

# イオン照射による 半導体表面ナノ構造形成

新田 紀子\*

## 1. はじめに

通常、半導体にイオン照射を行うと表面からイオン飛程程度の深さにわたり損傷が導入され、高照射量ではアモルファス化する(例えば GaAs<sup>(1)-(3)</sup>, InP<sup>(4)</sup>)。一方、III-V 族化合物半導体 GaSb<sup>(5)-(15)</sup>, InSb<sup>(5)(13)(16)(17)</sup>, 元素半導体 Ge<sup>(18)-(27)</sup>では、表面にナノからサブミクロンオーダーのポーラス構造が形成される。この特異な現象は1957年に Kleitman と Yearian により重水素を照射した GaSb 表面の盛り上がりにおいて報告されたのが最初である<sup>(5)</sup>。それから30年以上の空白期間を経て1980年代後半から、再び多くの研究者らによって、活発な研究が行われている。著者らは GaSb の低温(150 K)イオン照射において高いアスペクト比をもつセル状構造が形成されることを示した<sup>(9)</sup>。図1は GaSb に 60 kV に加速した Sn イオンを 150 K で  $9 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> 照射した試料の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像である。形成された構造は直径が 50 nm、深さ 250 nm、壁の厚さ 10 nm のセルの集合体である。深さは SRIM(The Stopping and Range of Ions in Matter)コード<sup>(28)</sup>によって求めた Sn のイオン飛程 25 nm(図2, 弾き出しの閾値エネルギーは Ga 6.2 eV, Sb 7.5 eV, In 5.8 eV, Sb 6.8 eV を用いた)<sup>(29)(30)</sup>の10倍近くもある。これまでにこのようなセル状構造の形成機構の検討を行ってきた。そして構造形成は照射によって固体内に導入される点欠陥(格子間原子と原子空孔)によって支配されていることを明らかにした<sup>(9)(11)(13)(14)(31)</sup>。図3にセル状構造形成機構の模式図を示す。まずイオン照射によって、格子間原子と原子空孔が形成される。照射初期では、過飽和に蓄積された原子空孔が集合し、イオン飛程の深さにポイドが形成さ

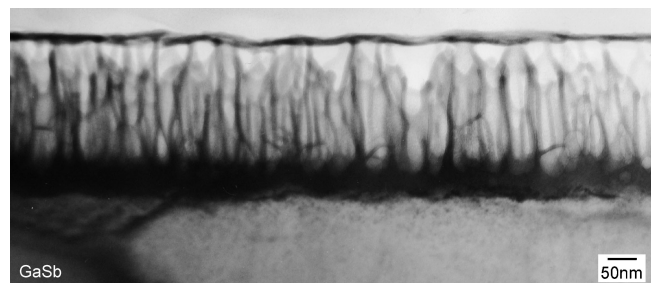


図1 GaSb に 60 kV に加速した Sn イオンを 150 K で  $9 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> 照射した試料の断面 TEM 像<sup>(9)</sup>。

れる。さらに照射を続けると、ポイド間に格子間原子が移動し、壁が縦方向に成長することによって(駆動力は照射によって発生した歪)、高アスペクト比のセル状構造が形成される。

本稿では、セル状構造の詳細な形成機構を調べるために行った実験について紹介する。形成機構を詳しく調べるためには点欠陥の挙動を明らかにすることが重要である。そのため照射量、照射温度、照射試料の形状および照射する荷電粒子を変化させ実験を行った。照射条件を変化させることで、点欠陥の形成量、移動度、形成密度を変化させることができる。導入される点欠陥を制御し、それによって形成される構造を調べることにより、この特異な構造の生成機構を探索した。本研究で観察された構造はナノオーダーであるが規則的ではない。半導体表面に形成される規則的に配列されたナノ構造は電子デバイス等への応用が考えられる。集束イオンビーム(FIB)を用いた規則的に配列されたナノセル構造作製の試みについても紹介する。

\* 高知工科大学ナノテクノロジー研究所; 講師(〒782-8502 香美市土佐山田町宮ノ口185)

Formation of Nano-structure on Semiconductor Surface by Ion Irradiation; Noriko Nitta (Institute for Nanotechnology, Kochi University of Technology, Kochi)

Keywords: ion irradiation, electron irradiation, GaSb, InSb, nano structure, transmission electron microscopy

