

塩素吸着シリコン表面のレーザー励起エッチング

前田康二・天清宗山・中村芳明・目良 裕

東京大学大学院工学系研究科 ㊞ 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(1999年2月26日受理)

Laser-induced Etching of Chlorinated Silicon Surfaces

Koji MAEDA, Hirotaka AMASUGA, Yoshiaki NAKAMURA and Yutaka MERA

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received February 26, 1999)

Measurements of excitation spectra of photoetching of chlorinated Si(111)7×7 surfaces stimulated by ultraviolet nanosecond pulse laser light revealed that there are two distinct spectral peaks, one (α -peak) being located near 290 nm and another (β -peak) at 245 nm. The α -peak exhibits a strong supralinear dependence on light intensity above laser fluence of ~ 100 mJ/cm² pulse, while the β -peak grows linearly with light intensity. The red shift of the α -peak with increasing intensity coincides with the shift of laser ablation, which strongly suggests that the origin of the α -peak photoetching is thermal etching enhanced by surface heating due to interband transition in the substrate. The dependence on polarization of the incident light suggests that the β -peak photoetching originates in excitation of hot carriers in the substrate which are captured resonantly by the anti-bonding states of the adsorbate chlorides resulting in destabilization of the molecules.

1. は じ め に

反応性ガスを用いたドライエッチングは、半導体の微細加工に欠かせない重要なプロセス要素技術になっている。特に、光誘起エッチング現象は、これを利用することによってプロセス温度の低減など微細加工の制御範囲を大きく広げることが可能となるばかりでなく、特定のエッチング過程（例えば特定のエッチングサイト、反応ガス吸着状態など）を選択的に誘起することにより通常では実現不可能なエッチング表面を得ることができる期待もある。しかし、一口に光誘起エッチングといっても、その機構には様々なものが考えられ、また同じ物質でも複数の機構が混在する可能性もある。また、エッチング速度の増大は、光照射ばかりでなく、電子線やイオンなど荷電粒子の照射や高速なエッチングガス照射などによっても起こることが知られており、ドライエッチングで重要な役割をしていると考えられている。しかし、これ

らの現象と光誘起エッチングとの関係についてもほとんど明らかになっていない。

一方、半導体やイオン結晶などの非金属固体中で、光照射などによる電子励起に伴って欠陥の生成や移動、原子の拡散などが促進される現象が種々見出されている。光誘起エッチングは、このような電子励起によって誘起される原子移動が、原子に対する束縛が弱い固体表面で発現した現象と考えることもできる。この現象は、固体内と違って表面ならではの多彩な実験手法を使って、生起する過程を詳細に調べることができるとため、電子励起原子移動現象を基礎的見地から研究するうえで、非常に有利な実験対象となっている。

本稿は、塩素吸着したシリコン表面に近紫外域のレーザー光を照射したとき誘起されるエッチング現象を取りあげ、最近の筆者らの実験結果も含めて研究の現状を紹介する。第2節では本報告で対象とする Si(111)7×7 表面上に化学吸着する塩素の吸着構造について述べたあと、塩素によるシリコン光誘起エッチングに関しこれまで得られている知見をまとめておく。第3節で、近紫外

域で起こる Si(111)7×7 表面の光誘起エッチングには、実は励起波長の異なる 2 つの励起過程によるものが混在していることを励起スペクトルと照射強度依存性の測定で明らかにした最近の我々の結果を示す。さらに励起光の偏光依存性から短波長励起で起こるエッチングは表面吸着種の直接励起によって引き起こされる現象であることを結論する。これらの実験事実から現時点で考えられる光誘起エッチングの微視的機構を、やはり筆者らが最近得た STM 実験の結果を援用して、第 4 節で考察する。第 5 節は今後の課題を含めて本稿のまとめとする。

2. 光誘起エッチング—これまでの知見

2.1 シリコン表面上の塩素吸着状態

応用上シリコンは (100) 基板を用いることが多いので、塩素エッチングに関するこれまでの研究も (100) 面に関するものが多い。しかし実際のエッチング表面には (111) ファセットが形成されることなどから、(111) 面に関する研究もかなりある。いっぽうエッチャントとなる塩素も、 Cl_2 ガス分子であったり、電気分解セルから発生する原子状 Cl であったり様々である。原子状 Cl の吸着状態は必ずしも明確になっていないが、 Cl_2 分子は室温でシリコン最表面に単純に解離吸着することが知られている。したがって基礎的な研究としては、(100)2×1 表面と (111)7×7 表面に単原子で塩素が化学吸着した系に関する文献が比較的多い。Si(111)7×7 表面上の塩素の吸着構造については走査トンネル顕微鏡 (STM) による直接観察の結果¹⁾が報告されているが、これによると、Cl は SiCl_x ($x=1\sim3$) の 3 つの状態では吸着し、それぞれ表面 Si アドアトムのダングリングボンドを単純に終端する構造、この状態からアドアトムのバックボンドを 1 本切って生じた新たなダングリングボンドを終端するように Cl がもうひとつ加わった構造、さらにバックボンドをもう 1 本切って計 3 つのダングリングボンドを 3 個の Cl が終端する構造、となっていると考えられている。(111)7×7 のユニットセルはいわゆるフォールテッド側とアンフォールテッド側に分けられ、さらにアドアトムにはいわゆるセンターアドアトムとコーナーアドアトムの 2 種類があるので、Cl 吸着サイトはそれぞれ 4 種類ある。Cl は Si と sp^3 的な共有結合を作りつつ、電気陰性度の強い Cl へ電荷移動が起こって、Cl の数 x が多いほどバックボンドを弱化する。このため、初期被覆率が大きくて SiCl_x ($x=2\sim3$) の形で吸着するものも多くても、適当な温度 (Si(111)7×7 表面では約 400°C) まで加熱すると、結合の弱い SiCl_x ($x=2\sim3$) は熱的に脱離してしまい、表面には SiCl だけが残ることが知られている^{2, 3)}。したがって、面や塩素源ばかりでなく、

