



Title	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
Author(s)	住友, 弘二
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054367
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

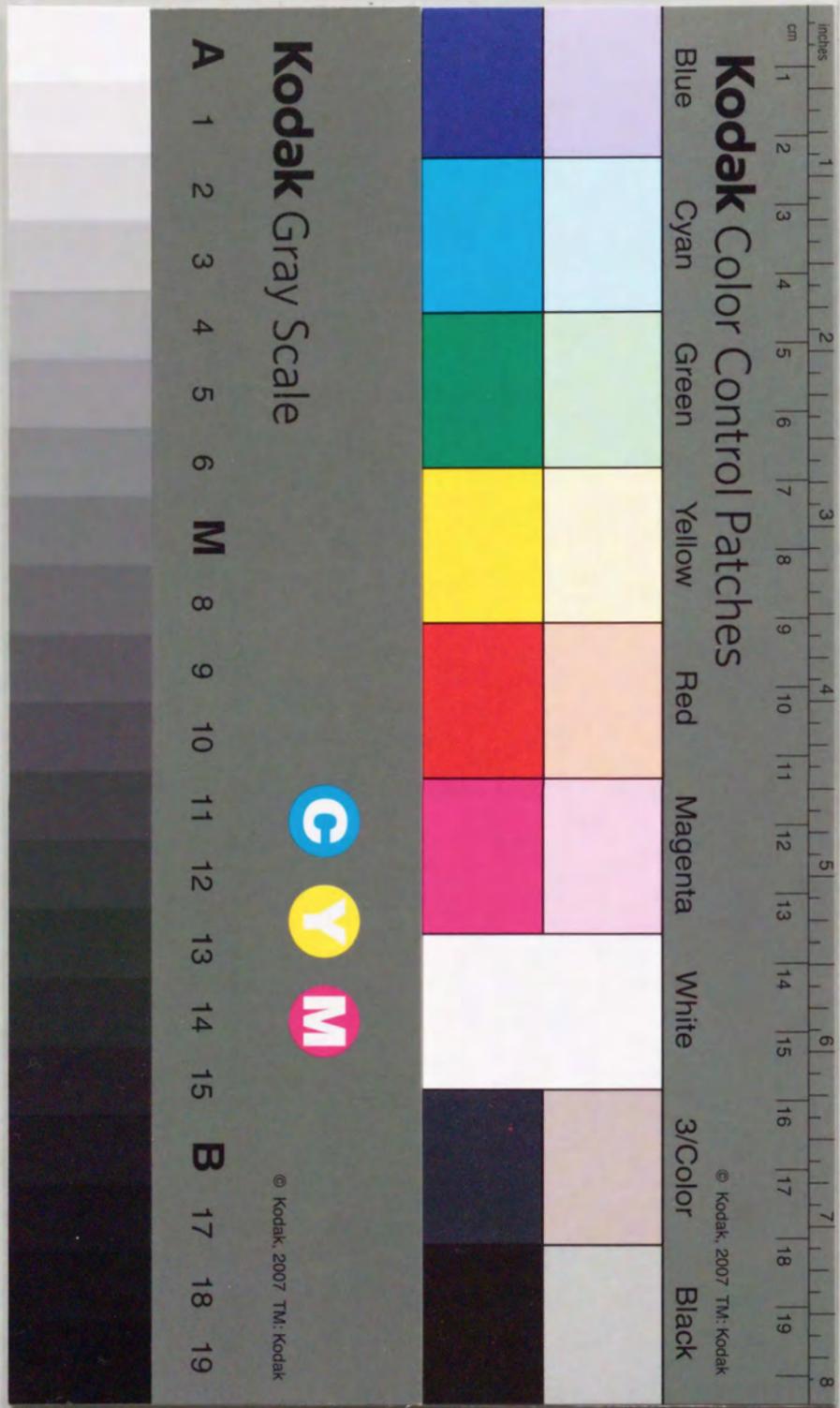
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

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

1991年

住友弘二



①

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

1991年

住友弘二

内容概要

本論文は、飛行時間型低速イオン散乱装置の設計製作と、それによる表面構造解析の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。本研究では、従来の低速イオン散乱法の持つ、(1) 入射イオンの散乱過程における中性化の確率が未知であるための曖昧さと、(2) 通常は表面水素の検出が不可能であるために、表面現象における水素の役割を無視している、という二つの主な問題点を同時に解決するために、飛行時間方式でエネルギーを分析し、後方散乱粒子と前方反跳粒子の同時測定が可能な装置を製作した。この装置を各研究対象に応用し、得られた新しい結果の概要を述べ、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、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基本事項について述べ、表面研究におけるいくつかの優れた特長を示す。後方散乱粒子を検出するISS法による表面の組成分析や構造解析の有効性と問題点を述べる。特に、散乱条件を直衝突条件に限定した場合(ICISS)における、定量的構造解析手法としての利点を述べ、完全な直衝突条件を実現するために本研究で試みた工夫について説明する。また、前方反跳粒子を検出するERDA法による表面軽元素、特に表面水素の分析について他の手法と比較しながらその特長を示した。

第3章では、新しく作成した飛行時間型低速イオン散乱(TOF-ICISS/ERDA)装置と実験手法について述べる。一次イオンビーム(パルスビーム)を直接検出することにより、パルスビーム形成系と飛行時間測定系の性能を調べを行い、設計通りの性能を確認した。

第4章では、TOF-ICISS法を、Si(111)面上のAg薄膜の構造解析に応用した結果について示した。室温蒸着時に成長するAg(111)面に対して、実験結果とシミュレーションを比較することにより、基板Siの結晶方位と一致するA-domain (Ag(111) $[11\bar{2}] // \text{Si}(111) [11\bar{2}]$)と、表面に垂直な軸の周りに180°回転しているB-domain (Ag(111) $[\bar{1}\bar{1}2] // \text{Si}(111) [11\bar{2}]$)の混在するダブルドメイン構造を形成することが分かった。また、このときのA-domainとB-domainの構成比率を求めた。高温基板蒸

着時に形成される $\sqrt{3}$ -Ag表面に対しては、構造モデルの決定を試みた。Agの被覆度が2/3 MLのモデルでは、基板Si原子の変位にかかわらず実験結果を説明することができず否定された。被覆度が1 MLで、Ag原子同士の原子間距離の短いトライマーを形成するモデルと、距離の長いトライマーがハニカム構造を形成するモデルの二つのモデルを限定することはできなかったが、いずれのモデルに対しても、従来支持されていたAg原子が基板Si原子の間に沈み込んだモデルは否定された。

第5章では、水素終端Si(111)表面上のAg薄膜の成長過程と、その結晶構造について、後方散乱法(ICISS)と前方反跳法(ERDA)を組み合わせを行った研究の結果について述べる。低速イオンビームをプローブとするERDAが、表面最外層に敏感で、高感度に、非破壊的に表面水素を分析することができることが分かった。しかも、短時間で測定でき、表面状態の変化する試料に対して、その変化の様子をその場で観察することができる。水素終端表面上にAgを蒸着したときの、反跳水素強度の変化より、吸着水素が成長したAg薄膜と基板Siの界面に存在することが分かった。また、ICISSの測定より、水素終端表面では基板温度が高温の場合でも、蒸着したAg原子の凝集は抑制され、清浄表面上とは異なる成長様式で成長し、Ag(111)面がエピタキシャル成長することが分かった。さらに、清浄表面上に室温で成長したAg(111)面がダブルドメイン構造を形成するのに対して、このとき成長したAg(111)面は、基板Si(111)面と結晶方位の揃ったシングルドメイン構造を形成することが、初めて見いだされた。

第6章では、低速イオン散乱法を持つ問題点を明らかにし、さらに新たな可能性を示すために行った計算機シミュレーションの結果について述べる。Ag(111)面での散乱過程に対するシミュレーションを行い、実験より得られたスペクトルと比較しながら、多重散乱効果と深い層での散乱の寄与について述べる。また、表面近傍での散乱過程において、低速イオンビームにおいても、高速イオンの場合と同様に結晶軸方位に沿って進むチャネリング現象を見いだした。散乱粒子や、表面数層の透過粒子の方位の三次元分布を計算することにより、結晶構造を反映したブロッキングパターンを得た。これらの発見や試みから、低速イオン散乱の表面解析手法としての新しい可能性を示した。

第7章では、アルゴンイオン衝撃によるSi(100)表面の損傷について、低速イオン散乱法を適用した結果について示した。アルゴンイオン衝撃を行う前の清浄表面

では、散乱粒子スペクトルは、表面構造を反映し入射条件に大きく依存する。結晶軸に沿って入射したときには、チャネリング現象のため散乱強度は非常に小さくなり、また結晶軸からずれて入射したときにはフォーカシング効果(入射ビームのターゲット原子への集中の効果)により、散乱強度は大きくなりスペクトルの形状も大きく変わる。表面の損傷と共に、スペクトルの形状は変化し、表面損傷の程度を見積ることができる。また、損傷表面の熱処理による回復の過程も、同様の手法で解析できる。イオン衝撃の条件(照射量、照射角)による、表面損傷の程度の違いについても示した。低速イオン散乱法の新しい適用を示した。

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. Sumitomo, K. Oura, I. Katayama, F. Shoji and T. Hanawa; "A TOF-ISS/ERDA apparatus for solid surface analysis", Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 871.
- (2) K. Sumitomo, K. Tanaka, Y. Izawa, I. Katayama, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa; "Structural study of Ag overlayers deposited on a Si(111) substrate by impact-collision ion-scattering-spectroscopy with time-of-flight detection", Appl. Surf. Sci. 41/42(1989) 112.
- (3) K. Sumitomo, K. Tanaka, I. Katayama, F. Shoji and K. Oura; "TOF-ICISS study of surface damage formed by Ar ion bombardment on Si(100)", Surf. Sci. (in press)
- (4) F. Shoji, K. Kashihara, K. Sumitomo and K. Oura; "Low-energy recoil-ion spectroscopy studies of hydrogen adsorption on Si(100)-2x1 surfaces", Surf. Sci. (in press)
- (5) F. Shoji, K. Sumitomo and K. Oura; "Initial stages of the adsorption of Ga and Ag on a Si(111) surface studied by low-energy Na⁺-ion scattering spectroscopy", Technol. Repts. Osaka Univ. (submitted)
- (6) K. Sumitomo, T. Kobayashi, I. Katayama, F. Shoji and K. Oura; "Hydrogen-mediated-epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low energy ion scattering", Phys. Rev. (submitted)
- (7) K. Sumitomo, F. Shoji and K. Oura; "Computer simulation of multiple scattering effects in low energy ion scattering", Surf. Sci. (submitted)

目次

第1章 緒論	1
第2章 低速イオン散乱法 (ISS) 及び低速イオン弾性反跳粒子 検出法 (LE-ERDA) による表面研究	11
2. 1 緒言	11
2. 2 ISS, ERDAの基礎事項と問題点	11
2.2.1 二体弾性衝突モデル	12
2.2.2 散乱粒子強度及び反跳粒子強度	13
2.2.3 中性化	14
2.2.4 相互作用ポテンシャル	14
2. 3 直衝突型ISS (ICISS) による構造解析	18
2. 4 ERDAによる表面軽元素の分析	21
2. 5 計算機シミュレーション	23
2.5.1 散乱スペクトル及び散乱過程のシミュレーション	24
2.5.2 散乱強度の角度依存性のシミュレーション	25
2. 6 結言	27
第3章 実験装置と実験手法	28
3. 1 緒言	28
3. 2 飛行時間型 (TOF) エネルギー分析装置の製作と性能	28
3.2.1 1次ビームのパルス化	29
3.2.2 飛行時間測定系	31
3.2.3 一次イオンビームの検出	32
3. 3 測定用超高真空装置	35
3.3.1 真空排気系	35
3.3.2 試料マニピュレータと温度測定	36
3.3.3 LEED観測装置	37
3.3.4 Ag蒸発源	37

3.3.5 アルゴンイオン衝撃銃	38
3.4 計算機制御による測定自動化	38
3.5 実験手法	40
3.5.1 試料	41
3.5.2 散乱条件	42
3.6 結言	43
第4章 Si(111) 面上のAg薄膜の構造解析	44
4.1 緒言	44
4.2 実験結果	44
4.2.1 ISS スペクトル	44
4.2.2 室温基板蒸着	47
4.2.3 高温基板蒸着	45
4.3 検討	52
4.3.1 Ag(111) 面の構造	52
4.3.2 $\sqrt{3}$ -Ag構造モデルの決定	54
4.4 結言	58
第5章 水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長過程	59
5.1 緒言	59
5.2 実験結果	59
5.2.1 反跳粒子スペクトル	59
5.2.2 水素吸着と脱離	62
5.2.3 Ag薄膜の成長過程	66
5.2.4 Ag薄膜の結晶構造	68
5.3 検討	73
5.3.1 成長モデル	73
5.3.2 他の結果との比較	75
5.4 結言	76

第6章 表面近傍における低速イオンの散乱過程	78
6.1 緒言	78
6.2 計算結果と検討	78
6.2.1 多重散乱効果	78
6.2.2 ブロッキング効果	86
6.3 結言	90
第7章 アルゴンイオン衝撃によるSi(100) 表面損傷	91
7.1 緒言	91
7.2 実験結果	91
7.2.1 清浄表面におけるISS スペクトル	91
7.2.2 アルゴンイオン衝撃によるスペクトルの変化	93
7.2.3 熱処理による表面の回復	96
7.3 検討	96
7.3.1 イオン衝撃方位による表面損傷の違い	96
7.3.2 他の手法による結果との比較	100
7.4 結言	101
第8章 総括	103
謝辞	106
参考文献	107
付録 チョッピングステージの設計	116
A.1 偏向板の電圧	116
A.2 パルス電圧の幅	117
A.3 ビームの通過時間幅	118
A.4 エネルギーの変化	121

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。

結晶の表面では、固体内部と異なる構造(超構造)や組成(表面偏析)になることがしばしば観測される。これらの現象は、固体表面上の薄膜の成長に対しても大きな影響を与えている。これら表面研究の重要性は、工学のあらゆる分野で認識され各種の研究が行われているが、未だ十分解明されていない現象も数多く存在し、研究の発展が待たれている。

表面の解析手法としては、プローブに電子、イオン、X線、光等を用いる多くの手法がある^{1,2)}。電子線回折法(LEED, RHEED, TED)による二次元周期構造の解析は、表面構造解析の基本であるが、構造モデルを決定するには動力学効果(dynamical effect)のために、解析は困難である。オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)は、表面組成分析には有効な手法であるが、直接構造解析を行うには有力な手法となり得ない。表面電子状態の情報を与える紫外線光電子分光(UPS)やX線光電子分光(XPS)、電子エネルギー損失分光(EELS)も間接的構造解析手法に過ぎない。高速イオンをプローブとした方法は定量性に優れ、ラザフォード後方散乱法(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)では、数千Åからミクロンオーダーの組成分析に威力を発揮している。チャネリング法では表面原子の変位を定量的に求めることも可能であるが表面層に限った構造解析には不向きである。

低速イオン散乱法(ISS: Ion Scattering Spectroscopy)は、D.P.Smith³⁾により提唱されて以来、表面最外層に非常に敏感な手法の一つとして、表面構造や組成の解析に応用されている⁴⁻⁸⁾。しかし、研究が進むにつれていくつかの問題点も明らかになってきた。その一つに、入射イオンの中性化の問題⁹⁻¹³⁾がある。従来プローブとしては、He⁺やNe⁺のような希ガスイオンが用いられ、散乱粒子の検出

には、静電型エネルギー分析器が用いられ、荷電粒子のみを検出していた。希ガスイオンは、そのイオン化エネルギーが金属の仕事関数よりもはるかに大きく (He : 24.6 eV, Ne : 21.6 eV)、試料表面から、それに向かってくる希ガスイオンに、電子のトンネリングが非常に起こりやすい。そのため、入射イオンは散乱過程においてそのほとんどが中性化され、イオンとして生き残るものは1%前後に過ぎない。さらに、入射イオンの中性化確率は、常に一定でなく個々の原子からの距離に依存するという報告¹¹⁻¹³⁾がされている。すなわち、入射軌道や脱出軌道、表面構造にも依存するということであり、定量的構造解析の妨げとなっている。散乱過程において中性化された粒子が、脱出軌道において再イオン化されるという現象¹³⁾も報告されており、問題をさらに複雑にしている。また、中性化の確率が大きい場合十分な散乱強度を得るためには、試料表面の面密度と同程度 ($10^{14} \sim 10^{15}$ ions/cm²) の入射粒子数が必要であり、表面損傷が問題となる。

これらの中性化の問題を解決するために、プローブに中性化確率の小さいアルカリイオンをプローブに用いる方法^{14,15)}がある。しかし、その場合、アルカリイオンの表面吸着による表面汚染が心配である。また、完全に中性化確率が0になることはなく、中性化の問題も幾分か残る。希ガスイオンをプローブとして、散乱されたイオンと中性粒子の両方を検出し、飛行時間 (TOF : Time Of Flight) 法でエネルギー分析を行うことにより中性化の問題点は解決された¹⁶⁾。この手法は、T.M. Buckらによって表面偏析の研究¹⁷⁾に応用されているが、多重散乱効果の影響から構造解析には問題を残していた¹⁸⁻²⁰⁾。

M. Aonoらによって特殊化された直衝突低速イオン散乱法 (ICISS : Impact Collision ISS)^{21,22)}では、散乱角を180°近くに設定することにより、直衝突条件で後方散乱された粒子を選択的に検出し、その散乱過程を単純化することにより、多重散乱効果を軽減し、直視的な構造解析に道を開いた。しかし、希ガスイオンをプローブとした場合には、ISSと同様に中性化の問題があり、アルカリイオンをプローブとするALICISS²³⁾や、TOF法により中性粒子を検出するNICISS^{24,25)}が開発され、表面構造解析に応用されている^{26,27)}。さらに、従来の静電型のエネルギー分析器では構造的に完全な直衝突条件の実現は困難であり、散乱角 $\theta = 130^\circ \sim 160^\circ$ で直衝突条件に近似していたが、本研究の他いくつかの研究で、TOF法でエネルギーを分析し検出器を工夫することにより完全な直衝突条件の実現が可能とな

った²⁸⁻³⁰⁾。そのため、入射軌道と脱出軌道がほぼ一致し定量的解析を容易にした。また、表面最外層のみならず表面下数層から数十層に及ぶ表面構造や表面組成に関する情報が得られるようになった。本研究では、完全な直衝突条件を実現したTOF-ICISS法をSi(111)清浄表面上のAg薄膜の構造解析に応用し、手法の有効性を示すと共に、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag超構造の原子配列モデルから最適パラメータを決定した³¹⁾。

表面軽元素、特に表面水素の振舞いもまた、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であり、種々の表面研究手法^{1,2)}を駆使して、多くの研究がなされているが、後方散乱法では表面水素を検出することはできない。高速イオンビームをプローブとした手法では、核反応法 (NRA : Nuclear Reaction Analysis)³²⁾や弾性反跳粒子検出法 (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis)³³⁾が定量的に優れた水素分析法として半導体表面や金属との界面の水素定量に応用されている³⁴⁻³⁸⁾。低速イオンビームをプローブとしても高速イオンの時と同様に弾性反跳粒子を検出することにより (LE-ERDA : Low Energy ERDA または LE-RIS : Low Energy Recoiled Ion Spectroscopy)^{39,40)}水素の分析が可能である。この場合でも、TOF法によるエネルギー分析を行うことによりイオン化確率に関する問題点は解決され⁴¹⁾水素を含めた表面軽元素の有効な解析手法となり得る。J.W. Rabalaisらにより、TOF-ICISS法と組み合わせることにより、水素や酸素の吸着したW(211)表面の構造解析^{42,43)}に応用されているが、他では例を見ずまだ新しい解析手法である。本研究では、水素終端表面上のAg薄膜の成長過程の研究に、この手法を初めて適用し⁴⁴⁾、いくつかの新しい結果を見いだした。

このように、TOF法によるエネルギー分析を行うことにより従来の低速イオン散乱法の持つ中性化の問題は解決された。また、完全な直衝突条件を実現することで定量的構造解析を容易にした。しかし、より精密な実験の解釈をするためには、計算機シミュレーションを併用する必要がある。M.T. Robinsonらによって開発された三次元のモンテカルロシミュレーションプログラムMARLOWE⁴⁵⁾は、低速イオンの表面近傍での散乱過程の解析にも有効であり、これまでも幾つかの応用がされている^{46,47)}。これらの応用は、実験条件からも表面最外層 (表面下2, 3層)に限った散乱過程のみが解析されている。本研究における実験条件 (中性粒子の検出、直衝突条件)では、表面下奥深くに進入し多重散乱を繰り返した散乱粒子の寄与も

考えられる。また、そのために入射ビームから直接見ることでできない深い層の結晶原子で散乱された粒子の寄与の様子も問題となる。MARLOWE codeを用いて計算機シミュレーションを行うことにより、これらの問題点を明らかにした⁴⁸⁾。また、低速イオン散乱による表面解析の新しい可能性も示した。一方、構造解析（構造パラメータの決定）においては、MARLOWE codeは、その膨大な計算時間の点から不向きである。そのため、R.S.Williamsらにより計算過程を単純化したシミュレーションプログラムが開発され、ICISSの構造解析に利用されている^{49,50)}。本研究では、R.S.Williamsらと独立に、解析プログラムを作成し実験結果の解析に用いた。

低速イオン散乱法は、表面の構造や組成の解析には以上のような進歩を遂げながら多くの応用がなされているが、本研究では新しい適用として、アルゴンイオン衝撃による表面損傷の観察を試み、その有効性を示すと共に有意義な結果を得た⁵¹⁾。

以上のように、本研究では後方散乱法（TOF-ICISS）と前方反跳法（TOF-ERDA）を組み合わせた新しい装置の開発に成功し、これらの手法を各種の研究対象に応用することによりそれぞれ興味深い結果が得られた。

本論文の構成を図1.1に示す。まず低速イオン散乱法（ISS）を用いた表面構造解析の現状と基本事項及び従来のISSの問題点について本章と第2章で述べる。従来のISSでは、主に

- (1) 入射イオンの散乱過程における中性化の確率が未知であるための曖昧さと、
- (2) 通常は表面水素の検出が不可能であるために、表面現象における水素の役割を無視している

という二つの問題点がある。これらの問題点を同時に解決するために、エネルギー分析を通常の静電方式ではなく、飛行時間方式で行うこと、及びイオンの後方散乱分光（ICISS）と、前方反跳粒子検出（ERDA）の同時測定を行うことが可能な装置を製作した。このようにして製作した飛行時間型低速イオン散乱分光／弾性反跳粒子検出（TOF-ICISS/ERDA）複合装置が、表面構造解析に十分な性能を持っていることを第3章で述べる。この装置を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。まず中性化に関する問題点を解決したTOF-ICISS法を定量的表面構造解析に応用した結果について示すと共に、この手法及び新しく製作した装置が定量的表面構造解析に有効であることを第4章で述べる。さらに、従来問題であった表

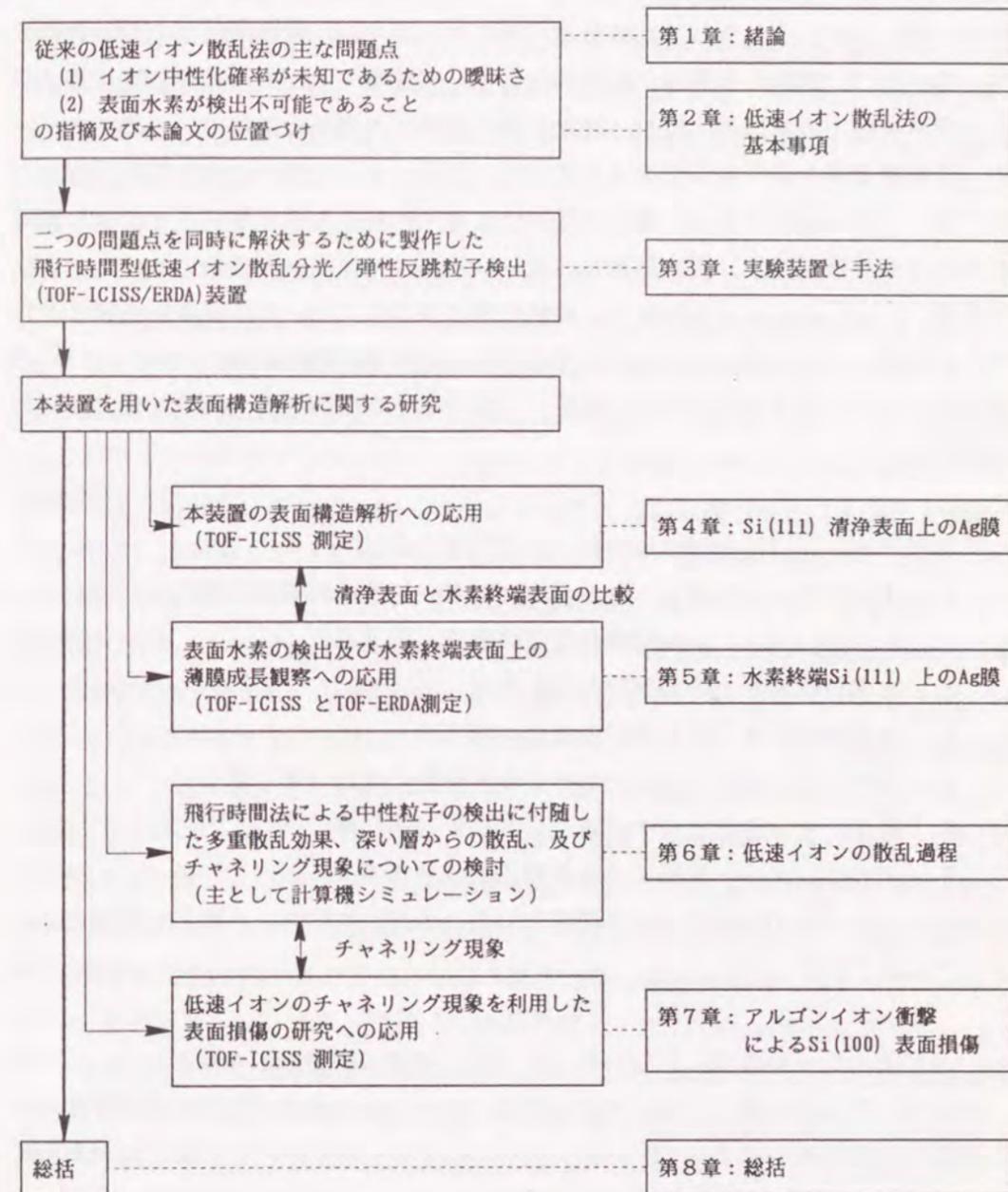


図1.1 本論文の構成

面水素の分析をTOF-ERDA法を用いて行い、その手法の特長と有効性を第5章で示す。同時にTOF-ICISS法と合わせた解析を行うことにより、水素終端表面上のAg薄膜の成長過程及び、成長した薄膜の結晶構造について観察する。その結果と第4章で示した清浄表面上の構造と比較し、表面水素の関係する表面現象について述べる。一方、表面構造解析をさらに進めるためには、低速イオンの表面近傍の散乱過程について詳しく知る必要があり、飛行時間法により中性粒子を検出することにより顕著に現れる多重散乱効果、深い層からの散乱、及びチャネリング現象について、主に計算機シミュレーションの結果から検討し第6章で述べる。その結果から明らかにされた低速イオンのチャネリング現象を利用した表面損傷の研究へのTOF-ICISS法の応用について第7章で述べる。最後に、第8章で本研究で得られた結果について総括する。

本研究でTOF-ICISS/ERDA法を応用した各研究対象は、

1. エピタキシャル成長したAg(111)//Si(111)表面の構造(第4章)
2. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の構造(第4章)
3. 水素終端表面上のAg薄膜の成長過程(第5章)
4. 水素終端表面上のAg薄膜の構造(第5章)
5. TOF-ICISSスペクトルにおける多重散乱の寄与(第6章)
6. 低速イオン散乱でのチャネリング現象(第6章)
7. アルゴンイオン衝撃による表面損傷(第7章)

であり、それぞれの対象について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まとめる。

1. エピタキシャル成長したAg(111)//Si(111)表面の構造(第4章)

Si(111)面上に成長したAg(111)表面は、E. J. van Loenen⁵²⁾らによる中速イオン散乱法(MIES:Medium Energy Ion Scattering)や、M. Aono²⁷⁾らによるALICISSの結果から、基板のSiの結晶方位と一致するA-domain(Ag(111)[11 $\bar{2}$]/Si(111)[11 $\bar{2}$])と、それを表面に垂直な軸の周りに180°回転したB-domain(Ag(111)[$\bar{1}\bar{1}2$]/Si(111)[11 $\bar{2}$])の混在するダブルドメイン構造を形成することが報告されている。本研究結果も、ダブルドメインの存在を支持するものであり、これらの結果と一致する。

また、本研究では、計算機シミュレーションと比較することにより、A-domainとB-domainの構成比率を求めることも行った。薄膜の成長条件に依存するものの、A-domainがわずかに優勢な比率で存在することが分かった。さらに、この表面における計算機シミュレーションからシャドーコーン半径を求めて、以下の $\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の解析に備えた。

2. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の構造(第4章)

$\sqrt{3}$ -Ag超構造表面に対しては、Le Lay⁵³⁾によってAgの被覆度が2/3 MLのハニカムモデルを提唱されて以来、各種の解析手法を駆使した研究が行われ^{27, 52-67)}多くの構造モデルが提唱されてきたが未だに一致はみられていない。Agの被覆度に関してですら2/3 MLと1 MLの二つの説があり決定されていない。基板Si原子との位置関係についても、M. Saitoh^{54, 55)}らによってハニカム構造をなすAg原子が基板Si原子の中に沈み込んでいるモデルが提唱されて以来、最外層にAg原子のあるモデルとSi原子のあるモデルのどちらであるか議論が続いている。近年、走査型トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscope)が開発され、六角形のハニカム構造が観察されているが、Ag原子がハニカム構造をしているものか^{56, 57)}、Si原子がハニカム構造をしているものか⁵⁸⁾、議論が分かれている。さらに、近年X線回折法(XRD: X-Ray Diffraction)によって原子間距離のやや長いAg原子のトライマーが、ハニカム構造を示す、HCT(Honeycomby Chained Triangle)モデルが提唱され^{59, 60)}、このモデルでもSTM像におけるハニカム構造が説明されている。これまでの研究において、大きく分けて三つのモデルに分類される。Ag原子がハニカム構造をなすハニカムモデル、Agの3原子が短い原子間距離で集まっているトライマーモデルと、HCTモデルである。本研究では、これらのモデルに対してシミュレーションを行い、実験結果と比較しモデルの限定と最適パラメータの決定を試みた。その結果、Ag原子が最外層にあるモデルが適当であることが分かった。トライマーモデルとHCTモデルのどちらが適当か限定することはできなかったが、ハニカムモデルは、いかにパラメータを変えても否定された。

3. 水素終端表面上のAg薄膜の成長過程(第5章)

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

研究対象として、種々の研究手法を駆使して、多くの研究がなされている³⁴⁻³⁸⁾。本研究では、Si(111) 面上の水素の吸着と脱離の過程をその場観察し、TOF-ERDA法が表面最外層に敏感で、高感度に、また非破壊的に表面水素の分析が可能であることを示した。また最近、M.Naitoh³⁷⁾らの高速イオンビームをプローブとしたERDA法とLEEDを組み合わせた研究から、水素終端表面上ではAg薄膜のエピタキシャル成長が促進されるという結果が報告されている。しかし、高速イオンビームをプローブとした場合、定量性には優れるものの、表面感度(深さ分解能)に問題があり、吸着水素がAg薄膜の上に位置しているのか、あるいは界面に存在しているのか解明されていない。また、Ag薄膜の成長様式や結晶構造に関する情報も得られていない。本研究では、TOF-ERDA法により得られた結果をM.Naitohらの結果と比較することにより、Ag薄膜が吸着水素の上に成長していることが分かった。またTOF-ICISSの結果から、水素終端面上では、高温でもAg原子の凝集が抑制され層状に近い様式で成長しAg(111)面がエピタキシャル成長することが分かった。

4. 水素終端表面上のAg薄膜の構造(第5章)

水素終端表面上に成長したAg(111)面の構造に関しては、M.Naitohら³⁷⁾がLEED観測により清浄表面より結晶性のよい薄膜が形成されることを示唆しているものの、手法の問題から十分な構造解析は行われていない。本研究ではこの表面に対して、TOF-ICISS法を用いた構造解析を行った結果、清浄表面に室温で成長するAg(111)面が、ダブルドメイン構造を形成しているのに対して、水素終端表面上に成長したAg(111)面は、基板のSi(111)面と結晶方位の揃ったシングルドメイン構造を形成していることが初めて見いだされた。得られた結果及び手法の適用は、本研究が初めてであり、薄膜成長の研究に意味のある成果が得られたと考えられる。また、他の金属薄膜の成長過程の研究にも手法の適用は可能であり、水素終端による結晶成長の促進と結晶性の改善が期待される。

5. TOF-ICISSスペクトルにおける多重散乱の寄与(第6章)

従来のISSやICISSでイオンのみを検出していたときには、多重散乱を繰り返した散乱粒子は、その散乱過程においてほとんど中性化されるために、その影響を無視して解析を行っていた。特にICISS法では、二回散乱の確率も小さくなり準一回

散乱のみによる近似が用いられていた^{31, 49, 50)}。しかし、TOF法で中性粒子をも検出した場合、表面下奥深く進入し多重散乱を繰り返した粒子も検出することになる。これらの影響を厳密に考慮に入れるには、計算機シミュレーションを行う必要があるが、実験手法が新しいこともありほとんど解明されていない状況にある。実験より得られるTOF-ICISSに含まれる多重散乱の寄与の様子を計算より求めた。また、表面下各層での散乱がTOF-ICISSスペクトルにどの様に寄与するかについても求めた。これらの影響について理解することは、実験結果を解析するためには、必要不可欠のものである。

6. 低速イオン散乱でのチャネリング現象(第6章)

表面近傍の散乱過程のシミュレーションにおいて数keV程度の低速イオンであるにもかかわらず、高速イオン散乱と同様なチャネリング現象も見いだされた。従来の手法では、表面最外層の情報のみしか得られなかったものが、TOF法ではチャネリング効果を利用することにより、表面下数十層にわたる結晶構造に関する情報を得られる可能性を示した。また、計算から散乱粒子の脱出方位の三次元分布を求めることができた。この分布は、結晶構造を反映したブロッキングパターンを示している⁶⁸⁾。中速イオン散乱法(MEIS)で用いられているように⁶⁹⁾、チャネリング条件でプローブイオンを入射し、その散乱粒子の脱出方位分布を測定することにより、多重散乱効果を避け表面最外層(プローブイオンから直接見ることでできる層)に限った構造解析の可能性を示している。本研究では、装置の制約から、実験的にブロッキングパターンを求めることはできなかったが、装置を改造することにより適用が可能になる。これらは、低速イオン散乱による表面解析の新しい可能性を示すものである。

7. アルゴンイオン衝撃による表面損傷(第7章)

アルゴンイオン衝撃は、表面の清浄化に一般的に用いられている手法であり、その時の表面損傷については、これまでも多くの研究がなされている⁷⁰⁻⁷⁷⁾。U.Bangertら⁷⁰⁾による、高速イオン散乱法(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)と透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)を用いた低速アルゴンイオン衝撃の研究では、結晶に注入されたアルゴンイオンが泡

状の欠陥 (gas bubbles) を形成することが報告されている。また、J. C. Bean⁷¹⁾ によるRBS-TEMを用いた低速アルゴンイオン衝撃による損傷表面の熱処理過程の研究では、熱処理によっても表面損傷が回復しない場合のあることが報告されている。しかし、これらは超高真空中での研究ではなく、表面吸着酸素の影響を指摘している。またI. Konomi⁷²⁾ は、MEIS法によりアルゴンイオン衝撃による表面損傷の深さ分布を求めている。S. Ogawa⁷³⁾ は、超高真空中において、アルゴン原子衝撃 (FAB: Fast Atom Bombardment) とその後の熱処理過程について、反射電子顕微鏡 (REM: Reflection Electron Microscope) による研究を行っている。

従来、表面損傷や結晶性の評価に関しては、低速イオン散乱は不向きであり、高速イオン散乱法や電子顕微鏡が多く用いられてきた。本研究では、低速イオンでもチャネリング現象がみられることに注目し、表面下数十層に限った表面損傷の観察を試みた。その結果、イオン衝撃の量の増加と共に表面が損傷を受ける様子や、熱処理により表面が回復する様子を観察することができた。本研究におけるイオン衝撃の条件下では、1000°Cの高温熱処理によって、表面は完全に回復することが分かった。また、イオン衝撃の条件の違いによる、表面の損傷の違いについても評価することができた。これらの適用は、低速イオン散乱の全く新しい適用であり、高速イオン散乱法では適用が困難であるような非常に薄い膜の結晶性の評価を可能にするものである。

これらの研究を通して、それぞれの研究対象において有意義な結果を得ると共に、低速イオン散乱法の表面解析における適用範囲を広げることができたものとする。

第2章 低速イオン散乱法 (ISS) 及び低速イオン弾性反跳粒子検出法 (LE-ERDA) による表面研究⁴⁰⁾

2.1 緒言

第1章でも述べたように、ISSによる表面研究は、その有効性がD. P. Smith³⁾によって示されて以来、表面構造や表面組成の解析に応用されている⁴⁻⁸⁾。しかし、研究が進むにつれて、表面構造解析の妨げとなる問題点も明らかになってきた。これらの問題点の幾つかは、TOF法によるエネルギー分析や完全な直衝突条件の実現により解決されるか、あるいは軽減されてきている。2.2節では、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基本事項について述べ、その特長と問題点を整理する。2.3節では、完全な直衝突条件を実現するために本研究で行った工夫について説明し、ICISS法の表面構造解析に対する利点について述べる。2.4節では、LE-ERDA法による表面軽元素、特に表面水素の分析について、他の手法と比較しながらその特長と問題点について述べる。2.5節では、実験結果を解析するために必要な二つのシミュレーションプログラムについて概説する。

