As クラスタイオンビームにより清浄化された Si(100) 表面の CAICISS による観察[†]

石山 修・篠原 真・大谷文彦・林 茂樹*・更家淳司**

(株)島津製作所けいはんな研究所

☎619-02 京都府相楽郡精華町光台 3-9

* (株)島津製作所構造解析研究所

☎259-13 神奈川県秦野市堀山下 380-1

** 京都工芸繊維大学工学部

☎606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

(1994年3月7日受付, 1994年6月3日掲載決定)

CAICISS Measurements of As/Si(100) Structure Prepared by Ionized Cluster Beam Method

Osamu ISHIYAMA, Makoto SHINOHARA, Fumihiko OHTANI

Shigeki HAYASHI* and Junji SARAIE**

Keihanna Research Laboratory, Shimadzu Corporation

3-9 Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-02

*Surface Analysis Research Laboratory, Shinadzu Corporation

380-1 Horiyamashita, Hadano, Kanagawa 259-13

**Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology

Matsugasaki, Kyoto 606

(Received March, 7, 1994: Accepted June 3, 1994)

The surface structure of a Si(100) substrate exposed to an As ionized cluster beam (ICB) was investigated by means of coaxial impact collision ion scattering spectroscopy (CAICISS). As a result of the measurements, first, it was proven that the Si surface is not damaged by As ICB exposure, although implanted As atoms of several percent were detected in the surface region. Second, both As and Si atoms from double domains of 2×1 and 1×2 , and the predominant domain seems to be 2×1 . Furthermore, 1×2 domain of As contributes to a lateral contraction of the surface.

1. はじめに

近年, 物性の異なる材料間のヘテロエピタキシャル成長の研究が広く行われており, その代表例といえるもののひとつに, Si 基板上への GaAs のヘテロエピタキシャル成長 (GaAs/Si) をあげることができる。われわれは従来より, クラスタイオンビーム (ICB) 法による GaAs/Si ヘテロエピタキシャルの研究を行い, この方法の有用性について実証してきた^{1,2)}。

この方法における特徴のひとつとして, As クラスタイオンビーム (以下 As ICB) 照射による Si 基板表面の

クリーニング³⁾をあげることができる。この基板処理方法は, バックグラウンド圧力 10^{-5} Pa 台の通常高真空下で, かつ 600°C 前後の比較的低い基板温度で表面クリーニングが可能であるという利点を有している。クリーニングを施した試料の表面を RHEED で観察した際にみられる再配列構造は, 非常に安定であり, バックグラウンド圧力 10^{-5} Pa 台の通常高真空下においても, 高温, 低温によらず 12 時間以上保持されている。したがって, クリーニングされた Si 表面は As で終端されていると考えられる。さらに, As で終端された Si 表面 (As/Si) の状態は, その上へ成長させる GaAs 層の結晶性に大きな影響を与えることがわかってきた。ICB 法を用いた GaAs/Si 成長の研究においては, 成長初期に形成され

[†] 第 13 回表面科学講演大会 (1993 年 11 月 30 日 ~ 12 月 2 日) にて発表

る As/Si 構造の状態を的確に評価することが重要であるといえる。特に, As ICB のなかには, 単原子 As イオンの占める割合がかなり高いことから, これを数 kV に加速して照射することにより, 表面層に損傷を生じる可能性も考えられた。

そこで, 表面数原子層の構造解析が可能とされる CAICISS (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy; 同軸形直衝突イオン散乱分光法) を採用し, As ICB 照射によるクリーニング過程を経た後の, As/Si 表面構造の観察を行った。本論文では, この結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料の作製方法

実験に用いた Si 基板は, 2 インチ Si (100) ジャスト, および [011] 方向に 3° オフさせた基板である。この試料を有機溶媒により脱脂洗浄し, フッ化水素酸 5% 溶液中でエッチングした後, ICB 装置に導入し, As ICB 照射を行った。このときの基板温度は 600°C, 加速電圧は 1 kV としている。なお, この照射条件は, RHEED, 高分解能 FESEM (分解能 10 Å) などによる表面観察により最適化を行い決定した。この過程により作製した As/Si に対して, XPS による As 原子の深さ方向の分布測定, および断面 TEM による観察を行った。

