

JAERI-Tech

2003-066



JP0350554



超高真空中における
Si{001}表面へのCH₃Clの化学吸着
(協力研究)

2003年8月

今中 壯一*・岡田 美智雄*・笠井 俊夫*
寺岡 有殿・吉越 章隆

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。
入手の問い合わせは、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、お申し越してください。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, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

超高真空中における Si {001} 表面への CH₃Cl の化学吸着 (協力研究)

日本原子力研究所関西研究所放射光科学研究センター

今中 壮一*・岡田 美智雄*・笠井 俊夫*

寺岡 有殿・吉越 章隆

(2003年5月29日受理)

Si{001}表面と有機分子との反応は、LSI、分子素子、センサー、非線形光学材料、触媒、コーティングや防食など非常に幅広い応用が期待されていることから、多くの研究がなされている。なかでも、CH₃Cl の解離吸着反応は、ダイヤモンド薄膜やシリコンカーバイド薄膜の生成に関して重要となる。解離吸着のメカニズムを完全に解明する上では衝突 CH₃Cl の分子配向を制御した研究が必要となる。その基礎研究として、超高真空下における清浄な Si{001}表面への CH₃Cl の吸着の様子を走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察した。その結果、Si{001}表面上への CH₃Cl の解離吸着は、CH₃Cl(g) → CH₃(a) + Cl(a), CH₃Cl(g) → CH₃(a) + Cl(g) (g : 気体状態, a : 吸着状態) の2つの経路を経由することがわかった。

本研究は大阪大学との協力研究の一環として行われた。

関西研究所：〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

*大阪大学

Chemisorption of CH₃Cl on Si{001} Surface under UHV Condition (Cooperative Research)

Soichi IMANAKA^{*}, Michio OKADA^{*}, Toshio KASAI^{*},

Yuden TERAOKA and Akitaka YOSHIGOE

Synchrotron Radiation Research Center

Kansai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Mikazuki-cho, Sayou-gun, Hyogo-ken

(Received May 29, 2003)

The reactions of organic molecules with an Si{001} surface play important roles in many applied fields such as LSI, molecular device, sensor, non-linear optical materials, catalysis, coating, protection against corrosion, and so on. Especially, the dissociative adsorption of CH₃Cl is an important initial process in the production of diamond and silicon carbide thin films. However, it is required to control the orientation of CH₃Cl for the elucidation of the detailed mechanism of the dissociative adsorption. In the present experiments, we studied the dissociative adsorption of CH₃Cl on a clean Si{001} surface under ultra-high vacuum using Scanning Tunneling Microscopy (STM). We found, for the first time, that there are two reaction passes of CH₃Cl(g)→CH₃(a)+Cl(a) and CH₃Cl(g)→CH₃(a)+Cl(g) (g; gas phase, a; adsorbed states) in the dissociative adsorption of CH₃Cl on the Si{001} surface.

Keywords : Si{001}, CH₃Cl, Dissociative Adsorption, Ultra-high Vacuum, UHV, Scanning Tunneling Microscopy, STM

This research was performed as a part of cooperative researches with Osaka University.

* Osaka University

目 次

1. 序	1
2. 実験装置及び手順	1
2. 1 装置	1
2. 1. 1 走査型トンネル顕微鏡	1
2. 1. 2 超高真空排気系	2
2. 2 試料	2
2. 2. 1 シリコンウエハー	2
2. 2. 2 サンプルホルダー	2
2. 2. 3 Si{001}表面処理方法	2
3. 結果及び考察	3
3. 1 Si{001}清浄表面	3
3. 2 Si{001}表面へのCH ₃ Clの露出	4
3. 3 解離吸着過程に関する実験結果及び考察	4
3. 4 まとめと課題	6
謝辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Apparatus and Methods	1
2.1 Experimental Apparatus	1
2.1.1 Scanning Tunneling Microscope (STM)	1
2.1.2 UHV System	2
2.2 Sample	2
2.2.1 Si Wafer	2
2.2.2 Sample Holder	2
2.2.3 Cleaning Method of Si{001} Surface	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Si{001} Clean Surface	3
3.2 Exposure of a Clean Si{001} Surface to CH ₃ Cl	4
3.3 Results and Discussion on Dissociative Adsorption Processes	4
3.4 Summary	6
Acknowledgement	7
References	7

1. 序

超高真空技術の進歩により表面の研究が広く進められるようになったのはこの 20 年余りであり、多種の物質において原子配列、化学組成などが十分制御された表面(規整表面)が比較的容易に得られるようになった。この間の進歩は目覚ましく、表面の構造やそれに関連した物性の解明は大幅に進展した。

バルク結晶端面としての固体表面には、切れた結合手(ダングリングボンド)などの極めて活性部位があるので、結晶内部では期待できない新しい機能を含むことがある。そのために、特に共有結合をつくる半導体の表面では、表面原子層を含む表面近傍の原子層に表面固有の構造を形成する。

本研究で用いた Si(001)表面は、デバイス分野をはじめとして工業的に広く応用されている重要な表面である。その表面最外層ではバルク端面とは異なり Si 原子がダイマー構造を形成している。Si(001)表面にはこの Si ダイマーに起因した特有の電子状態が存在して化学反応性に大きく寄与している。Si 表面における化学反応のなかでも、特に Si(001)表面と有機分子との反応は、大規模集積回路(LSI)、分子素子、センサー、非線形光学材料、触媒、コーティングや防食など、非常に幅広い応用が期待されていることから多くの研究がなされている。しかし、超高真空下において Si(001)表面上に分子を吸着させ、その性質を調べる実験は数多く行われている一方で、分子の解離吸着のメカニズムについては未だ解明されていないことが多い。分子の解離吸着のメカニズムを完全に解明するためには、表面に衝突する分子の配向を制御した解離吸着の研究はたいへん重要である。薄膜やシリコンカーバイド薄膜(SiC)生成¹⁷⁾に関して重要な Si(001)表面上への CH₃Cl 分子の解離吸着反応に関しては、Si(001)表面上に CH₃基と Cl 原子が [CH₃]:[Cl] = 1:1 の割合ではなく、[CH₃]:[Cl] = 1:2 の割合で吸着することが Bronikowski らにより報告されている⁸⁾。この結果は CH₃Cl 分子が Si 表面に衝突する際に分子の配向に依存する反応プロセスが存在することを示唆しているが、実験的にはまだ決定的には証明されていない。今回、大型放射光施設(SPring-8)の BL23SU に導入が計画されている配向分子装置⁹⁾を用いた反応素過程研究の前段階の基礎研究として、超高真空下において清浄化された Si(001)表面への CH₃Cl 分子の解離吸着の形態を走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いて観察したので報告する。

2. 実験装置及び手順

2.1 装置

2.1.1 走査型トンネル顕微鏡

走査型トンネル顕微鏡(以下 STM という)は、1981 年に IBM の Binnig と Rohrer ら(1986 年ノーベル物理学賞受賞)によって開発されてから、まだ 20 年ほどの新しい顕微鏡であるが、既に標準的な表面観察装置として多くの他の表面分析装置と並ぶ地位を占めるに至っている。この STM の急速な発展は、表面の原子を 1 個毎に区別して観察することができるという高分解能性が主因となっている。この装置により従来の空間分解能の低い平均的な表面の情報とは違った全く新しい情報が得られるようになった。STM は顕微鏡とはいっても従来の光学あるいは電子顕微鏡とは全く原理が異なっている。水平および垂直方向に原子レベルの精密さで駆動可能なピエゾ素子を用いることにより、金属探針の先端を表面上で正確に位置制御する。探針を表面に接近させて探針と試料間に電圧 V を印加するとトンネル電流が流れる。STM では電界放射顕微鏡(Field Emission Microscope:FEM)や電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope:FIM)のように、針先の半球面上の原子を観察するのではなく、鋭い針先を 1 nm 程度まで試料面に接近させ、針先の単一原子と試料面上の原子を流れるトンネル電流を測りながら表面の原子配列を描き出して原子像を得る。ちなみに、本実験では Ir/Pt 製の探針を用いた。STM の測定には

constant current mode と constant height mode の2つの動作モードがあるが、本研究では、測定中にサンプル表面や探針の状態が変化しないように、測定が迅速に行える constant height mode で測定を行った。

2. 1. 2 超高真空排気系

本研究では、吸着表面の観察にはユニソク社製のSTMを使用した。ユニソク社製のSTMは試料測定用チェンバーとSTMチェンバーから構成されており、真空排気系はロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、チタンサブリメーションポンプ、及び、イオンポンプから構成されている。ユニソク社製STMの外観をFig. 1に示す。約150°Cで20時間のベーキングを行うことにより、両チェンバー内とも 2.0×10^{-8} Pa の超高真空に到達した。サンプルの加熱は試料調整チェンバー内で行い、 CH_3Cl ガスの導入にはバリアブルリークバルブを用いて圧力を制御した。また、真空度の測定にはBAゲージを使用した。その他、清浄表面の観察には日本原子力研究所のOmicron社製の室温STMも使用した¹⁰⁾。

2. 2 試料

2. 2. 1 シリコンウエハー

本研究では、主としてニラコ社取り扱いのSi(001)ウエハーを使用した。N型で比抵抗の低いものを選択した。このウエハーからダイヤモンドペン、プラスチック製の定規を用いて、長さ10 mm、幅3 mmに切り出した。その後、切り出したサンプルをメタノールで洗浄した。この際、Si(001)表面にNiなどの重金属が接触すると表面上に欠陥を誘発することが報告されていることから^{11,12)}、Niを含むステンレスのピンセットなどは使わずにセラミック製のピンセットを使用するなど、取り扱いには細心の注意を払った。Fig. 2に清浄なSi(001)-(2×1)表面ならびにNi等が接触した時の(2×n)表面のSTM像を示す。

