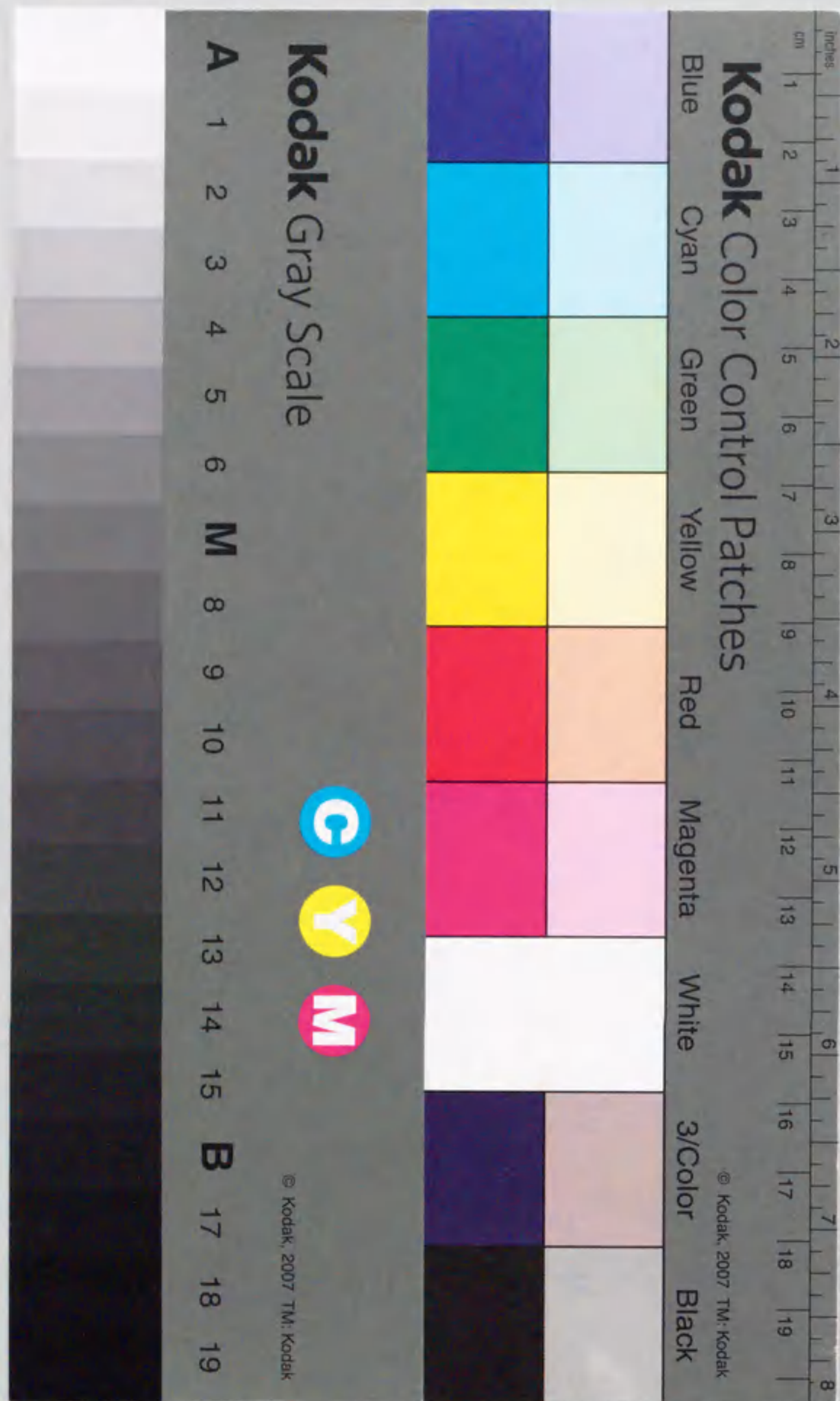


報告番号 第 4045号

Si(111)表面上の単原子層銅原子の 結合エネルギーに関する研究

石 神 龍 哉



①

Si(111)表面上の単原子層銅原子の
結合エネルギーに関する研究

1998年

名古屋大学大学院工学研究科

結晶材料工学専攻

石 神 龍 哉

はじめに

本論文は、著者が1993年から現在までの間、名古屋大学工学研究科結晶材料工学専攻第二講座において、森田健治教授の指導のもとに行ってきた研究の成果をまとめたものである。

1998年 1月 石神龍哉

目次

	page
第1章 序論	1
1.1 集積回路の配線材料	1
1.2 Si表面上の吸着金属	2
1.3 共鳴イオン化分光法 (RIS)	7
1.4 イオン照射によって脱離した表面吸着原子のイオン化効率	9
1.5 本論文の目的および構成	9
参考文献	12
第2章 実験装置	14
2.1 試料	14
2.2 加熱実験	14
2.3 イオン衝撃実験	16
2.4 共鳴イオン化分光飛行時間測定実験	17
第3章 活性化エネルギーおよび結合エネルギーの決定方法	25
3.1 ラザフォード後方散乱分光法による拡散種の深さ分布と拡散係数の決定	25
3.2 イオン衝撃による吸着種の脱離断面積の決定	31
3.3 イオン衝撃脱離および反跳注入断面積とポテンシャル障壁の関係	33
3.4 Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布	36
3.5 バルクからのスパッタ原子のエネルギー分布	39
参考文献	41
第4章 Si(111)表面に吸着したCuおよびAg層の加熱挙動	42
4.1 はじめに	42
4.2 実験結果	43
4.2.1 Si(111)表面上のCu吸着層の加熱挙動	43
4.2.2 Si結晶内におけるCu原子の拡散	51
4.2.3 Si(111)-"5x5"-Cu表面	56
4.2.4 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面	56

4.3 考察	60
4.3.1 Si結晶内におけるCu原子の拡散	60
4.3.2 Si(111)-"5x5"-CuおよびSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の等温焼鈍	68
4.4 まとめ	69
参考文献	71
第5章 イオン衝撃法によるSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の反跳注入	73
5.1 はじめに	73
5.2 実験結果	74
Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子のイオン衝撃脱離および反跳注入断面積	74
5.3 考察	78
5.4 まとめ	79
参考文献	81
第6章 Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーとイオン化効率	82
6.1 はじめに	82
6.2 実験結果	83
6.2.1 共鳴イオン化分光飛行時間測定法によるCu原子のエネルギー分布測定	83
6.2.2 Si(111)-"5x5"-Cu表面から脱離したCuイオンのエネルギー分布	90
6.3 考察	93
6.4 まとめ	104
参考文献	107
第7章 結論	108
謝辞	111
発表論文リスト	112

第1章 序論

1.1 集積回路の配線材料

金属原子と半導体との界面は、科学的にのみならず、工業的にも興味のある題材として調べられてきた。特に近年、DRAM(Dynamic Random Access Memory)は大規模化が進み、素子を加工する際の最小寸法は研究開発レベルで0.2 μm 以下となり、20から30年後にはMOS-FET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor)のチャンネル長がチャンネル部のデバイ長に比べて十分長いという動作条件の限界にまで達する勢いである。しかしながらこれに伴う問題も現れてきている。金属と半導体との接合に関する問題としてはコンタクト抵抗の増大があり、一定のコンタクト抵抗率の条件下ではデバイス寸法を1/k倍すればコンタクト抵抗は k^2 倍で増加する。すなわち極微細化とともにオーミックコンタクトの寄生抵抗が増大し、デバイスの高性能化を制限しかねない状況に至っている。また、大規模集積回路(LSI)には膨大な数のコンタクトが存在する。従って、金属と半導体との接合の均一性や信頼性を確保することも極めて重要である。また、多層化された金属配線間を接続するため、ビアまたはスルーホールと呼ばれる層間絶縁膜に開けられた微細な穴に埋め込む金属としてW(タングステン)が用いられてきたが、化学気相成長したWは抵抗値が約9~15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度と高いため、配線遅延が問題になる超高速LSIの配線には不適と考えられる。これまで、集積回路の配線材料としてAlが用いられてきたが、エレクトロマイグレーション耐性がAlと比較して高く、導電率も優れたCuが近年注目されるようになってきた。しかし、Cuを配線材料として使用するには解決しなければならないいくつかの問題があり、その中の一つとして、Cuは加熱によりSi結晶内へ容易に溶解、拡散してしまうことが挙げられる。集積回路の極微細化によりSiと配線材料との接合面積は狭く、接合深さも浅くなるため拡散しやすい材料は使用するのが難しい。他方、Siと金属との接合の信頼性向上のため、Siとの反応性の良い材料を用いる必要がある。従って、SiとCuとの界面反応を研究することは極めて重要であると思われる。

1.2 Si表面上の吸着金属

Cu/Si系は金属・半導体界面の代表的な系の一つとしてこれまで多くの研究が行われてきた¹⁻¹³⁾。Si(111)表面上に室温でCuを1ML程度蒸着した後Siを500°C程度で加熱、またはSi基板を加熱しながらCuを蒸着すると下地Si基板とは格子不整合な"5x5"の超周期構造が現れる。このSi(111)-"5x5"-Cu表面構造に対して、これまでに多くの研究が行われており、いくつかの構造モデルが提案されている。これらのモデルには、表面の不整合層がCuのみの単原子層¹⁾、CuSi層^{2,3)}、Cu₂Si層⁴⁾の3種類がある。また、この不整合層の原子配列は下地に対して約3°回転していることが報告されている^{1,4-6,12)}。提案された"5x5"構造のモデルの一例を図1.1に示す。これはX線定在波法によって考案されたモデルであり⁴⁾、不整合層はCu₂Siの平面構造で、下地に対して約3°回転している。この構造におけるCuの飽和被覆率は、不整合層の原子組成がCu₂Siであることから1.6MLとなるが、ドメイン境界では原子配列の欠陥が生じ、Si同士の結合となることを考慮に入れると1.3MLとなる。しかし、飽和被覆率が1ML程度^{2,7,8)} および1.3ML⁹⁾であるとの報告もあり、また、"5x5"構造を示すドメインの広さに関しても、テラス面積程度であるという報告¹⁾に対して、"5x5"単位胞の大きさである^{2, 4, 5)}という報告がある。その他に、走査トンネル顕微鏡(STM)で観察した結果、7x7構造からなるテラス上に孤立して、高い"5x5"と低い"5x5"が対を作っており、周囲とのSi原子のやりとりを考慮すると、"5x5"構造内に含まれるSi原子の密度は約1MLであると報告されている¹⁰⁾。また、最近の中エネルギーイオン散乱法(MEIS)による結果から、"5x5"のドメインの下地Siはミッシングトップレイヤーではなくバルクと同じダブルレイヤーであり、その下地表面の第一原子層が0.01nm程度バルク側へ緩和していることがわかっている。また、"5x5"ドメインでは最外層がCu原子でそのCu層の約0.05nm下方にSi層があることがわかった¹¹⁾。このように、"5x5"構造に対しては多くの報告がされてきたが、この表面の構造はいまだに明らかにされていない。しかし、不整合層内のSiとCuは互いに強く結合しているが、それらの原子と下地Si原子との結合は弱いため下地に対して不整合構造となり^{2-4,7)}、また、不整合層は下地に

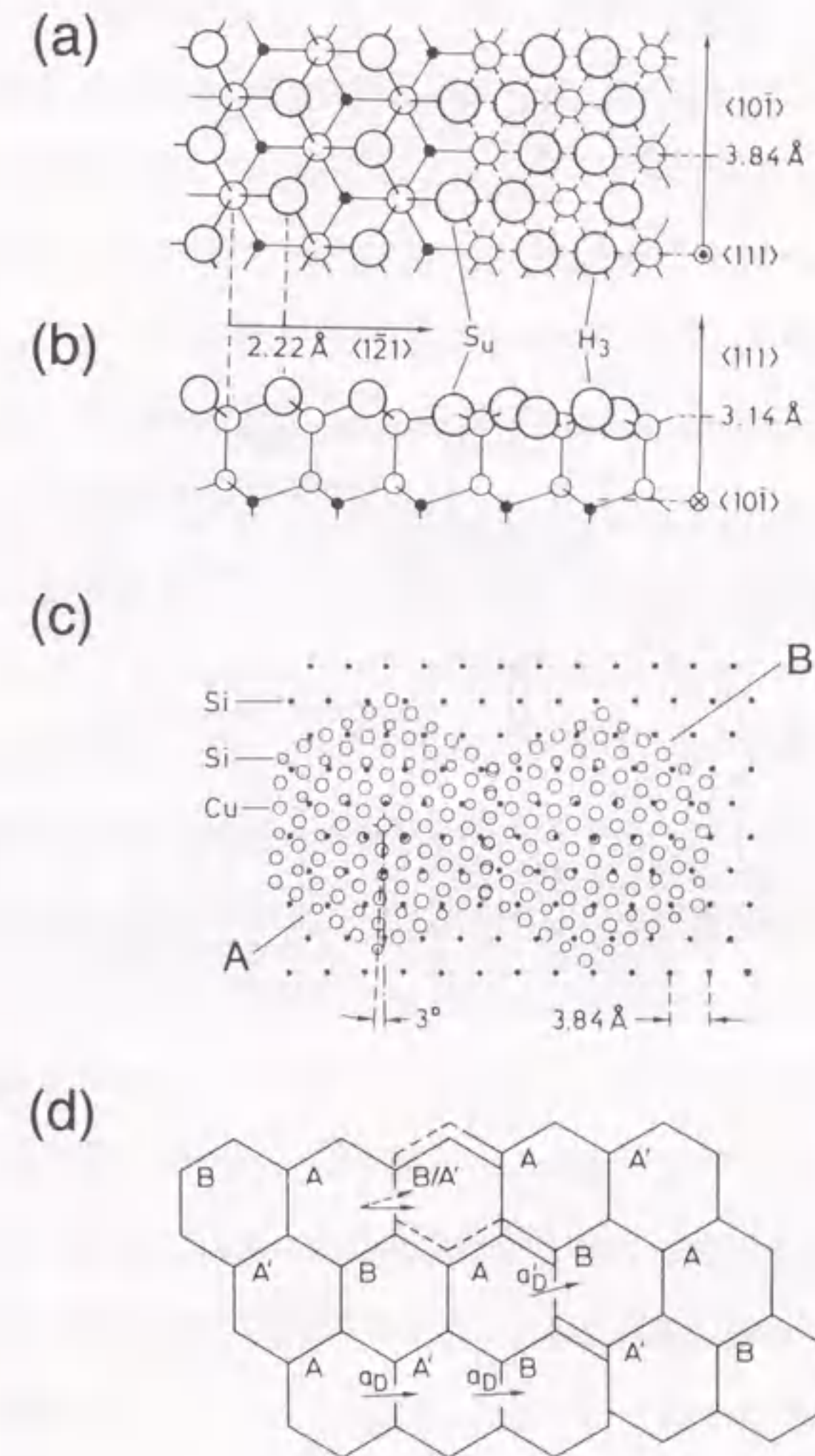


図1.1 X線定在波法によって提案されたSi(111)-"5x5"-Cu構造のモデル。(a)の左半分はSi(111)面のダブルレイヤー、右半分は"5x5"構造の平面図、(b)は同様にそれぞれの側面図を示す。白および小さい黒丸がSi原子、陰をつけた丸がCu原子を表す。(c)はSi(111)表面上の2種類のCu₂Siドメインを示す。黒丸は下地Si、小さい白丸および大きい白丸はそれぞれ不整合層内のSiおよびCu原子を表す。(d)はそれぞれのドメインの配置を示す。A'はAが180°回転したものである。左からAA'BAと並んでいくが、Aの次にBが来てドメイン配列に歪みが生じている。

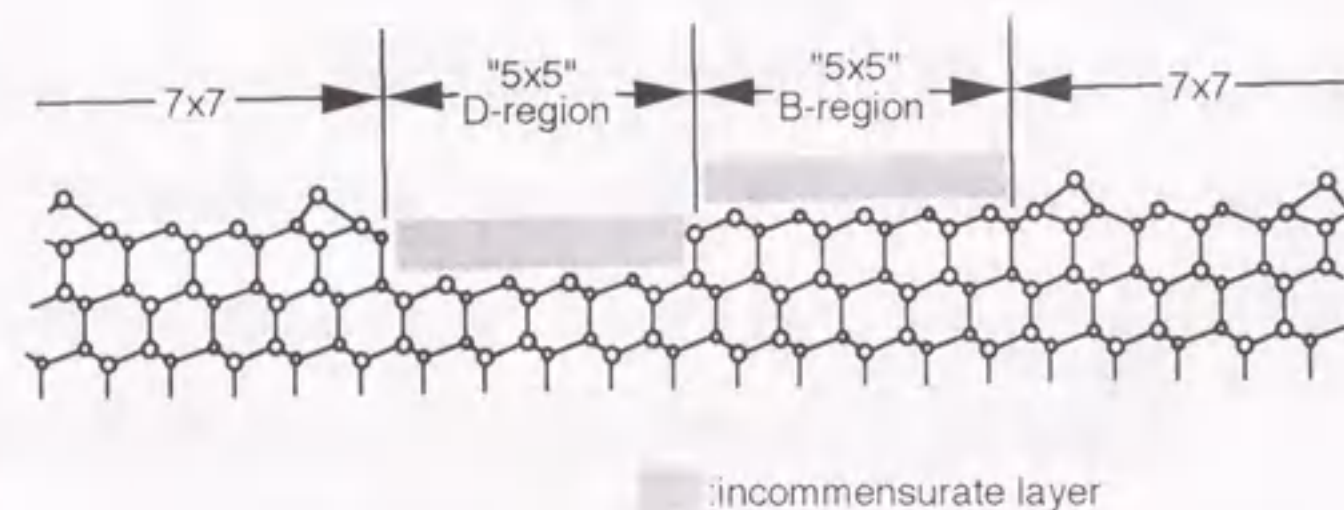


図 1.2 Si(111)-7x7表面上に吸着した"5x5"不整合層の模式図¹⁰⁾。STMで観察すると7x7構造からなるテラス上に明るく観察されるB領域と暗く観察されるD領域が対をなして形成される。また、不整合層の下地Siはダブルレイヤー構造になっている。

対して約3°回転している^{1,4-6,12)}という結論が共通している。Chamblissらは角度分解光電子分光法(ARUPS)を用いて、Cu原子は不整合層内のSi原子と共有結合していることを示した²⁾。また、SancrottiらはX線吸収分光法(XAS)を用いて、Cu原子は、不整合層内のSiとは3d電子により強く結合しているが、下地Si原子とは4s電子により弱く結合していることを示した¹³⁾。下地に対して不整合層が吸着していることを示す模式図を図 1.2 に示す。このように、不整合層内の原子同士の結合が、下地原子との結合より強いということは興味のあることである。

Si(111)-"5x5"-Cu表面の構造は明らかにされていないが、Si(111)-7x7表面上にAgを1原子層程度蒸着した後加熱するか、表面を加熱しながらAgを蒸着すると形成されるSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の構造に対しては1988年に、これまでの実験結果をよく説明できるHoneycomb Chained Trimer(HCT)モデル¹⁴⁾が提案された。そのモデルでは表面最外層にはAgが存在し、Agの飽和被覆率は1MLである。さらに、同軸型直衝突イオン散乱分光法(CAICISS)による実験結果と、Siの原子位置を最適化するための計算とから導かれた改良されたHCTモデル(図 1.3)は、これまで報告されているほとんどすべての実験結果と両立する¹⁵⁾。この表面上のAg原子の結合の強さの一つの指標として、これまでに、加熱による金属原子の表面被覆率の減衰反応の活性化エネルギーが調べられている。また、当研究室において、イオン衝撃法により、Ag原子がAr⁺イオンによって真空中へ脱離するとき、およびSi結晶内へ反跳注入されるときにポテンシャル障壁が求められた。しかし、オージェ電子分光法(AES)¹⁶⁾および反射型高速電子線回折-全反射角X線分光法(RHEED-TRAXS)¹⁷⁾による結果からは活性化エネルギーは約3.0eVと報告され、一方、当研究室での低速電子線回折(LEED)、AES法およびラザフォード後方散乱分光法(RBS)を用いた結果、活性化エネルギーが0.82eVと求められた¹⁸⁾。また、イオン衝撃に対する反跳注入のポテンシャル障壁は0.60eV¹⁹⁾であると求められた。このように、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のAgの結合エネルギーについてはまだ一致した結論は得られていない。

また、Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCuに対しても、等温加熱法によりCuの表面被覆

率の減衰反応の活性化エネルギーは求められる。しかし、加熱したときにCu原子が結晶内へ溶解するのか真空中へ脱離するのかを判断するためには、Agの場合と同様にイオン衝撃実験を行い、反跳注入および脱離に対するポテンシャルを求めて活性化エネルギーと比較する必要がある。

1.3 共鳴イオン化分光法 (RIS)

Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の結合エネルギーは、イオン衝撃法の他に、イオン照射によって脱離したCu原子の運動エネルギー分布からも求めることができる。しかし、イオン照射を受けた固体表面から放出される粒子のほとんどは中性であり、二次イオンとして放出される割合はわずかである。そこで本研究では、放出された原子をイオン化した後、飛行時間法により運動エネルギー分布を測定して結合エネルギーを求める方法を開発した。

イオン照射により固体表面から放出された中性粒子を何らかの手段でイオン化して検出する手法をポストイオン化法といい、電子衝撃法、プラズマ法、レーザー法などがある。レーザー法はさらに共鳴多光子イオン化法、非共鳴多光子イオン化法、単光子イオン化法に分けられる。

電子衝撃法は電子ビームを衝撃することにより中性粒子をイオン化する方法であり、プラズマ法も基本的にプラズマ中の電子衝撃を利用するが、どちらの方法でもイオン化確率を100%とするのは困難であり、これがこの方法の欠点となる。一方、レーザー法では、現在市販されているレーザーにより発生する光子エネルギーはほとんどの原子気体のイオン化ポテンシャルより小さい。たとえば、原子および分子の第一イオン化ポテンシャルは金属元素では6~10eV程度、希ガスや気体分子では12eV以上であるのに対し、市販されている高強度のArFエキシマレーザーでも光子エネルギーは6eV程度である。そこで、放出粒子をイオン化させるには2光子以上の多光子吸収過程を用いる必要がある。非共鳴多光子イオン化法では、強いレーザー光を照射し、仮想準位を介した多光子吸収によりイオン化を行う。この方法では

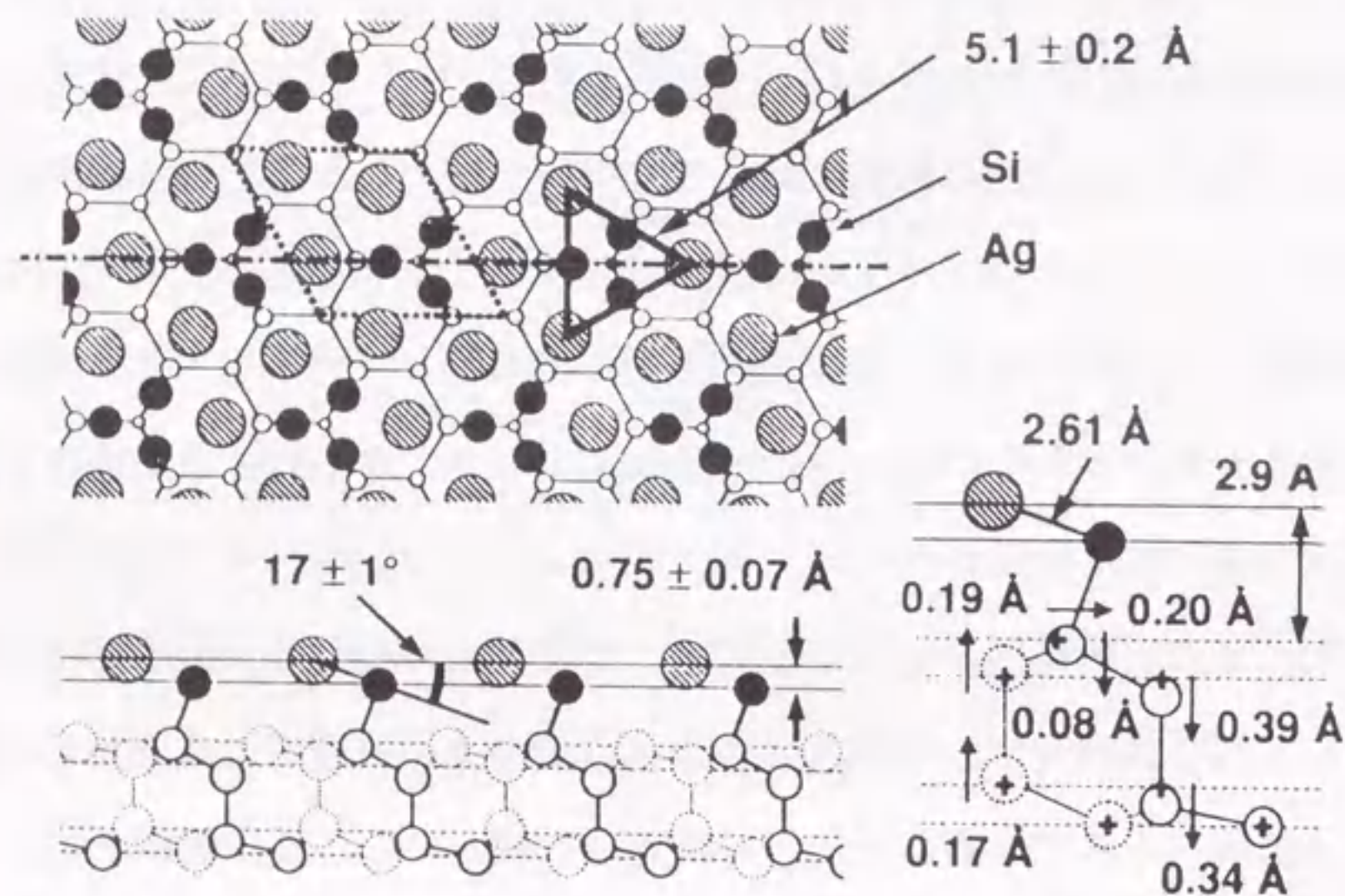


図1.3 改良されたHCTモデル¹⁵⁾

検出元素に固有なエネルギー準位を利用しないためさまざまな試料に対応できる。このため、極高真空の圧力測定に利用されつつある²⁰⁻²²⁾。しかし、イオン化確率の点から考えると、次に述べる共鳴イオン化法と単光子イオン化法と比較して劣る手法となる。たとえば非共鳴イオン化法で飽和イオン化を達成するためには、レーザー出力にして共鳴イオン化法における 10^5 W/cm^2 や、単光子イオン化法での 10^7 W/cm^2 に比べ大きな、 10^9 W/cm^2 以上が必要となる²³⁾。

一方、多光子共鳴イオン化は、原子または分子をその励起準位に合ったエネルギーを持つ光子を照射して励起状態とし、その寿命以内に次の光子により原子をイオン化するという順序で達成される。この方法はある特定の元素に対する光子の共鳴吸収断面積が非共鳴の断面積に比べて数桁大きいことを利用し、イオン化確率100%を容易に達成できる。また、励起状態のエネルギー準位は各元素により異なるので、元素の選択性にも優れている。

単光子イオン化は、原子または分子のイオン化ポテンシャルより大きなエネルギーの光子を照射して、光子一個の吸収によりイオン化させる方法である。単光子イオン化に用いる光子はエキシマレーザーやYAGレーザーの高次高調波により発生させる。または、レーザーの代わりにシンクロトロン放射光を用いることも可能である。放射光施設からはすべての元素の第一イオン化ポテンシャルを超えるエネルギーの光子を取り出すことができるので単光子イオン化が可能である。また、繰り返し周波数も1 MHz程度と非常に高くできる。このため、将来にはシンクロトロン放射光による高感度分析が実現されると予想される。

本研究ではイオン化確率を100%にでき、また元素の選択性が優れている多光子共鳴イオン化法を用いた。この実験手法は当研究室においてすでに取り入れられており、NiおよびFeについては中性の金属原子を気体状に蒸発させ、それをレーザーでイオン化して検出するという実験が成功している²⁴⁾。また、Ni板に Ar^+ イオンを照射し、スパッタされたNi原子を共鳴イオン化して検出し、飛行時間法(Time of Flight, TOF法)により運動エネルギー分布を測定している²⁵⁾。しかし、Si(111)-

"5x5"-Cu表面上のCuは一原子層しか吸着していないので脱離する粒子数も非常にわずかである。また、Si(111)-"5x5"-Cu表面は $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の5keV Ar^+ イオンを照射すると表面構造が変化するため Ar^+ イオンの照射量も少なくしなければならない。そこでわずかな脱離金属原子を高感度で測定できる共鳴イオン化分光法の特徴を活かし、脱離した中性Cu原子のエネルギー分布を求める実験を行った。

1.4 イオン照射によって脱離した表面吸着原子のイオン化効率

固体にイオンを照射すると表面原子が真空中へ脱離するが、同時に脱離原子と表面との間において電荷の交換が起こる。そのため脱離粒子は部分的にイオン化する。イオン化は表面との結合が切れるとき起こるため表面との結合に関する情報を持っている。イオン化効率が脱離速度の逆数に対して指数関数で表されるときには脱離原子は表面と局所的に共有結合していることがbond breakingモデル²⁶⁾によって示されている。そのため本研究ではSi(111)-"5x5"-Cu表面からイオン衝撃により脱離したCu原子のイオン化効率のエネルギー依存性を測定した。

1.5 本論文の目的および構成

本研究の目的は、LSIの次期配線材料として期待されているCuのSi(111)表面上での加熱挙動を調べ、また、Cu/Si表面上におけるCu原子の表面結合強さを評価することである。具体的には、

- (1) 2~3MLのCuを蒸着したSi(111)表面を加熱し、表面のCuの被覆率の変化を測定する。また、Si結晶内におけるCu原子の拡散係数および拡散の活性化エネルギーを求める。
- (2) Si(111)-"5x5"-Cu表面を構成するCuの被覆率が加熱により減少するときの活性化エネルギーを求める。
- (3) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面を構成するAgの被覆率が加熱により減少するときの活性化エネルギーを求める。

- (4) Si(111)-"5x5"-Cu表面のCu原子のSi結晶内への反跳注入および真空中への脱離のポテンシャル障壁をイオン衝撃法により求める。
- (5) パルス化されたAr⁺イオンビームによりSi(111)-"5x5"-Cu表面から脱離した中性Cu原子をレーザーを用いて高いイオン化確率で共鳴イオン化し、飛行時間法によりエネルギー分布を測定して表面結合エネルギーを求める。
- (6) Si(111)-"5x5"-Cu表面から脱離したCu原子のイオン化効率の運動エネルギー依存性を求め、表面原子の共有結合を仮定したbond breakingモデルにより導かれた結果と比較する。

本論文は以下のように7章で構成されている。

第1章 序論

第2章 実験装置

第3章 活性化エネルギーおよび結合エネルギーの決定方法

第4章 Si(111)表面に吸着したCuおよびAg層の加熱挙動

第5章 イオン衝撃法によるSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の反跳注入

第6章 Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーとイオン化効率

第7章 結論

各章の概要を以下に示す。

第2章では加熱実験、イオン衝撃実験および共鳴イオン化分光実験に用いた装置を説明した。

第3章では各実験の解析に用いた式を導出した。

第4章ではSi表面に吸着した原子層程度のCuおよびAg原子の加熱に対する挙動を調べた。Si表面上のCuの熱的安定性を調べ、またSi結晶内でのCuの拡散係数とその活性化エネルギーを求めた。また、Si(111)-"5x5"-Cu表面およびSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面を等温加熱してCuおよびAgの被覆率の減衰曲線を測定し、被覆率減衰の反応次数と活性化エネルギーを求めた。

第5章ではSi(111)-"5x5"-Cu表面に対してイオン衝撃実験を行い、Cu原子の脱離および反跳注入に対する断面積、およびそれから得られたポテンシャル障壁について議論した。

第6章では、照射効果を含まない結合エネルギーを決定するため、パルス化したAr⁺イオンを試料に照射し、脱離中性原子の運動エネルギー分布をレーザーによる共鳴イオン化と飛行時間分析によって測定し、その結合エネルギーを決定する手法を開発した。また、脱離Cu原子のイオン化効率を求め、結合状態について考察した。

第7章では本研究から得られた結果をまとめて述べた。

参考文献

- 1) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, T. Ishitsuka, and K. Akiyama, *Appl. Surf. Sci.* **41/42** (1989) 337.
- 2) D. D. Chambliss and T. N. Rhodin, *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 1674.
- 3) D. D. Chambliss, T. N. Rhodin, and R. V. Kasowski, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 6** (1988) 1499.
- 4) J. Zegenhagen, E. Fontes, F. Grey, and J. R. Patel, *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 1860.
- 5) K. Mortensen, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 461.
- 6) R. A. Simao, C. A. Achete, and H. Niehus, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 15** (1997) 1531.
- 7) R. J. Wilson and S. Chiang, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 12696.
- 8) H. Kemmann, F. Müller, and H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **192** (1987) 11.
- 9) E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvin, and J. M. Layet, *Surf. Sci.* **154** (1985) 267.
- 10) 安江常夫, 高島弘樹, 越川孝範, 田中英行, 住田勲勇: *真空* **38** (1995) 428.
- 11) 尾形篤, 安江常夫, 越川孝範, 石田考朗, 城戸義明: *真空* **38** (1995) 424.
- 12) J. E. Demuth, U. K. Koehler, R. J. Hamer, and P. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 641.
- 13) M. Sancrotti, M. Sacchi, O. Sakho, and G. Rossi, *Phys. Rev.* **B 44** (1991) 1958.
- 14) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L753.
- 15) M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2762.
- 16) G. Le Lay, M. Manneville, and R. Kern, *Surf. Sci.* **72** (1978) 405.
- 17) S. Hasegawa, H. Daimon, and S. Ino, *Surf. Sci.* **186** (1987) 138.
- 18) J. Yuhara, M. Inoue, and K. Morita, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11** (1993) 2714.
- 19) M. Inoue, S. Tanaka, J. Yuhara, and K. Morita, *Nucl. Instrum. Meth.* **B 58**

(1991) 411.

- 20) 国分清秀, 一村信吾, 清水肇: *真空* **33** (1990) 7.
- 21) 一村信吾, 国分清秀, 清水肇: *真空* **33** (1990) 15.
- 22) 一村信吾: *ぶんせき* **230** (1994) 89.
- 23) J. E. Parks, D. W. Beekman, L. J. Moore, H. W. Schmitt, M. T. Spaar, and E. H. Taylor, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **84** (1986) 157.
- 24) Y. Hashimoto, H. Ogoshi, and K. Morita, *Nucl. Instrum. Methods in Physics Research* **B 33** (1988) 515.
- 25) M. Yamada, M. Inoue, K. Morita, S. Nadahara, and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L1720.
- 26) M. L. Yu and K. Mann, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1476.

