Journal of Surface Analysis Vol.12 No. 1 (2005) pp. 9 - 15

Au スパッタエッチングにおけるスパッタ温度と表面凸凹形成

吉武　道子, Chandra Bose
物質・材料研究機構
〒305-0003 茨城県つくば市桜3-13

(2005年1月28日受理；2005年2月17日掲載決定)

Au(111)表面を様々な温度でアルゴンイオンスパッタし,スパッタエッチング後の表面の凹凸をSTMにより観察した.スパッタ温度によっていろいろな大きさ・深さのクレーター(表面微少凹凸)が生成した.これらの凹凸(ナノピット)の大きさや深さの分布を解析した.ナノピットは表面におけるAu原子の拡散によって形成され,温度によって活性化される拡散の種類が異なるため,特異的に非常に深いナノピットが形成される温度が存在する.

The effect of sputtering temperature on the surface roughness at nano-scale during Au sputter etching

Michiko Yoshitake and Chandra Bose
National Institute for Materials Science
3-13, Sakura, Tsukuba, 305-0003 Japan

(Received: January 28, 2005; Accepted: February 17, 2005)

An Au(111) surface was irradiated with 500eV argon ions at various temperatures. The resulting surface showed the formation of pits with nano-meter scale (nano-pits). The surface morphology of nano-pits formed after 6ML removal by ion irradiation under various temperatures was studied with STM. The depth and size distributions of pits at various irradiation temperatures were analyzed. There was a specific irradiation temperature at which the depth of pits became very deep in comparison with other temperatures. The results were compared with other fcc metals.

1. はじめに

イオンスパッタリングは,表面分析において深さ方向分析の際に非常によく併用される手法である.深さ方向分解能を決める重要な要因の一つは,分析面積領域をどれだけ均一にスパッタできるかである.一般的に,イオン電流密度が均一なイオン銃を用い,イオンエネルギーを低くしてスパッタすると,スパッタ表面の凹凸が少なく深さ方向分解能が向上することが知られている.スパッタ条件と深さ方向分解能に関する多くの実験やモデルはスパッタ現象のみを考えており,スパッタ温度に関しては,InPをスパッタする際に低温に冷やすとスパッタコーンが形成しないことが知られている程度である.

InPのスパッタコーンの形成は,Pの選択スパッタリングにより融点の非常に低いIn金属が表面に

Copyright (c) 2005 by The Surface Analysis Society of Japan

残り, In同士が凝集するからと考えられている. 一般的に, 表面拡散が重要になる温度でスパッタすると, スパッタ後には表面拡散によって安定化した構造が現れると考えられる. したがって, 単結晶をスパッタすると結晶方位を反映した構造が形成されると考えられ, Pt(111)を適当な条件下でスパッタすると, 六角形で数原子深さのスパッタクレータが並んだ構造ができることが知られている[1].

我々は, ナノメーターサイズの構造の仕事関数を制御して, それにより表面に分子吸着サイトの選択性を付与することに興味を持ち, 特にバイオコンパチブルな金表面においてスパッタによる微細な表面凹凸の形成について研究を行った.

2. 実験

大気中でへき開した人工マイカ上に, 真空蒸着によりAu膜を100−200 nm蒸着した. マイカ基板温度を350 ℃に保って蒸着を行い, 蒸着膜をLEED/AES装置に導入した. まず, 1070 Kで30分加熱を行い, 次に1 kVのArイオンでスパッタリングして表面の汚染炭素を取り除き, さらに1070Kで30分アニールした. この処理を行ったAu膜は, 清浄であることをAESにより確認し, LEEDにより(111)単結晶になっていることを確認した.

イオンエネルギーを500 Vに設定し, Arイオンがラスターせずに5 mmφの領域に均一に照射されるようレンズ系を調節した. この条件でのイオン照射密度は, Cuの多結晶試料を長時間スパッタして形成されたクレーターの深さとCuのスパッタ収率2.2を用いて計算した. 本実験のイオン入射角は18° であるが, これはわれわれの実験装置の制限から来るもので, 入射角が45° より小さければ表面形態にたいした違いが見られないことが知られている[2].

