

O₂ 分子の Si(001) 表面への 初期吸着と SiO 脱離に及ぼす 運動エネルギーの影響[†]

寺岡 有殿・吉越 章隆

日本原子力研究所放射光科学研究センター

〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

(2002 年 3 月 4 日受付; 2002 年 6 月 13 日掲載決定)

Influence of Kinetic Energy for Initial Adsorption Probability of O₂ Molecules on Si(001) Surfaces and SiO Desorption Yield

Yuden TERAOKA and Akitaka YOSHIGOE

Synchrotron Radiation Research Center,

Japan Atomic Energy Research Institute

1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

(Received March 4, 2002; Accepted June 13, 2002)

Relative initial adsorption probabilities of O₂ molecules on Si(001) surfaces at room temperature and Si¹⁸O desorption yield at a surface temperature region from 900 K to 1300 K have been measured as a function of O₂ incident energy up to 3.3 eV. Although the adsorption probability showed the minimum at 0.3 eV and to be constant at incident energy over 1 eV, the SiO desorption yield at surface temperatures over 1000 K increased with increasing the incident energy due to the induced-oxidation at silicon dimer bridge sites, their backbond sites and sub-surface backbond sites, and the variation of angular distribution of SiO desorption caused by the induced-oxidation.

O₂ 分子の並進運動エネルギーは Si(001) 表面のパッシブ酸化 (酸化膜形成) にもアクティブ酸化 (SiO 脱離) にも影響を与えることから, O₂/Si(001) 表面反応系は表面化学反応ダイナミクスの研究対象として興味を持た

れている。パッシブ酸化の例として, 初期吸着確率が並進運動エネルギー 0.3 eV で極小を示すことが報告されている^{1,2)}。また, 第一原理計算によると, O₂ 分子の解離吸着過程のポテンシャルエネルギー障壁はシリコン二量体の架橋位置での解離吸着には存在せず, そのバックボンドでの解離吸着に少なくとも 0.8 eV, シリコン第二層 (サブサーフェイス) のバックボンドでの解離吸着では 2.4 eV と報告されている³⁾。そのポテンシャルエネルギー障壁が初期吸着確率にどんな影響を与えるか非常に興味深い。本報告では前半で初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性とそれに対する O₂ 分子の振動・回転励起の影響について速報する。

一方, アクティブ酸化に関しては, 超熱エネルギー領域の O₂ 分子線を用いた SiO 分子の飛行時間測定が報告されているが⁴⁾, 第一原理計算で予想されたポテンシャルエネルギー障壁以上の並進運動エネルギーを用いた実験が望まれる。以前我々は SiO 脱離収率の表面温度依存性 (900 K ~ 1300 K) を代表的な O₂ 分子の並進運動エネルギー (0.6 eV, 2.0 eV, 3.0 eV) で測定した⁵⁾。しかし, SiO 分子の質量数 (m/z: 44) が残留 CO₂ 分子のそれと重なるためにデータとして不明確な点が残っていた。そこで今回は同位体¹⁸O₂ 分子の超音速分子線を用いて Si¹⁸O 分子 (m/z: 46) を検出することによって測定精度を向上させて新たな知見を得た。

実験は全て SPring-8 の軟 X 線ビームライン (BL 23 SU) に設置した「表面反応分析装置: SUREAC 2000」^{6,7)} で行われた。O₂ 分子の並進運動エネルギーの制御には超音速シード分子線技術を用いた⁸⁾。超音速分子線源はノズルチェンバとチョッパチェンバの 2 段差動排気系で構成されている。ノズルは PBN 製で, 1400 K 以上に加熱できる。その先端に直径 0.1 mm のオリフィスを設けた。オリフィスの数 mm 下流側にスキマーを設置した。スキマーの先端穴径は 1 mm とした。He に O₂, Ar を少量混合して, その混合ガスをオリフィスから真空中に断熱膨張させることによって超音速 O₂ 分子線を発生させた。ノズル温度を一定にしてガスの混合比を変えることで O₂ 分子の並進運動エネルギーを変化させた。ノズル温度は 300 K または 1400 K とした。例えば, O₂ 混合比 1 % / He (同 99 %) の混合ガスと He (純度 99.9999 %) をマスフローコントローラーを用いてそれぞれ 100 sccm 流し, O₂ 混合比 0.5 % / He (同 99.5 %) の混合ガスとして 1400 K のノズルから断熱膨張させた場合には, O₂ 分子の並進運動エネルギーは 3.0 eV (計算値) となる。このとき O₂ 分子線の粒子束密度は 3.2×10^{14} mole-

