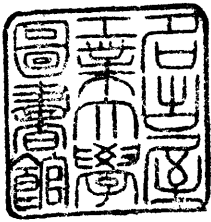


スパッタリングによる表面構造  
変質層形成の研究

平成3年1月

森下 敏



# 目次

## 第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	コーンの形成	2
1.3	本研究の目的と各章の概要	7

## 第2章 多結晶Cuターゲット上に形成されたシードコーンの電子顕微鏡観察

2.1	はじめに	9
2.2	実験方法	10
2.3	実験結果と考察	
2.3.1	シードコーンの形態及び構造	12
2.3.2	イオンエッチング過程と再堆積過程の相互作用	22
2.3.3	斜めイオン衝撃によるコーンの発達とシード層の方位成長	32
2.4	まとめ	47
APPENDIX		48

## 第3章 単結晶Siウェハ上に形成されたSiコーンの高分解能電子顕微鏡観察

3.1	はじめに	50
3.2	実験方法	50
3.3	実験結果と考察	
3.3.1	Siコーンの多重構造	52
3.3.2	無秩序層の発達	57

3.3.3	コーン、リッジ接点での水掻き構造の発達	61
3.4	まとめ	65
第4章	総括	67
附辞		69
参考文献		70
発表論文		75

# 第1章 序 論

## 1.1 はじめに

固体表面が加速されたイオンによって照射されると、固体表面を構成する原子は、入射イオンとの衝突によって剥ぎとられ、表面腐食がおこる。これをスパッタリング (sputtering) と称している。スパッタリングは既に、固体表面のエッチング技術として確立されているのみならず、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS or ESCA)、二次イオン質量分析法 (SIMS) 等表面分析法と組み合わせられて、固体表面ならびに表面近傍 (深さ方向) の組成分布を調べるための手段としても多用されている。

大規模集積回路、新素材等、最近の半導体工学、材料工学の分野における先端技術の進展には目を見張らされるものがあるが、これらの中には、層構造をもつ電子・磁性材料や、耐蝕性、耐摩耗性等表面の化学的・機械的特性を変化させた材料のように、表面及び材料内部を含めた表面近傍の組成分布が重要な意味をもつ場合が多く、その研究・開発過程において、スパッタリングを利用した上記の分析手法の果たした役割は大きい。

スパッタリング法による深さ方向組成分析においては、スパッタリングの進行にともなう成分信号の時間変化が深さ方向の組成分布に置き換えられる。このため、真の深さ方向分布を忠実に再現させるためには、試料表面のエッチングを均一に行うことが必要となる。ところが、よく知られているように、固体表面へのイオン衝撃によって、コーン (cone) と呼ばれる円錐状突起をはじめ、特異な表面形態の発達が誘起される。<sup>1,2)</sup> それ故、スパッタリングによって試料表面を均一に削り取っていくことは極めて困難で、多くの場合、スパッタリングの進行とともに当初表面構造は失われ、表面粗度が増大する結果となってしまう。このように、スパッタリングを利用した深さ方向分析では、コーン形成に代表されるイオン衝撃誘起表面形態の変化が深さ方向分解能の劣化や誤情報を引き起こす原因となり、<sup>3-7)</sup> 分析精度向上への大きな障害となっている。

真の深さ方向分布をより忠実に再現し、精度の高い分析を行うためには、まず、コーンの形成機構を解明し、イオン衝撃による表面の形態変化の抑制策を確立することが不可欠であるが、残念ながら、コーンの形成機構は、未だ、十分には解明されておらず、これまでに多くの実験結果や理論的研究が報告されてきたにもかかわらず、コーンの成因をはじめとする多くの問題が依然として未解決となっている。

本章では、まず、これまでのコーン形成に関連する理論的・実験的研究を概観し、次いで、本研究の目的と各章の概要を述べることにする。

## 1. 2 コーンの形成

コーン状突起の形成は、1942年、GüntherschulzeとTollmien<sup>8)</sup>によって、イオン衝撃を受けたグロー放電陰極表面で見出された。この時、コーンの形成が、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Agなど、多くの多結晶金属表面で起こることも確認され、基板よりもスパッタされにくい表面の不純物の存在がコーン形成の原因ではないかという考えが出された。<sup>8)</sup> さらにその後、Wehnerが、最初球状だったターゲットが均一イオンビームによるスパッタリングでコーン状に変化するのを観察し<sup>9)</sup>、さらに、ターゲット表面のスパッタ速度のイオン入射角への依存性が、この表面変化の過程に影響していることを指摘するに至った。

スパッタ速度のイオン入射角への依存性については、Fetz<sup>10)</sup>による発見以来、多くの研究がなされ、<sup>11-14)</sup> 入射イオン1個当り放出されるターゲット原子の数を表すスパッタリング率(sputtering yield)が、ターゲットに対するイオンの入射角( $\theta$ )の関数であり、ある特定の角度 $\theta_m$ で最大値を取ることが明らかとなった(図1.1)。現在では、この最大のスパッタリング率を与える $\theta_m$ の存在がコーンの頂角の発達に重要な意味を持つものと考えられている。

コーン形成を含め、イオン衝撃による表面形態変化に関する初期の理論的研究は、スパッタリング率のイオン入射角依存性に基づいている。<sup>15-22)</sup> 最初の本格的な理論は、

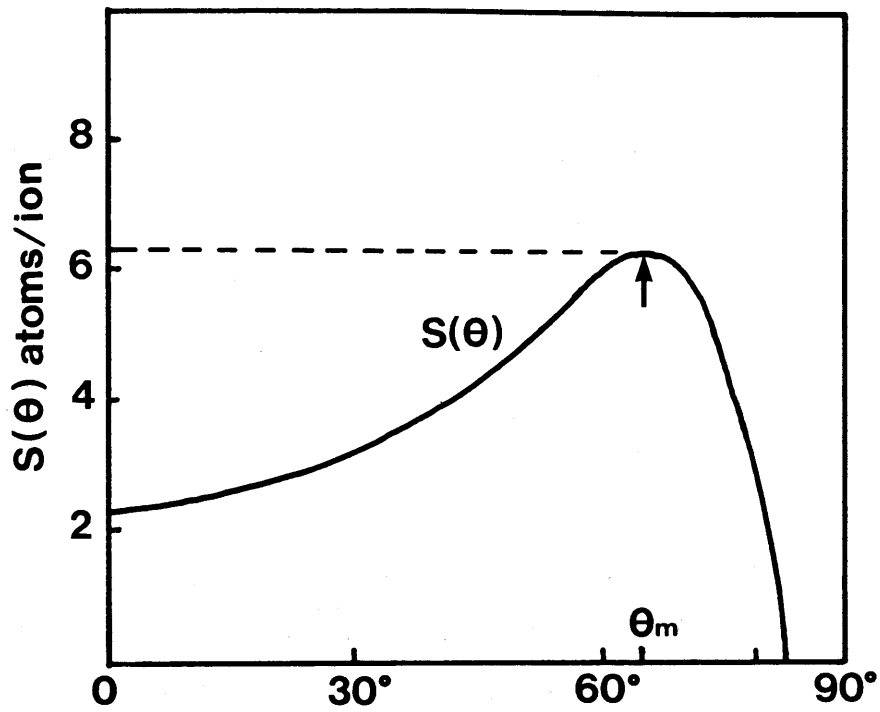


図1.1 スパッタリング率  $S(\theta)$  のイオン入射角依存性を示す概念図。

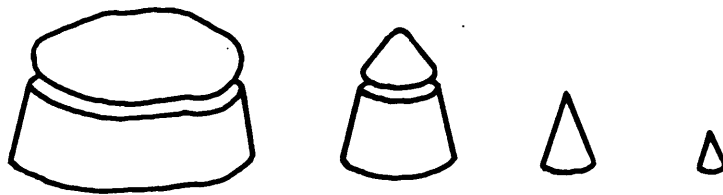


図1.2 レフトスタンディングモデルに基づくコーン形成過程。<sup>15)</sup>

StewartとThompson<sup>15)</sup>によって提唱された。彼らは、二平面の接点でのエッチング過程をモデル化し、最大のスパッタリング率を与える $\theta_m$ を角度とする斜面の発達過程、ならびに、基板よりもスパッタリング率の小さい不純物粒子をもつ表面での、 $(\pi - 2\theta_m)$ の頂角をもつコーンの形成過程を説明している(図1.2)。また、Carterらは、<sup>16-19)</sup>ターゲット表面上の各点の、エッチングの進行にともなう動きを取り扱った二次元地形変化の理論を展開し、一方、Barberらも、<sup>20)</sup>Frankの結晶溶解理論<sup>23)</sup>を応用して、表面のエッチング過程をモデル化している。これらの理論で議論されているのも、特定の頂角 $(\pi - 2\theta_m)$ をもつコーンの発達過程である。<sup>19-22)</sup>

このように、スパッタリング率のイオン入射角依存性に基づいてイオン衝撃による一次のエッチング過程を理論的に解析し、柱状、球状、あるいはsin曲線状ターゲットの輪郭がコーン状に変化する過程のシミュレーションは一応の成功を収めている。しかしながらその後の実験によって、これらのイオン衝撃による一次のエッチング過程のみを考慮する理論では説明できない多くの事実が観察されるに至り、<sup>24-33)</sup>イオン衝撃に伴う様々な二次効果が、コーンの発達のみでなく、イオン衝撃による形態変化一般に、重要な過程として含まれることが指摘されるようになった。

イオン衝撃に伴う二次効果の代表は、ステップ表面やコーンの斜面とその麓で起こる反射イオンによる二次のエッチングとスパッタされた粒子の再堆積である。<sup>24-27, 29, 34-49)</sup>中でも、Aucielloらは、<sup>29, 38, 41)</sup>反射イオンのみでなく、十分なエネルギーを持つスパッタ粒子によるエッチング効果にも着目し、コーン斜面や周りの壁からスパッタされた粒子(それぞれのスパッタ粒子を二次、三次粒子とに区別している)によるエッチング効果を想定してコーン麓の溝の発達やコーンの斜面の変化の過程を説明している(図1.3)。また、イオン衝撃によって励起された原子の表面拡散についても議論がなされており、<sup>32, 50, 51)</sup>さらには一次イオンと反射イオンによるエッチング効果に加えて、スパッタされた粒子の再堆積と表面拡散を考慮したモンテカルロシミュレーションも試みられている。<sup>52)</sup>

これまでのコーンの発達過程に関する理論的なモデルの問題点は、ターゲット材料が均質でかつ等方(つまりアモルファス状態)であることを前提として、表面の輪郭の発展のみを扱ってきたことである。多結晶や単結晶ターゲットでは、発達したコーンの表面にファセティングが観察されており、<sup>28, 53, 54)</sup>コーンの発達に表面の結晶方位が影響するこ

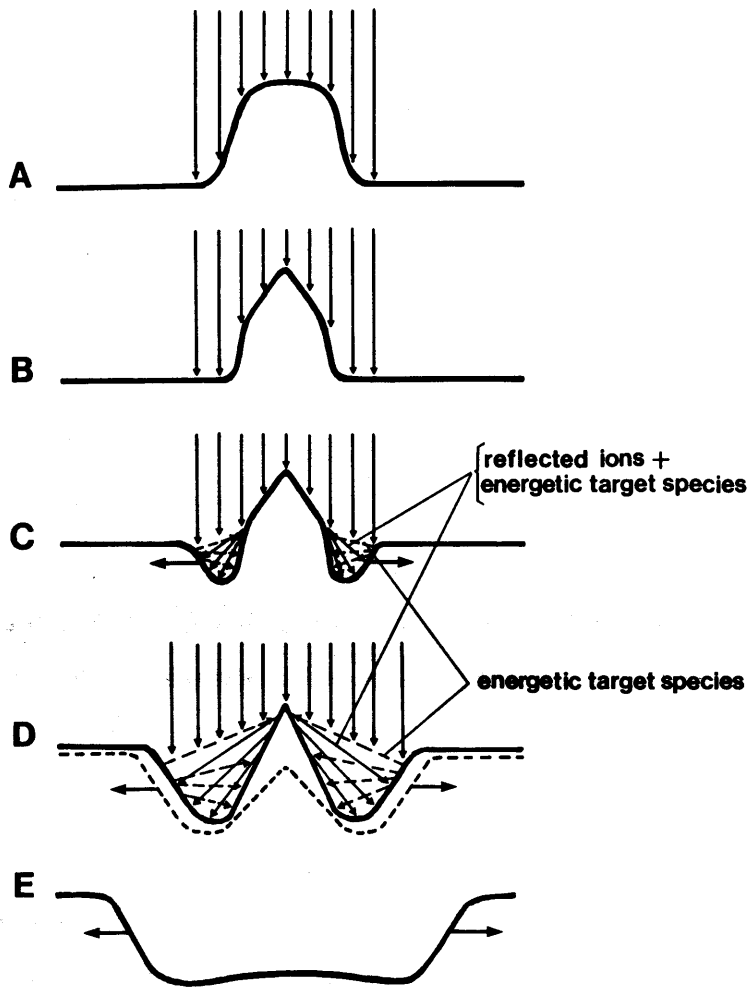


図1.3 反射イオンやスパッタされたターゲット原子による浸食を考慮したコーン発達過程。<sup>30)</sup>

とは確かである。しかしながらこの点の議論はなされていない。(ファセットを有するコーンは、ピラミッド(pyramid)とも呼ばれている。)さらに、従来の理論は、表面の輪郭の変化のみを扱っているため、スパッタされた原子の再堆積や表面拡散などの現象の物理的過程もよく理解されていないのが実状である。

コーン形成の原因については、幾つかの考え方があ。そのひとつは、既に記述した StewartとThompson<sup>15)</sup>のモデルに示されるような、基板よりもスパッタリング率の小さい表面の不純物粒子が原因であるとする見方である。<sup>8,15,24,53,55-57)</sup>これは、不純物とその周りの基板とのスパッタ速度の違いから、不純物を頂く円錐台状の表面突起が形成され、それがコーンへと発展していくと考えるものである(いわゆる、「レフトスタンディ



ングモデル(left-standing model)』<sup>58)</sup>。Wehnerらは、<sup>55)</sup>イオン衝撃中の基板上に、基板よりもスパッタリング率の小さい物質を同時にスパッタ供給することによって、基板上にコーンの形成が誘起されることを見出し、非常に微小な不純物粒子でもコーン形成の核となり得ることを示した。(このように、イオン衝撃中に不純物の供給を受けて発達するコーンは、特に、「シードコーン(seed cone)」と呼ばれている。)その後の研究でも、基板よりもスパッタリング率の小さいものがシード物質として有効であることが示されている。<sup>59-62)</sup>

次のモデルは、コーン形成は表面近傍の欠陥によるとするモデルである。<sup>63-66)</sup>このモデルでは、イオン衝撃以前にすでに存在するか、あるいは、イオン衝撃によって誘起された表面近傍の欠陥がコーン形成の原因であるとされる。例えば、表面近傍に転位などの欠陥があれば、欠陥のある領域が、隣接した一帯よりも選択的に速くエッチングされてエッチピット(etch pit)やテラス(terrace)が形成され、これらの発展過程でテラスのエッジやエッチピットの接点にコーンが形成される。Whittonらによって行われた(11 3 1)方位のCu清浄表面での実験は、このモデルでのコーンの形成過程を端的に示すものとされている。<sup>63-68)</sup>また、このモデルでは、多結晶表面の粒界でも欠陥の場合と同様の過程でコーンが形成される。<sup>63)</sup>このモデルと関連するものに、Aucielloらによる一連の研究がある。<sup>28-31)</sup>それらによると、イオン衝撃以前から存在する(つまり、試料準備段階で発生した)か、あるいは、イオン衝撃によって起きた表面荒れ(例えば、突出した湾曲部)がコーン形成の原因となり、また、表面にできた突出湾曲部が前述の理論的研究で適用された球状、あるいは、sin曲線状の初期状態に当てはまる。

以上の他に、イオン衝撃によって励起される原子の表面拡散によるモデルがある。<sup>32,58,69-71)</sup>既に述べたシードコーンの形成につき、KaufmanとRobinsonは、<sup>32)</sup>ターゲット表面に供給されたシード原子の表面拡散によって不純物原子のクラスターが形成され、それらがコーン形成の核となると考えた。彼らによると、この不純物は、基板よりもスパッタリング率の小さい物質でなくともよく、表面拡散によってコーンの核形成に十分な大きさのクラスターを形成することがコーン形成の必要条件となる。また、最近、Wehnerは、<sup>58,71)</sup>イオン衝撃によるホイスキー(Whisker)成長現象<sup>58,70,72)</sup>を念頭におき、コーン形成は不純物が核形成中心となり、表面原子が拡散によって成長点へ供給されるホイスキー

成長過程とイオンによるエッチング過程の相互作用の結果であるとする「真の成長モデル」を提案している。

以上のように、コーンの核形成過程についてのコンセンサスは未だ得られておらず、その解明が待たれているのが実情である。

### 1.3 本研究の目的と各章の概要

前節で述べたように、「コーン形成」に関しては、これまで、多くの理論的・実験的研究が進められて来たにもかかわらず、コーン核形成機構には、依然として、対立する見解があり、発達過程も十分に解明されたとは言いがたい。このことも、コーン形成の根底にある物理的過程が十分に理解されていないためにほかならない。従来の理論的研究は、走査型電子顕微鏡法 (SEM) により観察されたイオン衝撃表面の形態変化に基づいているが、SEMは、本来、形状に関する情報を得るための技法で、構造上の情報は提供し得ない。しかし、コーン形成の根底にある物理的過程を理解し、コーンの形成機構を解明するためには、コーンの形状に関する情報だけでなく、コーンの内部構造に関する情報も不可欠である。本研究の主題である、コーンの透過電子顕微鏡 (TEM) 観察は、このような理由で行われたものである。

本論文は、4章から成る。

第2章では、イオン衝撃された多結晶Cuターゲット上にMoシードの供給を受けながら発達したシードコーンのTEMデータから、シードコーンの結晶構造を決定し、その形成過程とMoシードがコーン形成に果たした役割について考察する。本章に記述のTEMデータはシードの供給がコーンの核形成と発展段階の両方に寄与していること、及び、イオンエッチングに加えてスパッタされた原子の再堆積がコーン発達に寄与していることを示す貴重な結果である。

第3章では、シード供給のないターゲット上でのコーン発達過程を、単結晶Siウエハ

上に形成されたSiコーンの高分解能TEM観察結果を基に考察する。また、高分解能TEMによって明かされるSiコーンの構造は、スパッタされたターゲット原子の再堆積等イオン衝撃の二次効果の影響を反映することにもふれる。

第4章では、本研究の総括を行う。

## 第2章 多結晶Cuターゲット上に 形成されたシードコーンの 電子顕微鏡観察

### 2.1 はじめに

不純物が原因と考えられる、いわゆる「シードコーン」の形成は、1.2節で述べたように、従来、「レフトスタンディングモデル」か、「真の成長モデル」かの何れかによって説明されている。前者では、不純物粒子は、表面をスパッタから保護する役割をする。すなわち、スパッタ過程で、不純物を上部にもつ表面突起が作り出され、それらが、スパッタ速度がイオン入射角よって変わるためにコーン状に削られていく。<sup>15,24)</sup> したがって、コーンの形成に関与するのは、イオンの衝突による表面原子のスパッタ除去過程のみである。一方、Wehner<sup>58,71)</sup>によって提唱された後者のモデルでは、不純物がトリガーとして働くホイスカー成長とイオンエッチングとの相互作用によってコーンが形成されるため、原子の表面移動がコーンの発達過程には不可欠となる。このように、2つのモデルでは、コーン形成の根底にある物理的過程が明らかに異なっているが、残念ながら、どちらのモデルがより妥当であるかについての一般的な議論はまだなされていない。ここでは、まず、シードコーンのTEM観察を行い、それによって得られるコーンの構造上の情報を基にシードコーン形成に至る物理的過程について検討する。

レフトスタンディングモデルの場合、それぞれの表面不純物は孤立しており、それらは、スパッタリングの進行とともに表面から削り取られていく。したがって、このモデルによるコーンは純粹に基板物質で構成されることになる(図1.2参照)。これに対しWehnerの理論では、不純物はコーン核形成の中心として機能するため、不純物は必然的に成長するコーンの中に含まれることになる。TEMは、結晶試料中に分布する不純物に関する情報を提供することができ、したがってTEMによるシードコーンの研究は、シードコーンの

形成過程、特に、不純物の演じる役割について何らかの情報を与えてくれるものと予想される。<sup>73)</sup>

## 2.2 実験方法

この研究では、スパッタリングに関するデータが豊富であり、かつ、コーン形成に関する研究例の多いCuをターゲット材料とした。ターゲットは、厚さ0.05mmのOFHC Cu(無酸素銅)薄板からTEMの試料ホルダーに取り付け可能な大きさの薄片に切り出したもので、イオン照射前に60%リン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)水溶液による電解研磨と、アルコールを使用した入念な超音波洗浄を施した。このようにして準備されたターゲットには、AESで検出可能な量の不純物は認められなかった(図2.6参照)。

ここで用いたOFHC Cu薄板は多結晶状態で、方位を持たず、大きさの不揃いな微結晶粒から構成されていた(図2.1)。シード材料には、同様に、超音波洗浄を施した径0.05

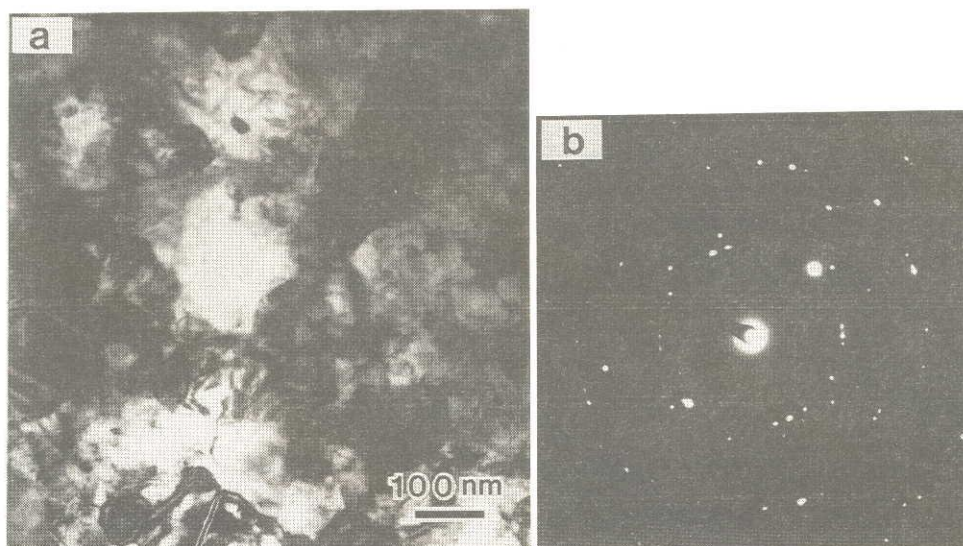


図2.1 (a)ターゲットに用いたOFHC CuのTEM像。(b)対応するEDパターン。

mmのMoワイヤを使用した。<sup>58,74)</sup>(Moのスputtering率はCuのものよりも小さい。) シード源のMoワイヤは、図2.2aに見られるように、垂直に立てたCu薄板(ターゲット)上に直交させ、差動排気系を備えたJAMP-10Sオージェマイクロプローブ内でこれらのイオン照射を行った。シード源とターゲットをこのように配置することで、シード原子をイオン照射中絶え間なくターゲット表面(Cu薄板の上側のエッジ)に供給することができる。シード源とターゲットを、ターゲットの上側のエッジに垂直方向か、あるいは、60°傾

