

中エネルギーイオン散乱法による SiO₂/Si, Ge/Si 界面の構造解析

西岡 孝・住友 弘二

NTT 基礎研究所 180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

(1993 年 3 月 10 日受理)

Atomic Structures of SiO₂/Si and Ge/Si Interfaces Studied by Using Medium-Energy Ion Scattering

Takashi NISHIOKA and Koji SUMITOMO

Physical Science Laboratory, Basic Research Labs., NTT
Midori-cho 3-9-11, Musashino-shi, Tokyo 180

(Received March 10, 1993)

中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) では、結晶成長もしくは種々のプロセスにより形成された表面層、あるいは埋もれた界面の急峻性、原子の変位、組成に関する知見をほぼ非破壊で得ることができる。MEIS による測定とシミュレーションとの比較解析により、化学処理にて形成した自然酸化膜下の Si(111) 結晶では 2-bilayer 程度の原子が酸化膜側に持ち上がった構造をもつことがわかった。熱酸化膜/Si では自然酸化膜/Si に比べて結晶の Si 原子の変位は小さい。自然酸化膜/Si に見られる結晶 Si の変位は 500°C の熱処理により解消する。MBE 成長をした Ge/Si(111) における界面近傍の Ge 原子は膜厚方向に 0.1~0.2 Å の歪みをもつ。室温で形成した Ge/Si(111) に熱処理を施すと、500°C 以上の温度で Ge と Si 原子の相互拡散が生じ混合層が形成される。熱処理に伴って相互拡散開始前後の温度 (~550°C) までは膜厚方向の歪みが存在しているのに対し、より高温では混合層の形成とともに歪みが緩和されることが示された。

1. はじめに

半導体プロセス技術の微細化が進むに従ってデバイスもしくは回路全体に対して「表面」の占める割合はますます大きくなり、表面および表面下、数ないし数十 ML 程度で起きている現象の理解、物性の把握は重要になっている。また、人為的に材料の組成・構成を制御し所望の物性を実現する試みが種々行われようとしているが、その際にも現に得られている表面や界面の構造に関する知見が制御性の発揮には必須となる。構造情報のなかで最も基本的なものは原子配置に関するもので、原子配置に対応して得られる電子状態の制御を介してデバイス特性の向上、新デバイスの実現へとつながっていく。イオン散乱法は、主として結晶構造や原子配置の変化を高精度で探る手法であり、その特徴としては、実空間での解析であること、散乱軌道の追跡は比較的単純な過程で記

述できること、などにある。特に、100 keV 程度の中エネルギー領域では高・低エネルギーイオン散乱法の特徴をあわせもった分析が可能である。表 1 に中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) の利点を他の分析手法と比較して示す。M1) で示した特徴および物質内部の分析においては高エネルギーイオン散乱法の利点と共通し、表面敏感性は低エネルギーイオン散乱法の利点と共通するものである。特に MEIS では実用的なサイズの静電型分析器が駆使できるため、散乱イオンのエネルギーと角度を高分解能で測定できる。すなわち、これは表面界面の原子の変位を高精度で得ることができることを意味する。表面近傍では入射したイオンが標的物質原子と相互作用して被るエネルギー損失のあいまいさ (straggling) が小さく、表面下数十 ML 程度以下の浅い部分の解析には静電型分析器の高分解能という特徴を活かすことができ高精度の構造の情報が得られる。このように MEIS

表 1 MEIS の特徴 (1)

利 点	他手法の問題点
M1) 機構が単純 ・ 1 回散乱 ・ 散乱ポテンシャル単純 ・ (蒸着量/原子数)の定量性良好 [絶対値]	多重散乱/LEED 複雑/LEIS 定量は相対値より得る/ AES・XPS
M2) 表面のみでなくある程度の深さにわたって分析可 ・ 埋もれた界面にも適用可	表面不得意/従来法 RBS 最表面のみ/LEIS・STM
M3) 深さ分解能/表面原子位置精度大 ・ 表面で 0.1 Å 以下 ・ 内部で 1~数 Å	内部で 100 Å/従来法 RBS
M4) 一応非破壊	