2012年7月18日受理

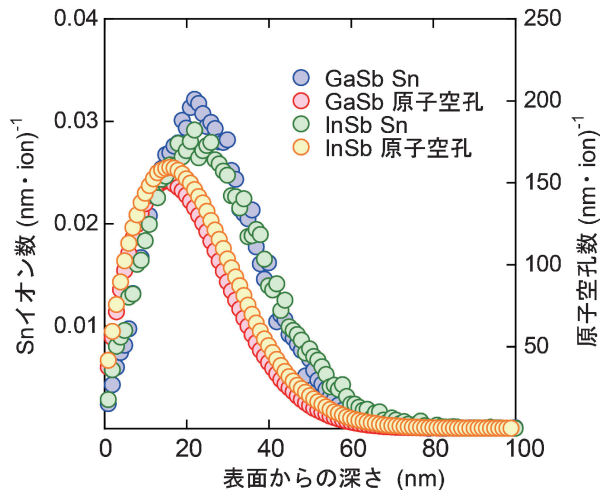


図2 SRIMコードによって求めたGaSb, InSbに60 kVに加速したSnイオンを照射したときの深さ方向におけるイオンと形成される原子空孔の分布<sup>(28)-(30)</sup>.

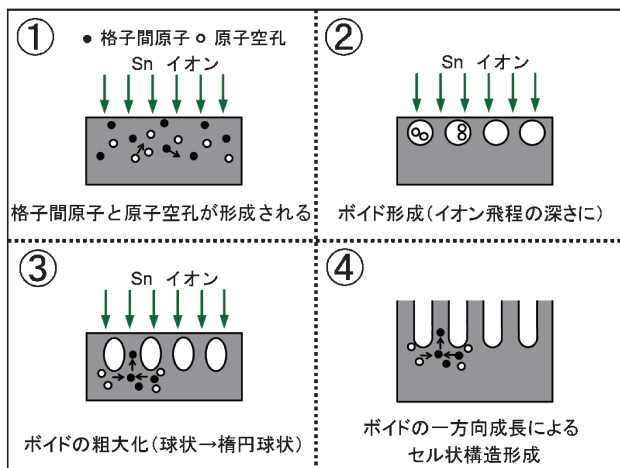


図3 イオン照射によるGaSb, InSb表面のセル状構造形成機構の模式図<sup>(9)</sup>.

## 2. 形成機構の検証

セル状構造形成がイオン照射によって形成される点欠陥挙動に支配されていることを確かめるために、以下の4つのパラメータを変えて実験を行った。まず1つめはSnイオンの照射量である。1個の60 kVのSnイオンをGaSbに照射すると約4500個(図2)<sup>(28)-(30)</sup>のフレンケル対(格子間原子と原子空孔)をGaSb表面領域に作り出す。照射量によって点欠陥形成量を変化させ、形成されるセル状構造の発達を調べた。2つめは照射時の基板温度である。点欠陥の移動は熱活性化過程であり、その移動度は温度によって変化する。基板温度によって形成される構造の形状が大きく異なるのであれば、セル状構造の形成が点欠陥に支配されていることの証拠となる。3つめは試料の形状である。試料の形状を変化させると点欠陥がシンクで消滅する割合が変化する。バルクよ

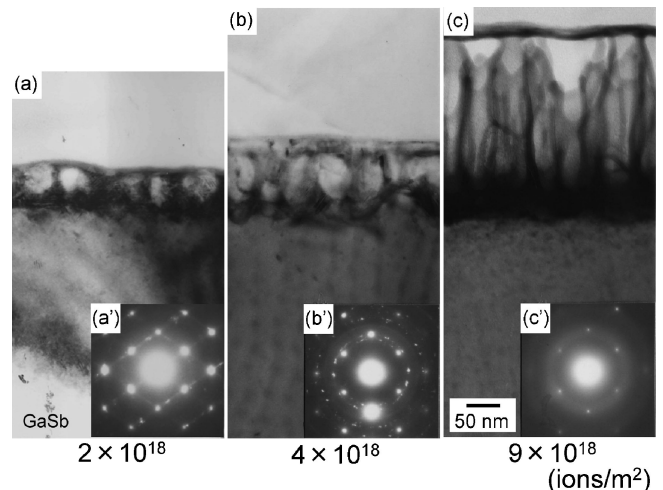


図4 GaSbに形成されるセル状構造の照射量依存性<sup>(9)</sup>.

