

アンジュレータ STM ビームラインを用いた 水素終端 Si(111)表面からの水素脱離観察

野々垣陽一 分子科学研究所, 総合研究大学院大学 〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中38
宇理須恒雄 分子科学研究所, 総合研究大学院大学 〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中38

要旨 分子科学研究所 UVSOR BL7U にアンジュレータ STM ビームラインを建設し、水素終端 Si(111)面へのアンジュレータ光照射実験を行った。アンジュレータ光照射後の STM 観察の結果から、アンジュレータ光照射量の増加に伴い水素脱離を示唆する明点密度が増加することが分かった。アンジュレータギャップを変化させ水素終端 Si(111)表面への照射を行い、Si-H 結合の解離機構を考察した。

1. はじめに

半導体デバイス作製における微細化技術は着実に進歩し続けており、リソグラフィに用いられる光源波長は年々短波長化されている。現在、極端紫外光を光源とする露光装置を含むデバイス試作ラインの導入が始まっており、極端紫外光と半導体表面との相互作用は科学的また技術的に重要なテーマになると考えられる。

極端紫外光と半導体表面との大きなかわり合いの一つとして、極端紫外光を用いた半導体加工プロセスの研究がある。その一つである放射光照射を用いたエッチングは1987年に PF と UVSOR において初めて実現された^{1,2)}。PF では偏向電磁石から生じた放射光を SF₆ 雰囲気下で SiO₂ 表面に照射する実験が行われており、光照射部において SiO₂ のエッチングが起こることが示された。また、SiH₄ + N₂ 雰囲気では放射光照射部に Si₃N₄H₂ 膜の堆積が起こり、放射光照射を用いた半導体プロセスの基本が示された¹⁾。一方、UVSOR では N. Hayasaka 等により Cl₂ 雰囲気下で多結晶 Si に放射光照射後に、エッチングが生じることを報告している²⁾。このような放射光照射を用いた半導体プロセスは低温・高空間分解能・低損傷であると考えられ、デバイスの微細化が進むにつれて重要になると考えられる。

上記の SiO₂ 放射光エッチングに関して現在までに多くの報告例³⁻⁶⁾があるが、その脱離機構の詳細な研究は未だに行われていない。それは偏向電磁石と斜入射分光器の組み合わせでは十分なフォトンフラックスを得ることが困難なため、脱離機構解明に必要なエッチング特性の照射光エネルギー依存性が得られないからである。放射光照射プロセスでは長年この照射光エネルギー依存性を得ることが重要な課題となっている。

本研究では照射光源としてアンジュレータ光を用い、脱離検出に STM 観察を用いることにより、照射光エネルギー依存性を得ることを試みた。放射光プロセスの STM 観察は T. Miyamae 等によって始められたが⁶⁾、中性脱離種を含む全脱離反応を観察でき、また、測定が原子像で得られるため非常に感度が高いと考えられる。また、観察範囲が狭いため照射光を集光することによりフラックス密度を増加することができる。アンジュレータ光は輝度が高く、集光が容易であり、分光器なしで準単色光が得られる特性がある。

我々は上記のアンジュレータ STM ビームラインを設計・建設し、水素吸着 Si(111)表面からの水素脱離について研究を行った。水素吸着 Si 表面は表面科学の基礎的問題として、また、半導体素子作製の観点からも重要な系であり、光刺激による水素-Si 結合の解離機構を理解することは大きな意味がある。H-Si 表面上の光刺激水素脱離に関する報告例は多いものの脱離イオン観測がほとんどであり^{7,8)}、中性脱離種に着目した表面反応の研究はきわめて少なく⁹⁾、STM 観察により脱離後の表面を解析することの意義は大きいと考えられる。

本稿では、まず、設計・建設を行った UVSOR BL7U およびエンドステーションの UHV-STM について述べた後、初期表面として用いた水素終端 Si(111)表面およびその表面へのアンジュレータ照射効果について述べる。

2. 実験装置

2.1 UVSOR BL7U

放射光を利用した表面光化学反応の観察には約 10¹⁸-10²⁰ cm⁻² 程度の高いフォトンフラックスが必要であると考えており、それを実現するためには通常の偏向電磁石と

