



電子ビーム・イオンビームで半導体表面・界面の原子配列を探る

尾 浦 憲治郎* 堀 輝 雄**

1. はじめに

物にはみな表面や界面があり、そこで起きる現象が重要な鍵をなぎっていることがしばしばある。たとえば、半導体デバイスにおいては必ず界面を通して信号が伝播されたり、外部に取出されたりするので、界面の特性がデバイス性能を支配しているといつても過言ではない。この傾向は、LSIの高集積化により素子の厚みが小さくなるにつれて、ますます顕著になりつつある。また、LSI製造プロセスで利用される、電子ビーム露光用高輝度電子放出源やイオンビームによるドライエッチング、あるいは、光エレクトロニクス材料の新しい作成法である分子線エピタクシーなどはいずれも表面現象を実際に応用したものにほかならない。これら電子工学の分野以外においても、触媒や核融合など多くの分野で、表面・界面の関与する重要課題が山積しており、各所で活発な研究が進められている。

さて、「表面を調べる」とひとくちにいっても、その内容は千差万別である。たとえば、光学顕微鏡や各種電子顕微鏡による主として表面の形態の観察、電子およびイオンマイクロアナライザーやオージュ電子分光などによる表面の元素分析、光電子分光等による表面の状態分析など枚挙にいとまがない。ここで述べるのは、原子レベルで表面構造を微視的に調べるお話をある。このように微視的に表面を観察することは、単に学問的な興味にとどまらず、表面現象の本質を明らかにすることを通じて、上述の多くの分野において高性能の、あるいは新しいデバイスや手法等の開発にもつながる可能性があ

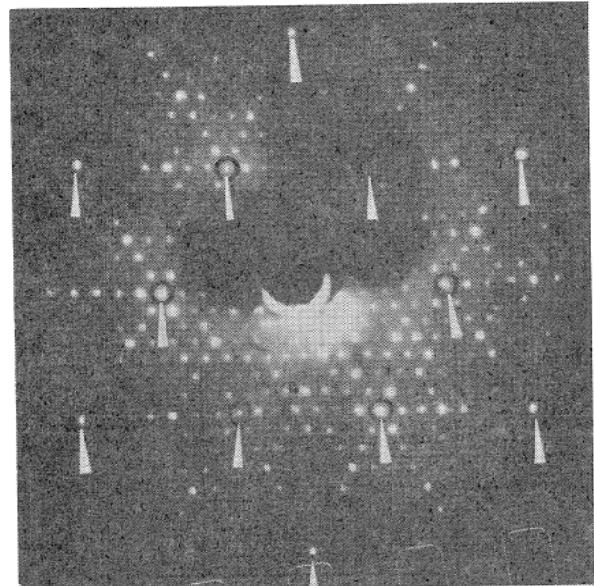


写真1 シリコン単結晶(111)表面の低速電子回折像(矢印は内部の構造から予測されるスポットで、これらを7等分した位置にもスポットが観測されることから表面が7倍周期をもつことがわかる; 加速電圧77ボルト)

るので、その意義は大きい。

一般に、表面の原子配列は、内部の周期構造が表面で切断されているため、内部のものと異っている。特に、半導体表面では著しく、ほとんどすべての半導体がそれぞれ特有の表面構造をもっている。たとえば、シリコン単結晶の(111)表面は、内部に比べて7倍という大きな周期で、しかもたいへん安定な構造(7×7 構造とよぶ)をもっていることはよく知られている(写真1)。表面構造が内部のものと異っていることを実験的に見出すのは比較的やさしいが、もう一步進んで、具体的に個々の原子配列を決めるることは非常にむづかしく、永い間、ほとんど手がつけられなかった。まったく同様の事情は、たとえば、シリコンと金属の界面構造についてもあてはまる。ようやく最近になって、原子的レベルで表面・界面を制御すること

*尾浦憲治郎 (Kenjiro OURA), 大阪大学工学部、電子ビーム研究施設助教授、工学博士

**堀 輝雄 (Teruo HANAWA), 大阪大学工学部、電子ビーム研究施設教授、理学博士

が実用面から強く要請されるにつれて、また研究手法の進展にも助けられて、このあたりの微視的な議論ができるようになってきた。ここでは、電子ビーム・イオンビームを用いる実験の原理およびそれらの具体的応用例を簡単に紹介したいと思う。

2. 電子ビームとイオンビーム

表面の原子配列を調べるには、電子、イオン、中性原子、光などの粒子ビームや波動で表面を“たたいて”それらに対する“応答”を解析すればよい。これらの応答には種々のものがあるが、その中で、原子配列に関する情報をもっとも簡単に、しかも高感度でひき出せるものとしてイオンビームを用いる方法がある。これは、用いるイオンのエネルギーによって、低速イオン散乱と高速イオン散乱に大別されるが、ここではまづ、表面にもっとも敏感で実験・解析が容易な低速イオン散乱分光(ISS)について述べる。

