

Arイオンスパッタリングされた各種化合物半導体表面のSEM観察

萩原俊弥・田沼繁夫

(株) ジャパンエネルギー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35

(1995年1月25日受理)

各種化合物半導体の表面をArイオンでスパッタリングして、その表面のSEM観察を行った。そして、イオンスパッタリング時の試料温度および試料回転の有無と表面形状の関係を系統的に調べた。その結果、表面あれはスパッタリングされた表面全体に生成する場合とコーン状の突起物がランダムに生成する場合の大きく2種類に分類できることが明らかになった。また、表面あれはイオンスパッタリング時に試料回転を行うことで、全ての化合物半導体においてその生成が著しく抑制された。また、試料温度は表面の形状を大きく左右した。これは、スパッタリング後の原子再配列の温度依存性が大きいと考えられる。

1. はじめに

イオンスパッタリングは、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)などの深さ方向分析や透過型電子顕微鏡(TEM)の試料作製におけるイオンミリング法¹⁾などに利用されている。これらの方法では、いずれも試料は平坦にスパッタリングされることが望ましい。しかし、イオンを試料に照射した場合には、表面のあれ、元素のミキシング、ノックオンなどが起こる²⁾。これらの現象はイオンスパッタリング条件および被スパッタリング材料により程度は大きく異なる。したがって、材料別にイオン照射により表面が受ける影響を明らかにすることは重要である。

試料表面にイオンを照射した際の表面のあれについては、none doped InP {100} および InP/GaInAsP 多層膜試料を用いた検討が筆者らにより行なわれている³⁾。そして、InP系試料では、液体窒素温度下でスパッタリングした場合に表面あれの生成を抑制でき、その生成が温度に依存していることを明らかにした。

近年、材料の多様化にともない、GaP, InAs, GaSb など多種の化合物半導体が用いられるようになり、これらについてもイオンスパッタリング時の条件と表面形状の関係を明確にする必要がある。そこで、各種化合物半導体を用いて、イオンスパッタリング時の試料設定条件(温度、試料回転の有無)と表面形状の関係について検討した。

2. 実験

2.1 試料

検討に用いた試料は、nonedope では InP {111},

InSb {111}, InAs {100}, GaAs {100}, GaAs {111} および GaSb {100} の6種類である。不純物元素が含まれた試料は Fe doped InP {111}, S doped -GaP {100}, S doped GaP {111} である。いずれも単結晶であり、試料表面は鏡面仕上げされたものを用いた。以後 none dope の試料は、化合物名のみで表わす。

2.2 イオンミリング装置によるスパッタリング

イオン照射時の試料設定条件は、温度および回転の有無をパラメーターとして系統的に検討した。すなわち、スパッタリング条件は、常温・回転なし、常温・回転あり、液体窒素冷却・回転なし、および液体窒素冷却・回転ありの4条件である。ここで用いた冷却は、液体窒素により冷やされた銅リボンを通して試料を冷却する方法である。試料の温度は約-150°C程度と考えられる。また、試料回転速度は1 rpmである。

スパッタリングにはイオンミリング装置を用いた。装置は、Gatan社製600N型である。イオン種: Ar, イオン加速電圧は: 3kVである。イオンの入射角度は試料表面から30度である。正確なイオン電流量を求めるのが困難なため、表示されるイオンガンの電流量を1mAに固定した。以上の条件により試料表面を30minスパッタリングした。

スパッタリングした試料の評価はSEMにより行った。装置は日立製作所製S-800を用いた。

3. 結果

3. 1 In系化合物半導体をArイオンスパッタリングした後の表面形状

Fig.1~3のa)~d)に示す写真は、InP {111}、InSb {111}、InAs {100}をそれぞれa)常温・回転なし、b)常温・回転あり、c)液体窒素冷却・回転なし、d)液体窒素冷却・回転ありの条件でスパッタリングを行なった後の表面SEM像である。

