

3-2-5 プロトン収量の価数依存性

図 3-23 は 700V で引き出された Xe^{8+} イオンを、ターゲットバイアス 300V で、試料の角度を変化させることでイオンの最終的な衝突角度を変化させて二次イオンの収量の変化を測定した実験の配置図である。ターゲットは $\text{Si}(100)\cdot(2\times 1)\text{H}$ 表面である。図 3-23 において Xe^{8+} イオンはターゲットバイアスの 300V によって曲げられるので、表面への最終衝突角度は最初の入射角度よりも小さくなる。図 3-24 に多価値イオンの衝突角度と二次イオン収量の関係を示す。図における衝突角度は、イオンの入射角度から計算で求めたものである。図からプロトン収量は広い衝突角度範囲にわたって変化していないことがわかる。一方、 Si^+ イオンはイオンの衝突角度によって大きく変化している。プロトンに関して衝突角度依存が認められなかったので、プロトン収量の価数依存性測定においてはイオンビームの入射角度を 50 度に固定して実験をおこなった。

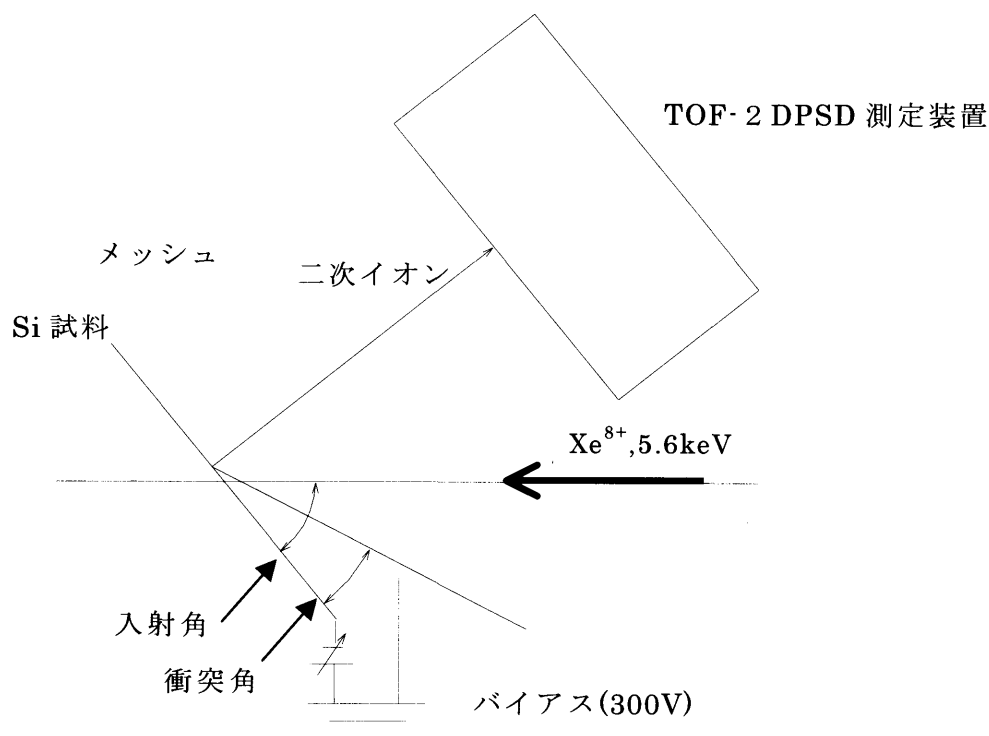


図 3-23 プロトンと Si^+ の収量角度依存性測定の配置図

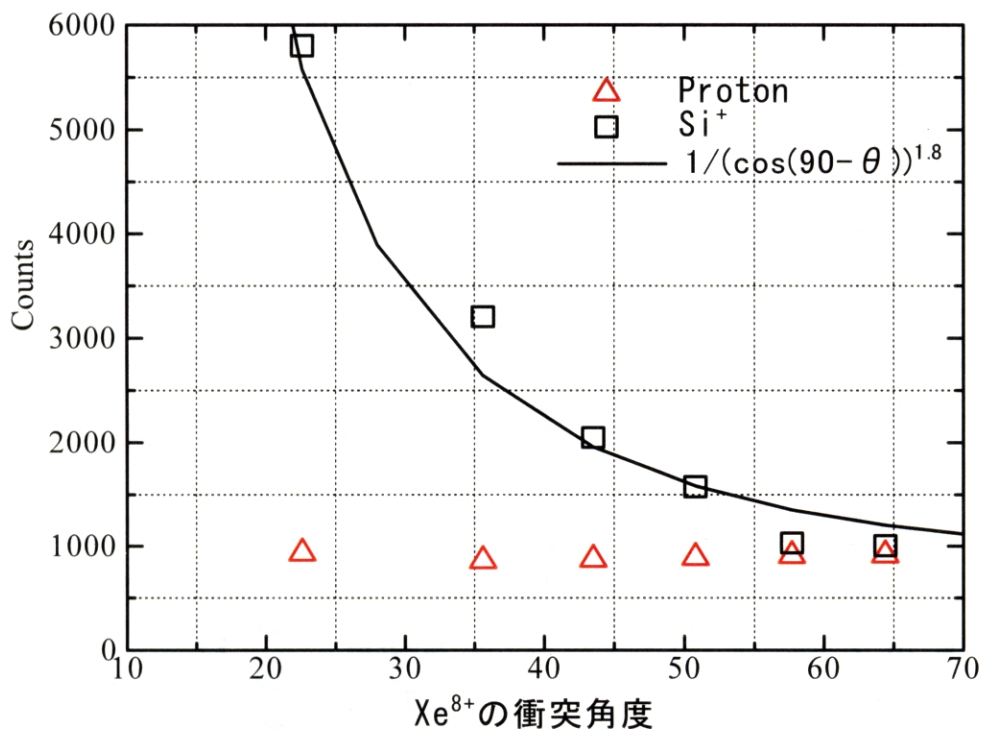


図 3-24 多価イオンの衝突角度（ビームと Si 表面の角度）と二次イオン収量の関係（Si(100)-(2×1)H 表面、Xe⁸⁺ 5.6keV）

Si-(2×1)H 表面に価数の異なるイオンを衝撃して出てくるプロトン収量の価数依存性を測定した。実験に使用したイオンは Xe^{q+}(q=4~12)、EBIS イオン源からのイオンの引出し電圧 700V、イオンのエネルギーは 2keV から 5keV であった。多価イオン衝撃によって放出される低速の二次イオンを加速するためにターゲットは 200 から 367V の正電位にバイアスされているので、多価イオンが試料に衝突するときの角度は 40 度から 22 度まで変化する。図 3-25 に 4 価から 12 価までの Xe イオンを Si-(2×1)H、Si-(1×1)H 表面に衝撃したときの Xe イオン 1 個あたりのプロトン収量と Si⁺イオン収量を示す。Xe イオンの個数は、イオン収量測定の前後に試料バイアス電圧を上げて反射させたイオンを 2DPSD に直接入射し、計数した。入射イオン個数測定は、2DPSD の飽和時間による数え落としを少なくするためにイオンパルス頻度を 1/10 に落として行った。同じ価数の多価イオンに対するプロトン収量データのばらつきは 10% 程度であった。プロトン収量の測定中はイオンビームのモニターが出来ないので、イオンビーム強度をプロトン収量測定の前後に測定し、前後におけるビーム強

度の変化が 10%以内のものをデータとして採用し、イオンビームの量を求めた。測定時間はイオンビーム強度測定時間が 100 秒、プロトン収量測定時間が 1000 ~ 3000 秒であった。

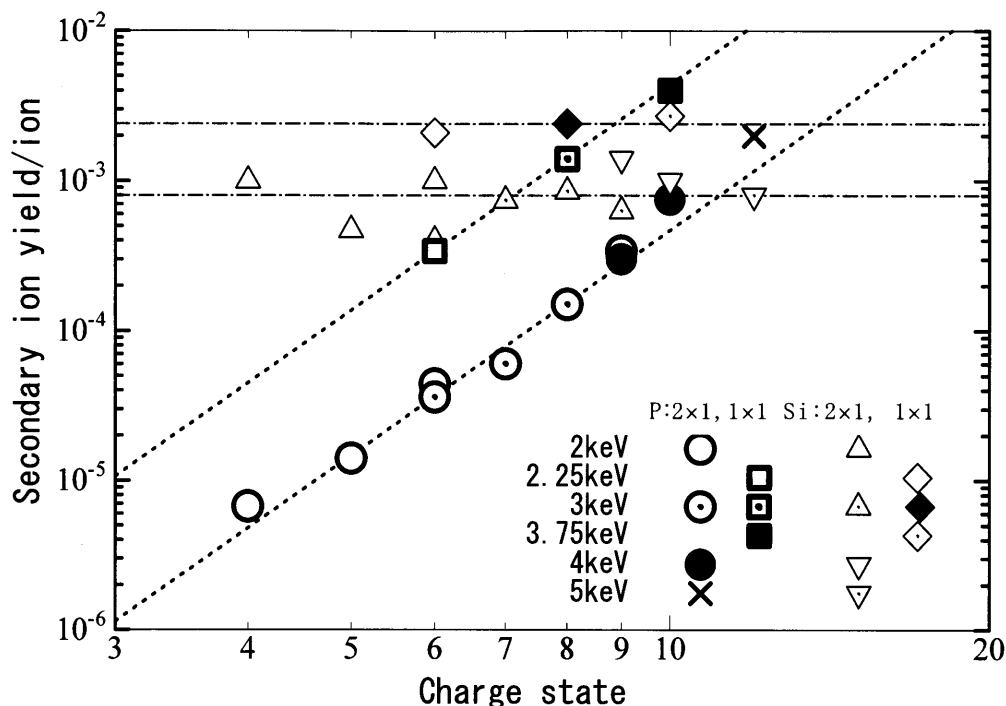


図 3-25 Si-2x1H、-1x1H 表面からのプロトンと Si^+ 収量の価数依存性
(プロトンには価数依存性があるが Si^+ にはない)