表 2 MEIS の特徴 (2)

欠 点	課題; 対処法
D1) 電子状態分析が不可	複合機能装置/ 他手法との組合せ
D2) 分析領域が大きい (1 mm 径弱)	マイクロビーム (開発途上)
D3) 原子量が近い元素の区別が付きにくい (Ga と As など)	高エネルギー分解能 2次元位置敏感検出器 (開発途上)

は、結晶成長もしくは種々のプロセスにより形成された表面層のみならず、埋もれた界面の原子の位置に関する知見を得るには有力な手段である。MEIS の長所のみを述べるのは公平ではないので現状の短所を表 2 に指摘しておく。本報では、MEIS の例として、Si(111) 上に 1 nm 程度の酸化膜、あるいは数 ML の層状 Ge を形成した試料を取り上げ界面の原子の位置を解析した結果を述べる。実験では、 H^+ (100 keV) を入射イオンとして用いた。表面および界面の原子の変位を高精度で解析するために入射・散乱双方が結晶軸に沿った方向をとる double-alignment (channeling/blocking) の配置¹⁾を主

として用いた。

2. 酸化膜/Si 界面

Si 酸化膜の研究は、酸素の吸着/脱離、Si および酸素を分子ビームとして基板に供給して形成した場合などまで含め多くの機関で行われており、その手法も構造に関する実験的なものに限っても STM²⁻⁴⁾, XPS^{5,6)}, X線回折⁷⁾, イオン散乱⁸⁾など多岐にわたる。ここでは、これまで知られていない酸化膜/Si 界面の結晶側 Si 原子の構造を解析した結果を述べる。

実験に用いた試料は、通常の洗浄を行った後、熱 HNO_3 処理により自然酸化膜 (1.0 nm) を形成したもの、および乾燥酸素中で 700°C、5 分間熱酸化 (1.6 nm) をしたものの 2 種類である。図 1 に測定例の概要を模式的に示す。 $(\bar{1}10)$ 面を散乱面としイオンを $[00\bar{1}]$ channeling 方向から入射させた。散乱イオンは $[110]$ 方位 (散乱角 90°) および $[111]$ 方位 (散乱角 125.3°) を中心とする $\sim 23^\circ$ の範囲を位置敏感型検出器により測定した。散乱イオンのエネルギー分析を行うことにより、エネルギー損失の差による界面近傍およびバルク結晶からの散乱強度分布を図に示すように分離して測定することができる。図 2 は一連の MEIS 測定で得られた散乱強度のエネルギーおよび散乱角度依存性の一例である。Si および O からの散乱信号が重畳して現れ、図中に示すように Si ピークの低エネルギー側の tail の部分に酸化膜/Si 界面の結晶側の構造を反映した散乱強度の角度分布が現れている。結晶内の深い位置からの散乱は大きいエネルギー損失を受けるためより低エネルギー側に現れる。図 3 に散乱強度分布の等高線図を自然酸化膜・熱酸化膜で比較したものを示す。図中の矢印で示すように、熱酸化膜では界面近傍においてもバルク中と同様に散乱角度 90° ($[110]$ 方位) に blocking dip の最小値があるのに対し、自然酸化膜では界面近傍で dip の最小値が高散乱角側にシフトしている。散乱強度を適当なエネルギー幅

