

技術報告

## XPS 分析のための Ar-GCIB による 表面クリーニング条件の検討

三井所 亜子,<sup>1,\*</sup> 稲葉 雅之<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 株式会社コベルコ科研 材料ソリューション事業部  
〒 651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台1 丁目5 番5 号  
\* miisho.ako@kki.kobelco.com

(2017年4月6日受理; 2017年6月25日掲載決定)

アルゴンガスクラスターイオンビーム(Argon Gas Cluster Ion Beam ; Ar-GCIB) によるスパッタは1原子あたりのエネルギーが小さいことや特定の条件下で表面を平滑にする効果(ラテラルスパッタ効果)などの従来の単原子 Ar イオンビームにないエッチング特性を有している。それゆえ、近年では Ar-GCIB と X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) を組み合わせた有機物の深さ方向分析に使われるようになった。我々はこれらの特性に着目し、Ar-GCIB が無機材料の表面クリーニングに使えるのではないかと考え、照射条件の検討を行った。条件検討に際して Si 基板表面に存在する自然酸化膜がエッチングされないことを指標とした。その結果、Ar-GCIB の入射角はエッチングレートや表面粗さ、基板ダメージに大きく影響することがわかった。今回の検討においては Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>では入射角を 85°, Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>では入射角を 80°とした際、これらの影響を抑えた表面クリーニングが可能であるという知見が得られた。

## Study of Surface Cleaning Conditions by the Ar-GCIB for XPS Analysis

Ako Miisho,<sup>1,\*</sup> Masayuki Inaba<sup>1</sup>

<sup>1</sup>KOBELCO Research Institute, Inc.

1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, 651-2271, JAPAN

\* miisho.ako@kki.kobelco.com

(Received: April 6, 2017; Accepted for Publication: 25 June, 2017)

It is widely recognized that, in comparison with conventional Ar<sup>+</sup> sputter etching, Argon gas cluster ion beam (Ar-GCIB) sputtering provides mild etching of a sample surface because of its low energy per atom and lateral sputtering effect. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) combined with Ar-GCIB has become established as an in-depth analysis technique for organic materials. Considering such advantages, Ar-GCIB irradiation conditions were investigated for removal of organic contaminations on inorganic material surfaces. The bonding state of the native oxide on the Si-substrate surface was employed as an indicator of surface damage. It was found that the incident angle of Ar-GCIB irradiation strongly affects the roughness and damage to the surface. It was also found that the surface contamination layer can be removed without affecting the native oxide film on the Si-substrate when the incident angle is 85° for Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup> and 80° for Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>, respectively.

## 1. はじめに

XPS は X 線励起による光電効果を用いることでほぼ全ての元素の種類・量・化学結合状態が評価可能な表面分析技術である。2000 年頃から入射 X 線ビーム径をマイクロメートルオーダーに集束可能な装置が開発され、微小部分分析が実現した。また装置の自動化が進んだことから測定のスループットが飛躍的に向上したため、XPS はこれまでも増して材料評価の分析解析において重要な役割を担うに至っている。

XPS 測定では試料表面の汚染層除去が必要である場合が多い。従来から用いられてきた単原子 Ar イオンビームを用いたスパッタエッチングでは、測定対象元素における化学結合の変化（価数変化）[1]、表面組成変化[2]、表面粗さ増大及び深さ方向分解能の低下[3]などイオンビーム照射による変質・損傷が避けられないという課題があった。

近年、有機材料に対して低損傷エッチングが可能である Ar-GCIB を搭載した XPS 装置が各装置メーカーから市販されるようになり、従来困難であった有機材料の深さ方向分析も市場で定着しつつある[4,5]。さらに、Ar-GCIB をクラスターサイズ 2000（以降は Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>と示す）、加速エネルギー 2.5 keV と非常にマイルドなビーム条件で用いることで、無機材料においても試料の化学結合状態を維持したままでの表面汚染層除去を達成したとの報告がなされ、無機材料表面の汚染層除去における Ar-GCIB の有用性が示唆された[6]。

そこで我々は Si 基板表面に存在する自然酸化膜の結合状態を XPS で正確に評価できることを指標とし、Ar-GCIB の照射条件（特に入射角）と測定対象の化学状態の変化・表面粗さ・損傷の相関を詳細に調査することで、XPS 分析のための表面クリーニング条件を見出すこととした。

## 2. 実験方法

Ar-GCIB の照射条件検討に関する一連の実験には市販の Si (100) 単結晶基板を用いた。本試料は特に前処理を行っておらず、高分解能ラザフォード後方散乱分析 (High-Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry; HR-RBS) により、Si 基板の表面に 2 nm 程度の自然酸化膜が存在することを確認した。なお、膜厚の見積りにあたっては SiO<sub>2</sub> 膜の密度を 2.20 g/cm<sup>3</sup> と仮定した。

