



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高分解能電子顕微鏡法による半導体界面の微細構造解析に関する研究
Author(s)	柴山, 環樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第3039号
Issue Date	1992-03-25
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3088412">https://doi.org/10.11501/3088412</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/49762">https://hdl.handle.net/2115/49762</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000249589.pdf



高分解能電子顕微鏡法による半導体界面  
の微細構造解析に関する研究

北海道大学大学院 工学研究科  
博士後期課程 金属工学専攻

柴山環樹

①

# 高分解能電子顕微鏡法による半導体界面

## の微細構造解析に関する研究

1. 1	半導体の界面構造解析	1
1. 2	高分解能電子顕微鏡法	5
2. 1	半導体-金属界面の原子構造	11
2. 2	半導体-半導体界面	11
3. 1	界面の原子構造	11
3. 2	界面の電子状態	11

4. 1	界面の原子構造	11
4. 2	界面の電子状態	11
5. 1	界面の原子構造	11
5. 2	界面の電子状態	11
6. 1	界面の原子構造	11
6. 2	界面の電子状態	11
7. 1	界面の原子構造	11
7. 2	界面の電子状態	11
8. 1	界面の原子構造	11
8. 2	界面の電子状態	11

北海道大学大学院工学研究科博士後期課程金属工学専攻

柴山 環樹

## 目次

第一章 序論	
1. 1 緒言	1
1. 2 半導体の結晶構造解析	6
1. 3 化合物半導体の物性	9
1. 4 半導体と電気的特性に関する研究	
1. 4. 1 界面準位密度	14
1. 4. 2 最近の研究	18
1. 5 本研究の目的と意義	19
参考文献	21
第二章 高分解能電子顕微鏡法	
2. 1 緒言	24
2. 2 結像機構	
2. 2. 1 電子線の光路	28
2. 2. 2 回折コントラスト	30
2. 2. 3 位相コントラスト	30
2. 3 高分解能電子顕微鏡装置	
2. 3. 1 光源	31
2. 3. 2 レンズ系	34
2. 3. 3 写真撮影	34
参考文献	35
2. 4 高分解能観察用試料作成法	
2. 4. 1 緒言	36
2. 4. 2 半導体断面試料作成法	38
参考文献	43

2. 5	結晶構造像の結像理論	
2. 5. 1	緒言	44
2. 5. 2	振幅物体と位相物体	45
2. 5. 3	位相コントラスト伝達関数	46
2. 5. 4	厚い結晶	54
2. 5. 5	光軸	55
2. 6	高分解能電顕像の検証	
2. 6. 1	光回折法	57
2. 7	マルチスライス法	
2. 7. 1	緒言	59
2. 7. 2	マルチスライス法理論	59
2. 8	結晶構造像の観察方法	64
	参考文献	66

### 第三章 半導体／絶縁膜界面

3. 1	緒言	67
3. 2	Si/native oxide界面	
3. 2. 1	試料作成法	69
3. 2. 2	(110)断面観察結果	69
3. 2. 3	結晶構造像観察及び考察	70
3. 3	GaAs/陽極酸化膜界面	
3. 3. 1	試料作成法	74
3. 3. 2	as grown GaAs/native oxide(110)断面観察結果	76
3. 3. 3	as grown GaAs/native oxide(100)断面観察結果	77
3. 3. 4	結晶構造像観察と考察	78
3. 3. 5	annealed GaAs/native oxide(110)断面観察結果	80
3. 3. 6	annealed GaAs/native oxide(100)断面観察結果	82
3. 3. 7	結晶構造像観察と考察	82

3. 4	GaAs/SiN <sub>x</sub> 界面	
3. 4. 1	試料作成法	84
3. 4. 2	GaAs/SiN <sub>x</sub> (110)断面観察結果	85
3. 4. 5	結晶構造像観察と考察	86
3. 5	InP/native oxide界面	
3. 5. 1	試料作成法	89
3. 5. 2	(110)断面多波格子像観察結果	90
3. 6	GaAs/SiO <sub>x</sub> 界面	
3. 6. 1	GaAs/SiO <sub>x</sub> 試料作成法	93
3. 6. 2	as-deposit GaAs/SiO <sub>x</sub> 界面の(110)断面多波格子像観察	93
3. 6. 3	annealed GaAs/SiO <sub>x</sub> 界面の(110)断面多波格子像観察	96
3. 7	結言	97
	参考文献	100

#### 第四章 計算機シミュレーションによる界面構造の解析

4. 1	緒言	101
4. 2	計算機シミュレーションの方法	102
4. 3	高分解能電子顕微鏡の光学定数について	102
4. 4	ユニットセル(単位胞)のサイズの決定方法	103
4. 5	InPユニットセルの計算結果	105
4. 6	InP/空間と仮定したユニットセルの計算結果	105
4. 7	結晶質×3+空間×3ユニットセルを用いたInP/native oxide界面 の計算結果	107
4. 8	結晶構造像と計算像の比較検討	108
4. 9	annealed GaAs/SiO <sub>x</sub> 界面の計算機シミュレーションによる検討	109
4. 10	GaAs/陽極酸化膜界面近傍の組成と結晶構造像	111
4. 11	結言	112
	参考文献	112

## 第五章 半導体/半導体界面

5. 1	緒言	113
5. 2	GaAs/InAs超格子半導体界面	
5. 2. 1	GaAs/InAs超格子半導体試料作成方法	115
5. 3	(GaAs) <sub>1.7</sub> /(InAs) <sub>2.3</sub> 超格子半導体	
5. 3. 1	(GaAs) <sub>1.7</sub> /(InAs) <sub>2.3</sub> 超格子半導体の(110)断面明視野像	116
5. 4	(GaAs) <sub>12</sub> /(InAs) <sub>6</sub> 超格子半導体	
5. 4. 1	(GaAs) <sub>12</sub> /(InAs) <sub>6</sub> 超格子半導体試料作成	119
5. 4. 2	(GaAs) <sub>12</sub> /(InAs) <sub>6</sub> 超格子(110)断面明視野像観察	119
5. 4. 3	(GaAs) <sub>12</sub> /(InAs) <sub>6</sub> 超格子半導体の多波格子像観察	121
5. 5	考察	123
5. 6	結言	126
	参考文献	127

第六章	総括	128
-----	----	-----

謝辞

Appendix

## 第一章 序論

### 1. 1 緒言

材料において「界面」(結晶粒界や異相粒界)は、材料の物性と非常に密接な関係を持っていると考えられている。<sup>1)-2)</sup> これら材料の Research & Development (研究開発)として次の・金属(metal)、・半導体(semiconductor)、・セラミックス(ceramics)、・高分子有機化合物(polymer)の4分野に分類することができる。それぞれの分野に対して磁氣的(magnetic)、電氣的(electrical)、機械的(mechanical)、光学的(optical)、音響学的(acoustic)、熱的(thermal)特性の向上あるいはそれらの分野における新たな機能性の発現を目的として研究開発が行なわれている。日本の文部省とアメリカ NSF との日米科学技術協力の研究分野にも新材料部門の協議テーマとして「界面」が取り上げられている。<sup>2)</sup>

材料研究に求められる新しい機能とは高温超伝導や常温核融合等に見られるように材料の本質がその新しい機能を生むもの、あるいは核融合炉の構造材料のように現在用いられている既存の材料がその現象を実現するために必要な条件を十分に満足しないために現時点での機能を更に向上させようとする新しい機能の二つがあると考えられる。具体的には、前者の高温超伝導体として研究されている Y-Ba-Cu-O セラミックスや常温核融合の可能性が報告されている重水の電気分解に用いる水素吸蔵パラジウム合金等である。後者には Ti 改良型の SUS316 ステンレススチール等が挙げられる。

従来の研究開発とは材料を構成するあらゆるパラメーター(固溶元素の数、量、結晶粒径等の材料特性を決める要素)を幅広く振って絨毯爆撃的に試作を行ないその中から新たに掲げた条件に適合するものを選出した後、経験的手法に則り最適化した条件のもとで工業化する事が多かった(経験則的研究開発)。しかしながら、近年そのような手法では、時間的にもあるいは工業的な利潤(歩留まりの向上)を優先させる場合においても効率的でないことが多い。そのため、材料の機能を生む要因を物理的に捉えることによって普遍則的なモデルを探り出すこと。そして経験則に頼らない手法を見いだすことが必要である。具体的には界面を有

する材料各系に対して詳細にその物性とそれに関連する界面の評価を行うことによってモデルの適正化を図ることが重要である。それによって経験的研究開発でなし得なかった全ての系に適合するモデルの提案が可能となる。それに加え、そのモデルの実証によって初めて目的が達せられる。そのため、経験的手法では定性的な評価から脱皮できないと考えた。そのため、材料を構成する従来の平均的な情報、すなわちマクロスケール的な結晶構造解析から原子レベルで局所領域である界面の結晶構造解析を行うことによりその評価を定量的に行うことが可能となる。このような観点から現象を物理的に捉えモデル化し定量評価することが材料研究において重要である。

前述した材料における機能の発現は、例えば任意の方向には並進対称性を持つ単範囲規則性結晶である準結晶<sup>3)</sup>あるいは高圧高温ガスタービンの翼材料として近年検討されている一方向凝固結晶<sup>4)</sup>のtranslation、低歪で低損失かつ原音に対して線形(linear)な特性が要求される音響ケーブルに用いられるOCC法<sup>5)</sup>によるOCCOFC単結晶のorientation、セラミックスと金属を接合する際に熱応力を緩和するために検討されている傾斜組成<sup>6)</sup>のcomposition、MA法で難加工性材料の強化法に検討されている分散強化粒子と母材とのnano-composite<sup>7)</sup>、従来の結晶粒をナノオーダーに制御する事によって新たな機能を探るnano-crystalline<sup>8)</sup>、半導体を超格子構造にすることによって量子井戸効果<sup>9)</sup>を狙ったレーザーデバイスのhetero-crystallineという結晶構造を得ることによって得られる。従って、新たな機能性の発見、既存の機能向上のための結晶構造の制御といった材料の研究開発は、界面における原子レベルでの構造の解析というマイルストーンを避けて通ることはできない。図1-1. に新材料(主にエレクトロニクス)と新しい機能の関係を模式的に示した図を示す。(reference: SANYO TECHNICAL REVIEW 20, 3, (1988), P8)

機能	新材料(例)	機能素子
電気・電子的機能	光電変換 無機：アモルファスシリコン、ホリシリコン、III-V族化合物半導体、II-VI族化合物半導体 有機：ポリフタルシアニン、メロシアニン、ポリビニルカルボゾール	電力用太陽電池、民生用太陽電池、超格子太陽電池、ホトセンサ、ホトトランジスタ、密着型ラインセンサ、CCD、ハイブリッドホトセンサ、EL、LED
	電界効果 無機：アモルファスシリコン、ホリシリコン、III-V族化合物半導体、II-VI族化合物半導体	アモルファスシリコンTFT、ホリシリコンTFT、TFD、SIT、HBT、三次元素子、超格子TFT
	焦電 無機：タンタル酸リチウム、チタン酸ジルコン酸鉛 有機：ポリフッ化ビニリデン、硫酸グリシン	焦電型赤外線センサ、焦電ピジコン、赤外ガス分析器、レーザ検出器、ミリ波検出器、エネルギー変換器
	圧電 無機：タンタル酸リチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸リチウム、チタン酸鉛 有機：ポリフッ化ビニリデン	圧電振動子、弾性表面波デバイス、遅延素子、圧力・加速度・超音波センサ、積層型圧電アクチュエータ、STM用スキヤナー、圧電超音波モータ、超音波プローブ、超音波顕微鏡
	超電導 金属：ニオブチタン合金 無機：YBCO酸化物	ジョセフソン素子、超電導電磁波・赤外線センサ、超電導磁気センサ、高速超電導トランジスタ、準粒子電磁波ミキサ、超電導トランス、ジョセフソンポテンショメータ、フランクリン論理素子、超電導シールド、超電導送電線、超電導発電機、超電導コイル、マイスナーモータ
電子化学的機能	電気化学 金属：水素吸蔵合金(希土類-Ni系合金) 改質亜鉛、リチウム合金 無機：改質二酸化マンガン、セレン化ニオブ 有機：ポリアニリン、ポリピロール、ホリアセチレン	ニッケル-水素電池、ニッケル亜鉛電池、亜鉛電池、リチウム電池、ホリマ電池
	イオン伝導性 無機：リチウム化合物、β-アルミナ、ジルコニア 有機：高分子固体電解質、イオン交換膜	燃料電池(固体電解質型)、酸素センサ、ナトリウム・硫黄電池、固体リチウム電池
	触媒能 金属：白金合金、ニッケル合金、ランタン酸化物 無機：カーボン	燃料電池(リン酸型、熔融塩型、固体電解質型)
	エネルギー変換 金属：水素吸蔵合金(Zr-Mn系合金)	ヒートポンプ、蓄熱装置、熱輸送装置、ケミカルエンジン、水素同位体の分離装置
磁性的機能	高磁性率 金属：ハーマロイ(Ni-Fe系合金)、アモルファス合金	高性能磁気ヘッド、電力用トランス鉄芯、磁気シールド、低損失モータ、磁気増幅器、感湿素子
	磁性流体 複合：マグネタイト微粒子+界面活性剤	回転軸シール、磁気シール、磁気インキ、比重選別器、磁気研磨、燃料添加剤
光学的機能	レーザー発振 無機：ルビー、ガラス、YAG、半導体(GaAlAs) 有機：色素レーザー用素材(シアニン系、キサントゲン系)	レーザープリンタ、レーザーファクシミリ、光ディスクメモリ、気体レーザー、固体レーザー、半導体レーザー、色素レーザー、レーザーレーダ、レーザージャイロ、医用レーザー、ビデオディスク
	感光 無機：ハロゲン化銀、アモルファスシリコン、アモルファスセレン 有機：ポリメタクリル酸メチル、金属配位フタロシアニン化合物	高性能写真フィルム、高感度フォトレジスト、光メモリ、コピーマシン用感光体ドラム、LEDプリンタ用感光体ドラム
	光導電 無機：アモルファスシリコン、硫化物、セレン化物酸化物 有機：ポリビニルカルバゾール	光センサ、撮像管用受光素子、密着型ラインセンサ、可逆光メモリ
	光磁気記録 金属：非晶質薄膜(Gd-Co、Gd-Fe、Dy-Feなど) 多結晶薄膜(MnBi系薄膜、MnMGe系薄膜) 無機：ガーネット薄膜	書き込み消去式光ディスクメモリ
	フォトケミカルバーニング(PHB) 有機：ホルフィリン、テトラジン、キニザリン	コンピュータ用高密度内部メモリ
機械的機能	比強度 金属：アルミ合金 有機：ポリアセター 複合：炭素繊維、エポキシ樹脂	宇宙航空用構造材、深海用構造材、遠心分離器、超高压弁
	形状記憶 金属：チタン・ニッケル合金、銅・亜鉛・アルミ合金	形状記憶熱エンジン、パイプ継手、冷暖房機の送風翼、サーモスタット、生体内固定材

図1-1. 新材料と機能 引用: SANYO TECHNICAL REVIEW 20.3. (1988). P8

例えば金属材料の強度を上げるために結晶粒を小さくすることすなわち結晶粒と結晶粒の界面を多くすることを行なうことがある。。これは簡潔に説明すると転位の運動が粒界によって妨げられることにより強度が向上するということである。<sup>10) - 11)</sup> 複合材料においては、強化繊維とマトリックスとの界面に介在する酸化物及びマトリックスとの濡れ性が強度あるいは靱性を低下させる因子となるのではないかと考えられている。<sup>12) - 13)</sup> 更に、複合材料に新たな機能性つまり導電特性や耐衝撃特性、耐高温特性、化学的特性を付加するために繊維自身に表面改質を施すことが検討されている。<sup>14)</sup> 界面を主題とした研究会を私的機関が開催することや<sup>15)</sup> や1986年に日本で開催されたJIMIS-4や1989年にフランスで開催されたIIB89等が界面分野の研究の活発さを物語っていると思われる。材料の界面における原子配列を探ること、それに伴う界面構造と機能との対応、界面を用いた新たな機能性の付加といったことが現象論的な検討（定性的な評価）から界面に伴う諸現象を物理的に捉えようとするアプローチ（定量的評価とモデル化）へと変化しつつある。

そのような境界領域を解析する手段として様々な方法が用いられている。スペクトルを解析する方法として結晶を構成する原子に対して電子線あるいはイオン、X線、中性子といったプローブを照射しその結果摂動した原子から放出される粒子線のスペクトルを解析する方法がある。<sup>16)</sup> 図1-2. に主なその方法を示す。

図1-2. 界面及び表面の分析方法

分析名	プローブ (probe)	検出粒子	特徴
分析電子顕微鏡 (AEM)	電子	前方散乱電子 特性X線	元素分析が可能 万能
高分解能電子顕微鏡 (HRTEM)	電子	前方散乱電子	局所的な構造解析 原子の直視が可能
走査電子顕微鏡 (SEM)	電子	2次電子 反射電子	表面の形状 元素分析も可能
X線回折	X線	回折X線	精密な格子定数 平均的情報
XPS (ESCA)	X線	光電子	原子の結合状態を 知ることが出来る

一方では、従来から用いられているX線回折法や『拡大して物質を見る』というアプローチから構造を解析する顕微鏡法（光学顕微鏡、透過電子顕微鏡法(CTEM)、走査電子顕微鏡法(SEM)、最近注目を集めている走査トンネル顕微鏡(STM)、高分解能電子顕微鏡法(HRTEM))がある。図1-3. に主なその方法を示す。

種 別		光 学 顕 微 鏡 (OM)	透 過 形 顕 微 鏡 (TEM)	走 査 形 顕 微 鏡 (SEM)
性能, 特徴				
ハ ー ド 面	電 圧	-	高 電 圧 25~300 kV	高 電 圧 500V~30 kV
	光 源	光	電 子	電 子
	観 察	○ 大 気 中	真 空 中	真 空 中
	レ ン ス	ガ ラ ス	純 鉄 (ポールピース)	純 鉄 (ポールピース)
ソ フ ト ・ 性 能 面	分 解 能	× 5~0.1 μ	◎ 0.5~0.1 nm	○ 7~2 nm
	焦 点 深 度 (×500)	× 浅 い (2~3 μ)	○ 深 い (500 μ)	◎ 深 い (0.1~1 mm)
	元 素 分 析	× 不 可	○ 可	○ 可
	色 彩	○ あ り	× な し	× な し
	倍 率	~1,000倍	~100万倍	~80万倍
	観 察 視 野	○ 大	× 小	○ 大
	試 料 作 成 大 小 導 電 性	○ 容 易 ○ 大 ○ 必 要 な し	× や 複 雑 × 小 ○ 必 要 な し	○ 比 較 的 容 易 ○ 大 × 導 電 性
	観 察 像	透 過 像 又 は 表 面 像	透 過 像	主 として 表 面 像

性能的に最も優れているもの ◎  
 " 優れているもの ○  
 " 劣るもの ×

図1-3. 電子顕微鏡法の比較 引用:気楽に読めるSEM読本、日立製作所・

両者は本質的には原子核の回りに存在する電子密度を測定するという点で同一である。すなわち前者の場合は電子の波動関数 ( $\phi$ ) というスペクトル、後者である透過電子顕微鏡の場合はその波動関数の自乗 ( $\phi^2$ ) という実像を元に結晶構造の解析を行なう。しかしながら、解析したデータを受け取る側にとってそれがその方法の分野に精通していない場合であればあるほど実像という写真から直接その対象となる構造を知り得ることができる顕微鏡法、特に高分解能電子顕微鏡法は研究成果の説得力およびその印象度が他の方法に比較して格段に大きいと考えられる。また、直感的ながらも未知の結晶構造を推測でき得る点が高分解能電子顕微鏡法の長所でもあり弱点でもある。それは、結像理論に基づいて高分解能電子顕像を解釈することができなければ焦点はずれ量によってしばしば観察される artifact 像<sup>17)</sup> から誤った結論を導くことが予測されるからである。そのためにも高分解能電子顕微鏡法を用いる場合、十分な高分解能電子顕微鏡の理解と結像理論に従った慎重な電子顕微鏡像の解釈が結晶構造解析において必要である。

## 1. 2 半導体材料の結晶構造解析

半導体材料の分野においても新素材、機能性材料の開発が盛んである。材料特性に関するデータベース<sup>18)</sup> がここ数年の間に整備され材料開発の環境が整いつつある。しかし、既存の技術が体系化されていくのに対し多くの場合理論的な材料設計の指標は未だ完成されていないのが現状である。新たな半導体材料開発には経験的手法に頼るところが依然として大きく、なんらかの物理的なモデルの模索を通して材料設計の指標の確立が望まれている。

半導体の特性は、絶縁膜/半導体及び半導体/半導体界面やバルク中に存在する格子欠陥、転位、不純物格子間原子に加え自然酸化膜 (native oxide) の界面におけるステップ等の構造の変化に対して非常に敏感に影響を受けると考えられている。<sup>19)</sup>

その様な界面は、Siの熱酸化によるゲート酸化膜、フィールド酸化膜等や表面保護膜堆積、あるいは単結晶基板上に単結晶薄膜をエピタキシャル成長させるヘテロ (hetero)、ホモエピタキシー (homo-epitaxy) によって半導体集積回路の製造過程において必ず形成される。そのため、前述の研究を遂行するための第一段階

として半導体界面の原子レベルでの結晶構造解析が行われてきた。しかし、迅速な界面観察用試料の作製方法が確立していなかったことや解析機器によってデータの相違、解釈の問題が多く試作と評価のフィードバック体制が確立できなかった。本研究では初期に試料作製技術の確立を目的に種々の方法を提案、検討した。その結果それぞれの半導体試料に対する最適な条件を見いだした。<sup>20)</sup> 近年、セラミックスと金属の接合の分野においてその熱応力の緩和を原子レベルで解析するために接合界面の結晶構造解析が行われるようになった。金属学会に結晶界面研究会<sup>21)</sup>が設置されたことを契機に各方面から境界領域の界面の構造がどの様に物性に影響を及ぼすかが注目され始めた。そのような背景から界面構造解析の実験機器の充実や解析結果の討論会等が開催されつつある。

近年界面構造と物性の対応付けの研究が行われるようになり、予め初期の性能を理論モデルから算出し、それに基づいた半導体デバイスの設計、試作を行うことが検討され始めた。デバイスの表面だけでなく内部の情報を得るためには、半導体デバイスの断面観察やPlane-View<sup>22)</sup>が必要である。高分解能電子顕微鏡(HRTEM)法<sup>22)</sup>やRBS法<sup>23)</sup>を用いて評価し、そこから得られた情報を再び設計、デバイス製作側にフィードバックして設計の変更あるいは製作条件の確立に役立てることによって迅速かつ高度な半導体デバイス製作の技術体制が確立されつつある。図1-4.に現在用いられている半導体デバイスの評価手段とその応用例についてまとめたものについて示す。<sup>24)</sup>

入射粒子 (励起源)	検出粒子(信号源)	分析法	得られる情報	空間分解能
電 子	オージェ電子	AES SAM	元素分析, 結合エネルギー chemical shift(結合状態)	径 $\sim$ 50 nm
	2次・反射電子 透過電子	SEM STEM, TEM	表面の凹凸形状 形状, 構造, 元素分析	径 $>$ 2 nm 径 $<$ 1 nm
	反射・回折電子	RHEED	表面2次元格子構造 超周期構造	厚 $\sim$ 数10 nm
	透過・回折電子 回折電子	HVEM LEED	微小域の構造, イメージ像 表面結晶構造, 吸着状態, 表面原子再配列	厚 $\sim$ 0.2 nm 厚 $\sim$ 数原子層
	非弾性散乱電子 光子	EELS CL	局所元素組成, 分布 電子遷移, 発光色形状, 化学組成	径 $>$ 10 nm 径 $>$ 0.5 $\mu$ m
	電流(carrier)	EBIC	接合部の結晶欠陥, 再結合中心	径 $\sim$ 数 $\mu$ m 厚 $\sim$ 数 $\mu$ m
	特性X線	EPMA	微小部元素組成分析	径 $>$ 0.5 $\mu$ m
イ オ ン	2次イオン 散乱イオン 後方散乱イオン	IMMA ISS RBS IBS	表面元素組成, 深さ分析 表面元素分析, 原子配列 元素深さ分析, チャネリング	径1 $\sim$ 2 $\mu$ m 厚 $<$ 0.1 nm 径 $<$ 20 nm
	2次イオン 特性X線 オージェ電子	SIMS PIXE INS	表面元素分析, 深さ分析 元素分析 表面電子状態密度, 波動関数の 形状, 吸着状態	厚 $<$ 数 nm 厚 $\sim$ 数100 $\mu$ m 厚 $<$ 0.1 nm
	光	SCANIR	表面元素分析, 深さ分析	厚 $\sim$ 数 $\mu$ m
	光	GDS	固体表面元素分析, 深さ分析	厚 $\sim$ 数10 nm

図1-4. 半導体評価法

引用: 入野修、小林睦弘編訳

電子・イオンを用いた材料分析法入門、内田老鶴圃

半導体界面の様な極微小領域の局所的な構造解析に有効な構造解析手段に要求される条件は、

- ①解析に用いる試料のサイズに制約がないこと。
- ②試料の前処理が簡単でバルクでの界面構造が損なわれないこと。
- ③組成の評価も出来ること。
- ④データの信頼性の高いこと。
- ⑤様々な角度からの情報が得られること。

が考えられる。

HRTEM法とは、結晶構造を反映したコントラストを示す結晶構造像と呼ばれる観察像から未知の構造を推測し結晶構造モデルを建て、その結晶構造モデルを用いて結像理論に従った計算機による像シミュレーションを行いその計算像と結晶構造像とを比較検討して結晶構造モデルの妥当性を検証することによって未知の結晶構造を決定するという方法である。用いる試料は数十nmの薄膜で高分解能電子顕微鏡の点分解能は0.2nm前後であるゆえほぼ全ての材料の界面構造の研究に用いることが出来ると考えられる。また、エネルギー分散X線分光分析装置(EDX)を高分解能電子顕微鏡に付属することによって1nmφ程度の領域に存在する原子の定量分析も可能となる。半導体界面の様な極微小領域の局所的な構造解析において従来のX線回折法では不利であることが多く、HRTEM法は非常に有効な手段であると言える。本研究で行ってきたHRTEM法を用いた半導体界面構造の解析及び評価は、物性と対応する界面構造のモデルを考察するに十分な情報を提供してくれるものと考えられる。よって以上の条件を十分に満足すると言えるだろう。第二章において高分解能電子顕微鏡法について詳論する。

### 1. 3 化合物半導体の物性

半導体材料は、Ge(ゲルマニウム)世代、Si(シリコン)世代を経て化合物半導体の世代へ移行しつつある。これは、GaAsをはじめとする化合物半導体がSiが持ち得ない発光機能や高電子移動度、あるいは耐放射線特性などの優れた機能を有すからである。化合物半導体はII-VI族とIII-IV族2元系化合物半導体とカルコゲナイドガラスあるいはカルコゲナイドスピネル、カルコパイライトといった多

元系化合物半導体に分類できる。Siがそうであったように化合物半導体デバイスはメサ技術からプレーナー技術へと進化し最適化された経験則に従って工業化が行われつつある。理論的には、Siに対して優れた電気的特性を有するにも関わらず半導体材料市場においてここ数年5%程度の占有率しかなかった。これは半導体の結晶構造と電気物性間の十分な理解がなかったためにほかならない。図1-5. に化合物半導体材料の研究開発の歴史を簡潔に示す。

図1-5. 化合物半導体の歴史

西暦	研究者、技術名	内容
1926	Goldschmidt	GaAsの発見
1927	Goldschmidt Hume-Rothery	III-V族化合物半導体の発見 " 電子論
1941	Landelli	InSb、InAs、InPの発見
1963	LPE法	液相成長、LED作成
1968	MOCVD法	熱分解エピタキシャル成長
1968	MBE法	超格子作成の礎、現在の主流
1970	L. Esaki、Tsu	超格子半導体レーザーの予測
1980	三村ら	HEMT原理発見
1984	MBE、MOCVD	(GaAs) ; / (AlAs) ; 超格子の作成

Siは、共有結合性の結晶でダイヤモンド構造である。一方、化合物半導体はわずかながらイオン結合性を帯びた共有結合結晶の閃亜鉛鉱構造である。このため比較的硬度は高いが脆い性質を持つ。両者は、As（砒素）やP（隣）、B（ボロン）をドーピングする事によってn型、p型半導体基板を作製することが出来る。またGaAsは半絶縁性半導体基板を作製することもできる。III-V族化合物半導体よりII-VI族化合物半導体の方がイオン結晶性の割合は大きい。<sup>25)</sup> 基本的には、化合物半導体結晶を構成する単位クラスターはIII族原子の周りにV族原子が四配位する正四面体配位構造である。そのためカチオン原子を2種類あるいは3種類として二元系あるいは三元系の混晶化合物半導体にする事が可能である。そのため元素の組合せは無限となり半導体の物性を自由に設計できる可能性を有している。また、このような混晶ができる化合物半導体の性質が超格子半導体を作成する際に両者間の格子不整合をなくするために組成を変えることによって格子定数のフィッティングを設計することが可能である。ここで問題となる閃亜鉛鉱構造とはちょうどF.C.C格子を $\langle 111 \rangle$ 方向に $1/4$ ずらして重ね合わせた格子である。図1-6.に閃亜鉛鉱構造の模式図と(110)投影の原子配列の模式図を示す。

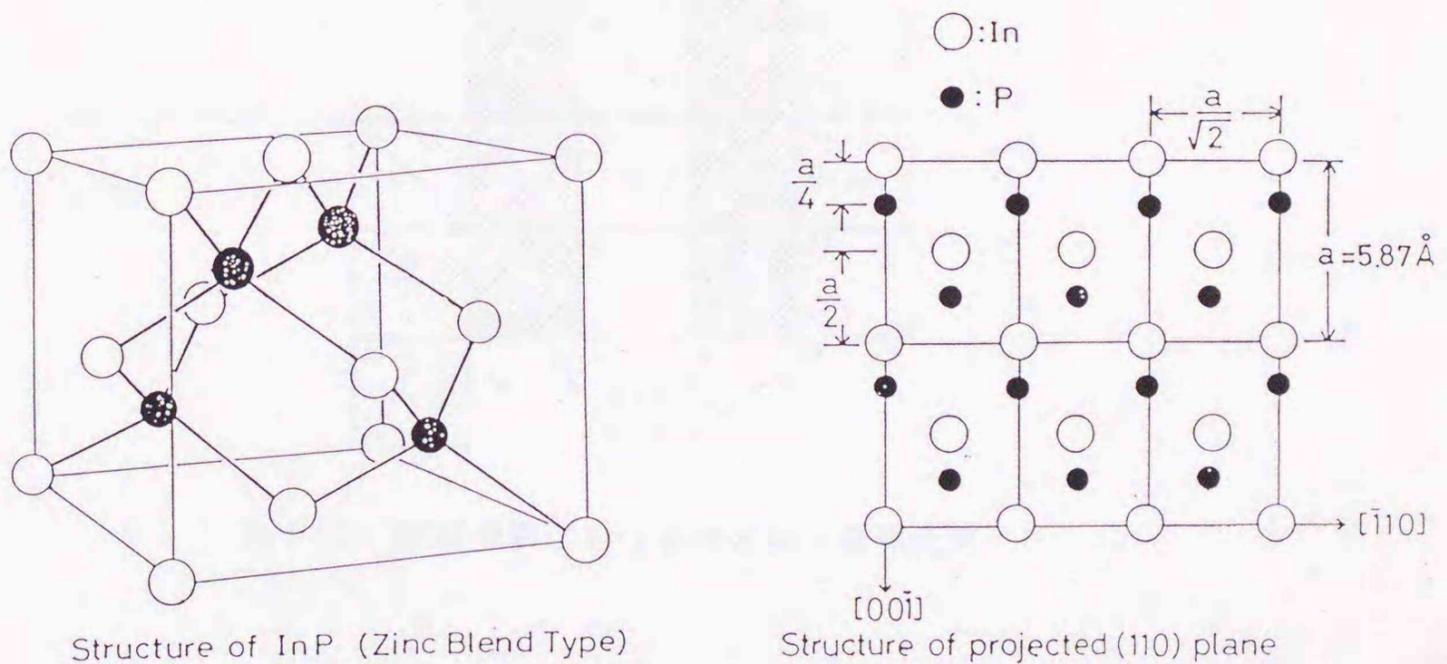


図1-6. 閃亜鉛鉱構造モデル

図1-7. に周期律表において化合物半導体を形成し得る元素を示す。原子間結合  
 力に注目してみるとⅢ-V族、Ⅱ-VI族同士であれば原子番号が大きくなるにつ  
 れ構成原子半径が大きくなり格子定数が増加するとともに結合エネルギーは減少  
 する傾向がみられる。その結果融点は下がるが禁制帯の幅が減少し原子の有効質  
 量が減少することにより電子移動度は更に増加する。結晶格子中における電子の  
 散乱過程はSiと化合物半導体で異なり前者は音響散乱であるのに対し後者は化合  
 物半導体がイオン結晶性を有することから有極性散乱である。基板に残留する不  
 純物によって化合物半導体は電子移動度が低温側で低くと高温側で高いという影  
 響を受ける。Siより化合物半導体は基板品位が低く電子の運動を妨げる原因とな  
 る結晶格子中の欠陥不純物の量を差し引いてもバンド構造が直接遷移型であるGa  
 As等の化合物半導体は電子の移動度が十分に高いことが予測される。図1-8. に  
 化合物半導体の基本特性に関する表を示す。

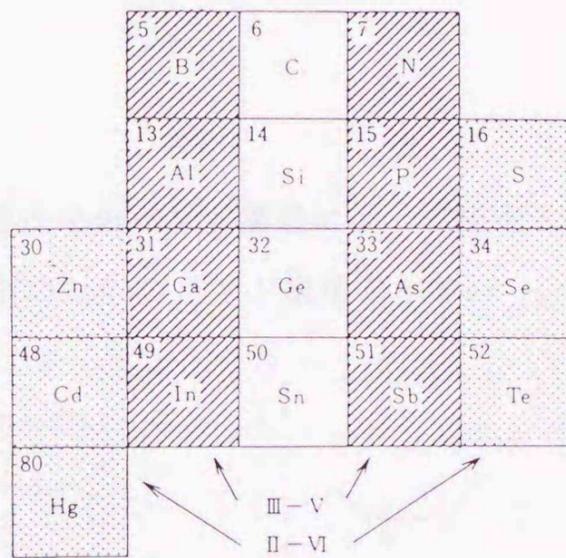


図1-7. 周期律表における化合物半導体元素

図1-8. 化合物半導体の基本特性

化合物半導体	結晶構造 (type)	格子定数 (nm)	電子移動度 (cm <sup>2</sup> /V·sec)		直接遷移
			(77K)	(300K)	
AlAs	zinc blend	0.56611	————	180	○
GaAs	zinc blend	0.56419	244,000	8,500	○
InAs	zinc blend	0.6058	120,000	33,000	○
InP	zinc blend	0.5868	140,220	6,060	○

半導体の電気的特性はそのバンド構造によって決定される。図1-9. に間接遷移型のSiと直接遷移型のGaAsのバンド構造を示す。

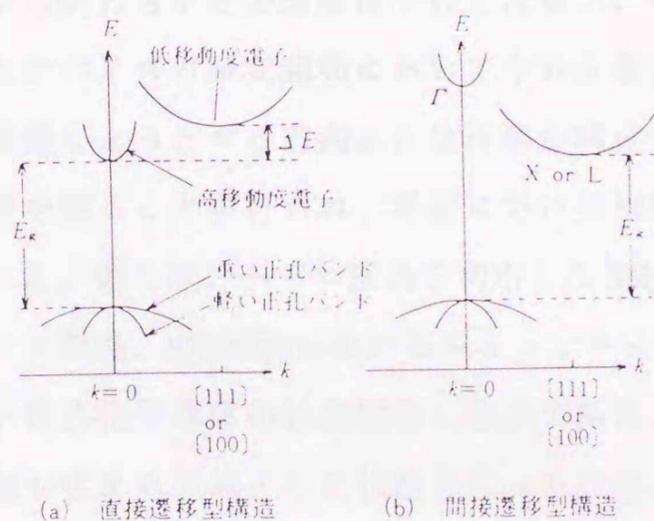


図1-9. 直接遷移型と間接遷移型のバンド構造

引用: 加納浩之、橋本雅文、R & Dレビュー、豊田中央研究所、(1988)

化合物半導体は単体としての優れた特性の他に、異種の化合物半導体を堆積しヘテロ接合を形成することによって量子界面デバイスという興味深い新たな機能が出現する。最近注目されはじめたこの量子界面は量子井戸レーザー<sup>26)</sup>、HEMTデバイス<sup>27)</sup>として既に実用化の段階に入っている。これは、前述の化合物半導体が異なる元素の組合せによって異なるバンド構造の化合物半導体同士を格子の整合性が保たれるようにして数nmの短周期で超格子構造とする事が出来る性質を利用したものである。そのため異なるバンド構造が連続した凹凸のポテンシャル場を形成する事が出来、発光、高電子移動度といった新たな機能が量子効果が期待できる原子レベルの超微細構造によって発現する。このような研究は、分子線エピタキシャル成長法(MBE)<sup>28)</sup>や有機金属気相成長法(MOCVD)<sup>29)</sup>という原子レベルで超微細な構造を形成することが可能となったからである。このような量子界面を利用した新たな材料研究開発を進める量子界面研究センターが北海道大学に平成三年四月に設置された。<sup>30)</sup>

#### 1. 4 半導体界面と電気的特性に関する研究

##### 1. 4. 1 界面準位密度

半導体デバイスには、半導体/絶縁膜界面、半導体/絶縁膜/金属、半導体/半導体界面が必ず存在する。界面は、半導体デバイスの性能を左右する重要な要因であるにも関わらずその理解は十分ではない。化合物半導体の前世代であるSiを利用したデバイスの研究開発において十分な現象の理解が行われないうちに欠陥だけを排除しようとする方向にだけ注意が向けられた。そして経験的手法から最適な条件を探ることが行われ、界面における物性が物理的に捉えられないまま現在に至った。例えば、ヘテロ接合を利用した歪超格子の結晶成長機構<sup>31)-32)</sup>や不連続バンド理論、MIS界面におけるショットキー障壁の形成機構等がそれである。その結果、化合物半導体の研究開発において新たに生じる現象に対して種々のモデルや理論が生まれ混沌とした状態となった。それ故に全ての現象を統一的に理解でき説明することが出来る理論モデルの確立が望まれる。

界面における電気的特性は、界面準位密度を用いて説明されることが一般的で

ある。界面準位密度とは、 $N_{ss}(E)$ で表され界面の半導体側の禁制帯のエネルギー位置 $E$ と $E+dE$ の間に存在することが知られている。測定法としてTerman法、コンダクタンス法等の方法があるがいずれも測定誤差、データの解釈に難点があるため北海道大学工学部電気物性講座長谷川研究室の光過渡容量法(Photo-Capacitance-Transient-Spectroscopy)<sup>33)</sup>と従来法を併用してもとめた結果を採用した。これは両者の測定法の違いからくる誤差あるいはばらつきなどを極力低減し、指標として用いるデータとしての信頼度を向上させる目的である。PCTS法は、低温において界面準位の光イオン化過程をMIS容量素子の過渡容量の変化より測定し、界面準位の光イオン化の閾値の光エネルギーを求め、表面ポテンシャルを決定する方法である。<sup>34)</sup>数種の半導体/絶縁膜界面における界面準位密度の測定の結果を図1-10.に示す。

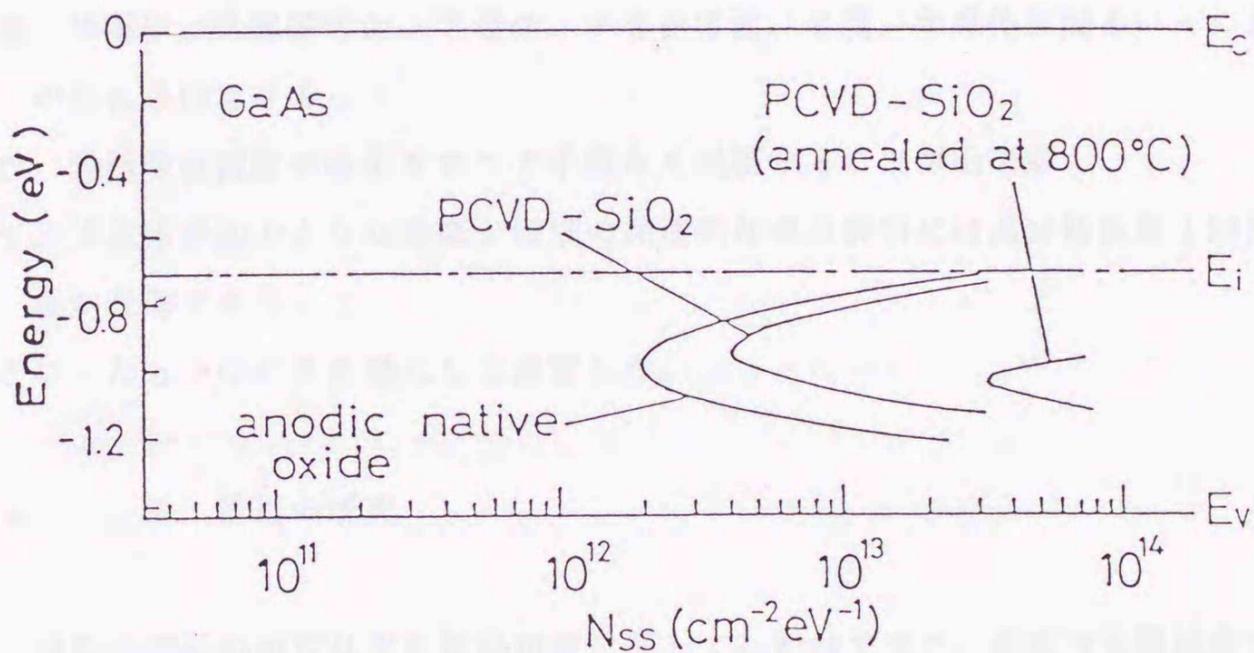


図1-10. 界面準位密度の測定結果

界面準位密度分布はU字形を示しそのその最小値( $N_{ss0}$ )は半導体によらずほぼ同じエネルギー位置( $E_{Ho}=-0.7\text{eV}$ )であり電荷中性準位となっていることや絶縁膜の形成条件、基板の種類に依存することが報告されている。<sup>35)</sup>界面準位は、界面におけるフェルミ準位を低下させたり、キャリアをトラップしたり放出あるいは再結合させることによって半導体素子の性能を劣化させることが知られている。そのため界面準位密度は、存在しないあるいは非常に低い値であることが良好な半導

体デバイスである必要十分条件である。

このような界面構造と電気的特性を統一的に説明できるモデル（実効仕事関数モデル、統一欠陥モデル、MIGS(Metal-Induced gap state)モデル) がいくつか提案されている。中でも半導体/絶縁膜界面、半導体/半導体界面、金属/半導体界面に存在する界面準位密度は界面近傍にダングリングボンドあるいは格子の歪によって起こるボンド角の乱れ、ボンド長の変化といった原子同士の結合の乱れが生じることによってエネルギーギャップ内に空間的にもエネルギー的にも連続的に分布するギャップ内準位DIGS(Disorder induced gap state)によって説明できるとした統一DIGSモデルを支持することとした。なぜなら、前述したような新たな材料研究開発の条件を満たしていると考えられたからである。それは、

- I. 半導体界面における現象を物理的に捉えていること
  - II. 界面準位密度という電気的特性を定量的に評価する手段を確立していること
  - III. 半導体/絶縁膜界面、半導体/半導体界面、金属/半導体界面といった全ての系に適用できること
  - IV. 界面準位密度の特徴をすべて矛盾なく説明することが出来る
  - V. 半導体界面のような極微小領域の局所的な構造解析には高分解能電子顕微鏡法が有効であること
- といった五つの考えを基にして決定した。

#### 1. 4. 2 最近の研究

材料の界面の研究は主に結晶粒界に関して行われてきた。研究は実験観察からと理論計算からの2種類のアプローチがある。実験観察のアプローチは主に電子顕微鏡を用いることが多く高分解能電子顕微鏡の出現によって更に原子レベルでの界面の構造解析が進んでいる。しかしながら高分解能電顕像から構造解析を行う場合に陥り易い問題は入射電子線方向の原子配列と原子間距離である。準結晶の高分解能電顕による解析ではどうしても入射電子線方向の準周期的な原子配列を決定できない。そのため高分解能電顕像のシミュレーションではランダムな原子面を挿入して計算が行われている場合があるが果たしてそれが妥当であるか結論を出しにくい。また、高分解能電顕像と計算像とのフィティングを重視し過ぎ

て原子間距離が納得しがたい値になってしまう傾向がある。そのため計算機シミュレーションに用いられるモデルもキーティングタイプポテンシャルによってあらかじめ電顕像等から推測した原子配列の修正が行われる場合がある。

半導体デバイス材料の研究開発は、経験的に最適化条件を見出すことから脱皮をはかるために原子レベルでの構造の解析と電気的特性の対応に関する研究が行われている。半導体/絶縁膜界面のような微小領域における原子レベルでの結晶構造解析は前述のように種々の方法が検討されている。<sup>35)</sup> 界面準位密度は、絶縁膜の形成プロセスによって影響を受けると考えられているので種々の絶縁膜形成プロセスが検討されている。化合物半導体の絶縁膜の形成プロセスには、Siにおいて工業的に用いられているような方法を適用することが出来ない。Siは単純な熱酸化処理によって堅牢で絶縁性の高い健全な膜が形成できるのに対し化合物半導体はカチオン元素の蒸気圧が高くSiの様な均質な酸化膜の形成が困難なため熱酸化法を用いることが出来ないからである。そのため、低温プロセスが注目されている。低温プロセスとして、陽極酸化法<sup>36)</sup>、プラズマ酸化法、熱CVD(Chemical Vapor Deposition)法、プラズマCVD法、光CVD法、イオン注入法、スパッタ蒸着法、MBE法等が検討されている。

化合物半導体のこのような研究が盛んに行われるようになった背景に最近の半導体デバイスが更に一層の薄膜化、微細化が進み原子レベルでの結晶成長の機構の解明、結晶構造の解析の必要にせまられたことが挙げられる。半導体/絶縁膜界面、超格子半導体の界面の物性評価として図1-11.を示す。

	理論アプローチ	実験観察アプローチ
研究 内容	バンド理論 界面準位の発生理論 エピタキシャル臨界膜厚 合金散乱	高分解能電顕法:欠陥、断面、局所的原子配列 X線回折法:格子定数、衛星回折 ラマン分光法:原子配列 PL法:欠陥、不純物 RBS法:組成深さ分布

図1-11. 半導体界面の評価法

界面の構造解析や評価で重要とされる観点は、界面で格子不整合がいかんして緩和されているか<sup>37)</sup>あるいは界面における原子レベルでの原子配列が物性に及ぼす影響等を検討するアプローチ(just interface)や界面近傍に存在する欠陥や不純物がポテンシャル場等の電気的特性に及ぼす影響を検討するアプローチ(interface region)がある。<sup>38)</sup>

界面において半導体と絶縁膜の格子不整合から生じる歪等の構造に関する研究は、X線回折法による精密な格子定数の解析<sup>39)</sup>、ラマン分光による格子歪の解析<sup>40)</sup>、光学顕微鏡を用いた角度研磨観察法<sup>41)</sup>、高分解能SEMによるへき開断面観察<sup>42)</sup>、フォトルミネセンス(PL)法<sup>43)</sup>、HRTEM法<sup>28), 44)-46)</sup>による報告がされている。また組成や不純物の評価は、RBS法による界面近傍の不純物元素等の解析<sup>47)</sup>等が報告されている。

## 1. 5 本研究の目的と意義

筆者は、半導体界面の構造と電気的特性の関係を全ての系において矛盾なく証明できる統一DIGSモデルを支持した。その統一DIGSモデルを支持する立場から界面近傍に存在する結晶構造の乱れを実証するために高分解能電子顕微鏡法を用いて詳細な解析を行った。その結果、界面近傍に原子配列や結合が乱れた領域をなくすために原子レベルで非常に良く制御された化合物半導体系(well defined)では経験的に界面準位密度が取り除かれている $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 系と同様に界面準位密度が減少するという結果が得られた。これは界面準位密度の発生が界面に存在する原子配列の乱れやダングリングボンド(不対原子)によって起きるとした統一DIGSモデルを支持する結果であると考えられた。一方材料の物性を原子レベルで論ずる試みは理論的な解析は数多くなされている。材料の力学的物性あるいは機械的特性に関しては電子顕微鏡を用いて格子欠陥を静的にあるいは動的に観察することによって現象が解明され普遍的な見解が得られるところまで達している。これは、転位論という理論的なバックボーンが存在し多くの研究者がこれを支持しそれを実際に解明する手段が生まれたからに他ならない。しかしながら半導体界面の評価は前述のように高分解能電子顕微鏡法などを用いて数多く報告されているが、それぞれの現象に対する理論的見解は存在するがそれが普遍的な理論へと展開するには至っていなかった。つまり界面に乱れが存在するあるいは急峻な界面が形成されている、といった定性的な論議ばかりである。また、高分解能電顕像の解釈も厳密なものは少なく市野瀬ら<sup>2,3)</sup>の報告等を除くと電子顕微鏡学的な視野から検討した界面構造の論議は少ない。そのため、電子顕微鏡学的視野から半導体界面の高分解能電顕像を厳密に解釈することを試みた。本研究は、統一DIGSモデルを支持する立場から半導体界面近傍に存在する原子の乱れの検出及び界面構造の評価を行い電気的特性の指標である界面準位密度との関係を明らかにすることを目的とした。また、半導体界面において界面近傍に生じる原子の結合の乱れの原因となる両者の格子不整合が如何にして緩和されているか原子レベルで明らかにすることを目的に高分解能電子顕微鏡法を適用した。そのため、界面構造をモデル化し、計算機シミュレーション法を用いてその検討を行った。本研究は、

化合物半導体のデバイス作製技術の発展に役立つとともに半導体界面のような極  
微少領域の局所的な原子レベルでの構造解析に対する高分解能電子顕微鏡法の有  
効性及び可能性を示唆するものであると考えられる。

1. 山本 隆夫・山本 隆夫・山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
2. 山本 隆夫・山本 隆夫・山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
3. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
4. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
5. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
6. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
7. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
8. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
9. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
10. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
11. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
12. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
13. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
14. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
15. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
16. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
17. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
18. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
19. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107  
20. 山本 隆夫, 山本 隆夫, 山本 隆夫, 20, 1, (1977), P. 107

参考文献

- 1) Y. Ishida: I. I. B in Materials Paris Sep. 1989, Ed by COLLOQUE DE PHYSIQUE
- 2) 石田洋一: 日本金属学会会報、26, 7, (1987), P592
- 3) 小特集・準結晶の構造と物性: 日本金属学会誌、25, (1986) P99
- 4) 楠克之、山崎道夫: 日本機械学会誌、90, 821, (1987), P424-P430
- 5) 大野篤美: 日本金属学会会報、5, 30, (1991), P448-P449
- 6) 科学技術庁航空宇宙技術研究所編: 複素化による機能発現と熱応力緩和に関する基礎的研究, (昭和61)
- 7) 平井敏雄、後藤孝: 日本金属学会誌、28, 12, (1989), P960-P967
- 8) 飯島澄男: 「組織の超微細化と界面制御」部会シンポジウム予稿集, (1987), P67-P73
- 9) 小笠原長篤: 金属、59, 9, (1989), P5-P10
- 10) 鈴木秀次: 転位論入門、アグネ社
- 11) 日本金属学会編: 転位論、丸善
- 12) M. L. Rich & L. T. Drzal: J. Reinf. Plast. Compos., 7, (1988), P145-P154
- 13) 澤田古裕、本庄孝子、中西洋一郎: 日本複合材料学会誌、16, 5, (1990), P181-P187
- 14) 安田栄一、田辺靖博: 日本複合材料学会誌、16, 6, (1990), p219-p225
- 15) 界面の物理と化学: 第29回茅コソフヰルス、福島, (1991)
- 16) 福田伸: 博士論文、北海道論文, (1986)
- 17) 市野瀬英喜: 日本金属学会会報、25, 1, (1986), P24-P32
- 18) 星本健一: 金属、61, 1, (1991), P53-P57
- 19) 大泊巖: 「組織の超微細化と界面制御」部会シンポジウム予稿集, (1989), P29-P37
- 20) 高橋平七郎: 透過電子顕微鏡による界面評価、特別推進研究「化合物半導体-絶縁膜界面の物性と応用に関する研究」研究成果報告集, 平成元年3月
- 21) 小鹿原猪一: 日本金属学会会報、30, 7, (1991), P579
- 22) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡、共立出版, 1988
- 23) 井村健: アモルファス薄膜の評価、共立出版, 1989