り表面シンクの多い薄膜にイオン照射を行い形成される構造を調べた。4つめは照射する荷電粒子をイオンから高エネルギーの電子に変えた。同じ損傷量でも、イオン照射ではカスケード損傷によって高密度にフレンケル対が形成されるが、高エネルギーの電子照射では一様にフレンケル対が形成されるため、点欠陥の形成密度が異なる。点欠陥の形成密度の違いによる構造変化を調べた。実験はイオン照射を京都大学原子炉実験所の重イオン加速装置、電子照射を大阪大学超高压電子顕微鏡センターのHITACHI H-3000を用い、評価は透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM-2010F, 2010, HITACHI H-7000)、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-6400F, 7401F)によって行った。

### (1) 照射量依存性<sup>(9)</sup>

照射量つまり点欠陥の形成量を変化させ、形成されるセル状構造の形状を調べた。図4はGaSbに60 kVのSnイオンを $\sim 150$  Kで照射した試料の断面TEM像と制限視野回折像(SAED)である。照射量が図4(a)  $2 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>の試料ではボイドが観察された。直径約50 nmの球形ボイドが30 nmの深さ(イオン飛程領域に相当する)にはほぼ等間隔(60 nm程度)に形成されている。ボイドの間には[111]方向に面状欠陥(この方位では線状に見える)が観察された。図4(a')のSAEDのエクストラスポットで確認されるようにこれは{111}双晶である。照射量が図4(b)  $4 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>に増加するとボイドは表面に平行な方向にはほとんど成長せず、深さ方向に成長し、その形は楕円球になる。図4(b')のSAEDにはGaSbデバイシェラーリングが観察されている。図4(c)  $9 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>ではより深さ方向に成長したセル状構造へと発達している。これはボイドが深さ方向に急速に発達した結果である。多くのセルでは表面がなくなりオープンになっているが、表面が閉じたままのものも残されている。セル直下のマトリックスには強い歪を示すコントラスト(損傷領域)が観察されている。セルを隔てる壁の部分は、結晶性のコントラストを示さず、図4(c')のSAEDに非晶質ハロー

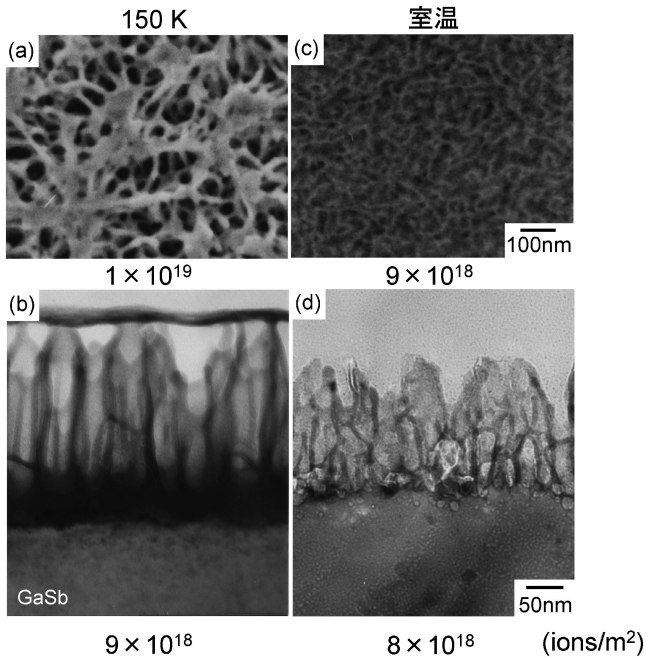


図5 GaSb に形成されるセル状構造の基板温度依存性<sup>(11)</sup>.

が観察されることから、アモルファス化している．照射量（点欠陥形成量）が増加することで、セルを隔てる壁の厚さ、ポイドあるいはセルの径にはあまり変化はないが、セルは深さ方向に増大している．

### (2) 照射温度依存性<sup>(11)</sup>

照射温度つまり点欠陥の移動度を変化させ、形成されるセル状構造の形状を調べた．図5にGaSbに60 kVのSnを室温と低温(150 K)で照射した表面SEM像(図5(a), (c))と断面TEM像(図5(b), (d))を示す．室温で照射した試料(図5(c), (d))の場合、低温照射(図5(a), (b))と大きく違っている．室温照射では、丸く小さなポイドが高密度にいくつも縦に重なって形成されてスポンジ状の構造となり、低温照射のようなセル状構造は形成されなかった．室温照射でのポイド直径(5–50 nm)および壁の厚さ(5 nm)はいずれも低温照射の場合(直径50 nm, 壁の厚さ10 nm)より小さい．また、一つのポイドが深さ方向に伸びる長さは、室温照射ではたかだか50 nm程度であるが、低温照射では250 nmであった．基板温度が高いと原子空孔の移動度が活発になり、合体頻度が上がり、ポイド密度が増加したものと考えられる．

