

3 水素終端 Si 表面からのプロトンスパッタリング

低速多価イオン衝撃によるプロトンスパッタリングに関して議論するためには、放出されるプロトンの起源がきちんと定義されている必要がある。しかしながら、これまでに報告された低速多価イオン衝撃によるプロトンスパッタリングの実験報告において、表面上のプロトン量をコントロールした試料を用いた実験の報告は見当たらない。そこで、超高真空条件下において表面状態が良く定義されている Si(100)の清浄表面に水素を飽和吸着させた 3 種類の表面を用いて実験をおこなった。

3-1 実験装置

3-1-1 イオンビーム

Mini-EBIS 多価イオン源で作られた多価イオンは Wien フィルターによって特定のイオン種が選別され、実験槽において固体表面に入射される。本実験装置の Wien フィルターの極限分解能 $m/\Delta m$ は 60 程度である。

水素終端 Si 表面の実験で主に用いた Xe の場合は、主な同位体として ^{129}Xe (26.4%)、 ^{131}Xe (21.2%)、 ^{132}Xe (26.9%)、 ^{134}Xe (10.4%)が存在する、この Wien フィルターでは $^{129}\text{Xe}^{8+}$ と $^{131}\text{Xe}^{8+}$ は分離できたが、 $^{131}\text{Xe}^{8+}$ と $^{132}\text{Xe}^{8+}$ は完全には分離できなかった。清浄水素終端 Si 表面の実験で用いた実験装置の構成ではパルス化されたイオンビームの場合 5keV の $^{131}\text{Xe}^{8+}$ と $^{132}\text{Xe}^{8+}$ で 50ns 程度の標的到達時間差が生ずるので、二次イオンの TOF 測定の際に時間分解能が要求されるときには ^{129}Xe イオンを使い、ビーム強度が要求されるときには ($^{132}\text{Xe}+^{131}\text{Xe}$) イオンを使用した。その他、EBIS イオン源からのイオンビームのエネルギー分布によってもパルス化されたイオンの標的到達時間差が生ずるが、イオンビームのエネルギー幅は 0.8eV/q 程度であるので、本研究の実験条件(700eV/q)では Xe^{8+} の場合 3ns 程度となる。本研究の実験条件においては、ビームの時間幅が最小でも 40ns 程度であったので、EBIS イオン源からのイオンビームのエネルギー分布が TOF 測定に影響をおよぼすことはなかった。

3-1-2 イオンビームのパルス化

水素終端 Si 表面の実験ではイオンビームをパルス化してパルス化に用い

た信号を TOF 測定のスタートパルスとして利用した。TOF 測定の時間分解能を上げるためには幅の狭いパルス化されたイオンビームを作る必要があるが、未処理表面の実験の時に用いた発信器からの矩形波のゼロクロスを用いる方法では、前述したように、矩形波の立ち上がりと立下りでタイミング信号がずれる、イオンビームの強度を変化させることが困難である、ビーム利用効率が悪いなどの問題が生じるので ゼロクロスを用いないビームパルス化用信号生成回路を製作した。Wien フィルターで m/q が選別された多価イオンは +15V から 0V に変化する矩形状のパルスが与えられたときだけアパーチャを通りぬけることができる。イオンビームのパルス幅は矩形パルスのパルス幅を変えることで 50ns から 2 μ s まで調整できる。低速の多価イオン、例えば Xe^{8+} 、4 kV ではデフレクタ電極をイオンが通過するのに 100ns 以上必要なので、矩形パルスの幅が狭いときには上流のデフレクタで少しオフセットをかける必要がある。矩形波のパルスが広いときにはイオンビームの幅はイオンのデフレクタ電極通過時間だけ狭くなる。

多価イオンビームライン上の Wien フィルターは、グラウンドに対して任意の電位に設定できるようになっているので、パルス化用信号生成回路は回路全体と入力信号が絶縁されている。

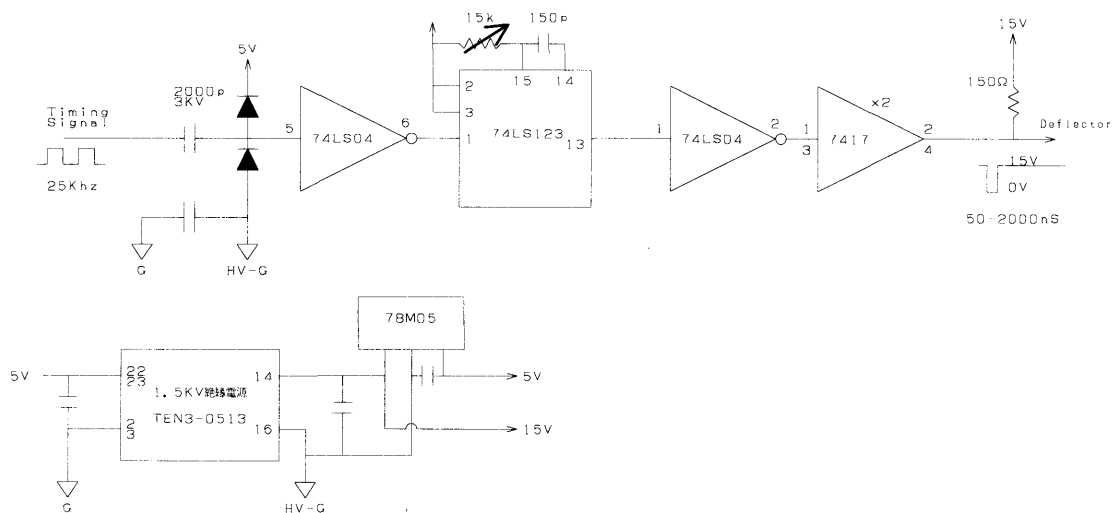


図 3-1 ビームパルス化用信号生成回路図

3-1-3 清浄表面実験槽

表面状態がよく定義された表面からのプロトンスパッタリングを測定するために、清浄表面の実験が可能な超高真空清浄表面実験槽を製作した。外観の写真を図 3-2 に示す

図 3-3 に示すように、清浄表面実験槽は試料作成室と実験室の二つの部屋からなっており、二つの部屋は手動のゲートバルブで分離されている。試料作成室は $250 \text{ } \lambda/\text{s}$ のターボ分子ポンプで排気されており、実験室は $500 \text{ } \lambda/\text{s}$ のターボ分子ポンプで排気されている。2 台のターボ分子ポンプは、直列に接続された $70 \text{ } \lambda/\text{s}$ のターボ分子ポンプと油回転ポンプで粗引きされている。試料作成室には水平方向と垂直方向に直線導入が取り付けられており、上下のゲートバルブの開閉と実験試料の移動を行う。また、QMS(Quadrupole Mass Spectrometer)が取り付けられており、残留ガスの分析ができる。電離真空計は試料作成室と実験室に取り付けられている。多価イオンで表面を衝撃して二次イオン測定を行うときには、バックグラウンドのイオンをなくすために、真空計や QMS のフィラメントを off にする必要がある。一方、QMS を安定して動作させるためには残留ガスが吸着しないように、QMS のフィラメントは常に on にしておく必要があったので、多価イオン衝撃の実験中はゲートバルブによって上下の真空槽を分離した。

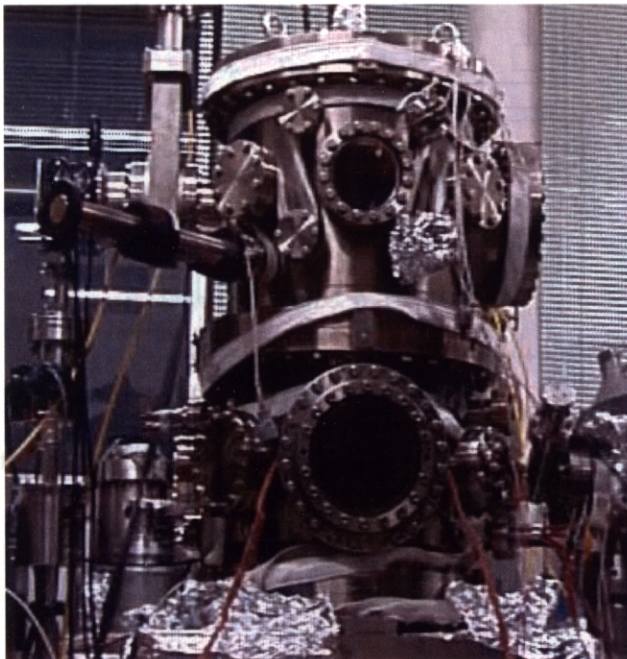
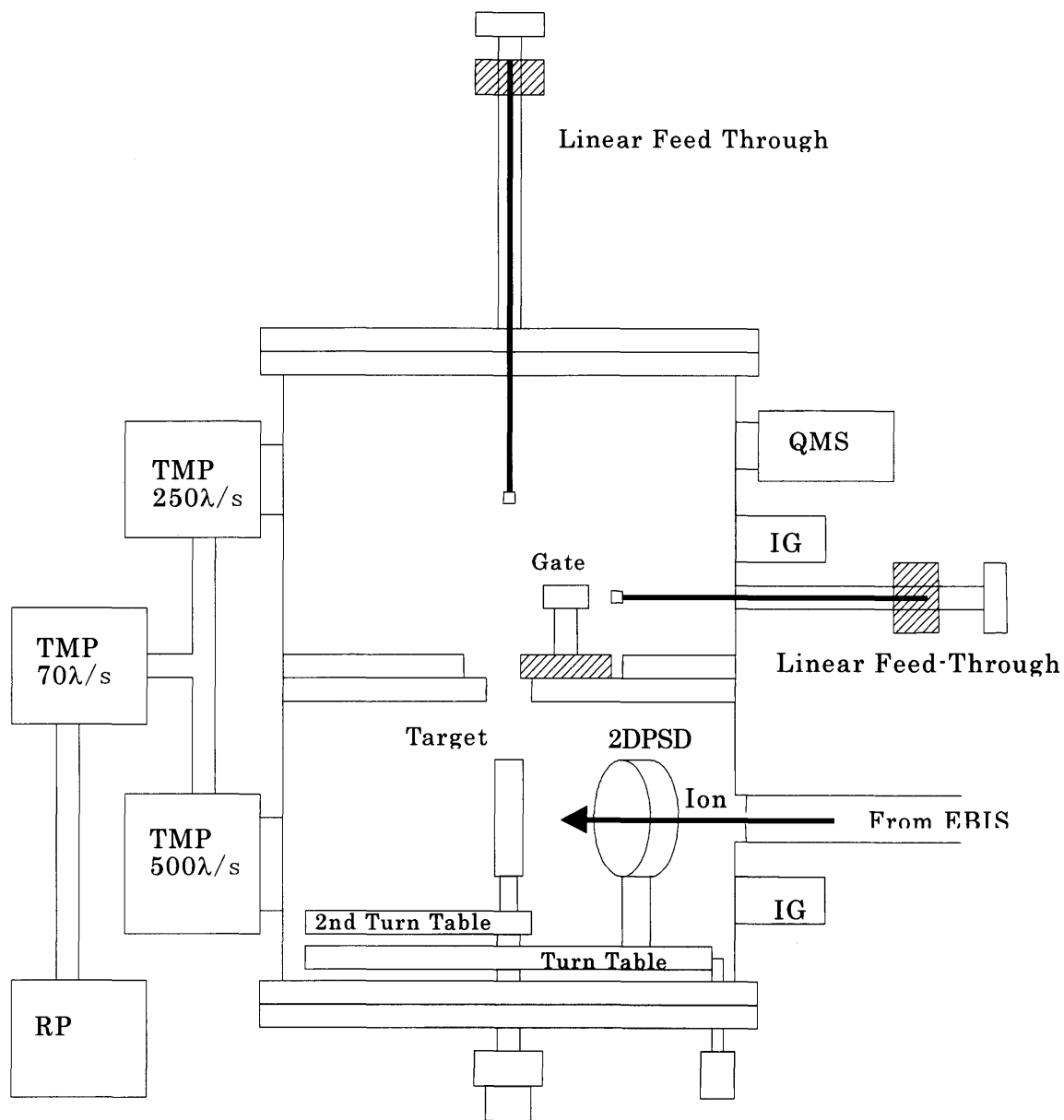


