



Title	STMによるSi表面へのAlCl <sub>3</sub> 吸着過程の観察と反応表面での原子・分子操作
Author(s)	植杉, 克弘; 滝口, 隆晴; 吉村, 雅満 他
Citation	電子科学研究, 2, 74-78
Issue Date	1995-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24313">https://hdl.handle.net/2115/24313</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P74-78.pdf



# STM による Si 表面への $\text{AlCl}_3$ 吸着過程の観察と反応表面での原子・分子操作

光材料研究分野

植杉克弘

\* 広島大学工学部

滝口隆晴\*, 吉村雅満\*

\*\*東北大学金属材料研究所 八百隆文\*\*

Si (111) 清浄表面への  $\text{AlCl}_3$  吸着初期過程の観察と吸着表面における原子・分子操作を走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて行った。 $\text{AlCl}_3$  は室温で解離吸着し, Cl 原子が Si アドアトム真上に吸着する。Cl 原子はコーナーアドアトムよりもセンターアドアトムに優先的に吸着する。原子・分子操作では, 正負両方のパルス電圧で Cl 単原子の引き抜きに成功し, 脱離確率はパルス電圧の極性やトンネルコンダクタンスに依存する。さらに吸着分子の移動, 脱離, 解離にも成功した。

## 1. はじめに

ハロゲン系ガスは Si 表面と強い反応性を示すため, 反応性イオンエッチングやエピタキシャル成長などのプロセスに用いられているが, 近年の素子の微細化に伴い原子レベルでの素過程の認識が必要となってきた。表面反応プロセスは, X 線光電子分光法 (XPS)<sup>[1]</sup>, 低速電子線回折 (LEED)<sup>[1,2]</sup>, TPD 法<sup>[3,4]</sup> などにより調べられているが, これらの手法では比較的大きな対象領域内で平均的な情報を見ており, 原子レベルでの吸着サイトや吸着状態などを含めた微視的な反応機構に関しては解明されていない。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は, 原子レベルの分解能で固体表面の幾何学的構造及び電子的構造を知ることが可能であるため, 表面反応のミクロスコピックな過程の解析に適した手法と言える。また, STM は表面観察だけでなく, 原子オーダーからナノオーダーの表面微細加工の手法としても注目されている<sup>[5-8]</sup>。

本報告では, STM を用いて, Si (111) - (7 × 7) 表面への  $\text{AlCl}_3$  分子の吸着プロセスのメカニズムの解明と, 吸着表面において原子・分子操作を行ったので報告する。

## 2. 実験

実験に用いた装置は, STM 室, 試料処理室, 試料導入室の 3 室からなる超高真空 STM 装置であり, STM 室の真空度は  $10^{-11}$  Torr 台である。探針は電解研磨したタングステン線, 試料基板は n 型 Si (111) ウェーハ (抵抗率 0.1~1  $\Omega\text{cm}$ ) を用いた。試料は約 500°C で半日ガス出しを行った後, 約 1,200°C の瞬間加熱により清浄化した。STM で試料表面が (7 × 7) 再配列構造で覆われていることを確認した後, 試料表面を  $\text{AlCl}_3$  ガスに 0.1~50 L [1 Langmuir (L) =  $1 \times 10^{-6}$  Torr·s] さらした。反応表面での原子・分子操作は, STM 探針-試料間にパルス電圧を印加することにより行った。パルス電圧は, パルス幅を 10 ms に固定し, 電圧が -7 V ~ +7 V, ギャップコンダクタンスが 10 nA/V と 100 nA/V の条件で行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 吸着プロセス<sup>[9]</sup>

図 1 は Si 清浄表面を室温で  $\text{AlCl}_3$  ガスに 0.1 L さらした後の STM 像を示す。実線は同一場所の単位胞を示す。試料バイアス電圧は (a) 1.15 V, (b) 1.96 V であり, バイアス電圧によりコントラストに大きな変化を示すサイトが数多く観察される (A~E)。清浄表面で

