

ガスクラスターイオンビームによる XPS 溶液測定用セルの光電子検出窓の高性能化

High performance photoelectron detection window of a environmental cell for XPS solution measurement using a gas cluster ion beam

兵庫県立大学大学院 工学研究科 助教 竹内雅耶

Graduate school of engineering, University of Hyogo, Masaya Takeuchi

要旨

近年、生化学・コロイド科学・電池産業など、様々な学術および産業分野で液体の化学状態（結合・組成）の解析手法が必要とされている。X線光電子分光（XPS）は化学状態を決定する一般的な手法であるが、近年では真空中で溶液を封止するための環境セルを用いて、XPSの溶液測定が可能となっている。この環境セルには、真空隔壁と電子透過窓を担う光電子検出窓（窒化シリコン膜）を有しているが、電子の平均自由行程の短さからその膜厚を数 nm まで小さくする必要がある。本研究では、ガスクラスターイオンビーム（GCIB）を用いて、SiN_x 膜の照射損傷を抑制した状態でのエッチングを行い、SiN_x 膜を数 nm までの極薄化を行う。GCIBにより極薄化した窒化シリコン膜の耐圧性試験を行った結果、Ar⁺ beam でドライエッチングした場合と比較し、その耐圧性は保持されることを確認した。我々は GCIB の低損傷照射効果が SiN_x 膜に対しても有効であることを実証した。

1. 序論

X線光電子分光（XPS）は、分子の結合状態や化学組成を決定するための強力な分析手法であり、近年では真空中で溶液を封止するための環境セル（Fig. 1）を用いて、XPSの溶液測定が可能となっている^{1,2}。この環境セルを構成する最重要パーツが、封止された溶液から発生した光電子を取り出すための「光電子検出窓」である。一般的に光電子の固体中における平均自由行程は数 nm と非常に小さく、この窓の膜厚も同等またはそれ以下にする必要がある。上記より、より薄い膜厚で、より高い耐圧性を有する光電子検出窓が“高性能である”と言える。R. Endo *et. al.* は膜厚 5 nm の自立窒化シリコン（SiN_x）膜を光電子検出窓として、実験室レベルの XPS 装置で溶液測定に成功した²。しかし、膜厚 5 nm の SiN_x 膜でも生成された光電子の最大 10% @ 1 kV しか透過できず、仮にそれを 2 nm まで薄化できればその透過率は 40% まで増加し、飛躍的な検出感度向上が期待できる。

一般的に自立 SiN_x 膜は、Si 基板上に SiN_x 膜を低気圧気相化学成長法（LPCVD 法）により成膜しその後 Si 基板の一部をバックエッチングすることにより作製される。しかしながら、LPCVD 法で作製できる SiN_x の最小膜厚は 3 nm 程度である。Atomic layer deposition (ALD) により 1 層単位で SiN_x の膜厚を制御する方法も考えられるが、LPCVD 法によって作製された SiN_x 膜とその化学組成などが異なる。またウェットエッチングでは、5 nm 以下の SiN_x 膜厚の作製は均一性の観点から困難である。上記より、自立 SiN_x 膜をドライエッチングする事が極薄化には最適であると考えられるが、Ar⁺ beam 照射では、バルクに照射損傷を与え、それによる機械特性の劣化が考えられる。

そこで我々はガスクラスターイオンビーム（GCIB）を用いた SiN_x 膜の極薄化を検討している。ここで、GCIB とは数千個の分子がファンデルワールス結合で塊になったビームである³。GCIB は一般的に数 keV まで

加速されるが、分子一個当たりのエネルギーは数 eV まで低下し、超低エネルギー照射となる。一方、固体表面との衝突時には分子の多体衝突により瞬間的に高温・高圧領域が形成され、高い反応促進効果を示す。また、ALEとは、試料表面に反応性ガスを吸着・反応させ、その反応層をエッチングすることで原子層オーダーでの膜厚制御する技術である。

本研究では、GCIB と ALE を組み合わせ (GCIB-ALE)、GCIB 照射の低損傷照射効果を利用し機械特性の劣化を抑制しながら、SiNx 膜厚の精密制御する技術を開発する。また、GCIB 照射によりエッチングされた極薄 SiNx 膜の耐圧性試験を行う。