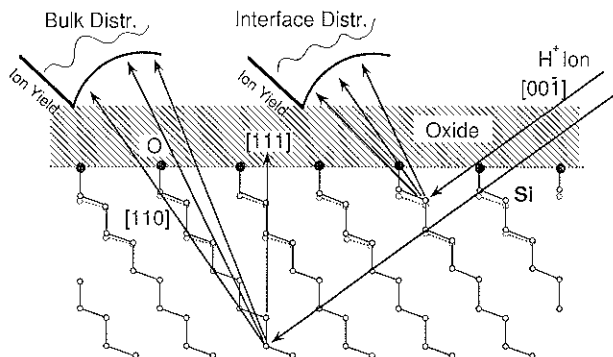


図 1 酸化膜/Si(111) における MEIS 測定の概要

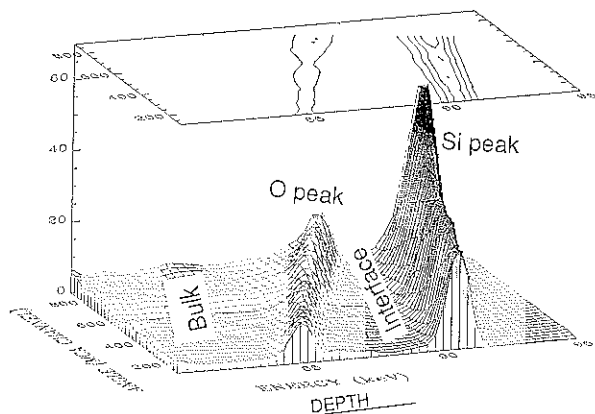


図 2 散乱強度のエネルギーおよび散乱角度依存性の一例
散乱強度はエネルギーと散乱角度の関数として得られる

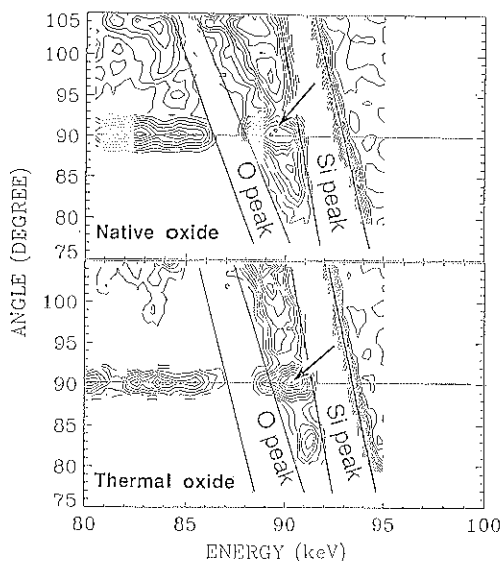


図 3 自然酸化膜/Si と熱酸化膜/Si の散乱強度分布の等高線図

矢印で示すように、熱酸化膜では界面近傍においてもバルク中と同様に散乱角度 90° に blocking dip の最小値があるのに対し、自然酸化膜では界面近傍で dip の最小値が高散乱角側にシフトしている

で積分し界面およびバルクからの散乱角度分布をそれぞれ求めた結果を図 4 に示す。入射・散乱方位関係は図 1 を参照されたい。バルク中および熱酸化膜界面では単一の $[110]$ blocking dip を示すのに対して自然酸化膜の界面では割れた dip となる。図 5 に、自然酸化膜を他の散乱配置 $[00\bar{1}]$ 入射・ $[111]$ 散乱すなわち試料法線方向散乱；図 1 参照）で測定した場合の角度分布を示す。この配置では 125.3° の dip が試料法線方向の blocking を表わし、この方向では blocking の原因とな