[†] 第 21 回表面科学講演大会 (2001 年 11 月 27 日 ~ 11 月 29 日) にて発表

E-mail: yteraoka@spring8.or.jp

cules $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。また、ノズルの背圧は 252 kPa であった。3 eV 以下の並進運動エネルギーを得るためには、さらに Al (純度 99.9999 %) を少量混合した。この分子線を反応分析チェンバに導入し、Shiraki 法⁹⁾により清浄化した Si (001) 表面に垂直に照射した。反応分析チェンバの到達圧力は、ターボ分子ポンプによる排気で 3×10^{-8} Pa 程度である。この場合には試料が室温まで冷える間に残留 H₂O 分子が吸着するが、マニピュレータとトラップに液体窒素を導入した場合には到達圧力を 5×10^{-9} Pa まで下げることができ、また、10 分以内に試料温度を室温まで戻すことができるため、清浄面を得ることができる。

相対的な初期吸着確率の測定では、表面温度を 300 K に設定し、各並進運動エネルギーにおいて概ね 1×10^{15} molecules $\cdot \text{cm}^{-2}$ の分子線照射量とし、約 830 eV の単色放射光を用いて O-1s の光電子スペクトルをその場測定した。その面積強度を分子線照射量で規格化して相対的な初期吸着確率を求めた。

SiO 脱離収率の測定では、加熱した清浄 Si (001) 表面に ¹⁸O₂ 分子線を垂直に照射し、二重に差動排気した質

量分析器を用いて質量数 (m/z) 46 の Si¹⁸O 分子を検出した。分子線を試料に照射したときと試料を分子線軸から退避させたときの信号の差分を分子線の粒子束密度で規格化して脱離収率を求めた。ちなみに、分子線と質量分析器のなす角、すなわち、SiO 分子の検出角度は基板の法線方向から計って 40 度 (固定) である。前報⁵⁾では差分が小さいためにパルスカウンティング法を採用したが、今回の測定ではバックグラウンド信号が小さいので通常の直流モードでも S/N 比の良い測定が実現できた。測定は同一試料を用いて行い、各表面温度に設定する直前に一旦 1300 K にフラッシュ加熱して清浄化し、表面温度が設定温度に安定してから分子線を照射した。各設定温度毎にフラッシュ加熱を行った。表面温度の範囲は 900 K から 1300 K とした。また、¹⁸O₂ 分子の並進運動エネルギーを代表的な値 (0.7 eV, 2.2 eV, 3.3 eV) に設定した。

Fig. 1 に相対的な初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性を示す。次のような特徴がある。(1) 初期吸着確率は 0.3 eV で極小となる。(2) 1.0 eV 以上では並進運動エネルギーに依存しない。(3) 0.5 eV 以下ではノズル

