

シリコン表面に吸着した N_2O の熱および光誘起反応のダイナミクス

加 藤 浩 之

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成 8 年度
(1 9 9 6)

目次

Abstract.....	i
第 1 章 序論.....	1
1.1. 背景.....	2
1.2. 本研究の目的.....	5
参考文献	
第 2 章 実験（装置の原理と概要）.....	7
2.1. 超高真空装置.....	8
① LEED.....	10
② XPS.....	12
③ TPD.....	14
④ XANES 分光法.....	16
⑤ TOF 分布の測定.....	18
2.2. 単結晶 Si(100)表面の取扱い.....	21
2.3. 吸着種の絶対被覆量.....	24
参考文献	
第 3 章 N ₂ O の吸着状態と熱反応.....	27
3.1. 序.....	28
3.2. 実験.....	32
測定条件 1： XPS.....	32
測定条件 2： TPD.....	32
測定条件 3： LEED.....	34
3.3. 結果.....	35
3.3.1. XPS.....	35
3.3.2. TPD.....	43
3.3.2. LEED.....	49
3.4. 考察.....	51
3.4.1. 反応速度定数.....	51
3.4.2. 頻度因子（遷移状態理論からの予想）.....	53
3.4.3. N ₂ O 熱解離に由来する N ₂ O の脱離.....	56
3.4. まとめ.....	63
付録 A. <反応速度パラメータの算出方法>.....	64
参考文献	

第4章 吸着 N_2O の光誘起反応.....	69
4.1. 序.....	70
4.2. 実験.....	74
実験条件1：物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O	74
実験条件2：レーザー強度.....	77
実験条件3：TOF分布の測定.....	79
4.3. 結果と考察.....	80
4.3.1. 吸着 N_2O の光誘起反応の概要.....	80
4.3.2. 物理吸着 N_2O	84
4.3.2.1. 光誘起解離.....	84
4.3.2.2. 光励起機構.....	86
4.3.2.3. ダイナミクス.....	97
4.3.3. 化学吸着 N_2O	104
4.3.3.1. 光誘起解離.....	104
4.3.3.2. 光励起機構.....	107
4.3.3.3. ダイナミクス.....	117
4.4. まとめ.....	134
付録B. <TOF分布の解析>.....	136
付録C. <直線偏光における反応断面積>.....	137
付録D. <XANESの解析>.....	138
参考文献	
第5章 結論.....	143
謝辞.....	146
発表論文.....	147
参考となる他の文献等.....	147

Dynamics of thermal and photochemical reactions of N_2O adsorbed on a silicon surface

Abstract

Thermal and photochemical reactions on semiconductor surfaces are not only technologically important but also very interesting from a fundamental point of view. Among surface reactions, oxidation of semiconductor surfaces is quite important for fabrication of semiconductor devices. However, the details of reaction mechanisms and dynamics are still uncovered. Furthermore, it is highly desirable to employ nonthermal processes, i.e. electron- or photo-stimulated processes, for realization of much higher integrated circuits. However, few studies on the nonthermal reactions of adsorbates on semiconductor surfaces have been performed.

Thermal oxidation of silicon surfaces has been extensively studied experimentally and theoretically. Most of the studies employed O_2 as an oxidant and concentrated in dissociative chemisorption of O_2 on the surfaces. It has been reported that molecularly adsorbed O_2 plays an important role as a precursor in the oxidation processes at low temperature. O_2 adsorbates are easily dissociated thermally to produce oxygen atoms that chemisorbed on the surface. Thus, it is difficult to measure energetics of the dissociation process. On the other hand, the dissociation of N_2O molecularly adsorbed on $\text{Si}(100)$ provides a chemisorbed O adatom and an N_2 molecule desorbing from surface immediately after the dissociation. Since the N_2 molecule does not have large interactions with the surface, this molecule may serve to provide useful information on the dynamics of the dissociation and oxidation processes. Therefore, by measuring desorption yields, velocity, and angular distributions of the fragment N_2 , we can study dynamics of oxidation reactions of silicon surface. Therefore, this thesis work concentrated in the dynamics of thermal and photochemical oxidation reactions on $\text{Si}(100)$ by N_2O adsorbates.

Adsorption states and thermal reactions of N_2O adsorbed on $\text{Si}(100)$ were studied by using an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED), and temperature-programmed desorption (TPD). N_2O was exposed to a $\text{Si}(100)$ surface at the surface temperature less than 60 K. The initial coverage was determined by comparing an $\text{O}(1s)$ peak intensity obtained from $\text{Si}(100)$ saturated by H_2O . Adsorption states of N_2O were characterized by XPS and LEED as a function of surface temperature. In addition, desorbed species originating from desorption and dissociation of N_2O during annealing were measured by TPD, which provided reaction rates and branching ratios of desorption to dissociation of adsorbed N_2O .

The adsorption states and the thermal reaction mechanisms of N_2O on $\text{Si}(100)$ are summarized as follows. N_2O physisorbs on clean $\text{Si}(100)$ at the surface temperature below 60 K. When the N_2O -covered surface is annealed to 80 K, physisorbed N_2O is either desorbed and dissociated to produce an oxygen adatom at the topmost layer of $\text{Si}(100)$ and an N_2 molecule desorbing from the surface. The reaction scheme clearly depends on the initial coverage of N_2O . Below 0.5 ML ($= 3.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), all of N_2O adsorbates are adsorbed in the first layer and proceed to dissociation and desorption at 80 K. The branching ratio of dissociation to desorption is persistently 9 : 1 below 0.5 ML. On the other hand, above 0.5 ML the second layer of N_2O is formed. In contrast to the case below 0.5 ML, the desorption fraction increases with increasing N_2O coverage and ultimately the desorption channel dominates over the dissociation one at high coverages. Both dissociation and desorption rates are peaked at around 80 K. When the surface is further annealed to 120 K, some fraction of N_2O molecularly chemisorbed on the partially oxidized surface remains. The chemisorbed N_2O is mostly dissociated with further annealing to 300 K.

N_2 and N_2O TPD results measured simultaneously are used for determining both dissociation and desorption rate constants. Below 0.5 ML of the initial coverage, the rate constants of dissociation of N_2O is very similar to that of desorption; pre-

exponential factors and activation energies of the two processes are $\nu = 10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 9.5 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$, respectively. According to the transition state theory, the small pre-exponential factor of the dissociation rate constant implies that the transition state involved in the dissociation channel is considerably tight and has a very specific configuration. However, the small pre-exponential factor also observed for desorption is quite anomalous and can not be explained by the conventional transition state theory. Hence, a model for the N_2O desorption process was proposed as follows. When a fragment O atom generated in the dissociation process of N_2O in the first layer is bonded to surface Si atoms, the excess energy gained from the Si-O bond formation is dissipated in the bulk. If the other N_2O adsorbate is located near the Si-O bonds formed, displacement of the N_2O adsorbate due to the Si-O bond formation and/or the energy transfer of the bond energy to vibrational modes of N_2O with respect to the surface may cause desorption of the N_2O adsorbate. In other words, N_2O desorption is induced by N_2O dissociation. This kinetic model including this idea can explain why the rate constant of desorption is similar to that of dissociation and why the pre-exponential factor of the desorption process is extremely below 0.5 ML. In addition, according to this kinetic model, two desorption pathways observed in TPD results for the initial coverage above 0.5 ML are interpreted as desorption process from N_2O in the first layer and that from N_2O in the second layer.

Excitation mechanisms and dynamics of photo-induced reactions of N_2O on Si(100) has been also investigated by using pulsed lasers in the wavelength range from 193 to 532 nm. The adsorption states of N_2O were specified by XPS and TPD. Additionally, the adsorbate orientation of N_2O was examined by using an X-ray absorption near edge fine structure (XANES). Having established the adsorption state, the author investigated the photodissociation dynamics of N_2O by measuring angular resolved time-of-flight (TOF) distributions of the photofragment N_2 . In addition, the wavelength dependence of reaction cross section and the incident angle dependence of cross section were measured by the decay of adsorbed N_2O coverage as a function of

accumulated photon numbers for a clear understanding of the photo-excitation mechanism.

Photodissociation dynamics clearly depends on the adsorption state of N_2O . TOF distributions of fragment N_2 from physisorbed N_2O are mainly dominated by one velocity component whose mean translational energy $\langle E_t \rangle$ is about 0.3 eV. This velocity component shows a broad angular distribution along the surface normal. On the other hand, N_2 -TOF distributions obtained from chemisorbed N_2O are composed of three velocity components with $\langle E_t \rangle = 0.3, 0.7, \text{ and } 1.2$ eV. In particular, the fastest component shows the anisotropic angular distribution peaked at around 30° from the surface normal.

This difference in angular distributions between physisorbed and chemisorbed N_2O most likely due to the difference in the adsorption structure. In particular, the anisotropic distribution observed for chemisorbed N_2O implies that the chemisorbed species have a specific configuration with respect to the surface. The XPS results showed that the $\text{O}(1s)$ binding energy of chemisorbed N_2O is largely shifted from that of physisorbed one. Additionally, the TPD results showed that all of chemisorbed N_2O are dissociated by annealing to 300 K. Thus, these results suggest that (1) the N_2 -O bond was weakened by adsorbate-Si bond, and (2) the chemisorbed N_2O is bonded through the O-end with a dangling bond of $\text{Si}(100)$ at a tilting angle of 30° . For clarification of the relationship between the adsorption structure and the anisotropic angular distributions of the chemisorbed N_2O , XANES of chemisorbed N_2O was measured. The XANES results observed around the N K-edge confirmed that chemisorbed N_2O is definitely bonded to the surface with a tilting configuration. However, the lack of information on geometric structure of chemisorbed N_2O , i.e., whether it is linear or bent structures, makes it difficult to deduce a tilting angle precisely.

Two photoexcitation mechanisms were considered for the photoinduced reactions as follows: (1) direct absorption of light by adsorbates (or adsorbate-surface complexes), (2) indirect excitation via absorption of light by substrates, i.e. substrate-

mediated excitation. The excitation mechanism was studied by measuring reaction cross sections at various excitation wavelengths and the incident angles of light. These results were compared with those predicted from absorbance of the substrate. In consequence, since the results were explained by the absorbance of the substrate, the photoexcitation mechanism for both physisorbed and chemisorbed N_2O was confirmed to be substrate-mediated excitation.

The photodissociation dynamics of physisorbed N_2O were explained by using a close analogy with dissociative electron attachment of gaseous N_2O . On the other hand, it is not straight forward in the case of chemisorbed N_2O . The mean translation energy of fragments N_2 from chemisorbed N_2O increases with decreasing the photon energy. Additionally, post-irradiation TPD results show that only a part of chemisorbed N_2O is dissociated with irradiation of longer wavelength lights. From these experimental results, the following conclusions are reached for chemisorbed N_2O : (1) At least, two chemisorbed states of N_2O exist on the partially oxidized $\text{Si}(100)$ surface. (2) Each of translational energy distributions of photofragment N_2 are quite different, depending on the adsorbed state. (3) Although chemisorbed N_2O is also excited by the substrate-mediated process, only one of the chemisorbed states is effective for photodissociation at the longer wavelengths.

In conclusion, the adsorbed states and the thermal reaction mechanisms of N_2O adsorbed on $\text{Si}(100)$ are described. In particular, the thermal reaction of N_2O is explained by the kinetic model that describes N_2O desorption induced by dissociation of N_2O in the first layer. Furthermore, it is revealed that photodissociation of N_2O adsorbed in both physisorbed and chemisorbed states are initiated by substrate-mediated excitation and dissociation dynamics of N_2O is strongly affected by the adsorption geometry and the electronic structure of N_2O .

第 1 章 序論

1.1. 背景

固体表面上で起る化学反応は、触媒化学の分野で大変古くから研究されてきた。特に、超高真空技術やエレクトロニクスの進歩から、固体表面の物理的・化学的性質を原子レベルで理解する途が開けたことを背景として、表面科学の研究はこの30余年のうちに飛躍的な発展を続けている[1]。固体表面を反応場として起る分子の反応は、触媒作用の多様性を反映し、気相での反応と比べ非常に多彩な振舞いを示す複雑な系である。このため、その反応のダイナミクスの研究には未開拓な部分が多く、現在でもなお活発な研究分野の一つに挙げられる[2]。

また、表面科学の研究は、吸着分子の反応に留まらず、半導体デバイスの製造技術に代表される表面修飾に関する研究もこの分野の主要な研究テーマである[3,4]。実際、今日に至る表面科学の飛躍的な進歩の原動力となったのは、半導体デバイスの有用性とその高集積化・薄膜化への強い要求であったと言っても過言ではない。そして、今後さらに半導体素子の微細化を進めるためにも、表面反応における素過程を原子レベルで理解することが重要であると考えられる。この微細化技術を確立する一つのカギとして、低温プロセスの実現が挙げられる。これには、熱反応によらない電子や光を用いた非熱的な反応過程についての理解が必要である。

固体表面に吸着した分子の光誘起反応の研究は、1983年のT.J. Chuangらの報告以降、精力的に研究されている分野であり、表面科学の中でも新しい分野である[3,5-7]。この光誘起反応におけるねらいの一つは、低温の表面に吸着した不活性な分子から光励起によって高いエネルギーを持つ活性な解離片やラジカルを容易に作り出し、熱反応では得られない新たな反応を誘起することである。ただし、吸着種における光誘起反応の理解は、孤立した気相分子の励起反応と比べて容易でない。特に、金属や半導体表面での場合、光による励起が果して吸着種の電子状態の直接励起なのか、あるいはバルクの光吸収を介した励起なのかといった基本的な問題から明らかにする必要がある。しかし、レーザーなどの単色光の光源を用いれば選択的な光反応の誘起も可能であると考えられ、今後の発展が期待される分野である。

このように、表面を反応場とする反応素過程の研究は、触媒化学や半導体デバイスなどの実用面に関連した、多くの可能性を含むホットな分野であると言える。そして今後、表面化学反応の理解を深めるためには、反応前後の反応物や生成物の構造および表面構造などの静的な情報のみならず、反応の動的現象を明らかにすることが重要である。本研究では、最も代表的な半導体であるシリ

コン表面に吸着した N_2O の熱および光誘起反応を対象に、半導体表面を反応場とする反応過程のダイナミクスについて研究した。

半導体表面の酸化反応は、半導体デバイスなどの応用面で極めて重要であるにも関わらず、その詳しい反応機構、特に動的現象について未だ不明な点が多い。Si 表面の熱酸化反応に関するこれまでの実験および理論による研究の多くは、 O_2 を酸化剤として用いたものである[4]。これらの研究では、低温 Si 表面で起きる O_2 の解離吸着反応が、分子状吸着状態を経た反応であることを指摘している。しかし、吸着 O_2 の熱解離反応では、解離片の O 原子が解離後直ちに Si 表面に化学吸着するために、解離過程のダイナミクスを直接に観測することが出来なかった。

これに対し、本研究で実験対象とした Si(100)表面に分子状吸着する N_2O の反応では、次式で示すように、解離して生成された O 原子が表面に吸着する一方で、解離片 N_2 が解離後直ちに表面から脱離することが明らかになった：



ここで、(ad)は吸着種、(g)は気相分子を示す。したがって、脱離するこの解離片 N_2 の収量、速度分布、空間分布などを測定することにより、Si 表面の酸化を伴う反応の動的現象について多くの興味ある情報を引出すことができた。これを用いて、本研究では半導体表面で起る吸着分子の熱および光誘起反応のダイナミクスの解明を行った。

この Si(100)表面と N_2O の反応については、今までにもいくつかの研究があり、以下のことが報告されている。まず、室温の Si(100)表面を気相 N_2O に露出して得られる熱酸化過程では、分子状に吸着する N_2O は見られず、全て解離吸着し脱離 N_2 と吸着 O 原子に分れることが報告されている[8-12]：



この反応について Keim らは、 N_2O を用いた Si(100)表面の酸化過程が、 O_2 を酸化剤とした場合と異なり、次のような 2 段階の過程を取ることを明らかにしている[8-10]。すなわち、解離片の O 原子は、清浄 Si(100)表面の再構成によって出来ている Si ダイマーの Si-Si 間にまず吸着し、次の段階で残ったダングリング・ボンド間に吸着する。そして、反応が進行し Si 表面が 1 ML ($= 6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) の O 原子で覆われたとき、全てのダングリング・ボンドが終端され、表面の活性サイトが消失するために酸化反応の進行が抑制される。これら O 原子の 2 つの吸着サイトについては、理論計算でも検証されている[13,14]。このように、 N_2O を酸化剤とした Si 表面の酸化反応は、 O_2 を酸化剤とした場合と比較し

てその酸化過程に顕著な差を生じることが指摘されているにもかかわらず、これまでに室温未満の Si 表面での実験は行われていなかった。そこで本研究では、まず低温 Si 表面における N_2O の分子状吸着状態を明らかにし、その吸着状態から進む熱反応について研究を行った。

一方、Namiki らは N_2O の光反応を用いた Si(100)表面の酸化の研究を行っている[11]。彼らは、室温にある Si(100)表面を N_2O 雰囲気中(0.01 Torr)において、紫外光(波長 193 nm)を入射し、Si 表面の酸素被覆率を定量的に測定している。その結果、熱的には 1 ML の O 原子の吸着で飽和する Si 表面が、光反応の場合は、入射した光量に対して酸素の吸着量がほぼ線形に増加し 10 ML 以上の O 原子の吸着が進むことを明らかにした。彼らは、この反応過程が気相にある N_2O の光解離によって生じた O 原子が表面に吸着して起る反応であることを明らかにしている。これに対して、本研究で行った光誘起反応の実験は、初期状態として既に表面に吸着した N_2O の光誘起反応について実験を行っている点で異なっている。実際に本実験結果からは、同じ励起波長(193 nm)の場合、清浄 Si(100)表面に吸着した N_2O の光反応断面積が、気相 N_2O の光吸収断面積よりおよそ 2 桁も大きい値であることが明らかになった。

また、本研究に関連する研究としては、Ying と Ho が行った NO を 90 K の Si(111)表面に吸着させた表面で起る光誘起反応についての研究が挙げられる[15-17]。この表面では、吸着 NO の他に、NO の一部が熱反応によって解離した N と O 原子、さらに反応により生成された N_2O 分子が吸着している。彼らは、光を照射したときに表面から脱離する NO の収量の変化から反応断面積を求め、その波長依存性を測定することによって吸着 NO の光反応が固体の光吸収を介した間接励起によって誘起されることを明らかにした[15]。しかし、この表面で起っている光反応は非常に複雑で、NO の脱離の他に N_2O や N_2 の生成および脱離が起っており、個々の吸着種について光誘起反応を明らかにするまでには至らなかった。また、実験は表面の反応前後の測定に留まっていて、ダイナミクスに関する情報はまったく含まれていなかった。

Si 表面上に吸着した分子の光脱離のダイナミクスに関しては、Cavanagh らによる Si(100)表面に吸着した低被覆量の NO の研究があり、分光学的手法を用いた脱離 NO の量子準位を規定した詳しい測定が行われている[18]。吸着種の光脱離ダイナミクスについては、Si 表面に限らず、これまでも多くの系について実験報告があり、その結果について Menzel-Gomer-Redhead (MGR) [19,20] や Antoniewicz [21]のモデルとの整合性が検証され、詳しい議論がなされている[6,7]。これに対し、吸着種の光解離ダイナミクスに関する研究は比較的少なく、その詳しい研究が求められている。

1.2. 本研究の目的

本研究では、Si(100)表面に吸着した N_2O を研究の対象として、半導体表面の酸化反応を含む熱および光誘起反応のダイナミクスの解明を目的とする。

熱反応の実験では、まず N_2O の吸着状態を明らかにし、その吸着状態を特定した上で反応速度を定量的に求め、熱反応の速度論的な理解を試みる。特に、熱反応に関する本研究の特徴は、清浄な Si(100)表面に吸着する N_2O で見られた脱離と解離が同時に起る反応過程について、両者の反応速度を同一の手法によって同時に測定できた点にある。これによって、競合する 2 つの反応過程の関係を詳しく考察することができる。

一方、光誘起反応の実験においては、その吸着状態を特定した上で N_2O の光解離反応を調べ、光励起機構と解離ダイナミクスの解明を試みる。光励起機構については、光励起の過程が、吸着種の電子状態の直接励起なのか、あるいはバルクの光吸収を介した間接励起なのかを明らかにするために、 N_2O 光解離における反応断面積の波長依存性や入射角依存性の測定結果と、バルクの光学定数から予想される特性とを比較することなどによって同定する。吸着 N_2O の光解離ダイナミクスについては、解離の動的挙動が、反応前の吸着種-表面間の相互作用、すなわち吸着状態、幾何学的な吸着構造、電子状態などと如何なる関係にあるかを明らかにするために、吸着状態を特定した N_2O に対して光解離片 N_2 の空間分布、速度分布、およびそれらの波長依存性の測定を行い検討する。

このように、本研究では Si(100)表面上の N_2O の吸着状態を明らかにした上で、Si 表面の酸化反応を伴うその熱反応過程と光解離反応の励起機構およびそのダイナミクスの総合的な理解を目的とする。

本論文の構成としては、実験に用いた装置の原理と概要を第 2 章に、吸着状態と熱反応に関する実験を第 3 章に、光誘起反応に関する実験を第 4 章にそれぞれ詳述し、第 5 章において研究の成果をまとめた。

参考文献

- [1] See for example: "Surface Science: The First Thirty Years", edited by C.B. Duke, Surf. Sci. 299/300 (1994) 1-1054.
- [2] See for example: "Dynamics of Gas-surface Interactions", edited by C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold, (Royal Society of Chemistry, 1991).
- [3] L.J. Richter and R.R. Cavanagh, Prog. Surf. Sci. 39 (1992) 155.
- [4] T. Engel, Surf. Sci. Rep. 18 (1993) 91.
- [5] T.J. Chuang, Surf. Sci. Rep. 3 (1983) 1.
- [6] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu and J.M. White, Surf. Sci. Rep. 13 (1991) 73.
- [7] F. Zimmermann and W. Ho, Surf. Sci. Rep. 22 (1995) 127.
- [8] E.G. Keim, L. Wolterbeek, and A.V. Silfhout, Surf. Sci. 180 (1987) 565.
- [9] E.G. Keim and H. Wormeester, Surf. Sci. 260 (1992) 23.
- [10] H. Wormeester, E.G. Keim, and A. Van Silfhout, Surf. Sci. 271 (1992) 340.
- [11] A. Namiki, K. Tanimoto, T. Nakamura, N. Ohtake, and T. Suzuki, Surf. Sci. 222 (1989) 530.
- [12] Y. Kobayashi, K. Prabhakaran and T. Ogino, Surf. Sci. 329 (1995) 167.
- [13] P.V. Smith and A. Wander, Surf. Sci. 219 (1989) 77.
- [14] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 41 (1990) 12680.
- [15] Z. Ying and W. Ho, Phys. Rev Lett. 60 (1988) 57.
- [16] Z.C. Ying and W. Ho, J. Chem. Phys. 91 (1989) 2689.
- [17] Z.C. Ying and W. Ho, J. Chem. Phys. 93 (1990) 9089.
- [18] L.J. Richter, S.A. Buntin D.S. King and R.R. Cavanagh, 96 (1992) 2324.
- [19] D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.
- [20] P.R. Redhead, Can. J. Phys. 42 (1964) 886.
- [21] P.R. Antoniewicz, Phys. Rev. B 21 (1980) 3811.

第 2 章 実験（装置の原理と概要）

2.1. 超高真空装置

表面で起こる反応ダイナミクスを、分子や原子のレベルで理解するためには、単結晶表面のような素性の良く知れた表面 “well-defined surface” を用いることが最も有効である。ところが、一般に清浄な表面は大変活性であり、空気中の H_2O , O_2 などの分子によってたちまち修飾(汚染)されてしまう。これを避けるためには、単結晶試料を超高真空中($\sim 10^{-10}$ Torr) で取り扱う必要がある。それは次のような見積もりに基づく。

真空度 $P = 10^{-5}$ Torr 以下の真空では、分子の平均自由行程は真空装置に対し十分に長く、分子はチャンバー内を直線運動すると考えて良い。このときの表面に衝突する分子の頻度 ρ は次式によって見積もられる[1]：

$$\rho = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2-1)$$

ここで、 m は分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T はチャンバー内の気体の温度である。これによれば、 $P = 10^{-8}$ Torr の高真空であっても 室温で $\rho \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($m = 28 \text{ g/mol}$) であり、2 min もすれば、表面の原子と同量の分子($10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) が表面に衝突することになる。特に本研究のように、始状態として不活性な分子を表面に吸着させその反応を観測する実験の場合では、試料を低温に冷却するので、バックグラウンドの不純分子の衝突が即座に吸着(汚染)につながる。よって、超高真空の実験条件は “well-defined surface” を実現するための必要条件である。

実験は、主に本研究グループの所有する超高真空チャンバーを用いて行った。図 2-1 に使用した超高真空チャンバーの概略図を示す。装置は、単結晶試料を設置するメイン・チャンバーと、四重極質量分析器(QMS)のために差動排気したチャンバーの 2 室から成っている。メイン・チャンバーと QMS 側のチャンバーは、それぞれ 2 段のターボ分子ポンプで排気しており、到達圧力は共に $\leq 1 \times 10^{-10}$ Torr である。また、QMS 側のチャンバーには、到達真空度と排気速度を特に高めるため、排気速度の高いターボ分子ポンプをさらに並列に取付けてある。

超高真空下では、電子やイオンを用いた数多くの有用な測定装置を使える利点がある。本研究でも、Si 表面の清浄性や表面に吸着した N_2O の吸着状態および構造を調べるために①低速光電子回折法(LEED: Low Energy Electron Diffraction)、②X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、③昇温脱離法(TPD: Temperatur-Programmed Desorption)、④X線吸収端構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)分光法を用いた。また、光誘

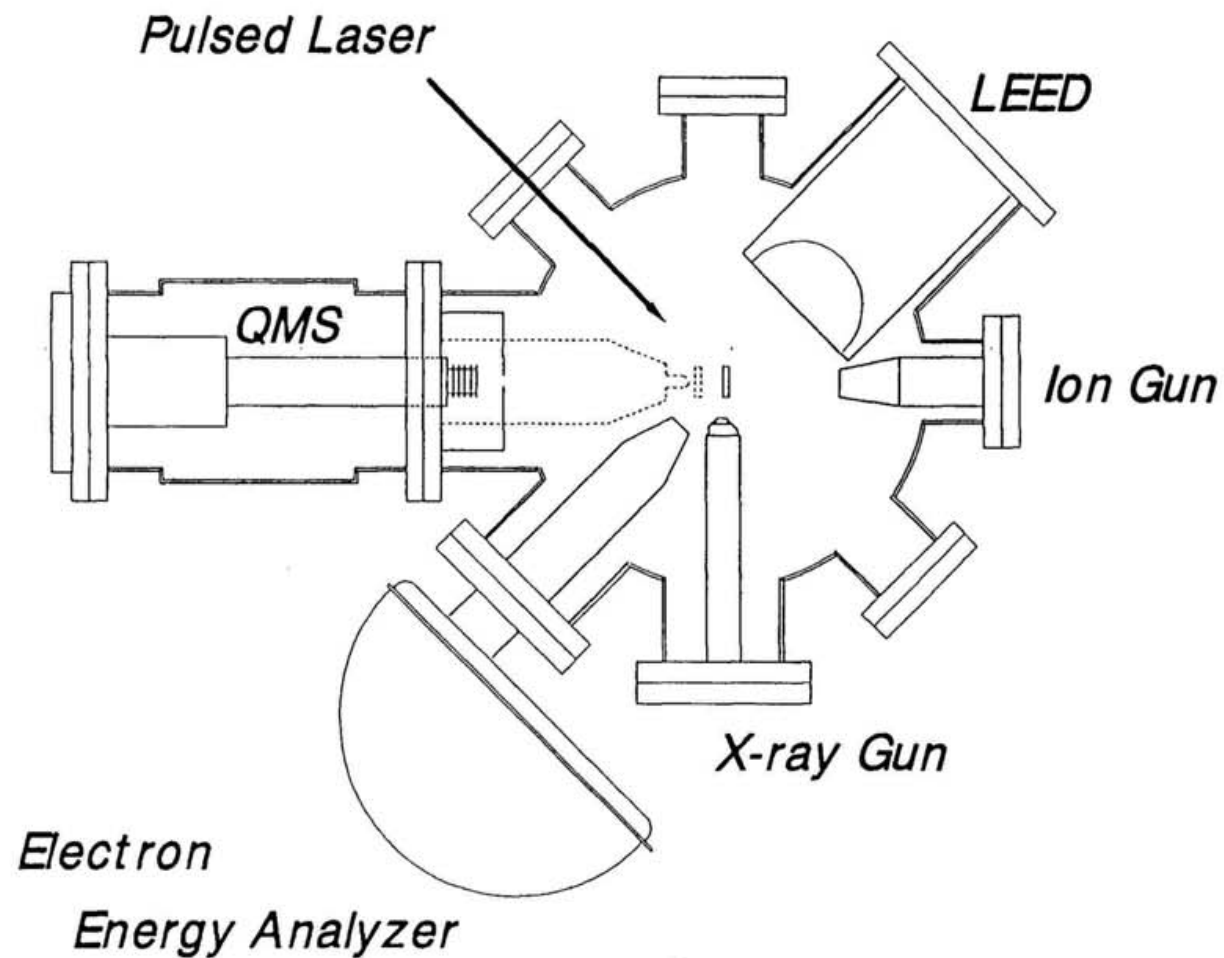


図2-1 超高真空装置の構成（断面図）。固体試料は、ヘリウム循環冷凍機の先端に固定され、通電加熱により45～1300Kまでの範囲で温度制御が可能である。昇温脱離法の測定では、試料表面以外から出るガスの影響を軽減し観測範囲を表面に限定するため、四重極質量分析器(QMS)へ脱離ガスを導くオリフィスをコーン状のものに取替える(点線)。

起反応におけるダイナミクスを捉えるために、⑤パルス・レーザー照射直後の脱離種に対し質量分析した飛行時間(TOF: Time-of-Flight)分布の測定を行うなど多くの測定手法を取り入れ研究を進めた。使用した測定条件については各章で述べることにし、以下に本研究で用いた装置の原理・概要について簡潔に記述する。

① LEED

LEED は単色化された平行性の良い低速電子を単結晶表面に照射し回折像を得る手法である[2,3]。低速電子(10～400 eV)は、原子による散乱断面積が大きく、結晶内部に深く進入しないことが知られている。このため LEED 像は結晶表面上の表面原子または吸着種の作る周期的な二次元格子の大きさ、形、その方位について情報を与える。

LEED の装置構成と原理について簡単に説明する。装置(図 2-2a)は、単色低速電子を表面の法線方向から照射し、後方に弾性散乱された原子を表面の測定点と同心円であるスクリーンに投影して像(図 2-2b)を得る。このとき表面では、Bragg 条件 $d \cdot \sin \theta = n\lambda$ が満足される方向に散乱が起こる。ここで、 d は格子点の間隔、 n は整数、 θ は散乱角、 λ は入射電子の波長で加速電圧 E (volt) に対し $\lambda(\text{\AA}) = (150/E)^{1/2}$ である。よって、格子間隔が d の立方平面格子(図 2-2c)であれば、回折中心から

$$r \sin \theta = \left(h^2 + k^2 \right)^{1/2} \frac{r\lambda}{d}, \quad (2-2)$$

だけ離れた点に回折点が生じる。ここで、 h, k はスクリーン上に描出された回折点の位置を表す指数、 r はスクリーン半径である。式 2-2 より明らかなように、回折点の間隔は実格子の間隔に反比例しており、回折点は逆格子像を与えている。この逆格子の基本格子ベクトル \hat{a}_1^* 、 \hat{a}_2^* と実格子の基本格子ベクトル \hat{a}_1 、 \hat{a}_2 の間には、次の関係がある。

$$\hat{a}_1^* = \frac{2\pi}{\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2 \times \hat{n}} \hat{a}_2 \times \hat{n}, \quad (2-3a)$$

$$\hat{a}_2^* = \frac{2\pi}{\hat{a}_2 \cdot \hat{a}_1 \times \hat{n}} \hat{a}_1 \times \hat{n}. \quad (2-3b)$$

ここで、 \hat{n} は表面法線方向の単位ベクトルである。また、スクリーン上の回折点の位置は並進逆格子ベクトル $G = h\hat{a}_1^* + k\hat{a}_2^*$ で表され、通常は指数(hk)で示す。また、一般に吸着種の作る基本実格子 \hat{b}_1 、 \hat{b}_2 は、下地の基本実格子 \hat{a}_1 、 \hat{a}_2 を用いて、

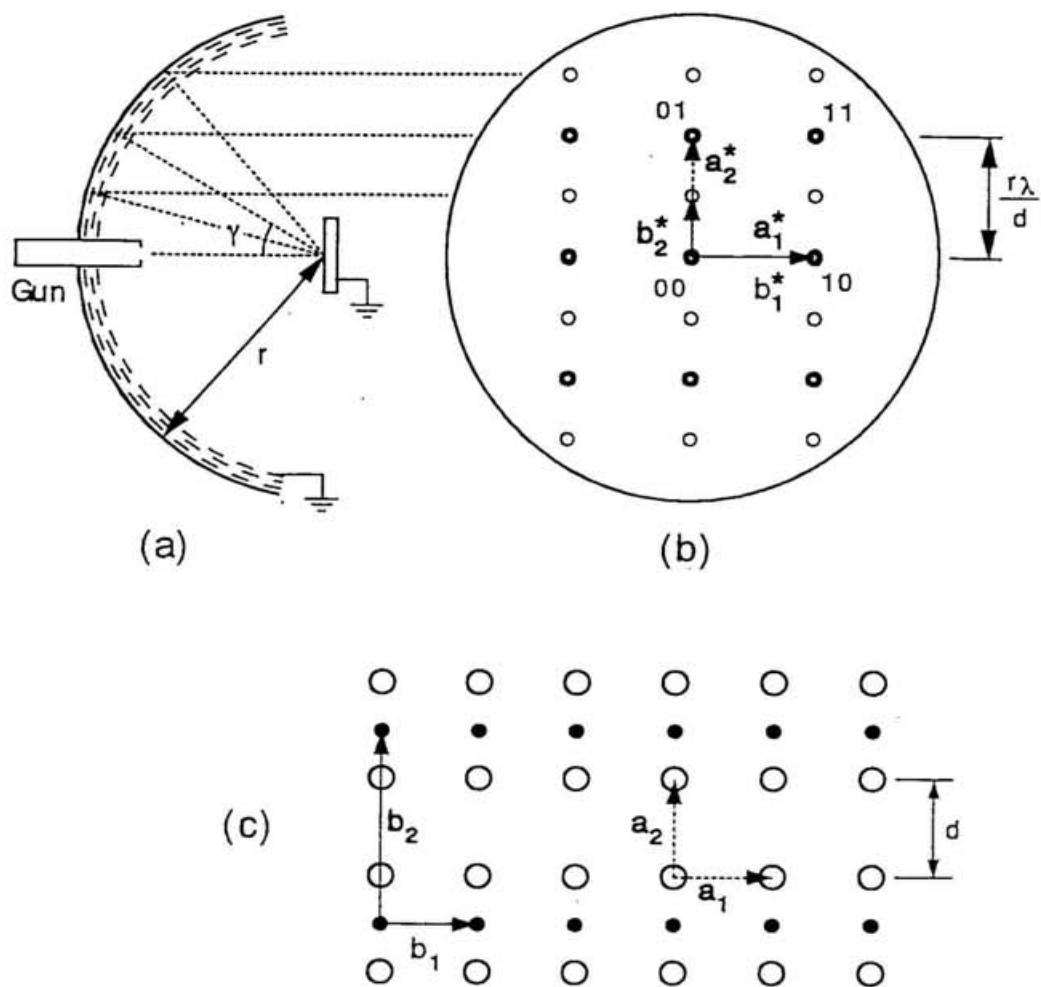


図 2-2 LEED 測定概略図。(a) 装置構成、(b) LEED 像、(c) (b) の LEED 像に対応する実格子。図中、 \hat{a}_n^* , \hat{b}_n^* はそれぞれ表面構成原子と吸着種の基本逆格子ベクトル、 \hat{a}_n , \hat{b}_n はそれらに対応する基本実格子ベクトルを示す。

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix}, \quad (2-4)$$

と表される。ここで、 M は変換行列である。一方、吸着種の作る逆格子 \hat{b}_1^* , \hat{b}_2^* も下地の基本逆格子 \hat{a}_1^* , \hat{a}_2^* を用いて、次式のように表される：

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_1^* \\ \hat{b}_2^* \end{pmatrix} = M^* \begin{pmatrix} \hat{a}_1^* \\ \hat{a}_2^* \end{pmatrix}. \quad (2-5)$$

このとき、変換行列 M^* は $M^* = M^{-1}$ の関係があり、LEED パターンと吸着種の実格子の配列が関係づけられる。

本研究では、VG 社製の背面 LEED 装置(RVL-640)を用いて清浄表面や吸着表面の LEED パターンの観測を行った。

② XPS

XPS は、X 線を試料に照射したとき、試料から放出される光電子の運動エネルギー分布を測定し試料の分析を行う方法である[2,4]。光電子の試料中での平均自由行程が 0.5 ~ 3 nm と短いので表面層にのみ限った情報を得ることができる。その他の一般的な特徴としては、(1) H と He を除いた全ての元素の同定および状態分析に利用できる、(2) 各元素・化学種の定量が可能である、(3) 非破壊分析である、(4) 検出感度も高く微量元素の分析も可能である、等が挙げられる。

測定は、電子衝撃による特性 X 線(MgK α : 1253.6 eV)を用いた X 線源(VG 社製 XR3)と同心半球型電子エネルギー分析器(VG 社製 VG100AX)により行った。実測されるある固体物質を構成する元素の内殻電子の結合エネルギー E_B^F (Fermi 準位基準)は、照射する X 線のエネルギー $h\nu$ と測定される光電子の運動エネルギー E'_k から次式のように表される：

$$E_B^F = h\nu - E'_k - \varphi_{sp}. \quad (2-6)$$

ここで、 φ_{sp} は分光器の仕事関数であり、結合エネルギーを真空準位基準に取れば試料の仕事関数 φ_s を加え $E_B^V = E_B^F + \varphi_s$ である(図 2-3)。

観測される結合エネルギー E_B の物理的な意味は、初期状態における N 個の電子を持つ原子の全波動関数 $\Phi(N)$ と k 準位にある電子を 1 つ引き抜いた終状態の全波動関数 $\Phi'(N-1, k)$ のそれぞれの固有値 $E(N)$ および $E'(N-1, k)$ の差である：

$$E_B^V(k) = E'(N-1, k) - E(N). \quad (2-7)$$

もし、系が Koopmans の定理に従えば、1 つの電子を抜き取った後の $N-1$ 個の電子のエネルギー準位の変化は無視でき、式 2-7 は、単純に放出する電子の軌道エネルギー ε_k によって、

$$E_B^V(k) = -\varepsilon_k, \quad (2-8)$$

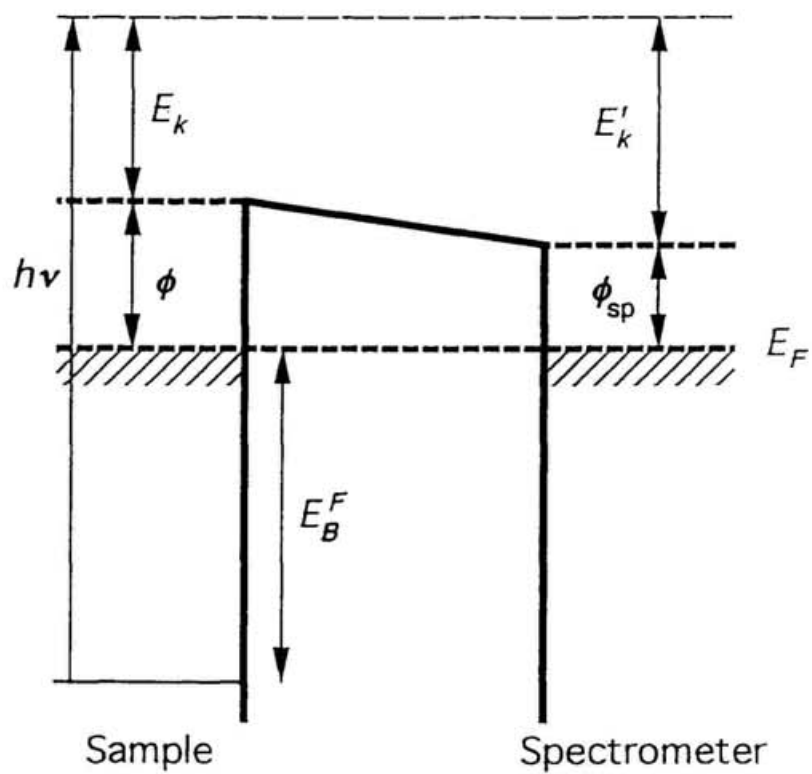


図 2-3 XPS 測定における電子状態の模式図．図中、左側が固体試料の電子状態、右側が光電子分光器の電子状態を示す．両者の真空準位間には仕事関数の違いによる電位勾配が存在する．

と表される。しかし厳密には、 k 準位にある電子が引抜かれてできる空準位に対し、残された $N - 1$ 個の電子が全エネルギーを安定化させるため、この緩和によるエネルギー $\delta\epsilon_{\text{relax}} > 0$ が光電子に与えられる。また、電子相関の効果 $\delta\epsilon_{\text{corr}}$ や相対論の効果 $\delta\epsilon_{\text{rel}}$ も考えられるので、最終的に観測される結合エネルギー E_B は、

$$E_B^V(k) = -\epsilon_k - \delta\epsilon_{\text{relax}} + \delta\epsilon_{\text{corr}} + \delta\epsilon_{\text{rel}}, \quad (2-9)$$

によって示される。

さらに、XPS が与える有用な情報の 1 つは化学シフトである。吸着種の XPS では多くの場合、(バルク価電子帯の光電子を伴う UPS とは異なり)吸着種の内殻準位が孤立したピークとして検出されるので、注目する原子と他の原子との化学結合によって生じるピークシフトを比較的容易に観測することができる。そのシフトの内訳は式 2-9 より、

$$\Delta E_B(k) = -\Delta\epsilon_k - \Delta(\delta\epsilon_{\text{relax}}) + \Delta(\delta\epsilon_{\text{corr}}) + \Delta(\delta\epsilon_{\text{rel}}), \quad (2-10)$$

である。

③ TPD

固体表面に吸着している原子・分子は、昇温により吸着力の弱い吸着種から順次脱離が生じる。よって、この脱離による装置内の圧力(分圧)の変化を表面温度の関数として測定することにより、吸着種の吸着状態の数、吸着エネルギー、反応次数や反応速度など多くの情報を得ることができる[5]。

昇温脱離の測定は、次のような方法で行う。あらかじめガスを所定量吸着させた試料を QMS チャンバーの前に付けたスキマー(ϕ 3 mm) の直前(≈ 1 mm) に置く(図 2-1、点線)。この配置によって、試料の裏面や試料ホルダーからの脱離種の影響を除外することができ、さらに、スキマーと表面が近いことから大きな立体角で脱離する脱離種を検出することができる。また、検出器には QMS を用い、昇温速度に比べて十分速く検出質量数をスイッチすることにより、2 種類の脱離種を 1 回の昇温で同時に測定することを可能としている。試料の昇温速度 $\beta = dT/dt$ は、コンピュータと温度調整モジュールによって通電加熱用電源の出力を制御し、線形性の良い温度特性($T = T_0 + \beta t$)を得ている。図 2-4 に TPD 測定における温度変化の一例を示す。

一般に、表面で起こる吸着種の反応速度は、Wigner-Polanyi の式によって、次のように表される：

$$I_{\text{prod}} = -\frac{d\theta}{dt} = \theta^n \cdot k_{\text{prod}} = \theta^n \cdot \nu \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right). \quad (2-11)$$

ここで、反応速度 I_{prod} は反応生成物の単位面積・単位時間当たりの生成量(脱離

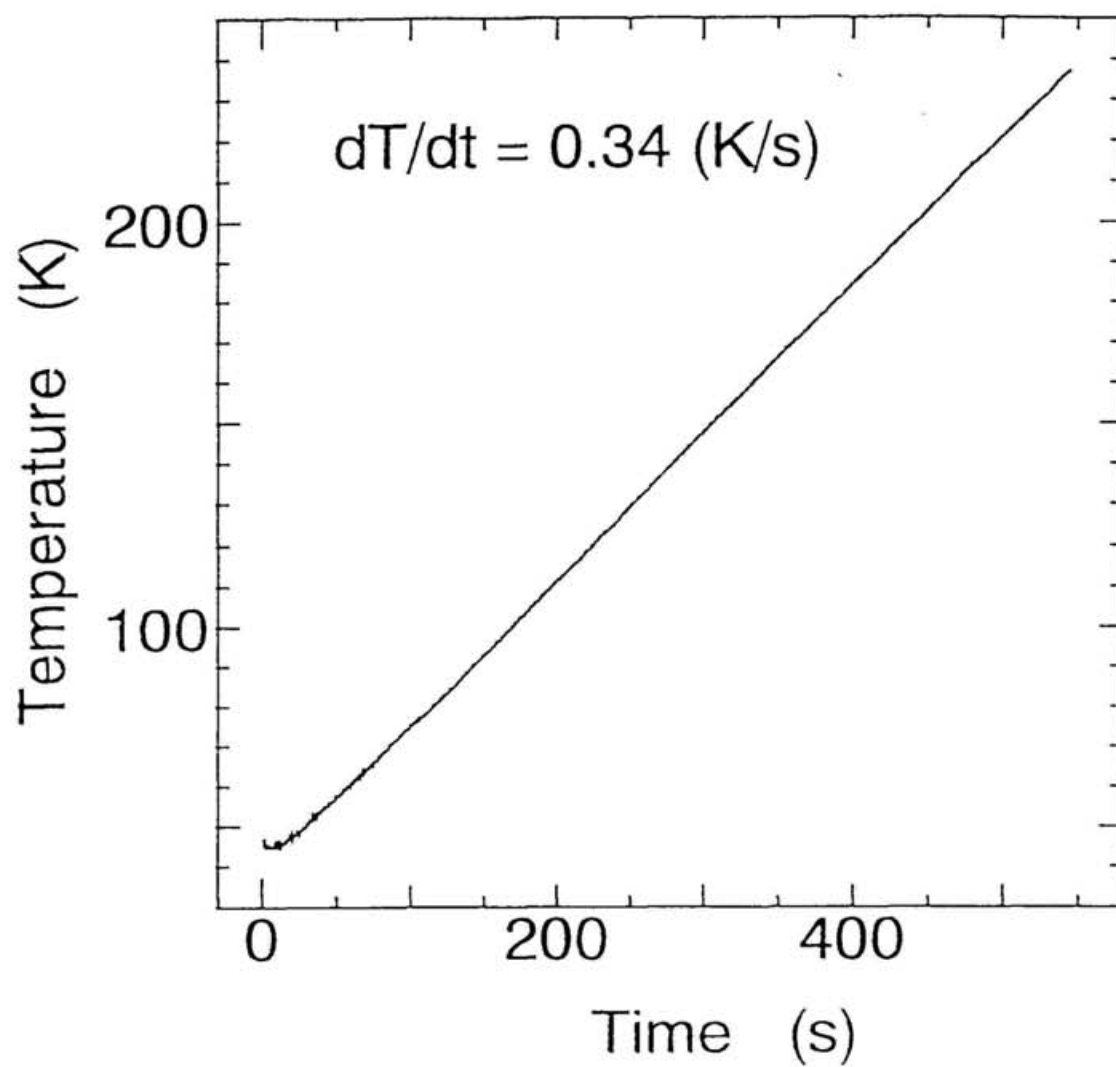


図 2-4 シリコン試料を用いた TPD 測定における温度変化の一例。
時刻 t に対し線形性の良い温度変化を示している。

反応であれば脱離量)、 θ は吸着種の被覆量、 n は被覆量の変化に対する反応次数である。また、求める反応速度定数 k_{prod} のパラメータである ν と E_a は、それぞれ頻度因子と活性化エネルギーで、通常は被覆量 θ と表面温度 T の関数である。しかし、表面に吸着した微量な吸着種の反応において、ある狭い温度範囲で吸着種が全て反応に向うので、この間の ν と E_a の温度依存性は、多くの場合無視することができる。一方、 θ 依存性については、これを考慮した ν と E_a の解析法が既にいくつか報告され吟味されている[5,6]。最も一般的な解析法としては、被覆量が一定と見なせる TPD 信号に対し式 2-11 の Arrhenius プロットを行う手法で、①初期被覆量の異なる TPD 分布からある同一の被覆量における信号強度を抽出する方法[7]と、②初期被覆量が一定と近似できる TPD 分布の立上り部分を用いる方法[8]とが挙げられる。また、③昇温速度を大きく変化(2桁以上)させたときの TPD のピーク温度の変化から求める方法も考えられている[9]。本研究では、①の解析手法を取入れ吸着 N_2O の熱反応に関し反応速度定数を見積った(詳細は、第3章の付録A参照)。

④ XANES 分光法

分子状吸着系の XANES 分光法は、イオン化エネルギーより下のシャープな π^* 共鳴、イオン化エネルギー付近の Rydberg 遷移や多電子励起による遷移、そしてより上にある幅の広い σ^* 共鳴など、X 線吸収端に存在する吸収スペクトルの構造を測定し、吸着種の配向などに関する情報を得るものである。すなわち、 π^* 、 σ^* 共鳴はそれぞれ分子軸に固定された遷移モーメントを持つので、基板上に規則的な配向をした吸着分子の場合、試料への入射角を変えて XANES を測定すれば、 π^* または σ^* 共鳴信号の強度変化から吸着分子の配向角を見積ることができる[10,11,12]。XANES は表面広域 X 線吸収微細構造(SEXAFS: Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure)と対比して NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)とも呼ばれる。

XANES 分光法を用いた吸着構造の実験では、分子科学研究所の極端紫外光施設(UV-SOR)の BL2B1 を使用して行った。放射光はシンクロトロン・リング面に水平な電界ベクトルを有する偏光を与える。光源の測定可能な波長は 90 ~ 1000 eV、分解能は波長 300 eV において 0.5 eV 未満である。これを表面に照射し、内殻電子の結合エネルギー近傍($\approx \pm 30$ eV)の吸収スペクトルを測ることで XANES のスペクトルを得る。実際には、光の吸収スペクトルを反射光から直接測ることが困難なので、照射光の吸収によって出来た内殻空準位の緩和過程で生じる Auger 電子強度を測定する。Auger 電子の検出には、阻止電場型・光電子検出器を用いた(図 2-5)。N 原子 K-edge 付近の XANES を測定する場合、2次

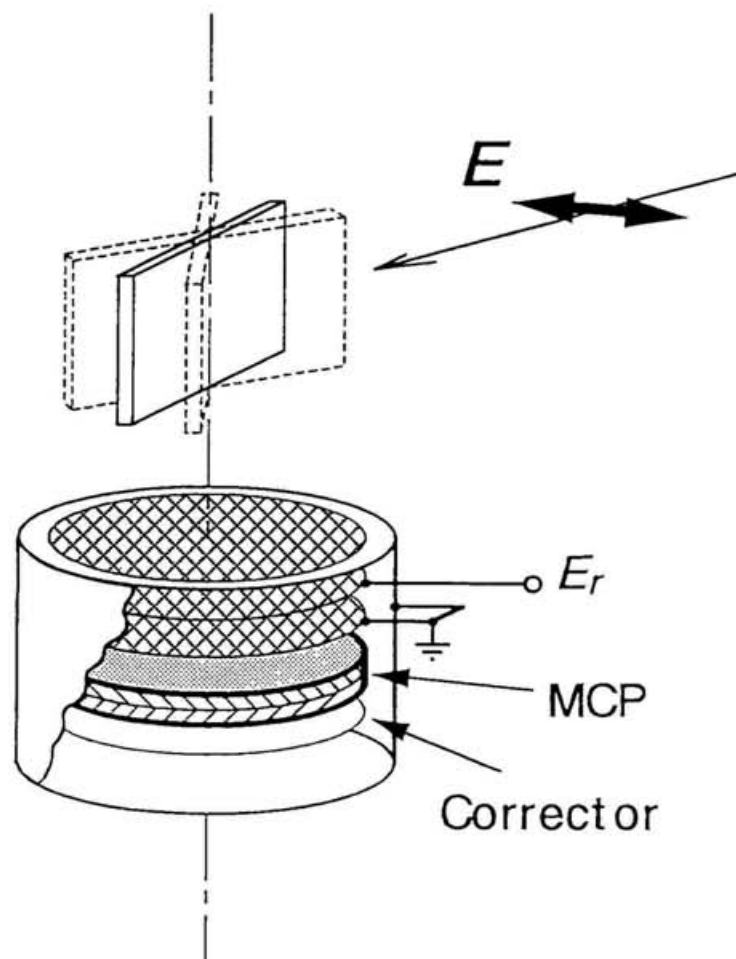


図 2-5 XANES 分光法に用いた阻止電場型・光電子検出器とその配置図
光電子検出器の配置は試料の回転軸の延長上にあり、入射角依存性を測定する場合でも、光電子の検出効率が変化しないよう考慮してある。

電子等を軽減するための阻止電場 E_r は $E_r = -200$ V とした。XANES の入射角依存性の測定では、放射光の入射面内に Si 表面を回転させて測定を行うので、光電子検出器を試料の回転軸の延長上に置き、全ての入射光－試料の角度に対し等しい検出効率を得られるよう考慮した。この入射角依存性を測定するとき生じる受光領域 A と単位面積当りの光強度 I_A の変化は、表面法線方向からの光入射角度 γ に対しそれぞれ $A/\cos \gamma$ と $I_A \cos \gamma$ の関係にある。よって、得られる信号は、これらの効果が相殺し合い、解析上で信号強度の補正を要しない。

吸着分子の配向の解析は、 π^* 共鳴または σ^* 共鳴の吸収強度の入射角依存性に対し、表面の対称性と吸着分子の配向とから考えられる特性曲線をフィットして決められる(第4章の付録D参照)。

⑤ TOF 分布の測定

金属または半導体表面における光誘起脱離や光誘起解離によって表面から脱離する化学種の並進速度分布を知るために、ナノ秒パルス・レーザーを光源として、光誘起反応後の脱離種の TOF 分布(通常、数十～数百マイクロ秒のスケール)を測定した。

装置は、光源としてエキシマ・レーザー($\lambda = 193, 248, 308, 351$ nm)、色素レーザー(440 nm)、および Nd:YAG レーザーの第2高調波(2ω : 532 nm)を用いた。脱離種の検出器には、TPD と同様に QMS を用いており、脱離種を同定した上で測定した(図2-6)。メイン・チャンバーと QMS チャンバーを仕切るオリフィス($\phi 2$ mm)はイオン源の直前に置かれ、QMS は試料表面上の光照射スポット全体を観測する。試料と QMS の電子衝撃型イオン源中心までの距離 l は 23 cm で、イオン源の飛行軸方向の幅 ≈ 1 cm に対して十分に長く、これによる TOF 分布の分解能への影響は 5%未満と考えられる。脱離種の TOF 分布は、レーザーの発振時刻を $t=0$ として、パルス毎の QMS 出力信号をマルチ・チャンネル・スケーラー(MCS: Multi-Channel Scaler)に取込み積算して得られる。

しかし、電子衝撃によってイオン化された脱離種は、電場によって加速され四重極質量フィルターを通過した後で2次電子増倍管によって検出されるので、実際の脱離種の TOF 分布を得るためには、フィルター内のイオンの通過時間を差引く必要がある。この通過時間の補正は次の実験より導くことが出来る。まず、イオン引込み電圧 V_{IC} をステップ関数状に印加したときに検出される信号の遅れ時間 t_d を測定する。そして、これと同じ測定を引込み電圧 V_{IC} を変化させて行い、遅れ時間 t_d を V_{IC} の関数として表す：

$$t_d = f(V_{IC}). \quad (2-12)$$

一方、脱離種が初期に並進エネルギー E_t をもって表面から脱離し QMS で検出

TOF measurements

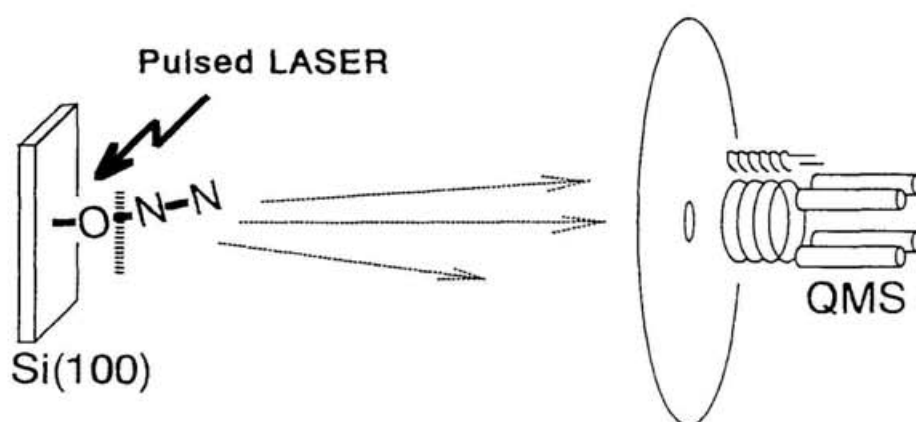


図 2-6 TOF 測定装置構成. 脱離種の検出には QMS を用い、質量選別を行った測定をした. 試料と QMS の電子衝撃型イオン源中心までの距離 l は 23 cm. メイン・チャンバーと QMS チャンバーを仕切るオリフィス(ϕ 2 mm)はイオン源の直前に置かれ、QMS は試料表面上の光照射スポット全体を観測する.

