OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Si表面水素のイオンビーム定量ならびに薄膜形成に及ぼす影響に関する研究
Author(s)	内藤, 正路
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3094183
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Si 表面水素のイオンビーム定量ならびに薄膜形成に及ぼす影響に関する研究

1994 年

内　藤　正　路

Si 表面水素のイオンビーム定量ならびに薄膜形成に及ぼす影響に関する研究

1994 年

内　藤　正　路

内容概要

本論文は、高エネルギーイオンを用いた弾性反跳粒子検出法による半導体表面の水素定量とその応用に関する研究をまとめたものであり、８章より構成されている。

以下、各章毎にその内容の概要を述べる。

第１章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本研究の目的及び表面研究における本研究の占める位置を明らかにした。従来の表面研究手法では困難であった水素の定量が重要であると考えて、表面水素の定量に適した、高エネルギーイオンを用いた弾性反跳粒子検出法を確立した。この手法を各実験対象に応用し、得られた新しい結果の概要について述べ、それぞれについて述べる各章間の関連を示した。

第２章では、本研究で用いた弾性反跳粒子検出法（ERDA）の原理と、高速イオンと固体表面の間の散乱及び反跳過程の基本事項について述べる。まず、他の水素分析手法の特徴について触れ、高エネルギーイオンを用いた場合のみ、水素の定量解析が可能であることを述べる。さらに、ERDA法が時間変化をともなう試料に対して非常に有効であることを示す。ERDA法は、MeV に加速されたイオンの散乱現象を利用する点で、高エネルギー散乱（RBS ）に似た手法であり、相違点は、RBS では試料元素で散乱された入射イオンを検出するのに対し、ERDA法では入射イオンにより反跳された元素そのものを検出する点であることを述べる。さらに、エネルギー分解能、阻止能についても述べる。

第３章では、本研究に用いた加速器と超高真空装置について述べ、さらに反跳粒子スペクトルのシミュレーションによるERDA法の実験条件の考察や、入射イオンビームによる表面水素の脱離についても述べる。ERDA法は、水素量が連続的に変化する現象や、水素と重水素が共に存在する現象に対し、特に有効に適用できることを確認した。

第４章では、ERDA／LEED法によってSi(100) 面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。Si(100)-２×１清浄面上に水素を吸着させると、モノハイドライド相を経てダイハイドライド相へ移行するというモデルが一般に受け入れられているが、水素曝露量に対する水素吸着量を測定し、同時にLEED観察を行った結果、今までのモデルを支持する結果が得られた。これは同時に、ERDA法によって表面水素の定量測定ができるということを示す。得られた吸着曲線からそれぞれの相

での吸着速度を求めるために、シミュレーションを行い、その結果、清浄表面からモノハイドライド相への水素吸着速度は、モノハイドライド相からダイハイドライド相への水素吸着速度よりも１桁以上大きいことがわかった。

さらに、ERDA法は、表面水素及び重水素吸着量を同時にそれぞれ測定できることから、水素及び重水素を同時に用いて研究を行い、試料表面上での吸着水素の置換反応についても調べた。

第５章では、ERDA／LEED法によってSi(111) 面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。Si(111) 面上の水素吸着についてERDA／LEED法を適用し、７×７清浄表面構造として受け入れられている、DAS モデルにおけるダングリングボンドにのみ水素が吸着しているのではなく、アドアトムと下地Siの結合を切って水素が吸着し、それによってトライハイドライド構造が存在することを示唆した。

第６章では、ERDA／RBS／LEED 法を水素終端Si(111) 面上におけるAg膜成長初期過程に適用し、得られた結果について述べる。Si(111) 清浄面上に基板温度高温でAgを蒸着すると、まず最初に、１原子層のAgが２次元的な吸着層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）を形成し、その上に微小なAg島が形成されることが知られている。一方、表面に水素を飽和吸着させた水素終端Si(111) 面上では、同条件でAgを蒸着しているにも関わらず、Ag(111) 面が基板と結晶方位の揃ったエピタキシャル成長をすることを初めて見いだした。

この現象における吸着水素量の変化をERDA法によって調べ、Agの蒸着とともに表面水素量が減少していくことが観察された。このことはAgがエピタキシャル成長する際に、水素またはシリコンハイドライドと置き換わり、それがエピタキシャル成長に影響を及ぼすことを示唆する。さらに、ERDA法に用いたＦイオンによってRBS観察も同時に行い、Ag膜厚やAgの凝集した形態などについて、新たな知見を得た。

第７章では、ERDA／LEED法によってAg及びAℓ蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。Si(111) 面上にAgを蒸着して得られた２次元層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）上に水素を吸着させると、表面水素吸着量の増加にともなって、２次元層は壊され、LEEDは$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$から１×１構造に変化することを初めて見いだした。さらに、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$AℓやSi(111)-$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Aℓへの水素吸着過程についても観察し、どちらの場合も１×１構造に変化することがわかった。

さらに、これらの表面を加熱して吸着水素を脱離させると、元の２次元層が回復

することを見いだした。これらの現象によって、水素の吸着、脱離の様子とそのときの表面構造について調べ、吸着水素量の観点から表面現象の理解を試みた。

第８章では、本研究によって得られた結果を総括した。

関連発表論文

(1) K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shoji and T. Hanawa; "Hydrogen adsorption on Si(100)-2×1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis", Phys. Rev. B41(1990)1200-1203.

(2) K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa; "Elastic recoil detection analysis of hydrogen adsorbed on solid surfaces", Nucl. Instr. and Meth. B45(1990)199-202.

(3) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji; "Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag surface", Surf. Sci. 230(1990)L151-L154.

(4) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura; "Hydrogen-termination effects on the growth of Ag thin films on Si(111) surfaces", Surf. Sci. 242(1991)151-156.

(5) 内藤正路、生地文也、尾浦憲治郎、「高エネルギーイオンERDAとLEEDによる水素終端Si(111) 面上の銀膜成長過程の観察」、真空、34(1991)140-142.

(6) M. Naitoh, H. Ohnishi, Y. Ozaki, F. Shoji and K. Oura; "Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al surface studied by ERDA/LEED", Appl. Surf. Sci. 60/61(1992)190-194.

(7) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura; "Direct observation of the growth process of Ag thin film on a hydrogen-terminated Si(111) surface", Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)4018-4019.

(8) M. Naitoh, H. Morioka, F. Shoji and K. Oura; "Coadsorption of hydrogen and deuterium on Si(100) surfaces studied by elastic recoil detection analysis", Surf. Sci. 297(1993)135-140.

(9) K. Oura, M. Naitoh and F. Shoji; "Ion beam analysis of hydrogen on silicon surfaces", Microbeam Analysis 2(1993)139-150.

(10) K. Oura, M. Naitoh, H. Morioka, M. Watamori and F. Shoji; "Elastic recoil detection analysis of coadsorption of hydrogen and deuterium on clean Si surfaces", Nucl. Instr. and Meth. (in press)

(11) M. Naitoh, H. Morioka, F. Shoji, M. Watamori and K. Oura; "Heavy-ion RBS/ERDA studies on the growth of silver on hydrogen-terminated Si(111) surfaces", Proceeding of First International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Nov. 8-12, 1993, Karuizawa.

(12) 尾浦憲治郎、住友弘二、内藤正路、「シリコン表面の水素変性と薄膜形成初期過程」、固体物理、28(1993)943-949.

目次

第１章　緒論 ····· 1

第２章　高速イオン散乱法の基礎事項と表面水素定量の原理 ····· 8

２．１　緒言 ····· 8

２．２　弾性反跳粒子検出法 ····· 10

2.2.1　原理と解析方法 ····· 10

2.2.2　エネルギー分解能 ····· 14

2.2.3　阻止能 ····· 17

２．３　後方散乱分光法 ····· 21

２．４　結言 ····· 22

第３章　実験装置と実験手法 ····· 23

３．１　緒言 ····· 23

３．２　高エネルギーイオン加速器 ····· 23

3.2.1　加速器本体 ····· 23

3.2.2　イオン源 ····· 25

３．３　測定用超高真空装置 ····· 26

3.3.1　真空排気系 ····· 27

3.3.2　ビーム電流測定装置 ····· 27

3.3.3　散乱及び反跳イオン検出系 ····· 29

3.3.4　試料マニピュレータと温度測定 ····· 29

3.3.5　LEED観測装置 ····· 30

3.3.6　Ag及びAℓ蒸発源 ····· 30

3.3.7　膜厚計 ····· 31

3.3.8　水素解離用フィラメント ····· 31

3.3.9　試料 ····· 31

３．４　ERDAにおける実験条件の考察 ····· 32

３．５　入射イオンによる表面水素の脱離 ····· 36

３．６　結言 …… 38

第４章　Si(100) 清浄面上における水素吸着過程 …… 39
４．１　緒言 …… 39
４．２　実験結果 …… 39
4.2.1　水素吸着過程 …… 39
4.2.2　重水素吸着過程 …… 44
4.2.3　吸着水素の置換過程 …… 45
４．３　検討 …… 47
4.3.1　水素吸着モデル …… 47
4.3.2　吸着シミュレーション …… 49
4.3.3　置換シミュレーション …… 54
４．４　結言 …… 56

第５章　Si(111) 清浄面上における水素吸着過程 …… 57
５．１　緒言 …… 57
５．２　実験結果 …… 57
5.2.1　水素吸着過程 …… 57
5.2.2　重水素吸着過程 …… 61
5.2.3　吸着水素の置換過程 …… 62
５．３　検討 …… 64
5.3.1　水素吸着モデル …… 64
5.3.2　吸着水素の置換 …… 65
５．４　結言 …… 66

第６章　水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長過程 …… 67
６．１　緒言 …… 67
６．２　実験結果 …… 68
6.2.1　高温基板蒸着 …… 68
6.2.2　室温基板蒸着 …… 71

6.2.3 RBS観察 ····· 73
6．3 検討 ····· 77
6.3.1 成長モデル ····· 77
6.3.2 Ag薄膜の形状と表面水素の挙動 ····· 79
6.3.3 Si(100) 面上での結果との比較 ····· 86
6.3.4 Al／Si(111)系との比較 ····· 87
6．4 結言 ····· 89

第7章 金属蒸着Si(111) 面上における水素吸着過程 ····· 90
7．1 緒言 ····· 90
7．2 実験結果 ····· 90
7.2.1 Ag／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面における水素吸着過程 ····· 90
7.2.2 Al／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$面における水素吸着過程 ····· 93
7.2.3 Al／Si(100)面における水素吸着過程 ····· 96
7．3 検討 ····· 97
7.3.1 Ag／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面 ····· 97
7.3.2 Al／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$面 ····· 99
7．4 結言 ····· 101

第8章 総括 ····· 102

謝辞 ····· 105

参考文献 ····· 106

第１章　緒論

半導体集積回路の進歩にともない、素子の微細化や高集積化が進み、表面研究の重要性はますます増してきている。半導体メモリーの分野においては、そのセルサイズはすでにミクロンオーダーにまで至り、最小線幅についてはサブミクロンオーダーとなっている。さらに、サブミクロンオーダーでの多層化も進み、その特性や信頼性の向上の意味からも、またさらなる微細化のためにも、半導体表面や半導体／金属界面のよりミクロな尺度での理解や制御が必要である。

固体表面に吸着した水素の問題は、清浄表面と並んで、表面科学の最も基本的な研究対象の一つとして、種々の表面研究手法を駆使して、多くの研究がなされている[1)]。しかしながら、後で述べるように、水素の定量が困難なこともあって、その存在量はほとんどの場合測定されておらず、推測した量に基づいて、構造や物性などの議論が行われているのが実状である。このような研究において、現象をよりよく理解し、その応用を図るうえで、水素量を具体的に知ることが、本質的に重要であるのは言うまでもない。

一方、実用材料の研究分野でも表面水素の定量の必要性が、近年増大しつつある。例えば、Si LSIプロセスの低温化を実現するための、一つの有望な技法として注目されているSi表面不活性化技術[2,3)]がある。これは、ＨＦ溶液処理によってSi表面をＨで終端し、表面における有機物や酸化物の汚染を妨げる方法である。現在では、高温熱処理の前に、有機汚染のないきわめて薄い酸化膜を湿式法で作成し、それから700 ～ 800℃の温度で清浄化を行っているのであるが、このような高温処理によって生成される清浄表面では再構成が起こるが、まだ化学的活性は高く、超高真空中においても、雰囲気に微量に存在する水や一酸化炭素などと反応して、表面に酸化物や炭化物を生じやすい。このため、この表面を清浄な状態に保っておくことは、きわめて困難である。そこで、より反応性の低い、すなわち化学的に安定化された表面を作成することができれば、半導体プロセスにとって有用なものになると考えられている。そこで、ＨＦ処理におけるSi表面不活性化技術が注目されているわけであるが、Siのダングリングボンドを終端している水素量の、具体的な値やその経時変化、あるいは種々の処理におけるその安定性などの検討が、この技術を実用化する上で欠かすことができない。

また、Si表面最外層における水素の問題のほかに、表面から数μm 程度までの半導体結晶表層や薄膜においても、水素が関与する現象は数多い。例えば、ホウ素などのアクセプターをドープしたｐ型Si結晶において、不純物として侵入した水素原子によって、ホウ素によるアクセプターの電気的活性が失われる、いわゆる水素による不活性化現象[4]、あるいは、水素化非晶質Si薄膜における水素の役割[5]、Si窒化膜・酸化膜中の水素含有率[6]、金属－半導体界面の水素の分布[7]などは、いずれも半導体デバイスの質に直接影響することもあって、多くの研究がなされている。これら半導体以外の分野でも、核融合炉のプラズマ第一壁における水素リサイクリング、光ファイバの伝送損失増加現象、エネルギー貯蔵用金属水素化合物における水素の役割、触媒、あるいは最近話題の低温核融合など、水素が関与する多くの重要課題があるのはよく知られている。

以上で述べたように、非常に重要であるにも関わらず、表面に存在する水素の量を測定するのが困難である理由の一つは、あらゆる元素の中で、水素が最も単純な元素であることである。すなわち、表面分析手法としてよく知られている、オージェ電子分光法（AES:Auger Electron Spectroscopy） や光電子分光法（XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy、UPS:Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）など電子遷移を利用するものは、電子を１個しか含まない水素に対しては原理的に無力である。格子振動を検出する高分解能電子エネルギー損失分光法（HREELS:High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy）や、赤外吸収法（IR:Infrared spectroscopy）は、振動エネルギー状態を通して、水素を検出できるが、定量性には限界がある。

低エネルギーのイオンビームを用いる、二次イオン質量分析法（SIMS:Secondary Ion Mass Spectroscopy） は、本質的に破壊的手法であるうえに、二次イオン生成確率が正確にはよくわかっていないため、定量性に問題が残る。通常のSIMSよりも破壊の程度を軽減した、いわゆるスタティックSIMSも表面水素の研究に利用[8]できるが、定量性については、通常のSIMSと同様である。そのほか、電子励起[9,10]、光照射、あるいは熱などによる脱離法でも、水素を検出できるが、絶対量の測定手法とはいい難い。

このようなわけで、表面に吸着した水素を直接定量する方法としては、高エネルギーイオンを利用するものに限られる。従来、MeV 領域の、高エネルギーイオンに

よる水素の定量[11,12]といえば、表面下１μm 程度までの試料表層、あるいは、薄膜試料における水素の深さ分析がほとんど大部分であり、表面最外層の吸着水素の研究例はごく限られている。R.J. Culbertson 等[13] は、0.75 MeVに加速した、同位体ヘリウム（^{3}He） と重水素（Ｄ）間の核反応、D(^{3}He, p)^{4}He 、で放出される陽子（ｐ）を計数することにより、Si(111)-７×７表面のＤ吸着量を測定した。また、同じ手法を用いてSi(100)-２×１表面についても飽和吸着量を報告した[14,15]。これらの研究は、いずれも、７×７あるいは２×１表面の構造研究の一環として、清浄表面のひずみを緩和する目的でＤを吸着させており、表面現象におけるＤの役割を調べる狙いで行われたものではない。Z.H. Lu 等[16] やD.T. Jiang等[17] も同じ核反応法を利用して、Si(100)-２×１面上へのＤ吸着量を測定し、高曝露量におけるＤ吸着量について調べている。このように、Si表面への水素吸着という、基本的かつ重要な系の割には研究例が少なく、特に、ＤでなくＨについては、全く報告例がない。一方、金属表面については、W(100)やNi(111)表面のＤの吸着[18,19]がHeイオンの核反応により、また、同じ二つの表面のＨ吸着[20,21]が6.385 MeV に加速した同位体窒素（^{15}N）イオンとＨとの間の共鳴核反応法、^{1}H(^{15}N, αγ)^{12}C、を利用して、それぞれ調べられている。また、化合物半導体、例えばInP(001) 面上のＤ吸着過程なども核反応法によって調べられている[22]。

そこで、これまで表面への適用が試みられていなかった、弾性反跳粒子検出法（ERDA:Elastic Recoil Detection Analysis）を用いて、半導体表面の水素定量に成功した[23]。 本手法の特徴は、

（１） 手法が簡単なので、LEED、AES など、他の表面研究手法との両立が容易であること。

（２） 反跳断面積が核反応断面積と比べて、２桁程度大きく、しかも検出効率100 %であるので、高感度で定量性に優れ、測定にともなう表面損傷が少ないこと。

（３） 深さ分解能は劣るものの、表面の水素を対象とする限り問題にならないこと。

（４） Ｈ、Ｄいずれも区別して、しかも同時に定量できること。

（５） 検出感度が0.05 ML 程度であること。

などである。

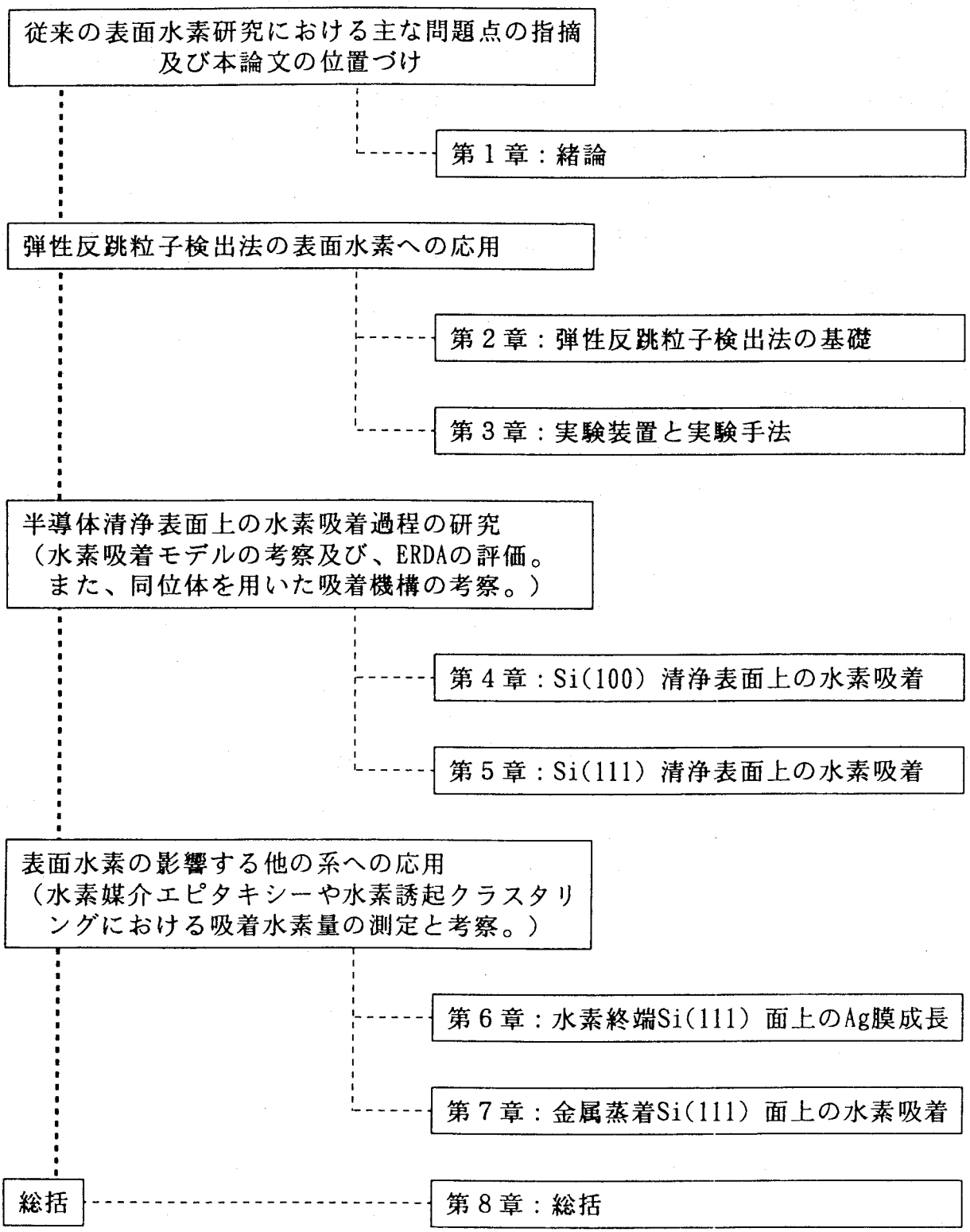

従来の表面水素研究における主な問題点の指摘
及び本論文の位置づけ
第１章：緒論
弾性反跳粒子検出法の表面水素への応用
第２章：弾性反跳粒子検出法の基礎
第３章：実験装置と実験手法
半導体清浄表面上の水素吸着過程の研究
（水素吸着モデルの考察及び、ERDAの評価。
また、同位体を用いた吸着機構の考察。）
第４章：Si(100) 清浄表面上の水素吸着
第５章：Si(111) 清浄表面上の水素吸着
表面水素の影響する他の系への応用
（水素媒介エピタキシーや水素誘起クラスタリ
ングにおける吸着水素量の測定と考察。）
第６章：水素終端Si(111) 面上のAg膜成長
第７章：金属蒸着Si(111) 面上の水素吸着
総括
第８章：総括

図1. 1　本論文の構成

本論文の構成を図1．1に示す。水素の関与した表面現象の研究の現状や水素定量手法である高エネルギーイオンを用いたERDA法の原理について本章と第２章で述べる。本研究で用いた実験装置について第３章で述べ、各研究対象に応用した結果について第４章から第７章で述べる。最後に第８章で得られた結果について総括する。

本研究でERDA法を応用した各研究対象は、

（１）　Si(100) 清浄表面上の水素吸着過程

（２）　Si(111) 清浄表面上の水素吸着過程

（３）　水素終端Si(111) 面上のAg膜成長初期過程

（４）　Ag蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程

（５）　Al蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程

であり、それぞれの対象についての従来の知見と本研究で得られた新しい結果について以下に簡単にまとめる。

１．　Si(100) 清浄表面上の水素吸着過程（第４章）

Si(100)-２×１面上に水素を吸着させると、モノハイドライド相を経てダイハイドライド相へ移行するというモデル[24] が一般に受け入れられている。しかし、このときの吸着過程における水素量の変化を連続的に直接測定した例は全くない。そこでERDA法を適用し、水素曝露量に対する水素吸着量を測定し、同時にLEED観察も行い、今までのモデルを支持する結果が得られたことを述べる。これは同時にERDA法によって表面水素の定量測定ができるということを示す。得られた吸着曲線からそれぞれの相での吸着速度を求めるために、シミュレーションを行った。その結果、清浄表面からモノハイドライド相への水素吸着速度は、モノハイドライド相からダイハイドライド相への水素吸着速度よりも１桁以上大きいことがわかった。

ERDA法は、表面水素及び重水素吸着量を同時にそれぞれ測定できることから、吸着水素の置換について研究を行ったことを述べる。水素吸着表面上に重水素を吸着させ、重水素曝露量の増加にともなう表面水素及び重水素吸着量の変化を観察した。その結果、モノハイドライド相でもダイハイドライド相でも、水素と重水素の置換が起こることがわかった。さらにそれぞれの相における置換速度について議論した。

2．　Si(111) 清浄表面上の水素吸着過程（第５章）

Si(100) 面における水素吸着過程についてERDA法を適用した結果、これまで認められてきた吸着モデルを大筋において直接実証するとともに、２段階の吸着速度があることを初めて示した。しかし、Si(111) 面上の水素吸着モデルについては、まだ定説はない。モノハイドライドやトライハイドライド構造の存在自体や両者の割合などについて、多くの論争がある。

Si(111) 面上の水素吸着についてERDA／LEED法を適用し、清浄表面構造として受け入れられているDAS モデル[25] におけるダングリングボンドにのみ水素が吸着しているのではなく、アドアトムと下地Siの結合を切って水素が吸着し、それによってトライハイドライド構造が存在することを示唆した。

さらに、吸着水素の置換についても、水素と重水素を用いて吸着水素及び重水素量の変化を観察し、他の手法では得られない情報を得た。

3．　水素終端Si(111) 面上のAg膜成長初期過程（第６章）

Si(111) 清浄面上に基板温度高温でAgを蒸着すると、１原子層のAgが２次元的な吸着層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）を形成し、その上に微小なAg島が形成されることが知られている。一方、表面に水素を飽和吸着させた水素終端Si(111) 面上では、同条件でAgを蒸着しているにも関わらず、Ag(111) が基板と結晶方位の揃ったエピタキシャル成長をすることを初めて見いだした。

この現象における吸着水素量の変化をERDA法によって調べ、Agの蒸着とともに表面水素量が減少していくことが観察された。このことはAgがエピタキシャル成長する際に、水素またはシリコンハイドライドと置き換わり、それがエピタキシャル成長に影響を及ぼすことを示唆する。さらに、ERDA法に用いたＦイオンによってRBS観察も同時に行い、Ag膜厚やAgの凝集した形態などについて、新たな知見を得た。

4．　Ag蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程（第７章）

金属／半導体界面に現れる超構造は、非常に興味深い現象であり、多くの研究がなされている。その中の一つに、Ag／Si系で高温基板蒸着の初期過程に現れる、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Agが存在する。その表面上に水素を吸着させると、表面水素吸着量の増加にともなって、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$から１×１構造に変化することを初めて見いだした。そのときの飽和水素吸着量は、Si(111) 清浄表面上での値とほとんど同じであることを示した。この現象は、後の飛行時間型低速イオン散乱法（TOF-ICISS）[26,27] や走査型トンネル顕微鏡（STM）[28,29] による研究によって、Agが微小クラスタを形成することがわかっている。

そして熱脱離による水素吸着量の変化と、そのときのLEED像の変化についても調べ、水素吸着$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面の場合は、水素が脱離した後すぐに$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が再び現れることを見いだした。

５．　Aℓ蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程（第７章）

Ag／Si系では、水素吸着により、AgとSiの結合が切られ、水素終端面上で金属クラスタが形成されることがわかったが、他の系において吸着水素がどのようにふるうか調べるために、実用材料であるAℓを選んで、実験を行った。この結果、Ag／Si系と同じく、水素吸着によって、２次元層は壊され、LEED像は、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$あるいは$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$から１×１へ変化した。

そして、基板加熱を行って吸着水素を熱脱離させたところ、水素が脱離してすぐに元の構造に戻るのではなく、700 ℃のアニールを行った後、元の構造が得られることがERDA／LEED法によりわかった。

それぞれの研究対象において、高エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法によって、有意義な結果を得ることができたものと考える。

第２章　高速イオン散乱法の基礎事項と表面水素定量の原理

２．１　緒言

第１章でも述べたように、表面軽元素、特に水素の定量分析が重要となってきている。しかし、AES 等の電子励起をともなう手法では、水素原子の構造上水素を検出することができない。低エネルギー電子を用いた高分解能電子エネルギー損失分光法（HREELS）[30] や、光を用いた赤外分光法（IR）[31] では、結合状態しかわからないため、表面水素の絶対量を直接求めることは不可能である。低エネルギーイオンをプローブとした反跳イオン分光法（RIS:Recoil Ion Spectroscopy）[32] は表面最外層に対して非常に敏感であるが、この敏感さが災いして表面水素の定量を困難にしている。同じ低エネルギーイオンを用いた二次イオン質量分析法（SIMS）は、定量解析は可能であるが、表面破壊をともなう手法であり、状態が時間と共に変化するような試料に対しては無力である。

一方、高エネルギーイオンを用いた共鳴核反応法（$^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$、$^{1}H(^{19}F,\alpha\gamma)^{16}O$等）[12,20,21] は定量性に優れ、今まで主に金属や半導体表面上の水素について用いられてきた。しかし、共鳴核反応法は定量性に優れているものの、その反応断面積の小ささから時間変化をともなう試料に対しては不向きであり、表面損傷も問題となる。

本研究で用いた高エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法（ERDA）は、簡便で非破壊的であり、他の手法と容易に組み合わすことができる。このERDA法の特徴を他の水素分析手法と比較して、表2. 1に示す。ERDA法は、表面水素の絶対量を短時間に測定できることから、実際に表面水素の変化を見ながら表面水素の介在した現象を追求することに非常に適している。

本章では、本研究で用いたERDA法の原理を中心にエネルギー分解能、阻止能等に関して詳細を述べる。

表2. 1　水素分析手法とその特徴

水素分析手法		特徴
高エネルギーイオン	弾性反跳粒子検出法 ＥＲＤＡ	水素定量解析　可 表面破壊　小 深さ分解能　小 簡便 反跳断面積　大 （短時間測定）
	共鳴核反応法 ＲＮＲＡ	水素定量解析　可 表面破壊　中 深さ分解能　大 反応断面積　小 （長時間測定）
低エネルギーイオン	弾性反跳粒子検出法 ＲＩＳ （Low-energy　ERDA）	水素定量解析　不可 表面高感度 表面低損傷 表面構造解析　可
	二次イオン質量分析法 ＳＩＭＳ	表面破壊　大 同時多元素分析
低エネルギー電子	高分解能電子エネルギー損失分光法 ＨＲＥＥＬＳ	結合状態
	電子励起脱離法 ＥＳＤ	水素定量解析　不可 表面高感度
光	赤外分光法 ＩＲ	結合状態

２．２　弾性反跳粒子検出法

ここでは、一般的なERDA法の原理や解析方法、エネルギー分解能、阻止能について述べる。

２．２．１　原理と解析方法

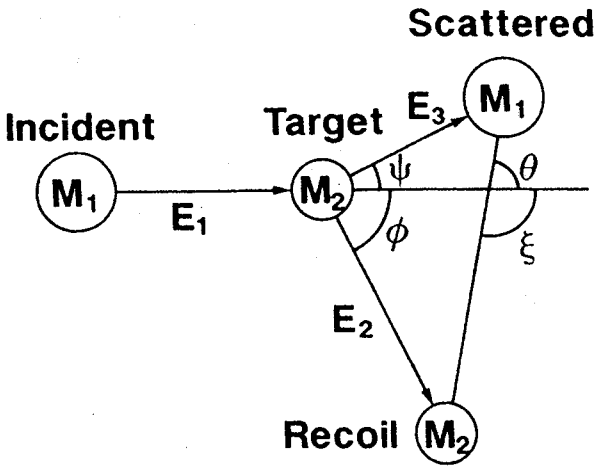


図2．1　散乱、反跳の様子。
ϕ、ψは実験室系、ξ、
θは重心系の角度を示す。

ERDA法は、試料中の測定対象である軽原子よりも重い入射ビームで軽原子をたたき出しフィルターにより目的以外の散乱、反跳粒子を排除して分析対象の軽原子のみを検出する分析方法[33-40]であり全て実験室系で解析できる。ERDA法の実験体系を図2．1に示す。入射粒子の衝突直前のエネルギーE_1と、反跳された粒子の衝突直後のエネルギーE_2の比が、反跳に対する運動学的因子である。この因子は、運動量保存の法則とエネルギー保存の法則より求められ次式のようにあらわせる。

$$k_r = \frac{E_2}{E_1} = \frac{4\,M_1 \cdot M_2 \cdot cos^2\phi}{(M_1 + M_2)^2} \qquad (2-1)$$

ここで、M_1は入射粒子の質量、M_2は反跳粒子の質量、ϕは反跳角を示す。反跳微分散乱断面積は、Rutherfordが導いた散乱断面積[41,42]を、実験室系に書き換えることで得ることができる。つまり次のようになる。

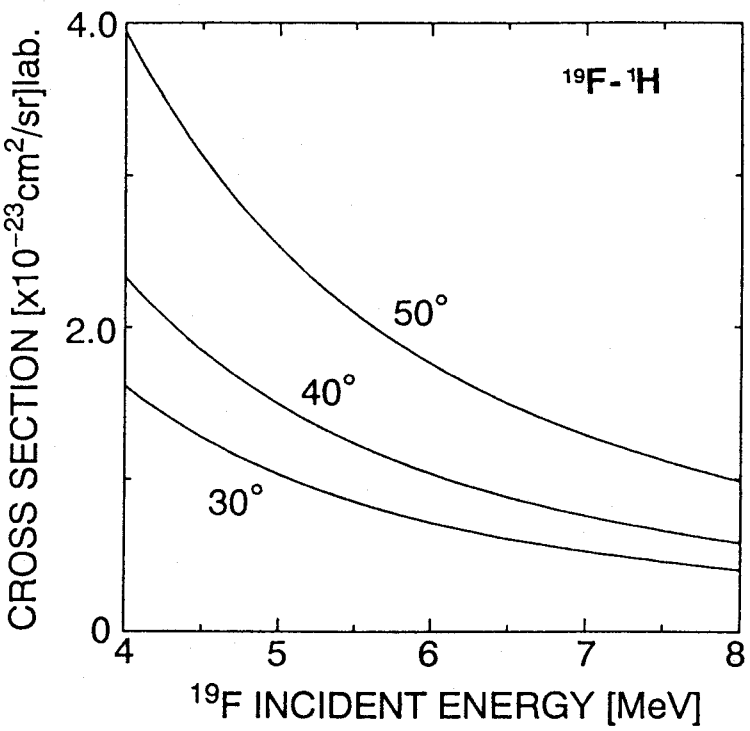


図2．2　入射エネルギーを変化させたときの^{19}F-^{1}H反跳微分断面積の放出角依存性

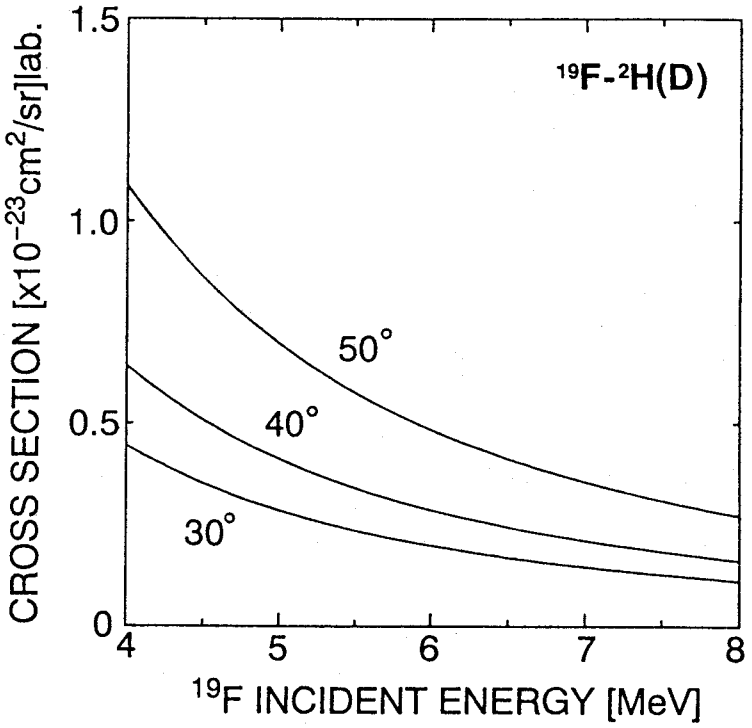


図2．3　入射エネルギーを変化させたときの^{19}F-^{2}H（D）反跳微分断面積の放出角依存性

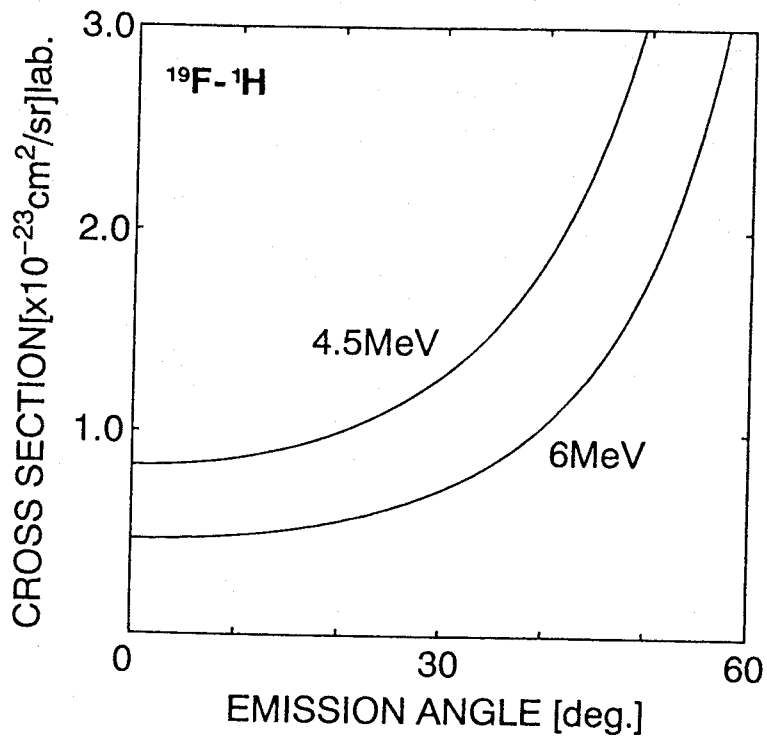


図2．4　入射ビームに対する放出角度を変えたときの^{19}F-^{1}H反跳微分断面積の入射エネルギー依存性

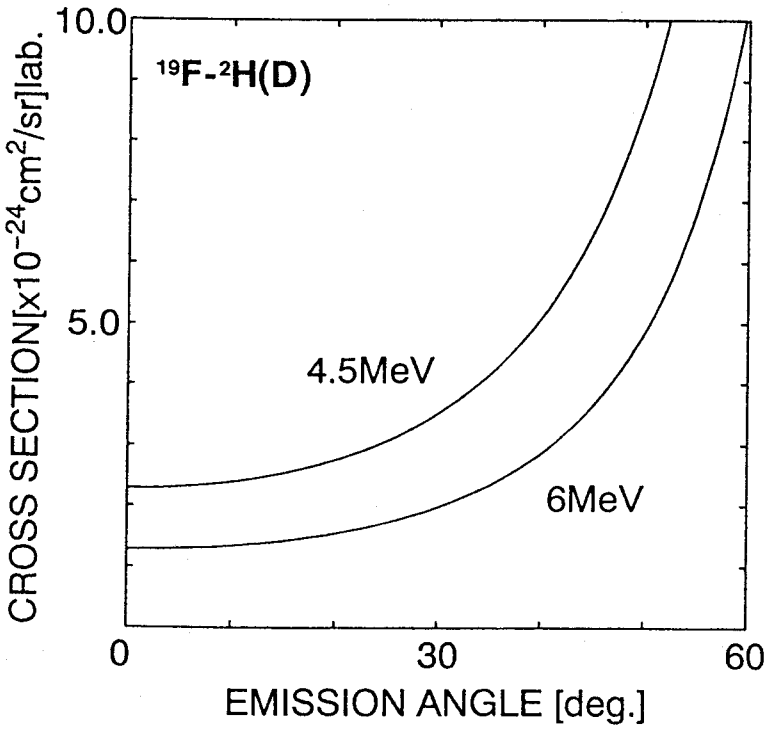


図2．5　入射ビームに対する放出角度を変えたときの^{19}F-^{2}H（D）反跳微分断面積の入射エネルギー依存性

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{2E_1}\right)^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2}\right)^2 \frac{1}{cos^3\phi} \qquad (2-2)$$

ここで、Z_1 、Z_2 は、入射粒子及び反跳粒子の原子番号、E_1 は、入射粒子の衝突直前のエネルギーを示す。図2. 2～2. 5に、^{19}F-^{1}H、^{19}F-^{2}H（D）反跳微分断面積の計算値を示す。

以上の結果に基づき、実験において多重波高分析器（MCA） を用いて得られる反跳粒子のエネルギースペクトルから、その深さ分布を求めることができる。MCA 1 Channel 当りの収量は、次式により計算される。

$$Y = \frac{NQ\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L E_C}{\frac{dE_d}{dx} cos\delta} \Delta\Omega \qquad (2-3)$$