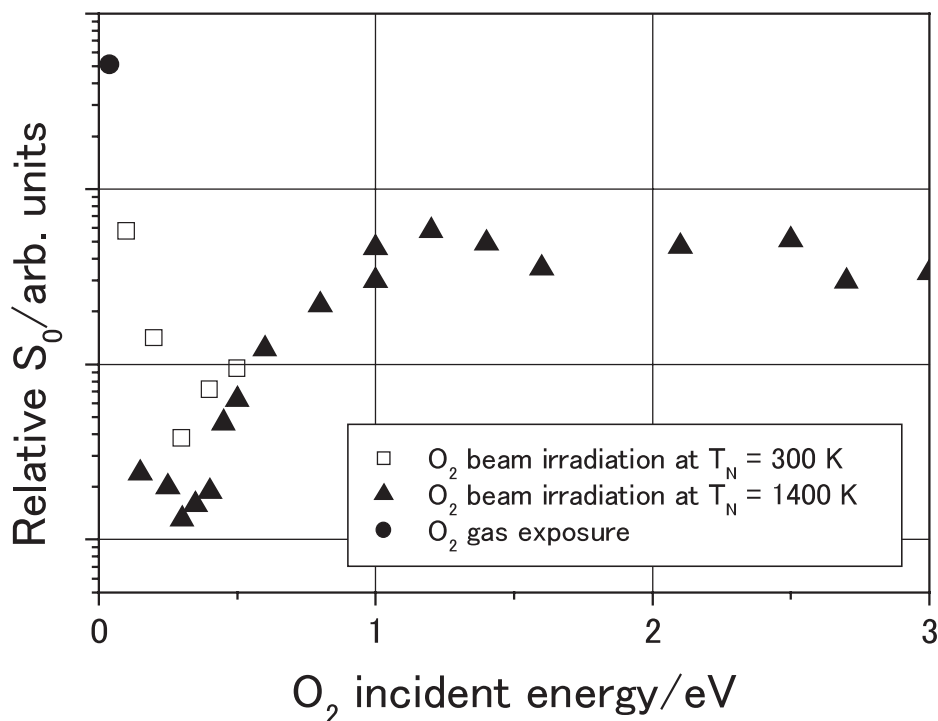


Fig. 1 Relative initial adsorption probabilities of O₂ molecules on Si(001) surfaces as a function of translational kinetic energy. The symbols $\square$ and $\blacktriangle$ correspond to O₂ beam irradiation at nozzle temperature (T_N) of 300 K and 1400 K, respectively. The symbol $\bullet$ corresponds to thermal O₂ gas exposure.

温度が 1400 K の場合の方が 300 K の場合より初期吸着確率が小さい。(4) 0.04 eV (室温での平均並進運動エネルギー) の場合の方が 3.0 eV の場合よりも初期吸着確率が大きい。(1) の結果は Miyake ら¹⁾や Ferguson ら²⁾の結果と整合している。すなわち、0.3 eV 以下では O_2 分子が一旦表面にトラップされた後に解離吸着が起こる過程 (trapping-mediated adsorption) が主であり、0.3 eV 以上では直接的な解離吸着過程 (direct adsorption) が主となると考えられる。(2) の結果は一見理論計算結果³⁾と矛盾する。理論計算では、1 シリコン二量体の架橋位置での解離吸着はバリアレス、2 二量体のバックボンド位置では少なくとも 0.8 eV、3 サブサーフェスのバックボンド位置では 2.4 eV のポテンシャルエネルギー障壁を持つとされているが、Fig. 1 では 1 eV 以上で飽和傾向を示した。仮に 1 ~ 3 のエネルギー値が概ね正しく、反応確率が互いに無視できない程度の大きさであるとする、Fig. 1 の中で 1 の寄与に加えて、0.8 eV 付近で 2 の寄与が、2.4 eV 付近で 3 の寄与が重なることから、それらのエネルギー値付近で閾値が現れるはずである。しかし、Fig. 1 ではそのような閾値は観測されていない。

その理由としては、(1) そもそも 2、3 のポテンシャルエネルギー障壁は存在しないか、(2) 2、3 のポテンシャルエネルギー障壁は実験範囲外に存在するか、(3) 2、3 の反応確率は 1 に比べて無視できるほど小さいか、であろう。酸素飽和吸着量には並進運動エネルギー依存性が見られることから、我々は (3) の考え方が有力と考えている。それが正しいとすると Fig. 1 で見えているのは主に 1 の過程、すなわち、シリコン二量体の架橋位置でバリアレスで起こる解離吸着と推測される。(3) の結果は、振動・回転励起している O_2 分子の初期吸着確率が小さくなることを意味している。このことは 0.3 eV 以下で物理吸着経路の解離吸着過程が顕著に起こるという解釈と矛盾しない。ノズルのオリフィスから混合ガスが断熱膨張するときに振動・回転温度は下がるものの一部は励起状態に留まり、振動・回転エネルギーが大きいほど物理吸着において表面滞在時間が短くなり、解離吸着に移行する割合が小さくなるために初期吸着確率が小さくなると考えられる。

