

研究報告

イオン照射により形成されるSiアモルファス層の
XPSその場観察

石井昌彦，広瀬美治，佐藤敏一，大脇健史，多賀康訓

In Situ XPS Analysis of Amorphous Si Layer Formed by Ion
Bombardment

Masahiko Ishii, Yoshiharu Hirose, Toshikazu Satoh, Takeshi Ohwaki, Yasunori Taga

要 旨

低エネルギー（300 - 600eV）の希ガス（Ne，Ar，Xe）イオンを照射することによりSi(100)表面に形成されるアモルファス層をX線光電子分光法（XPS）を用いて，その場観察した。いずれのイオン種においても，ほぼ 10^{15}cm^{-2} のドーズ量で1-3nmの厚さのアモルファス層が形成され，その厚さが飽和することが，XPSにより観察された。アモルファスSi（a-Si）層の厚さはイオンの加速エネルギーに比例して厚くなること，Neイオンにおいて最も厚いa-Si層が形成されることなどもXPSの測定結果からわかった。XPS測定の定量性を確認するため，透過電子顕微鏡による断面観察を行った。その結果，飽和したa-Si層厚に対して，XPS測定の定量性を確

認した。さらにドーズ量が低い領域でのアモルファス化過程を考察した。その結果，Poisson過程を考慮した離散的にアモルファス化した領域が形成されるモデルにより，実験結果が説明された。その考察から，1個のイオン照射によりアモルファス化される領域の大きさが見積もられた。小さなイオンほど，広がり小さいが深いアモルファス領域を生成することが確認された。XPSその場観察によって，イオン照射によって導入されるa-Si層の厚さのイオン種，エネルギーおよびドーズ量依存性が明らかになると共に，a-Si層の形成過程についての知見が得られた。

Abstract

The damaged layer formed on a Si(100) surface by low-energy (300-600 eV) rare-gas (Ne, Ar, or Xe) ion bombardment was analyzed *in situ* by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS analysis showed that an amorphous Si (a-Si) layer with a thickness of 1-3 nm was formed and saturated by a dose of 10^{15}cm^{-2} irrespective of the ionic species. It also showed that the thickness increased linearly with the ion energy and that Ne ions formed the thickest a-Si layer. The XPS analysis has been confirmed by transmission electron microscopy. The process of the a-Si layer

formation with a small dose of ions can be explained in terms of the Poisson process. As a result, the size of an a-Si region formed by single ion bombardment was estimated. The region, which is supposed to have a cylindrical shape, has a radius of 0.2-0.4 nm and a height of 1-3 nm for each ionic species and energy. *In situ* XPS analysis of the Si surface bombarded with ion beams revealed the growth process of the a-Si layer in addition to the dependence of the thickness on the ionic species, energy, and dose.

キーワード

半導体表面，X線光電子分光法，損傷，アモルファス，希ガスイオン

1. はじめに

希ガスイオン照射は、金属や半導体表面の清浄化あるいはAuger電子分光法やX線光電子分光法(XPS)などの深さ分析のためのエッチング方法として広く用いられている。これらの応用に際しては、イオン照射により導入される半導体表面の損傷を正しく理解しておくことが大切であり、これまでも、多くの研究がなされている¹⁻⁹⁾。イオン照射損傷の評価には、ラザフォード後方散乱分光法¹⁾や中エネルギーイオン散乱分光法²⁾などのイオン散乱分光法が一般的に用いられてきたが、数nmのごく浅い損傷層の評価への適用は困難である。また、反射高速電子線回折や走査トンネル顕微鏡^{6,9)}の適用も報告されているが、これらの手法は表面の第一原子層の損傷評価に有用であるが、数nmの深さに及ぶ損傷層の評価には適用できない。しかしながら、近年、希ガスイオンの半導体表面の清浄化への適用において、その低損傷化の目的から、1keV以下の低エネルギーイオンや希ガスプラズマの照射が検討されている^{10,11)}。低エネルギーイオンの照射により誘起される損傷は数nmと浅く、従って、この領域での損傷を定量的に解析する手法を確立する必要がある。そのような背景のもと1994年に、表面の化学組成や結合状態を知る有力な分析手法として広く利用されているXPSを用いて、Si表面の数nmの損傷層を定量的に解析する方法が、Z. H. Luらによって提案された⁸⁾。Si2pスペクトルがイオン照射による損傷のためブロードニングを起こし、2p_{1/2}と2p_{3/2}ピークの分離が不明瞭になることは以前より知られているが^{12,13)}、彼らは、このSi2pスペクトルのブロードニングに対してカーブフィッティングの手法を用いて定量的な解析を行った。彼らは、0.25 - 2keVのXeイオンを照射したSi表面の損傷をアモルファス層とみなし、イオンドーズ量とアモルファス層厚さとの関係を求めている。この方法は、(1)XPSの検出深さがnmオーダーであることから浅い損傷層の評価が可能である、(2)イオン照射に伴う損傷層の形成をその場で、しかも表面の元素組成の変化と同時に計測できる、といった特徴を有する。しかしながらLuらは、求めたアモルファス層の厚さの妥当性を他

