イオンビームによる表面水素の定量と その表面研究への応用

尾 浦 憲治郎

大阪大学工学部 565 吹田市山田丘 2-1

(1992年4月23日受理)

Quantitative Analysis of Surface Hydrogen by Using Ion Beam and Its Application to Surface Studies

Kenjiro OURA

Osaka University, Department of Electronic Engineering,
Suita, Osaka 565

(Received April 23, 1992)

イオンビームを用いた筆者らの研究を中心に、固体表面に吸着した水素の定量法およびその表面界面研究への応用例について紹介する。高エネルギーイオンと表面水素原子との弾性衝突を利用する弾性反跳粒子検出法は、簡便で信頼性に富み、しかもほとんど非破壊的といえるので、表面研究に適している。Si(100)-2×1 清浄面への吸着曲線の測定から、吸着が2段階の過程で生じていることが示された。また、Si(111)-7×7 面では、単に DAS 構造モデルのダングリングボンドへ水素が1個ずつ吸着するモノハイドライドだけではなく、トリハイドライドも存在することを示唆する結果が得られた。一方、低エネルギーイオンによる弾性反跳粒子検出法では、定量性に少し問題が残るものの表面感度が向上する。両者の併用は、表面水素の研究に一層有効となる。これを用いて行われた研究例として、Si(111) に水素を飽和吸着させた水素終端面上でのエピタキシー促進現象について紹介する。水素を 1.5 ML 程度吸着させた Si(111) 面では、Ag 薄膜のエピタキシャル成長が、清浄面に比べて著しくよくなることがわかり、そのメカニズムについてもふれる。

1. はじめに

エネルギーと方向の揃ったイオンビームを試料に照射し、イオンと標的原子との間の種々の相互作用を利用して、表面の組成や構造の分析を行う手法は従来から広く用いられてきている。MeV オーダーの高エネルギーイオンを利用する、ラザフォード後方散乱 (RBS)、チャネリング、粒子励起 X 線分析 (PIXE)、核反応 (NRA)、0.1 MeV オーダーの中エネルギーイオン散乱 (MEIS)、keV オーダーの低エネルギーイオン散乱 (LEIS または ISS)、2 次イオン質量分析 (SIMS) など多くの種類があり、それぞれの特徴を生かして利用されている。最近では、より高度な、よりミクロなスケールでの分析に対する要求が強まるにつれて、これらの手法にもいろいろな改良や工夫がなされ、ますます広範な応用が行われてい

る。

ここでは、対象を半導体表面に存在する水素の分析に限り、その原理、最近の手法の発展、あるいはこれを利用した応用例について、筆者らの研究¹⁻⁶⁾ を中心に述べることにする。

まず始めに、今、なぜ、半導体表面の水素の分析が重要視されるようになってきたかについて、若干ふれておこう。もちろん、水素は最も単純な元素であるので、表面科学における基礎的な研究対象のひとつとして、電子分光、赤外吸収などによる多くの研究が行われてきているが、近年、改めて注目されている理由は、表面水素の関与する種々の現象の解明の重要性が工学的応用の観点から認識されるようになったからであろう¹⁾。一、二の例を挙げれば、

イ) LSI プロセス低温化実現のための、Si 表面の水

素ターミネーションによる不活性化技術の確立⁷⁾

ロ) CVD, MOCVD などを利用した薄膜形成技術における水素の役割の解明とその制御

などが、技術的にも学問的にも非常に重要な研究課題として関心が高まってきている。このほかにも、MOS デバイス界面における水素分布⁸⁾、p 型 Si 結晶の水素による不動態化現象⁹⁾、水素化非晶質 Si 薄膜における水素の役割^{10,11)}なども、必ずしも表面というわけではないが重要な研究課題として挙げられる。

このように、応用の点からますます重要になりつつある表面水素の研究にも、イオンビームが有力であることを示すために、ここでは、高エネルギーイオン、および低エネルギーイオンを利用する 2 つの方法について述べた後、表面水素が薄膜形成過程に大きく影響している実例を紹介する。