InP {111}では、常温・回転なしの場合にはFig.1-a)が示すようにイオンの入射方向に対して幅約0.1~0.2 μm の細長いくし状のあれが一面に観察された。常温・回転ありの場合には、Fig.1-b)が示すように常温・回転なしの場合に比べて高さ方向のあれは大幅に抑制されている。しかし、表面には微小なあれが見られる。一方、低温状態でスパッタリングした場合、回転なしのときにはFig.1-c)-1が示すように約50 μm ×50 μm あたりに数個のコーンが観察された。これらのコーンの幅は、約2~5 μm である。しかし、コーン以外の部分は平坦であった。低温・回転ありの場合には、Fig.1-d)が示すように2万倍では凹凸が観察できない。Fe doped - InP {111}については、同じスパッタリング条件ではInP {111}と同一の表面であった。これらは、先に検討を行なったInP {111}およびInP/GaInAsP多層膜を用いた場合と同様の結果であった。

InSb {111}を用いた場合には、冷却・回転ありの結果を除くとFig.2のa)~c)が示す通り、同一条件における表面形状はInP {111}と同様の傾向を示した。しかし、形状および大きさには違いが見

られ、常温・回転なしでは、試料全面の細長いあれはInP {111}に比べて円錐に近い形となっていた。常温・回転ありでは円模様を描くような微小なあれが観察された。また、液体窒素冷却・回転なしで見られるコーンは、約0.5~2 μm の大きさであり、さらにコーン先端は、InP {111}に比べて丸みを帯びていた。これらに対して、液体窒素冷却・回転ありでは、2通りの表面形状が得られた。一つは、Fig.2-d)-1-2が示すように直径約2 μm の円状でなめらかな盛り上がりを示すものである。もう一つは、Fig.2-d)-2に示す通り試料一面が0.1 μm 程度のあれで覆われているものである。

InAs {100}の場合には、Fig.3のa)~d)が示すように、常温および液体窒素冷却で回転を行なわない時にはコーンの生成が見られた。コーンは、冷却に比べて常温の方が大きく、また、数も常温でスパッタリングした時の表面に多くのコーンが観察された。回転を行なった場合には、Fig.3-b),d)が示すように、常温、冷却共に表面は完全に平坦であった。

3. 2 Ga系化合物半導体をArイオンスパッタリングした後の表面形状

Fig.4~6のa)~d)は、GaAs {100}、S doped - GaP {100}、GaSb {100}をそれぞれa)常温・回転なし、b)常温・回転あり、c)液体窒素冷却・回転なし、d)液体窒素冷却・回転ありの条件でスパッタリングを行なった後の表面SEM像である。

GaAs {100}については、Fig.4-a),c)が示す

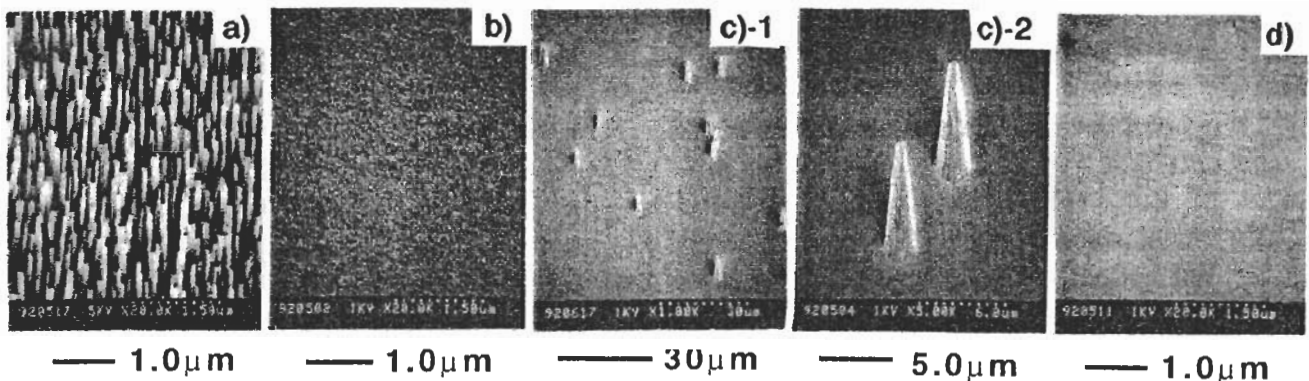


Fig.1 none doped InP {111}をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
a):常温・回転なし、b):常温・回転あり、c):冷却・回転なし、d):冷却・回転あり

