

## トピックス

酸素分子の運動エネルギーによって誘起される  
Si(001)初期酸化過程の高分解能光電子分光解析

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\*

High-resolution Photoemission Spectroscopic Analysis of Initial Oxidation Processes on Si(001) Surfaces Induced by Kinetic Energy of O<sub>2</sub> Molecules

Yuden TERAOKA and Akitaka YOSHIGOE

Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

The influence of incident O<sub>2</sub> kinetic energy for oxidation processes of Si(001) surfaces has been studied by high-resolution photoemission spectroscopy with synchrotron radiation. The incident energy of O<sub>2</sub> molecules was controlled up to 3 eV by a supersonic seeded molecular beam technique using a high temperature nozzle. Saturated oxygen amount after oxidation of partially-oxidized Si(001) surfaces showed two incident energy thresholds (1.0 eV and 2.6 eV). That after oxidation of clean surfaces, however, indicated monotonic increase as a function of incident energy. Si-2p photoemission spectra, measured in representative incident energies, revealed barrierless backbond oxidation for the clean surface case, and the incident energy dependent backbond oxidation of topmost dimers and a subsurface layer, caused by direct dissociative chemisorption of O<sub>2</sub> molecules, for the partially-oxidized surface case. Moreover, the difference of chemical bonds for oxygen atoms was clarified to be low and high binding energy components in O-1s photoemission spectra, indicating the kinetic energy induced oxidation in backbonds. Especially, the real-time in-situ monitoring of Si-2p photoemission during initial oxidation revealed the characteristic variation of each oxide component every one minute for the first time.

## 1. はじめに

固体表面と気体原子・分子との表面反応においては、入射する原子・分子の持つ並進運動エネルギーが数 eV 程度であっても吸着過程に影響を与えることがあるため、並進運動エネルギーは表面での化学反応過程を研究する上で重要なパラメータとなる。このような表面反応ダイナミクスの研究は、従来、反応性分子線散乱の手法を用いて研究されることが多かった<sup>1)</sup>。すなわち、表面で散乱された原子・分子、あるいは、脱離生成物のエネルギー分析や角度分布の測定に主眼が置かれていた。また、触媒化学や半導体微細加工の観点から、重金属表面や半導体表面と簡単な二原子分子や炭化水素分子の反応系が主な研究対象とされてきた<sup>2,3)</sup>。

散乱・脱離する原子・分子の解析はもちろん重要であるが、反応の前後で表面がどのように変化するかを知ること、吸着・反応・脱離という一連の表面反応ダイナミクスを理解する上では非常に重要である。我々は分子が固体表面に吸着する過程の反応ダイナミクスを、高分解能光電子分光法を用いて研究するために、SPring-8の軟 X 線放射

光ビームライン BL23SU<sup>4-7)</sup>に表面化学研究専用の実験ステーション (SUREAC2000)<sup>8-11)</sup>を設置した。本実験ステーションでは超音速分子線技術を利用して分子の並進運動エネルギーを数 eV の範囲で制御した分子線をビームラインに導入し、同時に単色放射光を試料表面に照射することができる。そのため、表面反応の最中に実時間で“その場”光電子分光測定を行うことができる。表面反応に対する入射分子の並進運動エネルギーの影響を研究できる点が大きな特徴である。表面反応ダイナミクスを理解するためには光電子分光に留まらず、できるだけ多くの手法によって多角的に反応を解析することが望ましい。本実験ステーションは、専用ビームラインに恒常的に設置されることを活かして、光電子分光以外にも複数の実験手法を合わせた複合分析装置として設計・製作された。例えば、二重に差動排気された質量分析器を活用して反応性分子線散乱実験と昇温脱離実験が可能である。さらに、走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) と低速電子線回折装置 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) によって実空間の原子配列像や周期的表面超構造の観察が可

\* 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 丁目 1-1  
TEL: 0791-58-2701 FAX: 0791-58-2740 E-mail: yteraoka@spring8.or.jp

能である。高エネルギー分解能かつ高フラックス放射光を用いた光電子分光と超音速分子線を主な手段として、さらに、様々な実験手法を援用することによって表面反応ダイナミクスを多角的に研究できる。

吸着過程が並進運動エネルギーの影響を受けるということは、原子層レベルの表面反応を非熱的に制御できる可能性が開けるため、新しい表面原子層の創製につながる。例えば、良く知られた  $O_2$  分子によるシリコンの酸化反応では、 $O_2$  分子の供給量にも依存するが、表面温度が室温でも酸化膜形成（パッシブ酸化）が起こり、また、概ね930 K 以上で  $SiO$  分子の脱離（アクティブ酸化）が起こる<sup>12)</sup>。 $O_2$  分子の並進運動エネルギーが初期解離吸着確率<sup>13,14)</sup>や  $SiO$  収率<sup>15-18)</sup>に影響を与えること自身は既に報告例がある。また、第一原理分子動力学計算では、清浄  $Si(001)$  面上での  $O_2$  分子の解離吸着位置の違いによって、ポテンシャルエネルギー障壁 (0 eV, 0.8 eV, 2.4 eV) が異なることが予想されている<sup>19)</sup>。従来の分子線を用いた実験的研究では実験方法による制約から概ね 1 eV 以下の並進運動エネルギーに限定されていたため、初期酸化過程に対する並進運動エネルギーの効果を総合的に理解するためにはさらに大きな並進運動エネルギー領域での実験的研究が必要である。 $O_2/Si(001)$ 系は純粋に表面反応ダイナミクスとしての興味からのみならず、シリコン電子デバイスにおける MOS 型電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET) のゲート酸化膜の開発にとっても重要な表面反応系であるため、我々は

$Si(001)$  表面の初期酸化過程を  $O_2$  分子の並進運動エネルギーを利用して原子層レベルで制御し、また、その初期酸化表面の化学結合状態を高エネルギー分解能軟 X 線放射光を用いて実時間“その場”観察することを試みている。最近、並進運動エネルギーが最大 3 eV の超音速  $O_2$  分子線を用いて  $Si(001)$  表面を室温で酸化する際に、第一原理分子動力学計算で予想されたポテンシャルエネルギー障壁を初めて実験的に検証し、また、形成される酸化状態がシリコン表面の初期状態によって大きな影響を受けることを明らかにした。本報告では、清浄  $Si(001)$  表面と  $H_2O$  分子の吸着で部分的に酸化された  $Si(001)$  表面を出発表面としたときの酸化状態の違いを比較しながら、 $O_2$  分子の並進運動エネルギーで誘起される  $Si(001)$  表面の初期酸化過程とそのダイナミクスについて述べる。

