

氏 名	枝 元 一 之 えだ もと かず ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1007 号
学位授与の日付	昭 和 61 年 11 月 25 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	高 分 解 能 電 子 エ ネ ル ギ ー 損 失 分 光 に よ る Si(111) (7×7) 表 面 と O ₂ , H ₂ O 分 子 と の 相 互 作 用 の 研 究

(主 査)
論 文 調 査 委 員 教 授 恩 地 勝 教 授 廣 田 襄 教 授 竹 中 亨

論 文 内 容 の 要 旨

典型的な元素半導体であるシリコン単結晶の原子的清浄表面には、Si(111)7×7 および Si(100)2×1 などの超格子構造が存在する。これらの超構造の 2D 単位胞内の Si 原子の 3D 的な真の位置に関しては、最新の走査型トンネル電顕 (STM) による実格子像から確實性の高い構造モデルが推定できる段階となっている。一方、Si 単結晶清浄表面と気体分子との相互作用に関しては、H, O₂, H₂O などの単純な気体原子・分子の吸着状態、吸着位置、表面化学結合状態、表面化学反応などが、表面構造モデルとの相関において、紫外光電子分光、軟 X 線光電子分光および電子エネルギー損失分光などによって研究されたが未だに一致した結論を得るに至っていない。とくに最も有力とされる高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) および赤外反射吸収分光 (IRAS) による表面振動スペクトル解析は未だ極めて少なく、また得られた結論は電子状態の観測による他の電子分光の結論と矛盾している現状である。

申請論文はこの難点の解決を目標として、Si(111)7×7 清浄表面における O₂, H₂O 分子の初期吸着状態、表面化学反応および吸着粒子による電子エネルギー損失機構について、角度分解可能な HREELS 表面振動分光、低速電子回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES)、質量分析などを 10⁻¹¹ Torr の超高真空装置内で組合せた複合解析手段によって調べたものである。

申請者はまず、300K の Si(111)7×7 表面における O₂ の吸着状態を、LEED 表面構造、AES による表面被覆率との相関において、HREELS (単色化電子線の E_p=2~10 eV, ΔE=7 meV) による表面振動スペクトル解析によって研究し、とくに振動ピーク強度の散乱角依存性から双極子散乱と衝突散乱とを区別することによって振動モードの同定を行ない、次の様な結果を得ている。

(1) O₂ 分子は大部分が解離して原子状吸着状態にある。(2) 7×7 構造は破壊されて不規則配列吸着構造となる。(3) 表面 Si 原子の on-top 位置にある O 原子の Si-O 間伸縮振動の存在。(4) 表面第 1 層の Si 原子と第 2 層 Si 原子との間の結合を切断して侵入した O 原子による Si-O-Si 対称伸縮振動および逆対称伸縮振動の存在。(5) O₂⁻ super oxide 状分子吸着種の O-O 間伸縮振動の存在。(6) これらの吸着

種の相対濃度は吸着量の増加とともに変化するが、とくに主生成物である Si-O-Si 吸着種の増加に伴って対称、逆対称伸縮振動エネルギー値の系統的シフトがみられ、原子価力場近似計算から Si-O-Si 結合角は吸着量の増加によって増大し、ガラス状 SiO₂ の結合角に近づくことが分る。(7) SiO_x (1<x<2) 種が表面 4~5 原子層内に形成されるが、700K 以下では 10⁴L(O₂ 圧: 10⁻⁵ Torr) の露出量でも SiO₂ は形成されない。

以上の結果から、申請者は 300K の Si(111)7×7 表面における酸素の初期吸着状態について、解離吸着 O 原子による Si-O 吸着種、Si-O-Si 吸着種および O₂⁻ 分子状吸着種の共存という、従来予期されていない、かなり複雑な吸着状態の存在を結論した。

また昇温による表面反応過程の詳細な検討も実施し、これらに基づいて Si 表面数原子層内における酸化物形成の各段階の新しい構造モデルを提案している。

次に申請者は、300K の Si(111)7×7 表面における H₂O 分子の吸着状態(従来の電子分光によれば非解離分子状吸着とする結論が多数)について、吸着種の振動スペクトル測定と振動ピーク強度の散乱角度依存性測定による振動モードの同定、および D₂O 吸着時の振動ピークの同位体シフトを利用した振動モードの同定を実施して次の様な結果を得ている。

- (1) H₂O 分子は Si(111)7×7 構造を乱すことなく吸着し飽和吸着量は表面単原子層の約 1/4 である。
- (2) 吸着状態は吸着量によらず単一である。(3) Si-OH 間、Si-H 間、O-H 間の伸縮振動が存在する。また Si-OH 伸縮振動と O-H 伸縮振動との結合音および O-H 伸縮の第 1 倍音が存在する。(4) H₂O 分子における H-O-H 変角振動は検出できない。