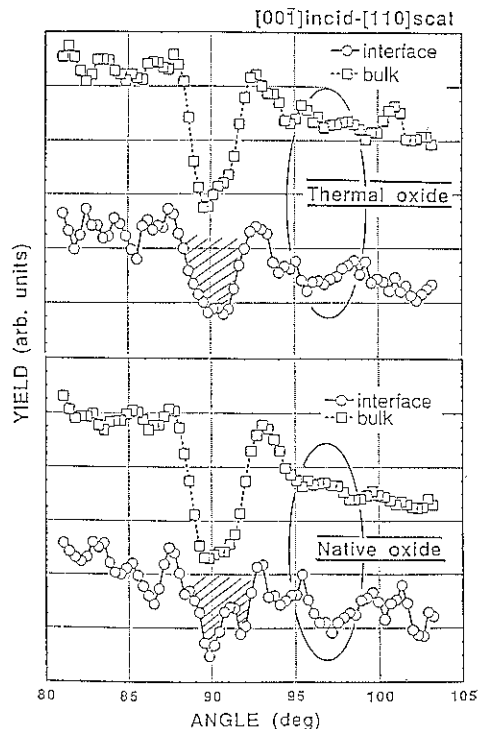


図 4 自然酸化膜/Si と熱酸化膜/Si の界面およびバルクにおける散乱強度の角度分布
バルク中および熱酸化膜界面では単一の $[110]$ blocking dip を示すのに対して自然酸化膜界面では割れた dip となる

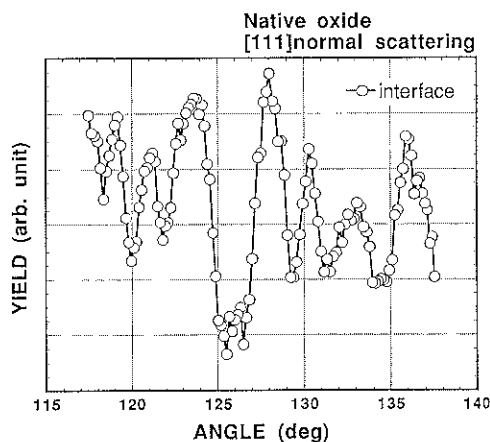


図 5 自然酸化膜/Si における試料法線方向散乱による角度分布

った上層部の原子の膜厚方向の変位に対しては dip のシフトを生じないのに対して、膜面方向の変位に対しては敏感に dip がシフトする。図 5 では明確なシフトもしくは分裂が現れていないため、界面近傍の結晶原子の膜面方向の変位は、実験の精度をも考慮するとおよそ $0.1 \text{ \AA}$

以下であると結論される。以上の結果を考慮し、図4に示す自然酸化膜界面での特徴的な分布を説明するためにイオン散乱の Monte Carlo simulation⁹⁾を行った。計算では、結晶 Si と直接結合する酸素原子を除いて酸化側の原子はランダムに配置しているとした。Molière ポテンシャルを用い、格子振動振幅を $0.078 \text{ \AA}$ として計算を行った結果、このような割れた dip となるには自然酸化膜の界面直下 2-bilayer の Si 結晶原子が酸化膜側に変位しているとする実験とよく一致する¹⁰⁾。図6に用いた構造モデルと simulation 結果を示す。一方、熱酸化膜では自然酸化膜に比較して界面近傍の Si 結晶原子の変位は小さい ($< 0.1 \text{ \AA}$) ことも判明した。自然酸化膜と熱酸化膜におけるこのような結晶原子変位の差異は、酸化進行中の反応環境の違いにより起こってることが考えられる。たとえば熱酸化では、膜形成時の加熱過程により系がアニールされ酸化膜側と結晶側との歪み量の分配が自然酸化膜のような低温過程とは異なってくる可能性がある。図7は、自然酸化膜を真空中で熱処理

(10分) したときの角度分布の変化を見たもので、 500°C 程度で $[110]$ blocking が単一の dip になっているのがわかる。これは、熱処理により界面の結晶 Si 原子の変位が熱酸化膜のそれに近くなることを示すもので、酸化膜側のアニールによる構造変化とあいまって界面電子特性の変化と関連づけることができるかもしれない。

3. Ge/Si 界面

Ge/Si ヘテロ構造は化合物半導体に見られるようなバンド構造制御 (バンドエンジニアリング) を、材料としての蓄積・成熟度のより大きい Si をベースとして実現しようとする場合に重要となるもので、ヘテロバイポーラトランジスタの研究^{11,12)}・超格子形成による直接遷移型バンド構造実現をめざした研究^{13,14)} などを通して検討が進んでいる。Ge/Si 系ヘテロ構造に対して制御といえるまで踏み込むためには、界面の構造・歪み・成長に付随する現象の理解が不可欠である。ここでは、Si(111) 清浄面上に Ge を数 ML 形成した試料を解析した結果について述べる。

