

電子照射によるシリコンの表面応力の緩和[†]

成島哲也^{*,**}・板倉明子^{*}・河辺隆也^{**}・北島正弘^{*}

^{*}物質・材料研究機構 ☎ 305 0047 茨城県つくば市千現 1 2 1

^{**}筑波大学大学院物理学研究科 ☎ 305 8571 茨城県つくば市天王台 1 1 1

(2001年5月28日受付; 2001年7月2日掲載決定)

Electron-Stimulated Surface Stress Relaxation of Si

Tetsuya NARUSHIMA^{*,**}, Akiko N. ITAKURA^{*}, Takaya KAWABE^{**} and Masahiro KITAJIMA^{*}

^{*}National Institute for Materials Science, 1 2 1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305 0047

^{**}Institute of Physics, University of Tsukuba, 1 1 1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305 8571

(Received May 28, 2001; Accepted July 2, 2001)

We have observed for the first time non-thermal relaxation of the surface stress of Si induced by electron irradiation at room temperature. An atomically thin disordered layer was introduced by Ar ion bombardment. The surface stress change during the ion bombardment and the following electron irradiation of Si(100) was measured by means of an optical microcantilever technique. We have found that the compressive stress in the Si surface due to the disorder induced by ion bombardment was completely relaxed by electron irradiation at low energy. The criterion for complete relaxation is found not to be total energy deposition, but number of irradiated electrons.

1. 緒 言

表面応力は、表面再構成による表面と基板の構造の違い、分子吸着などによる結合構造の変化、あるいは膜と基板間の境界面での格子不整合、熱膨張率の差などによる歪みによって発生する。これまで理論および実験の両面から様々な系において表面応力の研究が行われてきた^{1,2)}。しかし、大半の研究は周期性のよい表面や界面で発生する表面応力に関するものであった。欠陥による格子の乱れは、表面・界面の結晶の周期性を崩すことのみならず、半導体においては電気伝導性、誘電率、媒介中心の準位などの電気的、光学的性質にも大きく影響を与える³⁾。欠陥が表面に存在するとその周辺に歪みを発生し、表面応力が変化するであろう。にもかかわらず、周期性を持った構造が強く乱された場合 (disorder) の影響に関する表面応力研究はほとんど行われてこなかった。そこで、我々は最近、イオン照射により Si(100)

表面に格子の乱れを導入し、それにより圧縮性の応力が発生することを見出した⁴⁾。これは、イオン照射で導入された欠陥により表面層の格子間隔が平均的に基板より大きくなったことを意味する。ところで、一般に、この格子の乱れによる応力は高温で熱アニールを行うことによって、欠陥層が再結晶化し、緩和されるであろうと予想される。では、この表面応力を低温で緩和することはできないだろうか？ もし、この欠陥性の圧縮応力を低温で熱活性化過程を経ずに回復させることができれば、機械的な表面応力を通して周期性を持った構造 (order) と欠陥性の構造 (disorder) の物理的な関係を理解するのに役立つはずである。シリコン中の欠陥は、禁帯中にそれぞれの荷電状態に依存した複数の準位を形成する (Fig. 1)^{5,6)}。このことは、仮に欠陥の荷電状態を外的に制御することが可能ならば、荷電状態の遷移時に準位間のエネルギー差に相当する歪みエネルギーを欠陥層から解放し、応力が緩和する可能性があることを示唆している。そこで今回、この欠陥の荷電状態を変化させ、応力を緩和させる方法として低エネルギー電子照射をひとつの手段として用いた。

[†] 第20回表面科学講演大会 (2000年11月29日~12月1日) にて発表

E-mail: NARUSHIMA.Tetsuya@nims.go.jp

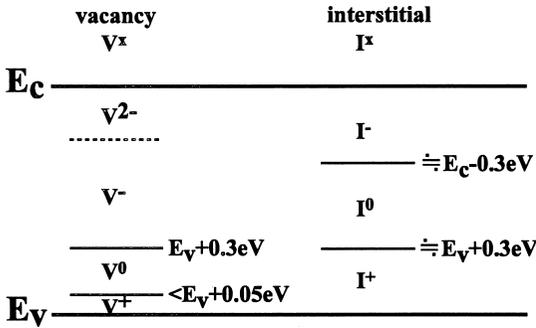


Fig. 1 Energy levels of charge state of interstitial and vacancy in band gap.