されるとき、四重極フィルター内のイオンが持つエネルギーは $V_{IC} + E_t$ であるので、このときのフィルター通過時間は、

$$t_d = f(V_{IC} + E_t). \quad (2-13)$$

と表される。表面からイオン源までの真の飛行時間を t_t ($E_t = m/2 \cdot (l/t_t)^2$) と置けば、実測される飛行時間 t_m と真の飛行時間 t_t との関係は、次式のように表される：

$$t_m = t_t + t_d = t_t + f(V_{IC} + m/2 \cdot (l/t_t)^2). \quad (2-14)$$

よって、この関係式を用いて、四重極フィルター内の通過時間を含む実測 TOF から正味の TOF 分布を得ることが出来る。

また、電子衝撃型イオン源の場合は、イオン化効率が脱離種の数 v に対し $1/v$ に比例する。したがって、検出される信号から脱離種のフラックスを見積るには、この補正を行う必要がある(第 4 章の付録 B 参照)。

さらに、TOF 分布の脱離角度依存性の測定は、QMS がフランジに固定されているので、試料をチャンバーの中心軸上で回転することにより得られる(図 2-1 参照)。この場合、光の入射角度 γ (表面法線を基準)の変化に対し、光照射スポットの面積も $1/\cos \gamma$ で変化するために、脱離種の空間分布を見積るときには、光照射スポットの変化分を考慮し、検出した TOF 信号強度に $\cos \gamma$ を掛けた上で結果を解析している。

2.2. 単結晶 Si(100)表面の取扱い

単結晶 Si 試料($9 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}^3$) は、Sb をドープ($0.005 \sim 0.015 \Omega \cdot \text{cm}$)した n-type の Si(100)ウェハーから切出した。試料は、その両端を Cu のブロックの先に短冊状の Ta 板(厚さ 0.5 mm)ではさみ固定した。このとき、試料と Cu ブロック間の熱接触を良くする(均一にする)ために Ta 箔(厚さ 0.05 mm)を試料に巻付けてある。試料を固定した Cu ブロックは、低温で熱伝導性の良いサファイアを介して He 循環冷凍機の先に取り付けられ、 45 K まで冷却することができる。また、Si 試料は、このサファイアによってアースから電氣的に絶縁されるので、通電加熱により試料温度を 1300 K まで精度良く制御することができる。Si 試料の温度は、Ta 箔にスポット溶接されたクロメル-アルメル熱電対を、試料裏側にセラミック・セメントで固定し測定した。熱電対の基準接点には液体窒素(77.4 K)を用いた。クロメル-アルメル熱電対は低温で起電力が低いため、低温でも比較的起電力の高い金-鉄-クロメル熱電対によって、その出力を校正した。

Si 試料の清浄化は、全て超高真空下で行った。初めに Si 試料は、多層の酸化膜によって覆われており(図 2-7a)、これを試料温度 750 K での Ar^+ イオン・スパッタリング(加速電圧: $0.5 \sim 1.0 \text{ kV}$, 入射角: $\approx 50^\circ$, 試料電流: $\approx 0.8 \mu\text{A}$, 時間: $15 \sim 30 \text{ min}$)、 900 K でのアニーリング(時間: 5 min)、 1150 K へのフラッシング(時間: 数秒間)によって除去・清浄化した。この処理をおこなった Si(100)表面からは、清浄な Si の XPS のスペクトル(図 2-7b)と、再構成した Si 第 1 層の Si-Si ダイマー列に対応する 2 ドメインのシャープな (2×1) LEED パターンが得られる。特に、試料温度 100 K 以下のときは、 (2×1) パターンに加えて比較的輝度の弱いややストリーク状の $c(4 \times 2)$ パターンが観測された[13] (観測された LEED パターンの詳細は、3.3.2 節にて述べる)。Si 表面での N_2O の熱反応および光誘起反応の実験では、Si 表面は解離片 O によって酸化される。この場合、 (2×1) LEED パターンは直ちに無くなりバックグランド光の急増が観測されるが、 1150 K のフラッシングを行うことで酸化物は容易に除去され、再びシャープな (2×1) パターンと $c(4 \times 2)$ パターンが観測される。

単結晶 Si 表面では、急激な加熱と冷却によって表面の欠陥が増えることが知られており、加熱・冷却の速度について注意が必要である。昇温脱離の測定のみならず、清浄化のためフラッシングでも、その昇温(冷却)速度は $dT/dt \approx (-)5 \text{ K/s}$ を超えないようにした。しかし、実験で一つの試料を長期間使い続けると Si 表面が霞む現象が見られ、この場合は直ちに新しい試料に交換した。この Si 表面の霞む程度が著しい場合でも、XPS には目立った不純物のピークは得られず、不純物が蓄積したものではないと判断される。このとき LEED では、 (2×1) パ

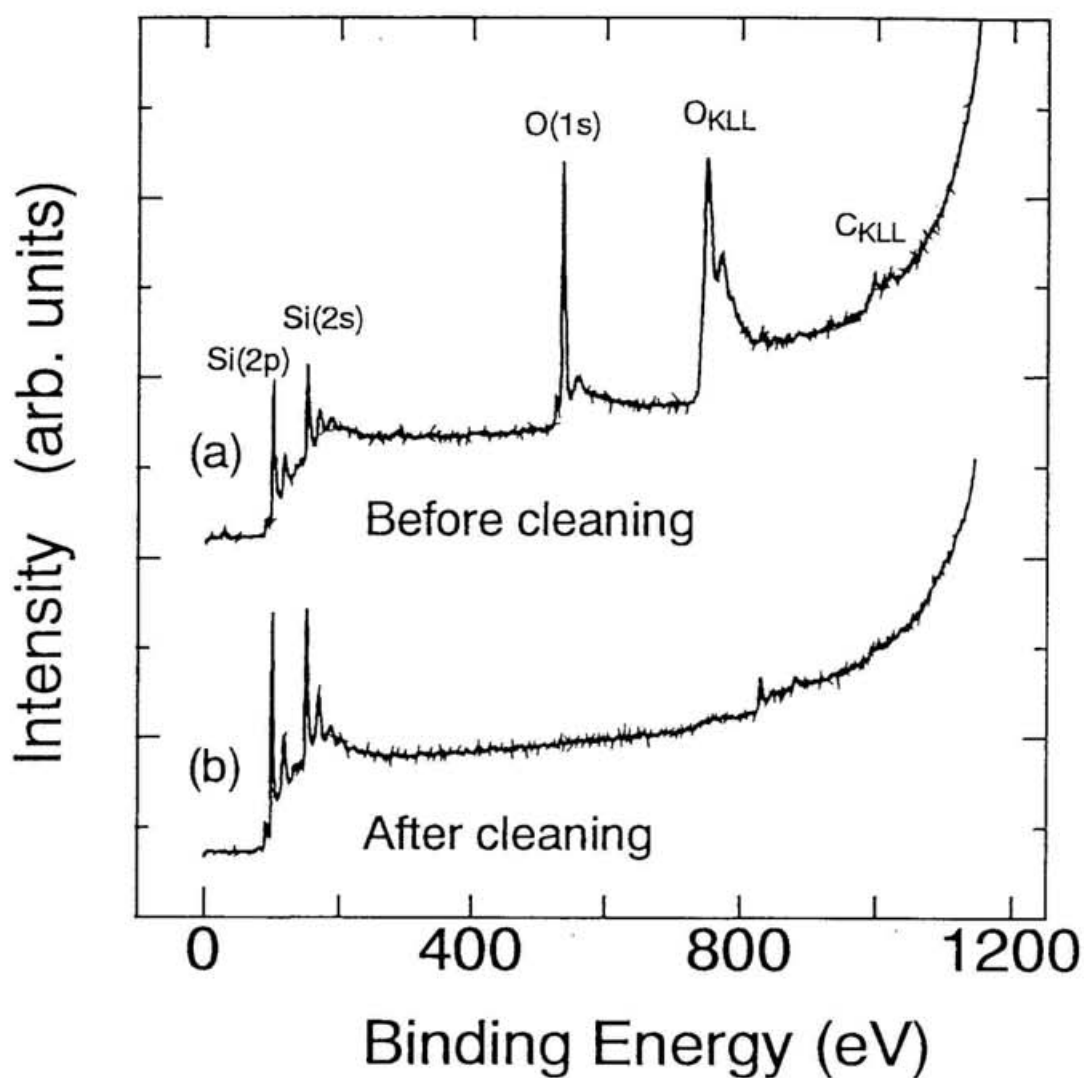


図 2-7 Si 表面の XPS スペクトル. (a) 清浄化前の Si 試料は、多層の酸化膜によって覆われ、その酸素の 1s と Auger 信号に帰属される大きな信号が見られる。(b) 清浄化後は、酸素に帰属されたピークの消失が確認される。

ターンが依然確認されるが、バックグランド光が増加し、非常に弱いファセット(小面)に由来するスポット[14]が見られた。すなわち、この表面では部分的に Si(100)のテラスが残っているものの、欠陥の多い表面の荒れた状態にあると考えられる。実験では、この影響を極力避けるために 1 つの試料の使用期間を 2 週間程度に押え、頻繁に試料を交換し測定を行った。

2.3. 吸着種の絶対被覆量

吸着種の絶対被覆量を求めるには、ある基準試料を同一の装置で測定することが最も簡便で確かな方法である。Si(100)表面に吸着した N_2O の実験で良い基準試料となるのは、室温で H_2O を飽和吸着させた Si(100)表面である。この反応では、 H_2O の露出量(単位: $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) に対し、反応初期において O 原子の被覆量がほぼ直線的に増加し、その後ある値を境にして O 原子の増加が強く抑制されることが知られている[15]。これは、吸着した H_2O が Si 表面上を拡散して活性サイトで解離し、その解離片の H と OH が活性サイトであるダングリング・ボンドにそれぞれ結合するためと考えられている。したがって、室温の Si(100)表面に H_2O を飽和吸着させたときの O 原子の被覆量は、Si(100)表面にあるダングリング・ボンドの半数に相当する。つまり、この O 原子の絶対被覆量は、Si(100)表面の最上層の Si 原子の個数を $1 \text{ ML} (= 6.78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2})$ と定義すると 0.5 ML である。

実際に XPS を用いて測定した H_2O の露出量に対する O(1s)信号の変化を図 2-8 に示す。結果は、 H_2O の露出量に対して線形な増加と、明確な H_2O 吸着の飽和が確認される。よって、この飽和時の O(1s)強度を基準として Si 表面上の吸着種の絶対被覆量を見積った。この基準は、本研究で用いた吸着種 N_2O が、1 個の O 原子を含み、解離後も表面へ O 原子のみを残すので、解析において大変都合が良い。厳密には、OH と SiO そして N_2O は、XPS における O(1s)の検出感度が異なる可能性があるが、一般にその影響は小さいと考えられ、ここでは単純に図 2-8 で H_2O が飽和吸着したときの O(1s)強度を 0.5 ML の基準強度として用いた。

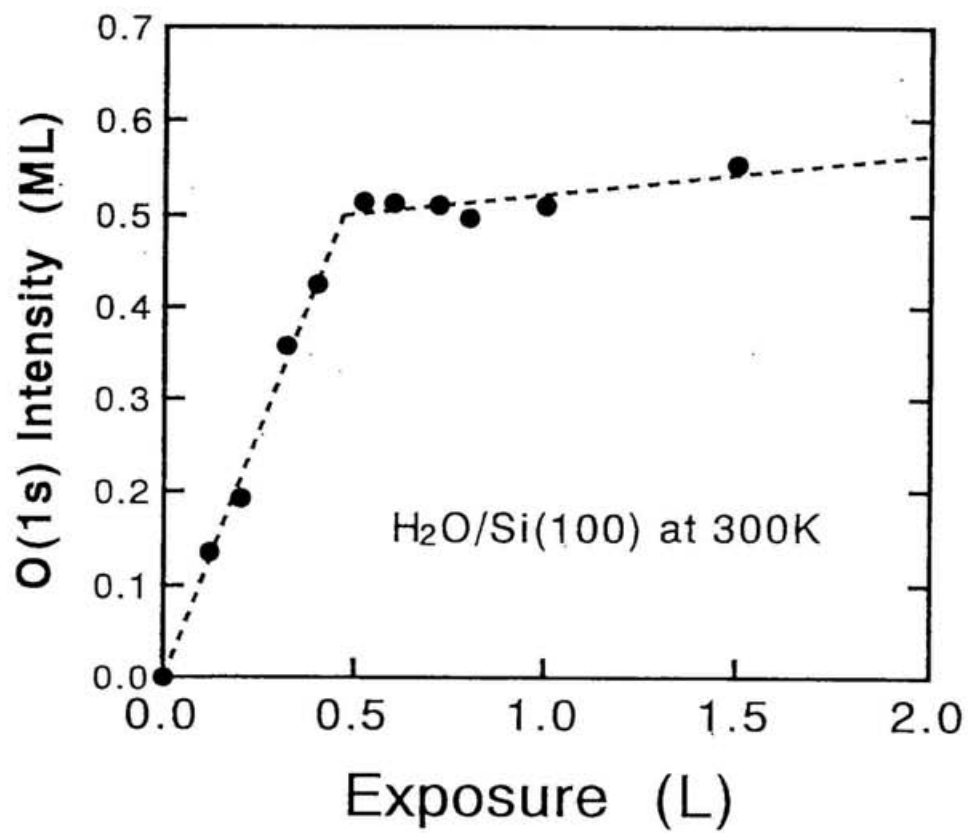


図 2-8 Si 表面を H_2O に露出したときの XPS-O(1s)強度変化. 室温の Si 表面に解離吸着する H_2O の飽和吸着量は、0.5 ML であることが知られている [15].

参考文献

- [1] G.F. Weston, 石川和雄 訳, “超高真空技術の実際”, (共立出版, 1991) p.5.
- [2] G. Ertl and J. Küppers, “*Low Energy Electrons and Surface Chemistry*”, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).
- [3] 松島龍夫, 触媒, 27 (1985) 321.
- [4] 広川吉之助, “表面科学の基礎と応用” 日本表面科学会編, (フジ・テクノシステム, 1991) p.284.
- [5] K.Christmann, “*Introduction to Surface Physical Chemistry*”, (Darmstadt : Steinkopff ; New Tork : Springer, 1991) p.152.
- [6] J.B. Miller, H.R. Siddiqui, S.M. Gates, J.N. Russell, Jr., J.T.Yates, Jr., J.C. Tully and M.J. Cardillo, J. Chem. Phys. 87 (1987) 6275.
- [7] D.A. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384.
- [8] E. Habenschaden and J. Küppers, Surf. Sci. Lett. 138 (1994) L147.
- [9] J.L. Taylor and W.H. Weinberg : Surf. Sci. 78 (1978) 259.
- [10] J. Stöhr, “*NEXAFS spectroscopy*”, (Springer-Verlag, 1992).
- [11] 小杉信博, “表面科学の基礎と応用” 日本表面科学会編, (フジ・テクノシステム, 1991) p.620.
- [12] 太田俊明, “表面科学の基礎と応用” 日本表面科学会編, (フジ・テクノシステム, 1991) p.535.
- [13] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, Surf. Sci. 179 (1987) L63.
- [14] 塙 輝雄, “表面科学の基礎と応用” 日本表面科学会編, (フジ・テクノシステム, 1991) p.187.
- [15] W. Ranke and Y.R. Xing, Surf. Sci. 157 (1985) 339.

第 3 章 N_2O の吸着状態と熱反応

3.1. 序

単結晶 Si 表面の酸化反応は工学的な重要性にとどまらず、代表的な半導体でかつ素性の良く知られた系として金属や絶縁体と比較する意味からも、これまでに多くの研究がなされてきた[1]。しかし、その詳しい反応機構、特に動的現象について未だ不明な点が多い。Si 表面の熱酸化反応に関するこれまでの実験および理論による研究の多くは、 O_2 を酸化剤として用いたものである。これに対し、いくつかのグループが室温で N_2O を酸化剤とした実験を行い、その初期の酸化過程が O_2 による酸化反応と大きく異なることを明らかにしている[2-6]。これらの研究では、 N_2O の反応がすべて解離吸着によって進行し、解離片の N は脱離する一方で、O 原子のみが吸着することを示している：



O_2 の解離吸着の場合、吸着する O 原子が Si 表面の内部に達することが知られているが[1]、 N_2O を用いた場合は、吸着する O 原子の密度が Si(100) 表面の第 1 層の原子密度 ($1 \text{ ML} = 6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) と等量になったときに、酸化反応が強く抑制されることが報告されている[2,5]。Keim らは、この N_2O による Si(100) 表面の酸化反応について、2 段階の過程があることを明らかにし、次のような反応モデルを提案している[2-4]。まず初めに、解離片の O 原子は、清浄 Si(100) 表面の再構成によって出来ている Si ダイマーの Si-Si 間に吸着し(図 3-1a)、次の段階で残ったダングリング・ボンド間に吸着する(図 3-1b)。そして、反応が進行し Si 表面が 1 ML の O 原子で覆われたとき、全てのダングリング・ボンドが終端され(図 3-1c)、表面の活性サイトが消失するために酸化反応の進行が抑制される。これら O 原子の 2 つの吸着サイトについては、理論計算からも検証されている[7,8]。このように、 N_2O を酸化剤とした Si 表面の酸化反応では、 O_2 を酸化剤とした場合と比較してその酸化過程に顕著な差を生じることが指摘されているにもかかわらず、これまでに室温未満の Si 表面での実験が行われていなかった。そこで本研究では、まず低温 Si 表面における N_2O の分子状吸着状態を明らかにし、その吸着状態から進む熱反応について実験を行った。

低温 Si 表面の酸化反応において、 O_2 の解離吸着の場合、分子状吸着状態を経た反応が主要な反応経路であることが知られている(図 3-2) [9,10]。しかし、吸着 O_2 の熱解離反応では、解離片の O 原子が解離後直ちに Si 表面に化学吸着するために、分子状吸着状態からの解離のダイナミクス(図 3-2②)が直接観測されることは無かった。この場合、分子状吸着状態から解離する反応速度 k_{dis} の知見を得るためには、分子線などを用いて気相分子が分子状吸着状態へ一時的にトラップ(図 3-2①)される確率 ξ を明らかにした上で、表面に衝突する分子の入

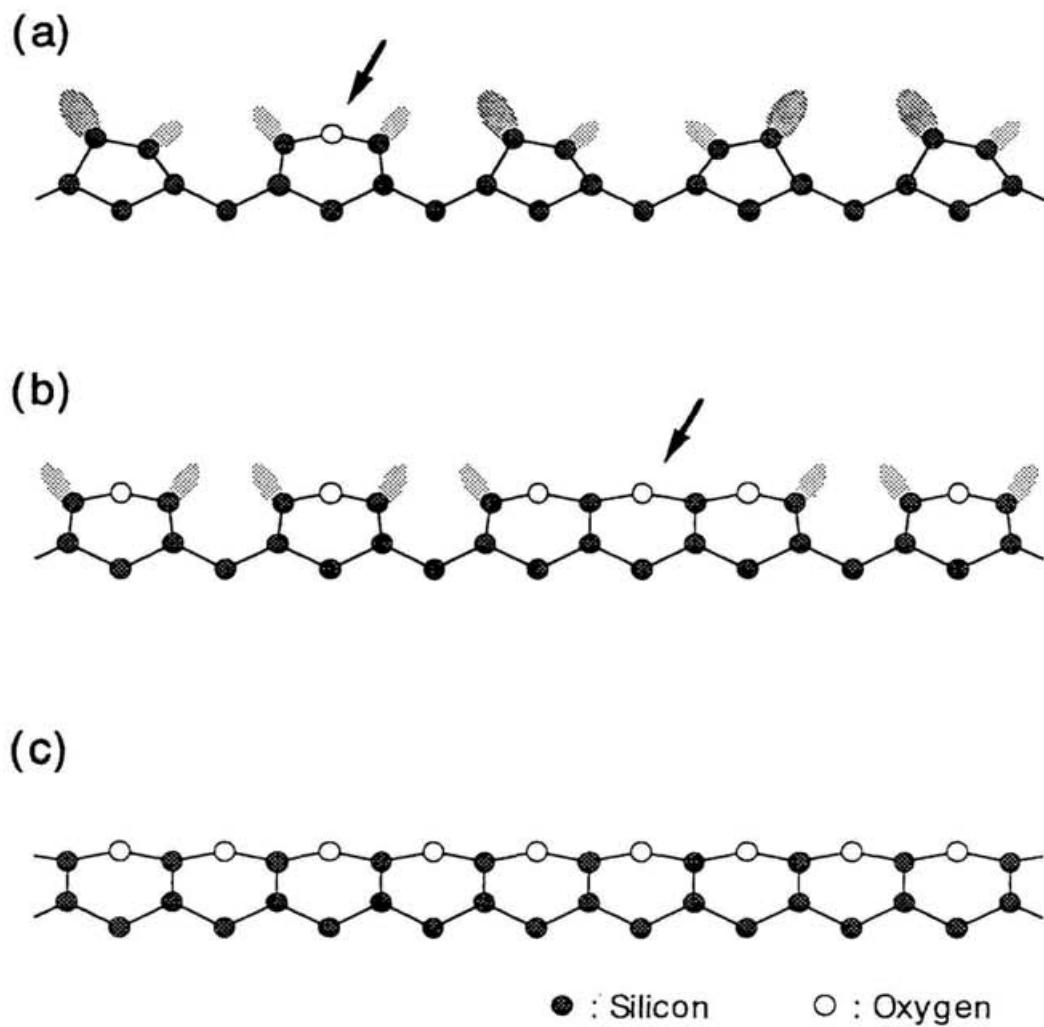


図 3-1 N_2O による $\text{Si}(100)$ 表面の酸化吸着構造のモデル.

(a) 清浄表面に吸着する O 原子吸着位置(Si-Si ダイマー間).

(b) 酸化が進行した Si 表面の O 原子吸着位置(ダングリング・ボンド間).

(c) 1 ML の O 原子で覆われた Si 表面.

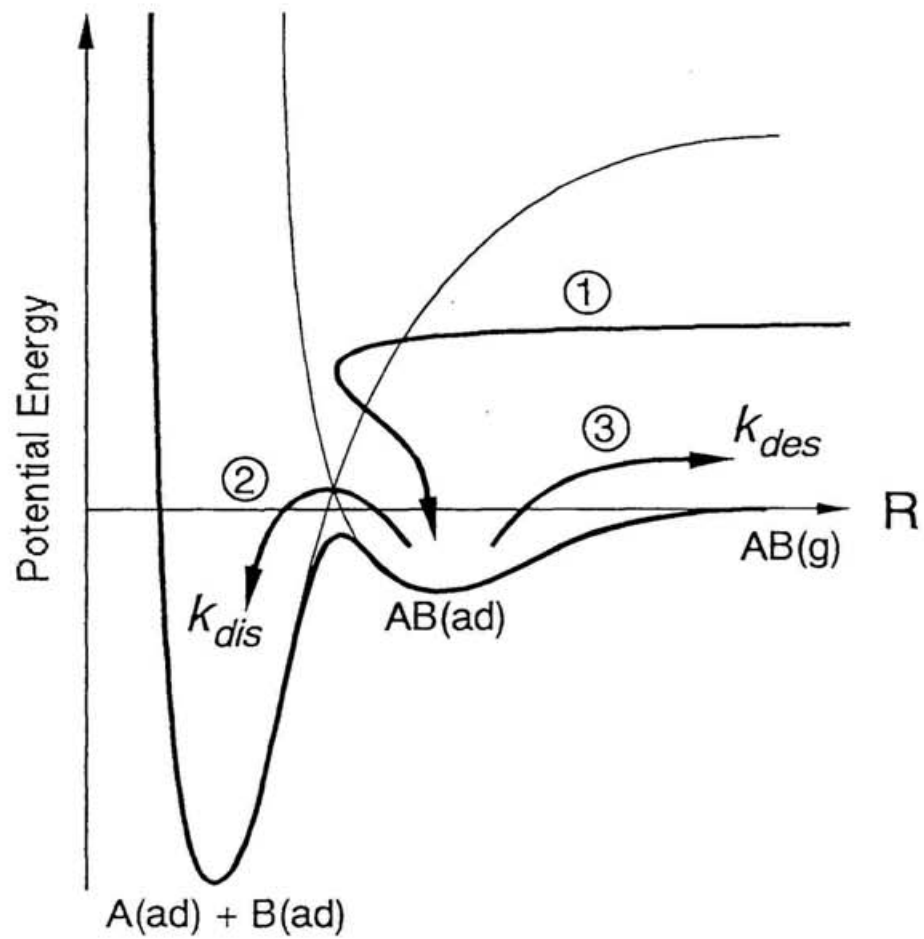


図 3-2 固体表面-気相分子間のポテンシャル・エネルギー概略図。
分子状吸着状態を経た反応過程：①分子状吸着，②解離，③脱離。

射量 F と表面で解離反応が起る量 R との割合を表面温度 T の関数として測定し、次の関係式に代入することによって見積られる [11] :

$$\frac{R}{F} = \frac{\xi(T)}{1 + k_{des}(T)/k_{ds}(T)} \quad (3-2)$$

ここで、 k_{des} は解離せず脱離(図 3-2③)する反応速度である。しかし、式 3-2 から得られる結果は、脱離と解離の反応速度の比 k_{des}/k_{dis} であり、この手法では解離と脱離の個々の反応速度を決定し議論することはできなかった。

これに対し、本研究で対象とした Si(100) 表面に分子状吸着した N_2O の場合は、それ自身の脱離：



が起ると共に、解離反応：



が起ることが見出された。すなわち、吸着 N_2O の解離反応では、解離して生成された O 原子が表面に化学吸着する一方で、解離片 N_2 が解離後直ちに表面から脱離することが明らかになった。したがって、従来から良く知られた昇温脱離法を用いて $N_2O(g)$ と $N_2(g)$ を測定し、脱離と解離の両チャンネルの個々の反応速度を定量的に求めることができた。そしてこの結果からは、競合する脱離と解離の 2 つの反応過程の関係について、速度論的考察を行うことができた。

また、分子状に吸着する N_2O には、Si 表面の酸化量に応じて異なる吸着状態が存在することも明らかとなり、これらの吸着状態に対して光電子分光の測定や反応速度などの比較による帰属を行った。

3.2. 実験

測定では、60 K 以下に冷却した Si(100)表面を所定量の N_2O に露出させて得られた表面を初期状態とした。このときの吸着状態については、XPS および LEED を用いて明らかにした。次に、この試料を所定の温度まで昇温し、吸着状態の変化を同様の測定条件で観測した。加えて、昇温中の反応については、TPD を用いて吸着状態の変化に対応した反応速度と反応の分岐比などについて測定を行った。実験に用いた測定手法の原理については、既に第 2 章に示したので、ここでは主に各手法の測定条件を記述する。

測定条件 1： XPS

XPS の測定で S/N 比が良く分解能の高いスペクトルを得るには、X 線の強度を上げ、同心半球型電子エネルギー分析器のパス・エネルギーを小さくする必要がある。しかし、Si 表面に分子状に吸着した N_2O は X 線照射によって解離することが観測されたため注意が必要であった。図 3-3 に N_2O と SiO に由来する O(1s) 信号強度の時間変化をプロットした(ピークの帰属については 3.3.1 節を参照のこと)。まず X 線を照射しない場合、 N_2O に由来する O(1s) の信号はほとんど変化を示さない。ところが、X 線を照射し続けた場合、 N_2O に由来する O(1s) の信号は徐々に減少し、それとほぼ同量の SiO に由来する信号の増加が見られる。よって、X 線(または X 線源の先端についた Al 薄膜等から放出された電子)が、吸着 N_2O を解離させるものと判断される。このため、測定では、X 線強度と照射時間を押え、エネルギー分析器のパス・エネルギーを上げて測定を行う必要があった。そこで測定では、X 線源の励起電子のエミッション電流を 20 mA、その加速電圧を 12.5 kV、X 線の照射時間を 2 min、光電子エネルギー分析器のパス・エネルギーを 40 eV の条件下で行った。この条件で測定中に解離する N_2O の量は 5% 未満である。そして、この XPS の測定条件で十分な S/N 比のデータを得るために、解析には表面条件の同じ XPS 結果を複数回測定し平均化を行ったスペクトルを用いた。

また、図 3-3 では、X 線を照射しない場合でも、わずかながら O(1s) 信号の増加が見られる。これは、チャンバー内の残留 H_2O が Si 表面に吸着したものと考えられる。したがって、この影響を 10% 未満とするために、全ての測定は Si 表面の清浄化の後 20 min 以内で終了することを目途に行った。

測定条件 2： TPD

TPD の測定は QMS を用いて行っており、測定分子にはチャンバー内の残留ガスと分子質量が一致しない試料を選ぶことが、S/N 比を向上する上で賢明で

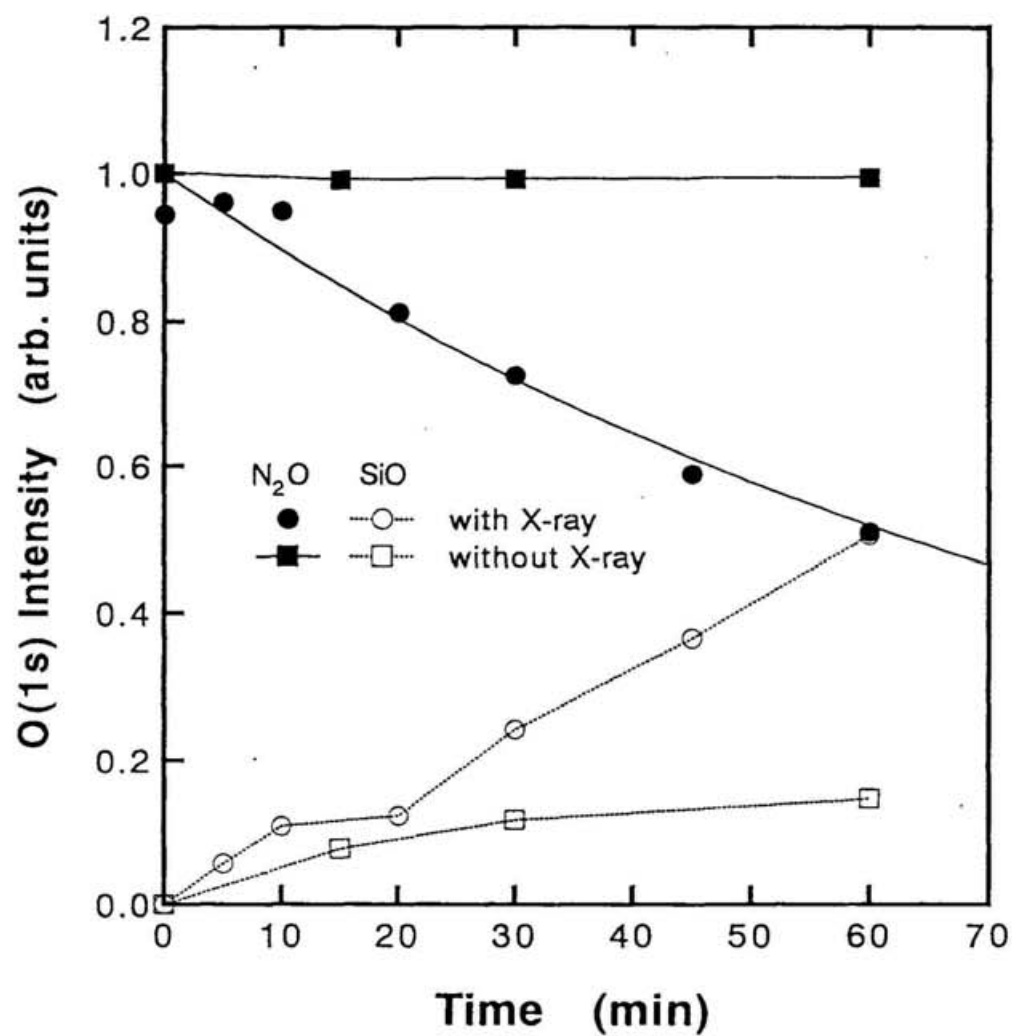


図 3-3 X線照射中の N₂O と SiO の被覆量の変化。 図中、●と○はそれぞれ X線を照射した場合の N₂O と SiO の O(1s)信号、■と□は X線を照射しない場合の N₂O と SiO の O(1s)信号強度を示す。

ある。通常の N_2O の質量数は 44 であり、解離して生成される N_2 は 28 となるので、どちらもチャンバー内の残留ガスとして比較的大きな分圧を示す CO_2 と CO の質量数に一致してしまう。そこで実験では、同位体を含んだ $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ($m/e = 45$) を用いて測定を行うことにより、その解離片 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ($m/e = 29$) も合わせて、チャンバー内の残留ガスの影響を避けることができた。

また、QMS の信号を定量的に解析するためには、電子衝撃型イオン源で生成されるクラッキング・パターンと、異種分子間のイオン化効率および四重極フィルターの透過率の違いによる相対検出感度の補正が必要である。実際に本研究で対象とする吸着 N_2O の反応では、 N_2O の脱離と熱解離によって生成された N_2 の脱離が存在するため、 N_2 の信号に含まれる脱離 N_2O のクラッキング (N_2^+) の影響と、 N_2O と N_2 の間の QMS 相対検出感度の補正が必要であった。クラッキング・パターンは、所定量の N_2O を超高真空チャンバー内にリークさせたときの N_2O^+ の親ピーク ($m/e = 45$) と N_2^+ ($m/e = 29$) の強度比から求められ、その強度比は $I_{\text{N}_2}/I_{\text{N}_2\text{O}} = 0.30$ であった。一方、 N_2O と N_2 の間の QMS 相対検出感度の補正は、 N_2O または N_2 をチャンバー内に同量リークさせたときの QMS 信号強度比から得られた。このとき、各々のガスの定常圧力を測定するイオンゲージも検出化効率が違うため、購入したイオンゲージに記載されている相対感度を用い分圧を補正した。その結果、この N_2O と N_2 の間の QMS の相対検出感度の補正は N_2 の感度 ξ_{N_2} を基準に $\xi_{\text{N}_2\text{O}}/\xi_{\text{N}_2} = 0.63$ と求められた。

測定条件 3： LEED

LEED 測定では電子線を直接に表面に照射するので、電子線による吸着種の励起や表面の昇温による影響が避けられない。このため、場合によっては測定の際に吸着種が脱離や解離する可能性がある。したがって、吸着エネルギーが小さく低温でのみ吸着するような吸着種の LEED 測定では、特に注意が必要である。この影響を避けるために、電子線の電流を出来るだけ押えることや、観測中に表面をスクリーンとの距離が変わらないように平行移動して常にフレッシュな観測領域を得る方法が有効である。実際に Pt(111) 表面に吸着した N_2O の周期吸着構造 $p(3 \times 3)$ が、電子線の影響によって数秒間の内に破壊されることが報告されており [12]、Si(100) 表面に吸着した N_2O についても上記の点を十分に注意して観測を行った。

3.3. 結果

3.3.1. XPS

Si(100)表面に N_2O を 2.5 L (1 L = 10^{-6} Torr-s) 露出させたときの N(1s) および O(1s) の XPS スペクトルを図 3-4a に示す。スペクトルには、403.0 と 406.9 eV に 2 つの N(1s) ピーク、535.9 eV に 1 つの O(1s) ピークが見らる。これらは、金属表面に吸着した N_2O で観測された電子結合エネルギーの値とおよそ一致し、それぞれ、 N_2O 分子の terminal-N, center-N, および O 原子のピークに帰属される [13-17]。532 eV には SiO_x に帰属される少量のピーク (536 eV のピークの $\leq 4\%$ の強度)が見られるが、この酸化物は XPS の測定中に X 線の照射によって N_2O が解離したために生成されたものであると見積られる (3.2 節、測定条件 1 参照)。また、398 eV に現れる SiN_x の N(1s) に相当するピークは見られなかった。以上のことは、60 K の Si(100)表面で、すべて N_2O は分子状に吸着することを示している。

露出量 2.5 L 以下の範囲で、吸着 N_2O に帰属される 3 つのピーク位置に変化はなかった (表 3-1)。一方、2.5 L 以上では、3 つのピークとも高結合エネルギー側に一様なシフトが見られ、シフト量は 12 L の露出量でおよそ 0.2 eV 程度であった。次節 (3.3.2 節) に示す TPD の結果から、このときの N_2O は表面に多層に吸着していることが判っており、表面と弱い相互作用しかしていない。つまり、この結果は、清浄 Si(100)表面に吸着した低被覆量の N_2O も、多層に吸着している N_2O とあまり変わらない電子状態を持っていることを示唆し、表面との弱い相互作用で吸着していることを示している。

この多層に吸着している N_2O の一様なピークシフトには、2 つの要因が考えられる。その 1 つは、 N_2O が多量に表面に吸着した結果、 N_2O の分極等によって仕事関数が増加し、真空準位がシフトした場合である。このとき、凝縮層にある N_2O は表面と電子軌道の重なりを持たないので、その電子の結合エネルギーは真空準位に固定されていると考えられ、Fermi エネルギーを基準に測定している場合は、真空準位の変化が見かけ上、電子の結合エネルギーの変化に見える。もう 1 つの要因は、 N_2O の吸着状態が多層になることで変化し、X 線による N_2O 内殻電子励起の際にできる空軌道の緩和エネルギー $\delta\epsilon_{\text{relax}}$ が変化するために、電子の結合エネルギーが変化して見える場合である (2.1 節②参照)。

一方、気相 N_2O の 1s 電子の結合エネルギー (terminal-N, center-N, O 原子についてそれぞれ 408.5, 412.5, 541.4 eV [18]) と、この露出量 2.5 L 以下の吸着 N_2O の間にも、一様に約 -5.5 eV の差が見られる (表 3-1)。この差の最も大きな要因は、気相 N_2O が真空準位を基準に測定されるのに対し、吸着 N_2O の結合エ

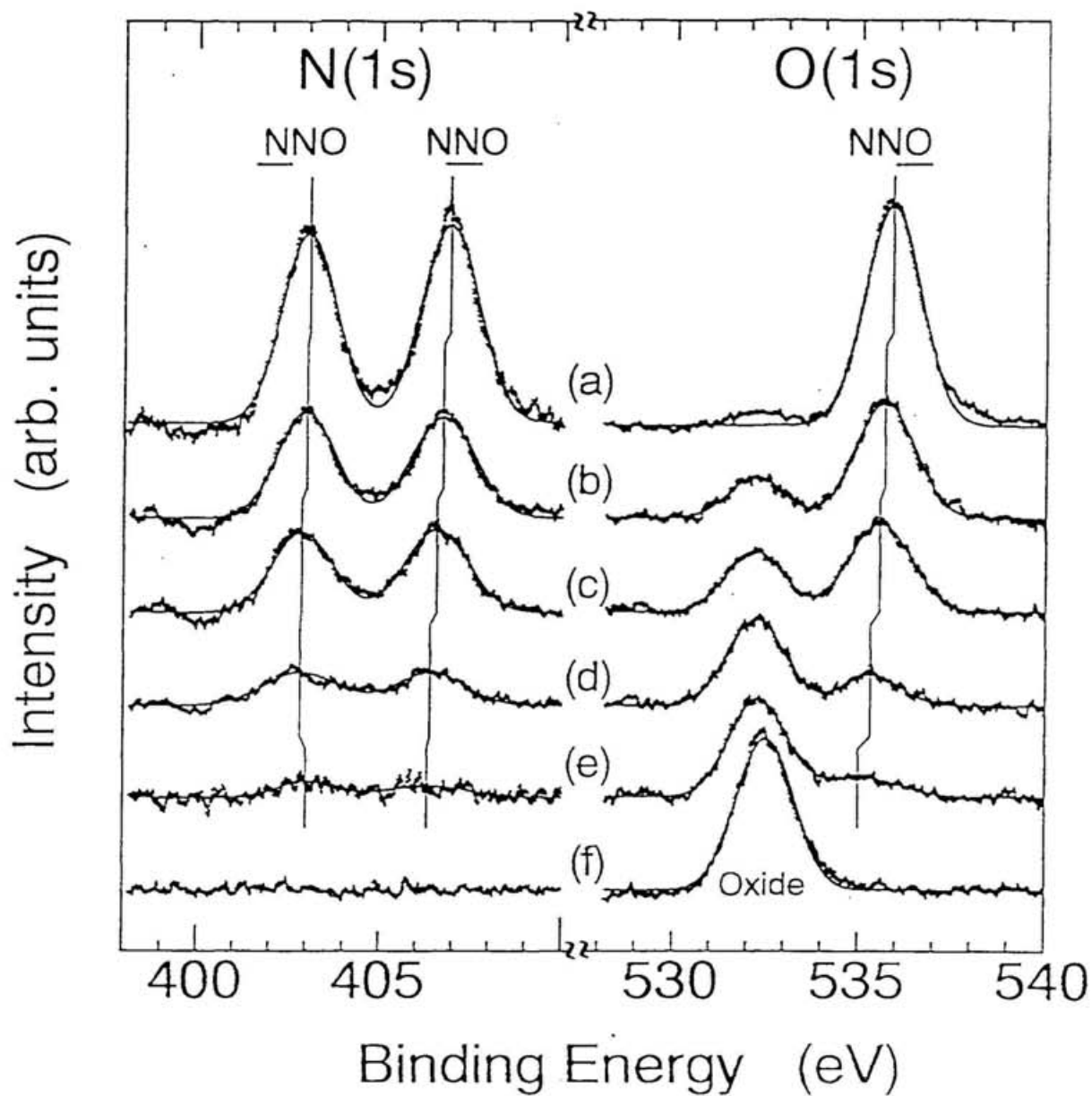


図 3-4 Si(100)に N_2O を 2.5 L 露出させたときの N(1s)と O(1s)信号.
 (a)吸着直後(60 K). (b) 75, (c) 80, (d) 90, (e) 100, (f) 500 K への昇温後.

表 3-1 XPS で測定した N_2O に由来する 1s の結合エネルギー (単位: eV).
(吸着 N_2O は Fermi 準位を基準、気相 N_2O は真空準位を基準に表示)

	N(1s)		O(1s)
	terminal-N	Center-N	
Gaseous N_2O ^(a)	408.5 {+5.5}	412.5 {+5.6}	541.4 {+5.5}
N_2O (1.0 L) /Clean Si(100)	402.9 {-0.1}	406.9 {-0.0}	535.9 {+0.0}
N_2O (2.5 L) /Clean Si(100)	403.0 {-}	406.9 {-}	535.9 {-}
N_2O (12 L) /Clean Si(100)	403.3 {+0.3}	407.1 {+0.2}	536.1 {+0.2}
N_2O (Initially 2.5 L) /Annealed to 100 K	403.0 {-0.0}	406.3 {-0.6}	535.0 {-0.9}
N_2O (1.2 L) /Pre-oxidized Si(100)	403.0 {-0.0}	406.8 {-0.1}	536.1 {-0.1}

・ { }内の数字は清浄 Si(100)表面に N_2O を 2.5 L 吸着させたときの 1s 結合エネルギーからの差。

・ (a) は文献[18] を参照。

エネルギーが Fermi エネルギーを基準に測られることである。これに加えて空軌道の緩和エネルギー $\delta\epsilon_{relax}$ や電子相関の効果 $\delta\epsilon_{corr}$ および相対論の効果 $\delta\epsilon_{rel}$ が寄与していると考えられる(2.1 節②参照)。よって、気相 N_2O と吸着 N_2O との間の各結合エネルギーの様なシフトは、60 K の清浄 Si(100) 表面に吸着している N_2O が、気相 N_2O や多層に表面に吸着した N_2O (凝縮層) と比べて、その電子状態に殆ど差が無いことを示しており、この N_2O の吸着状態が表面との弱い相互作用による吸着状態、すなわち“物理吸着状態”にあることを示唆している。

図 3-4a の吸着状態にある表面を 75, 80, 90, 100, 500 K へ昇温したときのスペクトルをそれぞれ図 3-4b ~ 3-4f に示す。測定は、指定の温度まで昇温した後、直ちに冷却してから行った。この測定結果から、昇温により急速に N_2O の 1s ピークが減少し、500 K までに完全にその被覆量がゼロになることが判る。一方、これとは逆に SiO_x に由来する 532 eV の O(1s) ピークの増加が見られた。図 3-4a と図 3-4f に見られる個々の O(1s) ピークの強度比から、初期に吸着していた N_2O の約 70% が昇温により解離して Si 表面を酸化させたことが判る。残りの約 30% については、 N_2O として熱脱離することが次節(3.3.2 節)に述べる TPD の測定結果から明らかである。また、昇温後のどのスペクトルにも SiN_x に由来する 398 eV の N(1s) ピークは見られず、解離後の窒素は、表面からすべて N_2 として脱離することが判る。よって、吸着 N_2O の熱反応は次式のように表される：



さらに、図 3-4b ~ 3-4e の昇温後のスペクトルには、 N_2O に由来する 1s ピークにピークシフトが見られる。表面を 100 K まで加熱したとき、terminal-N(1s) では 0.1 eV 程度のシフトであるのに対し、O(1s) は低エネルギー側へ 0.9 eV のシフトと顕著である。清浄 Si 表面において N_2O の被覆量が減少することによる O(1s) ピーク位置の変化は、露出量 2.5 L 以下の場合、測定誤差 (± 0.1 eV) の範囲で見られていない(図 3-5)。従ってこのシフトは、 N_2O の被覆量が変化したためでは無く、Si 表面が酸化されたことによる影響であると考えられる。すなわち、部分的に酸化された Si 表面と表面に残留する N_2O との間で相互作用が増加し、 N_2O の電子状態が変化したために生ずる“化学シフト”であると判断される。特に、O(1s) ピークが大きく低エネルギー側へシフトしたことから、 N_2O が O 原子端を介して表面と結合し、O 原子がより負の電荷密度を持って帯電しているものと考えられる。従って、初め清浄 Si(100) 表面に物理吸着していた N_2O が昇温中の熱解離によって Si 表面を酸化した場合、その酸化表面では、残った一部の N_2O がより強い吸着状態“化学吸着状態”へ転移すると結論される。

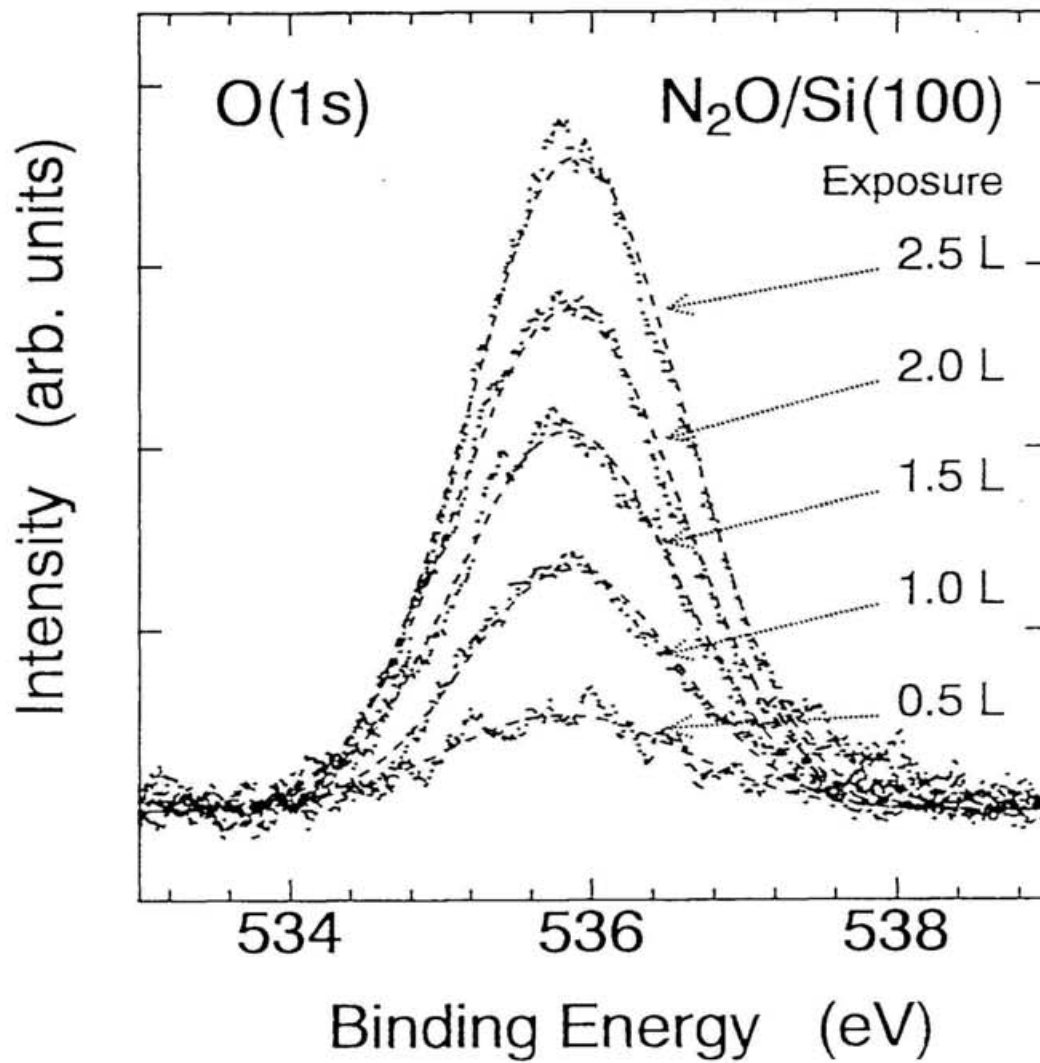


図 3-5 清浄 Si(100)表面に吸着した N₂O の O(1s)信号の被覆量依存性.
O(1s)のピークに図 3-4で見られたような大きなシフトは見られない.

