

塩素吸着 GaAs 表面の光刺激イオン脱離[†]

持地広造・落合 勲・板橋直志・山本清二・高谷信一郎

(株)日立製作所中央研究所 ㊟185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1994年2月14日受付, 1994年3月14日掲載決定)

Photon-Stimulated Ion Desorption from Chlorine-Adsorbed GaAs Surfaces

Kozo MOCHIIJI, Isao OCHIAI, Naoshi ITABASHI, Seiji YAMAMOTO
and Shinichiro TAKATANICentral Research Laboratory, Hitachi Ltd.
1-280, Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185

(Received February 14, 1994: Accepted March 14, 1994)

Photon-stimulated ion desorption (PSD) from chlorine-adsorbed GaAs(100) and GaAs(111)B surfaces is investigated by using synchrotron radiation. Ga⁺ desorption was observed only from the Cl-adsorbed GaAs(100) surface while Cl⁺ desorption was observed from the both surfaces. These results are explained from the viewpoints of the difference in bonding state of chlorine atom at two types of GaAs surfaces. The photon energy dependence of Cl⁺ desorption yield suggests that the photo-ionization of Cl core levels is much more effective for the ion desorption than that of As core levels.

1. はじめに

メモリーなどの高集積化に加えて、量子効果を利用する新機能素子の研究が活発化してきたことにより、半導体の表面を原子オーダーの精度で加工するニーズが高まってきた。このためには、従来のプラズマ技術に替わって、無損傷で制御性に優れた表面反応を利用する必要があり、光励起反応はその候補の一つと考えられている。光刺激イオン脱離 (Photon-Stimulated ion Desorption: PSD) は、光照射により表面を構成する原子や吸着種がイオンとなって放出される現象である^{1,2)}。PSD は光励起によるエッチングや薄膜堆積などの素反応にもなっており、これらのプロセスを制御するうえで重要な鍵を握っている。さらに、PSD を表面計測の立場から見ると、検出されるイオンの大部分が表面最上層の原子あるいは分子が脱離したものであるため、表面感度がきわめて高いこと、ならびに残留ガスなどのバックグラウンドの影響が少なく、S/N が高いことが特長としてあげられる。

PSD におけるイオンの脱離機構に関しては、物質の種類 (金属, 半導体, 絶縁体など) や励起光の波長に応じてさまざまなモデルが提案されている。放射光のような波長の短い光を照射した場合は、表面原子の内殻電子が励起される。これに続く Auger 電子緩和により複数の正孔が発生し、これらのクーロン反発力によってイオンが脱離するものと考えられている³⁾。

これまで、PSD 研究の対象として、半導体材料では Si が多くとりあげられ、報告者らも、Si 表面の結合状態とイオン脱離特性の関係などを研究してきた⁴⁻⁷⁾。しかし、半導体のもうひとつの有力材料である GaAs 系材料表面の PSD に関しては、筆者らの知るかぎりでは、報告されていない。今回、塩素を吸着させた GaAs 表面からの光刺激イオン脱離を検討したので報告する。

2. 実験方法

励起光源には、文部省高エネルギー物理学研究所シンクロトロン放射光実験施設の 2.5 GeV 陽電子蓄積リングからの放射光を利用した。光刺激脱離イオンの検出には四重極質量分析法およびイオン飛行時間計測法 (TOF

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

法) を利用した。四重極質量分離法による脱離イオンの計測のための装置構成を **Fig. 1** に示す。計測装置を搭載した試料室を放射光実験施設のビームライン 8A に接続した。ビームライン 8A に付属の回折格子分光器から出射される分光された光 (光子エネルギー: 100~1000 eV) あるいは 0 次光 (1keV 付近を最大強度とする連続光) を試料に照射した。PSD の計測に先立って、上記の分光した放射光を光源に用いて 光電子分光 (XPS) および Auger 電子分光を行い、試料の表面状態を評価した。PSD の計測においては微量な脱離イオンを効率よく四重極質量分析計に取り込むために試料と四重極入口の電位差を 100 V、距離を約 2 cm に設定した。試料表面から脱離するイオンのみを検出するために四重極質量

