電子励起イオン脱離法による水素の分析*

上 田 一 之^{*1}

(受理1999年5月6日, 掲載決定1999年9月4日)

Hydrogen Analysis on Solid Surfaces Studied by
Electron Stimulated Desorption Spectroscopy

Kazuyuki UEDA^{*1}

(Toyota Technological Institute, Hisakata 2 Chome, Tempaku, Nagoya, 468-8511 Aichi)

(Received May 6, 1999, Accepted September 4, 1999)

1. はじめに

最近, 固体と水素の相互作用に関する研究が盛んに行われている. 工業的応用ばかりでなく, 水素が固体内部でどのように振舞い固体の性質にどのように影響を与えているのか基礎的なものも多い. ところが水素を検出する方法は他の分析器と比べて意外と少なく, 固体の表面の水素検出用として市販されているものは無いと云える.

われわれは10年前から飛行時間型の電子励起イオン脱離法 (TOF-ESD) を独自に開発して金属や半導体表面の水素の振舞いについて研究してきた. 最近, 水素の2次元分布を1 μm 以下の分解能で検出できる装置の開発に成功した. 水素の固体表面上での振舞いと2次元分布の測定可能な走査型水素検出顕微鏡について述べる.

2. 電子励起イオン脱離法

電子励起イオン脱離 (ESD) 法は電子衝撃イオン脱離法 (EID), 電子遷移誘起脱離 (DIET) などとも呼ばれている. 電子励起イオン脱離の原理については紙面の都合で文献を参照していただくことにする.

2.1 ESD 法の特徴

ESDは低速の電子で試料表面を照射するが, 脱離を

起こさせる力は運動量変換によるのではなく, 電子的励起によってイオン化が脱離する機構を利用している. このため電子ビーム照射によって試料がうけるダメージは極端に少ない. しかも, 同一の電子ビーム位置でLEED観察やオージェ電子分光測定が可能である. 連続ビーム照射でイオンを検出すれば脱離イオンの角度分布 (ESDIAD) が測定できるし, パルスビームによって飛行時間法を適用すれば試料に与える損傷はさらに数桁減少し, 脱離イオンの質量分析が可能となる. 中でも水素に対する検出感度が再中性化の質量効果により抜群に高い. これは単原子層の1万分の1の程度である.

2.2 ESD 測定法

試料表面から脱離するイオンは本質的に角度分布を持っているが, 表面が平坦であれば一般的には表面垂直方向に脱離粒子の大部分が集中する. まして, 試料に正の電位をかければ正イオンは脱離の際に加速され, 表面垂直方向に収束されることになる. このことを考えて, イオンの検出器は試料表面の法線方向に配置する.

電子銃の制御電源はLEED-AES-ESDIAD用に連続照射のモードおよび, 飛行時間法 (TOF) のパルスビームのために, 連続とパルスの切り替えの装置を備えておく必要がある. LEED-AES用に反射電子のエネルギーセクターとして用いるために, 図1のように曲率半径100 mm~150 mmの同心球のグリッドメッシュ3枚で構成し, その背後にマイクロチャンネルプレート (MCP) と蛍光スクリーンを配置する.

* 平成11年2月5日 日本真空協会2月例会・日本表面科学会第23回表面科学研究会で講演

*1 豊田工業大学大学院工学研究科, 極限材料専攻 (〒468-8511 名古屋 市天白区久方 2-12-1)

図1 TOF-ESDの測定装置の概略図。

2.3 脱離イオンの性質

脱離イオンの飛行時間 t はイオンの運動エネルギーを E_k 、試料バイアスを V_s 、電荷を e 、イオンの質量を M 、飛行距離を L とすると $t=L\sqrt{2M}/\{\sqrt{E_k}+\sqrt{E_k+eV_s}\}$ で表される。この飛行時間の式から、軽いイオン、運動エネルギーの大きいイオンから順にコレクターに達することが判る。脱離イオンは固体に分布する電子の影響を受けて多くのものは再中性化されてしまう。重いものほどその影響は大きく脱出確率は小さくなる。上に述べたように、吸着状態を反映して、運動エネルギー分布や、脱離のしきい値エネルギーの違いがある。脱離するイオンは吸着時に持っていた結合手の方向を保存してポテンシャルの低いところを通して脱離してくるので、角度分布を持つことが観測されている。

2.4 飛行時間法^{2,3)}

脱離イオンの質量を分析するには飛行時間法 (TOF) を用いる。パルスビームのパルス幅はイオンの飛行時間と時間分解能から決められるが、脱離量も考慮して100 ns 前後に選ばれることが多い。繰り返し時間は一回のパルスで生じる各種のイオンを捕獲してこれを飛行時間別にメモリーに格納する時間が基準となる。ESD脱離イオンの運動エネルギーは数 eV であるから、1~10 eV の運動エネルギーをもつ水素イオンの100 mm の飛行距離に要する時間を計算すると、2.3~7.3 μ s である。数%の時間分解能のためには100 ns の時間分解ができればよい。パルス一回につき数個のイオンがカウントされる可能性もあるのでこれらをすべてカウントする必要がある。TOF計測では通常time-to-amplitude converter (TAC) がよく用いられる。

