

イオン照射によって導入された点欠陥による セル構造の形成

谷脇 雅文* 新田 紀子* 林 禎彦** 義家 敏正**

*高知工科大学工学部 〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

**京都大学原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目

E-mail: taniwaki.masafumi@kochi-tech.ac.jp

要約：化合物半導体 GaSb に低温（～150 K）でイオン照射したときに表面にセル構造が形成される。これまでに著者らは、点欠陥の移動に基づく形成メカニズムを提案している。本研究ではセル構造形成における点欠陥の移動度の影響を明らかにすることによってメカニズムの妥当性を検討した。イオン注入は低温と室温でおこない、表面構造を SEM と TEM によって評価した。室温でイオン注入された試料は、スポンジのような構造（ボイドがパイルアップした構造）が形成され、低温で観察されたセル構造はできなかった。この現象は室温では原子空孔の移動度が大きいということによって説明することができる。以上、セル構造形成プロセスは点欠陥の挙動に支配されていることが確かめられた。

Abstract : The authors have found that a cellular defect structure is formed on the surface of Sn⁺ ion implanted GaSb at a low temperature and proposed its formation mechanism based on the movement of the induced point defects. This research was carried out in order to examine the validity of the mechanism by clarifying the effect of the mobility of the point defects on the defect formation. The defect structure on the GaSb surface, implanted at cryogenic temperature and room temperature, was investigated by SEM and cross-sectional TEM observation. In the sample implanted at room temperature, the sponge-like structure (a pileup of voids) was formed and the cellular structure, as observed at a low temperature, did not develop. This behavior was explained by the high mobility of the vacancies during implantation at room temperature, and the proposed idea that the defect formation process is dominated by the induced point defects was confirmed.

1. はじめに

Ⅲ - V 族化合物半導体の欠陥構造の形成は 2 つのカテゴリーに分類することができる。GaAs や InP の場合⁽¹⁾⁻⁽³⁾, イオン照射によってイオン飛程ほどの損傷領域が形成される。さ

らにイオン注入を続けると損傷領域はアモルファス構造に変化する。一方, エネルギー粒子を GaSb と InSb に照射したとき, 盛り上がり (elevation) や膨張 (swelling) といった特異な現象が起こることが報告されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

谷脇等は TEM によって 60 kV に加速した Sn イオンを低温で GaSb, InSb に注入したときイオン飛程の 5 倍の厚さに特異な構造が形成されることを観察している⁽⁸⁾。新田等は蜂の巣に似た多くのセルからなる構造を詳細に調べ⁽⁹⁾, この構造の形成機構はスパッタリングや気相成長ではなくイオン照射によって導入された点欠陥の移動に基づくことを提案している。またこのメカニズムの妥当性は導入された点欠陥量をコントロールすることによって確かめられた⁽¹⁰⁾。すなわち注入量の増加に伴いセル構造は大きくなる。これはセル構造形成に点欠陥が支配的であることを支持するものである。

本研究は異なる基板温度でイオン照射を行ないセル構造形成における点欠陥の移動度の影響を調べた。イオン注入は低温 (~150 K) と室温でおこなった。GaSb における点欠陥の移動度, またこれらの振る舞いはまだ明らかになっていないが, 液体窒素温度での GaSb 電子線照射の点欠陥回復過程についての Eisen による報告はある程度の示唆を与えてくれる^{(11),(12)}。彼の研究から, セル構造が形成される 130 - 150 K の照射では原子空孔の長範囲の移動は低温であるため考えにくい, 室温イオン注入中には原子空孔は長範囲に移動すると考えられる。よって提案した形成機構が正しければ低温イオン照射と室温では形成される表面欠陥構造が違うことが予測される。

2. 実験方法

化合物半導体 (100) GaSb ウエファー鏡面に 60 keV Sn⁺ イオンを注入した。イオン注入は低注入量 (~4 × 10¹⁴ ions/cm²), 高注入量 (~8 × 10¹⁴ ions/cm²), 低温 (~151 K), 室温で行なった。注入したままの試料表面は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM), JEOL JSM-6400F で観察した。断面 TEM サンプルは機械研磨と Ar イオンミリングによって作製し透過型電子顕微鏡 (FE-TEM), JEOL JEM-2010F