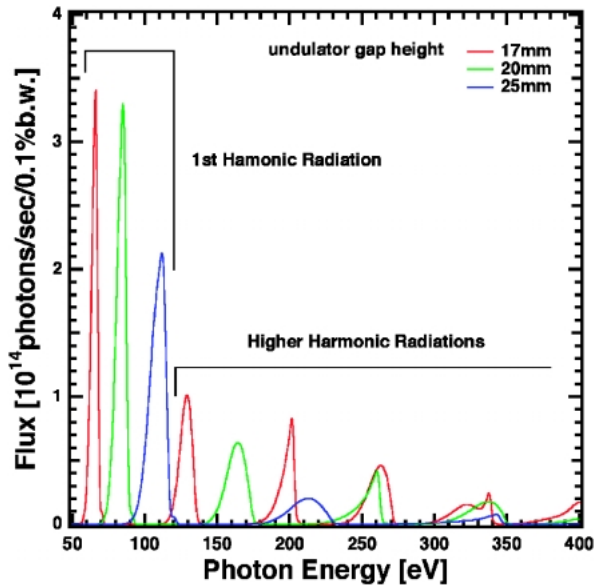


Fig. 1 Calculated spectra of the undulator radiation with the ring current of 200 mA for undulator gap heights of 17 mm, 20 mm and 25 mm.

斜入射分光器との組み合わせでは非常に困難である。当研究室では1999年に偏向電磁石から生じる放射光と多層膜分光器を用いたビームラインを建設し、3 mm×3 mmの照射面積にわたり $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ フォトンフラックスを得ている¹⁰⁾。今回、アンジュレータの使用によりさらに高いフォトンフラックスを目指した。

建設したビームラインは分子科学研究所極端紫外光実験施設 UVSOR BL7U¹¹⁾であり、光源として真空封止型アンジュレータを備えている¹²⁾。アンジュレータは周期長36 mm、周期数24であり、ギャップ間隔を15 mmから40 mmまで変化させることができる。その際アンジュレータの一次光は約50 eVから約120 eVまで変化し、Siの2p内殻電子励起(～100 eV)とエッチング現象などの関連を調べるのに適した光源となっている。Fig. 1に、リング電流200 mA、アンジュレータギャップ17 mm、20 mm、25 mmとした場合の光源スペクトルを示す。アンジュレータ光の発散角は $500 \mu\text{rad}$ 以下とした。

ビームラインの光学素子の概略図をFig. 2に、チャンバ構成をFig. 3に示す。アンジュレータから生じる光はフロントエンドにある4象限スリット(図中A)を通り、発散角を制限する。第一円筒鏡(図中M1)チャンバ、第二円筒鏡(図中M2)チャンバ中の2枚のプラチナコートされた円筒鏡を用い垂直・水平方向の集光を行った。第一円筒鏡はアンジュレータの中央から5,100 mm下流に設置され、入射角を 86.0° とした。この鏡は前後15 mm移動でき、直接アンジュレータ光を取り出すこともできる。第二円筒鏡は第一円筒鏡より2,000 mm下流に設置させ、入射角を 87.0° とした。この第二円筒鏡には3軸の調整機構があり、光のスポットをSTM探針直下の試料表面上に移動

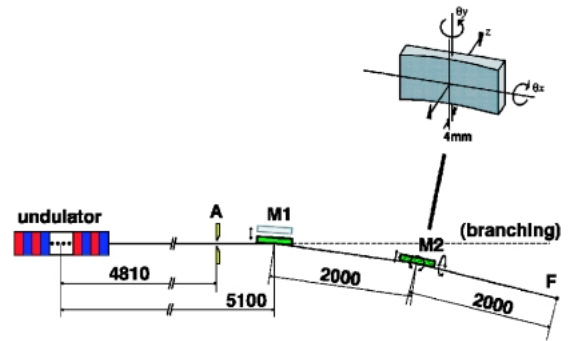


Fig. 2 Schematic drawing of BL7U. Main optical components are the in-vacuum undulator, the aperture stop (A), the first cylindrical mirror (M1) with a radius of 311.0 mm for vertical focusing, and the second cylindrical mirror (M2) with a radius of 59,700 mm for horizontal focusing. Both mirrors are Pt coated and the incident angles are 86° and 87° , respectively. The focal point (F) is located 9,100 mm downstream from the middle of the undulator.

