

X線光電子回折法によるイオン衝撃損傷の温度依存性の解析

Temperature Dependency Analysis of Ion-Bombardment Damage by X-Ray Photoelectron Diffraction

三 浦 薫*・尾 張 真 則**・二 瓶 好 正**

Kaoru MIURA, Masanori OWARI and Yoshimasa NIHEI

1. は じ め に

イオンビームを材料に照射する手法は、プロセス技術¹⁾あるいは材料評価を行うための表面分析手法²⁾等において広く利用されているが、その際に生じるイオン衝撃残存損傷が製品の性能や分析の精度に大きく影響を及ぼしている。

筆者らの研究室においては、これまでもX線光電子回折法を用いて、ArイオンがGaAs(001)結晶表面に与える影響について、アモルファス化する表層の厚さならびに入射イオン1個当たりの変位原子数³⁾、イオン衝撃に基づくスパッタリングならびにミキシング⁴⁾、等の点から定量的な評価を行ってきたが、常温付近においても原子の再配列が起こるため、イオン衝撃直後の試料の損傷を正確に把握する目的で、イオン衝撃残存損傷の試料温度に対する依存性について詳細な検討を行った。

本研究においてもX線光電子回折法を用いて、GaAs表面をArイオン衝撃した際の表層のアモルファス層厚を求めることにより、イオン衝撃残存損傷の温度依存性を定量的に評価した結果、結晶表面に対するイオン衝撃においては、温度依存性がみられる温度領域とみられない温度領域があり、遷移温度(アモルファス層厚に温度依存性がみられる最高温度)が存在することが明らかとなった。

2. X線光電子回折法⁵⁾

X線光電子回折法(X-Ray Photoelectron Diffraction: XPED)は、X線光電子スペクトル測定に用いられる軟X線励起光電子が、試料結晶中で弾性散乱されて生じる強度異方性(XPEDパターン)を測定することにより、光電子の脱出深さ程度の厚さの表層における構造情報を得る手法である。図1にX線光電子回折現象の概念図および測定角の定義を示す。規則的に原子が配列して

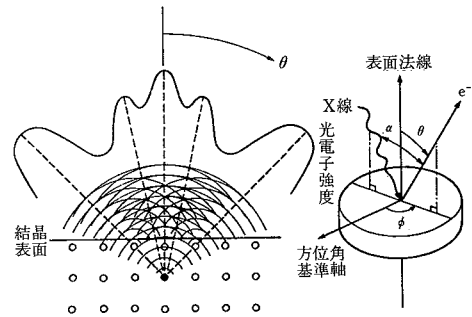


図1 X線光電子回折現象の概念図および測定角の定義

いる単結晶においては、結晶構造、光電子を放出した原子の格子中での位置、光電子の運動エネルギーに応じて固有のXPEDパターンが観測され、これを用いて結晶格子中での原子位置等に関する知見が得られる。一方、多結晶においては、各結晶粒で生じるXPEDパターンが平均化され、また、アモルファスでは、異方性そのものが生じないため、これらの場合には滑らかな角度分布が観測される。したがって、X線光電子スペクトル強度の角度分布中に現れるXPEDパターンの強度から、結晶表層中の単結晶相の比率を求めることができる。

3. 実 験

試料には、GaAs(001)鏡面研磨面を用いた、Arイオンスパッタにより表面の清浄化を行い、673Kで20分間アニールを行った面を初期表面として各温度においてイオン衝撃を行ったのち、角度分布の測定を行った。イオン衝撃は、 1.0×10^{-4} TorrのArガス雰囲気中、加速電圧235~1700V、イオン電流密度 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、イオンドーズ量 $500 \mu\text{A} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ($3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)、試料温度223~423Kの条件下で行い、また、Arイオンの入射は(001)表面に対して垂直方向へ行った。試料温度は、イオン衝撃、測定の間を通じて一定に保ち、垂直方向なら

