

§6. 利用実験

6-7. X線波動場による薄膜成長制御

秋本 晃一*, 谷川 明男**

*名古屋大学大学院工学研究科, **日本電気(株)マイクロエレクトロニクス研究所

Growth Control of Thin Films by X-ray Standing-wave Fields

Koichi AKIMOTO* and Akio TANIKAWA**

*Nagoya University, **NEC Corporation

An X-ray standing wave has been used to analyze surface and interface structure. However, intense X-ray standing-wave fields could be lattice-aligned energy totally different from specially uniform energy such as heat or light. In this paper, intense X-ray standing-wave fields formed by Si substrate have been utilized in film growth control. Si or Ag film has been grown on the amorphous SiO₂ films on the Si substrate. In Si-film growth, photo-assisted Si desorption has been observed in the hard X-ray wavelength region. In Ag-film growth, X-ray standing-wave fields slightly change a preferred orientation of Ag films.

1. はじめに

最近、結晶成長中の半導体に強力な光をあて電子系を励起すると母体原子やドーパした不純物原子が大きく移動する現象が、次々に見いだされている。さらに、この電子励起原子移動による新物質の創製を目指した研究が行われようとしている。

ところで、X線領域の光を使った、広い意味での光励起反応の研究は、今まで強力な光源がなかったために、ほとんど行われていない。

このX線波動場による薄膜成長制御の研究の目的は、X線領域の光を使った、広い意味での光励起反応の研究を行うことと、さらに、これを用いた物質構造制御や極微細構造形成の研究を行

うことである。特に本研究では、超高真空中での固体表面での光励起反応に着目した。

X線領域の光は、結晶による回折現象を利用することができる。その際、回折現象における波動場を利用すると、原子スケールの間隔の干渉縞が簡単に得られる。従来、このX線定在波は主に構造解析に用いられてきたが、本研究では、超高真空中での固体表面における光励起反応を、この原子スケールの定在波の周期で行わせることにより、将来の量子デバイスの基礎となる極微細構造を形成したり、極薄膜の結晶成長を制御しようとするものである。

* 名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 〒464-01 名古屋市千種区不老町
TEL 052-789-4464 FAX 052-789-3724 e-mail i45312a@nucc.cc.nagaya-u.ac.jp

2. 実験

X線定在波を形成するためには、単色で平行なX線を必要とする。本実験では、ビームラインの二結晶分光器においては、Si(400)反射を用いた。X線のエネルギーは約11.5 keVである。実験には、基本真空度 2×10^{-10} Torr の超高真空装置を用いた。試料の温度を約1000°Cまでに加熱する試料ホルダーが、あおりの角度を精密に変えられるスイベル機構をもつマニピレータ¹⁾に取り付けられている。試料として、直径2インチのSi(111)基板に熱酸化膜を約20 nm 形成したものをを用いた。回折は表面の111面と約54.7度の角度をなす100面の400反射を用いた。従って、二結晶分光器の400反射とあわせて、平行配置が実現されている。回転軸はハーモニックギヤードタイプの5相ステップモータにより0.0036度/パルスの精度で回転できる。しかし、これでは400反射の半値幅の5倍程度の精度しかないので、回折条件は二結晶分光器の第2結晶を回転することにより、調整した。実際の回折条件はブラッグ角から W のスケールで2程度ずらした。このような回折条件のもとでX線を照射しながら、超高真空中で、Si 薄膜及びAg 薄膜の成長を行った。Si 薄膜の場合、Eガン(2 kW)で、またAg 薄膜の場合クヌーセンセルで約0.3 nm/分の蒸着レートで5 nm 程度蒸着した。

蒸着前後の表面構造の変化を反射高速電子回折法(RHEED)により、その場観察した。また、Agの結晶性評価には、PF BL-9Cにて、白色光を用いたエネルギー分散微小角入射X線回折法(EDGID)²⁾を行って、多結晶Ag 薄膜の配向性の比較を行った。

3. Si 薄膜の成長

はじめに、基板温度を比較的高く700°Cとしたときの結果を示す。試料の角度をほぼ回折条件を満足するように設定し、二結晶分光器の第2結晶の角度を変えて、試料の後に置かれたAPD検

出器で得られる回折強度を測定した結果を図1に示す。図中の黒丸が基板温度を700°Cにしたときの回折強度曲線であり、図中の白丸は試料加熱直前の基板温度が室温のときの回折強度曲線である。強度はリング蓄積電流でノーマライズされている。半値幅も理論値に近いことから、これらの結果は回折条件の設定に際して、二結晶分光器の結晶と試料の結晶の安定性に、ほとんど問題のないことを示している。

基板温度を700°CとしたときのSi成長後のRHEED写真を図2に示す。図2(a)が、X線非照射領域のRHEED写真である。成長膜が薄いために、リングがはっきりとは分離されていないが、多結晶Siのパターンであることが分かる。それに対して、図2(b)はX線照射領域のRHEED写真であるが、これはリングの様子が全く異なり、SiO₂のパターンであることが分かった。つまり、X線照射領域では、基板のSiO₂が露出していることになり、Siは付着していない。

