

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360009

研究課題名(和文)結晶成長その場観察を可能とするX線回折測定装置の開発

研究課題名(英文)Development of X-ray diffractometer to realize in-situ observation of crystal growth

研究代表者

田淵 雅夫(TABUCHI, MASAO)

名古屋大学・シンクロトロン光研究センター・特任教授

研究者番号：90222124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：半導体結晶を利用したデバイスでは、表界面の構造を原子層程度の精度で制御する必要があり、作製された表界面の真の構造を調べる手段が重要になる。本研究では、集光分光結晶と2次元検出器を組み合わせることで、X線源、検出器、測定試料の全てを固定したままX線回折/散乱測定を行う測定系の開発を目指した。これにより、既存の結晶成長装置と組み合わせ、その場表界面観察装置が実現できると期待した。ヨハンソン結晶を2枚使用することで目的の性能を持ったその場観察装置の光学系を作製することができた。この光学系と組み合わせて使用する真空チャンバを準備することで、半導体結晶表面状態の変化をその場観察できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Recently, surface and interface structures of advanced semiconductor devices should be controlled in an atomic scale, and the technique to investigate the real structures of the surfaces and interfaces is getting much important. In order to realize in-situ observation of the semiconductor device structures in conventional crystal growth system via X-ray diffraction and scattering measurements, a special X-ray diffractometer in which all the components, the X-ray source, the detector and the sample, were fixed was developed. A incident X-ray optics using two Johanson monochromator crystals were newly designed and developed to realize the in-situ observation with no motions. Using a compact vacuum chamber specially designed to use with the new optics, a evidence that semiconductor surfaces can really be observed using the system was obtained.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：X線回折測定 その場観察 結晶成長 分光集光結晶 回転機構排除

1. 研究開始当初の背景

結晶を利用して作製されるデバイス、なかでも半導体デバイス構造は微細化/薄膜化の一途を辿っている。結晶を利用したデバイスで構造の微細化/薄膜化が進むと構成材料の体積に対して表面や界面の割合が増大し、デバイス性能に及ぼす影響が大きくなる。特に、窒化物半導体などに代表される化合物半導体結晶を用いたデバイスのほとんどは、異種半導体間のヘテロ接合を利用して実現されるため、界面の構造制御が特に重要になる。

この様に、原子/ナノスケールの構造を持つ半導体デバイスの性能を保証し再現性/生産性を向上するには、1) 半導体の結晶成長条件、2) 作製された構造、3) 得られる特性、の3者の関係を明確にする必要があると考えられる。しかし、現実のデバイス設計では、設計時に想定される構造の精度に対応した精度で出来上がった構造を評価することはしばしば困難である。このため、極端に言えば出来上がった構造をブラックボックスにしたまま、「作製条件」と「特性」の2者の関係だけに頼ってデバイスの開発が進められる事になる。この様に、真の構造を知らずに、結果として得られる所得性だけを指標にフィードバックをかけて進められるデバイス設計は、極限の構造制御を求められる局面では破綻することが予想される。

このような状況に対して我々は、作製された構造をブラックボックスにせず、1 原子層の精度で界面構造を評価する方法として、X線 CTR 散乱法が有効であることを様々な半導体ヘテロ接合界面の研究を通じて示してきた。X線 CTR 散乱を用いると 1) 「成長条件」と「特性」を結び「構造」に関する理解と、2) 1 原子層のレベルでの究極の界面制御が実現できると期待される。言い替えれば、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。

この様に、薄膜結晶構造評価に強力な武器となり得る CTR 散乱測定であるが、現実には、実用レベルのデバイス開発の道具としてはほとんど利用されていない。その最も大きな理由は、微弱な CTR 散乱を精度よく測定するには放射光レベルの強力なX線源が必要だったためである。

2. 研究の目的

前述のような状況に対して、本研究では 1) 実験室で通常利用可能な X 線源を用い(放射光を用いない)、2) 通常の回折測定装置が持つ試料や X 線検出器の回転機構を排除した、新しいX線回折/散乱の測定系を開発することを第一の目的とした。この装置を用いた X 線 CTR 散乱測定が可能になれば、X 線 CTR 散乱測定をより広く一般的に利用可能な測定法とすることができる。

ここで重要なことは、本装置が本質的には

可動部を必要としないことである。このため、例えば、既にある結晶成長装置に付加する形で本測定計を構築し、X線回折/散乱測定を行うことが可能となる。このため、原子層単位で構造が制御された半導体結晶の成長とデバイスの作製に大きな貢献が期待される。さらに、構造と機能を完全に人間が制御したナノ構造の作製が実現される可能性がある。このような成果が得られれば、半導体デバイス開発の枠を越えて、結晶成長全般や物性物理学など科学技術の様々な分野の発展に寄与できると期待される。

