



## 放射光を利用したSF<sub>6</sub>分子および半導体表面の 光化学反応に関する研究

持地 広造

(株)日立製作所中央研究所\*

### Studies on Photo-Chemical Reactions of SF<sub>6</sub> Molecule and Semiconductor Surfaces using Synchrotron Radiation

Kozo MOCHIJI

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Photo-dissociation of SF<sub>6</sub> and photon-stimulated ion desorption from chemically and physically modified Si and GaAs surfaces are investigated by using synchrotron radiation. Excitation of fluorine K and sulfur L levels of SF<sub>6</sub> yields highly dissociated and multiply charged ions such as SF<sup>2+</sup>, S<sup>2+</sup>, and S<sup>3+</sup> that are not seen with valence level excitation. Excitation of sulfur L levels is found to be more dissociative than that of fluorine K levels in the sense that more atomic ions and more multiply charged ions are produced. The generation mechanism for S<sup>3+</sup> is discussed by considering the two-step Auger cascade decay of sulfur L holes.

Photon-stimulated desorption of H<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, and F<sup>+</sup> ions was observed from hydrofluoric (HF) acid treated Si surfaces. The yield of O<sup>+</sup> ions was increased more than 30-fold by exposure to atomic hydrogen before irradiation of synchrotron radiation. Low kinetic energy H<sup>+</sup> ions are observed only from HF treated Si surface presumably arising from scission of Si-H bonds while higher kinetic energy H<sup>+</sup> ions attributed to adsorbed hydrocarbon dissociation are observed both for the HF treated and as-received Si surfaces. By irradiation of synchrotron radiation on SF<sub>6</sub>-adsorbed SiO<sub>2</sub> and Si surfaces, ionic products such as SiF<sup>+</sup> and SO<sup>+</sup> are obtained only from SiO<sub>2</sub> which corresponds to selective etching of SiO<sub>2</sub>. Photon-stimulated desorption of Ga<sup>+</sup> ions is observed only from chlorine (Cl)-adsorbed GaAs (100) surface while Cl<sup>+</sup> desorption was observed both from Cl-adsorbed GaAs (100) and GaAs (111) B surfaces. The photon energy dependence of Cl<sup>+</sup> desorption yield suggests that the photo-ionization of Cl-core levels is much more effective for Cl<sup>+</sup> desorption than that of As core levels.

The mechanisms for the above results are discussed from the viewpoint of localization of multiple holes which are produced through core-level excitation by synchrotron radiation and Auger relaxation. Additionally, the possibilities of using synchrotron radiation-induced reactions for controlling surface structure on the atomic scale are discussed.

\* (株)日立製作所 中央研究所 探索研究部 〒185 東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280  
TEL 0423-23-1111 (内3471) FAX 0423-27-7707

## 1. はじめに

真空紫外から軟X線領域の光は物質を構成する原子の内殻電子を励起、あるいは電離することができる。原子や分子の内殻電子が光励起または、光電離されると、その内殻電子準位の正孔を埋めべく価電子などエネルギー準位の高い電子が移動するが、このときの電子の緩和エネルギーを得て、蛍光あるいは Auger 電子の放出が起こる。軽元素 (原子番号  $\leq 20$ ) の場合、主に Auger 過程により電子の再配置が起こり、その終状態は複数の正孔が局在した状態になる。特に分子の場合には外殻の結合性価電子が失われることになり、その結果分子は種々のフラグメントに解離する。これまで、放射光を利用した分子の内殻励起反応の研究については  $\text{SiH}_4$ <sup>1,2)</sup>,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ <sup>3)</sup> などをはじめ、いくつかの分子に関する報告があるが、ここでは  $\text{SF}_6$  分子について紹介する<sup>4)</sup>。  $\text{SF}_6$  は Si や  $\text{SiO}_2$  など半導体材料のプラズマエッチング様にエッチャント分子として広く利用されているが、放射光を用いた光エッチングにおいても使用されている。しかし、同じ  $\text{SF}_6$  ガス雰囲気でもエッチングを行っても放射光エッチングの場合には、Si よりも  $\text{SiO}_2$  のほうがエッチング速度が速いなど、プラズマエッチングとは著しく異なる特性を示すことが報告されている<sup>5,6)</sup>。この一つの要因として、プラズマと放射光照射における  $\text{SF}_6$  の解離反応の違いが考えられる。これまでに He 放電ランプ ( $h\nu = 21\text{eV}$ ) 等を利用して価電子領域で  $\text{SF}_6$  の光解離反応を調べた報告はあるが<sup>7)</sup>、内殻電子の光励起による  $\text{SF}_6$  の化学反応は報告がない。

一方、固体表面を構成する原子や表面に吸着する原子や分子の内殻電子を光によって励起あるいは電離した場合、これに続く Auger 緩和過程により複数の正孔が生成され、これらのクーロン反発力によって表面の原子や分子がイオンとして脱離する可能性がある<sup>8)</sup>。この現象は光刺激イオン脱離と呼ばれ、気相中分子の解離とならんで光励起プロセスの重要な素過程である。筆者らは、表面に

おける原子の結合状態がその脱離特性にどのように影響するかに着目して研究を進めてきた。ここでは、吸着状態にある Si ならびに GaAs 表面からの光刺激イオン脱離についての検討結果を紹介する<sup>9-12)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{SF}_6$ 分子の光解離実験

Brookhaven 国立研究所の放射光実験施設 (NSLS, U15 ビームライン<sup>13)</sup>) において使用した実験装置の構成を Fig. 1 に示す。このビームラインにはトロイダル回折格子を搭載した分光器が備えられており、光子エネルギー: 300~900eV、分解能 ( $E/\Delta E$ ): 300 の分光した光を利用できる。 $\text{SF}_6$  分子線と放射光ビームを交差させて分子を光イオン化し、分子線と放射光ビームの両方に垂直な方向に電場を設け、光電子と解離イオンを互いに反対の方向に引き込んだ。光電子は半球静電型電子エネルギーアナライザー (VSWHA100) によりエネルギーを分別した後、時間/電圧変換器 (TDC, LeCroy4208) のスタート信号として取り込んだ。解離イオンは飛行管をドリフトした後 TDC のストップ信号として取り込んだ。TDC の出力をパソコン (PDP 11/23) に蓄積し、そのヒストグラムを作成することにより、光解離イオンの飛行時間 (TOF) スペクトルを得た。当初、スタート信号の光電子として S-LVV などの Auger 電子の利用を試みたが、Auger 電子の強度が著しく弱いためか TDC が良好に働かなかった。そこで、運動エネルギーが 10eV 以下の 2 次電子を利用することにした。 $\text{SF}_6$  分子線は  $10^{-5}$  Torr オーダーの高圧側から直径 100 $\mu\text{m}$  のノズルと直径 500 $\mu\text{m}$  のスキマーを通して光照射室側に噴射させた。実験中の光照射室の圧力は  $10^{-7}$  Torr オーダーであった。これらの条件により得られた分子線は超音速の自由噴流であり、分子間衝突が無視できる状態にある。

