

角度分解 XPS による GaAs (110) 面上の金蒸着膜の解析

工藤正博*・越崎直人*・尾張真則**・二瓶好正*・鎌田 仁** ***

* 東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

** 東京大学工学部工業化学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1980年5月28日 受理)

Angle-Resolved XPS Studies of the Thin Gold Films Evaporated on GaAs (110) Surfaces

Masahiro Kudo,* Naoto Koshizaki,* Masanori Owari,**
Yoshimasa Nihei* and Hitoshi Kamada**

* : Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106.

** : Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113.

(Received May 28, 1980)

It is known that angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) provides, in addition to ordinary XPS information, quite new information concerning the crystal regularity of the surface layers. This technique was used to characterize the initial crystal growth of gold films evaporated on GaAs (110) surfaces to a thickness about 5-6 Å. The angular distribution curve (ADC) of Au 4f photoelectron intensity showed some clear fine structure after the heat treatment for 30 minutes at 350-400°C. Taking the results of chemical state analysis into consideration, it can be concluded that the Au atoms grew epitaxially in an island-like fashion. When the annealing temperature was raised over 450°C, the fine structure of ADC from the Au 4f peak disappeared, implying diffusion of Au atoms into the bulk GaAs crystal. In summary it is shown that ARXPS has quite useful applicability for investigation of the initial crystal growth of very thin films evaporated on semiconductor surfaces.

1. 序

X線光電子スペクトル法(XPS)は固体表面のキャラクタリゼーションの手法として優れた特徴を有しており、特に非破壊な表面化学状態分析、表面定量分析法として広く応用されている。⁽¹⁾ こ

の XPS 法において、測定の角度分解能を高めると、さらに、新しい特徴的な情報を得ることができる。角度分解能を高め、放出光電子強度の表面脱出角度依存性を測定する手法は、通常角度分解 X 線光電子分光法 (Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy: ARXPS) と呼ばれているが、従来二つのカテゴリーで分類される研究が行なわれてきた。一つは、脱出深さのより浅

*** 現在 : 山形大学工学部応用化学科
〒992 米沢市城南 4-3-16

い、試料表面にすれすれな角度で放出される光電子を測定することにより、特に最表面を強調した情報を得る方向である。^{(2), (3)} これは結果的に、深さ方向の空間分解能を高めた測定を意味している。今一つは、単結晶を用いたときにみられるX線光電子回折 (X-ray Photoelectron Diffraction: XPED) 現象に注目し、結晶中の特定原子から放出される電子の回折効果を観測するものである。^{(4), (5), (6)} この場合XPEDは結晶の表層構造に非常に敏感なため、構造的知見を得ることができ、従来広く用いられてきた電子線回折法 (たとえば LEED や RHEED) に比肩するものと考えられる。ここでは後者の特徴に注目して、ARXPS 法を蒸着膜の解析に応用した結果について述べる。

電子デバイスにおいては、用いられる半導体材料と金属との電気的接合が必要であるが、Ohmic

接触、Schottky 障壁などの電気的特性を制御するためには、金属-半導体 (M-S) 界面のキャラクタリゼーションが不可欠である。M-S 界面の組成と構造を調べる試みは、シリコン、ゲルマニウム、砒化ガリウム等で行なわれてきたが、⁽⁷⁾ 蒸着膜の初期結晶成長過程、合金化過程、内部拡散現象などに関する未解決な問題は多い。

本研究は先に述べた ARXPS 法を用いて、実用的見地からも非常に重要視されている金-砒化ガリウム界面を対象とし、従来あまりキャラクタリゼーションの行なわれていない、初期合金化過程に関連する蒸着薄膜の構造、化学状態、エピタキシャル成長過程などの解析を試みた。これにより、化学状態分析に加えて、構造化学的な情報も与える ARXPS 法が、このような半導体界面のキャラクタリゼーションに非常に有効な、新しい