Si^+ イオンの収量には Xe イオンの価数に対する依存性は見られないが、プロトン収量は Xe イオンの価数に対して約 5 乗という非常に強い依存性を示していることがわかる。COB モデルでは、同一の Si-H ボンドから多価イオンへの 2 電子移行がおこり $\text{Si}^+\text{-H}^+$ イオンペアのプロトンがクーロン反発で放出されるという過程になる。1 章で述べたように多価イオンへの電子移行確率が価数 q に比例することから 2 電子移行確率は定性的には価数 q の 4 乗に比例すると考えられる。5 乗というさらに強い依存性は、この 2 電子移行が起こるときに近くに多価イオンが存在しているという効果によるのではないかと考えられる。

また、Si 表面上の吸着水素原子数は高々 2 倍程度であるが、Si-(1x1)H 表面のプロトン収量は Si-(2x1)H 表面の 10 倍程度に増加している。Si-(1x1)H 表面の Si^+ イオン収量は Si-(2x1)H 表面の 3 倍程度となっている。これら表面の違

いによるプロトン収量の増加は 3-2-2 で述べた表面形状の変化によるものと考えられる。これらのプロトン収量の違いに関しては後でも議論する。

図 3-25 において Si^+ イオンの収量のデータがばらついているのは、ターゲットバイアスが変化しているために最終的な衝突角度やイオンのエネルギーの変化によってスパッタされる Si^+ イオン量の変化が考えられる。また、後節で報告するように清浄処理を行った Si 表面から放出される Si^+ イオンは Si 表面平行方向のエネルギーが非常に大きいこと、二次イオンを捕集するための加速バイアス電圧がイオン種によって異なっていること、などから Si^+ イオンを捕集し切れていないことにも原因があると考えられる。通常のスパッタリングにおいてスパッタされるのはほとんど中性の粒子であるが、スパッタリングの入射角依存性については、Sigmund¹³⁾ が、

$$\frac{Y(90-\theta)}{Y(90)} = (\cos(90-\theta))^{-f}, \quad (f \text{ は } 1 \text{ に近い値})$$

を理論的に導いている。図 3-24 の中の実線は $f=1.8$ の時のものであり、 f の値は 1 よりかなり大きな値を示している。この値は、スパッタされる Si^+ イオ

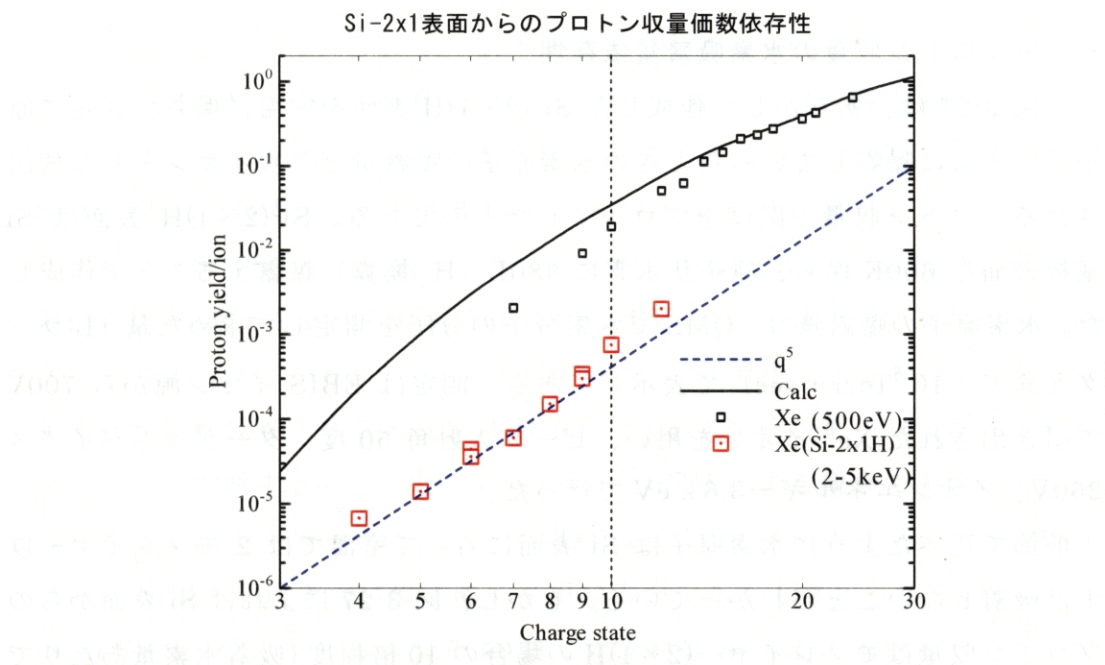


図 3-26 Si-2x1H 表面と未処理 Cu0 表面からのプロトン収量

ン収量の入射角依存性が、スパッタされる Si 原子とは異なる角度依存性をもつことを示唆していると考えられる。後述するように（図 3-28 参照）清浄表面処理を行った Si 表面から放出される Si^+ イオンは入射多価イオンの衝撃方向に大きく広がった二次元分布を示しており、二次イオン TOF-2 DPSD 測定装置において検出器平面と平行方向に大きな運動量成分をもった放出 Si^+ イオンを捕らえきれていない。表面平行方向の運動エネルギーは多価イオンの入射角度が小さいほうが大きいと考えられるので、入射角度の小さいときの Si^+ イオン収量は実際より少なく観測されていると考えられ、 f の値は 1.8 より大きい可能性がある。

$\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面からのプロトン収量を未処理の表面からのプロトン収量のグラフに重ねてプロットすると図 3-26 のようになる。図からわかるように $\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面からのプロトン収量は未処理の表面からのプロトン収量に比べて 1/30 程度と非常に小さい。また、絶対値は非常に小さいにもかかわらずプロトン収量の価数依存性は約 5 乗という同じような依存性を示していることもわかる。

3-2-6 プロトン収量の水素吸着量依存性

図 3-27 は、あらかじめ作成した $\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面を室温に保ち、さらに原子状の水素に曝露していったときの水素原子の曝露量と二次イオンとして放出されるプロトン収量の関係をプロットしたものである。 $\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面は Si 基板表面を 600K 保ち、原子状水素に 480L (H_2 換算) 曝露することで作成した。水素原子の曝露量は、QMS で水素分子の分圧を測定して求めた量 (L:ラングミュア、 $10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{sec}$) で表示してある。測定は EBIS イオン源から 700V で引き出された Xe^{8+} イオンを用い、ビーム入射角 50 度、ターゲットバイアス 250V、イオンエネルギー 3.6 keV で行った。

前節で述べたように水素原子は Si 表面に対して室温では 2 モノレイヤー以上は吸着しないことがわかっている。しかし、図 3-27 によれば Si 表面からのプロトン収量はモノレイヤー ($2 \times 1) \text{H}$ の場合の 10 倍程度 (吸着水素量あたりでは 5 倍程度) まで増加していることがわかる。このときのプロトン収量は図 3-21 で示した HF 処理を行った Si 表面のプロトン収量と同程度であるので、プロト

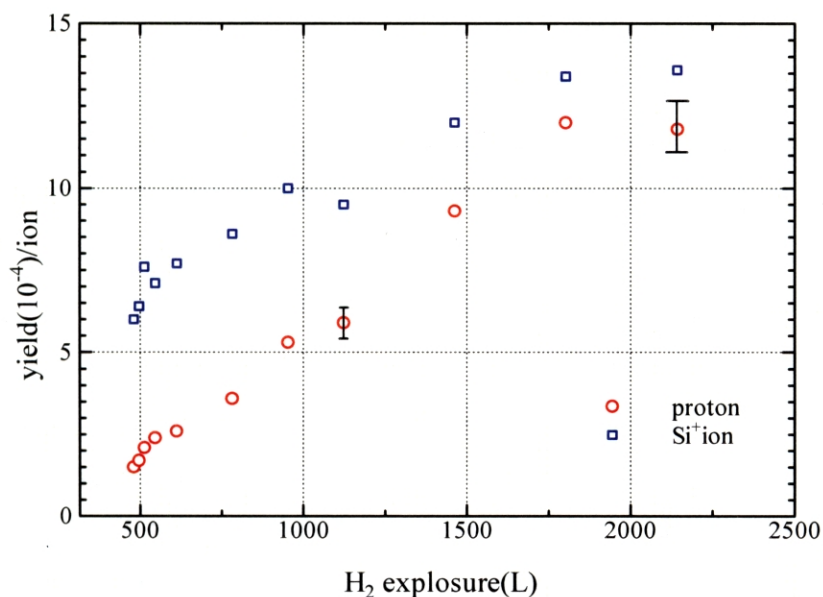


図 3-27 常温における水素原子の曝露量とプロトン収量の関係
 図には Si⁺ イオンの収量もプロットしてある (Xe⁸⁺, 3.6 keV)
 [図はあらかじめ作成された Si-(2×1)H 表面の暴露量から始まっている]