結晶の経た熱履歴も塩素吸着状態を支配する重要な因子である。

2.2 光誘起エッチング

光照射によるエッチング増速効果のなかには、照射紫外光によって気相のエッチングガス分子がラジカル化しこれが表面反応を促進する効果が認められている^{4, 5)}。本稿では、この種の気相光化学効果を除外するため、塩素吸着後に試料室を排気して気相にエッチャント分子がほとんどない状態で行われた実験のみに注目する。

光エネルギーは最終的には照射表面の温度上昇を引き起こすので、照射強度が大きいと熱脱離の増大によってエッチングが促進される。ナノ秒パルスレーザーを用いた場合、約 100 mJ/cm² 以上のビームパワー密度でエッチング速度が照射強度に対して強い非線型の依存性を示すことが知られており⁶⁾、この原因は表面の温度上昇によると考えられている。このような温度上昇による副次的な効果避けて低照射強度 (<100 mJ/cm²) で行った実験はそれほど多くない。ビーム強度がパルス当り 30 mJ/cm² 以下と比較的弱いエキシマーレーザー光 (パルス幅 10~20 ns) によって Si 表面から放出される光誘起脱離分子を 4 重極質量分析 (QMS) で調べると、脱離分子はすべて中性で⁷⁾、熱脱離の場合と同様に^{3, 8)} SiCl_2^+ のほか SiCl のフラグメントと考えられる SiCl^+ と、 SiCl_4 のフラグメントと考えられる SiCl_3^+ が検出される。光誘起エッチング分子の飛行時間 (TOF) 測定の結果^{9, 10)} は、脱離分子の運動エネルギーが試料表面温度の上昇によるものとは解釈できないほど高いエネルギー (例えば脱離分子が Si(111) からの SiCl_2 の場合、90 K→910 K) へシフトしていることを示している。励起光の波長依存性はあまり系統的に調べられていないが、Hattori ら¹¹⁾ は、電気分解セルにより塩素を飽和吸着させた Si(111)7×7 面から SiCl_2 が脱離するために必要な最低照射強度を、Nd-YAG レーザの高調波発生で得た離散的な 4 つの波長 (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm) について QMS 測定した。その結果は、Fig. 1 からわかるように、基板の Si のバンド間遷移による光吸収係数の波長依存性と対応する傾向を示した (Fig. 1 には参考のため Mogyorósi ら¹²⁾ の塩素ガス中に置いた Si(100) 面に対する結果をプロットしておく)。また彼ら¹³⁾ は、光照射した塩素吸着 Si(111)7×7 表面を STM 観察し、強度 0.7 mJ/cm² の弱い励起でも SiCl_2 と SiCl_3 が減少することを報告している。しかしこの波長・強度では SiCl の濃度には減少が認められず、また $\lambda=355$ nm では脱離が検出されなかった。STM による光誘起エッチング表面の観察はさらに短い波長 193 nm のパルス光 (12 ns) 照射についても調べられている¹⁴⁾。数百度以上の温度上昇が起こると推

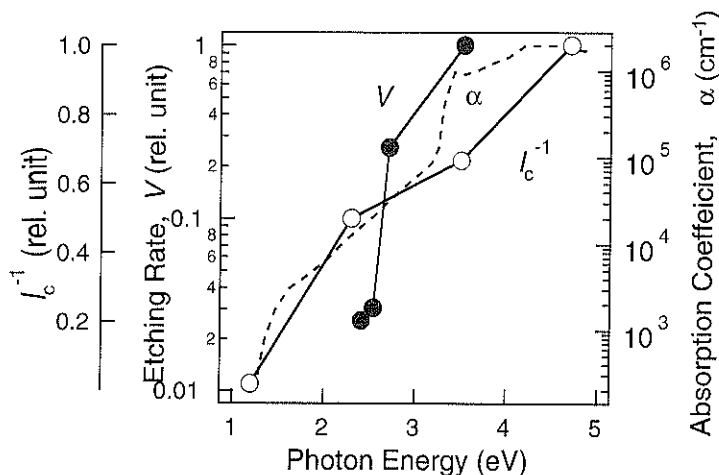


Fig. 1 Previously reported excitation spectra of photoetching in chlorinated Si (111)7×7 surface. The mark ○ denotes the reciprocal intensity threshold I_c for etching measured by Hattori et al.¹¹⁾ and ● the etching rate measured by Mogyorósi et al.¹²⁾ The broken curve indicates the absorption coefficient of Si crystal.

