



Title	高分解能電子顕微鏡による化合物半導体/酸化絶縁膜界面構造の観察
Author(s)	高橋, 平七郎; Takahashi, Heishichiro; 柴山, 環樹 他
Citation	北海道大学工学部研究報告, 143, 1-10
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42147
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_1-10.pdf



高分解能電子顕微鏡による化合物半導体/ 酸化絶縁膜界面構造の観察

高橋 平七郎 柴山 環 樹
長谷川 英 樹* 大野 英 男*
(昭和63年 6 月30日受理)

Observation of Interfaces of Compound Semiconductors by High Resolution Electron Microscope

Heishichiro TAKAHASHI, Tamaki SHIBAYAMA
Hideki HASEGAWA and Hideo OHNO
(Received June 30, 1988)

Abstract

Interfaces of Si, GaAs, InP compound semiconductor/native oxide insulator were studied using a high resolution transmission electron microscope (HRTEM).

The lattice images observed by HRTEM on semiconductor were compared with theoretically calculated images on the basis of Multi Slice method. The undulational interfaces between Si and native oxide were observed. In GaAs/native oxide interface, the interface after annealing in hydrogen became more flat than as grown.

On the other hand the interface between InP and native oxide showed a very flat lattice image, although 1~2 atomic layer steps were formed along (001) plane. As a result, the roughness of the interfaces were in the order of Si/native oxide, InP/native oxide, GaAs/native oxide (as grown), and GaAs/native oxide (annealed).

1. 序 文

化合物半導体はSiの次世代の半導体として注目され、その物理的性質や種々のCVD法による化合物半導体の製作についての研究が行われてきた。最近、その化合物半導体の特性を決定すると考えられている半導体と絶縁体、あるいは半導体と半導体(超格子半導体)の界面構造の解析に研究¹⁾が向けられている。そこで注目されているのが、高分解能透過電子顕微鏡HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)である。HRTEMは従来のTEMと比較して点分解能が0.2nm以下と非常に優れている。これは、ある原子に限ればその直径に匹敵するものである。また、HRTEMを用いることにより、結晶構造像²⁾の観察が可能である。この構

