

JAERI-Tech
2000-080



JP0150247



表面反応分析装置の製作と
そのSi(001)表面の初期酸化過程分析への応用

2001年2月

寺岡 有殿・吉越 章隆・佐野 瞳*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2001

編集兼発行 日本原子力研究所

表面反応分析装置の製作と その Si(001) 表面の初期酸化過程分析への応用

日本原子力研究所関西研究所放射光科学研究中心

寺岡 有殿・吉越 章隆・佐野 瞳*

(2000 年 10 月 30 日受理)

SPring-8 の原研軟X線ビームラインの実験ステーションとして表面反応分析装置を設計・製作した。本装置では固体表面と気体分子の表面反応における並進運動エネルギーの影響を研究することを目的とし、超音速分子線発生装置、電子エネルギー分析器、質量分析器を設置して、主に放射光を利用した光電子分光実験と分子線散乱実験を可能とした。本装置を用いて O_2 分子による Si(001) 表面の初期酸化の分析を行なった。理論的に予測されていた O_2 分子が解離吸着するときのエネルギー障壁が実験的に検証された。さらに、Si-2p の光電子ピークの構造から、並進運動エネルギーに依存して酸化数の大きな Si 原子が形成されることが明らかとなった。分子線散乱の実験においても、並進運動エネルギーが 2 eV 以上のとき、表面温度が 700 °C 以上で SiO 分子の生成速度が急激に増大する現象が発見された。

関西研究所 : 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

* 現所属 (財)高輝度光科学研究中心

Manufacture of Surface Reaction Analysis Apparatus and Its Application to Analysis of Initial Oxidation Processes on Si(001) Surfaces

Yuden TERAOKA, Akitaka YOSHIGOE and Mutsumi SANO*

Synchrotron Radiation Research Center
Kansai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Mikazuki-cho, Sayou-gun, Hyogo-ken

(Received October 30, 2000)

We have joined with the construction team of JAERI soft x-ray beamline, BL23SU, in the SPring-8. An experimental apparatus for the analysis of surface reaction dynamics on semiconductor surfaces has been manufactured and installed as an end-station of the beamline. This end-station emphasizes a simultaneous use of supersonic molecular beams, an electron energy analyzer and a quadrupole mass analyzer to achieve the real "*in situ*" analysis of surface reactions to obtain more deeper understanding for elementary processes of chemisorption. The effects of translational energy of incident O₂ molecules for initial oxidation on Si(001) surfaces have been investigated by photoemission spectroscopy and molecular beam scattering techniques. The oxygen saturation coverage on the Si(001) surface at room temperature increased with increasing the translational energy, showing two thresholds at 1.0 eV and 2.6 eV. These values were close to the predicted values from the first-principles calculation so that the values were assigned to the backbond oxidation of top dimers and subsurface Si atoms, respectively. The oxidation number of Si atoms on the oxygen-chemisorbed Si(001) surface was found to be increased with increasing the incident energy of O₂ molecules. Furthermore, the sudden increase of SiO desorption rate was found at about 700 °C in the incident energy larger than 2.0 eV.

Keywords : Surface Reaction Analysis, Synchrotron Radiation, Photoemission Spectroscopy, Supersonic Molecular Beam, Molecular Beam Scattering, Si(001), Initial Oxidation, O₂ Molecules, Translational Energy

* Present Address : Japan Synchrotron Radiation Research Institute

目 次

1.はじめに	1
2.表面反応分析装置の製作	2
2.1 実験装置の概要	2
2.1.1 ビームラインの概要	2
2.1.2 表面反応分析装置の概要	3
2.2 SRビームモニタ室	3
2.3 超音速分子線発生装置	4
2.4 ロードロック室	5
2.5 表面クリーニング室	5
2.6 走査プローブ顕微鏡室	6
2.7 表面反応分析室	6
2.8 差動排気特性	7
3. Si(001)表面の初期酸化過程の分析	8
3.1 シリコン酸化の概要	8
3.2 Si(001)表面の化学処理	9
3.3 パッシブ酸化	9
3.3.1 酸素飽和吸着量の並進運動エネルギー依存性	9
3.3.2 光電子分光法による酸化表面の化学結合状態	10
3.4 アクティブ酸化	12
4.結論	13
謝辞	14
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Manufacture of Surface Reaction Analysis Apparatus	2
2.1 Outline of Experimental Apparatus	2
2.1.1 Outline of Beamline	2
2.1.2 Outline of Surface Reaction Analysis Apparatus	3
2.2 SR Beam Monitor Chamber	3
2.3 Supersonic Molecular Beam Generator	4
2.4 Load-lock Chamber	5
2.5 Surface Cleaning Chamber	5
2.6 Scanning Probe Microscope Chamber	6
2.7 Surface Reaction Analysis Chamber	6
2.8 Characteristics of Differential Pumping	7
3. Analysis of Initial Oxidation on Si(001) Surfaces	8
3.1 Outline of Si(001) Oxidation	8
3.2 Chemical Treatment of Si(001) Surfaces	9
3.3 Passive Oxidation	9
3.3.1 Oxygen Saturation Coverage as a Function of Translational Energy of O ₂ Molecules	9
3.3.2 Chemical Shift of Oxidized Si Atoms Observed by Photoemission Spectroscopy	10
3.4 Active Oxidation	12
4. Conclusion	13
Acknowledgment	14
References	14

1. はじめに

近年、超高真空技術が普及し、また、それに伴って固体表面の結晶構造、電子状態を解析する物理的な手段が大きく進歩した¹⁾。それによって表面科学といわれる学問体系が構築されつつある。表面科学上の大きな課題のひとつとして、固体表面上で起こる化学反応を原子レベルで解析し、反応機構の理解を深めることが挙げられる。固体表面と気体原子・分子との表面反応においては、入射する原子・分子の持つ並進運動エネルギーが重要なパラメーターと成り得る。特に化学反応に入射分子の並進運動エネルギー閾値が存在する場合、表面を反応ガスに曝しても化学反応は起こらず、入射分子は弾性散乱するのみであるが、入射分子を加速してその閾値を越える並進運動エネルギーを与えることができれば、化学吸着やそれに続く生成物の脱離を誘起することが期待できるため、表面反応を表面温度によらずに、すなわち、非熱的に制御できる可能性が開ける。特に半導体関連物質の表面反応機構を理解することは、超微細加工技術の開発にとっても有益な基礎データと成り得る点で意義がある。

生成物の脱離を伴う表面反応に対する入射分子の並進運動エネルギーの影響が調べられた代表例としては Si/Cl₂ 系²⁾ が上げられる。塩化シリコンが脱離しない程度に低い表面温度においても、塩素分子の並進運動エネルギーが数 eV に達すると塩化シリコンの脱離が起こるように成る。この現象は並進運動エネルギー誘起反応と呼ばれる。化学反応が熱的に進行する表面温度においても並進運動エネルギーは反応収率の増加に寄与することがわかっている。並進運動エネルギーを一定に保ったまま、反応収率の表面温度依存性を測定し、アーレニウスプロットから表面反応の活性化エネルギーを見積もると、並進運動エネルギー誘起反応の活性化エネルギーは通常の反応のそれよりも小さいことが明らかになった³⁾。Si/Cl₂ 系の場合には塩化シリコンとして SiCl₂ 分子が通常の脱離生成物であることがわかっている。また、Si(001) 表面で塩素分子は解離吸着し、Si ダイマーのダングリングボンドに塩素原子が一個ずつ結合することもわかっている。これらの実験事実を元にして、Si/Cl₂ 系の並進運動エネルギー誘起反応のモデルが提案されている⁴⁾。すなわち、例えば SiCl₃ のような SiCl₂ よりも低温で脱離することができる分子が並進運動エネルギーの作用で過渡的に表面に生成し、熱脱離するというものである。結局、吸着過程に並進運動エネルギーの影響があるという点では、他の反応系で観測されているように、初期付着確率が並進運動エネルギーに依存して増加する場合の反応機構と本質的な差異はない。このような反応例はいくつか報告されているが⁵⁾、並進運動エネルギー誘起反応の結果、表面の原子構造や化学結合状態がどのように変化したのかを分析した例はほとんどないのが現状である。

Si/Cl₂ 系の例では、もし並進運動エネルギー誘起反応が起こっている最中の Si(001) 表面を対象にした光電子分光が可能で、SiCl₃ が観測されれば反応モデルの検証になる。そのような測定を実現するためには、超音速分子線と高分解能の軟 X 線を Si(001) 表面に同時に照射し、光電子のエネルギー分析を行えるようにする必要である。それができる実験装置は未だかつて報告されていない。良く知られたシリコンの酸化反応も低温では化学吸着（表面酸化）が起り、高温では生成物 (SiO) の脱離が起こる点で Si/Cl₂ 系と類似しているため、O₂ 分子の並進運動エネルギーが反応確率に影響を与えることが期待できる。また、GaAs/Cl₂ 系でも塩化の進んだ Ga や As が低温で脱離することが知られており、Cl₂ 分子による並進運動エネルギー誘起反応が期待できる。以上述べたように入射分子の並進運動エネルギーを大きくすることによって、表面をガ

スに曝して表面温度を上げるという通常の方法では起こらない新しい表面反応が起こることが期待できる。そこで、大型放射光施設 (SPring-8) に建設した原研軟X線ビームラインに超音速分子線発生装置と電子エネルギー分析器を備えた新しい表面反応分析用の実験ステーションを作成して設置した。本報告の前半部分でその「表面反応分析装置」の製作について詳しく述べる。後半部分では、その「表面反応分析装置」を実際に用いた最初の実験結果について速報する。最初の立ち上げ実験として、腐食性や毒性のない比較的安全なガスを使用することとし、Si/O₂系における並進運動エネルギー誘起反応を研究することとした。

「表面反応分析装置」では表面上で起こる気体分子との反応機構を明らかにすること、特に、入射分子の並進運動エネルギーの役割を調べることを目的をしている。そのために本実験装置では清浄な表面をつくり、それを維持する機能、並進運動エネルギーを変化させた分子を照射する機能、高分解能軟X線を照射する機能を合わせ持っている。その他に表面反応を多角的に研究するために、差動排気した質量分析器を備えて試料表面の昇温脱離ガス分析と、表面で散乱する分子線の観測や表面で生成する分子の検出を行なう分子線散乱実験も可能とした。

最初の立ち上げ実験として選択した Si(001) 表面の O₂ 分子による初期酸化素過程の研究では、期待した通り、超音速分子線技術を用いて O₂ 分子の並進運動エネルギーを最大で 3 eV まで連続的に変化させることに成功した。また、原研軟X線ビームライン建設に係わった職員、博士研究員の努力を持って、世界的にも誇り得る高いエネルギー分解能と可変偏光機能を持つビームラインを完成させることができた。そこで生み出される単色軟X線は「表面反応分析装置」にも導入され、光電子分光法によって Si(001) 表面の初期酸化に対する O₂ 分子の並進運動エネルギーの影響を観察することに成功した。さらに、分子線散乱法によって O₂ 分子の散乱率や生成物である SiO 分子の生成速度にも入射する O₂ 分子の並進運動エネルギーの影響が観測された。これらはいずれも世界で初めて得られた成果であり、Si(001) 表面の酸化のメカニズムを知る上で貴重な情報となる。この成果は、シリコン酸化膜が集積回路の MOSFET の絶縁膜として使われている現状に鑑みれば、産業界の ULSI 開発にとって少なからず重要な基礎的知見になると期待される。

2. 表面反応分析装置の製作

2. 1 実験装置の概要

2. 1. 1 ビームラインの概要

大型放射光施設 (SPring-8) における原研軟X線ビームラインは BL23SU と呼ばれる^{6), 7)}。このビームラインでは放射光 (Synchrotron Radiation : SR) を表面化学の他、放射線生物学、固体電子物性の研究に応用することを目指している。特に固体電子物性の研究で放射性物質も扱えるように、実験ホールを貫通して RI 実験棟にまでビームラインを引き込んでいるのが特徴である。光源は ID23 と通称するアンジュレータで、APPLE-II (advanced planar-polarized light emitter) と呼ばれ、円偏光、直線偏光、楕円偏光を任意に選択できる特徴を持っている⁸⁾。特に左右円偏光を連続的にスイッチングできるため、円二色性の研究に威力を発揮することが期待されている。ビーム輸送部は分光光学系と複数の実験ステーションで構成され、各所に RI 物質がビームラインに拡散することを防止するための機器が設置されている。分光光学系は不等間隔平面回折格子を用いた斜入射分光系である。およそ 500 eV から 1500 eV の範囲をエネルギー分解能

10000で単色化できる性能を持っている⁹⁾。

2. 1. 2 表面反応分析装置の概要

「表面反応分析装置」は実験ホールに設置された。BL23SUで複数設置される実験ステーションの中では最上流に位置する。装置の全体構成をFig. 2. 1. 2. 1-3に示す。「表面反応分析装置」は大別して6台の超高真空チャンバから構成されている。まず、試料をロードロック室に投入し、 1.3×10^{-5} Pa以下の圧力まで排気してから表面クリーニング室に試料ホルダーを搬送する。表面クリーニング室で一旦清浄表面を作る。試料の加熱またはAr⁺イオンスパッタリングでクリーニングする。クリーニングの効果は低エネルギー電子回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)およびオージェ電子分光(Auger Electron Spectroscopy: AES)によって確認できる。水素ラジカルドーザーも具備し、清浄表面を水素終端することが可能である。表面クリーニング室から走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)室を経由して表面反応分析室に試料ホルダーを搬送する。走査プローブ顕微鏡室では走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunnel Microscope: STM)と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)が使用できる。導電性試料に対してはSTMを、絶縁性試料に対してはAFMを用いて表面の原子像が観察できる。表面反応分析室では加熱による試料表面の最終的なクリーニングを行う。SRビームモニタ室と表面反応分析室がビームラインに挿入された部分となっている。放射光はSRビームモニタ室を通して表面反応分析室に導入される。表面反応分析室には超音速分子線発生装置と電子エネルギー分析器を接続しているので、超音速分子線と放射光の同時照射が可能であり、リアルタイムで反応表面のその場光電子分光(Photoemission Spectroscopy: PES)ができる点が大きな特徴である。さらに、質量分析器を二重に差動排気した液体窒素シュラウド付きの真空チャンバ内に設置して表面反応分析装置に接続しているために、試料表面で散乱する分子線や表面から脱離する生成物の検出ができる。この機能を用いて、反応性分子線散乱実験(Reactive Molecular Beam Scattering: RMBS)や昇温脱離実験(Temperature-Programmed Desorption: TPD)が可能である。SRビームモニタ室ではXYスリットを用いた放射光の成形、フォトダイオードを用いた放射光の強度測定等を行なう。また、二室に分割して差動排気を行っているため、超音速分子線使用時でもビームライン上流側へのガスの拡散を防止する効果がある。