図 3-2 清浄表面実験槽

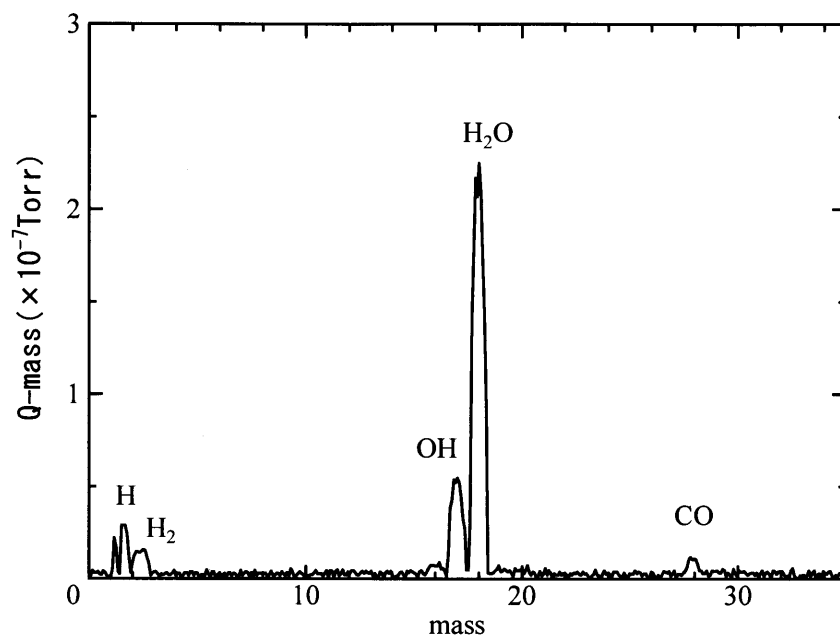
真空槽の周りに巻かれているのはベーク用のヒータ線



2DPSD: 2-Dimensional Position
Sensitive Detector
IG : Ionization vacuum Gage
TMP : Turbo Molecular Pump
RP : Rotary Pump
QMS : Quadrupole Mass Spectrometer

図 3-3 清浄表面実験槽

ベーク前の残留ガス QMS スペクトル



ベーク後の枯れた真空のQMSスペクトル

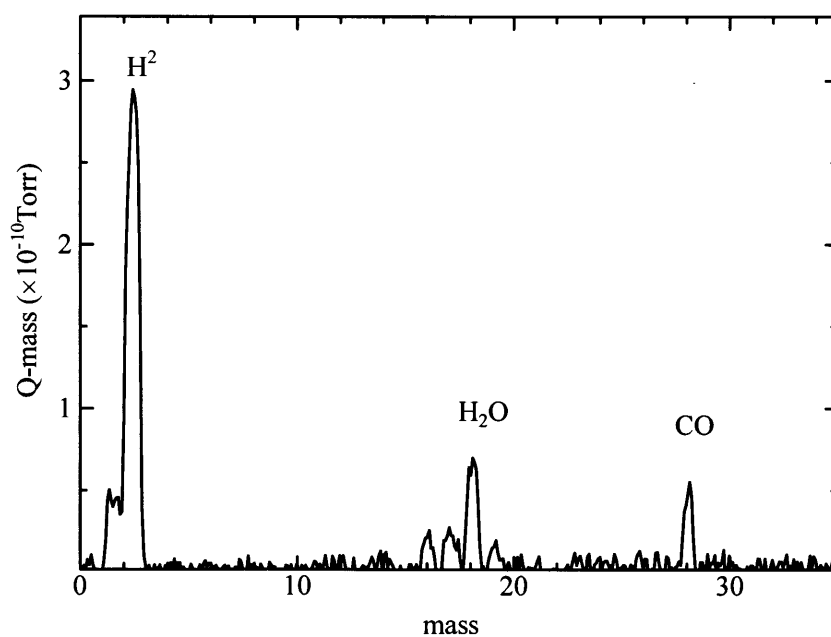


図 3-4 真空容器ベーク処理前後の QMS スペクトル

ベーク前のスペクトルの H ピークは水起源のものである

実験槽はステンレス製でフランジは ICF、ガスケットは銅製であり 200℃程度でベーク可能である。到達真空度は実験装置を装備した状態で、200℃で 48 時間のベーク後、試料作成室が $5 \times 10^{-10} \text{Torr}$ 、実験室が $3 \times 10^{-10} \text{Torr}$ である。ベークの前後での残留ガスの QMS データを図 3-4 に示す。図からわかるように、ベーク前の真空では、残留ガスはほとんど水であるが、ベーク後の残留ガスは水素が主な成分となっている。

実験室の下部には共軸の回転テーブル、回転アーム、試料台取り付け棒があり、独立に回転可能である。回転テーブルには直径 48mm の MCP を使用した二次元位置敏感型イオン検出器 (2DPSD) が取り付けられている。試料は試料台に固定され、取り付け棒に取り付けられる。図 3-5 に示すように、試料台はステンレス製で、試料はセラミックヒーターの上にモリブデン製の押さえ板で固定される。セラミックヒーターは、熱的に絶縁するために、5 本のステンレスボルトナットで試料台の上に浮かせて取り付けられている。セラミックヒーターへの給電結線は、温度上昇のために銅線を直接セラミックヒーターに接続することができないので、モリブデン製のボルトナットとカーボン座金で取り付けられたタンタル板を介して銅線が接続されている。セラミックヒーターによって試料は 1200℃程度まで加熱可能である。

Si 試料の温度はセラミックヒーターの抵抗を測定することで制御した。セラミックヒーターに用いられているカーボン抵抗膜の抵抗は負の温度特性を持っているので抵抗を測定することによって温度が分かる。図 3-6 の実線はセラミックヒーターのメーカーが公表している抵抗・温度特性である。図には Si 基板の表面温度を放射温度計で測定したデータもプロットしてある。Si 基板の放射率は 0.4 として Si 基板の温度を求めた。この領域では Si の放射率が 0.4 から 0.8 に変化しても換算温度はほとんど変化しない。放射温度計で測定した Si 基板の温度は、抵抗・温度特性で測定したセラミックヒーターの温度より 50 度程度低くなっている。