分析計に付属のイオン化フィラメントは作動させていない。検出されたイオン信号はパルスカウンタ方式により処理した。

飛行時間法による脱離イオンの計測装置構成を **Fig. 2** に示す。この飛行時間計測は本来、脱離イオンの初期の運動エネルギーを評価する目的で設置したものであるが、前に述べた四重極質量分析法に比べて脱離イオンの検出効率が高いので、より微量な脱離イオンの検出に利用した。この場合、通常の放射光では光パルス間隔が 2 ns と非常に短く、飛行時間計測が困難であるため、シンクロトロンを周回している陽電子の群れ (バンチ) の数を通常の 312 から 1 に減らしたシングルバンチモード運転時の放射光 (このときのパルス間隔は 624 ns) を利用した。このシングルバンチモードで運転されているシンクロトロンの高周波加速器のパルス信号と検出器に到達したイオン信号の時間差を電圧に変換し、脱離イオンの飛行時間スペクトルを測定した。

試料には GaAs(111)B および GaAs(100) 基板を用いた。これらの基板表面を $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$ 混合液でエッチングし、流水洗浄および乾燥したのち試料室に導入した。試料室を 1×10^{-9} Torr 以下まで排気した後、試料を 870 K で加熱して自然酸化膜や炭化水素などの汚染層を分解、除去した。清浄表面の確認は試料表面の光電子スペクトルおよび Auger 電子スペクトルに酸素や炭素の信号が検出されないことで判断した。塩素の吸着はバリアブルリークバルブで導入した塩素ガスを加熱 (約 1800 K) したタングステンパイプ内を通すことにより発生する塩素原子を利用した。このときの塩素分子の塩素原子への解離度は約 70% である。吸着量は試料室内の塩素ガス圧力とばく露時間により制御した。

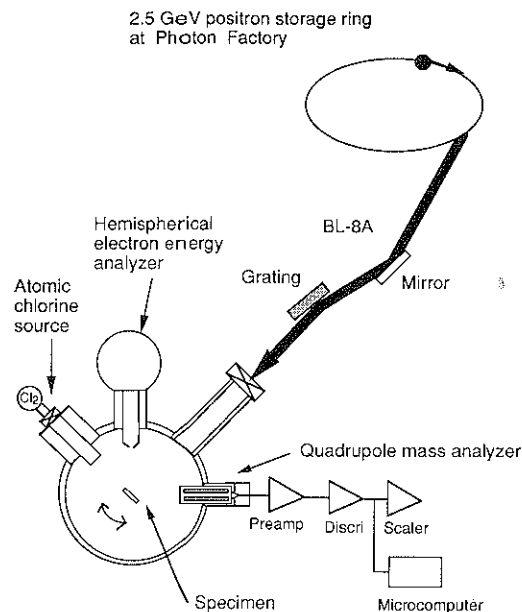


Fig. 1 Experimental setup for quadrupole mass spectroscopy of PSD ions by using synchrotron radiation.

3. 実験結果

3.1 塩素吸着 GaAs(111) B 表面

GaAs(111)B の清浄表面、および塩素を 15 L (1 L =

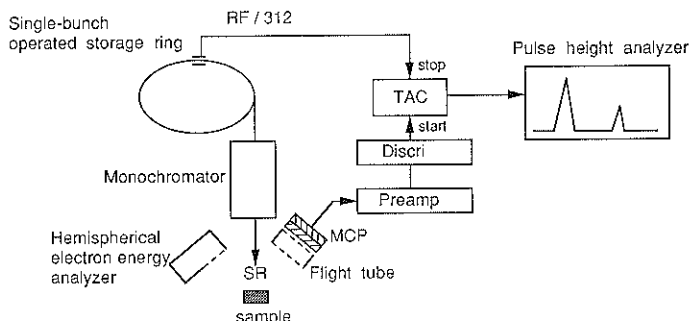


Fig. 2 Experimental setup for time-of-flight mass spectroscopy of PSD ions by using synchrotron radiation under single-bunch mode operation.

