X 線回折法による金属/半導体 界面構造解析

秋本 晃一*

1. はじめに

著者らは、近年、金属/半導体界面など固体の界面構造について X 線回折法により研究をすすめてきた。その中でも X 線定在波による界面構造研究については他の文献⁽¹⁾を参考にさせていただくことにして、ここでは最近の研究について紹介する。

従来から固体表面には、Si(111)面上の 7×7 構造に代表される超構造(再配列構造)があることは良く知られているが、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、低速電子線回折法(LEED)による研究では、 7×7 構造を試料加熱によって最初に形成する際の困難さと比較すると、時間の経過とともに見えなくなった同構造の加熱による再現が容易であることも知られている。このことから、一旦形成された 7×7 構造は、堆積物の下に埋もれて存在し得るのではないかと疑念が持たれていたが、埋もれた界面を見る手法がなかったために、確かめることができなかった。

このような埋もれた界面に超構造が存在することを示唆する最初の実験は、イオンチャネリング法を用いて行われた。a-Ge/Si(111)界面について、界面の Si 原子の変位量の測定から、 7×7 構造の存在が示唆された⁽²⁾。しかし、イオンチャネリング法は回折法ではないので、周期構造について直接の知見は得られない。埋もれた界面の周期構造の最初の確認は、透過電子線回折法により、a-Si/Si(111)界面の 7×7 構造についてなされた⁽³⁾。これに対して、筆者らは、微小角入

射 X 線回折法により、a-Si/GeSi(111)界面に存在する 5×5 構造を確認した⁽⁴⁾。

一方、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。そのため、界面の構造と界面の電気的性質との対応については、今なお、難しい問題として残っている。

そこで、筆者らは、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⁽⁵⁾。その結果、電気的特性と界面超構造の間に、強い相関があることが、特に金属/半導体界面の超構造について、認められた。

2. 微小角入射 X 線回折法

X 線回折法は、三次元物質の構造解析においては、決定的な役割を果たしているにもかかわらず、これまで表面あるいは界面の原子構造を決定するのには不向きであると考えられてきた。その理由の第一は、X 線は電子線などに比べ物質との相互作用が小さいため、単原子層程度に含まれる少数の原子からの回折強度が小さいからである。第二の理由は、X 線の物質中への侵入深さが、電子線などに比べ大きいため、基板で散乱される X 線が強く、バックグラウンドが高くなることである。

しかし、従来の線源に比べて 10^3 倍から 10^4 倍高輝度であるシンクロトロン放射光を利用することにより、これまで測定困難であった表面あるいは界面といった関わる原子の数の少ない系の構造解析が行えるようになってきている。また、X 線を表面に全反射を起こすくらい微小角で入射させ、X 線の侵入深さを極度に浅くする微小角入射 X 線回折法⁽⁶⁾が、最近、用いられるようになってきている。物質の X 線に対する屈折率の値は 1 よりわずかに小さいため、表面にたいして小さな臨界角(すれすれ入射の角度)で全反射が起きる。その角度は、波長 0.15 nm の X 線の場合、Si に対しては約 0.2° 、GaAs に対しては約 0.3° である。入射角が臨界角以下の場合、X 線の侵入深さは 10 nm 程度以下と非常に浅くなり、S/N 比良く表面あるいは界面からの回折ピークが検出できる。

最近、走査トンネル顕微鏡(STM)が実空間の表面観察法として注目されている。STM は、表面の構造を研究する手段としては有力な手段であるが、応用上重要な界面を研究するには非力である。一方、X 線の場合、侵入深さが深いことを逆に利用すれば界面の研究ができる。また、従来の表面研究の手段である低速電子線回折法(LEED)、反射高速電子

* 名古屋大学助教授；工学部応用物理学科(〒464-01 名古屋市千種区不老町)

Metal/Semiconductor Interfaces Studied by X-Ray Diffraction;
Koichi Akimoto(Department of Applied Physics, School of
Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: interface, superstructure, X-ray diffraction, semiconductor, synchrotron radiation

1995年 1月31日受理

線回折法(RHEED)では、回折散乱現象を多重散乱として取り扱わなければならないために結果の解釈が困難であった。これに対して、X線回折の場合、回折散乱現象は1回散乱として取り扱えるので解析は簡単になる。

さらに、X線による構造解析の有利な点の一つは異常分散効果が利用できることである。異常分散効果の利用は蛋白質の構造解析では広く行われている。表面や界面の構造解析の場合には回折強度が小さいために異常分散効果の検出は容易ではなかった。しかし、界面に多種類に元素が混ざっている場合に、元素を分離して構造を求めることは重要であり、X線ならではの有力な方法である⁽⁷⁾。

