

技術報告

イオンスパッタリング後のInP, InSb, InAs表面のSEM観察

萩原俊弥*・吉田公一・田沼繁夫

(株) ジャパンエナジー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35

(1997年8月6日受付; 1997年8月26日掲載決定)

ZnドープInP(100), ノンドープInSb(111), SドープInAs(111)を用いて, イオンスパッタリング後の表面のSEM観察を行い, イオンスパッタリングが表面形状に与える影響を調べた. スパッタリング条件は, イオン種はAr, イオン加速電圧は3kV, イオン入射角度は試料表面から35度とし, この条件でスポットビームを30分間照射した. そして, 形成したクレータの上部から底部にかけてSEM観察を行い, イオン電流密度の大きさに対応するSEM像を取得した. その結果, いずれの試料もイオン電流密度が低いスパッタリング条件で激しい表面凹凸が生成することがわかった. 一方, スポットビームの中心でイオン電流密度が高い条件ではスパッタリングによる凹凸の形成が小さいことが明らかになった.

SEM Observation of the Surface of the InP, InSb, and InAs wafer after Ion Sputtering.

T. OGIWARA, K. YOSHIDA and S. TANUMA

Japan Energy Analytical Research Center Co., Ltd.

3-17-35, Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

(Received August 6 1997; accepted August 26 1997)

We have carried out the SEM observations of the InP, InSb, and InAs surfaces after ion sputtering. The ion species used for sputtering was Ar⁺, and its accelerating voltage was 3.0kV. The incidence angle of the ion beam was 35°. Its bombardment time was 30 minutes.

We have observed SEM images of the craters caused by the ion sputtering. In conclusion, the observed SEM images of the craters were changed due to the argon ion density for the sputtering. We found very large surface roughness on the specimens by the ion sputtering with low ion density. On the other hand, we found small surface roughness on the specimen after ion sputtering using spot ion beam, which have high density.

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および透過型電子顕微鏡(TEM)で観察を行う試料を薄片化する際のイオンミリング装置などで広く用いられている. これらの方法では, 試料本来の平坦性や組成を保ったスパッタリングが望ましい. ところが, 実際は表面凹凸の形成や化合物試料における選択スパッタリング, 拡散など

を引き起こす. 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その程度が大きく異なるため, 材料別に試料表面が受ける影響を明らかにすることは非常に重要である.

本報告では一般にイオンスパッタリングにより激しい表面あれを起こすことが知られているInP¹⁾を始めとする3種類のIn系化合物半導体を用いて, イオンスパッタリング後の表面をSEM観察した結果を述べる.

2. 実験

2. 1 試料

実験に用いた試料は、Zn ドープ InP (100), ノンドープ InSb(111), S ドープ InAs(111) である。いずれもバルクのウエハーであり、鏡面仕上げされたものである。以下、試料名を InP(100), InSb(111), InAs(111) と表わす。

2. 2 イオンスパッタリング条件

オージェ電子分光装置 (JEOL: JAMP-30) にウエハーをセットし、常温および液体窒素で冷却した状態でそれぞれスポットビームを 30 分間照射した。スパッタリング条件はイオン種は Ar, イオン加速電圧は 3.0kV, 入射角は試料法線から 55° である。その際の吸収電流量は約 1 μ A である。

2. 3 イオンスパッタリング後の表面観察

イオンスパッタリングにより形成されたクレータの上部から低部にかけて SEM 観察を行った。

用いた装置は日立製高分解能走査電子顕微鏡 S5000 である。電子線加速電圧は 5kV, 観察倍率は 1 万~5 万倍である。

3. 結果および考察

3. 1 InP (100) のイオンスパッタリングと表面形状

常温でスパッタリングを行った InP(100) について、形成したクレータの上部から底部まで SEM 観察を行った。SEM 像を Fig.1 a)~f) に示す。Fig.1 a) が示すように、上部付近では大きさ約 50nm の球状物質が一面に観察された。さらに Fig.1 b) が示すように幅約 50nm の突起の上にほぼ同じ大きさの球状物質が見られ、それらはよく対応していた。クレータ側面では Fig.1 c) が示すように、大きさおよび形状が不揃いの凹凸が付着物のよう観察された。スパッタリングした中心付近 (クレータ底部) では約 200~300nm の周期で波状凹凸が明瞭に見られた (Fig.1 e), f) 。