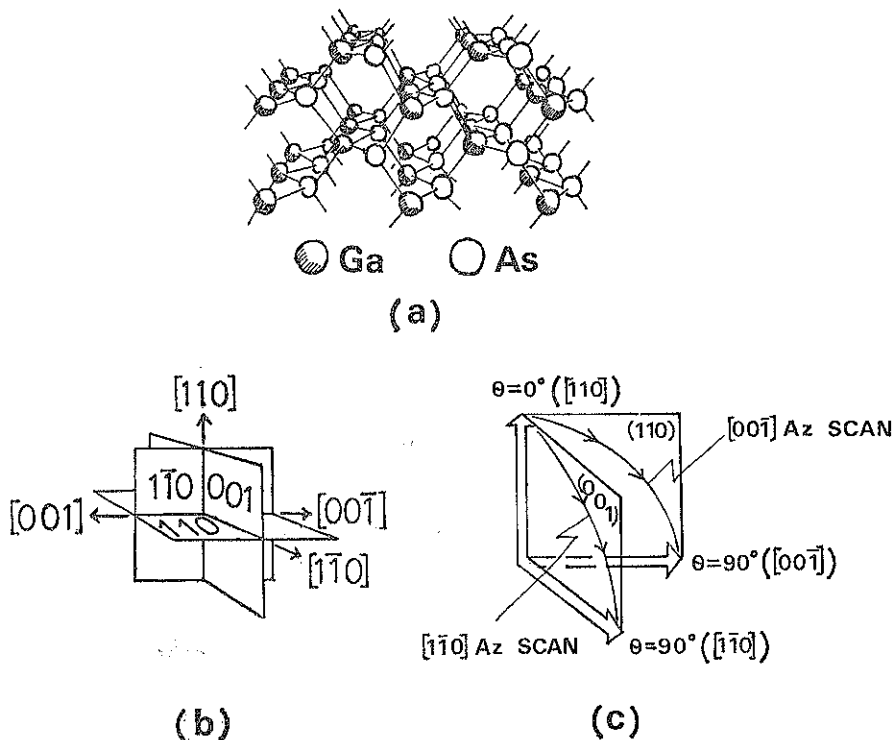


Fig. 1.

(a): GaAs crystal structure, (b): Miller indices of planes and directions, (c): two angle scanning azimuth, i. e., $[110]$ Az SCAN and $[001]$ Az SCAN.

手法であることを示した。

2. 実験

用いた GaAs(110) 試料は空气中でへき開した $8 \times 8 \text{ mm}$ の面を有する棒状試料である。測定に先立ち真空中でハロゲンランプを用いて約 450°C の加熱処理を行なった。金の蒸着は熱フィラメント型の蒸着銃を用い、約 $0.4 \text{ \AA/min}$ の速度で行なった。

測定に用いた ARXPS 装置は、角度分解能を高めるためのアパーチャーを備え、検出器に位置敏感検出器を用いて高感度化した自作装置である。⁽⁶⁾ 角度スキャンは試料を極角 (θ) 方向に回転することにより行なわれ、その精度と再現性は 0.5° 以内である。光電子の角度分布曲線 (Angular Distribution Curve: ADC) は θ を 2° きざみで回転して得た。

測定中の真空度は $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 以下とし、X線源としては AlK α 線を用いた。ADC の測定におけるスペクトルの強度は、スペクトルの測定後、ベースライン法を用いて得たピークの積分強度により評価した。

よく知られているように、砒化ガリウムはせん亜鉛鉱型結晶構造をとり、特異な対称性を有する。Fig. 1 は GaAs(110) 面の模型 (a) と方位関係 (b) および角度スキャン方向 (c) を示したものである。この図からも明らかなように、(001) 面に沿った角度スキャン (図中 (c) における $[\bar{1}\bar{1}0]$ AzSCAN) においては、Ga 原子と As 原子が等価に観測されるのに対して、(110) 面に沿った角度スキャン ($[00\bar{1}]$ Az SCAN) を選んだ場合には、Ga 原子と As 原子との相対的位置は非等価にみえる。