3. 金属/半導体界面の超構造

金属/半導体界面は、電気的には、ショットキー障壁になるため、従来から非常に多くの研究がなされている。Schottkyの理論⁽⁸⁾では、ショットキー障壁高さは、金属とn型半導体の界面の場合、金属の仕事関数から半導体の電子親和力を差し引いた値になる。しかし、ショットキー障壁の高さの測定が進むにつれ、この考え方は、現実とは合わないことが判明してきた。実際、SiやGaAsのような共有結合性半導体では金属の種類(金属の仕事関数)によらず一定値であった。これは、表面のフェルミ準位があるエネルギーに固定されていることを意味するので、フェルミ準位のピンニング現象と呼ばれる。Bardeen⁽⁹⁾は、このピンニングは半導体の表面準位によるものとしたが、このモデルは巨視的な界面での化学結合を持たない接触を基本にしていたので、現在のよう原子尺度で連続な界面に直接適用することはできない。その後、このフェルミ準位ピンニングを説明するために、金属誘起準位モデル⁽¹⁰⁾や界面欠陥準位モデル⁽¹¹⁾などのショットキー障壁形成モデルが数多く提案されてきた。

しかしこれらのモデルは、界面の原子構造や界面欠陥の具体的な姿についてはほとんど考慮していない現象論的なものである。筆者らは、界面の原子構造、特に界面の高密度の周期的欠陥ともいえる界面超構造とショットキー障壁との関連をGaAs界面について研究した⁽¹²⁾。

(1) Al/GaAs 界面

Al/GaAs 界面に関しては、ショットキー障壁の高さがもともとの表面の超構造と関連があり、例えばAs過剰なc(4×4)構造とGa過剰な4×6構造(この構造は、4×1構造と1×6構造の重ね合わせであることが知られている。)では約0.01 eV(60 meV)異なるという報告もある⁽¹³⁾。しかし、この報告はAl堆積前のGaAs表面上の超構造と対応させているのであって、Al堆積後のAl/GaAs(001)界面における構造との対応ではないことに注意しなければならない。筆者らは、Al/GaAs 界面に超構造が存在することを明らかにした⁽¹⁴⁾。具体的には、Ga過剰な(Gaで安定化された)GaAs(001)表面の4×6超構造(RHEEDで観測した)の上に、室温でAl

表1 金属/GaAs 界面の超構造とショットキー障壁高さ(Φ_{bn})。 Φ_{bn} はI-V法およびC-V法により求めた。

金 属	金属/GaAs-c(2×8)			金属/GaAs-4×6		
	構造	Φ_{bn}^{I-V} (eV)	Φ_{bn}^{C-V} (eV)	構造	Φ_{bn}^{I-V} (eV)	Φ_{bn}^{C-V} (eV)
Al	no	0.133 [0.83]	0.131 [0.82]	4×6	0.131 [0.82]	0.127 [0.79]
Sb	1×4	0.114 [0.71]	0.109 [0.68]	1×6	0.125 [0.78]	0.128 [0.80]
Yb(0.3 nm)	—	—	—	4×1	0.120 [0.75]	0.122 [0.76]
Yb(2.0 nm)	—	—	—	4×1	0.135 [0.84]	0.131 [0.82]

を15 nm堆積させて得られた界面に4×6超構造が存在することを示した。Al層はかなり配向しているが多結晶である。これまで単結晶の金属と半導体との界面について、構造と物性の相関についての議論が盛んに行われてきたが、この結果は、多結晶の金属と半導体との界面でも構造がwell definedなものになり得ることを示している。

これに対し、もともとのGaAs表面がAs過剰なc(2×8)構造の場合には界面には超構造が見いだされなかった。このことは、GaAs表面のc(2×8)構造が、AsのダイマーからなっているというSTMの実験結果⁽¹⁵⁾を考え合わせると理解できる。すなわち、c(2×8)構造のGaAs表面にAlを蒸着すると、GaAs表面に存在するAsダイマーとAlとが共有結合をくみ、その結果ダイマーを形成していたAs-As間の金属結合がこわれて超構造が消滅したものと理解される。

Al堆積前のc(2×8)構造と4×6構造とでは表面フェルミ準位が約0.016 eV(0.1 eV)異なっているため、Al堆積後のショットキー障壁高さも異なることが予想された。しかし、表1に示されるように、測定精度の範囲内で、c(2×8)構造が消失した界面と、4×6構造が存在する界面でショットキー障壁高さに変化がなかった。つまり、ショットキー障壁高さは、Al堆積前のGaAs表面の構造だけでは決まらないことが結論される。