ここで、Yは、MCA 1 Channel 当りの収量、Nは、深さxにおいて反跳の対象となる軽原子の濃度、Qは入射粒子のイオンの数、$(d\sigma/d\Omega)_L$は反跳微分散乱断面積、$\Delta\Omega$は検出器のもつ立体角、E_C はMCA 1 Channel 当りのエネルギー幅、δは法線方向からみた入射粒子の入射角を示す。

dE_d/dxは、反跳粒子の検出されるエネルギーを衝突の起きる深さxで微分したものであり次式により求められる。

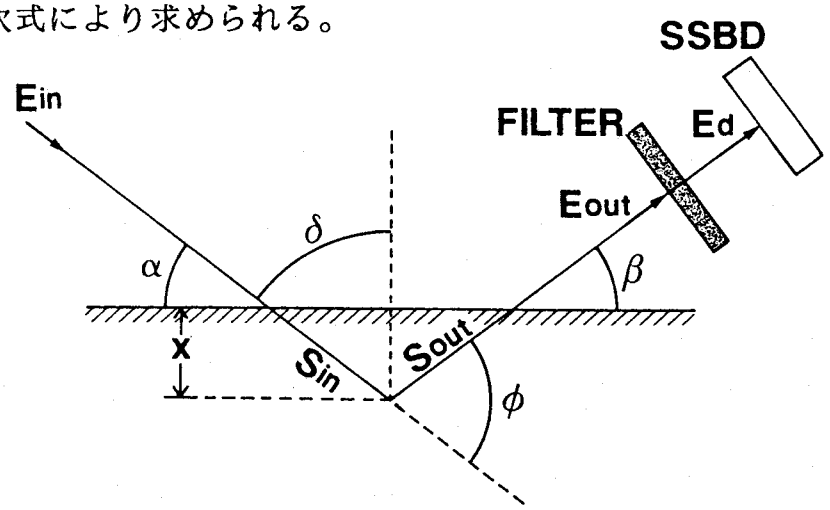


図2. 6　ERDAの実験体系

$$\frac{dE_d}{dx} = \frac{dE_d}{dE_{out}} \cdot \frac{dE_{out}}{dx} \tag{2-4}$$

$$\frac{dE_d}{dE_{out}} \equiv R = \frac{SF(E_d)}{SF(E_{out})} \tag{2-5}$$

$$\frac{dE_{out}}{dx} \equiv [S] = \frac{k_r \cdot S_{in}}{sin\alpha} + \frac{S_{out}}{sin\beta} \tag{2-6}$$

ここで、$SF(E_d)/SF(E_{out})$は、検出される反跳粒子のフィルター通過後と通過前のエネルギーに対する阻止能の比を示し、S_{in}、S_{out} は、試料中で入射粒子、反跳粒子が受ける平均阻止能を示す。MCA の 1 Channelに対応する衝突の起こった深さxは、フィルター中でのエネルギー損失をΔEF、N_{ch}をMCA のチャンネル番号、k_r を入射粒子の衝突直前のエネルギーと反跳された粒子の衝突直後のエネルギーの比とすると次式となる。

$$x = \frac{k_r \cdot E_{in} - \Delta EF - N_{ch} \cdot E_C}{[S]} \tag{2-7}$$

2．2．2　エネルギー分解能

分解能は、A. Turos等による式[39] を変形し、次式により表される。

$$\Delta E_t^2 = \Delta E_d^2 + \Delta E_g^2 + \Delta E^i{}_s^2 + \Delta E^o{}_s^2 + \Delta E^i{}_{ms}^2 + \Delta E^o{}_{ms}^2 + \Delta E_a^2 + \Delta E_o^2 \tag{2-8}$$

上式において、ΔE_t は全エネルギーの広がり、右辺第１項は検出器系統のエネルギー分解能である。第２項は、実験体系の幾何学的配置によるエネルギーの広がりを表す。第３項及び第４項は、それぞれ入射粒子及び反跳粒子が試料内を通過する際のエネルギーストラッグリングを表す。第５項、第６項は、多重散乱による入射粒子と反跳粒子のエネルギーの広がりを表している。第７項は、フィルター中での

反跳粒子のエネルギーの広がりを表す。最後の項は、入射粒子のエネルギーの広がりや、試料の表面の粗さ等による分解能の劣化を表している。

検出器系統のエネルギーの広がりは、^{241}Am が固有に放出する5.486 MeV のα粒子のエネルギーにより求めることができ、次式により表される。

$$\Delta E_d = k \cdot \sqrt{E_{MCA}} \qquad (2-9)$$

$$k = \frac{\Delta E_{AM}}{\sqrt{5.486 \times 10^3}} \qquad (2-10)$$

ここで、E_{MCA} は実験で得られたMCA 上のエネルギーを示す。ΔE_{AM}はMCA 上に示される5.486 MeV-α粒子の半値幅[keV] であり、(2−9) 式により得られた値は、[keV] の次元を持つ。

実験体系の幾何学的配置によって生じるエネルギーの広がりは、

$$\Delta E_g = \left[\frac{\partial E_2}{\partial E_{out}} \cdot \frac{\partial E_{out}}{\partial \delta} + (E_{out} - E_2) \cdot \cot\beta \right] \Delta\gamma_{det} \qquad (2-11)$$

$$\Delta\gamma_{det} = \frac{\sqrt{s^2 + \dfrac{d^2 \sin^2\beta}{\sin^2\alpha}}}{D} \qquad (2-12)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \delta \qquad (2-13)$$

$$\beta = \phi - \alpha \qquad (2-14)$$

ここで、Dは検出器と試料との距離、sは検出器前のスリット幅、dは入射ビームの幅、E_2 は反跳された粒子の衝突直後のエネルギーを示す。

Bohrの理論によれば、厚さt を通過後のエネルギーストラッグリングは、ガウス分布になることが予想され、次のように与えられる。

$$\Omega_B = \sqrt{4\pi \cdot Z_1^2 \cdot Z_2 \cdot e^4 \cdot N \cdot t} \qquad (2-15)$$

ここで、Z_1 は入射粒子の原子番号、Z_2 は標的粒子の原子番号、eは電荷、そしてNは標的粒子の原子密度を示す。J. Lindhard 等[42,43]は、Bohrのストラッグリングを中エネルギー領域すなわち電子阻止能が最も大きくなる領域に適用するために、補正を行っている。

$$\Delta E_S = \Omega_B \cdot \begin{cases} \frac{1}{2} L(X)、 & X \leqq 3 \\ 1、 & X \geqq 3 \end{cases} \qquad (2-16)$$

$$L(X) = 1.36X^{1/2} - 0.016X^{3/2} \qquad (2-17)$$

となる。ただしvを入射粒子の速度、v_0 をボーア速度（2.188×10^8 cm／sec）とすると、Xは次式で与えられ無次元化エネルギーという。

$$X = \frac{v^2}{{v_0}^2} Z_2 \qquad (2-18)$$

これらにより$\Delta E^i{}_s$、$\Delta E^o{}_s$を求めることができる。

多重散乱によるエネルギーの広がりは、次式により表される。

$$\Delta E^i{}_{ms} = \left[\frac{\partial E_2}{\partial E_{out}} \cdot \frac{\partial E_{out}}{\partial \delta} + k_r \cdot S_{in} \frac{x}{sin\alpha} \cdot \frac{cot\alpha}{\Gamma} \right] \Delta\Phi_i \qquad (2-19)$$

$$\Delta E^o{}_{ms} = \left[\frac{\partial E_2}{\partial E_{out}} \cdot \frac{\partial E_{out}}{\partial \delta} + S_{out} \frac{x}{sin\beta} \cdot \frac{cot\beta}{\Gamma} \right] \Delta\Phi_o \qquad (2-20)$$

ここで、$\Delta\Phi_i$、$\Delta\Phi_o$はそれぞれ入射粒子、反跳粒子の多重散乱による角度の広がりの半値幅の半分の角度をあらわしている。Γは、P. Sigmund等[44,45]により与えられたscaling functionである。

$$\Gamma = (1 + 2m)^{1/2m} \qquad 0 \leqq m \leqq 1 \qquad (2-21)$$

フィルター中におけるエネルギーの広がりは、Bohrの（2-15）式より算出されるが、化合物中のエネルギーストラッグリングは、Bohrのモデルを拡張して計算する必要がある。化合物中のエネルギーストラッグリングは、ボーアのモデル[46]を拡張した次式により計算できる。

$$\Delta E_a^2 = 4\pi (Z_1 \cdot e^2)^2 N_{vm} \sum_{i=1}^{n} (m_i Z_i) \cdot t \qquad (2-22)$$

以上の項目の他に、試料表面の粗さによるエネルギーの広がりが分解能に影響を及ぼす。

2．2．3　阻止能

阻止能とは、荷電粒子が物質中を単位長さ進む間に失うエネルギーの損失の度合を表す量である。

入射粒子が通過した距離xと$x+dx$との間において、エネルギーを失うのに要する断面積は、阻止断面積と呼ばれ通常Sの記号で表す。エネルギーEをもった粒子が単位距離進む間に失うエネルギーは、Nを単位体積当りの原子数[atoms／cm³]とすると、

$$-\frac{dE}{dx} = N \cdot S \qquad (2-23)$$

で表される。この阻止能$-dE/dx$は、3種類の要素をもち次式で表される。

$$-\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_h \qquad (2-24)$$

上式において、右辺第1項は電子阻止能と呼ばれ、電子励起、1次イオン化などによるエネルギーの損失を表す。第2項は核阻止能と呼ばれ、入射粒子と試料中の原

子との弾性散乱により生じる損失を表し、粒子エネルギーが低い領域で顕著な項である。第３項は、粒子エネルギーが１核子当り400 keV 以上の高エネルギー領域において顕著な損失で、チェレンコフ放射、制動放射等により生じるものである。本研究の実験における粒子エネルギーでは、第２項及び第３項が顕著となるエネルギー範囲を使用しないため、以後阻止能については第１項の電子阻止能についてのみを考慮する。

阻止能の計算は、J.F. Ziegler等が導いたLSS 理論[47,48]を基礎とする高エネルギー領域まで適用できる半実験公式[49-53]により求められる。

ヘリウムイオンが固体内を通過する際の阻止断面積は、以下の式により計算できる[50]。

（Ⅰ） $1\ keV \leqq E \leqq 10\ MeV$

$$S^{-1} = (S_{LOW})^{-1} + (S_{HIGH})^{-1} \qquad (2-25)$$

$$S_{LOW} = A_1 \cdot E^{A2} \qquad (2-26)$$

$$S_{HIGH} = \frac{1000\ A_3}{E}\ ln\left(1 + \frac{1000\ A_4}{E} + \frac{A_5 \cdot E}{1000}\right) \qquad (2-27)$$

（Ⅱ） $10\ MeV \leqq E$

$$S = exp\left\{A_6 + \sum_{i=7}^{9} A_i\ ln\left(\frac{1}{E}\right)^i\right\} \qquad (2-28)$$

上式において、Sは、阻止断面積[eV／(10^{15}atoms／cm^2)]を示し、Eは(i) において[keV] 、(ii)において[MeV] の次元をもつ。A_1～A_9は、実験により求められるfitting parameter[50]であり、標的の核種により決定される。表2. 2にAℓ、Si、Agに対する値を示す。しかし、^{3}He に対する阻止能を求める場合は、^{3}He の入射エネルギーを

$$E(^4He) = \frac{4}{3}\ E(^3He) \qquad (2-29)$$

表2. 2　Heイオンの阻止能のfitting parameter[50)]

Target	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9
Aℓ	2.5	0.625	45.7	0.1	4.359	4.024	0.3113	-0.1093	-0.008306
Si	2.1	0.65	49.34	1.788	4.133	4.077	0.3074	-0.1089	-0.008219
Ag	5.6	0.49	130	10	2.844	4.577	0.13	-0.1285	-0.009067

として^{4}He のエネルギーに換算して阻止能を求める必要がある。

水素イオンが固体内を通過する際の阻止断面積は、そのエネルギーにより、以下の式で算出される[49)]。

(Ⅰ) $1\ keV \leqq E \leqq 10\ keV$

$$S = A_1 \cdot E^{1/2} \tag{2-30}$$

(Ⅱ) $10\ keV \leqq E \leqq 999\ keV$

$$S^{-1} = (S_{LOW})^{-1} + (S_{HIGH})^{-1} \tag{2-31}$$

$$S_{LOW} = A_2 \cdot E^{0.45} \tag{2-32}$$

$$S_{HIGH} = \frac{A_3}{E}\ ln\left(1 + \frac{A_4}{E} + A_5 \cdot E\right) \tag{2-33}$$

(Ⅲ) $1\ MeV \leqq E \leqq 10\ MeV$

$$S = \frac{A_6}{\beta^2}\left\{ln\left(\frac{A_7\beta^2}{1-\beta^2}\right) - \beta^2 - \sum_{i=0}^{4} A_{i+8}\ (ln E)^i\right\} \tag{2-34}$$

$$\beta = \frac{v}{c} \tag{2-35}$$

表2. 3　Hイオンの阻止能のfitting parameter[49)]

Target	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
Aℓ	4.154	4.739	2766	164.5	0.02023	0.006628	6309	-6.061
Si	4.15	4.7	3329	550	0.01321	0.007138	6194	-6.294
Ag	5.623	6.354	7160	337.6	0.01394	0.02396	2193	-18.39

Target	A_9	A_{10}	A_{11}	A_{12}
Aℓ	2.46	-0.3535	0.02173	-0.0004871
Si	2.538	-0.3628	0.0222	-0.0004956
Ag	6.86	-0.9211	0.05346	-0.00114

ここで、Sは阻止断面積[eV／(10^{15}atoms／cm^2)]、Eは水素のエネルギー[keV／amu]、vは水素原子の速度、cは光の速度を表す。A_1～A_{12}は、実験により求められるfitting parameter[49)]であり、標的の核種により決定されるがヘリウムイオンの場合とは、値が異なる。表2. 3にAℓ、Si、Agに対する値を示す。

重イオンの阻止能S_{HI}は、水素原子の阻止断面積を用い、次式によって求められる[51,52)]。

$$S_{HI} = S_H(Z_{HI}^*/Z_H^*)Z_{HI}^2 \qquad (2-36)$$

$$(Z_{HI}^*/Z_H^*) = \{1 - exp(-A)[1.034 - 0.1777exp(-0.08114 \cdot Z_{HI})]\}^2 \qquad (2-37)$$

$$A = B + 0.0378 \cdot sin(0.5 \cdot B \cdot \pi) \qquad (2-38)$$

$$B = 0.886[E/(25 \cdot M_{HI})]^{1/2} Z_{HI}^{-2/3} \qquad (2-39)$$

ここで、S_Hは重イオンと同速度の水素の阻止能、Z_{HI}^*は重イオンの実効電荷、

Z_H^*は水素の実効電荷、Z_{H1}は重イオンの原子番号、Eは入射イオンのエネルギー[keV]、M_{H1}は入射イオンの質量[u]である。

以上は、全て単一元素に対する阻止断面積に関する説明である。化合物の阻止断面積は、Bragg の加法則[54]により次式で与えられる。

$$S_{CP} = \sum_{i=1}^{n} S_i \qquad (2-40)$$

ここで、nは化合物を構成する原子の種類の数、S_i はi 種の原子に対する阻止断面積を表し$n = 1$のときは単一元素の場合を示す。

2．3　後方散乱分光法

RBS 法は、通常軽元素イオン（H^+、He^+）を試料に照射し、後方散乱された入射粒子のエネルギーを計測することで試料中の原子を分析する方法である[41,55]。図2. 7に示すように、エネルギーE_0 、入射角ϕ_1 で試料表面に入射し、角度θ_1 で散乱されたとする。このとき、1回衝突近似によって後方散乱されて試料の表面から放出される粒子が持つエネルギーEは、

$$E = k \cdot \left(E_0 - \frac{dE}{dx} \cdot \frac{x}{cos\phi_1} \right) - \left(\frac{dE}{dx} \right)' \cdot \frac{x}{cos\phi_2} \qquad (2-41)$$

$$k = \left\{ \frac{-m_1 cos(\phi_1 + \phi_2) + [m_2^2 - m_1^2 sin(\phi_1 + \phi_2)]^{1/2}}{m_1 + m_2} \right\}^2 \qquad (2-42)$$

$$\theta_1 = \pi - (\phi_1 + \phi_2) \qquad (2-43)$$

で表される。ここで、dE/dx は、入射粒子の阻止能、$(dE/dx)'$は、後方に散乱されて試料表面から抜けるまでの阻止能を示す。m_1、m_2、xは、入射粒子及び標的粒子の質量数、及び深さを示す。

固体表面にイオンを照射したとき、固体試料が単結晶の場合、入射イオンの方向

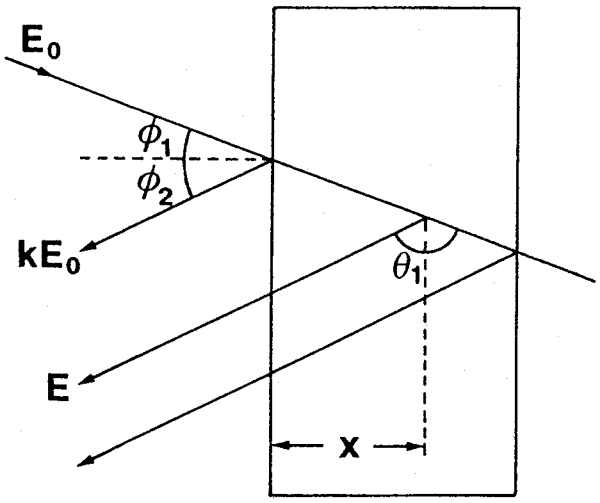


図2．7　薄膜からの後方散乱

が結晶軸に平行に入射することがある。すると、散乱断面積が2桁程度落ちる現象を示す。これをチャンネリング現象[41,55]と言う。

2．4　結言

本章では、弾性反跳粒子検出法（ERDA）の原理と高エネルギーイオンと固体表面の相互作用について整理し検討した。水素分析方法には多くの種類があるが、一般に高エネルギーイオンを用いる手法の利点は、定量性が極めて優れていることである。共鳴核反応法による水素定量は深さ方向の分解能に非常に優れているが、反応断面積の小ささから長時間測定が必要となり、照射損傷効果などが問題になってくる。しかし、ERDA法は、共鳴核反応法と比べて深さ分解能は劣るものの、反跳断面積は2桁程大きく、測定時間も数分程度であり、状態が時間と共に変化する試料などに対して威力を発揮する。以上のことから、表面水素の介在した現象の解明において、ERDA法は非常に有力な手法であるということができる。

第３章　実験装置と実験手法

３．１　緒言

実験に使用された装置は、イオンビーム実験棟内の1.7 MVタンデム型加速器と超高真空（UHV）チェンバーである。

本章では、実験装置及び実験手法について詳しく述べる。

３．２　高エネルギーイオン加速器

３．２．１　加速器本体

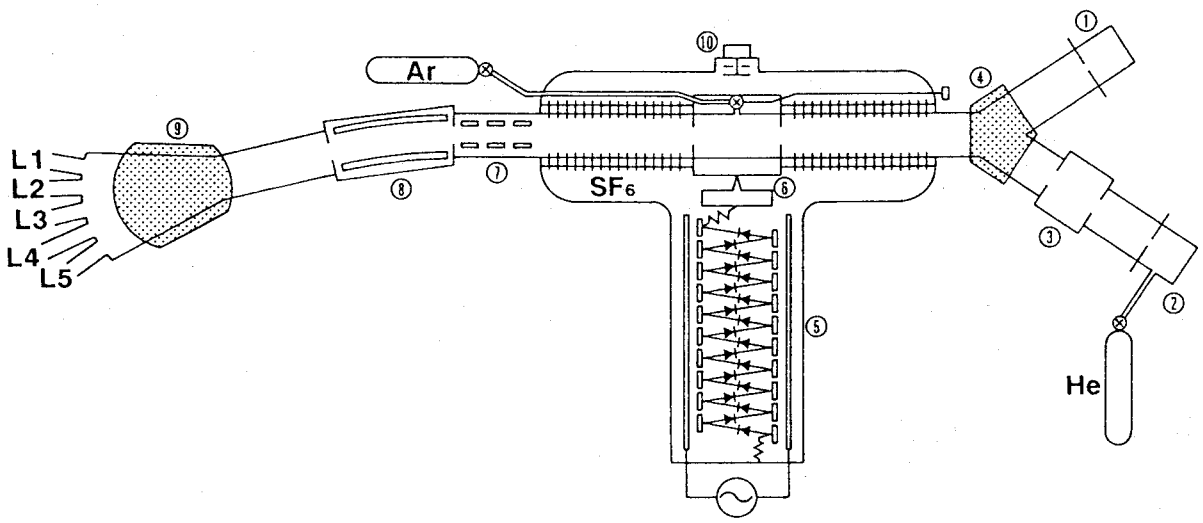
実験に用いられた高エネルギーイオンビームは、米国GIC 社製1.7 MVタンデム型加速器（タンデトロン）により供給された。タンデム方式では、図3. 1に示すように、負のイオン源を低エネルギー側に置き、コッククロフト・ウォルトン方式により得られる高電圧（ＨＶ）までは、負イオンを加速する。ここで負イオンをストリッピングガス（Ar）で正イオンに荷電変換し、この高エネルギーの正イオンを同じ電圧でさらに加速することによってさらに高エネルギーのイオンビームを得るものである。ＨＶターミナル電圧は、最大1700 kV まで昇圧可能であり、その変動は、±1 kV以下である。

いま、ＨＶターミナルの電圧をV_T [MV]とする。高エネルギー側で加速される正イオンの電荷をe（$=1.602\times10^{-19}$ C）単位でＺとすれば、加速電圧は、$Z\cdot V_T$ [MV]である。負イオン源からの入射エネルギーをE_i とし、$Z=1$の負イオンをＨＶターミナルまで加速するとすれば、全粒子エネルギーは、

$$E = (1 + Z)e\cdot V_T + E_i \qquad (3-1)$$

となる。例えば、E_i = 16 keV、 V_T = 1.5 MVのとき、３価イオンではE = 6.016 MeV となり、２価イオンではE = 4.516 MeV の粒子エネルギーとなる。このように、ＨＶターミナル電圧の２倍以上に相当する粒子エネルギーをイオンに与えるのが、

タンデム式の利点である。



（1）固体負イオン源（Csスパッタ型）
（2）気体イオン源（デュオプラズマトロン型）
（3）Li電荷変換カナル
（4）イオン源切換マグネット
（5）高電圧発生器
（6）電荷変換カナル（ガス導入型）
（7）ビーム集束レンズ（静電Qポール型）
（8）エネルギー分析器（15° 偏向型）
（9）ビームライン切換マグネット
（10）静電誘導高電圧計

図3. 1　1.7 MVタンデム型加速器

3．2．2　イオン源

次の２方式を用いた。

(1)デュオプラズマトロンイオン源

気体からイオンを発生するのに用い、ヘリウムイオンの発生に使用した。これは、図3．2に示すように強磁場の熱陰極放電で、ガス中に生じる濃いプラズマを利用する放電管である。一度正イオンとして取り出された後、Li電荷変換カナルを通し負イオンとして加速管に導いてある。

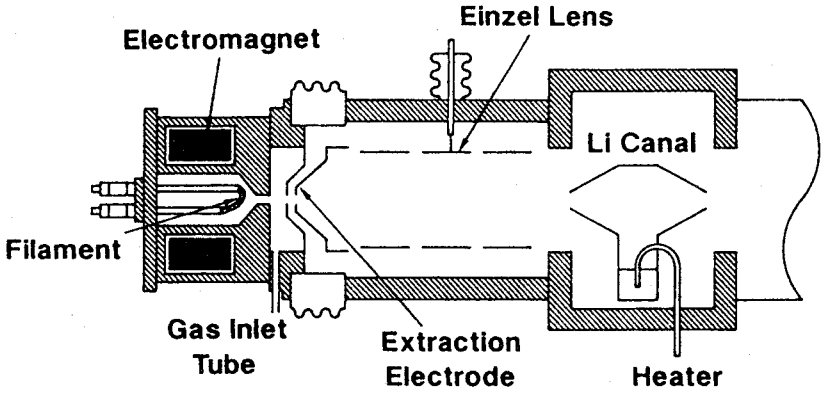


図3．2　デュオプラズマトロンイオン源

(2)Csスパッタ型イオン源

固体からイオンを発生するのに用い、フッ化カルシウム（CaF_2）からフッ素イオンを取り出すのに使用した。このイオン源によって最大18μAのF^-イオンを得ることができた。Csスパッタ型イオン源の概略を、図3．3に示す。約120 ℃で蒸発させたCsの蒸気を電位を低く保った試料付近でイオン化すると、電位差の

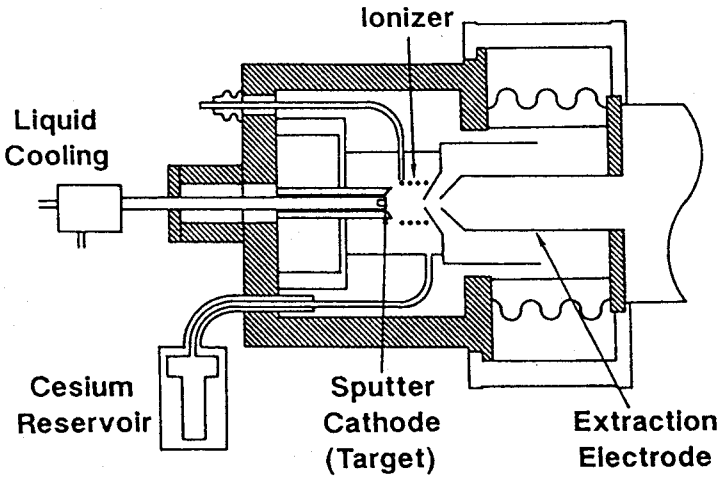


図3．3　Csスパッタ型イオン源

ためCsイオンは試料表面を衝撃する。このとき、スパッタリングによって表面から正負の２次イオン及び中性原子がたたき出される。引出し電極の電位は、試料の電位より高く正イオンは、試料に戻され、負イオンだけが引き出し電極を経て加速管に送られる。

本研究において用いた入射イオンビームは、水素の測定には、$^{19}F^{3+}$、$^{19}F^{2+}$、膜厚の測定には、$^{19}F^{2+}$、$^{4}He^{2+}$ である。測定に要する時間は、イオンの種類とエネルギー、試料や必要とする精度によって異なるが、約10分程度が標準である。時間における入射イオンビームの電流値の変動は±５％程度であり、測定には影響がなかった。

３．３　測定用超高真空装置

ここでは、本実験で用いた測定用超高真空装置の詳細について述べる。

まず最初に、超高真空装置の概略を図3. 4に示しておく。

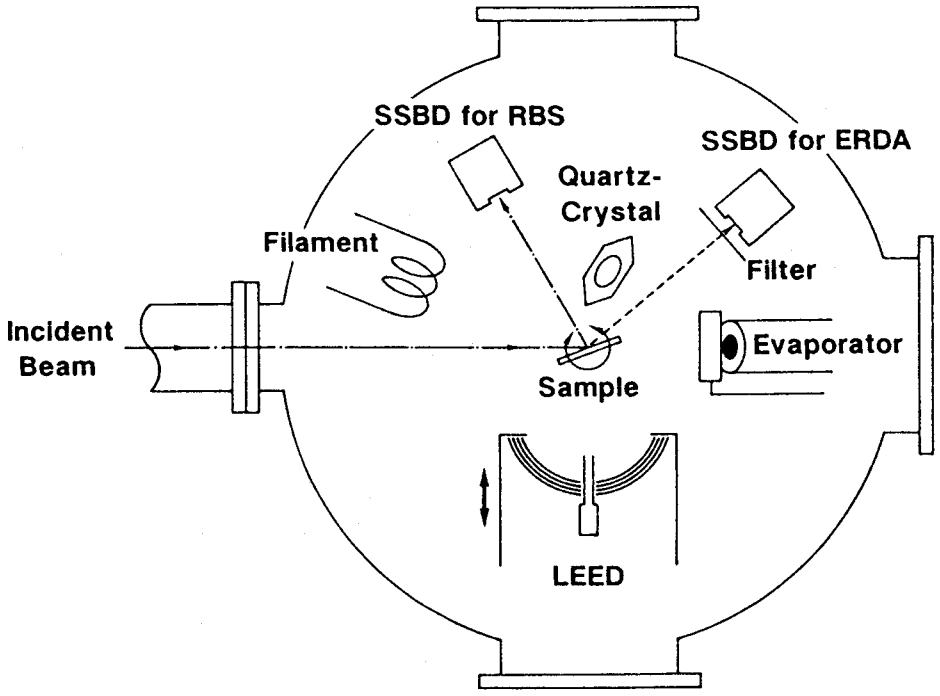


図3. 4　超高真空装置の概略

３．３．１　真空排気系

超高真空チェンバーは、排気量125 ℓ/s のイオンポンプ１基とサブリメーションポンプ１基によって排気が行なわれ２×10^{-10} Torrの真空度に到達する。ここでは、通常の４枚グリッドLEED装置が使用され、試料を通電加熱しながらでもLEED観察が可能である。超高真空チェンバーへの入口には、差動排気の目的を兼ねた直径５㎜のアパーチャ、直径１㎜のコリメータと入射イオンビームの測定を行なうビームチョッパーを包み込む直径５㎜長さ100 ㎜のパイプがあり、排気量300 ℓ/s のターボ分子ポンプにより10^{-8}Torr台の真空度に保たれる。真空排気系の概略を図3．5に示す。超高真空チェンバー内の残留気体の成分を、４重極質量分析器によって分析した結果を、図3．6に示す。この結果から、水（H_2O） や一酸化炭素（CO）が、主な不純物であることがわかる。

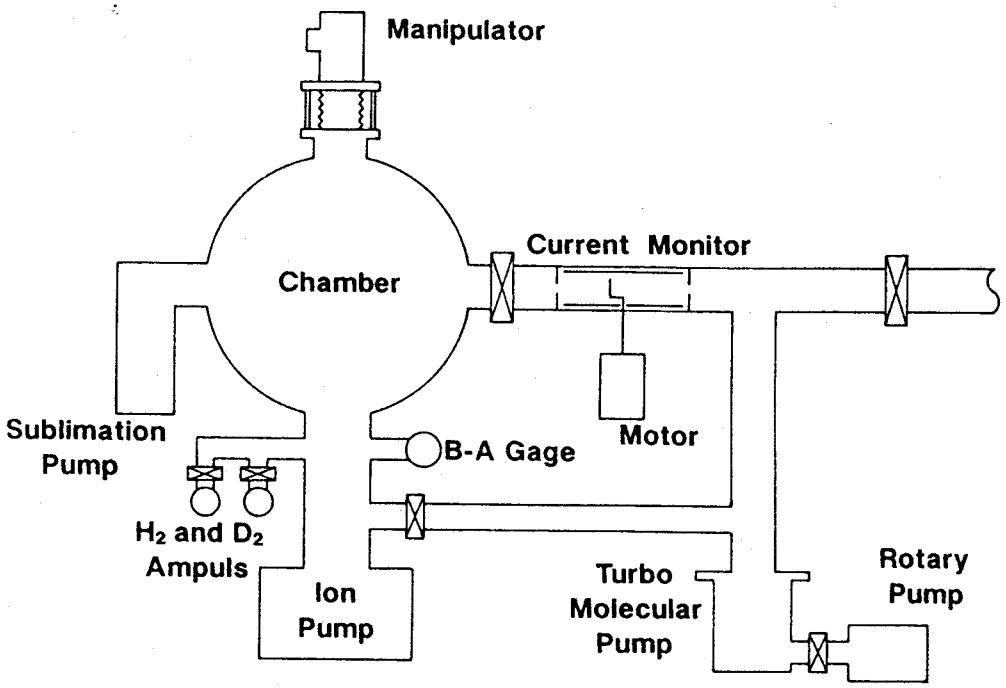


図3．５　真空排気系の概略

３．３．２　ビーム電流測定装置

超高真空チェンバーへの入射イオンビーム電流値の測定は、図3．7に示すように

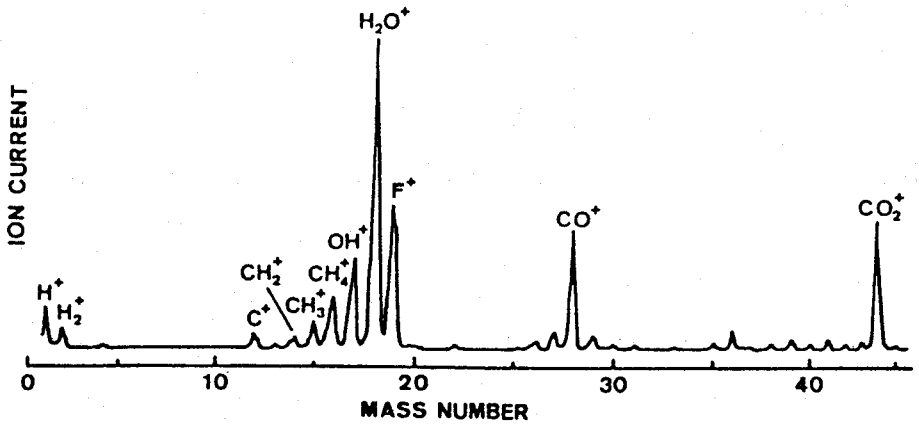


図3. 6　超高真空チェンバー残留気体の分析例

差動排気部分に設けたビームチョッパーによって行われる。ここでは、直径１㎜のコリメータを通過したイオンビームを受けることになるが、このコリメータからの２次電子放出による電流値測定への影響は無いことが確認してある。ビームチョッパーは、アルミ製の1／4円が大気中に設けたモータにより、60 rpmで回転する仕組みとなっている。1／4円であることから、入射イオンビームが試料に当たる割合とビームチョッパーにより遮られる割合は、１：１となる。また、ビームチョッパーからの２次電子を補集するため、チェンバーに対しては絶縁されているが、チョッパーとは同電位のアルミ製円筒（２次電子抑制箱）が設けてある。このとき得られるビーム電流値は、$^{19}F^{3+}$ で10 nA 程度である。

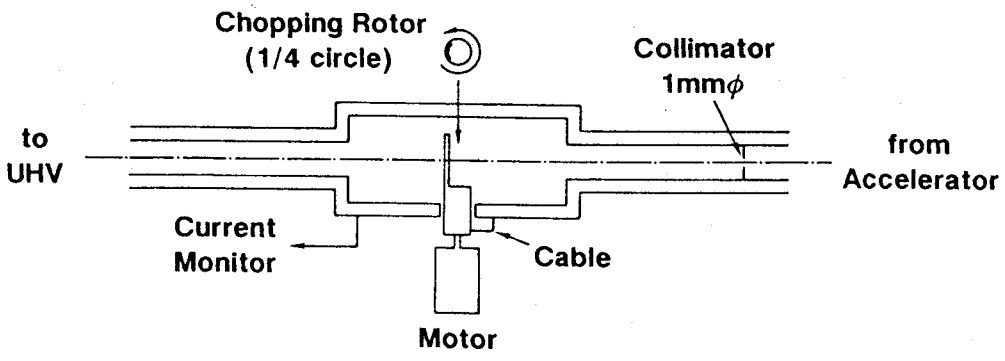


図3. 7　ビーム電流測定装置（ビームチョッパー）

3．3．3　散乱及び反跳イオン検出系

RBS 及びERDAの測定において使用した検出器は、シリコン表面障壁型検出器（SSBD：ENERTEC 社製、100 mm^2 、約15 keVのエネルギー分解能）である。各検出器がもつ立体角は、RBS 用が5.1×10^{-3} sr、ERDA用が3.8×10^{-3} srである。検出器で受けた電気的信号は、アサノ電子社製前置増幅器、主増幅器で増幅された後に、ORTEC 社製MCA に送られ測定される仕組みとなっている。ここで得られたエネルギースペクトルは、日本電気社製マイクロコンピュータに取り込まれフロッピーディスクにデータとして記録される。概略を図3．8に示す。

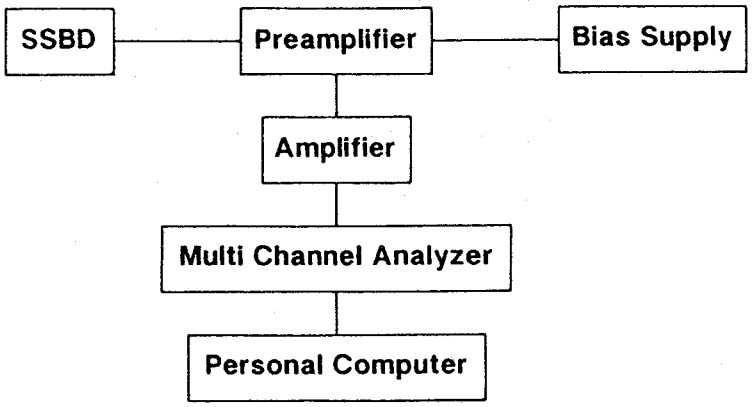


図3．8　測定系の概略

なおERDAにおいては、入射粒子による目的以外の反跳粒子や、散乱粒子を除去するために、検出器の前に厚さ5.7 μm のAℓフィルムを設置している。

3．3．4　試料マニピュレータと温度測定

試料マニピュレータは、X－Y方向及び上下方向に移動することが可能であり主軸は、360°回転できるためイオンビームの入射角δは、$0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$の範囲で可変できる。試料ホルダーは、直接通電加熱処理型で試料に直接交流及び直流電流を流すことによって実験に必要な温度領域（室温～約1200℃）に長時間安定に保つことができた。概

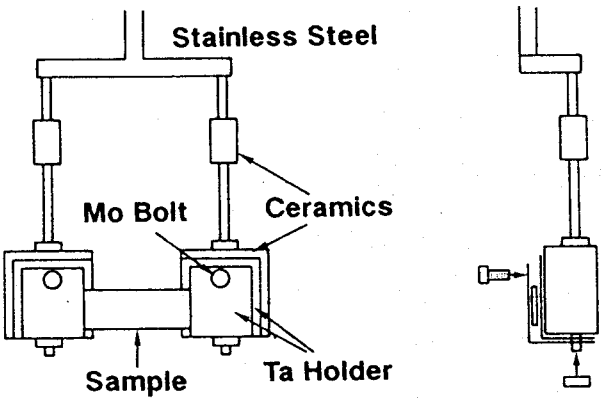


図3．9　試料マニピュレータ

略を図3. 9に示す。本実験で用いたような抵抗率の半導体ウエハは、実験に必要な温度領域において、その抵抗率が3桁程度変化するが、加熱電源に定電流電源を用い、定電流電源と熱電対をコンピュータに接続することによって、試料温度を希望する温度に十分長時間安定に保つことができる。試料温度は、直径0.1 mmのAlumel-Chromel熱電対により測定された。このような測定方法において予想される系統的誤差は、高温域で熱電対の読みと光高温計（パイロメータ）による測定を比較することによって較正されている。温度測定誤差は、室温～1200℃の範囲で±10℃程度と見積られた。

3．3．5　LEED観測装置

LEED観察には、4枚グリッドのLEED装置が用いられた。電子銃より放出された低速電子は、試料表面で回折され、4枚グリッドを通過し蛍光面に回折パターンが映し出される。試料の清浄化の後、あるいは水素吸着過程や薄膜成長過程において、その表面の二次元的周期構造の確認に用いられた。本研究では、AES の測定には用いなかった。

3．3．6　Ag及びAℓ蒸発源

Agの蒸発源としては、図3.10に示すW（直径0.7 mm）製のバスケットコイルを用いた。Wコイルに電流を流すことによって、バスケットを暖め、Agを試料に蒸着した。Aℓの蒸発源としては、図3.11に示すK-cellを用いた。セルを構成する材料はPBN である。ヒーターの巻き方は無誘導巻きで、Aℓが”はい上がる”のを防ぐために、セルの上部を密に巻いている。セルの温度は、PID 演算制御方式により一定に保たれる。

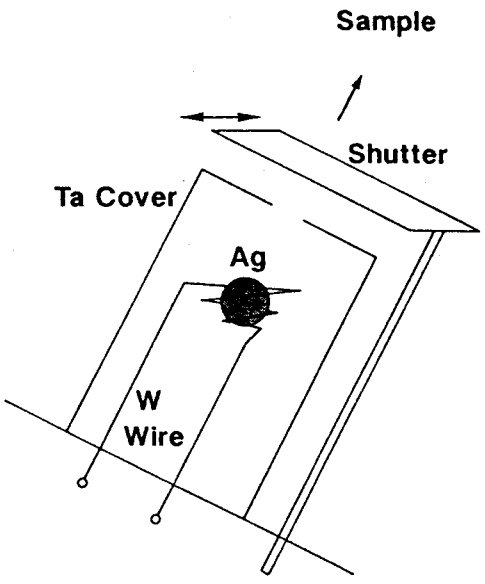


図3.10　Ag蒸発源

蒸発源は、事前に超高真空装置内で充分に焼きだしを行い、蒸着時にも、10^{-9} Torr領域の超高真空を維持した。この方法で、99.99 %のAg及び、99.999 % のAℓをそれぞれ、0.5 ML／分、0.1 ML／分程度の蒸着レートで蒸着した。