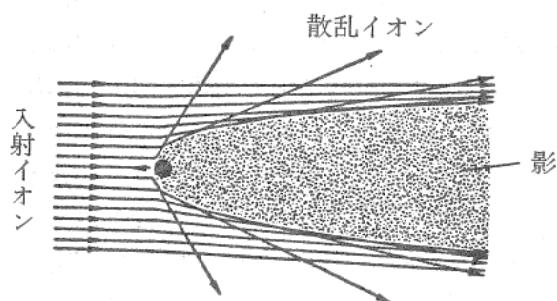


図1 イオンビームの散乱と標的原子後方の影(シャドーコーン)

1キロボルト以下の低速の希ガスイオンビーム(ヘリウムやネオンなど)が標的原子に衝突して散乱されるようすが図1に示されている。標的原子から散乱される希ガスイオンのエネルギーは、古典的な二体弹性衝突モデルにより簡単に求められ、標的原子の質量によって一義的に決定される(ほかに、希ガスイオンの質量、入射エネルギー、散乱角などにも依存するが、これらはすべて実験的には既知の量である)。換言すれば、散乱イオンのエネルギーをはかれば標的原子が何であるかを決めることができる。この事実とあいまって、ISSが表面原子配列決定の有力な手法となり得るキーポイントは、図1に示されているように、標的原子の後

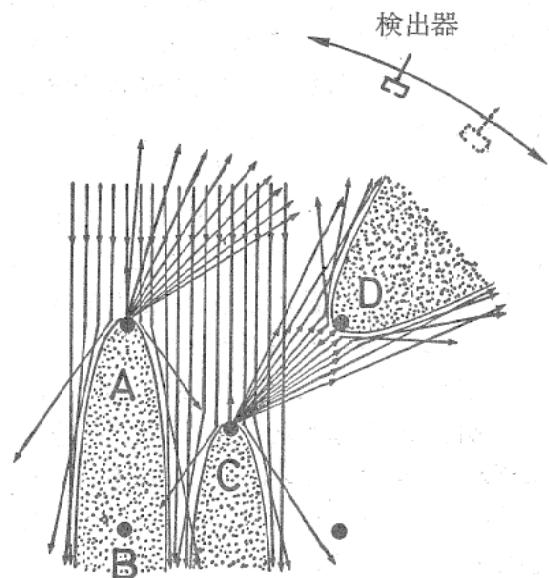


図2 シャドーイング効果とプロッキング効果による原子配列決定法

方に“影(シャドーコーンとよばれる)”が生じることにある。この影の部分には、イオンビームは入ることができず、したがって、もし別の原子がこの影の部分に位置している場合は、この原子からの散乱イオンは観測されない、つまりその原子はあっても見えないことになる。これをを利用して表面原子配列を決める方法が図2に示されている。たとえば、A原子とB原子の位置関係を調べるには、検出器のある方向に固定しておいて、試料を入射イオンビームに対して傾けてゆき、図ではA原子の影の部分にかくれているB原子がちょうど姿を見せはじめるとの条件を決めればよい。また、C原子とD原子の場合のように、検出器の方向のみを動かして、C原子からの散乱イオンがD原子にさえぎられるため検出器に到達できなくなる幾何学的条件から、両原子の位置関係を知ることもできる(この場合、さきのシャドーイング効果と区別して、プロッキング効果とよぶ)。

以上のように、ISSでは、あたかも肉眼でながらめるかのごとく、表面原子配列が直感的にわかるという大きな利点がある。もちろん、定量性という点では、シャドーコーンの正確な大きさや中性化確率などについての知識が必要であり、今後の検討課題として残されているものの、たいへん有力な手法にちがいない。ただ、

シャドーイングの概念から明らかなように、ISS では表面第2層、第3層などイオンで見えないところの構造解析ができないのは当然である。一方、数百ボルト以下の低速電子ビームは表面下、10原子層程度まで侵入するので、そこで回折現象を利用する低速電子回折(LEED)は、上述の ISS の短所を補うことができる。しかしながら、本質的に量子力学的な波動である電子ビームを用いた LEED の解析を進めるには、ぼう大なシミュレーション計算が必要で、一般的には簡単でない。そこで、考慮すべきモデルを制限するために ISS を用い、その後に LEED 解析をおこなうのがたいへん有力な手法となってくる。