ン放出に対しては HF 処理表面と (1×1)H 表面は同じ性質を持っているものと考えられる。HF 処理表面のとき、表面状態は最終的には Si-(1×1)H 表面に変化しているものと考えられる。LEED や STM による研究によれば常温で水素を飽和吸着させた Si(100)表面はバルクライクな (1×1) 構造を持ち、原子的にはでこぼこな表面であると考えられている。これは、常温で原子水素に Si(100)表面を曝露すると、水素原子は Si のダングリングボンドに吸着するだけでなく、Si のダイマーボンドやバックボンドを切断して Si 原子に吸着し、最後には Si 原子を表面から引き抜く (Si+4H → SiH₄) 反応が起こるためであると考えられている。一方、原子的に平坦な Si 清浄表面を 600K に保って原子水素を飽和吸着させた Si-(2×1)H 表面は、水素原子がダイマーボンドやバックボンドを切断する反応が起こらないので、STM による観察でも原子的に平坦であることが確かめられている。水素終端 Si(100)平面のなかで、Si-(2×1)H 表面と Si-(3×1)H 表面は原子的に平坦な表面であると考えられている。3 keV の Xe⁸⁺ イオンを、ビーム入射角 50 度で水素終端 Si 表面に衝撃したときのプロトン収量は、Si-(2×1)H 表面では $1.2 \times 10^{-4}/\text{ion}$ となり、Si-3×1H 表面では $2.0 \times 10^{-4}/\text{ion}$ である。Si-(2×1)H 表面は、24 時間程度のプロトンの二次元分布測

定前後におけるプロトン収量が $1.20 \times 10^{-4}/\text{ion}$ と $1.24 \times 10^{-4}/\text{ion}$ であり、ビームの安定性を考慮すると、非常に安定した表面であると考えられる。また、24時間の測定においても総ビーム量密度は 10^{10} 個/ cm^2 以下であり、表面原子数密度 ($6.78 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) に比べて非常に少ないので表面状態を変化させることはないと考えられる。

3-2-7 放出プロトンの二次元分布

図 3-21 で示したように Si 表面からの二次イオン収量は Si の清浄表面処理を行うと 1 桁以上減少する。図 3-28 は、未処理の Si (100) 表面と Si-(2×1)H 表面からの二次イオンの二次元分布を示したものである。未処理の Si (100) 表面に対しては 700eV、Xe⁷⁺の多価オンを衝突角度 45 度で衝撃した。Si (100) (2×1)H 清浄表面に対しては 3keV、Xe⁸⁺の多価オンを衝突角度 24 度で衝撃した。(1),(3)はプロトン、(2),(4)は Si⁺イオン、(5)は(Si₂O)⁺ イオンの分布を示している。Si 表面からの二次イオン収量は清浄表面処理によって 1 桁以上減少した。また、清浄表面からの放出二次イオンの二次元分布も清浄表面処理によって未処理の表面とは異なった様相を示している。

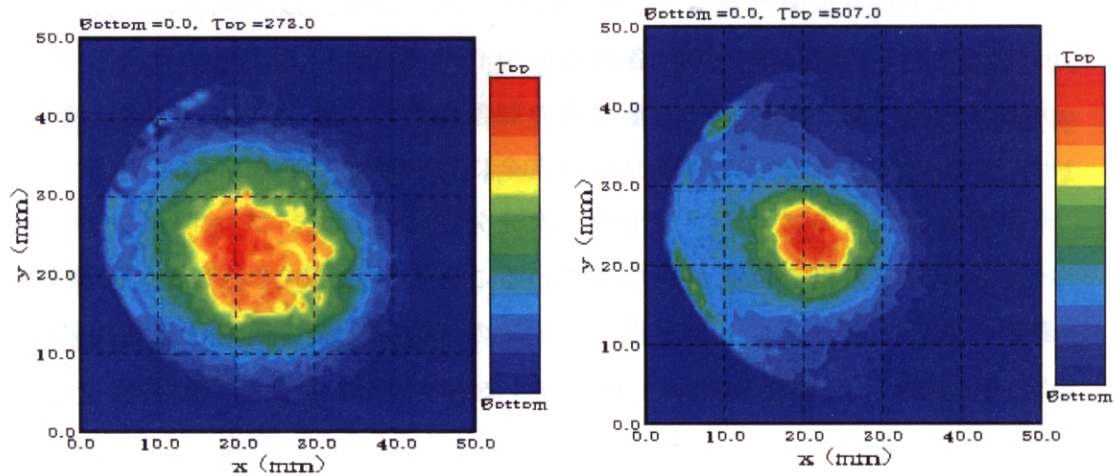
Si-(2×1)H 表面からの放出プロトンの二次元分布は、未処理表面からの分布と異なり非常に狭くなっている。また、Si⁺イオンは逆に未処理表面の場合より、分布が広くなり、入射イオンの進行方向へ尾を引いているのがわかる。プロトンと Si⁺イオンの放出二次元分布が、未処理の表面と Si-(2×1)H 表面において正反対の傾向を示すことは非常に興味深い。また、前述したようにプロトンと Si⁺イオンの入射イオン価数依存性や入射イオン入射角度依存性が非常に異なっていることを考慮すると、これらはプロトンと Si⁺イオンがまったく異なった過程によって放出されていることを示していると考えられる。

つぎに、Si の表面状態を(2×1)H から(3×1)H、(1×1)H に変化させて、水素終端 Si (100) 表面からのプロトンの二次元分布を測定した。測定は EBIS 多価イオン源から 700eV で引き出された Xe⁸⁺イオンを用い、イオンビームの入射角 50 度、イオンエネルギー 3keV で行った。イオンの衝突角度は 24 度である。図 3-29 にそれぞれの表面からのプロトン二次元分布を示す。原子レベルで表面が平坦な Si-(2×1)H 表面、Si-(3×1)H 表面はプロトンの分布が狭く、原子レ

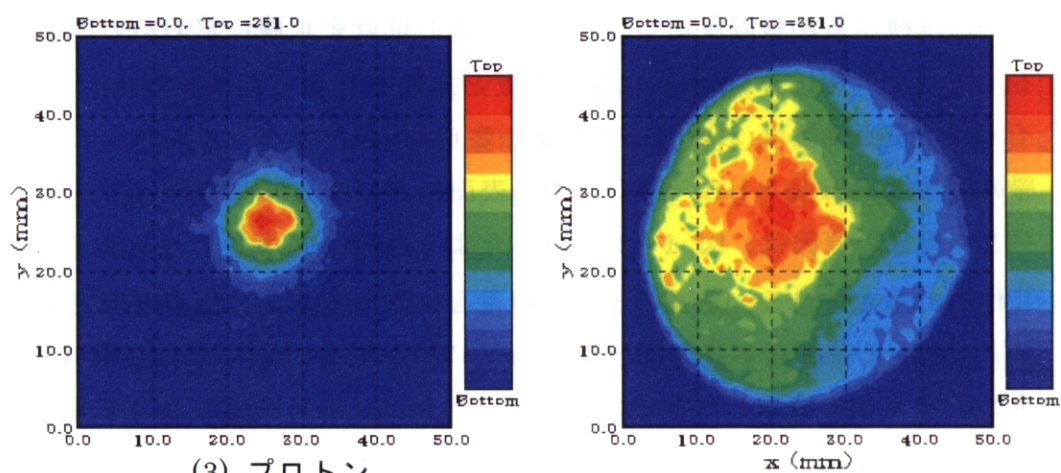
ベルでは平坦でなく凸凹している $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面ではプロトンの分布が広がってきている。図において、各分布の中心がずれているように見えるが、二次元分布測定において、ビーム量などの調整のためにサンプルホルダーを回転させているので、各表面の装置原点は完全には一致していないのが原因である。未処理表面からのプロトン放出の二次元分布に関して、プロトンの分布と重いイオンの分布の重心位置が異なっていることを図 2-20 で示した。水素終端 Si 表面においても、プロトンと重いイオンの二次元分布の重心位置を比較してみた。図 3-28 に示した $\text{Si} \cdot (2 \times 1)\text{H}$ 表面を 3keV 、 Xe^{8+} イオン、衝突角度 24° で衝撃したときのプロトン、 Si^+ 、 $(\text{Si}_2\text{O})^+$ イオンの二次元分布においても、プロトンの重心位置は Si^+ 、 $(\text{Si}_2\text{O})^+$ イオンの Si^+ イオンの重心位置と異なっている。ただし、 Si^+ イオンの分布は多価イオンの進行方向に大きく尾を引いており、また一部は検出器からはみ出しているので重心位置を正確に求めるのは困難である。そこで、 $(\text{Si}_2\text{O})^+$ イオンの重心位置と比較を行なった。プロトンと $(\text{Si}_2\text{O})^+$ イオンの重心位置は 2DPSD 検出器上で 6mm 程度異なっており、この重心位置の差異は、 $\text{Si} \cdot (3 \times 1)\text{H}$ 、 $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面においても同じであった。

この差異の原因は、図 1-12 で示したような放出プロトンと多価イオンの相互作用が考えられる。 $(\text{Si}_2\text{O})^+$ イオンの重心位置をイオン放出点と仮定するとプロトンの重心位置のエネルギーは 0.6eV に相当する。岡林らは未処理の C 標的を Xe^{7+} イオンで衝撃したときの放出プロトンは 0.3eV 程度の平均並進エネルギーを得ていると報告している。