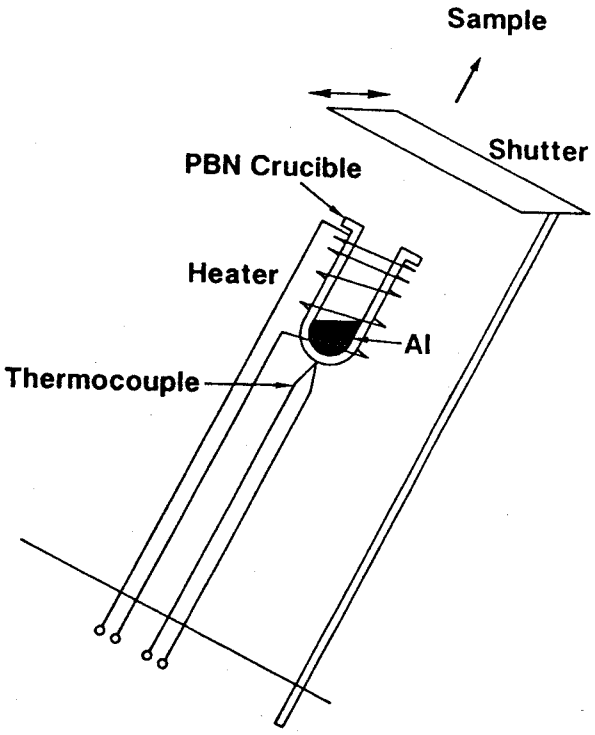


図3.11　Aℓ蒸発源

3．3．7　膜厚計

蒸着膜の厚さの測定は、水晶振動子を用いた。これは、水晶板に膜を蒸着してそのときの共振周波数のシフトを測定することによって、膜厚を求める方法である。試料の近くに設置してあり、マニピュレータの回転や、LEED観察に、差し障りのないように注意してある。測定中に、蒸発源や試料からの熱による測定誤差を防ぐために、冷却水を流しながら用いた。

3．3．8　水素解離用フィラメント

分子状水素を原子状に解離するために、Wフィラメントを用いた。Wフィラメントは、4巻、1巻の直径1cm、線の太さ0.8 mmで、試料から12 cm 離れたところに設置している（図3. 4参照）。水素分子を解離するときは、これに電流を流して約1800℃に加熱して用いた。

3．3．9　試料

本実験で用いられた試料は、Si(111) とSi(100) の2つの面のシリコン基板である。Si(111) は、P 型で抵抗率17～23 Ω•cm、厚さ495±5 μmの4インチウエハを10×30 mm^2の大きさに切断して用いた。Si(100) は、P 型で抵抗率43～53 Ω•cm、

厚さ525±15 μm の４インチウエハを、同じ大きさに切断して用いた。それぞれのSiウエハは事前に化学的に酸化膜処理[56]（NH_4OH／H_2O_2 洗浄－HF洗浄－HCℓ／H_2O_2 洗浄）がなされている。酸化膜は試料の移動時や切断時、また真空引きの作業中にSi表面が汚染されることを防ぐ。酸化膜表面に吸着した汚染物質は、超高真空（1×10^{-10} Torrオーダー）中での高温処理によって、酸化膜と共に除去される。超高真空中での試料の清浄化は、直接通電法による高温処理によって行われ、約1200℃で数秒間熱処理（フラッシュ）を行うことにより、清浄表面特有のLEEDパターンを示した。すなわち、Si(111)-７×７パターンと、２ドメインのSi(100)-２×１パターンが観察された。

水素吸着及び金属薄膜蒸着の研究においては、このようにして得られた清浄表面上に水素、AgやAℓ原子を吸着及び蒸着するが、Si面上においては水素、AgやAℓは容易に熱脱離し、その後約1200℃のフラッシュによって清浄表面が回復する。次の実験に移る場合に、LEEDパターンによって清浄表面であることの確認を行った。

３．４　ERDAにおける実験条件の考察

本研究では、表面吸着水素に関係した現象についてのみ調べたので、言い換えれば図3.12に示すような実験条件であったので、したがって水素吸着量は、（2－3）式を簡単にした次式により求められる。

$$Y = N \cdot Q \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \frac{1}{sin\alpha} \qquad (3-2)$$

ここでYは検出された水素の収量、Nは単位面積当りの水素の濃度[atoms／cm²]、Qは入射粒子数、$\Delta\Omega$は検出器のもつ立体角、$d\sigma/d\Omega$ は微分反跳断面積、αは照射角である。表面吸着水素の定量解析にあたっては、従来のERDAの解析と異なり、深さ方向が無視できるために、MCA 1 Channel 当りのエネルギー幅（E_c） 、及び、反跳粒子のエネルギーを衝突の起こる深さxで微分した値dE_d/dxは、計算過程において考慮する必要はない。よって、得られたスペクトルを積分した値をYとして、（3－2）式に代入すれば、表面密度Nを求めることができる。

次に、表面水素及び重水素を敏感に測定するために、最もよい実験条件をシミュレーションによって求めた。

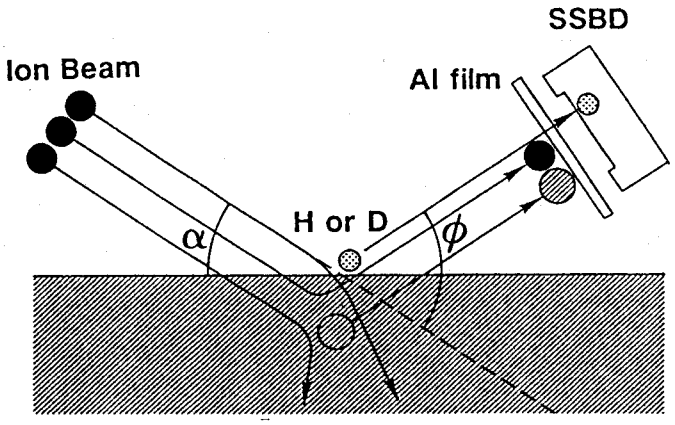


図3.12　表面水素に限ったERDAの実験条件

反跳水素及び重水素だけを半導体検出器（SSBD）で検出するために、検出器の前にAℓフィルターを置いている。これは、散乱されたF原子や反跳された重元素（Siなど）をフィルター内で止めてしまうために設置するが、このときのフィルター中でのエネルギーの減衰の様子を図3.13に示す。このときの実験条件は、入射粒子F、入射エネルギー6 MeV 、反跳角40° である。このとき試料表面で反跳及び散乱されたH、D、Si、Fは、それぞれ 669、1214、3391、4292 keVのエネルギーを持って、フィルターに入射される。しかし、重元素はフィルター内でその大きな阻止能により、減衰され、やがて止まってしまう。Aℓフィルター中でのエネルギーの減衰の様子は、2.2.3 節より求めた。水素及び重水素も当然エネルギーの損失を受けるが、フィルターを通過することができ、検出器に到達することがわかった。この結果、実際の実験ではAℓフィルムの厚さは5.7 μm に設定したが、これで十分であること

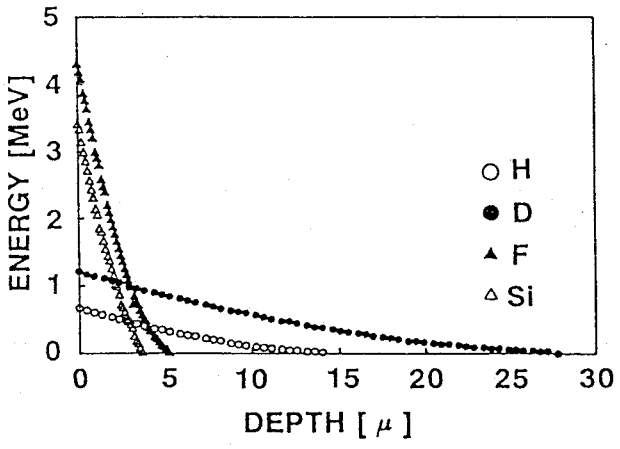


図3.13　Aℓフィルター内での
エネルギーの減衰

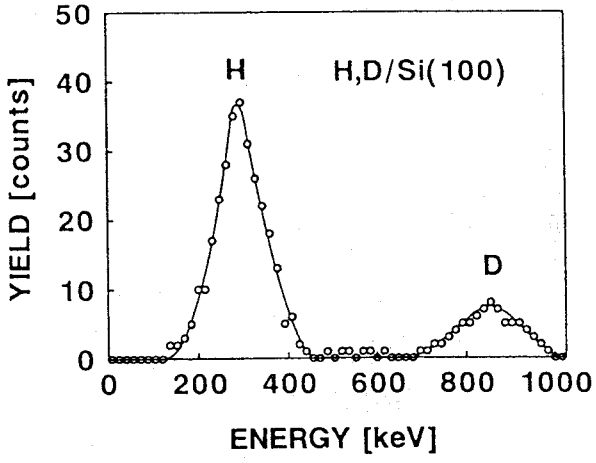


図3.14　表面に水素と重水素が存在する
場合のスペクトル

表3. 1　シミュレーションにおける計算条件

入射ビーム径	1 mm
試料と検出器の距離	40mm
検出器の直径	2 mm
入射エネルギー	6 MeV 4.5 MeV
反跳粒子	水素 重水素

	照射角	反跳角
a :	20°	40°
b :	20°	30°
c :	20°	50°
d :	10°	40°
e :	30°	40°

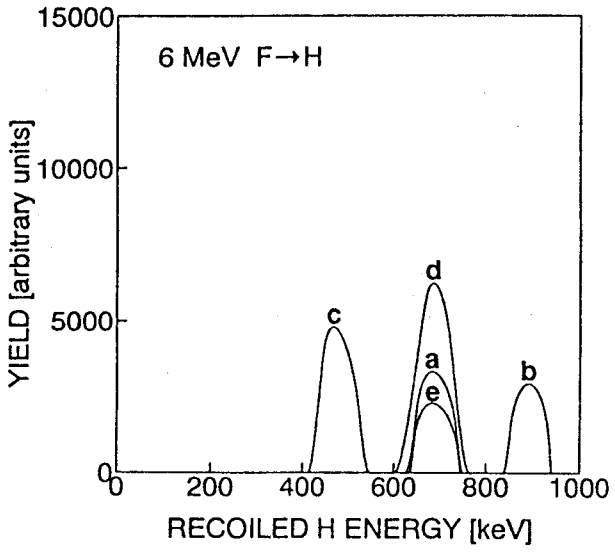


図3.15　6 MeV Fイオンによる
反跳水素スペクトル

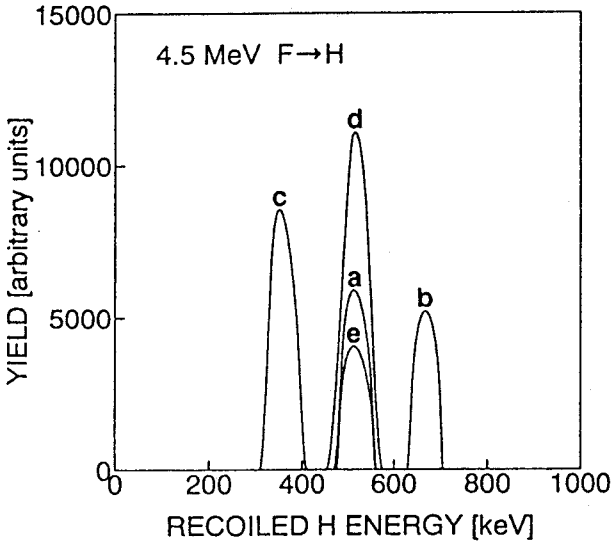


図3.16　4.5 MeV Fイオンによる
反跳水素スペクトル

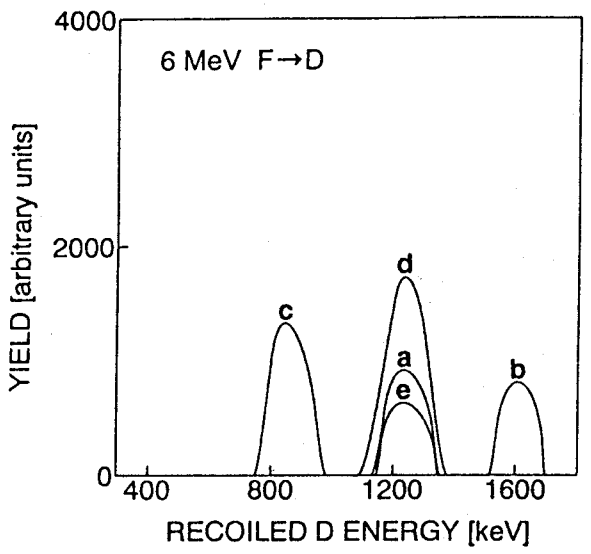


図3.17　6 MeV Fイオンによる
反跳重水素スペクトル

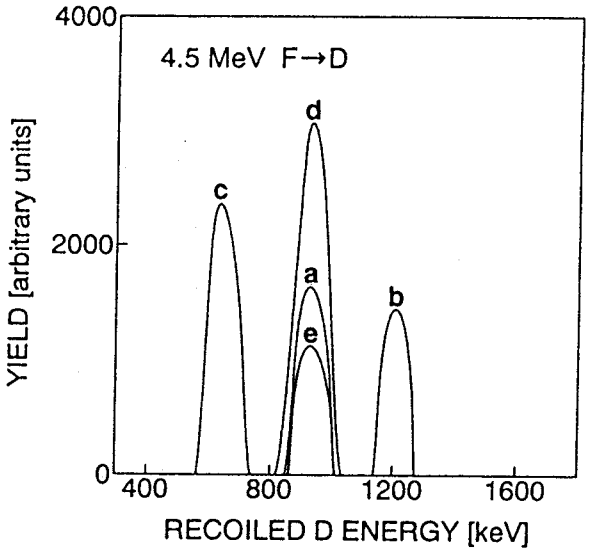


図3.18　4.5 MeV Fイオンによる
反跳重水素スペクトル

が確認された。この条件によって実際に得られたスペクトルを、図3.14に示す。このスペクトルから、HとDが分離して同時に得られているのがわかる。

次に照射角、反跳角について吟味するために、さまざまな実験条件の場合の反跳水素及び重水素のスペクトルをシミュレーションによって再現した。その結果を、図3.15～3.18に示す。ここで、スペクトルの広がりについては、実際の幾何学的な実験条件によるもので、入射ビーム径、試料と検出器の距離、検出器の直径などを考慮に入れた（表3. 1参照）。まず、照射角について考察する。照射角は図3.12に示すように試料水平方向からとり、反跳スペクトルに対する影響が図3.15～3.18に示してある。ｄ、ａ、ｅは、それぞれ照射角10°、20°、30°となっているが、これから照射角が小さいと、収量が増えているのがわかる。これは、見かけ上の水素の密度がつまって見えるためである。照射角が小さいと、収量が増えて実験では有利に見えるが、照射角の誤差による収量の変動が大きいため、あまり照射角が小さいとよくない。本実験では、マニピュレータの精度などを考えると、20°付近が最も適当であると思われる。

次に、反跳角について考察する。図3.15～3.18のｂ、ａ、ｃは、それぞれ反跳角30°、40°、50°となっているが、反跳角が大きい場合、収量が多くなり、実験に

有利に見えるが、反跳水素のエネルギーが小さくなって、水素がフィルター内を通過できなくなる可能性が出てくる。

入射エネルギーを変えた場合、エネルギーが低い方が反跳断面積が大きくなり、従って、収量も増えるが、この場合も反跳水素がフィルター内を通過できなくなる可能性が出てくるので注意が必要である。

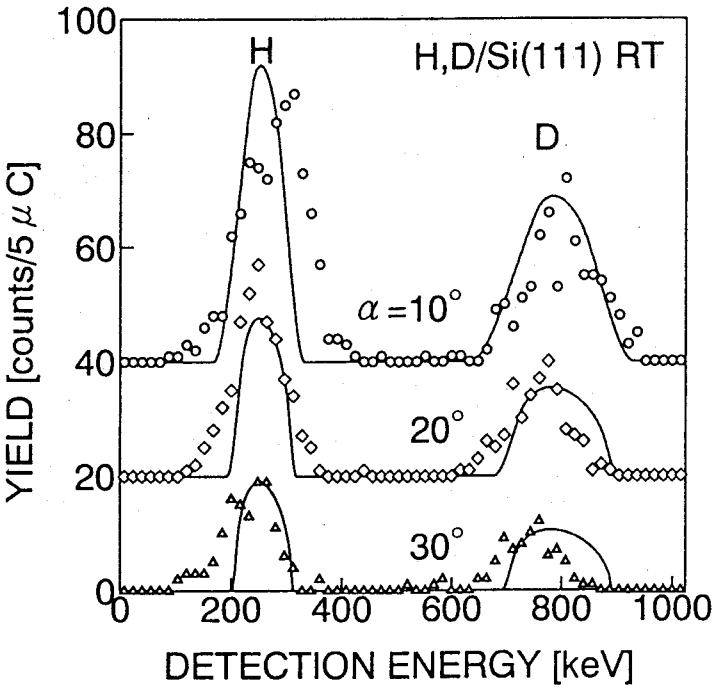


図3.19　実際に得られたスペクトルとシミュレーションとの比較（照射角を変えた場合）

ここで、実際に得られたスペクトルとシミュレーションによって得られたスペクトルと、比較を行った。図3.19に入射エネルギー6MeV、反跳角40°で、照射角を10°、20°、30°に変化させたときに実験で得られたスペクトルとシミュレーションで得られたスペクトルを示す。実線はシミュレーション結果である。このように、ほとんど一致していることから、このシミュレーションは実験結果をうまく再現しているといえる。

3．5　入射イオンによる表面水素の脱離

ここで、ERDA法の測定における入射イオンビームによる表面水素の脱離について述べる。高エネルギーイオンを用いた手法では、低エネルギーイオンを用いた場合に比べて、表面損傷の程度は一般に小さい。しかし、ERDA法は反跳粒子を検出するという手法なので、当然ながら、入射イオンビームによる表面水素の脱離がある。この入射イオンビームによる表面水素の脱離が、どの程度であるかを調べることは、大変重要である。そこで、ERDA法の測定においてFイオンビームによる表面水素及び重水素の脱離について調べた結果を、図3.20、3.21に示す。通常、一回の測定に

要する入射クーロン数は、2 μC であるため、照射損傷による脱離の影響は、約2%ということがわかった。この値は、測定値のばらつき（約10%）と比べて、十分小さいことから、ほとんど無視できるということがわかった。

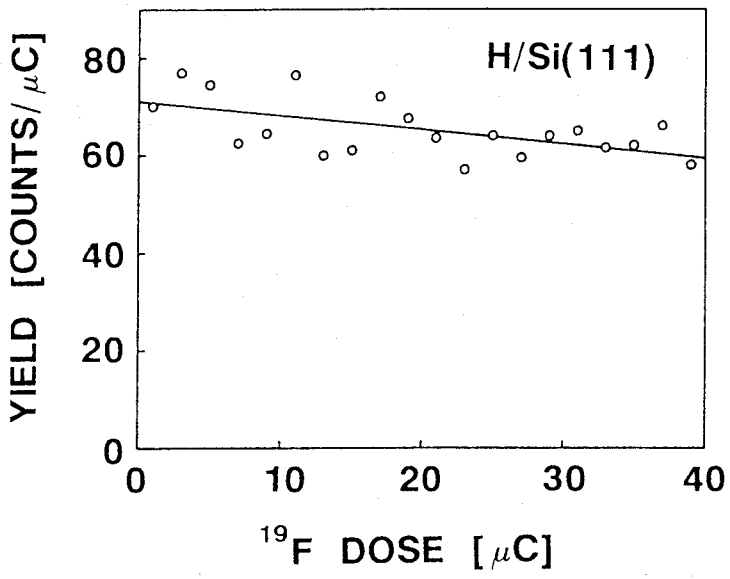


図3.20　Fイオン照射に対する反跳水素の収量の変化

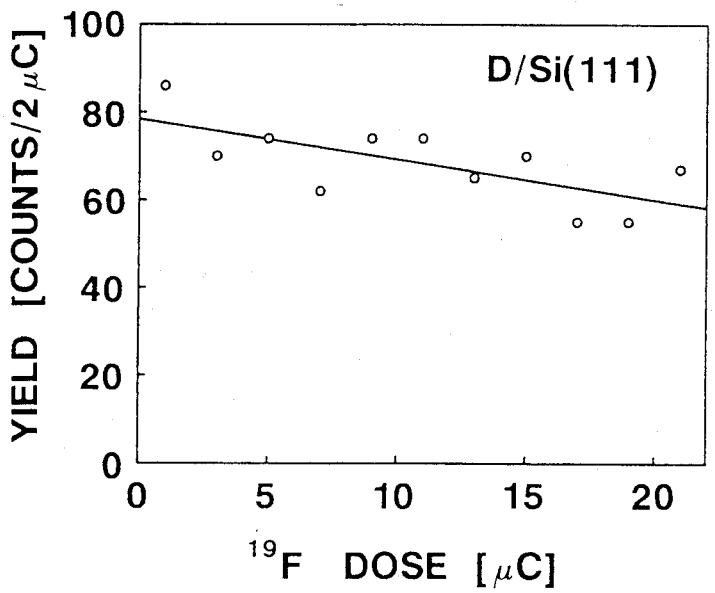


図3.21　Fイオン照射に対する反跳重水素の収量の変化

3．6　結言

本章では、実験に用いた装置の説明及び、ERDA法の表面水素への適用のための予備実験について述べた。その結果、ERDA法が表面水素の介在する現象の解明に、非常に有力であることを確認した。この手法が、以下の各章で述べる実験対象に応用され、有意義な結果が得られた。

第４章　Si（100）清浄面上における水素吸着過程

４．１　緒言

本章では、ERDA法によってSi(100）面上の水素吸着過程について研究を行った結果について述べる。

Si(100）面の水素吸着モデルは、UPS とLEEDを用いたT. Sakurai等[24]の研究によって提案されている。この報告によると、清浄な２×１面に原子状の水素を吸着させると、モノハイドライド相を経てダイハイドライド相が形成され、最終的には、１×１のLEED像が観測されることが示されている。しかし、このような吸着過程における水素量の変化を、連続的に直接測定した例として、核反応法による重水素を用いた研究[14,16,17]が存在するが、水素を用いた例は全くない。そこでSi(100）面上の吸着水素量に関する情報を得るために、初めてERDA法の適用を試みた[57-59]。その結果は、T. Sakurai等のモデルを支持し、これは同時にERDA法によって表面水素の定量測定ができるということも示している。また、このERDA法は、表面水素及び重水素を同時にそれぞれ定量できるという特徴を持っているので、吸着水素の置換過程についても研究を行った[60]。

４．２　実験結果

以下に、Si(100）面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。

４．２．１　水素吸着過程

Si(100）面上への水素の吸着は、第３章で述べた超高真空チェンバー内に、分子状の水素を1×10^{-7}～2×10^{-6}Torr導入し、試料に対向して置いてあるWフィラメントを直接通電により約1800℃に加熱することによって、水素分子を原子状に解離して吸着させた。水素分子の曝露量は、水素ガスの分圧あるいは曝露時間を調整することによって、ラングミュア（L:Langmuir、$1\,L=10^{-6}$Torr･sec）を単位にしている。曝露中は、イオンポンプをOFF にし、B-A ゲージによって圧力が計測されて

いる。また、水素吸着による表面の２次元的な構造変化は、LEED観察によって調べることができる。

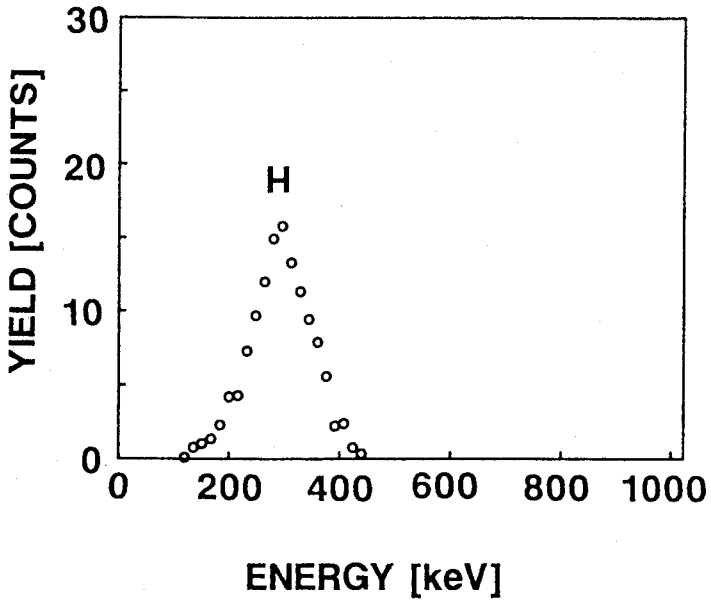


図4. 1　ERDA法によって得られたエネルギースペクトルの一例。試料は水素飽和吸着Si(100) 面。

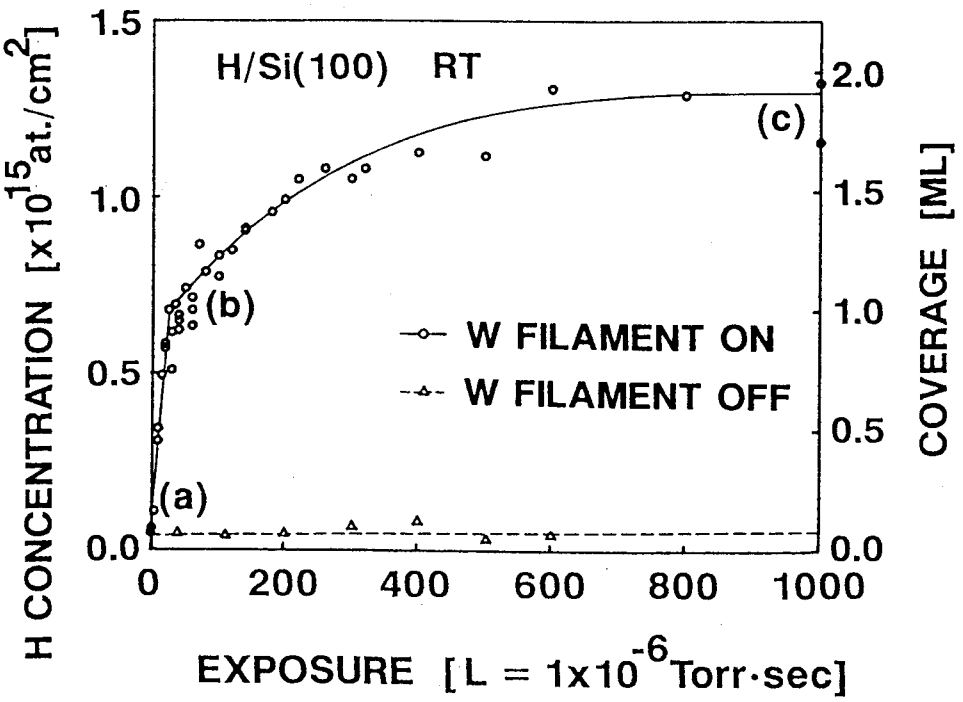
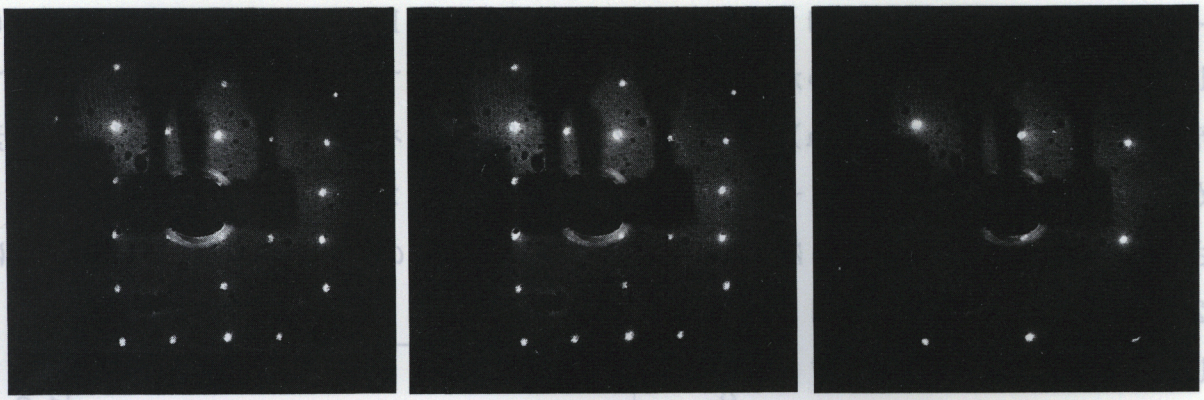


図4. 2　Si(100) 面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化



(a)　　(b)　　(c)

図4. 3　水素吸着にともなうSi(100) 清浄表面のLEED像の変化。
(a) 清浄表面、(b) モノハイドライド面、(c) ダイハイドライド面。

図4. 1に、水素を飽和吸着させたSi(100) 面において、6 MeV のF^{3+}イオンによるERDA法によって得られたエネルギースペクトルを示す。このスペクトルから水素吸着量を求める方法は、まず、スペクトルを積分し、その値をYとして（3−2）式に代入する。そして、表面密度Nが計算の結果求まる。なぜなら、Q、$\Delta\Omega$、αは、実験により、$d\sigma/d\Omega$ はラザフォードの散乱公式により簡単に求めることができるからである。

そこで、Si(100) 面上の基板温度室温における水素吸着過程について調べた結果が、図4. 2である。図の縦軸は、試料表面の水素濃度である。右側は、表面水素濃度で、左側は、Si(100) 面での被覆率に換算してある（1 ML＝6.783×10^{14}atoms／cm^2）。 横軸は、試料表面における水素原子のfluxにするべきであるが、水素原子の量を測ることができないので、水素分子の曝露量をラングミュア単位で取ってある。このとき、吸着速度に関する議論を可能にするために、試料の向きを水素吸着中は常に一定にし、試料からみたWフィラメントの立体角を同じになるようにした。

まず、WフィラメントがOFF のときは、水素の吸着量はほとんど0であるということがわかった。これは、Si(100) 面上には、水素は分子状ではほとんど吸着しないということをあらわしている。

原子状水素の曝露にともない、水素吸着量は1 ML程度まで（水素曝露量では25 Lまで）ほとんど直線的に急速に増加している。そして1 MLを越えた後は、かなりゆ

っくりと水素吸着量が増加し、最終的に水素曝露量が1000 L以上で、水素吸着量は1.9 MLで飽和することがわかった。また、図中の各点でのLEED像を、図4. 3に示す。清浄なSi(100) の表面は(a) のように２×１パターンを示し、ここに１ML程度水素が吸着してもなおLEEDパターンは(b) に示すように２×１のままであった。しかし、さらに水素を曝露していくに従って、しだいに２×１のスポットが弱くなり、ほぼ２MLの水素が吸着して飽和したときには、(c) に示すように完全に１×１パターンとなった。このLEED像の変化は、Si(100) 清浄表面が、水素の吸着によって明かに構造変化していることを示している。この構造変化に関しては、4.3.1 節で詳しく述べる。

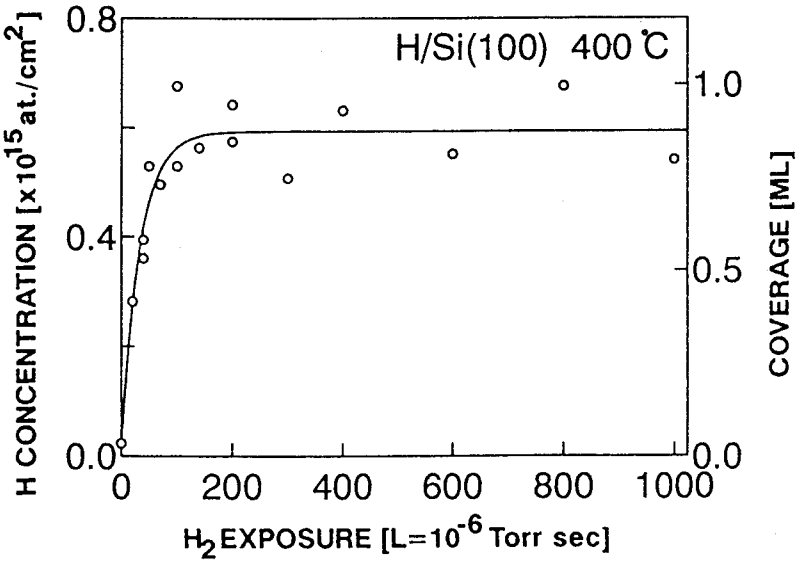


図4. 4　基板温度400 ℃における水素吸着の様子

基板温度の違いによる水素吸着量やLEED像の変化についても調べた。図4. 4に、基板温度が400 ℃のときの水素吸着量の変化をあらわす。縦軸と横軸は図4. 2と同じであるが、縦軸はスケールが異なっている。水素曝露中の基板温度が室温の場合、ほぼ２MLで水素が飽和するのに対し、400 ℃のときは、ほぼ１MLで飽和しているのがわかる。この時のLEED像は、２×１パターンのままで、１×１パター

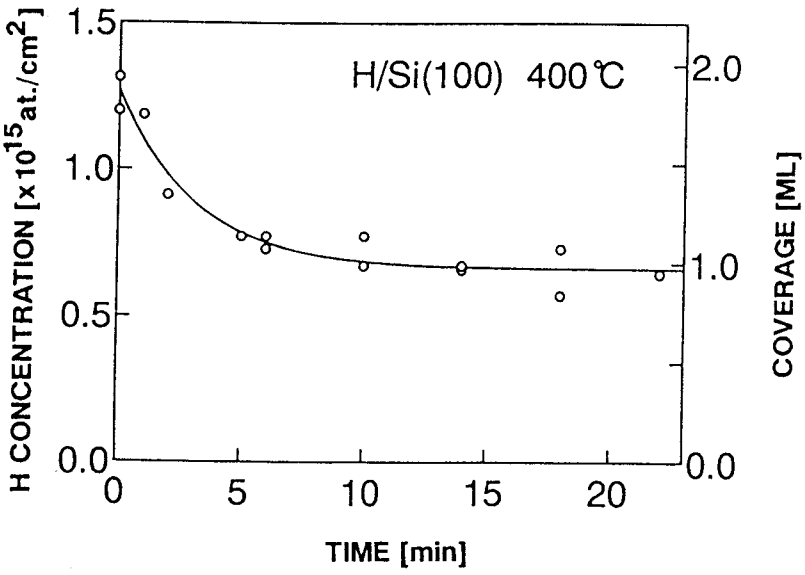


図4. 5　飽和吸着した水素の400 ℃での脱離の様子

ンに変化することはなかった。F. Stucki 等[61] はHREELSを用いて基板温度を650 K で水素を吸着させると、モノハイドライド相だけが形成されると報告している。ERDA法による結果は、このF. Stucki 等の解釈を支持し、さらに全てのダングリングボンドが水素原子によって終端されていることを、吸着水素量の観点から示した。

次に、室温で飽和吸着させた後、基板温度を400 ℃にした場合の吸着水素の脱離の様子について調べた。この結果を、図4. 5に示す。加熱前は、ほぼ２ML吸着していた水素が、加熱を始めてから数分後に１ML程度まで脱離し、その後は１MLで一定になっている。このときのLEED像は、最初は１×１であったが、水素が脱離するにしたがって２×１に変化した。これは、基板温度が400 ℃のときは、ダイハイドライド相は不安定であり、この温度で安定なモノハイドライド相を形成することがわかった。

最後に、加熱による吸着水素の脱離について調べた。室温で水素を飽和吸着した後、等時加熱を行ったときの吸着水素の脱離の様子を図4. 6に示す。加熱時間はそれぞれ５分間である。これから、300 ℃までは水素はあまり脱離せず、その後脱離が始まり、600 ℃ぐらいで吸着水素はほとんど脱離してしまうのがわかる。このときのLEED像の変化は、300 ℃までは１×１パターンで、その後、２×１パターンに変化した。

S.M. Gates等[62] は、TPD（Temperature Programmed Desorption）を用いて水素吸着Si(100) 面からの水素の脱離には、425 ℃と540 ℃に、β_1 、β_2 の２つのピークが存在することを報告している。これらは、それぞれダイハイドライド相とモノハイドライド相から脱離した水素であると考えることができる。K. Sinniah等[63] や、C.C. Cheng等[64] もLITD（Laser-Induced

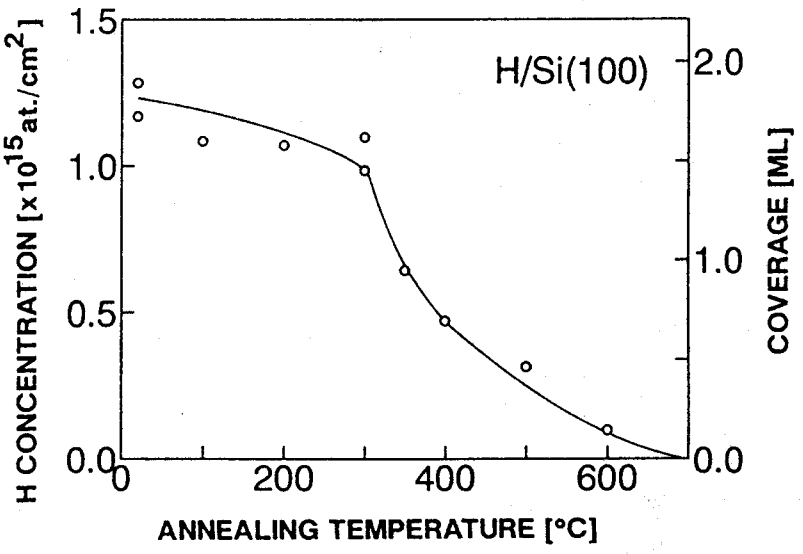


図4. 6　飽和吸着水素の等時加熱による脱離の様子

Thermal Desorption）やTPD を用いて、S.M. Gates等と同じ結果を報告している。ERDA法による基板温度を400 ℃に保った実験（図4. 4、4. 5）では、β_1 付近の温度であったために、ダイハイドライド相が安定に形成されなかったと解釈することができる。

4．2．2　重水素吸着過程

今までの核反応法などでの研究では[14-17]、手法の性格上、水素（H）ではなくて重水素（D）を用いて実験を行っている。HとDでは、化学的な性質はほとんど同じであるが、質量が2倍異なるため、吸着過程などにおいて、HとDでは異なる可能性がある。そこで、HとDにおける吸着過程や脱離の違いについて検証した。そして、HとDのふるまいについて理解した後に、吸着水素の置換について実験を行った。置換については、4.2.3 節で述べる。

まず、室温における清浄表面上でのD吸着の様子について調べたものが、図4. 7である。横軸、縦軸は図4. 2と同じである。WフィラメントがOFF の場合は、Hと場合と同様、Dはほとんど吸着しないということがわかった。D吸着曲線は、やはりHと同様に1MLまでは急速に吸着し、その後はゆっくりと吸着し、約2.1 MLで飽和することがわかった。この値はHの値（1.9 ML）と比べて、やや大きい値であるが、実験誤差を考えると一致していると思われる。このときのLEED像の変化は、まったくHの場合と同様であった。基板温度を400 ℃に保ってDを吸

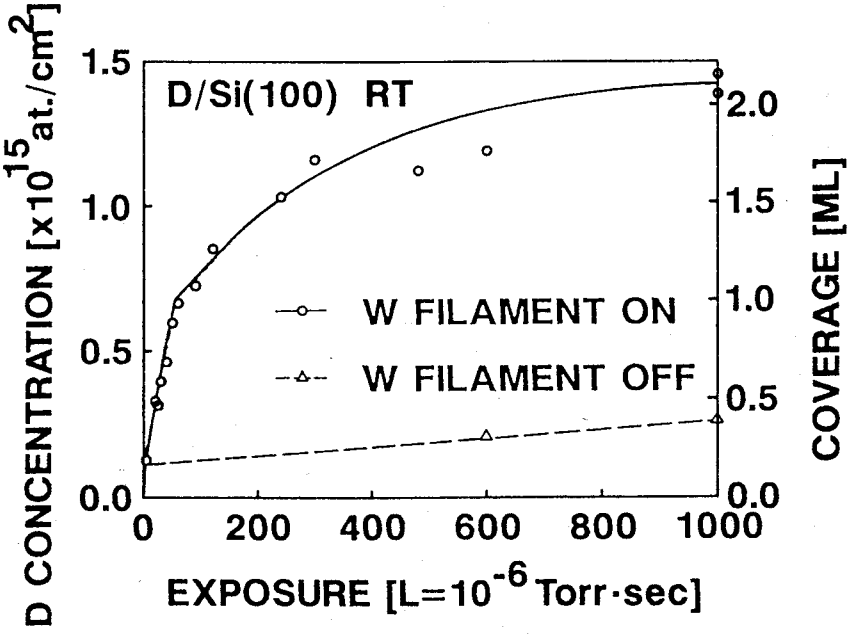


図4. 7　Si(100) 面上での重水素曝露に対する重水素吸着量の変化

着した場合、Dは1MLで飽和し、LEED像は2×1のままであった。このことから、HとDのふるまいの違いはほとんどなく、置換の実験にHとDを用いても差し支えないことが確認された。

