

電子刺激脱離法による吸着及び表面反応の ビジュアリゼーション*

板井 雄一郎*, 佐々木 岳彦*

1. はじめに

電子刺激脱離法(Electron Stimulated Desorption : ESD)¹⁾は、固体表面上の吸着種を電子線により励起し、脱離するイオンあるいは中性種を観察する手法であり、吸着種の結合状態や、配向状態の情報を得ることができます。ESDにより脱離するイオンは切断される結合の方向を記憶しており、脱離イオンの角度分布により化学結合の方向を知ることができます²⁾。このように、脱離種の角度分布の測定によって配向状態の情報を得る方法は、電子刺激脱離イオン角度分布(Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution : ESDIAD)と呼ばれている。ESDはPSD(Photon Stimulated Desorption : 光刺激脱離)と共に電子遷移により脱離が誘起される過程であり、両者を含めて一般にDIET(Desorption induced by electronic transition)と称されている。

現在では多くの表面分析法が利用可能となっているが、吸着分子の配向の情報を得られるという点が電子刺激脱離法の特色である。LEED, SEXAFSなどによる構造解析で吸着分子の吸着構造は精度良く決定できるが、表面反応過程において重要である軽元素、特に吸着水素原子あるいは分子内の水素原子は電子線やX線の散乱能が低いことが問題となる。また、STMによても、小分子の内部構造までは現状では解明できない。HREELS, RAIRSなどの振動分光法から吸着分子の対称性の変化を検出することはできるが、具体

的な吸着構造を求めるることは困難である。ESD, ESDIADは一種の破壊分析ではあるが、電子線による吸着層の損傷を低く抑えても高感度な検出が可能であり、また、反応過程による変化を観測する方法として有効である。上述の方法を併用することにより吸着現象・表面反応の真の理解が得られると考えられる。

電子刺激脱離における脱離機構については、フランク-コンドン的な電子遷移(原子位置が変位するより非常に速く電子遷移が起こる)に基づいた説明としてMGR(Menzel-Gomer-Redhead)モデル^{3,4)}や、Antoniewiczモデル⁵⁾が提案されている。図1に最も単純な例を示す⁶⁾。金属表面(M)上に吸着したAという原子の基底状態(M+A)のポテンシャルと電子励起によりイオン化した状態のポテンシャル($M+A^++e^-$)が描かれている。基底状態の原子が電子励起されるとフランク-コンドン的な遷移によりイオン化した状態に移り、このポテンシャルに応じた変位を始め、運動エネルギーを獲得する。このポテンシャル上での脱離しきいエネルギーよりも大きい運動エネルギーを獲得できたイオンは脱離する。脱離しないイオンは中性化(脱励起)して元のポテンシャルに戻るが、脱励起した後に基底状態の脱離のしきいエネルギー($E_d(A)$)よりも大きい運動エネルギーを持っていた場合、中性種とし

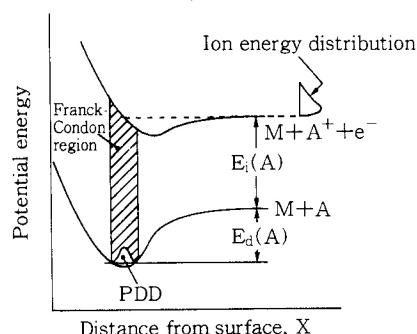


図1 ESD過程の模式図⁶⁾

* Visualization of adsorption and surface reaction by means of Electron Stimulated Desorption

* Yuichiro ITAI, Takehiko SASAKI

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science,
The University of Tokyo
(〒113 文京区本郷 7-3-1)

Key words : Electron stimulated desorption, ESDIAD,
adsorption, surface reaction, DIET