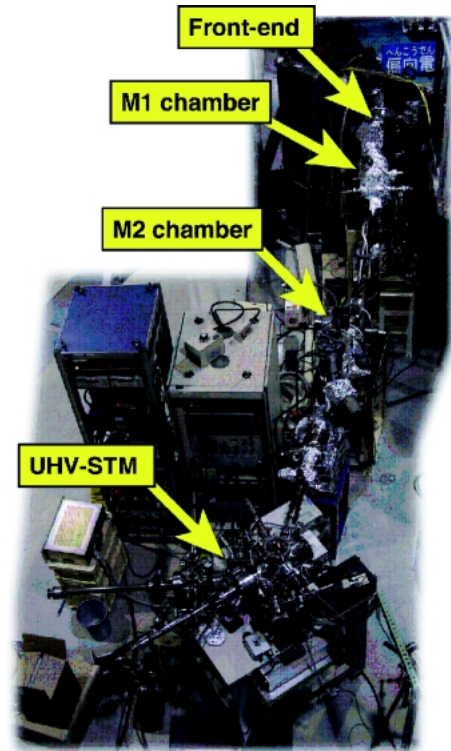


Fig. 3 Photograph of BL7U.

させることができる。本ビームラインではエネルギー分解能よりも高いフォトンフラックスを優先させるため分光器は用いなかった

2.2 UHV-STMs

BL7UのエンドステーションにはUNISOKU製STM装置が設置されている。本装置は高温用STMであり SiO_2 脱離観察(～ 700°C)をその場観察することができる。

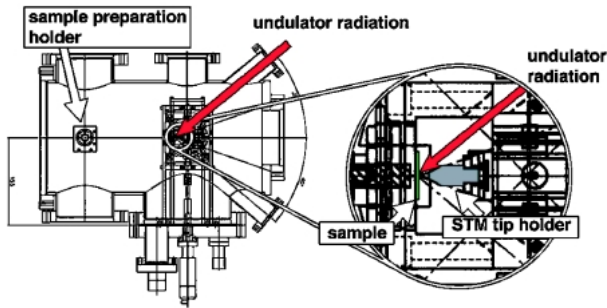


Fig. 4 The top view of the internal construction of the UHV-STM chamber.

Fig. 4にSTMチャンバ内部の上面図を示す。チャンバ中にはSTMヘッドの他に試料の通電加熱が可能な試料準備ホルダ(図中sample preparation holder)があり、この試料準備ホルダを用いてSi表面の熱クリーニング及び水素終端処理を行う。処理後の基板はSTMヘッドに移動され、表面観察及びアンジュレータ光照射実験を行った。

試料周辺の拡大図をFig. 4右に示した。アンジュレータ光は赤矢印に沿って導入され、STM装置の側面の溝を通過し試料表面に至る。アンジュレータ光照射後の表面をその場観察するため、STM探針直下にアンジュレータ光を位置調整する。試料への入射角は 40° であり、試料表面でのスポットサイズは約 $1.3\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ である。その際のフォトンフラックス密度は一次光のピークエネルギーを 100 eV とした場合約 $10^{18}\text{ photons cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ (リング電流を 200 mA 、アンジュレータ光発散角を $500\text{ }\mu\text{rad}$ とした)と見積もられる。

3. 水素吸着 Si(111)表面

UVSORなどの放射光施設でのSTM観察は振動ノイズなどの影響により原子分解能が得られない可能性があるため、BL7UのUHV-STM装置を用いてSi(111)清浄表面の観察を行った。