(2) Sb/GaAs 界面

Sb/GaAs 界面に関しては、もともと(Sb堆積前)のGaAs表面がc(2×8)構造の時に、界面に1×4超構造が見いだされ、また、もともとのGaAs表面が4×6構造の時には、界面に1×6超構造が見いだされた⁽¹⁶⁾。

この結果は、Alの場合と全く異なっており、Ⅲ族のAlとⅤ族のSbとのGaAsに対する化学反応性の差を反映したものと考えられる。つまり、界面での反応について考察すると以下のように解釈される。表面にAsダイマーが形成されているc(2×8)構造の場合、Ⅲ族のAlはAsと共有結合を組むが、SbはAsと同じⅤ族であるためそのような共有結合を組まず、弱い金属結合しか組まない。このために、Alを堆積した場合には、AsダイマーのAs-As間の金属結合が完全に切れて超構造が破壊されるのに対して、Sbを蒸着した

場合には、As-As間の金属結合が完全には切れず、超構造が一部残るものと考えられる。一方、もともとのGaAs表面が 4×6 構造の場合には、その表面ではGa組成が高いため、Gaと共有結合を組めるV族のSbが接触したときの方が、超構造の破壊が進み、 4×6 構造のうち 4×1 構造が消滅し、 1×6 構造が観測されたと考えられる。

Sb/GaAs界面の界面超構造とショットキー障壁との関係では、もともとの表面が $c(2\times 8)$ 構造の場合には0.112 aJ (0.70 eV)であるのに対し、 4×6 構造の場合には0.127 aJ (0.79 eV)と約0.015 aJ (0.1 eV)も異なるという注目すべき結果が得られている。金属/GaAs界面について、形成された界面の原子構造と電気特性との間に明確な相関のあることがはじめて示された。

(3) Yb/GaAs 界面

Al/GaAs界面にYbなどの希土類元素を挟み込むことによりショットキー障壁が人工的に制御できることが報告されている⁽¹⁷⁾。筆者らは、Yb/GaAs界面に 4×1 超構造が存在することを明らかにし、Yb層の厚さにより、ショットキー障壁だけでなく界面の超構造も変化することを示した⁽¹⁸⁾。ところで、今まで述べてきたAl/GaAs界面やSb/GaAs界面では、実空間の構造まで言及することはできなかった。これは、いずれの界面にも、3種類の元素が関わっており、これらの元素がどのように超構造に関わっているかを明らかにしないと実空間の構造を求めることができないからである。Yb/GaAs界面について、筆者らは、異常分散効果を利用して、実空間の構造を明らかにした⁽¹⁹⁾。

図1はYb層が薄い試料の場合(a)と厚い試料の場合(b)のYb/GaAs界面の 4×1 超構造の回折強度から得られたパターン図である。ショットキー障壁は(a)の試料の場合0.122 aJ (0.76 eV)であり(b)の試料の場合0.133 aJ (0.83

図1 Yb/GaAs- 4×1 構造のパターン図(試料のYb層の厚さ: (a) 0.3 nm, (b) 3.2 nm)。

図2 Yb/GaAs- 4×1 構造の超構造((1.5, -1.5, 0.04)逆格子点)からの積分反射強度の入射X線エネルギー依存性(試料のYb層の厚さ: 3.2 nm)。

eV)であった。このパターン図から、Yb層の厚さにより、同じ 4×1 の対称性でも、実空間の構造が異なることがわかる。しかしさらに考察を進めて、実空間の構造を求めようとする場合、界面の超構造に関わっている可能性のある原子がYb, Ga, Asと3種類あり、構造解析は困難になる。そこで、Ybの L_m 吸収端近傍の異常分散効果を用いて、この 4×1 構造にYb原子が関係しているかどうかを明らかにした。図2は(1.5, -1.5, 0.04)逆格子点での回折強度が、Ybの異常分