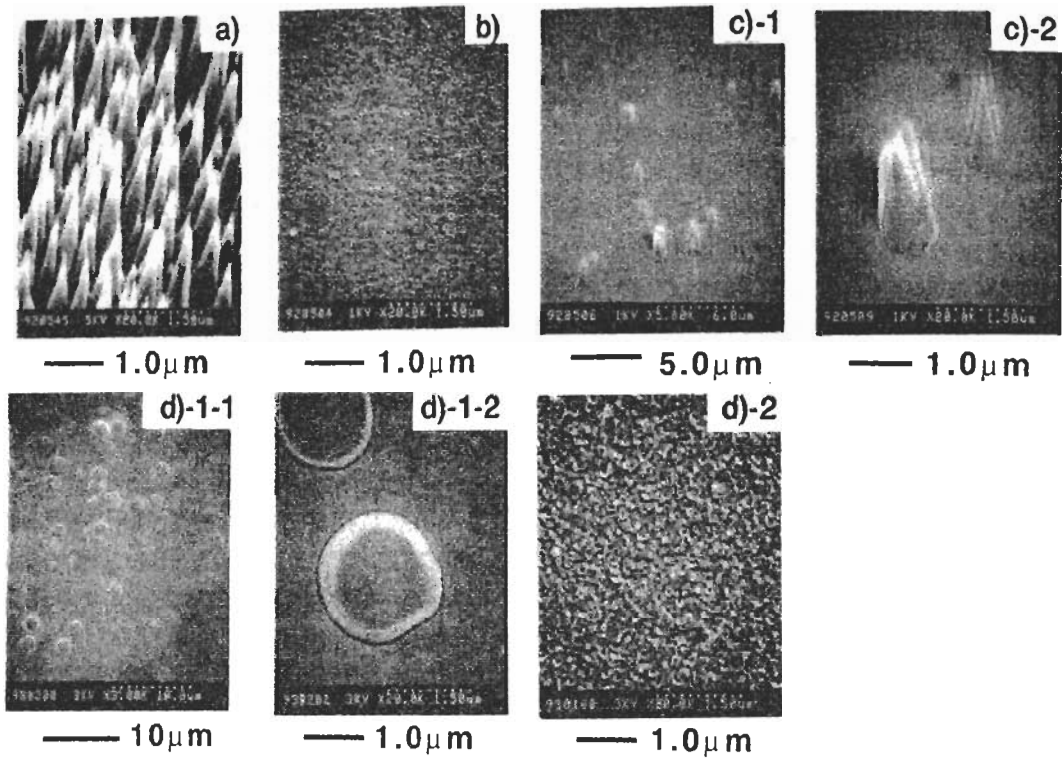


Fig.2 none doped InSb {111} をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
 a):常温・回転なし, b):常温・回転あり, c):冷却・回転なし, d):冷却・回転あり