金属化学研究施設 金属物理部門
*電気工学科 電気物性講座

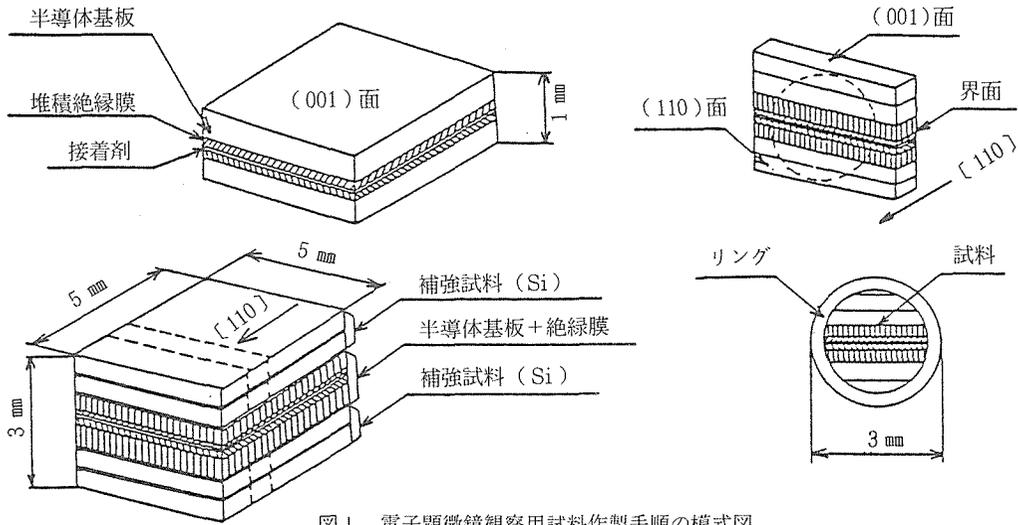


図1 電子顕微鏡観察用試料作製手順の模式図

造像は、結晶構造と一義的に対応する電顕像で、透過波と回折波の干渉像である。しかし、結晶構造像から得られた情報によって、即座に原子の配列が正確に把握出来るわけではない。なぜなら、理想的なきわめて薄い完全結晶であるならば、結晶内における原子のポテンシャルに比例して電顕像のコントラストが得られるが、半導体と絶縁体の界面のように欠陥などが存在すると、電子はその結晶内で多重散乱を起こし実際のポテンシャルと比例したコントラストを示さないからである。そのため、予想される結晶構造モデルをたて、計算機シミュレーションによって理論的に電顕像を推測し、実際の電顕像と計算像とを比較検討してその妥当性を議論する必要がある。本研究では、半導体の特性を決定すると考えられている³⁾界面遷移層の構造を明らかにするために、HRTEMによる結晶構造像から各種半導体の界面状態、及び作製条件による界面状態の変化の検討を行った。さらに、計算機シミュレーションによる界面構造の解析の結果を得られた結晶構造像と比較検討した。

2. 実験方法

2.1 HRTEM用試料の作製

HRTEMは、従来のTEMと比較して、かなり高倍率で観察を行う場合が多い。そのため、試料の保持が不完全であると、試料が電子線照射による熱ドリフトを起こし、良好な条件で結晶構造像観察や写真撮影が出来ない。そこで、HRTEM用試料の作製には試料の保持に特に注意を払う必要がある。以上の点を注意し、本研究では、クロスカット法により試料を作製し半導体界面の断面観察を行った。図1にクロスカット法の簡単な原理を示し、以下にその操作を簡潔に述べる。

(1) 化合物半導体ウエハ(超格子半導体ウエハ)を5mm²の小片に切断し、アセトンで十分に脱脂した。

(2) 小片を熱硬化性エポキシ系樹脂で酸化層あるいはエピタキシャル層が互いに向き合うようにして接着し、同様にして作った小片対を補強用のダミーとして両側から接着し合計6層の積層

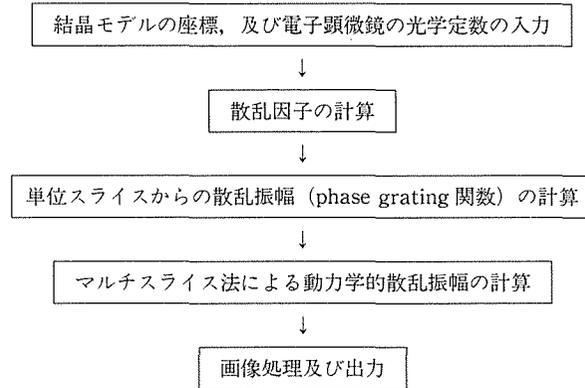


図2 計算機シミュレーションのフローチャート

体を作った。

(3) 積層体を $400\mu\text{m}$ に切断し、エメリー紙で予備研磨の後、両断面をダイヤモンドスラリーで研磨しアルミナで鏡面仕上げを行った。最終的な試料薄膜の厚さは、 $40\mu\text{m}$ 以下とした。

(4) 試料薄膜に外径 3mm のステンレス鋼製の補強リングを接着した。

(5) アルゴンガスイオンミリングで穴があくまで研磨した。イオンビームによる試料表面の損傷を考慮して加速電圧 4kV 、照射角度 13° で研磨を行った。

上記のようにして作製した試料を加速電圧 200Kv のHRTEM(JEOL 2000FX, EX)で観察を行った。

2. 2 高分解能電子顕微鏡観察

構造像の観察に使用した高分解能電子顕微鏡は点分解能が 0.2nm ($C_s=0.7\text{mm}$)の2000EXである。界面観察には基板半導体の $[110]$ 方向に平行に電子線が入射するように結晶方位を正確に合わせた後、透過波と回折波を干渉させて結像させる、いわゆる軸上照射法によって行った。観察膜厚は各試料とも $10\sim 20\text{nm}$ である。