### (3) 照射試料の形状<sup>(14)</sup>

照射試料の形状つまり点欠陥がシンクで消滅する割合を変化させ、形成される構造を調べた．図6にGaSb薄膜(200 kV TEMにおいて電子線が透過する程度の約100 nmの厚さ)に60 kVのSnイオンを室温で照射した場合に形成される構造の照射量依存性を示す．図6(a)は照射前、図6(b)–(e)は照射後である．ポイドのサイズはバルク試料では図4で示したように直径約50 nmであったが、薄膜試料ではバ

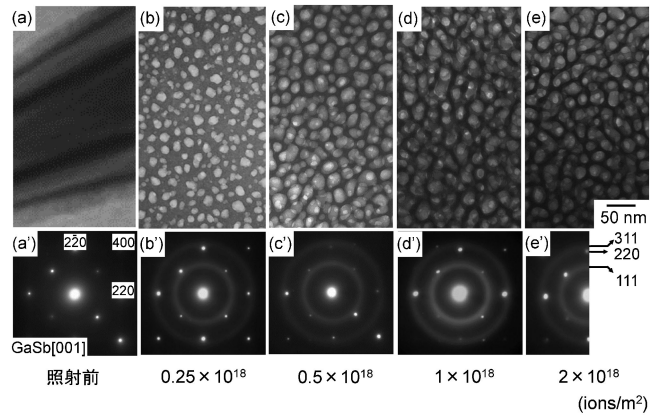


図6 GaSb 薄膜に形成されるポイドの照射量依存性<sup>(14)</sup>.

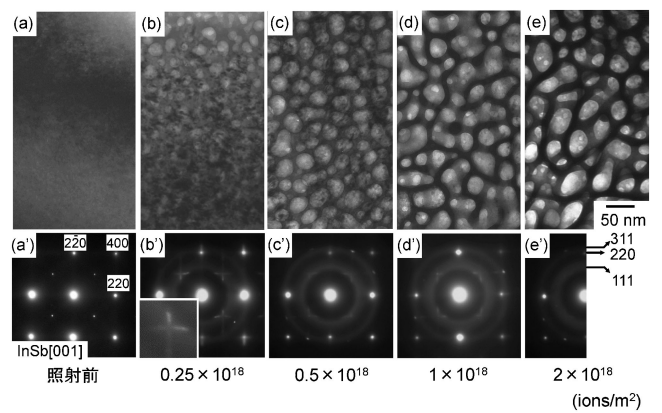


図7 InSb 薄膜に形成されるポイドの照射量依存性<sup>(14)</sup>.

ルク試料の場合に比べて小さなポイドが形成されている．ポイドの密度は照射したバルク試料より薄膜試料の方が高くなっている．薄膜試料の場合、格子間原子が容易に表面シンクに到達することができるので、フレンケル対の再結合が抑制される．そのため薄膜試料ではバルク試料よりも原子空孔濃度が高くなり、ポイド形成が促進されるものと考えられる．ポイドのサイズは、低照射量領域では照射量の増加に伴い大きく変化したのに対し、高照射量領域ではその変化は小さくなっている．これは新しく形成されたポイドが格子間原子、原子空孔双方のシンクになりポイドの成長が抑制されたと考えられる．SAED(図6(b')–(e'))には微結晶が形成されたことに起因するデバイシェラーリングが観察された．

図7にInSb薄膜に60 kVのSnイオンを室温で照射した場合に形成される構造の照射量依存性を示す．図7(a)は照射前、図7(b)–(e)は照射後である．GaSbと同様にポイドの形成が観察され、その変化の傾向も同じであった．SAED(図7(b')–(e'))にはGaSbと同じく微結晶の形成に起因するデバイシェラーリングが観察された．それに加え200規則格子斑点の消失とその近傍にストリークが観察された(図7(b')). 新たに現れたストリークについて、より詳細な構造を調べるため、高分解能像を撮影しフーリエ変換によって像を得た．図8に照射量 $0.25 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>の高分解能像とその

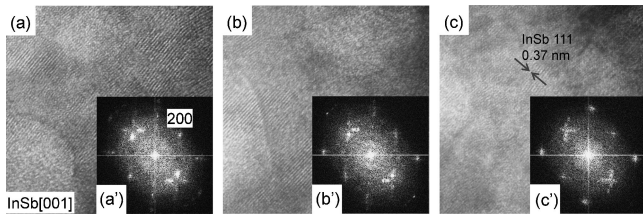


図8 イオン照射した InSb 薄膜の高分解能像とそのフーリエ変換像<sup>(14)</sup>.