の分析法により確認することは行っていない、また、Xe以外の希ガスのイオン照射については検討していない。しかも、彼らは低ドーズ量領域でのアモルファス化の過程を吟味していない。そこで我々は、Ne, Ar, Xeの各希ガスイオンをSi表面に照射し、XPSを用いた同様の解析を行うとともに、断面TEM観察により希ガスイオンにより導入された損傷層の評価を行った。また、アモルファス層形成に対するXPSによるその場観察結果を考察することで、1個のイオンの照射によってアモルファス化される領域の大きさの見積もりを行った。

2. 実験方法

2.1 XPSによるアモルファス層の測定方法

高分解能のXPSを用いて単結晶Siを測定すると、Si2pピークは、Fig. 1(a)に示すように、2p_{1/2}と2p_{3/2}とに分離する。このSi表面に希ガスイオンを照射すると、これらのピークはブロードニングを起こし、分離が不明瞭になってくる (Fig. 1(b))。

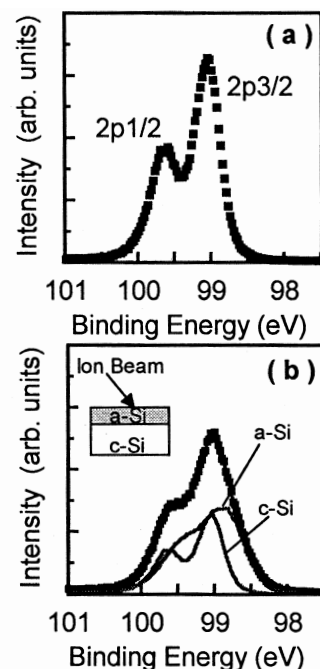


Fig. 1 Si 2P spectra of a virgin surface (a) and an ion bombarded surface (b). In (b), Si 2p spectra of a crystalline (virgin) surface and an amorphized surface used for the curve-fitting are also shown.

これは、イオン照射に伴ってSi表面がアモルファス化することにより、Si-Si結合の結合距離や結合角にばらつきが生じ、その結果、Si2p内核準位のブロードニングが起きることに起因している¹⁴⁾。このブロードニングしたSi2pスペクトルは、Fig. 1(a)の結晶Si(c-Si)のスペクトルとアモルファス化したSi(a-Si)からのスペクトルとを用いてフィッティングすることができる⁸⁾。フィッティングに際しては、c-Siのスペクトル、a-Siのスペクトルの位置、強度を適宜変化させ、測定されたスペクトルとの残差が最小となるようそれぞれのスペクトルの割合を求める。

今、Fig. 1(b)の挿入図のようにa-Si層がc-Si上に均一に形成されるとすると、a-Si層の厚さは、

$$d = \lambda \sin \alpha \ln(I'/I + 1) \dots \dots \dots (1)$$

により与えられる⁸⁾。ただし、 d はa-Si層の厚さ、 λ はa-Si層中の電子の平均自由行程、 α は取り出し角、 I' 、 I はアモルファス層、結晶Siのピーク強度の割合である。

