

氏 名 加 藤 浩 之

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第226号

学位授与の日付 平成8年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 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

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 宇理須 恆雄
教 授 齋藤 修二
助 教 授 鎌田 雅夫
助 教 授 松本 吉恭
教 授 並木 章 (九州工業大学)

[緒言]

半導体表面の酸化反応は、半導体産業などの応用面で極めて重要であるのにも関わらず、その詳しい反応機構にはまだ不明な点が多い。また、電子デバイスの更なる高集積化のために、熱反応によらない光や電子を用いた非熱的な反応の応用が望まれているが、半導体表面で起る吸着種の光誘起酸化反応について、その励起機構およびダイナミクスの解明を主題とした研究はほとんどない。そこで本研究では、Si(100)表面に分子状に吸着した N_2O を対象に、半導体表面で起る吸着分子の熱反応および光誘起反応ダイナミクスの解明を試みた。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。これらの研究では、低温Si表面で起る 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が直接に観測されることは無かった。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ため、この解離片 N_2 の収量、速度分布、空間分布などの測定からSi表面の酸化を伴う N_2O の熱反応および光誘起反応ダイナミクスについて興味ある知見を得ることができた。

[吸着状態と熱酸化反応]

熱反応の実験では、まず60K以下に冷却したSi(100)表面に N_2O を吸着させ初期状態とした。この分子状吸着状態については、X線光電子分光法(XPS)および低速電子線回析法(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。くわえて、昇温中の反応については、昇温脱離法(TPD)を用いて吸着状態の変化に対応した反応速度と脱離および解離反応の分岐比などについて測定を行った。

N_2O の吸着状態とその反応機構に関して、次のような結果を得た。清浄なSi(100)表面が60K以下のとき、 N_2O は物理吸着状態にあり、表面を昇温した場合に脱離と解離の2つの反応経路を持つ。吸着 N_2O の熱反応様式は、被覆量0.5ML($=3.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$)を境に大きく変化する。被覆量が0.5ML以下のとき、全ての N_2O は第1層目に吸着すると考えられ、昇温によって90%が解離反応に進み、残り10%が脱離する。一方、0.5ML以上の被覆量では第2層目にも N_2O が吸着し、昇温で脱離する N_2O の相対量が急増する。脱離と解離の反応速度は、いずれも $\approx 80\text{K}$ で最大となる。この間、Si表面は解離して生成されたO原子によって酸化され、 N_2O の一部は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。この化学吸着 N_2O は、TPDにおいて $\approx 300\text{K}$ まで続くブロードな N_2 の脱離信号のみを与え、昇温の過程ですべて解離する。吸着 N_2O の熱解離によってSi(100)表面は、1.0MLのO原子で飽和する。

熱反応に関する本研究の特徴は、物理吸着 N_2O に見られる脱離と解離が競合する過程について、両者の反応速度を同時に測定し、競合する2つの反応過程の関係を明らかにできたことである。TPDの測定結果の解析から、その脱離と解離の反応速度定数が得られ、被覆量が0.5ML以下のとき、脱離と解離の頻度因子 ν および活性化エネルギー E_a が、共に $\nu=10^5 \sim 10^6 \text{s}^{-1}$ および $E_a=9.5 \pm 1.9 \text{kJ/mol}$ と求められた。特に、脱離の頻度因子が遷移状態理論から $\geq 10^{13} \text{s}^{-1}$ と予想されることを考慮すると、ここでの脱離過程は、通常の熱平衡による脱離

では説明ができない。そこで「 N_2O 熱解離に由来する N_2O の脱離」モデルを提案した。すなわち、 N_2O の解離によって生成されたO原子が、表面のSiと結合を作る際の余剰エネルギーの一部によって、その周囲に吸着していた N_2O を脱離させるというモデルである。このモデルから、被覆量が0.5ML以下のときに、脱離と解離の速度定数がほぼ一致することが容易に説明される。また、被覆量が0.5ML以上のTPDの結果から示唆される2つの脱離過程の存在も、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、矛盾無く説明することができた。

[光誘起反応]