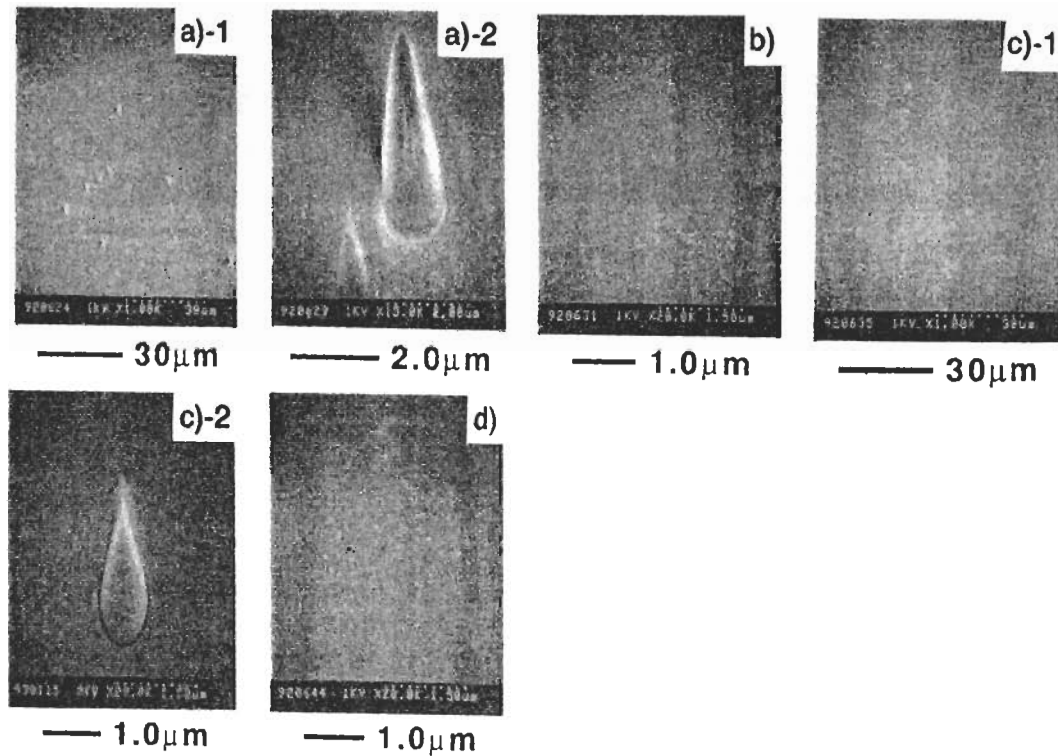


Fig.3 none doped InAs {100} をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
 a):常温・回転なし, b):常温・回転あり, c):冷却・回転なし, d):冷却・回転あり

ように、常温および液体窒素冷却で回転を行わない時にはコーンの生成が見られた。それらは、コーン自体に大きな違いは見られないが、常温では、コーン上部周辺が波状のあれを示していた。また、冷却に比べて常温の場合に多くのコーンが観察された。回転を行なった場合には、Fig. 4 -b),d) が示すように、表面は完全に平坦であった。面方位の異なるGaAs {111} については、同一スパッタリング条件ではGaAs {100} の場合と表面形状は等しく、面方位による差は見られなかった。

Fig.5 は、Sdoped-GaP {100} を4条件でスパッタリングした場合の表面である。Fig.5-a)~d)が示すように表面形状は、スパッタリング条件が等しい場合にはGaAs {100} , GaAs {111} と同様であった。GaAs {100} では、冷却に比べて常温の場合に多くのコーンが観察されたが、S doped -GaP {100} では、常温よりも冷却した場合の表面に多くのコーンが観察された [Fig.5 -c)-1] .

Fig.6 にGaSb {100} をスパッタリングした時の結果を示す。常温・回転なしでは、Fig.6- a) が示すように柱状で先端が丸みを帯びたあれが試料一面に観察された。常温・回転ありでは、約0.05 μ m程度の球状のあれが不規則に見られた [Fig.6-b)] . 冷却・回転なしの場合は、Fig.6-c) が示すように約1 μ m程度のコーンが折り重なる状態で生成していた。冷却で回転を加えた場合は、Fig.6-d) が示すように0.5 ~ 1 μ m程度の五角形状が集まった表面となっていた。

4. 考察

4. 1 表面あれの生成について

本検討に用いた試料で見られる表面あれは、スパッタリングされた表面全体に生成する場合とコーン状の突起物がランダムに生成する場合の大きく2種類に分類できることが明らかになった。そして、前者は単結晶構造がイオン照射後の原子再配