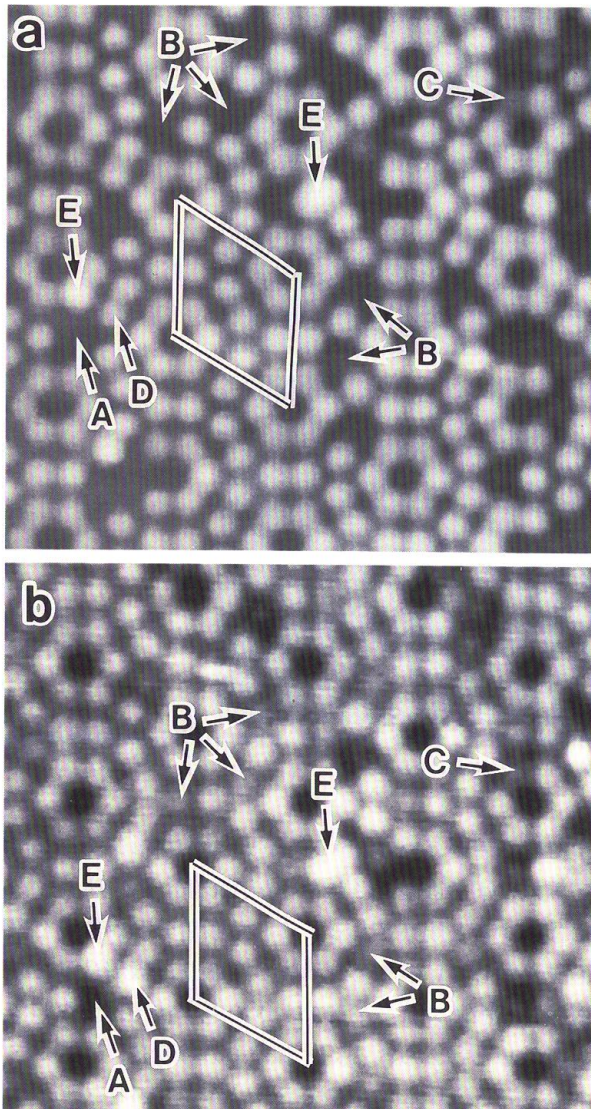


図1 AlCl<sub>3</sub>を0.1 L吸着させた後のSTM像  
( $I_t=1.1$  nA,  $17 \times 16$  nm<sup>2</sup>, (a) $V_s=1.15$  V, (b) $V_s=1.96$  V)

はこのような変化は観察されないため、これらの表面構造の変化は AlCl<sub>3</sub> の吸着に付随するものである。A サイトは電圧にかかわらず常に見えないため、Si アドアトムの欠損 (vacancy) であると考えられる。B サイトは(a)では vacancy のように見えるが、電圧を大きくした(b)では明るさの強度が周りに対して相対的に大きくなり原子像が観察され、アドアトムは存在していることがわかる。Si 表面への Cl 吸着については、すでに Boland らが STM 観察を行っており、Si-Cl という結合状態でアドアトムの直上に吸着する<sup>[10,11]</sup>。この配置および構造はエネルギー理論計算によっても安定性が示されている<sup>[12]</sup>。図1の B サイトは、Boland らによ

る Cl が吸着したアドアトムサイトでの観察結果と類似の特性を示している。すなわち、アドアトムのダングリグボンドが Cl によって終端されると、結合によりダングリグボンド準位が消失し、代わって Si-Cl ボンドによる新しい準位がフェルミ準位の下 2.5~6 eV の位置に形成される<sup>[13]</sup>。そのため、低バイアス電圧ではそのサイトはあたかもアドアトムが欠損している様に観察され、高いバイアス電圧では Si-Cl 結合バンドの裾が観察されるため、Cl 吸着サイトが見えるようになる。これより、B サイトは Si-Cl であると推測され、AlCl<sub>3</sub> 分子が室温で解離吸着し Cl 原子が生じたものと思われる。その他、バイアス電圧の変化にかかわらず暗い C サイト、(a)ではアドアトムと区別がつかないが(b)では明るく見える D サイト、電圧の変化にかかわらず明るい E サイトなどが観察された。Boland らの結果では、B タイプ以外の変化は観察されていないため、C~E サイトでは AlCl<sub>3</sub> 分子あるいは解離反応に伴い生じた副生成物 (AlCl<sub>x</sub>) が Si 表面に吸着していると考えられる。