*徳山曹達(株)技術研究所

**東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

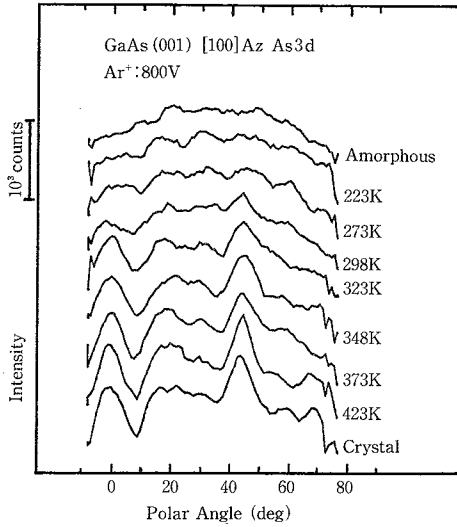


図 2 XPEDパターンの温度依存性

びに極角75°の斜め脱出方向におけるGa3d, As3d, O1sのX線光電子スペクトルならびに, As3d 光電子のピーク強度を試料法線に対する極角θの関数とした角度分布(XPEDパターン)の測定を行った。

4. 結果と考察

4.1 温度依存性

図2に, 加速電圧800Vで結晶状態の試料(図中Crystalと表示)に対してイオン衝撃を行った場合の, XPEDパターンのイオン衝撃時の試料温度に対する変化を示した。348K以上においては, 見かけ上ほとんどアモルファス化していないようなパターンが得られ, 323K, 298Kと試料温度を下げるにつれパターンが滑らかになっていく。さらに試料温度を下げて273K, 223Kでイオン衝撃を行った場合には, 表層は完全にアモルファス化している。このパターンの平滑化は, Arイオン衝撃によるGaAs結晶表面におけるアモルファス層の形成に対応しておりアモルファス層厚の温度依存性の存在が認められる。

ここで見られるアモルファス化の程度を定量的に評価するために, 図3に示した均質二層モデル⁹⁾を考える。すなわち, イオン衝撃後の試料においては, 結晶状態を保っている下地が, 完全にアモルファスである厚さtの表層に被われているものと考え。アモルファスである表層から得られる光電子強度I_a(θ)と, 完全結晶である下地から得られる光電子強度I_b(θ)は, それぞれ,

$$I_a(\theta) = R(\theta) I_0 [1 - \exp(-t/\lambda \cos\theta)] \quad (1)$$

$$I_b(\theta) = R(\theta) I(\theta) \exp(-t/\lambda \cos\theta) \quad (2)$$

で表され, 観測される光電子強度I_{obs}(θ)は, これらの和

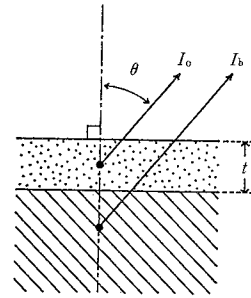


図 3 均質二層モデル

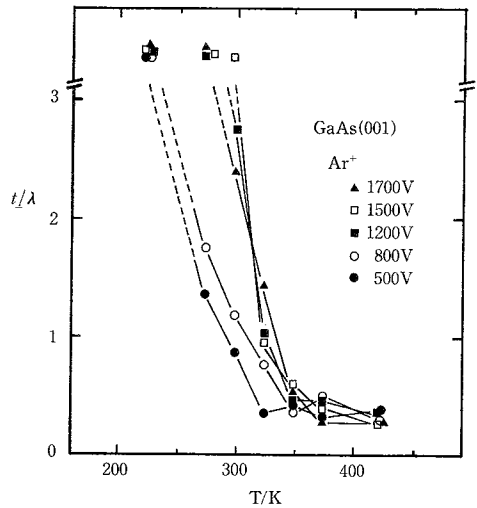


図 4 試料温度とアモルファス層厚との関係

として,

$$I_{obs}(\theta) = I_a(\theta) + I_b(\theta) \quad (3)$$

で表される。ここで, R(θ)は装置因子, λはアモルファス表層中での電子の非弾性散乱平均自由行程であり, I₀, I(θ)はそれぞれ完全アモルファス試料および完全結晶試料における角度分布を表す。R(θ)I₀は十分に高い加速電圧で十分なドーズ量のイオン衝撃を行った試料について測定された角度分布であり, R(θ)I(θ)はアニール後の初期表面について測定された角度分布であると考えることにより, I₀(θ), I_b(θ)の両式においてt/λをパラメータとしてこのI_{obs}(θ)に相当する曲線適合を行うことにより, アモルファスの程度を定量的に評価することができる。

図4に, この均質二層モデルを用いて求めたアモルファス層厚t/λ (光電子の非弾性散乱平均自由行程λ ~ 20Å)のイオン衝撃温度依存性を示した。350Kを遷移温度としてアモルファス層厚に温度依存性がみられる温度領域とみられない温度領域が存在する。350K以上においては加速電圧依存性, 温度依存性が共にみられず, ま

