走査型水素顕微鏡によるポーラスシリコン上の 水素と酸素の挙動*

伊藤 由貴^{*1*2}・永田 清一^{*1}・上田 一之^{*1*2}

(受理2002年11月25日, 掲載決定2003年4月5日)

Observation of Hydrogen and Oxygen Behaviors on Porous Silicon
Sample Surface by Scanning ESD Ion Microscope

Yuki ITOH, Seiichi NAGATA and Kazuyuki UEDA

Toyota Technological Institute, Hisakata 2-Chome, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan

(Received November 25, 2002, Accepted April 5, 2003)

Silicon substrate modulated by lithographed porous silicon (Po-Si) and silicon nitride (SiN) film was observed using Scanning ESD Ion Microscope. Since adsorption energies of hydrogen and oxygen are different kinetic energies for different adsorption states, the kinetic energies of ESD ion reflect those chemical states. The chemical state analysis of H^+ and O^+ from Po-Si and SiN surfaces are performed by imaging corresponded to each composition. After heating at about 800°C, the O^+ image of Po-Si is changed accompanying with deformation of SiN film by thermal diffusion of oxygen from Po-Si.

1. はじめに

固体表面上に吸着あるいは水素化合物として存在する水素原子の2次元分布を測定する装置として走査型水素顕微鏡がある。この顕微鏡は電子励起イオン脱離法の原理を用いるので、走査型電子励起イオン脱離顕微鏡 (scanning electron-stimulated desorption ion microscope) を略称して SEDSIM と呼ばれている。SESDIM の表面水素濃度の定量化は、まだ研究の段階にある。しかし水素濃度分布が画像上では輝度の濃淡として出力されるので、この特性を利用するだけでも固体表面における水素物性の研究のために役立つと思われる。

本研究では、リソグラフィ技術を用いて製作されたパターンニングポーラスシリコン試料表面を超高真空中で加熱して SEDSIM で水素と酸素の拡散過程を観察したので SEDSIM イメージをもとに述べる。

2. 実 験

2.1 実験装置および方法

実験に用いた TOF-ESD 装置である走査型水素顕微鏡 (SESDIM) の概略図を Fig. 1 に示した¹⁾。SESDIM はペンシルタイプの電子銃とイオンを検出し電気パルス信号に変換するマイクロチャンネルプレート (MCP), そして時間測定と制御の電子回路からなる。

45度入射の SEM 電子銃を用いて試料の表面を主として 600 eV の一定エネルギーで一定時間幅 (220 ns) のパルス化された電子ビームで照射する。電子パルスビームにより試料表面に吸着した水素や酸素などの原子は、電子的に励起されイオンとして気相へ脱離する。脱離して MCP に達したイオンはパルスの増幅される。この信号を TOF 回路で高速時間分解測光する。この動作を通常 1 万回繰り返しパーソナルコンピュータで積算処理して 1 本の TOF スペクトルを得る。脱離イオンの信号強度が飛行時間に対して計測される。

脱離イオンは表面での吸着エネルギーを反映した運動エネルギーをもっている。また試料にバイアス電圧が印

* 平成14年10月17日 第43回真空に関連する連合講演会で発表

*1 豊田工業大学

*2 ナノハイテクリサーチセンター (〒468-8511 名古屋市天白区久方2-12-1)

Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus.

加されるときは、この電圧による加速も運動エネルギーに加えられる。したがって質量 m の脱離イオンの運動方程式より試料から検出器までの脱離イオンの飛行時間 t は次式

$$t = L \sqrt{2m} (\sqrt{E_K} + \sqrt{E_K + qV_s})^{-1} \quad (1)$$

で表せる²⁾。ここで E_K , V_s , q および L は脱離イオンの運動エネルギー、試料バイアス、電荷および飛行距離である。(1)式から分かるように飛行時間はイオンの質量の平方根に比例し、イオンの運動エネルギーの平方根に逆比例する。したがって飛行時間の測定からイオンの質量が同定でき、またその質量イオンがもつ運動エネルギーに反映される吸着エネルギーの大きさが分かる。(1)式は飛行時間が短いほど吸着エネルギーが高いことを示している。