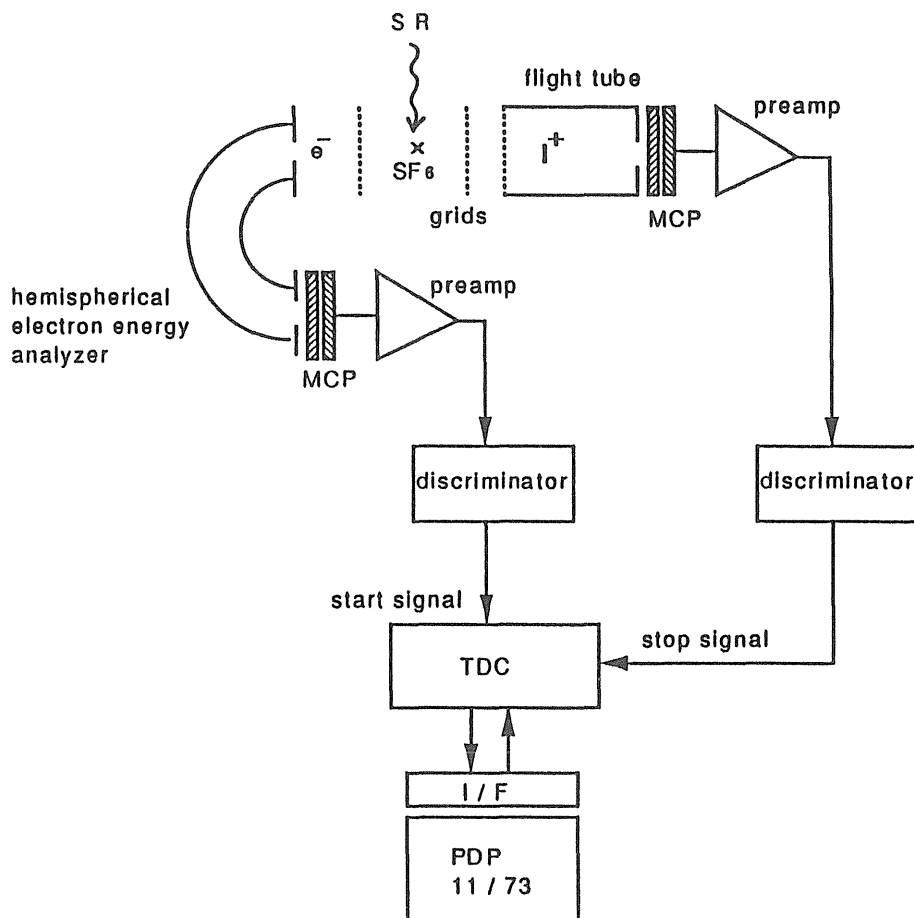


Fig.1 Experimental setup for time-of flight mass spectroscopy of fragment ions of  $\text{SF}_6$  by irradiation of synchrotron radiation.

## 2.2 光刺激イオン脱離実験

光刺激脱離イオンの計測には四重極質量分析法および TOF 計測法を利用した。Fig. 2 は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (2.5GeV 電子蓄積リング) のビームライン 8A に接続した脱離イオン計測装置の構成図である。ビームライン 8A<sup>14)</sup> に付属の回折格子分光器<sup>15)</sup> から出射される分光された光 (光子エネルギー: 100~1000eV), あるいは 0 次光 (1keV 付近を最大強度とする連続光) を試料に照射した。光刺激イオン脱離の計測に先立って, 上記の分光した放射光ならびに電子エネルギーアナライザー (CLAM-2, Vacuum Generator) を用いて光電子分光 (XPS) および Auger 電子分光を行い, 試料の表面状態を評価した。光刺激脱離イオンの計測においては微量な脱離イオンを効率よく四重極質量分析計 (MSQ-400, UL-

VAC) に取り込むために試料と四重極入口の電位差を 100V, 距離を 2cm に設定した。試料表面から脱離するイオンのみを検出するために, 四重極分析計に付属のイオン化フィラメントは作動させていない。検出されたイオン信号はパルスカウンタ方式により処理した。

光刺激脱離イオンの TOF 計測実験は, 当初 (1990年, 4月), Brookhaven 国立研究所の放射光実験施設 (NSLS, U15 ビームライン) において行った。このときの光刺激脱離イオンの TOF 計測装置の構成図を Fig. 3 に示す。試料表面からイオン飛行管入口までの距離は 2cm, 飛行管の長さは 0.53cm, 飛行管出口から MCP までの距離は 0.15cm である。試料は接地され, 飛行管の電位は -800~1800V, また, MCP の入口の電位は -2000V に設定した。通常の放射光ではパルス間隔

が非常に短く、飛行時間計測が困難であるため、シンクロトロンを周回している電子の群れ(バンチ)の数を9バンチから1バンチに減らすことにより、パルス間隔を通常の19nsから170nsまで延ばしている。シンクロトロンの高周波加速器の周波数を9で割ったパルス信号(5.9MHz)とイオン検出器に到達した信号の時間差をTACにより電圧に

変換し、脱離イオンの飛行時間スペクトルを測定した。後日、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設においてもシングルバンチモードの利用が一般に公開されるようになったので、本報告で述べる光刺激脱離イオンのTOF計測の一部は高エネルギー物理学研究所において行った。このときの測定装置の構成はFig. 3に示したものと同じであるが、放射光のパルス間隔は624ns<sup>16)</sup>になっている。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 SF<sub>6</sub>分子の光解離

SF<sub>6</sub>の構成原子であるFのK吸収端付近で光子エネルギーを変えながら、光イオン化により生成したすべての種類の解離イオン強度の緩和を測定した結果をFig. 4に示す。この全イオンスペクトルはSF<sub>6</sub>の吸収スペクトルに対応する。全イオンスペクトルには2つのピークが観測される。軟X線領域における吸収端近傍のこのようなピーク、すなわち、束縛励起状態への遷移は、SO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>など電気陰性度の高い原子を含む分子に特有のものであり、これらの分子の対称性によって特定の電子励起状態への遷移確率が強調されたために現れたものである(形状共鳴<sup>17)</sup>)。SF<sub>6</sub>分子軌道と構成原子の原子軌道とのエネルギー相関図をFig. 5に

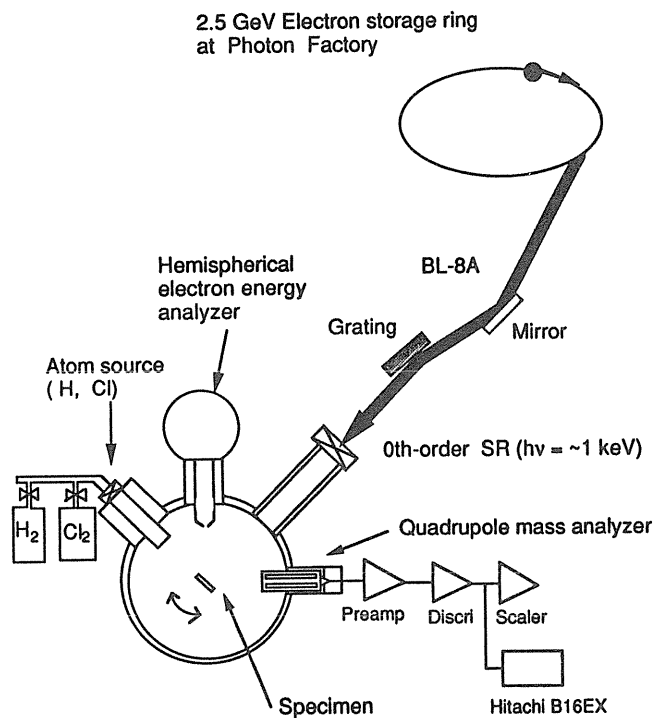


Fig.2 Experimental setup for quadrupole mass spectroscopy of photon-stimulated ion desorption by using synchrotron radiation.

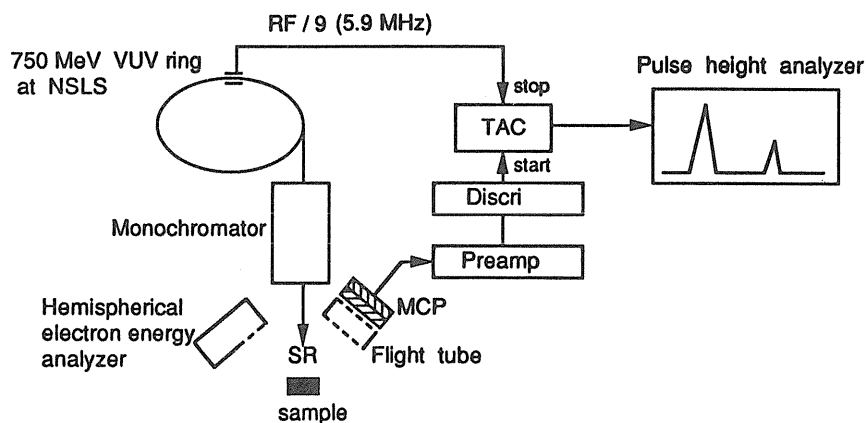


Fig.3 Experimental setup for time-of flight mass spectroscopy of photon-stimulated ion desorption by using synchrotron radiation from the single-bunch mode-operated electron storage ring.