- 24)高橋平七郎:「金属物理特論」資料
- 25)Philips, J. C.: Bonds and Bands in Semiconductors, (1973), Academic Press
- 26)J. P. van der, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and W. A. Nordland, Jr.: Appl. Phys. Lett., 26, (1975), P463
- 27)三村高志、阿部正幸、柴富明洋、小林正明:固体物理、21, 246, (1986), P111-P117
- 28)勝見隆一:博士論文、北海道大学, 1988
- 29)渡辺尚三:固体物理, 21, 246, (1986), P8-P15
- 30)北大工学部広報、平成3年5月, P3
- 31)J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: J. Cryst. Growth, 27, (1974), P118
- 32)R. People and J. C. Bean: Appl. Phys. Lett., 47, (1985), P322
- 33)H. Hasegawa and T. Sawada: J. Vac. Sci. Tech., 21, (1982), P457
- 34)特別推進研究「化合物半導体-絶縁膜界面の物性と応用に関する研究」研究成果報告集, 平成元年3月, P75
- 35)長谷川英機、沢田孝幸:応用物理, 41, (1981), P1289-P1303
- 36)長谷川英機:日本金属学会報, 24, 9, (1985), P746-P748
- 37)柴山環樹、高橋平七郎:日本金属学会秋期大会(広島), 1991で発表
- 38)西野種夫:応用物理, 6, 55, (1986), P45
- 39)J. Matui, K. Onabe, T. Kamejima and I. Hayashi: J. Electrochem. Soc., 126, (1979), P664
- 40)橋本明弘:博士論文、北海道大学, 1988
- 41)坂本統徳:応用物理, 54, 11, (1986), P1183
- 42)永谷隆:金属学会セミナー「最近の電子顕微鏡技術と材料開発」、大阪, 1988, P43
- 43)H. Hasegawa, T. Saitoh, S. Konishi, H. Ishii and H. Ohno: Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988), P2177
- 44)H. Ichinose, Y. Isida, T. Furuta and H. Sasaki: J. Electron Microscop., 36, 3, (1987), P82-P89

45) Y. Suzuki and H. Okamoto: J. Appl. Phys., 58, (1985), P3456

46) K. Kajiwara et. al.: Jpn. J. Appl. Phys., 24, (1985), P85

47) W. K. Chu, F. W. Saris, C. A. Chang, R. Ludeke and L. Esaki: Phys. Rev. B26, (1982),  
P1999

## 第二章 高分解能電子顕微鏡法

### 2. 1 緒言

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy)は、金属工学の発展とともに進歩した。電子顕微鏡は、E. Ruskaによって1932年に世に送り出されてから絶え間ない技術改良と新たな発想の下に研究開発され現在においてその点分解能(point-to-point resolution)は0.1nmに達している。<sup>1)</sup>これは、酸化物を構成する酸素原子の格子位置を判別するに十分な能力であり既に高温超伝導酸化物の結晶構造解析<sup>2)</sup>をはじめとして多くの材料研究に応用されている。日本の電子顕微鏡技術は1939年の50Kev級電顕<sup>3)</sup>から始まったと言える。1960年代加速電圧を上げることによって電子線の透過能を向上させて厚い試料を観察しようという試みが始められた。これは、電子顕微鏡で観察する試料が薄膜であるがゆえにその場観察の結果がバルクでの現象と異なるのではないかという懸念を打ち消すためであった。藤田らによると<sup>4)</sup>原子の平均自由行程よりその試料の入射電子線方向の厚さが厚ければ十分であると結論付けられた。その厚さは金属材料で $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 程度である。原子番号の大きい(70番以上)材料を観察するには3Mev以上が必要とされる。理論的には透過能が加速電圧を上げることにより上昇することが認められていたが分解能は電子線の波長が短くなるのに対して対物レンズの球面収差や色収差の増加によって向上しないと欧米では考えられていた。しかし、日本の研究者や技術者の努力によりこれを克服し超高压電子顕微鏡(High-Voltage Electron Microscopy)法という研究分野を確立した。その後現在のように言うまでもなく電子顕微鏡は日本の誇る研究手段の一つとなった。また、超高分解能超高压電子顕微鏡(Ultra-High-Resolution High-Voltage Electron Microscopy)が科学技術庁無機材質研究所に最近完成しこれを用いて撮影されたジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )単結晶の酸素原子の結晶格子位置が判別できる結晶構造像が報告されている。<sup>4)</sup>つまり、これはHRTEMを用いることによってほとんどの物質に対して原子尺度での結晶構造解析の可能性を示唆するものである。図2-1. に種々の顕微鏡の性能比較表を示す。

性能, 特徴		種 別	光 学 顕 微 鏡 (OM)	透 過 形 顕 微 鏡 (TEM)	走 査 形 顕 微 鏡 (SEM)
ハ ー ド 面	電 圧		—	高 電 圧 25~300 kV	高 電 圧 500V~30 kV
	光 源		光	電 子	電 子
	観 察		○ 大 気 中	真 空 中	真 空 中
	レ ン ス		ガ ラ ス	純 鉄 (ホールヒーズ)	純 鉄 (ホールヒーズ)
ソ フ ト ・ 性 能 面	分 解 能		× 5~0.1 μ	○ 0.5~0.1 nm	○ 7~2 nm
	焦 点 深 度 (×500)		× 浅 い (2~3 μ)	○ 深 い (500 μ)	○ 深 い (0.1~1 mm)
	元 素 分 析		× 不 可	○ 可	○ 可
	色 彩		○ あ り	× な し	× な し
	倍 率		~1,000倍	~100万倍	~80万倍
	観 察 視 野		○ 大	× 小	○ 大
	試 料 作 成 大 小 導 電 性		○ 容 易 ○ 大 ○ 必 要 な し	× やゝ 複 雑 × 小 ○ 必 要 な し	○ 比 較 的 容 易 ○ 大 × 要 導 電 性
	観 察 像		透 過 像 又 は 表 面 像	透 過 像	主 として 表 面 像

性能的に最も優れているもの ○

“ 優れているもの ○

“ 劣るもの ×

図2-1. 顕微鏡の性能(再掲)

分解能に関してTEMがSTMに対して劣るように感じられるかも知れないが像の解釈という点において他の手段の追従を許さない体系化されており非常に有利な点が多いため材料研究においてTEMの地位は揺るぎないものと言えるだろう。他の顕微鏡が表面の情報を検出するのに対し、TEMは内部の情報を含むため転位の研究に関して絶大な成果をもたらした。<sup>5)</sup> TEMによる構造解析は、観察用試料が完成することによってほぼ成功したといっても過言ではない。

しかしながら、電子顕微鏡を操作することにより瞬時に結晶構造の解析に足り得る像が蛍光板上に現れるのではなく、結像理論に従った結晶構造像の十分な理解がなければならない。更に、電子線照射によって試料に導入される照射損傷 (radiation damage) あるいは前述のように電子顕微鏡観察用試料が薄膜であるが故実際のバルクにおける挙動と異なるのではないだろうかという懸念が生じる。具体的には前者において、200keV TEMで問題となるbeam-heatingやHVEMで問題となる衝突カスケード (collision cascade) が挙げられる。<sup>6)</sup> 後者は、特に材料強度に関するその場実験の観察 (in-situ observation) や界面での格子緩和等の研究において問題となる。<sup>6)</sup>

電子顕微鏡像の結像に関して注目すると古典的な光学によって理解されている光学顕微鏡と同様であることに気付く。電子顕微鏡の結像光路は光源から照射された電子線が試料中を透過あるいは散乱して電磁コイルでできた静電レンズによって屈折し結像する。静電レンズは全く光学の凸レンズと同じ作用を電子線に対して行う。結像面での像強度が決定される機構は、光学顕微鏡が試料による可視光線の吸収によって像強度が決定されるのに対し電子顕微鏡では試料による散乱効果、つまり回折波あるいは非弾性散乱波と透過波の相互作用によって決定される。<sup>7)</sup> また、光学顕微鏡は、レンズによる球面収差あるいは色収差が技術的にはほぼ克服されており、可視光線の波長による場合の分解能の限界まで達している。それに対し、電子顕微鏡は電子レンズの性質上球面収差が完全に補正されていないのでその電子顕微鏡の加速電圧に対する電子線の波長の限界まで分解能は達していない。しかしながら、可視光線に対し通常の200keV透過電子顕微鏡の電子線の波長は十分に短いため0.2~0.3nmの分解能を有している。また、比較的電子レンズの球面収差が大きくても最大点分解能 $\delta_p$ を示す次式から波長の効果がわかる。

$$\delta_p = 0.56 (Cs \lambda^3)^{1/4} \quad \delta_p: \text{最高点分解能} \quad - \text{①}$$

加速電圧を上げることにより容易に $\delta_p$ を向上させられるので、現在400keVの汎用商用機（サイドエントリー）において0.2nm以上の分解能を得ることが可能となった。つまり、①式が示すようにHRTEMの分解能は対物レンズの球面収差Csと加速電圧によってほぼ決定される。だからといって加速電圧を上げるだけでは分解能は向上しない。高分解能が達成されるには光源の条件やレンズの条件などいくつかの要素が整う必要がある。そのため高分解能に必要な要素またその論拠となる物理的根拠をこの章では示す。

しかしながら、HRTEMを結晶構造解析に用いる場合に細心の注意を払わなければならないことがある。それは、結晶構造像が常に試料の結晶構造と一義的に対応していない場合が存在するということが原因である。このために直感的に得られた結晶構造モデルを考察する事は科学的根拠の全くないということになるおそれがあるからである。これは結晶構造像が透過波と回折波の干渉効果の結果得られるため、焦点はずれ量によっては干渉効果が著しく変化し実際の結晶構造となら対応しない虚像(artifact)が導入される場合があるからである。そのため、結晶構造像の観察には焦点はずれ量を最大分解能焦点はずれ量(Scherzer focus)前後に任意に振って連続的に焦点を変化させて撮影するスルーフォーカス(through focus)を行い計算機によるシミュレーション像と比較検討してその妥当性を判断しなければならない。基本的には、Scherzer focusにおける結晶構造像は結晶を構成する原子のポテンシャル場、つまり電子分布に対応して蛍光板上で電子線の像強度が高くならなければならない。つまり原子位置を示すコントラストは黒点(black dots image)<sup>7)</sup>にならなければならない事を付け加えておく。

電子顕微鏡はE. Ruskaらによって発明されて以来Menterによる銅フタロシアン結晶の格子像観察<sup>8)</sup>を経て60年たった現在電子顕微鏡内での塑性変形、非晶質の結晶化過程、電子線照射による空孔と溶質原子の相互作用等のその場観察(in-situ)あるいは新材料創製の研究開発の手段として用いられている。近年、半導体の界面構造の解析や粒界における原子配列の解明あるいは異相界面での格子緩和の評価等に用いられるほど分解能や附属機器の機能性が向上した。以上のことから電子顕微鏡は、材料研究と非常に密接な関係にあり機動性の高い有効な手段と言える。この章では、HRTEMの結像理論及び計算機シミュレーションの方法について述べる。

## 2. 2 結像機構

### 2. 2. 1 電子線の光路

最初に電子顕微鏡の簡単な機構について記す。電子顕微鏡は、電子線の光源となる電子銃、電子銃から照射された電子線を平行で均一波動にする照射レンズ系、試料室、対物レンズ、結像系レンズ（中間レンズ、投射レンズ）、蛍光板、カメラ室からなる。模式図を図2-2. に示す。

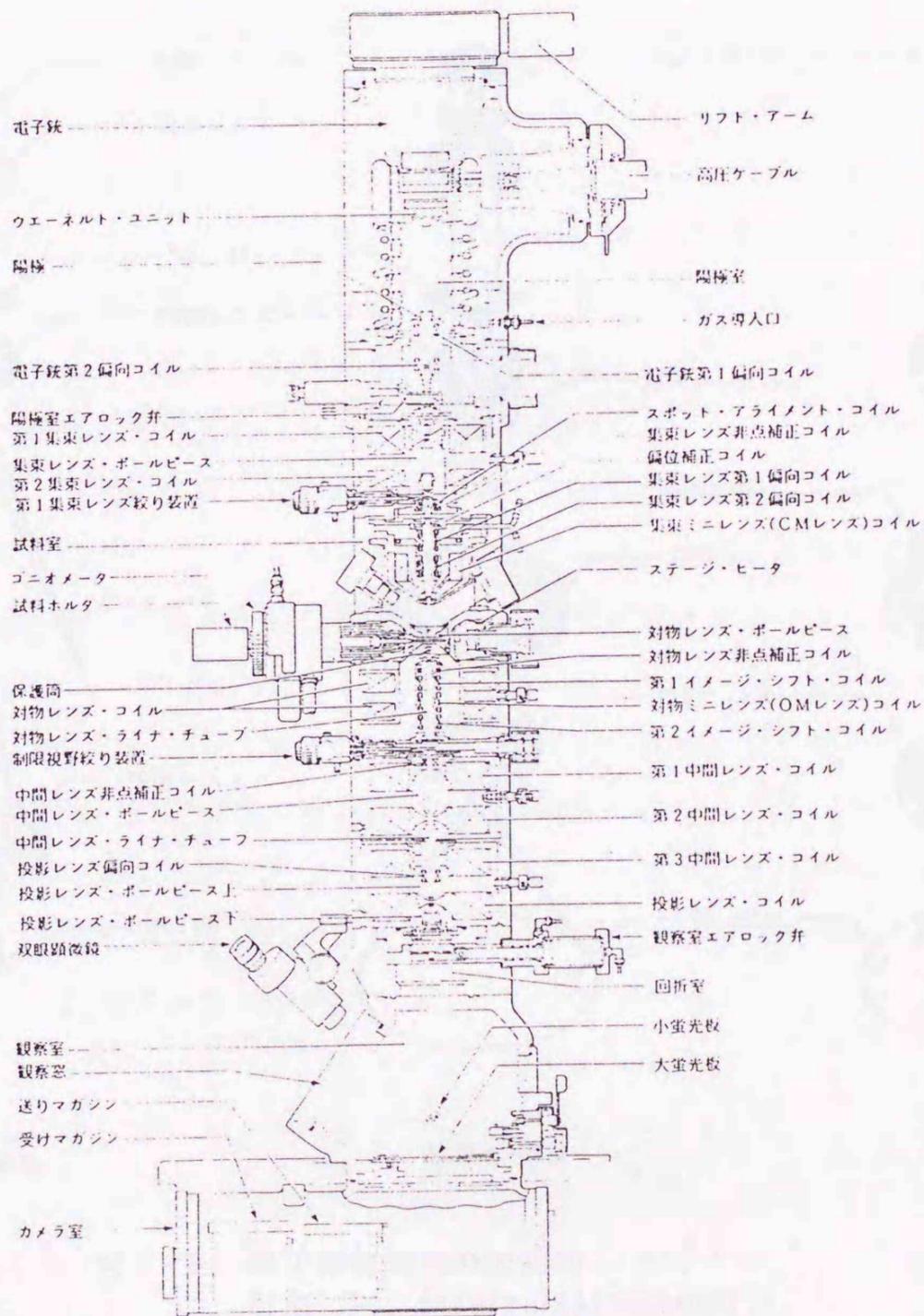


図2-2. 高分解能電子顕微鏡断面図  
引用: JEOL 2000FX INSTRUCTIONS

照射系を経た電子線は試料中の原子によって回折あるいは透過し対物レンズによってフーリエ変換され後焦点面上にフラウンホーファー回折(Fraunhofer's diffraction)像をつくる。これが電子線回折像である。実際の観察では投射系レンズによって拡大され写真に記録し物質の同定等に利用される。「ある瞬間の波面上のすべての点は、それ自身が波源となって新たに球面波を送り出す。」というホイヘンスの原理(Huygens principle)に従いその回折像の回折斑点がそれぞれ光源となり結像系レンズによってもう一度電子線はフーリエ変換され蛍光板上で結像する。図2-3. に電子顕微鏡における電子線の光路の模式図を示す。

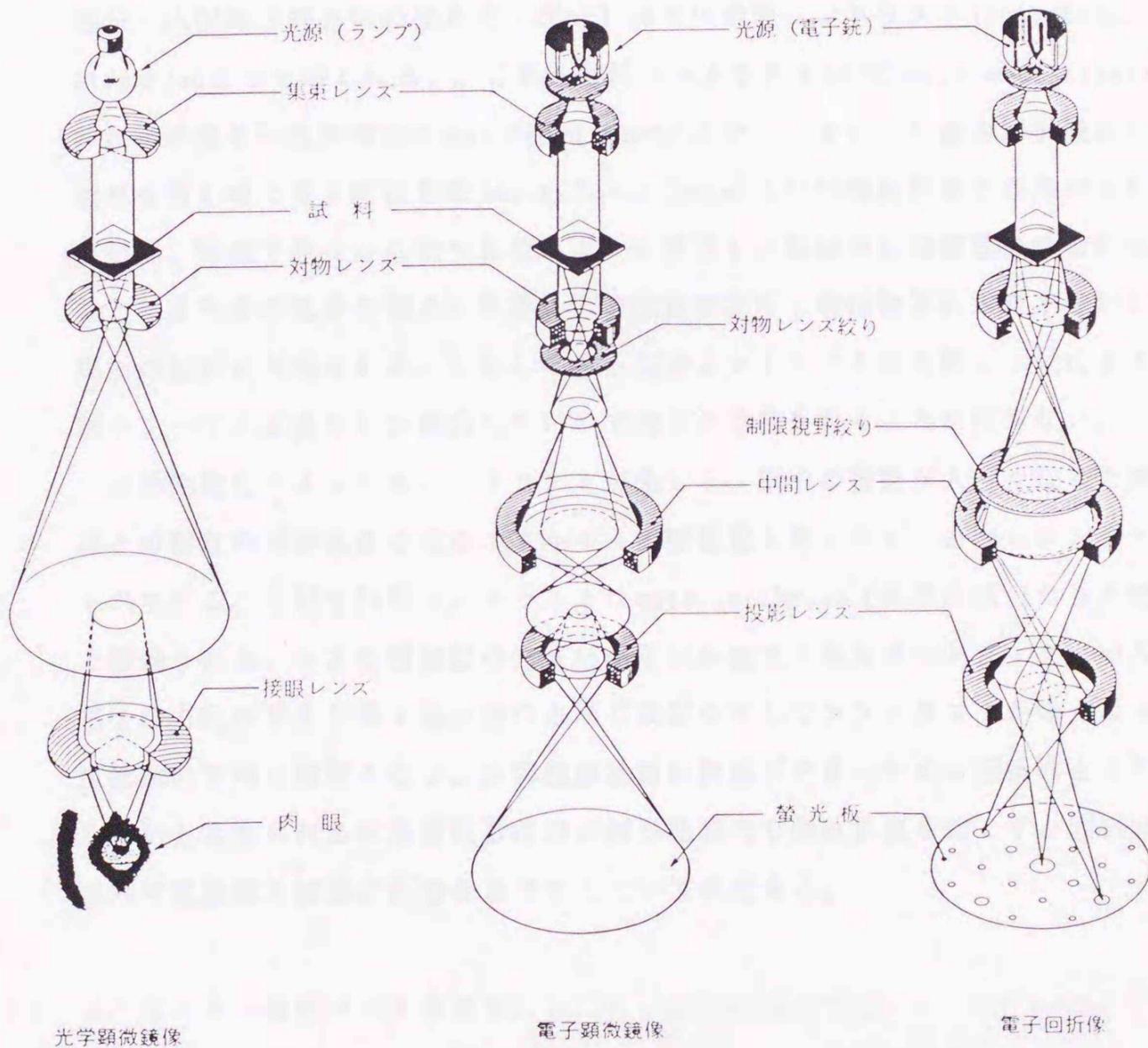


図2-3. 電子顕微鏡内の光路図  
引用: JEOL 2000FX INSTRUCTIONS

## 2. 2. 2 回折コントラスト

一般に透過電子顕微鏡の対物絞りには数種の径の物が装着され最小の絞りは(000)中心波(透過波+前方散乱波)のみを通すことが出来る径を持つ。この最小の絞りをを用いるとブラッグ(Bragg)反射による回折波はすべて対物絞りによって遮られているので像強度には関係なく蛍光板上の像強度は中心波の強度によってのみ決定される。つまり、ブラッグ反射を起こした部分は暗くなりそうでない部分は明るくなる。また原子によって電子線のエネルギーが吸収(非弾性散乱)された部分(入射電子線方向の膜が厚い部分)はその吸収コントラスト(absorption contrast)によって暗くなる。。これを回折コントラスト(diffraction contrast)と呼びその像を明視野像(bright field image)という。また、任意の回折波に対物絞りを合わせた像を暗視野像(dark field image)といい明視野像と白黒が逆転している。暗視野像は析出物や転位によって散乱した回折波に対物絞りを合わせることによりその部分が明るくなる。この性質を利用し析出物等の大きさや形状、場所の観察に利用される。しかしながら回折コントラストは対物レンズによる一回のフーリエ変換にしか相当しないので結晶構造像を得ることが出来ない。

非弾性散乱によってもコントラストが生じる。原子の質量が大きくなると電子線との相互作用が大きくなりエネルギーの吸収量も多くなることからコントラストが生じる。非弾性散乱コントラストはmass thickness(単位面積当たりの質量)で議論される。つまり質量数の大きい原子が存在する部分はマトリックスの入射電子線方向の厚さが厚くなったのと同じ効果を示してコントラストが暗くなる。生物試料で特に問題となる。非弾性散乱波は波長が大きいため回折波とは干渉しないと考えられるが非弾性散乱波が再び結晶内で弾性散乱を起こすと回折波となって電顕像の強度に影響を及ぼすことが推測出来る。

## 2. 2. 3 位相コントラスト

結晶構造像は透過波と回折波の干渉によって得られることから対物絞りは透過波だけでなく回折波も取り入れることの出来る径が必要となる。そのため位相コ

ントラスト (phase contrast) は結晶構造像の解析には重要である。位相コントラストは、回折波と透過波の干渉によってコントラストが得られるのでその強度は回折コントラストの場合と異なり電子線の振幅によって決定される。図4. に試料下面の回折波と透過波の光路を示す。透過波と回折波においてなぜ干渉が起きるかという光路差によって位相が $\pi/2$ ずれるからである。しかし、電子顕微鏡では単純な回折による光路差だけでなく対物レンズの球面収差や焦点はずれ量によっても位相がずれるのでそれらを考慮する必要がある。

結晶の周期性を考えるとときや電子顕微鏡の線分解能を検討するときに用いられるのが格子像である。格子像は、対物絞りを通過する二波以上の電子線の干渉によって結像する。格子像によって結晶の周期性や積層欠陥等の面欠陥の位置、大きさ<sup>9)</sup>あるいは粒界におけるミスフィット転位<sup>10)</sup>などを知ることができる。

実際に高分解能電子顕微鏡を用いて観察する場合、まさに観察したい原子面に焦点を合わせる（正焦点位置）と透過波と回折波の位相差がなくなり結晶構造像が結像しないだけでなくコントラストが消失してしまう。そのため位相差を生むように過焦点あるいは不足焦点側に焦点位置をずらして観察する。

## 2. 3 高分解能電子顕微鏡装置

### 2. 3. 1 光源

高分解能電子顕微鏡の光源（電子銃）として要求される性能は

- ①輝度が高いこと（高電流密度）
- ②単色性が高いこと（高圧の安定度が高い→エネルギー分布が小さい）
- ③線形性が高いこと（波面が揃っていること→干渉性が高い）
- ④照射開き角度が小さいこと
- ⑤ビーム径を小さくすることが出来ること

等の性能が要求される。①は、高倍率での観察や写真撮影に適正露光時間を与えるために必要である。②、③は色収差や球面収差による像のボケを減少するのに有効である。③の性質を利用してホログラフィーを得ることが可能である。<sup>12)</sup>②、③、④、⑤は電子顕微鏡の分解能に寄与することが知られている。しかしながら、

従来の透過電子顕微鏡で用いられてきたヘアピン形のタングステンフィラメントでは十分に前記の条件を満足することが出来ない。そのため新たに開発された $\text{LaB}_6$ （六硼化ランタン）単結晶フィラメントやポイント形タングステンフィラメント等の熱電子形電子銃が用いられることが多い。図2-4. に熱電子形電子銃の基本構造の模式図を示す。

項目	方式	熱電子放射形
		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>タングステンフィラメント式</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><math>\text{LaB}_6</math> ポイントカソード</p> </div> </div>
電子銃		
電子源の大きさ (ac)		$30 \mu \phi$
輝度 ( $A/cm^2 \cdot str$ )		$10^4 \sim 10^5$
寿命 (時間 hr)		$50 \sim 70$
		$500 \sim 1000$

図2-4. 熱電子銃

引用: 気楽に読めるSEM読本、日立製作所

熱電子形電子銃は陰極であるフィラメントに所定の加速電圧を印加し、加熱のための電流を流すことによって放出される熱電子を利用する方式である。その熱電子をウエネルトと陽極（アノード）間の電位差を利用して加速する。電子ビームはアノードの上部で一度集束しそこが光源となって放出される。（クロスオーバー）これは、ウエネルトとアノード間の電位差によってその空間が静電形陰極レンズと同様の働きをするからである。一方、熱電子の量は空間電位の制限を受けて飽和状態に達する。<sup>13)</sup> ウエネルトとフィラメント間には負のバイアス電位が生じる。そのため図中のバイアス抵抗 $R_E$ を可変する事によりフィラメント電流を変える事が出来る。一般的に、ウエネルトとフィラメントの間隔を狭くすることによって輝度が増えるかわりに寿命が短くなる。逆に間隔を空けてバイアス電圧をかけることによって輝度を上げることもできその場合は寿命が比較的長くなる傾向にある。しかしながら機械的な軸調整並びに適切なウエネルトとの距離がフィラメントを装着するときには重要である。最近ではさらに電子線の単色性（エネルギー分布幅を小さくすること）を高めることや照射角度を小さくすることによって平行性を高める事を目的とした冷陰極形電界放射効果電子銃(Field Emission)が開発された。LaB<sub>6</sub>の100倍、タングステンの1000倍の $10^{10} \text{Acm}^{-2} \text{sr}$ という高輝度が増える。電子線のエネルギー幅は0.3eVとLaB<sub>6</sub>やタングステンの20%~30%に相当する小ささである。図2-5. にFEと熱電子形銃のエネルギー分解能の測定結果と基本構造図を示す。

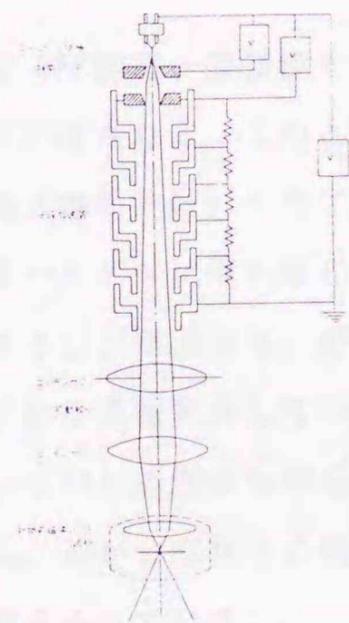


図2-5 電界放射銃  
引用:HF2000カタログ、日立製作所

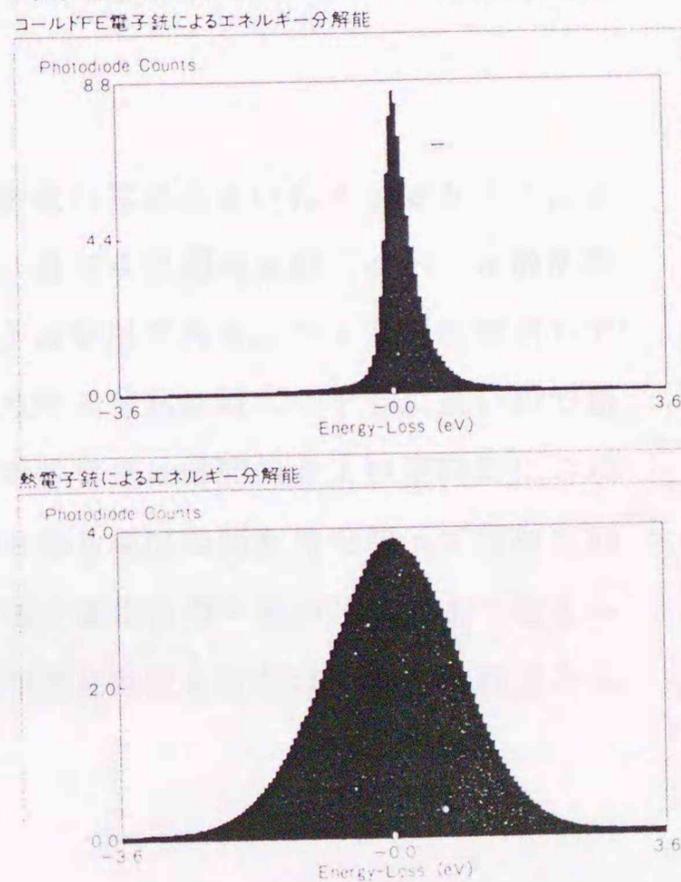


図2-5. 電界放射銃  
引用:HF2000カタログ、日立製作所

しかし、FE形電子銃は超高真空( $10^{-10}$  torr以上)が必要で連続観察(二時間程度)には向かないという欠点がある。これは、電界放射電子銃が基本的に真空中での陰極と陽極間の放電現象を利用した装置であるために電子銃内の僅かな真空度の低下や残留炭化水素等の付着によって冷陰極(タングステン)が汚染される結果、微少放電が起これ冷陰極が破損するためである。究極の電子線の光源となる電子銃が持つべき性能は点光源で単色光であるといえる。本研究では使用したHRTEMの性質に合わせJEOL2000FX、EXにはLaB<sub>6</sub>フィラメント、日立H800Sにはタングステンポイントフィラメントを用いた。

### 2. 3. 2 レンズ系

電子顕微鏡を構成するレンズはすべて電磁コイルによる凸レンズである。光学レンズのように凹レンズとの組合せにより収差をなくすことが出来ない。そのため、電子顕微鏡には収差をなくすために収差補正用の楕円筒形レンズ(Stigmator)が用いられる。照射系の非点収差、対物レンズの非点収差、中間レンズや投射レンズの非点収差はいずれも高分解能観察を行う時に問題となるので慎重に取り除く必要がある。

### 2. 3. 3 写真撮影

高分解能電子顕微鏡で観察された結晶構造像は写真あるいはテレビカメラによって記録される。このとき問題となるのは、異なる空間周波数( $\alpha/\lambda$ :  $\alpha$  散乱角、 $\lambda$  電子線の波長)の電子線の記録面上での干渉効果である。フィルムに塗布してあるハロゲン化銀が感光する時間は空間周波数の分布に対して十分に長いので無視することが出来る。厳密に言えば電子顕微鏡写真は時間的および空間的に平均化された情報を示している。また、電子線はある程度の開き角を持って照射される。そのため僅かながら角度分布を持った電子線相互の干渉が記録面上で考えられる。しかしながらこれも異なる入射方位の散乱強度の変化は小さく無視できると考えられている。

参考文献

- 1)堀内繁雄:私信
- 2)堀内繁雄、正田薫:金属、(11),1989,P61-P67
- 3)藤田広志:ULTRA・DENKENS,大阪大学超高压電子顕微鏡センター,16~18,(1987~1989),P3
- 4)Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui, and T. Katsuta:J. J. A. P.,1A(30),1991,L64-L66
- 5)P. B. Hirsch A. Howie R. B. Nicholson D. W. Pashley and M. J. Whelan:Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworth, London, (1965)
- 6)H. Fujita:J. Electron Microsc. Tech. 3,1986,L243
- 7)Y. Matsui, K. Yanagisawa and N. Fujiwara:J. J. A. P., 8A(30),1991,L1375-L1377
- 8)J. W. Menter:Proc. Roy. Soc. A., 236,1956),P119
- 9)堀内繁雄:高分解能電子顕微鏡、共立出版
- 10)堀内茂雄、松井良夫:日本結晶学会誌,25,(1983),P3
- 11)F. K. Legoues, W. Kranow and P. S. Ho:Phil. Mag., 53A,(1989),P1007
- 12)吉田和悦、外村彰、工藤實弘:材料科学,20,(1984),P240
- 13)INSTRUCTION MANUAL 2000EX:JEOL,(1986)

機種	製造年	備考
2000EX	1986	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...

## 2. 4 高分解能観察用半導体試料作成法

### 2. 4. 1 緒言

透過電顕を材料の研究開発手段として用いる場合、試料作成技術がその正否を担う事が多い。なぜなら強度試験、X線回折には比較的質量のあるバルク材を試料として用いるのに対して透過電顕では、数10nm～数20nmの薄膜の領域を観察する。そのためセラミックスや半導体のように硬くて脆い材料は一般のTEM観察用試料作成法とは異なりその薄膜化に多くの時間と労力を要するからである。半導体の顕微鏡観察は、SEMによる表面や断面の観察<sup>1)</sup>から始まりTEMを用いたPlane View Image (素子基板上部から界面に垂直な方向への観察)を経て断面観察へと移行した。初期の断面観察は基板にパターン化された素子形成の良否に関する評価がほとんどであった。HRTEMの登場とともに分解能の向上を利用した界面の原子レベルでの解析が行われるようになった。その多くは、回折コントラストからSi/絶縁膜界面に存在する結晶欠陥あるいは電極とのコンタクト部分におけるストレスマイグレーション等に関するものであった。<sup>2)</sup>結晶構造像を観察するために従来法と異なったとりわけ特殊な試料作成方法を用いる事はなく対象となる材料の性質を考慮して既存の方法で十分高分解能観察が可能である。それぞれの材料によりノウハウが存在する。

試料作製方法	被観察試料	備考
コロジオン膜 (collodion)	粉末、セラミックス 超伝導セラミックス	容易 観察方位の限定
カーボンレプリカ法	表面の析出物、形状	約5nmの分解能
マイクロトーム	硬い鋼、金属	切断過程の塑性変形
電解研磨	鉄鋼材料一般、金属全般	鋼種により不均一研磨
へき開法	セラミックス、鉱物	容易、観察方位の限定
イオンミリング (ion-milling)	セラミックス、半導体 複合材料	スパッタArイオンによるdamage 前処理が必要 (薄膜化)

図2-6. 各種透過電顕観察用試料作成法とクロスカット法

無機材料（金属、セラミックス、半導体等）、有機材料（高分子膜、複合材料等）の主な透過電顕観察用試料作製方法を図2-6. に示す。

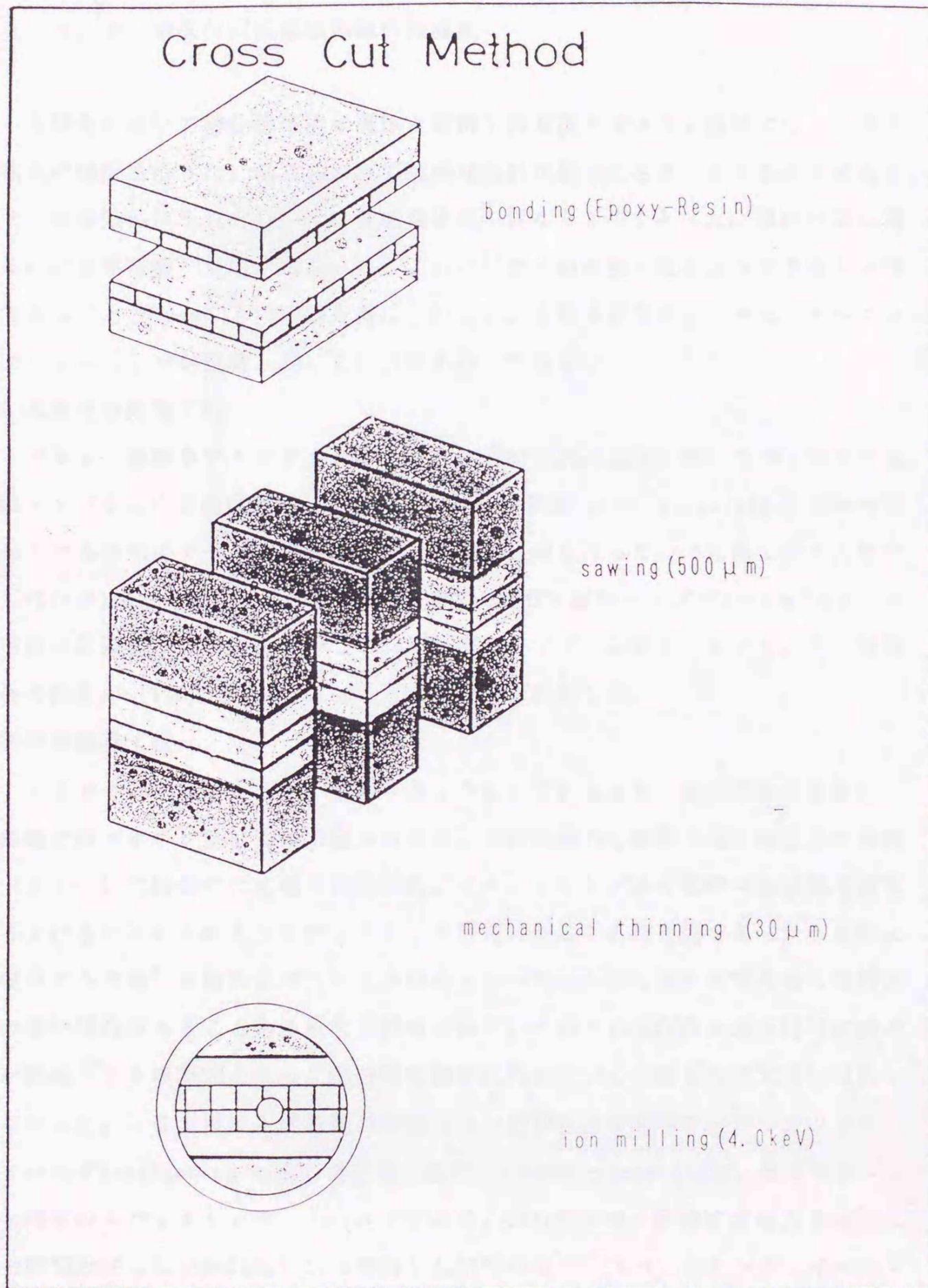


図2-6. 各種透過電子顕微鏡試料作製法とクロスカット法

それぞれの試料作製方法に関する詳細は解説書<sup>3)-5)</sup>に譲るとし本研究のイオンミリングを用いた半導体試料作製方法について次項で述べる。

#### 2. 4. 2 半導体断面観察用試料作成法

本研究において酸化膜堆積半導体と超格子層堆積半導体の2種類について界面構造の解析を行った。両者において同様な試料作製方法を適用する事が出来たが、その研磨条件はそれぞれの半導体試料固有の異なるものであった。試料作成は基本的に化学研磨<sup>6)</sup>を用いなかった。これは任意の観察面方位を選択する事が困難であることと50nm以下の薄膜を得にくいこと、半導体表面にエッチピットやコンタミネーションが付着し易いという理由からである。

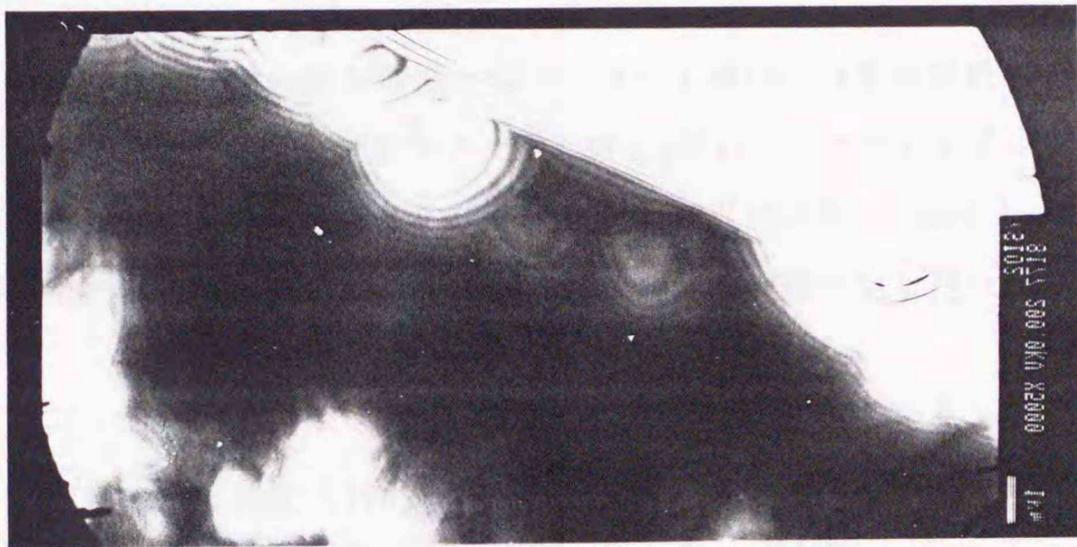
##### ①表面洗浄処理工程

アセトン溶媒中でエピタキシャル膜形成過程で試料固定に用いたワックスや金属インジウムを完全に剥離した。エポキシ系接着剤(petro-epoxy 154)の濡れ性を良くするためにアセトン溶媒中で数日間脱脂処理を行った。(室温で数カ月硬化しないが100°Cに加熱する事により約2時間で硬化) 試料サイズが1~2cm<sup>2</sup>以上の半導体は脱脂処理の前にあらかじめ5mm<sup>2</sup>程度のチップに切断しておいた。②の積層体の断面が{110}または{100}となるように切断した。

##### ②試料接着工程

エピタキシャル膜を向かい合わせるようにしてエピタキシャル面同士を互いに熱硬化性エポキシ系接着剤で張り合わせ、その両側から基板と同じ材質の半導体(ダミー)で補強のため張り合わせた。イオンミリング後の観察可能領域の確率を上げるためにこのようなサンドイッチ構造にすることは有効であった。樹脂に埋没する方法<sup>7)</sup>が報告されているが観察したい界面近傍の薄膜領域の膜の保持性が悪い場合があることが本研究で観察された。そのため埋没法の膜保持性の悪さが熱度リフトの原因となって高分解能観察に向かないと判断したので今回は用いなかった。ここで用いる接着剤は研磨したい材料とほぼ同等のスパッタリング・イールド(sputtering yield)が必要とされる。petro-epoxy 154は、ほぼシリコンと同等のスパッタリング・イールドである。GaAsをイオン研磨する場合もほとんど問題とならないがGaAsにSiを堆積した材料の場合、スパッタリング・イールド

の差からイオンミリング後の膜厚にむらが生じる事がある。これを防ぐためには現時点において予備機械研磨で試料厚を極限まで薄くする方法しかないと考えられる。積層体作成時に異なる物質ではさむことによって機械研磨（ラッピング）の時に硬度の違いから接着面を境にして段差が生じ研磨むら（ダレ）が発生することがある。また界面部分がかかることもあり、これらを防ぐためにもダミーは同じ材質で同じ面方位の半導体である事が要求される。表面仕上げの各種条件によるイオンミリング（研磨角度：35°、イオン種：アルゴン）結果と透過電顕像を図2-7. に示す。



研磨時間	1時間	2時間	3時間	4時間
表面				
= 3000番				
= 1500番				

図2-7. イオンミリング後の試料表面  
引用：横田康広、金属, 59, (1989), P50

研磨むらによる表面の凹凸が透過電顕像の等厚干渉縞からはっきりと観察できる。接着剤層が厚いとイオン研磨時において、熱膨張のため接着面が剥離することがあった。これは、スパッタイオンによってビームヒーティングが生じ接着剤が熱膨張を起こしたと考えられた。半導体表面から接着剤層が剥離しにくくするために、ダミーの両側から特殊な治具（ミニチュア万力）を用いて僅かに圧力をかけながら加熱し、樹脂を重合させて樹脂層が比較的薄くなるようにして硬化させた。

### ③ 試料切断工程

②の積層体から観察したい任意の面が断面となるようにし数 $100\mu\text{m}$ 厚の試料を切り出した。このとき極力試料に歪が生じないように数 $\mu\text{m}$ 厚のダイヤモンドプレートと試料送りの荷重を非常に軽くする事の出来る装置(BUHELER社製 Isomet Low Speed Saw)を用いた。ワイヤーソーによる切断法は、界面の破損が生じ易いので用いなかった。

### ④ 機械研磨工程

③の積層薄片体の片側をある程度( $100\mu\text{m}$ )までエメリー紙等で予備的に粗く研磨した。その後ガラス製の治具に薄片試料をアセトン溶解性の樹脂で固定しダイヤモンドスラリー(ダイヤモンド微粒入り懸濁液)でラッピング研磨を行った。歪を極力生じさせないために研磨時の荷重も慎重に選択した。初期に粒度の粗い $3\mu\text{m}$ スラリーを用いその後 $0.25\sim 0.5\mu\text{m}$ 粒度のスラリーで仕上げ研磨を行い鏡面光沢処理を施した。試料により更に、アルミナ懸濁液で鏡面処理を施した。表面に傷などが残らないようにする事と鏡面光沢を施す事は研磨むらをなくし良い楔形の試料を作成する必要十分条件である。その場合、イオン研磨の前処理の段階で出来る限り薄片化し研磨角度を穴が空く前に浅くする必要がある。

### ⑤ 薄膜試料の補強工程

積層体は破損し易いので電子顕微鏡の試料ホルダーの径に合わせてステンレス製の単孔メッシュ(内径: $1.5\text{mm}\sim 2.0\text{mm}\phi$ )を補強のために④の薄膜に観察したい界面が中央にくるよう接着した。界面の組成をEDX分析する場合は、特性X線のバックグラウンドとならないようにモリブデン製の単孔メッシュを使用した。

### ⑥ イオンミリング工程

スパッタイオン源にはアルゴンを使用した。InPなどのイオン結晶性の強い化合物半導体はアルゴンによるダメージが生じ易い。ダメージのほとんどはアイラン

ド (island) と呼ばれる微少欠陥集合体である。アイランドは、バルク結晶と異な  
 った方位関係を持ちその界面はマイクロツインとなっている。また InP は酸化され  
 易く表面に形成した酸化膜によってモワレ模様を示すことが多い。そのため、イ  
 オン源に沃素を使用することが検討されている。しかし本研究ではアルゴンイオ  
 ンを使用し最適な条件を見いだすことに成功した。

半導体種によるスパッタ速度を図 2-8. に示す。

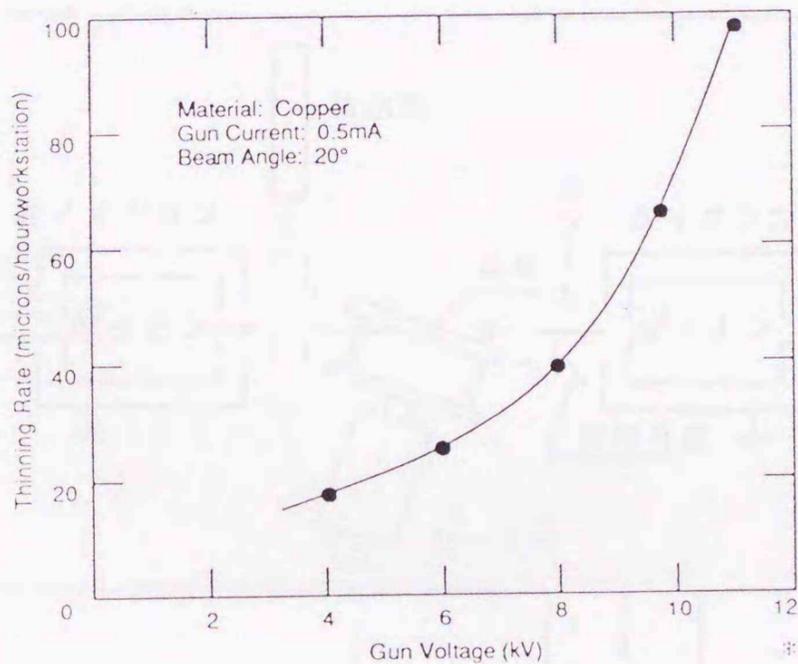
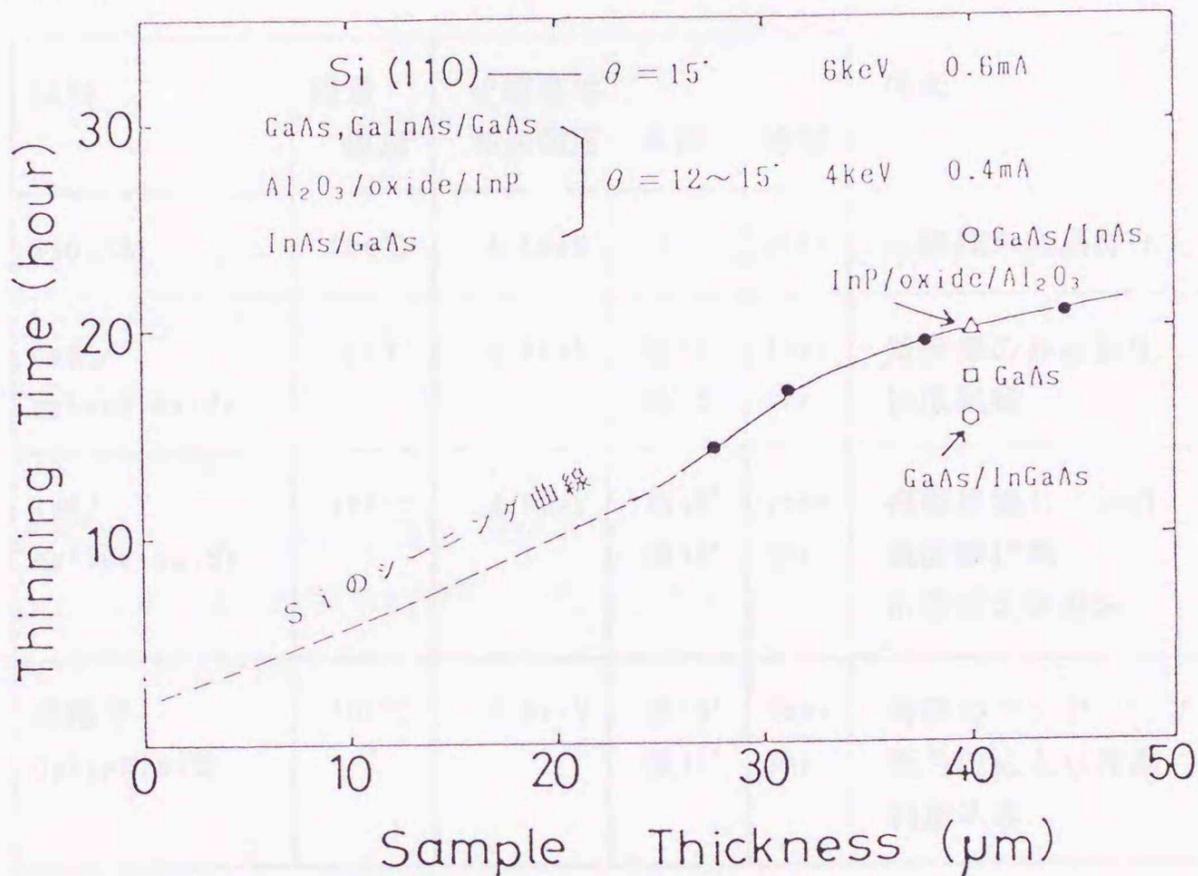


図 2-8. アルゴンイオンによるスパッタ速度と

加速電圧によるスパッタ率\*

引用: gatan DuoMill INSTRUCTION MANUAL

イオンミリングの条件はGaAsの場合、アルゴンイオン照射角度 $13^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 、加速電圧4.0keV、アルゴンイオンの電流密度は $40 \mu A$ であった。試料の研磨むらをなくするためにイオンミリング中は試料台を回転させた。図2-9. に半導体種によるイオンミリングの条件を図2-10. にイオンミリング装置の概略図を示す。

図2-9. イオンミリング条件

試料	接着 温度	研磨条件			備考
		加速電圧	角度	時間	
SiO <sub>2</sub> /Si	100℃	4.5keV	15°	20hr	薄膜部の非晶質化
GaAs/ native oxide	100℃	4.0keV	初15° 後13°	15hr 3hr	薄膜部の非晶質化 損傷組織
InP/ native oxide	100℃	4.0keV	初15° 後13°	15hr 3hr	損傷組織 (island) 表面酸化膜 位置替え研磨法
超格子 GaAs/AlAs等	100℃	4.0keV	初15° 後13°	15hr 3hr	薄膜のベンディング 面方位により界面 判別不能

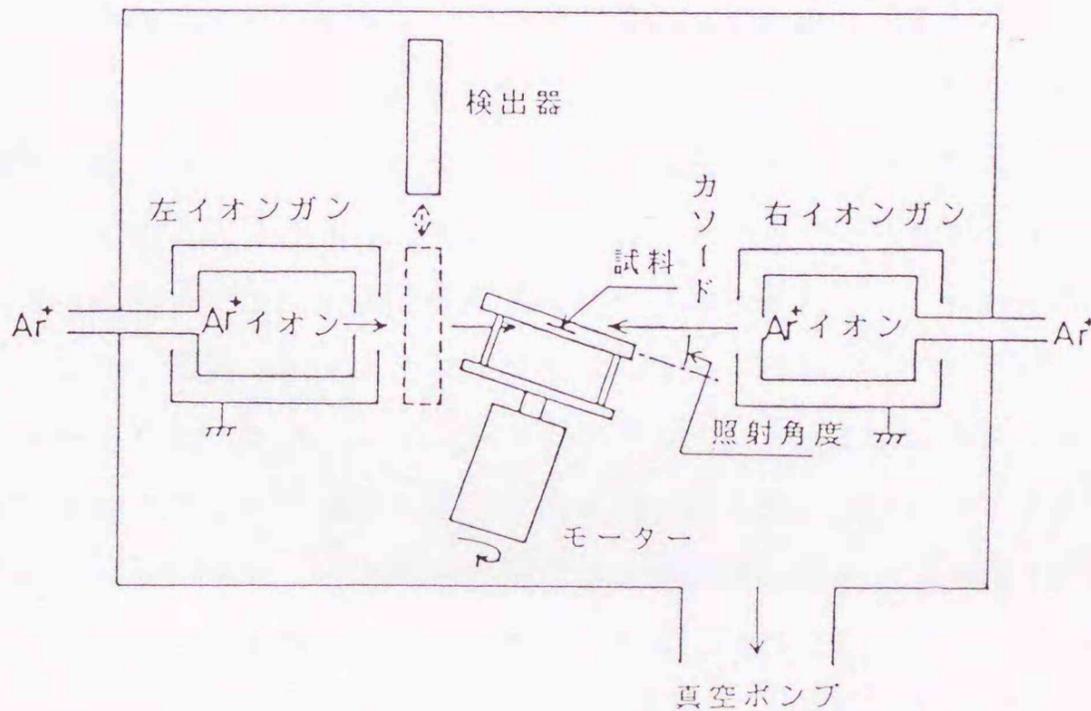


図2-10. イオンミリング装置

前述したように研磨中に試料温度が上昇するが本研究ではさほど問題とならなかった。研磨によって穴が空く寸前でアルゴンイオン照射角度を更に小さくすると良好な薄膜が得られた。