図 3-6に N_2O の露出量に対する $\text{O}(1s)$ ピーク面積をプロットした。被覆量の絶対値は、300 K の $\text{Si}(100)$ 表面へ H_2O を飽和吸着させたときの $\text{O}(1s)$ ピーク面積を 0.5 ML とし、右軸に示す(2.3 節参照)。Si 表面の温度が 60 K のとき N_2O の被覆量は、露出量に対し直線的に増加した。一方、 N_2O が吸着した試料を 500 K まで昇温したあとに残る O 原子の被覆量は、 N_2O の露出量が 2 L を超えるとほぼ飽和し、その飽和被覆量は 1.0 ML と見積られた。この被覆量は、室温で行われた先の実験結果と大変よく一致し[2,5]、吸着 N_2O の熱解離においても同様の酸化 Si 表面が得られているものと考えられる。くわえて、2 L を超える露出量では、わずかながら O 原子の被覆量の増加が見られている。これについては、O 原子が Si 表面の第 1 層にのみ吸着するのではなく、第 1 層と第 2 層目の Si 間にも結合するためと考えられる。実際に、室温で行われた $\text{Si}(100)$ 表面の酸化初期過程の研究で、 N_2O による生成された酸化膜の 1~2 層間にも O 原子が結合していることが報告されている[19]。

N_2O の熱解離により Si 表面を 1 ML の O 原子であらかじめ酸化した Si 表面(図 3-4f 参照)へ新たに N_2O を吸着させた場合、その N_2O に由来する 1s ピークは、図 3-7に示すように清浄表面に吸着した N_2O の 1s とほぼ同じ結合エネルギーを示す(表 3-1)。したがって、既に完全に酸化された $\text{Si}(100)$ 表面には、化学吸着状態が存在しないと考えられる。つまり、XPS の測定で N_2O の $\text{O}(1s)$ に大きなシフトを示した化学吸着状態は、部分的に酸化した $\text{Si}(100)$ 表面にのみ存在する吸着状態であると判断される。

Keim らは、室温で行った実験において、 $\text{Si}(100)$ 表面の N_2O による酸化反応に 2 段階の反応過程があることを明らかにし、次のような反応モデルを提案している[2-4]。まず初めに、解離片の O 原子は、清浄 $\text{Si}(100)$ 表面の再構成によって生じた Si ダイマーの Si-Si 間に吸着し(図 3-1a)、次の段階で残ったダングリング・ボンド間に吸着する(図 3-1b)。そして、反応が進行し Si 表面が 1 ML の O 原子で覆われたとき、全てのダングリング・ボンドが終端され(図 3-1c)、表面の活性サイトが消失するために酸化反応の進行が強く抑制される。これと化学吸着 N_2O が部分的に酸化した Si 表面にのみ存在することを考え合わせると、化学吸着 N_2O は図 3-1b に示すような既に O 原子がダイマー Si-Si 間に吸着した Si 原子のダングリング・ボンドと相互作用した吸着状態にあることが予想される。しかも、 N_2O に帰属される 1s の化学シフトが $\text{O}(1s)$ 側で顕著だったことから、このとき N_2O は O 原子端を介して Si 原子と結合していると考えられる。

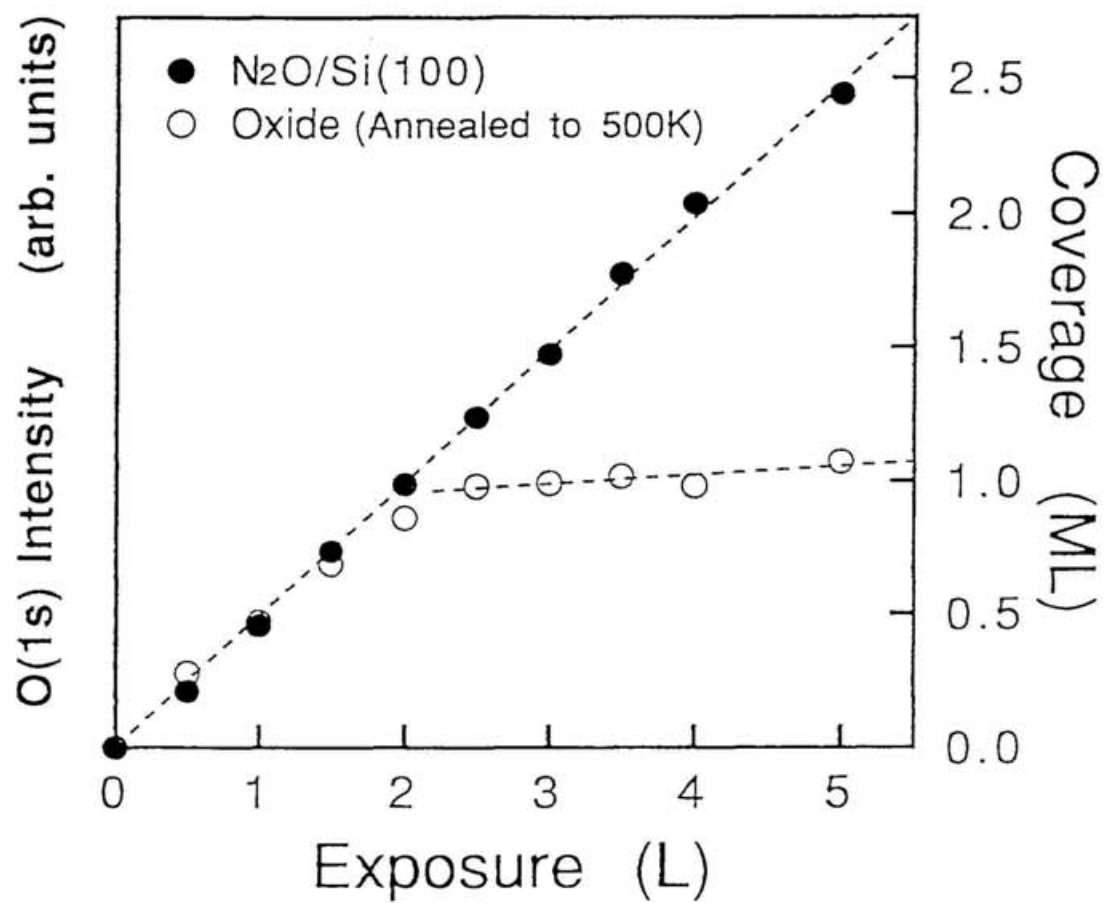


図 3-6 N₂O の露出量に対する O(1s)ピーク面積と被覆量の関係.
 (●) N₂O 露出直後の N₂O の O(1s)信号, (○) 500 K への昇温後に
 表面に残る SiO の O(1s)信号.

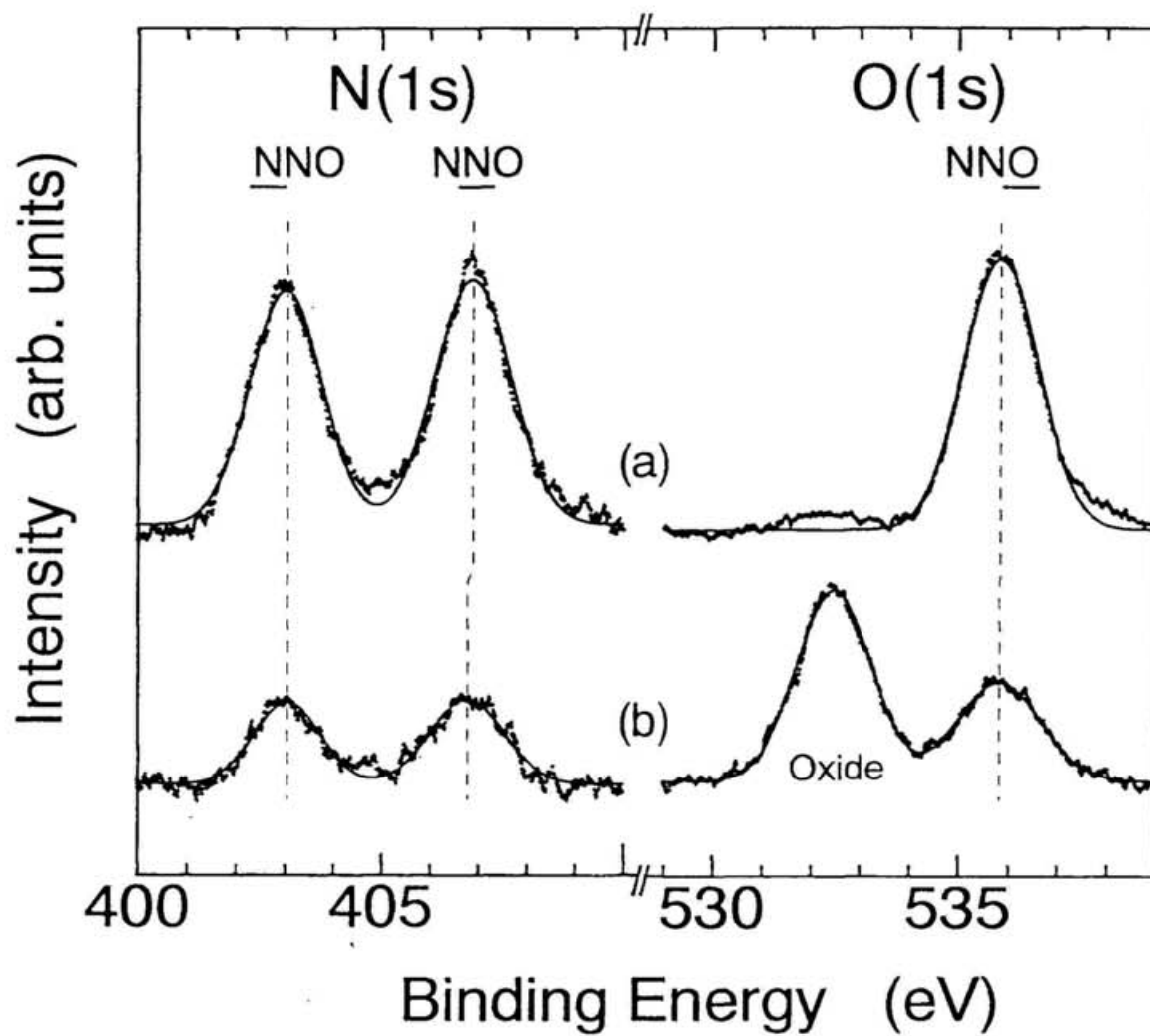


図 3-7 1 ML の O 原子で覆われた Si(100)表面に吸着した N_2O の 1s 信号.
 (a) 清浄 Si(100)表面に吸着した N_2O . (b) 酸化 Si 表面上に吸着した N_2O .

3.3.2. TPD

TPD の測定では、Si 表面から脱離する N_2O と N_2 の信号を同時に測定した。図 3-8A および 3-8B に、初期被覆量がそれぞれ 0.5 ML 以下と 0.5 ML 以上の TPD 測定結果を示す。図中の TPD の結果は、解離と脱離の定量的な解析のために、QMS における N_2O と N_2 の相対検出感度および電子衝撃型イオン源で生成される N_2O のクラッキング(N_2^+)について、既に補正を施してある(3.2 節、測定条件 2 参照)。したがって、ここに示した N_2 と N_2O の TPD の結果は、それぞれ Si 表面に吸着した N_2O の解離と脱離の反応生成物を直接に表している。一方、ここに示していない他の質量数($m/e = 14$ (^{14}N); 15 (^{15}N); 16 (^{16}O); 30 (^{14}NO))の信号は、 N_2O と N_2 のイオン化室でのクラッキングで全て説明することができた。この他に考えられる生成物($m/e = 28$ ($^{14}\text{N}_2$); 31 (^{15}NO); 32 (O_2))の信号は観測されなかった。

TPD の結果において、 N_2O 吸着状態の違いは顕著である。図 3-8に示す N_2 と N_2O の TPD の結果では、80 K 付近の大きなピークがすべての被覆量で共通にあり、これらはおよそ 100 K までに減少する。前述した XPS の結果から、昇温前の Si 表面で N_2O が物理吸着状態にあることが判っており、物理吸着状 N_2O は、解離と脱離に向う 2 つの反応経路を持つと判断される。また、吸着 N_2O のほとんどが 100 K までに反応することは、図 3-4で示した N_2O 由来の 1s 信号強度の温度変化と一致する。一方、表面温度 \approx 100 K で存在する N_2O は、XPS の結果から化学吸着状態にあることが判っている。したがって、 \approx 100 K 以上の TPD の結果は、表面が部分的に酸化されてできた化学吸着 N_2O からの脱離種と考えられる。特に、初期被覆量が大きい場合には、300 K に達する非常にブロードな N_2 の脱離信号が顕著に見られているが、 N_2O の脱離は見られず、化学吸着 N_2O は解離への反応経路のみを持つと判断される。また、初期被覆量が最も少ない 0.05 ML の TPD の結果においては、100 K 以降の信号が見られず、80 K 付近の物理吸着からの信号のみが観測されている。もし、清浄な Si(100)表面に初めから化学吸着状態(サイト)が存在するのであれば、表面に吸着した微量の N_2O は、より安定な化学吸着サイトに吸着すると期待される。しかし、測定結果では 80 K 付近の解離と脱離のピークのみであるので、清浄な Si(100)表面に化学吸着状態は存在しないと推測される。よって 0.05 ML の TPD の結果は、XPS の測定によって明らかにした“化学吸着 N_2O は Si 表面が部分的に酸化された場合に存在する”という結果を裏付けている。

図 3-8の N_2 と N_2O の TPD 信号における脱離ピークの面積強度を比較することにより、解離と脱離の分岐比を求めることができる。その結果、1.2 ML (\approx 2.5 L) の初期被覆量で解離への分岐比は 約 0.7 であり、これは XPS の結果と良く

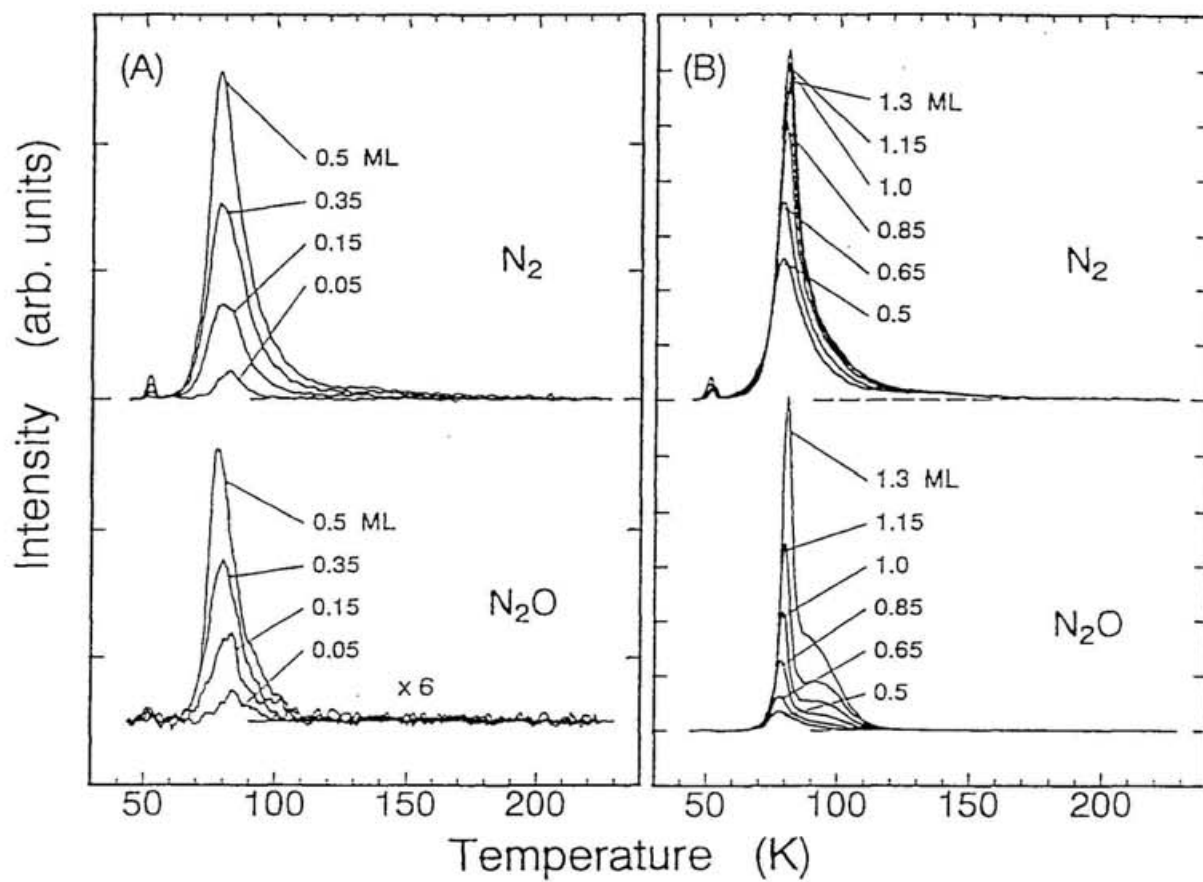


図 3-8 $\text{Si}(100)$ 表面に N_2O を吸着したときの TPD 測定結果.
 (A) 初期被覆量 0.5 ML 以下, (B) 0.5 ML 以上.

一致する。図 3-9 に解離への分岐比の初期被覆量 θ_0 依存性を示す。これによれば、分岐比は初期被覆量が 0.5 ML を境に大きく変化している。つまり、 θ_0 が 0.5 ML 未満の分岐比はほぼ一定で 0.9 であるのに対し、0.5 ML を超える被覆量では単調減少を示している。また、図 3-8 に示した TPD 測定結果から判るように、解離と脱離の反応次数にも 0.5 ML を境に顕著な変化が見られる。初期被覆量が 0.5 ML 未満では被覆量の増加によってピーク位置の変わらない反応次数 1 次の脱離ピークの特徴を示すのに対し(図 3-8A)、0.5 ML を超えると解離・脱離ピークの立上がり が被覆量に依存しない反応次数ゼロ次の脱離ピークへ急変する(図 3-8B)。以上のことは、0.5 ML の被覆量から N_2O が多層吸着(凝縮層を形成)しているためと考えられる。したがって、清浄 Si(100)表面に物理吸着する N_2O の第一層を満たす被覆量 $\theta_{monolayer}$ は、0.5 ML と判断される。

N_2 を Si 表面に吸着させたときの TPD の結果を図 3-10 に示す。これによれば、Si 表面上の N_2 は 50 K 付近に小さなピークを示すのみで、表面との相互作用は非常に弱いことが判る。つまりこの結果から、吸着 N_2O が 60 K 以上の表面温度で解離し生成された N_2 は、解離後に表面に留まることなく直ちに脱離することが推測される。したがって、Si(100)表面に N_2O を吸着して得られた TPD の測定結果は、脱離のみならず解離の反応速度の情報を損わずに含んでいると考えられる。

また、図 3-10 には、 N_2O を吸着して得られる N_2 の TPD の測定結果の一例も合わせて示した。これらの比較から、図 3-8 の TPD の結果で得られた 50 K 付近の小さな N_2 の脱離ピークは、 N_2 を Si 表面に吸着させたときの脱離ピークと非常に良く類似している。このことから、50 K 付近の小さな脱離ピークは、試料を昇温する以前に Si 表面に吸着していた N_2 が熱脱離したものと考えられる。この N_2 の供給源としては、使用した N_2O に含まれていた N_2 、または測定で用いる QMS のイオン源によって一部の吸着 N_2O が解離し表面に蓄積された N_2 などが考えられる。この N_2 が N_2O の熱反応に及ぶ影響は、相対量が非常に小さいこと、脱離温度がおおよそ 50 K であり N_2O の熱反応が起る 60 K 以降に表面に存在しないことの理由から無視できるものと判断される。

図 3-8B では、初期被覆量が 1.0 ML を超えた場合、脱離 N_2O の TPD 結果にのみ 90 K 付近に新たなピーク(ショルダー)の増加が見られる。一方、 N_2O の熱解離によって表面を完全に酸化した Si(100)表面に N_2O を再吸着させたときの TPD の結果にも、90 K 付近に N_2O の脱離ピークが観測された(図 3-11)。このように、両者の脱離ピークの温度が一致し、どちらも脱離のみが起きていることから、 N_2O の初期被覆量が多い場合の TPD 測定(図 3-8B)では、昇温過程で Si 表面が局所的には完全に酸化され、その酸化された表面からの N_2O の脱離が

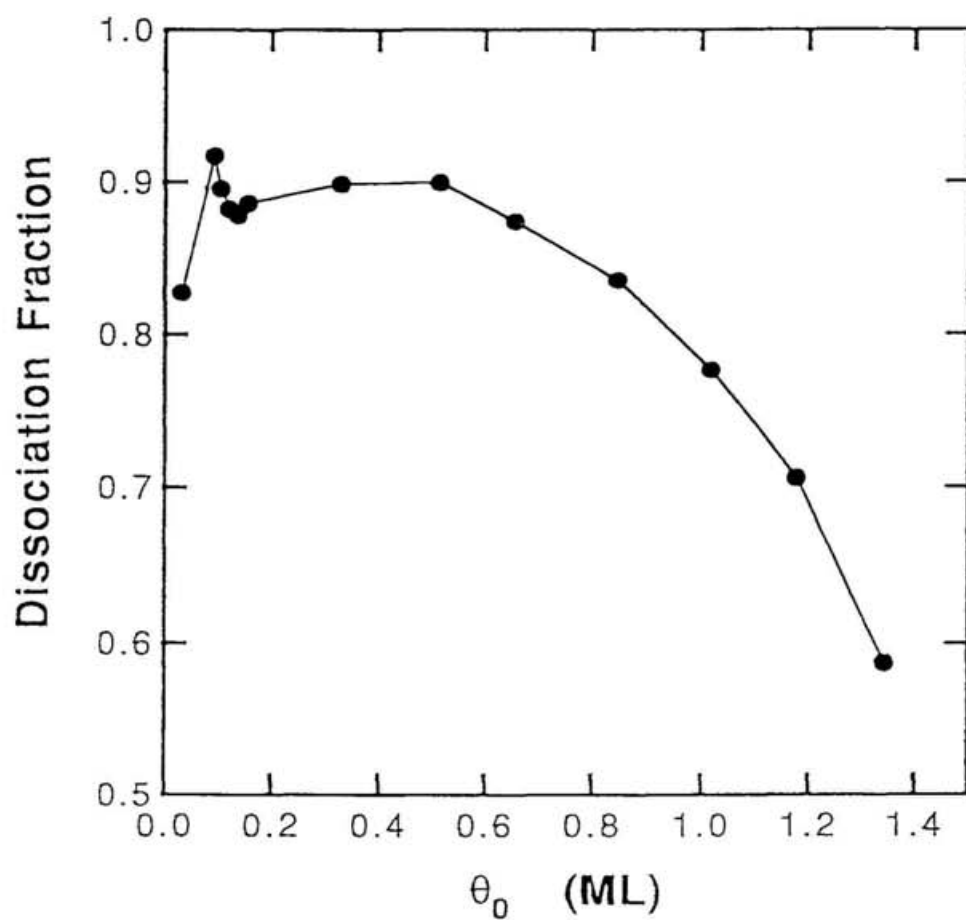


図 3-9 昇温による解離反応への分岐比の初期被覆量 θ_0 依存性。
 $\theta_0 = 0.5$ ML を超えると解離への分岐比が減少を示す。

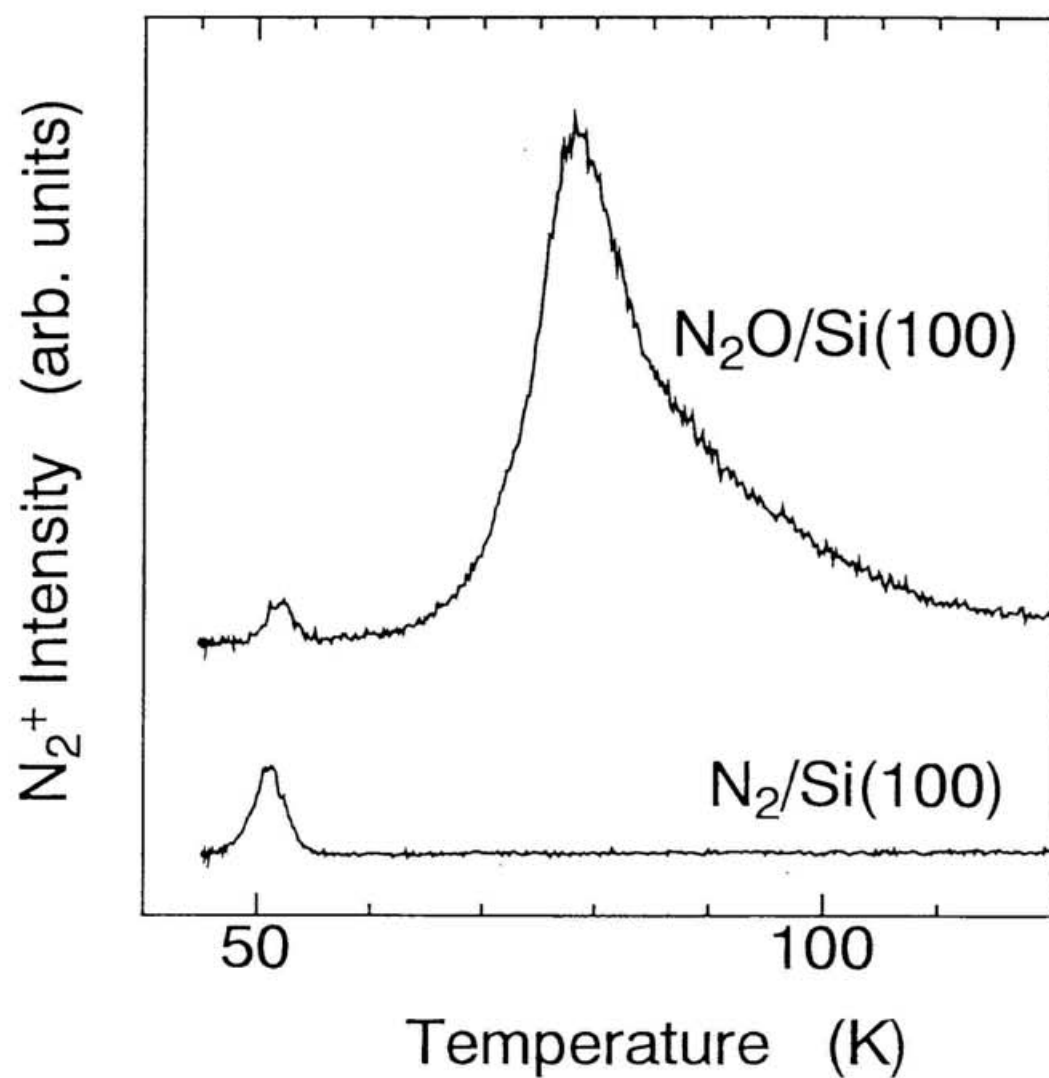


図 3-10 清浄 Si(100)表面に N_2 を吸着させたときの TPD 測定結果.
(下段) N_2 吸着表面, (上段) N_2O 吸着表面.

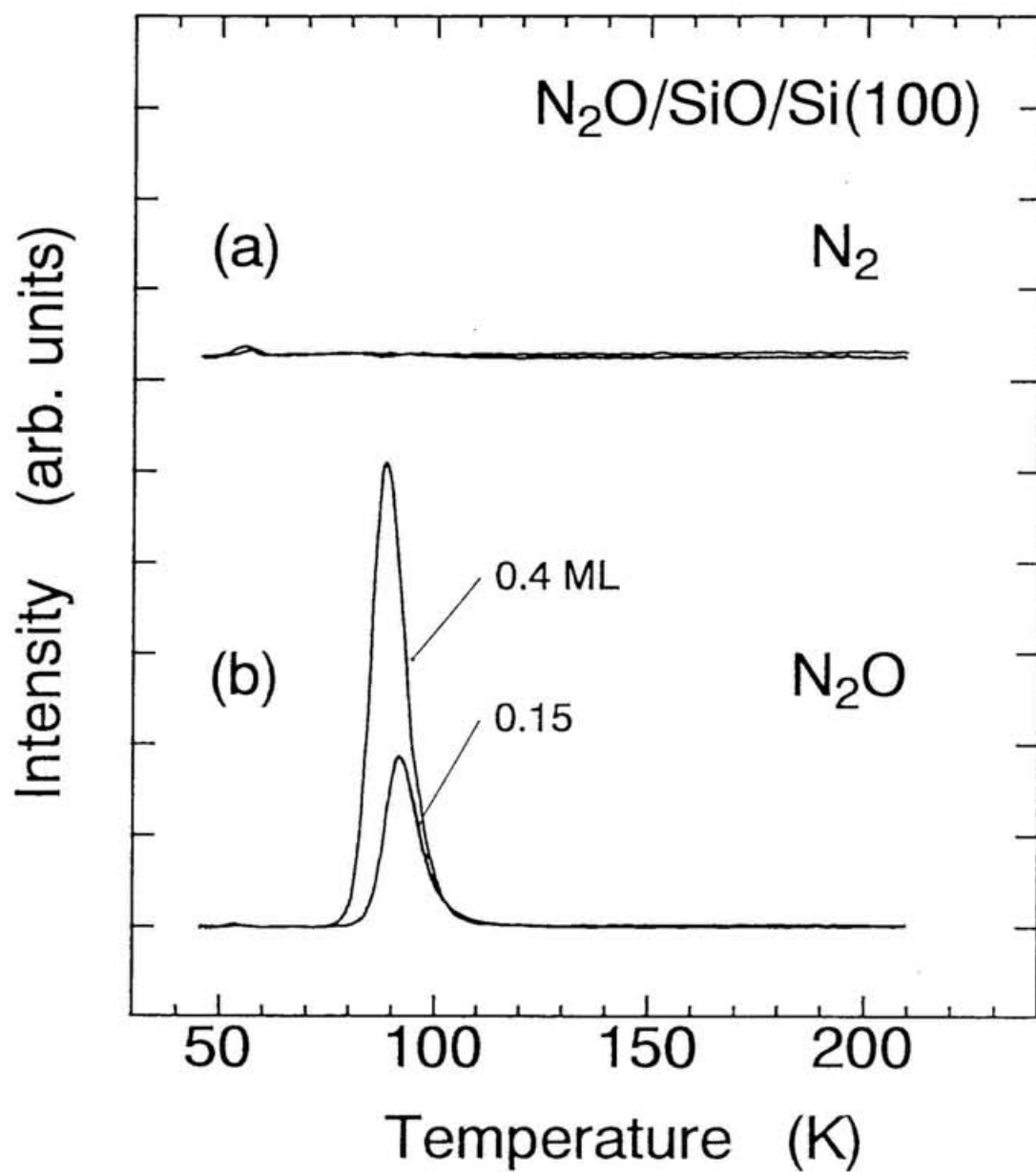


図 3-11 予め N_2O により酸化した Si 表面($\theta_0 \geq 1$ ML) に吸着する N_2O の TPD 測定結果.

90 K 付近で起きていると考えられる。さらに、図 3-11の結果では、化学吸着 N_2O に特有な 100 ~ 300 K の N_2 の脱離信号が見られず、化学吸着 N_2O は部分的に酸化した Si 表面でのみ存在するという先の XPS の結果を裏付けている。

3.3.2. LEED

試料温度 100 K 以下の清浄 Si(100)表面では、Si のテラス毎に直交するダイマー列に対応した 2 つのドメインに由来する鮮明な (2×1) と比較的輝度の弱いやストリーク状の $c(4 \times 2)$ の LEED パターンが観測された(図 3-12a)。この $c(4 \times 2)$ パターンは、隣り合う非対称ダイマーが交互に並んでいることに対応している(図 3-12b, 12c)。この再構成した Si(100)表面にある非対称ダイマーは、室温程度の熱エネルギーでは容易にバックリングし、100 K 以下の表面温度でのみ安定化することが知られている [20]。また、Si 表面の欠陥や吸着種の近傍では、非対称ダイマーのバックリングがある方向に固定されることが知られており、一般に、欠陥や吸着種が多い表面ではこの $c(4 \times 2)$ パターンが得られにくいと考えられる。したがって、 $c(4 \times 2)$ パターンが先の報告と同様に再現したことは、この表面で用いた清浄 Si(100)表面が理想的な表面に近いことを示唆するものである。

N_2O を 60 K の Si 表面に吸着させた場合、新たな LEED パターンは見られずバックグラウンドの輝度が増すのみであった。また、1 ML の N_2O を吸着させた後でも、ダイマー列に起因する (2×1) LEED パターンは残っていた。このことは、 N_2O の吸着が Si(100)表面のダイマー構造を崩さないことを示しており、このときの吸着状態が物理吸着状態であるという XPS からの結論を支持する結果である。そして、この N_2O が吸着した表面を 100 K まで昇温すると (2×1) パターンは消失し、鮮明であるが輝度の弱い $p(1 \times 1)$ パターンのみが残った。同様な LEED パターンの変化が、 N_2O による室温の Si(100)表面酸化の実験においても報告されており、第 1 層の Si ダイマー原子に N_2O の解離片 O が結合した結果であると解釈されている[2]。

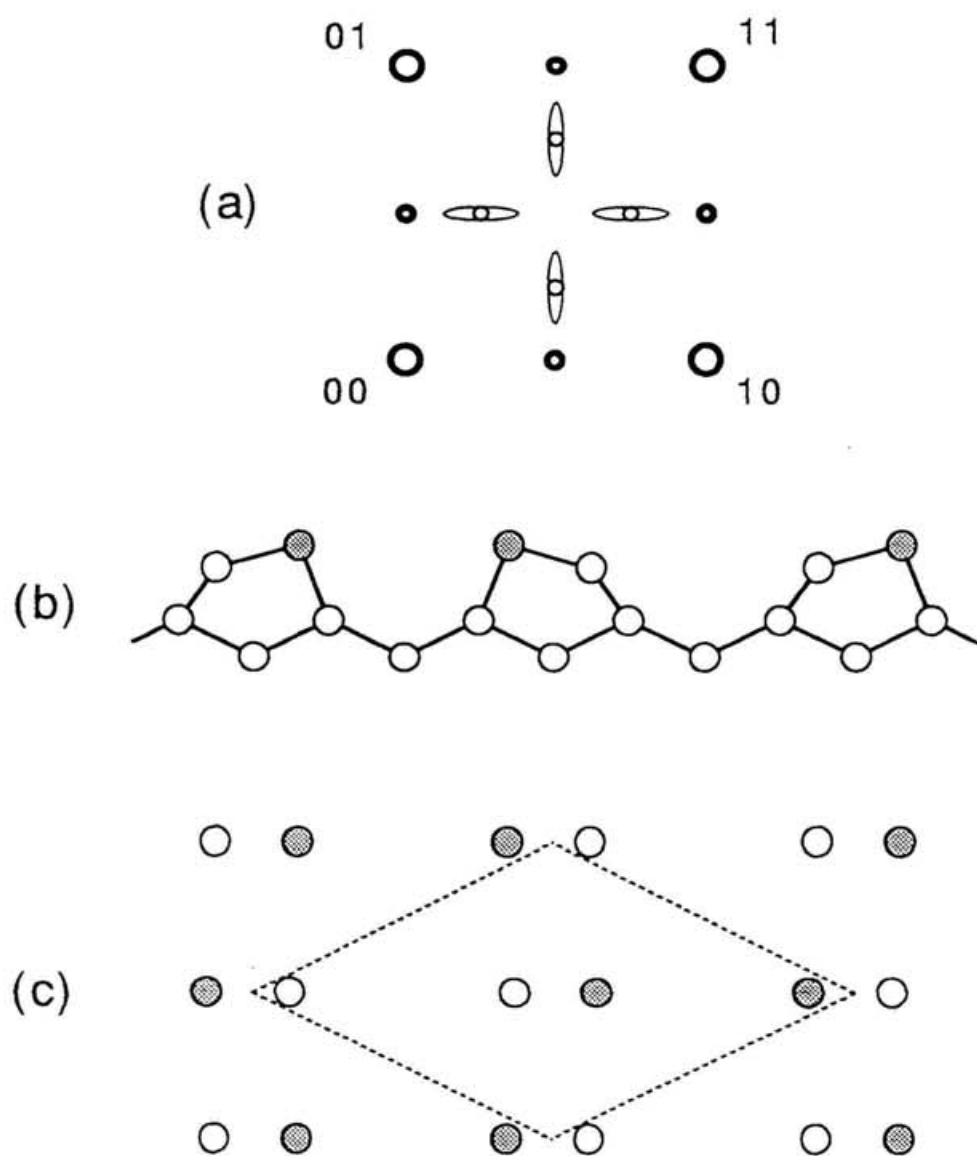


図 3-12 Si(100)表面の再構成 Si-Si ダイマーに由来するの LEED 像. (a) 2 ドメインの (2×1) および $c(4 \times 2)$ LEED 像. (b) 実空間 Si-Si ダイマー側面図, (c) 上面図.

3.4. 考察

3.4.1. 反応速度定数

反応速度の解析は、物理吸着 N_2O について行った。ここでの主要な目的は、解離と脱離の反応速度を同一の測定から個々に求め、2つの競合する反応過程の関係を明らかにすることである。通常、表面で起る小分子の解離反応では、解離片がすべて表面に化学吸着する場合が多く、TPD によって分子状吸着状態から解離の反応速度を測定することは困難である。この場合、分子線などを用いて気相分子が分子状吸着状態へ一時的にトラップされる確率を明らかにした上で、表面に衝突する分子の入射量と表面で解離反応が起る量の割合の測定から、その反応速度の知見を得ることができる(3.1 節および図 3-2 参照) [11]。しかし、この手法で得られる結果は解離と脱離の反応速度の比であり(式 3-2)、各々の反応速度を独立に求めることは困難である。これに対し、本実験では吸着 N_2O が解離して生成される N_2 が解離直後に表面から脱離することを利用して、TPD の測定から脱離の反応速度のみならず解離の反応速度も同時に求めることが可能であった。したがって、ここでは競合する解離と脱離の反応過程の関係を定量的に議論する。

吸着 N_2O の反応式 3-3 より、Si 表面で起る脱離($i=\text{des}$)と解離($i=\text{dis}$)の反応速度 r_i は Wigner-Polanyi の式によって次のように表わされる：

$$r_i = \theta^n \cdot k_i = \theta^n \cdot \nu_n^i(\theta) \cdot \exp(-E_a^i(\theta)/RT), \quad (3-4)$$

ここで、 θ は N_2O の被覆量、 n は反応次数、 ν_n^i と E_a^i はそれぞれ頻度因子と活性化エネルギーである。通常、 ν_n^i と E_a^i は θ の関数であるので、この解析には初期被覆量 θ_0 の異なる TPD の結果の中から θ が一定である点を選んで Arrhenius プロットを行う手法(isostere-method)を用いた(付録 A 参照) [21]。

解析結果を図 3-13 に示す。ここで、表面が N_2O の解離で酸化され N_2O の吸着状態が変化する影響を最小限に抑えるために $\approx 80 \text{ K}$ 以下の TPD の信号について解析を行った。解離における頻度因子 ν_n^{dis} と活性化エネルギー E_a^{dis} は、その値にばらつきがあるものの、被覆量 θ にほとんど依存しない。活性化エネルギー E_a^{dis} は、平均して $E_a^{\text{dis}} = 9.5 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$ である。一方、脱離の ν_n^{des} と E_a^{des} は θ に対し大きく変化している。すなわち、 θ が 0.5 ML 未満では、解離と脱離の頻度因子と活性化エネルギーはほぼ一致しているが、 θ が 0.5 ML を超えるとそれらの値は増加している。この解析においても、Si 表面上の N_2O の反応は被覆量 0.5 ML を境に大きく変化していることが判る。したがって、以後に示すこれらの反応機構の考察では、0.5 ML 以下と 0.5 ML 以上の被覆量に分けて進めることにする。

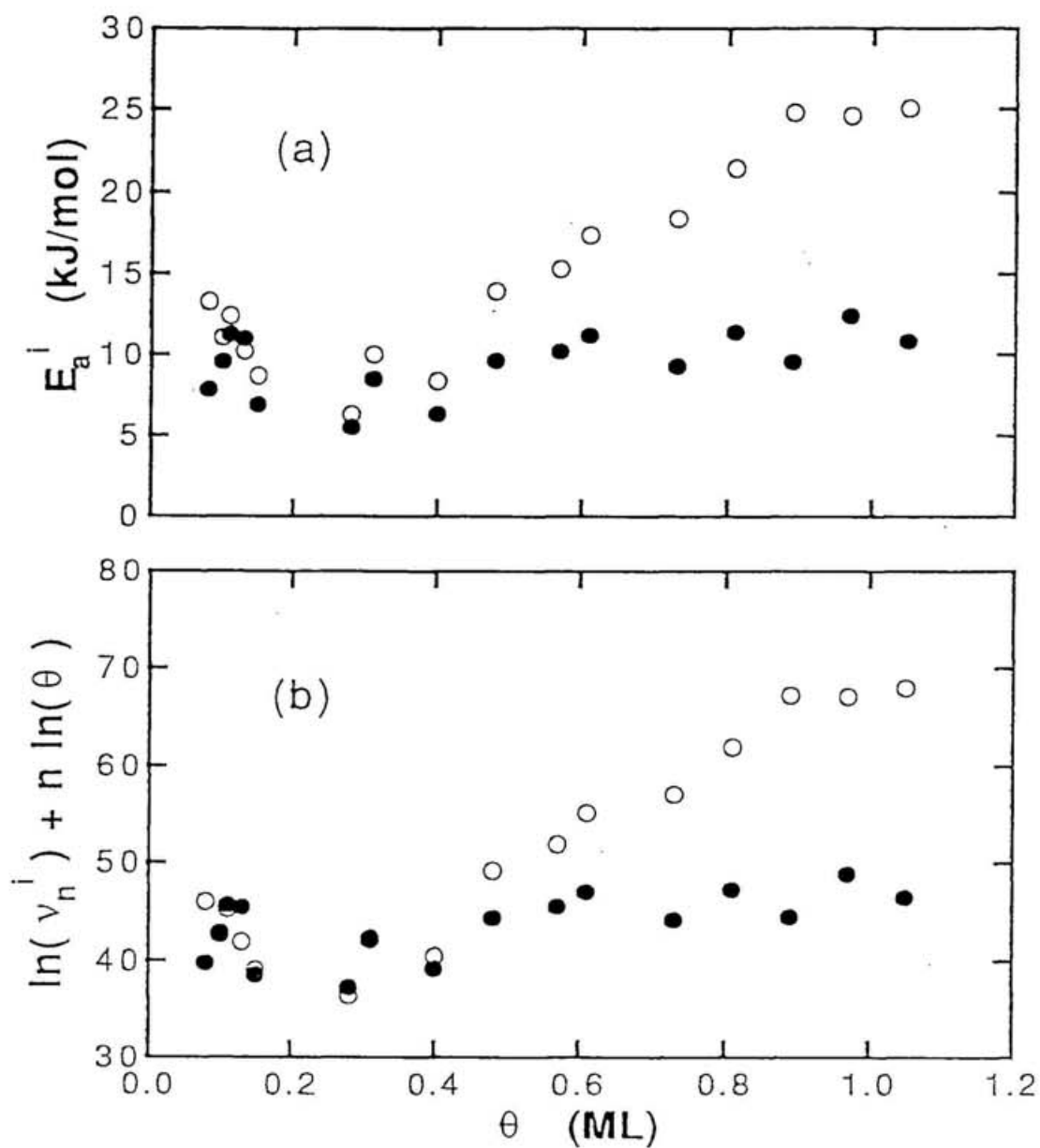


図 3-13 吸着 N_2O の解離(●)と脱離(○)の反応速度パラメータ.
(a) 活性化エネルギー, (b) Arrhenius プロットの Y 切片.

まず、被覆量 0.5 ML 以下の場合、解離と脱離の反応速度定数 k_i は共に被覆量 θ の変化に対しほぼ一定である。このときの反応次数 n は、式 3-4 を用いて被覆量 θ に対する各反応の信号強度 $I_i (\propto r_i)$ を両対数プロットしたときの直線の傾きから求められる。いくつかの温度に対しこれらをプロットした結果を図 3-14 に示す。これによれば、解離と脱離が共に $n = 1.1 \pm 0.2$ と求められ、誤差の範囲内で 1 次の反応次数であることが確認される。この被覆量の条件下で最も興味ある結果は、解離と脱離の頻度因子 ν_i および活性化エネルギー E_a^i がほとんど等しいことである。このように、全く異なる解離と脱離の反応が同じ反応速度を持つことは、競合する両者の間に強い相関があることを示唆するものである。ここで、反応次数 n が 1 次であることから、頻度因子は $\nu_1^{dis} \approx \nu_1^{des} = 10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ と求められる。したがって、この結果は、脱離において通常見られる値 $\nu_1^{des} = 10^{12} \sim 10^{16} \text{ s}^{-1}$ に比べ非常に小さい値と言える [22]。この小さな頻度因子については、次節の 3.4.2 節で詳しい検証と考察を行う。

一方、被覆量が 0.5 ML 以上の場合、図 3-8 や図 3-9 で示したように脱離への分岐比が目立って増加する。加えて、図 3-8B に N_2 と N_2O の TPD 信号が共通の立上がりを示しており、被覆量に対する脱離と解離の反応次数が共にゼロ次となっている。この反応次数の変化は、0.5 ML 以上で N_2O が多分子層吸着となっているためであると解釈される。すなわち、多分子層においては、最外層の N_2O だけが脱離に寄与し、逆に表面と直接に接する最下層の N_2O だけが解離に寄与すると期待されるためである。特に、0.5 ML を境に反応次数が変化しているにも関わらず、解離の頻度因子 ν_n^{dis} と活性化エネルギー E_a^{dis} は 0.05 ML から 1.0 ML の全範囲において変化していない。このことも、多分子層に吸着する N_2O の内、表面と接するものだけが熱解離を起すという描像から理解できる。一方、脱離の頻度因子 ν_n^{des} と活性化エネルギー E_a^{des} には、0.5 ML の被覆量を境に増加が見られる。そして、0.85 ML 以上の被覆量では、被覆量に対し 2 つのパラメータの変化が見られず、このときの脱離の活性化エネルギーは $E_a^{des} \approx 25 \text{ kJ/mol}$ 、ゼロ次の反応次数を持つ頻度因子 ν_0^{des} も脱離に有効な最外層に含まれる N_2O の 1 分子当たりの値に換算すると $\nu_0^{des}/\theta_{\text{monolayer}} = 10^{14 \pm 2} \text{ s}^{-1}$ となって、通常の吸着分子の脱離で報告されている頻度因子と一致する。このように、0.5 ML を超える被覆量では、 N_2O が多分子層に吸着していて、最下層での解離と最上層からの脱離とが進行しているという描像から説明することができる。

3.4.2. 頻度因子（遷移状態理論からの予想）

前節で述べたように 0.5 ML 以下における N_2O の脱離の反応速度の頻度因子

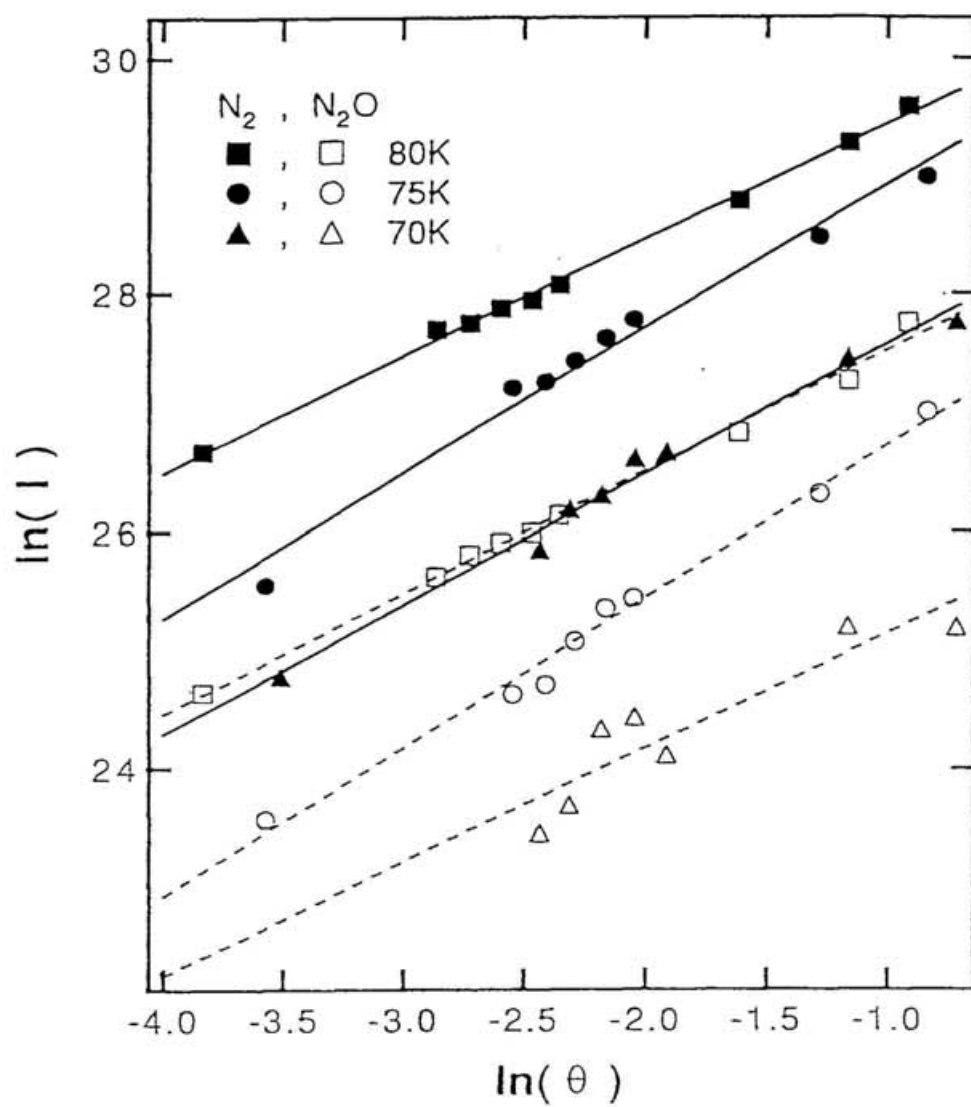


図 3-14 反応次数 n を TPD の信号強度から求めるプロット. Wigner-Polanyi の式で ν と E_a が被覆量に依存しない場合、被覆量 θ に対する信号強度 I の両対数プロットで得られる直線の傾きは、反応次数 n を与える [21].

