

「ガスクラスターイオンビームを用いた極薄 SiN 膜の耐圧性向上の検討」

兵庫県立大学大学院 工学研究科 竹内雅耶

1 研究の背景と目的

近年、液中および固液界面で起きる分子レベルの反応挙動解明の要請が高くなっている。例えば、燃料電池は環境への負荷が少なく発電効率が高いため世界中で開発が進められているが、その電極表面で起こる分子レベルの反応機構は現在でも未知な部分が多い。X線光電子分光 (XPS) は化学組成や化学結合を実験的に決定する強力なツールであるが、その測定は通常超高真空中で行われるために液体測定は不能となる。近年ではシンクロトロン放射光の高強度・高エネルギーX線を用いた大気圧 XPS も存在するが、ビームタイムの制限により汎用利用が困難と言う欠点がある。学術・産業分野へ新たな溶液分析技術の普及のためには、簡便な実験的手法の開発が望まれる。

近年、Fig. 1 に示す「液体セル」に溶液を封止することで、液体サンプルの XPS 測定が可能となっている<sup>1</sup>。SiN<sub>x</sub> メンブレンを有する TEM grid のウェルに液体を封止することで、超高真空中での液体保持が可能となり、メンブレン (光電子透過窓) を通して X 線を透過させ、それによって液体から励起された光電子を取り出すことが可能となる。先行研究では、膜厚 5 nm の SiN<sub>x</sub> メンブレンが用いられ、実験室レベルの XPS 装置でも溶液測定が可能となっている。しかしながら、一般的に光電子の Inelastic Mean Free Path (IMFP) は数 nm であり、真空中に取り出せる光電子の個数は少ない。Fig. 2 に SiN<sub>x</sub> メンブレンの各膜厚での光電子エネルギーに対する透過率依存性を示す。真空順位に取り出される光電子のエネルギーが 1 keV だとすると、膜厚 5 nm でもその透過率は 10%程度である。仮にこの膜厚を 2 nm まで薄化できればその透過率を最大 40%まで向上させることができる。

そこで我々は、この SiN<sub>x</sub> メンブレンの極薄化技術の開発に取り組む。TEM grid は通常、SiN<sub>x</sub> film を Si 上に低気圧化学気相成長 (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作製される。よって、LPCVD 法で成膜された膜厚がそのままメンブレンの膜厚になるが、これまで作製されたメンブレンの膜厚は 3 nm 程度である<sup>2</sup>。よって、それ以下の膜厚を要求する場合には、その SiN<sub>x</sub> メンブレンをドライエッチングする必要がある。しかしながら、一般的にドライエッチングに用いられる Ar<sup>+</sup> beam では、エッチングと同時にイオン注入や化学結合の切断により、その機械特性を劣化させる可能性がある。溶液セルの光電子透過窓として SiN<sub>x</sub> 膜を利用する場合には耐圧性 (1 atm 以上) が

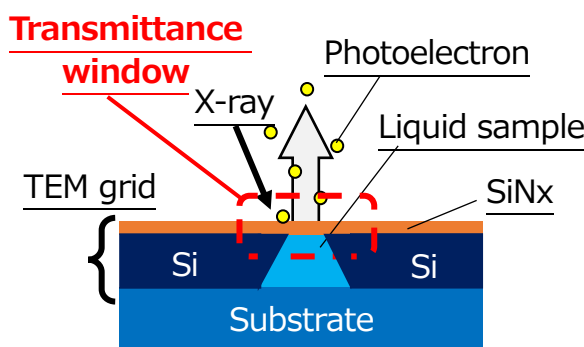


Fig. 1 Scheme of environmental cell for XPS measurement

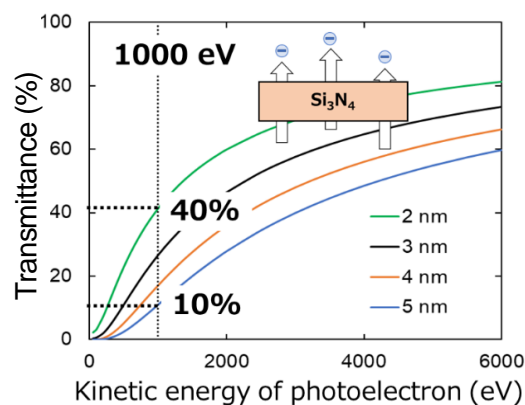


Fig. 2 Transmittance v. s. Kinetic energy of photoelectron at each film thickness.