2. 3 計算機シミュレーション

電子顕微鏡内で電子線が試料を透過するとき、その電子線は、結晶内で多重散乱を起しその散乱波が動力的に相互作用することが知られている。そのため、結晶構造像において実際の原子のポテンシャルに比例しないコントラストを呈したり、実際の原子配列に対応しない虚像(artifact)を写したりする。計算によってその動力的散乱振幅を求めることが可能なので、それを画像処理することにより理論的な電子顕微鏡像を得ることが出来る。つまり計算機シミュレーションで得られた計算像と実験で得られた結晶構造像とを比較検討することから、未知の結晶の構造を推測することが可能である。

本研究では、一般的に用いられているマルチスライス法⁹⁾による計算機シミュレーションプログラムで画像処理を行った。以下に簡単にマルチスライス法の原理を述べ、計算機シミュレーションのフローチャートを図2に示す。入射電子線方向に結晶を任意の厚さ(ΔZ)の単位スライスに m 分割する。次にその単位スライス内の原子を電子線が入射する側に集め、その仮想的な面を透過した電子線の振幅を q とする。ここで、入射電子線の振幅を ϕ 、単位スライス内での電子線の伝播関数を p 、単位スライスの厚さを ΔZ とすると、 $n+1$ 番目の単位スライスへの入射電子線の振幅は、

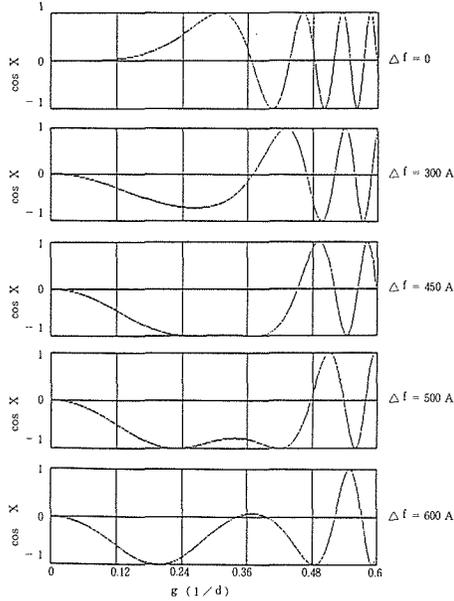


図3 軸上照射条件におけるレンズのコントラスト伝達関数値の defocus による変化。(200kV, $C_s=0.7\text{mm}$, $\lambda=0.051\text{\AA}$)。 $g=1/d^{hkl}$ (hkl の面間隔)

$$\phi_{n+1} = \phi_n * p_n \quad (1)$$

*は、コンボリューションを表し、

$$p_n(x, y) = (-i/\lambda \Delta Z) \exp(i\pi(x^2 + y^2)/\lambda \Delta Z) \quad (2)$$

(1), (2)式をフーリエ変換すると、

$$\Phi_{n+1} = \Phi_n P_n \quad (3)$$

$$P_n = \exp(-i\pi \lambda \Delta Z u^2) \quad (4)$$

m 枚目の単位スライスを透過した電子線の振幅は、

$$\phi_{m+1} = (\cdots ((q_1 * p_1) q_2 * p_2) q_3 * p_3) \cdots q_m * p_m \quad (5)$$

(5)式をフーリエ変換しその動学的散乱振幅 Q を求めると、

$$Q = [\cdots [[Q_1 P_1 * Q_2] P_2 * Q_3] P_3 * \cdots * Q_m] P_m \quad (6)$$

以上のように理論的に動学的散乱振幅を求められるので、それを画像変換処理をすることによって計算像が得ることが出来る⁵⁾。

入力する電子顕微鏡の光学定数は、 C_s (球面収差), C_o (色収差), W_s (電流の安定度), Δf (defocus) である。ここで defocus と呼ばれるパラメーターは、次のようにして決定した。結像