画像を形成するピクセル数を 128×128 または 256×256 に選んで脱離イオンの同一飛行時間の積算強度をピクセルの明度差で表した。そして観測イオン強度を2次元マップとして画像表示し、その画像の明暗の違いから表面の吸着原子の2次元濃度分布像を得た。

2.2 試料

光導波路の研究³⁾に用いられるポーラスシリコン (Po-Si) とシリコンナイトライド (SiN) で構成された試料を観察に用いた (Fig. 2 参照)。

断面図に見るように、試料はシリコン基盤、Po-Si および SiN からなっている。シリコン基盤表面に、リソグラフ加工により半径 $5 \mu\text{m}$ の半円柱状のポーラスシリコンが形成されている。これら Po-Si は数ナノの孔径 Φ_{PS1} をもつ上層 (PS1, コア) と、その孔径よりやや小さい孔径 Φ_{PS2} をもつ下層 (PS2, クラッド, $\Phi_{\text{PS2}} < \Phi_{\text{PS1}}$) で構成される。その表面には厚さ 0.3 nm ⁴⁾ (1 モノレイヤー (ML)) 程度のシリコン酸化膜 (SiO_2) が形成されている。

Fig. 3 に加熱後に得た試料観察表面の光学顕微鏡の偏光写真を示す。PS1 と PS2 とシリコン基盤の3相が観

Fig. 2 The structure of porous silicon sample masked partially by silicon nitride film, where (a) is a three-dimensional view and (b) a crosssectional drawing of the sample.

Fig. 3 Optical microscope image for the sample.

察される。加熱前の試料は、PS1 が一定幅であり、シリコン基盤と PS2 部分が楔形に SiN 膜で覆われている。

3. 実験結果と考察

3.1 PS1 および SiN 表面上の化学状態分析

脱離イオンの運動エネルギーが吸着エネルギーを反映している²⁾、TOF スペクトルから水素や酸素の試料表面における吸着の化学状態を定性的に議論できる。

Fig. 4 は加熱前に試料表面上を走査して得た128本のTOF スペクトルである。ここでスペクトルの飛行時間軸の最初のピークは入射電子により発生した軟X線 (フォトン) の信号であり、(1)式による質量判定から質量比の平方根が飛行時間に比例するので、2番目のピークは水素の脱離イオン、さらに離れた次のピークが酸素の脱離イオンによるものである。少々識別困難であるが SiN の部分と Po-Si の部分を通過するとき2つの O^+ の飛行時間分布の違いを右側に示した部分に対応して明瞭に示している。またそれぞれの脱離イオンはエネルギー的にピークが分離していることが分かる。そこで飛行時間が短い方と長い方、それぞれのピークに数字1, 2を

Fig. 4 Flight-time spectra of desorbed ions measured from the sample surface at room temperature. $E_p = 600$ eV, $V_s = 15$ V.

Fig. 5 Image of the sample constructed from H^+ and O^+ signals in flight-time spectra, where (a) and (c) are the surface images of SiN mask (b) and (d) are the surface images of porous silicon.

付けて区別すれば、脱離水素イオンは $H(1)^+$, $H(2)^+$ の2成分、脱離酸素イオンも $O(1)^+$, $O(2)^+$ の2成分に大まかに分類できる。

水素および酸素が異なるエネルギー、すなわち、異なる化学状態にあるので $H(1)^+$, $H(2)^+$ および $O(1)^+$, $O(2)^+$ の信号強度を別々に輝度差として描画することにより2次元の化学状態分析が Fig. 5 に示すように表される。図で(a)はSiN表面から脱離した $H(1)^+$ 像、(b)はPS1表面から脱離した $H(2)^+$ 像、(c)はSiN表面から脱離した $O(1)^+$ 像、そして(d)はPS1表面から脱離した $O(2)^+$ 像である。これらの結果は Fig. 2 に示した試料の模型と光学顕微鏡で試料表面を観察した Fig. 3 の模様とよく対応している。すなわち試料観察表面の一定幅の部分が Po-Si、楔型部分が SiN 膜である。