## 2. 実験方法

本実験は全て SPring-8 における軟 X 線ビームライン BL23SU<sup>4-7)</sup> に設置した表面反応分析装置 (SUREAC 2000)<sup>8-11)</sup> で行われた。このビームラインでは挿入光源として円偏光、直線偏光、楕円偏光を任意に選択できる特徴を持つ可変偏光アンジュレータ (APPLE-2)<sup>6)</sup> が採用されている。分光光学系としては不等間隔平面回折格子を用いた斜入射分光系が採用されている<sup>7)</sup>。おおよそ 400 eV から 2000 eV の範囲の放射光を  $E/\Delta E = 10000$  前後のエネルギー分解能で単色化できる性能を持っている。

SUREAC2000の全景を Fig. 1 に、主要部分の上断面図

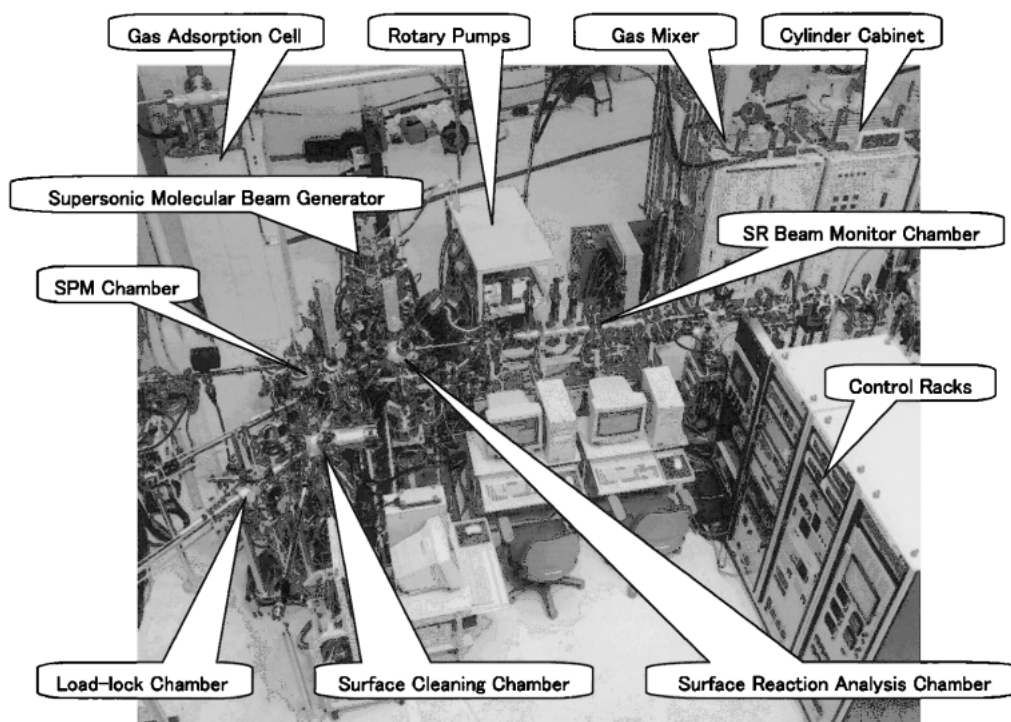


Figure 1. A picture of the surface reaction analysis apparatus (SUREAC2000).

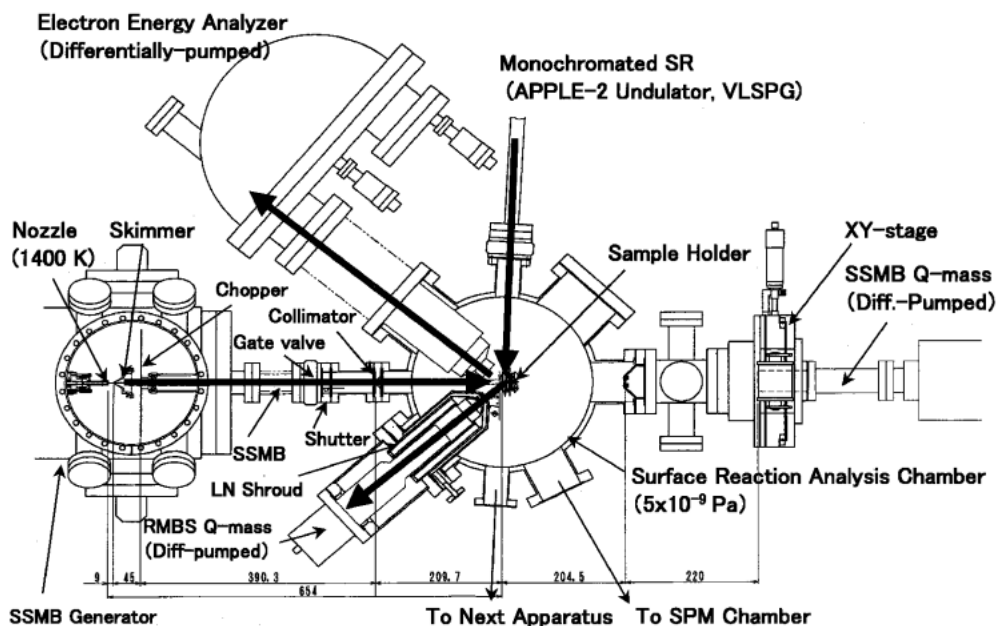


Figure 2. A cross-sectional top view around the surface reaction analysis chamber of the SUREAC2000.