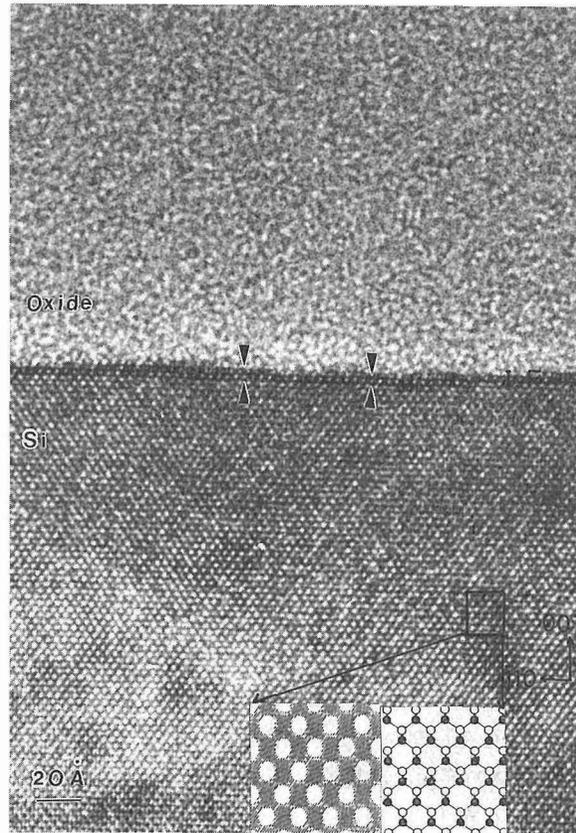


図4 Si/SiO₂の結晶構造像と計算像

面における電子線は、次のフーリエ変換で表すことが出来る。

$$\Phi(x_i) = F[Q(g) A(g) \exp(i\chi(g))] \quad (7)$$

(7)式の $\exp(i\chi(g))$ 項は位相因子と呼ばれ、 g を逆格子ベクトルとして、

$$\exp(i\chi(g)) = \cos\chi(g) + i\sin\chi(g) \quad (8)$$

で表される。即ち、 $\cos\chi(g) = -1$ となる $g (=1/d)$ のとき像コントラストは最大となり、それに対応する defocus、 Δf だけずれたところに結晶像コントラストが現れる。それ故、連続的に defocus を変化させ、それぞれの defocus に対して g (結晶構造像観察する面の逆格子ベクトル) と $\cos\chi(g)$ をプロットし、 $\cos\chi(g) = -1$ となるような defocus を選び計算する必要がある。図3にその計算結果の例を示す。この場合、 $C_s = 0.7\text{mm}$ 、 $\lambda = 0.051\text{\AA}$ (200KV) のパラメータを用いた。Si の場合は $g = 0.3189\text{\AA}^{-1}$ ((111)) 及び $g = 0.6825\text{\AA}^{-1}$ がほぼ $\cos\chi(g) = -1$ を満足しており、この(111)と(200)の回折波と透過波を対物絞りに取り込んで結像させることにより鮮明な結晶像が得られる事になる。

つぎに、上述の方法で試料を作成し、直接観察した像と各試料について計算した計算像について、その結果を以下に検討する。

3. 実験結果と考察

3. 1 Si/native oxide 膜界面

半導体と絶縁体の界面の乱れの状況が、半導体の性能を決める要因と考えられており、最初に、Siの界面観察結果について検討する。図4はSi/native oxide界面近傍の{110}投影の直接観察で得られた結晶構造像と、上述の方法により計算したSi基板結晶の計算機シミュレーション像を示す。図の界面より下側の層である基板側において白い点コントラストが、Si原子位置に対応することがSiの{110}投影の幾何学的モデルとの対比からわかる。しかし、本研究で使用したHRTEMの点分解能は0.20nmであることから、幾何学モデルで示した黒塗の点と白抜きの格子点に位置するSi原子位置を電子顕微鏡コントラストから区別することが出来ない。それ故、{110}投影面上の2つのSi原子対が結晶構造像の白いコントラスト上で一つの点としてあらわれる。このことは図4の右下に示す計算機像と幾何学的モデルとの対比からも明らかである。

