

極端に非対称な X 線回折法を用いた
表面界面格子歪の研究

榎本 貴志

極端に非対称な X 線回折法を用いた
表面界面格子歪の研究

榎本 貴志

名古屋大学図書



11378062

極端に非対称な X 線回折を用いた表面界面格子歪の研究

目次

第一章:序論	1
第二章:極端に非対称な X 線回折の理論的研究	3
2. 1 X 線吸効果と回折強度曲線への影響	4
2. 2 格子歪と回折強度曲線への影響	23
2. 3 回折強度曲線の積分強度の波長依存性	42
第三章:極端に非対称な X 線回折の実験的格子歪評価	49
3. 1 金属吸着によるシリコン再構成表面	50
3. 2 酸化膜-半導体界面	65
3. 2. 1 自然酸化膜	65
3. 2. 2 MOS 構造	74
3. 3 シリサイド表面	81
第四章:総括	93
補足	95
謝辞	118
参考文献	119

第一章 序論

X線は電子線に比べて物質との相互作用が弱く、回折に寄与する結晶厚は μm のオーダーである。一方、回折幅が非常に狭く、結晶中の微小な結晶歪みの測定に適していると考えられる。実際、二結晶法やX線トポグラフィといった手法により歪観察が行われてきた。しかしながら、結晶表面近傍の構造評価については物質との相互作用の弱さゆえに困難とされていた。1980年代にシンクロトロン放射光が開発されて以来、この状況は一変する。光源としての放射光は、大強度でビームの平行性も高く、数 nm 程度の結晶厚からの回折をも観察できるようになった。

X線による結晶表面近傍における構造評価法としては、微小角入射X線回折法、CTR散乱、X線反射率解析法などが挙げられる。これらの基礎となるのは運動学的回折理論であり、解析が簡単におこなえる。一方、動学的回折理論を基礎とした評価手法として、1971年に岸野・高良らにより提案された“極端に非対称な回折法”が挙げられる。通常、よく使われるのは、表面に対して平行な格子面による回折であるが、この場合表面に対する入射角および出射角が等しくなる。そのためこれを“対称回折(もしくは対称反射)”と呼ぶ。“非対称回折(もしくは非対称反射)”とは、使用する回折面が結晶表面と平行をなさないような場合であり、その極端な場合には入射角(あるいは出射角)が全反射臨界角程度であり、一方、出射角(あるいは入射角)が大きな角度となる。このような場合には、入射波、回折波に加え、鏡面反射波が励起されることとなる。通常のLaueによる動学的回折理論では、この“極端に非対称な回折”を取り扱うことはできなかった。1971年に岸野・高良らはLaueの動学的理論を極端に非対称な回折条件に拡張した(拡張理論) [1,2]。また、この回折条件が結晶表面近傍の格子欠陥の観察に向いていることを指摘した。

極端に非対称なブラッグケースを利用した実験はこれまでほとんど行われていない。1994年に木村らにより“表面選択性X線トポグラフィ”が開発された [3,4]。これは入射X線の表面に対する入射角を全反射臨界角に設定し、X線の固体内侵入深さを数 nm 程度に制限することにより表面近傍の構造評価を可能にした技術である。木村らはこの技術を用いて、メカノケミカル研磨の際に導入される研磨歪像を得ることに成功した。彼らは同時に回折強度曲線についても測定を行った

が、その曲線形状と研磨歪との相関関係を明らかにするには至っていない。1993年には、秋本らにより、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法の開発がなされた [5]。X 線光学系としては、木村らが表面選択性 X 線トポグラフィで用いたものと同一であるが、回折強度曲線形状から格子歪を観察する試みである。これは、局所的に存在する欠陥というよりは、全体に広がる格子の弾性変形の観察を目的としている。彼らは熱酸化膜—シリコン基板界面近傍の格子歪変化を、酸化膜厚と回折強度曲線幅との関係から明らかにした [5]。しかしながら、定量的な格子歪解析までには至っていない。

本研究は、“すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法”に着目し、結晶表面近傍の微小格子歪みの評価方法について、理論的・実験的に研究を行ったものである。本論文は、二つの部分から成る。前半は、すれすれ入射条件での極端に非対称な回折における理論的研究について述べる。1995年に高橋らにより、歪んだ結晶を取り扱うことができる動力学的理論が定式化された [6,7]。本研究ではこの理論を用いて、結晶表面近傍に存在する格子歪の回折強度曲線への影響を評価した。その結果 0.1 % 程度の格子歪でも、回折強度曲線の強度および形状に変化を来すことを見出した。また、この回折法を、ヘテロ接合を持つ材料系に応用することを踏まえて、結晶表面に非晶質や多結晶層が存在する場合における回折強度曲線についても評価した。また、格子歪の解析方法として、回折強度曲線の(1)形状からの評価方法と(2)積分強度の波長依存性からの評価方法を提案した。後半は、極端に非対称な X 線回折法による実験的格子歪評価の例について述べる。はじめに、表面科学的な興味から、シリコン清浄表面である Si(111)-(7×7)表面および Al、Ag 吸着によるシリコン再構成表面 Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)表面近傍の格子歪を測定し、定量的評価を行った例について述べる [8,9]。次に、半導体工学的な興味から、酸化膜—半導体結晶界面における格子歪の評価について述べる。ここでは、極薄酸化膜の場合 [10,11]および酸化膜上に多結晶シリコン層を成長させた場合(いわゆる MOS 構造)における結晶基板表面近傍への影響 [12]について述べる。最後に、シリサイド—半導体結晶界面近傍の格子歪について述べる [13]。

第二章 極端に非対称な X 線回折の理論的研究

動力的回折理論は20世紀初頭、Ewald と Darwin により独立に提案された理論である。なお、Ewald の理論は後に Laue によりまとめ直され、一般には Laue の理論と呼ばれることが多い。Laue の理論は、結晶を分極率をもつ媒質と考え、その媒質中において存在可能な波動場を求めるという手法である [14]。Darwin 理論は、結晶を原子層の集合体とみなし、ある原子層に対する X 線透過率、反射率を知ること、隣り合う原子層における波動場を関係付け、回折強度を求めるという手法である [15,16]。当時は結晶成長技術が未熟であったため、これらの理論をもちいた研究はあまりなかった。しかし後に結晶性の高い結晶が作られるようになって、動力的回折理論の実験的検証が盛んになされることとなった。また、Laue の理論を歪んだ結晶場に拡張した Takagi-Taupin の理論 [17-19] は、半導体技術であるイオンプランテーションや結晶内拡散などの評価に貢献している。なおこれらの Laue 理論、Darwin 理論は、入射波に対してひとつの回折波を得るという、二波近似の場合に限られる。

本研究で扱う極端に非対称な X 線回折の場合には、入射波、回折波に加えて鏡面反射波が励起される(三波近似)。前述の二つの理論は、この条件において破綻する。この点を改良したのが、Laue の理論においては、岸野・高良らの拡張理論 [1-3] であり、Darwin の理論においては、高橋 [6,7] である。なお、岸野・高良らの拡張理論においては、完全結晶しか取り扱うことができない。一方、高橋の定式化した理論においては、表面構造を持つ結晶や歪んだ結晶を取り扱うことが可能である。本研究では、これら二つの理論を用いて、(1) 結晶表面に非晶質もしくは多結晶層がある場合(2. 1節)、(2) 結晶表面近傍に格子歪が導入された場合における回折強度曲線の評価(2. 2節)を行う。また格子歪の評価方法の提案をする(2. 3節)。

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

2. 1. 1 岸野・高良の動力学的理論の拡張理論

従来の Laue の回折理論を用いた場合、評価可能な系としては、入射波に対しひとつの回折波が生じる(二波近似)というものであった。入射波もしくは回折波の鏡面反射が無視できない極端に非対称な Bragg-case においては、分散面の線形近似が破綻するため記述できない。このため、分散面をより厳密に表現する必要がある。ここでは岸野・高良らにより極端に非対称な回折条件に拡張された理論 [1-3] について解説する。図2-1にすれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折における光学系を示す。X 線の結晶表面に対する入射角 (Θ_o) は、全反射臨界角程度に設定されるため、鏡面反射ビームが回折ビームと同時に励起される。回折ビームは、表面に対して角度 α をなす回折面から励起され、その方向は表面に対して角度 Θ_h をなす。なお、ここでは結晶を半無限厚と考える。また、 σ 偏光の場合について述べる。

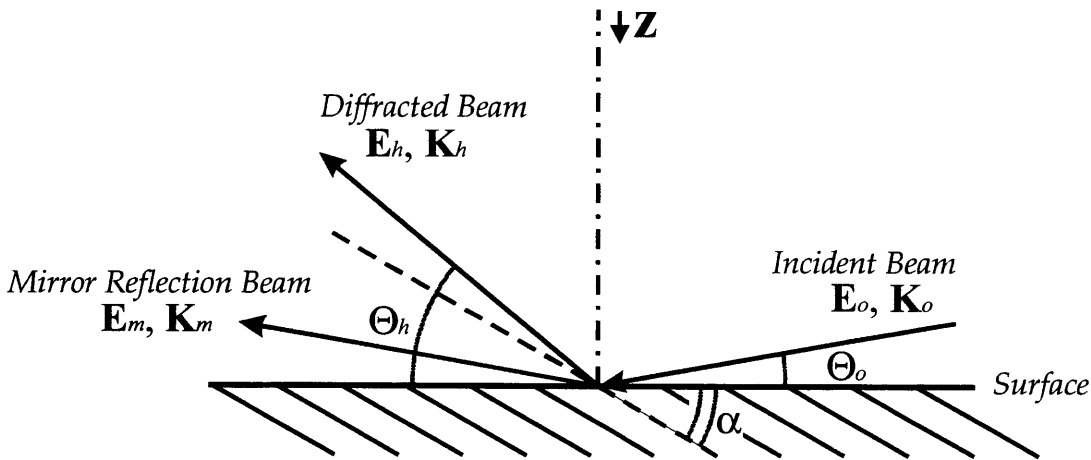


図2-1:すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折光学系。

真空中波動場は、次の式で示すことができる。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o \exp(-2\pi i \mathbf{K}_o \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_m \exp(-2\pi i \mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_h \exp(-2\pi i \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}). \quad (2.1)$$

また真空中入射波 \mathbf{K}_o により結晶内で励起される波動場は、次の式で示される。

$$\mathbf{D} = \sum_j \{ \mathbf{d}_{o,j} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{o,j} \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{d}_{h,j} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{h,j} \cdot \mathbf{r}) \}. \quad (2.2)$$

ここで、逆格子ベクトルを \mathbf{h} とすると、 $\mathbf{k}_{h,j} = \mathbf{k}_{o,j} + \mathbf{h}$ の関係がある。

以下では、結晶中においてどのような波が励起されるのかを見ていく。動力的回折理論においては、結晶中での波は以下の式を満足すべきである。

$$\begin{aligned}(\bar{k}^2 - k_o^2)d_o + \chi_{\bar{h}}k_o^2d_h &= 0, \\ \chi_h k_h^2 d_o + (\bar{k}^2 - k_h^2)d_h &= 0.\end{aligned}\tag{2.3}$$

もしくは

$$(k_o^2 - \bar{k}^2)(k_h^2 - \bar{k}^2) = \chi_h \chi_{\bar{h}} k_o^2 k_h^2.\tag{2.4}$$

ここで、 χ_o および χ_h は、結晶に対する電気感受率のフーリエ成分である。 \bar{k} は完全結晶を一様媒質とみなした場合の波長であり、結晶の屈折率を n 、真空中波数を K とした場合、

$$\begin{aligned}\bar{k} &= nK \\ n &= (1 + \chi_o)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}\chi_o\end{aligned}\tag{2.5}$$

と書くことができる。(2.4) 式を簡便のため、波数ベクトルの結晶表面に対する平行成分、垂直成分で表現したものが以下の式である。

$$(\Gamma_o^2 - \gamma_o^2)(\Gamma_h^2 - \gamma_h^2) = \chi_h \chi_{\bar{h}} [\gamma_o^2 + (K \cos \Theta_o)^2] [\gamma_h^2 + (K \cos \Theta_h)^2]\tag{2.6}$$

ここで、 Γ および γ は、真空中波動場および結晶中波動場における波数ベクトルの表面垂直成分であり、以下のように表される。

$$\begin{aligned}K &\equiv |\mathbf{K}_o| = |\mathbf{K}_m| = |\mathbf{K}_h|, \\ \Gamma_o &= \mathbf{K}_o \cdot \mathbf{z} = K \sin \Theta_o, \\ \Gamma_h &= -\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{z} = -K \sin \Theta_h, \\ \gamma_o &= \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{z}, \\ \gamma_h &= -\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{z} = H \cos \alpha - \gamma_o.\end{aligned}\tag{2.7}$$

また、

$$\begin{aligned}\Gamma_o^2 &= \bar{k}^2 - (K \cos \Theta_o)^2, \\ \Gamma_h^2 &= \bar{k}^2 - (K \cos \Theta_h)^2.\end{aligned}\tag{2.8}$$

とした。今、(2.6) 式を γ_o に対して書き下すと、次のような式を得る。

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

$$\begin{aligned}
& \gamma_o^4(1 - \chi_o\chi_h) \\
& + \gamma_o^3 \{-2H \cos \alpha(1 - \chi_o\chi_h)\} \\
& + \gamma_o^2 \{-\Gamma_o'^2 - \Gamma_h'^2 + (H \cos \alpha)^2 - \chi_h\chi_{\bar{h}}(2K^2 \cos^2 \Theta_o - 2KH \cos \Theta_o \sin \alpha + H^2)\} \\
& + \gamma_o \{2H \cos \alpha(\Gamma_o'^2 + \chi_h\chi_{\bar{h}}K^2 \cos^2 \Theta_o)\} \\
& + \{\Gamma_o'^2\Gamma_h'^2 - (H \cos \alpha)^2\Gamma_o'^2 - \chi_h\chi_{\bar{h}}(K \cos \Theta_o)^2(K^2 \cos^2 \Theta_o - 2KH \cos \Theta_o \sin \alpha + H^2)\} \\
& = 0
\end{aligned} \tag{2.9}$$

つまり、結晶中の波数 γ_o は、この複素四次方程式の解として得られる。

次に、極端に非対称なX線回折における、分散面について解説する。図2-2は、すれすれ入射条件での極端に非対称なX線回折の光学系における分散面を示している。図中の細線は、真空における波数を半径とする円、点線は、結晶を一様な媒質とみなしたときの波数を半径とする円、太線が実際の解を含む分散面である。X線の入射条件から求まる励起点を黒丸(1-4)で示した。なお、通常のLaueの理論においては、図2-2におけるL点周辺のみに着目するため、作図から求まる励起点は1および2のみとなる。1から4までの励起点は、(2.9)式の複素四次方程式より得られる四つの解に対応している。各インデックスの判別は以下の式によって行う。

$$\text{Im}[\gamma_{o,1}], \text{Im}[\gamma_{o,4}] < 0, \quad \text{Im}[\gamma_{o,2}], \text{Im}[\gamma_{o,3}] > 0. \tag{2.10}$$

$$|\text{Re}[\gamma_{o,1}]| < |\text{Re}[\gamma_{o,4}]|, \quad |\text{Re}[\gamma_{o,2}]| < |\text{Re}[\gamma_{o,3}]|. \tag{2.11}$$

なお、 $\gamma_{o,1}$ は図2-2における励起点1から生じる波数である。

通常の動力的回折理論においてよく知られているように、励起点から生じるエネルギーの方向は、各励起点における接線にたいして垂直方向に、円の中心に向かうことが知られている。つまり、点1および4については結晶内へ向かう方向に、点2および3については表面に向かう方向にエネルギーの流れが生じる。ここで、半無限厚の結晶を仮定する場合、後者の表面に向かうエネルギーは生じない。つまり、妥当な解として点1および4を得ることができる。

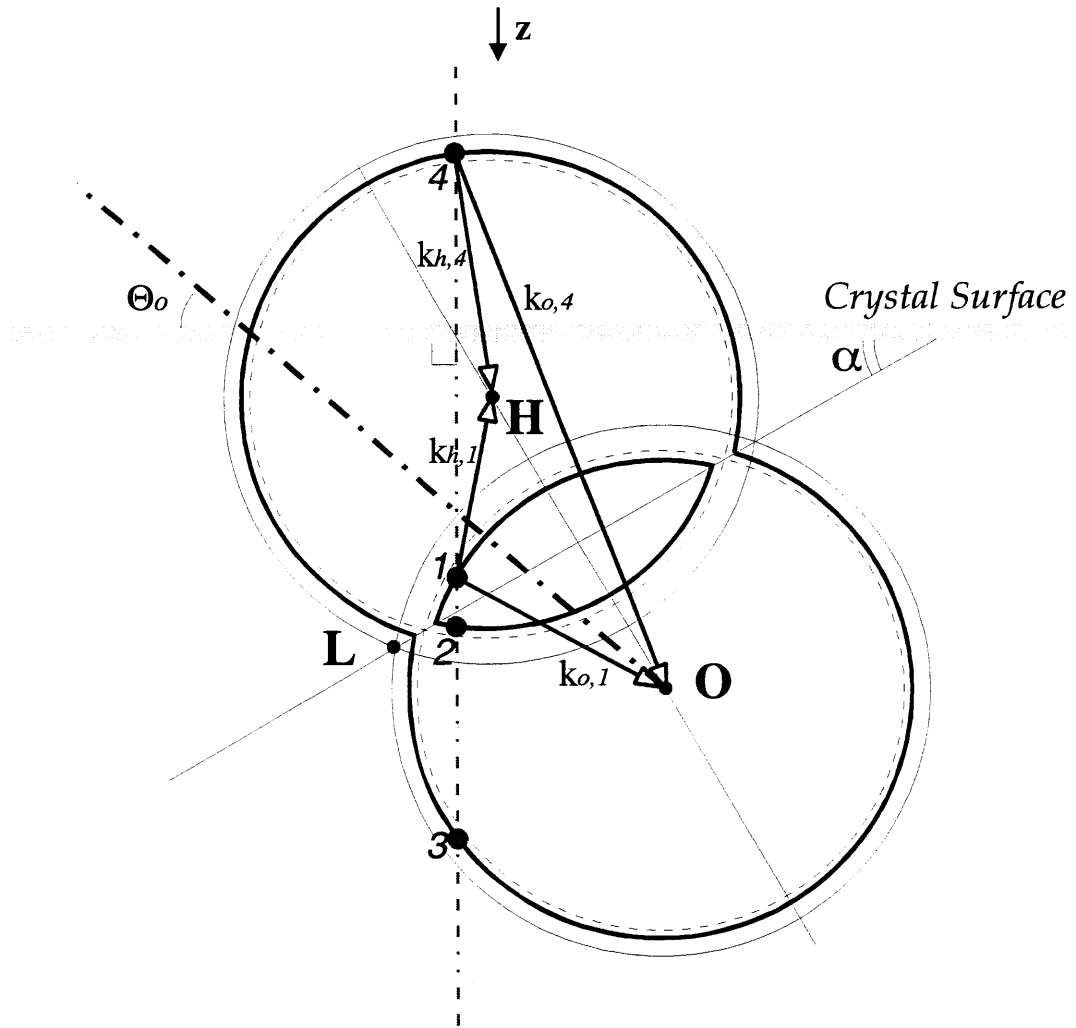


図2-2: すれすれ入射の非対称 Bragg-case における分散面。

(2. 1) および (2. 2) 式で示された真空中波動場および結晶中波動場は、真空-結晶界面において、次のような境界条件を満足すべきである。なお、(2. 12) 式は波動振幅について、(2. 13) は波動振幅の一次微分についての境界条件である。

$$\begin{aligned} E_o + E_m &= d_{o,1} + d_{o,4} \\ E_h &= d_{h,1} + d_{h,4} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_o (E_o - E_m) &= \gamma_{o,1} d_{o,1} + \gamma_{o,4} d_{o,4} \\ \Gamma_h E_h &= \gamma_{h,1} d_{h,1} + \gamma_{h,4} d_{h,4} \end{aligned} \quad (2.13)$$

なお、すれすれ入射条件の場合、 $\gamma_{h,4}$ はほぼ $-\Gamma'_h$ に等しく、 $d_{o,4}$ は波数ベクトル $k_{o,4} > \bar{k}$ であること

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

から、ほとんど零に近く無視できる。(2. 12)および(2. 13)式より、波動場 E_o 、 E_m 、 E_h の関係式が次のように導かれる。

$$E_m = \frac{\Gamma_o - \gamma_{o,1}}{\Gamma_o + \gamma_{o,1}} E_o \quad (2.14)$$

$$E_h = \frac{2\Gamma_o}{\Gamma_o + \gamma_{o,1}} \frac{\Gamma'_h + \gamma_{h,1}}{\Gamma'_h + \Gamma_h} \frac{d_{h,1}}{d_{o,1}} E_o \quad (2.15)$$

結晶中波動場振幅比 ($d_{h,1}/d_{o,1}$) は、(2. 3)式より次のように表される。

$$\frac{d_{h,1}}{d_{o,1}} = -\frac{\Gamma_o'^2 - \gamma_{o,1}^2}{\chi_h (\Gamma_o'^2 + K^2 \cos^2 \Theta_o)} \quad (2.16)$$

以上より、鏡面波に対する反射率 (R_m)、および回折波に対する反射率 (R_h) は、

$$R_m = \left| \frac{E_m}{E_o} \right|^2 = \left| \frac{\Gamma_o - \gamma_{o,1}}{\Gamma_o + \gamma_{o,1}} \right|^2 \quad (2.17)$$

$$R_h = \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} \left| \frac{E_h}{E_o} \right|^2 = \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} \left| \frac{2\Gamma_o}{\Gamma_o + \gamma_{o,1}} \right|^2 \left| \frac{\Gamma'_h + \gamma_{h,1}}{\Gamma'_h + \Gamma_h} \right|^2 \left| \frac{\Gamma_o'^2 - \gamma_{o,1}^2}{\chi_h (\Gamma_o'^2 + K^2 \cos^2 \Theta_o)} \right|^2 \quad (2.18)$$

と書くことができる。

次に、すれすれ入射条件における非対称回折での回折強度曲線の特徴について述べる。図2-3は理想的に終端された Si(001)表面における Si 113 反射に対する回折強度曲線である。(113)面は、(001)面と 25° をなすような面である。図中において鏡面反射曲線は点線で、各波長に対する回折強度曲線は実線で示している。鏡面反射曲線より、全反射臨界角は約 0.2° 付近にあることがわかる。回折強度曲線は、X線入射角が全反射臨界角より大きい場合、その変化は緩やかであることがわかる。全反射臨界角近傍から低角入射においては、ピーク強度および曲線形状は急激に変化する。これは X線入射角が全反射臨界角以下においては、入射されたエネルギーのほとんどが、表面近傍で全反射されるため、回折に使用できるエネルギーが小さくなることに起因している。なお、波長 0.1395 nm 以下ではピーク位置が全反射臨界角で固定される。

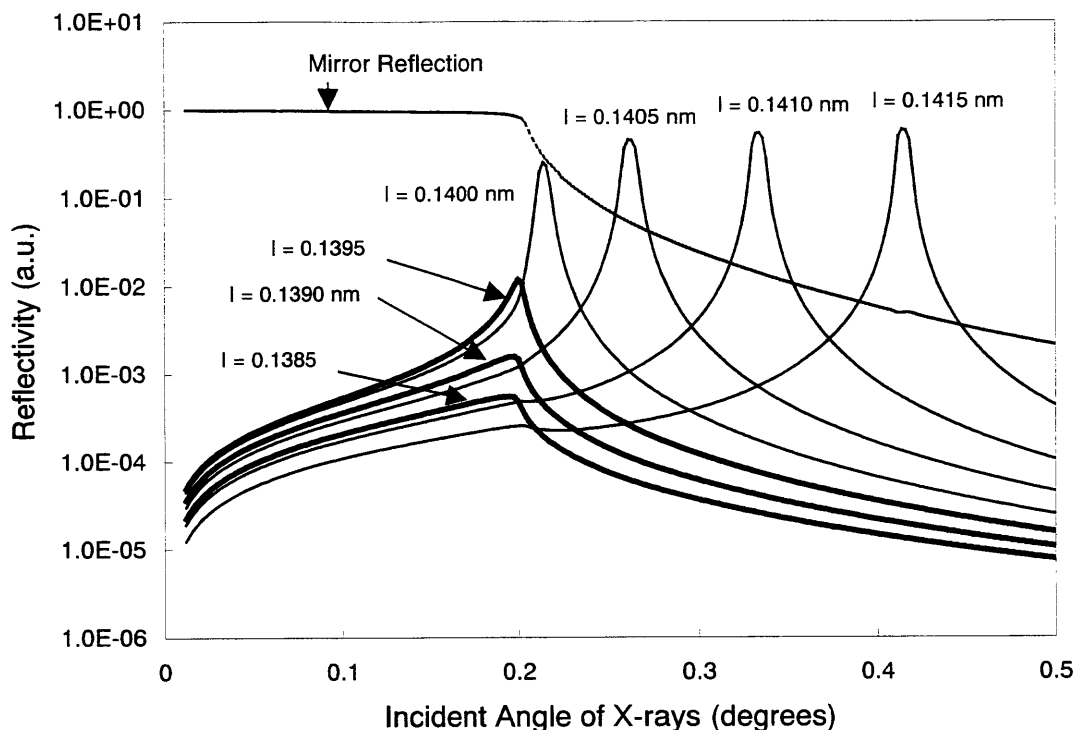


図2-3: X 線波長に対する回折強度曲線の変化。実線は Si 113 反射に対する回折強度曲線。
点線は全反射曲線である。

このような条件下においては、入射 X 線の結晶内侵入深さが限定されることが予想できるが、以下では結晶内波数の虚数項から具体的な侵入深さを見積もってみた。結晶内波数の表面垂直成分は、(2.7)式より γ_o で表される。この値は複素数なので、その実数成分を $\text{Re}[\gamma_o]$ 、虚数成分を $\text{Im}[\gamma_o]$ とすると、入射 X 線の減衰成分は

$$|\exp(2\pi i \gamma_o z)|^2 \propto \exp(-4\pi \text{Im}[\gamma_o] z). \quad (2.19)$$

となる。今、X 線の結晶内侵入深さを、X 線強度が入射強度の $1/e$ (e は自然対数) となる深さと定義すると、侵入深さ (z_{pene}) は

$$z_{pene} = \frac{1}{4\pi \text{Im}[\gamma_o]}. \quad (2.20)$$

と見積もることができる。図2-4に X 線波長 0.1415 nm、0.1400 nm、0.1385 nm における侵入深さ

2.1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

をX線入射角に対してプロットしたものを示す。侵入深さは全反射臨界角近傍で急激に浅くなることがわかる。また入射角が小さいほど浅くなり、その値は数 nm 程度となることがわかる。図中の矢印は回折強度曲線のピーク位置を示しているが、その位置でのX線侵入深さは波長が短いほど浅くなることがわかる。したがって、すれすれ入射条件での非対称回折という光学系を用いて結晶表面近傍の構造評価を行う場合は、より短波長のX線を使用することが望ましいと考えられる。なお、ピーク位置近傍で侵入深さの減少が生じているが、これはブラッグ条件(すなわちピーク位置)においては回折面からの反射率が高いゆえに、入射X線が結晶の奥深くまで侵入することができなくなるためである。

X線入射角が全反射臨界角近傍での回折強度曲線変化の特徴をまとめておく。特徴は、回折強度曲線のピーク強度、曲線幅により表現した。図2-5にX線波長に対するピーク強度の変化を、図2-6に曲線幅の変化を、それぞれピーク位置の変化と共に示した。なお、曲線幅としては、ピークに対して低角入射側(HWHM-)および高角入射側(HWHM+)の半値幅で評価した。また、通常の意味での半値幅(FWHM)も同時に評価した。回折強度曲線のピーク位置は、波長 0.1395 nm 付近から低波長にかけて全反射臨界角である 0.2° 付近に収束する。図2-5(a)より、ピーク強度は波長 0.1400 nm 付近から急激な減少を始めることがわかるが、これは回折条件において鏡面反射波の励起が強くなることによる。図2-6(a)より、曲線幅の変化は、ピーク位置が収束した波長付近から大きくなることがわかる。特に、ピーク低角側における幅変化の大きさは、ピーク低角側における全反射の影響の大きさを示している。

第二章 極端に非対称な X 線回折の理論的研究

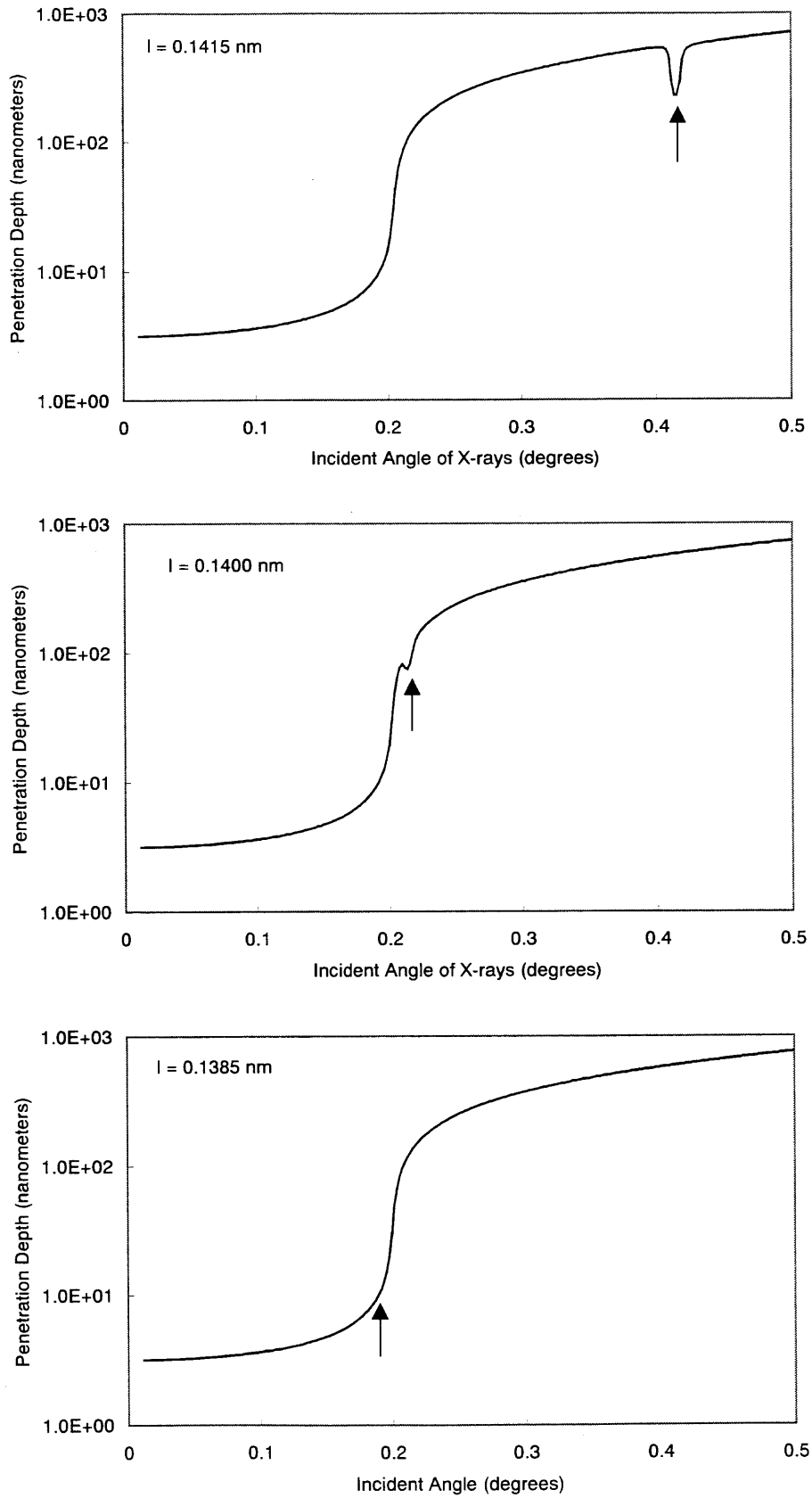


図2-4: X 線入射角に対する侵入深さ。X 線波長 0.1415nm、0.1400nm、0.1385nm について計算した。
矢印はピーク位置を示す。

2.1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

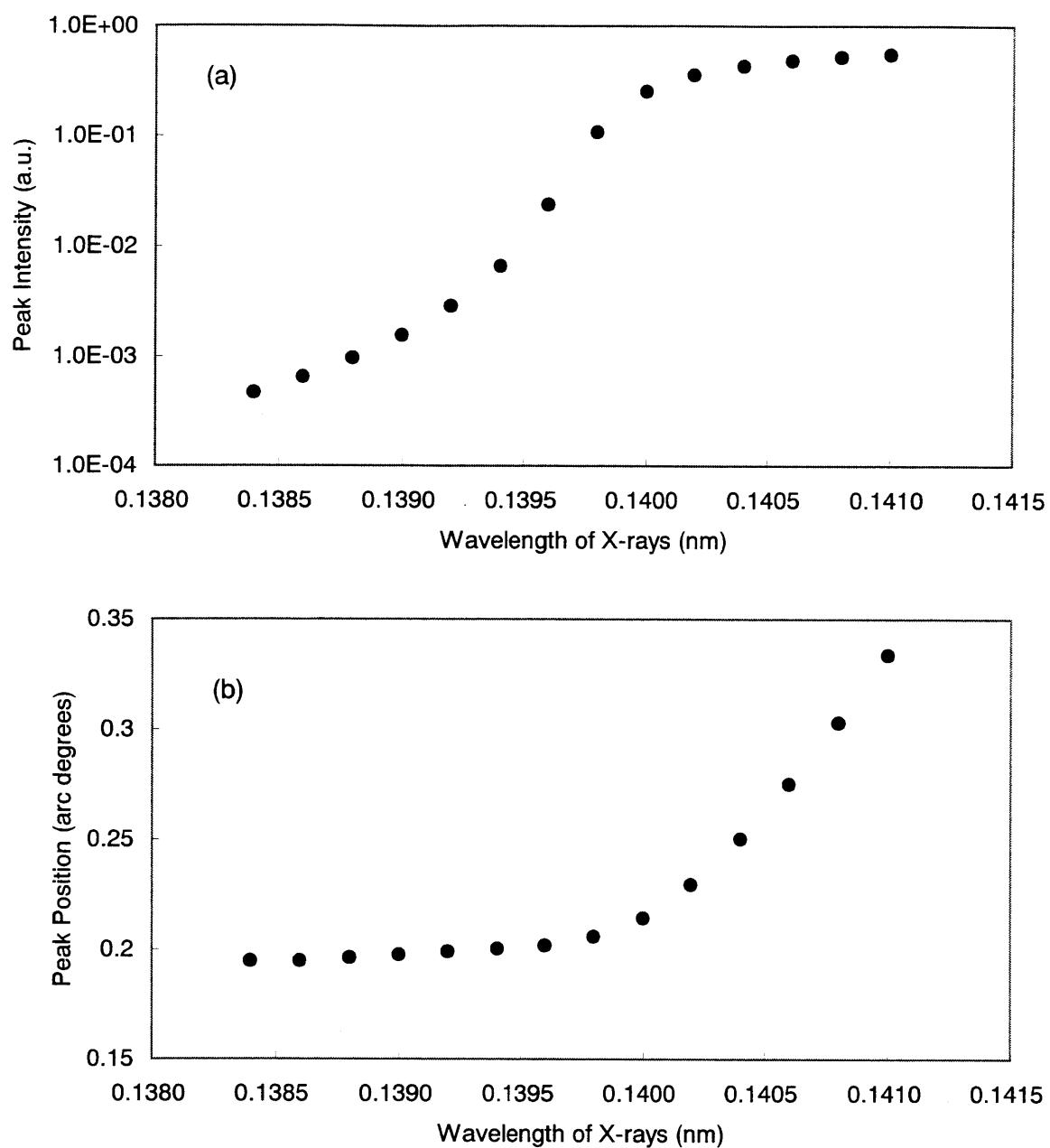


図2-5:(a) X線波長に対する回折強度曲線ピーク強度の変化。

(b) X線波長に対するピーク位置の変化。

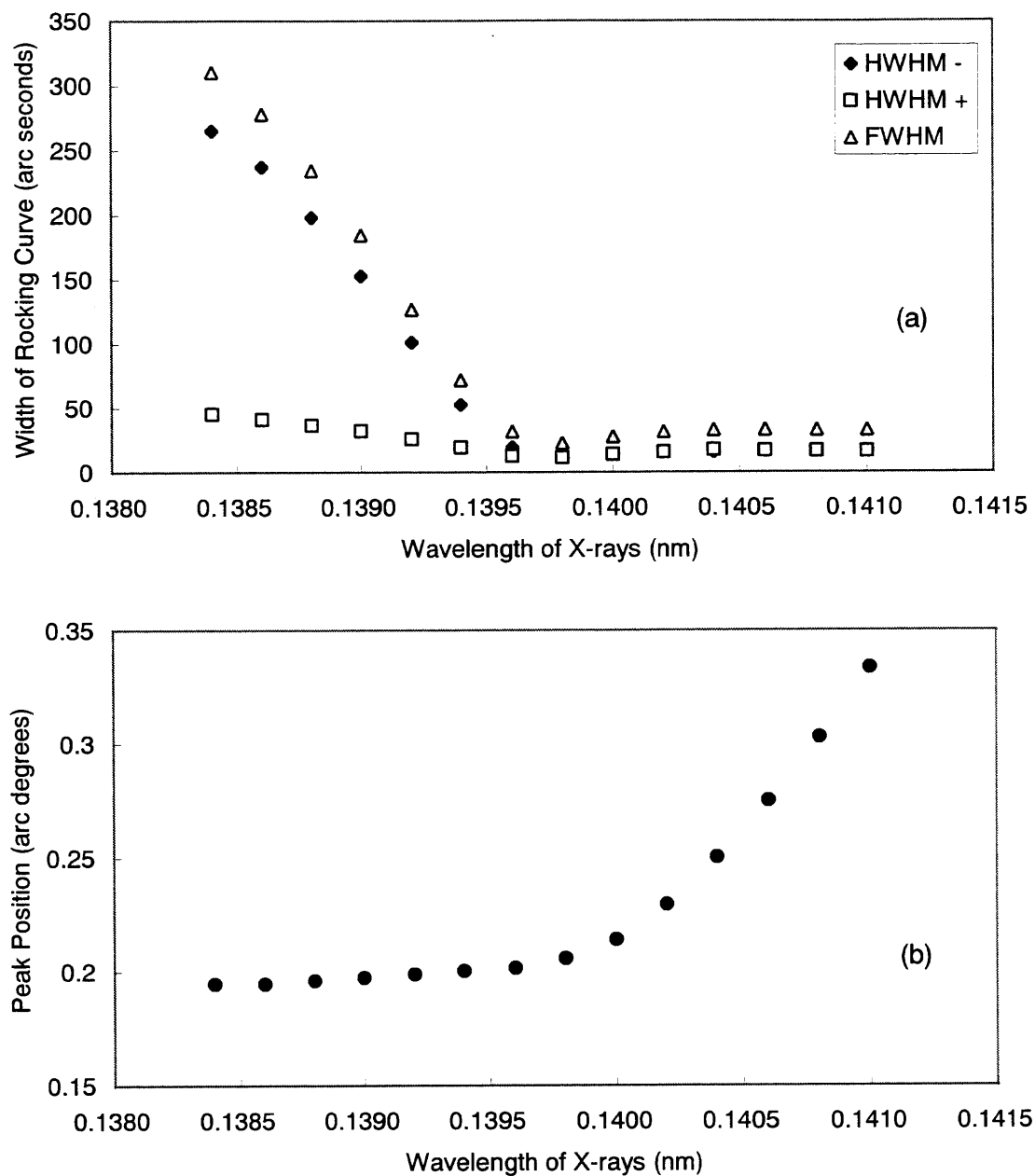


図2-6:(a) X 線波長に対する曲線幅の変化。HWHM+ はピークより高角側の、HWHM- はピークより低角側の半値幅を示す。FWHM は全半値幅を示す。(b) X 線波長に対するピーク位置の変化。