4．2．3　吸着水素の置換過程

本研究で用いたERDA法は、試料表面にHとDが存在する場合、それぞれの吸着量を同時に測定できるので、HとDが連続して変化している現象に対して威力を発揮する。そこで、Si(100) 面上に最初Dを吸着し、その後Hを吸着したときのHとDのふるまいについて調べた。図4. 8は、基板温度室温でDを飽和吸着させた後、Hを吸着させたときのH、Dの吸着量の変化をあらわしている。図から、Hの吸着量が増加するにつれて、Dの吸着量が減少していることと、HとDの吸着量の和はほとんど一定であることがわかる。このときのLEED像の変化は見られなかった。すなわち、1×1のままであった。また、最初Hを吸着させた後、Dを吸着した場合も同様の結果が得られた。ここで注意すべきことは、Hの吸着曲線のスタートは、Hを吸着させていないにもかかわらず、0ではないということである。これは、Dを吸着する場合、D分子をチェンバー内に導入し、Wフィラメントによって解離吸着するのであるが、このとき、チェンバー内の残留Hが吸着したことによると思われる。これと同じ様な現象が、Hを吸着するときにも存在している。

基板温度が350 ℃の場合、すなわちモノハイドライド相での吸着水素の置換についても調べた。図4. 9は、基板温度350 ℃でDを吸着させた後、Hを吸着させたときのHとDの吸着量の変化を示している。このときもダイハイドライド相の場合と同様、Dの吸着量が減少するにしたがって、Hの吸着量が増加し、HとDの吸着量の和はほぼ一定である。このときのLEED像は、2×1のままであった。

ここで、このようなHとDの吸着量の逆転現象を説明するためには、試料表面でシリコンハイドライドのエッチングが起こるか、HとDが入れ替わる置換が起こっていると考えられる。シリコンハイドライドのエッチングとは、試料表面から水素がSi_xH_y ($x=1,2,3,4$) の形で脱離し、その後に表面に到達した水素が吸着するという過程を示し、HとDが入れ替わる置換というのは、表面に到達した水素原子がすでに吸着している水素と結合し、水素分子を構成して脱離し、そのあとに新しく

表面に到達した水素原子が吸着するという過程をいう。J. J. Boland[65,66] はSTM を用いて、Si(100) 面上に水素を吸着したとき、2×1や3×1表面ではエッチングは観測されず1×1面のときエッチングを観測している。ERDA法による結果では、モノハイドライド相でも、HとDの吸着量の入れ替わりが起こっている。さらに、とても低い水素曝露量でHとDの入れ替わりが起こっていることを考慮すれば、Si(100) 表面で、HとDの入れ替わりが起こるのは、主に置換が行われるからであると結論づけられる。しかし、エッチングの可能性について否定はできない。そこで、さらに大きな曝露量の場合に、HとDの入れ替わりはどうなるかを調べた。図4.10は、Hを飽和吸着させた後、Dを吸着させたときの、HとDの吸着量の変化を示している。Dの曝露量は最大5000 Lである。このときは、HとDの吸着量の和は一定にはならず、増加することがわかった。この結

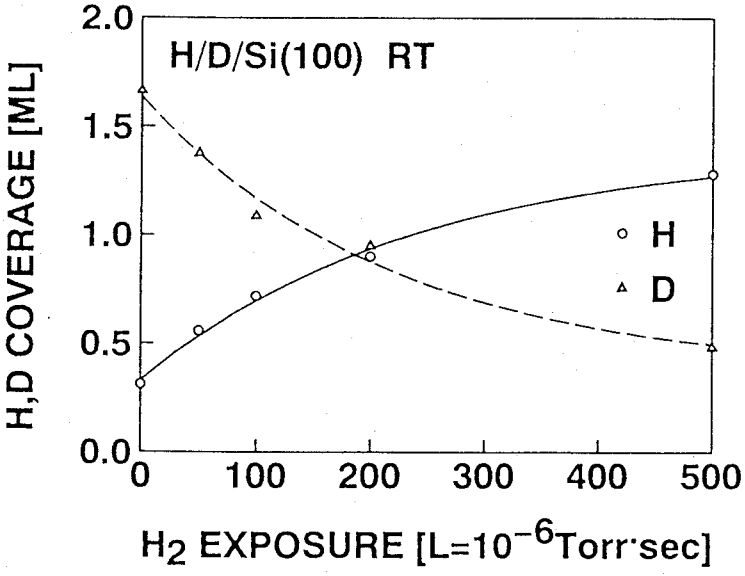


図4. 8　基板温度室温におけるSi(100)-1×1ダイハイドライド相での吸着水素の置換の様子（低曝露量）

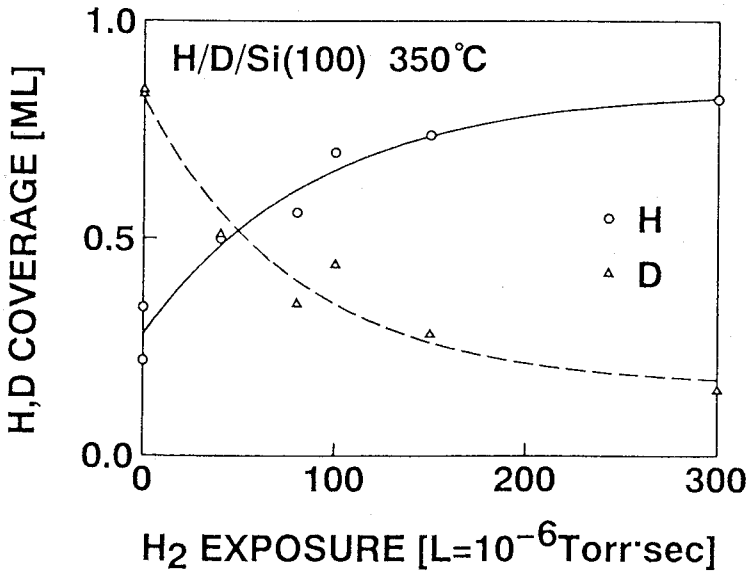


図4. 9　基板温度350 ℃におけるSi(100)-2×1モノハイドライド相での吸着水素の置換の様子

果から、水素曝露量が大きいとエッチングによる水素吸着量の増加が顕著に観察されることがわかった。

試料に水素を吸着する場合、Wフィラメントによって水素分子を原子状に解離して吸着させるが、分子状の水素によって吸着している水素と置換するかを調べた。図4.11は、基板温度350 ℃でDを吸着させた後、H分子を曝露したときのH、Dの吸着量の変化をあらわす。このとき、吸着HとDの置換は全く見られない。よって、分子状の水素では置換が行われないことが確認された。

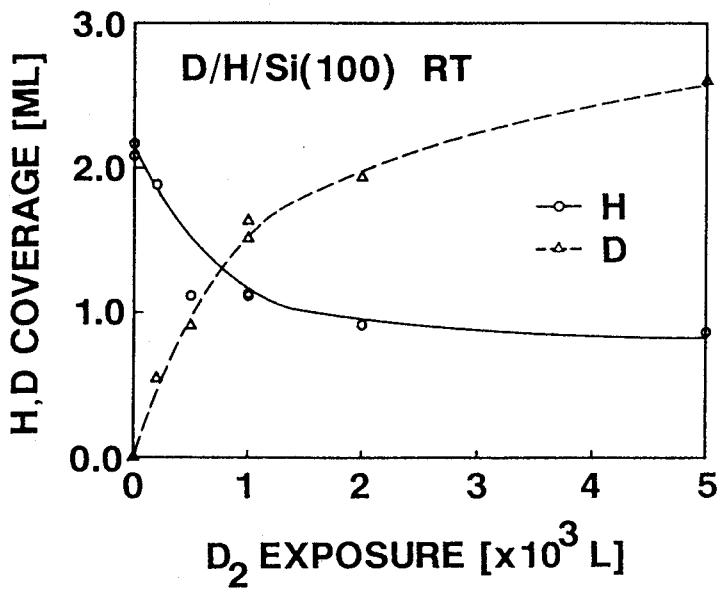


図4.10　基板温度室温におけるSi(100)-１×１ダイハイドライド相での吸着水素の置換の様子（高曝露量）

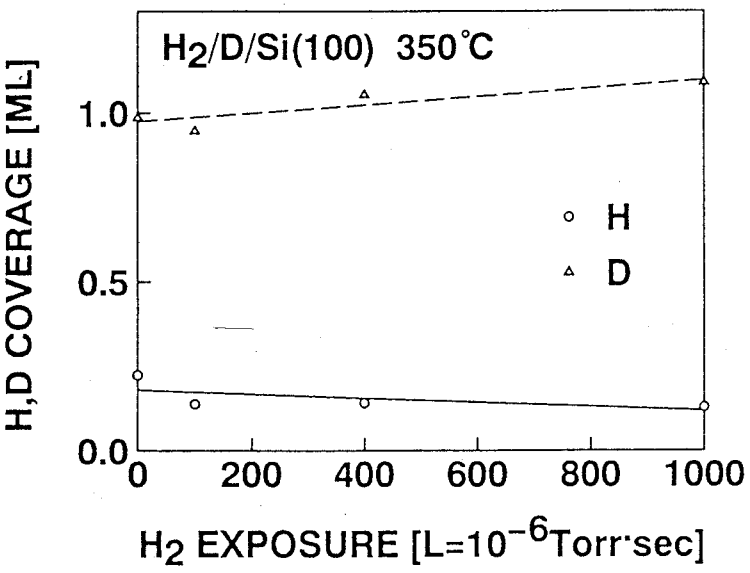


図4.11　基板温度350 ℃におけるSi(100)２×１モノハイドライド相での吸着水素の置換の様子（Wフィラメント OFF）

４．３　検討

以下に、Si(100) 面上の水素吸着過程について得られた結果について検討する。

４．３．１　水素吸着モデル

ERDA法によって測定されたSi(100)-２×１清浄表面上への水素曝露の対する水素吸着

量の変化は、LEED像の変化とも併せて、多くの研究者の間でほぼ認められているT. Sakurai 等のモデル[24] を以下のように検証することができる。

図4.12に示すように、Si(100)-２×１清浄表面(a) は再配列してダイマーを形成していると考えられており、これが図4. 3(a) のLEEDパターンを与える。ここに、原子状水素を曝露吸着することによって、急速に１ML程度まで水素が吸着した場合、表面Si原子１個当り１本のダングリングボンドがあるために、そこに水素が吸着しモノハイドライド相(b) ができるが、Si原子によるダイマー結合はそのままであるために、LEEDパターンは２×１のままである。このときの吸着水素の活性化エネルギーは 62 kcal／mol 程度であると報告されている[67]。そしてその後、かなりの曝露量を要して水素が吸着し、約２MLで飽和する。またLEEDパターンは２×１から１×１に徐々に変化した。これは原子状水素がさらに曝露されることによってダイマーを形成しているSi原子どうしの結合が切れて、そこに水素が吸着することで表面Si原子１個当り２つの吸着水素を持つダイハイドライド相(c) を形成すると考えられる。ERDA法によって得られた結果は、このモデルを支持するものであった。このことは、ERDA法は表面水素の定量に適用できるということを示している。

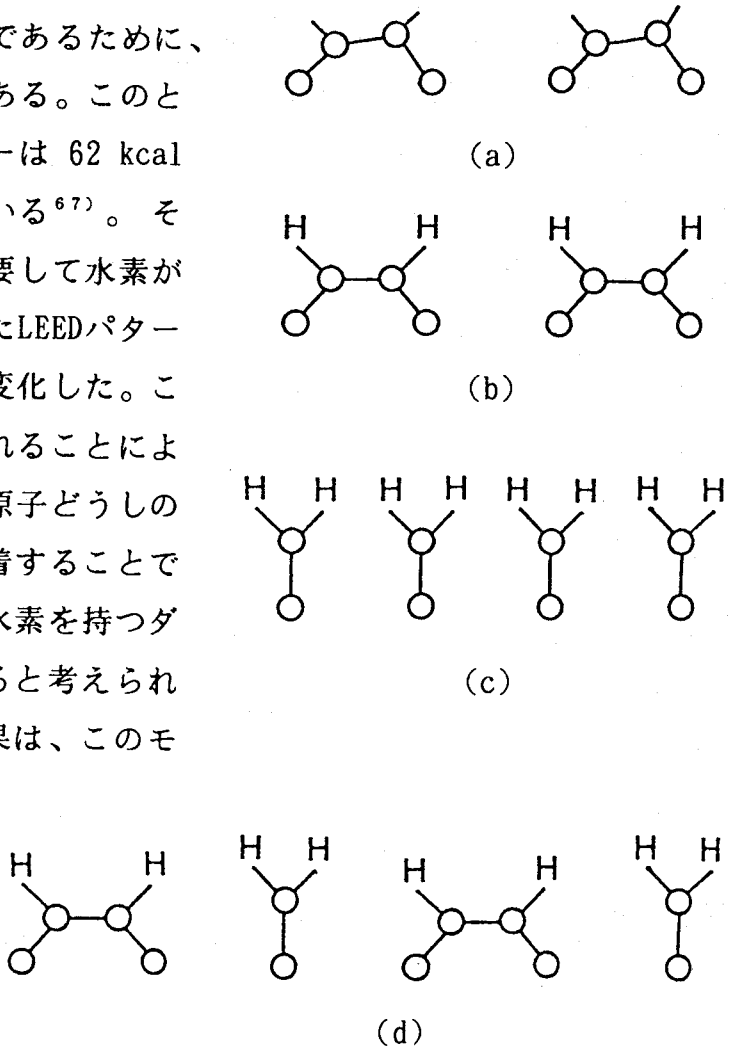


図4.12　Si(100) 面上における水素吸着モデル。(a) ２×１清浄表面。(b) ２×１モノハイドライド面。(c) １×１ダイハイ。ドライド面。(d) ３×１面。

ここで、観測されたLEEDパターンについて触れる。清浄表面とモノハイドライド面では２×１のLEEDパターンを観測したが、モノハイドライド面での２×１パターンの方が

若干回折点がシャープであった。

これは、今までに計算法によって報告されているように、Si(100) 清浄表面のダイマー結合を形成するSi原子は非対称であるが[68]、 モノハイドライド面のダイマー結合を形成するSi原子は対称であるためである[69-71]。飽和水素吸着面では1×1パターンが観測されたが、ストリーク状のものが多かった。Y.J. Chabal 等[72]は、高分解能ＩＲによる結果から、室温における飽和水素吸着面も実は3×1構造の乱れたもので、モノハイドライドな部分と、ダイハイドライドな部分がランダムに存在していると報告している。水素吸着量の観点では、少し矛盾するが、水素曝露量が増えるにしたがってエッチングが進むと考えれば、矛盾しない。

基板温度が100 ℃でSi(100) 面に水素を吸着した場合、3×1構造が得られることがY.J. Chabal 等[72] によって報告されている。基板温度を100 ℃に保って水素を500 L 曝露吸着させたときのLEED像を、図4.13に示す。このときの水素吸着量は、1.6 MLであった。しかし、Y.J. Chabal 等はSi(100)-3×1構造については図4.12(d) のようなモデルによって説明している。このモデルは、モノハイドライドとダイハイドライドが交互に形成されるというモデルである。このモデルによれば、水素吸着量は1.33（＝4／3）MLとなる。実験で得られた水素吸着量は1.6 MLで、やや大きい値となっているものの、基板温度室温での飽和水素吸着量1.9 MLよりは小さい値を示している。それは、このとき得られた3×1構造が完全なものでなく、3×1構造と1×1構造の部分が混在していて、その平均としての水素吸着量が測定されたものと考えられる。この場合は、3×1と1×1構造の領域の面積比は6：4であったと思われる。

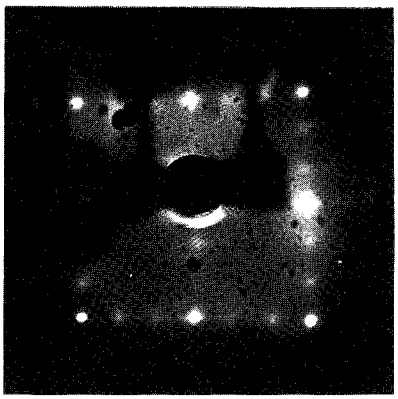


図4.13　基板温度100 ℃で水素を吸着させたときの
3×1 LEED像

4．3．2　吸着シミュレーション

Si(100) 面上に水素及び重水素を吸着させたとき、得られた吸着曲線はどちらも最初1MLまでは急速に吸着し、その後はゆっくりと吸着し、最終的には約2MLで飽

和するというものであった。ここで、この吸着曲線の傾き、つまり吸着速度について議論するために、シミュレーションを行った。このとき、清浄表面（図4.14のa1）からモノハイドライド面（a2）への移行と、モノハイドライド面（a2）からダイハイドライド面（a3）への移行をfirst order であるとみなし、移行係数 $k1$ 、$k2$ の値を変えて実験結果を最も再現する値を求めた。

この仮定をもとにすると、以下の式が成り立つ。

$$\frac{d\theta_{a1}(t)}{dt} = -k1\,\theta_{a1}(t) \qquad (4-1)$$

$$\frac{d\theta_{a2}(t)}{dt} = k1\,\theta_{a1}(t) - k2\,\theta_{a2}(t) \qquad (4-2)$$

$$\frac{d\theta_{a3}(t)}{dt} = k2\,\theta_{a2}(t) \qquad (4-3)$$

ここで、$\theta_{ai}(t)$ はaiの相の表面被覆率（ここでは２×１ユニットを単位にしている。）、$k1$ と$k2$ は移行係数、t は1×10^{-6}Torrの雰囲気中での水素曝露時間をあらわす。$t=0$のとき、すなわち最初は清浄表面であるから、

$$\theta_{a1}(t) + \theta_{a2}(t) + \theta_{a3}(t) = 0.5 \qquad (4-4)$$

$$\theta_{a1}(0) = 0.5 \qquad (4-5)$$

が成り立つ。そしてこれらの式を解くと以下のようにあらわされる。

$$\theta_H(t) = 2\,\theta_{a2}(t) + 4\,\theta_{a3}(t) \qquad (4-6)$$

$$\theta_H(t) = 2 - \frac{2\,k2 - k1}{k2 - k1}e^{-k1t} + \frac{k1}{k2 - k1}e^{-k2t} \qquad (4-7)$$

ここで、$\theta_H(t)$はSi(100) 表面に吸着した水素の量である。$k1$ 、$k2$ の値を変化させて$\theta_H(t)$の関数を描くと、図4.15、4.16の様になる。図4.15では、$k1$ の値

図4.14　水素吸着相の移行

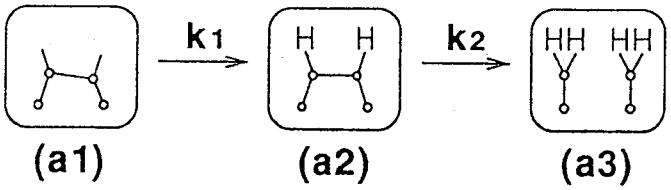


図4.15　$k2$ の値を変えたときのシミュレーション曲線

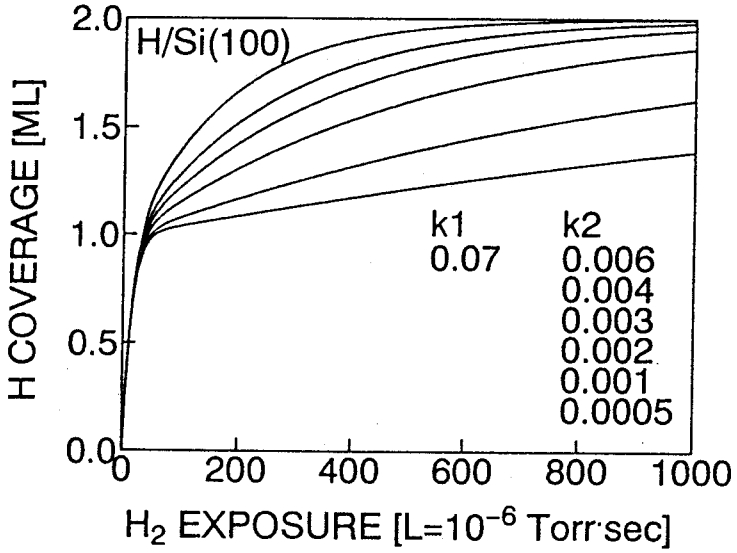
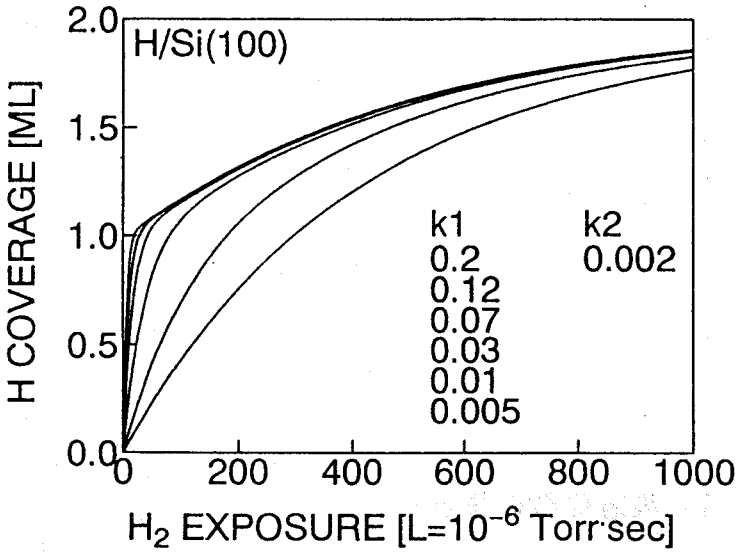


図4.16　$k1$ の値を変えたときのシミュレーション曲線



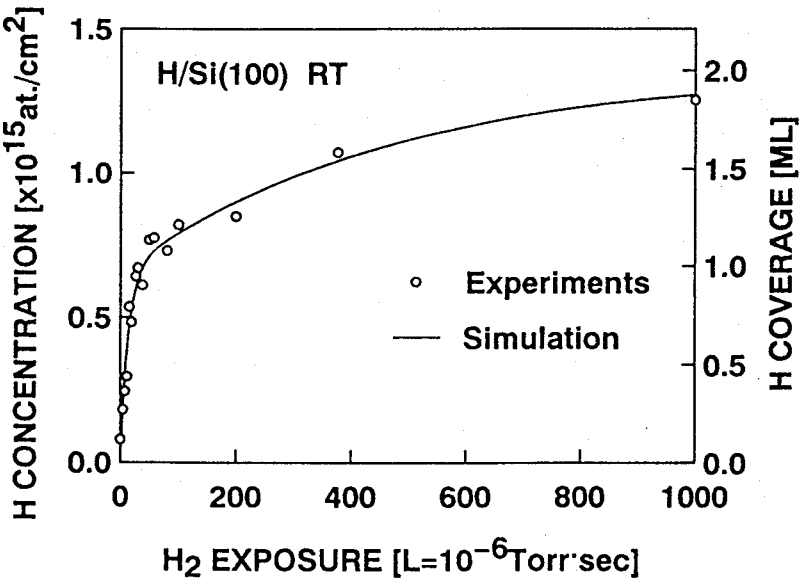


図4.17　最も一致したときの水素吸着曲線

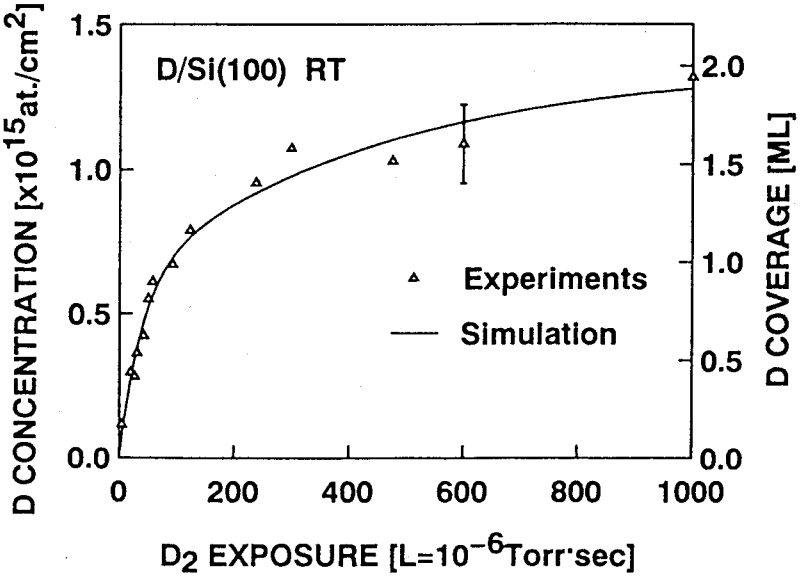


図4.18　最も一致したときの重水素吸着曲線

表4. 1　吸着係数のまとめ

吸着係数	$k1$	$k2$
水素	0.072	0.0021
重水素	0.025	0.0023

を0.07として、$k2$ の値を0.0005～0.006 に変化させている。図4.16では$k2$ の値を0.002 として、$k1$ の値を0.005 ～0.2 に変化させている。$k1=0.072$、 $k2=0.0021$のとき、シミュレーションで得られた吸着曲線と、実験で得られたH吸着曲線が最も一致した。Dの場合は、それぞれ、0.025、0.0023 のとき、最も一致した。この結果を図4.17、4.18に示す。

このシミュレーションの結果から、Hの$k1$ の値は、Dの$k1$ の値より大きいということがわかった。これは、Hの方が、Dよりも吸着しやすいという結果を示しているように見える。

ここで理論的にHとDが試料表面に当たる率の比を求めてみる。

分子数n、分子の質量m、x方向の分子の速度v_x、立方体容器の一辺の長さℓとすると、分子1個が容器の壁との衝突1回当たりの運動量の変化は、$2mv_x$である。単位時間当たりに壁に当たる回数は$v_x/2\ell$となり、単位時間当たりの運動量の総和は、nmv_x/ℓ となる。壁の単位面積が単位時間当たりにうける分子の運動量の総和が圧力Pであるから、

$$P = \frac{n \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle}{\ell^3} = \frac{n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle}{3V} \qquad (4-8)$$

ここで、Vは容積、vは分子の速さである。これから、

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}RT \qquad (4-9)$$

が得られる。ここで、Rは気体定数、Tは温度である。これらのことから、H、Dについて考えた場合、同じ圧力における速さの比を求めると、m_H、m_Dを水素、重水素分子の質量、v_H、v_Dを水素、重水素分子の速さとすれば、

$$\frac{1}{2}m_H\langle v_H^2 \rangle = \frac{1}{2}m_D\langle v_D^2 \rangle \qquad (4-10)$$

$2m_H = m_D$ より、

$$\sqrt{<\upsilon_H{}^2>} : \sqrt{<\upsilon_D{}^2>} = \sqrt{2} : 1 \qquad (4-11)$$

となる。Wフィラメントに当たる率はυに比例するので、Wフィラメントによる解離率が同じであると仮定した場合、Hが試料表面に当たる率は、Dのそれと比べて$\sqrt{2}$倍になるはずである。実験結果はこの事実を反映していると思われる。しかし、実際には、HとDの$k1$ の値は3倍ほど異なっている。この点に関しては、さらなる議論が必要である。

4．3．3　置換シミュレーション

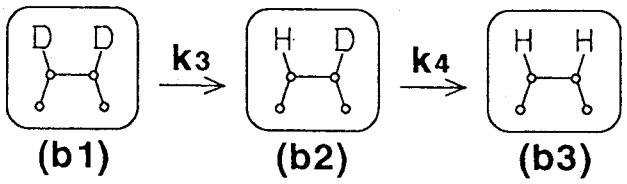


図4.19　モノハイドライド相での水素置換モデル

吸着水素の置換過程についても、シミュレーションを行った。まず、モノハイドライド相での置換過程について考察する。表面にHとDが吸着しているときには、図4.19の3つの構造が考えられる。本実験では、吸着していたDがあとから来たHと置換するのであるから、（b1）の状態から（b2）を経て（b3）の状態に至り、それぞれの移行はfirst order であると仮定し、移行係数$k3$ 、$k4$ の値を変化させてシミュレーションを行った。実際には、D1個がH1個と置換する係数をk_{MH}とすれば、（b1）から（b2）へ移行する場合、（b1）には2つのDが吸着していて、そのうちどちらのDがHと置換しても、（b2）に移行するので、$k3 = 2k_{MH}$ となる。（b2）には、Dは1個しか吸着していないので、$k4 = k_{MH}$となる。このような仮定のもとに、実験値に最も一致するk_{MH}の値は、0.012 であるということがわかった。

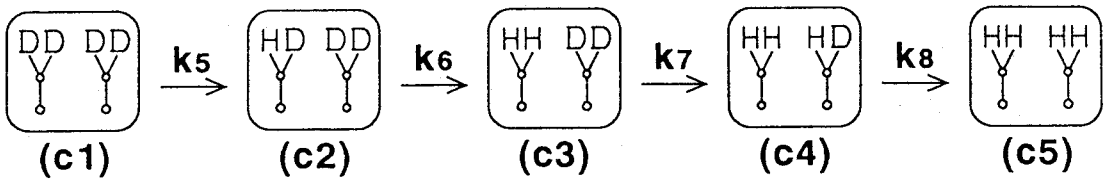


図4.20　ダイハイドライド相での水素置換モデル

ダイハイドライド相での置換過程についても、同様に考えた。すなわち、表面にHとDが吸着しているときには、図4.20のような5つの構造が考えられる。それぞれの移行係数$k5$～$k8$をfirst order であると仮定した。しかし、D1個がH1個と置換する係数をk_{DH}とすれば、（c1）には、4つのDが吸着しているので、$k5 = 4k_{DH}$となる。同様にして、$k6 = 3k_{DH}$、$k7 = 2k_{DH}$、$k8 = k_{DH}$となる。このような仮定のもとに、実験値に最も一致するk_{DH}の値は、0.0044であった。

ここで、k_{MH}とk_{DH}の値について考察する。この2つの値を比較する前に考えなければならないことは、モノハイドライド面とダイハイドライド面では表面に吸着する水素の量が2倍違うということである。それを考慮にいれると、1ML当りの置換係数は、それぞれ0.012 と0.0022となる。この結果は、モノハイドライド相の方がダイハイドライド相よりも置換が行われやすいことを示しているが、基板温度が異なるので、単純に比較できない。

表4. 2　置換係数のまとめ

	水素吸着曲線から求めた値	重水素脱離曲線から求めた値	平均値
モノハイドライド（350 ℃）	0.011	0.013	0.012
ダイハイドライド（ＲＴ）	0.0041	0.0046	0.0044

4．4　結言

本章では、ERDA法を用いて、Si(100) 面上の水素吸着過程について研究を行い、以下のような結果を得た。

(1) Si(100)-２×１清浄表面に水素を吸着させた場合、まずダングリングボンドに水素が吸着し、その後ゆっくりと表面のダイマー結合を切って水素が吸着するというモデルを支持する結果が得られた。

(2) Si(100) 面上に重水素を吸着させた後、水素を吸着させると、水素と重水素の置換反応が観察された。このことは、水素だけを吸着した場合でも、吸着している水素と、後から表面にきた水素の間でも、置換が行われていることを示す。

さらに、これらの研究を通して、ERDA法によるSi表面水素の定量測定の有効性が示された。このERDA法は、短時間で非破壊的に水素の量を測定することができるので、実際に表面水素の変化を見ながら、表面水素の介在した現象の解明に威力を発揮すると考えられる。

第５章　Si（111）清浄面上における水素吸着過程

５．１　緒言

本章では、ERDA法によってSi(111) 面上の水素吸着過程について研究を行った結果について述べる。

Si(111) 清浄表面上への吸着した水素の絶対量に関する研究は、これまでに報告されてなく、R.J. Culbertson 等が0.75 MeVに加速した同位体ヘリウムと重水素の間の核反応で放出されるプロトンを計数することによって、Si(111) 清浄面上の重水素の吸着過程について調べている[13]。 そこで、ERDA法を用いてSi(111) 清浄表面上の水素吸着過程について調べ、また重水素吸着過程についても研究を行い、考察した。Si(111) 面における水素吸着モデルは、いまだ定説はなく、モノハイドライドやトライハイドライド構造の存在自体や、両者の割合などについても、多くの論争がある。そこで、吸着水素の定量をERDA法によって行い[58,59,73]、 その値に基づいて吸着モデルの考察を行った。また、水素と重水素を用いて吸着水素の置換やSiのエッチングなどについても研究を行った[74]。

５．２　実験結果

以下に、Si(111) 面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。

５．２．１　水素吸着過程

Si(111) 面上への水素吸着は、Si(100) 面上への水素吸着の場合と、同じ手順で行った。すなわち、超高真空チェンバー内に、分子状の水素を 1×10^{-7}～2×10^{-6} Torr導入し、試料に対向して置いてあるWフィラメントを約1800℃に加熱して、水素分子を原子状に解離して吸着させた。図5. 1に、基板温度室温における水素曝露量に対する水素吸着量の変化を示す。図の縦軸は、試料表面の水素濃度を表している。右側は、表面水素濃度で、左側は、Si(111) 面での被覆率に換算してある（1 ML＝7.832×10^{14} atoms／cm^2）。このときのLEED像の変化を図5. 2に示す。最初、

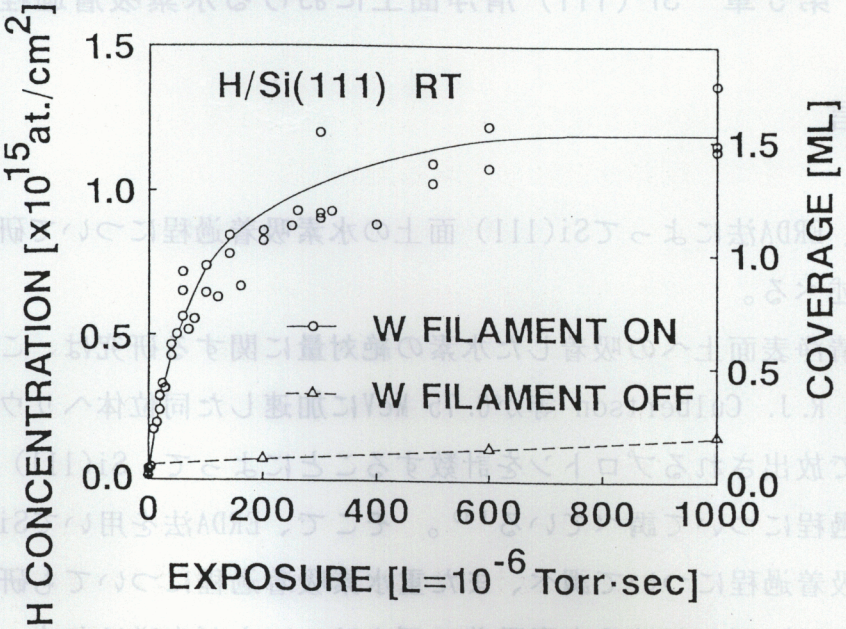


図5. 1 Si(111) 面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化

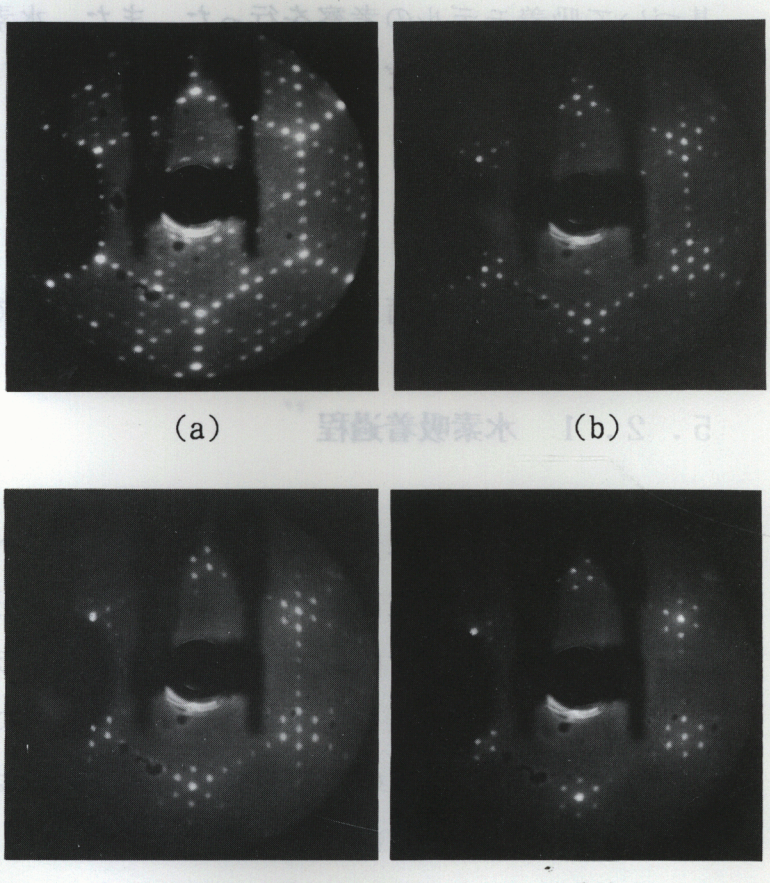


図5. 2
水素吸着にともなうSi(111)
面のLEED像の変化。
(a) 清浄表面、(b) H : 0.5 ML、
(c) H : 1 ML、(d) H : 1.5 ML。

清浄表面を示す７×７パターンが見えていたが、水素を吸着していくにしたがってδ７×７パターンと呼ばれる１×１スポットとそのまわりの1／7スポットのみが観測された。先のSi(100) 面とは異なり、水素吸着量は水素曝露量とともに緩やかに増加し、そして1000 L程度の曝露量で吸着水素は飽和し、そのときの飽和水素吸着量は、1.5 MLであることがわかった。この値は、核反応法による重水素吸着量の値1.25 ML[13]よりもやや大きい。表面がモノハイドライド相で覆われたと仮定すれば、表面水素吸着量は１MLになるはずであるが、どちらの値もやや大きい。これは、水素を吸着すると表面でSiH、SiH_2 やSiH_3 が形成されるという報告[30,75,76]があるが、これを支持する結果であると思われる。

基板温度を400 ℃で水素を吸着した場合、同じ様な吸着曲線を示すが、基板温度が室温のときは、1.5 MLで飽和していたのであるが、400 ℃では１ML程度で飽和している（図5. 3参照）。この飽和水素吸着量の減少は、H. Froitzheim 等[77]やB. G.Koehler 等[78] の、それぞれHREELSとTPD を用いて、Si(111) 面上に形成されたSiH_2 は、380 ～400 ℃で脱離するという報告によって説明できる。つまり、このERDA法による結果は、Si(111) 面上のSiH_2 は形成されず、もしくは形成後すぐに脱離し、モノハイドライド相が形成されているということを示している。このときのLEED像は、図5. 4のようになった。

