Si(110)清浄表面の MEED 観察*

島岡 五朗**・本城 益司**・林 智幸**
鈴木 佳子**・中西 洋一郎**

(昭和63年1月12日 受理)

MEED Observations of A Clean Si(110) Surface

Goro SHIMAOKA, Masuji HONJO, Tomoyuki HAYASHI,
Yoshiko SUZUKI and Yoichiro NAKANISHI

(Research Institute of Electronics, Shizuoka University,
3-5-1 Johoku, Hamamatsu)

(Received January 12, 1988)

1. はじめに

Si(111)表面およびSi(100)表面に関する研究は、低速および高速電子線回折等によって数多くなされてきている。しかしSi(110)表面に関しては非常に少なく、その超構造に関しては $16 \times 2^{(1,2)}$ や $4 \times 5^{(3,4)}$ 超構造等が観察されているものの、これらの構造に関しては不純物としてのNiの吸着を含めて種々の議論がなされている。

本報告はSi(110)面について超高真空中で加熱処理を行い、Niの吸着がある場合とない場合における表面構造の変化をマイクロチャンネルプレート(MCP)⁵⁾を備えた反射中速電子線回折(Reflection Medium Energy Electron Diffraction: RMEED)^{6,7)}を用いて、連続的にその場観察を行ったものである。なお試料の表面組成はX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)により測定した。

2. 実験方法

Fig. 1に実験に使用した装置の概略図を示す。排気系にはターボ分子ポンプ、チタンサブリメーションポンプを併用し、到達真空度は 3×10^{-8} Pa以下である。真空容器内にはMEED用電子銃、基板ホルダー、MCPを前段に配置した蛍光面などが取り付けられている。

RMEED観察は試料から回折された電子をMCPにより電流増幅し、これを後段加速して蛍光面上に現れる回折像を観察した。これにより従来回折強度が非常に弱く観察が困難であったMEED領域(加速電圧5 kV以下)における正確な観察が可能となった⁶⁾。

実験条件をTable 1に示す。試料にはSi(110)ウエハを用い、HF:H₂O=1:1(容積比)溶液中、室温で2分間化学エッチングした後、炭素の汚染によるSiCの形成を防ぐためHCl:H₂O₂:H₂O=4:1:1(容積比; 80°C)溶液で表面に酸化層を付けた⁸⁾。この試料をタンタル製の試料ホルダーに取り付け、 6×10^{-8} Pa以下の超高真空中約800°Cでアニールすることにより酸化層の

Fig. 1 Schematic illustration of RMEED apparatus equipped with MCP.

* 昭和62年11月11日 第28回真空に関する連合講演会で講演(11Bp-12)

** 静岡大学電子工学研究所(浜松市城北3-5-1)

Table 1 Preparation conditions of Si(110) surfaces

Pretreatment of substrate

Substrate; Si(110 wafer

Chemical etching; in a solution of HF:H₂O=1:1
for 2 min. at Room Temp.

Oxidation; in a solution of HCl:H₂O₂:H₂O=4:1:1
for 10 min. at 80°C

Annealing; at 800°C in a vacuum of 6×10^{-8} Pa for 10 min.

Heat treatment; at Room Temp. $\sim 1200^\circ\text{C}$

Fig. 2 RMEED patterns from a Si(110) surface showing 16×2 structure. (a) beam//[001]; (b) beam//[112]; (c) beam//[110].

除去を行った後室温に下げ、改めて室温 $\sim 1200^\circ\text{C}$ までの種々の温度で加熱処理を行った。試料温度は光高温計により測定した。RMEEDの電子線の加速電圧は2 $\sim$ 5 kV, MCPの電流増幅率および後段加速電圧はそれぞれ60 dB, 4 kV一定とした。なお観察は試料温度を一旦室温に下げて行い、XPS測定については試料を一旦大気

Fig. 3 Reciprocal lattice of Si(110) 16×2 structure.

Fig. 4 Unit mesh (110) projection of Si(110) 16×2 structure.

中に取り出した後、直ちに装置内に導入し、角度分解光電子分光法で測定を行った。測定時の真空度は 5×10^{-8} Pa 以下である。

3. 実験結果および考察

試料を約 800°C でのアニールにより酸化層の除去を行った後、 760°C で加熱処理することにより Fig. 2 に示すようなパターンが得られた。Fig. 2(a)は加速電圧4 kVの電子線を[001]方向から入射した時のRMEEDパターンである。これよりshadow-edgeに対して弯曲したスポット列が00と11あるいは00と $\bar{1}1$ スポットを結ぶように観察される。Fig. 2(b)は加速電圧4 kVの電子線を $[\bar{1}12]$ 方向から入射した時のRMEEDパターンであり、shadow-edgeにはほぼ垂直なストリークおよび00と $\bar{1}1$ あるいは00と $\bar{1}1$ スポットを16等分するスポット列が観察される。また0次と1次のラウエゾーンを2等分する位置にスポット列が観察される。Fig. 2(c)は電子線を[001]方向に対して直角方向である $[\bar{1}10]$ 方向から入射した時のRMEEDパターンで、加速電圧は5 kVである。Fig.

Fig. 5 RMEED (5 kV) patterns from a Si(110) surface showing 4×5 structure. (a) beam//[001]; (b) beam//[110].