多価イオンの進行方向 ←

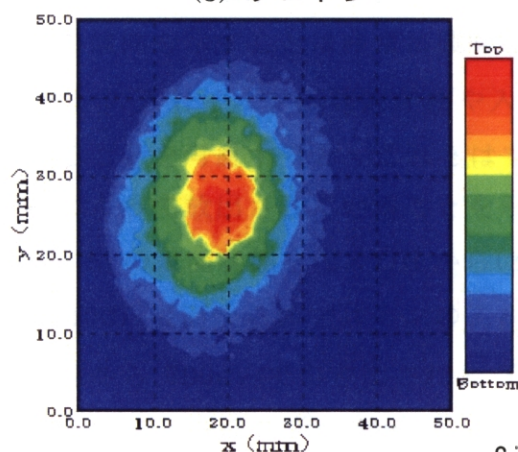


(1) プロトン 未処理 Si 表面 (1), (2) Si^+ イオン
 Xe^{7+} , 700eV, Bias=400V, 衝突角度=45 度



(3) プロトン

(4) Si^+ イオン



990826K4
 Si-2x1H表面

(5) $(\text{Si}_2\text{OH})^+$ イオン

Si-(2x1)H 表面 (3), (4), (5)
 Xe^{8+} , 3keV, Bias=325V, 衝突角度 24 度

図 3-28 二次イオンの二次元分布

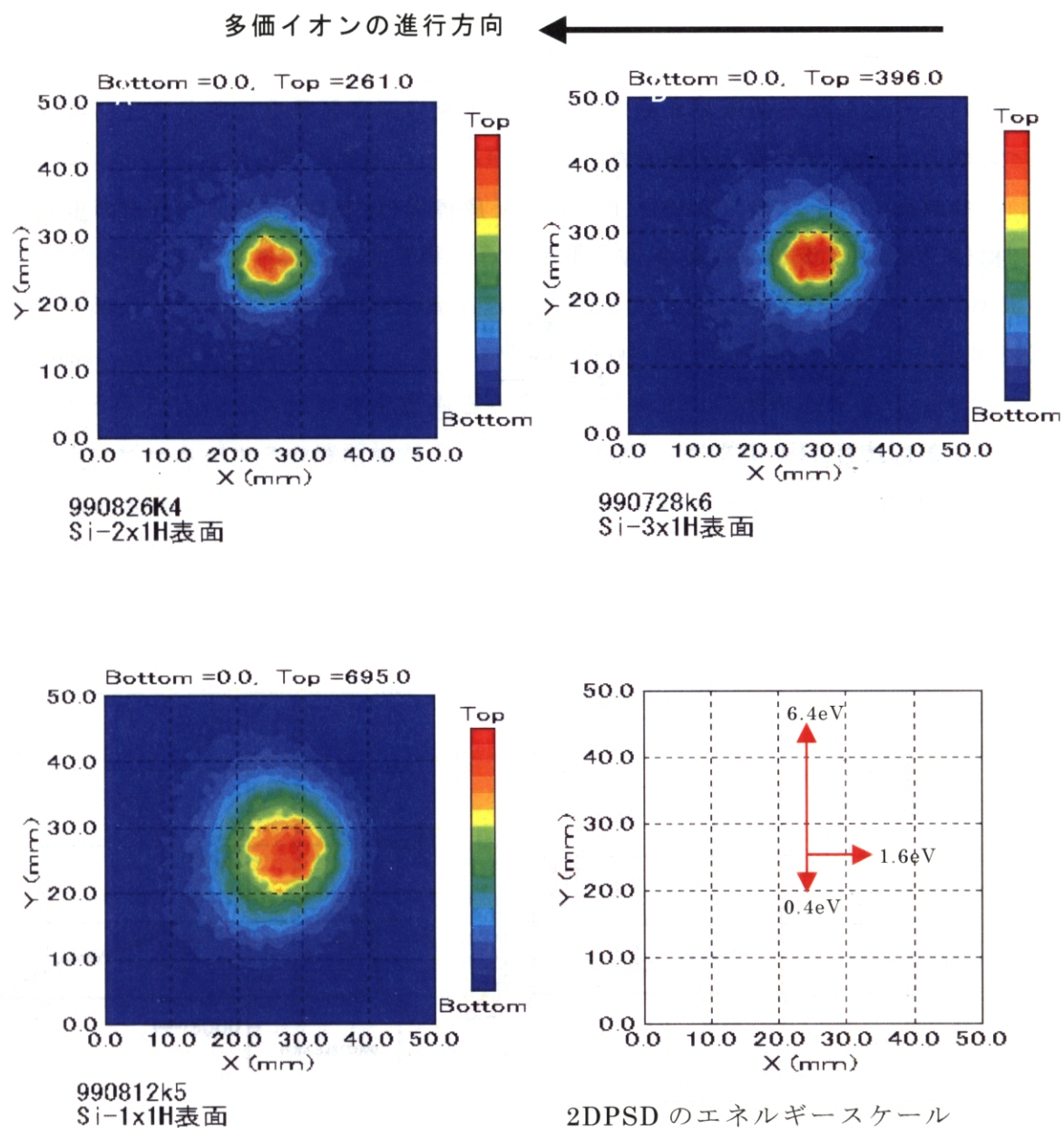


図 3-29 放出プロトンの二次元分布 (Xe^{8+} 、3keV、衝突角度 24 度)

各二次元分布の測定の前後にビーム量モニターのために試料台を回転させているので
2DPSD の装置原点は厳密には一致していない

図 3-29 の二次元分布からそれぞれのプロトン分布の重心を原点として、放出プロトンの運動量分布を求めた。TOF スペクトル上で二次イオン種が存在しないと考えられる領域で求めた二次元分布をバックグラウンドとして、プロトンの二次元分布から引き算した。

各放出プロトンの 2 DPSD 上での x, y 座標を (x_n, y_n) とすると、分布の重心座標 (X, Y) はプロトンの総数を N として

$$X = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N}, \quad Y = \frac{\sum_{n=1}^N y_n}{N}$$

で与えられる。

2 DPSD における重心からの変位量は重心を 0 としたプロトンの運動量に比例するので、各プロトンの運動量を p_n とおくと、

$$p_n = kr_n \quad \text{ここで、} r_n = \sqrt{(x_n - X)^2 + (y_n - Y)^2} \quad \text{となる。}$$

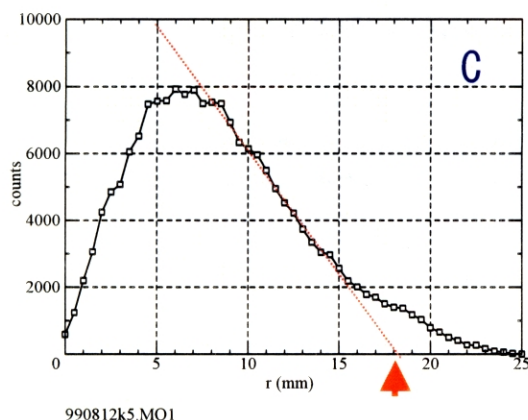
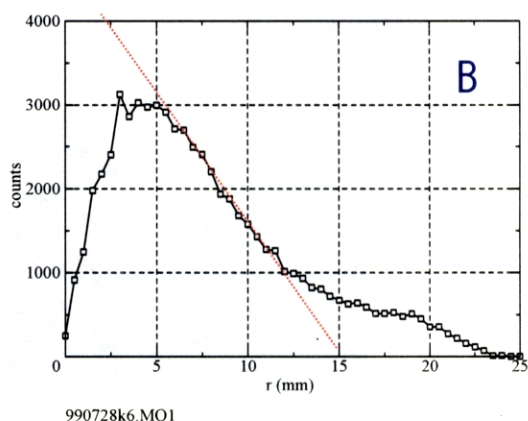
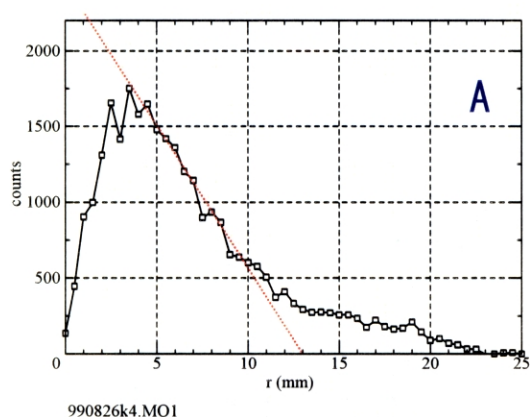


図 3-30 $P(r)$ のグラフ

(図 3-29) の二次元分布中心を原点とした動径 (r) 方向の運動量分布

r は運動量に比例している。

A: 2×1 、B: 3×1 、C: 1×1

k は 2 DPSD の幾何的な配置とバイアス電圧で決まる装置定数である。

原点を中心とした動径方向のプロトンの運動量分布 $P(r)$ は図 3-30 のようになる。 $Si(2 \times 1)\cdot H$ 、 $Si(3 \times 1)\cdot H$ 、 $Si(1 \times 1)\cdot H$ 表面の順に運動量の大きい方向へ分布が移動しているのがわかる。

図 3-30 のプロトン運動量分布から運動量分布に 2 つの成分が存在することがわかる。そこで、図 3-30-C において矢印より大きな高運動量成分（二次元分布における周辺部分）に対してプロトンの TOF スペクトルを求めると図 3-31 のようになる。二次元分布を求めるときは入射イオン強度を強くするために、イオンビームパルス幅が大きいので、TOF スペクトルはイオンビームパルスのタイムプロファイルを示している。図からわかるように、高運動量成分の TOF スペクトルは飛行時間の短いほうにシフトしている。シフト量を表面に垂直方向のエネルギーに換算すると 30eV 程度となる。このことは、2DPSD