Ar-GCIB 照射は XPS 装置 (Perkin Elmer 社製 PHI5400) に設置した Ar-GCIB 銃 (IONOPTIKA 製

GCIB10s) で行った。Fig. 1-1, Fig. 1-2 に Ar-GCIB-XPS における機器配置を示す。用いた XPS 装置は試料回転軸  $\theta$  を有し、検出器から見た試料の傾き (光電子取出角  $\alpha$ : Take Off Angle) を変えることで情報深さを変えた測定が可能である (角度分解測定: Angle-Resolved XPS)。試料を挟んで相対する位置に検出器と Ar-GCIB を一直線上に設置することで、試料回転軸  $\theta$  を用いた Ar-GCIB の入射角制御が容易な仕様としている。Ar-GCIB の照射条件はクラスターサイズを Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>及び Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の 2 条件とし、加速エネルギーを 10 keV、ビーム電流値を 30 nA、クラスターサイズを 3 mm×3 mm とした。(各照射条件における Ar の 1 原子あたりの平均エネルギーは Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>→10 eV, Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>→5 eV となる。) また入射角  $\theta_{in}$  (試料面法線に対する角度) を 15~85°の範囲とし、イオンドーズ量は 2.5E15 ions/cm<sup>2</sup> とした。

XPS 測定は励起 X 線として Mg K $\alpha$  線 (1253.6 eV) を用い、分析領域を 0.6 mm  $\phi$ 、光電子取出角  $\alpha$  を 45°とした。入射角  $\theta_{in}$  を変えて Ar-GCIB 照射した Si 基板表面において O 1s, Si 2p, C 1s, Ar 2p の各光電子スペクトルを測定した。なお、測定時の分析チャンバー内の真空度は 1.0×10<sup>-8</sup> Torr 程度であった。

Ar-GCIB 照射後の表面形状観察には原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM, Digital Instruments

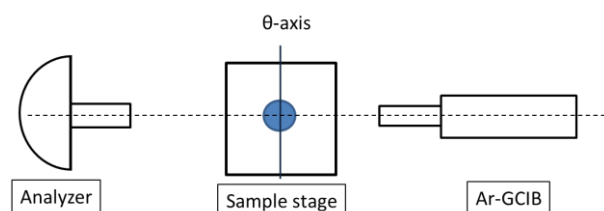


Fig. 1.1. Equipment layout for XPS measurement with Ar-GCIB (Top view)

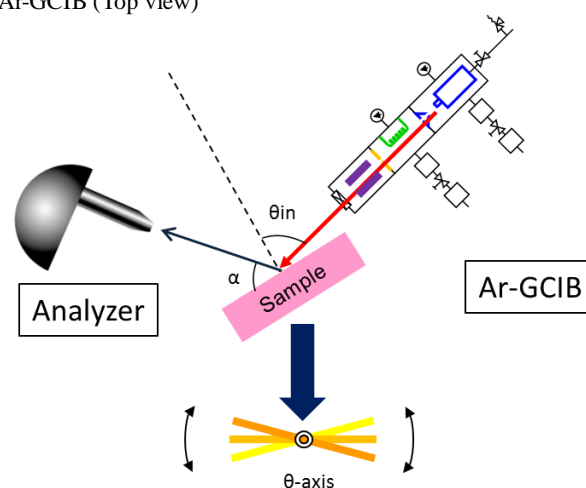


Fig. 1.2. Equipment layout for XPS measurement with Ar-GCIB (Side view)

社製 Nanoscope IIIa) を用いた。観察領域は  $2 \mu\text{m}$  四方とした。

Ar-GCIB 照射によるダメージ層の厚み評価については、HR-RBS 分析 (神戸製鋼所製 HRBS500) を用いた。450 keV の  $\text{He}^+$  を入射角  $45^\circ$  ( $\langle 101 \rangle$  チャネリング方向) で入射し、散乱角  $65^\circ$  で RBS スペクトルを得た。

### 3. 実験結果

#### 3.1 XPS 測定

XPS 測定では、Ar-GCIB 照射後の Si 自然酸化膜への影響と表面汚染層の除去具合及び Ar 原子の Si 基板への打ち込みの影響について着目した。Fig. 2 に入射角  $\theta_{\text{in}}$  を変化させて Ar-GCIB を照射した後の O 1s, Si 2p, C 1s, Ar 2p の各光電子スペクトルを示す。図中には比較のため Ar-GCIB 未照射の Si 基板から得られたスペクトルも示している。図から O 1s および Si 2p 光電子スペクトルにおいて Ar-GCIB 照射前後でスペクトル変化がない (Si 自然酸化膜に影響がない) 条件は  $\text{Ar}_{1000}^+$  の入射角  $85^\circ$ 、 $\text{Ar}_{2000}^+$  の入射角  $80^\circ$  と  $85^\circ$  であることがわかる。これらの条件における C 1s 光電子スペクトルの表面汚染層由来のピーク

(285 eV 付近の C-C, C-H) は  $\text{Ar}_{1000}^+$  の入射角  $85^\circ$  および  $\text{Ar}_{2000}^+$  の入射角  $80^\circ$  では完全に消失していることが確認できた。なお、同一照射量下の比較では、 $\text{Ar}_{2000}^+$  の入射角  $85^\circ$  の方が入射角  $80^\circ$  よりもわずかに表面汚染層由来のピークが残存する結果となったが、未照射に比べてピーク強度は大きく減少しているため、Ar-GCIB の照射時間追加により完全除去できる可能性が考えられる。一方、Ar 2p 光電子スペクトルにより Ar-GCIB 照射による基板への Ar 原子打ち込みの影響を確認したところ、いずれの条件においても Ar-GCIB 照射後に Ar の存在を示すピークは認められなかった。なお、 $\text{Ar}_{2500}^+$ 、加速エネルギー 20 keV、入射角  $55^\circ$  の条件で照射した後の Si 基板について中エネルギーイオン散乱分析 (Medium Energy Ion Scattering; MEIS) を用いて評価した結果では、検出された Ar は 0.2 原子%であったことが確認されている [7]。XPS における Ar の検出下限は 0.5 原子%程度であり、今回の実験結果もふまえると Ar-GCIB 照射を用いた XPS の組成分析では Ar 原子の打ち込みの影響は無視して良いレベルと判断できる。