試料は $12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ に切り出したB添加p型Si(111)基板(抵抗率 $0.018\text{ }\Omega\text{cm}$)を用いた。試料を $2 \times 10^{-10}\text{ Torr}$ のSTMチャンバ中に導入し、試料準備ホルダで 600°C 通電加熱した。12時間放置した後、 1200°C 30秒のフラッシュアニーリングを行い、室温まで除冷した。その後、STMヘッドに移動し、表面観察を行った。Fig. 5(a)に $11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ STM像を示した。STM観察の測定条件は、測定温度を室温、試料電圧 -2.00 V 、トンネル電流を $0.25\text{--}0.30\text{ nA}$ とした、以降のSTM観察においてもこの条件を用いた。Fig. 5(a)では最表面のadatom層が明瞭に観察でき、放射光施設の中でも十分な原子分解能を持っていることが分かる。

Fig. 5(b)にアンジュレータ光照射の初期表面として用いた水素終端Si(111)表面の $11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ STM像を示

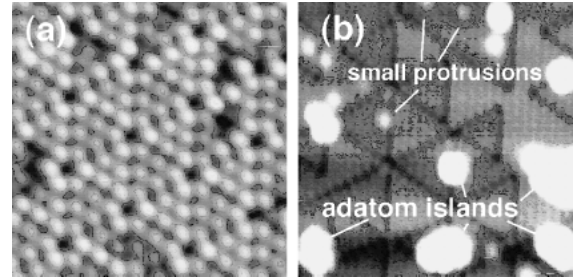


Fig. 5 $11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ STM images of (a) Si(111)- 7×7 , (b) H-Si(111) formed by H-exposure at 350°C .

す。水素終端Si(111)表面は基板温度 350°C で10分間原子状水素を供給することにより形成した。規則的に配列した凸部を持つ表面上に原子が集めた島と点欠陥と思われる明点(図中small protrusion: SP)が観察される。この表面構成は過去の報告¹³⁻¹⁵⁾と同様である。

規則配列した凸部を持つ表面はrest-atomが水素終端されたmonohydride表面であると考えられており、多くの場所で7倍周期に近い構造を維持している。

Si(111)- 7×7 構造の最表面であるadatomは原子状水素供給下で $\text{Si}_{\text{adatom}}\text{-Si}_{\text{rest-atom}}$ 結合が水素で次々に切断され、trihydrideとなりrest-atom monohydride表面を移動する。trihydride同士は次第に集まり島を形成し再び安定化する、このようにadatomにより生じた島がmonohydride表面で観察された島であると考えられている。このadatom島の辺は3回対称の基板を反映し 120° で交差しており、高さは2原子層分の高さを持つ。またadatom島の占める面積は 1×1 表面の15-20%MLほどであり、DAS構造で考えられるadatomの占める割合(18%)とほぼ等しい。

明点については、そのほとんどがrest-atom直上(T1サイト)に観察されるため、これらは孤立したtrihydrideまたは水素で終端されていないrest-atomと考えられる¹⁵⁾。観察される明点密度は1-2%MLであった。

4. 水素吸着 Si(111)表面へのアンジュレータ光照射

Fig. 6(a)-(c)に水素吸着Si(111)表面へのアンジュレータ光照射を行った結果を示す。照射時のアンジュレータギャップは 20 mm であり、このときの一次光ピークエネルギーは約 84 eV となる(Fig. 1参照)。光照射量としてリング電流と時間との積(mAsec)を用いた。

Fig. 6(a)はアンジュレータ照射前の表面であり、Fig. 5(b)と同様な表面構造をとっている。この表面にアンジュレータ光 $5,000\text{ mAsec}$ 照射し、STM観察を行った。Fig. 6(b)にそのSTM像を示す。明点数は大きく増加し、密度では1.4%MLから4.5%MLとなった。さらに照射量を

