



NEXAFS によるシラノール基の直接検出

高橋直子 磯村典武 小坂悟 森広行 木本康司 大森俊英
株式会社 豊田中央研究所

1. 測定実施日

2016 年 9 月 14 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U
2016 年 10 月 11 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1
2016 年 12 月 22 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

2. 概要

材料物性に影響する表面シラノール基を分析する手法として、NEXAFS の有用性について検討した。その結果、NEXAFS でシラノール基が Si-H や SiO₂ と識別できることを明らかにし、Si ウェハの上に終端したシラノール基を NEXAFS で直接検出することに成功した。

3. 背景と研究目的

物質の最表面に存在する官能基が物性に与える影響は大きく、材料開発において官能基を分析することは重要である。最表面の官能基を分析する手法としては分析深さが 2~3nm と浅い XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) などが挙げられる。しかし、エネルギーシフトにより化学状態分析を行う XPS では、シフト範囲が小さい成分同士の場合、それぞれの官能基を区別することが困難である。官能基の中でもシラノール基 (Si-OH) は SiO₂ との識別が難しい。シラノール基と SiO₂ のピークは、Si2p が 102~104eV に、O1s が 532~534eV にいずれも位置し、通常の XPS でシラノール基を選択的に分析することは不可能である¹⁻⁴⁾。

これに対し筆者らは、シラノール基をシランカップリング剤と反応させることでフッ素を含む化合物に替え、フッ素を XPS で定量することによりシラノール基を分析する誘導体化 XPS 法を考案した^{5,6)}。しかし、当手法は間接的な手法である。また、液相反応によるため溶媒に対し溶解性のある物質には適応できないなどの課題があった。そこで本研究では、放射光を用いた表面分析手法である NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) により、シラノール基が SiO₂ や Si-H に対して識別可能か否かを、第一原理計算で得られたスペクトルと比較しながら調査し、NEXAFS でシラノール基を直接検

出することを目指した。

4. 実験内容

4-1 供試試料の作製

供試試料には、シリコンウェハを OH 終端したウェハ (OH-Si (100)) と、水素終端したウェハ (H-Si (100)) ならびに表面に SiO₂ 膜を有するシリコンウェハを用いた。このうち、H-Si (100)は、シリコンウェハ (㈱ニラコ製低抵抗 n 型 100 面) を 0.5vol% のフッ化水素酸水溶液に 30 分間浸漬し、表面に生成した自然酸化膜を除去して表面を水素終端した後、イオン交換水で溶液を洗浄することにより作製した。OH-Si (100)は、水素終端したウェハにピラニア酸処理⁷⁻⁹⁾を施すことで作製した。本実験では、硫酸と過酸化水素水が 1 : 4 の割合の溶液に 2 時間浸漬して表面を OH により終端した後、イオン交換水で洗浄することにより作製した。いずれの処理も室温にて行った。また、表面に 100nm の厚みの熱酸化膜を形成したシリコンウェハ (日本電子製) を準備した。熱酸化膜は大気中に保存した場合、表面にシラノール基を生成している可能性があるため、NEXAFS の超高真空測定チャンバー内 (5×10^{-7} Pa) にて Ar⁺イオンスパッタを行い、表面をクリーニングした後、大気に曝すことなく NEXAFS 測定に供した。

4-2 NEXAFS 分析

NEXAFS 分析には、あいちシンクロトロン放射光を光源とする X 線を用いた。電子蓄積リングにおける蓄積電子エネルギーは 1.2 GeV、蓄積電流は約 300 mA である。シリコン K 吸収端の分析は BL6N1 にて実施した。測定法は試料電流法による全電子収量測定である。試料法線から 0° の角度で X 線を入射し、ピコアンペアメーターで試料電流を測定することでシリコン K 吸収端スペクトルを得た。この時の X 線の照射面積は約 1 (垂直) mm × 2 (水平) mm である (ベースプレッシャーは 5×10^{-8} Pa)。装置汚染等による吸収の情報を低減するため、サンプルよりも光源側に設置された Au メッシュのカレントを入射光の強度とし、この値でサンプルカレントを除すことにより NEXAFS スペクトルの波形解析を行った。