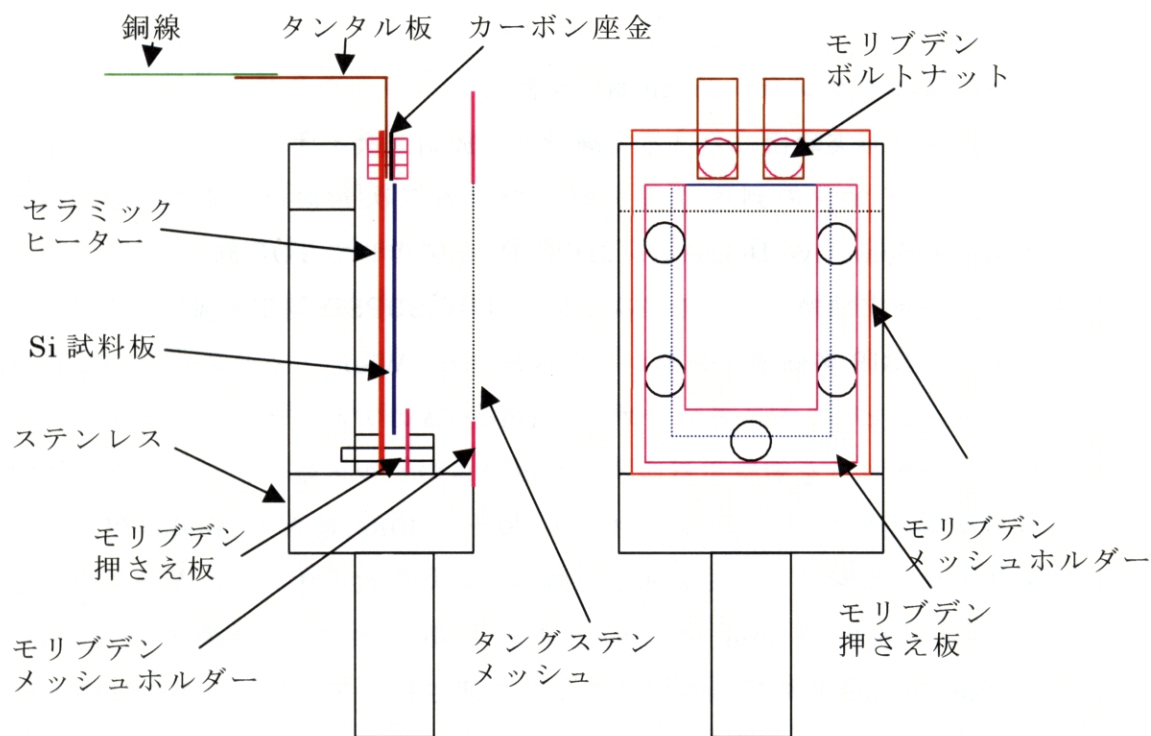


図 3-5 試料台

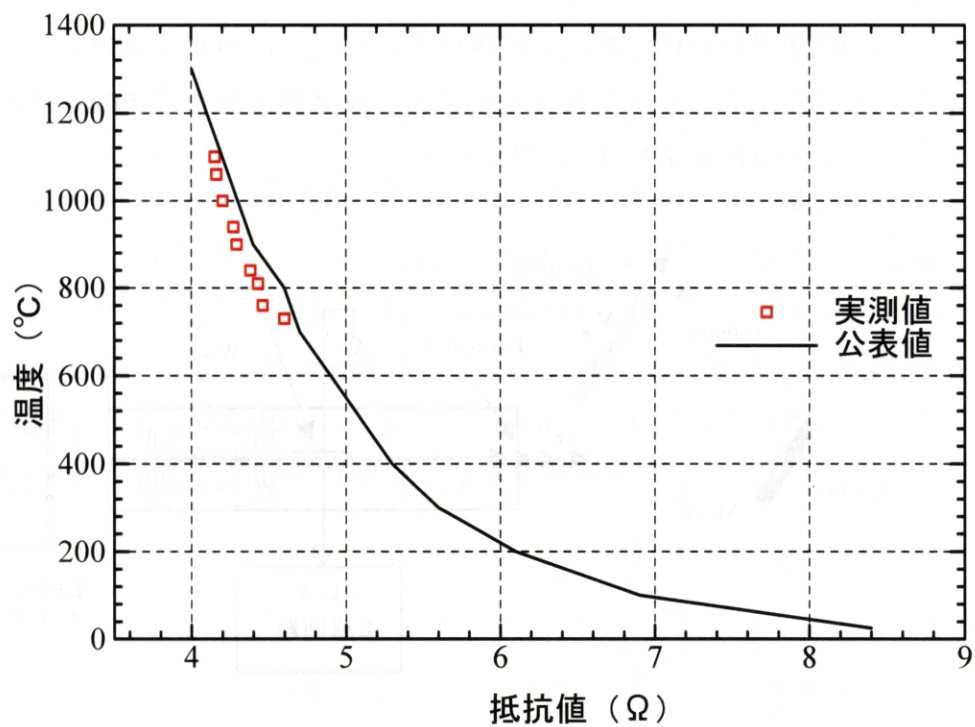


図 3-6 セラミックヒータの抵抗-温度特性（メーカー公表値）

実測値は放射温度計で測定した Si 表面温度

3-1-4 二次イオン TOF-2DPSD 測定装置

清浄表面実験槽における実験では、放出二次イオンの空間分布を測定するために、イオンの到達位置が測定できる二次元検出装置（2-Dimensional Position Sensitive Detector、2DPSD）を製作して TOF 測定を行った。

清浄表面実験槽における二次イオン TOF-2DPSD 測定装置の概略図を図 3-7 に示す。EBIS 多価イオン源から引き出され、Wien フィルターで m/q を選別されたイオンビームは、デフレクタと 1.5mm ϕ のアパーチャによってパルス化され、ターゲットを衝撃する。イオンビームのパルス幅は、デフレクタに印加するパルス電圧によって制御されるが、最小で 40ns、最大で 2000ns 程度である。多価イオン衝撃によって表面から放出された二次イオンは、ターゲットとターゲットの前方 11mm に表面と平行に置かれたタングステンメッシュ（30mesh/inch）の間の電場によって加速され、ターゲットから 140mm のところに配置された 2DPSD によって検出される。

TOF 測定はイオンビームのパルス化の信号をスタート信号とし、2DPSD から出力されるイオン検出の高速パルスをストップ信号としておこなった。したがって、TOF 測定における時間分解能は主にビームのパルス幅によって決まってくる。デフレクタに与えられるパルス幅の設定値は最小で 50ns であるが、イオンのパルス幅は最小で 40ns であった。

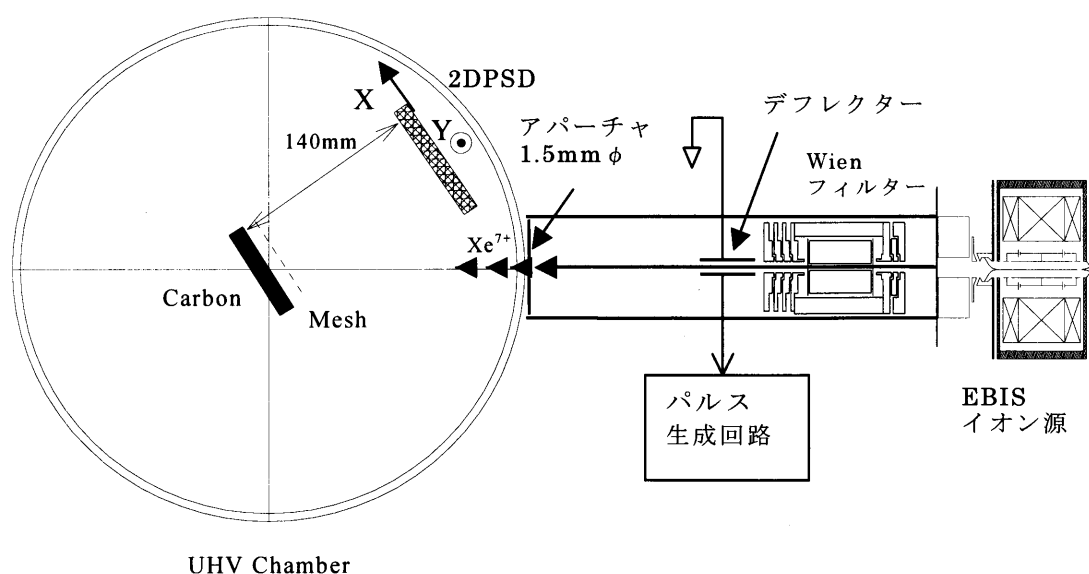


図 3-7 二次イオン TOF-2DPSD 測定装置の概略図

二次イオン収量を計算するときに必要な、パルス化されたイオンビーム量の測定は、二次イオン測定の前後に標的の角度とバイアス電圧を調整して入射イオンを全反射させて 2DPSD で計数した。

図 3-8 に 2DPSD の概略図を示す。図に示すように、2DPSD は 3 枚の MCP と MCP 側に高抵抗の Ge 薄膜、裏側に Wedge-Meander-Strip 構造の電極を持つセラミック製のアノードから構成されている。2DPSD は超高真空中に置かれるので、図中の抵抗は大気中に配置してある。また各電極への信号線は 0.5mm 径の Au ワイヤを用いている。MCP の前面には Au コートのタングステンメッシュ(100mesh/inch)が張られており、MCP にはイオンを検出するために入口に - 2.7 kV の高電圧が印加されている。イオンはメッシュと MCP 入口の間の電場で加速され、MCP のキャピラリー面を叩き、二次電子を生成する。MCP によって増倍された二次電子の集団は Ge 薄膜に到達する。Ge 薄膜の外周にはアルミの電極があり、二次電子が Ge 薄膜に到達するとアルミ電極に誘起パルスが出力される。この誘起パルスは、Ge 薄膜に到達する二次電子によって誘起されるので、非常に高速である。図 3-9 に Ge 薄膜からの高速パルスを 200 倍の Fast Amp. で増幅したものを示す。立ち下がり時間 3ns 程度 (10% - 90%) の高速パルスが観測されている。高速のパルスのあとにさまざまな反射波が観測されているが、これは超高真空中においては、インピーダンス整合用の抵抗を取り付けることが出来ないことなどでインピーダンス不整合の部分が存在するためである。この高速パルスは反射波との時間間隔が 25ns と短く、また反射波の波高が高速パルスの 1/2 程度と大きく、ディスクリレベルの調整だけで取り除くことは困難であるが、実験においてはこの高速パルスを TOF 測定のストップ信号として使用しており、反射波は真の信号より遅れて到着するので、反射波による TOF 測定装置の誤動作はなかった。

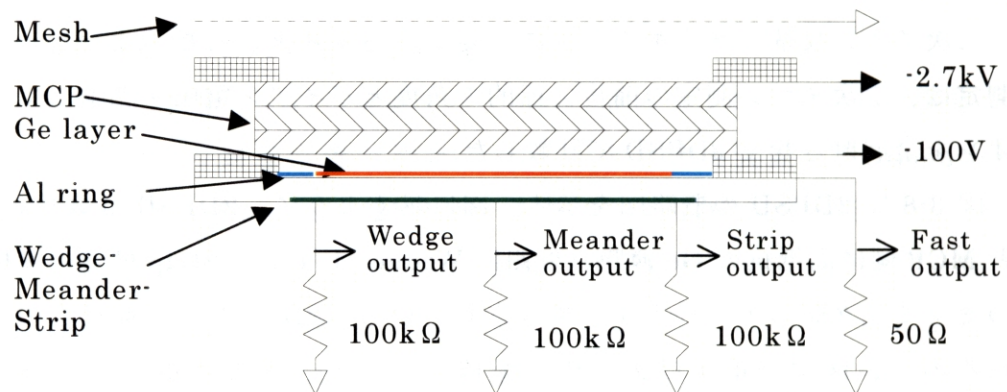


図 3-8 2DPSD 検出器の構造概略図

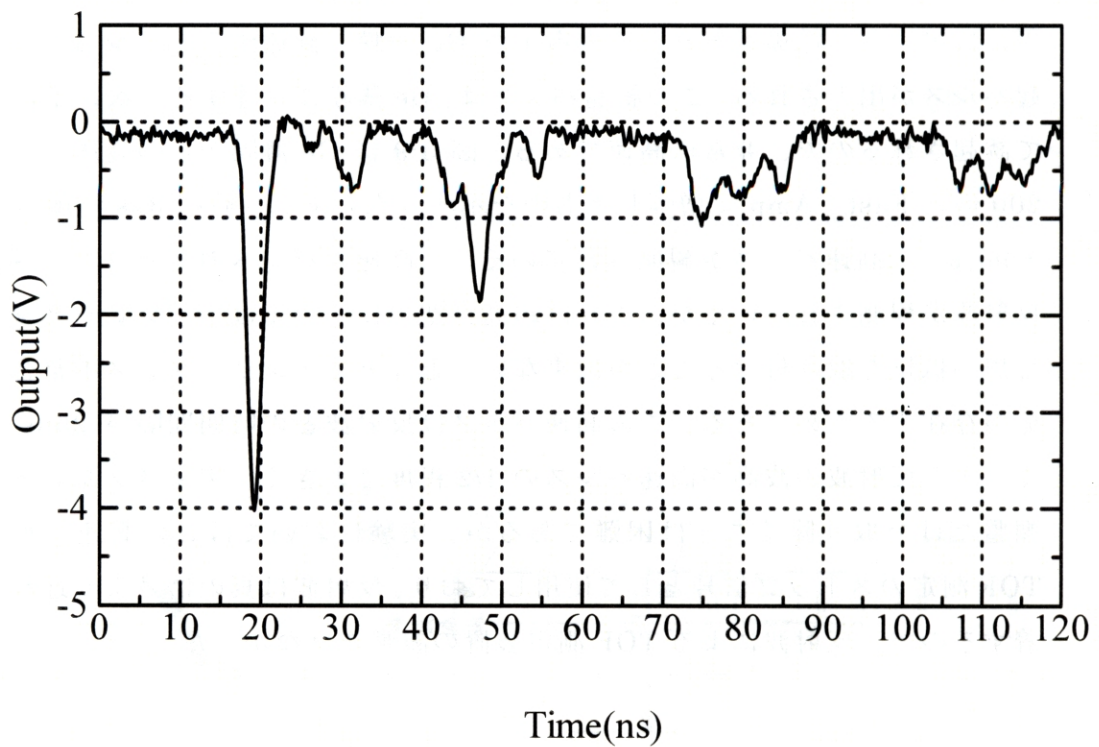


図 3-9 Ge 薄膜からの高速パルス波形（200 倍増幅後）

Ge 薄膜に到達した二次電子は数 μs の時定数で Ge 薄膜中を拡散していくが、裏側には分割された電極があるので、拡散するまでの間にそれぞれの電極の面積に比例した電荷が誘起される。これは図 3-10 の A に示すような Wedge-Strip-Meander という構造を持っており、図の B に拡大図を示すように、Wedge 電極 [A] は Y 軸方向に幅の減少する三角形の電極で X 軸方向に等間隔に並んでおり、Strip 電極 [C] は X 軸に比例した幅の電極が X 軸に等間隔で並んでいる。Meander 電極 [B] は Wedge 電極と Strip 電極の隙間を埋めており、3 個の電極に誘起される電荷量は Ge 薄膜に到達した二次電子の総量に比例している。Wedge 電極と Strip 電極はそれぞれ Y 軸と X 軸方向の位置に比例した電極の面積を持つので、各電極に誘起された電荷量 (Q_a, Q_b, Q_c) を測定すれば、次のような式から 2DPSD 上における二次元(x,y)座標を求めることができる。