Siとnative oxide膜界面に注目すると、Si基板と酸化層の界面は非常に平滑であるが、Si基板側の界面において、(001)面の1~2原子層の幅で基板側より強いコントラストの帯が観察された。さらに、これら層上に所々に[001]方向に1層程度のステップが観察されることから、界面は全面に渡って一様ではなく、また、回折コントラストを変化させる界面構造状態にあることが示唆される。このような界面状態に関して、Krivanek⁶⁾らは、結晶SiとアモルファスのSi酸化膜の界面にはなんら中間相は存在しないことを報告している。また、Ohdomari⁷⁾らは、結晶質のSiとアモルファスのSi酸化物の界面の計算機シミュレーションによって{110}投影の界面には(100)基板とSi酸化物の間に存在する{111}ファセットによる界面の乱れのあることを報告している。本研究では図4に示すごとく、界面から離れた基板側Si結晶のコントラストとは異なる、正規のSi原子位置対に対応しない1~2原子層の点コントラスト像が形成されている事から、このコントラストがある種の間層の存在を示唆するのか、あるいは局所的な構造の乱れに起因する回折波の位相のずれによるのかは明らかにできないが、いずれにしても厳密には界面は一原子層程度のステップや乱れを伴う構造になっていることが示唆される。さらに詳細な原子分布や結合状態は1個1個を分離観察可能な分解能の電子顕微鏡による観察と一定のモデルに基づく計算機シミュレーションによる研究により明らかとなろう。

Siとそのnative oxideの界面は1~2原子層のステップが認められる程度で非常に平滑な界面であることが判明した。

3. 2 GaAs/native oxide 膜界面

GaAs/native oxide膜からなる化合物半導体を製作し、表面に酸化層(絶縁体)を成長させたままの状態、およびそれを300℃で3時間水素焼鈍を行った試料について、その界面の結晶構造像の観察を行った。

図5にSi結晶の構造像と同様に、GaAs結晶の{110}投影した結晶構造像の計算機シミュレーション像の試料厚さ(Z)による変化を示す。{110}投影面上ではSi結晶の場合と同じく格子位置にあるGa原子とAs原子は分離観察はできないため、それぞれの結晶構造像上の点はGaとAs原子を一緒にした位置に対応して観察される。GaAs結晶の計算機シミュレーション像の試料厚さ依存の結果からも分かるように、GaAs原子像に対応する像コントラストは厚さによって約8nm厚さのところまで点状の白のコントラストを示し、膜が厚くなると格子像は線状となり、さ