また, 一部の実験においては, リファレンスとして, MBE 法を用いて As/Si の作製を行った。MBE 法では, As の分子線を, 昇温した Si 表面に照射することにより, As/Si 構造が形成されるといわれている⁴⁾。今回の実験においては, 基板温度は As ICB 照射時と同じ 600°C として, 試料を作製した。

2.2 As 保護膜を用いた試料移送

現時点では, ICB 成膜チェンバと CAICISS 分析チェンバが真空中で接続されていないため, 試料を一度大気に曝さねばならなかった。この際問題になるのは, 大気に曝することによる表面構造の変化であり, 何らかの方法により, As ICB 照射により形成された表面構造を保護してやる必要がある。そこで, MBE 法などで利用されている表面酸化防止法である As 表面保護形成⁵⁾により, 表面構造を保護することにした。すなわち, ①As ICB 照射を行った試料表面に, 150°C (あるいはそれ以下) 前後の基板温度でアモルファス状 As を推積する, ②大気中を経由して, 試料を CAICISS 測定チェンバへ移送する, ③試料を 250°C 程度に再加熱し, 保護膜のアモルファス状 As を除去する, という処理である。

この As 保護膜形成を含めた CAICISS 測定までのプロセスを Fig. 1 に示す。なおアモルファス As 膜の厚さは, RBS 法により測定した結果, およそ 10 nm であった。また MBE 法により作製した As/Si 試料についても, As 保護膜形成以降の過程は, すべて共通である。

3. 結果および考察

3.1 As 原子の表面層への注入の観察

クラスタイオンビーム中には, 多くの単原子イオンが多く含まれていることが, 臼井によって報告されている⁶⁾。したがって, 1 kV に加速した As ICB 照射によって, Si 基板中には As イオンが注入されることが予想される。

As ICB 照射後の試料表面に, 垂直方向から 3 keV の He⁺ イオンを入射して測定した, CAICISS のエネルギースペクトル (TOF スペクトル) を Fig. 2 に示す。また, 同図中に示すように, リファレンスとして MBE

Fig. 1 Experimental procedure.

Fig. 2 Comparison of TOF spectra (ICB and MBE).

法により作製した試料についても、同様の測定を行った。

両者の相違点としては、As ピークと Si ピークの谷間の信号強度の違いをあげることができる。MBE の試料に対しては、この位置の信号強度はバックグラウンドレベルとほぼ同じであるのに対して、ICB の試料では明らかにバックグラウンドレベルよりも大きくなっている。表面の As が 3 次元成長している場合には、このようなスペクトル形状を示すことになるが、つぎの 2 点より、その可能性はないことが明らかになった。

① As と Si の散乱断面積の計算と、両者の信号強度比から求めた表面 As の吸着量は 0.5 ML 程度である。

② 別途測定された As 信号強度の polar angle 依存性のデータは、最表面に存在する As は、1 ML 以下の厚さで、かつ Si が再配列構造をとった場合の格子位置に吸着していることを示している⁷⁾。したがって、TOF スペクトルの As と Si の谷間部分の強度の増加は、基板原子の Si と、As ICB 照射によりイオン注入された As からの多重散乱によると考えられる。

これを確認するために、Ar イオンスパッタを併用した XPS による、As の深さ方向の分布測定を行った。その結果を、Fig. 3 に示す。これは、先に述べた 1kV の加速で、基板温度 600°C という条件において $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のドーズ量で As ICB 照射を行った場合の結果

Fig. 3 The As depth profile measured ex situ by XPS.

である。数 nm の深さまで数%のオーダーで注入が起きていることがわかる。

3.2 表面損傷の評価

通常、これだけの量をイオン注入した場合、注入後にアニールをしない限り、照射損傷が欠陥として残るといわれており⁸⁾、このような損傷が存在すると、その後の GaAs 層の成長に悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、表面損傷の評価を行った。

まず、断面 TEM により表面層を観察したが、欠陥は生じていなかった (Fig. 4)。600°C という基板温度は、半導体プロセスで行われているイオン注入プロセスの基板温度としては少し高い。in situ アニールと呼ばれ、イオン注入中の試料温度を高温にし、欠陥を少なくする手法がある。ICB 法においてもこの効果が考えられるが、高温注入では注入後アニールしても消失しない複合欠陥ができるといわれている⁹⁾。もし、この複合欠陥があれば TEM において見られたはずであるが、それは観察されなかった。したがって、損傷が少ないのは、in situ アニールの効果によるものではないと考えられる。