実験には、 400°C で層状成長から島状成長への臨界膜厚 (4 ML) の Ge を MBE 成長させたもの、および室温蒸着 (2~6 ML) 後 $200\sim 770^\circ\text{C}$ で熱処理し固相エピ成長 (SPE) させた試料を用いた。比較のために Si(111) 上に水素を飽和吸着させた試料も用いた。MEIS 測定の幾何学的配置としては、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 入射・ $[111]$ 散乱、 $[\bar{1}\bar{1}4]$ 入射・ $[11\bar{1}]$ 散乱を主に用いた。図8は、Si からの表面散乱角度分布を示す。図8(a) の水素吸着試料では $[111]$ dip がほとんど存在しない。一般に $[\bar{1}\bar{1}1]$ 入射では最表面以外の Si 原子は理想的にはすべて shadowing されてしまうため明確な blocking は生じない。このことより水素吸着 Si では最上層 Si に至るまでバルクの周

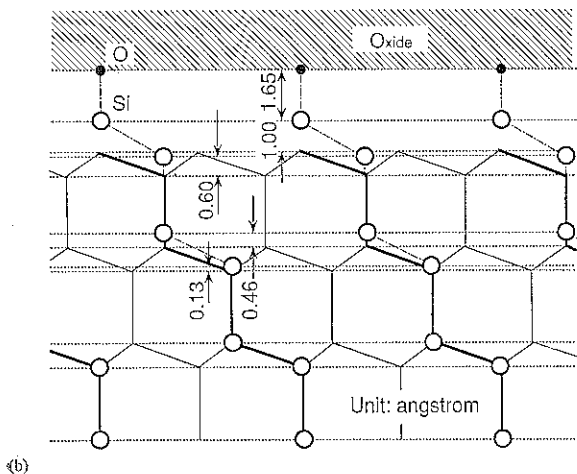
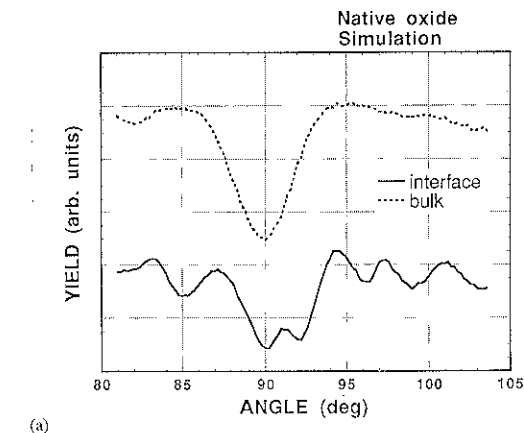


