

Si表面でのO₂分子線散乱で生成脱離する SiOの振動回転分布[†]

中 村 一 隆・北 島 正 弘

金属材料技術研究所 305 つくば市千現 1-2-1

(1995年3月13日受付, 1995年3月17日掲載決定)

Rovibrational State Distribution of SiO Desorbed from a Silicon Surface during O₂ Molecular Beam Scattering

Kazutaka G. NAKAMURA and Masahiro KITAJIMA

National Research Institute for Metals
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 13, 1995 : Accepted March 17, 1995)

Rovibrational state distributions of SiO desorbed from a Si(111) surface during O₂ molecular beam scattering at 1250±50K are studied using resonance enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy. Results show that the vibrational temperature is comparable with the surface temperature but the rotational temperature is lower than that.

1. は じ め に

表面に分子線を照射し表面から散乱または脱離されてくる分子のエネルギー状態分布をレーザー分光法を用いて調べる研究は1980年代から始まり, 表面での反応のダイナミクスに対して重要な情報を与えている¹⁾。しかしこれまで行われてきた研究のほとんどは, 金属表面での直接非弾性散乱についての研究であり^{2,3)}, エッチング反応のような表面での反応性散乱についての研究はほとんど行われていない⁴⁾。そこでわれわれはシリコンの表面酸化反応について, 酸素分子線のシリコン表面での反応性散乱により生成脱離する分子(SiO)の内部エネルギー状態分布を共鳴多光子イオン化法(REMPI)を用いて測定を行い, 表面反応のダイナミクスについて調べた。

シリコン酸化反応は, 表面温度900K以下では表面にSiO₂膜を生成し, 表面温度900K以上では気相にSiO分子を生成脱離を起こす。シリコン酸化膜生成過程に関する研究は, いろいろな表面分析手法を用いて広く研究さ

れているが, SiOの生成脱離反応の研究はこれまでほとんど行われていなかった。最近, 酸素分子線散乱の実験によりSiO生成脱離反応の反応論的研究が行われ⁵⁾, 反応速度および活性化エネルギーの測定が行われたが⁶⁾, 反応のダイナミクスについてはいまだよくわかっていない。

2. 実 験

パルス酸素分子線を, 表面温度1250±50KのSi(111)表面に照射し, 生成脱離してくるSiO分子の内部エネルギー状態分布を共鳴多光子イオン化質量分析を用いて調べた。

実験装置をFig. 1に示した。真空システムは超高真空(<10⁻⁸Pa)の反応チャンバーと飛行時間型質量分析器(TOF-MS)の飛行管(長さ120cm)から構成される。パルス分子線は150μsのゲート時間のパルスバルブ(General valve)から噴出され, 15cmの長さのパイプを通して表面に吹き付けられる。またパルスバルブは10Hzで動作するレーザーシステムに同期させている。実験に使用した試料はp-Si(111)で, 約1300Kまで通電加熱によ

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

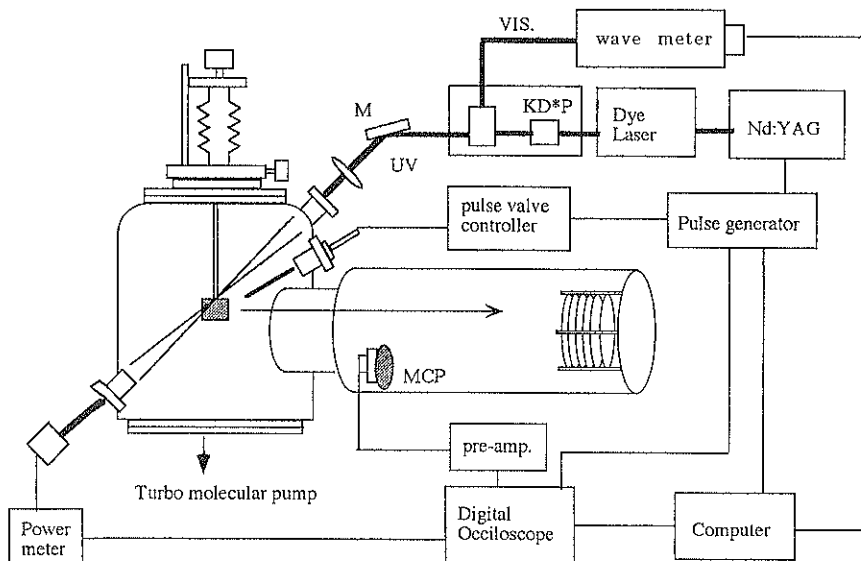


Fig. 1 A schematic drawing of the experimental setup.