本研究においては、砒化ガリウム単結晶下地と、その上に蒸着された Au 原子層との相対的方位関係を検討するために、上記の2方向での極角スキャンを行なった。また、表面層の構造および状態の深さ方向分布に関する知見を得るためには、 $\theta=0^\circ$ (試料表面の法線方向) ならびに、 $\theta=52^\circ$ における XPS スペクトルを用いた。 $\theta=52^\circ$ での測定は、すでに述べたように、 $\theta=0^\circ$ の場合に比較して、より表面に近い部分を反映していると考えられる。

3. 結果と考察

Fig. 2, Fig. 3 はそれぞれ $[\bar{1}\bar{1}0]$ Az 方位および $[00\bar{1}]$ Az 方位における角度スキャンを行なって得られた ADC を示したものである。横軸には、極角 θ をとり、縦軸は各ピークのスペクトル強度をとってプロットしたものである。Fig. 2 中の (a), (b) および Fig. 3 中の (a), (b) は、それぞれ蒸着直前の下地の砒化ガリウム表面から得た Ga3d と As3d の ADC である。加熱のみの清浄化処理では、微量の酸素と炭素の残留が認められたが、Ga3d および As3d は清浄表面から得られたものと比較して、全くシフトを示さなかった。

すでに述べたように、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ Az 方位角での角度スキャンにおいては、Ga 原子と As 原子の相対的位置関係は等価になる。またガリウムと砒素は周期律表で近接した元素であり、電子散乱能などの原子的諸性質に大きな差異がないと考えられるが、これらのことを反映して、Fig. 2 中の (a) と

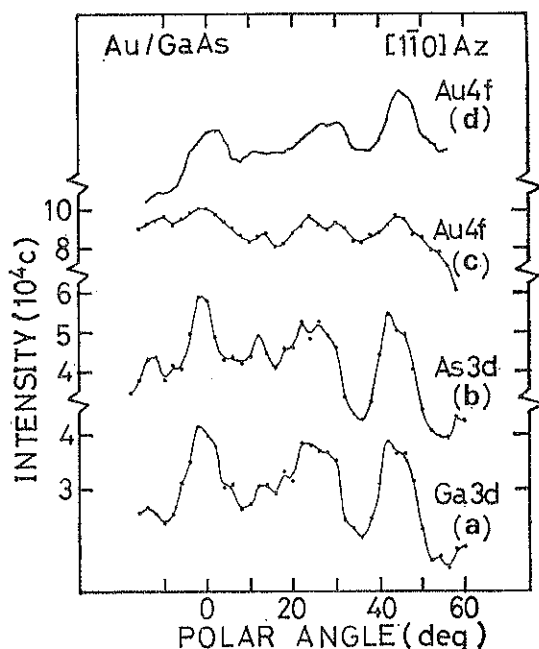


Fig. 2.

Angular distribution curves (ADC's) at the $[\bar{1}\bar{1}0]$ Az. (a): Ga 3d, before gold evaporation, (b): As 3d, before gold evaporation, (c): Au 4f, after gold evaporation and annealing at 400°C , 30 min., (d): Au 4f, after ref. 13.

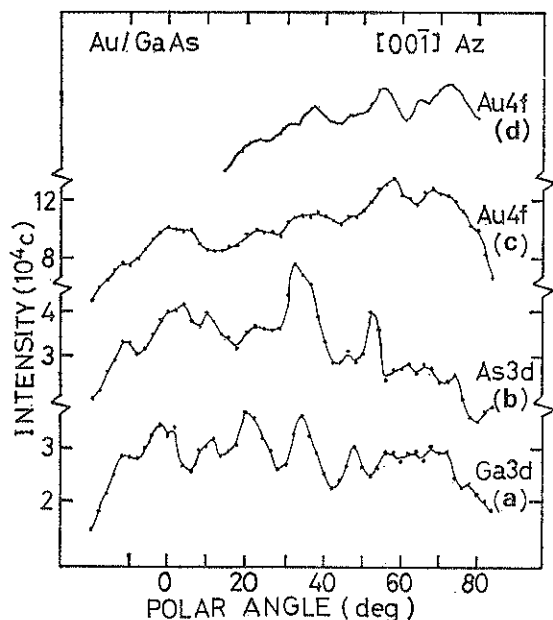


Fig. 3.