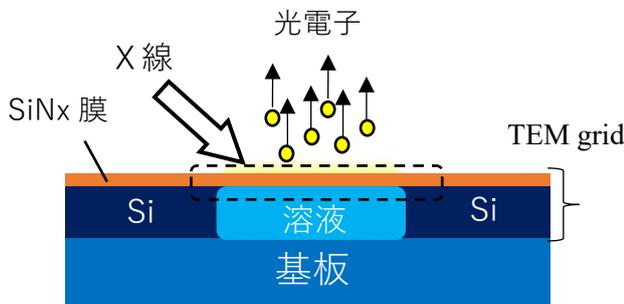


Fig. 1 Environmental cell for XPS solution measurement

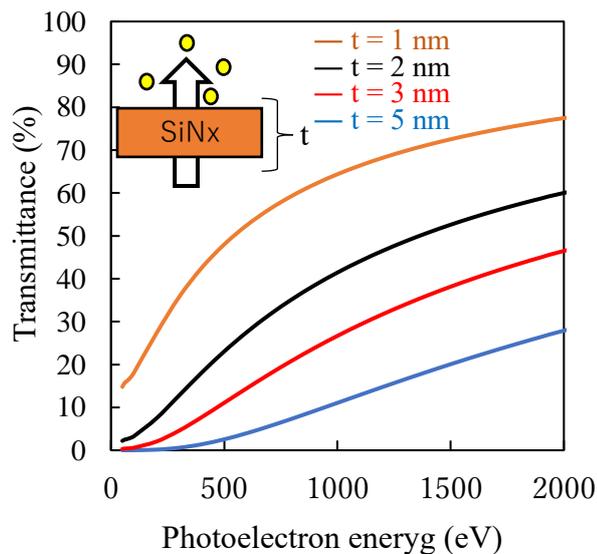


Fig. 2 Photoelectron energy vs transmittance with various thickness of SiNx film

2. 実験方法

2.1 GCIB 照射

GCIB は、数千個の分子の塊をイオン化・加速し、ターゲットに照射する技術である。クラスター分子は、数百 μm のピンホールに 0.5-2 MPa の圧力を印加し、高真空中に噴射することで形成可能である。そのクラスター分子は電子衝突法によりイオン化され、加速電極により数 keV~数十 kV まで加速される。ALE のための反応性ガスは、ニードルバルブを介して導入され、分圧制御が可能である。装置構成に関しては、参考文献 4 を参照されたい。また、SiNx 膜は LPCVD 法により作製され、その膜厚は 200 nm である。

2.2 SiNx の原子層エッチング

本研究では、ALE のための反応性ガスとして、金属の ALE に一般的に用いられるアセチルアセトン (Hacac) を使う。本実験の ALE プ

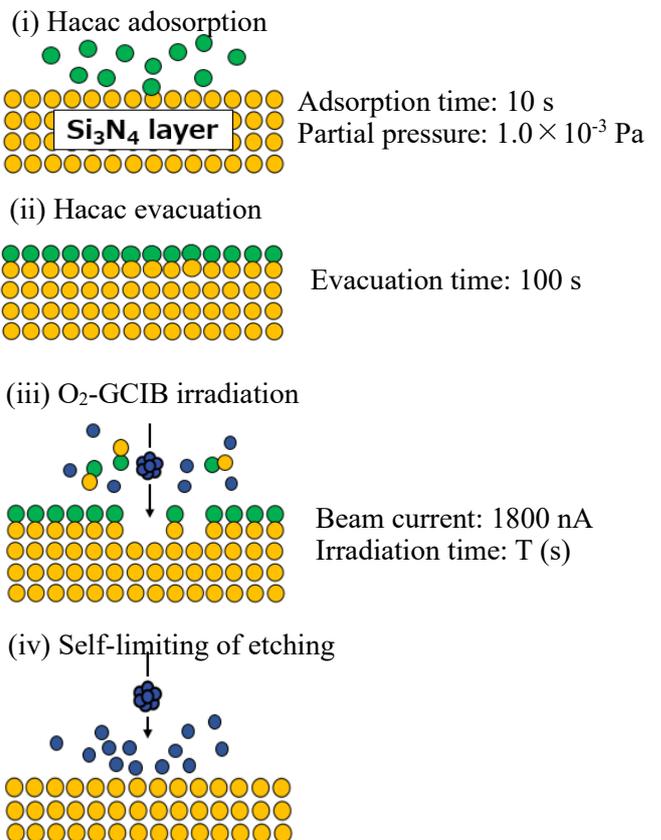


Fig. 3 Atomic layer etching process in the experiment

プロセスを Fig. 3 に示す。最初に反応性ガスを導入し、分子を SiNx 表面に吸着させる (Fig. 3 (i))。次に雰囲気に残留した反応性ガスを排気し (Fig. 3 (ii))、O₂-GCIB 照射により反応層を除去する (Fig. 3 (iii))。反応層が除去されるとエッチングは自動的に停止する (Fig. 3 (iv))。上記のプロセスを繰り返すことで、原子層エッチングを進行させる。