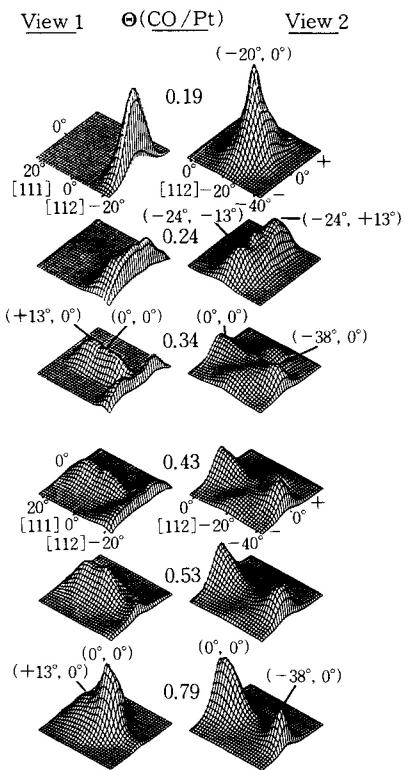


図4 Pt(112){=Pt(s)[3(111)×(001)]}上の吸着COからのCO*脱離角度分布^{1,14)}

れはCOの吸着したステップエッジに隣接しているテラス上のPt原子に吸着したCOからの脱離であり、反発を受けるためにエッジ方向に押し出されたようになっていると思われる。

これに対し、Pd(112)上のCOにおいては、ESDによるCO*が検出されなかった¹⁵⁾。そのため、Pd(112)は正イオン(CO⁺, O⁺)の角度分布を測定している(図5)。低被覆率で-6°～-8°に正イオンのシングルピークがみられ、高被覆率になると+15°付近にもピークが現われる。前者のピークはステップエッジ上のCO、後者のピークはテラスサイトのCOに由来すると考え

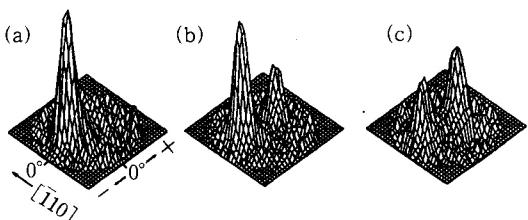


図5 Pd(112){=Pd(s)[3(111)×(001)]}上の吸着COからの正イオン脱離角度分布。CO露出量(単位10¹⁴CO/cm²): a 0.5, b 6.0, c 8.5¹⁵⁾

られる。低被覆率ではステップサイトに優先的にCOが吸着し、被覆率が増加すると、テラスサイトにCOが吸着するようになる。この点ではPt(112)の結果と一致している。一方、CO/Pt(112)でみられた立体的重なりによるステップエッジに平行あるいは垂直方向へのCOの傾きを示すピークの広がりが、CO/Pd(112)においてはみられなかった。COのPd、Ptに対する吸着配向の異なることが、両者で結果が異なる原因と考えられる。Pt上のCOはterminalサイト、Pdではbridgeサイトあるいは3回対称ホローサイトに吸着する傾向にある。この違いは金属とC原子の距離の違い、すなわちCOと金属との結合の強さの違いとなる。これに伴ってC-O結合の次数も異なり、下地からのbackdonationの程度も変わってくる。これらのためにCO同士の立体的重なりに起因する傾きに対する自由度(結合の堅さ)に差が出ると推測される。Pd(112)でCO*が検出されないことも同様の理由が脱離の始状態に影響を与え脱離確率を減少させているためと考えられる。

2.2 ESDにおける希ガス薄膜の効果

固体表面への電子、光、イオンなどの照射による中性種やイオン種などの二次粒子の脱離現象はESDやPSDだけでなく、二次イオン質量分析法(SIMS)などの表面分析法に利用されているが、二次粒子が固体表面のどの程度の深さから出たのかということは重要な問題である。Madeyらは、25Kで、固体表面上の吸着種の上に希ガスの薄膜(～4ML程度以下)をつくり、ESDによる脱離種の薄膜の透過を観察している。ESDによる脱離種が薄膜を透過して最上層へ出るまでに、弾性散乱や電荷移動が起こる¹⁶⁾。そのためにイオンの方向が変わり、並進エネルギーの減少や、後方散乱が起こりうる。また、電荷移動による電子の授受が起きて脱離イオンが再び中性種になる再中性化が起きる¹⁷⁾。酸化したW(100)表面上に希ガス(Ar, Kr, Xe)の薄膜をつくった系においては、透過するO⁺イオンは、主に弾性散乱のため、希ガスの被覆率が増加するほどO⁺イオンの収量は減少するという結果が得られている¹⁸⁾。一方、Ru(001)上のPF₃の单層上に、Xeの薄膜をつくり、ESDによるF-イオンを観察したところ、このXeの薄膜を透過したF-イオンはXeの薄膜が無い時に比べ、4倍もESDの収量が上がった¹⁹⁾。Ru(001)上の飽和吸着量のPF₃において、F-は図6aのような6回対称のESDIADパターンを与える。これに対して、このPF₃/Ru(001)上にさらにXeを0.25ML吸着させた表面からのF-のESDIADパターンは図6bの様にな

