

内22-53

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Au/InSb{111}A,B 系における
界面反応過程の原子レベル評価

Atomic-scale characterization of interface reaction
processes in the Au/InSb{111}A,B systems

申 請 者
趙 星 彪

Cho Sung - Pyo

環境資源及材料理工学専攻 材料物理研究



2002 年 12 月

近年、半導体の超微細加工技術は、ナノテクノロジーと呼ぶにふさわしいレベルまで発展してきており、ナノスケールのデバイスを集積したより高性能・高機能なシステムデバイスの実現に期待が高まっている。この実現のためには、ナノデバイスを、より正確に再現性良く作製するプロセス技術を開発していく必要がある。

半導体デバイスを構成する主要な構造の一つは、金属/半導体接合構造である。これを利用したデバイスの電気的特性は、金属/半導体界面の急峻性、欠陥密度などといった界面性状によって決まる電子状態に大きく支配される。そこで、半導体デバイスの高性能化を目指して、この界面を精密に制御するプロセス技術の開発が進められてきた。その開発現場において、吸着、核形成、薄膜成長、界面拡散、合金化といった、界面形成過程で生じる種々の反応素過程に関する情報は極めて重要であると考えられるが、これまで、原子レベルでの界面形成素過程に光があてられることはほとんど無かった。なぜなら、金属/半導体界面は、半導体表面上に金属を降り積もらせることにより作製されるため、その埋もれゆく界面における物理現象を原子レベルで評価する手法は極めて限られており、一般的な表面評価技術が適用できないからである。

しかしながら、半導体デバイスのサイズがナノスケールに到達した現在、さらなるプロセス開発を効率的に進めていくためには、界面形成の素過程を原子レベルで理解することが必要不可欠になる。

界面形成素過程を原子レベルで理解することの難しさは、Si を基板としたデバイスに比べ、超高速デバイスや光デバイスの材料として注目される III-V 族化合物半導体を基板としたデバイスにおいてさらに顕著となる。なぜなら、金属/化合物半導体系では、金属/Si 系と比べ、基板が複数の原子種で成り立っているためにより複雑な挙動がついてまわるからである。例えば、室温、あるいは低被覆量においてさえ、金属は III-V 族の基板種と反応することや、また、III-V 族の cation や anion が、しばしば表面偏析することなどが報告されている。したがって、金属/III-V 族化合物半導体の埋もれゆく界面において、時々刻々と変化していく様々な物理現象を評価することは極めて困難であると言える。

この困難を克服するための評価手法として、本研究では、高分解能透過電子顕微鏡法に属する profile 観察法 (High-resolution transmission electron microscopy in the profile geometry; 以下 HR-profile TEM と称する) に着目した。HR-profile TEM 法は、表面や、埋もれゆく界面の形成過程を、その断面方向から原子レベルでリアルタイムに実空間観察できる手法である。この手法では、局所領域を実空間観察するため、表面・界面に構造の異なる微小領域が多数存在したとしても、それらを区別しながら反応の様子を捕らえることができる。さらに、本手法を用いることにより、その表面・界面の原子配列を決定することが可能となる。

本研究では、この HR-profile TEM 法を、金属/半導体界面形成素過程の評価へ応用することを行った。この論文では、HR-profile TEM 法に加え、高分解能透過電子顕微鏡法に属する plan-view 観察法 (High-resolution transmission electron microscopy in the plan-view geometry ; 以下 HR plan-view TEM と称する) および透過電子回折法 (Trans-mission Electron Diffraction; TED) を用いて、Au/InSb{111}A,B 系界面の形成過程を原子レベルで評価した結果について述べる。

ここで、Au/InSb{111}A,B 系を選択した理由は、以下のとおりである。まず、基板として InSb{111}A,B 基板を用いた理由は、界面反応過程を原子レベルで解析するために、基板となる表面の原子配列が明らかになっていることが望ましいからである。なぜなら、界面反応素過程は基板となる表面の原子配列によって大きく影響されると考えられるからである。そこで、それぞれ In-vacancy buckling 構造および T4 site Sb-trimer 構造として確定されている InSb{111}A,B-(2×2)表面を基板として取り上げた。一方、金属の蒸着物質として Au を用いたのは、金属/半導体のプロトタイプとして Au/Si 系を中心として広く研究されてきたからである。

