

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360006
 研究課題名（和文） 半導体結晶成長その場観察のためのX線散乱測定装置の開発
 研究課題名（英文） Development of X-ray scattering measurement system
 for in-situ observations of semiconductor crystalline growth
 研究代表者
 田淵 雅夫 (TABUCHI MASAO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：90222124

研究成果の概要：

究極の半導体デバイス開発に必要な、1原子層の精度で界面を評価するX線CTR散乱測定の新しい測定系の開発を行った。固定された試料結晶が焦点に来るように集光されたX線源と2次元の検出器を組み合わせることで、1) 実験室レベルのX線源で実現可能、2) 可動部を不要、3) 他の装置等との組み合わせ可能、などの様々な利点を持つ測定系が構築でき、従来のより大型の装置と遜色のない性能をえた。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 9,600,000 | 2,880,000 | 12,480,000 |
| 2008年度 | 4,800,000 | 1,440,000 | 6,240,000 |
| | | | |
| | | | |
| 総計 | 14,400,000 | 4,320,000 | 18,720,000 |

研究分野：半導体結晶成長

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：X線回折・散乱、半導体結晶成長、その場観察、ヨハンソン分光結晶

1. 研究開始当初の背景

半導体を利用したデバイス構造は微細化の一途を辿っている。シリコン系の半導体デバイスでは、集積度の向上を目指したプロセスの微細化により面内のサイズで100nm以下のスケールのデバイスが実用的に作製・使用されており、将来的には集積回路のデバイスサイズが10nmスケールに至るのは確実である。化合物半導体デバイスでも、光デバイスでの発光効率の向上や電子走行デバイスでの電子散乱の抑制などを目的として、量子効果を利用したデバイスが作製され、これら

のヘテロ接合デバイスでは、現在でも10nmの膜厚と1nm以下のスケールでの界面制御が要求される。このように原子スケールで設計/作製された半導体デバイスを再現性良く実現するには、1) 半導体結晶の成長条件、2) 構造、3) 得られる特性、の関係を明確にすることが必要である。しかし現在では、多くの場合に「構造」をブラックボックスとし、「成長条件」と「特性」の関係を元にデバイス設計/作製が行なわれているのが実情である。このように、真の構造を知らずに、結果として得られる諸特性を元にしたデバイス開発は、極限の構造を追求し最高の性能を求

めようとする時には破綻する。

こうした状況に対して、我々はこれまで、「構造」がブラックボックスにならないようにするために、1 原子層の精度で界面を評価できる測定法として X 線回折測定の一つである X 線 CTR (crystal truncation rod) 散乱法が使用できることを様々な半導体ヘテロ接合を評価することで示してきた。X 線 CTR 散乱法を利用すると、1) 「成長条件」と「特性」を結ぶ「構造」の理解、2) 究極の界面制御、が実現でき、原子スケールで設計されたデバイスを真に原子層単位で制御して作製することが可能となると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、新しい X 線 CTR 散乱の測定系を開発し、より広く一般に利用可能な測定法とすることを第一の目的とした。これにより、X 線 CTR 散乱法は、既存の結晶成長装置とも組合せ可能な新しい結晶成長その場観察手法と成り得る。その結果、原子層単位で設計された半導体デバイス作製に大きな発展が期待される。さらには、構造と機能を完全に人間が制御したナノ構造の作製が可能となり、結晶成長、半導体物理、半導体デバイスなど様々な分野の発展が期待できる。これを達成するために必要なのは、1) 既存の結晶成長装置とも組み合わせ得る測定系の開発、2) 強力な X 線を発生する放射光源の様な特殊な X 線源を不要にすること、3) 測定の高速度を行なうこと、である。

本研究で開発しようとする X 線散乱測定技術には、大きな特色が二つある。

まず第一に、ここで開発する技術は、真空を必要としない表界面解析技術であるため、気相の結晶成長装置と組合せ可能な、新しいその場観察技術となりうることである。しかし、その一方で、この狙いを実現する時、そのために開発された専用の結晶成長装置を使用すると、それは「測定のための結晶成長」となり、本来の目的とする「結晶成長のための測定」ではなくなる。そこで本研究では、CTR 散乱の測定系側にだけ工夫を行ない、既存の結晶成長装置と組合せ可能なユニットとしての、X 線 CTR 散乱測定装置を開発することを目指す。