つぎに、CAICISS の信号強度の azimuth angle 依存性測定により、損傷の評価を試みた。試料としては、Si (100) ジャスト基板を用い、azimuth angle 依存性を測定した。なお、polar angle は 14° に固定している。このときの As と Si おおのの信号強度の azimuth angle 依存性を Fig. 5 に示した。また、リファレンスとして、MBE 法を用いて作製した As/Si 構造、および清浄 Si (100) 表面に対しても同様の測定を行った。MBE 法の結果を同図 (b) に、清浄 Si (100) 表面の結果を (c) に示す。なお、清浄 Si (100) 表面は、5% HF 洗浄により水素終端された Si 基板を、超高真空 (CAICISS 測定チャンバ) 中で、基板温度を 800°C に昇温することにより得た。ここでは、Si 結晶構造に対する損傷の評価が目的

Fig. 4 Cross-sectional transmission electron microscopic (XTEM) image of the Si substrate after As ICB exposure.

Fig. 5 The CAICISS signal intensity variation as a function of the azimuth angle. The polar angle was 14° .
(a) As/Si surface treated by As ICB exposure.
(b) As/Si surface fabricated by MBE.
(c) clean Si surface.

であり、(a)、(b)の Si 信号、および(c)の Si(100) 清浄表面の信号を比較する。おのおの azimuth angle 依存性は、ほぼ完全に一致している。もし、As ICB 照射試料でイオン注入により表面層に欠陥が存在すれば、他の試料にみられるようなクリアな azimuth angle 依存性が崩れるとともに、角度依存性におけるピーク強度

Fig. 6 The intensity variations of As and Si signals as a function of the azimuth angle in the case of the Si(100) tilted 3° toward [011] azimuth. The polar angle was 45° . The patterns in the upside of figure correspond to those of Fig. 7(c).

Fig. 7 Schematic representation of the symmetry in the intensity variations with the azimuth angle.

- (a) double domain.
- (b) one domain is predominant.
- (c) symmetry in the case of Fig.6.

とディップ部分の強度の比が減少するはずである。しかし、図からわかるように、azimuth angle 依存性はくずれておらず、クリアである。さらに、ピーク強度とディップ部分の強度比も、各試料ではほぼ一致することが確認されている。これらのことは、Si 基板中には損傷が少ないことを意味しており、断面 TEM の観察結果とも一致している。

このように、As 原子が注入されることによる表面での損傷は少ないと考えられる。一方、これらの注入された As 原子が、バルク中でどのような形で存在するのかは、現時点では明らかになっておらず、今後検討すべき課題である。

3.3 表面のドメイン構造の情報

通常、良好な結晶性をもつ GaAs を、Si 基板上に成長させるためには、結晶方向が同一の方向にそろったシングルドメイン成長を実現させる必要がある。このため、 $[011]$ 、または $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向に、わずかに傾斜させた基板（オフ基板）を用いることにより、Si 基板表面に方向性をもたせている。ICB 法による GaAs/Si 成長の場合にも、基板全体でシングルドメインを得るために、通常、 $[011]$ 方向に 3° オフさせた基板を用いている。

そこで, CAICISS の azimuth angle 依存性における, 各結晶方位に対する信号強度の対称性を検討することにより, ドメインの方向性に関する考察を行った。

Fig.6 は As ICB 照射を行ったオフ基板に対して, As および Si 信号強度の azimuth angle 依存性の測定を行った結果を示している。なお, ここで polar angle は

45°とした。この角度依存性を説明するため Fig. 7 に信号強度の対称性とドメイン構造の関係を模式的に示す。

まず, Fig. 6 をみると, [010] 方向に対しては, 非対称な角度依存性になっている。表面がダブルドメイン構造であれば, [010] に対して結晶構造は対称になり, 周期性が 45° ごとに現れるはずであるので, この試料はダブルドメイン構造ではないことがわかる (Fig. 7(a))。