2.2 ISS、LE-ERDAの基礎事項と問題点

ISS法とLE-ERDA法は、共に低速イオンと固体表面との散乱現象を利用した表面解析手法であり、表面で散乱された入射イオン (あるいは散乱過程で中性化された粒子) を検出する方法がISS法であり、入射イオンにより反跳された表面原子を検出する方法がLE-ERDA法である。どちらの手法も、基本的には同じ散乱現象を利用しており、入射イオンの中性化や再イオン化、表面原子のイオン化等、同じ問題点がある。散乱過程の解析 (軌道解析や散乱断面積の計算) に必要な、入射イオンと表面原子との相互作用ポテンシャルに関しても、これら二つの手法は同時に考えることができる。これら二つの解析手法に共通な、低速イオンと固体表面の散乱の基礎事項と問題点を整理する。

2. 2. 1 二体弾性衝突モデル

通常、ISS における散乱現象は、次のような特徴を有する。

- (1) ISS で用いられるエネルギー領域 (数百 eV ~ 数 keV) においては、散乱を受ける時間は、試料固体原子の熱振動の周期に比べて十分に短い。また、ターゲット原子どうし間の相互作用ポテンシャルは距離とともに急激に減少するため、入射粒子とターゲット原子の衝突は近接原子からの束縛を受けない。
- (2) 固体中の原子の振動エネルギーは、室温では 4×10^{-2} eV 程度であり、ISS での入射エネルギーや散乱エネルギーに比べて十分に小さい。
- (3) イオンの速度は、ターゲット原子内の電子の速度に比べて十分小さいので、電子の励起等は起こりにくい。

以上の点より、ISS における粒子の散乱現象は、主に古典力学における二体弾性衝突モデルで近似される。

図 2. 1 のように、質量 M_1 、エネルギー E_0 の入射粒子が、質量 M_2 のターゲット原子に衝突し散乱角 θ で散乱されたとき、散乱粒子のエネルギー E_1 は、古典力学におけるエネルギー保存則と、運動量保存則より次式のように計算される。

$$\frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\cos \theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta}}{1 + A} \right\}^2 \quad (2. 1)$$

但し

$$A = M_2 / M_1 \quad (2. 2)$$

式 (2. 1) において複号は、 $A \geq 1$ のときは正のみ、 $A < 1$ のときは正負両方の値を取る。また、このときターゲット原子は反跳角 ψ で反跳され、反跳粒子のエネルギー E_2 は式 (2. 3) で与えられる。反跳角 ψ と散乱角 θ の間には式 (2. 4) が成立する。

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A}{(1 + A)^2} \cos^2 \psi \quad (2. 3)$$

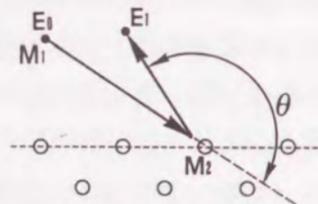


図 2. 1 低速イオン散乱法の概略図

$$\tan \theta = \frac{A \sin 2\psi}{1 - A \cos 2\psi} \quad (2. 4)$$

すなわち、 E_0, M_1 が既知であるイオンビームをプローブとすれば、散乱粒子及び反跳粒子を検出しエネルギー分析をすることにより、検出粒子が一回散乱により散乱あるいは反跳された場合に限り、未知試料の同定が可能となる。

2. 2. 2 散乱粒子強度及び反跳粒子強度

ISS において、面密度 n_i の i 原子で一回散乱された散乱イオン強度は次式で示される。

$$I_i = k \cdot I_0 \cdot \Delta \Omega \cdot n_i \cdot G_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \cdot P_i \quad (2. 5)$$

ここで、 k は定数、 I_0 は入射イオンビームの強度、 $\Delta \Omega$ は検出立体角、 $(d\sigma/d\Omega)_i$ は微分散乱断面積、 G_i は表面原子配列を反映した幾何学的因子、 P_i は入射イオンの生き残り確率である。実験条件を整えたとき、 I_0 と $\Delta \Omega$ は定数として取り扱うことができ式 (2. 5) は次式のように取り扱うことができる。

$$I_i \propto n_i \cdot G_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \cdot P_i \quad (2. 6)$$

つまり、微分散乱断面積 $(d\sigma/d\Omega)_i$ と入射イオンの生き残り確率 P_i が与えられれば、散乱イオン強度 I_i を測定することによって、試料の原子配列に関する情報 (n_i, G_i) を得ることができる。微分散乱断面積は入射イオンと標的原子の相互作用ポテンシャルが分かれば簡単な数値積分として求められる。

また、反跳粒子強度 I_{r_i} についても式 (2. 6) と同様に次式が成り立つ。

$$I_{r_i} \propto n_i \cdot G_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{r_i} \cdot P_{r_i} \quad (2. 7)$$

ここで、 $(d\sigma/d\Omega)_{r_i}$ は微分反跳断面積であり、 P_{r_i} は反跳粒子のイオン化確率である。散乱粒子の場合と同様に、反跳粒子強度を測定することによっても、表面面密度及び結晶構造に関する情報が得られる。しかし、相互作用ポテンシャルと中性化確率やイオン化確率に関しては以下に述べるように未だ十分に解明されていない。

2. 2. 3 中性化

入射イオンが試料とする固体の表面付近を通過する際には、一部は固体から電子をもらって自分自身は電氣的に中性となる。特に、通常 ISSでプローブとして用いられる希ガスイオンでは、そのイオン化エネルギーが金属の仕事関数よりもはるかに大きく (He: 24.6eV, Ne: 21.6eV) 表面基板から、それに向かってくる希ガスイオンに電子のトンネリングが非常に起こりやすい。このため、中性化確率が非常に高く、散乱過程を経た後には入射イオンのほとんどが中性粒子になる。一般に、中性化確率は入射イオンと試料表面との距離に依存するとされ^{9, 10)}、試料基板の最外層で散乱されずに二層目以下に進入したイオンに関してはほとんど 100%の確率で中性粒子となる。このため、希ガスイオンをプローブとして散乱イオンのみを検出する従来の ISSは表面最外層に非常に敏感な解析手法であるといえる。

しかし、中性化確率が入射イオンと試料表面の個々の原子からの距離に依存するという報告もされており¹¹⁻¹³⁾、表面の結晶構造や散乱軌道に対する依存性も考えられる。さらに、散乱粒子の表面からの脱出過程における再イオン化の現象¹³⁾も確認されている。希ガスイオンをプローブとした場合、その高い中性化確率のために散乱イオン強度は中性化確率に大きく依存する。しかし、未だその中性化の過程が十分解明されていないために、定量的な構造解析の大きな妨げになってきた。

本研究では、これら中性化の問題を解決するために、散乱イオンのみでなく同時に中性粒子も検出し、飛行時間法 (TOF 法) によるエネルギー分析を行った。散乱あるいは反跳されたイオンと中性粒子の両方を検出するためにこれまで述べた中性化による諸問題はすべて解決し、散乱粒子強度及び反跳粒子強度は表面結晶構造と散乱断面積 (反跳断面積) のみに依存するようになる。さらに、中性粒子をも検出するために、同じ検出感度を得るための入射粒子数を減少することが可能となり、入射イオンによる表面破壊を減少することになる。

2. 2. 4 相互作用ポテンシャル^{78, 79)}

入射イオンは、標的原子との相互作用によって図2. 2のような軌道を描く。完全弾性散乱であると仮定したとき、散乱角 θ は衝突径数 (impact parameter) b と入

射イオンのエネルギー E_0 に依存し相互作用ポテンシャル $V(r)$ が与えられたとき次のように計算される。

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \cdot \int_{r_m}^{\infty} \frac{b \cdot dr}{r^2 [1 - b^2/r^2 - V(r)/E_r]^{1/2}} \quad (2.8)$$

但しここで θ_{CM} は質量中心系の散乱角である。また、 r_m は最近接原子間距離、 E_r は質量中心系における粒子の運動エネルギーの和であり次式で与えられる。

$$1 - \frac{b^2}{r_m^2} - \frac{V(r_m)}{E_r} = 0 \quad (2.9)$$

$$E_r = \frac{A}{1+A} E_0 \quad (2.10)$$

$$A = M_2 / M_1 \quad (2.11)$$

また以上のように求められた質量中心系の散乱角 θ_{CM} と、実験室系での散乱角 θ との間には次式が成立する。

$$\tan \theta = \frac{A \cdot \sin \theta_{CM}}{A \cdot \cos \theta_{CM} + 1} \quad (2.12)$$

また、微分散乱断面積は次式で求められる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = - \frac{b}{\sin \theta} \cdot \frac{db}{d\theta} \quad (2.13)$$

以上のような軌道解析あるいは散乱断面積の計算に対して ISS では次に示すような相互作用ポテンシャルが用いられてきた。

(1) Born-Mayer ポテンシャル

$$V(r) = A \cdot \exp(-B \cdot r) \quad (2.14)$$

ただし、 A, B は結晶固有の定数。

(2) Bohr ポテンシャル

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \cdot \exp(-r/a) \quad (2.15)$$

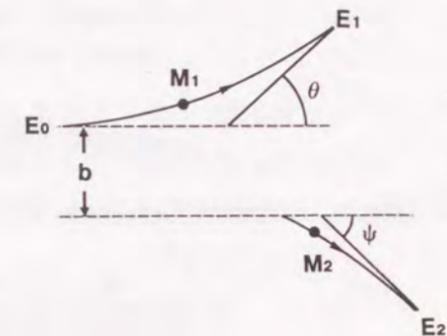


図2. 2 相互作用ポテンシャルによって入射イオンの軌道が曲げられる様子

$$a = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \cdot a_0 \quad (2.16)$$

ただし、 a はLindhardらによる遮蔽長、 a_0 はボーア半径である。

(3) Thomas-Fermi-Molière (TFM) ポテンシャル

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \cdot \Phi_{TF}(r/a_F) \quad (2.17)$$

$$\Phi_{TF}(x) = \{ 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.10 \exp(-6.0x) \} \quad (2.18)$$

$$a_F = 0.8854 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3} \cdot a_0 \quad (2.19)$$

ただし、 a_F はFirsov による遮蔽長、 a_0 はボーア半径である。

(4) Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) ポテンシャル⁷⁹⁾

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \cdot \Phi_{Z1}(r/a_1) \quad (2.20)$$

$$\Phi_{Z1}(x) = \{ 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9432x) + 0.2802 \exp(-0.4029x) + 0.02817 \exp(-0.2016x) \} \quad (2.21)$$

$$a_1 = 0.8854 (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})^{-1} \cdot a_0 \quad (2.22)$$

ただし、 a_1 はZieglerによる遮蔽長、 a_0 はボーア半径である。

(1) のBorn-Mayerポテンシャルは、クローズシエルの小さなオーバーラップに対してのみ有効であるとされており、(2) のBohrポテンシャルは比較的高エネルギー ($\geq 100\text{keV}$) の場合に対してのみ有効であるとされている。(3) のTFMポテンシャル及び(4) のZBLポテンシャルがISSのエネルギー領域において有効であり、シャドーコーン半径や散乱断面積の計算やシミュレーションにおける軌道計算等に用いられている。(4) のZBLポテンシャルは半実験的に求められたポテンシャルであるが、(3) のTFMポテンシャルにおいても実験的に求めたスケールリングファクター C を理論的な遮蔽長に掛けて用いることにより、よりよい一致が得られることが報告されている⁷⁴⁾。

$$a_F' = C \cdot a_F \quad (C \leq 1.0) \quad (2.23)$$

標的原子との相互作用によって入射イオンの軌道が曲げられる様子を計算すると図2.3(a)(b)のようになる。標的原子の質量が入射イオンのそれよりも重い場合には、標的原子の後方に入射イオンビームの進入できないシャドーコーンと呼ばれる“影”の部分ができる。標的原子の質量の方が軽い場合には、入射イオンは標的原子

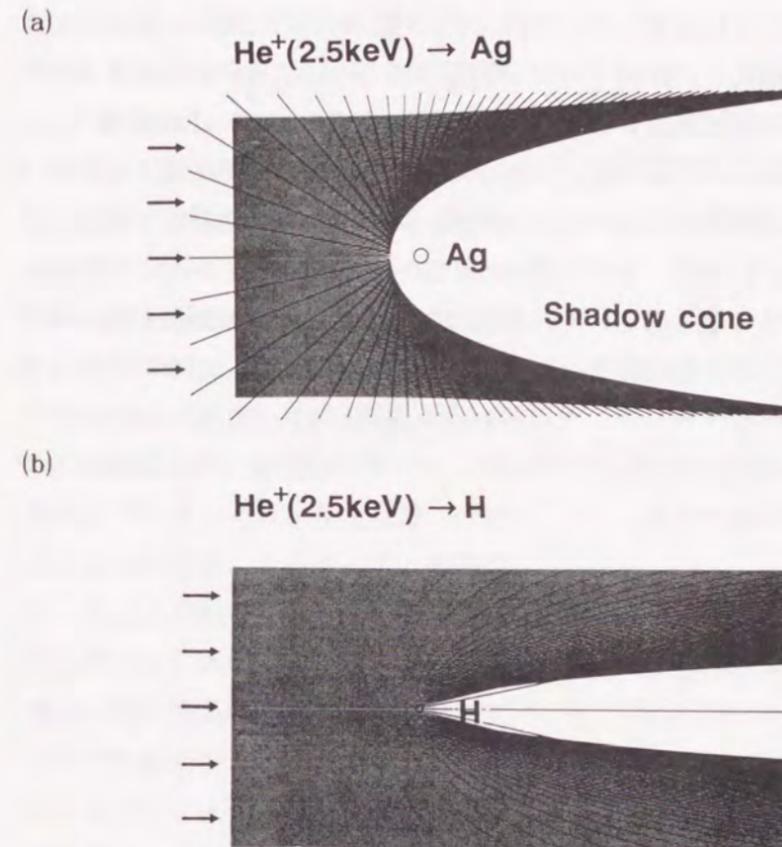


図2.3 低速イオン散乱の2次元シミュレーションによって描いたシャドーコーン

(a) Ag原子にHeを照射した場合

(b) H原子にHeを照射した場合

子を弾き飛ばして標的原子の後方にも進入できる。しかし、標的原子の後方に進入する散乱断面積は小さく、入射イオンビームの密度は著しく小さくなり、標的原子が重いとときと同様なシャドーコーンは形成される。このようにして形成されたシャドーコーンの縁の部分では入射イオンビームの集中がみられ、ビーム密度が極端に大きくなる。この効果は、フォーカシング効果と呼ばれ、標的原子がその前方の原子の作るシャドーコーンの縁近くに存在する場合、標的原子から散乱される粒子の強度は著しく大きくなる。ISSで用いられるエネルギー領域では、シャドーコーン

半径は1 Å程度になり、それはオーダーで言えば試料の原子間距離に一致する。また、標的原子によって散乱された粒子の脱出軌道の途中で別に原子が存在する場合、散乱粒子はその原子との間の相互作用によって軌道を曲げられる。この影響によって散乱粒子が検出できなくなる効果をブロッキング効果と呼ぶ。その様子を図2.4に示す。検出器は、原子間距離と比べて十分に遠くにあるために散乱粒子密度の集中を考える必要はない。しかし、ある一点からの均一な発散ビームを考えた場合には（厳密には標的原子での散乱において、衝突径数のずれと散乱断面積の違いを考慮に入れる必要がある）脱出角度分布はシャドーイング効果の時にみられるのと同様なフォーカシング効果がブロッキングにおいても見られる。これらシャドーイング効果とブロッキング効果を用いることにより、2.3節で述べるように試料表面での定量的な構造解析が可能となる。

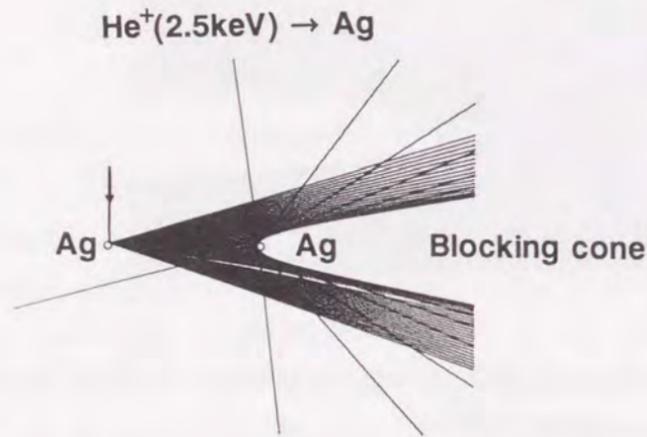


図2.4 低速イオン散乱の2次元シミュレーションによって描いたブロッキングコーン

2.3 直衝突型ISS (ICISS) による構造解析

前節で述べたようにISSに用いられるエネルギー領域(数100eV ~ 数keV)においては、入射イオンビームの作るシャドーコーンの半径は1 Å程度であり、これを

表面構造の定量的な解析に用いるためには、散乱されたイオンの軌道を特定できなければならない。そのためには、イオンと標的原子の間の相互作用ポテンシャルを詳しく知る必要があるがまだ未知な部分が多い。そこで、Aonoらは、検出散乱角を180°近くに設定し、直衝突により散乱されたイオンのみを検出する方法(ICISS: Impact Collision ISS)を提唱した²¹⁾。直衝突条件においては、衝突径数bはほとんど0になる。したがって、標的原子の中心をプローブイオンで見ていることになる。入射イオンビームの照射角 α (試料表面から測った角度)を変

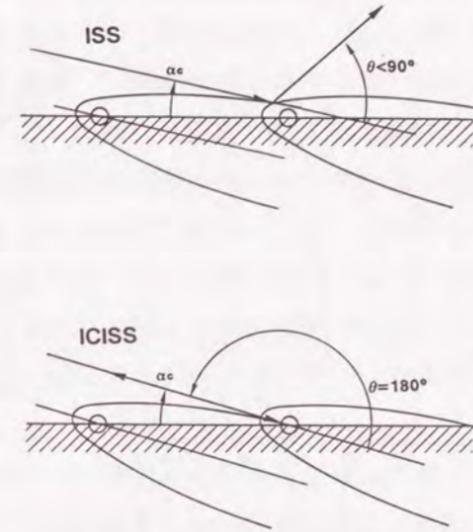


図2.5 直衝突条件を用いた構造解析

化させた場合、 α が小さいときには標的原子が隣接原子の後方に作られるシャドーコーンの中に入り入射イオンビームから見えない(散乱イオンは検出されない)。 α を徐々に大きくしていった時、図2.5に示すように臨界角 α_c において隣接原子の作るシャドーコーンは標的原子の中心(厳密には標的原子の作るシャドーコーンの頂点)を通る。このとき標的原子は見えはじめ散乱粒子強度が急激に増加する。従来のISS(一般に $\theta < 90^\circ$)では、散乱粒子の軌道を特定することが困難なため、シャドーコーンと標的原子位置の相対関係を一意的に決定することができず構造解析において定量化の妨げとなっていた。これに対してICISSにおいては直衝突条件に散乱粒子軌道を限定することにより定量化を容易にする。すなわち、シャドーコーンの形状が分かれば、表面構造の未知な試料に対して数種類の方位で臨界角 α_c を測定すれば、表面原子配列が定量的に求められる。さらに、表面構造が既知である試料に対して、数種類の方位で臨界角 α_c を測定すればシャドーコーンの形状を求めることが可能になる。理論計算のみからシャドーコーンの形状を求めるよりも誤差を小さくすることができる。

しかし、従来一般的に検出器として静電型エネルギー分析器を用いていたが、そ

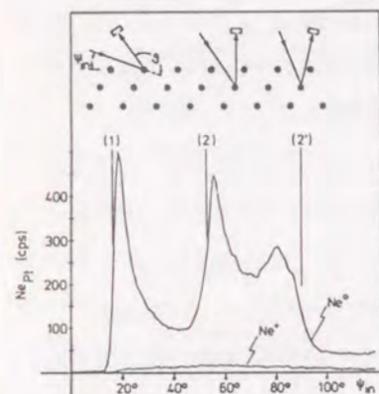


図2.6 シャドーイングによる臨界面角
およびブロッキングによる臨界面角
(参考文献25から)

のとき装置的に完全な直衝突条件(散乱角 $\theta = 180^\circ$)を実現することが困難であった。そのため、散乱角 $\theta = 135^\circ \sim 170^\circ$ 程度に設定し、そのとき衝突径数が十分小さくなる($b < 0.1 \text{ \AA}$)ことで直衝突条件であると近似してきた。この近似は、シャドーイング効果について考えるときには十分よく一致する。しかし、散乱角 $\theta < 180^\circ$ の場合、散乱された粒子が表面から脱出する際にブロッキング効果を受ける。そのため、散乱条件によっては、シャドーイング効果による臨界面角 α_0 と、ブロッキング効果による臨界面角 α_0' が混在する(図2.6)。この場合、ブロッキングコーンの形状は二原子間の距離 d と散乱粒子のエネルギー E に依存し、特に二種類の臨界面角が複雑に混在する場合には、直視的な解析を困難にする。さらに、臨界面角 α_0, α_0' の付近では、粒子の軌道がシャドーコーンやブロッキングコーンの縁を通過するためにフォーカシング効果が顕著に現れる。そのとき、フォーカシング効果とブロッキング効果の混在は解析を困難にする。

そこで、完全な直衝突条件(散乱角 $\theta = 180^\circ$)を実現するために図2.7に示すようないくつかの方法がある。図2.7(a)は中心部に穴の空いた平面型検出器を用いて入射ビームをその穴を通して入射させる^{28,29)}。エネルギーは飛行時間法(TOF

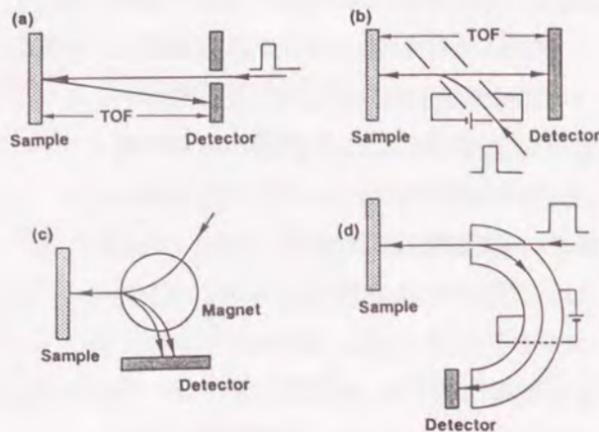


図2.7 直衝突条件の実現方法

法)により分析することにより散乱イオンと中性粒子の両方が検出可能である。ただし、完全な直衝突条件ではなく散乱角 $\theta = 179.5^\circ$ 程度になる。図2.7(b)は偏向板によって入射ビームを曲げて入射させる³⁰⁾。散乱粒子のエネルギー分析は、TOF法によって行うが偏向板のため散乱イオンの検出はできない。散乱イオンも検出するためには、偏向板にパルス状の電位をかける必要がある。しかし完全な直衝突条件が実現される。そのほかにも、イオンのみを散乱角 $\theta = 180^\circ$ で検出する方法として図2.7(c), (d)などがある。本研究では、2.2.3節で述べたように中性化の影響を避けるためにTOF法を用いて散乱されたイオンと中性粒子の両方を検出しエネルギー分解することを目的とするため、図2.7(a)の方法を用いて直衝突条件を実現することにした。

散乱角 $\theta = 180^\circ$ を実現することによって、一回散乱の散乱粒子は入射粒子とほぼ同じ軌道を通るようになり解析を容易にする。すなわち、入射軌道において標的原子をシャドーする原子と、脱出軌道において散乱粒子をブロックする原子が同一原子となり、シャドーイング効果とブロッキング効果の混在は防がれる。また、入射軌道と脱出軌道が一致することにより表面近傍層のより深い層における結晶構造に関する情報が得られる。

2.4 ERDAによる表面軽元素の分析

表面軽元素、特に水素の分析はその原子構造上、AES等の電子励起をともなう手法では検出することができない。前節でICISSによる表面構造解析について述べたが、表面軽元素については後方散乱法によって解析することができない。標的原子がプローブイオンよりも小さい場合、散乱角 θ は、式(2.24)のように制限される。

$$\sin \theta \leq M_2 / M_1 \quad (\theta \leq 90^\circ) \quad (2.24)$$

散乱角 θ を式(2.24)を満たす条件に設定し、散乱されたイオンのみを検出する方法もある³¹⁾。しかし、中性粒子をも検出する場合には、表面軽元素によって散乱された粒子は基板原子によって散乱された粒子よりもエネルギーが小さく、基板原子による多重散乱成分との分離が困難で十分な感度が得られない。

表面水素の分析手法として、表2.1に示すような方法がある。そのうち、低エネルギーイオンを用いたERDAは、ISSと同様の原理で表面水素の分析が可能である。

表2. 1 水素分析手法とその特徴

水素分析手法		特徴
低エネルギー イオン	弾性反跳粒子検出法 ERDA (RIS)	表面高感度 表面非破壊 (低損傷) リアルタイム測定 可 表面構造解析 可? 簡便
	二次イオン質量分析法 SIMS	表面破壊 大 同時多元素分析 (Z:1~100)
高エネルギー イオン	弾性反跳粒子検出法 ERDA	定量解析 可 表面非破壊 深さ分解能 小
	共鳴核反応法 RNRA	定量解析 可 表面非破壊 深さ分解能 大
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
光	赤外分光法 IR	結合状態

反跳したイオンのみを検出する方法もあるが、いくつかの問題がある。一般に試料表面で標的原子は中性であり、その一部が脱出軌道において正イオンあるいは負イオンになる。そのイオン化の過程は複雑であり解析を複雑にする。さらに、イオン化確率が小さい場合には、必要十分な検出感度を得るためには入射粒子数を増やす必要があり、その場合照射損傷が問題となる。本研究で用いた、飛行時間型弾性反跳粒子検出法 (TOF-ERDA) は、反跳された中性粒子をも検出するために、中性化の過程を考慮に入れる必要がなく解析は容易になる。また、非常に低損傷に表面水素を検出することもできる。基本原理は、ISSと同じであるため、検出器の位置 (反

跳角) を変えるだけでISSと同じ装置で測定が可能であり、非常に簡便である。時間と共に変化する試料に対してリアルタイムにその変化の様子 (一般に組成変化) を追跡することにも適する。また、反跳粒子強度の入射角度依存性を用いて構造解析 (吸着位置の決定) も試みられている⁴⁰⁾。

低エネルギーイオンをプローブとするERDAは、表面最外層あるいは数層に対して非常に敏感な手法であるが、高エネルギーイオンをプローブとするERDA³³⁾ は、表面下数1000Åの水素に対して測定が可能である。また、高エネルギーイオンではシャドーコーン半径は十分小さく反跳粒子強度の表面構造に対する依存性は見られず、また多重散乱の影響もほとんど見られず定量性に優れている。また、共鳴核反応法 (RNRA: Resonance Nuclear Reaction Analysis)³²⁾ もまた定量性に優れた手法ではあるが、その反応断面積の小ささから時間変化を伴う試料には不向きであり表面損傷も問題となる。

その他の手法として、低エネルギーイオンをプローブとする方法として二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy) もある。しかし、基本的に表面破壊を伴う方法であり、状態が時間と共に変化するような試料に対しては無効である。高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) や、赤外分光法 (IR: Infrared spectroscopy) では、定量性に問題はあってもものの結合状態に関する情報が得られる。

2. 5 計算機シミュレーション

従来のISSにおいて散乱角を小さく設定した場合 ($\theta < 90^\circ$) には、多重散乱効果が現れやすくなり、計算機シミュレーションを行いこの効果を用いた解析も行われている。本研究では、直衝突条件を実現しシミュレーションを用いずに直視的に構造解析を行うことができる。しかし、中性粒子をも検出した場合には直衝突条件でも多重散乱効果は無視できなくなり、より厳密な解析を行うためにはシミュレーションの検討も必要になる。特に、シャドーコーンとブロッキングコーンの縁でのフォーカシング効果が顕著に現れ散乱強度変化に大きく寄与する。そのため今回、以下に示す2種類のシミュレーションプログラムを用いて実験結果の解析を行った。

2. 5. 1 散乱スペクトル及び散乱過程のシミュレーション

入射粒子の軌道、及び入射粒子との相互作用によって変位された標的原子の軌道を追跡するプログラムとして、M. T. Robinsonら⁴⁵⁾によって開発された MARLOWE codeを用いた。固体表面に照射された低速のイオンは、表面下数層から数十層の原子と衝突しエネルギーを失い表面から脱出する。また、一部の入射粒子は固体内でエネルギーを失い最終的に停止する。この入射粒子と固体内原子の運動を逐次計算することによって、それぞれの軌道やエネルギーを追跡することができる。図2. 8の示すように、それぞれの運動粒子は、固体内で衝突を繰り返しながら固体外へ脱出するか、あるいはエネルギーを失って停止するまで（十分小さいエネルギーになるまで）追跡される。十分に多くの入射粒子について、初期条件のうちのいくつかをランダムに与えて、それぞれの散乱過程を追跡し結果の統計を取ることにによりモンテカルロシミュレーションが可能となり、実験を再現することができる。固体表面で散乱された入射粒子（固体外部に脱出したもの）に注目してそのエネルギー分布、角度分布、散乱強度の入射条件による変化等を解析することにより ISSの実験の詳細な解析を行うことができる。また、入射粒子によってはじき出された標的原子に注目することによりERDAの実験結果の解析に应用することができる。また、固体内に注入された粒子の分布や、入射粒子によって作られた固体内の欠陥分布もまた求めることができる。このプログラムは、ISS やERDAの解析^{46, 47)}の他、高速イオン注入のシミュレーションにも応用されている^{82, 83)}。

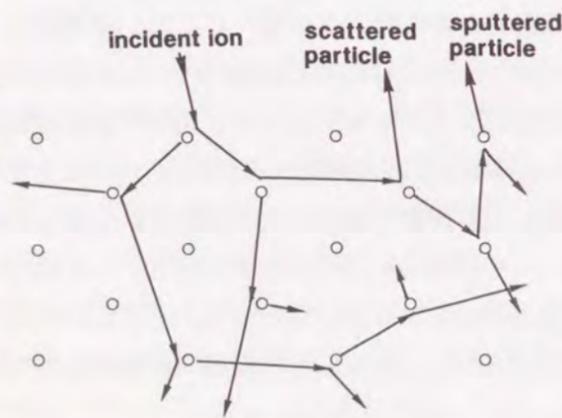


図2. 8 シミュレーションにおける衝突連鎖の様子

2. 5. 2 散乱強度の角度依存性のシミュレーション

前述のシミュレーションは散乱過程を忠実に再現し有効な手法であるが、直衝突条件のイオン散乱では、散乱断面積が小さく、統計的なばらつきをなくするためには100万個程度あるいはそれ以上の入射粒子について計算する必要があり、膨大な計算時間が必要となる。そのため、ICISSの散乱強度の角度依存性をこのプログラムを用いてシミュレーションすることは不向きである。そこで、式(2. 1)で計算されるエネルギーを持つ散乱粒子は、そのほとんどが準一回散乱に限られていると仮定して、ICISSの散乱強度の角度依存性（照射角依存性及び方位角依存性）をシミュレーションするためのプログラムを作成した。すなわち、試料固体中の標的原子（この原子との相互作用によって入射イオンは、ほぼ散乱角 $\theta=180^\circ$ の散乱をする）と、入射軌道に於いて標的原子をシャドーイングする可能性のあるシャドーイング原子との2原子だけを考慮して散乱強度を見積る。散乱軌道の脱出軌道においても同様に、標的原子とブロッキング原子との2原子だけを考慮する。ほぼ完全なICISS条件（散乱角 $\theta=180^\circ$ ）を満たす場合には、普通シャドーイング原子とブロッキング原子は同一原子となる。入射条件によって、シャドーイングする原子及びブロッキングする原子がそれぞれ2個以上ある場合には、別々に計算した後にかけて全体散乱強度とする。

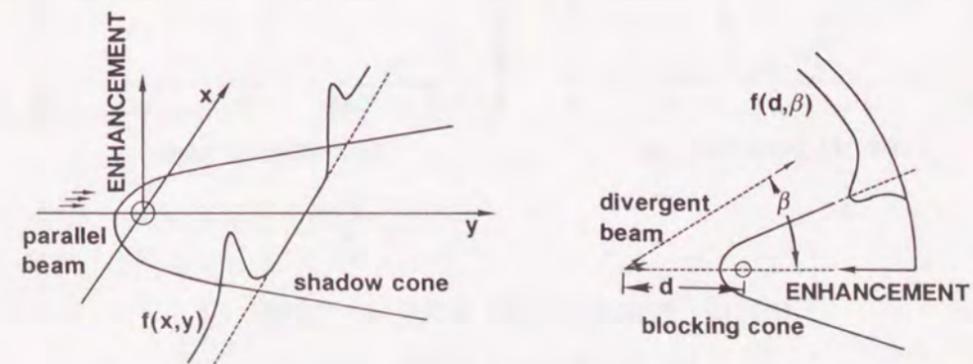


図2. 9 シャドーイング効果とブロッキング効果によるフラックス分布の取扱い

第2.2節で述べたように、シャドーコーンやブロッキングコーンの縁ではフォーカシング効果が顕著に現れ散乱確率が大きくなるため、予め、標的原子をシャドーイングする原子の後方での入射イオンのフラックス分布(図2.9)を計算しておき、標的原子での散乱確率を求める。シャドーイング原子からの距離を、入射ビームの進行方向に x 、垂直方向に y としたとき入射ビームのフラックス密度 f は、 x と y の関数として図2.10(a)のように計算される。ブロッキング効果についても同様に標的原子とブロッキング原子との原子間距離 d と、脱出角度 ψ の関数としてフラックス密度 $f(d, \psi)$ を計算しテーブルを作る(図2.10(b))。熱振動の影響はフラックス分布のテーブルを作るときに考慮に入れてある。

これらのテーブルをもとにして、構造モデルをパラメータとして散乱強度の入射角度依存性のシミュレーションを行い構造決定する。

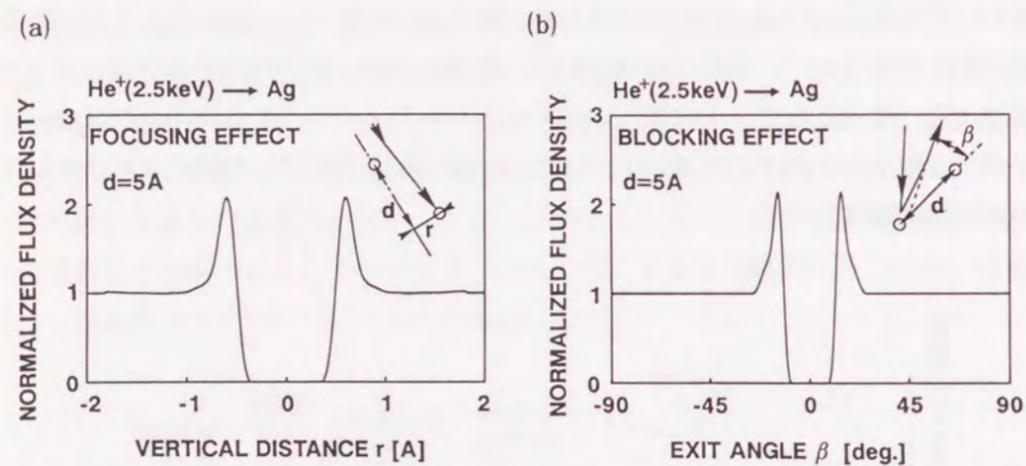


図2.10 計算により求めたフラックス分布

- (a) シャドーイング効果
- (b) ブロッキング効果

2.6 結言

本章では、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基礎事項について述べ、その問題点について整理した。低速イオン散乱法は、未だ幾つかの問題点は残っているものの、(1) TOF法により中性粒子をも検出しエネルギー分析を行うこと、(2) 後方散乱法において完全な直衝突条件を実現すること、(3) 反跳粒子検出法と後方散乱法を併用すること、の三つの点で工夫することにより、表面構造解析に有効な解析手段となり得る。すなわち、(1) 直視的で理解しやすく、(2) 定量的構造解析が容易であり、(3) 入射イオンによる表面破壊が無視でき、(4) 表面軽元素を同時に分析できるという特長を持つ。表面超格子構造や薄膜の成長過程の観察、特に水素吸着層の上の薄膜の成長過程の観察に対しては、他の手法にない高い分析能力を持っている。

3. 1 緒言

本章では、新しく製作した飛行時間型低速イオン散乱 (TOF-ICISS/ERDA) 装置と、この装置をもちいて、各研究対象に行った実験手法について述べる。

本実験装置は、大きく分けて二つの部分からなる。一つは、パルスビーム形成部分を含む飛行時間測定系であり、もう一つは、超高真空 (UHV : Ultra High Vacuum) 試料チェンバーである。一次イオンビームは、平行平板にパルス電圧をかけることによってパルス化される。一次イオンビーム (パルスビーム) を直接検出することにより、パルスビーム形成系と飛行時間測定系の評価を行い、設計通りの性能を確認した。UHV 試料チェンバーは、2軸回転可能な試料マニピュレータ、Ag蒸発源、Arイオン衝撃銃、及び低速電子線回折 (LEED : Low Energy Electron Diffraction) 装置を含んでいる。試料マニピュレータの2軸の回転は、それぞれコンピュータに制御されたステッピングモーターで行われ、散乱スペクトルや反跳スペクトルの入射条件 (照射角、方位角) に対する変化を、自動的に連続測定が可能である。さらに、試料の清浄化や散乱条件等の実験方法についても述べる。

3. 2 飛行時間型 (TOF) エネルギー分析装置の製作と性能

本研究において、新しく作成したTOF-ICISS/ERDA装置の概略図を図3. 1に示す。イオン源において 1×10^{-5} Torr程度導入されたプローブガス (希ガス) は、電子衝撃型のイオン銃でイオン化され、1.0 ~ 2.5 keVの範囲で加速され引き出される。引き出された一次イオンビームは、磁場偏向型質量分析器で質量分析された後、パルス化するチョッピングステージに導かれる。パルス状の一次イオンビームを試料に照射し、後方散乱あるいは反跳された粒子を検出しその飛行時間を測定することにより、散乱粒子及び反跳粒子のエネルギーを分析する。チョッピングステージにおいて一次イオンビームをパルス化した時から、散乱粒子あるいは反跳粒子を検出した時までの時間を測定し、パルスビームが試料に到達するまでの時間を引き散乱粒子あるいは反跳粒子の飛行時間とする。