り加熱される。レーザーイオン化は試料表面から5cmの距離の位置で行い、生成したイオンを1kVの電場で加速しTOF飛行管に導いた。イオンはチャンネルプレートで検出し、シグナルは前置増幅器により増幅したあと300MHz デジタルオシロスコープ (LeCroy 9450A) で取り込んだ。各データは250回の積算を行い、パルス同期はデジタル遅延発生器 (Stanford Research System DG535) を用いて行った。

REMPI 測定用のレーザーシステムは、Nd : YAG (Spectron SL802G) 励起の色素レーザー (Spectron SL-4000B) およびオートトラッカー (Spectron SL-4000EMX)

で構成される。レーザーは10Hzで動作し、パルス幅は約8nsである。SiOのREMPI測定は292nm付近の波長を用いて行った。Fig. 2にSiOのポテンシャルエネルギーを示す。共鳴状態として用いたのは $H^1\Sigma^+$ で、基底状態からの遷移($H^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$)は約68500 cm^{-1} で、約292nmの2光子吸収に対応する。SiOのイオン化ポテンシャルは91941 cm^{-1} であり、3光子吸収による(2+1)REMPIを行った。292nmの光は、YAGレーザーの532nmの光で色素レーザー (Rhodamine 610/590) を励起し、色素レーザーからの光(約584nm)をKD*P結晶中で2倍波にして生成した。可視光と紫外光はベレンブロッカプリズムで分離し、可視光は分光器 (パルスウェーブメータ, WA4000) に導き波長測定を行い、紫外光は焦点距離350mmのレンズを用いてイオン化部に集光した。またショットごとに紫外光の出力はジュールメーター (Science Vector200) で測定し、イオンシグナルに対してパワー補正を行った。

3. 結 果

パルス酸素分子線を、超高真空チャンバー内で表面温度1250 $\pm$ 50KのSi(111)表面に照射した。レーザー多光子イオン化質量分析から表面での反応性散乱による生成物としてSiOだけが生成脱離してくることがわかった。TOFスペクトルには、質量数44, 45, 46のシグナルが観測され、それぞれ ^{28}SiO , ^{29}SiO , ^{30}SiO によるシグナルと同定された⁶⁾。またそのシグナル強度比はSi同位体の天然存在比に等しかった。Fig. 3には直接散乱された O_2 ビームと生成脱離するSiOのシグナルの時間変化を

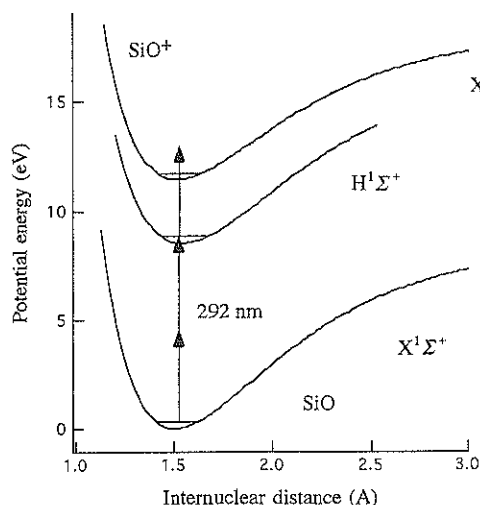


Fig. 2 Potential energy diagram of SiO.

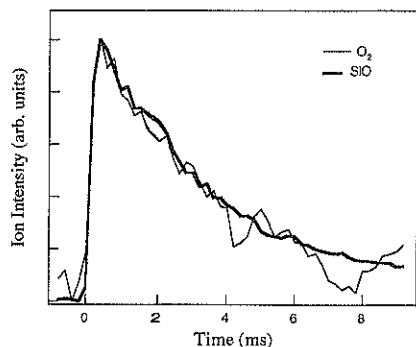


Fig. 3 Time profile of scattered O_2 and SiO desorbed from Si(111) at $1250 \pm 50K$.