2(a)の場合と同様, shadow-edge に対して湾曲したストリークが観察される. 以上の結果を逆格子の単位格子で示すと **Fig. 3** のようになる. ここで各逆格子ベクトルは $A^* = 5/32A^* + 11/32B^*$ および $B^* = -1/16A^* + 1/16B^*$ で表すことができる. これをベクトル変換することにより実空間の単位格子を定義する実格子ベクトルを求めると $a_s = 2a + 2b$ および $b_s = -11a + 5b$ となる. これを模式図で示すと **Fig. 4** のようになり, Si(110)表面は $[\bar{1}12]$ 方向と $[11\bar{1}10]$ 方向に再配列した 16×2 超構造をとっていることがわかる. また **Fig. 2(a)** および (c) の湾曲したスポット列が 2 つの方向に観察されることから, この構造は 2 つのドメインからなる構造であると考えられる.

この試料をさらに高温で加熱処理を行ったところ, 次第に 16×2 超構造を示すパターンがぼやけ始め, 約 1070°C で **Fig. 5** に示すようなパターンに変化した. 電子線の入射方向は **Fig. 5(a)** および (b) について $[001]$ および $[\bar{1}10]$ 方向で, 加速電圧はともに 5 kV である. **Fig. 5(a)** より 0 次と 1 次のラウエゾーンを 4 等分する分数次のラウエゾーン上にスポットが, shadow-edge に垂直に基本周期を 5 等分する位置にストリークが観察される. **Fig. 5(b)** からは 0 次と 1 次のラウエゾーンを 5

Table 2 Atomic ratio of Ni/Si on Si(110) 2×1 and 4×5 structures

STRUCTURE		Take off angle of ejected electrons		
		5°	45°	90°
2×1	1	3.2×10^{-3}	1.3×10^{-2}	7.3×10^{-3}
	2	4.1×10^{-3}	1.4×10^{-2}	8.7×10^{-3}
4×5	1	8.9×10^{-3}	3.0×10^{-2}	1.7×10^{-2}
	2	8.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}	1.9×10^{-2}

Fig. 6 Depth profile of Ni atom on Si(110) 2×1 and 4×5 structures.

等分する分数次のラウエゾーン上および shadow-edge に垂直に基本周期を 4 等分する位置にスポットが観察される. 以上の結果から, 約 1070°C の加熱処理により 4×5 超構造が得られたことがわかる. この 4×5 超構造は加熱処理温度約 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で 2×1 , $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で 4×5 , 1100°C 以上で 2×1 超構造へ変化することが確認された.

ところで, これらの超構造を示す試料の XPS 測定を行ったところ 16×2 超構造を示す試料では Ni の存在が認められず, それ以外の超構造を示す試料からは Ni が検出された. **Table 2** に各超構造の $\text{Ni}2p_{3/2}$ と $\text{Si}2p$ スペクトルのピーク強度比から求めた実験結果を Ni/Si の原子比で示した. この表より Ni の量は 4×5 超構造を示

す試料で最も多いことがわかり、 2×1 超構造を示す試料の約2倍となっている。また Fig. 6 に $\text{Ni}2p_{3/2}$ のピーク強度による深さ方向の Ni 分布図を示した。横軸は光電子取り出し角度の正弦を表わす。ここに示された結果からいずれも約0.7で最大となっていることがわかる。角度に直すと約 45° である。このことは、 $\text{Si}2p$ 電子の脱出深さが30 Å程度であるから、表面下約20 Å付近に Ni が多く分布していることを示している。

Ni の汚染源としてはステンレスのピンセットで試料を取り扱ったと Ni で汚染されると言う報告²⁾があるが、本実験ではテフロン製のピンセットを使用しておりピンセットが原因であるとは考えられないため、加熱処理の過程で真空器内のいろいろな source から放出された Ni による汚染が原因であると考えられる。

4. ま と め

$\text{Si}(110)$ 清浄表面は $\langle 11\bar{1}110 \rangle$ 方向および $\langle \bar{1}12 \rangle$ 方向に再配列し、2つのドメインからなる 16×2 超構造を示した。

また Ni で汚染された $\text{Si}(110)$ 面は、加熱処理温度約 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で 2×1 、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で 4×5 、 1100°C 以上で 2×1 超構造を示した。その場合の Ni の量は 4×5 超構造を示す試料で最も多く、このような超構造の形成に Ni の量が関係していると考えられる。

〔文 献〕

- 1) Y. Yamamoto, S. Ino and T. Ichikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L331.
- 2) T. Ichinokawa, H. Ampo, S. Miura and A. Tamura: Phys. Rev. **B31** (1986) 5183.
- 3) F. Jona: IBM J. Res. Develop. **9** (1965) 375.
- 4) B. Z. Olshanetsky and A. A. Sklyarov: Surf. Sci. **67** (1977) 581.
- 5) 松浦恵樹: 光学, **14** (1985) 149.
- 6) 島岡五朗, 大野守史, 大久保純一, 中西洋一郎, 松浦恵樹, 村林岑生: 真空, **29** (1986) 441.
- 7) G. Shimaoka: Applications of Surface Science **22/23** (1985) 55.
- 8) R. C. Henderson: J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 772.