2. 2. 2 サンプルホルダー

本実験で用いたサンプルホルダーの模式図をFig. 3に示す。サンプル表面がホルダーに接触しないように高融点のTa板で挟んでいる。新しいサンプルホルダーを使用する際には、予備サンプルを用いることによって2週間程かけて脱ガス処理を行った。

Si(001)表面は超高真空中で通電加熱することにより清浄化することができる。この時、Si(001)表面が1200°C以上にならなければSi(001)表面を覆っている酸化膜や炭素不純物が熱脱離しないので、サンプルの加熱は1200°C以上で行う必要がある。サンプルの通電加熱の際にサンプルホルダーから不純物が放出されることがあるため、サンプルの昇温は表面の原子構造を乱す可能性がある。そこでサンプルホルダーから放出される不純物を予め取り除くために、サンプルを超高真空チェンバー内に導入した後、 2.7×10^{-7} Pa以下の真空度を保ちながらサンプル温度を650°Cにして、8時間程放置することでサンプルホルダー及びその周辺の吸着ガスを十分に放出させた(脱ガス)。その後、加熱を繰り返すことにより、サンプルを1230°Cで60秒間通電加熱しても真空度を 2×10^{-7} Pa以下に保つことができた。サンプルホルダーからNiが拡散してサンプル表面を汚染する可能性があるため、ここでもステンレスがサンプルホルダーに触れないようにした。

2. 2. 3 Si(001)表面処理方法

前記のように、まず、サンプルホルダーの不純物を取り除くためにサンプルホルダーの脱ガスを650°Cで8時

間行った。この際、真空度が悪化すると Si(001)表面に欠陥を誘発することから¹³⁾、 4.0×10^{-7} Pa 以下の真空度を保つように心がけた。その後、サンプル表面を清浄化するために 1230°C で 60 秒間の通電加熱を繰り返し行った。この際も、真空度が悪化すると表面に欠陥を誘発するので、 2.0×10^{-7} Pa 以下に真空度を保った。最終加熱の際は、真空イオンゲージのフィラメントから放出されるガスによる表面の汚染を防止するために、あらかじめ真空イオンゲージを消しておく必要がある。加熱の際、 1.0×10^{-8} Pa の真空度を保てないようであれば、冷却は時間をかけて行わないと欠陥を誘発ことが知られている¹³⁾。このため、1 秒間に 2°C の割合で表面の温度が下がるように 4 分ないし 5 分かけてサンプル表面に流れる電流を減少させた。さらに、STM 測定の際に周囲からの振動が悪影響を及ぼさないように、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプの順に止め、サンプルを STM チェンバーに移し、加熱後 1 時間ないし 2 時間経過してから STM 測定を行った。本研究でのサンプル表面の温度測定には、シロタ製のパイロメーターを使用した。

3. 結果及び考察

3.1 Si(001)清浄表面

通電加熱により清浄化した Si(001)表面と、その像を広域にわたりフーリエ変換したものを Fig. 4 に示す。Fig. 4 の STM 像に挿入した模式図のピンク色の丸印は Si 原子を表している。最表面の Si 原子は隣接する Si 原子と結合することによりエネルギー的に安定な二量体(ダイマー)を形成する。模式図の中では水色の丸で表す。ダイマー列間の基本ベクトルがバルクの2倍の長さになっており、 2×1 の周期構造になっていることがわかる。この STM 像に対応するフーリエ変換パターンスポットの位置から 2×1 構造が形成されていることが確認された。また STM 像の中に見られる暗い部分は、Si 原子が抜け落ちることによって生じた欠陥であると考えられる。Si(001)表面上に生成する欠陥密度を減らす研究はこれまで数多く行われてきた。その結果、サンプルを清浄な条件下で扱えば A 型欠陥と B 型欠陥の密度を減少させられることがわかっている¹⁴⁾。また、C 型欠陥密度はサンプル加熱中の真空度に依存することがわかっている。サンプルの加熱中、良い真空度を保つことができれば欠陥密度を数%まで減少させることは可能である¹²⁾。C 型欠陥密度は、超高真空中においても時間の経過とともに増加することもわかっている¹⁵⁾。これらの報告を参考にして Si(001)表面上の欠陥密度を減少させることを試みた。サンプルホルダーの脱ガス処理の時間、サンプルの脱ガス処理の時間、サンプル加熱の温度と時間、冷却速度の各条件を変えて清浄化を試みたが完全に欠陥のない表面を作成するには至らなかった。

Si(001)表面上の欠陥密度がチェンバー内の真空度に依存するか否かを検討するために、日本原子力研究所の放射光科学研究センターの所有する走査型トンネル顕微鏡を用いて実験を行った。放射光科学研究センターでは、Omicron 社製の室温 STM 装置を使用し、サンプルは以下に示すものを使用した¹⁰⁾。

- ① 結晶成長方法 : CZ
- ② 導電性 : N 型
- ③ ドーパント : Sb
- ④ 面方位 : {001}
- ⑤ ウェハ直径 : 100.0 ± 0.5 mm
- ⑥ ウェハ厚さ : 450 ± 25 μ m
- ⑦ 比抵抗 : $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下

⑧ 面仕上げ：鏡面

次に、サンプル処理の手順を示す。Si(001)サンプルを切り出し、0.5%フッ化水素酸で処理した後サンプルホルダーにとりつけた。約3日間かけてSTMチェンバーをベーキングした後、超高真空中で約1日間サンプルホルダーを脱ガスした。そして、真空度が 1.3×10^{-7} Paを超えないように1050°Cで60秒間の通電加熱を繰り返し、5分かけて室温まで冷却させた。また、実験中の真空度を 4×10^{-9} Pa以下に保った。この時に得られたSTM像をFig. 5に示す。欠陥密度が約3%にまで減少していることがわかる。この結果から、Si(001)表面の清浄化に関しては良い真空度が必要であることが改めて確認された。

3.2 Si(001)表面へのCH₃Clの露出

通電加熱によりSi(001)表面を清浄化して、 2×1 の周期で配列していることを確認した後、CH₃Clガス雰囲気にてSi(001)表面を露出した。CH₃Clガスのチェンバー内への導入は、STMチェンバーを閉鎖系にした状態で試料調整用チェンバーのバルブをあけて、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプで排気しながら行った。ガス導入終了後、真空度が 1.3×10^{-7} Pa程度にまで回復してからバルブをしめ、サンプルをSTMチェンバーに移した。さらにターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを止め、完全にポンプが静止した後にSTM測定を開始した。Fig. 6にSi(001)清浄表面とCH₃Clガスの露出量が0.5 Lの時のSTM像を示す。反応の進行に伴って表面が変化していく様子がよくわかる。各露出量に対して測定したSTM像から吸着種の帰属を行った。帰属は、Bronikowskiらにより行われたCH₃基とCl原子が吸着している時のSi(001)表面のSTM観察⁸⁾の結果を基にして行った。本実験では吸着タイプを便宜上、Cl₂タイプ、Clタイプ、CH₃タイプとした。Fig. 7にその模式図とSTM像を示す。Cl₂タイプはCl原子がSiダイマーの両側に吸着した構造である。STMでこのCl₂タイプを観察するとCl原子が吸着した部分は暗く見える。ClタイプはSiダイマーの片側にCl原子が吸着した構造である。STMで観察すると、Cl原子が吸着した部分は明るく見える。CH₃タイプは、Cl原子がSiダイマーの片側に吸着し、他方にCH₃基が吸着した構造であり、STM像ではClタイプと同様にCH₃基が吸着した部分が明るく見える。しかしCH₃タイプの特徴として、明るく見えている部分がSiダイマー列からはみ出していることが挙げられる。明るく見えている部分がSiダイマー列からはみ出しているか否かによって、ClタイプとCH₃タイプの分類が行える。露出量が1.0 L以下の領域では、ClタイプとCH₃タイプの比率は[Cl] : [CH₃] = 1 : 2の割合であることから、1.0 L以上の露出量においてもこの割合で解離吸着すると仮定した。これに基づいた吸着種の同定はSi原子3万個分の画像について行った。

3.3 解離吸着過程に関する実験結果及び考察

被覆率(θ)を吸着点の総数に対するCH₃基とCl原子の吸着した割合と定義すると、各吸着タイプ毎の θ はFig. 8のような露出量依存性を示す。この結果から、露出量が1.5 LでSi(001)表面はほぼ飽和吸着状態に達していることがわかった。次に、Cl₂タイプとして存在するCl原子の数(Cl_{c2})とClタイプとして存在するCl原子の数(Cl_c)の比を求めた。その結果をTable 1に示す。この結果から、Si(001)表面上でCl₂タイプとClタイプの比率は $[Cl_{c2}] : [Cl_c] = 3 : 1$ の割合であることがわかった。Cl₂タイプの構造はClタイプのCl原子が拡散することにより生じることを考慮すると、Clは対になって存在する方が安定であると考えられる。Cl原子が吸着したSi(001)表面を150°C以上に加熱すると、表面上のCl原子が動いてCl原子の島(アイランド)が形成されることが知られているこ