第2章 実験装置

2.1 試料

Si試料は、鏡面研磨された比抵抗 $3\Omega\text{cm}$ のn型Si(111)ウェハーで、その寸法は $25\times 4\times 0.5\text{mm}^3$ であった。この試料を1回転軸3方向可動マニピュレータに設置し、試料ホルダーには、試料温度の測定に用いるアルメル-クロメル熱電対と、試料電流測定および通電加熱のために用いる銅線を接続した。試料の表面は約 1050°C 、300秒の直流通電加熱を数回繰り返すことにより清浄化を行い、明瞭なSi(111)- 7×7 LEEDパターンが観測されることと、AES法においてC、Oなどの不純物が検出限界以下であることで清浄化を確認した。 700°C 以上の試料温度は、赤外線放射型温度計を用い、 700°C 以下の試料温度はアルメル-クロメル熱電対を用い決定された。等温加熱実験における試料の低温加熱は試料の後ろに取付けられた傍熱ヒーターと直流通電との併用により行った。

Cuバルク試料は鏡面研磨された純度99.6%のCu板で、その寸法は $29\times 4\times 1\text{mm}^3$ であった。Cu試料に $1\times 10^{-9}\text{Torr}$ において5keVの Ar^+ イオンを $8\times 10^{13}\text{ions/cm}^2\cdot\text{s}$ の強度で数時間照射することにより不純物であるC、Oなどを取り除いた。試料の清浄化はSingle-Pass CMAを用いたAESスペクトルにより確認した。

2.2 加熱実験

使用したチェンバーにおける装置の概略を図2.1に示す。使用した超高真空チェンバーには主排気に 400l/s イオンポンプ、 170l/s ターボ分子ポンプ、補助排気にチタンスублиメーションポンプ、液体窒素トラップを用いた。チェンバーの到達真空度は $3\times 10^{-10}\text{Torr}$ であり、このチェンバーを約12時間ベーキングすることにより得られた。チェンバーにはLEED用の四枚グリッド分析器、AES用の二重円筒型鏡面分析器(Double-Pass CMA)、RBS用の半導体検出器、CuおよびAgの蒸着源が備え付けられた。RBS用検出器は、入射ビームの方向に対して 130° に設置された。RBS法に用いた 1.5MeV He^+ イオンビームは偏向電磁石により質量分析され、試料における直

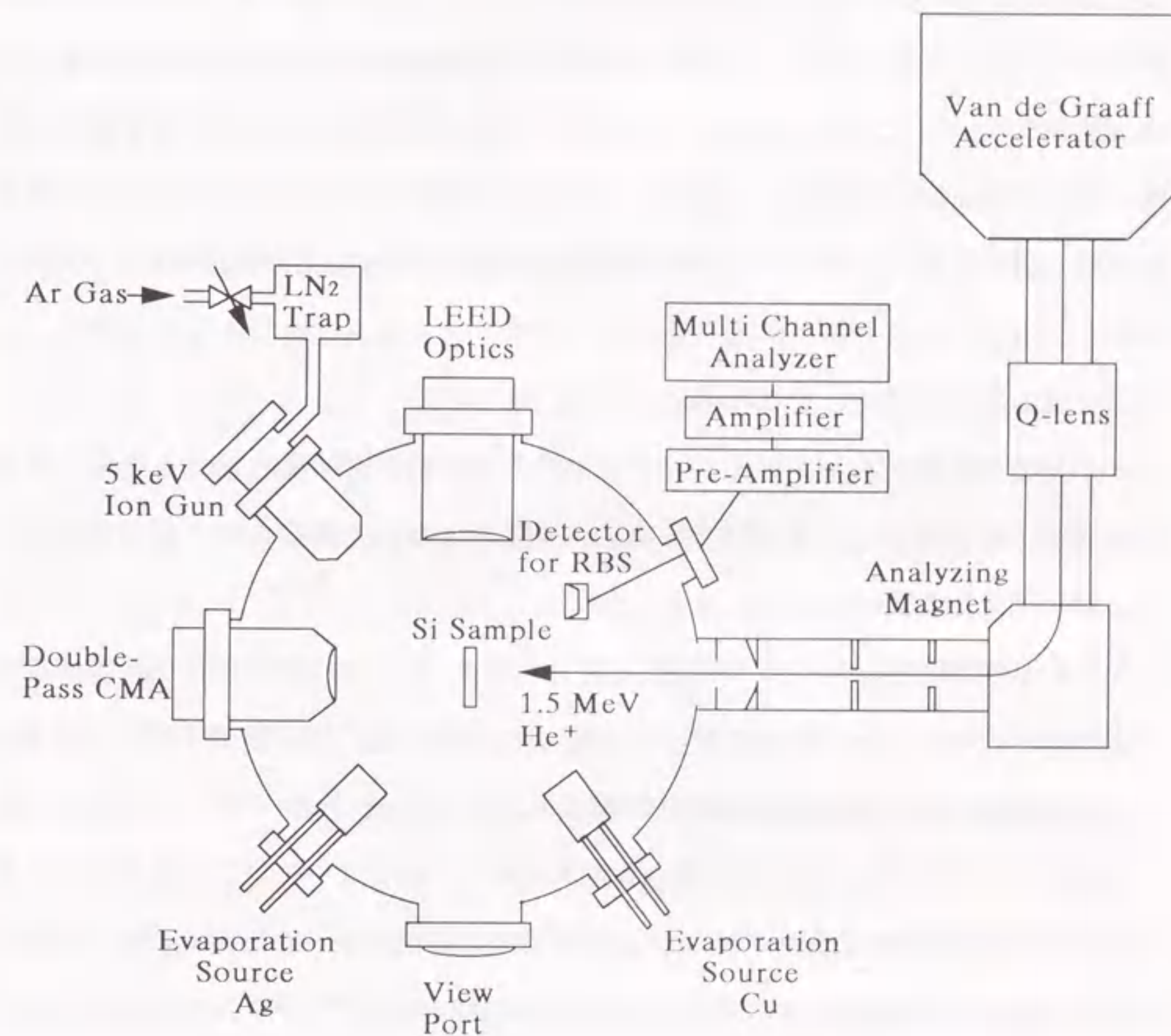


図2.1 等時焼鈍、等温焼鈍実験およびイオン衝撃実験に用いた装置の概略図

径が1mmであった。1回のRBS測定に要した $^4\text{He}^+$ イオンの照射量は約 1×10^{15} ions/cm 2 であった。

AgおよびCuの蒸着に用いた蒸着装置は次の通りである。直径1mmのMoワイヤーをコイル状にし、これにAgまたはCuのワイヤーを巻き付けた。そしてMoワイヤーに直流電流を流すことによりMoを抵抗加熱しAgまたはCuを蒸発させた。また、Moワイヤーをステンレスのカバーで覆い、試料方向に直径2mmの穴を開け、AgまたはCuが試料方向のみに放出されるようにした。蒸着量を制御するために蒸着装置と試料に間にシャッターを設けた。また、AgまたはCu膜が試料表面上 10×4 mm 2 の範囲において一様に蒸着されていることを、RBS法およびAES法を用いて確認した。

2.3 イオン衝撃実験

イオン衝撃実験を行ったチェンバーにおける装置は加熱実験に使用したものと同一であり、概略を図2.1に示す。LEED、AESおよびRBSの測定系と蒸着装置は加熱実験に使用したものと同一である。

Ar^+ イオン衝撃ではチェンバーに取り付けたイオンガンを使用した。 Ar^+ イオンビーム照射時にはチェンバー内に純度99.9995%のArガスを、液体窒素トラップを通じて炭化水素系などの不純物を除いて導入した。このときのチェンバーの圧力は 5.0×10^{-5} Torrであった。照射前にあらかじめ Ar^+ イオンフラックス分布を測定し、直径5mm程度の範囲でフラックスが一定となるようにラスタを設定した。イオンフラックスは、試料付近に取り付けた入射穴の直径1mmのファラデーカップを用いて測定した結果 2×10^{12} ions/cm $^2 \cdot$ s程度であった。このとき二次電子放出によりイオン電流が見かけ上大きくなるので、ファラデーカップには二次電子放出を抑えるため、入射穴とコレクタ板の間にグリッドを設け、グリッドに-30Vの二次電子引き戻し電圧をかけイオン電流値を測定した。照射量はイオンフラックスに照射時間をかけることにより求めた。

2.4 共鳴イオン化分光飛行時間測定実験

Ar^+ イオン照射により放出されたCu原子の速度分布を測定した装置の概略を図2.2に示す。このチェンバーの到達真空度は 7×10^{-10} Torrである。これはチェンバーを約36時間ベーキングすることにより得られた。このチェンバーにはLEED及びAESを測定するために、試料がSiのときには背面LEED-AES Opticsを、Cuバルク試料のときにはSingle-Pass CMAを設置した。さらに、速度分布を測定するため、飛行距離30cmのフライトチューブを設置した。実験に使用したフライトチューブの断面図を図2.3(a)および(b)に示す。この先端には、試料からの散乱Arおよび二次粒子を通過させるための直径1mmの穴が開いた金属板が付いている。この板は電氣的にフライトチューブ本体から絶縁されており、それぞれ別々に電圧をかけられるようになっている。イオンおよび中性粒子検出時には電場が発生しないように先端の板とフライトチューブ本体が同電位になるように配線した。また、 Ar^+ イオンビームがフライトチューブの先端を衝撃し、散乱Arまたは二次イオンがレーザーの通過穴からフライトチューブ内に入るのを防ぐためにフライトチューブ側面に Ar^+ イオンビームの位置を決定するためのアパーチャーを取り付けた。さらに、試料がフライトチューブに接近しすぎると試料で散乱された Ar^+ イオンがレーザーの通る穴から入って来るため、フライトチューブ内に仕切り板を設置して先端にある直径1mmの穴から入った粒子だけがチャンネルトロンで検出されるようにした。

チェンバーのレーザー光入射窓および出射窓には紫外線領域まで透過するサファイアを使用した。レーザー光には紫外線領域の波長の二次高調波が含まれているため、ステンレス製のフライトチューブによって反射したレーザー光がチャンネルトロンに入射するとわずかな光でも光電効果によって二次電子を放出してノイズの原因になる。そこで、レーザー光がフライトチューブに入る前にスリットを置くことにより入射窓によって散乱されたレーザー光を遮断した。

イオンの検出にはチャンネルトロンを用いた。イオンの入射部分には約-3200V、また増倍管の末端部には-90Vの電圧をかけ、増倍された電子を電位0Vの集電極で

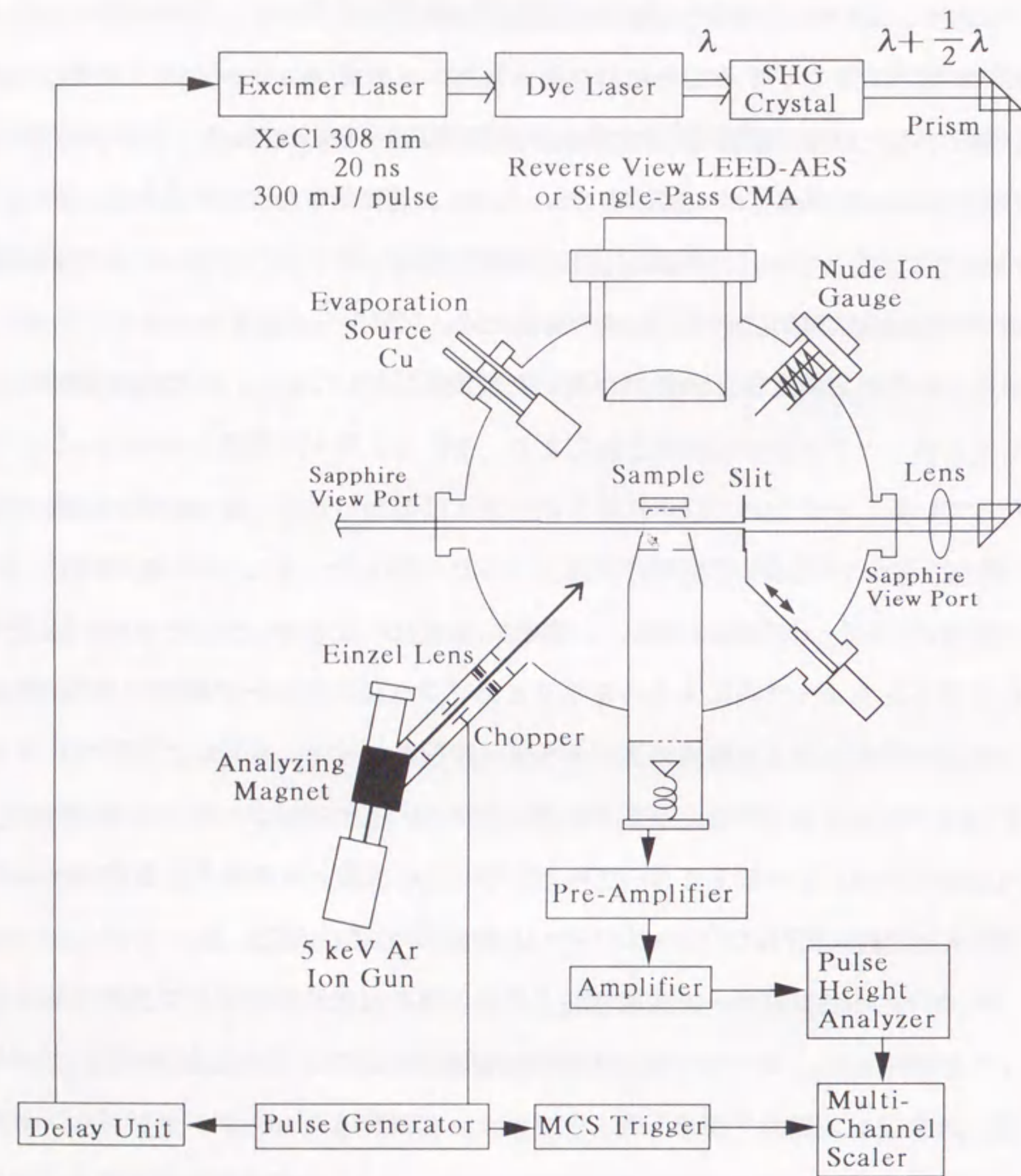


図 2.2 脱離Cu原子およびイオンのエネルギー分布測定実験に用いた装置の概略図

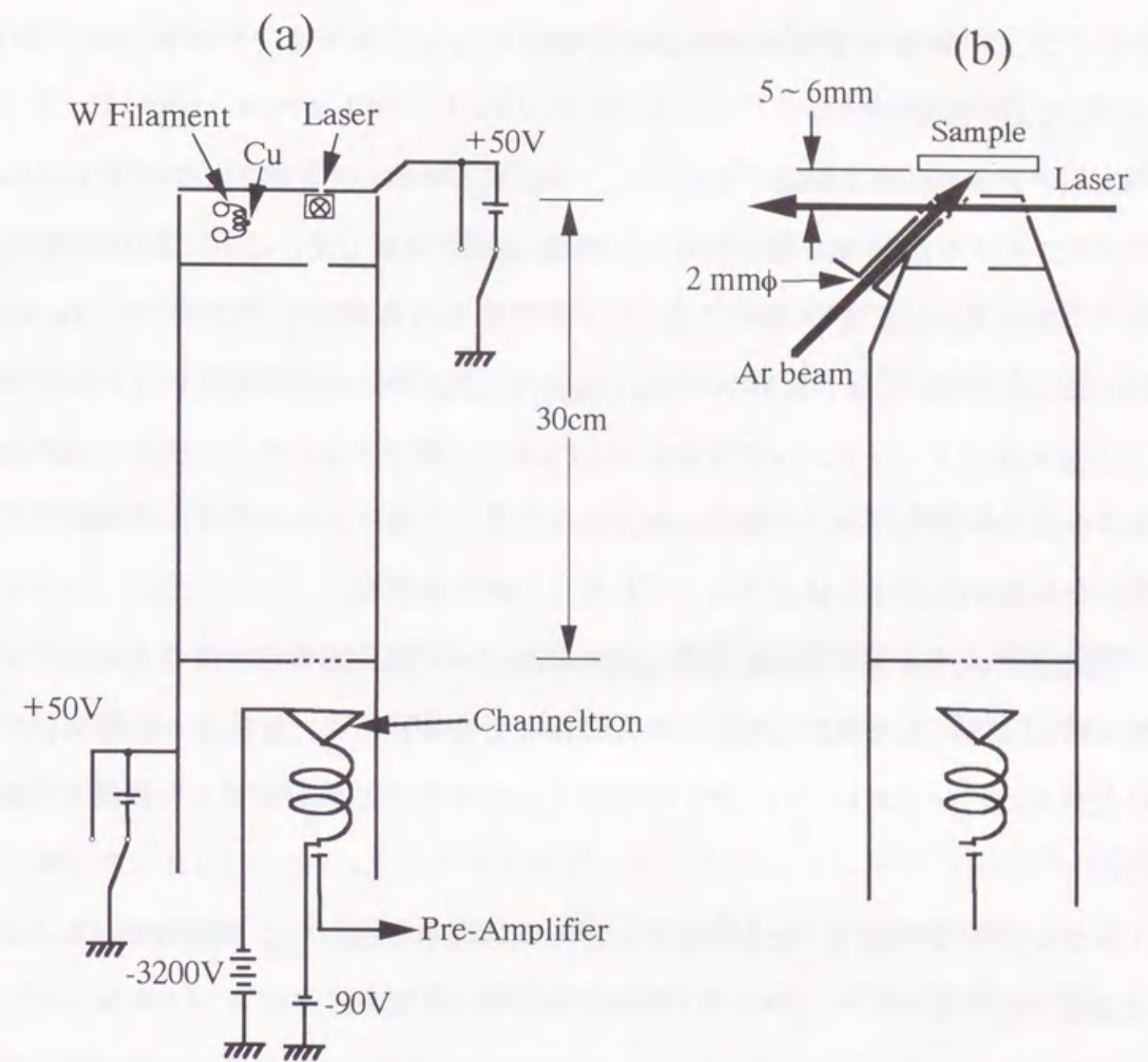


図 2.3 フライトチューブの(a)側面図と(b)平面図

受けるパルスカウンティングモードで使用することでイオンの検出を行った。チャンネルトロンから発生した信号は前置増幅器、主増幅器を通った後、チャンネルトロンによって検出されたイオンからの信号と、チャンネルトロンの暗電流などによるノイズとを分離するために波高分析を行った後マルチチャンネルスケーラー(MCS)により蓄えられた。

Cu原子の共鳴波長を決定するために、フライトチューブ先端近くの内側に、タングステンコイルにCu線を巻き付けたCuの蒸気源を設置した。これに約2Aの電流を流すことでCuを蒸発させた。また、レーザーの波長を変化させる、Second Harmonics Generator (SHG)の角度を変えて二次高調波が発生しないようにする、Cuの蒸気源のフィラメントの電流を切りCu原子が発生しないようにする、引き込み電圧を変化させCuイオンの検出時刻を変えるなどによりチャンネルトロンがカウントした信号がCuイオンによるものであることを確かめた。

Cu原子のエネルギー分布を測定したチェンバーではRBS測定ができないので、被覆率はAES法により測定した。このAES法によって得られた結果を、加熱実験で用いたチェンバーにおいて行ったRBS測定とAES測定の結果と比較して被覆率を求めた。

イオンガンより発生したAr⁺イオンビームは偏向電磁石により質量分析し、2枚の金属平行平板のビームチョッパーによりパルス化した。アインツェルレンズとアパチャーを通した後、試料垂直方向に対して45°で試料に入射した。ファラデーカップで測定したAr⁺イオンビームのフラックスは約 8×10^{13} ions/cm²・sであった。速度分布を求めるにはビームが方形波でなければならない。試料電流を電流電圧変換器を通してシンクロスコープで観察すると、時定数約0.6μsで指数関数的に一定値に近づくことがわかった。これは、チェンバーと試料との間の静電容量と変換器の抵抗を考慮した時定数と同じであるため、ビームは十分方形波となっていると考えられる。また、試料とビームチョッパーとの距離は約85cmであるため、5keVのAr⁺イオンがビームチョッパーを出てから試料に到達するまでに約6μsかかる。これに6μsのパル

ス幅を考慮に入れ、MCSのトリガーに対してレーザーの照射タイミングを遅らせてレーザー光を照射した。中性Cu原子の飛行時間の基準はMCSのスペクトル上においてレーザー光を照射した時刻である。

Cu原子を共鳴イオン化するため、出力約300mJ/pulse、波長308nmのXeClエキシマレーザー(Lambda Physik EMG201MSC)を励起光源とする波長可変の色素レーザー(Lambda Physik FL2002)を用いた。色素レーザーの出力は約10mJ/pulseであり、繰り返し周波数は10Hz、パルスの時間幅は20nsであった。また、色素レーザーから出力されたレーザー(基本波)から二次高調波を発生させるためSHG結晶を通過させた。SHG結晶としてはBBO(β -BaB₂O₄)を用いた。この結晶の二次高調波の変換効率は約10%であった。

二次高調波の強度は、基本波の強度だけでなく、透過した非線形結晶の長さにも依存する。したがって、二次高調波の出力を大きくするため、薄板SHG結晶を回転させて透過する結晶長を変化させ、出力最大になるように調整した。二次高調波の発生は、出力されたレーザー光をプリズムによって基本波と二次高調波に分離し、蛍光紙に当てることで確認した。

共鳴イオン化に用いたCu原子のエネルギー準位を図2.4に示す。Cu原子の共鳴励起にはSHG結晶により発生した第二高調波を、電離には光子密度の高い基本波を用いた。色素レーザーの色素には、第二高調波が218nm近くに発生するように、中心波長が440nmにあるクマリン440を用いた。二次高調波は基本波と同一光路に発生するため、二本のレーザー光を混合したまま直角プリズムにより二度曲げた後、焦点距離約70cmの凸レンズにより集光した。フライトチューブ内におけるレーザー光の直径は約0.9mmであった。

図2.5にCuの速度分布測定で用いたタイミングチャートを示す。周波数可変でパルス幅10μsのパルス発生器からの信号の立ち上がり基準としてMCSをスタートさせた。また、Ar⁺イオンビームのチョッパーはこのパルスの立ち下がり基準としてビームを通し始め、同時にMCSに対しても信号を送ることでスペクトル上にビー

Partial Energy Levels of Cu Atoms

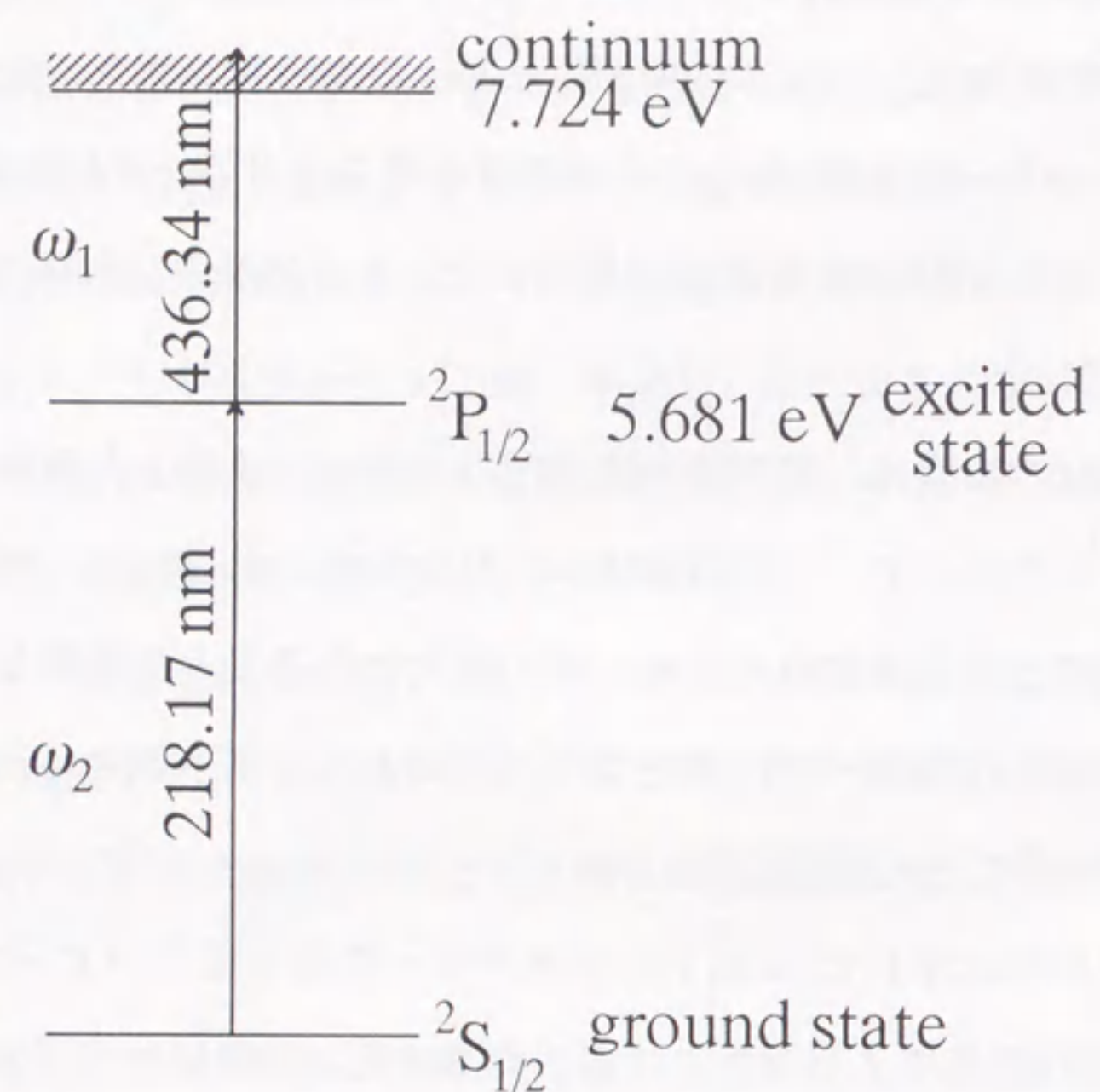


図 2.4 Cu原子の共鳴イオン化に用いたエネルギー準位

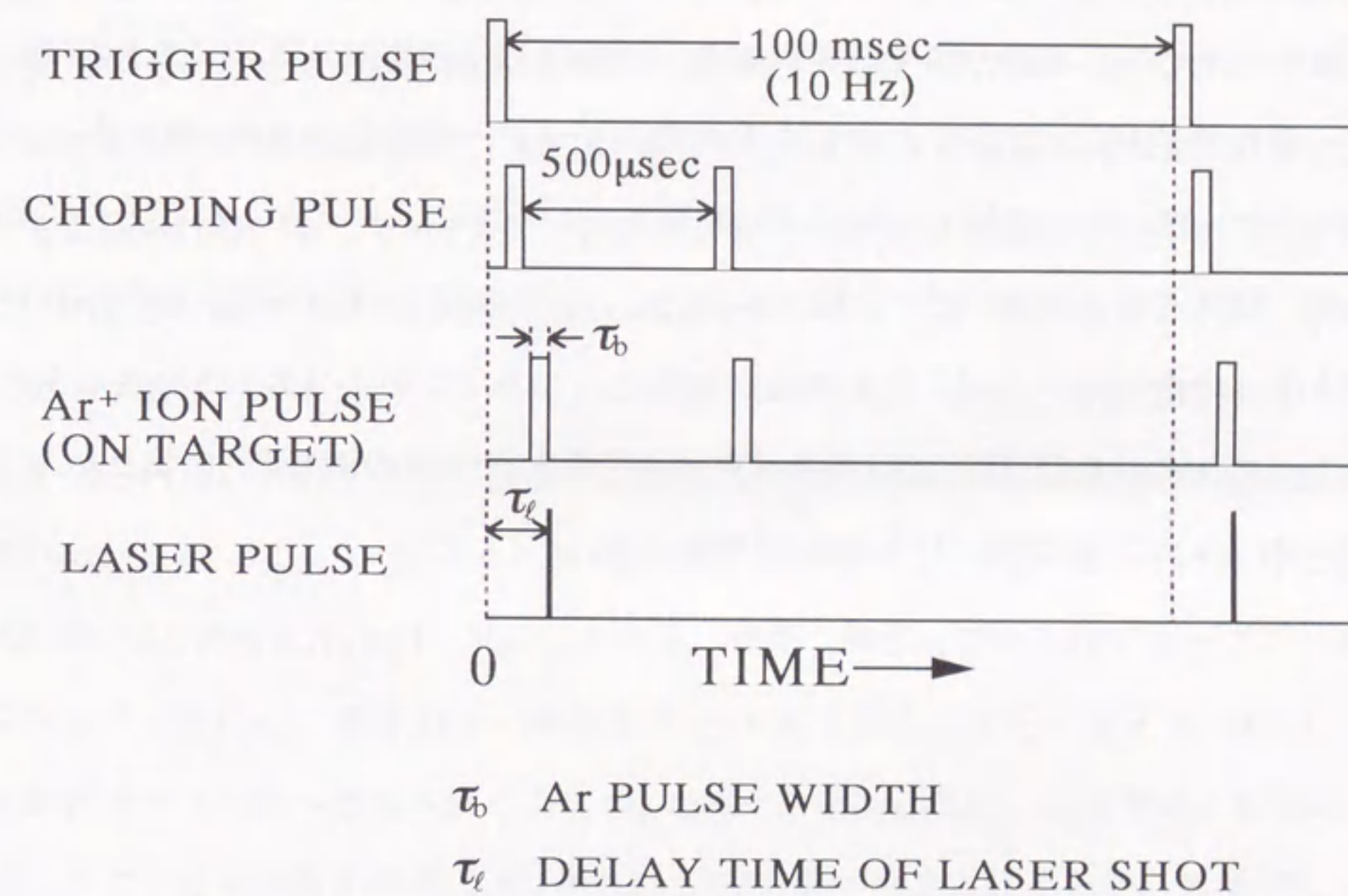


図 2.5 マルチチャンネルスケーラー、Arビームチョッパー、レーザーへの信号パルスと試料におけるビーム電流のタイミングを表すタイミングチャート

ムの出射開始時刻が示されるようにした。Ar⁺イオンビームパルスの時間幅は可変であり、この実験では6μsで行った。

中性Cu原子のエネルギー分布を得るため、試料をアース電位とし、フライトチューブを+50Vにすることで、Ar⁺イオン照射により発生した二次イオンを追い返した。これにより、チャンネルトロンで検出される粒子はレーザーでイオン化された中性Cu原子と、チャンネルトロンに衝突して二次電子を発生するだけのエネルギーを持った散乱中性Arとなった。さらに、中性Cu原子のみのスペクトルを得るためには、散乱中性Arの寄与を取り除く必要がある。中性Cu原子の速度分布スペクトルはレーザー発振後約300μsで得られてしまうので、レーザー発振後約500μs後にもう一度Ar⁺イオンビームを照射し、レーザーを撃たないときのスペクトルを得た。これにより、試料の表面状態やビーム強度がほとんど同じ状態で中性Cu原子を含むTOFスペクトルと含まないスペクトルの両方を得て、この二つのスペクトルを差し引きすることにより中性Cu原子のみのスペクトルを得た。1回のRIS測定に要したAr⁺イオンのフルエンスは約6×10¹³ions/cm²であった。

第3章 活性化エネルギーおよび結合エネルギーの決定方法

3.1 ラザフォード後方散乱分光法による拡散種の深さ分布と拡散係数の決定

ここでは原子Aから成る基板の上に数原子層程度蒸着された原子Bの濃度分布をラザフォード後方散乱分光法(RBS法)によって求め、基板内への拡散係数Dを求める方法について概説する。

表面からの深さ x_0 における原子Aと原子Bとの比が $m(x_0):n(x_0)$ である物質をRBS法で測定することを考える。図3.1に示すように、入射エネルギー E_0 のプロープ粒子は物質に対して垂直に入射し、物質中を深さ x_0 まで進んだ後原子Aおよび原子Bによって散乱される。そして θ の方向へ散乱した後再び物質中を進んで真空中へ脱出する。このとき、図3.2に示したように、深さ x_0 に存在する原子AおよびBで散乱されたプロープ粒子のエネルギースペクトルの高さが $H_A(x_0)$ 、 $H_B(x_0)$ であるRBSスペクトルが得られる。入射プロープ粒子が θ 方向に散乱する原子AとBの散乱断面積をそれぞれ $\sigma_A(x_0)$ 、 $\sigma_B(x_0)$ 、原子AとBの阻止能断面積を ϵ_A 、 ϵ_B 、深さ x_0 における原子AおよびBの密度を $N_A(x_0)$ 、 $N_B(x_0)$ とする。また、深さ x_0 での入射プロープビームのフラックスを $I(x_0)$ 、散乱粒子の検出効率を $\Omega(\theta)$ とする。さらに原子A、Bによって入射粒子が θ 方向へ散乱されるときk-factorをそれぞれ k_A 、 k_B とする。k-factorとは、ここでは入射粒子が原子A、Bによって θ 方向へ散乱されるとき、散乱前のエネルギーに対する散乱後のエネルギーの割合である。

さて、本研究では原子Bは溶質で表面に2~3原子層しか蒸着しないため原子Aの結晶内でのB原子の阻止断面積は無視する。従って阻止能は

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = N_A \epsilon_A \quad (3-1)$$

と近似される。

エネルギー E_0 で表面から垂直入射したプロープ粒子が深さ x_0 まで進んだときのエネルギー E_1 は

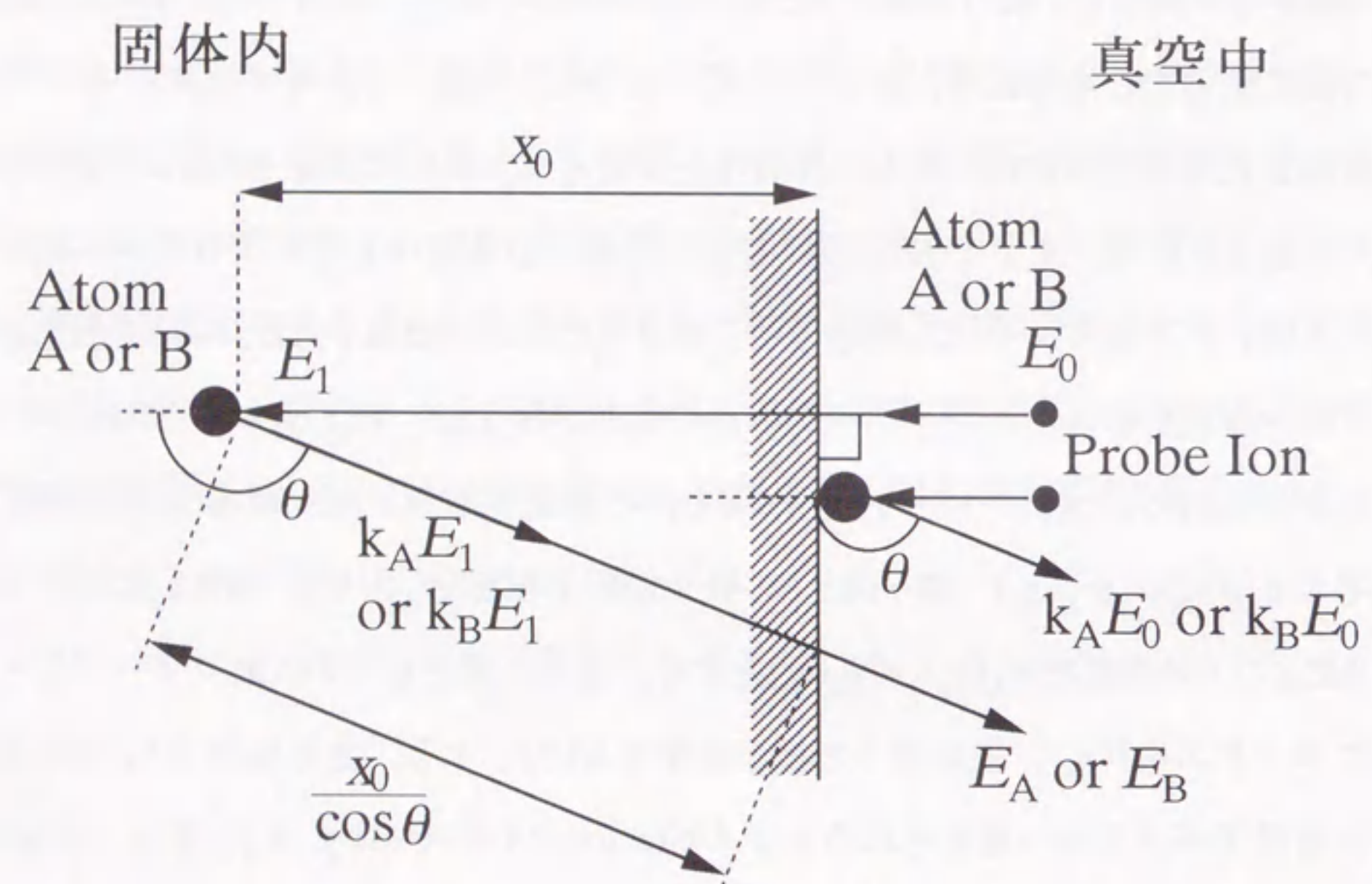


図3.1 RBS測定のプローブイオンが、表面または深さ x_0 にある原子AまたはBによって θ 方向に散乱されたことを示す模式図

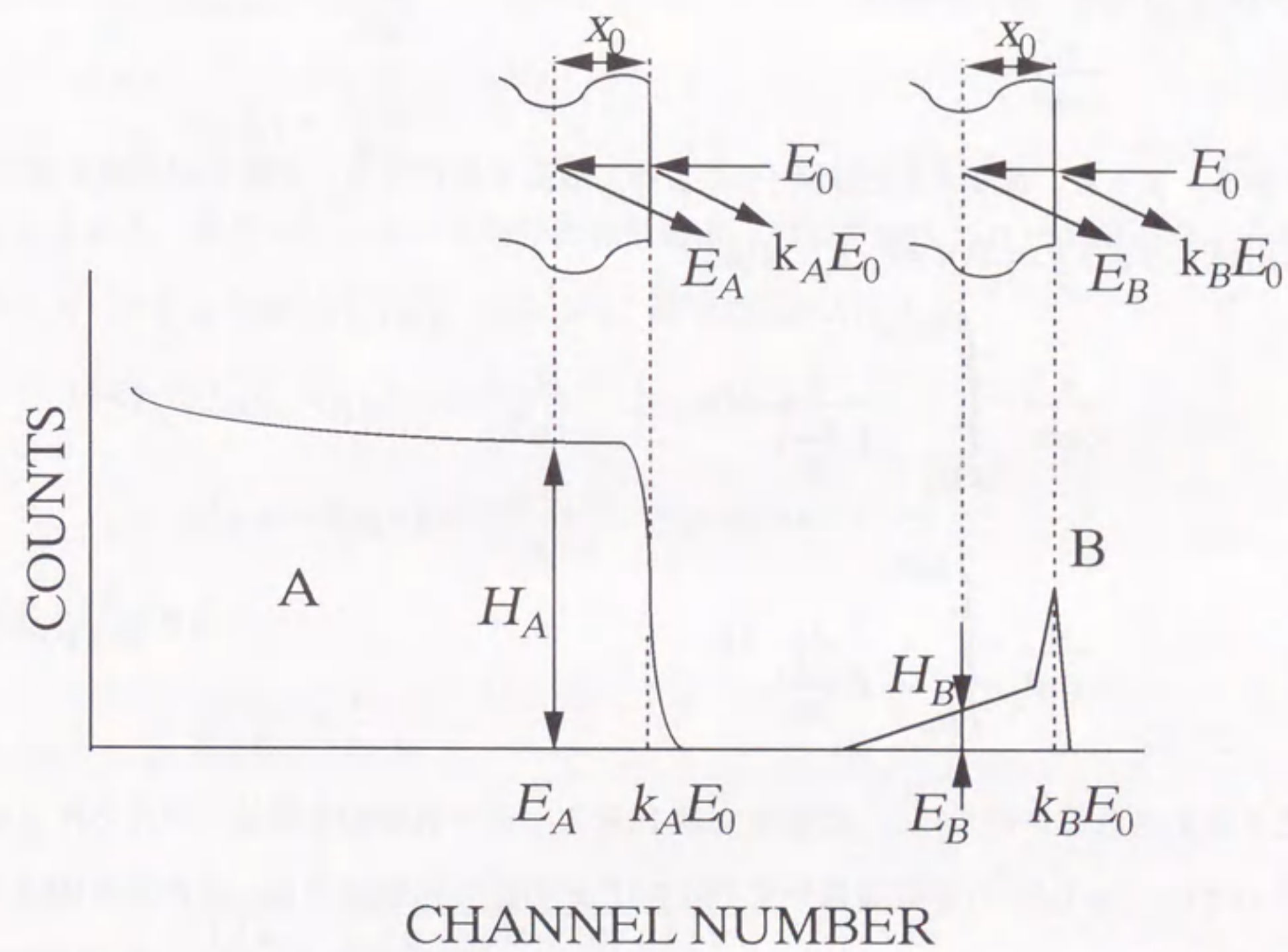


図3.2 深さ x_0 の原子Aまたは原子Bによって散乱されたプローブイオンのスペクトル中における高さ H_A および H_B

$$x_0 = \int_{E_1}^{E_0} \frac{1}{(-\frac{dE}{dx})} dE \quad (3-2)$$

より求められる。深さ x_0 で原子Aまたは原子Bによって散乱されたプローブ粒子のエネルギーはそれぞれ $k_A E_1$ 、 $k_B E_1$ となる。一方、散乱角が θ のため、散乱後、基板から出射するために進む距離は

$$\frac{x_0}{\cos\theta} \quad (3-3)$$

である。よって、原子Aまたは原子Bによって散乱されたプローブ粒子が固体表面から出射するときのエネルギー E_A 、 E_B は、

$$\frac{x_0}{\cos\theta} = \int_{E_A}^{k_A E_1} \frac{1}{(-\frac{dE}{dx})} dE \quad (3-4)$$

$$\frac{x_0}{\cos\theta} = \int_{E_B}^{k_B E_1} \frac{1}{(-\frac{dE}{dx})} dE \quad (3-5)$$

より求められる。阻止能 ϵ_A は参考文献1)によって半実験的な数値で与えられているので(3-2)から(3-5)を数値積分することにより E_A 、 E_B が求まる。この値をRBSスペクトルにおける1チャンネルあたりのエネルギー幅 δE で割ると深さ x_0 に対応する原子Aおよび原子Bのチャンネル数が求められる。

試料内の深さ x_0 と $x_0 + dx_0$ との間にある原子Aおよび原子Bからの入射粒子の散乱強度 δY_A 、 δY_B はそれぞれ

$$\delta Y_A = I(x_0) \Omega(\theta) \sigma_A(E_1, \theta) N_A(x_0) dx_0 \quad (3-6)$$

$$\delta Y_B = I(x_0) \Omega(\theta) \sigma_B(E_1, \theta) N_B(x_0) dx_0 \quad (3-7)$$