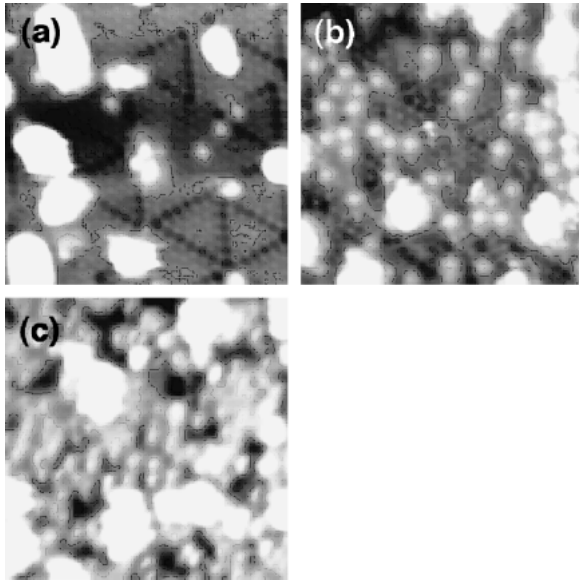


Fig. 6 10 nm×10 nm STM images of H-Si(111) surfaces after the undulator irradiations with the exposure of (a) 0 mAs, (b) 5,000 mAs and (c) 10,000 mAs. The undulator gap height was fixed at 20 mm. It is observed that the SP density significantly increases with increasing irradiation dose. The appeared SPs are assigned to the rest-atoms with missing H.

10,000 mAs まで増加させたところ (**Fig. 6(c)**), 明点密度は増加し, 12.8%ML となった。明点密度が光照射量に伴って増加することから, 水素脱離により rest-atom monohydride から水素で終端されていない rest-atom になったと考えられる。このことはアンジュレータ光刺激により水素の脱離が促されることを示している。

照射光エネルギーに対する明点密度の変化を調べるためアンジュレータギャップを変化させ同様の実験を行った。その際, 照射量を5,000 mAs と固定した。アンジュレータギャップを17 mm, 20 mm, 25 mm と変化させた。その時の一次光ピークエネルギーはそれぞれ68 eV, 84 eV, 113 eV となる **Fig. 7(a)–(c)** はそれぞれのアンジュレータギャップ値に対する6.8 nm×6.8 nm STM 像である。全ての STM 像で明点密度の増加が観察された。

ここで Si-H 分解に対する Si 2p 内殻電子励起の影響を考察する。Si 2p 内殻電子励起しきい値は約100 eV にあるため, アンジュレータ照射後の明点密度と100 eV 以上の光子に対するフラックス及び全フラックスとの関係を **Table 1** に示した。38 nm×38 nm の STM 像から見積もった明点密度はアンジュレータギャップが17 mm の場合4.5%, 20 mm の場合4.5%, 25 mm の場合3.8%ML であった。全フラックスはフラックスの計算値を0 eV から400 eV まで積分することによって得た。同様に100 eV 以上の光子に対するフラックスは, フラックスの計算値を100 eV から400 eV まで積分することにより得た。用いたフラックスの計算値はリング電流を200 mA として計算した。400 eV 以上のエネルギーに対するフラックスは 5×10^{-14}

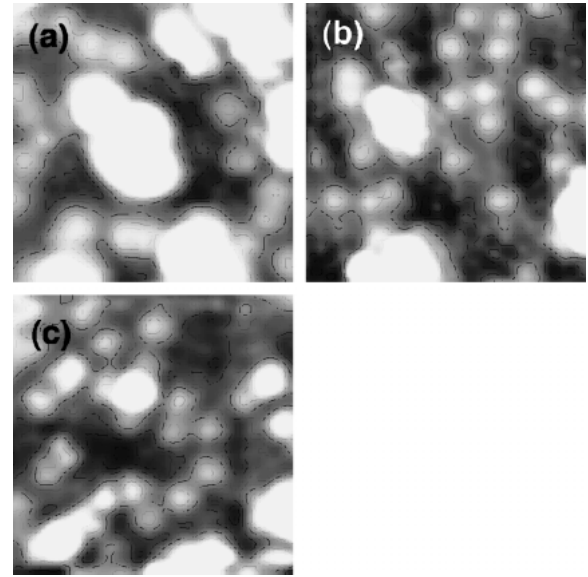


Fig. 7 6.8 nm×6.8 nm STM images of H-Si(111) surfaces after the undulator beam irradiations with the undulator gap heights of (a) 17 mm, (b) 20 mm and (c) 25 mm. The irradiation dose was fixed at 5,000 mAs.