示す。DehmerはF吸収端付近における吸収スペクトルの帰属を行っており<sup>17)</sup>、彼の結果と Fig. 4の全イオンスペクトルを比較すると697eV付近のピークはF1s準位から6t<sub>1u</sub>準位および2t<sub>2g</sub>準位への

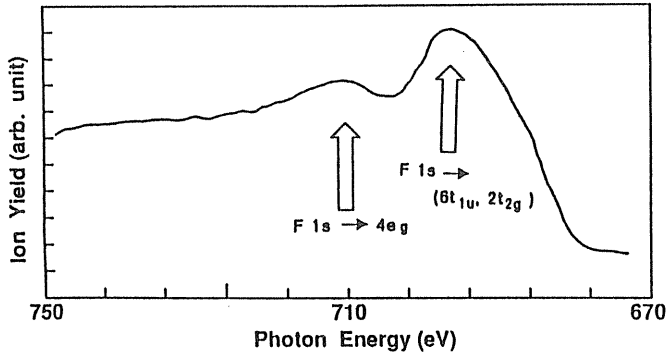


Fig.4 Total ion yield spectrum of SF<sub>6</sub> in the region of the fluorine K edge.

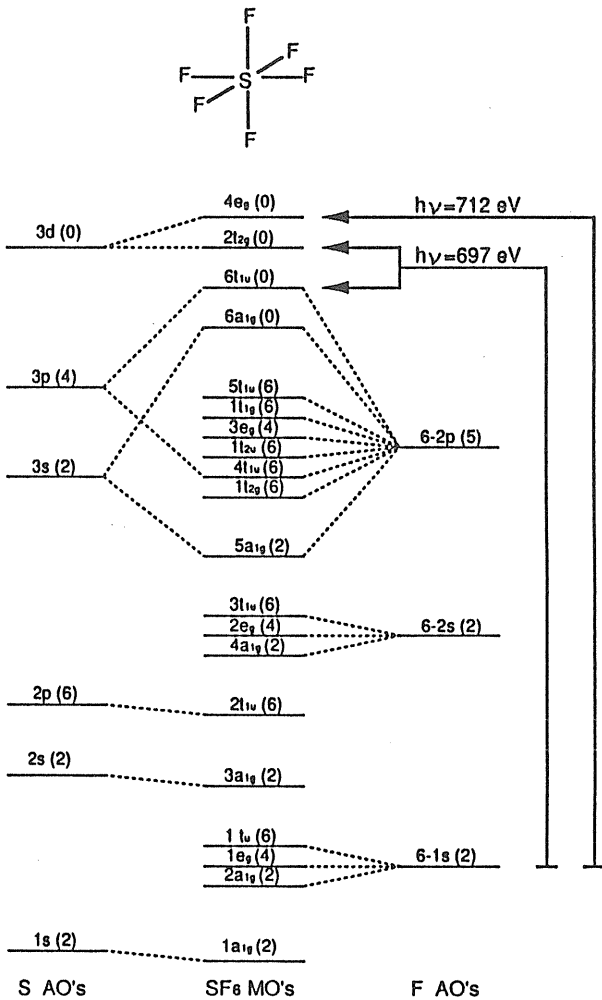


Fig.5 Schematic diagram for molecular orbitals of SF<sub>6</sub>.

遷移(吸収スペクトルではそれぞれ693.4eVおよび698.7eV)が分解能不足で十分に分離できなかったものであり、一方、712eV付近のピークはF1s準位から4e<sub>g</sub>準位への遷移(同じく、711.9eV)によるものと解釈される。

次に、上記のピーク位置を含む3種類の光子エネルギーの光でSF<sub>6</sub>を照射したときにそれぞれ生成されたフラグメントイオンのTOFスペクトルを Fig. 6に示す。これらのスペクトルに共通していることは、S<sup>+</sup>、SF<sup>2+</sup>など解離度の高い、また1価以上の価数を持つフラグメントイオンが生成されていることである。WalkerらはHe放電ランプ(hν: 21eV)を励起光源に用いてSF<sub>6</sub>の光解離イオンを測定した結果、観測されたイオン種はSF<sub>6</sub><sup>+</sup>、SF<sub>5</sub><sup>+</sup>、SF<sub>4</sub><sup>+</sup>およびSF<sub>3</sub><sup>+</sup>のみであり、これらの存在比は3 × 10<sup>-4</sup>: 1.0: 0.11: 0.14であることを報告している<sup>7)</sup>。すなわち、価電子励起の場合は光解離イオン

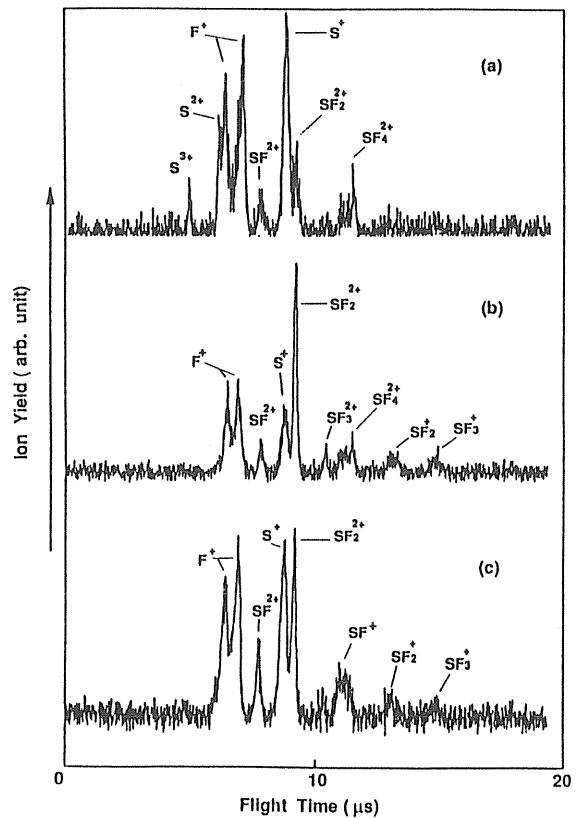


Fig.6 Time-of-flight mass spectra of SF<sub>6</sub> obtained with excitation at (a) 650eV, (b) 697eV, and (c) 712eV.

のほとんどは  $SF_6^+$  である。このように内殻電子励起と価電子励起とは、励起後に起こる分子の解離反応のパターンが著しく違うことがわかる。これは内殻電子の励起に続いて生じる Auger 電子緩和過程と深く関係している。今、光子エネルギーが 650eV の光で励起したときに観測されている  $S^{3+}$  の生成機構について考えてみる。650eV の光では F1s 電子を励起したり、イオン化することはエネルギー的に不可能であり、この場合は主に S 原子の L 殻電子がイオン化される。Fig. 7 に示すように S-L<sub>1</sub> 電子がイオン化された場合、S-L<sub>1</sub> 準位の正孔を埋めるべく上位の S-L<sub>2,3</sub> 電子が移動し、このときの緩和エネルギーを得て価電子が放出される (LLV Auger 過程)。引き続き、S-L<sub>2,3</sub> の正孔への電子移動に伴い、さらに価電子がもうひとつ放出される (LVV Auger 過程)。これらの2段階の Auger 過程を経て形成された  $SF_6^{3+}$  は3個の価電子が失われて、極めて不安定な状態にあり、 $S^{3+}$  の生成を含むいくつかの経路でクーロン爆発的に解離したものと考えられる。このように解釈すると