光誘起反応の実験では、物理吸着と化学吸着の2つの吸着状態のそれぞれについて N_2O の光解離反応を調べた。測定には、 N_2O の吸着状態の測定で用いたXPSとTPDに加えて、吸着構造をより詳しく把握するためにX線吸収端構造(XANES)分光法による測定と、光解離ダイナミクスを観測するために、パルス・レーザーを光源とした解離片 N_2 の角度分解飛行時間(TOF)分布の測定とを行った。また、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 の吸着状態に応じて光解離片 N_2 のTOF分布と空間分布が大きく異なることである。物理吸着 N_2O 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0.3eV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、化学吸着 N_2O 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。この中で最も平均並進エネルギーの高い $\langle E_t \rangle \approx 1.2$ eVが主成分で、そ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シャープな分布であった。以上のことは、物理吸着 N_2O と化学吸着 N_2O の吸着構造の違いが、光解離過程に強く影響しているものと考えられる。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が反映していると推測される。これを検証するために、化学吸着 N_2O のXANESを測定したところ、 N_2O が表面に対しある傾いた吸着構造を取ることは確認された。しかし、化学吸着 N_2O が直線状か、あるいは屈曲した吸着構造を取っているかと言った詳細が不明であるために、 N_2 の脱離の空間分布との定量的な比較は困難であった。

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つは吸着分子が直接に光を吸収する励起機構であり、もう1つはバルクの光吸収を経た間接的な励起機構である。本吸着系の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た。これらの依存性は、表面の光学定数から予想される特性によって説明でき、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的な励起機構が主であることが判明した。物理吸着 N_2O の光解離片 N_2 のTOF分布は、気相 N_2O における解離性電子付着の実験結果からの予測とほぼ一致する。一方、化学吸着 N_2O の場合は、励起波長が長いほど、 N_2 の平均並進エネルギーがより大き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、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 を選択的に励起・解離することができる。

以上のように、本研究ではSi(100)表面上の N_2O の様々な吸着状態とその熱反応機構を明らかにすると共に、バルク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した。

審査結果の要旨

加藤浩之君の学位論文は、Si(100)表面に分子状に吸着した N_2O を対象に、その熱反応および、光誘起反応ダイナミクスについて研究したものである。これまで室温、あるいはより高温で N_2O ガスにさらしたSi基板の熱酸化、あるいはこれに光を照射することによる酸化の研究はあるが、本研究のように、低温で分子状に吸着した状態を初期状態とした熱酸化反応や、光誘起反応の研究例は無く、表面化学反応の新しい知見を得るのみならず、応用上も重要な結果を得ることに成功している。

まず、低温での吸着状態とその熱反応を調べた。吸着状態をXPS、TPD、LEEDにより調べ、清浄Si(100)表面に N_2O を吸着させると、物理吸着状態と、部分的に酸化したSi(100)表面にあるSi未結合手に結合した化学吸着状態があることを明らかにした。物理吸着 N_2O は解離と脱離の二つの反応経路をもち、化学吸着 N_2O は解離のみの反応経路を有する。物理吸着 N_2O の脱離と解離の反応について遷移状態理論から解析を行い、 N_2O の脱離に関して、“ N_2O の熱解離に由来する N_2O の脱離”の新しいモデルを提案した。

光誘起反応の実験では、物理吸着と化学吸着の二つの吸着状態のそれぞれについて、 N_2O の光解離反応を調べ、両方とも、基盤の光吸収を経た間接的な励起機構、即ち、光吸収によって生成するホットな電子、あるいは真空準位以上に励起された電子が、物理吸着あるいは化学吸着した N_2O の空準位へ電子移動することによるものであることを明らかにした。また、脱離する N_2 の角度分布を測定し、物理吸着の場合は、法線方向にピークを持つブロードな分布であることに対して、化学吸着 N_2O では、光解離片 N_2 は法線方向から約 30° 傾いた方向にピークを持つ、指向性の高い空間分布であることを見出した。さらに脱離 N_2 の並進運動エネルギーの測定から、(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する、(3)間接的励起であるにもかかわらず、励起波長によって異なる化学吸着状態にある N_2O を選択的に励起、解離することができる、などの結論を得た。

本論文は、非常に複雑な反応系であるにもかかわらず、再現性の良い豊富な実験データを得ることに成功しており、更に丁寧な解析と考察から、上に述べたいくつかの新しい現象の発見とモデルの提案に至っており、学問的に高い水準と判定される。よって、審査委員会は出願論文が理学博士の学位授与に値すると全員一致で判断した。

また、加藤氏の博士論文に関し、研究の独創性、専門分野ならびに基礎となる関連分野の学識を口述により試験した。Si(100)表面の N_2O の熱反応、光化学反応について反応機構とダイナミクスについて調べたもので、複雑な反応にも関わらず、丹念に再現性の良い実験を重ね、新しい反応モデルの提案に至っている。高い水準の研究内容である。表面物理化学などの基礎知識に関する質問に対しても、的確に答えることができた。また、公開発表における質疑応答も的確であった。国際的学術雑誌に英文論文を数編発表しており語学力も十分であると考えられる。総じて理学博士の学位を授与するに値するものと全員一致で判定した。