2.1.2 X線吸収層—結晶系における拡張理論

これまでは、理想的に終端された結晶表面について、回折強度曲線とその特徴を述べてきた。しかしながら、実際にはそのような試料はなく、表面の酸化あるいは金属蒸着を施されたりということが考えられる。ここでは、これまで述べてきた拡張理論を用いて、結晶表面上に非晶質層あるいは多結晶層が存在する場合における回折強度曲線を評価する。

まず、図2-7に表されるようなモデルを仮定した。系は、真空、非晶質(あるいは多結晶)、完全結晶の三媒質からなる。ここで真空および完全結晶領域は半無限とする。完全結晶表面は理想的に終端されており、その上に膜厚 t の一様な非晶質(多結晶)層が存在する。この非晶質(多結晶)層は、X線に対して回折を生じない、いわゆる吸収層として考える。

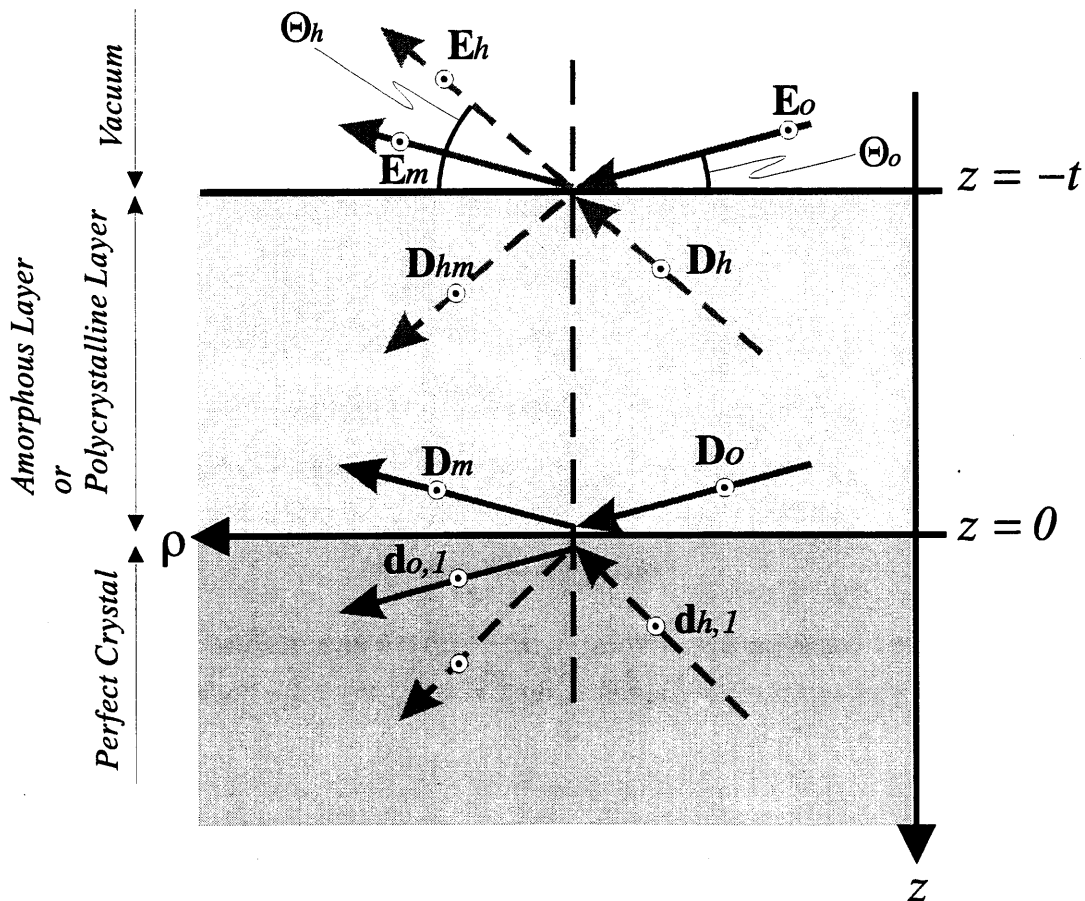


図2-7: 完全結晶上に一様媒質がある場合のモデル。

ここでは、 σ 偏光の場合に話を限定する。Maxwell の方程式より、各層での波動場は以下のよう
に表現される。

(1) 真空中における波動場

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_o \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{E}_o \exp\{-2\pi i \Gamma_o(z+t)\} \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{E}_m \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{E}_m \exp\{2\pi i \Gamma_o(z+t)\} \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{E}_h \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{E}_h \exp\{2\pi i \Gamma_h(z+t)\} \exp(2\pi i K_{h,\parallel} \rho). \end{aligned} \quad (2.21)$$

(2) 非晶質・多結晶膜中における波動場

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_o \exp(-2\pi i \tilde{\mathbf{k}}_o \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{D}_o \exp(-2\pi i \zeta_o z) \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{D}_m \exp(-2\pi i \tilde{\mathbf{k}}_m \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{D}_m \exp(2\pi i \zeta_o z) \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{D}_h \exp(-2\pi i \tilde{\mathbf{k}}_h \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{D}_h \exp\{2\pi i \zeta_h(z+t)\} \exp(2\pi i K_{h,\parallel} \rho), \\ \mathbf{D}_{hm} \exp(-2\pi i \tilde{\mathbf{k}}_{hm} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{D}_{hm} \exp\{-2\pi i \zeta_h(z+t)\} \exp(2\pi i K_{h,\parallel} \rho). \end{aligned} \quad (2.22)$$

(3) 完全結晶中における波動場

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{o,1} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{o,1} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{d}_{o,1} \exp(-2\pi i \gamma_{o,1} z) \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{d}_{h,1} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{h,1} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{d}_{h,1} \exp(2\pi i \gamma_{h,1} z) \exp(2\pi i K_{h,\parallel} \rho), \\ \mathbf{d}_{o,4} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{o,4} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{d}_{o,4} \exp(-2\pi i \gamma_{o,4} z) \exp(2\pi i K_{o,\parallel} \rho), \\ \mathbf{d}_{h,4} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{h,4} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{d}_{h,4} \exp(2\pi i \gamma_{h,4} z) \exp(2\pi i K_{h,\parallel} \rho). \end{aligned} \quad (2.23)$$

ここで、 $\mathbf{K}_i = \mathbf{K}_o + \mathbf{h}$ 、 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_o + \mathbf{h}$ であり、 \mathbf{h} は逆格子ベクトルである。各波動場は、図2-7に対応している。またここで、

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

$$K = |\mathbf{K}_o| = |\mathbf{K}_m| = |\mathbf{K}_h| = 1/\lambda,$$

$$\Gamma_o = \mathbf{K}_o \cdot \mathbf{z} = -\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{z} = K \sin \Theta_o > 0, \quad \Gamma_h = -\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{z} = K \sin \Theta_h > 0, \quad (2.24)$$

$$\zeta_o = \tilde{\mathbf{k}}_o \cdot \mathbf{z} = K \sqrt{\sin^2 \Theta_o - 2\delta - 2i\beta}, \quad \zeta_h = -\tilde{\mathbf{k}}_h \cdot \mathbf{z} = -K \sqrt{\sin^2 \Theta_h - 2\delta - 2i\beta},$$

$$\gamma_o = \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{z}, \quad \gamma_h = -\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{z}.$$

である。ここで、 \mathbf{z} は表面垂直方向の単位ベクトル、 Γ 、 ζ 、 γ は波数の表面垂直成分である。また、 Θ_o および Θ_h は表面に対する入射角および出射角である。なお、吸収膜での屈折率は、 $n_\alpha = 1 - \delta - i\beta$ で表される。

図2-7中の波動場は、真空-吸収膜界面 ($z = -t$) および吸収膜-完全結晶界面 ($z = 0$) において以下の境界条件を満足すべきである。

$$E_o + E_m = D_o \exp(2\pi i \zeta_o t) + D_m \exp(-2\pi i \zeta_o t), \quad (2.25)$$

$$E_h = D_h + D_{hm}.$$

$$\Gamma_o (E_o - E_m) = \zeta_o \{D_o \exp(2\pi i \zeta_o t) - D_m \exp(-2\pi i \zeta_o t)\}, \quad (2.26)$$

$$\Gamma_h E_h = \zeta_h (D_h - D_{hm}).$$

$$D_o + D_m = d_{o,1} + d_{o,4}, \quad (2.27)$$

$$D_h \exp(2\pi i \zeta_h t) + D_{hm} \exp(-2\pi i \zeta_h t) = d_{h,1} + d_{h,4}.$$

$$\zeta_o (D_o - D_m) = \gamma_{o,1} d_{o,1} + \gamma_{o,4} d_{o,4}, \quad (2.28)$$

$$\zeta_h \{D_h \exp(2\pi i \zeta_h t) - D_{hm} \exp(-2\pi i \zeta_h t)\} = \gamma_{h,1} d_{h,1} + \gamma_{h,4} d_{h,4}.$$

ここで、2. 1. 1節と同様に、 $|\mathbf{k}_{\alpha}| > K$ であることより、 $d_{\alpha,4} = 0$ であり、また、 $\gamma_{h,4} = -\Gamma_h$ である。

ただし、

$$\Gamma_h^2 = K^2 / (1 + \chi_o) - K^2 \cos^2 \Theta_h \quad (2.29)$$

である。以上の関係式を使うと、回折係数が次のように得られる。

$$\frac{E_h}{E_o} = \frac{T_{vo} T_{op} T_{ph} T_{ovh} \exp\{-2\pi i (\zeta_o + \zeta_h) t\}}{[1 + M_{vo} M_{op} \exp(-4\pi i \zeta_o t)][1 + M_{ph} M_{ovh} \exp(-4\pi i \zeta_h t)]} \frac{d_{h,1}}{d_{o,1}} \quad (2.30)$$

また、鏡面反射係数は次の通りである。

$$\frac{E_m}{E_o} = \frac{M_{VOo} + M_{OPo} \exp(-4\pi i \zeta_o t)}{1 + M_{VOo} M_{OPo} \exp(-4\pi i \zeta_o t)} \quad (2.31)$$

なお、(2.30)および(2.31)式中の係数 T 及び M は二つの界面における Fresnel の透過係数、反射係数であり(図2-8参照)、次のように定義された。

$$\begin{aligned} T_{VOo} &= \frac{2\Gamma_o}{\Gamma_o + \zeta_o}, & M_{VOo} &= \frac{\Gamma_o - \zeta_o}{\Gamma_o + \zeta_o}, \\ T_{OVh} &= \frac{2\zeta_h}{\zeta_h + \Gamma_h} = 1 + \frac{D_{hm}}{D_m}, & M_{OVh} &= \frac{\zeta_h - \Gamma_h}{\zeta_h + \Gamma_h} = \frac{D_{hm}}{D_h}, \\ T_{OPo} &= \frac{2\zeta_o}{\zeta_o + \gamma_o} = 1 + \frac{D_m}{D_o}, & M_{OPo} &= \frac{\zeta_o - \gamma_o}{\zeta_o + \gamma_o} = \frac{D_m}{D_o}, \\ T_{POh} &= \frac{\Gamma'_h + \gamma_h}{\Gamma'_h + \zeta_h}, & M_{POh} &= \frac{\Gamma'_h - \zeta_h}{\Gamma'_h + \zeta_h}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

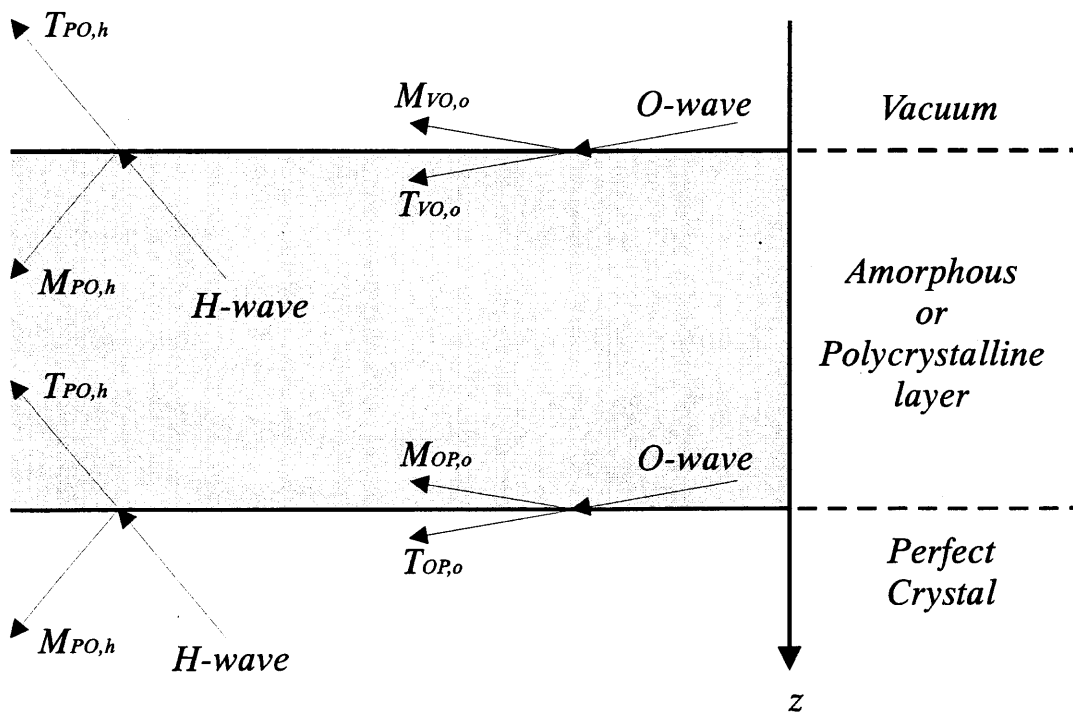


図2-8:二つの媒質界面におけるフレネル透過係数および反射係数。

O-wave は入射波、H-wave は回折波を示す。

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

以上より、回折率(R_h)および鏡面反射率(R_m)は以下のように書ける。

$$R_h = \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} \left| \frac{E_h}{E_o} \right|^2 \quad (2.33)$$

$$R_m = \left| \frac{E_m}{E_o} \right|^2 \quad (2.34)$$

なお、(2. 30)および(2. 31)式は、吸収膜の極限($t \rightarrow 0$ あるいは $t \rightarrow \infty$)において次のようになる。

$$\frac{E_h}{E_o} \rightarrow \frac{2\Gamma_o}{\Gamma_o + \gamma_o} \frac{\Gamma_h + \gamma_h}{\Gamma_h + \Gamma_h} \frac{d_{h,1}}{d_{o,1}}, \quad \frac{E_m}{E_o} \rightarrow \frac{\Gamma_o - \gamma_o}{\Gamma_o + \gamma_o} \quad \text{as } t \rightarrow 0. \quad (2.35)$$

$$\frac{E_h}{E_o} \rightarrow 0, \quad \frac{E_m}{E_o} \rightarrow M_{\text{VOO}} \quad \text{as } t \rightarrow \infty. \quad (2.36)$$

吸収膜厚が零である場合には、回折波および鏡面反射波の波動振幅比は完全結晶のそれに一致すること、吸収膜厚が無限である場合には、鏡面反射波の波動振幅比はFresnelの反射係数に一致することがわかる。

図2-9に、Si(001)面上に酸化膜(密度:2.33 g/cm³)を仮定した場合の計算結果を示した。図2-9(a)から、ピーク強度は酸化膜厚が厚くなるにしたがって減少することがわかる。また、図2-9(b)は、ピーク強度で規格化した後、曲線形状を比較したものであるが、ピークより低角側において、その強度が膜厚に対して減少していくことがわかる。これらの回折強度曲線の振る舞いは、入射X線が酸化膜中で吸収を受けることに起因する。回折強度曲線のピーク位置は、ほぼ全反射臨界角に相当するが、膜中での吸収は、入射角が吸収層(ここでは酸化膜層)の全反射臨界角より小さい場合に大きく影響することとなる。したがって、曲線の形状変化は、ピークの低角側で著しく、高角側では乏しくなる。

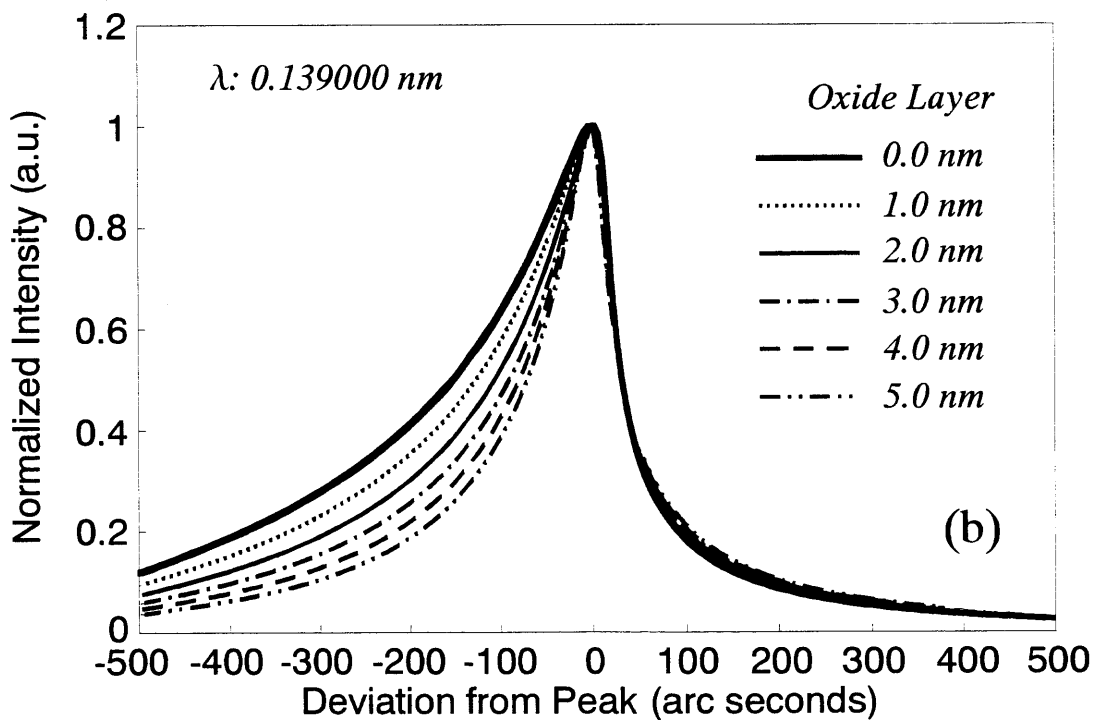
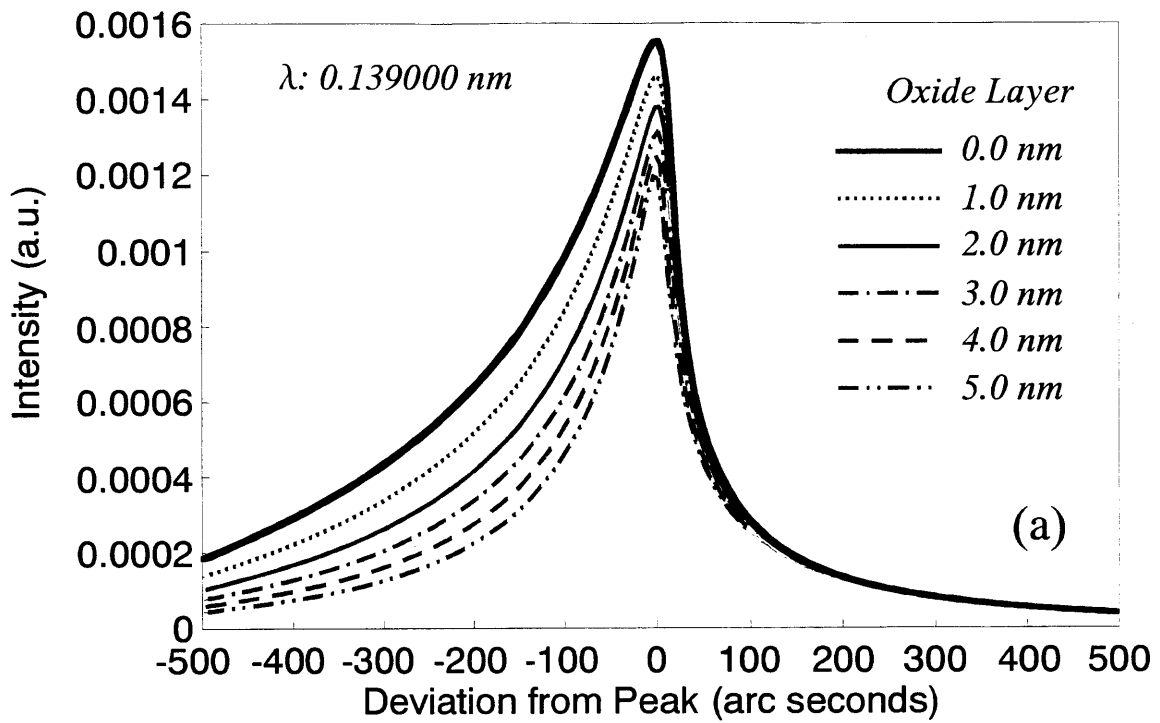


図2-9: Si(001)表面に酸化膜(1.0-5.0 nm)を仮定した場合の Si 113 反射に対する回折強度曲線。

酸化膜密度は 2.33 g/cm^3 を仮定した。(a) 絶対反射率で比較した場合、(b) ピーク強度で規格化し比較した場合。

2. 1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

これまで見てきたように、完全結晶表面上に非晶質膜あるいは多結晶膜を仮定した場合、回折強度曲線は形状変化を生じることがわかった。このことは、結晶表面近傍の格子歪を、実験曲線と理論曲線との比較から評価する場合、吸収膜の効果に十分注意して行う必要があることを意味する。次に、実験曲線の解析方法として、実験曲線より膜中吸収効果を取り除く手法について述べる。

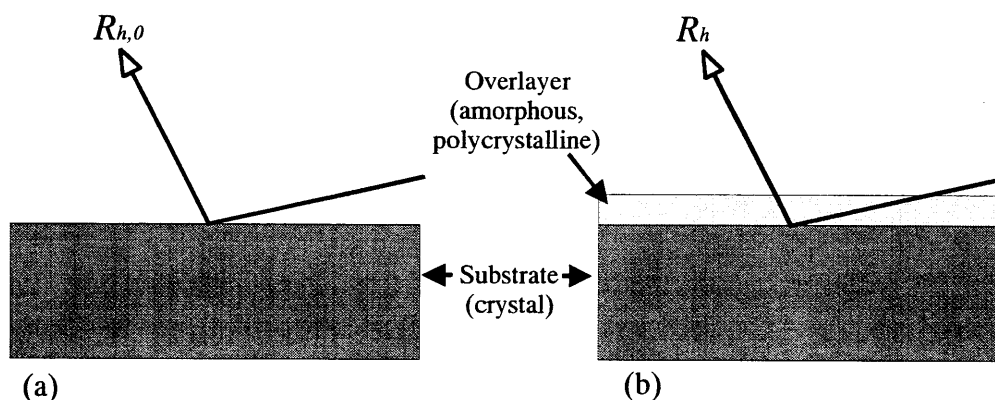


図2-10: 完全結晶である基板からの回折。(a)表面が剥き出しである場合、回折強度 $R_{h,0}$ 。
(b)表面に吸収膜がある場合、回折強度 R_h 。

今、図2-10(b)で示されたような、吸収膜-結晶界面から得られた回折強度曲線を R_h とする。ここで仮想的に、図2-10(b)の構造における結晶表面近傍の格子歪を保存したまま、吸収膜を剥ぐことができたと考える(図2-10(a)参照)。この場合の回折強度曲線を $R_{h,0}$ とし、本質的回折強度曲線と呼ぶことにする。この二つの回折強度曲線の違いは、X線の膜中での吸収効果があるか否かである。これらの回折強度曲線の間どのような関係があるのか考えてみよう。結晶表面に導入される格子歪が全くないような場合(つまり完全結晶)、本質的曲線 $R_{h,0}$ は(2.16)および(2.18)式を用いて次のように表される。

$$R_{h,0} = \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} |T_{VPo}|^2 |T_{PVh}|^2 \left| \frac{d_{h,1}}{d_{o,1}} \right|^2. \quad (2.37)$$

なお、係数 T_{VPo} および T_{PVh} は真空-完全結晶界面における入射波、回折波の Fresnel 透過係数であり、次のように表される。

$$T_{VPo} = \frac{2\Gamma_o}{\Gamma_o + \gamma_o}, \quad T_{PVh} = \frac{\Gamma_h + \gamma_h}{\Gamma_h + \Gamma_h}. \quad (2.38)$$

また、結晶表面に吸収層がある場合の曲線 R_h は(2. 33)式で表される。(2. 33)および(2. 37)式を比較することにより、曲線 $R_{h,0}$ と R_h の関係は以下のように表される。

$$R_h = |C|^2 R_{h,0}. \quad (2.39)$$

ここで、 $|C|^2$ を有効関数と呼ぶことにする。係数 C は次の通りである。

$$C = \frac{T_{VOo} T_{OPo} T_{POh} T_{OVh} \exp\{-2\pi i(\xi_o + \xi_h)t\}}{T_{VPo} T_{PVh} \{1 + M_{VOo} M_{OPo} \exp(-4\pi i \xi_o t)\} \{1 + M_{POh} M_{OVh} \exp(-4\pi i \xi_h t)\}}. \quad (2.40)$$

である。(2. 39)式は、吸収膜－基板界面からの回折強度曲線が、本質的回折強度曲線とある係数(吸収膜厚、密度の関数である)の積で与えられることを意味する。したがって吸収膜厚、密度を知ることができれば、実験曲線から吸収効果を差し引いたような、格子歪に本質的な回折強度曲線を評価することが可能である。図2-11に図2-9の計算条件における有効関数を示す。

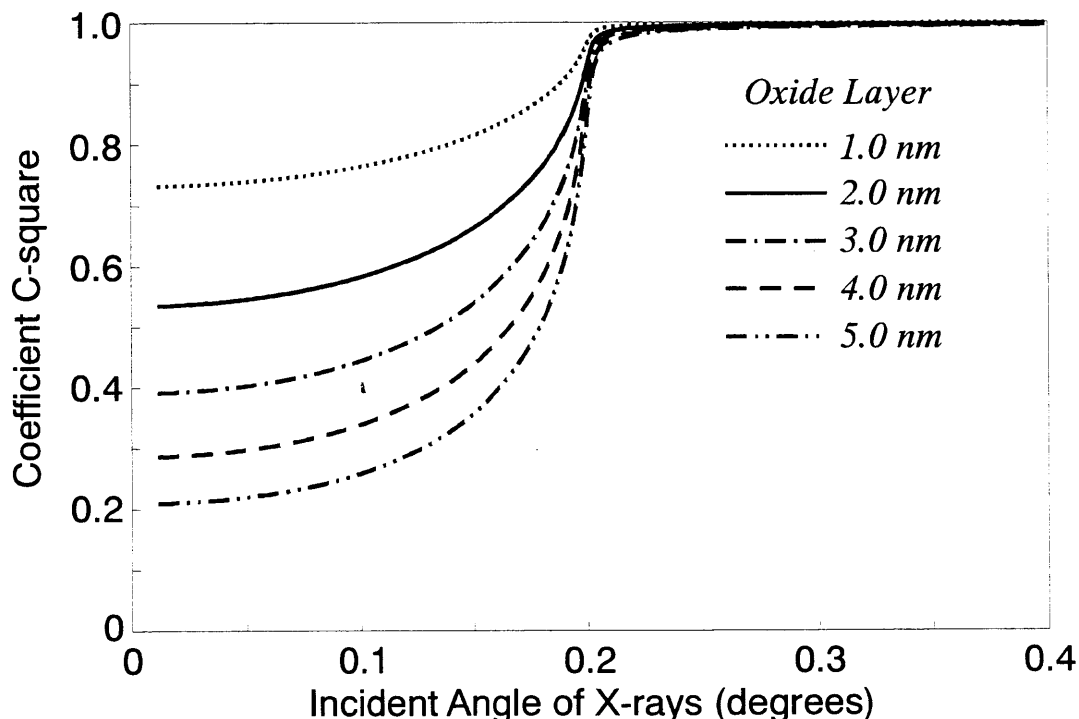


図2-11:酸化膜(密度:2.33g/cm³)の膜厚を 1.0 nm、2.0 nm、3.0 nm、4.0 nm および 5.0 nm と仮定した場合の有効関数。

2.1 X線吸収効果と回折強度曲線への影響

関数としては、全反射臨界角である 0.2° までは入射角に対してほぼ一定であり、値としては1である。 0.2° 以下においては、臨界角近傍で急激に変化するような曲線である。また膜厚が厚いほど、全反射角以下での収束値は減少していく。曲線形状としては、X線の吸収膜中での吸収のみを考慮した場合の曲線にほぼ一致する。これは、吸収層の膜密度(2.33 g/cm^3)がシリコン基板の密度と一致しているため、X線吸収効果が曲線形状を支配するためである。図2-9に示した計算曲線は、図2-11に示した有効関数を作用させてやることによって、本質的回折回折曲線を抽出することができる。図2-12にそのような操作によって得られた、吸収効果を除去した場合の本質的計算曲線を示す。

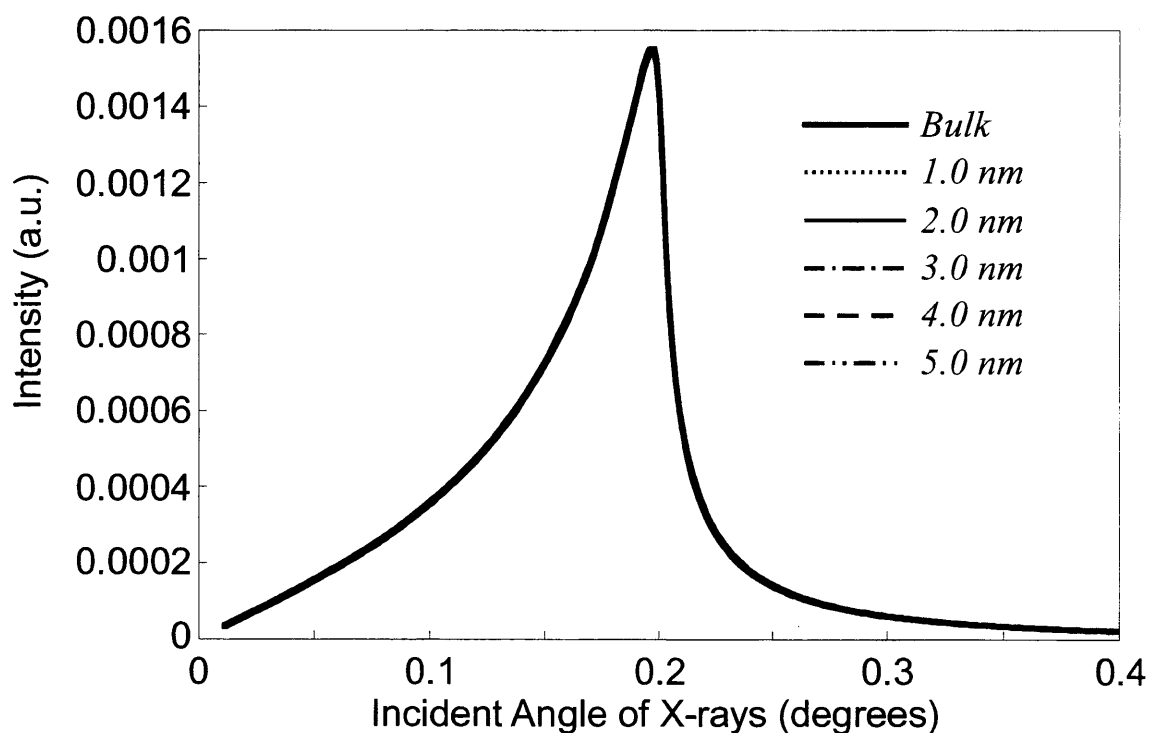


図2-12: 図2-9における計算曲線(酸化膜厚 1.0-5.0 nm)に対する本質的回折強度曲線。

すべての本質的曲線は、吸収膜の付いていない結晶表面を仮定した場合の曲線(図中 bulk)と良い一致を示した。以上のことから、実験において多結晶膜や非晶質膜の膜密度および膜厚が既知であれば、結晶表面構造に本質的な回折強度曲線を得ることが可能であることが分かった。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

ここでは、格子歪を考慮に入れた動力的回折理論を用いて、結晶表面近傍格子歪の回折強度曲線への影響について調べる。動力的回折理論としては1995年に高橋により定式化された Darwin の理論 [6,7] を用いる。Darwin の理論は Laue の理論と比較して、再構成表面、微小格子歪といった特別な結晶構造を取り扱うことに優れている。また、Laue の理論の場合、適応できる範囲は動力的回折領域に限られるが、Darwin の理論は運動学的回折近似が成り立つような領域(例えば CTR 散乱)でも有効であり適応範囲は広い。こういった理由で、本研究では Darwin の理論を用いて格子歪場が回折強度曲線に与える影響について述べる。

2.2.1 Darwin の動力的回折理論

Darwin の理論におけるコンセプトについて述べる。この理論において、結晶は表面に平行な原子層の集合体として捉えられる。その各原子層に対する X 線透過率および反射率を得ることができれば、隣り合う原子層に対する波動振幅間の関係付けを行うことができる。この関係は行列(特性行列)の形で扱うことができるが、結晶内の全原子層に対する特性行列を知ることができれば、結晶内外での波動場を知ることができる。

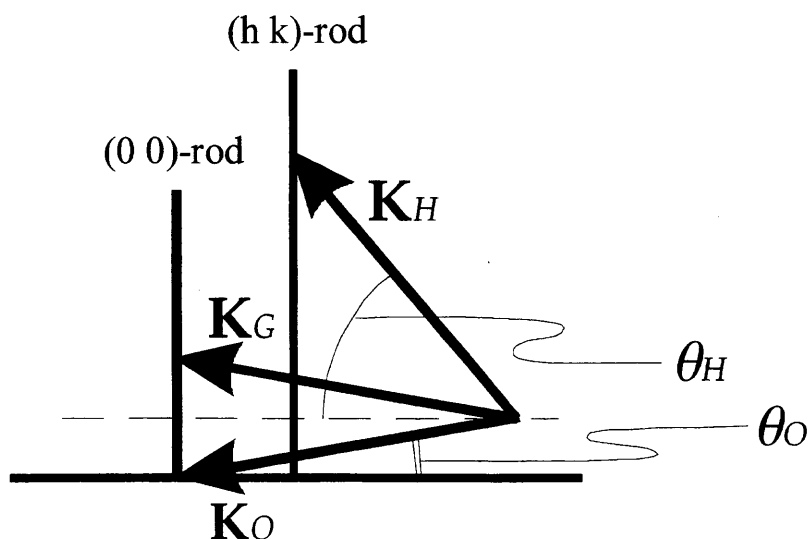


図2-13: すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折条件概念図。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