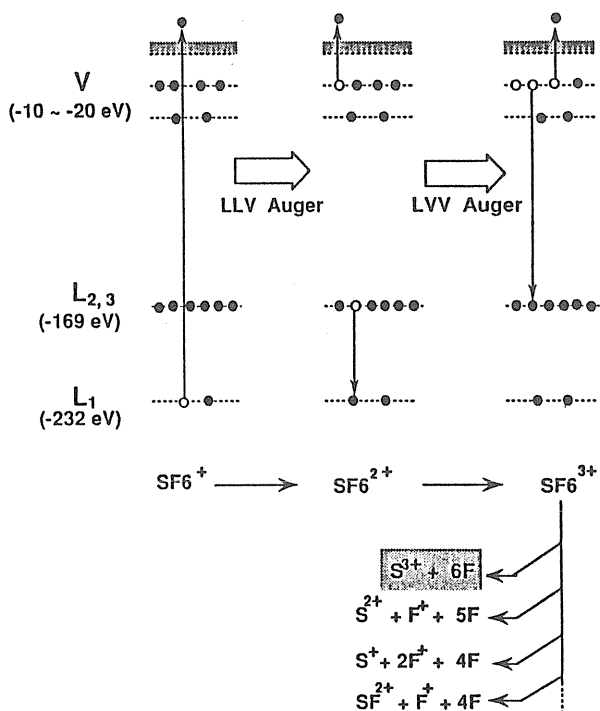


Fig.7 Schematic representation of typical sulfur L-hole relaxation process.

697eV あるいは 712eV の光を照射した場合には、 $S^{3+}$  の強度が他のフラグメントイオンに比べて著しく小さくなっていることも理解できる。すなわち、先に述べたように、これらの光子エネルギーの光によって F1s 準位の電子が共鳴的に束縛励起状態へ遷移されることになるので、この後、Auger 過程を経て2個までの価電子放出はありうるが、3個の放出は不可能であると考えられるからである。

以上の結果から、内殻電子の励起によって引き起こされる複数の Auger 過程は、解離度ならびに価数の高いフラグメントイオンの生成に重要な役割を果たしていること、さらに、 $SF_6$  のように形状共鳴を起こす分子では、照射する光の光子エネルギーが吸収端付近で変わることによって分子の解離反応の経路が異なってくる事がわかる。

## 3.2 Si 表面からの光刺激イオン脱離

### 3.2.1 HF 処理 Si 表面

(1) 表面結合状態の違いによるイオン脱離効率の変化

Fig. 8 は 50% の HF (フッ化水素) 水溶液で洗浄した Si(111) 表面に BL8A の分光器の 0 次光を照射した時の脱離イオンの質量スペクトルである。主な脱離イオンとして H<sup>+</sup> と F<sup>+</sup> が観測されている。

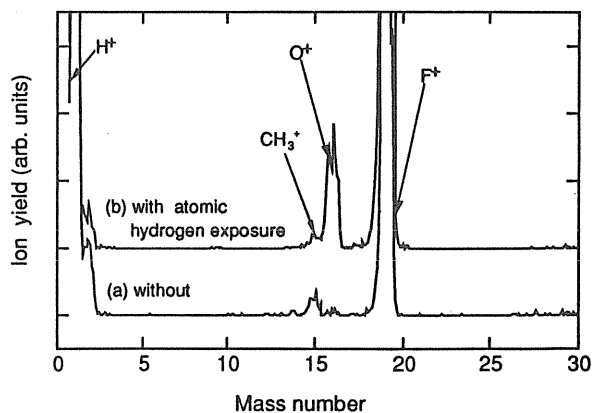


Fig.8 Quadrupole mass spectra of photon-stimulated desorption ions from HF(50%) treated Si(111) surface, (a) without, (b) with atomic hydrogen exposure.

これらのイオンは試料表面で終端しているHあるいはF原子がイオンとして脱離したものである。ここで、HF水溶液で洗浄した試料表面をあらかじめ水素原子(ラジカル)に曝してから放射光を照射した場合、 $O^+$ の脱離量が飛躍的(～30倍)に増加した。水素原子は電子衝撃加熱で高温(～2000℃)にしたWパイプ中に水素ガスを流すことにより生成したものを利用している。同様の現象は熱酸化(1200℃)したSi表面でも顕著に観測されており、この場合には水素原子処理により、 $O^+$ の脱離量は約200倍に増加した(Fig. 9)。これらの $O^+$ 脱離の増加は水素原子処理により表面の-Si-O-Si結合が-Si-O-H結合に変わっているためと考えられる(Fig. 10)。すなわち、イオンの脱離は表面原子の電子状態励起後の緩和過程によって生成される正孔間の反発力によって引き起こされると考えられる。しかし、これらの正孔の存在寿命は短いので(～ $10^{-14}$ s以下)、-Si-O-Siのような架橋型の結合の場合、2つのSi-O結合が同時に解離して $O^+$ が脱離するためにはより多数の正孔が局在する必要があり、その確率は小さいと考えられる。一方、-Si-O-H結合の場合は、質量スペクトルに $OH^+$ が観測されていないことから、まず、優先的に水素原子が $H^+$ として脱離した後、Si-O結合が

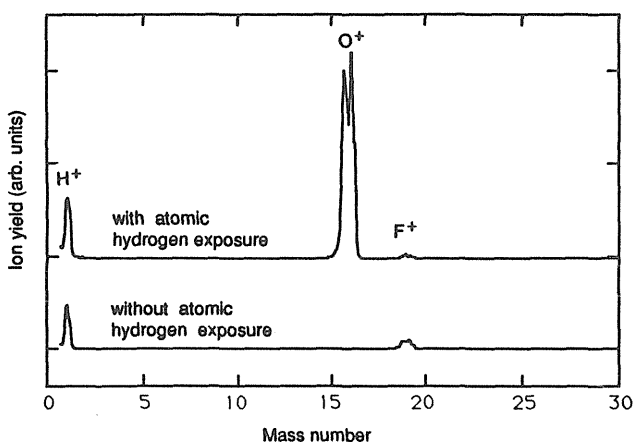


Fig.9 Quadrupole mass spectra of photon-stimulated desorption ions from thermally oxidized Si surface, with and without atomic hydrogen exposure.

ら $O^+$ が脱離したものと考えられる。これらの実験結果は、同じ種類の原子であっても、表面におけるその原子の結合状態によって、その原子がイオンとして脱離する効率が大きく異なることを示すものである。

(2) 表面結合状態の違いによる脱離イオンエネルギーの変化

Fig. 11は、Si(100)を購入してそのままの表面と、10%のHF水溶液で30s間洗浄した表面に放射光( $h\nu = 550\text{eV}$ )を照射したときに観測された脱離イオンのTOFスペクトルである。ここで、未処理のSi表面からは単一のピークのみが観測されているが、HF処理を行った表面からは、新たに、もう一本の遅いピークが観測されている。試料表面と飛行管の間の電位差を変えてこれらのイオンの飛行時間変化を測定したところ、Fig. 12に示す結果となった。脱離イオン検出部の設定電位に基づいて、イオン種を想定してその軌道計算を行った結果、同図に示す通り、これらのピークはいず

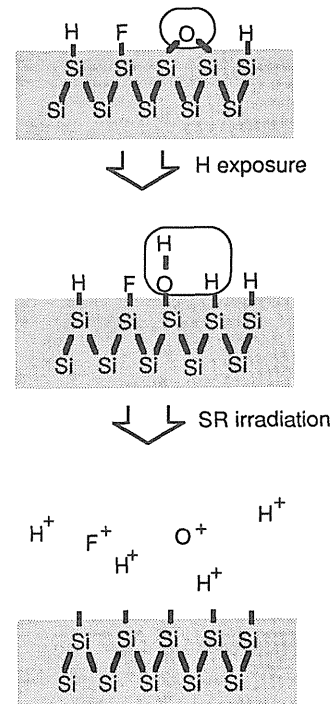


Fig.10 Schematic representation of the photon-stimulated desorption mechanism of  $O^+$  ions when exposure to atomic hydrogen.