なお、表面界面の標準的な元素分析手法のひとつである SIMS も水素分析に利用でき、その検出感度も高いが、信頼性のあるデータを得るには 2 次イオン生成効率の注意深い校正が必要であること、および、基本的に表面を破壊する程度が強く表面現象における水素の役割を調べる手法としては必ずしも適当でないこと、の 2 点を述べるにとどめ、ここでは詳しく述べない。

また、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HR-EELS) は、表面水素の結合状態に関する情報を与える優れた手法であるが、詳しくは文献^{12,13)}を参照されたい。さらに最近注目されているものに、電子励起イオン脱離 (ESD) 法があげられる。電子衝撃により表面から脱離するイオンの質量分析を飛行時間測定で行うもので、特徴ある情報が得られるが、これについても文献¹⁴⁾を参照されたい。

このほか多重反射型の赤外偏光法による表面水素の研究も最近盛んに行われているもののひとつで、特に HF 水溶液をはじめとする湿式処理で作成された水素終端表面の評価に適している^{15,16)}がここではふれない。

2. 高エネルギーイオンビームによる表面水素の定量

MeV オーダーの高エネルギーイオンを用いた水素の定量法¹⁷⁾としては、核反応法 (NRA) と弾性反跳粒子検出法 (ERDA) の 2 つが挙げられ、従来から主として薄膜中の水素の深さ方向分析に用いられてきた。NRA の中でも、非常に狭いエネルギー範囲でのみ核反応が生じる共鳴核反応法 (RNRA) が深さ分解能に優れている。たとえば、図 1 に示すように、窒素同位体 ^{15}N ビームを 6~8 MeV に加速して試料に入射させると、 ^{15}N のエネルギーがちょうど 6.385 MeV になる深さにおいて H ($^{15}\text{N}, \alpha\gamma$) ^{12}C の共鳴核反応 (共鳴エネルギー幅 3 keV) が生じるので、その際放出される γ 線を検出すればその深さでの水素濃度が求まる。したがって、6~8 MeV の範囲で入射エネルギーを変化させれば深さ分析ができる。この RNRA の深さ分解能を先の共鳴幅から見積ると、たとえば Si の中では 40 Å 程度に相当する。RNRA の難点は、深さ分析を行うには、入射エネルギーを変えることが必要なこと、あるいは γ 線検出器の検出効率が現在でもよくわかっていないため、何らかの手段による校正が必要なことなどである。

一方、ERDA は図 2 に示すように、MeV に加速されたイオンの散乱現象を利用する点で RBS に似た方法である。相違点は、RBS では試料元素で散乱された入射イオンを検出するのに対し、ERDA では入射イオンにより反跳された元素そのものを検出する点である。容易にわかるように、RBS は入射イオンよりも質量の大きな元素の検出に、ERDA は逆に入射イオンよりも質量の小さな元素の検出に、それぞれ有効である。ERDA で深さ分析が可能であるのは、RBS の場合と同様に、入射および反跳粒子が物質内を進む際に受けるエネルギー損失の値を、精度良く、深さの尺度に換算できるからである。

図 1 共鳴核反応法 (RNRA) による水素定量の原理

図2 弾性反跳粒子検出法 (ERDA) による水素定量の原理

図3 Si(100) 清浄表面への原子状水素吸着量の ERDA による測定²⁾

さて、薄膜中ではなく表面に存在する水素の定量法として、以上の2つの手法のうちいずれがより適しているかを検討してみると、反応(反跳)断面積や検出効率などの点から ERDA が有利であることがわかり、われわれは超高真空中における ERDA の実験を行った¹⁻³⁾。図3は、Si(100)-2×1 清浄表面への原子状水素の吸着過程の測定結果²⁾であり、水素ガス露出量の関数として室温基板に吸着した水素の表面密度が縦軸左側に、また、これを Si(100) 面の原子密度 ($6.78 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) で原子層数に換算したものが、縦軸右側に、それぞれ示されている。これを見ると、水素吸着ははじめ急速に起こってモノハイドライド構造 (LEED では 2×1 -H 像) が形成され、この構造が1原子層で完成した後は、急に吸着速度が低下してゆっくりと飽和値 1.85 原子層に近づくと共にダイハイドライド構造 (LEED では 1×1 -2H 像) が形成されることがわかる。このような測定はこれまでまったく行われていなかったが、われわれの結果は、この系に対する多くの研究から推測されていた吸着モデルを、吸着水素量の観点から直接支持する初めてのデータとなった。同時に、このことはわれわれの手法が表面水素の定量に有効であることを示している。なお、入射ビームによる水素の脱離や表面損傷は、ERDA 測定に必要なドーズ量 ($1 \sim 2 \mu\text{C}$) においては無視できることを確認している。