参考文献

- 1) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: J. Crys. Growth., 27, (1974), P120
- 2) 青木茂: 日本金属学会会報, 23, (1984), P334
- 3) 諸住正太郎他訳: 透過電子顕微鏡法、コロナ社
- 4) 上田良二編: 電子顕微鏡、共立出版
- 5) 坂田茂雄: 電子顕微鏡の技術、朝倉書店
- 6) キュンター・ハッソー (松村源太郎訳): 金属エッチング技術、アグネ
- 7) T. Goto, N. Kuwano, S. Matsura and K. Oki: Annual Reports, HVEM LAB., Kyusyu Univ., 10, (1986), P89

## 2. 5. 結晶構造像の結像理論

### 2. 5. 1 緒言

高分解能電子顕微鏡で重要である結晶構造像は、透過波と回折波の干渉効果によって結像することが知られている。通常のTEM観察領域の入射電子線方向の試料厚さは数100nmであるのに対し結晶構造像が得られる試料厚さは数10nmである。結晶格子内で電子が散乱する過程は単原子膜あるいはそれに近い薄膜や電子線の波長( $\lambda$ )より十分小さい格子を持つ結晶であれば運動学的に考察することが出来る。しかし実際の試料は結晶格子は十分に小さいはずがなく、その波長の200Kevで $10^{-2}$ 程度の大きさである。また結晶構造像観察領域の入射電子線方向の試料厚さは数10nmと非常に薄い、表面原子によって弾性散乱した回折波(ブラッグ条件を満たす散乱波を特に回折波と呼ぶ)がもう一度あるいは数回下層の原子によって散乱を受ける。このような一回の散乱だけでない場合は運動学的ではなく動力学的にとらえた電子線(波動)の散乱振幅を考察する必要がある。電子顕微鏡のような高速電子線と結晶との動力学的回折効果はBethによる波動力学的方法<sup>1)</sup>やTakagi<sup>2)</sup>やHirshとHowie、Whelanらによる波動光学的方法(コラム近似)<sup>3)</sup>、あるいはCowleyとMoodieによるマルチスライス法<sup>4)-5)</sup>によって考察されている。電子は粒子と波の両方の性質を有する波動であるために取扱が簡単ではない。実際の構造解析には正焦点はずれ量を挟んでスルーフォーカス(through focus)法によって多波格子像を連続撮影する。それをもとに光回折あるいは計算機シミュレーションを行いその多波格子像の中に結晶のポテンシャルに対応する、つまり原子配列と一義的に対応する結晶構造像があるかどうか検討する。その計算機シミュレーションにおいて結像面上での像強度を求めるときに動力学的に考察した電子線の散乱振幅が必要である。このような計算機シミュレーションによる動力学的散乱振幅の数値計算を行う場合に本研究ではCowleyとMoodieによるマルチスライス法を用いた。この章では高分解能電顕による結晶構造像の結像過程と計算機シミュレーションの理論的背景についてその具体的手法及び計算結果を交えながら記す。

## 2. 5. 2 振幅物体と位相物体

前節で簡単なコントラストの生じる理論を説明した。実際の結晶格子内で電子線は原子の周りには原子核と電子のクーロン力による電位場によって弾性散乱つまり屈折を起こす。図2-11. に原子と電子線の相互作用を模式的に示した。

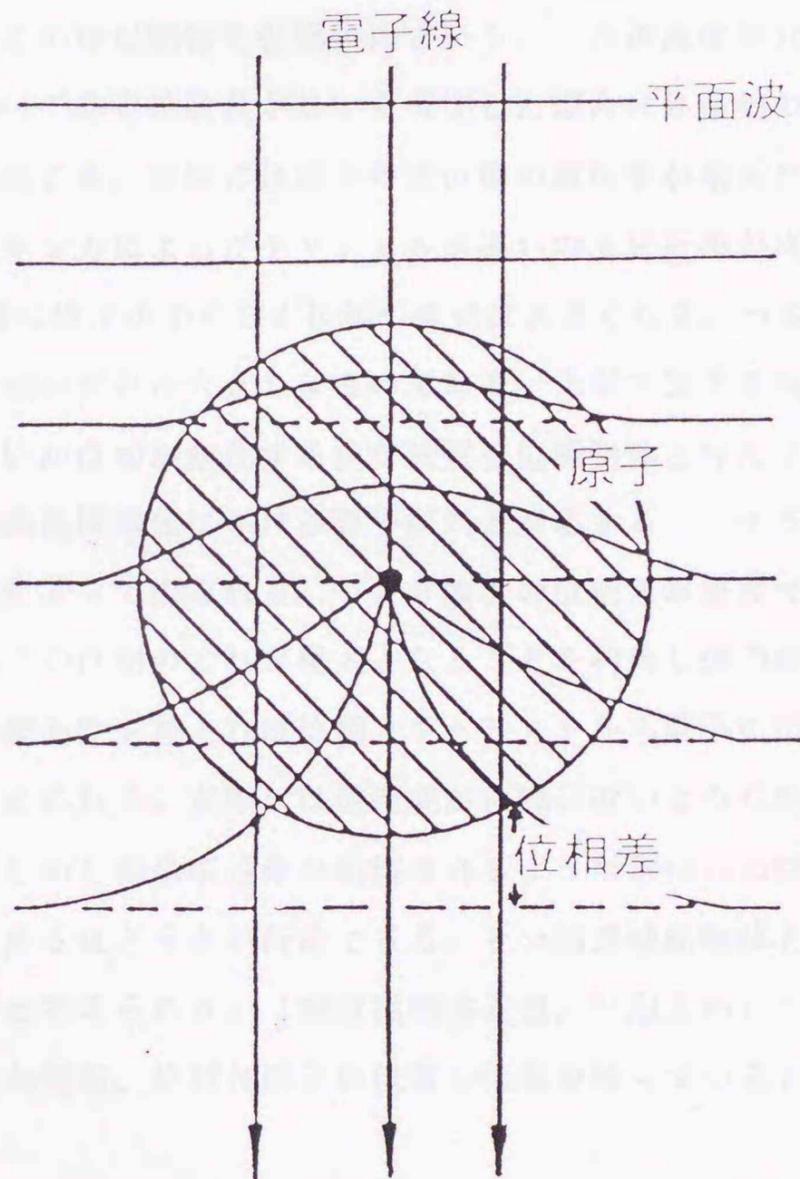


図2-11. 原子による電子線の屈折

この時入射電子が原子との相互作用によりエネルギーの授受を行う場合がある。これは非弾性散乱と呼ばれ、200Kev以下の低加速電圧で観察する場合試料観察中における試料の昇温 (beam heating) の原因となることがある。超高圧電顕の場合、

電子線のエネルギーが高いので結晶格子内で電子線はチャネリング効果によってほとんど相互作用を起こさないで透過してしまうので問題とならない。

物質において電子線との相互作用を考えると透過度が小さい場合が有り得る。この時物質の屈折率 $n=1$ とし電子線のエネルギーの吸収のみが起きると仮定すると物質を透過した下面では電子線のエネルギーの減少による振幅の減少が生じる。原子の質量が大きくなると電子線との相互作用が大きくなり吸収量が大きくなると考えられる。しかし屈折率 $n=1$ であるので電子線の波長は変化せず位相は入射電子線と等しい。このような物質を振幅物体という。一方透過度が100%に近い場合、つまり屈折率 $n \neq 1$ で非弾性散乱がないと仮定した場合には振幅の減少は生じないが位相の変化が起こる。実際には原子の電位場の屈折率が場所により異なり原子の中心ほどクーロン力によるポテンシャルが高いので屈折率が高くなることから図2-11. の様に原子の中心ほど位相の変化は大きくなる。つまり原子の存在する格子位置の位相のずれは大きくなるのである。光学で論ずる時と同様に、振幅の変化は生じないが位相が変化する様な物質を位相物体と呼んで前者と区別する。前述したように結晶構造像における原子配列と対応するコントラストは、透過波と回折波の干渉によって得られる。つまり両者の位相差が重要である。だから前述の原子の中心での位相のずれが極大となることを利用し透過波との干渉が極大となるように結像条件を整えれば位相コントラストから原子の位置を知り得ることが出来ると考えられる。実際には透過度が100%に近いような物質は存在しないと考えられる。しかし結晶構造像が観察されるような数10nmの試料厚さでは非弾性散乱を無視出来るほど小さい仮定できる。その結果位相物体とみなして考察することが出来ると考えられる。(弱位相物体近似)<sup>3)</sup>以上のことをまとめると振幅は原子の質量の情報、位相は原子の位置の情報を持っていると言える。

### 2. 5. 3 位相コントラスト伝達関数

電子顕微鏡像の中でも入射電子線と平行な面に対応して線上のコントラストを示すものがある。これを格子像(lattice image)という。格子像は透過波と回折波の間に位相差が存在し結像面上で干渉を起こすことによって得られる。1956年にJ. M. Menterによって格子像が観察されて<sup>4)</sup>以来電子顕微鏡の分解能の試験に用い

いられてきた。これは一番単純な位相差によって出来るコントラストである。

電子顕微鏡の電磁レンズは光学顕微鏡のレンズと違い収差が大きい。そのため対物レンズを通過した電子線は球面収差により位相の変化を受ける。その収差は対物レンズの位置（レンズの位置により像面上への散乱角が異なることから光路差が生じ像のボケが起きるため）によって異なる。これは電磁レンズその機構上凸レンズしか出来ないために光学レンズのように凹レンズとの組合せで球面収差を除去できないからである。焦点はずれ量によっても対物レンズの焦点距離を変えることが出来るので位相の変化が後焦点面上で起こることが考えられる。電顕像は後焦点面上（対物絞りの位置）の回折図形をもう一度フーリエ変換したものである。そこで、後焦点面上での焦点はずれ量と対物レンズの球面収差による位相変化を考察する。

位相の変化を考察する際にその単純化のために対物絞りを通過した透過波（中心波）と一つの回折波について考える。図2-12. にその模式図を示す。

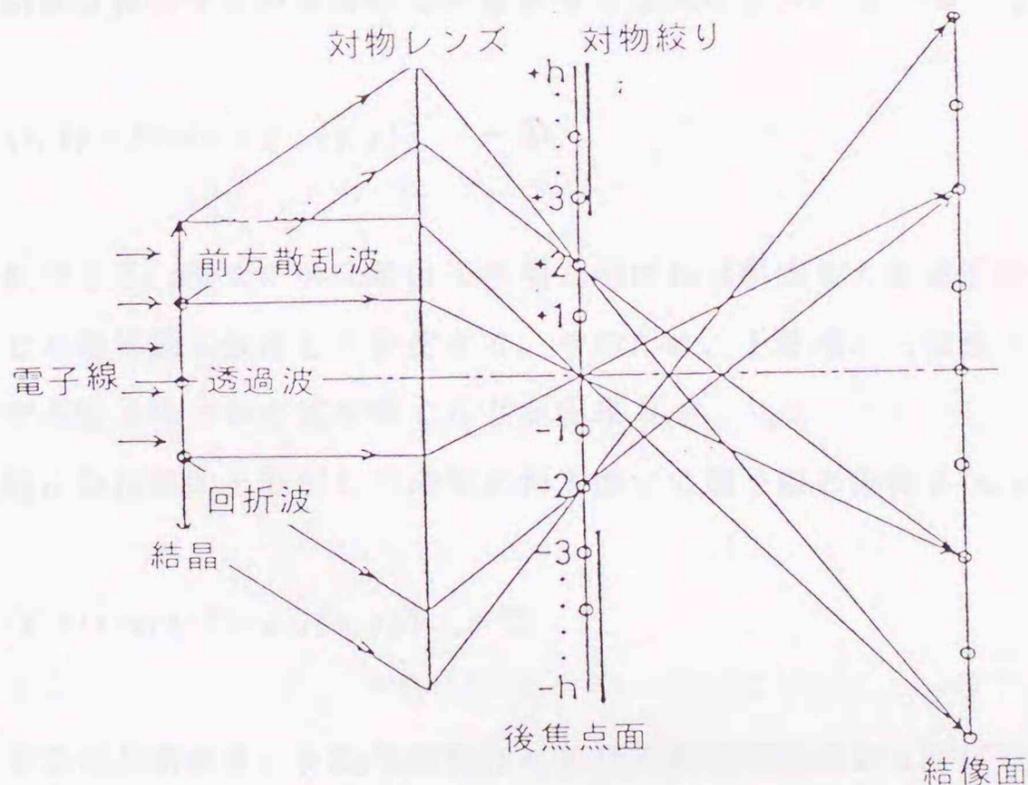


図2-12. 結像光路

透過波および回折波を二次元(x, y)の平面波としそれぞれの振幅を $\phi_o(x, y)$ 、振幅を $\phi_s(x, y)$ とすると結像面上での合成波の振幅 $\Psi(x, y)$ 及び強度 $I(x, y)$ はそれぞれ、

$$\Psi(x, y) = \phi_o(x, y) + \phi_s(x, y) \quad - ①$$

$$I(x, y) = \Psi^*(x, y) \Psi(x, y) = |\phi_o(x, y)|^2 + |\phi_s(x, y)|^2 + 2\text{Re}[\phi_o(x, y) \cdot \phi_s^*(x, y)] \quad - ②$$

と表される。Reは実数部、\*共軛複素数を表す。さらに②式は、

$$I(x, y) = I_o(x, y) + I_s(x, y) + 2[\phi_o(x, y) \cdot \phi_s(x, y)] \cos(\delta) \quad - ③$$

となる。 $\delta$ は透過波と回折波の位相差である。ここで透過波の振幅を $\phi_o(x, y) = 1$ 、倍率 $b/a = 1$  (b:後焦点面から結像面の距離、a:試料下面から対物レンズ中心の距離)、試料は位相物体である薄膜と仮定すると③式は $\phi_o \approx I_o \approx 1$ 、 $I_s$ であるから<sup>8)</sup>、

$$I(x, y) \approx 1 + 2\text{Re}[\phi_s(x, y)] \quad - ④$$

と近似できる。④式の第二項は干渉項と呼ばれ試料内で入射電子線が回折によって生じる位相差に依存して変化する。そのため、干渉項から位相コントラストを決定する因子について式を導くことが出来る。

一般に位相物体と仮定した薄膜試料下面での電子線の振幅 $\phi(x, y)$ は、

$$\phi(x, y) = \exp(-i\sigma\rho_p(x, y)) \quad - ⑤$$

と表すことが出来る。 $\sigma$ は位相物体における相互作用係数と呼ばれる。では位相物体による相互作用について考える。真空中を伝播してきた電子線が試料薄膜に入射して受ける屈折率は、電子線の加速エネルギーE、電子の静止エネルギーを $E_0$ 、試料薄膜内の原子による静電ポテンシャルVとすると一般的には、

$$n = (1 + (V/E))^{1/2} \approx 1 + V/2E$$

であるが、

$$n \approx 1 - (V/E) \{(E_0 + E)/(2E_0 + E)\} \quad - ⑥$$

のように表せることが知られている。<sup>31)</sup>  $\sigma$  は、

$$\sigma \equiv (2\pi/\lambda E) \{(E_0 + E)/(2E_0 + E)\} \quad - ⑦$$

と定義される。<sup>32)</sup> この場合高速電子線が通過する際の相互作用によって薄膜試料内の静電ポテンシャルは変化しないと仮定する。(断熱ポテンシャル近似) しながら屈折による振幅の変化は高分解能電顕の結像には問題とならない。なぜなら、位相差による干渉効果が前述したように重要である。回折を除く散乱効果が無視出来るような薄膜では  $\rho_p(x, y)$  が成り立つ。この仮定を弱位相物体近似といい⑤式は、

$$\phi(x, y) = 1 - i\sigma \rho_p(x, y) \quad - ⑧$$

と書き換えることが出来る。

結像面上で透過波と回折波が干渉して出来る合成波の振幅は、

$$\phi(x, y) = F[\phi(x, y) A(x, y) \exp(2\pi i \chi(x, y))] \quad - ⑨$$

と表せる。<sup>33)</sup>  $A(x, y)$  は絞り通過関数で通過する電子線にはすべて値1、遮られる電子線は値0が与えられる。Fはフーリエ変換を表す。 $A(x, y) \exp(2\pi i \chi(x, y))$  は瞳関数といい電子顕微鏡における情報伝達の良否を決める考えられている。<sup>34)</sup>  $\chi(x, y)$  は収差関数でO. Scherzerによって導かれた。

$$\chi(x, y) = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \left\{ \frac{1}{4} C_s \alpha^4 + \frac{1}{2} \Delta f \alpha^2 \right\} = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \frac{1}{d} + \frac{1}{2} \Delta f \alpha \frac{1}{d} \quad - \textcircled{10}$$

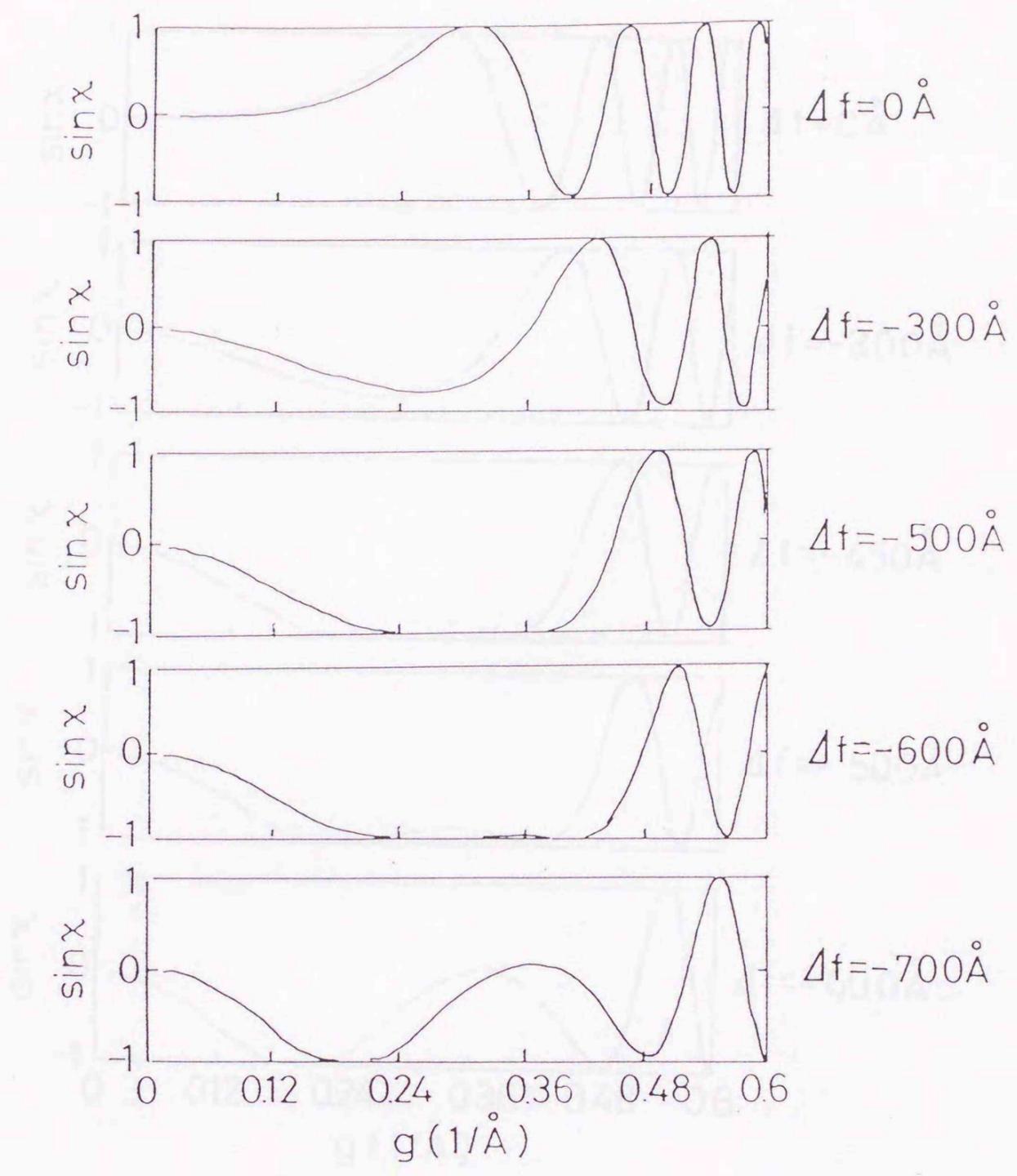
と表される。<sup>10)</sup>  $C_s$ は対物レンズの球面収差、 $\Delta f$ は正焦点位置からの焦点はずれ量（デフォーカス量）である。⑧式を⑨式に代入しオイラーオイラーの公式を用いると、

$$\phi(x, y) \simeq 1 + \sigma \rho_F(x, y) \sin 2\pi \chi(x, y) - i \sigma \rho_F(x, y) \cos 2\pi \chi(x, y) \quad - \textcircled{11}$$

と近似することが出来る。その結果⑪式を自乗して結像面上での電子線の強度を求めると、

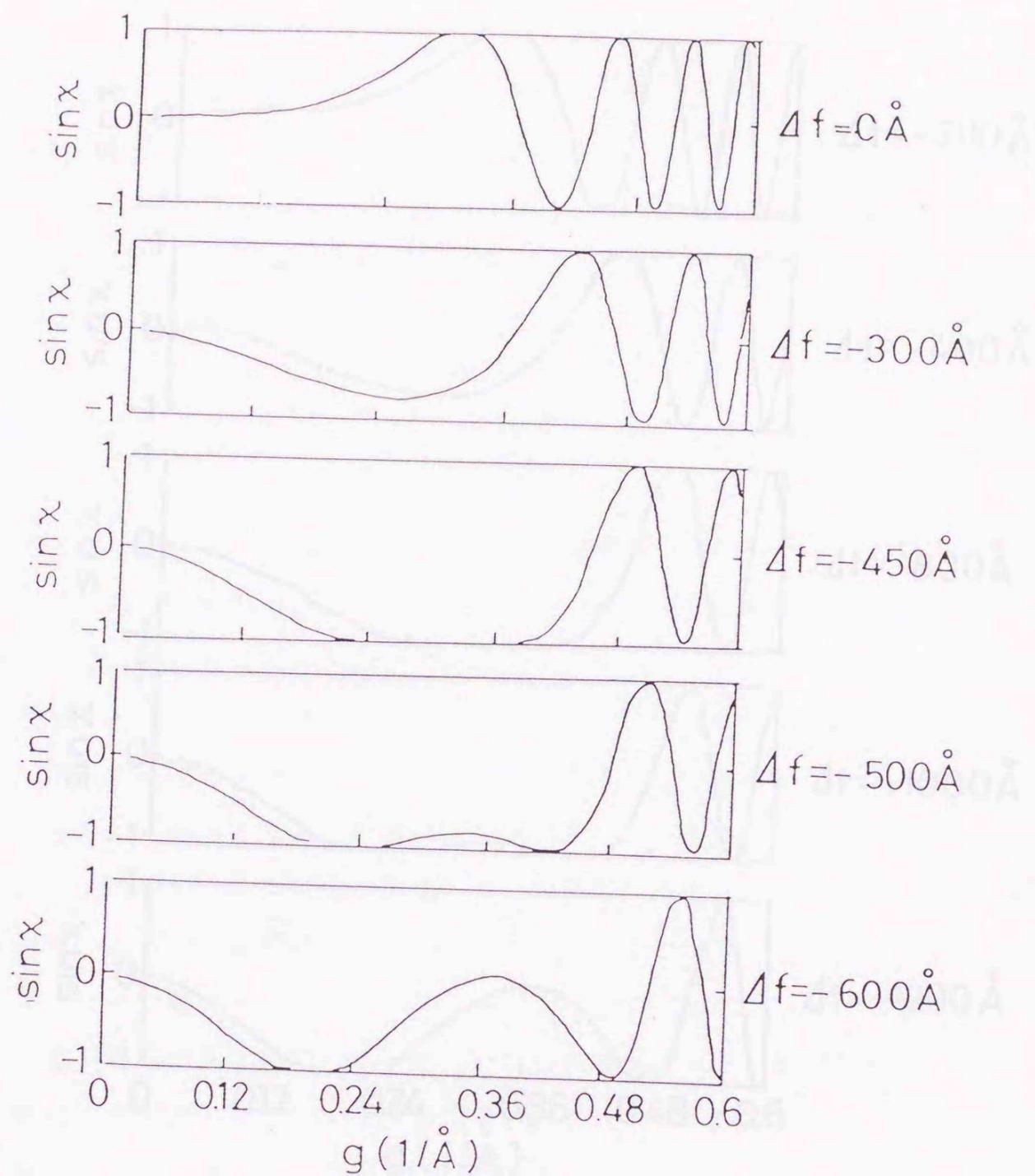
$$I(x, y) \simeq 1 + 2\sigma \rho_F(x, y) \sin 2\pi \chi(x, y) \quad - \textcircled{12}$$

となる。位相差によって透過波と回折波が干渉することによって生じるコントラストの強度は $\sin 2\pi \chi(x, y)$ に強く依存することがわかる。そのため $\sin 2\pi \chi(x, y)$ は、位相コントラスト伝達関数と呼ばれる。この収差関数は具体的に対物レンズを通過した平面波（電子線）の等位相面の分布を示している。結晶構造像の得られる条件（焦点はずれ量や逆格子ベクトルの大きさなど）を理論的に求めることが出来る。一方 $\cos 2\pi \chi(x, y)$ は振幅コントラスト伝達関数である。実際には、それぞれの焦点はずれ量に対して縦軸に $\sin 2\pi \chi(x, y)$ 、横軸に⑩式の逆格子ベクトル $d$ （空間周波数）をとってプロットする。その計算結果を図2-13. に示す。



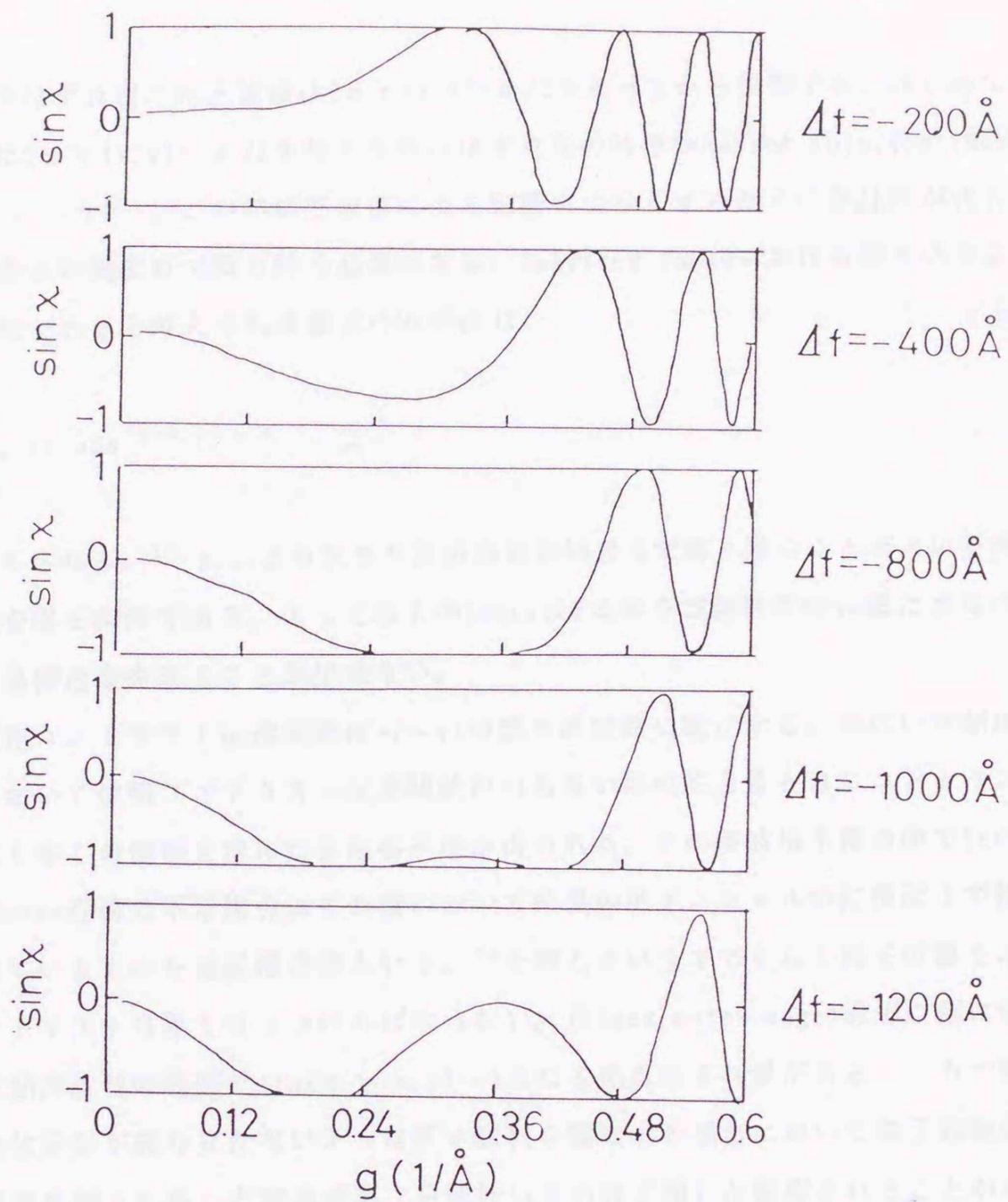
HITACHI H-800

図2-13. a:位相コントラスト伝達関数計算結果



JEOL 2000 EX

図2-13. b:位相コントラスト伝達関数計算結果



JEOL 2000 FX

図 2-13. c: 位相コントラスト伝達関数計算結果

過焦点はずれ量の時正弦波は $2\pi\chi(x,y)=\pi/2$ をとってから振動する。はじめて正弦波に $2\pi\chi(x,y)=-\pi/2$ を与える焦点はずれ量の時をScherzer focus(optimum focus)という<sup>10)</sup>。この時球面収差による影響を少なくするために散乱角が大きい回折波は対物絞りで取り除く必要がある。Scherzer focusにおける取り込むことが適切であると考えられる最大の回折波は、

$$g_{max}=1.5Cs^{-1/4}\lambda^{-3/4} \quad \text{--- ⑬}$$

と与えられる。<sup>10)</sup>  $g_{max}$ より大きな回折波は対物絞りで取り除くことがよい多波格子像を得る条件である。よって以上のScherzer条件を電顕観察時に満たさなければ結晶構造像を得ることが出来ない。

位相コントラスト伝達関数は $-1\sim+1$ の間を連続的に変化する。幅広い空間周波数において位相コントラスト伝達関数が $-1$ あるいは $+1$ をとるときにコントラストが高く多くの情報を含んだ多波格子像が得られる。その多波格子像の中でScherzer focus近傍の不足焦点はずれ量において結晶のポテンシャルが結像面上で投影されているものを結晶構造像という。<sup>2)</sup> そのときいうまでもなく原子位置を示すコントラストは黒くならなければならない。(black dots image)過焦点側に幅広い空間周波数の範囲で $\sin 2\pi\chi(x,y)=+1$ となる焦点はずれ量がある。一方で弱位相物体近似が成り立たないような厚い試料を観察する場合において電子顕微鏡の分解能を超えた高い空間周波数(分解能以下の格子面)が観察されることがある。<sup>12)-15)</sup> いずれの結果も多波格子像が示す原子位置のコントラストは実際の観察面の投影原子位置と一致しない。また原子位置を示すコントラストは白点であるのが特徴である。

#### 2. 5. 4 厚い結晶

弱位相物体近似が成り立たないような試料でも位相物体と仮定できる場合には(消衰距離まで、原子種や面方位などにより異なる)Scherzer focus近傍の不足焦点はずれ量において⑬式が成り立つことが証明されている。<sup>11)</sup> 原子のポテンシャルが投影されていることが注意深く焦点はずれ量を選択すれば得られる。また、

最高分解能が与えられる焦点はずれ量も試料の厚さにより正焦点側にずれることが知られている。しかし厚みの効果によって過焦点側で得られた多波格子像は結晶構造の特徴を表すことはあっても実際の原子位置とは異なっていることが多い。今回用いた高分解能電顕の中でJEOL 2000FXは不足焦点側にもずれることが観察された。また入射電子線方向の試料が厚くなるにつれコントラストの反転が観察された。ここで注目すべきことは入射電子線方向の原子ポテンシャルは忠実に投影されることが期待でないということである。具体的には投影面に垂直な原子配列の情報は格子間距離の違いなのか、厚みの効果か、原子の置換によるものなのかという議論は難しい。そのため定性的評価までで終わらざるを得ない。これらの効果は位相物体において生じる位相変化だけでなく弱位相物体近似によって無視した動学的散乱による位相項によると考えられる。動学的散乱による位相変化は、収差関数による位相変化と同じくらい位相コントラスト伝達関数に影響を及ぼしていると考えられる。図2-14. にその計算結果を示す。<sup>8)</sup>

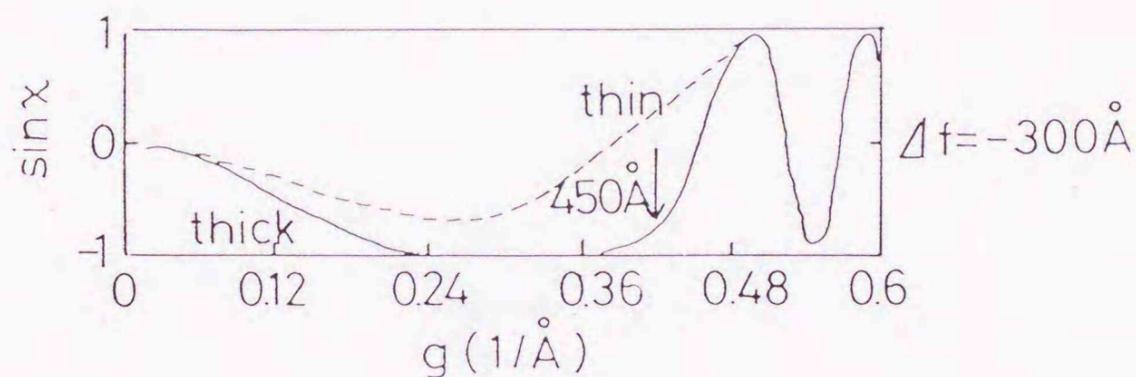


図2-14. 厚い結晶による位相コントラスト伝達関数の修正

しかしながら現実的には非常に薄い薄膜領域はビームヒーティングによるベンディングあるいは薄膜化過程において（イオンミリング）非晶質化し結晶構造像を得ることは困難であることが多かった。堀内らも同様な実験結果から高分解能観察において長い照射時間は多波格子像により影響を及ぼさないということを述べている。<sup>15)</sup>

## 2. 5. 5 光軸

結晶構造像を得るためには以上の条件に加え電子線照射には晶帯軸照射、光軸

には対称性の高さが要求される。実際の観察では回折モードの状態で菊池ラインをもとに観察したい面方位へ傾斜する。そして回折斑点が中心波に対して中心対称になったときが晶帯軸照射である。 $(g_{hkl} \perp (hkl))$  対物レンズの非点収差を補正した後に電圧中心を合わせて光軸を中心対称にする。結晶構造像を観察するような高倍率では電流中心はほとんど像質に寄与しない。なぜなら高倍率では電圧中心を合わせればたいていの場合電流中心も補正されているからである。光軸が調整不良であると後で述べる結晶構造像の検証時に使用する光回折像に歪みが生じる。



## 2. 6 高分解能電顕像の検証

### 2. 6. 1 光回折法

電子顕微鏡の結像過程は2回のフーリエ変換であることを最初に述べた。1回目のフーリエ変換によって3次元空間の原子配列の情報が2次元の回折斑点へと変換された。2回目のフーリエ変換によって再び結晶構造像へ変換される。ここで注目すべきことは2回目のフーリエ変換にはartifact像が紛れ込む可能性があるということである。そのため原子配列に対応する結晶構造像であれば光回折像と電子回折像が一致するはずである。光回折法の原理はまったく矩形の穴によって回折するフラウンホーファー回折と同じである。光回折法はもともと対物レンズの非点補正用に開発されたものであった。<sup>17)</sup>その後周期性の結晶や細胞の解析に使われた。図2-15. にその原理図と光回折装置図を示す。

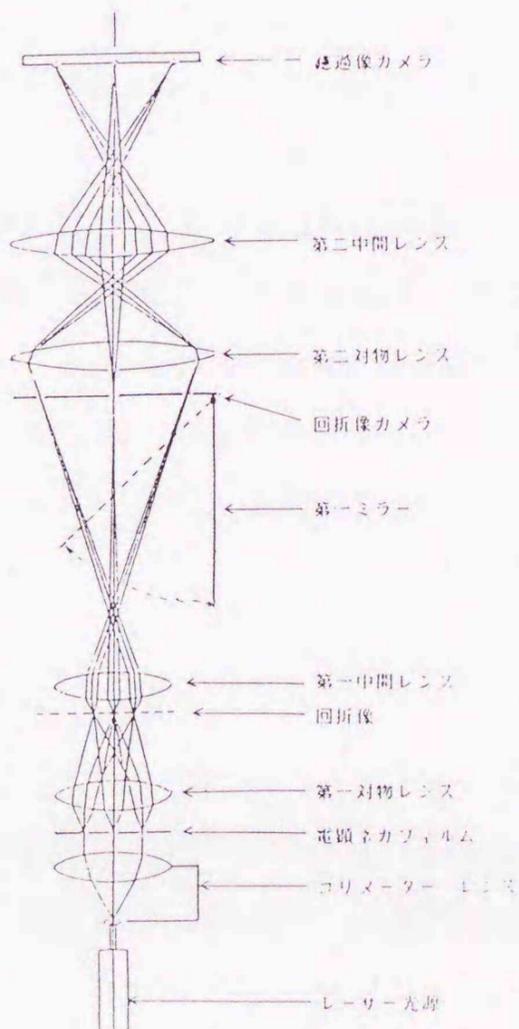


図2-15. 光回折装置

光源はHe-Neガスレーザーで波長は $\lambda = 632.8\text{nm}$ である。光源から照射されたレーザービームはポラライザー(polarizer)で輝度の調整を行った後コリメータ(collimator lens)によって収束されて平行性の高いビームとなる。ビームは電顕ネガフィルムに記録された周期性の濃淡コントラストによって回折される。ネガフィルムの手前に対物絞りが置かれており光回折を行いたい領域を選択できる。対物レンズによって後焦点面上に回折像となった後、中間レンズによって拡大されスクリーンに回折像が結像する。その回折像を更に対物レンズによってフーリエ変換すると再び像が得られる。これは光ろ過法と呼ばれる。回折像の解析で問題となるのは消滅則である。しかし電子線回折像において入射電子線方向の試料厚さが厚いと二重回折(動力的散乱)によって消滅則が成り立たないことがある。同様に光回折像でも消滅則が成り立たない場合も存在する。しかし必ずしも消滅則は電子線回折と光回折では一致しないことが多く注意が必要である。そのため回折像から結晶内で動力的散乱が起きているか消滅則から検証するには電子線回折像を用いなければならない。

## 2. 7 マルチスライス法

### 2. 7. 1 緒言

弱位相物体近似でる結晶はその試料下面における電子線の振幅を一回しか回折が起こらないと仮定する運動学的回折理論で取り扱うができる。しかしながら実際の結晶ではその仮定が成り立たないことが多い。なぜなら、結晶の入射電子線方向(z軸方向)の厚さが増すにつれて一度回折した電子線が更に結晶内で散乱する動学的回折効果が無視できなくなるからである。Hirshらによると<sup>3)</sup>入射電子線方向の試料厚さが $\xi_0/\pi$  ( $\xi$ :消衰距離)より大きいときは回折強度が入射強度より大きくなるということが導かれている。その結果試料下面における散乱振幅の数値計算を行う場合、運動学的回折理論の取扱だけでは不十分である。また回折波が更に繰り返して散乱することから透過波と回折波の相互作用もより複雑になることが予測される。このような電子線の散乱過程に対しCowleyとMoodieはマルチスライス法という近似を適用した。<sup>4) - 5)</sup>マルチスライス法は入射電子線方向の結晶を単位スライスと呼ばれる2次元位相格子の集合体であると仮定した。散乱振幅を計算するために単位スライス内での散乱と次の単位スライスへは真空中を伝播するという二つの過程を考えた。一般的に高分解能電顕像の計算機シミュレーションはマルチスライス法を用いて行われ、数値計算した試料下面における散乱振幅を画像処理することにより計算像を得ている。本研究でもマルチスライス法を用いて画像処理を行った。その計算像をもとに結晶構造像の検証と界面構造の検討を行った。

### 2. 7. 2 マルチスライス法理論

マルチスライス法は、物質を多くの単位スライス(unit slice)に分割して全体を一つの光学系とみなす。そうすることによって実際の結晶内における散乱過程をそれぞれの単位スライス内における静電ポテンシャルによって生じる位相変化過程と次の単位スライスへの伝播過程という2行程に近似した。単位スライスを

極限まで小さくした場合、3次元結晶(x, y, z)を2次元格子(x, y)と近似することが出来る。結晶構造像の結像理論で弱位相物体近似し非弾性散乱が起きないとしたときの $\phi_s(xy)$ の仮定に対応する。そうすることによって結晶内の(x, y, z)静電ポテンシャルによって生じる複雑な位相変化を単位スライス内の平面的な静電ポテンシャルによる位相変化に置き換えることが出来る。そして次の単位スライスへの伝播と分割して数値計算を行うことが可能になる。この様なある仮想面にその結晶の持つ静電ポテンシャルを投影した単位スライスを位相格子と呼ぶ。これはある散乱角をもってある単位スライスから次の単位スライスへ伝播する散乱波の位相変化を単位スライスの厚さを薄くすることによって入射電子線方向であるZ軸に積分した静電ポテンシャルによる位相変化と近似することが出来るからである。そのため実際の散乱過程とは近似を用いたために異なる。しかし実際の結晶構造像とマルチスライスによって求められた計算像はよく一致し近似によるartifactはほとんど問題無いと考えられる。そのため多くの研究者はマルチスライス法を利用した数値計算法を行っている。<sup>18)-20)</sup> かしながらマルチスライス法は入射電子線方向の試料厚さを無限小に極限をとって厳密なシュレディンガー方程式に帰着することが前提であった。しかしながら実際の大型計算機による計算は、有限の厚みを持った結晶を用いるので前述のZ軸方向の積分ポテンシャルに近似出来ることおよびポテンシャルにゆらぎが無いことが有限の厚みを用いる場合の必要十分条件となる。<sup>22)</sup>

図2-16. マルチスライス法による散乱波の伝播過程の模式図を示す。

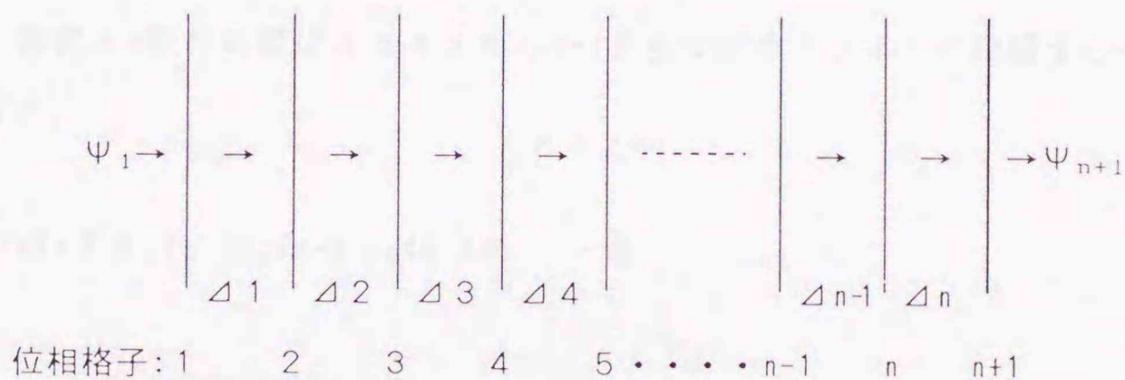


図2-16. マルチスライス法による散乱波の伝播

位相格子によって散乱されホイヘンスの原理に従いそれぞれの回折点（原子）が光源となって球面波を発する。

電子線が一番最初の位相格子によって散乱される時を考える。入射波 $\phi_1(b_1)$ と位相格子によって散乱された後、次の単位スライス上で重ね合わされる散乱波 $\phi_2(b_2)$ の関係は位相変化を考慮せず単位スライス間のz軸の伝播関数だけを考慮して $P_z$ とすると、

$$\phi_2(b_2) = \int \phi_1(b_1) P_z(b_2 - b_1) db_1 \quad - (14)$$

と表せる。但し $b$ は位相格子面 $(x, y)$ を表す。また入射電子線方向と位相格子面は垂直である。球面波は散乱角が小さいと仮定することによって放物波に近似することが出来る。<sup>21)</sup>

伝播関数 $P_z(b)$ は単位スライスの厚みを $\Delta z$ 、波数 $k$ とすると

$$P_z(b) = (1/\lambda i \Delta z) \exp(i\pi k r^2 / 2 \Delta z) \quad - (15)$$

となる。<sup>21)</sup>位相変化を考慮すると位相変化 $\delta = -(k/E) \int \rho_F d\Delta z$ を考慮するためには⑤式 $\phi(x, y) = \exp(-i\sigma \rho_F(x, y))$ の試料下面での電子線の波動関数を用いて透過関数 $q(b)$ とすると⑭式は、

$$\phi_2(b_2) = \int \phi_1(b_1) q(b) P_z(b_2 - b_1) db_1 \quad - (16)$$

となる。⑯式を $n$ 番目の単位スライスから $n+1$ 番目の単位スライスに伝播する一般形に直すと、

$$\phi_{n+1}(b) = \int \phi_n(b') P_n(b - b') q(b') db' \quad - (16)$$

$$= [\phi_n(b) * P_n(b)] q(b)$$

と表せる。 $*$ はコンボリューションである。この時透過関数は、

$$q_n(b) = \exp(-i\sigma \int_{\Delta z_n}^{\Delta z_{n+1}} \rho_p(b) d\Delta z) \quad - (17)$$

となる。Cowley-Moodieのマルチスライス法に関する原著では、位相格子（静電ポテンシャル場）が単位スライスの後面に置かれている。その結果単位スライスの下面における散乱波の強度に透過関数が寄与しないことが論じられている。<sup>21)</sup> マルチスライス法の石塚あるいは堀内の解説論文では単位スライスの前面に置くことによってその欠点を解消する方法が提案されている。その結果最終的に⑬式は、

$$\phi_{n+1}(b) = [\phi_n(b) \cdot q(b)] * P_n(b) \quad - (18)$$

と書き換えられた。⑬式を逆空間で表すと、

$$\Psi_{n+1}(u) = [\Psi_n(u) * Q_n(u)] P_n(u) \quad - (19)$$

となる。Ψ、Q、Pはそれぞれφ、q、Pのフーリエ変換を表す。

最終的に

$$\Psi_{n+1}(u) = [\dots [[\Psi_1 * Q_1] P_1 * Q_2 i P_2 * \dots * Q_n i P_n] \quad - (20)$$

となる。計算速度の向上にはコンボリューションを高速フーリエ変換ソフトウェアを用いることによって早くなることが報告されている。しかしながら計算機自体の計算速度が格段に向上したので従来の計算方法でも最近は問題とならないほどである。一つの単位胞モデルに対する計算を実行し画像出力までの時間はおよそ10分であった。

本研究ではマルチスライス法による計算機シミュレーションに堀内らのCIHRTE M<sup>22)</sup>とA.S.U Multi Slice Programを用いた。シミュレーションのフローチャートを図2-17.に示す。マルチスライス法のプログラムは論文末のAppendixに記した。

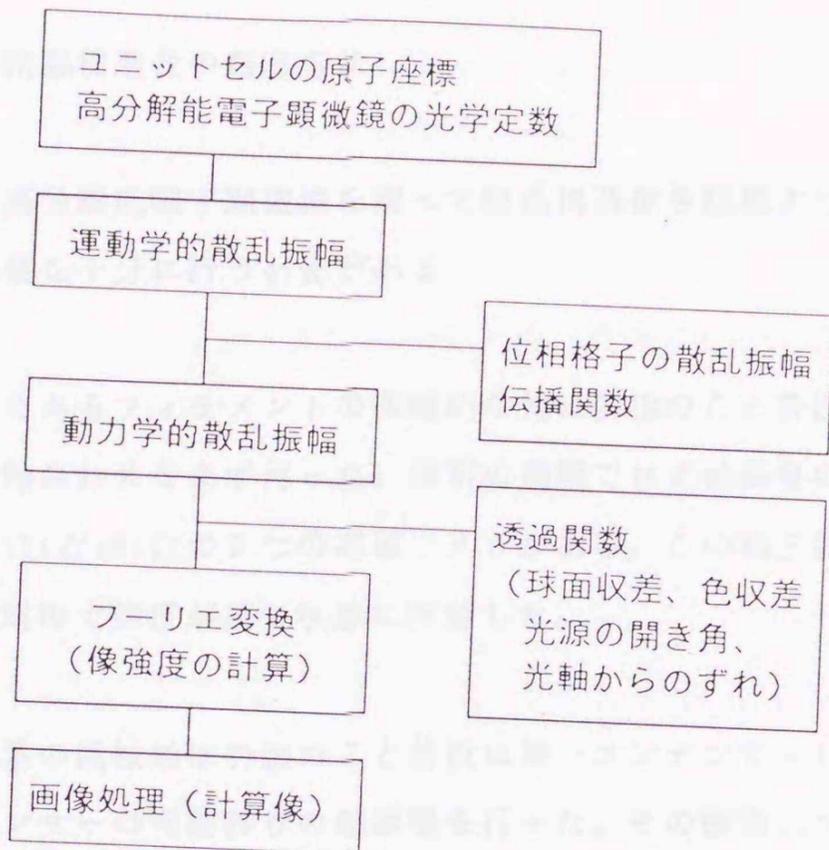


図2-17. マルチスライス法のシミュレーションプログラムのフローチャート

## 2. 8 結晶構造像の観察方法

実際に高分解能電子顕微鏡を使って結晶構造像を観察するには電子顕微鏡の機械的な調整を十分に行う必要がある。

I. 光源であるフィラメントの機械的な軸は勿論のこと普段の検鏡作業において電気的な軸合わせをまず行った。通常の電顕では光軸調整のためにgun alignmentというtiltとshiftの2つの電磁コイルがある。この補正装置を用いてフィラメント像が対称で輝度が高い状態に調整した。

II. 照射系の機械軸は勿論のこと普段は第一コンデンサーレンズの非点補正と第二コンデンサーの可動絞りの軸調整を行った。その後第二コンデンサーのスポットの軸合わせを行って照射系の軸合わせは終了とした。

III. 観察したい面方位に試料を傾斜させた。この時サイドエントリーの電顕ではZ軸の調整を慎重に行っておく必要がある。回折モードにして菊池ラインを頼りに任意の面方位に傾斜し、晶帯軸照射になるように微調整を行った。

IV. 結晶構造像観察には入射電子線方向の試料厚さが5nm前後である必要があるので試料の端の薄い部分が蛍光板上にあるようにした。試料端のフリッジが見えなくなる焦点はずれ量、つまり正焦点位置にした。その後高圧中心を合わせた。IIIとIVを繰り返し行った。その都度試料端のフリッジに注意しながら対物レンズの非点補正を行った。非晶質が観察領域にある場合はそのノイズ像（胡麻塩模様）に注目しながら非点補正を行うとやり易い。