表面反応分析装置へのガス供給と排気ガスの処理のために専用のガス処理装置を設けた。塩素ガス等の有害ガスのボンベはシリンダーキャビネットに収容して使用しなければならない。それらとHe等の希ガスを任意の割合で混合し、流量を制御するためのガスマキサーを設けた。シリンダーキャビネット、ガスマキサー、ロータリーポンプの排気ガスを一旦ガス除去装置に通すことによって有害成分を吸着除去できる。シリンダーキャビネット、ガスマキサーから有害ガスが万一漏洩した場合の対策として緊急除去装置を設置している。これらについての詳細は別途報告する。

2. 2 SRビームモニタ室

SRビームモニタ室の側面断面図をFig. 2. 2. 1に示す。SRビームモニタ室は表面反応分析室とともにビームラインに挿入され、その一部を構成している。放射光はまずSRビームモニタ室に導入される。直径10mmのオリフィスをビームラインとの間、表面反応分析室との間、SRビ

ームモニタ室の中間に合計 3ヶ所設置して 300 liter/sec と 500 liter/sec のターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump : TMP) (Pfeiffer 社製 TMU520) を用いて差動排気している。到達圧力は 3×10^{-8} Pa 以下である。これによって表面反応分析室に導入された超音速分子線がビームラインの上流側に拡散するのを防止している。ちなみに、超音速分子線発生装置のノズル室から起算してビームラインは 6 段目の真空排気室になるので、後述するようにビームラインへのガスの拡散はほとんど無視できる。

SR ビームモニタ室の最上流側に XY スリットを設置した。X 方向（水平）と Y 方向（垂直）で独立にスリット中心位置の移動と開口幅の調整ができる。その下流にフィルターを設置した。4 枚のフィルターをマウントできる。これは放射光の強度依存性の測定に用いる。次にスクリーンモニタを設置した。ステンレス板に塗布した蛍光剤の発光で放射光の位置を簡便にモニタすることができる。次にフォトダイオード (IRD 社製 AXUV-100) を設置した。この光電流を測定することによって SR 光子束の絶対値を知ることができる。次に金属メッシュ（金メッキのタンゲステンメッシュ）を設置した。この光電流を SR 光子束の相対値のモニタに用いることができる。XY スリットを除く以上述べた 4 基は直線導入機にマウントされているので、独立に SR 光軸上に移動させたり、待避させることができる。

2. 3 超音速分子線発生装置

超音速分子線発生装置の側面断面図を Fig. 2.3.1 に示す。この装置はノズル室とチョッパ室を直列に配置した差動排気系として構成されている。超音速分子線¹⁰⁾ の速度幅をできるだけ小さくするためにはマッハ数を大きくする必要がある。そのためにはノズル内部の淀み圧を大きくして真空中にガスを断熱膨張させる必要があるため、超音速分子線発生装置では必然的に大きな排気速度の真空ポンプを必要とする。本実験装置では淀み圧は 10 気圧まで計測できる。ノズル室には 2000 liter/sec の TMP (SEIKO 社製 STPH2000C) を設置した。最大 500 sccm のガス流量を排気することと塩素等の腐食性ガスの排気を考慮して TMP は完全磁気浮上型で化学仕様とした。さらにその補助ポンプとして 200 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU400MC) をタンデムに接続した。これも完全磁気浮上型で化学仕様である。ロータリーポンプ (Alcatel 社製 T2021C1) の排気速度は 300 liter/min であり、弗素オイルを使用している。チョッパ室の TMP (Pfeiffer 社製 TMU1000MC) は 1000 liter/sec でノズル室と同様に完全磁気浮上型で化学仕様とした。それ用のロータリーポンプ (Alcatel 社製 T2015C1) の排気速度は 250 liter/min であり、同様に弗素オイルを使用している。典型的なノズル室とチョッパ室の圧力は O₂ (1%) / He (99%) の混合ガスを 200 sccm 流したときにそれぞれ 0.25 Pa 、 3.5×10^{-3} Pa 程度である。

ノズルの素材としては pyrolytic boron nitride (PBN) を選択した。これによって 1000 °C を越える高温且つ塩素雰囲気でも長期間使用できる。オリフィスの直径は 0.1 mm である。ノズルを加熱するヒーターとしてはグラファイトを PBN でサンドイッチした構造のものを用いた。このためグラファイトが腐食性ガスと反応してヒーターの寿命が短くなることを防止できる。グラファイトに直流を通電して加熱することで、1150 °C 程度までの加熱であれば半年ほどメンテナンスフリーで使用可能である。タンタルリボンをヒーターに取り付け、タンタルの放射率にあわせた放射温度計を用いて石英窓を通してノズルの温度を計測した。ノズルの下流にスキマーを設置して

分子線の中心軸を切り出した。スキマー先端のオリフィスの直径は 1 mm である。スキマーもノズルからの放射で加熱されることや腐食性ガスの使用を考慮して、SUS316 製とした。ノズルをマウントするガス管とスキマーは水冷される。ノズルは XYZ ステージにマウントされているのでノズルとスキマー間の距離の調整は容易である。表面反応分析室に差動排気して設置した分子線検出用の質量分析器を用いて分子線の強度をモニタし、その強度が極大となるノズルとスキマー間の距離を測定し、9 mm と決定した。

チョッパ室には分子線をパルス化するためにステンレス板にスリットを 4ヶ所割り振ったチョッパを設置した。デューティー比は 20 % であるので、1000 rpm のとき 15 ms 毎にパルス幅が 3 ms のパルス分子線が得られる。腐食性ガスの使用を考慮してモーターは真空チャンバの外に設置し、磁性流体シールを用いて回転運動を真空中に伝達した。モーターの回転速度は最大 3000 rpm である。チョッパと同位相の回転板を真空中に置き、フォトカプラを用いてチョッパの回転に同期した電気パルスを発生させた。これはトリガパルスとして使用する。ノズル先端から試料表面までの距離は 649 mm である。試料表面上でのスポットは直径 9 mm である。

超音速分子線の並進運動エネルギーは混合ガスの換算質量に反比例し、ノズル温度に比例するので、反応ガスの並進運動エネルギーを大きくするためには、少量の反応ガスを大量の軽い不活性ガスに混合してノズルを高温にするのが原則である¹⁰⁾。酸素を反応ガスとして用いる場合には O₂ (1%) / He (99%) の混合ガスをベースとして、必要に応じてさらに He や Ar を混合して希望の換算質量の混合ガスをガスミキサー内で混合して、流量を制御しながらノズルに供給した。本実験装置では O₂ 分子の場合に最大で 3 eV の並進運動エネルギーを与えることができる（計算値）。

分子線の粒子束密度は、表面反応分析室の圧力上昇、排気速度、ビームの断面積、混合ガスの成分比率から求められる。分子線検出用の質量分析器を用いてビーム中心でのガス成分比率を計測した。圧力上昇は電離真空計で実測する。ビームの断面積には実測値を用い、排気速度はカタログ値を用いた。O₂ 分子線の場合に、典型的な実験条件では 2×10^{14} molecules/cm²/sec 程度である。

2. 4 ロードロック室

ロードロック室および表面クリーニング室の側面断面図を Fig. 2.4.1 に示す。ロードロック室には試料ホルダーを 8 個まで投入可能である。真空排気は 200 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU260) を使用した。大気圧から真空排気を始めて約 9 分で 1.3×10^{-5} Pa に達し、表面クリーニング室への搬送が可能となる。この迅速さはターボ分子ポンプの排気速度が大きいばかりでなく、700 °C 以上の高温加熱が可能な SUS316 を真空チャンバの素材とし、真空中で溶体化処理を施すことによって真空チャンバの内壁からのガス放出速度を低減させたことも寄与していると思われる。

2. 5 表面クリーニング室

表面クリーニング室に設置したマニピュレータは XYZ の 3 方向の移動と Z 軸回りの回転の自由度を持つ。直流通電したタンタルリボンの放射熱で試料ホルダーの裏面から試料を加熱する。シリコンの場合に 1200 °C 程度までは昇温可能である。また、液体窒素による冷却も可能で、1

時間ほどで-150 °Cまで冷却できる。試料のクリーニングは、シリコンの場合は真空に投入する前の薬液による処理に加えて、マニピュレータでの加熱処理を施す白木法¹¹⁾を基本とする。GaAs や金属試料の場合には Ar⁺イオンスパッタリングを併用する場合もあるので、差動排気のイオン銃 (Omegatron 社製 OMI-0060CK) を具備した。イオン銃ではガスを使用することから表面クリーニング室の真空排気も 500 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU520) を用いた。この真空チャンバも SUS316 製で、真空中での溶体化処理を施した。到達圧力は 3×10^{-8} Pa 以下である。低エネルギー電子線回折 (LEED) とオージェ電子分光 (AES) によって清浄表面を確認する。これらは 4 枚の電極を備えた LEED 装置 (SPECS 社製 ErLEED 150) 1 台で行うことができる。シリコンの場合には清浄表面のダングリングボンドを水素原子で終端した表面を用いた研究も重要であるので、そのような水素終端表面を形成するための水素ラジカルドーザー (自作) も設置した。イオン銃および水素ラジカルドーザーへのガス供給のために専用の簡易ガス供給装置を製作した。この装置では 3 liter のガスボンベ 2 本をマウントでき、どちらかを選択してレギュレータで減圧し、ニードルバルブを通して微少流量のガスをイオン銃または水素ラジカルドーザーへ供給する。簡易ガス供給装置では小型ターボ分子ポンプを備えた専用の排気セットを用いてガス供給管内の真空排気が迅速にできる。さらに、表面クリーニング室に質量分析器 (Balzers 社製 QMS200M2) を備えることで、水素終端シリコン表面からの H₂ の熱脱離の昇温脱離分析 (TPD) も可能となるので、水素終端面の形成からその確認までを表面クリーニング室内で一貫して行うことができる。

2. 6 走査プローブ顕微鏡室

表面の原子レベルの分析には光電子分光 (PES) やオージェ電子分光 (AES) といった方法ばかりでなく、実空間を観察できる走査プローブ顕微鏡 (SPM、Omicron 社製 UHV STM/AFM) も非常に有効なツールとなる。本表面反応分析装置には当初は設置していなかったが、ビームラインへの設置を期に表面クリーニング室と表面反応分析室の間に走査プローブ顕微鏡室を増設した。試料温度が常温のもとで走査トンネル顕微鏡 (STM) 像と原子間力顕微鏡 (AFM) 像を観察することができる。SPM にとっては振動が最も厄介な阻害因子である。本走査プローブ顕微鏡室では真空ポンプとして振動のないイオンポンプとチタンサブリメーションポンプを採用し、粗排気は隣りの表面クリーニング室を利用することとした。また、表面クリーニング室との間、および、表面反応分析室との間は支持棒のない溶接ベローズを用いて接続し、周辺からの振動の伝播をできるだけ防止することを心がけた。立ち上げ試験ではグラファイト (Highly-Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) の明瞭な STM 像を撮ることができた。本真空チャンバも SUS316 で製作し、真空中で溶体化処理を施して脱ガス速度の低減を図った。

2. 7 表面反応分析室

表面反応分析室とその周囲の主要部分を Fig. 2.7.1 に示す。この真空チャンバも SUS316 製で、バフ研磨に電界研磨を加え、さらに真空中での溶体化処理を施している。排気速度 1000 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU1600MC) と 200 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU400MC) をタンデムに接続して排気している。これらはいずれも腐食性ガスの使用を考慮して完全磁気浮上型で化学仕様とした。到達圧力は通常は 3×10^{-8} Pa 程度であるが、マニピュレータを液体窒素冷却した場合

には 9×10^{-9} Pa を記録した。電子エネルギー分析器 (Omicron 社製 EA125) も SR ビームモニタ室の TMP を利用して差動排気した。電子エネルギー分析器の接続には溶接ベローズを用いて位置の調整ができるようにした。これはスポットサイズの小さい放射光を用いた光電子分光にとっては有効であった。分子線を照射しながら同時に光電子分光を行うために、電子エネルギー分析器の取付け角度は分子線軸から計って 40 度、SR ビーム軸から計って 53 度とした。分子線軸から計つて 40 度の向きに直径 3 mm のオリフィスを隔てて二重の差動排気室を設けて四重極質量分析器 (Balzers 社製 QMG421C) を設置した。その中間室は SR ビームモニタ室の TMP を利用して差動排気されている。質量分析器を設置した部分は直接 50 liter/sec の TMP (Pfeiffer 社製 TMU065) で排気した。質量分析器のフィラメントを点灯した状態でも 4×10^{-8} Pa 以下の圧力である。この質量分析器は試料表面で散乱する分子線や試料表面から脱離する生成分子、表面温度の昇温の際に熱脱離する分子の検出に有効である。この他に分子線軸上に直径 3 mm のオリフィスを隔ててもう一つ差動排気室を設けて分子線を直接検出するための質量分析器 (Spectra 社製 Windows Satellite 200D) を設置した。この部分も TMP (Pfeiffer 社製 TMU065) で差動排気した。この質量分析器を使うことによって分子線に含まれるガス成分を詳細に分析できる。また、分子線をパルス化した場合の飛行時間スペクトルの観測にも役立てることができ、分子線の並進運動エネルギーの実測が可能となる。さらに、表面反応分析室にはチャンバ内の残留ガス分析のために簡便な質量分析器 (Balzers 社製 QMS200F1) も設置している。マシンタイム外でも光電子分光の予備的な実験ができるように Al と Mg のツインアノード型の X 線源 (Omicron 社製 DAR400) を設置した。これによって光電子分光システムの装置関数の測定もできる。絶縁物試料を使用した光電子分光の場合には、試料のチャージアップによる光電子の運動エネルギーシフトが起こるので、それを防止するために中和電子銃 (Omegatoron 社製 OME-0030) を設置した。マニピュレータは表面クリーニング室で使用するものと同じ仕様とした。試料は真空チャンバから絶縁されているので試料の光電流の測定も可能である。それによって全電子収量法による X 線吸収端近傍微細構造分光 (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure : NEXAFS) の測定ができる。結局、以上の各種装置を使用することによって、主に以下の各種計測が可能である。