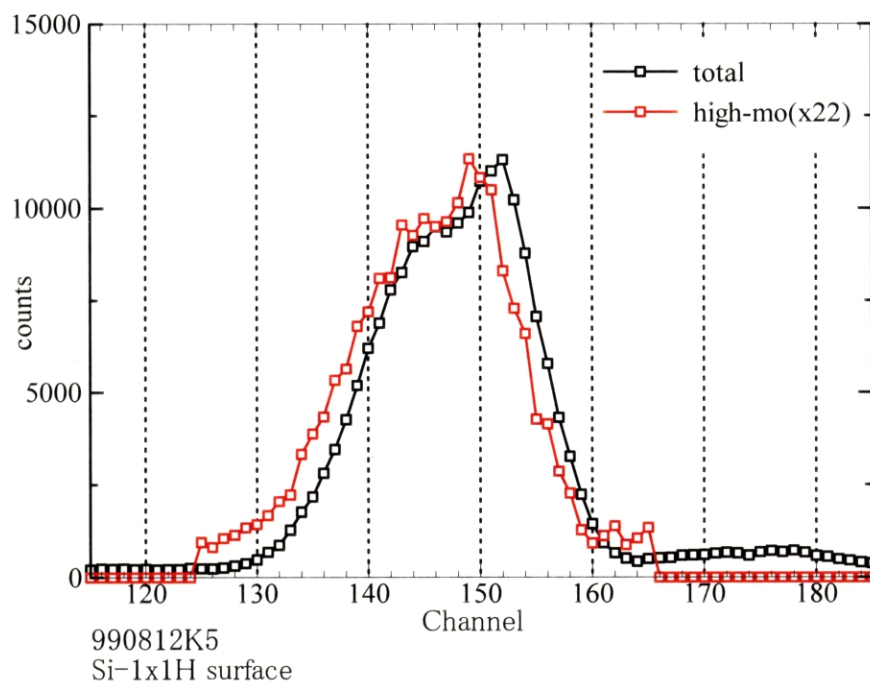


図 3-31 Si-(1x1)H 表面からのプロトン二次元分布の全体と周辺部分の TOF スペクトルの比較 (Xe^{8+} 、3keV、衝突角度 24 度)

の表面に平行方向のエネルギー検出範囲は最大 6eV 程度であるので、高運動量成分のプロトンは非常に大きな表面垂直方向のエネルギーをもっていることを示している。したがって、高運動量成分のプロトンは多価イオンとの弾性的な二体衝突でスパッタされたものであると考えられる。Kakutani は Ar イオンを用いた未処理表面からのプロトン放出の実験において、放出プロトンのエネルギー成分に低エネルギーのピーク成分と高エネルギーのテール成分が観測され、 Ar^{6+} , 4.8 keV, 120eV/a.u. では高エネルギーのテール成分が 30% 程度含まれているが、 Ar^{6+} , 500eV, 12.5eV/a.u. ではほとんど観測されないと報告している²²⁾。本実験では Xe^{8+} , 3keV, 23eV/a.u. であるが、比較の対象となるポテンシャルスパッタによるプロトン収量が 1/30 以下に減少しているので高エネルギーのテール成分が見えていると考えられる。

本実験では、弾性散乱によるプロトン放出量が無視できない程度存在すると考えられたので、弾性散乱の効果を取り除くために、図 3-30 における高運動量成分を除外して分布重心周りのプロトンエネルギー幅を求めた。プロトンエネルギー幅は、図において運動量プロットの直線の部分を延長しゼロクロスする所までの成分を用いて計算した。このようにして求めると、二次元分布重心周りのプロトンのエネルギー幅は、Si-(2×1)H 表面で 0.6eV、Si-(3×1)H 表面で 0.7eV、Si-(1×1)H 表面で 1.2eV となる。

理論計算によれば⁴⁴⁾⁴⁵⁾、水素終端 Si 表面における Si-H ボンドと Si 表面の角度は(2×1)H 表面においては 70 度程度であると予想されている。Si-H 結合におけるすべてのクーロンポテンシャルエネルギーをプロトンが受け取ると仮定する（つまり、多価イオン衝撃で生成された表面の Si^+ イオンが十分長時間中性化されないと仮定）と、Si-H ボンド長は 1.5 Å 程度と考えられるので、放出プロトンのエネルギーは 9eV 程度である。Si-H ボンドと Si 表面の角度が 70 度であると仮定すると、プロトンの二次元分布重心周りの運動エネルギーは 1eV 程度であると考えられる。本実験におけるプロトンの二次元分布重心周りのエネルギー幅は 0.6eV 程度と、ほぼ半分の大きさを持っている。二次元分布の測定実験では、入射イオンのパルス時間幅も大きくまた二次イオンの引き出し電圧も大きいので、TOF の分解能が低く表面に垂直方向のエネルギーを求め

ることはできない。

そこで、放出プロトンの Si 表面垂直方向のエネルギー測定をおこなうこととした。放出プロトンの Si 表面垂直方向のエネルギーを測定すると、プロトンが表面から獲得する全エネルギーを求めることができる。また、プロトンがクーロン反発によって放出エネルギーを得ると仮定すれば、プロトンの全エネルギーが求まると、表面に残された Si^+ イオンの中性化時間を評価することが出来る。

3-2-8 放出プロトンのエネルギー

放出プロトンの全エネルギーを求めるために、多価イオンのパルス幅を 40nS 程度に狭くし、放出プロトンの引出し電圧を 30V に下げることによって TOF の分解能を上げて実験を行った。MCP で入射イオンを直接計測した TOF プロファイルを図 3-32 に示す。 Xe^{8+} 入射イオンの衝突エネルギーは、5.36keV であり、入射角度は 50 度で行った。

測定は $\text{Si} \cdot (2 \times 1)\text{H}$ 表面と $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面に対して行った。また、TOF の分解能をあげるために放出プロトンの引出し電圧を 30V に下げたことによって、2DPSD 検出器の検出可能な Si 表面平行方向のエネルギー範囲は 0.66eV に低下しており、また、放出プロトンの二次元分布重心は多価イオンとの相互作用によって少しずれている可能性があるので、すべての放出プロトン捕そく出来ていないことに注意する必要がある。

Si 表面から放出されたプロトンは 30V のバイアスで加速され、等速で飛行し、2700V のバイアスで再加速され MCP で検出される。したがって、各プロトンの表面に垂直方向の初期エネルギーを e_n とし、加速・等速・再加速の各区間を L_1 、 L_2 、 L_3 とするとプロトンの飛行時間 T_n は

$$T_n = \left(\frac{2L_1}{(\sqrt{e_n} + \sqrt{e_n + 30})} + \frac{L_2}{\sqrt{e_n + 30}} + \frac{2L_3}{(\sqrt{e_n + 30} + \sqrt{e_n + 2730})} \right) \times \sqrt{M}$$

と表される。 M はプロトンの質量である。

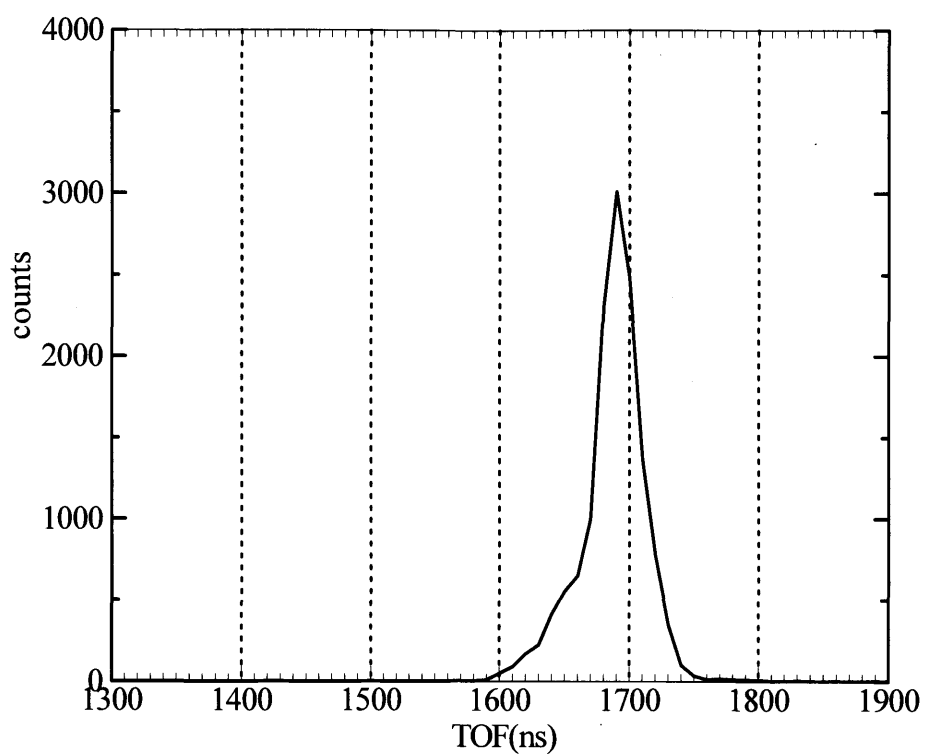


図 3-32 入射多価イオンの TOF プロファイル (Xe^{8+} , 5.6keV)