本研究で開発しようとする X 線散乱測定技術のもう一つの特徴は、表面と表面下の層の両方を含めて、結晶成長の進行とともに結晶が形成されていく過程を観察解析できる技術であること、である。X 線 CTR 散乱をその場測定に用いることの利点は、大気圧中での測定が可能となる点のみでは無い。結晶成長時、最表面に次の層の原子が吸着・結晶化していく時、埋もれていく構造が元の構造を保つ保

証は無い。従って、最表面がその場観察できたとしても、それだけでは結晶成長を完全にモニタしたことはない。これに対して、X 線 CTR 散乱測定は表面下数 10~数 100nm の層構造の変化を検出することができる。このため、成長時に最表面層が次の原子層に覆われた時、表面下でどのような構造をとるのかも議論することができる。これは、従来 RHEED 等では観察/議論することのできなかつた領域であり、半導体の結晶成長に関して全く新しい知見を与えてくれる可能性がある。

3. 研究の方法

本研究の目的のために、最も重要となるのは、適切な X 線光学系の構築である。X 線 CTR 散乱測定は X 線回折/散乱測定の一つであるため、原理的には、他の X 線回折/散乱測定同様、結晶に対して様々な方向から X 線を入射し、その時に散乱される X 線を様々な方向で検出する測定を行なう。このような測定のためには通常、2 軸以上の回転自由度を持ったゴニオメータが使用され、測定対象の結晶や、X 線検出器を様々な方向に回転させることで X 線散乱測定を行う。しかし、X 線 CTR 散乱測定のためには、逆格子空間内で二次元的に散乱強度分布を調べる必要がある。さらに、その散乱強度のダイナミックレンジが 5~6 桁以上に及ぶ広いものである。従って、通常行われるような、複数のゴニオメータを組み合わせる逆格子空間内を二次元的に走査していくような測定法では、多大な測定時間を要する。

そこで我々は従来、より短時間で測定を行うため、試料結晶を 1 軸のゴニオメータに載せて回転させ、固定された 2 次元検出器で、散乱 X 線を検出する方法を用いてきた。2 次元検出器を使えば、検出器の角度を様々な角度に変化させたのと同じ測定を一度で行うことができ、測定時間が大幅に短縮される。しかし、このような測定系を用いても、有意な時間で、X 線 CTR 散乱測定を行なうためには、放射光レベルの強度の光を用いる必要があり、結晶成長の現場に持ち込むことのできるその場観察測定法とはなり得なかつた。これに対して、本研究では、固定された試料結晶が焦点に来るように集光された X 線源を使用する。こうすることで、結晶や線源を固定したままで、入射 X 線の角度を様々な角度に変化させたのと同じ測定を一度に行うことができ、2 次元の検出器と組み合わせれば、実験室レベルの X 線源を利用した X 線 CTR 散乱測定が可能となると期待された。

この様に、集光された X 線源と 2 次元の検出器を測定に利用することには、放射光レベルの強力な X 線源が必要でなくなることに加えて、さらに大きな利点が存在する。それ

は、X線源、試料結晶、検出器など、測定系を構成する要素を全て固定することができ、測定のために回転移動させる必要がなくなるのである。このことは、この測定系を結晶成長装置と組合せ、その場観察装置として使用する時、大きな意味を持つ。結晶を全く動かす必要がないことから、既存の設計の結晶成長装置をそのまま組み合わせて使用することができる。したがって、結晶成長のその場測定を行なう時、X線 CTR 散乱測定のために特別に設計された、結晶成長装置である必要が無い。また、線源側、検出器側も全く可動する必要がないため、各々を容易に着脱可能な独立のユニットとして結晶成長装置周りに配置することができ、既存の結晶成長装置に取り付け可能な場観察装置としての資質を有している。

4. 研究成果

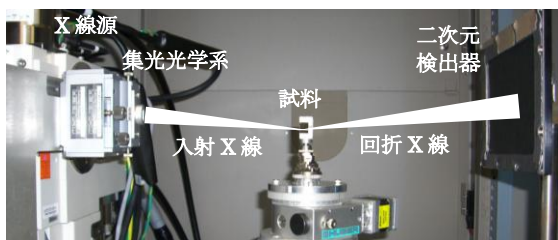


図1 測定系全体の構成

図1に、開発した装置の全体の構成がわかる写真を示す(見通しを良くするため一部の構成要素は除いた)。X線の集光には、ヨハンソン型分光結晶を用い、X線の単色化と集光を同時に実現している。2次元検出器にはIP(イメージングプレート)を用いた。試料結晶と2次元検出器は同軸回転可能な回転機構に載せてあるが、これは装置開発中に構成要素の位置や方向を調整しやすくするための便宜的なもので、実際の測定の際には試料結晶、検出器ともに固定した状態で測定を行った。