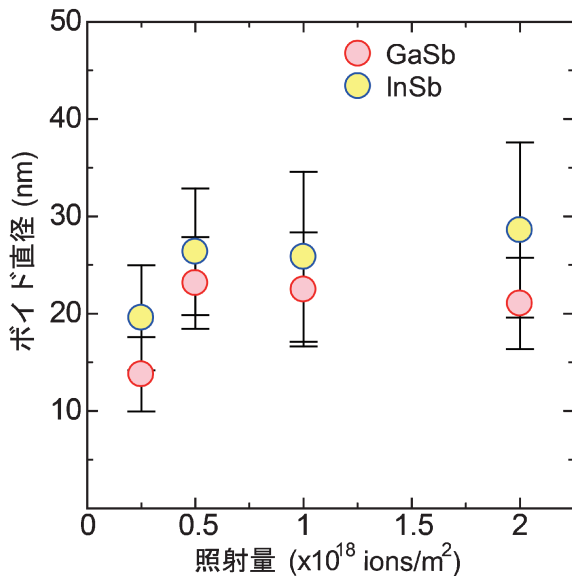


図9 GaSb, InSb 薄膜に形成されるボイド直径の照射量依存性<sup>(14)</sup>.

フーリエ変換像を示す。場所により、200規則格子斑点の消失の度合いが変化し、その近傍にエクストラスポットが観察された(図8(a')-(c'))。エクストラスポットの位置も場所ごとに違っている。これよりTEMのSAEDで見られた200規則格子斑点近傍のストリークは、いくつかのエクストラスポットの集まりであることが明らかになった。スポットの分裂はCuAu合金等で逆位相境界(APB)形成により生ずることがよく知られており<sup>(32)</sup>イオン照射したInSbでは規則相がAPBを介してドメインを形成していると考えられる。In原子とSb原子の質量比は小さく短距離での原子移動が容易であるためAPBが形成されたものと考えられる。

図9はGaSb, InSb薄膜に形成されるボイド直径の照射量依存性を示す。形成されたボイドのサイズはInSbの方がGaSbよりも大きい。SRIMコードを用いた計算<sup>(28)-(30)</sup>より、照射するSnイオン1個に対してできる原子空孔数はGaSbでは約4500個、InSbでは約5000個であり、InSbの方が大きい。これよりGaSbよりもInSbの方が大きなボイドが形成されたと考えられる。

#### (4) イオン照射と電子照射との比較<sup>(31)</sup>

照射する荷電粒子をイオンから電子に変え、イオン照射に

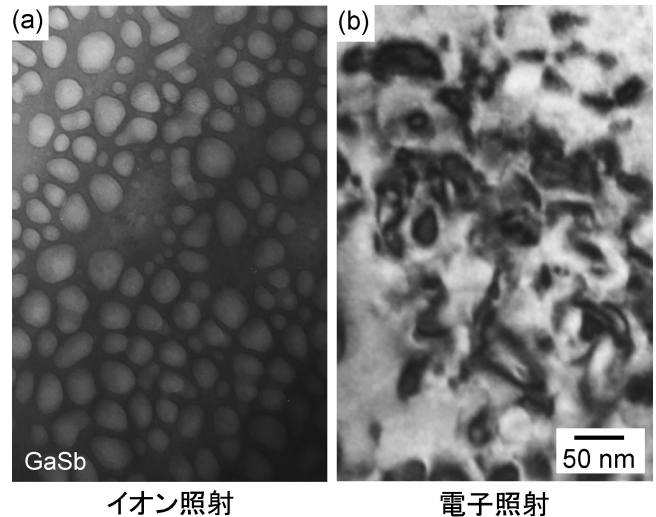


図10 等損傷量(6 dpa)におけるGaSb薄膜のイオン照射と電子照射の比較<sup>(31)</sup>.

よるカスケード損傷によって高密度に点欠陥が導入される場合と電子照射によって低密度に点欠陥が導入される場合で、形成される構造を比較した。つまり点欠陥の形成密度を変え、形成される構造を調べた。図10に低温(イオン照射103 K, 電子照射105 K)でGaSbに等損傷量(6 dpa (displacements per atom))の60 kVのSnイオン(図10(a))と2 MVの電子(図10(b))を照射した結果を示す。イオン照射では、平均直径約20 nmのボイドが全面に形成されている。一方、2 MVの電子照射では、転位ループのみが観察され、イオン照射でみられるボイドの形成は見られなかった。イオン照射でのボイドの密度と電子照射での転位ループの密度は同程度( $8 \times 10^{14}$  voids/m<sup>2</sup>と $3 \times 10^{14}$  loops/m<sup>2</sup>)であった。転位ループは格子間原子型であると思われる<sup>(33)(34)</sup>。以上の結果から、点欠陥の形成密度がボイド形成に影響を与えていると示唆される。

