2. 吸収端近傍のX線を使って—(2) 特定の元素に着目して—

多波長異常分散法で半導体界面構造をみる

名古屋大学大学院工学研究科 秋本晃一

Koichi AKIMOTO: Multiple Wavelength Dispersion Analysis of Semiconductor Interface Structure

The multiple wavelength anomalous dispersion (MAD), a powerful direct method, has been modified and applied for the first time to the interface structural analysis. This allows us to separate heavy and light atoms, and so deduce the structure.

1. はじめに

すべての半導体デバイスの動作は、界面が決定すると言っても過言ではない。半導体デバイスで利用される界面としてはp-n接合、ヘテロ半導体界面、金属/半導体界面、絶縁体/半導体界面といったものがある。これらの界面は実際の半導体デバイスにはよく利用されるにもかかわらず、界面の原子レベルでの構造については、測定手段が少ないこともあって、あまり分かっていない。特に界面には多種類の原子が関わっている場合が多く、元素を分離して構造解析する必要がある。

表面や界面にはバルクの結晶とは違った特異な構造を取ることが知られている。固体表面には、Si (111) 面上の 7×7 構造に代表される超構造(再配列構造)があることはよく知られているが、この構造は、超高真空中のいわゆる清浄表面でのみ存在すると考えられてきた。しかし、最近、固体/固体の埋もれた界面にも超構造が存在することが明らかになってきている。著者らは、界面超構造がどのような界面に存在し、また電気的な特性にどのような影響を与えているかという観点から、金属、絶縁体、あるいは半導体と、半導体との界面に関して広く研究を進めてきた。¹⁾

X線はトンネル顕微鏡などと違って界面の研究ができるという利点をもつ。しかし通常の回折条件では、侵入深さが大きすぎるために、バックグラウンドが高くなる。これを低減し、界面から、あるいは表面近傍からの信号を捕らえるために、シンクロトロン放射光を利用した微小角入射X線回折法により実験を行った。また、異常分散効果を利用する際には、ある特定の元素の吸収端近傍の波長に入射X線の波長を定める必要がある。この際、自由に波長を選択できるシンクロトロン放射光は必要不

可欠である。

2. 半導体/半導体界面の $\sqrt{3}$ 構造

固体表面には金属原子など他の吸着原子により誘起される($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°構造($\sqrt{3}$ 構造と略す)が一般的に広く存在しているが、はっきりと界面にも存在することがわかっているのは、Si (111) 面上に1/3原子層吸着したⅢ族元素であるB原子により誘起された $\sqrt{3}$ 構造だけである。著者らは、この $\sqrt{3}$ 構造が、a-Si/Si (111) 界面に存在するのを見だし、さらにその領域が少ないながらも、epi-Si/Si (111) 界面にも存在することを明らかにした。²⁾ その後の研究^{3), 4)}で、この構造はB原子がSi原子と置換した構造であることが判明した。

ところで、この構造ではB原子がSi原子と置換しているため、Bはドーパントとしての作用をすることが期待される。電気的測定⁵⁾から、a-Si/Si (111) 界面の $\sqrt{3}$ 構造のBはほとんどすべて活性化しているものの、放出されたホールは界面ではなく上層のa-Si内を伝導することが明らかにされている。この $\sqrt{3}$ 構造という2次元周期性をデバイス等へ応用(ホールの2次元伝導、 δ -ドーピング)するためには、アモルファス界面ではなく、エピタキシャル界面に $\sqrt{3}$ 構造を安定に存在させる必要がある。

この $\sqrt{3}$ 構造では、B原子の周囲のSi原子は大きくB原子の方向に変位している。そのため、この構造には強い格子歪が発生していることが容易に想像される。上層のアモルファス層を固相成長でエピタキシャル層に変化させることを想定すると、基板温度を上げても安定に $\sqrt{3}$ 構造を存在させなくてはならない。Si界面ではなくGeSi界面の場合には、SiやBよりも大きい原子半径をもつGe原子の存在のために、B原子の小ささを補うストレス補償効果が生ずることが予想される。このため、GeSi界面

図1 予想される3種類のGeSi (111) 面上に吸着したB原子によって誘起された $\sqrt{3}$ 構造の構造モデル. (Expected model structures of boron induced $\sqrt{3}$ structure at the GeSi (111) interface.) 黒丸(●)はGe原子, 白丸(○)はSi原子, 三角印(▼)はB原子を表す. 黒丸と白丸が半々になっているのはGe原子とSi原子が混在していることを表す.