図2に、X線集光光学系の一般的な配置図を示す。今回、集光に用いたヨハンソン結晶はGe(111)非対称($A \neq B$)集光型の結晶で、 $A=120\text{mm}$ 、 $B=220\text{mm}$ (焦点距離)となっている。試料位置(焦点位置)での集光角は、このとき、設計上では約3.2度である。従って、構成部品の設置等を適切に行うことができれば、本装置で入射角にして3度幅分のX線回折/散乱測定を結晶を動かすことなく実行できると期待できる。

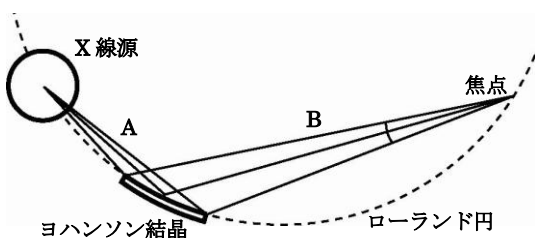


図2 ヨハンソン結晶を用いたX線集光光学系の一般的な配置図。今回の測定系では $A=120\text{mm}$ 、 $B=220\text{mm}$ で、集光角は約3.2度。

図3には、実際にヨハンソン結晶を使うことによってX線が集光される様子を示した。図からわかるように、ヨハンソン結晶に近

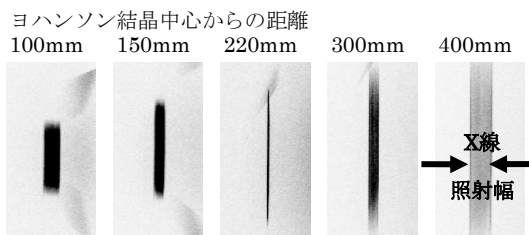


図3 ヨハンソン結晶による集光の様子

い(100mm)位置では広がっているX線が、焦点位置である220mmの位置に集光され、それを過ぎると再び広がっている。

次に、図4実際に本装置を用いて測定を行い二次元検出器上に記録されたX線散乱強度分布を示す。測定対象はInP(10nm)/GaInAs(3nm)/InPという、原子層レベルの薄膜を積層した半導体結晶である。この図で縦方向に伸びた縞模様の様な振動的な散乱強度分布が観察される。この振動的な強度の変化は、集光されている角度幅分だけX線の入射方向を振ったことに対応しており、試料内部の多層構造に起因して現れたX線の干渉縞である。縞が縦方向に伸びているのは、この方向にX線が集光されていないためである。次に、この散乱X線強度分布からバックグラウンドの強度を見積もって差し引くと、図5のようなスペクトルが得られる。図5に示した二つのスペクトルのうち、上は本装置で得られたもの、下は従来からX線CTR散乱測定に用い、解析に耐える精度の測定ができていた装置での測定結果である。横軸は逆格子空間での指数表示されているが、角度に直すと約2.8度の幅で良好なスペクトルが得られている。二