とから⁸⁾、拡散による安定構造への変化は重要である。また、本実験の STM 観察において、Cl タイプが Si ダイマール列に沿って数個並んでいる領域があることがわかった。Nakayama らの Si(001) 表面への Cl₂ 分子の吸着の実験においても、明るくみえる部分(本実験においては Cl タイプと定義している)が数個並んでいる構造が確認されている¹⁶⁾。これらをまとめると、Cl 原子は集合して存在する方が安定であると言える。

次に、Si(001) 表面に吸着している CH₃ 基と Cl 原子を計数してその比率を求めた。その結果を Table 2 に示す。また、その露出量依存性を Fig. 9 に示す。CH₃ 基と Cl 原子は [CH₃] : [Cl] = 1 : 2 の割合で吸着していることがわかった。また、露出量に関わらずほぼ [CH₃] : [Cl] = 1 : 2 の割合で存在していることから、Si(001) 表面上への CH₃Cl の解離吸着反応には複数の反応経路が存在していると考えられる。その吸着モデルを Fig. 10 に示す。第一の反応経路では、Si(001) 表面に対して分子軸を平行に保ちながら表面に近づいて解離した後に CH₃ 基と Cl 原子の両方が化学吸着する。第二の反応経路では、Cl 原子を Si(001) 表面に向けて近づいて解離した後に Cl 原子のみが化学吸着する。次に、Lee らにより行われた Si(001) 表面への CH₃Cl 分子の吸着の全エネルギー理論計算の結果¹⁷⁾ を Fig. 11 に示す。反応経路(a)は、CH₃ 基を Si(001) 表面に向けて近づいて解離した後に CH₃ 基のみが化学吸着する反応、反応経路(b)は先に示したように分子軸を表面に対して平行にして近づく経路、反応経路(c)は Cl 原子を表面に向けて近づく経路を表している。この報告によると、反応経路(a)には 0.554 eV の活性化障壁が存在するのに対して反応経路(b)と(c)には活性化障壁は存在しない。この理論計算の結果から、先に仮定した反応モデルの妥当性が示唆される。

次にこれらの反応プロセスを反応速度論的に解析する。分子軸を表面に対して平行にして近づく経路を(A)式で、Cl 原子を表面に向けて近づく経路を(B)式で表わす。ここで、(A)式と (B)式の反応速度定数をそれぞれ k_a 、 k_b とした。また、g は気体状態を表し、a は吸着状態を表す。



これらの式を基に、Langmuir タイプの吸着式を CH₃ 基と Cl 原子のそれぞれについて考えた。本実験では、Si(001) サンプルが室温に近い条件下で CH₃Cl ガスの露出を行っていることから、CH₃ 基や Cl 原子の会合脱離反応は起こらないと仮定した。その結果、吸着 Cl 原子に関しては、

$$\frac{d\theta_{\text{Cl}}}{dt} = k_a P_{\text{CH}_3\text{Cl}} (1-\theta)^2 + k_b P_{\text{CH}_3\text{Cl}} (1-\theta) \quad (1)$$

吸着 CH₃ 基に関しては、

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_3}}{dt} = k_a P_{\text{CH}_3\text{Cl}} (1-\theta)^2 \quad (2)$$

という反応速度式が得られる。ここで P_{CH_3Cl} は CH_3Cl ガスの圧力である。Table 2 に示したように、露出量に関わらず Si(001) 表面上には CH_3 基と Cl 原子 が $[CH_3] : [Cl] = 1 : 2$ の割合で存在することを考慮すると、先に示した(A)式と(B)式で表される反応過程が 1 : 1 の割合で、すなわち同じ速度で進行していると結論できる。このことから(A)式の反応速度定数 k_a と(B)式の反応速度定数 k_b は近似的に等しいと考えることができる。 $k_b \approx k_a$ と仮定して被覆率 θ について表すと、

$$\frac{d\theta_{Cl}}{dt} = 2k_a P_{CH_3Cl} (1-\theta)^2 + k_a P_{CH_3Cl} (1-\theta) \quad (3)$$

となる。(3)式を θ について解くと、

$$\theta = \frac{3(e^{k_a L} - 1)}{3e^{k_a L} - 2} \quad (4)$$

となる。ここで L は CH_3Cl ガスの露出量である。Fig. 12 に(4)式を用いてフィッティングした曲線プロットを示す。測定結果と吸着モデルに基づく吸着曲線がよく一致していることがわかる。この時、反応速度定数 k_a の値は 0.42 となった。また CH_3 基と Cl 原子の各成分について、それぞれ被覆率 θ について解くと、

$$\theta_{Cl} = \frac{2(e^{k_a L} - 1)}{2e^{k_a L} - 1} \quad (5)$$

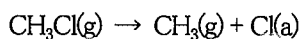
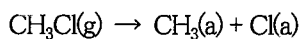
$$\theta_{CH_3} = \frac{k_a L}{1 + k_a L} \quad (6)$$

となる。(5)式と(6)式を $k_a = 0.42$ を用いてそれぞれプロットしたものを Fig. 13 に示す。 CH_3 基のプロットは青色で、Cl 原子に関するプロットはピンク色である。両者とも、測定結果と吸着モデルに基づく吸着曲線がよく一致している。このことから、今回提案した反応過程が妥当であることがわかった。

3.4 まとめと課題

本研究のまとめを以下に示す。

- ① Si(001) 表面上への CH_3Cl 分子の解離吸着過程では、



で表される2つの反応過程が同じ割合で進行する。

- ② CH_3Cl 分子は $\text{Si}(001)$ 表面上で解離して Cl_2 タイプと Cl タイプと CH_3 タイプが
 $[\text{Cl}_2] : [\text{Cl}] : [\text{CH}_3] = 3 : 1 : 2$
 の割合で吸着する。

今後、更に詳しい反応素過程の議論をするためには可能な限り欠陥密度の小さい $\text{Si}(001)$ 表面を実現することが必要となってくる。そのためには、これまでに述べたようにサンプルの処理方法、良い真空度を保つことなどが重要である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、シリコンの洗浄方法、および、シリコン酸化膜に関して有益な御助言をいただきました大阪大学産業科学研究所の小林光教授に感謝いたします。本研究は大阪大学と日本原子力研究所との協力研究の一環として行われました。

参考文献

- 1) Gutleben H, Lucas S.R., Cheng C.C., Choyke W.J. and Yates Jr. J.T. : Surf. Sci., 257, 146 (1991).
- 2) Brown K.A. and Ho W. : Surf. Sci. 338, 111 (1995).
- 3) Colaianni M.L., Chen P.J., Gutleben H. and Yates Jr. J.T. : Chem. Phys. Lett. 191, 561 (1992).
- 4) Nishijima M., Yoshinobu J., Tsuda H. and Onchi M. : Surf. Sci. 192, 383 (1987).
- 5) Yoshinobu J., Tsuda H., Onchi M. and Nishijima M. : J. Chem. Phys. 87, 7332 (1987).
- 6) Zhou P.H., Cao P.L. and Lee L.Q. : Phys. Rev. B, 47, 10601 (1993).
- 7) Bozack M.J., Taylor P.A., Choyke W.J. and Yates Jr. J.T. : Surf. Sci. 177, L933 (1986).
- 8) Bronikowski M.J. and Hamers R.J. : J. Vac. Sci. Technol. A, 13(3), 777 (1995).
- 9) Moritani K. :Dr. Sci. Thesis, Osaka Univ. Toyonaka, Japan(2003).
- 10) 吉越章隆, 寺岡有殿 : JAERI-Tech 2001-009, “表面アトムプロセス評価装置の設計・製作” (2001).
- 11) Koo J.Y., Yi J.Y., Hwang C., Kim D.H., Lee S. and Shin D.H. : Phys. Rev. B, 52, 17269 (1995).
- 12) Ukraintsev V.A. and Yates J.T. : Surf. Sci. 346, 31 (1996).
- 13) Hata K., Kimura T., Ozawa S. and Shigekawa H. : J. Vac. Sci. Technol. A, 18(4), 1933 (2000).
- 14) Roberts N. and Needs R.J. : Surf. Sci. 236, 112 (1990).
- 15) Hata K., Ozawa S. and Shigekawa H. : Surf. Sci. 441, 140 (1999).
- 16) Nakayama K., Aldao C.M. and Weaver J.H. : Phys. Rev. Lett. 82, 568 (1999).
- 17) Lee J.Y., Kim S. : Surf. Sci. 482-485, 196 (2001).

This is a blank page.