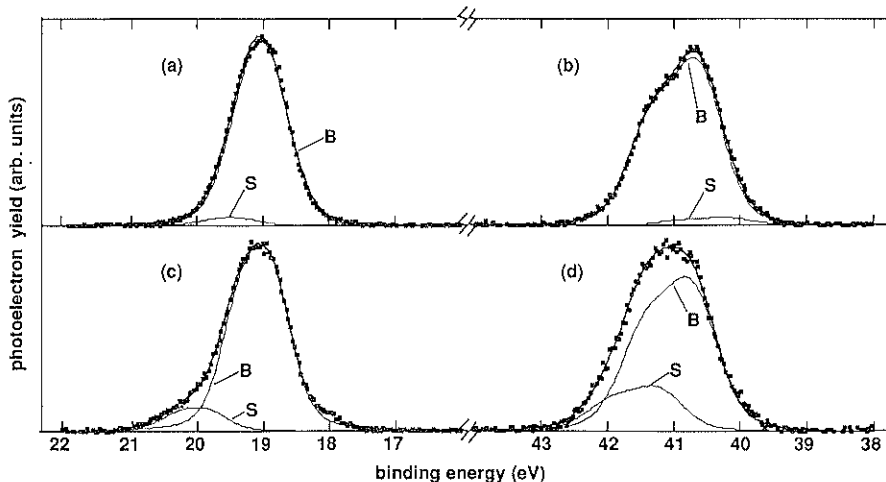


Fig. 3 Photoelectron core-level spectra for clean (a, b) and chlorine-adsorbed (c, d) GaAs(111)B surfaces. Incident photon energy was 125 eV for all spectra.

1×10^{-6} Torr $\cdot$ s) ばく露した表面の光電子スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a), (b) が清浄表面の Ga 3d, As 3d 準位からの光電子によるもので、Fig. 3 (c), (d) が塩素吸着表面からのものである。黒点は実測値を示し、実線はスペクトルがバルク層(B)と表面層(S)からの寄与により構成されるものと仮定して、これらをシミュレーションにより分離した結果である。塩素の吸着により、As 3d, Ga 3d 準位の表面成分の結合エネルギーはそれぞれ、約 1 eV, 0.5 eV 高エネルギー側にシフトしている。いずれのスペクトルもバルク層と一つの表面層成分の重ね合わせにより再現されており、表面における塩素原子の吸着状態は、ほぼ 1 種類 (GaCl, AsCl) に限られているものと推定される。塩素吸着前後における As 3d 光電子の強度比 (約 0.5)、および光電子 (運動エネルギー: ~ 100 eV) の塩素中の脱出深さ (~ 0.5 nm) から、表面はほぼ 1 原子層の塩素で被覆されているものと見積もられる。表面成分の強度変化は As 3d のほうが、Ga 3d よりも大きく、塩素の多くは表面の As 原子に結合していることを示している。このことは、GaAs(111) B の清浄表面が As 原子で終端されていることと対応している。

上記の塩素吸着表面に放射光 (分光器からの 0 次光) を照射したときに得られた脱離イオンの質量スペクトルを Fig. 4 に示す。観測されたイオンは主に $^{35}\text{Cl}^+$ および $^{37}\text{Cl}^+$ であり、これらのイオン強度は同位体の存在比と一致している。質量スペクトルには、ほかに、 H^+ , H_2O^+ が観測されているが、これらは塩素吸着層の上に付着した水が原因と考えられる。Ga $^+$, As $^+$, およびその塩化物イオンは検出されなかった。

分光器からの光の波長を連続的に変えて、 $^{35}\text{Cl}^+$ の脱

離量の変化を測定した結果を Fig. 5 に示す。 $^{35}\text{Cl}^+$ の脱離量は Cl 2p の吸収端付近 (200 eV) で 3 倍近く増加しているが、As 3p の吸収端付近 (140 eV) ではほとんど増加していない。Cl 2p 吸収端における As 原子と Cl 原子の光吸収断面積の和の増加は 1.5 倍程度である⁸⁾。これらの結果から、表面の As 原子よりも Cl 原子の内殻電子を励起するほうが、塩素イオンの脱離に有効であることがわかる。

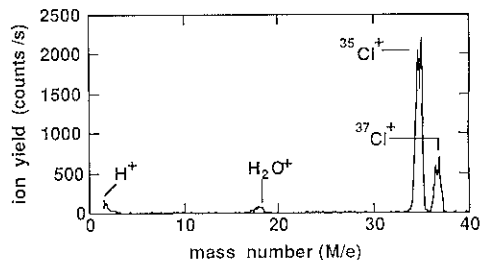


Fig. 4 Mass spectrum of PSD ions from chlorine-adsorbed GaAs(111)B surface by irradiation with zero order light from the monochromator.