は $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ という非常に低い値を示した。ここでは、遷移状態理論の立場からこの頻度因子の値を考察する。

遷移状態理論は、反応速度定数と分子のミクロな反応素過程の描像とを結びつける[23]。この理論において反応速度定数 k は、反応次数が1次の場合、

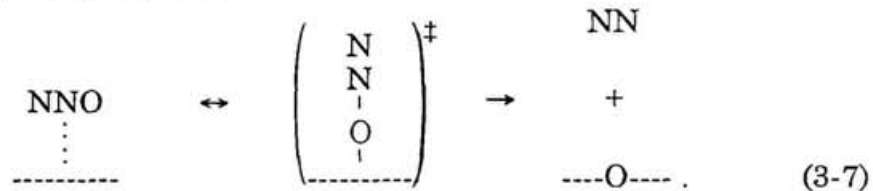
$$k_i = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}^i}{q_{ad}} \exp\left(-\frac{E_a^i}{k_B T}\right), \quad (3-5)$$

と表される。ここで、 q_{ad} は初期吸着状態における N_2O の分配関数、 q_{\ddagger}^i ($i = \text{dis}$ または des) は反応モードを除いた遷移状態における N_2O の分配関数である。 κ は透過係数と呼ばれ、遷移状態理論で用いられる1次元モデルからのずれに対する補正で、2つの要因が挙げられる。その1つは、反応座標と他の内部座標が独立ではなく、1次元モデルの原系ではポテンシャル障壁を乗越えられるのに、反応進行中に他の自由度とのエネルギーの授受によって反応が疎外される場合であり、もう1つは、トンネル効果で反応座標上のポテンシャル障壁を通過する場合である。しかし、一般にはこれらの補正は無視できて、透過係数は $\kappa = 1$ と置くことができる。すなわち式3-4と式3-5から、頻度因子 ν_1^i は吸着状態と遷移状態との分配関数の比、

$$\nu_1^i = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}^i}{q_{ad}}, \quad (3-6)$$

で表すことができる。

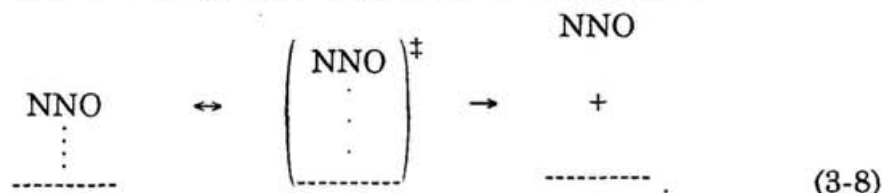
N_2O の解離における頻度因子 ν_1^{dis} の値について、遷移状態理論からは次のように予想される。 N_2O は、まず初期に物理吸着状態にあり、比較的自由度の高い吸着状態にあると考えられる。これが、最終的に N_2 と O に解離し O 原子が Si 表面と結合するので、遷移状態としては、 N_2O が O 原子を表面に向け強く束縛された遷移状態が考えられる：



したがって、解離の遷移状態における分配関数 $q_{\ddagger}^{\text{dis}}$ は q_{ad} に対し小さく、頻度因子は表面温度 $T = 80 \text{ K}$ のとき $\nu_1^{\text{dis}} < k_B T/h \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と予想される。遷移状態の詳しい構造や振動数が不明なため、理論からの予測と測定で得られた $\nu_1^{\text{dis}} = 10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ とを定量的に比較することは困難であるが、この解離に関する遷移状態理論の予想は、頻度因子が 10^{12} s^{-1} より小さな値をとることの物理的意味を定性的に与える。以上の考察は、物理吸着のような相互作用の弱い分子状吸着

状態から解離反応へ向う場合において、遷移状態が初期状態よりも束縛された状態であると予測されるために、一般的に当てはまることである[24]。しかし、吸着分子の初期吸着状態が最も自由度の高い 2 次元気体から、ある固定された活性サイト上の解離反応を考えた場合でも、分配関数の比は $q_{-1}^{dis}/q_{ad} \approx 10^{-3}$ と求められ、測定結果が示す非常に小さい頻度因子を定量的に説明するには至らない。この 1 つの要因としては、式 3-7 に示す N_2O の解離反応のモデルが吸着 N_2O についてのみ考慮しており、O 原子が吸着するサイトの表面 Si 原子を含めた構造や自由度を全く省いたことが考えられる。

一方、脱離反応における遷移状態は、物理吸着状態よりもさらに弱く束縛された状態、すなわち、より自由度の高い状態であると考えられる：

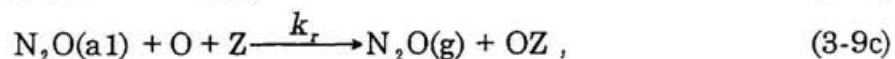


よって、分配関数の比は、 $v_1^{dis} \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と予想される。実験結果では、前節で記述したように、0.85 ML 以上の被覆量において、脱離の頻度因子が $v_0^{des}/\theta_{monolayer} = 10^{14 \pm 2} \text{ s}^{-1}$ であり、遷移状態理論からの予想と定性的に良い一致を示している。ところが、 N_2O の吸着量が 0.5 ML 以下の場合に、脱離の頻度因子は解離のそれとほぼ等しく $v_1^{des} = 10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり、遷移状態理論から予想される値と定性的にも全く逆の結果となっている。したがって、ここで見られる N_2O の脱離は、表面との熱平衡によって起こる通常の脱離とは、異なった過程に基づくものと考えられる。次節では、この異常を説明するためのモデルを提案する。

3.4.3. N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離

Si(100)表面に吸着した N_2O の脱離反応における異常な点は、第 1 層目に吸着した N_2O が示す非常に小さな頻度因子 v_1^{des} である。また、このとき解離と脱離の頻度因子と活性化エネルギーが、ほぼ等しい値になることも留意すべき事実である。本来、解離と脱離は全く独立した異なる反応であり、その反応速度パラメータが似通った値を取ることは容易に受入れがたい。そこで、ここではむしろ積極的に解離が脱離に関与するモデルを導入して、非常に小さな頻度因子についての説明を試みる。すなわち、“ N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離”が起こるという仮説をたて、Si(100)表面上の物理吸着 N_2O の解離と脱離の反応ダイナミクスの説明を試みる。

“N₂O 熱解離に由来する N₂O の脱離” モデルは、次の 4 つの反応式によって表され、その各式に対応する模式図を図 3-15 に示す：



ここで、N₂O(a1) と N₂O(a2) はそれぞれ第 1 層目と第 2 層目に吸着した N₂O である。また、O は N₂O が解離して生成された直後の O 原子で、Si 表面と強い化学結合を作る直前の状態にあり、エネルギーの高い状態である。一方、OZ は Si 表面上の O 原子の吸着サイト Z に O 原子が結合し十分に緩和・安定化した状態を示す。

このモデルでは、N₂O が吸着した Si 表面を昇温した場合に、まず低い活性化エネルギー (9.5 ± 1.9 kJ/mol) を有する N₂O の解離が第 1 層目で起こり N₂ と O 原子を生成する (式 3-9a, 図 3-15a)。生成された O 原子は、直ちに Si 表面の吸着サイトに結合し安定化する (式 3-9b, 図 3-15b)。このとき、一般的に、新たにできる Si-O 結合の余剰エネルギーは、大きな熱浴であるバルク中に散逸されるものと考えられてきた。しかし、この余剰エネルギーは、無限遠にある O 原子が清浄な Si(100) 表面に結合するときの吸着エネルギー (8.2 eV ≈ 790 kJ/mol [8]) から、N₂O の吸着エネルギー (未知数であるが物理吸着であれば通常 ≤ 30 kJ/mol [25]) と真空中で N₂-O 間の結合を切るエネルギー (1.67 eV ≈ 160 kJ/mol) を差し引いた値の約 6.2 eV ≈ 600 kJ/mol と見積もられ、かなり大きなエネルギーであることが予想される。したがって、解離片 O 原子と Si 表面とが結合を作る近傍に他の N₂O が吸着していた場合、余剰エネルギーの一部がその N₂O を脱離させる過程が起り得ると考えられる (式 3-9c, 図 3-15c)。たとえば、Si-O 結合ができた直後は、その周囲が局所的に振動励起され、近傍に吸着している N₂O の N₂O-Si 表面間の振動モードが励起されることが考えられ、これによって N₂O の脱離が誘起される可能性がある。また、N₂O による初期酸化過程において、O 原子が Si-Si 間に結合したとき、局所的に表面の構造や電子状態が変化するため、吸着 N₂O の平衡位置が清浄表面の場合に比べて表面より遠くなることが起り得る (図 3-16)。この場合、酸化以前にその近傍に吸着していた N₂O は、酸化直後の表面から斥力を受けて脱離することが考えられる。このような予測から、第 1 層目で起こる N₂O の脱離は、通常の熱平衡のもとで起きる脱離ではなく、N₂O の解離によって誘起される脱離であると考えることができる。

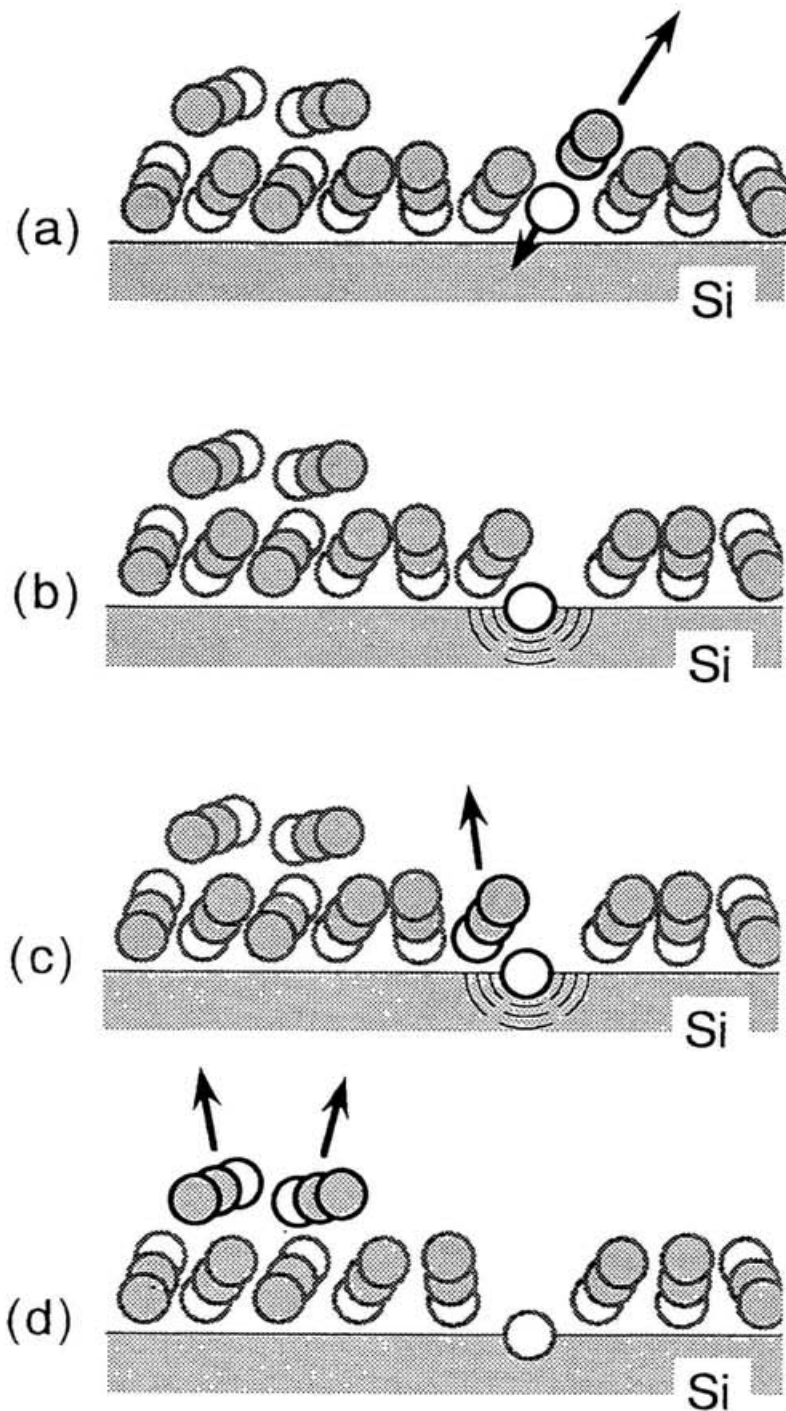


図 3-15 N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離モデル.

- (a) 第 1 層目に吸着した N_2O の解離.
- (b) 解離片 O 原子の Si 表面への吸着.
- (c) O 原子吸着に伴う N_2O の脱離.
- (d) 第 2 層目に吸着した N_2O の脱離.

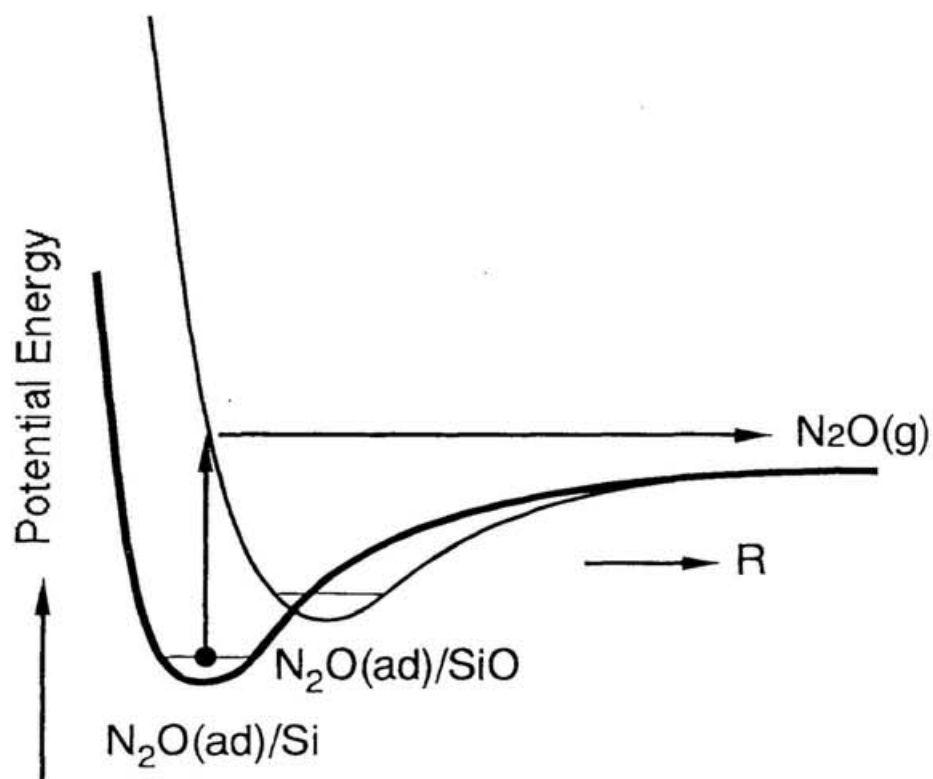


図 3-16 O 原子が吸着し、表面-物理吸着 N_2O 間の平衡距離が変化する場合に考えられる脱離機構。清浄 Si 表面の物理吸着ポテンシャル曲線(太線)の平衡距離より、酸化 Si 表面のポテンシャル曲線(細線)の平行距離が表面から遠い場合、清浄 Si 表面にある物理吸着 N_2O の近傍で O 原子の吸着があると、その N_2O は酸化表面からの斥力を受け脱離が起ると考えられる。

一方、表面温度をさらに上昇させた場合、より高い活性化エネルギー(≈ 25 kJ/mol)を持つ通常の脱離が第 2 層目に吸着した N_2O から起こると考えられる(式 3-9d, 図 3-15d)。

上記モデルの反応式 3-9において、解離した直後の O 原子に対し定常状態近似を適用すると、 N_2O の解離と脱離に関する反応速度式が容易に導出できる。まず、0.5 ML 以下の被覆量に対して、求められる N_2 と N_2O の速度式は：

$$I_{N_2} \propto r_{dis} = k_{dis} \cdot \theta_1, \quad (3-10a)$$

$$I_{N_2O} \propto r_{des} = k_{dis} \cdot \theta_1 \cdot f(\theta_1), \quad (3-10b)$$

と示される。ここで、 θ_1 は第 1 層目に吸着した N_2O の被覆量である。また、 $f(\theta_1)$ は N_2O の解離に由来する N_2O の脱離が起こる割合を示しており、 $f(\theta_1) = k_r \cdot \theta_1 / (k_r \cdot \theta_1 + k_q)$ である。O 原子が Si 表面に結合する反応は非常に活性であり[1]、気相でのラジカル反応のように活性化障壁のない(または非常に小さい)反応であると考えられる。このため、反応式 3-9b と 9c の k_q と k_r は温度に依存せず、脱離 N_2O の速度式 3-10b は、温度変化に対し k_{dis} の特性を示すことが期待される。したがって、このモデルでは、被覆量 0.5 ML 以下で脱離 N_2O の反応速度が N_2O の解離によって生成した N_2 の脱離速度式 3-10a と同様に、解離の反応速度定数 k_{dis} に依存することが説明できる。また、 $f(\theta_1)$ が θ_1 の関数となっており、速度式 3-10b は被覆量 θ_1 に対して 1~2 次の反応と考えられるが、被覆量 0.5 ML 以下の実験結果において、分岐比 f は被覆量の変化に対しほぼ一定で(図 3-9)、かつ反応次数も 1 次と求められている(図 3-14)。このことは、 N_2O が Si 表面で一様に吸着するのではなく、島状に吸着するためと考えられる。つまり、島状に吸着している N_2O が局所的にすでに密度の高い状態になっており、全被覆量の変化に対し、 f の変化は総合的に小さく見積られるためと推測される。表面との弱い相互作用で吸着している N_2O が島を形成することは、低温の Pt(111)表面上の N_2O を吸着させた実験からも示唆されている[12]。

次に、 N_2O の被覆量が 0.5 ML を超え、第 2 層目の N_2O が存在する場合、反応式 3-9からは、 N_2 と N_2O の速度式が次のように導かれる：

$$I_{N_2} \propto r_{dis} = k_{dis} \cdot \theta_1^0, \quad (3-11a)$$

$$I_{N_2O} \propto r_{des} = k_{dis} \cdot \theta_1^0 \cdot f(\theta_1^0) + k_{des} \cdot \theta_2. \quad (3-11b)$$

ここで、 θ_1^0 は N_2O の第 1 層目が満たされているときの被覆量(0.5 ML)であり、 θ_2 は第 2 層目の N_2O の被覆量である。全被覆量が 0.5 ML を超える場合、 θ_1^0 は第 1 層目での反応後でも常に第 2 層目から供給があり、定数になると考えられる。解離して得られる N_2 の速度式 3-11a は、0.5 ML 以下の場合の式 3-10a と比較すると、被覆量に対しゼロ次の反応となったことを除けば同じ式である。一方、脱離 N_2O の速度式 3-11b は、第 1 層目からの N_2O の解離によって誘起

される脱離の項と第2層目からの通常の脱離の項の2つの項から成っている。この式は、昇温脱離の過程で、低温のときは活性化エネルギーの低い第1項($E_a^{dis} \approx 9.5 \text{ kJ/mol}$)が主な反応経路であり、昇温し表面温度が十分に上がってから第2項の通常の N_2O の脱離($E_a^{des} \approx 25 \text{ kJ/mol}$)が起きることを示している。

実際に、測定した脱離 N_2O の TPD 信号 $I_{\text{N}_2\text{O}} (\propto r_{des})$ の立ち上がりにおいて、脱離の過程に2つの反応経路の存在が確かめられる。式3-4の Wigner-Polanyi の式や、図3-13の解析結果が示すように、脱離の反応速度定数 v_n^{des} および E_a^{des} は、被覆量 θ の関数である。しかし、測定した TPD の立ち上がりの初期被覆量 θ_0 が大きく変化しない反応初期の部分であれば、被覆量が近似的に一定($\theta \approx \theta_0$)と見なせるため、その範囲内で反応速度定数は、ある被覆量 θ_0 における定数 $v_n^{des}(\theta_0)$ および $E_a^{des}(\theta_0)$ と見なすことが出来る。よって、TPD の立ち上がりの θ_0 が大きく変化しない範囲に限り、脱離の TPD 信号の対数 $\ln(I_{\text{N}_2\text{O}})$ を表面温度 T の逆数についてプロットしたものは、Arrhenius プロットとなる[26,27]。

初期被覆量が異なる2つの例を図3-17に示す。まず、初期被覆量 $\theta_0 = 0.15 \text{ ML}$ の場合、脱離する N_2O のプロットは、解離の活性化エネルギー $E_a^{dis} \approx 9.5 \text{ kJ/mol}$ の傾きを持つ1つの直線に乗り、反応式3-10bと一致する。これに対し、初期被覆量 $\theta_0 = 0.85 \text{ ML}$ の信号は、異なる2つの傾斜を持つ直線の重ね合せで表される。表面温度 72 K 以下では、その勾配は緩やかで E_a^{dis} と等しく、72 K を超えると勾配は増加し N_2O の第2層目からの脱離の活性化エネルギー $E_a^{des} \approx 25 \text{ kJ/mol}$ に従う。すなわち、これら2つの勾配は N_2O が2分子層吸着したときの反応式3-11bの第1項と第2項に相当し、実験結果とモデルは良い一致を示している。ただし、式3-11bの第2項は、第2層目の被覆量に対し1次反応となっているが、測定された脱離 N_2O の TPD 結果ではゼロ次の共通な立ち上がりを示している。これについては、第2層目に吸着している N_2O も第1層目と同様に島を形成していて、1次より低い次数 ($0 \leq n < 1$) の反応となっているためと理解される[28]。

“ N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離”モデルでは、 N_2O が解離した直後の Si-O 結合の生成に応じて誘起される脱離過程を仮定している。最近、これに類似した現象の実験報告が Rettner と Lee によってなされている[29]。彼らは、Pt(111)表面に吸着した O_2 の脱離が、O, N, H 原子線の照射によって誘起されることを観測した。そしてこの過程が、入射原子が表面に結合したときの吸着エネルギーの一部によって引き起こされる脱離であると推測している。Si 表面に吸着した N_2O の脱離においても、O 原子の供給源は異なるが、同様な過程が起きているものと考えられる。

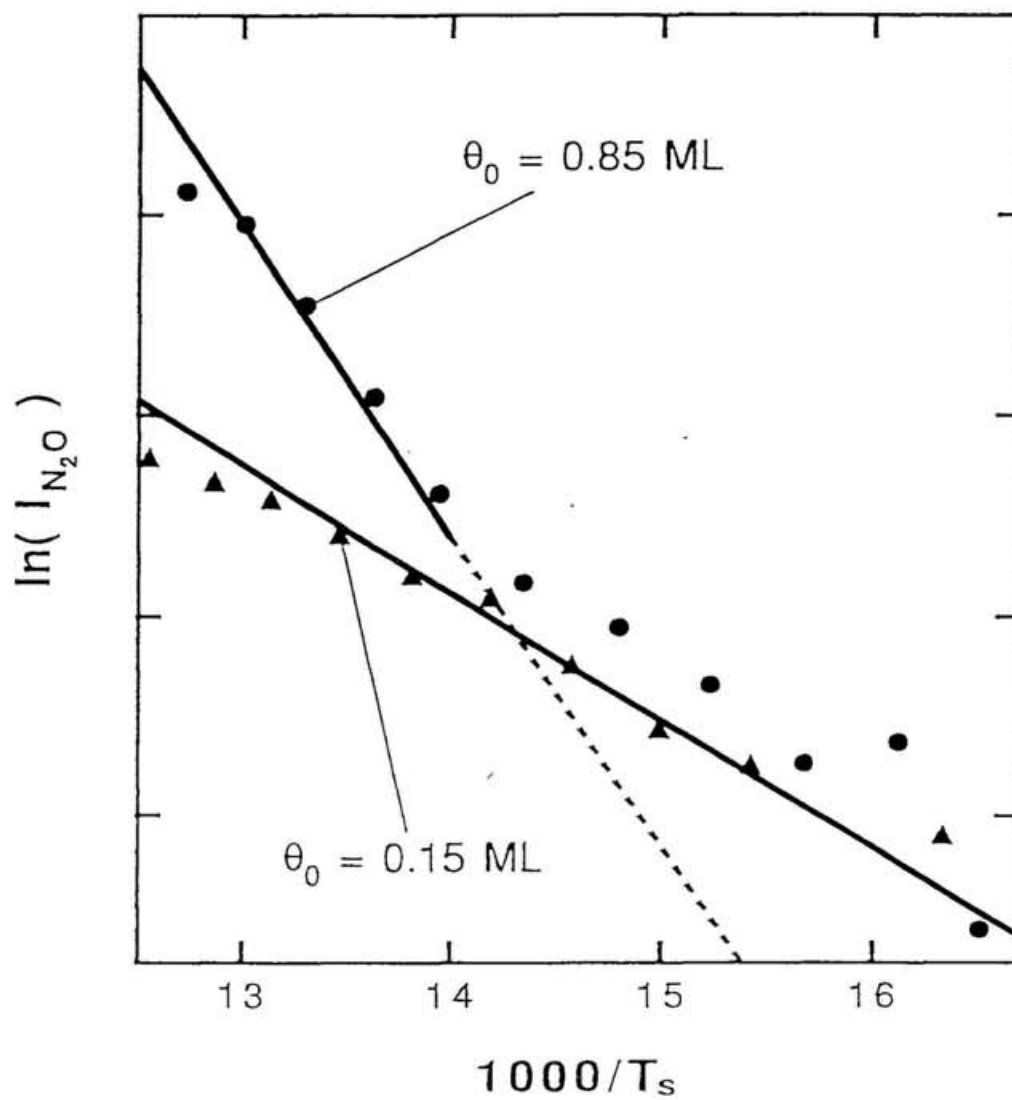


図 3-17 N_2O -TPD 測定結果の立上がりを用いた Arrhenius プロット. 初期被覆量が 0.5 ML 以下のとき、その勾配は解離の E_a^{dis} と等しく、0.5 ML を超えた場合、解離の E_a^{dis} と第 2 層目からの脱離の E_a^{des} とからなる 2 つの勾配を示す.

3.4. まとめ

Si(100)表面に分子状に吸着した N_2O の吸着状態とその熱反応について研究した。以下にこの吸着 N_2O の熱反応過程についてまとめる。

清浄な Si(100)表面が 60 K 以下のとき、 N_2O は表面と弱く相互作用する吸着状態(物理吸着状態)にあり、この N_2O は表面を昇温した場合に解離と脱離の 2 つの反応経路を持つ。吸着 N_2O の熱反応機構は被覆量 0.5 ML を境に大きく変化する。被覆量が 0.5 ML 以下のとき、全ての N_2O は第 1 層目に吸着し、昇温によって 90%が解離反応に進み、残り 10%が脱離する。この脱離の反応速度について見積られた異常に小さな頻度因子($10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) は“ N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離”モデルによって説明することができる。一方、0.5 ML 以上の被覆量では第 2 層目にも N_2O が吸着する。この表面を昇温した場合は、解離の活性化エネルギーが通常の意味での N_2O の脱離の活性化エネルギーに比べて低いため、72 K 以下では第 1 層目での N_2O の解離と“ N_2O の解離に由来する N_2O の脱離”が主に進行し、72 K を超えたとき第 2 層目にある N_2O の通常の熱脱離が顕著となる。そして、これらの物理吸着 N_2O からの解離と脱離の反応速度は、いずれも $\approx 80 \text{ K}$ で最大となる。この間、Si 表面の最上層は解離してできた O 原子によって酸化され、一部の N_2O が化学吸着状態となって、部分的に酸化した Si(100)表面に残る。このとき化学吸着 N_2O は、O 原子端を通して表面と吸着していることが考えられ、およそ 300 K までの昇温でその全てが解離反応に向かう。

付録 A. <反応速度パラメータの算出方法>

反応式 3-3で記述される Si(100)表面に吸着した N_2O の解離($i = dis$)と脱離($i = des$)の反応速度 r_i は、TPD で測定される解離片 N_2 および脱離 N_2O のそれぞれ分圧 I_{N_2} および I_{N_2O} (既に脱離種間の相対感度を補正したもの)と、

$$\eta I_{N_2} = r_{dis} = \theta^n \cdot v_n^{dis} \cdot \exp\left(-E_s^{dis}/RT\right), \quad (A-1a)$$

$$\eta I_{N_2O} = r_{des} = \theta^n \cdot v_n^{des} \cdot \exp\left(-E_s^{des}/RT\right), \quad (A-1b)$$

の関係にある。ここで、 θ は N_2O の被覆量、 n は反応次数、そして、 v_n^i と E_s^i はそれぞれ頻度因子と活性化エネルギーである。 η は、検出される信号強度と表面での反応生成物の単位面積・単位時間当たりの生成量とを結びつける係数で、一般には真空装置の容積やポンプの排気速度などの関数である。しかし、昇温によって吸着種が全て脱離するとき、被覆量と TPD の測定結果(昇温速度 $\beta = dT/dt$)との間には、

$$\theta(t) = \eta \cdot \int_0^t (I_{N_2} + I_{N_2O}) dt, \quad (A-2)$$

の関係式が成立ち、XPS による測定で定量化した初期被覆量 θ_0 を用いると

$$\eta = \frac{\theta_0}{\int_0^\infty (I_{N_2} + I_{N_2O}) dt}, \quad (A-3)$$

と求められる。よって反応速度式 A-1のパラメータは v_n^i と E_s^i および n となる。

通常、 v_n^i と E_s^i は θ の関数であるので、被覆量が一定と見なせる TPD 信号に対し Arrhenius プロットを行う手法が考えられている。それには、初期被覆量の異なる TPD の結果からある同一の被覆量における信号強度を抽出する方法[21,30]と、初期被覆量が一定と近似できる TPD の結果の立上がりの部分($d\theta/dt \ll \theta_0$)を用いる方法[26,27]の2通りが考えられている。以下に前者の手法について、説明を加える。

King によって考案された“isostere-method”の手法は、初期被覆量 θ_0 の異なる TPD の結果の中から同一の被覆量 θ となっている反応速度を抽出して Arrhenius プロットを行う手法である。ここでは、説明を簡単にするために、脱離しか起らないモデルを考える。まず、 θ_0 を変えて測定した TPD の測定結果(図 A-1a)に対し、表面温度 T の上昇による θ の変化は式 A-2より求められ、表面温度 T の関数として減衰曲線が得られる(図 A-1b)。このとき、ある一定の被覆量 θ_{tm} ($m = 1, 2, \dots$)から引いた横線との交点 $X (= A, B, C, \dots)$ は、被覆量一定の条件を満たす TPD 結果上の温度 T_X を与える。当然ながら、 θ_0 の異なる TPD の

測定結果の個々に対して、異なる T_X が求められる。この T_X を用いて、 θ_0 の異なる各 TPD の測定結果から被覆量一定の条件にある TPD の信号強度、すなわち温度 T_X での反応速度を読みとり(図 A-1a)、式 A-1から求められる次式の Arrhenius プロットを施す(図 A-1c)。

$$\ln(\eta I_{N_i}) = n \cdot \ln(\theta) + \ln(v_n^{dis}) - \frac{E_s^{dis}}{RT}, \quad (A-1a')$$

$$\ln(\eta I_{N_iO}) = n \cdot \ln(\theta) + \ln(v_n^{des}) - \frac{E_s^{des}}{RT}, \quad (A-1b')$$

ここで得られる直線の傾きから、被覆量 θ_{tm} における活性化エネルギー $E_s^i(\theta_{tm})$ が求められ、反応次数 n が判っているときは切片から頻度因子 $v_n^i(\theta_{tm})$ が求められる。

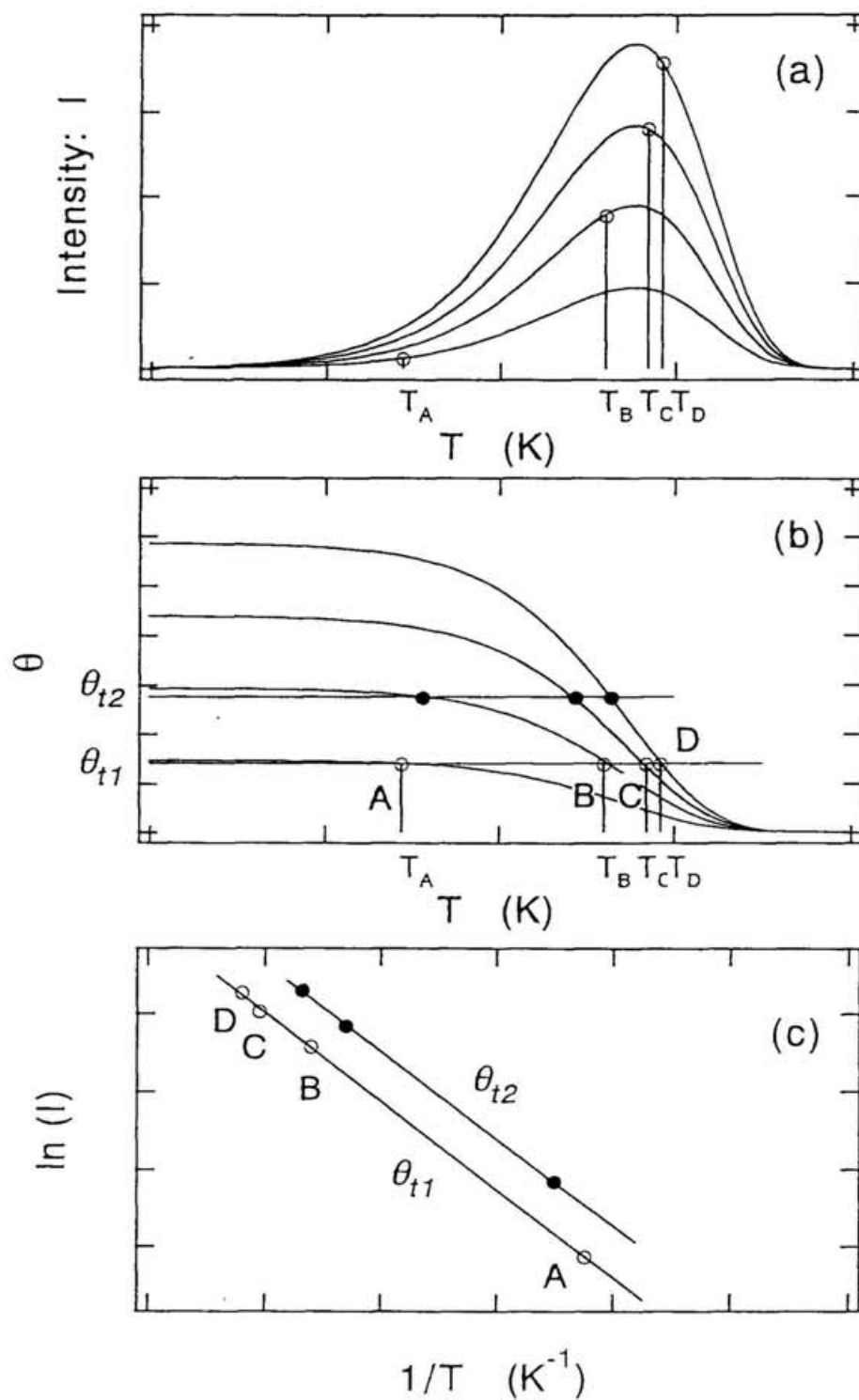


図 A-1 反応速度パラメータの算出方法.

(a) TPD 測定結果.

(b) (a)から求められる被覆量の変化.

(c) 定被覆量の条件を満たす Arrheius プロット.

参考文献

- [1] T. Engel, Surf. Sci. Rep. 18 (1993) 91.
- [2] E.G. Keim, L. Wolterbeek, and A.V. Silfhout, Surf. Sci. 180 (1987) 565.
- [3] E.G. Keim and H. Wormeester, Surf. Sci. 260 (1992) 23.
- [4] H. Wormeester, E.G. Keim, and A. Van Silfhout, Surf. Sci. 271 (1992) 340.
- [5] A. Namiki, K. Tanimoto, T. Nakamura, N. Ohtake, and T. Suzuki, Surf. Sci. 222 (1989) 530.
- [6] Y. Kobayashi, K. Prabhakaran and T. Ogino, Surf. Sci. 329 (1995) 167.
- [7] P.V. Smith and A. Wander, Surf. Sci. 219 (1989) 77.
- [8] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 41 (1990) 12680.
- [9] M.P. D'Evelyn, M.M. Nelson and T. Engel, Surf. Sci. 186 (1987) 75.
- [10] T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura A. Namiki, H. Kamba and T. Suzuki, Phys. Rev. B 42 (1990) 11801.
- [11] W.H. Weinberg, in: *"Dynamics of Gas-Surface Interactions"*, eds. C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold, (Royal Society of Chemistry, 1991) p.171.
- [12] K. Sawabe and Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. 194 (1992) 45.
- [13] C.R. Bundle, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 301.
- [14] J.C. Fuggle and D. Menzel, Surf. Sci. 79 (1979) 1.
- [15] E. Umbach and D. Menzel, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 491.
- [16] J. Grimbolt, P. Alnot, R.J. Behm and C.R. Grundle, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52 (1990) 175.
- [17] J. Kiss, D. Lennon, S. Jo, and J.M. White, J. Phys. Chem. 95 (1991) 8054.
- [18] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, and Y. Bear, *"ESCA Applied to Free Molecules"*, (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [19] H. Bu and J.W. Rabalais, Surf. Sci. 301 (1994) 285.
- [20] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, Surf. Sci. 179 (1987) L63.
- [21] D.A. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384.
- [22] K. Christmann, *"Introduction to Surface Physical Chemistry"*, (Darmstadt : Steinkopff; New Tork : Springer, 1991) p.69.
- [23] See for example: (a) John H. Knox, *"Molecular Thermodynamics: An Introduction to Statistical Mechanics for Chemists"*, (John Wiley & Sons, Ltd. 1971). (b) K. Christmann, *"Introduction to Surface Physical Chemistry"*, (Darmstadt : Steinkopff; New Tork : Springer, 1991) p.27.
- [24] C.T. Cambell, Y.-K. Sun and W.H. Weinberg, Chem. Phys. Lett. 179

- (1991) 53.
- [25] K.Christmann, *"Introduction to Surface Physical Chemistry"*, (Darmstadt : Steinkopff; New Tork : Springer, 1991) p.14.
 - [26] E. Habenschaden and J. Küppers, *Surf. Sci. Lett.* 138 (1994) L147.
 - [27] J.B. Miller, H.R. Siddiqui, S.M. Gates, J.N. Russell,Jr., J.T.Yates,Jr., J.C. Tully and M.J. Cardillo, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6275.
 - [28] H.J. Kreuzer and S.H. Payne,in: *"Dynamics of Gas-Surface Interactions"*, eds. C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold, (Royal Society of Chemistry, 1991) p.220.
 - [29] C.T. Rettner and J. Lee, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10185.
 - [30] K.Christmann, *"Introduction to Surface Physical Chemistry"*, (Darmstadt : Steinkopff; New Tork : Springer, 1991) p.152.

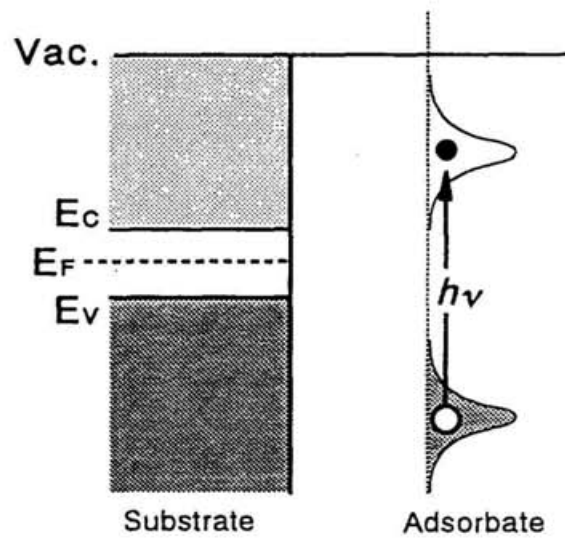
第 4 章 吸着 N_2O の光誘起反応

4.1. 序

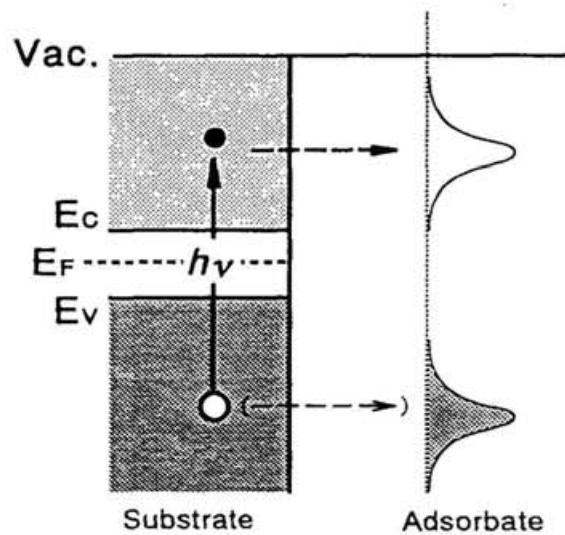
表面での光誘起反応に対する強い関心の一つは、低温の表面に吸着した不活性な分子から、光励起によって高いエネルギーを持つ活性な解離片やラジカルを作り出し、熱反応では得られない新たな反応を誘起することである。本研究では、このような光誘起反応の最も基礎的な過程である吸着種の光解離について、その光励起機構と解離ダイナミクスの解明を目的として行った。研究対象には、単結晶 Si(100)に分子状に吸着した N_2O を選び、 N_2O の吸着状態を規定した上で光誘起反応の実験を行った。Si 表面に吸着した N_2O の光反応は、主に解離反応： $\text{N}_2\text{O}(\text{ad}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{ad})$ による表面の酸化反応が誘起され、解離片 N_2 は直ちに表面から脱離する。このとき、解離片 N_2 の動的挙動は光解離ダイナミクスを強く反映すると期待されることから、吸着 N_2O の光解離反応は Si 表面の酸化を伴う光誘起反応のダイナミクス解明に関して有用な知見を与えるものと考えられる。また、前章で述べたように、Si(100)表面の最上層が完全に酸化された表面では、 N_2O による熱酸化反応が極めて抑制されるのに対し、これに吸着した N_2O の光解離反応では、Si 表面の酸化をさらに進行できることが明らかになった。したがって、吸着 N_2O の光解離反応は、高集積半導体デバイスに求められている薄膜形成の非熱プロセス実現の要素も含んでおり、この反応の光励起機構とダイナミクスを解明することは大変意義がある。

表面に吸着した分子の光励起機構には、大きく分けて次の 2 つが考えられる [1,2]。1 つは吸着分子(または吸着分子と表面が作る錯体)が直接に光を吸収する励起機構であり、吸着分子内で電子遷移が励起される(図 4-1a)。もう 1 つは固体の光吸収を経た間接的な励起機構であり、固体の光吸収によって励起された電子(または正孔)が吸着種へ移動し、負(または正)イオン状態を経由して反応が誘起されるものと考えられている(図 4-1b)。よって、吸着種の光誘起反応の研究では、どちらの励起機構が優勢であるのかを知ることが重要である。

光誘起反応のダイナミクスについては、脱離反応に関してすでに多くの研究がなされ、詳しく議論されている [2,3]。そこでは MGR モデル(図 4-2a) [4,5]と Antoniewicz モデル(図 4-2b) [6]の 2 つのモデルが提案され、その整合性が検証されている。これらのモデルでは、光の直接吸収または間接励起による電荷移動によって、基底状態から Franck-Condon 的に励起状態への遷移が起こり、その励起寿命内に得られる運動エネルギーが、脱励起後の基底状態における脱離のポテンシャル障壁を超えた場合に脱離が生じると理解されている。ここで、MGR モデル(図 4-2a)は、励起状態が反発的なポテンシャル曲線となっているのに対して、Antoniewicz モデル(図 4-2b)では引力的なポテンシャル曲線となって

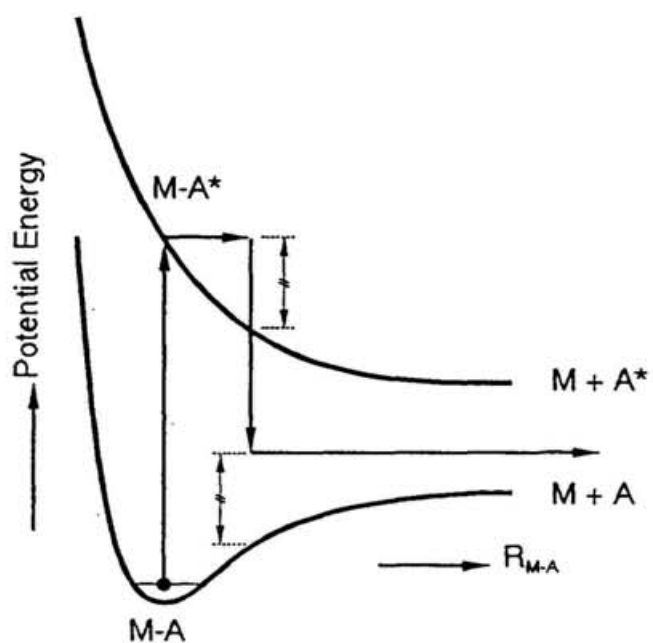


(a) Direct Excitation

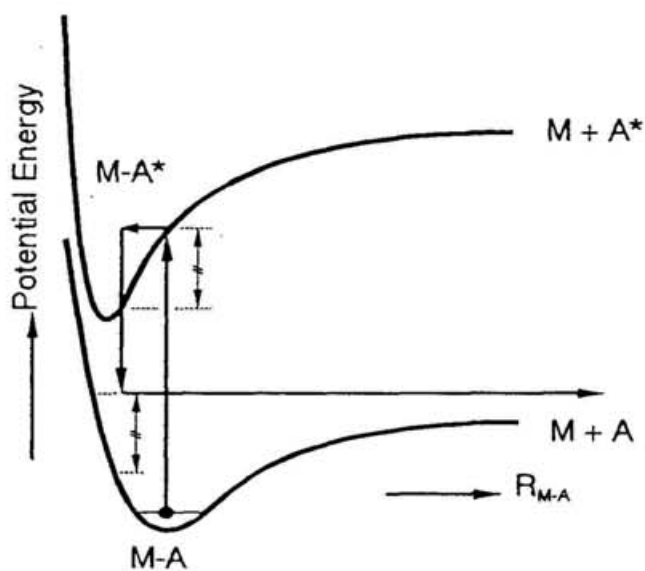


(b) Indirect Excitation
(Substrate-mediated Process)

図 4-1 吸着種の光励起機構: (a) 吸着種が直接に光を吸収し反応が誘起される励起(直接励起), (b) 固体が光を吸収し、それによってできた電子(正孔)が吸着種へ移動し反応が誘起される励起(間接励起).



(a) MGR model



(b) Antoniewicz model

図 4-2 光脱離のダイナミクスを説明する主なモデル：(a) MGR モデル，(b) Antoniewicz モデル．いずれも、励起状態で得られる運動エネルギーが、脱励起後の脱離のポテンシャル障壁を超えた場合に脱離すると考えられている．

いる点が異なる。特に、後者のモデルは、間接励起によって吸着種が一時的にイオン状態となり、それと金属または半導体表面との間に鏡像力(引力)が働くような場合を記述するのに適している。

上記のように光誘起脱離のダイナミクスを記述するポテンシャル・エネルギー図では、反応座標として表面-吸着種間の座標が用いられるのに対し、光誘起解離のダイナミクスを記述するポテンシャル・エネルギー図は、MGR モデルの反応座標を解離に関与する分子内座標へ置換えることで示すことができる。しかし、このほかに少なくとも吸着種-表面間の座標を考慮する必要があるため、そのダイナミクスの記述は複雑である。また、光脱離であれば、表面が吸着種に比べ遥かに大きな質量の物体であり、表面と吸着種との間に生じた運動エネルギーがすべて脱離種へ与えられると予測される。これに対し、光解離の場合は、解離の運動エネルギーが各々の解離片に如何に分配されるかは、吸着種の吸着状態、吸着構造などに大きく依存することが推測される。よって、吸着種の光解離ダイナミクスの研究では、吸着状態を規定した上で、解離の動的挙動を明らかにすることがより重要である。

本研究では、Si(100)表面に分子状に吸着した N_2O の吸着状態を規定した上で実験を行い、その光解離反応の解明を試みた。前章で述べたように Si(100)表面上の N_2O の吸着状態としては、少なくとも清浄 Si 表面にある物理吸着状態と、部分的に酸化した Si 表面上にある化学吸着状態が存在する。そこで、この2つの吸着状態のそれぞれについて、光解離反応の励起機構とダイナミクスに関する実験を行った。 N_2O の吸着状態の測定には、既に第3章で示した XPS と TPD に加えて、 N_2O の分子配向に関する知見を得るために X 線吸収端構造(XANES)分光法による測定を行った(装置・原理は 2.1 節④参照)。また、吸着 N_2O の光解離における動的挙動を把握するため、解離直後に表面から脱離する N_2 の角度分解 TOF 分布を測定し、解離片 N_2 の並進エネルギー分布と空間分布を得た(装置・原理は 2.1 節⑤参照)。さらに、これらの光励起機構を明らかにするために、反応断面積の偏光依存性と波長依存性を測定し、シリコンの光学定数から予想される特性と比較・検討した。そして、以上の測定から、光解離のダイナミクスが、吸着種-表面間で形成される吸着状態、幾何学的構造、電子状態などと如何なる関係にあるかを考察した。

4.2. 実験

ここでは、実験で用いた各測定条件をまとめる。はじめに、 N_2O の初期吸着状態について記述する。実験では、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O のそれぞれについて光誘起解離に関する実験を行っており、それらの初期吸着条件について明記する。次に、光照射による温度上昇の見積を示す。光誘起反応の実験では、レーザー照射による表面の温度上昇を抑え、熱反応による寄与を軽減することが重要である。特に、清浄 $\text{Si}(100)$ 表面に吸着した N_2O は、熱的にも解離反応が活性であるため注意が必要であり、その目安となる温度上昇の見積を示す。最後に、TOF 分布測定における諸条件を示す。吸着 N_2O の光解離ダイナミクスを観測するため、光照射直後に脱離してくる解離片 N_2 に対し角度分解 TOF 分布を測定した。そのときの諸条件を示す。

実験条件 1： 物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O

前章の 3.3 節で明らかにしたように、 $\text{Si}(100)$ 表面に吸着する N_2O には、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の少なくとも 2 つの吸着状態があると考えられる。光誘起反応の実験では、それぞれの吸着状態に対し次の表面条件を初期状態として測定を行った。

物理吸着 N_2O の場合、 $\approx 50 \text{ K}$ の清浄 $\text{Si}(100)$ 表面に被覆量 $\theta = 0.5 \text{ ML}$ の N_2O を吸着させ、初期状態とした。この N_2O の被覆量は、第 1 層目の N_2O が飽和する量に相当する。一方、化学吸着 N_2O については、清浄 Si 表面に N_2O が 1 ML 以上吸着した表面を一時的に 125 K まで昇温して残った N_2O を初期状態とした。これらの TPD 測定結果を図 4-3 に示す。物理吸着にある N_2O からの TPD は、 80 K 付近に解離による N_2 信号と脱離による N_2O 信号が得られる(図 4-3, 細線)。これに対し、一時的に 125 K まで昇温し冷却した後に残った N_2O の TPD 測定結果では、 80 K 付近の信号(特に脱離する N_2O 信号)は全く見られず、 125 K 以降にブロードな N_2 信号だけが現れている(図 4-3, 太線)。この結果から、昇温処理後の表面には、化学吸着 N_2O のみが表面上に残っていることが確かめられる。昇温処理後の N_2O の被覆量は、TPD の信号強度から $\theta \approx 0.15 \text{ ML}$ と見積られる。

ただし、化学吸着 N_2O から脱離する N_2 の空間分布の測定に関しては、 95 K の Si 表面に $\approx 10 \text{ L}$ の N_2O をドーズして得られる N_2O 飽和吸着表面を用いた。この表面もその大部分が N_2O の熱解離で出来た酸素で覆われ、吸着しているほとんどの N_2O が化学吸着状態にあることが XPS と TPD の結果から確認されいる [7]。しかし、図 4-4 に示す TPD 測定結果のように、 110 K 付近に少量の N_2O の脱離が見られ、一部の吸着 N_2O が異なる吸着状態にあることが示されている。

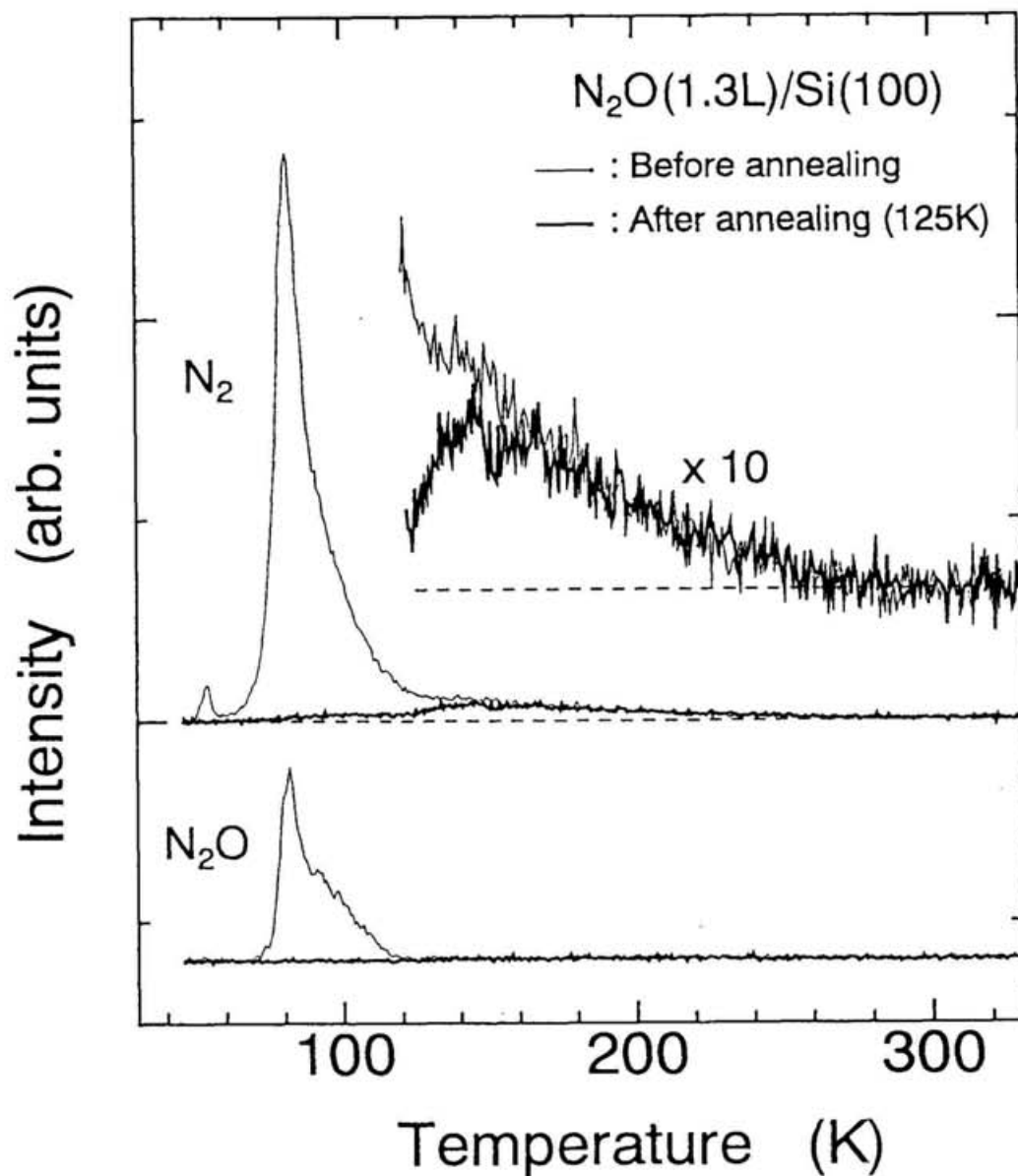


図 4-3 TPD による物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の吸着状態の比較. 図中、細線が清浄 Si 表面に吸着した物理吸着 N_2O の場合、太線が N_2O 吸着表面に 125 K への昇温処理を施し、化学吸着 N_2O のみを表面に残した場合の TPD 測定結果.