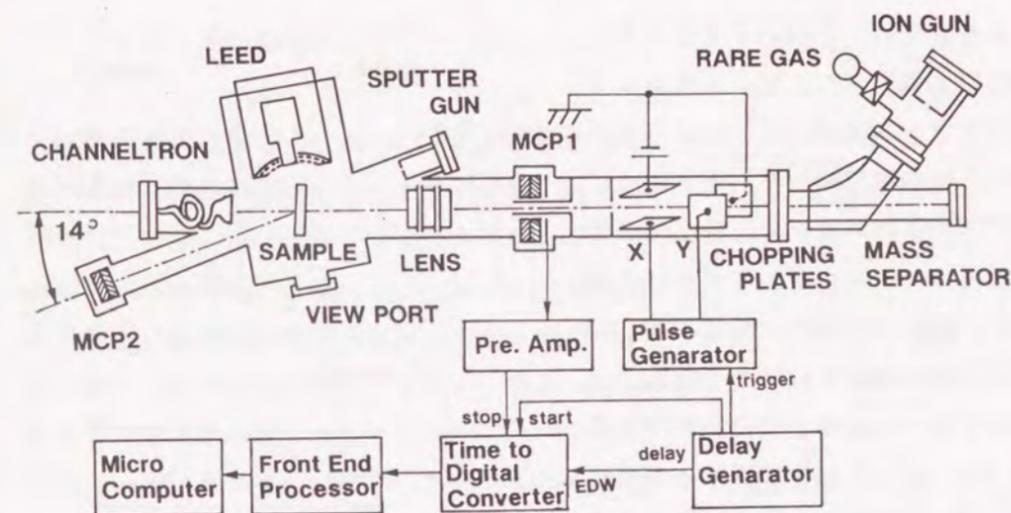


図3. 1 TOF-ICISS/ERDA解析装置の概略図

3. 2. 1 1次ビームのパルス化

装置のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は、一次イオンビームのパルス幅 Δt 、飛行距離 L 、エネルギー E 、質量 m によって次式のように決まる。

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} \frac{L}{\Delta t} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (3. 1)$$

Δt と L を適当に決めることにより、低速イオン散乱法に必要な十分な分解能が得られる。

一次イオンビームをパルス化する方法として機械式 (スリットを回転させる) の方法もあるが十分な分解能を得ることは困難である。本研究では、簡単に高分解能を得るために電界によるパルス化を行った。図3. 2に示す偏向板 (chopping plates) にパルス状の電界をかけて一次

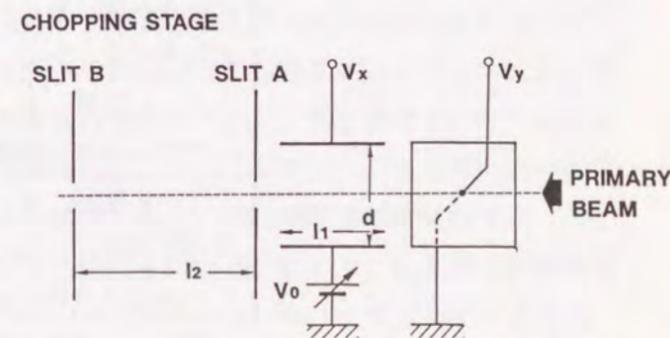


図3. 2 一次ビームのチョッピングステージ

ビームを偏向し、2枚のスリットで一定角度以上偏向されたビームをカットすることで一次イオンビームをパルス化する。偏向板にかけるパルス電圧によってビームのパルス化には二つのモードがあって、それぞれビームはスリットBで図3.3のように変位する。MODE 1は、幅の狭いすなわち分解能の良いパルスビームを得るのに有利であり、MODE 2は、パルス幅を変更するのが容易である。すなわち、高分解能を求めるときにはMODE 1を、分解能を犠牲にしても実験効率をあげるときにはMODE 2が有効である。本研究では、これら二つのモードを使い分けて実験を行った。いずれの場合も、一次ビームのパルス幅 Δt は、一次イオンビームの加速電圧 V_0 、イオンの質量 m_1 ビームの広がり角 δ 、偏向板にかけるパルス電圧 V_x 、及びスリット径 R_a 、 R_b 等の幾何学的因子に依存する(付録参照)。

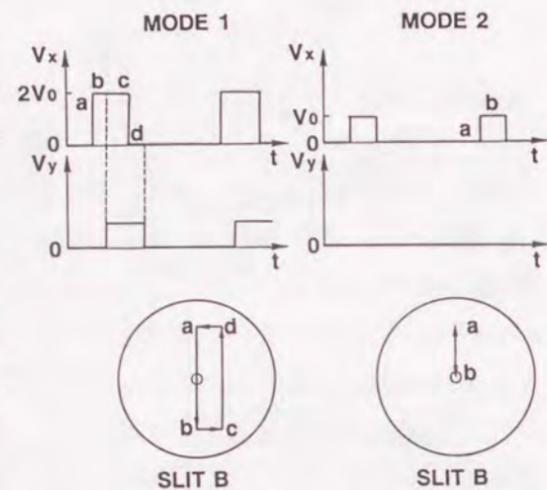


図3.3 チョッピングプレートのパルス電圧と、一次イオンビームの偏向

今回作成した装置の、これらの因子と計算されるパルス幅 Δt を表3.1に示す。

表3.1 一次ビームパルス化装置因子

スリット径 R_a	2 mm
スリット径 R_b	2 mm
平行平板長 l_1	3 cm
スリット間隔 l_2	17 cm
一次ビーム飛行距離 l_3	90 cm
平行平板間隔 d	5 mm
平行平板電圧 V_0	25 ~ 30 V
ビーム広がり角 δ	1.5 ~ 2.0 °
一次ビームパルス幅 Δt	30 ~ 40 nsec (He ⁺)

3.2.2 飛行時間測定系

試料表面には前述のようなパルスビームが照射されるが、試料表面で散乱された粒子は、それが荷電粒子であるか中性粒子であるかを問わず、図3.1に示した様に、一次イオンビームの入射軌道と同軸上に設置した検出器MCP1 (Micro Channel Plates) により検出される。MCP1は、図3.4に示すように中心に一次イオンビームの通る穴が開けられている。この工夫により、ほぼ完全な直衝突条件が得られている。

この検出器に散乱粒子が飛び込むと、増幅された二次電子流が発生する。この二次電子流は、抵抗とコンデンサを含む回路で、十分に分解能のよい(半値幅10 nsec以下)パルス信号となり、増幅

器で必要十分に増幅された後に、散乱粒子の到着信号として時間デジタル変換器(TDC: Time to Digital Converter, 米国LeCroy社製model 4208)に入力される。平行平板にかけられるパルス電圧と同期した信号がスタート信号としてTDCに入力され、散乱粒子の到着信号との時間差を1 nsecの分解能で測定する。TDCによって測定された飛行時間は、24 bitのデジタル信号としてFEP(Front End Processor, Switzerland, CES社製 model 2180)に送られ処理される(3.4節参照)。TDCは、一回のサイクルにおいて、8個のストップ信号(散乱粒子の到着信号)の入力が可能であり、実際の測定において散乱粒子の読み落しの影響は無視できる。また、実験において、一次イオンビームのパルス幅を考えたとき、測定系において1 nsecの時間分解能は必要がないため、信号処理過程において1チャンネル当り8 nsecの分解能で処理され、飛行時間スペクトルが得られる。信号処理過程において、一次イオンビームが試料表面に到達するまでの時間を引くことにより、散乱粒子の試料表面から検出器までの飛行時間を求めている。プローブにHe⁺イオンを用いた場合、一次イオンビームの飛行時間や、散乱粒子の飛行時間、信号処理時間を含め、一回のサイクルに20 ~ 30 μ secの時間を要するため、繰り返し周波数は30 kHzとなっ

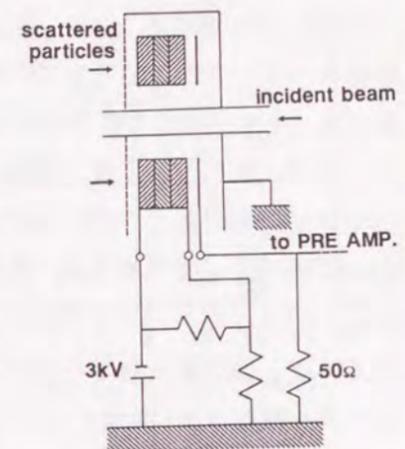


図3.4 散乱粒子の検出器(MCP1)

ている。プローブに Ne^+ イオンを用いた場合には、飛行時間が長くなるため、繰り返し速度は20 kHz程度に減少する。

反跳粒子の検出は、図3. 1に示した検出器MCP2で行われ、後方散乱と同様に上述したようなシステムでその飛行時間が測定される。検出器MCP1とMCP2を選択し切り替えることにより、TOF-ICISS 測定とTOF-ERDAの測定が瞬時に切り替えて行うことができる。すなわち、同じ雰囲気中で、同じ試料に対して、TOF-ICISS とTOF-ERDAの測定が可能である。TOF-ICISS とTOF-ERDAを、完全に同時に測定することは、装置の性能上は可能であるが、散乱条件の制約から(3.5 節参照)現実的でない。さらに、一次イオンビームの形状をモニターするために、試料後方に検出器が用意されている。後方散乱粒子を検出するMCP1と、反跳粒子を検出するMCP2、一次イオンビームを検出するChanneltron のそれぞれの諸元を、表3. 2に示す。

表3. 2 検出器諸元

	MCP1	MCP2	Channeltron
実効径	20 mm	16 mm	11 mm
中心径	9 mm	7 mm	-----
ゲイン	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$
散乱角 (反跳角)	179.0 \sim 179.6° (L = 60 cm)	12.0 \sim 16.0° (L = 30 cm)	-----

3. 2. 3 一次イオンビームの検出

3.2.1 節で述べたように、パルス化した一次イオンビームを、直接試料後方に設置したChanneltron で検出し、そのパルスの形状とパルス幅を測定し、装置の分解能を見積った。

まず、イオン源にプローブガスを導入する前の残留ガスについて分析した。磁場偏向型質量分析器を通過させた場合、ある一定の質量と電荷を持つ一次イオンのみが通過するが、この測定においては全ての残留ガスを検出することを目的とし、質

量分析器を通過させずに行った。イオン源は、ロータリーポンプとターボ分子ポンプによって排気され、焼きだしの後には 1×10^{-8} Torr程度の高真空が得られる(3.3.1 節参照)。真空排気の後、プローブガスを導入せずに残留ガスのみをイオン化し、加速電圧1.0keVで加速した。このとき飛行時間とは、一次イオンビームのパルス化を行った時(チョッピングステージの通過時)から検出器に捕らえられるまでの時間を示し、飛行距離は130 cmである。この時得られた、一次イオンビームのスペクトルを図3. 5に示す。残留ガス成分である、水素や水、一酸化炭素等に

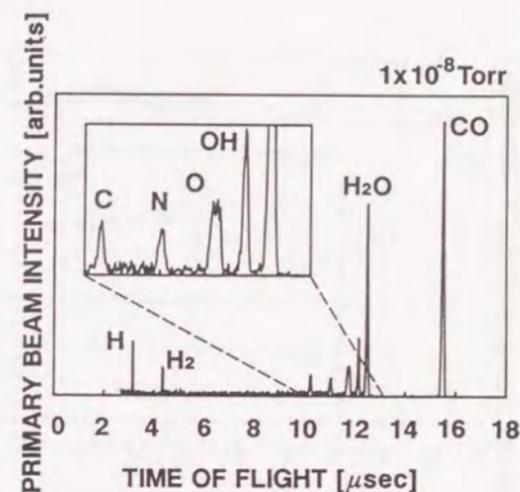


図3. 5 一次イオンビーム(残留ガス)の分析結果

よるイオンが、それぞれ十分により時間分解能で検出されている。残留ガス成分の存在比については、イオン源におけるイオン化確率が一定でないために、そのままでは議論できないが、一般的に高真空中に存在する残留ガス成分である。

次に、プローブガスとしてHeとNeをそれぞれ 1×10^{-5} torr導入したときに得られる一次イオンビームのスペクトルを図3. 6と図3. 7に示す。そのときの一次イオンビームのパルス幅は、 He^+ イオンの場合で40 nsec、 Ne^+ イオンの場合で60 nsecであることが分かる。Channeltron で検出した場合、検出器における時間の広がり、5 \sim 10 nsecあることが見積られる。このことと、飛行距離の長さを考慮に入れると、試料表面ではさらにより時間分解能(パルス幅が小さくなる)が得られていることが分かる。設計段階で期待された時間幅(He^+ イオンで30 \sim 40 nsec)が、実際の測定においても得られていることが確認された。尚、 Ne^+ イオンをプローブとする場合、2価のイオン($^{20}\text{Ne}^{2+}$)や同位体のイオン($^{22}\text{Ne}^+$)が一次イオンビームに混入していることが分かる。これらの成分を、除去するためにも磁場偏向型質量分析器により、一次イオンの質量分析を行い必要なイオンだけを試料に照射する必要がある。 He^+ イオンをプローブとする場合においては、同位体や価数の

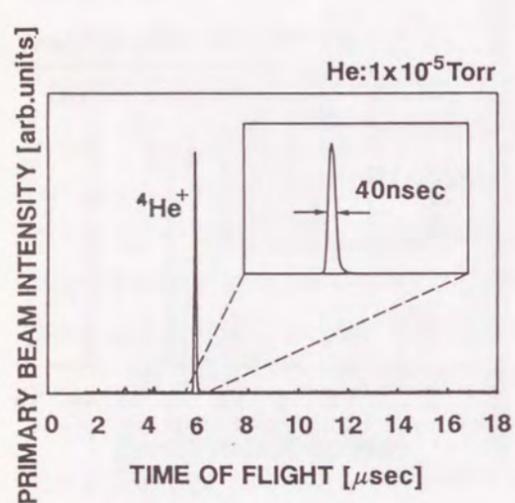


図3.6 Heイオンビームの分析結果

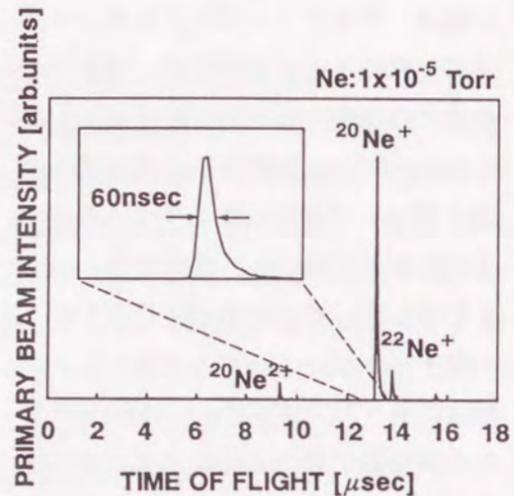


図3.7 Neイオンビームの分析結果

異なるイオンはほとんど存在しないが、わずかに存在する残留ガス成分を除去するために質量分析を行う必要がある。特に、TOF-ERDAの測定においては、反跳断面積が散乱断面積に比較して3桁から4桁程小さい。そのため、プローブイオンによる反跳粒子と、残留ガス成分によるイオンの表面散乱が混在し解析を困難にする。本研究では、これらの問題は磁場偏向型質量分析器により解決されている。

以上のように、本研究において製作したTOF-ICISS/ERDA装置は、設計通りの性能が得られていることが確認された。本装置の性能と仕様を表3.3にまとめて示す。TOF-ERDA法の飛行距離は短く、エネルギー分解能もTOF-ICISS法と比較してあまりよい値とはいえない。しかし、本研究では表面水素の研究を目的としているため、質量の異なる反跳粒子を分解するには必要十分な分解能が得られている。反跳粒子のエネルギー分析を目的とする場合には、飛行距離を延長することにより簡単によりよい分解能 ($E/\Delta E \sim 50$) が得られる。

表3.3 TOF-ICISS/ERDA装置の性能

プローブイオン	He ⁺ , Ne ⁺
入射エネルギー	1.0keV~2.5keV
ピーク電流密度	100~200 nA/cm ²
イオン照射量	10 ¹¹ ~10 ¹² ions/cm ² (1スペクトル)
パルス周波数	30 kHz
パルス幅	40~100 nsec.
飛行距離	60 cm (ICISS) 30 cm (ERDA)
エネルギー分解能 (E/ΔE)	25~50 (ICISS) 15~30 (ERDA)

3.3 測定用超高真空装置

3.3.1 真空排気系

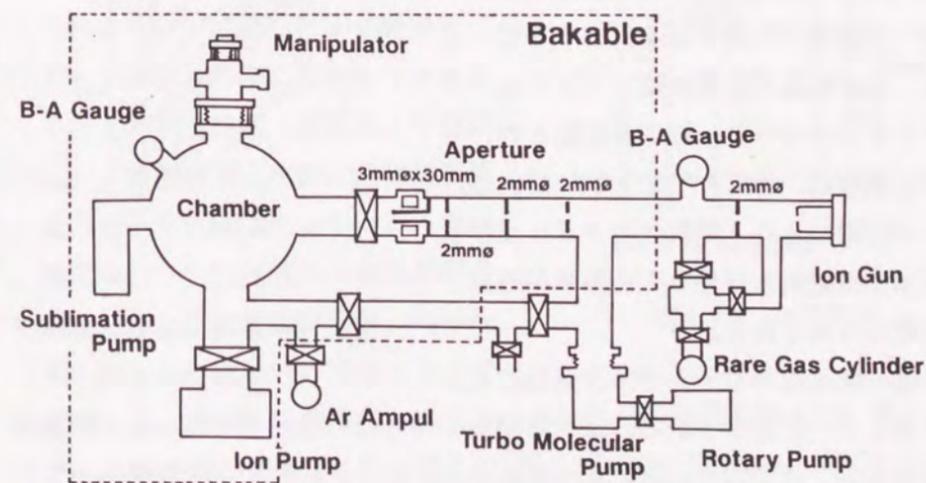


図3.8 TOF-ICISS/ERDA装置の真空排気系

測定用真空装置及び真空排気装置の概略図を図3. 8に示す。ロータリーポンプ1基と、排気量300 ℓ/secのターボ分子ポンプ1基によって排気され、 10^{-7} Torr台の真空度に到達する。約150℃で8~12時間の焼きだしの後、排気量75 ℓ/secのイオンパツタポンプとチタンサブリーメーションポンプに切り替えることによって、 5×10^{-10} Torrの超高真空が得られる。低速イオン源は、焼きだしの後もターボ分子ポンプで排気され 1×10^{-8} Torr程度の高真空が得られる。測定中、低速イオン源は 1×10^{-5} Torr程度の希ガスイオンが導入されるが、直径2 mmのスリット3枚とターボ分子ポンプによって差動排気され、測定用真空装置は、 5×10^{-9} Torr以下の超高真空に保たれる。

3. 3. 2 試料マニピュレータと温度測定

試料マニピュレータの概略図を図3. 9に示す。x, y, z 3方向に移動することにより、イオンビームを試料中心に照射することが可能である。マニピュレータの主軸の回転により、入射イオンビームの照射角 α は $0^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$ の範囲で可変である。また、試料の面内回転により結晶方位は $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ の範囲で可変である。イオンビームの照射角 α 、及び結晶方位角 ϕ は、コンピュータ制御のステッピングモーターにより回転され、それぞれの回転精度は、 $\pm 0.5^\circ$ と $\pm 2^\circ$ である。コンピュータ制御により、散乱スペクトル及び反跳スペクトルの照射角依存性と方位角依存性は、連続自動測定が可能である。

測定試料は、両端をTaシートで挟み込むことによって試料ホルダーに固定される。試料の回転の中心は、レーザービームの反射光によって調整され、試料取り付けによる回転角のずれは 0.5° 以下に抑えられている。

試料温度は、試料をはさんだTaシートに取り付けられた熱電対（アルメルクロ

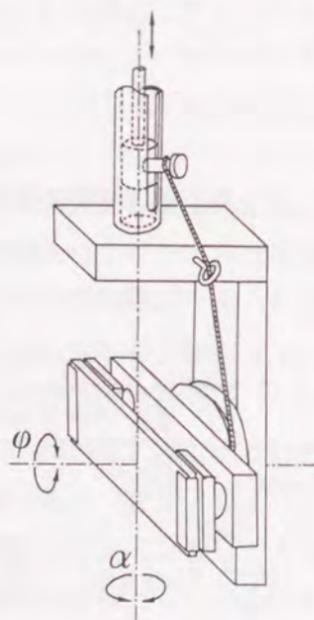


図3. 9 試料マニピュレータ

メル、直径0.1 mm)により測定される。このような測定方法によって予想される系統的誤差は、高温域(700℃~1000℃)で、熱電対の読みと光高温計による測定を比較することによって校正した。温度測定誤差は、測定領域(室温~1000℃)で、 $\pm 20^\circ\text{C}$ 程度である。

3. 3. 3 LEED観測装置

LEED測定には、通常の2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、2枚の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、あるいは薄膜成長過程において、その表面の二次元周期構造の確認に用いられた。本研究では、LEEDによる構造解析は行わずに、TOF-ICISS/ERDA法の補助的手法としてのみ用いられた。

3. 3. 4 Ag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コイルの通電量(バスケット温度)により蒸着レートを、試料との間に設けたシャッターにより蒸着時間(蒸着量)を制御した。蒸発源は、事前に超高真空装置内で十分に焼きだしを行い、蒸着時にも 10^{-10} Torr領域の超高真空を維持した。この方法で、99.99%のAgを0.05~1.0 ML/minの蒸着レートで蒸着した。約0.3 MLの蒸着レートで、30分のAgの蒸着をSi(111)面上におこない、その試料に対して高速イオン散乱法RBSによる測定を行い、蒸着レートの校正を行った。

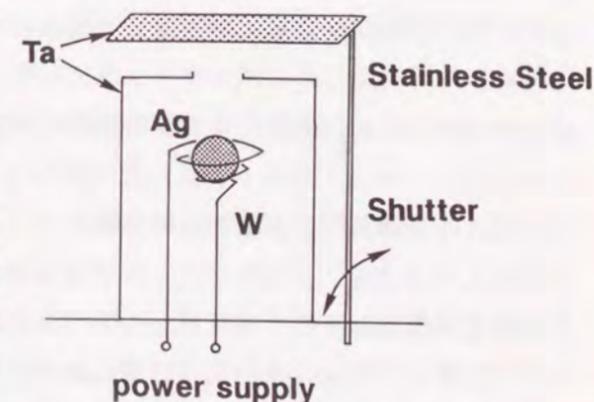


図3.10 Ag蒸発源

3. 3. 5 アルゴンイオン衝撃銃

本研究において、試料表面へのアルゴンイオン衝撃は、図3.11に示すような電子衝撃型の自作のイオン銃を用いて行った。イオン銃からは、十分に広がりを持ったイオンが試料に向かって照射される。イオン銃と試料の間には、1.5 cm幅のスリットが設置されており、試料表面において1.5 cm幅でほぼ均一に照射される。試料表面へのイオン照射量は、試料に低電圧(50 ~ 100 V)を印加することにより二次電子の放出を抑制して測定される。イオン銃は、事前に超高真空装置内で十分に焼きだしを行い、作動時には周辺を水冷しながら用いた。そのとき真空度の低下は認められなかった。アルゴンイオン衝撃時には、真空容器内を、 1×10^{-5} torrのアルゴンガスで満たして行った。このイオン衝撃銃は、表面に吸着した汚染原子のスパッタリングにも用いることができるが、本研究においては、アルゴンイオン衝撃による表面損傷の研究にのみ用いられた。

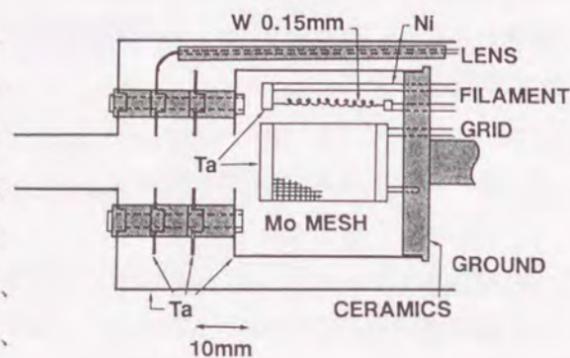


図3.11 アルゴンイオン衝撃銃

3. 4 計算機制御による測定の自動化

本研究装置は、一次イオンビームのバルス化、飛行時間の測定から、試料へのプローブイオンビームの入射条件に至るまで、パーソナルコンピュータ(NEC社製、model PC-9800RX)によって制御され、自動計測がなされている。本節では、測定システムと、そのために用意したプログラムのアルゴリズムについて説明する。

図3.12に測定システムの概略図を示す。PC(パーソナルコンピュータ)のI/Oポートにステッピングモータが接続されており、PCから一次イオンビームの試料への照射角及び方位角を制御することができる。また、別のI/OポートにはCAMACコントローラが接続されている。CAMAC(Computer Automated Measurement and Control)はIEEE583-1975等で規定されているインターフェイスシステムでプロセス制御、計

測及び科学の分野で広く利用されている^{8,4)}。

さらにCAMACバスを通じてTDC(Time to Digital Converter)、DG(Delay Generator、米国LeCroy社製 model 2323A)、FEP(Front End Processor)の3つのCAMACモジュールが接続されている。TDCにはDGからstart信号およびEOW信号が、MCPからはstop信号が入力される。TDCはstart信号とstop信号の時間差を測定し、24 bitのデジタル信号に変換する。stop信号は一回のサイクルにおいて8回の入力が可能であり、TDCは8個のstop信号を受け取るか、EOW(End of Window)信号が入力されるまで時間測定を続ける。DGはstart信号を出力し、一定の時間が経過した後EOW信号を出力する。この時間は可変でありPCから制御される。例えば、 He^+ イオンをプローブとする時には、 $10 \mu sec$ で使用される。FEPはマイクロコンピュータでCAMACバスを通じてTDCとDGの制御を行い、それと同時にTDCの測定データをスペクトル化する。それらの手続きを記述したプログラムは測定開始時にPCから転送する。

次にプログラムについて述べる。図3.13にPCのプログラム、図3.14にFEPのプログラムのフローチャートを示す。図3.13は照射角依存性を測定する時のものである。PCはプログラムが起動するとすぐにFEPのプログラムを転送し、それから入射条件や1スペクトルを測定する時間などの測定条件の入力を求める。測定条件入力後はすべて自動的に測定が行われる。すなわち、ステッピングモータを制御して入射条件を設定し、FEPに測定開始信号を出力する。そしてスペクトルデータをFEPから読み込み表示しながらあらかじめ設定された測定時間だけ待つ。測定時間が経過するとFEPに測定終了信号を出力し、スペクトルデータをディスクに保存する。これらの処理をすべての入射条件で繰り返す。

FEPはPCからの指示に従ってスペクトルデータを測定する。PCから測定開始信号を受け取るとTDCを初期化し、DGにstart信号を出力させ、DGがEOW信号を出力するまで待つ。その後、TDCの測定した時間を読み込みこれをスペクトル化してメモリに保存する。この処理をPCから測定終了信号を受け取るまで繰り返す。この処理

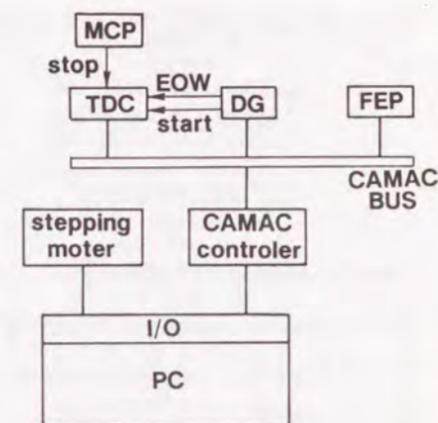


図3.12 自動測定システム図

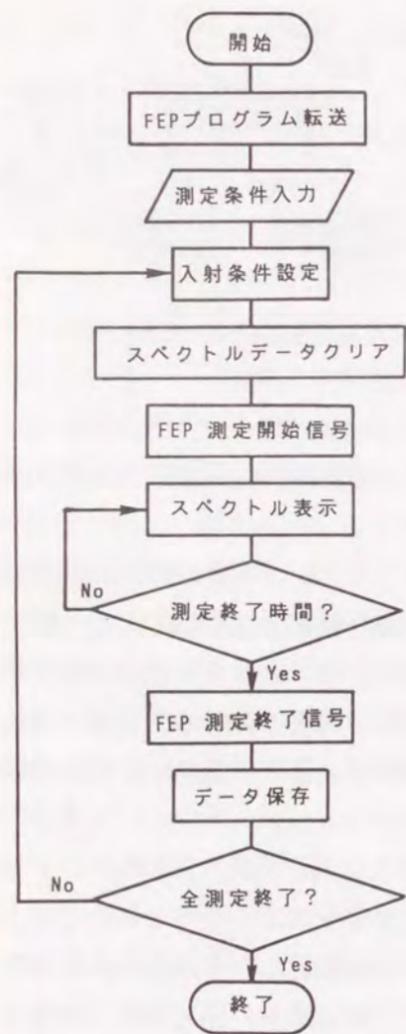


図3.13 PCプログラムのフローチャート

の1サイクルに要する時間はおよそ $30\mu\text{sec}$ である。FEPのメモリはPCからもアクセスが可能であり、測定途中でもPCはメモリに保存されたスペクトルデータを読み出すことができる。すなわちリアルタイムで測定スペクトルをモニターできる。

3.5 実験手法

この節では、以下の実験で必要となるいくつかの共通の実験手法について述べる。すなわち、それぞれの研究対象の基板となるシリコン表面の清浄化の方法と、TOF-

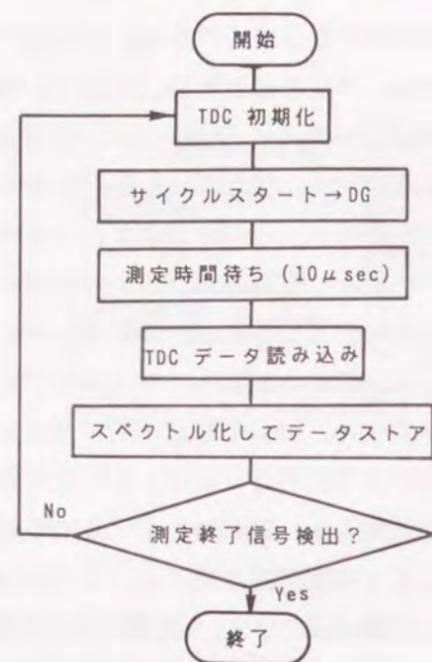


図3.14 FEPプログラムのフローチャート

ICISS法とTOF-ERDA法における散乱条件について説明する。各研究対象に固有の試料の作成法については、それぞれの章で述べる。

3.5.1 試料

・実験において試料には、Si(111)とSi(100)の二つの面のシリコン基板を用いた。Si基板の金属薄膜の構造及び成長過程の研究(第4章、第5章)には、4インチのP型のSi(111)ウエハー(抵抗率： $\rho=17\sim 23\Omega\cdot\text{cm}$ 、厚さ： $495\pm 5\mu\text{m}$)を、 $15\times 35\text{mm}^2$ の大きさに切断して用いた。また、アルゴンイオン衝撃による表面損傷の研究(第7章)には、4インチのP型のSi(100)ウエハー(抵抗率： $\rho=43\sim 53\Omega\cdot\text{cm}$ 、厚さ： $525\pm 15\mu\text{m}$)を、同じサイズに切断して用いた。それぞれのSiウエハーは、事前に化学的に酸化膜処理⁸⁵⁾($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 洗浄 - HF洗浄 - $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 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のみ行われ、約 1000°C 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パターンを示す。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る。

第4章で述べる金属薄膜の構造の研究においては、このようにして得られた清浄表面上にAg原子を蒸着した。Si(111)表面上に蒸着したAg原子は、容易に熱脱離し、それによって清浄表面が回復される。したがって、一連の実験が終わった後は、約 1000°C のフラッシュにより、Ag原子を熱脱離させ清浄表面を回復し、次の実験に備えた。このときLEEDパターンは、清浄表面の場合と同様な 7×7 パターンを示し、TOF-ICISSの測定においても、Si原子以外の不純物は見られなかった。

第5章で述べる水素終端表面上の薄膜の成長の研究においては、このようにして得られた清浄表面に水素を原子状に解離して吸着し水素終端表面を得た。詳細は、第5章で述べる。やはり、フラッシュによって清浄表面は回復し次の実験に備えられる。

3. 5. 2 散乱条件

低速イオン散乱法において、その得られたエネルギースペクトルは、それ単独でも表面組成や表面構造に関する情報を含んでいる。しかし、定量的構造解析を行うには、散乱スペクトルの入射条件に対するスペクトルの変化、特に散乱強度の変化を測定する必要がある(第2.3節)。TOF-ICISS法においては、図3.15に示す様に試料表面から測定した照射角 α と、試料表面内のある基準の方位(図3.15の場合、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位)から測定した方位角 ϕ を、パラメータとして散乱スペクトルを測定した。散乱角 θ については、既に説明した(第3.2節)ように、 $\theta=179.0 \sim 179.6^\circ$ の散乱粒子を検出している。

TOF-ERDA法では、反跳角 $12.0 \sim 16.0^\circ$ の範囲で反跳された粒子と、同じ散乱角で表面原子によって散乱されたプローブイオン(中性粒子も含む)が検出される。そのため、照射角 α は、 $0.0 \sim 14.0^\circ$ の範囲で変化させながら測定した。本研究では、TOF-ERDA法による構造解析を目的としないため、ある基準方位についての反跳スペクトルだけを測定し、方位角依存性の測定は行わなかった。

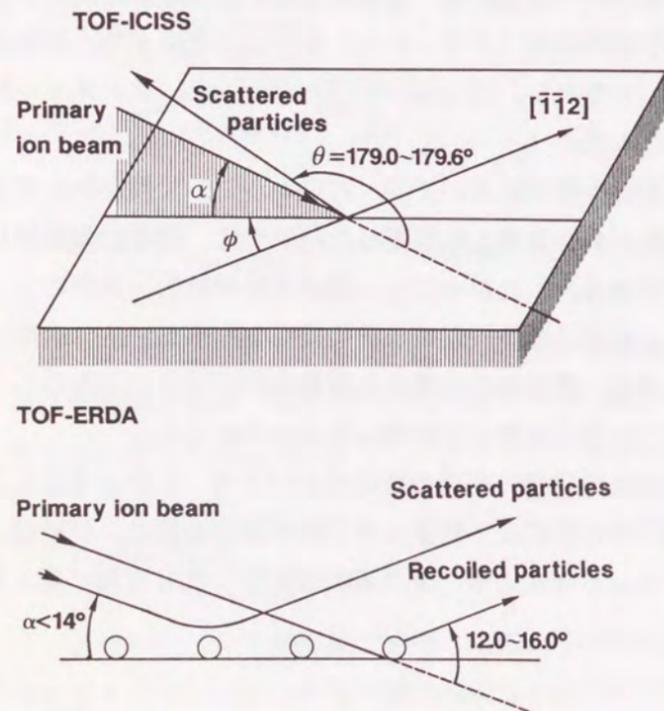


図3.15 散乱条件

3. 6 結言

本章では、新しく作成した飛行時間型低速イオン散乱(TOF-ICISS/ERDA)装置と、この装置をもちいて、各研究対象に行った共通の実験手法について述べた。新しく開発した装置は、ICISS法とLE-ERDA法の実験を行うに十分な性能を有していることが確認された。この装置は、以下の各章で述べる研究対象に応用され有意義な結果が得られる。

4. 1 緒言

本章では、第3章で述べたTOF-ICISS/ERDA装置を用いて、Si(111) 面上のAg薄膜の構造解析にTOF-ICISS法を応用した結果について述べる。清浄なSi(111) 面上にAgを蒸着した場合、基板温度が室温の場合にはエピタキシャル成長したAg(111)//Si(111) 面が得られ、基板温度が高温(300 ~ 450 °C) の場合には、その初期過程(1 ML前後の蒸着)においてSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag(以下 $\sqrt{3}$ -Agと略する)超構造表面が得られる⁵³⁾。本研究では、これらの2種類の表面に対してその構造解析を行った。

4. 2 実験結果

4. 2. 1 ICSスペクトル

エピタキシャル成長したAg(111)//Si(111) 表面(Ag 20ML)と、 $\sqrt{3}$ -Ag表面(Ag 1ML)のそれぞれの表面に、1.4 keVに加速したHe⁺イオンを照射したときに得られる、散乱された粒子の基本的なスペクトル例を図4. 1に示す。室温で20ML程度のAgを清浄なSi(111) 表面上に蒸着した場合には、図4. 1(a)に示すように2.5 μ sec程度のところに鋭いピークを持ったスペクトルが得られる。図中矢印は、二体弾性衝突で近似した計算より求められる、Ag原子との一回衝突で散乱された粒子の飛行時間を示している。飛行時間の遅い側、すなわち低エネルギー側に緩やかなすそを引いていることが分かる。入射イオンのうち、表面から奥深く進入し、多重散乱効果(zig-zag散乱等)や非弾性エネルギー損失により、一回衝突以上にエネルギーを失った粒子が数多く分布している。多重散乱効果の及ぼす影響については、計算機シミュレーションの結果と比較して第6章で述べる。

高温基板上に1 ML程度のAg原子を蒸着したときには、図4. 1(b)に示すように二つのピークを持つスペクトルが観察される。表面のAg原子によって散乱された粒子の非常に鋭いピークと、基板のSi原子によって散乱された鈍いピークとからなる。

