低速電子照射で生成する Si 表面欠陥

中山 幸仁^{*1,*2}・John H. WEAVER^{*2}

(受理1999年7月8日, 掲載決定1999年8月7日)

Electron-Stimulated Modification of Si Surfaces^{*}

Koji NAKAYAMA^{*1,*2} and John H. WEAVER^{*2}

^{*2}(Department of Materials Science and Chemical Engineering University
of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA)

(Received July 8, 1999, Accepted August 7, 1999)

1. はじめに

10-5000 eV の電子は, 固体表面分析法で非破壊分析として最も一般的に用いられているプローブである. 非破壊分析の例外として, ガス原子が吸着した金属表面や酸化物, 有機物などの化合物表面に対する電子照射損傷は, 電子刺激脱離 (ESD) として良く知られている^{1,2)}. しかしながら, 驚くべきことに清浄表面の単体原子と, これらの低エネルギー電子との相互作用の有無を確認する研究報告はなく, これまで相互作用は無いと黙認されていた. 本稿で紹介する研究は, 原子分解能を持つ超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて, 電子照射が効果的に半導体表面を損傷することを報告する³⁾. この結果は, 低速電子線回折 (LEED) やオージェ電子分光法 (AES) で得られた測定結果の再現性を保つために, 電子照射量に細心の注意を必要とするということのみならず, 電子ビームは化学物質の代わりに半導体表面のエッチングに使用できる可能性があることを示している.

本稿では, 走査トンネル顕微鏡の探針操作ならびにレーザー照射による原子移動など最近行われた研究の報告を紹介しながら, 電子照射で起こる欠陥生成と原子移動のメカニズムを考察する. Si(100)表面では, 欠陥増加

率が電子露出に依存して増加することを求め, また, 欠陥から真空中への原子の脱離や原子がテラス上へ移動して堆積することを実証した. また, Si(111)表面では, Si 2s と 2p の内殻励起のしきい値に関係なく, 欠陥生成率は電子エネルギーと共に単調に増加することが求められた. これは, 内殻励起は重要でなく, 非弾性的なカスケード散乱が欠陥生成に寄与するためと考えられる. すなわち, 散乱電子は価電子帯電子を非占有状態へ励起するか, またはその散乱過程中に非占有状態に共鳴して捕獲される. これらの励起状態からの緩和が原子結合切断に関与すると推定する. また, 表面の面方位の違いは, 単位電子当たりの欠陥生成率が異なり, 欠陥生成と原子移動過程の傾向の違いを反映している.

2. 実験方法

実験は, 各々独立に排気された STM 真空槽と, LEED, AES 電子銃ならびに試料加熱機構付のマニピレータを備えた準備真空槽 (7×10^{-9} Pa) の中で行われた. 実験条件, 試料清浄化法については, 文献を参照していただきたい³⁾.

電子照射で Si 表面上の不純物 (主に炭素や酸素) が増加してくることは AES の実験により報告されている⁴⁾. 今回の実験で用いた最大電子露出条件で表面上の炭素濃度は, AES の C-KLL と Si-LVV ピーク強度比から求めてみると 1% 以下であった. また, 酸素の比率はさらに少なかった. さらに, AES で検出不可能な水素の影響を調べるため, 以下の実験を行った.

^{*} Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 980に掲載.

^{*1} 現所属: 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

^{*2} ミネソタ大学 (55455, ミネアポリス, ミネソタ州, アメリカ)

電子銃を起動すると真空度が 3×10^{-8} Pa まで上昇する。これは、電子銃近傍がフィラメントで暖められて、水などの残留ガスが微量に放出され続けるためであると考えられる。表面への影響を調べるため、電子銃のアノードバイアスを印加しないで（フィラメントだけが加熱して電子は放出されない）、清浄表面を電子銃の前に曝した。その結果、Si(100)表面では、150秒の露出でc型欠陥⁵⁾の約4%の増加が認められたが、Si(111)表面では、20分以上の露出を行っても際立った構造変化はなかった。

電子の露出量と分布は、ファラデーカップを用いて各々の入射エネルギー値に対して測定した。STM 探針のアプローチの簡便化のため、電子線はレンズで広げ試料の中心に照射した。その中心の電子照射領域外の点を走査してみたが、欠陥の増殖は確認できなかった。