10 1,000 eV の低エネルギーの電子ビームは、表面の回折や電子分光を利用した表面分析手法のプロープとして長い間用いられてきた^{7,8)}。イオン性結晶表面では、構成物質の電子刺激脱離が起こることが知られている⁹⁾。このことは、イオン性結晶表面において原子スケールでの構造変化が誘起されていることを意味している。これに対して、清浄金属表面や半導体表面においては、このエネルギー範囲の電子ビーム照射は一般に表面の構造変化を引き起こさないと信じられてきた^{7,8)}。しかしながら、本当に電子照射が原子レベルでの微小な歪みや局所構造に影響を与えないとして良いのであろうか？ この問題を明らかにするため、我々は高感度な光てこ法を用いてシリコンの表面応力の変化を実時間で測定し、低エネルギー電子線照射の影響を調べた。もし、表面の原子移動などが起これば、表面応力の値に変化が現れるはずである。本研究により、欠陥導入によって発生した圧縮応力は低エネルギーの電子照射によって緩和することがわかった。驚いたことに、その緩和はほぼ完全に起きた。これは電子線照射が欠陥性の構造を修復するのに有効な方法であることを示している。

2. 実 験

応力測定の試料はマイクロスケールの片持ち梁型(450 × 50 × 2.0 μm) 形状(マイクロカントレバー)の n 型 Si (100) (抵抗率 0.01 0.025 Ωcm) を用いた。試料の長手方向は 011 軸とした。清浄表面作成のため、試料を 10% HF 水溶液、脱イオン水で洗浄し、超高真空(~ 10⁻⁷ Pa) 中に導入後 30 分間、1000 K でアニールした。低エネルギーのイオンおよび電子線照射は、プラズマを使い試料に正負のバイアス電位を印加しイオンもしくは電子を選択的に加速させて行った。プラズマは Ar ガス(1.3 Pa, 99.9999%) を用いた高周波放電(13.56 MHz, 500 W) により生成した。表面の欠陥導入のためのイオン照

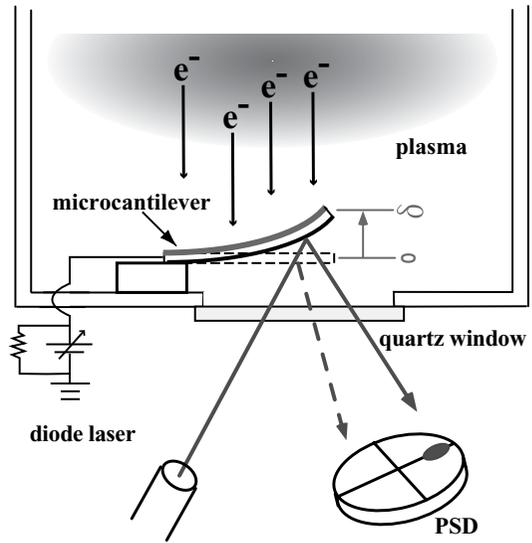


Fig. 2 Schematic drawing of high sensitive optical microcantilever bending method.