次に、基板温度を比較的低く500°CにしたときのSi成長後のRHEED写真を図3に示す。図3(a)が、X線非照射領域のRHEED写真である。

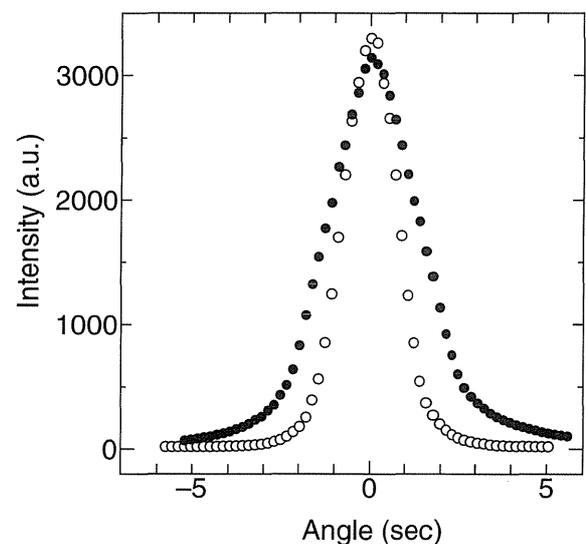


Figure 1. X-ray rocking curves at 700°C (solid circles) and at RT (open circles).

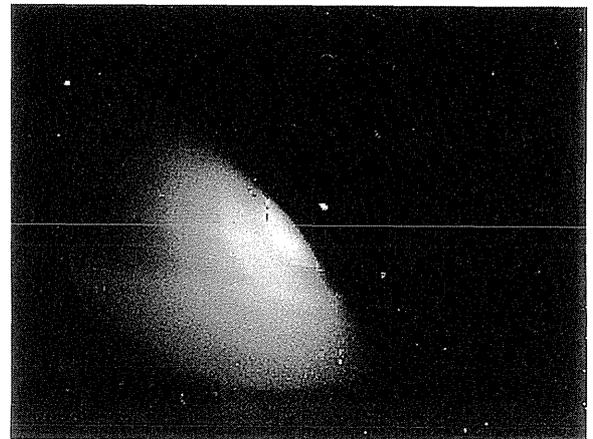
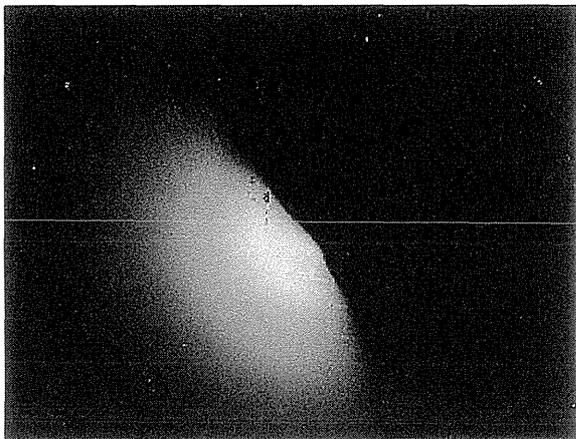
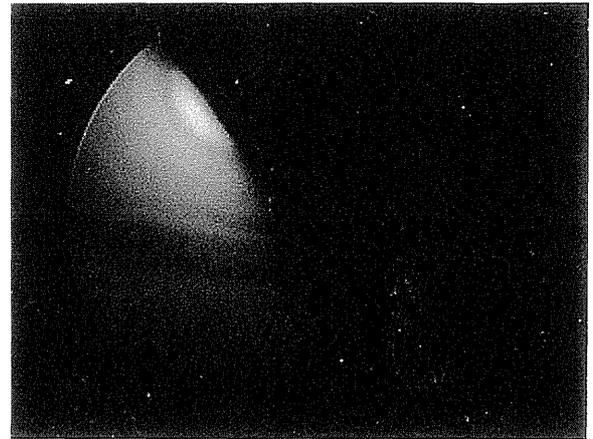
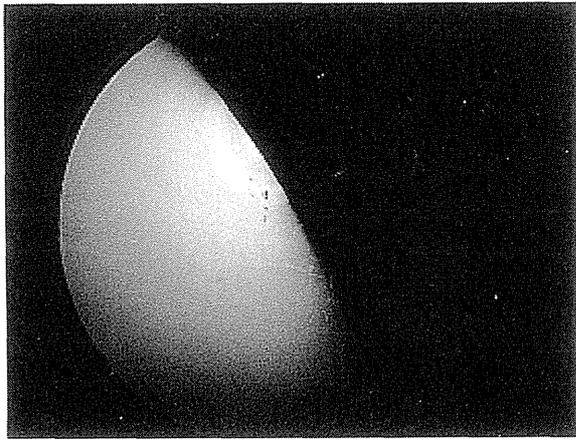


Figure 2. RHEED patterns after Si growth at 700°C come from non-irradiation area (a) and irradiation area (b).

Figure 3. RHEED patterns after Si growth at 500°C come from non-irradiation area (a) and irradiation area (b).