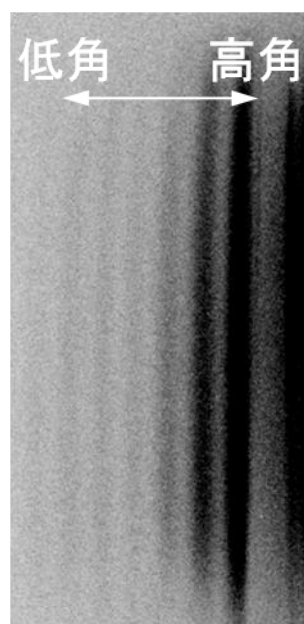


図4 二次元検出器上に記録された散乱X線強度。X線は1方向にだけ集光されているため、左図の縦方向には長く伸びた強度分布となっている。

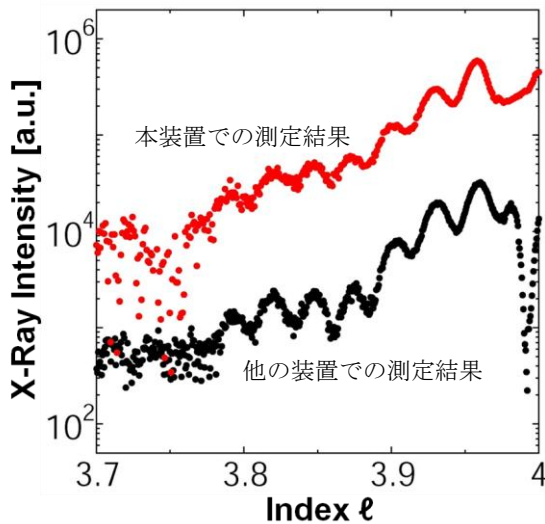


図 5 測定された散乱強度からバックグラウンドを引いて得られた CTR 散乱スペクトル(上)と他の測定系で測定された CTR 散乱スペクトル(下)の比較。本測定系で得られたスペクトルは、多少バックグラウンド強度が高いが、スペクトルの特徴(振動的な構造の周期、位相、相対的な振動強度変化)は良く再現されている。

つの結果を比較すると、本装置で測定されたスペクトルでは多少バックグラウンドの強度が高いが、スペクトルの特徴(振動的な構造の周期と位相、相対的な振動強度の変化など)は正しく測定されていることがわかる。従って、本研究の目的の一つであった、「集光 X 線源を用いた測定が良好に行えること、が達成されたことが確認できたと言える。

図 5 では、多少バックグラウンドノイズの強度が大きかったが、試料位置にナイフエッジ型のスリットを導入することで、バックグ

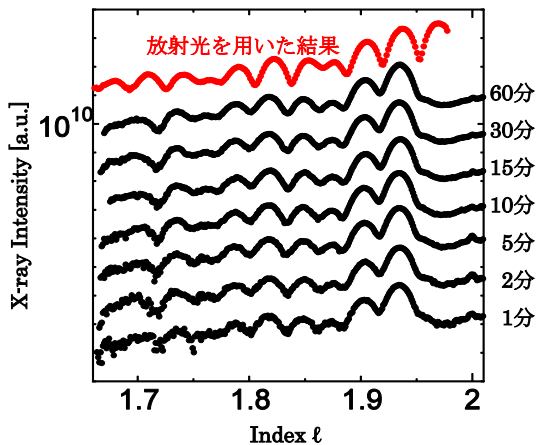


図 6 試料位置にナイフエッジ型のスリットを導入し、測定されるスペクトルの質を改善した結果。スペクトル中のノイズが減り、数分の測定で十分な質のスペクトルが得られた。

ラウンドを抑え、スペクトルの質を改善することができる。その結果を図 6 に示す。測定したのは図 4、5 で測定したのと同じ試料である。

予想されたように、スリットの導入によっ

てスペクトルの質が大幅に改善された。測定結果の精度をどこまで求めるかによるが、数分から場合によっては 1 分の測定でも放射光を利用した場合のスペクトルと比較し得る実用的な結果を得ることができると期待できた。

本研究では、X 線 CTR 散乱測定を、より広く一般に利用可能な測定法とすることを大きな目標として、

- 1) 既存の結晶成長装置とも組み合わせ得る測定系を開発する、
 - 2) 強力な X 線を発生する放射光源の様な特殊な X 線源を不要にする、
 - 3) 測定の高速化を行なう、
- ことを達成目的とした。これまで述べてきた様に、2), 3) の目標が達成されたことは、開発した測定系で、短時間での測定が行えたことが直接示している。1) については、図 1 にも示すように、ここで開発された測定系は、当初の計画通り、X 線源、測定対象の試料、検出器という三つの独立した構成要素から構成されており、また可動部も持たない。従って、現在測定対象の結晶が置かれている場所にどの様な結晶成長装置を持ってこることも可能で、1) の目標もまた達成されたと言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- 1) “X-ray CTR scattering measurements using conventional X-ray source to study semiconductor hetero-interfaces”, Y. Maeda, T. Mizuno, A. Mori, M. Tabuchi, and Y. Takeda, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 33 (2008) pp. 591-594. (査読有)
- 2) “X-ray CTR scattering measurement to investigate the formation process of InP/GaInAs interface”, M. Tabuchi, A. Mori, Y. Ohtake, and Y. Takeda, *J. Phys.: Conference Series*, Vol. 83 (2007) 012031. (査読有)
- 3) “The importance to reveal buried interfaces in the semiconductor heterostructure devices”, Y. Takeda, and M. Tabuchi, *J. Phys.: Conference Series*, Vol. 83 (2007) 012002. (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

- 1) “Influence of Growth Rate and Temperature on InP/GaInAs Interface Structure Analyzed by X-ray CTR Scattering Measurement”, H. Tameoka, A. Mori, M. Tabuchi, and Y. Takeda, 2009 Indium Phosphide and Related Materials (IPRM2009), MA2.4, Newport Beach, CA, USA, 10-14 May 2009.