の超構造はSi界面の超構造より熱的に安定であることが期待される. 図1に予想されるGeSi界面の $\sqrt{3}$ 構造のモデルを示す. 図1の3つのGeSi界面の $\sqrt{3}$ 構造のモデルでは, Ge原子が $\sqrt{3}$ 構造の中でどのサイトを占めるかが異なっている. (b), (c)では, Ge原子が $\sqrt{3}$ 構造の中で秩序構造を持っているのに対し, (a)ではSi原子とランダムに混ざっている. つまり, GeSi界面の $\sqrt{3}$ 構造の構造解析では, Ge原子が $\sqrt{3}$ 構造の中でどのサイトを占めるかを明らかにしなければならない.

3. 多波長異常分散法

X線回折による構造解析の分野での基本的な問題に, 位相問題がある. この問題の解決法の一つとして, 異常分散効果の利用が考えられる.⁶⁾ 蛋白質の構造解析では, この方法は, 顕著な成果を挙げている.⁷⁾ 著者らは, 異常分散効果を利用した多波長異常分散法(MAD)により構造解析を行った.⁸⁾ これは表面界面の研究分野でははじめてのMADの応用例である. 以下に構造解析の概要を示す.⁹⁾

このGeSi界面の $\sqrt{3}$ 構造では, 界面の構造に関わっている可能性のある原子はGe原子, Si原子, B原子である. この中で, GeのK吸収端が11.1keVの付近にあるので, 入射X線のエネルギーをこの近傍に設定することにより, Ge原子だけを異常分散効果をもつとして考えることができる. その場合Ge原子の原子散乱因子は次式のように表される.

$$f_{\text{Ge}}(\mathbf{h}, E) = f_{\text{Ge}}^{\text{n}}(\mathbf{h}) + f_{\text{Ge}}^{\text{r}}(E) + if_{\text{Ge}}^{\text{i}}(E) \quad (1)$$

ここで, f_{Ge}^{n} は逆格子ベクトル $\mathbf{h}$ のみに依存する正常項である. f_{Ge}^{r} が異常分散項の実数部であり, f_{Ge}^{i} は異常分散項の虚数部であり, いずれもエネルギー E に依存する.

ここで, 次式で与えられる結晶構造因子 $F(\mathbf{h}, E)$ を, 正常項と異常分散項に分けることを考える.

$$F(\mathbf{h}, E) = \sum_j f_j(\mathbf{h}, E) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

ここで, f_j はそれぞれの原子(ここでは, Ge, Si, B)の原子散乱因子であり, $\mathbf{r}_j$ はその位置座標である. 測定する11.1keVの付近では, Geだけが異常分散項をもつので, SiとBについて, 次式のように $|F_1^{\text{n}}|$ とその位相 ϕ_1^{n} を定義する.

$$|F_1^{\text{n}}(\mathbf{h})| \exp(i\phi_1^{\text{n}}) = \sum_j f_j^{\text{n}}(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3)$$

(3)式では, SiとBについてのみ和をとる. 同様に, Geの正常項に対応して次式の $|F_2^{\text{n}}|$ とその位相 ϕ_2^{n} を定義する.

$$|F_2^{\text{n}}(\mathbf{h})| \exp(i\phi_2^{\text{n}}) = \sum_j f_{\text{Ge}}^{\text{n}}(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4)$$

(4)式では, Geについて和をとる. このように定義しておく, 全体の結晶構造因子(2)の絶対値の二乗(回折強度に対応する)は次式のように表される.

