

# X線光電子分光法深さ分析から見た Si基板上In島状薄膜構造の普遍的特性

薄膜・表面物性研究室 佐藤 彰吾

M033502 Shogo Sato

## 1. はじめに

蒸着膜の形態は、基板と膜物質の組み合わせあるいは膜厚によって島状から層状までの多様な構造をとることが知られている。表面より内部の構造や元素組成を調べる技術の一つに、表面をスパッタエッチしながら表面組成を測定する“深さ方向分析(depth profile測定)法”がある。表面が平坦な場合、すなわち、薄膜が層状である場合は、深さ方向分析の結果の解析は容易であるが、島状膜など形状が複雑な場合の解析手続きとして確固とした理論はない。

depth profile測定と方向が逆であるが、薄膜の成長過程に、XPS、AESなどの表面分析技術を適用して、膜および基板元素の信号を蒸着時間の関数として測定して成長様式を解析する方法は古くから知られている[1]。depth profile測定は、この逆過程であり、有効に解析すれば、構造情報を取得できると考えられる。

本研究では、島状膜に深さ分析を適用した場合に得られるデータの特徴について報告する。Inは融点が156.6と低いので液滴構造をとりやすく、また表面エネルギーが低いために、基板表面全体を覆うような島状膜になる。さらに、Si-Inの相図からわかるように、基板上に混合相などを生成しないため、系の構造が単純である。InをSi基板上に真空蒸着法によって堆積させて島状膜を形成し、XPSを用いて深さ方向分析を行った。得られたプロファイルを再現するような島状構造のモデルを立案し、膜の構造と成長様式について考察した。

## 2. 実験

試料は、液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプによって $3 \times 10^{-4}$  Pa以下に排気した高真空蒸着装置を用いて作製した。基板には抵抗率 $0.1 \Omega\text{cm}$ のn型Si(111)ウェーハを用いた。蒸発源は通電加熱型のMoポート上にInを載せたものとし、基板温度80にて蒸着を行った。成膜速度 $0.2 \text{ nm/s}$ のもとで、質量膜厚が30~210 nmの試料を作製した。作製した膜は、X線光電子分光装置(XPS)に直ちに導入し、光電子

スペクトルの測定およびdepth profileの測定を行った。X線源には $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu=1253.6 \text{ eV}$ )を用いた。試料は、エネルギー3 keVのArイオンでのスパッタエッチングした。depth profile測定では、60秒間のスパッタエッチングとXPS測定を交互に行い、これをInのピークが検出されなくなるまで継続した。XPS測定室の圧力はdepth profileの測定時に $10^{-6}$  Pa程度であった。

測定の際に注目する光電子ピークとしては、 $\text{In } 3d_{5/2}$  (BE=443.9 eV)と $\text{Si } 2p$  (BE=99.3 eV)の各ピークを選んだ。不純物による汚染を評価するために、 $\text{C } 1s$  (BE=286 eV)、 $\text{O } 1s$  (BE=531 eV)各ピークも観察した。光電子ピークの面積を求める際には、得られたスペクトルデータにSavitzky-Golay法による5点スムージングを施し、X線源のサテライトピークを除去した後、Shirley法によるバックグラウンド除去を行った。その後ピーク面積を求め、Perkin-Elmerから与えられている感度係数で割って表面での原子組成とし、プロットした。

## 3. 結果および考察

In膜厚150 nmの試料をXPS装置へ導入した直後の表面XPSプロファイルをFig. 1に示す。全ての膜厚において、Fig. 1と同様のプロファイルが得られた。蒸着直後の試料表面にはSiがほとんど認められず、表面はほぼInで被覆されていた。大気に晒したため、 $\text{O } 1s$ と $\text{C } 1s$ のピークがわずかに認められたが、スパッタエ