以上、照射量、照射温度、試料の形状および照射する荷電粒子を変化させた系統的な実験を行い、形成される構造とその変化を調べた。これらの結果から、イオン照射によるセル状構造形成は導入される点欠陥の挙動によって支配されていることを明らかにした。

### 3. 規則的ナノ構造作製の試み<sup>(35)(36)</sup>

イオン照射によって半導体表面に形成される微細なセル構造は様々なナノテクノロジーへの応用が可能であると考えられる。例としてセル自体に機能をもたせる電子エミッタ、フォトニック結晶やセル構造に磁性体を充填することによって磁気メモリなどへの応用が挙げられる。しかしながら幅広い応用には規則性と高いアスペクト比を持ったセル構造が必要になる。この条件を満たすセル構造を作製するために、新しい微細構造作製法を先に提案している<sup>(37)</sup>。この方法は、実験的にはFIBを使うのが簡便である。まずFIBでGaイ

オンを用い照射することで表面に浅い窪みあるいはポイドを規則的に配列した初期構造を作製する(トップダウン). この後, FIBのスキュンモードによって試料表面全体にイオン照射を行い, 初期構造を発達させる(ボトムアップ). 窪みを隔てる壁に形成される格子間原子と原子空孔は合体消滅あるいは表面シンクに抜けるので, 構造発達にはほとんど寄与しない. 一方, 窪みの下に形成された格子間原子と原子空孔は構造発達に寄与する. 格子間原子は移動度が大きいので, 窪みの下に形成された格子間原子の一部は形成された場所から窪みを隔てる壁の下に移動する. ここは Ga イオン照射によって原子空孔が形成されていない領域であるので, 格子間原子は原子空孔との合体消滅を免れ, 壁の上方への発達に寄与する. 一方, 消滅を免れ窪みの下に残された原子空孔は窪みに吸収されこれを深くする. このようにして初期構造を表面に垂直方向に発達させ, アスペクト比の高いセルからなる表面微細構造を作製する. これまでの研究<sup>(35)-(39)</sup>で, 微細で規則的なセル構造作製するための初期構造作製条件(各スポットにおける照射量およびスポット間隔), 初期構造を発達させる照射量(スキュン照射量)の選定を行ってきた.

まず GaSb において各スポットにおける照射量を一定にし, スポット間隔を変えて実験を行った. 次にスポット間隔を一定にし, スキュン回数を変えて実験を行った.

GaSb に FIB で加速電圧 30 kV の Ga イオン(以下同じ加速電圧とイオン種である)を用い, 初期構造作製時の照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot, スキュン1回あたりの照射量  $1 \times 10^{19}$  ions/m<sup>2</sup> でスポット間隔は 30-300 nm で変化させてセル構造を作製した. 図11にスキュン前(a)とスキュンを20回繰り返した(b)セル構造の表面 SEM 像を示す. 図11(a)に示すように規則的な初期構造はスポット間隔 80 nm 以上で形成され, それ以下では規則的な初期構造は観察されなかった. スキュンを20回することで, セルの発達が確認された. スキュン前には規則的な初期構造が観察されなかったスポット間隔 50 nm のボックスにおいて規則的な構造に成長している. これは基板表面に規則構造が観察されなかっただけで, 基板中には規則的にポイドが形成されており, それが照射量

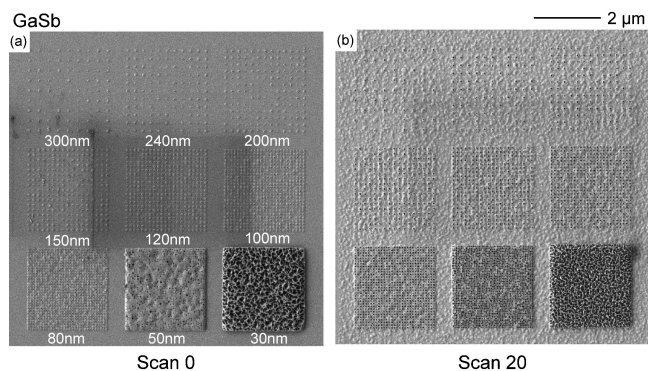


図11 GaSb において, スポット間隔を 30-300 nm まで変化したナノセル構造の表面 SEM 像(照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot,  $1 \times 10^{19}$  ions/m<sup>2</sup>/one scan)<sup>(35)</sup>.

の増加によって成長したためと考えられる.