$$x = \frac{Q_c}{Q_a + Q_b + Q_c} \quad y = \frac{Q_a}{Q_a + Q_b + Q_c}$$

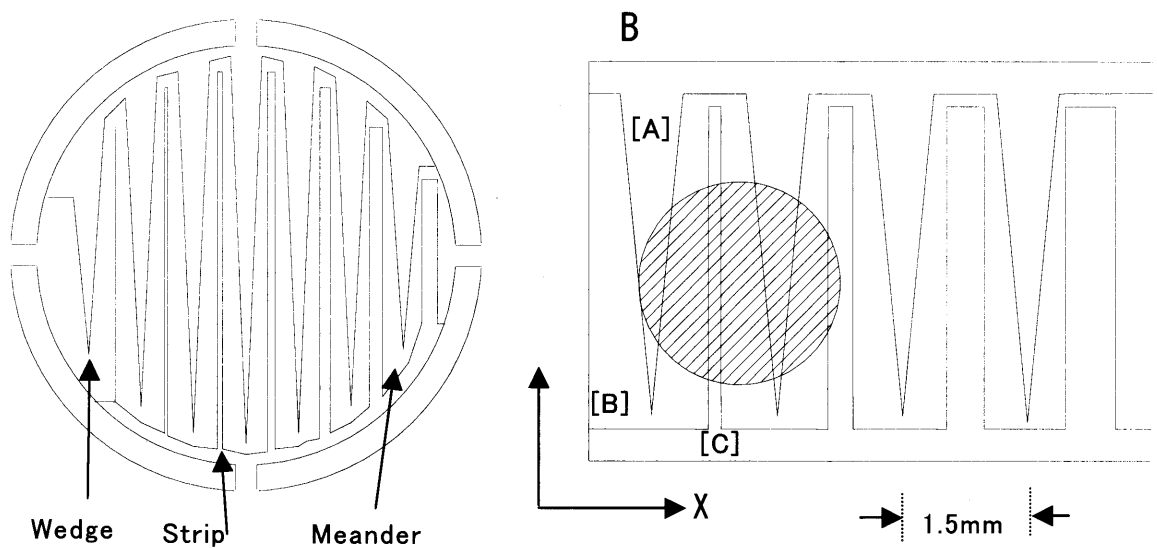


図 3-10 2DPSD 検出器の電極構造模式図

図 3-11 に計測系の回路ブロック図を示す。二次イオンの TOF 測定は、Beam Chopper からの信号をスタート信号とし、2DPSD からの高速信号をストップ信号として時間波高変換器 (TAC) に入力し、TAC からのアナログ出力をピークホルダーに入力しパソコン (PC) で制御されたアナログデジタル変換器 (ADC) でデジタルデータとして PC に取りこむ。二次イオンの位置測定は 2DPSD の三電極からの電荷信号を電荷感応型増幅器 (Charge sensitive Amp. : CA) で電圧変換してピークホルダーに入力し、保持した電圧値を ADC でデジタルデータに変換して PC に取りこみ、計算される。

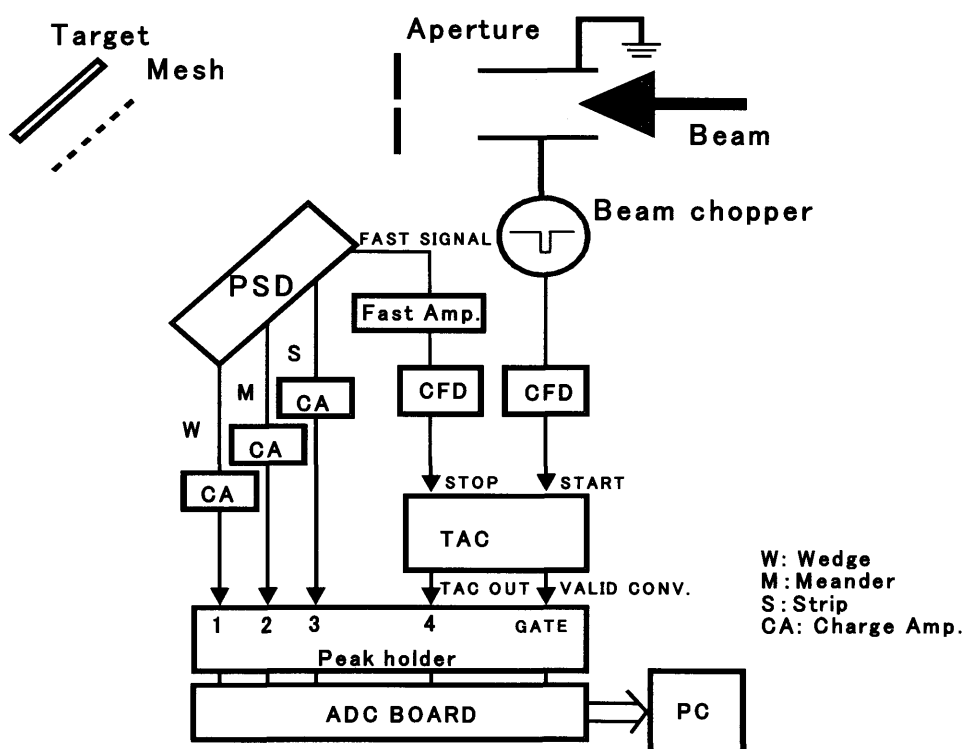


図 3-11 計測系のブロック図

各電極に誘起された電荷量を電圧に変換する CA は、図 3-12 の A に回路図を示すように市販の OP アンプを用いて製作した。市販の CA は後段において波形整形のために Shaping Amp.が必要であるが、この CA は帰還コンデンサに並列に $1\text{M}\Omega$ の抵抗を接続することによって波形の Shaping を行っている。図の B に 2DPSD (Wedge 電極) からの出力波形の例を示す。各電極用の CA のゲインはパルサーを用い 1pF を介して 1V のパルスを入力し、 1V/pC になるように調整した。

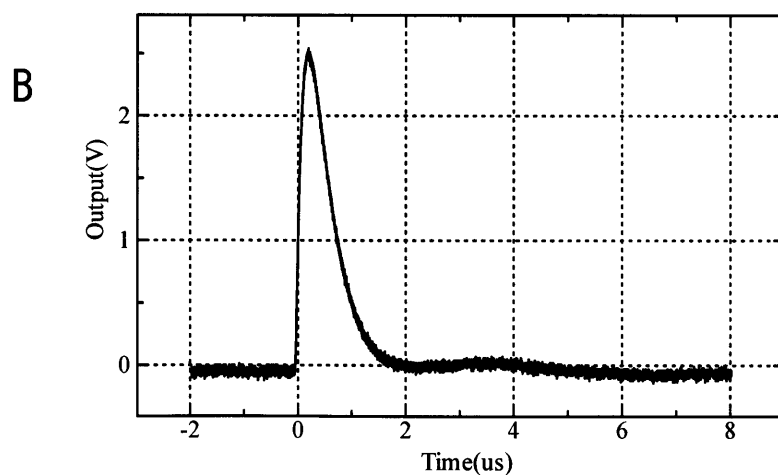
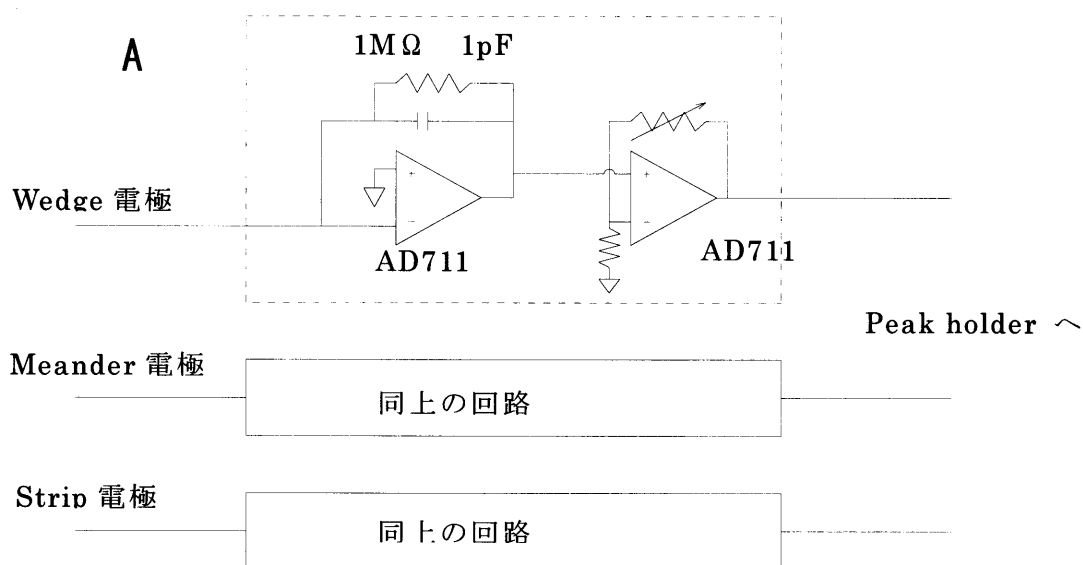


図 3-12 電荷感应型増幅器 (CA) の回路図と出力波形

図 3-11 の計測系のブロック図において、TAC と 3 個の CA からの計 4 個のアナログ信号は、TAC の変換有効信号 (Valid Conversion) をトリガ信号として、Peak Holder でピーク値が検出され、パソコン上の ADC ボードによってデジタルデータに変換される。1 個の二次イオンに対して 4 個のデジタルデータが 1 イベントデータとしてリストモードで PC に取りこまれる。計測システムのデータ収集能力は 20 k イベント/秒程度であるが、実際の実験では 1 k イベント/秒以下で実験を行った。ADC の分解能が 12 ビットであるので、データ量は 8 バイト/イベントである。一回の実験によるデータ量は数十 MB 程度であった。図 3-13 に示すように、二次イオンの TOF スペクトルは測定中もオンラインで表示されるが、詳細な解析や二次元分布の解析はオフライン解析で行なった。