Fig. 2 に SiO 脱離収率の表面温度依存性を代表的な並進運動エネルギーで測定した結果を示す。次のような特

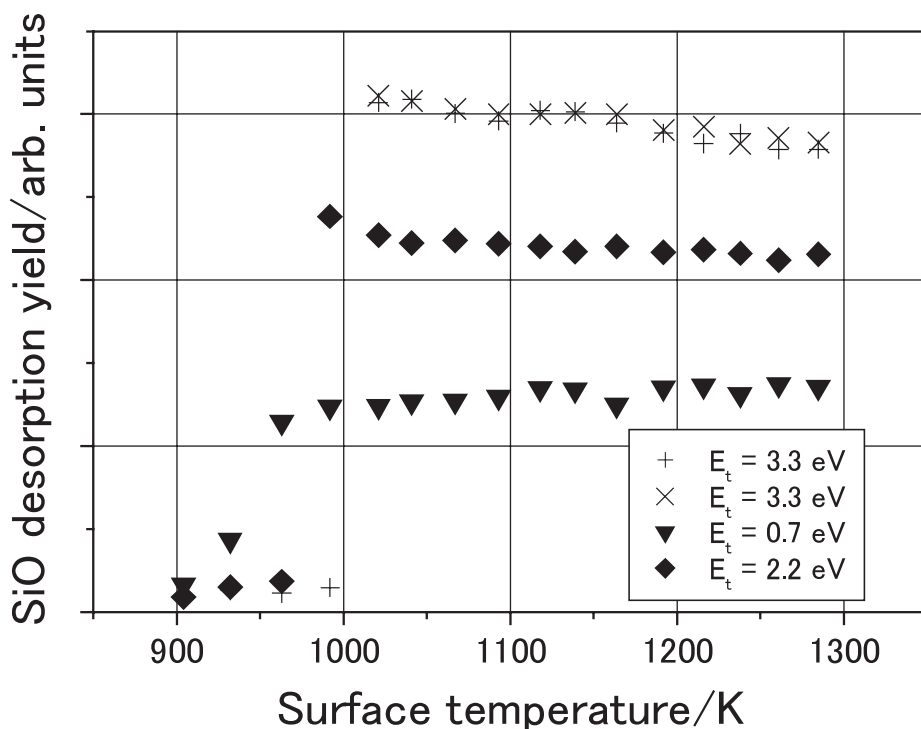


Fig. 2 Surface temperature dependences of the $Si^{18}O$ desorption yield at $^{18}O_2$ translational kinetic energies of 0.7 eV (▼), 2.2 eV (◆) and 3.3 eV (+ and ×), respectively. The $Si^{18}O$ desorption yield was measured by a differentially-pumped quadrupole mass analyzer with a direct current mode. The net $Si^{18}O$ signal intensity was normalized by the incident $^{18}O_2$ molecular beam flux density.

徴がある。(1) 概ね 1000 K 以上で SiO 分子が検出される。(2) 1000 K 以上での SiO 分子の脱離収率は並進運動エネルギーに依存して大きくなる。(3) 1000 K 以上では SiO 分子の脱離収率は表面温度にわずかに依存するが、概ね一定値を示していることから供給律速である。(4) SiO 分子の脱離が階段状に顕著になる表面温度は並進運動エネルギーが大きいほど高い。(5) 逆に、1000 K 以下では並進運動エネルギーが小さいほど脱離収率が高い。(6) 並進運動エネルギーが 0.7 eV でも SiO 分子の脱離収率の表面温度依存性は、前回と異なり比較的急峻な階段状の変化を示した。(1)~(3) の結果は前回の結果⁵⁾と概ね同じであるが、(4)~(6) の結果は Si¹⁸O の測定で初めて明らかになった。

これまでに報告されている反応性分子線散乱の実験では、並進運動エネルギーが 1 eV 以下の O₂ パルス分子線を用いて脱離 SiO 分子の飛行時間スペクトルが測定されている⁴⁾。その解析から SiO 分子は O₂ 分子の解離吸着状態から直接的に脱離するのではなく、前駆体を経て二段階で熱脱離すると考えられている⁴⁾。また、SiO 脱離収率が急激に増加する温度 (1000 K) は酸化膜が薄い極限の昇温脱離温度に近い¹⁰⁾。したがって SiO は熱エネルギーによって脱離すると考えられる。さらに、STM 観測¹¹⁾と RHEED-AES 実験¹²⁾から表面温度が概ね 900 K から 1000 K の領域ではアクティブ酸化とパッシブ酸化が共存するという実験結果が報告されている。したがって、SiO 分子の脱離機構を考察するためにはパッシブ酸化も考慮しなければならない。