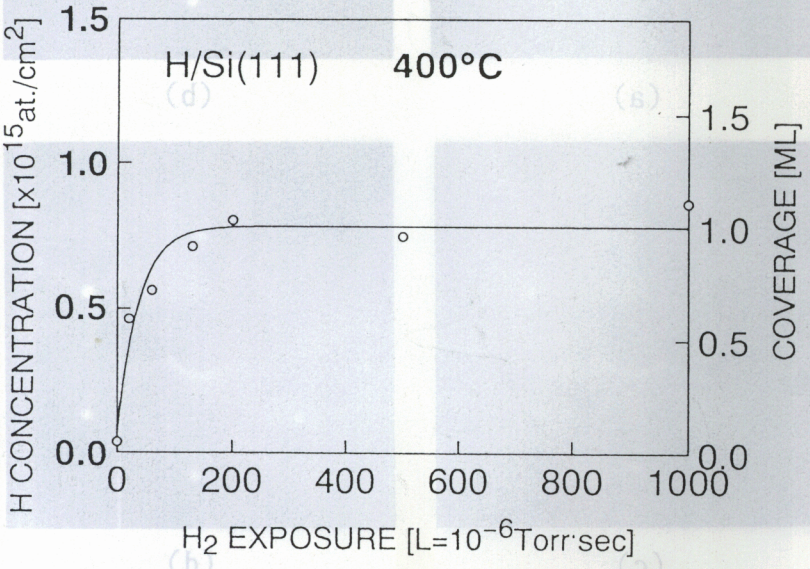


図5. 3　基板温度400 ℃における水素吸着の様子

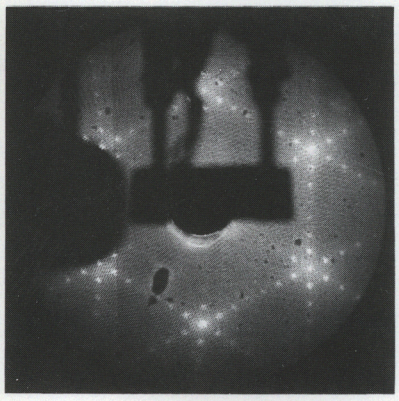


図5. 4　基板温度400 ℃で水素を吸着させたときのLEED像

次に、等時加熱による吸着水素の脱離と、そのときのLEED像の変化について調べた。室温で水素を飽和吸着した後、5分間の等時加熱を行ったときの吸着水素の脱離の様子を図5. 5に示す。そのときのLEED像の変化を図5. 6に示す。横軸は、加熱温度、縦軸は表面水素量をあらわしている。図5. 5より、表面に存在する水素は、400 ℃程度までなだらかに減少し、そして500 ℃でほとんど脱離していることがわかった。Si(111) 面のモノハイドライド相からの水素の脱離温度は、810 K であると報告されているが[78]、ERDA法による結果とよく一致していることがわかった。また、先ほどの400 ℃で水素を吸着させたときの飽和水素吸着量は1 MLであったが、

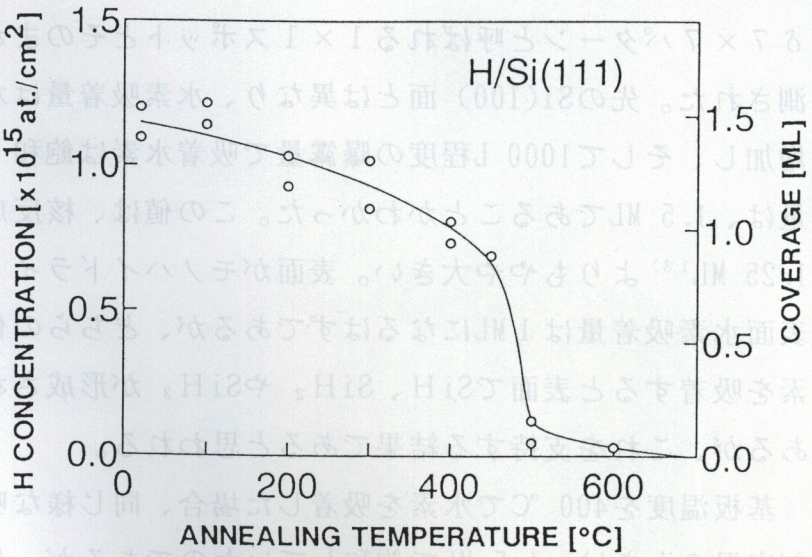


図5. 5　飽和吸着水素の等時加熱による脱離の様子

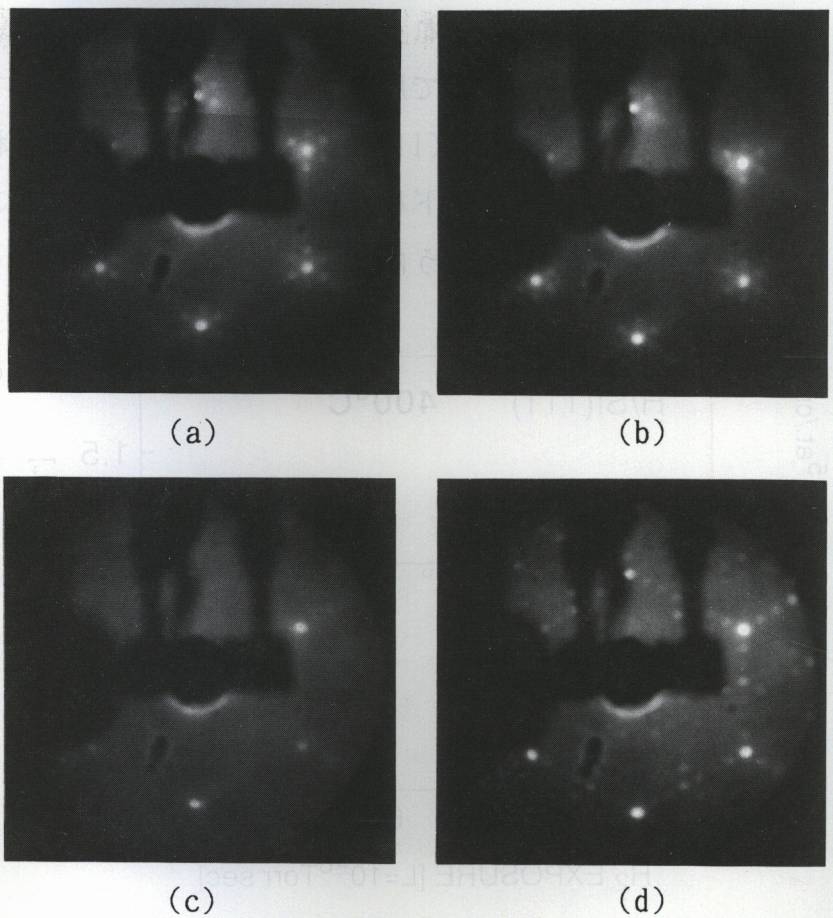


図5. 6　水素吸着Si(111) 面の等時加熱によるLEED像の変化。
(a) ＲＴ、(b) 400 ℃、(c) 500 ℃、(d) 700 ℃。

この熱脱離の実験において、400 ℃で加熱したとき、水素吸着量は1 MLになっている。これはSiHのみが表面に存在し、SiH_2 は脱離していることを示す。LEED像の変化は、400 ℃までの加熱ではほとんどみられない。しかし500 ～600 ℃では、水素がほとんど脱離しているにもかかわらず、LEED像は7×7ではなく、diffuse な1×1であった。しかし700 ℃の加熱でsharp な7×7に戻った。

5．2．2　重水素吸着過程

Si(100) 面の場合と同じように、水素（H）と重水素（D）を用いて置換反応の実験を行うために、まずHとDのふるまいについて調べた。

基板温度室温におけるSi(111) 面上のD曝露量に対するD吸着量の変化を、図5. 7に示す。D吸着量はD曝露量とともに緩やかに増加し、1.6 MLで飽和することがわかった。この特徴はHの場合とほとんど同じである。Wフィラメントが OFF の場合は、Hの場合と同様、Dはほとんど吸着しないということがわかった。D吸着におけるLEED像の変化はHの場合と同じであり、また、吸着水素の脱離温度やそのときのLEED像の変化も同様であった。このように、HとDのふるまいの違いはほとんどなく、置換の実験にHとDを用いても差し支えないことが確認された。

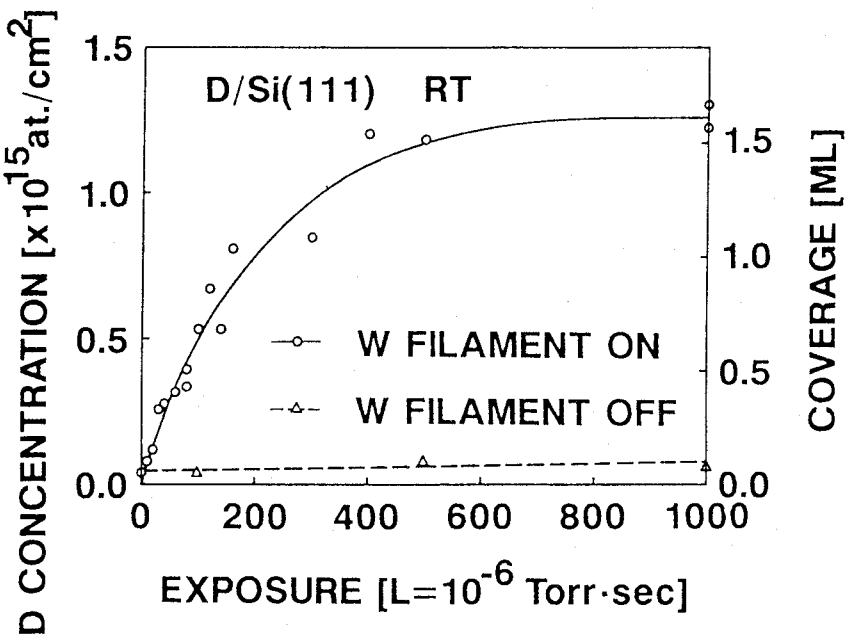


図5. 7　Si(111) 面上での重水素曝露量に対する重水素吸着量の変化

ここで、HとDの吸着曲線の傾きが少し異なることに触れておく。4.3.2 節でも触れたが、HとDの質量の違いから、試料表面にHが当たる率は、Dのそれと比べ

て、√2倍大きくなる。確かに、図5. 1の0～0.5 MLでのHの吸着曲線の傾きは、図5. 7のDのそれと比べて、約2倍大きくなっているのがわかるが、これはHの方が試料表面に多く当たっていることを示唆していると思われる。

5．2．3　吸着水素の置換過程

Si(100) 面の場合と同じように、最初Dを吸着させ、その後Hを吸着させたときのHとDの吸着量の変化を調べ、それによってSi(111)面上でのHとDのふるまいについて研究した。

基板温度室温で最初Dを0.5 ML（100 L）吸着させ、その後基板温度室温でHを吸着したときのHとDの吸着量の変化を図5. 8に示す。横軸は、H_2 の曝露量、縦軸は、HとDの表面被覆率をあらわしている。H吸着曲線は、清浄表面上に吸着した場合と同じような曲線を描いて吸着するが、しかし1ML程度で飽和していることがわかる。このとき、表面に残っているDの値は0.5 MLであるから、合計すると1.5 MLとなり、清浄表面上の飽和水素吸着量と同じ値であ

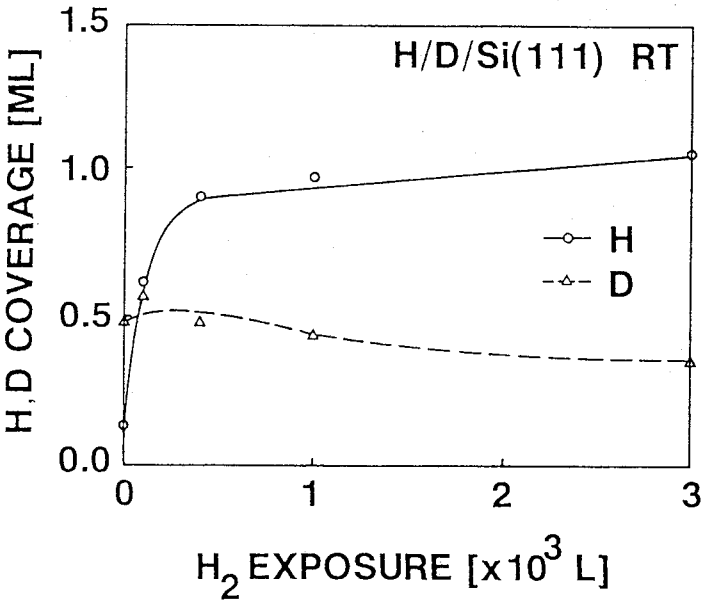


図5. 8　重水素吸着面上に水素を吸着させたときの水素と重水素の吸着量の変化。初期重水素吸着量は、0.5 ML。

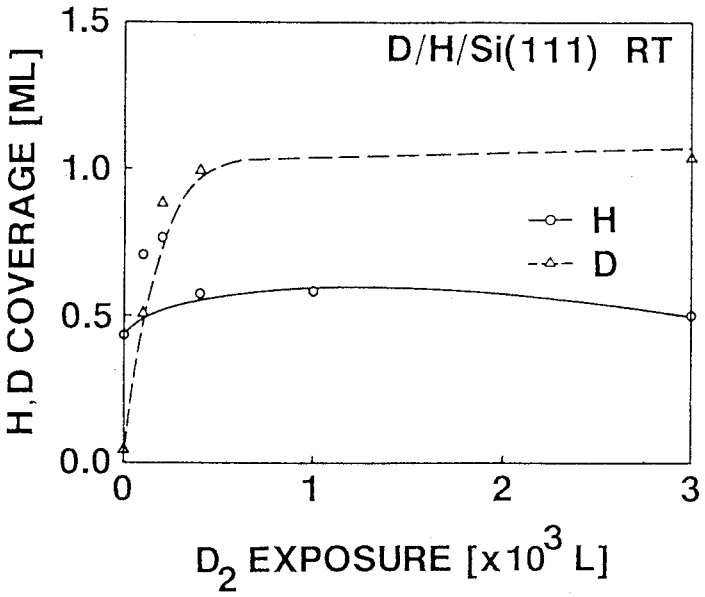


図5. 9　水素吸着面上に重水素を吸着させたときの水素と重水素の吸着量の変化。初期水素吸着量は、0.5 ML。

る。D吸着曲線に着目すると、D吸着量はほとんど一定になっている。この結果は、HとDの置換あるいはSi表面のエッチングが起こっていないことを示しているように見えるが、残留ガスの影響を考えると特定できない。HとDの吸着順序を換えたとき、すなわちHを0.5 ML（50 L）吸着させた後、Dを吸着した場合も、同じ様な結果が得られた。この結果を図5. 9に示す。

次に、初期水素吸着量を変えたときの結果について述べる。基板温度室温でDを飽和吸着（1.5 ML）させた後、Hを吸着させたときのHとDの吸着量の変化を、図5.10に示す。H吸着量が増加していくにしたがって、D吸着量が1000 LのH曝露量で1.5 MLから0.5 MLに減少しているのがわかる。HとDの吸着順序を換えたとき、すなわちHを飽和（1.5 ML）吸着させた後、Dを吸着した場合も、同じ様な結果が得られた。この結果を図5.11に示す。このような最初に吸着させたD（H）の脱離は、置換反応あるいはエッチングによって説明することができる。H（D）曝露量が5000 Lのとき、HとDの

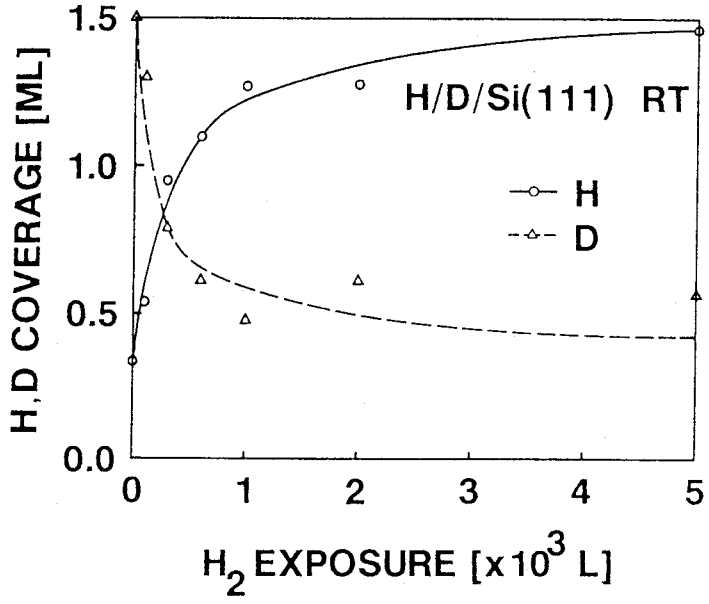


図5.10　重水素吸着面上に水素を吸着させたときの水素と重水素の吸着量の変化。初期重水素吸着量は、1.5 ML。

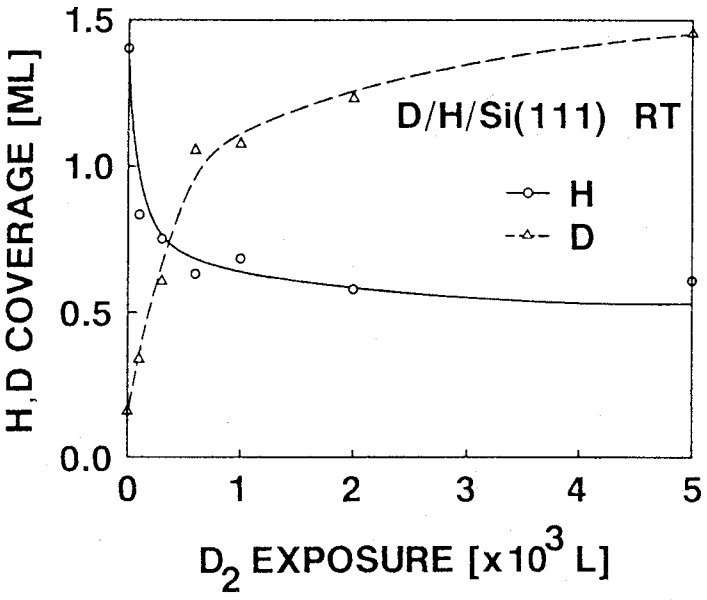


図5.11　水素吸着面上に重水素を吸着させたときの水素と重水素の吸着量の変化。初期水素吸着量は、1.5 ML。

吸着量の和は、約２MLとなっていることから、Si表面でエッチングが起こり、それによって表面が荒れて水素吸着量が増加しているとも考えられる。これらの検討は、5.3.2 節で行う。

５．３　検討

以下に、Si(111) 面上の水素吸着過程について得られた結果について検討する。

５．３．１　水素吸着モデル

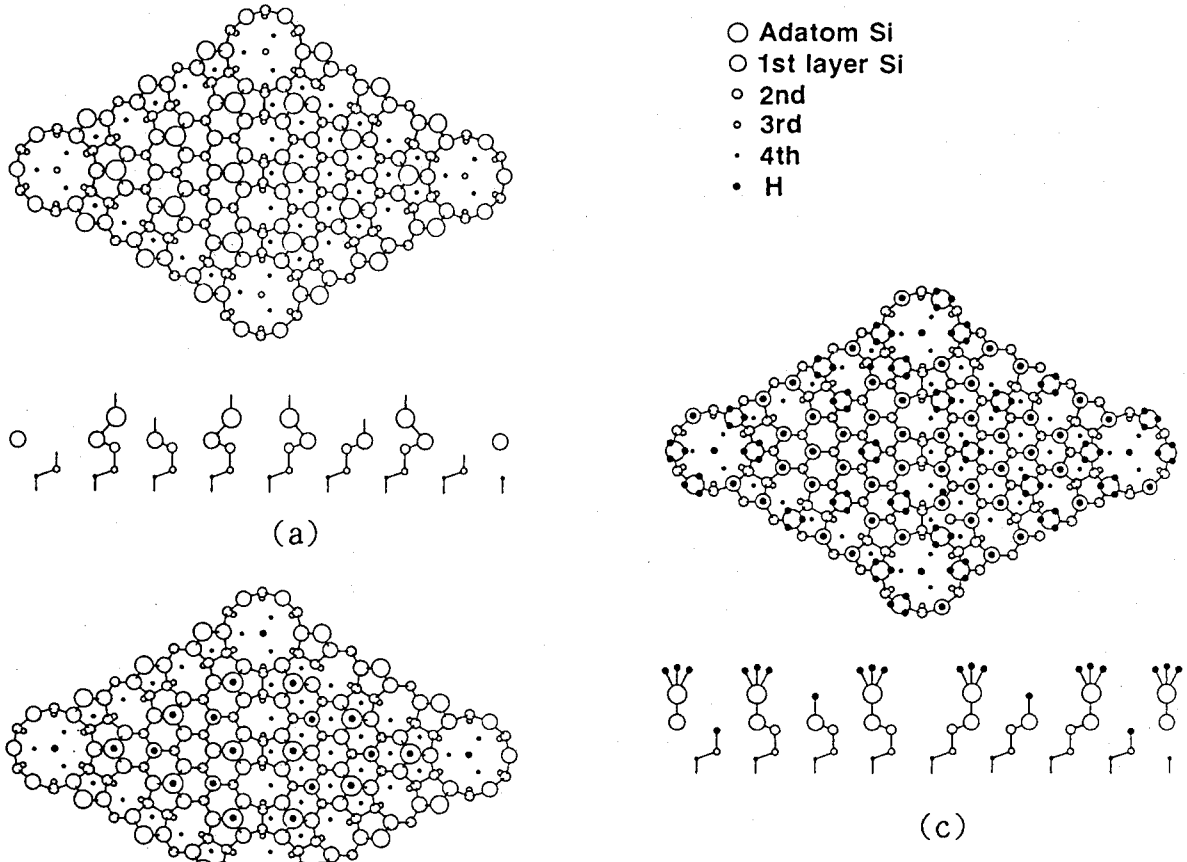


図5.12　Si(111) 面上の水素吸着モデル。(a) 清浄表面、(b) ダングリングボンドのみに水素が吸着した場合、(c) さらにアドアトムの結合を切って水素が吸着した場合。

ERDA法によって測定した水素吸着量の観点から水素吸着モデルについて考察した。

Si(111)-7×7清浄表面の構造については、K. Takayanagi等によるDAS (dimer adatom stacking-fault)[25]モデルが有力とされている。このモデルを、図5.12(a)に示す。このモデルでは、表面のダングリングボンドは7×7単位格子当り19本あり、ここに水素が吸着したと考えるとそのときの水素吸着量は19／49＝0.39 ML となって、測定値よりもかなり小さい（図5.12(b)）。したがって、原子状の水素はSiどうしの結合を切って、より多くのダングリングボンドを作って吸着して行くと考えられる。そうすると飽和水素吸着表面では、SiH_2 やSiH_3 の結合状態を持つ表面Si原子がある程度存在していると考えられる。A. Ichimiya 等[79] やY. Horio 等[80] は、RHEED による観察から、DAS モデルのアドアトムの結合が切れて、それぞれがSiH_3 の結合状態となって下地Siのon-top-site に位置し、残りのダングリングボンドに水素が吸着してゆくというモデルを提唱している（図5.12(c)）。これによると、水素の飽和吸着量は1.37MLとなり、ERDA法によって得られた値1.5 ML と比べると、近い値である。H. Tokumoto 等[81] は、STM を用いてＨＦ処理によって得られた水素終端Si(111) 面において、SiH_3 構造を観測している。また、J.J. Boland[82,83]はSTM によって水素吸着Si(111) 面の観察を行った結果、アドアトムがSi(111) 面上でクラスタを形成すると報告している。このアドアトムは、SiH_2 やSiH_3 の形で存在していると考えられるので、ERDA法によって得られた値と矛盾しない。

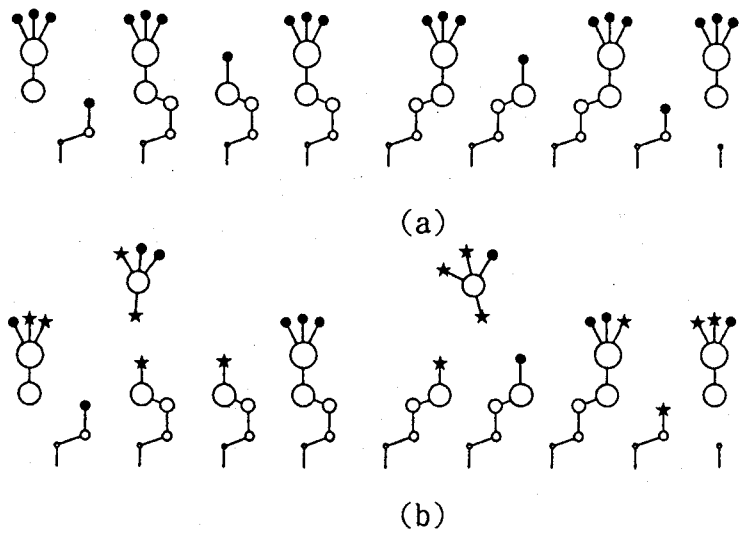


図5.13 Si(111) 面上の水素置換のモデル。(a) 飽和Ｈ吸着面、(b) その上にＤを吸着させた場合。●はＨ、★はＤをあらわす。

5．3．2 吸着水素の置換

ERDA法による実験で、最初に吸着していたＨが、後から吸着してきたＤによって置き換わっていく様子が観察された。この現象を説明するため

に、次のようなモデルを考えた。最初、Hが飽和吸着したとき、表面にSiH_3などが形成され、図5.13(a) のようになっていると考えられる。そしてこの上にDを吸着すると、DはHと置換し、また、あるいはSiH_4の形で脱離する（図5.13(b)）。そうすれば、図5. 8～5.11の結果を説明できる。しかし、エッチングによってHとDの吸着量の置き換わりが行われるとすれば、下地のSiが次々とSiH_3になり、そして脱離していかねばならない。しかし、K. Mortensen等[84] は、STM によって下地のSiはエッチングされることなく安定に存在すると報告している。ERDA法によって、HとDの吸着量の和が増加することを観測しているので、下地のSiではなく、例えば、step edge などからエッチングが起きているのかも知れない。

5．4　結言

本章では、ERDA法を用いて、Si(111) 面上の水素吸着過程について研究を行い、以下のような結果を得た。

(1) Si(111)-7×7清浄表面の飽和水素吸着量は1.5 MLであり、この値は表面のダングリングボンドのみに水素が吸着しているというモデルよりも、表面でSiH_2やSiH_3が形成されているというモデルを支持する。

(2) Si(111) 面上に重水素を吸着させた後、水素を吸着させると、水素と重水素の置き換わりが観察された。これは、表面でエッチングあるいは置換反応が行われていることを意味する。

第６章　水素終端 Si（111）面上の Ag 薄膜成長過程

６．１　緒言

本章では、ERDA／RBS／LEED法によって水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程について研究を行った結果について述べる。

一般に、ある基板結晶の上に別の物質の薄膜を成長させる場合にどのような構造・形態の膜が得られるかは、両者の物質固有の性質により支配される。そのため、結晶性の良好な単結晶（エピタキシャル）薄膜が得られる系は、数多くある組み合わせの中のごく一部に限られている。一方、いろいろな新機能材料やデバイスへの応用のため新しい界面や多層膜構造を実現するためには、このような物質固有の性質に起因する制限を取り除き、人工的にエピタキシャル過程を制御することにより、所望の特性を持った材料を必要に応じて自由に作成することが重要な課題となる。

さて、よく知られているように薄膜の成長様式は３つの型、すなわち、基板の上に薄膜が島状に成長するVolmer-Weber型、一原子層ずつ層状に成長するFrank-van der Merwe 型、２次元層が形成された後に島状成長するStranski-Krastanov型に分類できる。一般的に、薄膜物質の表面自由エネルギーが基板のそれよりも大きい場合には、Volmer-Weber型、逆の場合はFrank-van der Merwe 型で成長するものと考えられる。Stranski-Krastanov型はやや複雑であり、１～数原子層の吸着により２つの物質の中間的なものが形成される場合に相当するが、Ag／Si系をはじめかなり多くの系がこの様式をとることが知られている。

このような背景のもとで、基板の表面自由エネルギー、換言すれば表面原子の結合状態を何らかの方法により変化させて成長様式を制御し、ひいてはこれまで実現できなかった系についても良好なエピタキシーを実現しようとするのが本研究の基本的な立場である。表面変性の手法としては種々のものが考えられるが、本研究では、吸着水素の利用を提案している。本研究と似たような立場の研究として、R.M. Tromp 等[85,86]、G. Mayer等[87] やS. Higuchi等[88,89]は、Surfactant（表面活性吸着種）としてAs、Sb、Teを利用した良好なGe／Siのヘテロエピタキシーあるいは Siのホモエピタキシーを実現している。この方法の特徴は、基板表面最外層にある吸着層がその上での膜成長にともなって、基板との界面を離れ、成長膜表面に偏析

している点である。

一方、本研究において吸着水素の利用によって、水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程が清浄表面の場合と大きく異なること、及びAg(111) のエピタキシーが大幅に改善されることを初めて見いだした[58,59,90,91]。このような現象を、水素媒介エピタキシー (Hydrogen-Mediated-Epitaxy) [23,58,59,92] と呼んでいる。本章では、表面水素の定量測定に適したERDA法を用いて、表面水素の量をモニターしながら、この現象の解明を試みた。さらに、このERDA法で用いるＦイオンビームによるRBS 観察も行い[93]、 膜の形状に関する情報を得た。

６．２　実験結果

以下に、水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程について得られた結果について述べる

６．２．１　高温基板蒸着

水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程について、ERDA／LEED法を用いて調べた。

まず、Si(111)-７×７清浄表面上に基板温度350 ℃でAgを蒸着した。このとき、LEED像はきれいな$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$を示した。これは、今までのイオン散乱法 (ISS) [94,95] や、AES[96] により報告されている結果と一致しているのであるが、Agの成長様式がStranski-Krastanov型であることを示している。すなわち、はじめに１MLのAgが２次元的な吸着層 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造) を形成した後に、背の高い３次元的なAg島が形成される。このときできるAg島は微小であるため (直径～100 Å)、LEEDスポットとして観測されない。しかし、基板表面を水素終端した後にAgを蒸着すると、Agの成長様式がはっきり異なった。

Si(111)-７×７清浄表面に基板温度室温で水素を飽和吸着 (1.5 ML) させた後、基板温度350 ℃でAgを蒸着したときのLEED像の変化を図6. 1に示す。清浄表面は、図6. 1(a) のような７×７パターンを示しているが、この表面に水素を飽和吸着させると(b) のようなδ７×７パターンを示した。この上にAgを蒸着レート約0.5 ML

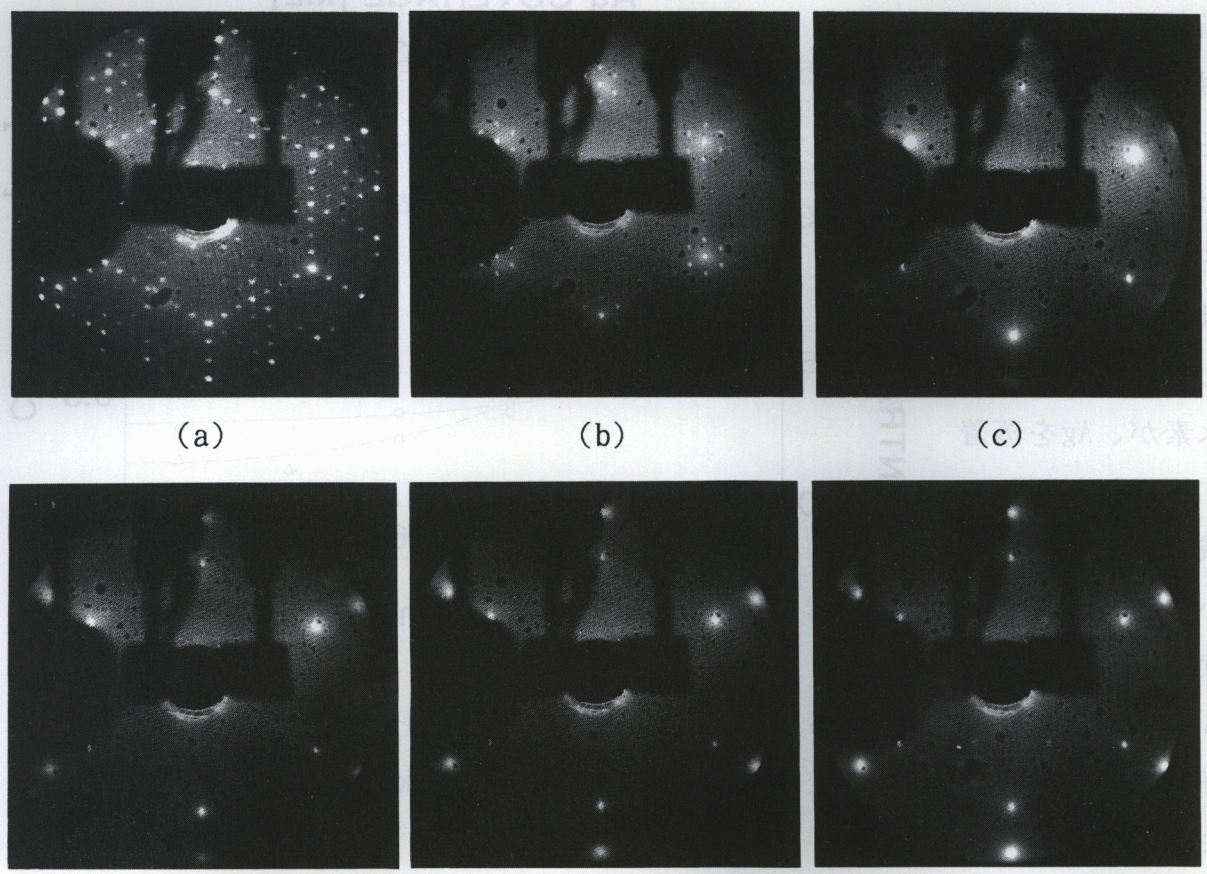


図6. 1　水素終端Si(111) 面上にAgを蒸着したときのLEED像の変化。
(a) 清浄表面、(b) 飽和水素吸着面、(c) 飽和水素吸着面上に
Agを１ML蒸着、(d) 同2.5 ML、(e) 同５ML、(f) 同10 ML。

／分で蒸着したところ、まず１ML蒸着したとき、δ７×７の1／7スポットがなくなり、Siの１×１スポットのみ現れた(c)。さらにAgを蒸着すると、Siの１×１の外側にAgの１×１スポットが鋭く現れた(d～f)。これは、基板と結晶方位の揃ったAgのエピタキシャル成長（Si(111)[11$\bar{2}$]∥Ag(111)[11$\bar{2}$]）が促進されていることを示すものである。水素吸着によって、基板の表面自由エネルギーが変化し、蒸着されたAg原子の凝集効果を抑制し、その結果横方向に広がったAgエピタキシャル島が成長しているものと考えられる。

このときの表面水素の変化をERDA法によって調べたものが、図6. 2である。横軸

は、蒸着時間（蒸着量）を示し、縦軸は、表面水素量を示す。水素終端Si(111)面上にAgを蒸着した場合には、最初飽和吸着していた（1.5 ML）水素が、Agを蒸着するにしたがって減少することがわかった。ここで注意しておかねばならないことは、本研究で用いたERDA法は、高エネルギーイオンを入射粒子として用いるため、シャドーコーン半径がきわめて小さく（～0.1 Å）、水素がAg原子によってシャドーされることはないことである。このことは、Ag膜と基板の間に水素が存在していても、検出できることを意味する。しかし、分解能はあまりよくないため、Ag膜の上かAg膜と基板の間に水素が存在するかを区別できない。Ag蒸着によって表面水素が明らかに減少しているが、これは表面から水素が脱離していることを意味する。しかし、Agを蒸着せずに、すなわち、350 ℃での水素の熱脱離の様子を調べた場合においても、表面水素は同じように脱離していることがわかった。このことは、350 ℃では、水素はゆっくりと表面から熱脱離することを示し、よって、Ag蒸着によって水素が脱離するかどうかを吟味することはできない。

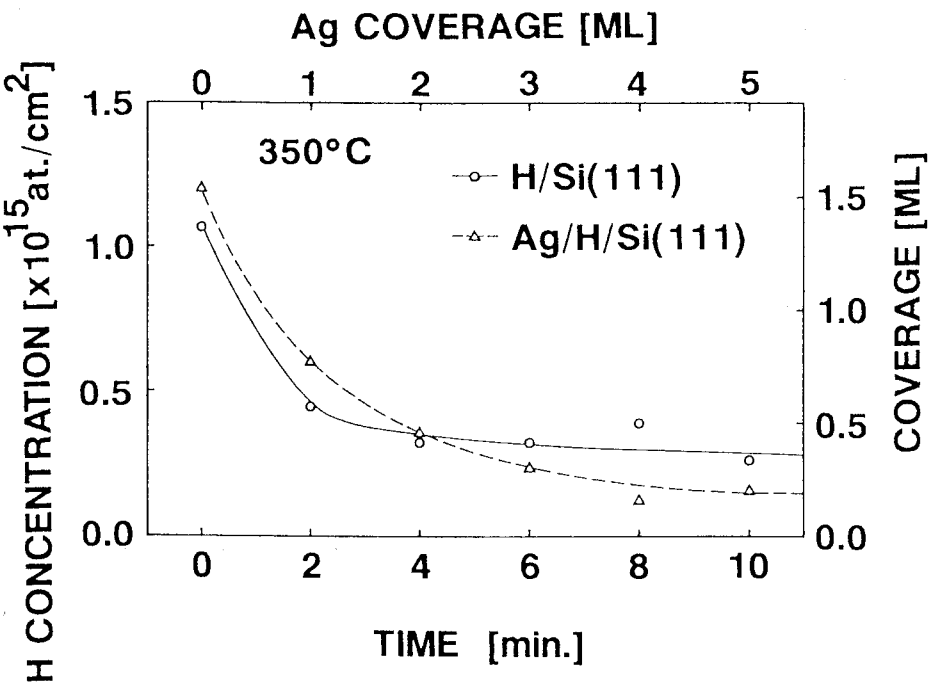


図6. 2　水素終端Si(111)面上に基板温度350 ℃でAgを蒸着したときの水素吸着量の変化

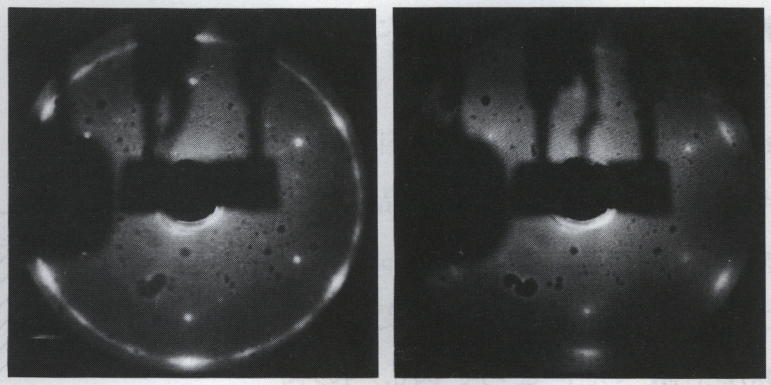
水素終端面上にAgを蒸着した後、500 ℃程度でアニールを行い、表面の水素を脱離させると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が得られた。これは2次元層の形成を妨げていた水素が脱離することによって、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が形成されたことを示している。

6．2．2　室温基板蒸着

基板温度が室温の場合にも同じ様な実験を行った。

Si(111)-7×7清浄表面上にAgを基板温度室温で蒸着したときのLEED像を図6．3(a) に示す。この場合、Siの1×1スポットの外側にAgの回折点がアーク状になっているのが観測された。これは、Agの微結晶が基板に垂直な[111] 軸を中心に回転した、いわゆる繊維構造の存在を示している。このような回転方向の乱れはその後のアニールで改善されるものの、完全には消失しない。

一方、水素終端面上では、Agの微結晶の回転の乱れが、抑制されている結果が得られた。これは、Ag(111) 面が基板と結晶方



(a)　　(b)

図6．3　清浄表面と水素終端面上にAgを蒸着したときのLEED像の変化。(a) 清浄表面上、(b) 水素終端面上。Ag蒸着量は5ML。

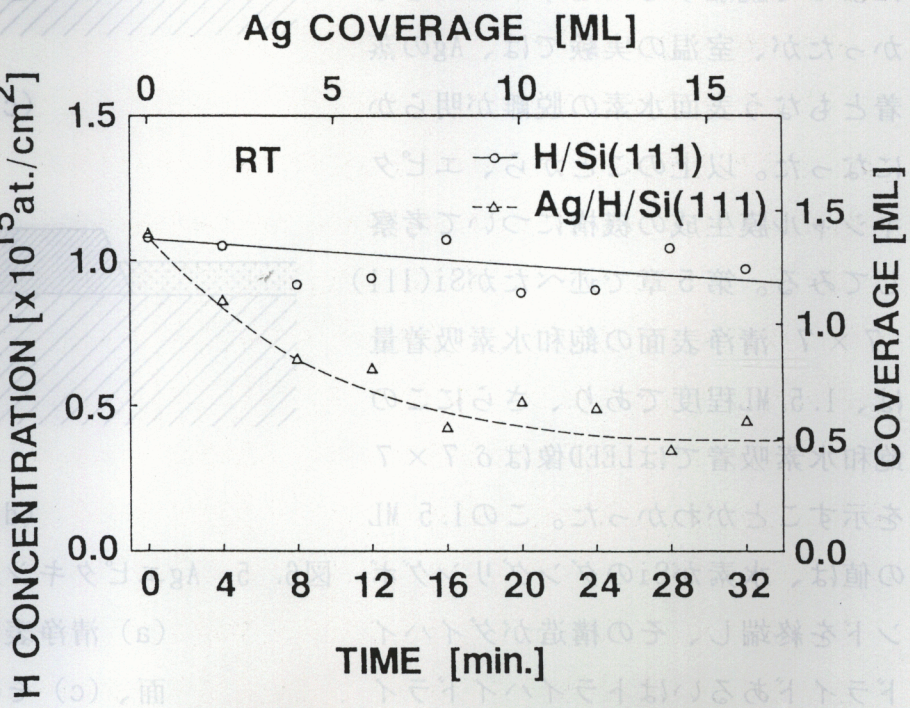


図6．4　水素終端Si(111) 面上に基板温度室温でAgを蒸着したときの水素吸着量の変化

位の揃ったエピタキシャル成長していることを示す。この結果を図6. 3(b)に示す。Agの1×1スポットが、回転することなく観測された。このように、基板温度室温においても水素終端によって基板の表面自由エネルギーが変化し、Ag膜の結晶性に影響を与えていることがわかった。