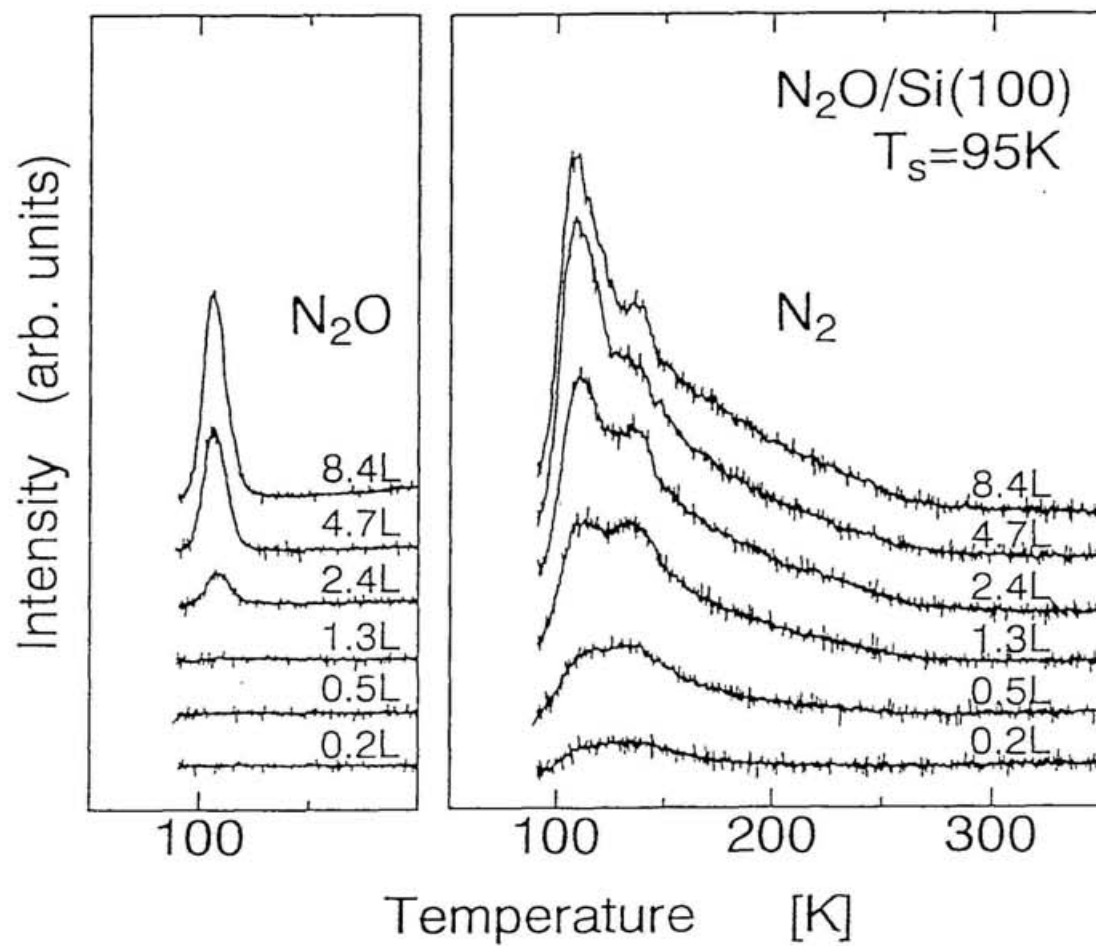


図 4-4 95 K の Si(100) 表面に N_2O を露出たときの TPD の結果。
化学吸着 N_2O が示すブロードな N_2 信号とは別に、110 K 付近に
 N_2O の脱離が見られる。

実験条件 2：レーザー強度

本研究では、TOF 分布を測定するために、光源としてナノ秒パルス・レーザーを使用した。したがって、パルス時間内における光強度が強く、これによる熱反応の寄与を十分に抑制するためには、表面温度上昇の程度を把握することが重要である。この場合の光照射による最高表面温度の見積には、光吸収によって生じる熱が Si 固体へ拡散する速度を考慮する必要がある。また、実験では反応生成物の収量を多くするために光照射スポット径を $\phi 9 \text{ mm}$ としており、このような場合の表面温度上昇 ΔT は、次式によって見積られることが知られている[8]：

$$\Delta T|_{t=0} = \frac{I \cdot (1-R) \cdot t_p}{c_p \cdot \rho} \left(\frac{1}{\alpha^{-1} + \sqrt{\kappa \cdot t_p}} \right). \quad (4-1)$$

ここで、 I と t_p は入射するレーザー光の 1 パルス当りの光強度とパルス時間幅、 ρ は固体の密度で Si の場合 $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$ 、 c_p と κ はそれぞれ固体の比熱と熱拡散率であり 100 K の Si の場合 $c_p = 0.26 \text{ J/g/K}$ 、 $\kappa = 12.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。また、 R と α は表面の反射率と固体の吸光係数であり、複素屈折率[9]を用いて入射光の波長 λ の関数として求められる。図 4-5 に入射光の 1 パルス当りの光強度を $I = 3 \text{ mJ/cm}^2$ 、パルス時間幅を $t_p = 20 \text{ ns}$ とした場合の Si 表面における温度上昇 ΔT を示す。これによれば、励起波長 $\lambda = 350 \text{ nm}$ 付近を境に、短波長側では温度上昇が高く波長の変化に対しておよそ一定であり、それより長波長側では温度上昇が波長の増加に伴って減少する傾向が見られる。実験では、通常(波長が 193 ~ 440 nm の励起光の場合)、レーザー光強度を $I \leq 3 \text{ mJ/cm}^2$ で使用し、波長 532 nm の励起光に限り、光解離の反応断面積が小さかったために $I \leq 5 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で使用した。よって、本測定条件における表面温度上昇は最大でも $\Delta T \leq 8 \text{ K}$ と見積られる。

第 3 章で示した通り、清浄 Si 表面上の物理吸着 N_2O は表面温度 60 K 以上で熱的に解離または脱離する。光反応の実験では、50 K 以下の表面温度で光を照射し測定を行っているので、熱反応は十分に抑制されていると判断される。化学吸着 N_2O についても同様である。たとえば、125 K への昇温処理をした試料であれば、表面温度が 115 K 以下なら十分に熱解離反応を抑制できると見積られる。ただし、化学吸着 N_2O の実験では、95 K の Si 表面に N_2O を飽和吸着させ、その温度の表面に光照射した測定も行っているが、この場合でも化学吸着 N_2O の反応温度がより高温にまで分布しているために、レーザー照射によって熱反応する N_2O は吸着している N_2O の一部と考えられる。

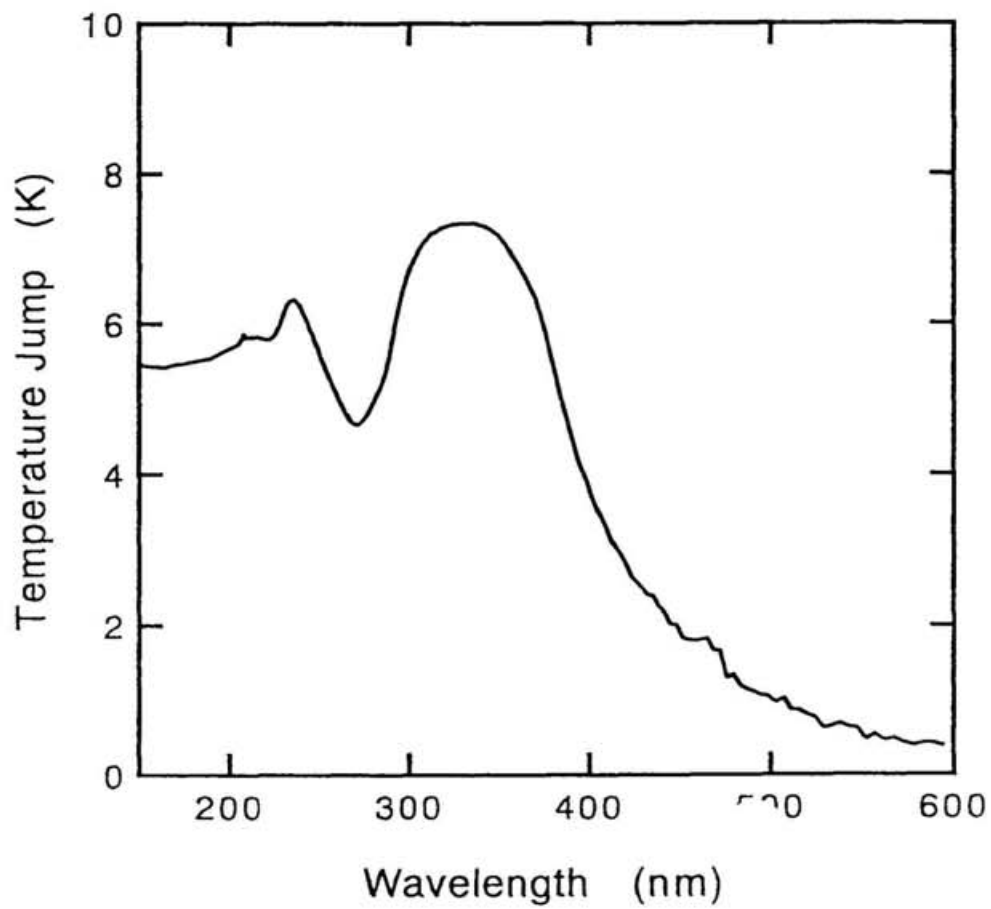


図 4-5 レーザー・パルス ($I = 3 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$, $t_p = 20 \text{ ns}$) を Si 表面に照射した場合に見積られる表面の温度上昇 ΔT [8]. 計算では表面法線方向からの光入射を想定.

実験条件 3： TOF 分布の測定

本研究では、光解離片 N_2 の角度分解 TOF 分布を測定することで、その光解離ダイナミクスについて詳しい考察をすることができた。この TOF 分布の測定原理および得られた分布の補正については、既に 2.1 節⑤に示したので、ここでは測定条件のみを簡潔に示す。

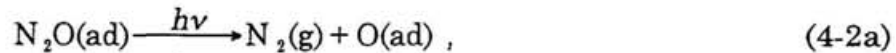
測定では、検出器に電子衝撃型イオン源を持った QMS を使用している。よって、真空装置内の残留ガスによる背景信号を極力低減するために、気体試料として同位体を含んだ $^{15}N^{14}NO$ を用いた。しかし、十分な時間分解能を持たせるために固体試料から QMS までの飛行距離を 23 cm と長く取っており、脱離種の信号強度は微弱であった。そこで、TOF 分布の S/N を改善するために、同じ条件の測定を 6 ~ 20 回繰返し、TOF 分布の平均化を行った。

また、清浄 Si 表面に吸着した物理吸着 N_2O に対する TOF 分布の測定では、 N_2O 光解離による Si 表面の酸化の影響を抑制するため、TOF 分布の積算中の N_2O の被覆量の変化を 0.5 → 0.4 ML の範囲に限定している。一方、化学吸着 N_2O に対する測定では、特に指定しない限り、1 ML 以上の N_2O が吸着した Si 表面に 125 K への昇温処理を施したもの(化学吸着 N_2O : 0.15 ML)を初期状態とし、1 レーザー・パルスあたりの解離片 N_2 の TOF 信号強度が無視できるほど小さくなるまで十分に積算を行っている。この TOF 分布測定の積算条件は、解離片 N_2 の空間分布の測定で問題となる励起光の入射角依存性を取除くのに有効である。本実験装置は、レーザー光軸と QMS 軸が固定されているために試料を回転して脱離種の角度依存性を測定する必要があり(図 2-1 参照)、TOF 分布の脱離角依存性の測定において、励起光の入射角度が変化してしまう欠点を持つ。光反応断面積は一般に光の入射角に依存するので、解離片 N_2 の空間分布を測定するためには、どの入射角においても最終的な反応量を一定にするよう注意しなければならない。したがって、ここで用いた各吸着状態の TOF 分布測定における積算条件は、この最終的な反応量を一定にするという空間分布測定の必要条件を満足している。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 吸着 N_2O の光誘起反応の概要

図 4-6 に N_2O を吸着させた Si 表面に光を照射したときの N_2O と SiO の被覆量の変化を示す。ここで、入射光は波長 193 nm のレーザー光 ($<3 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$) を用い、各吸着種の被覆量は XPS の $\text{O}(1s)$ の信号強度によって測定した。まず、試料温度 50 K の清浄 $\text{Si}(100)$ 表面に 0.5 ML の N_2O (第 1 層目の N_2O が飽和する被覆量) を吸着させ光を照射すると、照射光子数の増加に伴い吸着 N_2O の減少とその減少量とほぼ等量の SiO の増加が観測された。これは、光の照射によって N_2O が解離し解離片の O 原子が表面を酸化したことを示している。また、光解離後の Si 表面に SiN が観測されることは無く、脱離する N_2 が TOF 分布の測定で観測されていることから、吸着 N_2O の光解離では解離片の O 原子が Si 表面を酸化する一方で解離片 N_2 が表面から脱離すると考えられる。また、より長い波長の光で表面を照射した場合、 N_2O の減少量よりも SiO の増加量が小さくなることが観測された。これは、 N_2O の一部が光照射によって脱離したためで、実際に波長 440 nm の励起光では、脱離する N_2O の TOF 分布が得られた。よって、Si 表面に吸着した N_2O の光誘起反応は、一般に次式で表される：



くわえて、あらかじめ熱的に 1 ML の O 原子によって酸化された $\text{Si}(100)$ 表面へ新たに N_2O を吸着させ、光を照射したときにも、吸着 N_2O の減少と SiO の増加が見られる(図 4-6)。この 1 ML の O 原子によって酸化された $\text{Si}(100)$ 表面では、 N_2O の熱解離がほとんど進行しないことを 3.3.1 節 XPS と 3.3.2 節 TPD の実験結果の中で述べた。よって、この実験結果は、光照射によって得られた吸着 N_2O の解離反応が、明らかに非熱反応であることを証明している。また、図 4-6 が示す重要な事実、光照射による吸着 N_2O の解離が、熱的に酸化反応が強く抑制している表面であっても、酸化を進行させる点である。このことは、 N_2O の光解離反応が、半導体デバイスの酸化膜生成における非熱プロセスを実現する 1 つのモデルとして、重要な反応であることを示唆するものである。

図 4-7 に、(a)物理吸着 N_2O と (b)化学吸着 N_2O の各吸着状態にある表面に光照射して得られた解離片 N_2 の代表的な TOF 分布を示す。ここで各表面の初期条件は前節(4.2 節、実験条件 1)に従う。励起波長は 351 nm、脱離 N_2 の検出角度 θ_{des} は表面法線方向を基準に $\theta_{\text{des}} = 30^\circ$ 、横軸は N_2 の飛行時間である。図 4-7 の結果から、光誘起解離のダイナミクスは、強く N_2O の吸着状態に依存してい

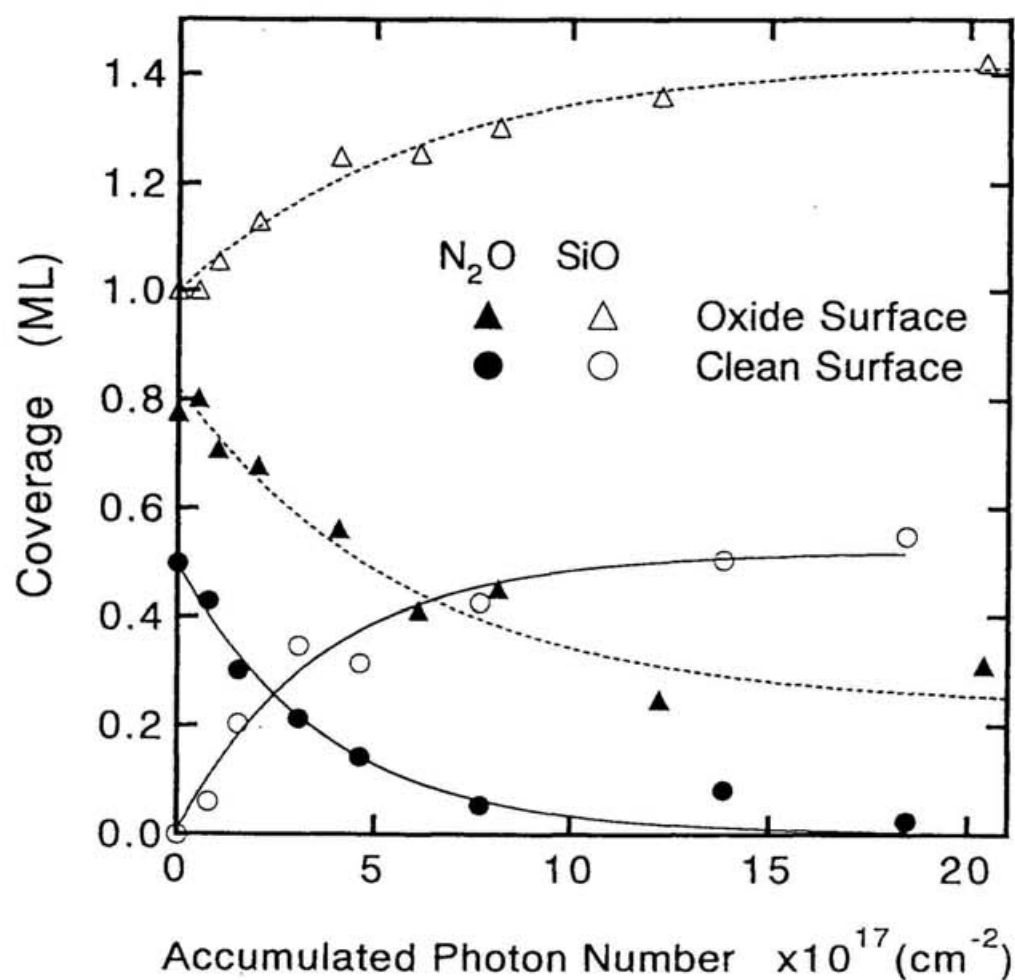


図 4-6 N_2O が吸着した Si 表面に光を照射したときの吸着種の $\text{O}(1s)$ 強度の変化. 図中、実線は清浄 Si 表面に N_2O を吸着した表面に光を照射した場合の N_2O (\bullet) と SiO (\circ) の被覆量の変化. 点線は予め N_2O の熱反応によって酸化 ($\theta_0 = 1 \text{ ML}$) した Si 表面に N_2O を吸着した場合の N_2O (\blacktriangle) と SiO (\triangle) の変化.

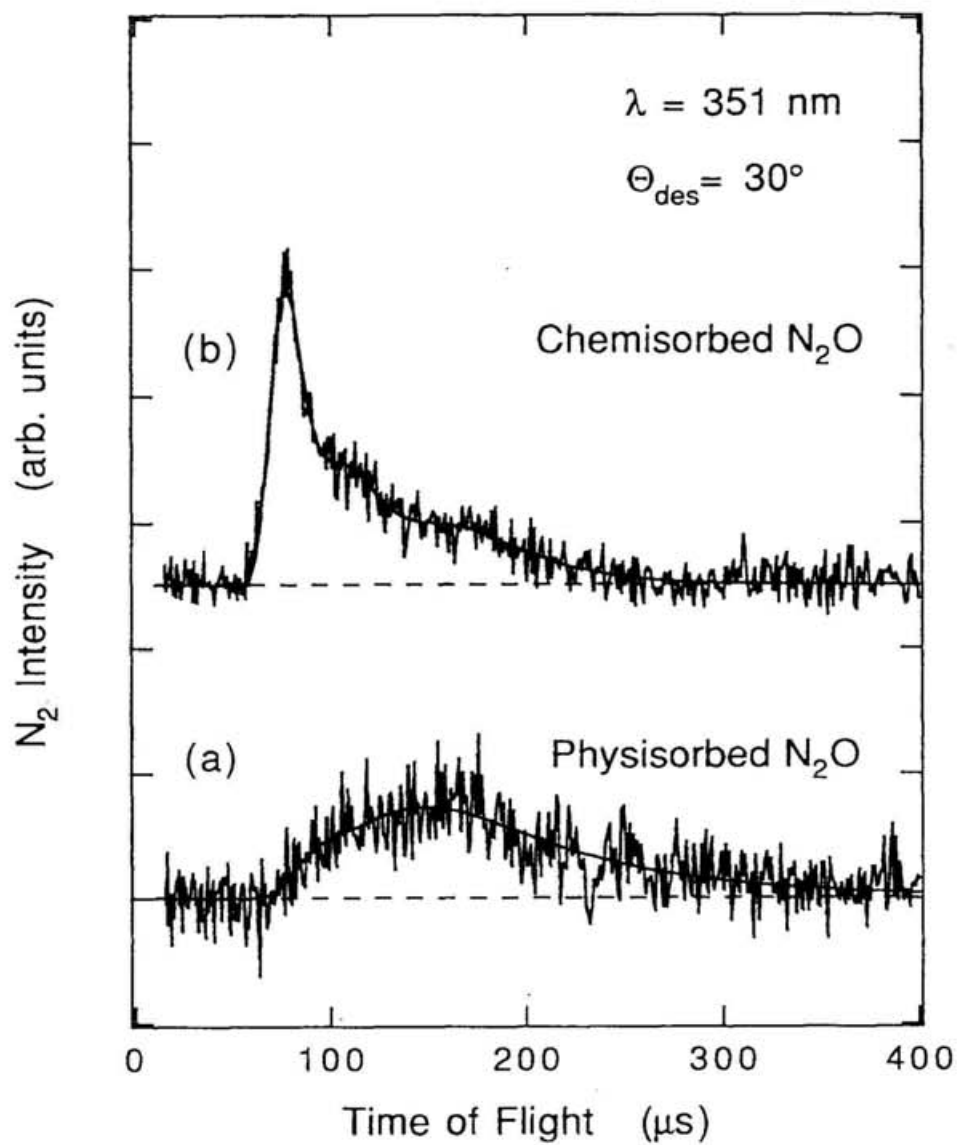


図 4-7 光解離片 N_2 の TOF 分布に見られる吸着状態依存性：
(a) 物理吸着 N_2O からの N_2 -TOF 分布, (b) 化学吸着 N_2O からの N_2 -TOF 分布. 励起波長は $\lambda = 351 \text{ nm}$.

ることが明らかである。物理吸着 N_2O の場合、解離片 N_2 の TOF 分布にはブロードな信号が見られ、およそ $165\ \mu\text{s}$ にピークがある。これは、並進エネルギー $E_t \approx 0.3\ \text{eV}$ に相当し、温度に換算して $T = E_t/(2k_B) \approx 1700\ \text{K}$ と表面温度 $\approx 50\ \text{K}$ に比べて大変高いエネルギーである。一方、化学吸着 N_2O の場合、その解離 N_2 の TOF 分布はさらに速い $78\ \mu\text{s}$ 付近にピークがあり、これは並進エネルギー E_t に換算して $E_t \approx 1.3\ \text{eV}$ である。また、この TOF 分布には複数の速度成分が含まれていることが、この図からも容易に見て取れる。

以上のように、Si 表面に吸着した N_2O の光解離反応は、その吸着状態に強く依存することが明らかであり、4.3.2 節では物理吸着 N_2O について、4.3.3 節では化学吸着 N_2O について、それぞれ光励起機構とダイナミクスに関する結果と考察を示す。

4.3.2. 物理吸着 N_2O

4.3.2.1. 光誘起解離

清浄 Si(100)表面に物理吸着した N_2O に波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の光を照射すると、図 4-6 の XPS 測定結果に示したように、吸着 N_2O のほとんどが解離する。このとき得られる光解離片 N_2 -TOF 分布の脱離角依存性を図 4-8 に示す。この測定では、入射光の光軸と脱離種を検出する QMS が固定されているために Si 試料を回転して各脱離角の測定を行う必要がある。よって、各測定角度ごとの光入射角と Si 表面上の光照射領域の変化は避けられない。図 4-8 では、これによって生じる検出強度の差を既に補正してある(2.1 節⑤参照)。また、これらの光解離片 N_2 の TOF 分布では、どの脱離角の測定においても N_2O の被覆量の変化を $0.5 \rightarrow 0.4 \text{ ML}$ に揃えた。

図 4-8 の物理吸着 N_2O から得られる光解離片 N_2 には、飛行時間が $180 \mu\text{s}$ 付近のピークと $100 \mu\text{s}$ 付近のショルダーが観測され、少なくとも 2 つの速度成分あると考えられる。そこでこの TOF 分布を便宜的に 2 成分の Shifted Maxwell-Boltzmann 分布に最小自乗法を用いてフィットした。その結果、これらの TOF 分布は平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ が約 0.3 eV の主成分と、少量の $\langle E_t \rangle \approx 0.7 \text{ eV}$ の N_2 成分とに分離される(図中の実線はフィッティング結果、解析は付録 B 参照)。この脱離 N_2 の信号は表面の法線方向で最も大きく、脱離角 θ_{des} が大きくなるに伴って単調に減少している。また、解析結果では、速い成分と遅い成分の収量(フラックス)がどの脱離角度でもほぼ等しい比率 $1:0.2$ であり、物理吸着 N_2O から得られる N_2 は、 $\langle E_t \rangle \approx 0.3 \text{ eV}$ の成分が主成分であることが判る。実際に、速い N_2 成分は、TOF 分布の積算中に清浄 Si 表面の一部が酸化されて生じた異なる吸着状態の N_2O からの光解離片であることが、光量を増加したときの TOF 分布の変化から判断される(後述 4.3.3.3 節参照)。したがって、物理吸着 N_2O が真に与える光解離片 N_2 は、 $\langle E_t \rangle \approx 0.3 \text{ eV}$ の成分のみであると考えられる。

ごく最近、Pt(111)表面に吸着した N_2O の光誘起解離を共鳴多光子イオン化法を用いて研究した報告で、 $\langle E_t \rangle \approx 0.3 \text{ eV}$ の N_2 成分は、吸着 N_2O が脱離した後で光解離によって出来たものであるとの報告がある[10]。本研究の Si(100)表面に吸着した N_2O の光誘起解離の実験では、解離片 N_2 ばかりでなく解離後表面に残る O 原子についても定量的に捕えており、光誘起解離反応が表面で起っていることは明らかである。例えば、図 4-6 に示すように清浄 Si(100)表面に N_2O を 0.5 ML 吸着し 193 nm の光を照射後には、光照射前と等しい 0.5 ML の SiO が

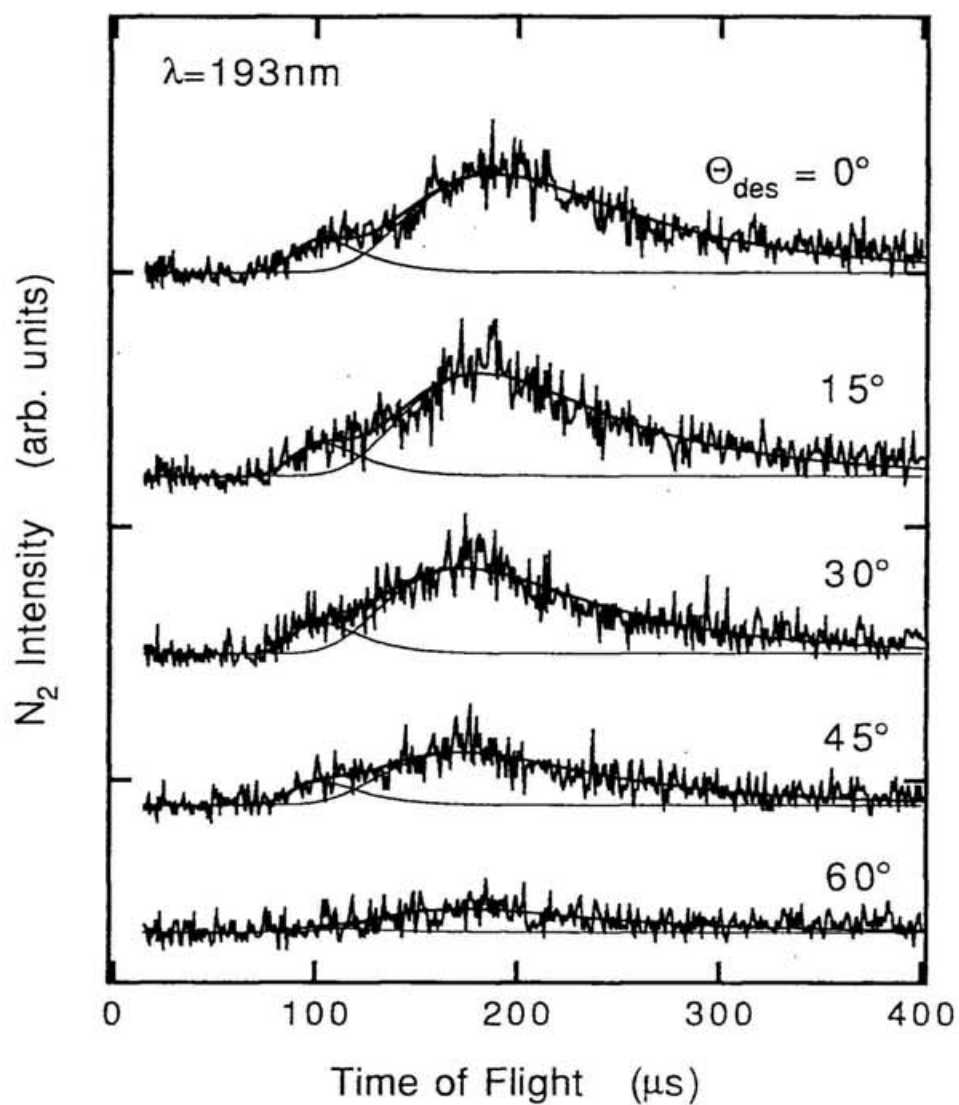


図 4-8 物理吸着 N_2O から得られる N_2 -TOF 分布の脱離角依存性.
2 成分の Shifted Maxwell-Boltzmann 分布でフィットされ、その平均並進エネルギーは約 0.7, 0.3 eV である. 主成分は 0.3 eV の成分.

残っており、表面で光解離反応が進行していることが確かである。よって、ここで測定されている解離片 N_2 には、吸着 N_2O が脱離した後に光解離する現象を含んでいないと判断できる。以下に、この物理吸着 N_2O の光励起機構とダイナミクスについて詳しく考察する。

4.3.2.2. 光励起機構

半導体表面に吸着した分子の光励起機構には、大きく分けて次の 2 つが考えられる。1 つは吸着分子(または表面と吸着分子の作る錯体)が直接に光を吸収する“直接励起”であり(図 4-1a)、もう 1 つは固体の光吸収を経た間接的な励起“間接励起”である(図 4-1b)。これらを見分けるには、反応断面積の波長依存性や入射角依存性を測定し、その特性と固体の光吸収特性から予測されるものとを比較する方法が考えらる[2]。

物理吸着 N_2O の反応断面積 σ は、表面に照射した光子数 N_{ph} に対して減少する吸着 N_2O 被覆量 θ_{N_2O} 、あるいは増加する SiO の被覆量 θ_{SiO} から求められる：

$$\theta_{N_2O}(N_{ph}) = \theta_{N_2O}(N_{ph} = 0) \cdot \exp(-\sigma N_{ph}), \quad (4-3a)$$

$$\theta_{SiO}(N_{ph}) = \theta_{SiO}(N_{ph} = \infty) \cdot \{1 - \exp(-\sigma N_{ph})\}. \quad (4-3b)$$

反応式 4-2 に示すように、物理吸着 N_2O の光反応では解離と脱離が誘起されるので、光照射量に対する N_2O 被覆量の減少率からは解離(*dis*)と脱離(*des*)の反応断面積の和 $\sigma = \sigma_{dis} + \sigma_{des}$ が求められる。一方、最終的な SiO の被覆量 $\theta_{SiO}(N_{ph} = \infty)$ は、図 4-6 に示したように、解離反応後に O 原子がすべて Si 表面に吸着すると考えられる場合には次式のように表される：

$$\begin{aligned} \theta_{SiO}(N_{ph} = \infty) &= \int_0^{\infty} \sigma_{dis} \theta_{N_2O}(N_{ph}) dN_{ph} \\ &= \frac{\sigma_{dis}}{\sigma} \theta_{N_2O}(N_{ph} = 0). \end{aligned} \quad (4-4)$$

上式によれば、初期 N_2O の被覆量 $\theta_{N_2O}(N_{ph} = 0)$ と最終的な SiO の被覆量 $\theta_{SiO}(N_{ph} = \infty)$ の比から $\sigma_{dis} / (\sigma_{dis} + \sigma_{des})$ が求められる。したがって、 $\theta_{N_2O}(N_{ph})$ と $\theta_{SiO}(N_{ph})$ の測定から、解離と脱離のそれぞれの反応断面積を求めることが出来る。

A. 反応断面積の波長依存性

固体の光吸収を経た間接励起の場合は、光誘起反応の反応断面積は次の 3 つの過程の確率の積で表される：(1) 固体の光吸収強度、(2) 光吸収によって励起された荷電粒子(電子またはホール)が表面に到達する確率、(3) 荷電粒子が吸

着種に移動して反応を起す確率。厳密に間接励起の 3 つの過程の確率を見積ることは不可能であるが、この励起機構について次式のモデルが提案されている (図 4-9) [11] :

$$\sigma \propto (1-R) \cdot [1 - \exp(-\alpha \cdot \delta)] \quad (4-5)$$

ここで、表面反射率 R と固体の吸収係数 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ については、Fresnel の式と固体の複素屈折率 ($\hat{n} = n + ik$) から算出される既知な変数である。半導体などのバンド・ギャップを持つ固体の光学特性では、波長が長くなるにしたがい消衰係数 k が 2 桁以上も急激に減少するため、そこでの間接励起による光反応断面積の見積りには、吸収係数 α を考慮に入れる必要がある。一方、 δ は光吸収で励起された固体内の荷電粒子が吸着分子を励起し得る有効深さであり、実測された反応断面積の波長依存性から決められる変数である。この間接励起モデルでは δ より表面側の励起荷電粒子のすべてが等しい効率で反応に寄与し、 δ より固体側の荷電粒子は全く反応に寄与しないものとしている。

反応断面積の波長依存性の測定結果を図 4-10 に示す。 $\delta = 5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲で計算した間接励起モデルの特性曲線は、比較のため $\lambda = 351 \text{ nm}$ で測定された反応断面積で規格化してある。図中の挿入図に拡大して示すように、波長 308 nm より長波長の光では、 $\delta = 10 \sim 20 \text{ nm}$ のときに間接励起モデルから予想される特性とはほぼ一致し、この δ の値も、Si 表面を用いた他の吸着系 NO/Si(111) [12] や Mo(CO)₆/K/Si(111) [13] で求められた値と良い一致を示している。よって、 $\lambda \geq 308 \text{ nm}$ の波長領域では、物理吸着 N₂O の光解離の励起機構が間接励起であると考えられる。

また、この波長域では N₂O の脱離も観測されている。図 4-10 に示すように、脱離の反応断面積は、 $\lambda = 440 \text{ nm}$ のときに最も大きい値が得られ、この波長で行った TOF 分布の測定でも脱離する N₂O が実際に観測されている。この N₂O の TOF 分布は、Maxwell-Boltzmann 分布でフィットされ、その平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ は温度に換算して $\langle E_t \rangle / (2k_B) = 240 \text{ K}$ と求められた。この温度は、明らかに表面の温度よりも大きく (この測定条件においてレーザーによる温度上昇を考慮しても最大 55 K)、この脱離過程が非熱的過程であることを示している。これは励起された N₂O の内、脱励起の際にその一部が解離せずに Antoniewicz モデルに示されるような光励起機構によって脱離したものと推測される。

一方、 248 nm より短い波長では、解離の反応断面積が急激に増加し、上記の間接励起モデルから大きく逸脱している。この原因として、次の 2 つのことが考えられる。1 つは、 308 nm より長波長の領域で見られた間接励起に加えて、他の励起機構すなわち直接励起が寄与して反応断面積が増加している場合である。

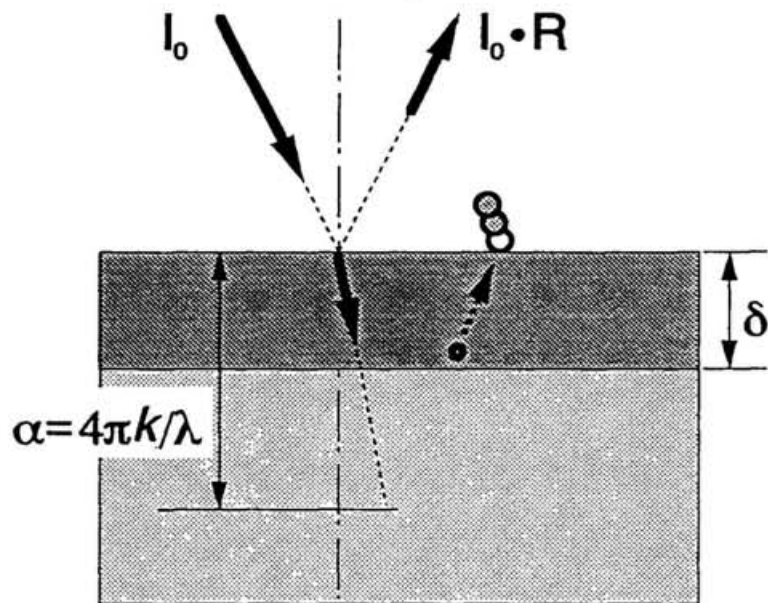


図 4-9 式 4-5に示される間接励起モデルの概略図。
 モデルでは、固体の光吸収によって励起された荷電
 粒子の内、表面から深さ δ の間に励起された荷電粒
 子が一様に吸着種の光反応に寄与すると仮定 [11].

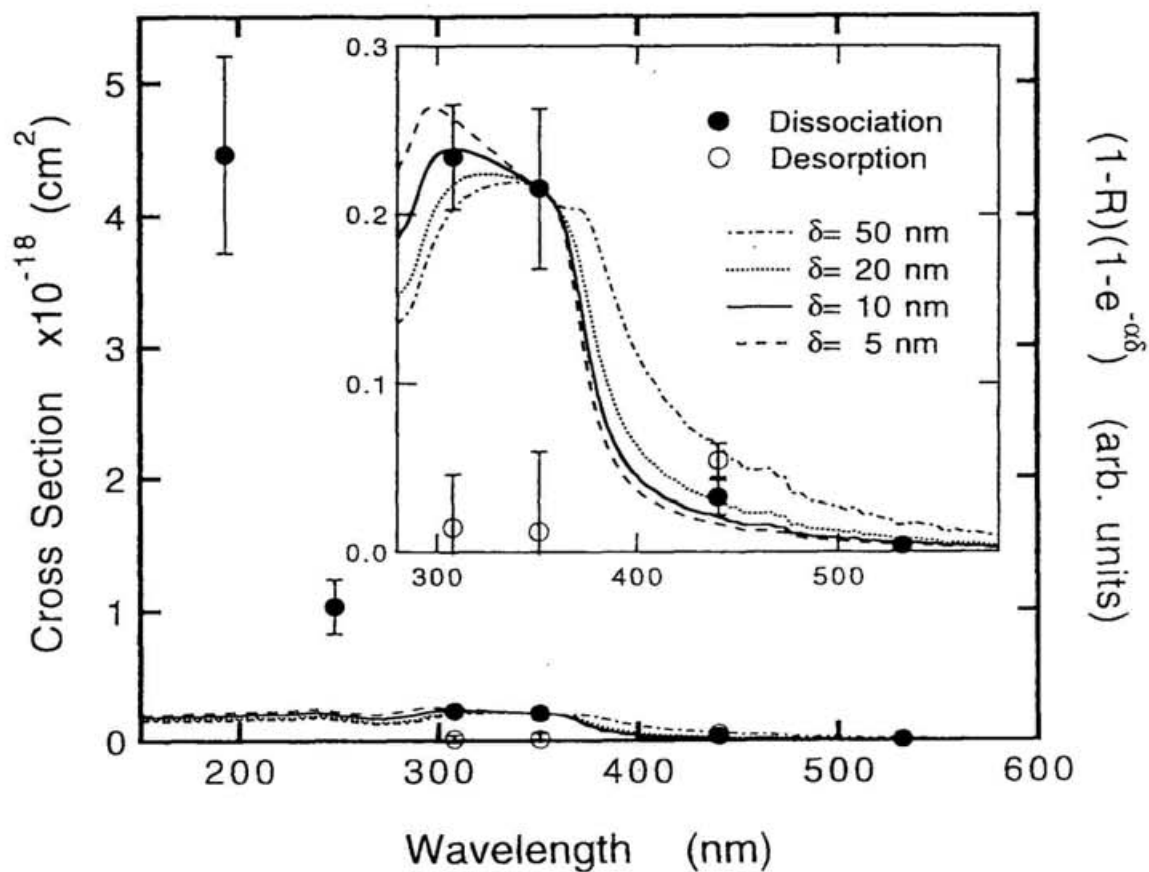


図 4-10 物理吸着 N_2O の解離(●)と脱離(○)の反応断面積の波長依存性。挿入図は波長 300 nm より長い波長領域の拡大図。図中、実線および点線は Ying と Ho の間接励起モデルにより予想される波長依存性。その強度は、波長 351 nm の解離の反応断面積によって規格化。

もう1つは、式4-5のモデルで一定であると仮定した表面から吸着種へ電荷移動する確率が、励起された荷電粒子の持つエネルギーによって異なる場合である。

この疑問に対し、まず前者の可能性について検討する。気相の N_2O の光解離反応は、波長 185 ~ 229 nm の光励起に起ることが知られている[14]。ただし、波長 193 nm における光の吸収断面積は、 $6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であり[15]、ここで観測された解離の反応断面積 $4.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ と比べて2桁近く小さい。したがって、 N_2O の直接励起が関与しているとしても、 N_2O と表面との相互作用を通してその吸収断面積が飛躍的に大きく増加する必要がある。しかしごく最近、低温の Pt(111) 表面に物理吸着した CH_4 が、気相で光吸収のない $\lambda = 193 \text{ nm}$ の光で直接励起による光解離を起すことが見出されており[16]、表面に吸着することによる吸収断面積の飛躍的な増加の可能性を全く否定することはできない。そこで以下に、この直接励起の可能性について、反応断面積の入射角依存性および TOF 分布の波長依存性の測定結果から検討を加える。

B. 反応断面積の入射角依存性

短波長に見られる励起機構を明らかにするため、励起波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の直線偏光を用いて反応断面積の入射角依存性を測定した。この測定から励起機構に関する情報が得られるのは次の理由による。もし、励起機構が吸着分子の直接励起の場合、その反応断面積は分子(または表面と分子が作る錯体)の遷移双極子モーメント μ と表面の電界ベクトル E の内積の自乗 $|\mu \cdot E|^2$ に比例する。この表面の電界ベクトル E は、Fresnel の式と固体の複素屈折率から、反射係数 r_i ($i = s$ 偏光, p 偏光)の関数として求められる。用いた Si(100) 表面は C_2 の対称性を持ったドメインが互いに直交して存在するため、これに吸着した分子は C_4 以上の対称性を有し、その反応断面積 σ_i は、次のように書ける (付録 C 参照) [17] :

$$\sigma_p \propto \left(0.5 \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_x^2 \rangle + \cos^2 \beta \cdot \langle E_z^2 \rangle \right) / \cos \gamma, \quad (4-6a)$$

$$\sigma_s \propto \left(0.5 \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_y^2 \rangle \right) / \cos \gamma. \quad (4-6b)$$

ここで、電界ベクトル $E = \{E_x, E_y, E_z\}$ は図 4-11 に示すように定義している。 γ と β は、表面法線方向から測った光の入射角度と分子(または表面と分子が作る錯体)が持つ遷移モーメント μ の角度である。 $1/\cos \gamma$ は、反応断面積を算出するにあたって、斜入射のときに光照射面積が広がり光強度が減衰することへの補正である。一方、もし、間接励起である場合、光誘起反応は近似的に固体の光吸収 $A_i = 1 - |r_i|^2$ に依存すると考えられる(ここで式4-5に示した吸収係数 α と有効深さ δ は、励起波長が一定であるために本測定結果の解析に大きな影響がないと考え省略)。したがって、これら2つの励起機構は、予想される反応断面

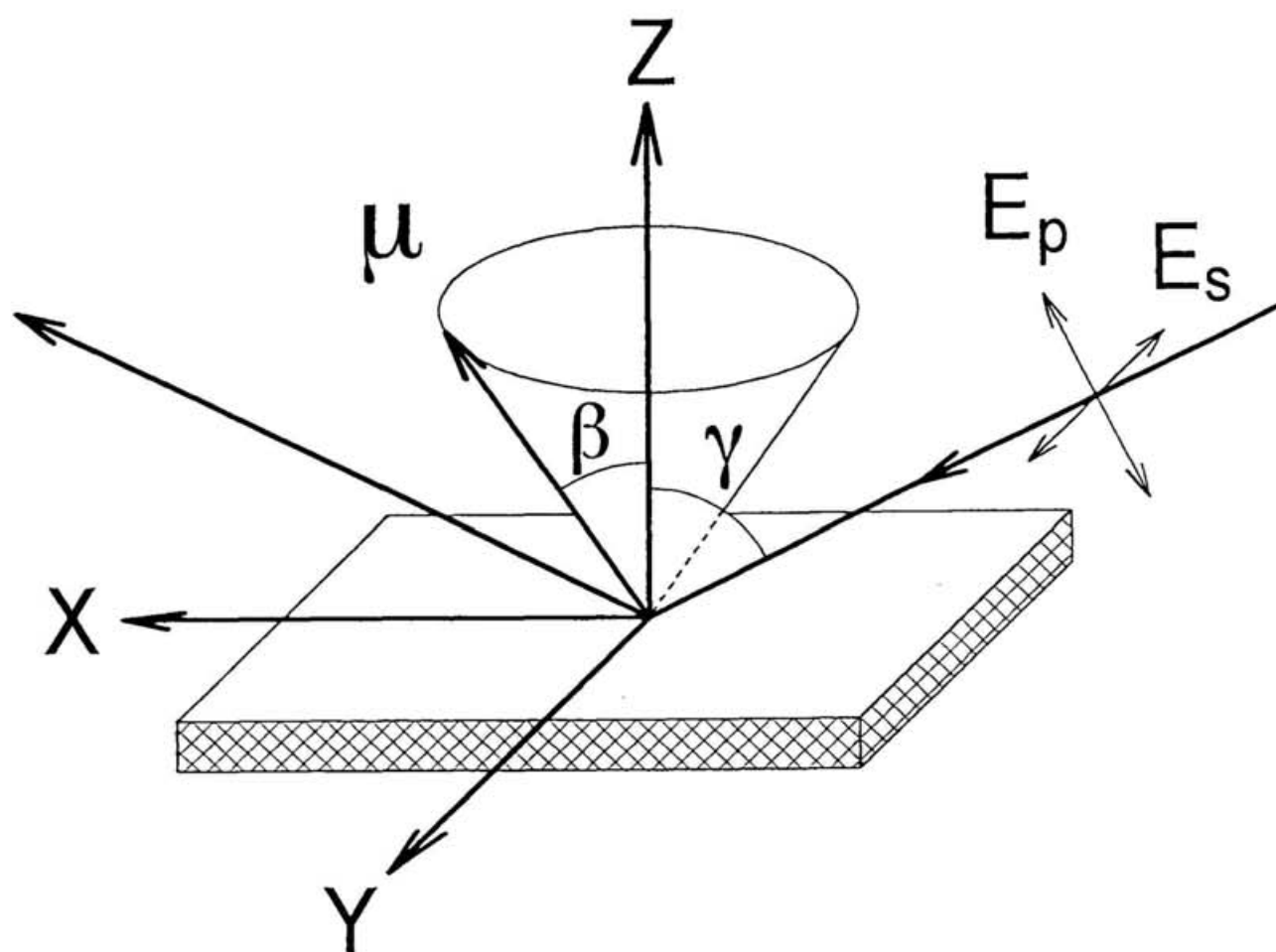


図 4-11 表面上の電界ベクトルと吸着種の遷移双極子モーメントおよび直交座標の関係. 直交座標は、表面法線方向が z 軸、 p 偏光の電界ベクトル E_p は xz 平面内、 s 偏光の電界ベクトル E_s は y 軸と平行となるように定義する. 光の入射角度 γ と分子の遷移双極子モーメント μ の角度 β は、 z 軸とのなす角度で表す.