はじめに3次元周期構造におけるエwald作図を行う。この場合、基本格子ベクトルは表面平行方向に二つ、表面垂直方向に一つ定義することができる。仮にこれを \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 (表面平行方向) および \mathbf{a}_3 (表面垂直方向) とする。またこれらに対する逆格子ベクトルを \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 としておこう。今、表面に対して X 線が入射角 θ_o で入射し、出射角 θ_H で回折を受けるような場合 (図2-13参照) を仮定すると以下の関係式が得られる。

$$K_o \cos \theta_o - K_H \cos \theta_H = \pm |\mathbf{h}\mathbf{b}_1 + \mathbf{k}\mathbf{b}_2| \quad (2.41)$$

$$K_o \sin \theta_o + K_H \sin \theta_H = l |\mathbf{b}_3| \quad (2.42)$$

ここで散乱ベクトル \mathbf{Q}_H は、 $\mathbf{Q}_H = \mathbf{h}\mathbf{b}_1 + \mathbf{k}\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ であり、 K_o および K_H は各々入射 X 線および回折 X 線の波数であり、X 線波長を λ とすると、 $K_o = K_H = 1/\lambda$ で表される。つまり入射角 θ_o およびロッド指数 (h, k) さえ決まれば、回折方向 θ_H および指数 l が決まるということである。

$$\cos \theta_H = \cos \theta_o \pm \lambda |\mathbf{h}\mathbf{b}_1 + \mathbf{k}\mathbf{b}_2| \quad (2.43)$$

$$l = \frac{\sin \theta_o - \sin \theta_H}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \quad (2.44)$$

一枚の原子面に対する透過率および反射率を図2-14のように定義する。各透過率および反射率は次の式で得られる。

$$\begin{aligned} t_o &= 1/(1+iq_o), & t_H &= 1-iq_{oH}, & t_G &= 1/(1+iq_{oG}), \\ r_H &= -iq_H, & r_{\bar{H}} &= -iq_{\bar{H}}, \\ r_G &= -iq_G/(1+iq_G), & r_{\bar{G}} &= -iq_{\bar{G}}/(1+iq_{\bar{G}}), \\ r_{H-G} &= -iq_{H-G}, & r_{G-H} &= -iq_{G-H} \end{aligned} \quad (2.45)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 q_O &= -\frac{r_e \lambda d}{\gamma_O} \frac{F_O}{V}, & q_{OH} &= -\frac{r_e \lambda d}{\gamma_H} \frac{F_O}{V}, & q_{OG} &= -\frac{r_e \lambda d}{\gamma_G} \frac{F_O}{V} \\
 q_H &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_H} \frac{F_H}{V}, & q_{\bar{H}} &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_O} \frac{F_{\bar{H}}}{V} \\
 q_G &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_G} \frac{F_G}{V}, & q_{\bar{G}} &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_O} \frac{F_{\bar{G}}}{V} \\
 q_{H-G} &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_H} \frac{F_{H-G}}{V}, & q_{G-H} &= -P \frac{r_e \lambda d}{\gamma_G} \frac{F_{G-H}}{V}
 \end{aligned}
 \tag{2.46}$$

である。なお、 r_e : 古典電子半径、 d : 層間距離 ($d = |\mathbf{a}_3|$)、 V : 単位胞体積、 F_H : 構造因子であり、

P は偏光因子で σ 偏光時には $P = 1$ 、 π 偏光時には $P = \sin(\theta_H - \theta_O)$ となる。また、

$$\gamma_O = K \sin \theta_O, \quad \gamma_H = K \sin \theta_H, \quad \gamma_G = \gamma_O.
 \tag{2.47}$$

である。構造因子は次の式で表される。

$$F_H = \sum_{m,j} f_m \exp(-M_m) \exp\{2\pi i (\mathbf{K}_H - \mathbf{K}_O) \cdot \mathbf{r}_{m,j}\}
 \tag{2.48}$$

ここで、 $\mathbf{r}_{m,j}$ は m 番目原子面の j 番目原子座標、 f は原子散乱因子、 $\exp(-M)$ はデバイーワラー因子である。また和は単位胞内の全ての原子に対して取られる。

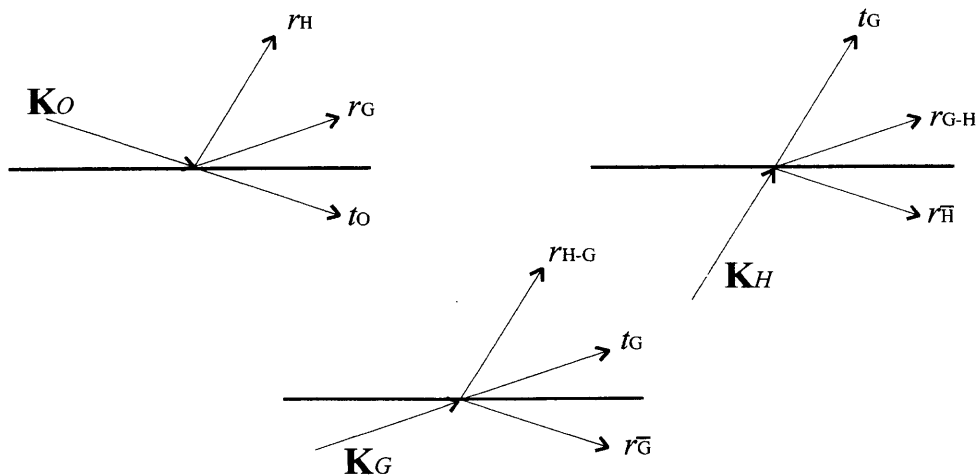


図2-14: 一枚の原子面に対する反射率、透過率の定義。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

以上の反射率および透過率が求めれば、各原子層で励起された波動の関連付けができる。図2-15に同等な原子層 N 個からなる完全結晶に対する各波動場の定義と関係を示した。各波動場の関係は、次のような式で表現できる。

$$\begin{aligned}
 E_{H,0} &= r_H E_{O,0} + t_H E_{H,1} \exp(-i\phi_H) + r_{H-G} E_{G,1} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{G,0} &= r_G E_{O,0} + r_{G-H} E_{H,1} \exp(-i\phi_H) + t_G E_{G,1} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{O,1} &= t_O E_{O,0} \exp(-i\phi_O) + r_{\bar{H}} E_{H,1} \exp\{-i(\phi_H + \phi_O)\} + r_{\bar{G}} E_{G,1} \exp\{-i(\phi_G + \phi_O)\}, \\
 &\dots\dots\dots \\
 E_{H,n} &= r_H E_{O,n} + t_H E_{H,n+1} \exp(-i\phi_H) + r_{H-G} E_{G,n+1} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{G,n} &= r_G E_{O,n} + r_{G-H} E_{H,n+1} \exp(-i\phi_H) + t_G E_{G,n+1} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{O,n+1} &= t_O E_{O,n} \exp(-i\phi_O) + r_{\bar{H}} E_{H,n+1} \exp\{-i(\phi_H + \phi_O)\} + r_{\bar{G}} E_{G,n+1} \exp\{-i(\phi_G + \phi_O)\}, \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

ここで、

$$\phi_O = \frac{2\pi d}{\lambda} \gamma_O, \quad \phi_H = \frac{2\pi d}{\lambda} \gamma_H, \quad \phi_G = \frac{2\pi d}{\lambda} \gamma_G. \tag{2.50}$$

である。

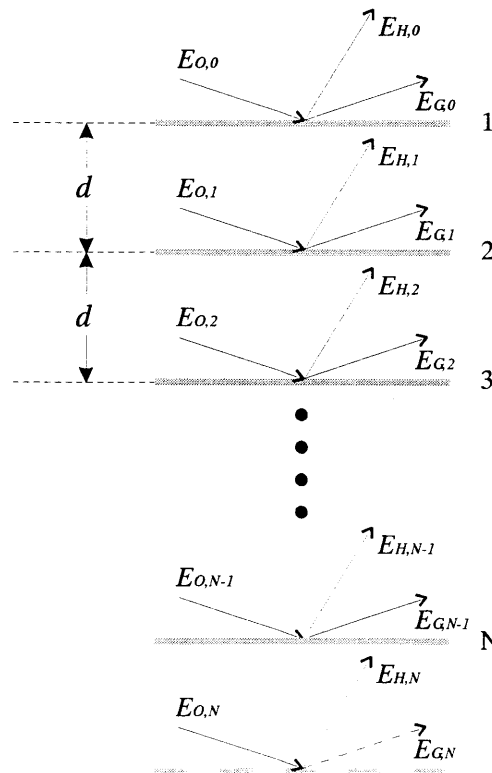


図2-15: 同等の原子層 N 個からなる有限完全結晶における波動場 $E_{O,n}$, $E_{H,n}$, $E_{G,n}$ の定義。

以上を整理すると以下のように表記できる。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_{O,n} \\ E_{H,n} \\ E_{G,n} \end{bmatrix} &= \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_{O,n+1} \\ E_{H,n+1} \\ E_{G,n+1} \end{bmatrix}, \\ \mathbf{A} &= \frac{1}{t_O e^{-i\phi_O}} \begin{bmatrix} 1 & -r_{\bar{H}} e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & -r_{\bar{G}} e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \\ r_H & (t_O t_H - r_H r_{\bar{H}}) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & (t_O r_{H-G} - r_{\bar{G}} r_H) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \\ r_G & (t_O r_{G-H} - r_G r_{\bar{H}}) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & (t_O t_G - r_G r_{\bar{G}}) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.51)$$

このことより、結晶内外の波動場は次のような関係式で書くことができる。

$$\begin{bmatrix} E_{O,0} \\ E_{H,0} \\ E_{G,0} \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_{O,1} \\ E_{H,1} \\ E_{G,1} \end{bmatrix} = \mathbf{A}^N \begin{bmatrix} E_{O,N} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{S}_N \begin{bmatrix} E_{O,N} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

今、行列 \mathbf{S}_N の要素を $S_{N,ij}$ のように書くと、N 層有限結晶に対する振幅透過率 $T_{O,N}$ および振幅反

射率 $R_{H,N}$ 、 $R_{G,N}$ は(2.52)式より次のように書ける。

$$\begin{aligned} T_{O,N} &= \frac{E_{O,N}}{E_{O,0}} = \frac{1}{S_{N,11}}, \\ R_{H,N} &= \frac{E_{H,0}}{E_{O,0}} = \frac{S_{N,21}}{S_{N,11}}, \\ R_{G,N} &= \frac{E_{G,0}}{E_{O,0}} = \frac{S_{N,31}}{S_{N,11}} \end{aligned} \quad (2.53)$$

それでは、結晶厚が半無限の場合はどうなるだろうか。その場合は、大きな N の値における振幅反射率は、(N+1)層目でのそれと変わらないと考えられる。つまり、

$$\begin{aligned} R_{H,N} &= R_{H,N+1} = R_{H,\infty}, \\ R_{G,N} &= R_{G,N+1} = R_{G,\infty} \end{aligned} \quad (2.54)$$

とおける。(2.52)式より(N+1)層目での波動場の関係式は、

$$\mathbf{S}_{N+1} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}_N \quad (2.55)$$

と表されることより

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

$$\begin{aligned}
 S_{N+1,11} &= A_{11}S_{N,11} + A_{12}S_{N,21} + A_{13}S_{N,31}, \\
 S_{N+1,21} &= A_{21}S_{N,11} + A_{22}S_{N,21} + A_{23}S_{N,31}, \\
 S_{N+1,31} &= A_{31}S_{N,11} + A_{32}S_{N,21} + A_{33}S_{N,31}.
 \end{aligned}
 \tag{2.56}$$

(2.53)、(2.54)および(2.56)式より、

$$\begin{aligned}
 R_{H,\infty} &= \frac{A_{21} + R_{H,\infty}A_{22} + R_{G,\infty}A_{23}}{A_{11} + R_{H,\infty}A_{12} + R_{G,\infty}A_{13}}, \\
 R_{G,\infty} &= \frac{A_{31} + R_{H,\infty}A_{32} + R_{G,\infty}A_{33}}{A_{11} + R_{H,\infty}A_{12} + R_{G,\infty}A_{13}}.
 \end{aligned}
 \tag{2.57}$$

を得る。これらを変数 $R_{H,\infty}$ もしくは $R_{G,\infty}$ についてまとめると、変数に対する三次方程式を得る。以上より、半無限結晶に対する反射率は以下のように求められる。

$$R_h = \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} |R_{H,\infty}|^2, \quad R_m = |R_{G,\infty}|^2.
 \tag{2.58}$$

ここで、 R_h は回折波に対する反射率であり、 R_m は鏡面反射波に対する反射率である。(2.57)式から三つの解が得られるが、妥当な解は $R_h \leq 1.0$ および $R_m \leq 1.0$ を満足するような解の組み合わせである。

表面構造の取扱い

一般的に、半導体表面は表面再構成によりバルクとは異なる二次元周期性を持つ。したがって、前節で述べた表面平行方向の基本格子ベクトルは、表面周期に対して取られるべきである。ただし、表面垂直方向の基本格子ベクトルはバルク周期に対して取る。Darwin の手法のコンセプトに沿えば、こういった表面構造を持つ結晶も原子層の寄せ集めとして捉えられる。その結果、バルクとは異なる原子配置(あるいは原子種)を持つ原子層とバルク原子配置での原子層に分けることができる。もし、表面原子層での原子配置および原子種が把握されていれば、その原子層に対する X 線の透過係数および反射係数が(2.45)、(2.46)、(2.48)式を用いて計算可能である。今、図2-16のように、表面原子層のみが以後の原子層とは異なる透過係数、反射係数を持つよ

うな場合を考える。各原子層での波動場の関係は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 E_{H,s} &= r_H^s E_{O,s} + t_H^s E_{H,1} \exp(-i\phi_H^s) + r_{H-G}^s E_{G,1} \exp(-i\phi_G^s), \\
 E_{G,s} &= r_G^s E_{O,s} + r_{G-H}^s E_{H,1} \exp(-i\phi_H^s) + t_G^s E_{G,1} \exp(-i\phi_G^s), \\
 E_{O,1} &= t_O^s E_{O,s} \exp(-i\phi_O^s) + r_H^s E_{H,1} \exp\{-i(\phi_H^s + \phi_O^s)\} + r_G^s E_{G,1} \exp\{-i(\phi_G^s + \phi_O^s)\}, \\
 E_{H,1} &= r_H E_{O,1} + t_H E_{H,2} \exp(-i\phi_H) + r_{H-G} E_{G,2} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{G,1} &= r_G E_{O,1} + r_{G-H} E_{H,2} \exp(-i\phi_H) + t_G E_{G,2} \exp(-i\phi_G), \\
 E_{O,2} &= t_O E_{O,1} \exp(-i\phi_O) + r_H E_{H,2} \exp\{-i(\phi_H + \phi_O)\} + r_G E_{G,2} \exp\{-i(\phi_G + \phi_O)\}, \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{2.59}$$

ここで、表面原子層に対する透過率、反射率を t_O^s のように指数 s で区別している。また

$$\phi_O^s = \frac{2\pi d_s}{\lambda} \gamma_O, \quad \phi_H^s = \frac{2\pi d_s}{\lambda} \gamma_H, \quad \phi_G^s = \frac{2\pi d_s}{\lambda} \gamma_G.
 \tag{2.60}$$

である。

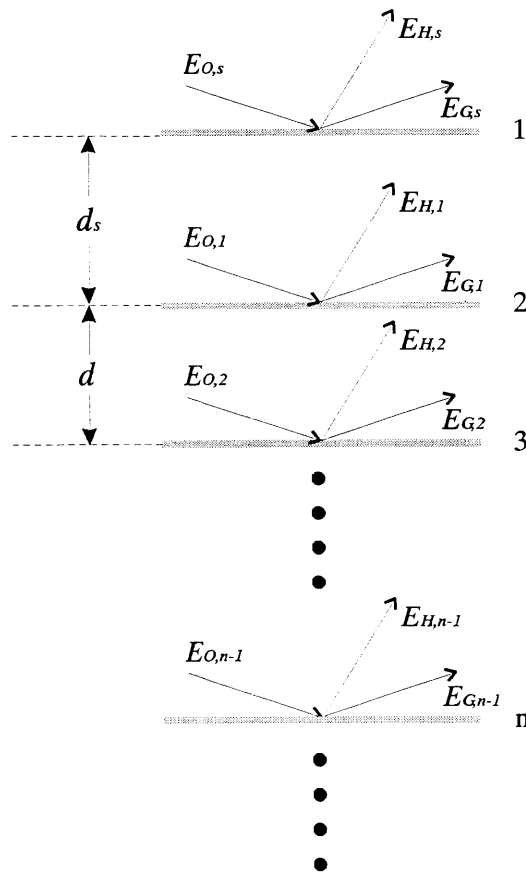


図2-16: 表面構造がある場合の各波動場 $E_{O,n}$ 、 $E_{H,n}$ 、 $E_{G,n}$ の定義。半無限結晶を想定。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

(2.59)式を行列形式で表記すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_{O,s} \\ E_{H,s} \\ E_{G,s} \end{bmatrix} &= \mathbf{A}_s \begin{bmatrix} E_{O,1} \\ E_{H,1} \\ E_{G,1} \end{bmatrix} = \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{A}^n \begin{bmatrix} E_{O,n+1} \\ E_{H,n+1} \\ E_{G,n+1} \end{bmatrix}, \\ \mathbf{A}_s &= \frac{1}{t_O^s e^{-i\phi_O^s}} \begin{bmatrix} 1 & -r_H^s e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_H^s} & -r_G^s e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_G^s} \\ r_H^s & (t_O^s t_H^s - r_H^s r_H^s) e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_H^s} & (t_O^s r_{H-G}^s - r_G^s r_H^s) e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_G^s} \\ r_G^s & (t_O^s r_{G-H}^s - r_G^s r_H^s) e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_H^s} & (t_O^s t_G^s - r_G^s r_G^s) e^{-i\phi_O^s} e^{-i\phi_G^s} \end{bmatrix}, \quad (2.61) \\ \mathbf{A} &= \frac{1}{t_O e^{-i\phi_O}} \begin{bmatrix} 1 & -r_H e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & -r_G e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \\ r_H & (t_O t_H - r_H r_H) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & (t_O r_{H-G} - r_G r_H) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \\ r_G & (t_O r_{G-H} - r_G r_H) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_H} & (t_O t_G - r_G r_G) e^{-i\phi_O} e^{-i\phi_G} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

つまり、表面構造領域のような特別な原子層が存在する場合には、その原子層に対する透過率、反射率を計算することで、特性行列 (\mathbf{A}_s あるいは \mathbf{A}) として簡単に扱うことができるわけである。

Darwin の理論におけるこの特徴は、表面構造を持つ場合のみならず、結晶歪みを持つような場合にも適応可能である。

2. 2. 2 格子歪と回折強度曲線形状

以下では、歪んだ結晶モデルを仮定し、Darwin の動学的理論を用いて計算を行い、格子歪と回折強度曲線の相関関係について調べた。

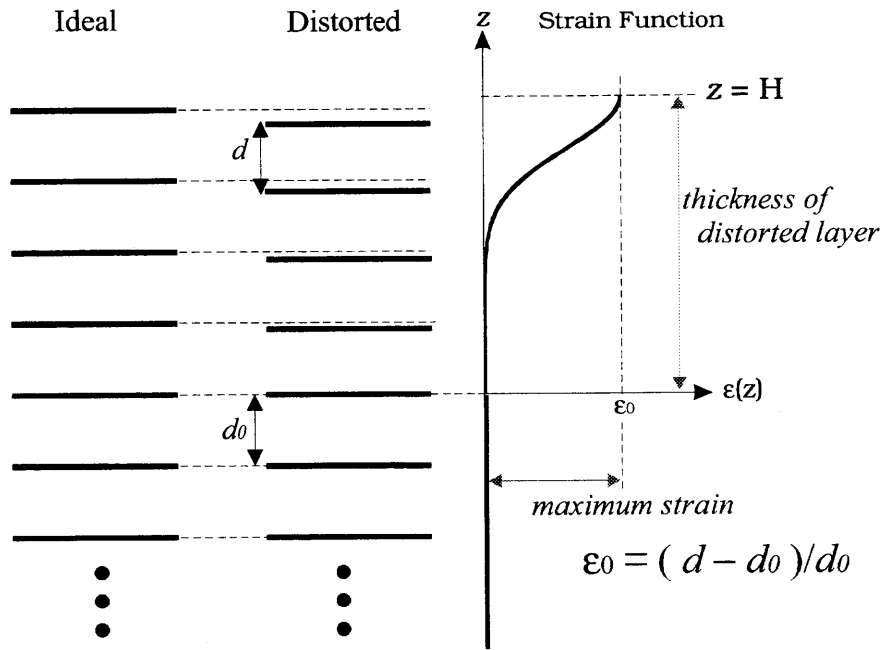


図2-17: 計算に用いた格子歪モデル。

歪んだ結晶モデルとして、図2-17のようなモデルを仮定した。ここでは表面垂直方向の一次元的な格子歪を考える。格子歪は結晶表面 ($z = H$) において最大 (ϵ_0) であり、結晶深さ方向に減少していく。本研究では、格子歪分布として以下のようなガウス関数を仮定した。

$$\begin{aligned} \epsilon(z) &= \epsilon_0 \exp\{-(z-H)^2 / \alpha^2\} & (0 \leq z \leq H), \\ &= 0 & (z < 0). \end{aligned} \tag{2.62}$$

ガウス関数の幅は、表面からの深さ H において格子歪が 10^{-10} となるように決められた。このことより α は次の通りである。

$$\alpha = H / \sqrt{\ln|\epsilon_0 \times 10^{10}|}. \tag{2.63}$$

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

なお、深さ H 以下では半無限厚の完全結晶を仮定している。格子歪分布としては、深さ H において不連続となってしまうが、計算においてこの不連続性が影響を与えないことは確認している。歪の最大値 ε_0 は、バルクにおける面間隔を d_0 、表面における面間隔を d とすると

$$\varepsilon_0 = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (2.64)$$

で定義される。結晶に導入する格子歪のパラメータとしては、最大歪値 ε_0 、歪層厚 H の二つであるが、以下ではこれらのパラメータに対する回折強度曲線の振る舞いを調べた。

図2-18に歪層厚 H を 20.0 nm として、最大歪値 ε_0 を変化させた場合の結果を示す。結晶として Si(001)-(1×1)表面を、回折条件として Si 113 反射を仮定している。なお ε_0 が負の場合は(001)面間隔の圧縮、正の場合は伸張を意味している。図2-18から、格子歪が導入された場合、回折強度曲線は形状だけではなくピーク強度についても変化を示すことが分かる。ピーク強度は(001)面間隔が圧縮されるほど大きくなり、伸ばされるほど小さくなる(図2-18(a)参照)。一方、形状としては、圧縮された場合にはピークの高角側に全体の重心が移動し、伸ばされた場合には低角側に移動することが分かる(図2-18(b)参照)。次に歪層膜厚 H をパラメータとした場合の曲線変化について述べる。図2-19に最大歪値 ε_0 を -0.5 % とした場合の結果を示す。歪層膜厚 H が厚くなるほど、曲線のピーク強度は大きくなることが分かる。また形状変化としては、歪層厚 H に対して、全体の重心がピーク高角側に移動することがわかる。図2-20に最大歪値 ε_0 を +0.5 % とした場合の結果を示す。圧縮を受ける場合とは対照的に、ピーク強度は歪層厚 H に対して小さくなる。曲線形状変化としては、歪層膜厚 H に対して、全体の重心はピークの低角側に移動する。このように、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法は、結晶の格子歪およびその変化に敏感であることが分かった。なお、鏡面反射曲線に関しては、図2-21に示すように、最大歪値 ε_0 、

歪層厚 H に対してわずかに変化が見られた。しかしながら、X 線反射率測定においては表面・界面ラフネスなども反射率曲線の裾野に影響を与えるため、格子歪の影響のみを分離することは困難に思える。

最大歪値 ε_0 、歪層厚 H に対する回折強度曲線の変化は、次のように解釈される(図2-22参照のこと)。この回折条件下においては、より結晶表面に近い領域が、より回折に寄与すると考えられる。したがって、もし圧縮歪が表面近傍に導入された場合、平均的なブラッグ角は、より高角入射角側にずれると考えられる。これは、圧縮歪がより深くまで導入される場合も同様である。伸張歪が導入された場合、平均的なブラッグ角は、より低角入射側にずれるであろう。これは、伸張歪がより深くまで導入された場合も同様である。一方、鏡面反射曲線から、全反射臨界角より低角入射となる場合は、全反射率が高く、回折に使用できるエネルギーはほとんどないことが分かる。しかし、全反射臨界角より高角入射においては、ほとんどのエネルギーが回折に使用できることとなる。つまり、全反射臨界角に対してブラッグ角が高角側にシフトすると、回折強度曲線のピーク強度は増加し、形状的にはピークの高角側に重心を持つことが予想される。全反射臨界角に対してブラッグ角が低角側にシフトする場合は、回折強度曲線のピーク強度は減少し、形状的にはピーク低角側に重心を持つような曲線が予想される。以上のように、格子歪に対する回折強度曲線の変化は、結晶表面の平均的ブラッグ角と全反射臨界角の相対関係が支配していると結論付けられる。

以上のことから、本研究で用いる回折条件において、回折強度曲線のピーク強度および曲線幅変化に着目することで結晶表面近傍の格子歪みを評価することが可能であると言える。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

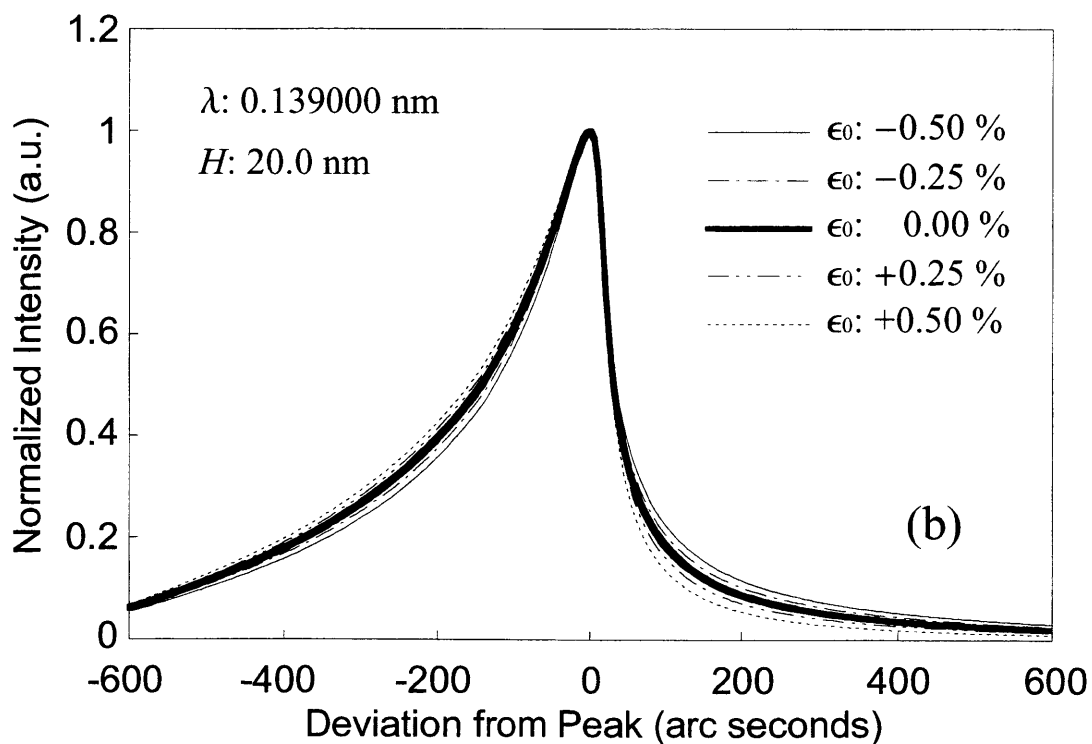
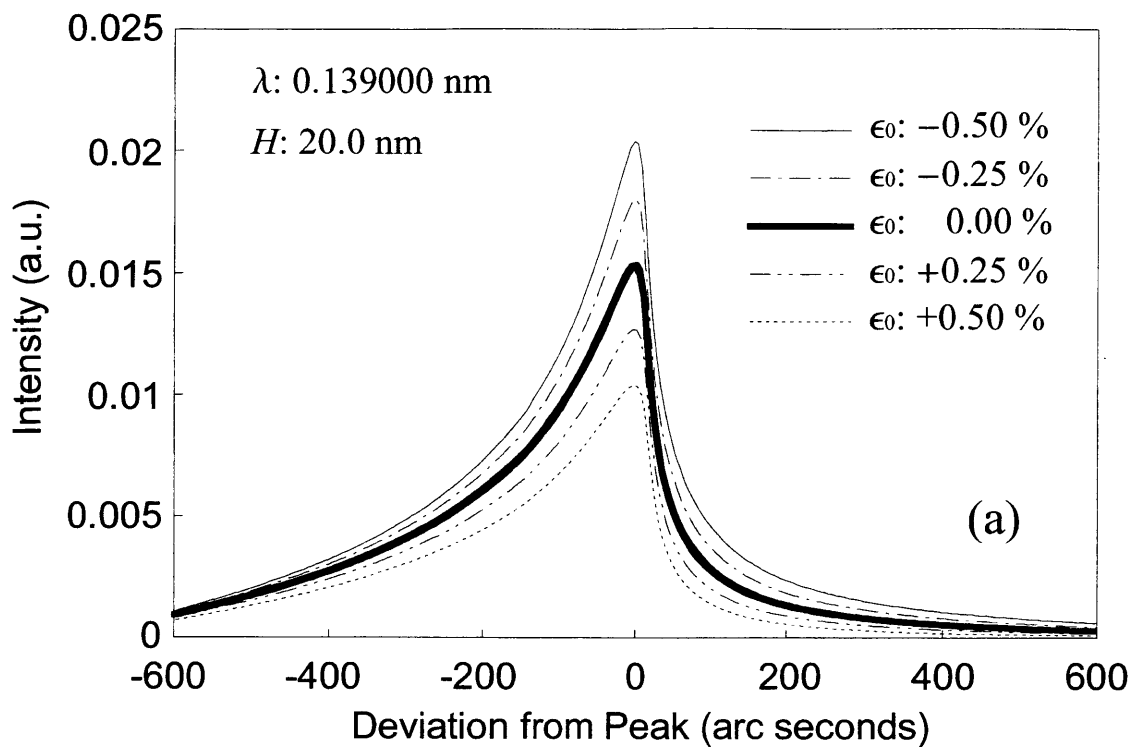


図2-18: 格子歪変化に対する回折強度曲線の振る舞い。(a): 絶対反射率での比較。

(b): ピーク強度で規格化した場合。

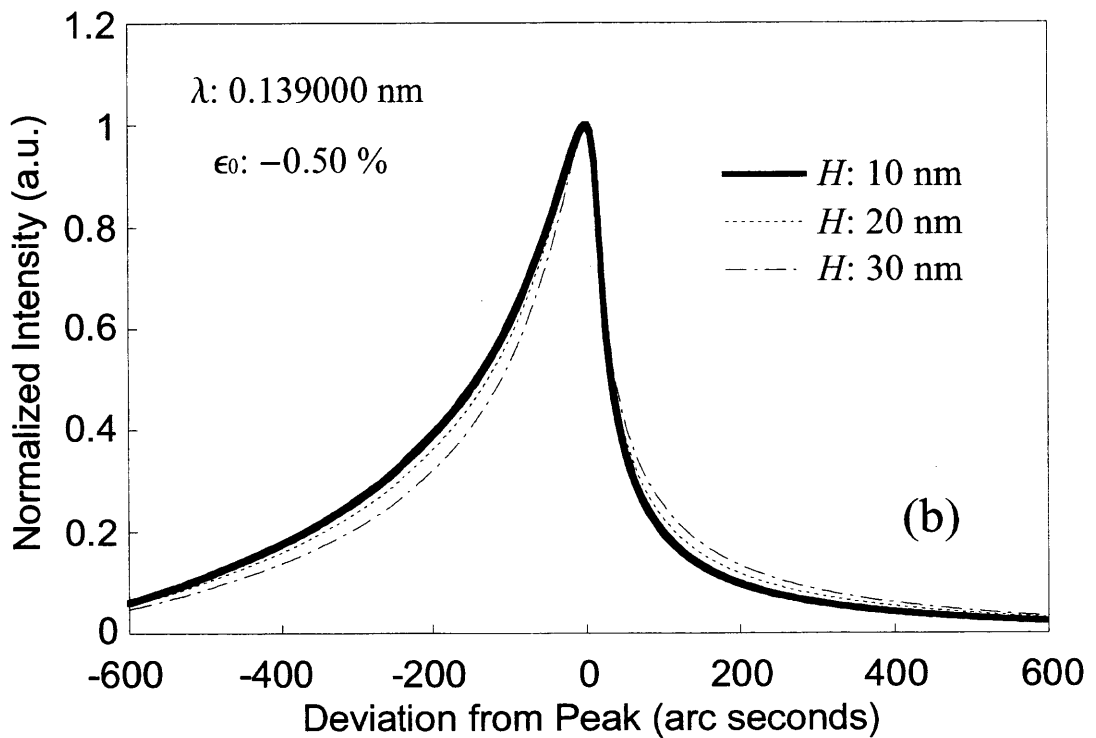
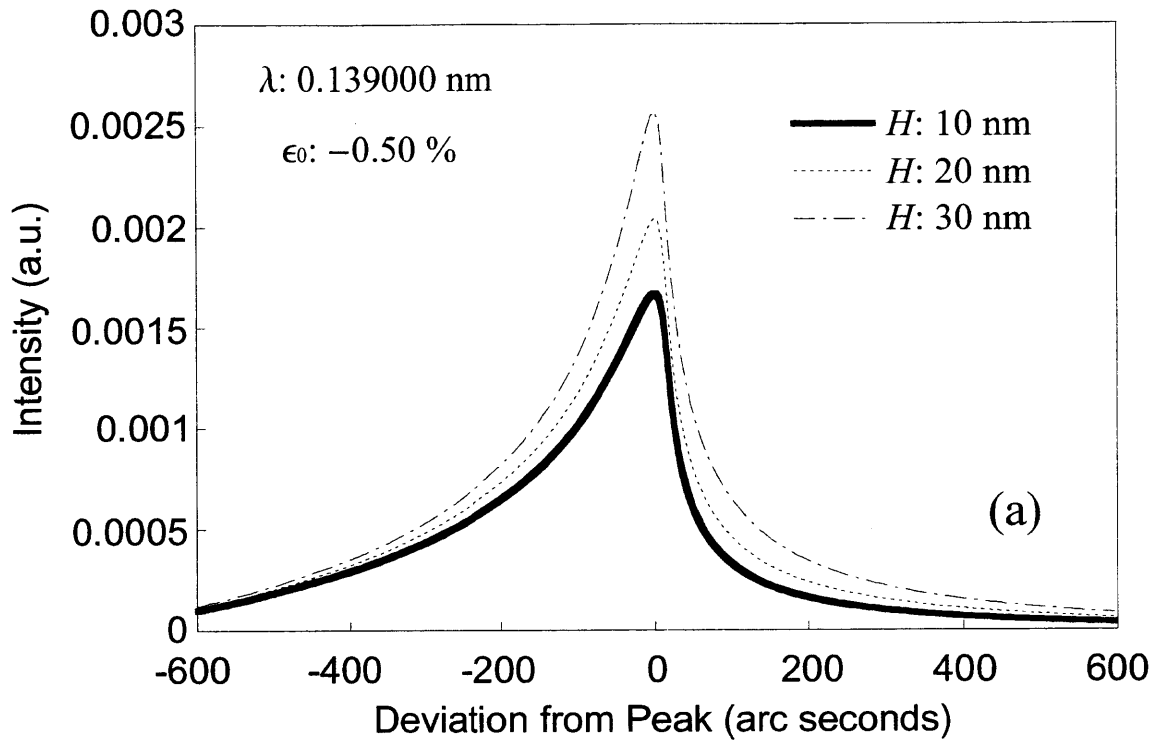