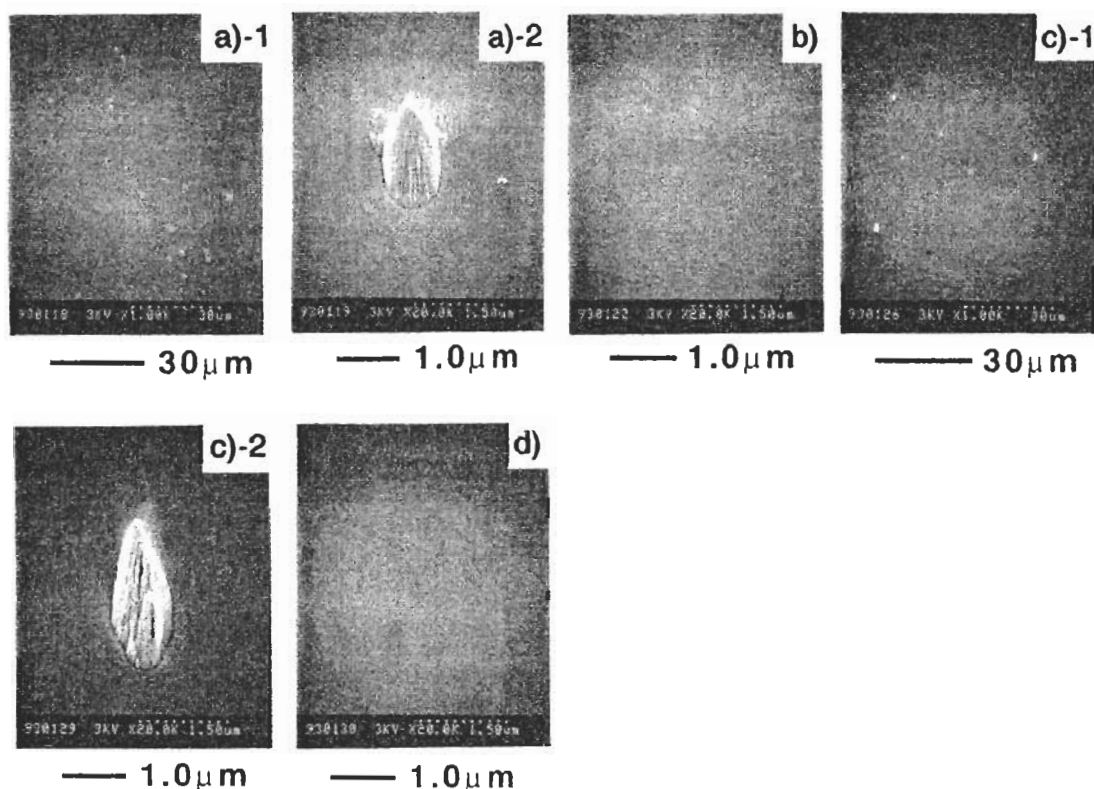


Fig.4 none doped GaAs {100} をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
a):常温・回転なし, b):常温・回転あり, c):冷却・回転なし, d):冷却・回転あり