図6 Simulation に用いた構造モデルと計算結果

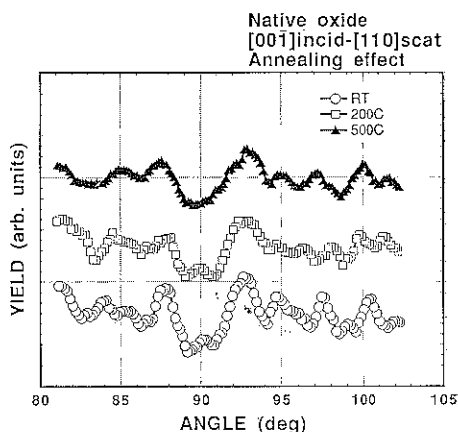


図7 自然酸化膜を真空中で熱処理したときの変化

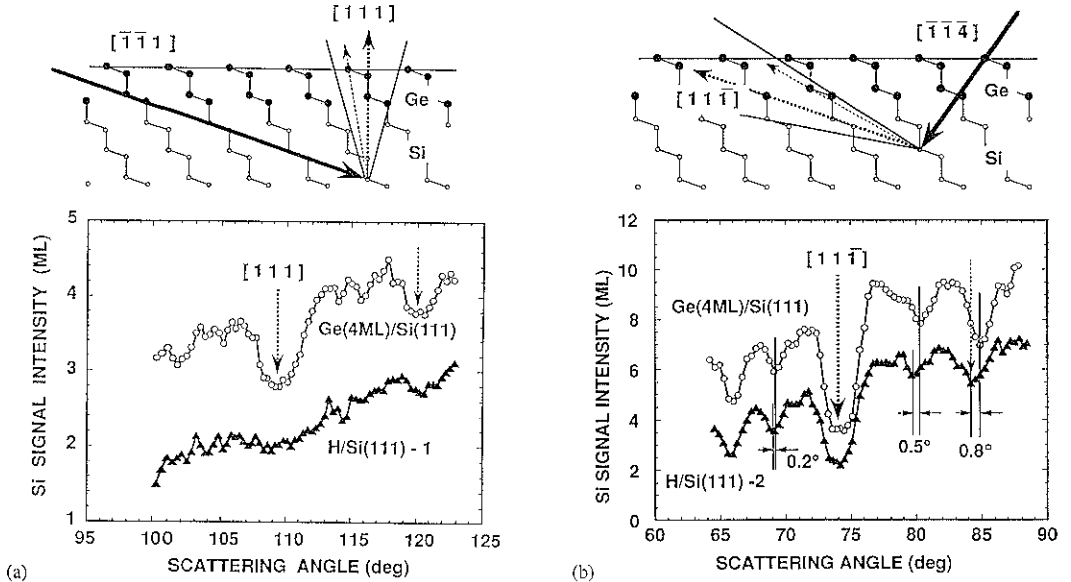


図 8 水素吸着 Si と MBE-Ge/Si からの表面散乱角度分布
(a) $[111]$ 入射・ $[111]$ 散乱, (b) $[111]$ 入射・ $[111]$ 散乱

期性を保っており、無歪みであることがわかった。一方、MBE-Ge 試料では顕著な dip が見られる。これは成長に伴い界面近傍の Si 原子が歪みを受け変位することにより界面で channeling 条件が崩れ、より深い Si 原子からの散乱による blocking の寄与が増大していることを示している。図 8(b) に示す角度ずれより、界面 Ge, Si 原子は試料法線方向に $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ 歪みをもつこと、最表面 Ge は界面に比べてより大きく歪んでいることがわかった。図 9 は、4 ML の厚さの SPE-Ge 試料における特定の散乱角での Ge および Si からの表面ピークを示したもので、熱処理温度に対する変化を求めた結果である。500°C 以上の熱処理温度で Ge ピークは低エネルギー側に tailing を生じる。これは Ge 原子の

下方への拡散もしくは島状化を表わす。また高温になると Ge 原子の秩序化が進み channeling 条件が満たされる方向に進むため、Ge ピーク強度は減少する。RHEED・透過電子顕微鏡観察により 4 ML の試料は島状化が起こらないことが確認されている¹⁵⁾ ことから、Si ピークに見られる 500°C 以上での高エネルギー側の立ち上がりの変化とあわせて、4 ML 試料における Ge/Si 原子の相互拡散が起きていることを示している。6 ML の試料では 500°C 以下で 4 ML の試料と同等の位置まで Si ピークの高エネルギー側の立ち上がりが見かけ上 4 ML の試料と同程度になっていることを意味する。一方、RHEED や透過電子顕微鏡では島状化が起きている