定されるほど高い照射強度 (100~300 mJ/cm²) にもかかわらず、長波長 ($\lambda=355$ nm) 照射のときと異なりエッチング速度は照射強度に比例していることから、加熱効果は考えにくい。エッチングはアトサイトでの Si 脱離もやや低い確率ではあるが起る。

3. Si(111)7×7 表面の近紫外レーザー光誘起エッチング

このように数多くの研究者によって光誘起エッチング現象が観測されているが、種々の波長と光強度で観測されるこれらの現象が果たして同じ機構によるものかどうかは必ずしも明白でない。特に光エッチングのきっかけとなる電子励起過程が基板のバルク励起なのか吸着分子の直接励起なのかという基本的問題については、光誘起エッチングのメカニズムを考える上で重要なポイントであるにもかかわらず、従来の研究からは依然として明らかになっていない。我々はこのような問題意識のもとに、励起スペクトル、照射強度依存性、偏光依存性を測定することにより、現象の同異性と機構を探った。なお、本稿では照射強度の定義として、1パルス当りのレーザーパワーをレーザービームの半値幅を直径とする円の面積で割った量 (mJ/cm² · pulse) を用いる。しかし 3.2 で述べるように照射強度依存性に非線形性が存在する場合は、他の研究者のデータと照射強度を比較するときは慎重に行う必要がある。

3.1 励起スペクトル

励起光源として従来用いられていたのは、エキシマレーザーや Nd-YAG レーザーの高調波光のように、発生できる波長が離散的なレーザー光であった。我々は、2つの波長可変パルスレーザーシステム—Nd-YAG パルスレーザー (5 ns, 10 Hz) の SHG 光で励起した色素レーザー光をさらに SHG 変換するもの (以下では色素レーザー光源と略す) と、Nd-YAG パルスレーザー (3 ns, 10 Hz) 励起の光パラメトリック発振 (OPO) 光を SHG 変換したもの (以下では OPO 光源と略す) —を用いて、近紫外域 235 nm から 310 nm の広い範囲で波長依存性を詳細に調べた。試料は n-Si(111) 基板を通電加熱し、LEED で 7×7 再構成構造を確認した表面に AgCl 電気分解セルにより塩素を飽和吸着させたもので、照射光の入射角 γ は 45° である。今回調べた波長範囲では、QMS によって検出されるイオンは主として SiCl⁺ と SiCl₂⁺ で、イオナイザーを切ると検出されないことから、エッチングは中性 SiCl₂ 分子脱離の形で起こっていることがわかる。信号強度が低くて QMS では検出感度が足りない場合など、エッチング速度の測定を場合によってはオーグメント電子分光 (AES) 測定により行ったが、上記のことから、AES で検出される塩素信号の減少 (AES 測定に伴う Cl の電子刺激脱離 (ESD)^{15, 16)} の寄与を補正) は SiCl₂ の脱離によるエッチング速度と解釈できる。

Fig. 2 は測定されたエッチング速度の波長依存性である。注目すべき特徴は、

① 照射強度が比較的高い (150 mJ/cm² · pulse) とき (Fig.

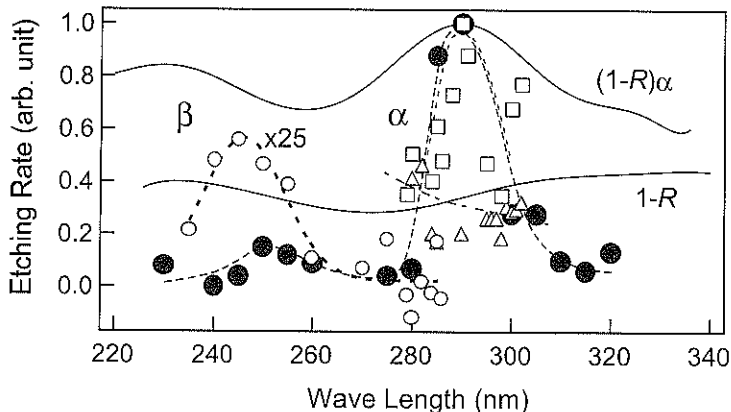


Fig. 2 Excitation spectra of photoetching in chlorinated Si(111)7×7 surface. The mark $\square$ denotes data for 150 mJ/cm² 5 ns pulse, $\triangle$ for 120 mJ/cm² 5 ns pulse, $\circ$ for 50 mJ/cm² 3 ns pulse and $\bullet$ for 150 mJ/cm² 3 ns pulse, respectively. All except for $\circ$ (s-polarized) were p-polarized. The etching rate was measured by AES in $\square$, and $\circ$, but by QMS detecting SiCl⁺ in $\bullet$. The data denoted by $\circ$ are magnified 25 times with respect to those of $\square$ and $\triangle$. The solid lines indicate the wavelength variation of absorbance $(1-R)$ and that of $(1-R)\alpha$ where R and α respectively represent the reflectivity and the absorption coefficient of Si bulk crystal. The broken lines are eye-guides for each set of data.

