107.2	112	108.5
wagging	77.4	78	79.6
twisting	72.9	61	74.9
rocking	47.4	41	49.6

$$a_H = 1.507 \text{ \AA}$$

を用いる。これ以外のパラメータは、前節で用いた値と同じである。固有値計算による結果を図 7.8 に示す。Si - H の bending モードに関しては、実験値が ~ 78 meV であることを考えると、若干低いものかなり近い値である。それに対して stretching モードは、実験値の 255 \sim 256 meV より大きいだけでなく、前節で計算した Si - 2H symmetric stretching モードより高い。一般に stretching モードでは $\hbar\omega(\text{Si} - \text{H}) < \hbar\omega(\text{Si} - 2\text{H})$ であることを考慮すると、吸着振動子を考える上では、前節で無限基板質量近似により求めた振動数 $\hbar\omega(\text{Si} - \text{H}) = 259.3$ meV の方がより適当なモデルであると考えられる。

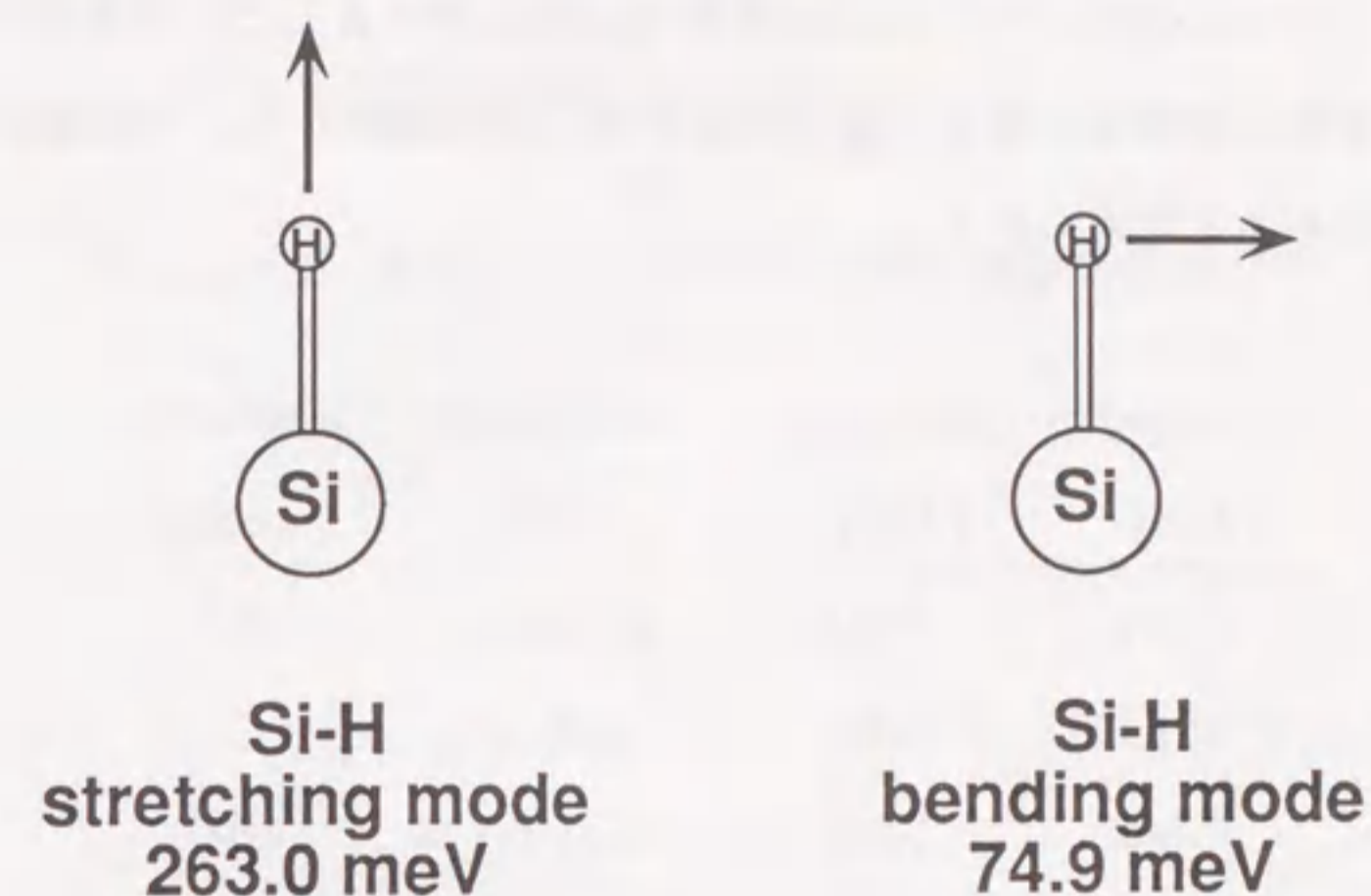


図 7.8: Si-H 振動モードの計算結果

7.2.4 CH_x 振動モード

前節までのモデル及び計算方法を用いて、Si を C で置き換えることにより、炭化水素の振動について計算する。結合距離、結合角及び質量はそれぞれ

$$a_H = 1.091 \text{ \AA} \quad a_C = 1.540 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \theta = 54.75^\circ$$

$$M_H = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad M_C = 1.995 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

を用いた。力定数に関しては次のような仮定を行った。動径方向の力定数は Badger の規則^{1,2)} から求めた値とした。

$$k(\text{C} - \text{H}) = 476.2 \text{ N/m} \quad k(\text{C} - \text{C}) = 292.4 \text{ N/m}$$

変角方向の力定数は、上で求めた C-H に関する動径方向力定数と 7.2.2 節で用いた Si-H に関するその比をとり、Si-H の変角力定数に掛けることにより得た。計算結果を、報告された実験値と併せて表 7.2 に示す。この結果から、力定数に関する近似は、適当であると考えられる。

表 7.2: CH_x 振動モードの計算結果及び実験報告値⁶⁻⁸⁾

structural group	vibrational mode	calculation [meV]	experiment [meV]