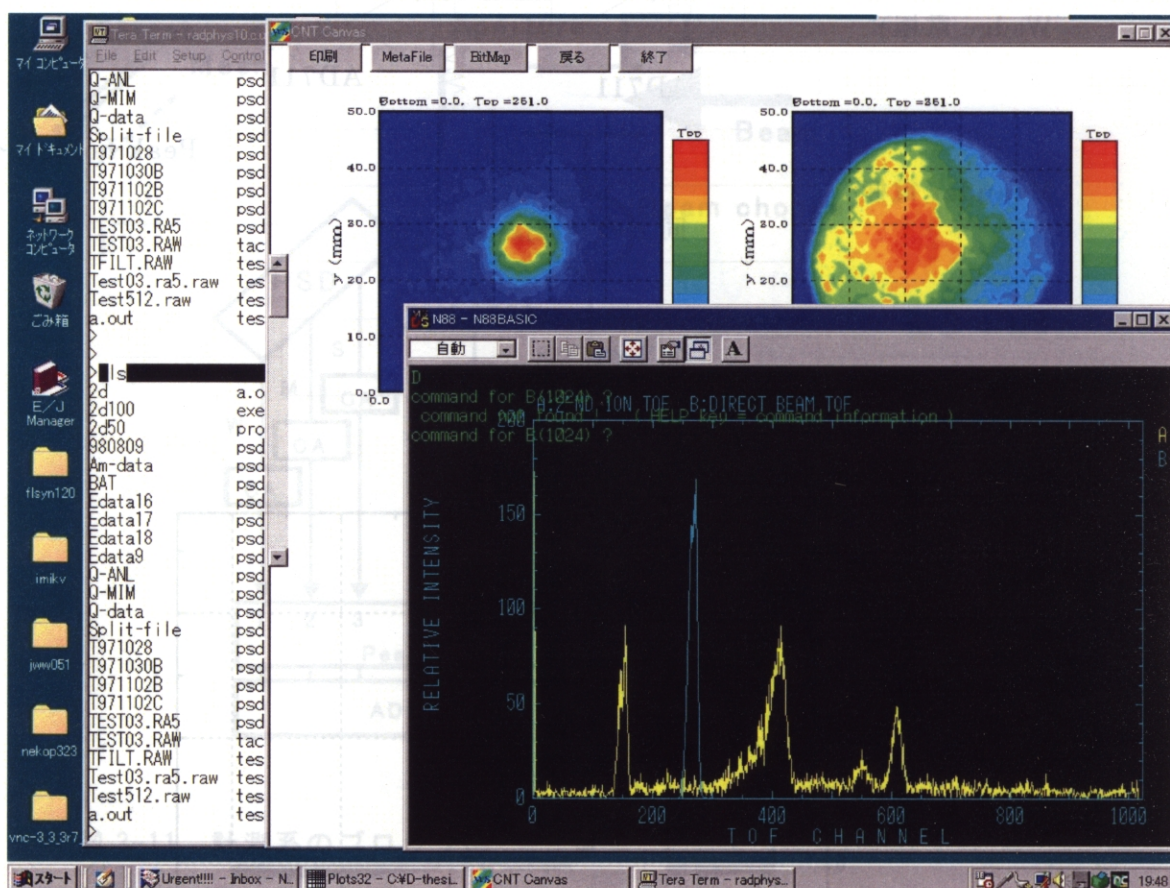


図 3-13 測定中のコンピュータ画面

2DPSD 位置計測の精度の確認は、 ^{241}Am ・ α 線源を用いて行った。 ^{241}Am ・ α 線源を 2DPSD から 400mm 程度の位置に正対して配置し、2DPSD の前面に太いワイヤのメッシュ(16mesh/inch、0.41mm ϕ)を置き、 α 線の二次元分布を測定した。メッシュには上下左右の確認のために、三角形、正方形、長方形のタンタル板が取り付けられている。 ^{241}Am ・ α 線源の二次元分布測定の結果を図 3-14A,B に示す。図 A はアルファ線の二次元分布であり、図 B は図 A 中の矢印の区間を Y 軸方向に積分したグラフである。ワイヤとタンタル板の部分はアルファ線が 2DPSD に到達しないのでカウント数が少なくなっている。このグラフの太い矢印の部分の X 軸を拡大したものが図 3-15 である。図においてタンタル板のエッジ部分の半値半幅は 0.35mm である。使用したアルファ線源の大きさを直径 3mm 程度と仮定すると線源と 2DPSD の幾何的位置関係から 0.1mm 程度ビームがぼやけるので、2DPSD システムの半値半幅は 0.33mm となる。したがって、2DPSD システム自体の分解能 (FWHM:半値全幅) は 0.7mm 程度であると考えられる。2DPSD の周辺で円周がすこし歪んでいるが、中心部の 20mm 程度の正方形領域では、各 4 辺の長さの差は 2% 以内であった。

2DPSD の検出感度も ^{241}Am ・ α 線源を用いて測定した。図 3-14 の B からわかるように位置精度の測定においては、周辺部の検出効率が落ちているが、これは高速パルスの出力が 2DPSD の位置によって少し変化していたためであったので、MCP のバイアス電圧、高速パルスのディスクリレベルを調整することで、図 3-16 に示すように周辺部での一部の急峻なピークを除くと、2DPSD の検出感度をほぼ一様にすることができた。図は 2DPSD の前のメッシュを取り外した時の α 粒子分布の三次元プロットである。

本研究で用いた 2DPSD 検出器は放出イオンの表面に平行な運動エネルギーに関しては静電型のエネルギー分析器であるが、エネルギーの原点はイオンの放出点であるので、何らかの方法でイオンの放出点を求めなければエネルギー分析は出来ない。また、原点からの距離はエネルギーではなく運動量に比例していることに注意する必要がある。

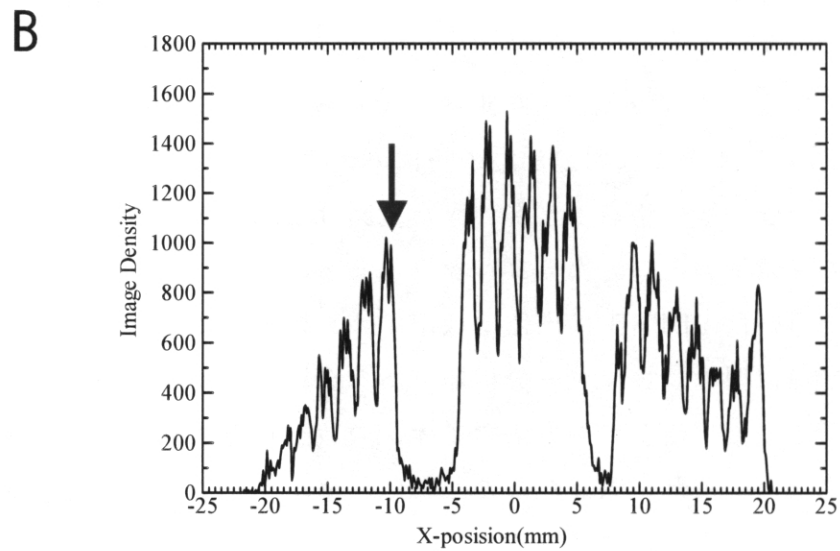
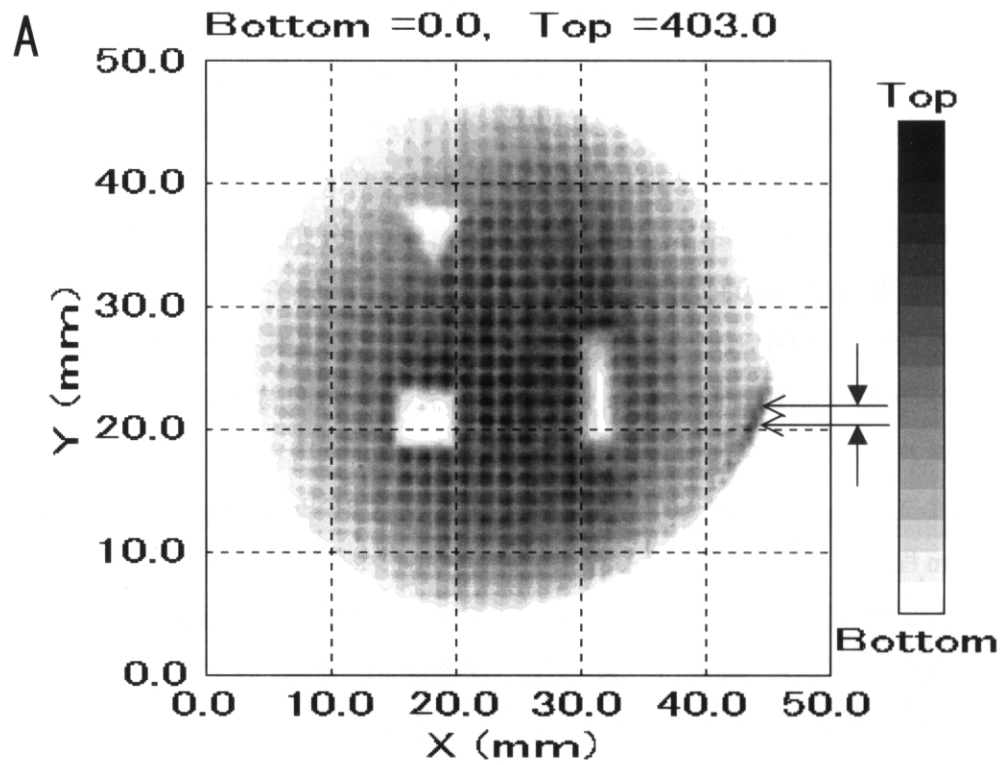