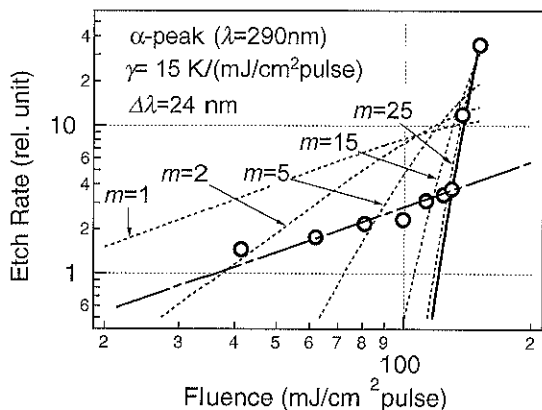


Fig. 3 Laser fluence dependence of etching rate at 290 nm near the α -peak. The etching rate was measured by QMS detecting SiCl⁺. The solid line indicates the curve calculated by eq. (7) which is based on thermal desorption enhanced by substrate heating due to light absorption in the substrate. The broken curves are those expected from the model of multiple trapping of hot carriers whose density is given by eq. (4). The dot-dash line indicates the linear dependence in the low fluence region.

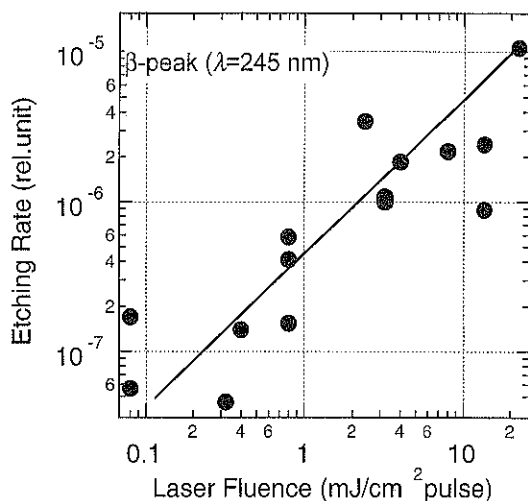


Fig. 4 Laser fluence dependence of etching rate at 245 nm near the β -peak. The etching rate was measured by AES.

- 2□) に、 $\lambda=290$ nm 付近にエッチング速度の極大 (α ピーク) が観測される。
- ② この極大は照射強度が少し低くなる (120 mJ/cm² · pulse, Fig. 2△) と観測されなくなる。

- ③ 照射強度が低い場合 (50 mJ/cm² · pulse, Fig. 2○) にも、 $\lambda=245$ nm 付近に別の極大 (β ピーク) が観測される。
- ④ QMS で検出される SiCl⁺ シグナル (Fig. 2●) についても α , β ふたつのピークが観測される。

3.2 照射強度依存性

α , β ふたつのピーク波長付近で照射強度 (単位面積

あたり1パルスあたりの平均レーザーパワー密度)に対してエッチング速度を測定した結果をそれぞれFig. 3, 4に示す。特徴は、

- ① α ピーク波長 ($\lambda = 290$ nm) では、照射強度 $I \sim 130$ mJ/cm² pulse をさかいに高強度側で急激にエッチング速度が増大する (Fig. 3)。
 - ② $I < 130$ mJ/cm² pulse ではエッチング速度が照射強度に比例する領域が認められる。
 - ③ β ピーク波長付近 ($\lambda = 240$ nm) においては、実験に用いた全強度範囲 ($I = 0.1 \sim 30$ mJ/cm² pulse) でエッチング速度は照射強度にほぼ比例する (Fig. 4)。
- 照射強度が大きくなると基板アブレーションの証拠で

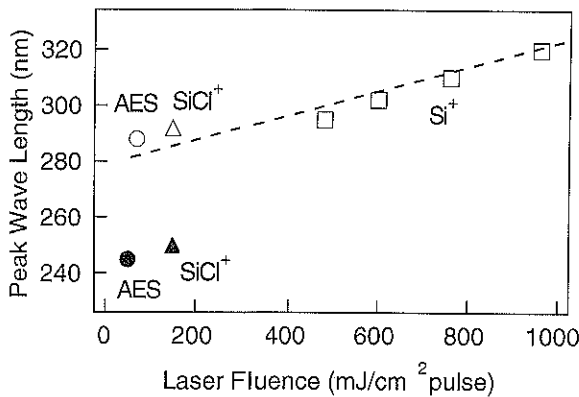


Fig. 5 The shift of spectral peaks with increasing laser fluence. SiCl^+ and Si^+ indicate the ion species that were detected by QMS.