図3 図1からBuergerの方法で求めた M_4 図(P, Q, R, Sは原子位置に対応する)。

散効果の実数部である f' の変化のために、明白な凹部を Yb の L_m 吸収端である 1433.0 eV (8944 eV) 付近に生じさせていることを示している。これらの研究から、Yb 層の厚さによらず Yb 原子が 4×1 構造に関与していることがわかった。次に、図 1 のパターンピーク (A, B) を使って、パターン図を解く方法⁽²⁰⁾により、図 3(a), (b) を得た。異常分散効果の実験結果から図 3 のピーク P, Q, R, S は大きな散乱能を持つ Yb 原子を示していると考えられる。元々の表面の $c(2 \times 8)$ 構造に関する STM の構造解析⁽²¹⁾ と組合せることにより、Yb 層が薄い場合と厚い場合についてそれぞれの構造モデルとして、図 4(a), (b) が得られた。

この構造の違いが直接的に Yb 層に含まれる Yb 原子の数に起因するのか、それとも厚さによる応力に起因するのかなど反応の詳細については今後の研究が待たれるが、以上の結果は、GaAs に対して反応性に富む Yb の場合、界面構造とショットキー障壁の、どちらも界面形成過程で変化していくということが示された。

4. 界面の格子歪

上記の研究などにより界面の原子構造は次第に明らかになりつつあるが、界面の電気特性に対して支配的な物理量は何かという問題についての答えは依然として不明である。もし、界面の欠陥が何らかの関与をしているとすればその欠陥による微小な格子歪が存在するはずである。そこで、その微小な格子歪を検出する試みを最近行っている。シリコン酸化膜界面の研究⁽²²⁾⁽²³⁾ではあるが、方法は普遍的であるので紹介する。

図 4 Yb/GaAs- 4×1 構造の構造モデル ((a) Yb 層が薄い場合, (b) Yb 層が厚い場合)。

図 5 シンクロトロン放射光利用の極微小角入射 X 線回折法の実験配置。X 線は試料表面にすれすれの角度 θ_i で入射される。試料の回折面として用いた (311) 面は試料表面に対し角度 α だけ傾いている。

(1) 極微小角入射 X 線回折法

酸化膜界面の微小格子歪検出のための X 線回折の実験は、シンクロトロン放射光を用いて行った。本実験には、波長可変で強力な X 線源が必要であり、実験室系の線源では実験できない。図 5 にその実験配置を示す。用いた X 線の波長は、0.140 nm、回折面は、X 線が試料表面すれすれに入射 (角度 0.202°) され、大きい角度で射出される斜めの (311) 面である。分光結晶の反射面にも (311) 面を用いており、回折強度曲線の測定に適した実験配置である。このときのシリコン基板 (上層に自然酸化膜を含めて何もなしとしたとき) への X 線の侵入深さは、約 30 nm である。なお、このような実験配置で半導体表面の研磨歪⁽²⁴⁾の検出の研究が行われている。前述の表面や界面に特有の二次元の長周期構造を決定するためのすれすれの角度で入射しすれすれの角度で射出する微小角入射 X 線回折法と区別する意味でこの方法を極微小角入射 X 線回折法と呼ぶ。実際、完全結晶に近い基板の反射を使うために、回折線の角度幅が狭く、従来のものより高精度のゴニオメータを必要とする。

(2) シリコン酸化膜界面の格子歪

シリコン熱酸化膜において、酸化は体積膨張に伴う歪を発生させるはずである。酸化膜が厚い場合にはこのような歪はウェハ全体の反りになるので、反りの量の測定から歪を推定することは古くから行われている。酸化膜が薄い場合には反りまでには至らないが、いろいろな方法が提案されている⁽²⁵⁾。本研究における X 線回折法はこのような格子歪に関して直接的な情報を与える。特に、X 線回折強度曲線の半値幅と形がそれに関係している。各種の試料について、入射角度の低角側 (側) と高角側 (+ 側) に分けて半値幅 (HWHM) を実験的に求めたものを図 6 に示した。図中の Clean は、洗浄しただけの自然酸化膜を意味している。通常の意味での半値幅 (FWHM) は、側と + 側の HWHM を絶対値にしてたしあわせたものである。このような実験配置での回折理論はすでに岸野・高良⁽²⁶⁾により構築されている。図中の破線は、格子歪がないとしたとき、理論計算より求められた HWHM である。

図6 X線回折強度曲線の半値幅(HWHM)。形が非対称であるので、入射角度の低角側(一侧)と高角側(+側)に分けて示した。破線は理論計算より求められた半値幅。特に酸化膜厚が小さいとき低角側のHWHMの絶対値は理論値より大きいことが顕著である。このことは測定した[311]方向に格子が伸びていることを意味している。