図 3-14 ^{241}Am - α 線源による計測位置精度の測定

B 図は A 図中の矢印部分を上下方向に加算したもの

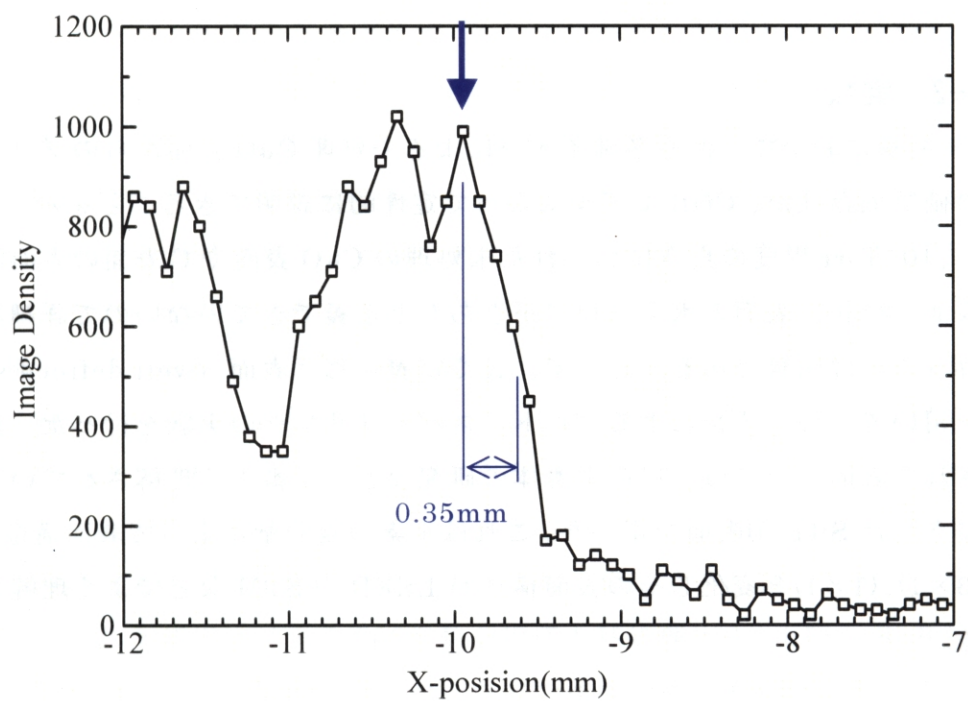


図 3-15 図 3-13 矢印部分の拡大図

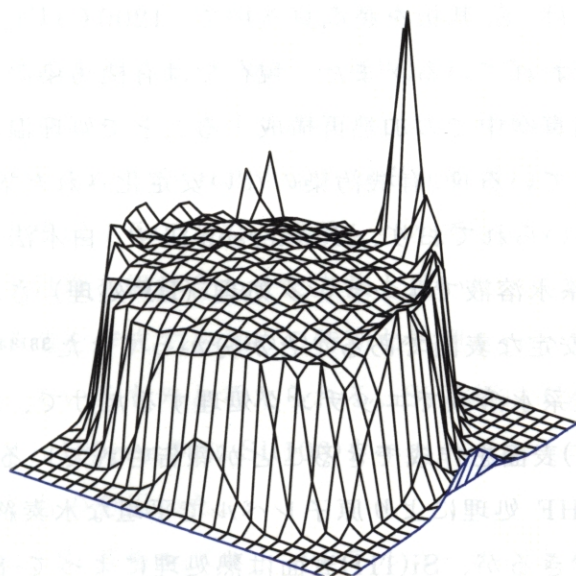


図 3-16 ^{241}Am - α 線源による検出感度の測定

3-2 実験

前章において、低速多価イオンによる未処理 CuO 表面からのプロトン収量の価数依存性が、COB モデルによって定性的に説明できることを示した。しかし、 10^{-7} Torr 程度の真空におかれた未処理の CuO 表面や C 表面の表面状態は、表面の形状、表面の水素量などがきちんと定義できていないので詳細な議論を行うことは困難である。そこで、良く定義された表面 (well-defined surface) を用いて多価イオンによるプロトンスパッタリングの実験を行った。良く定義された表面としては、現在半導体の研究などで一番よく理解されている水素終端された Si(100)表面を用いた。これは水素の吸着量によって表面構造が (2×1) 、 (3×1) 、 (1×1) と変化しその表面構造が LEED や STM などによく理解されている。

3-2-1 Si (100) 清浄表面

原子レベルで平坦な水素終端 Si 表面を作成するためには、まず Si の清浄表面を作成する必要がある。市販の Si 基板の表面には、1nm 程度の自然酸化膜とその上に一分子層程度の有機汚染物が存在している。原子的に平坦な清浄表面を作る方法としては、Si 基板を超高真空中で、 1200°C 以上で数分間熱処理することが以前から行われている。また、現在では有機汚染のない安定化された表面を作成して超高真空中での加熱再構成することで処理温度を下げる清浄化技術が開発されてきている³⁰⁾。有機汚染のない安定化された Si 表面としては従来、酸化膜がよく用いられており、Henderson 法³¹⁾、白木法³²⁾などがよく知られている。フッ酸系水溶液でエッチング処理 (HF 処理) されて水素終端された Si 表面も非常に安定な表面であることが分かってきた³³⁾³⁴⁾。特に Si(111) 表面においてはフッ酸系水溶液でエッチング処理するだけで、原子レベルで平坦な水素終端 Si-(1×1)表面を作成できることが報告されている³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾。

Si(111) 表面は HF 処理により原子レベルで平坦な水素終端 Si-(1×1)表面を作成することができるが、Si(111)表面は熱処理によって Si-(7×7)清浄表面という複雑な表面構造に再構成されてしまい、常温においても (1×1) 表面に復帰しない。一方、Si(100)の清浄表面は再構成された (2×1) 表面であるが、HF

処理では原子レベルで平坦な水素終端 $\text{Si} \cdot (2 \times 1)$ 表面を作成することはできない。しかし、水素終端 $\text{Si}(100)$ 表面は、超高真空中での 900°C 加熱によって水素の解離と表面 Si 原子の再構成が起こり、平坦な $\text{Si} \cdot (2 \times 1)$ 清浄表面を再構成すること、さらに原子状水素に曝露することによって原子レベルで平坦な水素終端 $\text{Si} \cdot (2 \times 1)$ 表面を作成することが知られている。また、再加熱によって平坦な $\text{Si} \cdot (2 \times 1)$ 清浄表面を復元できる。原子レベルで平坦といっても Si 基板を完全に結晶軸と平行に切断することは不可能である。したがって、市販の Si 基板表面は結晶軸から少し (0.5 度程度) ずれており、実際には直交した原子列 ((2×1) と (1×2)) のテラス構造となる。このような表面はダブルドメイン構造と呼ばれている。一方向の原子列だけのテラスから構成される表面はシングルドメイン構造と呼ばれる。このようなシングルドメイン構造は結晶軸からずらした方向に切り出された基板に対する 900°C 数分程度の熱処理³⁸⁾や、市販の Si 基板においても、 1000°C 20 分という熱処理³⁹⁾などで作成可能であるという報告がなされているが、本研究の実験装置においては 1000°C 20 分という長時間の熱処理は困難であった。また結晶軸からずらした方向に切り出された基板の場合はテラスの幅が狭く段差の部分の影響が大きいと考えられたので使用しなかった。

本研究では、原子的に平坦な清浄表面を作成する方法として、最初は Si 基板を超高真空中で 1200°C まで加熱する古典的な乾式の方法を用いていたが、 1200°C までの加熱によって Si 基板が Si 基板固定の際の応力によって湾曲することがあった。そのために、第二の方法として、有機汚染のない安定化された表面である HF 処理された $\text{Si}(100)$ 水素終端表面を超高真空中での 900°C 加熱により表面構造を再構成することで、原子レベルで平坦な清浄 $\text{Si}(100) \cdot (2 \times 1)$ 表面を作成する化学処理を組み合わせる方法も用いた。これらの清浄表面は、シングルドメイン構造を作成するための特別な処理を行っていないので、ダブルドメイン構造をしているものと考えられる。 Si 基板は CZ 法、 Sb ドープ、 $0.05 \Omega \text{cm}$ 、 0.5mm 厚、 $100 \text{mm} \Phi$ の $\text{Si}(100)$ ウエハー (ニラコ製) から試料台にあわせて切り出したものを用いた。

乾式での処理は、 Si 基板をアセトンとアルコールによる脱脂洗浄の後に超高真空中で 1200°C 2 分間加熱して Si 清浄表面を作成した。1 回清浄表面を作成した後は 2 分間の 900°C 加熱によって、必要な表面の再構成を行った。化学処

理を組み合わせた Si 表面の処理は、アセトンとアルコールによる脱脂洗浄の後にアンモニア過酸化水素水溶液 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) 洗浄、超純水洗浄、フッ酸水溶液 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:20$) 洗浄、超純水洗浄の工程を数回行い、5 分程度の風乾をおこなった。この後に、水素終端で安定化された Si 試料を超高真空槽に取り付けた。この試料を超高真空中で 2 分間 900°C 加熱することによって表面構造が再構成された清浄平坦表面を作成した。表面処理の工程において、水は超純水、容器はプラスチック、ピンセット類はテフロン製を使用して、Si の表面が有機物や金属によって汚染されないように注意した。

3-2-2 水素終端 Si(100) 表面

Si(100)清浄表面を原子状水素に曝露することで生成される水素終端表面は、これまでに LEED、STM、赤外分光、電子分光、粒子散乱法などのいろいろな実験手法を用いて研究がなされてきており、非常に安定な表面であることがよく知られている。

(2×1)構造に再構成された Si(100)の清浄表面は Si 基板を超高真空中で 1200°C 加熱すると生成される。また、有機汚染のない安定化された Si 表面の場合は、超高真空中で 900°C 加熱することによっても作成される。この、再構成された Si(100)の清浄表面は、最外層 Si 原子がダイマーを形成した(2×1)構造をとり、ダイマーを形成する各 Si 原子に 1 個ダングリングボンドが存在する。この表面の温度を 600K に保ちながら原子状の水素原子に露出し、原子状水素を飽和吸着させると、各ダングリングボンドが水素原子によって終端され 1 ML (Mono-Layer) の水素が吸着され则认为られている。このとき表面の(2×1)構造は保存される。また、表面温度を 400K に保って原子状水素を飽和吸着させると、一部のダイマーボンドが水素原子によって切られ、表面の再構成が起こりモノマー列とダイマー列が交互に現れる(3×1)構造を取るようになる。このときの水素吸着量は 1.33ML であると予想される。さらに、表面温度を 300K に保って原子状水素を飽和吸着させると、表面はモノマー列だけとなりバルクライクな(1×1)構造が現れるようになり、水素吸着量は 2ML となると予想される。