射は、プラズマ中で試料に -60 V の負電位 (V_b) を印加して室温で 0 ~ 3,000 秒間行った。Langmuir プロープの測定によると、プラズマの電子温度、電子密度および空間電位 (V_p) は、試料位置でそれぞれ 1.4 eV, $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ および +5 V であった。この照射条件下での試料の欠陥層深さを TRIM により評価すると¹⁰⁾、約 1 nm であった。イオン照射を行った後、表面欠陥層のオージェ電子分光測定を行ったところ、Ar のオージェ電子ピークは観察されなかった。次に、イオン照射後の試料について +8.75 ~ +45.0 V の正電位を印加し、電子線照射を室温で行った。ここで、イオンと電子の照射種の入射エネルギーは、プラズマが有する空間電位と試料に印加した電位の差から $E_i = e|V_b - V_p|$ と見積もった。このエネルギー領域での電子の侵入深さは 0.1 ~ 1 nm で、前述のイオン照射による欠陥層深さと同程度である¹¹⁾。

片持ち梁型シリコン試料の一端を Fig. 2 のように超高真空(UHV) 容器中の石英窓近くに窓と平行に固定した。このプラズマのデバイ長が 0.36 cm であるので、Child の法則よりシース長は 1.2 cm と見積もられた¹²⁾。そこで、試料と石英窓の距離をおよそ 0.4 cm とし、試料をシース中に配置することによりイオンが試料の裏面を衝撃する効果を抑制した。イオン照射と電子照射中に現れる表面応力の変動は光てこ法により試料のそり(曲率)を検出し、それから求めた。試料自由端の裏面にレーザー光を入射し、UHV 窓越しに反射してくるレーザー光の位置を高感度位置検出器(position sensitive detector: PSD)

により検出した。基板のそりに従って試料自由端の変位 δ が変化し、それに伴い PSD 上の反射光の位置が変化する。本手法を用いると試料変位のその場、実時間観察を行うことができる。本測定系は除震等に細心の注意を払った結果、ピエゾ素子を用いた較正によると、 δ にして 0.1 nm 以上の高精度を実現した。表面応力の変化 $\Delta\sigma_s$ は δ から、Stoney の式を用いて¹³⁾,

$$\Delta\sigma_s = \frac{Eh^2}{3L^3(1-\nu)} \delta \quad [\text{N/m}] \quad (1)$$

と変換した。ここで、 L は試料の長さ (450 μm)、 h は厚み (2.0 μm)、 E 、 ν は Si(100) の Young 率と Poisson 比で ($E/(1-\nu) = 1.805 \times 10^{11} \text{N/m}^2$) である¹⁴⁾。

3. 結 果

Fig. 3 にイオン照射中とそれに引き続いて行った電子照射中の相対的な応力変動を示す。イオン照射を 65 eV で 2,000 秒間行った後、電子照射を 10 eV で行った。まずイオン照射を行うと、照射開始とともに試料自由端の変位 δ が急速に負に変化する。 δ が負になることは基板が窓側にたわむことを意味する。したがって、この初期の変化は、照射面の欠陥発生による格子乱れに起因して圧縮性の応力が急激に発生したことを表す。この圧縮応力の増加は、その後照射時間とともにゆるやかになった。引き続いて電子照射を行った ($t = 2,000 \text{ s}$) すると、この圧縮応力の値が急激に減少する。そして、その応力の減少は時間とともにゆるやかになり、やがて飽和する ($t > 2,000 \text{ s}$)。ここで興味深いことは、イオン照射によって現れた圧縮応力が電子照射下で減少し、最終的にその値が 0 となることである。これは、イオン照射によって導入された欠陥層の原子間隔が基板側の原子間隔より押し広げられ、その後の電子照射がこの表面層の歪みを

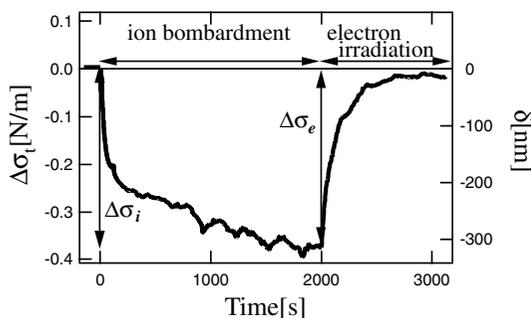


Fig. 3 Time dependence of the surface stress change during ion-bombardment followed by electron irradiation. Ion-bombardment was performed at energy of 65 eV for 2,000 s and the subsequent electron irradiation was at 10 eV.