InP(100) を冷却しながらスパッタリングを行った場合には、Fig.1 g) に示すコーン状突起物が数個観察された。しかし、スパッタリング領域全体はほぼ平坦であり、Fig.1 h) の 5 万倍の SEM 像においてかすかに凹凸が見られる程度であった。

筆者らはこれまでに、Ar⁺1kV スポットビームを用いて InP(100) のスパッタリングを行い、そのクレータ部の SEM 像から表面あれの生成過程を推察した²⁾。それらの SEM 像は Fig.1 a), b) と同様の形

状を示し、さらにクレータ底部では InP 特有の激しい表面あれが観察されている。ところが、Ar⁺3kV でスパッタリングしたクレータ底部は Fig.1 e), f) が示すように波状の凹凸が観察されており、その形状は大きく異なっている。波状の凹凸は Fig.1 c), d) の SEM 像でもわずかに観察できる。

これらより、InP(100) のスパッタリングでは Fig.1 c), d) の SEM 像に対応するイオンスパッタリング条件を境に、形状や大きさが異なる表面あれがそれぞれ生成すると考えられる。すなわち、イオン加速電圧やイオン電流量が低いマイルドなスパッタリングにおいては P の選択スパッタリングが起きやすく、その結果 Fig.1 a) が示すような球状物質 (In ボール) が形成される²⁾。さらにスパッタリングを続けると、In ボールよりも周辺の InP のスパッタリング収率が高いために、Fig.1 b) の表面あれが生成する。この時、スパッタリングされた InP 表面には新たな In ボールが生成する。新たに生成した In ボールは、表面あれを生成する核となる。このように、マイルドなスパッタリング条件では In ボールと InP のスパッタリング収率の違いが表面凹凸の形成に明確に反映され、最終的には激しい表面あれになると考えられる。

一方、スパッタリング時のエネルギーが高い Fig.1 c)~f) に相当する条件では、スパッタリング初期に形成される In ボールのスパッタリング収率が高いと考えられる。したがって、表面凹凸は段差が生じるようなコーン状には生成しにくく、実際には波状を示すと考えられる。この波状凹凸が形成される理由は明らかではないが、安定な In ボールが形成されるまでの時間とスパッタリング速度の兼ね合いで表面形状は決まると推察される。

3. 2 InSb(111) のイオンスパッタリングと表面形状

常温でスパッタリングを行い、形成したクレータの上部から底部にかけて観察した SEM 像を Fig.2 a)~i) に示す。a), b) が示すように、クレータの上部では大きさ約 0.2 μ m 程度の粒子と線状の凹凸が観察され、それ以外の表面は一面微小な凹凸が見られた。Fig.2 c) は上部に近いクレータ側面を観察したものである。Fig.2 a), b) と同様で大きさ約 0.2 μ m の粒子が見られた。さらに、表面全体には Fig.2 a), b) に比べて大きな凹凸が観察された。Fig.2 d)~f) はクレータ側面の中央付近を観察したものである。大きさ約 0.05~0.2 μ m ϕ の球状物質と細長い凹凸がほぼ対応して一面に見られた。Fig.2 g), h) はクレ-

タ底部付近を観察したものである。大きさは約0.1~0.3 μm の粒子が見られたが、その形状は不揃いであった。スパッタリング中心のクレータ底部ではFig.2 i)が示すように、Fig.2 h)と同様の凹凸が観察された。しかし、Fig.2 h)に比べて大きさは約0.1~0.3 μm の粒子は少なく、平坦性が向上した表面であった。

InSb(111)を冷却しながらスパッタリングを行った場合にはFig.2 j)が示すように、スパッタリング領域全体に大きさは約数十nmの粒子とそれらのいくつかが集まったような不定型の凹凸が観察された。さらに、大きさは約1~3 μm 程度の円錐状突起も観察された(Fig.2 k)。