以上の結果から、欠陥生成は、電子照射が本質的であり、残留ガスは関与していないと結論した。

3. 実験結果

3.1 Si(100)- 2×1 への電子照射と回復

図1(a)は、電子照射前の清浄なSi(100)- 2×1 である。ダイマー配列の方向の違いによって、直線的な S_A ステップと歯状の S_B ステップが現われる。右上の挿入図は、ステップ付近の原子分解能で得られたSTM像である。ダイマー欠陥(DV)ならびに、c型欠陥(CD)が示してある。ステップ端ならびに、欠陥近傍では、占有状態のSTM像で良く見られるように、非対称なダイマーが観測されている。熱サイクルによる試料清浄化後に、初期欠陥は最大で約4%存在した⁶⁾。

図1(b)は、室温で2000 eV、 $6.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のフラックスで150秒照射後のSTM像である。暗い欠陥の特徴が増加していることが明白に分かる。ダイマー欠陥は、露出時間が100秒近辺まで線形に0.14 ML まで増加する。その後、さらに増加率は増大して150秒後には、0.24 ML まで欠陥面積は増える。この電子照射で最大で約4 nm の成長した欠陥を観測した。欠陥が成長する理由として、平滑なテラスよりも欠陥で電子散乱が起こり易く、その結果、電子励起がそこに局在して起こることが予想できる。また、原子の脱離エネルギーが欠陥の境界で減少していることも、この欠陥成長に寄与していると考えられる。欠陥密度は電子の照射量の増加とともにほぼ線形に増加する。これは欠陥がランダムに生成することを示している。また、テラス上に最大で約2 nm 程度の大きさを持つ、明るい原子集合体が観測された。これらは、以下に述べるように、欠陥から移動したSi原子である。図1(b)の表面を873 Kで、2分間加熱す

図1 (a) サンプルバイアスが-2.0 Vで、トンネル電流が0.2 nA で得られた清浄なSi(100)- 2×1 のSTM像。直線的な S_A ステップと歯状の S_B ステップが交互に現われる。挿入図は、原子分解能で得られたステップ近傍である。ダイマー欠陥、c型欠陥はそれぞれDV, CD と付記されている。

(b) 2000 eV の電子で150秒間照射した後のSTM像。黒い欠陥の特徴が増大している。また、白い特徴で現れる原子群が、表面にランダムに存在している。

(c) (b)のような2000 eV の電子で損傷を受けた表面を873 Kで2分間加熱した後のSTM像。表面の付加原子はエピタキシャル成長して、基板のダイマー列と直角に島状に整列する。また、ダイマー欠陥も線状に配列しているのも確認できる。

ると、図1(c)に示しているようなダイマー列と直交して成長するアイランド (I) が観測された。これは Lagally らによって報告されたような、380 K 以上で Si(100)上に Si を蒸着してエピタキシャル成長させた、Si アイランドの特徴的な構造と同一なものである⁷⁾。また、Zhang らは、ステップ端やエピタキシャル成長したアイランドの端に出現する特徴的な $c(4 \times 4)$ ドメイン構造を確認した⁸⁾。図1(c)に示してあるように、この $c(4 \times 4)$ 構造も電子照射表面を加熱することで出現する。したがって、電子照射後に不純物ではなく、Si 原子が表面に堆積していることが分かる。

Zandvliet らは、Si(100)- 2×1 に Ar^+ イオン照射した後に 873–1123 K で加熱した後、ダイマー列に直交して各々のダイマー欠陥が配列する、いわゆるライン欠陥を STM で観測している⁹⁾。Metiu らは、隣り合ったダイマー列に存在する欠陥同士の相互作用を求め、このライン欠陥配列がエネルギー的に優位になることを求めた¹⁰⁾。図1(c)に示してあるように、電子照射で生成したダイマー欠陥も、加熱によってライン欠陥 (LV) を形成することが判明した。

3.2 Si(111)- 7×7 表面上での欠陥生成のエネルギー依存性

Si(111)でも Si(100)と同様に、電子露出量に依存した欠陥増加が測定されたが、ここでは露出量が一定 ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) で、入射エネルギーを変化させたときの欠陥増加量を求めた。図2(a)は90 eV、図2(b)は2000 eVの電子照射後の STM 像である。図2(a)の右上の挿入図は、清浄な Si(111)- 7×7 表面である。非占有状態の STM 像は、 7×7 単位格子内に、黒いコーナーアダトムとセンタースタドムを描き出す。アダトムの欠陥濃度は、90 eV の電子露出 ($0.5 \mu\text{A}$, 20分間) で 2% 増加し、2000 eV の露出 ($1.2 \mu\text{A}$, 500秒間) では、10% 増加した。図2(c)に示されるように、欠陥濃度は入射エネルギーに依存して単調に増加している。もし内殻準位励起が欠陥生成に寄与しているならば、Si 2s と 2p 付近 ($\sim 100, 150 \text{ eV}$) でその収量は二次電子生成の効果のため緩やかに減少するはずである。また、欠陥増加量は少ないがこれらの準位以下の入射エネルギー (90 eV) で欠陥が増殖している。したがって、内殻励起が関連するオーグメント遷移過程などは、欠陥生成に寄与していないと思われる。

