

氏名 吉川博志

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第101号

学位授与の日付 平成6年9月20日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Dynamics of surface reactions of Si(111) with  
chlorine molecules

論文審査委員 主査 助教授 松本吉桑  
教授 小杉信博  
教授 中村宏樹  
助教授 見附孝一郎  
助教授 並木章

（豊橋技術科学大学）

教授 正嶋宏祐（名古屋大学）

## 論文内容の要旨

Surface science has been progressed by various experimental techniques under ultrahigh vacuum since 1960's. In particular, the last fifteen years has seen a growing interest in heavy molecule-metal surface interactions and dynamics of surface reactions to clarify the inherently complicated surface reactions from dynamic point of view. However only a few investigations have been made on the velocity and angular distributions of desorbed products. In order to understand the dynamics of surface reaction he has constructed a molecular beam-surface scattering apparatus and investigated the etching reactions of Si(111) surface with chlorine molecules using molecular beam techniques. They are applied because the initial state of the gaseous reactants can be selected for the adsorption process and also the product state distributions of the desorbed species can be measured.

A molecular beam-surface scattering apparatus with a rotatable mass spectrometer detector equipped with an electron bombardment ionizer has been constructed to study 1)molecule-surface scattering process, 2)molecular beam-surface reaction dynamics, and 3)light excited molecular desorption under ultrahigh vacuum conditions.

Velocity distributions of the scattered or desorbed species from the surface can be measured in two time-of-flight modes, i. e., 1) the pulsed incident molecular beam mode and 2) the pulsed scattered beam mode. In the latter mode the scattered beam is modulated with a pseudorandom chopper disc positioned between the sample chamber and the entrance into the detector chamber, which is advantageous especially when the residence time of the molecular beams on the surface is long compared with the time resolution of the TOF measurement.

The etching reaction was carried out in two types of experiments: (1) a bombarded  $\text{Cl}_2$  beam experiment, and (2) ambient  $\text{Cl}_2$  gas experiment. In the former a continuous  $\text{Cl}_2$  beam was produced by a supersonic expansion of  $\text{Cl}_2$  gas seeded in He at a stagnation pressure of 3.0 atm and a stagnation temperature up to 1000K. The incident beam energies,  $E_i$ 's, and angle were 0.56~1.17eV and  $35^\circ$  from surface normal, respectively. The  $\text{Cl}_2$  beam intensity at the sample surface is estimated to be on the order of  $10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . In the ambient  $\text{Cl}_2$  gas experiment  $\text{Cl}_2$  gas was continuously supplied through a variable leak valve. The partial pressure in the sample chamber was  $5 \times 10^{-7}$  Torr and the does at the sample is estimated to be on the order of  $10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

The velocity distributions of the desorbed or scattered neutral species were measured using a time-of-flight (TOF) technique. The flight length from the chopper to the ionizer region was 28.3 cm. The TOF spectra of desorbed nascent species formed from the reaction of Si(111) with  $\text{Cl}_2$  molecules were measured,

detecting the products at masses,  $\text{SiCl}_n^+$  ( $n=1, 2, 3,$  and  $4$ ).

*(1) Bombarded  $\text{Cl}_2$  beam experiment*

The TOF spectra of the products were well fitted to Maxwell-Boltzmann (MB) distributions with translational temperatures close to the surface temperatures, or slightly higher (up to 18%) than the surface temperature. From the best-fit analysis the desorbed neutral species were determined to be  $\text{SiCl}_n$  ( $n=1, 2, 3,$  and  $4$ ) at surface temperatures below 1000K. The neutral  $\text{SiCl}$  molecules were identified for the reaction at a surface temperature of  $T_s = 1000\text{K}$ . He has found that the  $\text{SiCl}_2$  radical is the major product for  $T_s$  between 700 and 1000K. For the reaction at  $T_s=570\text{K}$ , the TOF spectrum of the  $\text{SiCl}_2$  was well fitted to MB formula, but for the reaction above  $T_s=770\text{K}$  slight translational heating occurs. Furthermore for the reaction at  $T_s=870\text{K}$  the TOF spectrum of the  $\text{SiCl}_2$  is fitted to a shifted-MB formula with two parameters, a low drift velocity,  $u$ , and the ratio  $T/M$ , where  $M$  is the assumed neutral mass, i.e., 98 and  $T$  the translational temperature. The angular distribution of the neutral  $\text{SiCl}_2$  produced at  $T_s=870\text{K}$  was found to be fitted to  $\cos^{1.26} \theta$ , which is slightly sharper than the  $\cos \theta$  distribution. From these results it is concluded that the  $\text{SiCl}_2$  molecules are formed after overcoming a low potential barrier. For the reaction at  $T_s=570\text{K}$  the neutral  $\text{SiCl}_3$  and  $\text{SiCl}_4$  intensities plotted against surface temperature exhibit a maximum at  $T_s=580\text{K}$ . The desorbed neutral  $\text{SiCl}_4$  molecules are not a first order reaction ( $n=1$ ) but a little higher order reaction, i.e.,  $n=1.2$  for the reaction at  $T_s=570\text{K}$ .