V. 正焦点から不足焦点側へ移動し位相コントラスト伝達関数から求めた最適焦点はずれ量位置でその条件を搜した。一方向しか格子縞がでないときはその都度対物レンズの非点補正を行った。

VI. 最大取り込み角から検討した適当な回折波の次数と高分解能電子顕微鏡に装着されている対物絞りの大きさを考慮して最適な次数まで回折波を取り込んで再び対物レンズの非点補正を行った。

VII. 最適焦点はずれ量からその前後に焦点位置をずらして連続して写真撮影を行った。(through focus)

VIII 撮影したネガをもとに光回折した結果あるいは計算機シミュレーションの結果と照らし合わせながら電顕写真の検討を行った。

参考文献

- 1) H. A. Bethe: *Ann. Phys. Lpz.*, 87, (1928), P55
- 2) S. Takagi: *Acta. cryst.*, 156, (1962), P1311
- 3) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan (幸田成康: 監修、諸住正太郎: 他訳): *透過電子顕微鏡法*、コロナ社
- 4) J. M. Cowley and A. F. Moodie: *Acta Cryst.*, 10, (1957), P609
- 5) J. M. Cowley: *Diffraction Physics*, North Holland, (1981)
- 6) J. W. Menter: *Proc. Roy. Soc.*, A236, (1956), P119
- 7) 堀内繁雄: *最近の電子顕微鏡技術と材料開発*、日本金属学会, (1988)
- 8) 堀内繁雄: *高分解能電子顕微鏡*、共立出版
- 9) 石塚和夫: *日本結晶学会誌*、28, (1986), P4
- 10) O. Scherzer: *J. Appl. Phys.*, 20, (1949), P20
- 11) 堀内繁雄: *日本結晶学会*、25, (1983), P10
- 12) 井出数彦: *電子顕微鏡*、14, 2, (1980), P94
- 13) H. Hasimoto H. Endo T. Tajima A. Ono and E. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 42, (1977), P1073
- 14) K. Izui S. Furuno and H. Otsu: *J. Electron Microsc.*, 26, (1977), p129
- 15) 橋本初次郎: *材料科学*、18, 6, (1982), P42
- 16) 堀内繁雄: *応用物理*、60, 1, (1991), P61
- 17) A. Klug and J. E. Berger: *J. Mol. Biol.*, 10, (1964), P565
- 18) K. Hiraga D. Shindo M. Hirabayashi M. Kikuchi K. Oh-ishi and Y. Syono: *J. J. A. P.*, 26, (1987), P1071
- 19) Y. Bando et al.: *J. Microscopy*, 142, (1985), P117
- 20) H. Ichinose Y. Ishida T. Furuta and H. Sakaki: *J. Electron Microscopy*, 36, (1987), P82
- 21) 石塚和夫: *日本結晶学会誌*、29, (1987), P209
- 21) 堀内繁雄、松井良夫: *日本結晶学会誌*、25, (1983), P3
- 22) 石塚和夫: *電子顕微鏡*、22, (1987), P93

### 第三章 半導体／絶縁膜界面

#### 3. 1 緒言

現在半導体材料の大部分はシリコンである。半導体の基本的物性（電子移動度、発光機能、耐放射線特性等）は化合物半導体の方が格段に優れているにも関わらずその実用化は他の産業技術（走査トンネル顕微鏡など）の実用化速度に比べかなり遅いと言わざる終えない。近い将来、大量の情報を現在より数段速い速度で処理しなければならない必要に迫られると考えられる。そのためにもギガビット ( $10^9$  bit) デバイスの実用化が迫られている。そのためにも化合物半導体のULSI技術の確立が重要な課題であると考えられる。これは化合物半導体にはシリコンのように簡便な熱酸化法で自己酸化膜を形成できないことに原因があると考えられる。化合物半導体の自己酸化膜 (native oxide) の組成や構造が未だに結論付られないこともその一因であると考えられる。実際シリコンの絶縁膜形成技術が完成の域に入っているとしてもこれらは全て試行錯誤的に積み重ねられたもので基本的な部分で未だに合意された意見がなく（界面遷移層など）、常に半導体デバイス技術は短期的な視野に立ったその場限りの技術改良が主体であった。そのため統一的な理論の提言とその検証を求める意見も多いことは事実である。このような統一的な理論の構築には再現性の高い信頼のおける実験データの蓄積が必要である。しかしながら半導体の研究開発は時間の関数に大きく依存するために他社の実験データやそれに基づく解釈を引用しがちである。その結果正しいことと間違っていたことが入り乱れて、混乱状態になる。<sup>1)</sup>つまり化合物半導体の基板についても純度の違いや絶縁膜形成プロセスの違いやさらには同一プロセスでもその他の条件のパラメータの違いによって様々な結果や解釈が生まれる余地がある。そのためデバイス作成者や実験や評価、解析者らが連携して理論構築及び検証に取り組むことは重要であると考えられる。ところでシリコンのデバイス技術は更に超微細化構造に向かっており絶縁膜の薄膜化や回路配線パターン間の縮小あるいはロジック (logic) の改良によって省電力化及び高速作動化が実現できたことも化合物半導体の実用化を後らせている原因であるかも知れない。このような極微量領域

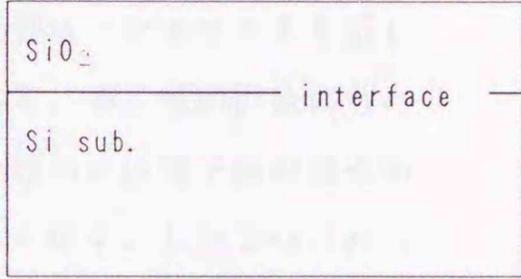
の結晶構造評価あるいは解析にはX線回折法や透過電子顕微鏡法、RBS法、XPS法が用いられる。検出したい情報によってどの分析手段を選ぶかが大切である。従来のX線回折法は試料全体の平均的な情報を高精度で評価するには有効である。しかし、半導体界面のような極微量領域の局所的な結晶構造の解析には向かない。ここで注目されるのが前章で扱った高分解能電子顕微鏡法である。前述のようにシリコン半導体デバイスのこのような高集積化は、新たなプロセスを試行錯誤的に行う事によって進められてきた。そのため新たなプロセス技術は数年後には陳腐なものとなり新たなプロセス技術の開発が主な研究で理論的な物性の解明に研究の目はあまり向けられてこなかった。その結果、ULSI材料がシリコンから化合物半導体へ移行しようとしても試行錯誤による最適化条件しかデバイス作成側が持ち得なかったために半導体/絶縁膜界面における界面準位の発生という基本的な現象すら解決できないために研究開発は足踏み状態であった。また界面準位の発生原因に関しては種々の見解が発表されているがこの場合には適合するがこの条件には不都合であると言うような統一的な理論の提案がなかった。これは基本的な現象の理解が不十分であるための結果であると言える。前章で界面準位の発生機構を統一的に理論づけた長谷川ら<sup>2), 3)</sup>の統一DIGSモデルを支持する経緯について述べた。著者は統一DIGSモデルが示す半導体/絶縁膜界面における乱れ(原子配列の基本格子からのずれ、ダングリングボンド、ボンド長の変化など)の検出を高分解能電子顕微鏡を用いて行った。その結果、統一DIGS理論を支持するに値する結果が得られた。著者は更にその乱れの原因となる半導体と絶縁膜の格子不整合が界面構造が原子レベルで制御されている系に関してどの様に緩和されているかについて定量的に評価することを試みた。第二章ではその結果について考察する。

### 3. 2 Si/native oxide界面

#### 3. 2. 1 試料作成方法

シリコンにnative oxideを絶縁膜として形成するには、自己酸化膜形成法として熱酸化法、陽極酸化法、堆積法としてCVD (Chemical Vapor Deposition)、スパッタ蒸着法などがある。本研究では、初期のシリコン最表面の構造に影響を受けなくまた不純物原子の吸着が問題とならない簡便な乾燥酸素雰囲気中での熱酸化法を用いて自己酸化膜をシリコン表面に形成した。

シリコン基板の条件は、厚さ:  $500\mu\text{m}$ 、面方位:(100)面、dope:n typeであった。絶縁膜の形成条件は、雰囲気:Dry Oxygen、炉温度: $1000^\circ\text{C}$ 、酸化時間:7hrであった。この酸化条件により $13\mu\text{m}$ まで自己酸化膜を形成した。図3-1. に断面図を示す。クロスカット法を用いて高分解能電顕観察用試料とした。



#### 3. 2. 2 Si/native oxide界面(110)断面観察結果 図3-1. Si/SiO<sub>2</sub>断面図

写真3-1. にSi/native oxide界面の(110)断面明視野像と界面近傍の制限視野電子線回折像(SAEDP)を示す。

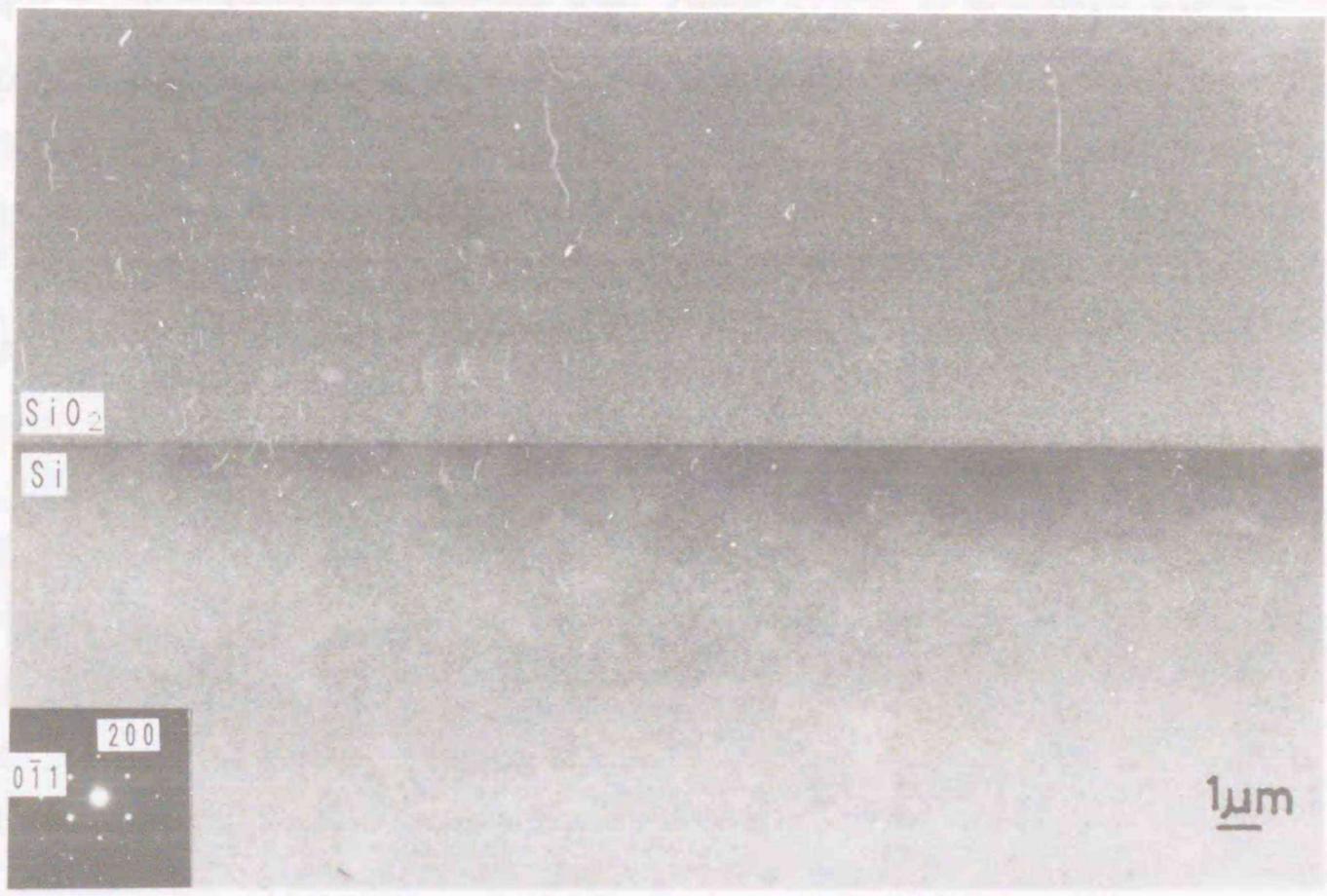


写真3-1. Si/SiO<sub>2</sub>界面の(110)断面明視野像

明視野像の下側がシリコン基板で次にnative oxide層がありその上は接着に用いたエポキシ系樹脂である。試料薄膜は、接着剤側に向かって入射電子線方向の厚さが薄くなっている形状であった。入射電子線方向は[110]晶帯軸照射に調整した。光軸の調整（電圧中心）及び対物レンズの非点補正の後、試料エッジ部分が観察領域に入るようにしそのフリンジの像変化に注目しながら不足焦点側にスルフォーカス撮影を行った。

高分解能電顕観察には日本電子製JEOL2000EXを使用した。多波格子像撮影に用いた絞りは(000)、(111)、(002)が通過する大きさであった。逆空間での対物絞りの半径は0.2nmに相当する。

native oxideは特定の干渉縞などが全く見られない均質なコントラストを呈していた。これは非晶質特有の非弾性散乱によるものである。電子線回折像にもハローパターンが確認された。試料の厚さが薄くなると一般的には電子線の透過率が高くなりその領域のコントラストは蛍光板上では明るくなる。しかしnative oxide層はこの観察条件において基板側よりも入射電子線方向の試料厚さが薄いにも関わらずコントラストは基板側に比べ暗くなっていた。これは、非晶質体がそのランダムな原子配列から非弾性散乱によって前方散乱波が絞りでほとんど遮られるために薄膜であるにも関わらず見かけ上試料が厚くなったと同じコントラストを示す散乱吸収効果によるものである。<sup>4)</sup> Si/native oxide界面にはこの倍率では検出できるような界面のうねりや転位などの欠陥は観察できなかった。界面の基板側のコントラストは残留する歪あるいはnative oxide層からの散乱効果により基板厚膜部よりも暗いコントラストを呈していた。

### 3. 2. 3 結晶構造像観察及び考察

写真3-2. に(110)断面のSi/native oxide界面近傍のスルフォーカス高分解能電顕像を示す。左(a)から右(c)へ向かって不足焦点側に焦点はずれ量が増してゆく。bは、位相コントラスト伝達関数から求めたSehrzer focusにおける結晶構造像である。計算機シミュレーションの結果と焦点はずれ量による像の変化がよく一致した。そのためスルフォーカスによって撮影された高分解能電顕像は結晶構造像として取り扱って良いと考えられた。図3-2. [110]投影シリコンの原

子配列図を示す。

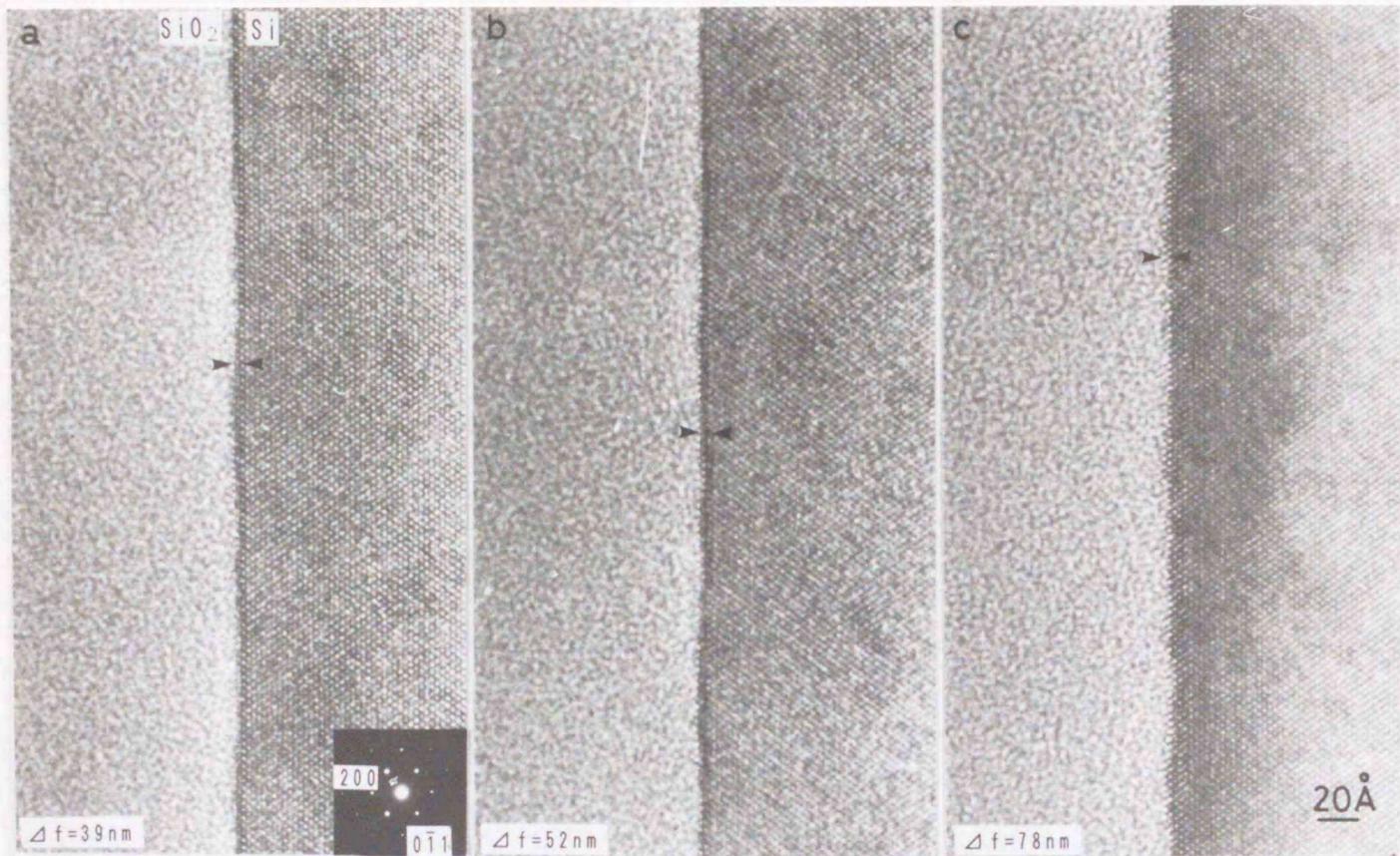


写真 3-2. Si/SiO<sub>2</sub>界面の(110)断面スルーフォーカス多波格子像

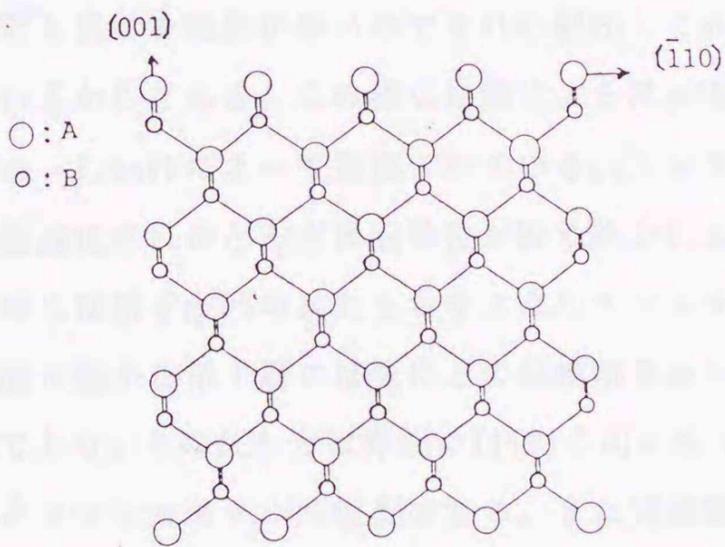


図 3-2. diamondタイプ結晶の(110)投影原子配列モデル

今回用いた高分解能電顕は[110]投影で図示される[100]方向の鎖状に配列しているシリコンとシリコンの原子位置を区別することが出来る点分解能を有していな

かった。そのため鎖状配置のシリコン2原子が1つのコントラストとして示された。観察領域はちょうどコントラストの反転が起こっている試料厚さ（入射電子線方向）なので黒点でなく白点であるが計算機シミュレーションの結果から原子位置が本来の格子位置と等しいので結晶構造像としての取扱いを行った。

native oxide層は非晶質の高分解能像に特有なノイズコントラストを示していた。<sup>4)</sup>もし界面と接する非晶質側に何らかの秩序を持った原子配列や結晶化が起こっていればそれに対応したコントラストが観察されるはずである。<sup>5)</sup>また異相界面では均質なバルク内で生じる散乱とは異なる効果が予測される。しかしながらartifact像である可能性もあり十分な注意が解析に用いる場合に必要である。今回の観察結果からは、焦点はずれ量の違いによって界面における基板側第1層領域に正焦点に近い多波格子像では、界面の[110]方向に沿って帯状に周囲より暗いコントラストを呈していた。Scherzer focus付近でも同様に観察されさらに不足焦点になると消失した。帯状コントラストが消失する焦点はずれ量前後では第1層の白点のバックグラウンドのコントラストに変化がみられた。ちょうど[111]方向の結合手の様なコントラストであった。この結果を一般に報告されている結果と照らし合わせることは前述のように非常に慎重にならなければならない。native oxideが基板に形成されていることは共通であってもその作成方法及びその前処理や後処理も異なる場合が多いのでそれに起因して界面構造が異なっていることが考えられるからである。この様な処理による界面構造の違いがA. Ourmazd、J. A. Rentschler、J. Bevkによって指摘されている。<sup>6)</sup>シリコン界面は現在のULSI技術によって最適化されほとんど界面準位が取り除かれている。それを裏付けるように界面近傍には原子配列の乱れを示すようなコントラストは観察できなかった。しかし界面に接する第1層には先ほどの観察結果から何らかの乱れが存在することは明かである。その乱れとは界面の[110]方向に沿って原子配列の伸縮的なシフトであるとコントラストから推測できる。また界面第1層の白点は輝度が他と比較して高くこれは超格子に関して報告されている。<sup>7)</sup>写真3-3. 結晶構造像(Scherzer focus)を更に引き延ばした界面近傍の写真を示す。



写真3-3. Scherzer focusにおける結晶構造像

これがボンド長の乱れやボンド角に起因するものなのか異相界面における特殊な散乱効果なのかは現時点では結論できない。界面は0.2nm程度の振幅でステップが存在するが、その場合白点コントラストはnative oxide形成方向である[100]方向に伸びているのが観察された。これは多くの高分解能電顕で観察されているステップとほぼ等しい形状である。残念ながらこれもこれらの結果からはSi/native oxideに固有のものであるかは断言できない。一方、基板側にはSiとnative oxideの格子ミスマッチによる転位や積層欠陥などは観察できなかった。また界面近傍に原子配列の乱れを示唆するコントラストも観察できなかった。シリコンをはじめとするdiamondタイプあるいはzinc blendタイプの(100)表面が、より安定な再構成表面を構成するということを考慮しない単純モデル化すると最表面の原子は2本のダングリングボンドを有することが予測される。もし、急峻な界面が形成

されるとすればシリコンのダングリングボンドと結合する原子は酸素であるという仮説を建てることが出来る。それを検証するためには酸化以前の表面のキャラクタリゼーション(characterization)を注意深く行う必要がある。そのためには表面の定義を厳密にする必要があるが現在のSTM、XPS、SIMS等の表面解析手段では解釈上の問題もあり定性的な評価にとどまっているのが現状である。厳密な条件の下での試料作成と実験結果から得られる結果は理論構築検証に欠かせない必要十分条件であるのでその環境整備が望まれる。

Si/native oxide界面はMOS型(Metal-Oxide-Semiconductor)トランジスタにおいて重要な構造である。図3-3. にMOS型トランジスタメモリーの断面図を示す。

この場合重要なことは、ゲート電極に電圧を印加していくとnチャンネルがp-Si部分に形成されるがその閾電圧がnative oxideの構造や欠陥によって左右されることである。また界面準位のためにそれぞれのトランジスタ内が同じ電位分布を取ることは

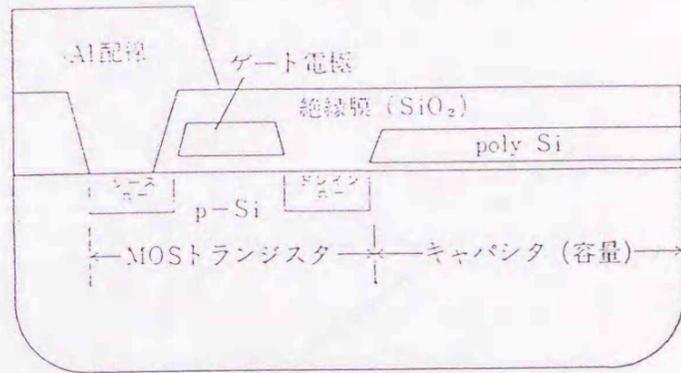


図3-3. MOSトランジスタメモリー断面図

引用:岩田誠一、バウンダリー, 6, (1990), P67

ほとんど不可能であると考えられる。その結果、実際に回路を作成した場合にULSIの作動が不均一になりそのデバイスの信頼性に問題が生じる。そのため界面準位の発生は極力ゼロにしなければならないし高集積化に対しても薄く、機械強度が高い絶縁膜を形成する必要がある。その結果、界面では界面遷移層が存在するかどうか、その電気的特性に及ぼす影響はどうか、絶縁膜の組成、膜厚、不純物の介在や欠陥が存在していないか等が観察における重要な点となる。

### 3. 3 GaAs/陽極酸化膜界面

#### 3. 3. 1 試料作成方法

シリコンは簡易な熱酸化法によって堅牢な自己酸化膜が形成出来ることによって高集積化が可能となったが、更に集積度を増すためには現在以上の微細加工技術が必要とされる。そのため従来の熱酸化ではプロセス中に熱膨張や拡散によっ

て素子パターンの破壊が生じるおそれがある。そこで低温プロセスである陽極酸化法が注目されている。また、化合物半導体は高温にさらすことによってAs、PなどのV族のアニオン(anion)原子が気化してしまう性質がある。その様な背景から、本研究ではGaAsの自己酸化膜形成に陽極酸化法を適用した。

基板は(100)n-type GaAs単結晶であった。陽極酸化膜形成方法は、以下の通りであった。3%酒石酸(pH=6.5):プロピレングリコール=1:2のAGW(Anodic oxidation in mixed solution of Glycol and Water)電解液を用いた。<sup>8)</sup>液温の制御は行わなかった。図3-4. に陽極酸化装置を示す。図3-5. に定電流モードで陽極酸化した活性態不動態転移を示す。

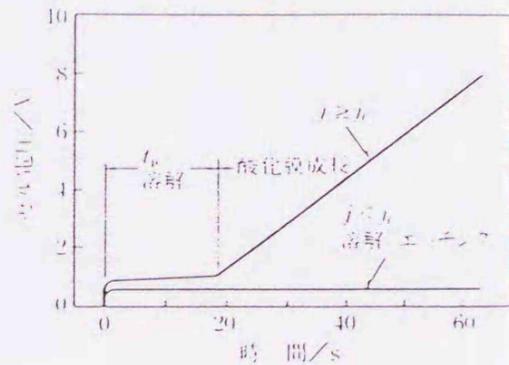
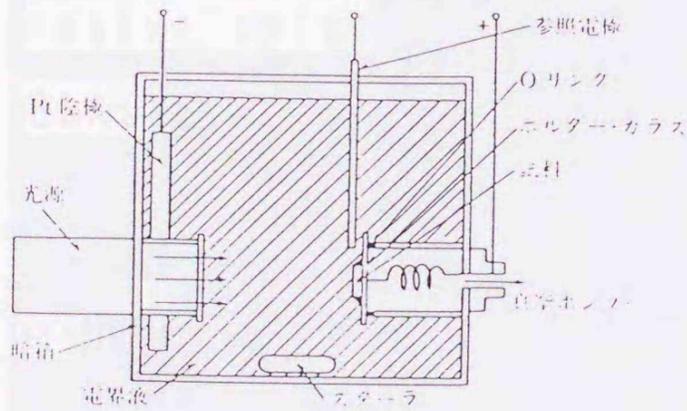


図3-4. 陽極酸化装置 図3-5. 活性態不動態転移

引用:長谷川英機、日本金属学会会報、24, (1985), p748

電流密度が活性態不動態転移以下であると表面は溶解反応ばかり進行する。しかし、それ以上の電流密度を与えると表面に溶解したGaやAsイオンが過飽和に固溶した状態になり不動態皮膜(自己酸化膜)の形成が始まる。陽極酸化の機構は表面から酸素が膜中を拡散して内部で酸化反応が起こるのではなく、GaイオンやAsイオンが膜中を拡散して表面で酸化が起きていると考えられている。<sup>9)</sup>陽極酸化によって形成される自己酸化膜の構造と組成に関してであるが、一般的な酸化物と同じく網目構造か無定形の非晶質である。組成は $As_2O_3$ と $Ga_2O_3$ の混合物であると考えられている。<sup>10)</sup>今回の実験では高分解能電顕に付属しているEDX分析装置では酸素の検出が不可能であり、XPSの様にその結合状態を知ることが出来ないの陽極酸化膜の構造や欠陥に関する詳細な検討は行わなかった。

陽極酸化の条件は電極間は電圧:92V、電流密度: $0.5\text{mA/cm}^2$ であった。最終的に $20\mu\text{m}$ のnative oxide層になるまで陽極酸化を行った。

### 3. 3. 2 as grown GaAs/native oxide(110)断面観察結果

写真3-4. にGaAs/陽極酸化界面近傍の明視野像を示す。

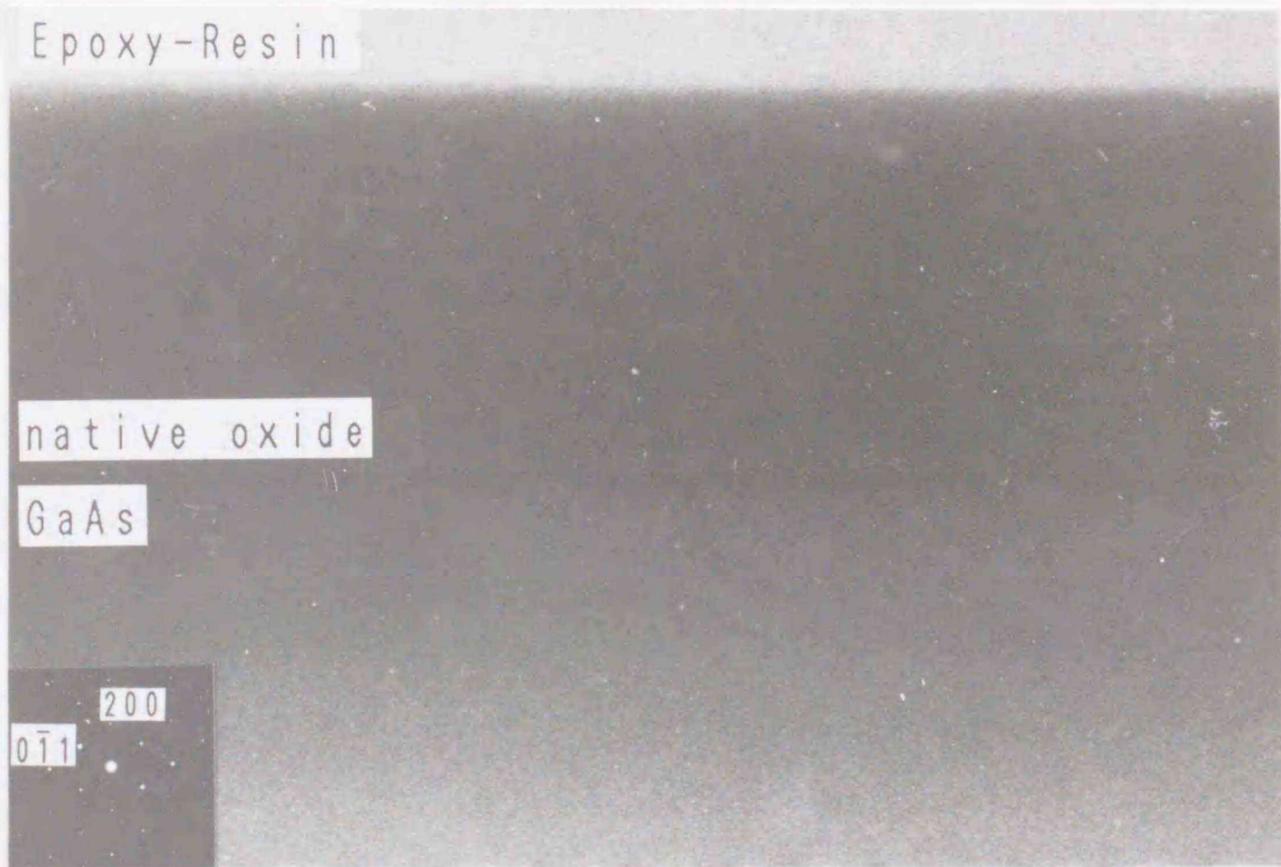


写真3-4. as grown GaAs/native oxideの(110)断面明視野像

写真下側がGaAs基板、その上が陽極酸化膜層で次が接着に用いたエポキシ系樹脂である。

界面の整合性は界面層のうねりやミスフィット転位等が観察されなかったため良好であると考えられた。しかしながら、所々に界面近傍にGaAs基板と陽極酸化膜との格子不整合による歪場を示唆する周囲より黒い歪コントラストが観察された。歪みコントラストは必ず基板側に観察された。これは、陽極酸化膜はその非晶質構造が基板に対してリジッドであるために、原子の正規の格子位置からのシフトが比較的容易な化合物半導体側にその格子不整合による応力の緩和が集中したためであると考えられる。

熱酸化法ではほとんどAsが気化してしまうために $Ga_2O_3$ の酸化膜になることが報告されている。また、熱力学的な検討の結果から $400^{\circ}C$ 以上の熱処理によって酸化によって形成された $As_2O_3$ がGaAsと反応して $Ga_2O_3$ とAsに分離することが報告されている。<sup>11)</sup>そのため、界面に残留する歪を緩和する目的で行う焼鈍は $400^{\circ}C$ 以下

の低温で行う必要がある。しかしながらAGWを用いた陽極酸化に関して報告されていない。AGWを用いた陽極酸化は非平衡のためその反応が生じないと考えられている。<sup>12)</sup> 分離したAsは元素状で析出するか格子間原子(interstitial)として界面準位の発生や閾電圧の上昇の原因になると考えられる。しかし、今回の観察結果からは基板側の歪コントラストがそのためのかは断言できなかった。

### 3. 3. 3 as grown GaAs/native oxide(100)断面観察結果

写真3-5. にas grown GaAs/native oxide界面近傍の(100)断面観察写真を示す。

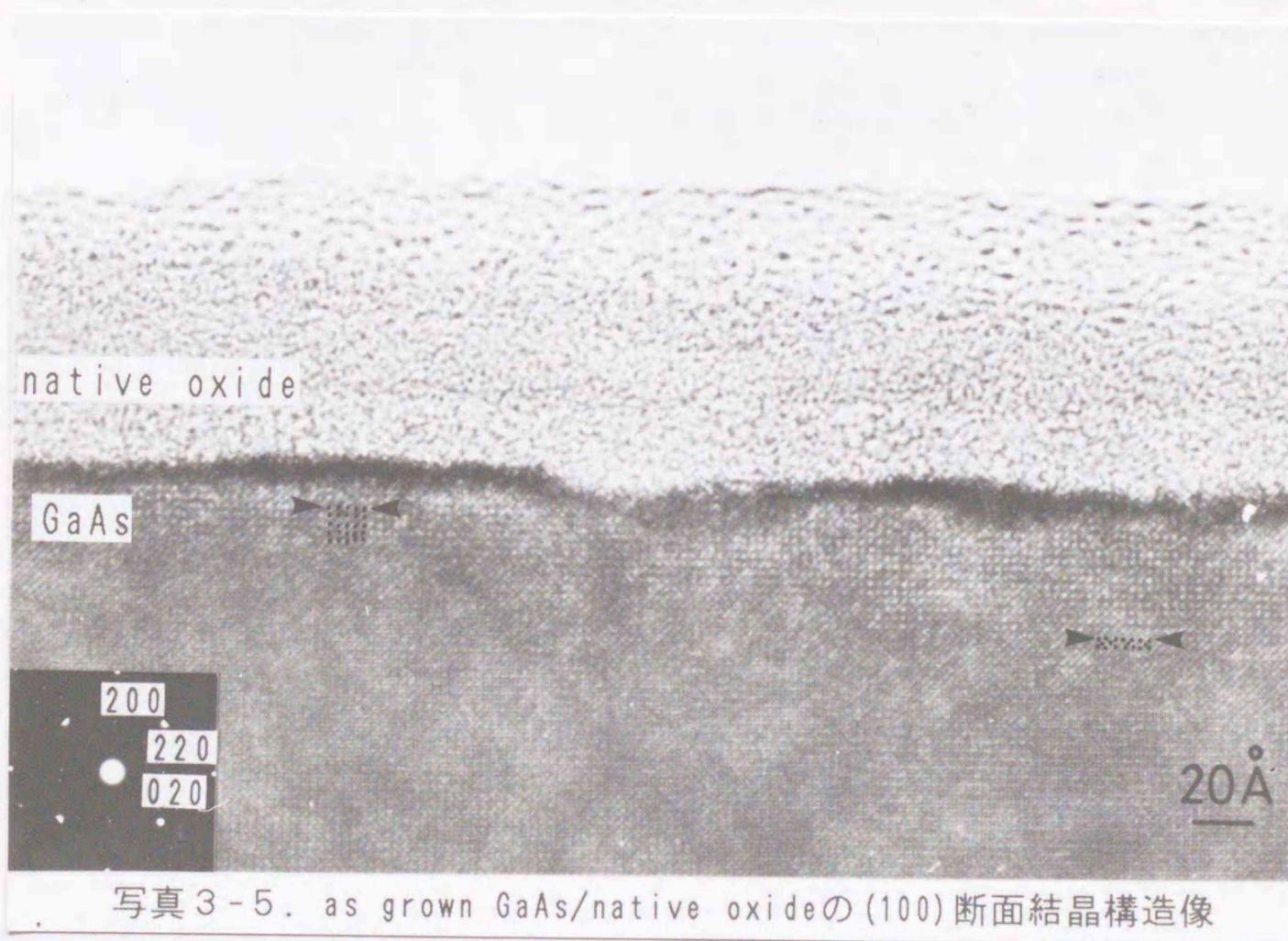


写真3-5. as grown GaAs/native oxideの(100)断面結晶構造像

光回折の結果から電子線回折像と一致したので結晶構造像と取り扱っても良いと

考えられた。面方位が(100)となると分解能上の制約は更にきびしくなるが結晶構造因子の面方位による違いを利用して組成が異なる領域を検出することが出来る。GaとAsは原子番号がほとんど変わらないので(200)反射はdiamondタイプの結晶は禁制反射であるがzinc blendタイプの場合、原子番号が大きく異なると構造因子の差によって強度が生じる。diamondタイプの場合(200)反射は禁制であるが、zinc blendのGaAsの場合その強度は、 $I_{GaAs} = 16(f_{Ga} - f_{As}) \sim 0$ である。Asが分解したりあるいは結晶構造が異なっていれば(200)反射を用いることによって高分解能像にその違いが現れるはずである。計算像では厚さ依存で原子位置を示すコントラストは変化がなかった。しかしコントラストの領域を注意深く観察すると基板側の原子位置と対応するコントラストと異なっているのが観察できた。観察面方位を変えても界面に接する基板側に歪みコントラストが観察された。界面に接する陽極酸化膜側に非晶質に特有なノイズ像と異なる結晶質らしきコントラストが観察できる。もしこのコントラストがartifact像であれば非晶質のartifact像として知られているツイード組織の様に非晶質層全域に現れるはずである。そのため、陽極酸化膜の中心部の組織とは異なる酸化物ではないかと考えることが出来る。面方位によって研磨条件が異なるので条件の良い薄膜が得られなかった。今回の試料は入射電子線方向に比較的厚いので、そのため像質が余り良好ではなかった。

### 3. 3. 4 結晶構造像観察と考察

写真3-6. に界面近傍のスルーフォーカス高分解能電顕像を示す。aからcに向かってunder側に焦点はずれ量が増加する。bは、位相コントラスト伝達関数から求めたScherzer focus条件における多波格子像である。

写真3-7. にScherzer focus付近の結晶構造像を拡大した写真を示す。

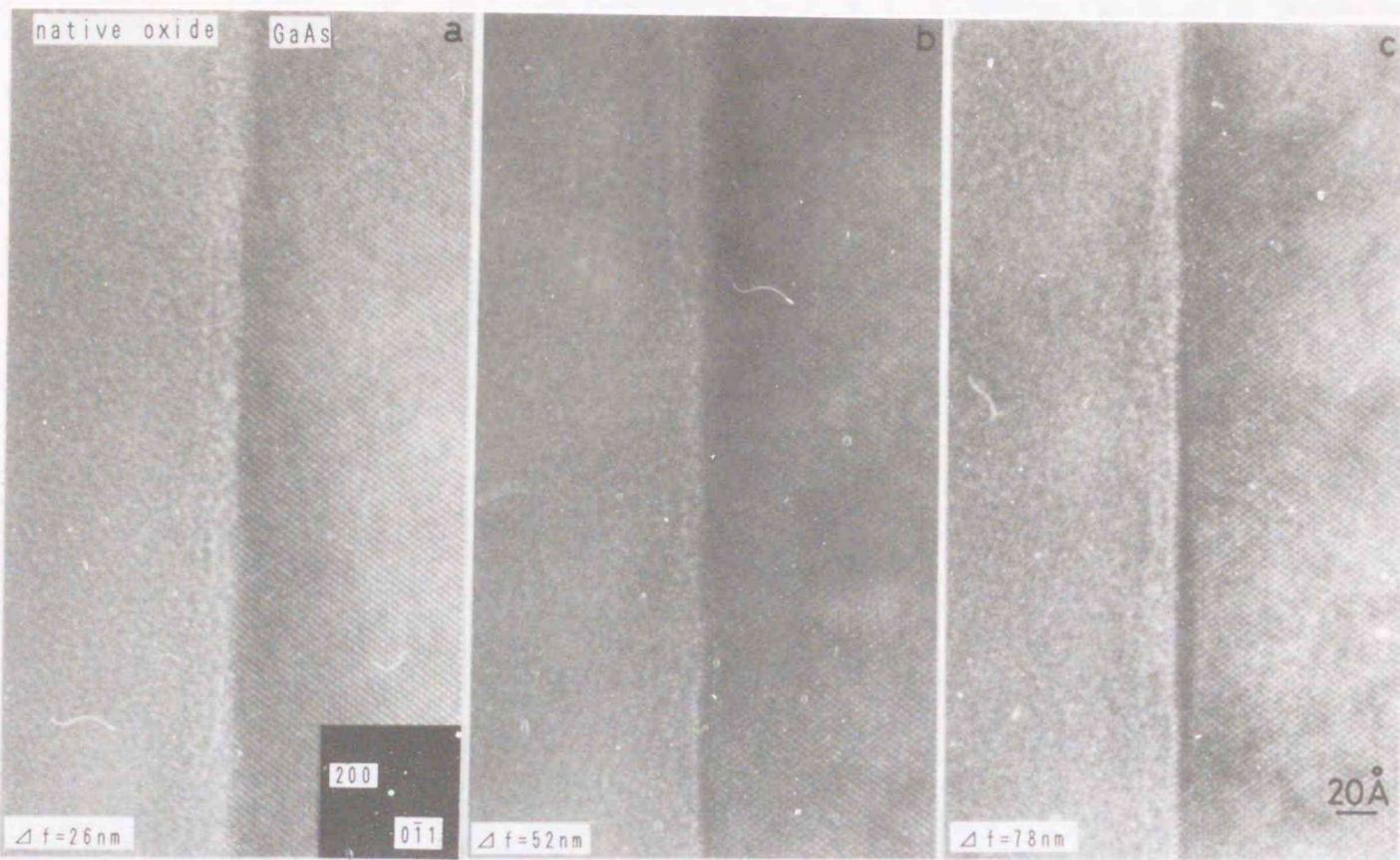


写真3-6. as grown GaAs/native oxideの(110)断面スルーフォーカス多波格子像

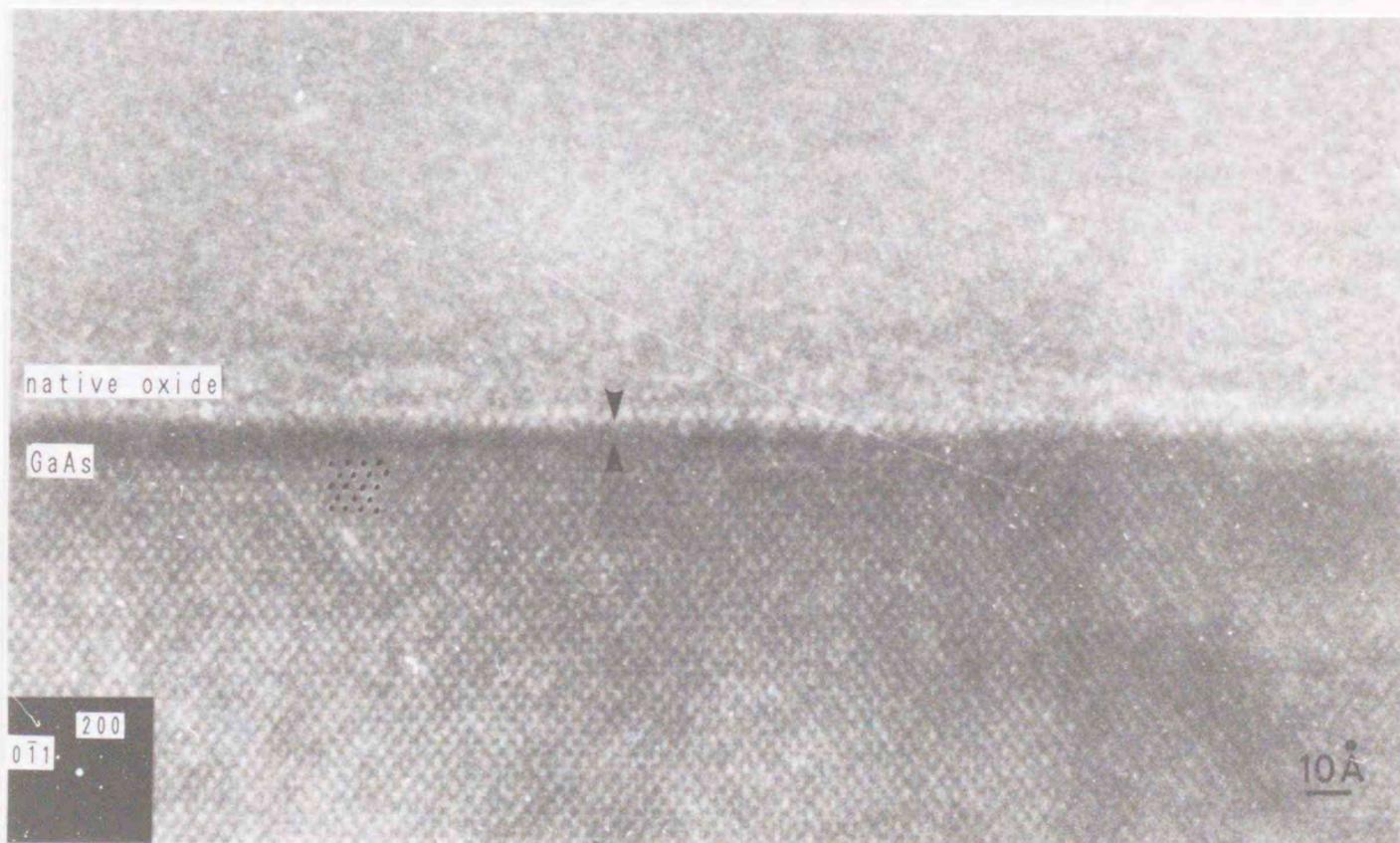


写真3-7. Scherzer focusにおける結晶構造像

シリコンの場合と同様に日本電子製のJEOL2000EXを用いて観察、撮影を行った。正焦点はずれ量付近からScherrer focusを挟んで格子像が観察されるかなりの不足焦点はずれ量まで撮影を行った。焦点はずれ量の決定は、観察領域に必ず試料エッジをいれて焦点はずれ量によるフリンジの強度に注意しながら行った。

以下全て同じ高分解能電子顕微鏡で観察及び撮影された。また計算機シミュレーションによって検証した結果結晶構造像として取り扱うことが、出来ると判断した。入射電子線方向の試料厚さが比較的厚いために原子位置を示すコントラストが黒点ではなく白点に反転していることが計算像との比較から示された。シリコンと同様に高分解能電顕の点分解能の制限から(110)投影におけるGaとAsの原子位置を各々区別することが出来ない。そのため両者を一つのコントラストとして示している。シリコンにおいて観察されたような界面における帯状の領域は観察できなかった。界面に現れる歪コントラストは焦点はずれ量の違いによってその様子を変えた。Scherzer focus値から焦点量が増減するに従って歪コントラストはその濃度が濃くなった。これは焦点はずれ量による一種のartifact像であると考えられる。シリコンの場合と同じように界面と接する陽極酸化膜の第1層の輝度が高くなっているのが観察された。通常倍率のマクロ的な観察では界面はほとんど平滑であったが1原子程度の起伏が観察された。これは周期的なものではなかった。これは初期表面に起因するものではなく酸化過程を考慮すると、そのプロセスによって導入されたと考えられた。歪場の領域に関して結晶構造像のコントラストが正規の格子位置からシフトあるいは消失していないか検討を行った。その結果、所々原子位置が正規の格子位置からのシフトしているのが観察できた。それは、規則的なものではなくランダムなものであった。高分解能電顕像の性質上、入射電子線方向の原子のシフトや欠陥に関しては定量的に評価できないので、原子のシフトあるいは欠陥がどの位置にあるかは決定できない。

### 3. 3. 5 annealed GaAs/native oxide(110)断面観察結果

前項と同様な方法で作成したGaAsを界面に残留する歪や欠陥を回復させる目的で水素焼鈍を行った。水素焼鈍条件は以下のようであった。焼鈍炉の温度300℃、dry H<sub>2</sub>雰囲気で3hr焼鈍を行った。

熱処理後、クロスカット法で高分解能電顕観察試料を作成した。写真3-8. に水素雰囲気でのannealedのGaAs/native oxideの(110)断面観察写真を示す。as grownで観察されたマクロ的な歪コントラストは、ほとんど消失しているのが観察された。現在、水素雰囲気による焼鈍の効果は次ぎのように考えられている。

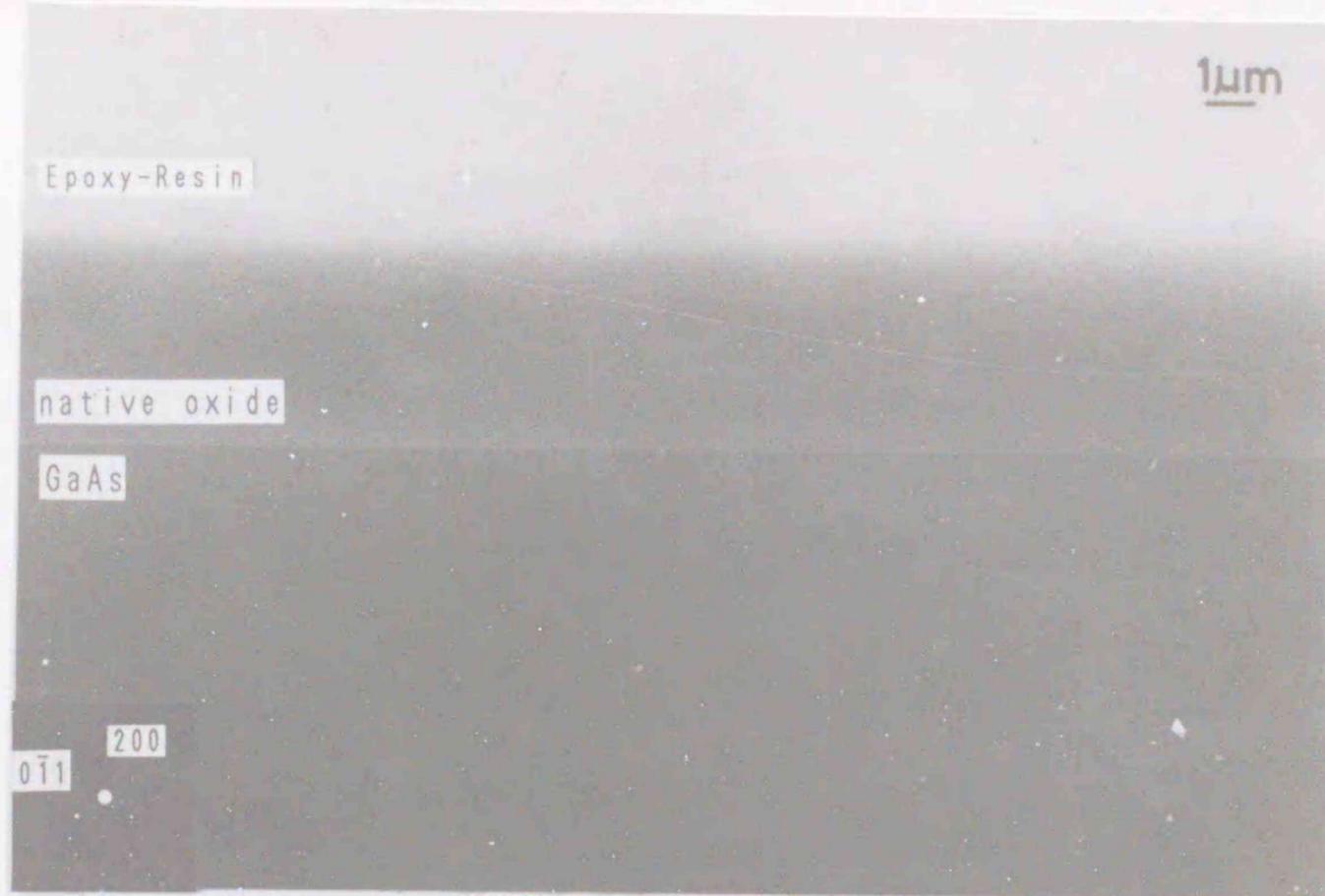


写真3-8. annealed GaAs/native oxideの(110)断面明視野像

化合物半導体は、その四配位の結晶構造から $sp^3$ 混成軌道を取る。そのため、結晶内で格子欠陥や正規の格子位置からの原子シフト、あるいは転位の周辺の原子は対に結合する原子が存在しないためにダングリングボンド（不對原子）が出来る。このダングリングボンドは非常に化学的に活性であるので不純物原子や格子間原子と結合しやすい。そのため、水素焼鈍を行うことによってダングリングボンドに水素が結合し、歪の原因となっていた原子の乱れが緩和されて歪コントラストが消失したと考えられた。