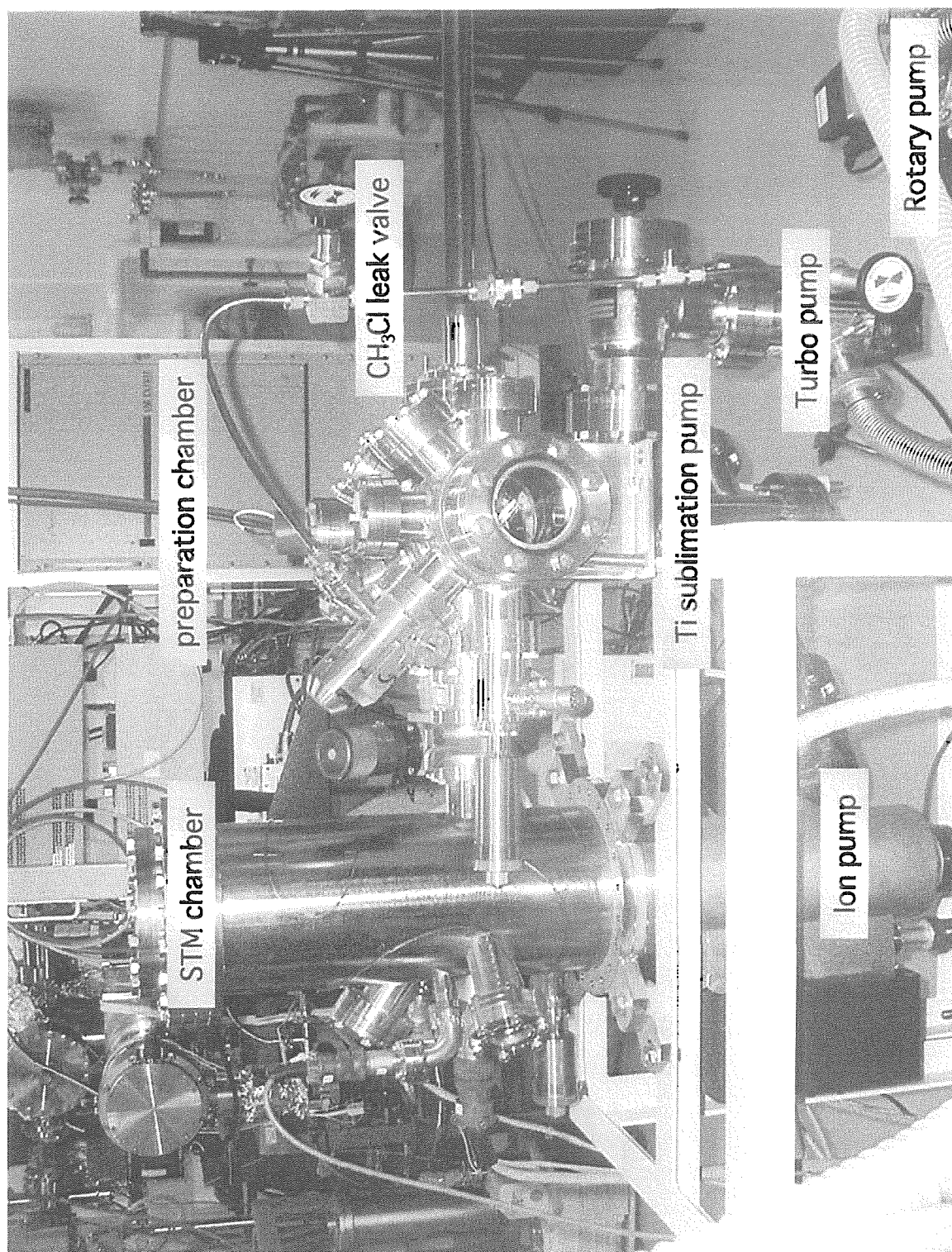
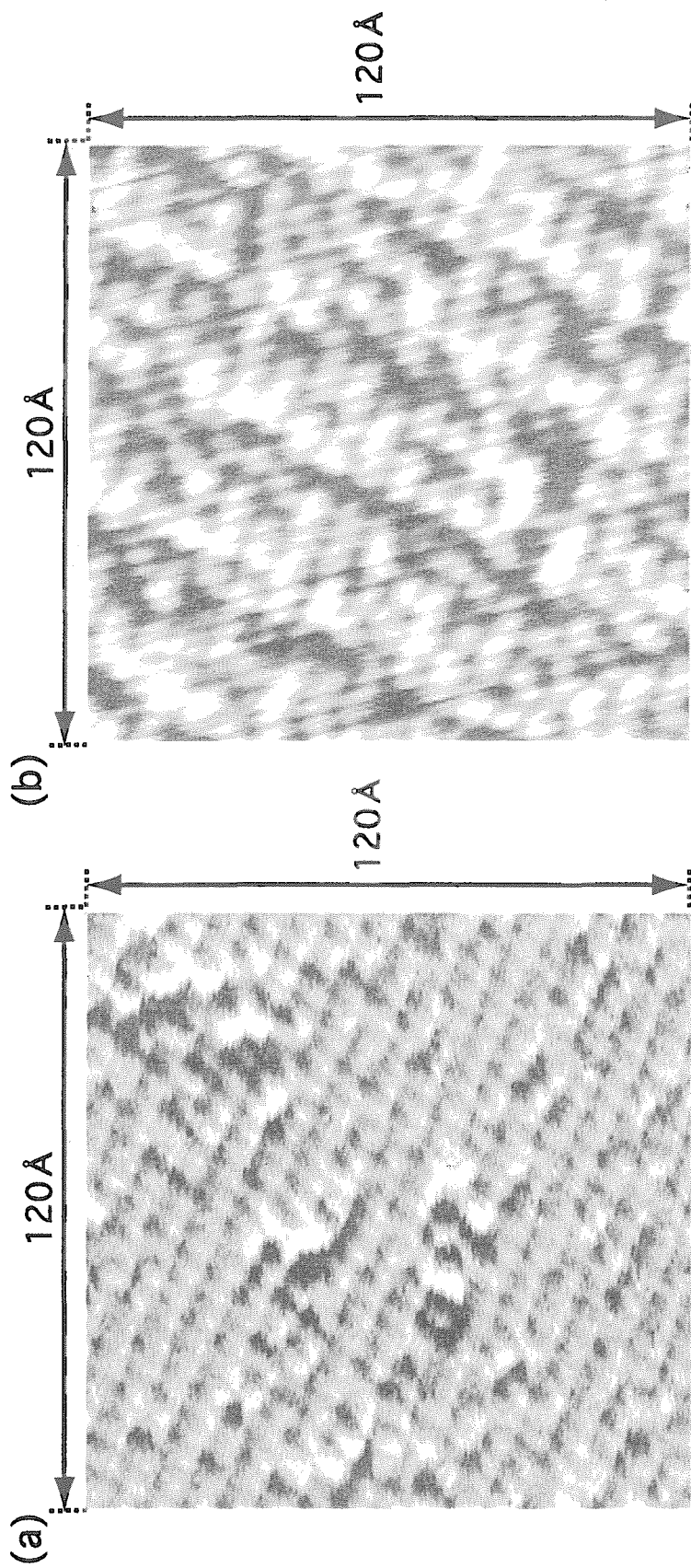


Fig. 1 STM apparatus in Osaka University

This is a blank page.



$(V_s = -1.76\text{ V}, I_t = 0.40\text{ nA})$

$(V_s = -1.78\text{ V}, I_t = 0.36\text{ nA})$

Fig. 2 Clean surface of Si{001} $\}2 \times 1$ (left) and defect surface: $2 \times n$ (right)

This is a blank page.

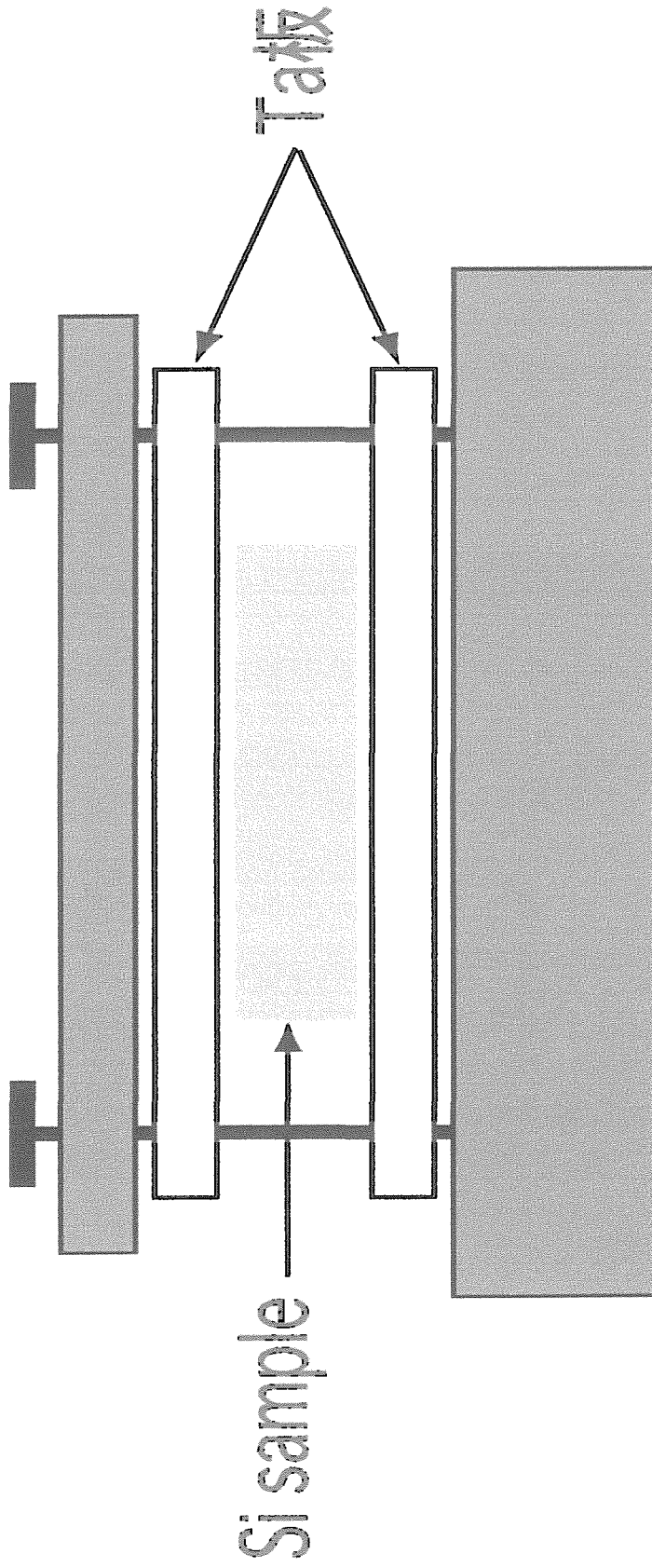


Fig. 3 Cross-sectional view of sample holder

This is a blank page.