図2-19: 圧縮歪の場合における、歪層厚に対する回折強度曲線の振る舞い。(a): 絶対強度での比較。

(b): ピーク強度での規格化による比較。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

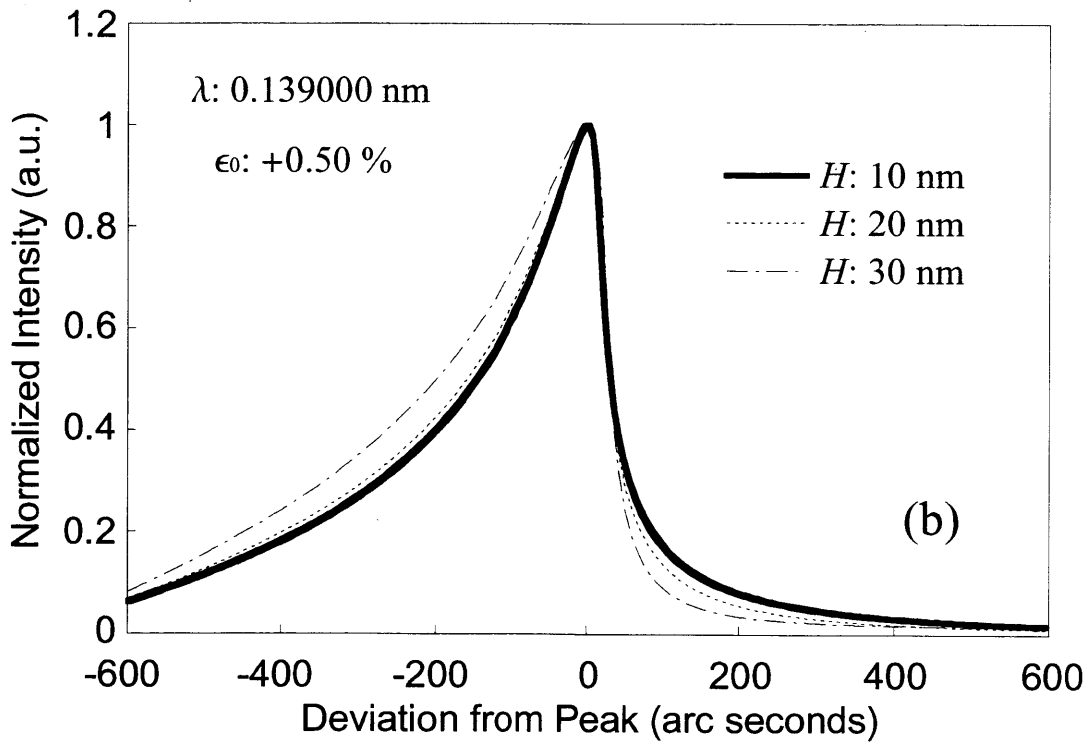
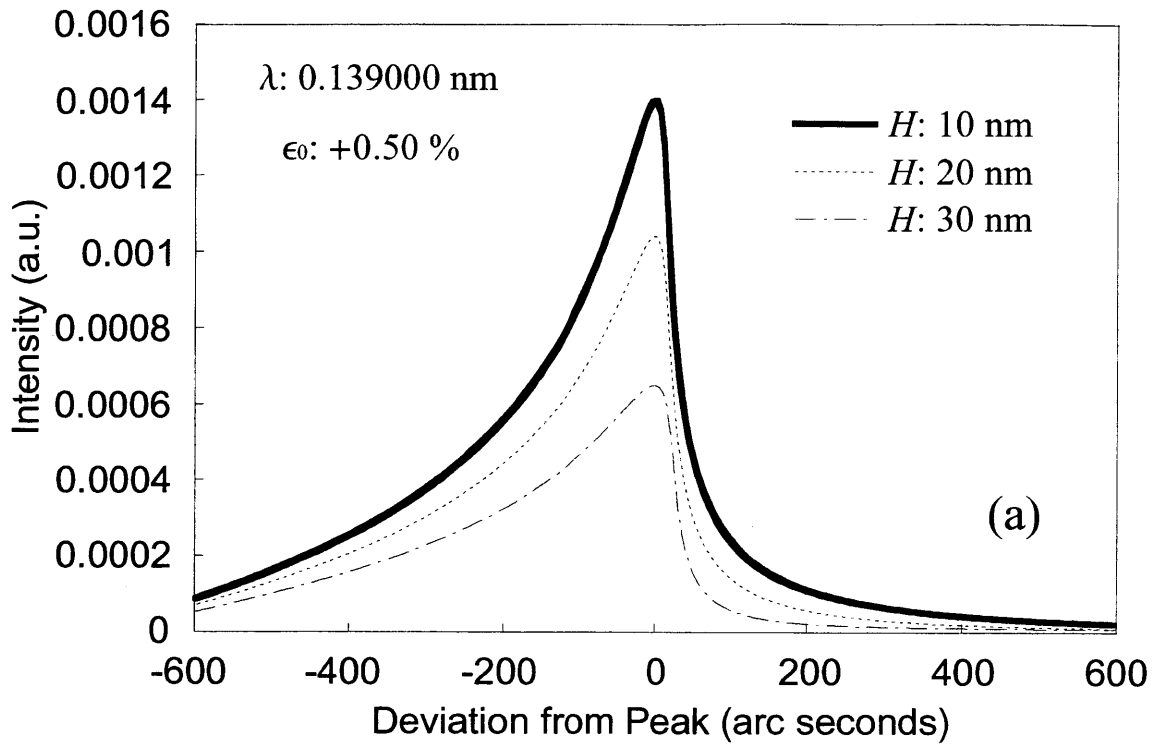


図2-20: 伸張歪における、歪層厚に対する回折強度曲線の振る舞い。
(a): 絶対強度での比較。(b): ピーク強度での規格化による比較。

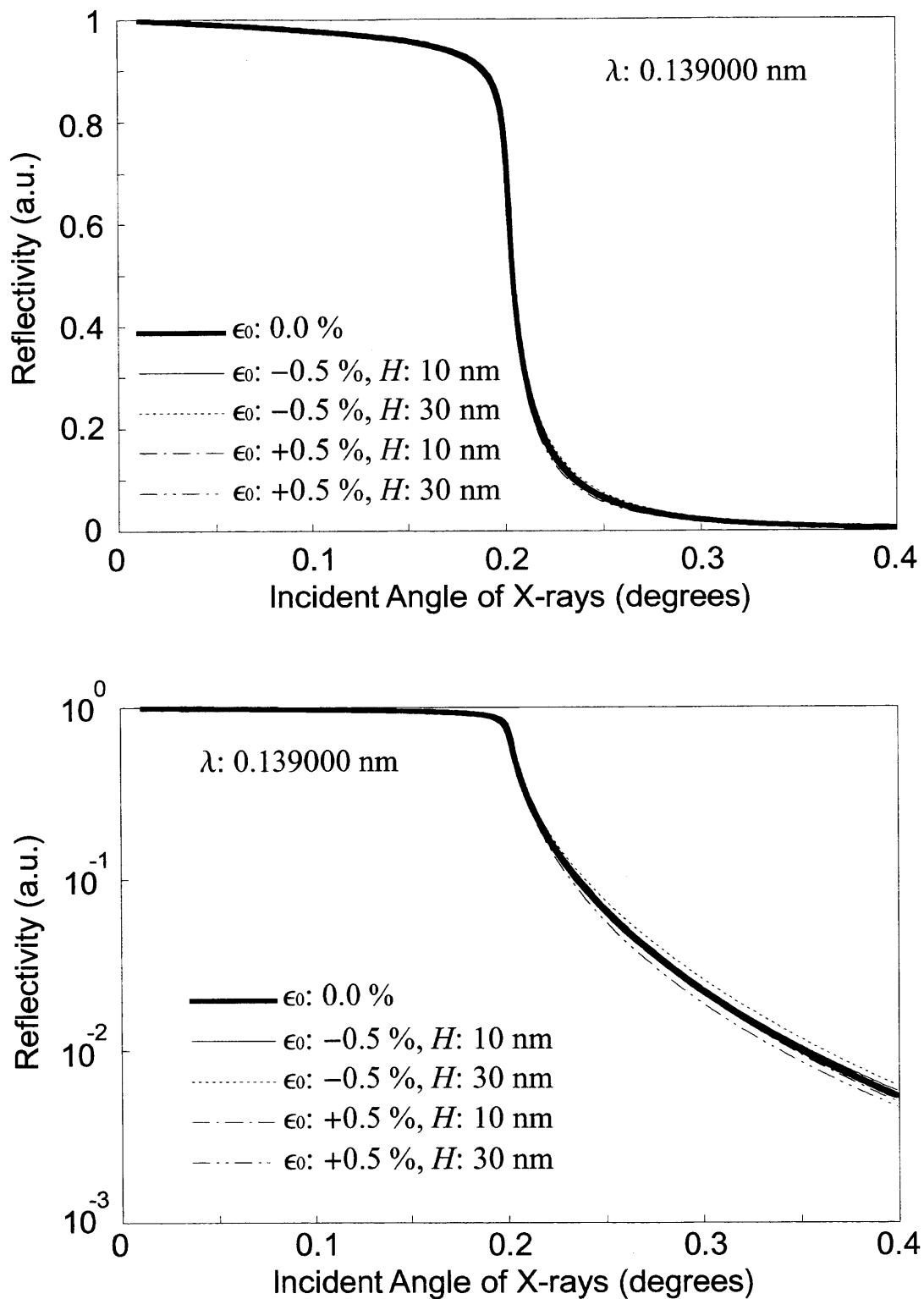


図2-21: 完全結晶および格子歪を仮定した場合の鏡面反射率曲線。(a) 強度軸を線形で示した。

(b) 強度軸をログスケールで示した。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

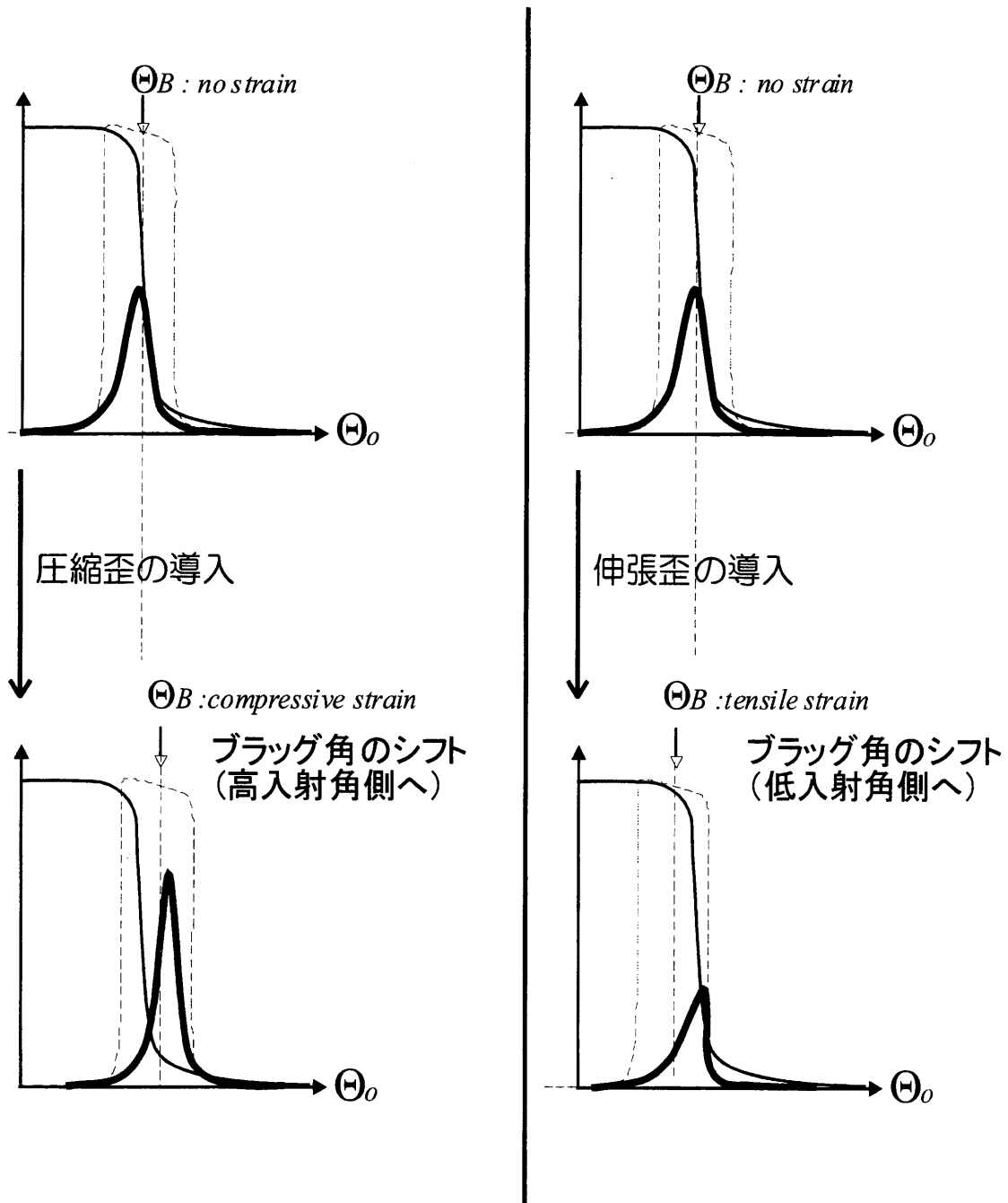


図2-22: 格子歪に対する回折強度曲線の変化についての説明図。

細線は鏡面反射曲線。点線は理想的な回折曲線。太線は鏡面反射の影響後の回折曲線。

全反射臨界角と平均的なブラッグ角との相関関係により曲線形状が決まる。

すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法において、有効に格子歪測定を行うにはどのようなことに留意すべきであろうか。特に重要なのは、測定に用いる X 線の波長であると思われる。1990年代には極端に非対称な X 線回折の光学系において、シリコンウエハ表面近傍の結晶完全性が X 線トポグラフィを用いて調べられている。この際、色々な波長においてトポグラフィ撮影を行った結果、ウエハ表面への X 線入射角を全反射臨界角程度に調整することによって、表面数十 nm 領域に特徴的な格子歪像を得ることに成功している [20,21]。このことは以下のように説明できる。ウエハ表面への X 線入射角が全反射臨界角よりも大きい場合(つまり長波長)においては、X 線の結晶中侵入深さが十分大きく、結晶バルクからの回折が支配的である。しかしながら、全反射入射角程度の X 線入射角条件においては、侵入深さが表面近傍に限られるため、バルクからの反射が抑えられ、相対的に表面近傍からの回折が支配的になってくる。こうした考え方に基けば、回折強度曲線を用いて表面近傍格子歪を観察する場合、より短波長での測定が適していると考えられる。以下では、格子歪を考慮した動力的回折計算を用いて、波長に対する格子歪感性について調べた。

結晶モデルとして、Si(001)-(1×1)表面を仮定した。表面近傍格子歪としては、最大歪値 ϵ_0 が ±0.5 %、歪層厚 H が 20.0 nm を仮定している。なお、格子歪感度として、ピーク強度および半値幅に着目した。

- (1)ピーク強度:完全結晶に対する回折強度曲線のピーク強度に対する歪結晶からの曲線のピーク強度の変化率を調べた。
- (2)半値幅:完全結晶および歪結晶に対する曲線幅を Half-Width-of-Half-Maximum (HWHM)で評価した。

計算に用いた X 線波長は、0.138500 nm から 0.139500 nm である。計算結果を図2-23に示す。

2.2 格子歪と回折強度曲線への影響

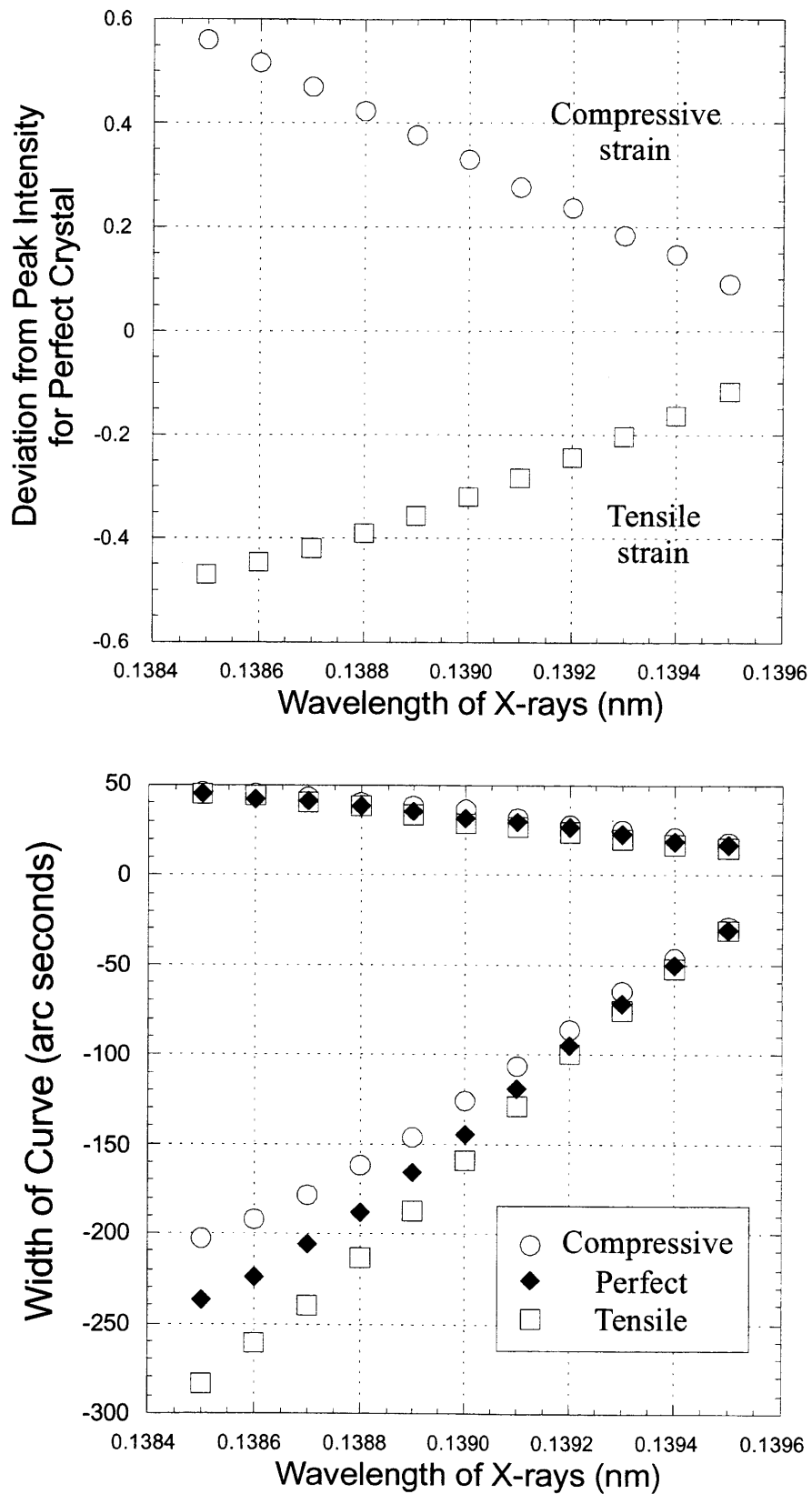


図2-23: 波長に対するピーク強度と曲線幅の変化(対格子歪)。

図2-23に示したように、使用する波長が短くなるにつれ、歪んだ結晶からの回折強度曲線のピーク強度は完全結晶からの曲線のピーク強度からのずれが大きくなる。また、曲線幅としても、ピークの低角側において、その差が広がっていくことが分かる。したがって、歪敏感な測定を行うためにはできるだけ使用波長を短くしていくことが重要なポイントとなる。

2.3 回折強度曲線の積分強度の波長依存性

ここまでは、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法において、結晶表面近傍の格子歪が回折強度曲線形状および強度に与える影響について調べてきた。この結果を踏まえると、回折強度曲線のピーク強度変化および曲線幅変化に注目することにより、(相対的な)格子歪評価が可能となる。しかしながら、結晶表面上に X 線吸収層が存在する系においては、格子歪には無関係に回折強度曲線の形状および強度変化が生じるため、このような系での歪評価は吸収膜の物性(密度、膜厚)を正しく把握するなどの注意が必要である。また強度曲線は表面界面ラフネスにより変化を生じるとの報告もある。本節では、格子歪評価を回折強度曲線形状そのものではなく、測定 X 線波長に対する積分強度変化から求めようという試みについて述べる。

はじめに結晶表面上に X 線吸収膜が存在するような系を仮定する。このような系で期待される回折強度(R)は、(2.39)式を用いれば、以下のように表現できるであろう。

$$R(\theta_o, \lambda) = |C(\theta_o, \lambda, \rho, t)|^2 R_i(\theta_o, \lambda) \quad (2.65)$$

ここで、 R_i は X 線吸収膜が存在しない場合の本質的回折強度、絶対値自乗項は有効関数、 t は吸収膜厚、 ρ は吸収膜密度である。今、(2.65)式のログを取ることで吸収膜の特性を含む項を分離できる。

$$\mathfrak{R}(\theta_o, \lambda) = \mathfrak{R}_i(\theta_o, \lambda) + \ln[|C(\theta_o, \lambda, \rho, t)|^2]. \quad (2.66)$$

ここで、 $\mathfrak{R} = \ln(R)$ 、 $\mathfrak{R}_i = \ln(R_i)$ である。積分強度として、入射角 $\theta_{o,i} \leq \theta_o \leq \theta_{o,f}$ の範囲での積分を行うと、次式を得る。

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) + \int_{\theta_{o,i}}^{\theta_{o,f}} \ln[|C(\theta_o, \lambda, \rho, t)|^2] d\theta_o. \quad (2.67)$$

ここで問題となるのが右辺第二項目の波長依存性である。もしこの項に対する波長依存性が右辺第一項のそれよりも十分緩やかであるなら、

$$I(\lambda) \propto I_o(\lambda) \quad (2.68)$$

であり、吸収項は完全に無視できる。さらに、積分強度の波長依存性が、表面近傍格子歪によって変化するのであれば、吸収膜の物性量(密度、膜厚)に無関係に格子歪評価が可能となる。第二章 2.2.2 節において、波長に対する強度曲線のピーク強度および曲線幅が、格子歪によって大きく変化することを見たが、この点から積分強度およびその波長依存性が、格子歪により異なることは十分期待できることである。

以下では、回折強度曲線の積分強度を取ることによって、吸収膜による吸収効果が無視できるかどうかについて議論する。結晶表面として $\text{Si}(001)-(1\times 1)$ 表面を、吸収層としてシリコン酸化膜を仮定し、 $\text{Si } 113$ 回折強度曲線および積分強度を評価した。なお、結晶としては完全結晶であるとした。積分範囲としては、ピーク位置を中心に ± 500 秒とした。図 2-24(a) に酸化膜密度を 2.33 g/cm^3 と仮定し膜厚 0 nm、5 nm、10 nm、15 nm および 20 nm とした場合の積分強度を示す。積分強度は波長に対してほぼ線形に変化していることが分かる。図中の実線は、積分強度を線形関数でフィッティングした場合の結果である。これにより線形関数の傾きを得ることができるが、その値を図中凡例の横に示した。全ての傾きは、760-780 の範疇に収まっている。特に酸化膜を仮定した場合については、傾きは 770-780 の範疇であり、酸化膜厚には依存していないことがわかる。また、相対強度としては、酸化膜厚に比例して小さくなっていることが分かる。図 2-24(b) は、酸化膜厚 5 nm、10 nm、15 nm および 20 nm を仮定した場合の有効関数についての積分強度を示している。図 2-24(a) と比較すると、有効関数の積分強度については、波長依存性がほとんどないといつて良い。したがって、回折強度曲線の積分強度波長依存性を調べることで、結晶表面の格子歪変化の有無を判別することが可能である。有効関数の絶対強度は、酸化膜厚に対して負の方向にシフトする。この絶対強度の差が、図 2-24(a) での各酸化膜厚における積分強度の相対的な差に対応していることが分かる。図 2-25(a) に酸化膜厚を 10 nm とし、酸化膜密度を 2.20 g/cm^3 、 2.33 g/cm^3 、 2.70 g/cm^3 とした場合の回折強度曲線の積分強度を示す。酸化膜厚 0 nm における積分強度も示した。積分強度の線形関数フィッティングから得た直線の傾きは、膜厚 10 nm において 780 と密度には依存しないことが分かる。つまり、積分強度波長依存性は、膜密度に対しても不

2.3 回折強度曲線の積分強度の波長依存性

変であることが分かる。図2-25(b)に、有効関数の積分強度を示した。積分強度は、酸化膜厚同様に、酸化膜密度変化に対しても依存しないことがわかる。また、絶対強度は膜密度に対して負方向にシフトすることがわかる。

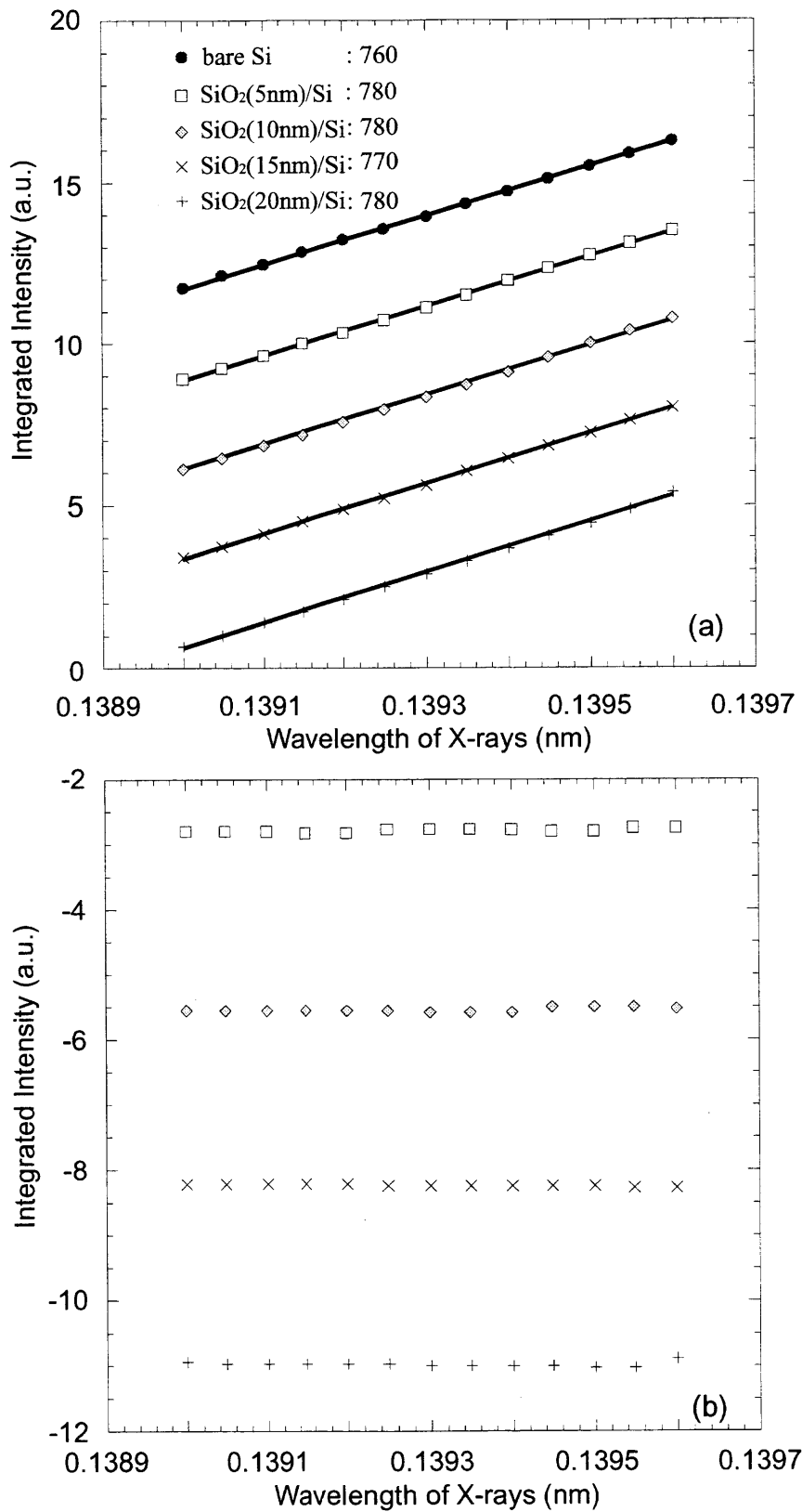


図2-24:(a) 酸化膜(0-20nm)/シリコンに対する回折強度曲線の波長依存性。
(b) 各酸化膜厚における有効関数の波長依存性。

2.3 回折強度曲線の積分強度の波長依存性

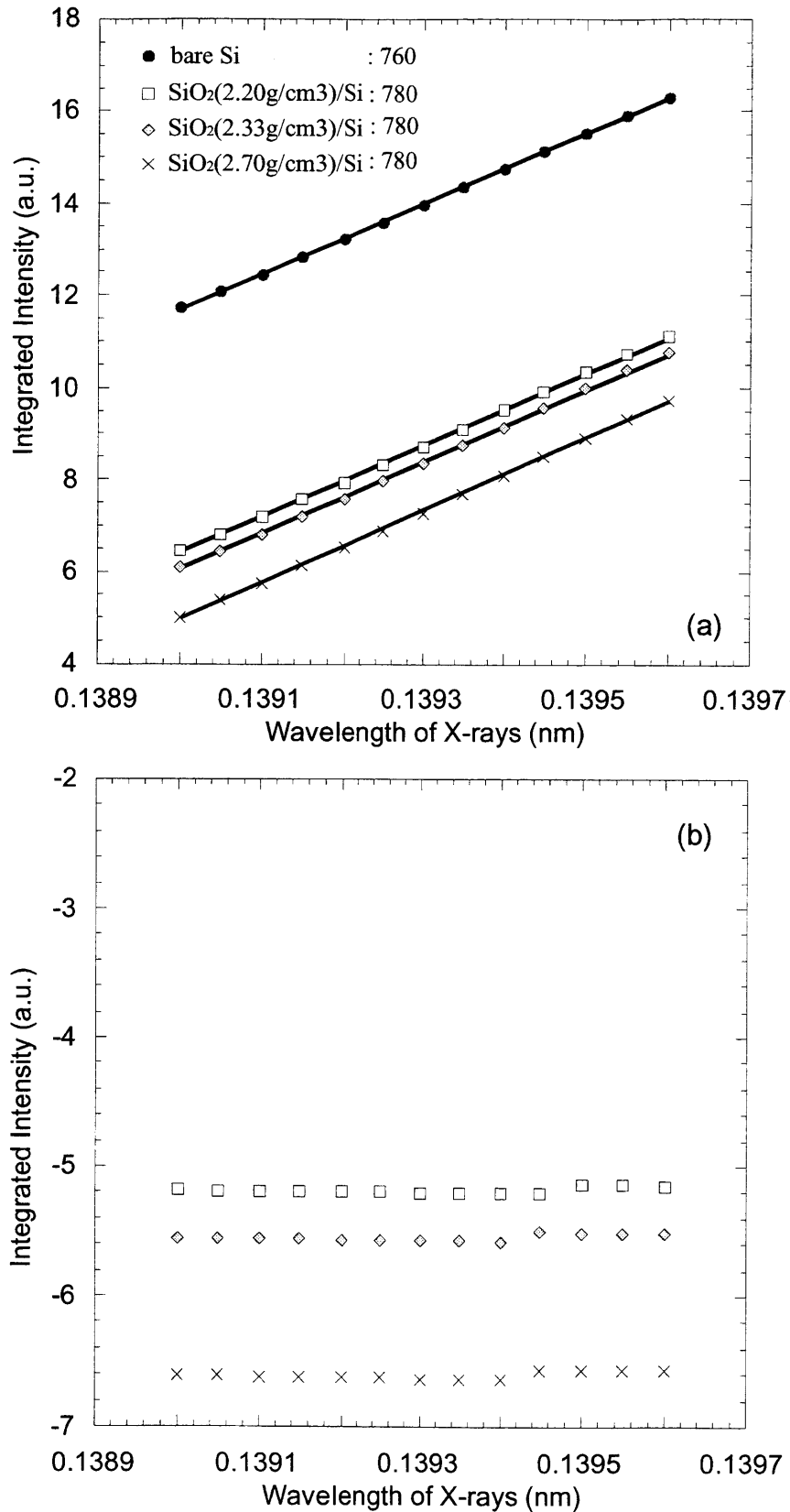


図2-25:(a) 酸化膜 10nm において酸化膜密度を振った場合の積分強度。

(b) 各密度での有効関数の波長依存性。

以上より、回折強度曲線の積分強度波長依存性が結晶表面上の吸収膜に鈍感であることがわかった。では、結晶表面近傍の格子歪に対しては、どのような変化を示すのであろうか。図2-26に表面近傍格子歪変化に対する積分強度を示す。結晶表面には Si(001)-(1×1)を仮定し、格子歪分布として第二章2. 2. 2で用いた Gauss 関数型の分布を仮定した。歪層厚(H)としては 20 nm と仮定し、最大歪値(ϵ_0)を $\pm 0.50\%$ 、 $\pm 0.25\%$ 、 0.00% (完全結晶)とした。積分強度は波長に対して線形に変化することがわかる。積分強度の線形関数でのフィッティングで得た、線形関数の傾きも示した。圧縮歪が導入された場合、傾きは緩やかな方向へ変化することが分かる。一方、伸張歪が導入された場合、傾きは急峻な方向へ変化することが分かる。

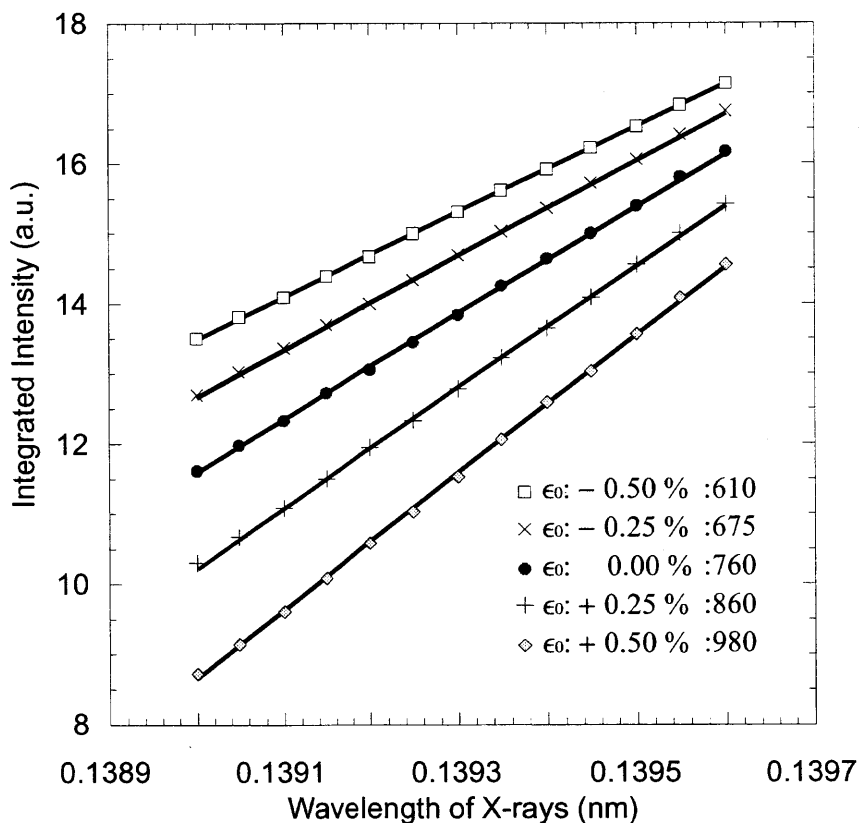


図2-26: 表面近傍格子歪の変化に対する、積分強度波長依存性の変化。

以上のように、回折強度の積分強度波長依存性は、吸収膜-結晶系において、吸収膜からの影響を受けないことが分かった。回折強度曲線形状の比較からも、ピーク強度や曲線幅に着目する

2.3 回折強度曲線の積分強度の波長依存性

ことによって格子歪の評価が可能であるが、X線の膜中での吸収効果による曲線形状変化を含むので、取扱いに注意が必要である。その点において、積分強度波長依存性は吸収膜厚もしくは吸収膜密度の異なる試料においても直接比較が可能である。また、一般に回折強度曲線の積分強度は、試料表面や界面のラフネスに鈍感であることが知られており、この点についても優れている。このことから、少なくとも格子歪の相対的評価には十分使用できると思われる。なお、積分強度波長依存性から格子歪を評価することにおいて重要なのは、実験曲線のバックグラウンド処理である。ログスケールにおいて積分強度を評価するため、積分強度はバックグラウンドに依存するという問題点もある。

第三章 極端に非対称な X 線回折の実験的応用

第二章では、理論的視点から、表面近傍格子歪とその回折強度曲線への影響について調べてきた。表面近傍格子歪を考慮した動力的回折理論をもちいて、格子歪の回折強度曲線への影響や、その解析方法について述べてきた。

第三章においては、具体的な物質系に対して、実験的に格子歪評価を行った例について述べる。はじめに、3. 1節では、シリコン清浄表面および金属吸着再構成表面近傍の定量的格子歪評価について述べる。また、再構成表面が回折強度曲線に与える影響についても述べる。次に、3. 2節では、半導体工学的に重要な、シリコン酸化膜－シリコン結晶界面近傍の格子歪評価について述べる。3. 2. 1節では、極薄酸化膜(自然酸化膜)－シリコン結晶界面について、3. 2. 2節では、酸化膜表面上に多結晶シリコン層を成長させた場合における、酸化膜－シリコン結晶界面格子歪について述べる。最後に、3. 3節では、シリコン結晶表面近傍におけるシリサイド形成と、それによる基板への格子歪の導入について述べる。

3. 1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

序論

半導体結晶の清浄表面は、理想表面とは異なり再構成構造を形成することが知られている。特に有名なのは、シリコン表面における Si(111)-(7×7)表面、Si(001)-(2×1)表面などであろう。このように、清浄表面においてバルク周期とは異なる再構成構造表面を形成する理由は、最表面原子の未結合手(ダングリングボンド)にあると考えられている。つまり、最表面において未結合手が存在している状態よりも、未結合手同士で結合を作った方が、多少の構造的歪み生じるとしても全体のエネルギーを低くできるということである。このような再構成構造表面は、前述のように無理な結合により、内部応力状態にあると考えられる。したがって、それらの表面近傍には格子歪が生じているであろう。こういった表面近傍格子歪は、以後の薄膜成長に影響を与えることが知られている。特に半導体デバイスは、ヘテロ構造の集合体と考えられ、格子歪と薄膜成長様式との相関関係を理解し、制御することが重要である。1990年代には、Si-Ge 界面について、そういった研究が集中的になされてきた [22-25]。また、このような表面再構成は、表面近傍の格子歪を小さくするために生じることも知られている [26-30]。このような表面近傍格子歪の観察方法として、光学的手法と回折的手法がある。前者の場合、薄く削った基板の表裏面に異なった再構成表面を作成し、その面内歪差による基板の湾曲を光学的に測定する手法である。実際このような手法で、Si(111)-(7×7)表面、Ga 吸着による Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)表面近傍の面内格子歪測定が行われている [31-33]。

