

■第9回日本放射光学会奨励賞受賞報告

多波回折現象を利用した表面 X 線回折における位相問題の研究と SiO₂/Si 界面下の歪みの解析への応用

矢代 航 (東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻)

結晶中の歪みの全容を明らかにすることは、結晶成長、電子状態の制御の観点から非常に重要である。半導体デバイスの特性長は数10 nm に到達する勢いで、メソスコピックスケールでの歪みの解明、制御を目指した研究は今後ますます盛んになると考えられる。私は、SPring-8 の高輝度放射光の特性を活かし、結晶中の歪みを高い精度でシンプルに評価できる手法を開発した¹⁻⁴⁾。この方法は二次元回折波(二次元回折条件を満たして出射してくる回折波)の位相に着目した点で従来にはない発想のものであり、今後広範な応用が期待される。

界面付近の数原子層程度にわたる、あるいは転位の近傍に発生する局所的な歪みについては、これまで透過型電子顕微鏡(TEM)やX線回折などにより調べられてきた。しかしながら、深さ方向に数10~数100 nm 程度のスケールに緩やかに分布する微小な歪みについては、ほとんど報告されていない。最近、このような歪みが結晶成長に重要な役割を果たすことが示唆されている⁵⁾。私は Bragg 反射励起に伴う CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱強度の変調^{1-4,6)}という現象を利用して、このような微小な歪みを評価する方法を開発した。

私はこの方法を SiO₂/Si(001) 界面下の歪みの解析へ応用した。この系は半導体デバイスへの応用上の重要性から、1960年代以来今日まで盛んに研究されている。新しい方法によって SiO₂/Si(001) 界面下にこれまで知られていなかった歪み構造(「静的構造揺らぎ」)があることを実験的に示した⁴⁾。

私の研究の出発点は Bragg 反射の励起に伴って CTR 散乱⁷⁾がどのような影響を受けるかということであった。これはすなわち三次元回折波(Bragg 反射)と二次元回折波(CTR 散乱)のカップリング現象についての研究である。1995年に東大物性研の高橋敏男教授の動力的回折理論の計算によって、CTR 散乱の強度が Bragg 反射の励起によって変調を受けることが示された⁶⁾。私はこの現象を現象の本質が理解しやすいように定式化し、表面 X 線回折における位相問題との接点を明瞭にした¹⁾。この考えを発展させて、表面からの二次元回折波の位相を実験的に回復することに成功した^{2,3)}。

さらに、結晶中の表面付近に存在する歪みによって CTR 散乱の位相が敏感に変化することを見出した。このことを SiO₂/Si(001) 界面下の歪み分布の解析に応用した⁴⁾。

Fig. 1 は表面に数 nm の熱酸化膜を形成した Si(001) ウェ

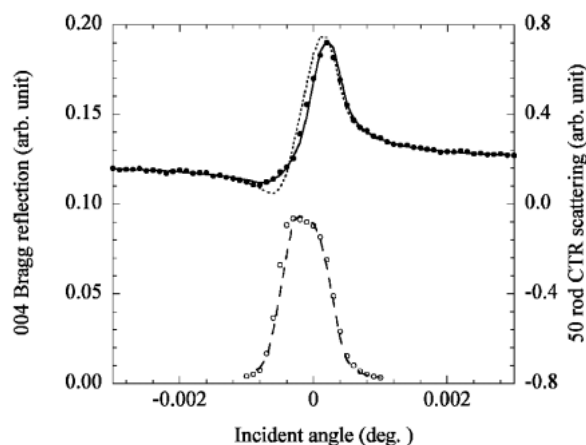


Fig. 1 Modulation of the intensity of CTR scattering under the excitation of a Bragg reflection. An example of Si(001) wafer covered with a thermal oxide layer a few nanometers thick.

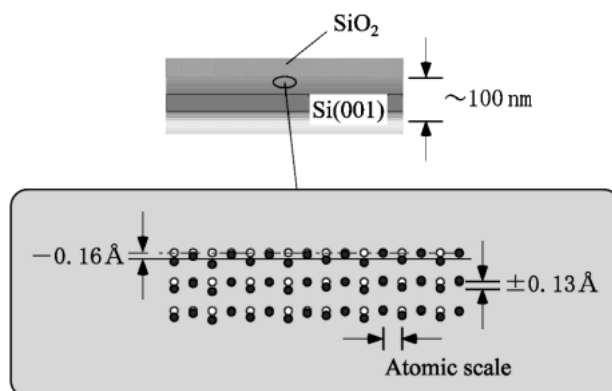


Fig. 2 A model of the strain field under the SiO₂/Si interface.