を Fig. 2 に示す。SUREAC2000はSRビームモニタ室、表面反応分析室、SPM室、表面クリーニング室、ロードロック室、超音速分子線源の各超高真空チェンバから構成されている。そのうち、SRビームモニタ室と表面反応分析室がビームラインに挿入され、ビームラインの一部を構成している。SRビームモニタ室にはXYスリット、フィルタ、SRビーム位置モニタ、フォトダイオード（IRD社AXUV-100）、金メッシュを設けてSRビームの成形、強度調整、強度測定等に供する。ゲートバルブを介して超音速分子線源を表面反応分析室に接続し、分子線を直接ビームラインに導入して試料表面に照射する。表面反応分析室の到達圧力は $5 \times 10^{-9}$  Paであり、ガスが大量に導入されるチェンバであっても試料表面の清浄度を維持できる。分子線照射中には $10^{-5}$  Paないし $10^{-6}$  Pa台になるため、SRビームモニタ室に差動排気機能を持たせ、ガスがビームライン上流側に拡散するのを防止している。ちなみにビームラインは6段目の差動排気段になるため、分子線の照射によってもビームライン側の圧力はほとんど影響を受けない<sup>9)</sup>。差動排気した半球型の電子エネルギー分析器（Omicron社EA125）を表面反応分析室に接続して光電子分光測定に用いた。AlとMgのツインアノード型のX線源（Omicron社DAR400）を表面反応分析室に設置し、オフラインでの光電子分光測定と装置関数の測定に使用した。オンラインでのSi-2p準位の光イオン化には約400 eVの、O-1s準位の光イオン化には約830 eVの放射光を用いた。また、表面敏感な計測とするため、光電子の検出角度を試料表面から計って20度とした。これによって約300 eVの光電子の脱出深さは約0.3 nmとなる。また、表面反応分析室には二重差動排気室を設けて質量分析器

（Balzers社QMG421-C）を設置し、昇温脱離実験と反応性分子線散乱実験に供している。さらにSPM室をゲートバルブを介して表面反応分析室に接続し、走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunnel Microscope: STM）と原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）の機能を持ったSPM（Omicron社UHV-AFM/STM）が使用可能である。表面クリーニング室ではイオン銃と加熱機能を用いて試料表面のクリーニングを行い、LEED（Specs社Er-LEED150）とオージェ電子分光（Auger Electron Spectroscopy: AES）でクリーニング効果をその場分析する。SUREAC2000では半導体材料ガスの使用も念頭に置いているために、シリンダーキャビネット、ガスミキサー、除害装置、緊急保安装置が設置されている<sup>20)</sup>。

用いた試料は、比抵抗0.5-10  $\Omega$ cm仕様のN型Si(001)単結晶である。Shiraki法<sup>21)</sup>によって表面を清浄化した。まず、15 mm角の試料を薬液処理し、その直後にロードロック室に真空投入した。表面クリーニング室で裏面からの熱放射により1300 K程度のフラッシュ加熱を数回繰り返した。室温まで自然放冷した後、ダブルドメインを示す $2 \times 1$ 構造のLEED像が観察された。試料を表面クリーニング室から $3 \times 10^{-8}$  Pa以下の表面反応分析室に搬送し、再度裏面からの熱放射で試料表面を1300 Kにフラッシュ加熱し、最終的に1100 Kのフラッシュ加熱で表面清浄化を行った。放射光光電子分光でO-1sの光電子ピークを観察すると、1100 Kから降温開始直後には表面に酸素は検出されないが、試料が室温まで降温する間に再酸化が起ることが確認された。このときのSi-2p光電子スペクトルの形状から主にSi<sup>1+</sup>までの酸化が認められた。試料マニピュレータと液体窒素トラップに液体窒素を導入すること

で表面反応分析室の圧力を  $5 \times 10^{-9}$  Pa に低減させ、且つ、試料が室温に戻る時間を10分以内に短縮することができる。この場合には降温中の再酸化は高々0.2 ML 以下に抑制することができた。従って液体窒素の使用の有無によって  $H_2O$  の解離吸着面と清浄面を区別してつくることのできる。本報告では、試料のクリーニング中に液体窒素を使用した時の試料を“清浄”表面、使用しない時の試料を“部分酸化”表面と呼ぶことにする。O-1s 光電子ピークの計測から、残留  $H_2O$  分子の解離吸着によって H 原子と OH 基でダンダリングボンドが終端されたシリコン二量体の割合は60%以上である。

$O_2$  分子と He, Ar の混合ガスをオリフィス直径0.1 mm の PBN 製ノズルから真空チェンバ内に断熱膨張させることによって超音速  $O_2$  分子線を発生させた<sup>22)</sup>。分子線の並進運動エネルギーはノズル温度に比例し、混合ガスの平均分子量に反比例する。本実験ではノズル温度を1400 K に固定し、 $O_2$  (1%)/He (99%) の混合ガスをベースとして、さらに He や Ar をそれぞれマスフローコントローラーを用いて流量を制御しながらガスミキサー内で混合してノズルに供給することで  $O_2$  分子の並進運動エネルギーを制御した。 $O_2$  分子 ( $m/z=32$ ) に最大で 3 eV の並進運動エネルギーを与えることができる(計算値)。 $O_2$  ガスは純度99.9995%仕様、He ガスと Ar ガスは純度99.9999%仕様とし、ガスミキサー内にピュリファイヤーを設置して  $H_2O$  濃度を 1 ppb 以下に抑制する仕様とした。タンタルリボンをノズルヒーターの外周に巻き付け、放射温度計を用いてノズル温度を計測した。 $O_2$  分子線の粒子束密度は、分子線導入による表面反応分析室の圧力上昇、排気速度、分子線の化学組成とスポット断面積から求めた。表面反応分析室との間に直径 3 mm の小穴を隔てて差動排気室を設け、分子線検出用の質量分析器 (Spectra 社 Windows Satellite 200D) を設置して中心軸上の化学組成を計測した。圧力上昇は電離真空計で実測した。排気速度は実測値を用いた。試料表面上での分子線スポットの直径は 9 mm である。典型的な実験条件では  $O_2$  分子線の粒子束密度は  $2 \times 10^{14}$  molecules $\cdot$ cm $^{-2}$  $\cdot$ sec $^{-1}$  程度である。

### 3. Si(001)表面における酸素飽和吸着に対する $O_2$ 分子の並進運動エネルギー効果

Si(001)表面上で  $O_2$  分子は解離吸着し、室温でもシリコン酸化膜が形成される。その飽和酸素量に対する  $O_2$  分子の並進運動エネルギー依存性を測定した。第一に、超音速  $O_2$  分子線を表面反応分析室に導入し、部分酸化 Si(001)表面を分子線の軸外に置いて、2時間残留  $O_2$  ガス雰囲気中に試料表面を暴露することによって飽和吸着面を形成した。このときの吸着酸素の増加曲線は Langmuir 型を示した。このようにして形成された酸素飽和吸着面にさらに大きな並進運動エネルギーを持つ  $O_2$  分子線を直接垂直に照射すると吸着酸素量がさらに増加し、2時間以内に第二

