

氏 名	宮 村 賢 郎 <small>みやむらまさお</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 509 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	電 子 分 光 に よ る Si (111) 原 子 的 清 浄 面 に お け る 気 体 分 子 の 吸 着 状 態 の 研 究

(主査)
論文調査委員 教授 恩地 勝 教授 竹中 亨 教授 植田 夏

論 文 内 容 の 要 旨

代表的な共有結合性半導体である Si 単結晶の清浄面は、現代的な表面研究における典型的試料として比較的多数の研究がなされ、すでに表面構造と表面電子状態については多くの新成果が集積されている。しかし Si 単結晶清浄面における気体分子の吸着状態については簡単な 2 原子分子の場合でも未だ不明な点が少なくない現状である。

申請論文は Si (111) 原子的清浄面における HCl, HBr, O₂ および NO 分子の吸着状態を主として電子分光学的手段によって解明することを目的としたものである。従来, HCl, HBr は Si (111) 清浄面上に単一の解離吸着状態で存在することが定説となっているが測定手段・条件などからみて疑問点が少なくない。また O₂ の吸着状態に関しては多くの実験的研究にも拘らず未だに分子状吸着モデルと解離吸着モデルの 2 説が提出されており明確な結論を得るに至っていない。これに関して本研究では O₂ と NO 分子の吸着状態を in-situ で各種の手段により同時に比較検討するという新しい試みを行っている。

用いた装置は 1×10^{-10} Torr の超高真空測定室内に、円筒鏡型電子エネルギー分析計 (CMA), 非磁場型 Bennett 質量分析計, マルチ試料ホルダー, および単結晶へき開装置を組合せたものであり, Auger 電子分光 (AES), 電子エネルギーロス分光 (ELS), 電子衝撃イオン脱離 (EID), 仕事関数変化 ($\Delta\phi$) 測定, および質量分析 (MS) などの手段を in-situ 条件下で併用して同一の試料表面に関する多角的情報を収集することができる。この研究において得られた新しい成果の主なもの以下の通りである。

1) Si (111) 原子的清浄面における HCl, HBr の吸着状態。Si (111) 面を 10^{-10} Torr 下で 1,500K に加熱すれば表面不純物である C, O, S, N, Cl は除去されて原子的清浄面となることを Auger 電子分光により確認した。HCl は, この Si (111) 原子的清浄面に室温において約 1 L (1×10^{-6} Torr·sec) の露出量で飽和吸着し平均付着確率は 0.7 である。また吸着による Si-L_{2,3}VV (92 eV) Auger

ピーク強度の減衰を、連続体近似モデルによって解析し飽和吸着時の被覆率として $\theta = 0.3$ を得ている。この値は従来の偏光解析による値 $\theta = 1$ とは一致しないが、本研究の ELS スペクトルにおける表面準位ピーク強度減衰の解析結果と一致しており、より確実な値とみなすことができる。HCl 吸着面に 200 eV の電子を照射した EID の測定によれば、Cl⁺イオンの脱離が認められそのエネルギー分布には、吸着直後において 1.2 eV に鋭いピークが存在するが、これは時間的に減少し、3.2 eV のブロードなピークに移行する。しかし Cl-L_{2,3}M_{2,3} (180 eV) Auger ピーク強度は殆んど変化せず、またイオンエネルギー分布の変化は電子照射の影響なしに起ることを確認している。したがって Si (111) 清浄面の HCl および HBr の初期吸着状態は不安定で、室温においても別種の吸着状態に移行するものと結論した。このことをさらに確認するために Si 清浄面と HCl, HBr 吸着面の電子状態を低速電子エネルギーロス分光 (ELS) により研究した。S/N 比を増大させるため、ELS スペクトルは $N(E)$ の 2 次微分形、 $-d^2N(E)/dE^2$ として測定した。Si (111) 清浄面の ELS におけるロスピーク値 (eV) は 1.8 (S₁), 3.2 (E₁), 4.6 (E₂), 6.6 (S₂), 10.5 ($h\omega_s$), 14.8 (S₃) および 17.2 ($h\omega_p$) であり、これらの値は最も確実とされる Ibach の測定結果とよく一致している。S₁ は dangling bond, S₂, S₃ は back bond による表面準位ピーク, E₁, E₂ はバンド間遷移, $h\omega_s$, $h\omega_p$ はそれぞれ表面およびバルクプラズモンピークである。HCl または HBr 吸着により S₁~S₃ や E₁, E₂ ピーク強度が減少し、HCl 吸着では 8.4 eV, HBr 吸着では 7.8 eV に新しいロスピークが出現する。HCl 吸着直後の 8.4 eV ピークは時間的に減少し 7 eV の新ピークが成長する。この変化は前述の EID による Cl⁺イオンエネルギー分布の変化によく対応していることを確認した。HCl 吸着面を 800 K に加熱して H₂ のみを脱離させると 8.4 eV ピークは消失して新たに 6.0, 7.0 および 9.0 eV のロスピークが出現する。電子遷移を同定するために、他の研究者による Si (111) —Cl 吸着面の真空紫外光電子分光の結果と、同じ吸着面についての本研究の ELS での結果を解析した結果、よい一致が得られ ELS における電子遷移の終状態は Si 伝導帯の底から約 1 eV 上部にあると結論した。吸着直後に観測される 8.4 eV (HCl), 7.8 eV (HBr) 遷移の終状態もこれと同一であると仮定すれば、これらの遷移の初状態は真空レベルから -11.6 eV (HCl), および -11.0 eV (HBr) に位置することになり、これらの値は HCl, HBr 分子の π 軌道のイオン化エネルギーによく一致するので、吸着直後には HCl および HBr は分子状化学吸着状態で存在することが確実となった。以上の結果を総合すると室温の Si (111) 清浄面における HCl, HBr の初期吸着状態は分子状非解離吸着状態であり、しだいに安定な解離吸着状態に自発的に移行するものと結論できる。