この研究では、Si(111)面の清浄表面である Si(111)-(7×7)表面および金属吸着による Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)表面近傍の格子歪を、極端に非対称な X 線回折法を用いて定量的に評価することを目的とするものである。

試料作製および実験手法

この研究においては、半導体表面の“その場”観察が必須である。このため、高エネルギー研究機構放射光実験施設ビームライン15C 実験ハッチ内に超高真空槽を設置し実験を行った。なお、この超高真空槽の基本真空度は 6×10^{-10} Torr であり、表面構造解析のための反射型高速電子線回折法 (RHEED) システムを備えている。実験に用いた試料は、フローティング・ゾーン法作製によるノンドーパ Si(111)ウエハであり、直径は2 inch、厚は 350 μm であった。研磨歪の影響を避けるため、両表面を同様に研磨したものをを用いた。これらのウエハは、超高真空槽内の試料台に設置され、X 線によるアライメントの後に超高真空雰囲気中で表面作成された。試料台には、ウエハ面内での熱分布によるクラックの発生を避けるため傍熱型を採用した。試料温度は、ウエハ裏面に熱電対を接触させ測定した。試料台は高精度のゴニオメータに接続されており、 0.0036° /パルスで回転させることが可能である。アルミニウムおよび銀の蒸着源にはクヌーセンセルを使用した。

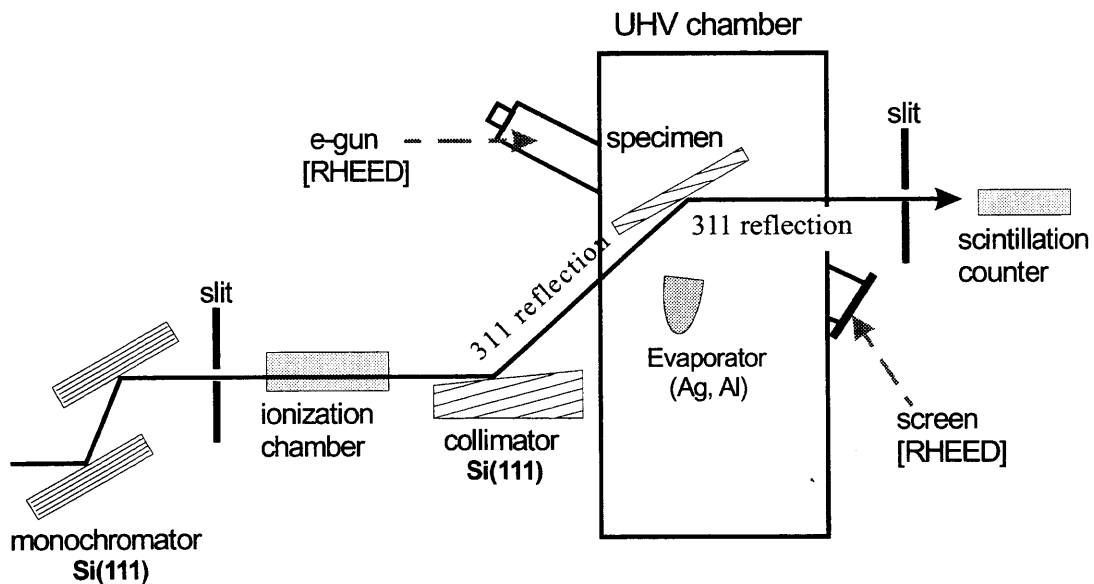


図3-1: 歪敏感 X 線回折法の光学系。

次に本実験での X 線光学系について述べる。単色 X 線は高エネルギー研究機構放射光実験施設のストレージリングより偏光電磁石によって発生した白色 X 線を、Si(111)二結晶モノクロメータ

3. 1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

を通して得ることができる。この単色 X 線はハッチ上流のスリットで整形された後、コリメータで跳ね上げられ超高真空槽の Be 窓を通して試料ウエハ表面に入射される。試料ウエハにより励起された回折 X 線は、真空槽下流側の Be 窓を通して大気中に放たれる。なお、コリメータはシリコン単結晶であり、表面は(111)面から5° 傾くように作成されている。二結晶モノクロメータでは Si 111 反射、コリメータおよび試料ウエハに対しては Si 113 反射を使用しており、非分散(+n、-n)配置を取っている。また入射 X 線および回折 X 線強度は、イオンチェンバおよびシンチレーションカウンタをもちいて測定された。

試料作成について述べる。試料ウエハを超高真空中で、基板温度 1000°C で数回加熱した後、RHEED により 7×7 パターンが確認された。この表面構造において、Si 113 回折強度曲線を室温で測定した後、清浄表面上への Al および Ag 蒸着を基板温度室温にて行った。その後、基板温度 600-800°C のアニール後、RHEED において $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ パターンを確認し、Si 113 回折強度曲線を室温にて測定した。なお、実験中の回折強度曲線測定は、X 線波長を固定して行った。なお、それぞれの再構成表面における回折強度曲線は、検出側スリットおよびシンチレーションカウンタを移動させることにより、ウエハ面内の五箇所において測定された。これは RHEED により観察される表面構造と回折強度曲線との対応付けをするためである。

結果および考察

図3-2に、Si(111)-(7×7)、Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Al、および Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 再構成表面に対する Si 113 回折強度曲線を示す。

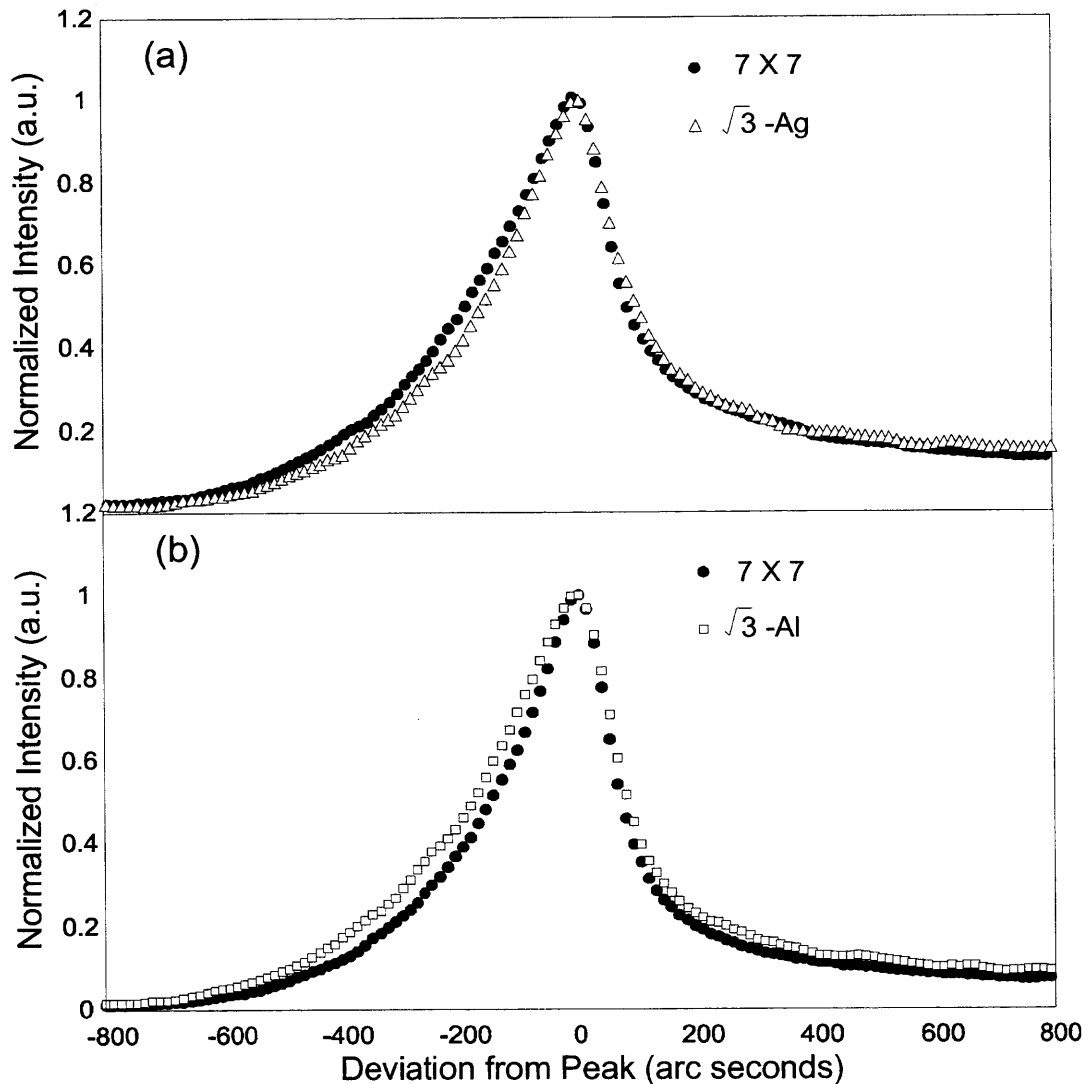


図3-2: Si 再構成表面における回折強度曲線 (Si 113 反射)。

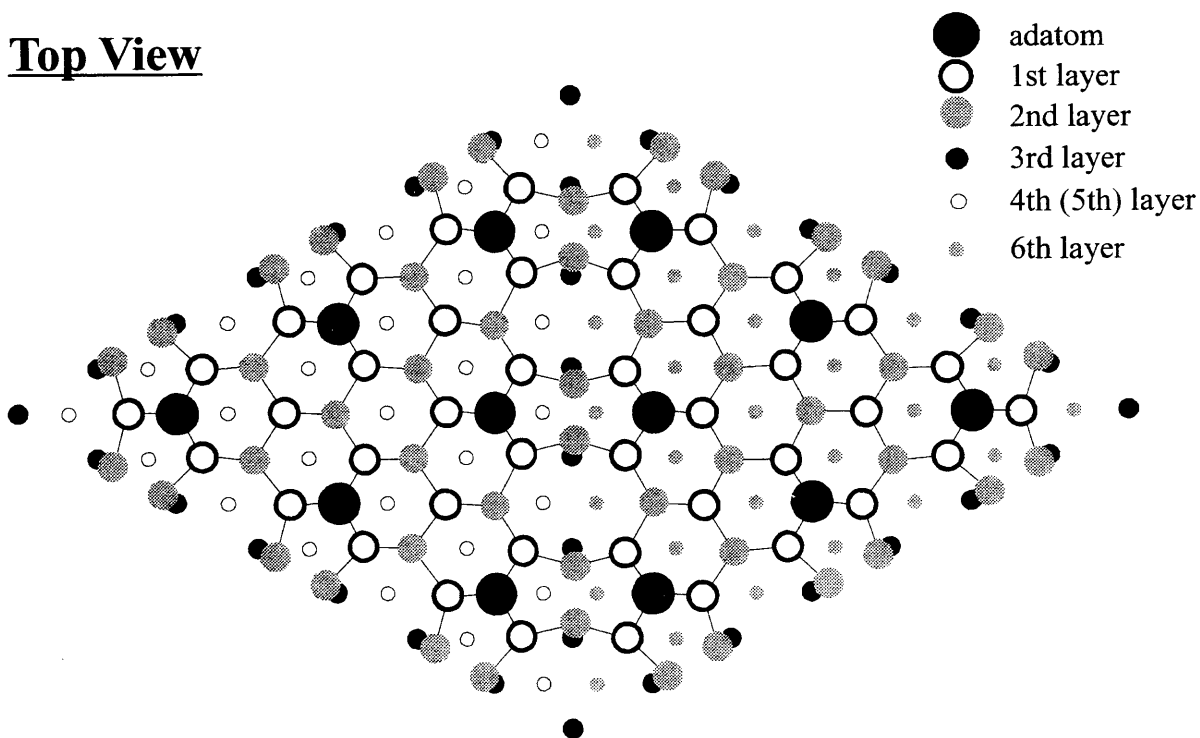
7×7 表面からの強度曲線と比較すると、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面に対する曲線は曲線幅が狭いことが分かる。なお、ピーク強度は7×7表面にくらべて10%程度強くなった。一方、 $\sqrt{3}$ -Al 表面に対する強度曲線は、7×7表面に比べて曲線幅が広い。なお、ピーク強度は7×7表面に比べて30%程度弱くなった。なお、ウエハの加熱サイクルを数多く行った場合、表面構造に変化がない場合でも回折強

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

度曲線幅が増加する場合がある。これは、ウエハ上での温度分布が生じることにより、ウエハ湾曲を引き起こした結果、曲線幅の増加が生じることによると考えられる。 $\sqrt{3}$ -Al 表面の場合、曲線幅の増加が見られたが、その後のウエハ加熱による表面清浄化後において、その回折強度曲線は 7×7 のそれに一致したことから、この線幅増加は $\sqrt{3}$ -Al 表面に本質的なものであると結論付けた。

以下では、実験曲線に見られたような再構成表面による曲線幅および強度変化が、それぞれの再構成表面に本質的なものであるか否かを確認する。本研究において格子歪測定を行った三つの再構成表面は、これまで実験的、また理論的に構造モデルおよび原子位置についての研究が行われてきた [34-42]。清浄表面である 7×7 構造は、高柳ら [43]により提案された DAS モデルであると考えられている。この構造モデルは、二量体(dimer)、吸着原子層(adatom)および積層欠陥(stacking fault)で特徴付けられる複雑な構造である。 $\sqrt{3}$ -Ag 構造は、高橋ら [41]により提案された HCT(honeycomb-chain-triangle)モデルであると考えられてきた。Ag 原子のシリコン表面上における被覆率は 1ML(monolayer)であり、ハニカム状に吸着した構造である。 $\sqrt{3}$ -Al 構造は、Huangら [40]の低速電子線回折法(LEED)から提案された T4 サイトモデルであると考えられている。なお、Al 原子のシリコン表面上被覆率は、 $1/3$ ML である。各々の表面構造モデルを図3-3から3-5に示す。各々の表面構造における原子位置については、原子位置を解析手法と共に表3-1から3-3に示す。なお、原子位置としては、表面垂直方向の原子座標のみを示した。

Top View



Side View

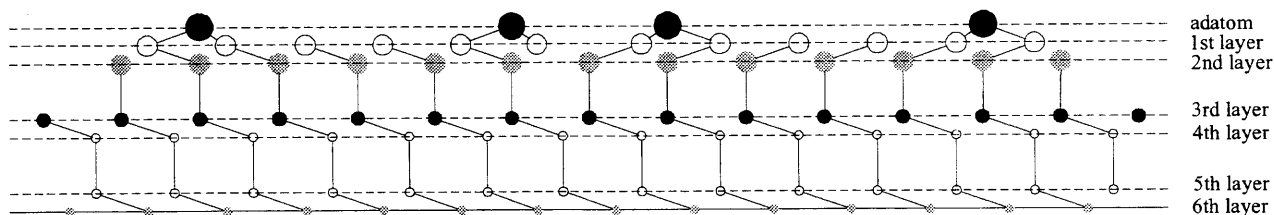


図3-3: Si(111)-(7x7)表面 DAS モデル概略図。

Si(111)-(7x7)					
	Experimental Study			Theoretical Study	
	RHEED <i>Ichimiya [34]</i>	LEED <i>Huang [35]</i>	XRD <i>Robinson [36]</i>	LDA calc. <i>Meade [37]</i>	Semi-emp. <i>Qian [38]</i>
adatom	8.22 (-1.19)	8.14 (-1.26)	8.73 (-0.68)	8.22 (-1.19)	8.27 (-1.13)
1st layer	6.99 (-0.07)	6.93 (-0.12)	7.15 (0.09)	7.08 (0.02)	7.02 (-0.03)
2nd layer	6.16 (-0.11)	6.09 (-0.18)	6.30 (0.02)	6.28 (0.00)	6.14 (-0.13)
3rd layer	3.82 (-0.10)	3.83 (-0.09)	3.89 (-0.03)	3.91 (-0.01)	3.79 (-0.13)
4th layer	3.14 (0.00)	3.11 (-0.02)	3.14 (0.00)	3.15 (0.01)	3.13 (0.00)
5th layer	0.78 (0.00)	0.78 (0.00)	0.78 (0.00)	0.78 (0.00)	0.78 (0.00)

表3-1: DAS モデルについての研究手法および原子位置(表面垂直方向)。

値は第6層目からの高さを示す(図3-1参照)。括弧内は、バルク位置からの変位を示す。単位はオングストローム。

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

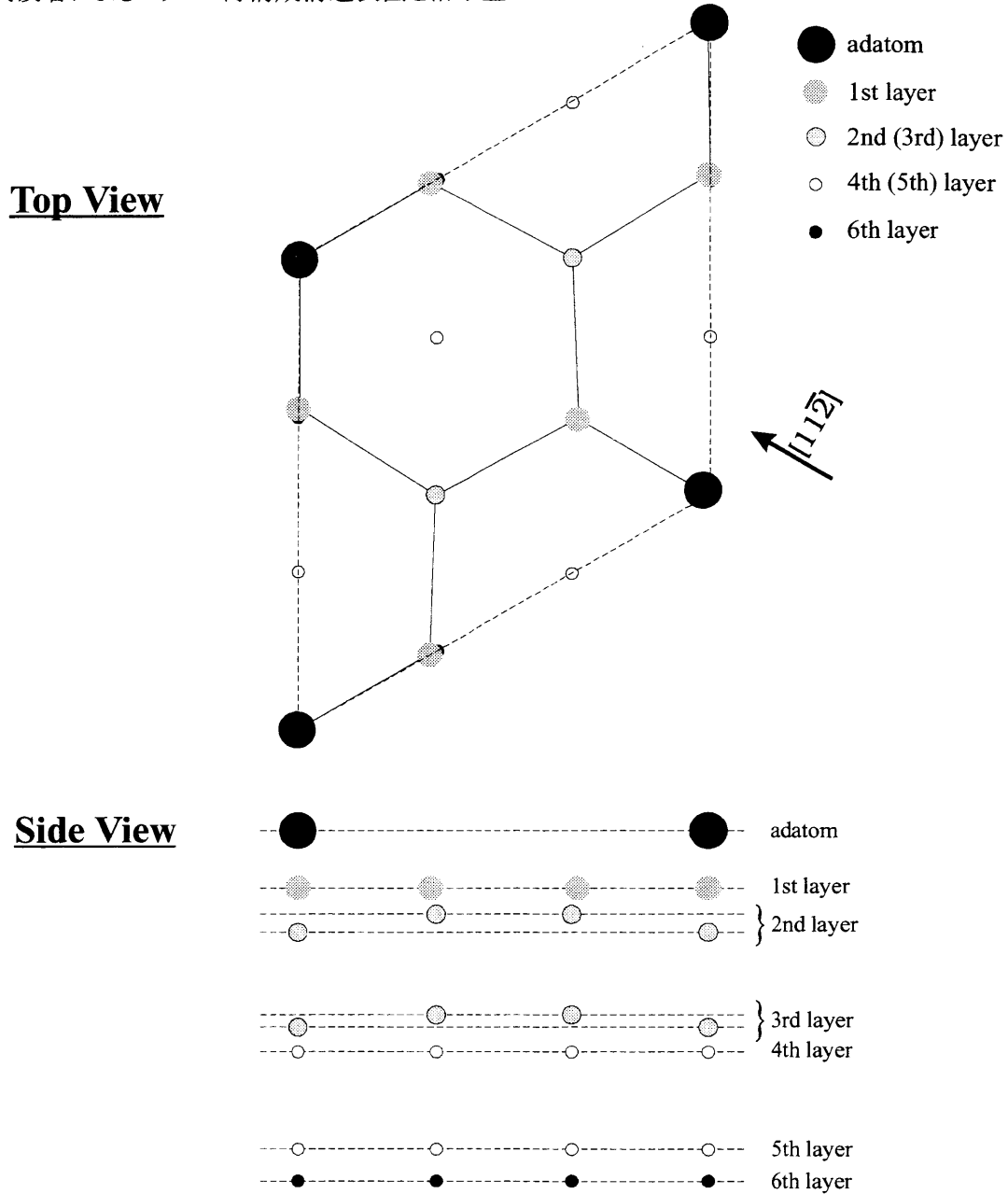
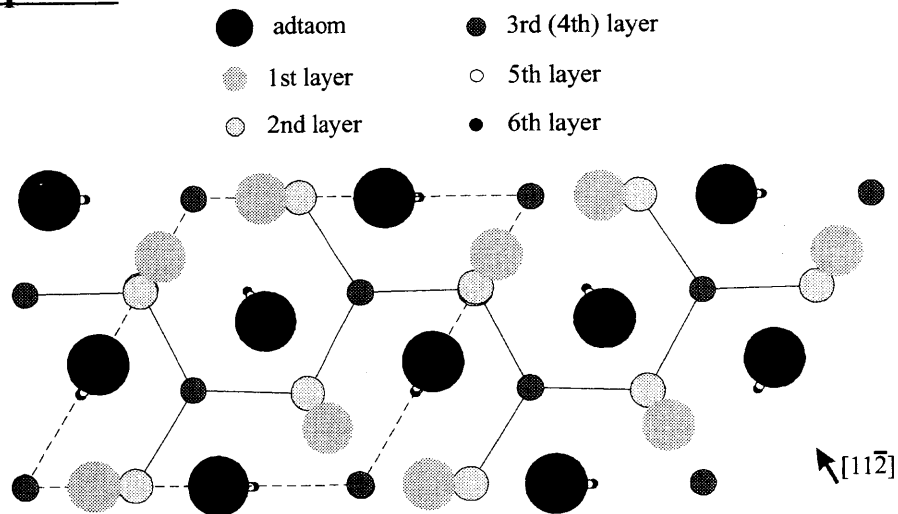


図3-4: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Al T4 サイトモデル概略図。

Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Al		
	Experimental Study	
	RHEED <i>Hanada [39]</i>	LEED <i>Huang [40]</i>
adatom	8.51 (-0.89)	8.46 (-0.95)
1st layer	7.09 (0.04)	7.07 (0.02)
2nd layer	6.04 (-0.23)	5.83 (-0.44)
3rd layer	3.74 (-0.18)	3.60 (-0.32)
4th layer	3.14 (0.00)	3.14 (0.00)
5th layer	0.78 (0.00)	0.78 (0.00)

表3-2: T4 モデルについての研究手法および原子位置(表面垂直方向)。

Top View



Side View

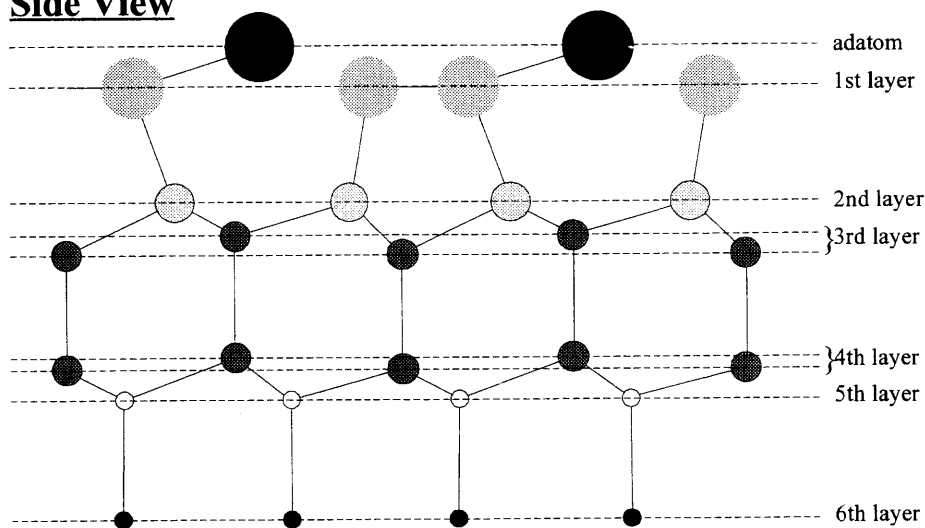


図3-5: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag HCT モデル概略図。

Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag		
	Experimental Study	
	XRD <i>Takahashi [41]</i>	RHEED <i>Ichimiya [42]</i>
adatom	9.32 (-0.09)	9.29 (-0.12)
1st layer	8.53 (-0.09)	8.59 (-0.03)
2nd layer	6.27 (0.00)	6.37 (0.10)
3rd layer	5.46 (-0.03)	5.46 (-0.03)
4th layer	3.11 (-0.03)	3.11 (-0.03)
5th layer	2.35 (0.00)	2.35 (0.00)

表3-3: HCT モデルについての研究手法および原子位置 (表面垂直方向)。

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

再構成表面が回折強度曲線に与える影響を見るため、次のような計算を行った。表面構造領域は厚として 3 BL(bilayer)、つまり最表面から第6層目まで、を仮定し、それ以下は完全結晶であるとした。表面構造領域中の原子位置には、表の値を採用した。図3-6に DAS モデルに対する Si 113 回折強度曲線を示した。表面構造領域における原子位置は、表に見られるように、解析手法によりばらつきが見られる。しかし、回折強度曲線形状においては解析法による差は見られず、ばらつきに鈍感であることがわかる。Robinson らにより提案されたモデルについては、それ以外の曲線に比べてピークの高角側で幅がわずかに大きい。しかし、曲線の半値幅での評価では、何れのモデルもほとんど変わらないと言える。図3-7及び図3-8に HCT モデルおよび T4 サイトモデルに対する Si 113 回折強度曲線を示す。どちらも解析手法による曲線の差はみられない。

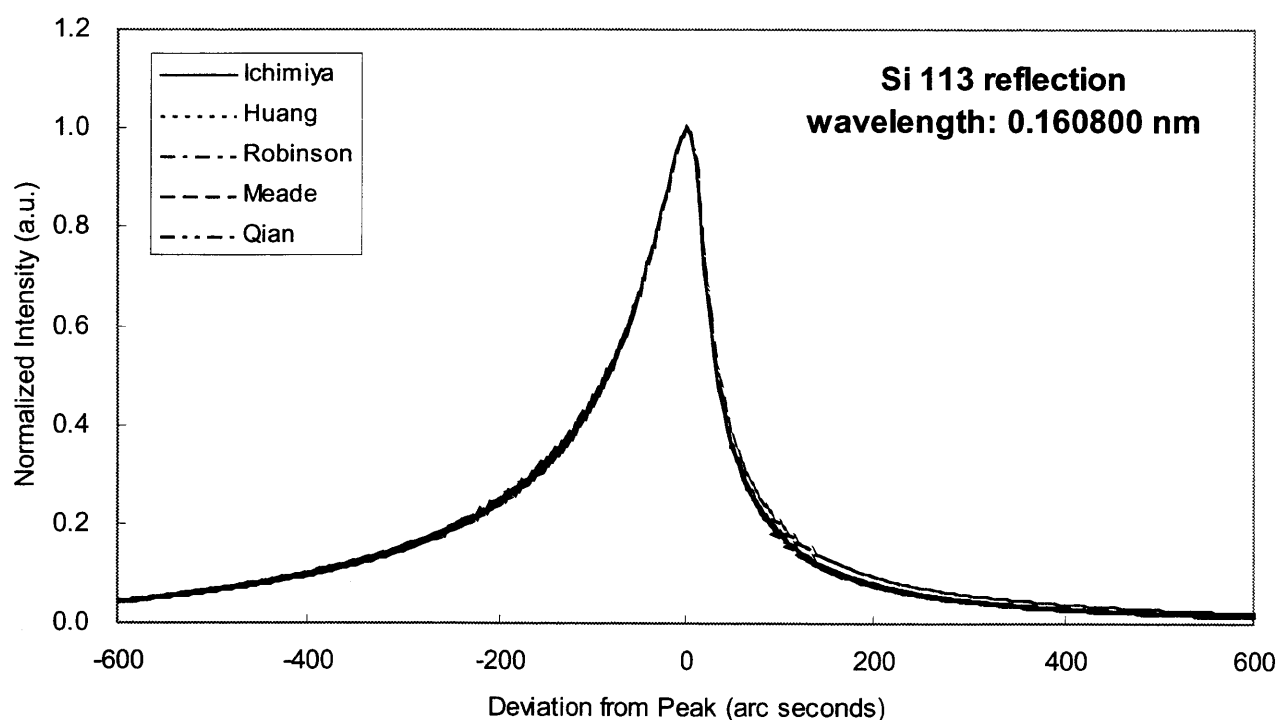


図3-6: Si(111)-(7×7) DAS モデルに対する回折強度曲線。表面構造の原子位置は過去の研究を参照した。

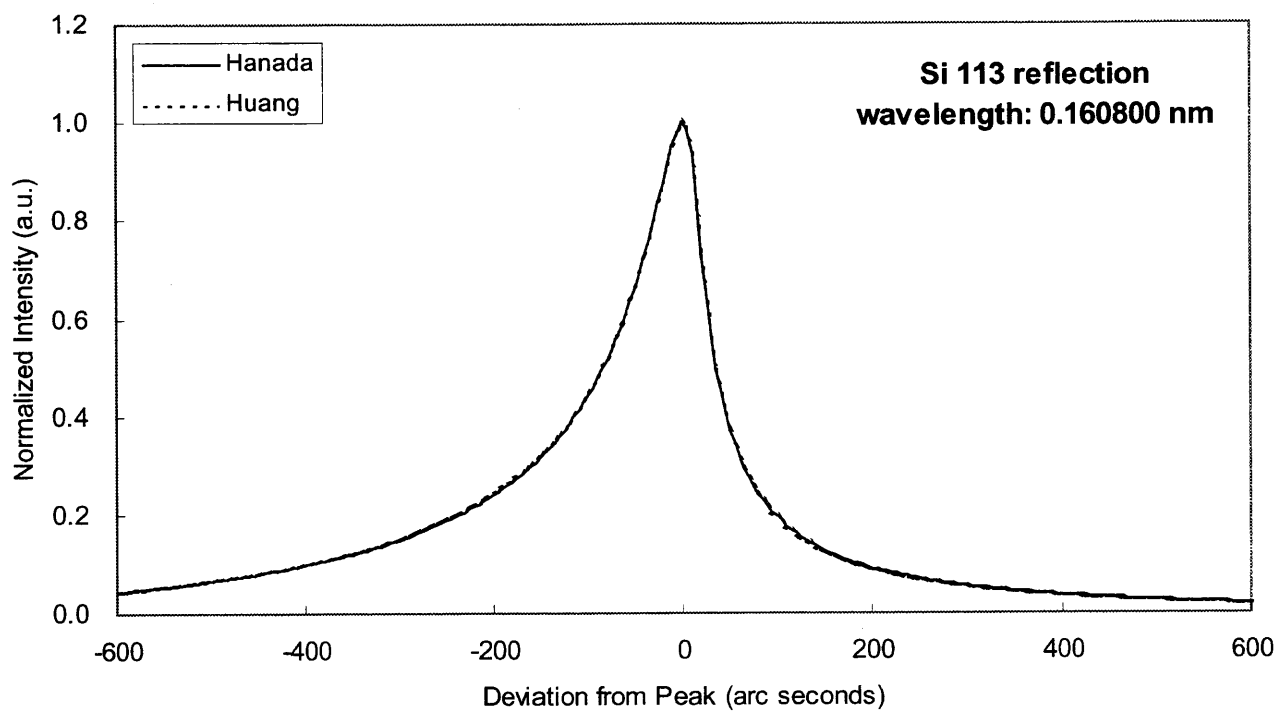


図3-7: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Al T4 サイトモデルに対する回折強度曲線。

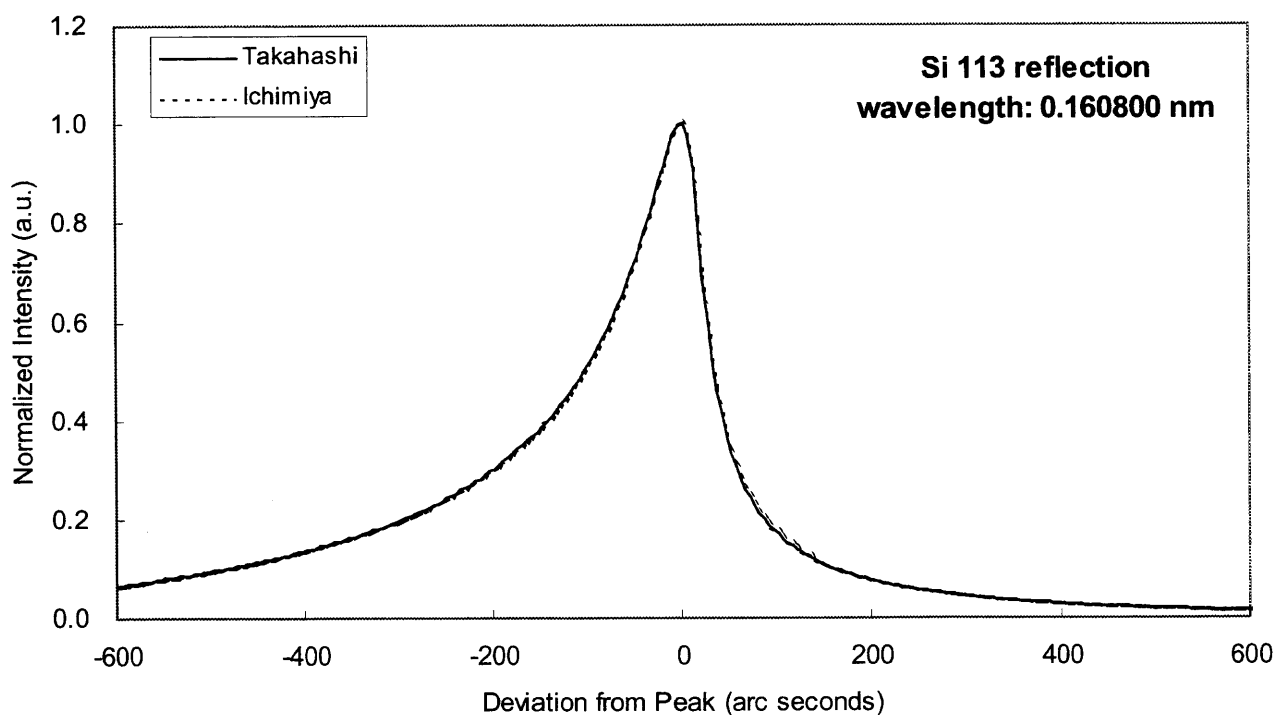


図3-8: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag HCT モデルに対する回折強度曲線。

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

それぞれの再構成表面構造の回折強度曲線への影響を調べるため、図3-9にDASモデル、HCTモデル、T4サイトモデルを仮定した場合の計算曲線を示す。DASモデルとT4サイトモデルは形状的にほぼ一致し、差がほとんどないといってよい。一方、HCTモデルはそれらとは異なり、低角側で曲線幅が広がっていることがわかる。特に 7×7 構造を基準として $\sqrt{3}$ 構造を比較すると、

- (1) $\sqrt{3}$ -Al構造表面における曲線幅は、 7×7 構造表面と同程度である、
- (2) $\sqrt{3}$ -Ag構造表面における曲線幅は、 7×7 構造表面に比べ、低角側に広がる

ということがわかる。実験曲線(図3-2)と計算曲線(図3-9)との比較より、実験結果を表面構造の違いから説明することは不可能であることがわかる。

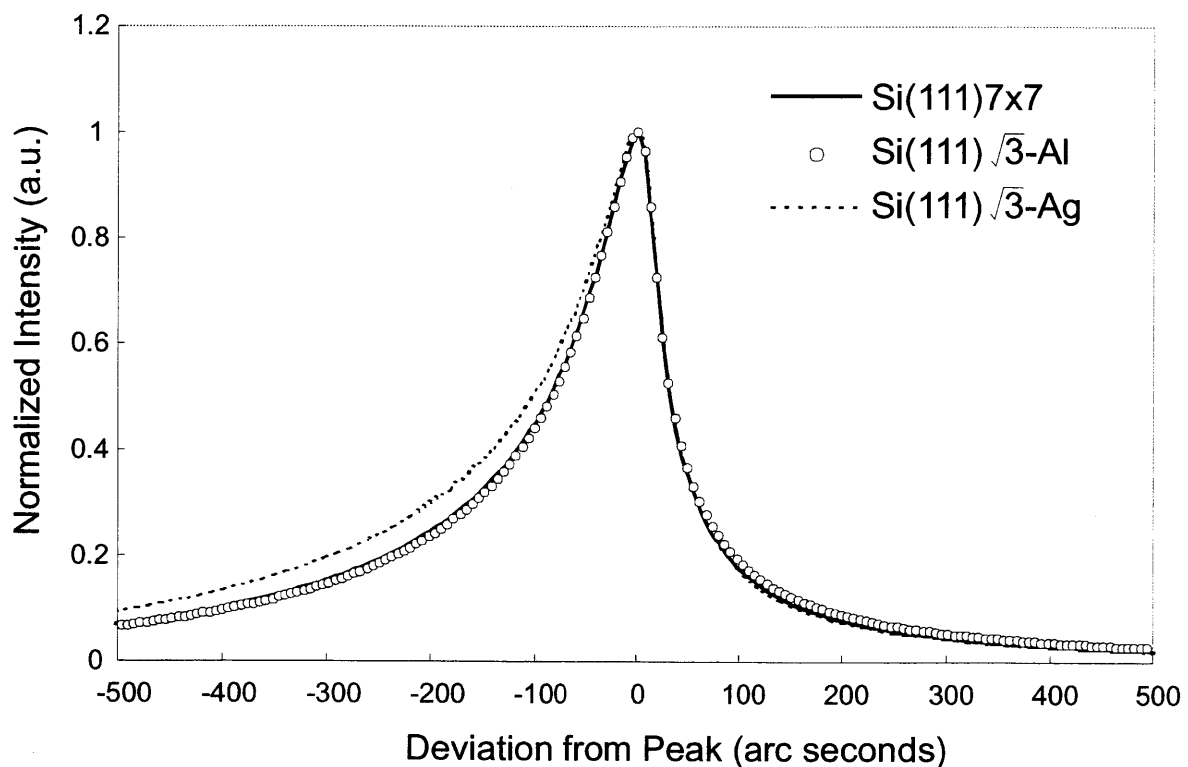


図3-9: Si(111)-(7×7)、Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Al、Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag 表面に対する回折強度曲線の比較。