要求されるが、このことは極薄化とトレードオフとなる。そこで我々は Gas Cluster Ion Beam (GCIB) を用いた反応性エッチングを検討する。GCIB は数千個の原子・分子ファンデルワールス結合により塊 (クラスター) になったイオンビームである。一般的に GCIB はそのエネルギーを数 keV および数十 keV まで加速されるが、一分子あたりのエネルギーは数 eV であり超低エネルギー照射となる。その一方、固体表面衝突時には、数千個の分子がその表面で多体衝突を起こすことになり、瞬間的に高温領域を形成することで表面反応を促進することが可能となる<sup>3</sup>。本研究では、この GCIB を用いて SiNx メンブレンの耐圧性を保持したまま極薄化することを目的とする。

## 2. 研究方法・研究内容

### 2.1. GCIB 照射による低損傷照射効果の検証

我々は各種条件で SiNx 膜に GCIB を照射し、エッチング後の膜厚測定およびその耐圧性試験を行う。また、500 eV の Ar<sup>+</sup> beam を用いて SiNx メンブレンをドライエッチングし、その時の耐圧性を GCIB 照射時と比較し、GCIB 特有の低損傷照射効果の有用性を示す。

### 2.2. 耐圧性試験

我々は Fig. 3 に示す方法で SiNx メンブレンの耐圧性試験を行った。NW40 のblankフランジの中心に直径 1.2 mm の貫通穴をあけ、その上に TEM grid を Torr seal を使って接着する。一方反対側は NW40 の継ぎ手を使い、その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増加させ、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。

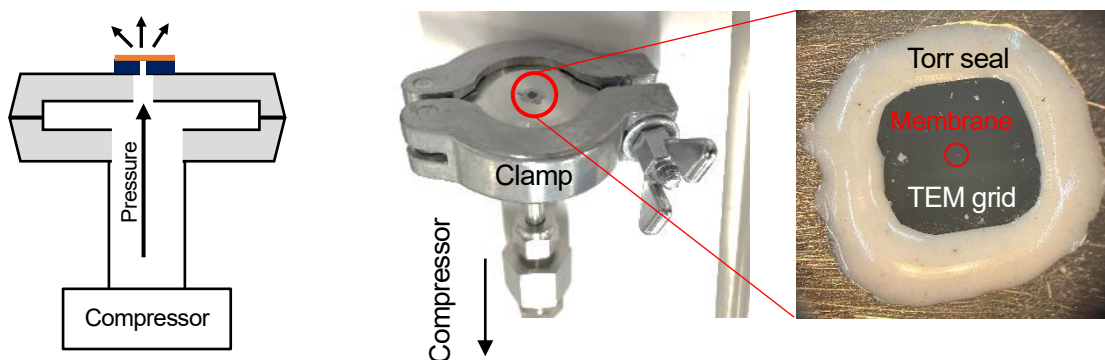


Fig. 3 (a) Schematic and (b) photograph of pressure resistance test. (c) Sealing TEM grid on flange by Torrseal.

## 3. 研究成果

### 3.1. SiNx 膜への GCIB 照射効果および耐圧性試験

我々は先行研究で、アセチルアセトン (Acac) 雰囲気化で Ar-GCIB を SiNx film に照射することで、反応性エッチングが起きることを確認している。これにより 5 keV と言う比較的低いエネルギーで SiNx のエッチングが可能なることを実証した<sup>4</sup>。

最初に我々は、GCIB の低損傷照射効果の SiNx 膜に対する有効性を確認するため、5 kV

の Ar-GCIB (Hacac なし) および 500 eV Ar<sup>+</sup> beam を TEM grid (SiN<sub>x</sub> メンブレン) に照射し、耐圧性試験を行った。ここで、SiN<sub>x</sub> メンブレンの面積は 25 μm 角、膜厚は 5 nm である。その結果を Fig. 4 に示す。このとき照射量は 6.0×10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> である。物理スパッタが生じない条件にもかかわらず、Ar<sup>+</sup> beam と比較して、その耐圧性は極端に低下した。この要因としてクラスター分子イオン化時の多価イオンの生成が考えられる。これにより加速電圧は 5 keV でも 10、15 keV のエネルギーを有する Ar-GCIB が生成され、SiN<sub>x</sub> メンブレンへの照射ダメージが顕著になったと考えられる。この問題を解決するため、イオン源のバイアス電圧 V<sub>e</sub> を小さくした。これにより、電子がクラスター分子に衝突したときに発生する衝突電離時の電子エネルギーが小さくなり、多価イオンの生成を抑制できる。上記の実験では V<sub>e</sub> = 150 V であったが、V<sub>e</sub> = 50 V とし SiN<sub>x</sub> メンブレンに 5 keV の Ar-GCIB を照射した。Fig. 4 に示すように、V<sub>e</sub> = 50 V で GCIB を照射することで、同じ dose の Ar<sup>+</sup> beam と比較し、照射損傷を抑制できることが明らかになった。