図2 a)Ti面への水素導入時におけるESD-TOFスペクトル変化, b)水素圧に対するESD強度。

3. ESDによる水素検出

ESDで検出する水素イオンは水素原子(プロチウム)として吸着しているものをプロトンとして検出する。しかし、固体表面上に水素が存在すればESDによっても水素分子イオンが検出される。一般のSecondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) の場合は高速のイオンで励起して二次イオンを検出する。また真空度も数桁悪く事情が異なっている。例えば、水素ガスを導入しながら、TOF-ESDを実行すると、表面層に飛来したときまたまイオン化された水素分子イオンや水素原子イオン(プロチウム)が検出される(図2)。固体の表面上または極近傍以外のところでイオン化されたものは、検知器に到達する飛行時間の位相が合わないために単にスペクトルのバックグラウンドになるだけでピーク強度には寄与しない。図2(a)はTi表面に 10^{-5} Pa 台の水素ガスを導入し段階的に圧力を変えてTOFスペクトルを示したものである。飛行時間ゼロのところのピークが軟X線によるP-ピーク、その次ぎが H^+ のピークであり、5.5 μ s のところが H_2^+ のピークである。また H_2^+ ピークの

図3 Si(100)面への水素吸着，タングステンフィラメントを点灯して水素導入。

図4 Si(111)面への水素吸着。

積分強度を $\log P$ に対してプロットしたものを図2(b)に示すと導入圧力にたいして線形で変化していることが判る。

3.1 Si 表面への水素吸着と水素終端化⁴⁾

Si(100)表面近傍でタングステンフィラメントを点灯した状態で水素ガスを導入すると、約数パーセントが熱的に解離してプロチウムとなりシリコン表面に吸着する。この水素の導入量を段階的に行い、そのつど TOF-ESD を測定して図3の内挿図にスペクトル変化を示している。図3はそれらのスペクトルの積分強度を求めて水素の導入量に対してプロットしたものである。直接的に定量性は評価できないが飽和までの様子が判る。従って、これらを Oura らの ERDA の結果⁵⁾と比較すると飽和値迄の信号強度をある程度定量的に議論することができる。同様に図4には Si(111)に対する結果を示している。

3.2 脱離水素イオンのしきい値エネルギーとエネルギー分布⁶⁾

MGR モデルの場合イオン脱離に対する入射エネルギーのしきい値はプロチウムの吸着エネルギーとイオン化エネルギーと運動エネルギーの和になっている。しきい

図5 a) Si(100)からのプロトンに対する入射電子のしきい値エネルギー，b) 360L-H と 1760L-H 吸着時の H^+ のエネルギー分布。

値と運動エネルギーは実験から求まるので MGR タイプの脱離機構かどうかは判定できる。しきい値は入射エネルギーに対するイールドの変化から求めればよい。エネルギー分布は阻止電位法でイオンの運動エネルギー分布を直接測ることもできるが、時間がかかるので、まえて阻止電位法で較正しておくとか TOF スペクトルから飛行時間をエネルギーに変換することができる。阻止電位法は較正に使用するとよい。図5a)に Si(100) 清浄表面にプロチウムを導入する過程で測定したプロトンの脱離に対する入射電子のしきい値エネルギーの例を示す。水素のイオン化エネルギー 13.6 eV，シリコンへの吸着エネルギー 2.6 eV，実験から求めた E_k (2 eV) の和はしきい値エネルギー 22 eV と一致しないので単純に MGR で説明できるとは云えない。また図5b)に 360 L の水素を導入したときの脱離プロトンのエネルギー分布を示す。特に物理的根拠はないが三つのピークに分離できるように思える。

4. 水素表面分析の2次元イメージ化の方法⁷⁻¹³⁾

電子ビーム照射点における水素の測定は ESD で比較的簡単に行えることが判った。しかし、今日的意味での表面分析は electron probe microanalysis (EPMA) マップに始まって、オージェマップ、SIMS マップ、electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) マップとマイクロコンピュータのメモリー増加と画像処理能力の増強につれて組成分布の2次元表示が要求されるようになった。

4.1 低加速でファインフォーカスの電子銃

通常の低速用電子銃は静電レンズを使用していて電子ビームを数 μm 程度にしか絞れないが、最近の SEM は低速でも数 10 nm のビームが出せる。しかし、大抵はフィールドエミッションタイプの電子銃なので、ビーム電流は 1 nA 以下と少ない。その上、ナノフォーカスにな

Cu 600-mesh
Ep 600 eV

H⁺ Image

Bird's-eye View

図6 Cu-600メッシュのESD-H⁺像とその鳥瞰図.