これらの水素終端された Si(100)表面状態の変化は赤外分光、LEED、STM

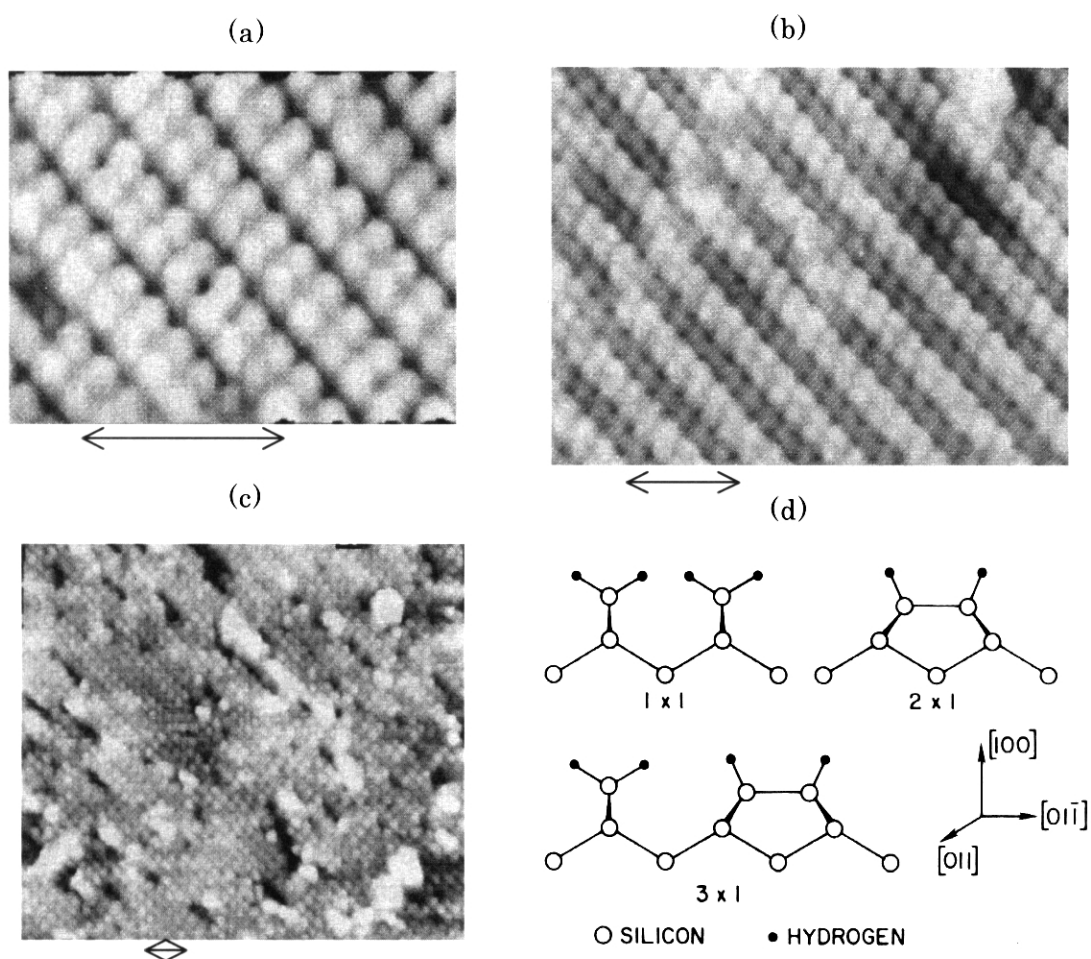


図 3-17 (a) $(2 \times 1)\text{H}$ 表面、(b) $(3 \times 1)\text{H}$ 表面、(c) $(1 \times 1)\text{H}$ 表面 の STM 画像
(d) 各表面の構造模式図 、図中の矢印は同じ大きさ ($\sim 25 \text{ \AA}$) を示す

によって観察されている。STM による観察データ⁴⁰⁾を図 3-17 に示す。図からも分かるように $(2 \times 1)\text{H}$ 、 $(3 \times 1)\text{H}$ 表面は原子的に平坦である。バルクライクな $(1 \times 1)\text{H}$ 表面は LEED においては (1×1) 構造を示すが、原子的には平坦でない。これは、Si 表面を常温で原子状水素に曝露すると水素原子による Si 原子の引抜き反応（エッチング）が起こるためであると考えられている ($\text{Si} + 4\text{H} \rightarrow \text{SiH}_4$)。室温における Si(100) 表面の飽和水素原子吸着量の絶対量に関しては核反応法 (NRA: Nuclear Reaction Analysis) や弾性反跳粒子検出法 (ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis) を用いた測定⁴¹⁾⁴²⁾がなされており、それぞれ $1.70 \pm 0.25 \text{ ML}$ 、 $1.85 \pm 0.18 \text{ ML}$ と報告されている。

本研究では、Si 基板の温度を制御して水素原子を吸着させることで、STM、TDS、LEED などによく理解されている Si-(2×1)H 表面、Si-(3×1)H 表面、Si-(1×1)H 表面を作成し、Si 清浄表面への水素原子の吸着量を 1ML から 2ML まで変化させた。

水素吸着量 1ML 以下の Si 表面に関しては、表面に残存するダングリングボンドの活性が高いために、超高真空中においても残留水の影響で表面状態が急速に変化してしまい、定量的なデータを得ることができなかった。また、Si 清浄表面への水素原子吸着の前に少量の水が吸着しただけでも Si 表面の状態が変化することが、プロトン収量の変化によって判明した。そこで、Si-(2×1)H 表面作成の際は、Si 基板の温度が 600K に下がる前に水素原子に曝露するようにした。また、Si-(3×1)H 表面や Si-(1×1)H 表面を作成するにあたっては、まず安定な Si-(2×1)H 表面を作成した後にそれぞれの表面を作成した。このようにして作成した表面は安定であり、プロトン収量が時間的に変化することはなかった。

Si 清浄表面への水素原子の供給は Si 表面から 20cm 離れたところに取り付けられた W フィラメントを 2000K 程度に熱しながら水素ガスを導入することでおこなった。投入量のモニターは水素分子の分圧を QMS で測定することで行った。水素ガスは research grade (99.9999%) のものを用いた。

3-2-3 TDS による吸着水素量の評価

Si 清浄表面に吸着された水素の量は TDS (昇温脱離法) スペクトルを測定することで評価した。本実験で使用した測定装置の概略を図 3-18 に示す。セラミックヒーターは定電圧で駆動し温度制御は行っていない。

Si 基板温度を 600K に保ち、水素原子の導入量を変化させたときの TDS スペクトルの積分値変化を図 3-19 に示す。水素原子の量は水素分子ガスの量 L (ラングミュア : $10^{-6}\text{Torr} \times \text{sec}$) で示した。図 3-19 において水素の吸着量は水素ガスの量が増えると増加し 480L 以上ではほぼ飽和していることがわかる。図中のピークの温度は温度制御 TDS の報告⁴³⁾によるものである。Si 基板の温度を 600K に保つとこれ以上水素原子を供給しても水素の吸着量は増加しない。このとき、Si 表面は Si 清浄表面のダイマーのダングリングボンドすべてに水

素原子が吸着されていると考えられる。

Si 基板温度を 400K に保ったときの TDS スペクトルを図 3-20 に示す。この時、水素原子の量をふやすと低温側に新しい山が出現する。高温側の山の方が早く飽和し、低温側の山も高温側の山の半分程度の強度で飽和する。このとき、Si 表面は Si のモノマーとダイマーの列が交互に並ぶ 3×1 構造をしており、各 Si のダングリングボンドに水素原子が吸着されていると考えられる。Si 基板温度を 300K（室温）に保って水素原子の投入量をふやすと低温側と高温側の山の強度がほぼ同じになる。このとき、Si 表面は Si のモノマーの (1×1) 構造で表面の Si 原子 1 個あたり 2 個の水素原子が吸着されていると考えられる。前節において、常温における Si 表面の飽和水素原子吸着量に関して、NRA で $1.70 \pm 0.25\text{L}$ 、ERDA で $1.85 \pm 0.18\text{L}$ という測定結果を示したが、本研究における TDS の測定からは、600K における水素の吸着量を 1ML と仮定すると 400K では 1.5ML 程度、室温では 2.0ML 程度となる。

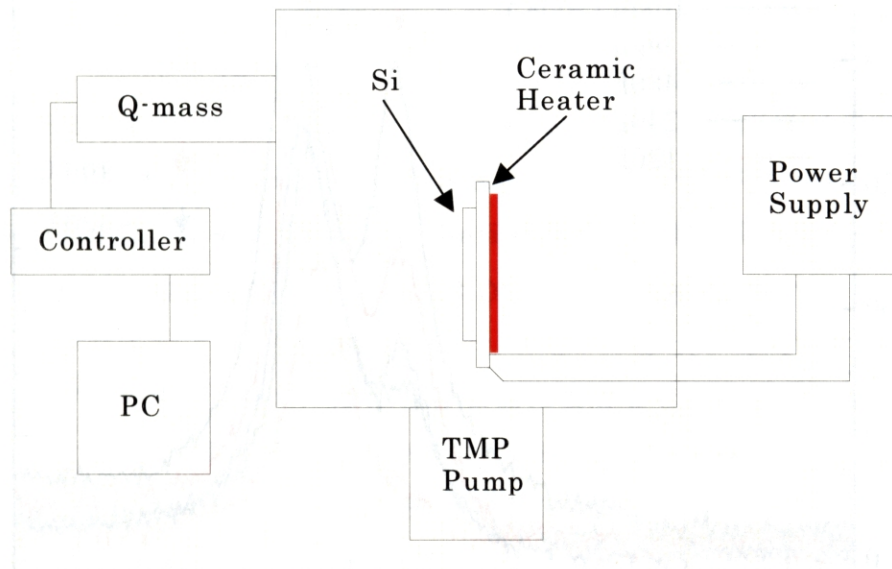


図 3-18 TDS 測定の模式図

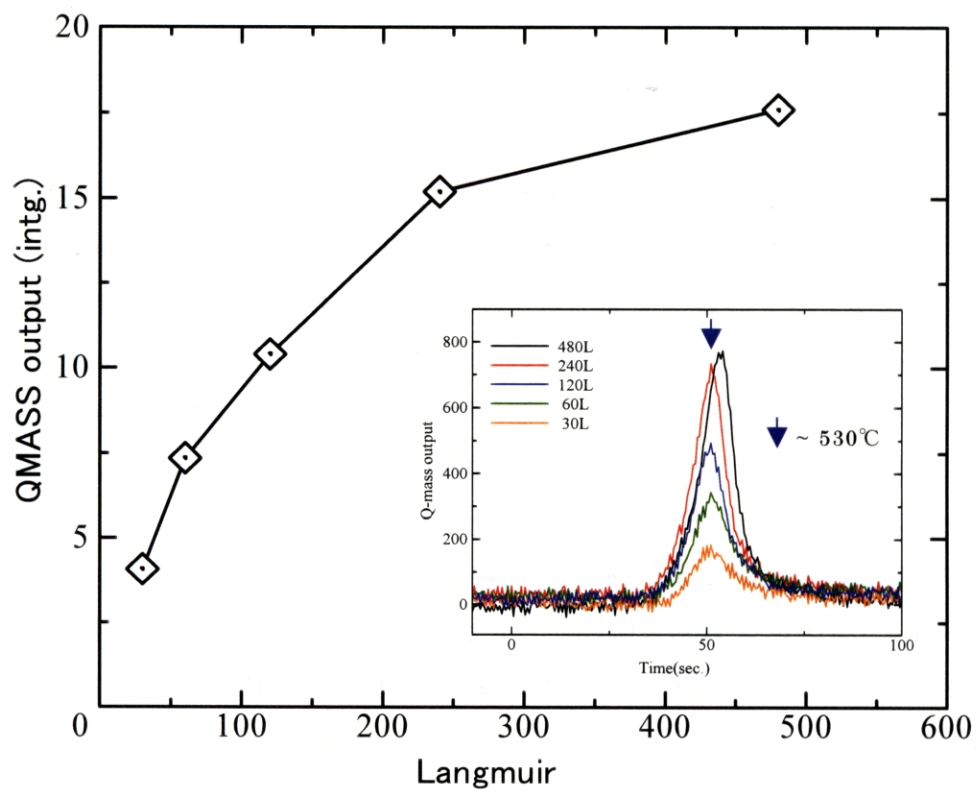


図 3-19 水素曝露量と TDS (Si 基板温度 600K)