- (1) X 線光電子分光 (PES)
- (2) 反応性分子線散乱 (RMBS)
- (3) 昇温脱離分析 (TPD)
- (4) X 線吸収端近傍微細構造分光 (NEXAFS)

2. 8 差動排気特性

本実験装置では大量のガスを真空チャンバ内に導入するために、ビームライン上流側へのガスの拡散を防止しなければならない。また、質量分析器を用いたガス分子の検出の際にもできるだけバックグラウンドを低減させなければならない。そこで前節までに述べたように多くのターボ分子ポンプを使用して差動排気系を構成している。第一の差動排気系列はノズル室 - チョッパ室 - 表面反応分析室 - SR ビームモニタ室 - ビームラインの系列である。ノズルからガスを噴出させてもビームラインの圧力が変化しないことが望ましい。Fig. 2.8.1 に各真空排気室の圧力とノ

ノズルから噴出するガス流量との関係を示す。テストガスとしては $O_2(1\%) / He(99\%)$ の混合ガスを用いた。He がほとんどであるのでガスの拡散の影響が出やすい条件での測定と言える。表面反応分析室に近い SR ビームモニタ室 2 までは 50 sccm から 500 sccm まで流量が 10 倍になるとほぼ一桁圧力が上昇したが、5 段目の差動排気段に当たるビームラインに近い方の SR ビームモニタ室 1 では圧力変化が鈍くなっている。6 段目の差動排気段に当たるビームラインの圧力変化は 3.0×10^{-7} Pa から 3.5×10^{-7} Pa 程度の僅かな変化に留まった。1%の試料ガスの分圧の変化としては 3.0×10^{-9} Pa から 3.5×10^{-9} Pa 程度の変化と考えられるので、ビームラインの光学素子への影響はほとんど無視できると期待される。第二に重要な差動排気系列は表面反応分析室—質量分析中間室—質量分析器室の系列である。Fig. 2.8.2 に各真空排気室の圧力とノズルから噴出するガス流量との関係を示す。質量分析器の差動排気を二重にすることで表面反応分析室の圧力に比べて質量分析器室では約二桁低い圧力に押さえられている。分子線照射中でも全圧を 5×10^{-6} Pa 以下に保てるので、1%の試料ガスの分圧は 5×10^{-8} Pa 以下となる。このとき表面反応分析室での試料ガスの分圧は 2×10^{-6} Pa 以下であるので、二重の差動排気はバックグラウンドの低減に大きな効果があると言える。

3. Si(001) 表面の初期酸化過程の分析

3. 1 シリコン酸化の概要

表面反応において入射分子の並進運動エネルギーがどのような役割を持つかは表面反応動力学として興味深いばかりでなく、反応系によっては応用上の重要性が大きい場合がある。特に Si / O_2 系は電子デバイスにおける MOSFET のゲート酸化膜の開発にとって重要な反応系である。そこで表面反応分析装置を用いて Si(001) 表面の初期酸化過程を原子層レベルで制御し、また、分析することを試みた。 O_2 分子の供給方法として超音速分子線技術を採用した。この方法を用いることによって O_2 分子の並進運動エネルギーを制御できる利点がある。本研究に用いた実験装置では O_2 分子の場合に最大 3 eV (計算値) までの並進運動エネルギーを得るために、最近第一原理計算で理論的に予測されている解離吸着のエネルギー障壁 (0.8 eV と 2.4 eV)¹²⁾ を実験的に検証することが初めて可能となった。本研究では、主に高分解能放射光による“その場”光電子分光、および、脱離生成物 (SiO) と散乱 O_2 分子の検出を行い、Si(001)-2x1 再構成表面での解離吸着と SiO 分子の脱離に与える O_2 分子の並進運動エネルギーの影響について興味深い知見を得た。

シリコンの熱酸化は理論的にも実験的にも多くの研究が報告されている¹³⁾。常温の Si(001) 表面では O_2 分子は解離吸着する (パッシブ酸化: passive oxidation)。一方、表面温度が概ね 700 °C 以上では吸着した酸素は SiO 分子として熱脱離する (アクティブ酸化: active oxidation)。また、 O_2 分子の並進運動エネルギーがパッシブ酸化にもアクティブ酸化にも影響を与えることがこれまでにいくつかの研究で報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。しかし、従来は 1 eV 以下の並進運動エネルギーを利用した研究に限定されていた。また、報告例も断片的な情報であり、並進運動エネルギーの効果を総合的に理解するには不十分であった。我々は従来にない 3 eV までの並進運動エネルギーを持つ超音速 O_2 分子線と高分解能の放射光を利用して、光電子分光法と反応性分子線散乱法を用いて、理論的に予想されていたパッシブ酸化の並進運動エネルギーの閾値を検証す

るとともに、アクティブ酸化における SiO の生成速度に対しても並進運動エネルギーの閾値の存在を予想させる新しい知見を得た。

3. 2 Si(001)表面の化学処理

Si(001)表面の清浄面を得るために試料を真空に投入する前に、酸・アルカリ薬液を用いて化学処理し、重金属、炭化水素等を十分に取り除いておく必要がある。有機溶媒にて油分を取り除き、硫酸／過酸化水素溶液で炭化水素を酸化分解し、塩酸／過酸化水素溶液で重金属を除去するのが一般的である。アンモニア／過酸化水素溶液はエッチング作用があるので不純物や結晶欠陥の多い表面を除去する効果が期待できる。弗酸水溶液は Si(001)表面の酸化膜を取り除き、表面のダングリングボンドを水素で終端する効果がある。この水素終端面は化学的に安定で酸化を防止する効果が知られている。酸・アルカリの薬液にはいろいろな組み合わせがあり、それらを用いた処理の手順にも様々な方法があるが、我々は白木法¹¹⁾を採用した。以下に実際に行なった化学処理の手順を示す。我々が用いた試料は n⁺-Si(001)である。シリコン基板のカッティング、試料ホルダーへのセッティングはクリーンベンチ上で行なった。薬液は電子工業用のものを使用した。ドラフト脇に超純水製造装置を置いて製造直後の超純水を使用した。

工程 1	HNO ₃ : HCl = 1 : 3	boil	10 min
工程 2	H ₂ O	rinse	10 min
工程 3	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ = 3 : 1	boil	10 min
工程 4	H ₂ O	rinse	10 min
工程 5	HCl : H ₂ O ₂ : H ₂ O = 8 : 1 : 1	boil	10 min
工程 6	H ₂ O	rinse	10 min
工程 7	HF : H ₂ O = 1 : 50	dip	30 sec
工程 8	H ₂ O	rinse	10 min
工程 5 - 8 を 4 回繰り返す。			
工程 5、6 を行なう。			

化学処理後の試料を直ちにロードロック室に投入して真空排気した。表面反応分析室に搬送する前に表面クリーニング室において予備加熱を行った。1000 °C以上のフラッシュ加熱を数回行なって水素、酸素、炭素を除去して表面を清浄化した。このようにして得た Si(001)表面の LEED 像を Fig. 3.2.1 に示す。典型的な 2 × 1 構造が明瞭に観測された。

3. 3 パッシブ酸化

3. 3. 1 酸素飽和吸着量の並進運動エネルギー依存性

パッシブ酸化に対する並進運動エネルギーの影響を調べるため、第一に、表面温度を常温として超音速 O₂分子線を表面反応分析室に導入し、清浄化した Si(001)表面に直接分子線を当てないで 2 時間残留 O₂ガスを吸着させることによって飽和吸着面を形成した。この時の O₂分圧は 1.3 × 10⁻⁷ Pa である。平均的な並進運動エネルギーは約 0.04 eV である。この飽和吸着面に対して

より大きな並進運動エネルギーを持つ超音速 O_2 分子線を照射すると表面の酸素量が増加した。そこで様々な並進運動エネルギーを持つ超音速 O_2 分子線を、さらに 2 時間垂直に照射し続けて酸素を再び飽和吸着させ、反応の直後に 0-1s の光電子ピーク面積として表面酸素量を計測し、並進運動エネルギーとの関係を調べた。結果を Fig. 3. 3. 1. 1 に示す。並進運動エネルギーはノズル温度を 1130 °C に固定して混合ガス ($O_2/He/Ar$) の混合比を変化させることで最大 3 eV (計算値) まで変化させた。典型的な粒子束密度は 2×10^{14} molecules/cm²/sec 程度である。反応終了直後に 0-1s の光電子ピーク面積をその場計測した。この光電子分光測定には X 線管の M g-K α 線を用いた。

並進運動エネルギーが 1.0 eV 以下では飽和吸着量はほとんど並進運動エネルギー依存性を示さないが、1.0 eV 以上では飽和吸着量が並進運動エネルギーに直線的に依存することが確認され、また、1.0 eV と 2.6 eV に閾値が見出された。これらの値は理論値 (0.8 eV, 2.4 eV)¹²⁾ に非常に近い。理論では理想的な清浄表面に O_2 分子を一個接近させて解離吸着する過程の並進運動エネルギー障壁を計算しているのに対して、我々の実験では 2×10^{14} molecules/cm²/sec 程度の粒子束密度の分子線が 2 時間かかる形成する飽和吸着面を扱うので厳密には事情は異なるが、実測された閾値は理論で示されたように最表面シリコンダイマー原子のバックボンドへの酸素の吸着 (1.0 eV) と第 2 層 (サブサーフェイス) - 第 3 層 (バルク) 間への酸素の吸着 (2.6 eV) に対応したエネルギー障壁と考えて差し支えないものと考えられる。

ノズル温度を 1130 °C という高温にしているために、 O_2 分子の一部は振動励起されていると考えられる。また、熱解離した O 原子が分子線に混入していることも懸念される。さらに、混合した Ar が O_2 分子以上の並進運動エネルギーを持つために、その衝撃の効果も懸念される。これらが結果に影響を及ぼすか否かを確認するために、Ar を混合せずノズル温度を下げて同様の実験を行なった。Fig. 3. 3. 1. 1 中に ● (670 °C) と ▲ (890 °C) で示した。いずれも実験誤差の範囲内でノズル温度 1130 °C の結果と一致していると判断される。また、分子線検出用の質量分析器で観察する限りは、使用したノズル温度の範囲では O 原子の増加は検出されなかった。従って、Fig. 3. 3. 1. 1 の結果には O_2 分子の振動励起の効果、O 原子の効果、Ar 衝撃の効果は含まれていないと考えられる。Fig. 3. 3. 1. 1 で見られる変化は純粋に O_2 分子の並進運動エネルギーの効果である。

3. 3. 2 光電子分光法による酸化表面の化学結合状態

前節の結果から 1.0 eV と 2.6 eV を境にした三つの並進運動エネルギー領域で酸化表面の化学結合状態が異なることが予想される。それを確認するために 409.4 eV の単色放射光を用いて残留酸素吸着面 (並進運動エネルギー : $E_t=0.04$ eV) 、 $E_t=2.0$ eV 照射面、 $E_t=3.0$ eV 照射面等について Si-2p の光電子エネルギーを分析し、サテライトピークの化学シフトを計測した。試料の法線と電子エネルギー分析器のなす角は測定の都合上 70 度とした。この条件では放出される光電子のエネルギーが 300 eV 程度のとき脱出深さは約 0.30 nm 程度となり、表面敏感な計測となる。以下に示す光電子スペクトル図には化学シフトの値として文献値¹³⁾を参照した (1.0 eV : Si¹⁺、1.81 eV : Si²⁺、2.63 eV : Si³⁺、3.6 eV : Si⁴⁺ (SiO₂))。

清浄表面の結果を Fig. 3. 3. 2. 1 に示す。Si の 2p 準位はスピン-軌道相互作用によって全角

運動量が $1/2$ と $3/2$ のふたつの準位に分裂する。そのエネルギー差は約 0.6 eV である¹⁸⁾。統計重率は $1:2$ である。従って、Si-2p の光電子スペクトルは Si- $2p_{1/2}$ と Si- $2p_{3/2}$ の二本のピークが $1:2$ の強度比で現れるのが基本となる。実際には Si(001) 表面では最表面の Si 原子がダイマー（2量体）を形成し、しかもそれが上下方向に傾いていることがわかっている（バッククリンギング：buckling）。そのため、上に位置するダイマー原子、下に位置するダイマー原子、第2層目（サブサーフェイス）の Si 原子、第3層目以下の Si 原子では厳密には Si-2p 準位の軌道エネルギーが僅かに異なる^{18), 19)}。我々の測定でもその様子が観測された。Fig. 3.3.2.1 の最大のピークは Si- $2p_{3/2}$ 、 $+0.6$ eV のピークが Si- $2p_{1/2}$ に対応し、これらはバルクからの寄与である。 -0.5 eV の位置に現れるショルダーは上に位置するダイマー原子の Si- $2p_{3/2}$ 成分からの光電子による。下に位置するダイマー原子の Si- $2p_{1/2}$ 成分からの光電子は Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の間の谷を埋めているものと考えられる。実際、表面を酸化するとショルダーが消えて、谷が深く明瞭になる。

残留酸素吸着面の Si-2p 光電子スペクトルを Fig. 3.3.2.2 に示す。酸素の解離吸着がダイマー原子間（ブリッジサイト）に限定されればサテライトピークは Si⁺までに留まるはずであるが、実測スペクトルの構造から Si²⁺までは酸化が進んでいると判断した。これが実現するためにはブリッジサイトに加えて、ダングリングボンド（Dangling Bond）に酸素が吸着するか、バックボンド（Back Bond）に入るかしなければならない。並進運動エネルギーが 0.04 eV ではバックボンドでの直接解離吸着は起きない。理論によればブリッジサイトへの吸着は発熱反応であり、放出されるエネルギーは 5.99 eV もある¹²⁾。このためにブリッジサイトの酸素はダングリングボンドサイトを経て、途中の 1.3 eV と 0.5 eV のエネルギー障壁をその大きな吸着エネルギーで乗り越えて、バックボンドサイトへ移動して安定化することが可能となる¹²⁾。Si³⁺が観測されていないことから、ひとつのダイマー原子に 2 本あるバックボンドのうち 1 本が酸化されて安定化するものと考えられる。