酸素 K 吸収端の分析は BL7U にて実施した。測定法はオージェ電子収量法である。試料面法線から 0° の角度で X 線を入射し、アナライザー (MB SCIENTIFIC AB 製 MBS A-1) にてオージェ電子を検出することで酸素 K 吸

収端スペクトルを得た。この時の X 線の照射面積は約 0.05 (垂直) mm×0.7 (水平) mm である (ベースプレッシャーは 5×10^{-9} Pa)。酸素 K 吸収端についても、サンプル以外の吸収の情報を低減するため、入射光の強度でサンプルカレントを除した。入射光の値には、光の強度をモニターするフォトダイオードの値を用いた。

4-3 第一原理計算

第一原理計算により、表面第 1 層のシリコン原子と酸素原子の NEXAFS スペクトルの理論計算を行った。構造モデルには、Si (100) 表面に真空層を設けたスラブモデルを用いた。c 軸方向を 4 二重層および真空層 15Å とし、a および b 軸方向に拡張した 96 原子スーパーセルとした。H 終端および OH 終端構造モデルは、スペクトル計算前に構造最適化を行った。計算には、CASTEP を用いた¹⁰⁾。CASTEP は、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) に基づいた第一原理 (ab initio) 量子力学プログラムであり、セラミック、半導体、金属などの幅広い材料に対して、固体、界面、および表面の特性を計算することができる。また、CASTEP は擬ポテンシャル法を用いることを特徴としており、計算負荷が小さく、原子数の大きな系や未知の材料の NEXAFS スペクトルの系統的な解析に適している。Mizoguchi らによって、スペクトル形状およびピークシフトについて実験と一致する結果が報告されている¹¹⁾。CASTEP は、GUI モデリング/シミュレーション環境 Materials Studio (Dassault Systemes Biovia 製) の中の第一原理計算モジュールとして実装されている。汎関数には GGA-PBE を用い、得られたスペクトルには 0.2 eV のブロードニングを施した。

5. 結果および考察

5-1 シリコン K 吸収端の NEXAFS スペクトル

Fig.1 a) に OH-Si (100)、H-Si (100)、SiO₂ におけるシリコン K 吸収端を NEXAFS で測定したスペクトルを示す。実験室での XPS 測定では差異が認められなかったシラノール基と SiO₂ が、NEXAFS では波形が大きく異なり、OH-Si (100) は複数、SiO₂ は単一のピーク形状を示した。また、OH-Si (100) と H-Si (100) の波形は類似していたものの、OH-Si (100) には 1848eV 付近に H-Si (100) にはない特異なピークが認められた。

Fig.1 b) に第一原理計算の結果を示す。シリコン K 吸収端の計算スペクトル

ルは実測スペクトルと同様に、OH-Si (100)で複数の、SiO₂で一本の鋭いピークから構成されていた。また、OH-Si (100)および H-Si (100)のエッジジャンプのピークが明瞭なダブルピークの形状を示しており、OH-Si (100)は低エネルギー側の、H-Si (100)は高エネルギー側のピークが高くなっていた。

実測スペクトル、第一原理計算結果いずれも、OH-Si (100)と H-Si (100)とでは局所で波形の違いが認められるものの、全体的に類似したスペクトル形状を示した。この理由として、両モデルはそれぞれ表面第一層の構造のみが異なり、バルクはいずれも Si-Si 結合であることから、Si-Si 結合の波形が支配的であるためと推察された。なお、本実験に用いた擬ポテンシャル法は、高精度な全電子計算法 FLAPW (Full - potential Linear Augmented Plane Wave) に対して Energy 値が 0-10 eV 大きいのが、両者の相対比較が可能な事が分かっている。