本論文は、第 1 章：序論、第 2 章：実験装置および HR-profile TEM 法の原理、第 3 章：Au/InSb{111}A,B-(2×2)系における界面反応生成物の同定、第 4 章：InSb{111}A,B-(2×2)清浄表面上での Au 蒸着およびアニール過程のリアルタイム観察、第 5 章：Au/InSb{111}A,B 界面の原子配列の決定、第 6 章：総括、の各章から構成されている。第 3 章以下、順を追って概要を述べる。

第 3 章では、HR-profile TEM 法、HR plan-view TEM 法および TED 法を用いて、InSb(111)A-(2×2)清浄表面上に Au を蒸着した際に現れる反応生成物の同定を行った。InSb(111)A-(2×2)平板試料上に室温で Au を 3ML 蒸着すると、特徴的な TED パターンが出現する。この TED パターンは、Au と In とで構成される合金相が生成したものとして説明できるが、その一方で、InSb(111)A-(2×2)表面に Au の吸着表面構造が生成したものとしても説明可能である。ここでは、HR-profile TEM 法および HR plan-view TEM 法を駆使することで、この回折パターンが、Au₉In₄ 合金の形成に起因するものであることを明らかにした。この試料を、基板温度 150℃ でアニール処理を行うと、Au₉In₄ が別の相へと変化したことを示す TED パターンが得られた。この変化後の相は、Au₉In₄ と同様の解析から、AuIn₂ 合金相によるものであることがわかった。これら二つの合金相は、基板との界面において、非常に急峻な界面を形成した。格子ミスフィットの観点から、AuIn₂ は Au₉In₄ くらべ安定であると考えられるが、室温における Au 蒸着時に AuIn₂ ではなく Au₉In₄ が優先的に出現したのは、アニール時に比べて In の供給が十分に行われなかったためである。

第 4 章では、HR-profile TEM 法を用いて、 $\text{InSb}\{111\}\text{A,B}-(2\times 2)$ 清浄表面上への Au 蒸着過程と、アニール中の構造変化過程のリアルタイム観察を行った。基板温度室温において Au を蒸着すると、Au は最表面で凝集相を形成し、その後、基板内部へ浸透を始める。この際、B 面では、A 面に比べ基板内部への浸透が遅く進行する。次に、アニールを施すと、Au 原子は InSb 基板中の In 原子と反応し、まず、 Au_9In_4 を形成する。この際、合金形成に関わらない Sb 原子は、基板から真空中へと脱離する。さらにアニールを継続すると、 Au_9In_4 から AuIn_2 への構造変化が急激に起こり、この際、合金の体積が約 2 倍に膨張することが観察された。

第 5 章では、HR-profile TEM 法を用いて、 $\text{InSb}\{111\}\text{A,B}-(2\times 2)$ 表面上に形成された AuIn_2 合金と InSb 基板との界面構造を決定した。その結果は以下のようにまとめられる。i) $\{111\}\text{A,B}-(2\times 2)$ 表面上に形成された AuIn_2 合金の最表面層は、Au-終端されている。ii) $\text{AuIn}_2/\text{InSb}\{111\}\text{A,B}$ 界面ともにその近傍で In 空乏層をもつ。また、界面直下の基板では、界面垂直方向の格子面間隔の収縮が、界面直上の合金中では伸びが観察された。iii) 界面構造は両界面で異なり、 $(111)\text{A}$ 面においてのみ In 空乏層中での面欠陥が形成される。さらに、 AuIn_2 合金と InSb 界面において合金の最下端層の Au 原子は $(111)\text{A}$ 面では、基板の T4 site に、 $(111)\text{B}$ 面では H3 site に存在する。iv) このような $\text{AuIn}_2/\text{InSb}\{111\}\text{A,B}$ 界面構造の相違は、 $\text{InSb}\{111\}\text{A,B}$ の極性の違いに起因するものと考えられる。

第 6 章では、以上各章の総括を行った。

本研究により、HR-profile TEM 法を中心とした HR-TEM 評価技術は、金属/半導体界面形成素過程の原子レベル・リアルタイム評価を行う上で、非常に強力な手法になりうることを示された。この手法を用いて得られる情報をナノデバイス作製プロセスにフィードバックすることにより、この評価手法が高性能・高機能なシステムデバイスの開発現場で大きな役割を果たすことを十分に期待できる。