このときの表面水素量の変化を、ERDA法で調べたところ、図6. 4のような結果を得た。基板温度室温でAgを蒸着した場合、Agの膜厚が増加するにつれて、表面水素量が0.5 ML程度にまで減少した。先ほどの350 ℃での結果では、表面水素がAgの蒸着によって脱離するかどうかわからなかったが、室温の実験では、Agの蒸着ともなう表面水素の脱離が明らかになった。以上のことから、エピタキシャル膜生成の機構について考察してみる。第5章で述べたがSi(111)-7×7 清浄表面の飽和水素吸着量は、1.5 ML程度であり、さらにこの飽和水素吸着ではLEED像はδ 7×7を示すことがわかった。この1.5 MLの値は、水素がSiのダングリングボンドを終端し、その構造がダイハイドライドあるいはトライハイドライドとなっているものとして見積もられる値にむしろ近い。したがってこ

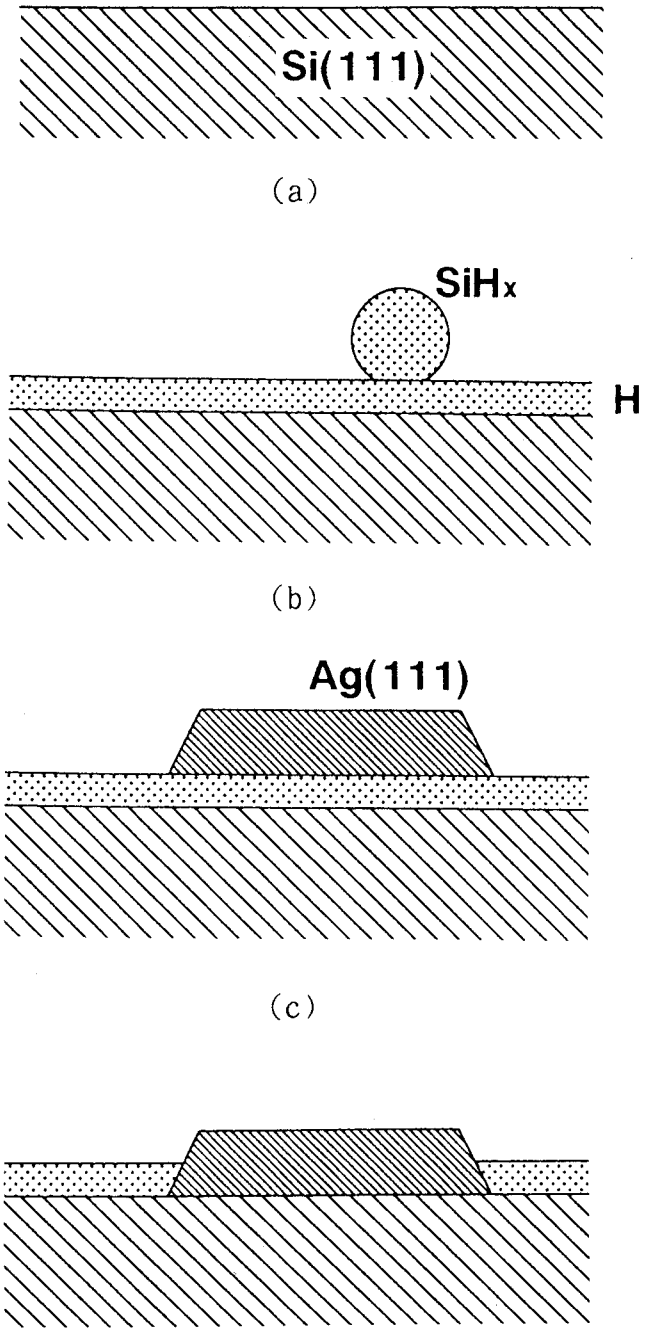


図6. 5 Agエピタキシャル成長のモデル図。(a) 清浄表面、(b) 飽和水素吸着面、(c) その上にAgを蒸着した場合（界面に水素あり）。(d) 同（界面に水素なし）。

のような水素終端面上にAgが蒸着されたと仮定した場合、SiH_x がAgと置き換わり、それがエピタキシャル成長に影響を及ぼしていると考えることができる。このモデルを、図6. 5に示す。ここで、Agと基板の界面に水素が存在しているかどうかは非常に興味深い問題である。K. Sumitomo 等[94] は、低エネルギーERDA法によって表面水素の検出を行っている。この手法では、表面最外層の水素しか検出できない。照射角、反跳角ともに小さく、表面すれすれの軌道を通るため、２層目以下の原子は１層目の原子の作るシャドーコーンの中に入り、反跳されることはない。この手法によって、２ML程度の蒸着の後には、検出される水素の強度はほとんど０であると報告している。しかし本研究の結果は、２ML程度のAgの蒸着後には１ML程度の水素が表面近傍に残っていることを示す結果が得られた。以上の結果を併せて考えると、表面水素のいくらかは脱離するものの、Ag薄膜は表面水素層の上に成長していると考えられる。しかし、M. Tsunoda等[97] は、共鳴核反応法を用いて基板とAg膜との界面には水素が存在しないと報告しており、詳細はまだわかっていない。

６．２．３　RBS観察

ERDA法による表面水素の測定には、入射粒子としてＦイオンを用いたが、このＦイオンによるRBS 観察も同時に行えるように装置を改良した。この重イオンRBS 法によって、基板上に成長したAg膜の形状について調べた[93]。

まず、RBS 測定において、Heイオンとフイオンを用いた場合の違いについて述べておく。阻止能は、Heイオンについては（2-25）～（2-28）式より、Ｆイオンについては（2-30）～（2-39）式より求められ、メガボルトの範囲では、数倍Ｆイオンの方が大きいことがわかった（図6. 6参照）。このことは、Ｆイオンを用いた方が膜厚に対して敏感であること、言い換えれば同じ膜厚の場合、Ｆイオンの方がスペクトル上では広がって観測されることを示す。しかし、（2-15）～（2-18）式より求められたエネルギーストラグリングも、Ｆイオンの方が数倍大きいことがわかった（図6. 7参照）。この結果は、深さ分解能はあまりよくないことを示している。

Si(111)-７×７清浄表面上及び水素終端面上に、基板温度300 ℃でAgを0.5 ～５ML蒸着したときに得られるＦイオンRBS スペクトルを図6. 8に示す。入射粒子として4.5 MeV のＦイオンを用いた。このような実験条件で、表面のAg及びSiによって

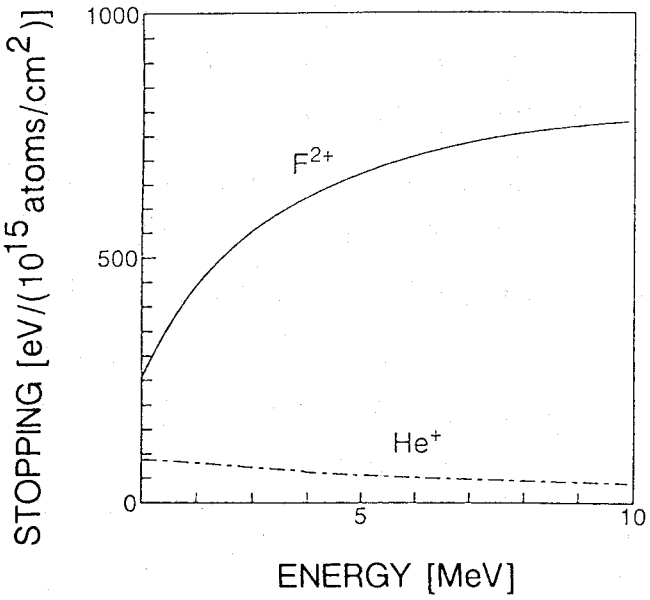


図6. 6　FイオンとHeイオンの
Ag膜中での阻止断面積

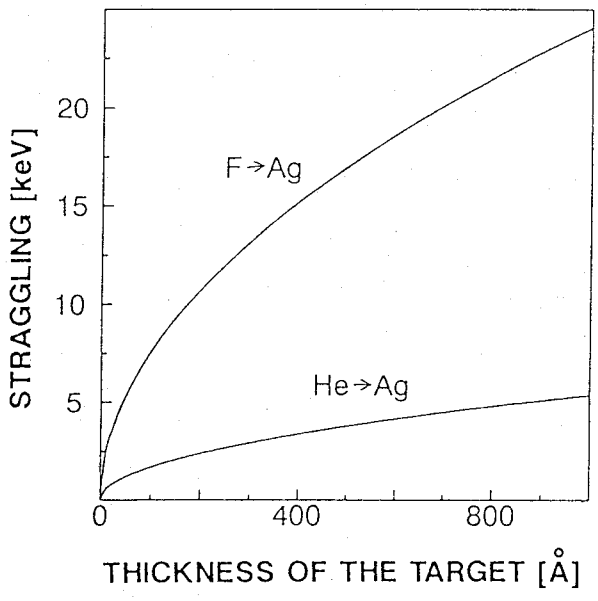
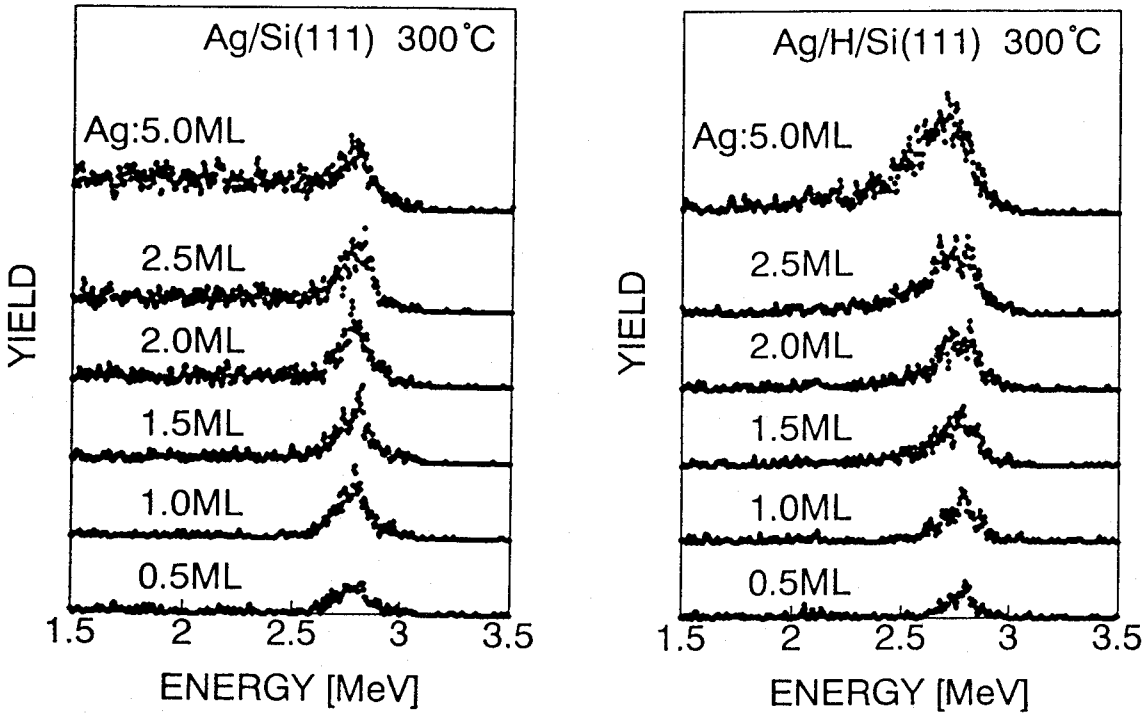


図6. 7　FイオンとHeイオンのAg膜通過
後のエネルギーストラグリング



(a)　　(b)

図6. 8　清浄表面上及び水素終端面上に基板温度300 ℃でAgを0.5～5 ML蒸着したときのFイオンRBS スペクトル。(a) 清浄表面上、(b) 水素終端面上。

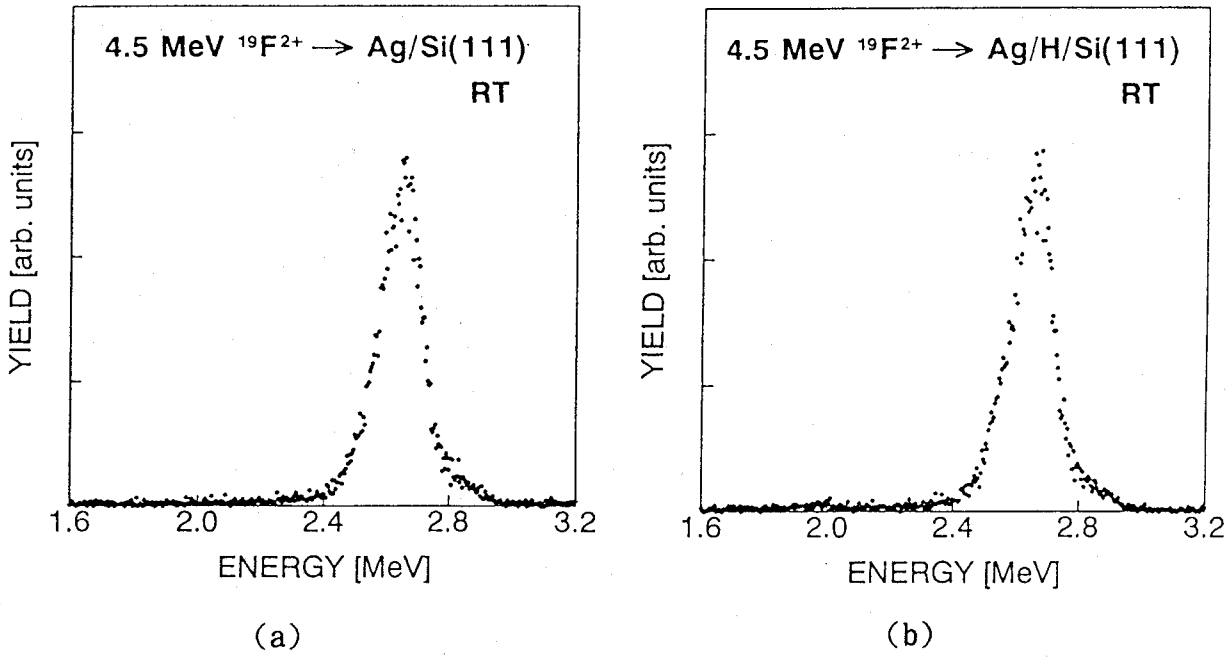


図6. 9　清浄表面上及び水素終端面上に基板温度室温でAgを５ML蒸着したときのＦイオンRBS スペクトル。(a) 清浄表面上、(b) 水素終端面上。

後方散乱されたＦ粒子はそれぞれ2.64及び0.36 MeVのエネルギーを持っている。このことから、観測されたスペクトルはAgの信号であることを示す。清浄表面上にAgを蒸着したときのRBS スペクトル（図6. 8(a)） は、蒸着量が１MLを過ぎたあたりから明らかにスペクトルが低エネルギー側に広がっている。これは、２次元層完成後、Ag原子が基板上で背の高いクラスタを形成していることを示唆している。水素終端面上では、清浄面の場合と比べて、低エネルギー側に広がっていないスペクトルが観測された。これは、Ag膜が基板上で横方向に広がって成長していることを示している。これらの成長モデルについては、6.3.1 節で触れる。

基板温度が室温でAgを５ML蒸着したとき、得られたスペクトルを図6. 9に示す。これは図6. 8のAgを５ML蒸着した場合に対応している。この場合には、清浄表面上と水素終端面上のどちらも同じような低エネルギー側に広がっていない鋭いスペクトルが観測された。このことは、室温では水素終端の有無に関わらず、Ag膜が基板上で横方向に広がって成長していることを示している。

ここで、図6. 8のＦイオンRBS 観察に用いた試料を、３MeV のHeイオンを用いたRBS 観察を行い、ＦイオンとHeイオンを用いた場合の違いについて調べた。Heイオ

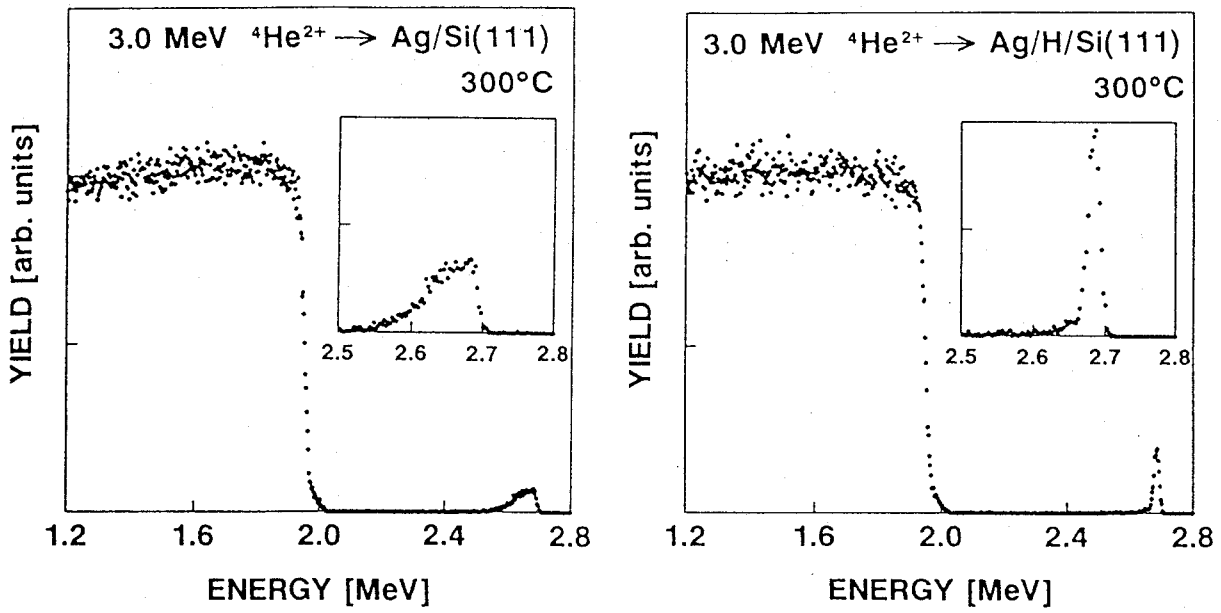


図6.10　清浄表面上及び水素終端面上に基板温度300 ℃でAgを５ML蒸着したときのHeイオンRBS スペクトル。(a) 清浄表面上、(b) 水素終端面上。

ンを用いて得られたRBS スペクトルを、図6.10に示す。図中にAgの信号を拡大している。このとき、表面のAg及びSiによって後方散乱されるHe粒子が持つエネルギーは、それぞれ2.68と1.95 MeVであり、AgとSiの信号が分離して測定できている。このスペクトルを図6. 8と比べると、確かにＦイオンを用いた方がAgの信号がかなり広がって観測されている。このことは、Ｆイオンを用いた方がHeイオンを用いるよりも、膜厚に対して敏感であることを示す。

Ag膜の高さを推定する場合は、エネルギーストラグリングが少ないHeイオンRBSの方が有利なので、このHeイオンRBS のAgの信号の広がりから、清浄表面上のAg膜の厚さ（Ag島の高さ）を求めた。図6.10(a) のスペクトルから、Agの信号の半値幅は、約60 keVであることがわかった。この値から、エネルギーストラグリング（数 keV）や実験条件における幾何学的なものによる広がり（約20 keV）などを差し引いたところ、Agの膜厚によるエネルギーの広がりは、約50 keVであると見積もられた。この値は約300 ÅのAg島の高さに相当する。この値は、後で述べるSEM 観察により得られた結果とほぼ一致している。

6．3　検討

以下に、水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程について得られた結果について検討する。

6．3．1　成長モデル

この節では、6.2 節で示した実験結果より考えられる清浄表面上及び水素終端面上の、基板温度350 ℃及び室温における、Ag薄膜の成長モデルについて述べる

一般にSi(111)-７×７清浄表面（基板温度300 ℃以上）でのAg薄膜の成長様式が、Stranski-Krastanov型であることはよく知られている。すなわち、はじめに１MLのAgが２次元的な吸着層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）を形成した後に、背の高い３次元的なAg島が２次元層上に形成される。これをモデルで表せば、図6.11(a) のようになる。このとき、２次元層からの回折点だけ観測され、Ag島からの回折点が観測されないのは、本研究で用いたLEED装置のcoherence lengthは～200 Åであるため、形成されたAg島の大きさがこの値以下であるためである。

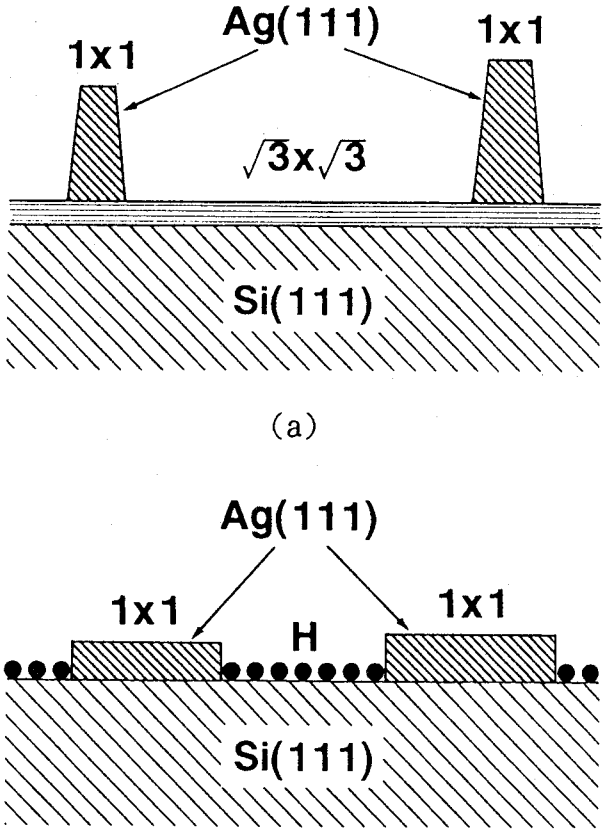
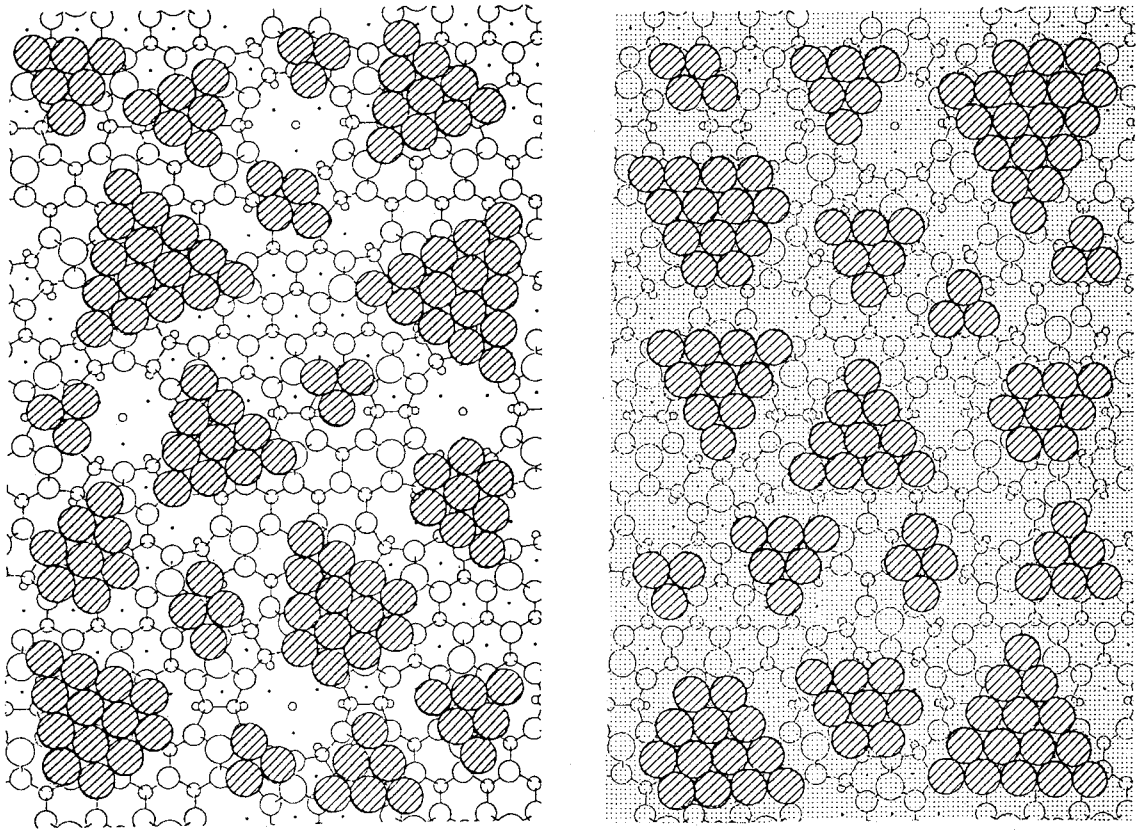


図6.11　Ag薄膜成長モデル（基板温度350 ℃）。(a) 清浄面上、(b) 水素終端面上。

しかし、水素を基板温度室温で飽和吸着（1.5 ML）させた水素終端Si(111) 上では同条件でAgを蒸着しているのにも関わらず、LEED観察において、エピタキシャル成長したAg(111) 結晶からの回折点が強く出現しており、水素終端がエピタキシーを促進していることがわかった。これをモデルであらわせば、図6.11(b) のようになる。すなわち、表面水素が２次元層

（√3×√3構造）の形成を妨げ、基板表面上にAgが横方向に広がって島を作り、その島の結晶方位が基板の結晶方位と一致していることがわかった。

基板温度が室温のとき、まず清浄表面上にAgを蒸着した場合、LEED観察において、Agの微結晶が面に垂直な軸を中心に回転して乱れていることを示すアーク状のAgの１×１パターンが現れた。このことからAgの成長モデルを考えると、図6.12(a) のようになる。しかし、水素終端面上ではAgの微結晶の回転が抑制されていることを示すLEED像が得られた。このときのモデルを図6.12(b) に示す。基板温度が350 ℃、室温いずれのときも、表面水素が良質な（基板と結晶方位の揃った）エピタキシャル薄膜の生成を促進することがわかった。6.2.2 節でも述べたように、図6.11、6.12共に水素終端面上にAgを蒸着する場合、水素の脱離が認められるが、このことによって完成した１×１のAg薄膜の下に水素が存在するかどうかは現時点では明かでない。



(a)　　(b)

図6.12　Ag薄膜成長モデル（基板温度室温）。(a) 清浄面上、(b) 水素終端面上。

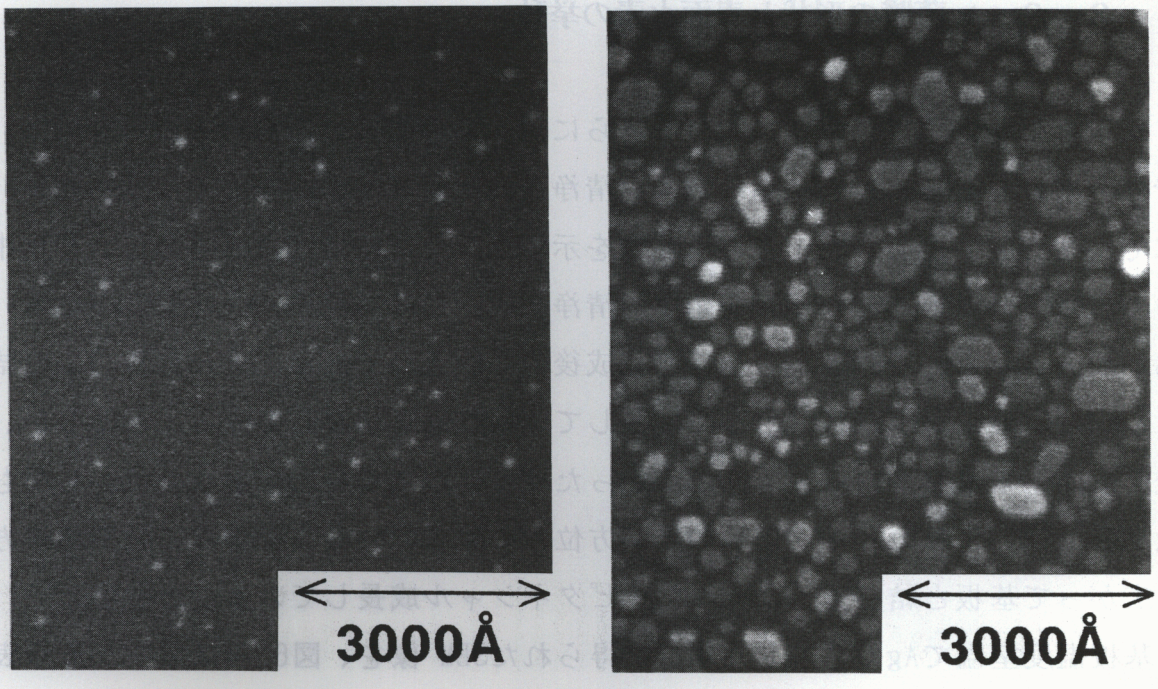
６．３．２　Ag薄膜の形状と表面水素の挙動

基板上のAg膜の成長様式についてさらに調べる目的で、これらの試料をex situでSEM 観察を行った[98]。図6.13は、清浄表面上及び水素終端面上に基板温度350 ℃でAgを10 ML 蒸着したときのSEM 像を示す。加速電圧は25 keVである。写真中に白く見えているところがAg島を示す。清浄表面上では、直径100 Å程度の小さいAg島が観測された。これは、２次元層完成後の３次元島であると思われる。この結果は、AgがStranski-Krastanov型で成長していることを示唆している。ところが、水素終端面上では、かなり横方向に広がったAgの島がたくさん観察された。しかも、Ag島のcrystal habit が、基板の結晶方位と一致していることから、Ag島が横方向に広がって基板と結晶方位の揃ったエピタキシャル成長していることを示している。

基板温度室温でAgを蒸着した場合に得られたSEM 像を、図6.14に示す。清浄表面上と水素終端面上では、Ag島の上からみた大きさはどちらも約250 Åぐらいでありあまり変わらないが、密度が異なっていることがわかる。すなわち、水素終端面上の方が２倍ぐらい多くなっている。これは、室温蒸着においても表面水素がAgの成長様式に影響を与えていることを示している。SEM 像から計測されたAg島の大きさと密度を図6.15に示しておく。

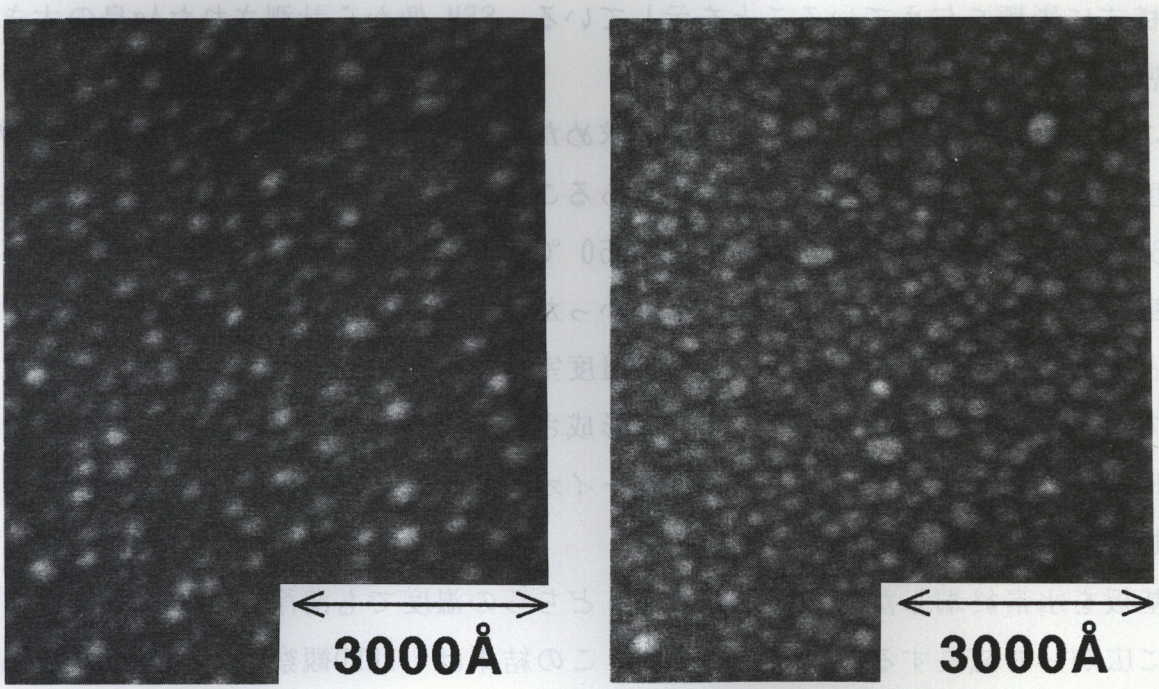
これらのSEM 像から、Ag島の高さを求めた。Ag島の上からみた大きさの平均Dと密度ρを求め、Agの蒸着量が10 ML であることから、高さHを見積もった。結果を表6. 1に示す。清浄表面上に基板温度350 ℃でAgを蒸着したとき、かなり背の高いAg島ができていることがSEM 像からわかったが、これは、LEED観察やRBS 観察の結果と一致している。清浄表面上に基板温度室温でAgを蒸着したとき、横方向に広がって背の低いAg島（$H/D=0.2$）が形成されることがわかったが、この結果は、E.J. van Loenen 等[99] の中エネルギーイオン散乱とAES により得られた結果と一致した。

基板を水素終端した場合においては、どちらの温度でも清浄面上よりAg膜が横方向に広がって成長することがわかった。この結果は、LEED観察やRBS 観察の結果を支持している。基板を水素修飾することによってAg膜の成長様式を制御できるということをここでも確認できた。



(a) (b)

図6.13 基板温度350 ℃でAgを10 ML 蒸着したときのSEM 像。
(a) 清浄面上、(b) 水素終端面上。



(a) (b)

図6.14 基板温度室温でAgを10 ML 蒸着したときのSEM 像。
(a) 清浄面上、(b) 水素終端面上。

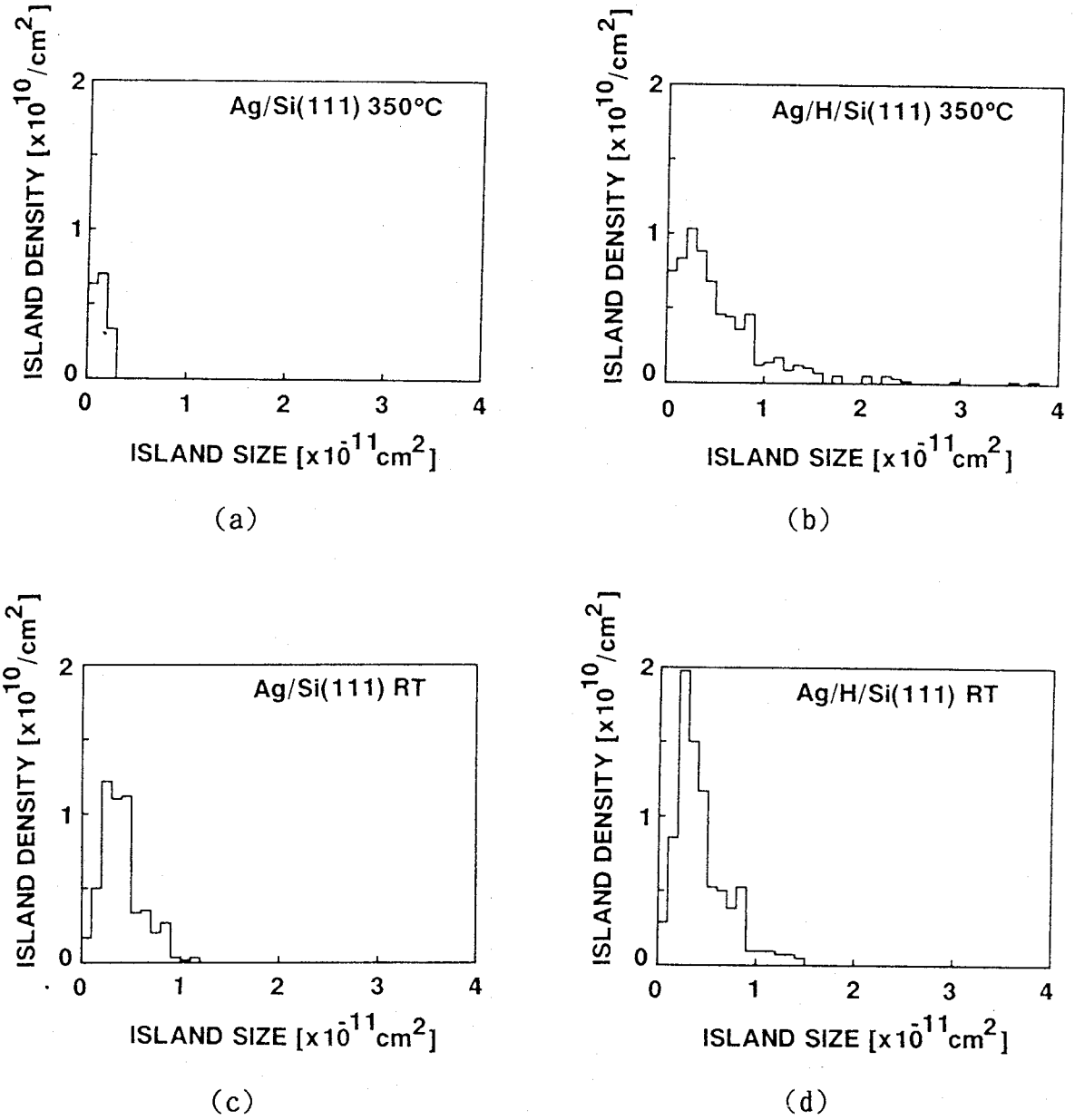


図6.15　SEM 像より計測されたAg島の大きさと密度。
(a) 清浄面上（350 ℃）、(b) 水素終端面上（350℃）、
(c) 清浄面上（室温）、(d) 水素終端面上（室温）。

表6. 1　SEM 観察により得られたAg島に関する結果

		Density ρ ($\times 10^{10}$cm^{-2})	Width D(Å)	Height H(Å)	Height／Width H/D
Ag／Si(111)	350℃	2.2	100	700	7.0
Ag／H／Si(111)	350℃	5.6	300	30	0.1
Ag／Si(111)	RT	4.7	250	50	0.2
Ag／H／Si(111)	RT	7.4	250	30	0.1

ここで、SEM 像の結果から、表面水素の挙動について考察する。

Ag膜と基板の界面にH_{Ag}[ML]、基板のAg膜の覆われていない領域にH_{Si}[ML]水素が存在するとする。このときAg膜の表面被覆率をθ_{Ag}とすれば、全水素吸着量θ_H[ML]は、

$$\theta_H = H_{Ag} \cdot \theta_{Ag} + H_{Si} \cdot (1 - \theta_{Ag}) \qquad (6-1)$$

となる。ここでθ_{Ag}は、図6.15(b)、(d)より見積もられ、350 ℃と室温での値はそれぞれ0.50、0.46であった。θ_{Ag}はこの値を用い、H_{Ag}、H_{Si}については以下のような仮定をもとに考察を行った。

CASE Ⅰとして、Ag膜と基板界面に水素が存在しないとし、Ag膜の覆われていない領域に存在する水素は1.5 MLであると仮定すれば、全水素吸着量は350 ℃、室温でそれぞれ0.75、0.81 ML となる。

