電子励起脱離法による固体表面上の水素の高感度検知

上田 一之・児玉 真二・高野 暁巳

大阪大学工学部 565 吹田市山田丘 2-1

(1992年3月16日受理)

A Study of Hydrogen-Detection from Solid-Surfaces by TOF-Electron-Stimulated-Desorption Spectroscopy

Kazuyuki UEDA, Sinji KODAMA and Akemi TAKANO

Depart. of Appl. Phys., Osaka Univ.
Yamada-Oka, 2-1, Suita, Osaka 565

(Received March 16, 1992)

シリコン表面を水素によって終端化し、活性な表面を不動態化して安定なエピタキシー層や酸化層をつくらうとする試みが多くなされてきている。水素終端化の方法にはドライとウェットの方法がありノウハウもまた多数である。ところが実際にどの程度の水素が吸着しているのか推測の域を出ないものが多く、水素定量のための測定方法の開発が望まれている。本研究では清浄表面に原子状水素を吸着させて、電子励起イオン脱離法による比較的簡便な方法で半導体表面上の水素検知を高感度に行う方法について述べ、シリコンの表面処理の違いによる水素の吸着特性について述べた。また、脱離するプロトンのしきい値を測定し脱離のメカニズムについても考察した。ウェット法による終端化の例についてもふれる。

1. はじめに

最近、原子レベルで超精密な、安定した超格子の作成にあたって半導体表面へのヘテロエピタキシーの原子制御が要求されるようになった。酸化防止の不動態層としてダングリングボンドを水素終端化して清浄表面を安定化し、新しいエピタキシャル成長層を得ようという試みがなされるようになってきた。その際に、HF 処理や真空中での原子状水素による終端化で何がしかの改良がみられ多くの注目を集めている。この技術をさらに発展させ実用に供するには、水素の定量測定と最適の水素吸着量を決定しなければならない。しかしながら、これまで簡便に使用してきたオージェ電子分光 (AES) や光電子分光 (ESCA) には原理的に水素の検知能力がないために、反射吸収スペクトルや高分解の電子エネルギー損失分光 (HREELS)¹⁾が検討されている。しかし、感度と測定系の点でまだ問題があるように思える。Culbertson²⁾や尾浦³⁾の弾性反跳粒子検出法 (ERDA) がひとつ

の方向を示しているようにも思えるが、これまでの分析法のシステムを大きく変えないで、しかも、簡便に、感度良く水素を検知することが必要である。

筆者らは、飛行時間型電子励起イオン脱離法 (TOF-ESD) の開発を行い実用的にその場観察できる状態になったので、主として水素の検知に関して報告する。本報告では、従来のように、超高真空中で清浄化されたシリコン表面に原子状水素を吸着させた場合の水素のイールドが表面の前処理にどのように依存しているか、もうひとつは、シリコンの低温処理を目的として行われている HF 系処理表面が超高真空清浄化表面とどのように異なるのか、水素の吸着特性から観察した結果についても述べる。

2. 実験装置

実験装置は、容積が約 100 リットルの超高真空チャンバーに、図 1 に示すように 4 枚の球形メッシュとマイクロチャンネルプレート (MCP) から構成されたアナラ

図1 TOF-ESD 実験装置

入射エネルギー $E_p = 15 \sim 400$ eV, $V_s = 0 \sim 90$ V,
パルス幅 ~ 150 ns

イザーを、203 mm ϕ のコンフラットフランジに組み上げた電子励起イオン脱離検出装置である。このほかに RHEED とガス分析用の質量分析器が装備されている。TOF で質量分析をする必要から、試料と検知器の間隔を 150 mm にとっている。イオンの放出角度は試料面の垂直方向に最大を示すことが多いので検知器をその方向になるように設置するため、試料面法線から 45° の角度で電子を入射している。電子は 150 ns 幅のパルスにして約 2~2.5 ms 間隔で照射し、このパルスに同期して脱離してくるイオンを飛行時間別に（すなわち、質量と運動エネルギーの違いによって分別される）パルス計数している。

試料のシリコンはウエハーから切り出した約 $13 \times 4 \times 0.3$ mm³ のものを試料ホルダーにセットして、通電加熱方式でフラッシングやアニーリングを行う。ベーキング後の装置の圧力は 1×10^{-10} Torr 以下であり、実験中はほぼ 2×10^{-10} Torr 以下に保たれる。水素ガスの導入は液体窒素のコールドトラップを通して行い、質量分析計で不純物の混入が無視できることを確認している。清浄表面への水素吸着は、原子状水素発生のためにタングステンのホットフィラメント（約 2000°C）を点灯して行うので、導入量の数パーセントが解離しているといわれている⁴⁾。規定量導入された水素は直ちに 400 l/s のイオンポンプで排気されて試料面に吸着されたもののみを計測できるようにしている。