### 3. 3. 6 annealed GaAs/native oxide(100)断面観察結果

写真3-9. にannealed GaAs/native oxide(100)断面観察結果を示す。

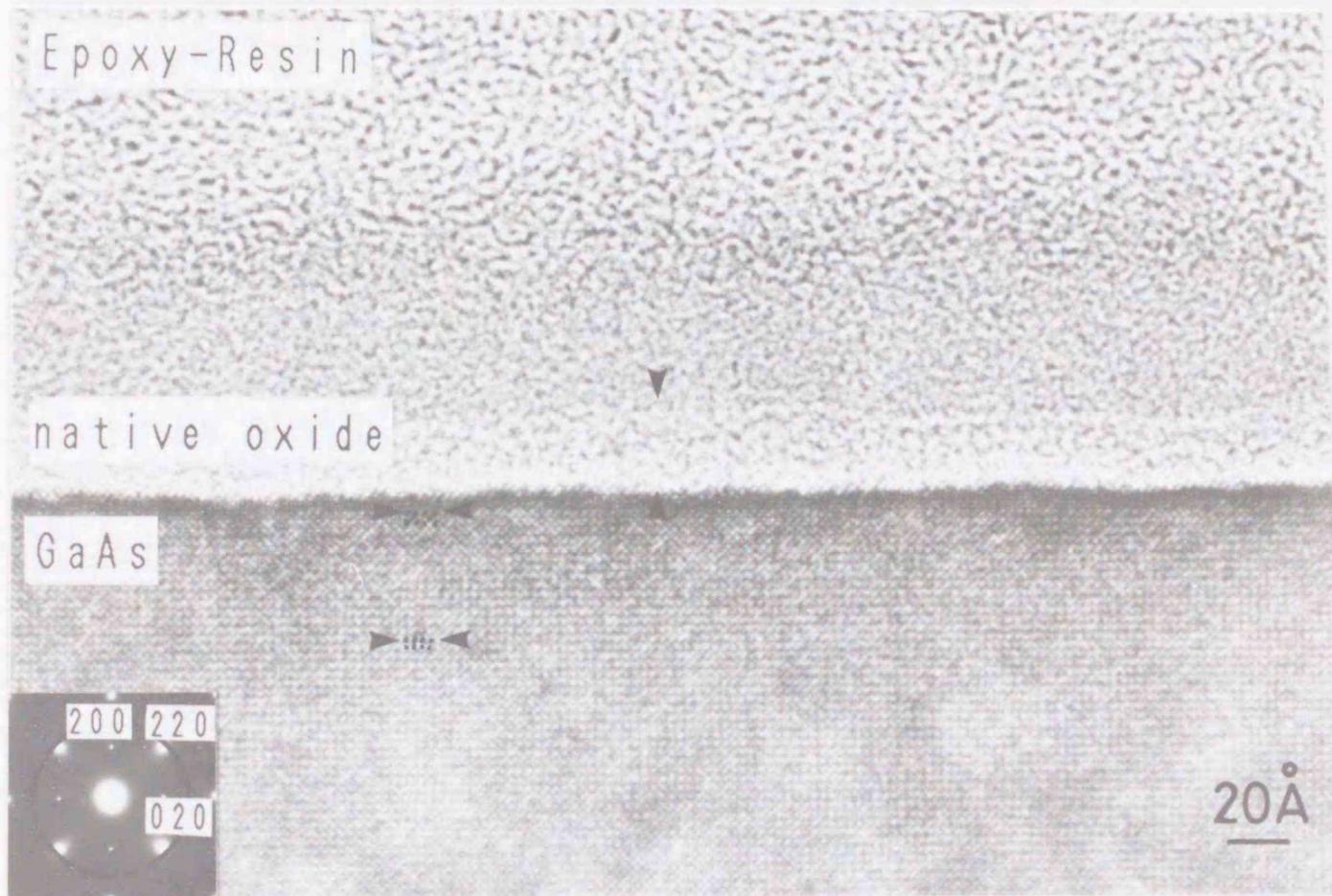


写真3-9. annealed GaAs/native oxideの(100)断面結晶構造像

光回折の結果、電子線回折像と一致したので結晶構造像として取り扱うことが可能であると判断した。通常倍率での(110)断面観察の結果と同じく歪コントラストが減少していた。界面のうねりも減少し水素焼鈍の効果が観察された。as grownにおいて議論した結晶構造の変化に対応する像は焼鈍後も観察されたがその定量的な評価は入射電子線方向の厚さむらや焦点はずれ量の厳密な一致が得られなかったため出来なかった。

### 3. 3. 7 結晶構造像観察と考察

写真3-10. に正焦点付近(a)からScherzer focusにおける焦点はずれ量(b)を挟んで更に不足焦点側(c)へスルーフォーカス撮影した多波格子像を、写真3-11. にScherzer focus値付近の結晶構造像の更に引き延ばした写真を示す。

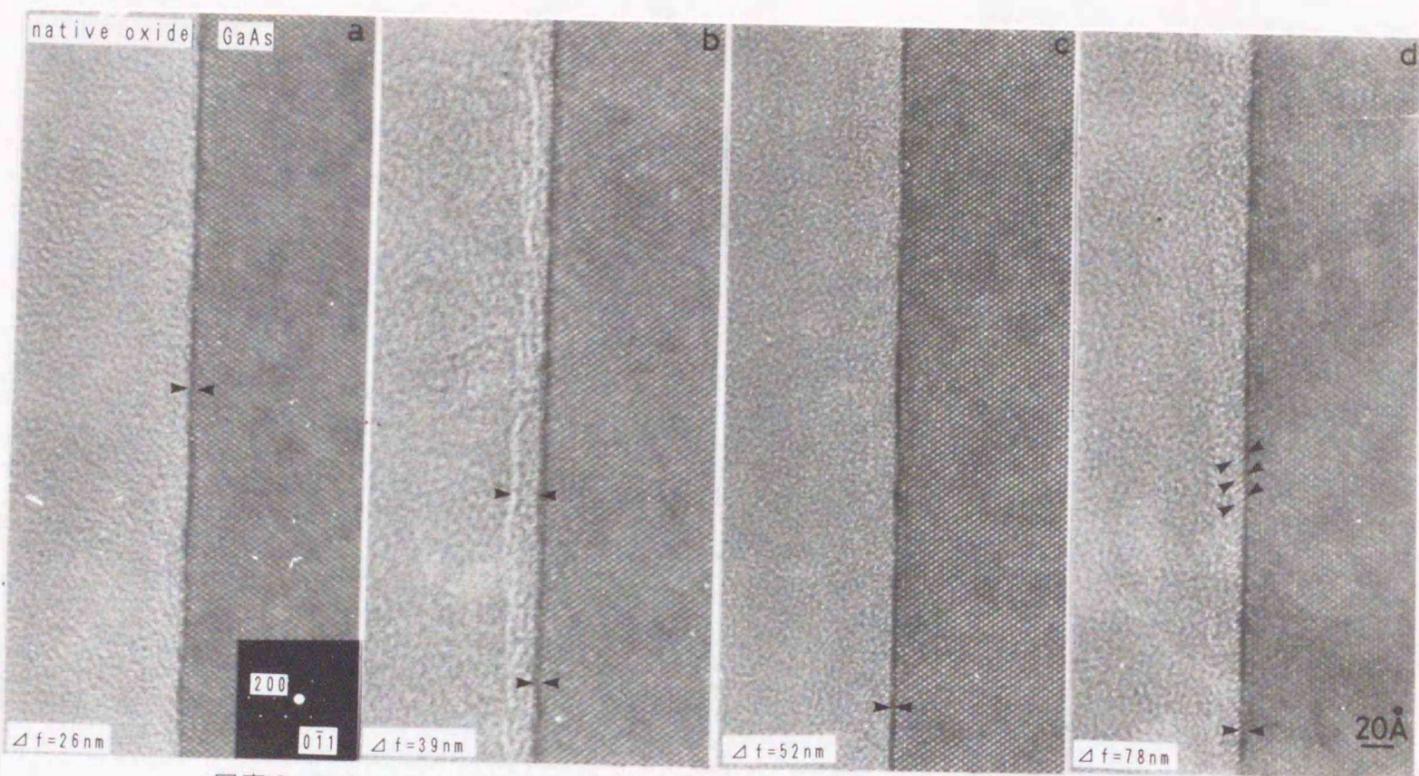


写真3-10. annealed GaAs/native oxideの(110)断面スルーフォーカス多波格子

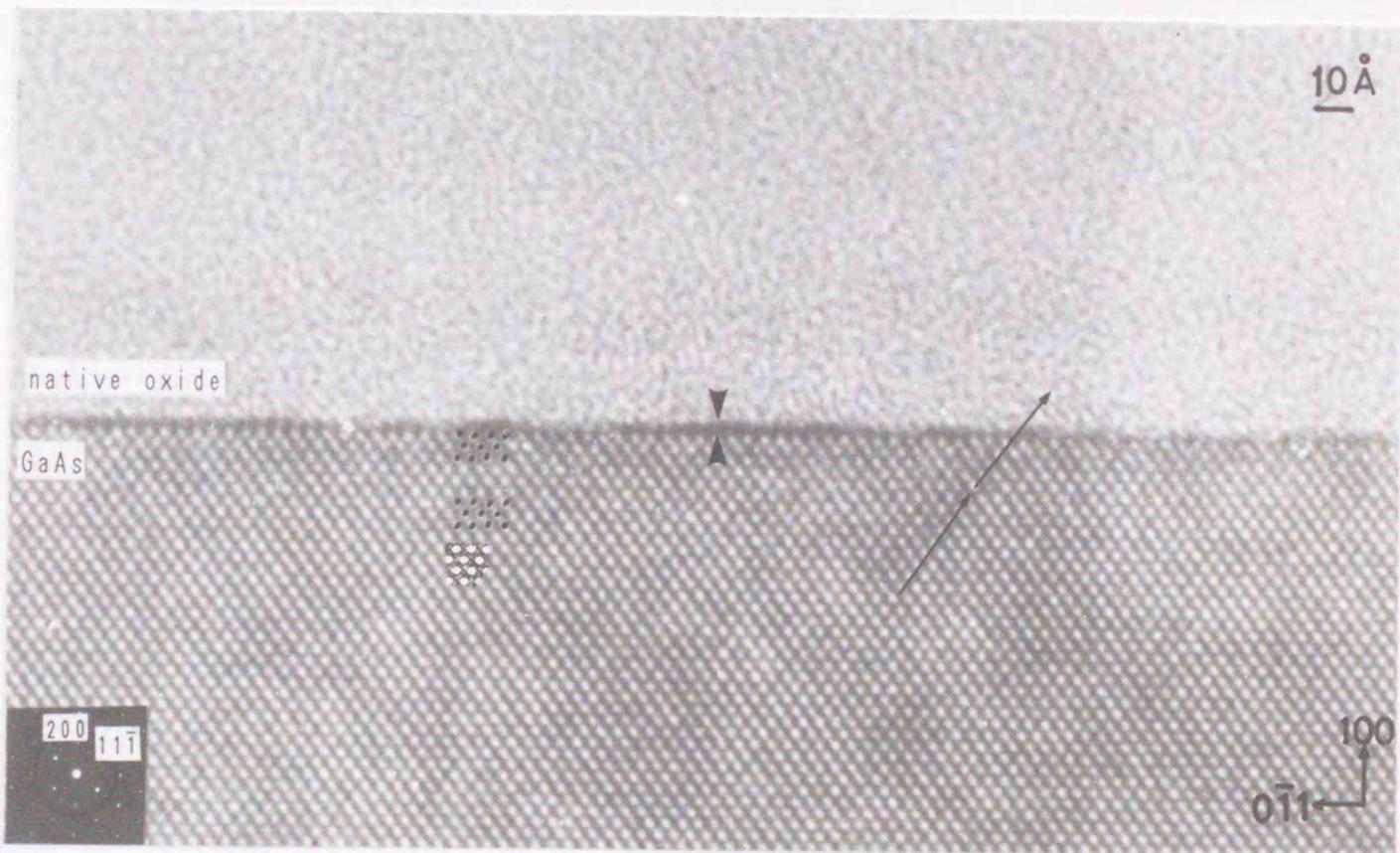


写真3-11. Scherzer focusにおける結晶構造像

as grownでは観察されなかった界面の帯状のコントラストが観察された。シリコンの場合に比べてその幅は広く歪場の大きさ（結晶構造が回りと異なる領域として）の違いを示しているものと考えられた。界面と接する基板側において原子配列が若干ながら[112]方向に傾いているのが観察された。[111]方向に対しておよ

そ10°の傾きである。これによって陽極酸化膜形成方向に格子が若干伸びた形になる。以上の実験結果を総合することによって、水素焼鈍によってGaAsと陽極酸化膜間の格子不整合による歪応力の緩和が起こり、その方向は陽極酸化膜形成方向であるのではないかという推論が建てられた。

### 3. 4 GaAs/SiN<sub>x</sub>界面

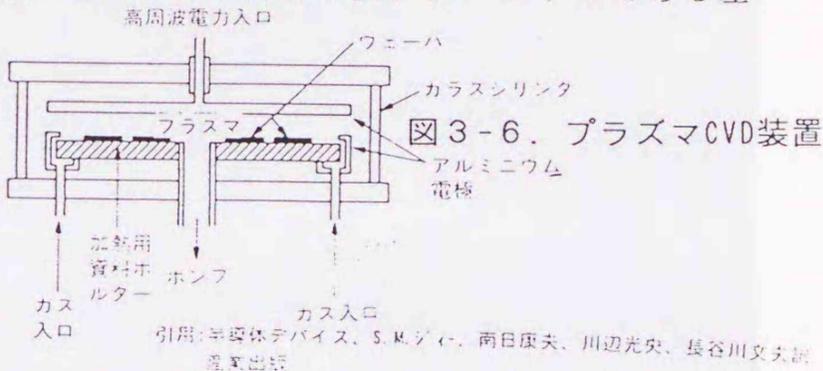
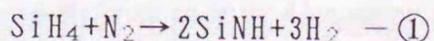
#### 3. 4. 1 試料作成方法

試料作成は以下の通りであった。基板:n type (100)GaAs単結晶を用いてプラズマCVD法によりSiN<sub>x</sub>を堆積した。その条件は、基板温度:300°C、導入ガス:シラン(SiH<sub>4</sub>)+乾燥窒素(dry N<sub>2</sub>)混合ガス、プラズマ励起周波数:13.56MHzであった。最終的に23μmまで窒化シリコン絶縁膜を堆積した。装置の概略図を図3-6. に示す。励起したプラズマによって導入ガスがイオン化した後、ターゲットである基板に加速されたイオンが衝突し基板表面をスパッタするのを防ぐために試料上部にメッシュカバーが被せられている。

窒化膜は半導体素子の機能破壊の原因となるNaの拡散を防ぎ、水分にも強い性質を持つ。また、他の自己酸化膜に比べ非常に堅牢であるのでデバイス表面の保護膜として、あるいは選択酸化のマスクとして用いられている。一般的にプラズマCVD法によって形成されるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は、化学量論組成からずれているのでSiN<sub>x</sub>と表記される。低温(300°C)プロセスでSiN<sub>x</sub>は形成できるので最終的な保護膜として用いられることが多い。また、シランを構成していた水素がSiN<sub>x</sub>膜中に含まれている場合が多い。その量は通常20~25at%である。そのため非化学量論組成による欠陥やダングリングボンドによる内部応力を緩和していると考えられ内部引っ張り応力値は $2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ と低い。<sup>1)</sup>

<sup>3)</sup> 反応式は以下の通りである。

300°C



### 3. 4. 2 GaAs/SiN<sub>x</sub>(110)断面観察結果

写真3-12. にGaAs/SiN<sub>x</sub>界面近傍の(110)断面明視野像を示す。

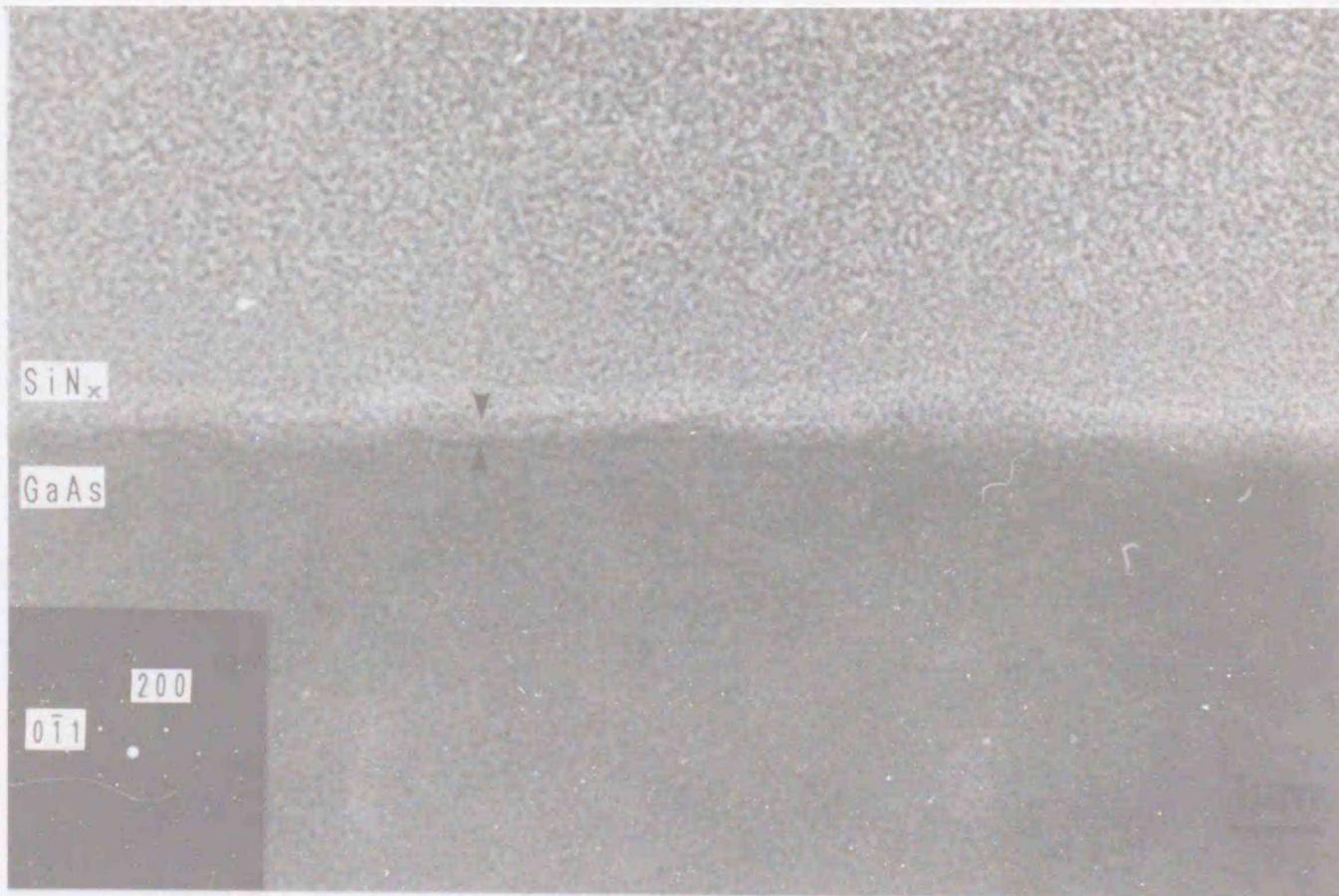


写真3-12. GaAs/SiN<sub>x</sub>の(110)断面明視野像

励起したプラズマによって基板表面が損傷を受けたらしき形跡があった。これに関してはその場観察など十分な検討資料がないので断言は出来ないが、基板温度を低温に設定していることや酸素雰囲気でないことなどからプラズマによる損傷の可能性が高いのではないだろうか。他の研究者と同一条件ではないので比較するのは無意味であるが堆積初期の表面が原子レベルで平坦でないところのうねりが観察されることが報告されている。ところで他の通常倍率の断面観察に比べGaAs/SiN<sub>x</sub>界面のうねりはマクロ的に大きいが歪コントラストはそれほど増えてはいなかった。そのため界面近傍では多くの欠陥や原子位置のシフトなどが起こって歪応力を緩和しているのではないかと推測された。また窒化膜は、試料作成中に堆積部分が基板から剥離したり、観察中にビームヒーティングによって剥離し

た。そのため窒化膜と基板の密着性は自己酸化膜に比べてかなり低く、機械的強度は十分でないと考えられた。窒化膜は電子線回折像からハローパターンが観察されたので非晶質であると考えられた。

### 3. 4. 5 結晶構造像観察と考察

写真3-13. に正焦点付近(a)からScherzer focus条件(b)を挟んで更に不足焦点側(c)へスルーフォーカス撮影した多波格子像を示す。

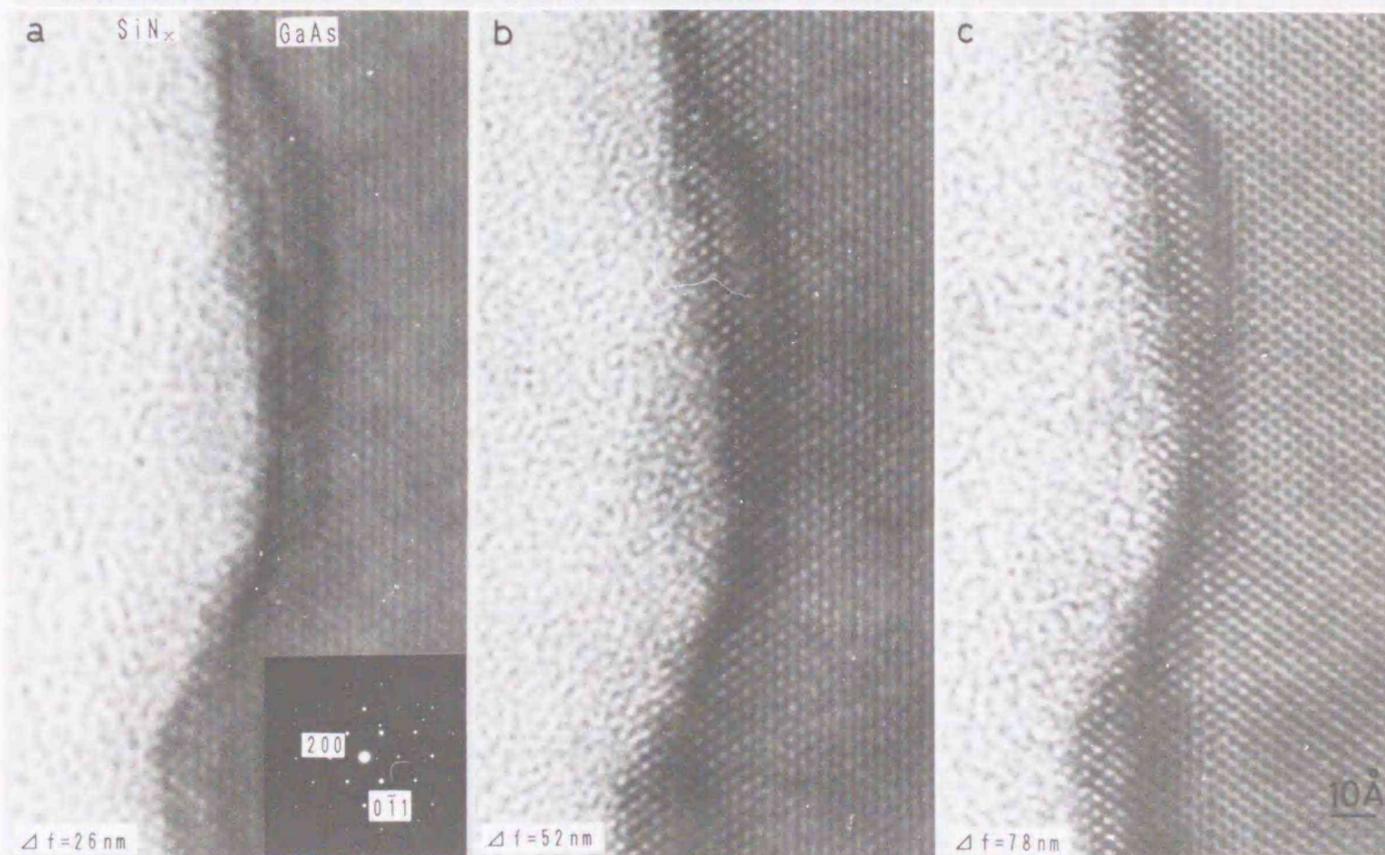


写真3-13. GaAs/SiN<sub>x</sub>の(110)断面スルーフォーカス多波格子像

計算機シミュレーションの結果からスルーフォーカス像の変化がScherzer focus条件までは一致したので、結晶構造像とし取り扱うことが出来ると判断した。白点コントラストがGaとAsの原子対の位置と対応する。GaAsとSiN<sub>x</sub>の界面は陽極酸化に比べて非常にラフ(rough)で3μm周期でうねっていた。振幅は0.3μmで界面に集中的に歪みコントラストが観察された。この振幅の幅内で、この領域のコントラストの濃度変化しているのが観察された。コントラストの変化は入射電子線方向の試料厚さが一様な厚さでないというよりは焦点はずれ量によって格子像が現れたりするので歪みの大きさや原子配列の乱れによる方位の変化による散乱効果と考えた方が都合がよいと考えられた。欠陥は陽極酸化膜と異なりかなり基板側

にその領域が広がっていた。界面付近にはミスフィット転位が観察された。うねりの振幅が大きいのでその多大な格子不整合を緩和するのに一番都合の良いミスフィット転位が導入されたと思われた。写真3-14. にたまたま観察されたartifact像を示す。写真3-15. にScherzer focus値付近の結晶構造像を示す。

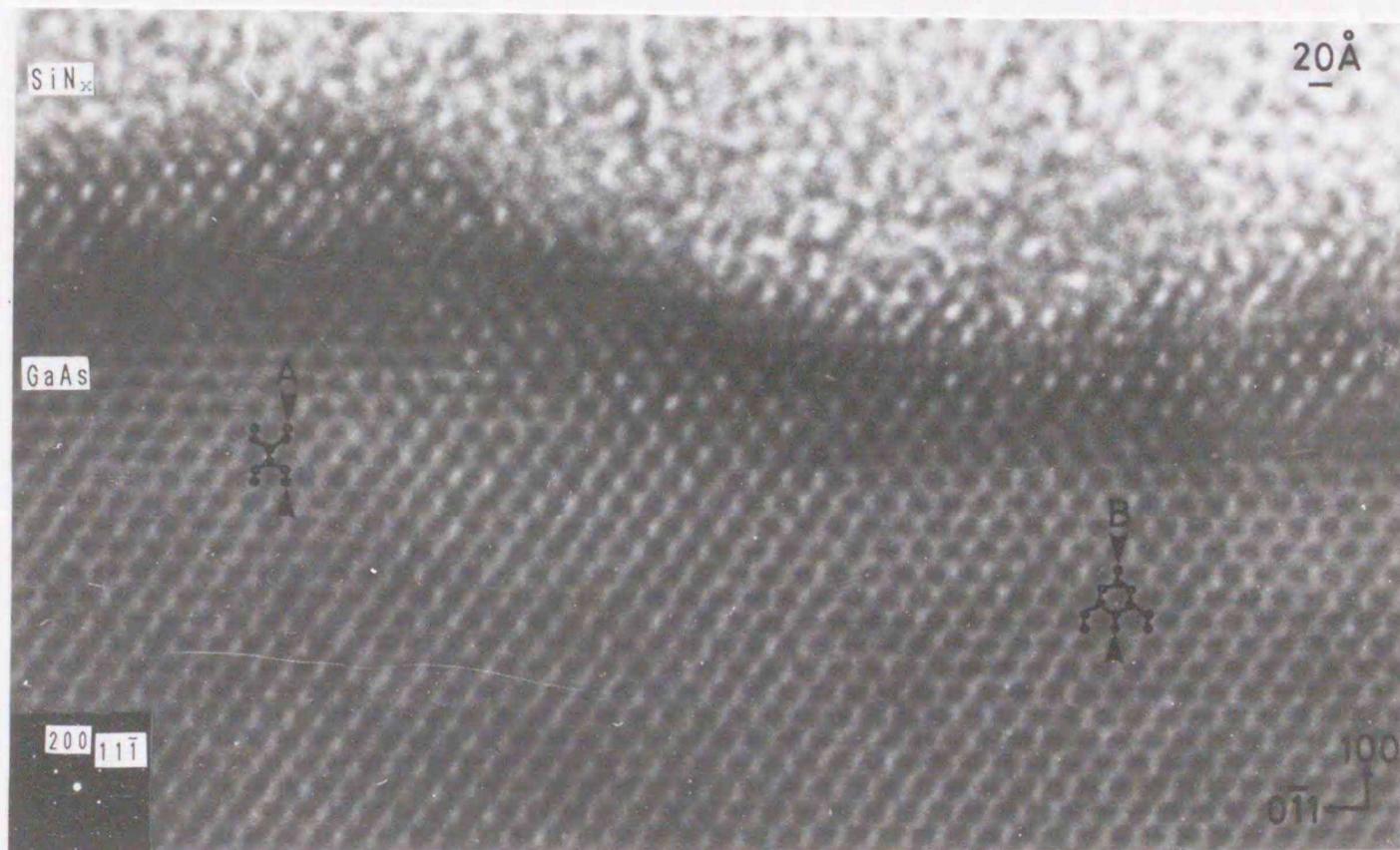


写真3-14. GaAs/SiN<sub>x</sub>の(110)断面artifact像

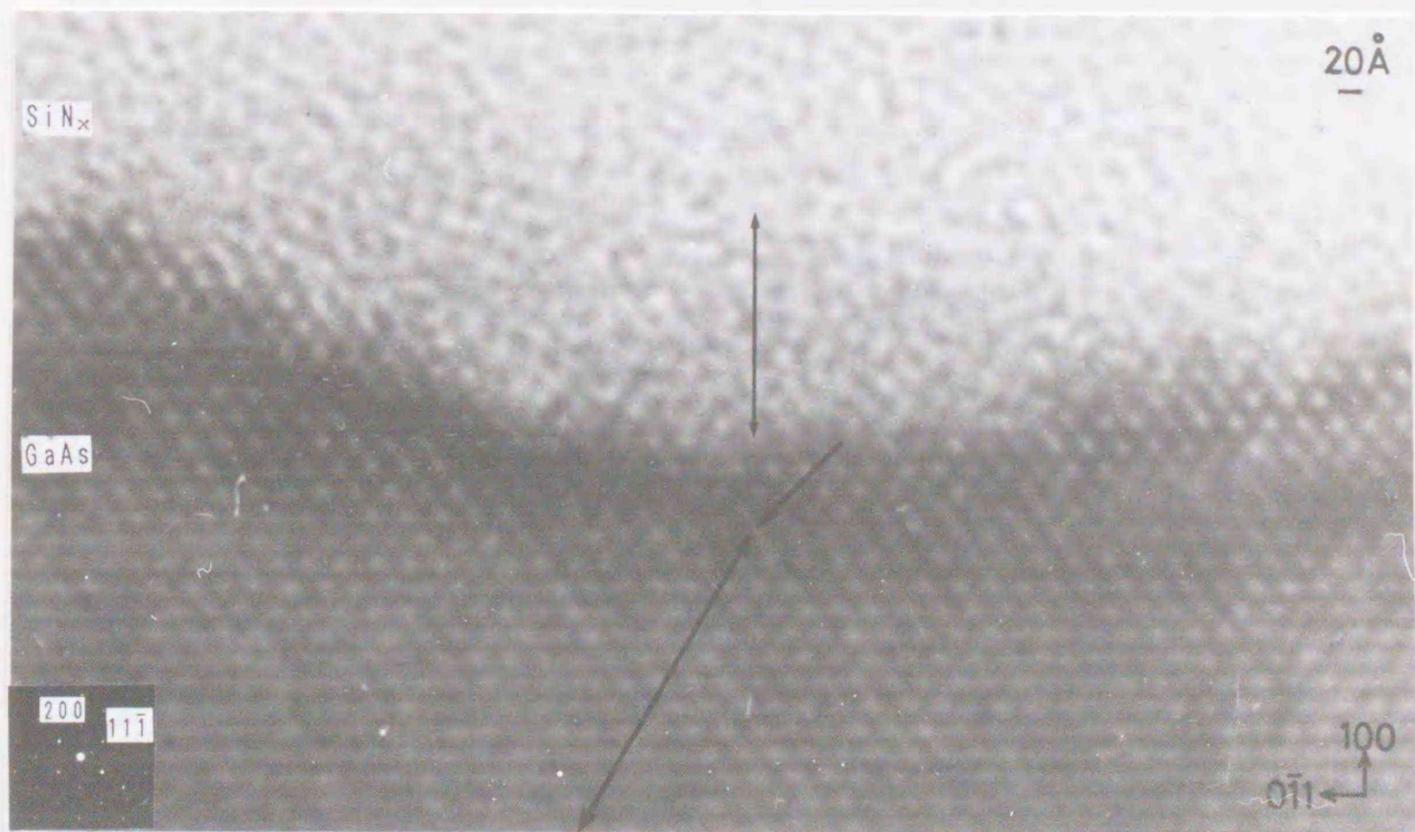


写真3-15. Scherzer focusにおける結晶構造像

高分解能電顕の対物レンズや光源の性能から理論的にGaとAsの原子位置を区別することは出来ないが、このartifact像ではzinc blendタイプの結晶の(110)投影原子配列の特徴的な鎖状配列モデルと非常に良く似たコントラストを呈していた。写真から白点コントラストがちょうど中間部でGaとAsの二つに区別できるようにくびれていることがわかる。しかしながら、注意深くその原子配列の角度関係を調べると[100]方向に縮んでいることが確認できた。光回折の結果、電子線回折像との角度関係がわずかばかりずれていた。また、正しい光軸の状態での計算機シミュレーションではこのような像は現れなかった。これを元に応力の緩和を論じると大変な間違いを侵すことになる。第二章で述べたように入射電子線方向の試料厚さが厚いときや光軸のずれ、あるいは晶帯軸から僅かにずれることによってこのような理論分解能を越えた多波格子像がたまに観察されることがある。



写真 1-10: 結晶の(110)投影原子配列像

### 3. 5 InP/native oxide界面

#### 3. 5. 1 試料の作成方法

基板は $n^+$ InP(100)単結晶を用いた。陽極酸化条件は、以下の通りであった。AGW電解液(3%酒石酸:プロピレングリコール=1:9)の溶液中において、電流密度:0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度でnative oxide層が880nmになるまで陽極酸化を行なった。陽極酸化を行ったウエハをクロスカット法により50 $\mu$ m程度の薄膜とした。アルゴンイオンミリング装置を用いてアルゴンイオンを照射角13°、加速電圧4keVの条件において観察したい部分に穴が開くまで研磨し、HRTEMによる{110}断面観察するための $\phi$ 3mmディスク試料とした。InPは、アルゴンイオンによるイオンミリングで多数の欠陥が導入されることが知られている。これは、InPのアルゴンイオンによる損傷の閾値が低いこととIII族元素のInやV族元素のPがスパッタされた後、僅かに残留している酸素によって酸化された酸化物が再び清浄な表面に付着するからである。これらの欠陥はisland(微少欠陥集合体)やモアレ像となって現れる。写真3-16. に極低倍の(110)投影断面明視野像を示す。

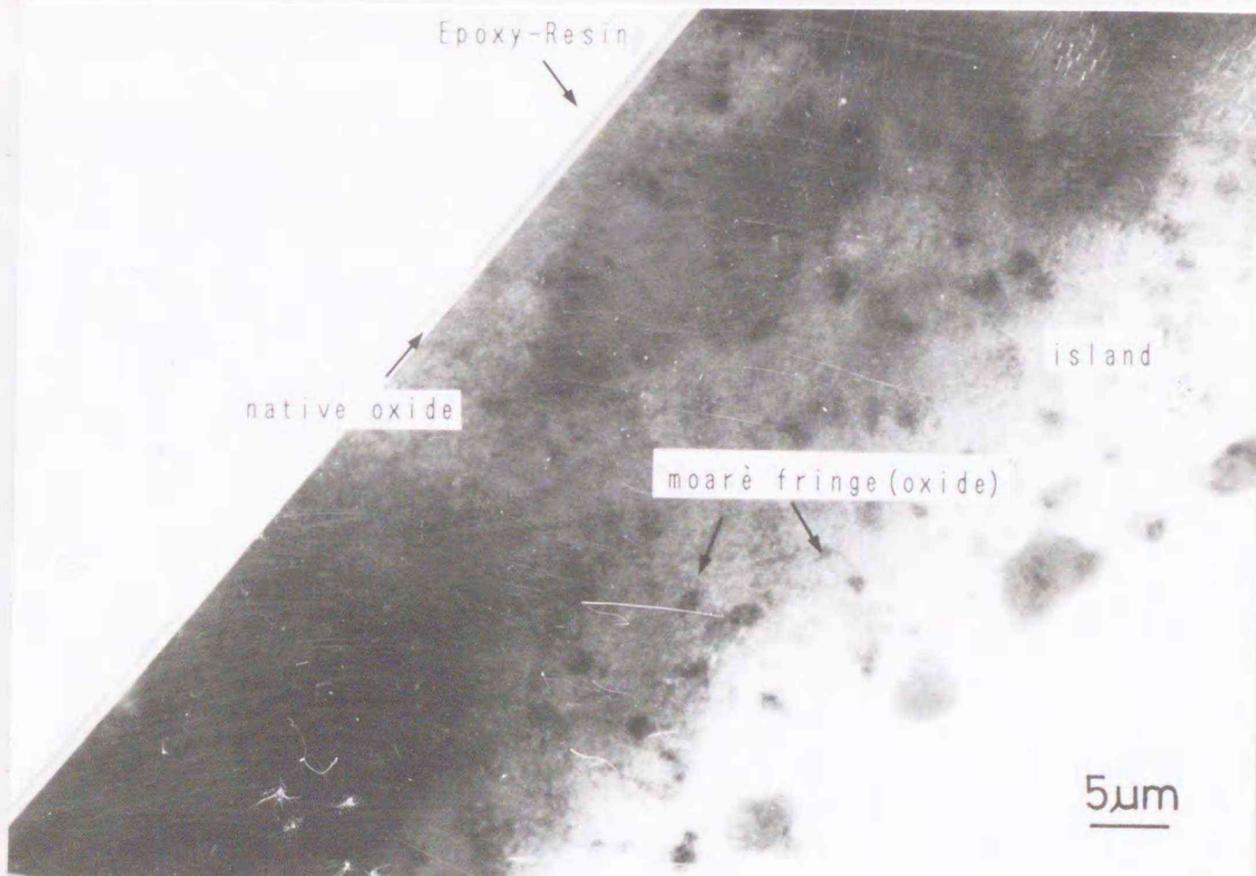


写真3-16. 極低倍の(110)投影断面明視野像

そこでアルゴンイオンを用いて本研究では研磨方法に工夫を加え通常アルゴンイオンミリング装置で良好な薄膜観察を行うことが出来た。試料は、研磨中のだれや観察領域を確保する目的で通常絶縁膜が形成されている側を互いに向かい合わせて接着する。イオンミリングの時もその接着面が中心にくるようにする。本研究では、接着面を少し偏芯させて研磨し基板側が薄くなった時点で中心に接着面がくるようにした。その結果、スパッタされて再付着する酸化物の多くが基板側の薄い部分に付着し、観察したい界面近傍の汚染が減少した。写真上に示したが、薄い基板側に多くモアレ縞やislandが観察できた。しかしながら、若干の汚染は避けられず沃素を用いたイオン研磨などの新たな方法の開発が望まれた。

高分解能観察には、日本電子製:JEOL2000EXを用いた。そして、イオンミのリングで穴の開いた界面近傍の薄膜部分(およそ5nm~10nm)を正焦点位置(just focus)から不足焦点(under focus)側へScherzer focus前後までthrough focus法により観察した。

### 3. 5. 2 InP/native oxide (110)断面多波格子像観察結果

写真3-17. にInP/native oxideの(110)断面多波格子像を示す。

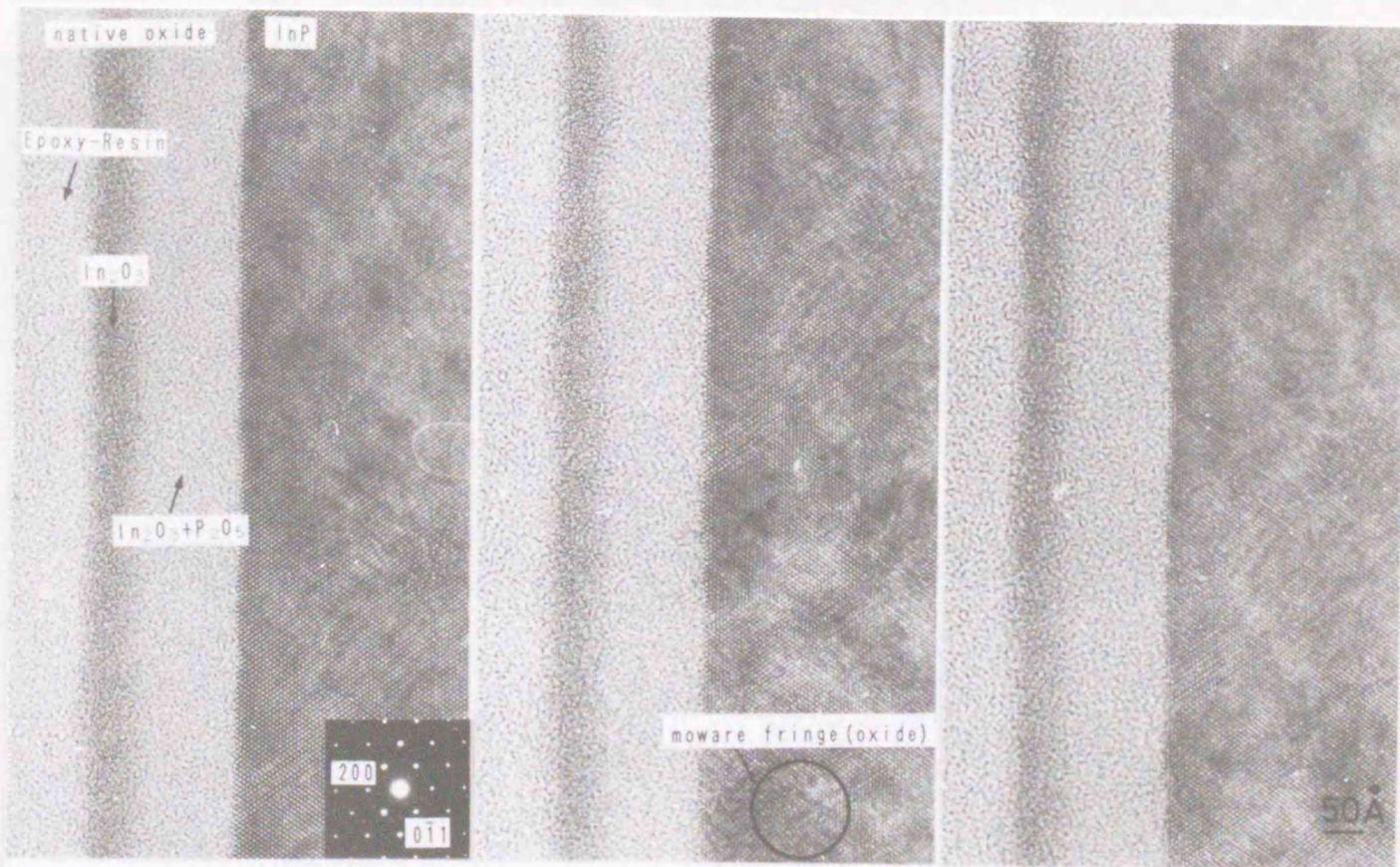


写真3-17. InP/native oxideの(110)断面多波格子像(moire fringe, island)

この領域はモアレ縞やislandが多かった界面である。多波格子像の撮影条件は電子線回折像に示した。透過波と(111)及び(200)回折波まで対物絞りで取り込んだ。写真左から、正焦点付近、Scherzer focus値付近、更に不足焦点とスルーフォーカス撮影を行った。高分解能電子顕微鏡の点分解能は、(110)投影のInとPの格子位置を区別できるほど良くないために、ホワイトドット(白点コントラスト) InとPの原子位置を示している。陽極酸化法による界面は、原子レベルで非常に制御されているように観察された。基板側に歪コントラストや原子配列の乱れを示すホワイトドットは観察されなかった。陽極酸化膜側にも非晶質の組成の違いや結晶質が存在するかのようコントラストは観察されなかった。界面から表面に向かってGaAsに比較して均質な絶縁膜であるように観察できた。InPの陽極酸化膜の組成は $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ を主体とする混合物であるとされてきた。<sup>12)</sup> 今回の実験には、XPS法による結果が参照された。XPSでは、基板と接する酸化膜は $\text{In}_2\text{O}_3$ 、表面は $\text{In}_3(\text{PO}_3)_x$ を主体とする組成であると考えられた。高分解能電子顕微鏡に付属するEDX装置による組成分析の結果、EDXの結果からだけでは化合物の形を決定することは出来ないが、XPSの結果と同様に表面近傍のコントラストの高い領域ではPが界面に接する層に比べ検出された。写真3-18. にInP/native oxideの欠陥やモアレ縞のない領域の(110)断面多波格子像を示す。

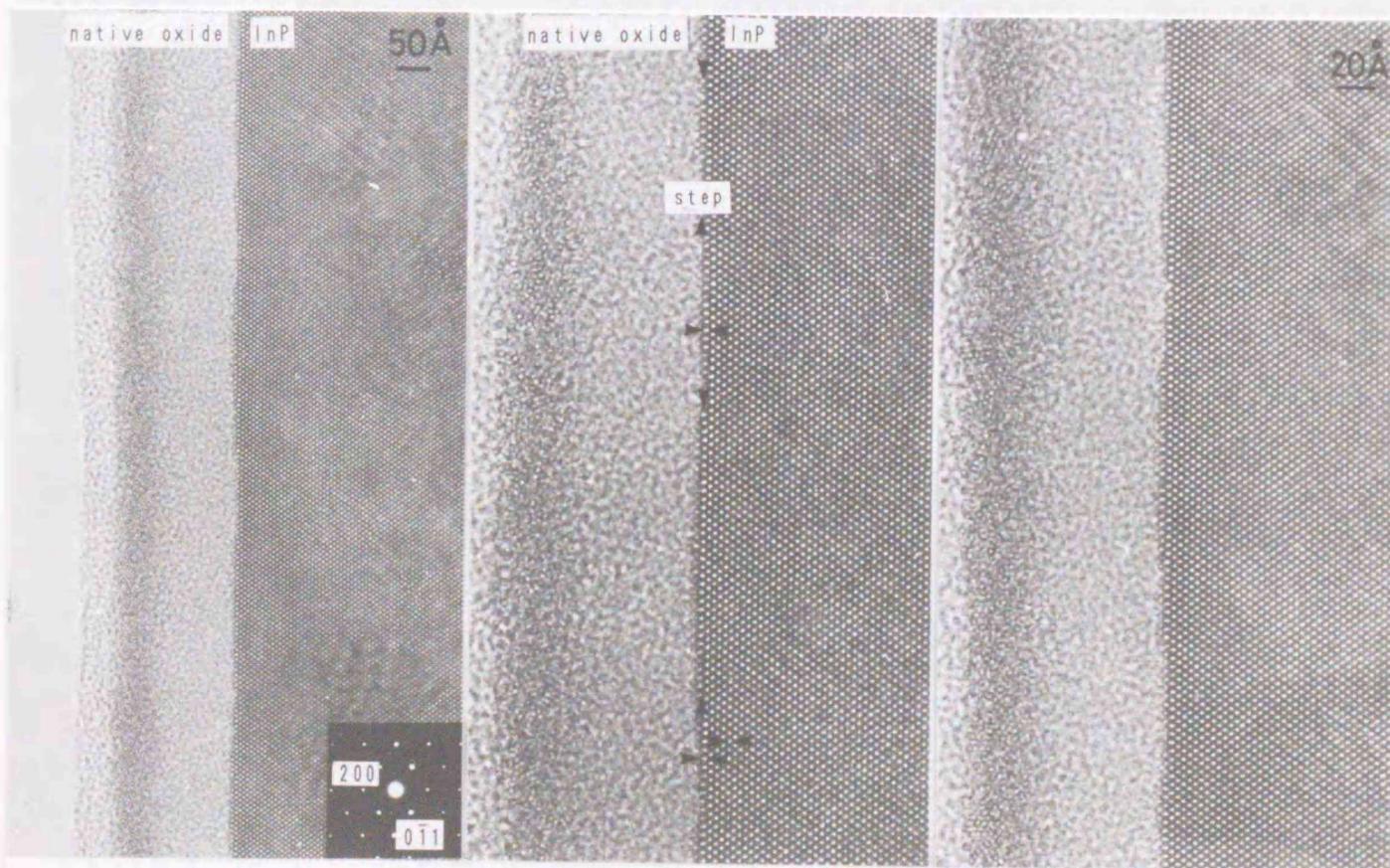


写真3-18. InP/native oxideの(110)断面多波格子像(damage free)

a、b、cとunder側に焦点はずれ量が増加する。基板側の原子位置に対応するホワイトドットが非常に**写真3-17**の多波格子像に比べ鮮明に観察できた。多波格子像の撮影条件は電子線回折像に示してある。界面は非常に平坦であるが矢印で示したように階段状のステップが $[0-11]$ 方向におよそ30原子周期で観察された。InPの陽極酸化膜は無定型の混合酸化物<sup>1,2)</sup>であると考えられているのでその構造を決定できない。そのために、超格子半導体のように明確な格子不整合の量を算出できない。しかし、cubic typeの $\text{In}_2\text{O}_3$ とは最低でも10%の格子不整合が存在する。つまり界面がミスフィット転位の導入がない状態で形成されるには、弾性限界を越えたかなりの格子不整合緩和を何らかの形で行う必要がある。

**写真3-19**にScherzer focus付近のInP/陽極酸化絶縁膜界面付近の結晶構造を示す。

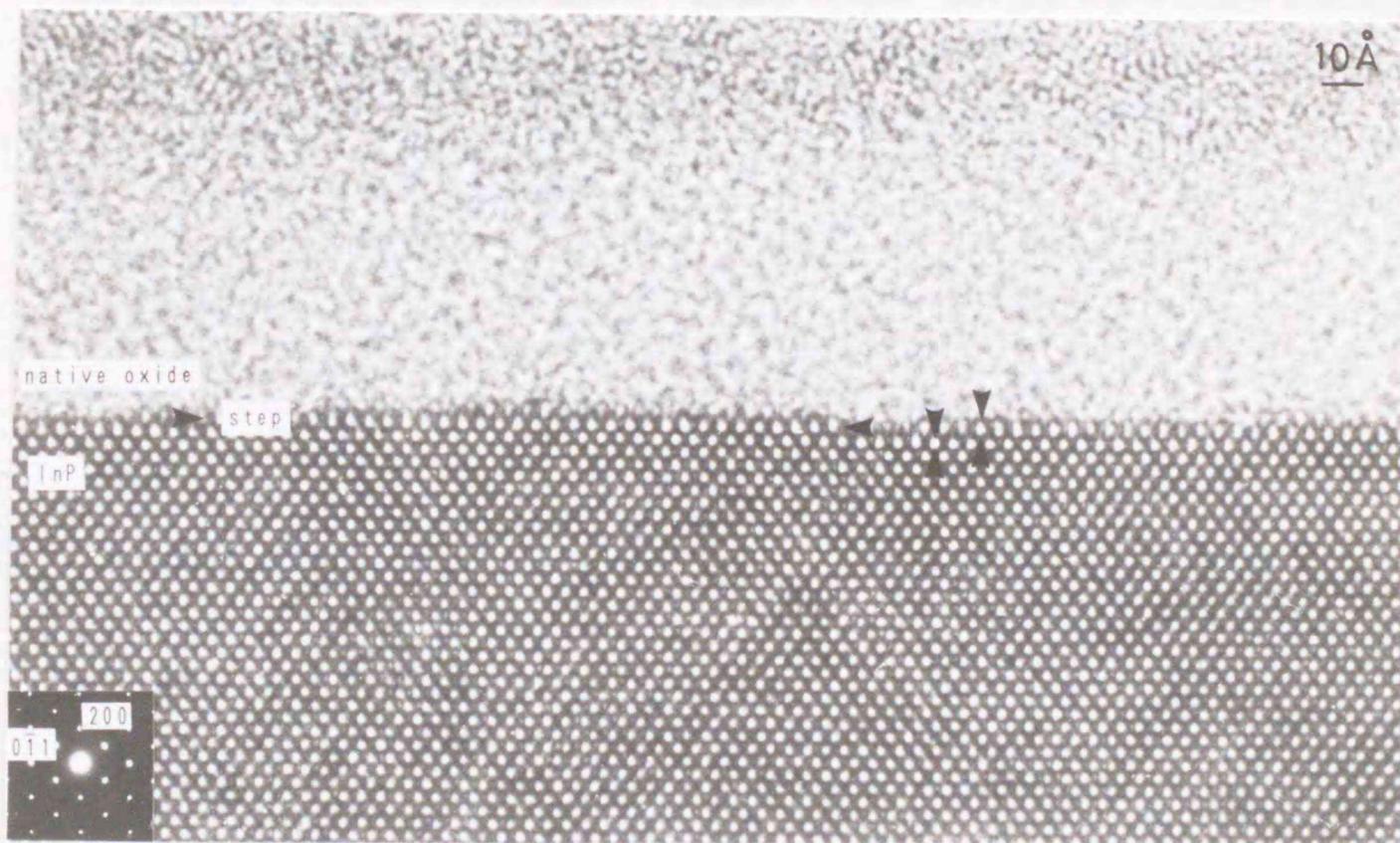


写真3-19. Scherzer focus InP/native oxide界面の(110)断面結晶構造像

下側がInP基板、上側が陽極酸化膜である。基板側において、ホワイトドットが(110)投影原子配列モデルのInとPの原子位置に対応する。界面近傍の基板側のホワイトドットに注目すると、InP基板と酸化膜が接する第一層が $[0-11]$ 方向には幅が広がらないで酸化膜形成方向である $[100]$ 方向にに対してかなり延びていることが確認できた。この観察結果からだけでは、界面の第一層は基板側と比較して堆