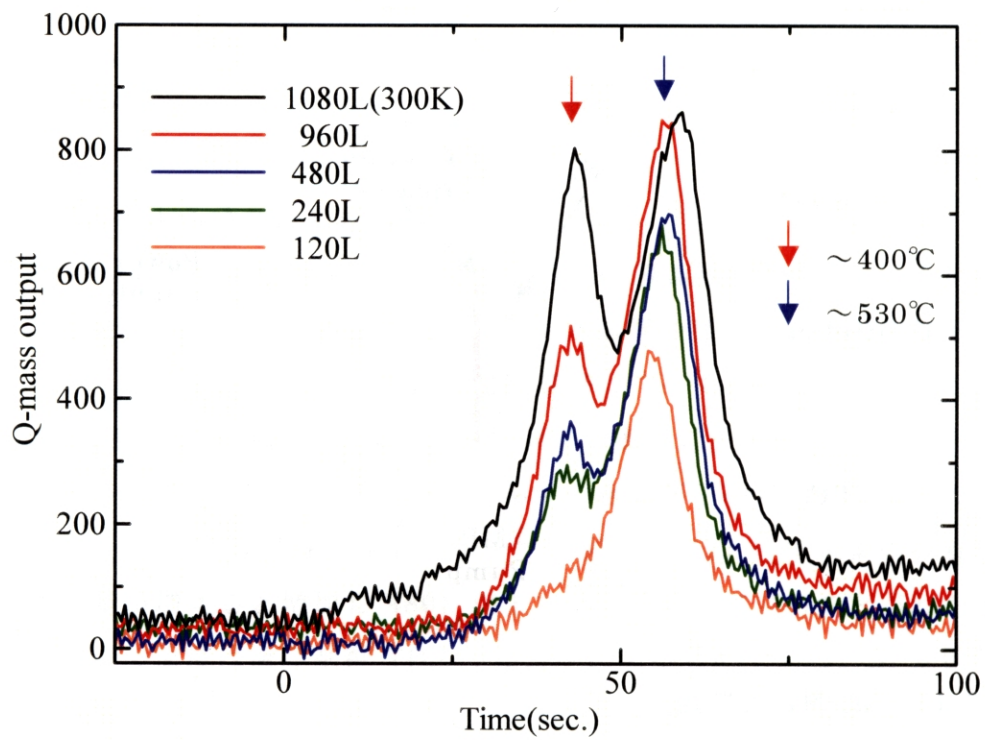


図 3-20 水素曝露量と TDS (Si 基板温度 400K)

3-2-4 Si 表面清浄化による放出二次イオンの変化

Si 表面を清浄化処理して Si-(2×1)H 表面を作成すると、二次イオンの収量は大きく減少する。図 3-21 は HF 処理した Si 表面と Si-(2×1)H 表面を 3.6keV、Xe⁸⁺イオンで衝撃したときに出てくる二次イオンの TOF スペクトルとその TOF スペクトルを Mass スペクトルに変換したものである。

HF 処理された Si 表面は表面が水素原子によって終端されているが、原子的には平坦な表面ではない。図 3-21 の縦軸は、Xe⁸⁺イオン一個当たり 1 チャンネル当りの二次イオンの個数を表している。清浄化処理の前後で二次イオンの収量が 1 桁以上（プロトンで 1/10 程度、Si⁺イオンで 1/20 以下）小さくなっていることがわかる。このことは、Si 表面が原子的に平坦になることによって表面付近のイオンが中性化されやすくなったために二次イオンの放出量が減少したためと考えられる。そして、清浄化処理前に見られた hidrocarbon とみられるピークが消滅している。

Si の清浄表面はダングリングボンドがあるために非常に活性が高く、超高真空中（UHV）においても残留ガスと反応して、表面状態が変化してしまう。図 3-22 は、900℃加熱で作成した Si 清浄表面を 5×10^{-10} Torr 程度の UHV 中に放置したときに、Xe⁸⁺イオン衝撃による二次イオンのスペクトル変化を示したものである。ここで、Xe⁸⁺イオンの量は 5 k cps 程度であるので、Xe イオン衝撃による表面の変化は無視できると考えられる。(A)は作成直後（測定時間は 1 時間程度）、(B)は作成後 24 時間経過後の二次イオンスペクトルである。二次イオンの同定は、水吸着 Si 表面の StaticSIMS の実験結果を参照して行った。清浄表面作成直後においてもすでに SiOH⁺イオンが検出されており、24 時間経過後はプロトンとともに SiOH⁺イオンのピークが大きくなっている。UHV 中の残留ガスの中で、H₂ガスは Si 清浄表面に吸着しないことが分かっている。また、CO ガスは本実験条件においては TDS において CO ピークは認められなかった。一方、水は Si 清浄表面に吸着することが知られているので、このプロトンと SiOH⁺イオンは、Si 表面に吸着した水に由来するものであると考えられる。Si 清浄表面に吸着した水に由来するプロトン放出に関しては後の節で述べる。

Si 清浄表面は不安定な表面であるが、Si 表面を水素終端した表面は空気中においても安定であることが知られている。本研究においても、適切に水素終端された Si 表面は安定であることが、多価イオン衝撃によるプロトン収量やプロトン放出二次元分布が変化しないことから確かめられている。

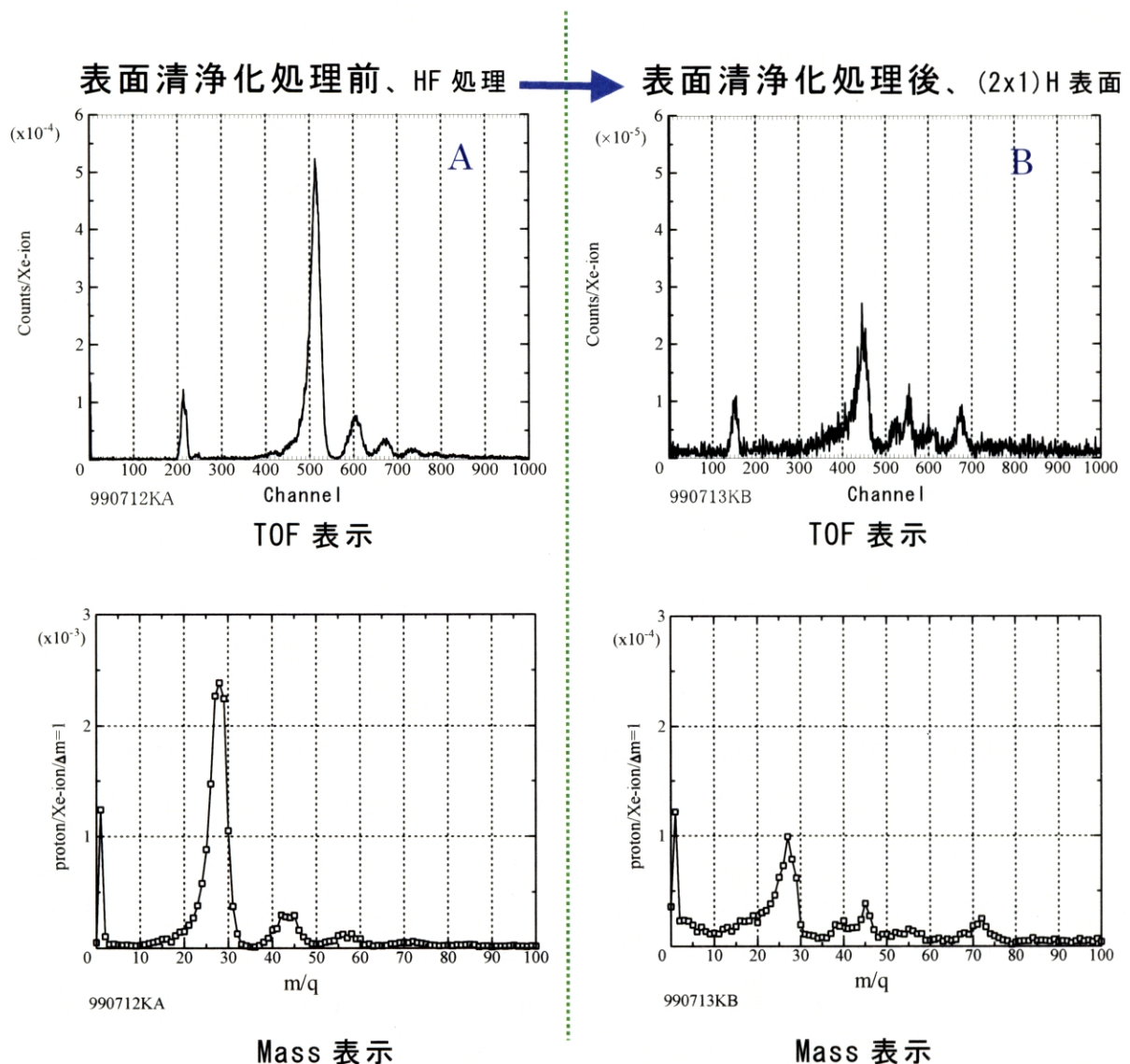


図 3-21 Si (100) 表面清浄化処理の前後の二次イオン収量の変化
A, B は TOF 表示、C, D は mass 表示 (Xe^{8+} 、3.6 keV 二次イオン加速電圧 250V)
清浄化処理のあと基板冷却後に水素終端処理をしているので水が少し吸着している

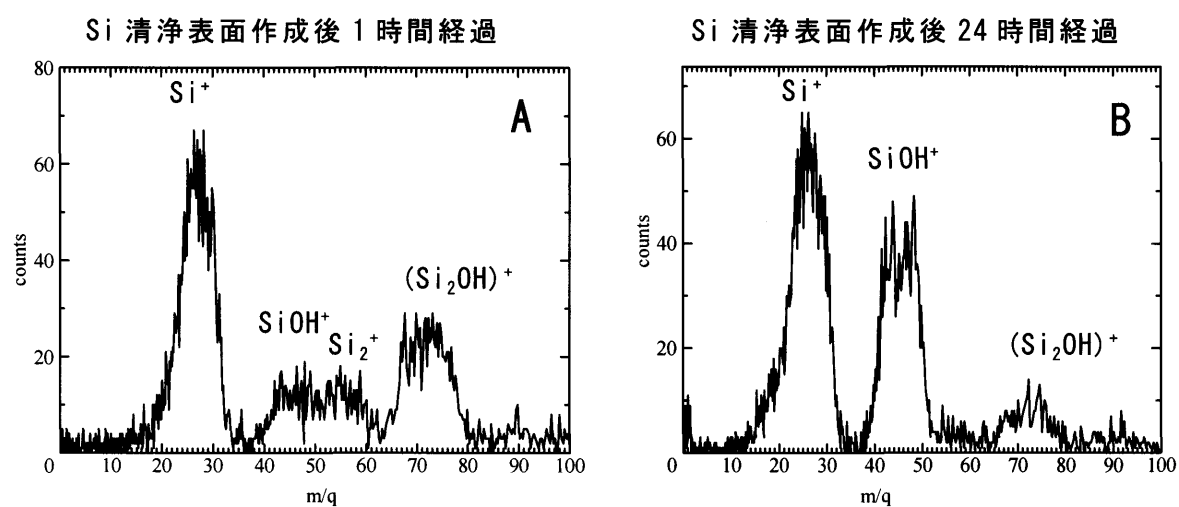


図 3-22 Si 清浄表面を超高真空に放置したときの二次イオンの変化

(Xe^{8+} 、3.0 kV 二次イオン加速電圧 325V)