並進運動エネルギーが 1.5 eV の結果を Fig. 3.3.2.3 に示す。この並進運動エネルギーではバックボンドの直接酸化が可能になる¹²⁾。そのため、ダイマー原子はブリッジサイトとふたつのバックボンドサイトの酸素に囲まれた構造を取り得るので、Si³⁺までは酸化が進むと考えられる。光電子スペクトルでは予想通り Si³⁺までのピークが明らかに観測されている。

並進運動エネルギーが 2.0 eV の結果を Fig. 3.3.2.4 に示す。この並進運動エネルギーではバックボンドの直接酸化が可能であるが、サブサーフェイスの直接酸化には至らない¹²⁾。Fig. 3.3.2.4 の光電子スペクトルを見ると明らかにサテライトピークの強度が強くなっているので、Fig. 3.3.1.1 で見られる表面酸素量の増加と定性的に対応している。酸化数については Fig. 3.3.2.4 では Si⁴⁺も考慮する必要がある。サブサーフェイスのバックボンドの酸化が起きないと仮定すると、ダイマーのダングリングボンドの酸化を考慮しなければならない。ダングリングボンドに結合した酸素は不安定でバックボンドに移動して安定化するが¹²⁾、既に 2 本のバックボンドが酸素で埋まっているためにダングリングボンドに留まるのかもしれない。

並進運動エネルギーが 3.0 eV の結果を Fig. 3.3.2.5 に示す。この並進運動エネルギーではサブサーフェイスのバックボンドの直接酸化も可能になる¹²⁾。そのため、サブサーフェイスの Si 原子の酸化数が 2 価以上になり得るため、それらに対応したサテライトピークの強度が増加するものと考えられる。すなわち、Si³⁺、Si⁴⁺の増加はダイマー原子からの寄与に加えてサブサーフェ

イスの Si 原子からの寄与と思われる。サブサーフェイスの 4 本の結合手が完全に酸化されれば Si⁴⁺までのサテライトピークが現れるはずである。実測では明らかに Si⁴⁺を示すショルダーが観測されている。

表面温度を高温にして酸化膜を形成した場合には並進運動エネルギーの影響は現れないと予想したが、実際には Si-2p 光電子スペクトルでのサテライトピークの構造は並進運動エネルギーに依存することが明らかになった。Fig. 3.3.2.6 に表面温度を 600 °C とし、O₂ 分子を 2x10¹⁵ molecules/cm² 供給して形成した初期酸化膜の Si-2p 光電子スペクトルを示す。これは 5.5 L の O₂ ガス供給量に相当する。これらの測定は電子エネルギー分析器と試料の法線とのなす角を 31 度として行なった。光電子の運動エネルギーが 300 eV では脱出深さは約 0.77 nm である。バックボンド酸化のエネルギー障壁を越えない 0.6 eV 照射の場合でも Si⁴⁺まで酸化が進行しているのは、熱エネルギーによる O 原子の拡散が原因と考えられる。並進運動エネルギーが大きくなるに連れて Si³⁺が相対的に大きくなる傾向がある。0.6 eV 照射に比較して 2.0 eV 照射でより Si³⁺が大きくなるのはバックボンドの酸化が進み、ダイマー原子が 3 個の O 原子に囲まれたことによると考えられる。3.0 eV 照射でさらに Si³⁺が増加したのはサブサーフェイスのバックボンドの酸化が直接可能になるため、サブサーフェイスの Si 原子が 3 個の O 原子に囲まれたことによると考えられる。

3. 4 アクティブ酸化

アクティブ酸化に対する並進運動エネルギーの影響を観測するために、Si(001) 表面で散乱する O₂ 分子の散乱率と表面から熱脱離する SiO 分子の相対的な脱離速度の表面温度依存性を代表的な並進運動エネルギーのもとで計測した。Si 酸化膜の昇温脱離実験で、脱離温度のピークが酸化膜厚に依存することがわかっている²⁰⁾。薄い膜ほどピーク温度は低下する。その極限は 700 °C である。そこで、表面温度を 600 °C から 1000 °C の範囲とした。分子線と質量分析器のなす角は 40 度である。O₂ 分子の計測には質量分析器を直流モードで使用した。質量分析器に入る O₂ 分子の量に比べて SiO 分子の量は少ないので、SiO 分子の計測はパルスカウンティング法で行った。分子線を試料表面に当てた場合と当てない場合の信号強度の差分(Δ)を各表面温度で計測した。ただし、常温の Si 自然酸化膜上での O₂ 分子の反応確率をゼロ(100% 散乱)と仮定した。従って、常温の Si 自然酸化膜での差分を Δ₀ とし、清浄表面での差分を Δ_{O2} とするとき、Δ_{O2}/Δ₀ が散乱角 40 度での散乱率を表す。また、SiO 検出の場合も清浄表面での差分を Δ_{SiO} とし、分子線の粒子束密度を F_{O2} とすると、Δ_{SiO}/F_{O2} が検出角 40 度での相対的生成速度となる。

Fig. 3.4.1 に散乱角 40 度での O₂ 分子の散乱率を示す。また、Fig. 3.4.2 に SiO 分子の相対的脱離速度を示した。両者を比較すると並進運動エネルギーが 3.0 eV では表面温度が約 700 °C 以上で O₂ 分子の散乱率が急激に低下するのと同期して SiO 分子の脱離速度が急激に増加することがわかる。この傾向は 2.0 eV 照射でも同様であった。従って、O₂ 分子の散乱率の低下の主な原因是散乱の角度分布の並進運動エネルギーによる変化というよりは、酸素が SiO を生成する表面反応に消費されたためと考えることができる。一方、0.6 eV 照射では SiO 分子の脱離速度は表面温度に対して単調に増加するのみで、O₂ 分子の散乱率も 0.5 V では同様に単調な減少を示した。これらの結果から、0.6 eV から 2.0 eV の間に SiO 分子の脱離を增速させる並進運動エネルギーの閾値が存在するものと予想できる。仮にそれがパッシブ酸化の場合と同様に 1.0 eV とすると、ダイ

マーのバックボンドの酸化によって SiO 分子の脱離が極めて容易になると言える。

従来からパルス化した O₂ 分子線を Si に照射し、生成する SiO 分子を質量分析器で検出するまでの飛行時間を計測する研究が複数の研究室で成されてきた²¹⁾。その飛行時間スペクトルの解析によれば、SiO 分子の脱離は 2 段階で起こると結論されている。O₂ 分子が何らかの形で Si(001) 表面に吸着し、さらに吸着形態を変えた後、熱脱離するというものである。これらの実験はいずれも並進運動エネルギーが 1 eV 以下で行われていることから、バックボンドの直接酸化が起こらない条件である。従って、これらの実験の場合には、まず、ダイマーのプリッジサイトに酸素が入ると思われる。そこから熱的に移動する先は理論が示唆するようにバックボンドである¹²⁾。バックボンドの酸化状態が SiO 脱離の前駆体と仮定すると、我々の実験で並進運動エネルギーが 2.0 eV 以上のとき SiO 分子の生成速度が急激に増加することは定性的に理解できる。

4. 結論

大型放射光施設 (SPring-8) の原研軟X線ビームラインの建設に参加し、その実験ステーションのひとつとして表面反応分析装置を設計・製作した。本実験ステーションでは固体表面と気体分子の表面反応過程を研究することを目的としている。特に気体分子の並進運動エネルギーが表面反応に与える影響の研究に力点が置かれる。その研究を実現するために本実験ステーションでは超音速分子線発生装置、電子エネルギー分析器、差動排気質量分析器を設置して、主に高分解能放射光を利用した X 線光電子分光実験と反応性分子線散乱実験を可能とした。本報告書では実験ステーションを構成する 6 台の超高真空チャンバの仕様について詳細に述べた。さらに、差動排気の特性を示し、超音速分子線の運転による大量のガスの使用に当たっても、ビームラインの圧力上昇が極めて小さいことを示した。

本実験ステーションの立ち上げ実験として、O₂ 分子による Si(001) 表面の初期酸化過程の分析を行なった。Si の初期酸化に関する研究は従来から数多くなされているが、O₂ 分子の並進運動エネルギーを 3 eV まで大きくできる実験装置はこれまでにない。最近、第一原理計算によって Si(001) 表面に O₂ 分子が解離吸着するときのエネルギー障壁が計算された。それは 0.8 eV と 2.4 eV である。本実験ステーションによって初めてその実験的検証が可能になった。飽和吸着酸素量の並進運動エネルギー依存性において 1.0 eV と 2.6 eV というほぼ理論値に近い閾値が観測されたことから、理論を検証できたものと考えている。さらに、ビームラインが供給する高分解能放射光を利用して Si(001) 初期酸化表面の化学結合状態を光電子分光法により分析することができた。本実験のように大きな並進運動エネルギーを持つ O₂ 分子の解離吸着で形成された Si(001) 表面の光電子分光は初めてである。飽和吸着酸素量が並進運動エネルギーに依存して増加するのみならず、Si-2p のサテライトピークの構造から、並進運動エネルギーに依存して酸化数の大きな Si 原子が表面で形成されることが明らかとなった。また、熱酸化においても並進運動エネルギーの影響が現れ、大きな並進運動エネルギーを持つ O₂ 分子を供給することによって酸化の進んだ初期酸化膜が形成されることが示された。反応性分子線散乱の実験においてもこれまで知られていない知見を得ることができた。すなわち、並進運動エネルギーが 2 eV 以上のとき、表面温度が 700 °C 以上で SiO 分子の生成速度が急激に増大する。このような変化は並進運動エネルギーがダイマーのバックボンドの直接酸化の閾値である 1.0 eV 以下では見られない。この結果はバックボンドの

酸化状態から SiO 分子の脱離が起こる可能性を示唆するものである。

謝辞

原研軟X線ビームラインの建設は主に横谷明徳博士を中心として、斎藤裕児博士、岡根哲夫博士、中谷健博士との共同作業によるものである。また、挿入光源は主に島田太平氏、宮原義一博士、平松洋一氏、備前輝彦氏によって製作された。また、ビームラインのコミッショニング時から現在に至る間の分光光学系の立ち上げには斎藤裕児博士が中心的役割を果たした。また、安居院あかね博士、水牧仁一郎博士も大きく貢献した。実験ステーションにおける放射光を用いた実験は前記の各氏の尽力がなければ未だ実現を見ないところであった。ここに深く感謝の意を表します。また、本実験装置の製作、実験の遂行にご理解をいただき、推進してくださいました、馬場祐治グループリーダー、下村理放射光科学研究センター長、大野英雄関西研究所長に深く感謝します。

参考文献

- 1) "表面分析図鑑"、日本表面科学会編、共立出版、東京 (1994).
- 2) 寺岡有殿、西山岩男 : 表面科学、16, 550 (1995).
- 3) Teraoka Y. and Nishiyama I. : Jpn. J. Appl. Phys., 33, 2240 (1994).
- 4) Teraoka Y. and Nishiyama I. : J. Appl. Phys., 82, 3137 (1997) .
- 5) Yu M. L. and DeLouise L. A. : Surf. Sci. Rep., 19, 285 (1994).
- 6) Yokoya A., Sekiguchi T., Saitoh Y., Okane T., Nakatani T., Shimada T., Kobayashi H., Takao M., Teraoka Y., Hayashi Y., Sasaki S., Miyahara Y., Harami T. and Sasaki T. A. : J. Synchrotron Rad., 5, 10 (1998).
- 7) Nakatani T., Saitoh Y., Teraoka Y., Okane T. and Yokoya A. : J. Synchrotron Rad., 5, 536 (1998).
- 8) 平松洋一、島田太平、宮原義一 : JAERI-Tech 99-082、"原研軟X線ビームライン (BL23SU) 用挿入光源の制御系の開発" (1999) . ; Sasaki S. : Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. A, 347, 83 (1994). ; Sasaki S., Kakuno K., Takada T., Shimada T., Yanagida K. and Miyahara Y. : Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. A, 331, 763 (1993).
- 9) Saitoh Y., Nakatani T., Matsushita T., Agui A., Yoshigoe A., Teraoka Y. and Yokoya A. : submitted to Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. A.
- 10) 正畠宏祐 :"実験化学講座 分光III"、日本化学会編、丸善、東京、107 (1999) . ; 正畠宏祐、篠原久典 : 分光研究、39, 187 (1990).
- 11) Ishizuka A. and Shiraki Y. : J. Electrochem. Soc., 133, 666 (1986).
- 12) 宇田毅、加藤弘一 : 表面科学、19, 173 (1998). ; Kato K., Uda T. and Terakura K. : Phys. Rev. Lett., 80, 2000 (1998).
- 13) Engel T. : Surf. Sci. Rep., 18, 91 (1993).
- 14) Yu M. L. and Eldridge B. N. : Phys. Rev. Lett., 58, 1691 (1987).
- 15) Memmert U. and Yu M. L. : Surf. Sci. Lett., 245, L185 (1991).

- 16) Miyake T., Soeki S., Kato H., Nakamura T., Namiki A., Kamba H. and Suzaki T. : Phys. Rev. B, 41, 11801 (1990).
- 17) Yeom H. W., Hamamatsu H., Ohta T. and Uhrberg R. I. G. : Phys. Rev. B, 59, R10413 (1999).
- 18) Pi T.-W., Cheng C.-P. and Hong I.-H. : Surf. Sci., 418, 113 (1998).
- 19) Pi T.-W., Hong I.-H., Cheng C.-P. and Wertheim G. K. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 107, 163 (2000).
- 20) Sun Y.-K., Bonser D. J. and Engel T. : J. Vac. Sci. Technol. A, 10, 2314 (1992).
- 21) Ohkubo K., Igari Y., Tomoda S. and Kusunoki I. : Surf. Sci., 260, 44 (1992).