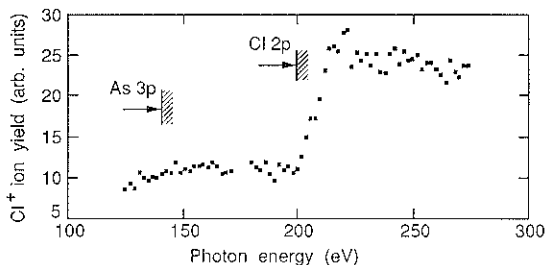


Fig. 5 Cl^+ ion yield change as a function of incident photon energy.

3.2 塩素吸着 GaAs(100) 表面

GaAs(100) 清浄面に塩素を約 5 原子層 (5 ML) および 0.5 ML 吸着させた表面に放射光を照射したときに観測された脱離イオンの飛行時間 (TOF) スペクトルを Fig. 6 に示す。スペクトルの左端に現れている鋭いピークは励起光の散乱によるものである。飛行管のイオン加速電圧と飛行時間の関係を測定することにより、イオン信号の帰属を行った結果、 H^+ 、 Cl^+ 、および Ga^+ イオンが脱離していることがわかった。 Cl^+ 同様、 Ga^+ イオン信号も同位体効果により 2 重に分裂している。100 ns に見られるピークは F^+ と推定され、別の実験で使ったフッ素化合物が試料室の内壁などに残っており、これがベーキングの際に試料表面に付着したためと考えられる。また、300 ns 付近に現れたピークは試料表面に残存する炭

化水素類の脱離イオンと推定される。ここで、塩素吸着量が 5 ML の場合のほうが 0.5 ML の場合に比べて Cl^+ 脱離量は多いが、 Ga^+ の脱離量は著しく少ない。これは、塩素吸着量が多い場合、表面に形成される塩素の物理吸着層によって、 Ga^+ の脱離が阻害されるためと考えられる。

4. 考 察

前章に述べた光刺激イオン脱離の結果から二つの興味深い事実が指摘される。第 1 は Cl^+ イオンの脱離において、半導体原子 (この場合、As 原子) よりも塩素原子の内殻電子を励起したほうが脱離しやすい点である。これは、Knotek, Feibelman らの提案する内殻励起イオン脱離機構³⁾を仮定するとつぎのように解釈される。Fig. 7 に示すように、塩素のような電気陰性度の大きい原子が GaAs 表面に吸着した場合、As-Cl 結合の価電子は Cl のほうに引き寄せられて、As は正の、Cl は負の電荷を帯びている。この状態で Cl の内殻電子 (2p) が励起されて 2p 準位に正孔ができると、Cl の価電子が緩和してこの正孔を埋める。このときの緩和エネルギーを得て、もうひとつの価電子が Auger 電子として Cl から放出されるので、結局、Cl は 2 個の電子を失って正に帯電する。この結果、As に残存する正電荷と Cl の正電荷の間に働くクーロン相互作用によって Cl^+ が脱離するものと考えられる。一方、As 原子の内殻 (3p) を励起した場合には、その正孔は Cl よりも As 原子のより浅い準位の電子 (3d) の移動によって埋められる確率が高いためにクーロン反発力は生じないものと推定される。

第 2 は、塩素吸着させた GaAs の表面構造によって、脱離イオンの種類が異なる点である。すなわち、塩素吸着 GaAs(100) の場合は光照射により Cl^+ に加えて Ga^+ の脱離が観測されているが、 As^+ は観測されていない。一方、塩素吸着 GaAs(111)B の場合は、 Cl^+ のみ観測されるが、 Ga^+ あるいは As^+ のどちらも観測されてい

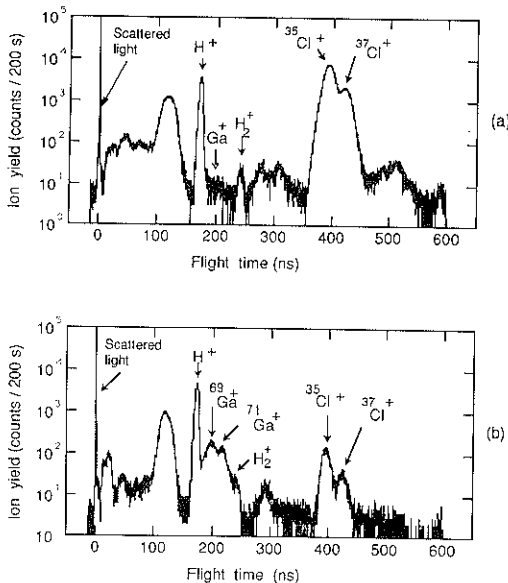


Fig. 6 TOF spectra of PSD ions from (a) 5 ML-chlorine-adsorbed and (b) 0.5 ML-chlorine-adsorbed GaAs(100) surfaces.