Au(111)膜/マイカを室温から425 Kまでの各スパッタ温度に設定し, 上で決めたイオン照射条件で15分間スパッタした. これは, 約6原子層の除去に相当するスパッタである. スパッタ終了と同時に加熱も終了した. スパッタ済みの試料をSTMへ移送し, 表面の凹凸を室温で観測した. STMの二次元方向のスケールはグラファイト原子像を用いて, 高さスケールはAu(111)面の原子ステップ高さが0.235 nmであることを用いて校正した.

3. 実験結果および考察

3.1 スパッタによりできた凹部の深さ

Fig.1に示したのは, 室温から425 Kの各温度で, 平均的に約6 MLの金原子層を除去するだけのスパッタリングを行った後の表面形態をSTMで観察したものである. 同じスパッタ条件でスパッタしても温度がわずかに違うだけでずいぶん異なっていることがわかる. Fig.1のそれぞれの温度のSTM像の下にはSTM像中の直線部分の断面図も示した. どのぐらいの深さの穴ができているかがはっきりわかる. それぞれの温度で, STM像の高さにどのような分布があるかをヒストグラムで表したのがFig. 2である. STMで高さが低く観察されているところが穴に相当する. この図から, 室温や400K以上では, 一原子層深さの穴しかほとんど存在しないが, 350 Kでスパッタしたものは深い穴ができていることがわかる. また, 350 Kでは浅い穴も存在し, 穴の深さの分布が広い. Fig.2のヒストグラムの半値幅, すなわち深さ分布の広がり具合を温度の関数としてプロットしたのがFig.3である. このように, 特定の温度で穴の深さ分布が広がることはAg(100)面でも知られている(380 K)[3] . この結果は, ある温度でスパッタリングを行なうと表面が非常にでこぼこになる特異な温度が存在することを示しており, 均一なスパッタリングを行ないたい場合にはこの温度を避けなければならない. なお, 清浄化したのみの表面には, 広さが150−200 nmのテラスが形成されており, Fig.1に相当するSTM像では原子ステップが一本観察されるのみというのが典型的であった. また, Fig.1の断面図やFig.2のヒストグラム解析では, 元から存在していた原子ステップは避けて表示, 解析している.

次に, それぞれの温度でどうしてFig.1のような表面凹凸になったのかを考察する. まず, 表面拡散が起こらないと仮定した場合のスパッタ後の表面形態を考える. イオンは二次元的にはランダムに入射する. ひとつのイオンの照射によりスパッタされてできる表面の構造は, 多くのシミュレーションが行なわれており, 1 keVのエネルギーで直入射の場合に, 入射位置の30原子×30原子ぐらいの範囲からランダムにスパッタされることが示されている[4]. したがって, 表面拡散が起こらない場合には, ランダムにスパッタされ, その結果ほとんど一原子層ずつはがされることになる. これが室温における結果に相当する. 少し高温に

なると, 活性化エネルギーの低い表面拡散のみが起こるようになる. Table1に示したのは, いくつかの面心立方格子をもつ金属の表面拡散のエネルギーの計算結果である[5]. アドアトムがテラス上を拡散する活性化過程が一番低温で起こり, この原子がステップやキンクに吸収されるとアドアトムが消失し, よりフラットな表面になる. スパッタでは空孔ができるのが基本プロセスであるが, 空孔の拡散の活性化エネルギーはアドアトムに比べると高い. ステップ上の原子やキンクの原子が拡散することによりピットの合体が起こる. ピットが合体して大きなピットが形成されると, そのピットの中がスパッタされて中にピットが形成される. すべての種類の拡散が起こるほど高温になると, スパッタがおきるとすぐにアドアトムや空孔はステップやキンクにトラップされて消滅する. その結果, 一原子層ずつはがれる状況が実現する.