2.3 耐圧性試験

SiNx メンブレンの耐圧性試験法は以下のとおりである。NW のブランクフランジの中心に直径 1.2 mm の貫通穴を作製し、その上に TEM grid を Torr seal を使って接着する (Fig. 4)。反対側は NW のチューブ継手を使い、チューブにはコンプレッサを接続する。コンプレッサの圧力計を確認しながら印加圧力を大きくし、メンブレンが破断したときの圧力をその耐圧性とする。Torrseal を使うことで TEM grid に高い圧力を印加しても、リークすることなくメンブレンに圧力を印加することが可能である。本実験で使用した SiNx メンブレンの膜厚は 5 nm であり、その面積は 25 μm 角である。

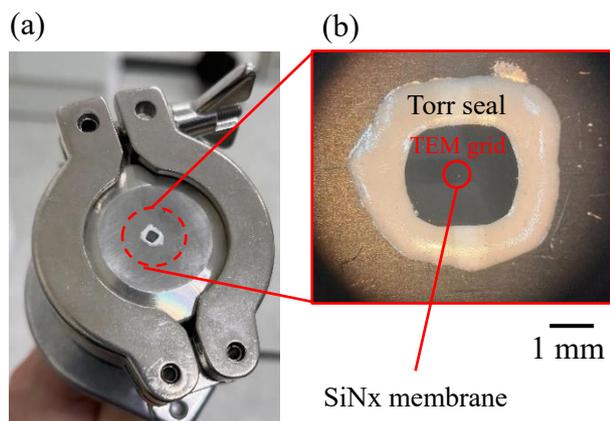


Fig. 4 (a) photograph of pressure resistance test. (b) Sealing TEM grid on flange by Torrseal.

3. 結果・考察

3.1 Hacac の SiNx 膜に対するエッチング援用効果の確認

我々は、Hacac が SiNx 膜の反応性エッチン

グに有効か検討した。照射チャンバーに Hacac gas (分圧: 1.0×10^{-3} Pa) を導入しながら O₂-GCIB を照射し、段差系でエッチング深さを測定した。その結果を Fig. 5 に示す。Hacac ガスを導入しなかった場合エッチング深さは確認されなかったが、Hacac gas を導入した場合そのエッチング深さは飛躍的に向上した。これより Hacac ガスは SiNx に対してエッチング援用効果があることが確認された。

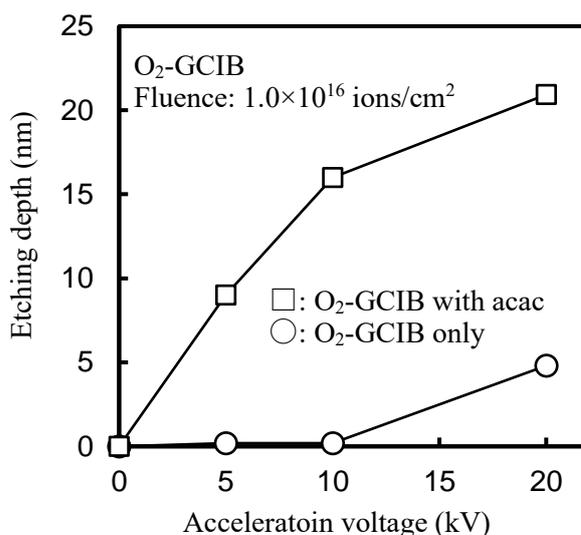


Fig. 5 Acceleration voltage of O₂-GCIB vs etching depth of SiNx films with Hacac vapor.

