

Si(001)におけるGeデルタドーブ層の挙動[†]

—TOF-LEISによる観察—

椎崎貴史・布瀬暁志・久次米繁範

川本 清・片山光浩・尾浦憲治郎

大阪大学工学部電子工学科 番 565 大阪府吹田市山田丘2-1

(1997年2月3日受付；1997年2月27日掲載決定)

Behavior of Ge δ -doped Layer in Si(001) Observed by TOF-LEIS

Takashi SHIZAKI, Takashi FUSE, Shigenori KUJIME,
Kiyoshi KAWAMOTO, Mitsuhiro KATAYAMA and Kenjiro OURA

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received February 3, 1997 ; Accepted February 27, 1997)

We have investigated a Ge δ -doped layer in Si(001) formed by solid phase epitaxy (SPE) using time-of-flight low-energy ion scattering spectroscopy (TOF-LEIS). The Ge δ -doped layer was formed by annealing a Si buffer layer deposited on a Ge(1ML)/Si(001) surface. We found that Ge atoms diffuse from the δ -doped layer around the interface as a result of SPE growth of the Si buffer layer. Incident angle dependence of Ge and Si intensities at various annealing temperatures showed that the Ge atoms began to occupy Si lattice sites above 300 °C; indicating Ge-Si alloying near the interface region, and that the diffusion of Ge atoms was promoted above 500 °C accompanied by the crystallization process of the Si buffer layer. The thickness of the Si_{1-x}Ge_x layer at 600 °C was estimated to be about 30 Å, where the Si buffer layer was nearly perfectly crystallized.

1. は じ め に

Ge/Si系ヘテロ構造は半導体デバイスにおける高キャリア移動度の実現や光デバイスの作成に関連して重要であり、Ge/Siの界面構造の急峻性はデバイスの特性を左右する大きな因子の一つである。その中で、近年においては原子層レベルの界面急峻性をもったデルタドーブ構造が要求されている。Geデルタドーブ層は、Si中に1原子層のGeを挟み込んだ構造をとり、Geの濃度分布がデルタ関数的に変化しているものである。理想的にはGeは1原子層のみに集中しているものが望ましいが、実際にはSiバッファ層の結晶成長過程においてGeの拡散や表面偏析等が起こり、界面付近にはある濃度分布をもったSi_{1-x}Ge_x層を形成する。このため、より急峻な構造を

作成するためには、Ge/Siの界面におけるGe原子の挙動を観察する必要がある。Geデルタドーブ層の研究については、固相エピタキシー (Solid Phase Epitaxy ; SPE) や分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy ; MBE) を用いたGeドーブ層の形成に関する報告¹⁻³⁾があるが、それらの研究はまだ緒についたばかりであり、デルタドーブ層の原子構造やその動的過程については明らかではない。

上述のような試料に対しては、表面のみならず試料内部の界面まで観察する必要がある、しかも、成長温度ごとにその場測定を行わなくてはならない。この条件を満たす手法として、本研究では飛行時間型低速イオン散乱分光法 (Time Of Flight Low Energy Ion Scattering spectroscopy ; TOF-LEIS)^{4,5)}を用いた。ただし、プローブイオンのエネルギーは界面観察のためにやや高めに設定され、準中エネルギーの領域にある。これによって、従来、

[†] 第16回表面科学講演大会 (1996年11月28日～11月29日) にて発表

試料表面最外層のみに敏感であったLEISを、試料内部にまでおよぶ観察にまで拡張することが可能となる^{6,7)}。このエネルギー領域におけるイオン散乱法を用いると、中速イオン散乱分光法 (Medium Energy Ion Scattering spectroscopy; MEIS) のようにイオンのエネルギー損失から深さ方向の観察⁸⁾が可能であるうえ、シャドーコーン解析を用いた界面構造の解析も可能であるため、表面近傍から浅い界面領域にかけての原子層のその場観察に対してきわめて有効である。

本研究では、プローブイオンのエネルギーを5~20 keVに加速可能な飛行時間型低速イオン散乱分光装置⁹⁾を用いて、固相成長によって作成したGeデルタドーブ層を観察し、アニール温度に対するGe原子の拡散およびSi層の結晶化についての動的過程を解析した。その結果、アニール温度が約300℃に達するとGe原子がSiの格子位置に移動し始め、約500℃になるとGeの拡散も顕著になり、Siバッファ層の結晶成長がほぼ完了する600℃においてはGeの拡散長は約30Åであることがわかった。

2. 実験方法

実験に用いた試料はSi(001) (n型, 比抵抗25~50Ω cm)である。Si清浄表面上に基板温度400℃でGeを1 ML蒸着し、その後、室温でSiを50Å蒸着した。そして、試料を200~700℃で加熱することによって固相成長させ、その動的過程を観察した。