以上から、照射量を同一にした場合においては XPS で測定対象の結合状態を正確に評価できる

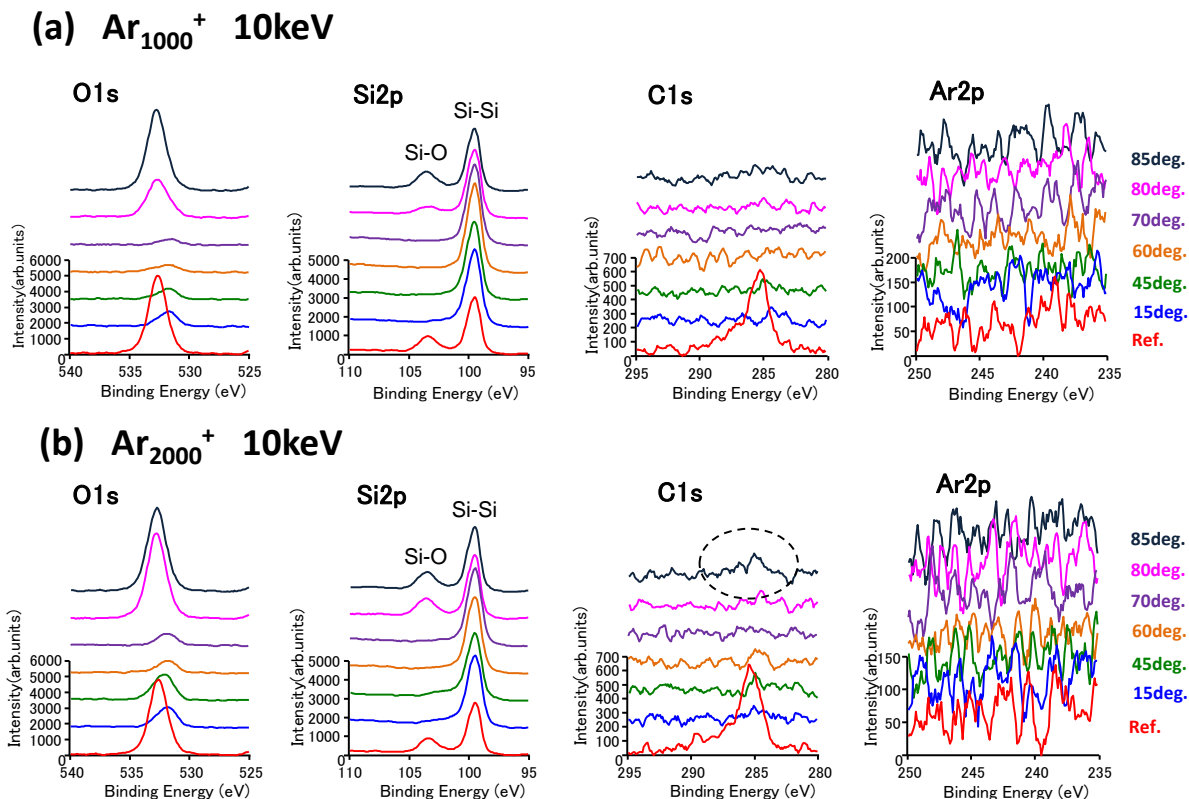


Fig. 2. XPS spectrum of O 1s, Si 2p, C 1s, Ar 2p of Si surface after irradiation of Ar-GCIB with different incident angles. (a)  $\text{Ar}_{1000}^+$ ; (b)  $\text{Ar}_{2000}^+$ . The acceleration energy, the irradiation dose and the photoelectron take off angle for both cases were 10 keV,  $2.5\text{E}15$  ions/cm<sup>2</sup> and 45 degrees, respectively.

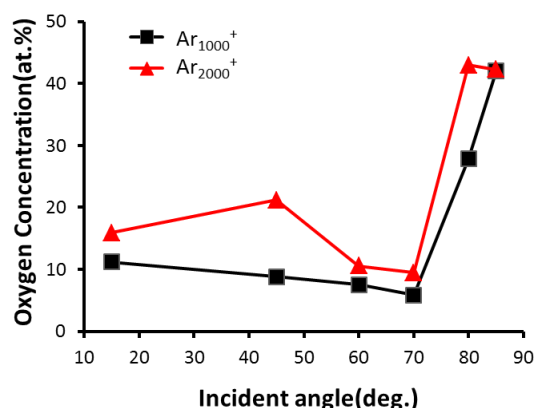


Fig. 3. Correlation between incident angle of the Ar-GCIB and the oxygen concentration at the Si surface.