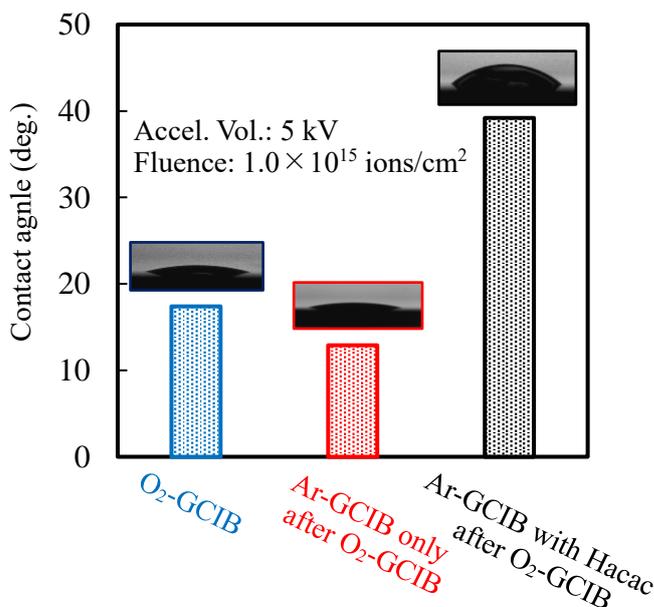


Fig. 6 Contact angle at each irradiation condition

次に、このエッチングメカニズムを検討した。Hacac ガス雰囲気化で Ar-GCIB を照射した結果、エッチングは確認されなかった。このとき加速電圧は 5 kV、照射量は 1.0×10^{16} ions/cm²、イオン化電圧は 50 V である。上記より、O₂-GCIB 照射により SiN_x 表面に形成された窒酸化層が反応性エッチングに関わっていると考えられる。我々は、各条件で SiN_x 膜に GCIB を行い、その表面の水に対する接触角測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。O₂-GCIB 照射後ではその接触角は極端に低下したが、その表面に対して Hacac を導入しながら Ar-GCIB を照射すると接触角は向上した。一方 Ar-GCIB のみを照射した場合には、その接触角はほとんど変化しなかった。上記より、Hacac は O₂-GCIB 照射によって形成された窒酸化層と反応しエッチングが生じていると考えられる。Fig. 6 (iii)の接触角の向上は、オリジナルの SiN_x 膜（接触角 50-60°）が露出したことによる効果だと考えられる。

3.2. O₂-GCIB と Hacac を用いた原子層エッチング

ALE は、表面反応層のみエッチングが生じ、その層が除去されるとエッチングは自己停止する。このことを実証するために、Fig. 3 のプロセス(iii)の GCIB の照射時間 T を制御し照

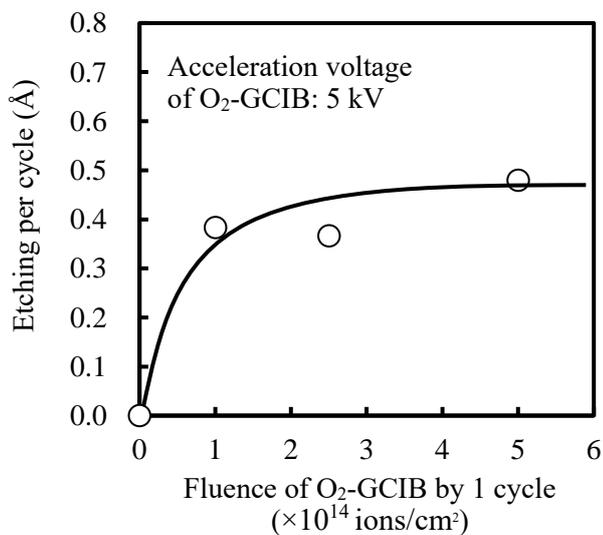


Fig. 7 Fluence of the O₂-GCIB vs EPC

射量を変化させ、エッチング深さの違いを検討する。この時、O₂-GCIB の加速電圧 5 kV、ALE サイクル数は 300 回である。その後エッチング深さを測定し、1 サイクル当たりのエッチング深さ (Etching per Cycle: EPC) を算出した。その結果を Fig. 7 に示す。これより、1 cycle の O₂-GCIB 照射が増加しても、EPC はほとんど変化していないことが分かる。我々は、本プロセスで、ALE の自己停止を確認した。しかしながら、上記で示した O₂-GCIB と Hacac gas を用いた原子層エッチングは反応性に乏しく、EPC コンマÅである。今後はより反応性の高い吸着ガス (ex: hfac) を用いて、EPC をより大きくし、制御性の高い ALE を目指す。