2.2 実験手順

実験は、XPS装置：PHI-5500Cを用いて行った。この装置は、単色化された $Al_{K\alpha}$ X線源と低エネルギー希ガスイオンガンを分析室に備えている。よって、イオン照射とXPS測定をその場で行うことができる。300, 400, あるいは、600eVに加速したNe, Ar, あるいは、Xeのイオンビームを、入射角を試料表面の法線に対して38°に固定して照射した。イオンビームのドーズ量は、試料吸収電流を測定しファラデーカップで補正することにより求めた。

試料には、およそ1cm角に切り出したn型Si(100)をキャロス洗浄($H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1$, 10min)の後、HF処理($HF : H_2O = 1 : 100$, 1min)することにより表面を水素終端したものをを用いた。HF処理後、大気中を搬送し、XPS装置のロードロックチャンバに挿入した。HF処理から挿入までの時間は約10分である。

イオンビームは、試料表面の $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の領域を掃引して照射する。XPSの測定領域は、その中心のおよそ $800 \mu\text{m}\phi$ である。イオンビームの単位時間あたりのドーズ量(電流密度)は、イオン種、加速エネルギーによって異なるが、 $(0.1 - 2.0) \times$

$10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。

XPSの測定は、単色化した $Al_{K\alpha}$ 線(1486eV)を用いて、取り出し角(α)70°で、各イオン照射毎に行った。測定されたSi2pスペクトルのフィッティングは、HF処理直後のSi2pスペクトルをc-Siの基準スペクトルに、4keVのArイオンを $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 照射したSiのSi2pスペクトルをa-Siの基準スペクトルに用い、2.1節で述べたように、残差が最小となるようそれぞれのスペクトルの強度と位置を変化させて行った。こうして求めたc-Siとa-Siのスペクトル強度の割合から、式(1)を用いてa-Si層の厚さを求めた。ここで電子の平均自由行程 λ は1.6nmとした¹⁵⁾。各希ガスイオンを $10^{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 照射した際に形成されるa-Si層の厚さを上記の方法により求めた。

また、XPSによるa-Si層厚さの定量の妥当性を検討する目的から、400eVのNe, Ar, Xeの各希ガスイオンをそれぞれ $8.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $5.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した試料の断面TEM観察を行った。試料は、イオン照射後、XPS測定チャンバに接続された試料処理チャンバにて、Alを約40nm蒸着しキャップ層を形成した後、大気中に取り出し、TEM観察用にイオンミリングにより加工した。

3. 結果および考察

3.1 イオンドーズ量とアモルファス層厚との関係

Fig. 2に、Arイオンのイオンドーズ量とa-Si層厚との関係を示す。この図より、いずれの加速エネルギーにおいても、イオン照射に伴って形成されるa-Si層の厚さは、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 前後のドーズ量でほぼ飽和することがわかる。このドーズ量はSi(100)表面の原子密度にほぼ等しい。また、600eVの加速エネルギーで形成されるa-Si層厚がもっとも厚く、300eVと400eVではそれ程大きな差はないこともこの図からわかる。Fig. 3に、加速エネルギー400eVのNe, Ar, Xeの各イオンビームを照射した時のドーズ量とa-Si厚との関係を示す。NeやXeにおいてもAr同様、 10^{15} cm^{-2} 程度のドーズ量で形成されるa-Si層の厚さはほぼ飽和することがわかる。Fig. 4に、各希ガスイオンにおける加速エネルギーと飽和したa-Si層の厚さとの関係を示す。いずれの

希ガスイオン種においても，飽和したa-Si層の厚さはほぼ加速エネルギーに比例している。この厚さの加速エネルギー依存性は，いくつかの報告されている結果と一致している^{7, 8)}。また，イオン種別では，Neで最も厚いa-Si層が形成され，ArとXeとではほぼ同程度の厚さのa-Si層が形成されることがわかる。この結果は，モンテカルロシミュレーションから得られる各イオン種の飛程の深さの傾向と一致する¹⁶⁾。