と表される。深さが δx_0 だけ深くなったとき原子Aおよび原子Bによって散乱した入射粒子のエネルギーがそれぞれ δE_A および δE_B だけ減少するとき、これらを

$$[S_A(x_0)] = \frac{\delta E_A}{\delta x_0} \quad (3-8)$$

$$[S_B(x_0)] = \frac{\delta E_B}{\delta x_0} \quad (3-9)$$

と書く。任意の深さ x_0 の原子AおよびBから散乱したプローブ粒子のエネルギー E_A および E_B を計算から求めることができるので、 $S_A(x_0)$ 、 $S_B(x_0)$ はそれぞれ

$$S_A(x_0) = -\frac{dE_A}{dx_0} \quad (3-10)$$

$$S_B(x_0) = -\frac{dE_B}{dx_0} \quad (3-11)$$

と表される。単位エネルギーあたりの散乱強度、つまり散乱プローブ粒子のエネルギースペクトルの高さ $H_A(x_0)$ 、 $H_B(x_0)$ は、測定時間を Δt として

$$H_A(x_0) = I(x_0) \Omega(\theta) \frac{\sigma_A(E_1, \theta)}{[S_A(x_0)]} N_A(x_0) \delta E \Delta t \quad (3-12)$$

$$H_B(x_0) = I(x_0) \Omega(\theta) \frac{\sigma_B(E_1, \theta)}{[S_B(x_0)]} N_B(x_0) \delta E \Delta t \quad (3-13)$$

となる。さらに、

$$\frac{N_B(x_0)}{N_A(x_0)} = \frac{n(x_0)}{m(x_0)} \quad (3-14)$$

から

$$\frac{H_B(x_0)}{H_A(x_0)} = \frac{\sigma_B(E_1, \theta)}{\sigma_A(E_1, \theta)} \frac{[S_A(x_0)]}{[S_B(x_0)]} \frac{n(x_0)}{m(x_0)} \quad (3-15)$$

となる。プローブ粒子として $^4\text{He}^+$ イオンを用いると、エネルギー E_1 、散乱角 θ における原子Aおよび原子Bによる $^4\text{He}^+$ イオンの散乱断面積の比は、He、A、Bの質量数を M_{He} 、 M_A 、 M_B 、原子番号を Z_{He} 、 Z_A 、 Z_B として

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{\left(\frac{Z_{He}Z_A e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{(\cos\theta + \sqrt{1 - (\frac{M_{He}}{M_A} \sin\theta)^2})^2}{\sqrt{1 - (\frac{M_{He}}{M_A} \sin\theta)^2}}}{\left(\frac{Z_{He}Z_B e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{(\cos\theta + \sqrt{1 - (\frac{M_{He}}{M_B} \sin\theta)^2})^2}{\sqrt{1 - (\frac{M_{He}}{M_B} \sin\theta)^2}}} \quad (3-16)$$

である。ここで、 $e=1.6022 \times 10^{-19}$ (C)である。(3-15)より、深さ x_0 におけるAとBとの濃度比が求められる。基板原子Aの密度がわかれば任意の深さにおける原子Bの密度がRBSスペクトルから求められる。本実験の場合、基板原子の密度は一定とみなせるので、基板原子であるSiの密度からCu原子の深さ方向分布が求められることになる。

次に、原子Aから成る基板上に蒸着した原子Bの基板内への拡散係数 D を計算する方法について述べる。原子Bを基板上に蒸着後、焼鈍したとき図3.1に示すようにRBSスペクトルの中には原子Bによるピーク(表面ピーク)に加えて、それよりも低エネルギー側に、基板内に溶解した原子Bによるテイリングが現れた場合を考える。この原子Bは焼鈍前にはすべて表面に一様に存在していたとすると、焼鈍後の原子Bの濃度の深さ分布はよく知られているようにガウス分布になる。つまり深さ x 、焼鈍時間 t における原子Bの濃度 $C(x, t)$ は

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3-17)$$

と表される。ここで、 D は拡散係数、 S は定数である。この式の両辺の対数をとると、

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3-18)$$

または

$$\ln 10 \times \log_{10} C(x, t) = \ln \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3-19)$$

となり、 x^2 を横軸に、 $\log_{10} C(x, t)$ を縦軸にとったときの傾きは

$$-\frac{1}{4Dt \ln 10} \quad (3-20)$$

となる。したがってテイリングが存在するRBSスペクトルから表面ピークを差し引き、 x^2 に対して $\log_{10} C(x, t)$ をプロットすると、その傾きから D が求められる。

また、 D_0 を温度に依存しない定数、 E を拡散の活性化エネルギー、 k_B をボルツマン定数、 T を温度とすると

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3-21)$$

とかける。これはまた

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{k_B T} \quad (3-22)$$

と変型されるので、横軸を $-\frac{1}{k_B T}$ 、縦軸を $\ln D$ としたグラフにプロットすると各点にフィッティングした直線の傾きから拡散に対する活性化エネルギー E が求められる。

3.2 イオン衝撃による吸着種の脱離断面積の決定

次にイオン衝撃法により、基板A上に蒸着された表面原子Bの反跳注入と脱離に対するポテンシャル障壁を求める手法について概説する。

単一の吸着金属原子が一様な構造を形成し、基板表面に一層以下存在するときの金属原子の反跳注入および脱離過程を考える。金属原子が基板原子よりも重いとき、入射 Ar^+ イオンとの衝突により運動エネルギーを得た金属原子の大部分は、表面で反射されることなく基板内に反跳注入される。また、入射 Ar^+ イオンは、基板内で基板原子のカスケードを形成し、真空側にはじき出される基板原子により金属原子が反跳され真空へ脱離される(図3.3)。いったん基板内に反跳注入された金属原子は、イオン衝撃による基板原子のカスケード混合により表面に再び戻ってくることはないとする。このことは後述の実験事実に基づいている。 Ar^+ イオンを照射量 ϕ だけ照射した後の基板表面および基板内部の金属原子の濃度を $N_S(\phi)$ および $N_B(\phi)$ とすると²⁾、

$$\frac{dN_S(\phi)}{d\phi} = -(\sigma_R + \sigma_D)N_S(\phi) \quad (3-23)$$

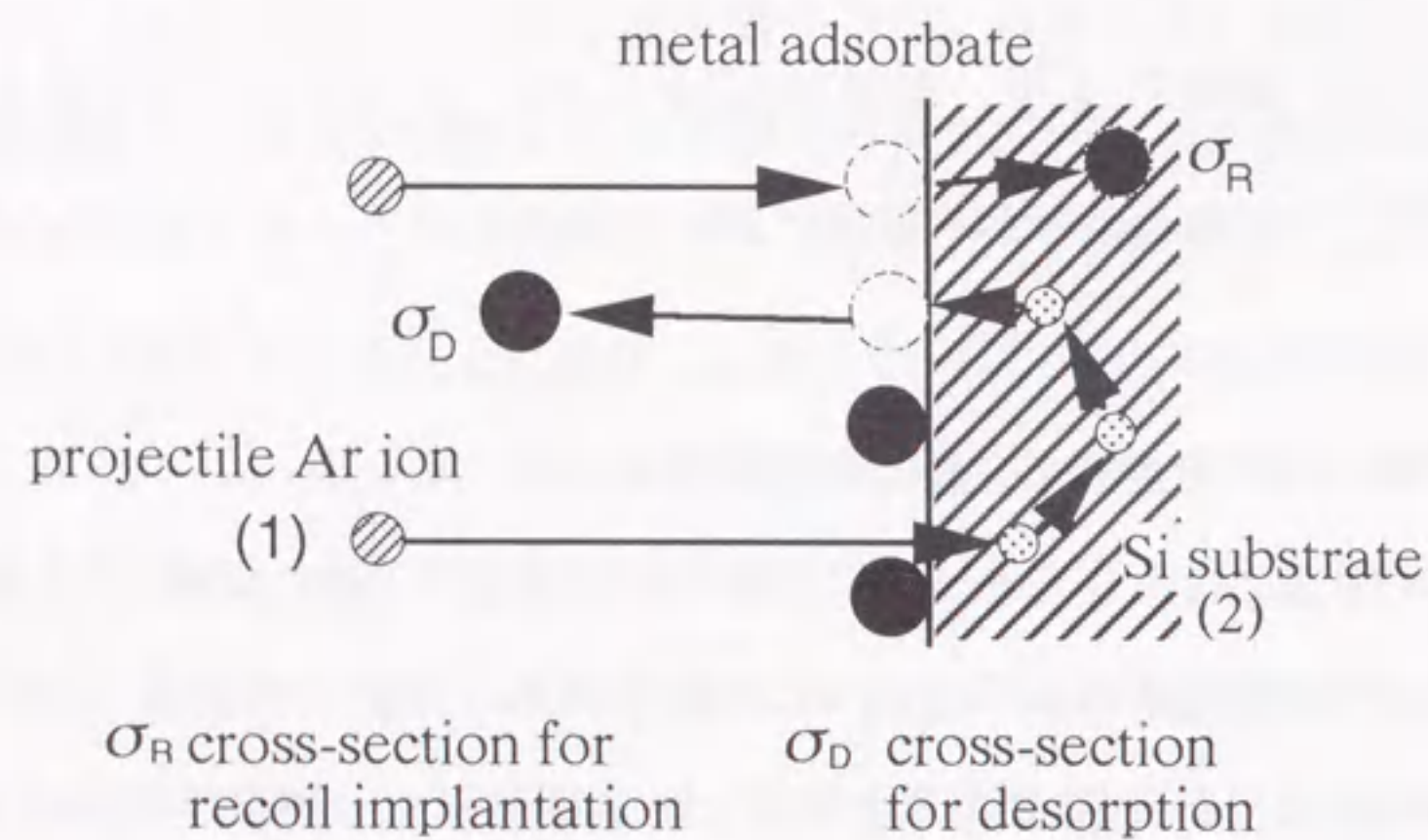


図3.3 Cu原子が一層だけ吸着したSi基板での、Ar⁺イオン衝撃におけるCu原子の反跳注入および脱離過程

$$\frac{dN_B(\phi)}{d\phi} = \sigma_R N_S(\phi) \quad (3-24)$$

が成立する。ここで、 σ_R 、 σ_D は金属原子の反跳注入および脱離断面積である。ここで $N_S(\phi)$ および $N_B(\phi)$ は、 N_S^0 を金属原子の初期表面濃度とすると

$$N_S(\phi) = N_S^0 \exp\{-(\sigma_R + \sigma_D)\phi\} \quad (3-25)$$

$$N_B(\phi) = N_S^0 \frac{\sigma_R}{\sigma_R + \sigma_D} [1 - \exp\{-(\sigma_R + \sigma_D)\phi\}] \quad (3-26)$$

と表される。金属原子の基板表面と基板内の和の濃度 $N_T(\phi)$ は、(3-25)と(3-26)の和となり、

$$N_T(\phi) = N_S^0 \left[\frac{\sigma_R}{\sigma_R + \sigma_D} + \frac{\sigma_D}{\sigma_R + \sigma_D} \exp\{-(\sigma_R + \sigma_D)\phi\} \right] \quad (3-27)$$

で表される。

本実験で用いる入射イオン5keV Ar⁺のSi基板での線形飛程は50Å程度であるのに対し、RBS法の深さ分解能は200Å程度であるので、RBS法で測定される濃度は表面に残った金属原子と基板内に反跳注入された金属原子の濃度の和である。従って、RBS法で測定された金属原子の濃度の減衰曲線に(3-27)をフィッティングさせることにより、反跳注入および脱離断面積を決定することができる。

3.3 イオン衝撃脱離および反跳注入断面積とポテンシャル障壁の関係

入射イオン1による基板上的金属原子3の反跳生成断面積 σ_{13} は、入射粒子と吸着金属原子との衝突のポテンシャルにトーマス-フェルミポテンシャルのpower-law近似³⁾を用いると、以下の式で表される^{2,4,5)}。

$$\sigma_{13} = \int d\sigma_{13}(T) = \int_{U_{3R}}^{\gamma_{13}E} C_m^{13} E^m T^{-1-m} dT \quad (3-28)$$

ここで、 $d\sigma_{13}(T)$ は入射粒子1が金属原子3にエネルギー T を与える微分断面積、 $\gamma_{13}E$ はエネルギー E の入射粒子1から金属原子3に与えられる最大エネルギー、 U_{3R} は金属原子3が反跳注入されるしきいエネルギーである。 C_m^{13} は m に依存する特性定

数で以下の式で表される⁴⁾。

$$C_m^{kl} = \frac{1}{2} \pi \lambda_m a_{kl}^2 \left(\frac{M_k}{M_l} \right) \left(\frac{2Z_k Z_l e^2}{a_{kl}} \right)^{2m} \quad (3-29)$$

ここで λ_m は m によって決まる定数で、 $\lambda_{0.333} = 1.309^3$ 、 $\lambda_{0.250} = 2.54^6$ 、 $\lambda_{0.191} = 2.92^7$ である。また、 a_{kl} は粒子 k と粒子 l との衝突のトーマスフェルミ遮蔽半径、 M_k 、 Z_k 、 M_l 、 Z_l はそれぞれ粒子 k および粒子 l の質量数および原子番号である。 C_m^{13} は k を入射粒子1、 l を金属原子3として値を代入することで得られる。

基板原子の質量数が表面の金属原子よりも小さいとき、入射イオンによって反跳注入された金属原子の基板原子による反射率は数%であるので、ほぼ全てが反跳注入されると見なし得るため、 σ_{13} は反跳注入断面積と近似できる。また、金属原子3が反跳されるしきいエネルギーは反跳注入に対するポテンシャル障壁に相当することになる。

基板内のカスケード散乱により基板外側にはじき出される反跳基板原子2により基板表面上の金属原子3が反跳され脱離する断面積 σ_{23} は次の式で表される。

$$\sigma_{23} = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \int \frac{dE_0}{E_0 S_{22}(E_0)} \int d\sigma_{23}(T) \int d(\cos\theta_0) |\cos\theta_0| P(T, \theta_0) \quad (3-30)$$

ここで、 Γ_m は m に依存する係数、 α は入射イオンの角度に関する関数、 $S_{12}(E)$ および $S_{22}(E_0)$ は基板原子2に対するエネルギー E の入射イオン1および基板原子2に対するエネルギー E_0 の基板原子の核的阻止断面積で、以下の式で与えられる⁸⁾。

$$S_{kl}(E) = \frac{1}{1-m} C_m^{kl} \gamma_{kl}^{1-m} E^{1-2m} \quad (3-31)$$

ここで、 C_m^{kl} は(3-29)と同様の式で与えられ、 γ_{kl} はエネルギーの最大賦与係数であり、エネルギー E の粒子 k が粒子 l と衝突したとき、粒子 l に与える最大エネルギーは $\gamma_{kl} E$ となる。 $d\sigma_{23}(T)$ は基板原子2が金属原子3にエネルギー T を与える微分断面積、 $P(T, \theta_0)$ はエネルギー T を持った粒子が表面から θ_0 方向に放出される確率で、 θ_0 の境界条件は次の通りである。

$$\begin{aligned} P(T, \theta_0) &= 1 & (T \cos^2 \theta_0 \leq U_{3D}) \\ P(T, \theta_0) &= 0 & (T \cos^2 \theta_0 > U_{3D}) \end{aligned} \quad (3-32)$$

粒子間の衝突の微分断面積にトーマスフェルミポテンシャルのpower-law近似⁹⁾を用いると、(3-30)は

$$\begin{aligned} \sigma_{23} &= \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \int_{U_{3D}/\gamma_{23}}^{\gamma_{12} E} \{E_0(1-m)^{-1} C_m^{22} \gamma_{22}^{1-m} E_0^{1-2m}\}^{-1} dE_0 \\ &\quad \times \int_{U_{3D}}^{\gamma_{23} E_0} C_m^{23} E_0^m T^{-1-m} \left(1 - \frac{U_{3D}}{T}\right) \frac{1}{2} dT \\ &\approx \alpha S_{12}(E) \frac{\Gamma_m}{8} \frac{C_m^{23}}{C_m^{22}} U_{3D} \gamma_{23}^{1-m} \\ &= \alpha S_{12}(E) \left(\frac{M_2}{M_3}\right)^m \left(\frac{Z_3}{Z_2}\right)^{2m} \left(\frac{a_{23}}{a_{22}}\right)^{2-2m} \gamma_{23}^{1-m} \frac{\Gamma_m}{8 U_{3D}} \end{aligned} \quad (3-33)$$

となる。ここで、 M_2 および Z_2 は基板原子2の質量数および原子番号、 M_3 および Z_3 は金属原子3の質量数および原子番号、 γ_{23} は金属原子が基板反跳原子から受け取るエネルギーの最大賦与係数、 a_{22} および a_{23} は基板原子2どうしおよび基板原子2と基板原子3の衝突のトーマスフェルミ遮蔽距離である。基板原子2のスputtering断面積を σ_S とする。 σ_S は基板原子がスputteringされる時の断面積であるので、

$$\sigma_S = \sigma_{22} = \alpha S_{12}(E) \frac{\Gamma_m}{8 U_{2D}} \quad (3-34)$$

で与えられ、(3-33)に(3-34)を代入すると、

$$\sigma_{23} = \left(\frac{M_2}{M_3}\right)^m \left(\frac{Z_3}{Z_2}\right)^{2m} \left(\frac{a_{23}}{a_{22}}\right)^{2-2m} \gamma_{23}^{1-m} \frac{U_{2D}}{U_{3D}} \sigma_S \quad (3-35)$$

が得られる。また、 U_{2D} は基板原子の結合エネルギー、 U_{3D} は第二層原子の脱離が起こるしきいエネルギーで、脱離に対するポテンシャル障壁に相当する。

このようにして、(3-27)を用いて求めた反跳注入および脱離の断面積から(3-28)および(3-35)を用いてそれぞれに対するしきいエネルギーすなわちポテンシャル障壁を決定することができる。

3.4 Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布

WintersとSigmundによると、基板表面上の金属原子が、基板内のカスケード散乱によって基板表面方向に運動量を持った基板原子により反跳され脱離する断面積 σ_{23} は(3-30)で表される。脱離した金属原子の運動エネルギー分布の式を求めるため、(3-30)をエネルギー T に関して微分する³⁾。

$$d\sigma_{23}(E_0, T) = C_m^{23} E_0^m T^{-1-m} dT \quad (3-36)$$

金属原子3が、基板原子2からエネルギー T を受け取った後、表面との結合を切ってエネルギー T' で脱離したとき、表面結合エネルギーを U_D とすると、

$$T = T' + U_D \quad (3-37)$$

となる(図3.4)。ここで U_D は脱離の方位角 ϕ に依存しないと仮定する。また、表面垂直方向から測った、金属原子3の基板内から表面への入射角を θ_0 、表面からの出射角を θ とすると、脱離粒子は表面水平方向の運動量を保ったままであるため、

$$T' \sin^2 \theta = T \sin^2 \theta_0 \quad (3-38)$$

となる。また、立体角も $d^2\Omega_0$ から $d^2\Omega'$ に広がる。しかし方位角 ϕ は変化しないので $d^2\Omega_0$ と $d^2\Omega'$ はそれぞれ

$$d^2\Omega_0 = \sin \theta_0 d\theta_0 d\phi \quad (3-39)$$

$$d^2\Omega' = \sin \theta d\theta d\phi \quad (3-40)$$

と表される。(3-38)の両辺を微分すると

$$T' \cdot 2 \sin \theta \cos \theta d\theta = T \cdot 2 \sin \theta_0 \cos \theta_0 d\theta_0 \quad (3-41)$$

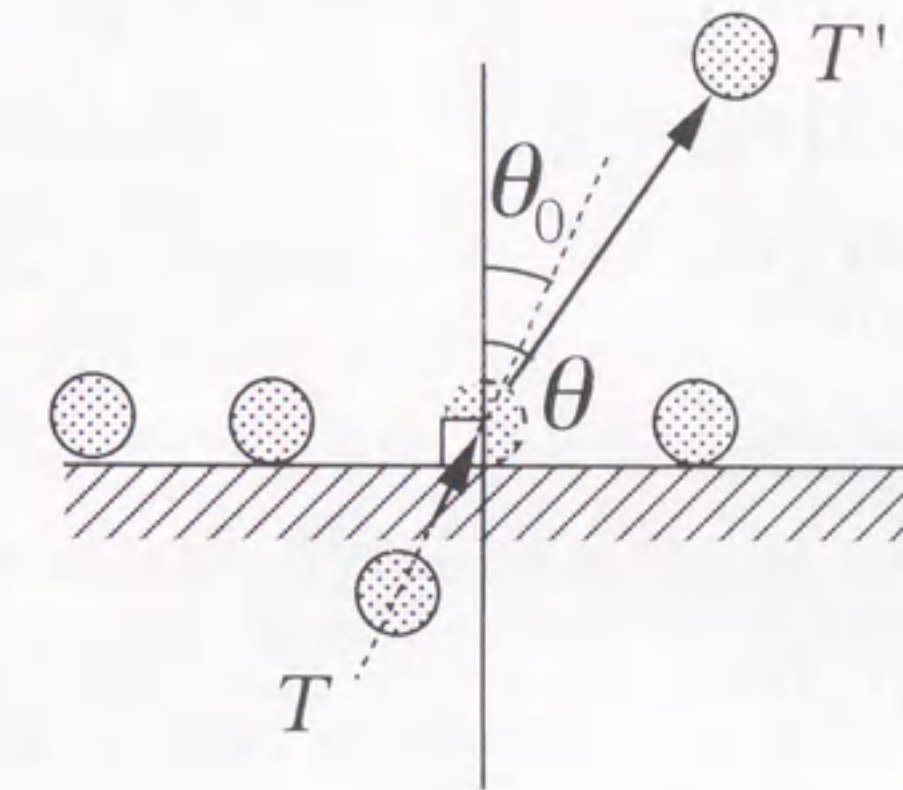
となり、この両辺に $\frac{d\phi}{2}$ をかけると

$$T' \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta d\phi = T \cos \theta_0 \cdot \sin \theta_0 d\theta_0 d\phi \quad (3-42)$$

となり、従って

$$T' \cos \theta d^2\Omega' = T \cos \theta_0 d^2\Omega_0 \quad (3-43)$$

となる。これから、



$$T' \sin^2 \theta = T \sin^2 \theta_0$$

$$T = T' + U_D$$

U_D binding energy

図3.4 表面上の原子が固体内部の原子により反跳し表面との結合を切って真空中へ脱離するときの模式図

$$\int \sigma_{23}(E_0, T) dT \int d(\cos\theta_0) |\cos\theta_0| P(T, \theta_0) \\ = \int dT d(\cos\theta_0) C_m^{23} E_0^{-m} T^{-1-m} |\cos\theta_0| P(T, \theta_0) \quad (3-44)$$

と変形される。また、

$$d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\phi = -d\phi d(\cos\theta)$$

であるから、微分形にするため $d(\cos\theta_0)P(T, \theta_0)$ を $d^2\Omega_0$ と置き換え、積分は $P=1$ の範囲で行うとする。さらに(3-37)と(3-43)から

$$dT T^{-1-m} |\cos\theta_0| d^2\Omega_0 \\ = dT \frac{T |\cos\theta_0| d^2\Omega_0}{T^{2+m}} \\ = dT \frac{T' |\cos\theta| d^2\Omega}{T^{2+m}} \\ = dT' \frac{T' |\cos\theta| d^2\Omega}{(T'+U_D)^{2+m}} \quad (3-45)$$

となるので、微分断面積は

$$\frac{d\sigma_D(E, T')}{dT' d^2\Omega} = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \int \frac{dE_0}{E_0 S_{22}(E_0)} \frac{C_m^{23}}{E_0^m} \frac{T' |\cos\theta|}{(T'+U_D)^{2+m}} \quad (3-46)$$

と表される。 E_0 の積分は、基板原子が表面の金属原子を脱離させられるエネルギーから、入射粒子との直衝突によって得られるエネルギーまでの範囲で行うので

$$\frac{d\sigma_D(E, T')}{dT' d^2\Omega} = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \left\{ (\gamma_{12} E)^{m-1} - \left(\frac{U_D}{\gamma_{23}} \right)^{m-1} \right\} (1-m) \frac{C_m^{23}}{C_m^{22}} \frac{T' |\cos\theta|}{(T'+U_D)^{2+m}} \quad (3-47)$$

となる。このエネルギー分布は

$$T' = \frac{U_D}{1+m} \quad (3-48)$$

において最大値を取り、また $U_D \ll T'$ となる範囲において T'^{-m-1} に比例する。実験で得られた分布の $U_D \ll T'$ となる範囲から m を求め、これと最大値を取る T' の値から表面結合エネルギーを決定できる。

3.5 バルクからのスパッタ原子のエネルギー分布

バルクの場合、表面第一層のみの場合と比較して表面原子と基板原子が同じ種類なので、バルク中でカスケードを起こしたCu原子の粒子束がそのまま表面原子の脱離粒子束になるので(3-30)から $d\sigma_{23}(T)$ を消去すると、脱離の微分断面積は、

$$d\sigma_D = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \frac{dE_0}{E_0 S_{22}(E_0)} d(\cos\theta_0) |\cos\theta_0| P(T, \theta_0) \quad (3-49)$$

となる。ここで、

$$S_{22}(E_0) = \frac{1}{1-m} C_m^{22} \gamma_{22}^{1-m} E_0^{1-2m} \quad (3-50)$$

であり、また $\gamma_{22}=1$ であるので

$$S_{22}(E_0) = \frac{1}{1-m} C_m^{22} E_0^{1-2m} \quad (3-51)$$

となる。従って、

$$d\sigma_D = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \frac{dE_0}{C_m^{22} E_0^{2-2m}} d(\cos\theta_0) |\cos\theta_0| P(T, \theta_0) \quad (3-52)$$

となる。表面原子の場合と同様に立体角の変化と表面結合エネルギーを考慮に入ると

$$E_0 |\cos\theta_0| d^2\Omega_0 = E_0' |\cos\theta| d^2\Omega \quad (3-53)$$

$$E_0 = E_0' + U_D \quad (3-54)$$

から

$$\frac{E_0 (1-m) dE_0}{C_m^{22} E_0^{3-2m}} |\cos\theta_0| d^2\Omega_0 = \frac{E_0' (1-m) dE_0'}{C_m^{22} (E_0' + U_D)^{3-2m}} |\cos\theta| d^2\Omega \quad (3-55)$$

となるので

$$\frac{d\sigma_D}{dE_0' d^2\Omega} = \frac{\Gamma_m}{2} \alpha S_{12}(E) \frac{E_0' (1-m)}{C_m^{22} (E_0' + U_D)^{3-2m}} |\cos\theta| \quad (3-56)$$

となる。これが求める運動エネルギー E_0' に対する分布を与える。このエネルギー分布は

$$E_0 = \frac{U_D}{2-2m} \quad (3-57)$$

において最大値を取り、また $U_D \ll E_0'$ となる範囲において $E_0'^{2m-2}$ に比例する。実験で得られた分布の $U_D \ll E_0'$ となる範囲から m を求め、これと最大値を取る E_0' の値から表面結合エネルギーを決定できる。

参考文献

- 1) J. W. Mayer and E. Rimini, "Ion Beam Handbook for Material Analysis" (Academic Press, 1977).
- 2) M. Inoue, S. Tanaka, J. Yuhara, and K. Morita, Nucl. Instrum. Methods. **B 58** (1991) 411.
- 3) K. B. Winterbon, P. Sigmund, and J. B. Sanders, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. **37** (1970) 14.
- 4) P. Sigmund, Phys. Rev. **184** (1969) 383.
- 5) H. F. Winters and P. Sigmund, J. Appl. Phys. **45** (1974) 4760.
- 6) S. Kalbitzer and H. Oetzmann, Radiat. Eff. **47** (1980) 57.
- 7) K. B. Winterbon, Radiat. Eff. **13** (1972) 215.
- 8) P. Sigmund, in : Sputtering by Particle Bombardment I, Ed. R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981) p. 9.
- 9) K. Morita, M. Takami, and H. Ohno, Surf. Sci. **148** (1984) L677.

第4章 Si(111)表面に吸着したCuおよびAg層の加熱挙動

4.1 はじめに

半導体集積回路にCuを配線材料として使用する場合、Si基板にはCu線が接続されるため、Si基板上に蒸着された一原子層以上のCuの加熱に対するふるまいを調べることは重要である。これまでは、Si(111)表面上に室温でCuを蒸着すると、Cuは表面がやや粗い層状成長(Frank-van-der-Merwe型成長)をすること¹⁻⁴⁾、Cu層とSi原子が混合すること^{3,5-9)}、また、SiとCuが強く結合すること^{5,7,10-13)}が報告されている。また、高温でCuを蒸着または室温で蒸着した後加熱するとCu層はCu₃Siシリサイドとなり^{10,12,14)}、また成長様式も一層+島状成長(Stranski-Krastanov型成長)となるため^{8,12)}、成長した島もCu₃Siシリサイドである^{2,5,7,9,15)}と報告されている。しかし、集積回路の配線材料としてCuを用いるときの問題点は、CuをSi基板と接続したときCuがSi基板内へ拡散してしまうことであり、これらの報告の中でも深さ方向分布の測定は、室温で蒸着されたCu層内へ拡散したSi原子に対して行われているだけであり^{3,7,9)}、Cuの拡散については報告がない。そこで本研究では2~3MLのCuをSi(111)表面に蒸着し、Cuの被覆率の加熱による変化を調べ、また、415から460°Cの範囲でSi結晶内におけるCuの拡散係数および拡散の活性化エネルギーを求め、これまでに報告されている値と比較した。

一方、Si(111)表面上に室温でCuを1ML程度蒸着した後Siを500°C程度で加熱、またはSiを加熱しながらCuを蒸着するとSi(111)表面は下地Siとは不整合の"5x5"構造を示す。この"5x5"構造は不整合構造のため構造決定が困難であり、未だに明らかになっていない。表面の超周期構造は吸着金属と基板Si原子および吸着金属間の相互作用の結果、表面エネルギーが最低の状態になるように再配列したものであるため、その構造における吸着金属の結合の強さには興味を持たれる。Cuと同族元素であるAuについては、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造を形成しているAu原子の被覆率が加熱により減少する活性化エネルギーは2.7eVと報告されているが^{16,17)}Si(111)-"5x5"-Cu表面上

のCuについては報告例はない。Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上のAg原子の結合の強さについてはこれまでにいくつかの報告があるが、AES法¹⁸⁾、およびRHEED-TRAXS法¹⁹⁾による等温焼鈍実験では活性化エネルギーを約3.0eVと求めているのに対して、当研究室の等時焼鈍実験では0.82eVとなった。また、イオン衝撃による反跳注入に対するポテンシャル障壁は0.60eVであり、まだ統一した結論が得られていない。

そこでまず、本研究では、Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の被覆率が減衰する反応の反応係数と活性化エネルギーを、LEED-AES-RBS法を併用して求めた。次に、Agがアイランドを形成しないようにRBS法により初期蒸着量を1ML以下としたSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面を等温焼鈍することにより被覆率の減衰曲線を求め、Agの減少に対する反応係数および活性化エネルギーを求めた。その結果をイオン衝撃に対する反跳注入のポテンシャル障壁と比較した。

4.2 実験結果

4.2.1 Si(111)表面上のCu吸着層の加熱挙動

Si(111)表面上のCu原子の加熱に対する安定性を調べるために、2~3MLのCu膜の、200°Cから400°Cにおける10または15分間の等時焼鈍による変化が測定された。各加熱温度においてこの表面の構造とCuの被覆率がLEED、AESおよびRBS法を用いて測定された。いずれの膜厚においても焼鈍により図4.1に示すようなSi(111)-"5x5"-CuのLEEDパターンが観測された。このパターンは1x1スポットのまわりに六角形のパターンが現れているためhexagonalパターンと呼ばれている。この実験は2種類の方法で行われた。1つは試料上の同じ測定位置で蒸着直後およびすべての焼鈍後にLEED、AESおよびRBSの3種類の測定を行う方法で、もう一方は、試料上にCuがほぼ一様に蒸着されていることを利用し、初期蒸着量の測定は一様蒸着されている範囲の中の一部をRBS測定することによって求め、焼鈍後にはまた他の部分でRBS測定するという方法である。これによってRBS測定によって使用されたHe⁺イオンビームの影響を調べた。常に試料上の同じ位置で測定した場合の、それぞれの

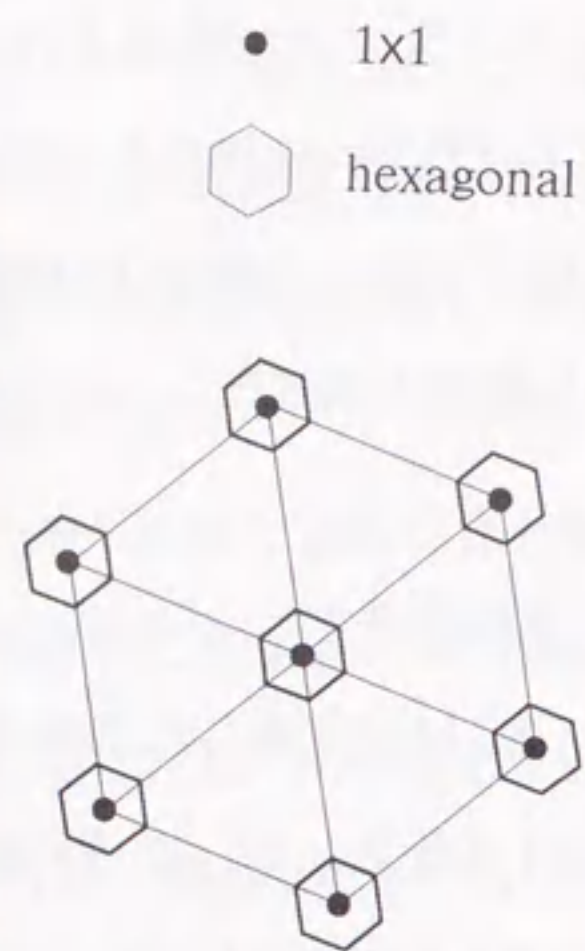
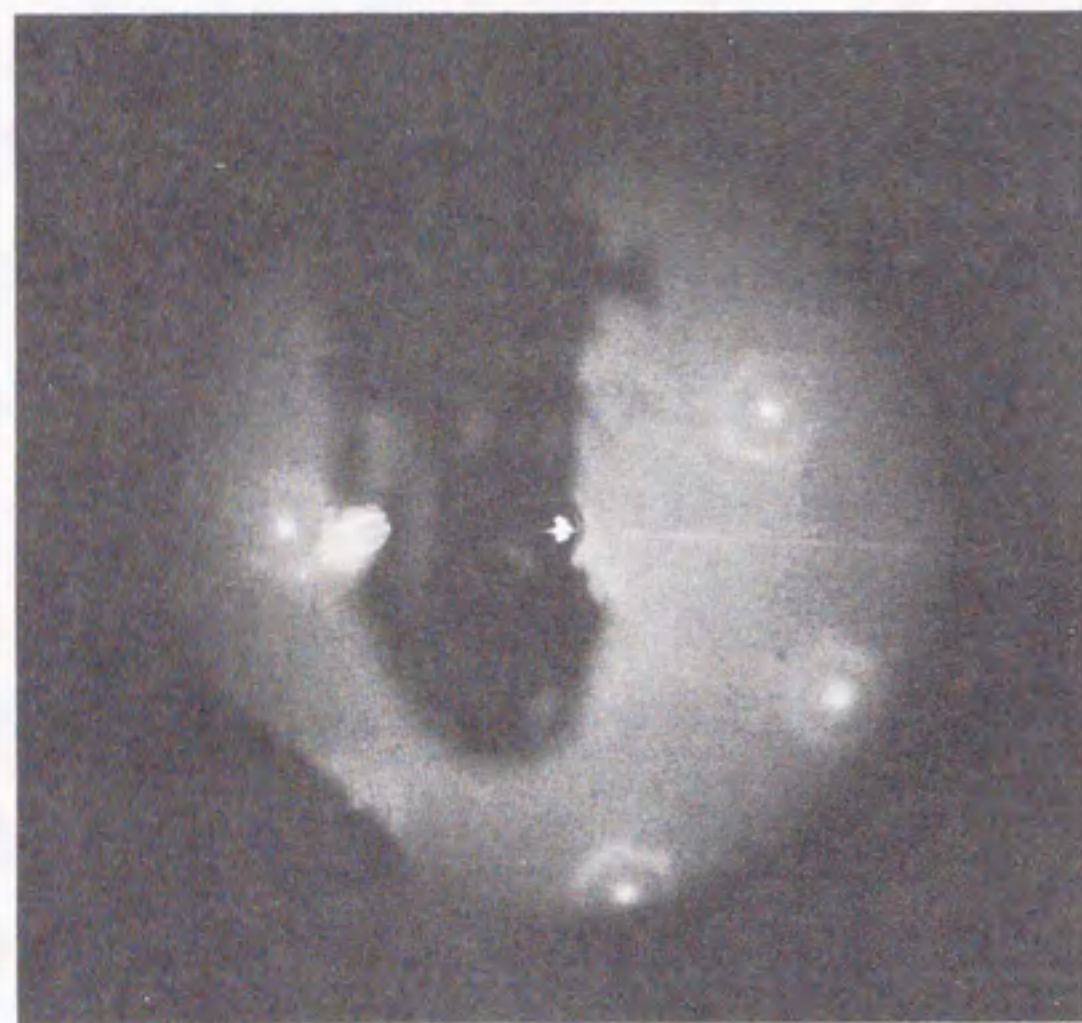


図 4.1 Si(111)表面上にCuを蒸着した後460°C以下で加熱したとき観察されたhexagonal LEEDパターン

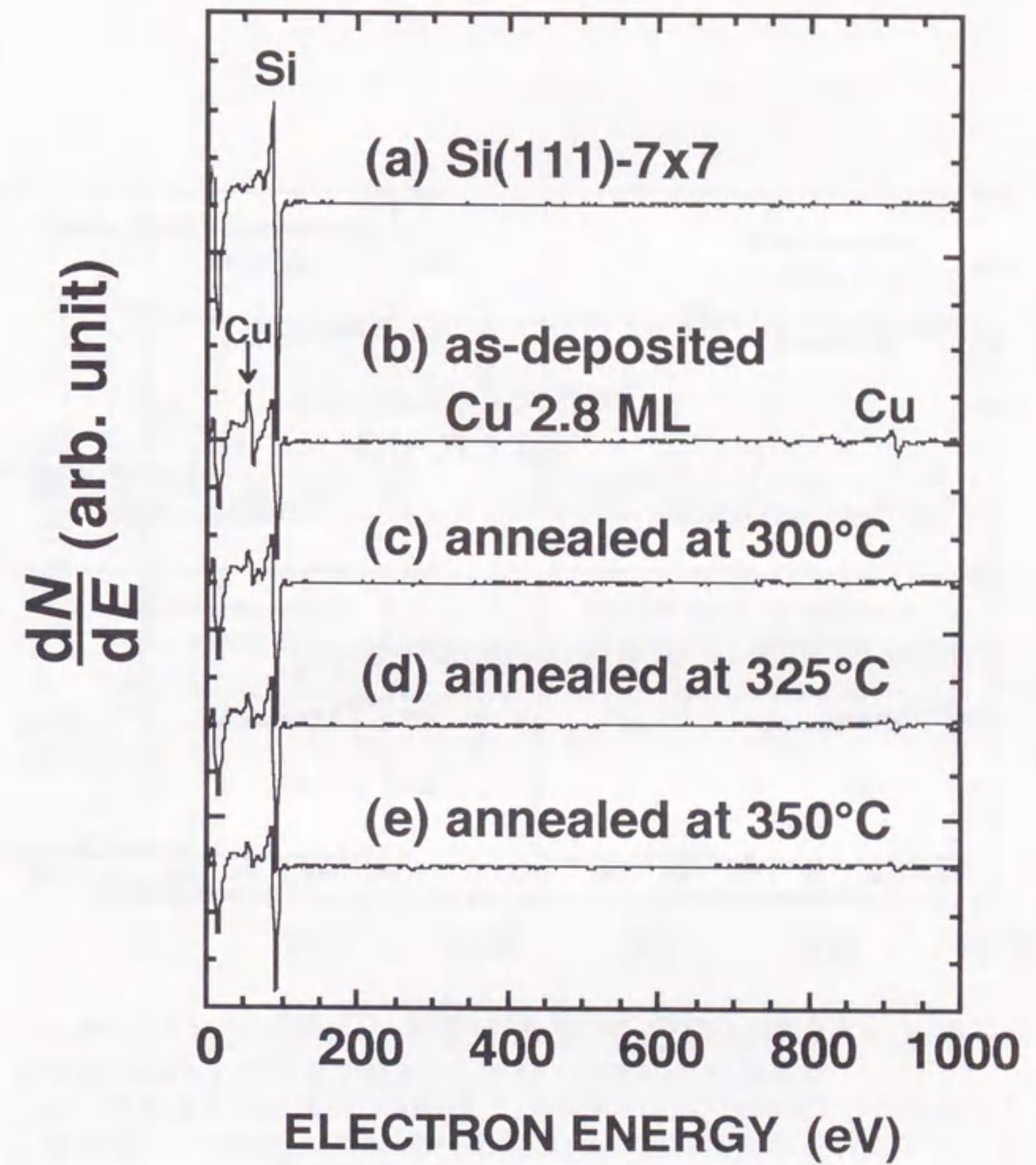


図 4.2 蒸着直後およびそれぞれの加熱後でのLEED、AES、RBS測定を試料上の同じ測定点で行った場合に得られたAESスペクトル。それぞれ、(a)Si(111)-7x7清浄表面、(b)蒸着直後、および(c)300°C、(d)325°C、(e)350°Cの加熱後のAESスペクトルである。