積の入射角依存性が異なるので、これと直線偏光を用いて測定した反応断面積の入射角依存性の測定結果とを比較して励起機構を同定できる可能性がある。

図 4-12 に波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の直線偏光を用いて測定した反応断面積の入射角依存性を示す。また図には、固体の光吸収強度と表面での電界ベクトルの強度を重ねて示す ($\langle E_z^2 \rangle / \cos \gamma$ の成分については 0.2 倍して表示)。各特性の絶対値は、垂直入射のときの測定値を基に規格化してある。この解析において注意すべき点は、波長 193 nm における Si 表面の A_p と $\langle E_x^2 \rangle / \cos \gamma$ 、 A_s と $\langle E_y^2 \rangle / \cos \gamma$ の入射角依存性が極めて似ていることである。すなわち、直接励起に関与する遷移双極子モーメントが表面に平行な成分しかないときには、この両者の励起機構を実験的に区別することは困難である [18]。測定結果において、反応断面積 σ_p と σ_s の変化は、それぞれ A_p と A_s あるいは $\langle E_x^2 \rangle / \cos \gamma$ と $\langle E_y^2 \rangle / \cos \gamma$ の入射角依存性に良く一致している。したがって、この測定から明らかに言えることは、193 nm の励起光を用いた N_2O の解離反応が、間接励起が支配的である、あるいは、もし直接励起機構が関与しているとしても、その遷移双極子モーメントは表面に平行な成分のみであり、垂直な成分が存在しないことである。

C. TOF 分布の波長依存性

解離のダイナミクスは励起機構に当然依存すると考えられる。このため、光解離片 N_2 の TOF 分布の波長依存性を測定し比較することは、光励起機構の解明に有用である。波長 $\lambda = 193 \sim 440 \text{ nm}$ の励起光を用いて測定した解離片 N_2 の TOF 分布の波長依存性を図 4-13 に示す。横軸と縦軸は、それぞれ並進エネルギーとフラックスへ既に変換してある (付録 B 参照)。測定では、全ての波長において、その積算中の N_2O 被覆量の変化が $0.5 \rightarrow 0.4 \text{ ML}$ となるように光量を調整した。この測定結果からは、波長ごとに多少のばらつきはあるものの、TOF 分布に系統だった変化が見られず、波長依存性はほとんど無いものと判断される。短波長の励起光では、長波長の励起光の場合に比べて反応断面積が 1 桁も大きく、もしそれが異なる励起機構が関与しているとした場合、解離片 N_2 の TOF 分布には大きな波長依存性が期待される。しかし、この TOF 分布の測定結果では波長依存性が観測されなかった。したがって、物理吸着 N_2O の光励起機構は、短波長領域でも長波長領域と同じ励起機構 (間接励起) であると推論される。

D. 物理吸着 N_2O の光励起機構

以上の結果から物理吸着 N_2O の光励起機構についてまとめる。反応断面積の波長依存性から、 $\lambda = 308 \text{ nm}$ より長い励起光の領域では、表面の光吸収を経た間接励起によってその光誘起機構が説明された。しかし、 $\lambda = 248 \text{ nm}$ より短い

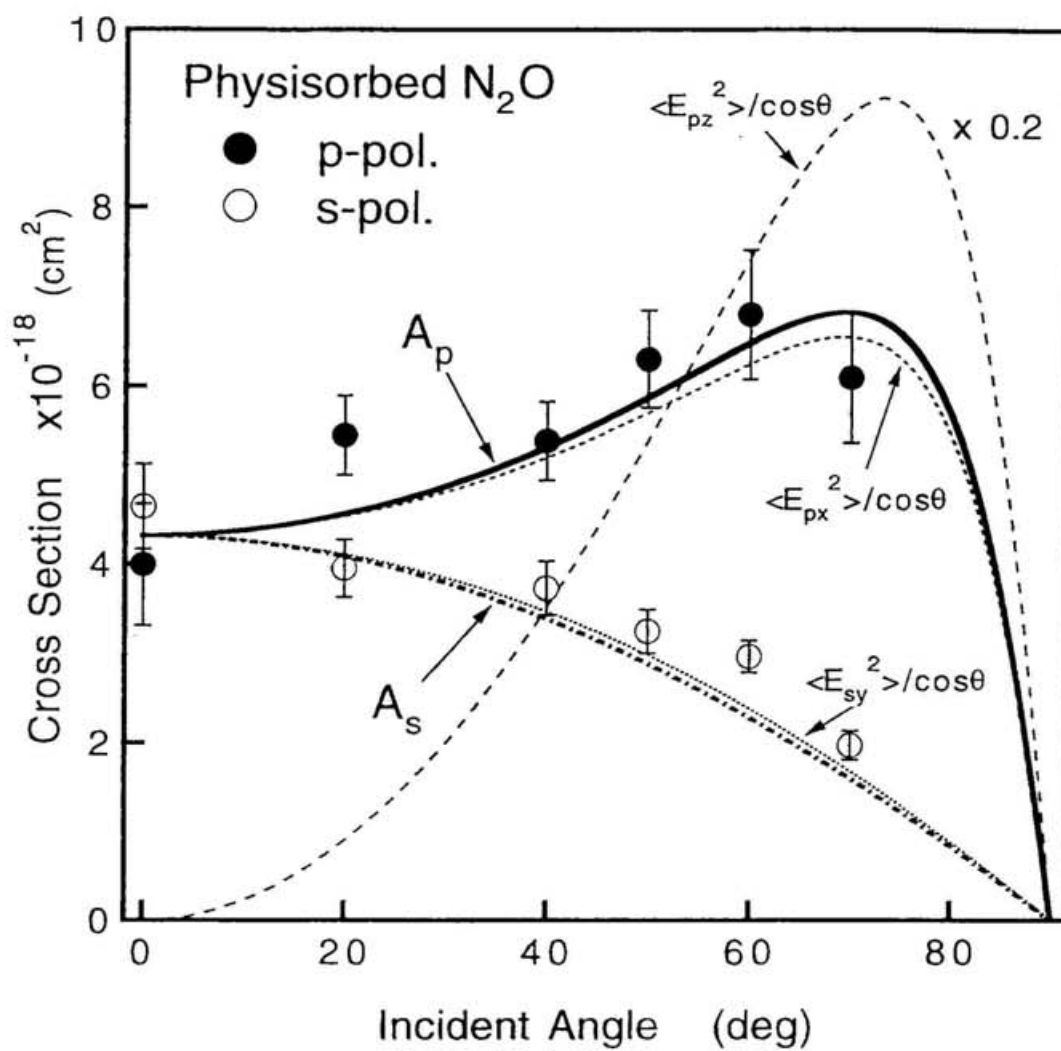


図 4-12 物理吸着 N_2O における直線偏光を用いた反応断面積の入射角依存性. 励起波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$. 反応断面積の変化は、固体の光吸収 A_i もしくは表面に平行な電界強度の変化と一致する. 法線方向の電界成分の寄与は見られない.

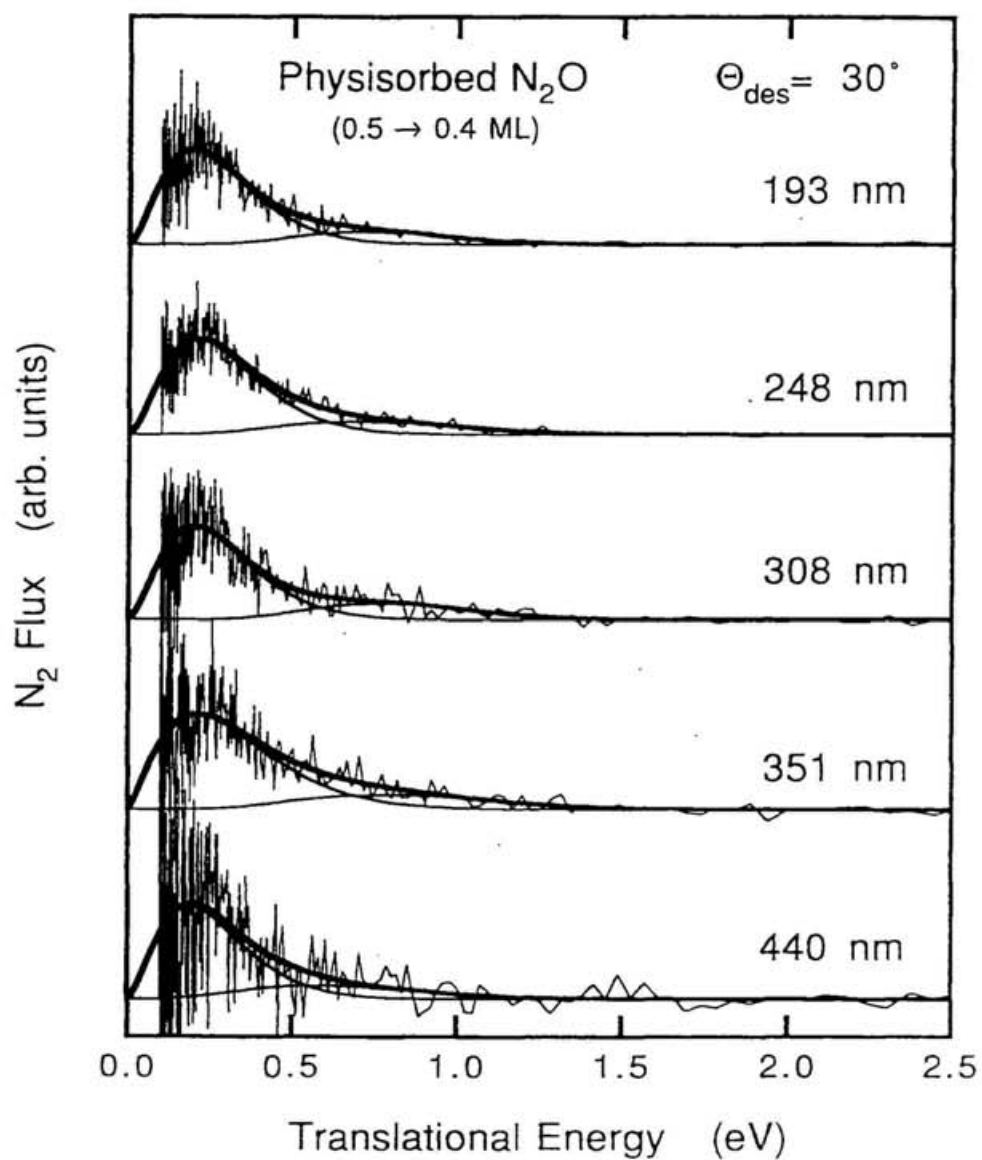


図 4-13 物理吸着 N_2O から得られる N_2 -TOF 分布の波長依存性. 短波長 (≤ 248 nm) と長波長 (≥ 308 nm) との間で、励起波長の違いによる TOF 分布の差は、まったく見られない.

波長では式 4-5 で表される間接励起のモデルから大きく逸脱し、反応断面積の急増が見られた。この原因の 1 つに、吸着 N_2O の直接光吸収の励起機構が加わったことが考えられたが、波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の直線偏光を用いた反応断面積の入射各依存性と、光解離片 N_2 の TOF 分布の波長依存性の結果は、いずれも直接励起であることを積極的に支持する結果では無かった。よって、物理吸着 N_2O の光励起機構は、これら全ての波長において表面の光吸収を経た間接励起であると考え、以下にその光誘起機構について考察する。

まず、間接励起の過程では、固体の光吸収で励起された荷電粒子の内、電子とホールいずれが吸着種の励起に有効に作用しているかを考察する必要がある。清浄な 77 K の $\text{GaAs}(100)$ に分子状吸着した N_2O についてペニングイオン化電子分光法を用いた実験報告[19]を参照すれば、 N_2O の HOMO である 2π 準位は Fermi 準位の 7.8 eV 下にあり、およそ真空準位に固定された電子構造を持つことが示されている。 $\text{Si}(100)$ 表面に物理吸着した N_2O も電子構造がこれと大きく異ならないと考えられるので、間接励起で表面の光吸収によって励起したホールが N_2O の 2π 準位へ電荷移動するためには、実験で用いた最も短い励起波長 193 nm (= 6.4 eV) でもエネルギーが不足すると予想される。したがって、 N_2O の光誘起解離に寄与する荷電粒子は固体の光吸収によって励起された電子であることが有力である。

気相 N_2O において、電子が付着して解離が誘起される解離性電子付着(DEA: Dissociative Electron Attachment)過程に関する詳しい研究がすでに報告されている[20–23]。孤立 N_2O の DEA に関与する負イオン状態は、真空準位から 2.25 eV 高いレベルにある[21]。この電子付着は N_2O の LUMO である 3π 軌道への形状共鳴であり、その準位の半値全幅は、 $\approx 1 \text{ eV}$ とブロードである。また、 N_2O のクラスターの場合は、共鳴の中心エネルギーが、1 eV 以上も低エネルギー側にシフトし、半値全幅はさらにブロードとなることが報告されている[22]。

Si 表面に吸着する N_2O についても気相 N_2O と同様の DEA 過程が起っていると考え、図 4-14 に Si 表面と物理吸着する N_2O の電子状態の概略図を示す。表面に吸着する N_2O は、島を形成していることが本研究の TPD の詳しい解析から示唆されており(3.4.3 節参照)、その電子付着準位は気相クラスターに近いと考えられる。この DEA に関与する N_2O の負イオン状態は、表面近傍では、鏡像力 $-e/(16\pi\epsilon_0 x)$ による安定化が起り、その準位の中心位置は表面から $x \approx 3 \text{ \AA}$ の位置ではほぼ真空準位と等しく成ると見積られる。この $x = 3 \text{ \AA}$ の距離は N_2O 間に出来る van der Waals 錯体の分子間距離に等しく、表面に物理吸着した N_2O が示す距離の推定値として適当な値である。また、 N_2O が表面に吸着すること

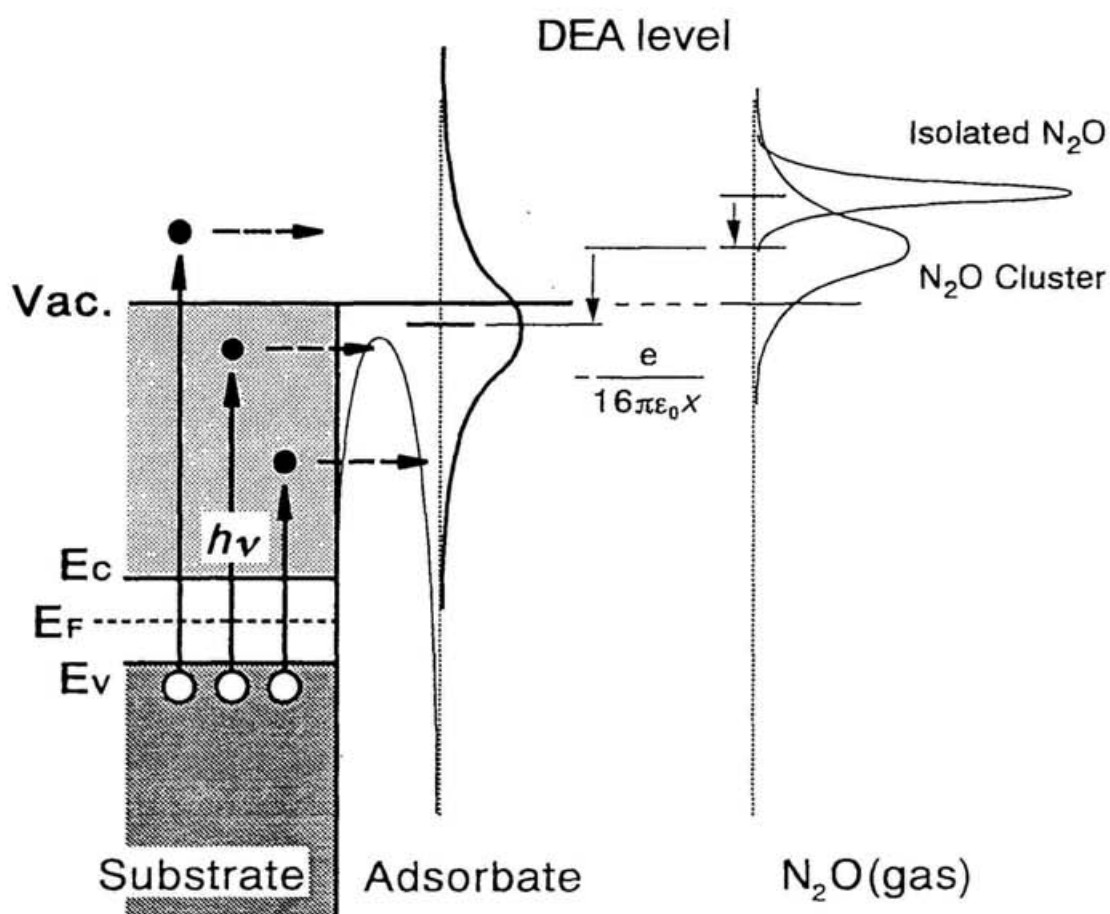


図 4-14 物理吸着 N_2O の電子状態の概略図. 気相 N_2O において解離性電子付着(DEA)の電子付着レベルが実験的に知られている. 物理吸着 N_2O は島を形成していると考えられるので気相 N_2O クラスターの DEA レベルを参照し、かつ表面が作る鏡像力の影響を考慮すると、吸着 N_2O の電子付着レベルは真空準位付近にあると推測される.

によって、その電子付着準位がさらにブロードになることが期待される。したがって、吸着種のこのエネルギー幅の広い電子付着準位によって、伝導帯に励起された広いエネルギー範囲の励起電子が N_2O へ付着することが出来ると考えられる。

表面の光吸収を経た吸着種の励起を考える上で、式 4-5 で表した間接励起モデルにおける問題点は、励起された電子が吸着分子へ移動するときの効率を全て一定としている点にある。光で励起された電子のエネルギー分布は、価電子帯の最高値より $h\nu$ だけ高いレベルを最大値とする分布を持つ。これらの電子が吸着分子へ移動する際、励起された電子と電子付着準位のエネルギーとの関係に応じて移動確率が大きく異なる可能性がある。物理吸着状態にある N_2O は、化学吸着とは異なり、吸着種—表面間に電子軌道の重なりが無く、電子移動に対して障壁が存在するものと考えられる。このため、物理吸着状態にある N_2O を励起する場合、エネルギーの低い励起電子は、表面と吸着種との間にある障壁をトンネリングする必要がある。これに対し励起電子のエネルギーが十分に高ければ、障壁を超えて直接に吸着種へ電子が移動することができ、電子移動の確率が著しく増加すると考えられる。したがって、短波長の励起光における反応断面積の急増の原因の 1 つには、励起された電子が吸着 N_2O へ移動するときに存在する障壁をトンネリングするのか、または乗越えるのか、の違いによる電子移動確率の変化が挙げられる。実際に、反応断面積の急増が見られた波長 248 nm (= 5.0 eV) の励起光は、Si の仕事関数 (4.8 eV) を超えるエネルギーを持ち、その励起電子の一部は表面と吸着の間にある障壁を超え、直接に負イオン状態へ電子移動が出来ると考えられる。また、電子付着状態の中心エネルギーが真空準位付近に有ると予想されるので、短波長で励起されるより高い励起電子がその準位に移動する確率が大きくなることは容易に理解できる。

物理吸着 N_2O の光解離で見出されたような短波長領域で反応断面積が急増するという現象は、これまでも $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{Pd}(111)$ [24] や $\text{O}_2/\text{Pd}(111)$ [25] などの系で報告があり、上記に示した電子移動の際に存在する障壁や電子付着準位の位置に起因して電子移動確率が大きく変化した結果であると説明されている。

4.3.2.3. ダイナミクス

Si(100) 表面に物理吸着した N_2O の光解離片 N_2 は、その主成分において平均並進エネルギーが $\langle E_t \rangle \approx 0.3$ eV である。ここでは、解離片 N_2 の空間分布と TOF 分布の波長依存性について物理吸着 N_2O の光解離のダイナミクスを考察する。

A. 解離片 N_2 の空間分布

図 4-8 に示した光解離片 N_2 -TOF 分布の脱離角依存性からは、およそ表面法線方向に脱離量のピークがあることが判る。これを定量的に把握するために、TOF 分布の各速度成分をフラックスに換算し、極座標プロットしたものを図 4-15 に示す。このプロットでは、図中の 1 点を表面上の基準点と見立て、脱離 N_2 のフラックスを脱離方向への長さで表してある。通常、表面から脱離する脱離種のフラックスの角度分布は、脱離角 θ_{des} に関し余弦関数の n 乗 $\cos^n \theta_{des}$ で表される。熱平衡脱離のように空間に等方的に脱離が起る場合、その空間分布は $\cos^1 \theta_{des}$ となる [26]。

物理吸着 N_2O の光解離から得られた脱離 N_2 の空間分布は、図 4-15 に示すように表面法線方向で最大となるブロードな分布である。余弦関数のフィッティングによれば、2 つの脱離成分が共に $\cos^{1.8 \pm 0.1} \theta_{des}$ と求められ、ブロードであるがやや法線方向に偏った分布となっている。その原因の 1 つとしては、TOF 測定に用いた N_2O の被覆量が、物理吸着 N_2O 第 1 層目の飽和吸着に相当する 0.5 ML から 0.4 ML までと高いことが挙げられる。すなわちこの場合、表面に平行な方向の運動量を持つ解離片が、脱離の過程で周囲の吸着種と衝突を起す確率が高いと予想され、結果的に脱離する解離片 N_2 の空間分布が法線方向に偏ると推測される。

物理吸着状態の吸着構造の詳細は判っていないが、双極子-誘起双極子相互作用が吸着に重要な役割を果していると考ええると、最も安定な吸着構造は分子軸を表面に平行にした構造であろうと考えられる。実際、77 K の清浄な GaAs(100) 表面に吸着した N_2O の吸着構造は、表面に分子軸が平行となっていることが、ペニングイオン化電子分光法を用いた実験から報告されている [19]。このような吸着構造を持つ場合、解離後の N_2 は周囲の N_2O などに衝突してから脱離する確率が高いと予想され、 N_2 の空間分布における考察と矛盾しない。

B. 解離片 N_2 の並進エネルギー

Si(100) 表面に物理吸着した N_2O の光解離片 N_2 の主成分の平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ は、測定した 193 ~ 440 nm の波長範囲において、 $\langle E_t \rangle \approx 0.3$ eV でほぼ一定であった (図 4-13)。このことから前節では、光解離における励起機構が長波長でも短波長でも同一であり、間接励起であると結論した。そして、反応断面積が短波長側で大きく増加したことについては、励起電子が吸着種へ移動する際のエネルギーに波長依存性があり、電子移動確率が大きく変化する結果であるとの説明によって理解することができた。しかし、解離片 N_2 のエネルギー収

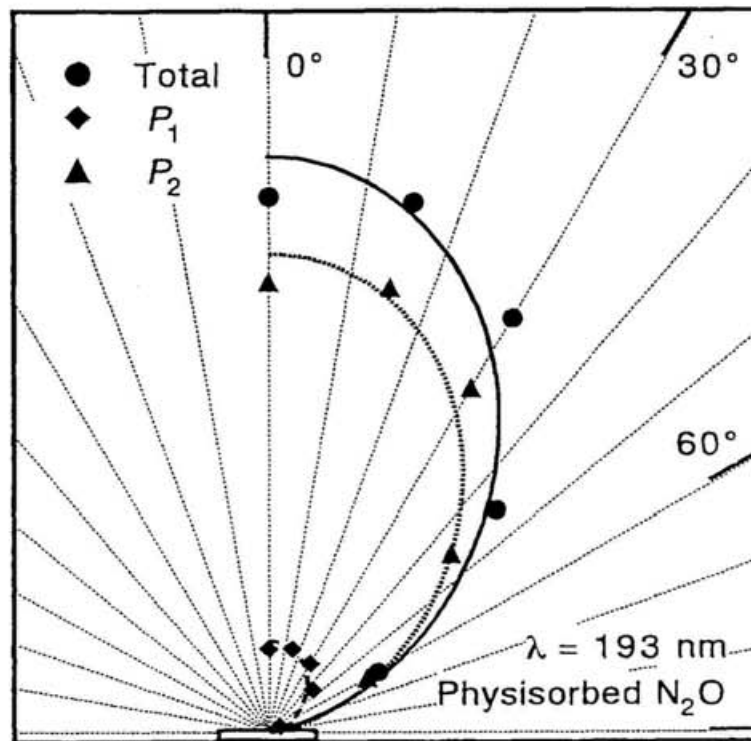


図 4-15 物理吸着 N_2O から得られる光解離片 N_2 の空間分布.
光解離片 N_2 の 2 成分が共に $\cos^{1.8 \pm 0.1} \theta_{des}$ でフィットされる.

支を考えた場合、TOF 分布に波長依存性がまったく現れないことに疑問が残る。なぜなら、吸着種に移動する電子のエネルギーの差があると考えた場合、エネルギー保存則から最終的に解離片に分配されるエネルギーにも差が生じるべきであると予想されるからである。例えば、短波長の励起光によって高いエネルギーの電子が励起され N_2O の解離が誘起されたとき、解離片 N_2 の平均並進エネルギーは高エネルギー側へシフトすることが期待される。しかし、実験結果では全くその傾向が見られない。そこで以下に、この原因として考えられるいくつかのメカニズムについて考察する。

まず、最も可能性が高いのは、吸着種の励起状態の寿命が短く、脱励起の過程を含めた解離ダイナミクスの考察が必要な場合である。一般に、金属や半導体に吸着した吸着種の励起寿命は、数～数十 fs と原子核の運動の時間スケール(数百～数千 fs)よりも短いと考えられている[27]。この場合の解離ダイナミクスでは、図 4-2 で示した吸着種の脱離モデルと同様に、脱励起の過程を含めた考察が必要である。

吸着 N_2O の解離反応のポテンシャル図を記述する上で重要な座標は、 N_2O —表面間の距離と N_2O 分子の N_2 —O 間の距離である。そこで、縦軸を Si—O 原子間の距離とし、横軸を N_2O 分子の N—O 原子間の距離とした 2 次元のポテンシャル曲面の概略図を図 4-16a に示す。基底電子状態にある吸着 N_2O の解離は、図中左側の浅い物理吸着井戸の中から、鞍点(A)を通り、図中右側の深い谷(B)へと進行する。この反応座標に沿った基底状態のポテンシャル曲線(A—B)を図 4-16b に示す。先の熱反応の実験から、この鞍点の高さは約 0.1 eV であることが判っている。そして、図中 B へ至る谷は、解離した O 原子が表面の Si 原子と結合し系全体が安定化することを表しており、その余剰エネルギーは大変大きく約 6.2 eV と見積られる(3.4.3 節参照)。

光解離反応では、基底状態のポテンシャルに吸着している $\text{N}_2\text{O}(\text{ad})$ が表面光吸収で生じた励起電子の移動によって Franck-Condon 的に励起され、励起状態である N_2O^* のポテンシャルに遷移する。この励起ポテンシャルは、気相 N_2O の解離性電子付着の実験から示唆されるように、 N_2O^* イオンの N—O 原子間に強い反発的なポテンシャルであると考えられる。気相 N_2O では、この反発ポテンシャル上で N_2O の解離が進行する。しかし、吸着 N_2O の場合はその励起寿命が短く、元の基底状態に脱励起されると考えられる。よって、吸着 N_2O の解離過程は、ある励起寿命の分布の中で比較的長く励起状態にあった N_2O が N—O 座標沿いに運動量を与えられ、その運動エネルギーによって脱励起後の基底状態にある障壁(鞍点)を超える場合に解離が起ると考えられる。このような反応過程は、

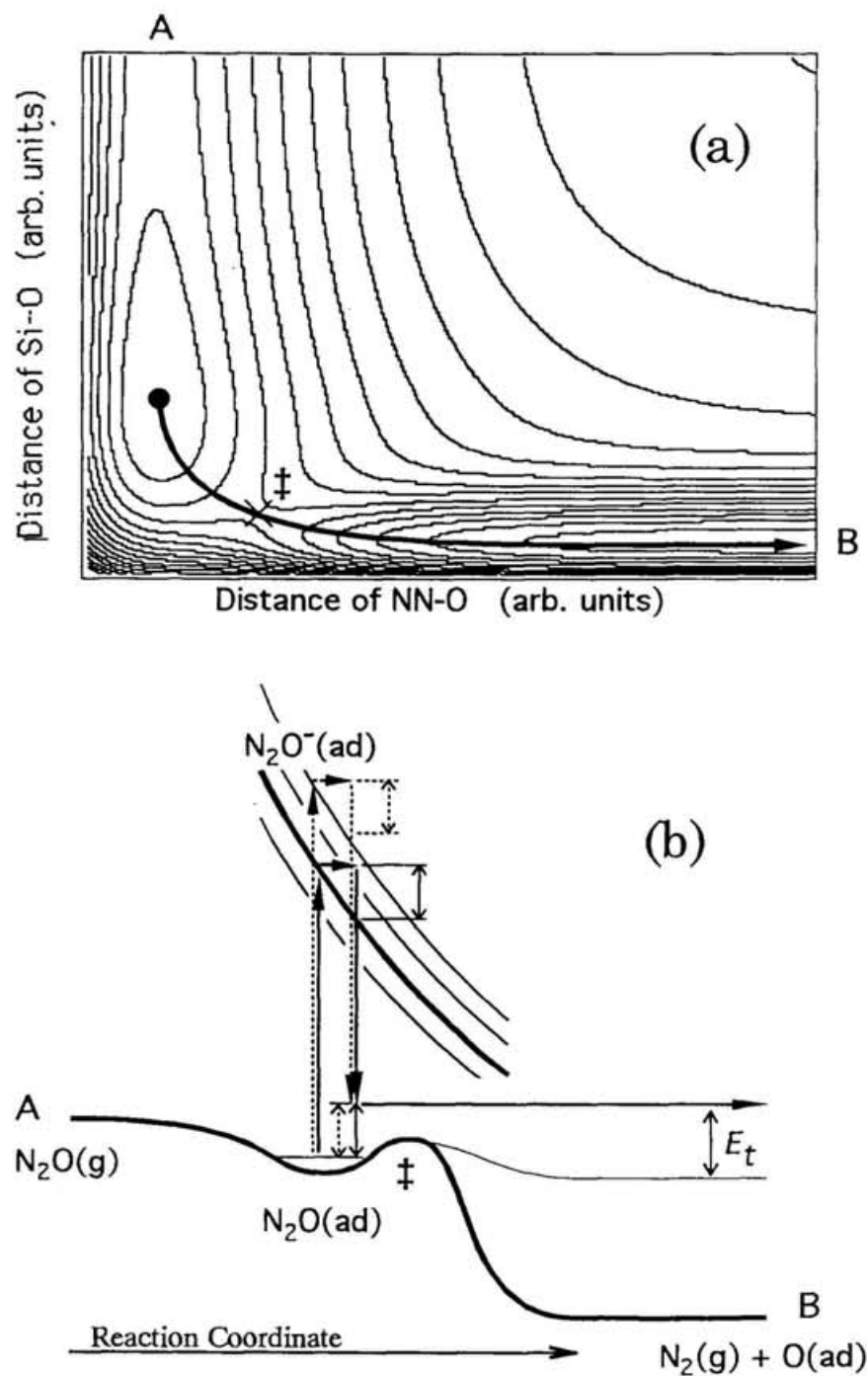


図 4-16 物理吸着 N_2O の解離反応における系全体のポテンシャル・エネルギー概略図. (a) 基底電子状態の 2 次元ポテンシャル図(縦軸は Si-O 原子間の距離, 横軸は N-O 原子間の距離), (b) 反応座標に沿った 1 次元ポテンシャル図(励起ポテンシャルは電子付着準位の幅に相当する分散を持つ).

吸着種の脱離モデルである MGR モデル(図 4-2b)の横軸を解離に関与する原子間の座標に置換えたものと考えることができる。

このような解離過程において、吸着 N_2O の電子付着準位に移動する電子のエネルギーの違い(図 4-14)は、Franck-Condon 的に励起される系全体のポテンシャル・エネルギーの高さの違いによって表され(図 4-16、点線の矢印)、その電子付着準位の幅は、励起ポテンシャル曲線の高さ方向の広がりによって表される(図 4-16、細線)。この場合、励起先のポテンシャルが励起エネルギーによらず同じ勾配を持ち、そこでの励起寿命が同じであれば、最終的に N-O 間に放出される運動エネルギーには差が生じないと予想される(図 4-16、細線の矢印)。このように脱励起を考慮した励起過程の考察から、 N_2 の TOF 分布に波長依存性が現れないことを説明することができる。

しかし、この解離過程において、依然把握できないのが最終的に N_2 へ分配されるエネルギーの絶対値である。図 4-16では、最終的な脱励起後の余剰エネルギーが等しくなることは説明されるが、その内のどれだけが N_2 の並進エネルギーへ分配されるかは不明である。もし、単純に N-O 座標の障壁(鞍点)を超えたときの運動エネルギーがそのまま解離後の N_2 の並進エネルギーにあるのであれば、その速度分布は見かけ上 Maxwell-Boltzmann 分布によってフィットされることが予想される[28]。しかし、実際の N_2 -TOF 分布は、その予想に対し Shifted Maxwell-Boltzmann 分布でフィットされる。これについては、鞍点を超えた後の解離片 O 原子と表面 Si 原子との結合によってできる余剰エネルギーの一部が、もう一方の解離片 N_2 の並進エネルギーに分配されたとの説明から理解することができるが、今後明らかにすべき重要な問題である。

以上の考察は、吸着分子の解離よりも励起寿命が短い場合の説明である。これとは逆に、励起寿命が解離よりも十分に長いと考えられる場合、例えば励起状態の励起ポテンシャルが非常に反発性が強く、励起寿命内に N_2 が O⁻ から十分に離れ、その後起る O⁻ の脱励起や Si-O 結合の影響が N_2 に及ばない場合は、 N_2 -TOF 分布に波長依存性が得られない原因として、以下の 2 つが考えられる。

その 1 つとして、解離片 N_2 の内部エネルギー(振動や回転)の励起が挙げられる。すなわち、 N_2 -TOF 分布の波長依存性において、波長が短く励起電子のエネルギーが相対的に高くなった場合、その増加分がすべて解離片 N_2 の内部エネルギーに分配され、その並進エネルギーに変化が見られない場合である。

気相 N_2O の DEA 過程の研究で Chantry は、気相 N_2O へ電子を照射して得られる解離片 O⁻ の並進エネルギーが、入射する電子のエネルギーに対し、低エネルギー領域ではおよそ比例関係にあるが、 ≈ 1.5 eV を超える領域では一定になる

ことを明らかにしている[21]。運動量保存を考慮すると、この実験報告は、他方の解離片である N_2 も入射電子エネルギーが ≈ 1.5 eV を超えたときに、その並進エネルギーが入射電子のエネルギーに依存しないことを示唆するものである。Chantry はこの解釈として、余剰エネルギーが N_2 の内部エネルギー(振動や回転)を励起するのに使われると考えている。もし、表面に吸着した N_2O もこれと同様な解離過程が成立つとすれば、 N_2 の内部自由度へのエネルギーの分配が N_2 の TOF 分布に波長依存性が現れない原因となる可能性がある。

また、 N_2 の TOF 分布に波長依存性が見られないもう 1 つの原因としては、吸着 N_2O の解離直後に解離片 N_2 が、表面あるいは表面吸着種と非弾性衝突することが挙げられる。この場合、非弾性衝突によって解離直後の並進エネルギー分布が乱され、本来持っていた N_2 -TOF 分布の波長依存性が顕著で無くなることが考えられる。ここで、衝突がどの程度の効果を及すかは不明であるが、4.3.2.3A で考察したように、本実験条件では解離直後に N_2 の衝突が起る可能性が高いと考えられる。

以上、 N_2 -TOF 分布に波長依存性が見られなかった原因を 3 つ挙げたが、いずれの過程が実際に寄与しているかを確認する実験結果は得られていない。しかし、一般に金属や半導体表面に吸着した吸着種の励起寿命が解離過程より短いとされていることを考慮すると、初めに挙げた“脱励起を含む解離過程”が最も可能性が高いと推測される。

4.3.3. 化学吸着 N_2O

4.3.3.1. 光誘起解離

ここでは Si(100)表面に化学吸着した N_2O の光解離について、光励起機構とダイナミクスを解明するために行った実験結果の概要について述べる。前述(4.3.1.1 節)のように化学吸着 N_2O の実験に用いた条件は、特に説明しない限り 60 K 以下の表面に N_2O を 1 ML 以上吸着させて 125 K への昇温処理をしたものを初期状態としている(図 4-3、太線)。このときの吸着種の測定には、少量の吸着種にも感度が高く、吸着状態の変化により敏感な TPD を用いた。

図 4-17に、励起波長 351 nm の光を照射した前後の TPD の測定結果を示す。測定では、S/N 比を向上させるために昇温速度を高め $dT/dt = 4 \text{ K/s}$ としている。光照射前の TPD の結果(図中実線)は、およそ 100 K 付近になだらかなショルダーが見られ、125 K から 140 K にかけて鋭く立上がり、それ以後 300 K 付近まで裾を引いたブロードな分布である。これに、光を照射した場合、明らかに吸着 N_2O の減少が観測される(図中点線)。このとき、TOF 分布の測定において解離片 N_2 は検出されたが(図 4-7b)、 N_2O の脱離は観測されなかった。したがって、TPD の結果に見られた信号の減少分は、吸着 N_2O の解離量に相当すると判断される。さらに、図 4-17の光照射後の分布には照射前に比べて 80 K 付近に信号の増加が見られる。この脱離温度は清浄 Si 表面に物理吸着した N_2O の解離と脱離の温度に相当し、光照射によって N_2O が化学吸着状態から物理吸着状態へ転移したことを示している。このような光照射による吸着状態の転移は、これまでも $\text{O}_2/\text{Pd}(111)$ の系で報告されている[25]。

図 4-18に化学吸着 N_2O から光解離によって脱離する解離片 N_2 の角度分解 TOF 分布を示す。横軸は飛行時間、励起波長は 351 nm である。ただし、この測定での表面の初期条件は、95 K の Si 試料に $\approx 10 \text{ L}$ の N_2O をドーズした表面である(図 4-4)。ここで、各脱離角の測定で生じる検出効率については、既に補正を施してある(2.1 節⑤参照)。

図 4-18において、その脱離角度による TOF 分布の変化(特に $\theta_{des} = 0^\circ$ から 30° に掛けてのピークおよびショルダーの位置)を見ると、脱離する解離片 N_2 の中には、少なくとも 3 つの成分(P_{fast} , P_{middle} , P_{slow})があると考えられる。これらの TOF 分布を 3 つの Shifted Maxwell-Boltzmann 分布でフィッティングしたところ、各 N_2 成分の平均並進エネルギー(E_t)は速い成分から順に約 1.2, 0.6, 0.3 eV と求められた。そして、最も速い P_{fast} 成分は、表面の法線方向からおよそ 30° 傾いた脱離角で その信号強度が最大となっている。これは、先に示した物

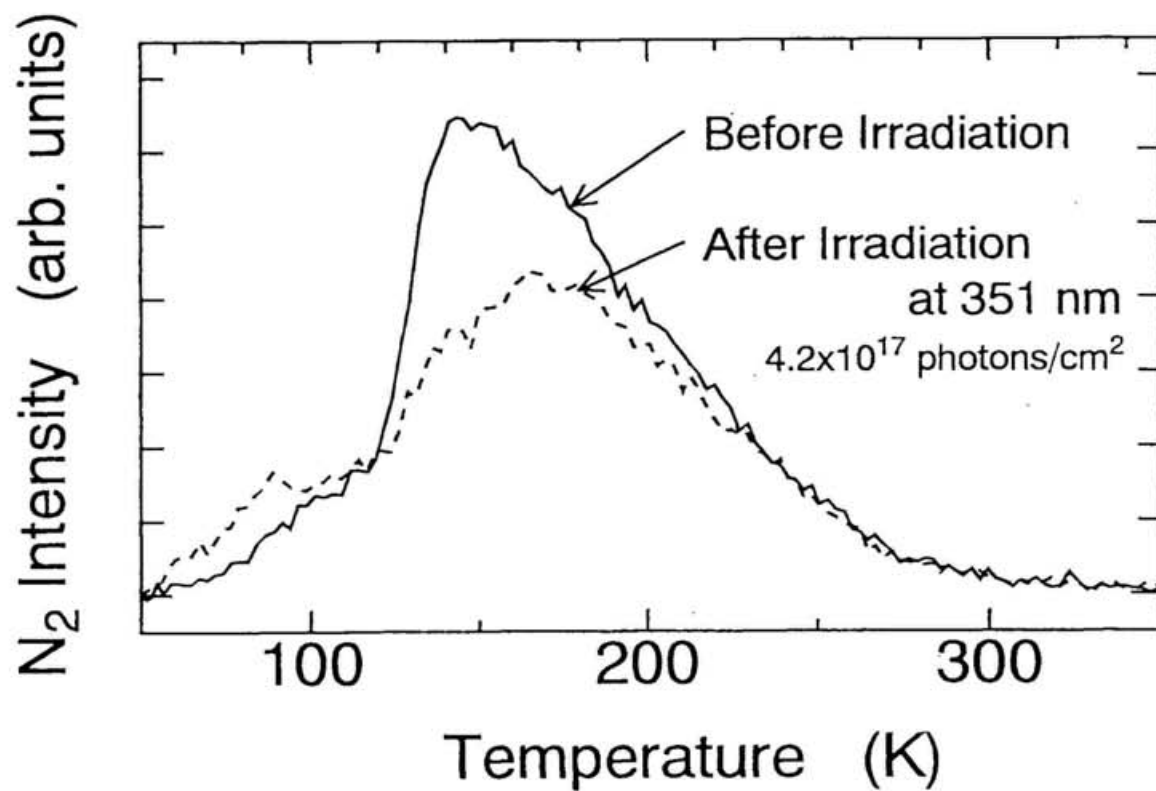


図 4-17 化学吸着 N_2O の TPD の結果と光照射後の TPD の結果.
光照射前後の比較から、光照射による化学吸着 N_2O (>125 K の信号)の減少が確認できる. また、80K 付近に信号の増加が見られ、化学吸着 N_2O から他の吸着状態への転移が確認される.

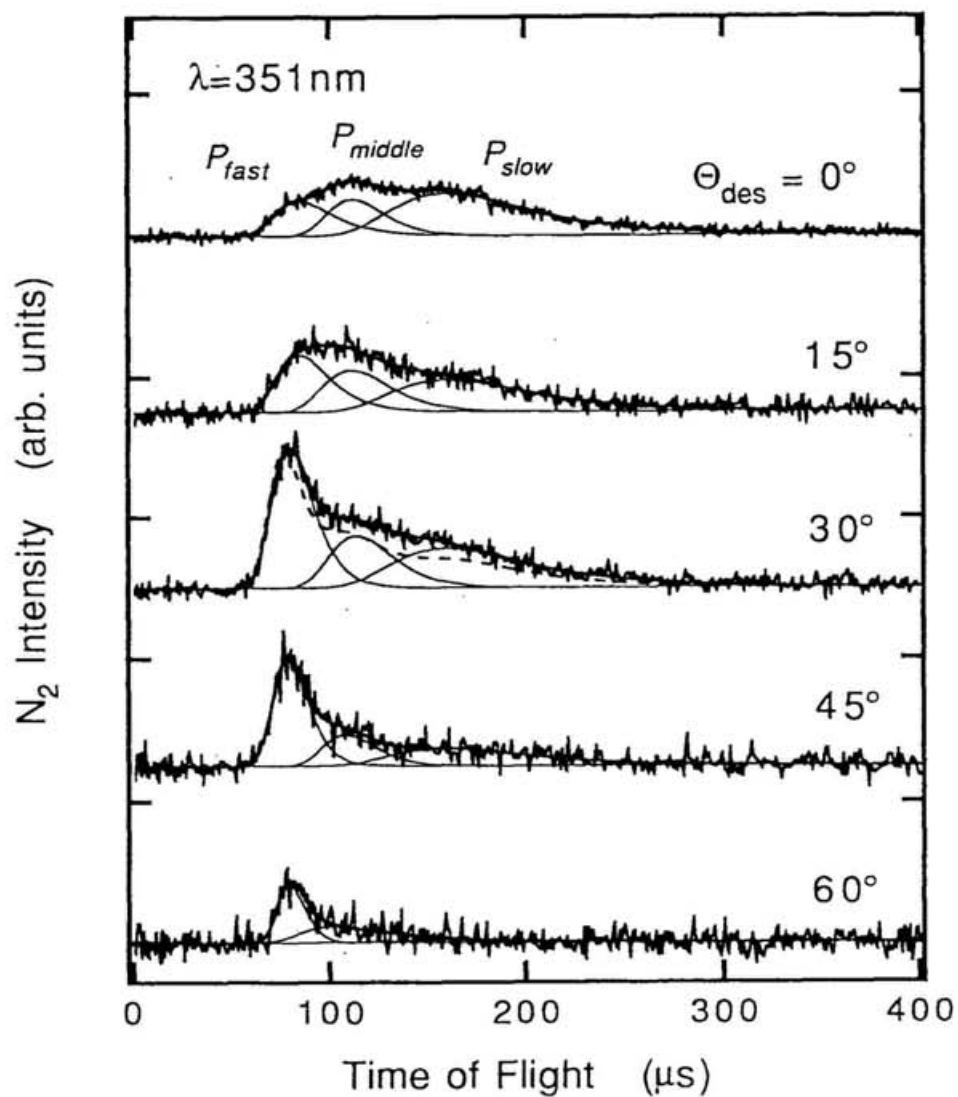


図 4-18 化学吸着 N_2O から得られる N_2 -TOF 分布の脱離角依存性.
 解離片 N_2 の TOF 分布は、少なくとも 3 つの速度成分からなる。
 脱離角 $\Theta_{\text{des}} = 30^\circ$ の TOF 分布に重ねた点線は、 N_2O が吸着した Si
 表面に 125 K への昇温処理を施した表面から得た TOF 分布。

理吸着 N_2O の空間分布や、その他の系で一般に見られている法線方向にピークを持つ分布と、大きく異なっている。このように強く異方性を示す特異な空間分布は、化学吸着 N_2O の吸着構造に関係していると推測される。

さらに、図 4-18 の測定で用いた 95 K の表面に N_2O を飽和吸着させた表面と、60 K 以下の表面に N_2O を吸着させてから 125 K への昇温処理を行った表面から得られた TOF 分布の違いについて明らかにしておく。前者の条件では、TPD の結果でおよそ 100 ~ 300 K のブロードな N_2 成分を示す化学吸着 N_2O の他に、 ≈ 110 K に N_2O の脱離を示す異なる吸着状態を含んでおり(図 4-4)、その成分の TOF 分布への寄与を明らかにする必要がある。そこで、後者の条件で測定した図 4-7b の TOF 分布($\theta_{\text{des}} = 30^\circ$)のフィッティング結果を図 4-18 中に点線で重ねて示す。これによれば、両者の差は飛行時間 $\approx 100 \mu\text{s}$ 以降の成分に大きく現れており、TPD の測定結果で ≈ 110 K に N_2O の脱離を示す N_2O は $E_t \leq 0.8 \text{ eV}$ の成分を与えていると判断される。この結果と、光照射によって吸着状態の転移が起るという図 4-17 の結果を考え合わせると、 N_2 -TOF 分布の P_{middle} と P_{slow} 成分は化学吸着 N_2O から吸着状態が転移した N_2O が与える光解離片であり、最も速い P_{fast} 成分のみが化学吸着 N_2O が与える光解離片であると判断される。この N_2 -TOF 分布に見られる 3 成分と N_2O の吸着状態および TPD の測定結果との対応を表 4-1 に示す。以下に、この光励起機構、解離ダイナミクスについて詳しく考察する。

4.3.3.2. 光励起機構

化学吸着 N_2O の光励起機構の解明には、物理吸着 N_2O の場合と同様に、反応断面積の入射角依存性と波長依存性を測定した。反応断面積の測定には TPD を用いた。解析は、照射光量に対する化学吸着 N_2O 被覆率の減少曲線の傾きから算出した。ただし、光照射後の TPD の結果には吸着状態の転移が見られるので、TPD の結果の全積算強度から吸着状態が転移した 80 K 付近の成分を差引いた値を、未反応の化学吸着 N_2O として、その被覆率を求めた。よって、ここで求められる反応断面積は、解離に向う反応断面積と吸着状態の転移に向う反応断面積とを合わせた値である。

A. 反応断面積の入射角依存性

直線偏光を用いた反応断面積の入射角依存性を図 4-19 示す。励起波長 193 nm のとき、TPD の測定結果から得られる N_2O 被覆量の減少曲線は、ほぼ指数関数

表 4-1 N₂-TOF 分布($\lambda=351\text{nm}$) に見られる 3 成分と N₂O の吸着状態との対応.

	P_{fast}	P_{middle}	P_{slow}
TOF 分布 $\langle E_t \rangle$	1.2 eV ($\theta_{des} \approx 30^\circ$ にピーク)	0.7 eV	0.3 eV
TPD 測定結果	100 ~ 300 K	$\approx 80\text{ K}$ (光照射により転移)	
吸着状態	化学吸着状態	\longleftrightarrow 物理吸着状態	

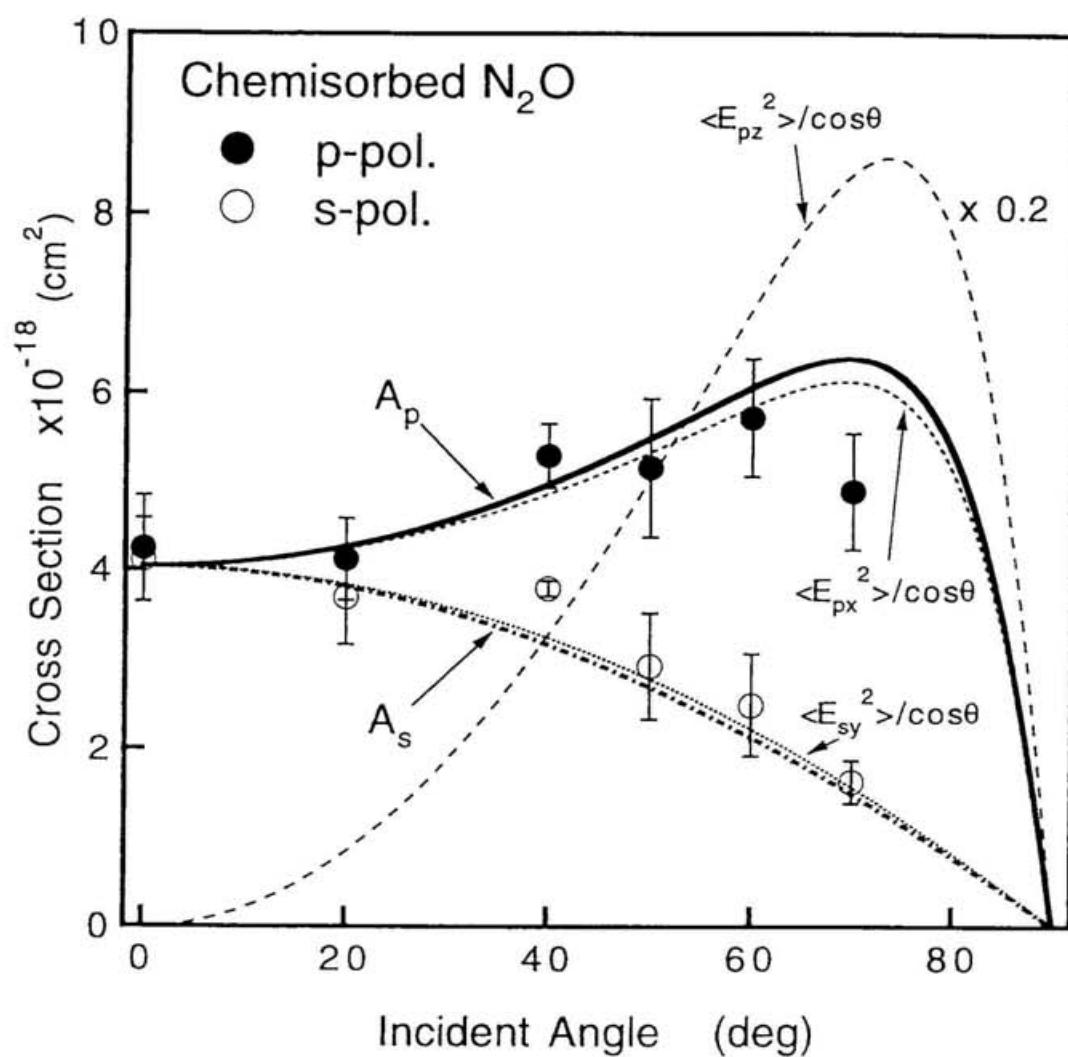


図 4-19 化学吸着 N_2O における直線偏光を用いた反応断面積の入射角依存性. 励起波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$. 反応断面積の変化は、固体の光吸収 A_i もしくは表面に平行な電界強度の変化と一致する. 法線方向の電界成分の寄与は見られない.