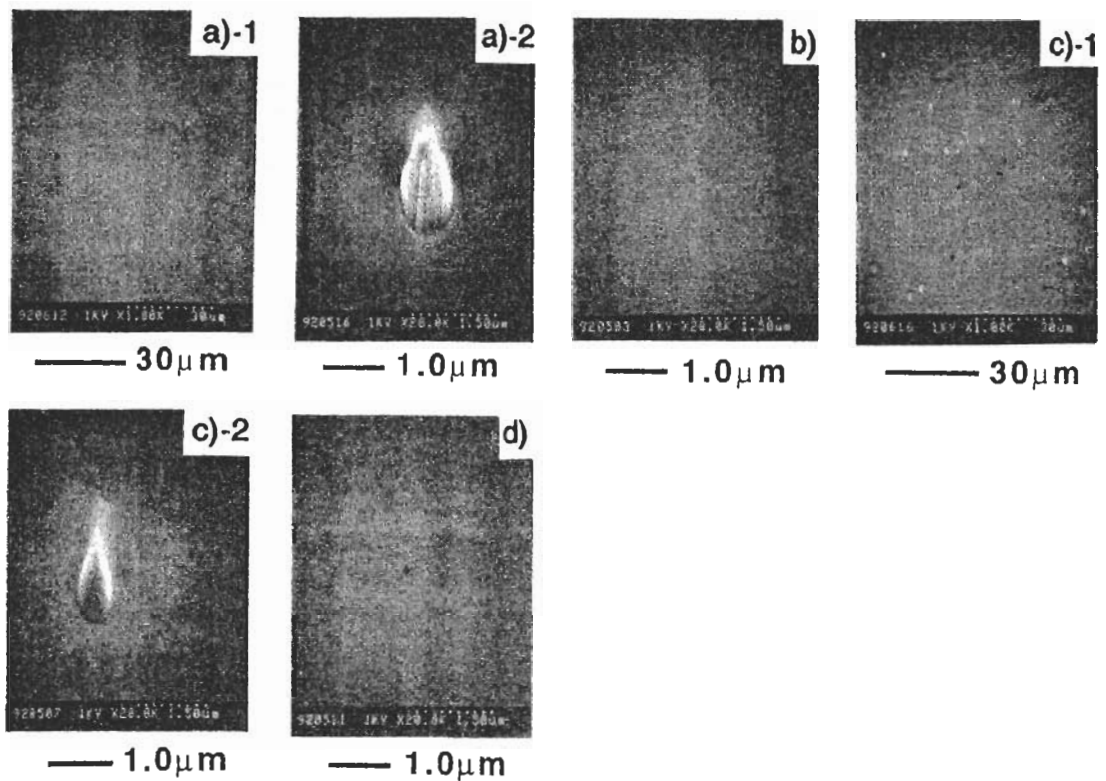


Fig.5 Sdoped GaP {100} をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
 a):常温・回転なし, b):常温・回転あり, c):冷却・回転なし, d):冷却・回転あり

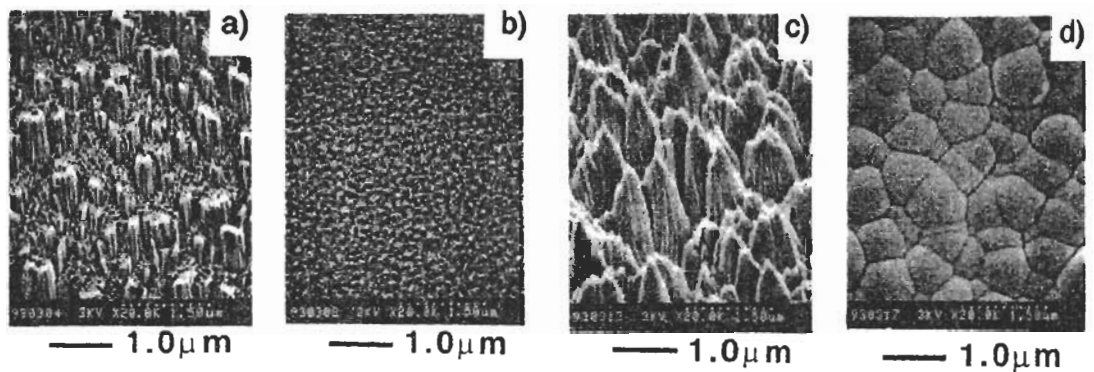


Fig.6 none doped GaSb {100} をArイオンスパッタリングした後の表面SEM像
 a):常温・回転なし, b):常温・回転あり, c):冷却・回転なし, d):冷却・回転あり

列で不規則な構造に変化し、そのためイオン照射により表面あれが一面に生成したと考えられる。また、後者は試料の結晶構造とくに結晶欠陥に起因していると推察される。

4. 2 イオンスパッタリング時の試料回転の効果

今回の試料系については表面あれは、4. 1で述べたように2種類の形態に分けることができる。

このうち、数ミクロンの大きさのコーンについては、スパッタリング時に回転することによりすべての試料でその生成は認められず、完全に平坦な表面が得られた。また、試料一面の激しい凹凸については、その生成を完全には抑制できなかったが、スパッタリング時の回転の効果は顕著であった。

イオンスパッタリング時の試料回転は、AES および二次イオン質量分析法 (SIMS) などの深さ方

向分析では、表面あれの生成を抑制する目的で一般的に用いられている方法である⁴⁾。同法の効果は、すでにさまざまな材料への適用から、その有効性が示されている。今回、検討した各種化合物半導体についても例外ではなく、イオン誘起表面あれを抑制できることが確認できた。また、試料回転の効果は、温度に依存せず、常温、冷却いずれの場合でもその効果は著しいことが明らかとなった。

4. 3 イオンスパッタリング時の試料温度効果

InP {111} , Fe doped InP {111} , および InSb {111} の3種類の化合物半導体では、冷却を行ったスパッタリングでは試料一面の激しい凹凸の生成を抑制できた。冷却することで表面あれが抑制できるということは、試料の表面温度が表面あれの生成に起因していることを示唆するものである。