Ar-GCIB の照射条件は「Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>, 入射角 85°と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>, 入射角 80°」であり, Ar 原子の打ち込みの影響はないことが明らかになった。

クラスターサイズが異なると入射角の最適条件が変わることが明らかになったため, クラスターサイズによる違いについての考察を行った. Fig. 2 に示した O 1s 及び Si 2p 光電子スペクトルより Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>ではエッチングレートが異なるものと考えられるため, O の残存量からの評価を試みた. Fig. 3 に Ar-GCIB の入射角を変えて照射した Si 基板表面の O 濃度 (原子%) をプロットした結果を示している. Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>ではおおまかには同様の傾向を示しており, 入射角 15~70°では表面汚染層だけでなく Si 基板表面の自然酸化膜まで除去されていることがわかる. これらの入射角度における O 1s ピーク位置は未照射の Si 基板で観測された SiO<sub>2</sub> 由来のピーク位置よりも低結合エネルギー側に観測されているが, これは SiO<sub>2</sub> と Si 基板界面のサブオキサイドを測定していると考えられる. また Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>に比べて Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の方が Si 基板表面の自然酸化膜由来のピークが強いためエッチングレートが遅いことが示唆される. これは加速エネルギーが同じである場合, クラスターサイズが 2 倍になることで Ar-GCIB の 1 原子あたりのエネルギーが半分になるためと考えられる. 入射角とクラスターサイズを調整することによりエッチングレートを調整できることを示唆している.

### 3.2. AFM による表面粗さ評価

AFM は原子レベルの分解能で表面形状を観察することができ, 平面の粗さ (凹凸) を定量的に評価できる手法である. 本手法を用いて Ar-GCIB を照射した後の Si 基板の表面観察を行い, 表面粗さを評

価した.

Fig. 4 に Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の Ar-GCIB を用い, 入射角を変えて Si 基板に照射した後の照射部位中心付近 2×2 μm 領域における AFM 像を示す. 前述の XPS 測定から Si 自然酸化膜に影響を与えずに表面汚染層を除去できることが確認された Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>の入射角 85°と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の入射角 80°における表面粗さは他の入射角の結果に比べてかなり小さいことがわかる. 未照射の Si 基板における平均粗さ Ra が 0.08 nm であるのに対して, 観察領域全面から算出した Ra はそれぞれ 0.27 nm, 0.13 nm であることから, いずれも Ar-GCIB 照射によって粗さは若干生じており, そ

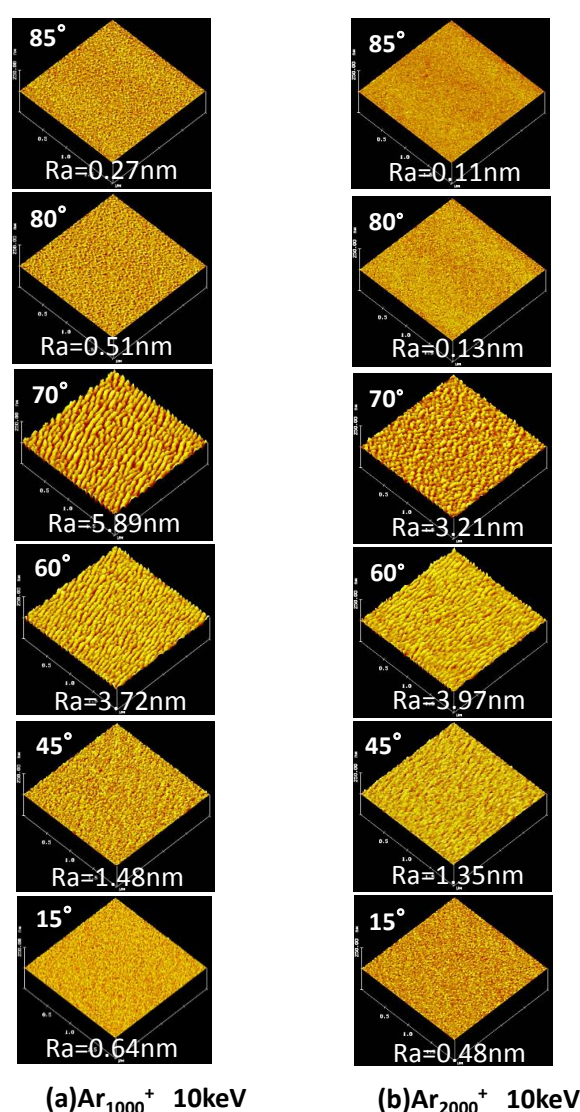


Fig. 4. AFM images of Si-substrate after irradiation of Ar-GCIB with different incident angles. (a) Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>; (b) Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>. The acceleration energy, the irradiation dose and the photoelectron take off angle for both cases were 10 keV, 2.5E15 ions/cm<sup>2</sup> and 45 degrees, respectively. The AFM images were taken in 2 μm × 2 μm area.



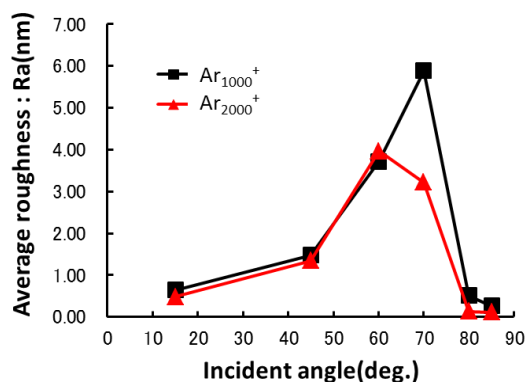


Fig. 5. Correlation between incident angle of the Ar-GCIB and surface roughness of the Si surface.