$$\begin{aligned} |F(\mathbf{h}, E)|^2 &= |F_1^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2 + P_1(\mathbf{h}, E) |F_2^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2 \\ &\quad + P_2(\mathbf{h}, E) \sqrt{|F_1^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2 |F_2^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2} \cos \Delta\phi(\mathbf{h}) \\ &\quad + P_3(\mathbf{h}, E) \sqrt{|F_1^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2 |F_2^{\text{n}}(\mathbf{h})|^2} \sin \Delta\phi(\mathbf{h}) \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式の P_1 , P_2 , P_3 は次の(6)~(8)式のように, テーブルから計算できる量である.

$$P_1(\mathbf{h}, E) = 1 + Q^2 + 2Q \cos \delta \quad (6)$$

$$P_2(\mathbf{h}, E) = 2 + 2Q \cos \delta \quad (7)$$

$$P_3(\mathbf{h}, E) = 2Q \sin \delta \quad (8)$$

ここで、 $Q(\mathbf{h}, E) = \sqrt{(f_{\text{Ge}}')^2 + (f_{\text{Ge}}'')^2} / f_{\text{Ge}}^n$ であり、 $\delta(E) = \arctan(f_{\text{Ge}}''/f_{\text{Ge}}')$ である。結局、(5) 式の中の未知数は $|F_1^n(\mathbf{h})|$ と $|F_2^n(\mathbf{h})|$ と $\Delta\phi(\mathbf{h}) \equiv \phi_1^n(\mathbf{h}) - \phi_2^n(\mathbf{h})$ の3つである。未知数は3つであるので、それほど多くの波長で測定する必要はないが、表面界面のような二次元の系ではシンクロトロン放射光を利用して回折強度はそれほど大きくなく、測定誤差も大きいので、精度を上げるためにはかなり多くの波長で測定する必要がある。

回折強度を、いろいろな入射X線エネルギーについて測定した結果を図2の黒丸に示す。図2(a)は2/3 (220)、(b)は4/3 (220) 逆格子点での回折強度である。この回折強度を式(5)を使って、最小自乗法によりフィッティングしたのが図2の実線である。最小自乗法によりフィッティングすることにより、Ge (異常分散原子) の構造振幅の非異常分散項 $|F_2^n(\mathbf{h})|$ と、Si と B (非異常分散原子) の構造振幅 $|F_1^n(\mathbf{h})|$ と、位相差 $\Delta\phi$ をいろいろな $\mathbf{h}$ において求めることができる。

図2 回折強度の入射X線エネルギー依存性。⁸⁾
(Representative scans of intensity vs. energy for the reconstructed peaks.⁸⁾)

次に、Si と B の $|F_1^n|$ から、パターンソン図 (図3 (a)) を求め、Si 原子と B 原子の位置を推定し、Ge の $|F_2^n|$ だけから、パターンソン図 (図3 (b)) を求めGe 原子の位置を推定する。2つのパターンソン図は、明らかにその特徴が異なっており、Ge 原子が秩序構造 (例えば図1の (b), (c)) をもっていることはまず容易にわかる。また、図3の中の矢印の位置が原子が変位していないときの位置なので、Ge 原子は原点から遠くに変位していることがわかる。

最終的に得られた構造モデルを図4に示す。この構造から計算される回折強度 (図2の白丸) と測定された強度 (図2の黒丸) を比較し、位置を最適化する。最適化して得られた、原子位置の変位を図4の構造モデルで矢印 (単位 Å) で示す。得られた構造の特徴は、B 原子の周囲に Si 原子が優勢に存在した秩序構造 (図1の (c)) に対応

図3 パターンソン図。(a) から Si 原子と B 原子の位置が、(b) から Ge 原子の位置が推定できる。⁸⁾ (Partial Patterson maps for (a) boron and Si for (b) Ge.⁸⁾)

図4 GeSi (111) 面上に吸着した B 原子によって誘起された $\sqrt{3}$ 構造の構造モデル。⁸⁾ (Model structure of the interfacial viewed from above (left) and the side (right).⁸⁾)