常温におけるイオンスパッタリングでは、イオン照射後の原子再配列において表面組成および結晶構造の変化が予想される。その結果、表面はバルクの状態とは著しく異なり、不規則な元素配列となる。一方、冷却ではイオン照射後の表面は、バルク構造から大きく変化することなく、単結晶に近い状態を維持でき、表面近傍の原子の再配列と表面での一種の結晶成長が抑制されると考えられる。このことから、試料温度が表面形状を大きく左右したのであろう。

4. 4 結晶方位と表面形状

3種類の化合物半導体 (InP, GaAs, S doped - GaP) について、面方位の違いによる表面形状の比較検討を行なった。その結果、面方位の違いによる表面形状の差は観察されなかった。したがって、今回用いた材料では面方位の違いは表面形状に反映されにくいと考えられる。

5. まとめ

種々の条件で Arイオンスパッタリングされた各種化合物半導体表面のSEM観察を行ない、次のことを明かにした。

- (1) 表面あれは、大きく2つの形状に分類することができる。数ミクロンのコーン状突起物がランダムに生成する場合とスパッタリングされた表面全体に凹凸の激しいあれが生成する場合とである。

- (2) 表面あれは、イオンスパッタリング時に試料を回転することで、その生成を著しく抑制できる。
- (3) InP, InSbでは、イオンスパッタリング時に冷却することで表面あれの生成は抑制できる。
- (4) 今回検討に用いたInP, GaAs, GaPでは、不純物元素の有無に関わらず、同一イオン照射条件では表面形状は等しい。

6. 文献

- 1) 多目的電子顕微鏡編集委員会編：“多目的電子顕微鏡” (共立出版 1991)。
- 2) D. Briggs, M. P. Seah 共編：“表面分析 (上) 基礎と応用” (アグネ 1990)。
- 3) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信之：表面科学, 13, 472 (1992)。
- 4) A. Zalar: Thin Solid Films, 124, 223 (1985)。

査読者との質疑応答

- 1) 鈴木：4. 1で述べている欠陥とは、どのようなものでしょうか、また、表面あれとエッチピットとの相関はありますか。

著者：GaAs {100} を用いて、エッチピットと表面あれ (コーン) の関係を調べた時には、ピットがコーンの数に比べ多い結果が得られ、両者に相関が見られませんでした。また、欠陥についてはデータの蓄積を行ってから議論したいと考えます。

- 2) 鈴木：表面あれをrmsやRaで定義される量で定量表現ができませんか。

筆者：rms定義を、任意区間で中心線からあらさ曲線までの偏差の自乗の平均値の平方根とした場合、InP/GaInAsP多層膜について、深さ分解能とrmsとの関係を調べたところ、両者にはほぼ直線関係がありました。したがって、表面あれをrms値で表わすことは有効な方法の一つと考えられます。

- 3) 鈴木：InP {001} , {111} の両表面は似た性格を有していますが、InP {110} は異なると記憶しています。そのよ

うなことはありませんか。

筆者：InP {110} については実験を行ったことがありませんが、今後統一的に結果をまとめるためにも是非検討したいと考えております。

- 4) 鈴木：電子分光法で深さ方向分析を行う試料の多くは、多層構造のものです。その際、上部層のスパッタあれが、下部層に影響するでしょうか。

筆者：多層膜の種類により異なると考えます。Ni/Cr多層膜では生成した表面あれが深さに依存して大きくなり、上層のあれが影響していると考えられます。これに対して、InP/GaInAsP多層膜では、InP層とGaInAsP層では表面あれの形状や大きさが異なり、それが多層膜構造では交互に現われます。したがって、この場合は膜固有の表面あれとなるため、上部層の影響は少ないと考えられます。

- 5) 田中：面方位と表面あれの関係を一般化して述べる事ができれば実用面への発展の可能性は大きい。今後の研究の発展を期待いたします。

筆者：今回の検討を基本に、面方位および不純物元素、温度効果などと表面あれの関係をできるだけ一般化して述べる事ができるように、今後も検討を続けていきたいと考えます。