の飽和吸着に至った。反応終了直後に O-1s の光電子ピーク面積をその場計測した。この測定には X 線管の Mg-K $\alpha$  線を用い、光電子の検出角度を試料の法線方向とした。その第二の飽和吸着酸素量と並進運動エネルギーの関係を Fig. 3 に示す<sup>23)</sup>。清浄表面に対しては上記の第一段階の飽和吸着面形成を省略し、直接超音速  $O_2$  分子線を 2 時間垂直に照射して飽和吸着面を形成した。その飽和吸着酸素量を単色放射光を用いて表面敏感な条件で光電子分光計測した。その結果を Fig. 4 に示す<sup>24)</sup>。

Figure 3 に示した O-1s 光電子強度には清浄化の際のフラッシュ加熱後に解離吸着した  $H_2O$  分子の寄与も含まれている (partially-oxidized level)。並進運動エネルギーが 1.0 eV 以下では飽和吸着量はほとんど一定であるが、1.0 eV 以上では並進運動エネルギーに直線的に依存することが確認され、1.0 eV と 2.6 eV に閾値が見出された。ちなみに、並進運動エネルギーが 3.0 eV のときの酸化膜厚は 0.53 nm と見積もられた。酸化膜厚は Si-2p 光電子スペクトルをピーク分離して、酸化シリコン成分の和と非酸化シリコン成分の和との比率から近似的に計算され

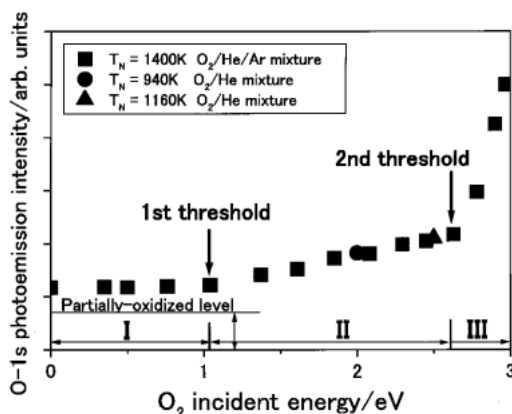


Figure 3. O-1s photoemission intensity as a function of  $O_2$  incident energy for oxidation of partially-oxidized Si(001) surfaces.

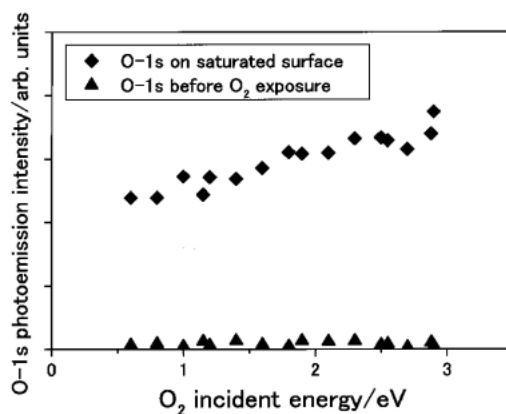


Figure 4. O-1s photoemission intensity as a function of  $O_2$  incident energy for oxidation of clean Si(001) surfaces.

た<sup>25)</sup>。実測された閾値 (1.0 eV と 2.6 eV) は理想的な清浄 Si(001) 表面に O<sub>2</sub> 分子が一個解離吸着する過程のポテンシャルエネルギー障壁の理論値 (0.8 eV と 2.4 eV)<sup>19)</sup> に非常に近い。その第一原理計算の結果から類推して、実測された閾値は最表面シリコン二量体のバックボンド位置での O<sub>2</sub> 分子の解離吸着 (1.0 eV) と第2層 (サブサーフェイス) ー第3層 (バルク) 間での O<sub>2</sub> 分子の解離吸着 (2.6 eV) に対応していると解釈された。両者の Si-Si 結合は共に真空に面しているため、O<sub>2</sub> 分子が直接相互作用することが可能である。第一原理計算では、O<sub>2</sub> 分子の配向によってはシリコン二量体の架橋位置での解離吸着にはポテンシャルエネルギー障壁がないとされていることから、partially-oxidized level と 1.0 eV 以下での飽和吸着量との差 (部分酸化表面への O<sub>2</sub> 暴露で Langmuir 型吸着を示した増加分) は、H<sub>2</sub>O 分子が解離吸着せずに表面に残っていたシリコン二量体の架橋位置での O<sub>2</sub> 分子の解離吸着に対応すると思われる。

ノズル温度 (T<sub>N</sub>) を 1400 K という高温にしているために、O<sub>2</sub> 分子の一部は振動励起されている。また、高温ノズル中で熱分解で生成した酸素原子が分子線に僅かに混入している懸念もある。さらに、混合した Ar が O<sub>2</sub> 分子以上の並進運動エネルギーを持つために、その衝撃の影響も懸念される。これらが Fig. 3 の結果に影響を及ぼしているか否かを検証するために、Ar ガスを混合せずノズル温度を下げた同様の実験を行なった。結果を Fig. 3 中に ●印 (T<sub>N</sub> = 940 K) と ▲印 (T<sub>N</sub> = 1160 K) で示した。いずれも実験誤差の範囲内でノズル温度が 1400 K での結果と一致していると判断される。また、分子線検出用の質量分析器による化学組成の計測では、使用したノズル温度の範囲では酸素原子の増加は検出されなかった。従って、Fig. 3 の結果には O<sub>2</sub> 分子の振動・回転励起、酸素原子、Ar 衝撃の影響は含まれていないと考えられる。Figure 3 で見られる変化は純粋に O<sub>2</sub> 分子の並進運動エネルギーの効果である。

第一原理計算は理想的な清浄 Si(001) 表面を仮定している。上述の実験結果は部分酸化表面での結果であるため、実測された閾値を計算値と厳密に比較することはできない。理論計算結果と実験との対応をより明確にするために清浄表面に対して同様の測定を行った結果を Fig. 4 に示した。この場合には、初期表面の酸素量を 0.2 ML 以下に抑制できたため、ほぼ清浄面に近い条件が実現できた。結果は Fig. 3 と全く異なり、飽和酸素量は並進運動エネルギーに対して単調な増加傾向を示した。Figure 3 で観測された閾値は明確ではない。1 eV 以下でも飽和酸素量は並進運動エネルギーに依存している。Figure 3 と Fig. 4 の違いを与える要因を明らかにするために、飽和吸着表面の化学結合状態を放射光光電子分光法で調べた。