なお、Al 吸着表面と Ag 吸着表面は同じ $\sqrt{3}$ 周期構造を取るがその回折強度曲線は異なる。この差は、吸着原子の違い(つまり散乱因子の違い)に依存するというよりはむしろ、吸着原子の第6層目原子位置からの高さに大きく依存するものである。例えば、HCTモデルにおいて吸着原子を

AI に置き換えて計算を行うと、その回折強度曲線は Ag 吸着 HCT モデルの曲線形状と一致するのである [44]。

さて、それでは再構成表面による回折強度曲線の違いは何が原因なのであろうか。最も可能性があるのは、表面近傍にもたらされる格子歪だと思われる。第二章 2.2.2 節で行った格子歪に対する回折強度曲線の振る舞いから以下のようなことが分かっている。格子歪が圧縮方向に変化した場合、強度曲線の曲線幅は狭くなり、ピーク強度は増加する。一方、格子歪が伸び方向に変化した場合、曲線幅は広くなり、ピーク強度は減少することがわかる。本研究における実験結果を今一度繰り返すと、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面に対する実験曲線は、7×7 表面に対する曲線に比べて、曲線幅は狭くなり、ピーク強度の増加が見られる。 $\sqrt{3}$ -AI 表面に対する実験曲線は、7×7 表面に比べて、曲線幅は太く、ピーク強度の減少が見られる。実験結果と格子歪に対する計算曲線の振る舞いを比較すると、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面は 7×7 表面より圧縮応力下にあり、 $\sqrt{3}$ -AI 表面は 7×7 表面より伸び応力下にあると定性的に解釈することができる。

再構成表面近傍格子歪の定量的評価は、実験曲線の計算曲線フィッティングにより行った。強度曲線の計算に用いた構造モデルを図3-10に示す。表面以下 3 BL(bilayer)を再構成表面領域とし、それ以下で歪んだ結晶をある膜厚分仮定する。歪んだ結晶以下では、半無限厚の完全結晶を仮定した。なお、歪んだ結晶における格子歪分布としては、第二章 2.2.2 に述べたような Gauss 関数型を採用した。計算曲線による実験曲線のフィッティングは、非線形最小二乗フィッティング法を用いて行われた。フィッティングパラメータとしては、X 線波長(λ)、最大格子歪(ϵ)、歪結晶膜厚(H)を選択した。また、実験曲線と計算曲線の一致度を見るため、以下の式で表される χ^2 値を採用した。また実験曲線のフィッティング領域は半値幅以内とした。

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_j \frac{(I_{exp,j} - I_{cal,j})^2}{I_{exp,j}}$$

ここで、 N はデータ点数、 P はフィッティングパラメータ数、 $I_{exp,j}$ は j 番目の測定点強度、 $I_{cal,j}$ は j 番目の計算点強度である。

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

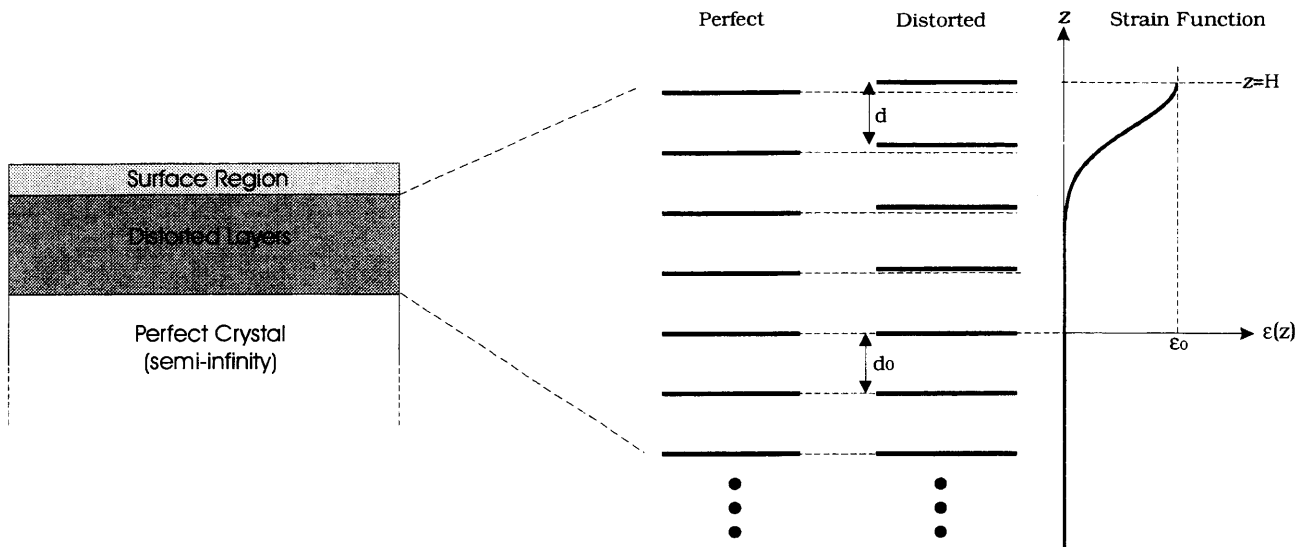


図3-10: 動力的計算に用いた結晶モデル。

本研究では、 χ^2 最小値を与えるような、 (ϵ, H) 座標を得ることはできなかった。しかしながら、比較的小さな χ^2 を与える (ϵ, H) のセットを得ることができた。これを図3-11に示す。7×7 表面、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面、 $\sqrt{3}$ -Al 表面全てにおいて、表面近傍に圧縮歪が存在することがわかる。またその影響も、表面から 10-30 nm 程度と深くまで及んでいることが明らかとなった。格子歪による弾性エネルギーは、最大歪が大きいほど、また歪結晶膜厚が大きいほど、大きくなると考えられる。そういった意味では、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面は全ての表面の中で一番大きな (ϵ, H) 領域を持っており、大きな弾性エネルギーが基板に蓄積されると考えられる。最近、相澤らの理論的研究から、低温における $\sqrt{3}$ -Ag 表面構造モデルとして IET (inequivalent-triangle) モデルが提案された [45]。この IET モデルは基本的に HCT モデルと同じ構造であるが、構成要素である Si-trimer および Ag-triangle は HCT モデルより 6° 回転している点が異なる。一方、室温における $\sqrt{3}$ -Ag 表面では、HCT モデルを仮定した場合に、Ag 原子の Debye-Waller 因子がバルク値に比べて非常に大きくなるとの報告もある [41,46]。このことより、本研究の格子歪解析で得られた非常に大きな格子歪は、Ag 原子の大きな熱振動に起因するものではないかと思われる。 $\sqrt{3}$ -Al 表面は、全ての表面の中で、一

面に一番近く、格子歪も小さいと予想できる。実際、格子歪解析の結果、 $\sqrt{3}$ -Al 表面に起因する格子歪は小さいものである。清浄表面である 7×7 表面は、図3-3に示すように最も複雑な構造をしている。一方、観察された格子歪は、 $\sqrt{3}$ -Al 表面と同程度か少し大きいことがわかる。このことから、 7×7 表面の特徴である dimer、adatom および stacking fault といった構造が、格子歪の緩和に関係しているのではないかと思われる。

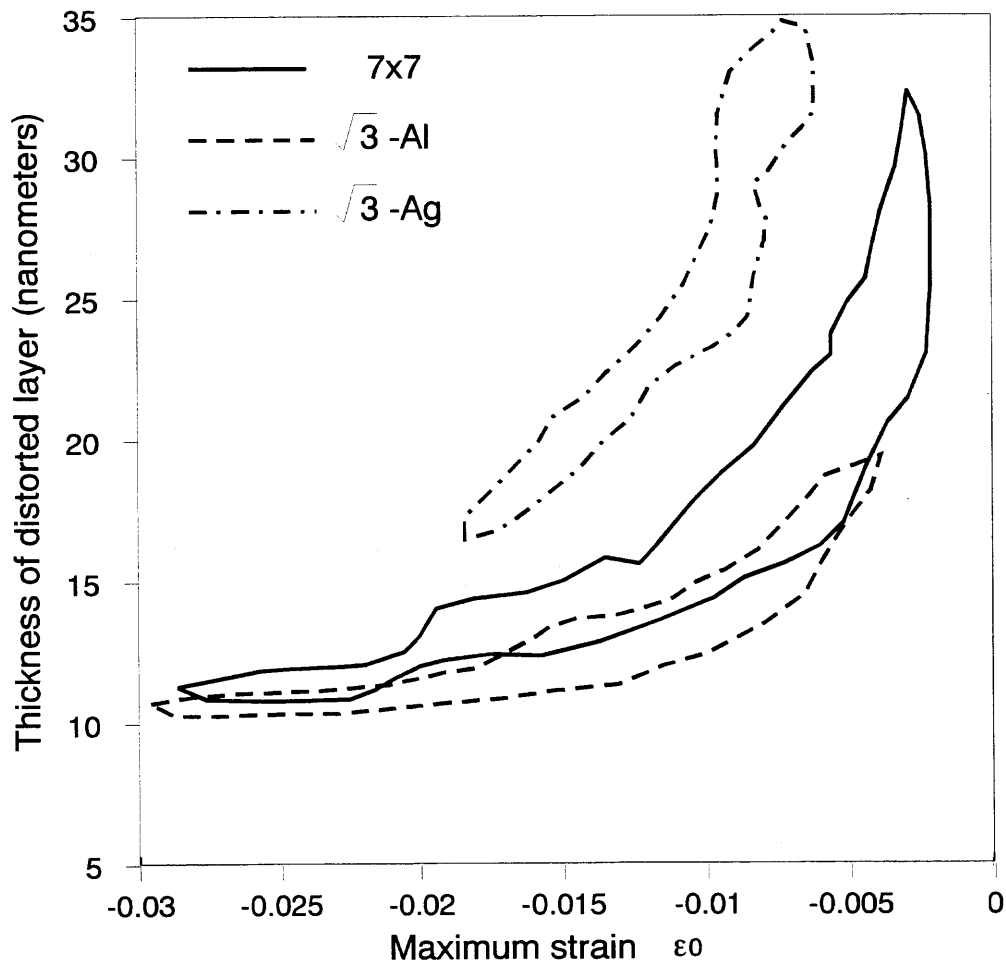


図3-11: $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 、 $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Al}$ 、 $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Ag}$ 表面近傍の格子歪。

Martinezら[31] は、光学的に $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 、 $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Ga}$ 表面について、表面内応力を評価した。その結果、両表面構造において面内応力が伸張方向に働いていることを示した。巨視的に表面系を捉えると、表面に伸張応力が働くということは、面垂直方向への圧縮応力が生じると

3.1 金属吸着によるシリコン再構成構造表面と格子歪

考えられる。本研究の結果では、 7×7 表面は $\{111\}$ 面の圧縮をもたらすことがわかったが、これは Martinez らの結果との定性的な一致を意味している。

以上をまとめる。本研究では、シリコン清浄表面 ($\text{Si}(111)-(7\times 7)$) および Al、Ag 吸着再構成構造表面 ($\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Al}$ 、 $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Ag}$) について、表面近傍格子歪を定量的に行った。その結果、全ての再構成表面は圧縮歪 ((111) 面間隔の圧縮) をもたらすことが分かった。さらに、表面構造の存在により格子歪は表面以下約 10-30 nm まで達することが初めて示された。特に $\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Ag}$ 表面については、シリコン清浄表面や Al 吸着再構成表面に比べ、大きな格子歪が導入されることが分かった。

3.2 酸化膜-半導体界面

3.2.1 自然酸化膜

序論

シリコン酸化膜は、その化学的安定性、作成の容易さゆえに、半導体デバイス中での絶縁膜として使用されてきた。一方、近年のデバイス微細化の流れにおいて、現在の酸化膜厚は 2 nm を切ろうとしている。この膜厚は、 SiO_2 分子単位で換算すれば、数層程度であり、例えばサブオキサイドや格子欠陥といった構造が、酸化膜の絶縁性にかなりの影響を与えられと考えられる。そういった理由で、酸化膜あるいは酸化膜-半導体結晶界面構造は、さまざまな解析手法により調べられてきた [47-54]。長谷川ら [5] は、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法により 3.5 nm 厚以上の熱酸化膜に対して、界面の格子歪を測定した研究がある。その結果、酸化手法に関わらず、曲線幅が膜厚に対して減少することを見出した。また、酸化膜厚 7-8 nm まで密度のことなる構造遷移層が存在することを突き止めた。以上のことから、酸化膜形成初期には構造遷移層が形成され、これにより基板結晶表面に大きな格子歪が与えられると結論付けている。

本研究では、酸化膜厚数 nm 以下における、膜厚と格子歪の関係を明らかにすることを目的とする。

試料作製および実験手法

測定試料として、フローティング・ゾーン法により生成されたシリコン単結晶インゴットから切り出された Si(111)ウエハを用いた。なお、チョクラスキー法により生成された Si インゴットの場合、炉壁より酸素不純物がインゴット中に溶け込み、酸素濃度ムラを形成することがある。こうした酸素濃度ムラは結晶の弾性変形を生じさせると考えられるので、本研究ではそのような欠点のないフローティング・ゾーン法作製のウエハを用いた。ウエハの両面は、鏡面研磨仕上げされている。ウエハ直径は 2 inch で、ウエハ厚は 350 μm であった。試料は化学的、物理的処理を行うことなく超高真空槽中の試料ホルダに固定され、X 線光学系のアライメントの後、Si 113 反射に対する回折強度曲線を測定された。実験概念図は図3-1を参照していただきたい。

試料ウエハの表面に形成された自然酸化膜除去は、超高真空中における約 1000 $^{\circ}\text{C}$ での加熱およびその後の室温までの自然冷却のサイクルを繰り返すことで行われた。なお、ウエハの表面構造は、超高真空装置に付随の RHEED を用いて観察した。加熱冷却サイクルの1回目の後、RHEED においてウエハの全面で 1 \times 1 パターンが見られた。その後、5回目のサイクル後において、ウエハの中心付近で 7 \times 7 パターンが見られた。それ以外の場所においては 1 \times 1 パターンを示した。加熱冷却サイクル6回目の後、ウエハ上の広い範囲でシャープな 7 \times 7 パターンが確認された。得られた表面構造に対する回折強度曲線は、各加熱冷却サイクルの後、室温にて測定された。また、ウエハ加熱中における熱分布により、ウエハ面内の場所によって表面構造に差が生じる可能性があるため、回折強度曲線測定はシンチレーションカウンタを移動させることによって、ウエハ面内の五箇所で測定された。なお、測定された回折は、(111)面に対して約 29.5 $^{\circ}$ をなす(113)面に対する反射である。

結果および考察

実験結果を示す。図3-12に加熱冷却サイクルを行う前の表面に対する回折強度曲線と、加熱冷却サイクル6回目における表面に対する回折強度曲線を示す。RHEED 観察より、後者は清浄表面、つまり Si(111)-(7×7)表面、からの曲線であると結論付けた。なお、横軸はピーク位置からのずれ角 (秒単位) であり、縦軸はピーク強度で規格化した場合の強度である。図3-12に見られるように、清浄表面からの回折強度曲線幅は、自然酸化膜-基板界面からの曲線幅に比べて狭いことがわかる。

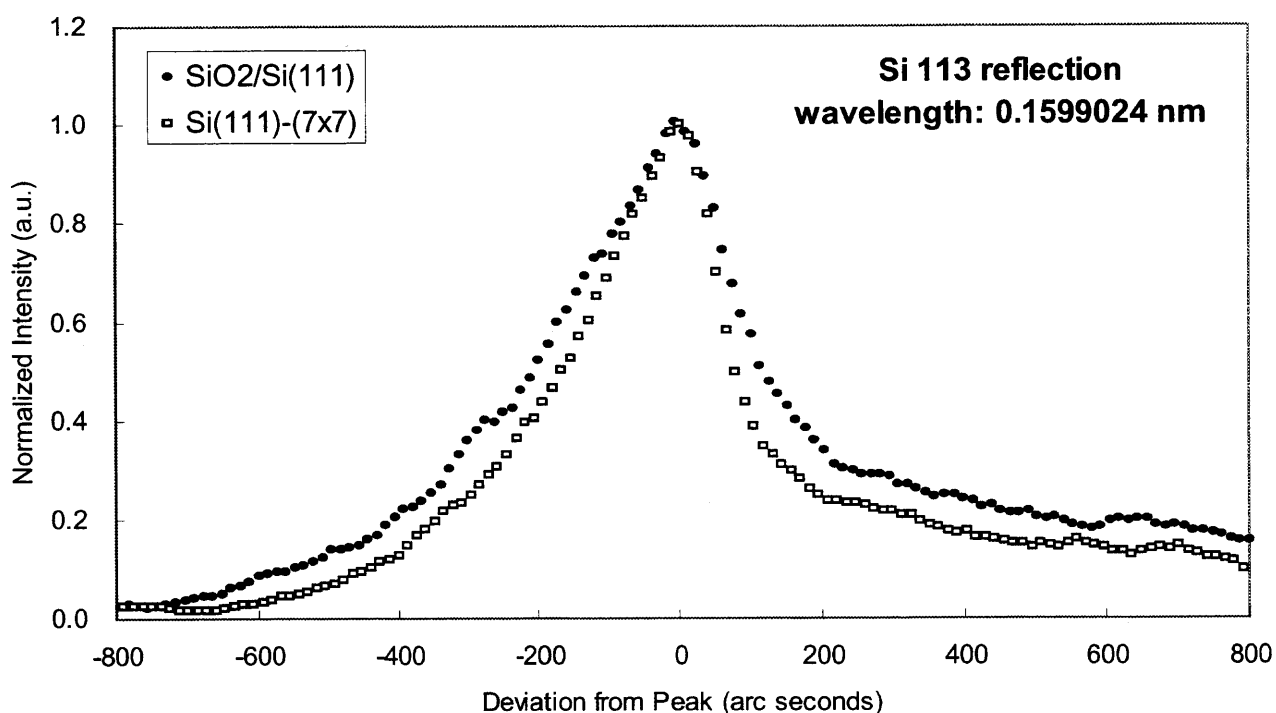


図3-12: 表面構造と Si 113 回折強度曲線。●は自然酸化膜表面、□はシリコン清浄表面に対する実験曲線。測定波長は 0.1599024 nm である。

図3-13に各加熱冷却サイクル後の回折強度曲線幅を half-width at half-maximum (HWHM) で評価し、RHEED パターンと合わせて示した。曲線幅は、基本的には加熱冷却サイクルの回数に対して、狭くなっていくことがわかる。加熱冷却サイクル回数に対する RHEED パターンの変化より、試料表面に形成されていた自然酸化膜は、試料加熱により取り除かれていくと考えられる。し

3.2 酸化膜-半導体界面

たがって、図3-13より、試料表面上の酸化膜厚が薄くなるにつれ、曲線幅が減少していることが結論付けられる。

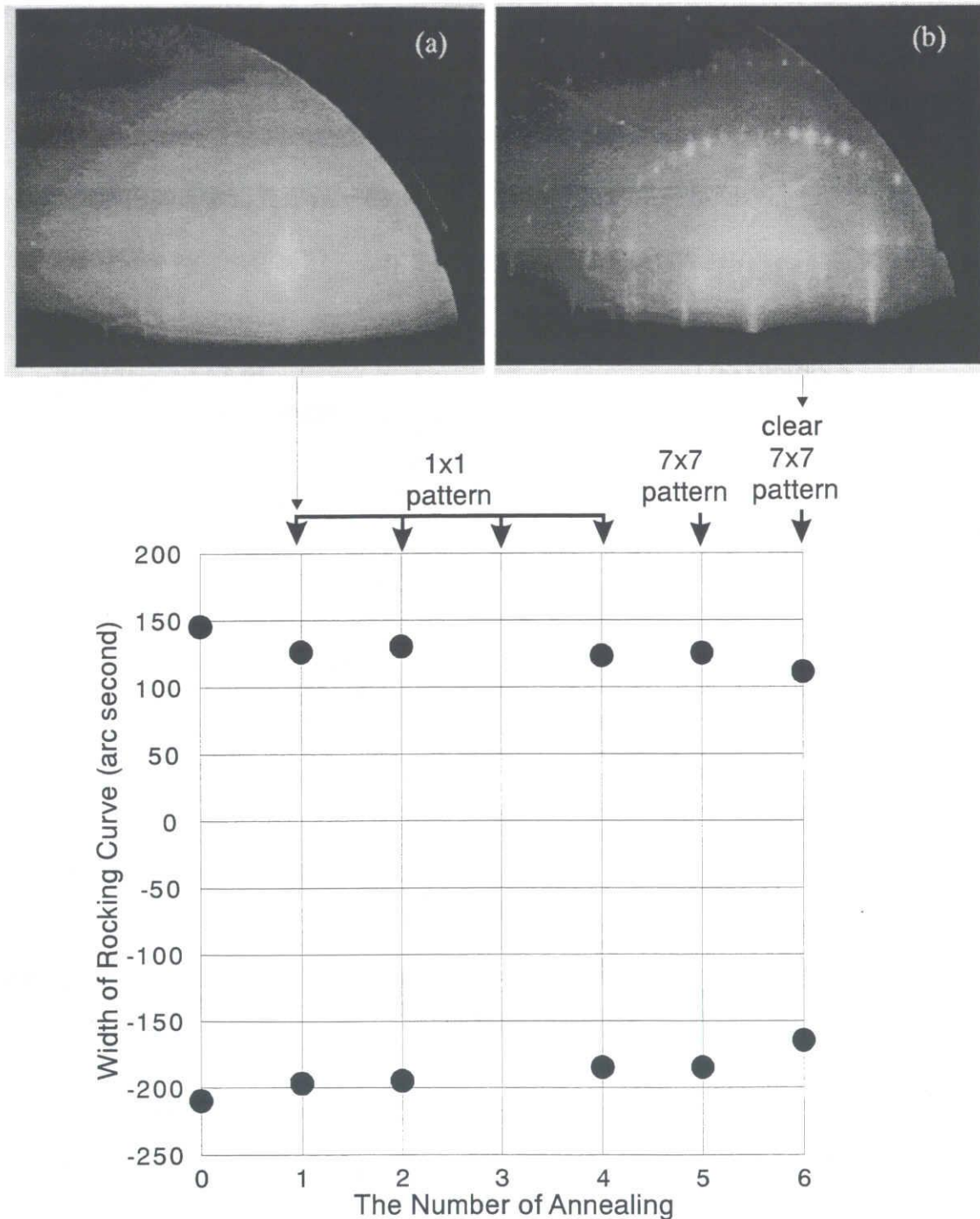


図3-13: 実験曲線から評価した曲線幅(HWHM)。基板加熱の回数に対してプロットした。

図(a), (b)は、各々第一回目加熱および第六回目加熱後の RHEED パターン。

第二章2. 1節で述べたように、結晶表面上に非晶質膜が存在する場合、回折強度曲線は入射 X 線の非晶質膜中での吸収効果により変形する。図3-14に動力的計算により求められた SiO₂/Si(111)表面における Si 113 回折強度曲線を示す。ここで酸化膜密度は 2.33 g/cm³を仮定している。図3-14からわかるように、酸化膜が厚いほど回折強度曲線幅は狭くなっていく。図3-15にこれらの曲線幅(HWHM)の酸化膜厚依存性を示した。

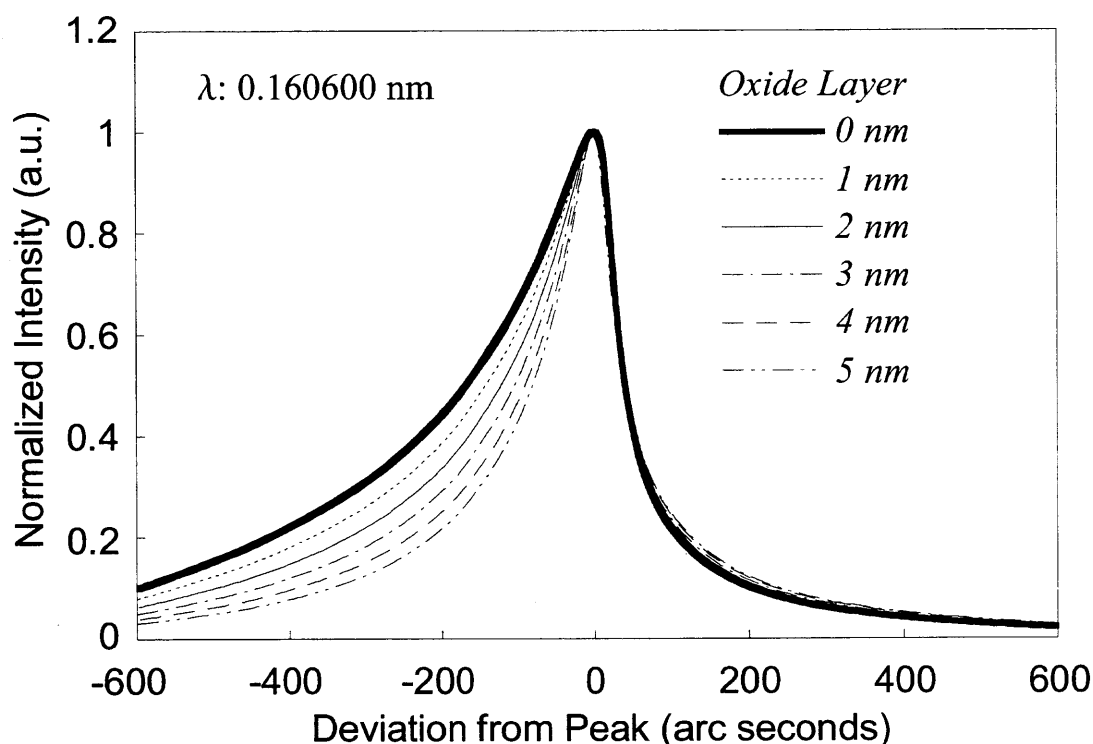


図3-14: Si(111)面上に酸化膜(0-5nm)を仮定した場合の Si 113 回折強度計算曲線。

前述の通り、実験曲線は酸化膜による X 線吸収効果を含んだ曲線である。そこで、酸化膜-基板界面構造に本質的な回折強度曲線を、第二章2. 1節に記述した X 線吸収効果の除去法を用いて評価した。この吸収効果の除去法を適応する場合、自然酸化膜の密度、膜厚といった情報が必要である。エリプソメータを用いて、自然酸化膜の膜厚測定を行い、2-3 nm という値を得た。しかしながら、この膜厚はエリプソメータとして測定誤差が大きくなる領域であり、厳密な膜厚測定は不可能である。淡路ら [53] は X 線鏡面反射率測定を用いて、自然酸化膜に対する特徴付けを

3.2 酸化膜-半導体界面

行った。その結果、膜厚については 1.0-1.4 nm、膜密度については 2.07-2.25 g/cm³ という値を得ている。

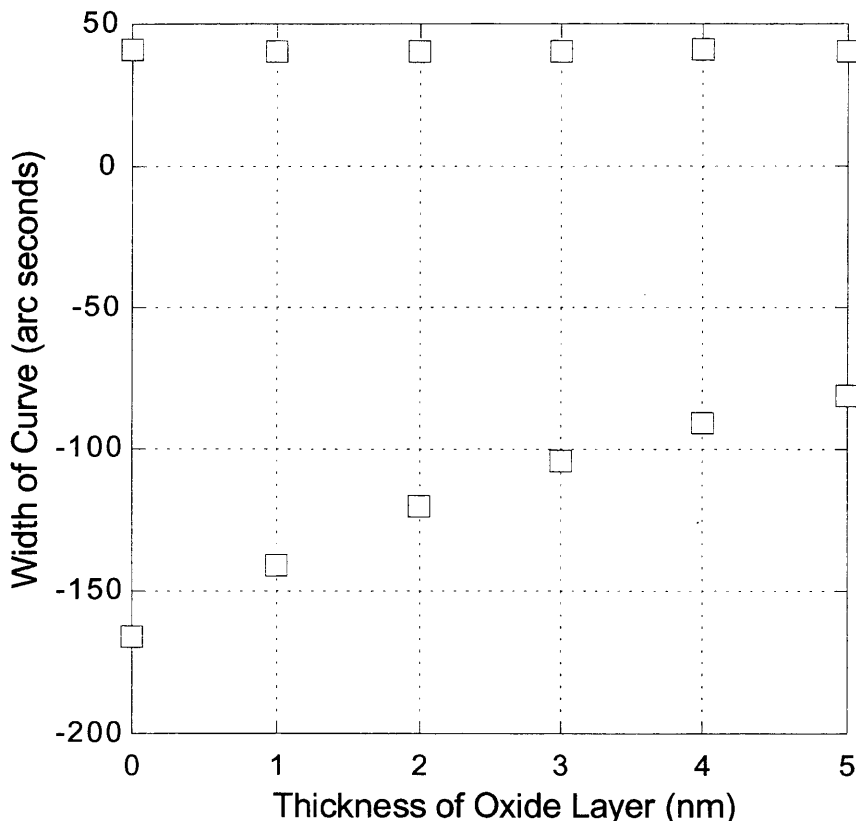


図3-15: 図3-14に示した計算曲線から評価した酸化膜厚に対する曲線幅の変化。

そこで、本実験での解析においては、自然酸化膜厚および膜密度を 2.0 nm および 2.33 g/cm³ と仮定した。基板加熱に対する酸化膜除去において、酸化膜剥離は表面状態にも依存すると思われる。つまり、酸化膜はウエハ面全体で一様に除去されていくものではないと思われる。しかしながら、本研究の実験条件がすれすれ入射であること、および 2 mm×2 mm という巨視的な表面領域を観察していることの2点を踏まえて、加熱冷却サイクルを繰り返すことで基板表面上の酸化膜厚は減少していくと考える問題ないと思われる。本質的な回折強度曲線の評価は、各加熱冷却サイクル後に除去される酸化膜厚が等しいと仮定して行った。この結果得られた本質的回折強度曲線幅を HWHM で評価した結果を図3-16に示す。明らかに、酸化膜厚の減少に対して回折強度曲線幅の減少が見られる。このことは、酸化膜厚に対して基板表面に導入される格子歪が変化

していることを意味する。特にピークの低角側においてその変化が大きいことがわかる。低角側での曲線幅は、清浄表面よりも自然酸化膜表面の方が広く、このことより自然酸化膜が成長することで、表面近傍の(111)面間隔の伸びが生じると考えられる。この格子歪導入の理由として、シリコン表面の酸化による体積膨張が考えられる。

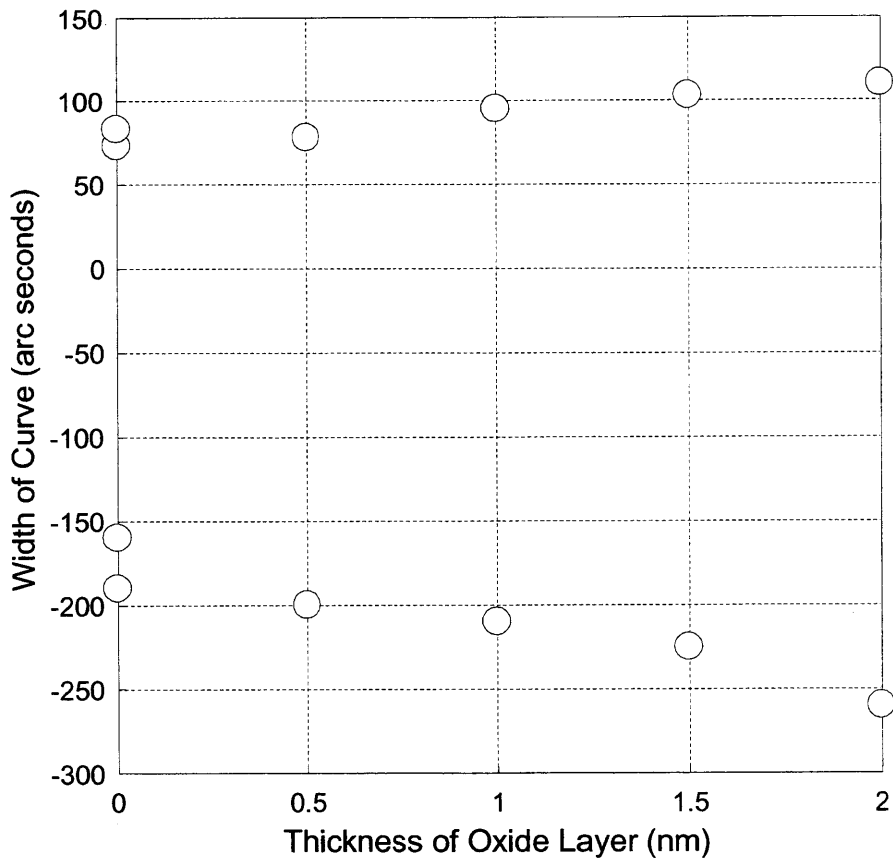


図3-16: 実験曲線より評価された“本質的”強度曲線幅の酸化膜厚依存性。

長谷川ら [5] は、Si(001)面上での熱酸化膜厚(3-10 nm)に対する界面格子歪を、本研究と同様のすれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法を用いて観察した。その結果、酸化膜が薄いほど基板表面近傍の(001)面が伸張歪を受けると結論付けた。本研究では、自然酸化膜を基板加熱により除去することで、長谷川らの研究より薄い酸化膜領域での基板表面近傍格子歪の観察を行った。本研究で使用された試料ウエハは Si(111)面であり、長谷川らで使用した試料と面指数の異なるものであるが、酸化膜厚に対する格子歪の導入という意味では、定性的な比較が可

3.2 酸化膜-半導体界面

能であると考えられる。以下に本研究および長谷川らの研究より評価された、酸化膜厚に対する基板表面近傍格子歪の変化を定性的に示す。

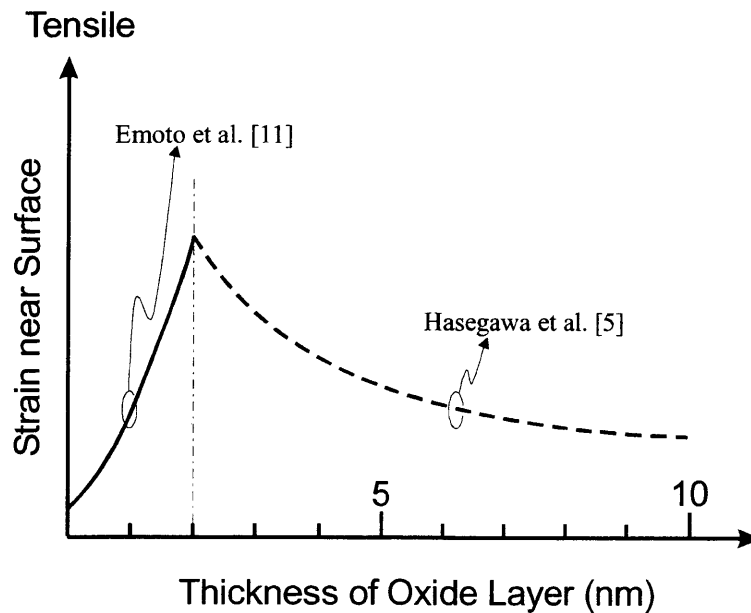


図3-17:酸化膜厚に対して基板表面に導入される格子歪の膜厚依存性。

すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折においては、回折強度曲線の強度および形状変化は、第二章に述べたように、結晶表面における格子歪の変化、結晶表面上の X 線吸収膜特性(密度、膜厚)の変化が可能性として挙げられる。その他の可能性として、表面もしくは界面ラフネスの変化が考えられる。北野ら [55] は、極端に非対称な X 線回折法を用いて、ラフな表面を持つウエハと化学的処理により表面ラフネスを改善したウエハからの回折強度曲線を測定した。その結果、ラフな表面をもつウエハからの回折強度曲線は、改善されたウエハからの曲線に比べて、ピーク強度が弱く、幅が広いことがわかった。本研究においては、回折強度曲線のピーク強度変化は、ウエハ面上での測定位置によりばらつきがあり、自然酸化膜の除去によって極端なピーク強度変化は生じないとしか言えない。また自然酸化膜表面や清浄表面、また酸化膜除去中の表面について、表面ラフネスの測定は行っていない。したがって表面ラフネスの変化やその影響に関しては議論できない。