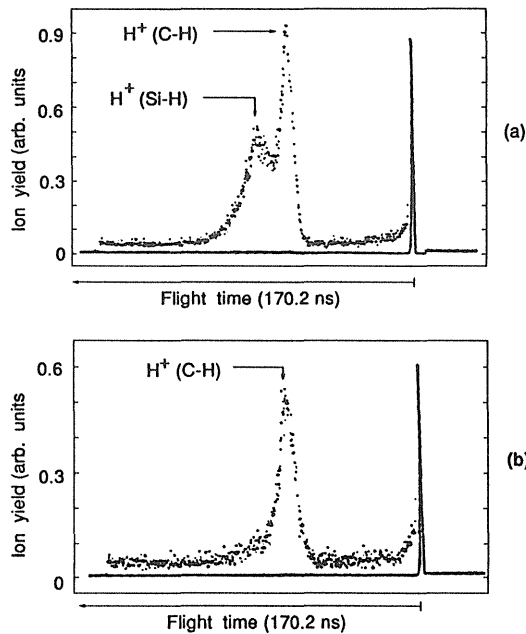


Fig.11 Time-of-flight spectra of photon-stimulated desorption ions from (a) HF treated and (b) as-received Si(100) surfaces at a photon energy of 550eV.

れも  $H^+$  であり, 速い  $H^+$  は 55eV, 遅い  $H^+$  は 0eV の運動エネルギーを脱離時に持っていることが判明した。運動エネルギーの測定誤差は 0.5eV 以下と推定されるのでこれら 2 種類の  $H^+$  の運動エネルギーの差は 50eV 以上であることは確実である。これらの運動エネルギーの違いは表面の水素原子の結合状態と何らかの関係があるものと考えて, 試料の表面状態を光電子分光法により解析した。Fig. 13 は光子エネルギーが 700eV の光で照射したときの広エネルギー領域での光電子スペクトルである。未処理の表面に較べて HF 洗浄をした表面では, 酸素原子の濃度が減少している。これを詳しく見るために, Si2p 光電子スペクトルをより高い分解能で測定した結果を Fig. 14 に示す。HF 洗浄をした表面では未処理の表面に較べて SiO<sub>2</sub> のピークが減少し, Si のピークが増加していることがわかる。これらの結果から, 未処理の表面では Si の自然酸化膜の上に炭化水素など炭素を含む有機層が堆積しており, HF 洗浄した表面ではかなりの自然酸化膜は溶解されるが, ほとんどの有機層はそ

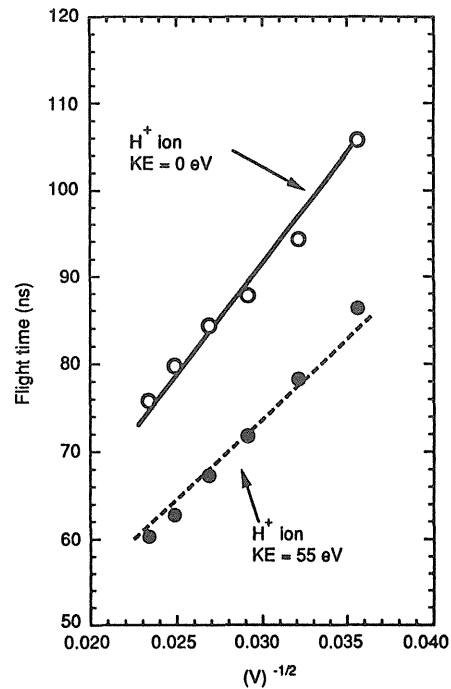


Fig.12 The dependence of the flight times on flight-tube voltage for photon-stimulated desorption ions from the HF treated Si(100) surface. The open circles and the solid circles are experimental data. The solid and dashed lines are calculated by ion trajectory simulations. The initial kinetic energies of the fast and slow ions are shown.

のまま残存しているものと考えられる。Fig. 13 で HF 洗浄後に炭素の濃度が増加しているのは, 試料によって有機層の程度がばらついていたためと思われる。HF 水溶液により自然酸化膜が溶解除去された Si 表面は水素原子で終端されていることが知られている<sup>18)</sup>。したがって, Fig. 14 の TOF スペクトルにおいて, 未処理の表面で観測されている  $H^+$  は表面を覆う炭化水素から脱離した水素イオンであり, HF 処理表面で観測されている遅い方の  $H^+$  は Si に結合している水素が脱離したものであると推定される。すなわち, 結合状態の違いが脱離イオンの初期運動エネルギーの差に反映されたものである。ここで, 炭化水素から脱離した  $H^+$  の運動エネルギーが 50eV 以上もあることは注目される。これまでに光刺激脱離イオンの運動エネルギーを測定した例は少ない。Brookhaven 国立研究所の E. D. Johnson らは, 放射光照射によって酸化 Al 表面



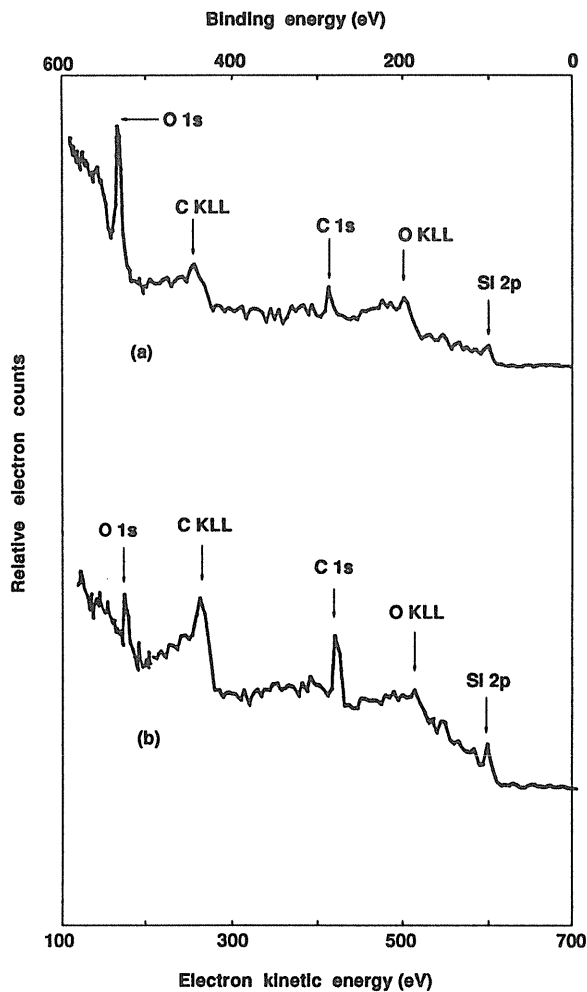


Fig.13 Photoelectron and Auger electron spectra for (a) as-received, (b) HF treated Si(100) surfaces excited at a photon energy of 700eV.

から数種類の異なる運動エネルギーを持つ  $H^+$  が脱離し、最も高い運動エネルギーは 23eV であることを報告している<sup>19)</sup>。また、彼らは観測された  $H^+$  はいずれも表面のヒドロキシル基 (-OH) から脱離したものであり、運動エネルギーの違いは O-H の原子間距離の違いが脱離時のクーロン力に反映されたものと解釈している。C-H の原子間距離は 0.11nm ( $C_2H_6$ )、Si-H は 0.15nm ( $SiH_4$ ) であり、本測定における脱離イオンの運動エネルギーの違いは傾向としては原子間距離の違いと一致しているが、このように大きな運動エネルギーの値を説明するためには、脱離機構をさらに詳しく検討する必要がある。

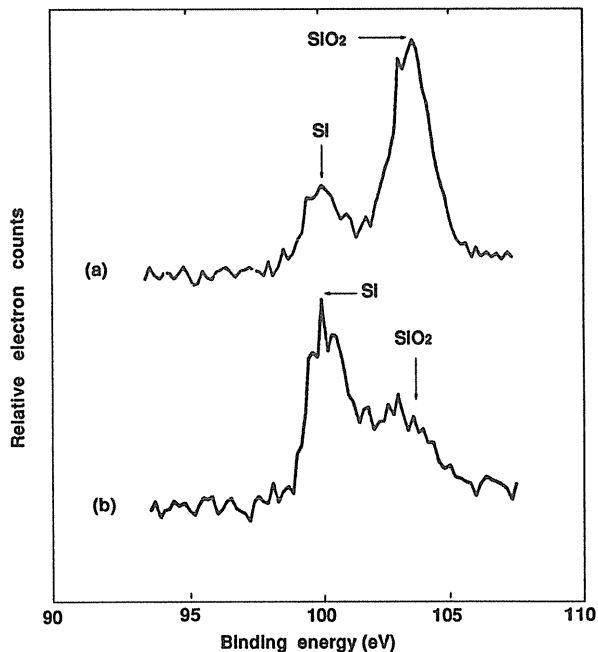


Fig.14 Si 2p photoelectron spectra for (a) as-received, (b) HF treated Si(100) surfaces.