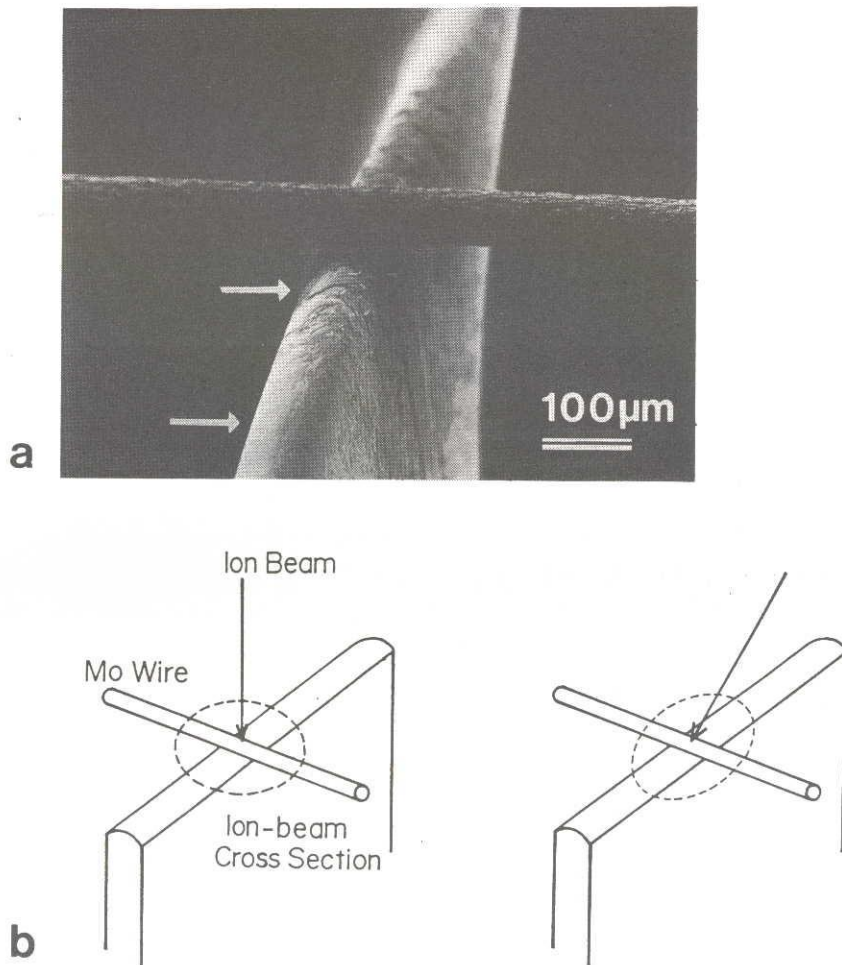


図2.2 (a)オージェマイクロプローブ内に設置されたターゲットとシード源のSEM像。(b)ターゲットとシード源に対するイオンビームの入射方向を示す模式図。(a)内の矢印は、イオン衝撃エリア(上側)と非衝撃エリア(下側)を示す。

斜させた方向からイオン照射を行い、そのための試料ステージを特別に作製した(図 2.2 b)。イオンビームの加速電圧は3keV、ビーム径、電流密度は、それぞれ 350 $\mu$ m、150 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> で、図 2.2 aに示すように、ビーム断面の中心をCu薄板とMoワイヤの交点に合わせた。(ただし、ビーム径はCu板厚よりも十分大きいのでCu薄板の上側のエッジ以外の部分もイオン照射された。)オージェマイクロプローブのチャンバー内の圧力は 10<sup>-7</sup>Pa台で、スパッタリング中でも10<sup>-6</sup>Pa台であった。スパッタリングに用いたイオンは、Ar<sup>+</sup>とXe<sup>+</sup>で、ArガスとXeガスはそれぞれ99.999%と99.995%の高純度のものを使用した。

ターゲットのイオン照射は、総ドーズ量が $\sim 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup> に達するまで行った。<sup>75-77)</sup>照射後、ターゲットを、エネルギー分散型X線分光装置を装備した200kV透過型電子顕微鏡JEM-2000FXに移し、イオン照射領域に形成されたコーンの結晶状態を決定した。ターゲットは、上記のように、顕微鏡の試料ホルダーに適合するように作製したので、TEMメッシュの助けをかりることなく、ホルダー上に直接のせることができた。<sup>75-77)</sup> また、個々のコーンの形状は、オージェマイクロプローブのSEMは分解能が不十分なため、TEM観察後、高分解能SEM(ESI-DS130)によって詳しく観察した。

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 シードコーンの形態及び構造

多結晶構造を持つCuの表面には、電解研磨後も浅いピットが散在し、完全に平坦な表面をもつターゲットを得ることはできなかった。このような、表面が非平滑なターゲットをイオン照射すると、表面下に埋もれていた組織が露出して表面の不規則性はさらに発展することが分かった(図 2.2 aの矢印で示した部分)。しかしながら、スパッタされたターゲットの表面形態には、シード供給の有無によってはっきりとした違いが認められた。代表例として、垂直入射Ar<sup>+</sup>イオンで照射したターゲットの表面の様子を図 2.3 に示す。シードの供給なしにスパッタされたターゲット表面は、主としてテラスやリッジ構造で特

徴づけられ、コーン状の突起は少数であった。これとは対照的に、Moシードの供給をうけたターゲット表面にはコーン状突起が密に観察され(図2.4 a)、ターゲットへのMoシードの供給がコーンの数を著しく増加させることが明かとなった。

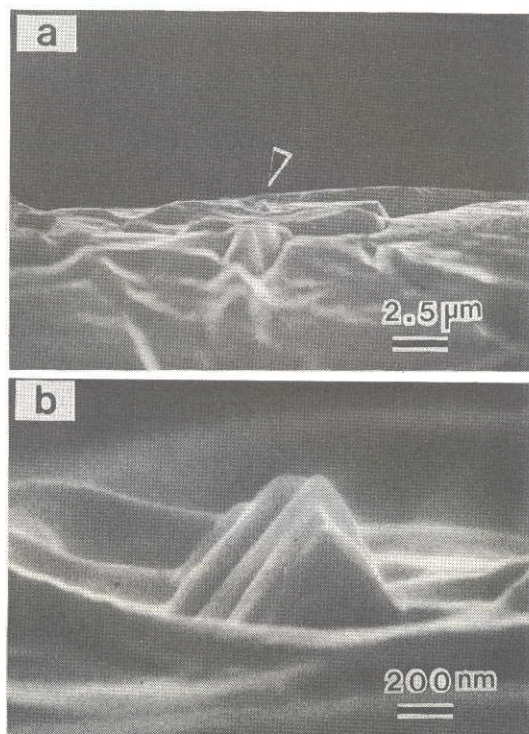


図2.3 (a) シード供給なしにAr<sup>+</sup>イオン衝撃されたターゲット表面のSEM像。(b)(a)内の矢じりが示す部分の拡大像。

シードの供給を受けてターゲット表面に発生した突起の形状を詳しく観察すると、図2.4 b、2.4 cに示すように、ピラミッド型の突起(矢印)(これらは、明らかに頂角の大きさが異なっている)がある一方で、図2.4 dに示すように理想的にコーン型で、先端まで鋭く尖っている突起もあり、突起の形状及び大きさは均一ではなかった。

観察された突起の中には、時折、損傷を受けたコーンも認められた。例えば、図2.5に示すコーンの場合、先端から500nm程の所で折れている。これは、おそらく、上部が特定の結晶面ですべりを起こした結果と思われる。表面張力に起因する表面応力は、先細りの形状をもつコーン状突起の場合、先端に向かうほど増大する。<sup>78-80)</sup> BelsonとWilson<sup>79)</sup>は、ある特定の結晶方位をもったコーンの場合、表面に働く応力が最稠密面(Cuでは



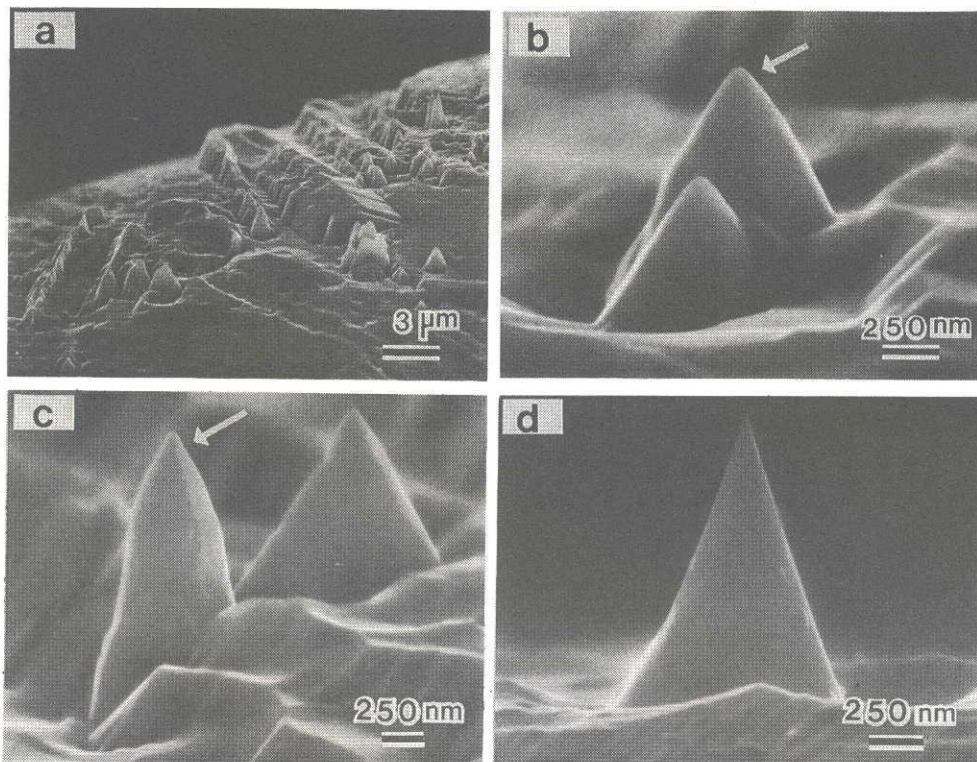


図 2.4 (a)シード供給を受けながら  $Ar^+$ イオン衝撃されたターゲット表面のSEM像。  
 (b)-(d)ターゲット上から検出された典型的なコーンの高分解能SEM像。

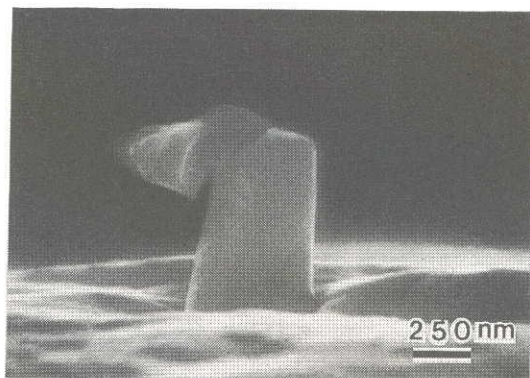


図 2.5 損傷を受けたコーンの代表例。

{111}面) に沿った臨界せん断応力を越え、すべりによるコーンの変形が起こり得ることを理論的に予測している。Ar<sup>+</sup>イオン衝撃を受けたCuコーンについては、先端から $\lesssim 1\mu\text{m}$ の所での表面応力はすべりを発生させるのに十分な大きさとなる。<sup>79)</sup> 図2.5のSEM像に見られた結果はこれによく一致しており、観察されたコーンの屈曲は、臨界レベルに達した局所的な表面応力に因るものと推測される。

図2.6は図2.4aに示すターゲット表面のオージェスペクトルである。このスペクトルは、スパッタリング中に記録されたものであり、Cuの信号のみから成ることがわかる。このように、Ar<sup>+</sup>イオンで垂直に衝撃されたターゲット表面から、Moが検出されることはなかった。スパッタリング中、Mo原子はターゲット表面に、連続的に供給されたはずである。また、これまでの多くのシードコーンに関する実験<sup>55,58,59,61,74)</sup>で示されてき

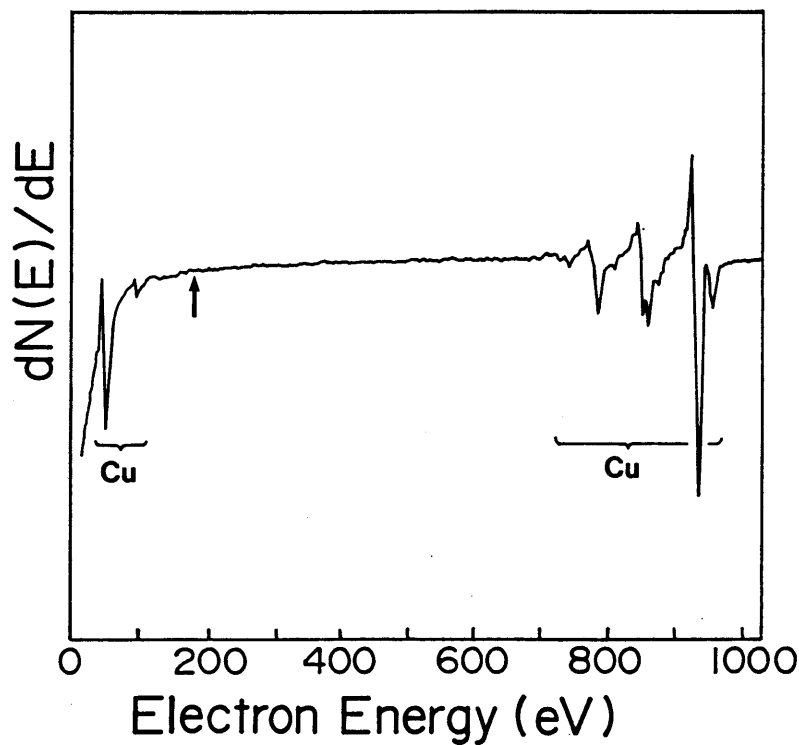


図2.6 図2.4aのターゲット上のコーンの形成された領域で測定したオージェスペクトル。矢印はMoのエネルギー領域を示す。

たように、低スパッタリング率金属であるMoはCuターゲットに対するスパッタ保護材料の代表である。これらの事実を踏まえると、Moが上記ターゲットから検出されなかったことは意外な結果といえる。レフトスタンディングモデルでは、シードはイオン衝撃前とイオン衝撃中にはターゲット表面に付着していることになるが、今回の場合は、イオンビームは、シード源とターゲット表面を同時に照射しており、Mo原子がシード源からスパッタされてターゲット表面に到達したときには、ターゲット表面も既にイオンビームに曝されていたことになる。図2.6に示す結果は、Moシード原子が、ターゲット上に飛来し、堆積するやいなやその殆どがCu原子とともに除去されてしまったことを示すのであろう(2.3.2節参照)。

イオン照射されたターゲットから、Moは検出されなかったが、上記のSEMデータは、Moの供給が相当量のコーンの発生に欠かせなかったことを示すものである。シードの果たした役割をより明確にするためには、やはり、前述のように、TEMにより、コーンの結晶状態を決定する必要がある。Ar<sup>+</sup>イオン衝撃によって形成されたシードコーンの代表的なTEMデータを図2.7-2.12に示す。(これらの突起は、全て図2.4aのターゲット上に形成されたものである。)図2.7に示す最初の例では、突起の先端付近が胴部よりも電子線を透過しやすくなっており、先端部の未発達な結晶性が示唆される。(これと同様の構造は薄膜ターゲット上に形成されたAgのコーンでも観察されている。<sup>81)</sup>)こ

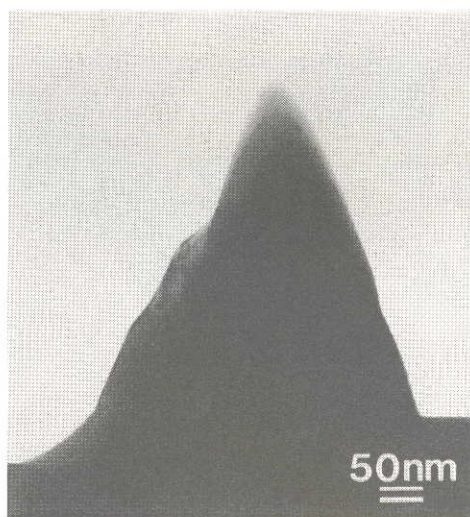


図2.7 先端領域にA相が形成されたシードコーンのTEM像。

のターゲットは、大きさは不揃いではあるが、明らかに微結晶粒から構成されており、したがって、この突起先端の不明瞭な結晶相はイオン衝撃下で新たに形成されたものである。(以後、突起先端部の不明瞭な結晶相を「A相」、胴部の明確な結晶性をもつ相を「B相」と呼ぶことにする。) レフトスタンディングモデルによると、突起は、形成された場所のバルク結晶状態を残す。言い換えれば、レフトスタンディングコーンは全体が単一の結晶相で成っているはずであり、したがって、図2.7の突起のような「2つの」相をもつ構造はレフトスタンディングモデルでは説明が困難である。<sup>75,81)</sup>

上に示した突起を、TEMに装備されたX線分析装置でその場分析した結果を図2.8に示す。図2.6のAESによる結果と同様、スペクトルにはMoの信号が含まれておらず、突起にMoが混入されていないことがこの測定によっても確認された。他のコーンのX線分析も行ったがいずれに対しても結果は同じであった。すなわち、Ar<sup>+</sup>イオン衝撃によって形成されたこれらのコーンの表面には、シード源から飛来したシード原子は堆積して居らず、従来の「シード」の概念であるスパッタ保護物としては機能していなかったことになる。つまり、シードは、コーンの三次元的発展の段階ではなく、コーンの核形成の段階で真の役割を果たしていたものと考えられる。

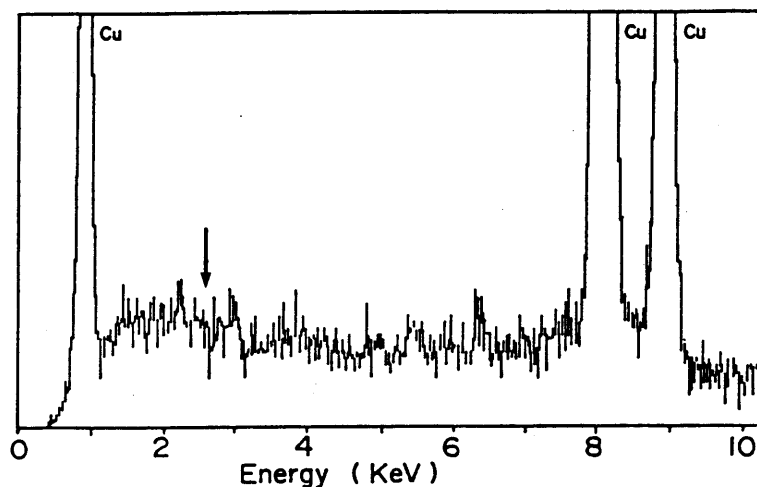


図2.8 図2.7に示すコーンで測定したEDSスペクトル。矢印はMoのエネルギー領域を示す。

図 2.9 aに示す突起では、上の突起にみられた様な先端付近の A 相の中に B 相の微結晶が存在している（矢印）。この突起による電子線回折 (ED) 像には、Cu の fcc 格子からの (110) 反射に合致する単結晶パターンが現れているが (図 2.9 b)、図 2.9 c と 2.9 d の暗視野像によって証明されるように、その回折スポットは、突起中の結晶粒の格子で反射された電子によるものである。以前に立てた仮説<sup>81)</sup>では、このような 2 相をもつコーンの起源となるのは微小単結晶で、スパッタ中に Ar<sup>+</sup>イオンの衝撃によってその構造が劣化

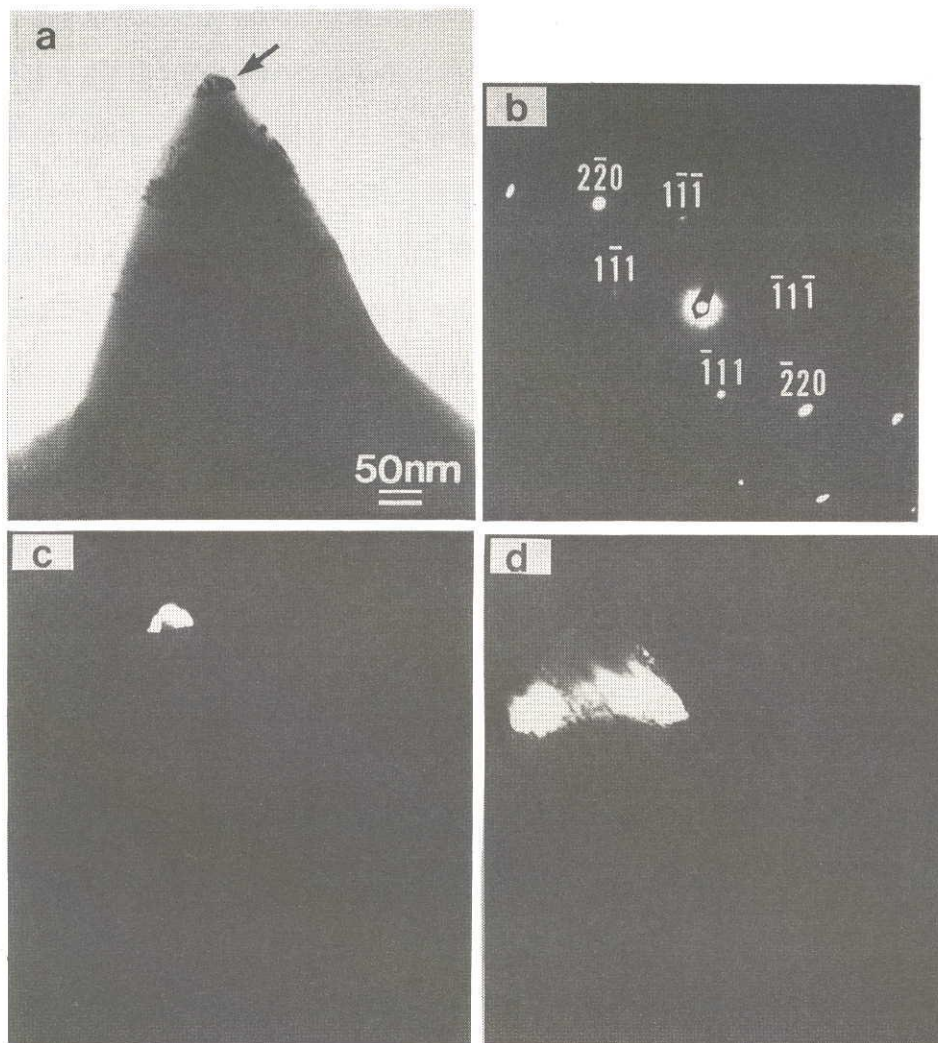


図 2.9 (a) A 相領域内に微結晶粒が含まれているシードコーンの TEM 像。(b) 対応する ED パターン。(c)、(d) 各々 ( $\bar{1}11$ ) と ( $\bar{2}20$ ) 回折スポットによる暗視野像。

させられたものと考えていた。しかし、この考えでは、垂直入射に近いイオン衝撃に曝されるコーンの最先端に図 2.9 aの矢印で示したような明確な結晶構造をもつ結晶粒は存在し得ない。微結晶粒はスパッタされた原子の再堆積等による成長過程を経て成長したものと考えるのが妥当である。(この点については次の 2.3.2 節で詳しく議論する。)

「コーン」とは、定義からすると、軸対称であり、かつ斜面は直線的で鋭い先端をもつものである。レフトスタンディングコーンは、まさにこの定義通りの形状になるはずである。<sup>15)</sup> この点を踏まえると、図 2.7 や 2.9 の突起の湾曲した非対称な形は、レフトスタンディングモデルでは到底説明し難い。それとは対照的に、図 2.10 aに示す突起は、理想的にコーン型であった。明視野像にみられる相似な外観は、それらの形成機構が厳密

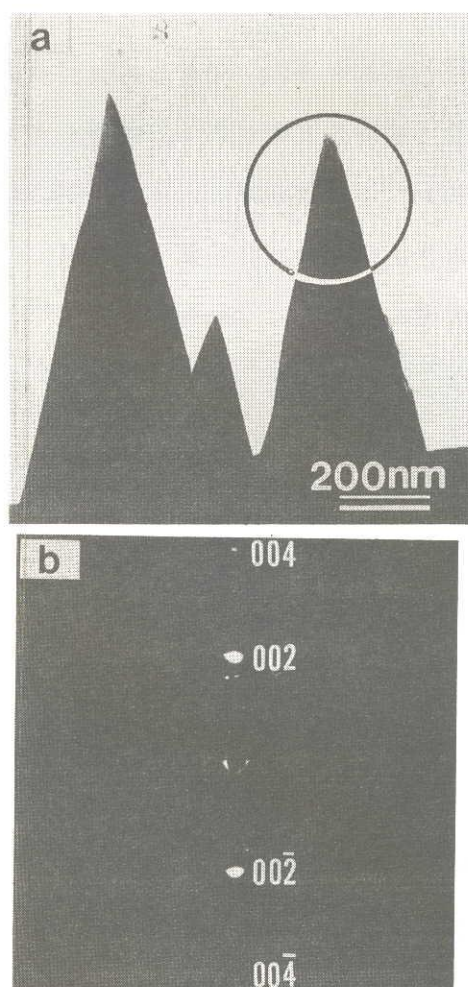


図 2.10 (a) 理想的にコーン型の突起の TEM 像。(b) (a) 内の円で囲んだ領域の ED パターン。

に同一であったことを予想させる。これらの突起に対するEDパターンには、図2.10bのように、周期的に配列した回折スポットが現れており、それらはCu格子の反射に正確に合致する。この事実はまた、突起中のMo濃度がCuの格子定数にも影響しない程極めて低いものであったことをも示している。