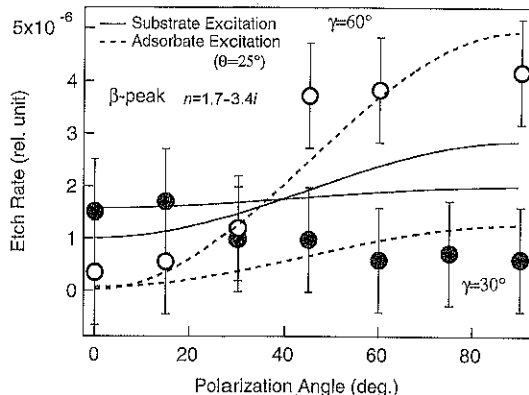


Fig. 6 Polarization dependence of etching rate measured by AES for 240 nm, 0.3 mJ, 3 ns pulse light incident with two different angles, $\gamma = 30^\circ$ (●) and $\gamma = 60^\circ$ (○). The solid curves indicate theoretical dependence expected when the substrate is primarily excited whereas the broken curves are those expected when the molecules adsorbed on the surface are directly excited.

ある Si^+ が QMS で検出されるようになる。このようなアブレーションの励起スペクトルのピーク波長は、Fig. 5 に示すように、照射強度に比例してレッドシフトする。注目すべきことはエッチングの α ピーク波長はアブレーションピーク波長の強度依存性と同一線上にあることである。これに対し、 β ピーク波長は明らかにこの系統からはずれている。

3.3 偏光依存性

斜め入射のときのエッチング速度はレーザー光の偏光角に依存する。Fig. 6 に、 β ピーク波長に近い $\lambda = 250$ nm において2つの異なる入射角 γ について偏光角 ϕ の関数としてエッチング速度を QMS 測定した結果を示す。特徴は、

- ① $\gamma = 60^\circ$ では、s 偏光 ($\phi = 0^\circ$) から p 偏光 ($\phi = 90^\circ$) に移るにつれエッチング速度が増加する。
- ② $\gamma = 30^\circ$ では、偏光角にエッチング速度があまり依存しない。
- ③ $\gamma = 60^\circ$ と $\gamma = 30^\circ$ のエッチング速度の大小関係は、偏光角の増加にともない逆転する。

4. 光誘起エッチングの機構

一般に光誘起エッチングの機構として提案されているものには、

- ① エッチングガス分子のラジカル化
- ② 基板の加熱効果
- ③ 基板のバンド間遷移で発生した光キャリアの吸着分子への捕獲→吸着分子の不安定化→吸着分子の脱離
- ④ 吸着分子の直接励起→吸着分子の不安定化→吸着分子の脱離

などがあるが、実験条件から①は除外される。

4.1 α ピークの機構

Fig. 3 からわかるように 290 nm 付近の波長では、照射強度に対して非線型に依存するエッチング成分と比例するエッチング成分が共存するように見える。以下ではこの非線型成分を便宜的に α ピークのエッチングと呼ぶことにする。 α ピークは Si 基板のバンド間吸収のピーク波長に近い。上の②も③も基板吸収が引き金になっている。基板吸収によって生成するホットキャリアの密度 n は表面からの深さ z に依存し、基板の光吸収係数 $\alpha(\gamma)$ を使って

$$n(z) = I \{1 - R(\gamma)\} \alpha(\gamma) \exp[-\alpha(\gamma)z] \quad (1)$$

のように与えられる。ここで $R(\gamma)$ は入射角 γ における基板の反射係数である。半導体の光誘起エッチングで普通考えられるように¹⁷⁾、緩和したキャリア (thermalized carriers) が拡散により表面に到達して効果を生じるのであれば、脱離速度は表面に到達するキャリア密度

$$n_s \propto \int_0^\infty n(z) \exp[-z/\Lambda] dz \quad (2)$$

に比例する。ここで Λ はキャリアの拡散距離である。 Λ は通常サブ μ から μ のオーダーで、 $\alpha\Lambda \gg 1$ (生成したキャリアはすべて表面に到達する) であるから、

$$n_s \propto I\{1-R(\gamma)\} \frac{\alpha(\gamma)\Lambda}{1+\alpha(\gamma)\Lambda} \approx I\{1-R(\gamma)\} \quad (3)$$

となり、脱離速度は反射率のみで決まり吸収係数にはよらないことになる。しかし実験で得られる励起スペクトルは反射率だけから期待されるもの (Fig. 2 参照) とは定性的に異なることから、このような機構では説明できない。

もし、吸着分子軌道と同じエネルギーをもったホットキャリアが共鳴的捕獲によって吸着分子へ移行することによって吸着分子の不安定化→脱離が起こるとすると、脱離速度は (3) 式の Λ を捕獲距離 (1 nm) で置きかえたものに比例する。この場合 $\alpha\Lambda \ll 1$ で

$$n_s \propto I\{1-R(\gamma)\} \frac{\alpha(\gamma)\Lambda}{1+\alpha(\gamma)\Lambda} \approx I\{1-R(\gamma)\} \alpha(\gamma)\Lambda \quad (4)$$