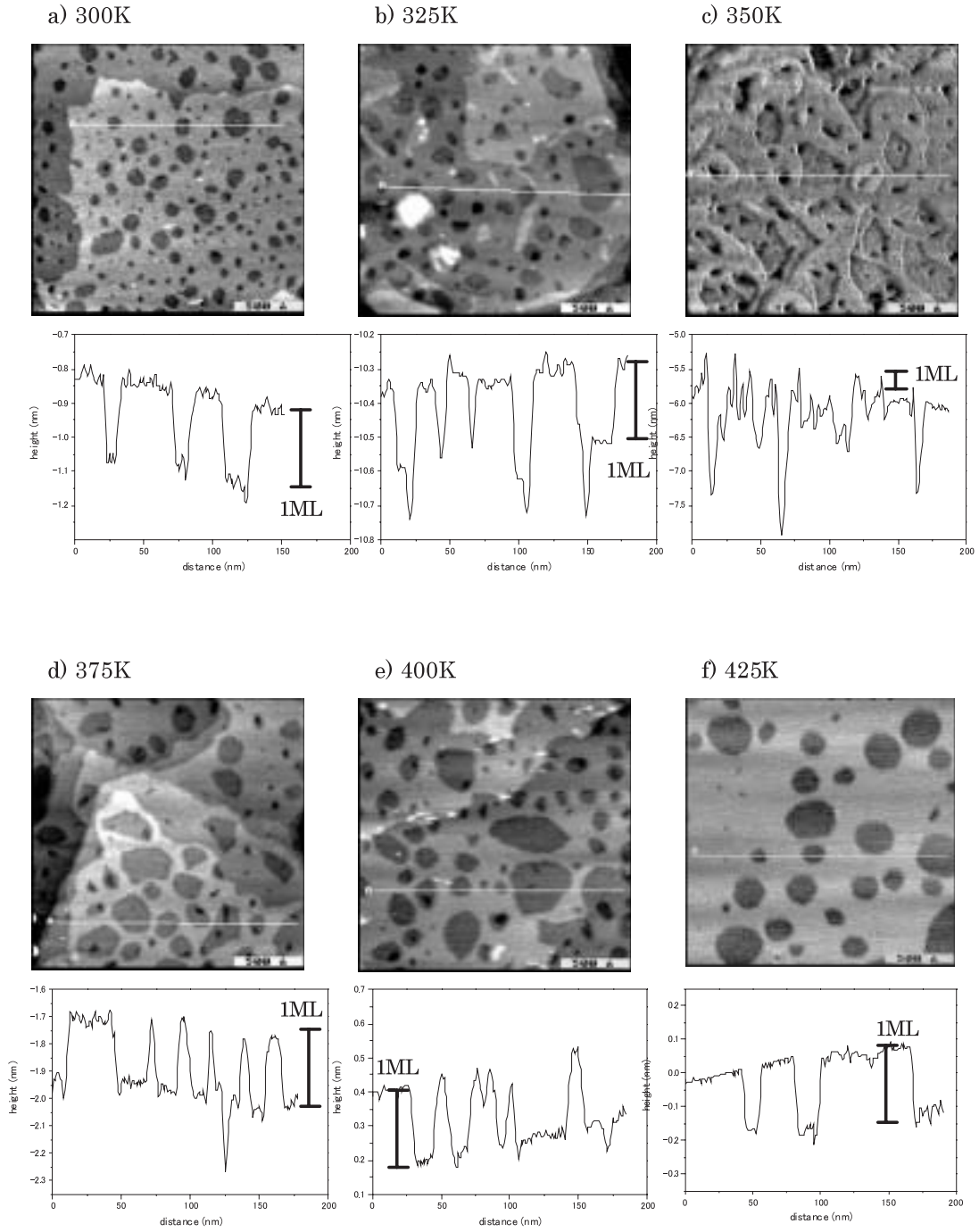

Fig.1 Topographic images and their cross sections of Au(111) surface irradiated by 500 eV Argon ions at (a) 300K, (b) 325K, (c) 350K, (d) 375K, (e) 400K and (f) 425K.