前章で述べたように、スパッタリング率はイオン入射角の関数であり、一般に、特定の角 $\theta_m$ で最大のスパッタリング率が得られることがわかっている。この $\theta_m$ の値は主にターゲット材料、イオン種、及び、イオンのエネルギーに依存し、<sup>13,14)</sup> 3 keV-Ar<sup>+</sup>とCuの組合せでは、70°~75°となることが理論的に予想される。<sup>15,82)</sup> 図2.10aの突起の頂角は~30°でレフトスタンディング理論によって予測される値( $\pi - 2\theta_m$ )によく一致しており、これらの突起の形成の主因がイオンによるエッチング過程であったことを物語っている。

ところが、図2.10aの突起をさらに詳しく観察すると、突起の右斜面が薄い堆積層によって覆われているのがわかる。図2.11にその拡大像を示す。暗視野像(図2.12)により、この堆積層は主にCuの微結晶粒によって構成されていることが証明され、隣接するコーンや粒界の斜面(図2.4a)からスパッタされたCu原子の再堆積<sup>28-30,38,83)</sup>が、これら堆積層が形成された原因であると考えられる。Aucielloら<sup>28-30,38,83)</sup>が繰り返し強調しているように、スパッタされたターゲット原子の再堆積が、コーンの発展過

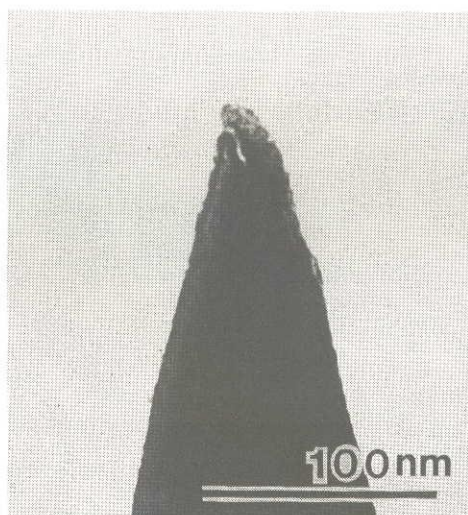


図2.11 図2.10a内右端の突起の拡大像。

程に含まれることは確かなようである。もう一つの驚くべき事実は、突起先端の曲率半径が  $\sim 5\text{nm}$ （これはほぼ40Cu原子に相当する大きさ）と非常に小さいことである。この事実は、加速されたイオンによる衝撃が突起の先端を原子レベルまで鋭利に削ることができることを実証するものである。<sup>84-86)</sup> しかし、実際には、このような微小構造がイオン衝撃に伴う機械的な応力に耐え得るとは考えにくい。おそらく、この堆積層の形成が突起先端を保護する役割を果たしたのであろう。

図2.12は、(002)スポットによる上記の突起の暗視野像である。像には、突起の表面領域が明るく映し出されており、明かに回折スポットはこの領域で散乱された電子によって形成されたものである。また、堆積層からの電子もスポットに寄与しており、堆積物がCuであったことを示している。ところが不可解なことに、単結晶EDパターンが得られているにもかかわらず、暗視野像に映し出された明るい領域（つまり、(002)方位をもつ領域）は不連続であった。仮に、突起が完全に単結晶であったとすると、暗視野像には明るい領域が連続的に映し出されたはずである。それ故、明るい領域が不連続に点在していたことは、突起表面が方位配列したCuの微結晶から成っていたことを示唆している。

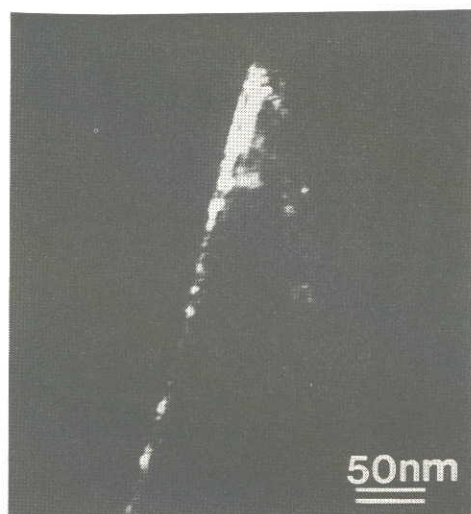


図2.12 図2.10a内の円で囲んだ領域の暗視野像。像は(002)回折スポットによる。



以上に示したSEM及びTEM観察結果により、多結晶Cuターゲット上に形成された突起は、形状のみならずその構造においても決して均一ではないことが明らかになった。突起の最終的な形状は、それらの基となる結晶粒の結晶方位の影響を受けることが知られており、<sup>54, 58, 66)</sup>したがって多結晶試料の場合、同じターゲット上に発生した突起であっても、その形状が異なることはごく自然に起こり得ることである。しかし、TEMにより明かされたA相の形成や方位をもった微結晶からなる堆積層が発達する事実は、スパッタされたターゲット原子の再堆積がコーン発展過程に関与していたことを示唆するものであり、イオンエッチングとスパッタされた原子の再堆積の間にはコーンを発達させるような（つまり、A相や方位をもった堆積層を発達させるような）相互作用があったことが窺われる。このように、本節で示した実験データはレフトスタンディング理論の普遍的妥当性を否定し、突起の形状及び構造がエッチングと再堆積の相互作用によって決定されることを予想させるものである。

次節では、このイオンエッチング過程とスパッタされた原子の再堆積過程の相互作用について、Xe<sup>+</sup>イオン衝撃による結果をもとに考察する。

### 2.3.2 イオンエッチング過程と再堆積過程の相互作用

一般に、イオンビーム断面の電流密度（イオン束密度）分布は均一ではなく、ガウス分布を示す。これは、ターゲット上（図2.13a）での単位面積当りのイオン到達率、つまり、単位時間当りのイオンドーズ量がビーム衝撃領域の中心（シード源近傍）で最も高く、周辺に向かうにつれて低くなっていたことを意味している（図2.13b）。図2.14は、図2.13a（挿入図はB域の拡大像で、表面に疎らに形成された突起がみられる）に示すXe<sup>+</sup>イオン衝撃されたターゲット表面のAES分析の結果である。堆積したMo原子の濃度はシード源からの距離と共に増加しており、シード源近傍ではMoのピークは無視できるほど小さかったことがわかる。この結果は、前節で予想したように、シードの堆積がイオンによるエッチングと競合していたこと、すなわち、堆積したシード原子がイオンの

到達率に比例する割合で表面からスパッタ除去されたことを示すものである。

前述の  $\text{Ar}^+$  イオン衝撃による実験では、ここで示した  $\text{Xe}^+$  イオン衝撃の場合と異なり、ターゲット上から  $\text{Mo}$  は検出されなかったが、これはおそらく、 $\text{Ar}^+$  イオンとターゲット

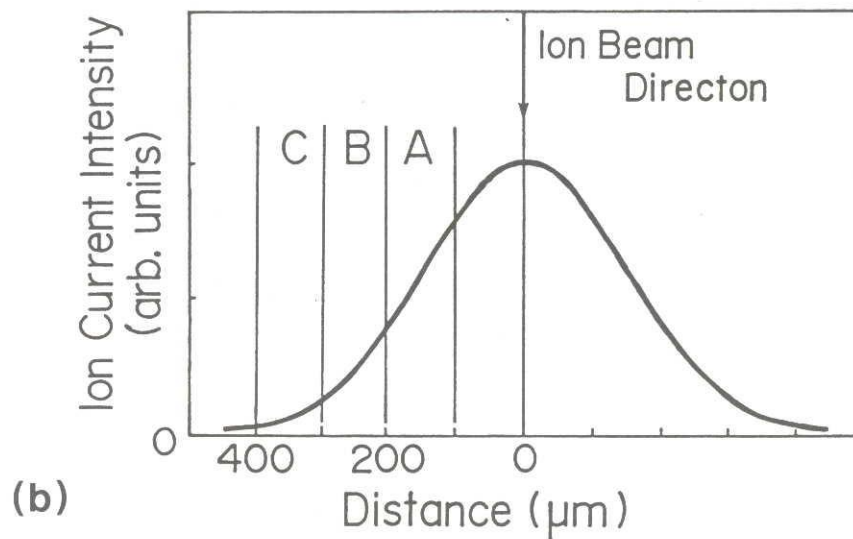
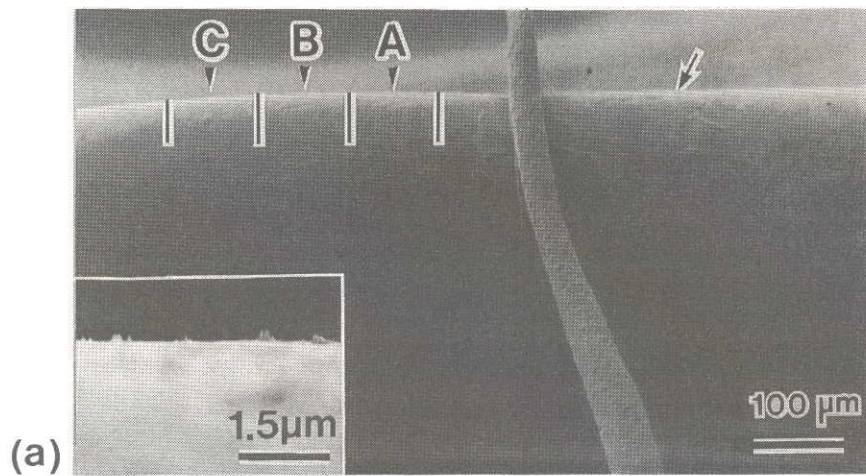


図 2.13 (a)オージェマイクロプローブ内に設置したターゲットとシード源の低倍 SEM 像。(b)イオンビーム断面の電流密度分布を示す模式図。(a)内の挿入図は B 域の拡大像。(a)内の矢印はターゲットのエッジを示す。SEM 像は、スパッタリング後に撮影。

上Mo原子との二原子間衝突 (binary-collision) の効果<sup>87)</sup> によるものであろう。本節では、シードの堆積が確認されたシードコーンのTEM観察結果を示すと共に、観察されたシードの堆積の様子を基にコーンの発達におけるスパッタ原子の再堆積過程と、それを左右するイオン電流密度の影響について議論する。

図2.15aに示した明視野像は、A域に形成された大小の突起を撮影したものである。このように、A域に形成された突起は先端の尖ったコーン型である。円内の突起に注目すると、その頂角は $\sim 40^\circ$ でエッチングモデルにより予測される値( $\pi - 2\theta_m$ )によく一致しており、前節で議論したように、これらコーン型突起の発達の主因がイオンエッチングで

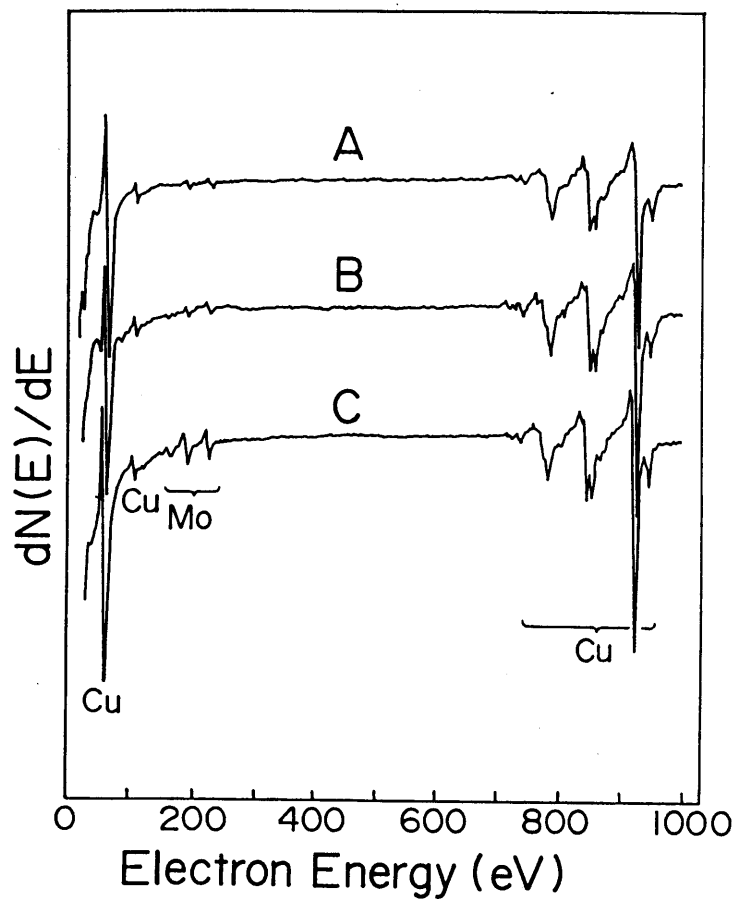


図2.14 図2.13aのA、B、C域で測定したオージェスペクトル (スパッタ中に記録)。測定はスパッタリング開始数分後に行った。

あったことをさらに確信させるものである。(Xeの場合Arよりも原子番号が大きいのでコーンの頂角は大きくなる。<sup>15,82)</sup>ところが、円内の突起の外形は完全に対称ではなく、右斜面に微かな湾曲がある。これはおそらく、斜面に堆積層(図2.16参照)が成長

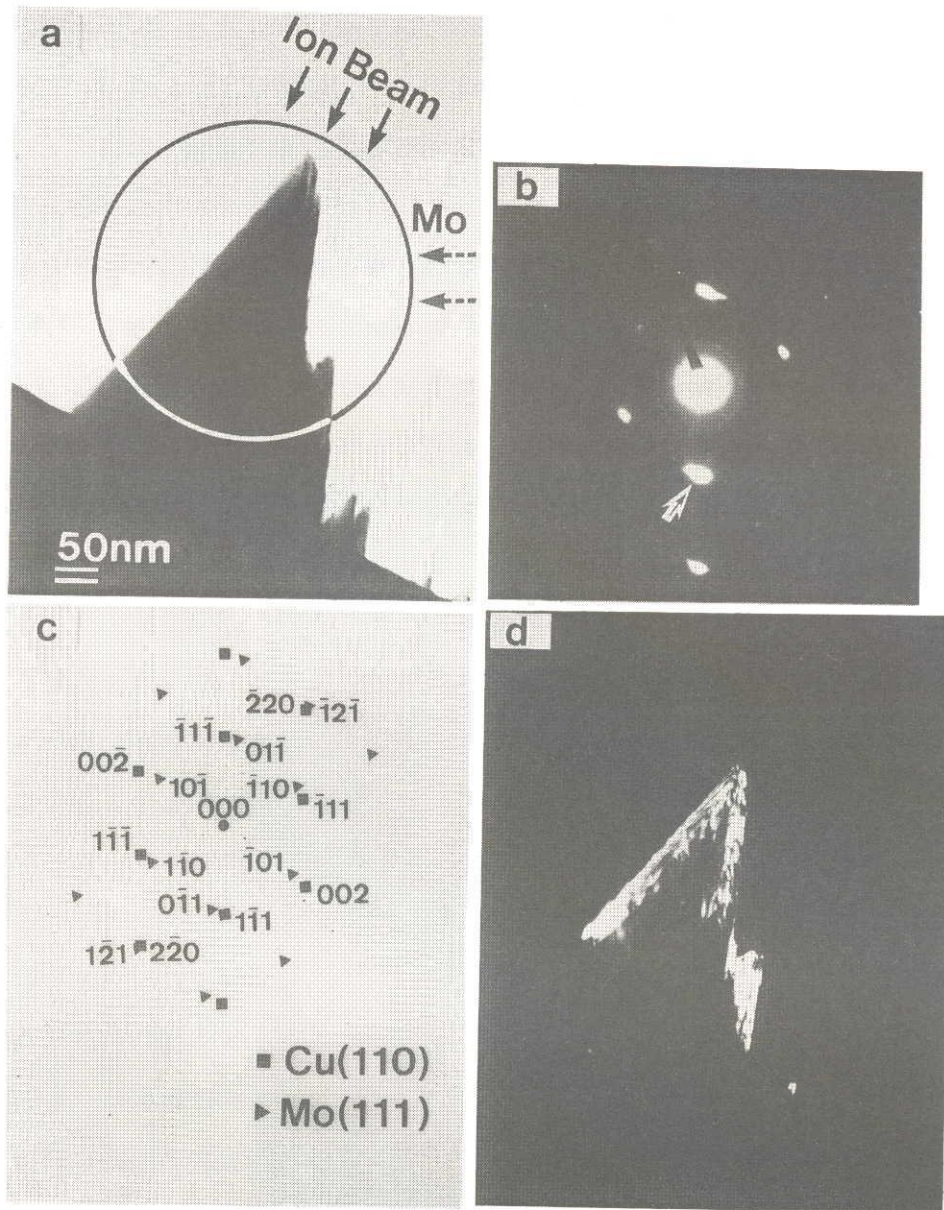


図2.15 (a)A域で検出された突起のTEM像。(b)(a)内の円で囲んだ領域のEDパターン。(c)(b)の解説図。(d)(b)内の矢印が示すCu(111)回折スポットによる暗視野像。

したことに因るものであろう。(コーン型突起斜面での堆積層の形成は図2.10aの突起にも確認される。) 図2.15bに図2.15aに対応するEDパターンを示す。このEDパターンにはCuとMoの結晶格子からの回折スポットが周期的な配列で現れており、また、CuとMoのスポットは各々(110)、(111)反射に一致している(図2.15c)。このことは、Moシードのコーン上への堆積だけでなく、Mo層がCu基盤上に決められた方位をもって成長していたことをも示している。図2.15dの暗視野像はCu(1 $\bar{1}$ 1)回折スポットによるもので、コーン本体がCuの単結晶構造であることを一層確かなものとしている。一方、Moの回折スポットは微弱であるのに加え、強いCuの回折スポットに隣接しているため、Moの回折線による暗視野像でMo層の形態を明確にすることはできなかった。しかしながら、図2.15a明視野像には細かいコントラストが現れており、図2.16に示すその拡大像には、右斜面に沿って広がる帯状構造(矢印)が映し出されている。(コーンの右斜面はワイヤからのシードフラックスに曝されていた。) 明らかに、Mo層はこの右斜面に形成されており、また、このMo層が帯状コントラストの原因であったものと考えられる(図2.25a参照)。

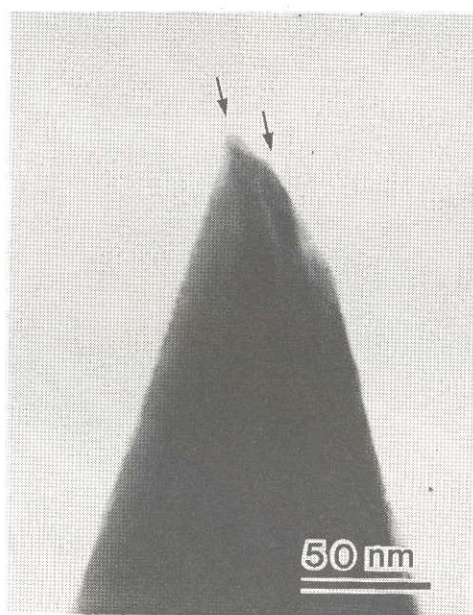


図2.16 図2.15a内の円で囲んだ突起の拡大像。矢印はMo層と推測される帯状構造を指す。

図 2.15bに対応する方位関係は、次のように表示される：

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cu}(110) \parallel \text{Mo}(111) \\ \text{Cu}[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Mo}[11\bar{2}] \end{array} \right\} (2.1)$$

ここでは、Mo層の形態を明確に決定することができなかったが、これと同じ方位関係をもつMo層の成長が、斜め入射イオン衝撃によって形成されたコーンの斜面で観察されたので、それを基に、Mo層の方位成長に関する詳しい議論を3.3.3節で行う。

図 2.15aに示したコーン型の突起と比較すると、B域に発達した突起は形状が明確でなかった。その典型的な例を図 2.17aに示す。突起は「2つの」構造から成る。すなわち、円錐台状の構造の上に小さなコーン（矢印）が成長している。対応するEDパターン（図 2.17b）はCuとMoの回折スポットから構成されているが、Moスポットの配列に周期性はなく、シードの堆積に方位性はなかったことが分かる。Mo(110)回折線による暗視野像（図 2.17c）に、突起先端領域や円錐台部斜面に分布するMo微結晶の存在が示されており、低電流密度下でのシード原子の堆積は、突起表面での方位をもたない微結晶が成長するという結果に終わったことがわかる。注目すべきは、Cuの微結晶も先端領域で検出されたことである（図 2.17d）。シード原子同様に、スパッタされたターゲット原子が突起先端に供給され、低イオン電流密度での遅いスパッタ除去速度の結果、その場に堆積し微結晶を形成したのであろう。このように、突起の発達機構は局所的なイオン電流密度に強く依存することが本実験より明らかとなった。

二重突起構造は、イオン電流密度の最も低いC域に発生した突起でさらに明瞭なものとなった。例えば、図 2.18aに示す突起は、先端部全体が胴部の円錐台構造の上に形成されており、はっきりと2つの構造に分けられる典型的な二重構造である。この型のコーンはシード供給のない金属や半導体のターゲット表面でも観察されており、<sup>81,88)</sup> その発達過程は既存のコーン形成理論では説明しえないものである。<sup>75,76,81)</sup> 二重構造をもつ突起はふつう先端部と胴部の結晶相が異なる二相構造で、先端部は多くの場合多結晶である。<sup>81,88)</sup> ここに示す突起についても同じことが言える（図 2.18b）。図 2.18cにMoの回折スポットによる暗視野像を示す。Mo微結晶が突起の先端部全域に分布しており、先端部の主成分がMoであったことがわかる。Cuの回折スポットによる暗視野像（図 2.18d）にCu微結晶が殆ど現れていなかったこともこれを裏づけている。

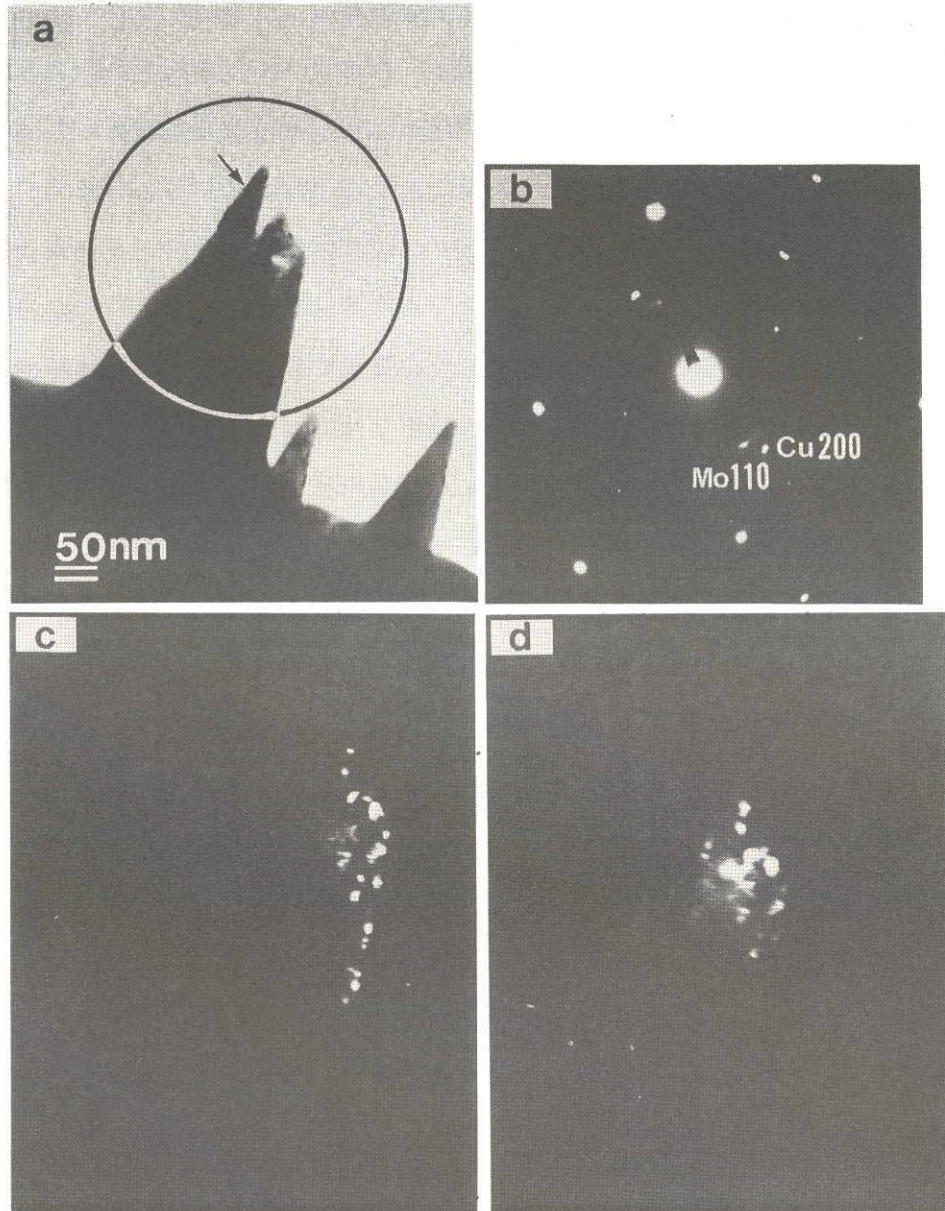


図 2.17 (a)B 域で検出された突起の TEM 像。(b)(a) 内の円で囲んだ領域の ED パターン。(c)、(d) 各々 Mo (110) と Cu (200) 回折スポットによる暗視野像。