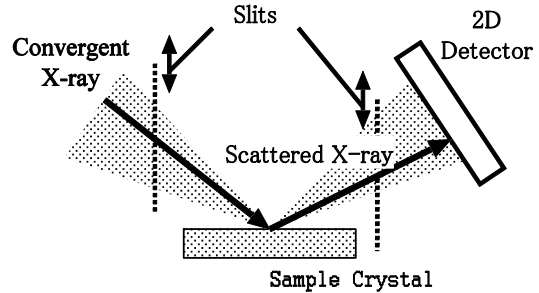


図 1: 集光された X 線と 2 次元検出器を使用することで、X 線源、検出器、試料結晶の全てが固定されたままで回折像、散乱像が得られる。

3. 研究の方法

本研究で開発する装置では、測定対象の結晶は固定されていることを前提とする。固定された結晶に適用可能な測定法とすることで、従来の結晶成長装置と組み合わせ、装置内において角度変化させることができない対象を測定する手法とすることができるからである。この目的のために、図 1 に示すように結晶表面に焦点を持つように集光された入射 X 線光学系を構築し、検出器には 2 次元検出器を用いる。こうすることで、試料を様々な方向に回転して X 線を入射し、検出器を様々な方向に構えて X 線を検出する一般の X 線回折計が行っていることを同時並行的に実行していることになる。従って X 線源、検出器、試料結晶の全てを固定したままで X 線回折像や散乱像を得ることができると期待される。このような入射光学系と 2 次元検出器を用いる場合、既存の結晶成長装置等に X 線を透過する窓を追加するという最低限の改造でその場 X 線回折/散乱測定が可能となる装置を構成できると期待できる。

本研究で提案するその場 X 線回折/散乱測定装置を実現するにあたって、2 次元 X 線検出器は既製のものを利用できるが、X 線を集光する入射光学系は独自のものを作製する必要がある。本研究では X 線集光素子として、X 線の集光と分光を同時に行える能力を持つ、ヨハンソン型の分光結晶を用いることとした。その際の問題点として、1) 理想的な集光結晶があっても X 線源が点光源でなければ X 線を真に一点に集光することはできず、X 線

回折 / 散乱スペクトルの分解能の低下を招く、2) X線源から空間的に広く放出されたX線をヨハンソン分光結晶で受けて集光するため、分光結晶で正しく集光される以外の意図しない散乱X線が存在し、測定バックグラウンドノイズとなる、という問題が予測された。そこで、本研究では、ヨハンソン分光結晶を2枚組み合わせ、中間焦点位置にスリットを入れることとした。こうすることで、中間スリットを仮想光源とみなすと、スリットの開口しだいでも点光源に近いX線源を得ることができ、また、このスリット系を正しく通らないX線は全て遮断できるのでバックグラウンドノイズを大幅に減少できるものと期待した。

また、開発した装置が、その場観察装置として機能することを示すため、結晶成長装置を模した真空チャンバーを準備し、その中で結晶試料加熱実験や結晶表面への金属蒸着実験を行い、表面状態の変化などをリアルタイムで観察することを試みることにした。