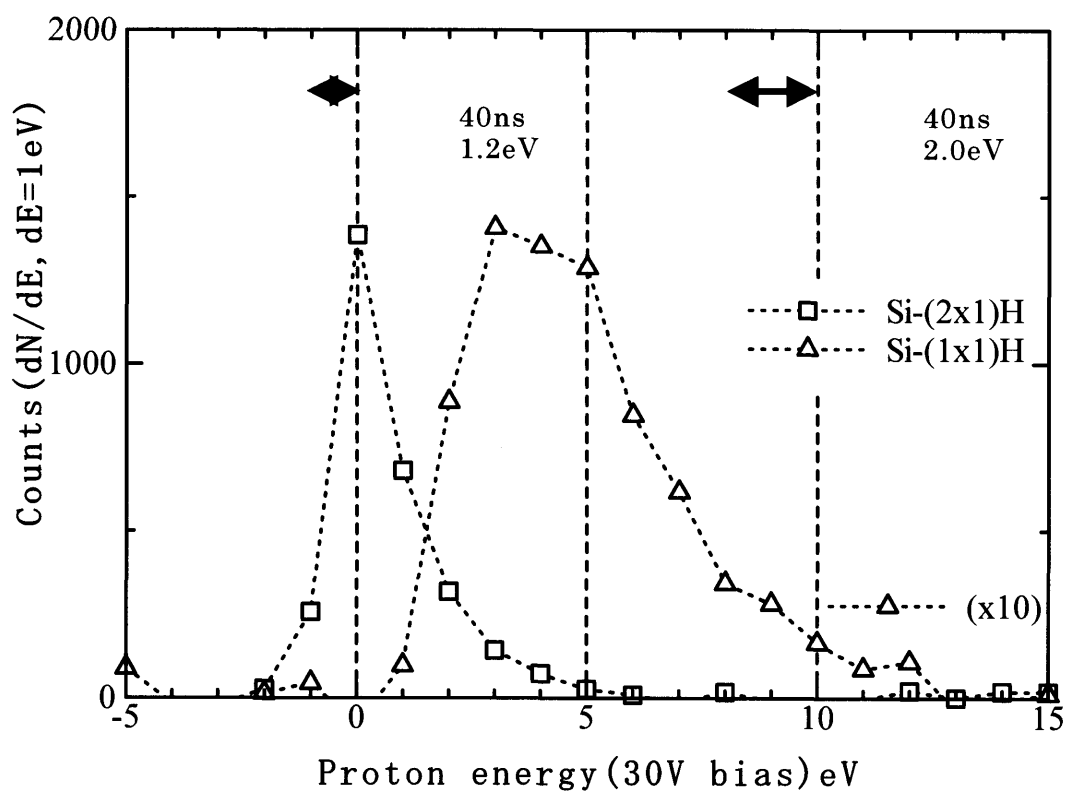


図 3-33 Si-(2×1)H 表面 (1) と Si-(1×1)H 表面 (2) から放出されるプロトンの表面に垂直な方向のエネルギー分布、 Xe^{8+} , 5.36keV (プロトンエネルギーには 30eV の加速バイアスが掛かっている)

面に垂直な方向のエネルギー分布を示す。実験装置の時間分解能 40ns をエネルギー分解能に変換したものを図の中に両矢印で示す。時間分解能が一定であるので、エネルギーによって分解能が変化する。

検出プロトンの総数を N とすると平均エネルギー E は、

$$E = \frac{\sum_{n=1}^N e_n}{N}$$

となる。図 3-33 の分布から、平均エネルギーを計算すると Si-(2×1)H 表面と Si-(1×1)H 表面に対して、それぞれ 30.6eV と 34.7eV となる。放出プロトンは 30V のバイアス電圧によって加速されているので、表面から放出されたときのエネルギーは図の値から 30eV を引いたものになるので、検出された放出プロトンの Si 表面に垂直な方向の平均エネルギーは、Si-(2×1)H 表面と Si-(1×1)H 表面に対して、それぞれ 0.6eV と 4.7eV となる。

前節で求めたように、放出プロトンの二次元分布重心周りの平均エネルギーは、Si-(2×1)H 表面では 0.6eV、Si-(1×1)H 表面では 1.2eV である。したがって、検出された放出プロトンの Si 表面に垂直な方向の平均エネルギーが全放出プロトンのものと等しいと仮定すると、プロトンが表面から獲得した全エネルギーは、Si-(2×1)H 表面では 1.2eV となり、Si-(1×1)H 表面では 5.9eV となる。表面の形状が平坦でない Si-(1×1)H 表面からのプロトンの方がより大きなエネルギーを Si 表面から得ていることがわかる。また、表面に平行と垂直な方向のエネルギーの値から、プロトンの Si 表面に対する平均的な放出角度は、Si-(2×1)H 表面では 45 度、Si-(1×1)H 表面では 63 度となる。

Si-(2×1)H 表面の Si-H ボンドの角度に関する理論計算は、Jing⁴⁶⁾らが 70.6 度、その他のグループも 70 度程度の値を出している。実験的には、イオン散乱法をもちいて Shi⁴⁷⁾らが 47 度、Wampler⁴⁸⁾らが 74±6 度、Shoji⁴⁹⁾らが 70 度という報告をしている。本実験のデータから求められた Si-(2×1)H 表面の値は、Shi らの値とよく一致している。

Si-(2×1)H 表面はよく定義されている表面であるので、プロトンの二次元分布に Si ダイマー列の情報が見えてくるはずであるが、今回の実験では見えなかった。これは、放出プロトンの二次元分布重心周りのエネルギー成分が 0.6eV

と小さかったために、多価イオンビームの広がり(2x5mm)、Si-Hが多価イオンによって励起されること(はさみ振動で60meV程度、2DPSP上で4mmφ)などによって見えなくなっているものと考えられる。

Si-(1×1)H表面のSi-Hボンドの角度に関しては、Shoji⁴⁹⁾らがイオン散乱法によって55度というデータを発表している。理論計算においてはSi-(1×1)H表面に関して、Northrup⁵⁰⁾が、図3-34に示すようにSi-Hボンドが表面の法線に関して対称であるようなsymmetry構造であれば39度であるが、canted構造と呼ばれる、隣り合う水素原子同士の斥力によって傾いた構造の方がエネルギー的に有利であると報告している。Si-(1×1)H表面はSTMなどによる観察から原子的にはでこぼこな表面であるが、LEEDなどでは1×1構造を示すので、ある程度の規則性をもっているものと考えられる。本実験におけるSi-(1×1)H表面でSi-Hボンドの角度が63度であるという結果は、canted構造においてSi表面から離れた水素原子が放出されたことを示唆していると考えられる。

Si(2×1)H表面とSi(1×1)H表面から放出されるプロトンの放出エネルギーはそれぞれ1.2eVと5.9eVであるが、この放出エネルギーを多価イオンによって同時にイオン化されたSi⁺イオンとのクーロン相互作用で受け取るとすると、イオン化された表面上のSi⁺の中性化の時間を評価することができる。図3-35においてSi-Hボンドの長さを1.5Åとするとプロトンが1.2eVと5.9eVを受け取るのに必要な時間は、それぞれ2.7fsと11fsとなる。このことは、多価イオンによってイオン化されたSi⁺イオンの中性化までの寿命が、Si(2×1)H表面よりSi(1×1)H表面で4倍程度長いことを示している。多価イオンによってイオン化されるSi原子はラフなSi表面においては平均的な表面から離れたところに位置しているために、中性化の時間が長くなっていると考えられる。ところで、バルクSi中における空孔(Si⁺)の寿命は10⁻¹~10⁻² fsといわれているので、原子的に平坦なSi(2×1)H表面におけるSi⁺イオンの寿命は非常に長くなっている。この長寿命化の要因としては、表面Si原子の再配列(1×1→2×1)やダングリングボンドが水素終端化されることによる表面バンド構造の変化や近接空間に多価イオンが存在することなどが考えられる。