しめた。両者の時間プロファイルはほとんど等しい。このことは $1250 \pm 50K$ の表面温度における SiO 生成の反応速度がビームパルス時間幅に比べて非常に早いことを示している。また本実験において、ひとつのパルス分子線を照射してからつぎの分子線を照射するまでの時間間隔は 100ms であるため、ほとんどの SiO 分子はつぎの分子線が照射される前に表面から脱離していると考えられる。

HX(0,1) 遷移のバンドヘッドに対応する 292nm の波長の光を用いて、SiO のシグナル強度のレーザーパワー依存性を調べた。その結果 $0.5 \sim 2.0 \text{ mJ/pulse}$ の範囲で、イオンシグナル強度はレーザーパワーの 2 乗に比例することがわかった。このことは FX 遷移の 2 光子過程が REMPI 過程の律速過程になっていることを示している。

Fig. 4 に HX 遷移を用いた SiO の 2+1REMPI スペクトルを示す。よく分離した三つの振動バンド (HX(0,1), HX(1,2), HX(2,3)) が観測される。振動スペクトル上の微細構造は SiO の回転レベルによるものであるが、回転定数が小さいために回転ラインは十分には分離され

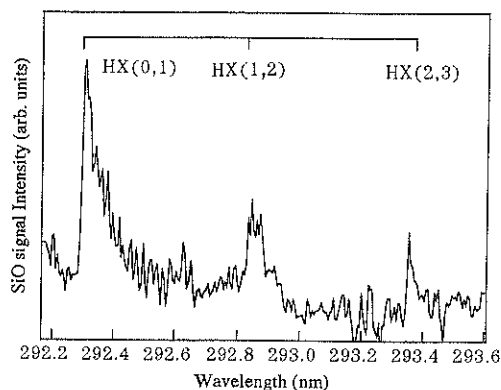


Fig. 4 REMPI spectrum of SiO produced by reactive scattering of O_2 with Si(111) at $1250 \pm 50K$.

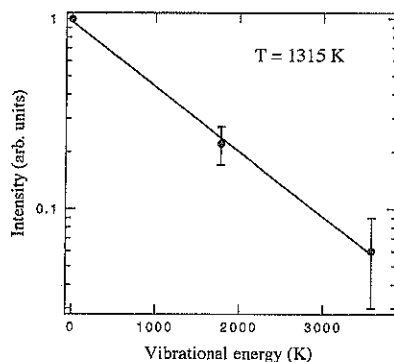


Fig. 5 Boltzmann plot of SiO^+ signal intensity versus vibrational energy spacing.

ていない。FX 遷移のトレースがかぶっている。

4. 考 察

表面反応により生成脱離した SiO の振動分布を REMPI スペクトルから求めることができる。Fig. 5 には SiO の各振動バンドのシグナルの積分強度を振動エネルギーに対してとったボルツマンプロットを示す。ボルツマンプロットはよい直線性を示し、直線の傾きから SiO の振動温度は $1300 \pm 250K$ と見積もることができた。このことから表面反応により生成脱離した SiO の振動分布は表面と熱平衡にあるものと考えられる。SiO の回転分布は、REMPI スペクトルにおいて回転ラインの分離がよくないために、振動分布のように REMPI スペクトルから直接もとめることはできない。そこでスペクトルシミュレーションにより回転分布を調べた。シミュレーションにおいて、回転定数など分子の定数は文献値を用い⁷⁾、遷移確率は Bray-Hochstrasser ファクターを用い⁸⁾、各回転遷移ラインにはガウス関数を用いた。また回転分布に

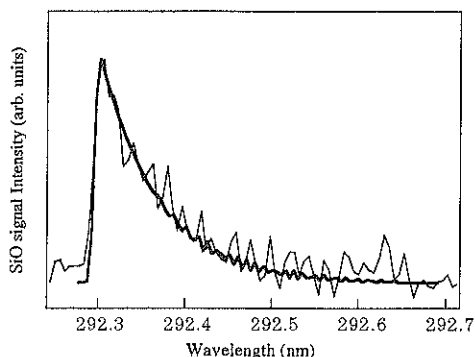
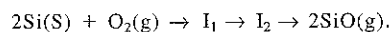


Fig. 6 REMPI spectrum SiO via HX(0,1) transition produced by reactive scattering of O_2 with Si(111) at $1250 \pm 50K$. Solid line is simulation with rotational temperature of $1000K$.