Angular distribution curves (ADC's) at the $[00\bar{1}]$ Az. The notations have the same meanings as those in Fig. 2.

(b)は微細構造までよく類似したパターンを示しているものと考えられる。それに対して Fig. 3 で示した $[00\bar{1}]$ Az 方位の角度スキャンにおいては, Ga 原子と As 原子は非等価になるために, (a)と(b)とは異なるパターンを示し, θ が 20° 付近および 50° 付近でそれぞれ差異がみられた。⁽⁹⁾

次いで Au の蒸着を行なったが, 蒸着膜厚の見積りは, Au4f ピークおよび Ga3d ピークの強度変化から求めた。一般によく用いられている, 強度の指数関数的減衰則を適用し, Ga3d 光電子の平均自由行程を $20 \text{ \AA}$ とすると, 平均膜厚 $5 \sim 6 \text{ \AA}$ が得られた。

蒸着直後の Au4f の ADC は, 微細構造を持たないなめらかな曲線となることから, 蒸着された Au 原子は表面に多結晶状態で付着していると考えられる。 $\theta=0^\circ$ および 52° で測定された Au4f ピークの結合エネルギーは共に 84.6 eV であり, 金属バルク状態に比較して, 0.6 eV 高結合エネルギー側にシフトしていた。⁽¹⁰⁾ 一方 Ga3d と As3d の両ピークの結合エネルギー ($\theta=0^\circ, 52^\circ$) および ADC のパターンは, 蒸着前とほとんど変化しなかった。これは, 室温では Au/GaAs の

界面反応がほとんど起こらないこと, また蒸着膜厚が非常に薄いために, 下地の ADC にほとんど影響を与えないことなどの理由によると考えられる。

続いて試料を真空中でハロゲンランプを用いて加熱処理し, 室温に下げた後 ARXPS 測定を行なった。 250°C , 300°C 各 30 分間の加熱処理では Au4f の ADC には変化が認められなかったが, 350°C , 400°C 各 30 分の加熱処理後は, Au4f の ADC に微細構造が現われた。これは表面に局在する Au 原子が, 結晶規則性を有していることを示している。Fig. 2 中の (c) および Fig. 3 中の (c) はそれぞれ 400°C , 30 分の加熱処理後の Au4f の ADC を示したものである。Fig. 2 において (c) と (a) あるいは (b) との差はあまり明瞭ではないが, Fig. 3 の (c) は下地の Ga3d (a); As3d (b) の ADC とは全く異なるパターンであることがわかる。

(1) 下地から得られる Ga3d と As3d の ADC パターンにはほとんど変化がないこと, (2) $\theta=0^\circ, 52^\circ$ の両方で測った Au4f, Ga3d, As3d の結合エネルギーおよび価電子帯領域の Au5d のスプリットの幅にも変化がないこと, また (3) 平均膜厚に換算すると $5 \sim 6 \text{ \AA}$ 程度にすぎないにもかかわらず, Au4f の ADC パターンのコントラストが比較的明瞭であること, の 3 点を考え合わせると, Au 原子は GaAs (110) 面上で, 島状にエピタキシャル成長しているものと考えられる。

下地との方位関係を fcc-Au (110)//GaAs (110), Au $\langle 001 \rangle$ //GaAs $\langle 001 \rangle$ で保つようなエピタキシャル成長を仮定し,^{(11),(12)} バルク状金単結晶より得られた Au4f の ADC と比較した。Fig. 2 中の (d) および Fig. 3 中の (d) は Brunner ら⁽¹³⁾ が Au (100) 面で測定した Au4f の ADC を, 方位関係を合わせて図示したものである。これら二つの ADC は本研究で得られた Au4f の ADC (Fig. 2 中の (c) および Fig. 3 中の (c)) と非常に良い一致を示した。したがって上記のような方位関係のエピタキシャル成長が起こっていると推定できる。