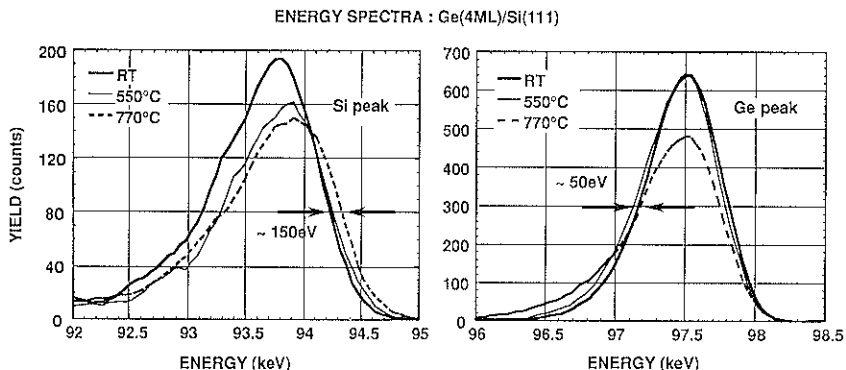
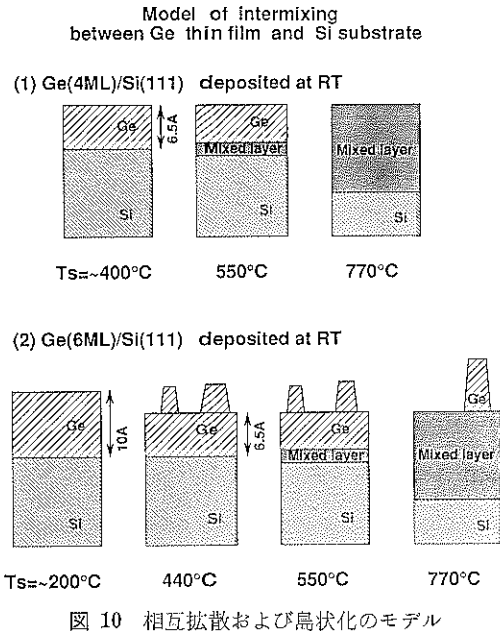


図 9 SPE-Ge(4ML)/Si のエネルギースペクトルの熱処理による変化
(a) Si 表面からの散乱スペクトル, (b) Ge 表面からの散乱スペクトル



(4 ML 以上で起こる) ことが観察されることをあわせて考えると、図 10 のような相互拡散や島状化が起こっているものと推察される。図 11 は熱処理に伴う Si ピークの $[33\bar{2}]$ blocking dip の変化を示したものである。550°C 付近でいったん低散乱角にシフトしているが、さらに高温でアニールを行うとバルクに近い値に戻る。これは、相互拡散開始前後の温度では図 11 に示すような膜厚方向の歪みが Ge および Si 中に存在するのに対して、相互拡散が十分進んだ高温では歪みが緩和されることを示唆している。MEIS 測定を用いれば、ここに述べた例のように埋もれた層における $1 \text{ \AA}$ 程度以上にわたる Ge や Si 原子の移動および $0.1 \text{ \AA}$ 以下のオーダーの格子位置よりのずれを検出することが可能である。

4. ま と め

以上のように、MEIS では散乱イオンの高エネルギー分解能/高角度分解能での測定を活用することにより、結晶成長もしくは種々のプロセスにより形成された表面層、特に埋もれた界面の急峻性、原子の変位、組成に関する知見を得ることができる。

得られた主な結果はつぎに示すとおりである。

- (1) 化学処理により形成した自然酸化膜下 Si(111) 結晶は 2-bilayer 程度の原子が酸化膜側に持ち上がった構造をもつ。
- (2) 熱酸化膜系では上記自然酸化膜系に比べて結晶 Si 原子変位は小さい。
- (3) 自然酸化膜系に見られる結晶 Si の変位は 500°C の

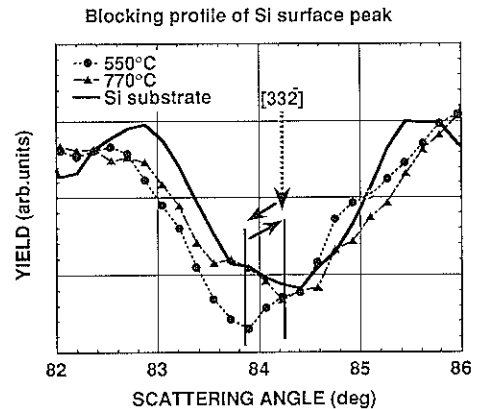
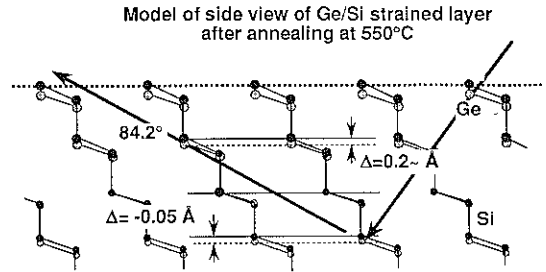