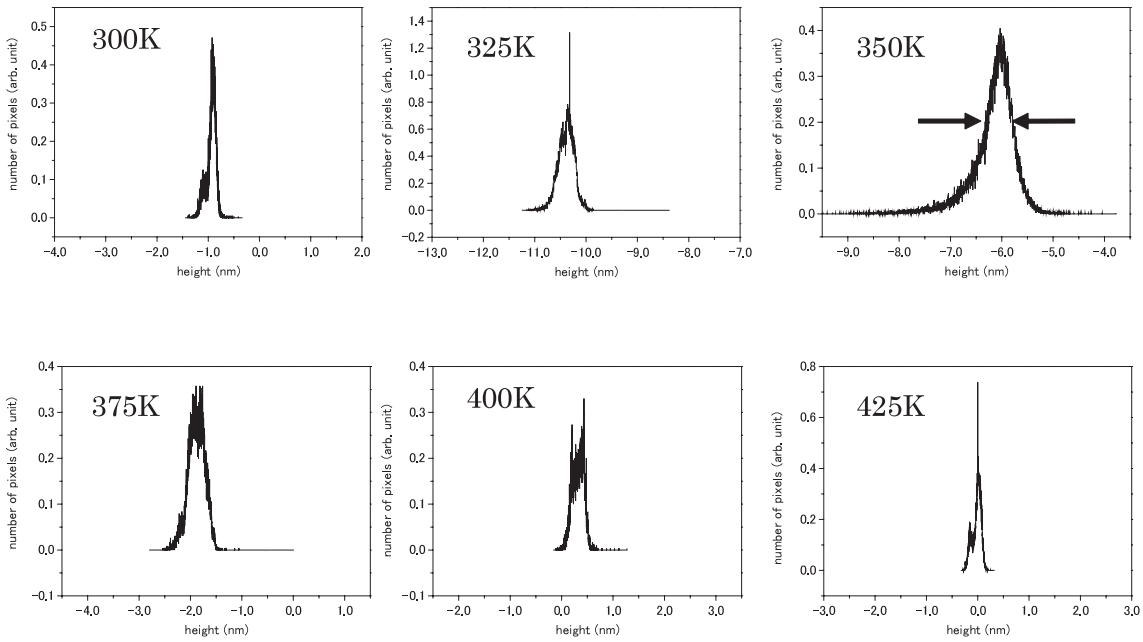

Fig.2 The histograms of the height distribution for the topography shown in Fig.1.

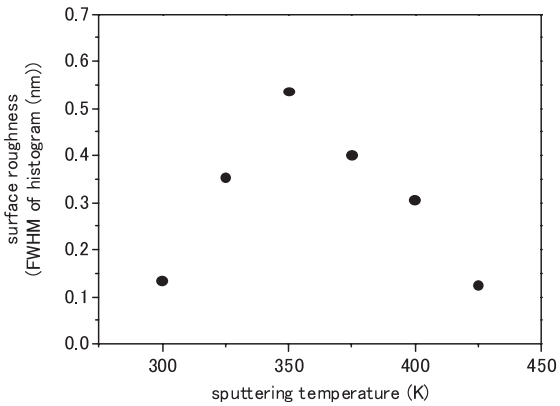

Fig.3 The relation between irradiation temperature and pit depth.

Table 1 The comparison of calculated activation energy [5] for various types of diffusion on several fcc metals

activation energy (eV)	Au(111)	ratio	Ag(111)	ratio	Cu(111)	ratio	Pt(111)	ratio	Ni(111)	ratio	Pd(111)	ratio
adatom diffusion on a terrace	0.102	0.030	0.064	0.024	0.053	0.017	0.159	0.030	0.068	0.018	0.104	0.028
vacancy diffusion on a terrace	0.455	0.135	0.536	0.203	0.618	0.195	0.688	0.130	0.910	0.236	0.632	0.168
step detachment	0.559	0.166	0.629	0.238	0.770	0.243	0.820	0.155	1.105	0.287	0.736	0.196
diffusion of an atom over a step(over edge mechnism)	0.260	0.077	0.359	0.136	0.365	0.115	0.363	0.069	0.529	0.137	0.306	0.082
diffusion along a step edge	0.311	0.092	0.220	0.083	0.228	0.072	0.456	0.086	0.296	0.077	0.310	0.083
adatom Schwoebel barrier(atom over a step with over edge − adatom on terrace)	0.158	0.047	0.295	0.112	0.312	0.098	0.204	0.039	0.461	0.120	0.202	0.054
melting point (K)	1336		1234		1356		2042		1726		1825	
heat of evaporation (kJ/mol)	324.5		255.1		306		510.6		372		362	
heat of evaporation (eV)	3.364		2.644		3.172		5.293		3.856		3.752	