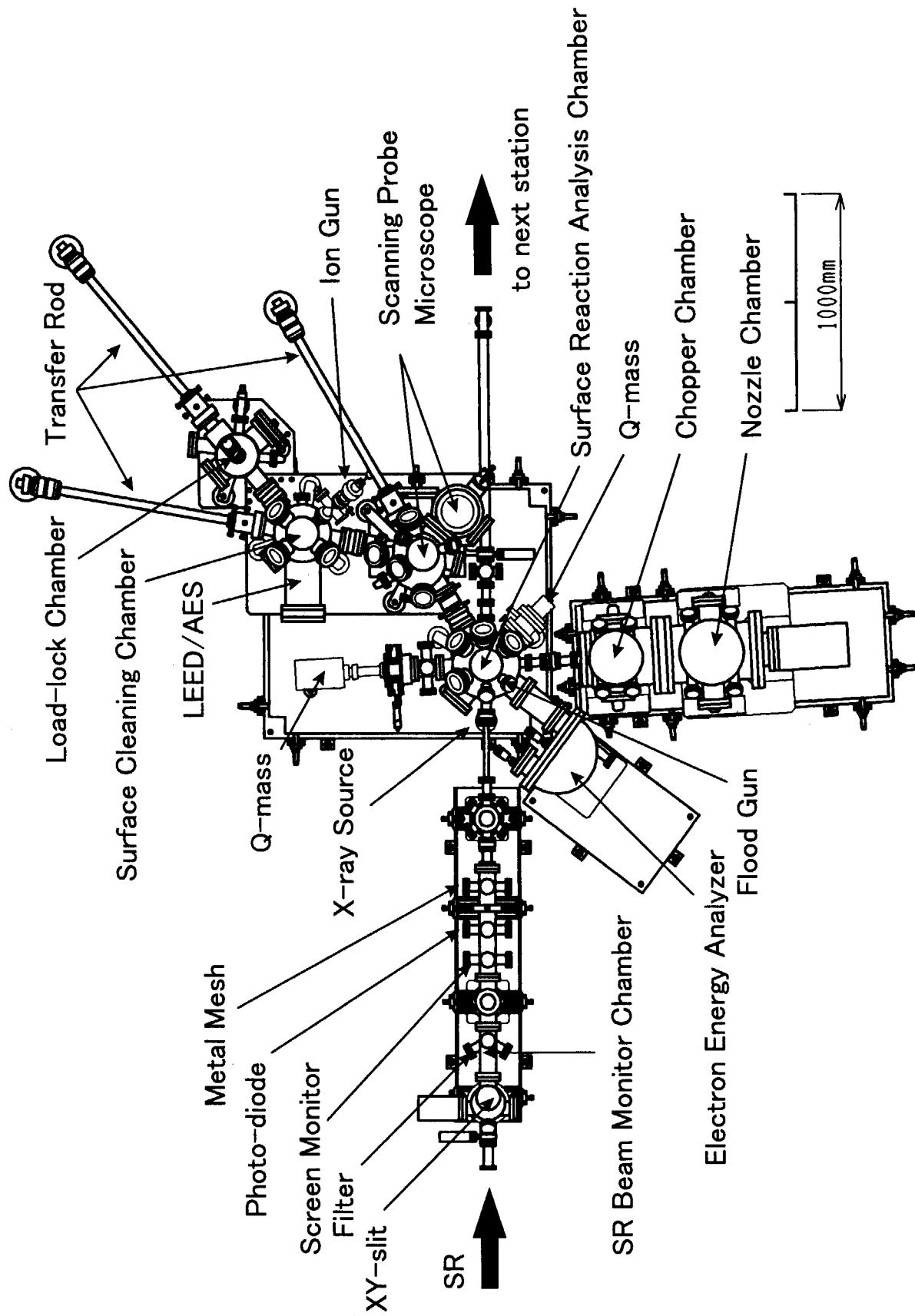


Fig.2.1.2.1 Surface reaction analysis apparatus (Top view).

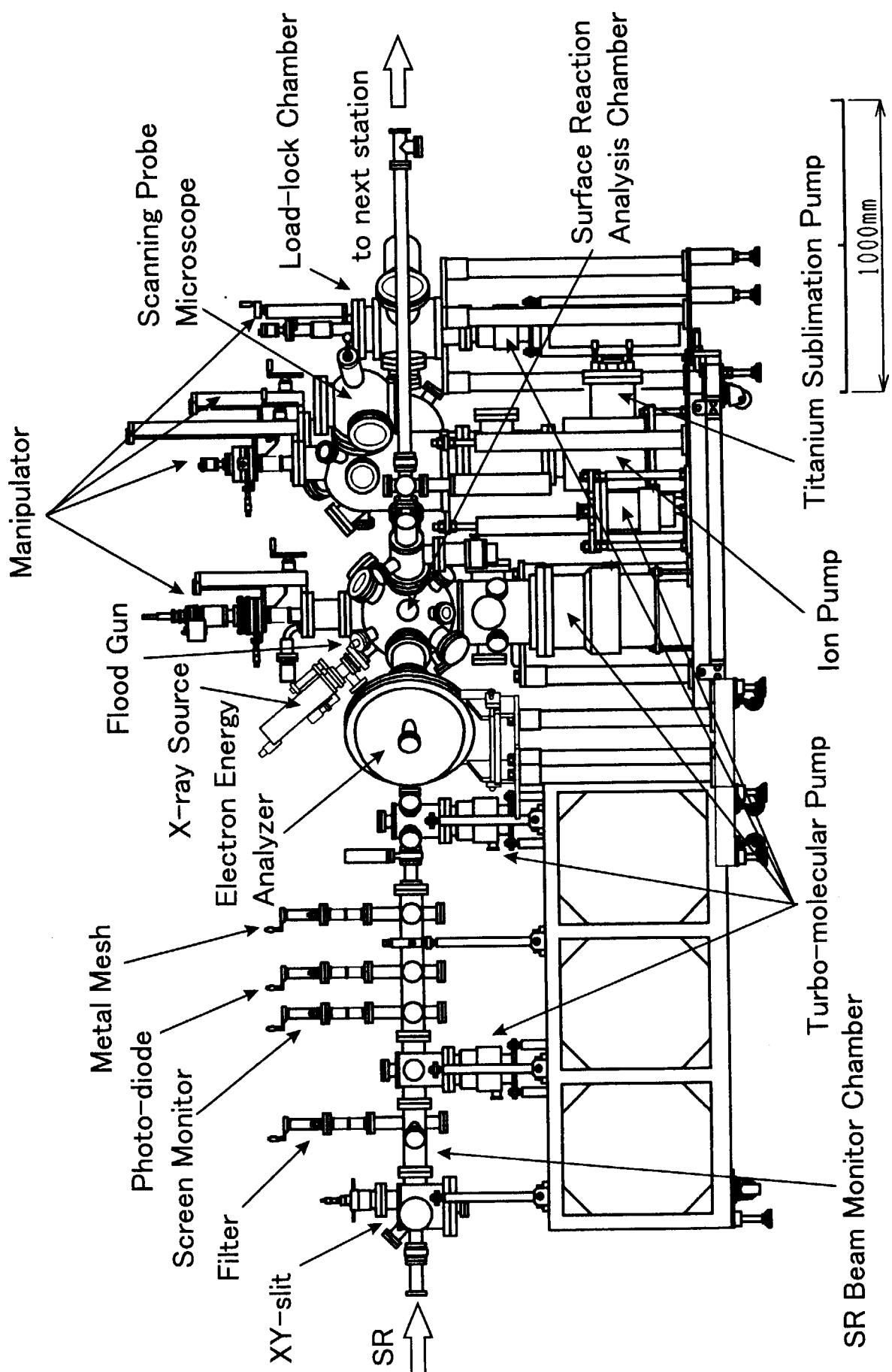


Fig.2.1.2.2 Surface reaction analysis apparatus (Side view).

This is a blank page.

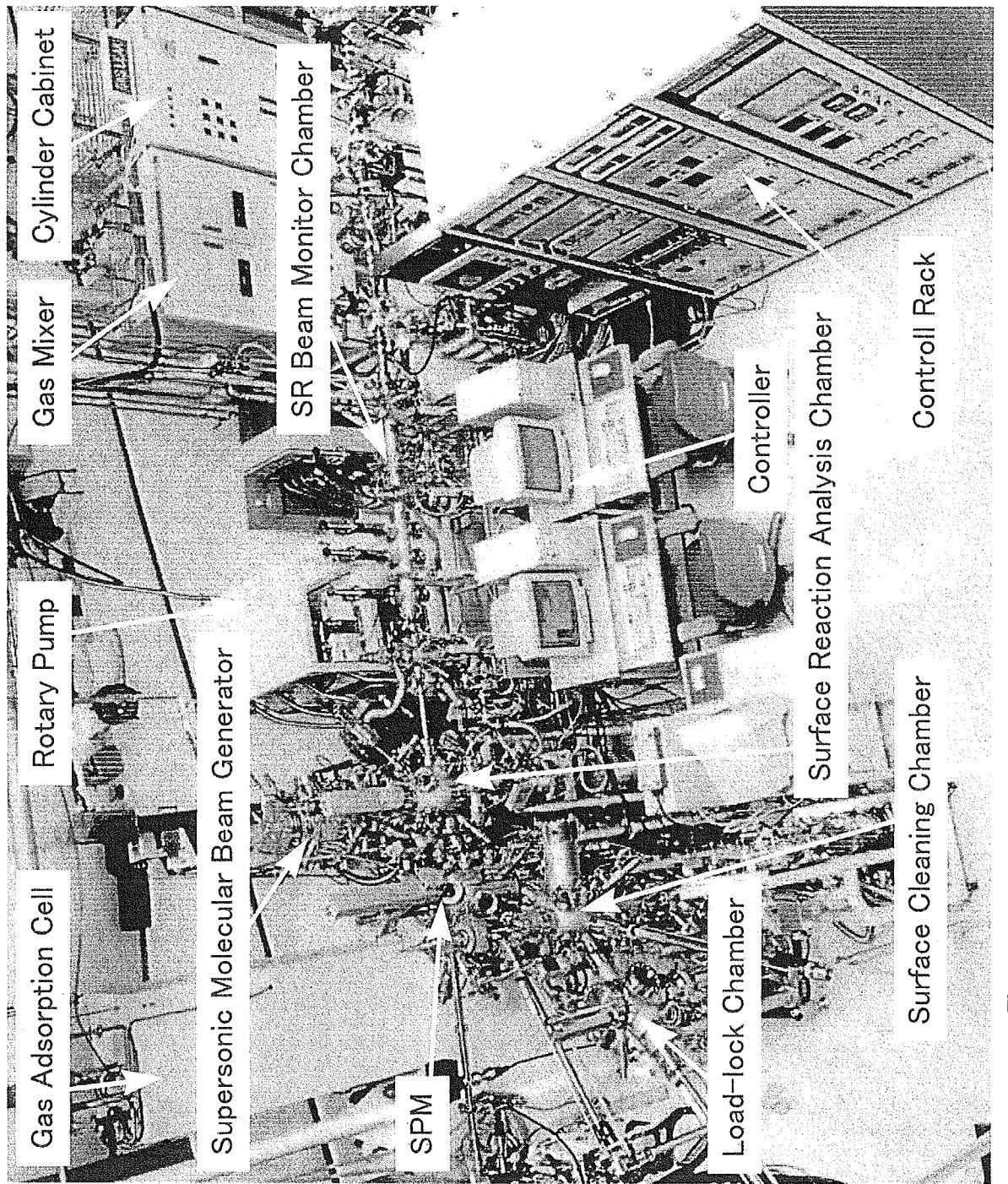


Fig.2.1.2.3 Total constitution of surface reaction analysis apparatus and gas treatment apparatus.

This is a blank page.

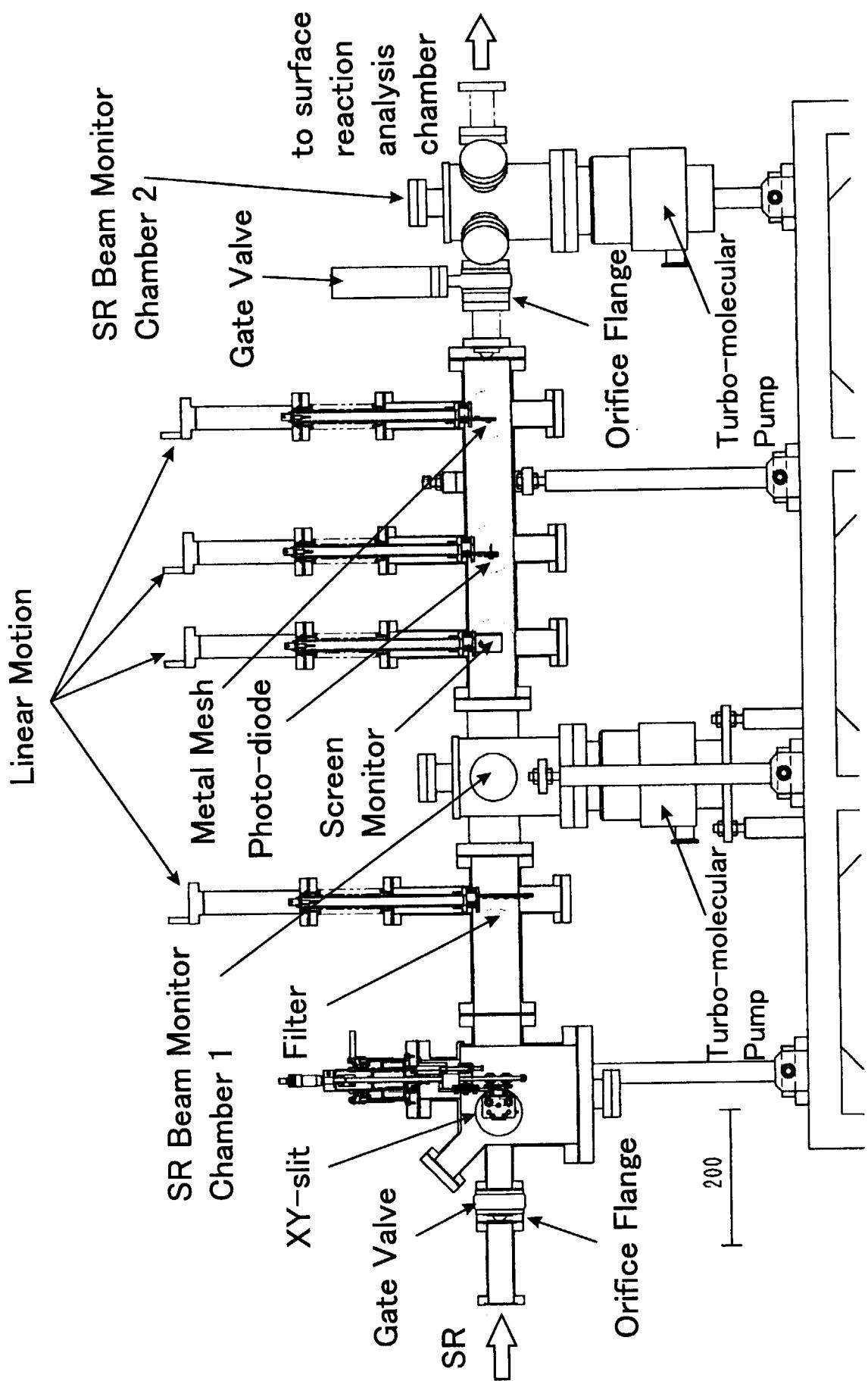


Fig.2.2.1 Side cross-sectional view of SR beam monitor chamber.