上に示した突起のもうひとつの特徴として、右斜面が、比較的単調な左斜面とは対照的に、階段状になっていることが挙げられる。おそらく、右斜面はシード原子の堆積によって表面の均一な浸食が妨げられ、不規則な斜面が形成されたのであろう。

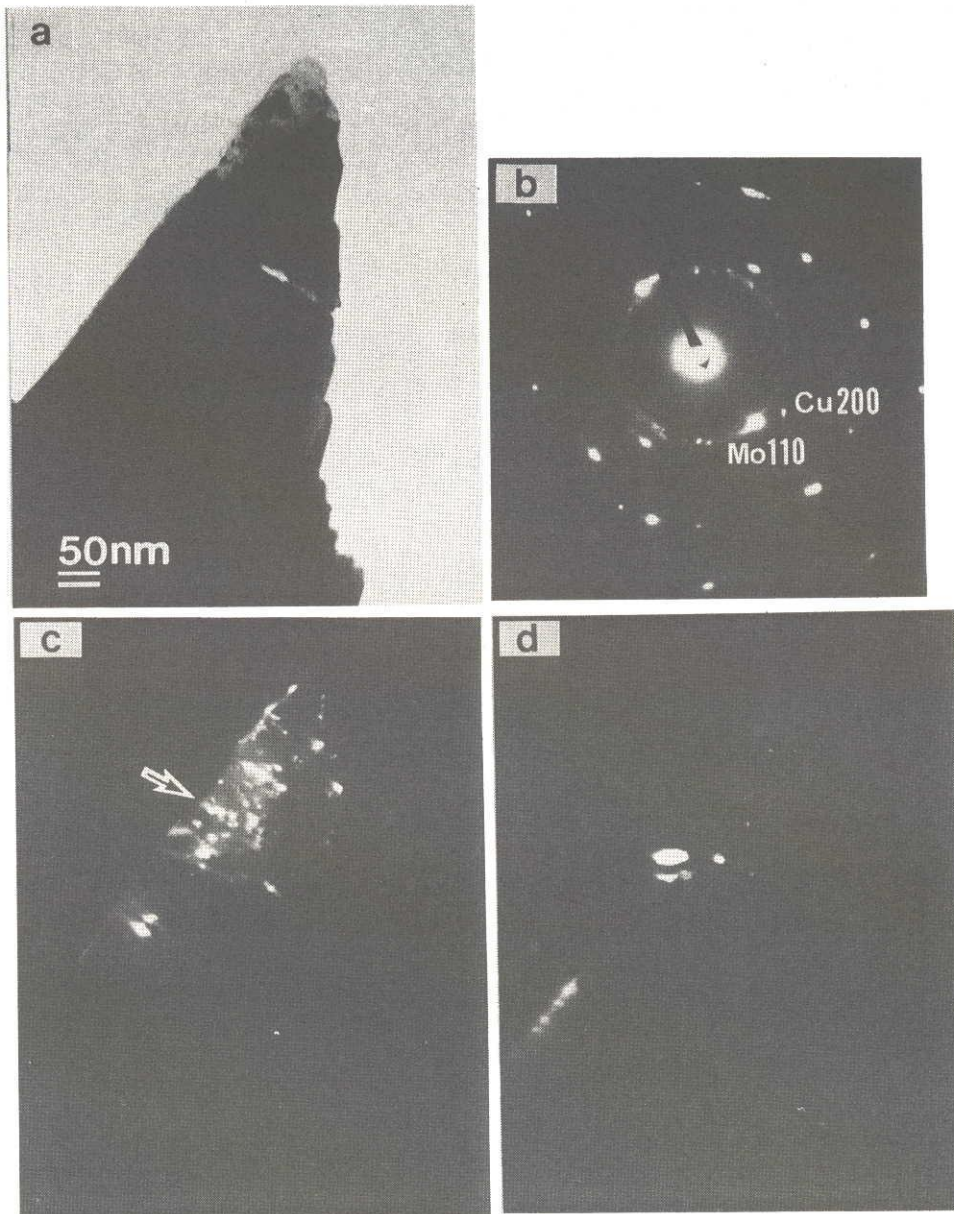


図 2.18 (a)C 域で検出された 2 層構造コーンの TEM 像。(b)先端領域の ED パター  
ン。(c)、(d)各々 Mo (110) と Cu (200) 回折スポットによる暗視野像。(c)内  
の矢印は Mo 微結晶粒が凝集している領域を指す。

この節に述べた TEM 観察の重要な結果をまとめると次のようになる：(1) シード源か  
ら離れるにつれて、発達したコーンへのシードの堆積は多くなる。(2) コーン  
の形状はシード源付近では円錐型であるが、シード源から遠ざかるにつれて明確さを欠くようになる。



(3) シード源付近でのシードの堆積はシードフラックスに曝されるコーン斜面上にMo層の方位成長を引き起こす。(4) シード源から離れた、イオン衝撃領域の周辺ではシード原子の非方位堆積がコーン先端部で促進され、二重構造をもつコーンが形成される。最も重要な点は、これらの現象がすべてイオンビーム電流密度に起因していることである(図2.19)。

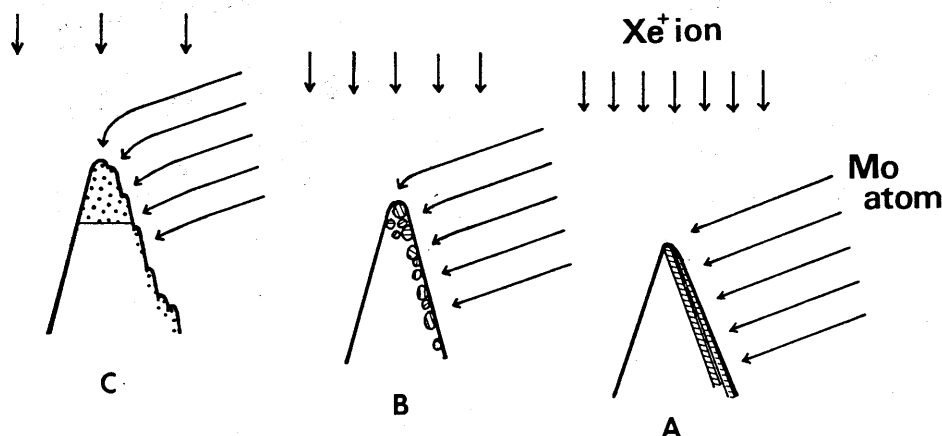


図2.19 図2.15、2.17、2.18に示した突起の構造模式図。A、B、Cの文字は各々A域、B域、C域を意味し、A、Bに斜線で表した領域、Cにドットで表した領域は、それぞれ方位成長領域と非方位成長領域を示す。突起の上方に描いた矢印の本数はイオン電流密度に対応する。

イオン衝撃中にシードの供給を受けながら発達するコーンの形成機構については、Robinsonらによって詳しく議論されている。<sup>32,70)</sup> 彼らのモデルでは、シード原子の表面拡散によるシードクラスターの形成がコーン核形成のための必要条件であり、シード原子の表面拡散をひき起こし、最低限度の大きさのシードクラスターを維持するための臨界温度  $T_c$  が存在する。<sup>70)</sup> Moシードが供給されたCuターゲット上でのコーン形成の場合、 $T_c$ は470Kである。したがって、シードコーンの形成にはターゲットの加熱が不可欠のはずである。ところが、これまでに示したように、Cuシードコーンの成長はターゲットの加熱なしでも起こる。我々のTEM観察結果を説明するためには、Robinsonらのものとは異なる新しいモデルを考えなければならない。

シード源近傍でのCuコーン上におけるMo層の方位成長は、付着したMo原子が高電流密度でのイオン衝撃下では規則的な配列を強いられたことを示している。一般に、このような付着原子の規則的な方位成長の根底にあるのは、熱励起による付着原子の成長点への移動であるが、<sup>89)</sup>イオン衝撃によっても付着原子の移動度が高められることがRobinsonら<sup>69,70)</sup>により確認されている。このイオン衝撃励起の表面拡散がMo層の方位をもった成長の根底にあったものと考えられる。(図2.10aのコーン型突起斜面にみられたCuの堆積層も方位をもって成長しており、その成長過程にもイオン励起表面拡散が関与していたのであろう。)

また、シード層の方位成長はシード源近傍に限定されていたことから、付着原子を規則的に配列させる(より表面エネルギーの低い安定な位置に移動させる)のに必要なイオン電流密度の臨界値を越えていたのはビーム中心領域のみであったと推測される。そして、イオン電流密度が臨界値より低下するにともない付着原子の移動度はますます低下し、そのためにシード源から離れたところでは堆積したシードが規則的に配列しなかったのであろう。そのような場合には、シードはコーン先端に三次元的に堆積し、コーンは二重構造をもつことになる。

シードが無秩序に堆積し積み上げられるための条件はイオン電流密度が低いことである。なぜなら、シードが先端部に微結晶状態で堆積した典型的な二重構造の突起はイオン衝撃領域の周辺でのみ検出されたからである。C域のイオン電流密度は、イオンビーム断面のガウシアン型密度分布から概算すると $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であった(図2.13b参照)。このような低電流密度では、原子の堆積速度に比べイオンによるスパッタ除去速度は相当に遅く、また、付着原子の移動度も低いため、堆積したMoは拡散することなくそのまま凝集し、微結晶となったものと考えられる。このように、多結晶コーン先端部の成長はスパッタされた原子が気相から直接供給される「気相」結晶成長の一形態であるといえる。低電流密度でのイオン衝撃下で起こるこの気相成長機構こそが前節で述べた突起先端のA相の形成やシードの供給のないターゲット上での二重構造コーンの成長<sup>81,88)</sup>の基本過程であったのであろう。ただ、依然として不明な点は、突起先端への粒子の選択的な供給過程である。すなわち、二重構造突起の発達を説明するには、突起先端への選択的粒子供給を仮定しなければならない(図2.19c)。しかし、このような過程は既存のカスケードスパッタリン

グ(cascade sputtering)の理論とは相入れないものである。仮に、スパッタされて飛来するMo原子の、発達したコーン近傍での反射が起こったとすると、反射したMo原子がコーン先端付近に堆積することもあり得る。つまり、二重構造をもつコーンの形成は二原子間の衝突(binary-collision sputtering)を考慮すれば説明できるように思えるが、目下のところ、この仮説を正当化するすべはない。

この節の結論として、イオンエッチングに加えて、スパッタされたシード原子の堆積がシードコーン形成の基礎プロセスである。最終的なコーンの形状及び構造は、これらの競合するプロセスのどちらが優勢であるかによって決まる。特に重要なことは、コーン斜面上でのシード層の方位成長とコーン先端での方位をもたないシード堆積である。前者は速いエッチング速度に関連し、一方、後者は低電流密度でのシードの堆積に起因している。筆者の知るかぎりでは、このような形でのイオンエッチングと再堆積との相互作用はこれまで議論されておらず、したがって、従来のシードコーンの形成モデルには含まれていない。

### 2.3.3 斜めイオン衝撃によるコーンの発達とシード層の方位成長

前節までに示したように、ターゲットとシード源を垂直にイオン衝撃した場合は、シードの堆積はシード源付近では無視できる程度であった。これは、前節でも述べたように、イオン電流密度の高いシード源近傍ではシード原子の堆積レートに比べイオンによるスパッタ除去レートの方が大きいことに因る。ところが、イオンビームをターゲットの垂線に対し斜めから入射させると、イオンは主にワイヤ側面をたたくため、シード源近傍に非常に高密度のシードフラックスを生み出すことができる(図2.20b参照)。(垂直入射の場合、イオンは主にワイヤ上面をたたく。)

図2.20aは、斜め入射Ar<sup>+</sup>イオンにより衝撃されたシード源とターゲット表面のSEM像である。コーンはシード源付近に集中しており、その数はシード源からの距離とともに減少していることが分かる(図2.22を参照)。図のA、B域で分析したAES結果を図2.21に示す。Moは、コーンの密集していた領域からは検出されたが、コーンの

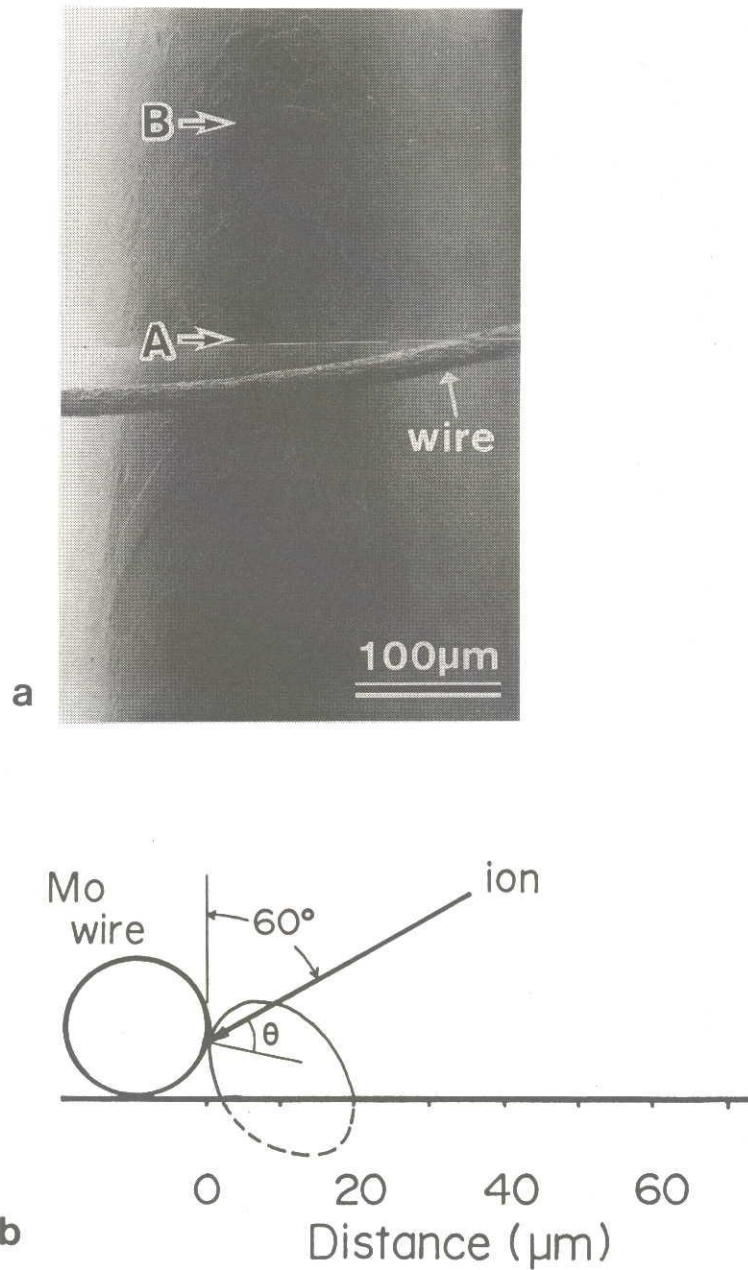


図 2.20 (a)入射角 $60^\circ$ で $\text{Ar}^+$ イオン衝撃されたシード源付近のターゲットのSEM像。像はターゲット表面の垂線方向から撮影した。(b)スパッタされたシード原子の角度分布。<sup>83)</sup>シードのスパッタリング率は、イオン入射角( $\theta$ )とともに増大し、 $\theta \sim 70^\circ$ で最大になる。<sup>15)</sup>

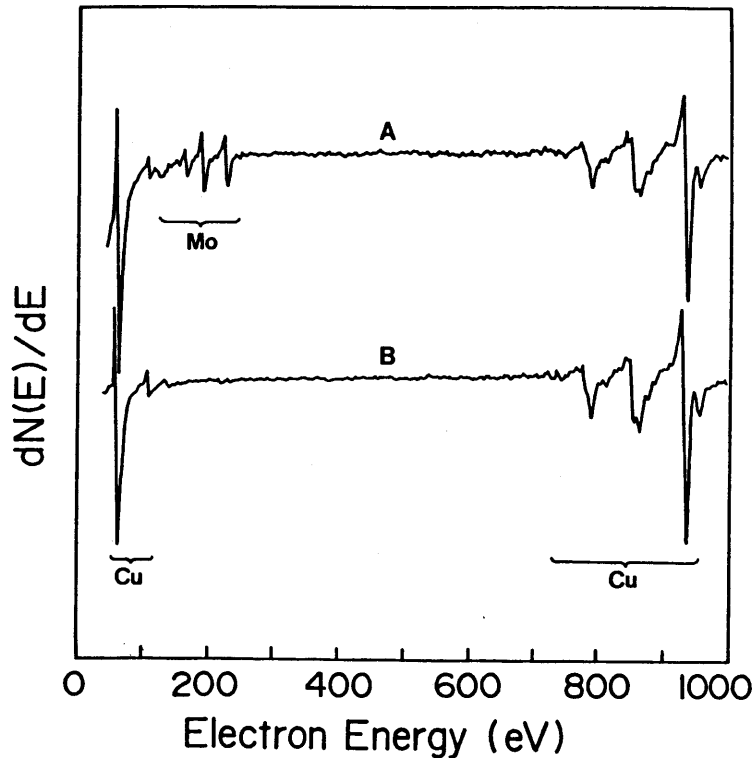


図 2.21 図 2.20 a内の A、B 域で測定したオージェスペクトル。  
コーンの形成されていない領域ではシードは検出されて  
いない。

数が少ない領域では検出できなかった。この場合も、シードの存在がコーンの高密度成長に不可欠であった。

図 2.22 に示す SEM 像は、図 2.20 a に見られるコーンの密生した領域の拡大像である。さらに詳しく突起の様子を調べるために、A1～A3 域で撮影した高倍の SEM 像を図 2.23 に示す。コーンの数密度がシード源からの距離とともに減少していることは、これらの SEM データより明らかであるが、さらに重要な事実、シード源から遠ざかるにつれてコーンの大きさが全体的に大きくなる傾向にあることである。(以後、図 2.22 の矢印で示した突起のように非常に大きく発達したものを「ビッグコーン」と呼ぶことにする。) シード源近傍の突起をよく調べると、上斜面に平行な「筋」が入っており(図 2.23 a)、この筋が形成されたために先端が分裂した突起もみられる(図 2.23 a の円内)。シード源から離れると、筋は不明瞭になり、突起先端も 1 点に集結している(図 2.23 c)。SEM から得られた他の知見は次の通りである：(1) コーン上斜面の傾斜角はイオンビー

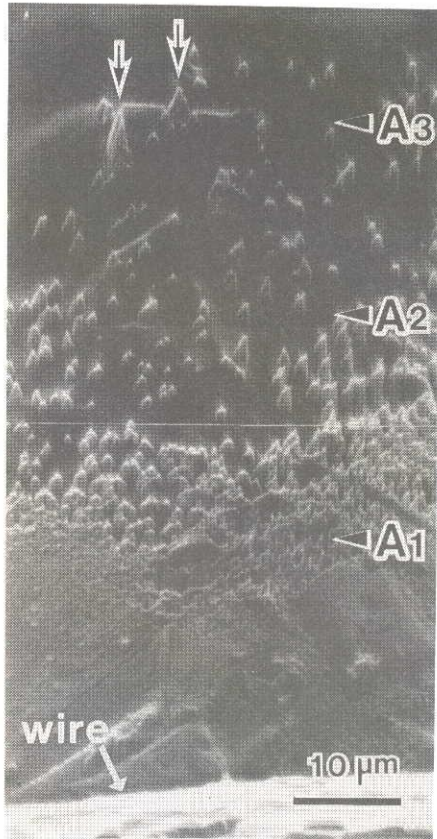


図 2.22 図 2.20 a内のコーンの形成された領域の拡大像。矢印はビッグコーンを指す。

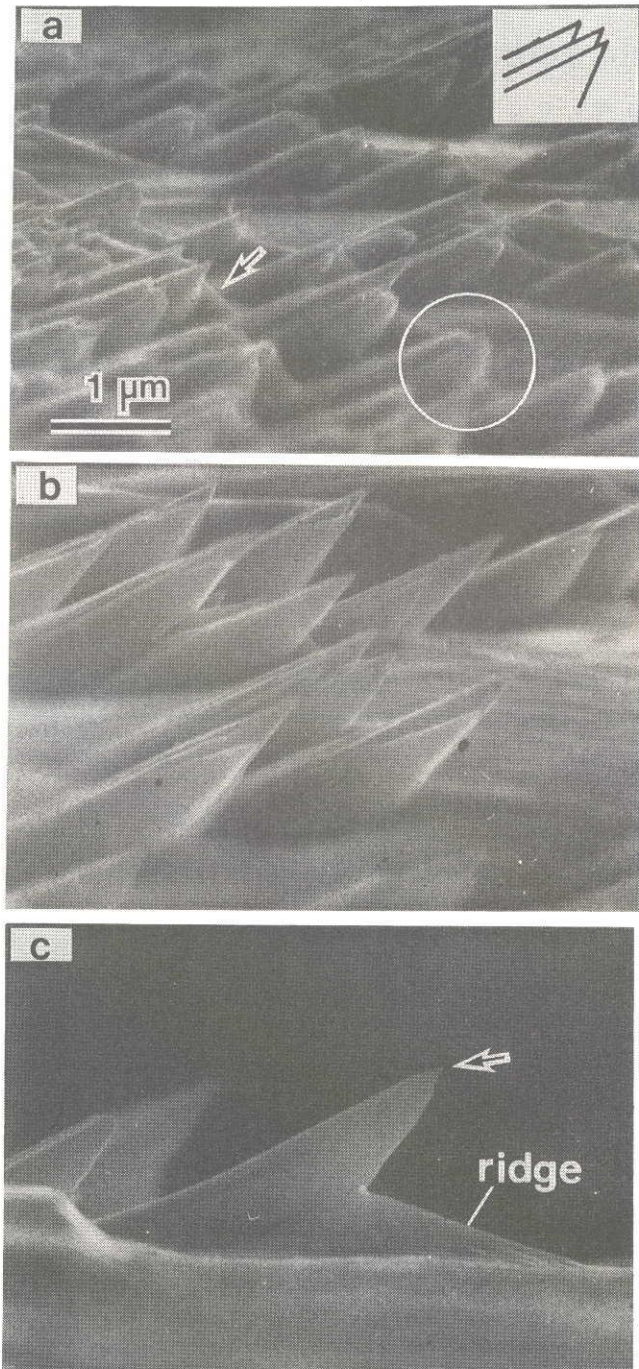


図 2.23 図 2.22 内 A1、A2、A3 域の高分解能 SEM 像。(a)、(b)、(c) は各々 A1、A2、A3 域に対応する。(a) 内の挿入図は円で囲んだコーンの模式図。

ムに対して $\sim 10^\circ$ である(図2.24)。(2) シード源から離れた所に発達したコーンの上斜面は先端付近でわずかに湾曲している(図2.23cの矢印)。(3) コーン鋭角側には前方に伸びるリッジが存在する。ただし、リッジの形成がシード源からの距離に依存することはなかった。(4) コーンとリッジの接点に水掻き状の構造が発達する(2.23aの矢印)。(3)及び(4)は斜めコーンに共通にみられる特徴である。<sup>90,91)</sup>(最後の2点については3.3.3節で議論する。)