3.3. GCIB 照射により極薄化された SiN_x 膜の耐圧性試験

Fig. 4 に示す試験方法を用いて、GCIB によって極薄化された SiN_x メンブレンの耐圧性試験を行った。膜厚 5 nm の自立 SiN_x メンブレン (25 μm 角) を有する TEM grid を購入し、そのメンブレンへ、Hacac gas を導入しながら O₂-GCIB を照射しエッチングを行った。この時、加速電圧は 5 kV、イオン化電圧は 50 V である。SiN_x メンブレンの膜厚は、照射量 (エッチング量) を調節することにより制御され

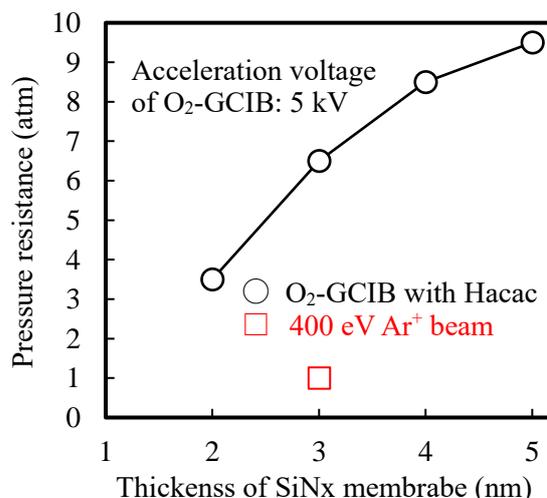


Fig. 8 Pressure resistance of ultra-thin films fabricated by O₂-GCIB and Ar⁺ beam

る。その結果を Fig. 8 に示す。GCIB でエッチングした場合、400 eV Ar⁺ beam でエッチングした場合と比較し、高い耐圧性を示している。我々は GCIB の低損傷照射効果が SiN_x 膜に対しても有効であることを確認した。

3.4. グラフェン転写による SiN_x 膜の導電性確保

溶液セルを用いて XPS 溶液測定を行う場合、チャージアップは重要な問題になる。我々は絶縁体である SiN_x 膜上にグラフェンを転写することによる導電性確保を行う。一般的にグラフェンは SiO₂ 上に密着性よく転写可能ながことが分かっている。そこで我々は、O₂-GCIB を用いて SiN_x 膜表面を酸化させ、その窒酸化膜上にグラフェンを転写することを検討した。デジタルマイクロスコップでその表面を観察した結果を Fig. 9 に示す。ここで O₂-GCIB の加速電圧は 5 kV、照射量は 1.0×10¹⁵ ions/cm² である。GCIB 照射の場合、未照射の場合と比較し、グラフェンの剥離を抑制できていることが分かる。我々は、O₂-GCIB 照射が SiN_x 膜とグラフェンの密着性向上に有効であることを確認した。

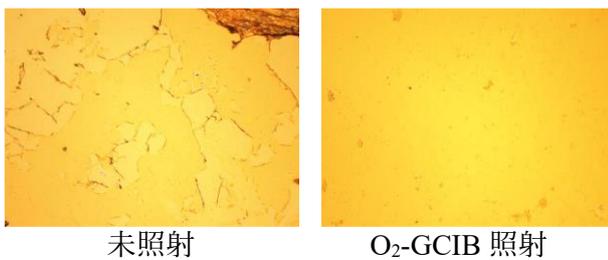


Fig. 9 Graphene transfer to SiN_x with and without O₂-GCIB irradiation

4. 結論

本研究では、GCIB を用いた SiN_x 膜の原子層エッチングおよび、GCIB によって極薄化された SiN_x 膜の耐圧性試験を行った。Hacac gas を導入しながら、O₂-GCIB を照射した結果、エッチング深さの増大が確認された。接触角測定の結果から、O₂-GCIB 照射により形成さ

れた窒酸化層が Hacac と反応していると考えられる。また、それによって、極薄化された SiN_x メンブレンの耐圧性試験を行った。その結果、Ar⁺ beam でドライエッチングした場合と比較し、耐圧性を保持できることを確認し、GCIB の低損傷照射効果の SiN_x メンブレンに対する有効性を確認した。今後は、GCIB 照射時の分子構造の変化を、MD シミュレーションによって解析し、耐圧性保持のメカニズム解明を検討している。

謝辞

本研究をご支援くださいました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

参考文献

1. T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, and K. Uosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 111605, (2013).
2. R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, and T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 173702, (2019).
3. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Mat. Sci. and Eng.: R*, **34**, 231 (2001).
4. N. Toyoda and K. Uematsu, *J. Jpn. Appl. Phys.* **58**, SEEA01 (2019)