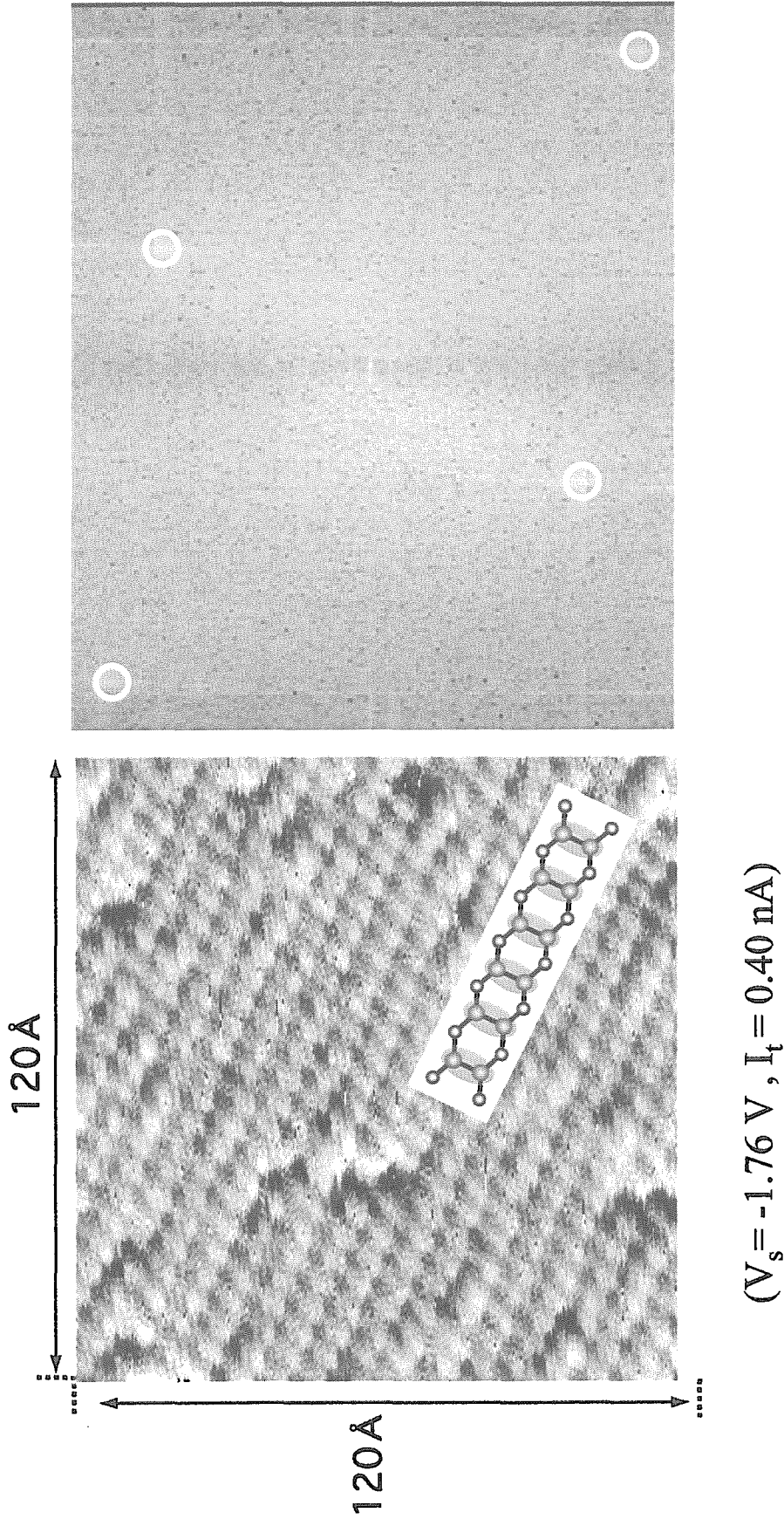


Fig. 4 Si{001} clean surface and its Fourier- transformed image

This is a blank page.

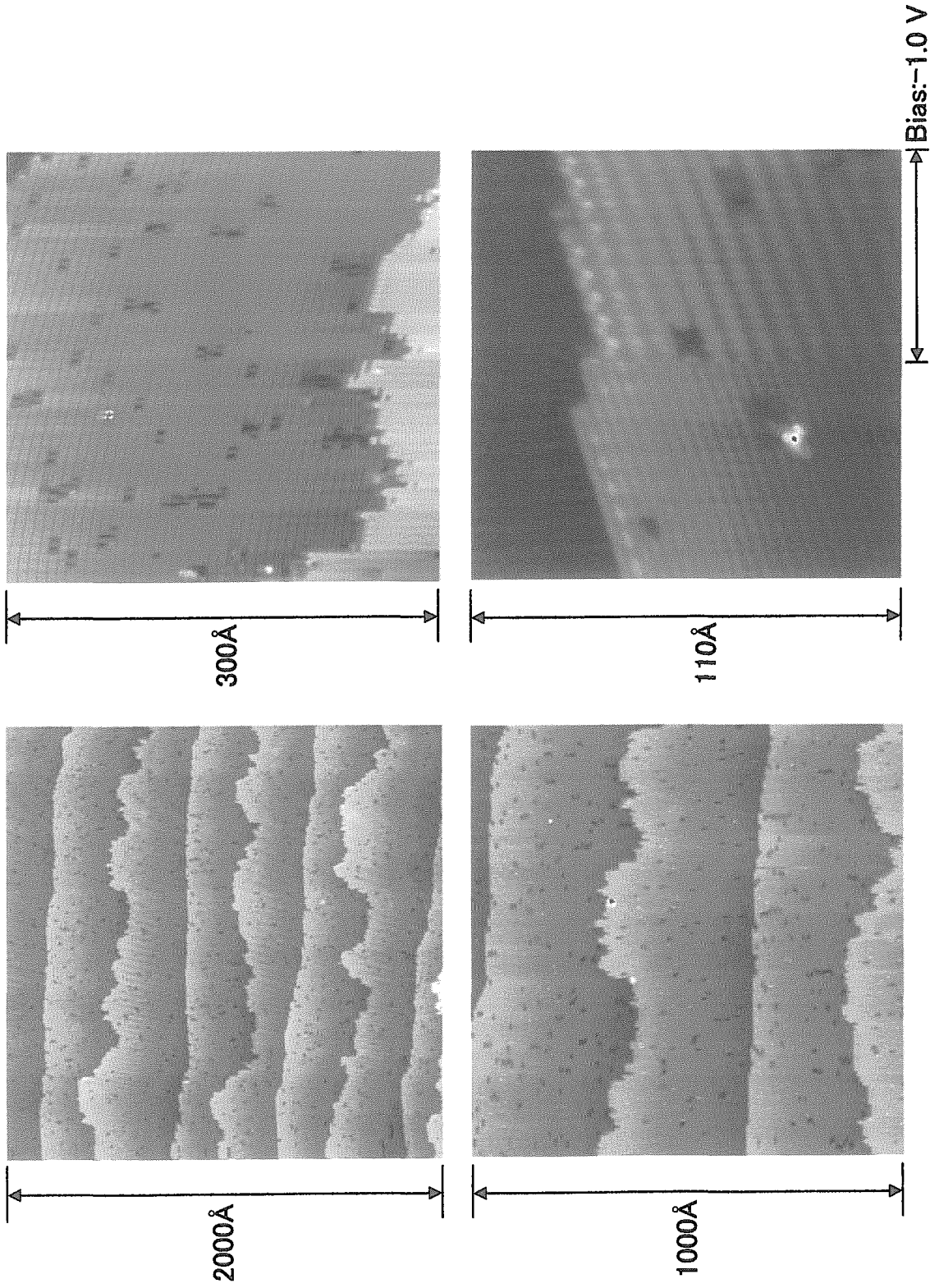


Fig. 5 Si{001} clean surface observed by an STM apparatus in JAERI
Sample bias: +1.0 V (Unoccupied states are observed)

This is a blank page.