はボルツマン分布を仮定し、回転温度を変化させて実測スペクトルに対するフィッティングを行った。Fig. 6 は実測の REMPI スペクトルを最もよく再現する計算の結果である。これから回転温度は $1000 \pm 100 \text{ K}$ と見積もられ、表面温度に比べて若干低いことがわかった。

表面から脱離する分子の振動温度が表面温度に等しいのに対して回転温度が表面温度に対して低い現象は、金属表面に吸着した NO 分子の熱脱離においても報告されており、回転冷却 (rotational cooling) と呼ばれている²⁾。その現象は以下のように説明されている。そこでは、NO 分子は表面から脱離する際に回転エネルギーを脱離のための並進運動として使うために回転冷却がおこるとして説明されている。しかし、本研究の SiO の脱離のように共有結合している基板表面からの脱離の場合には、金属表面からの NO 分子の脱離のように弱い結合からの脱離とは別の脱離ダイナミクスを有する可能性がある。

SiO 分子を生成脱離するシリコン表面酸化反応は、最近いくつかのグループにより分子線散乱法を用いて研究され、その反応速度の測定が行われた⁵⁾。その結果、酸化脱離反応はつぎのような連続的な反応によることが報告されている：



ここで、 I_1 と I_2 は反応中間体であり、 I_1 は酸素の解離吸着状態および I_2 は SiO の吸着状態と考えられている。酸素吸着状態に関する電子エネルギー損失の研究⁹⁾ や分子軌道計算¹⁰⁾ から、酸素の吸着状態はオントップサイト (SiO) とブリッジサイト (Si-O-Si) の 2 種類があり、ブリッジサイトのほうがエネルギー的に安定であることが報告されている。したがって、SiO の脱離はオントップ的な構造からおこるものと考えられる。その場合、脱離する SiO が低い回転エネルギー状態にあるような脱離ダイナミクスとしてはつぎの二つが考えられる。ひとつは、SiO が表面から脱離する際にその分子軸を表面に垂直に保ったまま脱離し、回転にトルクがかからないため、回転エネルギーが小さくなるダイナミクスである。もうひとつは、金属表面からの NO 脱離と同様に、脱離過程の途中にかなり自由に回転できる状態を経由し、脱離直前には回転エネルギーは表面と熱平衡にあるが脱離するときに回転エネルギーが並進エネルギーに移行するダイナミクスである。どちらのダイナミクスが妥当であるかを定めるためには、本研究を進めて、並進エネルギーや回転軸の配向に関する情報を得ることが必要である。

5. ま と め

表面温度 $1250 \pm 50 \text{ K}$ の Si(111) 表面における酸素分子線の反応性散乱により生成脱離する SiO の振動回転状態分布を REMPI を用いて調べた。その結果、SiO の振動分布は振動温度 $1300 \pm 250 \text{ K}$ のボルツマン分布であり、回転分布は約 1000 K のボルツマン分布であることがわかった。このことから SiO の脱離過程において、振動は表面と熱平衡を保つが、回転のエネルギーが表面と熱平衡にあるエネルギーよりも低いエネルギーをもつようなダイナミクスをとることが示された。

文 献

- 1) D. J. Auerback : "Atomic and Molecular Beam Methods" ed. by G. Scoles (Oxford University Press, New York, 1992) p. 444.
- 2) A. C. Luntz, A. W. Kleyn and D. J. Auerbach : Phys. Rev. Lett. **47**, 1169 (1981); C. W. Muhlhausen, L. R. Williams and J. C. Tully : J. Chem. Phys. **83**, 2594 (1985).
- 3) G. O. Sitz, A. C. Kummel and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **89**, 2558 (1988); T. F. Hanisco, C. Yan and A. C. Kummel : J. Chem. Phys. **97**, 1484 (1992).
- 4) A. Bracker, P. Jakob, U. Naher, M. Rudiger, K. Sugawara and J. Wanner : Can. J. Chem. **72**, 648 (1994).
- 5) M. L. Yu and B. N. Eldridge : Phys. Rev. Lett. **58**, 1691 (1987); K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda and I. Kusunoki : Surf. Sci. **260**, 44 (1992); T. Engel : Surf. Sci. Report **18**, 91 (1993).
- 6) K. G. Nakamura, H. Kuroki and M. Kitajima : J. Appl. Phys. **75**, 4261 (1994); K. G. Nakamura and M. Kitajima : Appl. Phys. Lett. **65**, 2445 (1994).
- 7) K. P. Huber and G. Herzberg : "Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules" (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- 8) R. G. Bray and R. M. Hochstrasser : Molec. Phys. **31**, 1199 (1976); A. C. Kummel, G. O. Sitz and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **85**, 6874 (1986).
- 9) K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi and M. Nishijima : J. Chem. Phys. **83**, 428 (1985).
- 10) X. M. Zheng and P. L. Cao : Surf. Sci. **219**, L543 (1989).