1000 K 以上の表面温度では、並進運動エネルギー 0.7 eV の場合と比較した 2.2 eV での SiO 脱離収率の増加は、Fig. 1 に示した初期吸着確率の増加に整合している。すなわち、シリコン二量体の架橋位置での吸着確率の増加が、前駆体を経由した SiO 脱離速度の増加に主に寄与したと考えられる。一方、並進運動エネルギーが 1 eV 以上の領域では Fig. 1 に見られるように初期吸着確率はほとんど一定であるにもかかわらず、並進運動エネルギー 3.3 eV での SiO 脱離収率が 2.2 eV でのそれよりも大きいことが Fig. 2 に示されている。2.4 eV 以上では、反応確率は小さいものの、二量体のバックボンドやサブサーフェイスのバックボンドを直接酸化でき、それらのバックボンド酸化状態から脱離前駆体への変換速度が架橋位置からのそれに比べて大きいと仮定すると、SiO 脱離収率は 2.4 eV 以上でより大きくなるはずである。したがって、並進運動エネルギー 3.3 eV での SiO 脱離収率の増加は、バックボンドの並進運動エネルギー誘起酸化が原因となっているのではないかと考えている。すなわち、バックボンドが酸化された状態が前駆体そのもの、

または、その状態から前駆体に移行する速度が著しく速いのではないかと推測している。

ところで、極最近我々は 1000 K 以上の Si(001) 面に O₂ 分子線を照射している最中に Si-2p, O-1s 光電子スペクトルの実時間その場観察を行った。その結果、1000 K 以上では表面に酸素は検出されなかった。すなわち、吸着した酸素原子は光電子分光観察で検出される程度の被覆率で平衡状態をとるのではなく、“たちどころに” SiO として脱離すると考えられる。並進運動エネルギーが 1 eV 以上では初期吸着確率が見かけ上変化がないことと、1000 K 以上で供給律速であることも考え合わせると、SiO 脱離の角度分布が熱脱離の単純なコサイン則に従う限り、バックボンド酸化の有無に関わりなく、SiO の脱離収率は並進運動エネルギーに依存しないはずである。ところが実際には依存性が観測されたことから、SiO は基本的には熱脱離するものの、並進運動エネルギーが大きくなるにしたがって、脱離の角度分布も変化すると考えなければならない。質量分析器の方向が試料表面の法線方向から 40 度であるので、並進運動エネルギーの増加と共にコサイン則からずれて法線方向に重みのある角度分布に変化すると推測している。

1000 K 以下の表面温度で見られる SiO 脱離収率の振る舞いを解釈するために、アクティブ酸化とパッシブ酸化の共存を考慮してみる。900 K から 1000 K の温度領域ではテラス上での前駆体経由の SiO 脱離 (脱離過程 A) に加えて、酸化物の核形成とその境界からの SiO 脱離 (脱離過程 B) を仮定する。すなわち、900 K から 1000 K の温度領域では脱離過程 A と B が共存すると考える。並進運動エネルギーの増加に伴って酸化速度が大きくなると、酸化物核の成長が促進されるとともに脱離過程 A による脱離量が減少するであろう。さらに、酸化物核の合体が進むと、単位表面積当たりの酸化物核の境界長が短くなり、脱離過程 B による脱離量も減少するのではないかと推測している。現在、1000 K 前後での SiO 脱離収率の並進運動エネルギー依存性の測定に加えて、Si-2p, O-1s 内殻準位の実時間その場光電子分光観察を進めている。それによってより詳細な反応機構を明らかにしたい。

文 献

- 1) T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura and A. Namiki: Phys. Rev. B **42**, 11801 (1990).
- 2) B.A. Ferguson, C.T. Reeves and C.B. Mullins: J. Chem. Phys. **110**, 11574 (1999).
- 3) K. Kato, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. **80**,

- 2000 (1998); K. Kato and T. Uda: Phys. Rev. B **62**, 15978 (2000).
- 4) K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda and I. Kusunoki: Surf. Sci. **260**, 44 (1992) およびその中の文献.
- 5) 寺岡有殿, 吉越章隆, 佐野 睦: 表面科学 **21**, 444 (2000).
- 6) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, Suppl. 38-1, 642 (1999).
- 7) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci. **169/170**, 738 (2001).
- 8) 正昌宏祐: “実験化学講座 分光Ⅲ”(丸善, 1999) p. 107.
- 9) A. Ishizaka and Y. Shiraki: J. Electrochem. Soc. **133**, 666 (1986).
- 10) Y.-K. Sun, D.J. Bonser and T. Engel: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2314 (1992).
- 11) J.V. Seiple and J.P. Pelz: Phys. Rev. Lett. **73**, 999 (1994).
- 12) Y. Takakuwa and F. Ishida: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 401 (2001).