緩和することを意味する。すなわち、欠陥に起因する圧縮応力を低エネルギー電子線照射により完全に緩和することができた。

電子線照射による応力の緩和は、圧縮応力の値の大小によらない。次にその結果を示す。Fig. 4 はイオン照射時の格子乱れ誘起応力値 $|\Delta\sigma_i|$ と、電子照射時の表面応力の飽和値 $|\Delta\sigma_e|$ の関係である (Fig. 3 参照)。この $|\Delta\sigma_i|$ はイオン照射時間を変化させることにより制御した。電子線照射エネルギーは 40 eV に固定した。イオン照射を行わなかった表面 ($|\Delta\sigma_i| = 0$) に、電子照射を行っても応力の緩和はなかった。 $|\Delta\sigma_e|$ を増加させると、 $|\Delta\sigma_e|$ は直線的に増加する。これらのデータ点に線形の最小自乗フィッティングを行うと $|\Delta\sigma_e| = (1.06 \pm 0.09) |\Delta\sigma_i| + (-0.025 \pm 0.029)$ となり、誤差内で完全緩和が起きることを示している。したがって、完全緩和現象は格子乱れの度合いにはよらない。

4. 考 察

4.1 欠陥生成による圧縮応力の発生

イオン照射中に表れる圧縮性の応力については、二つの主要な起源が考えられる。一つは、最表面の再構成に由来する真性応力である。清浄 Si(100) 表面では、ダイマーが連鎖的に形成されて列構造を作っている (ダイマー列構造)。この局所的構造の異方性は、応力にも強

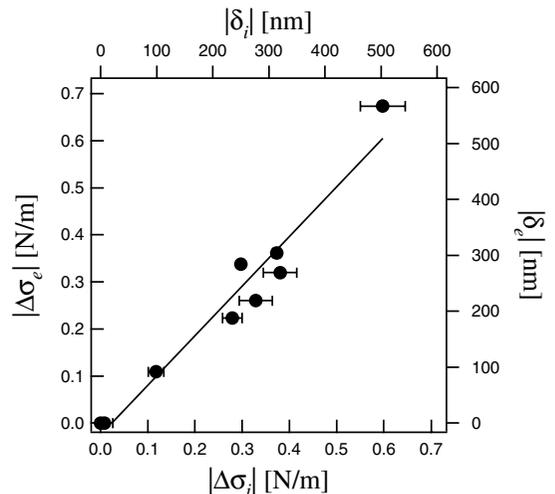


Fig. 4 Stress relaxation under electron irradiation versus degree of disorder in the surface. Horizontal axis shows disorder-induced stress and deflection by ion-bombardment, $|\Delta\sigma_i|$ and $|\delta_i|$, and vertical axis is stress and deflection at saturation induced by the following electron irradiation at fixed 40 eV, $|\Delta\sigma_e|$ and $|\delta_e|$.

い影響を与え、表面応力テンソルの異方性を引き起こし、ダイマー結合方向は引っ張り、垂直方向は圧縮の応力となって表れる。総和としてダイマー結合方向の応力が勝り、表面全体では引っ張り応力になることが理論的にわかっている¹⁾。イオン照射によりこのダイマー構造が破壊されるため、この表面の引っ張り応力が緩和されるので、見かけ上圧縮応力が発生する。しかし、ダイマー列構造による引っ張り応力の値は、1.1~3.2 N/m程度と理論的に予測され^{15,16)}、この値はイオン・電子照射中に観察した表面応力変化(-0.37 N/m)より大きい。よって、最表面のダイマー列構造の破壊は少なくとも部分的に起きていると考えられる。