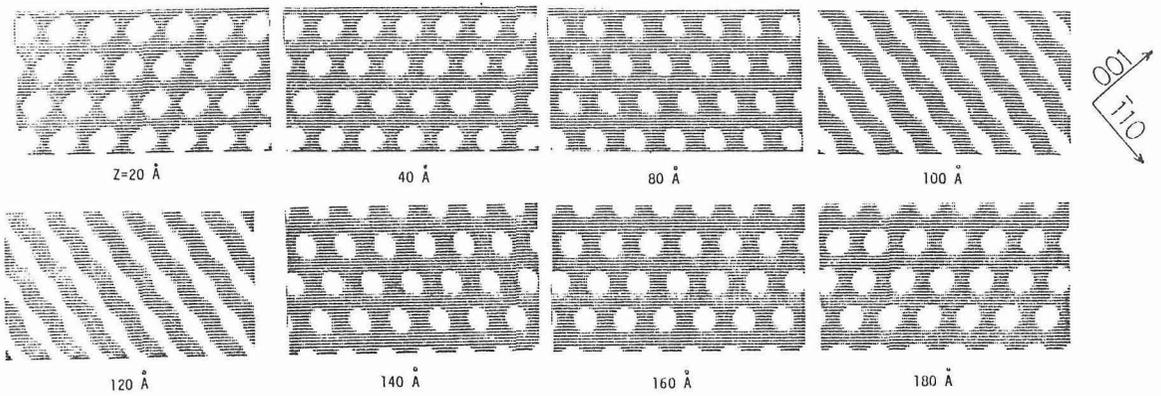
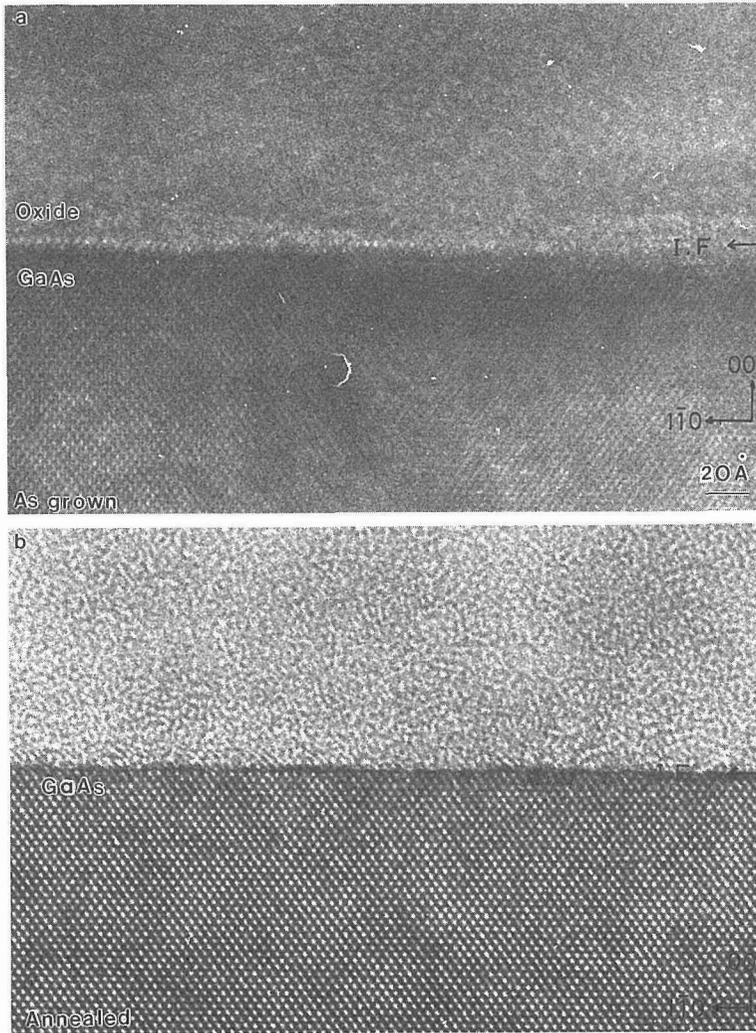