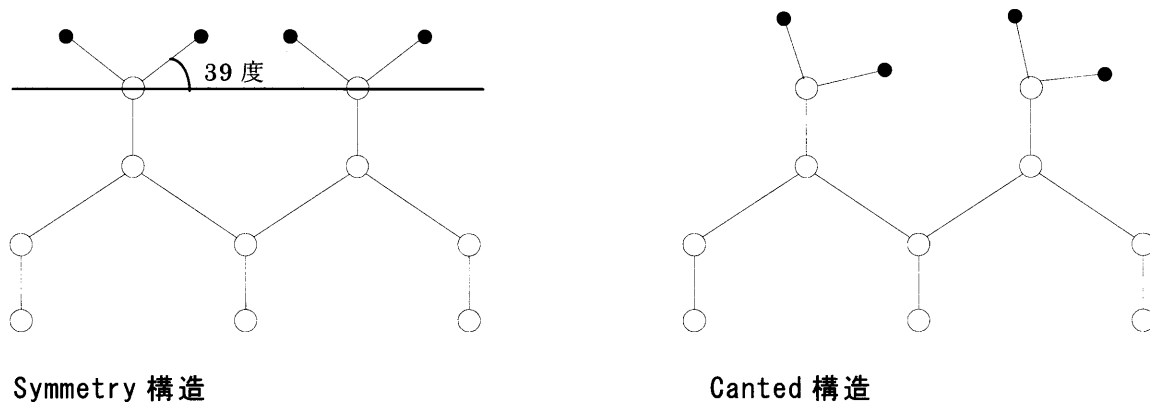


図 3-34 Si-1 x 1H 表面の構造模式図

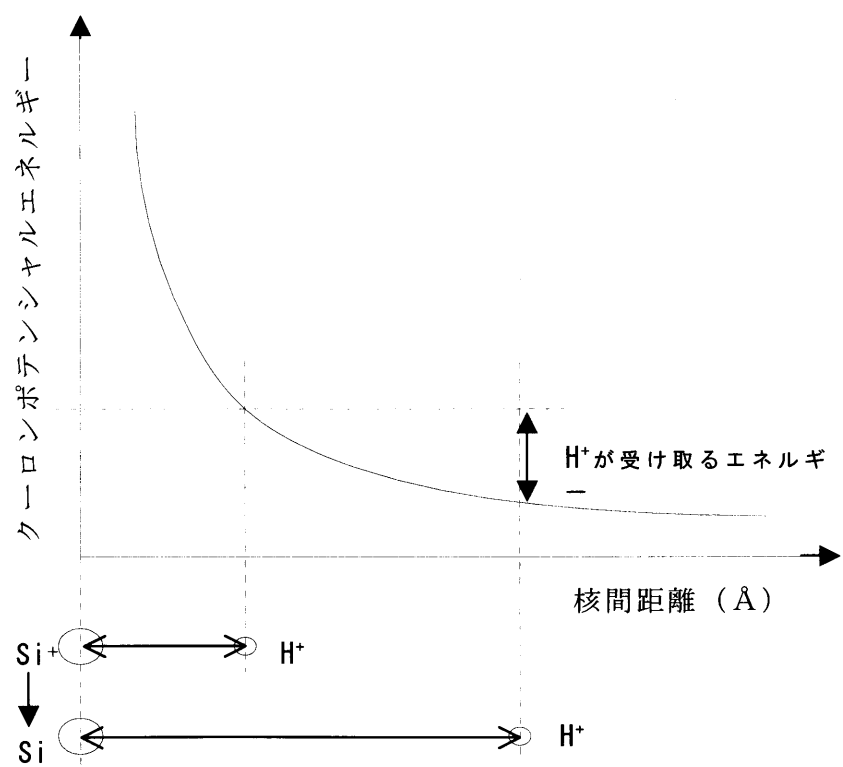


図 3-35 H^+ が Si^+ から受け取るエネルギー

3-2-9 水素と重水素の比較

前節と 3-2-6 節で述べたように、低速多価イオンにおけるプロトンスパッタリングにおいては、水素原子が吸着されている表面の状態が放出プロトンエネルギーとプロトン収量に大きな影響を与えていることが分かった。これは、表面状態によって表面近傍のイオンの中性化確率が大きく変化していることを示している。表面に残る Si^+ イオンに関しては、前節においてプロトン放出エネルギーを用いて、中性化時間が $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面で $\text{Si} \cdot (2 \times 1)\text{H}$ 表面の 4 倍程度長くなっていることを示した。

そこで、放出されるプロトンの中性化確率を調べるために、化学的性質が同じで質量が異なる重水素を用いて重水素終端した $\text{Si}(100)$ 表面を Xe^{8+} イオンで衝撃して重水素イオン収率を測定し、中性化確率における同位体効果を調べた。重水素終端 Si 表面は水素ガスの代わりに重水素ガスを流し Hot-W フィラメントで解離させ、清浄 Si 表面に重水素原子を吸着させて作成した。使用した重水素ガスは純度 99.6% (不純物は主に HD ガスで 0.4 重量%に相当する H 原子が含まれる) のものである。重水素ガスの流量は重水素分子の分圧を QMS でモニターすることで測定した。 Si 基板を超高真空中で 900°C 、2 分間加熱し清浄表面を作成し、 Si 基板を室温に冷やしながら重水素原子に 2400L 曝露した。作成した Si 表面は $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{D}$ 表面であり、表面は原子的には平坦でないと考えられる。平坦な表面である $\text{Si} \cdot (2 \times 1)\text{D}$ 平面は重水素イオン収量が小さく、本実験の条件では重水素イオンを検出することはできなかった。

作成した $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{D}$ 表面の TDS スペクトルを図 3-36 に示す。 D_2 の TDS スペクトルは $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面と同じように、等しい二山の構造をしている。図には H_2 の小さな山が見られるが、この山は重水素ガス中に含まれる HD ガスの H 成分が Si 表面に吸着したものと考えられる。

この $\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{D}$ 表面に 3keV の Xe^{8+} イオンを衝撃して、放出イオンの TOF 測定を行うと図 3-37 のようになる。図から、重水素イオンだけでなくプロトンも重水素イオンと同程度放出されている。重水素イオンとプロトンの強度比は 3.1 : 2 であった。このときの重水素イオンとプロトンの収量はそれぞれ $8.5 \times 10^{-5}/\text{ion}$ と $5.5 \times 10^{-5}/\text{ion}$ であった。

$\text{Si} \cdot (1 \times 1)\text{H}$ 表面からのプロトン収量は $1.3 \times 10^{-3}/\text{ion}$ であるので、重水素イ

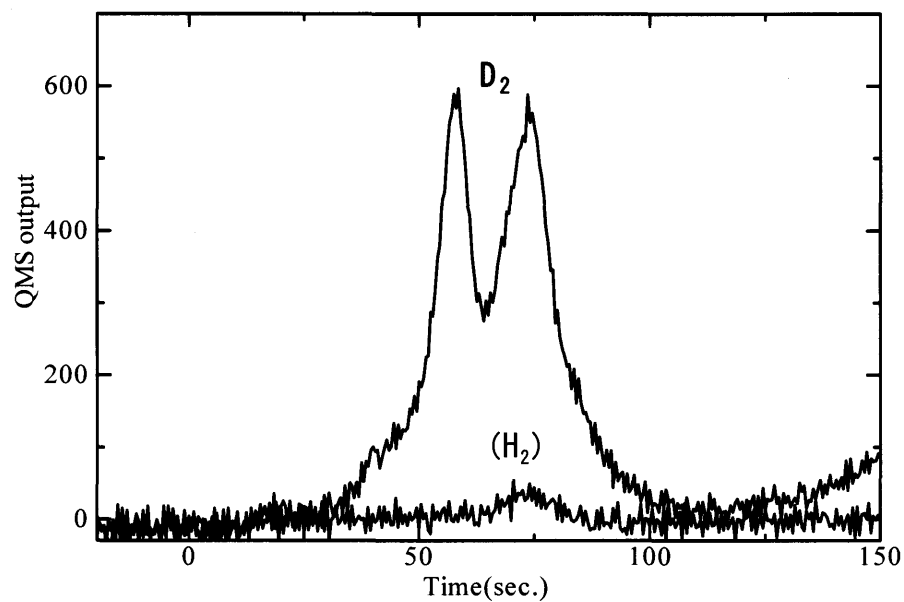


図 3-36 Si-(1×1)D 表面の TDS スペクトル

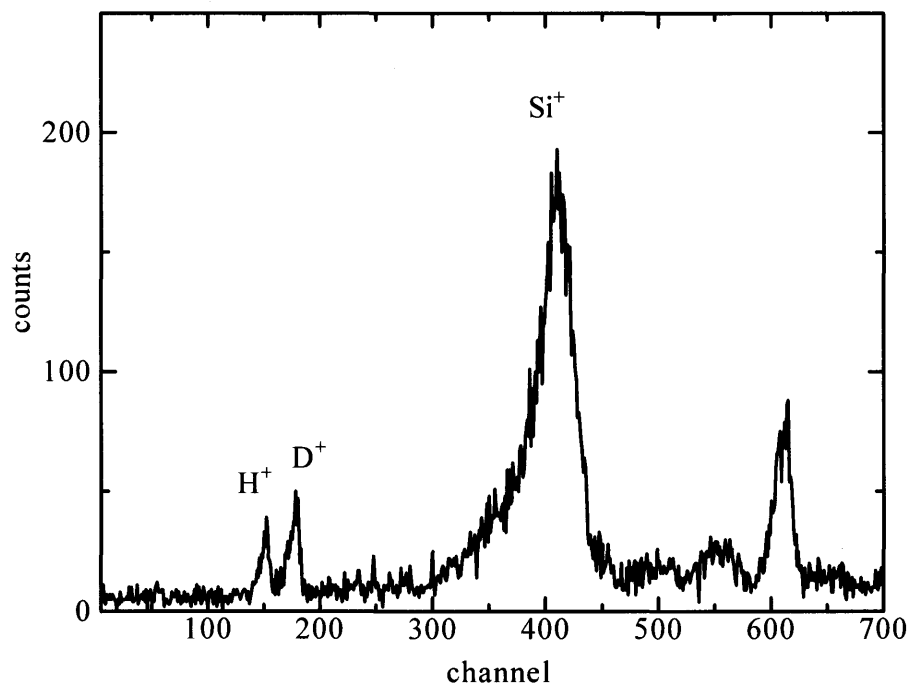


図 3-37 Si-(1×1)D 表面からの二次イオン TOF スペクトル

オン収量はプロトン収量の 1/15 程度である。この値は Si·(2×1)H と Si·(2×1)D 表面からの光解離断面積の比の値、 10 ± 3 と同程度の値である⁵¹。

Si·(1×1)H 表面で生成されたプロトンの中性化確率を $R_p(r)$ とし、プロトン個数を $N_p(r)$ とすると、

$$\frac{dN_p(r)}{dt} = -N_p(r) \times R_p(r) \quad (3-1)$$

と表される。 r は表面からの距離である。したがって、中性化されずにプロトンとして放出される個数を N_{ep} とすると、

$$N_{ep} = N_{p0} \exp\left\{-\int_{r=r_0}^{\infty} \frac{R_p(r)}{v_p(r)} dr\right\} \quad (3-2)$$

となる。ここで、 $v_p(r)$ はプロトンの速度でありプロトンと Si⁺イオンとの斥力ポテンシャルで決まる。 r_0 はプロトンと Si⁺イオンの初期距離である。

ここで、プロトンと重水素イオンは質量以外の性質が同じであると仮定すると、 $R_d(r)=R_p(r)$ となり、(3-2)式は $v_p(r)$ を $v_d(r) (= (m_p/m_d)^{1/2} v_p(r))$ と置き換えることができる。つまり、

$$N_{ed} = N_{d0} \exp\left\{-\int_{r=r_0}^{\infty} \frac{R_p(r)}{v_d(r)} dr\right\} = N_{d0} \left(\exp\left\{-\int_{r=r_0}^{\infty} \frac{R_p(r)}{v_p(r)} dr\right\} \right)^{\sqrt{m_d/m_p}} = N_{d0} \left(\frac{N_{ep}}{N_{p0}} \right)^{\sqrt{m_d/m_p}} \quad (3-3)$$