## 4. Si(001) 初期酸化表面の放射光光電子分光

### 4.1 Si-2p 準位の光電子分光

前節の結果から、1.0 eV と 2.6 eV を境にした三つの並進運動エネルギー領域 (I : 1.0 eV 以下, II : 1.0–2.6 eV, III : 2.6 eV 以上) で、酸化表面の化学結合状態が異なることが予想される。それを確認するために高分解能放射光を用いて Si-2p 準位から放出される光電子のエネルギーを分析し、化学シフトしたサテライトピークの構造を比較した。Figure 5 に清浄表面を出発表面としたときの Si-2p 光電子スペクトルの並進運動エネルギー依存性を示す<sup>24)</sup>。Figure 5 (a) は清浄表面の Si-2p 光電子スペクトルである。バルクの Si-2p 準位はスピン軌道相互作用のためにふたつの成分 (2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub>) に分裂している。その統計重率は 1 : 2 である。バルク敏感な条件で測定した光電子スペクトルでも 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> の強度比はほぼ 1 : 2 であったので、光イオン化断面積の差は無視できると仮定して、ピーク分離においては 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> の強度比を 1 : 2 と設定した。Figure 5 (a) では、バルクのシリコンからの寄与が主であるが、2p<sub>3/2</sub> の光電子ピークより約 0.6 eV 高運動エネルギー側にショルダーが観測された。表面を酸化するとこのショルダーが消失し、2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> のピーク間の谷が深く明瞭になることから、バックリングしたシリコン二量体のアップアトムからの寄与 (ピーク U) がショルダーを形成し、ダウンアトムからの寄与 (ピーク D) が 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> の光電子ピーク間の谷を埋めていると解釈した<sup>26)</sup>。バルク、アップアトム、ダウンアトムの 3 種類のシリコン原子に加えて、H<sub>2</sub>O の解離吸着によって生じた Si-OH に起因する Si<sup>1+</sup> と Si-H (ピーク C) にも微

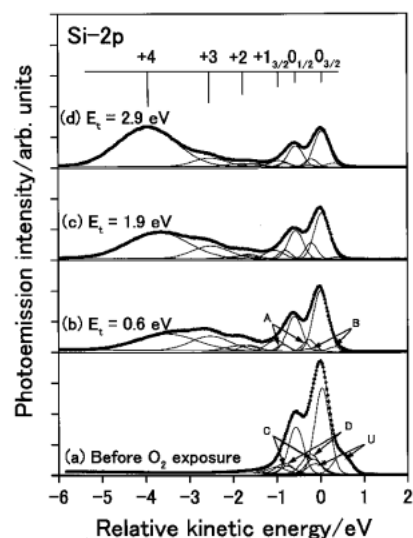


Figure 5. Si-2p photoemission spectra for Si(001) surfaces oxidized up to saturation coverage from clean Si(001) surfaces at room temperature by O<sub>2</sub> molecules with various translational kinetic energies (E<sub>t</sub>): (a) for the clean surface before O<sub>2</sub> exposure, (b) for E<sub>t</sub> = 0.6 eV, (c) for E<sub>t</sub> = 1.9 eV and (d) for E<sub>t</sub> = 2.9 eV, respectively.

細構成成分を考慮することによって，“清浄”表面の Si-2p 光電子スペクトルのピーク分離が可能である。

並進運動エネルギーが 0.6 eV (領域 I) の O<sub>2</sub> 分子線を照射して得た飽和吸着面の光電子スペクトルを **Fig. 5 (b)** に示す。第一閾値以下の並進運動エネルギーでも Si<sup>4+</sup> まで酸化が進行していることがピーク分離から明らかとなった。清浄表面を O<sub>2</sub> ガスに曝した場合に Si<sup>4+</sup> まで酸化が進行することは他の文献<sup>27-29)</sup>でも報告されている。理論に従えば、並進運動エネルギー領域 I ではシリコン二量体のバックボンドでの直接的な解離吸着は起きないが、二量体の架橋位置とダングリグボンド位置を経由してバックボンドに至る反応経路も示唆されている<sup>19)</sup>。その反応経路ではバリアレスでバックボンドが酸化され得る。その後で架橋位置にさらに O<sub>2</sub> 分子が解離吸着し、ダングリグボンド位置も酸素原子で占められた場合には、シリコン二量体の少なくとも一方のシリコン原子は 4 価となる。実験で 4 価のシリコンが観測されたことはそのような反応経路の実在を示唆している。4 価のシリコン原子が観測される表面ではバルクの 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> の主ピークの他にふたつの成分 (ピーク A とピーク B) がピーク分離に必要である。ピーク A にはピーク C と同様に Si-H の寄与も含まれると思われる。熱酸化膜の Si-2p 光電子スペクトルでも同様のピークが報告されている<sup>26-28)</sup>。これらは酸化されたシリコン原子に隣接するバルク結晶の歪みに起因すると考えている。

**Figure 5 (c)** には並進運動エネルギーが 1.9 eV (領域 II) での Si-2p 光電子スペクトルを、**Fig. 5 (d)** には 2.9 eV (領域 III) での Si-2p 光電子スペクトルを示す。並進運動エネルギーが増すにつれて明らかに Si<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup> の割合が増加している。2.9 eV の場合に見積もられた酸化膜厚は 0.59 nm であることから、酸化がシリコン二量体のバックボンドで留まっているとは考えにくい。少なくともサブサーフェイスのバックボンドまで酸化が進行している可能性がある。領域 III では並進運動エネルギーの作用でサブサーフェイスのバックボンドで直接的な解離吸着が起こると仮定すると実験結果を定性的に説明できる。

一方、部分酸化表面を出発表面とする酸素飽和吸着面の Si-2p 光電子スペクトルを **Fig. 6** に示す<sup>30)</sup>。**Figure 6 (a)** は O<sub>2</sub> 暴露前の光電子スペクトルである。**Figure 5 (a)** と違ってアップアトムに対応したショルダーが見られないことから、既に酸化が進んだ表面であることがわかる。さらに、このスペクトル形状は既に報告されている H<sub>2</sub>O 分子が解離吸着した Si(001) 表面の光電子スペクトルの形状に酷似している<sup>31)</sup>。バルクのシリコン、H 原子と OH 基で終端された二量体シリコン (Si-OH, Si-H) にスピン軌道分裂を考慮してピーク分離が可能である。

O<sub>2</sub> 分子線を直接試料表面に当てずに残留 O<sub>2</sub> ガス雰囲気中で飽和吸着させた O<sub>2</sub> 暴露面 (並進運動エネルギー: 0.04 eV) の Si-2p 光電子スペクトルを **Fig. 6 (b)** に示す。その

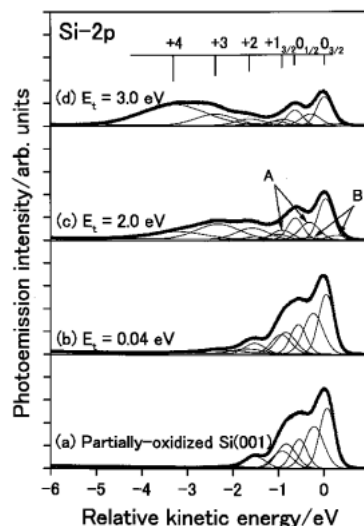


Figure 6. Si-2p photoemission spectra for Si(001) surfaces oxidized up to saturation coverage from partially-oxidized Si(001) surfaces at room temperature by O<sub>2</sub> molecules with various translational kinetic energies ( $E_t$ ): (a) for initial partially-oxidized surface before O<sub>2</sub> exposure, (b) for  $E_t=0.04$  eV, (c) for  $E_t=2.0$  eV and (d) for  $E_t=3.0$  eV, respectively.