- 2) “ヨハンソン分光結晶を用いた実験室系 X 線 CTR 散乱測定装置の開発”, 為岡博, 川瀬達也, 田淵雅夫, 竹田美和, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 2p-E-3, 筑波大学, 3月30日-4月2日, 2009.
- 3) “半導体における埋もれた界面の重要性とその測定・解析法”, 竹田美和, 田淵雅夫, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, X 線・中性子による埋もれた界面研究の最前線, 31a-D-3, 筑波大学, 3月30日-4月2日, 2009.
- 4) “InP/GaInAs/InP ヘテロ界面における As 原子吸着効果の温度依存性の X 線 CTR 散乱法による解析”, 森晶子, 為岡博, 藤井克典, 川瀬達也, 田淵雅夫, 竹田美和, 第 22 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2C005, 東京大学本郷キャンパス, 1月9-12日, 2009.
- 5) “成長温度と成長速度が InP/GaInAs 界面に及ぼす影響の X 線 CTR 散乱法による解析”, 為岡博, 森晶子, 田淵雅夫, 竹田美和, 応用物理学会結晶工学分科会主催 2008 年年末講演会, 29, 学習院大学, 12月11日, 2008.
- 6) “InP/GaInAs 界面における原子の分布広がり発生メカニズム”, 森晶子, 大竹悠介, 田淵雅夫, 竹田美和, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 8a-H-3, 北海道工大, 9月4-8日 (2007).
- 7) “成長温度と成長速度が InP/GaInAs 界面に及ぼす影響の X 線 CTR 散乱法による解析”, 為岡博, 森晶子, 田淵雅夫, 竹田美和, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 3a-CF-16, 中部大学, 9月2-5日 (2008).
- 8) “X-ray CTR scattering analysis of as accumulation on GaInAs surface and growth temperature effects”, A. Mori, H. Tameoka, M. Tabuchi, Y. Takeda, Indium Posphide and Related Materials 2008 (IPRM2008), WeP6, Versailles, France, May 25-29, 2008.
- 9) “異なる成長温度での InP/GaInAs 界面 As 原子分布に対する成長中断の影響”, 森晶子, 為岡博, 田淵雅夫, 竹田美和, 第 55 回応用物理学会関係連合講演会, 29aZT-5, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 3月27-30日 (2008).
- 10) “窒化物半導体の埋もれたヘテロ構造”, 竹田美和, 田淵雅夫, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム, G-06-I (Invited), 日本大学理工学部駿河台校舎, 12月7-9日 (2007).
- 11) “InP/GaInAs 界面における As 原子吸着効果の温度依存性-X 線 CTR 散乱法による解析”, 森晶子, 為岡博, 川瀬達也, 藤井克憲, 田淵雅夫, 竹田美和, 応用物理学会結晶工学分科会主催 2008 年年末講演会, 30, 学習院大学, 12月11日, 2008.
- 12) “Mechanisms of As distribution in InP on GaInAs layer grown by OMVPE”, M. Tabuchi, Y. Ohtake, A. Mori, and Y. Takeda, The 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG15), o06, Salt Lake City, Utah, USA, August 12-17, 2007.
- 13) “X-ray CTR scattering measurements to reveal the effect of the growth interruption processes on the InP/InGaAs interface structures”, M. Tabuchi, Y. Ohtake, A. Mori, and Y. Takeda, The 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG15), o07, Salt Lake City, Utah, USA, August 12-17, 2007.
- 14) “X 線 CTR 散乱法で解析する InP/GaInAs 界面形成過程”, 田淵雅夫, 埋もれた界面の X 線・中性子解析に関するワークショップ 2007, 東北大学金属材料研究所, 2007 年 7 月 22-24 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田淵 雅夫 (TABUCHI MASAO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90222124

(2) 研究分担者

- ・竹田 美和 (TAKEDA YOSHIKAZU)
名古屋大学大学院 工学研究科 教授
研究者番号: 20111932
- ・宇治原 徹 (UJIHARA TORU)
名古屋大学大学院 工学研究科 准教授
研究者番号: 60312641
- ・淵 真悟 (FUCHI SHINGO)
名古屋大学大学院 工学研究科 助教
研究者番号: 60432241