The TOF spectra of  $\text{Cl}_2$  molecules scattered from the surface exhibited bimodal distributions, the fast component of which were assigned to the direct inelastic scattering process and the slower one to the trapping-desorption process. Translational temperatures of the scattered  $\text{Cl}_2$  molecules with a MB formula are higher than the surface temperatures between 420 and 870K. For the reaction at  $T_s=420\text{K}$  and  $E_i=0.56$  and  $1.06\text{eV}$  the scattering angle dependence of the translational energy of the direct-inelastic component is found to be completely different from that expected from a Hard cube model which assumes the conservation of surface parallel-momentum upon collision. It is because (1) the effective mass of the surface chemisorbed with chlorine atoms is smaller than that of the clean Si atoms and (2) the translational energy of the scattered chlorine molecules is efficiently transferred to its vibrational and/or rotational energies.

*(2) Ambient  $\text{Cl}_2$  gas experiment*

The TOF spectra of the products were well fitted to Maxwell-Boltzmann distributions with translational temperatures close to the surface temperatures.

From the best-fit analysis the desorbed neutral species were determined to be  $\text{SiCl}_n$  ( $n=1, 2, \text{ and } 4$ ) below the surface temperature of  $T_s=1000\text{K}$ . The angular distribution of the neutral  $\text{SiCl}_2$  was found to obey a  $\cos\theta$  law at  $T_s=870\text{K}$ . The TOF spectra of  $\text{Cl}_2$  molecules scattered from the surface exhibit a single component which was fitted to a MB formula with translational temperatures identical to the surface temperatures.

## 審査結果の要旨

本論文は、超高真空分子線散乱装置を用いて、主に Si(111)表面における塩素分子の散乱、ならびに、表面原子との反応の研究について述べられている。

表面反応の機構やダイナミクスを理解するためには清浄な単結晶表面にエネルギーが定まった分子線を入射し、その反応性散乱を観察することが有用である。しかし、このためには表面を清浄に保つために十分な真空度を達成すると共に、真空層に分子線を導入するという、相反する要求を満たさなければならない。本研究では、分子線源、散乱室、検出室を有効に差動排気することによってこれを可能としている。また、四重極質量分析器は試料を中心に回転可能で、0~145度という広い散乱角領域をカバーし散乱分子の角度分布を測定することができる。特に現存する他の装置と異なる大きな特徴は、四重極質量分析器を従来のものとは異なる方向に取付けることにより、装置全体が極めてコンパクトであるにもかかわらず散乱分子の飛行距離を十分にとることができる点である。従って、分解能の高い並進速度分布の測定が可能である。また、入射側のみならず散乱側においてもチョッパーによって分子線を変調できると言う特徴を持っている。これは、今回調べられたような入射分子の表面滞在時間が長い場合に有用である。

実験は Si(111)表面に塩素分子線を衝突させ、表面から脱離する  $\text{SiCl}_n$  ( $n=1-4$ ) の飛行時間分布と角度分布を入射エネルギーと表面温度の関数として測定した。従来の研究では反応による脱離生成物の同定に曖昧な部分があったが、本研究では表面温度が700~1000Kの間では  $\text{SiCl}_2$  が主な脱離生成物であることを示している。一方、散乱された塩素分子自身の飛行時間分布や角度分布の表面温度、入射エネルギーに対する依存性も測定されている。この結果、塩素分子の適応係数を決定し、この散乱が簡単な剛体球モデルでは到底説明できないことを示した。以上のような実験事実をもとに、Si(111)表面上での塩素分子の反応機構とその動的過程が表面温度や入射エネルギーにどのように依存するかについて妥当なモデルを提唱して議論がなされている。

本研究は清浄表面を用いた反応性散乱という実験的には難易度の高いものである。これを成功させるためには超高真空、分子線など高度な知識に基づいた注意深い装置の設計が不可欠である。本論文ではこの点について十分な配慮がなされユニークな超高真空分子線散乱装置が設計・試作され、またそれが良く機能していることがうかがえる。これは本学生の実験物理化学研究者としての到達度の高さを示していると考えられる。また、この装置を用いて応用面でもたいへん注目されるシリコン表面の塩素によるエッチング反応の研究を行い、上述した幾つかの重要な知見を得ている。これらの点を総合的に判断して、本論文は学位論文として十分な学問的内容を含んだものであるということが出来る。

面接による試験はまず出願者に論文の内容を約1時間かけて話させ、それに対する質疑応答を約1時間半にわたって行った。出願者の発表はよく準備されたものであり、研究内容を要領よくまとめたものであった。基礎的な物理化学、表面科学に関する質問や研究内容の詳細にいたる質問をしたが、これらにもほぼ的確に答えており、基礎学力ならびに専門分野の学識も十分備えていると考えられる。また、論文は大変読みやすい平易な英文で書かれており、内容を十分伝えることに成功しており、外国語の語学力についても問題はないと判定した。さらに、公開発表会における最終試験にも合格した。