3.2　スパッタにより形成された凹部の大きさと形状

Fig.4に示したのは,各温度におけるスパッタにより形成された凹凸部の大きさの分布をヒストグラムで表したものである.どのような大きさの穴ができているか,どの大きさの穴が多いかということがわかる.Fig.4のヒストグラムを統計解析して,ピット直径の平均値と直径のばらつきの標準偏差を求め,スパッタ温度の関数として示したのがFig.5とFig.6である.ピットの平均直径は高温になるほど大きくなり,直径のばらつきの標準偏差は350 K まで温度とともに急激に増加した後,より高温では温度が上がるにつれ徐々に減少している.穴の深さの分布を説明したのと同様に,表面拡散のほとんど起こらない低温ではピット同士が結合することがないので,比較的小さな穴が形成される.ステップに沿った拡散が活性化されてピット同士の結合が起こるようになると,近くにあるピットが合体して大きなピットも形成されるようになる.ピットの合体がかなりの頻度で起こるようになると,合体して大きくなったピット内のテラスをイオンが照射してまたピットを形成することになり,ピットの大きさの分布が広がる.さらに高温になると,拡散長が非常に長くなり,スパッタされた物質量に依存する非常に大きいピットが多くなる.

次に,Fig.1でピットの形状に注目すると,300～350 Kではピットの形は特に結晶構造を反映していないが,375 K,400 Kではピットの周囲が直線状になっていたり鋭角をなしていたりしている.これは,375 K以上でステップに沿った拡散が活性化されてキンクやステップエッジの原子がエネルギー的に安定な結晶方位に沿うようになるからである.エネルギー的に最も安定なのはピット周囲長がもっとも短い状態,すなわちピットの形が円形になったときである.450 Kではステップにある原子がステップから離れてテラスに拡散する過程も活性化されるため,このエネルギー的に最も安定な円形ピットの状態が実現している.

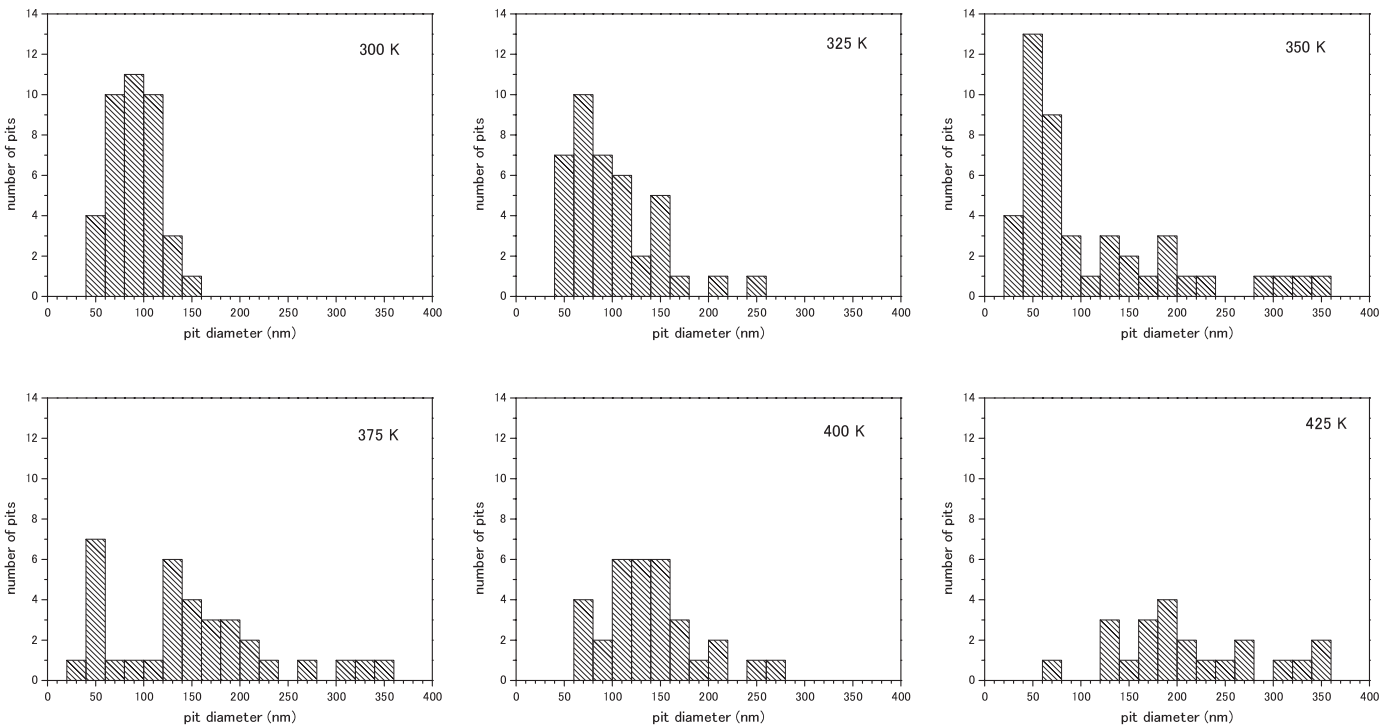

Fig.4 Size distribution of nano-pits fabricated at various temperatures.