2) 超高真空へき開 Si (111) 原子的清浄面における O₂ の吸着状態。2 × 10⁻¹⁰ Torr 下でへき開により作成した Si (111) 清浄面では AES の検出限界 (モノレヤーの 0.1%) 内で不純物は全く認められず原子的清浄面である。この ELS スペクトルは加熱清浄面のものとはほぼ一致する。O₂ 吸着による O—KL_{2,3}L_{2,3} (510 eV) Auger ピーク強度の増加は 10~20 L で一定となり飽和吸着を示す。平均付着確率は 0.1, 被覆率は 1 である。O₂ 吸着により出現したロスピーク 8 個はすべて一電子励起によるものと解釈できるが真空紫外光電子分光による結果との対応は必ずしも良くないので NO 吸着面の ELS と比較検討して O₂ の吸着状態を推定した。

3) 超高真空へき開 Si (111) 原子的清浄面における NO の吸着状態。O₂ 飽和吸着面と NO 飽和吸着面の Auger ピーク強度の in-situ 測定により NO 飽和吸着量は $\theta = 1$ 、即ち表面 Si 原子1個について NO 分子1個が吸着していることを確認した。NO 吸着面の ELS スペクトルで観測される9本のロスピークの相対強度およびエネルギー値が θ に依存しないので NO は吸着量に関係なく単一の吸着状態で存在する。Si 表面上の NO は強度の長時間にわたる電子照射で解離し、SiO₂ 層が生成することを Si—L_{2,3}VV Auger ピークの化学効果により確認しているので通常の測定条件では NO は分子状吸着状態であると思われる。また NO 吸着面と O₂ 吸着面の ELS スペクトルは E_p < 100 eV において区別できないほど良く一致するので両者の吸着状態は類似のものと考えてよい。EID による O⁺イオンエネルギーの解析結果では、NO は単一の分子状吸着状態にある可能性が高い。NO 吸着面の仕事関数増加は0.3 eV であり、吸着 NO 分子の双極子能率として0.2 Debye が得られ、この値は気相中の NO 分子の値0.16 Debye に近い。以上の結果を総合して、室温における Si (111) 清浄面上の NO の吸着状態は単一の分子状化学吸着状態であり、表面 Si 原子1個に対し NO 分子1個が O 原子を外側に配向した状態で吸着した upright-linear 型モデルが最適であると結論している。また ELS スペクトルの一致から O₂ も分子状化学吸着状態にあり、AES による O/Si 原子数比=1の結果、および ELS における dangling bond ピーク消失の結果とを合せ考えると、O₂ の吸着状態としては分子状の upright-bridge 構造が最も適切であると結論している。

参考論文は低速電子回折、Auger 電子分光、電子エネルギーロス分光により Fe (100) 清浄面の気体吸着、初期酸化還元反応の機構を研究したものである。

論文審査の結果の要旨

申請論文は Si (111) 原子的清浄面における簡単な2原子分子の吸着状態を、各種の電子分光学的手段および超高真空技術を駆使することにより解明したものである。従来、Si (111) 清浄面においては HCl, HBr は単一の解離吸着状態で存在することが定説となっていたが、試料、測定手段、条件などからみて問題点が少なくない。また Si (111) 清浄面における O₂ の吸着状態については多くの実験的研究にも拘らず未だに分子状吸着か解離吸着かについて明確な結論が得られていない現状である。また NO の吸着状態に関しては研究例は皆無である。

申請者は本論文において、円筒鏡型電子エネルギー分析計 (CMA) を用いる Auger 電子分光 (AES)、電子エネルギーロス分光 (ELS)、電子衝撃イオン脱離 (EID) および仕事関数変化の測定などの新しい手段を 10⁻¹⁰Torr の in-situ 条件下で組合せ、さらに質量分析を併用することによって、Si (111) 原子的清浄面における HCl, HBr, O₂ および NO の吸着状態を詳細かつ精力的に研究し、得られた多角的情報を総合して吸着状態に関する新知見を得たことは重要な成果である。即ち、室温における Si (111) 清浄面における HCl, および HBr の初期吸着状態は不安定な分子状非解離状態であり、しだいに安定な解離吸着状態に自発的に移行することを初めて明らかにしている。このことは表面敏感な新しい高感度研究手段を用いることにより、従来の単一解離吸着状態説を打破して新たな見解を導入した初めての成果である。また Si (111) 清浄面における O₂ と NO の吸着状態を in-situ で同時に

電子分光学的に比較検討する新しい試みに成功し、NO の吸着状態は単一の分子状化学吸着状態であり、表面 Si 原子 1 個に対し NO 分子 1 個が O 原子を外側に配向して吸着した upright-linear 型構造であり、O₂ の吸着状態は同じく分子状で 2 個の Si 原子にまたがった upright-bridge 構造であることを初めて明らかにしたことは重要な成果であるといえる。参考論文は主として電子エネルギーロス分光、低速電子回折および Auger 電子分光によって Fe (100) 清浄面の吸着、初期酸化還元反応素過程の機構を解明したもので価値ある労作である。

以上のように申請論文の内容は典型的な半導体である Si の (111) 原子的清浄面における 2 原子分子の吸着状態に関して新たな立場から精細な電子分光学的研究を行ない、従来不明確であった重要問題を解明したもので、申請者が表面科学の分野で独創的な研究能力と豊かな学識とを持つことを示している。また以上述べた成果は固体表面と気体分子との相互作用の研究分野において重要な意義を持ち、表面科学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。