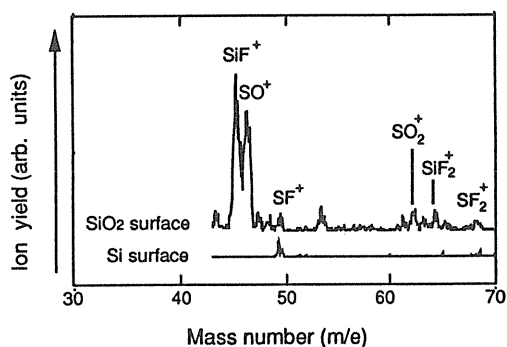


Fig.15 Quadrupole mass spectra of photon-stimulated desorption ions from  $SF_6$ -adsorbed Si and  $SiO_2$  surfaces.

### 3.2.2 $SF_6$ 吸着 Si 表面

HF 洗浄した Si (100) 表面および熱酸化 (酸化膜厚: 100nm) 表面に 140K で  $SF_6$  を物理吸着させた後に BL8A の 1 次光を照射したときに観測されたイオンの質量スペクトルを Fig. 15 に示す。  $SiO_2$  表面では  $SiF^+$ 、 $SiF_2^+$ 、 $SO^+$ 、 $SO_2^+$  など  $SF_6$  と  $SiO_2$  の反応生成物イオンが観測されているが、Si 表面ではこれらのイオンは全く検出されていない。これまでに、放射光を光源に用いたエッチングでは Si より  $SiO_2$  のほうがエッチングされやすいという結果が報告されているが<sup>5,6)</sup>、Fig. 15 の結果はこ

これらのエッチング特性に対応している。この反応性の違いの要因として、放射光励起によりSF<sub>6</sub>が解離して生成されたSF<sub>x</sub><sup>+</sup>やF<sup>+</sup>がSiより結合の極性が大きいSiO<sub>2</sub>と反応しやすいことが考えられる。また、SF<sub>6</sub>の解離生成物であるS<sup>+</sup>はSiO<sub>2</sub>と反応してSO<sub>2</sub>やSOとなって脱離するが、Si表面上には堆積し、エッチング反応の進行を阻害している可能性もある。また、SiO<sub>2</sub>のほうがSiに較べて放射光による励起効果(結合切断など)が大きいことも反応の選択性に影響しているものと推定される。

### 3.3 GaAs表面からの光刺激イオン脱離

#### 3.3.1 塩素吸着 GaAs(111)B面

GaAs(111) B基板をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 1の混合液で洗浄した後、流水洗浄および乾燥した表面(清浄表面)と、さらに塩素原子を室温で約1原子層(1ML)吸着させた表面の光電子スペクトルをFig. 16に示す。塩素の吸着はバリアブルリークバルブで導入した塩素ガスを加熱したWパイプ内を通すことにより発生する塩素原子を利用した。このときの塩素分子の塩素原子への解離度は約70%である。吸着量は試料室内の塩素ガス圧とばく露時間により制御した。Fig. 16(a), (b)が清浄表面のGa3d, As3d準位からの光電子であり、

Fig. 16(c), (d)が塩素吸着表面のものである。黒点は実測値を示し、実線はスペクトルがバルク層(B)と表面層(S)からの寄与により構成されるものと仮定して、シミュレーションによりこれらを分離した結果である。塩素の吸着により、As3d, Ga3d準位の表面成分の結合エネルギーはそれぞれ、約1eV, 0.5eV高エネルギー側にシフトしている。いずれのスペクトルもバルク層と1種類の表面層成分の重ね合わせにより実測結果が再現されており、表面における塩素原子の吸着状態は、ほぼ1種類(GaCl, AsCl)であることが推定される。塩素の吸着による表面成分の強度変化はAs3dのほうがGa3dよりも大きく、塩素の多くは表面のAs原子に結合していることを示している。このことは、GaAs(111) Bの清浄表面がAs原子で終端されていることと対応している<sup>20)</sup>。

上記の塩素吸着表面にBL8A分光器の0次光を照射したときに得られた脱離イオンの質量スペクトルをFig. 17に示す。観測されたイオンはおもに<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>および<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>であり、これらのイオン強度は同位体の存在比と一致している。質量スペクトルには、ほかに、H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>が観測されているが、これらは塩素吸着層の上に付着した水が原因と考えられる。Ga<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>およびこれらの塩化物イオン

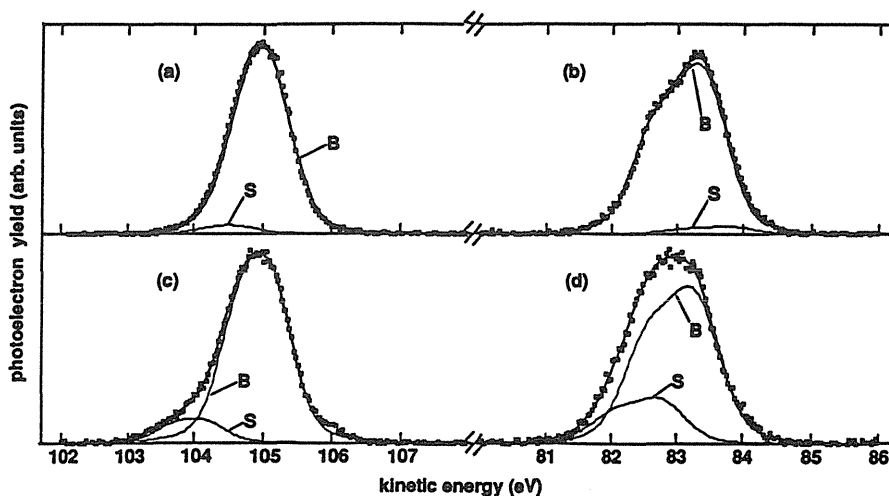


Fig. 16 Photoelectron core-level spectra for clean (a), (b), and chlorine-adsorbed (c), (d) GaAs(111) B surfaces. Incident photon energy was 125eV for all spectra.

は検出されなかった。

照射する光の波長を連続的に変えて、 $^{35}\text{Cl}^+$ の脱離量の変化を測定した結果を Fig. 18 に示す。図中のイオン収量は照射した光の光子数で規格化してある。 $^{35}\text{Cl}^+$ の脱離量は Cl 2p の吸収端付近 (200eV) で3倍近く増加しているが、結合相手である As 原子の As 3p 吸収端付近 (140eV) ではほとんど増加していない。As 原子と Cl 原子の光吸収断面積の和の Cl 2p 吸収端前後での増加は 1.5 倍程度である。したがって、表面の As 原子よりも Cl 原子の内殻電子を励起するほうが塩素イオンの脱離に有効であることがわかる。これは、Knotek, Feibelman らの提案する KF 脱離機構<sup>21-23)</sup>を仮定するとつぎのように解釈される。Fig. 19 に示すように塩素のような電気陰性度の大きい原子が GaAs 表面に吸着した場合、As-Cl 結合の価電子は Cl のほうに引き寄せられて、As は正の、Cl は負の電荷を帯び

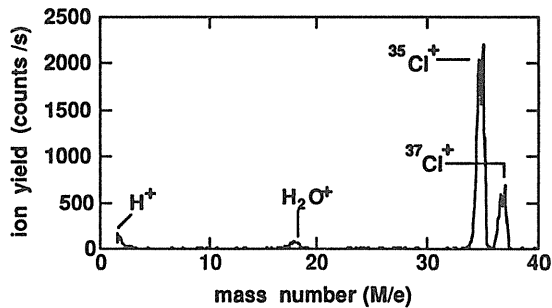


Fig.17 Quadrupole mass spectrum of photon-stimulated desorption ions from chlorine-adsorbed GaAs(111) B surfaces by irradiation with zero order light from the monochromator.