Table 1 Undulator gap height dependence of the SP density

undulator gap height [mm]	SP density [%ML]	photon flux above 100 eV [photons sec ⁻¹]	total photon flux [photons sec ⁻¹]
17	4.5	1.7×10^{16}	4.4×10^{16}
20	4.5	1.0×10^{16}	4.1×10^{16}
25	3.8	2.5×10^{16}	2.8×10^{16}

photons sec⁻¹ 以下となったため無視した。

仮に Si 2p 内殻電子励起が直接 Si-H 分解に寄与していると仮定すると, 明点密度は100 eV 以上の光子に対するフラックスの増加に従い増加すると考えられる。しかしながら観察結果は異なっている。よって Si 2p 内殻電子励起過程は直接 Si-H 分解に直接関与していないことが明らかである。一方, 価電子励起により水素脱離が生じていると考えると, 明点密度は全フラックス密度に依存することになる。**Table 1** では明点密度はアンジュレータギャップが増加すると全フラックスが減少し, それに従い明点密度も減少することが示される。

Si-H 分解に対する二次電子の寄与を見積もると分解した Si-H 結合全体の2%以下になると考えられる。アンジュレータギャップが25 mm の場合, 試料から生じる光電流から見積もった二次電子のフラックスは 2.3×10^{14} electrons sec⁻¹ となる。このフラックスの値は入射する光密度の二桁小さい値となっている。二次電子の運動エネルギーは2-5 eV と考えられ, このエネルギー領域に対する電子刺激水素脱離の断面積を 10^{-22} - 10^{-21} cm² と仮定すると^{16,17)}, 水素原子の脱離数はおよそ 3.5×10^9 - 3.5×10^{10}

cm⁻²sec⁻¹となる。ここで試料表面でのビームスポット面積を5.2×10⁻³ cm²とし、rest-atomの密度を7.8×10¹⁴ cm⁻²として計算した。Fig. 7(c)での二次電子刺激水素脱離に対応する明点数は0.4-0.04個となる。(Table 1中のアンジュレータギャップ25 mmに対しては0.1%-0.01%MLとなる。)

これらの結果から、rest-atom monohydrideに対する主な水素脱離機構は入射されるアンジュレータ光による価電子の直接励起であると考えられる。Si表面上への放射光照射実験によるとBML-IRRASの結果H-Si(100)-2×1表面ではSi-H結合は放射光照射により分解されないことが分かっている⁹⁾。一方、Takakuwa等はH-Si(111)-1×1表面に置いて放射光照射によりSi-H分解を観測している¹⁸⁾。この結果よりSiダイマー結合がSi-H価電子励起状態に対して大きな影響があることが示唆される。

まとめ

アンジュレータSTMビームラインを建設し、水素終端Si(111)面へのアンジュレータ光照射実験を行った。アンジュレータ光照射量の増加に伴い水素終端されていないrest-atomと考えられる明点密度が増加した。これはアンジュレータ光照射により水素が脱離したことを示している。アンジュレータギャップを変化させ同様に照射を行ったところ、表面の明点密度はSi 2p内殻電子励起可能な100 eV以上の光子に対するフラックスではなく全フラックスに依存していることが分かった。この結果、水素終端Si(111)表面からの水素脱離は入射アンジュレータ光によるSi-H価電子励起によるものだと考えられる。

謝辞

ビームラインの設計において貴重な議論をして頂きました分子研極端紫外光実験施設 加藤政博教授、繁政英治助教授に感謝いたします。ビームライン建設では分子科学研究所装置開発室 松下幸司氏、鈴木光一氏、極端紫外光実