ここで、重水素イオン収量はプロトン収量の比は 1 : 15 程度であり、多価イオンによって生成されるプロトンと重水素イオンの数は同じであると考えられるので、

$$\frac{N_{ed}}{N_{d0}} \sim \left(\frac{15N_{ed}}{N_{d0}} \right)^{\sqrt{2}} \quad (3-4)$$

となる。これから、 N_{ed}/N_{d0} は 9.7×10^{-5} 程度、 N_{ep}/N_{p0} は 1.45×10^{-3} 程度となると評価できる。 N_{ep} は実験結果から 1.3×10^{-3} であるので N_{p0} は 0.9 程度となる、つまり 3keV の Xe⁸⁺イオン 1 個の衝撃で 0.9 個程度のプロトンが生成されていることになる。前節で述べたように、放出プロトンのエネルギーから求めた表面 Si⁺イオンの寿命は 11fs であるので、生成されて放出されるプロトンの再中性化の寿命は、 $\ln(1/1.45 \times 10^{-3}) \sim 6.5$ であるので、 ~ 1.7 fs 程度であると考えられ

る。

また、この重水素イオン収量とプロトン収量の比から表面上でのプロトンの中性化時間を求めることが出来る。中性化に寄与する電子密度は表面から指数関数的に減少すると考えられるので、中性化確率 $R_p(r)$ は、

$$R_p(r) = A \times e^{-ar}$$

となると期待される。ここで、 a は電子の真空中への広がりの大きさを示すパラメータであり、金属では $a=0.75(1.5 \text{ \AA}^{-1})$ 程度なので⁵²⁾半導体の Si においては広がりが半分程度($a=1.5$)であると仮定する。また、Si-H ボンドは Si 表面に垂直に立っていると仮定する。プロトンと重水素イオンは表面からの距離 $r=1.5 \text{ \AA}$ のところで生成されることとする。プロトンと重水素イオンは Si^+ イオンからクーロンポテンシャルエネルギーを獲得するとし、 $R_p(r)=R_d(r)$ として N_{ep} と N_{ed} を数値計算で求めた。 $N_{od}/N_{op}=1/15$ であるような A の値を求めると原子単位系で $A=3.5 (1.4 \times 10^{17} \text{ s}^{-1})$ となる。

プロトンの中性化確率は r の関数であるが r を Si-H ボンドの距離に固定するとプロトンが生成された位置での中性化時間を求めることができる。Si-H ボンドの長さは原子単位系で $r=2.83 (1.5 \text{ \AA})$ であるのでプロトンの Si-H ボンド位置での中性化時間は、 $\sim 0.6 \text{ fs}$ となる。この値は前節で求めた Si-(1×1)H 表面の Si^+ イオンの中性化時間 11fs に比べると非常に小さな値となっており、プロトンが表面付近で非常に中性化されやすいことを示している。実際には、表面で生成されたプロトンはクーロン反発力で表面から離脱して行くので、実効的な再中性化の寿命は 0.6fs から 1.7fs に長くなっていると考えられる。

水素終端 Si(100)表面を重水素原子に曝露したときの置換反応実験とその反対の置換反応実験の置換反応結果が同じである⁵³⁾と報告されている。また、Si(100) (2×1)H,D 表面からの水素分子解離速度は重水素分子の 2 倍程度であると報告されている⁵⁴⁾。水素原子と重水素原子の吸着速度が同程度であると仮定すれば、実験に使用した重水素ガスの不純物は主に HD ガスで 0.4 重量%であるので、Si 表面に吸着されている水素原子の数はたかだか重水素の 0.53%程度であると考えられる。しかし、Si-(1×1)H 表面と Si-(1×1)D 表面からのプロトンの収量を比較して Si-(1×1)D 表面における水素量を評価すると Si-(1×1)H 表面の 4%程度となる。これは、Si(100)表面における吸着過程において水

素原子の方が吸着され易いことを示していると考えられる。

3-2-10 考察

水素終端 Si 表面 ($(2\times 1)\text{H}$, $(3\times 1)\text{H}$, $(1\times 1)\text{H}$) からのプロトンスパッタリングにおいてプロトン収量は表面の種類によらず非常に強い価数依存性 ($\sim q^5$) を示した。このことは、プロトン生成の一次過程が COB モデルによる表面 Si-H ボンドからの 2 電子移行であると考えられる。COB モデルでは 2 電子移行確率は定性的に q^4 で与えられる。

一方、同価数におけるプロトン収量や放出プロトンエネルギーは表面の種類で非常に異なっていた。表 3-1 に本章における実験結果 (価数依存性以外の) のまとめを示す。表から、プロトン収量は $(2\times 1)\text{H}$ と $(1\times 1)\text{H}$ 表面で 10 倍程度も異なっていることがわかる。また Si^+ イオン収量も 3 倍程度に増加しているのがわかる。 $(1\times 1)\text{H}$ 表面では表面水素原子数が $(2\times 1)\text{H}$ 表面の 2 倍であるので、プロトン収量断面積としては $(2\times 1)\text{H}$ 表面は $(1\times 1)\text{H}$ 表面の 5 倍程度となる。このように収量断面積が異なっている理由として表面形状の違いによるイオン再中性化率の変化が考えられる。 $(2\times 1)\text{H}$ 表面は原子的に平坦であり、 $(1\times 1)\text{H}$ 表面は原子的に凸凹である。 $+$ イオンの再中性化の電子供給源は Si 表面であるので、表面が凸凹であると実効的な表面から離れたところに位置する Si^+ イオン、プロトンの再中性化は抑制される。表において原子的に平坦な $(3\times 1)\text{H}$ 表面においてプロトン収量断面積 σ と Si^+ イオン収量が $(2\times 1)\text{H}$ 表面のそれらとほぼ同じであることはこの考え方の妥当性を示している。

同位体であるプロトンと重水素イオンの収量の比較からプロトンの再中性化の寿命を求めることができた。Si $(1\times 1)\text{H}$ 表面における Si^+ イオンの寿命 (11fs) は、プロトンの寿命 (0.6fs) に比べて非常に長くなっている。Si $(2\times 1)\text{H}$ 表面における Si^+ イオンの寿命 (2.6fs) も Si のバンドにおける空孔の寿命 ($<10^{-1}\text{fs}$) に比べると非常に長くなっている。この要因としては、Si 表面原子の再配列 ($1\times 1 \rightarrow 2\times 1$) や水素終端によってバルクとは異なる表面バンド構造が出現することなどによって Si^+ イオン状態を局在化する機構が存在するのではないかと考えられる。電子衝撃による Si 表面からのプロトン放出過程においては、オージェ過程による 2 ホール空孔が局在化されて長寿命化する⁵⁵⁾仕組みが提案されている。

質量数が 1 と 2 の同位体であるプロトンと重水素イオンの収量が 15 倍も異なることは表面近傍のイオンが非常に中性化されやすいことを示しており、プロトンのようには軽くない元素のイオンが Si 表面から放出されるためには、Si 表面の Si^+ イオン中性化抑止機構とともに、放出イオンの再中性化を抑制する仕組みも必要になってくると考えられる。

Si surface	Si(100) (2×1)H	Si(100) (3×1)H	Si(100) (1×1)H	Si(100) (1×1)D
Proton yield (/Xe ⁸⁺ , 3keV)	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	8.5×10^{-5}
Si ⁺ yield(/Xe ⁸⁺ , 3keV)	8.3×10^{-4}	9.0×10^{-4}	2.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}
Coverage (ML, theory)	1	1.33	2	2
Coverage (ML, TDS)	1	1.5	2.0	-
Coverage (ML, ERDA)	1	1.7	1.85 ± 0.18	-
Proton σ (10^{-18}cm^2)*	0.177	0.197	0.959	0.0627
Proton σ (ratio)	1	1.11	5.42	0.35
$\langle E_{//} \rangle$ (eV)	0.6	0.7	1.2	-
$\langle E_{\perp} \rangle$ (eV)	0.6	-	4.7	-
$\langle E \rangle$ (eV)	1.2	-	5.9	-
Si ⁺ life (fs)	2.7	-	11	-
Proton life (fs)			0.6	
H ⁺ , D ⁺ survival prob.	-	-	1.45×10^{-3}	9.7×10^{-5}

表 3-1 各種 Si 表面におけるプロトン収量、 Si^+ イオン収量、水素被覆率、放出プロトンエネルギー、表面 Si^+ の寿命

*プロトン収量/表面水素原子数 ($6.78 \times 10^{14} \times$ 被覆率)

3-3 まとめ

この章では、水素終端 Si 表面からのプロトンスパッタリング実験を行うために開発した実験装置（清浄表面実験槽、TOF-2DPSD 測定装置）について述べた。また、実験に使用した水素終端 Si 表面の調製方法についても述べた。そして、Si の(2×1)H,(3×1),H(1×1)H,(1×1)D 表面の実験結果を報告した。プロトン収量の価数依存性は表面の種類に寄らず同じ強い依存性を示し、同じ価数におけるプロトン収量の絶対値は表面によって大きく異なっていた。また、放出されるプロトンのエネルギーも表面によって大きく異なっていた。これらの実験結果を COB モデルの枠内で解析した。そして、放出プロトンのエネルギーがクーロン反発によるとして、表面 Si^+ イオンの再中性化の寿命を求め、表面 Si^+ イオンの再中性化寿命が非常に長くなっていることを示した。また、同位体であるプロトンと重水素イオンの収量の比較からプロトンの再中性化率の絶対値と再中性化の寿命を求めた。