以上の結果から、H₂O 分子は Si(111)7×7 表面に存在する dangling bond と相互作用して H と OH とに部分解離吸着する結果、Si-H、Si-OH 吸着種を形成するもので、H₂O としての分子状吸着状態は存在しないとの結論を得ている。さらに昇温による OH 分解、H₂ 脱離、Si-O-Si 種形成等の表面反応の諸過程を明らかにしている。

次いで申請者は、Si(111)-H₂O 吸着面(H+OH 部分解離吸着状態)における各種の振動ピーク強度の入射電子エネルギー(E_p)依存性と散乱角依存性を詳細に測定し、振動励起機構における双極子散乱、衝突散乱および共鳴散乱の相対的寄与を決定した。とくに OH 吸着種の O-H 間伸縮振動は E_p=5eV に極大強度をもつ共鳴散乱であることを初めて明らかにしている。

以上のように申請者はこれまで矛盾点が多かった Si(111) 表面における O₂、H₂O 分子の吸着状態について HREELS による表面振動解析という新しい立場から検討を加え、従来の見解を一新する明確な解答を与えることに成功している。

論文審査の結果の要旨

申請論文は半導体として知られるシリコンの単結晶清浄表面のうちで最も典型的な Si(111)7×7 超格子構造表面と O₂ および H₂O 分子との相互作用、とくに吸着状態、吸着位置、表面反応などについて、表面振動スペクトル解析を含む微視的な立場から検討を加えたものである。単結晶表面の単原子層以下の初期吸着状態および表面数原子層内での異種原子の存在状態などに関する表面物性の測定は超高真空と表

面敏感な測定手段とを必要とするので一般に困難であり、とくに Si 表面については、最も有力とされる表面振動分光の結果にもとづく基礎的な研究報告は未だ極めて少数である。

申請者は、室温より高温に至る領域で Si(111) 表面と気体分子との相互作用を研究するため、すでに試作した高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 装置の電極部、電源部などの改良と精密調整を実施し、吸着原子・分子による表面振動スペクトルとその角度分布とを高精度で測定し、LEED 表面構造および吸着量との相関において、吸着状態と表面反応について詳細な検討を加え、それらの様相を明確にとらえることに成功している。

申請者はまず、室温での O_2 の初期吸着状態の結果の解析から、 O_2 分子の解離によって生成した O 原子には表面 Si の on-top 位置に吸着するものと、表面第 1, 第 2 層の Si 原子間の結合を切断して侵入したものの 2 種が共存すること、および僅かに存在する O_2 分子状吸着種が O_2^- 状態にあることを初めて明らかにして、これまで予測されていない複雑な吸着状態の存在を明確にしたことは重要な貢献といえる。また吸着量の増加による主要生成物である SiO_x 種の振動エネルギーの系統的シフトの解析から、Si-O-Si 結合角がしだいに増加してガラス状 SiO_2 の結合角に近づくが、700K 以下の温度領域では $10^4 L$ ($1L=10^{-6}$ Torr sec) の O_2 露出量においても SiO_2 層は形成されないという結論を得ている。これらを総合して、Si 表面数原子層内における吸着状態および初期酸化物形成段階の新たな微視的表面構造モデルを提案したことは顕著な前進である。次いで申請者は、室温における H_2O の吸着状態について HREELS 表面振動分光を中心とする解析から、 H_2O 分子は Si(111) 表面に残存する dangling bond との相互作用によって 7×7 表面構造を乱すことなく、表面 Si 原子の on-top 位置に H と OH とに解離して吸着することを見出し、他の電子分光などによる従来の H_2O 分子状吸着説を否定した。この結論は現在、広く支持されるに至っている。さらに申請者は、Si(111) 7×7 表面における H, OH 吸着種の低速電子線 ($E_p=2\sim 10eV$) による振動励起機構を研究し双極子散乱、衝突散乱および共鳴散乱の相対的寄与を詳細に決定することに成功している。とくに、O-H 間伸縮振動の励起には負イオン共鳴散乱の寄与が大きいことを初めて見出している。これは半導体表面の吸着種について、共鳴散乱を確認した最初の研究報告として承認をうけた重要なものである。これらの研究成果はシリコンを中心とする半導体表面物性・表面化学の研究分野の発展に大きく貢献するものといえる。

参考論文 1~7 は、すべて Si(111) 7×7 表面と H 原子, NO 分子, CH_3OH 分子, H_2S 分子および N 原子との相互作用を HREELS 表面振動分光などによって解析したもので、主論文と関連の深い内容を持ち、いずれも最新的手段による優れた研究である。

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。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。