験施設 中村永研氏に多大なご協力いただきました、心より感謝いたします。また、本研究は科学研究費14750245, 13GS0016により援助を得て行われた。

参考文献

- 1) T. Urisu and H. Kyuragi: J. Vac. Sci. Technol. B5, 1436 (1987).
- 2) N. Hayasaka, A. Hiraya and K. Shobatake: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1110 (1987).
- 3) T. Urisu, H. Kyuragi, Y. Utsumi, J. Takahashi and M. Kitamura: Rev. Sci. Instrum. 60, 2157 (1989).
- 4) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida and H. Kume: Appl. Phys. Lett. 56, 2189 (1990).
- 5) Y. Sugita, Y. Nara, N. Nakayama and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3209 (1991).
- 6) T. Miyamae, H. Uchida, I. H. Munro and T. Urisu: J. Vac. Sci. Technol. A17, 1733 (1999).
- 7) M. L. Knotek, G. M. Loubriel, R. H. Stulen, C. E. Parks, B. E. Koel and Z. Hussain: Phys. Rev. B 26, 2292 (1982).
- 8) H. Akazawa, M. Sugiyama, S. Maeyama, M. Oshima and Y. Watanabe: Phys. Rev. B 57, 4883 (1998).
- 9) A. Yoshigoe, M. Nagasono, K. Mase and T. Urisu: Jpn. J. Appl. Phys. 34, 6894 (1995).
- 10) H. Mekaru, Y. Tsusaka, T. Miyamae, T. Kinoshita, T. Urisu, S. Masui, E. Toyota and H. Takenaka: Rev. Sci. Instrum. 70, 2601 (1999).
- 11) Y. Nonogaki, M. Katoh, E. Shigemasa, K. Matsushita, M. Suzui and T. Urisu: AIP Conf. Proc. 705, 368 (2004).
- 12) A. Mochihashi, M. Katoh, M. Hosaka, K. Hayashi, J. Yamazaki, Y. Takashima, Y. Hori, H. Kitamura, T. Hara and T. Tanaka: AIP Conf. Proc. 705, 259 (2004).
- 13) K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko and F. Besenbacher: Phys. Rev. B 43, 1816 (1991).
- 14) J. J. Boland: Surf. Sci. 244, 1 (1991).
- 15) F. Owman and P. Martensson: Surf. Sci. 324, 211 (1995).
- 16) N. Matsunami, Y. Hasebe and N. Itoh: Surf. Sci. 192, 27 (1987).
- 17) M. M. Albert and N. H. Tolk: Phys. Rev. B 63, 035308 (2000).
- 18) Y. Takakuwa, M. Nogawa, H. Ishida, M. Niwano, H. Kato and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7699 (1997).

● 著者紹介 ●



野々垣陽一

分子科学研究所極端紫外光科学研究系・助手

E-mail: nonogaki@ims.ac.jp

専門：半導体表面科学

【略歴】

名古屋大学工学部博士課程中退，工学博士。1997年に名古屋大学工学部助手。1997-1999年分子科学研究所界面分子科学研究部門（流動部門）助手。その後，2000年より分子科学研究所極端紫外光科学研究系助手となり，現在に至る。名古屋大学では半導体の結晶成長に従事し，分子科学研究所では半導体表面へのアンジュレータ光照射の研究に従事している。



宇理須恒雄

分子科学研究所極端紫外光科学研究系・教授

E-mail: urisu@ims.ac.jp

専門：物理科学化学

【略歴】

1973年東京大学理学系大学院・化学科博士課程卒業，理学博士。1973年日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所勤務。1983年，日本電信電話株式会社 LSI 研究所転勤。1992年-現在岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所・教授。モード同期レーザー発信，光増幅器，放射光エッチングとその応用，STM，赤外反射吸収分光，などの研究に従事。

STM observations for H desorption on H-Si(111) surfaces by using an undulator-STM beamline

Youichi NONOGAKI Institute for Molecular Science/Graduate University for Advanced Studies, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Tsuneo URISU Institute for Molecular Science/Graduate University for Advanced Studies, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Abstract Undulator-STM beamline has been constructed at UVSOR BL7U for direct observation of irradiation effects on semiconductor surfaces. STM observation after undulator irradiation showed that density of small protrusions on the H-Si(111) surface increased with increasing irradiation dose. It indicates that the undulator irradiation stimulates H desorption from H-Si(111) surfaces. Si-H bond dissociation mechanism was also discussed with photon-energy dependence on density of the small protrusions.