形状は **Fig. 6 (a)** に示した部分酸化表面とほとんど変わらない。Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup> 成分が僅かに増加している点が異なっている。**Figure 3** で示されたように 1.0 eV まで、すなわち、二量体シリコンのバックボンド位置での直接的な解離吸着が始まるまで飽和吸着酸素量がほとんど変化せずに一定であり、また、**Fig. 6 (b)** で見られるように基本的に Si<sup>1+</sup> まで酸化が留まっていることから、H<sub>2</sub>O 分子が解離吸着したシリコン二量体では O<sub>2</sub> 分子の解離吸着が抑制されると推測している。H<sub>2</sub>O 分子を吸着させた Si(001) 表面に O<sub>2</sub> ガスを 1000 L (1 L ≡ 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa·sec) 暴露した後、高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy: HREELS) を用いて表面を観察した実験でも同様の結論が報告されている<sup>32)</sup>。**Figure 6 (b)** で見られる Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup> 成分の僅かな増加は、H<sub>2</sub>O 分子が吸着せずに局所的に残っていた清浄二量体に、O<sub>2</sub> 分子が解離吸着し、架橋位置とダングリグボンド位置を経由して酸素原子がバックボンドに挿入されたことによると推測される。

並進運動エネルギーが 2.0 eV 時の Si-2p 光電子スペクトルを **Fig. 6 (c)** に示す。理論からはこのエネルギーでは二量体のバックボンドの直接酸化が可能であるが、サブサーフェイスの直接酸化には至らないと予想されている。酸化膜厚が 0.36 nm と見積もられたことから、酸化が二量体のバックボンドに留まっていると考えられる。二量体のダングリグボンドと架橋位置、および、バックボンド 2 本が全て酸素で埋まるとその二量体のシリコン原子は Si<sup>4+</sup> となる。実測スペクトル上では明らかに Si<sup>4+</sup> まで観測されている。光電子スペクトルに Si<sup>4+</sup> 成分が明らかに

観測されるようになると、**Fig. 5(c)**と同様にバルク部分のピーク分離に新たにふたつの界面歪の成分 (A と B) の導入が必要になった。

並進運動エネルギーが3.0 eV の場合の Si-2p 光電子スペクトルを **Fig. 6(d)** に示す。このエネルギーは第二の閾値を越えているのでサブサーフェイスのバックボンドの直接酸化も可能になると予想される。第二層-第三層間の Si-Si 結合の半数はその直上に Si 原子が存在せず真空と接しているため、直接 O<sub>2</sub> 分子と相互作用することが可能である。**Figure 6(c)** と比較して Si<sup>4+</sup> が増加しているのは、二量体のシリコン原子のみならず、サブサーフェイスのシリコン原子も一部が SiO<sub>2</sub> 化したためと思われる。見積もられた酸化膜厚が0.53 nm であることもそれを示唆している。

ところで、ピーク分離の際にスピン軌道分裂をどの酸化数成分まで考慮すべきかについてはまだ定説はない。近年の高分解能光電子分光の結果<sup>26-29)</sup>からは、Si<sup>1+</sup>成分にスピン軌道分裂を考慮すべきことは明らかと思われる。一方、酸化数が大きくなるに従って酸化シリコンの光電子ピーク幅が広がる傾向があり、Si<sup>4+</sup>に至っては0.6 eVの分裂を仮定した2つのスピン軌道成分を適用してもカーブフィッティングは困難である。一方、酸素のつくる結晶場によって Si<sup>2+</sup>であってもLS結合の量子数は良い量子数ではなくなるという考え方も提出されている<sup>33)</sup>。本報告ではバルクの2p単位、界面歪の成分 (A と B)、Si-Hの成分 (C)、および、Si<sup>1+</sup>成分にはスピン軌道分裂を考慮し、Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>成分をそれぞれ幅の広い単一のガウス関数で近似的に表現した。

#### 4.2 O-1s 準位の光電子分光

**Figure 7(a)**に部分酸化 Si(001)面の O-1s 光電子スペクトルを示す<sup>29)</sup>。単一のガウス関数でフィッティングできること、及び、Si-2p 光電子分光の結果から、ここで観測されている酸素原子の多くは二量体シリコン原子と結合した Si-OH の酸素であると考えられる。**Figure 7(b)**にこの表面に O<sub>2</sub> ガスを暴露して形成した酸素飽和吸着面の O-1s 光電子スペクトルを示す。面積強度の増加は予め H<sub>2</sub>O 分子が解離吸着した位置以外のシリコン二量体への O<sub>2</sub> 分子の解離吸着に対応すると解釈している。並進運動エネルギーが2.0 eV の場合の O-1s 光電子スペクトルを **Fig. 7(c)** に示す。面積強度の増加は **Fig. 3**の結果にはほぼ対応しているが、明らかに高結合エネルギー側に裾を引いた非対称なピーク形状を示している。表面温度を上げて酸素の拡散を促進するとピーク面積を保ちながら対称的な形状に変化することから、この非対称性は酸素原子の化学結合環境の違いによると考えられる。二つの化学結合状態を仮定し、高結合エネルギー成分 (HBC) と低結合エネルギー成分 (LBC) をそれぞれガウス関数で表現して合成することで非対称ピークが再現できる。**Figure 7(d)**に示した

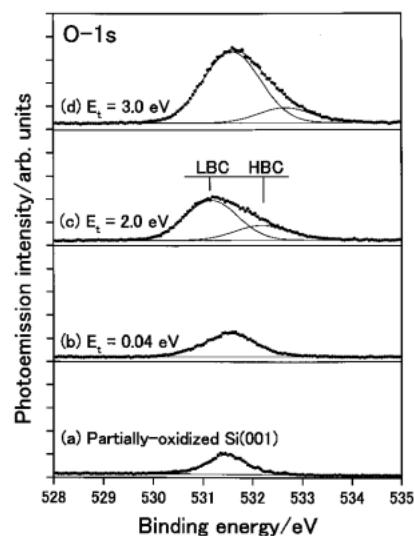


Figure 7. O-1s photoemission spectra for Si(001) surfaces oxidized up to saturation coverage from partially-oxidized Si(001) surfaces at room temperature by O<sub>2</sub> molecules with various translational kinetic energies ( $E_t$ ): (a) for initial partially-oxidized surface, (b) for  $E_t=0.04$  eV, (c) for  $E_t=2.0$  eV and (d) for  $E_t=3.0$  eV, respectively.