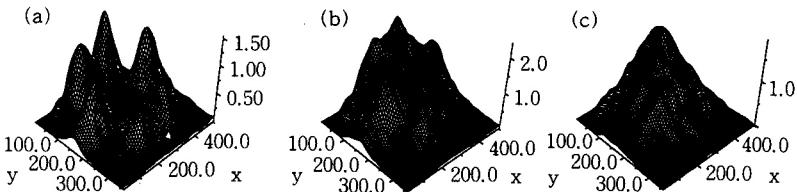


図6 (a)Ru(001)上のPF₃吸着層からのF-イオンの脱離角度分布。(b)(a)の条件で0.25MLのXeが更に吸着した状態からのF-イオンの脱離角度分布。(c)(b)から(a)を2倍して差し引いて求めたF-イオンの脱離角度分布¹⁹⁾

る。F-の収量は、Xeの無い時に比べ4倍にも増加している。図6bからXeの無い時の6回対称のパターンの2倍分を差し引くと、表面垂直方向を中心としたブロードなパターンが現われる(図6c)。F-の収量増加の主因はF-の再中性化確率の減少であると考えている。F-がRu表面に電子を渡す際のトンネル障壁がXe薄膜のために増大し、電荷移動の確率が減少することで、再中性化確率が減少し、結果的にF-の収量が増える。F-の収量はXeがおよそ1MLの時に最大になり、それ以上ではF-の収量は減少していく。これは、Xeによる弾性後方散乱のためにF-の減少の効果が大きくなるためである。F-の表面垂直方向の広い分布も、F-とXeとの弾性散乱による結果と考えられる。なお、希ガスそのもの(希ガス凝縮層)に対する電子刺激脱離過程はArakawaらにより調べられており、希ガスイオン並びに準安定励起希ガス原子の飛行時間分布スペクトルや角度分布が測定され、脱離機構が論じられている^{20,21,22)}。

2.3 ESD-REMPIによる研究

ESD過程で生じる脱離種は、イオン種よりも中性種が数オーダー多いと言われている。中性種の脱離には電子励起過程とともに脱励起過程も含まれる。Burnsらは、ESDとREMPI(共鳴多光子イオン化)を組み合わせて、ESD過程で生じる中性種の量子状態分布を調べ、脱離ダイナミクスの研究を行っている^{23,24)}。ESDによりイオン種や中性種を脱離させた後、イオン種を除いてから中性種を波長可変のパルスレーザーにより量子状態を規定して共鳴多光子イオン化し、このイオンをMCPで検出する。量子状態を規定した飛行時間分布も測定できる。この方法を用いてPt(111)からのESDによるアンモニア中性種の脱離ダイナミクスが研究された^{25,26)}。NH₃と同位体ND₃を比較すると、中性種NH₃の脱離数量はND₃の3倍になる。アンモニアの回転は、C_{3v}軸の回りの回転(spinning)と、それと垂直な軸についての回転(tumbling)の2つに分類できるが、spinningの回転温度が、tumblingと比較して2倍

程度高かった。また、ND₃はNH₃に比べて回転温度が著しく低かった。脱離収量に対する照射電子エネルギーの依存性の測定から求められたしきい値(8eV)とUPSの結果との比較から、アンモニア中性種の脱離は、N原子の3a₁電子の励起に起因することが分かった。なお、対称伸縮振動についてのみ振動励起が観測されたが、脱離したNH₃とND₃双方の振動励起分布状態に差はなかった。これらの結果に基づいてアンモニアの脱離機構が議論された。