となる。Fig. 2 の α ピークは $(1-R)\alpha$ のピーク波長とよく一致している。しかし後述するように α ピークの非線型強度依存性はこのモデルでも説明できず、機構③はいずれにせよ実験事実と合わない。

ホットキャリアのエネルギーはピコ秒オーダーで格子熱に転化する。表面から深さ z で (1) 式に比例して発生した熱は拡散して表面で温度上昇 ΔT を生じる。 ΔT はパルス開始から時間 t で

$$\Delta T(t) = \frac{I}{\rho c \Delta t} (1-R) \int_0^\infty G(z, t) \alpha \exp(-\alpha z) dz \quad (5)$$

に達する。ここで、 I は 1 パルスあたりの照射密度、 Δt はパルス幅、 ρ は基板の密度、 c は比熱、伝達関数 $G(z, t)$ は基板の熱拡散率 κ を使って

$$G(z, t) = \left(\frac{t}{\pi\kappa}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{z^2}{4\kappa t}\right] - \frac{z}{2\kappa} \operatorname{erfc}\left[\frac{z}{2\sqrt{\kappa t}}\right] \quad (6)$$

で与えられる^[9]。本実験での光の吸収長 α^{-1} は 5 nm 以上で、光パルス (数 ns) 時間内の熱拡散長はせいぜい 100 nm 程度とそれほど長くないので、キャリア拡散の場合と違って ΔT は吸収係数 α の増加に伴ってある程度大きくなる。温度が T_0 から ΔT だけ上昇した表面から吸着分子が熱脱離する速度は、脱離の活性化エネルギーを Q として

$$\exp[-Q/k_B(T_0 + \Delta T)] = \exp[-Q/k_B\{(T_0 + (1-R)\eta(\alpha)I)\}] \quad (7)$$

に比例する。 $\eta(\alpha)$ は (5) 式で計算される ΔT と $(1-R)I$ の比例係数である。 $\eta(\alpha)$ は α の増加関数であるので、強度一定のもとでのピーク波長は $(1-R)\alpha$ のピーク波長に近いものになる。また Fig. 3 の非線型強度依存性も熱脱離でよく説明できる。Fig. 3 の実線は、強度に伴って吸収波長等がレッドシフトすることを考慮して、過去の報告値 $Q=2.9$ eV と妥当なフィッティングパラメータ η の値を使って (7) 式をフィットした結果である。

これに対して、ホットキャリアのトンネリングを考えるモデル ((4) 式) で非線型強度依存性を説明しようとする、表面にトンネルするキャリアが $m(>1)$ 個集まって脱離が起こることを考えなければならない。Fig. 3 の点線はこのモデルによるもので、 $m \sim 25$ という非現実的な値を仮定しないと実験結果を再現できない。

したがって、 α ピークは機構② (基板吸収→加熱→熱脱離) によると結論できる。

4.2 β ピークの機構

β ピークのエッチング速度は照射強度に比例する (Fig. 4)。 α ピーク波長における照射強度依存性 (Fig. 3) において $I < 130$ mJ/cm² pulse の低強度領域で照射強度に比例する成分が存在するように見えるが、これは β ピークの寄与と考えられる。スペクトル的には α ピーク波長は β ピークの裾に位置するので、非線形成分が無視できるほど小さくなる低照射強度ではエッチング速度に α ピークに対応するピークは観測されなくなるはずで、これは実験事実とよく合う (Fig. 2Δ印)。

上述の機構のうち励起強度に比例する機構は③と④である。Zhu ら^[9]による古典的取り扱いに従って β ピークの偏光依存性 (Fig. 6) を解析すると、機構④ (吸着分子の直接励起→不安定化→脱離) から期待される偏光特性のうち遷移双極子モーメントが表面垂線から 25° 傾いているときのものが測定結果に最も近い (Fig. 6 の点線)。しかし、 $\gamma=60^\circ$ の偏光特性は比較的よく再現するが、 $\gamma=30^\circ$ の特性はあまり合わない。特に $\gamma=60^\circ$ と $\gamma=30^\circ$ のエッチング速度の大小関係が偏光角の増加にともない逆転する事実は再現されない。機構③ (基板吸収→吸着分子へのエネルギー転移→脱離) から期待される偏光特性はフィッティングパラメータなしに Fig. 6 の実線のようになる。こちらは定量的には測定結果と合わないが、大小関係の逆転と定性的な傾向はよく再現される。

純粋なバルク Si には β ピークに対応する吸収ピークは存在しない。しかし 1 ラングミュアの Cl を吸着した Si(111)7×7 面の電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトル^[20]には、約 5 eV (248 nm) に純 Si の E_2 ピークが化学シフトしたと考えられる損失ピークが認められ