に従い、式(4-3a)でフィッティングすることにより反応断面積 σ を求めた。図から判るように、 σ_p と σ_s は、各々 A_p と A_s 、あるいは $\langle E_x^2 \rangle / \cos \gamma$ と $\langle E_y^2 \rangle / \cos \gamma$ の入射角依存性と良く一致している。したがって、この測定結果からは、物理吸着 N_2O と同様、直接励起か間接励起かの区別は難しいが、もし、直接励起が関与しているとしても表面法線方向の遷移双極子モーメントが存在しないことは確認された。

B. 反応断面積の波長依存性

図 4-20 に波長 193 と 440 nm の光照射によって起きる TPD 結果の変化を示す。励起波長 193 nm のとき TPD 結果(図 4-20A)に見られる変化は、そのブロードな分布の全体が減少している。一方、波長 440 nm のとき(図 4-20B)その変化は 150 K 付近で顕著であるが 200 K 以上の脱離信号に大きな変化はない。波長 193 から 532 nm の励起光を用いて光照射後に表面に残った化学吸着 N_2O の被覆量を、試料表面へ照射した単位面積当りの光子数に対してプロットしたものを図 4-21 に示す。先の入射角依存性の所で述べたように、励起波長が 193 nm の場合は、ほぼ指数関数に従って減少し、ほとんど全部の吸着 N_2O が反応する。一方、励起波長がより長波長の場合は、光照射初期には N_2O の被覆量が速く減少するものの、ある被覆量に達すると反応効率が極端に低下し、ほとんど反応が進行しなくなる。これらの測定結果は長波長の光で反応しない化学吸着 N_2O があることを明確に示している。

また、図 4-20 に示した光照射後の TPD に見られる顕著な変化として、励起波長が 440 nm のときに吸着状態が転移した成分が非常に多くなっていることが挙げられる。これは、物理吸着状態にある N_2O の反応断面積が、440 nm の励起波長では 193 nm のときに比べ 2 桁も小さい値となっていた実験結果(図 4-10)と照らし合せると、転移後の N_2O が物理吸着状態(もしくはそれに近い吸着状態)にあり、長波長の励起光における反応断面積が小さいため、転移した N_2O がより多く残存したものと考えられる。

長波長の光で反応しない化学吸着 N_2O が、光を照射する前から表面に存在したのか、光照射による表面の変化(酸化)によって出来たのかという点については疑問が残る。化学吸着 N_2O の TPD の測定結果では、非常にブロードな N_2 の脱離ピークが観測されているが、このピークが TPD を測定する前の N_2O の吸着状態を直接反映しているものと言切ることは出来ない。それは、TPD の測定で得られた結果が、表面に吸着している N_2O の熱解離によって得られる脱離 N_2 を検出しているために、初期にあった表面の N_2O の吸着状態以外に、酸化の進

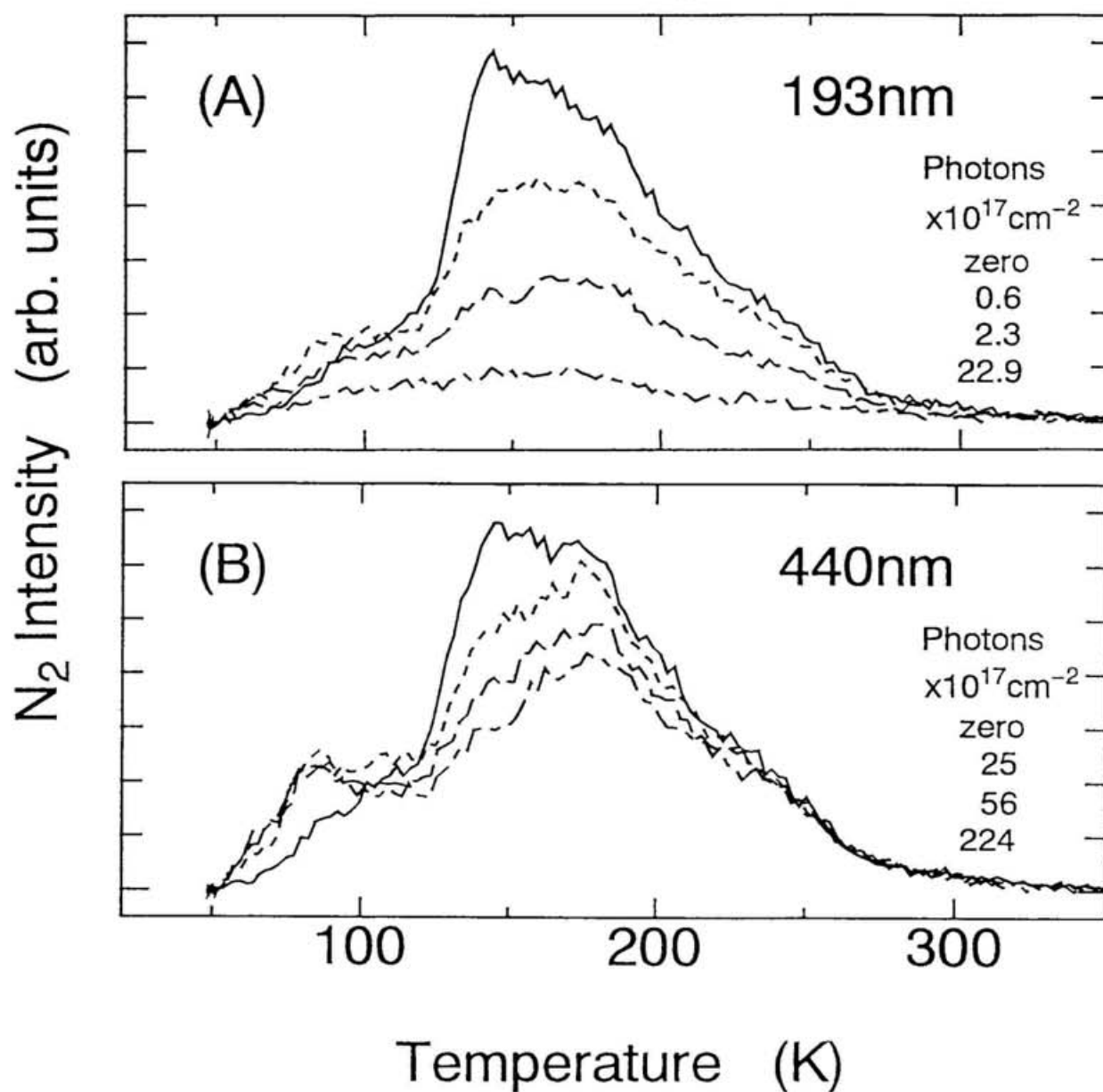


図 4-20 光照射後の TPD 測定結果の励起波長依存性. (A) $\lambda=193 \text{ nm}$ では N₂ 信号が全体的に減少する. (B) $\lambda=440 \text{ nm}$ では 150 K 付近の信号のみが減少する.

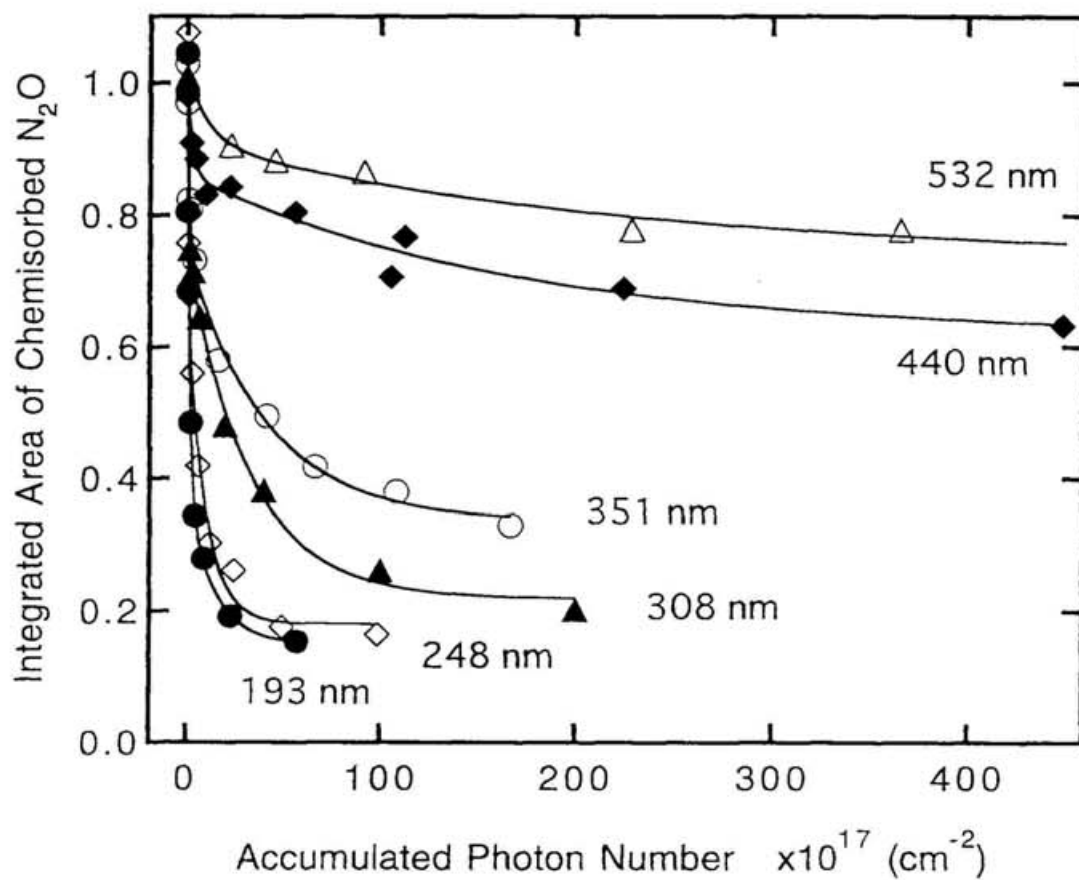


図 4-21 光照射によって減少する化学吸着 N_2O 被覆量の波長依存性
 短波長の励起光では殆どの N_2O が反応するが、長波長の励起光では反応しない N_2O が存在する。すなわち、化学吸着 N_2O には少なくとも 2 つ以上の吸着状態が存在する。

行に伴う吸着状態の変化を反映する可能性があるからである。しかし、化学吸着 N_2O の測定条件では、表面第 1 層のおよそ 85% (0.85 ML) が既に酸化されており、化学吸着 N_2O の全てが解離して表面を酸化させたとしても、残りの約 15% (0.15 ML) の寄与しかなく、この N_2O の一部が解離し表面を酸化することで、その他の N_2O の吸着状態が大きく変化することは考えにくい。このことから、化学吸着 N_2O の測定条件では、初期に少なくとも 2 種類以上の吸着状態が存在し、長波長の光では、その一方の N_2O だけが励起され解離すると考えられる。

図 4-22 に化学吸着 N_2O の反応断面積の波長依存性を示す。この解析では、長波長の励起光で反応しない N_2O が最初から表面にあると仮定し、それを初期被覆率から差し引いた上で反応断面積を求めている。図には、測定結果にくわえて式 4-5 の間接励起モデルから得られる波長依存性も重ねて示してある。これらを比較すると、化学吸着 N_2O の反応断面積の波長依存性は、測定点のばらつきが大きいものの、間接励起モデルの特性曲線におよそ従うことが確認できる。このとき荷電粒子が有効に反応に寄与できる深さは、物理吸着 N_2O の反応断面積の解析で得られた結果と等しく $\delta = 10 \sim 20 \text{ nm}$ 程度であり、妥当な値であると考えられる (4.3.2.2A 節)。このことから、化学吸着 N_2O の光誘起反応も、表面の光吸収を経た励起機構であると判断される。

C. TOF 分布の波長依存性

前節で長波長の励起光では化学吸着 N_2O の一部が励起されたことを示し、その解釈として化学吸着 N_2O に更に異なる吸着状態が存在することを述べた。この場合、長波長では一部の N_2O のみが選択的に解離し、その解離片 N_2 が脱離すると考えられるので、TOF 分布にも励起波長依存性が期待される。

図 4-23 に化学吸着 N_2O から得られる N_2 -TOF 分布の波長依存性を示す。図の横軸と縦軸は、それぞれ並進エネルギーとフラックスへ変換してある (付録 B 参照)。また、各 TOF 分布の相対強度は、図 4-21 から求められる化学吸着 N_2O の反応量の比によって規格化した。図 4-18 に示した光解離片 N_2 の TOF 分布の脱離角度依存性から、少なくとも 3 つの N_2 成分 (P_{fast} , P_{middle} および P_{slow}) があることはすでに述べた。そこで、図 4-23 の各励起波長の TOF 分布に対し 3 成分の Shifted Maxwell-Boltzmann 分布でフィットを行い、その結果を実線で示した。ただし、193 nm の TOF 分布については、一意的に 3 成分でフィットすることができなかったため、他の励起波長の TOF 分布の変化を参考に P_{middle} の平均的なフィッティング・パラメータを仮定しフィットした結果である。これによれば、 P_{middle} と P_{slow} の 2 成分には波長依存性はあまり見られないが、最も速

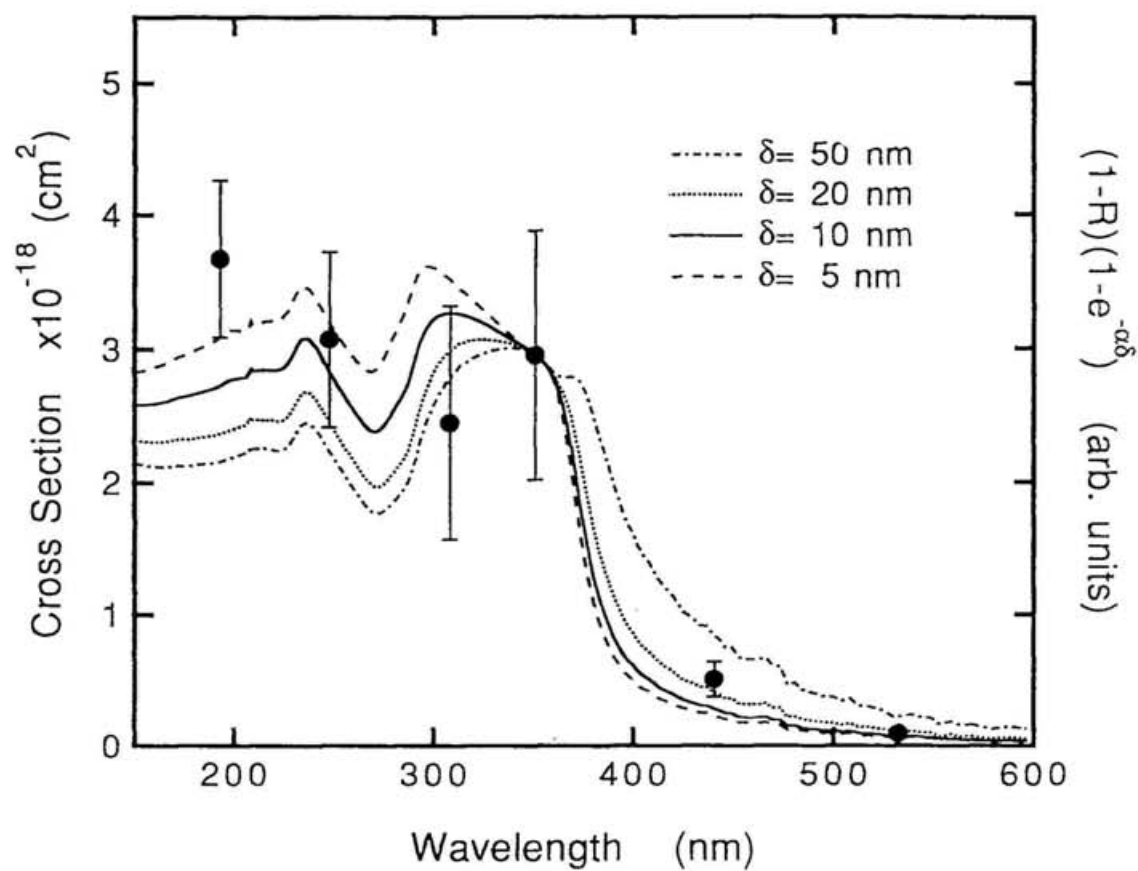


図 4-22 化学吸着 N_2O の反応断面積の波長依存性.
 図中、実線および点線は Ying と Ho の間接励起モデルによる波長依存性の予想. その強度は、波長 351 nm の反応断面積の実測値を用いて規格化.

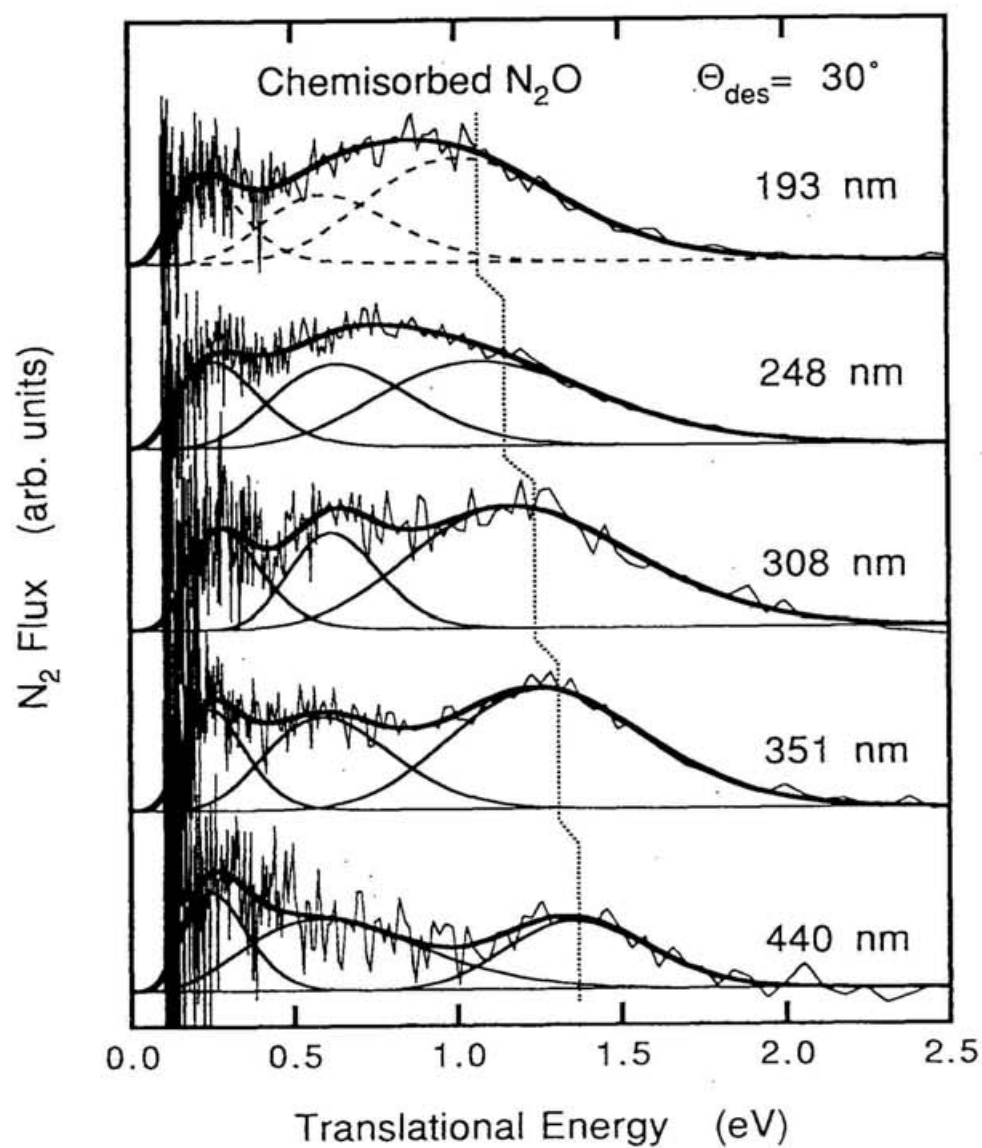


図 4-23 化学吸着 N_2O から得られる N_2 -TOF 分布の励起波長依存性. 横軸は並進エネルギー E_t . 図中、最も E_t の高い P_{fast} 成分の平均並進エネルギー (点線) には波長依存性が見られ、その変化は通常と逆の傾向を示している.

い P_{fast} 成分には、確かに励起波長依存性が見られる。このことは、化学吸着 N_2O の励起過程に波長選択性があるということと良く合致する。しかも、興味深いことに、励起波長に対し長波長ほど平均並進エネルギーの高い TOF 分布を示すという変化を示している。一般に、光解離で生成される解離片が持ちうるエネルギー E_{av} は、 $E_{av} = h\nu - D_0$ (D_0 は解離に要するエネルギー) であり、並進エネルギーも励起光のエネルギー $h\nu$ の増加に応じて増加することが期待される。しかし、得られた TOF 分布の結果は、これとは全く逆の傾向にある。この原因については、4.3.3.3 節で詳しく検討する。

D. 化学吸着 N_2O の光励起機構

化学吸着 N_2O の光誘起解離の励起過程は、表面の光吸収を経た間接励起であることが反応断面積の波長依存性から結論された。しかし、長波長の光を照射した後に励起できない N_2O が残ることから、少なくとも、2 種類の化学吸着状態の存在が示唆された。以下にこの光誘起機構についてまとめる。

まず、化学吸着 N_2O の電子状態を考察する。100 K の Si(111) 表面を 5 L の N_2O に露出したときの真空紫外光電子分光法 (UPS) の測定結果 [29] を参照すると、 N_2O の HOMO である 2π 準位は Fermi 準位から約 6 eV 低い位置にあると考えられる。このときの N_2O の吸着状態および Si 表面の状態は不明であるが、Si(100) 表面と大きく変らないと仮定するれば、本実験結果で 2.8 eV の励起エネルギーでも N_2O が光解離するという結果は、間接励起で重要な働きをしている荷電粒子がホールではなく電子であることを示唆している。

Si(100) 表面と化学吸着した N_2O の電子状態の概略図を図 4-24 に示す。長波長の励起光を用いた光照射実験では、励起できない N_2O が表面に残り、少なくとも 2 種類の化学吸着状態が存在することが明らかになったが、これを説明する電子状態として、吸着状態の異なる N_2O のそれぞれが異なる空準位を持つと考えられる。この場合、短波長の励起光において TPD の N_2 脱離信号が全体的に信号の減少すること (図 4-20A) は、表面の光吸収によって励起された電子が高いエネルギーから低いエネルギーまで幅の広い分布を持ち、吸着 N_2O の全ての空準位へ電子移動し N_2O を解離させるためと考えられる。一方、長波長の光では、励起された電子のエネルギーは低く、低い空準位のみ電子移動が起り、この低い空準位を持つ N_2O のみを解離させるものと理解される。一連の実験結果からは、この長波長の励起光で解離する N_2O が、TPD の測定では比較的低温の 150 K 付近で熱解離を起す N_2O であり (図 4-20B)、TOF 分布においてはより速い P_{fast} 成分を与える (図 4-23) といった対応関係が得られる。

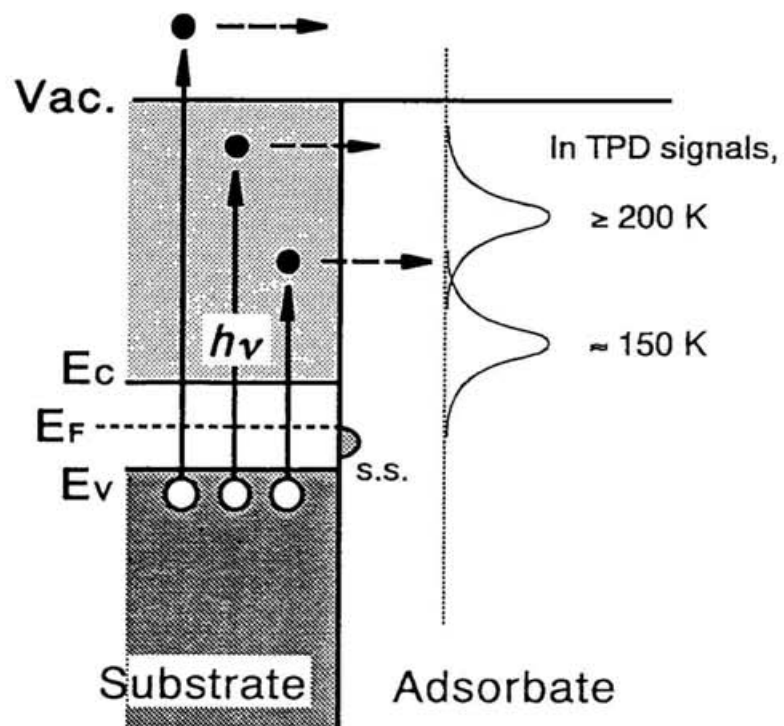


図 4-24 化学吸着 N_2O の電子状態の概略図。
化学吸着 N_2O には少なくとも 2 種類の吸着状態があり、各々が異なる空準位を持っていると考えられる。

4.3.3.3. ダイナミクス

光解離片 N_2 の 3 成分 (P_{fast} , P_{middle} と P_{slow}) の内、化学吸着 N_2O から得られる成分は P_{fast} 成分であり、他の P_{middle} と P_{slow} の成分は化学吸着 N_2O が光照射によって他の吸着状態へ転移した異なる吸着状態からの成分であると考えられる (4.3.3.1 節)。そして、この P_{fast} 成分の特徴としては、空間分布において脱離角度 $\theta_{des} \approx 30^\circ$ でピークを持つという特異性があることを図 4-18 に示した。ここではまず、この光解離片 N_2 の空間分布と化学吸着 N_2O の吸着構造との関係について考察する。また、その他の P_{fast} 成分の特徴としては、波長依存性に見られた通常とは逆の平均並進エネルギーの変化が挙げられる (図 4-23)。これについては、長波長の励起光の照射で見られた選択的な励起過程が強く関与するものと推測され、この化学吸着 N_2O の励起過程と P_{fast} 成分の波長依存性および吸着状態との対応について考察する。そして、最後に P_{middle} と P_{slow} の成分の帰属と吸着状態について考察する。

A. 解離片 N_2 の空間分布と吸着構造

図 4-18 に示した化学吸着 N_2O から得られる光解離片 N_2 の TOF 分布 ($\lambda = 351$ nm) に見られた 3 成分のフラックスの脱離角度依存性を極座標プロットしたものを図 4-25a に示す。この図からも、化学吸着 N_2O の光解離片であると帰属された P_{fast} 成分が脱離角 30° 付近に信号強度のピークを持つことが明らかである。各速度成分の脱離角分布を余弦関数を用いてフィットすると、 P_{fast} , P_{middle} および P_{slow} について、それぞれ次のように求められる：

$$\begin{cases} P_{fast} \leftrightarrow \cos^{11}(\theta_{des} - 32^\circ) \\ P_{middle} \leftrightarrow \cos^{1.0} \theta_{des} \\ P_{slow} \leftrightarrow \cos^{3.6} \theta_{des} \end{cases} \quad (4-7)$$

P_{fast} 成分の解析では、方位角沿いの分布を考慮する必要があったが、それらが重なる法線方向の信号が小さかったので、式の簡略化のために C_2 の対称性を用いてフィッティングを行った。 P_{fast} 成分が $n = 11$ でフィットされたことは、この成分が大変指向性の強い成分であることを示している。各成分の全収量の比は、 P_{fast} 成分が方位角沿いにも等しい幅のローブを持ち、2 ドメインの Si(100) 表面に従って C_4 の対称性を持つと仮定すれば、各 P_{fast} , P_{middle} , P_{slow} 成分のフラックス比はおおよそ 7:2:2 と求められ、 P_{fast} 成分が主成分であると見積られる。

励起波長 193 nm の場合 [7]、解離片 N_2 の TOF 分布を一意的に 3 成分に分割することは難しく (図 4-23 参照)、2 成分の Shifted Maxwell-Boltzmann 分布 (速

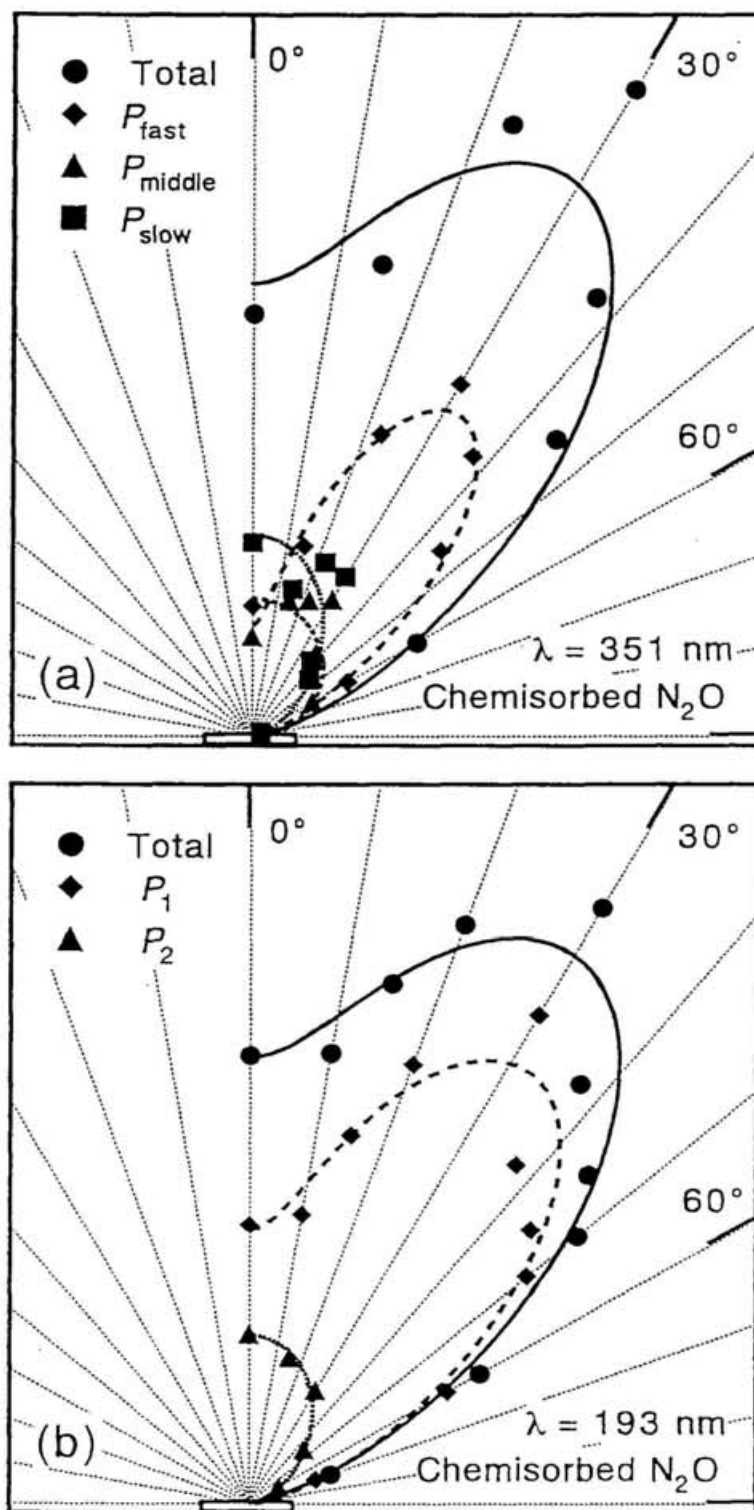


図 4-25 化学吸着 N_2O から得られる光解離片 N_2 の角度分布. (a) $\lambda=351 \text{ nm}$, (b) $\lambda=193 \text{ nm}$. 励起波長によらず空間分布は強い異方性を示す.

い成分から P_1 , P_2 成分)を用いたフィッティングにより解析を行った。この結果を図 4-25b に示す。角度分布は、 P_1 の P_2 の各成分について、

$$\begin{cases} P_1 \leftrightarrow \cos^{\pm 0}(\theta_{des} - 32^\circ) \\ P_2 \leftrightarrow \cos^{\pm 2} \theta_{des} \end{cases} \quad (4-8)$$

と求められ、ここでも速い P_1 成分が $\theta_{des} \approx 32^\circ$ にピークを持つことが確かめられている。このことは、 $\lambda = 193 \text{ nm}$ で得られる脱離 N_2 の P_1 成分にも P_{fast} 成分に相当する成分が含まれていることを示唆しており、先の TOF 分布の波長依存性の解析で 193 nm の TOF 分布を 3 成分に分割したことの正当性を裏付けている。

光解離によって脱離する解離片の空間分布が特異な指向性を示すことは、 $\text{HBr/LiF}(001)$ [30], $\text{CH}_3\text{Br/GaAs}(110)$ [31], $\text{CH}_3\text{Br/Pt}(111)$ [32], $\text{N}_2\text{O/Pt}(111)$ [10]などの系で知られており、いずれも吸着構造に起因するものと考えられている。それは、光誘起解離の過程も、ESDIAD (Electron-Stimulated Desorption Ion Angular Distribution) [33]と同様に、解離片の軌跡が励起直後に働く最近接原子間の斥力によって特徴づけられると予測されるからである。すなわち、解離片はおおよそ元の結合軸の方向に放出されると期待される。そこで、 $\text{Si}(100)$ 表面に化学吸着した N_2O が、どのような吸着構造であるかを以下に考察する。

XPS の測定結果では、物理吸着 N_2O と比較して化学吸着 N_2O の $\text{O}(1s)$ に大きなピークシフトが見られた(図 3-4)。したがって、化学吸着 N_2O は O 原子端を通して Si 表面と相互作用していることが示唆される。このとき、 $\text{O}(1s)$ の光電子の結合エネルギーは低エネルギー側にシフトしており、化学吸着 N_2O は表面から電子を受入れ負イオンに近い吸着状態にあると考えられる。したがって、 N_2O の化学吸着には、気相 N_2O^- イオンと同様に、 N_2O 分子の LUMO である 3π が関与していると考えられる。この 3π は N_2O の全ての原子間で反結合的な電子軌道なので、 Si-O 間の結合形成が分子内の O-N 間の結合を弱めるように働くと予想される[23]。この予想は、TPD の測定において化学吸着 N_2O がすべて解離反応に向う実験結果と合致する。

一方、 Si 表面の構造は次のように考えられる。清浄な $\text{Si}(100)$ 表面を N_2O の解離反応によって酸化した場合、2 段階の酸化過程を経ることが報告されている[34-38]。まず解離片の O 原子がダイマー Si-Si 間に吸着し(図 3-1a)、次にダイマーの持つダングリング・ボンド間に吸着してダングリング・ボンドを終端して行く(図 3-1b)。そして、最終的に 1 ML の O 原子で覆われたとき(図 3-1c)、 Si 表面のダングリング・ボンドが全て消失し酸化反応は抑制される。このため、化学吸着 N_2O は、部分的に酸化された $\text{Si}(100)$ 表面のダングリング・ボンドと結合していると推測される。その様子を図 4-26 に示す。

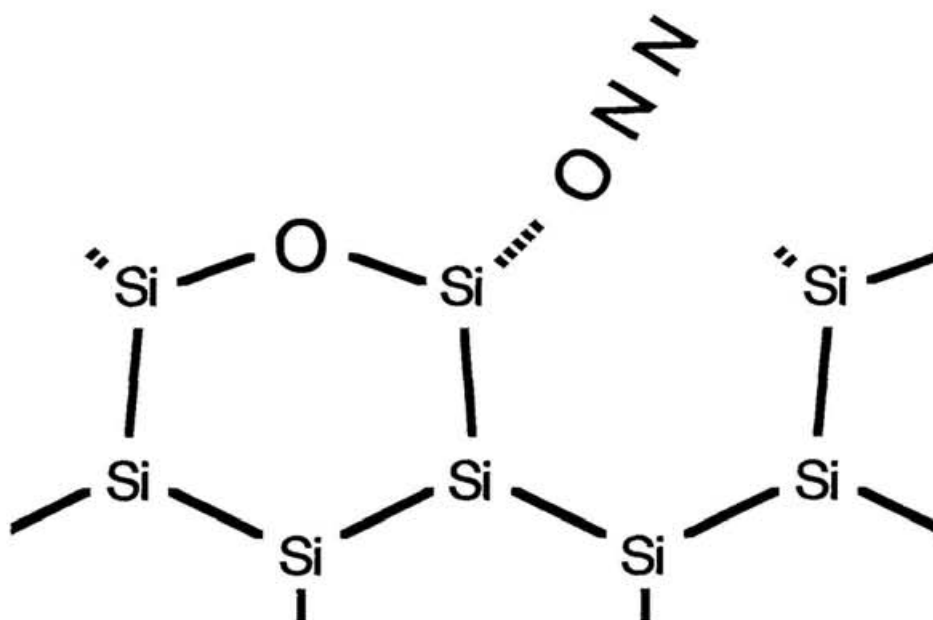


図 4-26 光解離片 N_2 の空間分布に異方性を与える化学吸着 N_2O の吸着構造. XPS の測定結果で $\text{O}(1s)$ に大きなピークシフトが見られたことから、化学吸着 N_2O は O 原子端を通して Si 表面と相互作用していることが示唆される. 吸着サイトとしては、部分的に酸化された $\text{Si}(100)$ 表面のダングリング・ボンドと推測される.

この場合、物理吸着 N_2O と異なり化学吸着 N_2O は島状に吸着せず、その被覆量も少ない。したがって、化学吸着 N_2O の解離片 N_2 は、表面や周囲に吸着している他の N_2O と衝突することなく真空側へ脱離して行くために、本実験で観測されたような高い平均エネルギーとシャープな空間分布が期待される。もし、 N_2O の吸着構造が直線で、 N_2 が分子軸方向に解離するのであれば、 N_2O は、表面法線方向から $\approx 32^\circ$ 傾いた方向に O 原子端を介して Si 表面に吸着していることになる。

この吸着モデルと関連して、GaAs(100)に吸着した N_2O の吸着構造について興味深い報告がある[19]。清浄な GaAs(100)した N_2O は、表面に対し平行に横たわった吸着構造を取るのに対し、77 K の GaAs(100)に NO をドーズして生成された酸化 GaAs 表面上の N_2O は、O 原子端を表面に向け、ある配向角を持って吸着していることが、ペニングイオン化電子分光法を用いた実験から明らかにされている。つまり、清浄 GaAs(100)表面およびその酸化表面における N_2O の吸着構造と、清浄 Si(100)表面上の物理吸着 N_2O および部分的に酸化した表面上の化学吸着 N_2O の吸着構造の予想とは、多くの点で類似している。

B. XANES による吸着構造の検証

解離片 N_2 の脱離角分布が化学吸着 N_2O の吸着構造とどのような関連があるかを検証するために、化学吸着 N_2O の XANES を測定した。吸着分子の $1s \rightarrow \pi^*$, σ^* 共鳴がそれぞれ分子軸に垂直、水平の遷移モーメントを持つので、表面に対し一様な配向角を持つ分子の場合は、試料へ直線偏光の光を入射し、その吸収スペクトルの入射角依存性を測定すれば、吸着分子の配向角を見積ることができる。図 4-27 に N 原子 K-edge の XANES 測定結果を示す。得られた XANES スペクトルでは、401.1 と 404.6 eV にそれぞれ terminal-N (N_t) と center-N (N_c) に相当する $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴が見られる。しかし、S/N 比が低くその他の微細構造は確認できなかった。また、気相における電子エネルギー損失分光法(EELS)の実験[39]を参照すると $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴は光子エネルギー 425 eV 付近にあると予想されるが、気相 N_2O においてもこの遷移はブロードな分布を持ち、本測定では明確なピークが得られなかった。一方、O 原子 K-edge の XANES は表面の大部分を覆う SiO に由来する光電子が多く、解析に用いることは出来なかった。よって、解析には N 原子 K-edge 近傍に見られる $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴を用いた。

図 4-28A と 28B にそれぞれ N_t と N_c に由来する $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴のピークの放射光の入射角度に対する信号強度の変化を示す。吸着分子の吸収強度 I の入射角依存性は、化学吸着 N_2O が表面の平均的な対称性 C_4 に従った直線分子を仮定する

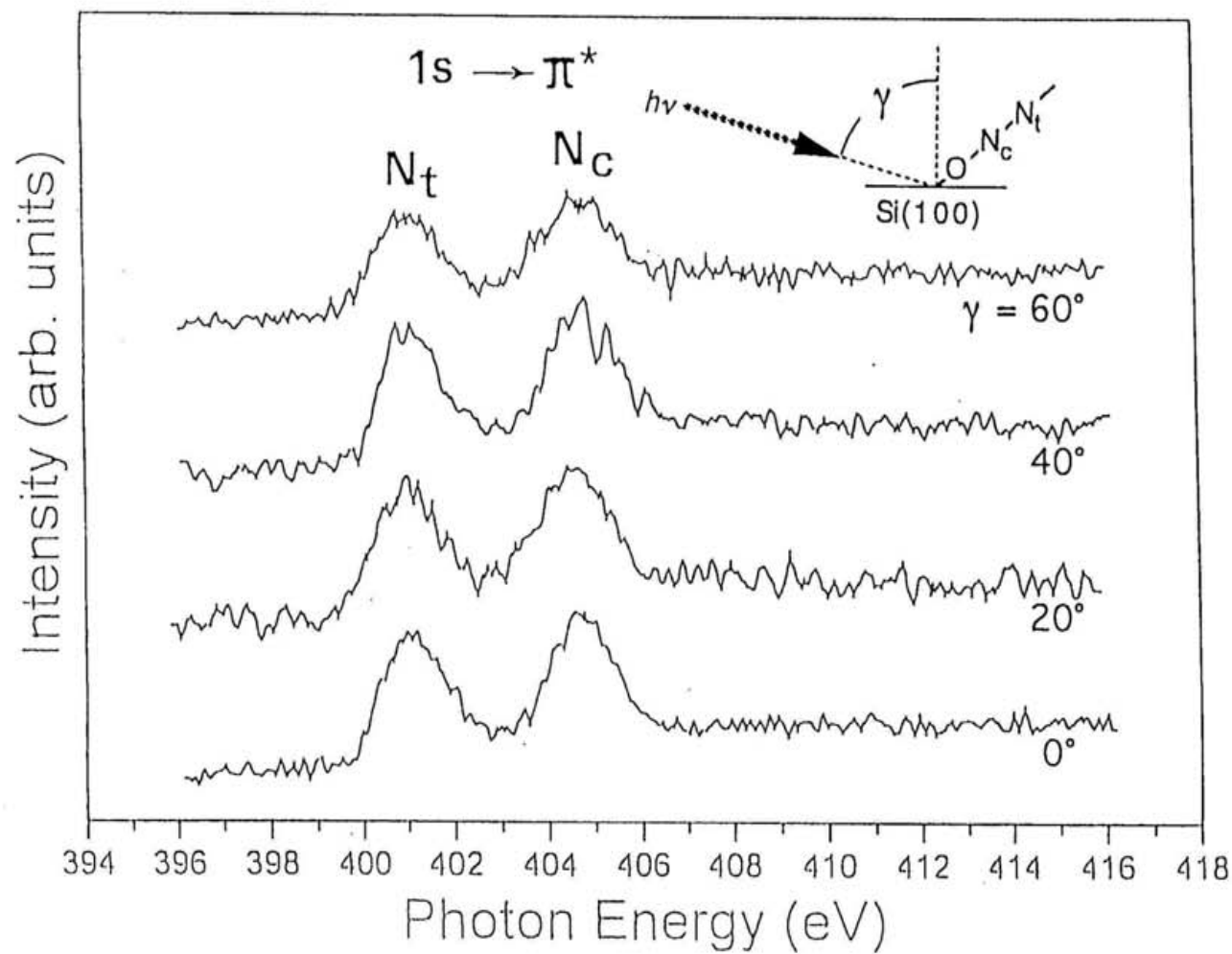


図4-27 XANESスペクトルの入射角依存性

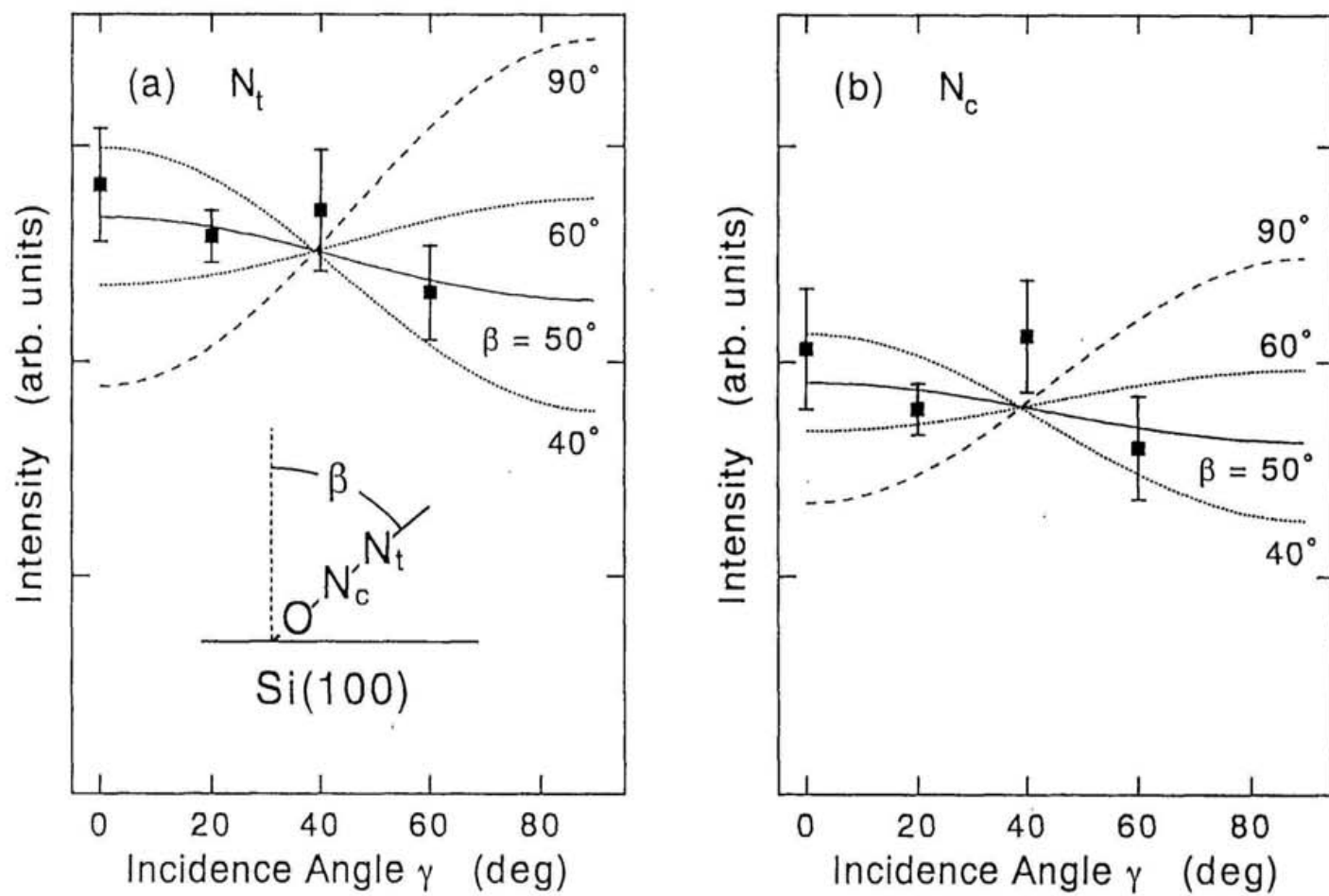


図4-28 $1s \rightarrow \pi^*$ 信号強度の入射角依存性

と、次式で与えられる(付録 D 参照) [40] :

$$I \propto P \sin^2 \gamma (1 - 3 \cos^2 \beta) + 1 + \cos^2 \beta. \quad (4-9)$$

ここで、 P は入射光の偏光率で理想的な p 偏光($P=1$)からのズレを示す。 γ と β はそれぞれ表面法線方向から測った光の入射角度と配向する分子軸の角度である。上式を用いて、実測データを最小自乗フィッティングした結果、 N_t および N_c の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移について、分子軸の角度はそれぞれ $\beta = 49^\circ \pm 4^\circ$ および $51^\circ \pm 7^\circ$ と求められた。この解析では、 $P=0.85$ と仮定したが、 $P=1.0$ でも大きな違いはなかった。スペクトルの S/N 比の低さに加えて、分子軸の角度 β が 50° 近辺の場合は、原理的に光の入射角度の変化に対し信号強度の変化が小さく、分子軸の角度をより精度良く決定することは困難である。したがって、 N_t および N_c の解析結果を平均して化学吸着 N_2O の角度は、 $\beta = 50^\circ \pm 10^\circ$ と推定した。

この解析から求められた化学吸着 N_2O の傾き角と、指向性のある化学吸着 N_2O の光解離片 N_2 の空間分布のピークとは、 $20^\circ \pm 10^\circ$ のずれがある。これについては、主に 2 つの原因が考えられる。(1) 化学吸着 N_2O に 2 種類以上の吸着状態が存在。(2) 化学吸着 N_2O が直線状で無い可能性。(1)については、光照射後に残る N_2O 被覆量の波長依存性の測定からその存在が予想され(4.3.3.2B 参照)、測定結果への影響が懸念される。また、(2)については、XPS の結果から示唆されるように、化学吸着 N_2O は N_2O^- に近い状態にあると考えられ、気相の N_2O^- イオンのような屈曲した構造[41]になっている可能性が高い。しかし、これらの不確定要素に対して定量的な情報が無く、ここでは、化学吸着 N_2O は一様に直線な構造を持つと仮定して解析を行った。またさらに、解離片 N_2 収量の脱離角依存性が吸着構造ではなく解離のダイナミクスに強く影響されることも考えられるが、この XANES の結果からこれ以上詳しい考察をすることは難しい。いずれにせよ、この測定結果では、測定結果と分子軸が表面に平行である時の入射角依存性(図 4-28 点線、 $\beta = 90^\circ$)との差は明らかであるので、化学吸着 N_2O の吸着構造が表面と平行な吸着構造だけではなく、少なくとも表面に対しある配向角を持って吸着している化学吸着 N_2O が存在することを実験的に確認できた。

C. N_2 -TOF 分布 P_{fast} 成分の波長依存性

光解離片 N_2 の P_{fast} 成分のもう一つの重要な特徴として、その波長依存性が通常とは逆の平均並進エネルギーの変化を示すことが挙げられる(図 4-23)。これは、長波長の励起光の照射で見られた選択的な励起過程が強く関与するものと推測される。よってここでは、化学吸着 N_2O の励起過程と P_{fast} 成分の波長依存

性および吸着状態との対応について考察する。

図 4-20に示した光照射後の TPD の測定結果において、短波長の励起光($\lambda = 193 \text{ nm}$)による化学吸着 N_2O の励起では、照射した光量の増加に伴って N_2 -TPD 信号が全体的に減少するのに対し、長波長の励起光($\lambda = 440 \text{ nm}$)では、 $\sim 150 \text{ K}$ 付近の信号のみが減少する。しかも、長波長の励起光では光量を増やしても解離できない化学吸着 N_2O が存在することが明らかになり、化学吸着 N_2O は少なくとも 2 種類の吸着状態に分けられることが結論された(図 4-21)。この光励起機構としては、吸着状態の異なる N_2O がそれぞれ異なる空準位を持ち、励起波長に応じて選択的な間接励起が起るモデルから説明された(図 4-24)。したがって、励起波長によって解離する N_2O の吸着状態は異なるために、生成された解離片 N_2 には異なる初期吸着状態を反映した波長依存性が現れると予測され、実際に N_2 -TOF 分布に波長依存性が確認された(図 4-23)。

図 4-29に、化学吸着 N_2O からの光解離片 N_2 である P_{fast} 成分の波長依存性と、化学吸着 N_2O の TPD 測定結果との対応を示す。図 4-29の TOF 分布は、図 4-23に示した N_2 -TOF 分布を全て重ねたもので、特に P_{fast} 成分を太線で示してある。また、挿入図には化学吸着 N_2O から得られた TPD を示す。長波長の励起光で解離する N_2O は、TPD 測定において $\sim 150 \text{ K}$ 付近の成分(挿入図、領域①)のみを減少させる。TPD 測定でこの成分を与える N_2O は、TOF 分布においてより速い P_{fast} 成分を与えている。一方、短波長の励起光では、 N_2 -TPD 信号の $\sim 150 \text{ K}$ 付近の成分(挿入図、領域①)のみならず、 $\geq 200 \text{ K}$ の高温側の成分(挿入図、領域②)をも減少させるので、このとき得られる TOF 分布には、両者の成分を含んでいると判断される。したがって、TPD において $\geq 200 \text{ K}$ の高温側の成分(挿入図、領域②)を与える N_2O は、TOF 分布において比較的遅い P_{fast} 成分を与えるたのと考えられる。すなわち、化学吸着 N_2O の TOF 分布に見られた通常とは逆の傾向を示す波長依存性は、異なる化学吸着状態の各々が与えたそれぞれの解離片 N_2 の速度分布を平均して捉えた結果であり、長波長の励起光で起る選択的な励起過程に起因しているものと理解される。

実際に、 P_{fast} 成分の平均並進エネルギーは $193 \sim 440 \text{ nm}$ 間の励起波長の変化で 0.3 eV の変化を示しているのとは対照的に、 P_{fast} 成分の最大並進エネルギーはおおよそ一定($E_t \approx 2.3 \text{ eV}$)で、系統だった変化は見られない(図 4-29)。このことも、TOF 分布の波長依存性が、長波長の励起光での選択的励起に起因するものであるとの解釈と一致している。

次に、これらの化学吸着 N_2O について予想される吸着構造を図 4-29の(a)および(b)に示し、それらを検討する。波長 351 nm に代表されるように、長波長

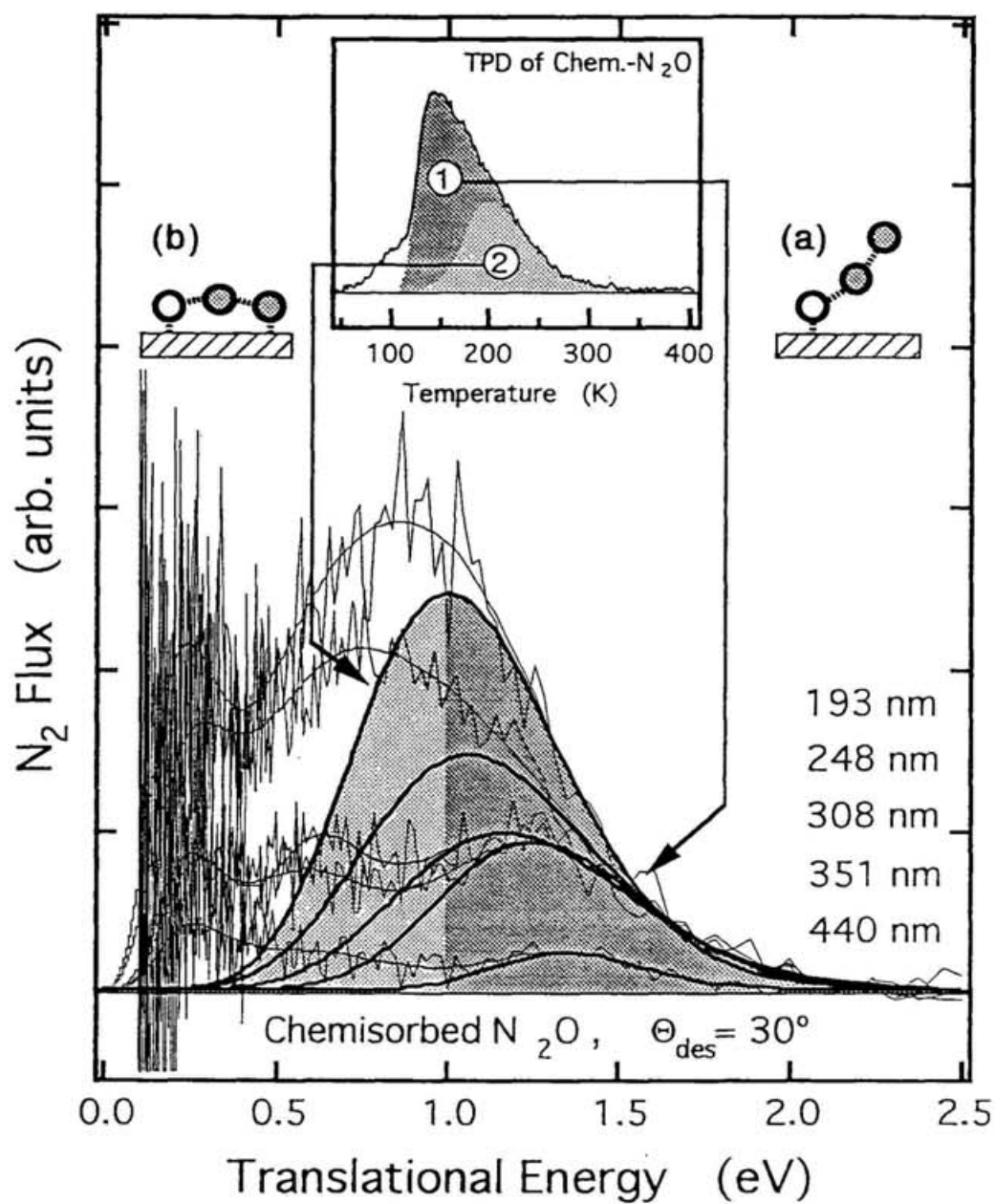


図 4-29 化学吸着 N_2O の吸着状態(構造)と TOF 分布 P_{fast} 成分の波長依存性との対応. 挿入図は化学吸着 N_2O の TPD 測定結果. 吸着構造(a): 表面からある角度で配向した吸着構造, 吸着構造(b): 表面に平行な吸着構造.