(1)式を使って、Fig. 4で測定した水素や酸素の脱離イオンのピーク位置を解析する。SiN表面からの $H(1)^+$ はPS1表面からの $H(2)^+$ よりも飛行時間が短い。水素の吸着状態はSiNとPS1の表面で異なっていて、水素はPS1表面でよりもSiN表面で大きな吸着エネルギーをもって吸着していることがわかる。 $H(1)^+$ は $H(2)^+$ よりも大きな運動エネルギーをもって放出する。脱離酸素のイオンについても同様に、Fig. 4のスペクトルから酸素もPS1よりもSiN表面で大きな吸着エネルギーで吸着している、そのため電子励起脱離過程では $O(1)^+$ が $O(2)^+$ よりも大きな運動エネルギーをもって放出されている。

3.2 加熱による Po-Si と SiN の変化

Fig. 6に800℃で加熱を行ったときの時間経過に伴う

Fig. 6 The SEDSIM images for silicon nitride mask and the area of porous silicon after heating at 800°C.

水素および酸素の2次元画像 (SESDIM 像) を示す。図中の (a) は SiN 表面からの脱離 H (1)⁺ 像, (b) は PS1 表面からの脱離 H (2)⁺ 像, (c) は SiN 表面からの脱離 O (1)⁺ 像, そして (d) は PS1 表面からの脱離 O (2)⁺ 像をそれぞれ表している。SiN の表面像は試料の加熱開始直後はコントラストの高いパターンとして識別できている。しかし加熱経過時間と共に境界が不鮮明になってゆくの観測される。これに関連して H (2)⁺ による PS1 の表面像も加熱経過と共にそのパターンの幅が広がっている。このことから高温加熱により SiN の膜の熱分解が起こり, 膜の端から徐々に熱分解が起きている。その結果として試料の加熱直後には観察されなかった PS2 の部分が露出し始め, この表面からの水素の脱離も測定にかかってきている。この SiN の消失に伴う画像の変化は, Fig. 6(c) および (d) にみるように酸素の像も同様である。(d) において加熱90秒の像では, SiO₂ が熱解離すると同時に酸素が全体に拡散して酸化面が次第に均質化したことを示している。

4. ま と め

走査型水素顕微鏡を用いて窒化シリコン膜で部分的にマスクした多孔質シリコン試料の水素および酸素の吸着状態を室温および高温加熱の過程について観察した。こ

の顕微鏡は表面の吸着原子を電子励起イオン脱離させ, その脱離イオンの質量および分離されたエネルギーを2次元表面にわたり飛行時間分析することができる。走査電子顕微鏡の機能を示すと同時に吸着原子が表面のどの場所にどのくらいの濃度で存在するかが明らかにできる。さらに脱離イオンの運動エネルギーの違いが同一質量の脱離イオンの飛行時間の違いから明らかになり, 化学状態分析が可能になることを示した。

謝辞

著者の一人 (YI) は赤石憲也博士に論文の作成に関して討論いただいたので謝意を表す。本研究は日本学術振興会から科学研究費, 基礎研究(B)の補助金による研究である。

〔文 献〕

- 1) K. Ishikawa, M. Yoshimura, K. Ueda and Y. Sakai: Rev. Sci. Instr., **68** (1997) 4103.
- 2) K. Ueda and K. Ogai: Surf. Sci., **462** (2000) 1.
- 3) S. Nagata, S. Matsushita, K. Saito, Y. Ohshita, Y. Maeda, M. Yamaguchi and A. J. Ikushima: Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 2559.
- 4) 安田哲二: 表面科学 **23** (2002) 562.