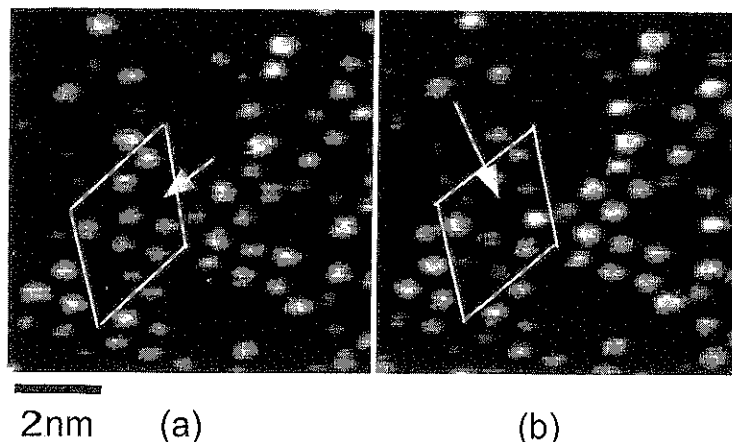


Fig. 7 STM images of a chlorinated Si(111)7×7 surface before (a) and after (b) scanning the surface with +4.0 V sample bias and 0.2 nA tunneling current. The images were obtained with +1.0 V sample bias and 0.2 nA tunneling current, with which the Si adatoms are in bright contrast while the adsorbed Cl (presumably in the form of SiCl) in dark contrast. Note that the Cl atom pointed by the arrow moved to the neighboring site during the high voltage scanning.

る。この基板由来の励起が β ピークの起因とすると、機構④のバリエーションとして前節で考察したホットキャリアが吸着分子へ共鳴捕獲されるモデルが β ピークの機構として再浮上する。SchluterとCohen²¹⁾による電子論計算の結果では、Si(111)7×7面上のSiClの反結合軌道 σ^* の電子エネルギーは伝導帯の底から約 4 ± 1 eVに位置する。 E_2 ピークはSiのバンド間遷移 $X_{4v} \rightarrow X_{1c}$ と $\Gamma_{25v} \rightarrow \Gamma_{2c}$ に対応するが、このうち Γ_{2c} はちょうど σ^* とエネルギー的に共鳴する。したがって、 Γ_{2c} 状態へバンド間励起されたホットキャリアがSiClの反結合軌道 σ^* へ共鳴的に捕獲され、何らかの過程をへてSiCl₂脱離へ至るという機構が考えられる。偏光特性の定量的不一致は、表面直下での吸収が古典的近似ではよく記述できないことを考えると深刻なものではないかもしれない。

β ピークに関する以上のような描像が正しいとすると、SiCl反結合軌道 σ^* への電荷注入を別の方法—例えばSTM探針からの電荷注入—によって行っても同様な反応が起こる可能性がある。STMの利点は、探針-試料間に適当なバイアス電圧をかけることによって、試料表面の特定の非占有電子準位へ電子を注入したり占有電子準位から電子を引き抜くことができ、かつその効果をその場で原子レベルで直接観察できる点にある。しかもトンネル電流密度は非常に大きく (> 1 nA/nm²)、一種の電子励起状態を極めて高い密度で生成することができる。実際その種の実験がSi(100) 2×1面上の水素^{22, 23)}、Pt(111)上のO₂について²⁴⁾、またCl/Si(100) 2×1につ

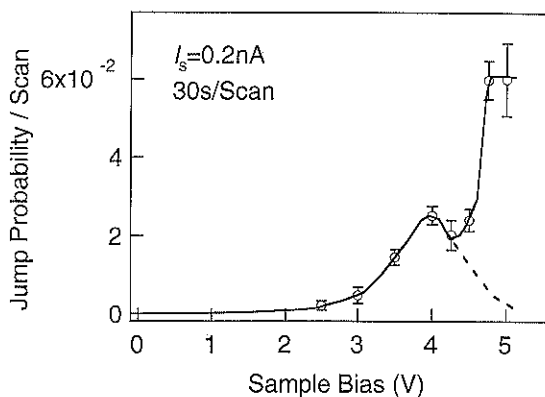


Fig. 8 Sample bias dependence of diffusional jump probability per STM scan. Note the anomalous hump near +4 V sample bias.

いても²⁵⁾、(それぞれ考えられている機構は異なるが)探針からのトンネル電流注入によって原子・分子反応が誘起されることが報告されている。Cl/Si(111)7×7についてはBabaらの実験²⁶⁾があるが、探針による原子移動・脱離は探針-試料間に集中した強電界が誘起した電界蒸発によるものと解釈されている。筆者らは電流依存性とバイアス依存性を詳細に調べることによってどの機構が妥当かを調べた。Fig. 7はサンプルバイアス $V_s = +4$ VでCl/Si(111)7×7試料(n型)をSTM探針で走査した前後のSTM像($V_s = +1$ V)である。このバイアス条件ではClが吸着してSiClとなったサイトが暗いコン