積方向に格子が延びているとしか考えられない。そのため、その界面構造をモデル化し計算機シミュレーションによる検討を試みた。一方、基板内部の格子欠陥については有為な差異は観察されなかった。

### 3. 6 GaAs/SiO<sub>2</sub>界面

#### 3. 6. 1 GaAs/SiO<sub>2</sub>試料作成法

絶縁膜の形成に比較的欠陥の導入が少ないとされる堆積法を用いてきた。陽極酸化法では酸化初期表面の影響は少ないが表面の濡れ性などが問題となった。また、プラズマCVD法では低温プロセスであるに関わらず、界面近傍の欠陥は非常に多く存在した。これからもわかるように界面の構造はその形成プロセスによるとこころが大きいと考えられた。そこで形成プロセスの違いや絶縁膜種による違い等を更に考慮するために、一般的な熱CVD法によってn type (100)GaAs基板の上にSiO<sub>2</sub>を20μmまで堆積し、その界面構造の評価解析を試みた。SiO<sub>2</sub>を堆積したままの試料を今後as-depositと呼ぶ。界面に残留すると考えられる歪や原子の乱れを緩和するために水素雰囲気中で焼鈍を行った。この試料を今後annealedと呼ぶ。クロスカット法を用いて界面の(110)断面観察を行った。また、界面近傍層における格子不整合の緩和機構に関して計算機シミュレーションによる検討を行った。

#### 3. 6. 2 as-deposit SiO<sub>2</sub>/GaAs界面の(110)断面多波格子像観察

##### as deposit(2000Å)

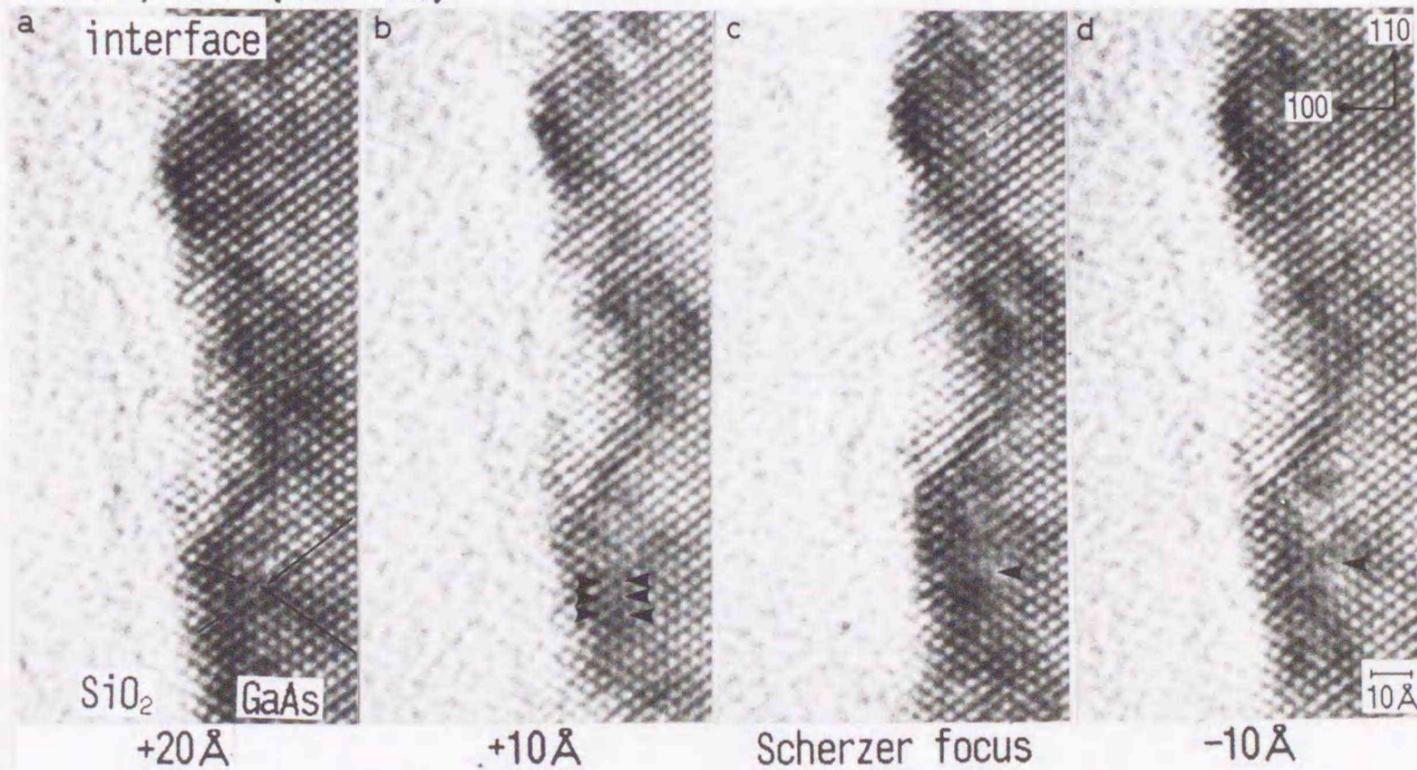
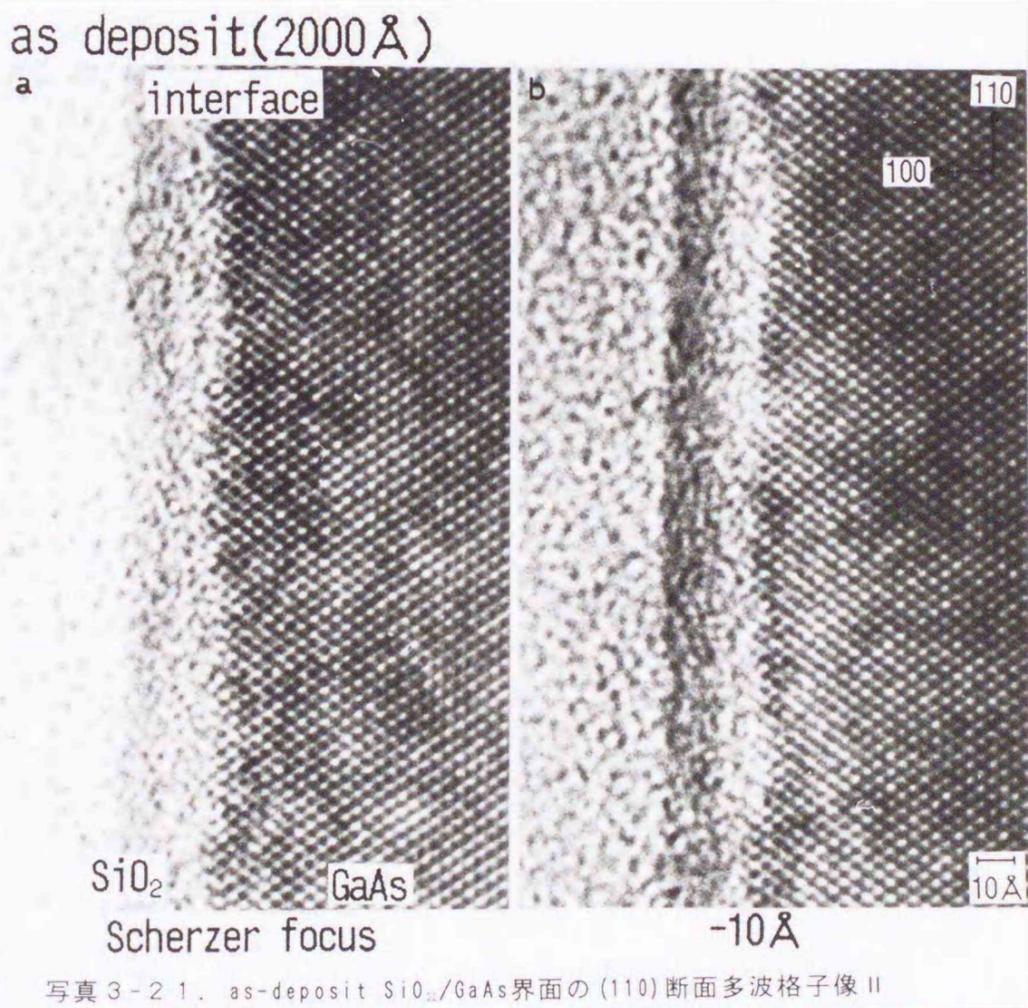


写真3-20. as-deposit SiO<sub>2</sub>/GaAs界面の(110)断面多波格子像 I

写真3-20. にas-deposit  $\text{SiO}_x/\text{GaAs}$ 界面の(110)断面多波格子像を示す。  
 aからdに行くに従い焦点はずれ量がunder側に増加する。cはScherzer focus条件における結晶構造像である。界面は、プラズマCVDによって $\text{SiN}_x$ を堆積したときと同じようにラフな状態であった。また、界面には歪を示すコントラストが観察された。焦点はずれ量によって原子配列を示すホワイトドットが消滅したり現れたりする領域が界面に存在した。これは、マトリックスに対して晶帯軸照射となるように観察しているので、原子配列が乱れた領域はその条件からはずれているので焦点はずれ量によってそのコントラストが現れたり消滅したりすると考えられる。一方、同じ試料の異なる領域の観察において界面と接する $\text{SiO}_2$ 側により濃いコントラストが観察された。写真3-21. にその領域の多波格子像を示す。



その領域の界面は、前述に比べフラットであった。そのため、酸化膜が異なる組成ではないだろうかと予測し、EDX分析を行った。写真3-22. に分析結果とその領域の低倍写真を示す。①の領域はマトリックス、②はコントラストが濃い酸化膜、③はラフな界面のコントラストと同じ酸化膜である。結晶構造像の観察される領域は、非常に薄いのでEDXによる特性X線の検出量が少ない。しかし、コントラストが異なる②の領域にGaをバックグラウンド以上の強度として検出する事が出来た。もし、これが電子線の試料中における散乱から引き起こされるボトム効果によって基板側の励起されたX線のスペクトルを検出しているならば、GaとAsの強度はほぼ同数でなければならない。しかし、Asはバックグラウンド程度であったためGaは界面に接する酸化膜側に存在することは明かである。以上のような実験結果から、 $\text{SiO}_2$ 堆積中にGaAs表面でAsの蒸発、Gaの $\text{SiO}_2$ 層への拡散あるいはGaの酸化物が生じたと予測できる。GaAsをdry-processによって酸化させた場合、酸化膜にAsよりGaが多く検出される。これは、Asの真空蒸気圧が低いことや加熱によって分解して単体となってしまいうためと考えられる。熱CVD法でも同じような現象がGaAsに起これば、基板に接する $\text{SiO}_2$ にGaが検出されることは、理解しやすい。しかし、界面に接する基板表層部におけるGaの減少あるいはAsの減少は有為な差として検出できなかった。その結果、界面においてその組成における結晶構造の最適化、つまりより安定な結晶構造へ格子不整合の緩和が生じたと考えられた。その結果、界面はフラットになったと考えることが出来る。

as deposit(2000Å)

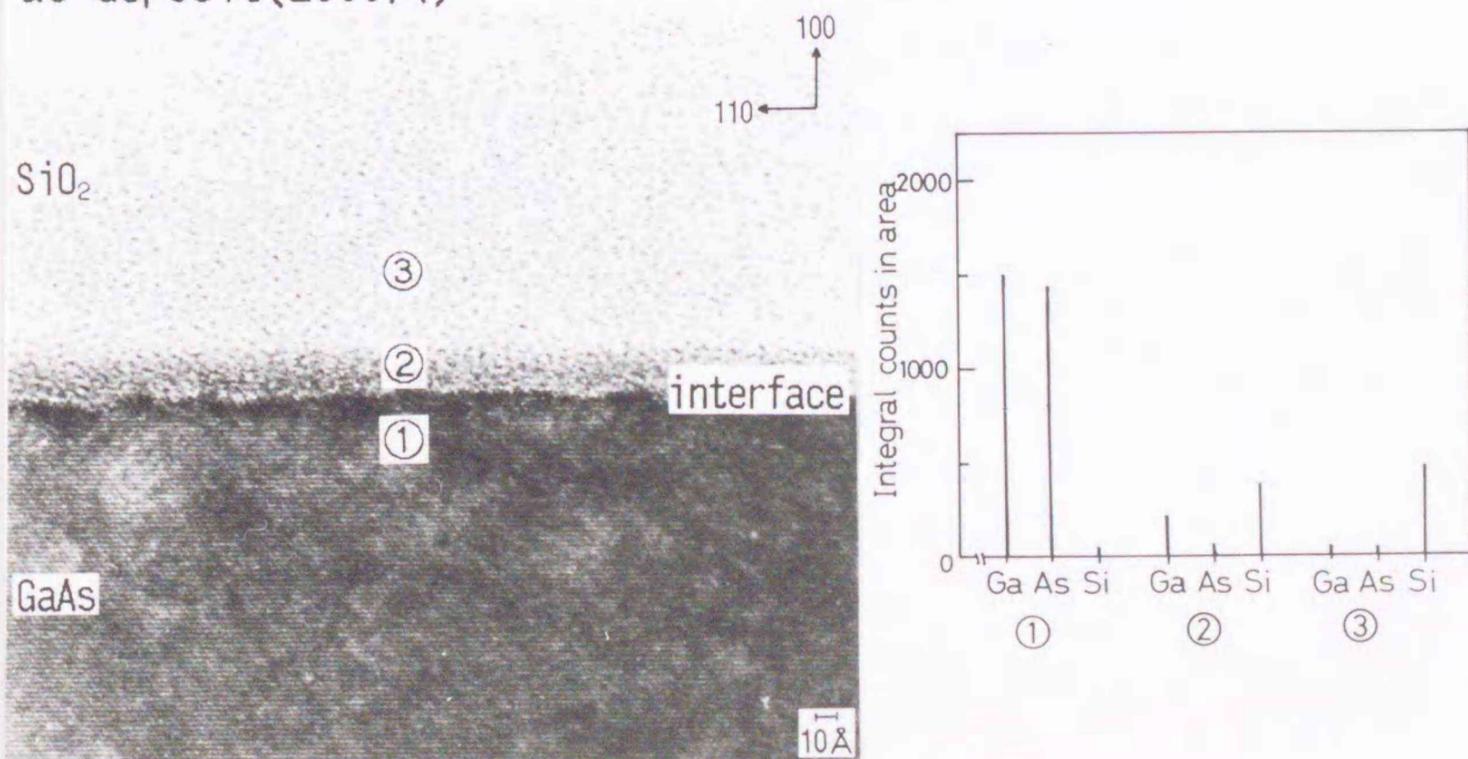


写真3-22. 分析結果と低倍写真

3. 6. 3 annealed SiO<sub>x</sub>/GaAs界面の(110)断面多波格子像観察

写真3-23. にannealed SiO<sub>x</sub>/GaAs界面の(110)断面多波格子像を示す。  
annealed(850°C, 20min)

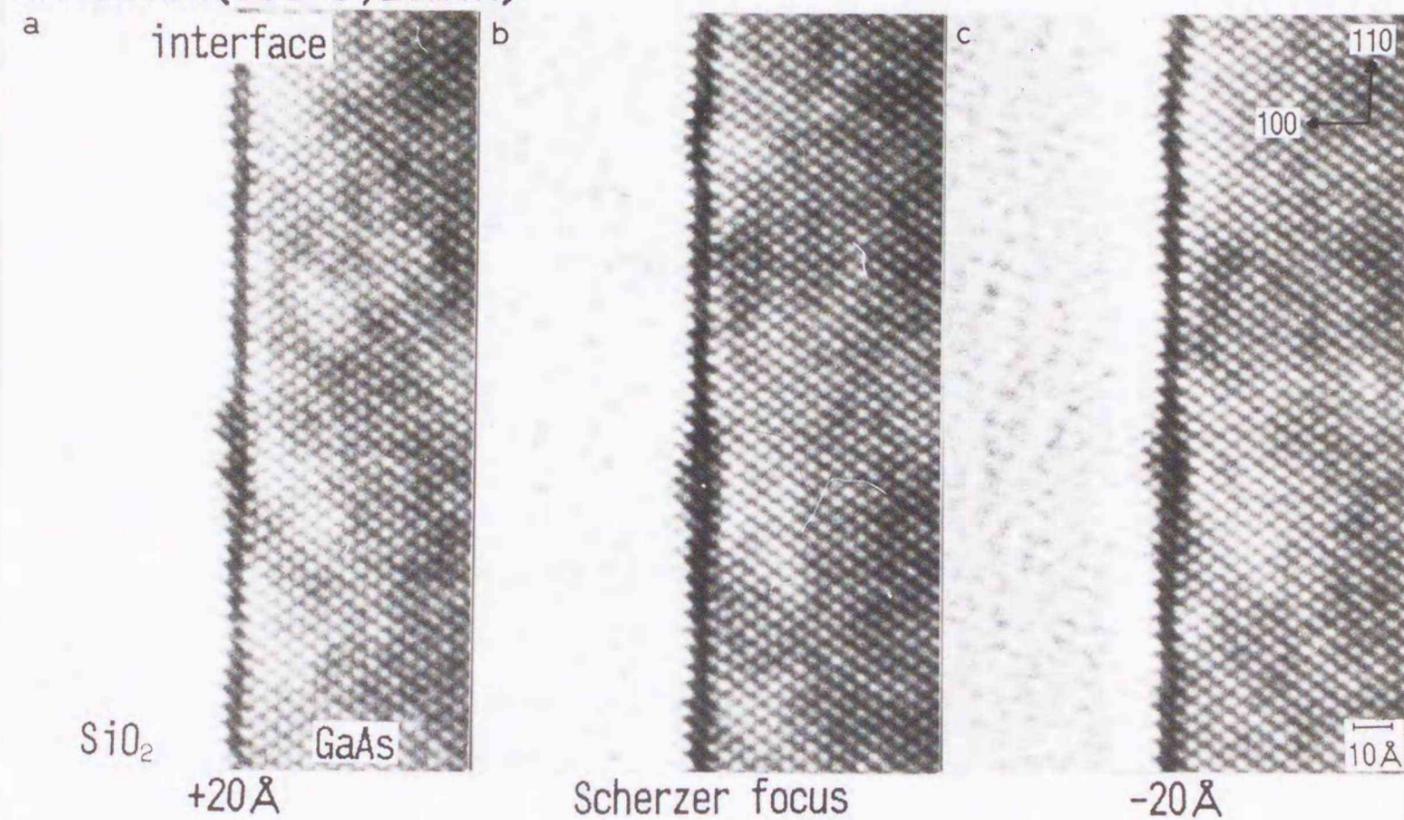


写真3-23. annealed SiO<sub>x</sub>/GaAs界面の(110)断面多波格子像

aからcに行くに従い焦点はずれ量がunder側に増加する。bは、Scherzer focus条件における結晶構造像である。界面は、焼鈍によってフラットに改善された。as-depositで観察された二重酸化膜や界面に接する基板側の原子配列の乱れを示すコントラスト領域は観察できなかった。界面は、濃いコントラストを示す帯によって酸化膜と基板側に分けられているのが観察された。また、帯の酸化膜側には基板においてGaとAsの格子位置を示すコントラストと同じホワイトドットが観察された。

### 3.7 結言

この章では、半導体/絶縁膜界面の結晶構造評価について論じている。熱酸化法によるSi/SiO<sub>2</sub>界面、及び陽極酸化法による化合物半導体とその自己酸化膜界面、プラズマあるいは熱CVD法によって絶縁膜を堆積するGaAs/SiN<sub>x</sub>界面やGaAs/SiO<sub>2</sub>界面の構造評価に高分解能電子顕微鏡法を適用した。半導体/絶縁膜界面付近の構造は、その作成条件や半導体と絶縁膜の組合せによって著しく異なることが、半導体/絶縁膜界面に垂直な断面観察によって明かとなった。また、界面近傍には多くの原子の乱れ（正規の格子位置からのズレや点欠陥）が集中していることが観察された。この原子の乱れは、半導体と絶縁膜の格子不整合によって起こると考えられた。そこで、第三章で得られた知見を基に次の第四章においてその界面構造の定量的な評価を計算機シミュレーションを用いて試みた。

第三章では、高分解能電子顕微鏡法によって観察された結晶構造像から界面構造の評価を行った。それぞれの界面に関する現象として共通する以下のようなことが明かとなった。

1. 界面には半導体基板と絶縁膜間の格子不整合が原因と考えられる歪が集中していることが観察された。界面に存在する歪の周りには原子配列の乱れなどの欠陥が存在していた。
2. 界面の高分解能電顕観察によって自己酸化膜を形成する方法が、絶縁膜を堆積する方法より界面の構造を原子レベルで制御し易いと考えられた。
3. 界面に存在する格子不整合による歪（ダングリングボンド等の結合の乱れから生じると考えられる欠陥）を回復するにはアニール（水素焼鈍）が有効であると考えられた。
4. 酸化膜は全て非晶質であった。

次に、それぞれの半導体/絶縁膜界面の高分解能電子顕微鏡観察によって明らかになったことを記す。

5. Si/SiO<sub>2</sub>界面は、(110)投影において1~2原子に相当する界面ステップが存在した。このコントラストは、基板側のSi原子位置と対応するコントラストと異なり、その<110>方向の配列は基板に対して不規則に伸縮していた。これは、界面に

原子配列や結合状態がマトリックス基板と異なっていることを現していると考えられた。

6. GaAs/native oxide 界面は、as grownでは多くの歪が集中し凹凸のあるラフな状態であることが(110)及び(100)断面観察から確認できた。界面の歪は、1nm幅の領域に集中していた。水素焼鈍によって界面の歪は緩和されたが、界面に接する基板表層の原子配列は $\langle 112 \rangle$ 方向に若干傾斜していた。これは、ダングリングボンドに水素が結合することによってその原子がより安定な格子位置に緩和したためであると考えている。

7. InP/native oxide界面は、化合物半導体の中では、原子レベルで制御された良好な界面を形成していた。界面に2分子程度の高さのステップが存在した。そのコントラストは、基板の原子位置と対応する白点に比べ[100]方向に伸びていた。その他の欠陥は、確認できなかった。陽極酸化膜は、基板と接する側にPの濃化が確認できた。これは、XPS法による界面近傍の組成は $\text{In}(\text{PO}_3)_x$ 、表面は $\text{In}_2\text{O}_3$ であるという結果と一致する。

8. GaAs/ $\text{SiN}_x$ 界面は、200nm周期で $3\mu\text{m}$ の振幅を持ったうねりが観察された。その周囲は歪コントラストで覆われ、鮮明な多波格子像が撮影できなかった。プラズマCVDで作成された $\text{SiN}_x$ 自身の内部引っ張り応力は、通常に比べ $2 \times 10^9 \text{dyn/cm}^2$ と低く、また水素を多く含んでいる。一方、RBS法による膜の組成分析ではGaやAsが界面近傍に検出された。そのため、両者の格子不整合によって界面がラフになっていると考えるよりは、プラズマによるスパッタあるいは表面層が窒化膜へ拡散したのではないかと考えられた。

9. GaAs/ $\text{SiO}_2$ 界面は、プラズマCVD法による窒化膜と同様にラフであることが確認された。また、EDX分析の結果表面層のGaが堆積したシリカ側へ拡散していると考えられる領域が観察された。その界面は他に比べフラットであった。ラフな界面は焼鈍によって改善された。

図3-7. にそれぞれの半導体/絶縁膜の界面準位密度の測定結果を示す。界面の高分解能電子顕微鏡観察から定性的に原子レベルで良く制御されていると考えられた順に列記すると以下のようなになる。原子レベルで制御されていると考えられるものの順に、Si/ $\text{SiO}_2$ 、InP/native oxide、annealed GaAs/ $\text{SiO}_2$ 、annealed GaAs/native oxide、as grown GaAs/native oxide、as deposit GaAs/ $\text{SiO}_2$ 、

GaAs/SiN<sub>x</sub>となった。前述した界面準位密度の測定結果と照らし合わせると、その界面構造が原子レベルで制御されている系ほど界面準位密度の発生が抑えられており、電気的特性は良好であると考えられた。格子不整合が大きいGaAs/SiN<sub>x</sub>では弾力的な原子位置のシフトだけでは歪応力の緩和が出来なくなりミスフィット転位が導入されると考えられた。これは、界面近傍に存在する原子の乱れが界面準位密度を発生させると主張する統一DIGSモデルを支持する結果であると言える。

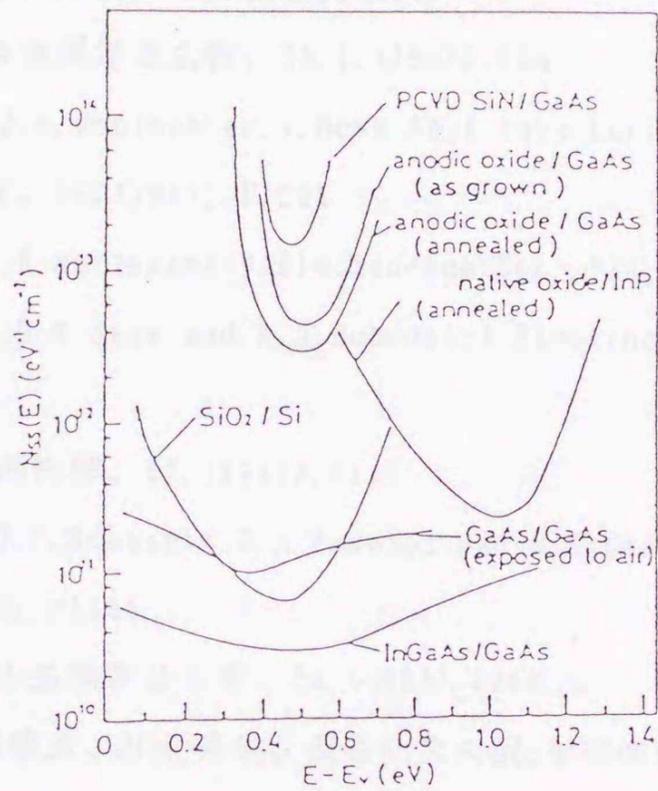


図3-7. 半導体/絶縁膜の界面準位密度

参考文献

- 1) 岩田誠一: バウンダリー、6, 6 (1990), P67
- 2) H. Hasegawa and T. Sawada: J. Vac. Sci. Technol., 16, (1979), P1478
- 3) H. Hasegawa and T. Sawada: IEEE Trans. Electron Devices ED-27, (1980), P863
- 4) 上田良二編: 電子顕微鏡、共立出版、(1982)
- 5) 市野瀬英善: 日本金属学会会報、25, 1, (1986), P24
- 6) A. Ourmazd and J. A. Rentschler, J. Vac. Sci. Technol.: Appl. Phys. Lett., 53, (1988), P743
- 7) 上田修: 応用物理、56, (1987), P1201
- 8) H. Hasegawa and H. Hartnagel: J. Electrochem. Soc., 123, (1976), P713
- 9) D. J. Coleman Jr. D. W. Shaw and R. D. Dobrott: J. Electrochem. Soc., 124, (1977), P107
- 10) 長谷川英機: 応用物理、47, (1978), P441
- 11) C. D. Thurmond G. P. Schwartz G. M. Kammlot and B. Schwartz: J. Electrochem. Soc., 127, (1980), P1366
- 12) 長谷川英機: 日本金属学会会報、24, (1985), P748
- 13) S. M. ジー、南日康夫、川辺光央、長谷川文夫訳: 半導体デバイス、産業図書

## 第四章 計算機シミュレーションによる 界面構造の解析

### 4.1 はじめに

従来のX線回折法は、結晶内の平均的な構造を精密に測定するのに非常に有利であるが、任意の極微小領域の構造解析には不適であるという欠点がある。これに対しHRTEM法は半導体デバイス研究での界面のような極微小領域の結晶構造解析を可能にし、電子線回折像及び全体的な組織像の他に、結晶内の原子配列に対応した結晶構造像が直視できるなど、原子レベルの極微小領域の構造解析に非常に有効であることは前述した通りである。

結晶構造像は、照射された電子線が結晶内において散乱し、結像面上で透過波と回折波が干渉することによって出来る結晶内の原子ポテンシャル（電子分布： $\phi$ ）に比例した実像（原子の投影像）であるが、この結晶構造像は実際の原子配列とは一義的に対応しないため、結晶構造像から原子配列を予測し、得られた結晶モデルを用いて結像理論による像計算を行う必要がある。最終的に結晶構造像と計算機シミュレーション像とを比較検討することによりその妥当性を判断しなければならない。計算機シミュレーションを行う場合、結晶格子の座標（ユニットセルモデル）を決定しなければならない。一般に位相格子における散乱過程の計算を容易にするためにユニットセルモデルの結晶構造はその特徴を現す最小の単位格子であり、さらに面対称である必要がある。また、その格子の大きさによって励起される回折波の次数を決定しなければならない。そのため、異相界面の構造解析を実行するに際し問題となる結晶モデルのユニットセルの大きさを検討することを本研究では試みた。今回、非晶質部分における散乱は回折条件を満たさず非弾性散乱のみである、非晶質部分における散漫散乱は結晶構造像の結像に寄与しないと仮定した。また、界面における回折効果は無視できるとした。以上の仮定をもとに、非晶質部分を空間と仮定し計算を行うことによって煩雑な非晶質部分の非弾性散乱項を省くことを試みた。また、位相界面における欠陥や原子配列を解析する場合に最適な仮想超格子のユニットセルの大きさを決定することを

試みた。この章では、実際の高分解能像の観察結果とその界面で格子不整合が如何にして緩和されているかについて計算機シミュレーションを行なった結果について論ずる。

#### 4. 2 計算機シミュレーションの方法

本研究では、高分解能電子顕微鏡像の検証に一般的に広く使われているMulti-slice法を計算機シミュレーションに採用した。Multi-slice法は、他の計算機シミュレーション法であるBethe法に比べ欠陥を考慮したユニットセルを考慮することが出来るので有利であると考えられる。この高分解能像計算プログラムを大型計算機センターのHITAC S-820で使用し高分解能電子顕微鏡像のシミュレーション計算を行った。一条件（入射電子線方向の試料厚及び焦点はずれ量、高分解能電子顕微鏡の光学定数）のシミュレーション像の計算に要する時間は、およそ10分であった。

#### 4. 3 高分解能電子顕微鏡の光学定数について

InP/native oxide界面の観察に用いたJEOL2000EXの電子顕微鏡の光学定数は以下の通りであった。Scherzer focus値は、第二章で記した位相コントラスト伝達関数の計算結果から、結晶構造像の結像に寄与する回折波の強度がunder focus側で最大( $\sin 2\pi \chi = -1$ )になる値を参考に決定した。色収差や電子線の照射開き半角については、明確に実験データから求められないのである程度幅を持たせて計算を行い高分解能電子顕微鏡像と良く一致するものを選んだ。

- ・ 加速電圧:  $E=200\text{keV}$
- ・ 球面収差:  $C_s=0.7\text{mm}$
- ・ 色収差による焦点ぼけ量:  $C_0=5\text{nm}\sim 10\text{nm}$
- ・ 電子線の照射開き半角:  $\alpha=0.02\text{mrad}\sim 0.04\text{mrad}$
- ・ 対物絞りの逆空間での半径:  $a=0.2\text{nm}$
- ・ Scherzer focus値:  $\Delta f_{opt}=45\text{nm}$
- ・ 電圧の安定度:  $10^{-6}/\text{min}$

#### 4. 4 ユニットセル（単位胞）のサイズの決定方法

本研究で用いたMulti slice法による計算機シミュレーションでは、繰り返し計算を簡便化するために鏡対象の結晶モデルを採用した。従来の報告では、酸化膜の部分の非晶質の原子座標も考慮したユニットセルモデルによる計算例がある。しかし、ユニットセルを構成する原子の座標の決定が非常に複雑であること、非晶質の原子配列が信頼性に乏しいことから、本研究ではその方法を用いなかった。ユニットセルモデルは、計算の対象になる結晶の特徴を示す最小の単位胞である。実際の計算ではそのユニットセルを単位胞の六つの $\langle 100 \rangle$ 方向に無限に並進させて積み重ねた結晶を仮定するために、結晶学的に考える単位胞とはその点で異なる。つまり、高分解能像のシミュレーション計算には実際には存在しないような結晶を仮定して行う。この様なユニットセルを用いて計算を行う方法を仮想超格子法という。このとき十分に考慮しなければならないのは、界面を含む非常に大きなユニットセルを用いるのでその小散乱角度に多くのブラッグ反射を取り込むことになる。また、このユニットセルの大きさを慎重に決定しないと並進した周りのユニットセルからの散乱波によってartifact像が現れる。以下に、半導体/絶縁膜界面に計算機シミュレーションを適用した結果について記す。

半導体と酸化膜のような異相界面のユニットセルを考える場合、 $[100]$ 、 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[010]$ 方向のそれぞれのユニットセルの境界は、同質の半導体/半導体界面となるので、通常バルクと同様の像計算と考えることができる。しかし、 $[001]$ 、 $[001]$ 方向においては、その方向に半導体/酸化膜/半導体/酸化膜/・・・という繰り返しになるので、任意の境界（界面）での電子線の干渉による結像だけでなく、その境界から離れた領域からの電子線の回折による干渉効果の結像に対する寄与を考えなければならない。図4-1. に仮定するユニットセルの例として、空間 $\times 3$ +結晶質 $\times 3$ タイプと空間 $\times 1$ +結晶質 $\times 1$ タイプを示す。この様なユニットセルは、仮想超格子と呼ばれる。便宜上計算で使用するユニットセルモデルを3次元に展開したモデル結晶と実在結晶が異なることから、異相界面において異常散乱効果による計算像のartifact（虚像）が予測される。その結果、計算像にそれぞれの相に染みだしたようなコントラストが生じると考えらる。

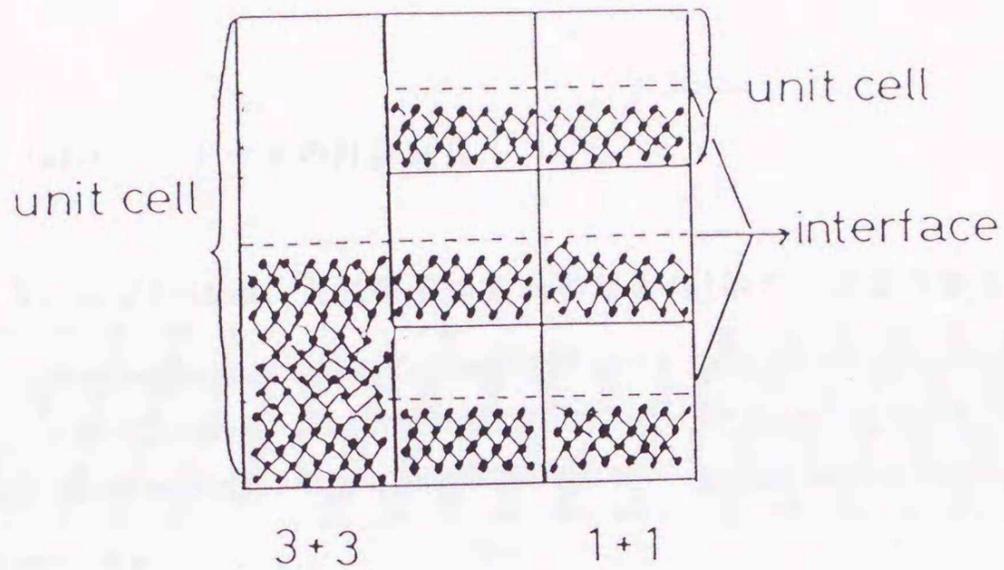


図4-1. 3+3の仮想超格子

本実験では、その様な染みだしの効果による計算像のartifact (虚像) が saturation (飽和) して消滅するまでユニットセルの大きさを変化させて計算を行い適当な大きさのユニットセルの検討を試みた。本計算では特に、陽極酸化膜の部分の原子座標を考慮せず (結晶部分+空間部分) と組み合わせたユニットセルモデルを提案した。以下、(結晶質×1+空間×1) のユニットセルモデルを1+1モデル、(結晶質×1+空間×1) のユニットセルモデルを2+2モデルと呼ぶ。図4-2. にユニットセルのモデルを示す。

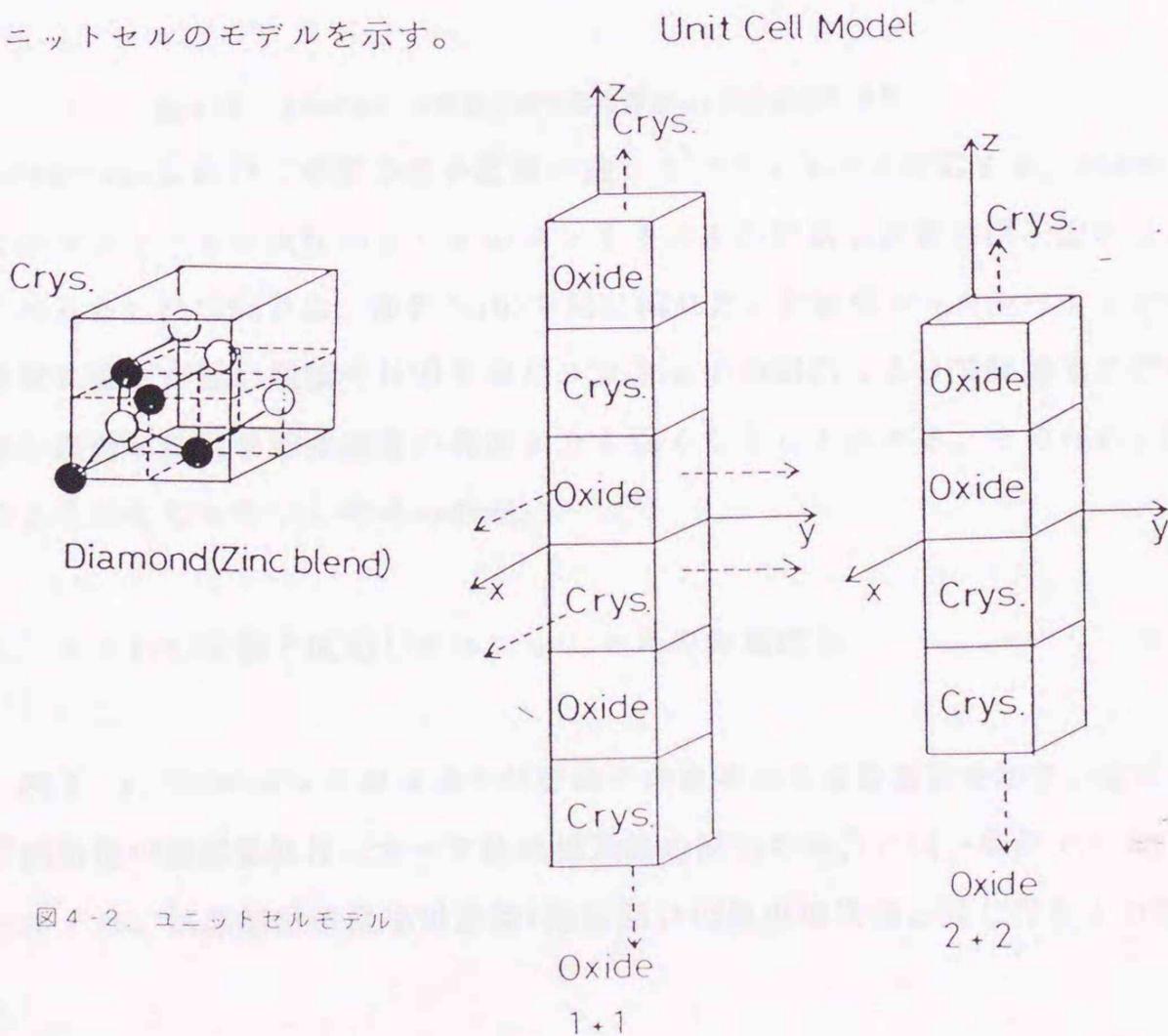


図4-2. ユニットセルモデル

#### 4. 5 InPユニットセルの計算結果

図4-3. に  $\Delta f=45\text{nm}$ 、入射電子線方向の厚さ ( $Z$ ) 依存の計算結果を示す。

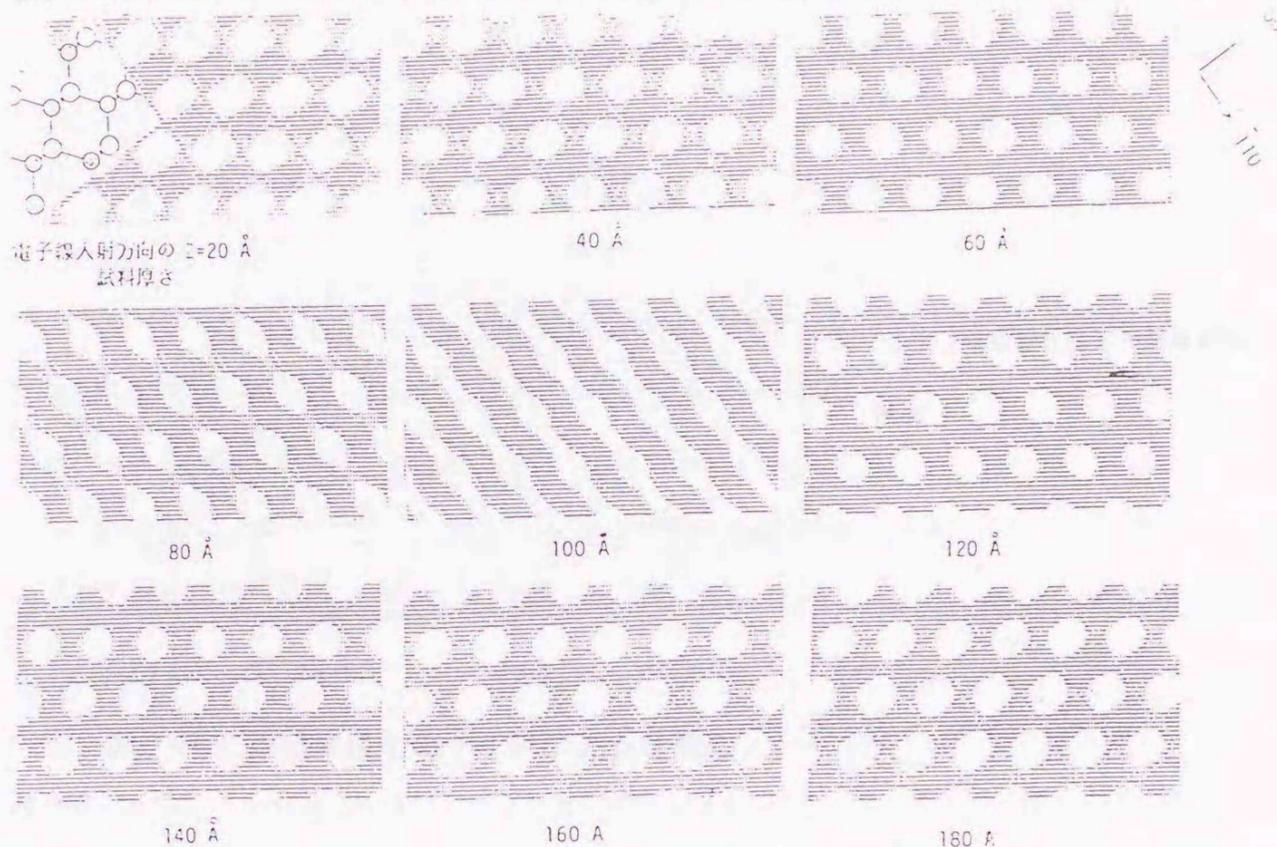


図4-3.  $\Delta f=45\text{nm}$ 、入射電子線方向の厚さ ( $Z$ ) 依存の計算結果

$Z=2\text{nm}\sim 6\text{nm}$ において実際の原子位置が白いコントラストに対応する。 $Z=8\text{nm}$ においてコントラストの反転が生じそのコントラストの形状も実際の原子配列を示さなくなった。 $Z=10\text{nm}$ では、像が $\langle 110 \rangle$ 方向に流れた。計算機シミュレーションの場合、非常に強度が弱い領域では印字のハードウェアの制約によって計算像の強度が実際の高分解能電子顕微鏡像の強度よりも弱くなることがある。そのため、計算像のようにはならないと考えられる。

#### 4. 6 InP/空間と仮定したユニットセルの計算結果

図4-4. にユニットセルのそれぞれの大きさによる計算像を示す。高分解能電子顕微鏡の撮影条件は、すべて結晶構造像の撮影の場合と同一条件である。1+1モデルとは、結晶部分の最小単位胞+結晶部分の最小単位胞と同じ大きさの空間のこ

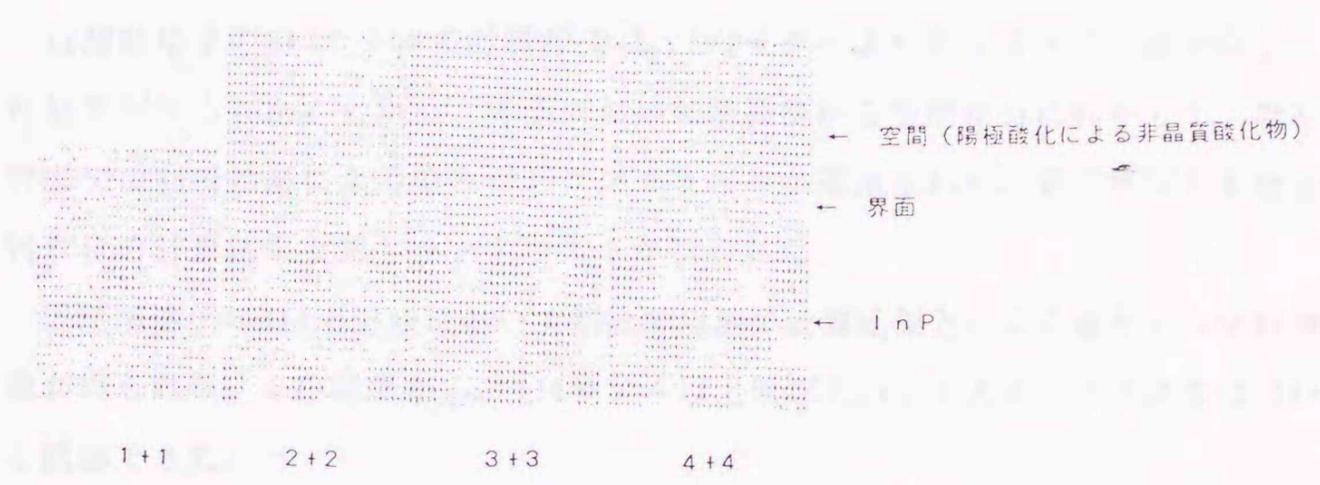


図4-4. 仮想超格子のサイズによる計算像

とである。2、3、と最小単位胞を整数倍して高分解能像のシミュレーション計算を行った。今回、非晶質部分における散乱は回折条件を満たさず非弾性散乱のみである、非晶質部分における散漫散乱は結晶構造像の結像に寄与しないと仮定した。また、界面における回折効果も無視できるとした。以上の仮定をもとに、非晶質部分を空間と仮定し計算を行うことによって煩雑な非晶質部分の非弾性散乱による動学的散乱の計算を省くことを試みた。以下に仮想超格子のサイズによる計算結果について記す。

仮想超格子の1+1モデルの計算像の結果について述べる。前述したように、(110)投影におけるInとPの原子位置がひとつのホワイトドットと対応する。界面から第一層のInPの原子位置を示すコントラストが第二層のそれに比較して低下し、輪郭も第二層に比べ小さくなっていった。これは、計算に用いたユニットセルが十分な大きさを持たなかったため、 $\langle 100 \rangle$ 方向の空間をはさんで次の基板側からの回折波が、結晶構造像に寄与する回折波と更に干渉したためコントラストの減少や輪郭の不鮮明を引き起こしたためと考えられる。第三層以下になると、もう実際の

原子位置とは対応したコントラストを示さなくなった。

仮想超格子の2+2モデルの計算結果は、1+1モデルに比較して界面第一層のコントラストが向上した。さらに、原子位置を示すホワイトドットの輪郭も第二層と同じサイズになった。界面において空間部分へ散乱する事によって実際に原子の投影ポテンシャルが存在しない空間部分に原子があたかも存在するようなartifact像が現れることが予測される。しかし、2+2モデルを用いた計算では界面から空間への回折による染みだした様な計算像は、確認できなかった。

仮想超格子の3+3モデルの計算像では、2+2モデルより更にすべての面で向上した結果が得られた。しかし、界面において基板側から空間部分に向かって、異相界面での回折効果による染みだしコントラストが確認された。第二層以下も結晶質だけの計算結果と同じコントラストが得られた。

仮想超格子の4+4モデルにおいて初めて以前の計算結果となんら変化のない計算像が得られた。この結果から、4+4モデル以上仮想超格子を大きくする必要はないと結論できた。

今回の実験結果から、空間+結晶質という異相界面の計算機シミュレーションで用いるユニットセルのサイズは、結晶質×3+空間×3モデルが妥当であるという結論を得た。

#### 4. 7 結晶質×3+空間×3ユニットセルを用いたInP/native oxide界面の計算結果

高分解能電子顕微鏡像からInP/native oxide界面は、陽極酸化膜形成方向つまり界面と垂直な方向に格子が伸びることによってその格子不整合を緩和し、界面と平行な方向にはステップを形成して緩和していると結論づけた。その緩和は、界面近傍に集中していることも観察できた。そこで、高分解能電子顕微鏡像から界面に接する基板側第1層の垂直方向に伸びたホワイトドットのコントラスト部分がどのような原子配列になっているのか明らかにするために計算機シミュレーションによって検討した。このとき、InとPの原子間距離が[100]方向に伸びていると仮定して計算を行った。

図4-5. に界面から第一層の格子を[100]方向に増加させたユニットセルの計

算結果を示す。

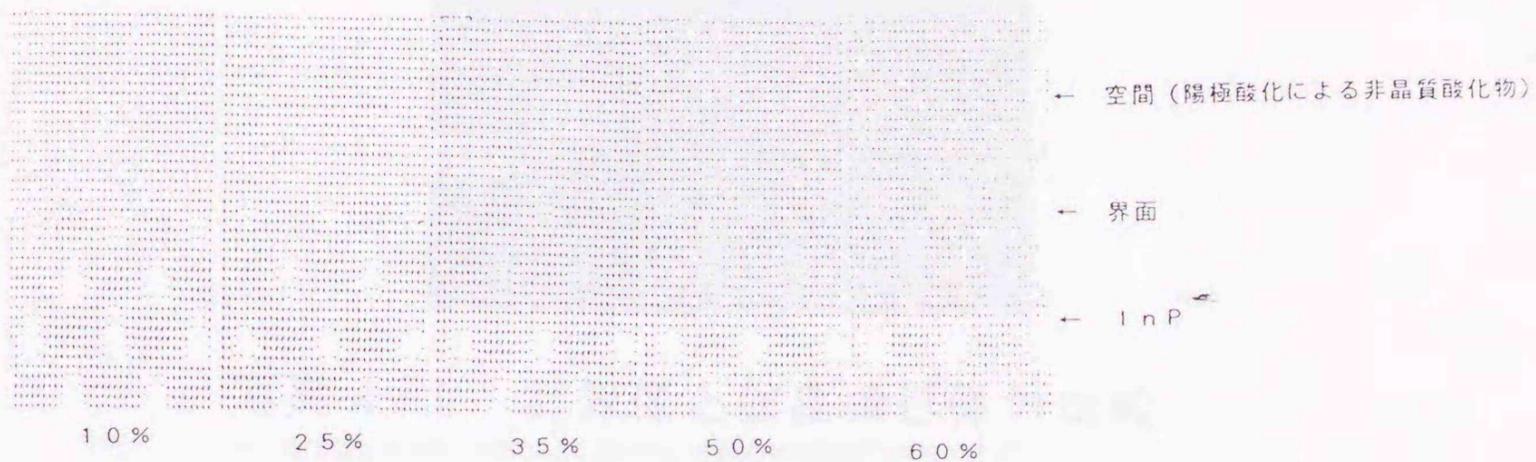


図4-5. 3+3仮想超格子の計算像

[100]方向に10% InとPの原子間距離を増加させた場合、染みだしによるコントラストが基板側にみられた。計算像は、結晶構造像とは全く一致しなかった。

25%以降全ての計算像において染みだしのコントラストは、空間側に観察された。35%、50%、60%と格子の増加と良く対応して、界面第一層のコントラストも増加した。結晶構造像との比較から、35%~50%の計算像が良く一致した。