イオンスパッタリングにより形成されたクレータの表面は、イオン電流密度の大きさに対応した形状をそれぞれ表わしていると考えられる。同時に、クレータの表面近傍から側面にかけては表面からの深さに依存した形状、すなわち表面あれの生成過程を反映していると考えられる。このような観点からFig.2のSEM像を見ると、イオン電流密度が最も高いFig.2 i)ではその凹凸は他に比べて小さいことがわかる。これはInPの場合と同様、イオン電流密度が高い条件では表面あれは起きにくいことを示している。

一方、Fig.2 a)~f)に注目すると、a)~c)で見られる大きさは約0.2 μm 程度の粒子はd)~f)では観察されない。また、a), b)のSEM像全体に見られる表面の微小な凹凸は、c), d)ではそのいくつかが集まったように見える。そして、e), f)のSEM像はまとまった粒子が核となり表面あれが生成していく様子を表わしていると考えられる。すなわち、InSb(111)ではスパッタリング初期に生成する大きさは約0.2 μm 程度の粒子は表面全体の凹凸の形成には直接関与せず、微小な凹凸が徐々に大きくなりそれが表面あれを生成させる核になると推察される。

3. 3 InAs (111)のイオンスパッタリングと表面形状

常温でInAs(111)のスパッタリングを行い、形成したクレータの上部から底部にかけて観察したSEM像をFig.3 a)~j)に示す。Fig.3 a)が示すようにクレータの上部では大きさは約0.1~2 μm の円が観察され、それは周辺部分とはコントラストが異なっていた。さらにFig.3 b), c)が示すように、円とその周辺部で段差が生じていたり、大きさは約0.1 μm 程度の粒子が生成しているなどが観察された。クレータ側面では粒子が一面に観察でき、さらに円

の周辺では段差の上から下まで粒子が伸びた状態で観察された(Fig.3 d), e)。Fig.3 f)~h)が示すように、クレータ底面付近では筋状の凹凸がまとまるような状態で観察され、a)~e)で見られた円状の突起は観察されなかった。スパッタリング中心のクレータ底面では幅約2~3 μm の線状凹凸と微粒子が観察された(Fig.3 i)。Fig.3 j)はf)~h)にかけて低倍で撮影したものである。Fig.3 j)が示すようにSEM像の中央すなわちg)の付近を境にh)の方向(クレータの底部方向)の凹凸は明確に小さくなることわかる。

InAs(111)を冷却しながらスパッタリングを行った場合には、500 μm 角程度に数個の割合で大きさは約1~5 μm 程度の円錐状突起が観察された(Fig.3 k)。しかし、その他の表面全体はFig.3 l)が示すように5万倍のSEM観察において凹凸は見られず非常に平坦であった。

クレータの上部から側面にかけてのFig.3 a)~f)のSEM像が表面あれの生成過程を反映しているならば、InAs(111)の表面あれは次のように生成すると考えられる。スパッタリング初期に大きさは約0.1~数 μm の円が形成され、この円は構成元素とSEM像のコントラストを考慮すると、AsもしくはAsリッチな化合物と推定される。スパッタリングを続けると円とその周辺部分のスパッタリング収率の差からそれらに段差が生じる。また、円が形成される際にInは表面拡散を起こすと考えられ、それが粒子として形成される。スパッタリングにより粒子の一部は細長く円を描くようにまとまる傾向にある(Fig.3 f)。このように、表面あれに起因するスパッタリング初期の凹凸は円状と粒子の2種類の形態が存在する特徴的なものである。

しかし、ここで述べた元素に関する記述はSEM像のコントラストから推定したものである。組成分析と併せた考察が必須である。

4. 参考文献

- 1) 荻原俊弥, 田沼繁夫: Journal of Surface Analysis, Vol.1, 36 (1995).
- 2) 荻原俊弥, 田沼繁夫: マイクロビームアナリシス第141委員会第91回研究会資料, 25(1997).