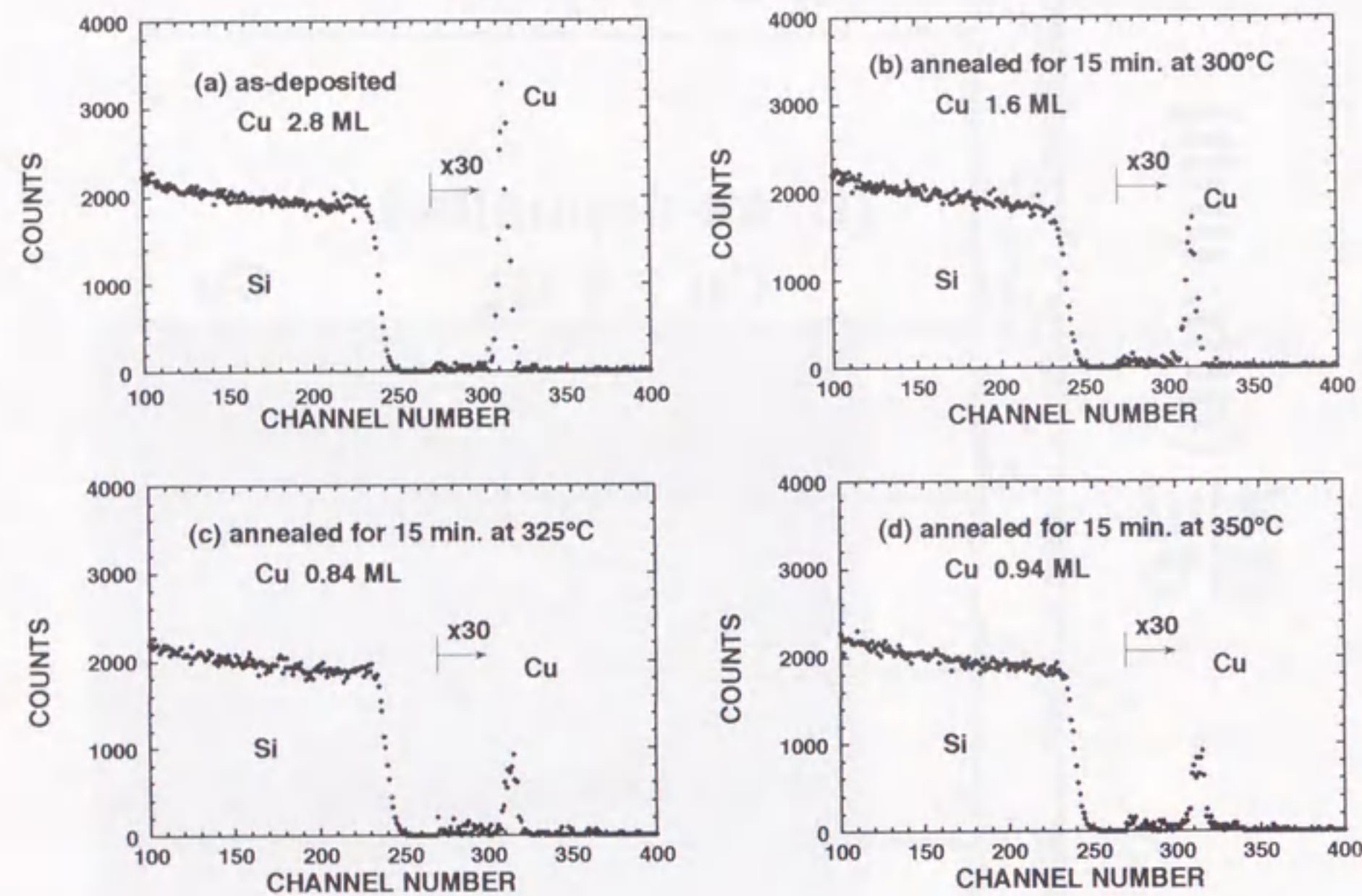


図 4.3 Si(111)-7x7表面上にCuを蒸着した直後およびそれぞれの加熱後でのLEED、AES、RBS測定を試料上の同じ測定点で行った場合に得られたRBSスペクトル。それぞれ、(a)蒸着直後および(b)300°C、(c)325°C、(d)350°Cの加熱後のRBSスペクトルである。

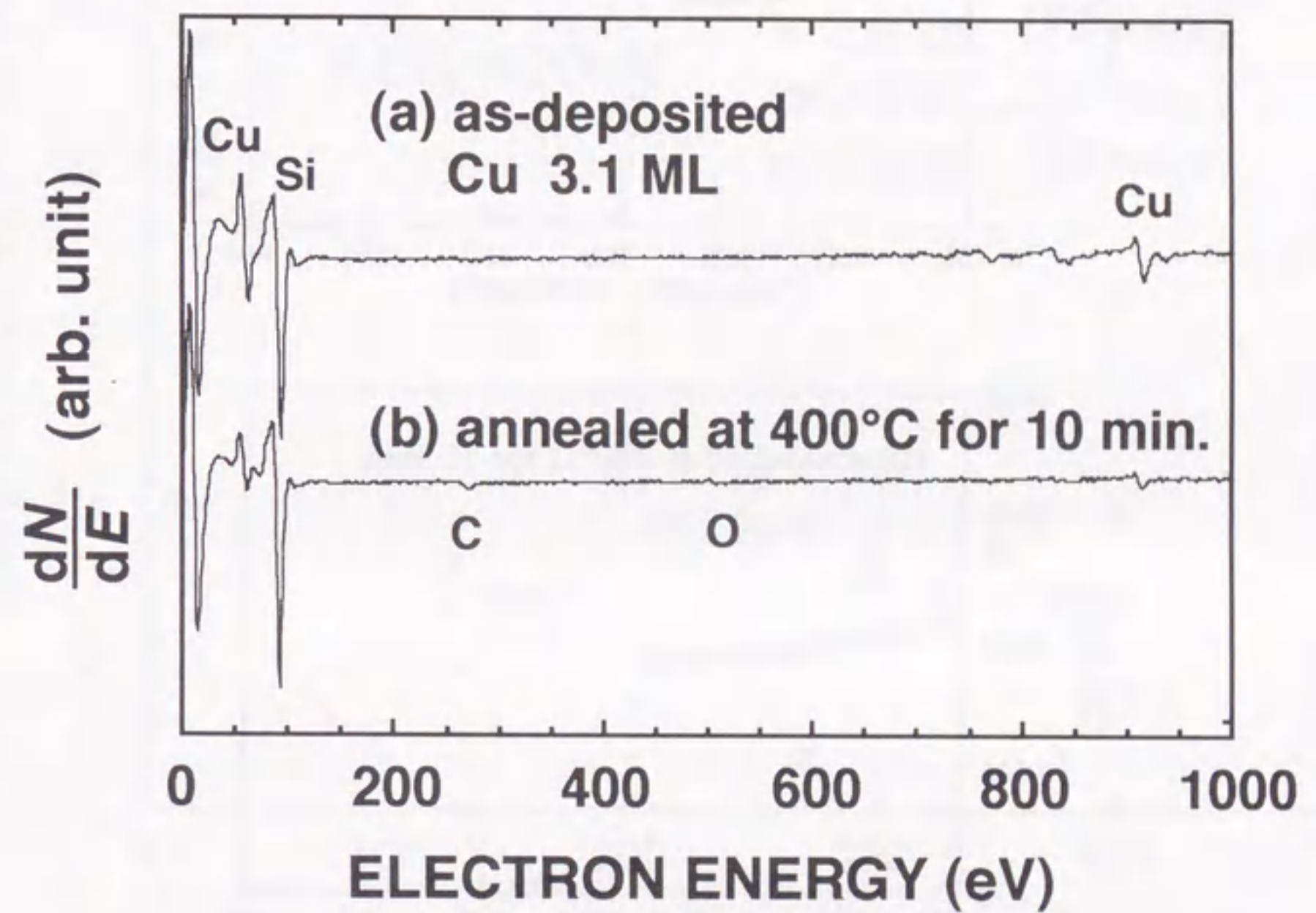


図 4.4 Si(111)-7x7表面上にCuを蒸着した直後および加熱後でのLEED、AES、RBS測定を試料上の異なる測定点で行った場合に得られたAESスペクトル。それぞれ、(a)蒸着直後、(b)400°C10分間の加熱後のAESスペクトルである。

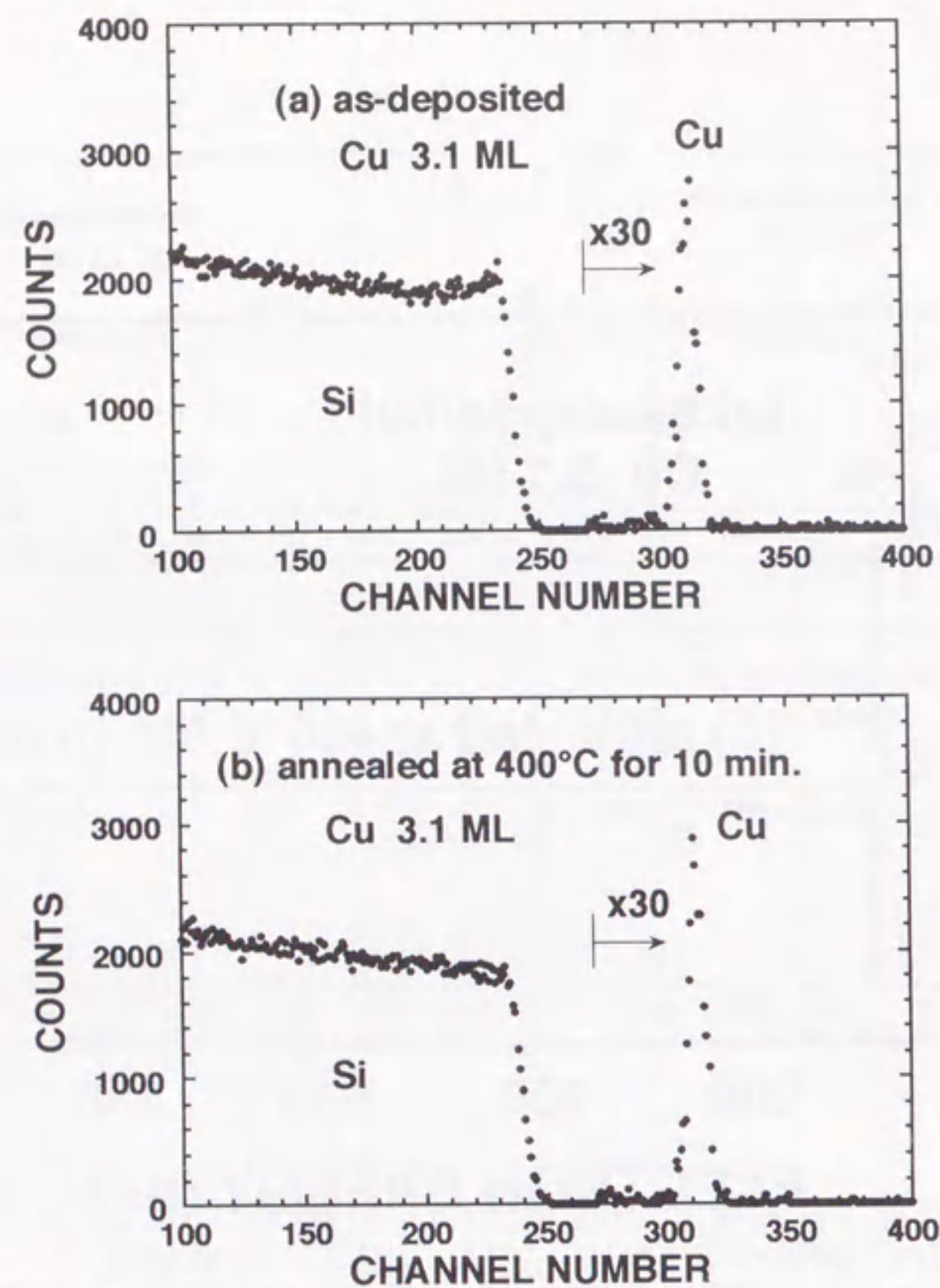


図 4.5 Si(111)-7x7表面上にCuを蒸着した直後および加熱後でのLEED、AES、RBS測定を試料上の異なる測定点で行った場合に得られたRBSスペクトル。それぞれ、(a)蒸着直後、(b)400°C10分間の加熱後のRBSスペクトルである。

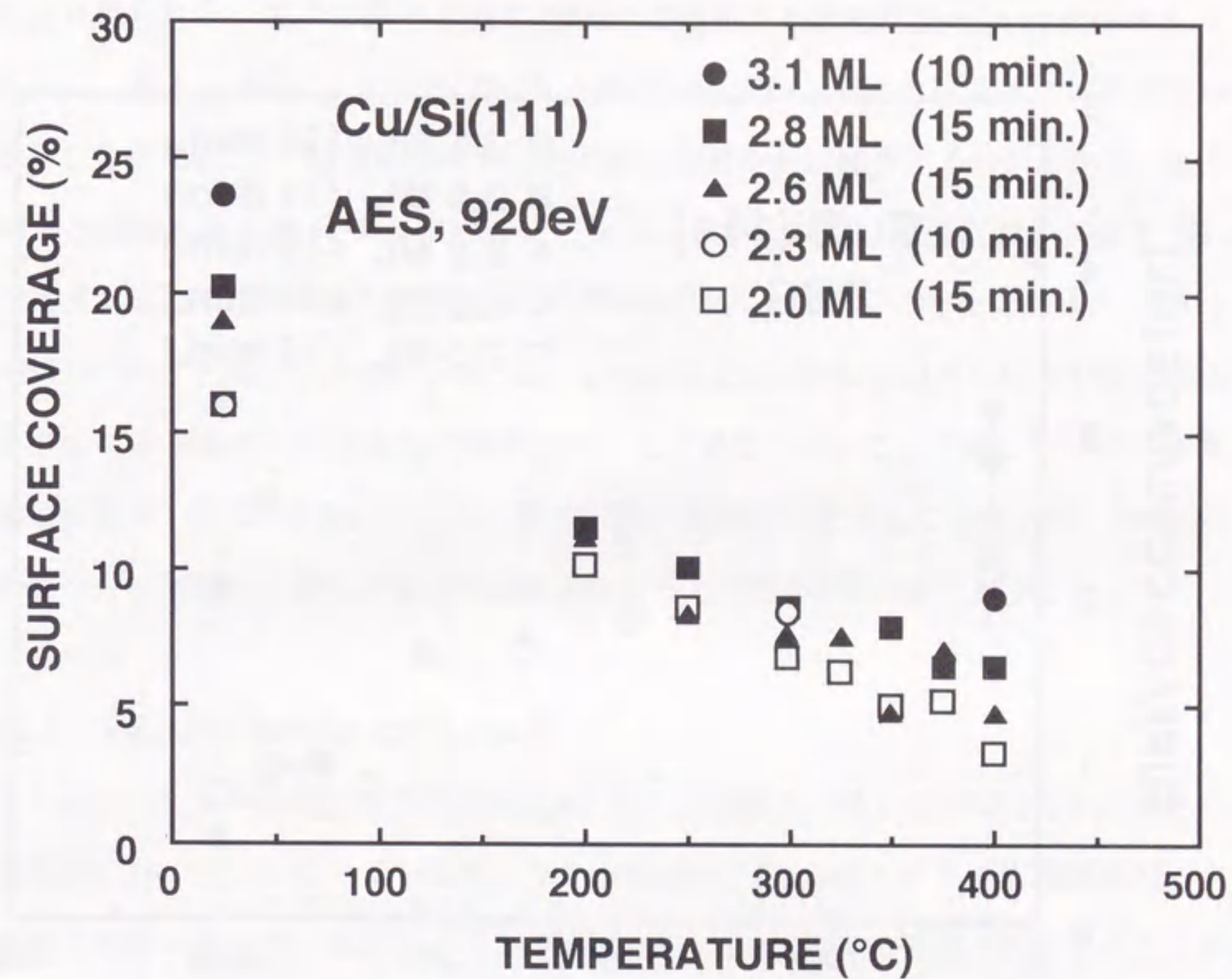


図 4.6 加熱前にRBS測定のためHeビームを照射した試料上の測定点(■, □)と、RBS測定しなかった測定点(●, ▲, ○)において、AES法によって得られたCuの被覆率の加熱による変化

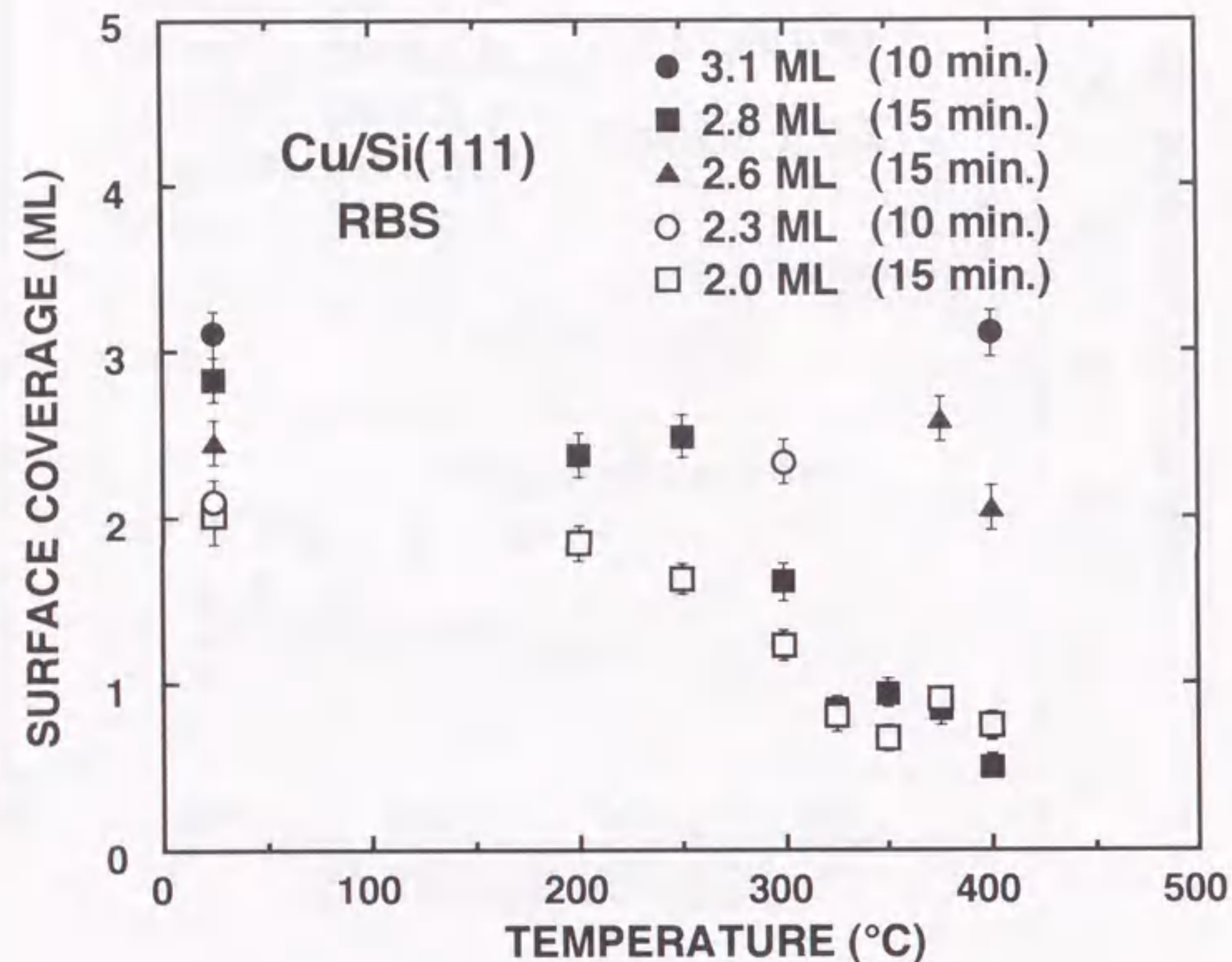


図4.7 加熱前にRBS測定のためHeビームを照射した試料上の測定点(■, □)と、RBS測定しなかった測定点(●, ▲, ○)において、RBS法によって得られたCuの被覆率の加熱による変化

実験の段階において得られたAESおよびRBSスペクトルを図4.2および4.3に示す。また、加熱するごとに試料上の測定位置を移した場合のAESおよびRBSスペクトルを図4.4および4.5に示す。AESスペクトルからはCuの信号強度から得られたCuの表面濃度が、RBSスペクトルからはCuの被覆率が得られる。AES法およびRBS法により得られた、種々の膜厚に対するCuの被覆率をそれぞれ図4.6および図4.7に示す。図4.6から、Cu-LVVオーグ電子の測定から求めた被覆率は加熱温度の上昇と共に300°Cまで急速に減少し、そのあとゆるやかに減少するのがわかる。他方AESと同時に得た図4.7のRBSのデータは、試料上の同じ位置において繰り返しRBS測定した初期被覆率2.8MLおよび2.0MLの場合の被覆率の変化はほぼ図4.6のAESのデータと同じであるが、3.1ML、2.6MLおよび2.3MLの膜厚の場合の様に場所を移してRBS測定した場合の被覆率はほとんど変化しないことを示している。また、初期被覆率2.6MLの実験では375°Cの加熱では被覆率が変化していないが、400°Cの加熱を行った後同じ測定位置でRBS測定を行うと被覆率が2.0MLに減少した。

4.2.2 Si結晶内におけるCu原子の拡散

2~3MLのCuが蒸着されたSi表面を400°Cより高温で加熱した後RBS測定すると、加熱前にHe⁺イオンビームを照射しなかった場合、Cuのスペクトルには表面ピークに加えて低エネルギー側にテイリングが現れた。CuはSi内に容易に拡散することが知られているため、Cuは表面の1MLを残してSi結晶内に拡散したと考えられる。Cu原子がSi表面から内部へ拡散するときの拡散係数を求めるために、Cuを2~3ML蒸着したSi(111)表面を415、430、445および460°Cで等温焼鈍し、RBS法によりSi結晶内のCu濃度分布の変化を測定し、その表面をLEEDで観察した。また、He⁺イオンビームの照射の影響を受けないようにRBS測定は一樣蒸着された範囲内で加熱するごとに測定位置を変えて行われた。初期被覆率は、加熱温度が415、445および460°Cのときには2.0から2.5MLの範囲であるが、430°Cのときには2.9MLと多かった。いずれの温度においても焼鈍時間にかかわらず図4.1に示すようなLEEDパターンが観察

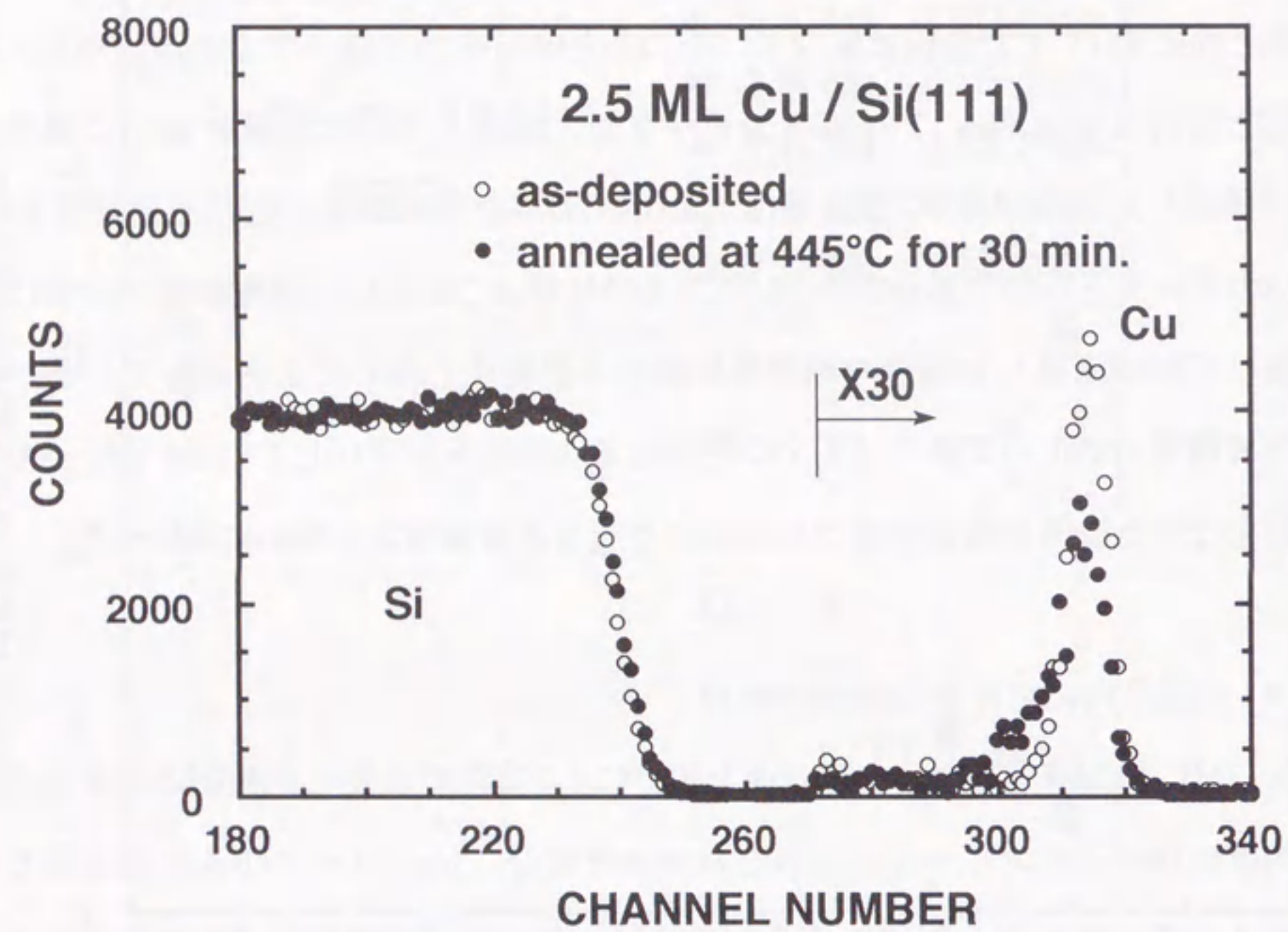


図 4.8 2.5 MLのCuがSi(111)表面に蒸着された直後(O)と蒸着後445°Cで30分間加熱した後(●)に得られたRBSスペクトル

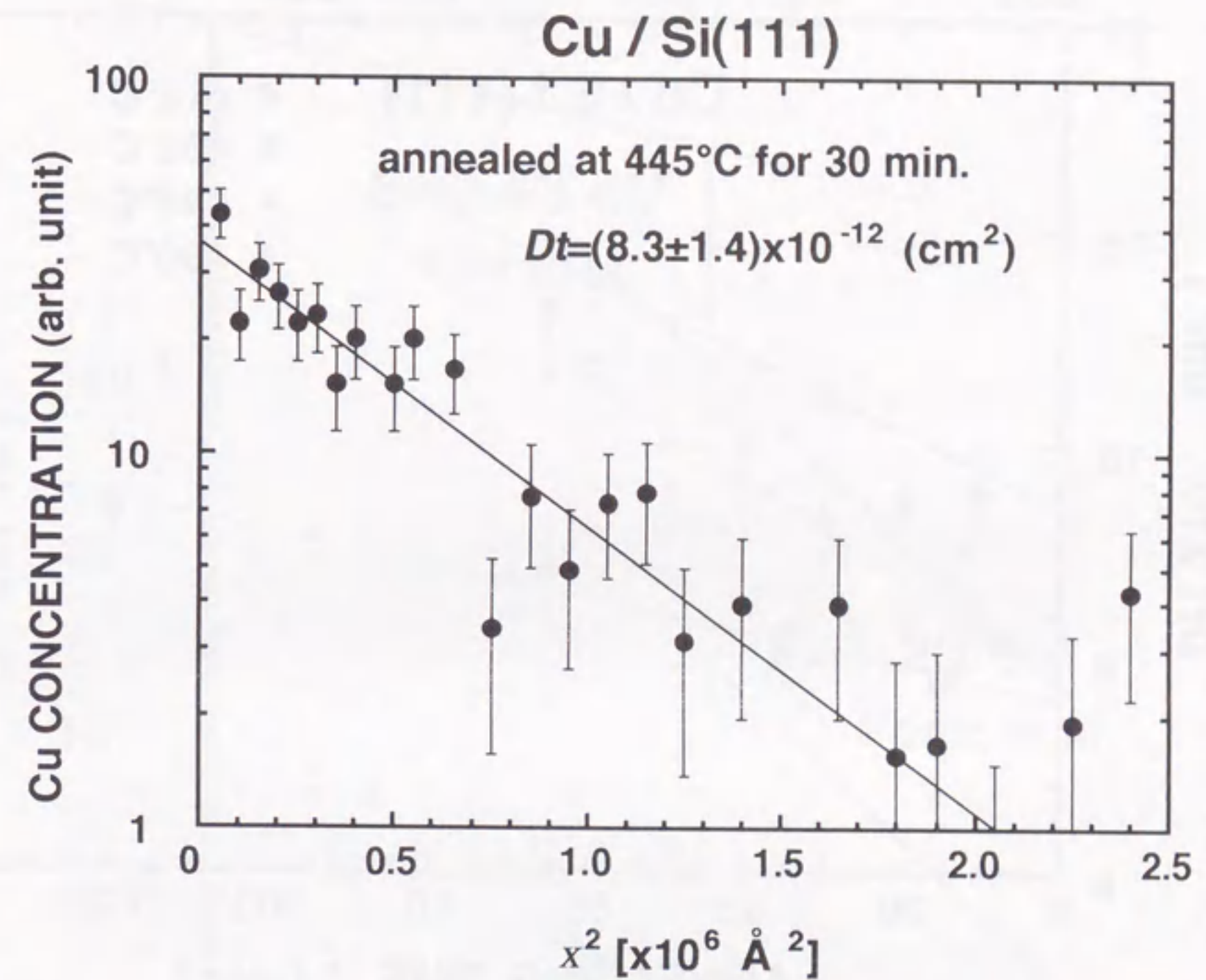


図 4.9 Si結晶内におけるCuの濃度がガウス分布をしているとして、横軸に深さ x の2乗、縦軸にCuの濃度の対数をプロットしたグラフ

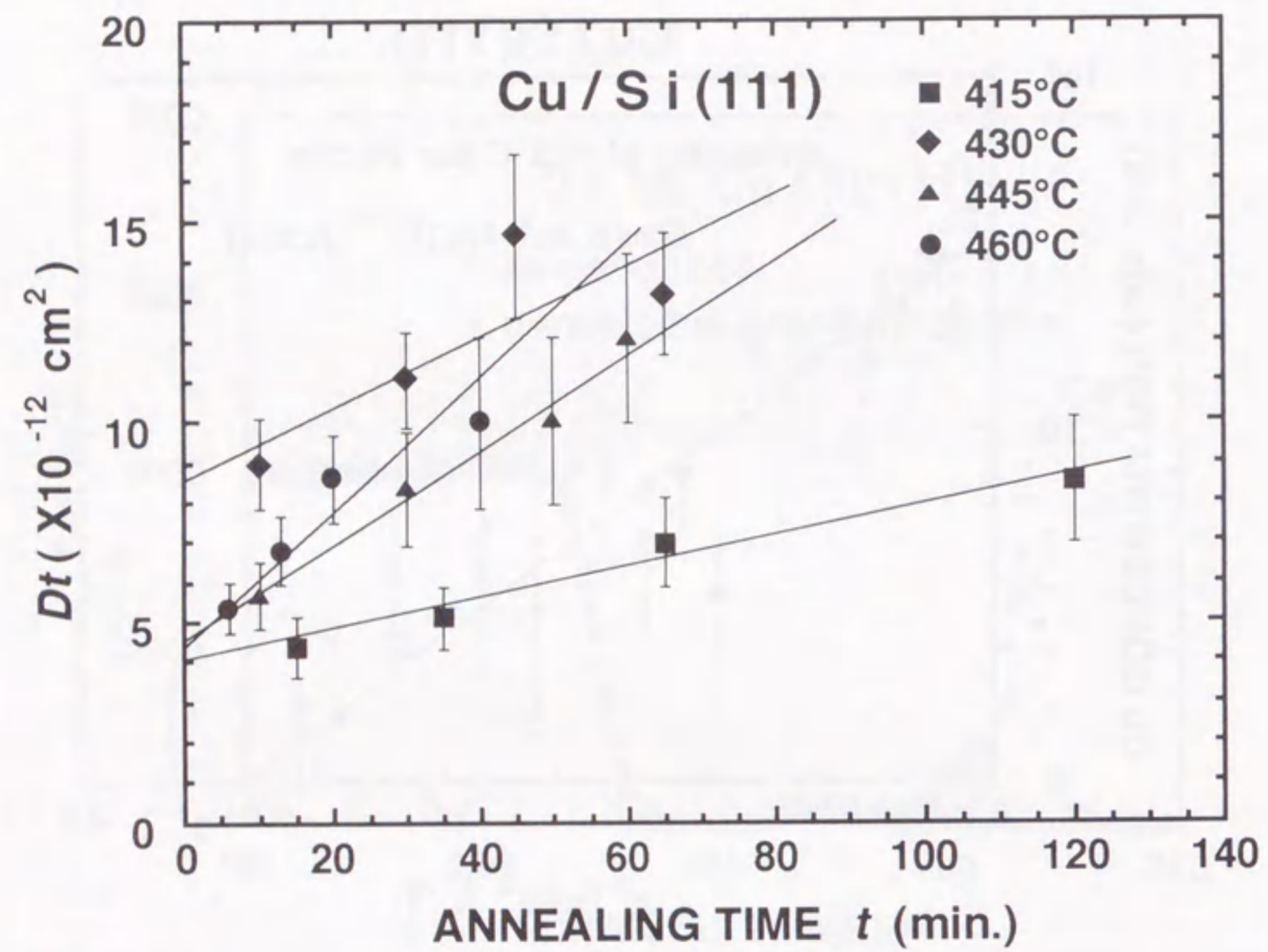


図 4.10 Cuの深さ方向分布をガウス分布にフィッティングして得られた Dt の値を加熱時間 t に対してプロットしたグラフ

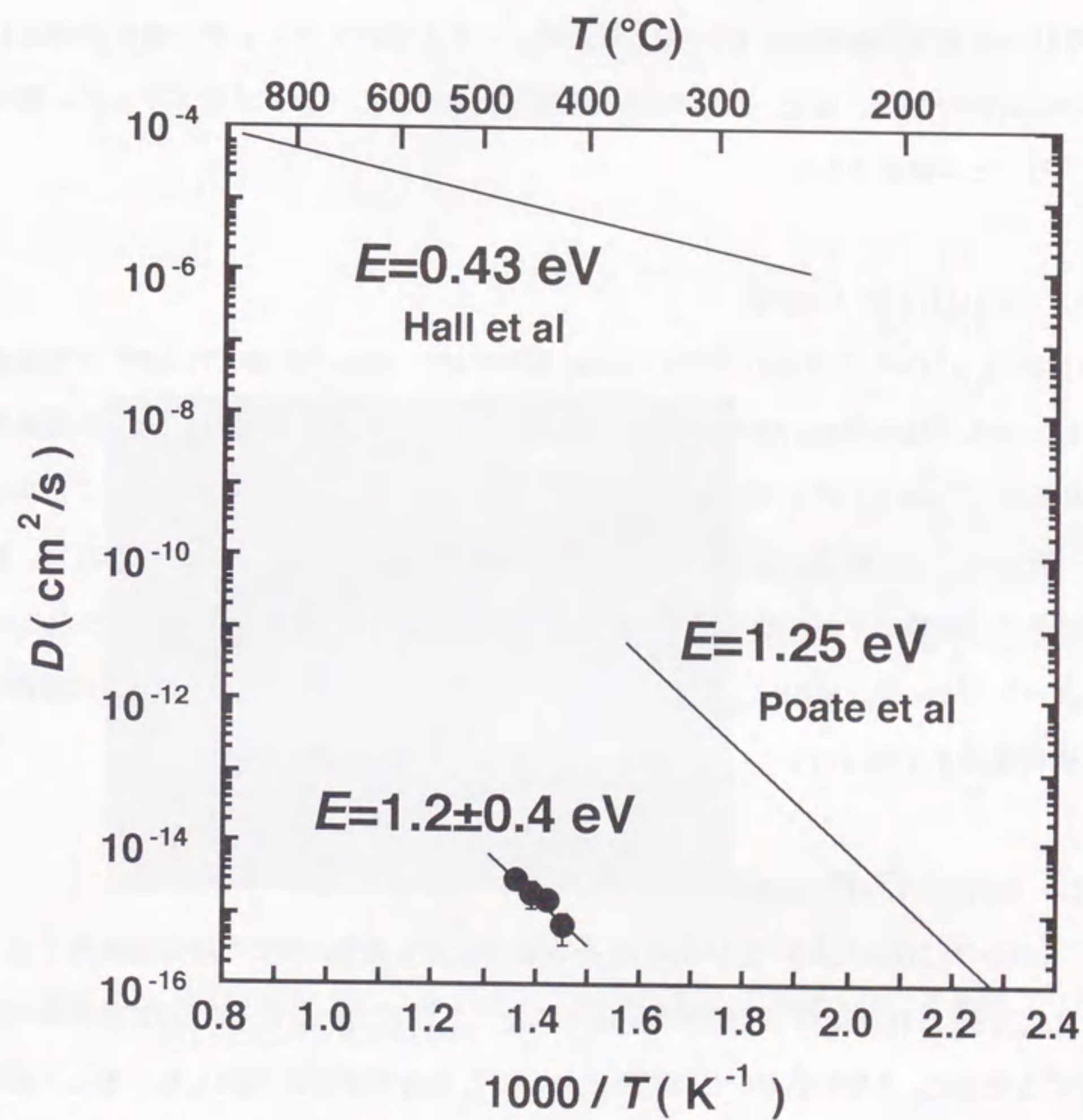


図 4.11 Si固体内におけるCuの拡散係数 D のアレニウスプロット

された。この表面からのRBSスペクトルの変化の例を図4.8に示す。図4.8には2.5MLのCuを蒸着した直後のRBSスペクトルと445°Cで30分間焼鈍した後のRBSスペクトルを重ねて示した。2つのRBSスペクトルの比較からCuの表面ピークは加熱によりピーク高さが減少し、ピークより低チャンネル側のテイリングの強度が増加しているのがわかる。また、加熱時間の増加とともにテイリングが低エネルギー側に延びることが観測された。