アンモニアの脱離はN原子の3a₁電子(孤立電子対)の励起から始まる。この電子の励起によりN-H結合の電子とN電子の孤立電子対の反発が無くなり、励起アンモニア分子は平面状配向になる。Burnsらは、二次元(下地-アンモニア分子間距離とアンモニア分子の水素原子が作る平面と窒素原子の距離)のポテンシャルエネルギー表面を密度汎関数法により求めた(図7)。この計算では、9個のPd原子のクラスター上にアンモニアがホローサイトに吸着することを仮定しており、相対論的効果を考慮しなくてすむようにPtの代りにPdを用いて計算している。励起前のアンモニアの量子的波束は円で示されるトラジェクトリを描く。電子線によるフランクーコンドン的な3a₁⁻¹励起により、ポテンシャルの山を越えてアンモニアが反転する。反転したアンモニアは、本来、分子-表面間の平衡距

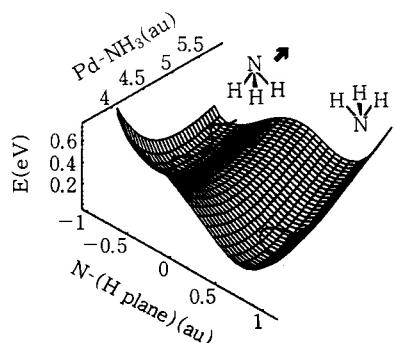


図7 9個のPdクラスター上に吸着したアンモニアのポテンシャルエネルギー曲面²⁶⁾

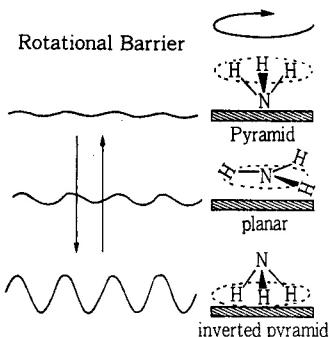


図 8 吸着アンモニア、平面状アンモニア、反転アンモニアとそれぞれの回転バリアの模式図²⁶⁾

離が大きいので、反発性のポテンシャル壁にぶつかることになり、脱離の方向に向かう。(図上矢印方向) 脱離収量の同位体効果($\text{NH}_3/\text{ND}_3=3$)は、 ND_3 は NH_3 に比べて反転するまでの時間が長く脱離起する確率が大きいために、脱離する分子の数が少なくなる、と説明される。また、脱離した NH_3 のspinningの回転エネルギーが高いことについては、反転状態では分子-表面相互作用が増大することが原因となる(図8)。吸着した NH_3 は反転していない状態では、ほぼ自由回転子であるが、反転することで回転障壁が高くなり、回転が妨げられる。そして、この障壁を越える回転エネルギーを持つ脱離分子が観測されることになる。従来の一次元ポテンシャルではなく、多次元(二次元)ポテンシャル面上の脱離機構の描像を示した点で興味深い研究である。

2.4 分子状酸素吸着層からのESD

電子照射を表面上の吸着種に行なうことで、電子励起が起こるのではなく、電子が吸着分子に捕獲され、化学結合が開裂し、負イオンが脱離する過程も起こる。この過程を解離的電子付着{DEA(Dissociative Electron Attachment)}と呼ぶ。解離的電子付着は、気相での研究が多く行われてきたが、表面吸着種においても類似の過程が起こることが分子状酸素吸着層について示されている。Pt多結晶上の O_2 について^{27,28)}、及びグラファイト上の物理吸着した O_2 のモノレイヤー、マルチレイヤーについて²⁹⁾報告されている。次の二つの機構が提案されている。(1) Dissociative Attachment($e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{*-} \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$)電子を捕獲して负イオンあるいは励起状態の负イオンが生成し、中性原子と负イオンに解離する。(2) Dipolar dissociation($e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^* + e^- \rightarrow \text{O}^+ + \text{O}^-$)電子が衝突することで分子が励起され、正、负イオンに解離する。なお、グラファイト上では表面反応($\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^-$)による O_3^-