4. 研究成果

図2に、ヨハンソン分光結晶を2つ用いた光学系の設計図を、図3に実際にこの設計に基づいて構築した集光光学系を示す。

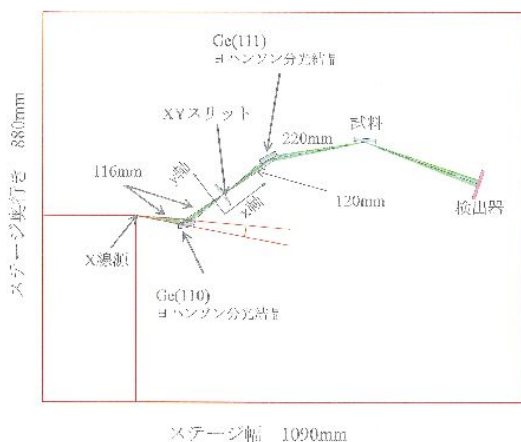


図2: 2つのヨハンソン分光・集光結晶を用いた測定系の配置図。

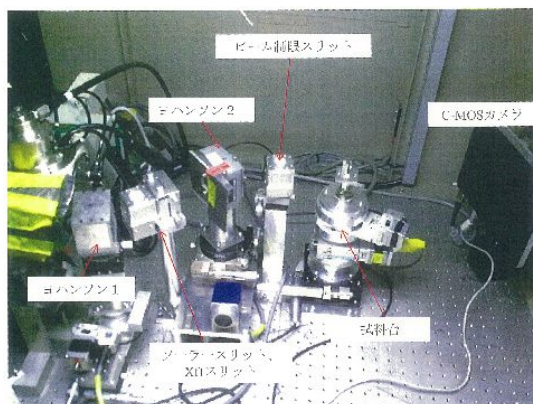


図3: 実際に構築した2つのヨハンソン分光・集光結晶を用いた測定系。

装置全体は実験室系のX線発生装置、分光と集光を行う2枚のヨハンソン結晶、中間焦点位置においたXYスリット、検証時に入射角を調整できる試料ステージ、2次元X線検出器からなる。光学系を構成するヨハンソン分光結晶は、約4度の集光角があり、理想的に働けば4度の角度範囲に相当する回折像もしくは散乱像を一度に測定できることになる。

この配置で、2枚のヨハンソン分光結晶の焦点位置が中間焦点位置で一致する用厳密な調整を行うことで、2枚のヨハンソン分光結晶を通したX線によって、X線CTR散乱スペクトルを得ることができた。

その際、焦点位置(試料位置)でのX線の集光の度合いを調べるため、X線源直後に細いスリットを置き、そのスリットを通った光の進路を光軸上の様々な距離で別のスリットをスキャンすることで確認した。その結果、単結晶での集光を行った場合には、約100 μ mであった焦点位置でのX線スポットサイズが、2つの分光結晶の中間焦点位置にスリットを置いた図2の光学系では、50 μ m以下にまで減少した。また、同時にバックグラウンドノイズも大幅に減少させることができた。

図4にこのような光学系の中に於いて、半導体結晶表面の状態変化をその場観察するために作製した真空チャンバの概念図を示す。

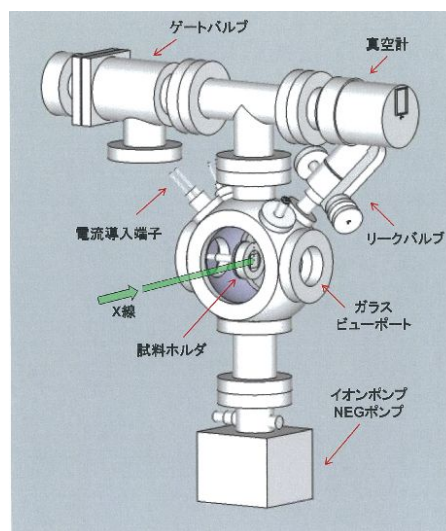


図4: 本研究で構築した稼動部の無いその場X線回折 / 散乱測定装置内に設置して、半導体結晶表面の状態変化を観察するために作製した真空チャンバ。

本研究で構築したX線光学系は、試料とヨハンソン結晶の間の焦点距離が約20cm程度しかなく、その場観察用の装置は、この距離に収まることを第一条件に設計 / 作製した。装置は試料を超高真空に保つための排気系として小型のイオンポンプとNEGポンプを備え、金属蒸着実験を行うための小型のCs蒸着源を備えている。チャンバ本体の厚みは20cm以下で(試料中心から見た上流側の暑さは10cm以下)、前述した短い焦点距離の中に

十分収まるものである。

図5に、この装置を用いて実際に測定されたX線反射率スペクトルを示す。試料はGaAs基板上にCsを蒸着したもので、この試料を加熱してCsを再蒸発させる前後のスペクトルの変化を示した。また、参照として一般のX線反射率測定装置で測定した表面処理を行っていないGaAs基板のX線反射率スペクトルを合わせて示す。参照のスペクトルに比べて本装置で測定したスペクトルのS/N比があまり良くないのは、試料の下流側に散乱X線が検出器に入射するのを防止するためのスリットなどが無いためと考えられる。しかしそれでも、本装置を用いることで、試料加熱による表面状態の変化に対応したスペクトルの変化を観察することができた。強調すべきなのは、このスペクトルは、X線源、試料結晶、検出器を全て固定した状態で測定したもので、この光学系と測定装置によって半導体結晶の表界面の状態をその場観察できることを示している。