図5 GaAs/native oxideの結晶構造像と計算像, (a), 陽極酸化処理のみ, (b), 水素焼鈍処理後

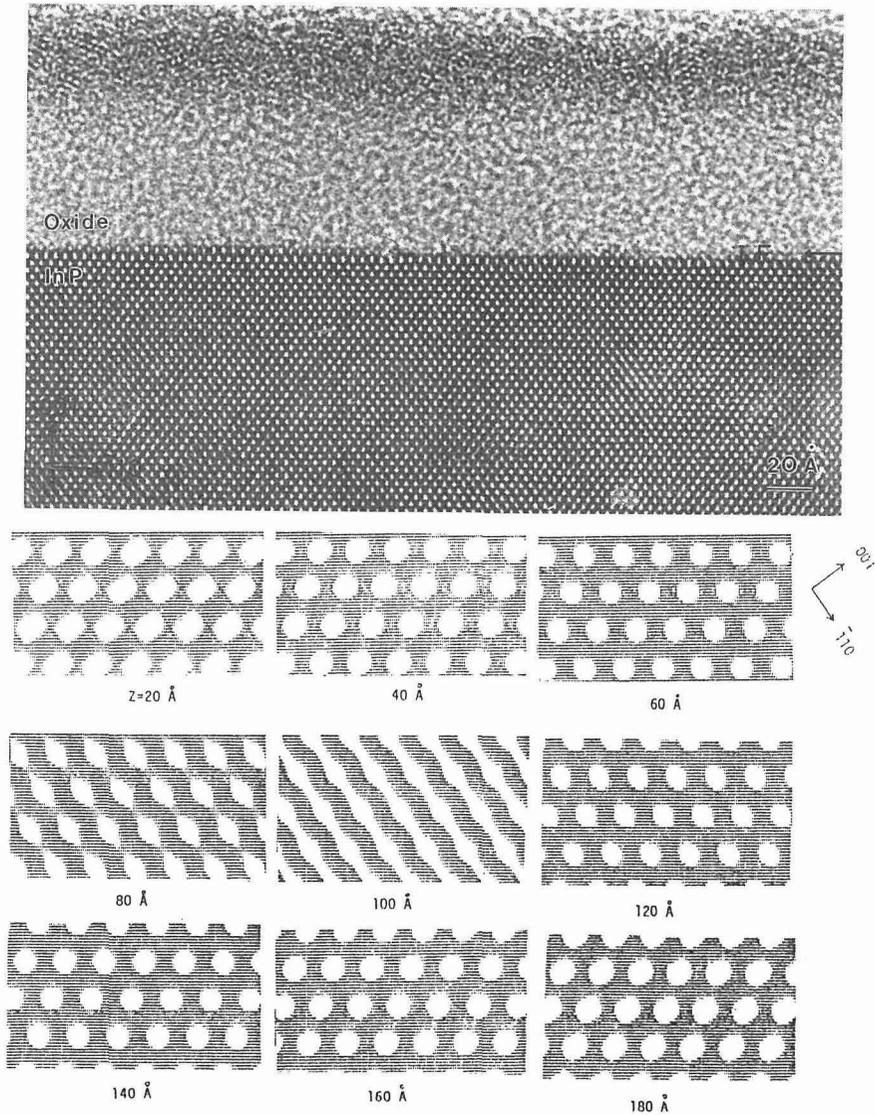


図6 InP/native oxideの結晶構造像とその計算像

らに厚くなると再び点状の白いコントラストが現れる。16nmの厚さの格子像は歪みのない点状コントラストで観察されたコントラストと良く対応している。

実際の界面近傍の構造像について観察した例として、GaAs/native oxide膜を成長させた状態の試料について5(a)に、また、水素焼鈍後の試料について観察した{110}投影した界面の結晶構造像を5(b)に示す。これらの観察像からも明らかなごとく、界面は一見平滑に見えるが、水素焼鈍前試料の場合、界面は(001)の数原子層の幅で明瞭な構造像を結像せず不鮮明なコントラストが観察される。これは界面領域に歪を伴う応力場が存在し、それによる散乱波の乱れに起因すると思われる。一方、水素焼鈍した場合、未焼鈍試料の界面とは異なり、界面コントラスト像は一層鮮明となり、またより平滑な界面になってくることが判明した。しかし、依然として界面の乱れの存在を示唆する、電子線の散乱効果によると見られる黒いコントラストが1~2原子層

において認められる事から、焼鈍により界面近傍の原子配列分布の乱れはかなり緩和されたと考えられるが、Si/native oxide の界面ほど良好な界面状態でないと判断される。

一方、GaAsのnative oxide 膜は、Si 酸化膜と同様に非晶質コントラストを示すが、とくにこの酸化膜はSi 酸化膜に比較して不安定で、その酸化膜層の組成は均一でない⁸⁾とする指摘もあるが、それに起因すると見られる界面の乱れを示すコントラストは観察出来なかった。

3. 3 InP/native oxide 膜界面

次に、InP/native oxide の界面の観察例とInP 結晶の計算機シミュレーション像の膜厚による変化を図6に示す。図は観察像および計算像は{110} 投影の場合のものである。InP 結晶においても計算で得られる結晶構造像コントラストは観察膜厚によって変化し、2~6 nm の膜厚範囲では投影面上でIn とP の対が白い1つの点コントラストとして現れる。さらに厚さが厚くなるとその点状コントラストは歪み、12nm 程度の厚さから、再び像は白いコントラストの丸い点として結像し、14nm の厚さで歪みのない点状コントラストを示す。実際の観察例として示した構造像はほぼ14~16nm 範囲の試料膜厚さであると推定できる。