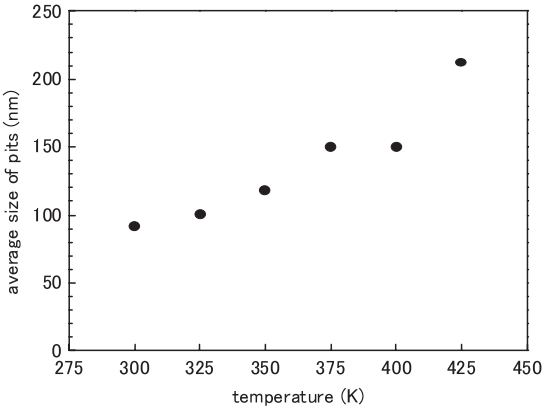

Fig.5 Temperature dependence of average pit diameter.

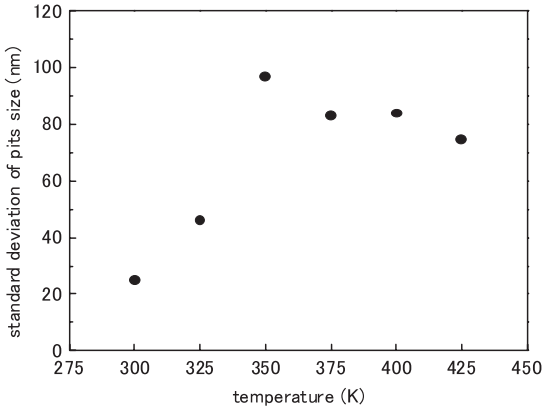

Fig.6 Temperature dependence of standard deviation of pit diameter.

3.3 他の面心立方格子金属(111)面との比較

スパッタによるピット形成において,結晶面を反映した構造の現れる温度T_Hとレイヤーバイレイヤーでスパッタがおきる温度T_Lは,表面拡散と関係した系に特徴的な温度である.Table2にAu, Cu, Ptの(111)面におけるこれらの特徴的温度を比較した.また,それぞれの金属の融点を同時に示し,T_H, T_Lと融点との比も示した.これからわかるように,T_HおよびT_Lはそれぞれの金属の融点と非常に強い関係があり,金属の種類を問わずT_Hは融点の1/4～1/3の間, T_Lは融点の1/3～1/2の間にある.より詳しく見ると, Au(111)のT_HはCu(111)よりも高いのに対し,T_Lは融点と同様にAu(111)のほうが低くなっている.表面の凹凸形状は主にT_H温度近辺における拡散に影響されている. したがって,我々がAu(111)上,350 Kにおけるスパッタで得た構造と,T_HがAu(111)より少し低いCu(111)上において室温スパッタ(350 Kより少し低い温度)で得られている構造とが非常に似ている[7]ことは容易に理解できる.