ハの場合に、Bragg 反射に伴う CTR 散乱強度の変調を測定した例である。実験は SPring-8 の BL09XU で行った。白丸と黒丸はそれぞれ実験によって得られた 004 Bragg 反射と 50 ロッドに沿った CTR 散乱の強度である。CTR 散乱の強度が Bragg 反射によって確かに変調を受けているのが分かる。破線は動力的回折理論によって計算された完全結晶の Bragg 反射強度である。点線は同様に完全結晶の場合の CTR 散乱の強度の理論曲線である。Bragg 反射の強度は完全結晶の場合で説明できるのに対し、CTR 散乱の変調のプロファイルは完全結晶では説明できなかった。一方で実線は SiO₂/Si 界面下の数 100 nm の深さにわ

たって分布する微小な歪みを考慮した場合である。実験結果を非常によく説明できているのが分かる。また、歪みの及ぶ深さが Bragg 反射の消衰距離に比べて十分に浅く、かつ非常に微小な場合には、Bragg 反射の強度にほとんど影響を与えない。

Fig. 2 は詳しい解析によって明らかになった SiO₂/Si (001) 界面下の歪みを模式的に示したものである。黒丸は歪み場中の Si 原子の位置、白丸はバルク結晶中の Si 原子位置を示している。CTR 散乱の変調のプロファイルから、界面の Si 原子はトータル（下から積算された量）で -0.16 Å 変位していることが分かった。さらに、表面に平行な方向にも ±0.13 Å 程度の構造揺らぎ（「静的構造揺らぎ」）が存在することが明らかになった。

Si を酸化すると体積が大きく膨張する。しかしながら Si ウェハ表面を酸化すると、界面に欠陥がほとんど発生しないことがこれまで大きな謎とされてきた。これまでの研究で、酸化膜側に界面付近に密度の大きい「構造遷移層」が存在し、体積膨張による歪みを緩和しているといわれてきた。本研究で明らかになった「静的構造揺らぎ」は、SiO₂/Si 界面から深さ数百 nm にわたって Si 原子位置が ±0.1 Å 程度揺らいでいるというものであり、最近の他の手法による報告と合わせて考えると⁸⁻¹¹⁾、この構造は SiO₂ の形成に伴う体積膨張を基板結晶側で緩和していると考えられる。

謝辞

本賞を受賞するにあたりこれまでたいへん多くの方々にお世話になりました。特に学生時代の恩師であり本研究を始めるきっかけを与えて下さった東京大学物性研究所の高橋敏男教授には感謝の言葉が尽きません。服部健雄武蔵工業大学名誉教授、高橋健介博士は信頼性の高い試料を提供して下さいました。物材研の三木一司博士は研究活動の場を広げる機会を提供して下さいました。また、実験では JASRI の依田芳卓博士、東大物性研の中谷信一郎助手、橋本光博技官、草野修治博士、隅谷和嗣博士、原研関西研の高橋正光博士、高エネ研の平野馨一助手、張小威助手、安藤正海教授にたいへんお世話になりました。豊田工専講師の榎本貴志博士との議論はとても有意義なものになりました。最後に、これまでご指導、ご助言を賜った多くの方々に改めて感謝の意を表したいと思います。

参考文献

- 1) T. Takahashi, W. Yashiro, M. Takahashi, S. Kusano, X. W. Zhang and M. Ando: Phys. Rev. B 62, 3630 (2000).
- 2) W. Yashiro, K. Shimizu, K. Hirano and/ T. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 41, L592 (2002).
- 3) W. Yashiro, K. Sumitani, Y. Yoda and T. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 6658 (2003).
- 4) W. Yashiro, K. Sumitani, T. Takahashi, Y. Yoda and K. Miki: Surf. Sci. 550, 93 (2004).
- 5) T. Emoto, K. Akimoto, Y. Ishikawa and A. Ichimiya: Surf. Sci. 493, 221 (2001).
- 6) T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. 326, 347 (1995).
- 7) I. K. Robinson: Phys. Rev. B 33, 3830 (1986).
- 8) H. W. Yeom and R. Uhrberg: Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4460 (2000).
- 9) A. Yoshigoe, K. Moritani and Y. Teraoka: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4676 (2003), and private communication.
- 10) J. Camassel, L. A. Falkovsky and N. Planes: Phys. Rev. B 63, 35309 (2000).
- 11) J. Matsui, Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima and S. Kimura: J. Cryst. Growth 237-239, 317 (2002).

● 著者紹介 ●



矢代 航

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻・産学官連携研究員

E-mail: yashiro@mml.k.u-tokyo.ac.jp

専門：回折結晶学、表面物理学

【略歴】

2000年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。博士（工学）号取得。日本学術振興会特別研究員、産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門、物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所を経て、2004年12月より現職。2001年～2004年は科学技術振興調整費「新しい情報プラットフォームのためのアクティブ配線網プロジェクト」のメンバーとして、原子・分子細線の電気伝導度の測定に関する研究に従事。現在は東京大学新領域創成科学研究科の百生研究室において位相 CT など X 線光学を用いた先端的なイメージング技術の研究に従事。