3.2 アモルファス層断面のTEM観察

400eVのNe, Ar, Xeの各希ガスイオンを照射し飽和した厚さのa-Si層が形成されたことがXPSによ

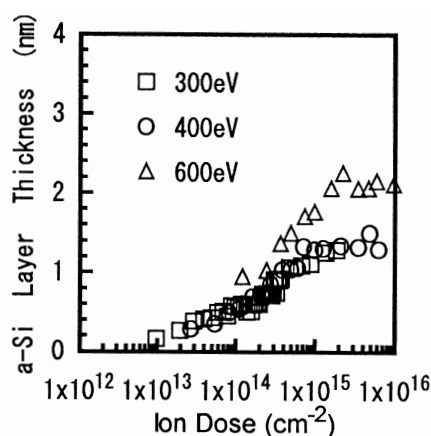


Fig. 2 The thickness of a-Si layers as a function of Ar ion dose for different ion energies.

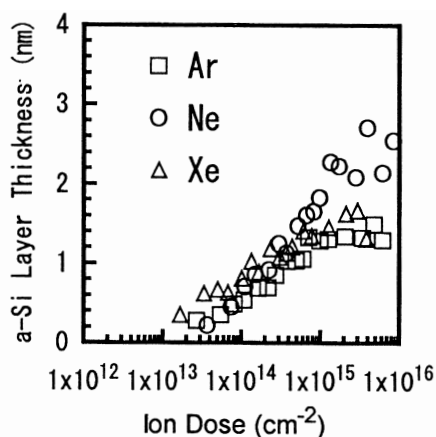


Fig. 3 The thickness of a-Si layers as a function of ion dose for different ionic species.

り測定された試料を断面TEM観察した。その結果をFig. 5に示す。いずれの試料においても，キャップ層のAlとc-Siとの間にほぼ均一な厚さのアモルファス層が観察され，これがイオン照射により形成されたa-Si層である。写真から読み取ったa-Si層の厚さをTable 1に示す。界面での凹凸やコントラストの不鮮明さなどから，誤差を含むが，写真から読みとったa-Si層の厚さは，Fig. 4に示したXPSから求めた値に比べて全体的にやや大きい。この原因として，XPSのデータから膜厚を求める際に用いた式(1)中の λ の値を小さく見積もりすぎている，あるいは， λ が2nm程度であるため，2nmを越えるようなa-Si層をXPSでは薄く見積りすぎてしまう傾向がある，などの理由が考えられる。XPSによるa-Si層評価の限界を見極める上で，この点はさらに検討を加える必要がある。しかしながら，TEMとXPSの両者の誤差を考慮すると，両者の測定結果はほぼ一致しているということができ，よ

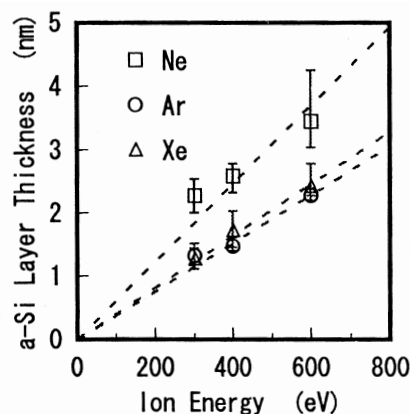


Fig. 4 The saturated a-Si layer thickness as a function of ion energy for different ionic species.

Table 1 Thickness of the saturated a-Si layers determined by TEM images.

Bombardment ion species	Thickness (nm)
Ne	3.3 ± 0.8
Ar	2.7 ± 0.4
Xe	2.4 ± 0.4

ってここでは、その違いを議論するよりも、XPSによる1nmオーダーのa-Si層の定量的な評価の妥当性が確認されたことを結論する。

3.3 アモルファス層の形成過程

飽和したa-Si層厚の定量性に対して、Luらにより提案されたXPSを用いた解析法は妥当であることが確認された。ここでは、a-Si層厚が飽和するまでのa-Si層の形成過程を考察する。Fig. 2, Fig. 3では、Luらの解析方法に従って、c-Siの上に一様な厚さのa-Si層が形成されると仮定して、縦軸をa-Si層の厚さで示した。しかしながら、イオンのドーズ量が $10^{12} - 10^{14} \text{cm}^{-2}$ と少ない場合には、Si(100)の表面原子密度が $6.78 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ であるので、イオンはSi表面に対してごくまばらにしか照射されないことになる。そのような状況下では、一様な厚さをもったa-Si層が形成されその厚さが増していくというモデルよりも、離散的にアモルファス化した領域が形成され、それらの増加によって一様な厚さのa-Si層が形成されるというモデルの方が、より