かなりスパッタを行った後(40～330原子層のスパッタ)の表面凹凸状態を比較すると,Pt(111)を600～700 Kでスパッタしたとき[9]と,Au(111)を300～340 Kでスパッタしたとき[10]の挙動は似ている.Table,1を見ると,Au(111)におけるさまざまな拡散の活性化エネルギーはPt(111)のほぼ65%になっており,Pt(111)とAu(111)は似た挙動をとることが推測できる.一方,Pt(111)では,625～700 Kで0.45～6原子層スパッタの後にきれいに並んだピットが作製されるのに対し,我々が実験を行ったAu(111)においては,対応すると予想される温度300～425 Kにおいて0.6～6原子層スパッタを行ったが,そのようにきれいに並んだピットは作製できなかった.その理由としては,以下のようなことが考えられる.Table2を見ると,Pt(111)できれいにピットが並ぶ温度は,結晶方位に依存した構造ができる温度T_Hとレイヤーバイレイヤーでスパッタがおきる温度T_L との間である.一方, Au(111)ではT_HとT_Lの温度差が非常に小さく,並んだピットが作製されるのに適切な温度が存在しないと思われる.このような違いは,Au(111)表面では再構成構造が存在するのに対し,Pt(111)表面では再構成が起こらないことによっている可能性がある.Table1はAu(111)の表面再構成を考慮せずに計算されたもので,先に述べたようにPt(111)とAu(111)は昇華熱で規格化するとほとんど同じ活性化エネルギーを与える.一方,実測に基づくTable2では, Au(111)はPt(111)の温度を昇華熱(または融点:昇華熱と融点は係数をかけることでほぼ対応した関係にある)で規格化して議論できる値とはなっていない.Au(111)ではT_Hが高めでT_Lが低めの温度となっている.Au(111)表面の再構成は最表面にのみ存在する構造で,二次元的な長距離秩序を形成する.最表面の二次元相互作用は平面内の結合を強めて, T_Hを高めT_Lを低める働きをすると考えられる.スパッタ量の少ない平らな表面では再構成の影響が大きく,Pt(111)とAu(111)とで違いが見られることが説明される.一方, スパッタ量が多くなると凹凸が大きくなり,そのような表面では二次元的相互作用が働きにくく,再構成が起きにくい.そのため,再構成を考慮していない計算(Table 1)に基づいて推測したとおり,Pt(111)とAu(111)とで同様な挙動が見られると考えることができる.

Table 2 The characteristic temperatures that appear in nano-pits formation

		Au(111)			Cu(111)		Pt(111)	
reference number		[6]	our study	ratio(T_X/T_M)	[7]	ratio(T_X/T_M)	[8]	ratio(T_X/T_M)
irregular to hexagonal	T_H (K)	～400	400	0.3	373	0.275	500–600	0.24–0.29
quasi-layer-by-layer	T_L (K)	450	425	0.32	473	0.35	900	0.44
melting point	T_M (K)	1336		1	1356	1	2045	1

4. まとめ

Au(111)表面を室温から450 Kの間でスパッタし, 表面の微少凹凸をSTMにより観察した. イオン照射により生成したアドアトムや空孔が, それぞれの温度で活性化される拡散の種類に応じてさまざまなナノピットへと形成されることを示した. 特にある温度でスパッタすると, 非常に深いピットが形成されて表面の凹凸が激しくなる特異的な温度が存在し, Au(111)ではその温度は350 Kであった. また, ステップに沿った拡散が活性化されると, ナノピットの形状が結晶構造を反映したものになり, すべての拡散プロセスが活性化される程度に高温になると, レイヤーバイレイヤースパッタが起こり, ナノピットの形状は円形になることを示した.

謝辞

本研究の一部は，島津科学技術振興財団から研究開発助成金を受けて実施したものである．ここに記して謝する．また，本研究の一部は，原子力委員会の評価に基づき，文部科学省原子力試験研究費により実施されたものである.

引用文献

[1] T. Michely and G. Comsa, Phys. Rev., B **44**, 8411 (1991).
[2] A. Judy, M.V. Ramama Murty, E. Butler, J. Pomeroy, B.H. Cooper, A.R. Woll, J.D. Brock, S. Kycia and R.L. Headrick, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **570**, 61 (1999).
[3] G. Costantini, S. Rusponi, R. Gianotti, C. Boragno, U. Valbusa, Surf. Sci. **416**, 245 (1998).
[4] M. Strobel, K.-H. Heinig and T. Michely, Nucl.Instr.Meth. in Phys. Res. B **178**, 105 (2001).
[5] R. Stoltze, J. Phys., Condens. Matter **6**, 9495 (1994).
[6] T. Michely, K.H. Besocke and G. Comsa, Surf. Sci., **230**, L135 (1990).
[7] J. Naumann, J. Osing, A.J. Quinn and I.V. Shvets, Surf. Sci., **388**, 212 (1997).
[8] T. Michely and G. Comsa, Phys. Rev., B **44**, 8411 (1991).
[9] M. Kalff, G. Comsa and T. Michely, Surf. Sci., **486**, 103(2001).
[10] M.V.R. Murty, T. Curcic, A. Judy and B.H. Cooper, Phys. Rev. Lett., **80**, 4713 (1998).