以上をまとめると、本研究では、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法を用いて、Si(111)面上に形成された自然酸化膜による格子歪を観察した。超高真空中での基板加熱による自然酸化膜除去により、自然酸化膜表面およびシリコン清浄表面での回折強度曲線を比較した。その結果、酸化膜厚が減少するにつれ、回折強度曲線幅に減少が見られた。また、清浄表面からの曲線幅が、最も狭いことが分かった。動力学的計算より、基板加熱および冷却過程において、酸化膜－シリコン界面の格子歪が全く変化しない場合、酸化膜厚の減少に対して回折強度曲線幅は増加することが分かった。このことより、自然酸化膜除去過程において、酸化膜－シリコン界面での格子歪変化が起こっていることが明らかとなった。また、実験曲線形状より、清浄表面上に自然酸化膜が成長することにより、基板表面近傍には(111)面の伸張歪が導入されることが分かった。

3. 2. 2 MOS 構造とシリコン基板への格子歪導入

序論

Metal-Oxide-Silicon (MOS) 構造は、半導体デバイスの基本構造である。特に金属層に多結晶シリコンを用いたものは、液晶やメモリーなどに使用される。そういった場合、多結晶シリコンの結晶性や欠陥密度などが問題となるため、多結晶膜の構造評価は数多く行われている [56-59]。しかしながら、多結晶シリコン膜を成長させることによって、基板結晶側にどのような影響が生じるのかについてはほとんど研究されていない。特に、MOS 構造においては、金属膜と基板との間に非晶質層が存在する。一般に非晶質は、そのネットワークの複雑さゆえに、外部歪を緩和すると考えられるが実際にはどうなのであろうか。本研究では、極薄酸化膜(4.5nm)上での多結晶シリコン結晶成長が基板に与える影響を極端に非対称な X 線回折法を用いて調べた。なおこの研究は谷川ら(日本電気(株))との共同研究である。

試料作製および実験手法

試料作製は、日本電気(株)により行われた。シリコン基板表面への酸化膜作成は、Dry 酸素雰囲気中で、基板を 800°C に保ち行われた。その後、基板温度 640°C において、化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) で SiH_4 を用いて、多結晶シリコンを酸化膜表面上に成長させた。用意された試料は、4.5nm のドライ酸化膜の上に多結晶シリコンを 10nm、20nm 成長させたものである。膜厚はエリプソメータで測定された。なお、試料は二セット用意された。

試料は界面近傍格子歪測定のため、高エネルギー研究機構放射光実験施設ビームライン 15C に持ち込まれた。Si(111)二結晶モノクロメータの下流、実験ハッチ内にある高精度ゴニオメータ (精度は 1arc second 以下) に試料台を取り付け、アライメントを行った。その後、室温、大気中において、Si 113 回折強度曲線を測定した。なお、回折強度曲線の傾向は、二セットの試料において再現した。実験概念図を図3-18に示す。放射光源からの白色 X 線は、Si(111)二結晶モノクロメータにより単色化される。その後スリットを通して実験ハッチ内に侵入し、約0.2° の入射角で試料表面に入射する。試料により励起された Si 113 回折ビームは、1 mm×1mm 開口のスリットを通して検出器に入る。X 線入射ビームおよび回折ビームは、各々イオンチェンバおよびシンチレーションカウンタにより強度測定された。

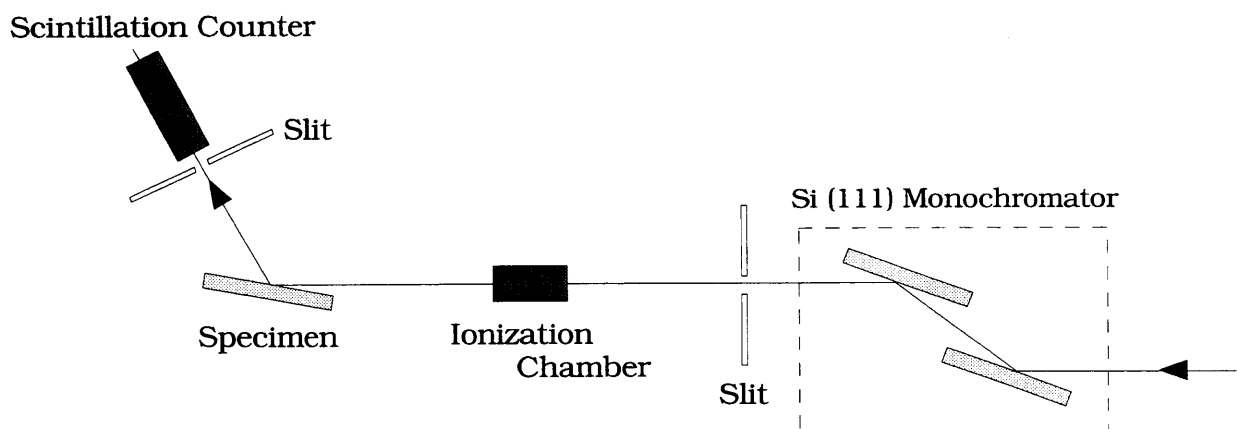


図3-18:実験における X 線光学系。

結果および考察

図3-19に各試料に対する回折強度曲線を示す。ピーク強度に着目すると(図3-19(a)参照)、多結晶シリコン膜 10 nm 成長後においては、ピーク強度の増加が見られる。その後、膜厚 20 nm においては、ピーク強度が大きく減少していることがわかる。曲線幅については(図3-19(b)参照)、多結晶膜厚が厚いほど、ピーク低角側の曲線幅が狭くなることが分かる。図3-19(b)で見られた膜厚と曲線幅の関係は、多結晶膜での X 線吸収効果によるものと考えられる。しかしながら、吸収効果はピーク強度の低下ももたらさずであり、その意味で図3-19(a)に見られた多結晶膜厚 10 nm でのピーク強度の増加は説明できない。一方、多結晶膜を 20 nm 成長させたものについては、ピーク強度が成長前の曲線よりも小さく、吸収効果で説明がつかないと考えられる。ピーク強度の増加という観点から考えると、シリコン結晶表面近傍への圧縮歪導入((001)面間隔の圧縮)が可能性として挙げられる。つまり、酸化膜上に多結晶シリコン膜を 10 nm 成長させることにより、酸化膜-シリコン基板界面に圧縮歪が導入されたと解釈できる。また、多結晶膜厚 20 nm においてピーク強度が減少していることから、多結晶膜 10 nm 成長時に導入された圧縮歪は膜厚 20 nm において緩和されたと考えられる。

この点を確認するため、各試料の回折強度曲線に対する積分強度について調べた。図3-20に、各試料に対する積分強度の波長依存性を示した。全ての試料において、積分強度の変化は測定時の X 線波長に比例している。積分強度の波長依存性を、積分強度の線形関数フィッティングにより求められる直線の傾きで評価した。傾きは、多結晶シリコン膜厚 0 nm において 750、10 nm において 670、20 nm において 740 であった。熱酸化膜のみの場合に比べて、多結晶シリコンが 10 nm 成長した場合は、傾きが緩やかになっていることが分かる。一方、多結晶シリコンが 20 nm 成長した場合は、熱酸化膜のみの場合と同程度の傾きを持つことが分かる。なお、絶対強度については、多結晶膜厚の薄い順番で並んでおり、このことは解析方法のもっともらしさを意味すると思われる。以上より、酸化膜-シリコン基板界面には、多結晶膜厚 10 nm において圧縮歪が導入され、膜厚 20 nm においては圧縮歪が緩和されることが確認できた。

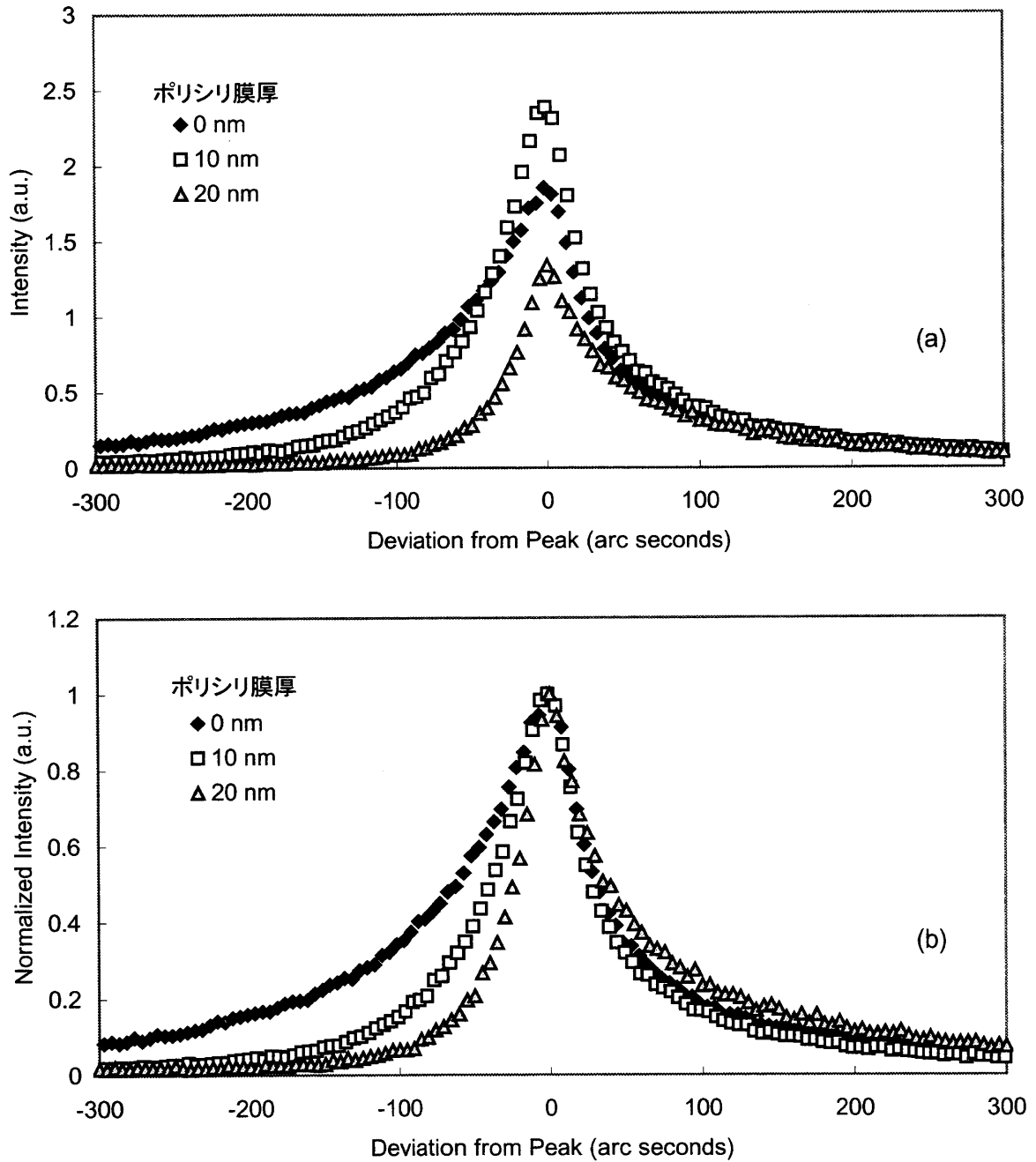


図3-19: 多結晶シリコン膜厚に対する回折強度曲線。波長は 0.140980 nm。
(a) 絶対強度で比較した場合。(b) ピーク強度で規格化し、比較した場合。

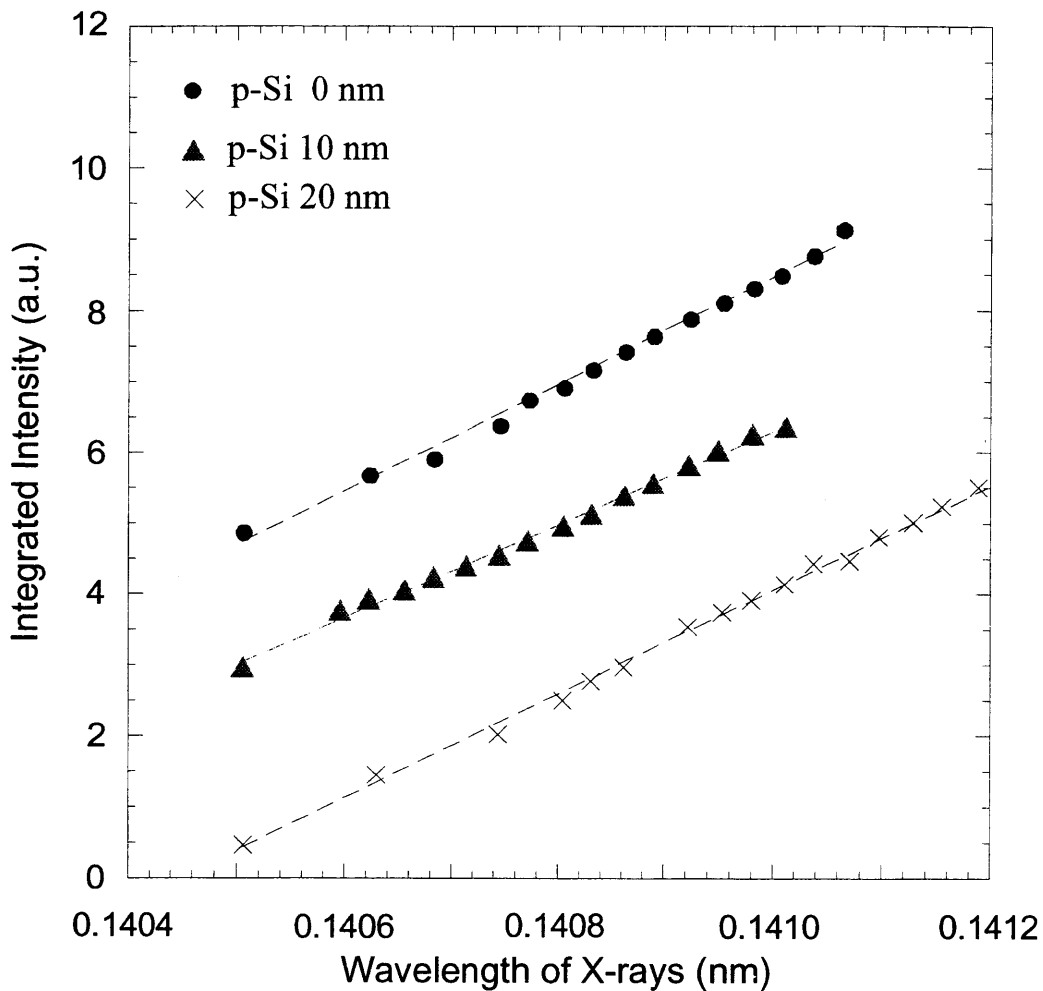


図3-20: 各多結晶膜厚に対する回折強度曲線の積分強度。

本研究でみられたような、基板上膜成長による格子歪導入および緩和は、どのような機構で生じるのであろうか。この疑問に対して、シリコン基板上に同程度の膜厚である非晶質シリコンを成長させた場合に回折強度曲線のピーク強度増加が生じるか否かについて調べた。図3-21に自然酸化膜のついたSi(111)ウエハ上に、非晶質シリコンを10 nm および20 nm 成長させた場合のSi 113 回折強度曲線を示す。ピーク強度は非晶質シリコン膜厚に対して単調減少していることがわかる。またピーク低角側の曲線幅についても、膜厚に対して狭くなっていることがわかる。このことより、酸化膜上に非晶質シリコンを成長させた場合には、酸化膜-シリコン基板界面の著しい格子歪変化は生じていないと考えられる。

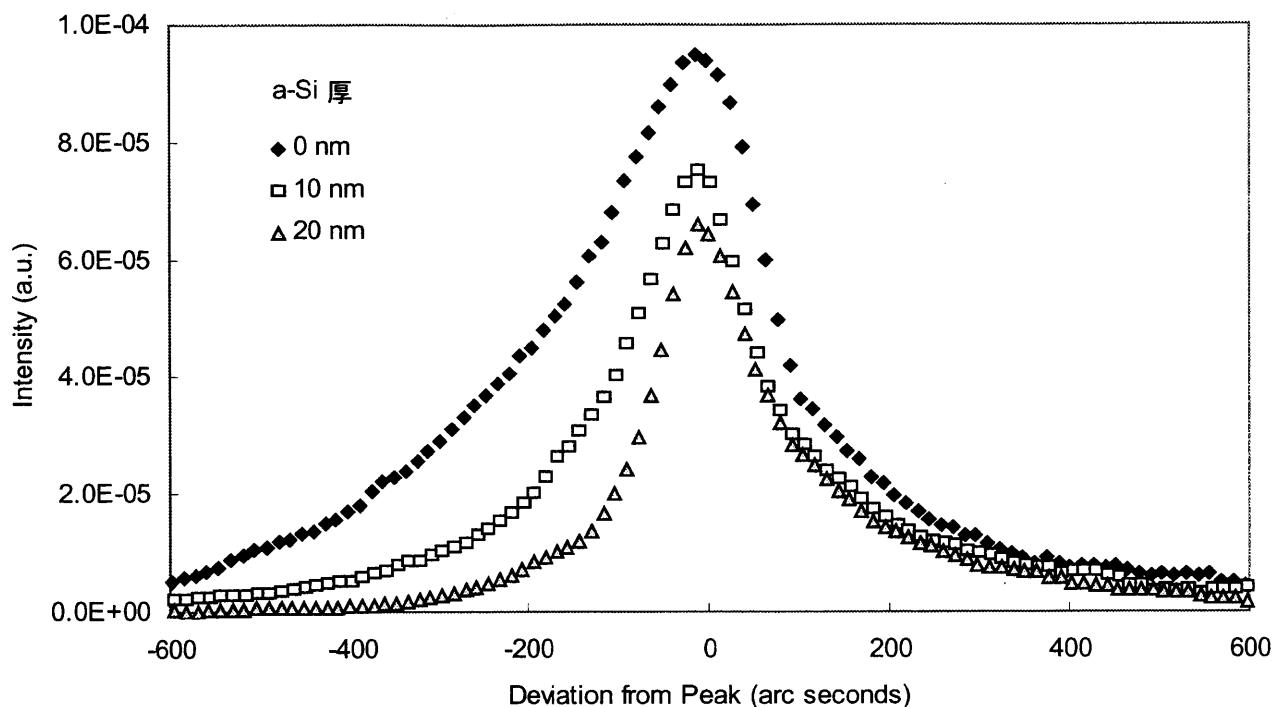


図3-21:非晶質シリコン膜厚に対する回折強度曲線変化。波長は 0.160199 nm。

谷川ら [60]は、多結晶シリコン/酸化膜/シリコン基板系において、X 線回折により多結晶膜厚に対する結晶配向性について調べた。一般的に、酸化膜上の多結晶シリコン成長は、初期においては Volmer-Wever (島状成長) 様式で成長し、その後優先配向を持つ結晶が単調に増加していくと考えられている。谷川らの研究においては、多結晶膜厚 10 nm において初期成長が終わり、膜厚 10-100 nm において多結晶の配向性がほとんど変化しない領域を経た後、膜厚 100 nm 以降で優性配向をもつ結晶成長領域があることがわかった。彼らは、膜厚 10-100 nm における結晶成長領域では、多結晶中の格子欠陥が関与していると類推している。つまり、格子欠陥によって、優先配向をもつ結晶の成長が抑制される、もしくは成長方向が変わってしまうということである。この考え方に沿うと、多結晶膜厚 10 nm 近傍では島状成長が完了し、膜厚 20 nm においては膜中での格子欠陥が生成されていることとなる。格子欠陥の生成は、多結晶膜全体としての歪エネルギーを緩和することとなる。ここから、本研究で見られた多結晶シリコン膜厚に対する格子歪の変化は、多結晶膜中の歪変化を反映したものではないかと思われる。Camassel ら [61]は、ラマン分光法を

3.2 酸化膜-半導体界面

用いて SOI (silicon-on-insulator) ウエハにおけるシリコン層中の格子歪を測定した。彼らは、シリコン単結晶層を薄くしていくことにより、シリコン単結晶層-酸化膜界面および酸化膜-シリコン基板界面近傍の格子歪が変化することを見出した。これは、成長膜側の歪変化が酸化膜を通して基板側に影響するという意味で、本研究の推論を支持するものであると思われる。

以上をまとめる。シリコン基板上に形成した熱酸化膜上に、多結晶シリコン膜を成長させた場合における基板表面格子歪変化を調べた。その結果、多結晶膜厚 10 nm において圧縮歪が導入され、その後緩和することがわかった。多結晶膜の成長様式が 10 nm で切り替わることから、基板にもたらされた格子歪は、多結晶膜側の格子歪変化を反映していると推測された。

3.3 シリサイド表面

序論

LSI 中には膨大な数のシリコン-金属コンタクトが存在する。それだけに、金属-半導体界面構造評価は半導体工学的にも重要な技術である。特に界面近傍の結晶格子歪は、キャリア移動度の低下や原子のマイグレーションを引き起こすため、デバイス特性に大きく影響を与えられられる。本研究では、極端に非対称な X 線回折法を用いて、シリサイド-半導体界面の格子歪評価を行った。

シリサイド反応は、シリコンと大抵の金属間で比較的低温において生じるため、低温プロセスとして利用されている。その反面、絶縁膜中でのシリサイド形成によるリーク電流の生成といった問題も引き起こす。近年、シリサイド反応制御技術として、シリコン表面の水素終端が研究されている [62-70]。これは、水素終端層の不活性層あるいはサーファクタントとしての働きが期待できるためである。廣瀬ら [63] は、室温における水素終端 Si(111) 面上の Ni 蒸着について、X 線光電子分光法 (XPS) および反射型高速電子線回折法 (RHEED) を用いて調べた。その結果、Ni 薄膜は、Ni 蒸着膜厚 0.8 nm 以上において、水素終端表面上で成長することがわかった。蒸着膜厚が 0.8 nm 以下では、Ni 原子はシリコン結晶中へ潜り込み、0.8 nm 程度の“Ni 拡散層”を形成することがわかった。また、XPS スペクトルより、シリコン表面の水素終端により、シリサイド形成は起こっていないと結論付けられた。一方、清浄シリコン表面上での Ni 蒸着では、基板温度が室温である場合にも、容易にシリサイド形成を起こすことが知られている [71-74]。

本研究では、廣瀬ら (宇宙科学研究所) との共同研究として、シリサイド形成過程における格子歪の役割を調べることを目的としている。

3.3 シリサイド表面

試料作製および実験方法

実験に用いた試料は廣瀬らにより作製された。以下に試料の作製方法および表面状態の観察結果について述べる。試料として、n 型 Si(111) ウエハを用いた。Si(111)面の水素終端は以下のようなにされた。まずウエハ表面の犠牲酸化膜を HF 溶液により除去した。その後、ウエハを 40%NH₄F 溶液に浸し、表面の水素終端を行った。以上の作業は大気中で行われた。試料は表面の水素終端が行われた後、直ちに超高真空槽に搬送され、time-of-flight 型の SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) および XPS により、表面汚染ならびに酸化が起こっていないことが確認された。試料表面への Ni 蒸着は超高真空中、室温において MBE (Molecular Beam Epitaxial) 法により、成長レート 0.5 nm/min. で行われた。蒸着膜厚は、0.0、0.2、0.4、0.6 および 0.8 nm であった。これらの試料は、全て、RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) により明瞭な 1×1 パターンを示すことが廣瀬らにより確認された。また XPS によりシリコン基板表面はモノヒドライドであることが確認された。

極端に非対称な X 線回折による格子歪測定は、高エネルギー研究機構放射光実験施設ビームライン 15C において行われた。試料は高精度ゴニオメータに取り付けられた、室温、大気中の試料台上に置かれ、アライメント後に Si 113 回折強度曲線を測定した。(113)面は、(111)面に対して約 29.5° をなしており、回折強度曲線には[111]方向の変形成分が強く反映される。実験概念図は図3-18を参照していただきたい。入射 X 線は、Si(111)二結晶モノクロメータにより単色化され、ハッチ内の試料表面に全反射臨界角程度で入射する。入射 X 線および回折 X 線強度は、それぞれイオンチェンバおよびシンチレーションカウンタにより検出された。また、回折強度曲線へのウエハ湾曲の影響を抑えるため、1×1 mm²のスリットをシンチレーションカウンタ直前に配した。

結果および考察

図3-22に各々の試料における Si 113 反射に対する回折強度曲線を示す。図の横軸はピーク位置からのずれ角、縦軸は強度である。なお、図中の実験曲線は、同程度のピーク強度をもつ曲線を比較したものである。ピークの低角側において、曲線強度は Ni 蒸着膜厚に対して減少していくことがわかる。一方、ピークの高角側では、蒸着膜厚 0.6 nm までは、曲線強度の蒸着膜厚に対する増加が見られる。しかし、蒸着膜厚 0.8 nm では、曲線強度が 0.6 nm のそれより減少していることがわかる。この Ni 蒸着膜厚に対する曲線強度変化の原因を調べるため、以下のような動力学的回折計算を行った。

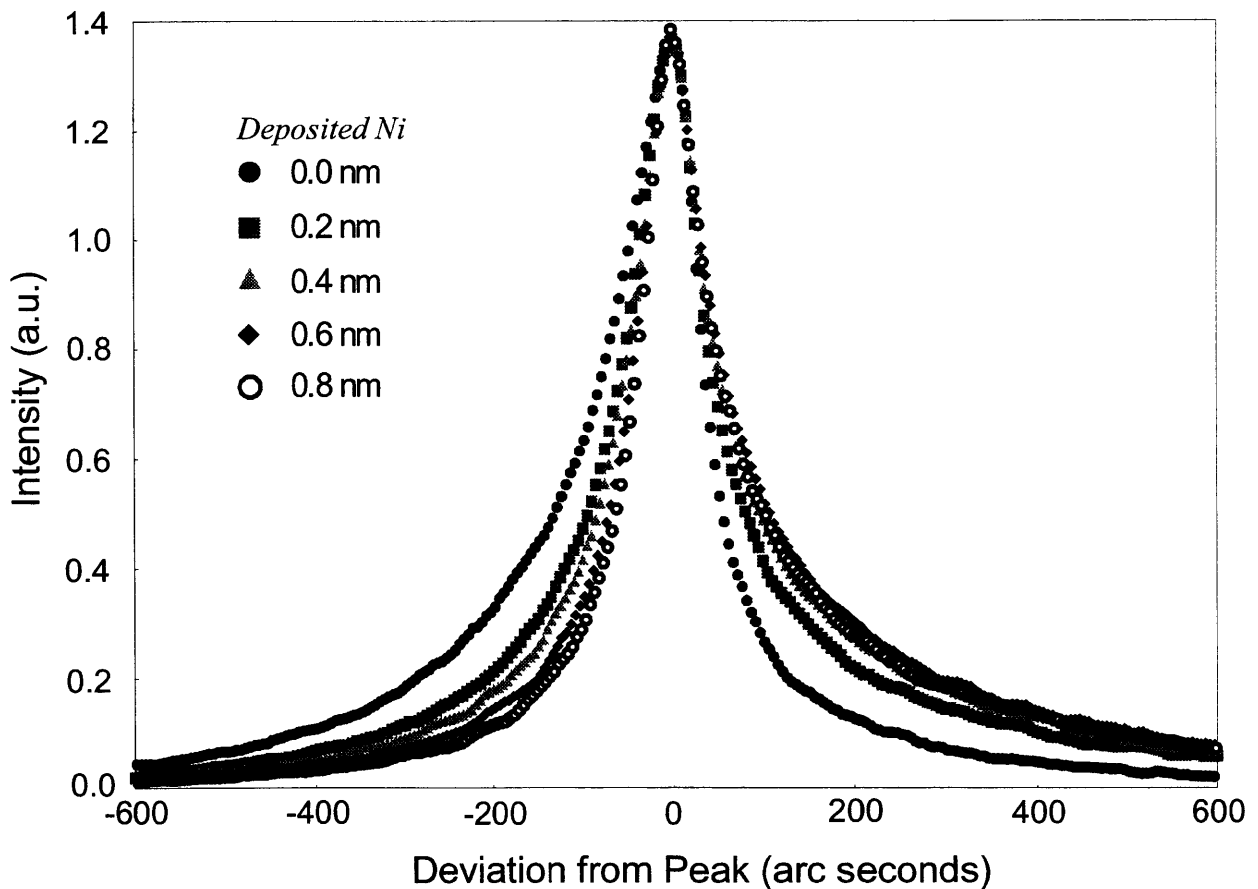


図3-22: 各 Ni 蒸着膜厚に対する Si 113 回折実験曲線。ピーク強度が同程度の曲線で比較している。

図3-23に、多結晶 Ni 膜を理想終端 Si(111)面上に仮定した場合の Si 113 回折計算曲線を示した。多結晶膜厚は 0.0、0.2、0.4、0.6 および 0.8 nm を仮定し計算を行った。なお、ピーク強度が同程度の曲線同士で比較したものである。図3-23より、ピークの低角側において、膜厚に対する

3.3 シリサイド表面

強度減少が生じていることがわかる。これは、多結晶 Ni 膜厚の増加に対して、膜中での X 線吸収効果が大きくなることに因る。一方、高角側では曲線変化はほとんど見られない。これは、X 線吸収効果は全反射臨界角より低角入射(つまりピーク位置より低角側)で影響が大きくなることによる。実験曲線と比較すると、図3-22におけるピーク低角側の曲線変化は、Ni 蒸着によるシリコン基板表面近傍での Ni 原子密度の増加により説明できるが、ピーク高角側の曲線変化を説明できないことがわかる。

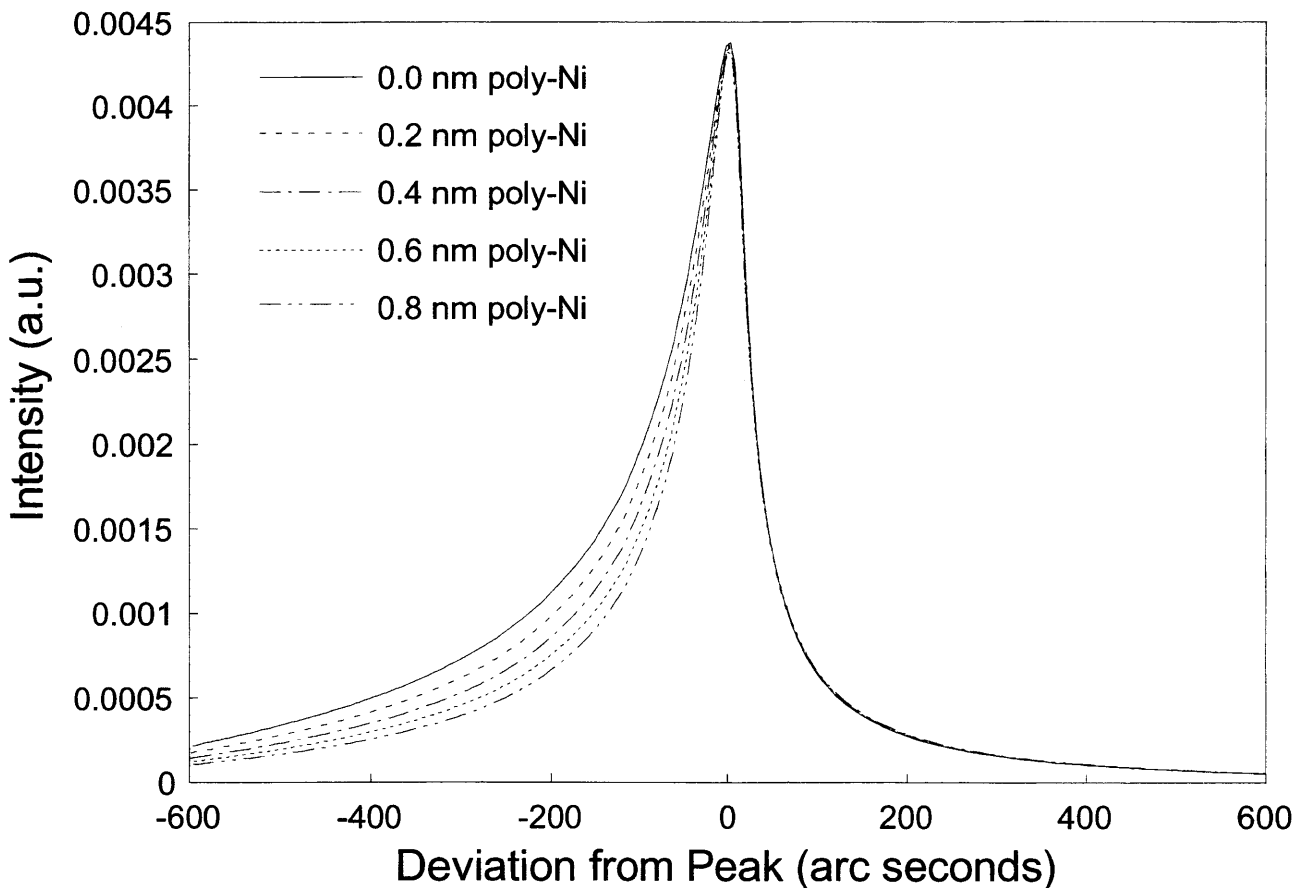


図3-23:理想終端 Si(111)表面上に多結晶 Ni 膜を仮定した場合の Si 113 回折計算曲線。
多結晶膜厚として、0.0、0.2、0.4、0.6、0.8 nm を仮定した。

図3-22において特徴的なのは、ピーク低角側の強度が Ni 蒸着膜厚に対して弱くなるという単純変化であることに対して、ピーク高角側の強度は蒸着膜厚 0.6 nm において変化の方向が増加から減少へと反転することである。このことは、強度変化の原因がピーク低角側と高角側において異なることを意味すると思われる。廣瀬ら [63] は XPS および RHEED 観察より、Ni 蒸着膜厚 0.8 nm

まで、Ni 原子はシリコン結晶内に潜り込み、Ni 拡散層を形成すると結論付けている。特に Ni は、シリコンバルク中においてインターステシヤルなサイトを占めやすいこと知られており [75, 76]、このような場合には拡散層近傍においてシリコン結晶格子間隔の変化をもたらすと思われる。そこで、次にシリコン基板表面近傍に格子歪を仮定して、動力学的計算を行った。計算に使用した格子歪モデルは第二章 2.2.2 と同様のモデルを使用した。図3-24に、基板表面近傍に格子歪を仮定した Si(111)表面に対する Si 113 回折計算曲線を示す。ここでは表面以下 30 nm まで格子歪が導入されると仮定した ($H=30\text{nm}$)。ピークの高角側において、 $\{111\}$ 面間隔の圧縮に対して曲線強度が増加していくことがわかる。それに対して、低角側においては強度変化が乏しいことがわかる。つまり、実験曲線の高角側で見られた強度変化は、基板表面近傍に導入された格子歪の変化に起因すると考えられる。

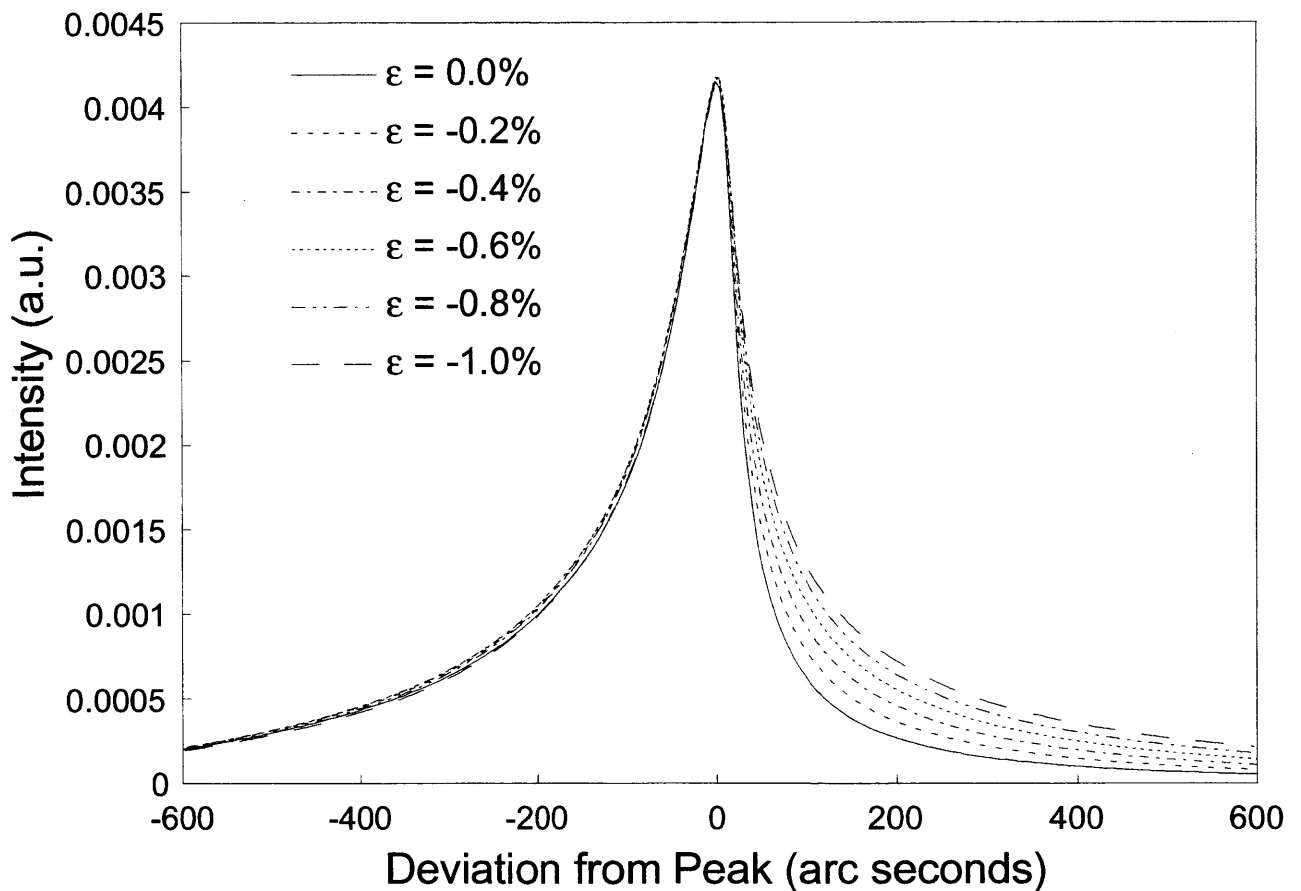


図3-24: Si(111)表面近傍に格子歪を仮定した場合の Si 113 回折強度曲線。

3.3 シリサイド表面

以上のことから、実験曲線で見られた Ni 蒸着膜厚に対する曲線形状変化は、Ni 拡散層中の Ni 原子密度変化が原因であり、ピーク低角側においては拡散層中の X 線吸収効果、またピーク高角側においては基板表面近傍の格子歪の変化が支配していることがわかった。また、実験曲線(図3-22)と計算曲線(図3-24)を比較することで、基板表面近傍に導入される格子歪を定性的に評価することができる。つまり、Ni 蒸着膜厚約 0.6 nm までは、(111)面の圧縮(圧縮歪)が起こり、蒸着膜厚約 0.6 nm 以降では(111)面の伸び(圧縮歪の部分的緩和)が起こっていると考えられる。