議論

査読者 大村卓一 (松下テクノリサーチ)
黒河 明 (電子技術総合研究所)

大村：イオンの入射方向を統一するか明示して下さい。

筆者：冷却法でスパッタリングした時の写真を除き、イオンの入射はInPは写真右上、InSb, InAsは写真左方向からです。

大村：2ページ目右上から4～5行目の、その形状は大きく異なっているについて、どの点が異なっているのでしょうか。また、波状と記述されている部分がコーンで、その中にある小さな粒状の物がFig.1 a), b)のような形状をしているとは言えないでしょうか。

筆者：Ar⁺1kVのスポットビームでスパッタリングした場合、クレータ底部の表面にはイオンの入射方向にコーン状の凹凸が生成し、さらにコーンの先端や側面に粒子が観察されています。一方、Ar⁺3kVのスポットビームでスパッタリングした場合、クレータ底部の表面には波状の凹凸がベースとなりその表面に粒子が見られました。Ar⁺3kVの場合、波状に連なった凹凸で周期性が見られるのに対して、Ar⁺1kVでは個々の激しい凹凸が生成する点が異なっています。

また、波状の凹凸はコーン状のものがまとまったものと思われませんが、それらの対応についてはよくわかりません。

大村：低温領域での現象（スパッタリング面が平坦な理由）について、次のような考え方はできないでしょうか。

In-ballは、選択スパッタリングによって結合相手がなくなったInがスパッタリングイオンの衝突エネルギーとして発生する熱によって熔融・凝集して生成する。低温においては（選択スパッタリングは起こる）、熔融・凝集ができないので試料表面にはIn-richな層が形成され、定常状態（Inと結合する相手の元素のスパッタリングレートが一定になった状態）になるまで表面組成が変化する。即ち、低温状態ではInの凝集が起こらないからcornが形成されずに、表面に選択スパッタリングによって変質した層を形成したまま、flatな面を保ちながらスパッタリングが進行する。

筆者：In-ballの生成についてはご指摘のように考えております。また、低温での現象については、XPSにより表面組成を調べましたが、InP以外のピーク（Inメタル等）は検出されませんでした。しかし、冷却法でスパッタリングした際の表面組成を詳細に調べておりませんので、低温領域での現象の説

明は今後の課題とさせていただきます。

大村：InAsについて、クレータ上部（Fig.3 a)～c)）に示されている円形状のミクロな変質領域は元々試料表面に存在していた組成むらや構造的な不均一性を反映しているように見えます。試料表面が局部的にAs₂O₃などの化合物を作っているのではないのでしょうか。

筆者：スパッタリング前のウエハー表面をSEM観察しましたが、変質などは見られませんでした。しかし、ご指摘のような可能性もあるため、組成分析等でその詳細を明らかにしたいと思います。

黒河：文意から、”電流密度が核成長と関係して表面あれを引き起こす。そこで観測はそれぞれ異なった電流密度の各点に対して行った”ことが趣旨と思われまます。したがって、図1～3の関係を電流密度の観点から明記する必要があります。

筆者：吸収電流量としては約1μAですが、個々の観測点のイオン電流密度は不明です。

黒河：表面あれを抑制する方法として冷却した場合が最も効果的なのようですが、必要最低限の温度は存在するのでしょうか。

筆者：InPについて表面あれの生成と温度の関係を調べた際、-20℃（一連の実験における相対温度）を境に表面あれが抑制されることがわかっております。InSb, InAsについては今後の実験で調べる予定です。

黒河：冷却した場合に見られるコーン状突起物の先端にも室温の場合と同様にIn球が観測されたのでしょうか。

筆者：In球は観察されませんでした。

黒河：冷却した場合のスパッタ跡の深さは冷却前よりも深かったのでしょうか。スパッタしにくいIn球の形成が冷却で抑えられるとすればスパッタ収率増大が予想されます。

筆者：今回の検討に用いたバルクウエハーではスパッタ収率を求めていませんが、過去にInP:40nm / GaInAsP:36nm多層膜（InP基板）を50℃～-120℃で深さ方向分析を行った時にはスパッタ収率にほとんど違いは見られませんでした。ただし、組成が異なるため直接比較することは難しいと思っておりますので、今後バルクウエハーについて調べる予定です。