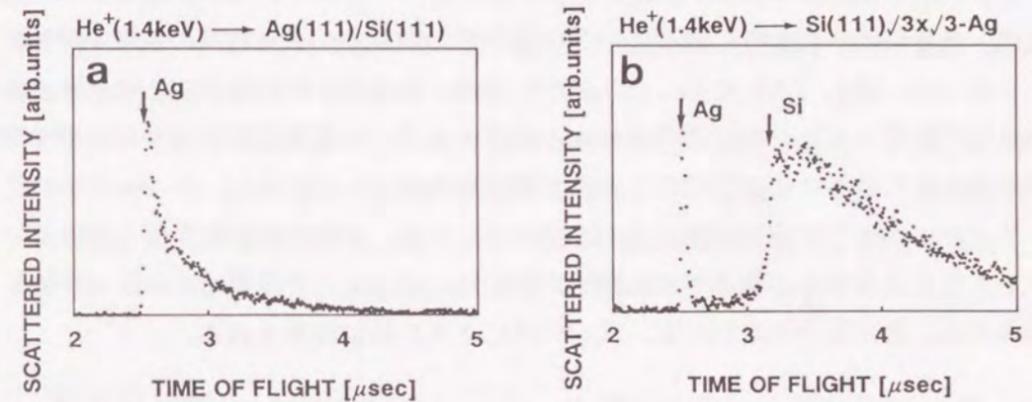


図4. 1 TOF-ICISS スペクトル例 (1.4 keV He⁺ イオンをプローブとした場合)
(a) Ag(111)//Si(111) 表面 (Ag 20ML)
(b) $\sqrt{3}$ -Ag表面 (Ag 1ML)

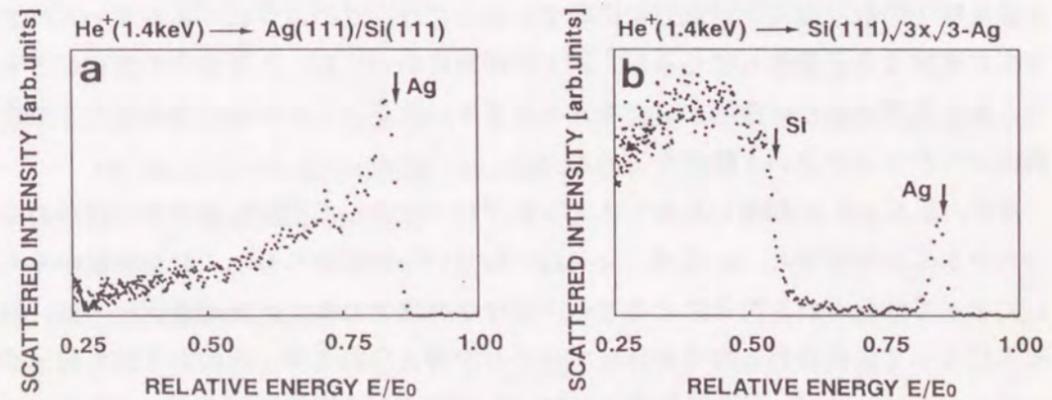


図4. 2 エネルギースペクトル例 (図4. 1の飛行時間をエネルギーに変換)
(a) Ag(111)//Si(111) 表面 (Ag 20ML)
(b) $\sqrt{3}$ -Ag表面 (Ag 1ML)

蒸着されたAg原子は、単原子層を形成するため、Ag原子間での多重散乱効果は十分小さく、計算により求められた飛行時間に鋭いピークがみられる。Si原子からの散乱は、さきに述べたように表面下の深い層からの散乱や、多重散乱の影響で鈍いピークとなる。図4. 1(b) に示したスペクトルの、Agとの一回散乱によると思われる散乱粒子の鋭いピークの半値幅は40nsec程度であり、本装置が設計通りの時間分解能が得られていることがこのことから確認された。

また、このように実験で求められたスペクトルは、必要に応じてエネルギースペクトルに変換される。測定された飛行時間 t は、式(4. 1)で簡単にエネルギー E に変換され、散乱粒子強度 $I(t)$ は、式(4. 2)により $I(E)$ に変換される。

$$E = \frac{1}{2} m \cdot \left(\frac{L}{t} \right)^2 \quad (4. 1)$$

$$I(E) = I(t) \cdot \left(- \frac{dt}{dE} \right) \\ = I(t) \cdot \frac{t^3}{m L^2} \quad (4. 2)$$

ここで、 m は散乱粒子の質量、 L は飛行距離を表す。式(4. 1)(4. 2)を用いて、図4. 1をエネルギースペクトルに変換した結果を、図4. 2に示す。エネルギーの異なる散乱粒子の散乱強度を定量的に比較する場合には、このようにエネルギースペクトルに変換する必要性も生じるが、以下の研究においては、入射条件の変化にともなう散乱強度の変化に注目するため、エネルギースペクトルへの変換は行わず飛行時間スペクトルにおいて解析を進める。

次に、2.5 keV に加速した Ne^+ イオンをプローブとして測定したときに得られるスペクトルの例を図4. 3に示す。Ag(111)//Si(111) 表面からも、 $\sqrt{3}$ -Ag表面からも、Agによって散乱された粒子によるピークだけが検出される。 $\sqrt{3}$ -Ag表面からは、Si原子によって散乱される粒子が存在することが考えられるが、そのとき散乱粒子のエネルギーは、式(2. 1)から計算して70 eV 程度であり飛行時間もずっと遅く、この測定時間幅には検出されていない。また、この場合エネルギーが小さすぎるためその検出効率にも問題がある。二つの表面について、散乱スペクトルの形状に注目して比較すると、Ag(111)//Si(111) 表面から散乱された粒子のスペクトルは、ピークの高エネルギー側にも低エネルギー側にもすそを引いていることが分かる。表面

近傍での多重散乱の寄与があることを示している。低エネルギー側における多重散乱の寄与が He^+ イオンをプローブとしたときと比較して小さいのは、入射イオンの表面透過力が弱く、そのほとんどが表面近傍で散乱され、表面下奥深く進入して多重散乱を繰り返し散乱される粒子の割合が少ないことを示している。

以上のように、表面で散乱されたイオンと中性粒子の両方を検出した場合には、低エネルギー側に多重散乱の効果が大きく現れているが、以下では、一回散乱(準一回散乱)による寄与が含まれるピーク部分の散乱強度に注目し、散乱強度変化の入射角(照射角、方位角)依存性を測定し、表面構造の解析を行う。

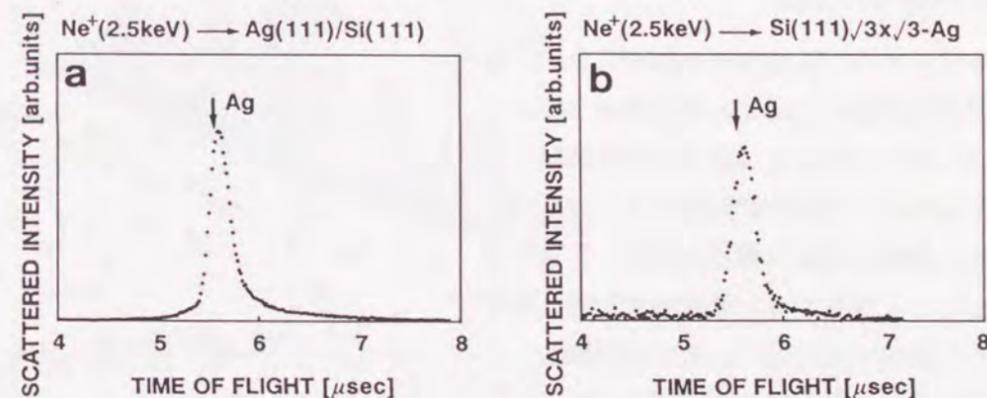


図4. 3 TOF-ICISS スペクトル例 (2.5 keV Ne^+ イオンをプローブとした場合)
(a) Ag(111)//Si(111) 表面 (Ag 20ML)
(b) $\sqrt{3}$ -Ag表面 (Ag 1ML)

4. 2. 2 室温基板蒸着

清浄なSi(111) 表面上に、基板温度を室温に保ったままでAgを蒸着すると、数ML蒸着した後からAg(111) 1x1 LEEDパターンが現れ始める。しかし、(111) 面に垂直な軸の周りに回転した配列の乱れが存在しリング状にぼやけた1x1 パターンになる。およそ10MLの蒸着の後、200°Cで10分間の熱処理によって配列の乱れは幾分改善した1x1 パターンが観察された。このようにして用意したAg(111) 表面に、1.4keV

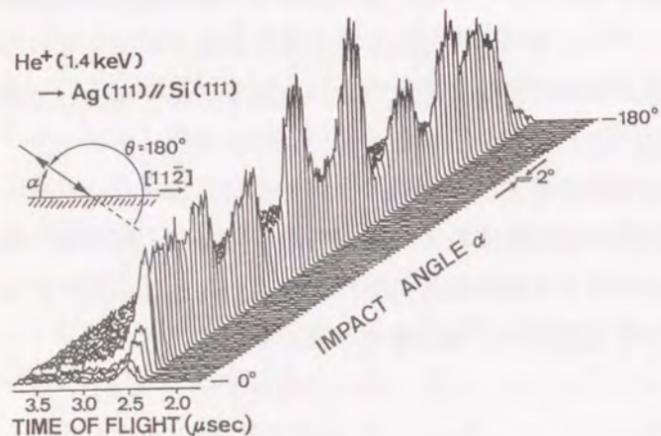


図4.4 Ag(111)//Si(111)表面 (Ag 20ML) TOF-ICISSスペクトルの照射角 α ($0 \sim 180^\circ$) に対する変化 (1.4 keV He⁺イオンをプローブとした場合)

に加速したHe⁺イオンを、基板Si(111)面の[11 $\bar{2}$]方位に沿って、照射角を0°から180°まで2°おきに変えながら測定した時のスペクトルの変化の様子を、図4.4に示す。表面近傍層の構造を反映し、散乱強度が著しく変化する。散乱強度の変化をピークの部分に注目して、照射角の関数として図4.5に示す。照射角 $\alpha = 10^\circ, 35^\circ, 55^\circ, 75^\circ, 105^\circ, 125^\circ, 145^\circ, 180^\circ$ にそれぞれピークが現れ、 $\alpha = 90^\circ$ でほぼ対称な依存性を示している。この照射角依存性は、成長したAg(111)薄膜の結晶方位が、Si(111)基板の結晶方位と一致していると考えた場合説明できない。成長したAg(111)薄膜の内、基板Si(111)の結晶方位と一致したドメイン (Ag[11 $\bar{2}$]/Si[11 $\bar{2}$] : A-domain) と、垂直軸の周りに180°回転したドメイン (Ag[$\bar{1}\bar{1}2$]/Si[11 $\bar{2}$] : B-domain) の二つのドメインが混ざりあった状態を考えて初めて説明される。

照射角 $\alpha = 10^\circ$ 付近で見られるピークa1とb1 ($\alpha = 170^\circ$ も同様)は、第1層のAg原子がその手前に位置する第1層のAg原子にシャドーされることによ

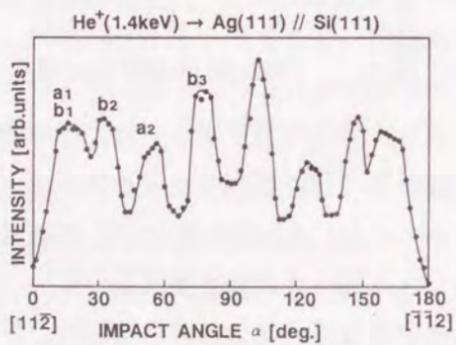
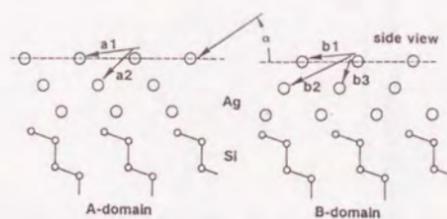


図4.5 Ag信号強度の照射角依存性 (図4.4から)

散乱強度が急激に強くなるために現れる。このピークは、A-domainと、B-domainにかかわらず現れる。しかし、 $\alpha = 35^\circ$ 付近にみられるピークb2は、第2層以下のAg原子での散乱によるものであり、A-domainのAg(111)表面の原子配列からは理解できない。B-domainのAg(111)表面で散乱されたと考えることによって初めてこのピークは説明される。 $\alpha = 55^\circ$ のピークa2は主にA-domainの2層目と3層目のAg原子で散乱された粒子によるものであり、 $\alpha = 75^\circ$ のピークb3は主にB-domainから散乱された粒子によるものであることが分かる。

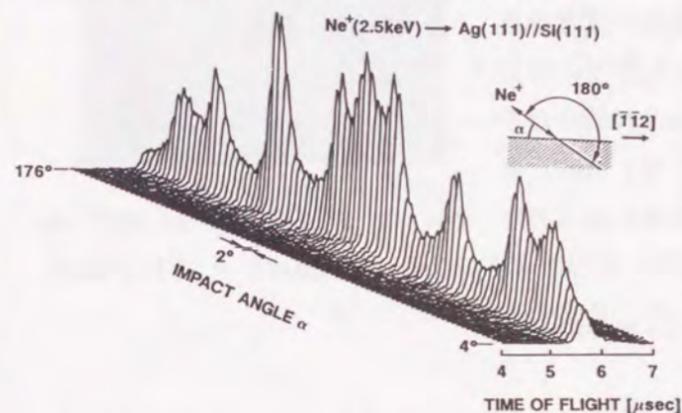


図4.6 Ag(111)//Si(111)表面 (Ag 20ML) TOF-ICISSスペクトルの照射角 α ($0 \sim 180^\circ$) に対する変化 (2.5 keV Ne⁺イオンをプローブとした場合)

同様の測定は、Ne⁺イオンをプローブとしても行った。その結果を、図4.6、4.7に示す。He⁺イオンをプローブとした場合と同様のことが分かる。以下の実験では、表面損傷の影響をより小さくするために、He⁺イオンをプローブとして行う。

散乱強度の変化は、方位角に対しても測定し表面構造を反映した依存性が得られた。その結果については、計算機シミュレーションと比較し4.3.1節で述べる。

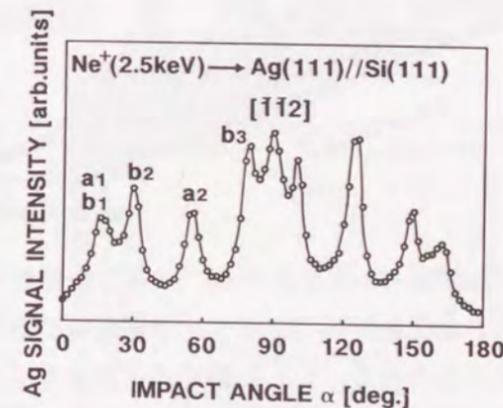


図4.7 Ag信号強度の照射角依存性 (図4.6から)

4. 2. 3 高温基板蒸着

清浄な Si(111) 表面上に、基板温度を 300 ~ 450 °C に保った状態で Ag 原子を蒸着すると、約 1 ML 蒸着した後に LEED パターンは 7x7 パターンから図 4. 8 に示すような $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ パターンに変化する。Si 表面に蒸着された Ag 原子の表面拡散速度が十分速く $\sqrt{3}$ -Ag 構造の形成が蒸着速度に依存せず、かつ表面に吸着した Ag 原子が再び熱脱離を起こさない、すなわち Ag の付着率が 1 であるような条件 (基板温度 400 °C) で約 1 ML の Ag 原子を蒸着し $\sqrt{3}$ -Ag 表面を作成し以下の実験を行った。



図 4. 8 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° -Ag の LEED パターン ($V_0=50\text{eV}$)

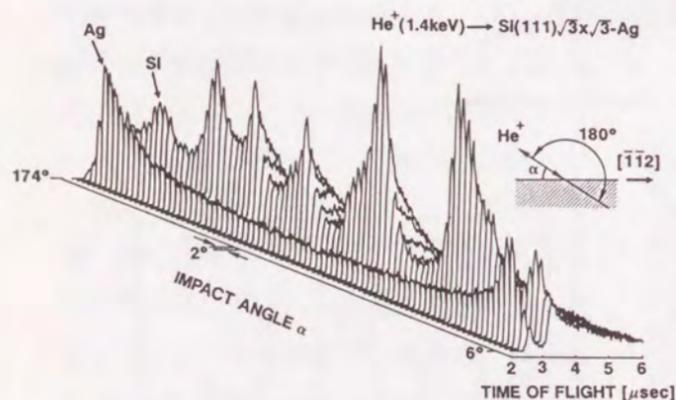


図 4. 9 $\sqrt{3}$ -Ag 表面 (Ag 1ML) の TOF-ICISS スペクトルの照射角 α (6 ~ 174°) に対する変化 (1.4 keV He⁺ イオンをプローブとした場合)

$\sqrt{3}$ -Ag 表面に 1.4 keV の He⁺ イオンを照射したときの、照射角に対する散乱スペクトルの変化を図 4. 9 に示す。単調な Ag の信号強度の変化と、複雑な Si の信号強度の変化がみられる。4.2.1 節で述べたように、Si によって散乱された粒子については、表面下奥深く進入し多重散乱を繰り返し検出された粒子の寄与が含まれる。そのため Si の信号強度の変化は、最外層の表面構造のみならず基板全体の構造を平均的に反映している。Ag を蒸着する前の清浄表面 (Si(111) 7x7) に対する Si の信号強度の照射角依存性と、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面に対する Si の信号強度の照射角依存性を図 4.10 に示す。どちらも Si(111) 基板の構造を反映し、 $\sqrt{3}$ -Ag 超構造が形成されても Si の

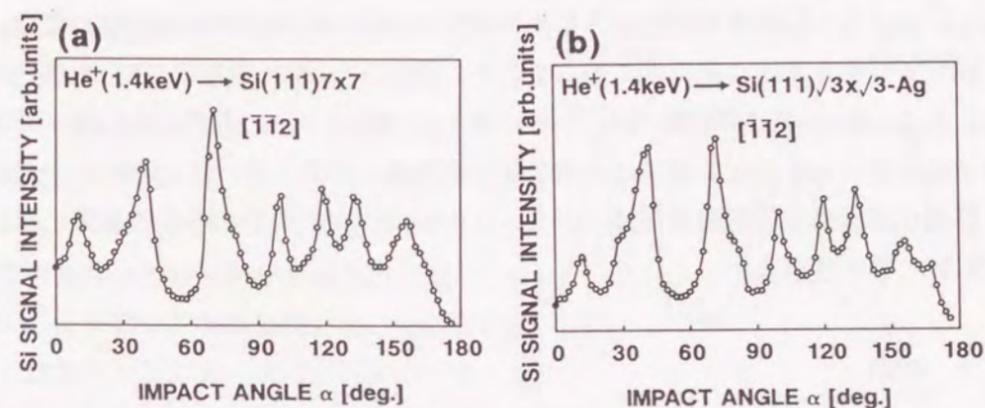


図 4.10 Si の信号強度の照射角依存性
(a) Si(111) 7x7 表面 (b) $\sqrt{3}$ -Ag 表面

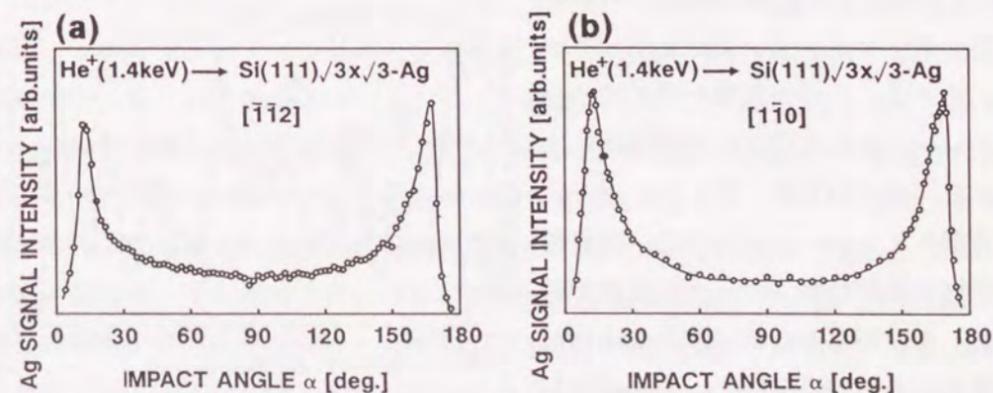


図 4.11 $\sqrt{3}$ -Ag 表面における Ag の信号強度の照射角依存性
(a) [1-1-2] 方位 (b) [1-1-0] 方位

信号強度の照射角依存性はほとんど変化しない。一方、Agの信号強度変化は、Agの蒸着量は単原子層程度であり、表面構造を敏感に反映している。そこで、本研究においては、Agの信号強度にのみ注目して構造解析を行った。図4.11に、二つの異なる方位における、Agの信号強度の方位角依存性を示す。どちらの方位においても、 $\alpha = 90^\circ$ で対称な単純な依存性を示している。臨界角 α_c は、 $[110]$ 方位の場合が $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位の場合と比べてわずかに小さい値となっている。この方位でAg原子同士の原子間距離（あるいはSi原子との間の原子間距離）が長くなっていることが分かる。詳細な構造の定量的解析には、シミュレーションが必要でありその結果については4.3.2節で述べる。

4.3 検討

4.3.1 Ag(111)面の構造

4.2.2節で述べたように、清浄なSi(111)表面上に室温で成長させたAg(111)エピタキシャル表面は、基板と結晶方位の揃ったA-domainと、それを 180° 回転したB-domainの二つの領域を持つダブルドメイン構造を示している。そこで、二つの領域を考えて、シミュレーションを行ない実験結果と比較した。その結果を、図4.12に示す。計算機シミュレーションでは、照射角依存性の非対称性（ピーク強度の非対称性）を説明するために、A-domainが表面を占める割合を60%、B-domainが表面を占める割合を40%として計算することによって実験結果を比較的良好に再現することができた。特に、ピーク

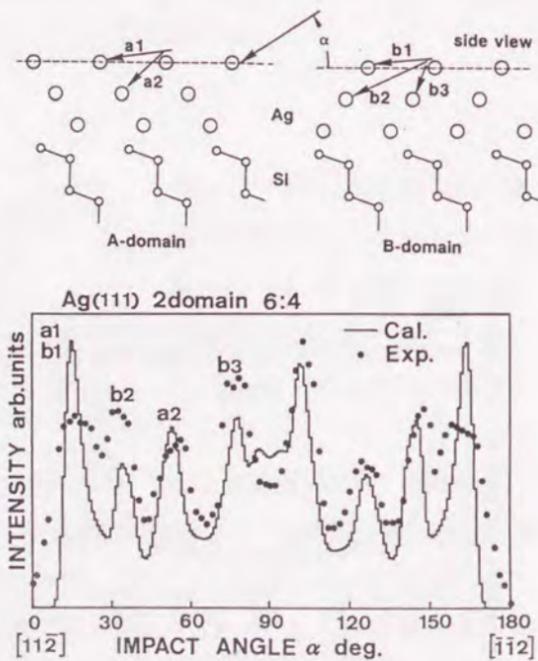


図4.12 Agの信号強度の照射角依存性の実験結果（図4.5から）とシミュレーション結果

となる照射角についてはほぼ完全に再現している。散乱強度が、実験結果と計算結果で完全に一致しないのは、成長したAg薄膜の結晶の不完全さと、シミュレーションでは考慮に入られていない多重散乱効果によると考える。また、計算機シミュレーションを行うにあたり、入射イオンと表面原子との間の相互作用ポテンシャルとしては、T.F.M.ポテンシャルを用いた。そのとき遮蔽長としては、式(2.23)に示すように、Firsovによる値にスケールリングファクタをかけて用いたが、そのスケールリングファクタの最適値を実験結果との比較から求めた。その結果、スケールリングファクタ $C=1.0$ で、実験結果のピーク位置を最もよく再現することができた。この値は、次節で述べる $\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の構造解析にも用いる。

エピタキシャル成長したAg(111)表面に対して、Agの信号強度の方位角依存性も測定し、シミュレーション結果と比較した。その結果を図4.13に示す。方位角依存性もまた、Ag(111)表面がダブルドメイン構造をなすことを示している。しかし、A-domainから散乱された粒子によるピーク a_1, a_2, a_3 は、B-domainから散乱された粒子によるピーク b_1, b_2, b_3 よりも系統的に大きくなっている。このピークの大きさの違いも、A-domainとB-domainの構成比率を6:4とすることで説明でき、シミュレーション結果は、その強度変化について実験結果をよく再現している。今回の試料作成条件において、エピタキシャル成長したAg(111)表面は、わずかにA-domainが優勢なダブルドメイン構造を形成していることが分かる。このように、計算機シミュレーションと比較することによりそれぞれのドメインの構成比率を決定することも可能である。

Si(111)表面上にエピタキシャル成長したAg(111)面がダブルドメイン構造を形

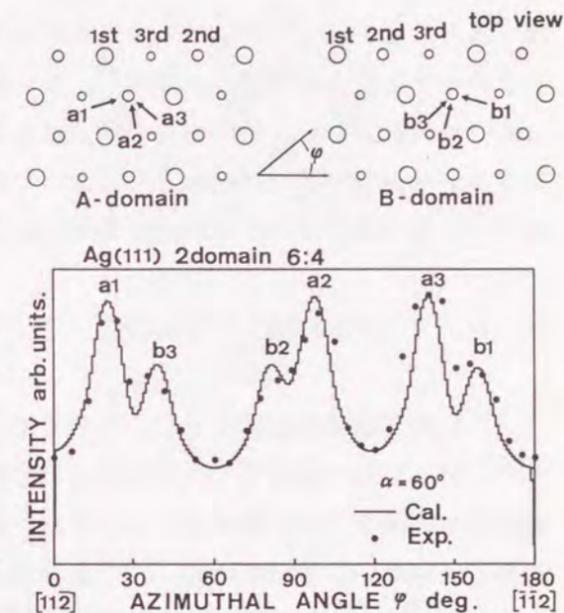


図4.13 Ag信号強度の方位角依存性の実験結果とシミュレーション結果

成することは、E. J. LoenenらによるMEISの結果や⁵²⁾、M. AonoらによるLi⁺ イオンをプローブとしたALICISSの結果²⁷⁾と一致する。M. Aonoらは、照射角依存性のシヨルダーの高さから、B-domainの構成比率を25%と見積っているが、今回の試料に対するB-domainの割合はもっと多くなっている。計算機シミュレーションを用いて、Ag(111)面の各ドメインの構成比率を求める試みは本研究で初めて行われた。

4. 3. 2 $\sqrt{3}$ 構造モデルの決定

$\sqrt{3}$ -Ag超構造表面に関しては、これまでに各種の解析手法を用いて構造解析が行われ、いくつかの構造モデルが提唱されているが、未だ結論はでていない。 $\sqrt{3}$ -Ag超構造が完成するAgの被覆度についても、2/3ML及び1 MLの二通りの説がありはつきりしていない。本研究では、以下に述べる三種の構造モデルを基本として計算機シミュレーションの結果と、実験結果を比較し構造モデルの決定を行った。今回の実験では、先に述べたように、Siにより散乱された粒子強度はAg原子の蒸着によりほとんど変化しなかったため、Agの信号強度の照射角依存性にのみ注目して行った。そのため、 $\sqrt{3}$ -Ag超構造を示すときの基板Si原子の変位については解析できなかった。Ag原子とAg原子をシャドーあるいはブロックする可能性のあるSi原子の原子位置についてのみ解析を行った。

まず、シミュレーションの対象とした基本の三つのモデルを図4.14に示し、簡単に説明する。

a) ハニカムモデル^{27, 53-57, 61-64)}

Ag原子の被覆度は2/3 MLであり、Ag原子は六角形のハニカム構造をなしている。STMで観察されているハニカム構造はAg原子を見ていることとなる^{56, 57)}。最外層のSi原子の原子間距離 s と、Ag原子の垂直位置 h をパラメータとしてシミュレーションを行った。 $h > 0$ のときAg原子は、最外層のSi原子よりも上に位置することを示し、 $h < 0$ のとき、Ag原子は最外層のSi原子の下に潜り込んでいることを示す。ISS⁵⁴⁾、LEED-CMTA⁶¹⁾、RHEED⁶³⁾、SEXAFS⁶²⁾の研究より $h < 0$ のモデルが求められている。アルカリイオンをプローブとするICISS²⁷⁾の研究からは $h > 0$ のモデルが求められている。XPDの研究⁶⁴⁾からは、第1層のSi原子が欠けて、Ag原子が第2層のSi原

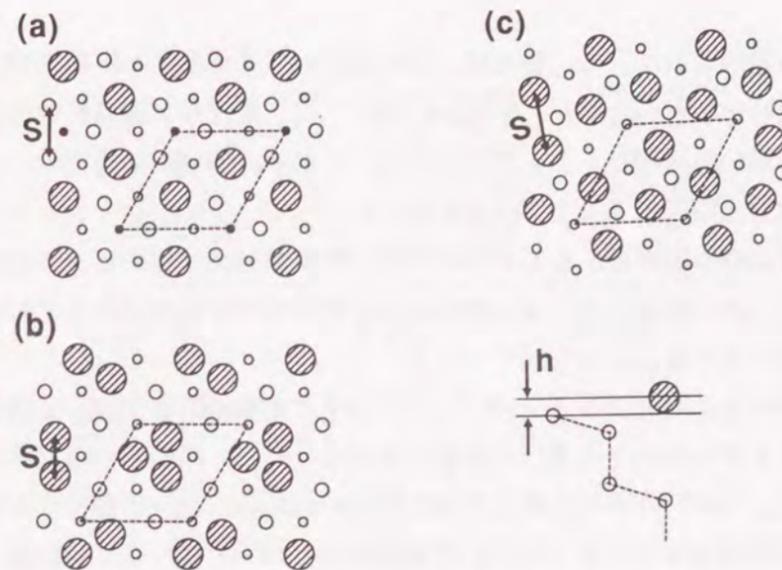


図4.14 $\sqrt{3}$ -Ag構造モデル

- (a) Honeycomb model, (b) Trimer model,
(c) Honeycombly Chained Triangle model

子の下に潜り込んだ ($h = -0.15 \text{ \AA}$) MTL (Missing Top Layer) モデルが提唱されている。

b) トライマーモデル^{58, 62, 63, 65)}

Ag原子の被覆度は1 MLであり、Ag原子は短い原子間距離に集まりトライマーを形成している。このとき最外層のSi原子は2/3 MLになりハニカム構造を形成している。STMで観察しているハニカム構造はSi原子であるという解釈がされている⁵⁸⁾。そのため、Ag原子は最外層Si原子よりも下に潜り込んでいるモデル (ET: Embedded Trimer) が一般的である^{58, 62, 63, 65)}。シミュレーションではAg原子の原子間距離 s と、Ag原子の垂直位置 h をパラメータとして行った。

c) HCT (Honeycombly Chained Triangle) モデル^{59, 60, 66)}

Ag原子の被覆度は1 MLであり、Ag原子はやや長い原子間距離のトライマーを形成している。このトライマーが歪んだハニカム構造を形成するように連なっているモデルであり、最近T. Takahashiら⁵⁹⁾によるX線回折の実

験から提唱されている。彼らは、最外層にAg原子があるかSi原子があるかの結論は出していないが、E.Vliegら⁶⁰⁾は、やはりX線回折法の実験より最外層にSi原子があるモデルを支持している。RHEEDの研究⁶¹⁾からは最外層にAg原子があるモデルが支持されている。シミュレーションでは、Ag原子の原子間距離sをパラメータとして実験結果と比較した。Si原子の位置は、その配置についても幾つかの可能性が考えられ、それぞれのモデルに対して計算した。

これらの各モデルに対するシミュレーション結果と実験結果を比較して図4.15、4.16に示す。各モデルに対する違いが顕著に現れる $\alpha < 45^\circ$ の範囲の照射角依存性で比較してある。 $[11\bar{2}]$ 方位で入射した場合には、(a), (b), (c)の各モデルに対してAg原子が最外層にあるモデル($h > 0$)で実験結果とシミュレーション結果(図4.15に実線で示した計算結果)により一致が得られた。図中の矢印は、それぞれAg原子が隣のAg原子をシャドーする臨界角を示している。一方、最外層にSi原子があるモデル($h < 0$ 、図中破線で示す)では、それぞれSi原子によるAg原子のシャドーイング効果が現れ実験結果とよい一致は得られなかった。HCTモデルにおいても、Si原子をどこに配置しても、Si原子によるシャドーイング効果の現れる条件では、実験結果を説明できず、最外層にAg原子があるモデルが適当であることを示している。このことから、 $[110]$ 方位については、Ag原子が最外層にあるモデルについてのみ比較を行った。その結果、トライマーモデルと、HCTモデルに対しては、最適パラメータを選ぶことにより比較的よい一致が得られた。ハニカムモデルに対しては、パラメータの値によらずシミュレーション結果は二つのはっきり分かれたピークを与える。この方位では2種類の異なる原子間距離を持つAg原子が存在し、2種類の臨界角を与える。このことから、実験結果を再現することはできない。このモデルは不適當であることを示している。トライマーモデルやHCTモデルに対しても、3種類の異なる臨界角を与えるが、十分に分かれたピークとならず比較的よく実験結果を再現している。

また、実験結果を最もよく再現するパラメータとしては、(b)トライマーモデルに対しては $s = 2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であり、この値はJ.Stohrら⁶²⁾の値と一致し、ICISSの実験より求められたT.L.Porterら⁶⁵⁾の値(2.63 Å)よりやや大きい。しかし、彼らは最外層にSiの存在を支持しておりその点で一致しない。本研究結果の様に最

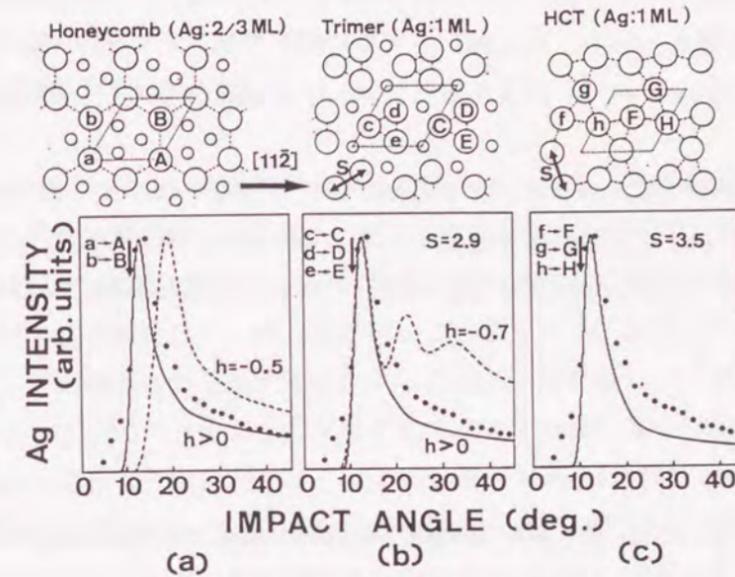


図4.15 Agの信号強度の照射角依存性の実験結果(図4.11から)とシミュレーション結果($[11\bar{2}]$ 方位)

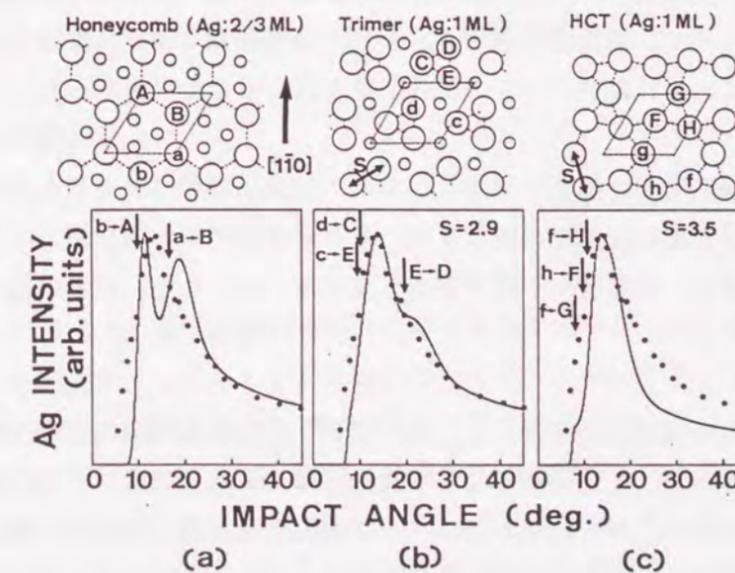


図4.16 Agの信号強度の照射角依存性の実験結果(図4.11から)とシミュレーション結果($[110]$ 方位)

外層にAg原子のトライマーが存在する場合には、STMによるハニカム構造をどう説明するか問題も残る。一方、(c) HCTモデルに対しては、 $s=3.5\pm 0.05$ Åであり、この値はT. Takahashiら⁵⁹⁾による値(3.39 Å)よりやや大きな値であるがほぼ一致する。

以上のことから、最適パラメータを選ぶことによってトライマーモデル、あるいはHCTモデルによって実験結果を説明できることが分かった。しかし、このどちらのモデルが適当であるかを限定することは、これらの実験結果からは行うことができなかった。

4. 4 結言

本章では、TOF-ICISS法を用いて清浄なSi(111)表面上に成長したAg薄膜の構造解析を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

(1) Si(111) 面上にエピタキシャル成長したAg(111) 面は、基板シリコンと結晶方位の揃ったA-domainと、表面に垂直な軸の周りに180°回転したB-domainの混在するダブルドメイン構造を形成する。また、計算機シミュレーションと比較することによりそれぞれのドメインの構成比率を求めることに成功した。

(2) $\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の構造モデルとしては、Ag原子が最外層モデルより上にある(すなわち最外層にAg原子の存在する)モデルが適当である。また、そのときのAg原子の配置は、被覆度が1 MLであるトライマーモデルか、あるいはHCTモデルが適当である。

さらに、これらの構造解析を通して、TOF-ICISS法の表面構造の定量的解析に対する有効性が示された。表面構造によっては、必ずしも独立にユニークな解を導き出すことは不可能であるが、構造パラメータに対して有意義な決定や、限定を行うことができる。また、他の解析手法と組み合わせて利用することによりそれぞれ単独では不十分な部分を補い合うことができる。Ag/Si系以外の他の金属/半導体界面や、金属薄膜の構造解析に対しても有力な手法となり得るものであると考えられる。