次に V<sub>e</sub> = 50 V で Hacac 雰囲気下で 5 keV Ar-GCIB を照射し、SiN<sub>x</sub> メンブレンのエッチングを試みた。しかしながら、V<sub>e</sub> = 50 V にすると SiN<sub>x</sub> の反応性エッチングは生じなかった。そこで、我々の先行研究で SiO<sub>2</sub> film でも同様の反応性エッチングが可能であることを示しており<sup>5</sup> Si-O 結合が Hacac との反応に貢献しているのではないかと考え、SiN<sub>x</sub> 基板に 5 keV O<sub>2</sub>-GCIB (V<sub>e</sub> = 50 V) を Hacac 雰囲気下で照射した。その結果、Fig. 5 に示すようにエッチングが生じ、Si-O 結合が反応性エッチングの要因であることを示唆する結果を得た。

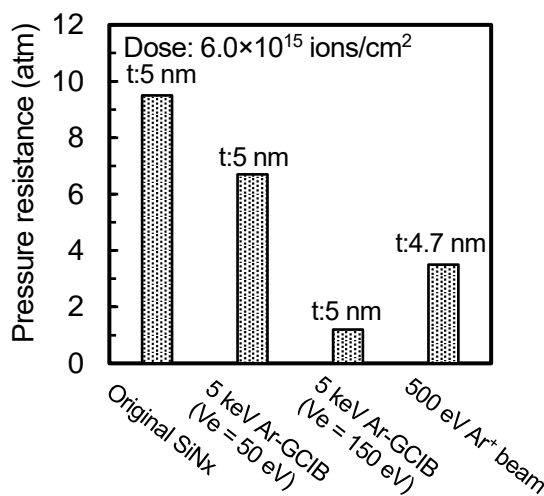


Fig. 4 Pressure resistance at each irradiation condition and the thickness

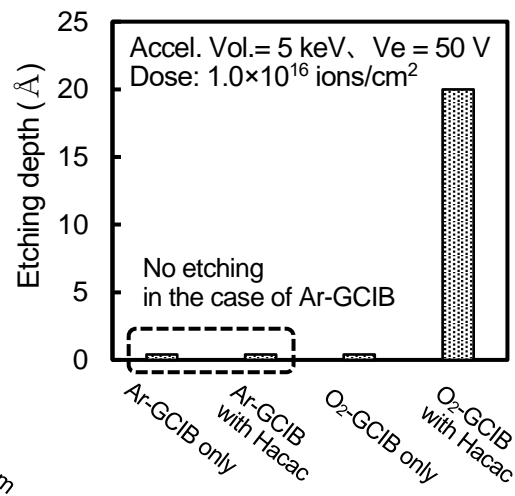


Fig. 5 Etching depth at each irradiation condition

### 3.2. 各 GCIB 照射条件での XPS 測定

Fig. 5 の結果より、我々は Hacac のエッチング援用効果が O<sub>2</sub>-GCIB 照射によって SiN<sub>x</sub> 表面に形成された Si-O 結合に起因すると考えた。この仮説を実証するために、V<sub>e</sub> = 50 V で SiN<sub>x</sub> film に Ar-GCIB、O<sub>2</sub>-GCIB を照射し、その表面の化学状態を XPS で測定した。ここで照射量は 1.0×10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> である。その結果を Fig. 6 に示す。Ar-GCIB 照射後の SiN<sub>x</sub> film 表面は Original SiN<sub>x</sub> とそのピーク位置がほとんど変わらないが、O<sub>2</sub>-GCIB 照射後は Si-O 結合ピーク位置 (103.2 eV) 側へのシフトが確認できた。これより、SiN<sub>x</sub> 膜に対する Hacac の反応性エッチングは、Si-O の結合成分が関わっていると考えられる。先行研究では、量子化学計算により SiO<sub>2</sub> と Hacac が反応することが明らかになっている<sup>6</sup>。しかしながら、この反応

を起こすには 2.35 eV という非常に高いポテンシャル障壁を乗り越える必要がある。クラスターイオンビーム特有の高エネルギー密度照射効果によりそのポテンシャルを乗り越えられたと推察される。また、我々の先行研究<sup>4</sup>で  $V_e = 150$  V の Ar-GCIB でも反応性エッチングが生じた理由は、多価クラスター分子による高エネルギーAr-GCIB が、サンプル表面でチャンパー内にある残留水分と反応し SiNx 表面が酸化したためと考えられる (Fig. 6 の赤線)