測定には低速イオン散乱分光装置を用い、プローブに10 keVのHe⁺を使用した。装置の詳細については他の文献を参照されたい^{7,9)}。概略を述べると、この装置は、イオン源、ビーム光学制御系、および検出器 (Micro-Channel Plate; MCP) とが同軸上に配置されており、イオンビームがMCPを通過してから試料によって散乱され、完全に180°の散乱角で後方散乱された粒子がMCPに検出されるまでの飛行時間を測定することにより、散乱粒子のエネルギースペクトルを測定する。チャンパー内には、Si蒸着源としてEB (Electron Beam) 蒸着源、Ge蒸着源としてヌーセンセル (Knudsen-cell)、およびそれらの膜厚測定のための水晶振動子膜厚計を備えている。また、この装置は2つのMCPを備えている。一方は、上で述べたように散乱角180°の直衝突条件での測定が可能であり、本実験において散乱粒子の信号強度の入射角依存性の測定に使用した。もう一方は、散乱角167°の位置に設けてあり、飛行距離を長く設定したもので、時間分解能の良い測定ができるため、Geの分布を調べる際のスペクトル解析に使用した。測定時の真空度は約5×10⁻⁸Pa、GeおよびSi蒸着時は10⁻⁶Pa台であった。

3. 結果および考察

まず、Si(001)基板上にGeを1 ML蒸着した試料について示す。Fig. 1(a)は、この試料に対する[100]方位におけるSiおよびGeの散乱強度の入射角依存性 (表面ノーマル方向からの角度)である。Siの散乱強度がチャネリングによりSi(001)の結晶列方向で減少していることから、Si原子がこれらの方向に整列していることがわかり、Si基板が結晶化していることが確認できる。一方、Geの散乱強度は低入射角ではほとんど変化はないが、高入射角 (表面からかすりの角) で急激に増加していることから、Ge原子が2次元層を形成していることがわかる。

次に、上述の基板上にSiを50Å室温蒸着したときの入射角依存性をFig. 1(b)に示す。ここで、Siの散乱強度変化を見ると、Ge/Si(001)の場合 (Fig. 1(a))に比べ、整列軸方向での強度減少があまり顕著ではない。こ

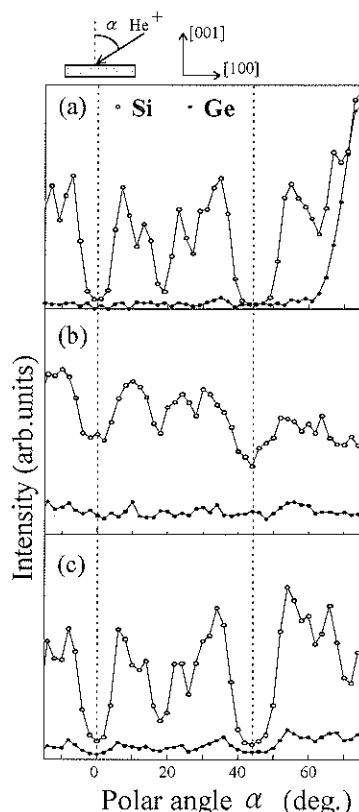


Fig. 1 Polar angle dependence of Si and Ge signal intensities along the [100] azimuth scattered from (a) Ge(1ML)/Si(001), (b) amorphous-Si/Ge(1ML)/Si(001) and (c) crystallized-Si/Ge(1ML)/Si(001).

れは、Ge/Si上にチャネリングの影響のないアモルファス層があるためである。しかし、それでもなお散乱強度の変化が見られるのは、プローブイオンがSi基板結晶まで到達し、その信号を反映しているためである。また、Geの散乱強度が高入射角側で増加しなくなっているのは、最表面がSiで覆われたためである。

さらに、この試料に対してアニール処理を施し、結晶成長させたときの入射角依存性はFig. 1(c)のようになった。アニール温度は600℃で、5分間の加熱を行った。Siの散乱強度の変化は、Si蒸着直後 (Fig. 1(b)) に比べ、チャネリングによる強度の減少が顕著であり、Si蒸着前 (Fig. 1(a)) とほぼ同じであることがわかる。このことから、600℃のアニールによってSi層が結晶化していることがわかる。一方、Geの強度はFig. 1(a), (b)とは異なり、Siの強度変化に追従するような形で変化している。これは、GeがSiと同じ構造をもって分布していることを示しており、GeがSiの格子位置を占めていることがわかる。