Cl 原子の吸着サイトに注目すると、圧倒的にセンターアドアトムサイトに吸着しており、センターアドアトムはコーナードアトムに比べて反応性が高いことがわかった。この選択性は、暴露量が小さいときほど顕著に見られ、暴露量の増加に伴い未反応サイトが減少するためその傾向は鈍る。サイトによる反応性の違いがある理由としては、(7×7)再配列構造のもつ固有の電子状態によるものと考えられる。(7×7)表面にはいくつかの電子状態の異なる原子が存在する。レストアトムはアドアトムからの電荷移動により電子が豊富なドナー状態であり、逆にアドアトムは電子が乏しくアクセプター状態である<sup>[14,15]</sup>。AlCl<sub>3</sub> は 440°C 以下では Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> の二量体分子 (図2) で存在し、分子は Lewis 酸であるためドナー状態であるレストアトムに

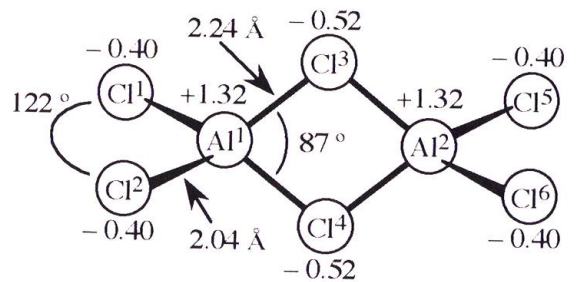


図2 Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> の分子構造および電子構造

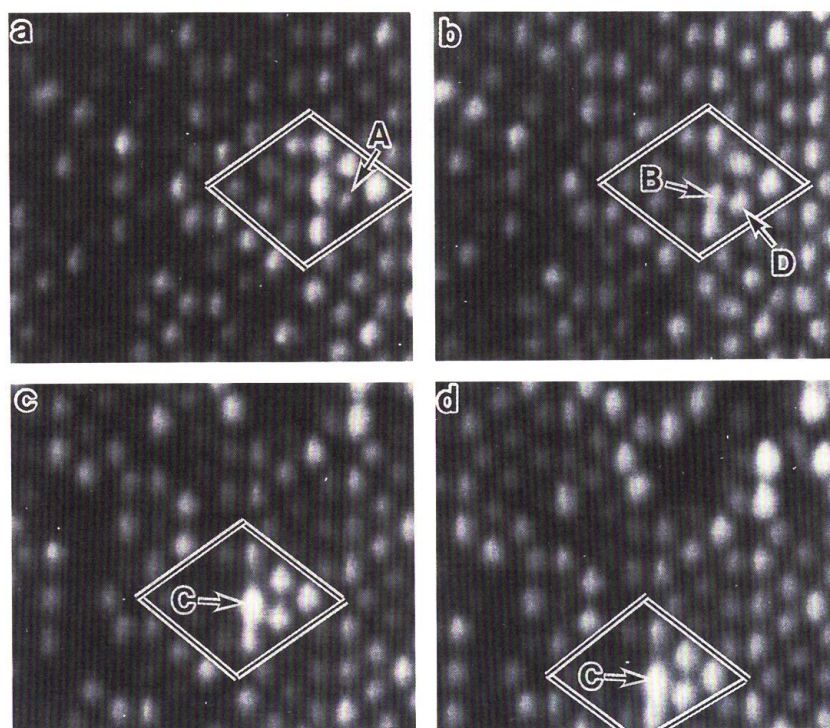


図3 AlCl<sub>3</sub>を0.1L吸着させた表面のSTM像  
(V<sub>s</sub> = -1.15 V, I<sub>t</sub> = 1 nA, 7.5 × 6.7 nm<sup>2</sup>, 60 sec/frame)