も検出されている。

3. 半導体表面のESD

3.1 H/Si(100)

ケイ素表面のダンギングボンドの水素終端化は、ナノスケールでのデバイス作成において重要な技術となってきた。しかしながら、表面での水素の定量には、オージェ電子分光法や光電子分光法が原理的に用いることができず、他の既存の分析法による微量の水素の検出も非常に困難である。Uedaらは飛行時間型電子励起イオン脱離法(TOF-ESD)を開発し³⁰⁾、Si上の水素の検出にも適用している³¹⁾。Si(100)に、W-ホットフィラメントを使用した原子状水素の露出と、フィラメントを使用しない分子状水素の露出を行ない比較している。原子状水素露出では約500LでTOF-ESDのプロトンの収量が最大になった後、減少している(図9)。一方、分子状水素露出では、露出量に対してプロトンの収量は直線的に増加している。ESDによって脱離するプロトンの飛行時間スペクトルを測定して、運動エネルギー分布を求め(図10)、ガウス分布に基づいて3本のピークに分割した(a:2eV, b:3eV,

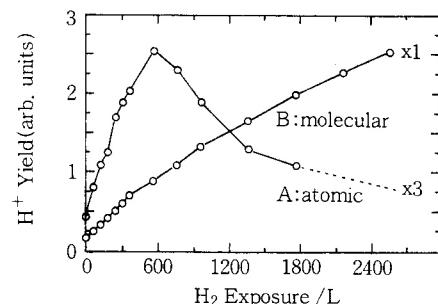


図 9 Si(100)に対する原子状水素露出(A)と分子状水素露出(B)の場合のTOF-ESDによるプロトン脱離収量³¹⁾

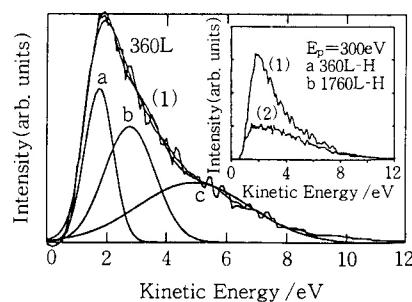


図 10 Si(100)に対して原子状水素360L露出を行った後に測定したTOF-ESDによる脱離プロトンの運動エネルギー分布。ガウス分布で分割するとa(2eV), b(3eV), c(5eV)の3本のピークが得られる³¹⁾

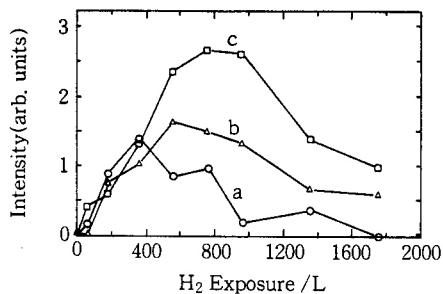


図 11 原子状水素露出条件におけるピークa, b, c(図10)の強度の露出量依存性³¹⁾

c:5eV)。各成分の露出量に対する依存性は原子状水素露出ではa, b, cが異なる露出量で極大をとるのに対し(図11),分子状水素露出の場合ではどのピークも単調に増加している。(このピーク分割は運動エネルギー分布の形状変化を明示するために暫定的に行われたものである。)原子状水素露出では1000Lを越えると(2×1)構造から、(1×1)構造に変化し、Siダイマー列が崩壊していることが報告されている。この前後の状態に相当する360Lと1760Lの時の照射電子エネルギーのしきい値(プロトンが脱離するための最小入射電子エネルギー)は、それぞれ20eVと26eVであった。分子状水素の2560L露出の場合のしきい値は20eVであった。100eV程度以上の電子照射の場合には内殻励起によるオージェ過程を経た脱離メカニズムが主となるが、しきい値付近の電子エネルギーによるプロトンの脱離ではSi-H結合に局在化した正孔の対が励起されることで脱離すると考えられる。これらの結果は原子状水素露出と分子状水素露出とで反応性の違いからSi(100)上の水素吸着過程が異なり、構造変化を引き起こし、これらの差違がプロトンの脱離量や運動エネルギー分布に反映されていることを示している。