以上より、600℃のアニール処理によってSiバッファ層の固相成長がほぼ完了している様子がわかるが、その動的過程を調べるために、アニール温度を変化させた場合の飛行時間スペクトルを測定した。Ge蒸着直後とその上にSiを室温蒸着したときのスペクトルをFig. 2に示す。ここでの入射方向は $[1\bar{1}0]$ チャネリング方向である。2つのスペクトルを比べると、Siが蒸着されることによってGeピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、プローブがSi層を通過する際のエネルギー損失によるもので、ここからGeの深さ方向の分

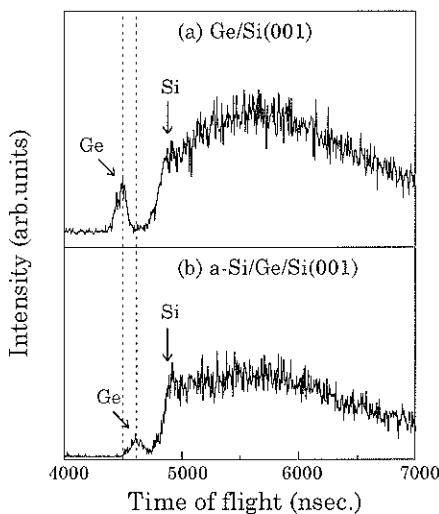


Fig. 2 TOF spectra of (a) Ge/Si(001) and (b) amorphous-Si/Ge/Si(001).

布を測定することができる。エネルギーのシフト量からSi中での He^+ イオンの阻止能を見積もると、約7.2 eV/Åとなり、Zieglerらの求めた阻止能⁸⁾の値4.7 eV/Åと異なる。この理由の詳細は定かではないが、本実験に用いたエネルギー領域 (10 keV) にあるイオンをプローブに用いた場合、原子核の相互作用による阻止能よりも電子による阻止能が優位に作用するためではないかと思われる。

試料にアニール処理を施すと、結晶成長に伴いGeによるスペクトル構造が変化する。試料に様々な温度のアニール処理を施した時のスペクトルのGe信号のピーク位置および半値幅のアニール温度に対する変化をFig. 3に示す。ピーク位置 (a) は、入射エネルギーに対する散乱後のエネルギーの比であり、Geが深さ方向のどの位置に多く存在するかを表す。また、半値幅 (b) は、飛行時間スペクトルをエネルギースペクトルに変換したときのピークの半値幅であり、Ge原子がどの程度の膜厚をもって拡散しているかを表す。アニール温度は200–600℃で、それぞれ5分間の処理を行った。また、入射角は $[1\bar{1}0]$ チャネリング方向 (45°) およびそのフォーカシング方向 (37°) である。まず、ピーク位置の変化を見ると、アニール処理を施しても、どちらの入射角にお

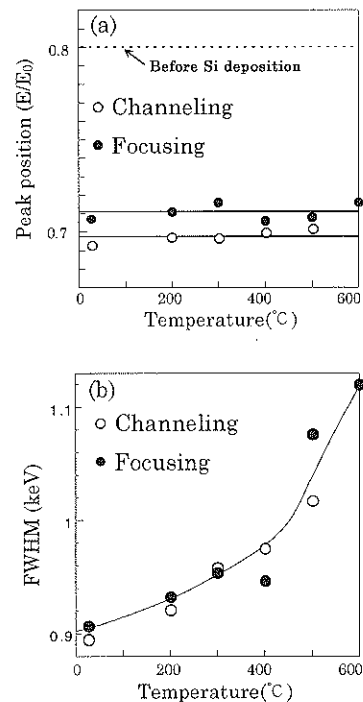


Fig. 3 (a) Peak position and (b) full width at half-maximum of Ge signal extracted from TOF spectra.

いてもほとんど変化がないことがわかる。チャネリング方向とフォーカシング方向で位置が異なるのは、入射角によってプローブが膜中を通過する距離が異なるためである。Fig. 3(a) から、Ge層は界面付近で最も密度が高く、界面を中心に分布していることがわかる。一方、ピーク半値幅はアニール温度上昇と共に増加しており、Geが拡散していることがわかる。この半値幅の変化から、上述したプローブイオンの阻止能の実験値を用いて、拡散後のGeの膜厚を見積もると、600 °Cで約30 Åであることがわかる。

次に、GeおよびSiの散乱強度の温度変化を調べた。Fig. 4はGeおよびSiのそれぞれ[101]チャネリング方向とフォーカシング方向に入射したときの散乱強度変化である。Geの散乱強度をみると、チャネリング方向で300 °C付近から強度の減少が始まっている。これは、GeがSiの格子位置に入ったためにSi原子によってシャドーイング効果をうけ、イオン散乱に寄与しなくなるためである。このことは、界面付近のSi層の結晶化が約300 °C以上で始まることを示唆している。一方、フォーカシング方向では500 °Cを境に減少が顕著になっている。フォーカシング方向で観察するとGeが格子位置にあっても観察されるが、この強度が減少するのはGeが拡散したた