優先的に吸着すると考えられる。分子内では、Alは正、Clは負に帯電しているため、一方のAl原子(Al<sup>I</sup>あるいはAl<sup>II</sup>)がレストアトムサイトに位置する。Al原子(例えばAl<sup>I</sup>)とCl原子(Cl<sup>V</sup>あるいはCl<sup>VI</sup>)の距離は約0.46 nmであり、これはレストアトムと隣接するアドアトムの距離(約0.44 nm)にほぼ等しい。したがって、Cl原子(Cl<sup>V</sup>あるいはCl<sup>VI</sup>)はAl原子(Al<sup>II</sup>)との結合を断ち切り、隣接するアドアトム上に解離吸着するものと考えられる。センターアドアトムはコーナーアドアトムと比べて、よりアクセプター状態にあるためCl原子との反応性が高い。さらに、レストアトムの周りには、センターアドアトムが2個、コーナーアドアトムが1個隣接しており、確率統計的にもセンターアドアトムのほうが反応しやすい。これらの理由から、解離塩素原子のサイトによる反応選択性が生じると考えられる。

図3は60秒間隔で観察した吸着表面のSTM像であり、実線は同一場所の単位胞を示す。(a)ではアドアトム以外のサイト(矢印A)に、分子の吸着に付随するものと思われる明るいドットが観察される。このドットは、(b)ではレストアトムサイト(矢印B)に移動し、最終的にセンターアドアトムサイト(矢印C)

上で落ち着いている。(b)の矢印Dで示すセンターアドアトムは(a)では観察されないが、吸着分子がBサイトに移動すると観察される。これは吸着分子が室温で表面を移動していることを示唆しており、吸着分子との弱い化学吸着によりアドアトムの電子状態が変化しているためと考えられる。吸着分子の移動は、レストアトムサイトを中心に生じており、Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>がレストアトムサイトに吸着した状態で回転し、最終的にAlCl<sub>3</sub>がセンターアドアトムに解離吸着したものと考えられる。このように、吸着初期過程ではレストアトムは非常に重要な役割を担っていることがわかる。

### 3.2 反応表面での原子・分子操作<sup>[16]</sup>

図4(a)はAlCl<sub>3</sub>を5L吸着させた後のSTM像を示す。+印で示しているセンターアドアトムサイトは前述したようにCl原子の吸着によりアドアトムのダングリッドリングボンドが終端され、STM像では暗くなっている。探針を+印の位置に移動しパルス電圧(V<sub>p</sub> = 6 V, 10 ms, 100 nA/V)を印加した後のSTM像を(b)に示す。吸着Cl原子が脱離し、アドアトムが現れている(矢印)。Cl原子の選択引き抜きは、正負両方のパルス電圧で生じたが、試料が正の場合が確率が高い。脱離