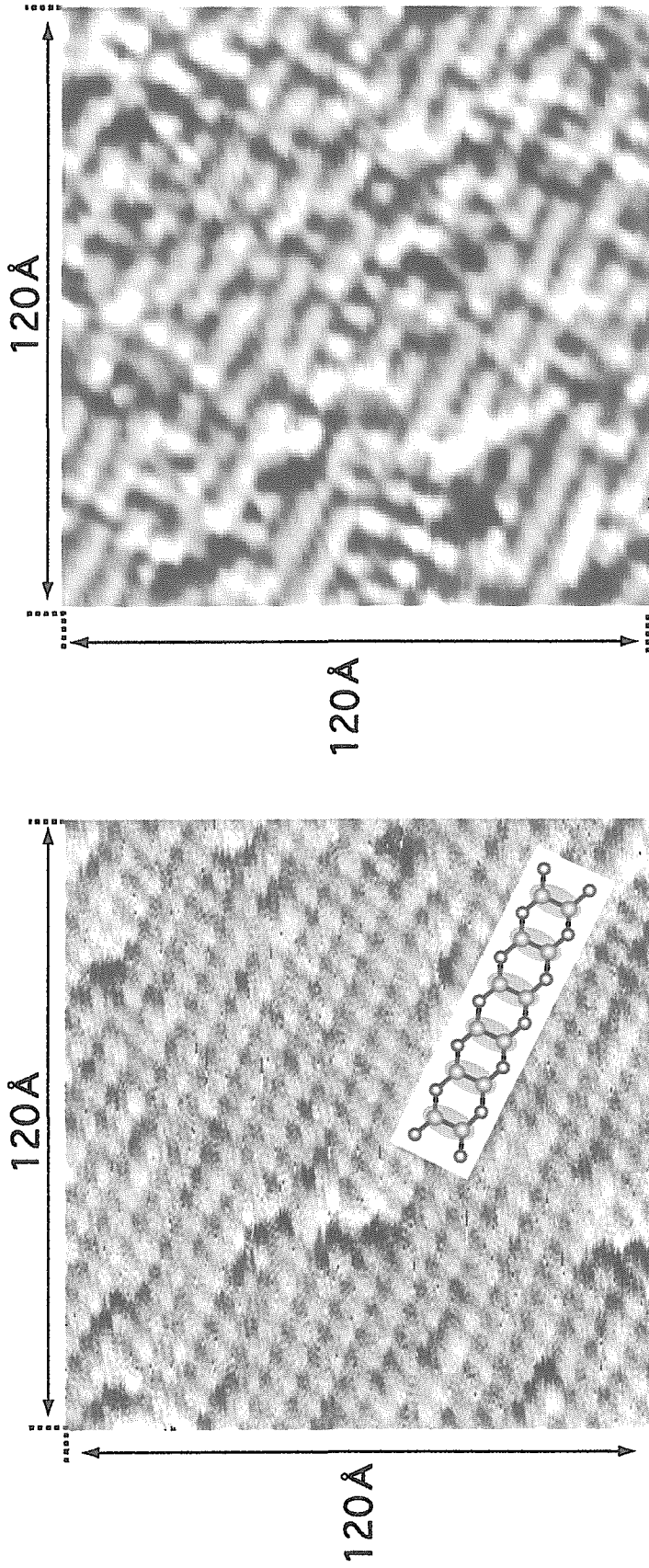


Fig. 6
Comparison between Si{001} clean surface and
exposed surface to CH₃Cl with 0.5 L

This is a blank page.

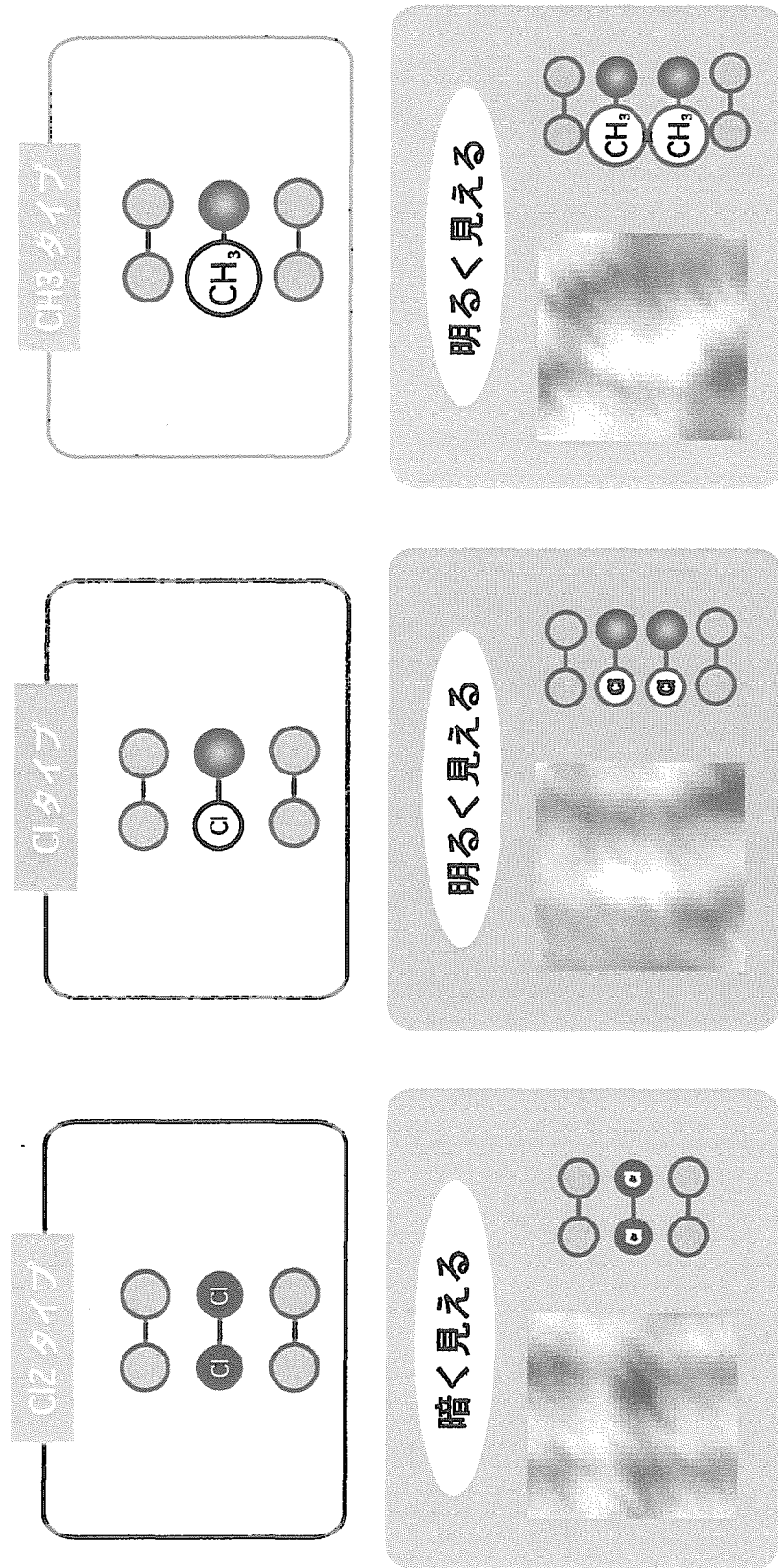


Fig. 7 Models of adsorbed structures

This is a blank page.

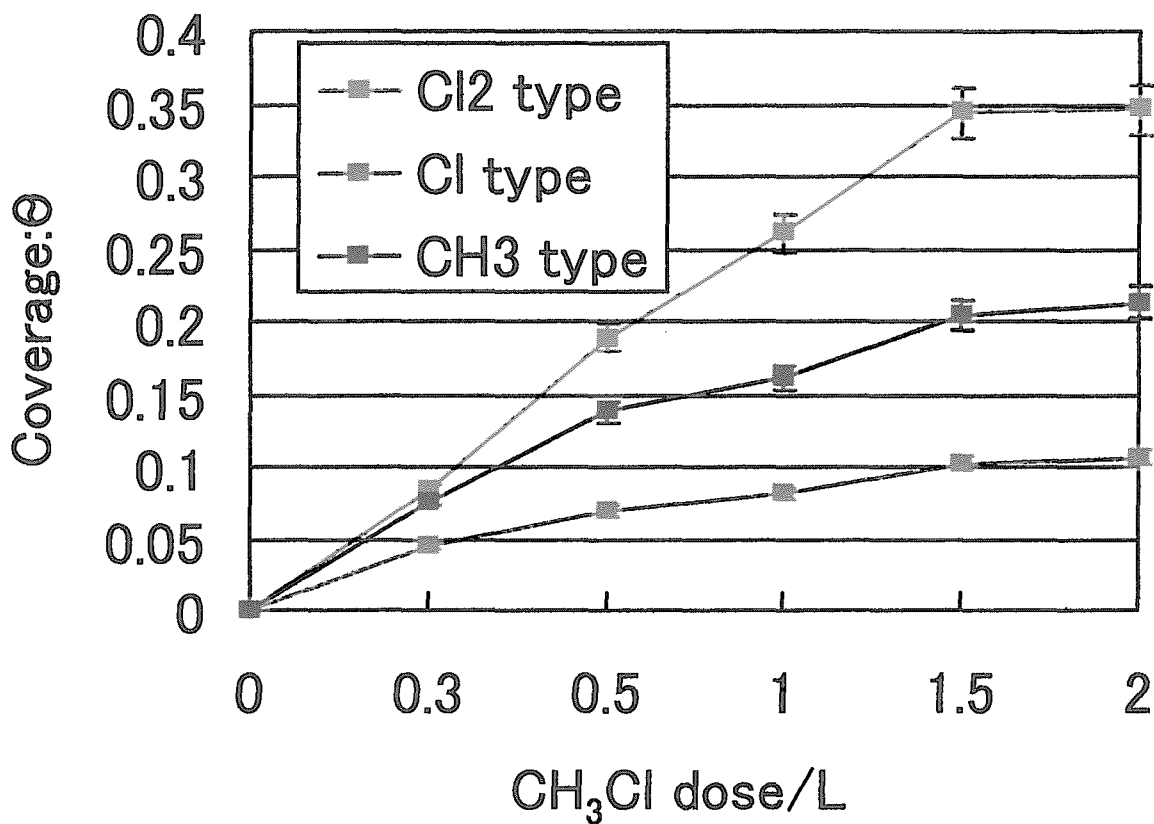


Fig. 8
 Relative coverage of each adsorbed structure as a function of CH₃Cl dose

This is a blank page.