電子励起で脱離するイオンは数 eV のエネルギーをもち、きわめて低速のものであるから TOF スペクトルにおいて低速側に広く分布して収率が下がるので、試料には通常、正の試料電圧をかけて計測する。図2に水素吸着後のシリコン表面から脱離するプロトンの収率の試料バイアス依存性を示した。図からわかるように、イオンの収率は試料バイアスによって増大している。これは脱離イオンが加速されることで、広角に脱離するイオンが絞られて検知器に捕獲されやすくなったり、MCP への入射エネルギーの増大で検出効率が上がるなどの効果が

図2 ESD プロトン収率の試料バイアス依存性
P; 電子照射によって生じた軟X線によるシグナル
 V_s ; 試料バイアス

重なって見かけ上の収率、すなわち、検知感度が上昇していることになる。ピーク、Pは試料バイアスに依存していないことからわかるように、荷電粒子の信号でなく、電子照射によって生じた軟X線による信号である。プロトン H^+ は予想される曲線に沿って試料バイアスに依存して飛行時間が短くなっている。1本のスペクトルを得るのに数秒から数十秒を要する。

3. 実験結果

P 型 Si (100) フラット面に対向する W-ホットフィラメントを点灯した状態で段階的に水素を導入した後、超高真空中で TOF-ESD を測定した。図3 a にそのスペクトルの積分強度を導入量、Langmuir ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) に対して示す⁵⁾。400 L までは急激な収率の上昇があり、ピークをもった後収率はしだいに減少する。実験の終了時点で試料バイアスをゼロにしてスペクトルを測定し、これを計算によって脱離イオンの運動エネルギー分布に変換したものを他の試料の結果とまとめて図4の a に示した。Si (100) 面には分子状の水素も吸着することが Ueda ら⁶⁾により知られているので、比較のために同じフラット面で測定してみると、図3 b に示すように ESD イールドは直線的に増加し、4000 L までは飽和することはなかった。この時点でのエネルギー分布も図4の b に示している。ところが、約 4° 傾いた Si

図3 TOF-ESD による水素吸着特性⁵⁾

a : Si(100)-Flat 面への原子状水素吸着, b : Si(100)-フラット面への分子状水素吸着, c : Si(100)-微傾斜面への原子状水素吸着

図 4 ESD プロトンのエネルギー分布⁵⁾
a : Si(100) 0-フラット面, b : Si(100)-フラット面に分子状水素, c : Si(100)-微傾斜面

図 5 Si(100) 面の RHEED パターン
(a) 2×1 清浄表面, (b) 2160 L-H 露出後

(100) の微傾斜面では原子状水素を吸着させた場合、上の二例とは異なった吸着特性を示す。図 3 c に示すように吸着の立ち上がりは約 400 L まではフラット面と同じであるが、ある一定値に達した後飽和していることがわかる。このときの最終時点での脱離イオンのエネルギー分布を図 4 の c に示す。

P 型 Si(100) フラット面への原子状水素吸着前後の RHEED パターンを図 5 に示す。吸着前の 2×1 構造の再配列パターンの超格子が水素吸着後はほとんど消失してダイマー列の崩壊が進んだことがわかる。だいたい 1000 L 以上の吸着で同様の結果が得られた。また、図 3 b に示した分子状の水素のみ吸着させたときの表面はわずかにディフューズパターンになったものの 2×1 構造は残っていた。したがって、原子状水素のみが表面原子の切断を可能にしていると考えられる。図 6 に示したのは、図 5 (a) の下部に写った Kikuchi parabola の解析図であるが、これらは表面波共鳴に関連して生じたパターンで Ichimiya らの式⁷⁾から計算で求めたものである。表面波共鳴は表面数層のところで表面に平行に回折された波が定在波を形成することによって生じるものであるが、水素の内部への吸収によって表面層の原子構

図 6 図 5 (a) の表面波共鳴線のシミュレーション

図 7 Si(111) 7×7 面への水素吸着特性

造が乱されると、表面波共鳴のパターンに変化が期待される。ところが、図 5 の (a), (b) を比較するにすぎると 2×1 構造はほぼ消えているが、Kikuchi parabola の現れかたに大きな変化が見られない。したがって、本実験では、2000 L の導入による原子状水素によっては、表面第一層の超格子が乱れただけで表面層内部の顕著な乱れは起きなかったと考えられる。