トラストとなって観察される。Fig. 7で矢印で示したClが隣のサイトに移動しているのがわかる。筆者らの測定によれば、この現象はトンネル電流に比例することがわかっている。Fig. 8はClのこのような拡散事象の確率(Cl吸着サイトあたり1スキャンあたり)を V_t に対して測定した結果である。約4から4.5 eV付近に電界効果などでは説明が困難な拡散確率の異常な低下が認められる。SiCl反結合軌道 σ^* が伝導帯の底から4 eVに状態を作っていることを考えると、Fig. 8は σ^* へのトンネル電子注入に伴ってClの拡散が促進されていることを強く示唆している。すなわち、STMで探針からの共鳴的トンネリングによって起こる原子移動が、光誘起エッチングでは基板に生成したホットキャリアの共鳴的捕獲によって起こっているように解釈することも可能である。

5. お わ り に

Clを吸着したSi(111)7×7面上の紫外光誘起エッチングには、実は2つの異なる機構が混在していることが明らかになった。このうち、比較的長波長にある α ピークと名づけたエッチングピークは、照射強度に対して強い非線型性を示し、またそのピーク波長も照射強度とともにレッドシフトを示す。これらの事実は、Si基板のバンド間励起の結果起こる加熱効果でよく説明できる。いっぽう、比較的波長にある β ピークと名づけたエッチングピークは、照射強度に比例してエッチング速度が増大する。偏光依存性がまだ定量的には説明できていないが、 F_{2c} 状態へバンド間励起されたホット電子がSiClの非占有反結合軌道 σ^* へ共鳴的に捕獲されることで現象が起こるとすると、ピーク波長の値も含めて波長依存性を説明することができる。この描像は、STMからの探針注入で起こるトンネル電流注入誘起拡散現象とも整合しているように見える。このような解釈が正しいかどうかについては、Clの拡散誘起からどのようにしてSiCl₂の脱離に至るのかなども含めて、今後の研究に待たなければならない。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金および新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)提案公募型・最先端分野研究開発事業の補助を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) J.J. Boland and J.S. Villarrubia: *Science* **248**, 838 (1990).
- 2) R.D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, F. Himpsel, K. Wandelt and W. Steinmann: *Phys. Rev. B* **32**, 8057 (1985).
- 3) P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George: *Surf. Sci.* **249**, 92 (1991).
- 4) H. Okano, Y. Horiike and M. Sekine: *J. Appl. Phys.* **24**, 68 (1985).
- 5) W. Sesselmann, E. Hudeczek and F. Bachmann: *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 1284 (1989).
- 6) R. Kullmer and D. Bauerle: *Appl. Phys. A* **43**, 227 (1987).
- 7) T.N. Rhodin, C. Paulsen-Boaz and W.L. O'Brien: *Surf. Sci.* **283**, 109 (1993).
- 8) A. Szabo, P.D. Farrall and T. Engel: *Surf. Sci.* **312**, 284 (1994).
- 9) C.M. Paulsen-Boaz, T.N. Rhodin and C.C. Lang: *Surf. Sci.* **79/80**, 72 (1994).
- 10) T.N. Rhodin and C.M. Paulsen-Boaz: *Surf. Sci.* **363**, 240 (1996).
- 11) K. Hattori, K. Shudo, T. Iimori, F. Komori and Y. Murata: *Condens. Matter* **8**, 6543 (1996).
- 12) P. Mogyorosi, K. Piglmayer, R. Kullmer and D. Bauerle: *Appl. Phys. A* **45**, 293 (1988).
- 13) M. Suguri, K. Shudo, F. Komori and Y. Murata: *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 6607 (1993).
- 14) X.H. Chen, J.C. Polanyi and D. Rogers: *Surf. Sci.* **376**, 77 (1997).
- 15) T.D. Durbin, W.C. Simpson, V. Chakarian, D.K. Suh, P. R. Varekamp, C.W. Lo and J.A. Yarmoff: *Surf. Sci.* **316**, 257 (1994).
- 16) K. Nakatsuji, K. Matsuda, T. Yonezawa, H. Daimon and S. Suga: *Surf. Sci.* **363**, 321 (1996).
- 17) T. Rhodin: *Progr. Surf. Sci.* **50**, 131 (1995).
- 18) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids" (Oxford University Press, London, 1959).
- 19) X.-Y. Zhu, J.M. White, M. Wolf, E. Hasselbrink and G. Ertl: *Chem. Phys. Lett.* **176**, 459 (1991).
- 20) N. Aoto, E. Ikawa and Y. Kurogi: *Surf. Sci.* **199**, 408 (1988).
- 21) M. Schluter and M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **17**, 716 (1978).
- 22) T.-C. Shen and P. Avouris: *Surf. Sci.* **390**, 35 (1997).
- 23) K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, B.Y. Hu, F. Perez-Murano and F. Grey: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2618 (1998).
- 24) B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson and B.I. Lundqvist: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
- 25) J. Boland: *Science* **262**, 1703 (1993).
- 26) M. Baba and S. Matsui: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2852 (1994).