センタースタドム欠陥はコーナーアダトム欠陥に対して1.2倍の割合で発生し、欠陥は積層欠陥側に1.3倍の割合で現れた。2000 eV の電子照射後は、約半数の欠陥が欠陥成長していることが確認され、最大で7個のアダトムが喪失した大きな欠陥が出現した。この欠陥成

図2 電子露出量を一定 ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) にして照射したときの Si(111) 表面の変化。(a) 90 eV、(b) 2000 eV の電子照射後の STM 像である。(a) の挿入図は清浄な Si(111)- 7×7 を比較のため示してある。サンプルバイアスが 1.7 V で、トンネル電流が 0.4 nA である。A はレストアトムの上にある Si 原子と思われる。(c) Si(111) 表面上のアダトム欠陥のエネルギー依存性。

長の傾向は Si(100) と同様で、はじめにランダムに生成した欠陥は、電子の露出時間と共に各々の欠陥が成長する傾向を示す。図2(b)の A は、その吸着位置から判断すると、放出された Si 原子が、レストアトムのダンダリングボンドに捕獲されているものと考えられる。

Si(111)表面からの原子移動の断面積は、90 eV の電子照射では、 $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であり、2000 eV では $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であった。これらの値は、吸着表面からの典型的な ESD の値とほぼ等しい^{1,2)}。Stipe¹¹⁾らは、STM の探針を用いて Si(111)表面に欠陥を作り、そこから移動した Si 原子を追尾する観測を行った。その結果、175 K 以上ではアドアトム層の欠陥の寿命が短いという報告をしている。したがって、ここで見積もりを行った原子移動の断面積値は過小評価である。すなわち、図 2(b)の A のような、電子照射でテラスに移動した Si 原子の多くのものは、室温で容易に拡散して欠陥に入り込むので、欠陥が生成しても見かけ上は何も変化のない構造を示すためである。

Si(100)表面第一層の原子はダイマーを形成するため、欠陥の生成過程は Si(111)とは異なる。ダイマー欠陥を修復するためには、同時に 2 個の原子がその欠陥内に捕獲されなければならないので、修復する確率は非常に低い。したがって、この修復効果は無視することができ、2000 eV での欠陥生成の断面積は $1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ である。また、表面上に移動した原子の総面積は、欠陥の総面積の約 20% 程度であるので、真空中への原子脱離が頻繁に起こることがわかる。

4. 考 察

電子照射で起こる欠陥生成と原子移動のメカニズムは何であろうか？ ヒントは最近行われたレーザー照射による損傷実験や STM の探針を用いた原子移動から得られる。金崎¹²⁾らは、 $23\text{--}150 \text{ mJ/cm}^2$ のレーザーを用いて Si(111)- 7×7 から Si 原子の脱離を測定している。フォトンエネルギーが約 2 eV のとき、アドアトム層からの原子脱離が最大になることが示された。この結果は、表面の占有状態から非占有状態への双極子遷移が原子脱離に重要であることを示している。イリノイのグループは¹³⁾、STM 探針から放出される電子を用いて、Si(100)表面に吸着した水素を脱離させた。その結果、6 eV の電子によって励起される $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移が脱離に寄与していることが判明した。同様に STM 探針を用いた Stipe らの実験では¹¹⁾、センターアドアトムがテラス上へ移動することによる欠陥生成は、局在した非占有状態 σ^* に電子が捕獲されることが重要な過程であると報告している。IBM のグループは、Si(111)表面上の酸素の移動についても非占有状態に電子が共鳴捕獲されることで酸素原子の移動機構を説明している¹⁴⁾。

Si(100)表面に関して、2.48 eV のレーザー照射では Si 原子の脱離を観測していない¹⁵⁾。これは、 $\pi \rightarrow \pi^*$ などの浅い遷移はダイマー結合の切断に関与していないこと

を意味している。このダイマー結合を切断するには、より深い準位の遷移、すなわち、価電子帯上端から $\sim 3 \text{ eV}$ 下の σ 準位から、伝導帯下端付近の σ^* 準位への遷移が重要になると考えられる。