ように、並進運動エネルギーが3.0 eV の場合も O-1s 光電子ピークは高結合エネルギー側に裾を引いた非対称ピークとなっている。**Fig. 7(c)**に比べて LBC 成分が増加している。LBC 成分は並進運動エネルギーが第一の閾値を超えてから顕著に現れること、また、並進運動エネルギーに依存して大きく増加することから、二量体シリコンとサブサーフェイスシリコンのバックボンドに存在する Si-O-Si の酸素原子に対応していると解釈している。一方、HBC 成分は Si-OH の酸素原子に対応していると考えられる。

#### 5. 室温における Si(001)酸化の実時間“その場”観察

Si(001)表面に O<sub>2</sub> 分子線と放射光が同時に照射される条件で実時間“その場”光電子分光が可能である。分子線と試料法線のなす角を9度、電子エネルギー分析器と試料法線のなす角を31度とした。O<sub>2</sub> 分子の並進運動エネルギーを3 eV とした。運動量の垂直成分が反応に寄与すると仮定すると、有効な並進運動エネルギーは2.9 eV となる。この測定時、単色放射光のフラックスはフォトダイオードを用いた測定から  $2 \times 10^{10}$  photons/sec であった。Si-2p 準位について8 eV の範囲を1回挿引するのに43秒を要した。1回の挿引でピークフィッティングに十分に足る S/N 比のスペクトルが得られた。飽和吸着状態が形成されるまで60分以上を要するので、表面の化学組成と化学結合状態の経時変化を概ね1分間隔の時分割測定で捉えることができた。**Figure 8**に清浄 Si(001)表面酸化の Si-2p 実時間“その場”観察結果を示す<sup>34)</sup>。**Figure 8(a)**には酸化膜厚を、**Fig. 8(b)-(e)**には Si-2p 光電子スペク

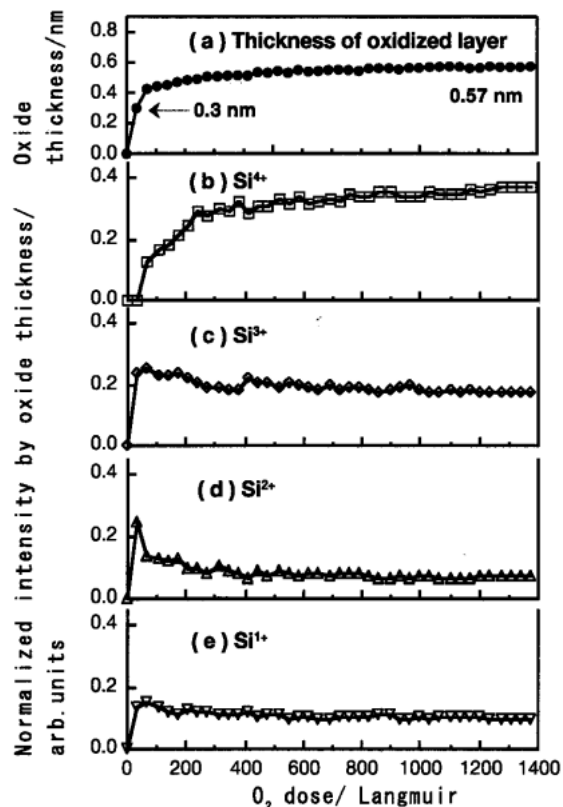


Figure 8. Real-time in-situ photoemission measurements at room temperature for initial oxidation processes of clean Si(001) surfaces by  $O_2$  molecules with  $E_i=2.9$  eV. Variations of the oxide layers thickness and each  $Si^{n+}$  ( $n=1-4$ ) intensity, normalized by the oxide layers thickness, are shown in (a)-(e), respectively.

トルをピーク分離して得られた各酸化数成分毎の強度変化を酸化膜厚で規格化し、 $O_2$  供給量の関数として示した。酸化膜厚は0.57 nmではほぼ飽和するが、急激な変化を示すのは初期の100 L以下であることがわかる。一方、各酸化数成分はそれぞれ特徴的な振る舞いを示している。極初期には $Si^{1+}$  から $Si^{3+}$  までの成分がまず現れ、 $Si^{4+}$  は $Si^{2+}$  の急激な減少に対応して少し遅れて現れる。シリコン二量体の架橋位置と二本のバックボンドの酸化によって $Si^{1+}$  から $Si^{3+}$  の成分が極初期から現れることは容易に理解できる。架橋位置とバックボンドに加えて、ダングリングボンド位置にも酸素原子が結合すれば $Si^{1+}$  から $Si^{3+}$  の成分と同様に $Si^{4+}$  も極初期から出現するはずであるが、実際にそうならないのはダングリングボンド位置に酸素が結合したSi-O構造が安定ではないことを表している。架橋位置とバックボンドに1個ずつ酸素が入った二量体シリコン( $Si^{2+}$ )に $O_2$ 分子がさらに解離吸着し、残りもう1本のバックボンドと隣接する二量体のシリコン原子との間に酸素原子が入り込み、Si-O-Si構造が形成されることによって $Si^{2+}$ の減少に対応して $Si^{4+}$ が増加すると推測される。