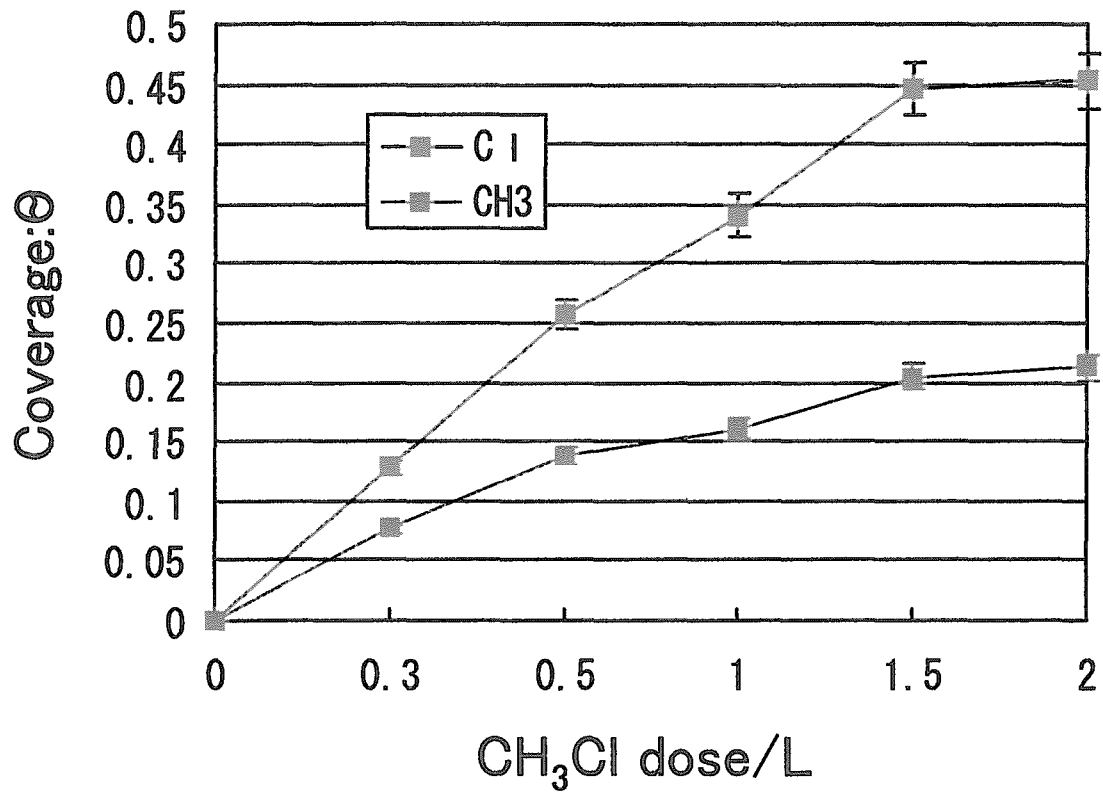


Fig. 9
Relative coverage of Cl atom and CH₃ group as a function of CH₃Cl dose

This is a blank page.

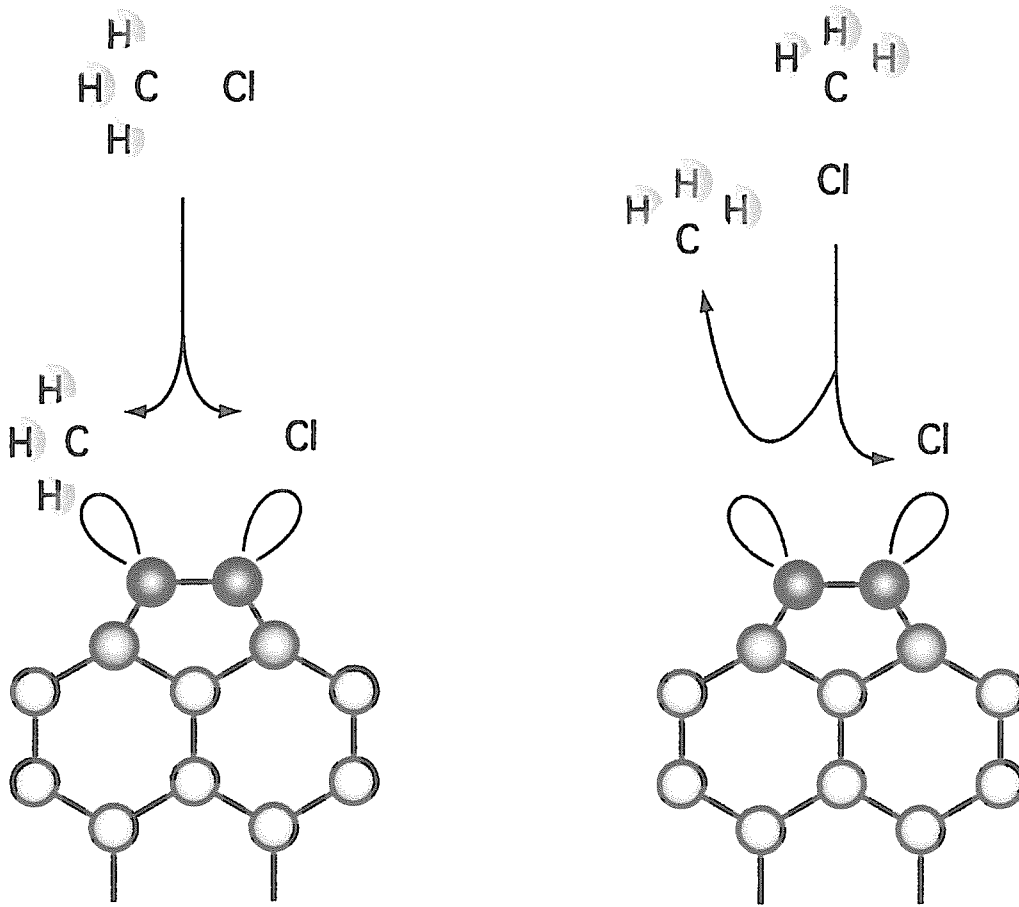


Fig. 10
 Models for dissociative chemisorption of CH_3Cl
 molecule on $\text{Si}\{001\}$ clean surface

This is a blank page.

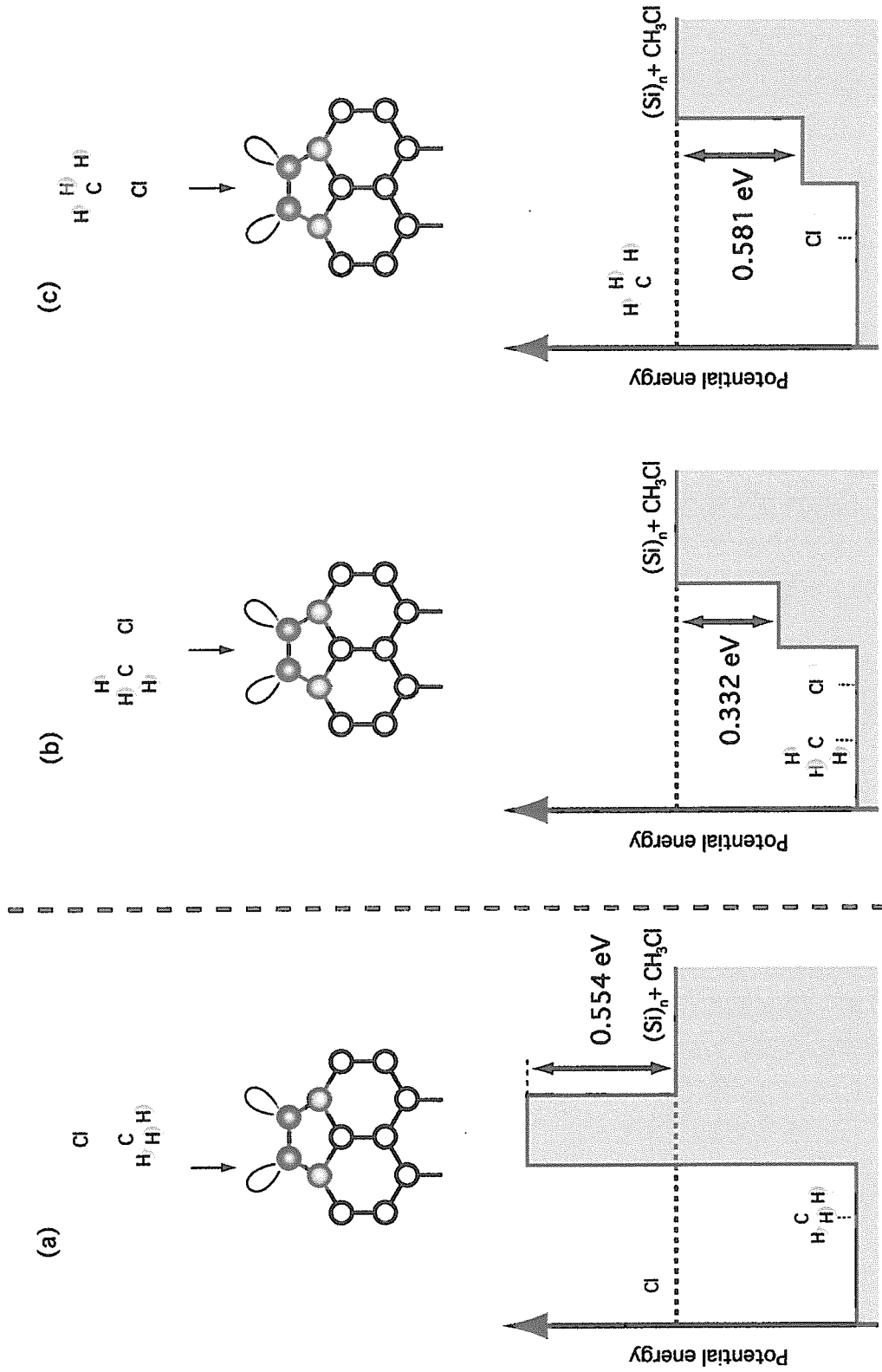


Fig. 11
 Theoretical calculations of total energy along various chemical reaction path for dissociative chemisorption processes

This is a blank page.