#### 4. 8 結晶構造像と計算像の比較検討

写真4-1. に、計算像と結晶構造像を比較検討した結果を示す。

計算像は、50%のを用いた。空間部分への染みだしは、ユニットセルを3+3より大きくしても変化はなかった。そのため、結晶質から空間部分へ回折による異常コントラスト(虚像)について今後考慮する必要がある。結晶構造像からは、InPと酸化膜の格子不整合を界面の第一層で大部分を緩和しているように観察できた。数%の格子不整合をたった一層で緩和しているとは考え難い。HRTEMの分解能のため僅かな原子位置のシフトは、今回得られた結晶構造像では敏感に反応しない。

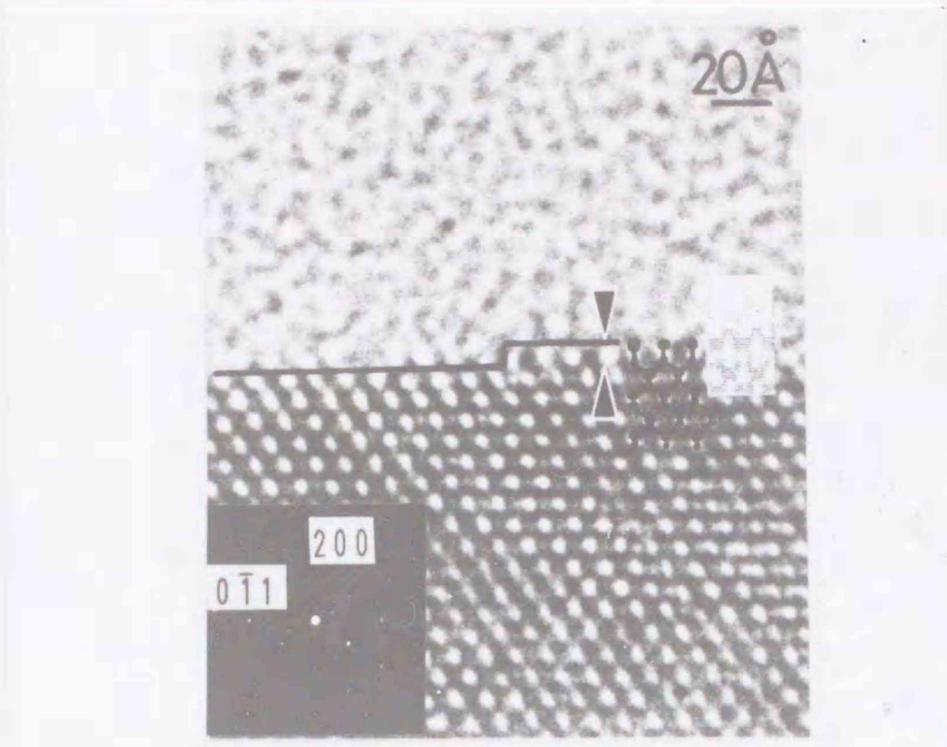


写真 4-1. 計算像と結晶構造像の比較

4. 9 annealed GaAs/SiO<sub>2</sub>界面の計算機シミュレーションによる検討

InPと同様にして、GaAs/SiO<sub>2</sub>界面構造の計算機シミュレーションによる検討を行った。図4-6. に界面構造モデルを示す。これは、既に提案されていたSi/SiO<sub>2</sub>界面のモデルを参考に結晶構造像と比較しながら作成した。

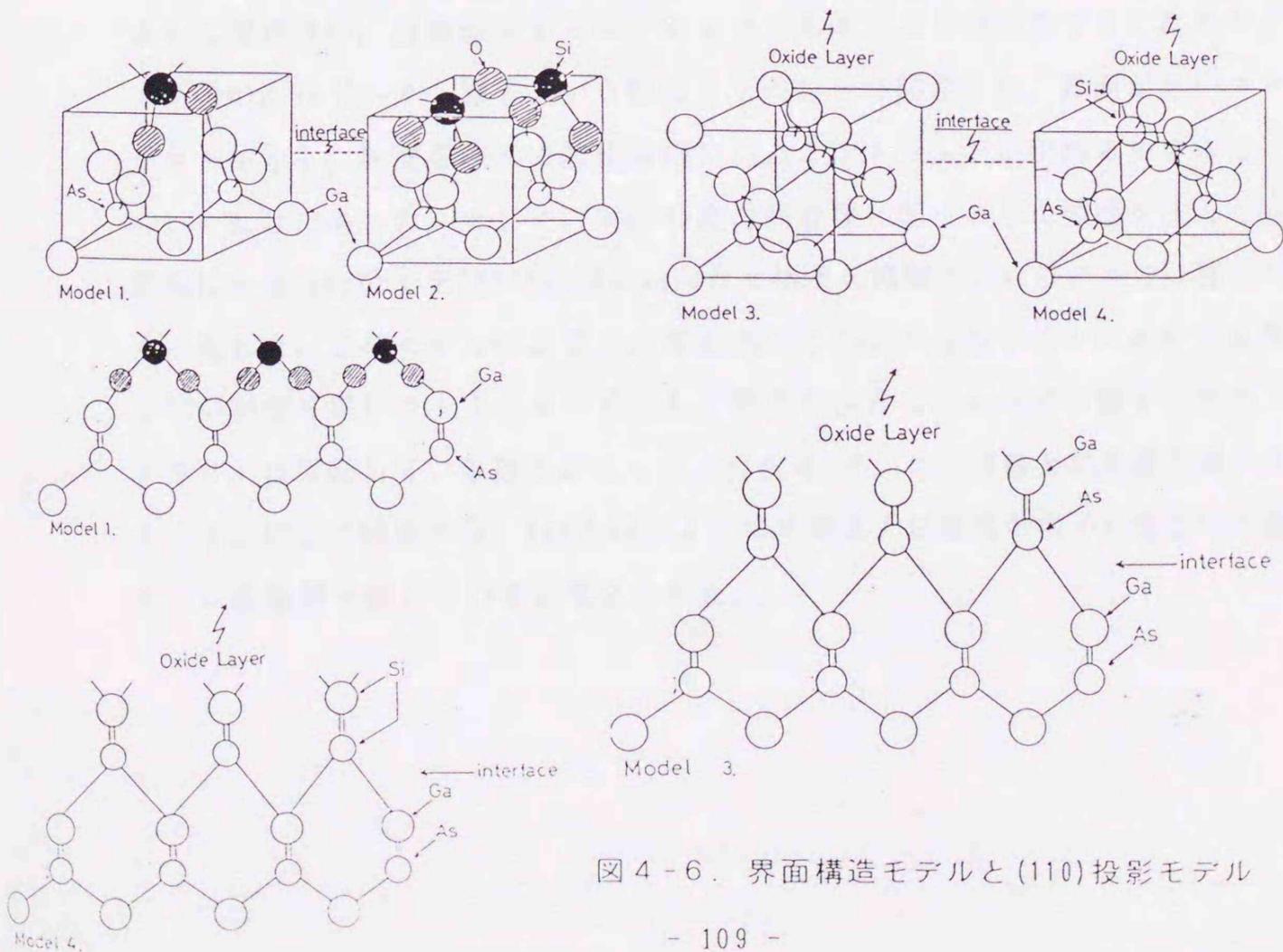


図 4-6. 界面構造モデルと(110)投影モデル

前述のモデルを用いて計算した結果を図4-7. に示す。

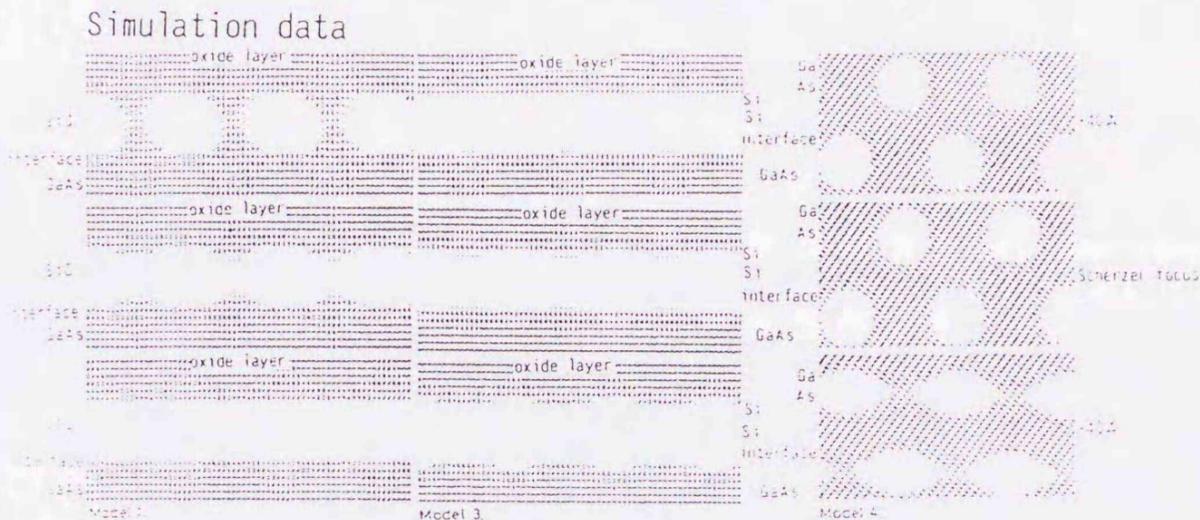
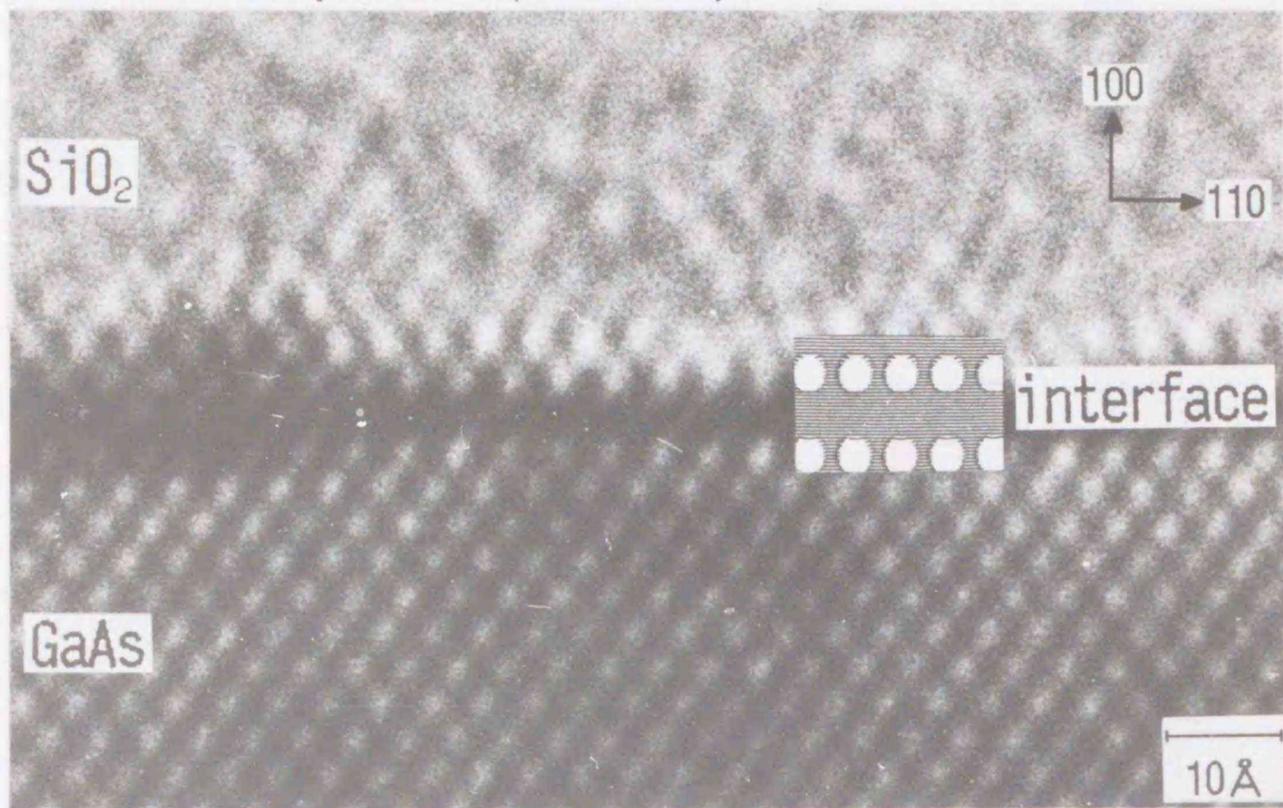


図4-7. 計算機シミュレーション像

結晶構造像と比較検討を行った結果、基板表面のGaAs分子と第2層のGaAs分子の結合間隔が、[100]堆積方向に伸びるモデルがよい一致を示した。モデルは、表面にシリコンが結合するタイプ(Model 4.)と酸素が結合するタイプ(Model 1.2.)、さらにInPの場合と同様な表層部のGaAs分子が[100]方向の結合距離を伸ばすタイプ(Model 3.)の4種類を提案した。表層がGaであるかAsであるかについては本研究で用いた高分解能電子顕微鏡の点分解能では、結晶構造像上にコントラストの違いとして現れない。計算機シミュレーションでも同じことが確認できたためカチオン原子の次はアニオン原子という積層モデルにして図示した。界面が黒いコントラストを示し、界面を挟んで酸化膜側に白点コントラストが現れるモデルは、Model 4.だけであった。そこで、実際の高分解能像に合うように界面を挟んで酸化膜側にあるGaAs分子を[100]方向に $a_0/4$ だけ格子を増加させたモデルの計算像が良く一致した。このモデルによると、界面部分はGaAsが存在するのにあたかも存在しないが如く黒いコントラストを示し、界面を挟んでGaAs占める格子位置のコントラストは反転している結果となった。写真4-2. に計算像と結晶構造像の比較を示す。以上の結果から、InPと同じように半導体と絶縁膜の格子不整合は界面のまさに表層部で起きていると考えられた。

annealed(850°C, 20min)

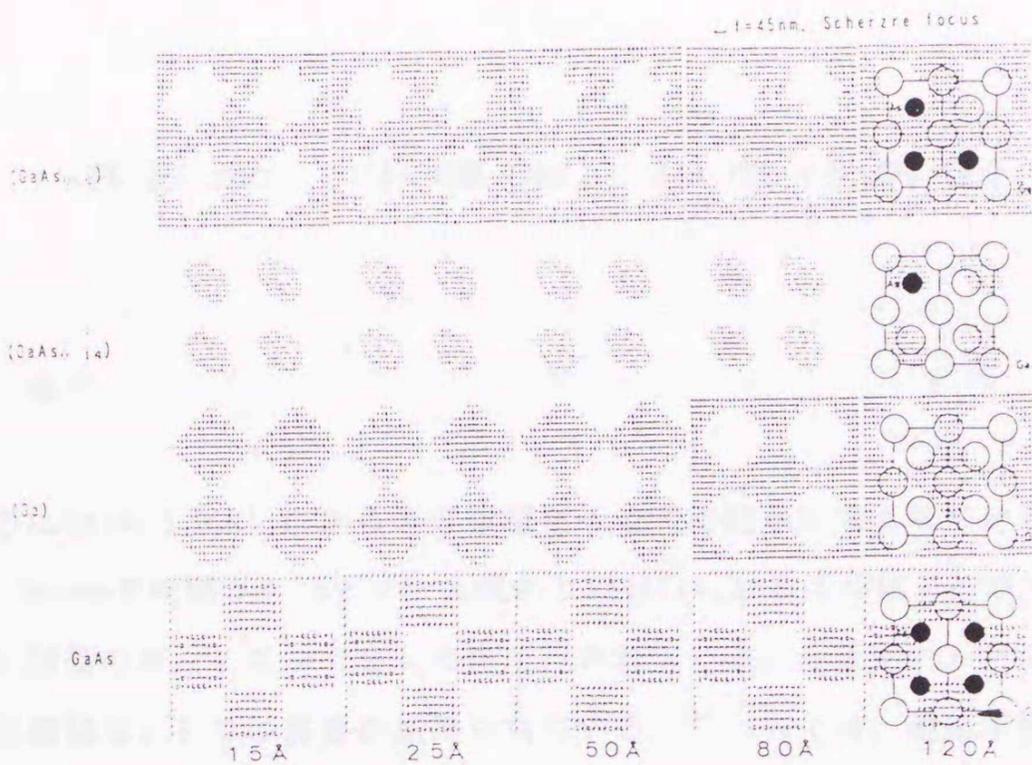


Scherzer focus

写真4-2. 計算像と結晶構造像の比較(GaAs/SiO<sub>2</sub>)

#### 4. 1 0 GaAs/陽極酸化膜界面近傍の組成と結晶構造像

前章でGaAsの様な化合物は、その結晶構造因子が面指数により異なるのでその変化を利用して適当な回折波を選択する事により鮮明なコントラストを示す結晶構造像を観察できるという事を述べた。この方法は、化学イメージ法<sup>2)</sup>として近年超格子半導体の界面構造の解析などに用いられている。図4-8. にGaAsの基本格子のAsサイトをGaに置換したモデルの計算機シミュレーションを示す。GaAsの表面は活性であるために処理室中の不純物元素を吸着しやすい。また、As原子は表面で不安定に存在しているために真空中ではAsの蒸気圧が高いことも加わりGaがrichな状態であることを確認している。また、元素状のAsの検出も報告されていることから本研究ではAsサイトをGaに置換し連続的にAs組成を変化させて計算を行った。その結果、界面近傍ではAsサイトを一つGaに置換したモデルが良く一致した。



#### 4. 1 1 結言

計算機シミュレーションによる半導体/絶縁膜界面の構造の検討の結果以下のよう  
なことが判明した。

1. 異相界面 (InP/酸化膜) の計算機シミュレーションを行うに際に適当なユニットセルの大きさを3+3と決定できた。
2. InPと酸化膜の格子不整合を緩和する界面ステップ層が存在し、界面から第一層は $\langle 100 \rangle$ 方向に50%近くInとPの結合間隔が延びていると考えられる。
3. 焼鈍後のGaAs/SiO<sub>2</sub>界面の構造は、基板表面のGaAs分子と第2層のGaAs分子の結合間隔が[100]堆積方向に伸びていることが計算機シミュレーションによって判明した。
4. 原子レベルで制御された界面においてその格子不整合は、界面に垂直な方向に緩和されていると結論づけられた。つまり、界面遷移層であると言うよりは結合状態が界面において遷移していると考えた方がより適当であると言える。
5. GaAs/陽極酸化膜界面近傍の基板側では、Asの減少が起きていることが明らかとなった。計算機シミュレーションの結果からその組成はGaAs<sub>0.6</sub>であると推測された。

#### 参考文献

- 1) Iwao Ohdomari, Tohru Miura, and Kazuhiko Kai: J. Appl. Phys., 59(8) 15  
April(1986)P2798-2802
- 2) 市野瀬秀喜: 結晶界面, 日本鉄鋼協会(1990), P69

## 第五章 半導体 / 半導体界面

### 5. 1 緒言

1970年にEsakiとTsu<sup>1)</sup>による半導体超格子の可能性が示唆されてから21年を経た現在、He-Neや炭酸ガスレーザーに代わりGa<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As系半導体レーザーが光学式読み取り装置のピックアップとして実用化されている。今後も、レーザープリンタや計測機器用としての需要が期待されている。<sup>2)</sup>一方では、超格子構造(ヘテロ接合)を利用したHEMTデバイスの開発も進められている。<sup>3)</sup>これらは超清浄な高真空技術の実用化やエピタキシャル膜成長技術の向上によって可能となった。これらは、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法やMOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)法によって異なる組成の半導体を数nmという短周期で堆積することが可能となったためと考えられる。<sup>4), 5)</sup>MBE装置は、従来からある真空蒸着装置の発展形と考えることが出来る。超高真空( $10^{-10}$  torr)のチェンバーの中に結晶成長に必要な有機金属(TM<sub>3</sub>G:trimethyl-galliumなど)の液体の入ったクヌーセル(Knudsen cell)とアルシン(AsH<sub>3</sub>)ガス導入口があり、クヌーセルのシャッターを開閉することによって有機金属が蒸発し、分子線となって基板に向かうことによって堆積する構造になっている。そのため、シャッターの開閉時間を設定することによって任意の膜厚にエピタキシャル成長させることが出来る。半導体超格子を結晶成長させる際、界面において組成の急峻な変化が保てるかどうか重要な課題となる。つまり単原子レベルでのエピタキシャル膜堆積の制御が出来ることが非常に重要な問題となる。そのため単原子レベルでの結晶成長の制御技術を確立するためには、作成した超格子界面の評価というフィードバック体制が必要である。従来のX線回折法では全体の平均的な情報を高精度で得ることが出来る反面、界面のような極微少領域の結晶構造解析にはその威力を発揮することが出来ない。超格子層が形成されているかをX線回折によって判定するには回折強度の両側に現われるサテライトピークを用いる。例えば、[100]方向にGaAsとInAsを一分子周期の超格子として結晶成長させた場合を考える。化合物半導体は、

zinc blendタイプの結晶構造であるのでGa原子とAs原子あるいはIn原子とAs原子は、[100]方向に $d/2$ の周期を持つことになる。そのため、 $(0, 0, 2n+1)$ 面のブラッグ反射は起きない。しかし、超格子構造であるとAs原子は $d/2$ 周期であるがGaとAlは $d$ 周期となる。その結果、サテライト反射が $(0, 0, 2n+1)$ 面に現われる。超格子のエピタキシャル成長中におけるその場観察法の一つとしてRHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)があげられる。<sup>6)</sup> RHEEDは平坦な表面であれば透過電子線回折像と同じ回折図形が得られ、表面に凹凸がある場合は透過電子線回折像のストリークに似た像が得られるという性質があり、これを利用して表面を評価する方法である。そのため、RHEEDによる表面の情報から急峻な界面が結晶成長過程に形成されているかどうかを評価することが出来る。急峻な界面が形成されるためには2次元成長モードが必要である。2次元成長モードとは、化合物半導体を構成する一方の原子、例えばカチオン原子がエピタキシャル成長するときに単原子平面を完全に作ってから次の単原子平面の形成に移って行く様子のことである。しかし実際に成長が終了した後に両者間の格子不整合が緩和されることも十分考えられ、超格子ではないがシリコンとシリカの界面において堆積後の応力緩和が報告されている。そのため成長後の界面の評価も重要である。しかしながらRHEEDはこのような界面における原子レベルのステップの定量的な評価やその位置の検出に関しては有効ではない。そこで超格子のヘテロ界面あるいはホモ界面のような極微小領域の局所的な結晶構造解析において注目されるのが高分解能電子顕微鏡法である。

3元系混晶半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ は、低温から室温の領域において高電子移動度の可能性が期待されている。<sup>7)</sup> その3元系混晶半導体を超格子構造にすることによって、合金散乱の抑制及び電子-フォノン相互作用の抑制といった機能を付加しようと考えられている。また、InAsとGaAs間には7%という大きな格子ミスマッチが存在する。そのためミスフィット転位の発生なしに結晶成長させるためにはMatthews<sup>8)</sup>によって示されている膜厚などの考察も必要である。この超格子半導体は電気物性の面からも結晶成長の観点からも非常に興味を持たれている。本研究では、以上の様な背景からInAs/GaAs超格子半導体のヘテロ接合界面の急峻性の評価及びヘテロ界面構造を明らかにすることを目的に高分解能電子顕微鏡法を用いて検討を行った。また、GaAsとInAs間の7%の格子不整合が如何にして緩和されているか

についても検討を試みた。

## 5. 2 GaAs/InAs超格子半導体界面

### 5. 2. 1 GaAs/InAs超格子半導体試料作成方法

GaAs/InAs系超格子半導体は以下のような方法で作成された。日本真空技術社製のMBE(MBS-300S)装置を用いてエピタキシャル成長を行った。堆積の条件は、n-typeのInP(100)±0.5°基板(350μm厚)上部に基板温度:400~450°C、結晶成長速度:1μmで、3元系混晶In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Asのバッファ層を50μmまで堆積させた。その後バッファ基板に、チェンバー内の真空度:10<sup>-10</sup>torr、バッファ基板温度:350~500°Cの条件で超格子層を堆積した。その成長条件は、各層の成長速度:0.05~0.9μmであった。本研究では、(GaAs)<sub>1.2</sub>/(InAs)<sub>0.8</sub>超格子、(GaAs)<sub>1.7</sub>/(InAs)<sub>2.3</sub>超格子半導体について評価及び構造解析を行った。

以上の様に作成された超格子半導体をクロスカット法によって高分解能電顕観察用試料とした。観察方位は(110)とした。GaAs/AlAs系超格子は原子散乱因子がほぼ等しいのでそれぞれの層が結晶構造像の明瞭なコントラストの差として現われにくい。また、結晶構造も同じ閃亜鉛鉱型構造であるので結晶構造像の配列から界面の識別する事も難しい。しかし、電子線の入射面方位による散乱強度の違いから生じるコントラストによって観察する方法が報告されている。<sup>9)</sup> また、晶帯軸照射から軸をわずかに傾けて観察する方法<sup>10)</sup> や電子顕微鏡の性能(光学定数)や入射電子線方向の試料厚さによって比較的区別がつく場合が報告されている。

ところで、7%の格子不整合を緩和させながら2次元モード成長させるために今回の超格子層形成において、交互入射方式という新たな方法が試みられた。交互入射方式とは、カチオン原子の分子源となる有機金属の入ったクヌーセンセルのシャッターを、例えば従来のGaAs層成長に用いられているTMGaとアルシニングガスの導入口を同時に開けてGaAs層を結晶成長させるといった方法ではなく、各々のカチオン単原子層およびアニオン単原子層形成に必要な時間だけ交互にシャッターやバルブを開けて超格子層を結晶成長させるという方法である。それぞれの超格

子半導体の作成条件は、それぞれの観察結果の項で述べる。

今回の研究では、超格子層をエピタキシャル成長させるウェハの大きさが $5\text{mm}^2$ 程度に制約された。そのため同一条件で2方向( $\langle 110 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ )からの観察が困難であった。また本研究で用いた高分解能電子顕微鏡の点分解能は(001)面間隔とほぼ等しかった。そのため、 $\langle 110 \rangle$ 方向からの観察のみとした。

### 5. 3 (GaAs)<sub>1.7</sub>/(InAs)<sub>2.3</sub>超格子半導体

#### 5. 3. 1 (GaAs)<sub>1.7</sub>/(InAs)<sub>2.3</sub>超格子半導体の(110)断面の明視野像

図5-1. に試料形状の断面図、図5-2. に成長条件を示す。

[(GaAs) <sub>1.7</sub> /(InAs) <sub>2.3</sub> ] <sub>(001)</sub>	70 $\mu\text{m}$
Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> Asバッファ層	39 $\mu\text{m}$
n-type InP(100) $\pm 0.5^\circ$ 基板	350 $\mu\text{m}$

図5-1. に試料形状の断面図

超格子の交互入射成長条件は以下の通りであった。

バッファ層堆積

基板温度: 480 $^\circ\text{C}$
成長速度: 0.372 $\mu\text{m}$ ( $R_{\text{GaAs}}: 0.179 \mu\text{m}$ , $R_{\text{InAs}}: 0.193 \mu\text{m}$ )

超格子層堆積

基板温度: 350 $^\circ\text{C}$
クヌーセンセル温度: $T_{\text{Ga}} = 889 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $R_{\text{GaAs}}: 0.179 \mu\text{m}$ ) $T_{\text{In}} = 926 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $R_{\text{InAs}}: 0.193 \mu\text{m}$ ) $T_{\text{As}} = 270 \text{ }^\circ\text{C}$

超格子1周期堆積のクヌーセンセルのシャッター開閉サイクル×300回

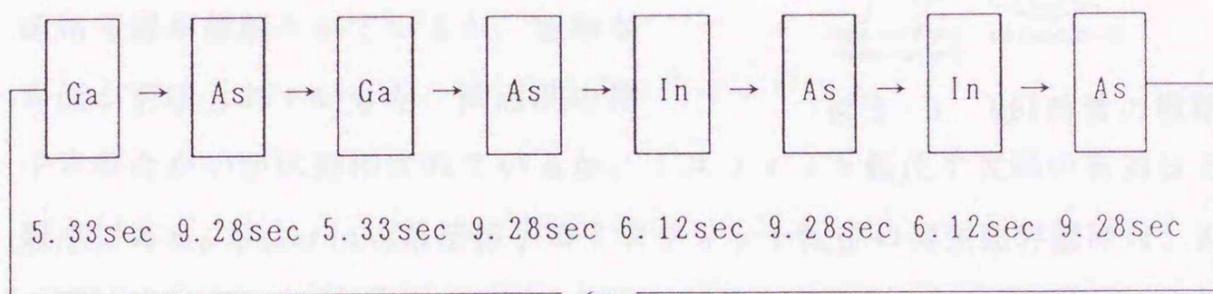


図5-2. 超格子層堆積条件

写真5-1. に(110)断面の明視野像を示す。

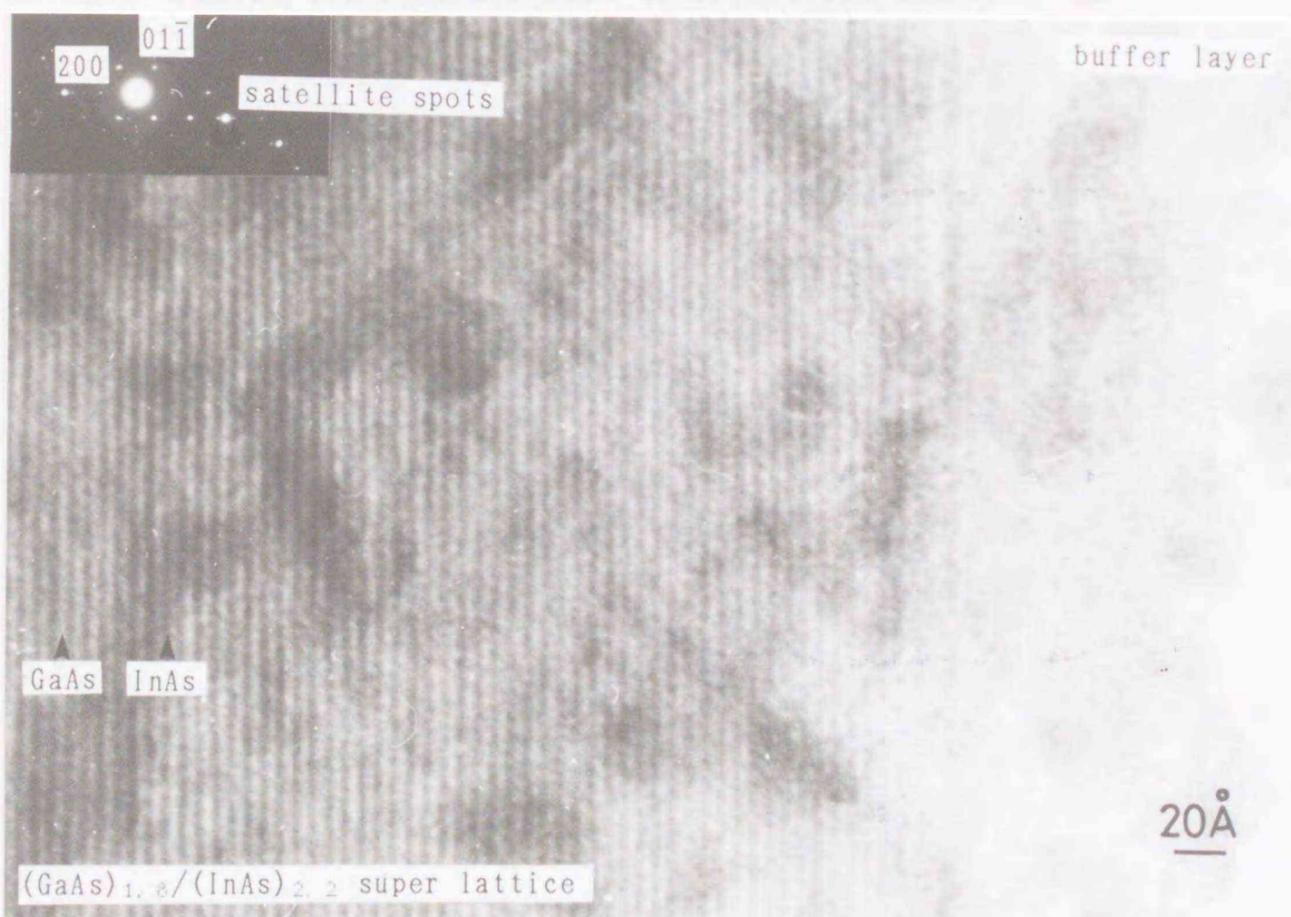


写真5-1. (GaAs)<sub>1.8</sub>/(InAs)<sub>2.2</sub>超格子の(110)断面明視野像

図5-3. にMBE装置の概略図を示す。超格子層の断面観察において、以下のようなことが注目される。期待される超格子層が堆積されているか、急峻な界面が形成されているか、両者間の格子不整合がいかに緩和されているか、ミスフィット転位や欠陥の有無はといった観点である。GaAs/InAs系超格子のミスフィット転位の発生臨界膜厚は、Mahewsらの理論式から4.5nmと予測された。MBEによって結晶成長中にRHEEDによる結晶成長モードを調べる実験からは2分子層と求められた。<sup>7)</sup> GaAs/InAs超格子は、GaAs/GaAlAs超格子のように格子定数の整合がなされていない。そのため、歪超格子と呼ばれその格子定数は

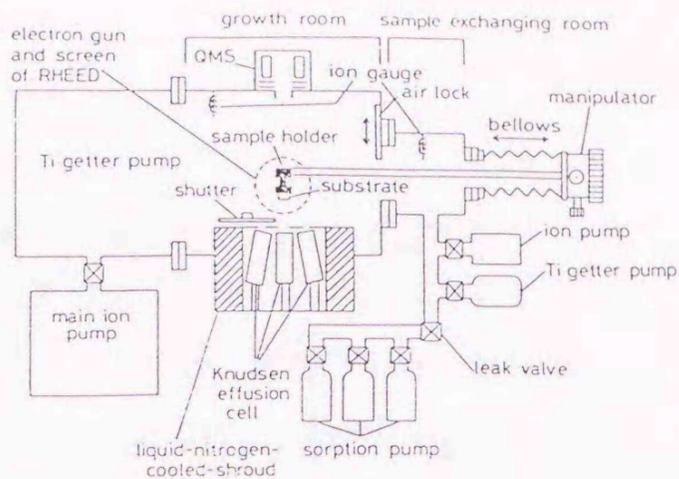


図5-3. MBE装置の概略図

$$a' = a_1 [1 + (fG_2h_2) / (G_1h_1 + G_2h_2)] = a_2 [1 - (fG_1h_1) / (G_1h_1 + G_2h_2)] \quad - \text{①}$$

と与えられる。<sup>8)</sup> ただし、 $a$ は単体の格子定数、 $f$ は格子不整合の割合、 $G$ は剛性率、 $h$ は単体の膜厚である。①式のように各膜厚を適当に取れば2分子以上で格子定数の整合を取ることが出来ると考えられる。周期的な結晶にX線回折を行うとその周期性を反映したサテライトピーク（衛星回折）が生じる。サテライトピークは、

ブラッグ反射が起こる面指数の両側にその周期に対応した面指数の位置に起こる。しかし、この超格子をX線回折した結果期待された回折角度の片側にしかサテライトピークが現われなかった。図5-4. にX線回折結果を示す。しかし、高分解能電顕の断面明視野像からわかるように超格子層が形成されていることがわかった。明視野像のコントラスト形成は、試

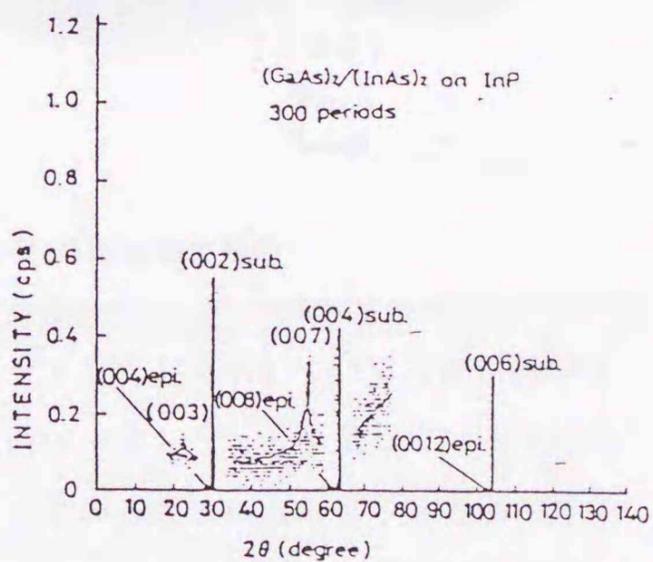


図5-4. X線回折結果

料結晶によって散乱した回折波が対物絞りによって遮られるために生ずる。そのため、結晶内における原子の質量数が異なる場合電子線と原子の相互作用の強さによって散乱能が異なるためにコントラストが生じたため、観察結果のように超

格子層が形成されていることが確認できた。

#### 5. 4 (GaAs)<sub>12</sub>/(InAs)<sub>6</sub>超格子半導体

##### 5. 4. 1 (GaAs)<sub>12</sub>/(InAs)<sub>6</sub>超格子半導体試料作成

前述のn-type InP(100)±0.5°基板にGa<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>Asバッファ層を堆積した後、基板温度:370°C、各層の成長速度:0.2~0.5μmの条件で通常方式のMBEによって(GaAs)<sub>6</sub>/(InAs)<sub>12</sub>を180周期堆積した。この超格子をクロスカット法により断面観察試料とした。それをイオンミリングで薄膜化した後、日本電子製JEOL 2000FXで断面多波格子像観察を行った。

##### 5. 4. 2 (GaAs)<sub>12</sub>/(InAs)<sub>6</sub>超格子の(110)断面明視野像観察

写真5-2. に、通常倍率における(110)断面明視野像を示す。

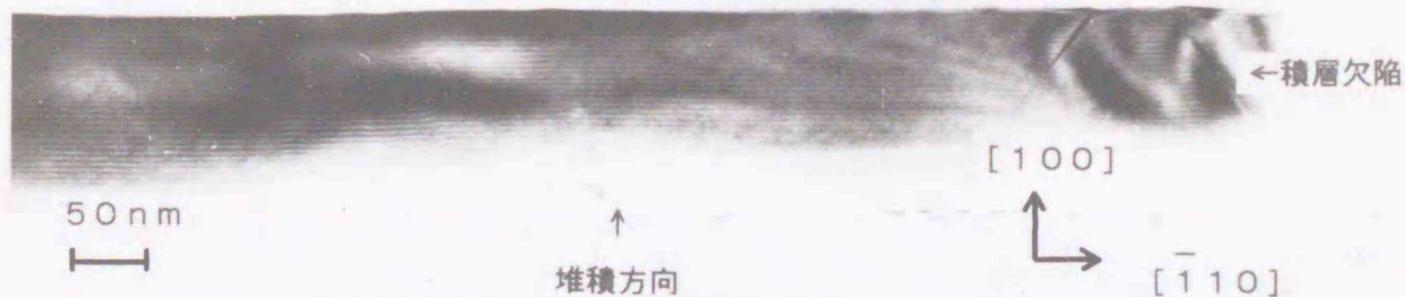


写真5-2. (GaAs)<sub>6</sub>/(InAs)<sub>12</sub>超格子の(110)断面明視野像

穴が開いている方が基板側である。黒いコントラストを示している方が、GaAsより質量数大きいInAs層で、それに対して白いコントラストを呈している方がGaAs層である。しかしながら、試料が楔型をしているために入射電子線方向の厚さむらが観察領域に存在した。また、積層欠陥の周囲や非常に薄い部分でのbending、あるいはエッジ部分の損傷組織(非晶質)によって、その格子縞のコントラストの反転や歪み、無コントラスト帯が観察された。マクロ的には、7%の格子ミスマッチが存在するにも関わらず非常に健全に超格子層が堆積されていることが確

認された。 $[0-11]$ 方向において、 $1\mu\text{m}$ 程度の間隔を空けて $(100)$ 面に対して $60^\circ$ の角度をなす積層欠陥が存在した。積層欠陥の導入に関して周期的な法則は見いだせなかった。しかしながら、この積層欠陥にともなって超格子層の破壊は確認できなかった。この様な積層欠陥は、試料作成によって導入されたものではないと考えられる。しかし、この積層欠陥の導入により7%の格子ミスマッチは大部分が緩和されているとは考え難い。なぜなら、幾何学的立場からその格子不整合を緩和するために導入されていると考えるとその数が少ないからである。また、イオン研磨によってアルゴンが固溶しその格子歪による影響も考えられる。しかし、高分解能電顕に附属するEDX分析による結果ではほとんどアルゴンは検出されなかった。

電気的特性は、超格子の界面が急峻に形成されていることが望まれる。これは、電子あるいはホールの動きを妨げない健全な界面が超格子の物性に大きな影響を与えるからである。この様な界面を形成するには、2次元成長モードであることが望ましい。結晶成長の結果では、はっきりとそれは確認できなかった。<sup>10)</sup>超格子層を形成しつつも、各層が波を打っている状態であった。試料をブラッグ反射の条件から傾斜させると、ほとんどそのコントラストは消失した。以上の結果から、試料が薄膜であることに起因するbeam-heatingによるbending効果によるものではなく、バッファ層に超格子層を堆積する過程に導入されたものであると考えられる。

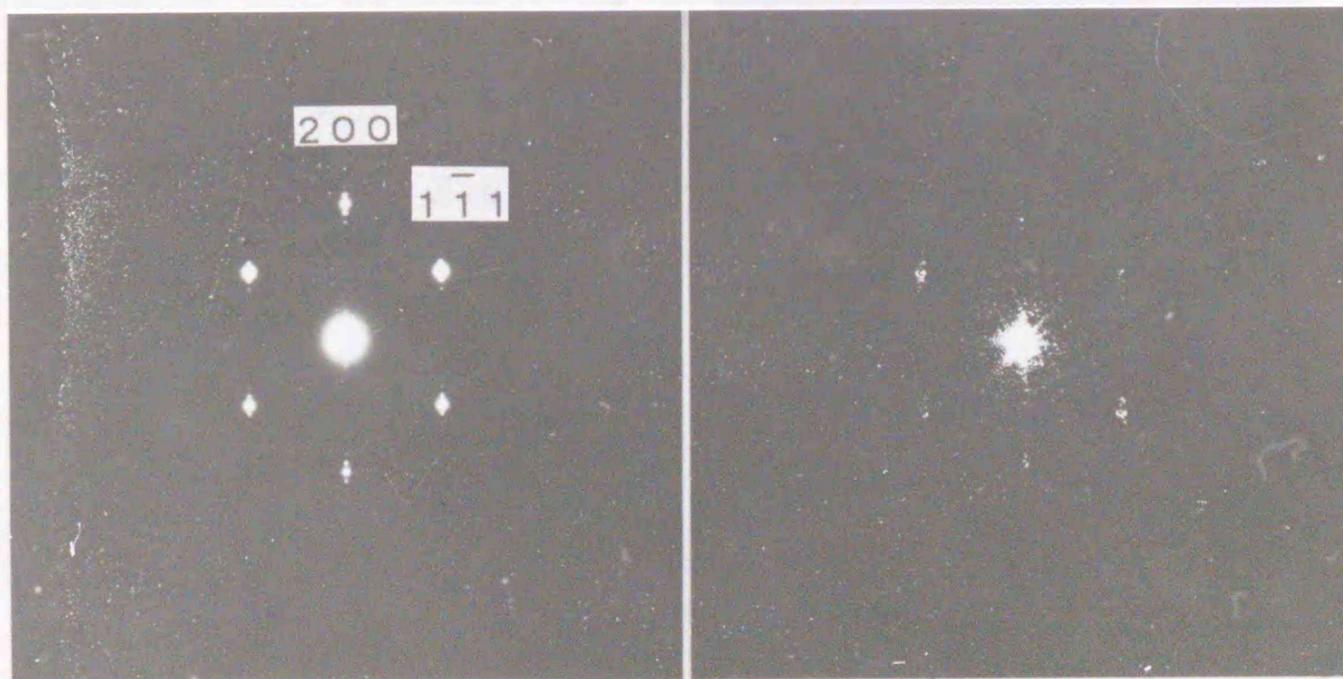


写真5-4. 電子線回折像と光回折像

### 5. 4. 3 $(\text{GaAs})_{12}/(\text{InAs})_6$ 超格子半導体の多波格子像観察

写真5-3. に(110)断面多波格子像を示す。Ion-millingによって開いた穴の近傍の結晶構造像とその撮影条件における電子線回折像、及び光回折像を示す。超格子層の形成を示すサテライトスポットが両者に観察できる。電子線回折像と光回折像の一致を見たので結晶構造像としての取扱が出来ると判断した。白い点のコントラストが(110)投影のInとAsおよびGaとAsの格子位置を示す。結晶構造像の撮影条件は、対物絞りで高次の反射を遮り(000)透過波、 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 回折波のみを通過させて結像させた。写真5-4. に電子線回折像と光回折像を示す。

結晶構造像において、試料厚さが薄い方が基板側で、試料が厚くなる方向が堆積方向である。Scherzer focus値近傍の焦点はずれ量で撮影を行った。試料が楔型の形状をしているため、試料の厚さが変わるに従い、結晶構造像のコントラストも連続的に変化していた。試料厚さ及びフォーカス量の違いによる像コントラストの変化を検討するために計算機シミュレーションを行った結果と(110)投影原子配列モデルと結晶格子モデルを図5-5. に示す。

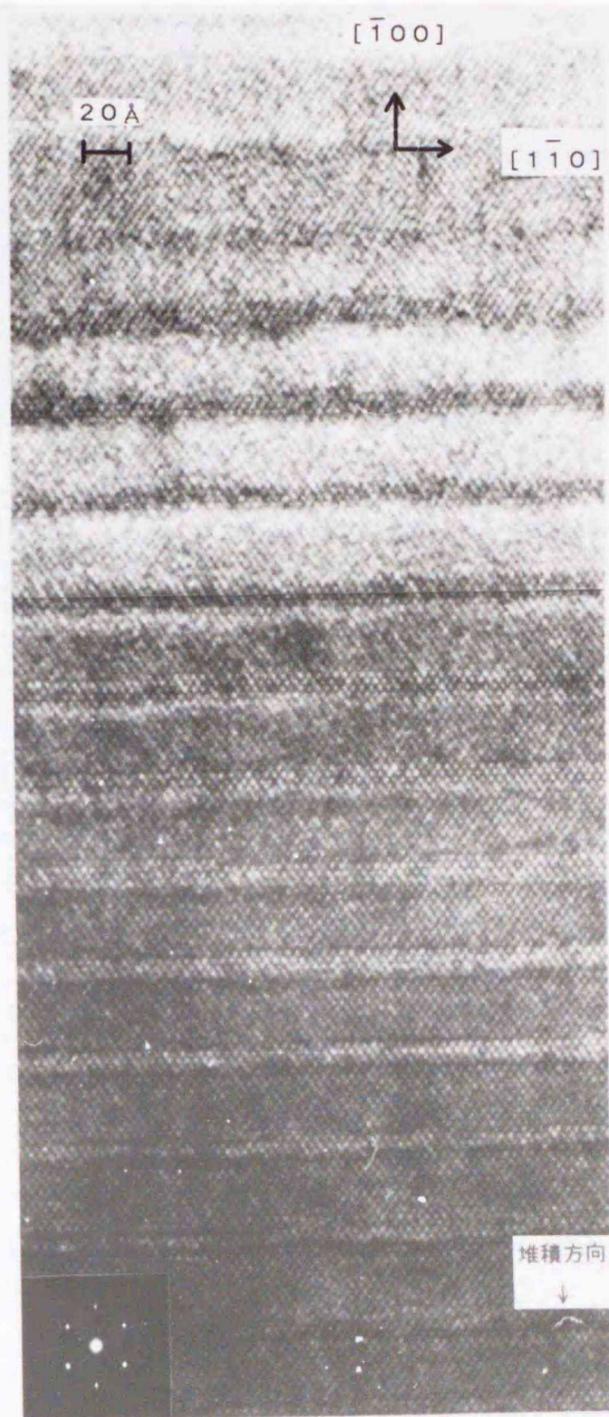


写真5-3.  $(\text{GaAs})_{12}/(\text{InAs})_6$ 超格子の(110)断面多波格子像

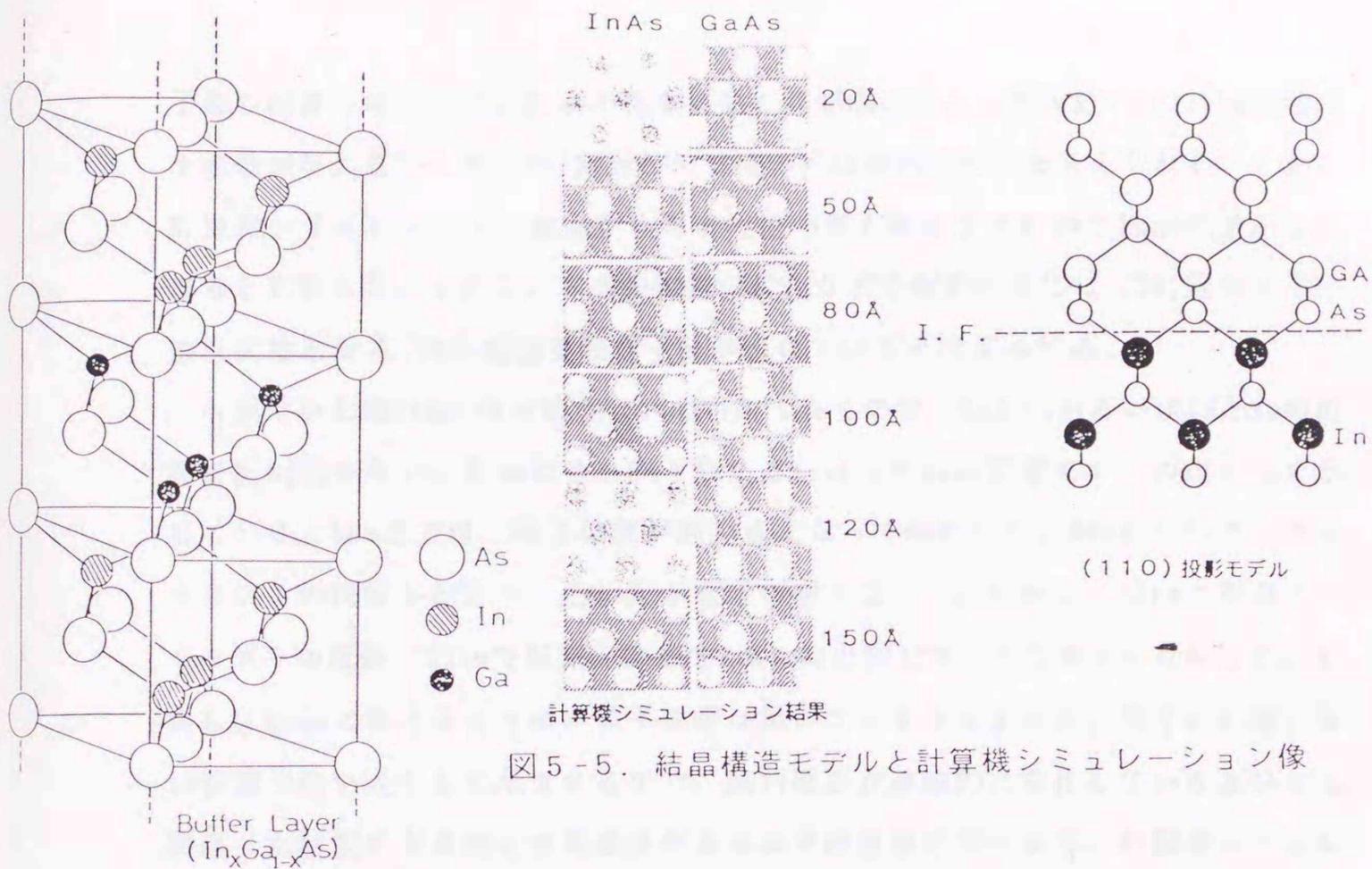


図5-5. 結晶構造モデルと計算機シミュレーション像

図5-6. に回折波の強度を示す。zinc blendの場合混合面指数は禁制反射および(hkl)が奇数の時 $I=16(f_a^2+f_b^2)^2$ 、2の奇数倍の時は $I=16(f_a-f_b)^2$ であり、2の偶数倍の時はるから $I=16(f_a+f_b)^2$ であるから、多波格子像の観察に用いた回折波の強度は以下のようなになる。

(hkl)	$I_{\text{GaAs}}$	$I_{\text{InAs}}$
(100)	0	0
(200)	$I=16(f_{\text{Ga}}-f_{\text{As}})^2$	$I=16(f_{\text{In}}-f_{\text{As}})^2$
(011)	0	0
(220)	$I=16(f_{\text{Ga}}+f_{\text{As}})^2$	$I=16(f_{\text{In}}+f_{\text{As}})^2$
(111)	$I=16(f_{\text{Ga}}^2+f_{\text{As}}^2)$	$I=16(f_{\text{In}}^2+f_{\text{As}}^2)$