以上の結果から、シラノール基のシリコン K 吸収端の波形は、Si-H に対して 1848eV 付近に特異なピークを有し、吸収端のダブルピークにおいて、低エネルギー側のピークが高いことが分かった。

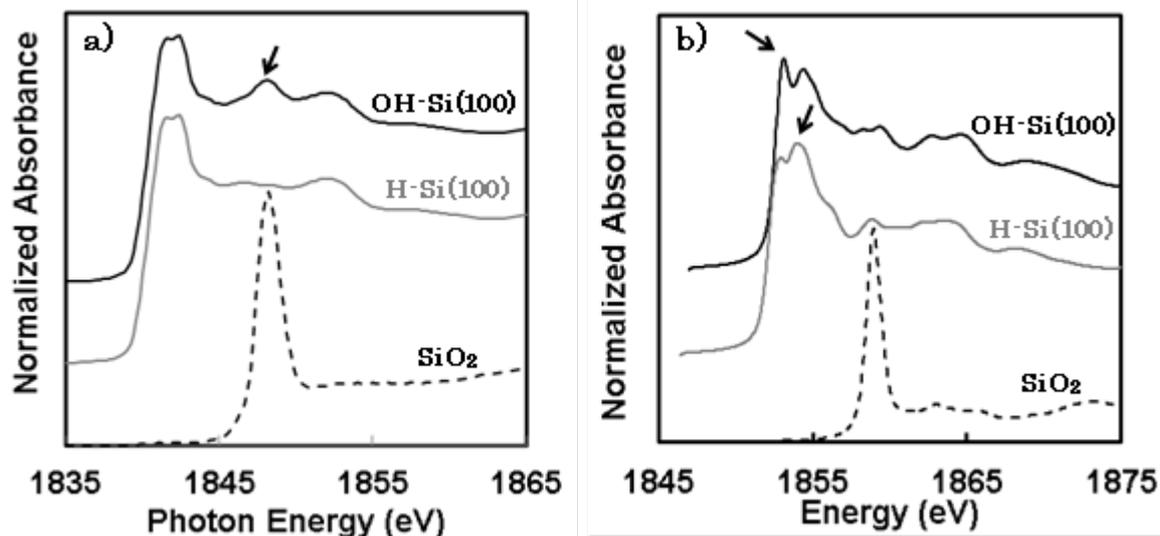


Fig.1 OH-Si (100)、H-Si (100)、SiO₂のシリコン K 吸収端 NEXAFS スペクトル
a) NEXAFS による実測スペクトル, b) 第一原理計算結果

5-2 酸素 K 吸収端の NEXAFS スペクトル

Fig.2 a) に OH-Si (100)と SiO₂における酸素 K 吸収端の NEXAFS スペクトルを示す。OH-Si (100)からは 535 eV 付近にピークが認められ、このピークはシラノール基に由来する可能性があると考えられた。なお、OH-Si (100)のスペクトルは 540eV 付近にピークを有する SiO₂の波形と類似している。この理由と

して、OH 終端ウェハではフッ化水素酸で SiO_2 の自然酸化層を除去するための前処理を行った上で OH を付与するが、自然酸化層は完全には除去できない。残った自然酸化層の表層第一層のみにシラノール基が付与された本試料を NEXAFS で測定した場合、表層のシラノール基に対して自然酸化層が支配的なスペクトルが得られると考えられ、シラノール基のピークは比較的微弱であったと推察される。

Fig.2 b) に第一原理計算の結果を示す。OH-Si (100)と SiO_2 とではピーク位置が異なり、OH-Si (100)のピークは 535 eV 付近に位置したのに対し、 SiO_2 のピークは 540 eV 付近に位置し、実測スペクトルの帰属と良い一致を示した。