上に述べたように Si(100) 面からの H⁺ が比較的感度良く検知されるのに対して、Si(111) 7×7 への水素吸着実験では H⁺ の収率がきわめて小さい。図 7 には 1200°C のフラッシングで清浄化した 7×7 面に、原子状の水素を発生させながら段階的に吸着量を増加させて H⁺ のイールドをプロットしたものである。縦軸のスケールからもわかるとおり、Si(100) 面のときに比べて約 1 けたも小さい。しかし、この面も約 1000 L-H の導入で RHEED による表面構造は 7×7 から δ7×7 構造に変化していた。

脱離のメカニズムを検討するうえで脱離するプロトンのエネルギー分布のほかに、脱離が生じるための入射電子エネルギーのしきい値（以下、脱離のしきい値と略記）を測定しておけば、脱離のエネルギー関係がわかり、原理的に脱離機構が考察できるはずである。エネルギー 10 eV 近傍の入射電子の照射に通常の LEED 用の電子銃を使用することは、ビーム電流の減少や残留磁気

図8 H/Si(100) からのプロトンのしきい値測定

図9 BHF 処理面の昇温中の TOF-ESD の変化

の影響で困難であるが、LEED スポットが歪まないように調整したうえで測定した結果を図8に示す。

自然酸化膜の状態から UHV 中で加熱しても、約 900°C まで酸化物を除去することはできないが、緩衝 HF 水溶液 (BHF) で処理した試料を UHV に排気して AES 測定すると、92 eV のオージェピークが最初から大きく観察される。この試料を TOF-ESD で観察すると、図9のように加熱温度と共に変化する。しかし、酸素イオンのピークはなかなか消滅しないでいつまでも表面に残存していることがわかる。酸素のオージェピークの S/N が1のとき TOF-ESD では 20 以上の S/N で測定されているので、単純には約 20 倍程度高感度に測定されていると考えられる。水素のイオンは、1200°C でフラッシュしても、室温に冷却される間に試料のバルクから拡散して表面に達して ESD で検出される。これは、かつては冷却中に残留ガス中の水が吸着しているためと考えられたが⁹⁾、実際に 10^{-14} Torr の水の分圧から考えて不合理であると考えられ、ほかにも同様な観察例がある⁹⁾。

4. 考 察

水素のシリコンダングリングボンドの終端化の程度を知るために各種の表面処理をしたシリコン面に原子状水

素を吸着させ、電子励起によって脱離するプロトンを検出することで吸着特性を測定した。図3 a に示したように Si (100) フラット面への水素吸着は約 400 L をピークに収率は減少し始める。これは図3 b の分子状水素を導入したときとは明らかに異なる吸着特性で、水素分子のみの別の実験では、4000 L まで直線的に増加したのもあった。フラット面でどうしてピークを示した後減少するのかいくつかの原因をあげると、1) 表面の Si 原子がボンドブレイキングによって表面欠陥を生じ、これらの欠陥が脱離イオンの中性化のセンターになっている。2) Si 上の水素は約 400 L でモノハイドライドの飽和領域と考えられ(西島ら¹⁰⁾)、これ以上ではダイハイドライドあるいはトリハイドライドの形成で水素原子の表面密度が増大し、低速イオンの脱離に際し、2次元的な電子遷移が生じやすくなり中性化されてしまう。

ここで、図3 c の Si (100) の微傾斜面への吸着特性を見ると、多量の水素導入に対して飽和しているにもかかわらず収率の減少は見られない。上記の 2) の原因であるとすれば原子状水素の吸着増加が本質的なことと思われる。約 1000 L 以上の原子状水素の導入に対してフラット面も微傾斜面も 2×1 の再配列構造はいずれも 1×1 構造に変化しており構造上の差異はステップ以外には考えられない。清浄化不十分で、表面に SiC がわずかに残っているようなフラット面での吸着特性は、収率が小さいだけで吸着特性の傾向は清浄表面と同じであった。そうすると、3) 番目の原因として、表面欠陥の増大につれて吸着水素は表面から内部に拡散して存在しイオン化されないか、イオン化されたとしても即座の中性化によってイオンとして脱離できないのではないかと考えられる。

エネルギー分布については前に述べたように、スペクトル計測の際に電場の歪を小さくするように試料電圧をゼロにしているので、プロトンの検知感度が下がり S/N がきわめて低い。したがって、1.5 eV 以下のエネルギーについては変換の際に誤差を招くことになる。2 eV 以上の分布を見ても図4の3本のエネルギー分布には明瞭な違いがあり吸着状態の差異があることがわかる。しかし、基底状態、脱離ポテンシャル、中性化確率の詳細を知らなければこれらの結果から直ちに結論を得ることができない状況にある。

Si (111) 7×7 面において水素吸着後の H^+ の収率が小さいことの原因については、Si (111) 面はダングリングボンドの密度が (100) 面に比べて小さいので水素は吸着しにくいということと、Si (111) が DAS 構造で示されるように多くの表面欠陥があり、脱離イオンの再中性化確率を大きくして、収率が小さくなるのだということ