歪がないときでも低角側のHWHMが高角側のHWHMより絶対値が大きくピークが非対称であることが分かる。つまり、ピークが非対称だから歪があるとは単純にはいえない。しかし、特に酸化膜厚が小さいとき、低角側のHWHMの絶対値は理論値より大きいことが顕著である。低角側に膨らみを生じさせているので、格子歪($\Delta d/d$ の値で $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度)としては、[311]方向(今回測定しているのが(311)面の反射であるから)に格子が伸びていると結論される。対称性に関する考察から格子が伸びる方向は、[100]方向かそれに垂直な方向のはずである。[100]と[311]のなす角は 25° 程度と小さいので、これは[100]方向に伸びていて、その[311]方向の成分が観測されたと考えるのが妥当であろう。なお、酸化膜厚が図で示された10 nmより大きくなってくると、高角側の方が低角側よりHWHMが大きくなり、これが最終的にはウェハ全体の反りにつながる歪である。今回の実験結果は、極薄の酸化膜ではそれとは異なる逆方向の歪が生じていることを示している。

本研究は、筆者が日本電気㈱に在職中の研究であり、研究の遂行に際して、日本電気㈱の多くの方々にご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。特に、金属/半導体界面に関しては、廣瀬和之氏、水谷 隆氏との共同研究であり、シ

リコン酸化膜界面に関しては、長谷川英司氏、石谷明彦氏、築地 優氏、久保田大志氏、木村 滋氏との共同研究であります。さらに、X線回折の実験全般に関しては、松井純爾氏、水木純一郎氏、廣沢一郎氏との共同研究であります。シンクロトロン放射光を用いたX線回折の実験は主に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で行われました。関係者のご助力に感謝いたします。

文 献

- (1) 秋本晃一, 菊田惺志: 日本結晶学会誌, **26**(1984), 228.
- (2) H.-J. Gossmann, L. C. Feldman and W. M. Gibson: Phys. Rev. Lett., **53**(1984), 294.
- (3) J. M. Gibson, H.-J. Gossmann, J. C. Bean, R. T. Tung and L. C. Feldman: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 355.
- (4) K. Akimoto, J. Mizuki, T. Tatsumi, N. Aizaki and J. Matsui: Surf. Sci., **183**(1987), L297.
- (5) K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirose and J. Matsui: Appl. Surf. Sci., **41/42**(1989), 317.
- (6) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys., **50**(1979), 6927.
- (7) D. J. Tweet, K. Akimoto, T. Tatsumi, I. Hirose, J. Mizuki and J. Matsui: Phys. Rev. Lett., **69**(1992), 2236.
- (8) W. Schottky: Z. Phys., **118**(1942), 539.
- (9) J. Bardeen: Phys. Rev., **71**(1947), 717.
- (10) J. Tersoff: Phys. Rev. Lett., **52**(1984), 465.
- (11) W. E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, N. Newman, T. Kenedelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano and I. Lindau: J. Vac. Sci. Technol., **B6**(1988), 1245.
- (12) 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**(1992), 178.
- (13) W. I. Wang: J. Vac. Sci. & Technol., **B1**(1983), 574.
- (14) J. Mizuki, K. Akimoto, I. Hirose, K. Hirose, T. Mizutani and J. Matsui: J. Vac. Sci. & Technol., **B6**(1988), 31.
- (15) M. D. Pashley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall and P. D. Kirchner: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 2176.
- (16) K. Hirose, K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki, T. Mizutani and J. Matsui: Phys. Rev., **B43**(1991), 4538.
- (17) K. Hirose, H. Tsuda and T. Mizutani: J. Appl. Phys. **64**(1988), 6575.
- (18) K. Hirose, K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki, T. Mizutani and J. Matsui: Phys. Rev., **B39**(1989), 8037.
- (19) K. Akimoto, K. Hirose and J. Mizuki: Phys. Rev., **B44**(1991), 1622.
- (20) M. J. Buerger: *Vector Space and its Applications in Crystal-Structure Investigation*, Wiley, New York, (1959).
- (21) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup and L.-E. Swartz: Phys. Rev. **B41**(1990), 5701.
- (22) 秋本晃一, 長谷川英司: 応用物理, **62**(1993), 1128.
- (23) E. Hasegawa, A. Ishitani, K. Akimoto, M. Tsukiji and N. Ohta: J. Electrochemical Society, **142**(1995), 273.
- (24) 木村 滋, 松井純爾, 石川哲也: 日本結晶学会誌, **35**(1993), 282.
- (25) J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda and E. A. Irene: J. Vac. Sci. Technol., **B7**(1989), 153.
- (26) S. Kishino and K. Kohra: Jpn. J. Appl. Phys., **10**(1971), 551.