妥当であると思われる。そこで、次のモデルに従って実験結果の説明を試みる。

イオン照射によるアモルファス層の形成に対するモデルとして、Fig. 6に示すように、1個のイオン照射により円柱形状のアモルファス領域が形成されドーズ量の増加と共にアモルファス化された領域の割合が増していく、というモデルが提案されている¹⁷⁾。ここで円柱形状は、単に計算を単純にするためだけの理由で選ばれている。このモデルでは、表面がすべてアモルファス領域で覆われた時一様な厚さのアモルファス層が形成されることになり、観測されたa-Si層厚の飽和はこの状態を示していると考えられる。またこのモデルによると、一様なアモルファス層を形成するのに必要なイオンドーズ量と1個のイオン照射によりアモルファス化される円筒領域の大きさとの間に次の関係があることが近似的に見積もられる。

$$D_0 = R_0^{-2} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 D_0 はa-Si層の形成に必要なイオンドーズ

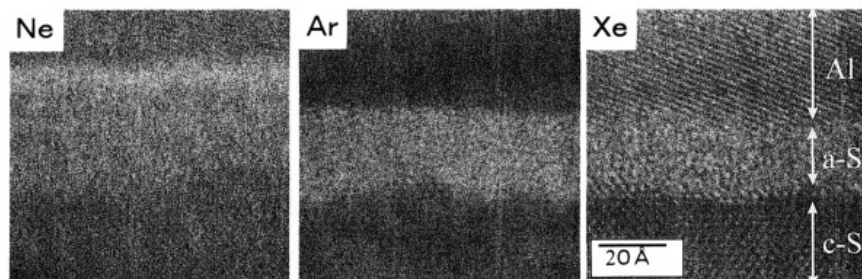


Fig. 5 Cross-sectional TEM photographs of Si substrates bombarded with Ne, Ar, Xe ions. The ion energy was 400 eV for each ion bombardment.

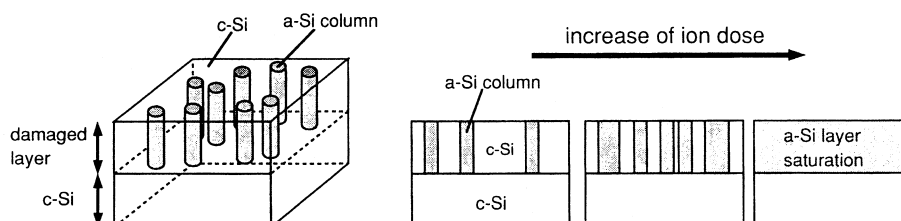


Fig. 6 A model of a-Si layer formation.

量, R_0 はアモルファス化される円筒領域の底面の半径。

$D_0 = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ とすると, $R_0 = 0.3 \text{nm}$ が得られる。

さて, このモデルに従うと, 表面でアモルファス化される面積はイオンドーズ量に対してPoisson過程で増加する。イオンドーズ量が $m(\text{cm}^{-2})$ のとき, 1cm^2 当りにアモルファス化される面積の割合 X_a は,

$$X_a = 1 - \exp(-\pi R_0^2 m / 1 \times 10^{16}) \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。ここでFig. 7に, Fig. 2のArイオンを照射した場合のドーズ量とa-Si層厚との関係を示すグラフを, 縦軸をピーク強度比 I'/I' (saturated) で書き換えたものを示す。 I' は測定されたSi2pスペクトルをカーブフィッティングした結果得られたa-Siのピーク強度であり, I' (saturated)はa-Si層厚が飽和したドーズ量でのa-Siのピーク強度の平均値である。Fig. 7中のプロットした点が実験より求めた I'/I' (saturated) であり, 実線は R_0 をパラメータに式(3)をフィッティングさせた結果である。図中の数字はフィッティングの結果得られた R_0 の値で, 300, 400, および, 600eVのそれぞれの加速エネルギーのArイオンに対して, 0.29, 0.32, および, 0.22nm の値が得られた。プロットした点と実線との間の一致はかなりよい。式(3)は, イオンドーズ