しかし、CASEⅡとして、Ag膜と基板界面に水素が0.5 ML存在するとし、Ag膜の覆われていない領域に存在する水素は1.5 MLであると仮定すれば、全水素吸着量は、350 ℃、室温でそれぞれ1.00、1.04 ML となる。

さらに、CASEⅢとして、Ag膜と基板界面に水素が0.5 ML存在するとし、Ag膜の覆われていない領域に存在する水素は1.0 MLであると仮定すれば、全水素吸着量は、

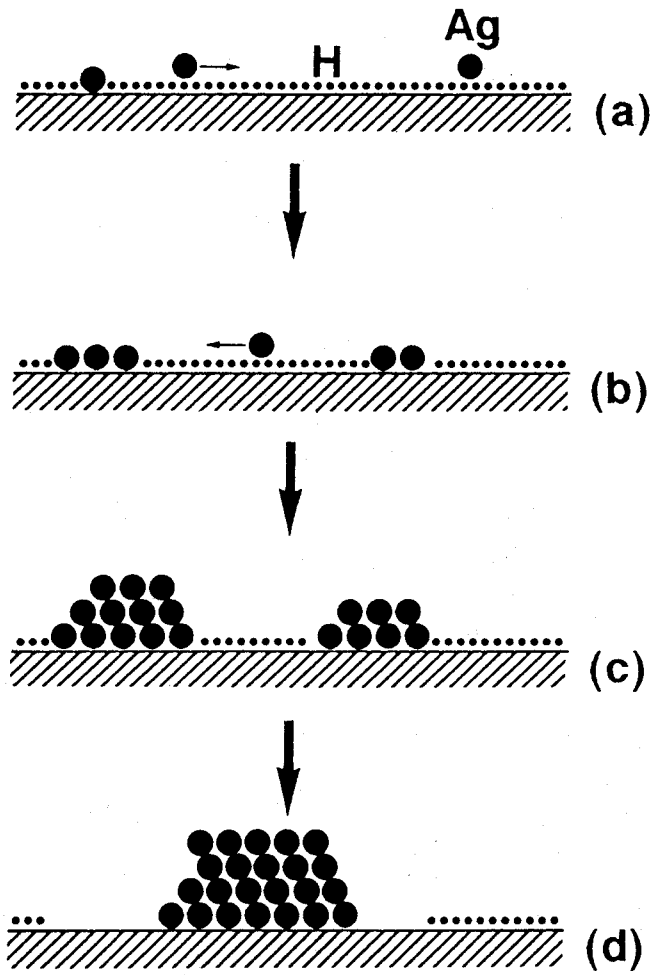


図6.16　水素終端面上のAg成長過程。(c)から(d)への過程はクラスタがcoalescence を起こすことによって成長している。

表6. 2　様々な仮定における吸着水素量

	H_{Ag} [ML]	H_{Si} [ML]	θ_H(350℃) [ML]	θ_H(RT) [ML]
CASE I	0	1.5	0.75	0.81
CASE II	0.5	1.5	1.00	1.04
CASE III	0.5	1.0	0.75	0.77

350 ℃、室温でそれぞれ0.75、0.77 ML となる。

これらの仮定によって得られた結果を表6. 2にまとめておく。基板温度が350 ℃の場合は、表面水素がAg蒸着及び基板温度によって脱離することから、Ag蒸着によってのみ表面水素の脱離が見られる基板温度室温の場合について考察する。図6. 4からAgを蒸着するにつれて表面水素量の減少が見られていることから、Ag原子と水素原子が置換していると考えることができる。この事実に着目して成長モデルを考える。水素終端面上に蒸着されたAgは、図6.16(a～c)のように表面でクラスタを形成し、やがて(d) のようにcoalescence を起こして、さらに大きなクラスタに成長する。クラスタの下に水素が存在しないと仮定すれば、coalescence を起こす前のクラスタが存在していた位置の水素は、ないはずである。このような仮定のもとで表面水素量を見積もると、0.81 ML （CASE Ⅰ）となり、図6. 4の結果と矛盾しない。しかし、Ag膜と基板界面に水素が存在すると仮定しても、実験結果を説明できることから、本研究からは詳細までは不明である。

本研究が契機となって、最近では、他の手法により研究がなされてきている。K. Sumitomo等[92,94]は、飛行時間型直衝突イオン散乱（TOF-ICISS ）法を用いて、Si(111) 面上のAg薄膜の成長様式について調べている。本研究で用いたERDA／LEED／RBS 法は、Agの結晶構造解析には適していないため、詳細な構造まではわからない。しかし、低エネルギーイオンを用いたTOF-ICISS 法は、構造解析に優れている手法であるため、Ag膜がシングルドメイン（1-domain） であるかどうかまで調べている。この結果を表6. 3に示しておく。

表6. 3　飛行時間型直衝突イオン散乱法により得られた
Ag薄膜成長様式と結晶構造[92, 94]

基板温度 表面	室温	３００℃
清浄表面	Ag(111)-１×１ 層状成長（平坦な島状成長） ２-domain構造 Ag[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$]と Ag[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si[11$\bar{2}$]の混在	Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag ２次元吸着層の成長の後 ３次元島状構造の成長 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag（２次元吸着層） １-domain構造（３次元島） Ag[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$]の優勢な成長
水素終端表面	Ag(111)-１×１ 層状成長（平坦な島状成長） ２-domain構造 Ag[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$]と Ag[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si[11$\bar{2}$]の混在	Ag(111)-１×１ 層状成長（平坦な島状成長と 一部の２次元吸着層） １-domain構造 Ag[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$]の優勢な成長

6．3．3　Si(100)面上での結果との比較

Ag／Si(111) 系において、水素媒介エピタキシーが有効であることを、前節までに示してきた。他の系と比較検討するために、Ag／Si(100) 系を選び、研究を行った。

Si(100) 清浄表面上に水素を基板温度室温で吸着させると、モノハイドライド相を経てダイハイドライド相に移行すること、基板温度高温ではモノハイドライド相で安定になることを第4章で報告した。これらの表面上にAgを蒸着した場合について、LEED観察を行ったところ、パターンが消失した。ダイハイドライド面上にAgを蒸着した場合には、Siの１×１パターンが見えていたが、Agの蒸着量が増加するにしたがって、Siの１×１パターンが見えなくなった。モノハイドライド面上でも、Siの２×１パターンが見えなくなった。

清浄表面上にAgを蒸着した場合でも、同じ結果が得られた。本研究の結果だけからでは、Ag膜成長に水素が影響を及ぼしているかどうかはわからない。Y. Tanaka等[26,100] は水素終端面上にAgを蒸着すると基板と結晶方位の揃った (Ag(100)[011]//

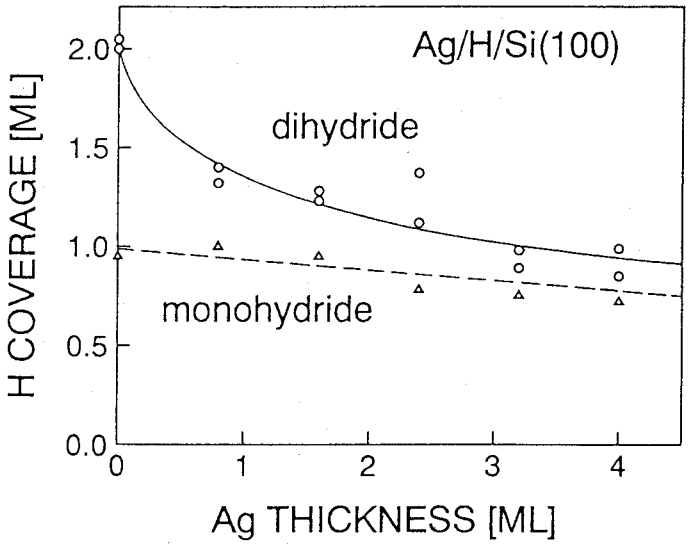
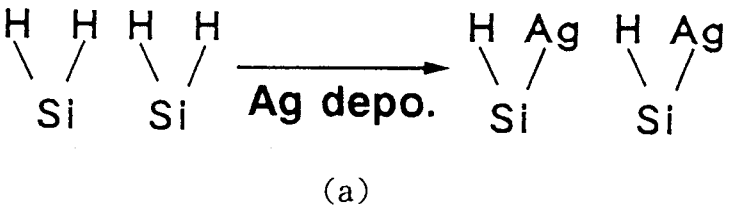
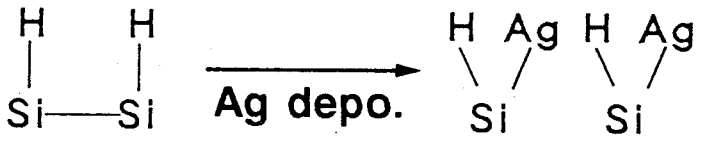


図6.17　Si(100) モノハイドライド面及びダイハイドライド面上に基板温度室温でAgを蒸着したときの水素吸着量の変化



(a)



(b)

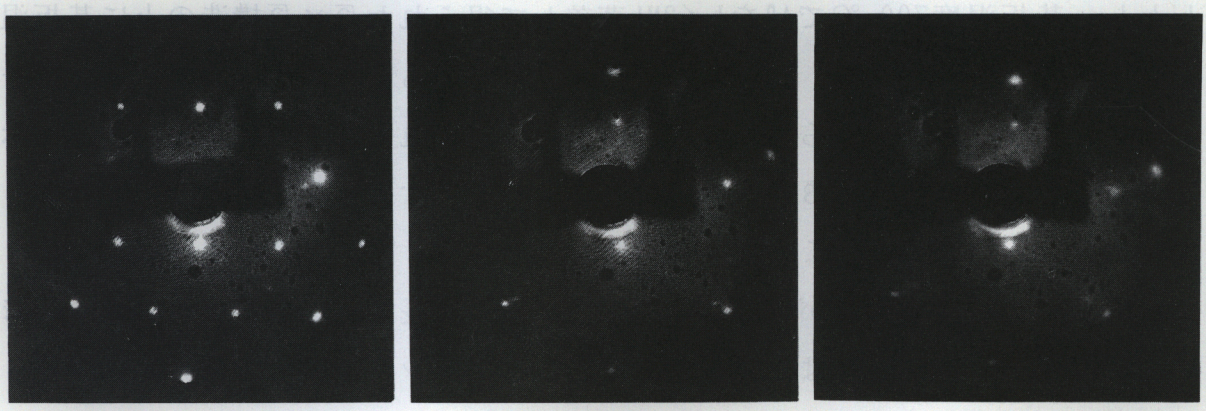
図6.18　水素終端Si(100) 面上でのAg成長モデル。(a) ダイハイドライド面、(b) モノハイドライド面。

Si(100)[011]) エピタキシャル膜が形成されることを、TOF-ICISS 法によって報告している。これらの結果から、LEED装置のcoherence lengthよりも小さいサイズ（～200 Å）のAgの微結晶が清浄表面上でも水素終端面上でも成長し、さらに水素終端面上では、このAgの微結晶が基板と結晶方位の揃ったエピタキシャル成長しているものと考えられる。このことは、Ag／Si(100) 系でも水素媒介エピタキシーが起こっていることを示している。このときの水素量の変化をERDA法で調べたところ、図6.17のような結果が得られた。

モノハイドライド面上にAgを蒸着したとき、表面水素量はほぼ一定であったのに対して、ダイハイドライド面上にAgを蒸着したときは、表面水素量が約１ML程度まで減少した。この水素の減少がAgのエピタキシャル成長に関係していると考えられるが、表面水素量に着目して、Ag成長のモデルについて図6.18のようなモデルを考えた。ダイハイドライド面では、表面のSi原子１個当たり２個の水素が結合しているが、ここにAgが蒸着されると、２個の水素のうち１個の水素とAgが置換反応を起こして水素が脱離する。モノハイドライド面の場合は、Ag原子がダイマー結合を切って吸着すると考えると、うまく説明できる。

６．３．４　Aℓ／Si(111) 系との比較

Ag／Si系の次に、実用材料として用いられているAℓ／Si系について研究を行った。Si(111)-７×７清浄表面上に及び水素終端面上に基板温度室温でAℓを蒸着したと



(a)　(b)　(c)

図6.19　Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Aℓ面上に基板温度室温でAℓを蒸着したときのLEED像の変化。
(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上にAℓ１ML蒸着、(c) 同Aℓ３ML蒸着。

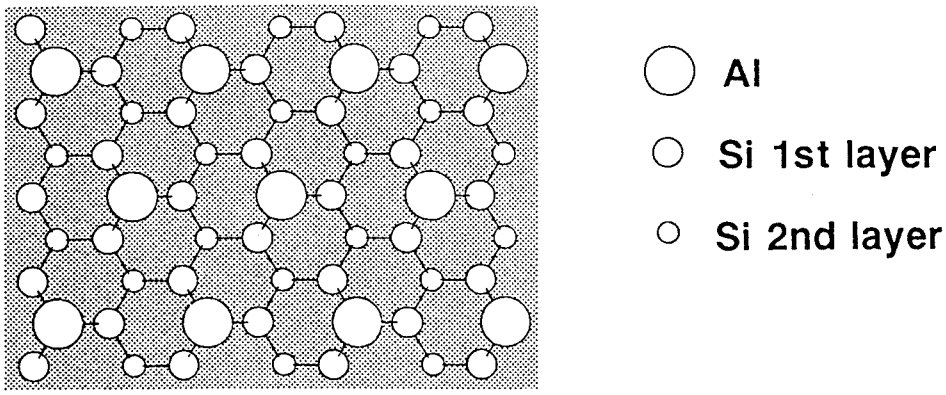


図6.20　$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造のモデル（T_4 モデル）

き、LEEDパターンは消失した。この結果は、Alが基板表面で多結晶化していると思われる。Y. Miura等[101]は、Al／Si(111) 系では、水素終端によってエピタキシーが逆に抑制され、いわゆる繊維構造の程度が増えることを報告している。これは、水素終端によって成長薄膜に対する方位配列効果が弱まったものと思われる。

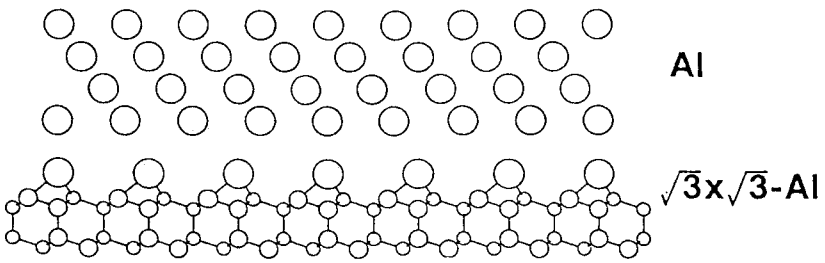


図6.21　Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上にエピタキシャル成長したAlのモデル

しかし、基板温度700 ℃でAlを1／3ML蒸着して得られた$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造の上に基板温度室温でAlを蒸着した場合、これまでに報告されているように[102-104]、エピタキシャル成長したAl(111) からの回折点が明瞭に観測された。この結果を図6.19に示す。Alを蒸着して得られた$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造は、図6.20に示すようなT_4 モデルであると報告されている[105-112]。この上にAlを蒸着した場合、図6.21のようにAlがエピタキシャル成長するのであるが、なぜエピタキシャル成長するか考察した。$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造においてAlどうしの距離は6.65Åである。エピタキシャル膜の[11$\bar{2}$] 方位にそったAlどうしの距離は4.96Åである。ここで$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造におけるAlどうしの距離の3倍と、エピタキシャル膜のAlの距離の4倍の値が0.6 %以内で一致するため膜と基板がうまく整合し、エピタキシャル成長すると考えることができる。一方、この$\sqrt{3}$

×√3面上に水素を吸着させてからAℓを蒸着した場合は、Aℓはエピタキシャル成長せず、多結晶化したことを付け加えておく。

6．4　結言

本章では、ERDA／RBS／LEED 法を用いて、水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長初期過程について研究を行い、以下のような結果を得た。

(1) Si(111) 清浄表面上に水素を吸着させた後、基板温度高温でAgを蒸着すると、清浄表面上に蒸着させた場合と異なった成長様式をとる。つまり２次元層（√3×√3構造）の形成が妨げられ、Agの凝集が抑制されて層状に近い様式でAg(111) がエピタキシャル成長する。

(2) 基板温度室温の場合、清浄表面上ではAgが面に垂直な軸を中心に回転して乱れて多結晶化するが、水素終端面上では、回転が抑制され、Ag(111) がエピタキシャル成長する。

(3) ERDA法で用いるＦイオンをRBS 観察にも用い、Ag膜の形状と表面水素量についての情報を同時に得た。

(4) Si(111) 面上のAℓ薄膜成長においては、水素終端によってエピタキシーが逆に抑制される。

第７章　金属蒸着 Si 面上における水素吸着過程

７．１　緒言

本章では、ERDA／LEED法によってAg、Aℓ蒸着Si面上における水素吸着過程について研究を行った結果について述べる。

金属／半導体界面に現れる超構造は、非常に興味深い現象であり、多くの研究がなされている。例えば、その中の一つに、Ag／Si系で高温基板蒸着の初期過程に現れる、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag構造が存在する。この表面は、比較的簡単に得られることもあって、今までに数多くの研究がなされている。しかし、その表面構造などは最近までわかっていなかった。この表面の化学的な特性などまだ解明されていない点があり、それらについても研究がなされている。例えば、A. Cros 等[113]は、この表面は清浄表面よりも酸化しにくいことを報告している。

本研究では、このAg単原子層蒸着Si(111) 面上に水素を吸着させたときの表面構造変化やそのときの表面水素吸着量について、ERDA／LEED法を用いて調べた[58,59,114]。その結果、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に水素を吸着させると、表面構造が変化を起こし、すなわち、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が壊され、１×１構造になることを初めて見いだした。この水素吸着表面をアニールし、表面水素を熱脱離させると、元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造に戻ることも見いだした。さらに、Ag／Si系だけでなく、実用材料であるAℓ／Si系についても研究を行った[115]。

７．２　実験結果

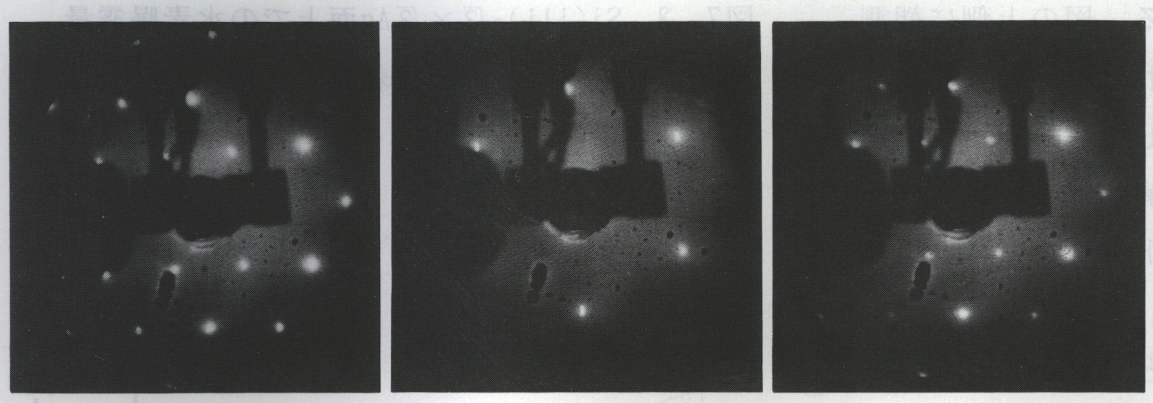
以下に、金属蒸着Si(111) 面上の水素吸着過程について得られた結果について述べる。

７．２．１　Ag／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面における水素吸着過程

前章で述べたように、Ag／Si(111) 系では、水素媒介エピタキシーが観測された。つまり、予め基板を水素終端してその上にAgを蒸着すれば、Agの凝集が抑制され、

基板と結晶方位の揃ったAg(111) 面がエピタキシャル成長することがわかった。水素吸着によってこのようなAg膜の構造の相違がもたらされたことから推測すると、2次元層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）の形成が、水素原子の存在により阻害されたために、その上に蒸着されたAg原子の表面拡散が抑えられ、その結果、背の低い島構造のAg結晶が形成されたものと思われる。この点を明らかにするために、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面への水素吸着実験を行った。

Si(111)-7×7清浄表面に、基板温度を300 ℃以上に保った状態で、Agを蒸着すれば、約1ML蒸着した後にLEED像は、図7. 1(a) に示すような$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$パターンが得られる。この表面の構造解析については、これまで多くの研究がなされてきたが、最近HCT（Honeycomb-Chained-Trimer） モデル[116,117]が提唱され、このモデルが受け入れられている。このモデルを図7. 2に示す。



(a)　　(b)　　(c)

図7. 1　Ag／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に水素を吸着させたときのLEED像の変化。
(a) 水素吸着前、(b) 水素飽和吸着後、(c) 水素脱離後。

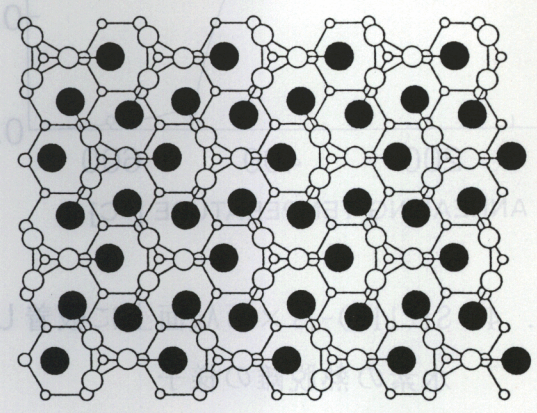


図7. 2　Ag／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造のモデル（HCT モデル）

この$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に基板温度室温で水素を吸着すると、図7. 1(b)に示すようなSiの1×1パターンのみが観測された。このときの水素吸着量の変化をERDA法によって調べた結果を、図7. 3に示す。図の横軸は、水素分子の曝露量を表し、縦軸は、表面水素濃度を表している。図の上側に観測されたLEED像の変化を表している。まず、水素解離用のWフィラメントを使用しない場合は、表面に水素がほとんど吸着していないので、水素は分子状では吸着しないことがわかった。水素を原子状に解離した場合、水素を曝露するにつれて吸着水素量が増加し、1 MLを過ぎたあたりから$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$パターンが消え始め、やがて1×1パターンに変化し、飽和水素吸着量は約1.5 MLで

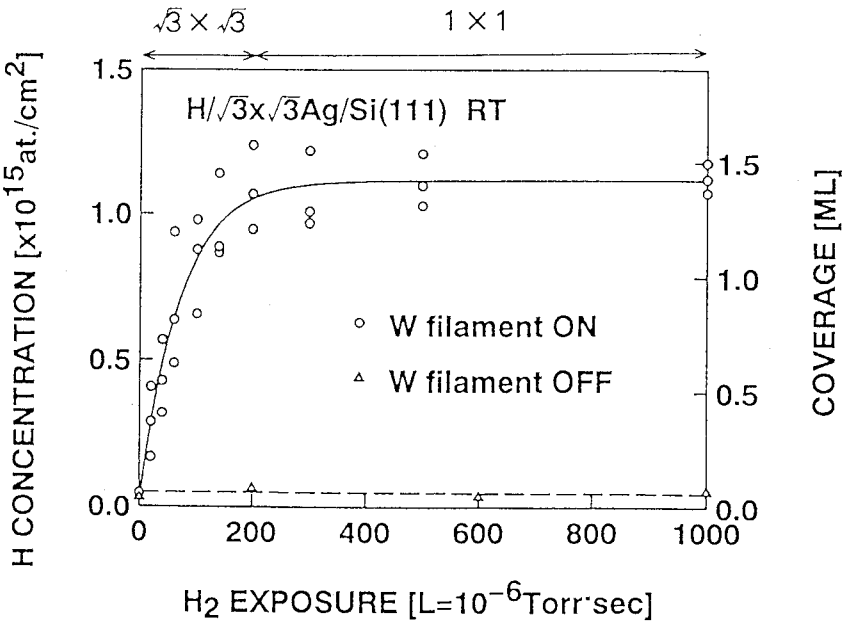


図7. 3 Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化

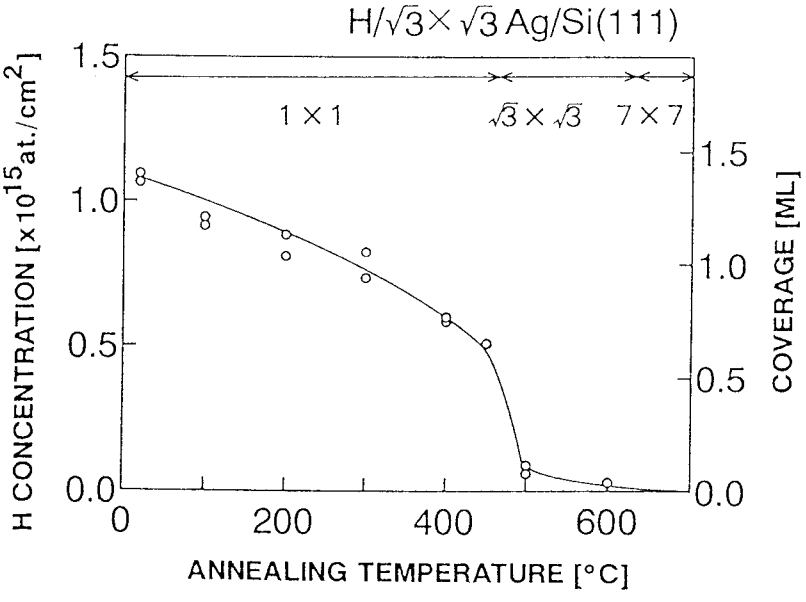


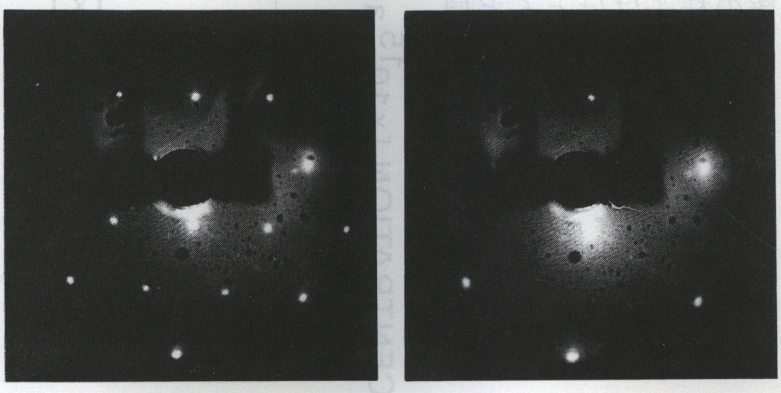
図7. 4 Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に吸着した水素の熱脱離の様子

あることがわかった。この値は第５章で述べたSi(111)-７×７清浄表面上の飽和水素吸着量の値と同じである。

この飽和水素吸着させたSi(111)-１×１Ag(H)面を、等時加熱したときの吸着水素量の変化を図7. 4に示す。加熱時間はそれぞれ５分間である。基板温度を上げていくにしたがって吸着水素量が減少し、水素がほとんど脱離したとき（500 ℃）、元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が得られた。このことは、表面に水素が存在していれば$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造は形成されないことを示している。

７．２．２　Aℓ／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$面における水素吸着過程

Si(111)-７×７清浄表面上に、基板温度700 ℃でAℓを1／3ML蒸着すると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が得られる。この$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造はAgの場合とは異なった構造をしている。Aℓの$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造は、**前章の図6.20の**ような構造をしていると報告されている[105-112]。この表面に基板温度室温で水素を吸着すると、Agの場合と同様にLEED像はSiの１×１に変化した。この水素吸着前と後で観測されたLEED像を図7. 5に示す。このときの水素吸着量の変化をERDA法で測定した。結果を図7. 6に示す。図中にそのとき観測されたLEED像の変化を挿入している。水素吸着曲線は清浄表面上とほとんど同じであることがわかった。この点においては、Agの結果と一致している。しかし、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$パターンの消失はAgの場合よりも速く、水素が0.5 ML程度吸着したときにSiの１×１になった。



(a)　　(b)

図7. 5　Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Aℓ面上に水素を吸着させたときのLEED像の変化。(a) 水素吸着前、(b) 水素飽和吸着後。

次に、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Aℓ面に水素を飽和吸着させた後、等時加熱を行って吸着水素の脱離の様子を調べた。結果を図7. 7

に示す。このとき、同じ試料で清浄表面上における吸着水素の熱脱離の様子も調べ、図中に示す。$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に水素を飽和吸着させたとき、Siの1×1パターンが観測されていたが吸着水素は300℃程度から脱離し始め、400℃ぐらいでは、ほとんどなくなった。しかしこのとき、LEED像はSiの1×1のままであった。その後、700℃でアニールすると元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が得られた。清浄表面上に吸着した水素と$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に吸着した水素の熱脱離の様子はほとんど同じであることがわかった。このことは、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に吸着した水素は、主にSiに吸着しているものと考えられる。さらに、S.-T.Li等[118]は、AREELSによって$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面に水素を吸着すると、Si－Alの結合がなくなり、Si－Hの結合が現れることを報告している。

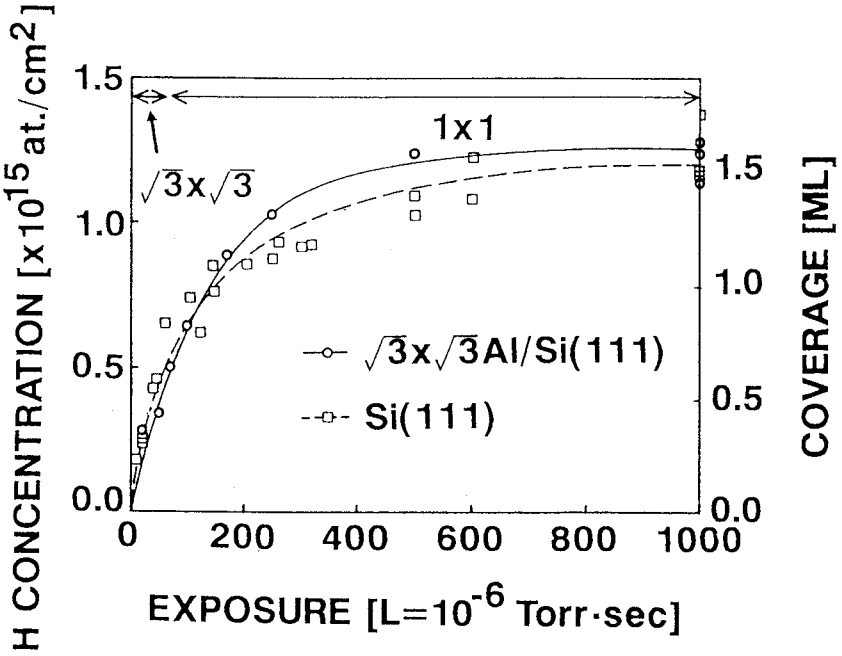


図7. 6　Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化

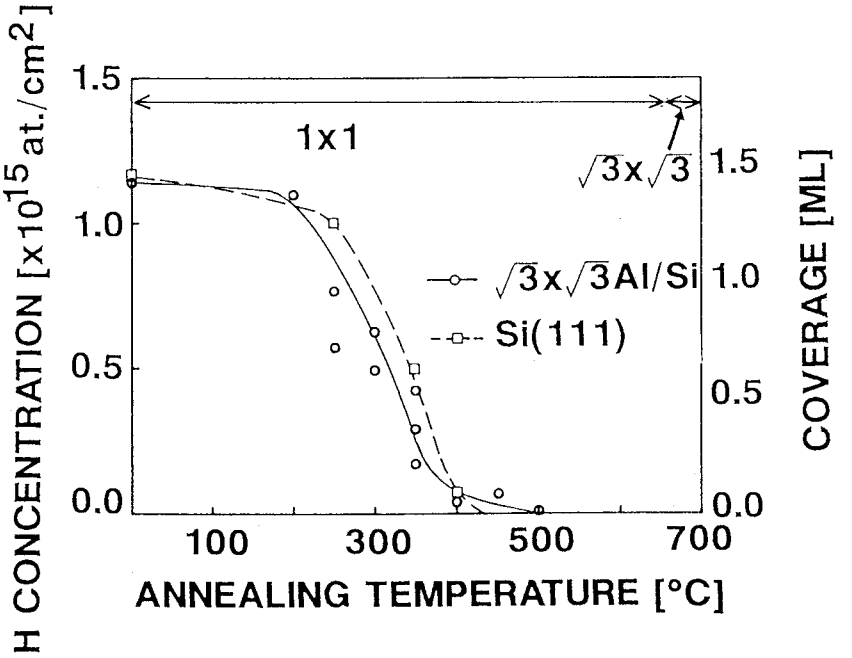
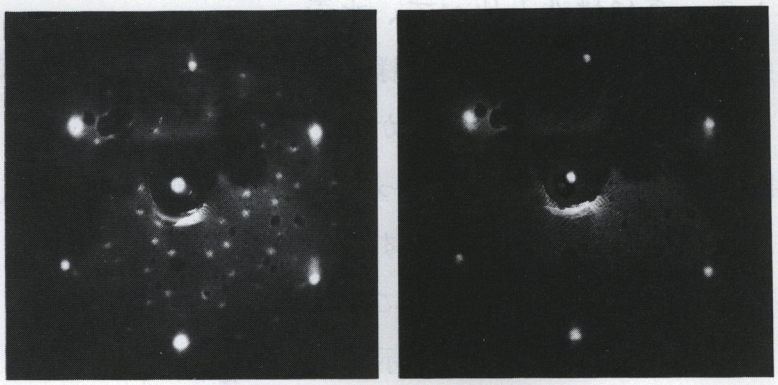


図7. 7　Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に吸着した水素の熱脱離の様子

Al／Si(111) 系において、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造の他に$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$構造が存在することが知られている。この$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$表面は基板温度700℃で、Alを約1／2ML蒸着したときに得られた。このとき観測されたLEED像を図7. 8(a) に示す。$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$構造のモデルは、図7. 9であると考えられている[119,120]。この上に水素を吸着したときLEED像はSiの1×1構造に変化した。この$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上における水素吸着過程について調べた結果を、図7.10に示す。先ほどの$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上における水素吸着曲線と同じような結果が得られた。水素曝露量が1000 L程度で吸着水素が飽和し、飽和水素吸着量は、約1.6 MLであることがわかった。さらにこの$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al表面に吸着した水素の熱脱離の様子も調べた。結果を図7.11に示す。$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al構



(a)　(b)

図7. 8　Si(111)-$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上に水素を吸着させたときのLEED像の変化。(a) 水素吸着前、(b) 水素飽和吸着後。

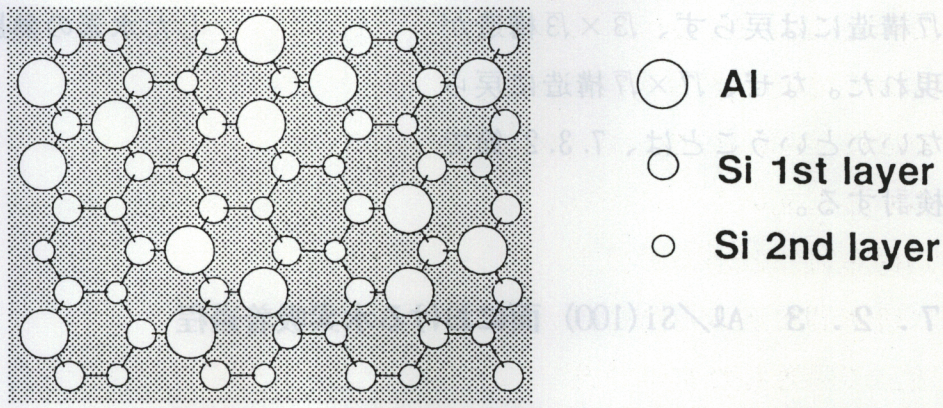


図7. 9　Ag／Si(111)-$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$構造のモデル

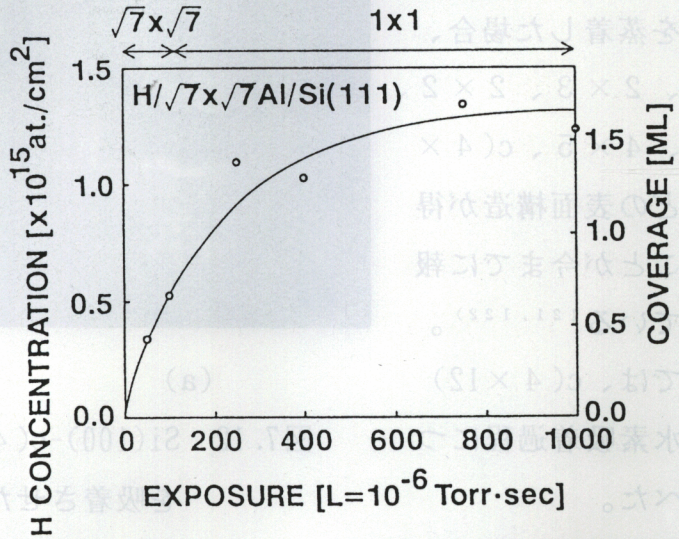


図7.10　Si(111)-$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化

造と$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造と比べて、水素吸着や吸着水素の熱脱離の様子は、ほとんど同じであった。しかし、LEEDパターンの変化は異なった。

$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面に水素を吸着すると、表面構造がSiの1×1構造に変化した。これを図7. 8(b) に示す。この表面をアニールし、吸着水素を脱離させた後もSiの1×1のままであった。しかし、さらに700℃でアニールを行うと、元の$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$構造には戻らず、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造が現れた。なぜ、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$構造に戻らないかということは、7.3.2 節で検討する。

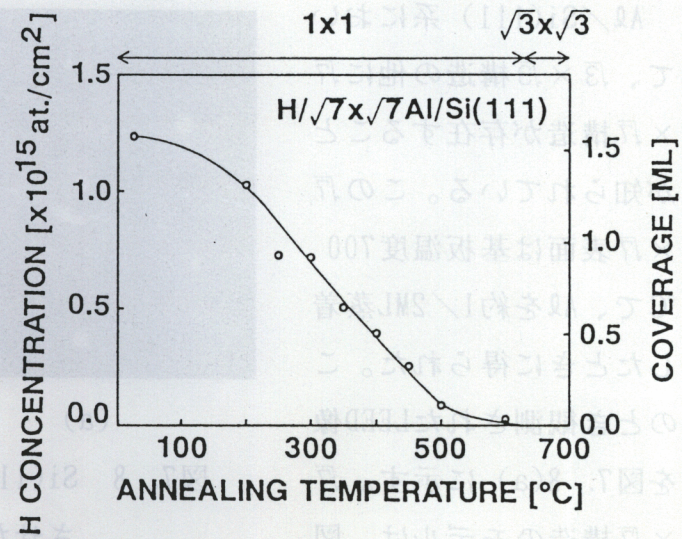
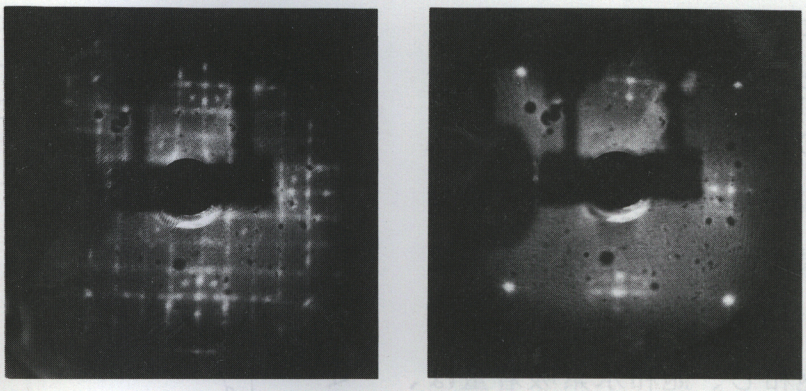


図7.11　Si(111)-$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上に吸着した水素の熱脱離の様子

7．2．3　Al／Si(100) 面における水素吸着過程

Si(100)-2×1清浄表面にAlを蒸着した場合、2×1、2×3、2×2、4×1、4×5、c(4×12) などの表面構造が得られることが今までに報告されている[121,122]。本研究では、c(4×12) 面上の水素吸着過程について調べた。



(a)　(b)

図7.12　Si(100)-c(4×12)Al 面上に水素を吸着させたときのLEED像の変化。(a) 水素吸着前 (c(4×12))、(b) 水素飽和吸着後 (1×1)。