れば電子銃と試料間の距離 (working distance, WD) が小さくなり、イオンの検出器を望む立体角が小さくなる。しかし、微小電流のためにわずかな信号強度となったESDイオンの検出を測定方法を工夫して高感度化して行うことで表面の水素濃度の2次元分布測定が可能である。

4.2 走査型水素検出顕微鏡の作製

まず、微小焦点のためにWDを小さく取ること、信号検出立体角を大きく取るためにイオンの検出器の口径を大きく取ることが重要である。装置の構成上考慮した点を以下に示す。1)水素イオンの放出角は表面法線方向に大部分が向かう。2)できれば、試料が単結晶の場合LEEDも観察したいし、3)同時にオージェ電子分光や4)放出イオンの角度分布、5)イオンの運動エネルギー分布も測定したい。6)電子ビームはビームエネルギーが大きいほどよく絞れるし、ビーム電流も大きい。7)ビームのバルス化はエネルギーが大きいほど困難になる。

このような要求を満たす検出器を製作するためには、

- 検出器は試料表面の法線方向に対向させる。
- 電子のビーム径を少し犠牲にしてWDを大きくとる。
- ESDは200~300 eVの入射エネルギーで量子効率が大きい、ビーム電流とスポットサイズを優先させて、ビームエネルギーを600~800 eVとする。

4.3 二次元水素分布の観察

電子顕微鏡用の銅メッシュ (600本/inch) を試料にして、走査型水素検出顕微鏡の分解能を調べる。まず、しかるべき範囲をパルスビームで走査しながら一点一点TOFスペクトルをとる。その中から、水素イオン強度のみを拾い出して各画素に強度表示を行うと水素の2次元強度分布が得られる。600 eVで試料バイアス10 Vで128×

128画素のESD-H⁺像を図6a)にまたその鳥瞰図を図6b)に示す。同じ走査領域のSEM像を観察して形状の確認を行う。メッシュの間隔が約42.3 μmで128×128の画素であるから面分解能で約1 μmが得られていることが判る。

4.4 電子ビームによる直接リソグラフィー

一つの試みとしてシリコン単結晶にプロチウムを吸着させてダングリングボンドを終端化しておいて、その面上の特定の場所を連続電子ビームで照射またはパターニングして水素を脱離させる。そこにはプロチウムに終端化されていないシリコン原子面が露出しているので、選択的に金属を蒸着またはスパッター蒸着させることができる。この目的で、Si表面を最初プロチウムで終端してナノビームによるリソグラフィーで水素を脱離させる。その上をESDで2次元分析した結果を図7に示す。電子ビームの径0.3 μm、縦129 μm、横182 μmで分解能はかろうじて1 μmを切っている。しかし、まだ脱離線

a)

b)

図7 a)水素終端化Si面を電子ビームでリソグラフして水素を二次元分析した結果とb)その鳥瞰図¹¹⁾。

幅は6 μ m程度ある。

5. む す び

紙面の都合で水素に関係した研究例を主に述べたが、ESDはシリコン中の酸素や金属表面の酸素に関して感度が高く、吸着状態によって異なったエネルギーをもって脱離することがあるのでそれぞれの分布をマッピングすることもできる。オージェ電子分光やその他の分析器と相補的に用いると、表面の化学反応や構造変化の研究に有用な手段となる。本研究は一部大阪大学工学部応用物理学科で行われものを含んでいる。走査型水素検出顕微鏡の開発は豊田工業大学の石川憲一博士研究員、吉村雅満助教授および、日本電子(株)の境 悠治博士との共同研究として行われたので関係の方々に謝意を表す。

〔文 献〕

1) R. D. Ramsier and J. T. Yates: Jr., Surf. Sci. Report, **12** (1991) 243.

2) K. Ueda and A. Takano: Technol. Rept. Osaka Univ., **38** (1988) 217.
 3) K. Ueda and A. Takano: Jpn. J. Appl. phys., **27** (1998) L2028.
 4) K. Murano and K. Ueda: Surface Sci., **357/358** (1996) 910.
 5) K. Oura, J. Yamane K. Umezawa, F. Shoji and T. Hanawa: Phys. Rev., **B41** (1990) 1200.
 6) K. Ueda, S. Kodama and A. Takano: Surface Sci., **283** (1993) 195.
 7) K. Ueda, K. Ishikawa and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L1254.
 8) K. Ishikawa, M. Yoshimura, Y. Sakai and K. Ueda: Rev. Sci. Instr., **68** (1997) 4103.
 9) K. Ueda, K. Ishikawa and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 7696.
 10) 上田一之: 材料, **46** (1997) 1448.
 11) K. Ueda, K. Ishikawa and M. Yoshimura: Appl. Surf. Sci., **130/132** (1998) 815.
 12) K. Ueda, K. Ishikawa and M. Yoshimura: Proc. Mater. Res. Soc., **513** (1998) 17.
 13) 上田一之: 応用物理, **67** (1998) 1414.