第5章 水素終端Si(111)面上のAg薄膜成長過程⁴⁴⁾

5. 1 緒言

本章では、TOF-ICISS法とTOF-ERDA法を組み合わせ、水素終端Si(111)表面上のAg薄膜の成長過程の研究に応用した結果について述べる。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、種々の研究手法を駆使して、多くの研究がなされている。実用材料の研究の分野においても、その興味は近年ますます増大している。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、水素終端によるSi表面の不活性化技術が注目されている。本研究では、水素終端表面での金属薄膜(Ag薄膜)の成長過程を、清浄表面上でのそれと比較しながら観察した。TOF-ICISS法が表面構造解析に有力な手法となることは第4章で示したが、本章では、成長過程のその場観察にも有効な手法であることを示す。また、TOF-ERDA法では、後方散乱法では検出が不可能である、表面水素の分析を行い、その有効性を示すと共に、有意義な結果を得た。二つの手法を組み合わせることにより、低速イオン散乱による表面解析の適用範囲を広げ、他の手法では得られない新しい結果を得た。

5. 2 実験結果

5. 2. 1 反跳粒子スペクトル

図3. 1において、検出器MCP2を用いて得られるスペクトルの例を図5. 1、図5. 2に示す。それぞれ、エネルギー2.5 keVのHe⁺イオン、Ne⁺イオンを、照射角 $\alpha=3^\circ$ でSi(111)表面に照射したとき得られるスペクトルである。図5. 1(a)は、チェンバーを超高真空に排気した後、試料の清浄化処理を行う前の表面から得られたスペクトルであり、大気中の水蒸気(H₂O)やCO₂の吸着によると思われる、水素やC、Oの反跳粒子のピークが見られる。この散乱条件では、試料表面(Si原子)での散乱断面積は、表面の水素原子や炭素原子、酸素原子の反跳断面積と比べておよそ3桁程度大きいために、実験スペクトルは1.0 μsec付近に検出される表面で散乱され

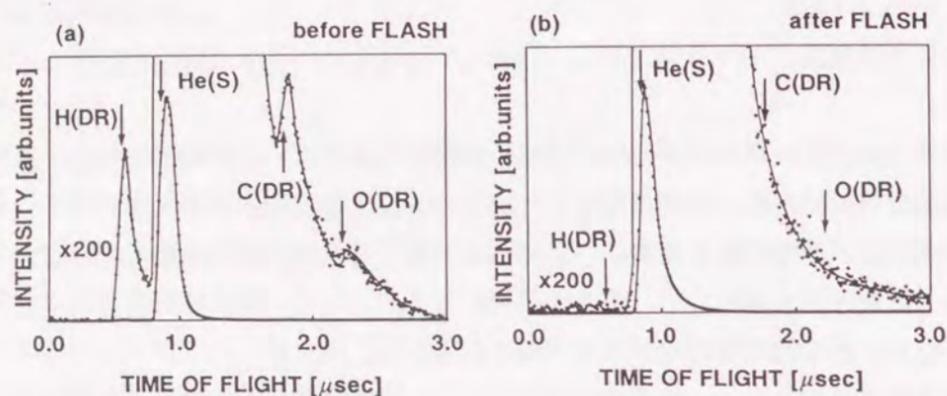


図5.1 He⁺ イオンをプローブとしたときの反跳粒子スペクトル例
(a) 清浄化処理前、(b) 清浄化処理後

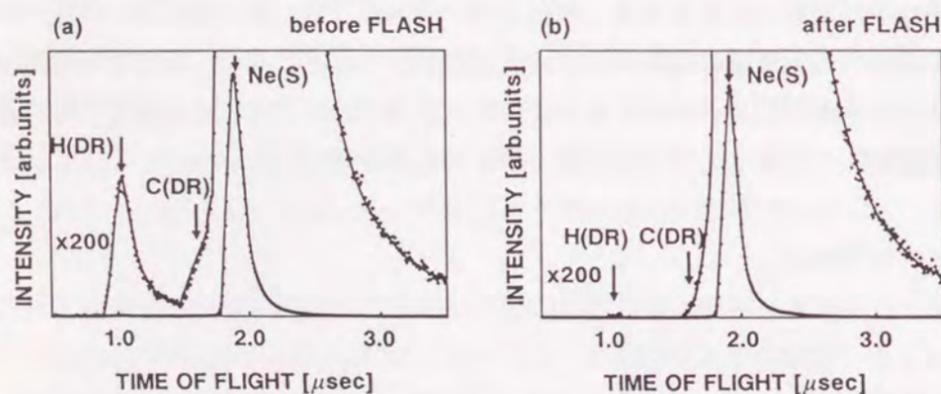


図5.2 Ne⁺ イオンをプローブとしたときの反跳粒子スペクトル例
(a) 清浄化処理前、(b) 清浄化処理後

たプローブイオン (He) の大きな散乱ピークに支配されている。しかし、実験スペクトルを200倍に拡大することによって、それぞれの反跳ピークが明らかになる。反跳粒子、及び散乱He粒子のそれぞれのエネルギーは、式(2.3)と(2.1)で計算できる。そのときそれぞれの飛行時間を図中に矢印で示しているが、実験スペクトルに現れるピークの飛行時間とよく一致する。通電加熱による約1000°Cのフラッ

シユにより清浄化処理を行った後、同じ条件下で得られるスペクトルは、図5.1(b)の様に変化した。反跳粒子によるピークは見られなくなり、表面で散乱されたHeによるピークだけが検出された。(反跳されたSi原子は約3.5 μsecの飛行時間で検出されるが、反跳粒子のエネルギーは小さく、また多重散乱の寄与も大きく受けるために、鋭いピークとしては現れず弱くブロードなピークとして現れる。)

図5.2に示すように、Ne⁺ イオンをプローブとした場合も同様な反跳粒子スペクトルが得られる。しかし、この場合は反跳C粒子、反跳O粒子、散乱Ne粒子の飛行時間はそれぞれ1.60, 1.79, 1.93 μsecと計算されるものの、それぞれを完全に分離することができず図5.2(a)の様なスペクトルとなる。しかし、プローブイオンがHe⁺ イオン、Ne⁺ イオンのどちらの場合も、反跳水素に注目した場合には、散乱ピークと十分に分離することができ、今回の実験条件、実験装置で表面水素の分析が行うことができる。

反跳水素強度に注目し、その照射角依存性を測定した結果を図5.3に示す。He⁺ イオンをプローブとした場合、小さい照射角αでも大きな反跳水素強度が得られ、α=3°付近で反跳水素強度は最大となり、その後照射角の増加と共に反跳水素強度は減少する。照射角が大きくなる、すなわち脱出角が小さくなるためにブロッキング効果が大きくなるために反跳水素強度が減少すると考えられる。入射したHe⁺ イ

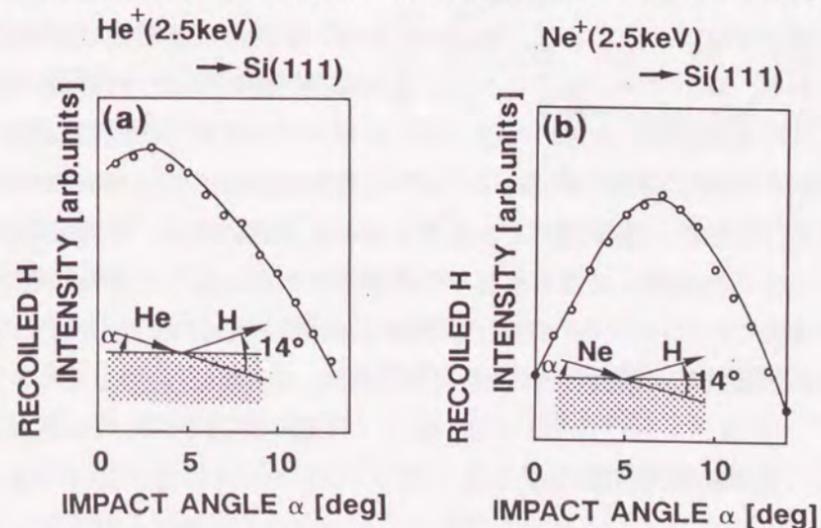


図5.3 反跳水素強度の照射角依存性

(a) He⁺ イオンをプローブとした場合 (b) Ne⁺ イオンをプローブとした場合

オンが2.5keVのエネルギーを持つのに
 対して、反跳水素は1.5keVのエネルギ
 ーしか持たないために、シャドーコー
 ンよりもブロッキングコーンが大き
 くなるためにシャドーイング効果よりも
 ブロッキング効果の方が反跳水素強度
 に大きく依存する。また図5. 4に示す
 ように、表面水素がシャドーコーン
 の中に隠れている場合でも、直接反跳
 (Direct Recoil) は起こらないもの、
 反跳された水素が基板表面の原子によ
 って散乱されて(Surface Recoil)見か
 け上、反跳角14°で反跳されたように
 検出される。図5. 1に示すスペクトル
 の形状からも、反跳水素のピークが立
 ち上がり(高エネルギー側)は鋭く立
 ち上がるのに対して、低エネルギー側

は緩やかに減少する。このことは、Surface Recoilを含めた多重散乱効果によるものと考えられる。Ne⁺ イオンをプローブとした場合(図5. 3(b))の方が、反跳水素強度が最大になる照射角が大きいのは、Ne⁺ イオンと水素原子の相互作用によって作られるシャドーコーン半径が、He⁺ イオンの場合よりも大きいためである。

本研究では、反跳粒子検出法による表面水素の分析と同時に、後方散乱法による水素終端表面上のAg薄膜の成長過程及び結晶構造の解析を行うことを目的とするため、以下の実験ではプローブイオンとしてHe⁺ イオンを用いて行った。また、照射角 α は、反跳水素強度が最大となる $\alpha=3^\circ$ に固定して実験を行った。

5. 2. 2 水素吸着と脱離

Si(111) 清浄表面への水素の吸着は、第2章で述べた超高真空チャンバー内に分子状の水素を $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr程度導入して行った。Si表面への水素分子の付着

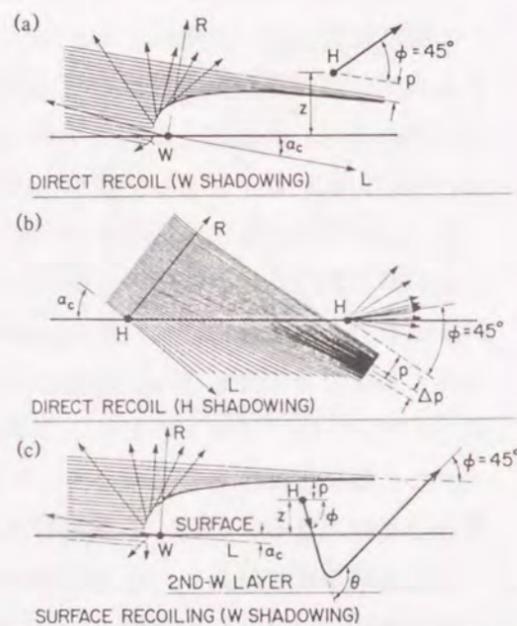


図5. 4 表面水素の反跳過程のモデル図
 (参考文献86より)

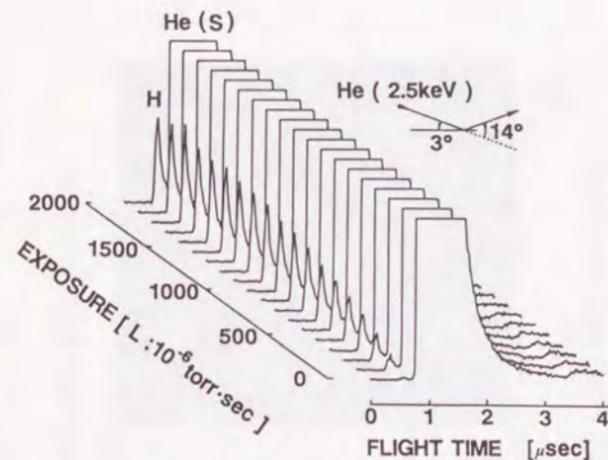


図5. 5 水素の解離吸着に伴う反跳粒子スペクトルの変化

確率は極めて小さいので、通常原子状の水素を用いて行う。本実験では、分子状の水素を導入した後に、タングステンフィラメントを約1800°Cに加熱することによって水素原子を解離吸着させた。水素吸着の様子は、低速イオンを用いた弾性反跳粒子検出法(ERDA)を用いて同時測定が可能である。図5. 5に水素原子の解離吸着の過程における反跳粒子スペクトルの変化の様子を示す。清浄表面からは検出されなかった反跳水素が、原子状水素の暴露にともないピークとなって現れ、そのピークは暴露量の増加と共に大きくなる。

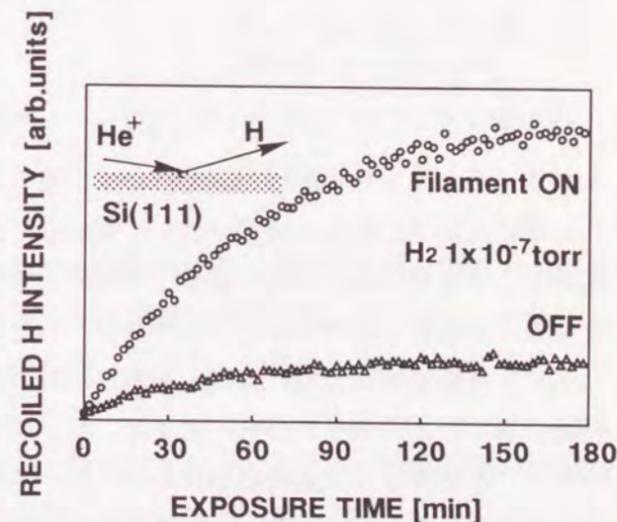


図5. 6 水素の解離吸着に伴う反跳水素強度の変化

反跳水素原子の強度変化を、水素の暴露量(暴露時間)の関数として図5. 6に示す。反跳粒子強度は暴露量の増加とともに徐々に強くなり、約1000L (L:10⁻⁶ Torr-sec)の暴露の後に飽和する。1000Lの原子状水素の解離吸着によってSi(111)表面は完全に水素原子で終端されていることが確認された。このときLEEDパターンは、図5. 7に示すように清浄なSi(111)表面の時にみられる7x7パターンから、原子状水素の飽和吸着後のδ7x7パターンに変化することが確認された。また、タングス

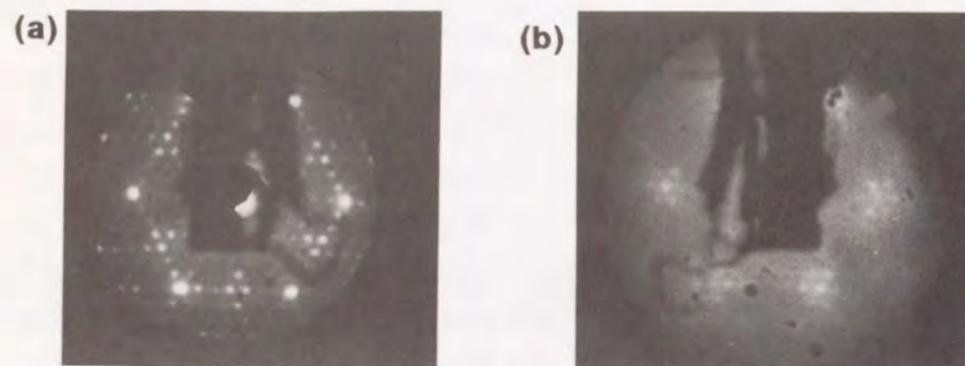


図5.7 水素の解離吸着に伴うLEEDパターンの変化

- (a) Si(111)-7x7パターン
(b) H/Si(111)- δ 7x7パターン

テンフィラメントを加熱しない場合には、原子状の水素に解離されないため、加熱した場合と比べて吸着の速度が著しく遅いことが分かる。以下の実験においても、基板となる水素終端Si(111)表面は上述のような過程で水素を解離吸着することで作成し、反跳粒子スペクトルとLEEDパターンにより飽和吸着であることを確認した。

次に、水素終端Si(111)表面を加熱した場合の、吸着水素原子の熱脱離の様子をERDAで調べた。清浄なSi(111)面上に、原子状水素を飽和吸着させた後に、 5×10^{-9} Torrまで水素を排気し試料の加熱を行った。加熱処理の過程で新たに吸着される水素は無視できるレベルにある。反跳水素粒子強度を加熱時間を関数として300°Cと400°Cの二種の加熱温度について図5.8に示す。また同時に、加熱せずにプローブイオン(2.5keV He⁺)を照射し続けた場合の反跳粒子強度の変化も示す。加熱処理を行わない場合には、60分のプローブイオンの照射の後にも反跳粒子強度がほとんど変化していないことが分かる。イオン照射量は、 10^9 ions/(cm²·sec)程度であり、60分間の照射量($\sim 10^{13}$ ions/cm²)もSi(111)面の原子密度と比較すると2桁程度小さくプローブイオンの衝撃による表面損傷の影響はほとんど現れない。一つの反跳粒子スペクトルの測定には、さらに2桁程度少ない照射量で十分であり、表面を非破壊的に軽元素の分析が行われていることが分かる。

300°Cの加熱処理によって、反跳粒子強度は時間とともにゆっくりと減少していく。表面に吸着していた水素原子はゆっくりと熱脱離していくことが分かる。60分

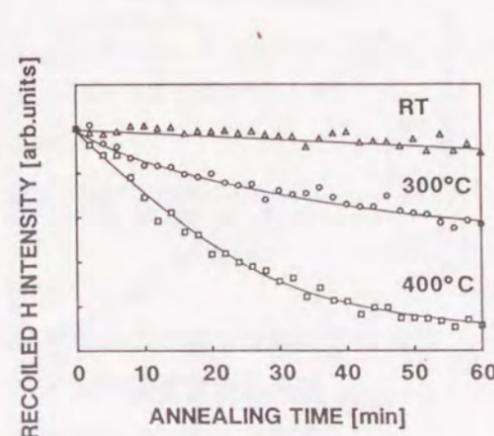


図5.8 熱処理による反跳水素強度の変化

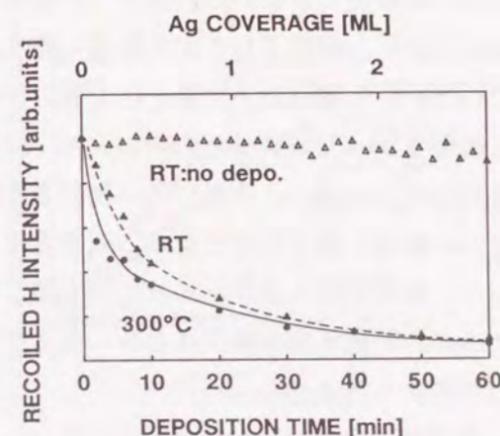


図5.9 Ag蒸着に伴う反跳水素強度の変化

の熱処理によって、吸着水素の40%程度が熱脱離する。400°Cの熱処理では、脱離速度はさらに速く60分後にはほとんど全ての吸着水素は脱離してしまう。さらに高温の熱処理では、瞬時に吸着水素は熱脱離し、再び、清浄なSi(111)-7x7表面が得られる。

次に、水素終端Si(111)表面上にAgを蒸着していったときの反跳水素強度の変化について調べた。図5.9にAgの蒸着時間、すなわち蒸着量の関数として示す。基板温度を室温に保った場合も、300°Cに加熱しながら蒸着した場合もともに、Agの蒸着量とともに反跳水素の強度は急激に減少する。2 ML程度の蒸着の後には、検出される反跳水素の強度はほとんど0になる。基板温度を300°Cに保っている場合には、図5.8に示したように一部の表面水素は熱脱離をするが、それと比較しても、Agを蒸着した場合の反跳水素の減少はずっと速い。反跳粒子強度の減少には、次の二つの理由が考えられる。一つは、表面から水素が脱離してしまっていること。Agの蒸着によって与えられる運動エネルギーは十分小さく、そのために水素が脱離することは考えられない。Agの蒸着によって、Si-HあるいはSi-Siの結合が解かれるために水素が表面から脱離することが考えられる。もう一つは、Agの蒸着によって、表面の水素の反跳が妨げられ、反跳粒子が検出されなくなっていることが考えられる。

本実験の散乱条件では、表面最外層の水素だけしか検出できない。照射角、反跳角ともに小さく、表面すれすれの軌道を通る。そのため、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。そのため、表面最外層のみ敏感な検出方法となる。Ag蒸着によって、Ag薄膜が水素原子より上で成長したために、反跳水素が検出されなくなったことが考えられる。

高速のイオンビームをプローブとした、ERDAの実験(図5.10)から、表面近傍の水素は、Ag蒸着後も量は減少するものの、2 ML程度の蒸着後では70%程度が存在することが報告されている。高速イオンを用いた場合、表面最外層のみならず表面近傍全ての水素を検出する。この結果と併せて考えると、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ことが分かる。

Si基板を300°Cに加熱した場合、室温基板の場合と比較して蒸着の初期段階で反跳粒子強度が急に減少するのは、図5.8の結果からも、表面水素の一部が熱脱離をしているためと考えられる。

5.2.3 Ag薄膜の成長過程

水素終端Si(111)表面上のAg薄膜の成長過程を、後方散乱法により調べた。表面に蒸着されたAg原子によって、散乱角 $\theta=180^\circ$ で散乱されたHeの散乱粒子強度を、Agの蒸着時間、すなわち蒸着量の関数として測定した。Ag薄膜を0.04 ML/min.のゆっくりとした蒸着レートで、清浄なSi(111)表面上(基板温度:室温、300°C)及び水素終端表面上(基板温度:300°C)に成長させながら、散乱粒子強度を同時測定した。そのときの、散乱粒子強度の変化の様子を図5.11(a)に示す。

高温(300°C)で清浄表面上にAg薄膜を成長させた場合には、およそ1 MLの蒸着まで散乱粒子強度は直線的に増加するが、1 MLの蒸着の後、増加直線は急激に折れ

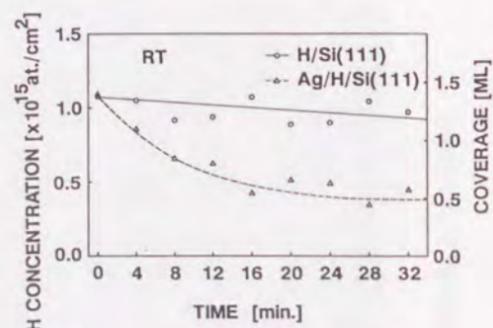


図5.10 Ag蒸着に伴う表面水素量の変化(参考文献37より)
(蒸着レート:0.5 ML/min.)

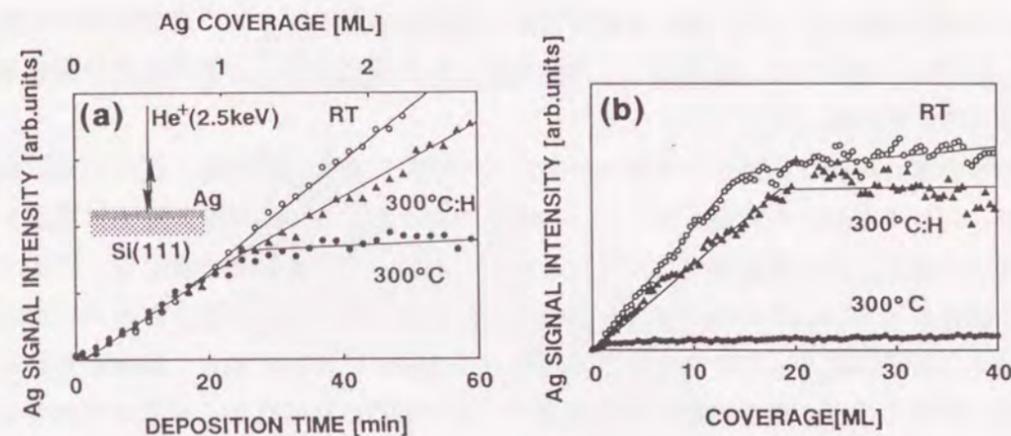


図5.11 Ag薄膜成長過程におけるAg信号強度の変化

(a) 成長初期過程(0~2.5 ML) (b) 0~40 ML

曲がり、散乱粒子強度はほとんど増加しなくなる。Si(111)清浄表面上のAg薄膜の成長過程は、これまでもオージェ電子分光法(AES)やLEED等の手法を用いて数多くの研究が成され、基板温度が高温の時にはS-Kモード(最初2次元層が成長し、その後に3次元島構造が成長する)で成長することが報告されているが、その結果と一致する。2次元層($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造)が成長している間は、散乱粒子強度は直線的に増加する。1 MLの蒸着の後、2次元層が完成すると、さらに蒸着されたAg原子は凝集し、3次元島構造が成長を始める。その3次元島構造の、表面全体に占める割合が十分小さいために増加直線が折れ曲がると考えられる。

室温でAg薄膜を成長させた場合には、2次元層の成長はみられず、またAg原子の凝集も起こらないために、1 MLの蒸着の後も散乱粒子強度は増加を続ける。層状成長、あるいはそれに近い状態、すなわち比較的平らな島構造が表面全体の広い範囲を占めていることが分かる。

水素終端表面上では、高温で成長させているにもかかわらず、1 MLの蒸着の後も散乱粒子強度は増え続けている。水素吸着によって、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ているものと考えられる。1 MLの蒸着の後の散乱粒子強度の増加曲線の傾きが、室温蒸着の場合と比較して緩やかになっている

のは、一部2次元層が形成されていることが考えられる。図5.8に示したように、300°Cの熱処理によって一部の吸着水素は、表面から熱脱離する。表面水素が熱脱離した領域においては、Ag薄膜は、清浄表面上と同様に成長し、2次元層が形成されることが考えられる。

さらに厚くAg膜を成長させた場合の散乱粒子強度の変化の様子を、図5.11(b)に示す。0.3 ML/min. の蒸着レートで、40MLまでAgを蒸着した。清浄表面上に高温で蒸着した場合には、散乱強度はほとんど増加しない。40MLの蒸着の後にも、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を示すLEEDパターンがはっきりとみられた。表面の大半は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を成す2次元層によって占められ、蒸着されたAg原子は表面拡散し、島構造だけが成長を続けている。基板温度を室温のままAgを蒸着した場合と、水素終端表面に高温でAgを蒸着した場合は、どちらも同じように散乱強度は増加を続け20ML程度の蒸着量で飽和する。本研究でプローブとして用いられている低速イオン (2.5keV) の検出深さの限界によるものであり、成長様式の変化によるものではない。比較的フラットな島構造が、層状成長に近い形で成長を続けていることが分かる。水素終端表面上にAg薄膜を成長させたときの散乱強度が、室温蒸着の場合のそれと比較して若干小さくなるのは、さきに述べたように表面水素が熱脱離した領域で2次元層が形成されている効果と、成長した薄膜の結晶性の違いによる効果の二つが考えられるが、結晶性については次節で述べる。

5. 2. 4 Ag薄膜の結晶構造

清浄表面上に室温で成長させたAg(111) 薄膜が、基板のSi(111) 面の結晶方位と一致した結晶方位を持つA-domainと、それを180°回転したB-domainの二つのドメインから形成されることは、4.2.2節で述べた。水素終端表面上では、基板温度を高温(300°C)に保った状態でもAg原子の凝集が抑制されるためにAg(111) 薄膜が形成される。ICISS法によるAg信号強度の照射角依存性の注目して、このときのAg(111) 薄膜の結晶構造を、清浄表面上に成長させたAg(111) 膜と比較する。

清浄表面上に室温で成長させたAg(111) 薄膜に対する後方散乱スペクトルが、図5.12に示すように、照射角 α の変化と共に比較的緩やかに変化するのに対して、水素終端表面上に高温で成長させたAg(111) 薄膜に対するスペクトルは、図5.13に示

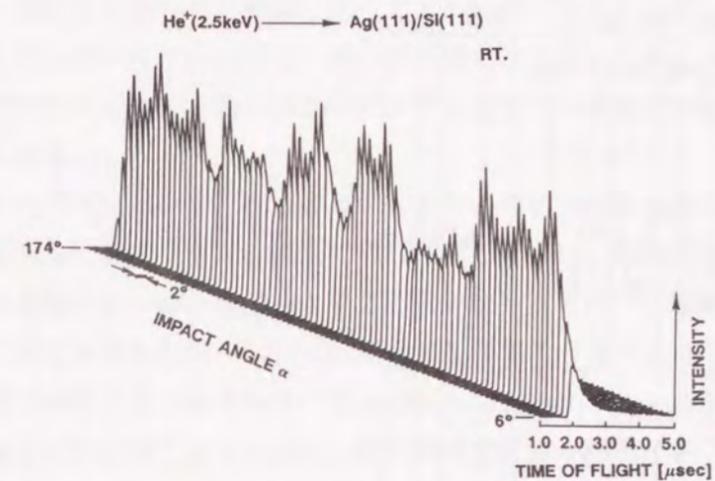


図5.12 Si(111) 清浄表面上に室温で成長させたAg(111) 薄膜における後方散乱スペクトルの照射角 α に対する変化

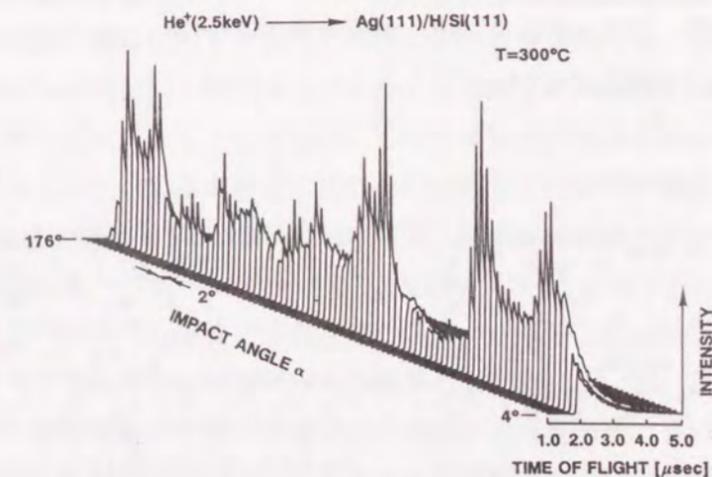


図5.13 Si(111) 水素終端表面上に高温で成長させたAg(111) 薄膜における後方散乱スペクトルの照射角 α に対する変化

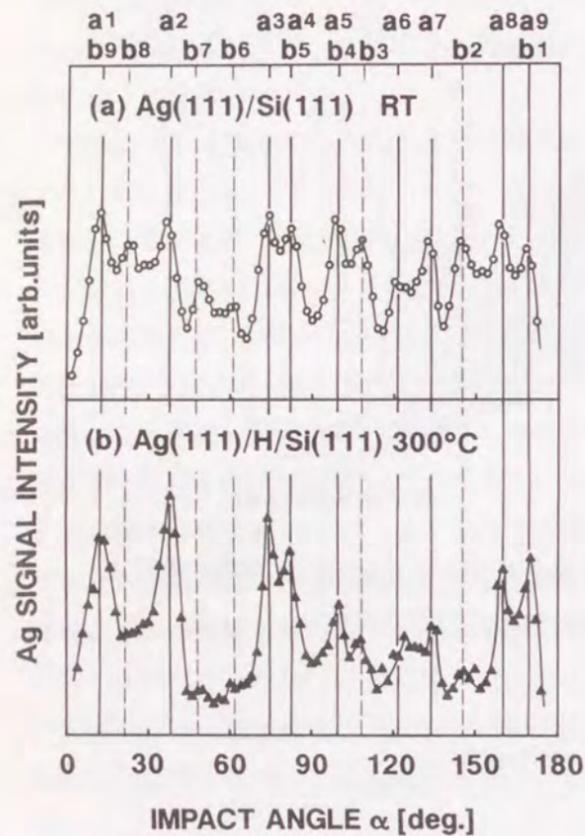


図5.14 Ag信号強度の照射角依存性
 (a) 清浄表面上に室温で蒸着した場合
 (b) 水素終端表面上に高温で蒸着した場合

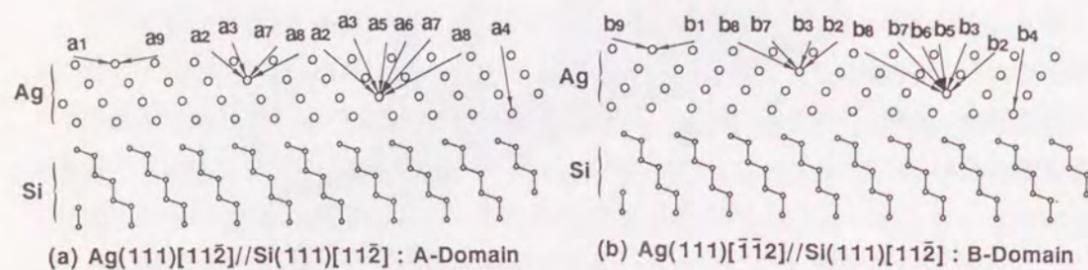


図5.15 Ag(111)//Si(111) 表面の断面図

すように急激に変化する。しかもその変化の様子は、清浄表面上に成長させた、Ag(111) 薄膜の場合と著しく異なる。水素終端表面上に成長したAg(111) 薄膜が、清浄表面上に成長したAg(111) 薄膜に比べてよい結晶性を示し、また、異なる結晶構造を持つことも分かる。ここでは、第4章の場合と比較して高いエネルギー (2.5 keV) のプローブイオンを用いることにより、より深い層までの結晶構造に関する情報を得ている。

それぞれの場合において、後方散乱スペクトルのピーク部分の信号強度の照射角依存性を図5.14に示す。清浄表面上に成長させたAg(111) 薄膜に対する照射角依存性は、この表面が2-domain構造をなすことを反映し $\alpha = 90^\circ$ でほぼ左右対称の形となる。図5.15に示すAg(111)//Si(111) 表面の断面図から分かるように、A-domainからは第1層のAg原子がシャドーコーンから出てプローブイオンから見えるようになる臨界角 $\alpha_c = 10^\circ, 170^\circ$ にピークa1、a9が期待できる。同様に第2層のAg原子が見え始める角度においてa2、a3、a4、a5のピークが考えられる。第3層、第4層のAg原子を考慮することによってa1からa9まで9つのピークが考えられる。同様にB-domainからも、b1~b9の角度が計算され、それぞれの角度を図5.14に示してある。清浄表面上に成長したAg(111) 薄膜に対する照射角依存性では、これらa1~a9とb1~b9の全ての位置でAgの信号強度はピークとなって現れている。一方、水素終端表面上に成長したAg(111) 薄膜に対するAg信号強度の照射角依存性では、a1からa9では鋭いピークとなるものの、b1~b9ではピーク全く見られないか、あるいは見られる場合でも非常に弱いピークとしかならない。このことは清浄表面上に成長したAg(111) 薄膜がダブルドメイン構造を形成しているのに対して、水素終端表面上に高温で成長したAg(111) 薄膜は、基板のSi(111) 表面と結晶方位の揃ったA-domainが優勢に成長して、ほぼ単一ドメインからなることが分かる。

清浄表面上に高温でAg薄膜を成長させた場合、はじめ二次元吸着層 ($\sqrt{3}$ 構造) を形成し、その後Ag原子の凝集がみられ島構造が作られる。5.2.2 節で述べたように40ML程度の蒸着を続けた後も同様の成長様式での成長が続いている。このときのAgの信号強度の照射角依存性を図5.16に示す。室温で成長したときや、水素終端表面に成長したときと比べAgの信号強度は弱く、図5.14と比較するために信号強度を10倍に拡大して示してある。二次元吸着層からは、4.2.3 節で述べたように二つのピークしか得られないが、40MLのAgを蒸着することによって二つのピークの間

構造の構造を反映したピークが現れてくる。さらに、このとき見られるピークの位置は、図5.15に示すa1~a9の位置と一致し、b1~b9の位置ではピークはほとんど見られない。このことは、表面に蒸着されたAg原子の凝集によって形成された島構造は、Ag(111)面を形成し、しかもそのAg(111)面では、A-domainが優勢であることを示している。一方、基板温度を室温に保ったままで、水素終端表面上にAg薄膜を成長させた場合の、Agの信号強度の照射角依存性を図5.17に示す。基板温度を高温に保った状態でAgを蒸着した場合と同様に、Ag薄膜は層状に近い形でAg(111)面がエピタキシャル成長するが、このときAgの信号強度は、a1~a9の照射角のみならず、b1~b9の照射角でもピークが現れる。b1~b9に現れるピークは、a1~a9の照射角で現れるピークと比較して若干小さいが、清浄表面上に成長したAg(111)薄膜と同様にB-domainが混在していることを示している。図5.16の結果と併せて考えると、表面吸着水素が、その上に成長するAg(111)薄膜の単一ドメイン化を直接促しているのではなく、蒸着時の基板温度に大きく依存していることが分かる。