一方、我々の照射条件では、表面からおよそ7層(1 nm)の深さに損傷のピークがあるため、観察された応力を表面の再構成構造の破壊だけでは説明することはできない。もう一つの起源は、格子欠陥層の体積膨張である。照射されたイオンはシリコン原子をノックオンするのに必要な置換エネルギー($E_d = 14$ eV¹⁷⁾)よりも十分大きなエネルギーを持つので、格子間原子と原子空孔の格子欠陥対を生成する。このうち、格子間原子は周辺の格子を押し広げるので、体積膨張の主要な要因となるであろう。一方、空孔が生成された位置では、直感的に体積が平均的に減少するため、収縮を引き起こすと考えられる(空孔周辺の歪みは、異方性の効果(Jahn-Teller効果¹⁸⁾など)を考慮する必要がある)。

4.2 電子による応力緩和

Fig. 5 (a) に同一のイオン照射条件(65 eVで2,000秒)での圧縮応力発生後に、異なる入射エネルギー(3.75, 10 および 25 eV)で電子照射を行った場合の表面応力の変動を示す。縦軸は応力緩和率 $|\Delta\sigma(t)/\Delta\sigma_i|$ であり、電子照射中の時刻 t での応力緩和 $\Delta\sigma(t)$ を $\Delta\sigma_i = -0.37$ [N/m])で規格化したものである。ここで、完全緩和はこの緩和率が $|\Delta\sigma(t)/\Delta\sigma_i| = 1$ になることに相当する。この図から、完全緩和はいずれの電子入射エネルギーでも起こることがわかる。完全緩和までに要する時間は、電子のエネルギーが高くなるにつれて短くなる。Fig. 5 (b) に、緩和率 $|\Delta\sigma(t)/\Delta\sigma_i|$ の照射電子数依存性を示す。電子数は電子電流の測定から見積もった。応力変動は入射エネルギーによらず、ほぼ一つの曲線で表されており、このことから緩和率の変化は電子数にのみ依存することがわかった。このとき、完全緩和は照射電子数 $n_{ei} \sim 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 以上で起きる。この値は $T = 0$ Kで見積もった導入欠陥数($\sim 1.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$)の約3倍に相当する⁴⁾。また、応力緩和が電子数にのみ依存することは、欠陥層に注入したエネルギーの総量(\approx (照射電子数) \times (入射エネルギー))によらないことをも意味している。

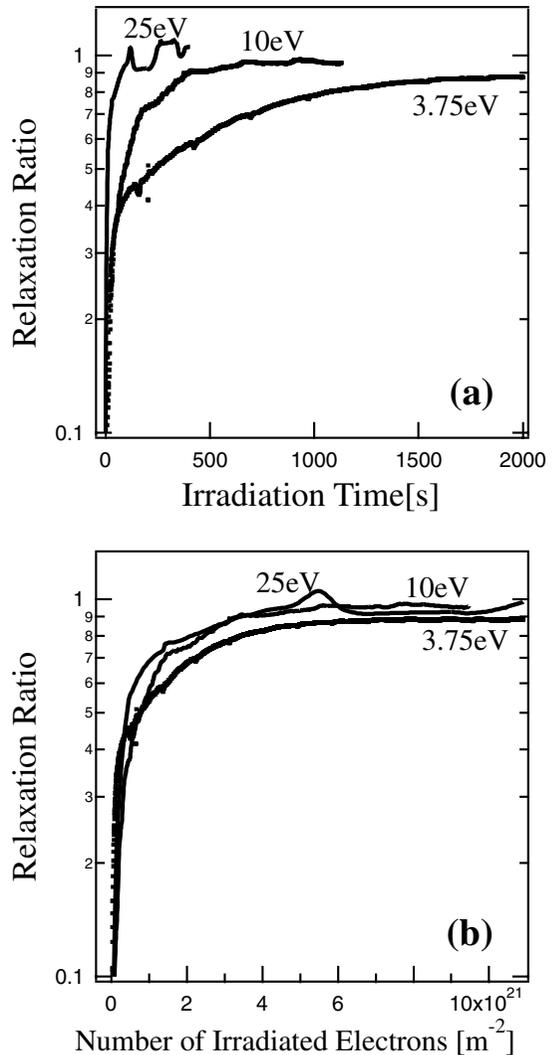


Fig. 5 Relaxation ratio, $|\Delta\sigma_e(t)/\Delta\sigma_i|$ as a function of (a) the electron irradiation time and (b) the number density of irradiated electrons. All of the disordered surfaces are bombarded at 65 eV for 2,000 s and values of the stress, $\Delta\sigma_i$, are about -0.37 N/m.