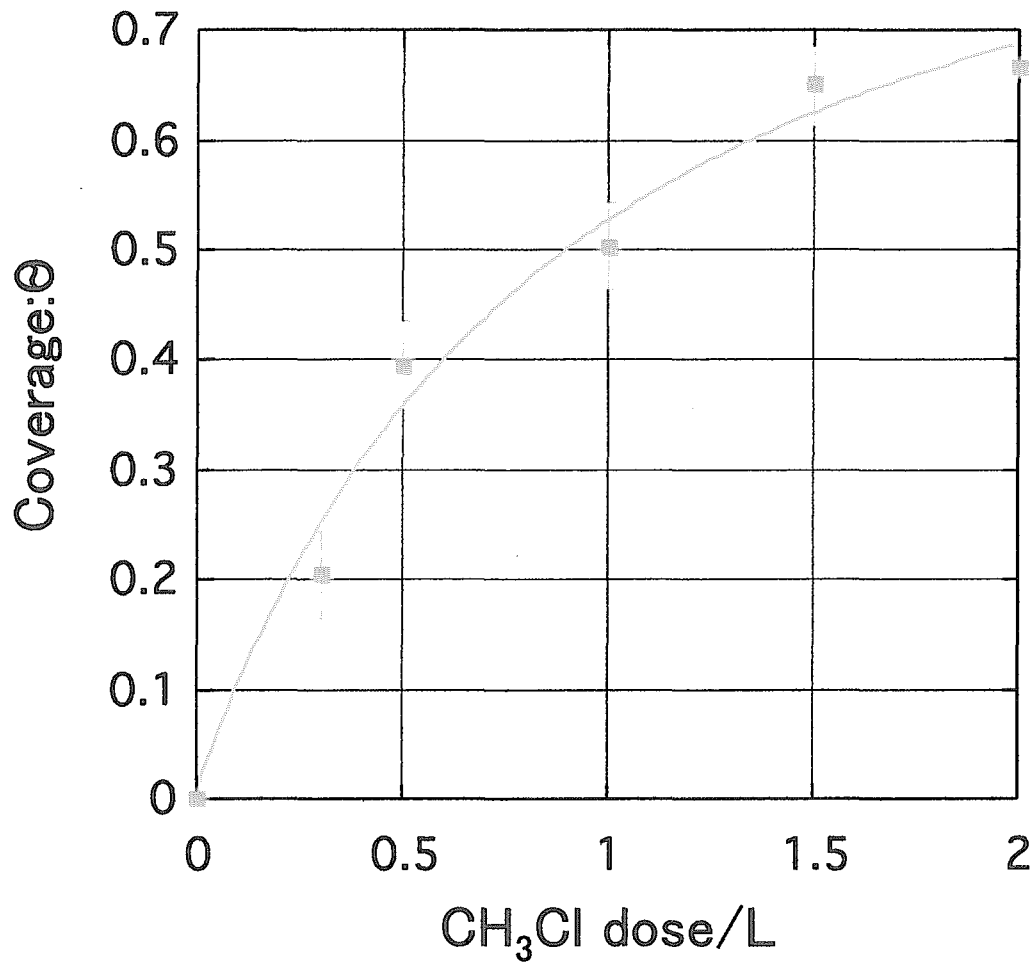


Fig. 12

Uptake curve of CH₃Cl on Si{001} surface. The symbols ■ represent experimental data. They are fitted by the Langmuir type adsorption model.

This is a blank page.

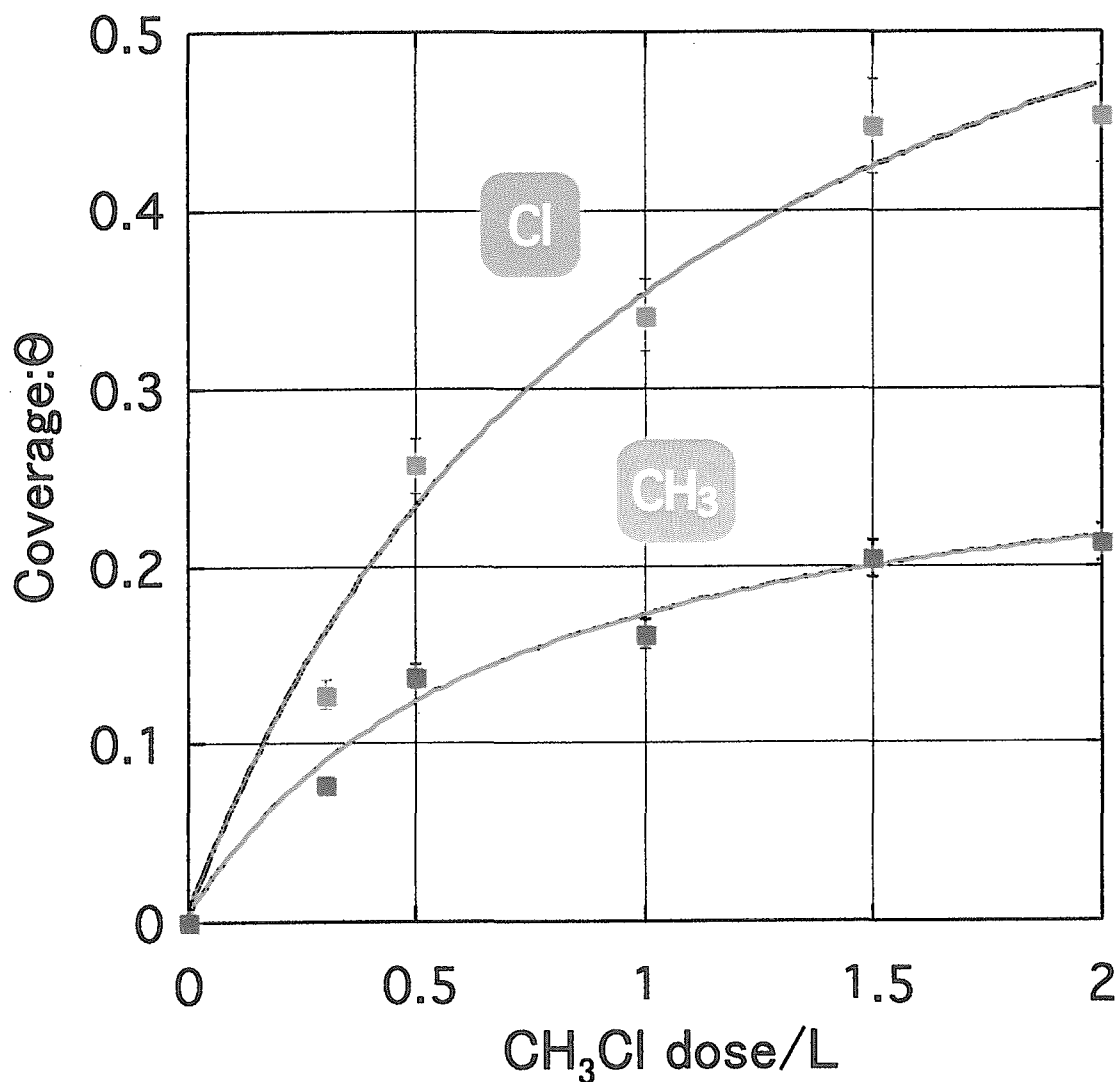


Fig. 13

Uptake curve of CH₃ and Cl on Si{001} surface. The symbols ■ and □ represent experimental data. They are fitted by the Langmuir type adsorption model.

This is a blank page.

Table 1
Ratio of Cl_{Cl_2} and Cl_{Cl} as a function of CH_3Cl dose

Dose (L)	$\text{Cl}_{\text{Cl}_2} / \text{Cl}_{\text{Cl}}$
0.3	1.8 ± 0.1
0.5	2.7 ± 0.2
1.0	3.2 ± 0.2
1.5	3.3 ± 0.2
2.0	3.2 ± 0.2

Table 2
Ratio of Cl atoms and CH₃ groups as a function of CH₃Cl
dose

Dose (L)	Cl/CH ₃
0.3	1.8±0.2
0.5	1.9±0.1
1.0	2.1±0.1
1.5	2.2±0.1
2.0	2.1±0.1

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
物質質量	モル	mol
光度	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
工率, 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	S	A/V
磁束密度	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	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射線量	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	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	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

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

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m
1 b=100fm²=10⁻²⁸m²
1 bar=0.1MPa=10⁵Pa
1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²
1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
1 R=2.58×10⁻⁴C/kg
1 rad=1cGy=10⁻²Gy
1 rem=1cSv=10⁻²Sv

(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, 1 eVおよび1 u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, ヘクト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
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))
動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	750062×10 ³	145.038
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	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

1 cal= 4.18605J (計量法)
= 4.184J (熱化学)
= 4.1855J (15°C)
= 4.1868J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS(仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10 ⁻¹¹
	3.7×10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

超高真空中におけるSi(100)表面へのSiF₄の化学吸着 (協力研究)

 100

古紙配合率100%再生紙を使用しています