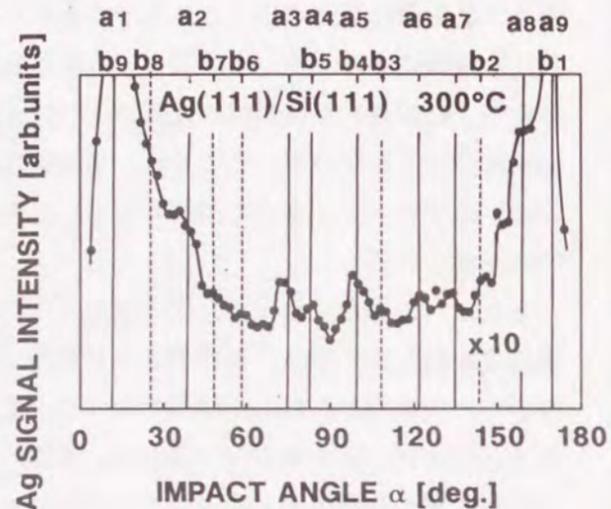


図5.16 Si(111) 清浄表面上に高温でAg薄膜(40ML)を成長させた時のAg信号強度の照射角依存性

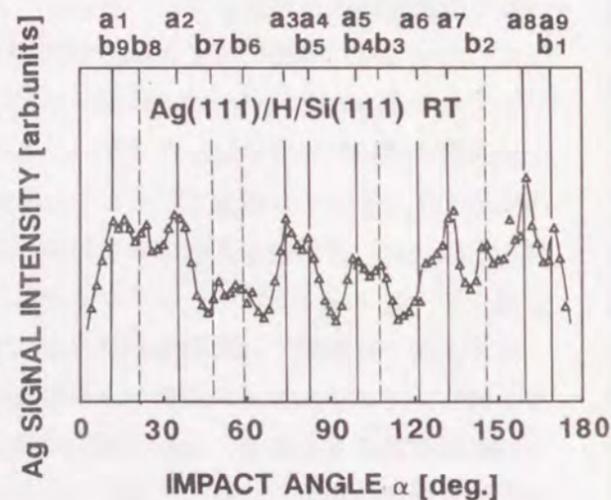


図5.17 水素終端Si(111) 表面上に室温でAg薄膜(40ML)を成長させた時のAg信号強度の照射角依存性

5.3 検討

5.3.1 成長モデル

この節では、5.2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表面上のAg薄膜の成長モデルについて述べる。それぞれの成長モデル図を、図5.17に示す。

(a) 清浄表面上、基板温度 350°C

これまでの数多くの研究からも報告されているように⁵³⁻⁵⁵⁾、まず $\sqrt{3}$ 構造を示す二次元吸着層が成長し、それ以降は、表面に蒸着されたAg原子が凝集し島構造を形成する。この成長様式は、Ag原子の蒸着量が増えても変わることなく、三次元の島構造が成長を続ける。このとき、表面の全面積の内大部分は $\sqrt{3}$ 構造を示す二次元吸着層で覆われているため、後方散乱法によってAgの信号強度はほとんど増加しない。また、LEEDパターンは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ パターンが維持される。しかし、Agの蒸着と共に島構造はエピタキシャル成長をしAg(111)面が形成されている。さらに、このときのAg(111)面は、基板のSi(111)面と結晶方位の揃ったA-domainが優勢に成長している。

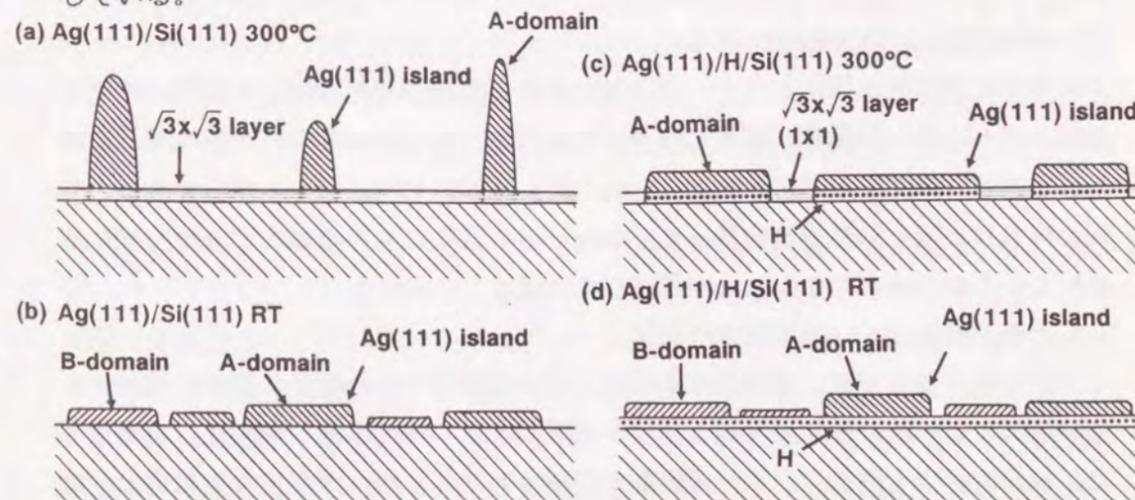


図5.18 Ag薄膜成長モデル

- (a) 清浄表面上、基板温度 300°C (b) 清浄表面上、基板温度 室温
(c) 水素終端表面上、基板温度 300°C (d) 水素終端表面上、基板温度 室温

表5. 1 Ag薄膜成長様式と結晶構造

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)√3×√3-Ag 二次元吸着層の成長の後 三次元島状構造の成長 √3×√3-Ag(二次元吸着層)と 1-domain構造(三次元島) 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 一部の二次元吸着層) 1-domain構造 Ag[11 $\bar{2}$]/Si[11 $\bar{2}$]の優勢な成長

(b) 清浄表面上、基板温度 室温

Ag原子の蒸着量の増加と共に、後方散乱法におけるAg信号強度が直線的に増加を続けることから、Ag薄膜が層状に成長しているか、あるいは非常に平坦な島状に成長していると考えられる。このとき、Ag(111)面がエピタキシャル成長するが、基板のSi(111)面と結晶方位の揃ったA-domainと、表面に垂直な軸の回りに180°回転したB-domainの二つのdomainが混在している。

(c) 水素終端表面上、基板温度 300℃

水素終端表面上では、基板温度を高温に保った状態でもAg原子の凝集は抑制され、層状成長に近い形で非常に平坦な島構造が成長する。表面水素が熱脱離した領域では、清浄表面上と同様に二次元吸着層が形成される。このとき平坦な島構造は、Ag(111)面がエピタキシャル成長し、そのほとんど全てが基板Si(111)面と結晶方位の揃ったA-domainである。また、その結晶性も清浄表面上に成長したAg(111)薄膜と比較して優れている。

(d) 水素終端表面上、基板温度 室温

基板温度を室温に保った状態では、水素終端表面上でもほとんど清浄表面上と同様の成長様式でAg(111)薄膜は成長する。また、このときのAg(111)面はA-domainとB-domainの混在する2-domain構造を示す。

以上のAg薄膜の成長様式、結晶構造をまとめると表5.1のようになる。

5. 3. 2 他の結果との比較

ここで、これまでに他の手法で行われてきた結果との比較を行う。

清浄表面上に、基板温度を高温(300℃以上)に保った状態でAgを蒸着した場合、まず√3構造を示す二次元吸着層が形成されその後は、三次元の島が成長することは、ISS^{54,55)}やAES⁵³⁾の数多くの結果から示されており今回の結果とも一致し異論の余地はない。また、このとき形成される三次元の島がAg(111)面であることは、M.AonoらによるCAICISSの研究⁸⁷⁾から示されており、本研究の結果と矛盾はない。しかし、このとき形成されているAg(111)面が1-domain構造であることについては述べられておらず、本研究により新たに見いだされた。

清浄表面上に、基板温度を室温に保った状態でAgを蒸着した場合については、いくつかの成長モードがこれまでに報告されている。斉藤によるISSの研究⁵⁵⁾では、二次元中間層を形成しない二段階の島状成長を示している。1 MLのAgを蒸着した後も、Siの信号が十分に浅い脱出角で検出されることから、層状成長や二次元中間層の形成を否定している。本研究結果も、形成される三次元の島がプローブイオンの進入限界深さに比較して十分に平坦であり、その三次元島が表面の十分広い範囲を占め、さらに三次元島について微視的に見たとき層状成長をすれば、この結果と矛盾はない。J.L.Vignesらは、AESの結果⁸⁸⁾から層状成長であることを示しているが同様の解釈により矛盾はない。S.NishigakiらによるMDSの結果⁸⁹⁾と、E.J.Van LoenenらのMEIS,AESの結果⁵²⁾は、二次元中間層の形成の後三次元の島が形成されることを示しているが、本研究結果から、二次元中間層の形成は見られなかった。しかし、彼らの結果は共に非常に平坦な三次元の島の成長を示しておりこの点については一致する。さらに、E.J.Van Loenenらは表面の80%以上が三次元の島で覆われていることも示しており、本研究結果との間に矛盾はない。2-domain構

造については、4.2.2節で述べたように、MEIS⁵²⁾ やALICISS²⁷⁾ の結果と一致している。

水素終端表面上では、室温でもAg薄膜のエピタキシャル成長が促進されることが、高速イオンをプローブとしたERDAとLEEDの実験からM.Naitohらによって報告されている³⁷⁾。清浄表面上では、表面と垂直な結晶軸[111]方位の回りに回転して乱れているのに対して、水素終端表面上では結晶方位が揃っていることが示されている。しかし、単一ドメイン構造、あるいはダブルドメイン構造に対する解析は行われていない。本研究からは、水素終端表面上でも、基板温度が室温の場合には、単一ドメイン構造は形成されず清浄表面と同様にダブルドメイン構造を示している。ここで、A-domainとB-domainの形成される割合を見積ってみる。図5.14から、A-domainとB-domainの違いが最も顕著に現れる a_7 及び b_7 のピークの高さに注目すると、その比率は清浄表面に室温で成長させたAg薄膜の場合 $a_7:b_7 = 6:4$ となる(4.2.2節で計算機シミュレーションとの比較より求めたA-domainとB-domainの割合と一致する)のに対して、図5.17から見積った水素終端面上に室温で成長したAg薄膜のA-domainの割合は67%となり、A-domainの割合が多くなっている。このことは、M.Naitohらの示す水素終端表面の方がAg原子の拡散速度が速くエピタキシャル成長が促進されているという報告と矛盾しない。

5.4 結言

本章では、TOF-ICISS法とTOF-ERDA法を組み合わせることで、水素終端Si(111)表面上のAg薄膜の成長過程に関する研究を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

- (1) Ag薄膜は、水素吸着層の上に成長する。
- (2) 基板温度が高温の時には、清浄表面ではAg原子の凝集が起こりS-Kモードの成長様式で薄膜が成長するのに対して、水素終端表面上では、Ag原子の凝集が抑制され、層状に近い様式でAg(111)面がエピタキシャル成長する。

- (3) 水素終端表面上に高温で成長したAg(111)面は、その結晶方位が基板Siの結晶方位と一致したA-domainが優勢に成長したシングルドメイン構造を形成している。

- (4) 水素終端表面上に室温で成長したAg(111)面は、その結晶性において清浄表面上のAg(111)面よりやや優れているものの、清浄表面上と同じくダブルドメイン構造を形成している。

- (5) 清浄表面上においても、高温で成長するAg薄膜の、Ag原子の凝集によって形成される三次元島構造はAg(111)面が成長しており、その三次元島はA-domainが優勢なシングルドメイン構造を形成している。

以上の結果のうち、(1), (3), (4), (5)は、本研究により初めて明らかになった結果である。(2)の結果においても、間接的な手法によりその結果が示唆されているものの、直接的な手法によって示されたのは本研究が初めてである。これらの有意義な結果を得ると共に、TOF-ERDA法が表面水素を高感度に、また非破壊的に測定可能であることを示した。表面水素の時間変化に対して、その定性的な変化をその場観察することができた。TOF-ICISS/ERDA法が薄膜成長過程の研究、特に水素終端表面上の薄膜成長過程の研究において、他に例を見ない有力な研究手法となることを示した。本研究では、Ag薄膜について表面水素の媒介によるエピタキシャル成長の促進がみられることを示したが、他の金属薄膜についても同様の効果は期待される。また、TOF-ICISS/ERDA法は、それらの成長過程の研究に対しても有力な手法となり得るものと考えられる。

6. 1 緒言

本章では、表面近傍における低速イオンの散乱過程について計算機シミュレーションを行い、低速イオン散乱法の持つ問題点を明らかにし、さらに新しい可能性を示す。本研究では、飛行時間法により、表面で散乱された、あるいは反跳されたイオンのみならず中性粒子をも検出できるようになった。そのために、従来から問題であった中性化の影響については、完全に解決されている。しかし、中性粒子をも検出するために、より注意を必要とする問題もある。表面の奥深く進入した粒子については、従来の手法ではそのほとんどが中性化され検出されなかった。中性粒子を検出した場合には、より深い層の情報が得られる一方で、多重散乱の影響を考慮に入れておく必要がある。そこで本章では、TOF-ICISS スペクトルにおける多重散乱効果の寄与の様子をシミュレーションより求めた。さらに、数keV 程度の低速イオンであるにもかかわらず、高速イオンの場合と同様のチャネリング現象が見いだされた。また、実験では直接求められなかったものの、散乱粒子や透過粒子の方向分布を計算より求め、低速イオン散乱法の表面解析に対する新たな可能性を示す。

6. 2 計算結果と検討

6. 2. 1 多重散乱効果

試料表面に対して照射角を変えながら測定して、実験より得られる後方散乱スペクトルは、その表面構造を反映して、散乱強度が変化するばかりでなく、そのスペクトルの形状も大きく変化する。Si (111) 表面上にエピタキシャル成長させた Ag (111) 表面から得られるスペクトルの例を図6. 1に示す。これらのスペクトルの形状の違いについて考えるとき、その散乱過程を十分詳しく知る必要がある。そこで、スペクトルの形状の違いが顕著である $\alpha = 90^\circ$ と $\alpha = 75^\circ$ の二つの照射条件について、モンテカルロ法による計算機シミュレーションを行った。垂直入射の条件 ($\alpha = 90^\circ$) での散乱強度の最大値を1として正規化し、二つの入射条件でのシミュレ

ーションより得られた散乱スペクトルを、実験より得られたスペクトルと比較して図6. 2に示す。計算において、ターゲットとなるAg (111) 表面は、完全に理想的なバルクの構造を保存していると仮定した。計算では、第30層までのAg原子を考慮に入れてあるが、それ以上の深い層のAg原子に対しては、今回用いている入射イオンのエネルギー (1.4keV) ではスペクトルへの寄与はみられず考慮の必要はない。Si (111) 面上に成長したAg (111) 面は、4.2.2 節で述べたように2-ドメイン構造をなすために $\alpha = 75^\circ$ の入射の時には [11 $\bar{2}$] と [$\bar{1}\bar{1}2$] の 180° 対称な二つの方位から入射し、それぞれ独立に計算した後に足し合わせて $\alpha = 75^\circ$ のスペクトルとした。ターゲット原子の熱振動は、Ag原子のデバイ温度 215 K で計算される振幅を用いて完全に三方向等方なガウス分布で与えられている。表面最外層の原子については、熱振動の振幅を2倍に増幅して与えている。その他の計算条件は、表6. 1に示す。

計算より得られたスペクトルと、実験から得られたスペクトルは、大まかな外形とその散乱強度の点において一致している。このことから、この計算機シミュレーションが比較的良好に実験における散乱過程を再現していると考えられる。しかし、計算により求められたスペクトルでは、 $\alpha = 90^\circ$ の条件ではシャープなピークとブロードなピークの二つのピークに分離されているが、実験スペクトルでは一つのブロードなピークだけしか得られていない。この不一致の原因としては、シミュレーションと実験の間でのエネルギー分解能のずれ、実験で用いている試料表面の不完全さ、相互作用ポテンシャルの誤りや、非弾性エネルギーの見積りの誤差などが考えられる。エネルギー分解能については、 $\alpha = 75^\circ$ のスペクトルにおいて得られるシャープなピークの半値幅に大きな違いがみられないことから、実験においてシミュレーションと同程度の分解能が得られていることが分かる。しかし、Si (111)

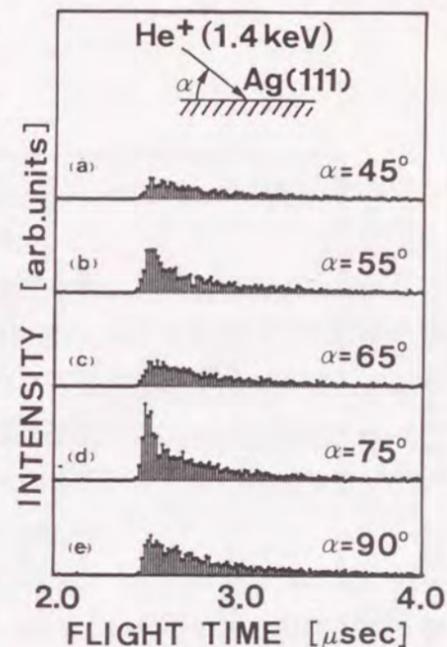


図6. 1 TOF-ICISS スペクトルの実験例

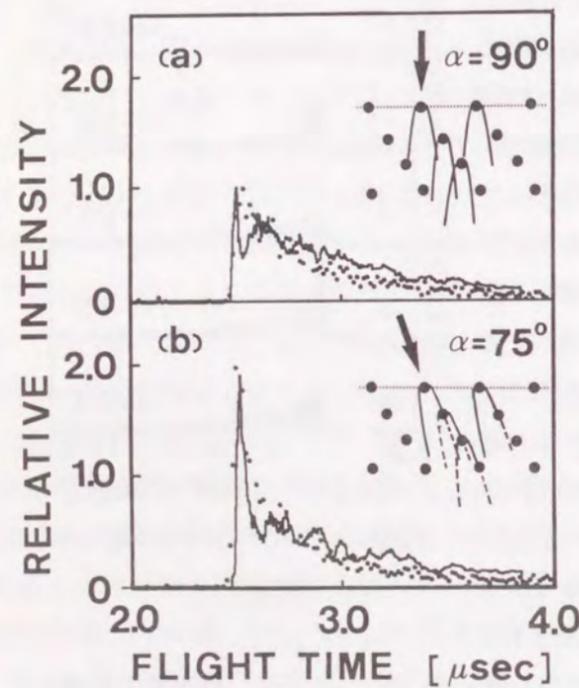


図6.2 TOF-ICISS スペクトルのシミュレーション結果と実験結果

表6.1 計算条件

プローブイオン	He ⁺
入射エネルギー	1400eV
照射角	$\alpha = 90^\circ, 75^\circ \langle 11\bar{2} \rangle$
相互作用ポテンシャル	TFMポテンシャル Firsovによる遮蔽長 (c=1.0)
非弾性散乱	Oen-Robinsonモデル
入射粒子数	1×10^6 個
エネルギー分解能	$E/\Delta E = 50$

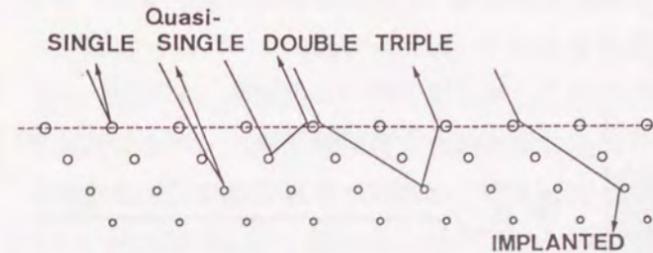


図6.3 多重散乱過程の一例

表面上に完全なAg(111)面を得ることは不可能であり、他の要素についてもまだ十分解明されておらず、完全に実験スペクトルを再現することはできない。より精度のよいシミュレーションを行うためにもこれらの問題を解決することは、これからの課題の一つである。どちらの入射条件においても、低エネルギー側にテールを持ったスペクトルであり、多重散乱効果や深い層で散乱された粒子による寄与が大きいことを示している。

低速イオン散乱では、入射イオンのうち標的原子と一回だけ衝突して後方散乱されるものの他に、図6.3に示すように二回、三回あるいはそれ以上衝突を繰り返して後方散乱されるものや、衝突を繰り返しながら固体内部へ入っていきエネルギーを失い固体内部で停止してしまうものが存在する。高速イオン散乱の場合には、その散乱断面積の小ささから多重散乱によって後方散乱される確率は十分に小さく、実験において検出された粒子はほとんど全部が一回散乱によるものであると考えられる。低速イオン散乱においても、従来のようにイオンのみを検出した場合には、その中性化確率が十分に大きく、二回以上の散乱過程を経て後方散乱される粒子はほとんどが中性粒子となり余り問題とならなかった。表面最外層に限った二回散乱が見られたが、直衝突条件ではその確率も十分小さく準一回散乱に限った解析も可能であった。しかし、今回の飛行時間法によるエネルギー解析においては散乱された中性粒子をも検出するために、表面下奥深く進入し衝突を繰り返し後方散乱された粒子の影響を考える必要がある。

計算により求めたTOF-ICISSスペクトルにおいて、多重散乱による寄与の様子を図6.4に示す。準一回散乱によって後方散乱された粒子は、二体弾性衝突の近似式(2.1)で計算される飛行時間の付近にのみ分布する。ここで、それぞれの散乱過程において衝突径数が十分に小さく、散乱角 $\theta = 10^\circ$ 以上の偏向を受けた散乱のみを核衝突として散乱角をカウントしてある。照射角 $\alpha = 75^\circ$ と 90° のいずれの入射条

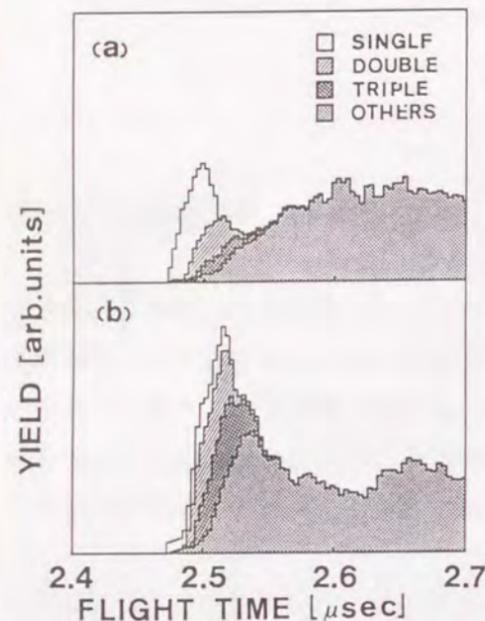


図6.4 ICISS スペクトルにおける多重散乱の寄与の様子
(a) $\alpha = 90^\circ$ の場合
(b) $\alpha = 75^\circ$ の場合

件においても準一回散乱のみならず、二回散乱や三回散乱、さらにはそれ以上の多重散乱を経験した粒子が多く存在することが分かる。しかし、照射角 $\alpha = 90^\circ$ の時 (図6.4(a))、すなわち結晶軸に沿ってイオンを入射した場合には、そのピークの前後では準一回散乱が支配的であり、三回以上の散乱過程を経て後方散乱される粒子はほとんど検出されない。多重散乱を繰り返す内にエネルギーを失い飛行時間は遅くなり、ピークとははっきり分離される。一方、結晶軸からずれてイオンを入射した場合 (図6.4(b)) には、そのピーク部分においてさえ多重散乱による寄与が非常に大きなことが分かる。準一回散乱よりも、むしろ二回散乱や三回散乱による粒子によって、ピークは支配されている。三回以上の多重散乱成分でさえピークの大きな部分を占め、準一回散乱成分だけを取り出すことは非常に困難である。

4.3.1 節において、Ag(111) 面に対する ICISS の照射角依存性の測定結果がシミュレーション結果と、その散乱強度の点で十分に一致しないことは、これら多重散乱

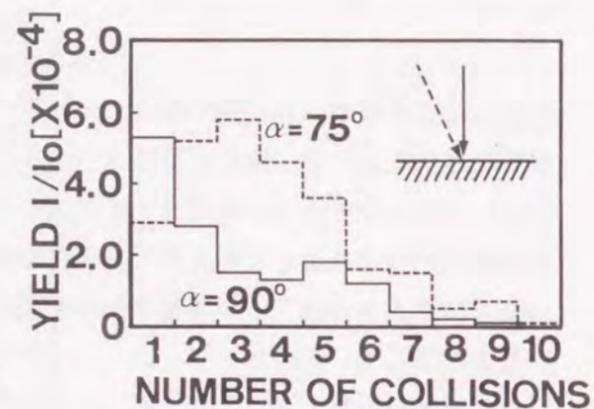


図6.5 ICISS スペクトルのピーク部分 (100 nsec.幅) における多重散乱の寄与の割合

の寄与によるものと考えられる。計算により求められた TOF-ICISS スペクトルのピーク部分 (2.45 ~ 2.55 μsec) に占める多重散乱成分を衝突回数の関数として図6.5に示す。照射角 $\alpha = 90^\circ$ で入射した場合には、準一回散乱による散乱粒子が支配的であり、六回散乱程度までの多重散乱成分が平均的に含まれている。しかし、三回散乱以上の成分は準一回散乱の成分に比べて3分の1から4分の1程度でしかない。それに対して、照射角 $\alpha = 75^\circ$ で入射した場合には、多重散乱成分が支配的となる。準一回散乱の成分よりもむしろ大きな割合で二回散乱から五回散乱までの多重散乱成分が TOF-ICISS スペクトルのピークを形成していることが分かる。散乱強度の照射角に対する変化を考える場合、特に基板の信号強度や数層の薄膜あるいはそれ以上の厚い膜に対する信号強度については、多重散乱成分がかなりの割合で含まれていることを考慮に入れる必要がある。

以上のように、準一回散乱のみならず多重散乱による成分の TOF-ICISS スペクトルに対する大きな寄与が明らかになったが、その場合入射ビームから直接見ることのできない深い層での散乱の寄与も考えられる。次に、表面下各層での散乱の寄与の様子について考える。照射角 $\alpha = 90^\circ$ と $\alpha = 75^\circ$ の二つの異なる入射条件で 1.4 keV の He^+ イオンを Ag(111) 面に入射したときの、表面下の各層での散乱による ICISS スペクトルへの寄与の様子を図6.6に示す。図6.6(a) から明らかなように、スペクトルのピークの部分 (2.4 ~ 2.6 μsec) では、ほとんど表面化6層までの Ag 原子に散乱された粒子から形成されている。特に、照射角 $\alpha = 75^\circ$ で入射した場合 (図中破線) にはそのほとんどは3層までの Ag 原子による散乱に限られている。この入射条件では、多重散乱の成分は多いもののそのほとんどが表面の浅い層での散乱だけに依存していることが分

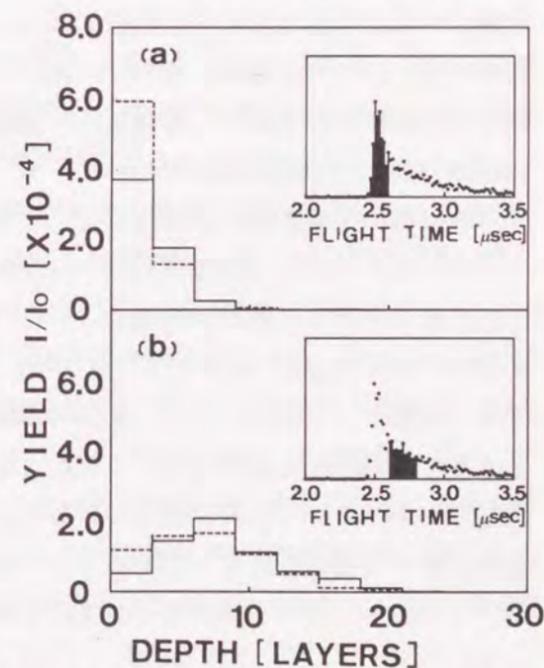


図6.6 ICISS スペクトルにおける表面下各層での散乱の寄与の様子

かる。照射角 $\alpha = 90^\circ$ の場合には、 $\alpha = 75^\circ$ の場合と比べて6層目までのAg原子による散乱の寄与がやや大きくなっていることが分かる。低指数の結晶軸 [111] 方位に沿っているために、表面下深く進入しても失うエネルギーが小さいためであると考えられる。ピークよりも低エネルギー側 (2.6 ~ 2.8 μsec) では、どちらの入射条件においても20層近くの深い層までのAg原子による散乱の寄与が平均的に含まれている。結晶軸に沿って入射した場合の方がやや深い層の寄与が多くなっているのは、上に示したと同じ理由であると考えられる。

Si (111) 清浄表面上に室温でAg薄膜を成長させながら測定したAgの信号強度の変化を図6. 7に示す。1.4 keV の He^+ イオンを、照射角 $\alpha = 90^\circ$ で入射したときの実験結果であり、ピークの信号強度と低エネルギー側の信号強度の変化を比較して示してある。ピークの信号強度は、はじめ蒸着量の増加と共にほぼ直線的に増加し、蒸着量の増加と共にその傾斜は緩やかになり7、8層の蒸着の後にはほぼ飽和する。このことは、図6. 6に示した計算より求めた表面下各層で

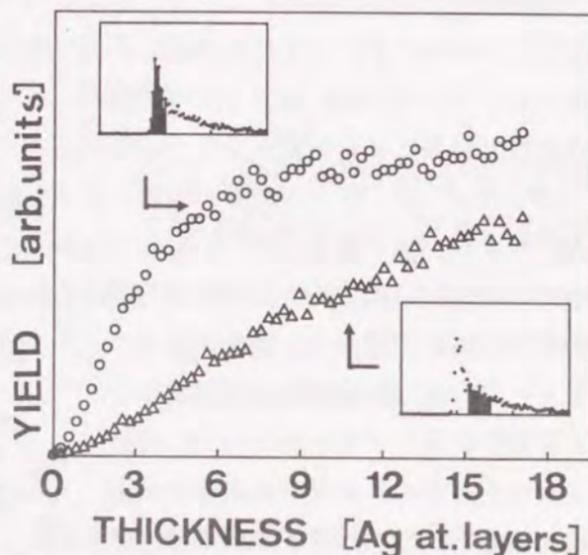


図6. 7 Ag信号強度のAgの膜厚に対する変化

の散乱の寄与とほぼ一致している。また、低エネルギー側の部分では、蒸着の初期過程では緩やかに増加し、1、2層蒸着の後にその傾きはやや急になり15層程度になるまでほぼ直線的に増加する。このことも、低エネルギー側には深い層まで平均的な寄与があるという計算結果と一致している。これらのことは、Si (111) 基板上にAg薄膜がほぼ層状に成長していることを示すと同時に、TOF-ICISS スペクトルにおいてそのエネルギーを選ぶことによって必要な深さの情報を得られることを示している。

以上のように、表面下の数層から数十層の情報が得られることが分かったが、深さの限界を知る必要もある。Ag (111) 面に1.4 keV の He^+ イオンを、照射角 $\alpha = 90^\circ$

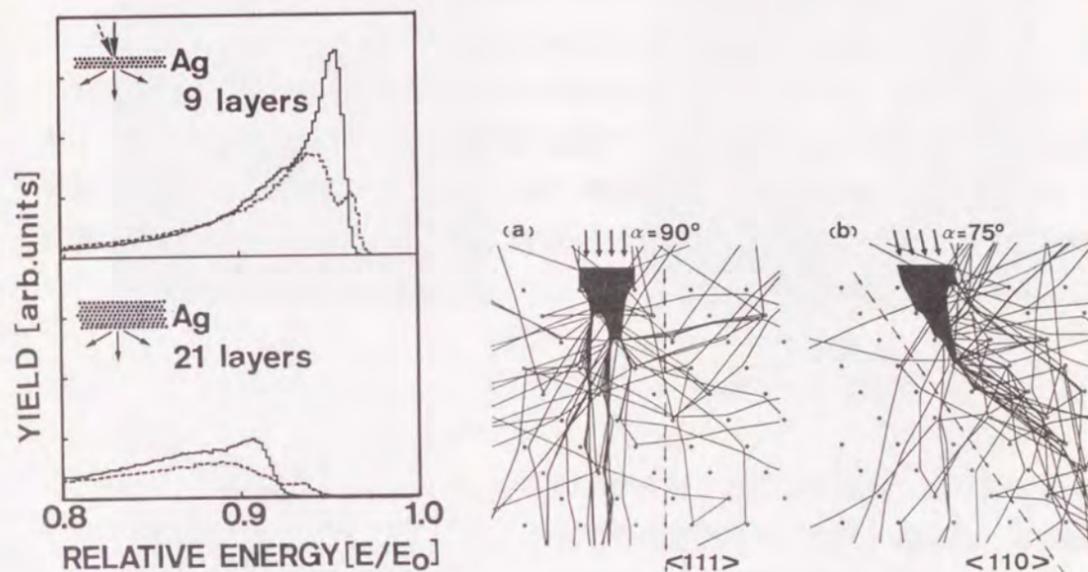


図6. 8 透過粒子のエネルギー分布 図6. 9 散乱軌道の二次元シミュレーション

と $\alpha = 75^\circ$ の二つの入射条件で入射したときの、透過粒子のエネルギー分布を計算より求めた (図6. 8)。 $\alpha = 90^\circ$ で入射した場合には、9層を透過した後もほとんどエネルギーを失っていない粒子が数多く存在することが分かる。それに対して、 $\alpha = 75^\circ$ で入射した場合には、透過粒子数が少なくなる。特にエネルギーを余り失っていない粒子数が少なくなっている。21層の透過の後には、どちらの入射条件においても、多重散乱の非弾性散乱によってかなりのエネルギーを失っていることが分かる。図6. 9にそれぞれの入射条件での散乱軌道の二次元シミュレーションの結果を示す。 $\alpha = 90^\circ$ の場合には、低指数の結晶方位 [111] 方位に沿って結晶内部に進入する様子が分かる。一方、 $\alpha = 75^\circ$ で入射した場合には、結晶方位とずれているため入射方位のままに結晶内部に進入することができず、表面下数層で多重散乱を繰り返していることが分かる。さらに、一部の入射粒子は表面下数層で偏向された後、[110] 方位の軸に沿って結晶内部に進入していることが分かる。図6. 8において、エネルギー分布が二つに分かれることはこのことから説明できる。[110] 軸に入り込んだ粒子は、あまりエネルギーを失うことなく結晶内部に進入することができる。しかも、[111] 軸と比較して[110] 軸の方が大きなチャネリング軸である

(入射粒子と結晶原子の距離が長くなる) ために、 $\alpha = 90^\circ$ で入射した場合よりもむしろ大きなエネルギーで透過することができるようになる。

以上のように、数keV 程度の低エネルギーであるにもかかわらず、高速のイオン散乱でよく知られているチャネリング現象は観察される。しかし低エネルギーイオンの場合、表面下数十層に限られた現象であり、チャネリング軸に進入可能な臨界角も高エネルギーイオンが 1° 未満であるのに比べ、 10° 程度ずれていても一部ではチャネリング現象がみられる。

6. 2. 2 ブロッキング効果

本研究では、実験条件として後方散乱の測定は、散乱角 $\theta = 180^\circ$ の直衝突条件で行ってきた。直衝突条件を実現することにより、準一回散乱のみの散乱過程を経て検出される粒子については、入射軌道と脱出軌道が一致することになり、その解析を容易にしている。そして、散乱粒子強度の入射条件に対する依存性を測定することで表面構造解析に用いてきた。しかし、前節で述べたように散乱スペクトルには多重散乱の寄与もあり、より厳密な議論を行うには計算機シミュレーションが必要であるが、その計算時間の問題からも全ての入射条件に対して散乱過程のシミュレーションを行うことは現実的でない。そこで、試料に対して垂直にプローブイオンを照射した場合に限りシミュレーションを行い、そのときの散乱粒子と、表面下(10層)を透過した粒子の方向分布を求めた。また、試料表面としては、Ag(111)面の完全結晶を想定しており、10層だけを考えている

(図6.10)。その結果を、図6.11と図6.12に示す。図中では、散乱粒子数あるいは透過粒子数を濃淡で示しており、色の白い部分は粒子数が多いことを、黒い部分は粒子数が少ないことを示している。また、ここでは散乱粒子や透過粒子のエネルギー分解を行わず全ての粒子についての分布を示している。それぞれ、試料の結晶構造を反映したパターンが現れている。後方散乱粒子数、前方反跳粒子数共に、低指

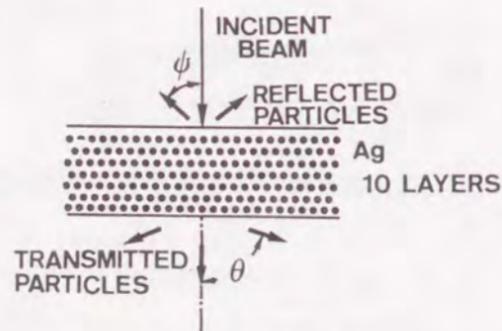


図6.10 計算条件

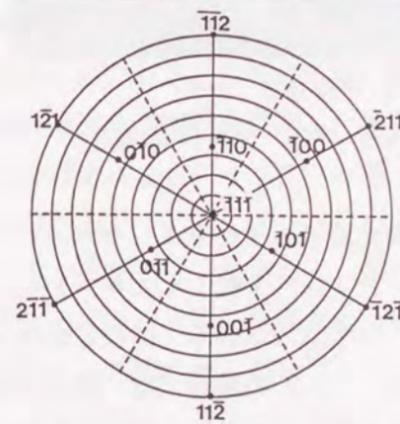
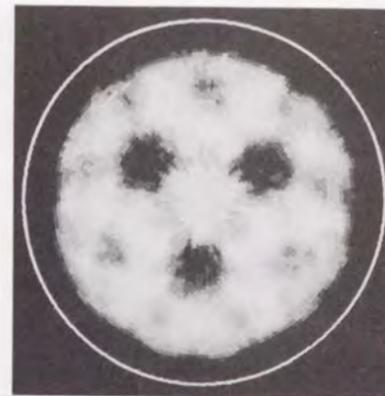


図6.11 後方散乱粒子数の方位分布
(1.4 keV のHe⁺ イオンの場合)

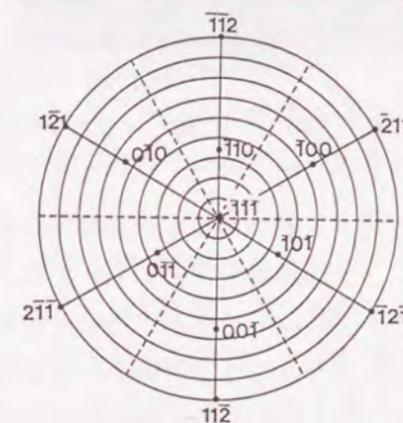
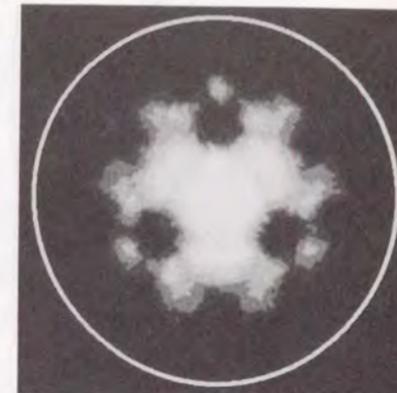