図5-6. 回折波の強度

[110]晶帯軸照射の時、(200)回折波と(111)回折波を除いて対物絞りでカットする。そのときに、両者に十分な強度の違いが存在しないと多波格子像観察する時にコントラストの差が現れないので界面が識別しにくい。GaAsの電子線に対する原子散乱因子は、原子番号が近いからほぼ等しい。一方、InAsは比較的質量数が異なるのでGaAsよりは強度が強いと考えられる。しかし、(110)断面観察による多波格

子像の結像には、より回折波の強度が強く面間隔の大きい低次数の(111)回折波の干渉効果が大きい(200)回折波の強度の差は現れにくいと考えられる。しかし、計算機シミュレーション結果からある程度の差が確認できたので界面の識別は出来ると判断した。しかし、界面の組成の変化などを解析するには(200)回折波が一番低次数となる(100)断面多波格子像が優れていると考えられる。

今回用いたHRTEMの点分解能は、0.27nmであるので、GaとAsあるいはInとAsの位置を区別出来ない。そのため、GaとAsあるいはInとAsの位置を一つの点として示している。5nmまでは、原子位置が黒い点となって現われた。8nmにおいて、コントラストの反転が起こり、白い点が原子位置となった。しかし、10nmで再びコントラストの反転、12nmで反転、15nmで2nmの時と同じコントラストへ反転した。しかし、10nmにおけるように、原子位置は黒いコントラストでも、原子の存在しない空間が白い点として示されるので、試料厚さが連続的に変化している部分では、間違った解釈を引き起こす可能性があるので注意が必要である。計算機シミュレーションの結果から界面が比較的明瞭に判別出来る領域に関して解析を行った。その結果、界面において原子配列に対応するコントラストは非常に整合していた。また、半導体/絶縁膜界面で確認されたような界面と垂直な方向に

## 5. 5 考察

化合物半導体の超格子は光エレクトロニクス、特に発光素子としての機能が注目されている。半導体レーザーは超格子結晶内部に存在する欠陥によって著しく発光特性が劣化すると考えられている。また継続使用中における出力の低下も同様に考えられている。欠陥と発光特性の対応を明らかにすることは重要であると考えられる。そのためには、無欠陥の超格子を結晶成長させる技術を確立しなければならない。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶半導体は混晶の特徴を有効に利用すると $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ の組成の時にInPと格子定数が一致する。そのためInP基板にバッファ層として $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ をエピタキシャル成長させた後InAs/GaAs超格子を成長させると良好なヘテロ界面が形成されるといわれている。<sup>11)</sup>これは、超格子自身の格子定数とバッファ層の格子定数を一致させることによって、エピタキシャル成長の初期に導入さ

れる基板との格子不整合によるミスフィット転位の発生や原子レベルのステップなどを抑制できると考えられているからである。初期に導入される基板とエピタキシャル層界面における転位の形態は界面を貫通するタイプと界面に沿って現れるタイプとに分けられる。<sup>12)</sup> エピタキシャル成長は一種の接合と考えることが出来る。接合の場合問題となることは接合種の熱膨張係数の差である。セラミックスと金属の接合は一般的に熱拡散法を用いて行われる。接合終了後に室温へ冷却する過程において熱膨張係数の差から接合界面に歪が生じ割れなどが生じることが報告されている。<sup>13)</sup> 同様にMBE法によってエピタキシャル成長させるときにも結晶成長を促進させる目的で基板温度を500°C程度に昇温している。そのため冷却過程に熱膨張係数の違いから界面に収縮による歪が生じる。その結果、成長方向に垂直な面あるいは平行な面に対して起きる収縮による歪の緩和をバッファ層が弾性的に果たす場合と果たさない場合が起こり得る。弾性的にその歪を緩和する限界を超えてしまった場合はエピタキシャル層が組成変形を起こし超格子層は転位だらけであるかあるいは破壊してしまうことが考えられる。今回観察した結果からは破壊につながったような様子は発見できなかった。また高密度の転位も観察できなかったのでエピタキシャル成長するための前述の条件は十分に満たされていたと考えられる。弾性的に格子不整合を緩和する場合、成長方向に垂直な面の格子整合を取らなければならないために見かけ上、堆積方向の格子が伸縮することが考えられる。実験で用いた基板方位は(100)である。今回(GaAs)<sub>1-x</sub>(InAs)<sub>x</sub>超格子は通常方式、新たな交互入射方式によって結晶成長が行われた。InAsとGaAsを超格子層にした場合、結晶構造で異なるのはGaAs層でGaの格子サイトがInに置換しているということだけである。健全な、超格子層が形成されるには、①急峻な組成変化がヘテロ界面で形成されていること-②高密度の格子不整合転位の導入がないこと-が、重要な問題となる。Matthewsら<sup>8)</sup>の式よりこの系での超格子単周期の限界膜厚は、4.5nm(15分子層)と考えられた。しかしながら、実際にRHEEDによる結果からは2分子層と決定されている。健全な超格子結晶成長が出来なくなる臨界膜厚決定には、①式だけでは説明できない要因があると考えられる。

超格子層の全体の平均的な格子定数を、X線回折及び透過電子線回折より求めた結果、0.5770nmと決定できた。これは、GaAsの格子定数よりより2%増加、InAsの格子定数より5%減少した結果であった。堆積層の厚さに関して、GaAs層の方がIn

As層の2倍であった。このことから、GaAs層の方がInAs層より格子不整合の緩和の分担は少ないと考えられる。化合物半導体の結合について考えてみると、純粹な共有結合だけでなく、わずかなイオン結合も有している。一般的に、陽イオンは大きくなるほど分極されやすくなる性質がある。その分極にも配向性があるために格子の伸縮に任意の方向でなく、ある方向性が存在する。このような分極効果をハロゲン化銀を例にとり考えてみると、AgF、AgCl、AgBr、陰イオンが大きくなるにつれ陽イオンである銀が強く分極され、イオン結合、中間結合からAgIの共有結合性の閃亜鉛鉱型構造となる。つ

まり、陽イオンが大きいInAsは、イオン結合性が大きく、GaAsは、逆に共有結合性が主である。そのため、GaAsは結合力が強く、格子の伸縮の分担が少なかったと考えられる。そのため、イオン結合性が大きいほど、多少原形の格子位置から原子がずれても、その位置において共有結合性とイオン結合性（両イオン間のポテンシャル）の和が安定に存在する可

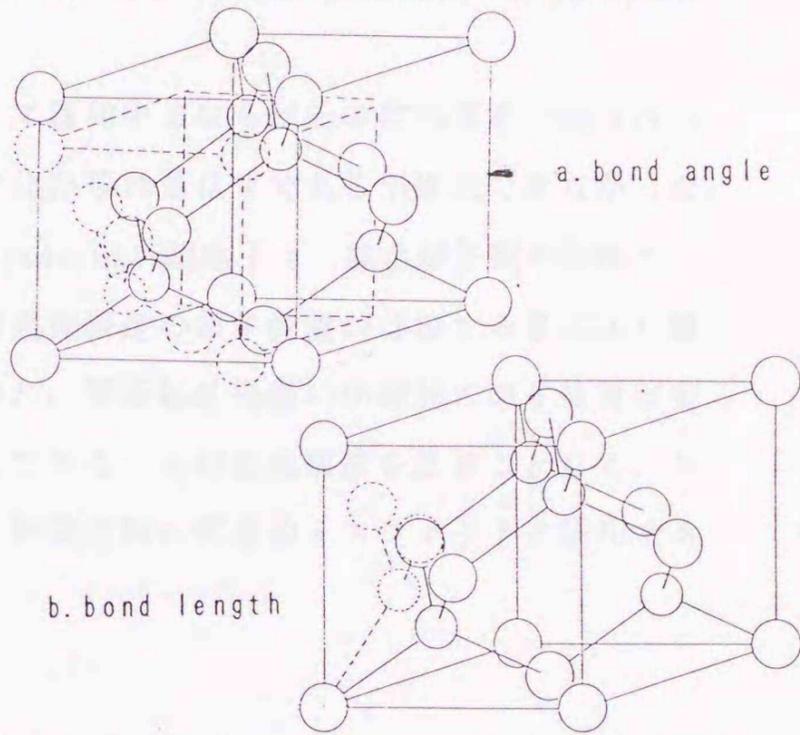


図5-7. 単位ユニットの格子緩和モデル  
 能性が高くなると考えられる。配向性について考えてみると、それぞれの原子は、互いに、最隣接原子として四面体位置にそれぞれ存在している。そのため、イオン結合に関与するクーロン力の方向性がないことから、格子の伸縮は、等方的に起きると考えられる。一方では、全体としての電気的中性という条件が満たされれば、幾何学的に任意の格子与えられることが考えられる。X線回折及び透過電子線回折における明確なサテライトスポットより、超格子層が形成されていることが確認されている。つまり、ボンド角を変えて緩和するのではなく、ボンド長が変化することによって緩和が起きると考えられた。更に、堆積面方向には極わずかの積層欠陥と、堆積層のうねりが確認されただけである。

次に問題となるのが、その伸縮量が均質であるのか、あるいは、異方性を持っているのかということである。界面においてイオン間のクーロン力がつちあっていること、GaAsとInAsにはイオン結合力の比に違いがあること、堆積層厚さが異

なることがまず前提となる。界面のAsはInAsのAs原子でもあるし、GaAsのAs原子でもある。そのため、界面の任意のAs原子についてその周りの反対の電荷のイオンによる引力、第2隣接の同符号の電荷のイオン斥力、更に隣接する原子の引力を考えなければならない。以上の事を考慮すると、伸縮量は均質でなく界面に近接するに従い大きくなり、堆積層中心では、平均的な超格子の格子定数になるのではないかと考えられる。観察結果からは、若干量の伸縮量の連続的な変化の存在が認められた。図5-7. にそのモデルを示す。

以上のことから、ボンド角が変化して緩和するならば元の結晶構造が損なわれて高分解の観察による結晶構造像に変化が現れるはずであるが確認できなかった。そこで、7%の格子ミスマッチを有するInAs/GaAs超格子は、結合原子間の距離を界面付近だけで緩和するのではなく、四面体構造の原子位置が伸縮する事により緩和しているということが結論づけられた。閃亜鉛鉱構造の伸縮前の原子位置が実線で、伸縮後の原子位置が破線で示してある。元の結晶構造を乱すことなく、お互いの原子間距離を元来の状態のまま堆積方向に界面のミスフィットを緩和することが可能であると考えられる。

## 5. 6 結言

高分能野電子顕微鏡法によりInAs/GaAs超格子半導体の格子ミスマッチの緩和に関して極微小構造の解析を行ない以下のことが判明した。

1. X線回折では判定できなかった $(\text{GaAs})_{1.7}/(\text{InAs})_{2.3}$ 超格子の形成を確認することが出来た。
2. 7%の格子ミスマッチが存在し、堆積層がかなり厚いにも関わらず健全な超格子層が形成されていることが確認された。
3. InAs/GaAs超格子は、界面に平行な面の格子定数の整合だけでなく界面に垂直な方向の格子定数も整合するように、原子間のボンド長の伸縮により格子不整合転位の導入なしに7%の格子ミスマッチを緩和していると考えられる。

参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu: IBM Res. Develop., 14 (1970), P61
- 2) 通産資料調査会: 新素材便覧、(1988), P291
- 3) T. Miura et al: Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 21, (1981), P598
- 4) P. M. Frijink and J. Maluenda: Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 21, (1982), P574
- 5) 佐野直克: 固体物理、21, (1986), P450
- 6) J. H. Neave B. A. Joyce P. J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys. A30, (1980), P1
- 7) 勝見隆一: 博士論文、北海道大学、(1989)
- 8) J. W. Matthws and A. E. Blakeslee: J. Crys. Growth, 27, (1974), P118
- 9) H. Ichinose Y. Ishida T. Furuta and H. Sakaki: J. Electron Microscopy, 36, 3, (1987), P82
- 10) 上田修: 応用物理、56, (1987), P1201
- 11) 勝見隆一: 私信
- 12) 古宮聰、上田修、榎生逸雄: 応用物理、53, (1984), P774
- 13) 三浦一真: 博士論文、北海道大学、(1991)

## 第六章 総論

材料の界面はその物性と密接な関係がある。材料の界面における現象として粒界偏析や粒界腐食、また界面制御による材料の物性向上の例として結晶粒微細化や応力方向と平行に粒界が向くようにして耐クリープ強度を向上させた一方向凝固合金などがあげられる。これらはすべて界面における現象を物理的に解明し材料の物性と界面構造の対応関係から、界面構造を人的に制御することによって材料の特性を向上させた結果である。この様に材料の機械的特性に関しては数多く報告があるが、材料の界面構造と電気的特性に関する報告は少ない。現在半導体は、シリコンに変わる次世代の化合物半導体に移行しつつあるが、従来からの試行錯誤的な方法では来るべき化合物半導体の超高集積化には対応できなくなると考えられる。そのためULSI形成プロセスの指標となる半導体界面と電気的特性に関する理論の確立や評価法の確立が望まれている。半導体界面の構造と電気的特性との対応を総括的に説明する統一DIGSモデルが提案されている。これによると、半導体界面における点欠陥や、ダングリングボンドあるいはボンド長の変化といった原子の乱れが界面準位密度を発生させるのではないかと考えられている。そのよう半導体界面の構造評価、解析には電子顕微鏡法やX線回折法、XPS法、RBS法等が用いられる。中でも高分解能電子顕微鏡法は、原子レベルで局所領域の構造解析が可能であるので、半導体界面の研究には有効な手段であると言える。そこで、本研究では統一DIGSモデルを支持する立場から半導体/絶縁膜界面及び半導体/半導体界面の構造評価および解析に高分解能電子顕微鏡法を適用した。さらに、界面における原子の乱れの原因となる両者の格子不整合がいかんして緩和されているか明らかにする目的で計算機シミュレーションによる検討を試みた。本論文は、6章で構成されており以下に各章の概要を示す。

第一章では、界面と物性に関する研究の方法や界面と半導体の電気的特性の評価法及び本論文の目的が論じられている。そのような界面の研究に高分解能電子顕微鏡法を適用する理由やその特徴及び限界について記した。高分解能電子顕微鏡は個々の原子が識別できるほどの分解能(0.2nm)を有し、任意の領域の組織観察を原子レベルで行うことが出来る。そのため半導体界面における原子の乱れを

検出し評価するには有効な手段であるといえる。しかしながら、その原子配列の情報を含む高分解能電顕像（多波格子像、結晶構造像）から界面の構造を直感的に決定することはできない。なぜなら、電子線の試料内における散乱過程を試料内で1回しか回折しないと仮定する運動学的散乱に近似出来ないため、高分解能電顕の結像理論を考察するためには試料結晶内で回折波が再び散乱とする動力的散乱として捉えなければならない。動力的散乱効果によって実際の結晶構造と対応しないartifact像（虚像）を生む場合がある。そこで、高分解能電顕像から結晶構造解析を行うには高分解能電顕の結像理論に従った計算機シミュレーションを実行しその高分解能像を検証をする必要があことを示した。

第二章では本研究で用いた高分解能電顕の結像理論と高分解能電顕像の解釈及び第一章で必要性があると述べた検証方法について論じた。高分解能電顕像で重要な入射電子線の試料結晶内における散乱過程について検討した。特に電子線の振幅が通過した試料下面において変化しないと仮定する位相物体の動力的散乱効果について詳細に記した。高分解能電顕像の検証法は、マルチスライス(multi-slice)法による計算機シミュレーション法について論じた。また、簡便な光回折法の適用についても検討した。さらに、デバイス作成側との研究のフィードバック体制の必要性から、迅速に半導体の断面観察試料を作成するクロスカット方法やイオンミリングによる薄膜化についての条件を明かにした。

第三章は半導体/絶縁膜界面の評価について述べてある。熱酸化によって自己酸化膜を形成する方法(Si/SiO<sub>2</sub>)、低温プロセスによる自己酸化膜の形成(GaAs/native oxide、InP/native oxide)、絶縁膜を堆積する方法(GaAs/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)に関して界面構造の評価を行った。絶縁膜の形成は化合物半導体の熱酸化膜が不安定であることや初期表面の影響が少ない陽極酸化法を用いた。窒化膜は低温プロセスであるプラズマCVD法が用いられた。絶縁膜形成後の界面に残留する格子不整合を緩和するため水素雰囲気での焼鈍を行い比較検討をした。その結果、界面構造が原子レベルで制御されているものほど界面準位密度が減少していることが明かとなった。原子の乱れは界面数原子層の領域に認められた。統一DIGSモデルを支持する結果であると言える。この様な結晶形の異なる界面は界面の数原子層で格子不整合を緩和していることが判明した。

第四章では、その結果を踏まえ界面における原子配列の乱れや結合の乱れの原

因となる絶縁膜と基板の格子不整合が、どの様に緩和されているかについて考察を行った。これには、界面の近傍に歪の集中がなく原子レベルで制御された界面を有するInP/native oxideを取り上げた。そして、その界面構造をモデル化し計算機シミュレーションによってその妥当性を検証した。半導体/絶縁膜のような異相界面のシミュレーション例は少ない。そこで、絶縁膜部分を空間と仮定した仮想超格子ユニットセルを提案した。仮想超格子の問題点である並進したユニットからの散乱効果をなくすために、シミュレーションに必要なユニットセルの大きさを検討し決定した。シミュレーションの結果、格子不整合を緩和は界面に垂直方向に格子が伸びることにより起きていることが結論できた。第三及び第四章から、半導体/絶縁膜界面の構造と電気的特性、つまり界面近傍の原子の乱れが界面準位密度を発生させる要因であるという対応関係が明かとなった。

第五章は半導体/半導体界面について高分解能電顕観察した結果について述べてある。GaAs/InAs超格子について評価、解析を行った。 $(\text{GaAs})_{0.42}/(\text{InAs})_{0.58}$ をX線回折した結果、サテライトピークが回折波のピークの片側にしか現れなかった。そのため、超格子層が形成されていないと考えられた。しかし、高分解能電顕による(110)断面観察を行った結果、超格子層が形成されていることが観察できた。これは、GaAs層とInAs層の質量数がかなり異なることから、その散乱能の違いにより回折コントラストに差異が生じた結果である。また、電子線回折像にも超格子層の形成を示すサテライト反射が観察できた。これは高分解能電子顕微鏡法が極微小領域の局所的な構造解析だけでなく、X線回折で捉えきれなかった情報を得ることが出来ることを明らかにした。一方、GaAsとInAsには7%の格子不整合が存在するため超格子層の臨界膜厚は2分子層以下であると考えられていた。しかし、(110)断面結晶構造像観察から $(\text{GaAs})_{12}/(\text{InAs})_6$ の場合でも超格子層が形成されていることが確認できた。原子配列を解析すると各々の層が超格子の格子定数になるように伸縮しているのが確認できた。超格子のように結晶形が等しい界面は全体で格子不整合を緩和していることが明かとなった。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたりまして金属化学研究施設金属物理部門の方々並びに終始多くの有益なご助言を頂きました先生方に謝意を表したいと思えます。

まず、北海道大学工学部電気工学科電気物性講座及び量子界面エレクトロニクス研究センター長である長谷川英機教授には貴重な半導体試料の提供や半導体試料作製の為にクリーンルームの使用を許可頂きまして深く感謝いたします。大変お忙しい中を日々の討議から本論文のまで熱心に議論していただきありがとうございます。半導体デバイスだけでなく幅広い材料研究の造形には感銘を受けるものがあり大局的な視野からの研究の重要性に痛感いたしました。電子工学科電子材料講座武笠幸一教授には計算機シミュレーションの理論的な背景から本研究で新たに見いだした手法に関して多くの議論を頂き感謝する次第であります。金属工学科第二講座石井邦宣教授には学部学生の学生実験から大学院での研究に至るまで数多きにわたりご指導、ご助言を頂きありがとうございました。また、鍋を見るたびに学友とともに深夜実験を行っているときに差し入れて下さいました鳥肉と玉ねぎの鍋には良い成果を出そうという熱意が沸き立った当時が甦ります。

私が金属物理部門に配属された当時を振り返りますと、部門教授は原子力研究所から移転されました長崎隆吉教授でありその後現在の高橋平七郎教授となりました。超高圧電子顕微鏡研究室も佐藤義一技官と望月進技官でしたが佐藤技官の退官の後菅原健治技官が高温化学部門から転任されました。写真技術、試料作製技術ならびに電子顕微鏡の操作から保守に至るまで御三方には大変御世話になりありがとうございました。高橋平七郎教授には、本研究の初期テーマの設定からその後大学院での研究の発展に関して外部の研究所や大学での研究活動の場を設けていただきありがとうございました。また、学会や研究会での発表から前段階での熱心な討議や日々の研究での議論を夜遅くまでつき合ってください大変感謝する次第であります。その時、高橋教授の幅広い研究歴や先見性あるいは旅先での研究仲間でいらっしゃる外部の先生方の御意見をうけたまわることができたことを幸せに思っています。大貫惣明助教授には、研究活動だけでなく日常生活にわたるまで良き先輩として接していただいたことに感謝します。木下博嗣助手には、日頃学内での実験や科学技術庁無機材質研究所での計算機シミュレーショ

ンを行ったとき実験と理論の重要性を御話しいただきありがとうございました。  
最後になりましたが、6年間金属物理研究室に在籍した間に多くの先輩や後輩が  
生まれ今後の貴重な財産となることと思います。伊藤さん、万さん、木村さん、  
谷川さん、梅本さん、篠原さん、田村さん、畠中さん、芝さん、青田君、金村君、  
工藤君、杉沼君、鈴木君、種村君、呉君、赤坂君、奥山君、熊谷君、中岡君、咲  
間君、石山君、権田君、阪下君、日高君、米沢君、岩間君、片山君、木村君、柴  
田君、背戸君、橋本君、池澤君、畠山剛君、畠山武君、花塚君、横山君、早坂君  
には今後も幅広い分野での活躍を期待します。ここに心から感謝を表します。

以上

# APPENDIX 1

```

010000 C   COMPUTER PROGRAM FOR CIHRTEM
020000 C   CALCULATION OF IMAGE BY HIGH-RESOLUTION TRANSMIS.ELECTR.MICROSCOPE
030000 C   AU 001 PROJECTION
040000   INTEGER   H,H1,H2,H3,H4,H5,HH1,HH3,HH4
050000   REAL     INTNSY, KK, LL, KOSOKU
0600001   DIMENSION SM(20), AU(20), ACAU(8,3), VR(70,70), VI(70,70), CR(70,70),
0700001   1CI(70,70), BR(70,70), BI(70,70), ZDINT(99,99), FMAGE(99), SBL(20),
080000   2FMAGE2(99), SBL2(20)
090000   WRITE(6,110)
100000   110 FORMAT(1H0,'CALCULATION OF IMAGE BY HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION E
110000   1LECTRON MICROSCOPE ON AU 001 PROJECTION')
120000   PAI= 3.1416
130000   PAI2= PAI*2.0
140000   PAI2JO=PAI**2
150000 C1   CALCULATION OF KINEMATICAL STRUCTURE FACTOR
160000 C11  ELECTRON OPTICAL PARAMETERS
170000   READ(S,111) DENATU
180000   111 FORMAT(F10.0)
190000   HACHO=12.26/SQRT(DENATU*(1.0+0.9788*1.0E-6*DENATU))
200000   SPEED=SQRT((2.998*6.625)**2/((2.998*9.108*HACHO*10.0)**2+6.625**2)
210000   1)*10.0**10
220000   KOSOKU=2.998*10.0**10
230000   SBYK=SPEED/KOSOKU
240000   READ(S,112) DMIN,CS
250000   112 FORMAT(2F10.0)
260000   READ(S,113) DFMIN,DFMAX,DFD
270000   113 FORMAT(3F10.0)
280000   READ(S,114) DELMIN,DELMAX,DELD
290000   114 FORMAT(3F10.0)
300000   READ(S,115) BCMIN,BCMAX,BCD
310000   115 FORMAT(3F10.0)
320000 C12  ATOM FORM FACTOR
330000   READ(S,120) N
340000   120 FORMAT(I3)
350000   READ(S,121) (SM(I),I=1,N)
360000   121 FORMAT(12F6.0)
370000   READ(S,122) (AU(I),I=1,N)
380000   122 FORMAT(12F6.0)
390000 C13  LATTICE PARAMETERS AND ORIENTATION
400000   READ(S,131) A,B,C
410000   131 FORMAT(3F12.0)
420000   WRITE(6,132) A,B,C
430000   132 FORMAT(1H0,2HA=,F6.3,2X,2HB=,F6.3,2X,2HC=,F6.3,1X,'A')
440000   ATRANS=4B.0/(A*B*C)
450000   L=0
460000   LL=0.0
470000 C14  ATOM COORDINATES
480000   READ(S,141) N1
490000   141 FORMAT(I5)
500000   READ(S,142) ((ACAU(I,J),J=1,3),I=1,N1)
510000   142 FORMAT(3F10.0)
520000   WRITE(6,143)
530000   143 FORMAT(1H0,'ATOM COORDINATES',2X,2HX=,2X,2HY=,2X,2HZ=,/)
540000   WRITE(6,144) ((ACAU(I,J),J=1,3),I=1,N1)
550000   144 FORMAT(1H ,3F8.4)
560000 C15  KINEM. STRUCTURE FACTOR AND FOURIER POTENTIAL COEFFICIENT
570000   WRITE(6,151)
580000   151 FORMAT(///2X,37HTABLE OF KINEMATICAL STRUCTURE FACTOR//)
590000   WRITE(6,152)
600000   152 FORMAT(1H ,3X,1HH,3X,1HK,3X,1HL,3X,'KIN.STRUC.FAC. R - I',4X,'LAT.
610000   1SPACING',1X,'INTENSITY',5X,2HF1,5X,'FOURIER POTENTIAL COEFF. R - I
620000   2//)
630000   READ(S,153) H2,K2,L2
640000   153 FORMAT(3I3)
650000   H5=H2*2+1
660000   K5=K2*2+1
670000   L5=L2*2+1
680000   DO 11 H1=1,H5
690000   H=H1-H2-1
700000   HH=FLOAT(H)
710000   DO 12 K1=1,K5
720000   K=K1-K2-1
730000   KK=FLOAT(K)
740000   IF(H.EQ.0.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 14
750000   D=SQRT(1.0/(HH**2/A**2+KK**2/B**2))
760000   GO TO 15
770000   14 D=1000.0
780000   15 RECIPI=1.0/D
790000   S=0.5*RECIPI
800000   M=0
810000   16 M=M+1
820000   IF(S.GT.SM(M)) GO TO 16
830000   MM=M-1
840000   F1=(AU(MM)*SM(M)-S*(AU(MM)-AU(M))-SM(MM)*AU(M))/(SM(M)-SM(MM))
850000   U1=0.0
860000   U2=0.0
870000   DO 13 I=1,N1
880000   GR=PAI2*(HH*ACAU(I,1)+KK*ACAU(I,2)+LL*ACAU(I,3))
890000   FCOSGR=COS(GR)*F1
900000   FSINGR=SIN(GR)*F1
910000   U1=U1+FCOSGR
920000   U2=U2+FSINGR
930000   13 CONTINUE
940000   INTNSY=U1**2+U2**2
950000   VR(H1,K1)=U1*ATRANS
960000   VI(H1,K1)=U2*ATRANS
970000   IF(H.EQ.-2.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
971000   IF(H.EQ.-1.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
972000   IF(H.EQ.0.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
973000   IF(H.EQ.1.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
974000   IF(H.EQ.2.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
975000   IF(H.EQ.3.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 17
980008   GO TO 12
990008   17 CONTINUE
1000008   WRITE(6,154) H,K,L,U1,U2,D,INTNSY,F1,VR(H1,K1),VI(H1,K1)
1010008   154 FORMAT(1H ,3I4,1X,2E12.4,1X,F10.4,E12.4,1X,F8.3,2X,2E12.4)
1020000   12 CONTINUE
1030000   11 CONTINUE
1040000 C2   CALCULATION OF DYNAMICAL SCATTERING AMPLITUDE
1050000 C21  SCATTERING AMPLITUDE FROM SINGLE SLICE (=FROM PHASE GRATING)
1060000   WRITE(6,211)
1070000   211 FORMAT(///2X,38HSCATTERING AMPLITUDE FROM SINGLE SLICE)
1080000   SIGMA=(PAI/(HACHO*DENATU))*(2.0/(1.0+SQRT(1.0-SBYK**2)))
1090000   DZ=B*1.0
1100000   SIGDZ=SIGMA*DZ
1110000   ATSUMI=DZ

```

## APPENDIX 2

```

1120000      JN= 1
1130000      READ(5,212) I2
1140000 212  FORMAT(15)
1150000      I3=I2-1
1160000      IF(I2.EQ.1) I3=1
1170000      DO 20 I=1,I2,I3
1180000      I1=I-1
1190000      R=2.0**I1
1200000      R1=R-1.0
1210000      IR1=R1
1220000      WRITE(6,213) I1,IR1
1230000 213  FORMAT(///2X,14HEXPOONENT OF 2=,I2,4X,18HNUMBER OF CONVOL.=,I4)
1240000      WRITE(6,214)
1250000 214  FORMAT(1H0,12H  H  K  L,7X,27HSCATTERING AMP  REAL - IMAG,10X,
1260000      19HINTENSITY,12X,5HPHASE/)
1270000      SDBYR=SIGDZ/R
1280000      IF(I.NE.1) GO TO 27
1290000      DO 21 H1=1,H5
1300000      DO 22 K1=1,K5
1310000      CR(H1,K1)= SDBYR*VI(H1,K1)
1320000      CI(H1,K1)=-SDBYR*VR(H1,K1)
1330000      IF(H1.EQ.H2+1.AND.K1.EQ.K2+1) CR(H1,K1)=1.0+CR(H1,K1)
1340000 22  CONTINUE
1350000 21  CONTINUE
1360000      G1=0.0
1370000      DO 23 H1=1,H5
1380000      H=H1-H2-1
1390000      DO 24 K1=1,K5
1400000      K=K1-K2-1
1410000      G=CR(H1,K1)**2+CI(H1,K1)**2
1420000      G1=G1+G
1430000      IF(CR(H1,K1).EQ.0.0)GO TO 25
1440000      PHASE=ATAN(CI(H1,K1)/CR(H1,K1))
1450000      GO TO 26
1460000 25  PHASE=PAI/2.0
1470000 26  CONTINUE
1480000 24  CONTINUE
1490000 23  CONTINUE
1500000      WRITE(6,215) G1
1510000 215  FORMAT(1H0,2X,17HSUM OF INTENSITY=,E15.7)
1520000      GO TO 20
1530000 27  DO 28 H1=1,H5
1540000      DO 29 K1=1,K5
1550000      VROKIK= SDBYR*VI(H1,K1)
1560000      VI(H1,K1)=-SDBYR*VR(H1,K1)
1570000      VR(H1,K1)=VROKIK
1580000      IF(H1.EQ.H2+1.AND.K1.EQ.K2+1) VR(H1,K1)=1.0+VR(H1,K1)
1590000 29  CONTINUE
1600000 28  CONTINUE
1610000      G1=0.0
1620000      IF(I2.EQ.1) GO TO 39
1630000      DO 30 J=1,I1
1640000      DO 31 H1=1,H5
1650000      H=H1-H2-1
1660000      DO 32 K1=1,K5
1670000      K=K1-K2-1
1680000      CR(H1,K1)=0.0
1690000      CI(H1,K1)=0.0
1700000      DO 33 H3=1,H5
1710000      DO 34 K3=1,K5
1720000      H4=H1-H3+H2+1
1730000      K4=K1-K3+K2+1
1740000      IF(K4.LT.1.OR.H4.GT.H2*2+1) GO TO 34
1750000      IF(K4.LT.1.OR.K4.GT.K2*2+1) GO TO 34
1760000      CR(H1,K1)=VR(H3,K3)*VR(H4,K4)-VI(H3,K3)*VI(H4,K4)+CR(H1,K1)
1770000      CI(H1,K1)=VI(H3,K3)*VR(H4,K4)+VR(H3,K3)*VI(H4,K4)+CI(H1,K1)
1780000 34  CONTINUE
1790000 33  CONTINUE
1800000      IF(J.LT.I1) GO TO 32
1810000      G=CR(H1,K1)**2+CI(H1,K1)**2
1820000      G1=G+G1
1830000      IF(CR(H1,K1).EQ.0.0)GO TO 35
1840000      PHASE=ATAN(CI(H1,K1)/CR(H1,K1))
1850000      GO TO 36
1860000 35  PHASE=PAI/2.0
1870000 36  CONTINUE
1880010      IF(H.EQ.0.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 19
1890008      GO TO 32
1900010 19  CONTINUE
1910008      WRITE(6,216)H,K,L,CR(H1,K1),CI(H1,K1),G,PHASE
1920008 216  FORMAT(1H ,314,5X,2E15.7,5X,E15.7,5X,E15.7)
1930000 32  CONTINUE
1940000 31  CONTINUE
1950000      DO 37 H1=1,H5
1960000      DO 38 K1=1,K5
1970000      VR(H1,K1)=CR(H1,K1)
1980000 38  VI(H1,K1)=CI(H1,K1)
1990000 37  CONTINUE
2000000 30  CONTINUE
2010000      WRITE(6,217) G1
2020000 217  FORMAT(1H0,5X,17HSUM OF INTENSITY=,E15.7)
2030000 20  CONTINUE
2040000 39  CONTINUE
2050000 C22  DIFFRACTION AMPLITUDE AND INTENSITY CALCULATED BY MULTI-SLICE
2060000      WRITE(6,221)
2070000 221  FORMAT(1H1,67HDIFFRACTION AMPLITUDE AND INTENSITY CALCULATED BASED
2080000      1 ON MULTI-SLICE)
2090000      READ(5,222) NUMSLI,NSTEP
2100000 222  FORMAT(215)
2110000      IF(NUMSLI.EQ.1) GO TO 220
2120000      PIDZHA=-PAI*DZ*HACHO
2130000      NUMSLL=NUMSLI-1
2140000      DO 40 I=1,NUMSLL
2150000      JN=JN+1
2160000      ATSUMI=ATSUMI+DZ
2170000      IF(FLOAT(JN)/FLOAT(NSTEP)-FLOAT((JN)/NSTEP).GT.0.1) GO TO 41
2180000      WRITE(6,223) ATSUMI,JN
2190000 223  FORMAT(//3X,7HATSUMI=,E15.7,5X,3HJN=,I4)
2200000      WRITE(6,224)
2210000 224  FORMAT(1H0,12H  H  K  L,7X,27HSCATTERING AMP  REAL - IMAG,9X,
2220000      19HINTENSITY,12X,5HPHASE/)
2230000 41  DO 42 H1=1,H5
2240000      H=H1-H2-1
2250000      HH=FLOAT(H)
2260000      DO 43 K1=1,K5
2270000      K=K1-K2-1

```

# APPENDIX 3

```

2280000      KK=FLOAT(K)
2290000      PROPAN=-PIDZHA*(HH**2/A**2+KK**2/B**2)
2300000      PROPAC=COS(PROPAN)
2310000      PROPAS=SIN(PROPAN)
2320000      BR(H1,K1)=CR(H1,K1)*PROPAC-CI(H1,K1)*PROPAS
2330000      BI(H1,K1)=CI(H1,K1)*PROPAC+CR(H1,K1)*PROPAS
2340000      43 CONTINUE
2350000      42 CONTINUE
2360000      G1=0.0
2370000      DO 44 H1=1,H5
2380000      H=H1-H2-1
2390000      DO 45 K1=1,K5
2400000      K=K1-K2-1
2410000      CR(H1,K1)=0.0
2420000      CI(H1,K1)=0.0
2430000      DO 46 H3=1,H5
2440000      DO 47 K3=1,K5
2450000      H4=H1-H3+H2+1
2460000      K4=K1-K3+K2+1
2470000      IF(H4.LT.1.OR.H4.GT.H5)GO TO 47
2480000      IF(K4.LT.1.OR.K4.GT.K5)GO TO 47
2490000      CR(H1,K1)=VR(H3,K3)*BR(H4,K4)-VI(H3,K3)*BI(H4,K4)+CR(H1,K1)
2500000      CI(H1,K1)=VI(H3,K3)*BR(H4,K4)+VR(H3,K3)*BI(H4,K4)+CI(H1,K1)
2510000      47 CONTINUE
2520000      46 CONTINUE
2530000      G=CR(H1,K1)**2+CI(H1,K1)**2
2540000      IF(CR(H1,K1).EQ.0.0)GO TO 48
2550000      PHASE=ATAN(CI(H1,K1)/CR(H1,K1))
2560000      GO TO 49
2570000      48 PHASE=PI/2.0
2580000      49 G1=G+G1
2590000      IF(FLOAT(JN)/FLOAT(NSTEP)-FLOAT((JN)/NSTEP).GT.0.1) GO TO 45
2600000      IF(CH.EQ.0.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 240
2610000      IF(CH.EQ.1.AND.K.EQ.1.AND.L.EQ.0) GO TO 240
2620000      IF(CH.EQ.2.AND.K.EQ.0.AND.L.EQ.0) GO TO 240
2630000      GO TO 45
2640000      240 CONTINUE
2650000      WRITE(6,225) H,K,L,CR(H1,K1),CI(H1,K1),G,PHASE
2660000      225 FORMAT(1H ,3I4,5X,2E15.7,5X,E15.7,5X,E15.7)
2670000      45 CONTINUE
2680000      44 CONTINUE
2690000      WRITE(6,226) ATSUMI,JN,G1
2700000      226 FORMAT(1H0,2X,7HATSUMI=,E15.7,5X,3HJN=,I4,9X,17HSUM OF INTENSITY=,
2710000      1E15.7,)
2720000      40 CONTINUE
2730000      GO TO 227
2740000      220 WRITE(6,228)
2750000      228 FORMAT(1H0,2X,'NUMBER OF SLICE IS 1, SO MULTI-SLICE IS UNNECESSA
2760000      1RY')
2770000      227 CONTINUE
2780000      C3 CALCULATION OF IMAGE
2790000      HAC2J0=HACH0**2
2800000      READ(5,311) INTSTP
2810000      311 FORMAT(I5)
2820000      READ(5,312)(SBL(I),I=1,INTSTP)
2830000      READ(5,312)(SBL2(I),I=1,INTSTP)
2840000      312 FORMAT(20A1)
2850000      C31 TRANSFORMATION OF COORDINATES
2860000      READ(5,313) XI,YI
2870000      313 FORMAT(2F10.0)
2880000      IX=IFIX(XI)+1
2890000      IY=IFIX(YI)+1
2900000      READ(5,314) ALPHAD,GAMMAD
2910000      314 FORMAT(2F10.0)
2920000      ALPHAD=-ALPHAD
2930000      ALPHA=PI*ALPHAD/180.0
2940000      GAMMA=PI*GAMMAD/180.0
2950000      SINALP=SIN(ALPHA)
2960000      SINGAM=SIN(GAMMA)
2970000      COSALP=COS(ALPHA)
2980000      COSGAM=COS(GAMMA)
2990000      SINCOS=SINALP*COSGAM-SINGAM*COSALP
3000000      A1=A/1.0
3010000      X1=A1*COSALP+B*COSGAM
3020000      Y1=A1*SINALP+B*SINGAM
3030000      READ(5,315) IX1,IX2,IY1,IY2
3040000      315 FORMAT(4I5)
3050000      C32 EFFECT OF CHROMATIC ABERRATION AND BEAM CONVERGENCE
3060000      CSS=CS*10.0**7
3070000      RMIN=1.0/DMIN**2
3080000      IBCMIN=BCMIN
3090000      IBCMAX=BCMAX
3100000      IBCD=BCD
3110000      IDELN=DELMIN
3120000      IDELX=DELMAX
3130000      IDELD=DELD
3140000      IDFN=DFMIN
3150000      IDFX=DFMAX
3160000      IDFD=DFD
3170000      DO 51 IDEL=IDELN,IDELX,IDELE
3180000      DEL=IDEL
3190000      DO 52 IBEAMC=IBCMIN,IBCMAX,IBCD
3200000      BEAMCO=IBEAMC
3210000      BEAMCO=BEAMCO/10.0**4
3220000      BBYH2J=(BEAMCO/HACH0)**2
3230000      DO 53 IDF=IDFN,IDFX,IDFD
3240000      DF=IDF
3250000      WRITE(6,316)
3260000      316 FORMAT(1H1,5X,2HAU)
3270000      WRITE(6,317) (SBL(I),I=1,INTSTP),(SBL2(I),I=1,INTSTP),INTSTP
3280000      317 FORMAT(1H0,5X,20A1,5X,20A1,'INTSTP=',I2)
3290000      WRITE(6,318) XI,YI,IX1,IX2,IY1,IY2
3300000      318 FORMAT(1H ,5X,3HXI=,F6.1,3X,3HYI=,F6.1,3X,4HIX1=,I3,3X,4HIY2=,I3,
3310000      13X,4HIY1=,I3,3X,4HIY2=,I3)
3320000      WRITE(6,319) ALPHAD,GAMMAD
3330000      319 FORMAT(1H ,5X,6HALPHA=,F7.1,5X,6HGAMMA=,F7.1,1X,'DEG')
3340000      WRITE(6,324) I1
3350000      324 FORMAT(1H ,5X,'EXPONENT OF 2 FOR PHASE GRATING CALCUL.=' ,I3)
3360000      WRITE(6,320) ATSUMI,NUMSL1,H2,K2
3370000      320 FORMAT(1H ,5X,7HATSUMI=,F8.2,1X,'A',5X,'NO OF SLICE=' ,I3,5X,'H2=' ,
3380000      1I3,3X,'K2=' ,I3)
3390000      WRITE(6,321) CS,DMIN,HACH0
3400000      321 FORMAT(1H ,5X,3HCS=,F6.2,2X,2HMM,10X,5HDMIN=,F10.3,2X,1HA,5X,'HACH
3410000      10=' ,F8.4,2X,1HA)
3420000      WRITE(6,322) DF,DEL
3430000      322 FORMAT(1H ,5X,8HDEFocus=,F8.2,5X,20HSTD.DEV. IN DEFocus=,F10.2,1X,

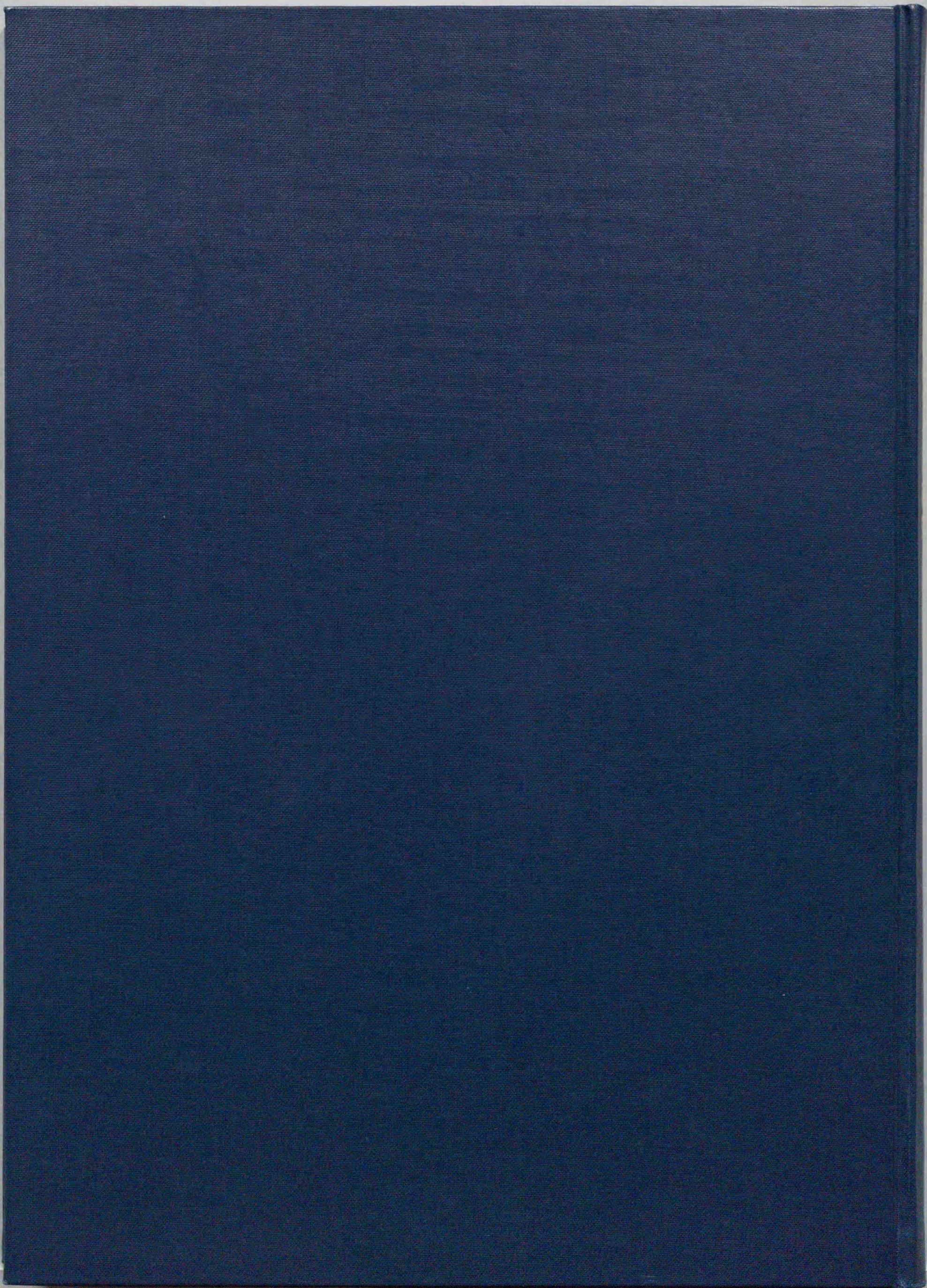
```

# APPENDIX 4

```

3440000      11HA)
3450000      WRITE(6,323) BEAMCO
3460000 323  FORMAT(1H,5X,13HBEAMCONVERG.=,E15.7,1X,'RAD')
3470000      DO 54 H1=1,H5
3480000      H=H1-H2-1
3490000      HH=FLOAT(H)
3500000      DO 55 K1=1,K5
3510000      K=K1-K2-1
3520000      KK=FLOAT(K)
3530000      VR(H1,K1)=CR(H1,K1)
3540000      VI(H1,K1)=CI(H1,K1)
3550000      RDHL=HH**2/A**2+KK**2/B**2
3560000      IF(RDHL.GT.RMIN) GO TO 56
3570000      RD2JO=RDHL
3580000      HBYD=HACHO*SQRT(RD2JO)
3590000      CHAI=PAI*HACHO*RD2JO*(0.5*CSS*HAC2JO*RD2JO-DF)
3600000      TRANSR=VR(H1,K1)*COS(CHAI)-VI(H1,K1)*SIN(CHAI)
3610000      TRANSI=VR(H1,K1)*SIN(CHAI)+VI(H1,K1)*COS(CHAI)
3620000      ENVPCH=EXP(-0.5*(PAI*HACHO*DEL*RD2JO)**2)
3630000      ENVPBC=EXP(-PAI2JO*BBYH2J*(CSS*HBYD**2*HBYD-DF*HBYD)**2)
3640000      VR(H1,K1)=TRANSR*ENVPCH*ENVPBC
3650000      VI(H1,K1)=TRANSI*ENVPCH*ENVPBC
3660000      GO TO 55
3670000 56  VR(H1,K1)=0.0
3680000      VI(H1,K1)=0.0
3690000 55  CONTINUE
3700000 54  CONTINUE
3710000      DO 57 H1=1,H5
3720000      HH1=H1-H2-1
3730000      DO 58 K1=1,K5
3740000      KK1=K1-K2-1
3750000      BR(H1,K1)=0.0
3760000      BI(H1,K1)=0.0
3770000      DO 59 H3=1,H5
3780000      HH3=H3-H2-1
3790000      HH4=HH3-HH1
3800000      H4=HH4+H2+1
3810000      IF(H4.LT.1.OR.H4.GT.H5) GO TO 59
3820000      DO 60 K3=1,K5
3830000      KK3=K3-K2-1
3840000      KK4=KK3-KK1
3850000      K4=KK4+K2+1
3860000      IF(K4.LT.1.OR.K4.GT.K5) GO TO 60
3870000      RDHL3=HH3**2/A**2+KK3**2/B**2
3880000      IF(RDHL3.GT.RMIN) GO TO 60
3890000      RDHL4=HH4**2/A**2+KK4**2/B**2
3900000      IF(RDHL4.GT.RMIN) GO TO 60
3910000      CROST1=EXP((PAI*HACHO*DEL)**2*RDHL3*RDHL4)
3920000      CROST2=EXP(2.0*PAI2JO*BBYH2J*(CSS*HAC2JO*RDHL3-DF)*(CSS*HAC2JO
3930000 1*RDHL4-DF)*HAC2JO*((HH3/A)*(HH4/A)+(KK3/B)*(KK4/B)))
3940000      COE=CROST1*CROST2
3950000      BR(H1,K1)=BR(H1,K1)+COE*(VR(H3,K3)*VR(H4,K4)+VI(H3,K3)*VI(H4,K4))
3960000      BI(H1,K1)=BI(H1,K1)+COE*(VR(H3,K3)*VI(H4,K4)-VI(H3,K3)*VR(H4,K4))
3970000 60  CONTINUE
3980000 59  CONTINUE
3990000 58  CONTINUE
4000000 57  CONTINUE
4010000 C33  INVERSE FOURIER TRANSFORMATION
4020000      FIMAX=-10000.0
4030000      FIMIN=10000.0
4040000      IX3=IX2+IX1-1
4050000      IY3=IY2+IY1-1
4060000      DO 61 J=IY1,IY3
4070000      Y3=FLOAT(J)*Y1/YI
4080000      DO 62 I=IX1,IX3
4090000      X3=FLOAT(I)*X1/XI
4100000      YY=(X3*SINALP-Y3*COSALP)/(SINCOS*B)
4110000      XX=(Y3*COSEGAM-X3*SINGAM)/(SINCOS*A*1.0)
4120000      ZOINT(I,J)=0.0
4130000      DO 63 H1=1,H5
4140000      H=H1-H2-1
4150000      HH=FLOAT(H)
4160000      DO 64 K1=1,K5
4170000      K=K1-K2-1
4180000      KK=FLOAT(K)
4190000      PHASE=PAI2*(HH*XX+KK*YY)
4200000      FHLR=BR(H1,K1)*COS(PHASE)-BI(H1,K1)*SIN(PHASE)
4210000      ZOINT(I,J)=ZOINT(I,J)+FHLR
4220000 64  CONTINUE
4230000 63  CONTINUE
4240000      IF(ZOINT(I,J).LT.FIMIN) FIMIN=ZOINT(I,J)
4250000      IF(ZOINT(I,J).GT.FIMAX) FIMAX=ZOINT(I,J)
4260000 62  CONTINUE
4270000 61  CONTINUE
4280000      FISA=FIMAX-FIMIN
4290000      WRITE(6,331) FIMAX,FIMIN,FISA
4300000 331  FORMAT(1H,5X,6HFIMAX=,E15.7,3X,6HFIMIN=,E15.7,3X,5HFISA=,E15.7//)
4310000      DO 65 J=IY1,IY3
4320000      DO 66 I=IX1,IX3
4330000      IP=((ZOINT(I,J)-FIMIN)/FISA)*9.5+1.0
4340000      FMAGE(I)=SBL(IP)
4350000      FMAGE2(I)=SBL2(IP)
4360000 66  CONTINUE
4370000      WRITE(6,332) (FMAGE(INTST),INTST=IX1,IX3)
4380000 332  FORMAT(1H,10X,100A1)
4390000      WRITE(6,333) (FMAGE2(INTST),INTST=IX1,IX3)
4400000 333  FORMAT(1H+,10X,100A1)
4410000 65  CONTINUE
4420000 53  CONTINUE
4430000 52  CONTINUE
4440000 51  CONTINUE
4450000      STOP
4460000      END

```

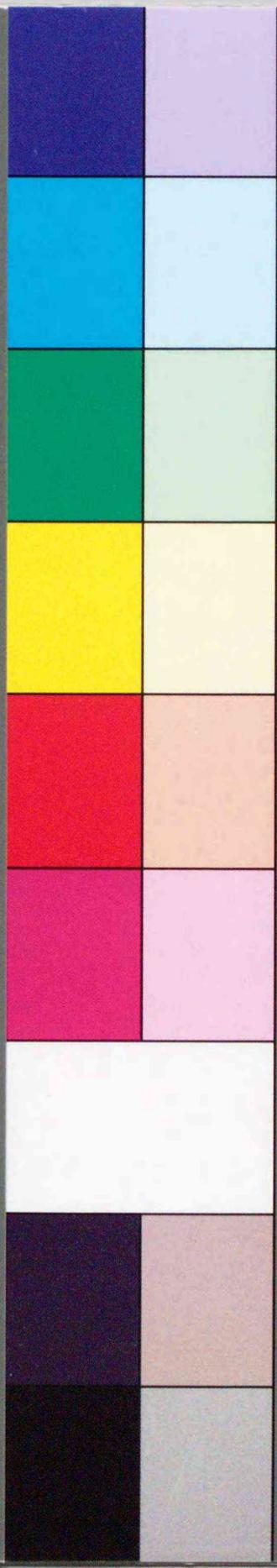


Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