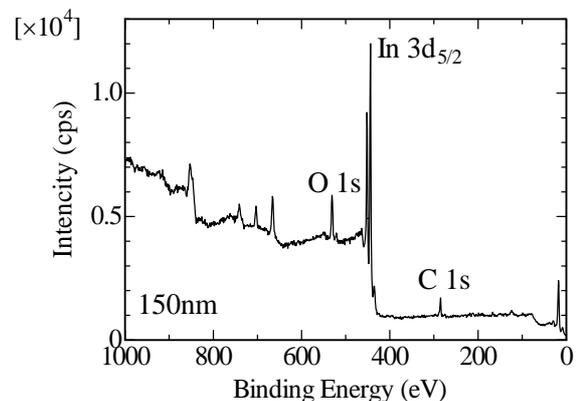


Fig. 1: XPS スペクトル

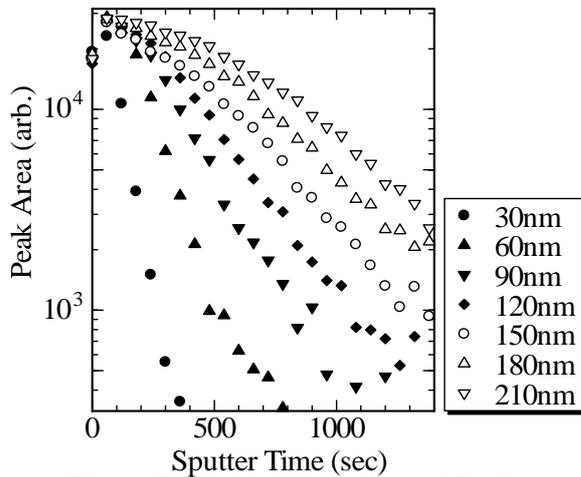


Fig. 2: XPS depth profiles of In films

ツチング開始 60 秒以内に消滅した。

Fig. 2 は, In 堆積量の異なる試料に対して行った深さ方向分析の結果をまとめたものである。横軸はスパッタ時間, 縦軸は In の信号強度の対数である。スパッタエッチング直後の表面付近には In の組成が多く, これはスパッタエッチングとともに減少した。試料が厚くなると, In 信号の減少には, より長い時間がかかった。

Fig. 3 は Fig. 2 の横軸の時間を堆積量で割って規格化し, 各 depth profile を比較した結果である。堆積量によらず同一の曲線上にのることがわかる。

そこで, スパッタエッチングにおける島状構造をモデル化し, ユニバーサルな depth profile の起源について考察した。このスパッタエッチングによる depth profile 測定を行う際に, In は Si 基板上で 3 次元の島状の形態をとり, 基板との接触角や形状は島の大きさによって変化しないと仮定する。ひとつの島が形状を相似に保ちながらスパッタエッチングによって縮小していくとき, その組成(射影面積)は

$$S_{isl}(t) = \alpha \left( V_0^{1/3} - \beta t / 3 \right)^2$$

のように変化する[2]。ここで  $V_0$  は島の初期体積,  $\alpha$  は島の体積と射影面積とを結びつける形状定数(接触角の関数),  $\beta$  はエッチング速度に比例する定数である。

このような島が時刻 0 で表面を埋めつくしていると仮定し, 全堆積量  $D_0$ , 島の初期面積  $S_0$ , 島の面密度  $n$  とすると,

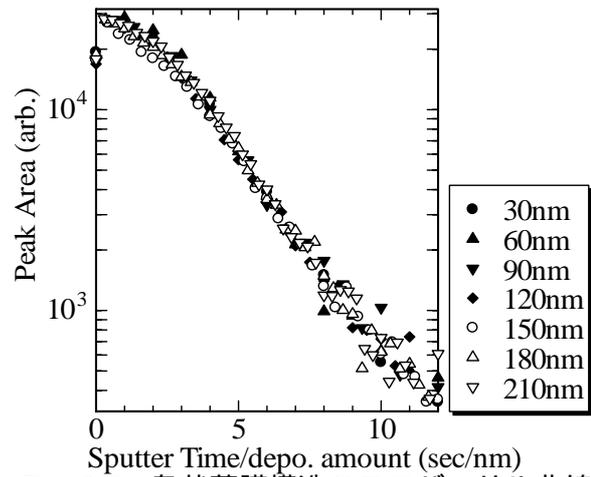


Fig. 3: In 島状薄膜構造のユニバーサル曲線

$$nS_0 = 1 \text{ (単位面積)}$$

$$nV_0 = D_0$$

$$S_0 = \alpha V_0^{2/3}$$

が成り立つ。全堆積量  $D_0$  から島の面密度  $n$  は,

$$n = \alpha^{-3} D_0^{-2}$$

で与えられる。したがって, 表面に観測される In の組成は

$$nS_{isl}(t) = \alpha^{-2} \left\{ \alpha - \frac{\beta}{3} \left( \frac{t}{D_0} \right) \right\}^2$$

となり, これは, 横軸を  $t/D_0$  にとり, 縦軸を見かけの面積  $nS_{isl}(t)$  にとると, 膜厚によらず一定のカーブを描くことを意味する。したがって, Fig. 3 のユニバーサルな関係を持つことが説明できた。

また, 島状構造モデルの形状定数  $\alpha$  と, エッチング速度に比例する定数  $\beta$  について, 最小二乗法(準ニュートン法)を用いてフィッティングを試みた。 $\beta/\alpha \cong 0.33 \pm 0.02$  (nm/s) という値が得られたが, 今回の測定だけでは  $\alpha$  と  $\beta$  が分離できず, モデルと対応させて議論することができないため, 今後の研究で明らかにしていく必要がある。

以上まとめると, 膜厚 30 ~ 210 nm の In 膜は, 一定の形状定数  $\alpha$  をもつ島で表面が覆いつくされていること, また, その depth Profile の特徴がわかった。

#### 参考文献

- [1] C. Argile and G. E. Rhead, Surf. Sci. Reports, **10** (1989) 277.
- [2] T. Nakano, S. Sato and S. Baba, Vacuum **74** (2004) 591.