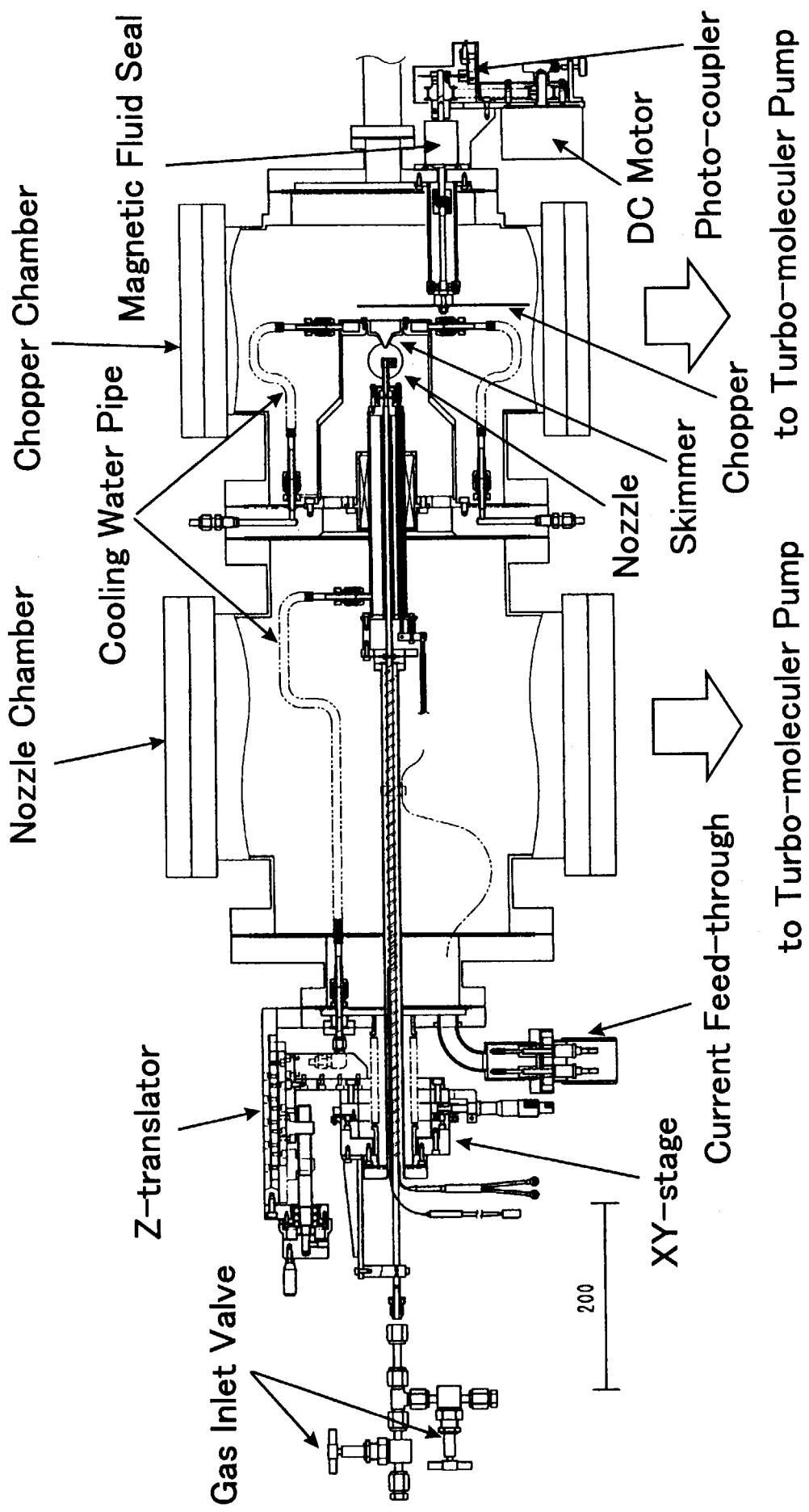


Fig.2.3.1 Side cross-sectional view of supersonic molecular beam generator.

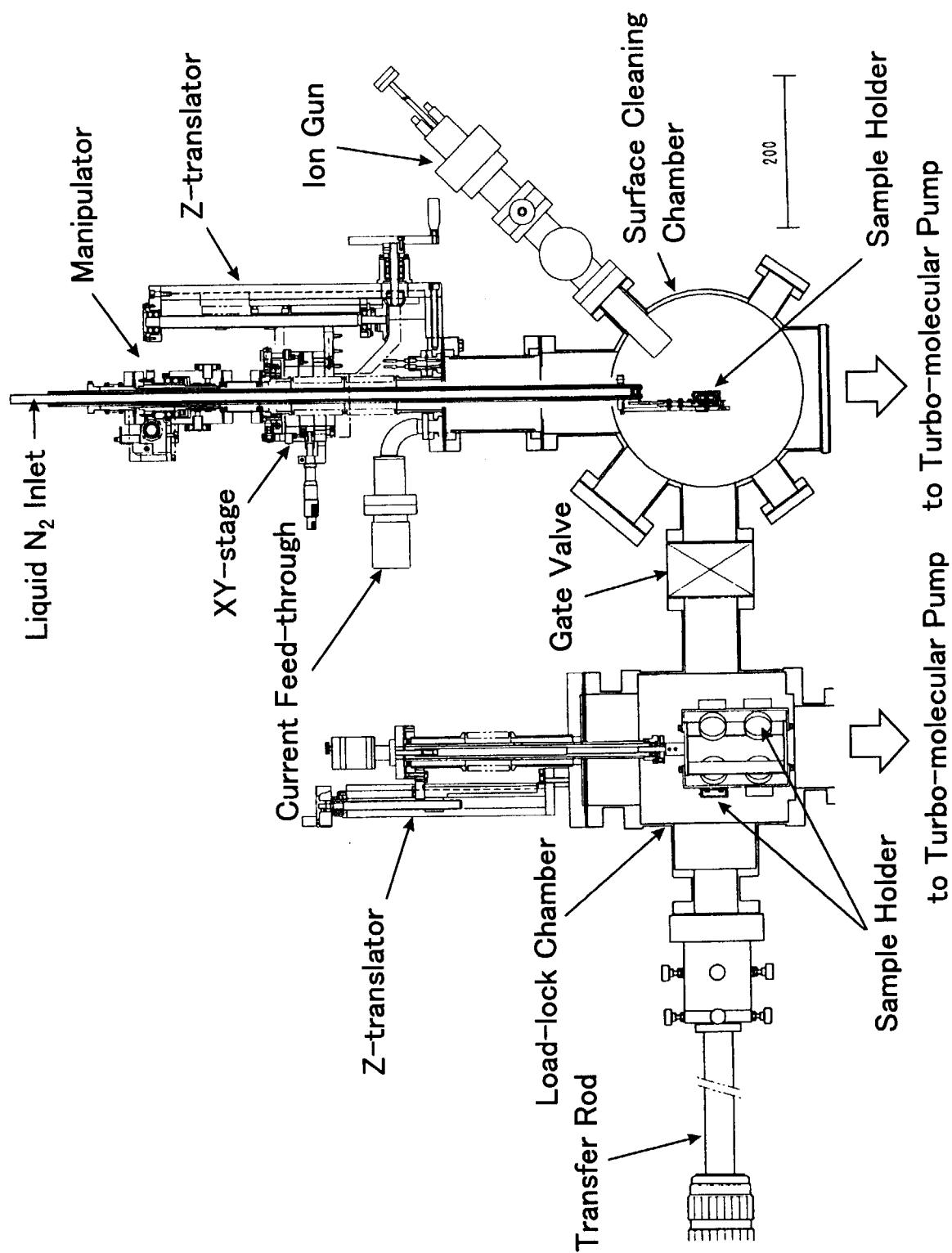


Fig.2.4.1 Side cross-sectional view of load-lock chamber and surface cleaning chamber.

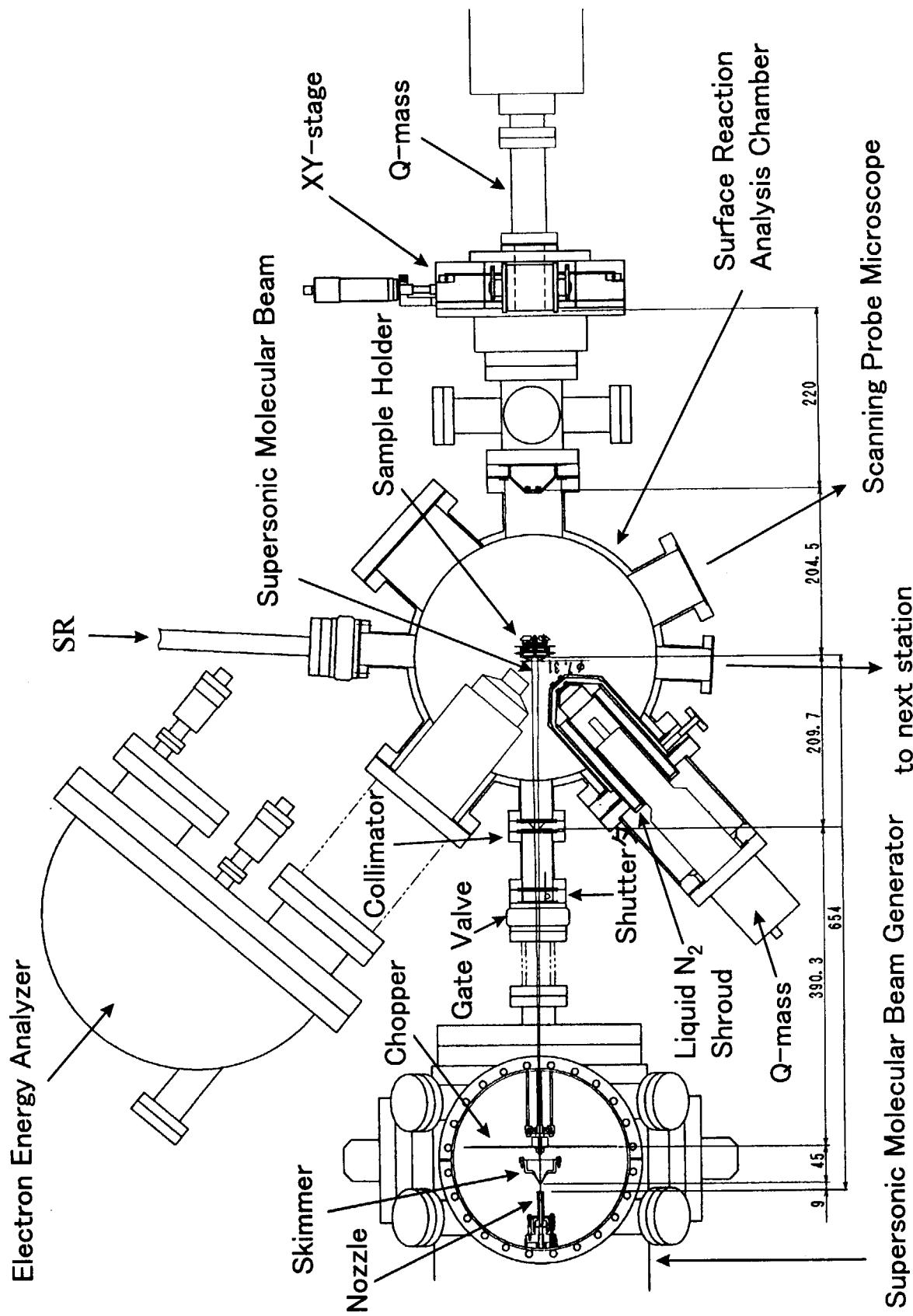


Fig.2.7.1 Top cross-sectional view of surface reaction analysis chamber.

Fig.2.7.1

Supersonic Molecular Beam Generator to next station

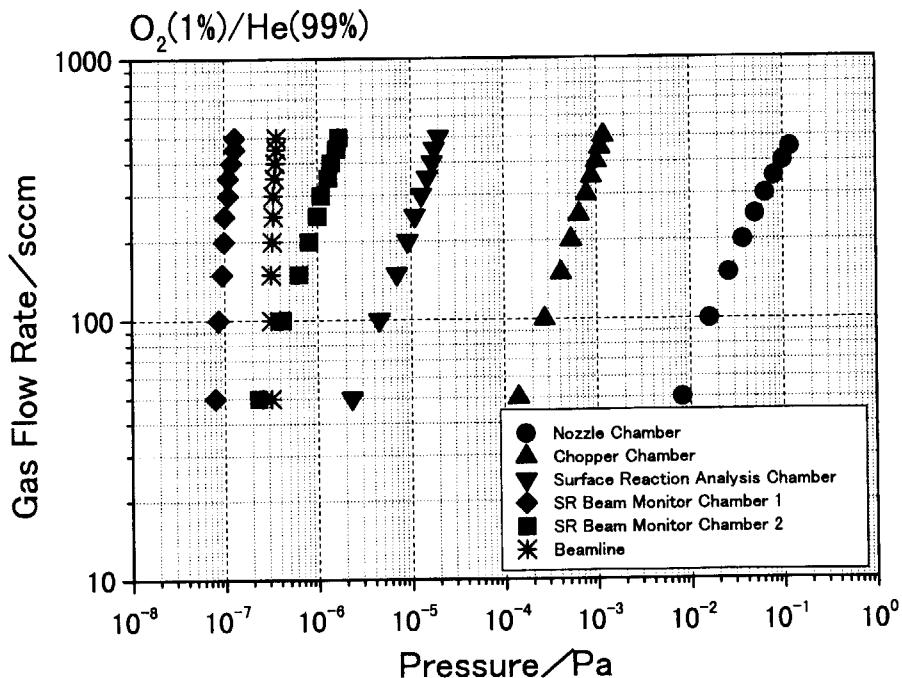


Fig.2.8. 1 Relations between gas flow rate and pressures in each vacuum chamber of a differential pumping line from nozzle chamber – chopper chamber – surface reaction analysis chamber – SR beam monitor chamber – beamline. Mixed gas of O₂(1%)/He(99%) was used as a test gas.