の影響は  $\text{Ar}_{2000}^+$  入射角  $80^\circ$  のほうが小さいことが示された。

Fig. 5 に入射角と Ra の関係を示す。  $\text{Ar}_{1000}^+$  と  $\text{Ar}_{2000}^+$  でクラスターサイズを変えた場合でも入射角に対する試料の表面粗さの関係は大きく変化しない。表面粗さは入射角  $45^\circ \sim 70^\circ$  付近で増大し、特に  $\text{Ar}_{1000}^+$  の入射角  $60^\circ$  と  $70^\circ$ 、  $\text{Ar}_{2000}^+$  の入射角  $60^\circ$  では Fig. 4 において波状構造 (リップル) が認められる。入射角  $80^\circ$  を超えると表面粗さは急激に小さくなっており、これらの一連の傾向は平坦化加工技術に適用されている GCIB の入射角と Ra の関係とおおよそ一致する [8-10]。 Ra が最大値になる入射角より小さな角度の時、先に示した XPS 結果では表面汚染層だけでなく Si の自然酸化膜がおおよそ除去されている結果となっている。これは Ar-GCIB といえど条件によっては一方方向スパッタの影響が生じること

無機材料を対象とした場合もある程度のエッチングレートが達成できることを示唆している。 ザラー回転など表面粗さを抑える工夫をすれば数 nm の半導体薄膜において深さ方向分析に適用できる可能性がある。例えば高誘電率 (high-k) ゲート絶縁膜として使われる  $\text{HfO}_2$  膜ではエッチングに単原子 Ar イオンビームを用いた場合、イオン照射による還元を生じることが知られている [11]。エッチングに Ar-GCIB を用いることで表面汚染層直下の薄膜最表面と膜内部や界面における Hf の化学状態を正しく評価できるようになることが期待される。

### 3.3. HR-RBS による Si 基板のダメージ評価

HR-RBS のチャネリング測定を用いることで Ar-GCIB 照射により生じた Si 基板表面のダメージ層の厚み評価を原子層レベルの深さ分解能で行うことが可能である。ここでのダメージ層とはイオン照射により Si 基板表面に形成される非晶質層のことを指している。先に述べた XPS と AFM で得た表面クリーニング条件がダメージの観点からも適切であることを確認するために、HR-RBS を用いて Ar-GCIB 照射によって生じた Si 基板のダメージ層の厚みを評価した。

Ar-GCIB 照射による非晶質層の厚みは加速エネルギーに依存することが先行研究で明らかになっている [8]。ここでは加速エネルギー依存性を調べた評価と同じ方法を用いて、入射角を変えたときの Si 基板におけるダメージ層の厚み評価を行った。 Ar-GCIB の照射条件は  $\text{Ar}_{1000}^+$ 、加速エネルギー 10

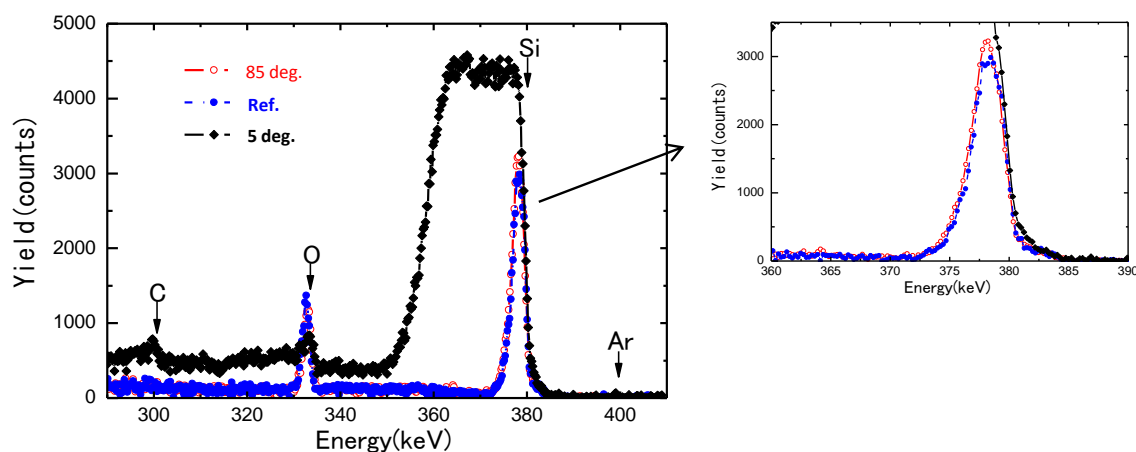


Fig. 6. HR-RBS spectrum of Si surface after irradiation of Ar-GCIB with different incident angles (5 and 85 degrees). HR-RBS spectra measured with a scattering angle of 65 degrees and energy of 450 keV.  $\text{He}^+$  ions were injected in  $\langle 101 \rangle$  channeling direction. The Ar-GCIB cluster size, the acceleration energy and the irradiation dose conditions were  $\text{Ar}_{1000}^+$ , 10 keV and  $2.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, respectively.

keV, イオンドーズ量  $2.5E15$  ions/cm<sup>2</sup> とし, 入射角を斜入射条件である 85°と直入射に近い 5°の 2 条件で照射した後の Si 基板表面における高分解能 RBS スペクトルを Fig. 6 に示す. 図中には比較のためリファレンス (未照射 Si 基板) から得られたスペクトルも示している. 380 keV 以下の領域に観測されるピークは Si 原子からの He<sup>+</sup>の散乱によるものである. ピークの幅は非晶質層の厚みに相当し, これは Ar-GCIB 照射によるダメージ層以外に, Si 基板表面に存在する自然酸化膜やチャネリングが起こらない層も含まれる. RBS では完全結晶であってもその最表面ではチャネリングが起こらない.