図4 Si(111) 清浄表面への原子状水素吸着量の ERDA による測定³⁾

図4は、同様の実験を Si(111)-7×7 清浄面に対して行ったもの³⁾で、先の(100)面とは異なり、水素吸着量はゆるやかに増加し1.5原子層程度で飽和することがわかる。7×7 表面に対する原子構造モデルである DAS 構造のダングリングボンドは、 $(12+6+1)/49=0.39$ 原子層であるので、図4の結果はそれよりもずっと多くの水素が吸着することを示し、モノハイドライドのほかトリハイドライドなどの存在を強く示唆する。たとえば、DAS 構造モデルのアドアトム原子 (下方の3個のシリコンと結合している) が、1個のシリコン原子とのみ結合するように“立ち上がり”、このため生じた3本のダングリングボンドに水素原子が1個ずつ吸着するトリハイドライド構造を含む図5のようなモデルもそのひとつであろう。実際、このモデルに対する水素吸着量を見積もってみると、 $\{42-12+(3 \times 12)+1\}/49=1.37$ 原子層となり、先の実験値にほぼ等しくなる。まったく同じ構造ではないが、このようなトリハイドライド構造の存在は、RHEED 強度の解析¹⁸⁾や最近の STM 観察¹⁹⁾でも確認されている。

以上の例は、いずれも表面吸着水素の定量に関するものであるが、もちろん、その手法は薄膜や界面の水素にも応用できる。図6は、ECR プラズマ CVD 法で作成した SiN_x 膜中の水素の分布を、6~8 MeV の F³⁺ イオンビームによる ERDA/RNRA 同時測定例²⁰⁾である。試料は公称膜厚 1000Å のもので、イオンビーム法では

図 5 Si(111)-7×7 表面への水素吸着構造モデル

図 6 シリコン窒化膜中の水素濃度分布の ERDA/RNRA 同時測定例²⁰⁾ 図 7 MOS 界面における水素濃度分布の RNRA 測定例⁸⁾

この厚さについても比較的良好に一致した結果が得られている。さらに、測定原理が異なる2つの手法、ERDAとRNRAによる結果もよく一致していること、ならびに、深さ分解能に優れたRNRA法では表面に吸着した水分のコンタミネーションによるピークも検出されていること、などがわかる。また図7は、MOS構造のAl膜とSiO₂膜の界面付近に分布する水素を、6～8MeVの¹⁵N⁺イオンビームのRNRA測定例⁸⁾である。通常のウェハープロセスとドライプロセスの相違により、界面に存在水素濃度が異なることがわかる。

3. 低エネルギーイオンビームによる表面水素の検知

前節で述べたような高エネルギーイオンビームを利用

する方法は、定量性には優れているものの、入射イオンや反跳(反応)粒子の侵入(脱出)深さが大きいので深さ分解能はやや劣る。したがって、たとえばSi(100)、(111)表面に吸着した水素がSi原子の上に乗っているのか、あるいは潜り込んでいるのかというマイクロ尺度での議論は困難である。そこで、われわれは高エネルギーイオンによる実験と並行して、低エネルギーイオンによる表面水素の研究もすすめている。低エネルギーでも、検出の原理はやはりERDAであるが、先の高エネルギーの場合と区別するため、ここでは低エネルギーERDA(LE-ERDA)と呼ぶ。図8は、イオンの後方散乱とLE-ERDAが同一の装置でできるようにしたTOF型ISS/LE-ERDA装置例^{21,22)}で、いずれの場合もエネルギー分析は飛行時間法で行う。図9は、2keVのHe

図 8 飛行時間型 ISS/ERDA 装置模式図^{21,22)} 図 9 低エネルギー ERDA による表面軽元素の検出²²⁾ 図 10 低エネルギー ERDA による水素吸着過程のその場観察²²⁾ 図 11 低エネルギー ERDA の反跳水素イオン強度の方位角依存⁵⁾