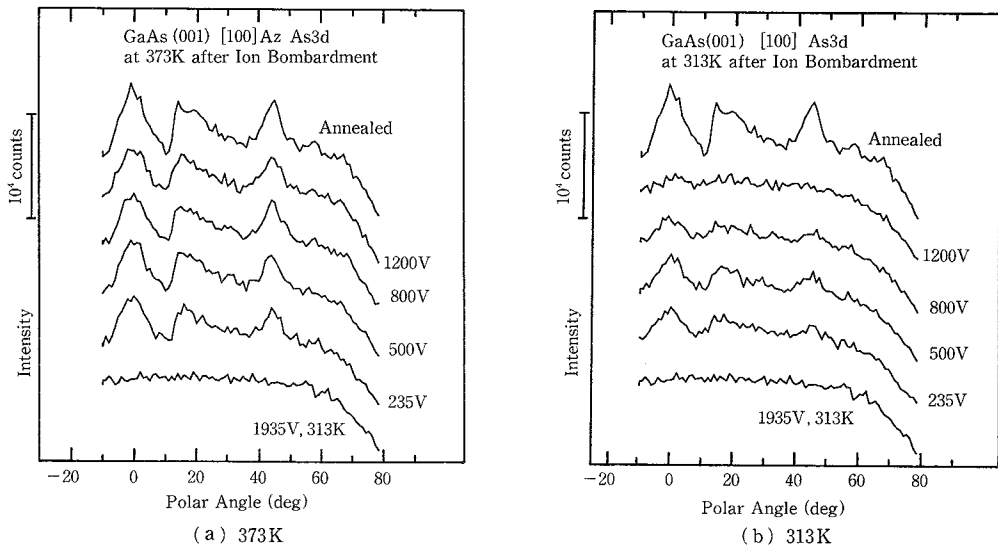


図 5 アモルファス表層に対するArイオン衝撃

た、アモルファス層厚もかなり薄いものとなっている。また、350 K以下においては、非常に大きな温度依存性がみられ、試料温度が下がるにつれ、アモルファス層厚も急速に厚くなっていき、加速電圧依存性もみられるようになる。

このように、イオン衝撃に基づくアモルファス層の形成に、試料温度依存性が見られるのは、遷移温度以上の試料温度におけるイオン衝撃においては、アモルファス化の速度よりも再結晶化の速度が速く、この温度領域においてはイオン衝撃に基づく再結晶化が支配的であるためといえ、また、遷移温度以下の温度領域においては、アモルファス化とイオン衝撃に起因する再結晶化とが競争状態となり、試料温度が低くなるほど再結晶化が抑えられるため、アモルファス層厚が急速に厚くなるものと考えられる。

4.2 再結晶化

再結晶化のメカニズムを調べるために以下の実験を行った。313Kにおいて、加速電圧1935VでArイオン衝撃 ($1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) を行って十分にアモルファス化させたGaAs表面に加速電圧を235V, 500V, 800V, 1200Vと変化させてArイオン衝撃を行った結果を図5に示した。373Kにおいては、いずれの加速電圧の場合においてもかなりの程度イオン衝撃損傷の回復が起こっている(図5(a))。同様に、313Kにおいても、235V, 500V, 800Vの加速電圧の場合について、イオン衝撃損傷の回復が認められた(図5(b))。また、図6に示すように、223Kにおいて加速電圧1935VでArイオン衝撃 ($2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) を行い十分にアモルファス化したGaAs試料を423

Kに加熱してXPEDパターンを測定し、熱アニールによるイオン衝撃残存損傷回復の経時変化を調べたところ、熱アニールによるイオン衝撃損傷の回復は起こっていない。したがって、423K以下におけるイオン衝撃損傷の回復は熱エネルギーによるものではなく、Ion-Beam Induced Recrystallization (IBIR) ということができ、イオン衝撃に基づく再結晶化が支配的である。

次に、図7に、結晶状態およびアモルファス状態に対してそれぞれ313K, 373Kにおいてイオン衝撃を行った結果および表層の変化の様子の概念図を示す。

結晶状態に対するイオン衝撃については、313Kにおいて t/λ (アモルファス層厚) が加速電圧に依存して厚くなっているのに対して、373Kにおいては加速電圧に対する依存性はなく、アモルファス層の厚さはほぼ一定している。これは、373Kにおいては再結晶化が支配的であることを示している。