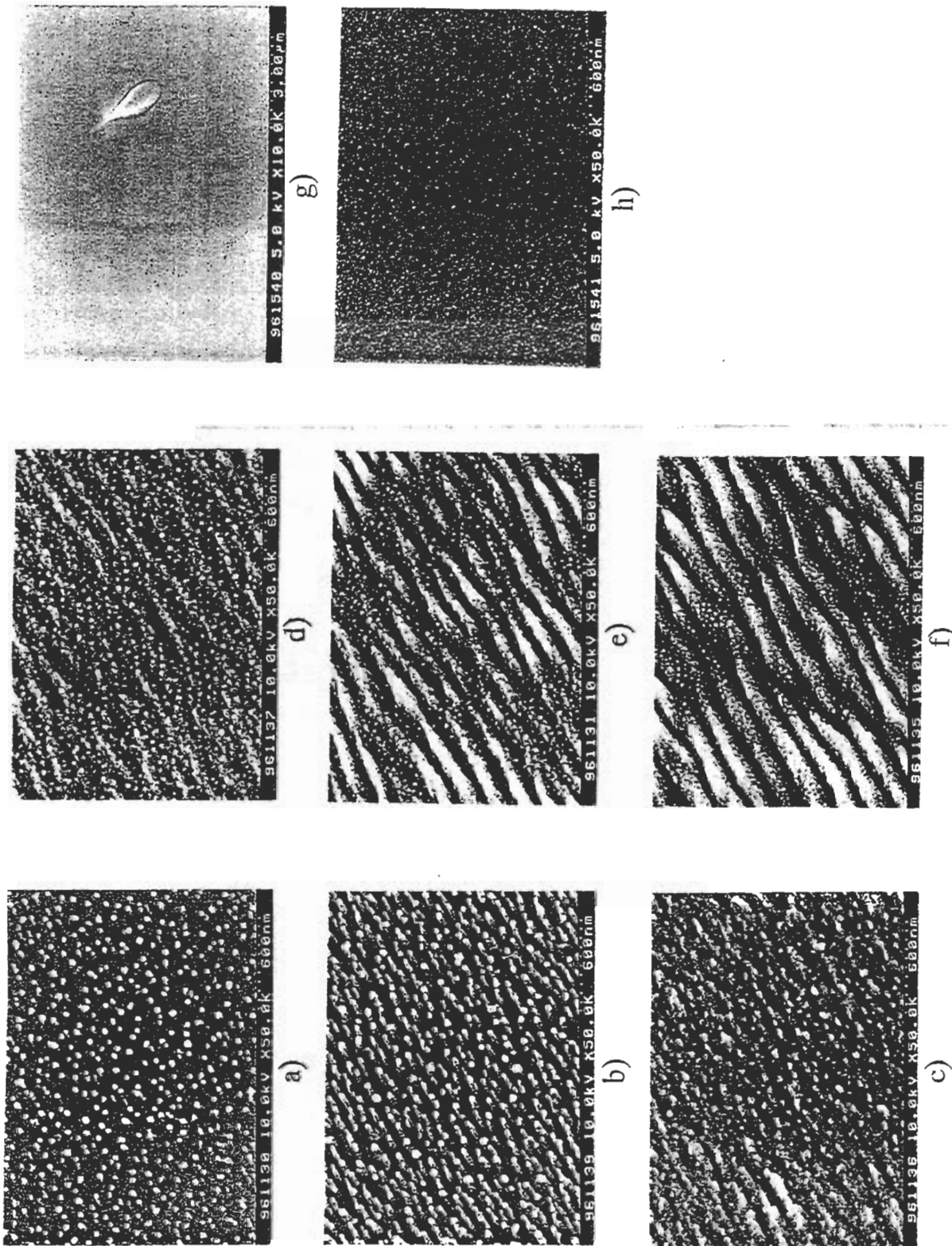


Fig.1 Scanning electron microscope image of the surface of the Zn doped InP(100) after ion sputtering.

a)~f) : at room temperature. g), h) : at liquid nitrogen temperature.

a), b) : the upper area of the crater. c), d) : the side of the crater.

e)~h) : the bottom of the crater.