図6.12 前方透過粒子数の方位分布
(1.4 keV のHe⁺ イオンの場合)

数の軸方向にはその密度が少なくなっていることが分かる。低指数の軸方向では、原子間距離が短くブロッキング効果が顕著に現れていることを示している。すなわち、図6.11や図6.12は、表面結晶構造を反映したブロッキングの三次元パターンであるといえる。前節で、低速イオンであってもチャネリング現象がみられ、入射粒子の一部はチャネリング軸方向に沿って進むことを示したが、その運動方向は必ずしもチャネリング軸の方向と一致していない。言い替えれば、低速イオン散乱におけるチャネリング現象では、入射イオンがチャネリング軸内を微小偏向を伴う散乱を繰り返しながら進入しているということである。基本的には、高速イオンにおけるチャネリング現象と同じであるが、高速イオンの場合、その散乱断面積の小ささのためチャネリング軸内での偏向角が非常に小さいのに対して、低速イオンの場合にはその偏向角が、数度から十数度程度にまで及んでいる。

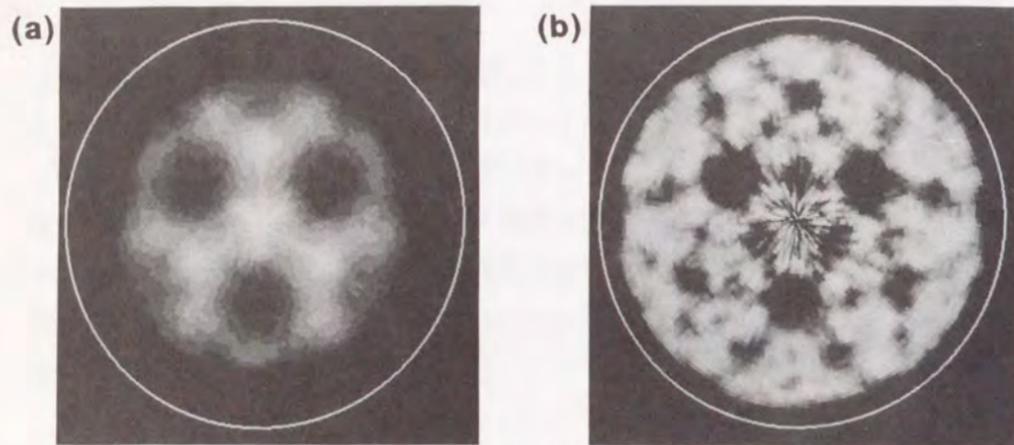


図6.13 後方散乱粒子数の方位分布

(a) 500 eV のHe⁺ イオンの場合、(b) 5 keV のHe⁺ イオンの場合

そこで、入射エネルギーを変えたときの後方散乱粒子のブロッキングパターンを計算し、その結果を図6.13(a)と(b)に示す。それぞれ、入射エネルギーが500 eVの場合と、5 keVの場合についての結果である。いずれの場合も、同様に表面構造を反映したブロッキングパターンが得られている。5 keVの場合には、散乱断面積が小さくなるため、後方散乱粒子の総数は減るものの、ブロッキングパターンはよりはっきりとしてくる。一方、500 eVの場合には、低指数方位においても散乱粒子数は幾らか検出されている。高エネルギーの方がチャネリング現象が起こり易く、ブロッキングコーンの半径も小さくなるため、より小さな結晶軸までがブロッキングパターンに現れてくる。

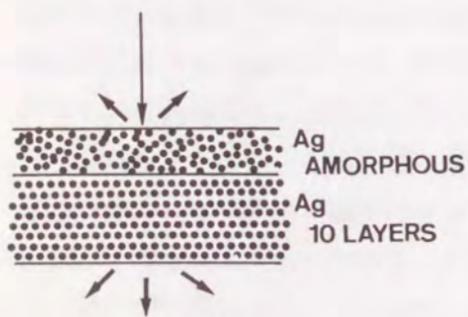


図6.14 計算条件
(アモルファス層のある場合)

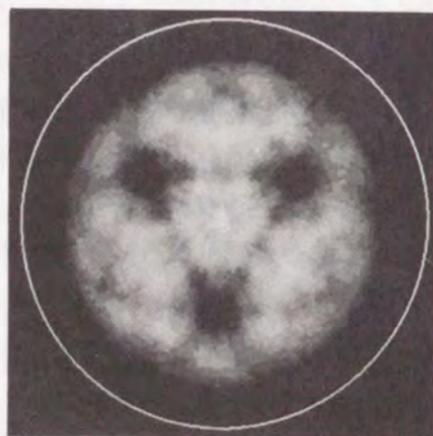


図6.15 後方散乱粒子数の方位分布
(アモルファス層のある場合)

次に、図6.14のように結晶構造を持った表面の上にアモルファス層を形成した試料に対して同様のシミュレーションを行った。その時得られた後方散乱粒子のブロッキングパターンを図6.15に示す。アモルファス層でのデチャネリング効果のために、得られるパターンは鈍くなるものの、やはり結晶構造を反映し完全結晶に対して行った場合と同様のパターンが得られている。すなわち、散乱粒子のエネルギー分解を行わない場合得られるパターンは表面最外層の結晶構造のみを反映するものではなく、表面下10層、あるいはそれ以上の深い層の結晶構造も反映していることが分かる。表面最外層に十分な結晶性がなくても、表面下10層以上の結晶性に対する情報が得られる。このことは、散乱粒子の方位分布を求める場合に限らず、入射条件に対する依存性を測定した場合にも同様のことが言える。このチャネリング現象に注目することによって、表面下数層から数十層にわたる結晶構造に対する情報が得られる。

一方、前節で示したように、試料に対して垂直に（チャネリング軸に沿って）プローブイオンを入射した場合、その散乱スペクトルには表面層（ビームから直接見える層、この場合第3層まで）で一回散乱された粒子による表面ピークが検出される。この表面ピークにのみ注目し、そのブロッキングパターンを求めた場合、多重散乱効果を軽減し表面層に限った解析も可能になるものと考えられる。中速イオン散乱法では、既に表面構造解析に用いられている⁶⁹⁾ものの、低速イオン散乱法においては、その散乱粒子の脱出方位の分布を求める実験法は、J. A. Yarmoff ら⁶⁸⁾によって20 keVのLi⁺イオンを用いて一部行われているのに限られる。しかし、今回のこの結果は、さらに低いエネルギー領域においても同様の測定が可能であることを示している。この場合、入射条件を固定しているために、その計算機シミュレーションの簡単化（計算時間の短縮）が可能になるという点からも有効となり得る。飛行時間法においては、その散乱角を変化させるためには、十分な飛行長を取るために装置が大がかりになるという問題はあるものの、有効な適用法の可能性を示している。

6.3 結言

本章では、表面近傍における低速イオンの散乱過程の計算機シミュレーションを行った結果について述べた。TOF-ICISS法で問題となる多重散乱の、ICISSスペクトルに及ぼす寄与の様子を明らかにした。またそのことから、低速イオンにおいても、高速イオンの場合と同様にチャネリング現象がみられることを示した。チャネリング軸に沿ってブローイオンを入射した場合、表面層で一回散乱された粒子による表面ピークが得られるのに対して、チャネリング軸からずれて入射した場合、その多重散乱の寄与は、ICISSスペクトルのピーク部分にさえも影響を及ぼす。TOF-ICISS法では、この多重散乱の影響に十分注意を払って解析をする必要がある。しかし、この多重散乱は表面下数層にわたるものであり、例えば $\sqrt{3}$ -Agのような単原子層（あるいはそれに近い薄膜）の場合には、多重散乱の影響はみられない。

また、散乱粒子や透過粒子のブロッキングパターンを計算より求めることができた。これらは、表面下数層から数十層にわたる結晶構造や結晶性を反映したものであり、次章で述べるように低速イオン散乱の表面損傷の研究への応用の可能性を示している。さらに、チャネリング条件において表面ピークに注目すれば、表面層のみ敏感な解析も可能になることが期待できる。

以上のように、各種のシミュレーションを通して低速イオン散乱法の問題点を明らかにすると共に、適用範囲を広げる可能性を示した。

第7章 アルゴンイオン衝撃によるSi(100)表面損傷⁵¹⁾

7.1 緒言

本章では、TOF-ICISS法を、アルゴンイオン衝撃による表面損傷の研究に応用した結果について述べる。アルゴンイオン衝撃は、半導体表面や金属表面の清浄化に一般的に用いられている手法であり、その時の表面損傷については、これまでも多くの研究がなされている⁷⁰⁻⁷⁷⁾。しかし、表面損傷や結晶性の評価には従来の低速イオン散乱法は不向きとされ、一般的には高速イオン散乱法や電子顕微鏡を用いて行われてきた。本研究では、前章で述べたように、新しく製作したTOF方式の低速イオン散乱においてもチャネリング現象がみられることに注目し、表面下数十層の損傷の様子を観察した。低速イオン散乱法の新しい適用法の一つである。

7.2 実験結果

7.2.1 清浄表面におけるISSスペクトル

清浄なSi(100)- 2×1 表面に対して、照射角と方位角の両方をパラメータとしてその散乱強度を測定した場合、図7.1のように表面構造を反映したパターンが得られた。色の薄いところは散乱強度の弱いことを示し、濃いところは散乱強度が強いことを示している。低指数の結晶軸の周りでは、散乱強度が弱くなっていることが分かる。低指数の結晶軸に沿って入射した場合には、チャネリング現象により

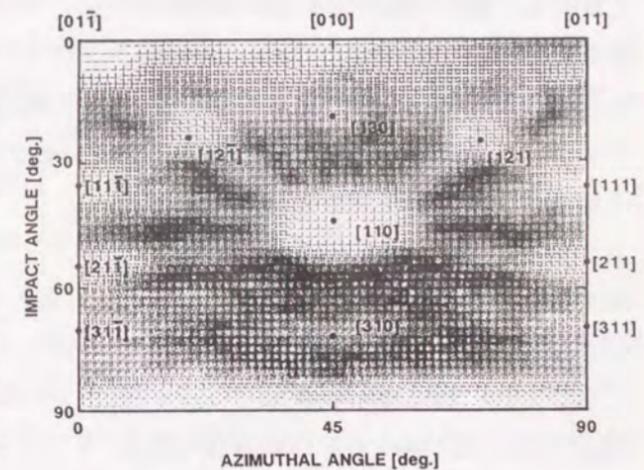


図7.1 散乱強度の分布
($\alpha = 0 \sim 90^\circ$; $\phi = 0 \sim 90^\circ$)

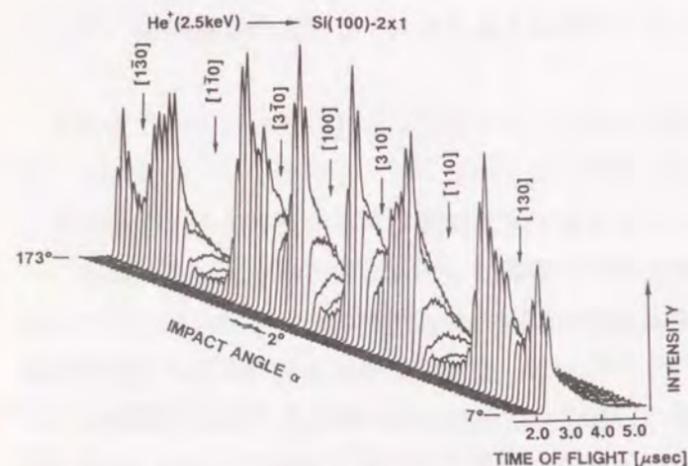


図7.2 照射角の変化に伴う TOF-ICISS スペクトルの変化

表面下奥深く進入し、表面近傍層での散乱粒子が減少し、散乱強度は弱くなる。Si(100) -2×1 表面は再配列を起こしているが、表面下数十層の構造を平均的に反映している。

照射角の変化に伴う TOF-ICISS スペクトルの変化を [010] 方位に沿って測定した結果を、図7.2に示す。図中に矢印で示した低指数の結晶方位に沿って入射した場合には、散乱強度が極端に弱くなっている。またこの場合、散乱強度のみならずスペクトルの形状も照射角の変化と共に大きく変化していることが分かる。軸の周りでは、弱く鈍いピークであるの

に対して、軸から大きくずれた入射条件においては、強くシャープなピークが観測されている。最も大きな結晶軸である [110] 軸の周りにおける TOF-ICISS スペクトルの変化の様子を、図7.3に示す。結晶軸 [110] に沿って入射した場合 ($\alpha = 45^\circ$ の場合)、どの飛行時間に分布する散乱強度も非常に弱くなっているものの、二体弾性衝突近似で計算される飛行時間の

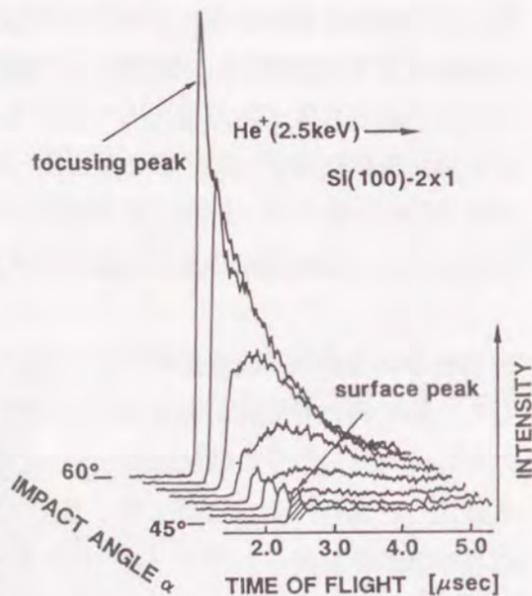


図7.3 照射角変化に伴う TOF-ICISS スペクトルの変化 (チャネリング軸の周辺)

付近では、小さいながらも鋭いピークが観測されている。この入射条件では、入射されたイオンは表面近傍ではほとんど散乱されずに結晶内部の奥深くまで進入する。このチャネリング現象のため散乱強度は弱くなるが、表面最外層で散乱された粒子のみが小さくても鋭いピークを形成する。6.2.1 節の計算結果からも、このピークは表面最外層で一回散乱を受けた粒子によるものであると考えられる。高速イオンによるチャネリング現象でよく知られる表面ピーク (surface peak) に相当する。入射方位が結晶軸からずれるにつれて、チャネリング軸に入りにくくなり表面近傍での多重散乱の効果が現れてくる。そのため、特に低エネルギー側で散乱強度が強くなっていく。表面ピークは、これら多重散乱成分に埋もれて、全体的にブロードなピークだけのスペクトルになる。さらに照射角を変化させていくと、再び鋭いピークが現れてくる。このとき、散乱強度も急激に強くなる。第2層の原子が第1層の原子の作るシャドーコーンの縁にかかり、入射ビームのフラックスの集中を受けフォーカシング効果により散乱強度が増加するものと考えられる。この現象は、第3層以上の深い層の標的原子についても同様にみられる。この条件では、6.2.1 節で示したように多重散乱成分も大きく低エネルギー側に緩やかなテールを持ったスペクトルとなる。

これらのチャネリング効果やフォーカシング効果は表面の結晶性のよい表面に対してのみ現れる現象であり、これらの効果を利用して表面の損傷を観察することが期待できる。高速イオンによるチャネリング現象が数百Å～数μmの基板の深い層の結晶評価に向くのに対して、低速イオンによるこれらの現象は表面下数層から数十層に限った結晶評価に向いている。

7.2.2 アルゴンイオン衝撃によるスペクトルの変化

Si(100)-2×1 清浄表面に、図7.4のような条件で低エネルギーのアルゴンイオン衝撃を行いそのときの表面損傷の様子を TOF-ICISS 法により調べた。1.0 keV のアルゴンイオンを照射角 $\beta = 45^\circ$ と $\beta = 20^\circ$ の2種類の条件で、 1×10^{-5} torr のアルゴンガス雰囲気中で照射した。アルゴンイオンビームの面密度は、50～100 nA/cm² であり、アルゴンイオン衝撃による、表面の温度の上昇は無視できる。また、TOF-ICISS 法によるプローブイオンである He⁺ イオンの照射量は、アルゴンイオンの照

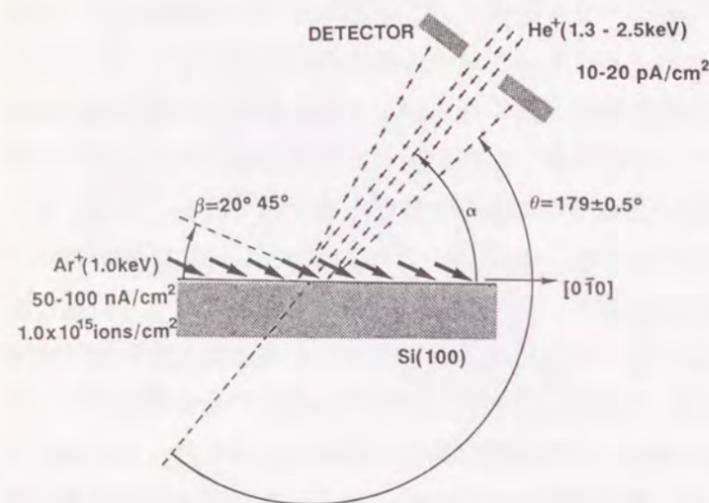


図7.4 アルゴンイオン
衝撃の条件

射量と比べて十分少なく、表面損傷はアルゴンイオン衝撃によってのみ生成されると考えられる。また、アルゴンイオン衝撃は十分に広い領域に均一に行うことができる。

照射角 $\beta = 45^\circ$ でアルゴンイオン衝撃を行ったときの、チャネリングスペクトル ($\alpha = 45^\circ$) とフォーカシングスペクトル ($\alpha = 60^\circ$) の変化の様子を、図7.5に示す。イオン衝撃を行う前は、それぞれチャネリング現象やフォーカシング現象が明かに現れ、スペクトルの形状や散乱強度が大きく異なっている。イオン衝撃を行うことにより、表面の結晶は乱れチャネリング現象やフォーカシング現象が起こりにくくなる。そのため、フォーカシング条件では散乱強度が弱くなり、チャネリング条件では散乱強度が強くなってくる。そして、 $5 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ の照射量のイオン衝撃を行った後にはチャネリング現象もフォーカシング現象もどちらも見られず、散乱スペクトルの強度も形状もほとんど等しくなった。この照射量において表面は、すでに結晶性を持たずアモルファス化して

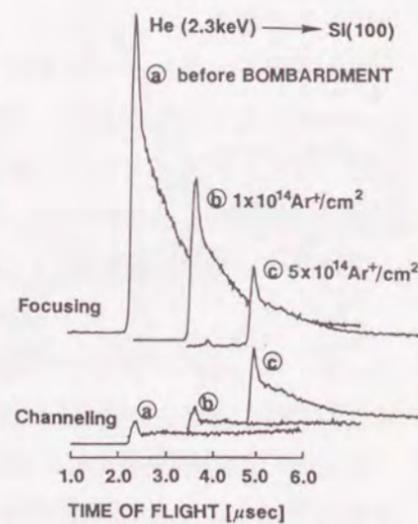


図7.5 イオン衝撃によるチャネリングスペクトルとフォーカシングスペクトルの変化

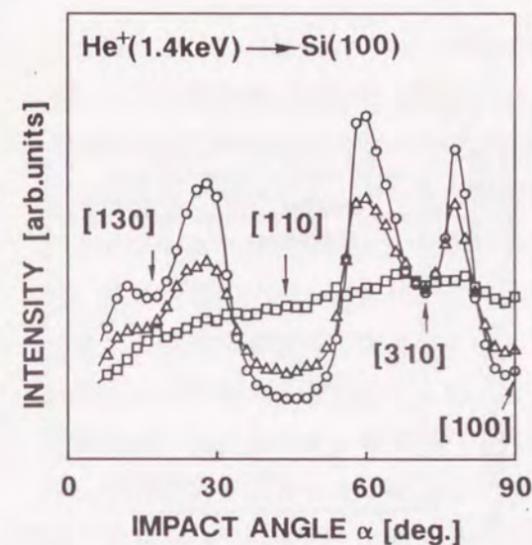


図7.6 イオン衝撃による散乱強度の照射角依存性の変化

(○: イオン衝撃前、
△: $1 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 、
□: $5 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$)

いることが分かる。またイオン衝撃の途中において、 $1 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ の照射量の際にすでにLEED観察による 2×1 パターンは消失している。この条件では、フォーカシングピークは清浄表面（イオン衝撃前）の時と比べてその強度が半減している。表面最外層（あるいは数層）に結晶性がみられないために、入射ビームのフラックスの集中が起こりにくくなりフォーカシング効果が見られにくくなっている。それに対して、チャネリング条件のスペクトルは、それほどスペクトルの形状や散乱強度に変化がみられない。表面の最外層は、完全に乱れてしまっているものの、結晶内部（表面下数層～数十層）ではその結晶性がまだ保たれているために、表面下数層を透過した粒子に関してはチャネリング現象が観察される。LEEDの観察による表面の評価が、表面最外層に非常に敏感なのに対して、TOF-ICISS法では表面最外層が乱れていてもその内部で結晶性が保存されている場合、その結晶性を評価できる。特に、フォーカシング条件では表面に比較的敏感に、またチャネリング条件では表面下の深い層までの結晶性に関する情報が得られる。

イオン衝撃にともなう散乱粒子強度の照射角依存性の変化を図7.6に示す。清浄な表面（イオン衝撃前）では結晶構造を反映しはっきりと現れていた照射角依存性が、アルゴンイオンの照射量の増加と共に、すなわち表面の損傷と共に照射角依存性を示さなくなる。散乱強度が最小となるチャネリング条件 ($\alpha = 45^\circ$) と、最大となるフォーカシング条件 ($\alpha = 60^\circ$) の散乱強度の比を測定することにより、表面の結晶性を見積ることが可能である。

7. 2. 3 熱処理による表面の回復

アルゴンイオンの衝撃により損傷を受けた表面に対して、熱処理を行いその回復の過程をTOF-ICISS法により観察した。フォーカシング条件による散乱強度と、チャネリング条件による散乱強度の比を、熱処理の温度をパラメータとして図7. 7に示す。それぞれの温度において、15秒間の短時間の熱処理を行い室温に戻した後に測定を行った。アルゴンイオン衝撃により、プローブイオン(1.4 keV He⁺イオン)の到達範囲ではほぼ完全にアモルファス化し、散乱強度の比がほとんど1になっていた表面が、熱処理の温度の上昇と共に再配列し回復していくことが分かる。LEEDによる観察では、900℃の熱処理の後ぼんやりした2×1パターンが現れはじめ、1000℃の熱処理の後には、はっきりした2×1パターンが観察された。LEEDパターンが観察されない、低温の熱処理(600～800℃)においても結晶内部から表面が回復していることが分かる。また、1000℃の熱処理の後には、フォーカシングピークとチャネリングピークの比も、アルゴンイオン衝撃を行う前の値にまで回復し、表面損傷が完全に回復していることを示している。

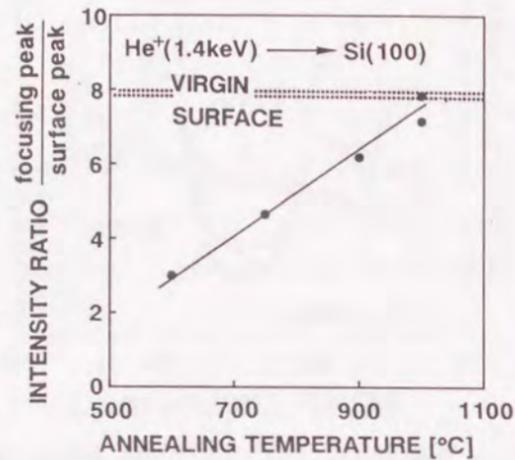


図7. 7 熱処理により表面損傷の回復の様子

7. 3 検討

7. 3. 1 イオン衝撃方位による表面損傷の違い

アルゴンイオン衝撃を行う照射角の違いによる表面損傷の違いについて検討する。照射角 $\beta = 45^\circ$ 、すなわち低指数の結晶軸[110]方位に沿ってイオン衝撃を行った場合と、浅い照射角 $\beta = 20^\circ$ でイオン衝撃を行った場合について、その表面損傷の様子について照射量の関数として図7. 8に示す。照射角 $\beta = 45^\circ$ でイオン衝撃を行

った場合、 $0.1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 程度の少ないイオン照射量で表面は損傷し、フォーカシングピークとチャネリングピークの比は急激に減少する。そして、照射量 $0.5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ のイオン衝撃の後には、散乱強度の比は1に近付きプローブイオンの到達する領域で表面はアモルファス化していることを示している。一方、照射角 $\beta = 20^\circ$ でイオン衝撃を行った場合、照射量の少ないイオン衝撃の初期過程では $\beta = 45^\circ$ の場合と同様に急激に散乱強度の比は減少し、 $0.1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 程度の少ないイオン照射量で2×1のLEEDパターンは消失する。しかし、その後照射量を増加しても散乱強度の比は緩やかにしか減少せず、 $1.0 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ のイオン衝撃の後にもまだ完全にアモルファス化されていないことが分かる。

照射角 $\beta = 45^\circ$ と、 $\beta = 20^\circ$ のそれぞれの入射条件でイオン衝撃を行ったときに、表面下の各層にできる表面損傷の割合を、計算機シミュレーション(MARLOWE code)より求め、図7. 9に示す。入射されたアルゴンイオンとの衝突や、さらに衝突連鎖によって形成される空格子点と、格子間原子の数を各原子層の面密度で割った値を示してある。入射イオンによるスパッタリング(表面原子をはじき出す)影響や、表面欠陥のある表面へのイオン衝撃の効果も考慮にいれてある。

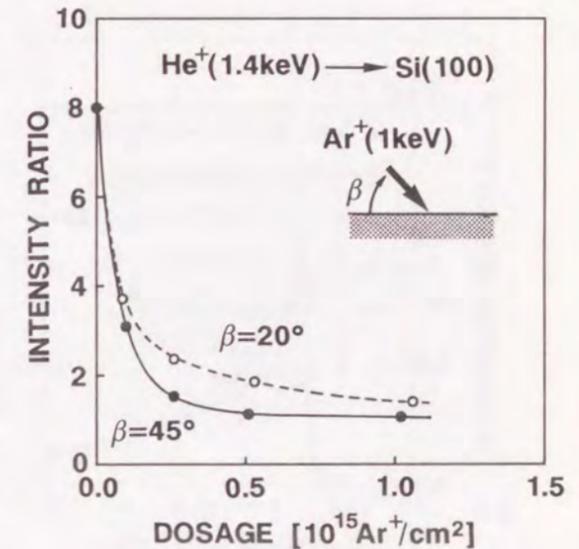


図7. 8 イオン衝撃の条件の違いによる表面損傷の違い

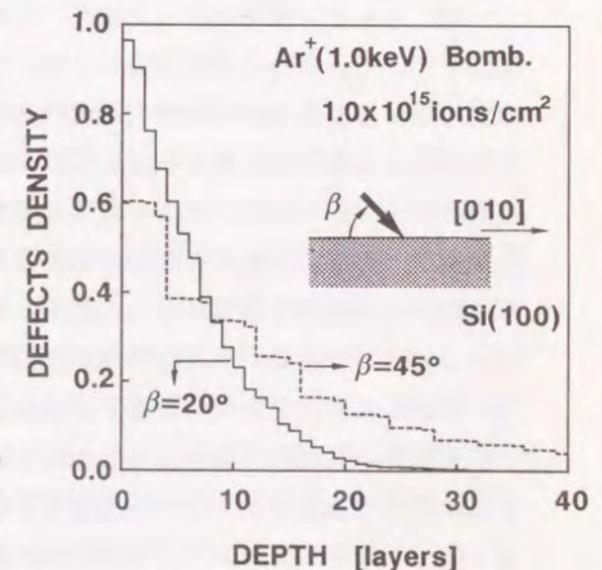


図7. 9 表面下各層に作られる損傷の割合のシミュレーション結果

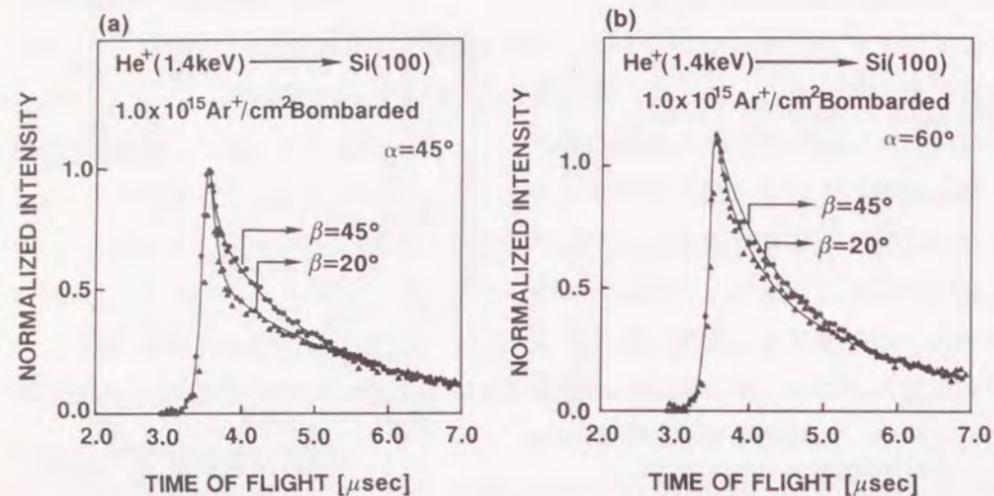


図7.10 イオン衝撃の条件の違いによるスペクトルの違い
(a) チャネリングスペクトル、(b) フォーカシングスペクトル

$\beta = 45^\circ$ でイオン衝撃を行った場合、結晶軸に沿って表面下奥深くまで進入し格子欠陥を作っていることが分かる。一方、 $\beta = 20^\circ$ でイオン衝撃を行った場合には、表面の浅い層ではむしろ表面欠陥の密度は多いものの、表面損傷は深い層まで及ばず表面下20層程度に限られていることが分かる。すなわち、本研究で用いているプローブイオン (He^+ イオン) による検出限界まで表面損傷が及んでいない。

照射角 $\beta = 45^\circ$ と $\beta = 20^\circ$ のそれぞれの入射条件で、十分な入射量 ($1.0 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$) のイオン衝撃を行った後の、チャネリング条件とフォーカシング条件におけるTOF-ICISS スペクトルの違いを図7.10に示す。フォーカシング条件におけるTOF-ICISS スペクトルは、どちらの入射条件でイオン衝撃を行った場合についてもその形状や散乱強度に違いはみられない。しかし、チャネリング条件におけるTOF-ICISS スペクトルは、ピークでの散乱強度はほとんど同じになるものの、その低エネルギー側においてスペクトルの形状に違いがみられる。 $\beta = 20^\circ$ でイオン衝撃を行った場合には、十分な量のイオン照射量であるにもかかわらず結晶内部では完全にアモルファス化せず結晶性が保存されているために、表面数層を透過した後にチャネリング現象が起こり散乱強度が弱くなっているものと考えられる。チャネリン

グ条件でプローブイオンを照射した場合、表面数層が乱れていても、表面下数十層までの結晶性の評価が行える。

プローブイオンのエネルギーの関数として、フォーカシングピークとチャネリングピークの強度比を図7.11に示す。 $\beta = 45^\circ$ でイオン衝撃を行った場合には、プローブイオンのエネルギーにかかわらず、散乱強度比はほとんど1となり結晶内部に至るまで (2.5keV He^+ イオンによる検出限界の深さまで) 表面損傷が及びアモルファス化されていることが分かる。 $\beta = 20^\circ$ でイオン衝撃を行った表面に対しては、プローブイオンのエネルギーが大きいほど散乱強度比が大きくなっている。結晶内部に表面損傷が及ばず、結晶性が保存されていることを反映している。

以上のように、低速イオンビームをプローブとしたTOF-ICISS法によって、表面か数層から数十層に限った表面損傷の評価が可能であることが示された。散乱粒子のエネルギー分解により、またプローブイオンのエネルギーにより任意の表面深さの結晶性の評価が期待される。しかし、実験結果より表面損傷の深さ分布を求めるには、さらに解決すべきいくつかの問題点がある。一つは、表面数層に表面損傷が限られる場合のデチャネリング効果である。結晶内部が完全な結晶性を保存していると仮定しても、表面数層におけるデチャネリング効果によって、フォーカシングピークとチャネリングピークの散乱強度比は減少する。高速イオンによるチャネリング法でも問題となる効果であるが、低速イオン散乱では、その散乱断面積の大きさのため問題点はさらに深刻となり定量化への妨げとなっている。また、低速イオンでは多重散乱を繰り返しながら結晶内部に進入するため、定量的に深さを求めるには、精密な計算機シミュレーションが必要であり、またそれが結晶構造や結晶性に依存する。結晶性、深さともに定性的な評価は簡単に行うことが可能であるが、

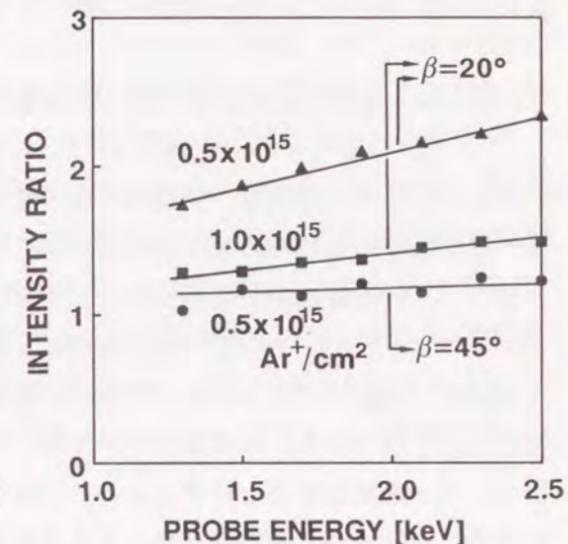


図7.11 散乱強度比 (フォーカシングピーク/チャネリングピーク) の入射エネルギー依存性

定量的な解析にはこれらの問題点を解決する必要がある。

7. 3. 2 他の手法による結果との比較

アルゴンイオン衝撃は、半導体表面や金属表面の清浄化に一般的に用いられている手法であり、その時の表面損傷については、これまでも多くの研究がなされている⁷⁰⁻⁷⁷⁾。表面清浄化処理には、アルゴンイオン衝撃による表面汚染原子のスパッタリングを行い、その後の熱処理により表面の再配列を促し清浄表面を得るという方法が、高温のフラッシュを行えない表面（金属表面や化合物半導体）に対しては有効な手段である。Si表面に対しては、表面汚染原子が吸着した場合等にはアルゴンイオン衝撃は必要な処理である。しかし、J.C.Beanら⁷¹⁾ アルゴンイオン衝撃の条件によっては、熱処理によっても表面が十分に回復しないことを示している。また、A.G.Cullisら⁷⁵⁾ は、高速のアルゴンイオン衝撃によって注入されたアルゴンイオンが泡構造（Bubbles）を形成することを報告している。U.Bangertら⁷⁰⁾ によるRBSとTEMによる低速（2～5 keV）のアルゴンイオン衝撃においても泡構造は形成され、1100℃の熱処理によっても表面は回復しないと報告している。Beenらは、アルゴンイオン衝撃が低温（室温）で行われた場合、それに伴う欠陥や注入されたアルゴンイオンの移動はほとんど見られずに、アルゴンイオンの注入深さの範囲でアモルファス化されることを報告している。本研究において、泡構造の形成は確認されなかった（完全に否定をする結果でもない）が、イオン衝撃は室温で行われておりBeenらの報告と一致する。Bangertらのイオン衝撃は、大電流密度で行われており、その時試料は300℃程度まで温度上昇をしている。その点から、その結果をそのまま比較することはできない。また、彼らの実験は超高真空中では行われておらず、高温熱処理によっても表面が回復しないこと（泡構造の安定性）は、表面吸着酸素のたたき込み（knock-in）の影響であることを示唆しており、本研究での条件と異なる。本研究のように、超高真空中（アルゴンガス雰囲気）のイオン衝撃では、これらの影響は考えられず高温熱処理によって表面が完全に回復することも説明できる。

また、I.Konomiら⁷²⁾ は、中速イオン散乱（MEIS）の実験と計算機シミュレーションからアルゴンイオン衝撃（0.5～3 keV）による表面欠陥の深さ分布を示して

いる。それより、モンテカルロシミュレーション以上の表面欠陥の広がりがあることを指摘している。本研究においても、シミュレーション結果（図7.9）と比較すると、欠陥密度が20%程度の層までほぼ完全にアモルファス化していることを示している。すなわち、計算により見積る以上の表面損傷の広がりがあることを示している。その点で、Konomiらの結果と一致する。シミュレーションにおいては、弾性衝突あるいは非弾性衝突によるエネルギーの授受により形成される表面損傷だけが計算される。すなわち、注入されたアルゴンイオンやそれによりアモルファス化された領域の歪による圧力で、表面損傷が広がることを示している。しかし、直接的に、注入されたアルゴンイオンの移動やそれに伴うBubble構造の存在を支持するものではない。本研究では定量的な深さ分布が得られていない。いくつかの問題があるがこれからの課題の一つである。

7. 4 結言

本章では、TOF-ICISS法を、アルゴンイオン衝撃による表面損傷の研究に応用した。以下に示す結果を得た。

- (1) 表面下数層から数十層の表面損傷を評価することができた。
- (2) 結晶軸に沿ってイオン衝撃を行った場合には、表面下の奥深くまで表面損傷が及ぶのに対して、結晶軸からずれたイオン衝撃では表面損傷は表面の浅い層に限られる。
- (3) イオン衝撃により損傷した表面は、その後の熱処理により回復する。LEEDパターンの変化の見られる温度（900℃）よりも低温（600℃）で回復は始まり、約1000℃の高温アニールで完全に回復した。

従来、低速イオン散乱法では適用が困難であった表面損傷や結晶性の評価の研究に、TOF-ICISS法を適用し有意義な結果を得た。LEEDでは、評価することのできない表面下数層から数十層にわたる結晶の評価が可能である。また、高速イオン散乱