Si(100)-2×1清浄表面上に、基板温度600 ℃

でAℓを１ML程度蒸着すると、図7.12(a)に示すようなc(４×12)構造を示す回折点と、facetからの回折点が観測された。facetに関する解析は、本研究の主題と大きく異なるので、行っていない。この表面に水素を吸着させると、c(４×12)構造が消え、１×１構造を示した（図7.12(b)）。このとき、facetはそのままであった。このときの吸着水素量について調べた結果を図7.13に示す。吸着曲線から、清浄表面上とは異なり、このc(４×12)面上では水素の吸着速度が遅いことがわかった。このときの水素吸着曲線から、水素は飽和することなく吸着しているような結果を得た。これは、Aℓを表面に蒸着することによって、表面が侵食されていることと関係があるのかもしれない。さらに、AℓがSi面上に吸着するとSiH$_x$の生産を助けるという報告[123]も存在することを付け加えておく。

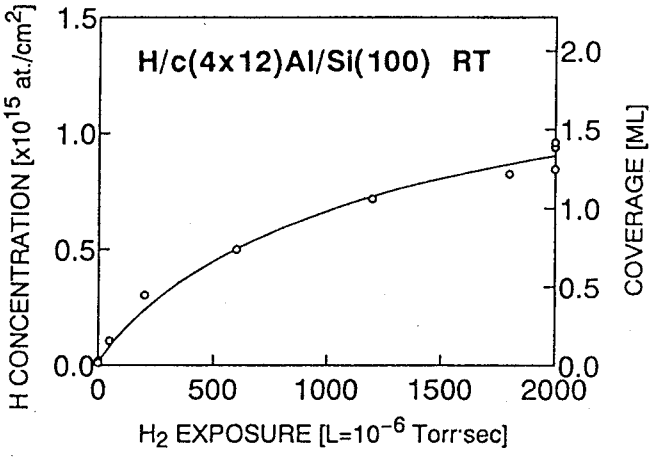


図7.13　Si(100)-c(４×12)Aℓ面上での水素曝露量に対する水素吸着量の変化

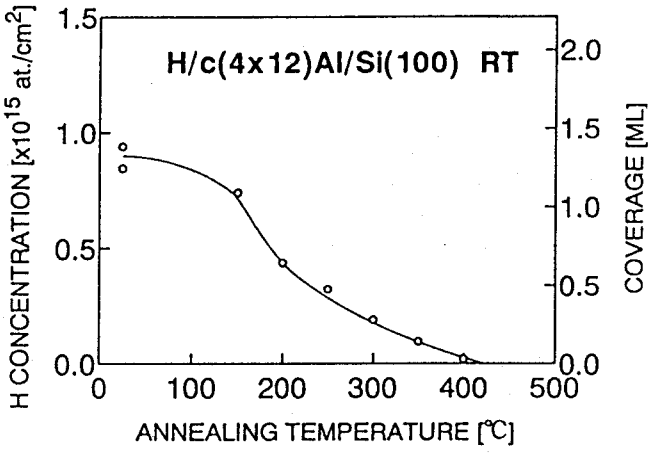


図7.14　Si(111)-c(４×12)Aℓ面上に吸着した水素の熱脱離の様子

７．３　検討

以下に、金属蒸着Si(111)面上の水素吸着過程について得られた結果について検討する。

７．３．１　Ag／Si(111)-√3×√3面

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$面上に水素を吸着させたときの構造変化について考察を行った。本研究の結果からでは、吸着水素がSiとAgのどちらに吸着しているかを区別することはできない。しかし、得られた飽和水素吸着量の値や吸着水素の熱脱離の様子が清浄表面での値とほとんど同じであること、さらに、Ag(111) 面には200 K 以上では水素は吸着しないことが報告されている[124]ことから、水素は基板のSiに結合していると考えられる。次に、Agについてであるが、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造の位置に存在していたAgが水素吸着によってその吸着位置から離れると想像できる。要するに、Ag－Siの結合が切れて、H－Siの結合ができたと考えればよいわけであるが、それぞれの結合エネルギーは、65 kcal／mol[125]、90 kcal／mol[63] と報告されていることから妥当である。K. Oura 等[27] は、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造からはじき出されたAgが、水素終端面上を移動し、Agどうしが凝集を起こして、高さが3層程度のクラスタを形成すると報告している。LEED観察では、Agからの回折点が観測されていないことから、Agクラスタの大きさは、LEED装置のcoherence length（～200 Å）以下であるとしている。H. Ohnishi等[28] やJ. Yoshinobu等[29] は、STM 法によってAgの凝集を観察している。

これらの結果から、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に水素を吸着したときの構造変化について、図7.15のようなモデルを提案した。$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面に基板温度室温で水素を吸着すると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$の位置にあったAgが吸着水素によってはじき出され、基板上でAgが凝集しクラスタを形成する。このときの飽和水素吸着量が1.5 MLであったことから、清浄表面上と同じように表面で部分的にトライハイドライド構造が存在していると考えられる。さらに付け加えると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag構造はmissing top layer なので、Agの凝集の後、SiH_3 が形成されやすいとも考えられる。さらに、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面に水素を吸着

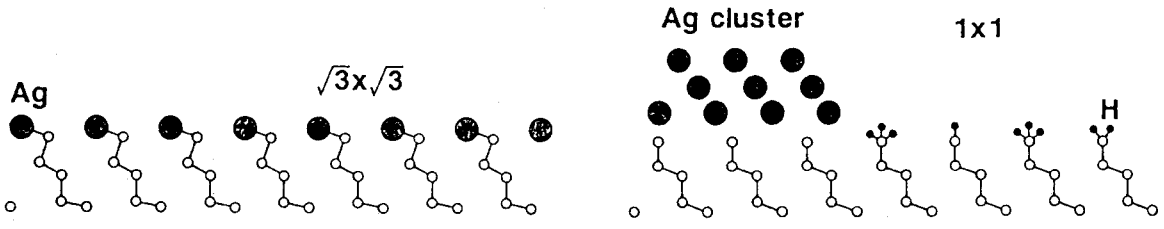


図7.15　$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に水素を吸着させたときのモデル。
（a）水素吸着前、（b）水素吸着後。

させた表面（図7.15(b)）にAgを蒸着すると、Agのエピタキシャル成長が観測され、表面水素量の減少が見られたので、これらの事実から、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面に水素を吸着させた表面は、本質的に清浄表面上に水素を吸着させた表面と同じであると思われる。

7．3．2　Al／Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$面

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に水素を吸着した場合にも、直接的な証拠はないが、Alが水素終端面上でクラスタを形成していると考えると、実験結果をうまく説明できる。図7.16において、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に水素を吸着したときの飽和水素吸着量が清浄表面での値とほとんど同じであったので、(b) のように水素は基板のSiと結合し、清浄表面と同様にトライハイドライドが存在すると考えられる。ここで、Alに水素が吸着しないとした根拠は、Alに吸着した水素は約70 ℃ で脱離すると報告されている[126-128]が、図7. 7に示した$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に吸着した水素の熱脱離の結果は、70 ℃ 付近で吸着水素の脱離が観測されていないことである。Alの蒸着量が1／3MLと少量であることも考えあわせて、Alに吸着した水素はほとんどないと結論づけた。

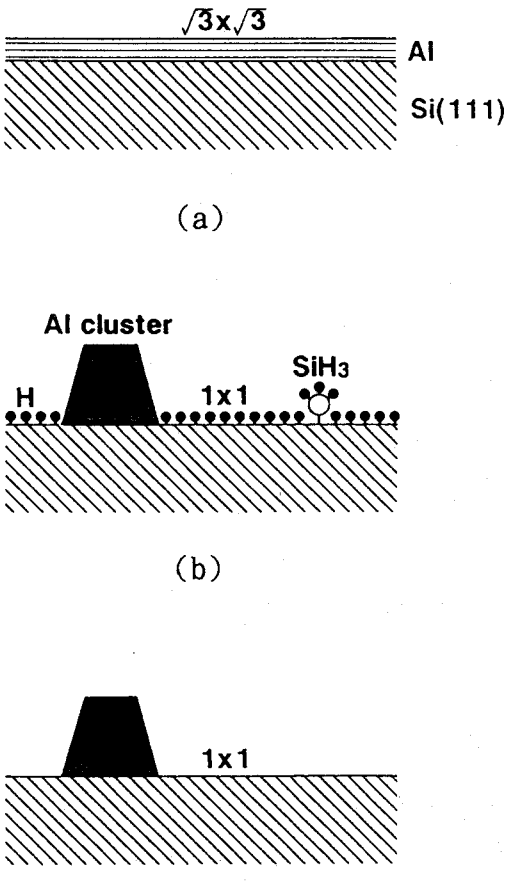


図7.16　$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上の水素吸着及び熱脱離過程のモデル。(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に水素吸着、(c) 400 ℃アニール。

吸着水素が脱離する温度（400 ℃）でアニールしたとき、表面構造は1×1のままであった。これは水素脱離後も、Alのクラスタが壊れずに存在しているため、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造を形成しないと考えられる。$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造の形成温度（700 ℃）でアニールす

ると、元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造が得られた。

一方、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面に水素を吸着したときについても、同様のモデルを考えた。このモデルを図7.17に示す。水素吸着に対しては、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面の場合と同じ過程であるとみなされるが、しかし、吸着水素の脱離過程においては異なった。

$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上に水素を吸着した後、700℃でアニールを行っても元の$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al構造は得られず、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造が得られた。このことについて考察を行った。

M. Hara 等[126,127,129]は、Al(111) 面に吸着した水素がAlH_3やAl_2H_6の形で脱離する、すなわち、水素によってAlがエッチングされることを報告している。$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al構造のAlの被覆率は3／7、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造では1／3であることから、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面に水素を吸着したときに、Alが脱離し、$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al構造を形成するだけのAlがなかったために、被覆率の少ない$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造が得られたと思われる。こう考えれば、新たな疑問が出てくる。それは$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面に水素を吸着させたときにもAlが脱離しているはずであるにも関わらず、アニールした後に元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造が得られていることである。しかしこれは、次のような報告から解決できる。R. J. Hamers等[120,130]は、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造において、Alの吸着位置の数パーセントにSiが代わりに存在しているSTM 像を報告している。このことは、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造は

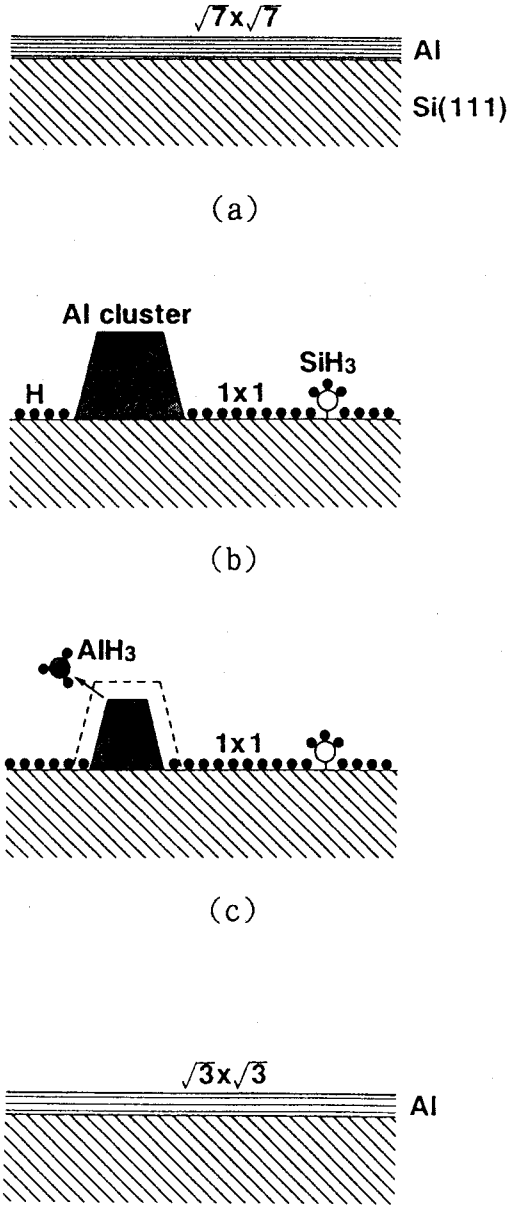


図7.17 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上の水素吸着及び熱脱離過程のモデル。(a) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面、(b) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$Al面上に水素吸着、(c) さらに水素吸着、(d) 700 ℃アニール。

Alが若干脱離して被覆率が1／3ML以下になった後でも得られることを示す。

7．4　結言

本章では、ERDA／LEED法を用いて、金属蒸着Si(111) 面上における水素吸着過程について研究を行い、以下のような結果を得た。

(1) Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に水素を吸着させると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造は壊れ、1×1構造に変化する。そのときの飽和水素吸着量が1.5 MLであったことから、水素はSiに結合していると想像される。Agは水素終端面上でクラスタを形成する。

(2) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に吸着した水素を基板加熱によって脱離させると、元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag構造に戻る。

(3) AlをSi(111) 面上に蒸着して得た$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面に水素を吸着すると、水素が0.5 ML吸着した時点で1×1構造に変化する。最終的には、1.5 MLで吸着水素は飽和し、Alは水素終端面上でクラスタを形成する。

(4) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に吸着した水素を基板加熱によって脱離させると、水素脱離直後には元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造に戻らず、700 ℃のアニールにより元の構造が得られた。

第８章　総括

本研究では、表面水素の定量に非常に適している高エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法を確立し、この手法によって、Si清浄表面上の水素吸着過程や、金属薄膜成長初期過程に及ぼす吸着水素の影響などについて、新しい知見を得た。

以下に、それぞれの研究対象に応用して得られた結論を総括する。

１．Si(100) 清浄表面上における水素吸着過程に関して

(1) Si(100)-２×１清浄表面に水素を吸着させた場合、まずダングリングボンドに水素が吸着し、その後ゆっくりと表面のダイマー結合を切って水素が吸着するというモデルを支持する結果を得た。

(2) Si(100) 面上に重水素を吸着させた後、水素を吸着させると、水素と重水素の置換反応が観察された。このことは、水素だけを吸着した場合でも、吸着している水素と、後から表面にきた水素の間でも、置換が行われていることを示す。

(3) 以上の結果を得るとともに、ERDA法によるSi表面水素の定量測定の有効性が示された。

２．Si(111) 清浄表面上における水素吸着過程に関して

(1) Si(111)-７×７清浄表面の飽和水素吸着量は1.5 MLであり、この値は表面のダングリングボンドのみに水素が吸着しているというモデルよりも、表面でSiH_2 やSiH_3 が形成されているというモデルを支持する。

(2) Si(111) 面上に重水素を吸着させた後、水素を吸着させると、水素と重水素の置き換わりが観察された。これは、表面でエッチングあるいは置換反応が行われていることを意味する。

3．水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長過程に関して

(1) Si(111) 清浄表面上に水素を飽和吸着させた後、基板温度高温でAgを蒸着すると、清浄表面上に蒸着させた場合と異なった成長様式をとる。つまり２次元層（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造）の形成が妨げられ、Agの凝集が抑制されて層状に近い様式でAg(111) がエピタキシャル成長する。

(2) 基板温度室温の場合、清浄表面上ではAgが面に垂直な軸を中心に回転して乱れて多結晶化するが、水素終端面上では、回転が抑制され、Ag(111) がエピタキシャル成長する。

(3) ERDA法で用いるＦイオンをRBS 観察にも用い、Ag膜の形状と表面水素量についての情報を同時に得た。

(4) Si(111) 面上のAℓ薄膜成長においては、水素終端によってエピタキシーが逆に抑制される。

(5) 以上の結果を得るとともに、ERDA法は、表面水素の介在した現象の解明に威力を発揮することを示した。

4．金属蒸着Si(111) 面上における水素吸着過程に関して

(1) Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に水素を吸着させると、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造は壊れ、１×１構造に変化する。そのときの飽和水素吸着量が1.5 MLであったことから、水素はSiに結合していると想像される。Agは水素終端面上でクラスタを形成する。

(2) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag面上に吸着した水素を基板加熱によって脱離させると、元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag構造に戻る。

(3) AlをSi(111) 面上に蒸着して得た$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面に水素を吸着すると、水素が0.5 ML吸着した時点で1 × 1 構造に変化する。最終的には、1.5 MLで吸着水素は飽和し、Alは水素終端面上でクラスタを形成する。

(4) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al面上に吸着した水素を基板加熱によって脱離させると、水素脱離直後には元の$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Al構造に戻らず、700 ℃のアニールにより元の構造が得られた。

以上のことから、表面水素の定量測定に適した高エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法を確立し、それぞれの研究対象に応用することにより有意義な結果を得た。この手法は、表面水素の関わった複雑な現象に対して、表面水素量の絶対測定という見地から、現象の解明に役立つものであることを示すことができたと考える。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科浜口智尋教授、吉野勝美教授、西原浩教授に深甚なる感謝の意を表します。

筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻に在学中、御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科児玉慎三教授、裏克己教授（現大阪産業大学教授）、白川功教授（現情報システム工学科）、寺田浩詔教授（現情報システム工学科）、藤岡弘教授（現情報システム工学科）、溝口理一郎教授（産業科学研究所）、熊谷貞俊教授（大型計算機センター）に心から感謝致します。

本研究全般の遂行にあたり、御指導を賜った前大阪大学工学部電子工学科生地文也助教授（現九州共立大学工学部電気工学科教授）に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、懇切なる御指導を賜った前大阪大学工学部電子ビーム研究施設塙輝雄教授（現大阪大学名誉教授、大阪工業大学一般教育科教授）、大阪大学工学部応用物理学科上田一之助教授、大阪府立大学総合科学部総合科学科梅澤憲司助手、大阪大学工学部電子工学科綿森道夫助手に心から感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり、種々の御助言、御討論をいただいた大阪大学工学部電子工学科大倉重治技官、荒木久技官、大阪工業大学一般教育科片山逸雄助教授に感謝致します。

銀膜蒸着試料の走査電子顕微鏡観察において御世話になった、東レリサーチセンター（株）に感謝いたします。

最後に、本研究の各過程で御協力いただいた山根淳二氏、安藤忍氏、大西秀朗氏、尾崎裕一氏、晋川力氏、森岡肇氏、清水隆行氏、田中秀直氏、前田泰宏氏他、大阪大学工学部電子工学科イオン工学講座の諸兄に感謝致します。

参考文献

1) H. Froitzheim; "The chemical physics of solid surface and heterogeneous catalysis", ed. D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1988) Vol. 5.

2) 高萩隆行、「Si表面の不活性化」、応用物理学会誌、59(1990)1441.

3) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda; "The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching", J. Appl. Phys. 64(1988)3516.

4) 吉田　博、佐々木泰造、「p型シリコン結晶の水素による不動態化のからくり」、日本物理学会誌、44(1989)657.

5) 清水立生、「シリコン系水素化アモルファス半導体中の構造欠陥と水素の役割」、日本物理学会誌、45(1990)10.

6) T. Kuroi, K. Umezawa, J. Yamane, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa; "Ion beam analysis of the concentration and thermal release of hydrogen in silicon nitride films prepared by ECR plasma CVD method", Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)1406.

7) A.D. Marwick and D.R. Young; "Measurements of hydrogen in metal-oxide-semiconductor structures using nuclear reaction profiling", J. Appl. Phys. 63(1988)2291.

8) C.M. Greenlief, S.M. Gates and P.A. Holbert; "Reaction kinetics of surface silicon hydrides", J. Vac. Sci. Technol. A7(1989)1845.

9) 高野暁己、「電子励起脱離法による金属表面とガス分子との相互作用の研究」、（大阪大学工学博士論文、1993）.

10) 上田一之、児玉真二、高野暁己、「電子励起脱離法による固体表面上の水素の高感度検知」、表面科学、13(1992)339.

11) J.F. Ziegler, C.P. Wu, P. Williams, C.W. White, B. Terreault, B.M.U. Scherzer, R.L. Schulte, E.J. Schneid, C.W. Magee, E. Ligeon, J.L. 'Ecuyer, W.A. Lanford, F.J. Kuehne, E.A. Kamykowski, W.O. Hofer, A. Guivarc'h, C.H. Filleux, V.R. Deline, C.A. Evans, Jr., B.L. Cohen,

G.J. Clark, W.K. Chu, C. Brassard, R.S. Blewer, R. Behrisch, B.R. Appleton and D.D. Allred; "Profiling hydrogen in materials using ion beams", Nucl. Instr. and Meth. 149(1978)19.

12) 梅澤憲司、「固体表面水素の高速イオンビーム分析に関する研究」、（大阪大学工学博士論文、1989）.

13) R.J. Culbertson, L.C. Feldman, P.J. Silverman and R. Haight; "Hydrogen adsorption on Si(111)-(7×7)", J. Vac. Sci. Technol. 20(1982)868.

14) L.C. Feldman, P.J. Silverman and I. Stensgaard; "Si(001) surface studies using high energy ion scattering", Nucl. Instr. and Meth. 168(1980)589.

15) T. Narusawa and W.M. Gibson; "Hydrogen adsorption on Si(100) surface studied by MeV ion scattering", J. Vac. Sci. Technol. 17(1980)256.

16) Z.H. Lu, K. Griffith. P.R. Norton and T.K. Sham; "Adsorption of atomic hydrogen on Si(100) surface", Phys. Rev. Lett. 68(1992)1343.

17) D.T. Jiang, G.W. Anderson, K. Griffiths, T.K. Sham and P.R. Norton; "Adsorption of atomic hydrogen on Si(100)-2×1 at 400 K", Phys. Rev. B48(1993)4952.

18) I. Stensgaard, L.C. Feldman and P.J. Silverman; "Reconstruction of the W(001) surface and its reordering by hydrogen adsorption, studied by MeV ion scattering", Phys. Rev. Lett. 42(1979)247.

19) K. Mortensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard and W.R. Wampler; "Deuterium on the Ni(111) surface: an adsorption-position determination by transmission channeling", Surf. Sci. 205(1988)433.

20) Y. Iwata, F. Fujimoto, E. Vilalta, A. Ootuka, K. Komaki, K. Kobayashi, H. Yamashita and Y. Murata; "Detection of adsorbed hydrogen on W(001) by using $^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ reaction", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1026.

21) M. Fallavier, M. Benmansour and J.P. Thomas; "IBA applied to adsorption and coadsorption studies of H_2 and C_6H_6 on Ni(111)",

Nucl. Instr. and Meth. B45(1990)130.

22) H. Ikegami and K. Morita; "Characterization of an InP(001)-p(2×4) surface exposed to atomic deuterium at room temperature by means of LEED, AES, NRA and RBS-channeling techniques", Surf. Sci. 295(1993)213.

23) 尾浦憲治郎、「高エネルギーイオン弾性反跳粒子検出法による半導体表面の水素の定量」、応用物理学会誌、59(1990)937.

24) T. Sakurai and H.D. Hagstrum; "Interplay of the monohydride phase and a newly discovered dihydride phase in chemisorption of H on Si(100)2×1", Phys. Rev. B14(1976)1593.

25) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi; "Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy", J. Vac. Sci. Technol. A3(1985)1502.

26) 田中保宣、「Si基板上金属単原子層薄膜の水素誘起再構成に関する研究」、（大阪大学工学修士論文、1993）.

27) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka and F. Shoji; "Adsorption of H on Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag: evidence for Ag(111) agglomerates formation", Surf. Sci. 254(1991)L460.

28) H. Ohnishi, I. Katayama and K. Oura; in preparation.

29) 吉信　淳、野村英一、青野正和、「Si(111) 表面における金属クラスターの形成と再配列過程：STM による観察」、日本物理学会1992年秋の分科会講演予稿集、25a-Y-12.

30) H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi and M. Nishijima; "Reactions of atomic hydrogen with the Si(111)(7×7) surface by high resolution electron energy loss spectroscopy", J. Chem. Phys. 78(1983)7429.

31) P. Dumas, Y.J. Chabal and P. Jacob; "Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions", Surf. Sci. 269/270(1992)867.

32) F. Shoji and K. Oura; "Low-energy recoil ion spectroscopy studies of H on Si(111)-7×7", Appl. Surf. Sci. 60/61(1992)166.

33) J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal. L. Deschênes and J.P. Labrie; "An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials", J. Appl. Phys. 47(1976)381.

34) B. Terreault, J.G. Martel, R.G. St-Jacques and J. L'Ecuyer; "Depth profiling of light elements in materials with high-energy ion beams", J. Vac. Sci. Technol. 14(1977)492.

35) B.L. Doyle and P.S. Peercy; "Technique for profiling ^{1}H with 2.5-MeV Van de Graff accelerators", Appl. Phys. Lett. 34(1979)811.

36) S. Nagata, S. Yamaguchi, Y. Fujino, Y. Hori, N. Sugiyama and K. Kamada; "Depth resolution and recoil cross section for analyzing hydrogen in solids using elastic recoil detection with ^{4}He beam", Nucl. Instr. and Meth. B6(1985)533.

37) F. Besenbacher, I. Stensgaard and P. Vase, "Absolute cross Section for recoil detection of deuterium", Nucl. Instr. and Meth. B15(1986)459.

38) F. Pászti, E. Kótai, G. Mezey, A. Manuaba, L. Pócs, D. Hildebrandt and H. Strusny; "Hydrogen and deuterium measurements by elastic recoil detection using alpha particles", Nucl. Instr. and Meth. B15(1986)486.

39) A. Turos and O. Meyer; "Depth profiling of hydrogen by detection of recoiled protons", Nucl. Instr. and Meth. B4(1984)92.

40) P.F. Green and B.L. Doyle; "Silicon elastic recoil detection studies of polymer diffusion: advantages and disadvantages", Nucl. Instr. and Meth. B18(1986)64.

41) W.-K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet; "Backscattering Spectrometry", (Academic Press, New York, 1978).

42) J.W. Mayer and E. Rimini; "Ion beam handbook for material analysis", (Academic Press, New York, 1977).

43) J. Lindhard and M. Scharff; "Energy loss in matter by fast particles

of low charge", Kgl. Danske. Vindenskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 27(1953)No.15.

44) P. Sigmund and K.B. Winterbon; "Small-angle multiple scattering of ions in the screened coulomb region 1. angular distribution", Nucl. Instr. and Meth. 119(1974)541.

45) A.D. Marwick and P. Sigmund; "Small-angle multiple scattering of ions in the screened coulomb region 2. lateral spread", Nucl. Instr. and Meth. 126(1975)317.

46) N. Bohr; "Penetration of atomic particles through matter", Kgl. Danske. Vindenskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 18(1948)No.8.

47) N. Bohr and J. Lindhard; "Electron capture and loss by heavy ions penetrating through matter", Kgl. Danske. Vindenskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 28(1954)No.7.

48) J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schioett; "Atomic collisions. II. range concepts and heavy ion ranges", Kgl. Danske. Vindenskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 33(1963)No.14.

49) H.H. Andersen and J.F. Ziegler; "Hydrogen stopping powers and ranges in all elements", (Pergamon Press, New York, 1977).

50) J.F. Ziegler; "Helium stopping powers and ranges in all elemental matter", (Pergamon Press, New York, 1977).

51) J.F. Ziegler; "Handbook of stopping cross-sections for energetic ions in all elements", (Pergamon Press, New York, 1980).

52) U. Littmark and J.F. Ziegler; "Handbook of range distributions for energetic ions in all elements", (Pergamon Press, New York, 1980).

53) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark; "The stopping and range of ions in solids", (Pergamon Press, New York, 1985).

54) 伊藤憲昭、「放射線物性１」、(森北出版株式会社、1981).

55) 綿森道夫、「高速イオン散乱法による超伝導薄膜および半導体表面の構造に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1990).

56) R.C. Henderson; "Silicon cleaning with hydrogen preoxide solution:

a high energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy study", J. Electrochem. Soc. 119(1972)772.

57) K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shoji and T. Hanawa; "Hydrogen adsorption on Si(100)-2×1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis", Phys. Rev. B41(1990)1200.

58) K. Oura, M. Naitoh and F. Shoji; "Ion beam analysis of hydrogen on silicon surfaces", Microbeam Analysis 2(1993)139.

59) 尾浦憲治郎、住友弘二、内藤正路、「シリコン表面の水素変性と薄膜形成初期過程」、固体物理、28(1993)943.

60) M. Naitoh, H. Morioka, F. Shoji and K. Oura; "Coadsorption of hydrogen and deuterium on Si(100) surfaces studied by elastic recoil detection analysis", Surf. Sci. 297(1993)135.

61) F. Stucki, J.A. Schaefer, J.R. Anderson, G.J. Lapeyre and W. Göpel; "Monohydride and dihydride formation at Si(100) 2×1: a high resolution electron energy loss spectroscopy study", Solid State Commun. 47(1983)795.

62) S.M. Gates, R.R. Kunz and C.M. Greenlief; "Silicon hydride etch products from the reaction of atomic hydrogen with Si(100)", Surf. Sci. 207(1989)364.

63) K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, Jr. and K.C. Janda; "Hydrogen desorption from the monohydride phase on Si(100)", J. Chem. Phys. 92(1990)5700.

64) C.C. Cheng and J.T. Yates, Jr.; "H-induces surface restructuring on Si(100): formation of higher hydrides", Phys. Rev. 43(1991)4041.

65) J.J. Boland; "Structure of the H-saturated Si(100) surface", Phys. Rev. Lett. 65(1990)3325.

66) J.J. Boland; "Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen of the Si(100) surface", Surf. Sci. 261(1992)17.

67) M.L. Wise, B.G. Koehler, P. Gupta, P.A. Coon and S.M. George; "Comparison of hydrogen desorption kinetics from Si(111)7×7 and

Si(100)2×1", Surf. Sci. 258(1991)166.

68) D.J. Chadi; "Si(100) surfaces: atomic and electronic structures", J. Vac. Sci. Technol. 16(1979)1290.

69) D.C. Allan and E.J. Mele; "Surface reconstruction and lattice dynamics of hydrogenated Si(001):2×1", Phys. Rev. B31(1985)5565.

70) B.I. Craig and P.V. Smith; "The structure of the Si(100)2×1:H surface", Surf. Sci. 226(1990)L55.

71) J.E. Northrup; "Structure of Si(100)H: dependence on the H chemical potential", Phys. Rev. B44(1991)1419.

72) Y.J. Chabal and K. Raghavachari; "New ordered structure for the H-saturated Si(100) surface: the (3×1) phase", Phys. Rev. Lett. 54(1985)1055.

73) K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa; "Elastic recoil detection analysis of hydrogen adsorbed on solid surfaces", Nucl. Instr. and Meth. B45(1990)199.

74) K. Oura, M. Naitoh, H. Morioka, M. Watamori and F. Shoji; "Elastic recoil detection analysis of coadsorption of hydrogen and deuterium on clean Si surfaces", Nucl. Instr. and Meth. (in press)

75) H. Wagner, R. Butz, U. Backes and D. Bruchmann; "Hydrogen vibrations on Si(111)", Solid State Commun. 38(1981)1155.

76) U. Jansson and K.J. Uram; "The adsorption of hydrogen on Si(111)-7×7 as studied by multiple internal reflection spectroscopy", J. Chem. Phys. 91(1989)7978.

77) H. Froitzheim, U. Köhler and H. Lammering; "Adsorption states and adsorption kinetics of atomic hydrogen on silicon crystal surfaces", Surf. Sci. 149(1985)537.

78) B.G. Koehler, C.H. Mak, D.A. Arther, P.A. Coon and S.M. George; "Desorption kinetics of hydrogen and deuterium from Si(111)7×7 studied using laser-induced thermal desorption", J. Chem. Phys. 89(1988)1709.

79) A. Ichimiya and S. Mizuno; "RHEED intensity analysis of Si(111)7×7-H surface", Surf. Sci. 191(1987)L765.

80) Y. Horio, A. Ichimiya, S. Kohmoto and H. Nakahara; "Kinetical analysis of RHEED patterns from a hydrogen adsorbed Si(111)δ7×7 surface", Surf. Sci. 257(1991)167.

81) 徳本洋志、森田行則、「ＨＦ変性Si表面」、固体物理、28(1993)40.

82) J.J. Boland; "The importance of structure and bonding in semiconductor surface chemistry: hydrogen on the Si(111)-7×7 surface", Surf. Sci. 244(1991)1.

83) J.J. Boland; "The driving force behind the chemistry of hydrogen on the Si(111)-7×7 surface", J. Vac. Sci. Technol. B9(1991)764.

84) K. Mortensen, D.M. Chen, P.J. Bedrossian, J.A. Golovchenko and F. Besenbacher; "Two reaction channels directly observed for atomic hydrogen on the Si(111)-7×7 surface", Phys. Rev. B43(1991)1816.

85) M. Copel and R.M. Tromp; "Are bare surfaces detrimental in epitaxial growth?", Appl. Phys. Lett. 58(1991)2648.

86) M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras and R.M. Tromp; "Surfactants in epitaxial growth", Phys. Rev. Lett. 63(1989)632.

87) G. Meyer, B. Voigtländer and N.M. Amer; "Scanning tunneling microscopy of surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111): strain relief mechanisms and growth kinetics", Surf. Sci. 274(1992)L541.

88) S. Higuchi and Y. Nakanishi; "The growth of Ge on a Te/Si(001) surface: surface catalytic epitaxy", Surf. Sci. 254(1991)L465.

89) S. Higuchi and Y. Nakanishi; "Growth of Ge on a Te adsorbed Si(001) surface", J. Appl. Phys. 71(1992)4277.

90) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura; "Hydrogen-termination effects on the growth of Ag thin films on Si(111) surfaces", Surf. Sci. 242(1991)151.

91) 内藤正路、生地文也、尾浦憲治郎、「高エネルギーイオンERDAとLEEDによる水素終端Si(111) 面上の銀膜成長過程の観察」、

真空、34(1991)140.

92) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura and I. Katayama; "Hydrogen-mediated epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low-energy ion scattering", Phys. Rev. Lett. 66(1991)1193.

93) M. Naitoh, H. Morioka, F. Shoji, M. Watamori and K. Oura; "Heavy-ion RBS/ERDA studies on the growth of silver on hydrogen-terminated Si(111) surfaces", Proceeding of First International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Nov. 8-12, 1993, Karuizawa.

94) 住友弘二、「飛行時間型低速イオン散乱法による表面構造解析に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1991).

95) 斉藤光親、「低速イオン散乱法によるSi(111) 表面上の金属薄膜成長過程に関する研究」、(大阪大学工学博士論文、1983).

96) G. Le Lay, M. Manneville and R. Kern; "Cohesive energy of the two-dimensional Si(111)-3×1Ag and Si(111)$\sqrt{3}$-R(30°)Ag phases of the silver(deposit)-silicon(111)(substrate) system", Surf. Sci. 72(1978)405.

97) 角田　誠、福谷克之、村田好正、山下　博、小牧研一郎、小林紘一、「H／Si(111) とH／W(001) へのAg蒸着と水素の挙動：共鳴核反応法による測定」、第48回日本物理学会年会講演概要集、1a-H-9.

98) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura; "Direct observation of the growth process of Ag thin film on a hydrogen-terminated Si(111) surface", Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)4018.

99) E.J. van Loenen, M. Iwami, R.M. Tromp and J.F. van der Veen; "The adsorption of Ag on the Si(111)7×7 surface at room temperature studied by medium energy ion scattering, LEED and AES", Surf. Sci. 137(1984)1.

100) Y. Tanaka, T. Kinoshita, K. Sumitomo, F. Shoji, K. Oura and I. Katayama; "Ag thin film growth on hydrogen-terminated Si(100) surface studied by TOF-ICISS", Appl. Surf. Sci. 60/61(1992)195.

101) Y. Miura, S. Fujieda and K. Hirose; "Single-crystal Al grown on Si(111) by low-temperature molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 62(1993)1751.

102) J.J. Lander and J. Morrison; "Surface reactions of silicon with aluminum and with indium", Surf. Sci. 2(1964)553.

103) S.-T. Li, S. Hasegawa, N. Yamashita and H. Nakashima; "Initial stages of aluminum epitaxy on the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al surface studied by electron-energy-loss spectroscopy", Appl. Surf. Sci. 41/42(1989)118.

104) S. Hasegawa, Y. Matsuda and S.-T. Li; "Low-energy electron transmission through epitaxial Al films on Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Al surfaces", Phys. Semicon. 1(1990)296.

105) J.M. Nicholls, B. Reihl and J.E. Northrup; "Unoccupied surface states revealing the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al, -Ga and -In adatom geometries", Phys. Rev. B35(1987)4137.

106) R.J. Hamers and J.E. Demuth; "Atomic structure and bonding of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Al", J. Vac. Sci. Technol. A6(1988)512.

107) T. Ide, T. Nishimori, T. Tani and T. Ichinokawa; "Auger fine structures of surface states for Si(111)7×7 and Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al", Surf. Sci. 216(1989)189.

108) H. Daimon, S. Nagano, T. Hanada, S. Ino, S. Suga and Y. Murata; "Study of Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al surface structure by kinetic-energy dependence of polar-angle photoelectron diffraction", Surf. Sci. 221(1989)244.

109) K. Nishikata, K. Murakami, M. Yoshimura and A. Kawazu; "Structural studies of Al/Si(111) surfaces by LEED", Surf. Sci. 269/270(1992)995.

110) J.E. Northrup; "Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al: an adatom-induced reconstruction", Phys. Rev. Lett. 53(1984)683.

111) H. Tsuge, M. Arai and T. Fujiwara; "Atomic structure of

Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Al studied by first principle molecular dynamics", Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1583.

112) H. Huang, S.Y. Tong, W.S. Yang, H.D. Shih and F. Jona; "Atomic structure of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Al studied by dynamical low-energy electron diffraction", Phys. Rev. B42(1990)7483.

113) A. Cros, F. Houzay, G.M. Guichar and R. Pinchaux; "Passivation of Si(111) surfaces by ordered metal layers", Surf. Sci. 116(1982)L232.

114) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji; "Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag surface", Surf. Sci. 230(1990)L151.

115) M. Naitoh, H. Ohnishi, Y. Ozaki, F. Shoji and K. Oura; "Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Al surface studied by ERDA/LEED", Appl. Surf. Sci. 60/61(1992)190.

116) T. Takahashi and S. Nakatani; "Refinement of the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag structure by surface X-ray diffraction", Surf. Sci. 282(1993)17.

117) M. Katayama, R.S. Williams, M. Kato, E. Nomura and M. Aono; "Structure analysis of the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$R30°-Ag surface", Phys. Rev. Lett. 66(1991)2762.

118) S.-T. Li, S. Hasegawa and H. Nakashima; "Effects of adsorption and thermal desorption of atomic hydrogen on electronic and atomic structures of Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Al surface", Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)L123.

119) G.V. Hansson, R.Z. Bachrach, R.S. Bauer and P. Chiaradia; "Electronic and atomic structure of Si(111) Al, Ag and Ni metal overlayer induced surface reconstructions", J. Vac. Sci. Technol. 18(1981)550.

120) R.J. Hamers; "Effects of coverage on the geometry and electronic structure of Al overlayers on Si(111)", Phys. Rev. B40(1989)1657.

121) T. Ide, T. Nishimori and T. Ichinokawa; "Surface structures of Si(100)-Al phases", Surf. Sci. 209(1989)335.

122) K. Murakami, K. Nishikata, M. Yoshimura and A. Kawazu; "Structural studies of Al/Si(100) by LEED", Appl. Surf. Sci. 60/61(1992)146.

123) C.-T. Kao, L.H. Dubois and R.G. Nuzzo; "Chemical etching of Si(111)-(7×7) and Al/Si(111) by atomic hydrogen", J. Vac. Sci. Technol. A9(1991)228.

124) X.-L. Zhou, J.M. White and B.E. Koel; "Chemisorption of atomic hydrogen on clean and Cl-covered Ag(111)", Surf. Sci. 218(1989)201.

125) G. Le Lay; "Physics and electronics of the noble-metal/elemental-semiconductor interface formation: a status report", Surf. Sci. 132(1983)169.

126) M. Hara, K. Domen, T. Onishi, H. Nozoye, C. Nishihara, Y. Kaise and H. Shindo; "Formation and desorption of aluminum hydride from hydrogen adsorbed aluminum surfaces", Surf. Sci. 242(1991)459.

127) M. Hara, K. Domen, T. Onishi and H. Nozoye; "Desorption of aluminum hydride from hydrogen adsorbed Al(111) surface", J. Chem. Phys. 95(1991)6.

128) A. Winkler, G. Požgainer and K.D. Rendulic; "Desorption kinetics of H_2 from Al(100), Al(110) and Al(111)", Surf. Sci. 251/252(1991)886.

129) M. Hara, K. Domen, T. Onishi and H. Nozoye; "Etching of aluminum film by hydrogen atoms", Appl. Phys. Lett. 59(1991)1793.

130) R.J. Hamers and J.E. Demuth; "Electronic structure of localized Si dangling-bond defects by tunneling spectroscopy", Phys. Rev. Lett. 60(1988)2527.