### 3.3. O<sub>2</sub>-GCIB 照射による耐圧性向上の検討

上記より、Hacac 雰囲気下で 5 keV O<sub>2</sub>-GCIB ( $V_e = 50$  V)を用いて、膜厚 5 nm の SiNx メンブレンを 3 nm までエッチングした後、耐圧性試験を行った。その結果を Fig. 7 に示す。400 eV Ar<sup>+</sup> beam と比較し、同じ膜厚でもその耐圧性は 2 倍以上に高いことがわかる。我々は GCIB を用いて SiNx メンブレン耐圧性を保持しながらエッチング可能なことを明らかにした。今後は GCIB の入射角度やバイアス電圧を最適化し、より耐圧性を保持したままエッチングできる条件を見出す。

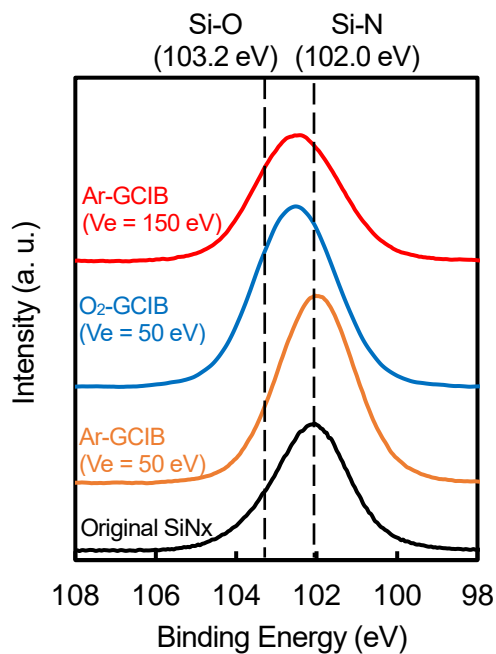


Fig. 6 XPS spectra at each irradiation condition

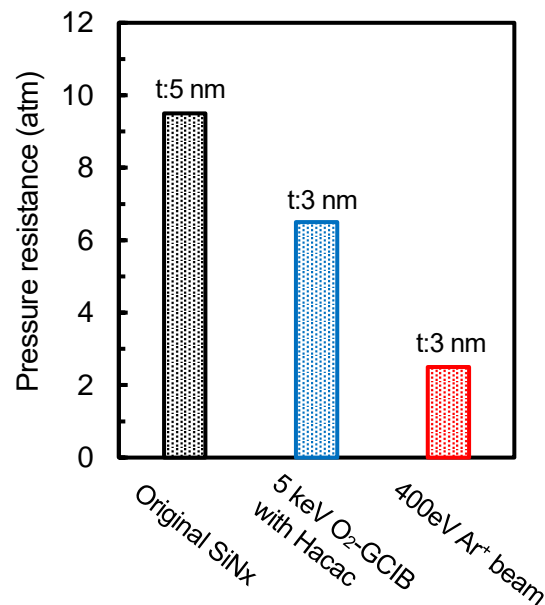


Fig. 7 Pressure resistance after O<sub>2</sub>-GCIB and Ar<sup>+</sup> beam irradiation

## 4. 生活や産業への貢献および波及効果

GCIBを用いた場合、単一のアルゴンビームと比較して、その耐圧性を保持したままエッチング可能なことが明らかになった。これにより、液体XPSのさらなる高感度化が期待できる。GCIB照射装置は室内XPS装置のエッチング銃としてAr<sup>+</sup> beamに代わりにすでに使われており、液体封止した溶液セルのSiNxメンブレンをチャンパー内でエッチングし、そのままXPS測定することも可能である。SPring-8のような大規模な装置や高い専門性を要せず、このような簡便な方法で液体XPS測定の高感度が可能になれば、今後、電池や触媒、生化学など様々な産業分野で用いられる新たな汎用技術になることが期待される。

(参考文献)

1. R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, and T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 173702, (2019).
2. I. Yanagi, T. Ishida, K. Fujisaki, and K. Takeda, *Scientific report*, **5**, 14656, (2015)
3. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Mat. Sci. and Eng., R*, **34**, 231 (2001).
4. 竹内雅耶 他, 第83回 応用物理学会秋季学術講演会 22p-C205-6 (2022)
5. 藤原 怜輝, 竹内 雅耶, 豊田 紀章、第69回 応用物理学会春季学術講演会 24p-F308-2 (2022)
6. Alfredo Mamei, Marc J. M. Merks, Bora Karasulu, Fred Roozeboom, Wilhelmus (Erwin) M. M. Kessels, and Adriaan J. M. Mackus, *ACS NANO*, **11**, 9303, (2017).