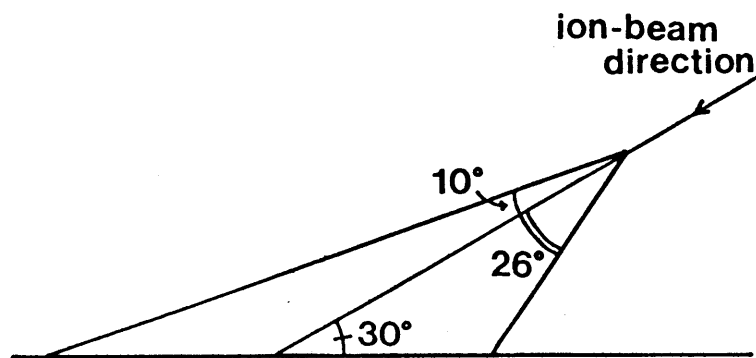


図2.24 コーン上下斜面のイオンビームに対する角度を示す模式図(APPENDIX参照)。

上記のSEMデータは、シードフラックスの密度がコーンの数密度だけでなくコーン上側斜面の形状をも支配する要因であったことを示している。次に、シードがどのようにコーン表面に堆積したのか、さらに、そのことがコーン形状にどのように影響したのかを明らかにする必要がある。シード源からの距離の関数としてコーンを調べたTEMデータがこれらに重要な知見を与えることが予想される。

図2.25aは、図2.22のA1に域発達したコーンの明視野像である。この像から、高密度のシードフラックスに曝されたコーン上側斜面に薄い層が成長している(一直線に広がった層の先端はコーン本体よりも突出している)のがわかる。対応するEDパターン(図2.25b)は、CuとMoの結晶格子からの、規則的に配列した回折スポットで構成されており、Cuのスポットは(110)反射に、一方、Moのスポットは2つの群に分けられそれぞれ(111)と(100)の反射に合致している(図2.25c)。ただし、Mo(100)反射は(111)に

比べ非常に弱い。Mo(111)反射に属する $(\bar{1}01)$ 回折スポットによる暗視野像を図2.26に示す。明らかに、Moスポットは上側斜面の層で散乱された電子によって形成されており、この上側斜面の層が堆積したシード原子によって成長したものであったことが証明される。また、MoのEDパターンが規則的に配列したスポットから成るにもかかわらず、暗視野像に示される明るい領域( $\bar{1}01$ )方位をもつ領域は不連続であった。このことから、

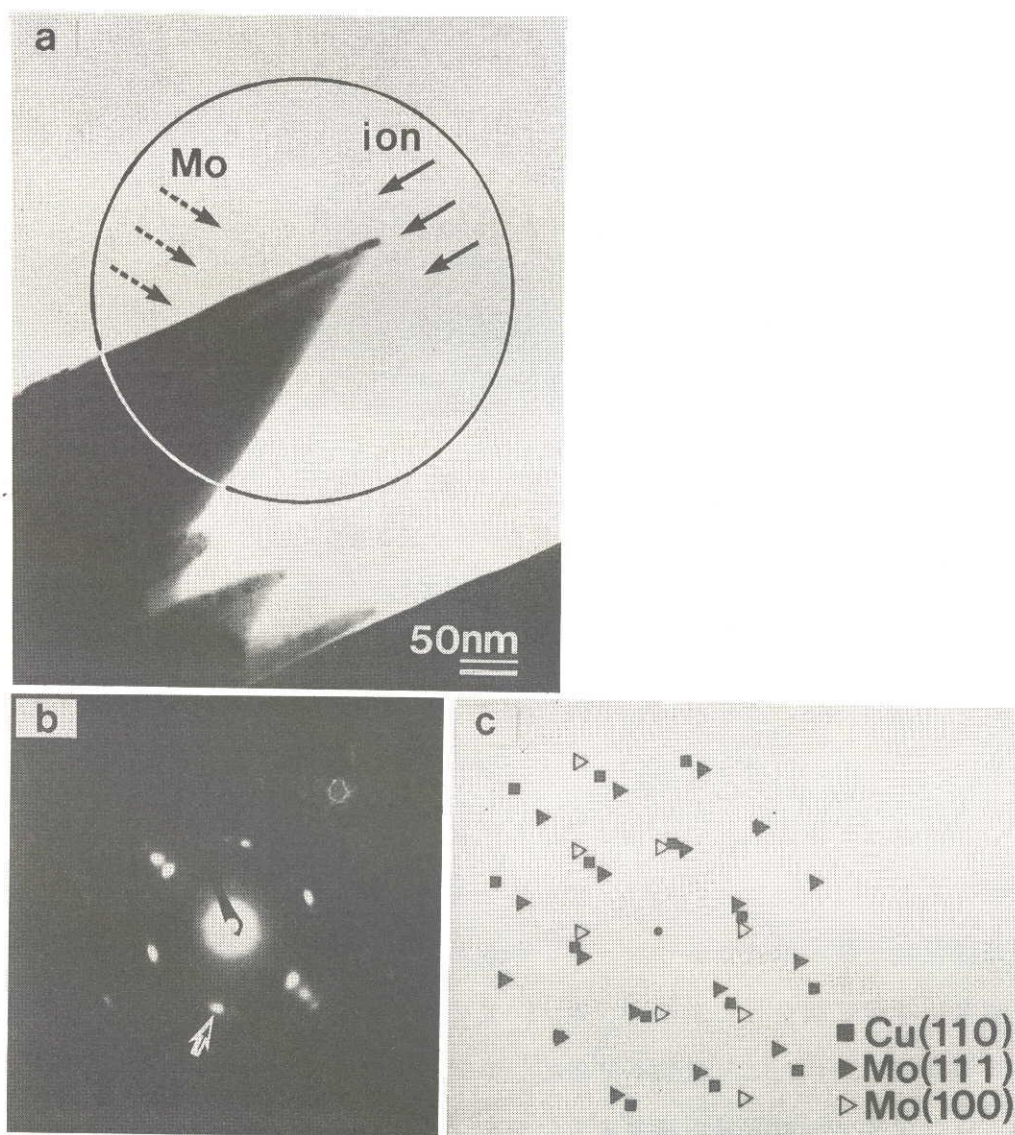


図2.25 (a)図2.22内のA1域に形成されたコーンのTEM像。(b)円で囲んだ領域のEDパターン。(c)(b)の模式図。



成長したMo層が完全な単結晶ではなく方位配列した微結晶から構成されていたことが窺われる。これらの事実は、高電流密度のイオン衝撃下でのシードの供給が、コーン斜面上にMoシード層の方位成長を引き起こすことを示すものであり、前節で議論したように、Mo層方位成長の根底にあるのはイオン衝撃で励起された堆積原子の表面拡散<sup>32,69,70)</sup>であると結論される。

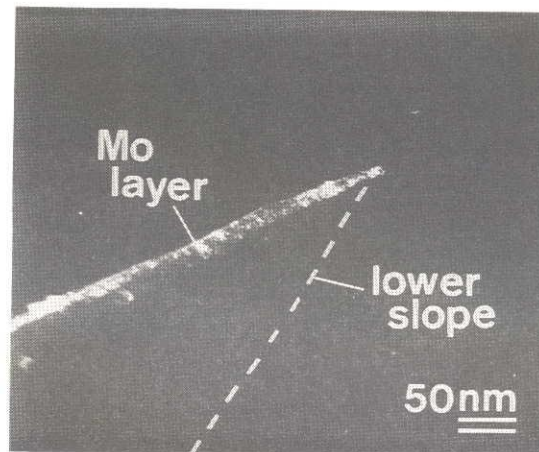


図 2.26 図 2.25 a) に対応する暗視野像。像は図 2.25 b) 内の矢印が示す Mo (101) 回折スポットによるもの。

Mo層とCu基板からのEDパターンを図 2.27 に描く。これに対応する方位関係は、

$$\left. \begin{aligned} \text{Cu}(110) \parallel \text{Mo}(111) \\ \text{Cu}[1\bar{1}0] \parallel \text{Mo}[11\bar{2}] \end{aligned} \right\} (2.2)$$

であり、これは垂直に発達したシードコーン (図 2.15) に対する (2.1) 式と同一である。図 2.15 のコーンにおいては、Mo層と推測されるのはシードフラックスを受ける斜面上に形成された帯状構造であった。上に示したコーンでもMo層はシードフラックスを受ける斜面上に帯状に成長しており、(2.2) 式の関係をもって方位成長したMo層はコーン斜面上に帯状に発達したことは確かである。SEM像で観察された「筋」(図 2.23) は、コーン上側斜面上でのMo層の帯状成長に起因するものと推察される。このシード層と筋の関係をわかりやすくするために、図 2.23 a) の円内から予想されるコーンの形態を模式的に描いてみたのが図 2.28 である。

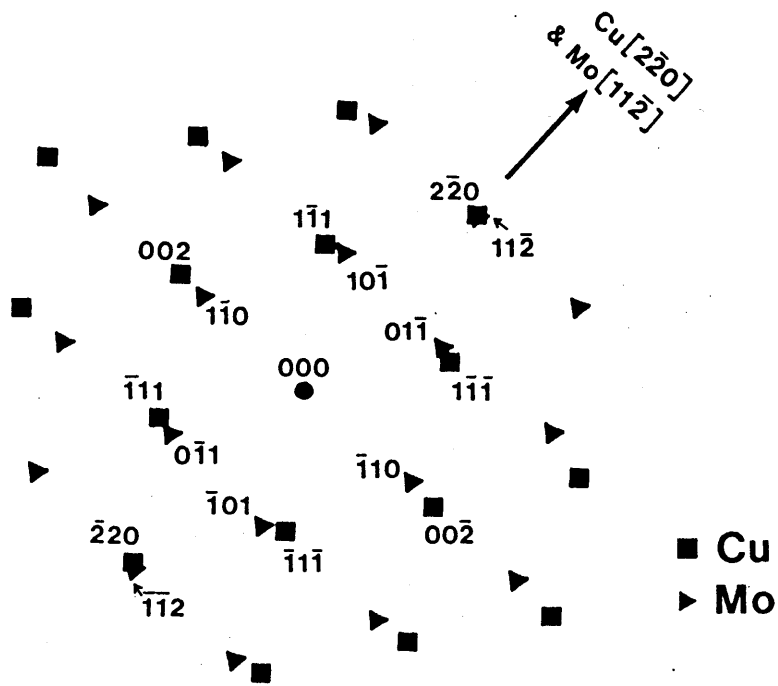


図 2.27 図 2.25bに現れたMo(111)とCu(110)反射の解説図。  
Mo[112]方位とCu[220]方位が平行である。

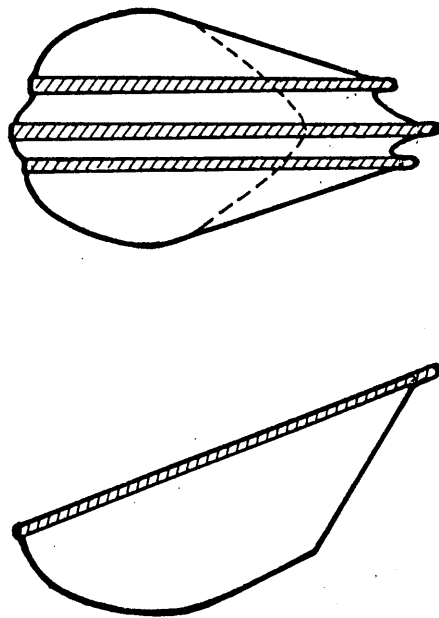


図 2.28 図 2.23a内の円で囲んだコーンから予想されるシード層と筋の関係を示す模式図。(a)上面図、(b)側面図。

A 2 域に発達したコーンでは、シード層の成長は著しく抑制される。図 2.29 a に示す TEM 像では、コーン上側斜面に形成された Mo 層は僅かに認められる程度であり、また、上側斜面は頂点付近で微かに湾曲している (矢じり)。対応する ED パターン (図 2.29 b) に現れた Mo の回折スポットは非常に弱く (矢じり)、コーン中のシード濃度が低かったことを示している。Mo の質量数は Cu のそれよりも大きいため、一般的には Mo 層はコーン本体よりも TEM 電子線を通しにくい (図 2.25 a 参照)。この事実を踏まえると、電子

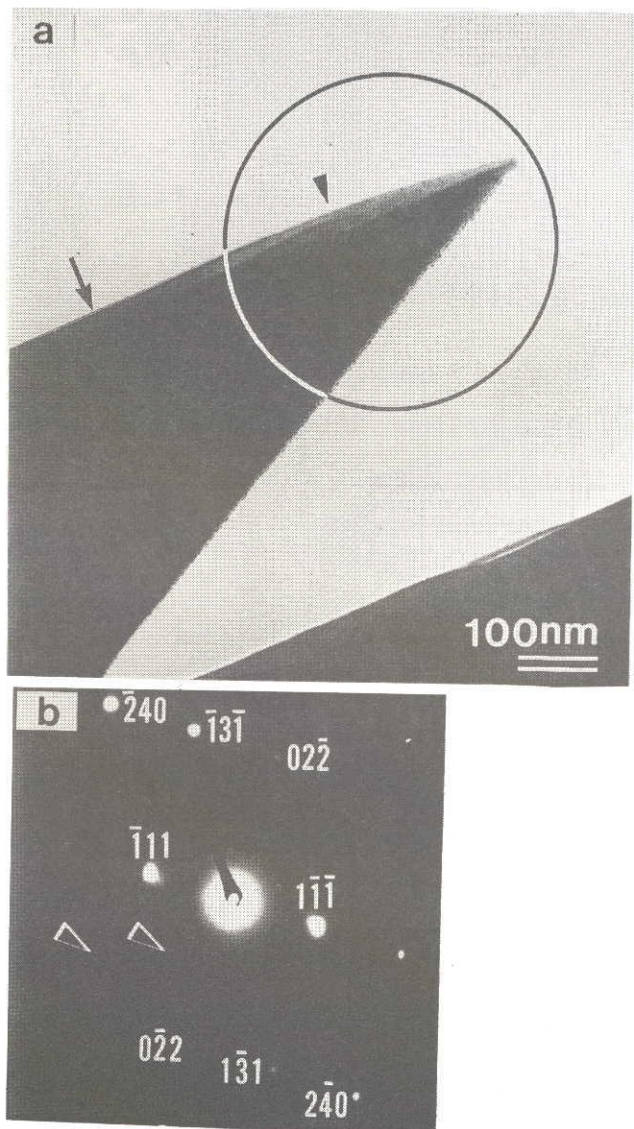


図 2.29 (a) 図 2.22 内の A 2 域に形成されたコーンの TEM 像。(b) 円で囲んだ領域の ED パターン。パターンは Cu (211) 反射に一致する。(a) 内の矢じりは上側斜面の湾曲領域を指す。頂点から離れたところには (矢印) 非常に薄い Mo 層が観察される。(b) 内の矢じりは Mo 回折スポットを指す。

線がよく透過したコーン上側斜面の湾曲部にはシードは殆んど存在しなかったものと思われる。このように、コーン表面のシードの濃度が頂点に向うにつれて減少し、その結果、頂点付近で上側斜面の湾曲が起きたものと推測される。

コーン上側斜面にみられた傾斜の変化は、A 3域に発生したコーンでより明瞭に認められた。典型的な例を図 2.30 a に示す。このコーンの上側斜面は途中で屈折し(矢印)、そ

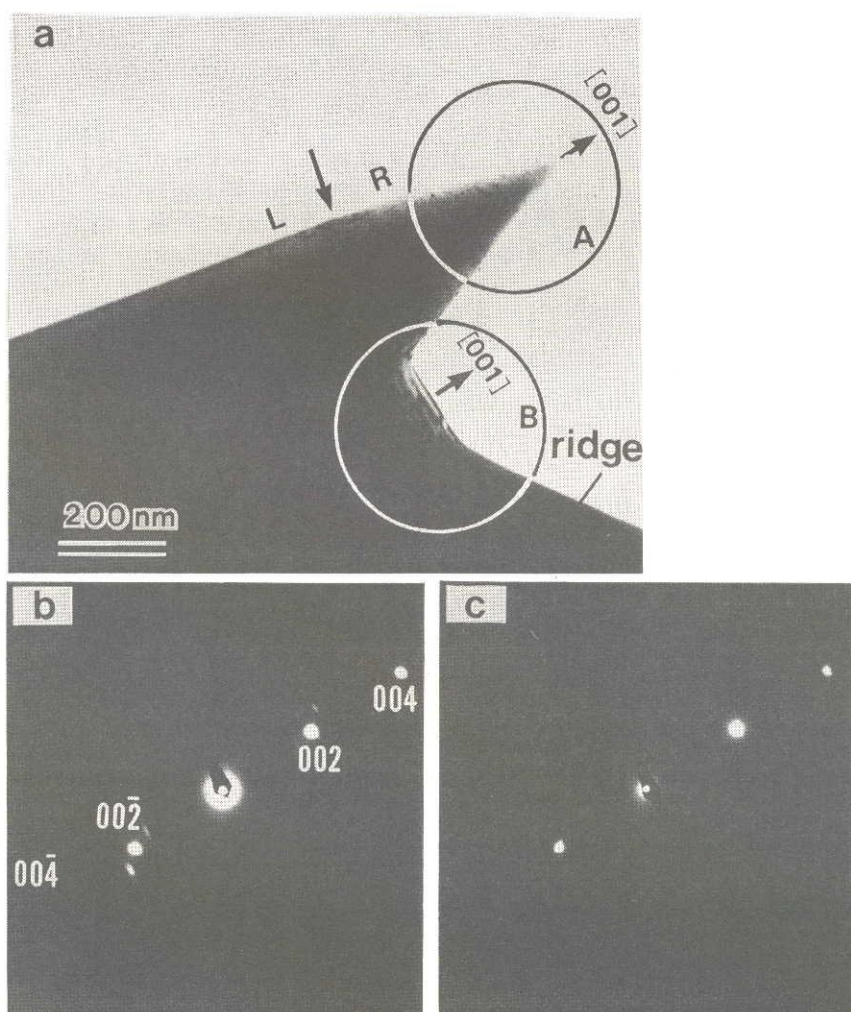


図 2.30 (a) 図 2.22 内の A 3 域に形成されたコーンの TEM 像。(b)、(c) 各々 (a) 内の B、C 領域からの ED パターン。(b) に見られる衛星スポットは 2 重回折に因る。

の右側（R領域）の傾斜角が小さくなっている。円で囲った領域でのEDパターンに現れたのはCuの回折スポットのみで（図2.30b）、コーン先端にシードがなかったことを示している。（左側（L領域）のEDパターンも同じ配列のCuの回折スポットから成っていた。）図2.30aと図2.30bの重ね合わせにより、コーン先端の方位は[001]と決定されたが、A3域で検出されたコーンはほぼ例外なく<001>方位であった。また、コーンの鋭角側に発達した水掻き状の構造からもコーンと同じEDパターンが得られ（図2.30c）、水掻きとコーンは合体して一つの大きな単結晶を形成していたことが分かる（3.3.3節参照）。

L領域におけるシード堆積の確証は、EDからは得られなかったが、TEM観察の際に記録したEDSスペクトルには微弱なMoの信号がみられる（図2.31）。おそらく、L領域にはEDでは検出できないほど薄いMo層があったものと想像される。

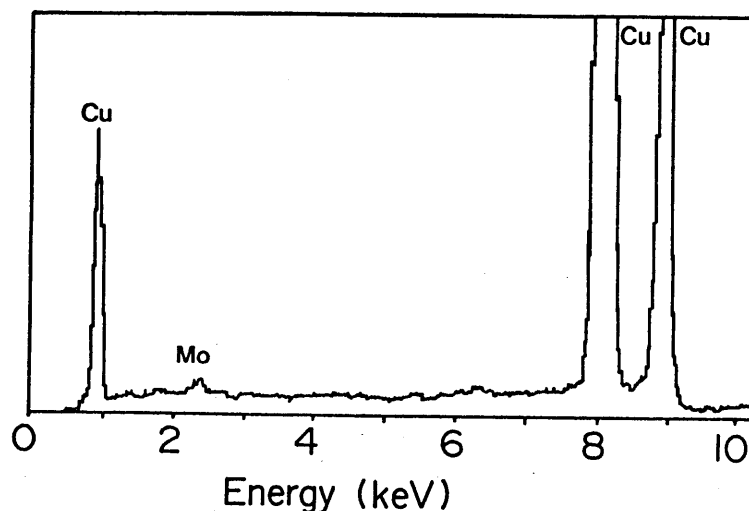


図2.31 図2.30に示すコーンに対して測定したEDSスペクトル。

次に、これまでに示したTEM結果を踏まえて、コーン斜面上のシード層の方位成長について議論する。そのためには、まず、成長したMo層の方位関係を明確にしておく必要がある。言うまでもなく、電子線回折は、試料の微小領域の結晶構造を決定するのに最適な手段である。例えば、試料の一部が単結晶構造の場合、その結晶方位は正確にEDスボ

ットの配列に反映されるため、像とEDパターンの重ね合わせによって、単結晶の結晶方位を正確に決定できる。この方法を用いて図2.25aのコーン上に成長したMo層の方位を決定すると図2.32aのようになる。図からわかるように、成長したMo層の表面と突出した先端の方位は各々 $[2\bar{1}\bar{1}]$ と $[01\bar{1}]$ であった。一般に、単結晶の表面に露出する面は低指数面であるので、この事実は当然な結果といえる。しかし、Mo層とCu基盤との間に存在する方位関係はエピタキシャル成長の概念では説明できないものである。その理由は2つある：(i) 定義からすると、エピタキシャル成長は異物質または同物質の平坦な基板上に起こる単結晶あるいは方位の揃った多結晶からなる膜の方位成長である。<sup>92)</sup> この定義に従えば、エピタキシャル成長した膜の方位は基板に対して垂直である(図2.33a)。(このように、エピタキシャル関係は、本来、面と面の「向かい合った」関係である。)ところが、ここで示したMo層の方位成長の場合、Mo $[11\bar{2}]$ 方位はCu $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方位と正確に平行で、Mo $(11\bar{2})$ 面とCu $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面は重なり合っているのではなく、界面で、いわば、「並んだ」関係で連結している(図2.33b)。(ii) エピタキシャル成長が起こるためには、重なり合う結晶面が互いにその構造や大きさにおいて、類似していなければならない。<sup>93)</sup> 図2.32bをみると、Mo $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面とCu $(001)$ 面の間に重なり合った関係がみられるが、Mo $\{110\}$ 面とCu $\{001\}$ 面はその構造においてかなり異なり、この条件を満足しているとは到底考えられない。上の条件を満たす最良の関係はMo $\{110\}$ 面とCu $\{111\}$ 面であり、それらの面間隔はそれぞれ0.22nmと0.21nmである。

図2.32bから明らかなように、Cu $\{110\}$ の面間隔はMo $\{112\}$ の面間隔のちょうど2倍である。従って、上述したMo層の方位成長はMoとCuのこの構造上の相関が原因となったものと考えられる。ただし、Mo $(11\bar{2})$ 面とCu $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面の「並んだ」関係の成長が起きた原因は未だよく分からない。これまでの結晶成長理論では常に、平衡状態にある系が想定される。(Mo/Cu系の場合、このような状態で起こるのが上で述べたようにCu $(111)$ 面上でのMo $(110)$ 面の成長である。)ところが、Mo層の成長はAr<sup>+</sup>イオン衝撃下で起きており、このような状況では系の平衡状態が達成されなかったのではないかと考えられる。つまり、このような方位をもつMo層の発達はいオン衝撃下で非平衡あるいは準平衡な状態を経たものであると推測される。しかしながらKellyによると、<sup>94)</sup> イオン衝撃下においても平衡状態は達成されることになっている。例えば、彼らは、イオン衝撃励