これは図 2(a)と同様の多結晶 Si のパターンである。図 3(b)は X 線照射領域の RHEED 写真であるが、これも図 3(a)とほとんど同じであり、多結晶 Si のパターンである。つまり、X 線照射の有無によらず、Si が付着したことになる。

以上の結果より、特に基板温度が700°Cのときに顕著であるが、X 線領域の光でも光励起反応が固体表面で起こることが判明した。X 線波動場により、微細なパターンが形成されたかどうかについては、現在のところ確認されていない。

4. Ag 薄膜の成長

Ag の成長は、基板温度は50°Cで行い、X 線波

動場存在下で成長した試料と非存在下で成長した試料を各々作成した。

Ag 薄膜の場合、RHEED による観察では場所による有意差が無く、全面にほぼ均等に多結晶薄膜が成長していた。僅かな差を求めて、多結晶薄膜の定性的な配向性を効率よく測定できる白色光を用いたエネルギー分散微小角入射 X 線回折法 (EDGID) を用いて面内の有意差を評価した。図 4 に実験結果を示す。図中のスペクトルの番号 2~7 はウエハ面内の測定した位置を示し、3~6 が X 線照射領域に対応している。生データをスムージングした後、一番端の測定点 1 の強度で割ったスペクトルによって、特に111と200の回

折ピーク強度を比較することで配向性の僅かな違いを評価した。

図4(a)のX線波動場存在下成長試料では、測定点3~6で200/111ピーク強度比が、測定点2や7の領域に比較して大きくなっている。これに対し、図4(b)の非存在下成長の試料では、200/111ピーク強度比にはそうした傾向は見られない。この結果は、X線の照射領域と一致した位置で、極めて微弱な変化ながら、基板面内の200反射が強いと考えられる。この変化は、少なくとも基板垂直方向の配向性に変化があったことを示している。

さらに、以上の結果は、Ag薄膜の成長初期の核の成長速度または安定性の配向依存性が、X線の有無によって変化する、という物理的現象を

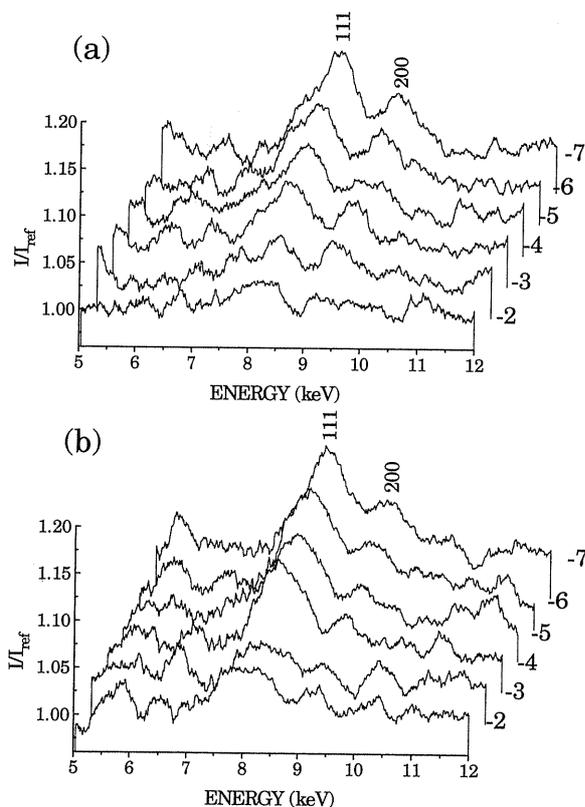


Figure 4. Energy-dispersive grazing incidence X-ray diffraction spectrum from Ag-growth sample with X-ray standing-wave fields (a) and without X-ray standing-wave fields (b).

示していると考えられる。このような変化が生じる詳細な理由は、今後、より輝度の高いX線を用いた実験と理論的考察によって検討されるべきである。

5. まとめ

本研究で、Si成長の場合、特に基板温度が700°Cのときに顕著であるが、X線領域の光でも光励起反応が固体表面で起こることが判明した。さらに、Ag成長では、成長初期の核の成長速度または安定性の配向依存性が、X線の有無によって変化する、という物理的現象の存在もわかった。

真空紫外から軟X線を用いた光化学反応の研究は、近年、盛んに行われている³⁾が、X線領域の光は、結晶による回折現象を利用し、原子スケールの間隔の干渉縞が簡単に得られる点が特徴的である。本研究の実験結果は、X線領域の光を用いた光励起反応と核生成理論における自由エネルギー変化の存在を明らかにしたわけであり、これにより、今後のより輝度の高いX線を用いた実験と理論的考察に足がかりを得たといえる。

謝辞

本研究の遂行に際しての、高エネルギー物理学研究所の安藤正海先生、張小威氏、杉山弘氏、名古屋大学の一宮彪彦先生、高橋功氏（現、関西学院大学）、須佐美隆行氏のご助力、ご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirose and J. Matsui: Rev. Sci. Instrum. 60, 2362 (1989).
- 2) 谷川明男: 応用物理学会1996年秋季大会予稿集第2分冊, 658 (1996).
- 3) 放射光励起プロセス特集, 日本放射光学会誌, 8, 1 (1995).