## 6. 結論

清浄Si(001)表面と $H_2O$ 吸着によって部分的に酸化されたSi(001)表面の初期酸化に対する $O_2$ 分子の並進運動エネルギーの影響を3 eVまでの範囲で実験的に研究した。室温での極薄酸化膜形成では、並進運動エネルギーを制御することで概ね0.6 nm程度までの膜厚制御ができる事実を見出し、部分酸化表面ではポテンシャルエネルギー閾値(1.0 eVと2.6 eV)が存在することを実験的に初めて確認した。第一原理計算によって既に報告されている清浄表面上での解離吸着のポテンシャルエネルギー障壁(0.8 eVと2.4 eV)との類似性から、前者が二量体シリコンのバックボンドの直接酸化、後者がサブサーフェイスのバックボンドの直接酸化と解釈された。清浄表面の酸化では飽和吸着量は並進運動エネルギーに対して直線的に依存した。高分解能放射光を用いたSi-2p準位とO-1s準位の光電子分光によって飽和吸着面の化学結合状態を解析した結果、清浄表面では二量体シリコンの架橋位置からダングリングボンド位置を経由して酸素原子がバックボンドに挿入される反応経路が示唆されるのに対して、部分酸化表面では二量体シリコンのダングリングボンドを終端したH原子やOH基がその反応経路を阻むと結論した。部分酸化表面で閾値が明瞭に観測された原因は、 $O_2$ ガスの暴露によっては酸化されない二量体シリコンのバックボンドが1.0 eV以上の $O_2$ 分子との反応によって初めて酸化されるためと考えられる。さらに、部分酸化表面は $O_2$ 暴露によって酸化されにくいこと、並進運動エネルギーに依存して酸化数の大きなシリコン原子の割合が増加すること、また、酸素原子の結合位置によってO-1s準位の内殻結合エネルギーに1 eV程度の差が生じることが明らかとなった。さらに、Si-2p光電子スペクトルを約1分毎に時分割測定することで、清浄表面の初期酸化状態の経時変化を実時間“その場”観察することに成功した。

## 謝辞

共にビームライン(BL23SU)の建設に携わった横谷明徳博士、斎藤祐児博士、中谷健博士、岡根哲夫博士、また、挿入光源(ID23)製作の中心となった宮原義一博士、島田太平博士、平松洋一氏、備前輝彦氏に、さらに、分光光学系の立ち上げに貢献した安居院あかね博士、水牧仁一郎博士、および、SPring-8スタッフ諸氏の御尽力に深く感謝いたします。また、馬場祐治博士、下村理博士、大野英雄博士のご理解とご支援によりSUREAC2000の製作が行い得たことを明記し、感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. L. Yu and L. A. DeLouise: *Surf. Sci. Rep.* **19**, 285 (1994).
- 2) C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold, eds.: *Dynamics of Gas-Surface Collisions* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991).
- 3) R. J. Madix, ed.: *Surface Reactions* (Springer-Verlag, Berlin,



- 1993).
- 4) A. Yokoya, T. Sekiguchi, Y. Saitoh, T. Okane, T. Nakatani, T. Shimada, H. Kobayashi, M. Takao, Y. Teraoka, Y. Hayashi, S. Sasaki, Y. Miyahara, T. Harami and T. A. Sasaki: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 10 (1998).
  - 5) T. Nakatani, Y. Saitoh, Y. Teraoka, T. Okane and A. Yokoya: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 536 (1998).
  - 6) S. Sasaki, K. Kakuno, T. Takada, T. Shimada, K. Yanagida and Y. Miyahara: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **331**, 763 (1993); S. Sasaki: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **347**, 83 (1994).
  - 7) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: submitted to *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*.
  - 8) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Suppl. 38-1, 642 (1999).
  - 9) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Appl. Surf. Sci.* **169-170**, 738 (2001).
  - 10) 寺岡有殿, 吉越章隆, 佐野 睦: JAERI-Tech 2000-080.
  - 11) 寺岡有殿, 吉越章隆: JAERI-Tech 2001-006.
  - 12) T. Engel: *Surf. Sci. Rep.* **18**, 91 (1993).
  - 13) T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura, A. Namiki, H. Kamba and T. Suzaki: *Phys. Rev.* **B 41**, 11801 (1990).
  - 14) B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins: *J. Chem. Phys.* **110**, 11574 (1999).
  - 15) M. L. Yu and B. N. Eldridge: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1691 (1987).
  - 16) U. Memmert and M. L. Yu: *Surf. Sci. Lett.* **245**, L185 (1991).
  - 17) K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda and I. Kusunoki: *Surf. Sci.* **260**, 44 (1992).
  - 18) 寺岡有殿, 吉越章隆, 佐野 睦: *表面科学* **21**, 444 (2000).
  - 19) 宇田 毅, 加藤弘一: *応用物理* **66**, 1199 (1997); 宇田毅, 加藤弘一: *表面科学* **19**, 173 (1998); K. Kato, T. Uda and K. Terakura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2000 (1998).
  - 20) 寺岡有殿, 吉越章隆: JAERI-Tech 2001-005.
  - 21) A. Ishizaka and Y. Shiraki: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
  - 22) 正嶋宏祐: “実験化学講座 分光Ⅲ”, 日本化学会編, 丸善, 東京, 107 (1999); 正嶋宏祐, 篠原久典: *分光研究* **39**, 187 (1990).
  - 23) A. Yoshigoe, M. Sano and Y. Teraoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 7026 (2000).
  - 24) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Surf. Sci.* 投稿中.
  - 25) F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi and J. A. Yarmoff: *Phys. Rev.* **B 38**, 6084 (1988).
  - 26) T.-W. Pi, C.-P. Cheng and I.-H. Hong: *Surf. Sci.* **418**, 113 (1998); T.-W. Pi, I.-H. Hong, C.-P. Cheng and G. K. Wertheim: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phonom.* **107**, 163 (2000).
  - 27) H. W. Yeom and R. Uhrberg: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4460 (2000); H. W. Yeom and R. Uhrberg: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4460 (1999); H. W. Yeom, H. Hamamatsu, T. Ohta and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev.* **B 59**, R10413 (1999).
  - 28) J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi and A. Kakizaki: *Phys. Rev.* **B 63**, 205310 (2001).
  - 29) T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu and G. K. Wertheim: *Surf. Sci.* **478**, L333 (2001).
  - 30) 寺岡有殿, 吉越章隆: *表面科学* **22**, 530 (2001).
  - 31) Y. Enta, D. Shoji, M. Shinohara, M. Suemitsu, M. Niwano, N. Miyamoto, Y. Azuma and H. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Suppl. **38-1**, 253 (1999).
  - 32) H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima and Y. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2191 (1995).
  - 33) 宮本良之, 押山 淳: *固体物理* **26**, 483 (1991); Y. Miyamoto and A. Oshiyama: *Phys. Rev.* **B 44**, 5931 (1991).
  - 34) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Appl. Surf. Sci.* 印刷中.