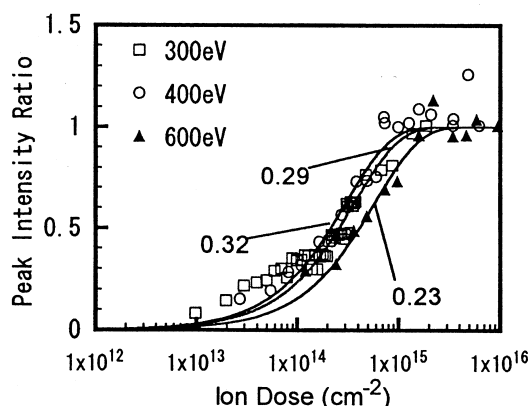


Fig. 7 The peak intensity ratio as a function of Ar ion dose for different ion energies. The solid curves are taken from Eq. (3) fitted to experimental data (see text). The values in the figure indicate the radii R_0 (in nm) of a-Si regions determined by the fitting.

量と表面でアモルファス化される面積との関係を示すものであるが, この式で実験結果をフィッティングできたことは, イオン照射により離散的にアモルファス化が進行するという上述のモデルの妥当性を示していると考えられる。Fig. 7に示したような図の書き換えと(3)式のフィッティングをNeとXeについても行い, 各イオン種, 各加速エネルギーに対する R_0 の値を求めた。これらの値とFig. 4に示したa-Si層厚の飽和した値とを用いて, 1個のイオン照射でアモルファス化される領域の大きさを見積もることができる。その結果をFig. 8に示す。図ではモデルに従い, アモルファス化された領域を円柱で示した。この図より, 得られた結果にわずかなばらつきはあるものの, 加速エネルギーが大きくなるに従い, 1個のイオン照射によりアモルファス化される領域の断面積は小さくなり, 深さは深くなることわかる。さらに, Ne, Ar, Xeとイオンの質量が大きくなるに従い, 断面積は大きくなり, 一方, 深さは浅くなることもわかる。

以上示したように, イオン照射によりSi表面は離散的にアモルファス化されるというモデルにより, 実験結果を説明することができ, さらに, 1個のイオン照射によりアモルファス化される領域の大きさを見積もることができた。ただし上記考察では, イオン照射によるスパッタエッチングの効果は考慮しなかった。今回調べたイオン種, 加速エネルギーの範囲では, スパッタ収率は高々1程度であり¹⁸⁾, すなわち, 10^{15}cm^{-2} 程度のドーズ量で

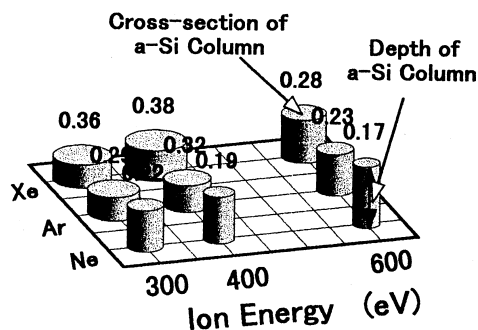


Fig. 8 The sizes of cylindrical a-Si regions as a function of ionic species and ion energies. The figures signed above the columns represent the radii of the columns.

のエッチング量は数Åであり，これは測定誤差の範囲である。また，上記考察では，取り扱いを簡単にするため，イオンを試料表面に対して斜めに入射している影響も考慮しなかった。

4. まとめ

低エネルギー（300 - 600eV）の希ガス（Ne，Ar，Xe）イオンを照射することによりSi(100)表面に導入されるアモルファス層の形成過程を，XPSを用いてその場計測した。また，XPSによる損傷層の解析の妥当性を確認するため，400eVの各希ガスイオンを $\sim 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 照射した試料の断面TEM観察を行った。

XPSの測定から， $\sim 10^{15}\text{cm}^{-2}$ のドーズ量のイオン照射でほぼ均一な厚さのa-Si層が形成されその厚さは飽和すること，ガス種別では，Neで最も厚いa-Si層が形成されArとXeではほぼ同程度のa-Si層が形成されること，などがわかった。TEM観察により，飽和したa-Si層の厚さに対するXPSの定量性が確認された。