電子線照射による熱の影響を調べるため、裏面をAlコートした片持ち梁試料のバイメタル効果(熱膨張率の差)を利用して温度変化を測定した。電子照射中の試料の温度上昇は最大でも10 K程度ときわめて小さく、この条件では熱アニールは起こらない。故に、照射電子数に依存すること、および低温で起こることから、この応力緩和現象が非熱的なメカニズムによって促進されたことがわかる。

次に、非熱的な応力緩和のメカニズムについて考察す

る。イオン照射が行われた表面領域には、格子間原子と原子空孔が形成される。その格子欠陥が、電子照射下で何らかの拡散過程により拡散し、欠陥対が消滅することによって再結晶化(最表面においては再構成表面の回復)し、最終的に応力が緩和するのである。このシナリオにおいて、電子照射下で非熱的に促進される拡散過程は何であろうか? その可能な候補として, Bourgoin-Corbett型イオン増速拡散(IED)モデルを考えている¹⁹⁾。このIEDモデルはバルクSi結晶中の欠陥の移動度が高エネルギーの電子照射下で増加するという現象⁵⁾を説明するために提唱された¹⁹⁾。その定量的な拡散プロセスは、第一原理計算による理論的なアプローチによっても詳細に研究されている²⁰⁾。シリコン中の欠陥はいろいろな荷電状態を有している(Fig. 1)。IEDモデルにおいては、電子照射下で欠陥の荷電状態が遷移することを仮定する。例えば、格子間原子 I が初期に I^+ の状態安定位置に存在し、電子を捕獲して $I^+ + e^- \rightarrow I^0$ のように荷電状態が遷移するとき、 I^+ にとつての安定位置は、周辺のポテンシャルが変化することにより I^0 にとつて不安定位置になってしまうので、新たな安定位置を探索し移動する(Fig. 6)。原子空孔についても同様の移動が起きる。このような荷電状態遷移が電子照射下で連続的に起こると、欠陥の拡散が非熱的(athermal)に促進される。つまり、熱の助けなしに拡散することが可能となる。この非熱拡散は、電子照射下のシリコン表面領域でも起こり得る現象である。欠陥が電子を捕獲した後、周辺のポテンシャル変化により格子間原子と空孔が拡散し再結合する。このような再結合による修復作用の結果、欠陥層は周期性を持った結晶Siへ、最表面は再構成表面へと復

活し、応力が緩和すると考えている。最近のSHG顕微鏡(second harmonic generation microscopy)の研究から、Si表面への光照射によっても欠陥の非熱的な拡散が起こることが報告されている。そこでは、非熱拡散が表面の荷電空孔を媒介すると主張されている²¹⁾。

Si(100)とSi(111)表面の走査型トンネル電子顕微鏡による研究に、90,200 eVというより高い入射エネルギーで、かつ、より高い注入量(我々の条件と比較して20倍)の電子照射が表面欠陥を生成するという報告例がある²²⁾。この報告は我々の結果と異なり、破壊という反対の現象が起きている。つまり、電子のエネルギーの大小により、電子線照射は一方(3.75–40.0 eV)では「修復(order)」,他方(90,200 eV)では「破壊(disorder)」を引き起こす可能性を示唆しており、興味深い。