図5 $\sqrt{3}$ 構造の回折強度分布の実験 (左半分の灰色の部分) と計算 (右半分の白い部分) の比較.⁸⁾ (Intensity map of diffraction from the reconstructed interface. The shaded left half circles show the measured intensities and the right half circles show the values calculated from the model structure of Fig.4.⁸⁾)

図6 Si界面とGeSi界面の $\sqrt{3}$ 構造の基板温度による安定性の違い.¹⁰⁾ (Integrated X-ray intensities of a reconstructed peak versus annealing temperature.¹⁰⁾)

する)である。回折強度がいろいろな h についてどの程度、実験と計算が一致するかを示したのが、図5である。図中の円の面積が強度を表す。実験と計算は非常に良く一致している。

実際にSi界面よりもGeSi界面の方が $\sqrt{3}$ 構造が安定であることを示したのが図6である。¹⁰⁾ これは、 $\sqrt{3}$ 構造の周囲にGe原子をおいた場合 (図中の黒丸) とGe原子がない場合 (図中の白丸) で、試料をアニールしていったときの $\sqrt{3}$ 構造からのX線回折強度をその場観察しながら測定したものである。基板温度700℃以上で再び回折強度が大きくなるのはB原子が界面から移動し表面で再び $\sqrt{3}$ 構造を形成することに対応している。図6の結果は、 $\sqrt{3}$ 構造はGeSi界面の方が、特に200℃～500℃の温度領域で安定であることを示している。さらに、試料を

高温にした場合のB原子の表面偏析の度合いはSi界面の方が著しい。つまりB原子は、Geの存在する領域にトラップされていると考えられる。

4. おわりに

界面構造には多種類の原子が関わっている場合が多く、元素を分離して構造解析する必要がある。その場合に、この多波長異常分散法は非常に有効である。また、ある特定の元素がその構造に関わっているかどうかを調べる際には、吸収端近傍での回折強度の測定だけでも有効である。¹¹⁾ また、この方法は、半導体界面だけではなく、生体膜など他の界面にも有効であろう。

本研究は、日本電気(株)のDouglas Tweet氏(現、電子技術総合研究所)、水木純一郎氏(現、日本原子力研究所)、松井純爾氏(現、姫路工業大学)との共同研究であり、シンクロトロン放射光を用いた実験は文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン9Cでおこなわれました。

文 献

- 1) 秋本晃一, 廣瀬和之, 水木純一郎, 松井純爾: 日本結晶学会誌, **34**, 178 (1992) .
- 2) K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirose, T. Tatsumi, I. Hirayama, N. Aizaki, and J. Matsui: Ext. Abs. 19th Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo, 日本学会事務センター, p.463 (1987) .
- 3) K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, J. Mizuki, and J. Matsui: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1225 (1990) .
- 4) R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg, and L. C. Feldman: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1257 (1989) .
- 5) T. Tatsumi, I. Hirose, T. Niino, H. Hirayama, and J. Mizuki: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 73 (1990) .
- 6) For a review, see J. Karle: *Physics Today* **42**, 22 (1989) .
- 7) 中川敦史: 日本結晶学会誌, **36**, 345 (1994) .
- 8) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, J. Mizuki, and J. Matsui: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2236 (1992) .
- 9) D. J. Tweet, and K. Akimoto: *Modern Phys. Lett.* **B8**, 721 (1994) .
- 10) D. J. Tweet, and K. Akimoto: *Physica B*, **221**, 218 (1996) .
- 11) K. Akimoto, K. Hirose, and J. Mizuki: *Phys. Rev.* **B44**, 1622 (1991) .

プロフィール

秋本晃一 Koichi AKIMOTO
名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻,
〒464-01 名古屋市中種区不老町
Department of Quantum Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan
TEL. 052-789-4464 FAX. 052-789-3724
E-mail: i45312a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
最終学歴: 東京大学大学院工学系研究科 博士課程修了
専門分野: 表面界面物理, X線結晶学