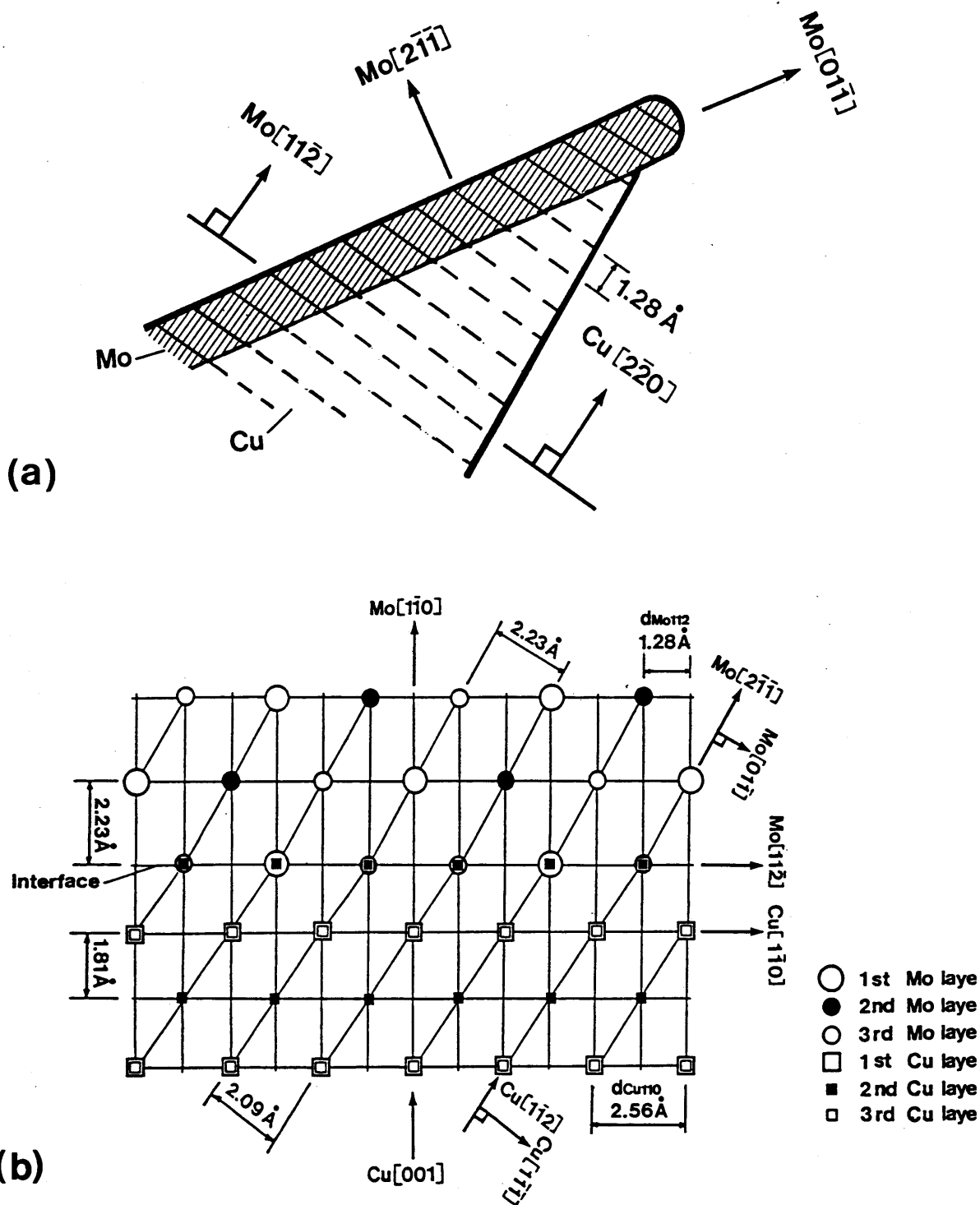


図 2.32 (a) 図 2.25 に示すコーンの ED 解析から決定された Cu 基板に対する Mo 層の方位。(b) 対応する原子配列。(Mo  $[111]$  方位と Cu  $[110]$  方位から見たもの)

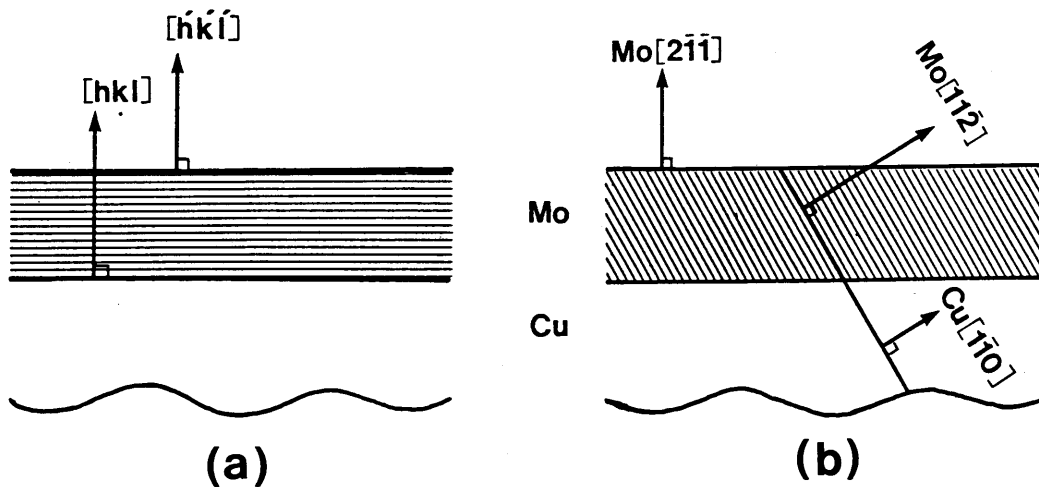


図 2.3.3 一般的なエピタキシャル成長(a)とMo層の方位成長(b)の比較。

起の偏析を、平衡状態での偏析に似た過程を想定して説明している。従って、我々の仮説を証明するためには、他のいくつかのシードと基板材料の組合せによる、より系統的な研究が必要である。

A1域で成長したMo層の先端は、コーン本体よりも突出していた。Moのスパッタリング率はCuのその約1/2である<sup>95)</sup>ことから、スパッタリング率の低いMoの、スパッタ保護層としての役割が層先端突出の第一の原因であろう。しかし、図2.25aをよくみると、層先端は半球状に丸くなっている(図2.32a)。(先端の方位は $[01\bar{1}]$ になっており、これは電解研磨されたFE(field emission)チップの先端が通常 $\langle 110 \rangle$ 方位である<sup>96)</sup>ことに一致する。)一般に、イオンエッチングのみによって形成されるコーンの先端は鋭く尖っている(図1.2参照)。したがって、半球状先端の形成は、真の成長過程(気相からのシード層先端への粒子供給と、付着原子のイオン衝撃励起表面拡散)が、シードコーンの成長に関与していたことを示唆するのであろう。

また、A1域では、成長したMo層の厚さが $\sim 15\text{nm}$ にも達していた。既に議論したように、コーン斜面上にシード層が発達するためには励起された付着原子の拡散と高密度のシードフラックスが必要となる。イオンビーム内のイオン電流密度分布はガウシアンなので(



図 2.1 3 b 参照)、付着原子の移動度は電流密度の高いシード源近傍で最も高くなる。また、シードのスputtering率はイオンの入射角とともに大きくなるので、シードフラックスの密度もシード源近傍で最高になる(図 2.2 0 b)。これらの理由のために、シード源近傍の A1 域ではシード層の発達著しかったものと思われる。

TEMあるいはSEMにより観察されたシード源付近のコーンの外観は、イオンの入射角に対して非対称であった(図 2.2 4 及び APPENDIX 参照)。(上側斜面のイオンビームに対する角度は下側斜面よりも小さい。)コーン斜面の角度は、最大のsputtering率を与えるイオンの入射角  $\theta_m$  によって決定されるが、非対称なコーン斜面の原因は Mo と Cu に対する  $\theta_m$  の値の違いではなさそうである。なぜなら、この  $\theta_m$  の値は金属種にあまり依存しないとされているからである。<sup>14)</sup> Auciello と Kelly も斜めに発達した Cu コーンの上下の斜面が非対称であることを見出している。<sup>41, 91)</sup> おそらく、彼らのいうように、この非対称なコーンの形状の原因はコーン鋭角側へのターゲット原子の再堆積であろう。

次に、シード源から離れたところで観察された「ビッグコーン」の発達(図 2.2 2 参照)について考えてみる。Robinson と Rossnagel はすでに、シードコーンの表面が不純物の薄い層によってコーティングされていることを報告している。<sup>70, 97)</sup> 彼らによると、コーティングの存続がコーン成長の前提条件であり、コーティングが消滅するとコーンは退化してしまう。<sup>70)</sup> つまり、コーティングがコーンをエッチングから保護する役割を果たしていることになる。ところが、ビッグコーンが確認された A3 域では、シードの濃度はきわめて低く、従って、そこでのコーンの発達にシードは殆ど関与していなかったものと思われる。さらに、コーンの平均の大きさにはシード源から離れるにつれて大きくなる傾向がみられる(図 2.2 2)ことから、ビッグコーンの発達には低いイオン電流密度に起因する遅いエッチング速度が関係していたものと想像される。一般に、コーンの発達はイオンエネルギーを低減することによって遅らせることができると言われているが、<sup>98)</sup> 最近、 $\sim 0.5$  keV の Ar<sup>+</sup>イオンのsputteringされた金属表面上に、大きなコーンの成長するのが見出され、この定説が必ずしも真実でないことが明らかとなった。<sup>99)</sup> このような低イオンエネルギーでは、エッチングはきわめて遅く、この遅いエッチングがコーンを大きくした要因であると考えられる。前節で、イオンエッチングとsputteringされた原子の再堆積が互いに競合しながらコーンの発展に寄与していることを述べたが、この機構では、再堆積はイオン電

流密度が低い（エッチングの遅い）ところで優勢になる。つまり、ビッグコーンは、このようにコーン表面での原子再堆積が相対的に促進される時に発達するものと予想される。

## 2.4 まとめ

本章で示した実験データは、レフトスタンディング理論の普遍的妥当性を否定するものである。本章で述べた研究の基本的な結論は、イオンエッチングに加えてスパッタされた原子（シード及びターゲット原子）の再堆積が、シードコーンの形成のみでなく不純物のないターゲット上でのコーンの発展においても、その根底にある基礎プロセスであるということである。そして、最終的なコーンの形状及び結晶構造はこれらの競合するプロセスの何れが優勢かによって決まる。

残念ながら、これまでに示したTEM結果からは、コーンの核形成段階においてシードが果たした役割（2.3.1節参照）についての明確な結論を得ることができなかった。長年の間、論争の的となって来たコーン核形成過程を明らかにするためには、イオン衝撃される表面の構造及び形状の変化を原子レベルで連続的に観察しなければならない。マイクロイオン銃を備えた高分解能TEMによる「in situ」観察が、コーン核形成過程解明の鍵を握るものと思われる。

また、本章で得られた重要な結果の一つに、コーン斜面上でエピタキシャル成長の概念とは異なるシード層の方位成長が観察されたことが挙げられる。この特異な結晶成長はTEMデータの慎重な解析によって発見されたものである。イオン-表面の相互作用の新しい局面が、イオン衝撃された表面の系統的なTEM観察によって明らかになることが期待される。

APPENDIX

コーン斜面のイオンビーム方向に対する角度は、SEMを利用して次のように求めることができる。観察は、ターゲット側面に対して垂直方向から行う。低倍率では、スパッタリングによって発達した表面の微細構造が無視でき、ターゲット上面が直線とみなせるので、ターゲットに対するイオンビーム方向は、図2.A1aに示すように、低倍率のSEM像から決定することができる(実線)。一方コーン斜面の傾斜は、高倍率で観察した像から求めればよい(図2.A1b)。例えばコーン上側斜面の場合、その傾斜は図2.A1bの点線のように表せるので、上側斜面のイオンビーム方向に対する角度は、これらの2つの像の重ね合わせによって、点線と実線のつくる角から近似的に求められる(図2.A2)。

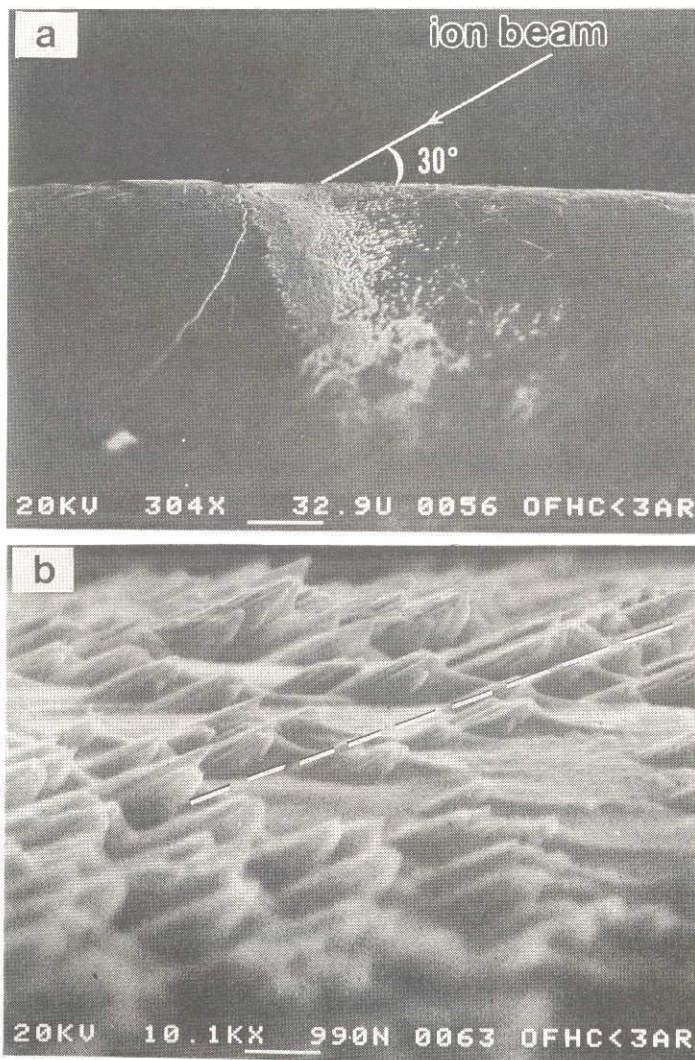


図2.A1 (a)スパッタ後のターゲットを側面に対して垂直方向から低倍率で撮影したSEM像。(b)(a)のスパッタされた領域の拡大像。(b)の点線はコーン上側斜面の傾斜を表す。

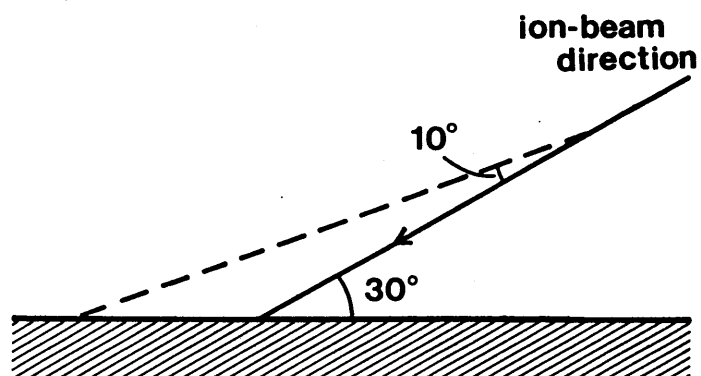


図 2 . A 2 コーン上側斜面とイオンビーム方向のなす角 (図 2 . A 1 a と 2 . A 1 b の重ね合わせから決定)。

# 第3章 単結晶Siウェハ上に形成されたSiコーンの高分解能電子顕微鏡観察

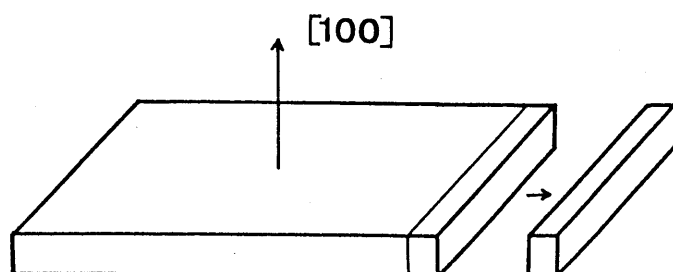
## 3.1 はじめに

前章では、多結晶金属ターゲット上に発達したシードコーンのTEM観察により、スパッタされたシード原子の供給プロセスがシードコーンの発達に関与していることを示す重要なデータが得られたことを述べた。本章では、シードの供給のないターゲット上でのコーン発達過程の観察結果を報告する。ターゲットには、発達したコーンの構造とバルク構造との比較を行うため、Si単結晶を採用した。コーンの発達過程に、スパッタされた粒子の供給などによる成長プロセスが関与していれば、それらのプロセスは、必ずコーン構造に反映されるはずである。したがってSiコーンの高分解能TEM観察により、イオンエッチング以外のプロセスがコーン発達過程にどのように関与するかが明かになるものと思われる。

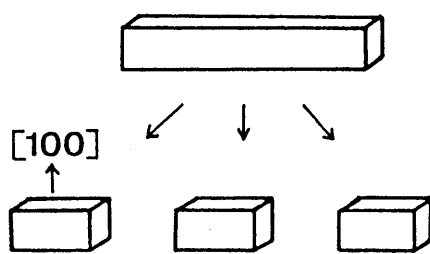
## 3.2 実験方法

本実験で用いたターゲット材料は厚さ0.5mmのSi(100)ウェハである。このウェハをダイヤモンドカッターで幅0.15mmにへき開し、さらに、TEMの試料ホルダーに取付可能な大きさに小さく切り出してターゲットとした(図3.1)。

ターゲットのスパッタリングは、2章で示したCuの実験と同様にJAMP-10Sオージェマイクログローブ内で行った。すなわち上記の方法で準備したSi板を上面が(100)面にな



(a)



(b)

図 3.1 ターゲット準備手順の概略図。

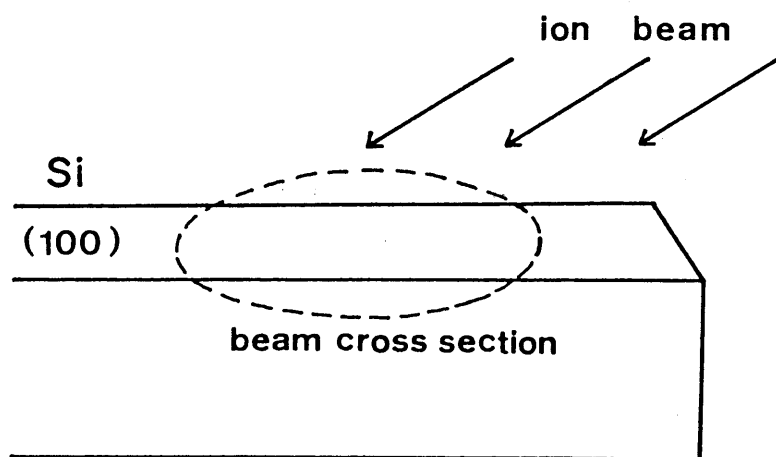


図 3.2 ターゲットのイオン衝撃の模式図。

るようにチャンパー内に置き、ターゲット表面の垂線に対し $60^\circ$ の角度からイオン衝撃を行った(図3.2)。スパッタリング条件は全てCuの場合と同じで、イオンの加速電圧は3keV、イオンビーム径、電流密度は、各々 $350\mu\text{m}$ と $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

イオン衝撃は総ドーズ量が $\sim 10^{18}\text{ions}/\text{cm}^2$ に達するまで行った。イオン衝撃後、ターゲットをTi単孔メッシュにのせ、 $(100,101)$ イオン衝撃領域を高分解能TEM(JEM-2000FX線分解能 $0.14\text{nm}$ )で観察した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 Siコーンの多重構造

Siウェハの表面は鏡面研磨が施されていたが、準備したターゲット表面にはウェハをカッティングする際に発生したSi粒子が付着していた(図3.3a)。Ar<sup>+</sup>イオン衝撃後のターゲット表面にコーンの形成が確認されたが(図3.3b)、これらのコーンと上で述べ

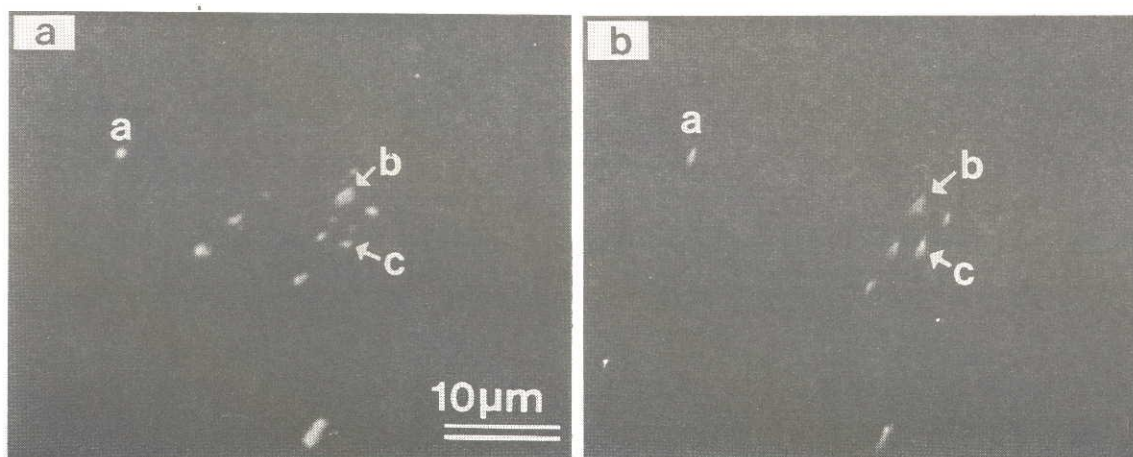


図3.3 ターゲット表面の低倍SEM像。(a)イオン衝撃前、(b)イオン衝撃後。(b)内のコーンa、b、cは各々(a)内の付着粒子a、b、cから発達している。

た付着粒子の間には1対1の対応があり、コーンはこの付着粒子から発達したものと考えられる。<sup>91)</sup>

図3.4は、このようにして形成されたSiコーンの代表的なTEM観察結果である。図3.4 aに示す明視野像は、突起の形状が中心軸に対して理想的に対称であり、「コーン」の定義に近いものである。ところが、像を詳しく観察すると、突起の先端は丸味を帯びており（その形状は熱処理を施したFEチップの先端<sup>102)</sup>を思わせる）、また、突起表面全体がバルク相よりも電子線を透過しやすい薄い層で覆われていることがわかる。以後、こ

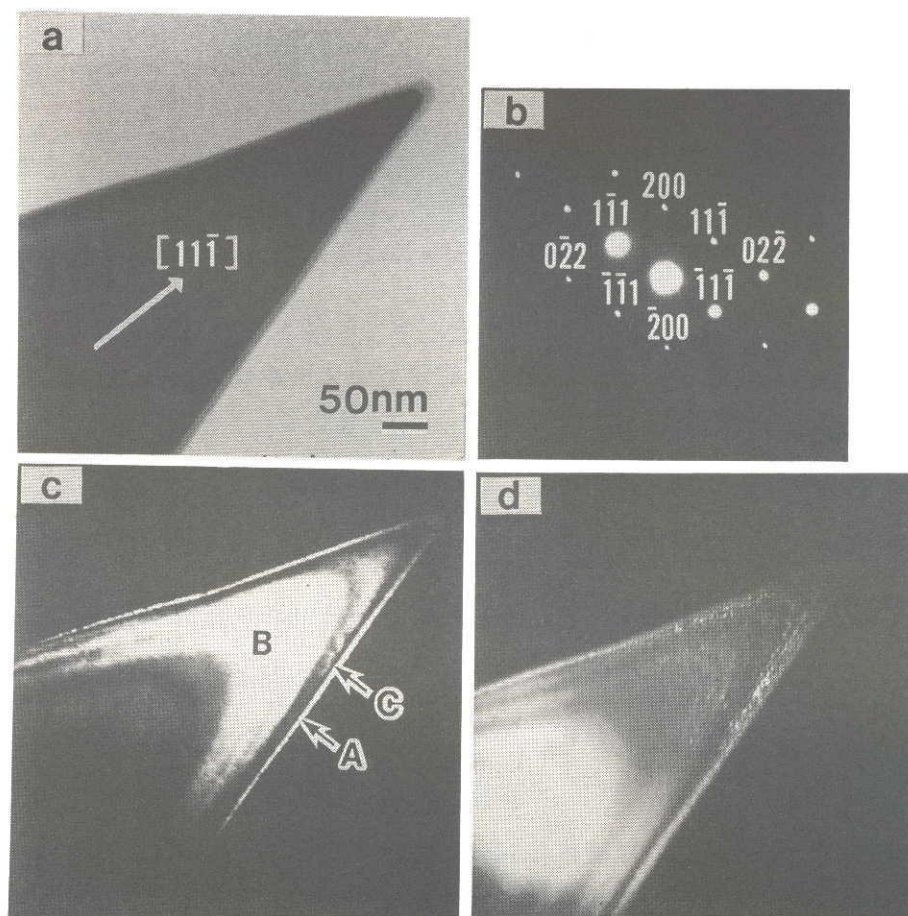


図3.4 (a)図3.3に示すターゲット上に形成されたコーンのTEM像。(b)対応するEDパターン。(c)、(d)各々(111̄)、(022̄)回折スポットによる暗視野像。