4.2.3 Si(111)-"5x5"-Cu表面

Cuが0.8~1.0ML蒸着されたSi(111)-7x7表面を465、480、500および520°Cで等温焼鈍し、それぞれの焼鈍の段階において表面構造をLEEDにより観察し、Cuの被覆率をRBSにより測定した。表面第一層はHe⁺イオンビームの影響を受けないことがわかったので、この測定は試料上において常に同一の測定位置において行われた。観察されたLEEDパターンはすべての温度において常に図4.12に示されるような"5x5"パターンであった。RBSにより測定されたそれぞれの加熱温度におけるCuの被覆率の変化を図4.13に示す。

4.2.4 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面

Si(111)-7x7表面に0.8~1.0MLのAgを室温で蒸着した後300°Cで10分間加熱することによりSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面は作成された。この表面におけるAgの加熱挙動を観察するために、370から445°Cの範囲においてこの表面を等温焼鈍した。そして焼鈍のそれぞれの段階において超周期構造をLEEDにより観察し、Agの被覆率をAES法およびRBS法により測定した。

この実験では図4.15のようなLEEDパターンが観察された。395から445°Cの温度範囲においては、Agの被覆率が約0.5MLに減少するとLEEDパターンは $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ から $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ と3x1の混合パターンへ変化した。そして被覆率が約0.2ML以下になるとLEEDパターンは3x1と7x7の混合パターンへ変化した。しかし、370°Cで焼鈍したと

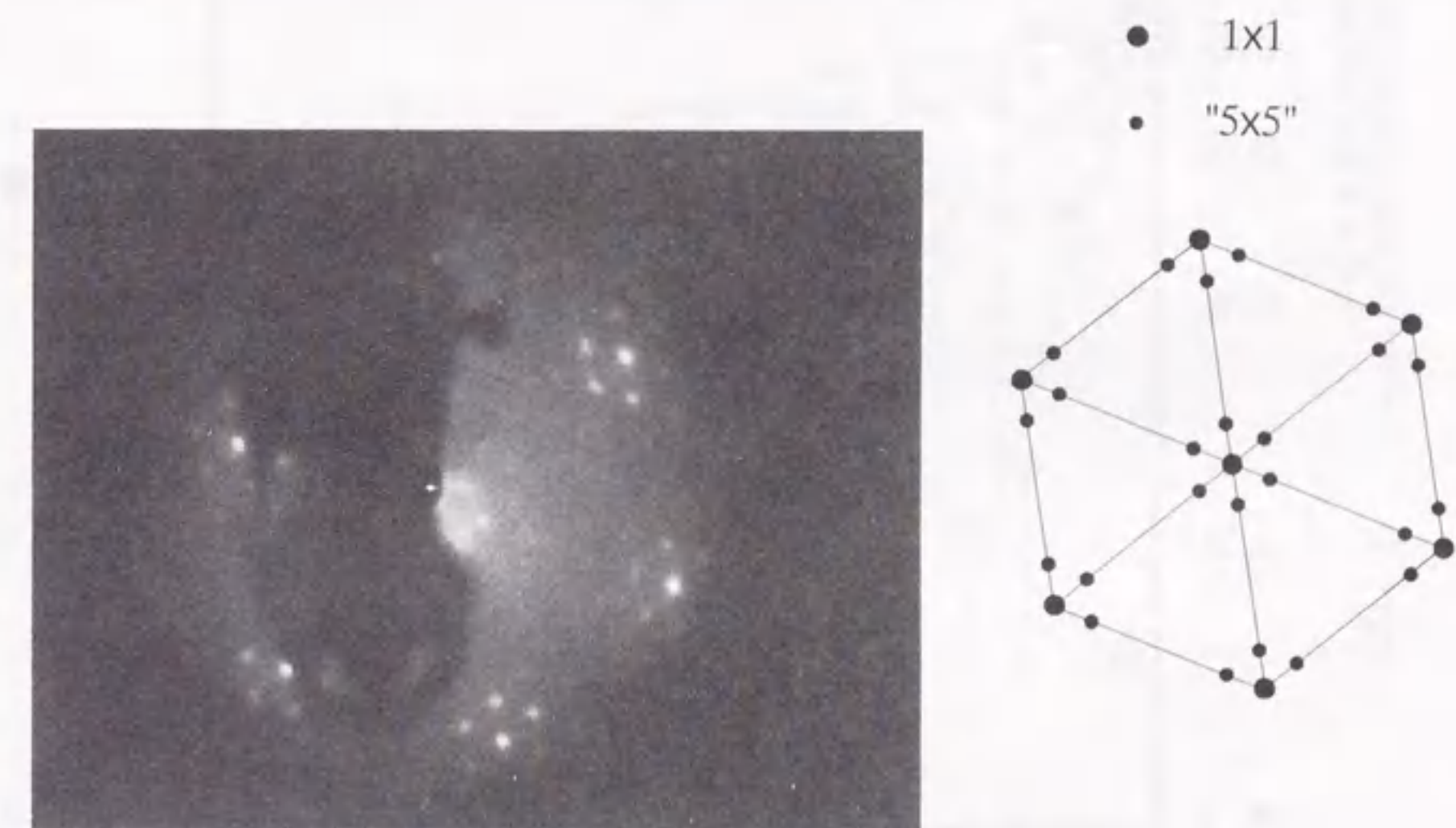


図4.12 Si(111)表面上にCuを蒸着した後460°C以上で加熱したとき観察された"5x5"のLEEDパターン

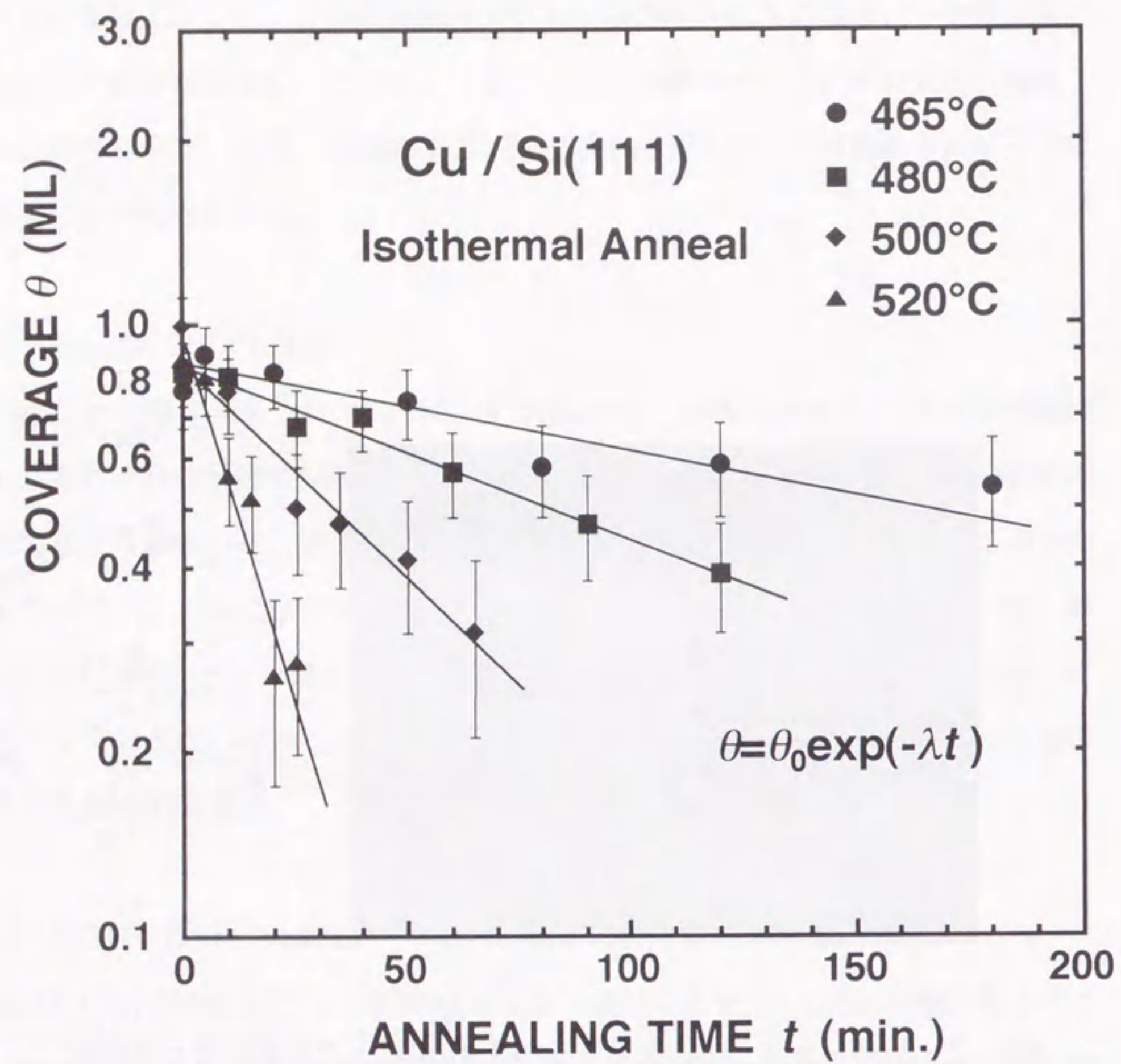


図 4.13 RBS法によって測定されたSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCuの被覆率減衰曲線

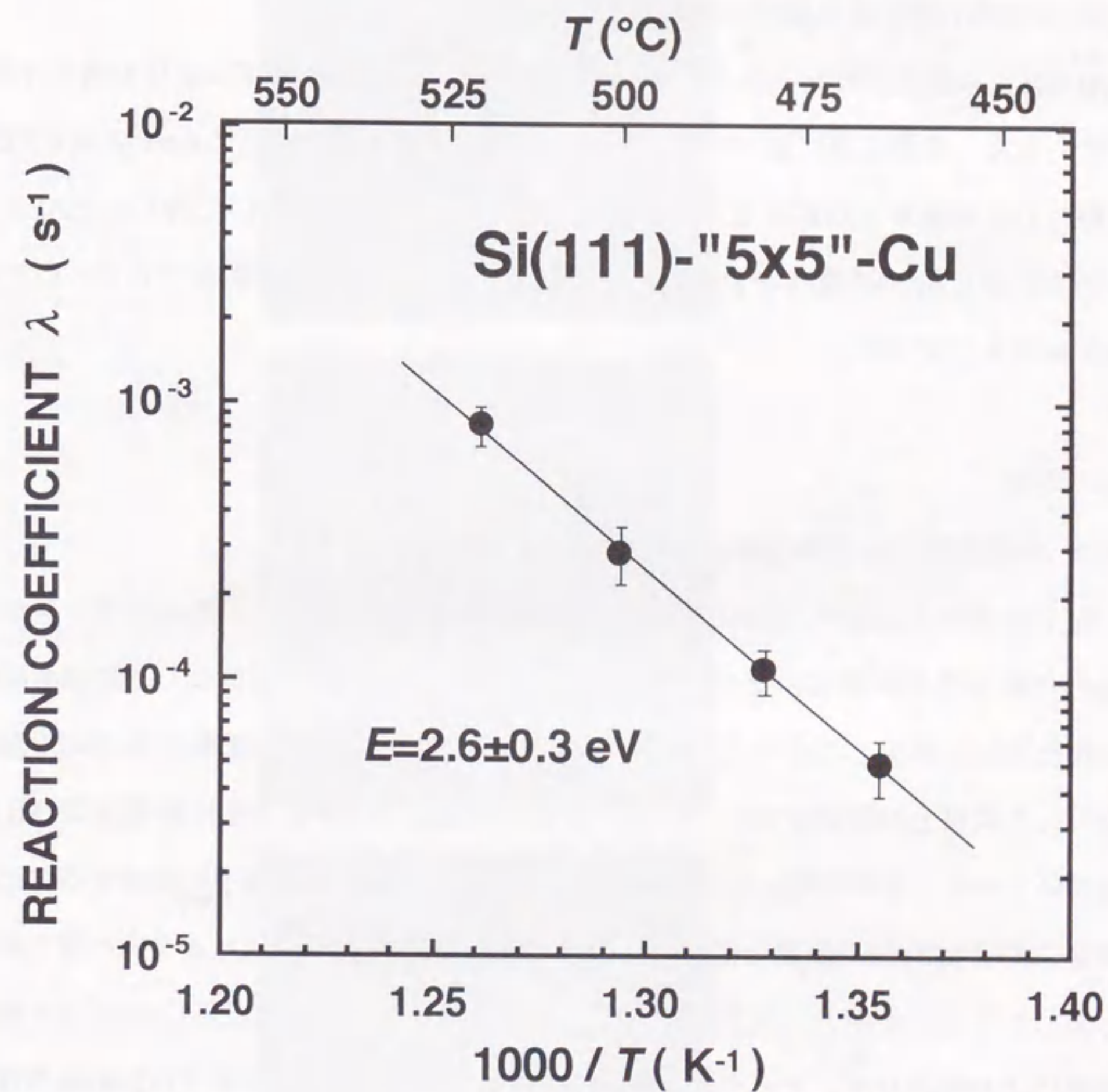


図 4.14 各加熱温度において、被覆率が加熱時間 t に対して $\theta = \theta_0 \exp(-\lambda t)$ で表されるため、反応の活性化エネルギーを求めるために行った反応係数 λ のアレニウスプロット

きには常に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ のみ観察された。

425°Cで加熱したときに得られたRBSスペクトルの例を図4.16(a)-(d)に示す。これから、300°Cで加熱して $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成したときにはAgの被覆率は減少せず、425°Cで加熱したときに減少していることがわかる。

RBSにより測定されたそれぞれの加熱温度におけるAgの被覆率の変化を図4.17に示す。また、蒸着直後において得られたAESスペクトル中におけるAgの強度をRBSで得られた被覆率と対応させることで、それぞれの焼鈍後において得られたAESスペクトルからAgの被覆率を求めた。AESによって得られた被覆率をプロットしたグラフを図4.18に示す。

4.3 考察

4.3.1 Si結晶内におけるCu原子の拡散

Si(111)表面上の2.0~3.1MLのCu膜の等時焼鈍実験で、図4.6のAESデータから、Cuの被覆率はRBS測定のための1.5MeV $^4\text{He}^+$ イオンの照射に関係なく、加熱温度の上昇とともに減少してゆくことがわかる。また、それぞれの加熱後に必ずRBS測定を行った試料上の測定点では、図4.7から加熱温度の上昇とともに被覆率が1MLに近づいていくことが判明した。このことは、加熱により"5x5"構造を形成するのに必要なCu原子はSi(111)表面上に残り、それ以外の余剰のCu原子はバルク内へ深く侵入してしまふことを示す。また図4.3からRBSスペクトル中におけるCuのピーク幅は加熱により増加せず、ピーク高さが減少した。このことからCu原子はSi結晶内深くまで拡散したと考えられる。このスペクトルでは、約3300ÅまでのCuの深さ方向分布を表しているが、表面ピーク以外にCuは現れていないことから、Cuは約3300Å以上深く拡散していることがわかる。また、 He^+ イオンビームの照射の有無に関わらず同じLEEDパターンが観察されたことと、AESおよびRBS法により1MLのCuが表面に残ることが示されたことから、"5x5"構造はRBS測定に用いた1.5MeVの He^+ イオンビームの照射による影響を受けないことがわかる。

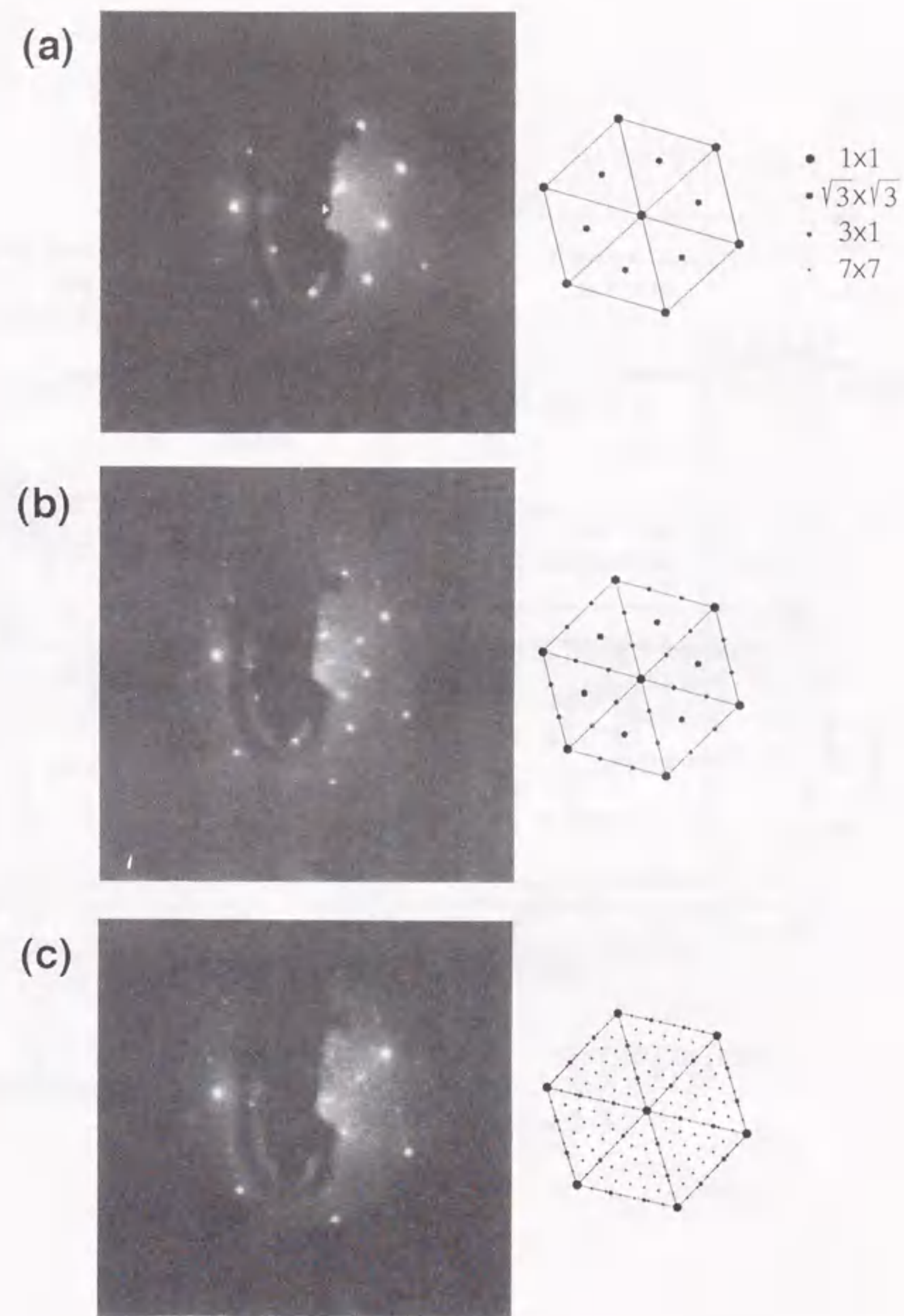


図4.15 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面を加熱したときに観察されたLEEDパターン。約0.5 ML以上、0.5から0.2 MLおよび0.2 ML以下ではそれぞれ(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}+3\times 1$ 、(c) $3\times 1+7\times 7$ パターンが観察された。

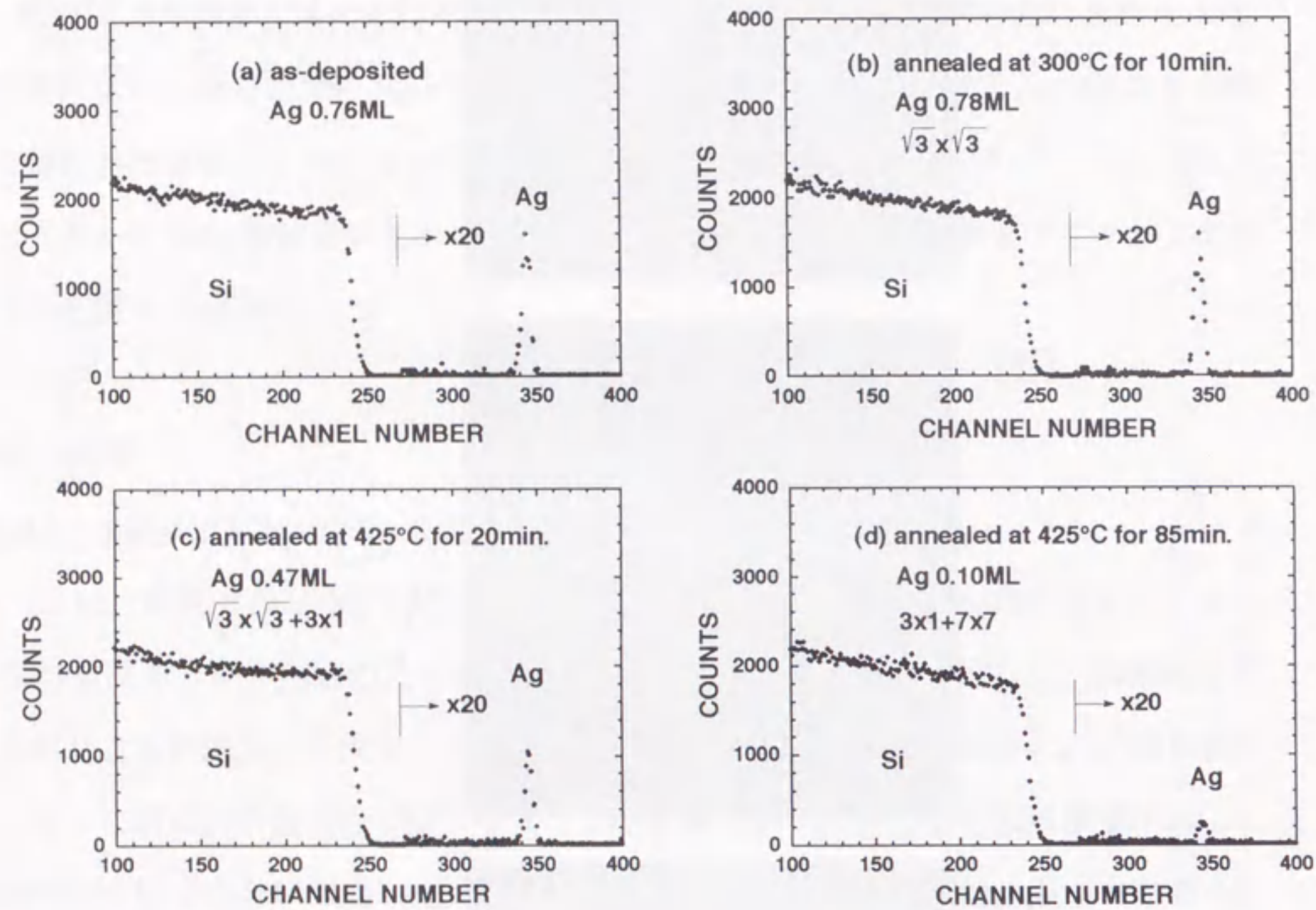


図 4.16 Si(111)-7x7表面に対して、(a)Agを0.76 ML蒸着後、(b)300°C 10分間の加熱後、(c)425°C20分間および(d)85分間加熱後に得られたRBSスペクトル

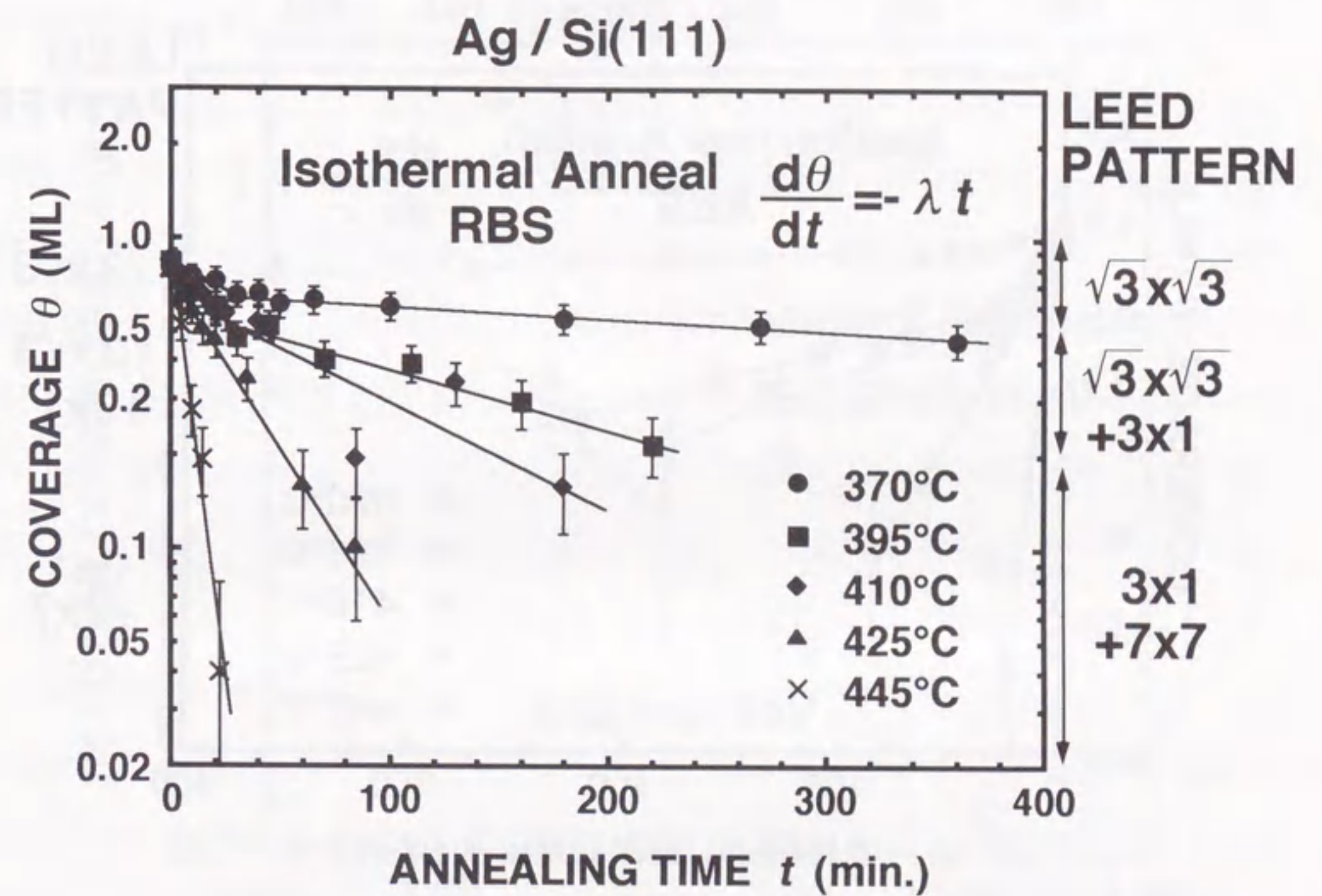


図 4.17 RBSによって測定されたSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上のAgの被覆率の加熱による減衰曲線

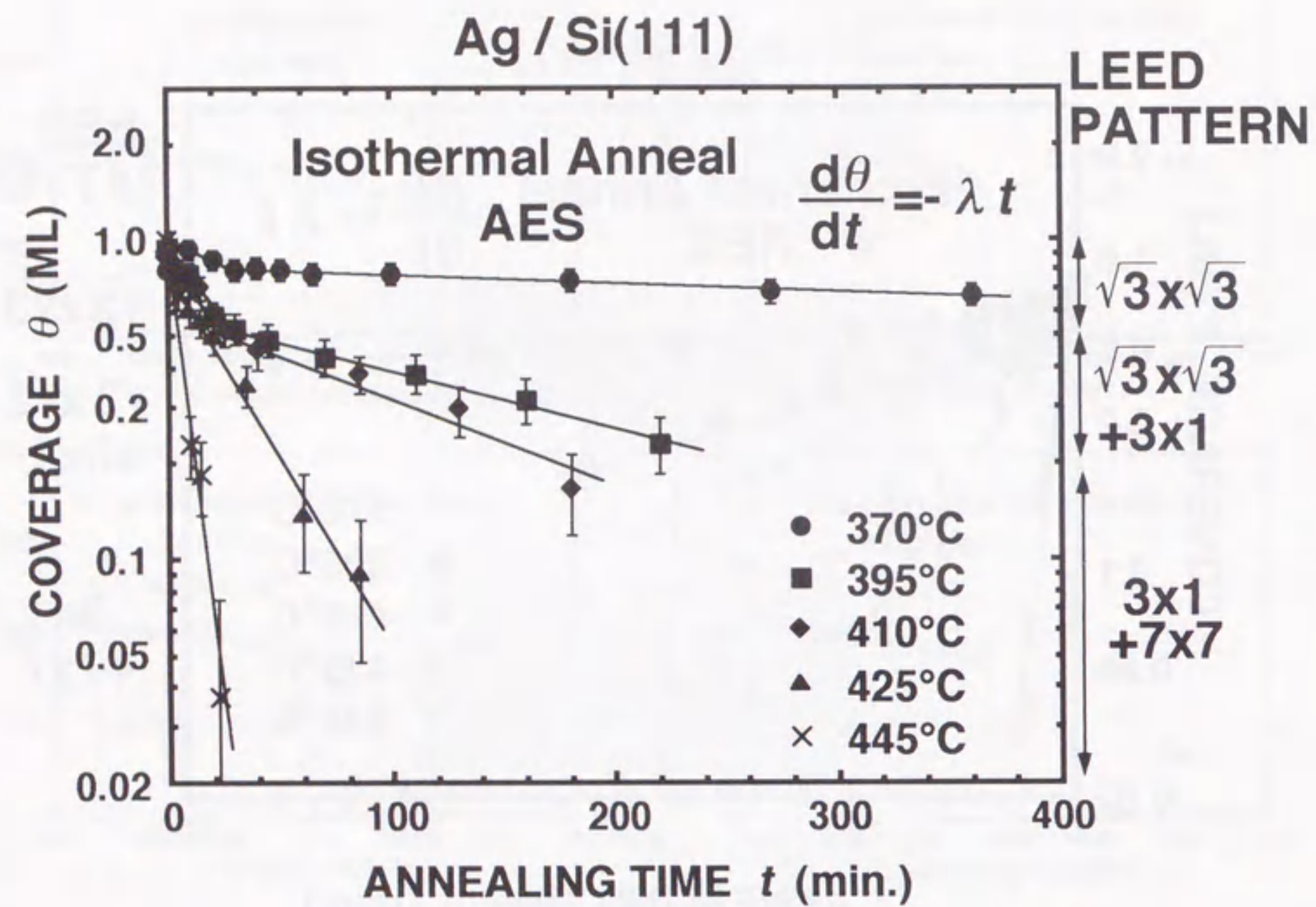


図 4.18 AES法によって測定されたSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上のAgの被覆率の加熱による減衰曲線

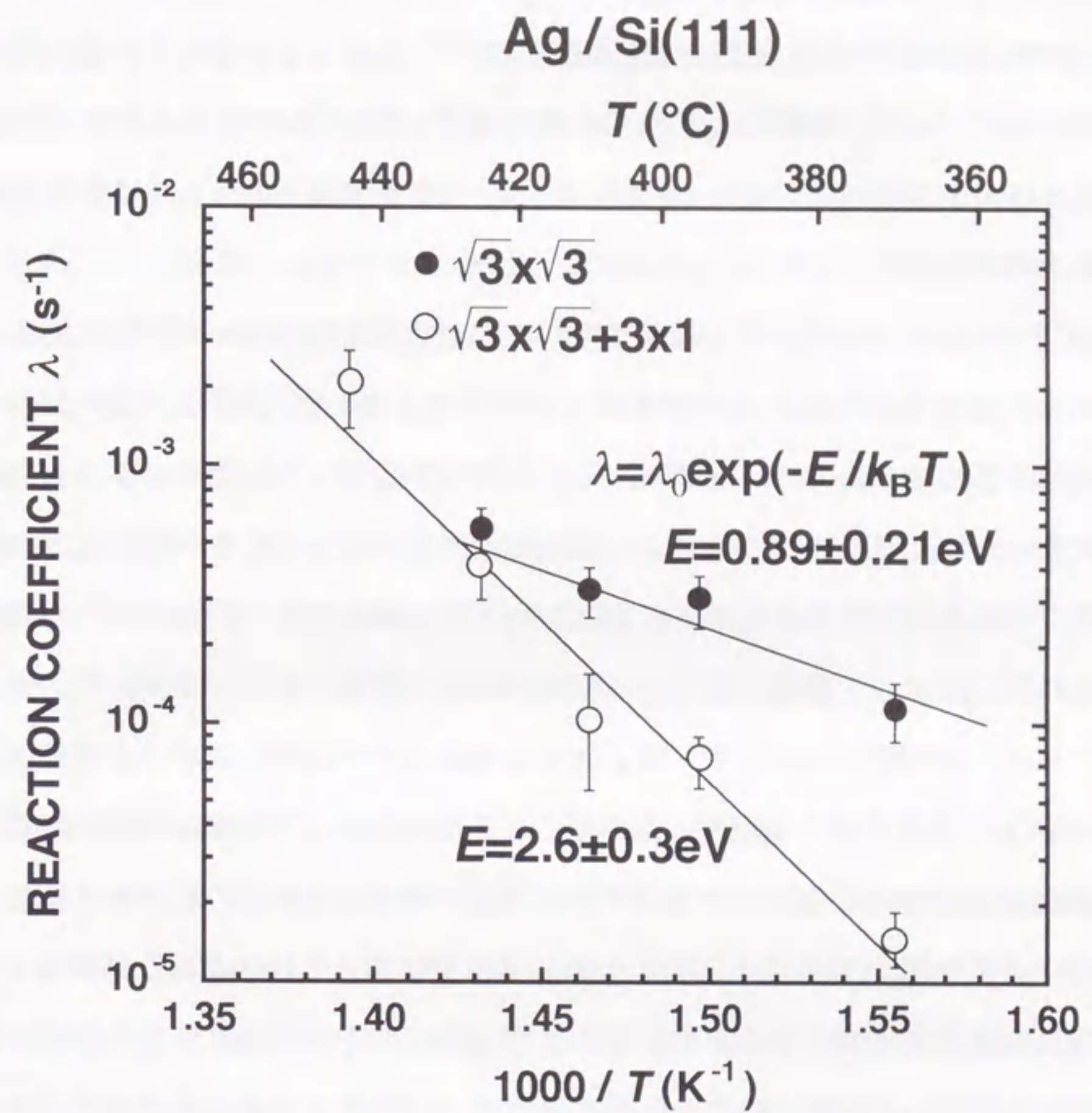


図 4.19 各加熱温度において、被覆率は加熱時間 t に対し、約0.5 ML以上と以下で異なる λ の値を用いて、 $\theta = \theta_0 \exp(-\lambda t)$ と表されるため、反応の活性化エネルギーを求めるために行った反応係数 λ のアレニウスプロット

イオンビームによる照射効果を調べるために、加熱ごとにRBSの測定点を変えていった実験では、図4.5に示されるように、400°C以下での加熱ではRBSスペクトル中のCuピークの幅および高さは変化しなかった。RBSの深さ分解能が約200Åであることから、Cu原子の平均拡散距離は約200Å以下であることを示している。従って、1.5MeVのHe⁺イオンの照射によりCuの拡散定数が2桁以上大きくなったことになる。このような大きな変化は、拡散の過程の変化、つまり空格子を介した拡散から格子間拡散の過程に変化したことによると考えられる。

400°Cより高温における、照射効果を除いた等温焼鈍実験において得られたスペクトルから、それぞれの加熱後のCuの深さ方向分布を求めた。Cuのスペクトルから"5x5"構造を形成しているCuの表面ピークのカウンタを差し引くことにより、Si結晶内へ拡散したCuのスペクトルを得た。拡散初期において溶質がすべて表面に存在するため、それを第3章で示した解析方法に基づきCu濃度を表面からの深さの関数として求めた。深さの2乗を横軸、Cuの濃度の対数を縦軸としたグラフにプロットしたデータの一例を図4.9に示す。図4.9から横軸の大きい部分にバックグラウンドを持つがCuの濃度はガウス型で近似できることがわかる。この直線部分の勾配からDtの値が $(8.3 \pm 1.4) \times 10^{-12} \text{cm}^2$ と決定された。同様の解析により得られた種々の温度におけるDtの値を図4.10に示す。図4.10から各温度におけるDtの値は加熱時間tの増加と共に直線的に増加するのがわかる。この直線の勾配から決定されたDの値を、他に報告されている拡散係数とともに図4.11に、 $1000/T$ の関数としてプロットした。図4.11からSi中のCu原子の拡散の活性化エネルギーが $1.2 \pm 0.4 \text{eV}$ であると決定された。この実験ではSi表面近くでのCuの濃度は $10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 程度である。

Poateら²⁰⁾はアモルファスSi内へ注入されたCuの拡散の活性化エネルギーをRBS法により1.25eVと求めた。これは、この実験で得られた値とよく一致している。Poateらの実験ではCuの濃度は1桁程度われわれの実験での濃度より高く、また同じ温度において求められたCuの拡散係数も2桁程度大きい。これは、イオン注入によってCuの拡散が促進されたからであると考えられる。