CH	stretching	366.8	370 ^{a)}
	bending	153.1	154,132 ^{a)}
CH ₂	as stretching	370.2	382 ^{b)}
	s stretching	363.4	366 ^{b)}
	scissors	202.4	179 ^{b)}
	wagging	160.6	156 ^{b)}
	twisting	140.7	
	rocking	104.7	111 ^{b)}
CH ₃	as stretching	372.4	366 ^{c)}
	s stretching	357.5	350 ^{c)}
	d deformation	211.0	
	s deformation	187.4	180 ^{c)}
	rocking	119.8	139 ^{c)}

^{a)} Huang et al. ⁶⁾, ^{b)} Yoshinobu et al. ⁷⁾, ^{c)} Stroschio et al. ⁸⁾

7.3 参考文献

1. H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations." Academic, New York (1982).
2. 西嶋光昭, 真空 27, 695 (1984).
3. L. Incoccia, A. Balerna, S. Cramm, C. Kunz, F. Senf and I. Storzjohann, Surf. Sci. 189/190, 453 (1987).
4. Z. Jing and J. L. Whitten, Phys. Rev. B46, 9544 (1992).
5. W. B. Pollard and G. Lucovsky, Phys. Rev. B26, 3172 (1982).
6. C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang and W. H. Weinberg, J. Vac. Sci. Technol. A11, 2250 (1993).
7. J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima, J. Chem. Phys. 87, 7332 (1987).
8. J. A. Stroschio, S. R. Bare and W. Ho, Surf. Sci. 154, 35 (1985).

第8章

結論

8.1 結論

本研究において、Si(100) 面上の表面反応過程、特に水素が関与することによる反応過程への影響を明らかにした。具体的には、Si(100) 清浄表面、水素終端 Si(100) 面及び水終端 Si(100) 面を水素及び酸素に露出し、高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 法により表面吸着種の吸着状態を調べた。また、Si(311) 面についても実験を行い、Si(100) 面と比較した。それらの結果から、以下のような結論を得た。