GaSb に初期構造作製時の照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot, スポット間隔 200 nm, スキュン1回あたりの照射量  $8 \times 10^{17}$  ions/m<sup>2</sup> で, スキュン回数を変化させることによりセル構造を作製した. 図12はスキュン前(a)とスキュンを5回から20回まで繰り返した((b)-(e))セル構造の断面 SEM 像である. 初期構造は黒いコントラストの小さな穴で, 表面からの深さは約 86 nm, スキュン20回では約 155 nm と約1.8倍に成長している. スキュン15回ではセルの中に二次的な構造が形成されている. スキュン20回ではセルとセルの間の壁にも二次的な構造ができ, 規則性が崩れていることがわかる.

次に材料を GaSb から InSb に代えて初期構造作製時の照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot, スキュン1回あたりの照射量  $3 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> で, スポット間隔は 30 nm から 300 nm まで変化させてセル構造を作製した. 図13にスキュン前(a)と20回繰り返した(b)セル構造の表面 SEM 像を示す. InSb においても GaSb と同様に, 初期構造はスポット間隔 80 nm 以上で形成され, それ以下では形成されていない. スキュン回数が増えると, 構造の成長が大きく, スポット間隔 200 nm で作製した初期構造の径はスキュン前では約 85 nm, スキュン20回では約 153 nm と約1.8倍に径が広がり構造が成長して

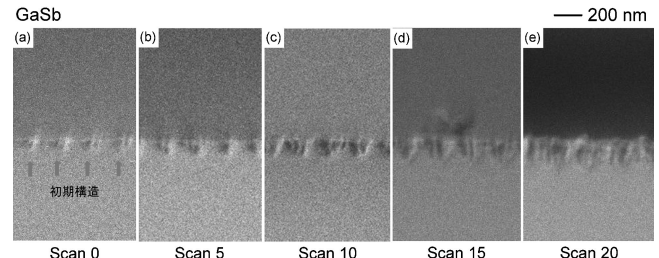


図12 GaSb において, スキュン回数を変化させたナノセル構造の断面 SEM 像(スポット間隔 200 nm, 照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot,  $8 \times 10^{17}$  ions/m<sup>2</sup>/one scan)<sup>(35)</sup>.

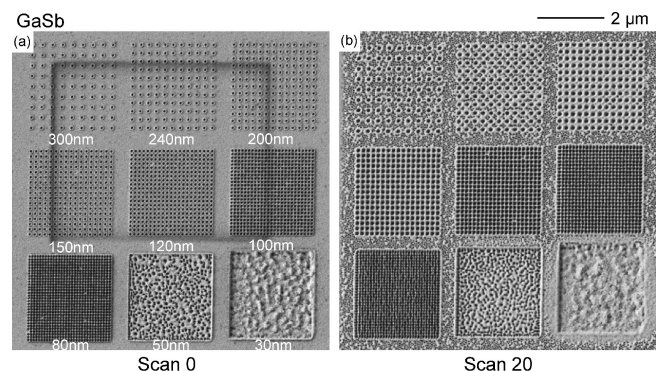


図13 InSb において, スポット間隔を 30-300 nm まで変化したナノセル構造の表面 SEM 像(スポット間隔 200 nm, 照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot,  $3 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>/one scan)<sup>(36)</sup>.

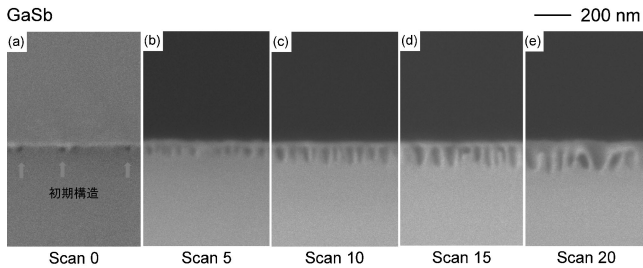


図14 InSbにおいて、スキャン回数を変化させたナノセル構造の断面 SEM 像(スポット間隔 200 nm, 照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot,  $8 \times 10^{17}$  ions/m<sup>2</sup>/one scan)<sup>(36)</sup>.

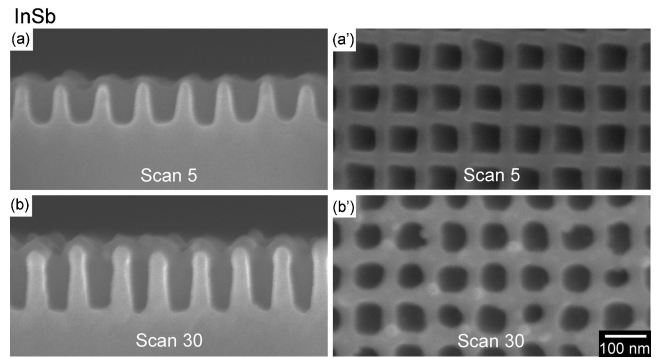


図15 InSbにおいて、スキャン回数を変化させたナノセル構造の表面・断面 SEM 像(スポット間隔 100 nm, 照射量  $1 \times 10^5$  ions/spot, 照射量  $1 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>/one scan).