従来用いられてきた放射性同位元素を使用した拡散係数の測定法では、媒質となる固体に溶質原子を拡散させた後、少しずつ固体を削り取り、残った部分の放射能から溶質原子の濃度を測定する。そのため、測定する深さはRBS法によって測定できる範囲よりずっと深い。したがって拡散係数の大きな成分だけが測定される。Hallら²¹⁾はこの放射化法によって格子間原子のCuの拡散の活性化エネルギーを0.43eVと求めた。これは本実験で得られたエネルギーよりも3倍程度小さい。このことから、Cuの拡散には活性化エネルギーが約0.5eV以下で格子間原子として拡散する成分と、活性化エネルギーが1~2eV程度で結晶の空格子を介して拡散する成分の2種類があると考えられる。したがって、本実験でのイオン照射効果は次のように説明される。Cu原子がSi結晶の空格子を介して拡散しているSi結晶を1.5MeVのHe⁺イオンで照射すると、Si原子が格子位置から格子間位置にはじき出される。そのSi原子が格子位置にいるCu原子と入れ替わり、Cu原子は格子間原子としてすばやく拡散する。従って、He⁺イオンが照射されていないSi結晶内ではCuは空格子を介して拡散すると考えられる。

Hallらの実験においてCuの溶解度は $10^{13} \text{atoms/cm}^3$ と報告されている²¹⁾。したがって、これまではSi結晶内における拡散係数が大きいため微細な集積回路の配線材料としては不適であると考えられていたが、400~500°Cの範囲においてほとんどのCu原子は空格子を介して拡散する。本研究で測定した空格子拡散の拡散係数の値は従来の放射化法で測定された値よりも測定温度範囲で10桁程度低く、またアモルファスSiにイオン注入されたCuの値よりも2桁程度低い。前者はCu原子の濃度の低い場合であり、後者は照射効果を含んだデータであるので、本研究の実験データはSi結晶上のCu膜は、400°C以下の温度では宇宙線等のイオン照射を受けない限り、比較的安定であることを示すと結論される。

図4.10から、それぞれの加熱温度において得られた直線は、加熱時間0に外挿するとy切片を持つことがわかる。同様の結果はSi結晶内におけるAuの拡散係数を求めたときにも観察されている²²⁾。これは加熱初期においてCuの拡散が促進されたこと

を表している。これは、Si(111)表面上に室温で蒸着されたCuは、Si基板が加熱されることによってSi原子と化学反応し、その反応が発熱反応であるため表面の温度が局部的に上昇したためであると考えられる。また、これには初期被覆率の違いも反映されている。加熱温度が430°Cのときの初期被覆率は2.9MLであって、他の加熱温度のときの初期被覆率2.0~2.5MLと比較して多い。そのため温度の上昇が高くなり拡散がより促進されたためy切片の値が大きくなったと考えられる。

4.3.2 Si(111)-"5x5"-CuおよびSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の等温焼鈍

図4.13から、Cuの被覆率は時間に関して指数関数的に減少することがわかった。従ってSi(111)-"5x5"-Cu構造を形成しているCu原子が加熱により減衰する反応は一次反応であり、反応係数 λ がそれぞれの加熱温度において求められた。1000/T (K⁻¹)の関数としてそれらを図4.14にプロットした結果、4つの点がほぼ直線に乗ることがわかる。この直線の勾配から反応に対する活性化エネルギーは2.6±0.3eVと決定された。この値はSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au表面上のAu原子がSi結晶内へ溶解するときの活性化エネルギー2.7eV¹⁷⁾に非常に近い値となった。

図4.17と図4.18からRBSとAESから得られたAgの被覆率の減少傾向はよく一致していることがわかる。これらの減衰曲線が各温度で互いに一致したことから $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 及び3x1構造を構成しているAg原子はすべて表面上にあると結論される。図4.17からSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の等温焼鈍実験において、Agの被覆率は約0.5MLまで時間と共に指数関数的に減衰し、それ以降はより緩やかな指数関数に従って減衰することがわかる。これから、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面からAgの被覆率が減衰する反応は一次反応であり、また約0.5ML以上と以下の領域で反応係数が異なることがわかる。この結果はLe Lay¹⁸⁾、Hasegawa¹⁹⁾およびKohmoto²³⁾の、初期被覆率が3ML程度で反応次数が0次であるという結果とは一致しなかった。

また、図4.17から被覆率0.5ML以上において $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成しているAgの反応係数は、被覆率0.5ML以下で $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ と3x1の混合構造を形成しているAgの反応係数と

は異なる。それぞれの反応係数 λ を1000/T (K⁻¹)の関数としてプロットしたグラフを図4.19に示す。これから、Si(111)表面上のAgの被覆率が加熱により減少する反応の活性化エネルギーは被覆率0.5ML以上では0.89±0.21eV、以下では2.6±0.3eVと決定された。0.89eVはYuharaらによって等時焼鈍法を用いて得られた値²²⁾およびInoueらによってイオン衝撃法を用いて得られた値²⁴⁾とよく一致している。2.6eVはLe Lay¹⁸⁾およびHasegawa¹⁹⁾によって得られた値とよく一致している。これらの結果は、Si(111)表面においてAg原子は2種類の異なる $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成することを示している。Agの被覆率減衰反応の活性化エネルギーが0.89eVであることと、等時焼鈍の結果においてAgの被覆率が420°Cという低温で0MLになったことから、Agは真空中へ脱離したのではなくバルクへ溶解したと考えられる。

4.4 まとめ

2~3MLのCuが室温で蒸着されたSi(111)表面の、415°Cから460°Cの等温加熱実験のデータ解析から、Cu/Si界面近傍のSi中のCu原子の拡散の活性化エネルギーが1.2±0.4eVと決定された。400°C以下での15分間の加熱ではCu原子の平均拡散距離は約200Å以下であった。この拡散の活性化エネルギーはCu原子がSi結晶内を空格子を介して拡散してゆくことを示すが、RBS分析用のMeVHe⁺イオンを照射すると、Cu原子は原子はじき出しにより生成された格子間Si原子と位置を置換して、格子間原子としてすばやく拡散することがわかった。本研究で測定した拡散係数の値は従来放射化法で測定された値よりも測定温度範囲で10桁程度低く、また最近のイオン法の、Cuを用いて求めた値よりも2桁程度低い。前者はCu原子の濃度の低い場合であり、後者は照射効果を含んだデータであるので、本研究の実験データはSi結晶上のCu膜は、400°C以下の温度では宇宙線等のイオンの照射を受けない限り、比較的安定であることを示すと結論される。

Si(111)-"5x5"-Cu表面を形成しているCu原子被覆率の等温加熱による減衰曲線は加熱時間に対して指数関数で表され、その減衰反応は一次反応であり、また減衰反応

の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.3 eVであることが判明した。

また、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面を形成しているAg原子の等温加熱による減衰曲線も加熱時間に対して指数関数で表され、その減衰反応は一次反応であり、減衰反応の活性化エネルギーは 0.89 ± 0.21 eVであることが判明した。被覆率が約0.5MLまで減少するとLEEDパターンは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ と 3×1 の混合パターンとなり、より緩やかな指数関数に従って減少することがわかった。さらに、約0.2ML以下では 3×1 と 7×7 の混合パターンとなることがわかった。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ と 3×1 の混合構造および 3×1 と 7×7 の混合構造からのAgの被覆率の減衰反応の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.3 eVであることが判明した。

参考文献

- 1) St. Tosch and H. Neddermeyer, Surf. Sci. 211 / 212 (1989) 133.
- 2) I. Katayama, T. Hanawa, F. Shoji, and K. Oura, Appl. Surf. Sci. 48 / 49 (1991) 361.
- 3) S. A. Chambers, G. A. Howell, T. R. Greenlee, and J. H. Weaver, Phys. Rev. B 31 (1985) 6402.
- 4) S. Tomimatsu, T. Hasegawa, M. Kohno, and S. Hosoki, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 3730.
- 5) M. Schleberger, D. Fujita, C. Scharfschwerdt, and S. Tougaaed, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 949.
- 6) H. Kemmann, F. Müller, and H. Neddermeyer, Surf. Sci. 192 (1987) 11.
- 7) E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvin, and J. M. Layet, Surf. Sci. 154 (1985) 267.
- 8) F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J. M. Layet, P. Mathiez, and F. Salvan, J. Vac. Sci. Technol. B 1 (1983) 546.
- 9) S. A. Chambers and J. H. Weaver, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 1929.
- 10) G. Rossi, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. A 1 (1983) 987.
- 11) H. DallaPorta and A. Cros, Surf. Sci. 178 (1986) 64.
- 12) G. Rossi, Surf. Sci. Rept. 7 (1987) 1.
- 13) M. F. Chung and L. H. Jenkins, Surf. Sci. 26 (1971) 649.
- 14) C. S. Liu and L. J. Chen, J. Appl. Phys. 74 (1993) 5501.
- 15) L. Calliari, F. Marchetti, and M. Sancrotti, Phys. Rev. B 34 (1986) 521.
- 16) G. Le Lay, Surf. Sci. 132 (1983) 169.
- 17) 柚原淳司, 「Atomic structures and compositions of monolayer single and binary noble metal adsorbates on the Si(111) surface」, (名古屋大学工学部博士論文, 1995).

- 18) G. Le Lay, M. Manneville, and R. Kern, Surf. Sci. 72 (1978) 405.
- 19) S. Hasegawa, H. Daimon, and S. Ino, Surf. Sci. 186 (1987) 138.
- 20) J. M. Poate and D. C. Boerma, Nucl. Instrum. Methods B 19/20 (1987) 480.
- 21) R. N. Hall and J. H. Racette, J. Appl. Phys. 35 (1964) 379.
- 22) J. Yuhara, M. Inoue, and K. Morita, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 2714.
- 23) S. Kohmoto and A. Ichimiya, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 45.
- 24) M. Inoue, S. Tanaka, J. Yuhara, and K. Morita, Nucl. Instrum. Methods B 58 (1991) 411.

第5章 イオン衝撃法によるSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の反跳注入

5.1 はじめに

基板原子よりも重い吸着金属原子が基板表面に一層以下存在するとき、この表面をAr⁺イオンで衝撃したときの金属原子の反跳注入および脱離過程を考える。入射Ar⁺イオンとの衝突により運動エネルギーを得た金属原子の大部分は、表面で反射されることなく基板内に反跳注入される。脱離過程には次の3種類が考えられる。(1) 基板原子により反射したArが金属原子を真空中へはじき出す。(2) 入射Ar⁺イオンによって反跳した金属原子が基板原子によって散乱して真空中へはじき出される。(3) 入射Ar⁺イオンによって形成された基板内の衝突カスケードによって表面外向きの運動エネルギーを持った基板原子によって金属原子がはじき出される。吸着金属原子は基板原子よりも重いので(2)の過程は起こらない。また、入射粒子がAr⁺イオンであるので基板がSiである場合にはSi原子よりもAr原子のほうが重いので(1)の過程も考えられない。従って吸着金属原子が脱離する過程としては(3)のみが起こる。そこで、反跳注入過程と脱離過程を考慮に入れた理論式を作り、Ar⁺イオンの照射量に対する吸着金属原子の被覆率の減衰曲線にフィッティングさせることにより吸着金属原子の反跳注入および脱離に対するポテンシャル障壁が求められる。

イオン衝撃法は加熱実験とは異なり、求められたポテンシャル障壁が結晶内部への方向に対する値か真空側への方向に対する値かがはっきりわかるという利点がある。そのため加熱により得られた活性化エネルギーと比較することで、加熱により金属原子がSi結晶内に溶解するのか真空中へ脱離するのかを判断できる。従って、Si(111)-"5x5"-Cu表面の等温加熱実験に対して、Cu原子のSi結晶内への反跳注入および真空中への脱離のポテンシャル障壁をイオン衝撃法により求める実験を行った。

5.2 実験結果

Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子のイオン衝撃脱離および反跳注入断面積

LEEDパターンは低Ar⁺イオン照射で1x1に変化し、 1.0×10^{14} ions/cm²程度で観察されなくなった。また、得られたAESおよびRBSスペクトルを図5.1および図5.2に示す。AES測定では、Cuからの信号は照射量とともに減少し、 5×10^{14} ions/cm²程度で観測されなくなった。一方、RBS測定ではCuピークの高さは低Ar⁺イオン照射量でわずかに減少したが、それ以降はAr⁺イオン照射量が増加しても変化しなかった。また、Ar⁺イオン照射後、Arのピークが現れた。このピーク面積から基板に打ち込まれたArの濃度を求めることができる。Ar⁺イオンビームの電流値測定では中性のArは測定されないので、Ar⁺イオンビームの電流値と照射時間の積から求められた照射量は、実際の照射量に比べ小さく見積られる。そのためAr⁺イオンビームの電流値から求められた照射量はRBS測定で得られたAr濃度で補正された。後者は前者に比べ10%程度大きいことがわかった。Ar⁺イオンの照射量が 5×10^{14} ions/cm²程度するとき、AESスペクトルから酸素が20%程度吸着していることがわかるが、ここでは酸素による影響は考慮しなかった。

Si(111)-"5x5"-Cu表面およびバルクにおけるCuの濃度をAESおよびRBS法によって測定した結果をAr⁺イオンの照射量の関数として図5.3に示す。図5.3からAESによるCuの濃度は指数関数的に減少し、一方、RBSによる濃度は照射の初期において減少し、ある照射量以上ではほとんど一定であることがわかる。高照射量で濃度が減少しなくなるのは金属原子が全て基板内に打ち込まれて表面に存在せず、それ以上脱離しなくなったことを表す。このことは、Ar⁺イオン照射によってSi単結晶内に反跳注入された金属原子はチャネリング効果により結晶の奥深くに移動するため、一度反跳注入された後には、カスケード混合によってSi表面に戻ることはないことを意味する。従って、図5.3に示される金属原子の減衰曲線の振る舞いは、第3章で導出された基板表面および表面と内部の和の金属原子の濃度変化の式(3-25)および(3-27)と一致する。

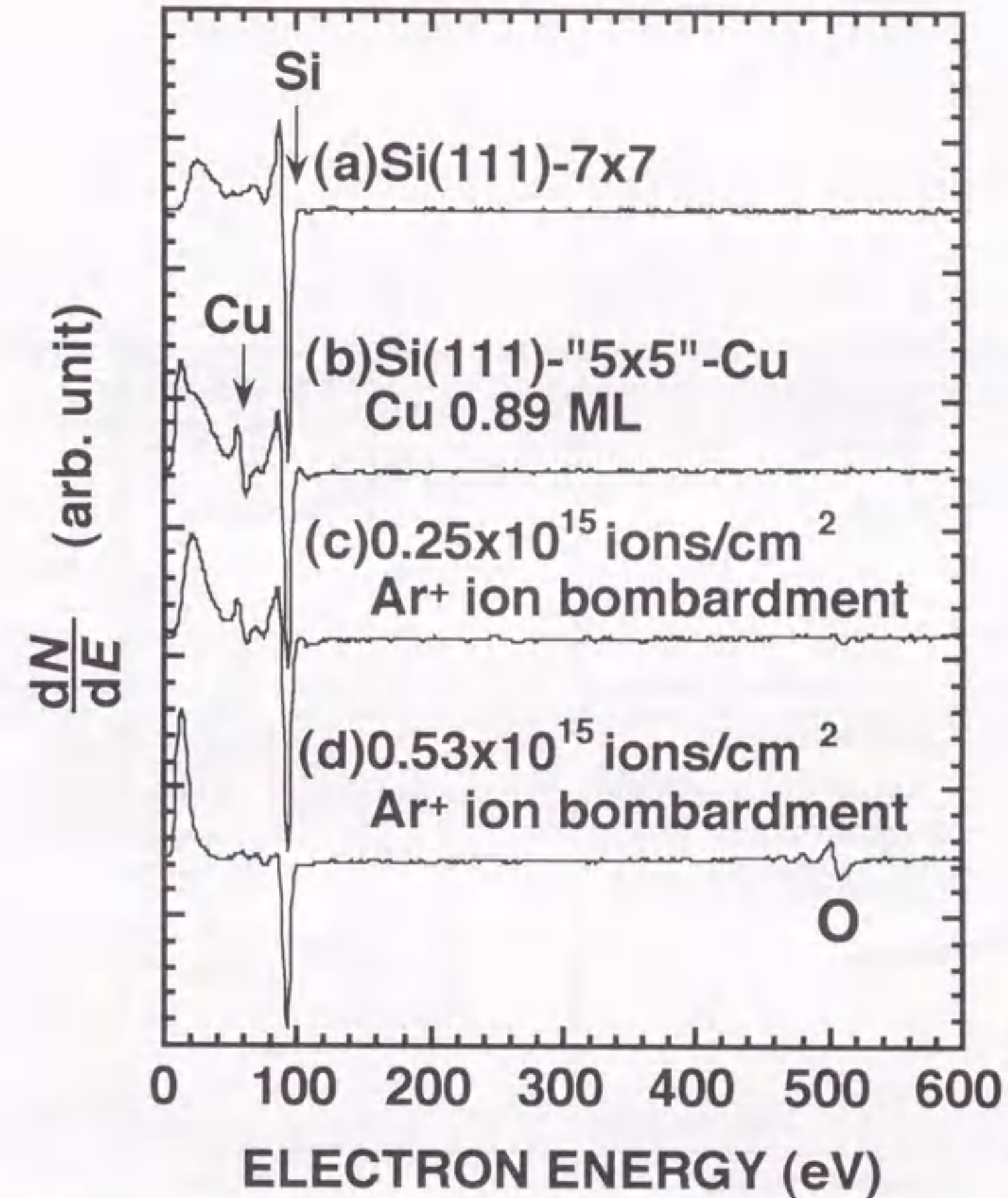


図5.1 イオン衝撃実験において得られたAESスペクトル。(a)Si(111)-7x7表面および(b)Si(111)-"5x5"-Cu表面作成直後と5 keV Ar⁺イオンを(c) 0.25×10^{15} ions/cm²、および(d) 0.53×10^{15} ions/cm²照射後のAESスペクトルである。

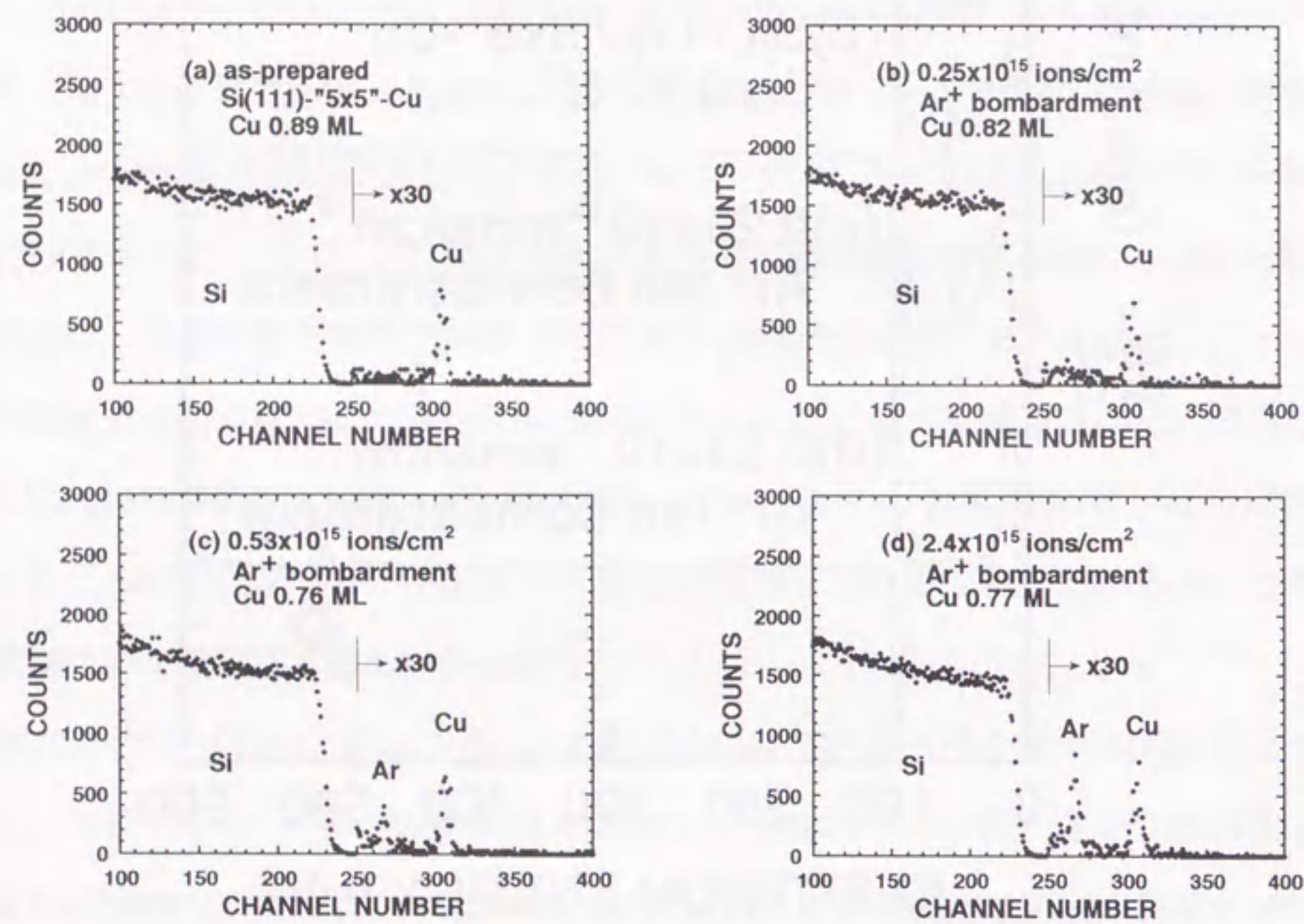


図 5.2 (a)Si(111)-'5x5'-Cu表面作成直後、およびAr⁺イオンを
(b)0.25x10¹⁵ions/cm²、(c) 0.53x10¹⁵ions/cm²、(d)2.4x10¹⁵
ions/cm²照射後に得られたRBSスペクトル

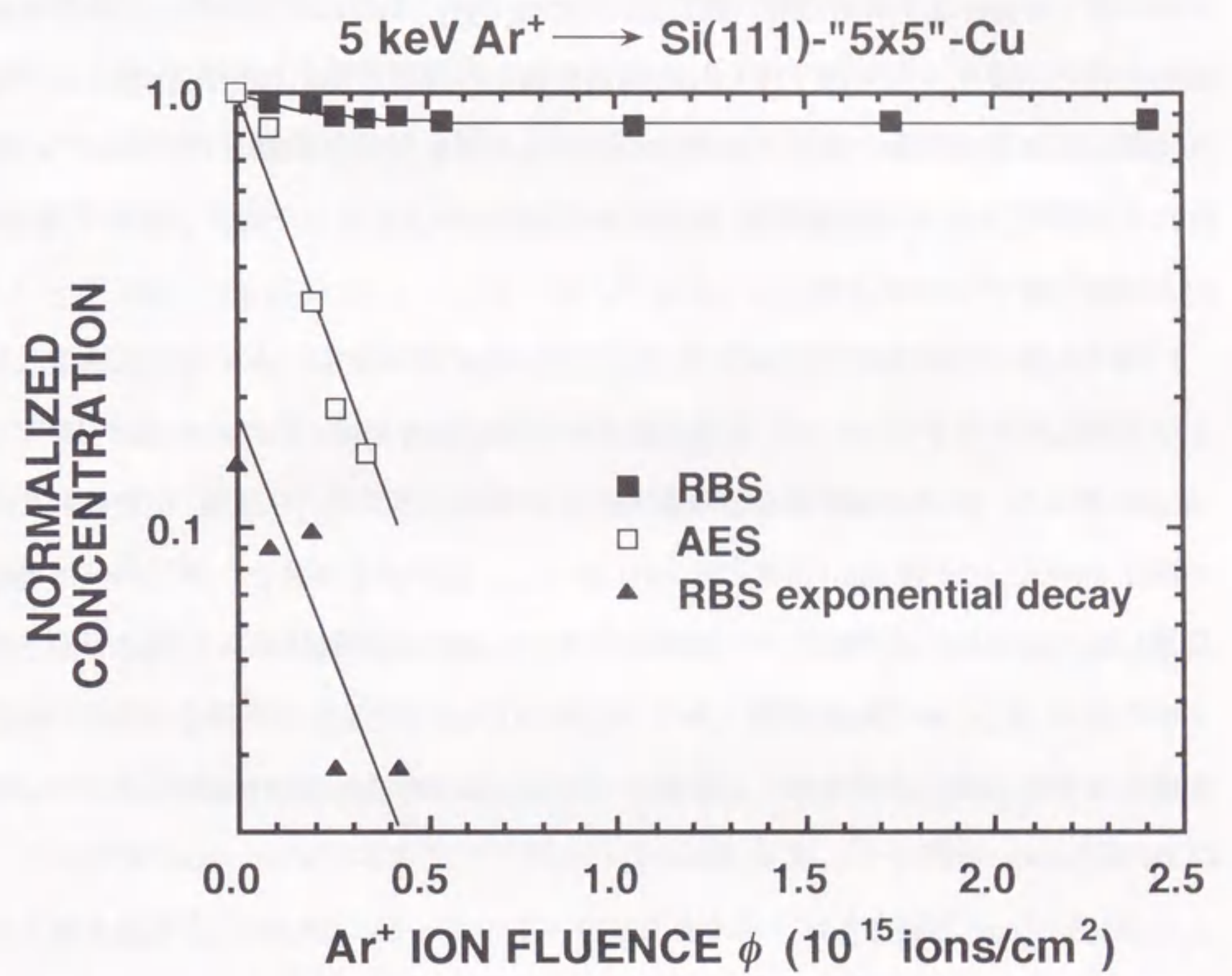


図 5.3 Si(111)-'5x5'-Cu表面に室温で5 keVのAr⁺を照射したとき、
RBSおよびAES法で得られたCuの減衰曲線

5.3 考察

(3-27)に図5.3中のRBS法によるCu濃度の減衰曲線をフィッティングさせることにより、Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の反跳注入および脱離断面積を求めることができる。減衰曲線はAr⁺イオンの照射量の増加に対して一定値に収束するので、曲線からこの濃度一定の部分差し引くと指数関数的に減少する成分が残る。濃度一定部分を $\sigma_D/(\sigma_R + \sigma_D)$ 、指数関数の傾きを $\sigma_R + \sigma_D$ として反跳注入および脱離断面積を求めた。また、RBS法で得られた減衰曲線中の指数関数で減少する成分はAES法で得られた減衰曲線と傾きが一致すると考えられ、実際この傾きは一致した。これから反跳注入および脱離断面積はそれぞれ $(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-15} \text{cm}^2$ および $(0.82 \pm 0.14) \times 10^{-15} \text{cm}^2$ と求められた。

反跳注入および脱離断面積を(3-28)および(3-35)に代入することにより反跳注入および脱離に対するポテンシャル障壁が決定される。前者を求めるための式(3-28)では、5keV入射Ar⁺イオンと金属原子との衝突に対して $m=1/3$ が用いられ¹⁾、また後者を求めるための式(3-35)では、参考文献2)において、基板内のSi原子のカスケードから反跳Si原子と表面の金属原子との衝突に対して、 $m=1/4$ が適切であることが示されているため、この値で解析した。また、 α_S はSiのスputtering収率とSi基板の実効面密度との比で表されるので、Si基板の実効原子面密度をSi(111)面の面密度の二倍($1.6 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^2$)とし、多結晶Siのスputtering収率 1.6atoms/ion^3)を用いて、 α_S は $1.0 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ と仮定され、Siの表面結合エネルギー U_{2D} は 4.6eV^4)と仮定された。(3-28)および(3-35)より、Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuの反跳注入に対するポテンシャル障壁は $0.012 \pm 0.007 \text{eV}$ と決定された。また、Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuの脱離に対するポテンシャル障壁は $4.7 \pm 1.0 \text{eV}$ となった。

(3-28)から得られた反跳注入に対するポテンシャル障壁 0.012eV は、加熱によりCuの被覆率が減少する反応の活性化エネルギー 2.6eV と比べて非常に小さい。また、Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuに対する反跳注入断面積から求めたAr⁺イオンのCu原子に対する衝突係数は 3.8\AA である。この衝突係数はSi(111)表面上のSi-Si間の平均距離よ

り大きい。これは、CuのSi基板内での拡散がMeVHe⁺イオンの照射により促進されたのと同様に⁵⁾、Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuは、低照射量のAr⁺イオン照射により基板内の格子間位置に移るために、Cu原子がAr⁺イオンの直接衝突だけでなく、Ar⁺イオンによって反跳されたSi原子によっても反跳されていることを示す。したがってSi(111)-"5x5"-Cu表面のCuの非常に大きな反跳注入断面積は、Cu/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面のCuと同様に⁶⁾、Cuが基板内の格子間位置に存在することを示している。5keVAr⁺イオンを低照射量 $1.5 \times 10^{14} \text{ions/cm}^2$ 照射したSi(111)-"5x5"-Cu表面の等時焼鈍実験において⁶⁾、加熱温度に対するCuの濃度の挙動はCu/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面のCuの挙動と類似しており、どちらの実験においてもCu原子は基板内の格子間位置にあることを示唆している。Cu原子の格子間への移動の過程としては、まず入射Ar⁺イオンがSi基板内のSi原子を格子間にはじき出し、その格子間Si原子が表面に移動し、Cu原子と位置を置換するという現象が考えられる⁶⁾。

(3-28)では入射Ar⁺イオンと金属原子との衝突のみを考慮しており、反跳された基板原子との衝突の二次効果を考慮していないので、(3-28)から得られたCuの反跳注入に対するポテンシャル障壁の値 0.01eV は単に見かけ上の値であり、実際のSi(111)-"5x5"-Cu表面のCuの反跳注入に対するポテンシャル障壁ではないことを示す。従ってAr⁺イオンの照射効果のためにポテンシャルを正しく評価するには至らなかった。

5.4 まとめ

Si(111)-"5x5"-Cu表面からの5keVAr⁺イオン衝撃による、Cu原子の反跳注入および脱離断面積はそれぞれ $(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-15} \text{cm}^2$ および $(0.82 \pm 0.14) \times 10^{-15} \text{cm}^2$ であると決定された。これらの値から求めたCuの反跳注入および脱離に対するポテンシャル障壁はそれぞれ $0.012 \pm 0.007 \text{eV}$ および $4.7 \pm 1.0 \text{eV}$ となった。この様にきわめて小さい反跳注入に対するポテンシャル障壁は非現実的であり、その他の効果を含むと考えられる。Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuに対する反跳注入断面積から求めたAr⁺イオンのCu原子に対する衝突係数は 3.8\AA である。この衝突係数はSi(111)表面上のSi-Si間の平均距

離より大きく、Ar⁺イオンとCuとの直接衝突だけでなく、Ar⁺イオンに反跳されたSi原子によるはじき出し等の二次効果が生じていることを示している。Cuは上述のごとく、Si原子と相互作用し、その位置を置換しやすいので、この場合もAr⁺イオン照射に伴い形成された格子間Si原子との反応による可能性が高い。このことは照射効果のためイオン衝撃脱離による吸着Cu原子の減衰曲線から結合エネルギーを決定できないことを示している。

参考文献

- 1) H. F. Winters and P. Sigmund, J. Appl. Phys. 45 (1974) 4760.
- 2) K. Morita, M. Takami, and H. Ohno, Surf. Sci. 148 (1984) L677.
- 3) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Ichikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, At. Data Tables 31 (1984) 1.
- 4) M. Inoue, S. Tanaka, J. Yuhara, and K. Morita, Nucl. Instrum. Methods B 58 (1991) 411.
- 5) R. Ishigami, J. Yuhara, and K. Morita, Surf. Sci. 315 (1994) 302.
- 6) D. Ishikawa, J. Yuhara, R. Ishigami, K. Soda, and K. Morita, Surf. Sci. 356 (1996) 59.

第6章 Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーとイオン化効率

6.1 はじめに

固体表面にイオンビームを照射すると、入射イオンは固体内原子のカスケード衝突を引き起こす。入射イオンと格子原子、あるいは衝突により動き始めた格子原子と他の原子との相互作用は強いので、最終的には主に表面1~2原子層に存在する粒子が放出される。これがスパッタリングと呼ばれる現象である。入射イオン1個当たり放出された粒子数および二次イオンの数はそれぞれスパッタリング収量および二次イオン収量で与えられる。放出される二次粒子はほとんど原子状態で、その一部はイオン化している。参考文献1)から、スパッタリングで放出される二次粒子のほとんどが中性であることがわかる。また、スパッタリング収量は各元素に対して1桁以内の差しかないのに対して二次イオン収量は3桁程度も変化している。従って二次イオン質量分析法(SIMS)では元素間の感度比が非常に大きく、マトリックス効果(ある元素の感度が母材の種類によって異なる効果)が存在する。

しかし、中性粒子をポストイオン化する二次中性粒子質量分析法(SNMS)では固体表面で起こるスパッタリング過程と二次イオン化過程の分離が可能となる。これによりSIMSの定量性における問題が解決できるばかりでなく、検出感度の向上も可能となる。

レーザーイオン化を利用した原子または分子の検出方法は、この約20年の間にレーザー技術の発展とともに急速に発達してきた。レーザーイオン化では測定したい空間に集光されたレーザー光を照射してそこに存在する原子または分子をイオン化する。この手法は検出感度が極めて高いこと、測定対象領域を限られた狭い空間に限定できること、パルスレーザーを用いるので数十ns以下の短い時間内に現象を捕らえることができるなどの特徴を持つ。レーザーイオン化の中でも共鳴イオン化は各原子、分子に固有な励起状態を用いるため、検出したい原子または分子のみを選択的に検出できる。オークリッジ研究所のG. S. Hurstらは 10^{19} 個のバックグラウン

ド粒子の中の一つのCs原子を検出することに成功したと報告している²⁾。またレーザーの出力も非共鳴イオン化ほど大きくする必要はない。本研究では元素選択性に優れた2光子吸収によるCu原子の共鳴イオン化法を用いた。

スパッタされた粒子を検出するのに定量性および検出感度の高いレーザー共鳴イオン化を利用したポストイオン化法を用い、エネルギー分析に飛行時間分析法を用いることにより、スパッタされた中性原子のエネルギー分布を測定することが可能である。第5章で示されたようにSi(111)-"5x5"-Cu表面に5keVのAr⁺イオンを 1×10^{14} ions/cm²照射すると"5x5"のLEEDパターンが観察されなくなってしまうので、"5x5"の表面構造を変化させないようにするためにはAr⁺イオンの照射量をそれ以下に抑えなければならない。ここで示したレーザー共鳴によるポストイオン化法とパルス化したAr⁺イオンビームを用いることで、Ar⁺イオンの照射量を低く抑え、かつ100%のイオン化確率でイオン化するために定量性にも優れた飛行時間型中性粒子エネルギー分析法により脱離したCu原子のエネルギー分布を求めることができた。この分布を理論式にフィッティングすることでSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の結合エネルギーを求めた。

6.2 実験結果

6.2.1 共鳴イオン化分光飛行時間測定法によるCu原子のエネルギー分布測定

Cu原子を共鳴イオン化するためのレーザー光の波長の決定は、原子状に蒸発したCu原子にレーザー光を照射し、Cuイオンのカウント数が最大になるようにレーザー光の波長を少しずつ変化させて行った。また、色素レーザーの波長を変化させると、二次高調波の強度が最大になるSHG結晶の角度も変化する。二次高調波強度が最大になるSHG結晶の角度とレーザー光の波長との関係をあらかじめ求めておき、共鳴波長を調べるときの波長の変化とともにSHG結晶の角度も変化させた。図6.1に、レーザー波長の変化に対するSHG結晶の角度の変化を測定した結果を示す。使用したレーザーのSHG結晶の回転台は1ステップあたりわずかな角度で回転する。横軸

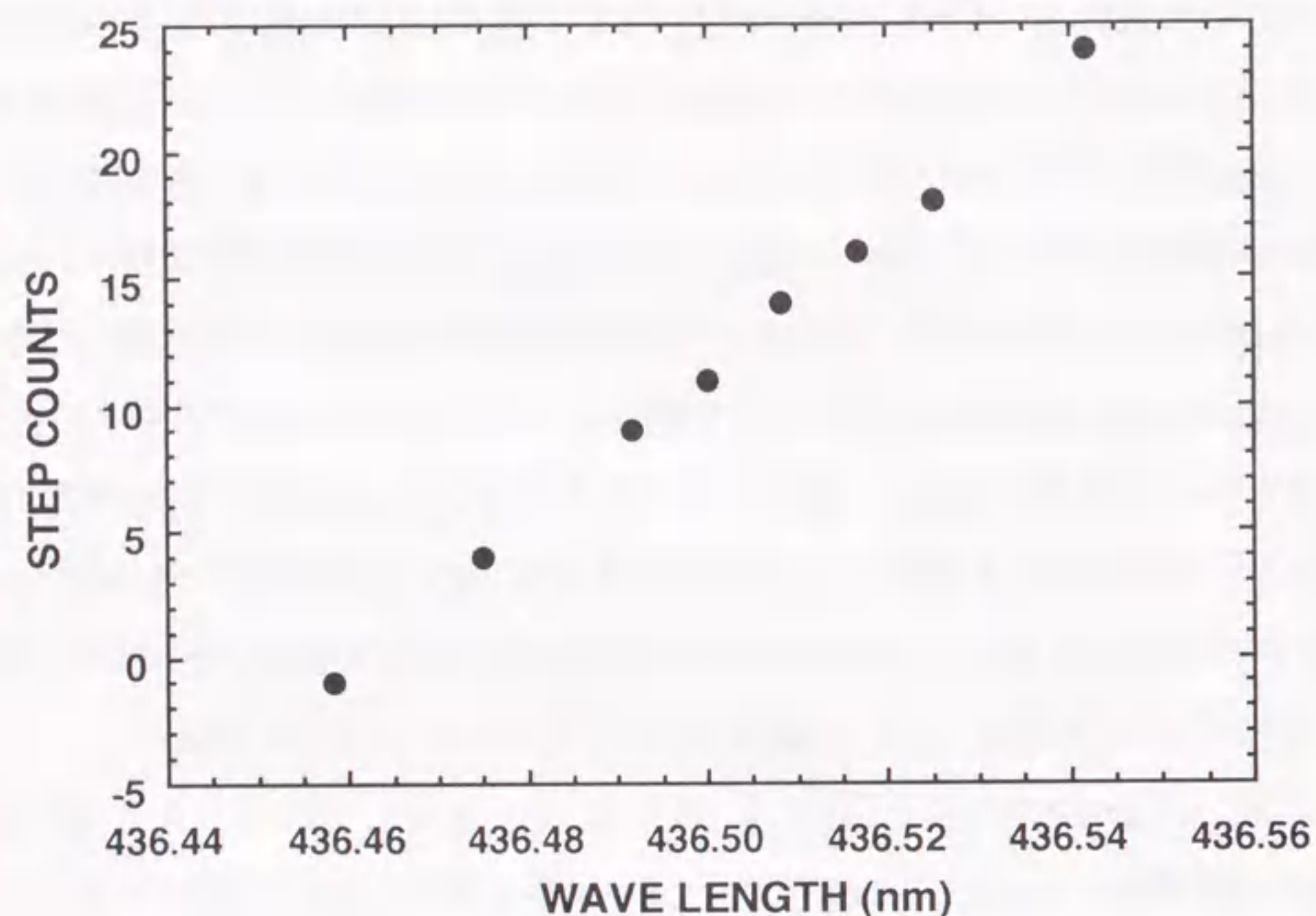


図6.1 様々な基本波の波長に対して二次高調波の強度が最大になるようにBBOの角度を動かしたステップ数

にはレーザーの光軸からの傾き角が大きくなる方向、つまりレーザー光がSHG結晶中を透過する長さが長くなる方向をU方向として示した。参考文献3)から、基底状態 $^2S_{1/2}$ から励起状態 $^2P_{1/2}$ へ遷移するときの吸収波長は218.17nmであるため、色素レーザーの発生波長をこれより短く設定しておき、参考文献4)から共鳴の半値幅はNiの場合には約0.007nmであるので、一回目の波長スキャンでは波長間隔を約0.01nmとした。これは、SHG結晶を使用しているため共鳴励起に用いる二次高調波の波長は0.005nmずつ変化していくので、スキャン中に必ず一回は共鳴が起こるように波長間隔を選んだためである。これから、共鳴波長が218.25nmの近くにあることがわかったので2回目のスキャンでは二次高調波の波長間隔を約0.002nmとした。図6.2にレーザーを500回照射したときに検出されたCuイオンの数を、波長の関数としてプロットしたグラフを示す。そのとき、二次高調波の波長が218.254nmのときにカウント数が最大になった。従って、Cu原子の基底状態から励起状態への遷移はこの波長において最も強く起こり、共鳴イオン化の確率が最大になることがわかる。