入射角 85°における Si からの散乱ピークの幅はリファレンスと同程度であることから, 非晶質層の厚みは殆ど変化していないと考えられるが, ピーク強度はリファレンスよりもわずかに高くなっていることから照射によるダメージは若干生じていると考えられる. 一方, 入射角 5°における Si からの散乱ピークの幅は増大しており, 非晶質層の厚みが増加することが明らかになった.

Fig. 7 には HR-RBS スペクトルをシミュレーション解析して得られたデプスプロファイルを示してい

る. 図中に示すチャネリング係数とはチャネリングが起こっていない非晶質の強度を 100%とした場合の Si 強度の割合である. ダメージ層の厚みを算出するにあたっては, いずれのサンプルも Ar-GCIB 未照射のリファレンスの結果より見積もられた 0.3 nm のチャネリングしない層があると仮定した上で, [A]非晶質層の厚さ= (最表面~Si チャネリング係数が約 50%となる位置), [B]Si 自然酸化膜厚= (最表面~酸素濃度ピーク値の 50%)と定義し, [ダメージ層の厚み]=[A]-[B]-[0.3 nm]により算出した. その結果, ダメージ層の厚みは入射角 85°では約 0.4 nm, 入射角 5°では約 14.6 nm と見積もることができた.

以上の結果から Ar-GCIB の斜入射と直入射では Si 基板に与えるダメージの影響が大きく異なることが明らかとなり, 斜入射によりダメージを抑えたスパッタエッチングが実現できることを確認した. ダメージの観点からも XPS と AFM で得た表面クリーニング条件が適切であることが明らかになった.

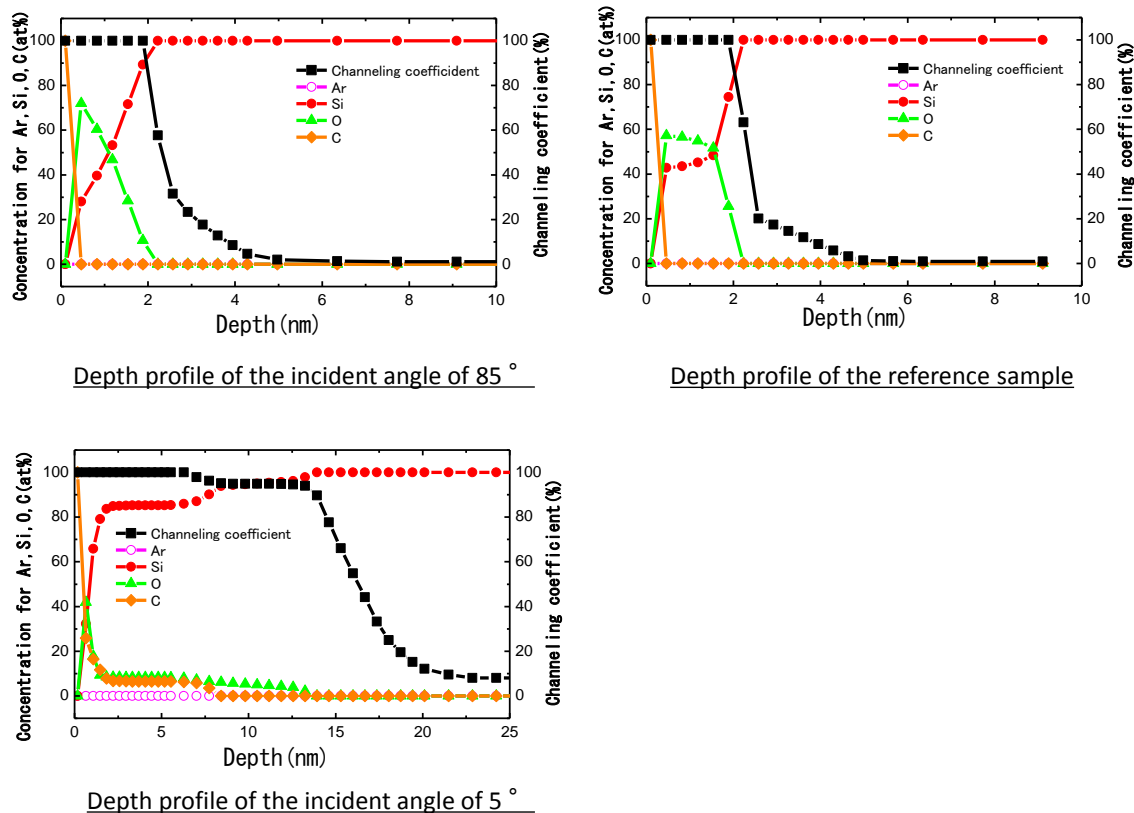


Fig. 7. Depth profile (derived from HR-RBS spectrum) for different incident angle of Ar-GCIB.