めであると考えられ、Geの拡散が500 °C以上で顕著になることがわかる。Siの強度変化を見ると、チャネリング方向で500 °C以上になると強度が急激に減少している。これは、この温度以上でアモルファスSi層の結晶化が深さ方向の全領域にわたって促進されることを示しており、600 °Cになると結晶化がほぼ完了していることがわかる。

最後に、本研究における固相成長によるGeデルタドープ層の観察結果と従来のMBEによる結果^{1-3,10)}との差異について議論する。MBEによってSiバッファ層を成長させると、成長温度や膜厚にも依存するが、概して、Geの一部はSi蒸着中に拡散し表面にまで偏析する。Nakagawaらの結果¹⁰⁾によれば、成長温度が500 °C以上では表面偏析が抑制されるという報告があるが、この場合でも、Geの拡散長は100 Å付近であり、Siバッファ層の膜厚がこれより小さい場合、Geは表面偏析する。固相成長の場合、Geの拡散はSi蒸着中ではなくアニール処理中に起こるため、この点においてMBEによる結晶成長とは異なっている。50 ÅのSiバッファ層を固相成長で作成すると、Geの表面偏析はほとんどなく、界面付近の30 Å程度の領域に集中させることができる。これは、デルタドープ層から拡散したGe原子が界面付近でSiの格子位置に入って、Ge-Siの安定な合金層を形成するため、表面偏析が抑制されることによると考えられる。

4. ま と め

TOF-LEISを用いてSi(001)におけるGeデルタドープ層の観察を行った。Si/Ge(1ML)/Si(001)の固相成長の系において、Geのデルタドープ層は結晶成長に伴って次のような挙動を示すことがわかった。Si(001)基板上のGeの2次元層(1ML)の上にSiを室温蒸着した後、アニール処理を施し、結晶成長させると、アニール温度が約300 °Cに達すると、界面付近でのSiの結晶化に伴ってGeがSiの格子位置に移動し始め、界面付近でGe-Siの合金層を形成する。約500 °CになるとSi層の結晶化が深さ方向の全領域にわたって促進され、同時に、ドープ層からのGeの拡散も顕著になる。そして、結晶成長がほぼ完了する600 °Cにおいては、Geは約30 Åの膜厚をもって拡散していることがわかった。

文 献

- 1) J. Falta, D. Bahr, G. Maretlik, B.H. Muller and M. Hoegen: Appl. Phys. Lett. **68**, 1394 (1996).
- 2) J. Falta, T. Gog, G. Maretlik, B.H. Muller and M. Hoegen: Phys. Rev. B **51**, 7598 (1995).

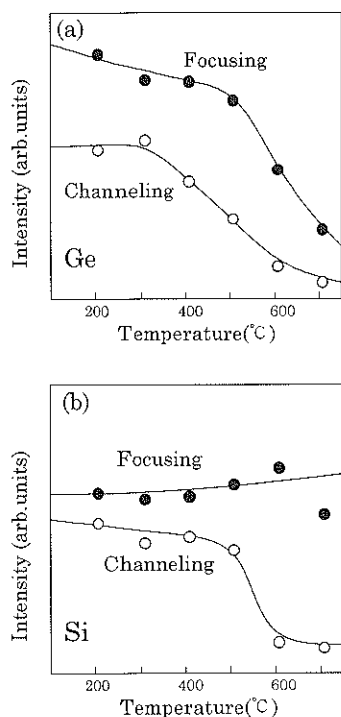


Fig. 4 Transitions of (a) Ge and (b) Si signal intensities versus annealing temperature.

- 3) M. Takahashi, S. Nakatani, T. Takahashi, X. Zhang, M. Ando, S. Fukumitsu and Y. Shiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2278 (1995).
- 4) K. Sumitomo, K. Oura, I. Katayama, F. Shoji and T. Hanawa: Nucl. Instrum. Methods B **33**, 871 (1988).
- 5) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima and M. Aono: Nucl. Instrum. Methods B **33**, 857 (1988).
- 6) K. Kawamoto, T. Mori, S. Kujime and K. Oura: Surf. Sci. **363**, 156 (1995).
- 7) S. Sugden, C.J. Sofield, T.C.Q. Noakes, R.A.A. Kubiak and C.F. McConville: Appl. Phys. Lett. **66**, 2849 (1995).
- 8) J.F. Ziegler: "Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter" (Pergamon, New York, 1997).
- 9) K. Kawamoto, K. Inari, T. Mori and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4917 (1995).
- 10) K. Nakagawa, A. Nishida, Y. Kimura and T. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1331 (1994).