によって観察した。

3. 実験結果

3.1 SEM 観察

Fig. 1 は低温 (~151 K) と室温でイオン注入した GaSb の表面 SEM 像である。注入量はおおよそ 4 × 10¹⁴ ions/cm² (低注入量) と 8 × 10¹⁴ ions/cm² (高注入量) である。低注入量の SEM イメージのコントラストは弱い。この理由はこれらのコントラストは表面の粗さではなく, 表面下の穴の反射でできたものだからである。このことは後に示す断面 TEM 観察により明確にされる。低温と室温では形成されている構造はかなり違っていた。低温では直径約 30 nm の丸い穴が高密度に形成されている。室温では穴は円形ではなく, いくつかの穴が合体して形成されたものと考えられる。穴もしくは窪みの密度は低温で 5 × 10⁹ cm⁻², 室温で 4.5 × 10⁹ cm⁻² であり, 壁の厚さは低温で 20 nm, 室温で 10 nm である。高注入量の場合, 低温照射サンプル表面の穴のコントラストは, 低注入量と比べて, はっきりしている。これは穴表面が取り除かれたことによる。室温イオン照射の場合, 注入量によって窪みの像は変化しない。これらの密度は 2.7 × 10⁹ cm⁻² である。

3.2 断面 TEM 観察

Fig. 2 に低温 (~150 K) と室温でイオン注入した試料の断面 TEM 像 (明視野) と制限視野回折像を示す。注入量はおおよそ 4 × 10¹⁴ ions/cm² と 8 × 10¹⁴ ions/cm² である。低注入量では, 低温および室温照射両方の試料表面に特徴的な構造が形成されていた。低温では表面の下には直径 50 nm と深さ 70 nm, 厚さ 10 - 20 nm の壁の楕円形のポイドが形成されている。ポイドの最表面は開放されていない。それゆえに SEM 像に観察される弱いコントラストは表面の凹凸を示すものではなく表面直下のポイドを示したものであることがわかる。室

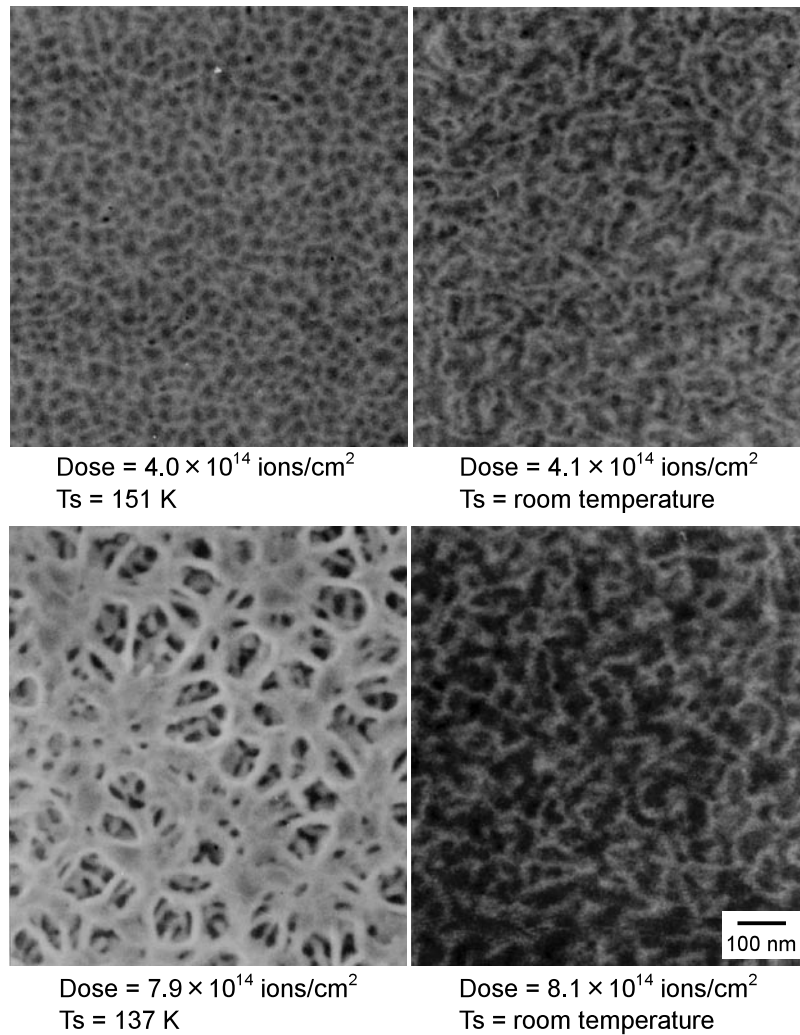


Fig. 1. SEM images of the GaSb surfaces implanted with implanted with Sn^+ ion

温では空洞は表面から 130 nm の深さにわたって形成され、直径 20 nm のボイドがパイルアップした構造である。ボイドと空洞のまわりの結晶構造は制限視野回折像より両方の試料とも多結晶である。