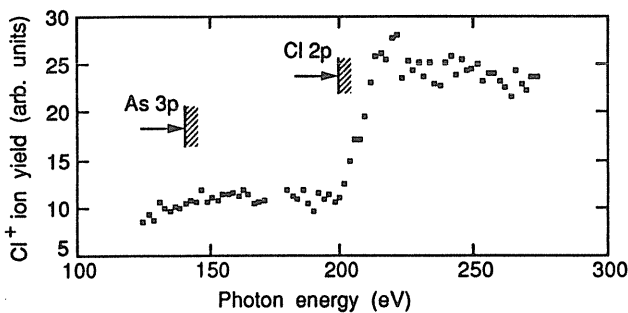


Fig.18  $\text{Cl}^+$  ion yield change as a function of incident photon energy.

ている。この状態で Cl の内殻電子 (2p) が励起されて 2p 準位に正孔ができると、Cl の価電子が緩和してこの正孔を埋める。このときの緩和エネルギーを得て、もうひとつの価電子が Auger 電子として Cl から放出されるので、結局、Cl は 2 個の電子を失って正に帯電する。この結果、As に残存する正電荷と Cl の正電荷の間に働くクーロン相互作用によって  $\text{Cl}^+$  が脱離するものと考えられる。一方、As 原子の内殻電子 (3p) を励起した場合には、その正孔は Cl よりも As 原子のより浅い準位の電位 (3d) の移動によって埋められる確率が高いためにクーロン反発力は生じないものと考えられる。

### 3.3.2 塩素吸着 GaAs(100) 表面

前節と同様に GaAs(100) を化学洗浄した後に、塩素を約 5ML および 0.5ML 吸着させた表面に放射光を照射したときに観測された脱離イオンの TOF スペクトルを Fig. 20 に示す。スペクトルの左端に現れている鋭いピークは励起光の散乱によるものである。飛行管の加速電圧と飛行時間の関係を測定することにより、イオン信号の帰属を行った結果、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 、および  $\text{Ga}^+$  イオンが脱離していることがわかった。 $\text{Cl}^+$  同様、Ga イオン信号も同位体効果により 2 重に分裂している。100ns に見られるピークは  $\text{F}^+$  と推定され、別の実験で使用したフッ素化合物が試料室の内壁などに残っており、これがベーキングの際に試料表面に付着した

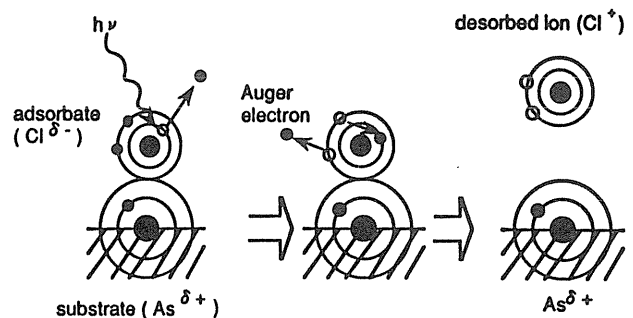


Fig.19 Schematic representation of  $\text{Cl}^+$  ion desorption mechanism by Cl 2p level ionization.

ものと推定される。また、300ns付近に現れたピークは試料表面に残存する炭化水素類の脱離イオンと推定される。ここで、塩素吸着量が5MLの場合のほうが0.5MLの場合に比べて $\text{Cl}^+$ 脱離量は多いが、 $\text{Ga}^+$ の脱離量は著しく少ない。これは、塩素吸着量が多い場合、表面に形成される塩素の物理吸着層によって、 $\text{Ga}^+$ の脱離が阻害されるためと考えられる。また、 $\text{As}^+$ が観測されていないのは、GaAs(100)表面がGa原子で終端されており<sup>20)</sup>、Ga原子が塩素原子と結合しているためと推定される。レーザーなどの照射では $\text{GaCl}^+$ など塩化物の脱離が報告されている<sup>24)</sup>のに対して、ここではこれらのイオンが観測されていないのは興味深い。この原因は明らかでないが、すでに述べてきた内殻励起にもとづく分子のクーロン爆発的な解離現象と関係があるものと考えられる。

さらに、注目すべきことは塩素吸着させたGaAs(100)表面では $\text{Ga}^+$ の脱離が観測されているのに対して、GaAs(111)B表面からは $\text{As}^+$ の脱離は観

測されていないことである。この原因をつぎのように推測することができる。GaAs(100)表面に0.5殻1ML程度の塩素を吸着させた場合、最表面のGa原子1個あたり2個の塩素原子が結合し、As原子とのバックボンドが2本となった構造をとりうるということが報告されている。他方、GaAs(111)Bに同程度の塩素を吸着させた場合には、Fig. 16に示した光電子分光の結果からもわかるように、最表面のAs原子1個あたり1個の塩素原子しか結合できず、Ga原子とのバックボンドは3本である。このようなバックボンド形態の違いが光刺激脱離の効率に反映されたものと推定されるが、今後、表面の原子構造と結合状態をより精密に制御したうえで光刺激イオン脱離の様子を詳しく調べる必要がある。これまでに、レーザー照射などによって、塩素吸着GaAs表面からこれらの半導体原子の塩化物が脱離する現象が報告されているが、この場合、レーザー照射によって発生する熱によって脱離している可能性が高い<sup>24)</sup>。これに対し、本実験では放射光による試料の温度上昇は数°C以下と見積られ、前にも述べたように、 $\text{Ga}^+$ や $\text{Cl}^+$ の脱離は電子状態の励起により起きたものである。これらのイオンの脱離効率はおおよそ $10^{-10} \sim 10^{-12}$ イオン/光子と見積られる。脱離イオンが周囲の表面原子と電荷交換することにより中性の原子として脱離している可能性も考えられ、今後、試料室内の真空度の改善等により中性脱離種の計測も行う必要がある。

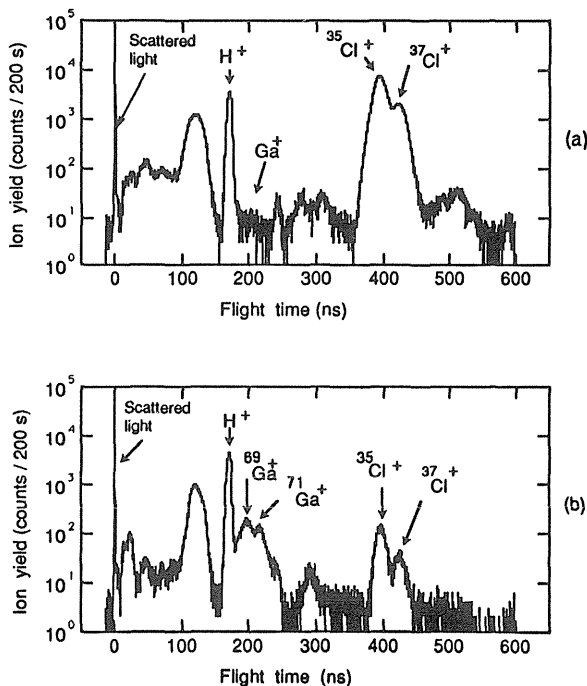


Fig.20 Time-of-flight spectra of photon-stimulated desorption ions from (a) 5 ML-chlorine-adsorbed and (b) 0.5 ML-chlorine-adsorbed GaAs(100) surfaces.