加熱温度をさらに 450°C 以上に上昇させると Au4f の ADC は再び微細構造を失い, なめらかな曲線となったが, 下地の Ga3d と As3d の ADC

パターンは、この時もほとんど変化しなかった。

一方 Au4f の絶対強度は大きく減少し、また $\theta=0^\circ$ で測定した Au4f 7/2 の結合エネルギーも 85.7 eV と大きく高結合エネルギー側にシフトした。これは島状の Au エピタキシャル成長層が失われ、Au 原子の下地への拡散が進行し、合金化⁽⁴⁾が起こるためだと考えられる。またこの時、Ga3d に対する As3d の相対強度の減少が観測され、As 原子の表面からの離脱が生じていると考えられる。⁽⁶⁾ 内部へ拡散した Au 原子が Ga 原子、As 原子とどのような結合、合金化を起こしているかは、Ga3d, As3d の化学シフトが $\theta=0^\circ$, 52° 共に、ほとんど観測されなかったため、現時点では明らかではない。

4. むすび

角度分解 X 線光電子分光法 (ARXPS) を用いて GaAs(110) へき開面上に蒸着した金薄膜の初期エピタキシャル成長における化学状態分析および構造的解析を行なった。

得られた光電子の角度分布曲線 (ADC) から、蒸着した Au 原子は、蒸着直後は多結晶状態であるが、それを $350^\circ \sim 400^\circ \text{C}$ で加熱処理すると島状にエピタキシャル成長することが明らかとなった。また、さらに高い温度での加熱処理を行なうと、Au 原子は下地の砒化ガリウム内部へ拡散して合金化し、バルクの Au 原子やエピタキシャル成長した Au 原子のいずれとも異なる化学状態になることが明らかになった。

このように ARXPS 法を用いると、化学シフトを用いた状態分析に加えて、角度分布測定により、表層構造の規則性の評価が可能であり、M-S 界面の初期結晶成長過程における組成、化学状態、構造などのキャラクターゼーションに非常に有効であることを示した。この手法を用いると、さらに、従来は物性的測定で推論するしか方法のなかった、金属原子の最表層近傍での拡散過程、特に、特定原子の格子位置などに関する全く新しい構造的知見が得られると期待される。⁽⁴⁾

文 献

- (1) K. Siegbahn et. al., "ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almquist and Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967.
- (2) W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass and W. D. Robertson, *Surface Sci.*, **36** (1973) 661.
- (3) C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov and S. A. L. Bergström, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **4** (1974) 93.
- (4) K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn and E. Olson, *Phys. Scrip.*, **1** (1970) 272.
- (5) C. S. Fadley and S. A. L. Bergström, *Phys. Lett.*, **35 A** (1971) 375.
- (6) M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 2761.
- (7) J. M. Poate, K. N. Tu, J. M. Mayer, Ed., *Thin Films-Interdiffusion and Reactions* (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- (8) M. Kudo, Y. Nihei and H. Kamada, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**(6) (1978) 756.
- (9) M. Kudo, M. Owari, Y. Nihei, Y. Gohshi and H. Kamada, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, Suppl. 17-2 (1978) 275.
- (10) P. W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B18** (1978) 5545.
- (11) K. Kumar, *Japan. J. Appl. Phys.*, **18**(4) (1979) 713.
- (12) J. S. Vermaak, L. W. Snyman and F. D. Auret, *J. Crystal Growth*, **42** (1977) 132.
- (13) J. Brunner and M. Thüli, *Helv. Phys. Acta*, **51** (1978) 21.
- (14) C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 785.
- (15) N. Koshizaki, M. Kudo, M. Owari, Y. Nihei and H. Kamada, *Japan. J. Appl. Phys.* to be published.