さらに，a-Si層の成長過程のXPSによる観察結果を考察した。その結果，イオン照射により離散的にアモルファス化された領域が形成され，その領域の積算の結果としてa-Si層が形成されるとするモデルにより，実験結果を説明することができた。その考察を通じて，1個のイオン照射によりアモルファス化される領域の大きさを見積もった。

参考文献

- 1) Bean, J. C., Becker, G. E., Petroff, P. M. and Seidel, T. E. : J. Appl. Phys. 48-3(1977), 907
- 2) Al-Bayati, A. H., Orrman-Rossiter, K. G., Baclheka, R. and Armour, D. G. : Surf. Sci. 237-1/3(1990), 213
- 3) Sumitomo, K., Tanaka, K., Katayama, I., Shoji, F. and Oura, K. : Surf. Sci. 242-1/3(1991), 90
- 4) Murty, M. V. R. and Atwater, H. A. : Phys. Rev. B 45-3(1992), 1507
- 5) Zandvliet, H. J. W., Elswijk, H. B., van Loemen, E. J. and Tsong, I. S. T. : Phys. Rev. B 46-12(1992), 7581
- 6) Bedrossian, P. : Surf. Sci. 301-1/3(1994), 223
- 7) Huang, L. J., Lau, W. M., Tang, H. T., Lennard, W. N., Mitchell, I. V., Schultz, P. J. and Kasrai, M. : Phys. Rev. B 50-24(1994), 18453
- 8) Lu, Z. H., Mitchell, D. F. and Graham, M. J. : Appl. Phys. Lett. 65-5(1994), 552
- 9) Swartzentruber, B. S., Matzke, C. M., Kendall, D. L. and Houston, J. E. : Surf. Sci. 329-1/2(1995), 83
- 10) Comfort, J. H., Gerverick, L. M. and Reif, R. : J. Appl. Phys. 62-8(1987), 3388
- 11) Tsai, W., Delfino, M., Day, M. E. and Fair, J. A. : IEEE Trans. Electron devices 41-8(1994) 1396
- 12) Iwakuro, H., Inoue, T. and Kuroda, T. : Jpn. J. App. Phys. 30-2B(1991), L255
- 13) Delfino, M., Salimian, S. and Hodul, D. : J. Appl. Phys. 70-3(1991), 1712
- 14) Lu, Z. H. and Yelon, A. : Phys. Rev. B 41-5(1990), 3284
- 15) Hochella, Jr., M. F. and Carim, A. H. : Surf. Sci. 197-1/2(1988), L260
- 16) Ziegler, J. H. and Biersack, J. P. : The Stopping and Range of Ions in Solids, (1975), Pergamon Press, New York
- 17) Morehead, Jr. F. F. and Crowder, B. L. : Radiat. Effects 6 (1970), 27.
- 18) Laegreid N. and Wehner, G. K. : J. Appl. Phys. 32-3(1961), 365

著者紹介



石井昌彦 Masahiko Ishii
生年：1960年。
所属：特別研究室。
分野：機能薄膜の物性解析。
学会等：応用物理学会会員。
工学博士。



広瀬美治 Yoshiharu Hirose
生年：1950年。
所属：技術開発研究室。
分野：XPS, AES, SiMSなどを用いた表面分析。
学会等：日本物理学会，日本化学会，高分子学会会員。



佐藤敏一 Toshikazu Satoh
生年：1968年。
所属：特別研究室。
分野：機能薄膜の解析。
学会等：日本金属学会会員。



大脇健史 Takeshi Ohwaki
生年：1956年。
所属：特別研究室。
分野：薄膜の表面・界面に関する研究。
学会等：応用物理学会，日本化学会，日本表面科学会会員。
工学博士。



多賀康訓 Yasunori Taga
生年：1944年。
所属：特別研究室。
分野：薄膜・表面界面物性研究。機能薄膜の開発と応用。
学会等：電気学会，表面技術協会，Am.Vac. Soc., IEEE, Mater. Res. Soc. 会員。
工学博士。