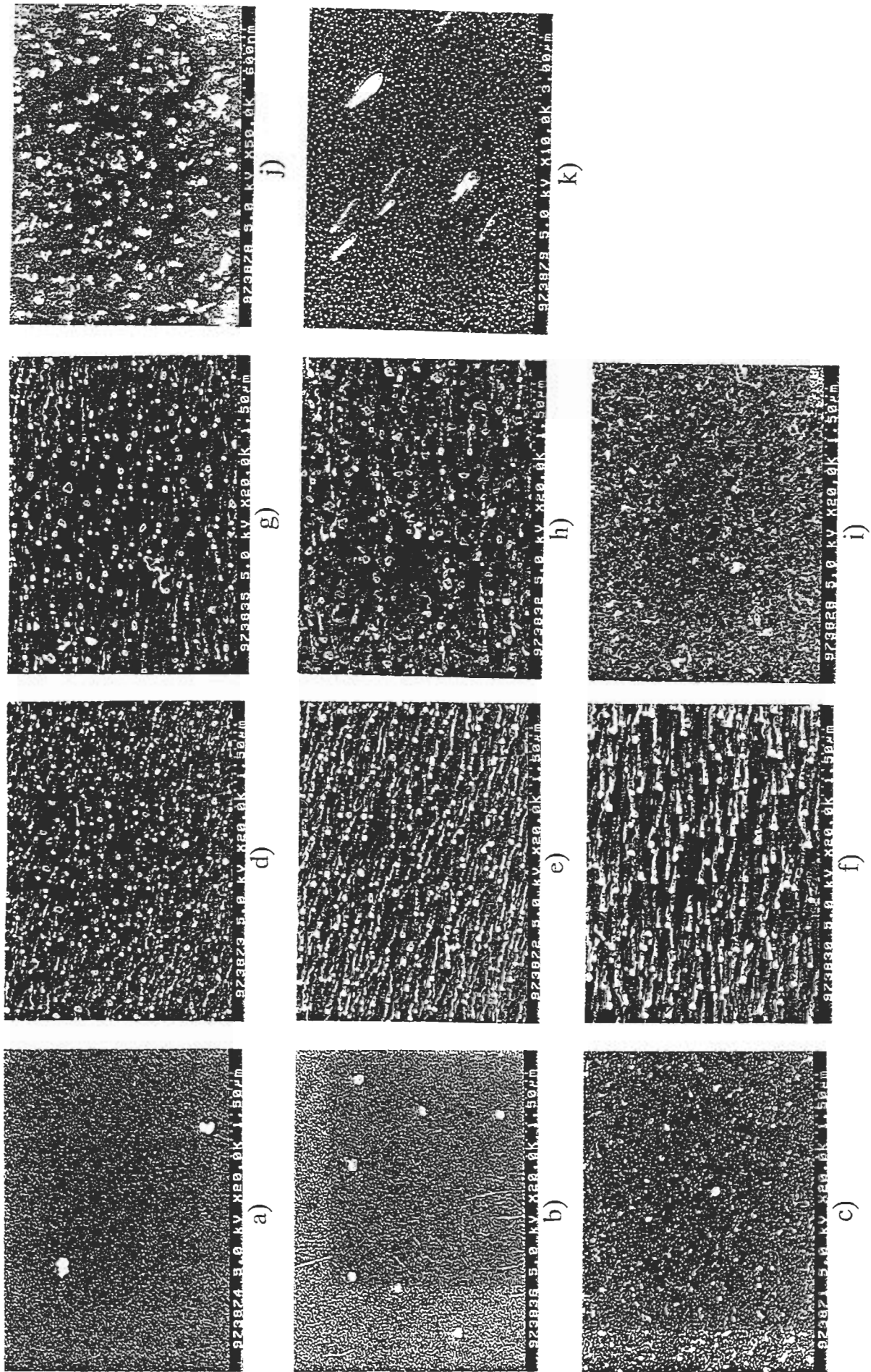


Fig.2 Scanning electron microscopic image of the surface of the non-doped InSb(111) after ion sputtering.
 a)~i) : at room temperature. j), k) : at liquid nitrogen temperature.
 a)~c) : the upper area of the crater. d)~g) : the side of the crater.
 h)~k) : the bottom of the crater.