の励起光で得られる P_{fast} 成分の空間分布は、指向性が強く異方性を示す。したがって、この解離片 N_2 を与える化学吸着 N_2O (挿入図、領域①の成分に対応)の吸着構造は、4.3.3.3A 節で考察したように O 原子端を介して表面と結合し表面からある角度で配向した吸着構造(a)であると考えられる。よって、その解離片 N_2 が、より速い P_{fast} 成分を与えることが容易に理解できる。一方、短波長の励起光でのみ励起される化学吸着 N_2O (挿入図、領域②の成分に対応)は、表面に平行な吸着構造(b)のように考えられる。この場合、解離片 N_2 が表面から脱離するためには、N-O 間の結合を切るだけでなく、表面との相互作用も断ち切る必要があるので、吸着構造(b)から得られる光解離片 N_2 は吸着構造(a)から得られる N_2 よりも相対的に遅い P_{fast} 成分を与えると予想される。

Si(100)表面に吸着した化学吸着 N_2O の吸着状態に関して、ごく最近、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)を用いた研究が久保らによって報告された[42]。久保らは、120 K まで昇温した表面に残存する N_2O に固有な 1637 cm^{-1} (203 meV)の損失ピークを観測し $\nu(\text{NN})$ 振動と帰属した。これは、気相 N_2O の $\nu(\text{NN}) = 2224\text{ cm}^{-1}$ (276 meV)から大きく赤方シフトをしており、表面と強く相互作用した化学吸着 N_2O が存在することを示している。しかし、本研究で推測しているような、2種類以上の化学吸着状態の存在を示唆する損失ピークは観測されなかった。ただし、これは複数の種類の吸着状態の存在を必ずしも否定するものではなく、次のように理解することができる。吸着構造(a)は表面からある角度で配向しており、HREELS 測定には感度の高い吸着構造である。一方、(b)は表面に平行な吸着構造で HREELS 測定に関して感度は低い。この場合、久保らの HREELS の測定結果では、主に(a)の吸着状態にある N_2O のみが観測されたものと推測される。

しかし、久保らの HREELS の測定結果の帰属から考えられる N_2O の吸着構造と本研究結果を基に考察した吸着構造は必ずしも一致していない。本研究では、 $\nu(\text{NN})$ 振動に赤方シフトを与える N_2O が指向性の強い空間分布を与えることから O 原子端を表面に向けて吸着する構造を提案したが、久保らはむしろ N 原子端で吸着し、 $\nu(\text{NN})$ 振動に青方シフトを与える N_2O が O 原子端で吸着していると結論づけている。これに対して決定的な証拠が双方とも無いのが現状であるが、少なくとも本研究における“XPS に見られた O(1s)の 0.9 eV のピークシフト”，“熱反応でその全てが解離に向うこと”，“光誘起解離で最も速く指向性の強い解離片 N_2 を与えること”などの測定結果からは、この化学吸着 N_2O の吸着構造が O 原子端を表面に向けて吸着する構造であろうと推測される。

以上、この2種類の化学吸着 N_2O の吸着構造に関しては、多分に推測が含ま




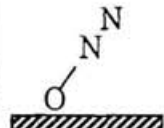
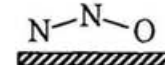
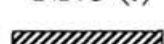
れているものの、化学吸着 N_2O が更に 2 つの吸着状態に分けられ、長波長の励起光でその吸着状態に対し選択的な励起が起るという実験結果を考慮すると、TOF 分布の P_{fast} 成分に見られた "長波長の励起光で平均並進エネルギーがより高くなる" という特異な励起波長依存性を理解することができた。これらの吸着状態および吸着構造の関係を表 4-2 にまとめる。

D. N_2 -TOF 分布 P_{middle} および P_{slow} 成分の帰属

P_{middle} と P_{slow} の成分は 4.3.3.1 節で考察したように、化学吸着状態から光照射によって他の吸着状態へ転移した N_2O が与える成分と考えられる。この転移した N_2O は、TPD の測定結果において物理吸着状態と同様 ≈ 80 K 付近に熱解離の信号を示す。そこで、まず物理吸着 N_2O と化学吸着状態から転移した N_2O とが与える光解離片 N_2 の TOF 分布の関連について明らかにし、この 2 成分の帰属を試みる。

図 4-30 は、清浄 Si(100) 表面に 1.0 ML の N_2O を吸着した後、照射する光量を区切って積算した TOF 分布である。横軸は飛行時間、励起波長は 308 nm、検出角度 $\theta_{des} = 30^\circ$ である。TOF 分布の積算区間は表面に残る N_2O 被覆量で表示した。初期状態として N_2O は全て物理吸着状態にある。最初の積算 (1.0 \rightarrow 0.7 ML) で得られる N_2 の TOF 分布 (図 4-30a) は、 $\langle E_t \rangle \approx 0.3$ eV の主成分と少量の $\langle E_t \rangle \approx 0.7$ eV の成分からなり、図 4-13 の TOF 分布とほぼ一致する。よってこの結果は、物理吸着 N_2O からの N_2 -TOF 分布に被覆量依存性が無いことを示してる。そして照射する光量が増加し、 N_2O の光解離によって表面の酸化が進行すると、少量であった $\langle E_t \rangle \approx 0.7$ eV の成分が急増する様子が見られる。このことから、 $\langle E_t \rangle \approx 0.7$ eV の成分は、 N_2O が解離し Si 表面が酸化されることによってできた物理吸着状態とは別な吸着状態の N_2O からの寄与であると判断される。さらに、 N_2O の被覆量が 0.1 \sim 0.0 ML 間の積算で得た TOF 分布 (図 4-30e) の測定条件は、熱的に 125 K への昇温処理を行った表面と同程度の N_2O と O 原子が吸着した測定条件となっている。このときの TOF 分布は、125 K への昇温処理を行った表面から得られた TOF 分布 (図中点線) とおよそ似通っており、これらの結果から P_{middle} と P_{slow} の成分は、物理吸着状態の TOF 分布に見られていた $\langle E_t \rangle \approx 0.7$ と 0.3 eV の成分にそれぞれ対応するものと考えられる (両者の分布は厳密には一致していないが、この差は光解離によって出来る酸化 Si 表面が熱的に作った酸化表面と細部で異なるためと考えられる)。つまり、物理吸着 N_2O が $\langle E_t \rangle \approx 0.3$ eV の P_{slow} 成分を与え、物理吸着状態とは別な吸着状態にある N_2O が $\langle E_t \rangle \approx 0.7$ eV の P_{middle} 成分を与えたと考えられる。この TOF 分布に見られる変化は他の励起

表 4-2 N₂-TOF 分布に見られる 3 成分と N₂O の吸着状態との対応 (その 2) .

	P_{fast}	P_{middle}	P_{slow}
N ₂ -TOF 分布 (E_t)	1.1 ~ 1.4 eV (波長依存性あり)	0.7 eV (波長依存性なし)	0.3 eV (波長依存性なし)
空間分布	 $\theta_{des} \approx 30^\circ$ にピーク 指向性が強い	 法線方向にピーク ブロード	 法線方向にピーク ブロード
TPD	100 ~ 300 K	≈ 80 K (光照射により転移)	
	≈ 150 K ≥ 200 K		
吸着状態	化学吸着状態		物理吸着状態
(予想される 吸着構造)	 	?	NNO (?) 
HREELS (a)			
ν (NN)	1637 cm ⁻¹	—	2323 cm ⁻¹
ν (NO)	? (b)		1411 cm ⁻¹

- ・ (a) は文献[42] を参照。
- ・ (b) の ν (NO) に相当する損失ピークは確認されていない。HREELS のスペクトルにおいて、表に示した 3 つの損失ピーク以外は、Si-O-Si に由来する大きな損失ピークが 1210 cm⁻¹ 以下の領域を覆っている。久保らは、(b) について ν (NN) と ν (NO) の値が等しく、共鳴的に振動していると帰属している [42]。

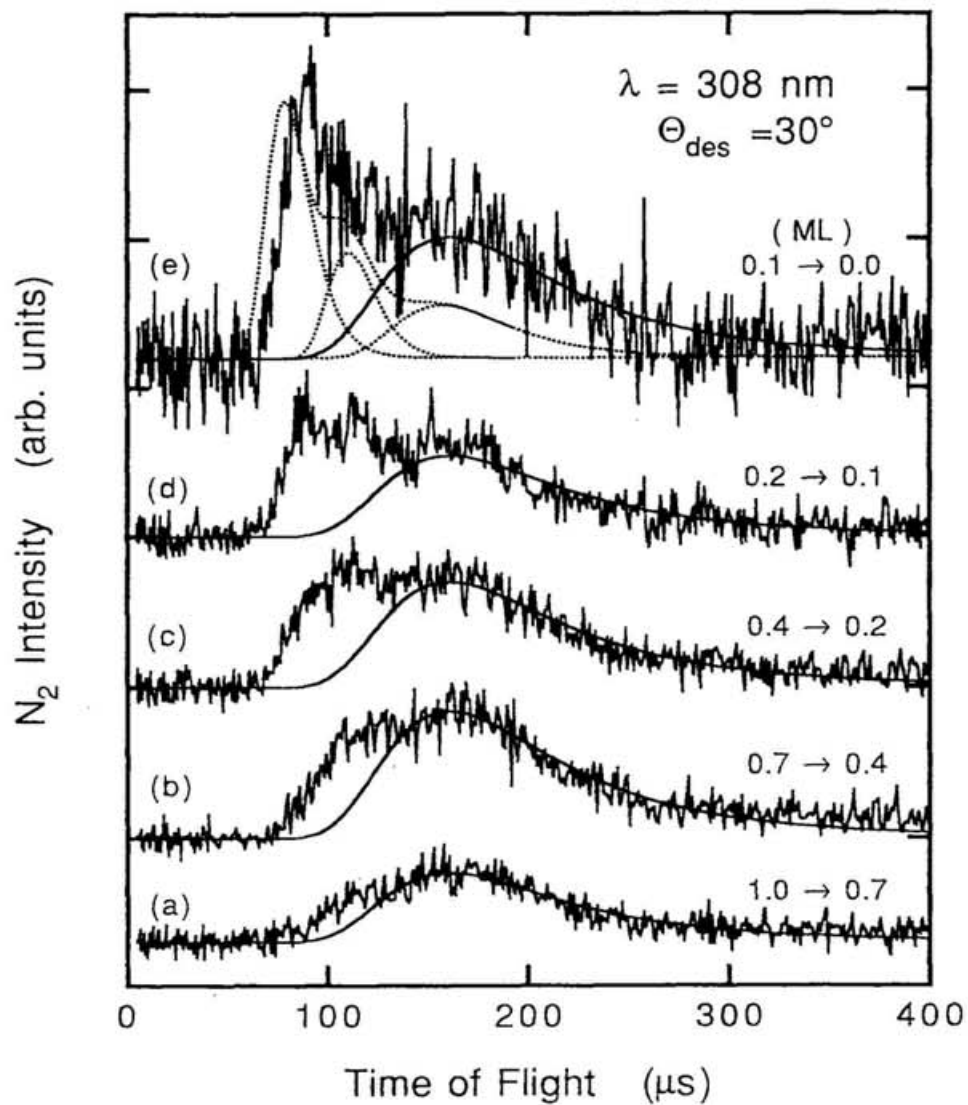


図 4-30 清浄 Si 表面に吸着した N_2O の光照射中における N_2 -TOF 分布の変化. 吸着 N_2O が解離し表面が酸化されるに従って $\langle E_t \rangle \approx 0.3 \text{ eV}$ より速い N_2 成分が急増. 点線は N_2O 吸着後に 125K への昇温処理を行った表面から得た TOF 分布.

波長でも同様であり、これまで物理吸着 N_2O に由来するものと一括して捉えてきた TPD の 80 K の解離と脱離の信号には、表面が酸化されてできた異なる吸着状態が含まれているものと考えられる。

実際に光照射後に TPD を測定した結果(図 4-31)では、光照射量が増加するに従って、およそ 80 K 付近にあった N_2O と N_2 の脱離ピークが高温側へシフトした。このようなピークシフトは、 N_2O の初期被覆量依存性(図 3-8)には見られず、Si 表面が N_2O の光解離片によって酸化されたために、TPD の 80 K 付近にピークを作る物理吸着 N_2O の吸着状態が変化したことを示すものである。

またさらに、久保らの HREELS による研究結果[42]からは、90 K の Si 表面に N_2O を吸着させた場合に、凝縮層で測定された物理吸着 N_2O とは別に、 $\nu(\text{NN})$ 振動が赤方シフトした N_2O に加えて $\nu(\text{NN})$ 振動が 2323 cm^{-1} (288 meV) の青方シフトを与える (化学) 吸着状態が存在することを報告している。この成分は、図 4-4 に示した TPD の結果で 110 K 付近の脱離と解離を与える吸着 N_2O に対応し、Si 表面の酸化によって物理吸着状態から変化した吸着状態であると考えられる。

したがって、 P_{middle} と P_{slow} の成分は、光照射によって化学吸着 N_2O から他の吸着状態へ転移して得られる N_2O の内、物理吸着 N_2O が P_{slow} 成分を与え、 $\nu(\text{NN})$ 振動に青方シフトを示す N_2O が P_{middle} 成分を与えたものと帰属される。これらを表 4-2 にまとめる。

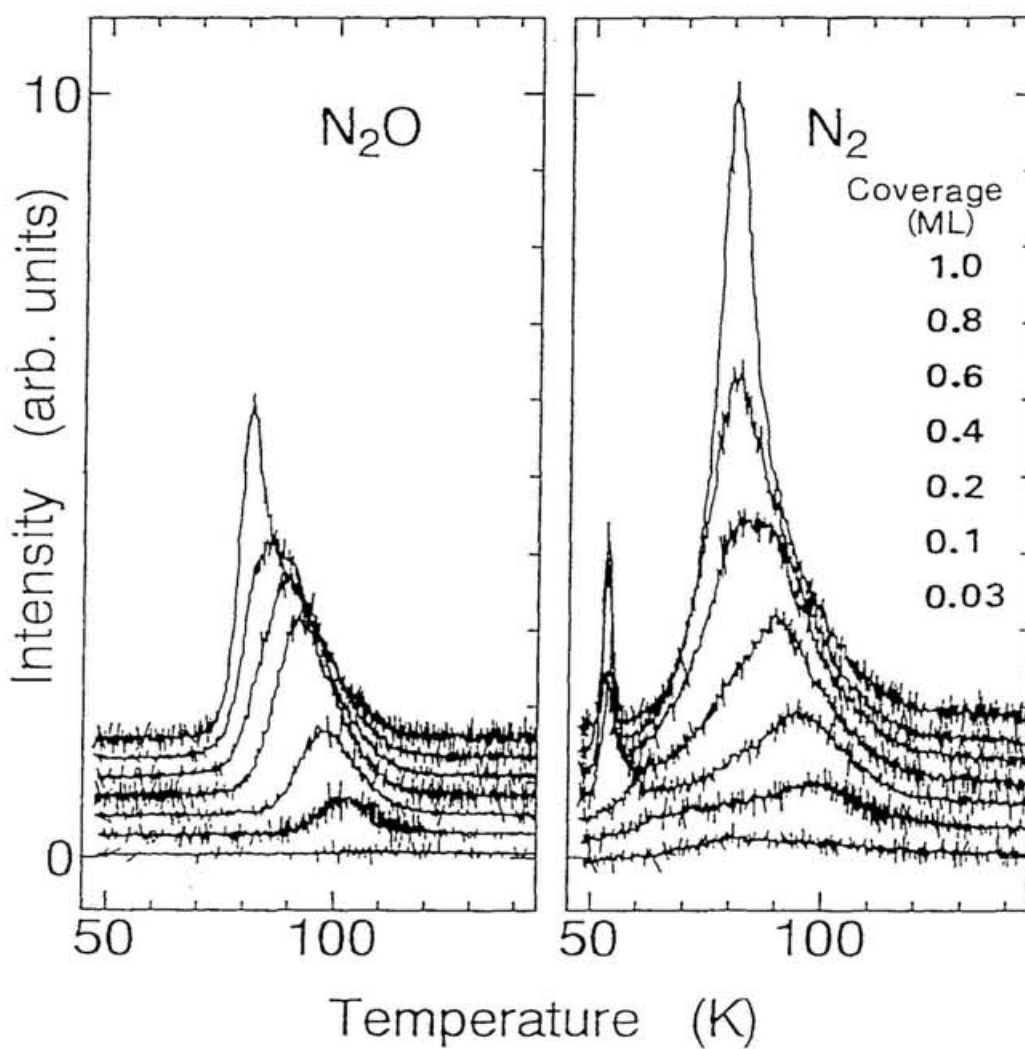


図 4-31 清浄 Si 表面に吸着した N_2O の光照射後に見られる TPD の変化. 一部の吸着 N_2O が解離し表面がわずかに酸化されると、80 K に見られていたピークは明らかに高温側へシフトする. このことから 80 K のピークには物理吸着 N_2O と異なる吸着状態からの寄与が含まれると判断される.

4.4. まとめ

Si(100)表面に吸着した N_2O の吸着状態を規定して、それらの光誘起反応の反応断面積や解離片 N_2 の角度分解 TOF 分布を測定し、その光誘起解離について以下の知見を得た。

吸着 N_2O の光誘起解離で顕著なことは、 N_2O の吸着状態の違いで光解離片 N_2 の TOF 分布と空間分布が大きく異なることであった。物理吸着 N_2O が吸着した清浄 Si 表面から得られる N_2 では、主に平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ が 0.3 eV の 1 成分であり、その空間分布は表面法線方向にピークを持つブロードな分布であった。一方、初期に化学吸着 N_2O のみが吸着した酸化 Si 表面から得られる N_2 には $\langle E_t \rangle = 0.3, 0.7, 1.2$ eV の 3 種類の速度成分が観測された。この中で平均並進エネルギーの最も高い $\langle E_t \rangle \approx 1.2$ eV の N_2 成分が化学吸着 N_2O からの成分であり、 $\langle E_t \rangle = 0.3, 0.7$ の 2 成分は化学吸着 N_2O が転移して生じた吸着状態からの成分であると帰属された。 $\langle E_t \rangle \approx 1.2$ eV の N_2 成分の空間分布は表面法線方向から $\approx 30^\circ$ 傾いた方向にピークを持つ鋭い分布であった。特に、XPS による物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O との比較で O(1s) のピークシフトが顕著であること、熱反応において全ての化学吸着 N_2O が解離に向うことなどを考え合わせると、化学吸着 N_2O の指向性の強い空間分布は、O 原子端で Si(100) 表面のダングリング・ボンドと結合した配向を持つ吸着構造を反映したものであると考えられる。これを検証するために、化学吸着 N_2O の XANES を測定し、表面に対しある傾いた吸着構造の N_2O が存在することを確認した。

光励起機構については、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の双方において、表面の光吸収を経た間接励起であることを明らかにした。物理吸着 N_2O の光解離過程については、気相 N_2O で知られている解離性電子付着と同様な過程を考えることで一貫して説明することが出来た。一方、化学吸着 N_2O の光解離片 N_2 の TOF 分布には、励起波長が長いほど、平均並進エネルギーがより大きな方へシフトするという興味ある波長依存性が見られた。また、光照射後の TPD 測定から、長波長の励起光では化学吸着 N_2O の一部しか励起できないことも明らかになった。これらの結果を考え合わせると、化学吸着 N_2O の吸着状態および光解離機構について次のような結論を得た。(1) 化学吸着 N_2O には、少なくとも 2 つ以上の異なる吸着状態が存在する。(2) 吸着状態の違いが解離片 N_2 の並進エネルギー分布に影響を及ぼす。(3) 表面の光吸収を経た間接的な励起であるのにも関わらず、励起波長によって異なる化学吸着状態にある N_2O を選択的に解離することができる。

以上のように、Si(100)表面に吸着した N_2O の光誘起解離の研究では、固体電

子の光励起により誘起される光解離反応のダイナミクスが、表面と吸着分子が形作る局所的な吸着構造や電子状態によって、大きく異なることを明らかにすることが出来た。

付録 B <TOF 分布の解析>

TOF 分布の解析には Shifted Maxwell-Boltzmann 分布 $F(v)$ を用いた：

$$F(v) \cdot dv = \frac{v^3}{N} \exp\left(-\frac{m(v-v_0)^2}{2k_B T}\right) \cdot dv. \quad (\text{B-1})$$

ここで、 v と m は脱離種の速度と質量、 N は規格化因子、 v_0 は Maxwell-Boltzmann 分布からのシフト量である。光励起反応の過程に Shifted Maxwell-Boltzmann 分布($v_0 \neq 0$)を用いることは半経験的なもので、熱反応と対比することを目的とするところが多い。しかし、光誘起脱離の過程では、(フィットされる速度分布は表面温度より遥かに大きい) しばしば $v_0 = 0$ を示すことがある。これについて Ho らは、励起状態の "strong quenching" の過程を考慮し良い説明を与えている[28]。

脱離種の検出に衝撃型イオン源を用いた場合、イオン化効率は脱離種の速度に対して $1/v$ の関係にある。よって、時間軸に変換した Shifted Maxwell-Boltzmann 分布を $f(t) \cdot dt = F(v) \cdot dv$ と置くと、実際に測定される TOF 分布 $f'(t)$ は、試料と検出器のイオン源までの距離 l に対し $v = l/t$ と $dv = -l/t^2 \cdot dt$ の関係から次式となる：

$$\begin{aligned} f'(t) \cdot dt &= \frac{1}{v} f(t) \cdot dt \\ &= \frac{l^3}{N' \cdot t^4} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} \left(\frac{l}{t} - v_0\right)^2\right) \cdot dt \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

ここで、 N' は新たに置いた規格化因子である。

この分布から平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ は、

$$\langle E_t \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} \cdot \int_0^\infty v^2 F(v) \cdot dv, \quad (\text{B-3})$$

で定義され、その値はフィッティング・パラメータから数値演算によって求められる。また、時間軸 t からエネルギー軸 $\epsilon = ml^2/(2t^2)$ へ変換して得られる分布 $F_\epsilon(\epsilon)$ は、 $d\epsilon = -ml^2/t^3 \cdot dt$ およびイオン化効率 $1/v$ から、次式ように求められる。

$$F_\epsilon(\epsilon) \cdot d\epsilon = v \cdot f'(t) \cdot dt \propto t^2 \cdot f'\left(\sqrt{ml^2/2\epsilon}\right) \cdot d\epsilon. \quad (\text{B-4})$$

すなわち、測定結果に t^2 の係数を掛け、各飛行時間に対応するエネルギー値へプロットすることで $F(\epsilon)$ が得られる。

付録 C <直線偏光における反応断面積>

光誘起反応における吸着種の反応断面積は、励起機構が直接励起の場合、分子(または表面と分子が作る錯体)の遷移双極子モーメント μ と表面の電界ベクトル E の内積の自乗 $|\mu \cdot E|^2$ に比例し、表面の光吸収を経た間接吸収の場合、固体の光吸収強度 A に従って変化することが期待される。特に、試料の複素屈折率($\hat{n} = n + ik$)と Fresnel の式から求められる光の反射(または吸収)強度は、入射光の電界ベクトルが入射面に対して面内(p 偏光)と面外(s 偏光)にあるかで入射角依存性が大きく変るので、直線偏光を用いて反応断面積の入射角依存性を測定し、この測定結果と各励起機構における予測とを比較して、吸着種の光励起機構を見分けることが出来る可能性がある[17]。

真空($\hat{n}_0 = 1$)から媒質($\hat{n}_1 = n_1 + ik_1$)へ入射角度 γ で照射した光は、反射と屈折を起こし、その強度は Fresnel の式に従う：

$$r_p = \frac{\hat{n}_1^2 \cos \gamma - \hat{n}_0 (\hat{n}_1^2 - \hat{n}_0^2 \sin^2 \gamma)^{1/2}}{\hat{n}_1^2 \cos \gamma + \hat{n}_0 (\hat{n}_1^2 - \hat{n}_0^2 \sin^2 \gamma)^{1/2}}, \quad (C-1a)$$

$$r_s = \frac{\hat{n}_0 \cos \gamma - (\hat{n}_1^2 - \hat{n}_0^2 \sin^2 \gamma)^{1/2}}{\hat{n}_0 \cos \gamma + (\hat{n}_1^2 - \hat{n}_0^2 \sin^2 \gamma)^{1/2}}. \quad (C-1b)$$

ここで、 r_p と r_s はそれぞれ p 偏光と s 偏光に対する反射係数である。

固体の光吸収強度 A は、金属や半導体に可視から紫外の光を照射する場合において、その消衰係数 k_1 が十分に大きいと考えられるので、表面で反射しなかった光は全て固体で吸収されるものと考えられる。したがって、このときの反応断面積は、

$$\sigma_p \propto A_p = 1 - |r_p|^2, \quad (C-2a)$$

$$\sigma_s \propto A_s = 1 - |r_s|^2, \quad (C-2b)$$

から求められる。

一方、表面の電界ベクトル E の各成分 E_x , E_y , E_z の強度は、 p 偏光の電界 E_p と s 偏光の電界 E_s に対して次のように求められる(座標については図 4-11 参照)。

$$\langle E_x^2 \rangle \propto (1 + |r_p|^2 - 2|r_p| \cos \delta_p) \cdot (\cos \gamma) \cdot \langle E_p^2 \rangle, \quad (C-3a)$$

$$\langle E_y^2 \rangle \propto (1 + |r_s|^2 + 2|r_s| \cos \delta_s) \cdot \langle E_s^2 \rangle, \quad (C-3b)$$

$$\langle E_z^2 \rangle \propto (1 + |r_p|^2 + 2|r_p| \cos \delta_p) \cdot (\sin \gamma) \cdot \langle E_p^2 \rangle. \quad (C-3c)$$

ここで、 δ_i は入射光と反射光の電界の位相差である。直接励起の場合その反応断

面積は $|\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}|^2$ に比例するので、その入射角依存性は吸着種または $\boldsymbol{\mu}$ の対称性によって変化する。

Si 表面はテラス毎にダイマー列が直交する 2 ドメインの (2×1) 構造を持つ。このとき各テラスは C_2 の対称性を示し、吸着 N_2O もこれに従うとすれば、反応断面積は次式で表される[17]。

$$\sigma_p \propto \left(\cos^2 \phi \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_x^2 \rangle + \cos^2 \beta \cdot \langle E_z^2 \rangle \right) / \cos \gamma, \quad (C-4a)$$

$$\sigma_s \propto \left(\sin^2 \phi \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_y^2 \rangle \right) / \cos \gamma. \quad (C-4b)$$

ここで、 β は表面法線方向から測った分子(または表面と分子が作る錯体)が持つ $\boldsymbol{\mu}$ の角度である。 $1/\cos \gamma$ は、反応断面積を算出するにあたって、斜入射のときに光照射面積が広がり光強度が減衰すると見積られることへの補正である。また、 ϕ は入射面から測った $\boldsymbol{\mu}$ の方位角であり、用いた Si(100)表面のダイマー列は、入射面に対してテラス毎に平行または垂直となっており、 $\cos^2 \phi$ と $\sin^2 \phi$ は 1 または 0 と求められる。よって、全体的な反応断面積は、2つのドメインの平均から

$$\sigma_p \propto \left(0.5 \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_x^2 \rangle + \cos^2 \beta \cdot \langle E_z^2 \rangle \right) / \cos \gamma, \quad (C-5a)$$

$$\sigma_s \propto \left(0.5 \cdot \sin^2 \beta \cdot \langle E_y^2 \rangle \right) / \cos \gamma. \quad (C-5b)$$

と求められる。ここで、吸着 N_2O は表面の対称性への方位角従うことを仮定したが、 N_2O が表面の対称性とは無関係にランダムな方位角の分布を持って吸着している場合(C_∞)であっても、反応断面積は式 C-5で表される[17]。

以上、式 C-2および式 C-5の入射角度依存性を比較して、光励起機構を考察する。しかしながら、 $\boldsymbol{\mu}$ が表面に平行であり、かつ試料の屈折率が大きい場合に、この方法では $A_p \approx \langle E_x^2 \rangle / \cos \gamma$ および $A_s \approx \langle E_y^2 \rangle / \cos \gamma$ となり区別できなくなる[18]。

付録 D <XANES の解析>

部分的に酸化した Si(100)表面に化学吸着した N_2O の解析には、N原子 K-edge の XANES に見られる terminal-N と center-N の $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴を用いて N_2O 吸着構造の解析を行った[43]。解析は Stöhr が XANES について詳細に記述した著書[40]に従った。

直線の N_2O 分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移は、分子軸に垂直な面状の遷移双極子モーメントを持つと考えられる(図 D-1a)。この遷移強度 I は、

$$I = |\langle f | \boldsymbol{\mu}_p \cdot \mathbf{E} | i \rangle|^2, \quad (D-1)$$

で表される。ここで、 $|i\rangle$ と $|f\rangle$ はそれぞれ始状態と終状態の電子状態、 μ_p は面状の遷移双極子モーメント演算子である。これを表面に吸着させ(図 D-1b)、直線偏光の光入射により励起される $1s \rightarrow \pi^*$ の遷移強度 I は、次式より求められる：

$$I = c[P I_p + (1-P) I_s]. \quad (D-2)$$

ここで、 c は規格化定数、 P は p 偏光の光に対する偏光度を示し $P = \langle E_p^2 \rangle / (\langle E_p^2 \rangle + \langle E_s^2 \rangle)$ である。 I_p と I_s は各々 p 波と s 波によって励起される遷移強度であり、任意の配向を持つ 1 つの分子が励起される場合は、

$$I_p = 1 - \sin^2 \gamma \cdot \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \beta \cdot \cos^2 \phi - 2 \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \sin \gamma \cdot \cos \gamma \cdot \cos \phi, \quad (D-3a)$$

$$I_s = 1 - \sin^2 \gamma \cdot \sin^2 \phi, \quad (D-3b)$$

と求められる。

Si 表面はテラス毎にダイマー列が直交する 2 つのドメインの (2×1) 構造を有するので、放射光を照射する領域ではこれらを平均化した C_4 の対称性を持つと考えられる。この場合、Si 表面のダングリング・ボンドに吸着すると予想される化学吸着 N_2O も C_4 の対称性を持つと考えられる。式 D-3 は $\geq C_3$ の場合、その方位角 ϕ に関する積分から $\cos \phi = 0$, $\cos^2 \phi = 1/2$ と置くことができ、次式のように書き表せる：

$$I_p = 1 - \sin^2 \gamma \cdot \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \beta, \quad (D-3'a)$$

$$I_s = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \gamma). \quad (D-3'b)$$

よって、Si(100) 表面に化学吸着した N_2O の遷移強度 I の入射角依存性は式 D-1 と式 D-3' から、

$$I = \frac{c}{2} \left[P \sin^2 \gamma (1 - 3 \cos^2 \beta) + 1 + \cos^2 \beta \right]. \quad (D-4)$$

と求められる。ここで、偏光度 P は、理想的な p 偏光の場合 $P = 1$ であるが、通常の放射光では $P = 0.85$ 程度である。

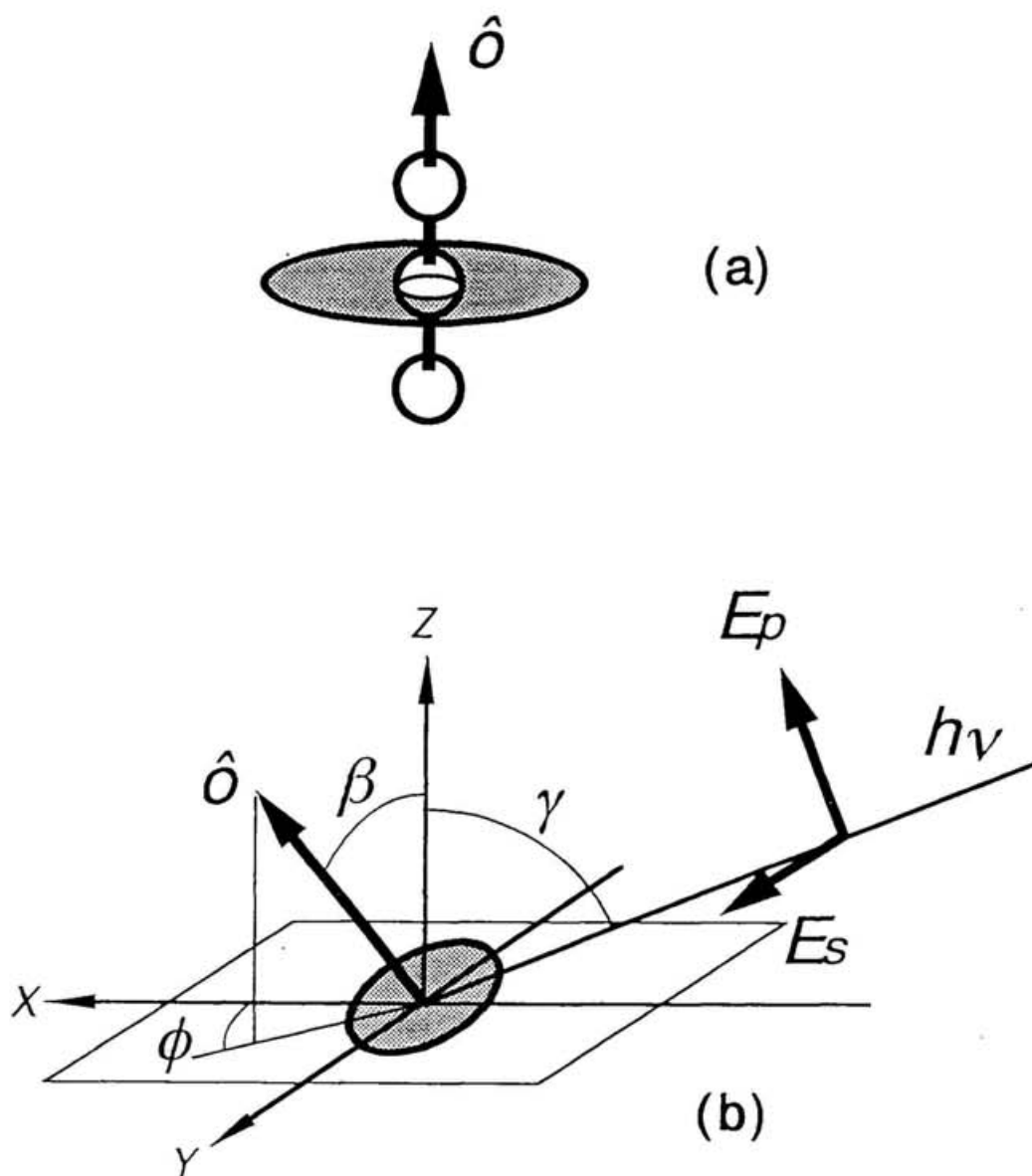


図 D-1 N_2O 分子の面状の遷移双極子モーメントと電界ベクトルの関係.
 (a) 直線分子が持つ $1s \rightarrow \pi^*$ の遷移双極子モーメントは面状と考えられる.
 (b) 表面に吸着した直線分子の配向と入射光の電界ベクトルの関係.

参考文献

- [1] J.C. Chuang, Surf. Sci. Rep. 3 (1983) 1.
- [2] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu and J.M. White, Surf. Sci. Rep. 13 (1991) 73.
- [3] F. Zimmermann and W. Ho, Surf. Sci. Rep. 22 (1995) 127.
- [4] D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.
- [5] P.R. Redhead, Can. J. Phys. 42 (1964) 886.
- [6] P.R. Antoniewicz, Phys. Rev. B 21 (1980) 3811.
- [7] J. Lee, H. Kato, K. Sawabe and Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 417.
- [8] L.J. Richter and R.R. Cavanagh, Prog. Surf. Sci. 39 (1992) 155.
- [9] D.F. Edwards, in: *"Handbook of optical constants of solids"*, edited by E.D. Palik, (Academic Press, Inc., 1985) p.547.
- [10] D.P. Masson, E.J. Lanzendorf, and A.C. Kummel, 102 (1995) 9096.
- [11] Z. Ying and W. Ho, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 57.
- [12] Z.C. Ying and W. Ho, J. Chem. Phys. 57 (1990) 9089.
- [13] Z. Ying and W. Ho, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 741.
- [14] K.F. Preston and R.F. Barr, J. Chem. Phys. 54 (1971) 3347.
- [15] G.S. Selwyn and H.S. Johnston, J. Chem. Phys. 74 (1981) 3791.
- [16] K. Watanabe, K. Sawabe and Y. Matsumoto, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1751.
- [17] X.-Y. Zhu, J.M. White, M. Wolf, E. Hasselbrink and G. Ertl, Chem. Phys. Lett. 176 (1991) 459, and reference therein.
- [18] L.J. Richter, S.A. Buntin, D.S. King and R.R. Cavanagh, Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 423.
- [19] C.P. Dehnhostel, A. Ludviksson, C. Huang, H.J. Jänsch and R.M. Martin, Surf. Sci. 265 (1992) 305.
- [20] L.G. Christophorou, D.L. McCorkle and A.A. Christodoulides, in: *"Electron-Molecule Interactions"*, edited by L.G. Christophorou, (Academic Press, Inc., 1985) p.477, and reference therein.
- [21] P.J. Chatry, J. Chem. Phys. 51 (1969) 3369.
- [22] C.E. Klotz and R.N. Compton, J. Chem. Phys. 69 (1978) 1636.
- [23] D.G. Hopper, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4290.
- [24] E. Hasselbrink, S. Jakubith, S. Nettesheim, M. Wolf, A. Cassuto and G. Ertl, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3154.
- [25] F. Weik, A. de Meijere and E. Hasselbrink, J. Chem. Phys. 99 (1993) 682.
- [26] G. Comsa and R. David, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 145.
- [27] X.Y. Zhu, Annu. Rev. Phys. Chem. 45 (1994) 113.

- [28] F.M. Zimmermann and W. Ho, J. Chem. Phys. 100 (1994) 7700.
- [29] F. Bozso and Ph. Avouris, Phys. Rev. B 43 (1991) 1847.
- [30] E.B.D. Bourdon, C.-C. Cho, P. Das, J.C. Polanyi, C.D. Stanners, and G.-Q. Xu, J. Chem. Phys. 95 (1991) 1361.
- [31] Q.Y. Yang, W.N. Schwarz, P.J. Lasky, S.C. Hood, N.L. Loo, and R.M. Osgood, Jr., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3068.
- [32] V.A. Ukraintsev, T.J. Long, and I. Harrsion, J. Chem. Phys. 96 (1992) 3957.
- [33] R.D. Ramsier and J.T. Yates, Jr., Surf. Sci. Rep. 12 (1991) 243.
- [34] E.G. Keim, L. Wolterbeek, and A. Van Silfhout, Surf. Sci. 180 (1987) 565.
- [35] E.G. Keim and H. Wormeester, Surf. Sci. 260 (1992) 23.
- [36] H. Wormeester, E.G. Keim, and A. Van Silfhout, Surf. Sci. 271 (1992) 340.
- [37] P.V. Smith and A. Wander, Surf. Sci. 219 (1989) 77.
- [38] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 41 (1990) 12680.
- [39] G.R. Wight and C.E. Brion, J. Electron Spectrosc. 3 (1974) 191.
- [40] J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy", (Springer-Verlag, 1992) p.277.
- [41] D.G. Hopper and A.C. Wahl, R.L.C. Wu and T.O. Tiernan, J. Chem. Phys. 65 (1976) 5474.
- [42] 久保利隆、依馬貴弘、長谷川俊一、高木紀明、有賀哲也、西嶋光昭, (日本化学会第 70 春年会, 1996) 4F329.
- [43] K. Sawave and Y. Matsumoto, UVSOR activity report, 22 (1994).

第 5 章 結論

本研究では、Si(100)表面に分子状吸着した N_2O に対し、吸着状態を規定した熱反応および光誘起反応の実験を行い、吸着種－表面間の相互作用がそのダイナミクスに対し、どのような影響を及ぼすかについて研究した。Si(100)表面に吸着した N_2O の反応では、解離して生成された O 原子が表面に化学吸着し表面を酸化する一方で、解離片 N_2 が解離後直ちに表面から脱離することが見出され、この解離片 N_2 の収量、速度分布、空間分布等の測定によって、吸着種の熱反応および光誘起反応のダイナミクスを明らかにすることが出来た。

実験では、まず N_2O の吸着状態を XPS, TPD, LEED など調べた。その結果、大別して清浄 Si(100)表面にある物理吸着状態と、部分的に酸化した Si(100)表面にある化学吸着状態の 2 種類の吸着状態があることが明らかになった。そして、昇温中におけるそれらの熱反応は、物理吸着 N_2O の場合、およそ 60 ~ 100 K に競合する解離と脱離の反応経路を持ち、化学吸着 N_2O の場合は、100 ~ 300 K の広い温度範囲で解離のみの反応経路を持つことが判った。

この物理吸着 N_2O の熱反応については、昇温脱離の測定結果から、脱離と解離の反応速度定数を個々に定量的に求めることができた。吸着種の熱反応に関する研究では、これまでも様々な反応系に対し脱離、解離、吸着などの反応について定量的な解析が行われてきた。しかし、それらの研究の多くは単独で起る反応を取上げた研究、または単独で起ると見なせる条件での研究がほとんどで、競合する反応を積極的に取上げた研究は少なかった。これに対し、本研究で着目した、競合する脱離と解離の 2 つの反応の相関を明らかにするといった研究は貴重な知見を与えるものと考えられる。

第 1 層目に吸着している物理吸着 N_2O の場合、昇温脱離法の測定結果の解析から求められる反応速度は、頻度因子 ν および活性化エネルギー E_a が脱離と解離の双方において $\nu = 10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ および $E_a = 9.5 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$ であった。特に、脱離の頻度因子が遷移状態理論から $\geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と予想されることを考慮すると、通常の熱平衡による脱離では説明ができず、“ N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離”モデルを提案した。これによれば、第 1 層目に吸着している物理吸着 N_2O の非常に小さい脱離の頻度因子が説明される上に、多層に N_2O が吸着した場合においても、第 1 層で起る N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離と、第 2 層目で起る N_2O の通常の熱脱離とを考え合わせることで、その反応速度を矛盾無く説明することができた。

ここで提案した吸着種の反応が他の反応を誘起するというコンセプトは、近年の表面科学の研究報告の中で注目されつつあり、これをより直接的に実験的に立証することは、今後重要な研究テーマであると考えられる。

光誘起反応の実験では、Si 表面に吸着した N_2O の光誘起解離について、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の2つの吸着状態のそれぞれの光励起機構と解離ダイナミクスを調べた。この光反応では、光解離片である O 原子が Si 表面を多層にわたって酸化させることが見出され、半導体デバイス製造の非熱プロセス実現の要素を含む反応であるという視点からも興味を持たれる。特にこれまで、Si 表面酸化の素反応過程の研究で、吸着分子の光誘起反応によって表面を酸化する報告は無く、この光励起機構やダイナミクスを明らかにすることは意義深い。

この光励起機構は、反応断面積の偏光依存性と波長依存性などの測定結果から、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の双方において、表面の光吸収を経た間接励起であることが明らかになった。しかし、その光解離のダイナミクスは吸着状態に強く依存した。

物理吸着 N_2O では、光解離片 N_2 の空間分布は表面法線方向にピークを持つブロードな分布で、光解離片 N_2 の並進エネルギー分布 ($\langle E_t \rangle \approx 0.3 \text{ eV}$) にはほとんど波長依存性が見られなかった。それにもかかわらず、励起波長が 248 nm より短い波長においては、反応断面積の著しい増加が見られた。これらの振舞いについては、気相 N_2O における解離性電子付着の実験結果を参考にして説明をすることができた。一方、化学吸着 N_2O では、光解離片 N_2 は表線方向からおよそ 30° 傾いた方向にピークを持つ指向性の強い空間分布を示し、その平均並進エネルギーは非常に大きかった ($\langle E_t \rangle \approx 1.2 \text{ eV}$)。これについては、化学吸着 N_2O が O 原子端を表面に向けて表面のダングリング・ボンドに結合している吸着構造をとるために、指向性が強く異方性のある空間分布と高い並進エネルギー分布が得られたものと解釈された。さらに、並進エネルギー分布の波長依存性においては、励起波長が長いほど、 N_2 の平均並進エネルギーがより高い方へシフトするという興味ある波長依存性が見られた。また、長波長の励起光では化学吸着 N_2O の一部しか励起できないことも明らかになり、これらの結果から次のような結論を得た。(1) 化学吸着 N_2O には、少なくとも2つ以上の異なる吸着状態が存在する。(2) 吸着状態の違いが解離片 N_2 の並進エネルギー分布に影響を及ぼす。(3) 表面の光吸収を経た間接励起であるのにも関わらず、励起波長によって異なる吸着状態の N_2O を選択的に解離することができる。

このように、吸着種の光解離ダイナミクスが吸着状態に強く依存し、かつ多彩な振舞いを示すということは、他の反応系においても報告され、今後とも個々の現象を解明する努力が必要と思われる。なかでも、吸着状態またはその電子状態と励起機構の関係および励起後のエネルギー分配に関する知見に関して未だ不明な点が多く、当分野における重要な研究課題と考えられる。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始適切な御指導御鞭撻を賜りました主任指導教官の松本吉泰助教授に衷心より深く感謝致します。また、筆者が体調を著しく崩した際におきまして、大変暖かく公私にわたりお世話いただき重ねてお礼申し上げます。

現在、九州工業大学の並木章教授におかれましては、豊橋技術科学大学での学部と修士の両課程におきまして、今日に至る表面科学に対する基礎知識および興味を、丁寧かつ熱心にお教え下さいましたことを、心より深く感謝申し上げます。

本研究初期の実験の遂行およびその結果の解釈に関する有益な助言をいただきました Seoul National University の Jihwa Lee 準教授に心から感謝致します。また、その同時期に本実験に携った Seoul National University の Y.-S. Park 氏、J.-Y. Kim 氏にも深く感謝致します。

今年 3 月末まで当グループの助手をされ、現在名古屋大学大学院工学研究科へ移られました沢邊恭一講師におかれましては、装置の技術的なサポート、特に操作性に優れたソフトウェアを開発・提供いただき本当にありがとうございました。また、平素より厳格な御討論によって本研究の曖昧な点を浮彫りにしていただきましたことを、ここに改めてお礼申し上げます。

京都大学の西嶋光昭教授、有賀哲也助教授、高木紀明助手、久保利隆氏におかれましては、お忙しいにも関わらず、本研究をまとめる上で大切な要素であります「Si 表面に吸着した N_2O の吸着構造」について深く議論をいただいたことを、心より感謝申し上げます。

XANES の実験を進める上で、測定におきましては鎌田雅夫助教授、田中慎一郎助手に、解析におきましては小杉信博教授、高田恭孝助手、足立純一技官にお世話になりました事を深く感謝申し上げます。

超高真空装置の技術的な面や、広く表面科学の知識におきましてご助言いただきました、宇理須恒雄教授、間瀬一彦助手に心より感謝申し上げます。

分子科学研究所・電子構造研究系におきましては、総研大構造分子科学専攻の専攻長でもあります吉原経太郎教授をはじめ、花崎一郎教授、鈴木俊法助教授より、日頃から細部にわたる有益なアドバイスを頂き厚く感謝申し上げます。

また、電子構造研究系の皆様には、レーザー技術やその他さまざまな質問におきまして、いつも最良の御返答・御助言を頂きありがとうございました。

ことに、当グループの渡邊一雄技官、穴澤俊久特別研究員、さらに特別協力研究員である横浜市立大学の木下郁雄助手におかれましては、日頃から実務に結びつく有益なご討論をいただきましたこと、また公私にわたりお世話いただきましたことを心より感謝申し上げます。

発表論文

Angular distributions of N_2 in the photodissociation of N_2O adsorbed on a partially oxidized Si(100) surface at 95 K

J. Lee, H. Kato, K. Sawabe and Y. Matsumoto.

Chemical Physics Letters, Volume 240, 7 July 1995, pp.417-422.

Adsorbed states and thermal reactions of N_2O on Si(100) below room temperature: desorption induced by dissociation

H. Kato, K. Sawabe and Y. Matsumoto.

Surface Science, Volume 351 Number 1, 2 and 3, 30 April 1996, pp.43-52.

Adsorbed-state specific photodissociation dynamics of N_2O on Si(100)

H. Kato, J. Lee, K. Sawabe and Y. Matsumoto.

(in preparation)

参考となる他の文献等

Dynamics of photochemical processes of N_2O adsorbed on metal and semiconductor surfaces

Y. Matsumoto, J. Lee, H. Kato and K. Sawabe.

SPIE Proceedings, Volume 2125, 27-29 January 1994, pp.303-311.