1. Si(100) 基板への原子状水素の吸着及び昇温脱離を調べた。水素の吸着状態は、約 200 L で monohydride 構造から dihydride 構造に変化する。すなわち、水素の第一段階の吸着位置はダイマーのダングリングボンドであり、第二段階では Si-Si ダイマー結合を切って吸着し、dihydride 構造を形成する。水素飽和吸着面 (dihydride 状態) からの水素の熱脱離も二段階の脱離過程を持つ。最初の水素の脱離は熱処理温度 300°C から始まり、この脱離により水素の吸着状態は dihydride 状態から monohydride 状態に変化する。実験的に得られたこのときの活性化エネルギーは 1.8 ± 0.2 eV であり、この値は Si-2H 状態からの水素の脱離に要するエネルギーに対応する。第二段階の水素の脱離は熱処理温度 400°C から起こり、Si-H 状態からの水素の脱離に対応する。このときの活性化エネルギーは 2.3 ± 0.5 eV であり、monohydride 状態からの水素の脱離エネルギーに相当する。
2. 大気中で HF 処理された Si(100)、水素飽和吸着した Si(100) 及び Si(311) 面の酸化に対する安定性を明らかにした。超高真空中において、理想的に水素終端された Si(100) 面のみならず、溶液により処理され、しかも炭化水素基の残存した HF 処理 Si(100) 面、さらに Si(100) 面よりもダングリングボンドの数の多い Si(311) 面のいずれにおいても、室温においては酸素分子による酸素吸着 (或いは酸化) は見られない。すなわち、ダングリングボンドが終端される

ことにより Si 基板は酸化に対して不活性になると結論できる。一方、水素終端 Si(100) 面を原子状酸素に露出すると酸素の吸着が起こる。従って、酸素の吸着は酸素分子が原子状に解離することにより初めて起こり、酸素分子はダングリングボンドによってのみ解離されると考えられる。また、このときの吸着位置は Si-Si バックボンド及び Si-H 結合である。一方、Si(100) 2×1 清浄表面での酸素吸着においては、トップブリッジ位置への吸着が報告されている。すなわち、酸素の吸着位置は表面初期構造に強く依存すると考えられる。初期表面に Si-Si ダイマー結合が存在する場合には、トップブリッジ位置及びバックボンド位置の両サイトに、酸素の吸着が起こるが、水素終端 Si(100) 表面のように、初期表面にダイマー結合が存在しない場合には、トップブリッジ位置への酸素の吸着は起こらない。

3. 水素終端された Si 面の基板温度を上げ、分子状酸素の露出を行うと、基板温度 380°C 以上において酸素の吸着が確認される。すなわち、水素終端された Si 表面は約 380°C まで (酸化に対して) 安定であることがわかる。380°C 以上での酸素吸着に対する活性化エネルギーは、2.0 eV であり、monohydride 状態からの水素の脱離エネルギーと一致する。酸素の吸着は、第一段階の水素脱離 (dihydride 構造から monohydride 構造への変化) の際には起こらず、第二段階の水素の脱離 (monohydride からの脱離) に伴って進行する。以上の結果から、水素終端 Si(100) 面の分子状酸素による昇温酸化は、monohydride 状態から水素が脱離して生ずるダングリングボンドが分子の解離サイトとして働き、酸素の吸着が起こると結論される。
4. 水飽和吸着 Si 面を分子状酸素に露出した。その結果、水が解離吸着したダングリングボンドも、水素終端したときと同様に、酸素の吸着に対して不活性になることがわかる。これは、ダングリングボンドが、酸素分子の解離サイトと

して働くという結論と、矛盾しない、しかし、わずかな酸素の吸着が見られ、Si(311) 面の水吸着後の HREELS スペクトルとの比較から、水の吸着位置は再結合により応力を受けた Si 原子（ダイマー及びアドアトム）のダングリングボンドに吸着する可能性が明らかとなった。すなわち、分子状酸素の露出を行うと、水が解離吸着していないダングリングボンド、すなわち Si(100) 面ではステップ及び欠陥による酸素吸着が確認される。以上の結果から、水飽和吸着した場合は、酸化に対する保護面としては、欠陥の制御が重要であると考えられる。

5. 水飽和吸着 Si(100) 基板を原子状水素に露出すると、室温においても O-H 基の酸素が、Si-Si バックボンドに取り込まれることが明らかとなった。これは、水素原子により Si 表面の Si-O 結合及び O-H 結合が切られるためと考えられる。すなわち、 H_2 の脱離が起こった場合には、その反応過程において Si-O $_2$ が形成され、この酸素原子が Si バックボンドに移動して、Si-O-Si 結合が生じると考えられる。Ibach ら¹⁾ は、水吸着 Si 基板を 147°C に加熱することにより、同様の酸素の取り込みを確認しているが、本研究において、室温でも原子状水素を用いればこの反応が起こることが明らかとなった。