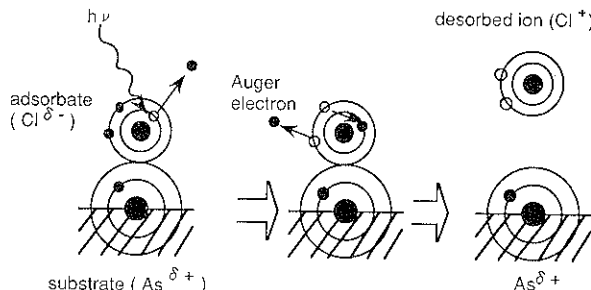


Fig. 7 Schematic representation of Cl^+ ion desorption mechanism by $Cl2p$ level ionization.

い。GaAs(100) の最表面は Ga 終端面となることが知られており、塩素を吸着することにより弱められた Ga-As バックボンドが光励起で切断されて、Ga⁺ が脱離したものと考えられる。ここで、GaCl⁺ などの分子イオンが観測されていないのは、これらの分子イオンが放射光の内殻励起により解離しているためと推定される。一方、GaAs(111)B の最表面が As 終端面であることを考慮すると、これに塩素吸着させた場合、As⁺ の脱離が予想されるが、実際には As⁺ は検出されていない。この原因は現在のところ明確ではないが、以下のように推定する。GaAs(100) に 0.5~1 ML 程度の塩素を吸着させた場合、最表面の Ga 原子 1 個あたり 2 個の塩素原子が結合し、As 原子とのバックボンドが 2 本となった構造をとりうるということが報告されている⁹⁾。他方、GaAs(111)B に同程度の塩素を吸着させた場合には、Fig. 3 の光電子分光の結果からもわかるように、最表面の As 原子 1 個あたり 1 個の塩素原子しか結合できず、Ga 原子とのバックボンドは 3 本である。このようなバックボンド形態の違いが光刺激脱離効率に反映されたものと推定されるが、今後、表面の格子構造と結合状態をより精密に制御したうえで光刺激イオン脱離の様子を詳しく調べる必要がある。

5. ま と め

塩素吸着させた GaAs 表面の光刺激イオン脱離を検討した結果、励起される内殻準位の違いによるイオン脱離効率の変化、また、表面の結晶構造や結合状態の違いによる脱離特性の相違などに関する興味ある知見が得られた。これらは、光励起反応を利用して半導体表面の構造や結合状態を制御していくうえで重要な手がかりを与

えるものである。今後、表面状態とイオン脱離特性の関係をより詳細に調べることにより、光刺激イオン脱離反応の特徴を明らかにしてゆきたい。

本稿で述べた研究の一部は、高エネルギー物理学研究所との協定研究（課題番号 92-006）で行われたものである。

文 献

- 1) C. R. Wen and R. A. Rosenberg: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2710 (1990).
- 2) R. McGraph, I. T. McGovern, D. R. Warburton, G. Thornton and D. Norman: Surf. Sci. **178**, 101 (1986).
- 3) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 4) K. Mochiji, K. Lee, C. I. Ma, D. Y. Kim, M. Mahalingam and D. M. Hanson: J. Appl. Phys. **72**, 4156 (1992).
- 5) Y. Takakuwa, M. Nogawa, M. Niwano, H. Katakura, S. Matuyoshi, H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1274 (1989).
- 6) G. Thornton, D. R. Warburton, R. McGraph, I. T. McGovern and D. Norman: "Desorption Induced by Electronic Transitions" (DIET-J, 205, Springer, Berlin, 1987).
- 7) I. Ochiai, T. Ogawa, Y. Takakuwa and K. Mochiji: Surf. Sci. **287/288**, 175 (1993).
- 8) B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro and B. K. Fujikawa: At. Data Nucl. Data Tables **27**, 1 (1982).
- 9) Audunn Ludviksson, Mingde Xu and Richard M. Martin: Surf. Sci. **277**, 282 (1992).