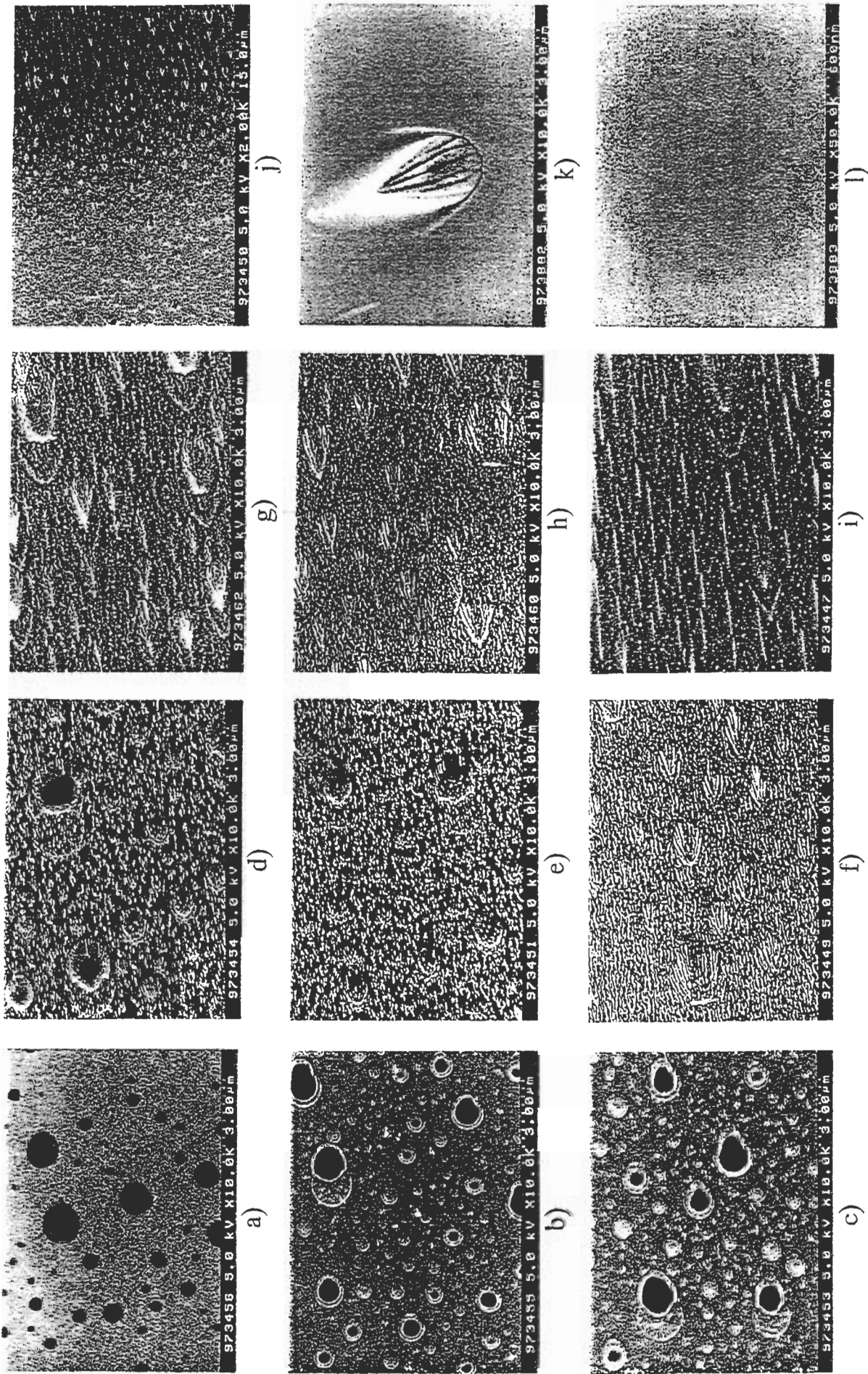


Fig.3 Scanning electron microscope image of the surface of the S doped InAs(111) after ion sputtering.

a)~j) : at room temperature. k), l) : at liquid nitrogen temperature.

a)~c) : the upper area of the crater. d)~g) : the side of the crater.

h), i), k), l) : the bottom of the crater.

The photograph j) correspond to the SEM images of f) to h) with low magnification.