イオンによる LE-ERDA スペクトル例で、試料は超高真空中に排気したままの Si(111) ウエハー (a) とそれを高温フラッシュにより清浄化したもの (b) である²²⁾。熱処理前にみられた H, C, O など反跳粒子信号は、清浄化後は消失し Si 原子で弾性散乱された He による ISS ピークのみが観察される。図 10 は、Si(111)-7×7 清浄表面上に原子状水素が吸着する過程の LE-ERDA スペクトル変化を示す。先の高エネルギー ERDA による水素の絶対値との比較から LE-ERDA の感度校正を行っている。ただ、後述のように、LE-ERDA ではイオンビーム特有のシャドーイング効果やブロッキング効果が顕著に現れるので、水素原子の位置に関する情報が含まれていることに注意が必要であるが、このことは逆に、これを利用すれば吸着水素の構造解析も可能となることを意味する。図 11 は、Si(100)-2×1 表面上の水素に対する LE-ERDA 実験例である⁵⁾。先のシャドーイング効果などを考慮した計算機シミュレーションとの比較から、他の手段ではほとんど不可能な、水素原子の配列を直接決めることが可能になりつつある。

4. 水素ターミネーションによる薄膜成長過程の制御

はじめにも述べたように、表面水素が関与する現象は数多く推測されているが、よく解明されているとはいえない。われわれは、よく定義された条件下でのこれら

図 12 Si(111) 上の Ag 薄膜成長に及ぼす水素吸着効果の LEED 観察⁶⁾
基板温度 350°C, 膜厚 10 ML, (a) 清浄面 (b) 水素終端面

図 13 Si(111) 上の Ag 薄膜成長過程の ISS 測定例²³⁾

の現象の解明を目標に研究を進めている。その一例を取り上げると、Si(111)- 7×7 清浄表面に原子状水素を室温で飽和吸着させた表面では、Ag 薄膜が清浄表面上とは大幅に異なる成長過程をとることが見出された^{4,6,23-25)}。図 12(a), (b) の LEED 像はそれぞれ、清浄表面上に 350°C で Ag を 10 ML 蒸着したもの(a), および水素ターミネーションした表面に同条件で Ag を蒸着したもの(b)である。また、図 13 はこれらの条件における膜成長過程を図 8 に示した装置の ISS による測定結果である²³⁾。詳細はここでは省略するが、これらの実験結果はいずれも、図 14 のような成長過程を強く示唆するものである。すなわち 300°C の清浄表面では、いわゆるストランスキー・クラスノフ (層成長+島成長) 型成長モードで Ag が成長し 3 次元的な Ag 島が形成されるのに対して、水素ターミネート表面では、よ

図 14 水素終端による薄膜成長様式の変化模式図²³⁾

り 2 次元的な成長モードをとることがわかる。同様の水素ターミネーション効果は基板温度が室温の場合にも観察された。どのようなメカニズムで表面水素がこのような効果を引き起こしているかなどの詳細については現在検討中であるが、Si 表面のダングリングボンドが吸着水素によりターミネートされる結果、Si 原子と Ag 原子の結合エネルギーあるいは Ag 原子の表面拡散エネルギーが清浄表面のものより大幅に変化することが関係していることは間違いない。なお、このようにして水素ターミネート表面に形成される Ag(111) エピタキシャル膜は、基板 Si(111) と方位の一致するいわゆる A-ドメインのみからなる単一ドメイン構造であることも明らかになっており²³⁾、良好なエピタキシャル金属膜を形成する観点からも興味をもたれている。

なお、この現象に関連して、Si 上に吸着した Ag 単

原子層による規則配列構造($\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ$ 構造)を原子状水素にさらすと, Ag, Si 両原子を含む構造の再配列が, 室温程度でも顕著に生じることも見出されている^{4, 24, 25)}。すなわち, $\sqrt{3} - \text{Ag}$ 構造をとっていた Ag の2次元吸着層が水素吸着により凝集し, エピタキシャル方位の微小 Ag(111) クラスタを形成すること, および, 水素の熱脱離に伴って Ag クラスタが分解し元の $\sqrt{3} - \text{Ag}$ 構造が回復すること, などが見出されている。これらの現象は, ここで述べた水素ターミネーション効果によるエピタキシー促進のメカニズムに直接関連するものと考えられるが, その詳細については別の機会に譲ることにする。