また、アモルファス状態に対するイオン衝撃については、373Kにおいて t/λ は単調に減少し、また、そのイオン衝撃損傷もかなりの程度で回復している。313Kと373Kとではそのスパッタ収率には差はない⁶⁾と考えられるので、このイオン衝撃損傷回復の程度の大きな違いは、スパッタリングによる表面損傷部分のはぎ取りということは無視はできないが、IBIRが支配的であるということを示している。また、313Kと373Kにおいてこれだけの差があるということは、ただ単にイオン衝撃のみで損傷回復が起こるのではなく熱エネルギーとの相乗効果によるものであることを示している。

さらに、373Kについては、両者はほぼ同様の傾向の曲

研究速報

線を与えるが、アモルファスに対してのイオン衝撃においては、 t/λ の減少の加速電圧への依存性がみられる。これは、スパッタ収率が加速電圧に依存していることから、イオン衝撃損傷の回復にスパッタリングによる損傷層の除去がある程度は寄与しているものと考えられる。結晶の場合とアモルファスの場合とで、アモルファス層厚に違いがあるのは、結晶については $500\mu\text{A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ ($3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) というイオンドーズ量で系が定常に達している³⁾のに対して、アモルファスについては定常に達していないのではないかと考えられる。したがって、アモルファスに対して、定常に達するに必要なイオンドーズ量でイオン衝撃を行えば、結晶の場合と一致するものと思われる。

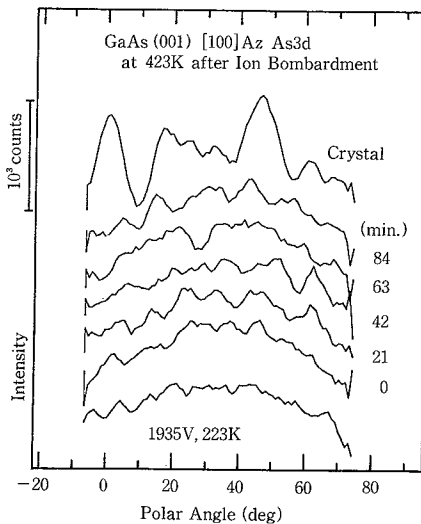


図6 423KにおけるXPEDパターンの経時変化

5. 結論

イオン照射により、結晶表面に損傷が生じるが、GaAs結晶に対する低加速電圧イオン照射においては、遷移温度を境として、アモルファス層厚に温度依存性がみられる領域とみられない領域が存在し、遷移温度以上においては、アモルファス化と同時に再結晶化が起こり、この再結晶化(損傷回復)が支配的に作用している。また、遷移温度以下の温度領域においては、アモルファス化とイオン衝撃に起因する再結晶化とが競争状態となり、試料温度が低くなるほど再結晶化が抑えられるため、アモルファス層厚が急速に厚くなる。

そこで、イオン照射時には、その目的と基板物質とに応じて試料温度を適宜選択することが必要で、特に、遷移温度以下の温度でのアモルファス化においては、試料温度の制御が非常に重要であるといえる。

(1987年12月25日受理)

参考文献

- 1) J.M.E.Harper and J.J.Cuomo: J.Vac.Sci.Technol., 21(1982)737
- 2) S.Storp: Spectrochim.Acta, 40B(1985)745
- 3) Y.Sekino, M.Owari, M.Kudo and Y.Nihei: Jpn.J.Appl. Phys., 25(1986)538
- 4) To be published
- 5) 二瓶好正: ぶんせき, 1984, 628
- 6) R.S.Nelson: Phil. Mag., 11(1965)291

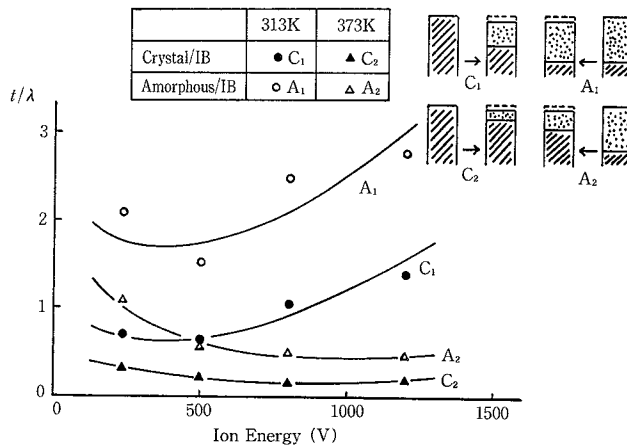


図7 加速電圧とアモルファス層厚との関係