3.2 Cl/Si(100)

塩素によるケイ素のドライエッチングは、半導体デバイス加工において重要な過程である。Si(100)のステップサイトは、塩素ドライエッチングにおいて重要な役割を果たすと考えられている。Yatesらは、Si(100)の微斜面を用いて、Clの吸着をESDIADにより研究している³²⁾。Si(100)微斜面には、テラス上のSi-Siダイマーのダングリングボンド対(ステップエッジと平行)と、2原子の高さを持つステップ上の孤立ダングリングボンドの2つのタイプのサイトがある(図12)。この表面に140Kで塩素を飽和吸着させてから測定したCl⁺のESDIADの結果(図13)によれば、140Kにおいては二つのビームが観測され、強い方のシグナルがく

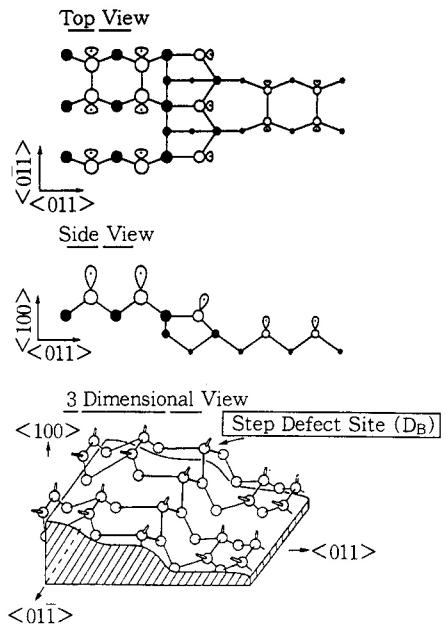


図 12 微斜Si(100)表面のモデル³²⁾

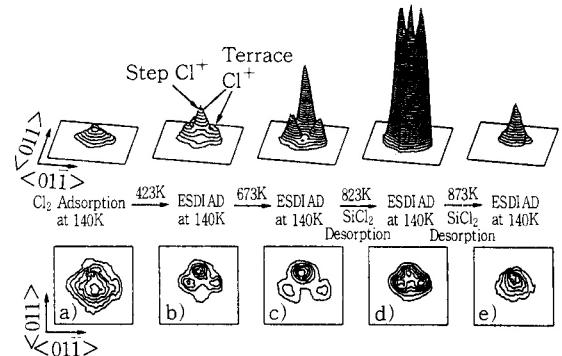


図 13 微斜Si(100)表面に140Kにおいて塩素を飽和吸着させた後に測定したCl⁺のESDIAD像³²⁾

100>方向でSi-Siテラスダイマーに吸着したbridge-bonded Clの脱離に対応する。弱いシグナルは<011>の方にずれており(ステップを下りる方向)、ステップサイトからの脱離に対応する。423Kから673Kまでの昇温で、テラスからのCl⁺が二つに分裂している。これはbridge-bonded Clがterminally-bonded Clに変化したため、二つのダングリングボンドの方向がそれぞれ現れている。ステップ上に吸着しているClはテラス上の吸着量の1/7-1/8のはずなのに、見かけ上はステップ上のCl⁺がテラスからのCl⁺よりも多い。ステップからのCl⁺は、同じ列内の隣のCl⁺との距離がテラスの場合よりも離れているため、中性化確率が低く、そのため収量が大きくなっている可能性がある。673Kから823Kまで昇温するとSiCl₂の脱離が起こる

(1994) 95

- 34) T. Yonezawa, H. Daimon, K. Nakatsuji, K. Sakamoto, S. Suga, H. Namba and T. Ohta ;
Jpn. J. Appl. Phys.**33**(1994) 2248
- 35) H. Watanabe and S. Matsui ; Jpn. J. Appl.

Phys.**31**(1992) L810

- 36) H. Watanabe and S. Matsui ; Jpn. J. Appl.
Phys.**32**(1993) 6158
- 37) T. Sasaki and Y. Iwasawa ; to be published