5. おわりに

イオンビームによる表面分析のうち, 特に水素の定量分析に焦点を当て筆者らの最近の研究について紹介した。電子を1個しかもたない水素に対しては, オージェ電子分光や光電子分光など標準的な表面分析法が原理的に無力であり, 表面の格子振動状態を検出する赤外分光法 (IR) や高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) など定量性に問題がある。同じくイオンビームを用いる方法に2次イオン質量分析法 (SIMS) があるが, 本質的に破壊的な手法であるので, 薄膜中の水素分析には使ってもここで述べたような表面水素の定量には適当ではない。ここで述べた, 高エネルギーおよび低エネルギー弾性反跳粒子検出法は,

- a) イオンを利用するものの実質的に非破壊的である,
- b) 古典的な2体弾性衝突現象を基礎にしているので定量性に優れる,
- c) シャドーイング効果を利用した水素の構造解析も可能である,

などの優れた特徴をもち他の追従を許さない。表面の水素分析に対する関心が高まるにつれて, イオンビームのユニークな応用技術のひとつとして, 今後ますます広く利用されることが期待される。

謝辞

ここで述べた研究の多くは「イオンビーム表面解析装置」を利用して行われたものである。大阪大学工学部電子工学科イオン工学講座の方々をはじめ研究に協力いただいた方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 尾浦憲治郎: 応用物理 **59**, 937 (1990).
- 2) K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shoji and T. Hanawa: Phys. Rev. **B 41**, 1200 (1990).
- 3) K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa: Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B 45**, 199 (1990).
- 4) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji: Surf. Sci. **230**, L 151 (1990).
- 5) F. Shoji, K. Kashihara, K. Sumitomo and K. Oura: Surf. Sci. **242**, 422 (1991).
- 6) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura: Surf. Sci. **242**, 152 (1991).
- 7) 高萩隆行: 応用物理 **59**, 1441 (1990).
- 8) A. D. Marwick and D. R. Young: J. Appl. Phys. **63**, 2291 (1988).
- 9) 吉田 博, 佐々木泰造: 日本物理学会誌 **44**, 657 (1989).
- 10) 清水立生: 日本物理学会誌 **45**, 10 (1990).
- 11) 豊島安健: 応用物理 **59**, 1340 (1990).
- 12) 西嶋光昭: 真空 **27**, 695 (1984).
- 13) 西嶋光昭: 応用物理 **60**, 1196 (1991).
- 14) 上田一之: 応用物理 **59**, 1593 (1990).
- 15) Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows: J. Vac. Sci. & Technol. **A 7**, 2104 (1989).
- 16) 渡辺 悟, 滋野真弓, 中山範明, 伊藤隆司: 応用物理学会応用電子物性分科会研究報告, No. 441 pp. 11 (1991).
- 17) J. F. Ziegler and 26 co-workers: Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **149**, 19 (1978).
- 18) A. Ichimiya and S. Mizuno: Surf. Sci. **191**, L 765 (1987).
- 19) H. Tokumoto, K. Miki, H. Murakami, H. Bando, M. Ono and K. Kajimura: J. Vac. Sci. & Technol. **A 8**, 255 (1990).
- 20) T. Kuroi, K. Umezawa, J. Yamane, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1406 (1988).
- 21) K. Sumitomo, K. Oura, I. Katayama, F. Shoji and T. Hanawa: Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B 33**, 871 (1988).
- 22) K. Sumitomo, K. Tanaka, Y. Izawa, I. Katayama, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Appl. Surf. Sci. **41/42**, 112 (1989).
- 23) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura and I. Katayama: Phys. Rev. Lett. **66**, 1193 (1991).
- 24) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka, F. Shoji and I. Katayama: Surf. Sci. **254**, L 460 (1991).
- 25) M. Naitoh, H. Ohnishi, F. Shoji and K. Oura: Surf. Sci. (in press).