図 11 熱処理に伴う Si ピークの $[33\bar{2}]$ blocking dip の変化

550°C 付近でいったん低散乱角にシフトした後、さらに高温でアニールを行うとバルクに近い値に戻る

アニールにより解消する。

- (4) MBE-Ge/Si(111) における界面近傍の Ge 原子は膜厚方向に $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ の歪みをもつ。最表面 Ge は界面に比べてより大きく歪んでいる。
- (5) SPE-Ge/Si(111) では 500°C 以上の温度で Ge・Si 原子の相互拡散が生じ、混合層が形成される。
- (6) 固相成長に伴って相互拡散開始前後の温度 ($\sim 550^\circ\text{C}$) までは膜厚方向の歪みが存在しているのに対し、より高温では混合層の形成とともに歪みが緩和される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、篠田幸信、清水延男、日比野浩樹、C. Heimlich、小林慶裕、K. Prabhakaran の各氏に実験上の多くの協力をいただきました。また、NTT 基礎研究所木村所長、堀越部長、荻野グループリーダー、NTT 光エレクトロニクス研究所杉井部長より直接・間接に多くの指導・支援をいただきました。ここに、お礼申し上げます。

文 献

- 1) J.F. van der Veen: Surf. Sci. Rep. **5**, 199 (1985).
- 2) Ph. Avouris and In-Whan Lyo: Surf. Sci. **242**, 1 (1991).
- 3) J.P. Pelz and R.H. Koch: J. Vac. Sci. Tech. **B 9**, 775 (1991).
- 4) K.E. Johnson and T. Engel: Phys. Rev. Lett. **69**, 339 (1992).
- 5) F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger: Phys. Rev. **B 38**, 6084 (1988).
- 6) T. Hattori, T. Takase, H. Yamagishi, R. Sugino, Y. Nara and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L296 (1989).
- 7) I. Hirosawa, K. Akimoto, T. Tatsumi, J. Mizuki and J. Matsui: J. Cryst. Growth **103**, 150 (1990).
- 8) R. Haight and L.C. Feldman: J. Appl. Phys. **53**, 4884 (1982).
- 9) J.W. Frenken, R.M. Tromp and J.F. van der Veen: Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. **B 17**, 334 (1986).
- 10) T. Nishioka, Y. Shinoda, C. Heimlich, Y. Kobayashi, H. Hibino and K. Sugii: Ext. Abs. 1991 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, p 29.
- 11) S. Iyer, G.L. Patton, J.M.C. Stork, B.S. Meyerson and D.L. Harame: IEEE Trans. Electron Dev. Lett. **36**, 2043 (1989).
- 12) G.L. Patton, J.H. Comfort, B.S. Meyerson, E.F. Crabbe, G.J.E. De Fresart, J.M. Stork, J.Y.-C. Sun, D.L. Harame and J.N. Burghartz: IEEE Electron Dev. Lett. **11**, 171 (1990).
- 13) T.P. Pearsall, J. Bevk, L. Feldman, J.M. Bonar and J.P. Mannaerts: Phys. Rev. Lett. **58**, 729 (1986).
- 14) G. Abstreiter, K. Eberl, E. Friess, W. Wegscheider and R. Zachai: J. Cryst. Growth **95**, 431 (1989).
- 15) Y. Shinoda, N. Shimizu, H. Hibino, T. Nishioka, C. Heimlich, Y. Kobayashi, S. Ishizawa, K. Sugii and M. Seki: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 112 (1992).