いる。しかしながら、スポット間隔の小さいもの(80 nm)から構造が崩れている。

InSbに初期構造作製時の照射量  $2 \times 10^5$  ions/spot, スポット間隔 200 nm, スキャン1回あたりの照射量  $1 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>でスキャン回数を変化させてセル構造を作製した。図14にスキャン前(a)とスキャンを5回から20回まで繰り返した((b)-(e))セル構造の断面 SEM 像を示す。初期構造の深さは約 35 nm, スキャン20回では約 126 nm と約3.5倍に成長している。断面から2次的な構造が形成されているが, GaSb と比べその構造には規則性が見られた。また縦方向の成長も GaSb よりも InSb の方が大きい。

GaSb, InSb それぞれにおいて、スポット間隔が狭い(≤50 nm)と表面から見て規則構造ではない。スポット間隔が広い(200 nm)では、表面から見ると規則構造に見えるが、断面から見るとセルの中に2次的な構造が形成されており、規則性が崩れていることが分かった。断面観察の結果、スポット間隔が 200 nm の場合、セルの中に2次的な構造が形成され、規則的なセル構造が形成されないことが示された。そこでスポット間隔 100 nm で初期構造を InSb(高アスペクト比のセル構造形成が期待できる)に作製し実験を行った。

初期構造作製時の照射量  $1 \times 10^5$  ions/spot, スポット間隔 100 nm, スキャン1回あたりの照射量  $1 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>でセル構造を InSb に作製した。スキャン5回と30回繰り返したセル構造の SEM 像を図15に示す。断面構造が図15(a), (b), 表面構造が図15(a'), (b')である。スポット間隔を小さくするとセルの中に2次的な構造が形成されず、規則的なセル構造が形成された。各スキャン回数でのセルの深さと直径を図16に示す。セル構造の直径はほとんど変化していないが、深さ方向には深くなっている。スキャン30回では深さ約 142 nm まで成長しており、その時のアスペクト比は 1:2.1である。スポット間隔が小さいと、点欠陥の移動距離がセル構造の大きさと一致し、2次的な構造が形成されずセル構造が成長したと考えられる。今後イオン照射条件を変化させることで、さらに微細で高アスペクト比の規則的セル構造の作製を目指す。

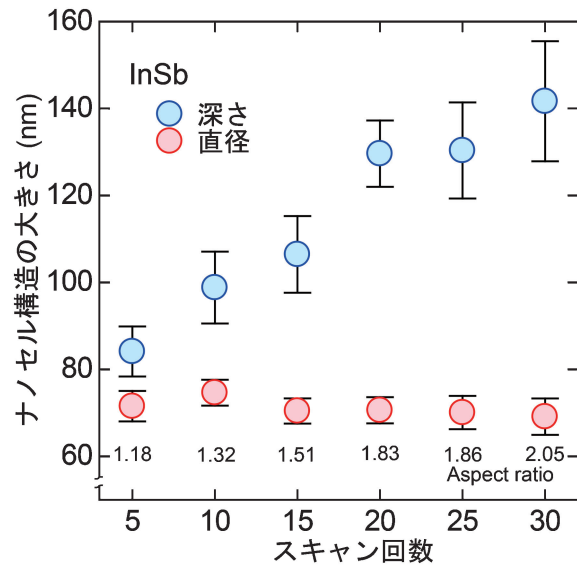


図16 InSbにおいて、形成されるナノセル構造のFIBによる照射スキャン回数依存性。

#### 4. おわりに

本稿では、イオン照射による半導体表面セル状構造形成について照射量、照射温度、試料の形状および照射する荷電粒子を変化させて系統的な実験を行った。導入される点欠陥を制御することにより、このセル状構造の生成機構について検証した。さらにこの現象を利用して半導体表面に規則的なナノ構造を作製することを試み、アスペクト比の高いナノセル構造を得た。GaSb, InSb, Geにおけるイオン照射によって導入される点欠陥の挙動は他の半導体に比べて特異である。今後はこの現象を低エネルギーの電子照射実験をはじめ、点欠陥の発生方法を変えた実験を行うことにより解明したい。加えてさらなる微細化、異種物質充填によるヘテロ構造の形成、および電氣的・光学的物性測定を行って、規則的ナノセル構造の電子・光デバイス等への応用のための基礎的データ