が考えられる。Ueda ら⁶⁾ による水素吸着後の昇温脱離実験 (TDS) でも、同じ条件で吸着させた後の TDS の収率は、たしかに、Si (111) では Si (100) の数分の一となることが示されている。上に述べたように、表面の構造は 7×7 から $8 (7 \times 7)$ に変化しているのだから、表面の構造に変化が生じるような水素の影響があったことは確かである。ESD では検知されにくく、尾浦ら¹¹⁾ の ERDA では検知されているということから考えると、ERDA の検知領域が表面層深いところ (~ 20 オングストローム) からのものであることも考え合わせて、吸着した水素は表面層ダングリングボンドと Si-H を形成した後は、表面層内に潜り込んで存在しているか、ダイハイドライドやトリハイドライドを形成して ESD の収率を下げるような表面の電子状態で存在していると考えられる。

H/Si からの H^+ の脱離のメカニズムについては決定的なところはわかっていないが、Madden ら¹²⁾ は Si-H の結合状態に価電子帯内のオージェ過程により 2 個のホール状態を作るような励起があって反発力を作り H^+ が脱離すると主張している。かれらの測定したしきい値は ~ 23 eV であった。Avouris ら¹³⁾ の実験によると、H/Si (100), H/Si (111), NH_3 /Si (100) からの H^+ の脱離のしきい値はいずれもほぼ 21 eV であった。本研究でも図 8 に示すように、H/Si (100)-360 L の場合で 20 eV, H^+ の収率がピークを過ぎて減少して、1760 L で吸着後、 1×1 構造に変化したとき、26 eV, 分子状水素を 2560 L 導入した場合で 20 eV と測定された¹⁴⁾。これらの値は基板の原子の single-particle excitation よりも高いし、表面やバルクのプラズモン励起との相関もないので、Si からの H^+ の脱離は Si-H の結合軌道で直接に 2-hole を生じるような多電子励起のメカニズムによっていると結論している¹³⁾。安江ら¹⁵⁾ もこのことを指示している。

5. おわりに

シリコン単結晶表面への水素吸着特性について調べた結果を述べた。面方位や試料処理の違いに対して繰返し再現性を確かめた結果ではあるが、わずかな表面状態の違いのためにデータの細部に至って再現性が必ずしもよ

いわけではない。今後、水素終端化処理を行う際に注意しなければならない点である。

現在、検出立体角が約 1 けた大きい LEED-AES-ESDIAD 装置を完成したが、TOF-ESD の検出感度がさらに良くなったので、吸着種の角度分布などが詳しく観察できるものと期待している。

謝辞 本研究の遂行にあたり大阪大学工学部志水隆一教授の暖かい支援に謝意を表したい。本研究の一部は文部省科学研究費、試験研究 (B) No. 02555005, および、重点領域 (機能性材料) No. 03205081 の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) H. Froitzheim, U. Koeler and H. Lammering: *Surf. Sci.* **149**, 537 (1985).
- 2) R. J. Culbertson, L. C. Feldman and P. J. Silverman: *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 868 (1982).
- 3) K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, F. Shoji and T. Hanawa: *Phys. Rev.* **B 41**, 1200 (1988).
- 4) J. T. Law: *J. Chem. Phys.* **30**, 1568 (1959).
- 5) K. Ueda, S. Kodama and A. Takano: in press *Appl. Surf. Sci.*
- 6) K. Ueda, S. Kodama and A. Takano: *Surf. Sci.* **242**, 454 (1991).
- 7) A. Ichimiya, K. Kambe and G. Lehmpfuhl: *J. Phys. Soc. Japan* **49**, 6684 (1980).
- 8) A. Ichimiya and S. Mizuno: *Surface Sci.* **191**, L 765 (1987).
- 9) 大門 寛: 私信
- 10) H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi and M. Nishijima: *J. Chem. Phys.* **78**, 7429 (1983).
- 11) 尾浦憲治郎: *応用物理* **59**, 937 (1990).
- 12) H. M. Madden, R. D. Jennison, M. M. Traum, G. Margaritondo and N. G. Stoffel: *Phys. Rev.* **B 26**, 986 (1982).
- 13) Ph. Avouris, F. Bozso and R. Rossi: *Mat. Res. Sympo. Proc.* **75** (1987) Material Research Soc. pp. 591.
- 14) K. Ueda, S. Kodama and A. Takano: in press, *Surf. Sci.*
- 15) 安江常夫, 一宮彪彦, 大谷俊介: *表面科学* **11**, 462 (1990).