の結晶性が未発達と思われる結晶相をⅠ相、バルク相をⅡ相と呼ぶことにする。

図3.4 aに示す対応するEDパターンは、単結晶パターンであり、解析の結果Si(011)反射に一致することが分かった(図3.4 b)。図3.4 aと3.4 bの像の重ね合わせから決定された突起の軸方向は(11 $\bar{1}$ )面に垂直である。( {111}面はダイヤモンド構造の最稠密面である。) 図3.4 cに(11 $\bar{1}$ )回折スポットによる暗視野像を示す。最も外側の明るい領域(A領域)が内側のバルク相(B領域)と同じ方位をもっているにもかかわらず、そのA領域のすぐ内側に暗い(同じ方位をもたない)領域(C領域)が存在していることに注目されたい。図3.4 dの(02 $\bar{2}$ )回折スポットによる暗視野像にもこのC領域は現れておらず、(他の{111}や{220}回折スポットによる暗視野でも結果は同じであった。) このC領域は無秩序状態であったと推測される。

このように、発達したSiコーンは完全な単結晶ではなく、コーン表面は結晶性の未発達な層に覆われており、コーン内部も完全な秩序状態にはないことが分かった。

図3.5にSiコーンのHRTEM像を示す。(このコーンは図3.4に示したコーンとは別のものであるが、対応するEDパターン(挿入図)にはSi(011)反射に合致するパターンが現れており、先端の方位も図3.4のコーンに一致している。) 内部のⅡ相領域には明瞭な格子縞が現れているが、外側を覆うⅠ相領域はアモルファス状態のようなコントラストを示している。

イオン衝撃される半導体結晶は、総ドーズが特定の量に達すると、表面領域がアモルファス化(無秩序化)される。これは既に確立された事実であり、<sup>103)</sup> このⅠ相の形成はイオン衝撃に誘起されたコーン表面の無秩序化の結果であったと予想される。しかしながら、イオン衝撃によってアモルファス化される領域の深さは入射イオンの侵入深さで近似され、LSS理論によれば、Si表面へ垂直入射した3keV Ar<sup>+</sup>イオンの侵入深さは~5nmにすぎない(表3.1)。 それに対し、図3.5に見られるⅠ相の厚さは頂点付近では~17nmに達しており、イオンの侵入深さの理論値の3倍を越えている。重イオン(Z $\geq$ 7)を用いたスパッタリングの場合、表面変質層の範囲は線形カスケードから予想されるよりもかなり深いところまで広がることがあるが、これはイオンエネルギーが3keVと低い場合にはあてはまらない。<sup>104,105)</sup> したがって、イオン衝撃誘起の相変化のみでこの無秩序相の成長を説明することは困難である。イオン衝撃による衝突過程<sup>106)</sup>の外に無秩序相の形成を誘起す

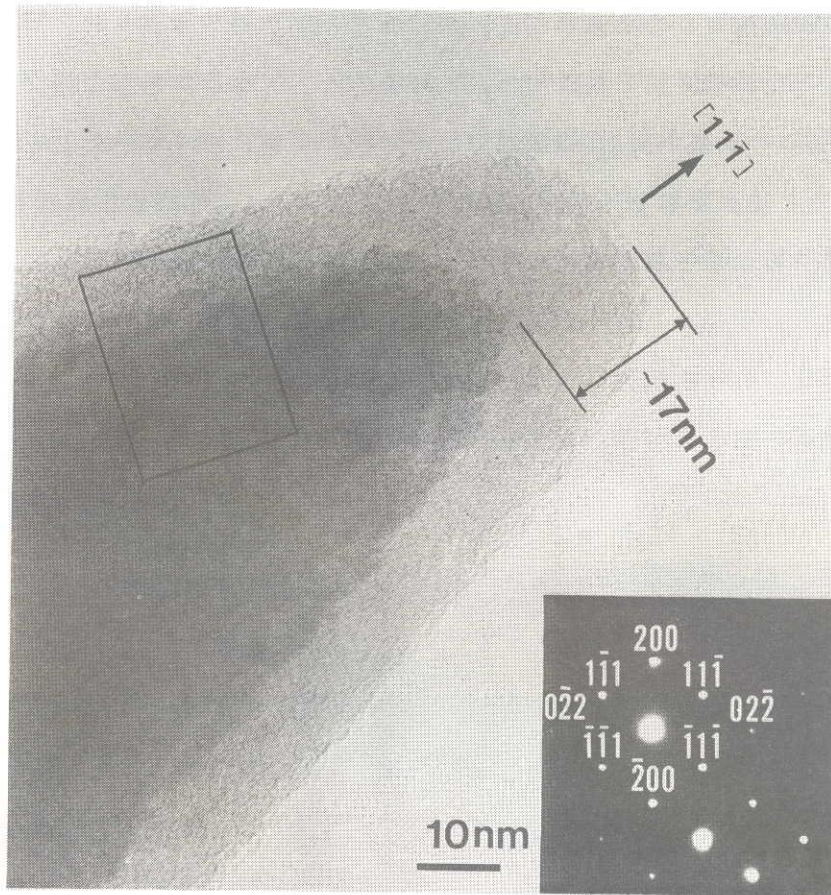


図 3.5 Si コーンの HRTEM 像。挿入図は対応する ED パターン。

表 3.1 Ar/Si 系に対する LSS 計算結果 (keV 領域)。

Incident energy (keV)	Project range (Å)	Project stan. dev. (Å)	Lateral stan. dev. (Å)
1	21	8	8
2	36	17	13
3	49	22	18
4	61	28	22
5	73	33	26
6	83	38	30
7	94	42	34

るような物理的過程として予想されるのが、前章で繰り返し議論したスパッタ原子の再堆積である。（この無秩序相の形成については次の3.3.2節で詳しく議論する。）

図3.5の詳しい観察から、II相領域の結晶の秩序が完全ではないことが明らかになった。図3.5の四角で囲ったエリアの拡大像を図3.6に示す。外側と内側の各々A、Bと記した領域には規則的な格子縞が現れており、これらの領域が完全に秩序化されていたことが証明される。ところが、これらの間にある点線で区切った狭い領域には格子縞が現れておらず、この領域が無秩序状態であったことが分かる。このように、コーンのバルク相では、表面直下の領域に無秩序相が存在することが明かとなった。

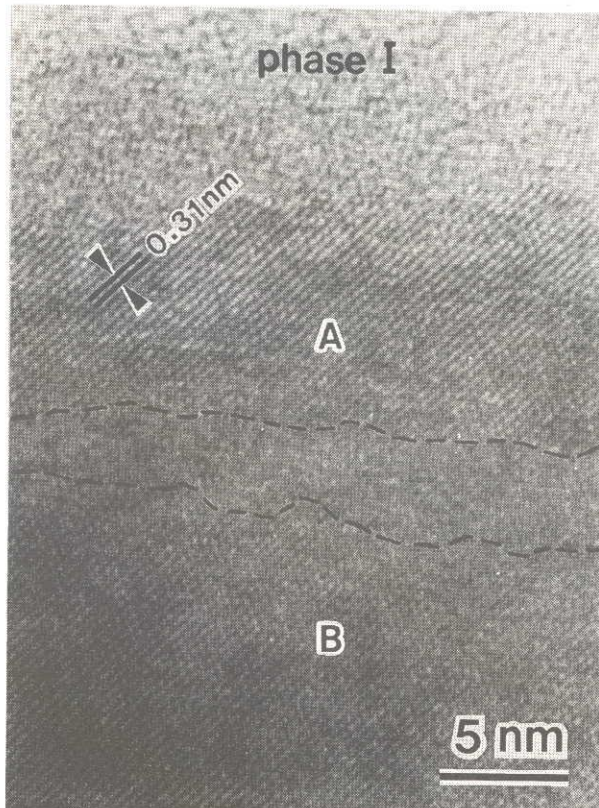


図3.6 図3.5内の四角で囲んだ領域の拡大像。0.31 nmの面間隔はSi {111}の面間隔に一致する。

以上のTEM観察結果によれば、単結晶Siウェハ上に発達したSiコーンの構造は完全な単結晶ではなく、コーン最表面やバルク相内部に無秩序相をもつ多相構造である。このような多相構造の発達がイオンエッチング過程のみでは説明し得ないことは言うまでも

ない。なお、ここで示したSiコーンに関する限り、コーンの軸は $\langle 111 \rangle$ に平行であった。一般に、気相成長ホイスカーの軸方位は最密面に垂直である。Siホイスカーも例外ではない（Siホイスカーの方位は大抵 $\langle 111 \rangle$ ）。<sup>107)</sup> Siコーンが気相成長するホイスカーと同じ方位をもつという事実は、Siコーンの発達に気相からの粒子供給による成長プロセスが含まれていたことを予想させるものである。

### 3.3.2 無秩序相の発達

前節に示したSiコーンのTEM観察によって、コーン表面がバルク相よりも電子線を透過しやすい無秩序相(I相)に覆われていることが明らかになった。I相はアモルファス状態に類似のTEMコントラストを呈するが、前節の実験結果からはその構造を正確に決定することはできなかつた。その理由は、コーンを覆うI相から成る層が薄すぎて、電子線回折像を得ることができなかつたためであるが、新たに行ったSiコーンのTEM観察で、明確なEDパターンを生み出すのに十分な厚さのI相をもつSiコーンが検出されたので、以下に、その結果を基にI相の形成過程について議論する。

図3.7aに示すコーンでは、無秩序状態のI相がコーン状のバルク相を厚く覆っている。(I相の厚さは先端付近で $\sim 150\text{nm}$ に達していた。) これら2つの構造の中心軸は同一線上にはない。しかし、これらの二相が同一のコーンを構成していたことは、TEM観察中に試料を傾斜することによって確認された。図3.7bに示す対応するEDパターンには、周期的な配列の回折スポットとそれに重なるデバイリングが現れており、このコーンが単結晶相と多結晶相の2つの相から構成されていたことが示される。EDパターンの詳しい解析の結果、網目パターンはSi(011)逆格子面に合致し、1番内側のデバイリングはSi格子の(111)反射と同じであることがわかった。デバイリングが広がりをもっているのは多結晶相を構成する粒子が非常に微細なものであったことを反映している。

図3.8に示す暗視野像は、回折スポットがバルク相領域で散乱された電子によって生じており、一方、デバイリングはI相領域で散乱された電子に起因していることを証明し

ている。I相は暗視野像に斑点の様なコントラストで現れており(図3.8b)、このことは、I相がアモルファス状態ではなくSiの微結晶からなる多結晶相であることを示唆している。この多結晶相の構造はHRTEMによってさらに明確となった。図3.9aに代表例を

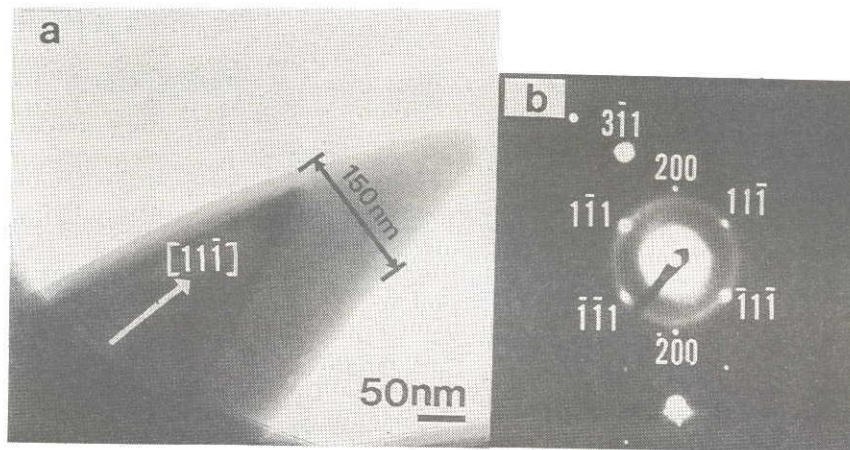


図3.7 (a)厚い無秩序相が形成されたSiコーンのTEM像。(b)対応するEDパターン。

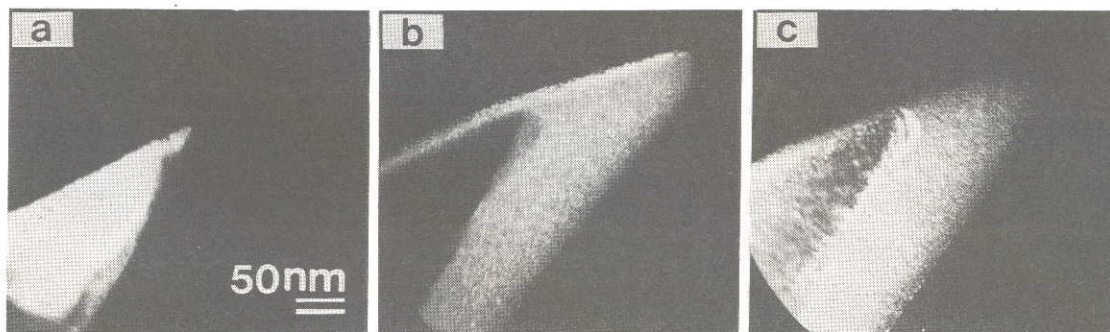


図3.8 (a)-(c)図3.7に対応する暗視野像。(a)  $3\bar{1}1$ 回折スポット、(b)  $111$ デバイ反射、(c)デバイリングに重なる  $11\bar{1}$ 回折スポット。(c)の暗視野像は無秩序相内に単結晶領域と同じ方位をもつ微結晶が存在することが示している。

示す。I相はコントラストにおいてアモルファス様であるが（図3.5参照）、この無秩序相には、近距離秩序をもつ格子縞が全域にわたって分布しており、2~4nmの大きさの微結晶がI相内に存在したことが証明される（図3.9b）。

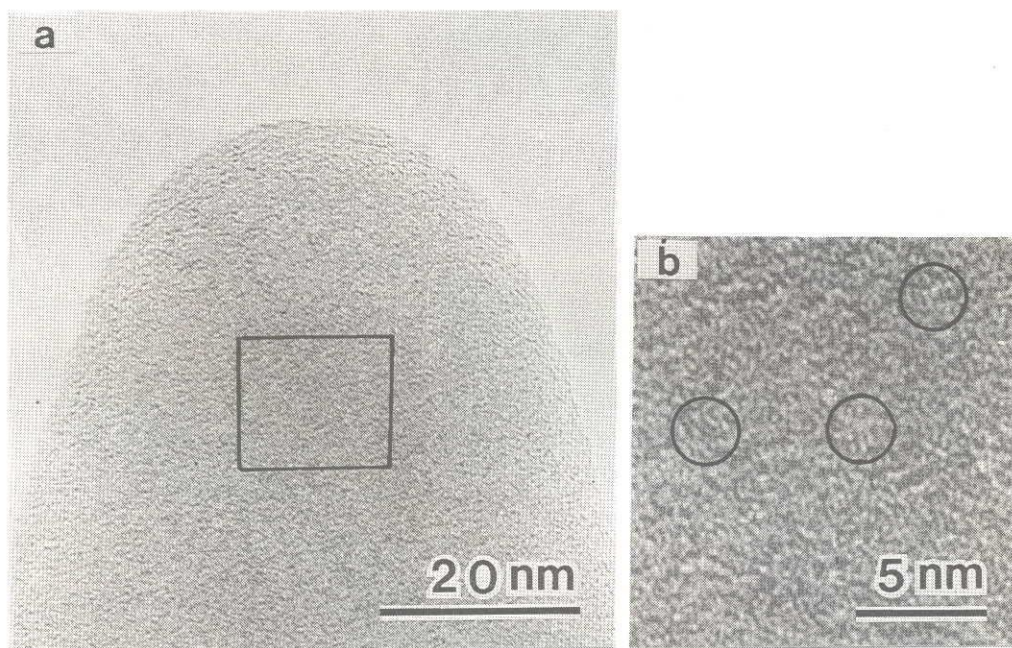


図3.9 (a)図3.7 aに示すコーン先端領域のHRTEM像。(b)(a)内の四角で囲んだ領域の拡大像。(b)の円内には微結晶粒が観察される。

次に示す例(図3.10 a)では、突起の先端部全体が無秩序相で構成されている。その先端には僅かなくぼみが見られるが、これは、おそらくイオン衝撃中に、表面応力のために先端部がくずれてしまったことによるものと思われる。(表面応力は頂点に近づくにつれて次第に強くなる。<sup>79)</sup>) 多結晶状態のI相は機械的に非常に脆い構造をもつのであろう。既に述べたように、I相は方位をもたないSiの微結晶で構成されており、このような突起の構造は堅固な土台の上に盛り上げられた「砂山」の構造に例えることができる。無秩序相は、コーン斜面同様にコーンが形成されていない領域にもみられ(図3.10 b)、イオ

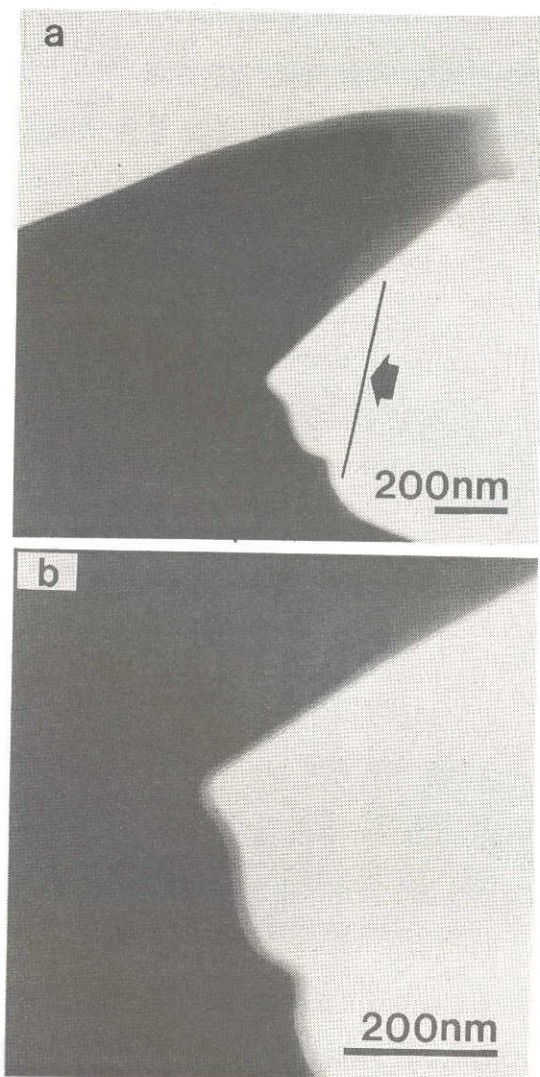


図 3.10 (a) 多結晶相の先端領域が変形したコーンの TEM 像。(b) (a) 内の矢印が示す領域の拡大像。

ン衝撃エリア全域が無秩序層によって覆われていたことが示唆される。

前節で述べたように、無秩序相の形成機構をイオン衝撃による表面層の無秩序化プロセスのみで説明することは不可能である。無秩序相形成を誘起すると考えられる他のプロセスはスパッタされた Si 原子の再堆積のみである。しかるに、再堆積に関する既存のモデルでは、<sup>38,83,91)</sup>再堆積は、基板あるいはコーンや粒界の壁面からスパッタされた原子が選択的にコーン斜面に堆積することによって起こるのであり、コーン先端での厚い無秩序相の成長やコーンの発達していないエリアでの無秩序相の発達は起こり得ない。再堆積した Si 原子が表面拡散によってコーン先端に供給されるならば、堆積した Si 原子がコー

ン先端に集積し、図 3.10 aに示すような先端部に成長するかもしれない。しかし、この表面拡散機構では、逆に、コーン斜面での厚い無秩序相の形成(図 3.7 a)が説明できなくなる。

スパッタリングの定義によると、ターゲットの表面原子はイオン衝突によって無限遠まで弾き飛ばされる。<sup>108)</sup> もちろん、これはスパッタ原子と入射イオンの再衝突が無視できるとした場合のことである。もし、スパッタ原子と入射イオンの相互作用が無視できなければ、スパッタされた原子は入射イオンと再衝突し、下方へ散乱された原子はターゲット表面に再堆積するであろう。このような再堆積過程を仮定すると、観察された無秩序相の発達機構を矛盾なく説明できるように思われる。3 keVに加速されたAr<sup>+</sup>イオンの速度は $\sim 10^7$  cm/s に達するが、スパッタされた原子の中にはゼロに近い速度をもつ遅いものが含まれる。<sup>109)</sup> このように十分に遅いSi原子ならば入射するAr<sup>+</sup>イオンと再衝突することも有り得る。しかしながら、 $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン電流密度(イオン束密度にすると $\sim 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> に相当する)は、毎秒当り1原子層の堆積に相当するにすぎず、入射イオンと放出された原子の「飛行中での」相互作用の起こる確率はゼロに近い。

このように、本研究によって、無秩序相がどのようなプロセスを経て形成されたかについての結論を得ることはできなかった。しかしながら、スパッタされたSi原子の再堆積が表面を覆う無秩序相の成長に重要な役割を演じていたという点は、疑う余地のないところである。図 3.9 aにみられる球状のコーン頂点は、スパッタ中、無秩序相に表面張力が存在したことを示しており、この先端の形態はVLS(vapor-liquid-solid)メカニズムを経て成長するSiホイスキー先端の液相<sup>107)</sup>を連想させるものである。前節で述べたように、ここで示したSiコーンの発達にはVLSホイスキー成長の根底にあるものと同じ物理的過程が含まれていたものと想像される。

### 3.3.3 コーン、リッジ接点での水掻き構造の発達

斜めコーンの場合、コーン鋭角側にリッジ構造が発達することはよく知られているが、



<sup>90,91)</sup> Siコーンも例外ではない。図3.11に、Ar<sup>+</sup>イオンで斜め衝撃されたSiターゲット(図3.3b)上に発生したSiコーンの高分解能SEM像を示す。コーン鋭角側に前方に延びるリッジが形成されているのがよくわかる。SEMによって明かされたSiコーンのもう1つの特徴は、コーンとリッジの接点に「水掻き」状の構造が発達していることである(矢印)。同様の構造は、斜めに発達するCu(図2.23a)やGe<sup>110)</sup>のコーンにも観察されており、「水掻き」構造の形成も、斜めイオン衝撃によって形成されるコーンの特徴といえる。この「水掻き」は、Lewisら<sup>90)</sup>らの提唱によるモデルにおけるレイテ

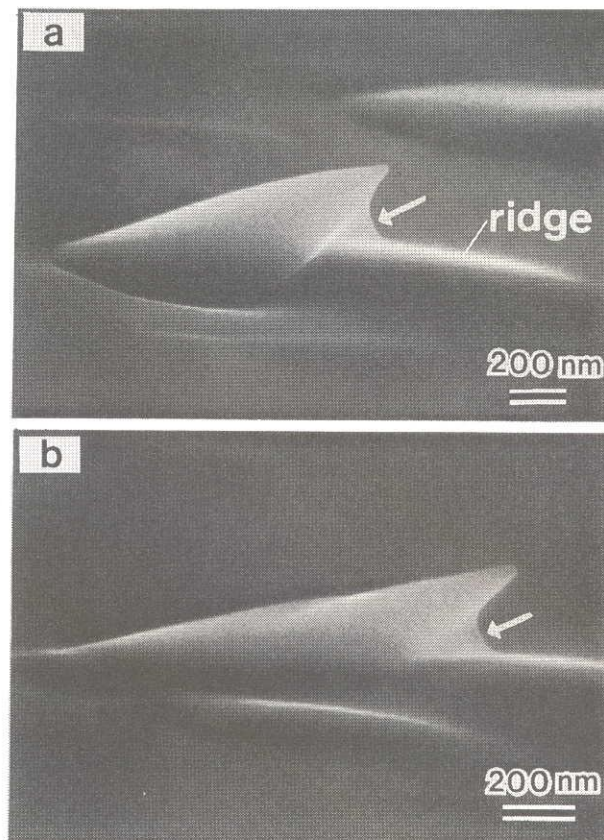


図3.11 斜めに発達したSiコーンの高分解能SEM像。矢印は水掻き構造を指す。

ントプレーン(latent plane) (コーンと基板の間に出現する) を連想させる。しかし、TEM観察された水掻きの構造は、レイテントプレーンの定義とは一致しない。理由は以下の通りである。