また, 基板のオフ方向すなわち, [011] 方向に着目すると, この方向に対して対称であることがわかる。したがって, 表面はシングルドメインか, または, 2×1 と 1×2 の二つのドメインが混在するものの, 一方の方向のドメインが支配的であると考えられる。一方, 試料の RHEED 観察において, 2×2 パターンが観察されているという事実は, 表面が完全なシングルドメインではないことを示しており, このことから, 混在する二つのドメインのうち一方が優位である, という可能性が高い。

さらに, As と Si の azimuth angle の依存性が一致していることから, As でおおわれていない露出した Si と, Si 上を終端した As は, 同じ方向に再配列構造を形成していることがわかる。一般に, [011] 方向に傾斜した Si(100) 基板の表面は, 2×1 構造をとるといわれている。したがって, Fig. 7(b) に示すように, As/Si 表面において優勢なドメイン方向は, 2×1 ドメインであると考えられる⁷⁾。

また, Fig. 6 を詳細に検討すると, 基板のオフ方向と垂直な結晶軸方向, つまり, [011] 方向に対しては, 対称にかなり近い角度依存性になってはいるが, 完全な対称ではないことがわかる (Fig. 7(c) 参照)。この結果に対するひとつの可能性として, ステップにおける歪を考えることができる。Alerhand らは, 2×1 と 1×2 の As 終端面において, 計算より前者は歪を生じにくいが後者は歪を生じやすいとしている¹⁰⁾。したがって, As ICB 照射後の表面に存在する 1×2 構造の As 終端面においては, Fig. 8 に示したように, テラスからステップに近づくほど, 歪により表面原子間の距離が短くなる。一方, 2×1 構造は歪が少ないため, この表面原子間の距離は変わらない。したがって, 表面に存在する 1×2 構造の As 終端面における歪の効果が, オフ方向に垂直な方向に対する azimuth angle 依存性の非対称性に影響を及ぼしていることが考えられる。

このように, As/Si 表面には, 2×1 と 1×2 の再配列構造が存在しており, 前者のほうが優勢である。しかし, 後者の 1×2 構造が存在するため歪が発生し, オフ方向に垂直な方向に対する azimuth angle 依存性に非対称性がもたらされると考えられる。

Fig. 8 Schematic representation of lateral contraction for a surface under tensile stress.

4. おわりに

As ICB 照射によりクリーニングを行った Si(100) 表面を, CAICISS を用いて観察した。その結果, Si 表面近傍に As の注入がみられるものの, 当初危惧していたイオン照射による損傷の発生はほとんどないことが確認できた。

また, CAICISS は, 表面ドメイン構造の理解にも有効であることが示された。すなわち, [010] 方向に対する azimuth angle 依存性の非対称性から, 優勢なドメイン方向を把握することができた。今後, 二つのドメインの占有比率や, [011] 方向に対する azimuth angle 依存性に非対称性をもたらしめている歪の評価など, より定量的な検討が必要であると考えている。

文 献

- 1) M. Shinohara, F. Ohtani, H. Kishihara and M. Asari: Proc. 13th Symp. Ion Sources and Ion Assisted Technology, Tokyo (1990) p. 147.
- 2) M. Shinohara, F. Ohtani, O. Ishiyama and M. Asari: Mater. Res. Soc. Proc. **221**, 423 (1991).
- 3) M. Shinohara, J. Saraie, F. Ohtani, O. Ishiyama, K. Ogawa and M. Asari: J. Appl. Phys. **73**, 7845 (1993).
- 4) M. Kawabe, T. Ueda and H. Takasugi: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L114 (1987).
- 5) S. P. Kowalczyk, D. L. Miller, J. R. Waldrop, P. G. Newman and R. W. Grant: J. Vac. Sci. Technol. **19**, 255 (1981).
- 6) 臼井博明: 学位論文 (京都大学, 1987).
- 7) M. Shinohara, J. Saraie, O. Ishiyama, F. Ohtani and S. Mitamura: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4485 (1993).
- 8) L. M. Garverick, J. H. Comfort, T. R. Yew and R. Reif: J. Appl. Phys. **62**, 3398 (1987).
- 9) 蒲生健次: “半導体イオン注入技術” (産業図書, 1986) p. 58.
- 10) O. L. Alerhand, J. Wang, J. D. Joannopoulos, E. Kaxiras and R. S. Becker: Phys. Rev. B **44**, 6534 (1991).