このように決定した波長のレーザー光を使用して、Cuバルク試料に5keVの Ar^+ イオンパルスを一萬回照射したときに得られたTOFスペクトルを図6.3に示す。 Ar^+ イオンをCu金属またはSiに照射したとき放出される二次イオンの収率は1%以下であり¹⁾、また一般に二次イオンのエネルギーはほとんどが30eV以下⁵⁾であるため、フライトチューブに+50Vの電圧をかけて測定されたこれらのスペクトルにはほとんど二次イオンは含まれていない。レーザーを照射した場合としない場合のスペクトルとの差から、中性Cu原子のみのスペクトルが得られた。また、この試料に対してAES測定した結果を図6.4に示す。これからCu表面にはOがわずかに吸着していることがわかる。

Si(111)-7x7表面に0.8~0.9MLのCuを蒸着した後480°Cで15分間加熱することによりSi(111)-"5x5"-Cu表面を作成した。この試料に5keVの Ar^+ イオンパルスを5万回照射したときに得られたTOFスペクトルを図6.5(a)-(c)に示す。 Ar^+ イオンのパルス幅は6 μ sと有限であり、図2.3に示したようにレーザー光路と試料との間は5~6mm

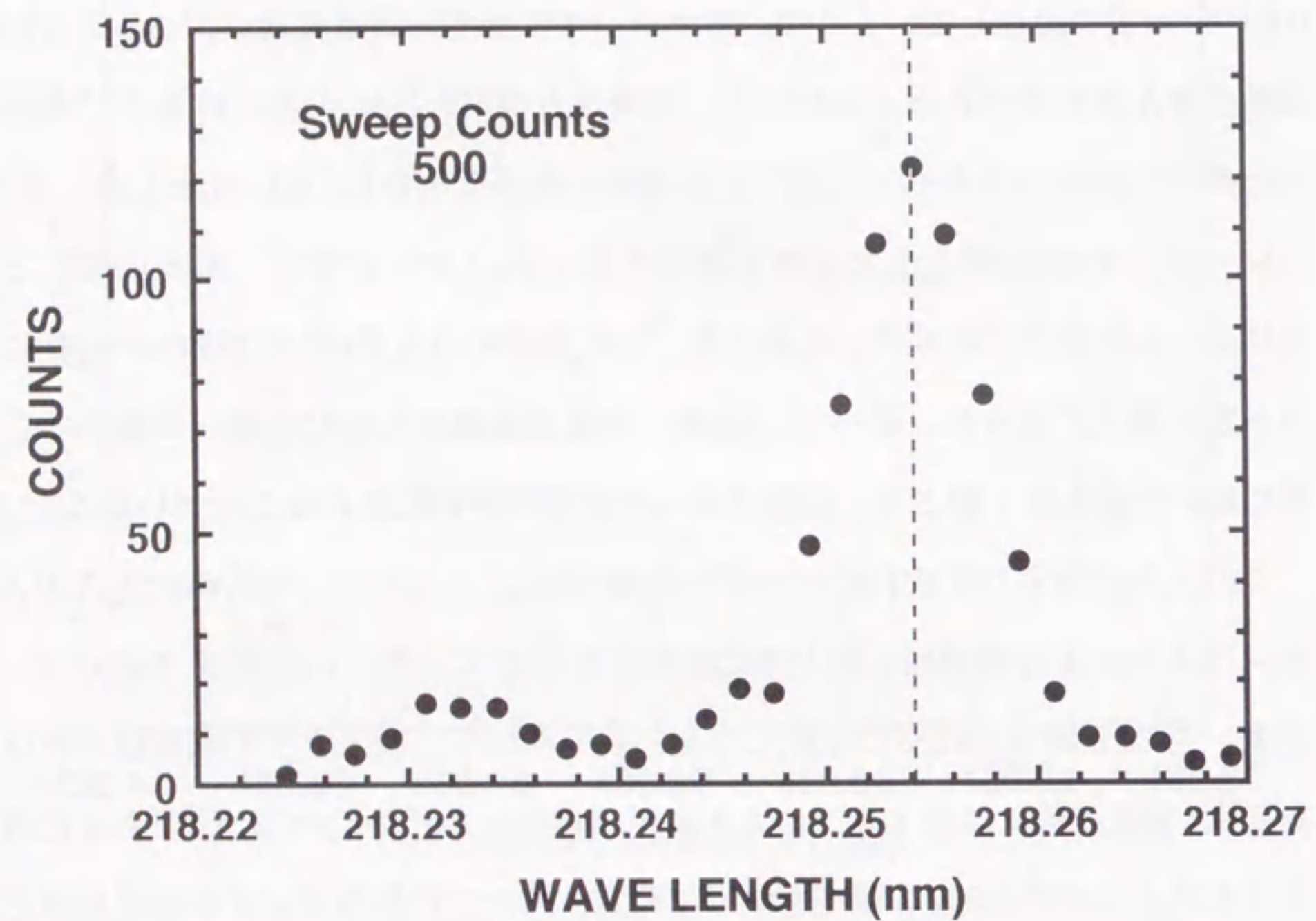


図 6.2 原子状に蒸発したCuにレーザーを500回照射したときカウントされたCu原子の数の、2次高調波の波長に対する依存性

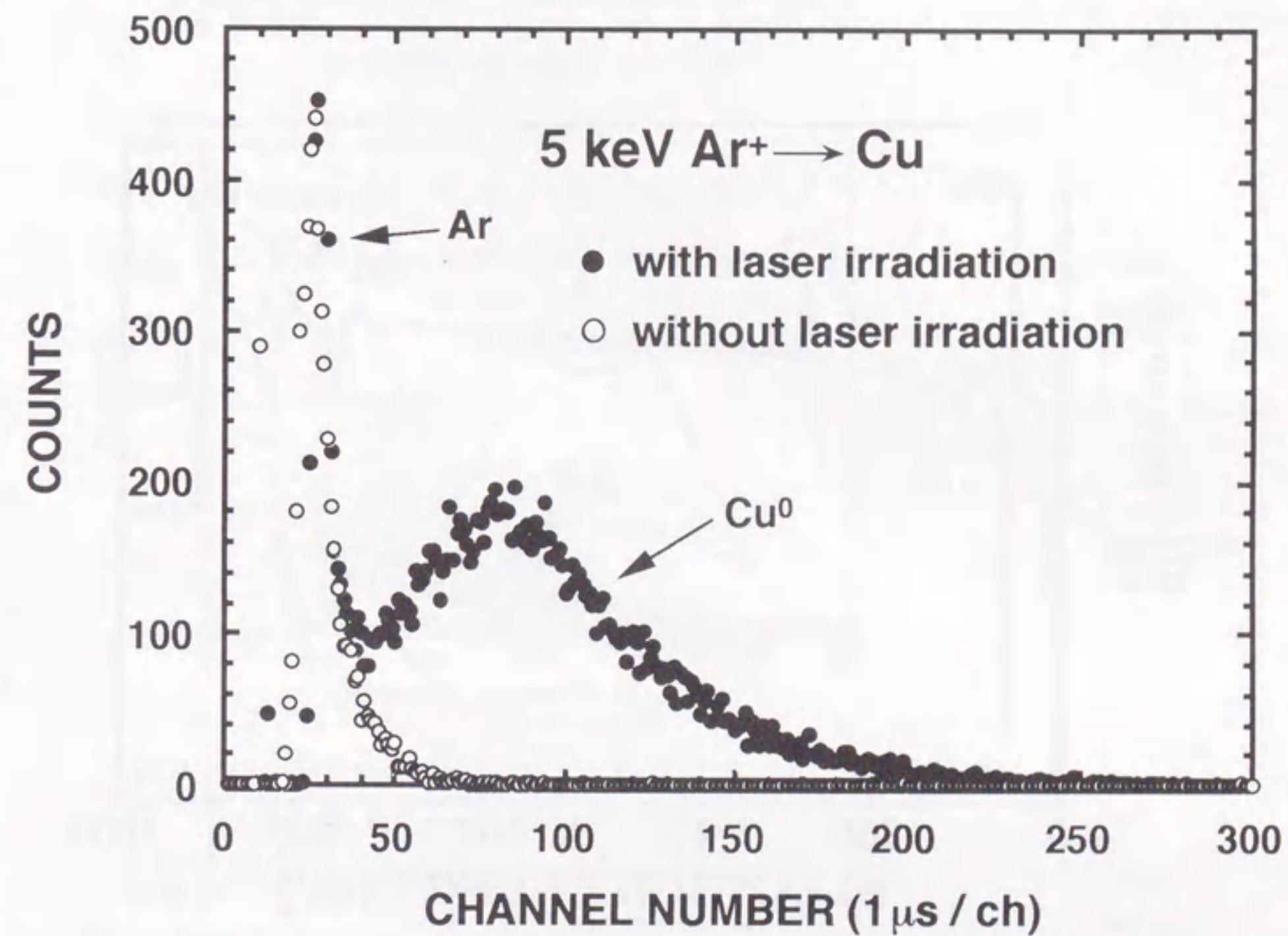


図 6.3 5 keVのAr⁺をCuバルクに照射したときに得られたTime of Flightスペクトル。Cu原子に対する飛行時間0 μsのチャンネルは、レーザーを照射したタイミング22 chである。

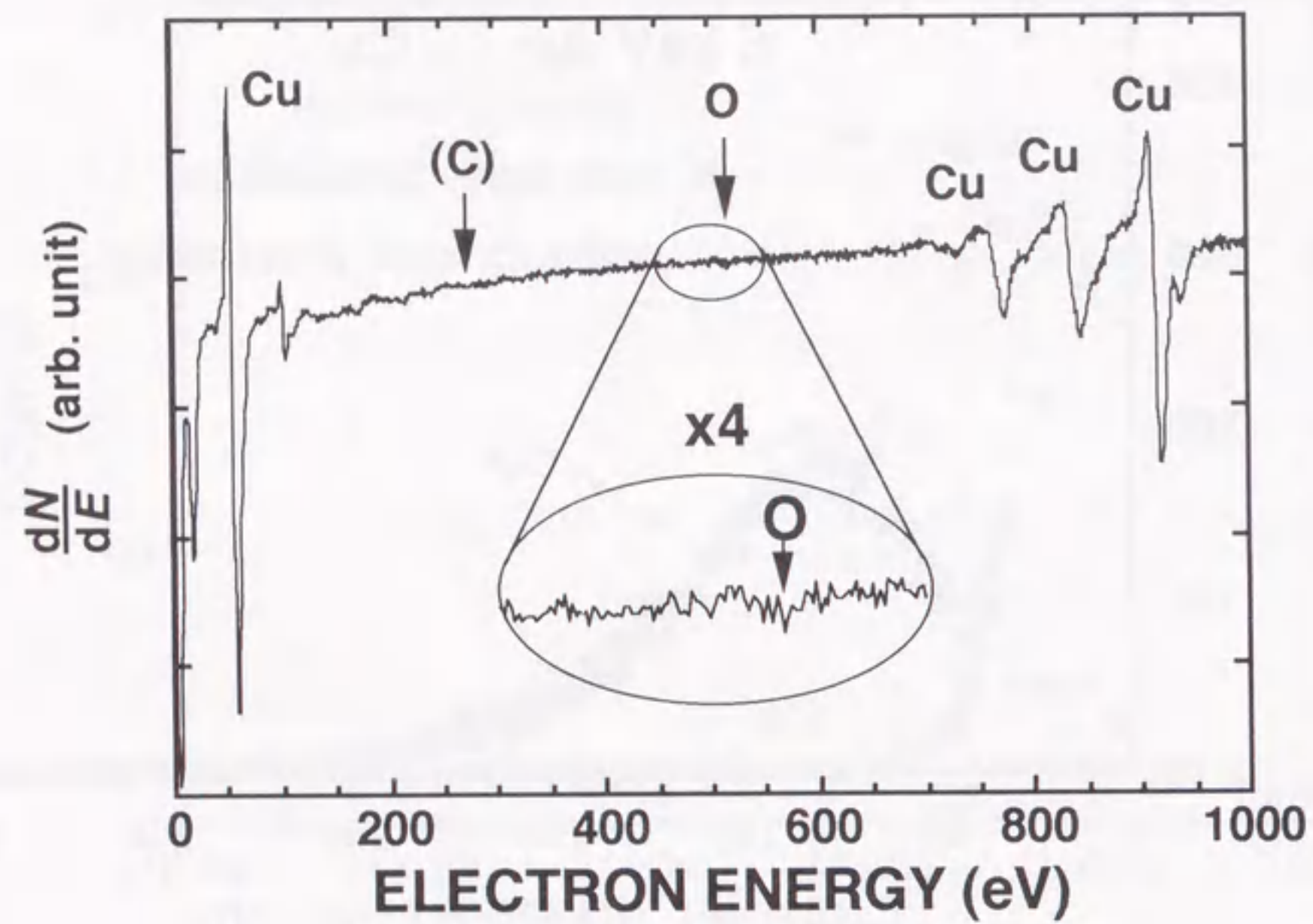


図 6.4 Cuバルクに対して得られたAESスペクトル

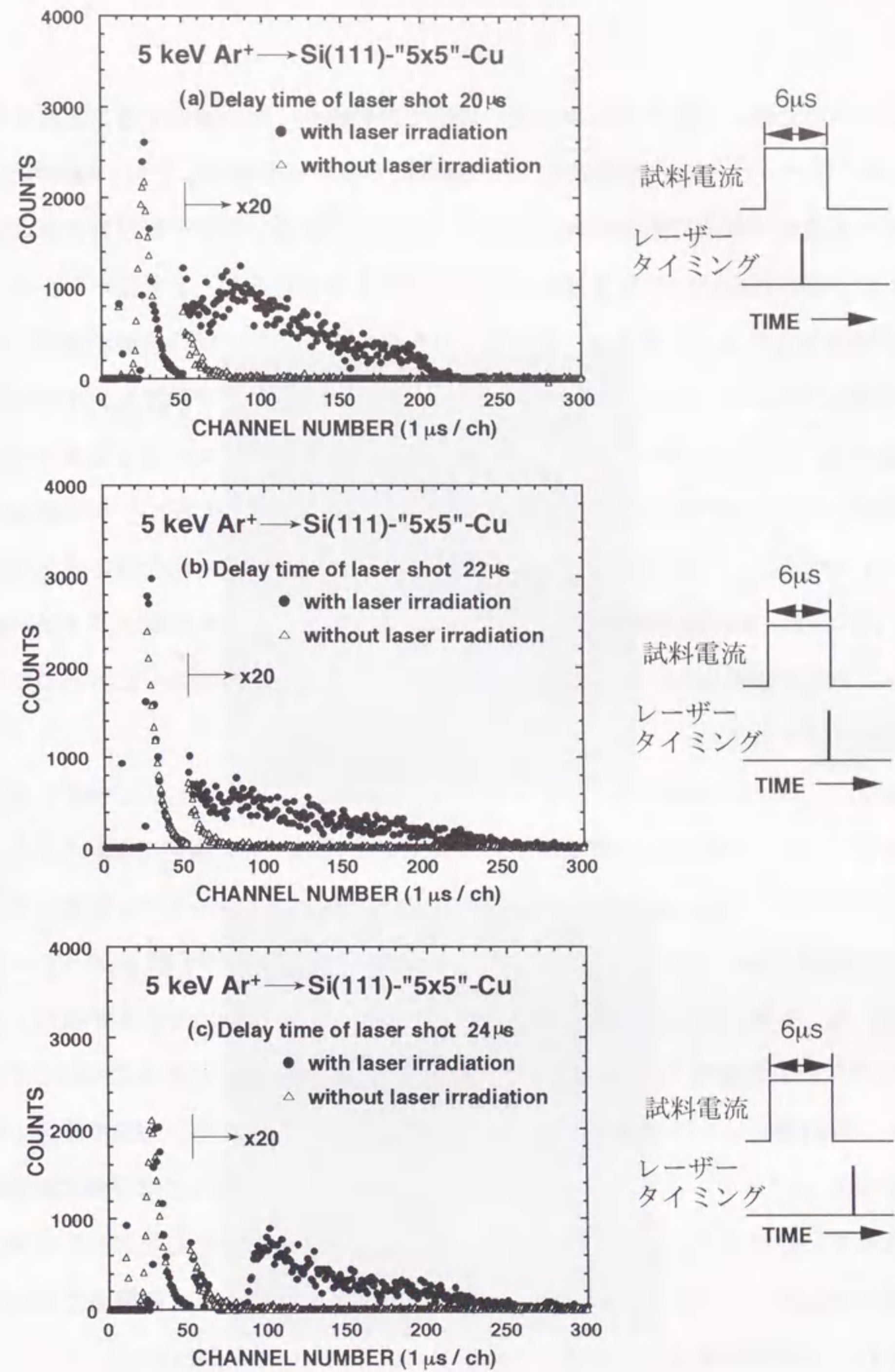


図 6.5 5 keVのAr⁺をSi(111)-"5x5"-Cu表面に照射したときに得られたTime of Flightスペクトル。レーザーを照射するタイミングを、マルチチャンネルスケーラーがスタートした時刻を基準として(a)20μs後、(b)22 μs後および(c)24 μs後とそれぞれ変化させている。グラフの横軸は時間を表し、1チャンネルが1 μsに相当する。

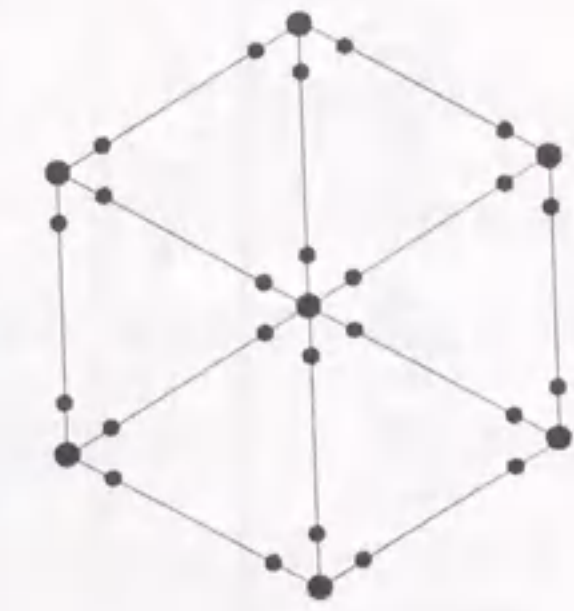
離れているため、Cu原子のエネルギーの全ての領域を一度に測定することはできない。Ar⁺イオンビームの照射が終わった瞬間にレーザーを照射しても、6μsの間にレーザー光路まで到達できない低エネルギーのCu原子にはレーザーが照射されないためイオン化されない。これよりもレーザー照射を遅らせると、より低エネルギーのCuが検出されるようになるが、その遅らせた時間の間にレーザー光路を通過してしまふ運動エネルギーの大きなCu原子にはレーザーが照射されず、イオン化されなくなる。そこで、レーザーを2~3μs程度早くまたは遅く照射して検出できるエネルギー範囲を変化させて測定する実験を合わせて行い、重ね合わせることでCuのエネルギー分布を得た。Cuバルクの場合でも測定できるエネルギー幅は同じであるが、Si(111)-"5x5"-Cu表面の場合にはピーク位置が約1.5eVであるため低エネルギー側が1eV以下まで必要なのに対してCuバルクの場合にはピークが約3eVにあるので問題にはならなかった。

Si(111)-"5x5"-Cu表面にAr⁺イオンを 1×10^{14} ions/cm²以上照射すると"5x5"パターンが観察されなくなることが第5章でわかっていたため、この測定で照射したAr⁺イオンのフルエンスは、 4×10^{13} ions/cm²程度に抑えられた。エネルギー分布測定前と測定後に観察されたLEEDパターンを図6.6(a)および(b)に示す。2つのパターンの比較から、エネルギー分布測定後においても、やや薄くはなっているが依然として"5x5"パターンが観察されていることがわかる。これは、測定のために照射したAr⁺イオン照射量では"5x5"構造が破壊されないを示している。また、AESで測定した結果を図6.7に示す。これから、試料を480°Cで加熱したときCuの信号強度がやや強くなっているだけで、エネルギー分布を測定する前後ではほとんどスペクトルに変化がなかったことがわかる。このことから、Ar⁺イオンによって脱離または反跳注入されたCu原子の量はAES測定にかからないほど少ないことがわかる。

6.2.2 Si(111)-"5x5"-Cu表面から脱離したCuイオンのエネルギー分布

Cuイオンを測定する場合、フライトチューブの電圧は0Vに落としておく必要がある

(a)



(b)



図6.6 Si(111)-"5x5"-Cu表面に対して得られた、(a)Time of Flight スペクトル測定前と(b)測定後のLEEDパターン

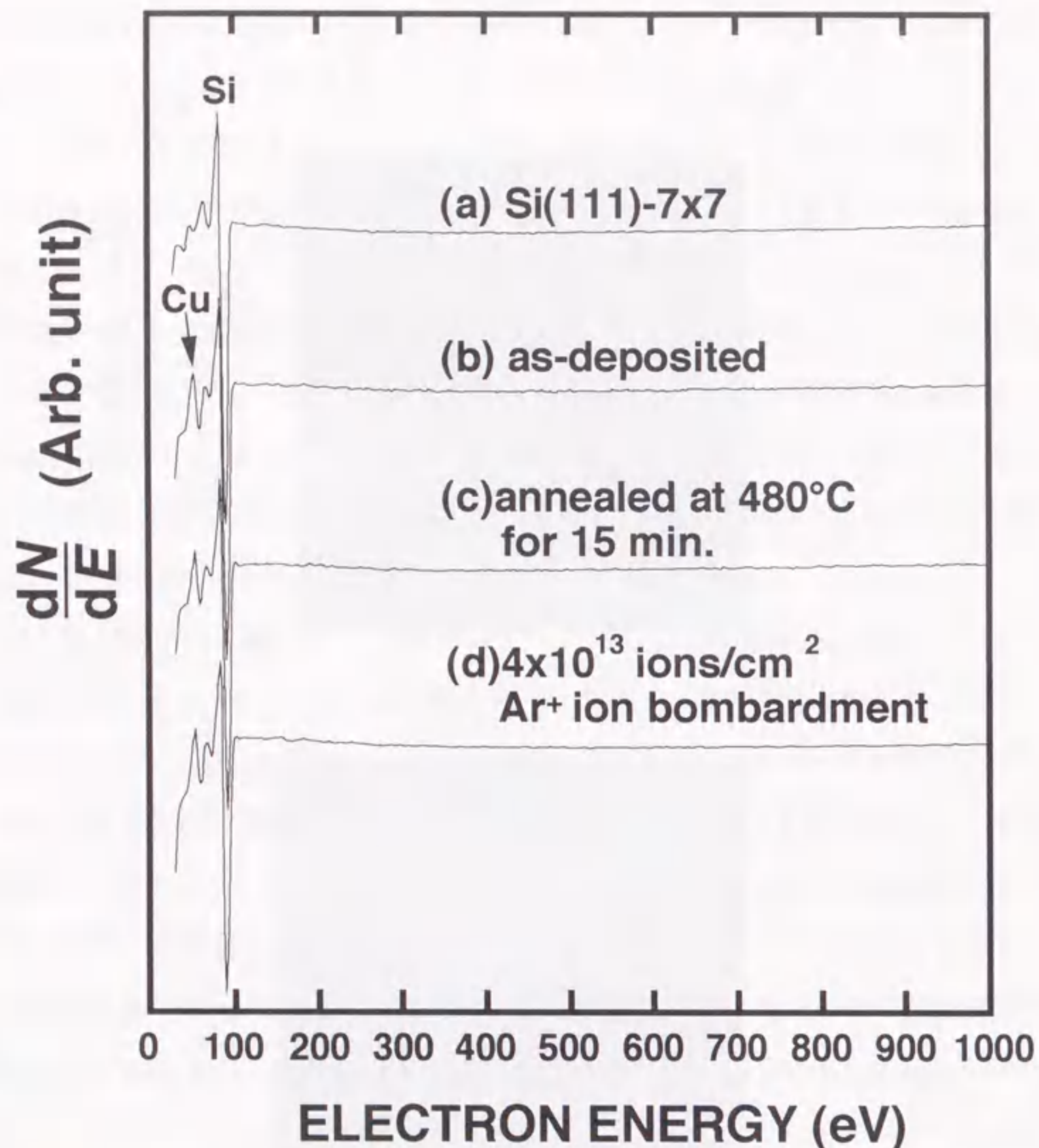


図 6.7 (a)Si(111)-7x7 清浄表面作成後、(b)0.8 ML の Cu の蒸着後、(c)480°C 15 分の加熱後、(d)エネルギー分布測定のための Ar⁺イオン照射後の AES スペクトル

る。そのためフライトチューブの電圧を+50Vにしたときのスペクトルを得る場合と比較して Ar⁺イオンビームはフライトチューブに近づくような軌道をとる。そのため、フライトチューブの電圧が+50Vのときと0Vのときそれぞれにおいてチャンネルトロンで検出される粒子の数が最大になるように、フライトチューブに対する試料の位置を決定しなければならない。そこで、Ar⁺イオンビームパルス5000回撃ったときに検出される全カウント数を、試料とフライトチューブとの距離に対する関数としてプロットした(図 6.8)。これにより、フライトチューブの電圧を0Vにしたときには+50Vかけたときと比較して0.7mmフライトチューブに近づいたときが最適位置であることがわかる。それぞれの電圧に対して、カウント数が最大になる試料位置でエネルギー分布測定を行った。フライトチューブの電位を0Vとして試料を負の電位にしても相対的な電位は同じであるが、レーザー光がチェンバーの窓またはチェンバー内のスリットを通過した際に発生するわずかなエネルギーを持った正イオンでさえ検出されてバックグラウンドレベルの上昇につながるためフライトチューブの電位を+50Vとした。

このように、中性Cu原子のスペクトルを得る場合とは異なり、試料位置が異なる条件で測定された2つのスペクトルの差を取らなければならないため同時には測定できない。そこで、差し引きをするときには、イオンの収率およびエネルギーは小さいのでエネルギーの大きいチャンネルのピークは散乱中性Arであると仮定して規格化した。また、Ar⁺イオンビームのパルス幅が6μsであるため、その6μsの間は試料からイオンが放出され続け、得られるスペクトルはその6μsの畳み込みになる。しかし解析では単純化して、ビームの半分の3μs分が試料に到達したときを時間測定の零点とした。

6.3 考察

図 6.2 から共鳴波長の半値幅が約0.008nmとNiでの値⁴⁾と近いこと、レーザー波長を十分変化させる、SHG結晶を回転させて二次高調波の出力をカットする、または

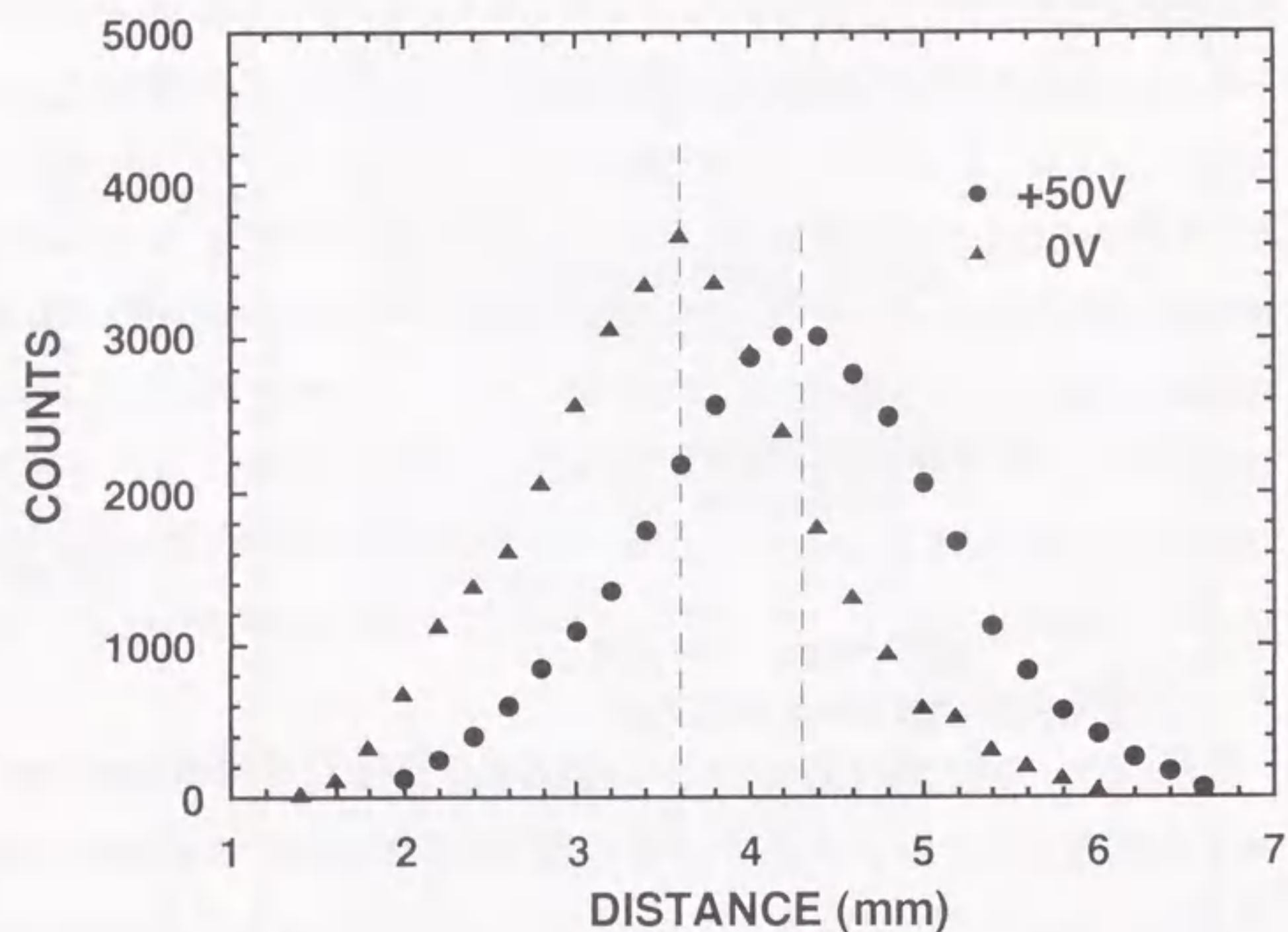


図6.8 フライトチューブの電圧が+50 V(●)のときと、0 V(▲)のときにおいて、Ar⁺ビームパルス5000発撃ったときに検出された全カウント数を、フライトチューブと試料との間隔に対してプロットしたグラフ

Cu原子を蒸発させるフィラメントの電流を0にするとチャンネルトロンにはなにも検出されないこと、および引き込み電圧を高くまたは低くするとレーザー照射時刻からカウント時刻までの時間が短くなるまたは長くなることから、Cu原子が共鳴イオン化して検出されていることを確認した。しかし、レーザー光の波長を決定する色素レーザー内部の回折格子の角度および格子間隔は温度により微妙に変化し、またSHGの角度も変わるため出力波長がわずかにずれる。そのため、共鳴波長の確認時とエネルギー分布測定時における実験室の気温が、 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ になるようにした。

図6.2から大きな共鳴ピークよりも短波長側に小さなピークが現れた。参考文献3)にはこのような接近した波長の励起エネルギー準位は報告されていない。Cuの蒸気源から発生する気体はCu単原子のみではなく2つ以上のCu原子が結合した分子であることも考えられる。従ってこの共鳴ピークはCu分子によるものであるとも考えられるが、分子が形成されるとき結合に使われるのは最外殻軌道の電子である。共鳴励起される電子の基底状態の軌道は必ずしも最外殻ではないが励起準位の軌道は結合に使われる電子の軌道より外側であるため励起準位のエネルギーが大きく変化すると考えられる。この実験で用いられた励起準位のCuの電子配置は $3d^9 4s 4p$ である。基底状態が $3d^{10} 4s$ であるので3d電子が4p軌道へ励起される。このような接近した波長にCu分子の共鳴ピークが現れるとは断定できない。従ってこの実験ではこの共鳴ピークの原因は特定できなかった。

次に、測定によって得られた飛行時間スペクトルを運動エネルギー分布へ変換するための式の導出を行う。まず、中性Cu原子の場合を考える。フライトチューブの長さを $L(\text{m})$ 、Cu原子の質量を $M_{\text{Cu}}(\text{kg})$ 、運動エネルギーを $E(\text{eV})$ 、飛行時間を $t(\text{s})$ とすると、 $e = 1.6022 \times 10^{-19}(\text{C})$ として

$$E = \frac{M_{\text{Cu}} L^2}{2et^2} \quad (6-1)$$

となる。両辺を微分すると

$$\left| \frac{dE}{dt} \right| = \frac{M_{\text{Cu}} L^2}{et^3} \quad (\text{eV/s}) \quad (6-2)$$

となる。または、 $1\mu\text{s}$ は 10^{-6}s であるので

$$\left| \frac{dE}{dt} \right| = \frac{M_{\text{Cu}} L^2}{10^6 e t^3} \quad (\text{eV}/\mu\text{s}) \quad (6-2')$$

となる。また、スペクトルは1チャンネルが $1\mu\text{s}$ であるのでスペクトルの時間分布は $f(t)$ (counts/ μs)と表される。レーザーを照射したとき光路にあるCu原子はすべてイオン化されるとすると、速さ v (m/s)のCu原子は、レーザー幅 x (m)、 Ar^+ イオンビームパルス幅 τ_b (s)とするとイオン化確率は

$$\frac{x}{v\tau_b} \quad (6-3)$$

となる。従って、真の時間分布は

$$F(t) = f(t) \frac{x}{v\tau_b} \quad (\text{counts}/\mu\text{s}) \quad (6-4)$$

となる。 $v=L/t$ および(6-2')と(6-4)からエネルギー分布 $G(E)$ は、

$$\begin{aligned} G(E) &= f(t) \frac{\tau_b L}{tx} \frac{M_{\text{Cu}} L^2}{10^6 e t^3} \quad (\text{counts}/\text{eV}) \\ &= f(t) \frac{10^6 e \tau_b}{M_{\text{Cu}} x L} t^2 \end{aligned} \quad (6-5)$$

と表される。 $x=9 \times 10^{-4}$ (m)、 $\tau_b=6 \times 10^{-6}$ (μs)、 $L=0.30$ (m)、 $M_{\text{Cu}}=63.546 \times 1.660 \times 10^{-27}$ (kg)であり、また t の単位を μs とすると

$$G(E) = 0.0337 f(t) t^2 \quad (6-6)$$

となる。

また(6-1)からCu原子の運動エネルギーは

$$E = \frac{2.96 \times 10^4}{t^2} \quad (\text{eV}) \quad (6-7)$$

と表される。

Cuバルク試料から脱離した中性Cu原子のスペクトルを(6-6)および(6-7)を用いてエネルギー分布に変換したグラフを図6.9に示す。グラフの縦軸には、試料表面 1cm^2 に対して1個の Ar^+ イオンが入射したときに検出される、単位エネルギー幅あた

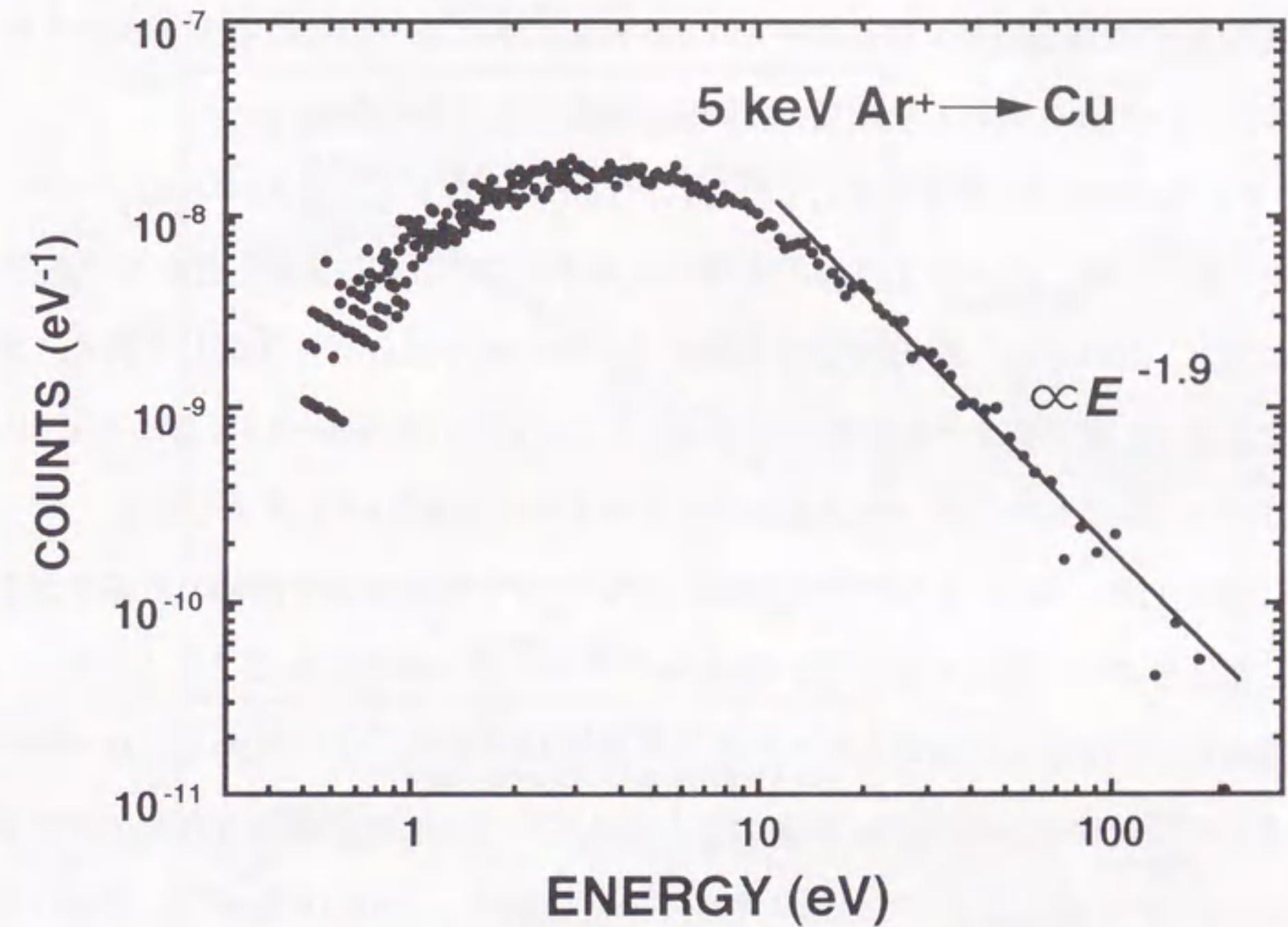


図6.9 5 keVの Ar^+ 衝撃によりCuバルクから脱離した中性Cu原子のエネルギー分布。横軸はCu原子の運動エネルギー、縦軸は単位エネルギー幅当たり検出されたCu原子の数を、 Ar^+ イオンの照射量で規格化した値である。