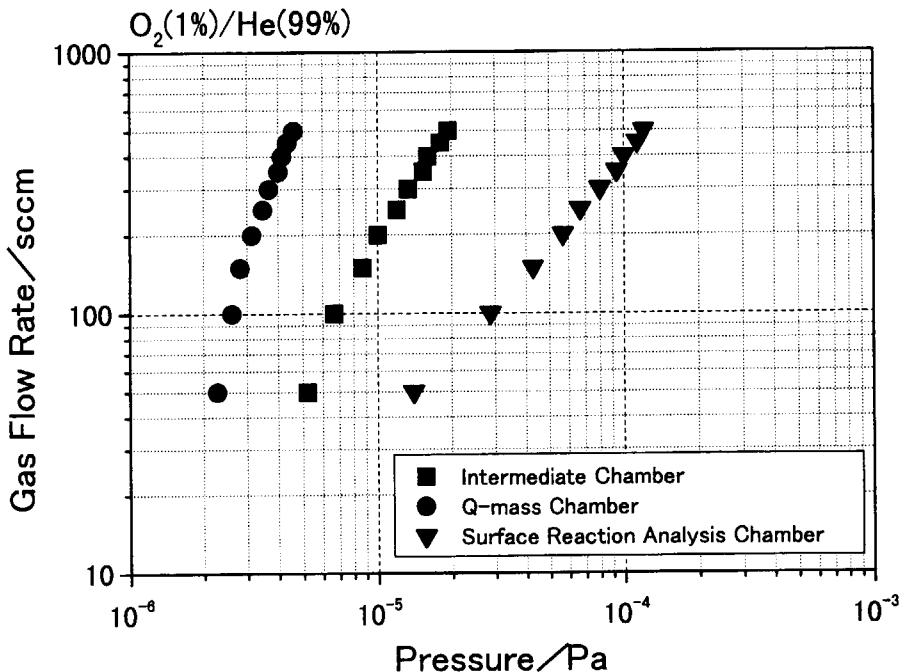


Fig.2.8.2 Relations between gas flow rate and pressures in each vacuum chamber of a differential pumping line from surface reaction analysis chamber to quadrupole mass analyzer chamber through intermediate chamber. Mixed gas of O₂(1%)/He(99%) was used as a test gas.

This is a blank page.

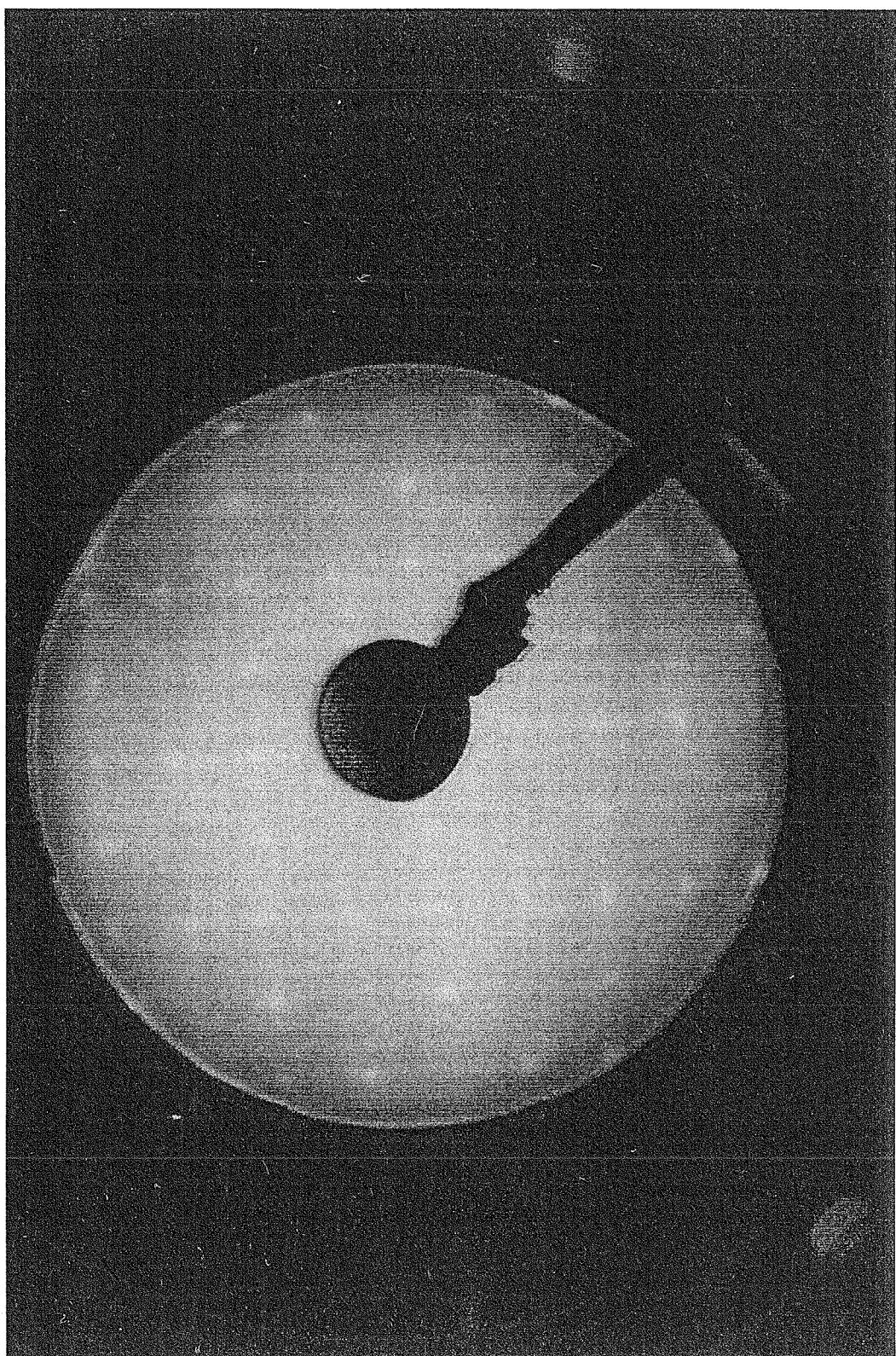


Fig.3.2.1 LEED image of clean Si(001) surface treated by Shiraki method.

This is a blank page.

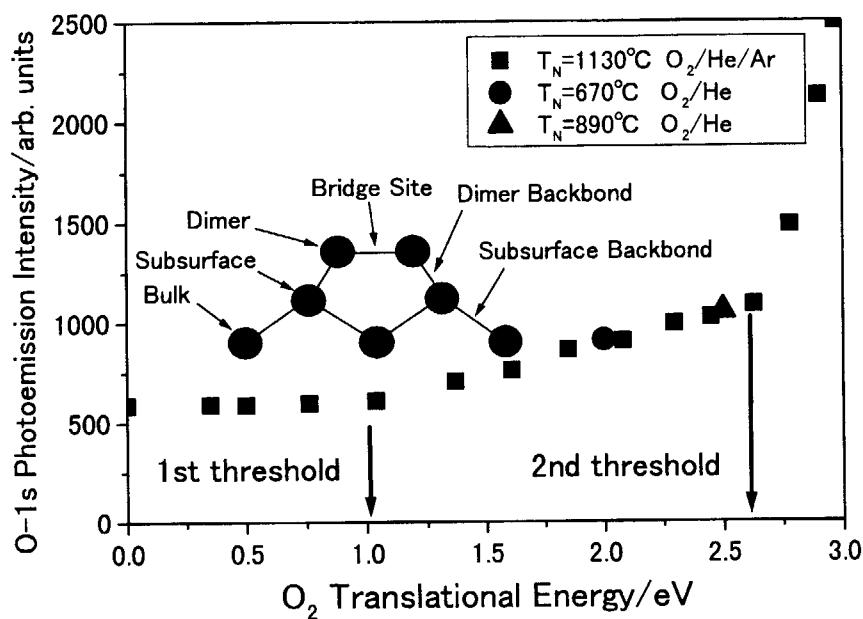


Fig.3.3.1.1 Saturated oxygen amount on Si(001) surface as a function of translational kinetic energy of O_2 molecules. The amount of oxygen was measured as O-1s photoemission peak area intensity by using $Mg-K\alpha$ line. The symbol ■ represents a variation method of translational kinetic energy with constant nozzle temperature of $1130^\circ C$ and varied mixing ratio of $O_2/He/Ar$. The symbols ● and ▲ represent variation methods of translational kinetic energy with varied mixing ratio of O_2/He and constant nozzle temperature of $670^\circ C$ and $890^\circ C$, respectively.

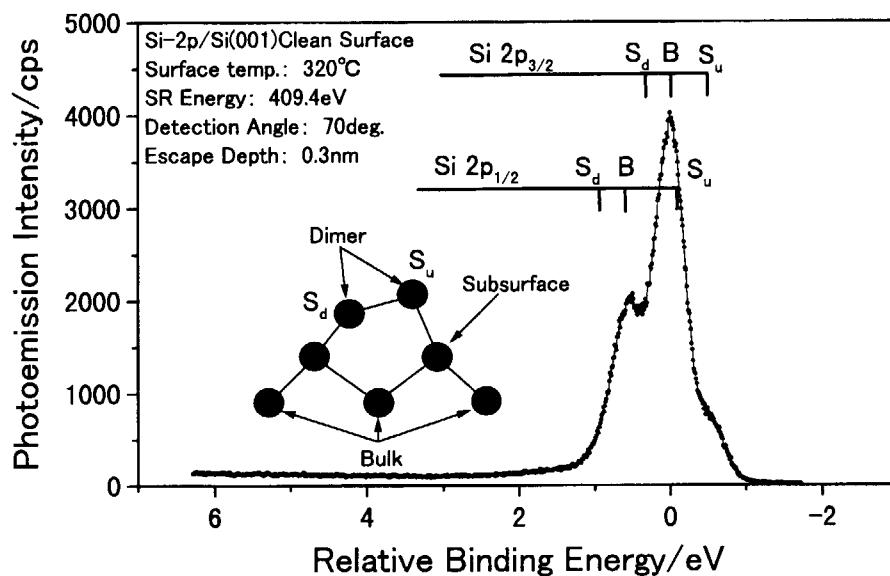


Fig.3.3.2.1 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) clean surface. Monochromated photon energy is 409.4eV. The detection angle was 70 degree with respect to the surface normal so that the electron escape depth was estimated to be 0.3nm.

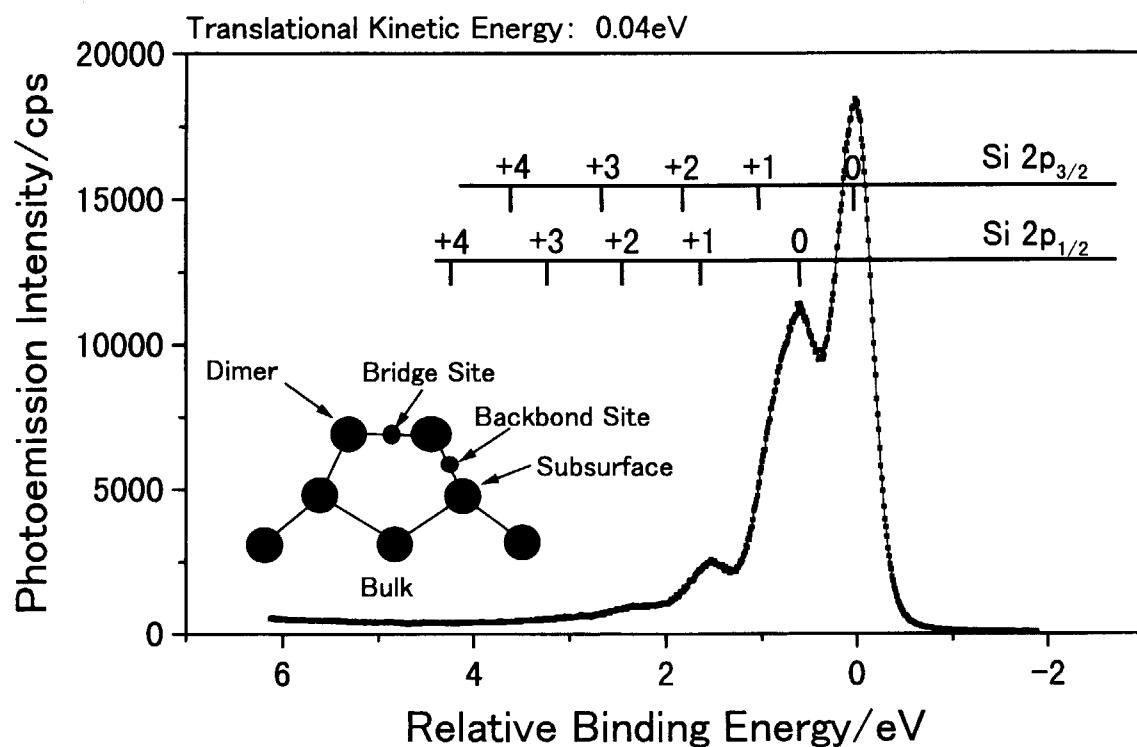


Fig.3.3.2.2 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) surface oxidized by residual O₂ molecules. Translational kinetic energy of O₂ molecules is 0.04eV in the residual O₂ molecules.