高注入した場合、低温ではセル状構造が形成されている。セルの直径は 50 nm、高さは 250 nm であり、壁は 10 nm である。50 nm の厚さ（強いコントラスト）のひずみ領域はセルとマトリックスの境界に観察される。室温試料にも構造が形成されているが、低温試料と大きく異なっている。室温の低注入量の試料と同様に、20 - 30 nm のボイドがパイルアップした構造が 180 nm の深さにわたって観察された。この試料では構造下には歪み領域は観察されなかつ

た。かわりに 5 - 10 nm のボイドが形成されている。壁の結晶構造は室温で多結晶、低温でアモルファスであった。

4. 考察

予測したとおり低温と室温では形成される構造は異なっていた。セル構造は低温ではボイドが成長する。一方で室温ではボイドの連続的な形成によりスポンジ状の構造が形成される。著者らは形成される構造の違いは導入された点欠陥の移動度の違いのためであると考えている。Eisen によると、III - V 族化合物半導体の点欠陥は以下の 5 つの回復ステージに分かれている（GaSb の場合 I ; 120 K, II ; 160 K, III, IV ; 200 K, V ; 360 K）^{(11), (12)}。彼は次のように考

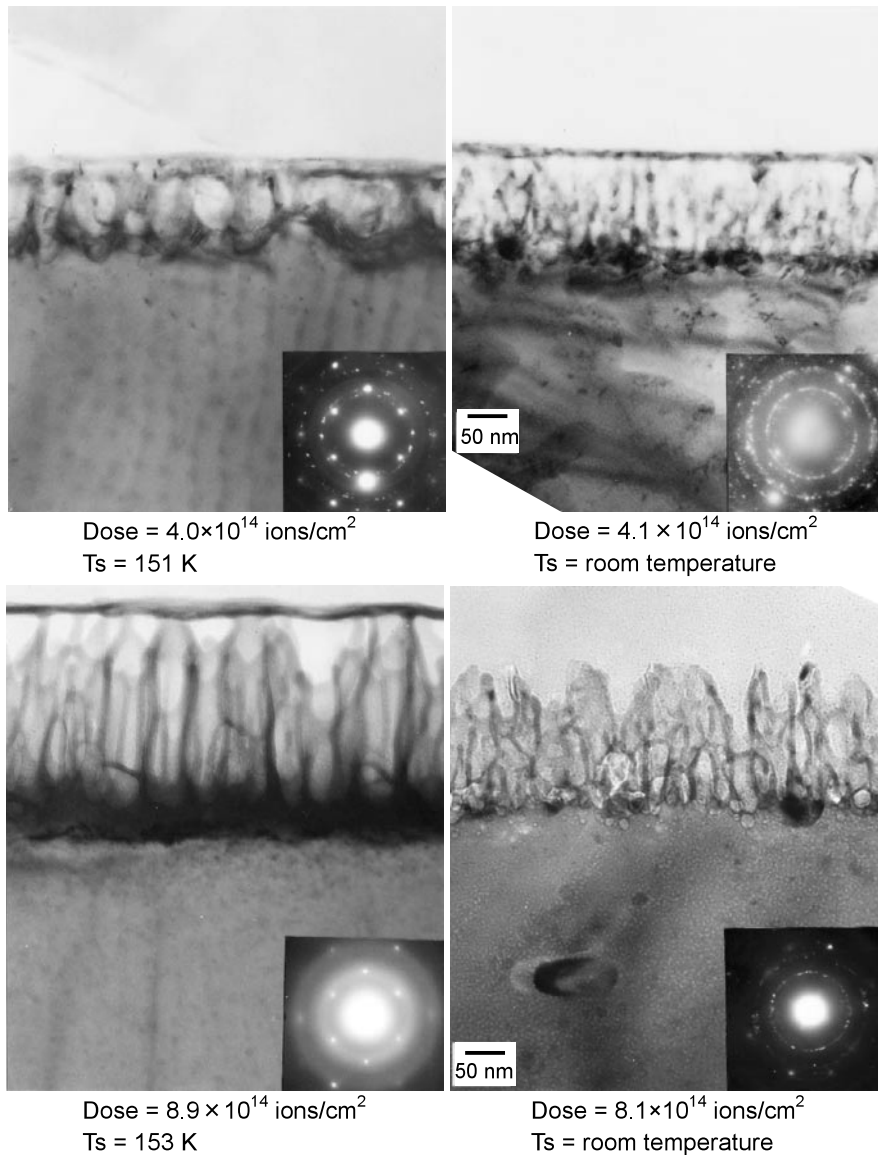


Fig. 2. The cross-sectional TEM images of GaSb surface implanted with Sn^+ ion.

えている；ステージ I と II は近接したフレンケルペアの回復である。また大変小さなステージである III と IV はやや遠距離にあるフレンケルペアの再結合に相当する。ステージ V は他のステージより欠陥の移動が大きい。この説明に従えば、セル構造が形成される 130 – 150 K の温度で点欠陥の長範囲移動は起こらない。室温では、点欠陥はある程度長範囲で移動すると考えられる。筆者らはこの点欠陥は原子空孔であると考える。

以上の考えに従うと、室温イオン注入中原子空孔は移動するので、照射された領域のいたるところにボイドが原子空孔の集合によって形

成される。さらなるイオン注入により新しい原子空孔がボイドの下に形成され、それらが集合し、次々とボイドが形成され、スポンジ状の構造が形成される。低温では原子空孔の移動度が小さいことによりボイド形成が抑制される。しかしながら導入された空孔濃度は GaSb の弾性特性により決定される臨界値を超えたとき、イオン飛程と等しい深さ（もっとも高い空孔濃度の場所）にボイドが突然形成される。その後のイオン注入によって形成される原子空孔ははじめに形成されたボイドに吸収される。低温ではセル構造はこのようにして形成される。以上の議論のように、異なる温度でイオン注入され

た試料での構造形成の違いは、原子空孔の移動度の違いにより説明できる。格子間原子の振る舞いはここでは議論していない。しかしながら Fig. 2 の低温でのセル構造の成長は、イオン注入によって導入された格子間原子もまたセル構造の形成に寄与していると考えなくては説明できないということを述べておきたい。

5. 結論