りのCuイオンの数で規格化した。図6.9から、分布はおよそ $E=3.0\text{eV}$ でピークを持ち、 $E=20\text{eV}$ 以上において約 $E^{-1.9}$ の傾きを持つことがわかる。(3-56)から $m=0.1$ であり、これを用いてバルク表面上のCu原子の、基板との表面結合エネルギーは 5.7eV と求められた。この値は、金属Cu原子の昇華エネルギー 3.5eV ⁶⁾よりも大きい。Cuは多結晶であるので、Cuの面密度の計算には仮にCu(100)面を用いると、Cu表面に吸着したO原子の被覆率は約11%であることがわかった。したがって、求められた金属Cu原子の表面結合エネルギー 5.7eV が昇華エネルギー 3.5eV ⁶⁾よりも大きくなったのは、Cu表面に吸着した微量のO原子によると考えられる。

Si(111)-"5x5"-Cu表面に対して得られたTOFスペクトルからArのみのスペクトルを差し引いた後、(6-6)および(6-7)を用いてエネルギー分布に変換したグラフを図6.10に示す。これから、約10eV以上の高エネルギー側では $E^{-1.3}$ に比例しており、またおよそ $E=1.5\text{eV}$ でピークを持つことがわかる。(3-47)から $m=0.3$ となるのでSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーは $E=2.0\text{eV}$ と求められた。

図6.11に、Si(111)-"5x5"-Cu表面からAr⁺イオン照射により脱離したイオンを測定したときのスペクトルを示す。散乱Arの寄与を差し引くためにフライトチューブの電圧を+50Vとして測定したスペクトルを重ねて示す。図6.11から、35~50チャンネル付近に明らかなカウント数の差が現れている。次に、測定されたイオンがすべてCuイオンであるとして運動エネルギーに変換するための式を示す。得られたスペクトルが $f(t)$ (counts/ μs)のとき、(6-2')からエネルギー分布 $H(E)$ (counts/eV)は、

$$H(E) = f(t) \frac{10^6 e t^3}{M_{\text{Cu}} L^2} \quad (6-8)$$

となるので、 t の単位を μs とすると

$$H(E) = \frac{1.687}{10^5} f(t) t^3 \quad (6-9)$$

となる。

(6-7)および(6-9)を用いて、イオンの測定でカウントされた粒子がすべてCuイオンであるとしてエネルギー分布に直したグラフを図6.12に示す。また、イオンと中性

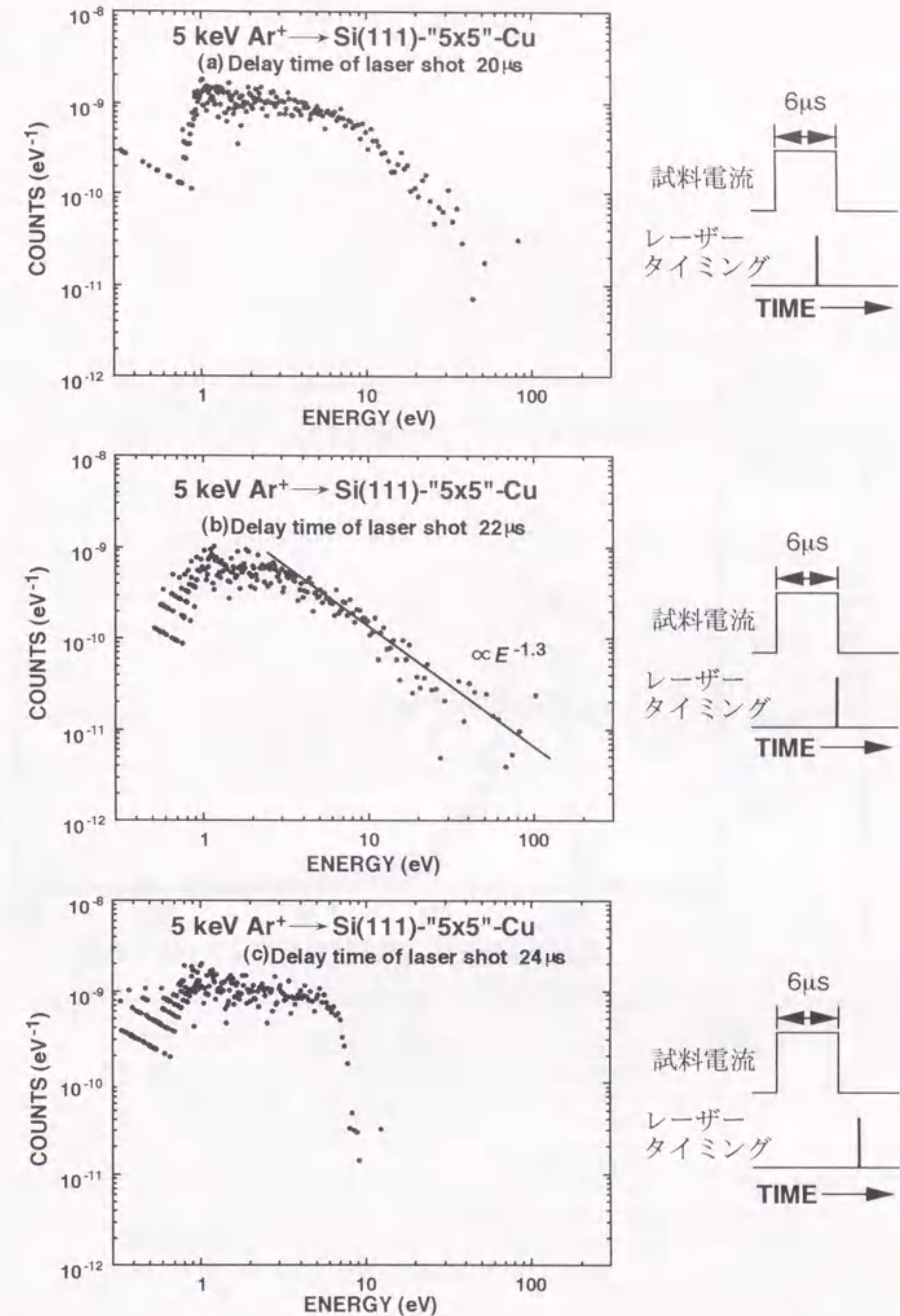


図6.10 5 keVのAr⁺衝撃によりSi(111)-"5x5"-Cu表面から脱離した中性Cu原子のエネルギー分布。レーザーを照射するタイミングは、マルチチャンネルスケラーがスタートした時刻を基準として(a)20 μs 後、(b)22 μs 後および(c)24 μs 後である。横軸はCu原子の運動エネルギー、縦軸は単位エネルギー幅あたり検出されたCu原子の数を入射Ar⁺イオンの照射量で規格化した値である。

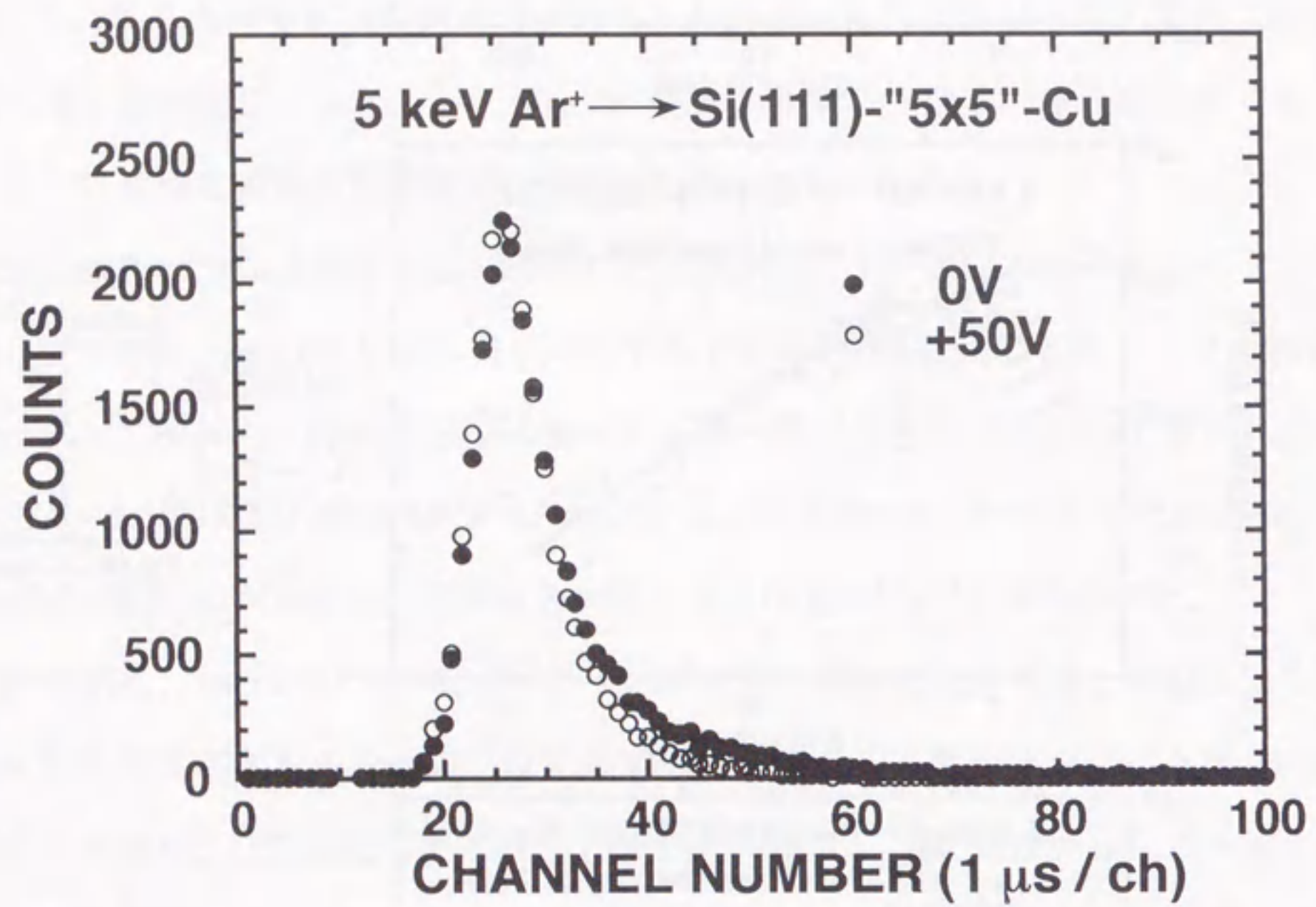


図 6.11 Si(111)-'5x5'-Cu表面から脱離したイオンのTime of Flightスペクトル。フライトチューブの電圧を+50Vにしてイオンを追い返したとき(o)と、0Vにしてイオンを検出したとき(●)のスペクトルを重ねて示した。

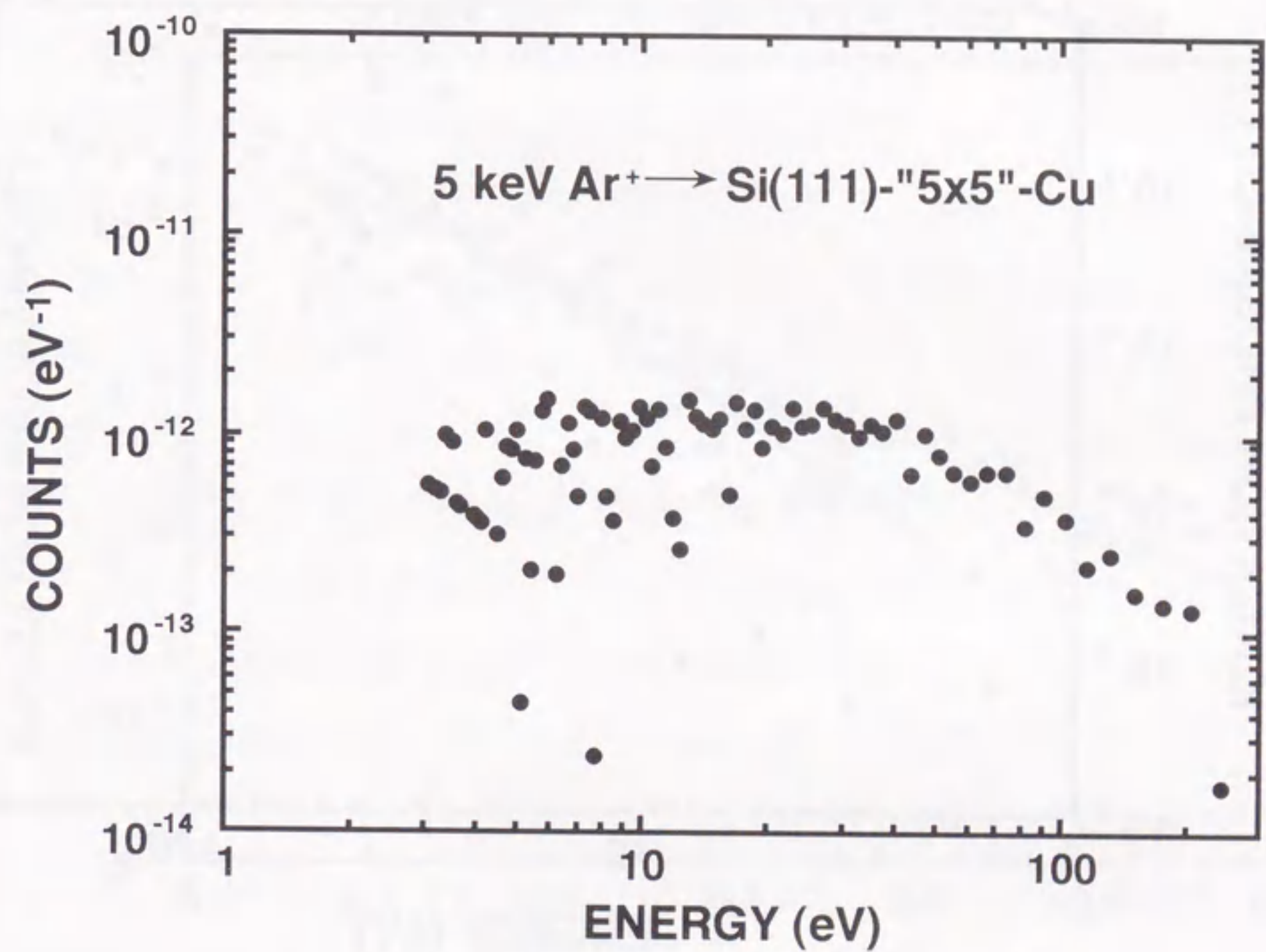


図 6.12 5 keVのAr⁺をSi(111)-'5x5'-Cu表面に照射したときに得られたイオンのエネルギー分布。横軸はCuイオンの運動エネルギー、縦軸は単位エネルギー幅あたり検出されたCuイオンの数を入射Ar⁺イオンの照射量で規格化した値である。

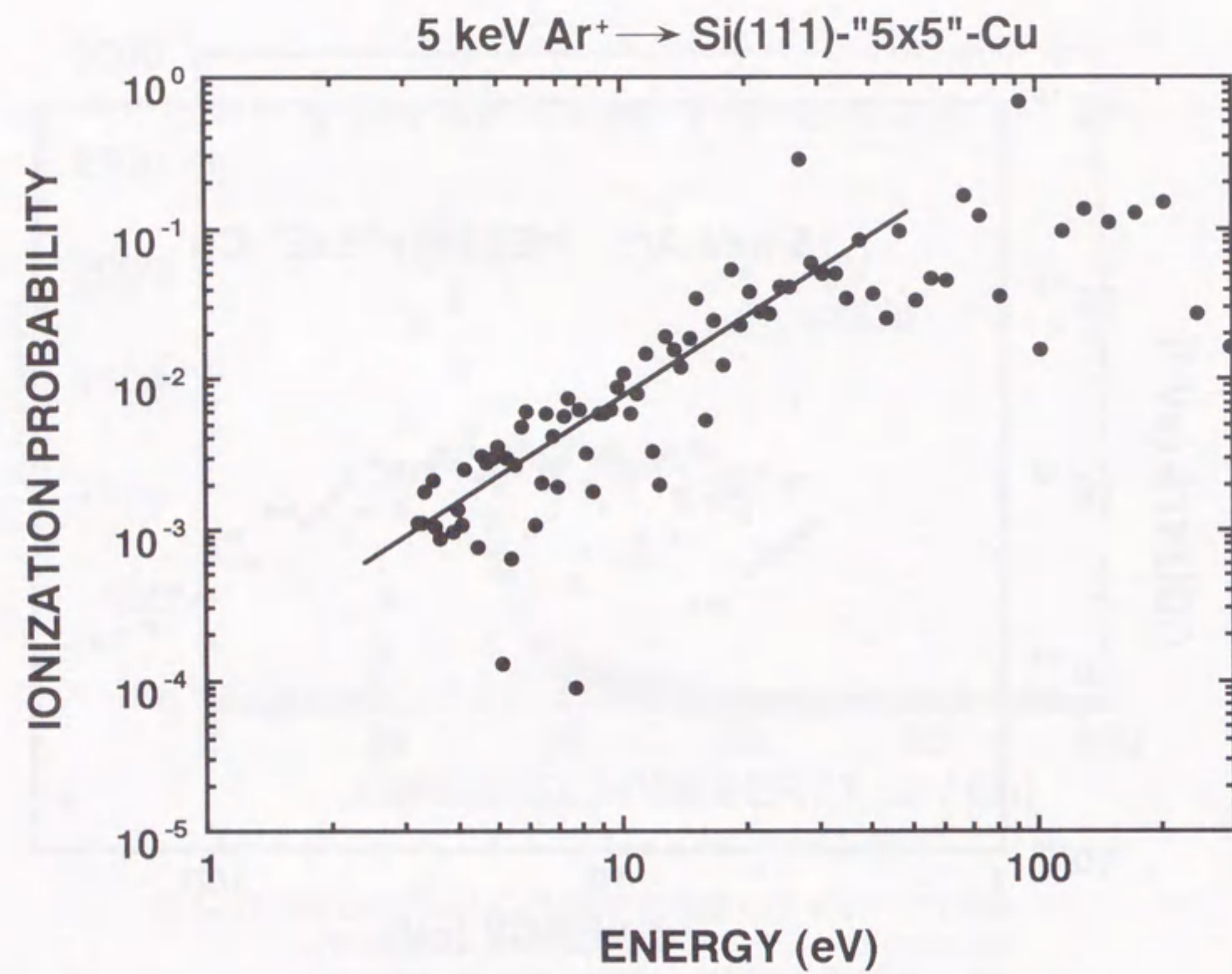


図 6.13 Si(111)-"5x5"-Cu表面から脱離したCuイオンと中性Cu原子のエネルギー分布から求められた、Cu原子のイオン化効率の運動エネルギー依存性

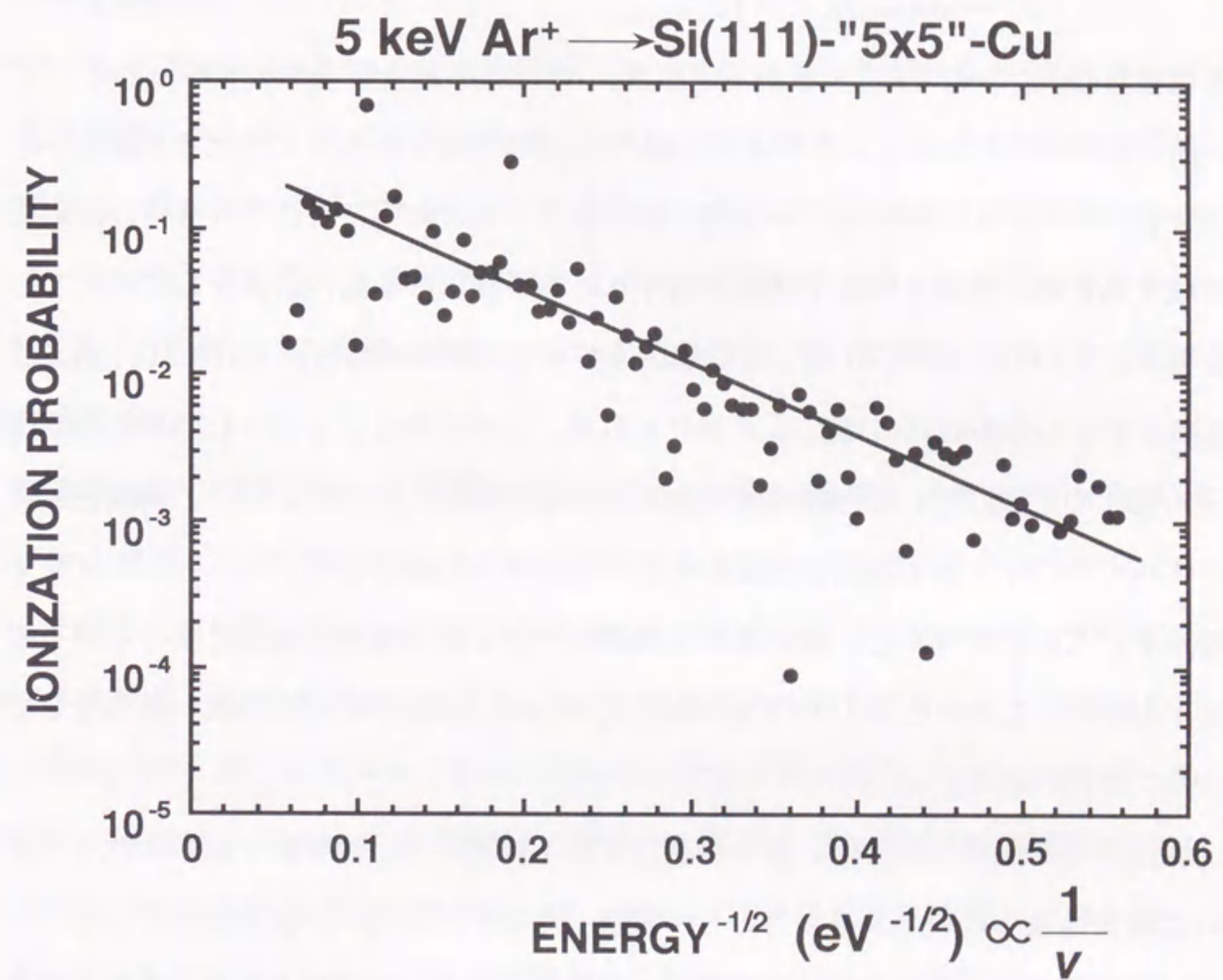


図 6.14 Cuイオンの速度の逆数に対するCu原子のイオン化効率

Cu原子との比を運動エネルギーに対してプロットしたグラフを図6.13に示す。この実験では正イオンのみを測定しているため、図6.13は正のイオン化効率を示している。これから、3~50eV程度の範囲でほぼ直線に乗ることがわかる。

基板と共有結合している吸着原子がイオン照射によって脱離するとき、脱離粒子のイオン化効率 P^+ は、bond breakingモデルにより脱離粒子の速さを v として

$$P^+ = \exp(-2\pi H_{12}^2 / v |a|)_{R=Rc} \quad (6-10)$$

と表される⁷⁾。ここで R は表面からの距離、 Rc は共有結合断熱ポテンシャルとイオン結合断熱ポテンシャルとの交点の位置、 H_{12} は中性粒子からイオン化する遷移の行列要素であり、 a はポテンシャル曲線の一次微分の差である。ここでは電荷の移動を考慮するため、表面上の原子は電子のやりとりが行われる強い結合をしていることを仮定している。また、イオン化状態および中性状態の縮重度がそれぞれ g_+ および g_0 のときこの式の右辺には g_+/g_0 が掛けられる。この式から、イオン化効率は脱離粒子の速さの逆数に対して指数関数で表されることがわかる。図6.14に、横軸を運動エネルギーの平方根の逆数、縦軸をイオン化効率の対数としてプロットしたグラフを示す。このグラフから、測定された範囲内でイオン化効率が直線に乗っていることがわかる。これからSi(111)-"5x5"-Cu表面のCu原子は共有結合的な強い結合をしていることがわかる。

表面原子が脱離したとき、原子が抜けた格子位置には、脱離粒子が中性粒子であれば電荷は残らないが正イオンとして脱離したときには電子が残り正イオンとクーロン相互作用をすることで、脱離粒子の運動エネルギーの関数としてイオン化効率を計算するとイオン化効率は運動エネルギーのべき乗で表される⁸⁾。図6.13においてイオン化効率は運動エネルギーの約1.8乗に比例していることから、このような現象が起こっていると考えられる。

6.4 まとめ

照射効果を含まない結合エネルギーを決定するため、パルス化した Ar^+ イオンを

試料に照射し、脱離中性原子の運動エネルギー分布をレーザーによる共鳴イオン化と飛行時間分析によって測定し、その結合エネルギーを決定する手法を開発した。

Cu原子を2光子吸収により共鳴イオン化し検出することができた。基底状態から励起状態への遷移はSHG結晶によって発生した、波長が218.254nmであるレーザー光の二次高調波の吸収により起こり、励起状態からイオン化状態への遷移はレーザーの基本波の吸収で起こった。

Cuバルク表面からスパッタされたCu原子エネルギー分布を測定し、そのエネルギー分布の高エネルギー側の形状は $E^{1.9}$ に比例し、 E^2 のトンプソン分布に近いことが判明した。またエネルギー分布のピーク値(3.0eV)から求めたCu原子の表面結合エネルギーは5.7eVであることが判明した。この値は、金属Cu原子の昇華エネルギー3.5eVよりも大きい。この差の原因は、Cu表面に吸着していた微量のO原子によると考えられる。

Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布測定前後の"5x5"のLEEDパターンは殆ど同じであった。このことは表面構造を変化させることなく測定できることを示している。Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布の高エネルギー側の形状は $E^{1.3}$ に比例し、スパッタ粒子のそれと異なることが判明した。その差はスパッタリングが第2層からの寄与を含むためである。このエネルギー分布のピーク値(1.5eV)から求めたSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーは $E=2.0$ eVであることが判明した。これは加熱に対する活性化エネルギー2.6eVよりも小さい。しかし、この実験では入射ビームが試料表面に対して45°で入射していたのに対し、ここで使用した式は入射粒子の角度依存性を取り入れていなかったことを考慮に入れると殆ど一致していると見なされる。このことは等温加熱によるSi(111)-"5x5"-Cu表面からのCuの減衰は真空中への脱離によることを示すと考えられる。

Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cuイオンのエネルギー分布の脱離中性Cu原子のエネルギー分布に対する比から求めた脱離Cu原子のイオン化効率は速度の逆数に対

して指数関数で表現されることが判明した。このエネルギー依存は表面における放出粒子のイオン化に対するbond breakingモデル⁷⁾と一致していることから、Cu原子がSi原子と局所的に共有結合していることを示している。この事実は放射光を用いた光電子分光の結果⁹⁾と一致している。

参考文献

- 1) 一村信吾, 清水肇: ぶんせき 184 (1990) 266.
- 2) G. S. Hurst, M. H. Nayfeh, and J. P. Yang, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 229.
- 3) Charlotte E. Moore, ATOMIC ENERGY LEVELS Volume II (1952) 112.
- 4) M. Yamada, M. Inoue, K. Morita, S. Nadahara, and M. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1720.
- 5) F. Honda, G. M. Lancaster, Y. Fukuda, and J. W. Rabalais, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4931.
- 6) N. Laegreid and G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 32 (1961) 365 ; D. Rosenberg and G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1842.
- 7) L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 2 (1932) 46 ; C. Zener, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 137 (1932) 696.
- 8) M. L. Yu and K. Mann, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1476.
- 9) D. D. Chambliss and T. N. Rhodin, Phys. Rev. B 42 (1990) 1674.

第7章 結論

本研究では集積回路の次期配線材料の候補の一つに挙げられているCu膜のSi基板上における熱的安定性をイオンビーム分析法を用いて調べた。まず数原子層のCuを蒸着したSi(111)結晶を等温加熱し、RBS分析法を用いてSi結晶内における拡散係数を求めると共に拡散の活性化エネルギーを決定した。次にCuを一原子層程度吸着させたSi(111)-"5x5"-Cu表面の、等温加熱によるCu被覆率の減衰係数および5keVAr⁺イオン衝撃による結晶内への反跳注入と脱離断面積をRBS分析により求め、Cu原子の結合エネルギーに対応する加熱による減衰の活性化エネルギーおよびポテンシャル障壁を決定した。更に、パルス化した5keVAr⁺イオンを照射し、レーザーによる共鳴電離法と飛行時間分析法を用いて脱離中性原子のエネルギー分布を測定し、Si(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の脱離に対するポテンシャル障壁を決定した。また、Cu原子の表面におけるイオン化効率の運動エネルギー依存性を求めた。以下に本研究から得られた結果をまとめて述べる。

1. 2~3MLのCuが室温で蒸着されたSi(111)表面の、415°Cから460°Cの等温加熱実験のデータ解析から、Cu/Si界面近傍のSi中のCu原子の拡散の活性化エネルギーが 1.2 ± 0.4 eVと決定された。この拡散の活性化エネルギーはCuがSi結晶内を空格子を介して拡散してゆくことを示すが、RBS分析用のMeVHe⁺イオンを照射すると、Cu原子は原子はじき出しにより生成された格子間Si原子と位置を置換して、格子間原子としてすばやく拡散することがわかった。本研究で測定した拡散係数の値は従来の放射化法で測定された値よりも測定温度範囲で10桁程度低く、また最近のイオン法の、Cuを用いて求めた値よりも2桁程度低い。前者はCu原子の濃度の低い場合であり、後者は照射効果を含んだデータであるので、本研究の実験データはSi結晶上のCu膜は、400°C以下の温度では宇宙線等のイオンの照射を受けない限り、比較的安定であることを示すと結論される。

2. Si(111)-"5x5"-Cu表面を形成しているCu原子被覆率の等温加熱による減衰曲線は加熱時間に対して指数関数で表され、その減衰反応は一次反応であり、また減衰反応の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.3 eVであることが判明した。また、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面を形成しているAg原子の等温加熱による減衰曲線も加熱時間に対して指数関数で表され、その減衰反応は一次反応であり、減衰反応の活性化エネルギーは 0.89 ± 0.21 eVであることが判明した。更に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ と3x1との混合構造および3x1と7x7の混合構造からのAgの減衰の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.3 eVであることが判明した。

3. Si(111)-"5x5"-Cu表面からの5keVAr⁺イオン衝撃による、Cuの反跳注入および脱離断面積はそれぞれ $(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-15}$ cm²および $(0.82 \pm 0.14) \times 10^{-15}$ cm²であると決定された。これらの値から求めたCuの反跳注入および脱離に対するポテンシャル障壁はそれぞれ 0.012 ± 0.007 eVおよび 4.7 ± 1.0 eVとなった。この様にきわめて小さい反跳注入に対するポテンシャル障壁は非現実的であり、その他の効果を含むと考えられる。Si(111)-"5x5"-Cu表面のCuに対する反跳注入断面積から求めたAr⁺イオンのCu原子に対する衝突係数は3.8Åである。この衝突係数はSi(111)表面上のSi-Si間の平均距離より大きく、Ar⁺イオンとCuとの直接衝突だけでなく、Ar⁺イオンに反跳されたSi原子によるはじき出し等の二次効果が生じていることを示している。Cuは上述のごとく、Si原子と相互作用し、その位置を置換しやすいので、この場合もAr⁺イオン照射に伴い形成された格子間Si原子との反応による可能性が高い。このことは照射効果のためイオン衝撃脱離による吸着Cu原子の減衰曲線から結合エネルギーを決定できないことを示している。

4. 照射効果を含まない結合エネルギーを決定するため、パルス化したAr⁺イオンを試料に照射し、脱離中性Cu原子の運動エネルギー分布をレーザーによる共鳴イオン化と飛行時間分析によって測定し、その結合エネルギーを決定する手法を開

発した。この手法を用いてまずCuバルク表面からスパッタされたCu原子のエネルギー分布を測定した。そのエネルギー分布の高エネルギー側の形状は $E^{-1.9}$ に比例し、 E^{-2} のトンプソン分布に近いことが判明した。またエネルギー分布のピーク値(3.0eV)から求めたCu原子の表面結合エネルギーは5.7eVであることが判明した。この値は、金属Cu原子の昇華エネルギー3.5eVよりも大きい。この差の原因は、Cu表面に吸着していた微量のO原子によると考えられる。

Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布測定前後の"5x5"のLEEDパターンは殆ど同じであった。このことは表面構造を変化させることなく測定できることを示している。Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cu原子のエネルギー分布の高エネルギー側の形状は $E^{-1.3}$ に比例し、スパッタ粒子のそれと異なることが判明した。その差はスパッタリングが第2層からの寄与を含むためである。このエネルギー分布のピーク値(1.5eV)から求めたSi(111)-"5x5"-Cu表面上のCu原子の表面結合エネルギーは $E=2.0\text{eV}$ であることが判明した。これは加熱に対する活性化エネルギー2.6eVよりも小さいが、 Ar^+ イオンの入射角(45°)を考慮に入れると殆ど一致していると思なされる。このことは等温加熱によるSi(111)-"5x5"-Cu表面からのCuの減衰は真空中への脱離によることを示すと考えられる。

5. Si(111)-"5x5"-Cu表面からの脱離Cuイオンのエネルギー分布の脱離中性Cu原子のエネルギー分布に対する比から求めた脱離Cu原子のイオン化効率は速度の逆数に対して指数関数で表現されることが判明した。このエネルギー依存は表面における放出粒子のイオン化に対するbond breakingモデルと一致していて、Cu原子がSi原子と局所的に共有結合していることを示している。この事実は放射光を用いた光電子分光の結果と一致している。

最後に本研究において初めて開発したレーザー共鳴電離法と飛行時間分解法を用いて測定した脱離粒子のエネルギー分布から結合エネルギーと結合状態を決定する手法は他の多くの事に適用されることを期待している。

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学工学部結晶材料工学専攻博士課程に在学中に行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である名古屋大学工学部森田健治教授には、終始懇切丁寧に御指導を頂き、深く感謝いたします。本論文を査読して頂くとともに、貴重な御教示を頂きました名古屋大学工学部安田幸夫教授、曾田一雄助教授に感謝いたします。日頃の研究活動において、常に有益な助言や激励を頂きました名古屋大学工学部袖原淳司助手、同加藤政彦助手に心から感謝の意を表します。

共鳴イオン化分光装置および飛行時間測定装置の立ち上げに御協力して頂いた名古屋大学工学部井上雅彦助手(現摂南大学工学部助教授)に感謝いたします。

本実験装置の作成に関しまして、惜しみない協力を頂きました大久保興平氏に深く感謝いたします。

本論文は当研究室の大学院生の石川大氏の協力を得てまとめられたものであり、深く感謝いたします。

日々の研究活動において、公私に渡り協力して頂いた森田研究室の皆様に感謝します。

最後に、博士課程進学を快く承諾して頂き、また在学中も終始激励して頂いた両親に心から感謝します。

発表論文リスト

I. 本研究に関連する発表論文

(1) 学会誌等

- 1) R.Ishigami, J. Yuhara, K. Morita, Thermal behavior of Cu films on the Si(111) surface in the monolayer regime, Surf. Sci. 315 (1994) pp. 302-308.
- 2) R.Ishigami, J. Yuhara, K. Morita, The change of coverage and structure of the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface by isothermal annealing, Surf. Sci. 321 (1994) pp. 100-104.
- 3) D. Ishikawa, J. Yuhara, R.Ishigami, K. Soda, K. Morita, Ar⁺ ion impact desorption of Cu and Ag from the Si(111)-quasi-5x5-Cu and Cu / Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surfaces, Surf. Sci. 356 (1996) pp. 59-67.

(2) 国際会議のプロシーディング等

- 1) R. Ishigami, J. Yuhara, K. Morita, Energy Distributions of Neutral Cu Atoms Ejected from Cu and Si(111)-"5x5"-Cu Surfaces Measured by Multiphoton Resonance Ionization, Proceedings of International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '97 (in print).

II. その他の発表論文

- 1) J. Yuhara, R.Ishigami, K. Morita, Intermixing depth induced by initial chemical reaction in metal-semiconductor interfaces, Formation of Semiconductor Interfaces, ed. by B. Lengeler et al., World Scientific, (1993) pp. 257-260.

- 2) J. Yuhara, R.Ishigami, K. Morita, The change of atomic structures and compositional ratios by thermal annealing of 2D Ag-Cu binary adsorbates on the Si(111) surface, Control of Semiconductor Interfaces ed. by I. Ohdomari et al., Elsevier Sci. B.V. (1994) pp. 399-404.
- 3) J. Yuhara, R.Ishigami, K. Morita, Effects of foreign metals on the thermal stability of noble metal adsorbates at the Si(111) surface, Surf. Sci. 326 (1995) pp. 133-140.
- 4) J. Yuhara, R.Ishigami, D. Ishikawa, K. Morita, The interaction of Ni adsorbate with the Ag / Si(111) surface, Surf. Sci. 328 (1995) pp. 269-276.
- 5) D. Ishikawa, J. Yuhara, R. Ishigami, K. Soda, K. Morita, The interaction of Cu atoms with the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface, Surf. Sci. 357 / 358 (1996) pp. 432-435.
- 6) D. Ishikawa, J. Yuhara, R. Ishigami, K. Soda, K. Morita, Ar⁺ ion recoil-implantation of Cu and Ag from the Si(111)-quasi-5x5-Cu and Cu / Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surfaces in the keV regime, Surf. Sci. 357 / 358 (1996) pp. 966-970.
- 7) J. Yuhara, R.Ishigami, D. Ishikawa, K. Morita, Dissolution and segregation of monolayer Cu, Ni and Co atoms on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface induced by thermal annealing, Appl. Surf. Sci. 104 / 105 (1996) pp. 163-168.
- 8) K. Morita, J. Yuhara, R. Ishigami, B. Tsuchiya, K. Saitoh, S. Yamamoto, P. Goppelt-Langer, Y. Aoki, H. Takeshita, H. Naramoto, An In-Situ RBS System for Measuring Nuclides Adsorbed at the Liquid-Solid Interface, Rad. Phys. and Chem. 49 (1997) pp. 603-608.