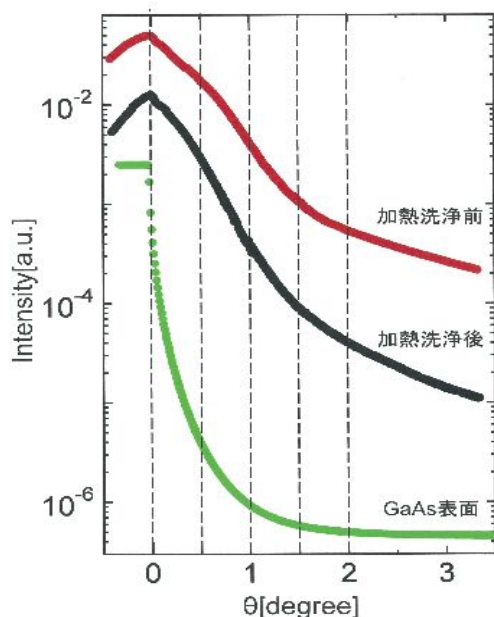


図5: 図4の装置をその場X線回折/散乱測定装置内に設置して測定した半導体結晶表面のX線反射率スペクトル。試料表面には予め金属膜を形成してある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4件)

- "Development of X-ray diffractometer for in-situ observation of thin-film crystal growth equipped with focusing monochromator", H. Tameoka, T. Kawase, M. Tabuchi, and Y. Takeda, *Physica Status Solidi C* 8, No. 2, (2011) pp. 294-296.
- "Initial Stages of High-Temperature CaF₂/Si(001) Epitaxial Growth Studied by Surface X-Ray Diffraction", S. Suturen, N. Sokolov, A. Banshchikov, R.

Kyutt, O. Sakata, T. Shimura, J. Harada, M. Tabuchi, and Y. Takeda, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 11, Number 4, (2011), pp. 2990-2996.

- "Evaluation of newly developed X-ray diffractometer equipped with Johansson monochromator", M. Tabuchi, H. Tameoka, T. Kawase, and Y. Takeda, *IOP Conf. Ser.*, Vol. 24 (2011) 012007.
- "Analysis of Cs/GaAs NEA surface by XAFS", K. Tsubota, M. Tabuchi, T. Nishitani, A. Era, Y. Takeda, *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 430 (2013) 012079.

[学会発表](計 8件)

- "Analysis of Cs/GaAs NEA surface by XAFS", K. Tsubota, A. Era, M. Tabuchi, T. Nishitani, Y. Takeda, *The 15th Inter. Conf. X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15)*, I1274, Bejin, China, 2012年7月22-28日.
- "Observation of Position Dependence of InP/GaInAsP/InP Quantum Well Structure Grown on Pattern-Masked Substrate", M. Tabuchi, K. Fujii, O. Sakata, M. Sugiyama, and Y. Takeda, *International Union of Materials Research Scientists Inter. Conf. Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012)*, D7-101756, Yokohama, Japan, Sept. 23-28, 2012.
- "ヨハンソン分光結晶を用いたX線CTR散乱の短時間測定系の開発", 二木浩之、益田征典、森康博、田淵雅夫、竹田美和、応用物理学学会結晶工学分科会主催2011年・年末講演会、17、学習院大学創立100周年記念会館、2011年12月15日.
- "蛍光収量法によるNEA表面作製中のGaAs上へのCs吸着量の測定", 坪田光治、恵良淳史、田淵雅夫、竹田美和、西谷智博、応用物理学学会結晶工学分科会主催2011年・年末講演会、18、学習院大学創立100周年記念会館、2011年12月15日.
- "GaAsに吸着したCsが作るNEA表面のXAFS測定", 坪田光治、恵良淳史、田淵雅夫、竹田美和、西谷智博、第28回PFシンポジウム、UG-01-08、つくば国際会議場、3月15-16日、2012.
- "窒化物半導体結晶の特異構造形成を理解するためのX線によるその場観察装置の開発", 田淵雅夫、益田征典、安西孝太、鞠光旭、二木浩之、森康博、淵真悟、竹田美和、第59回応用物理学関係連合講演会、15p-F11-3、早稲田大学 早稲田キャンパス、3月15-18日、2012年.
- "GaAs(110)基板上に作製したCs/GaAs-NEA表面", 坪田光治、恵良淳史、西谷智博、田淵雅夫、第15回XAFS討論会、1012、白兔会館、鳥取、2012年9月10-12日.
- "化合物半導体界面構造のX線CTR散乱測定による解析 -あいちSRの現状をまじえ

て-", 田淵雅夫, Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC, 第7回「機能する界面、反応する表面」, いばらき量子ビーム研究センター, 2013年8月20~21日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等: 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田淵雅夫 (TABUCHI, Masao)

名古屋大学・シンクロトロン光研究セン

ター・特任教授

研究者番号 90222124

(2) 連携研究者

竹田美和 (TAKEDA, Yoshikazu)

名古屋大学・工学研究科・名誉教授

20111932

宇治原徹 (UJIHARA, Thoru)

名古屋大学・工学研究科・教授

60312641

奥田浩司 (OKUDA, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・准教授

50214060