InP はイオンミリングによって非常に損傷を受け易く、そのため island (微小な変形組織) と称する、イオンミリングに使用した Ar のバブル形成に原因するコントラストがしばしば現れる。この損傷のために、界面の結晶構造像の観察が妨げられる場合が多い。ここに示した観察例は種々のイオンミリングの条件で作成した良好な試料膜に対して得られた結果である。写真から明らかのように、native oxide 膜とInP の界面は非常に平滑である。その界面を詳細に観察するとInP 結晶側の界面の(001) 面の1原子層程度のステップが界面に形成されていることがしばしば観察される。

一方、native oxide 層をEDX 分析した結果、界面近傍と外側の酸化膜層との間にP 濃度の差が認められた。InP の native oxide 膜層は均一組成ではなく、界面近傍は $\text{In}(\text{PO}_3)_x$ 、さらに離れるにともない In_2O_3 に近い組成の膜が形成されていると思われる⁹⁾。図において native oxide 膜側の界面近傍では明るく、また、さらに界面から離れた位置でのコントラストは黒っぽくなっているのはこうした組成の変化に対応していると思われる。

以上の3種類の半導体/native oxide 絶縁膜界面の観察と各半導体の計算像を基に、各界面の平滑性を検討した結果、InP/native oxide 膜が最も良好で、次いで、Si/native oxide 膜、GaAs/native oxide 膜(水素焼鈍)、GaAs/native oxide 膜(as grown) の順に良くなる事が判明した。

以上の半導体の界面構造の観察により界面の乱れを構造像の配列の観点から検討したが、定性的には高分解能電子顕微鏡観察により、かなり明確化できた。しかし、さらに界面乱れを個々の原子配列や結合状態を加味した定量的評価は今後の問題である。

4. ま と め

化合物半導体の界面構造を明らかにするために、HRTEM による結晶構造像の観察と計算機シミュレーションを行い、それらの比較検討を行った。結果は次のようにまとめられる。

- (1) Si/native oxide 膜界面には2原子層程度のステップが形成されるが、界面の平滑性は非常に良い。
- (2) GaAs/native oxide 膜界面では、結晶構造像観察から水素焼鈍処理は界面の平滑度の向上に効果的である。

- (3) InP/native oxide 膜界面は非常に平滑で、ステップも観察されなかった。酸化膜層は均一組成でなく、基板側の酸化膜でP濃度の高い $\text{In}(\text{PO}_3)_x$, さらに離れた酸化膜ではPの濃度は低下し In 酸化物を主体とする酸化膜層の生成が示唆された。

参 考 文 献

- 1) Hasegawa H. and et. all : unpublished.
- 2) Horiuchi S. and Matsui R. : J. of Japan Cryst. Associate. 25, (1983), p3
- 3) Hasagawa H. and Sawada T. : Japan Appl. Phys. (41), (1981), p1291
- 4) J.M.Cowley and A.F.Moodie : Acta Cryst. A30, (1957), p609
- 5) Horiuchi S. and Matsui R. : J. of Japan Cryst. Associate. 25, (1983), p10
- 6) O.L.Krivanek, D.C.Tsui, T.T.Sheng, and A.Kagmar : in The Physics of SiO₂ and its Interfaces, edited by S.T.Pantelides (Peragon, New York, 1978), p356-361
- 7) Ohdomari I., Mihara T. and Kai K. : J.Appl.Phys. 59, 8, (1986), p2798
- 8) K.M.Geib and C.W.Wilmsen : J.Vac. Sci. Technol. 17, (1980), p952
- 9) Y.Robach et al, Appl. Phys. Lett., 49(1986), p.1281