### 3.4. 表面粗さ及び非晶質化の XPS スペクトルへの影響検討

AFM 及び HR-RBS で評価した Ar-GCIB の入射角に対する Si 基板の表面粗さや非晶質化が XPS のスペクトルにどれほど影響するかについて改めて検討することにした。Fig. 8 に、Fig. 2 に示した Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>で照射した後の Si 2p 光電子スペクトルにおける Si-Si 結合由来のピーク半値幅 (FWHM) を算出し、未照射のピークの FWHM との比をプロットした結果を示す。Si-Si 結合ピークの照射前後の FWHM 比は入射角 15~45°で大きく、表面粗さが顕著に認められた入射角 60~70°では入射角 15~45°の結果より小さくなっている。表面粗さ及び非晶質化の影響が小さい入射角 80~85°では照射前後の FWHM の変化は殆どないことが確認された。以上から、Ar-GCIB 照射による FWHM への影響は表面粗さよりも非晶質化の影響が大きいことが示唆される。ただし、実際のスペクトルの変化は見た目では殆どわからないレベルであり、日常業務において大きな支障は生じないものと考えられる。これらの現象を理解したうえで対象となる試料の分析目的に応じて Ar-GCIB の照射条件を設定することが重要である。

### 4. まとめ

Ar-GCIB の照射条件 (特に入射角) と測定対象の化学状態の変化・表面粗さ・損傷の相関を詳細に調査した結果、Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>では入射角を 85°, Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>では入射角を 80°のとき、表面汚染層を除去し、XPS において Si 基板表面の自然酸化膜の結合状態分析を正確に評価できることがわかった。Ar-GCIB 照射後の表面粗さや基板ダメージ評価を行った結果、Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>と Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の 2 条件間では、表面汚染層が完全に除去できない場合もあるが、クラスターサイズが大きい条件の方が表面の粗さを抑えることができることがわかった。これはクラスターサイズを大きくすることで 1 原子あたりのエネルギーが小さくなるためと考えられる。

### 5. おわりに

無機材料の表面クリーニングを行う手段に Ar-GCIB を適用し、照射条件を検討した結果について示した。この結果を XPS よりも表面敏感であり、表面汚染有無が分析精度に大きく影響を及ぼす UPS (紫外光電子分光法) や HR-RBS にも展開することで、表面分析手法全体の精度向上に努めていきたいと考えている。また単原子 Ar イオンビームで変質

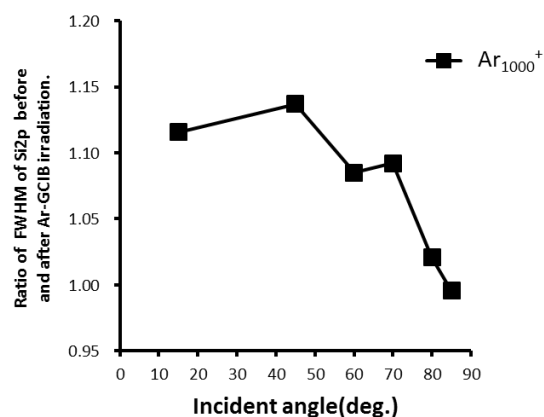


Fig. 8. Correlation between incident angle of the Ar-GCIB and ratio of FWHM of Si 2p before and after Ar-GCIB irradiation.

不可避であった金属酸化物に対しても Ar-GCIB を適用することで変質を抑制したエッチングが可能となることがすでに複数の報告がある[12]. 今後は表面クリーニングだけでなく材料深部まで低損傷でエッチング可能な照射条件を導きたいと考えている。材料深部までのエッチングについては未だ研究段階ではあるが、巨大水クラスターが有効との報告もある[13-15]. 新しい手法についても実用材料評価可能なレベルまでの検討を行うことで適用領域の拡大をはかり、これまで困難であった評価を可能にしていきたい。

### 6. 謝辞

Ar-GCIB の設置と技術検討にあたり、シエンタオミクロン株式会社 富塚仁氏及びアルバック・ファイ株式会社 宮山卓也氏に多くのご教示・ご支援を頂きました。また本稿を書くにあたり、株式会社コベルコ科研 笹川薫博士および鈴木康平博士に多大なご指導を頂きました。AFM 観察及び HR-RBS 分析においては株式会社コベルコ科研 日吉直樹氏、徳富信二氏、小北哲也氏、森貴仁氏にご支援を頂きました。心より感謝申し上げます。

### 7. 参考文献

- [1] 橋本哲, *表面科学*, **25**, 198 (2004).
- [2] 黒河明, *J. Surf. Anal.*, **3**, 653 (1997).
- [3] 平坂雅夫, 橋場正男, 山科俊郎, *真空*, **30**, 793 (1987).
- [4] T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S. -Q. D. Si and A. Takahara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A28**, L1 (2010).
- [5] 松尾二郎, *応用物理*, **83**, 371 (2014).