5. 結 言

本研究では、低エネルギー電子線照射によって表面応力が完全に緩和することをマイクロカンチレバー法による応力観測からはじめて確認した。この応力緩和は、欠陥の荷電状態の遷移による非熱的な拡散モデル(Bourgoin-Corbett型イオン増速拡散)により説明される。本研究の結果は電子による表面の原子の移動を取り扱ったものであり、応力緩和現象を利用すると、プラズマプロセスやイオン注入等で導入された損傷表面の結晶性を低温で非熱的に回復できる可能性がある。現在までのところシリコンのみで確認されているだけだが、このような自己修復性を活かすことで原子レベルでの新しい表面エンジニアリング開発につながる事が期待される。

文 献

- 1) H. Ibach: Surf. Sci. Rep. **29** (5-6), 193 (1997).
- 2) R. Koch, D. Winau and K.H. Rieder: Phys. Scr. **49**, 539 (1993).
- 3) P.Y. Yu and M. Cardona: "Fundamentals of Semiconductors" (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- 4) T. Narushima, A.N. Itakura, T. Kurashina, T. Kawabe and M. Kitajima: Appl. Surf. Sci. **159** **160**, 25 (2000).
- 5) G.D. Watkins: "Lattice Defects in Semiconductors", Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1 (1974).
- 6) W. Frank: "Lattice Defects in Semiconductors", Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 23 (1974).
- 7) J.B. Pendry: "Low Energy Electron Diffraction" (Academic Press, London, 1974).
- 8) C.J. Powell and M.P. Seah: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 735 (1990).
- 9) R.D. Ramsier and J.T. Yates, Jr.: Surf. Sci. Rep. **12**, 243 (1991); T.E. Madey and J.T. Yates, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. **8**, 525 (1971).

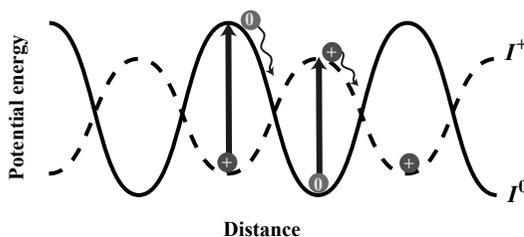


Fig. 6 Schematic of the Bourgoin-Corbett type ionization enhanced diffusion mechanism (IED). Assuming a charge state transition under electron irradiation, a defect has various charge states such as (+, 0, - or 2-). An interstitial I^+ at a stable site, for example, may capture one electron, $I^+ + e^- \rightarrow I^0$. The site is then no longer stable. The interstitial then seeks a new stable site by migration. Such successive charge state transitions under electron irradiation promote migration athermally.

- 10) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark: "The Stopping and Ranges of Ions in Solids" (Pergamon, New York, 1984).
- 11) M.P. Seah and W.A. Dench: Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- 12) M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994).
- 13) G.G. Stoney: Proc. R. Soc. London, Ser. A **82**, 172 (1909).
- 14) E. Kobeda and E.A. Irene: J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 574 (1988).
- 15) O.L. Alerhand, D. Vanderbilt, R.D. Meade and J.D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988).
- 16) F. Liu and M. Lagally: Phys. Rev. Lett. **76**, 3156 (1996).
- 17) R.L. Novak: Bull. Am. Phys. Soc. **8**, 235 (1965).
- 18) C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics", 6th ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
- 19) J.C. Bourgoin and J.W. Corbett: "Lattice Defects in Semiconductors", Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 149 (1974).
- 20) R. Car, P.J. Kelly, A. Oshiyama and S.T. Pantelides: Phys. Rev. Lett. **52**, 1814 (1984).
- 21) R. Ditchfield, D. Llera-Rodriguez and E.G. Seebauer: Phys. Rev. B **61**, 13710 (2000); H.Y.H. Chan and E.G. Seebauer: American Vacuum Society 47th International Symposium in Boston, **SS 3-MoA 9** (2000).
- 22) K. Nakayama and J.H. Weave: Phys. Rev. Lett. **82**, 980 (1999).