#### 4. まとめと今後の展望

真空紫外から軟X線領域の光を光源とする光化学反応の研究は放射光の登場により急速に増加しつつあり、可視、紫外領域とは異なる化学反応の特性が見いだされている。これで述べてきたように、 $\text{SF}_6$ 分子の光解離によって多価イオンや解離度の高いイオンが生成されたり、吸着状態にある半導体表面から光照射によってイオンが脱離する現象は、いずれも内殻電子の励起につづいて起こ

る Auger 過程により生成される複数の局在した正孔間のクーロン反発力によるものである。したがって、Auger 過程後に局在して形成されるこのような複数正孔の状態を高密度励起状態と呼ぶことにすると、放射光励起反応の特徴は高密度励起状態に基づく化学反応であるということもできる。対象が孤立した分子の場合には正孔の寿命が長いために、ほぼ100%の確率で化学反応に移行する。すでに、ある分子に対して励起波長を選ぶことによって、その分子の特定の結合が選択的に切断されることが報告されている<sup>25, 26)</sup>。このようなことがより多くの分子で可能になり、所望の解離種を自由に作る事ができれば材料形成や加工技術などに与えるインパクトは非常に大きいものと期待される。

他方、固体表面からの光刺激イオン脱離現象も基礎、応用面で重要な内容を含んでいる。ここで観測されるイオンの大部分は表面の最上層の原子が脱離したものであると考えられるので、脱離イオン種の解析により最表面に存在する原子の種類を調べることができる。さらに、原子の結合状態と脱離イオンの運動エネルギーの関係を明らかにすることができれば、最表面における原子の結合状態に関する情報を得ることも可能になってくる。最近の半導体製造プロセスでは、プロセスの低温化、低損傷化のニーズから光励起プロセスへの期待が高まっている。本報告で述べた、Si 表面からの酸素イオンの光刺激脱離効率に及ぼす水素ラジカル処理の効果は Si 自然酸化膜の除去など半導体表面の清浄化技術の観点から興味深い。また、塩素吸着させた GaAs 表面から光刺激イオン脱離によって表面の Ga 原子が放出されるという結果は、半導体表面の原子層エッチングの可能性を示唆している。すなわち、塩素吸着と光照射を交互に繰り返すことによって表面から原子層を1層ずつエッチングを行うものである。このような原子オーダーの精度を持つ加工技術が、量子効果デバイスなどの製作には不可欠であるとされている。放射

光励起プロセスの研究もこれまでのさまざまな現象を追う段階から、どのようなプロセスに応用していくかを真剣に考える段階に来ている。基本的には放射光励起反応の速度が熱やプラズマを利用した反応に較べて遅いことを考慮すると、従来のようなミクロンオーダーの厚さのエッチングや薄膜堆積に適用するのは得策ではないと思われる。一方、先に述べたような表面構造を原子オーダーで制御する技術は放射光励起反応の特長を活かせるひとつの候補であると考えられる。今後、より付加価値の高いプロセスへの応用を探索しながら放射光励起反応の研究を進めて行きたい。

#### 謝辞

本稿で述べた研究の一部は高エネルギー物理学研究所との協定研究(課題番号 91-020, 91-014, 92-006)で行われたものであり、高エネ研放射光実験施設の関係各位に深く感謝申し上げます。Brookhaven 国立研究所放射光実験施設ビームライン U15 の利用実験において、New York 州立大 Stony Brook 校化学科の D. M. Hanson 教授および K. Lee 博士(現、台湾 SRRC)にご指導とご協力を頂いたことに感謝します。東北大学電気通信研究所の宮本信雄教授(現在、同所所長)、庭野道夫助教授、ならびに東北大学科学計測研究所の高桑雄二助教授に光刺激イオン脱離実験に関するご指導とご協力を頂いたことに感謝します。最後に、本稿をまとめるにあたり、討論および助言を頂いた共同研究者の落合勲、小川太郎、山本清二、板橋直志、高谷信一郎の各氏((株)日立製作所中央研究所)に感謝します。

#### 文献

- 1) Y. Sato, K. Ueda, A. Yagishita, T. Sasaki, T. Hayaishi, M. Yoshino, T. Koizumi and A. A. MacDowell, *Physica Scripta*, **41**, 55 (1990).
- 2) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, A. Yagishita, H. Maezawa, T. Sasaki, M. Ukai and T. Hayaishi, *Physica Scripta*, **41**, 67 (1990).
- 3) D. A. Lapiano-Smith, C. I. Ma, K. T. Wu and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **90**, 2162 (1989).

- 4) K. Mochiji, K. Lee, C. I. Ma, D. Y. Kim, M. Mahalingam and D. M. Hanson, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 216 (1994).
- 5) T. Urisu and H. Kyuragi, *J. Vac. Sci. & Tech.* **B5**, 1436 (1987).
- 6) T. Ogawa, K. Mochiji, I. Ochiai and S. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **75**, 4680 (1994).
- 7) V. H. Dibeler and J. A. Walker, *J. Chem. Phys.* **44**, 4405 (1966).
- 8) M. L. Knotek, *Phys. Today*, 1984, Sept., 24 (1984).
- 9) K. Mochiji, K. Lee, C. I. Ma, D. Y. Kim, M. Mahalingam, D. M. Hanson and E. D. Johnson, *J. Appl. Phys.* **72**, 4156 (1992).
- 10) K. Mochiji, I. Ochiai, T. Ogawa, S. Yamamoto, N. Itabashi, K. Lee and D. M. Hanson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6173 (1993).
- 11) K. Mochiji, I. Ochiai, S. Yamamoto and S. Takatani, *Surf. Sci.* **311**, L677 (1994).
- 12) 持地広造, 落合勲, 板橋直志, 山本靖二, 高谷信一郎, *表面科学*, **15**, 20(1994).
- 13) D. M. Hanson, C. I. Ma, K. Lee, D. Lapiano-Smith and D. Y. Kim, *J. Chem. Phys.* **93**, 9200 (1990).
- 14) Y. Hirai, I. waki, K. Hayakawa, K. Kuroishi, Y. Yasaka, N. Kanaya, Y. Satow and S. Sato, *Nucl. Instr. and Meth.* **A327**, 256 (1993).
- 15) M. Itou, T. Harada and T. Kita, *Appl. Opt.* **28**, 146 (1989).
- 16) N. Ueno, M. Komada, Y. Morimoto, M. C. K. Tinone, K. Sugita and K. Tanaka, *photon Factory Activity Report*, **10**, 320 (1992).
- 17) J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **56**, 4496 (1972).
- 18) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* **64**, 3516 (1988).
- 19) E. D. Johnson, R. F. Garrett, M. L. Knotek and F. Sette, *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET 3*, Springer Series in Sciences **13**, 210 (1988).
- 20) G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 254 (1988).
- 21) P. J. Feibelman and M. L. Knotek, *Phys. Rev.* **B18**, 6531 (1978).
- 22) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- 23) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Surf. Sci.* **90**, 78 (1979).
- 24) Q. Z. Qin, Y. L. Li, P. H. Lu, Z. J. Zhang, Z. K. Jin and Q. K. Zheng, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 201 (1992).
- 25) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- 26) K. Muller-Dethlefs, M. Sander, L. A. Chewter and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **88**, 6098 (1984).

## きいワード

### 光刺激イオン脱離

一般に、光の照射により固体表面から吸着分子や表面原子などの粒子が放出される現象を光刺激脱離と呼んでいる。このような脱離現象は電子線照射によっても起こることが知られており、ともに表面の電子状態励起によって起こるものである。この意味で、熱脱離やイオン照射によるスパッタリング現象とは区別さ

れている。光刺激脱離のなかで、イオンが放出する現象を特に、光刺激イオン脱離と呼んでいる。イオンの脱離機構は、表面の価電子を励起した場合と内殻電子を励起した場合で異なり、本稿で触れたKF脱離機構はイオン結合性の大きい表面原子の内殻電子を励起した場合のイオン脱離過程を説明するものとして提案されている。