や中速イオン散乱では困難であるような薄膜（数層程度）に対して、その結晶性の評価も可能になることを示している。半導体表面の損傷や、薄膜の結晶性は、半導体デバイスの質や特性に直接影響する問題であり、表面下数十層に対して評価を与えられるTOF-ICISS法がこれらの研究に有力な手法になることを示した。低速イオン散乱法の適用範囲を広げることができたものとする。

第8章 総括

本研究では、従来の低速イオン散乱分光による表面研究における問題点を解決するために、飛行時間型低速イオン散乱法（TOF-ICISS）と低速イオン反跳粒子検出法（TOF-ERDA）を組み合わせた装置を製作した。また、このTOF-ICISS/ERDA複合装置を用いて、それぞれの研究対象に応用し新しい結果を得ることに成功した。さらに、計算機シミュレーションを行い、低速イオン散乱法の問題点を明らかにすると共に新たな可能性を示した。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(111) 面上のAg薄膜の構造解析に関して

- (1) Si(111) 面上にエピタキシャル成長したAg(111) 面は、基板シリコンと結晶方位の揃ったA-domainと、表面に垂直な軸の周りに 180° 回転したB-domainの混在するダブルドメイン構造を形成する。また、計算機シミュレーションと比較することによりそれぞれのドメインの構成比率を求めることに成功した。
- (2) $\sqrt{3}$ -Ag超構造表面の構造モデルとしては、Ag原子が最外層モデルより上にある（すなわち最外層にAg原子の存在する）モデルが適当である。また、そのときのAg原子の配置は、被覆度が1 MLであるトライマーモデルか、あるいはHCTモデルが適当である。
- (3) 以上の結果を得ると共に、TOF-ICISS法の表面構造解析に対する有効性が示された。

2. 水素終端Si(111) 面上のAg薄膜成長過程の観察に関して

- (1) Ag薄膜は、水素吸着層の上に成長する。

(2) 基板温度が高温の時には、清浄表面ではAg原子の凝集が起こりS-Kモードの成長様式で薄膜が成長するのに対して、水素終端表面上では、Ag原子の凝集が抑制され層状に近い様式でAg(111)面がエピタキシャル成長する。

(3) 水素終端表面上に高温で成長したAg(111)面は、その結晶方位が基板Siの結晶方位と一致したA-domainが優勢に成長したシングルドメイン構造を形成している。

(4) 水素終端表面上に室温で成長したAg(111)面は、その結晶性において清浄表面上のAg(111)面よりやや優れているものの、清浄表面上と同じダブルドメイン構造を形成している。

(5) 清浄表面上においても、高温で成長するAg薄膜の、Ag原子の凝集によって形成される三次元島構造はAg(111)面が成長しており、その三次元島はA-domainが優勢なシングルドメイン構造を形成している。

(6) 上述の(1)の結果を得ると共に、TOF-ERDA法が表面水素の分析に有効な手法であることを示した。表面水素の時間変化を、表面に敏感に、また非破壊的に、その場観察することができる。

(7) 上述の(2)の結果を得ると共に、TOF-ICISS法が薄膜の成長過程のその場観察に有力な手法であることを示した。

3. 表面近傍における低速イオンの散乱過程に関して

(1) ICISS スペクトルにおける、多重散乱効果の寄与の様子と、表面下各層での散乱の寄与の様子を明らかにした。

(2) 低速イオン散乱においても、高速イオン散乱の場合と同様にチャネリ

ング現象がみられる。

(3) 後方散乱粒子と、前方透過粒子の方位分布を求めることにより、結晶構造を反映するブロッキングパターンを得た。またそのことより、低速イオン散乱法の表面解析における新たな可能性を示唆した。

4. アルゴンイオン衝撃によるSi(100)表面損傷に関して

(1) 表面下数層から数十層の表面損傷を評価することができた。

(2) 結晶軸に沿ってイオン衝撃を行った場合には、表面下の奥深くまで表面損傷が及ぶのに対して、結晶軸からずれたイオン衝撃では表面損傷は表面の浅い層に限られる。

(3) イオン衝撃により損傷した表面は、その後の熱処理により回復する。LEEDパターンの変化の見られる温度(900℃)よりも低温(600℃)で回復は始まり、約1000℃の高温アニールで完全に回復した。

(4) 以上の結果を得ると共に、低速イオン散乱法の適用範囲を広げた。

以上のことから、従来の低速イオン散乱法の持ついくつかの問題点を解決し、表面構造解析の手法として有効なTOF-ICISS/ERDA測定装置を開発し、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ると共に、手法の有効性を示し、またその適用範囲を広げることができたものと考えられる。

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浜口智尋教授並びに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）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裏克己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。

本研究全般の遂行にあたり、直接懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎助教授、並びに適切なる御助言と御討論を賜った同学科生地文也講師に心から感謝致します。

さらに、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、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）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荒木久技官、大倉重治技官、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。

最後に、本研究の各過程で御協力いただいた田中顕一郎氏、井澤洋介氏、小林忠司氏、佐賀山秀樹氏、木下敏宏氏、田中保宣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) 小間 篤、八木 克道、塚田 捷、青野 正和編、「表面物性工学ハンドブック」、（丸善株式会社、1987）
- 2) 日本学術振興会薄膜第131 委員会編、「薄膜ハンドブック」、（オーム社、1983）.
- 3) D.P.Smith; "Scattering of low-energy noble gas ions from metal surfaces", J.Appl.Phys.38(1967)340.
- 4) D.P.Smith; "Analysis of surface composition with low-energy back-scattered ions", Surf.Sci.25(1971)171.
- 5) H.H.Brongersma and P.M.Mul; "Analysis of the outermost atomic layer of a surface by low-energy ion scattering", Surf.Sci.35(1973)393.
- 6) T.M.Buck; Low-energy ion scattering spectrometry, in "Methods of surface Analysis", (ed. A.W.Czanderna, Elsevier, Amsterdam, 1975).
- 7) E.Taglauer and W.Heiland; "Surface analysis with low energy ion scattering", Appl.Phys.9(1976)261.
- 8) W.Heiland; "Ion scattering studies of surface crystallography", Appl. Surf.Sci.13(1982)282.
- 9) W.Heiland and E.Taglauer; "Low energy ion scattering: Elastic and inelastic effects", Nucl.Instr. and Meth.132(1976)374.
- 10) T.W.Rusch and R.L.Erickson; "Energy dependence of scattered ion yields in ISS", J.Vac.Sci.Tech.13(1976)374.
- 11) D.J.Godfrey and D.P.Woodruff; "Low energy ion scattering study of oxygen adsorption on Ni(100)", Surf.Sci.89(1979)76.
- 12) G.Engelmann, W.Englert, S.Kato, E.Taglauer and D.P.Jackson; "Neutralization effect for Ne⁺ scattering from a Cu(110) surface", Nucl. Instr. and Meth. B26(1987)522.
- 13) H-W.Lee and T.F.George; "Neutralization and excitation in low-energy ion-surface collisions", Surf.Sci.159(1985)214.
- 14) E.Taglauer, W.Englert, W.Heiland and D.P.Jackson; "Scattering of low-

- energy ions from clean surfaces: Comparison of alkali- and rare-gas-ion scattering", *Phys.Rev.Lett.* 45(1980) 740.
- 15) S.H.Overbury; "A comparison of scattering of low energy K⁺ and Ar⁺ from the Au(110) surface", *Surf.Sci.* 112(1981) 23.
 - 16) Y.S.Chen, G.L.Miller, D.A.H.Robinson, G.H.Wheatley and T.M.Buck; "Energy and mass spectra of neutral and charged particles scattered and desorbed from gold surfaces", *Surf.Sci.* 62(1977) 133.
 - 17) T.M.Buck, G.H.Wheatley and L.Marchut; "Order-disorder and segregation behavior at the Cu₃Au(001) surface", *Phys.Rev.Lett.* 51(1983) 43.
 - 18) W.Heiland, E.Taglauer and M.T.Robinson; "Multiple scattering of low energy rare gas ions: A comparison of experiment and computer simulation", *Nucl.Instr. and Meth.* 132(1976) 655.
 - 19) D.P.Jackson, W.Heiland and E.Taglauer; "Multiple-scattering effects in ion-surface interactions at low energies", *Phys.Rev.* B15(1981) 4198.
 - 20) T.Von dem Hagen, M.Hou and E.Bauer; "Structure effects in low energy K⁺ ion scattering from single crystal surfaces", *Surf.Sci.* 117(1982) 134.
 - 21) M.Aono, C.Oshima, S.Zaima, S.Otani and Y.Ishizawa; "Quantitative surface atomic geometry and two-dimensional surface electron analysis by a new technique in low-energy ion scattering", *Jpn.J.Appl.Phys.* 20(1981) L829.
 - 22) M.Aono, Y.Hou, C.Oshima and Y.Ishizawa; "Low-energy ion scattering from the Si(001) surface", *Phys.Rev.Lett.* 49(1982) 567.
 - 23) H.Niehus and G.Comsa; "Determination of surface reconstruction with impact-collision alkali ion scattering", *Surf.Sci.* 140(1984) 18.
 - 24) H.Niehus and G.Comsa; "Ion scattering spectroscopy in the impact collision mode (ICISS): Surface structure information from noble gas and alkali-ion scattering", *Nucl.Instr. and Meth.* B15(1986) 122.
 - 25) H.Niehus; "Enhancement of the ICISS method by simultaneous detection of ions and neutrals", *Surf.Sci.* 166(1986) L107.

- 26) K.Oura, M.Katayama, F.Shoji and T.Hanawa; "Real-space determination of atomic structure of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Au surface by low-energy alkali-ion scattering", *Phys.Rev.Lett.* 55(1985) 1486.
- 27) M.Aono, R.Souda, C.Oshima and Y.Ishizawa; "Structure analysis of Ag overlayers on Si(111) by low-energy Li⁺ ion scattering", *Surf.Sci.* 168(1986) 713.
- 28) K.Sumitomo, K.Oura, I.Katayama, F.Shoji and T.Hanawa; "A TOF-ICISS/ERDA apparatus for solid surface analysis", *Nucl.Instr. and Meth.* B33(1988) 871.
- 29) M.Katayama, E.Nomura, N.Kanekama, H.Soejima and M.Aono; "Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy (CAICISS): A novel method for surface structure analysis", *Nucl.Instr. and Meth.* B33(1988) 857.
- 30) H.Niehus; "Structure analysis of crystal surfaces by low energy ion beams", *Nucl.Instr. and Meth.* B33(1988) 876.
- 31) K.Sumitomo, K.Tanaka, Y.Izawa, I.Katayama, F.Shoji, K.Oura and T.Hanawa; "Structural study of Ag overlayers deposited on a Si(111) substrate by impact-collision ion-scattering-spectroscopy with time-of-flight detection", *Appl.Surf.Sci.* 41/42(1989) 112.
- 32) W.A.Lanford, H.P.Trautvetter, J.F.Ziegler and J.Keller; "New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids", *Appl.Phys.Lett.* 28(1976) 566.
- 33) J.L'Ecuyer, C.Brassard, C.Cardinal, J.Chabbal, L.Deschenes, J.P.Labrie, B.Terreault, J.G.Martel and R.G.St-Jacques; "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) K.Oura, J.Yamane, K.Umezawa, M.Naitoh, F.Shoji and T.Hanawa; "Hydrogen adsorption on Si(100)-2x1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis", *Phys.Rev.* B41(1990) 1200.
- 35) 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.
- 36) 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.
 - 37) M.Naitoh, F.Shoji and K.Oura; "Hydrogen-termination effects on the growth of Ag thin films on Si(111) surfaces", Surf. Sci. (in press)
 - 38) 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、59、(1990)937.
 - 39) K.Oura, F.Shoji and T.Hanawa; "Detection of hydrogen on solid surfaces by low-energy recoil ion spectroscopy", Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)L694.
 - 40) F.Shoji, K.Kashihara, K.Sumitomo and K.Oura; "Low-energy recoil-ion spectroscopy studies of hydrogen adsorption on Si(100)-2x1 surfaces", Surf.Sci. (to be published).
 - 41) J.W.Rabalais; "Direct recoil spectrometry", CRC Critical Rev. Solid State Matter.Sci.14(1988)319.
 - 42) J.W.Rabalais, O.Grizzi, M.Shi and H.Bu; "Surface structure determination from scattering and recoiling: W(211) and W(211)-p(1x2)-0", Phys.Rev.Lett.63(1989)51.
 - 43) O.Grizzi, M.Shi, H.Bu, J.W.Rabalais and P.Hochmann; "Time-of-flight scattering and recoiling spectrometry. I.Structure of the W(211) surface", Phys.Rev.B40(1989)10127.
H.Bu, O.Grizzi, M.Shi and J.W.Rabalais; "Time-of-flight scattering and recoiling spectrometry. II.The structure of oxygen on the W(211) surface", Phys.Rev.B40(1989)10147.
M.Shi, O.Grizzi, H.Bu, J.W.Rabalais, R.R.Rye and P.Nordlander; "Time-of-flight scattering and recoiling spectrometry. III.The structure of hydrogen on the W(211) surface", Phys.Rev.B40(1989)10163.
 - 44) K.Sumitomo, T.Kobayasi, I.Katayama, F.Shoji and K.Oura; "Hydrogen-mediated-epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low energy ion scattering", Phys.Rev. (submitted).
 - 45) M.T.Robinson and I.M.Torrens; "Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation", Phys.Rev.B9(1974)5008.
 - 46) S.H.Overbury, W.Heiland, D.M.Zehner, S.Datz and R.S.Thoe; "Investigation of the structure of Au(110) using angle resolved low energy K⁺ ion backscattering", Surf.Sci.109(1981)239.
 - 47) S.H.Overbury; "Surface layer relaxation on Mo(111) measured by low energy alkali ion scattering", Surf.Sci.175(1986)123.
 - 48) K.Sumitomo, F.Shoji and K.Oura; "Computer simulation of multiple scattering effects in low energy ion scattering", Surf.Sci. (submitted).
 - 49) J.A.Yarmoff, D.M.Cyr, J.H.Huang, S.Kim and R.S.Williams; "Impact-collision ion-scattering spectroscopy of Cu(119) and Cu(110)-(2x1)-0 using 5-keV ⁶Li⁺", Phys.Rev.B33(1986)3856.
 - 50) J.H.Huang, R.S.Daley, D.K.Shuh and R.S.Williams; "Surface structure of epitaxial NiSi₂ grown on Si(001) determined by low energy ion scattering techniques", Surf.Sci.186(1987)115.
 - 51) K.Sumitomo, K.Tanaka, I.Katayama, F.Shoji and K.Oura; "TOF-ICISS study of surface damage formed by Ar ion bombardment on Si(100)-2x1", Surf.Sci. (in press).
 - 52) E.J.van Loenen, M.Iwami, R.M.Tromp and J.F.van der Veen; "The adsorption of Ag on the Si(111)7x7 surface at room temperature studied by medium energy ion scattering, LEED and AES", Surf.Sci. 137(1984)1.
 - 53) G.Le Lay, M.Manneville and R.Kern; "Cohesive energy of the two-dimensional Si(111)-3x1Ag and Si(111) $\sqrt{3}$ -R(30°)Ag phases of the silver(deposited)-silicon(111)(substrate) system", Surf. Sci. 72(1978)405.
 - 54) M.Saitoh, F.Shoji, K.Oura and T.Hanawa; "Initial growth process and surface structure of Ag on Si(111) studied by low-energy ion-scattering spectroscopy (ISS) and LEED-AES", Surf.Sci.112(1981)306.

- 55) 齊藤光親, 「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)
- 56) R.J.Wilson and S.Chiang; "Structure of the Ag/Si(111) Surface by scanning tunneling microscopy", Phys.Rev.Lett. 58(1987)369.
- 57) R.J.Wilson and S.Chiang; "Registration and nucleation of the Ag/Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° structure by scanning tunneling microscopy", Phys.Rev.Lett. 59(1987)2329.
- 58) E.J.van Loenen, J.E.Demuth, R.M.Tromp and R.J.Hamers; "Local electron states and surface geometry of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag", Phys.Rev.Lett. 58(1987)373.
- 59) T.Takahashi, S.Nakatani, N.Okamoto, T.Ishikawa and S.Kikuta; "Study on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface structure by X-ray diffraction", Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L753.
- 60) E.Vlieg, A.W.Denier van der Gon, J.F.van der Veen, J.E.Macdonald and C.Norris; "The structure of Si(111)/($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° -Ag determined by surface X-ray diffraction", Surf.Sci. 209(1989)100.
- 61) Y.Terada, T.Yoshizuka, K.Oura and T.Hanawa; "A structure analysis of Ag-adsorbed Si(111) surface by LEED/AES", Surf.Sci. 114(1981)65.
- 62) J.Stohr, R.Jaeger, G.Rossi, T.Kendelewics and I.Lindau; "Structure of the Ag on Si(111)7x7 interface by means of surface EXAFS", Surf.Sci. 134(1983)169.
- 63) Y.Horio and A.Ichimiya; "Surface structure study of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag by incident beam rocking AES method", Surf.Sci. 164(1983)589.
- 64) S.Kono, K.Higashiyama, T.Kinoshita, T.Miyahara, H.Kato, H.Osawa, Y.Enta, F.Maeda and Y.Yaegashi; "Surface and bulk core-level shifts of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface: Evidence for a charged $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ layer", Phys.Rev.Lett. 58(1987)1555.
- 65) T.L.Porter, C.S.Chang and I.S.T.Tsong; "Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag surface structure studied by impact-collision ion-scattering spectrometry", Phys.Rev.Lett. 60(1988)1739.

- 66) A.Ichimiya, S.Kohmoto, T.Fujii and Y.Horio; "RHEED intensity analysis of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag structure", Appl.Surf.Sci. 41/42(1989)82.
- 67) K.Oura, M.Watamori, F.Shoji and T.Hanawa; "Atomic displacements of Si in the Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° -Ag surface studied by high-energy ion channering", Phys.Rev. B38(1988)10146.
- 68) J.A.Yarmoff, R.Blumenthal and R.S.Williams; "Low energy ion backscattering angular distributions of ${}^6\text{Li}^+$ from Cu(001)", Surf.Sci. 165(1986)1.
- 69) L.Smit and J.F. van der Veen; "Determination of atomic positions in the GaSb(110) and InAs(110) surfaces by medium-energy ion blocking", Surf.Sci. 166(1986)183.
- 70) U.Bangert, P.J.Goodhew, C.Jeynes and I.H.Wilson; "Low-energy(2-5keV) argon damage in silicon", Appl.Phys. 19(1986)589.
- 71) J.C.Bean, G.E.Becker, P.M.Petroff and T.E.Seidel; "Dependence of residual damage on temperature during Ar⁺ sputter cleaning of silicon", J. Appl. Phys. 48(1977)907.
- 72) I.Konomi, A.Kawano and Y.Kido; "Damage profiling of Ar⁺-irradiated Si(100) and GaAs(100) by medium energy ion scattering", Surf.Sci. 207(1989)427.
- 73) S.Ogawa, Y.Tanishiro and K.Yagi; "In situ studies of fast atom bombardment and annealing processes by reflection electron microscopy", Nucl. Instr. and Meth. B33(1988)474.
- 74) T.E.Seidel, R.L.Meek and A.G.Cullis; "Direct comparison of ion-damage gettering and phosphorus-diffusion gettering of Au in Si", J. Appl. Phys. 46(1975)600.
- 75) A.G.Cullis, T.E.Seidel and R.L.Meek; "Comparative study of annealed neon-, argon-, and krypton-ion implantation damage in silicon", J. Appl. Phys. 49(1978)5188.
- 76) P.Revesz, M.Wittmer, J.Roth and J.W.Mayer; "Epitaxial regrowth of Ar-implanted amorphous silicon", J. Appl. Phys. 49(1978)5199.

- 77) G.N.A van Veen, F.H.M.Sanders and J.Dieleman; "Anomalous Time-of-Flight distributions observed for argon implanted in silicon and resputtered by Ar⁺-ion bombardment", Phys.Rev.Lett. 57(1986)739.
- 78) I.M.Torrens; "Interatomic potentials", (Academic Press, New York, 1972)
- 79) J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark; "The stopping power and range of ions in solids 1", Vol.1(Pergamon Press, New York, 1985)
- 80) H.Hemme and W.Heiland; "A contribution to the structure analysis of the Au(110) surface", Nucl.Instr. and Meth.B9(1985)41.
- 81) F.Shoji, K.Kashihara, K.Oura and T.Hanawa; "Surface hydrogen detection by low energy ⁴He⁺ ion scattering spectroscopy", Surf.Sci. 220(1989)L719.
- 82) K.Oura, T.Kojima, F.Shoji and T.Hanawa; "Monte carlo simulation of channeling effects in high energy (MeV) phosphorus ion implantation into crystalline silicon targets", Nucl.Instr. and Meth.B37/38(1989)975.
- 83) K.Oura, H.Ugawa and T.Hanawa; "Computer simulation of reflection of P ions from Si(100) crystalline targets in grazing incidence ion implantation", J.Appl.Phys. 64(1988)1795.
- 84) 例えば R.Vignoni, E.J.Barsotti, S.Bracker, S.Hansen, R.Pordes, K.Treptow, V.White and S.Wickert; "Fermilab fast parallel readout system for data acquisition", IEEE Trans.Nucl.Sci. N34(1987)756.
- 85) R.C.Henderson; "Silicon cleaning with hydrogen peroxide solution: A high energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy study", J.Electrochem.Soc. 119(1972)772.
- 86) O.Grizzi, M.Shi, H.Bu, J.W.Rabalais, R.R.Rye and P.Nordlander; "Determination of the structure of hydrogen on a W(211) surface", Phys.Rev.Lett. 63(1989)1408.
- 87) M.Aono and M.Katayama; "A novel method for real-time structural monitoring of molecular beam epitaxy (MBE) processes", Proc. Japan Acad.

- B65(1989)137.
- 88) J.L.Vignes, F.Pellerin, G.Lorang, S.Bouquet, J.Le Héricy and J.P.Langeron; "Depth information in Auger electron spectroscopy", Surf.Sci. 152/153(1985)957.
- 89) S.Nishigaki, K.Takao, T.Yamada, M.Arimoto and K.Komatsu; "Metastable-atom deexcitation spectroscopy of clean and Ag-adsorbed Si(111) surfaces", Surf. Sci. 158(1985)473.
- 90) 裏 克己、「電子光学」、第14章、(共立全書、1979)

付録 チョッピングステージの設計

本研究で作成したTOF-ICISS/ERDA装置において、一次イオンビームのパルス化は、直交する2組の平行平板と、2組のスリット (slit A, slit B) からなるチョッピングステージで行われる。その際、パルスビームの時間幅や、エネルギーの変動は、装置の定数によって決まる⁹⁰⁾。平行平板にかけられるパルス電圧の条件と、パルスビームの時間幅、エネルギー変動について以下に述べると共に、装置の定数の満たすべき条件を検討する。考慮すべき装置定数は、slit Aの直径 R_a 、slit Bの直径 R_b 、平行平板の長さ l_1 、二つのスリットの間隔 l_2 、二つの平行平板の間隔 l_d 、平行平板の間隔 d 、平行平板にける電圧 V_0 、ビームの広がり角 δ 等である。

A. 1 偏向板の電圧

x 軸方向の偏向板の片側には、常時 V_0 の電位がかけられている。偏向板を通過するのにかかる時間 t_x の間パルス電圧 V_x がずっと0である場合スリットAを通過するイオンの x方向の速度成分 v_x は、(1 価のイオンの時)

$$v_x = \frac{e}{m_1} \cdot \frac{V_0}{d} \cdot t_x \quad (A. 1)$$

$$t_x = l_1 / v_{in} \quad (A. 2)$$

ここで、 v_{in} はビームの進行方向の速度であり、加速電圧を V_0 とすると、

$$v_{in} = \left(\frac{2eV_0}{m_1} \right)^{1/2} \quad (A. 3)$$

である。スリットBにおける変位 r は、

$$\begin{aligned} r &= \frac{v_x l_2}{v_{in}} \\ &= \frac{V_0}{d} \cdot \frac{l_1 l_2}{2V_0} \end{aligned} \quad (A. 4)$$

である。このとき、スリットBを通過するビーム強度が0となるためには、

$$r > \frac{1}{2} (R_a + R_b + l_2 \tan \delta) \quad (A. 5)$$

でなければならない。したがって、偏向電圧 V_0 の条件は、

$$V_0 > (R_a + R_b + l_2 \tan \delta) \frac{V_a}{l_1 l_2} d \quad (A. 6)$$

である。

さらに、スリットBを通過するビーム強度が、最大値 ($r = 0$ の時の値) の2分の1になる時の変位を $R_{1/2}$ (定数: 装置の幾何学的因子に依存) とすると、

$$R_{1/2} = \frac{V_{1/2}}{d} \cdot \frac{l_1 l_2}{2V_0} \quad (A. 7)$$

ビーム強度を正規分布で近似した場合、

$$\begin{aligned} R_{1/2} &= \left(\frac{\log(1/2)}{\log(1/100)} \right)^{1/2} \cdot R_c \\ &= 0.4R_c \end{aligned} \quad (A. 8)$$

但し

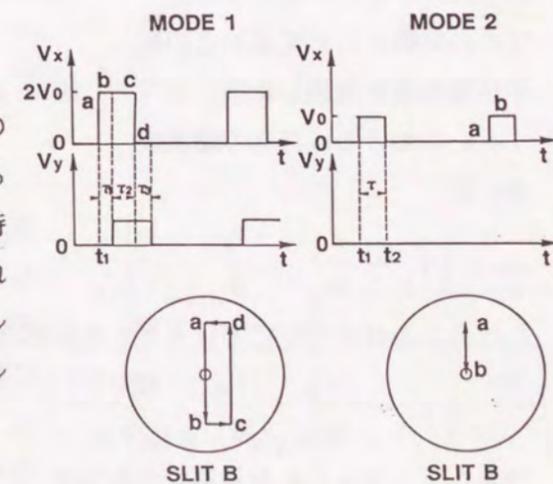
$$R_c = \frac{1}{2} (R_a + R_b + l_2 \tan \delta) \quad (A. 9)$$

A. 2 パルス電圧の幅

(a) MODE 1の場合

スリットBにおいてビームの中心が、図A. 1の様に変位するためには、(a) → (b)の変位時間よりも、 τ_1 が大きくなければならない。したがって、パルス電圧 $V_x(t)$ と $V_0(t)$ の、パルス幅、及び、タイミングには、次の条件を満たす必要がある。

$$\tau_1 > (l_1 - l_d) / v_{in} \quad (A. 10)$$



図A. 1 Chopping Platesのパルス電圧

同様に考えて

$$\tau_2 > (2l_1 + l_d) / v_{in} \quad (\text{A.11})$$

$$\tau_3 > (l_1 - l_d) / v_{in} \quad (\text{A.12})$$

但し、 l_d は、偏向板XとYの間の距離とする。

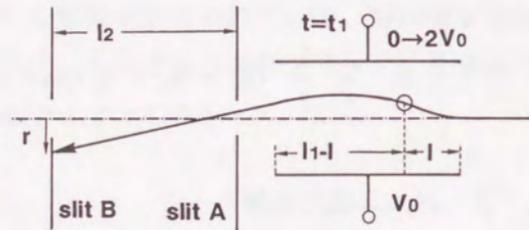
(b) MODE 2の場合

パルス電圧の幅によって、A.3節で示すように、ビームの通過時間幅が決まる。

A.3 ビームの通過時間幅

(a) MODE 1の場合

図A.2のように、偏向板Xを通過中に、電界の変化を受けた粒子だけがスリットBを通過できる。偏向板の中を l ($l < l_1$)だけ通過したとき、 $V_2(t)$ が0から $2V_0$ に変化したとする。



図A.2 MODE 1によるビームの偏向

(この時間を t_0 とする)この粒子が偏向板を通過した後、スリットAにおけるx方向の速度成分 v_x は、

$$v_x = \frac{e}{m_1} \cdot \frac{V_0}{d} \cdot \frac{(2l-l_1)}{v_{in}} \quad (\text{A.13})$$

となる。スリットBにおけるビームの変化 r は、

$$r = \frac{e}{m_1} \cdot \frac{V_0}{d} \cdot \frac{(2l-l_1)l_2}{v_{in}^2} \quad (\text{A.14})$$

であり、スリットBを通過する条件は、

$$|r| < R_c$$

式(A.14)より

$$l < \frac{1}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_c + l_1 \quad (\text{A.15})$$

$$l > - \frac{1}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_c + l_1 \quad (\text{A.16})$$

スリットBを通過し得る粒子の列の長さ l_0 は、

$$l_0 = \frac{2}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_c \quad (\text{A.17})$$

である。

したがって、ビームの通過時間幅 T_0 は、

$$\begin{aligned} T_0 &= \frac{l_0}{v_{in}} \\ &= \left(\frac{2}{e} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot (m_1 \cdot V_a)^{1/2} \cdot R_c \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる。

半値幅も同様に考えて、

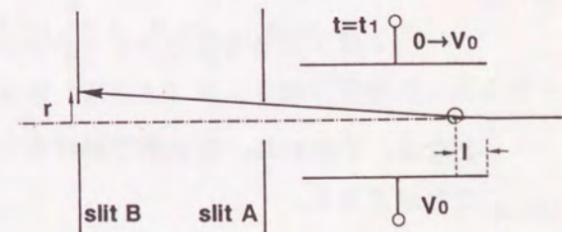
$$l_{0h} = \frac{2}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_{1/2} \quad (\text{A.19})$$

となり、時間幅 T_h は、

$$\begin{aligned} T_h &= \left(\frac{2}{e} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot (m_1 \cdot V_a)^{1/2} \cdot R_{1/2} \\ &= 0.4T_0 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

(b) MODE 2の場合

図A.3のように、偏向板Xを通過中に、電界の変化を受けた粒子は、その受けたX方向の力が十分に小さい場合スリットBを通過できる。偏向板の中を l ($l < l_1$)だけ通過したとき、 $V_2(t)$ が0から V_0 に変化したとする。(この時間を t_0 とする)この粒子が偏向板を



図A.3 MODE 2によるビームの偏向

通過した後、スリットAにおけるx方向の速度成分 v_x は、

$$v_x = \frac{e}{m_1} \cdot \frac{V_0}{d} \cdot \frac{l}{v_{in}} \quad (\text{A.21})$$

となる。スリットBにおけるビームの変化 r は、

$$r = \frac{e}{m_1} \cdot \frac{V_0}{d} \cdot \frac{l \cdot l_2}{v_{in}^2} \quad (\text{A.22})$$

であり、スリットBを通過する条件は、

$$|r| < R_c$$

式(A.22)より

$$l < \frac{2}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_c \quad (\text{A.23})$$

パルス電圧が、 $V_x = V_0$ から $V_x = 0$ に戻る時も同様に考えて、スリットBを通過し得る粒子の列の長さ l_0 は、

$$l_0 = v_{in} \cdot \tau - l_1 + 2l_{max} \quad (\text{A.24})$$

ここで、

$$l_{max} = \frac{2}{l_2} \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot V_a \cdot R_c \quad (\text{A.25})$$

$$\tau > \frac{l_1 - l_{max}}{v_{in}} \quad (\text{A.26})$$

したがって、ビームの通過時間幅 T_0 は、

$$T_0 = \frac{l_0}{v_{in}} = \tau - \frac{l_1}{v_{in}} + \left(\frac{8}{e} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{l_2} \cdot \left(\frac{V_0}{d} \right)^{-1} \cdot (m_1 V_a)^{1/2} \cdot R_c \quad (\text{A.27})$$

となる。すなわち、偏向板にかけられるパルス電圧の幅により容易に変更することができる。

A. 4 エネルギーの変化

ビームの進行方向と垂直方向に電界のかかる横型の偏向板であっても、縦方向（ビームの進行方向）の電界成分は付随している。それにより、縦方向の速度分布幅（エネルギー分布幅）が増大することになる⁹⁰⁾。特に、図A. 4のように平行平板全体に正の電位がかかる場合、偏向板に入る前にイオンは減速され、出るときに加速される。

(a) MODE 1の場合

偏向板を通過中に電界の変化を受け、スリットBを通過する粒子A, Bについて考える。(図A. 4参照)

粒子A, Bともに偏向板に入る前に E_{Ai} , E_{Bi} のエネルギーを失う。

$$E_{Ai} = E_{Bi} = e \cdot \frac{V_0}{2} \quad (\text{A.28})$$

また、粒子A, Bともに、偏向板を出る時 E_{Ao} , E_{Bo} のエネルギーを受け取る。

$$E_{Ao} = E_{Bo} = e \cdot \frac{3V_0}{2} \quad (\text{A.29})$$

すなわち、粒子A, Bともに偏向板を通過した後のエネルギー E_A, E_B は

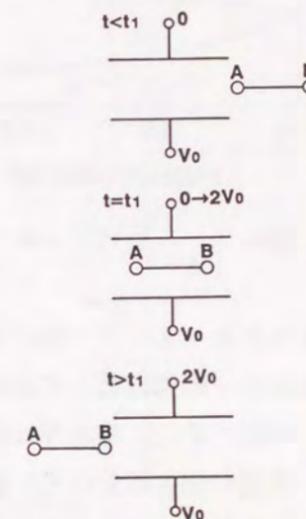
$$E_A = E_B = e \cdot (V_a + V_0) \quad (\text{A.30})$$

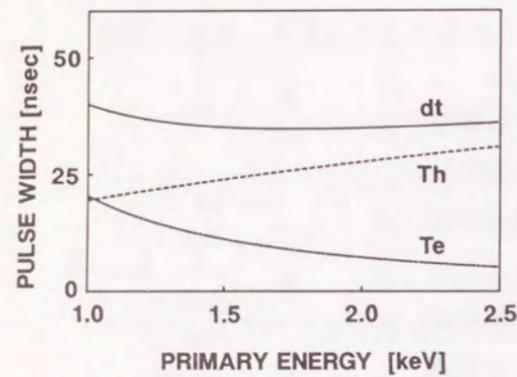
となり、エネルギーが大きくなっていることに注意が必要である。

さらに、横方向(X軸方向)の分布(直径 R_a)により進行方向のエネルギー成分に関しても ΔE_0 の広がりを持つようになる。

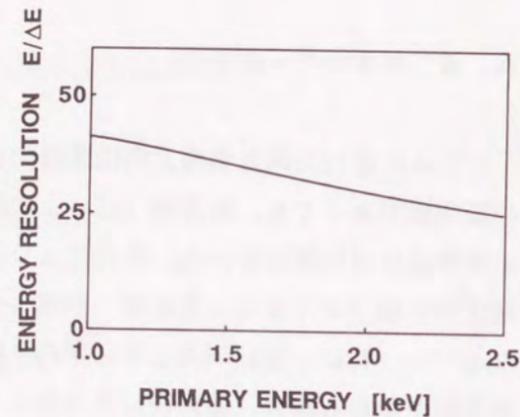
$$\Delta E_0 = R_a \cdot \frac{V_0}{d} \quad (\text{A.31})$$

表3. 1に示す様な各装置定数を持つ本実験装置では、試料表面のパルス幅 dt は、式(A.20)で計算されるチョッピングステージを通過するパルス幅 T_b と、式(A.31)で





図A. 5 入射ビームのパルス幅



図A. 6 エネルギー分解能

計算されるエネルギー幅によって広がる時間幅 T_e とから図A. 5のように一次イオンエネルギーの関数として求められる。また、これより、エネルギー分解能 $E/\Delta E$ もまた、一次イオンエネルギーの関数として図A. 6のように25 ~ 40の範囲で求められる。実際の測定において、散乱粒子のエネルギーは、一次イオンエネルギーより小さくなるため、そのエネルギー分解能はさらによい値(30 ~ 50)が期待される。チョッピングステージを通過することにより横方向のエネルギーを受けていることにも注意をする必要がある。

(b) MODE 2の場合

スリットBを通過する粒子の先端の粒子Aと最後尾の粒子Bについて考える。

(図A. 7参照)

粒子A, Bともに偏向板に入る前にそれぞれ E_{Ai}, E_{Bi} のエネルギーを失う。

$$E_{Ai} = e \cdot \frac{V_0}{2} \quad (A.32)$$

$$E_{Bi} = e \cdot V_0 \quad (A.33)$$

また、粒子A, Bともに、偏向板を出る時それぞれ E_{Ao}, E_{Bo} のエネルギーを受け取る。

$$E_{Ao} = e \cdot V_0 \quad (A.34)$$

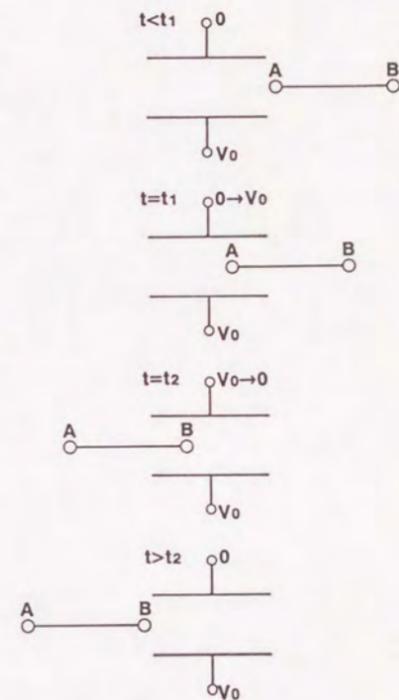
$$E_{Bo} = e \cdot \frac{V_0}{2} \quad (A.35)$$

すなわち、粒子A, Bの偏向板を通過した後のエネルギー E_A, E_B はそれぞれ

$$E_A = e \cdot \left(V_0 + \frac{V_0}{2} \right) \quad (A.36)$$

$$E_B = e \cdot \left(V_0 - \frac{V_0}{2} \right) \quad (A.37)$$

となり、 V_0 のエネルギー幅を持つようになることに注意が必要である。パルス幅を変更することは容易であるが、高いエネルギー分解能を得ることは困難である。本研究では、高いエネルギー分解能が必要なときにはMODE 1によるパルス化を行い、測定時間を短縮するときにはMODE 2によるパルス化を行った。



図A. 7 MODE 2の場合のエネルギーの変化