3. 解析例

ショットキー障壁の形成機構を明らかにするうえで重要な、シリコン表面上の金属単原子層

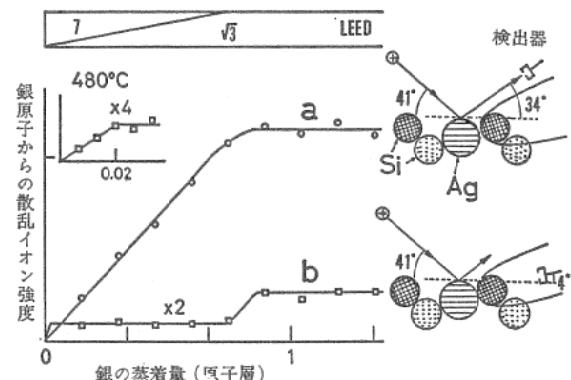


図3 Si(111)表面上のAg単原子層薄膜のISS測定例

薄膜の原子構造を我々が ISS で調べた結果を図3に示す。これは、シリコン(111)表面上に銀を極く少量づつ合計1.5原子層程度蒸着した際に、銀原子からの散乱イオン強度が銀の蒸着量により変化するようすを、二つの散乱条件で調べたものである。図に示したように、aの散乱条件(表面をややななめ上から見ることに対応する)では、最初、銀の蒸着量に比例して銀の信号が増加するのに対し、bの散乱条件(表面すれすれの方向から見ることに対応する)では、単調な増加をせず、極くわずかな一定強度の銀が見られるのみである。この事実は直ちに、蒸着された銀原子は、ややななめ上からは

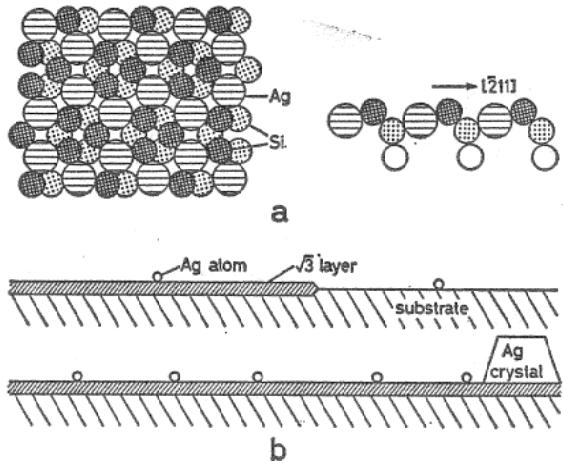


図4 Si(111)表面上のAg単原子層薄膜の構造

“見える”が、表面すれすれの方向からはほとんど“見えない”位置にあることを示唆する。この蒸着過程で LEED 像が 7×7 構造から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に変化することを考慮すると、直ちに図4に示した表面構造が導かれる。つまり、蒸着された銀原子は基板シリコン原子の上に乗っているのではなく、シリコン原子層の間に埋めこまれることにより、特有の表面周期構造をとることが明らかになった。この結果は、これまで20年来、常識的にうけいれられてきた従来のモデル、即ち、シリコン原子の上に銀原子が単純に乗っているというモデルを否定するまったく新しいものである。従来のモデルはすべて確実な根拠にもとづいたものではなく、推測に頼るところが大きいことを考えると、この新しいモデルが、今後、電子状態などを議論する際の出発点となるべきものであろう。このようにして、ISS 実験から表面最外層に関する知識が得られたが、前述のように少し内部のこととは明らかではない。そこで、LEED の実験および解析(これは計算機シミュレーションを必要とする)をおこなったところ、銀原子がもぐり込んでいるという ISS の結論が確認されたうえ、シリコンの各原子層の間隔が銀をつける前のものと大幅に異っていることが見出された。その詳細はここでは述べないが、この例は、複数の手段で研究を進めることが必要で、しかも有効なことを示している。

4. おわりに

1キロボルト以下の低速イオンビームが表面で散乱される現象を利用して、結晶表面最外層の原子の種類およびその配列を、あたかも手にとってながめるかのごとく観察できることを紹介した。この方法は、たいへん有力ではあるが、一方では、定量性に若干問題があり、また表面に敏感すぎて実用表面（よごれていたり、構造が乱れていたりしているのが普通である）の観察には向かないという欠点もある。ところ

が、イオンビームの加速電圧を高くしてゆくと、表面層に対する感度が低下するかわりに、内部をも同時に観察できるようになる。たとえば、数百万ボルトでは、1ミクロン程度の深さまでの原子の種類および組成、構造が非破壊で測定でき、実用表面にも適用できる。したがって、ここで述べた低速のイオンビーム・電子ビームに加えて、高速イオンビームの併用が今後の表面・界面研究において有力な手法になるものと思われる。