8.2 今後の課題

本研究は、Si(100) 表面における反応過程、特に酸化の初期過程に関連する反応に主眼をおいて研究を行った。デバイスの特性を左右する Si / SiO₂ 界面を、原子レベルで制御するためには、酸化に関するあらゆる表面反応過程を解明することが必要不可欠である。その第一段階として、水素終端面の安定性及び酸素の吸着と水素の脱離の関係を明らかにした。すなわち、本研究の結果により、水素を用いた表面反応が、自然酸化膜に対する保護という役割のみならず、酸化膜形成の制御に対し

ても有効であることを見出した。今後、原子レベルで急峻な Si / SiO₂ 界面を実現するためには、酸素を一原子層ずつ取り込めるような表面反応、或いは反応条件を明らかにする必要がある。

また、CVD 法を用いた酸化膜形成についても、界面の平坦化の要請から、気相での化学反応ではなく、表面反応を利用した成長方法が重要になってくる。この場合にも、膜の選択成長性や、表面を介した化学反応過程を原子オーダーで明らかにすることが、理想的な界面形成の鍵になると考えられる。

本実験に用いた HREELS 装置は、信号強度と分解能を上げることにより、吸着振動子の時間分解測定及び表面フォノンの測定が可能である。従って、表面における速い反応の動的過程や、吸着による基板表面の状態の変化を観察できる。それにより、速やかに変化する表面吸着種及び不安定な反応中間体が捕捉でき、表面反応のより詳細な実験が可能となる。

8.3 参考文献

1. H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, Solid State Commun. **42**, 457 (1982).

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学工学部結晶材料工学専攻博士課程に在学中に行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である名古屋大学工学部安田幸夫教授には、終始懇切丁寧に御指導をいただき、深く感謝いたします。本論文を査読していただくとともに、貴重な御教示をいただきました名古屋大学工学部森田健治教授、財満鎮明助教授に感謝いたします。日頃の研究活動において、有益な助言や激励をいただきました小出康夫助教授（現京都大学工学部）、岩野博隆助手、坂下満男教務員並びに土岐熙子教務員に感謝いたします。

高分解能電子エネルギー損失分光測定及びその解釈に際して、適切な御助言をいただきました早稲田大学理工学部大島忠平教授並びに大島研究室諸氏の皆様に感謝いたします。本実験装置の作製及びその修繕に関しまして、惜しみない協力をいただきました名古屋大学工学部応用物理工作室平野誠一教務員、並びに同工作室の諸兄の方々には、深く感謝いたします。本実験装置の作製に際して、御尽力をいただいた大島直樹氏（現豊橋技術科学大学助手）に感謝いたします。

本論文は、当研究室の大学院卒業生の米田裕一氏（現三菱電機（株））、現大学院生の山田徹氏並びに堀田幸司氏の協力を得てまとめられたものであり、深く感謝いたします。

日々の研究活動において、公私に渡り協力していただいた安田研究室の皆様感謝します。最後に、博士課程在学を勧奨、協力していただいた両親並びに姉、兄に心から感謝の意を表します。

研究業績

発表論文

1. H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima, H. Iwano and Y. Yasuda, "Studies of oxidation on H-terminated Si(100) by HREELS", J. Appl. Phys. (to be submitted).
2. H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima, H. Iwano and Y. Yasuda, "Reaction of H₂O adsorbed Si(100) surface with atomic hydrogen", Appl. Phys. Lett. (to be submitted).
3. H. Ikeda, T. Yamada, K. Hotta, S. Zaima, H. Iwano and Y. Yasuda, "HREELS study of H and O₂ reaction with H₂O adsorbed Si surfaces", Surf. Sci. (to be submitted).

口頭発表 (* は共同発表)

1. 池田, 米田, 山田, 財満, 岩野, 安田 第40回春季応用物理学会
2. * 山田, 池田, 堀田, 財満, 岩野, 安田 第54回秋季応用物理学会
3. 池田, 堀田, 山田, 財満, 岩野, 安田 第41回春季応用物理学会
4. * 山田, 池田, 堀田, 財満, 岩野, 安田 第41回春季応用物理学会