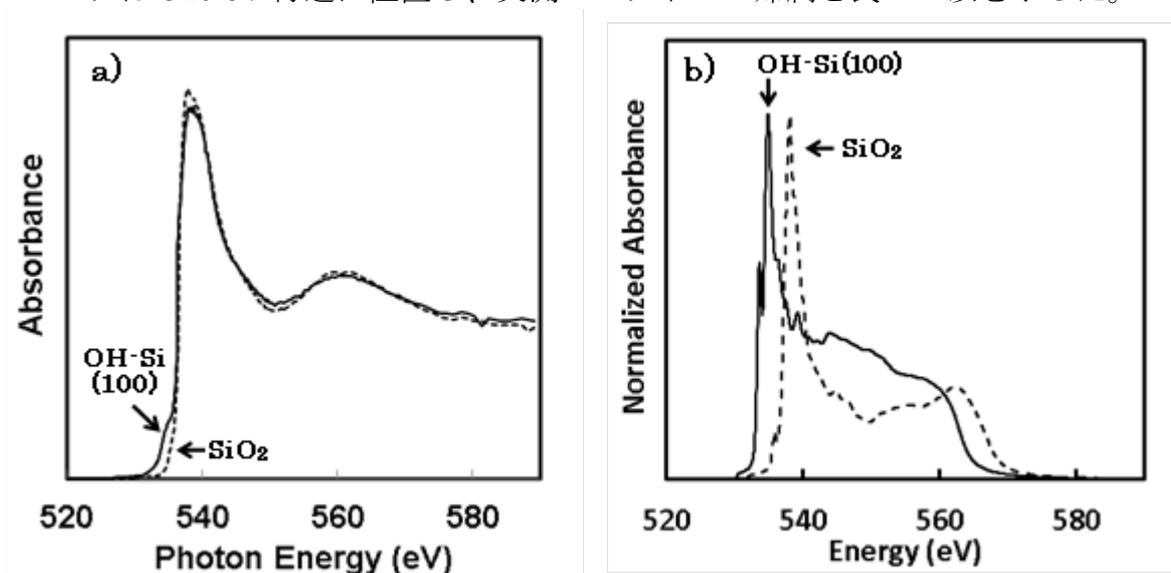


Fig.2 OH-Si(100)と SiO_2 における酸素 K 吸収端スペクトル
a) NEXAFS による測定スペクトル, b) 第一原理計算結果

6 今後の課題

本研究により NEXAFS で表面シラノール基の直接検出を可能にした。しかし、当手法はピーク強度から表面シラノール基のおおよその量が予想できるものの、定量性が低いことが課題である。今後は表面シラノール基量が異なる複数のモデルサンプルを用いて、シラノール基量とピーク強度との相関を調査し、定量性を向上させる必要がある。

7. 参考文献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah : Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy 2nd ed. 598-635 (1990).
- 2) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben : Hand Book of X-ray

Photoelectron Spectroscopy (1995)

- 3) J. Wang, X. Yang, W. Hu, B. Li, J. Yan, J. Hu : *Chem. Commun.*, 4931-4933 (2007).
- 4) Y. L. Khung, S. H. Ngalim, A. Scaccabarozi, D. Narducci; *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6 (1) 19-26, 2015. 3 (2015).
- 5) 高橋直子, 森広行, 木本康司, 村瀬篤, 大森俊英 : 表面科学, 26, 492 (2005)
- 6) N. Takahashi : *R&D Review of Toyota CRDL*, Vol.41, No.1 (2006).
- 7) K. J. Seu, A. P. Pandey, F. Haque, E. A. Proctor, A. E. Ribbe, J. S. Hovis : *Biophysical Journal*. 92 (7) 2445–2450 (2007).
- 8) E.L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M. F. Danisman : *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (51) 16074 (2003).
- 9) A. Vega, P. Thissen, Y. J. Chabal : *Langmuir*, 28, 8046 (2012).
- 10) S. J. Clark et al. : *Z. Kristallogr.*, 220, 567 (2005).
- 11) T. Mizoguchi et al., *J. Phys. : Cond. Matter.*, 21, 104204-1 (2009).