図3.12aは、コーンとリッジの接点のTEM像である。水掻き構造には平行な等厚干渉縞が現れており、この水掻きが刃物のような形状をしていることがわかる。また、干渉

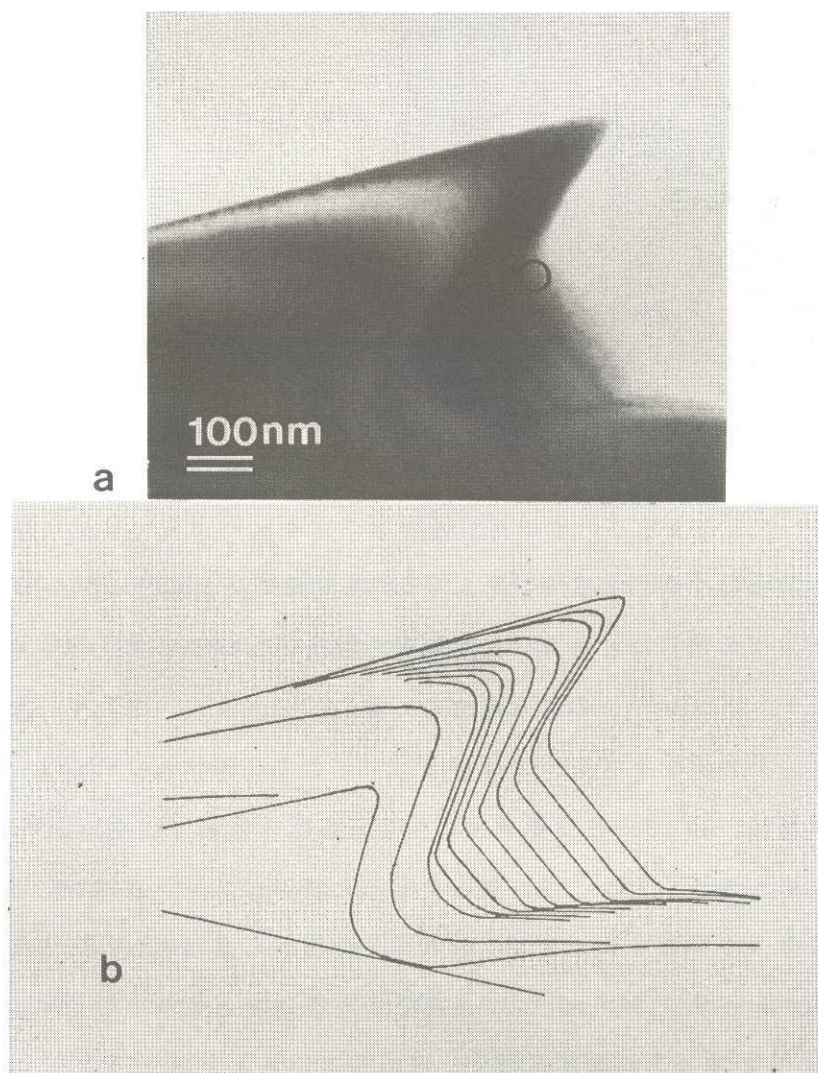


図3.12 (a)コーン-リッジ接点のTEM像。(b)(a)に現れる干渉縞のトレース図。

縞の流れは、コーンから水掻き、そして、リッジとの接点へと進んでおり（図3.12b）、水掻きがリッジではなくコーンと合体していることは明かである。言い換えれば、水掻きはコーンから発達したものであり、基板から成長したものではない。また、水掻き領域のHRTEM像には、格子縞が現れており（図3.13）、水掻きが単結晶構造であることが証明される。

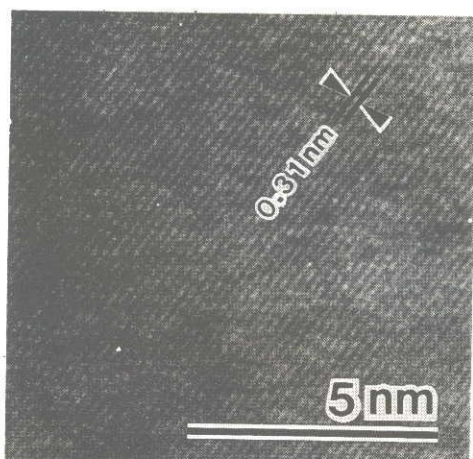


図3.13 図3.12a内の円で囲んだ領域のHRTEM像。

Lewisらの二次元モデルによると、<sup>90)</sup> コーン鋭角側斜面と基板の接点には、イオン照射によるエッチングの進行にともない、基板からコーンに向かって上昇する斜面が発達する。これがレイテントプレーンの基本概念である（図3.14）。これを三次元のコーン発展に拡張すると、レイテントプレーンはコーンに結合する傾いたリッジとなる。（このタイプのリッジ構造は、 $Ar^+$ イオン衝撃されたCu表面で観察されている<sup>90,91)</sup>（図2.23c)。） Lewisらのモデルでは、基板から発生した斜面がコーンに結合しており、これはコーンと一体となった構造をもつ水掻きの成長とは明かに異なる（図3.12bと3.14を比較）。水掻きがレイテントプレーンであることを否定するもう1つの事実は、その形状にある。すなわち、水掻きは非常に薄く、リッジというよりは、むしろ、「薄板」のような形をしている。Lewisらのレイテントプレーンの解析モデルの基本にあるのは一次のエッチング理論である。<sup>16-19)</sup> しかし、このような刃物状の構造では、イオンの入射角が大きすぎるため、最大のスパッタリング率は得られず、したがって、水掻きの発達過程をイ

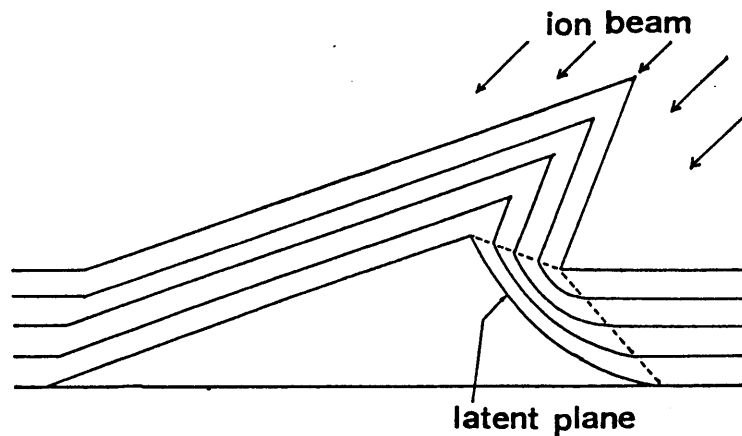


図 3.14 コーン鋭角側に発達するレイテントプレーンの二次元モデル。<sup>90)</sup>

オンエッチングのみで説明することができない。

水掻き構造の発達過程にどのようなプロセスが含まれているのかは、未だ、明かではない。しかし、コーンとリッジの接点では、一次イオンのみではなく、反射イオンやスパッタされた粒子の二次、三次フラックス（1.2節参照）の強い影響が予想される。従って、これらと相互作用する、より複雑な形での再堆積プロセスが起きた可能性もある。また、水掻きは単結晶構造であり、その形成過程には結晶化プロセスも含まれていたことになる。このように、水掻きの形成は、イオンエッチングと粒子供給プロセスが未知の形で相互作用する気相結晶成長の結果ではないかと推察される。

### 3.4 まとめ

本章で示したSiコーンのTEM観察結果は、スパッタされたターゲット原子の気相からの再供給プロセスが数keVのイオンスパッタリングにおける主な二次効果であることを示すものである。数keVのイオンエネルギーでは、スパッタ速度は非常に遅く、原子供給を経た真の成長プロセスが、堆積した原子の再スパッタよりも優勢になることもあり得る（2.3.2節参照）。多相構造のSiコーンの発達は、このイオンエッチング過程とスパッタさ

れたターゲット原子の供給過程の相互作用に因るものと思われる。3.3.2節に示した厚い堆積層の発達は、相対的にイオン電流密度の低いスパッタエリアの周辺で起こり得るものである(2.3.2節参照)。

## 第4章 総括

イオン衝撃を受けた固体表面にはコーン形成をはじめとする特異な形態変化が誘起される。この現象は、固体表面の深さ方向分析（AES、XPS、SIMS等）における分解能の劣化や誤情報の原因となるものであり、分析精度向上の大きな障害となっている。にもかかわらず、コーンの形成機構を始め、多くの問題が未だに解明されずにいる。本研究では、透過型電子顕微鏡観察によって得られるコーンの形状や内部結晶状態に関する詳しい情報を基に、コーン形成機構の考察を行った。以下に結果を総括する。

第2章では、Moシードの供給を受けながら発達したCuシードコーンの場合、シードの供給が相当量のコーン発生に不可欠なこと（2.3.1節）、及び、スパッタされたシード原子の再堆積とイオンエッチングの相互作用がコーンの最終的な形状や構造を決定することを明らかにした（2.3.2節）。特に、高イオン電流密度下では、シード層がコーン斜面上に方位成長し、一方、低イオン電流密度下では、コーン先端でシードの非方位堆積が起こることは注目に値する。

第3章では、シード供給のない単結晶Siターゲット上に形成されたSiコーンの構造が、完全な単結晶ではなく、コーン最表面やバルク相内部に無秩序相をもつ多相構造であることを示した。

本研究の基本的な結論は以下の通りである。まず第一に、イオン衝撃の主な二次効果は、スパッタされた原子（シード及びターゲット原子）の、気相からの再堆積であり、イオンエッチングと原子の再堆積がコーン形成の根底にある基礎プロセスである。CuシードコーンやSiコーンに観られたA相（2.3.1節）や無秩序相（3.3.1節）の存在は、コーン形成に、粒子供給による「真の成長プロセス」が介在することの直接の証拠である。第二に、コーンの最終的な形状及び構造は、イオンエッチングと再堆積の2つの競合するプロセスの何れが優勢であるかによって決定される。理想的なコーン型突起の形成は、高イオン電流密度での速いエッチング速度に起因するが、逆に、低イオン電流密度即ち低エ

ッティング速度では、再堆積の影響（A相や無秩序相の形成等）が顕著に現れ、コーンの形状は明確さを欠くことになる。最も重要なのは、イオン衝撃誘起表面拡散が原子再堆積に関与することである。シード層の方位成長のみでなく、最稠密面に垂直な方位をもつCuコーン（2.3.3節）やSiコーン（3.3.1節）の発達、あるいは水掻き構造の形成には、成長点への粒子供給を経た気相結晶成長プロセスが含まれていると考えられる。

本研究では、シードがコーン核形成段階に果たした役割（2.3.1節）に関し何の情報も得られなかった。2.4節で述べたように、コーン核形成過程を明らかにするためには、イオン衝撃された表面の形態や構造の変動を原子レベルで連続的に観察する必要がある。この種の実験が可能となれば、コーン核形成過程のみならず、A相や無秩序相の成長に関わる粒子供給プロセス、そして、コーン先端や水掻き構造の気相結晶成長プロセスも解明されるものと思われる。マイクロイオン銃を装備した高分解能TEMによるこの種の研究が、粒子供給プロセスを含むイオン-固体表面の相互作用の新局面を開くものと期待される。

## 謝 辞

本研究は、名古屋工業大学生産システム工学専攻奥山研究室に於て行ったものである。終始懇切なる御指導と御鞭撻を頂いた奥山文雄教授に心から感謝の意を表す。

また、論文作成に際し、数々の御教示頂いた名古屋工業大学後藤敬典教授、中嶋堅志郎教授に厚く御礼申し上げます。

電子顕微鏡像の解釈に際し、御教示頂いた名古屋工業大学森川浩志助教授、ならびに、実験を行うに際し、御協力と御援助を頂いた豊田中央研究所種村真幸博士、電子顕微鏡像撮影に当たって御世話頂いた名古屋工業大学藤本靖孝技官に深く感謝する。

最後に、本研究を進めるに当たり、祖父江進博士（現日本電装）、足立辰哉氏（現中部電力）、川畑達央氏（現立石電気）、森行正氏、青山新太郎氏他にも多大の御協力頂いた。紙面を借りて厚く御礼申し上げます。



## 参考文献

- 1) Ion Bombardment Modification of Surfaces, ed. O. Auciello and R. Kelly (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- 2) G. Carter, B. Navinšek and J. L. Whitton: Sputtering by Particle Bombardment II, ed. R. Behrisch (Springer, Berlin, 1983) p.231.
- 3) S. Hofmann: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons, Chichester, 1983) p.141.
- 4) W. Hofer and H. Liebl: Appl. Phys. **8** (1975) 359.
- 5) M. P. Seah and M. E. Jones: Thin Solid Films **115** (1984) 203.
- 6) A. Zalar and S. Hofmann: J. Vac. Sci. & Technol. **A5** (1987) 1209.
- 7) H. G. Tompkins and S. Lytle: J. Vac. Sci. & Technol. **A6** (1988) 1032.
- 8) A. Güntherschulze and W. Tollmien: Z. Phys. **119** (1942) 685.
- 9) G. K. Wehner: J. Appl. Phys. **30** (1959) 1762.
- 10) H. Fetz: Z. Phys. **119** (1942) 590.
- 11) O. Almén and G. Bruce: Nucl. Instrum. & Methods **11** (1961) 257.
- 12) K. B. Cheney and E. T. Pitkin: J. Appl. Phys. **36** (1965) 3542.
- 13) H. Oechsner: Z. Phys. **261** (1973) 37.
- 14) H. Oechsner: Appl. Phys. **8** (1975) 185.
- 15) A. D. G. Stewart and M. W. Thompson: J. Mater. Sci. **4** (1969) 56.
- 16) M. J. Nobes, J. S. Colligon and G. Carter: J. Mater. Sci. **4** (1969) 730.
- 17) G. Carter, J. S. Colligon and M. J. Nobes: J. Mater. Sci. **6** (1971) 115.
- 18) C. Catana, J. S. Colligon and G. Carter: J. Mater. Sci. **7** (1972) 467.
- 19) G. Carter, J. S. Colligon and M. J. Nobes: J. Mater. Sci. **8** (1973) 1473.
- 20) D. J. Barber, F. C. Frank, M. Moss, J. W. Steed and I. S. T. Tsong: J. Mater. Sci. **8** (1973) 1030.

- 21) M. J. Witcomb: *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 859.
- 22) T. Ishitani, M. Kato and R. Shimizu: *J. Mater. Sci.* **9** (1974) 505.
- 23) F. C. Frank: *Growth and Perfection of Crystal* (Wiley, New York, 1958) p.411.
- 24) I. H. Wilson: *Rad. Effects* **18** (1973) 95.
- 25) J. P. Ducommun, M. Cantagrel and M. Moulin: *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 52.
- 26) P. G. Glöersen: *J. Vac. Sci. & Technol.* **12** (1975) 28.
- 27) R. E. Chapman: *J. Mater. Sci.* **12** (1977) 1125.
- 28) O. Auciello, R. Kelly and R. Iricibar: *Rad. Effects Lett.* **43** (1979) 37.
- 29) O. Auciello and R. Kelly: *Rad. Effects Lett.* **43** (1979) 117.
- 30) O. Auciello, R. Kelly and R. Iricibar: *Rad. Effects* **46** (1980) 105.
- 31) O. Auciello: *Rad. Effects* **60** (1982) 1.
- 32) H. R. Kaufman and R. S. Robinson: *J. Vac. Sci. & Technol.* **16** (1979) 175.
- 33) G. W. Lewis, J. S. Colligon, F. Paton, M. J. Nobes, G. Carter and J. L. Witton: *Rad. Effects Lett.* **43** (1979) 49.
- 34) A. R. Bayly: *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 404.
- 35) H. W. Lehmann, L. Krausbauer and R. Widmer: *J. Vac. Sci. & Technol.* **14** (1977) 281.
- 36) R. Smith and J. M. Walls: *Surf. Sci.* **80** (1979) 557.
- 37) R. Smith and J. M. Walls: *Phil. Mag.* **A42** (1980) 235.
- 38) R. Kelly and O. Auciello: *Surf. Sci.* **100** (1980) 135.
- 39) J. Belson and I. H. Wilson: *Rad. Effects* **51** (1980) 27.
- 40) J. Belson and I. H. Wilson: *Nucl. Instrum. & Methods* **182/183** (1981) 275.
- 41) O. Auciello and R. Kelly: *Nucl. Instrum. & Methods* **182/183** (1981) 267.
- 42) L. F. Johnson and K. A. Ingersoll: *Appl. Opt.* **20** (1981) 2951.
- 43) H. Tsuge, S. Esho and H. Gokan: *J. Vac. Sci. & Technol.* **19** (1981) 221.
- 44) R. Smith, S. S. Maka and J. M. Walls: *Phil. Mag.* **A47** (1983) 453.
- 45) R. Smith, M. A. Tagg and J. M. Walls: *Vacuum* **34** (1984) 175.
- 46) R. Smith and M. A. Tagg: *Vacuum* **36** (1986) 285.
- 47) G. Carter, M. J. Nobes and I. V. Katardjiev: *Vacuum* **38** (1988) 537.
- 48) I. V. Katardjiev: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A6** (1988) 2434.

- 49) I. V. Katardjiev: J. Vac. Sci. & Technol. **A7** (1989) 3222.
- 50) G. Carter: J. Mater. Sci. **11** (1976) 1091.
- 51) S. M. Rossnagel and R. S. Robinson: J. Vac. Sci. & Technol. **20** (1982) 195.
- 52) S. M. Rossnagel and R. S. Robinson: J. Vac. Sci. & Technol. **A1** (1983) 426.
- 53) I. H. Wilson and M. W. Kidd: J. Mater. Sci. **6** (1971) 1362.
- 54) V. Alexander, H-J. Lippold and H. Niedrig: Rad. Effects **56** (1981) 241.
- 55) G. K. Wehner and D. J. Hajicek: J. Appl. Phys. **42** (1971) 1145.
- 56) M. J. Witcomb: J. Mater. Sci. **9** (1974) 551.
- 57) R. S. Berg and G. J. Kominiak: J. Vac. Sci. & Technol. **13** (1976) 403.
- 58) G. K. Wehner: J. Vac. Sci. & Technol. **A3** (1985) 1821.
- 59) W. R. Hudson: J. Vac. Sci. & Technol. **14** (1977) 286.
- 60) P. M. Curmi and G. L. Harging: J. Vac. Sci. & Technol. **17** (1980) 1320.
- 61) C. S. Bhatia: Thin Solid Films **96** (1982) 249.
- 62) M. Nindi and D. Stulik: Vacuum **38** (1988) 1071.
- 63) J. L. Whitton, G. Carter, M. J. Nobes and J. S. Williams: Rad. Effects **32** (1977) 129.
- 64) J. L. Whitton, L. Tanović and J. S. Williams: Appl. Surf. Sci. **1** (1978) 408.
- 65) G. Carter, M. J. Nobes, G. W. Lewis and J. L. Whitton: Rad. Effects Lett. **50** (1980) 97.
- 66) J. L. Whitton, O. Holck, G. Carter and M. J. Nobes: Nucl. Instrum. & Methods **170** (1980) 371.
- 67) G. Carter, M. J. Nobes, G. W. Lewis and J. L. Whitton: Nucl. Instrum. & Methods **194** (1982) 509.
- 68) G. Carter, M. J. Nobes, G. W. Lewis, J. L. Whitton and G. Kiriakidis: Vacuum **34** (1984) 167.
- 69) S. M. Rossnagel, R. S. Robinson and H. R. Kaufman: Surf. Sci. **123** (1982) 89.
- 70) R. S. Robinson and S. M. Rossnagel: J. Vac. Sci. & Technol. **21** (1982) 790.
- 71) G. K. Wehner: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 366.
- 72) J. A. Floro, S. M. Rossnagel and R. S. Robinson: J. Vac. Sci. & Technol. **A1** (1983) 1398.

- 73) M. Tanemura and F. Okuyama: J. Vac. Sci. & Technol. **A4** (1986) 2369.
- 74) K. Goto and K. Suzuki: Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B33** (1988) 569.
- 75) S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: J. Vac. Sci. & Technol. **A6** (1988) 217.
- 76) S. Morishita and F. Okuyama: J. Vac. Sci. & Technol. **A8** (1990) 3295.
- 77) S. Morishita and F. Okuyama: J. Vac. Sci. & Technol. **A** accepted.
- 78) I. H. Wilson, J. Belson and O. Auciello: Ion Bombardment Modification of Surfaces, ed. O. Auciello and R. Kelly (Elsevier, Amsterdam, 1985) p.225.
- 79) J. Belson and I. H. Wilson: Phil. Mag. **A45** (1982) 1003.
- 80) I. H. Wilson and J. Belson: Phil. Mag. **A47** (1983) 351.
- 81) M. Tanemura, S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: Surf. Sci. **180** (1987) L103.
- 82) M. J. Witcomb: J. Mater. Sci. **9** (1974) 1227.
- 83) O. Auciello: J. Vac. Sci. & Technol. **19** (1981) 841.
- 84) J. A. Kubby and B. M. Siegel: J. Vac. Sci. & Technol. **B4** (1985) 120.
- 85) D. K. Biegelsen, F. A. Ponce and J. C. Tramontana: Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1223.
- 86) S. Morishita and F. Okuyama: J. Vac. Sci. & Technol. **A** 印刷中.
- 87) 例えば, M. T. Robinson and I. M. Terrens: Phys. Rev. **B9** (1974) 5008.
- 88) F. Okuyama and Y. Fujimoto: Surf. Sci. **210** (1989) L223.
- 89) 例えば, M. Drechsler and J. F. Nicholas: J. Phys. & Chem. Solids **28** (1967) 2609.
- 90) G. W. Lewis, G. Carter, M. J. Nobes and S. A. Cruz: Rad. Effects Lett. **58** (1981) 119.
- 91) O. Auciello and R. Kelly: Rad. Effects **66** (1982) 195.
- 92) B. R. Pamplin: Crystal Growth, ed. B. R. Pamplin (Pergamon, Oxford, 1975) chap.1.
- 93) D. W. Pashley: Layered Structures, Epitaxy, and Interface, ed. J. M. Gibson and L. R. Dawson (Materials Research Society, Pittsburgh, 1985) p.67.
- 94) R. Kelly: Mater. Sci. Eng. **A115** (1989) 11.

- 95) M. P. Seah: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons, Chichester, 1983) p.213.
- 96) 例えば, R. Gomer: Field Emission and Field Ionization (Harvard Univ. Press, Chembridge, 1961).
- 97) S. M. Rossnagel and R. S. Robinson: J. Vac. Sci. & Technol. **20** (1982) 506.
- 98) 例えば, Thin Film and Depth Profile Analysis, ed. H. Oechsner (Springer, Berlin, 1984) chap.3.
- 99) S. Sobue: Dissertation (Nagoya Inst. Technol., 1990).
- 100) S. Morishita, M. Tanemura, Y. Fujimoto and F. Okuyama: Appl. Phys. **A46** (1988) 313.
- 101) S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: Surf. Sci. **202** (1988) L587.
- 102) W. P. Dyke, W. W. Dolan: Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 8, ed. L. Marton (Academic, New York, 1956) p.89.
- 103) 例えば, S. R. Battacharya, D. Ghose, D. Basu and E. B. Karmohapatro: J. Vac. Sci. & Technol. **A5** (1987) 179.
- 104) D. A. Thompson and R. S. Walker: Rad. Effects **36** (1978) 91.
- 105) G. Carter and S. A. Cruz: Rad. Effects Lett. **58** (1981) 125.
- 106) 例えば, K. Wittomaack: Vacuum **34** (1984) 119.
- 107) P. S. Wagner: Whisker Technology, ed. A. P. Levitt (Wiley, New York, 1970) chap.3.
- 108) P. Williams: Applied Atomic Collision Physics, vol.4, ed. S. Datz (Academic, New York, 1983) chap.4.
- 109) Y. Matsuda, C. Honda, S. Matsubaguchi, T. Moroishi, K. Muraoka, M. Maeda and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L182.
- 110) I. H. Wilson, J. Belson and O. Auciello: Ion Bombardment Modification of Surface, ed. O. Auciello and R. Kelly (Elsevier, Amsterdam, 1984) p.248.

## 発表論文

- [1] M. Tanemura, S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: "TEM observation of Ag microcones" Surf. Sci. **180** (1987) L103.
- [2] S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: "Morphological and structural features of Cu seed cones" J. Vac. Sci. & Technol. **A6** (1988) 217.
- [3] S. Morishita, M. Tanemura, Y. Fujimoto and F. Okuyama: "High-resolution electron microscopy of Si cones formed on Ar<sup>+</sup>-bombarded Si wafers" Appl. Phys. **A46** (1988) 313.
- [4] S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: "Cones with a dual structure formed on Ar<sup>+</sup>-bombarded Si surfaces" Surf. Sci. **202** (1988) L587.
- [5] S. Morishita and F. Okuyama: "Interplay of erosion and redeposition processes in seed cone formation" J. Vac. Sci. & Technol. **A8** (1990) 3295.
- [6] S. Morishita and F. Okuyama: "Sharpening of monocrystalline molybdenum tips by means of inert-gas ion sputtering" J. Vac. Sci. & Technol. **A** 印刷中.
- [7] S. Morishita and F. Okuyama: "Redeposition behavior of seed in oblique cone evolution" J. Vac. Sci. & Technol. **A** 出版予定(1991年3月).