我々の用いた電子は 90–2000 eV のエネルギーを持つので、表面に入射した電子は、バルクに向かって非弾性のカスケード散乱を繰り返しながら、比較的広い領域にホットキャリアを作り出す。この中のいくつかの電子は電子-正孔を作り出し、これらの消滅エネルギーの一部を利用して原子移動が起こる。また、電子が散乱過程に、表面の非占有状態に共鳴するとき、そこに電子は捕獲される。その捕獲電子を収容するために、原子位置は変位させられるはずである。この位置変化は、原子脱離や表面上への原子移動を容易にする可能性があり、結果として原子結合の切断を生ずると考えられる。

我々が発見した欠陥生成は、Si 表面に特有のものではない。超高真空中で劈開した GaAs(110)表面には、欠陥密度の低い平滑な表面が現れることが知られている。この表面に対して電子照射を行い、Si 表面と同様な、ランダムな欠陥生成やテラス上に移動した原子を STM で観測した。さらに、この電子損傷を受けた表面に、2.3 eV のレーザーを照射すると、これらの欠陥は欠陥周囲から原子が脱離して欠陥が成長することを観測した。この結果は、GaAs(110)表面でも電子照射で欠陥生成が可能であり、フォトン照射量を調整することで、欠陥の大きさを制御することも可能であることを示している¹⁶⁾。

5. 結 論

シリコンとガリウムヒ素表面上に、一般的に LEED と AES で用いられる電子ビーム照射の条件で、表面の欠陥が増殖することを STM で求めた。

昨年、フランスの CAE 研究所の Ernst らは、レーザー照射によって銅単結晶表面上で銅原子が移動することを報告している¹⁷⁾。これは電子励起を起因とする原子移動が、半導体表面のみならず金属表面でも可能であることを示している。これらの結果は、化学物質を用いることなく固体表面のエッチングの可能性を示し、また、生成した欠陥を媒体とした表面反応の新しい応用分野を開拓するものとして期待できる。

【文 献】

- 1) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. Reports, **12** (1991) 243.
- 2) T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: J. Vac. Sci. Technol., **8** (1971) 525.
- 3) K. Nakayama and J. H. Weaver: Phys. Rev. Lett.,

- 82 (1999) 980.
- 4) C. J. Powell and M. P. Seah: J. Vac. Sci. Technol., A **8** (1990) 735.
 - 5) c型欠陥はダイマー列に沿って2個の単体Si原子欠陥が配列するモデル [R. J. Hamers and U. K. Kohler: J. Vac. Sci. Technol., A **7** (1989) 2854; Z. Zhang, M. A. Kulakov and B. Bullemer: Surf. Sci., **369** (1996) L131.] があるが, 2層目の原子欠陥やその位置に水素が吸着したモデル [K. Terakura, T. Uda, T. Yamasaki and T. Miyazaki: Surf. Sci., **358** (1996) 394.] や, OH基の吸着モデル [M. Chander, Y. Z. Li, C. Patrin and J. H. Weaver: Phys. Rev. B, **48** (1993) 2493.] も提案されている.
 - 6) B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb and M. G. Lagally: J. Vac. Sci. Technol., A **7** (1989) 2901.
 - 7) Y. M. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb and M. G. Lagally: Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 1998.
 - 8) Z. Zhang, M. A. Kulakov and B. Bullemer: Surf. Sci., **369** (1996) 69.
 - 9) H. J. W. Zandvliet: Surf. Sci., **377-379** (1997) 1.
 - 10) P. C. Weakliem, Z. Zhang and H. Metiu, Surf. Sci., **336** (1995) 303.
 - 11) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 4397.
 - 12) J. Kanasaki, T. Ishida, K. Ishikawa and K. Tanimura: Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 4080.
 - 13) T.-C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, Ph. Avouris and R. E. Walkup: Science, **268** (1995) 150; See also R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal and A. J. Becker: Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 1917; M. Schwartzkopff, P. Radojkovic, M. Enachescu, E. Hartmann and F. Koch: J. Vac. Sci. Technol., B **14** (1996) 1336.
 - 14) M. Martel, Ph. Avouris and I.-W. Lyo: Science, **272** (1996) 385.
 - 15) K. Ishikawa, J. Kanasaki, Y. Nakai and N. Itoh: Surf. Sci. Lett., **349** (1996) L153. 日本語の解説は, 伊藤憲昭, 金崎順一, 岡野晃子, 中井靖男, 応用物理, 第64巻, 第6号, 1995年, 536がある.
 - 16) B. Y. Han, K. Nakayama and J. H. Weaver: Phys. Rev. B (in press).
 - 17) H.-J. Ernst, F. Charra and L. Douillard: Science, **279** (1998) 679.