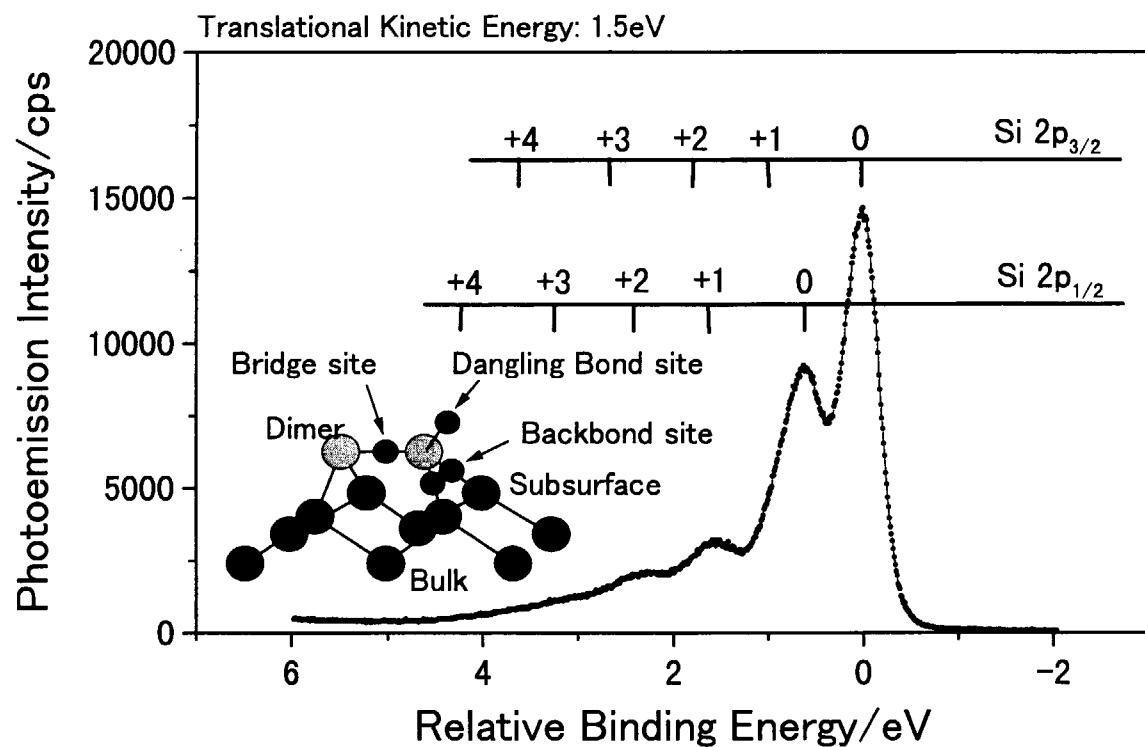


Fig.3.3.2.3 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) surface oxidized by O₂ molecules with translational kinetic energy of 1.5eV.

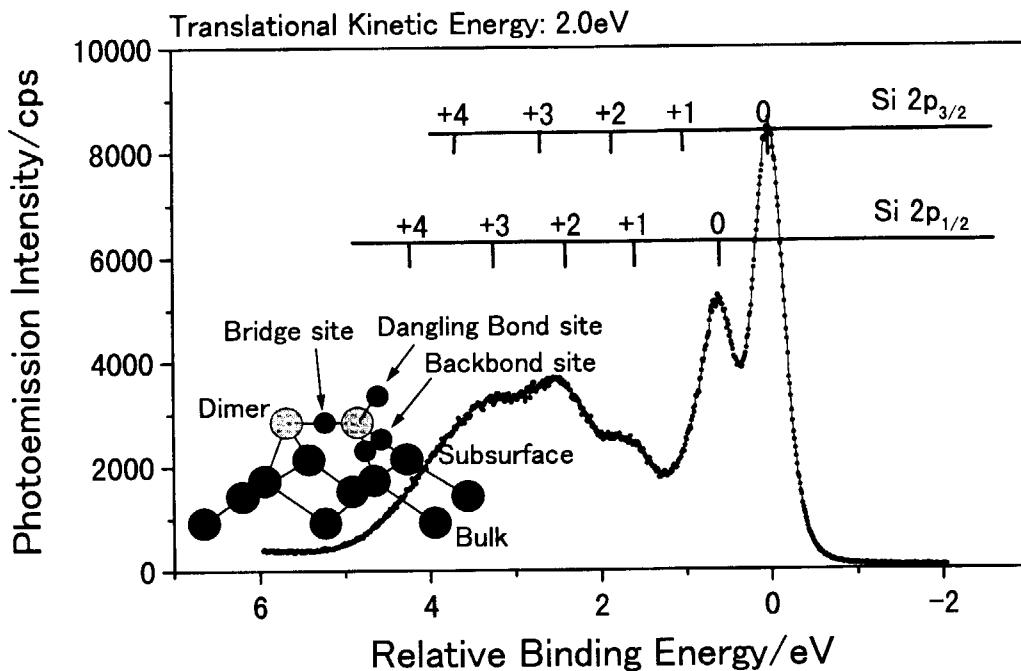


Fig.3.3.2.4 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) surface oxidized by O₂ molecules with translational kinetic energy of 2.0eV.

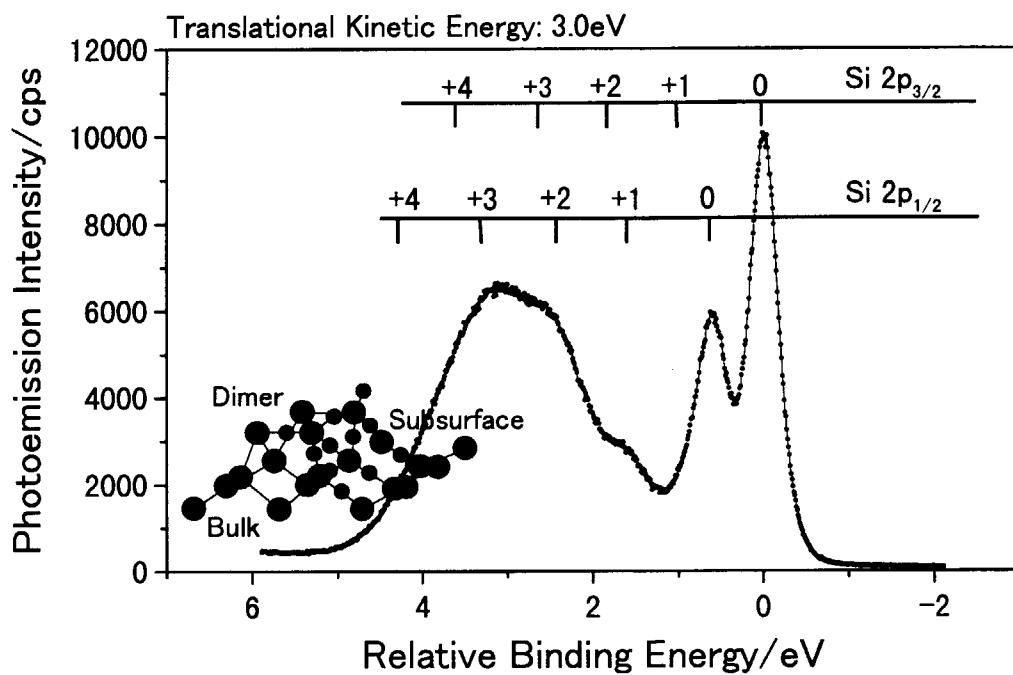


Fig.3.3.2.5 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) surface oxidized by O₂ molecules with translational kinetic energy of 3.0eV.

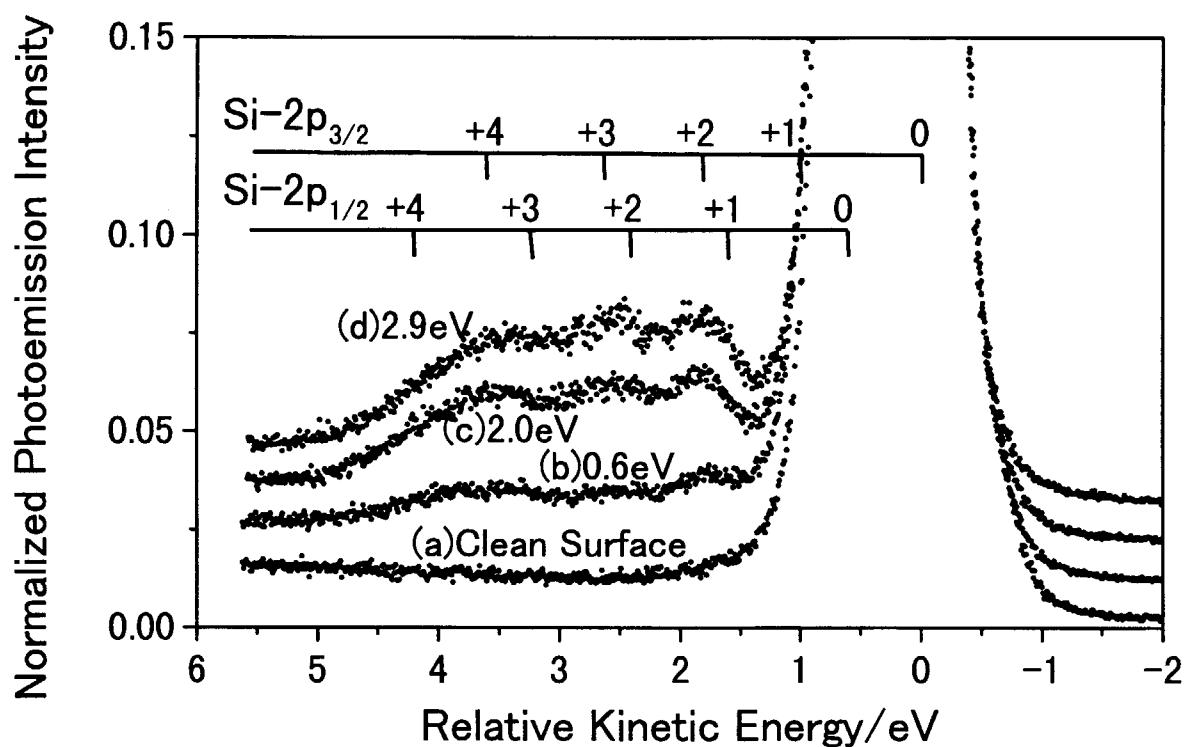


Fig.3.3.2.6 Si-2p photoemission spectrum for Si(001) surface oxidized at surface temperature of 600°C by 5.5L exposure of O₂ molecules with representative translational kinetic energies ; (a) for clean surface, (b) for $E_t = 0.6\text{eV}$, (c) for $E_t = 2.0\text{eV}$, and (d) for $E_t = 2.9\text{eV}$.

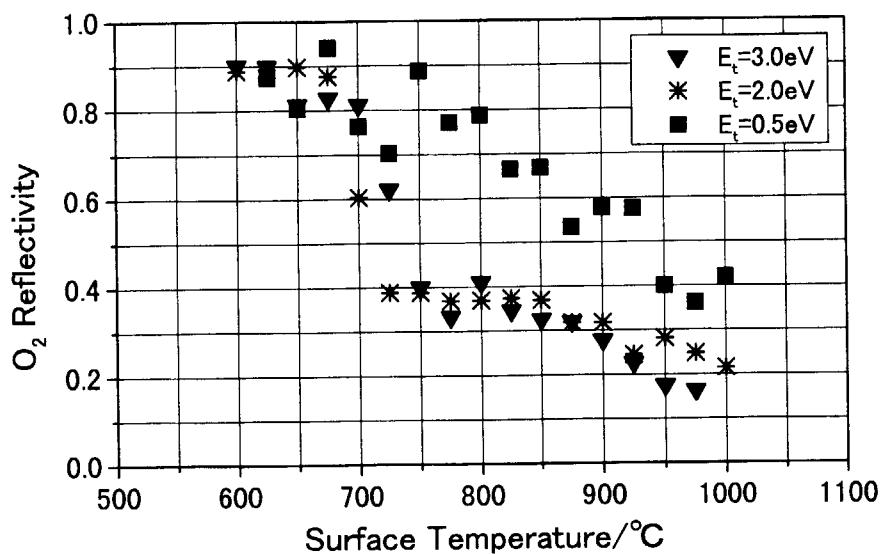


Fig.3.4.1

O₂ reflectivity as a function of surface temperature at representative translational kinetic energy of O₂ molecules ; symbol ■ for E_t = 0.5eV, symbol * for E_t = 2.0eV, and symbol ▼ for E_t = 3.0eV. The molecular beams are impinged on the Si(001) surface with normal incidence. The angle of the quadrupole mass analyzer is 40 degree with respect to the surface normal.

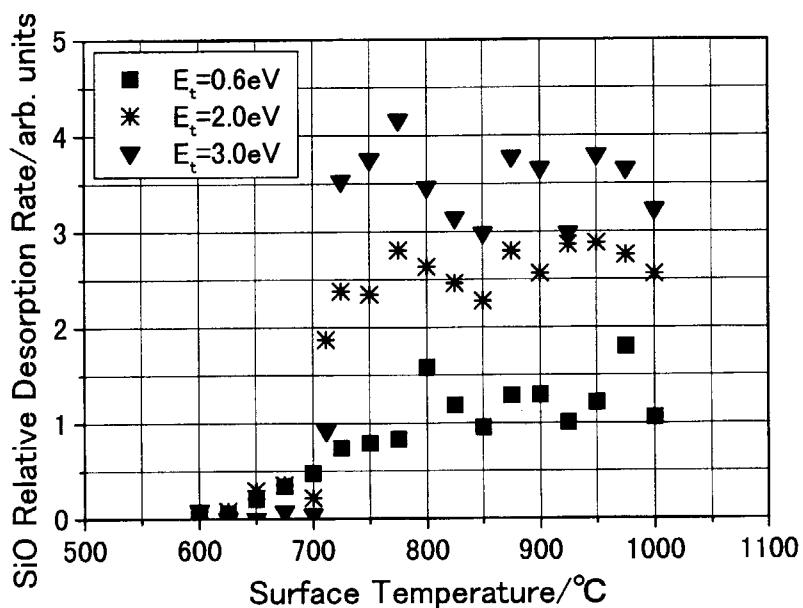


Fig.3.4.2

SiO relative desorption rate as a function of surface temperature at representative translational kinetic energy of O₂ molecules ; symbol ■ for E_t = 0.6eV, symbol * for E_t = 2.0eV, and symbol ▼ for E_t = 3.0eV. The molecular beams are impinged on the Si(001) surface with normal incidence. The angle of the quadrupole mass analyzer is 40 degree with respect to the surface normal. The count rate of the SiO signal was normalized by the flux density of O₂ molecular beam.

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.4822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ P(ポアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								= 4.184 J(熱化学)	
1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸			
9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹			
3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵			
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹			
1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹			
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸			
1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1			

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100
	3.7 × 10 ⁻¹⁰	1		0.01	1

照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	3876		1	100
	2.58 × 10 ⁻⁴	1		0.01	1

(86年12月26日現在)

表面反応分析装置の製作とそのS-I(001)表面の初期酸化過程分析への応用