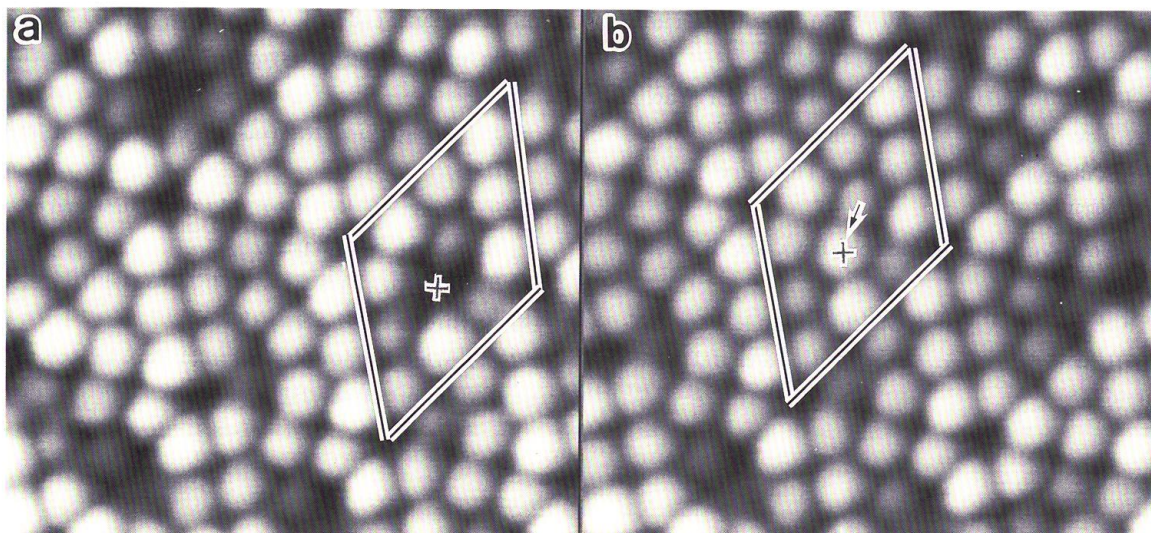


図4 パルス電圧 ( $V_p=6\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$ ,  $100\text{ nA/V}$ ) 印加による吸着Cl原子の選択脱離(a)加工前, (b)+字印上でパルス電圧を印加した後の表面 ( $V_s=-1\text{ V}$ ,  $I_t=0.6\text{ nA}$ ,  $7.8 \times 7.8\text{ nm}^2$ )

確率はトンネルコンダクタンスにも依存し,  $100\text{ nA/V}$  の場合が  $10\text{ nA/V}$  の場合よりも高く, しい値電圧の大きさも  $100\text{ nA/V}$  の場合 $\sim 4\text{ V}$ ,  $10\text{ nA/V}$  の場合 $\sim 5\text{ V}$  である。また, 同様な手法により吸着分子の移動, 脱離, 解離にも成功した。

Cl 原子脱離のメカニズムとしては, 電界蒸発機構<sup>[17]</sup>, 近接した探針-表面原子の波動関数の重なりによる原子引き抜き現象<sup>[18]</sup> などが考えられる。吸着分子の移動, 脱離, 解離では, パルス電圧により生じた電界と吸着分子の分極との相互作用<sup>[19]</sup> などによるものと考えられるが, 結論を得るにはより詳細な理論的, 実験的検討が必要である。

#### 4. まとめ

STM を用いて,  $\text{AlCl}_3$  の Si (111) 清浄表面への吸着初期過程と反応表面での原子・分子操作を行った。 $\text{AlCl}_3$  は室温で解離吸着し, Cl はアトム直上に吸着する。その吸着プロセスは, まず  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  分子がレストアトムサイトに吸着し, そして Cl が隣接するアトム上に解離吸着する。Cl はコーナーアトムよりもセンターアトムに優先的に吸着し, これは  $(7 \times 7)$  表面の電子的及び幾何学的構造を反映している。原子・分子操作では, パルス電圧印加により Si 表面上に吸着している Cl 原子を選択的に引き抜くことが可能であることを示した。さらに, 吸着分子の移動, 脱離, 解離も可能であることを示した。

#### 【参考文献】

- [1] R. D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, F. J. Himpsel, K. Wandeltand and W. Steinmann, Phys. Rev. B 32, 8057 (1985).
- [2] W. Sesselmann and T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 1507 (1985).
- [3] P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler and S. M. George, Surf. Sci. 249, 92 (1991).
- [4] J. Matsuo, F. Yannick and K. Karahashi, Surf. Sci. 283, 52 (1993).
- [5] S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa, Appl. Surf. Sci. 60/61, 643 (1992).
- [6] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssinck and J. Dieleman, Appl. Phys. Lett. 55, 1312 (1989).
- [7] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature 344, 524 (1990).

- [8] K. Uesugi, K. Sakata, S. Kawano, M. Yoshimura and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 2814 (1993).
- [9] K. Uesugi, T. Takiguchi, M. Yoshimura and T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 2008 (1994).
- [10] J. S. Villarrubia and J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 63, 306 (1989).
- [11] J. J. Boland and J. S. Villarrubia, *Phys. Rev. B* 41, 9865 (1990).
- [12] P. K. Larsen, N. V. Smith, M. Schluter, H. H. Farrell, K. M. Ho and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* 17, 2612 (1978).
- [13] M. Schluter and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 17, 716 (1978).
- [14] R. Wolkow and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1049 (1988).
- [15] Ph. Avouris and R. Wolkow, *Phys. Rev. B* 39, 5091 (1989).
- [16] T. Takiguchi, K. Uesugi, M. Yoshimura and T. Yao, *Appl. Surf. Sci.* (in print).
- [17] T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* 44, 13703 (1991).
- [18] K. Hirose, Ph. D Thesis (1993).
- [19] L. J. Whitman, Joseph A. Stroschio, R. A. Dragoset and R. J. Celotta, *Science* 251, 1206 (1991).