- [6] 關雅志, 田中博美, 片岡範行, 岸田悟, *J. Surf. Anal.*, **22**, 103 (2015).
- [7] Y. K. Kyoung, H. Ik Lee, J. G. Chung, S. Heo, J. C. Lee, Y. J. Cho and H. J. Kang. *Surf. Interface Anal.*, **45**, 150 (2013).
- [8] E. Bourelle, A. Suzuki, A. Sato, T. Seki and J. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1253 (2004).
- [9] S. Kakuta, S. Sasaki, K. Furusawa, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **843**, 183 (2005).
- [10] N. Toyoda, I. Yamada, *The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (JSPS Si Symposium)*, Nov. 10-14, Kona, Hawaii, USA (2008).
- [11] S. J. Chang, W. C. Lee, J. Hwang, M. Hong, J. Kwo, *Thin Solid Films*, **516**, 948 (2008).
- [12] 宮山卓也, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **59**, 134 (2016).
- [13] 平岡賢三, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **59**, 128 (2016).
- [14] Y. Sakai, S. Ninomiya and K. Hiraoka, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 1605 (2011).
- [15] Y. Sakai, S. Ninomiya and K. Hiraoka, *Surf. Interface Anal.*, **44**, 938 (2012).

## 査読コメント, 質疑応答

### 査読者 1. 吉原一紘 (シエンタ オミクロン)

無機材料表面の汚染層を除去するための Ar クラスタイオンビームの照射条件を分かりやすく, かつ明確に記述されており, 会員にとって有用な情報を提供している論文です. 掲載を薦めます. このままで掲載されても良いと思いますが, 論文の内容をより分かりやすくするために, いくつか検討していただきたい箇所を挙げておきます.

#### [査読者 1-1]

Fig. 2 の O 1s のスペクトルは 15~70°の範囲でピーク形状・位置が Si-O の O 1s とは異なったピークが観測されています. これについて可能ならば論文中に言及または指摘していただくと良いと思います. ご検討ください.

#### [著者]

お忙しい中, 詳細なコメントや貴重なご意見を頂きましてありがとうございます. 以下に頂いたコメントやご質問に対する対応をご報告致します.

これらの入射角における O 1s のピーク位置では未照射の Si 基板で観測された SiO<sub>2</sub> 由来のピーク位置よりも低結合エネルギー側に観測されており, これは SiO<sub>2</sub> と Si 基板界面に存在するサブオキサイド由来のピークが観測されているものと考えております. そのことを文書中に追記致しました.

#### [査読者 1-2]

3.3. HR-RBS による Si 基板のダメージ評価の章で, Fig. 6 では入射角 85°の照射後とリファレンス試料からの Si 散乱ピークの幅と高さから, 入射角 85°の場合はダメージ層が若干生じていると結論されていますが, ダメージ層の評価に Fig. 7 中のリファレンス試料の結果が反映されていません. 例えば, 「リファレンス試料の結果からはダメージが全く生じなければ Si-O のプラトー部分が存在することが示された.」というような記述を加えることは可能でしょうか. ご検討ください.

#### [著者]

RBS では完全結晶であっても最表面ではチャネリングが起こりません. 今回の測定条件では Ar-GCIB を照射していないリファレンスにおいて



0.3 nm に相当する散乱ピーク幅を持つことがわかりました。そのため入射角 85°, 5°のサンプルも非晶質領域の表面に 0.3 nm のチャネリングしない層があると仮定してダメージ層を見積もっております。そのことを文書中に追記致しました。

## 査読者 2. 匿名

本技術報告は、以下の3つの観点から掲載の価値があると判断致しました。

- ①無機材料を対象として Ar-GCIB による化学状態変化を伴わない試料表面のクリーニング条件に関して詳細な実験を行っている。
- ②実用的な照射条件について具体的に提案している。
- ③いくつかの分析手法を組み合わせることで結果を客観的に評価している。

ただし掲載にあたり以下の点について再考頂ければと思います。

### [査読者 2-1]

考察の中で、Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の最適入射角を80度とした根拠について、文中では残存する炭素を理由として挙げていますが、Si 2p や O 1s など各元素の化学結合状態などももう少し詳しく議論してはどうでしょうか。AFMの結果は80度と85度で大きく変わらないようです。

### [著者]

3.4.項を追加し、Ar-GCIB 照射後に確認された表面粗さと非晶質化がスペクトルにどのように影響するかについて述べました。スペクトルは照射前後における Si 2p 光電子スペクトルの Si-Si 結合のピークの半値幅 (FWHM) の変化に着目しました。入射角に対する Ar-GCIB 照射前後の FWHM 比の傾向を確認しましたところ、Ar-GCIB 照射後の半値幅の増大は非晶質化のほうがかきいているように思います。

ただし、実際にスペクトルの変化は目視では殆どわからない範囲であり、普段の状態分析ではそれほど影響ないのではないかと思います。

### [査読者 2-2]

上記に関連して、残存炭素はそのまま Ar-GCIB を照射し続けた場合にも残ると考えられるのか、単に

照射量を増やせば取り除くことが出来るのかに関してコメントがあると良いと思います。

### [著者]

今回の実験では各条件で照射量をそろえており、同一照射量下においては、Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup>の入射角 85°の条件では表面汚染層由来のピークはわずかに残存する結果となりましたが、照射前に比べてピークは大きく減少しているため、Ar-GCIB の照射時間を追加することで完全に除去できる可能性はあると思います。そのことを本文中に追加致しました。