筆者らが提案した、低温で GaSb 表面に形成されるセル構造の形成機構を、実験的に検証した。低温において、イオン照射の初期ステージでポイドは、新しく形成された原子空孔を吸収して縦方向に成長する。室温では原子空孔の高い移動度のためにポイドが次々と形成され、スポンジ状構造が形成される。この実験結果は GaSb 表面のセル構造が点欠陥の移動によって形成されるというメカニズムを支持するものである。

謝辞

FE-SEM の実験は、高知カシオ株式会社と同 TFT 製造プロセス技術課馬場延明氏と小松志麻氏のご厚意で行ないました。両氏に感謝いたします。

文献

(1) M. Taniwaki, H. Koide, N. Yoshimoto, T. Yoshiie, S. Ohnuki, M. Maeda and K. Sassa, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 4036.

- (2) M. Taniwaki, H. Koide, T. Yoshiie, Y. Hayashi and H. Yoshida, *J. Non-Cryst. Solids* 117/118 (1990) 745.
- (3) M. Taniwaki, T. Yoshiie, H. Koide, M. Ichihashi, N. Yoshimoto, H. Yoshida and Y. Hayashi, *J. Appl. Phys.* (1989) 66.
- (4) D. Kleitman and H. J. Yearian, *Phys. Rev.* 108 (1957) 901.
- (5) Y. Homma, *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 321.
- (6) R. Callec, P. N. Favennec, M. Salvi, H. L'Haridon and M. Gauneau, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1872.
- (7) R. Callec and A. Poudoulec, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4831.
- (8) M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie, *Proc. Int. Conf. On Solid-Solid Phase Transformations '99* (1999) 425.
- (9) N. Nitta, M. Taniwaki, T. Suzuki, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, *Materials Transactions* 43 (2002) 674.
- (10) N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1799.
- (11) F. H. Eisen, *Phys. Rev.* 123 (1961) 736.
- (12) F. H. Eisen, in *Radiation Effects in Semiconductors*, Ed. By J. W. Corbett and G. D. Watkins (Gordon and Breach, New York, 1971), 273.