格子歪の定量的評価は、もし表面近傍の原子種および原子位置が把握されている場合に限り、実験曲線を計算曲線でフィッティングすることで可能である。だが、本研究で用いた試料においては、Ni 原子の原子位置が全く不明であり、格子歪の定量的評価は不可能である。そこで本研究では、計算曲線として、表面近傍に格子歪を仮定した Si(111)表面に対する計算曲線を用いることで、半定量的に格子歪解析を行った。したがって、フィッティングを行う角度領域としては、ピークから高角側とした。実験曲線と計算曲線の一致度を見積もるため、 χ^2 値を採用した。このようにして評価された蒸着膜厚に対する格子歪発展を図3-25に示す。定性的評価と同様に、Ni 蒸着膜厚約 0.6 nm まで圧縮歪が導入され、蒸着膜厚約 0.6 nm 以降において部分的な歪緩和が見られる。特に、蒸着膜厚 0.0 nm から 0.2 nm の間に生じる圧縮が大きく、0.6 nm においては 1%オーダーまで圧縮されることがわかる。

シリコン清浄表面上に 0.02-0.05 nm 程度の Ni を蒸着した場合、基板表面近傍に Ni 拡散層を形成することが Chang および Cheung らにより明らかにされた [72,73]。Chang は XPS により、Cheung はイオンチャネリング法により、Ni 原子はシリコン結晶のインタスティシャルサイトに存在し、拡散層を作っていると結論付けた。彼らの提案したシリコン結晶中の Ni 原子位置は少し異なり、Chang らは、Ni 原子がシリコン結晶中で面心立方構造をとるようなモデルを提案し、Cheung らは、Ni 原子が結晶中でダイヤモンド構造をとるようなモデルを提案した。いずれの研究でも、Ni 原子の形成する構造の格子定数は、バルクシリコンの格子定数に比べて、0.2 %程度の圧縮を受けると考えられている。本研究で得られた格子歪は、定性的には圧縮歪であり彼らの結果と一致する

が、定量的には彼らの値に比べて大きな格子歪を得ている。この定量的な違いは、Ni 蒸着膜厚の違いに起因すると考えられる。Cheung および Chang らは Ni 蒸着膜厚 0.02-0.05 nm であるのに対し、本研究では 0.2-0.8 nm と一桁程度異なる。このため拡散層中での Ni 原子密度が異なり、本研究において大きな格子歪を得たものと推察される。また、本研究で評価された格子歪は半定量的なものであるため、詳細に格子歪量を議論するまでには至っていない。

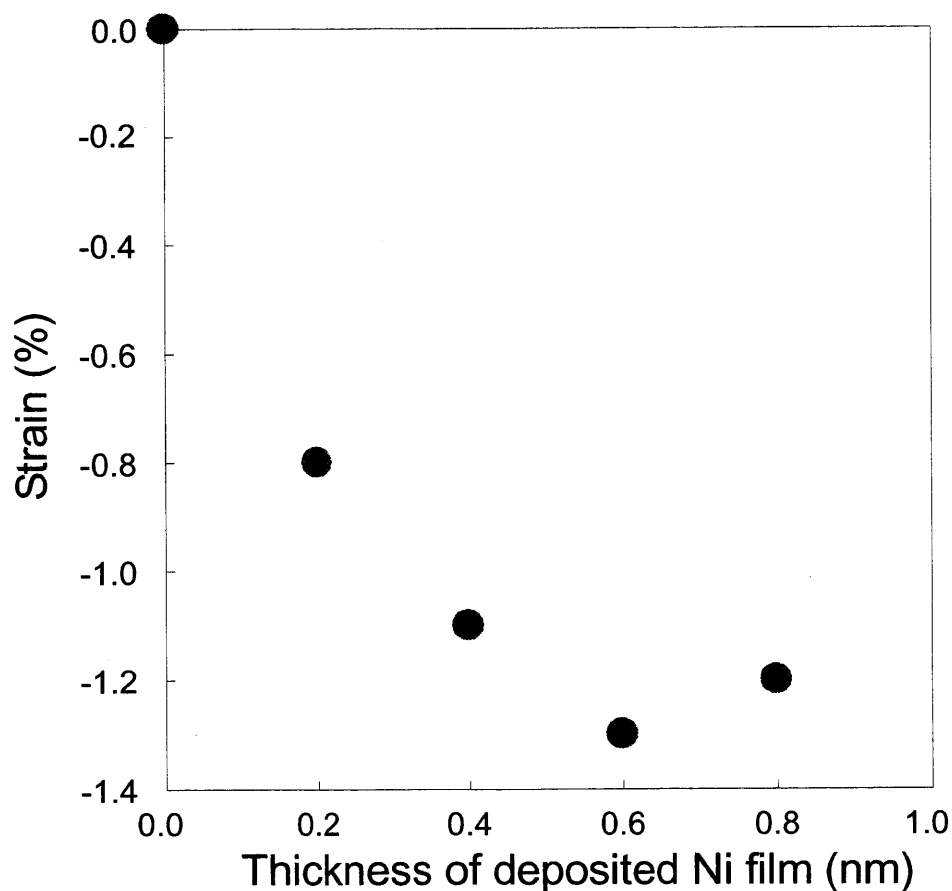


図3-25: Ni 蒸着膜厚に対する基板表面近傍格子歪の変化。

3.3 シリサイド表面

廣瀬ら [63] は、Si-H および Si-H₂ ピーク強度が、蒸着膜厚 0.8 nm までほとんど変化せず、蒸着膜厚 2.5 nm まで線形的に減衰していくことを見出した。このことより、水素終端表面上の Ni 薄膜成長は蒸着膜厚 0.8 nm 以上で起こると結論付けた。また、Ni 薄膜厚をピーク強度減衰より評価した。その結果を図3-26に示す。

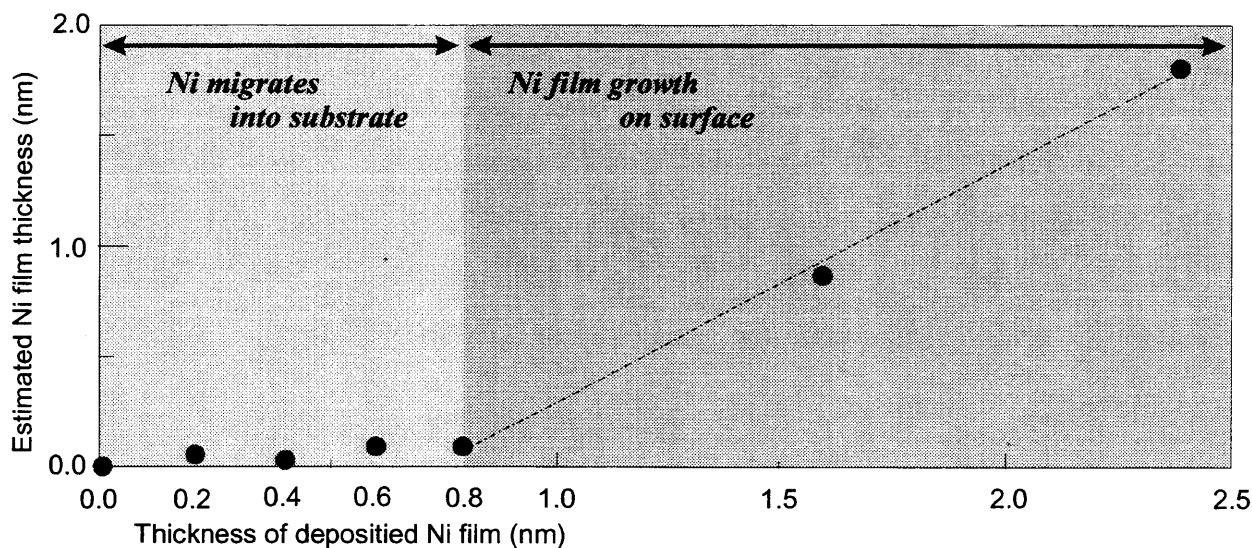


図3-26: Ni 蒸着膜厚に対する水素終端表面上での Ni 薄膜成長厚。文献[63]より転載。

図3-26より、水素終端表面上での Ni 膜成長は、Ni 蒸着膜厚約 0.8 nm から起こることが明らかである。蒸着膜厚が 0.8 nm 以下においては、Ni 原子は基板中に潜り込み、水素終端表面上には成長しない。本研究において、基板表面近傍の歪緩和が生じる蒸着膜厚は Ni 蒸着膜厚 0.6-0.8 nm 程度であることが明らかとなったが、この膜厚が図3-25における Ni 膜成長の臨界膜厚とほぼ一致することは非常に興味深い。このことは、表面近傍に導入された格子歪と、Ni 膜成長モードとの間に深い関係があることを示唆している。

このような膜厚に対する格子歪変化を、回折強度曲線からの解析だけではなく、回折曲線の積分強度の波長依存性からも評価を行った。図3-27に実験曲線から得られた積分強度を X 線波長の関数として示す。

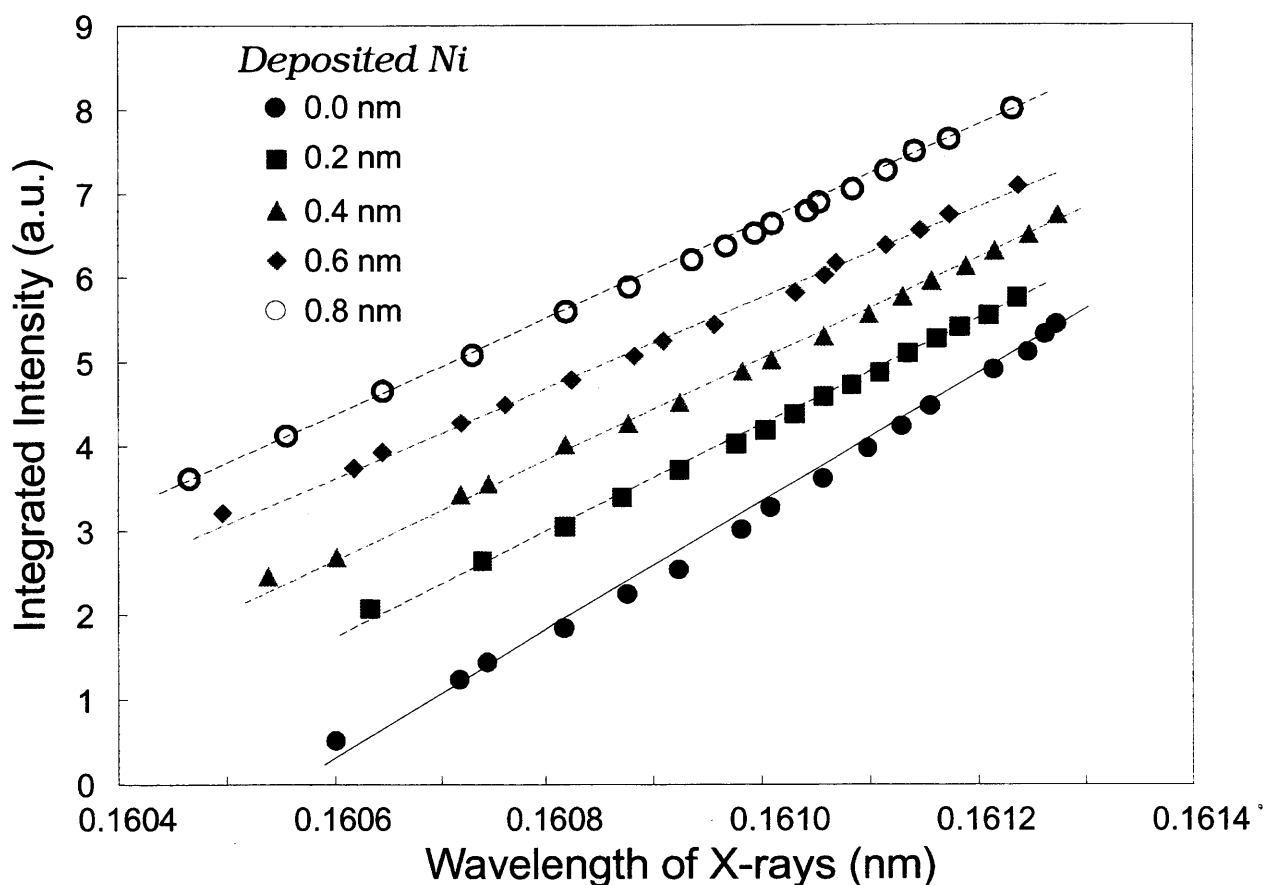


図3-27: 実験曲線から評価した積分強度。

いずれの試料に対しても、積分強度は線形関数でのフィッティングが可能である。本研究では、積分強度の波長依存性を、フィッティングした直線の傾きから評価した。図3-28に各試料の波長依存性(傾き)をNi蒸着膜厚の関数として示した。傾きは、蒸着膜厚0.0-0.6 nmまで、膜厚に対して緩やかになるが、蒸着膜厚0.8 nmにおいては、傾きが0.6 nm蒸着された表面よりもきつくなっている。この振る舞いは、前述の曲線から解析された歪変化(図3-25参照)のそれと類似している。

3.3 シリサイド表面

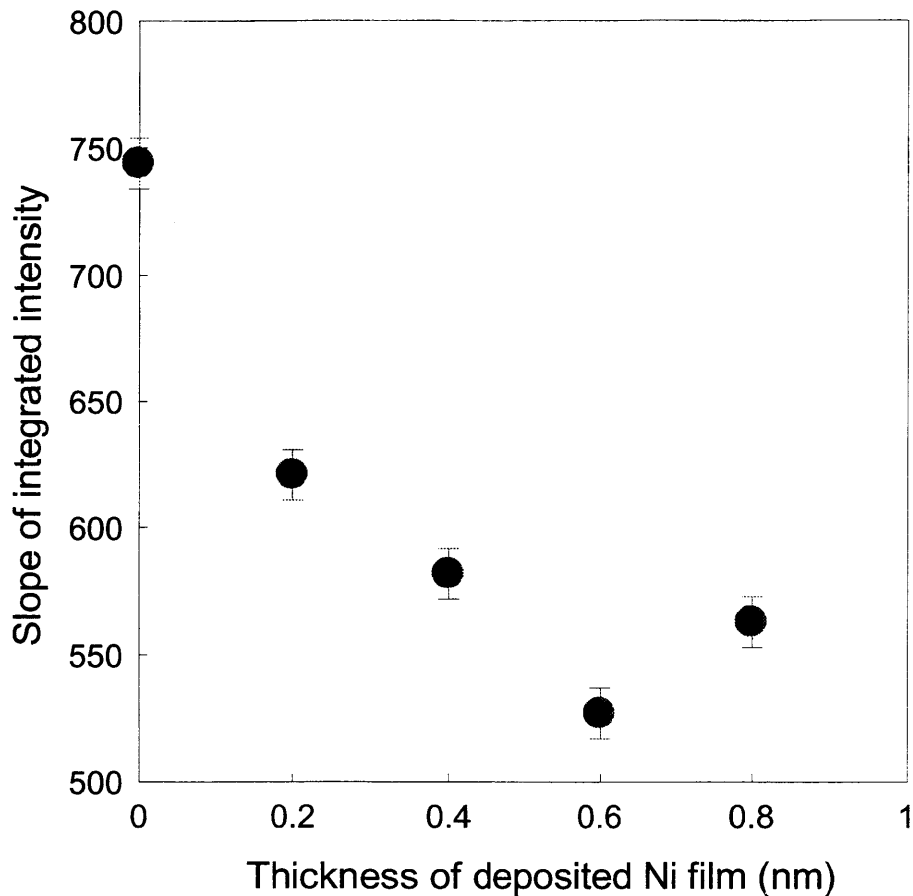


図3-28: 各 Ni 蒸着膜厚における実験曲線の積分強度の波長依存性(傾き)。

このことから、回折強度曲線形状の変化から見積もられた表面近傍格子歪について、もっともらしいことが確認された。

実験結果(図3-28)より、Ni 蒸着膜厚に対する格子歪変化が、波長依存性の変化より定性的に評価できる。すなわち、蒸着膜厚 0.6 nm までは表面近傍に圧縮歪が導入されていく。しかし、蒸着膜厚 0.8 nm において、蓄積された格子歪の部分的緩和が始まっている。この結果は、回折強度曲線からの解析結果と一致するものである。

以上、回折強度曲線形状比較および積分強度の波長依存性比較からの結果をまとめると次のようになる。Ni 蒸着膜厚が増加するにつれ、水素終端表面近傍の Ni 原子密度は増加していく。また、基板近傍にもたらされる格子歪は、蒸着膜厚 0.6 nm までは圧縮方向であり、膜厚 0.8 nm にお

いては蓄積された格子歪の緩和が部分的に起こっている。極端に非対称な X 線回折法では、蒸着された Ni 原子が水素終端表面上にいるのか、シリコン結晶中にいるのか判別することはできない。しかしながら、強度曲線の変化より見積もられた格子歪は-1 %オーダーと非常に大きく、廣瀬らの報告[63]にあるように Ni 原子がシリコン結晶中で拡散層を形成していることでこれらの歪が生じると考えられる。歪の度合いは、拡散層中の Ni 密度に比例して変化すると考えられる。したがって、蒸着膜厚が増加することで、拡散層中の Ni 密度が上がり、圧縮歪が大きくなっていくものと思われる。蒸着膜厚 0.6-0.8 nm で生じる格子歪緩和過程としては、次の2つの過程が考えられる。ひとつは、水素終端表面上での Ni 薄膜成長に起因するものである。すなわち、表面上に成長した Ni 島自身の収縮によって、拡散層により導入されていた格子歪が緩和されるというモデルである(図3-29(a)参照)。もうひとつは、拡散層中において局所的なシリサイド反応が生じているというモデルである。一般的に、相転移では体積変化が生じることが多い。局所的なシリサイド反応により体積膨張が起こり、圧縮歪を緩和しているのではないかとと思われる(図3-29(b)参照)。しかしながら、XPS Si2p スペクトルにシリサイドらしき信号は確認されていない。また、蒸着膜厚 0.8 nm 以上での水素終端表面上での Ni 薄膜成長において、その膜厚が蒸着膜厚と比例関係にあること(図3-26参照)からもシリサイド反応が起こっていないことが支持される [63]。シリサイド反応は、体積膨張を引き起こすためである。以上より、本研究で見られた蒸着膜厚 0.8 nm での圧縮歪の部分的緩和は、前述の表面上に成長した Ni 島の収縮により生じたものと推察される。

3.3 シリサイド表面

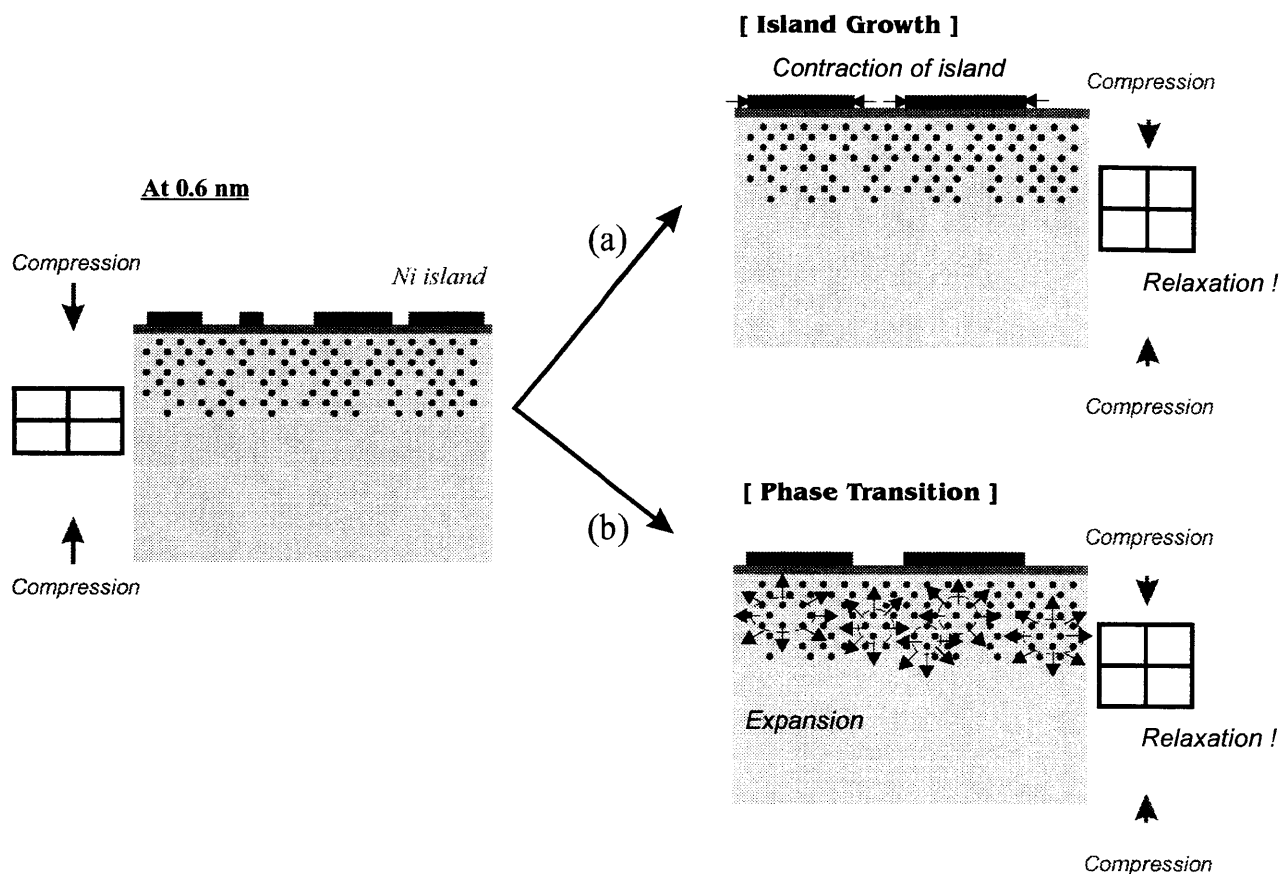


図3-29: 格子歪の部分的緩和モデル。

以上をまとめる。本研究では、水素終端シリコン表面近傍に形成される“Ni 拡散層”による格子歪を Ni 蒸着膜厚に対して調べた。回折強度曲線の変化および積分強度の波長依存性から、Ni 蒸着膜厚 0.6 nm までは圧縮歪が導入され、蒸着膜厚が 0.8 nm に至ると圧縮歪の部分的緩和が生じることが分かった。また半定量的な格子歪評価の結果、圧縮歪は最大で 1.3 % 程度であることが分かった。なお、歪の部分的緩和が生じる蒸着膜厚は、水素終端シリコン表面上での Ni 膜成長が始まる蒸着膜厚に等しく、このことから表面近傍の格子歪と Ni 膜成長モードの間に深い関係があることが明らかとなった。

第四章 総括

本研究は、極端に非対称な X 線回折法における結晶表面近傍格子歪みの解析方法について研究を行ったものである。

理論的研究においては、次のような結論を得た。

(1) 結晶表面近傍格子歪みが回折強度曲線に与える影響を明らかにした。

極端に非対称な X 線回折系における回折強度曲線に対する格子歪みの影響については、これまで不明であった。本研究では、Darwin の理論を用いて、回折強度曲線の歪み場における影響について調べた。その結果、格子歪みが曲線のピーク強度および曲線幅に影響を与えることがわかった。

(2) 吸収膜が回折強度曲線に与える影響を明らかにした。

結晶表面上に非晶質や多結晶などの吸収膜が存在する場合における回折強度曲線を、拡張理論を用いて調べた。その結果、曲線は主に膜中での X 線吸収効果により変形を起こすことが分かった。また、吸収効果の除去法を提案した。

(3) 格子歪みの解析方法を提案した。

本研究において二つの格子歪み解析方法を提案した。ひとつは、回折強度曲線形状からの解析である。ピーク強度および曲線幅変化を調べることで、歪み評価が可能となる。なお、結晶表面上に吸収膜が存在する系においては、吸収膜の影響を取り除く必要がある。二つ目は、回折強度曲線の積分強度の波長依存性からの解析である。積分強度の波長依存性は、格子歪みの変化に敏感である。この手法の最大の利点は、吸収膜の影響を無視できる点である。

実験的歪み評価では、様々な物質系における格子歪みを、理論的研究において提案した解析方法に基づき評価した。

(1) 金属吸着シリコン再構成表面

シリコン清浄表面およびアルミニウム、銀吸着再構成表面における本質的格子歪みを定量的に評

価した。その結果、すべての表面構造は圧縮歪み((111)面の圧縮)を導入することが分かった。また、導入された格子歪みは表面以下数十 nm にまで達することが分かった。

(2) 自然酸化膜－シリコン結晶界面

自然酸化膜が基板に与える格子歪みを定性的に評価した。その結果、自然酸化膜は基板に対して伸び歪みを与えることが分かった。

(3) MOS 構造における酸化膜－シリコン結晶界面

酸化膜上に多結晶シリコン層を 0-20 nm 成長させた試料における酸化膜－シリコン基板界面の格子歪みを評価した。回折強度曲線形状解析および積分強度の波長依存性解析より、多結晶膜厚 10 nm までは圧縮歪みが導入され、膜厚 20 nm では歪み緩和が起こっていることを明らかにした。

(4) シリサイド－シリコン結晶界面

水素終端シリコン表面近傍に形成されるニッケル拡散層が基板に与える影響を調べた。回折強度曲線形状解析および積分強度の波長依存性解析より、ニッケル蒸着膜厚 0.6 nm までは拡散層の成長に伴い、圧縮歪みが導入されることが分かった。また、この圧縮歪みは水素終端表面上でのニッケル島成長により、部分的な歪み緩和を起こすことが推察された。

以上のことより、すれすれ入射条件での極端に非対称な X 線回折法は、基板表面近傍に存在する nm オーダの構造物(酸化膜、多結晶層、拡散層など)がもたらす構造的影響に敏感であることが確認できた。これは、この手法が非破壊なヘテロ接合界面構造評価法として十分な能力を持つことを意味するものである。

補足

A.1: Darwin の理論における原子層に対する鏡面反射係数

1995年に高橋らにより定式化された Darwin の理論においては、すれすれ入射条件における鏡面反射曲線が表現できないという欠点があった。この破綻は、結晶表面に対する X 線入射角が全反射臨界角以下で起こるため、本研究で用いられた極端に非対称な X 線回折条件での回折強度曲線を正しく記述できなかった。この原因として、原子層に対する鏡面反射係数を運動学的に取り扱っていることが挙げられる。すなわち、すれすれ入射条件での鏡面反射係数は、原子層内での多重散乱を考慮した上で計算すべきであると考えられる。矢代は、この点を修正することにより、全反射臨界角以下においても拡張理論からの回折強度曲線と Darwin 理論からの曲線が完全に一致することを示した [7]。なお、本研究で用いた Darwin の理論は、矢代らによる透過および反射係数の修正を行った上で使用している。以下では、原子層内での多重散乱を考慮した反射係数の導出について解説を行う。

今、対象とする原子層として、層厚 D 、屈折率 n を持つ一様な媒質を仮定する。また鏡面反射条件における波動振幅を E_o 、 E_m 、 D_o 、 D_m 、 E_t などとする。

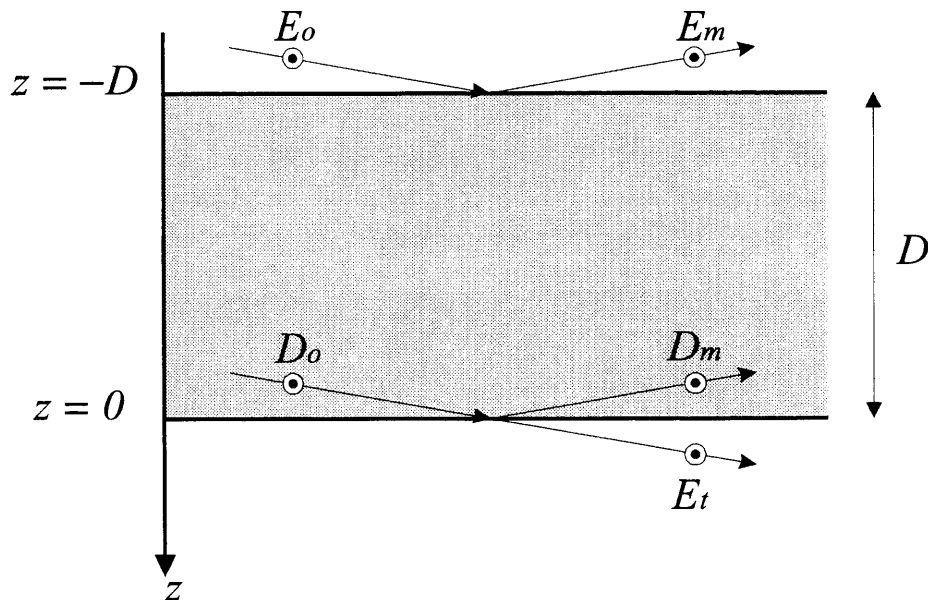


図 A-1: 計算に用いたモデル。

波動場は、真空中(上表面) E_1 、媒質中 D 、真空中 E_2 において、

$$\begin{aligned} E_1 &= E_o \exp[-2\pi i \Gamma_o(z+D)] + E_m \exp[2\pi i \Gamma_o(z+D)], \\ D &= D_o \exp(-2\pi i \zeta_o z) + D_m \exp(2\pi i \zeta_o z), \\ E_2 &= E_t \exp(-2\pi i \Gamma_o z). \end{aligned} \quad (\text{A.0})$$

と書くことができる。二つの界面における境界条件より

$$\begin{aligned} E_o + E_m &= D_o \exp(2\pi i \zeta_o D) + D_m \exp(-2\pi i \zeta_o D), \\ \Gamma_o(E_o - E_m) &= \zeta_o \{D_o \exp(2\pi i \zeta_o D) - D_m \exp(-2\pi i \zeta_o D)\}. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} D_o + D_m &= E_t, \\ \zeta_o(D_o - D_m) &= \Gamma_o E_t. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

を得る。これらの式より、振幅反射係数として

$$\frac{E_m}{E_o} = \frac{(\Gamma_o^2 - \zeta_o^2)[1 - \exp(-4\pi i \zeta_o D)]}{(\Gamma_o + \zeta_o)^2 - (\Gamma_o - \zeta_o)^2 \exp(-4\pi i \zeta_o D)}, \quad (\text{A.3})$$

を得る。ここで、 Γ_o および ζ_o は、それぞれ真空中および媒質中における波数ベクトルの表面垂直方向成分であり、真空波数および屈折率を K 、 n とすると以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \Gamma_o &= K \sin \theta_o, \\ \zeta_o^2 &= (nK)^2 - (K \cos \theta_o)^2. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

なお、屈折率 n は分極率 χ_o を用いて次のように表される。

$$n^2 = 1 + \chi_o. \quad (\text{A.5})$$

したがって、

$$\zeta_o^2 = K^2(\chi_o + \sin^2 \theta_o). \quad (\text{A.6})$$

と書ける。

今、(A.3) 式を (A.4) および (A.6) 式を用いると、次のように書き下せる。

$$\frac{E_m}{E_o} = \frac{-\chi_o [1 - e^{-4\pi i \zeta_o D}]}{(\chi_o + 2 \sin^2 \theta_o)[1 - e^{-4\pi i \zeta_o D}] + 2 \sin \theta_o \sqrt{\chi_o + \sin^2 \theta_o} [1 + e^{-4\pi i \zeta_o D}]}. \quad (\text{A.7})$$

また、(A.7) 式中のエクスポネンシャル項は、 $\zeta_o D$ が十分に小さい場合、近似的に次のように表さ

補足

れる。

$$e^{-4\pi i \zeta_o D} \approx 1 - 4\pi i K \sqrt{\chi_o + \sin^2 \theta_o} D. \quad (\text{A.8})$$

(A.8) 式を用いて (A.7) 式を書き直すと次式を得る。

$$\frac{E_m}{E_o} = \frac{-\pi i \chi_o K D}{\pi i \chi_o K D + \sin \theta_o \{1 + 2\pi i K D \sqrt{\chi_o + \sin^2 \theta_o}\}}. \quad (\text{A.9})$$

ここで、 $\chi_o D$ を一定とし、 $D \rightarrow 0$ の極限を取ると次式を得る。

$$\frac{E_m}{E_o} = \frac{-\pi i \chi_o K D / \sin \theta_o}{\pi i \chi_o K D / \sin \theta_o + 1}. \quad (\text{A.10})$$

この式は、原子層内での多重散乱を考慮した場合の鏡面反射係数 (r_m) である。

まとめると、

$$r_m = \frac{-iq_o}{1+iq_o}. \quad (\text{A.11})$$

なお、 $q_o = \pi \chi_o K D / \sin \theta_o$ であり、

$$q_o = -\frac{r_e \lambda D}{v_c} \left(\frac{F_o}{\sin \theta_o} \right), \quad (\text{A.12})$$

$$\chi_o = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi v_c} F_o.$$

と書くことができる。

透過係数も同様に評価することができる。振幅透過係数は次の通りである。

$$\frac{E_t}{E_o} = \frac{4\zeta_o \Gamma_o e^{-2\pi i \zeta_o D}}{(\Gamma_o + \zeta_o)^2 - (\Gamma_o - \zeta_o)^2 e^{-4\pi i \zeta_o D}}. \quad (\text{A.13})$$

(A.4) および (A.6) 式を用いて (A.13) 式を書き下すと次式を得る。

$$\frac{E_t}{E_o} = \frac{4 \sin \theta_o \sqrt{\chi_o + \sin^2 \theta_o} e^{-2\pi i \zeta_o D}}{(\chi_o + 2 \sin^2 \theta_o) [1 - e^{-4\pi i \zeta_o D}] + 2 \sin \theta_o \sqrt{\chi_o + \sin^2 \theta_o} [1 + e^{-4\pi i \zeta_o D}]} \quad (\text{A.14})$$

また、(A.8) で用いた近似を適応し、 $\chi_o D$ を一定とし $D \rightarrow 0$ の極限をとると、透過係数と

して次式を得る。

$$t_o = \frac{\sin \theta_o}{\pi i \chi_o K D + \sin \theta_o}. \quad (\text{A.15})$$

したがって、(A.12) 式で定義した q_o を用いると、

$$t_o = \frac{1}{1 + i q_o}. \quad (\text{A.16})$$

となる。

以上をまとめる。すれすれ入射条件での、ある原子層に対する透過係数 (t_o) および鏡面反射係数 (r_m) は、次のように表すことができる。

$$t_o = \frac{1}{1 + i q_o}, \quad r_m = \frac{-i q_o}{1 + i q_o}. \quad (\text{A.17})$$

ここで

$$q_o = -\frac{r_e \lambda D}{v_c} \left(\frac{F_o}{\sin \theta_o} \right). \quad (\text{A.18})$$

であり、 r_e は古典的電子半径、 D は原子層厚、 v_c は単位胞体積である。

なお、ここで係数 q_o が十分小さな値であると仮定すると、透過係数および反射係数は次の式で表現できる。

$$t_o \rightarrow 1 - i q_o, \quad r_m \rightarrow -i q_o. \quad (\text{A.19})$$

この式は、原子層からの透過係数および反射係数を運動学的計算から導いた場合の透過係数および反射係数に一致するものである。

図 A-2 に、Si(001) 面に対する X 線の鏡面反射曲線を示す。図中の点線は、原子層の透過および反射係数として (A.19) を用いた場合、黒丸は透過および反射係数として (A.17) を採用した場合の結果である。式 (A.19) を採用した結果は、反射率が全反射臨界角以下において 1 に漸近せず、不適當であることが分かる。一方、(A.17) 式を採用した場合は反射率も適當であり、実線

で示した Fresnel の反射曲線と一致することが分かる。極端に非対称な X 線回折条件においては、鏡面反射波と回折波が同時に生成されるため、鏡面反射曲線が正確に表現されない場合は回折強度曲線も不適当なものとなる。従って、本研究における回折強度曲線計算には(A.17)式を採用している。

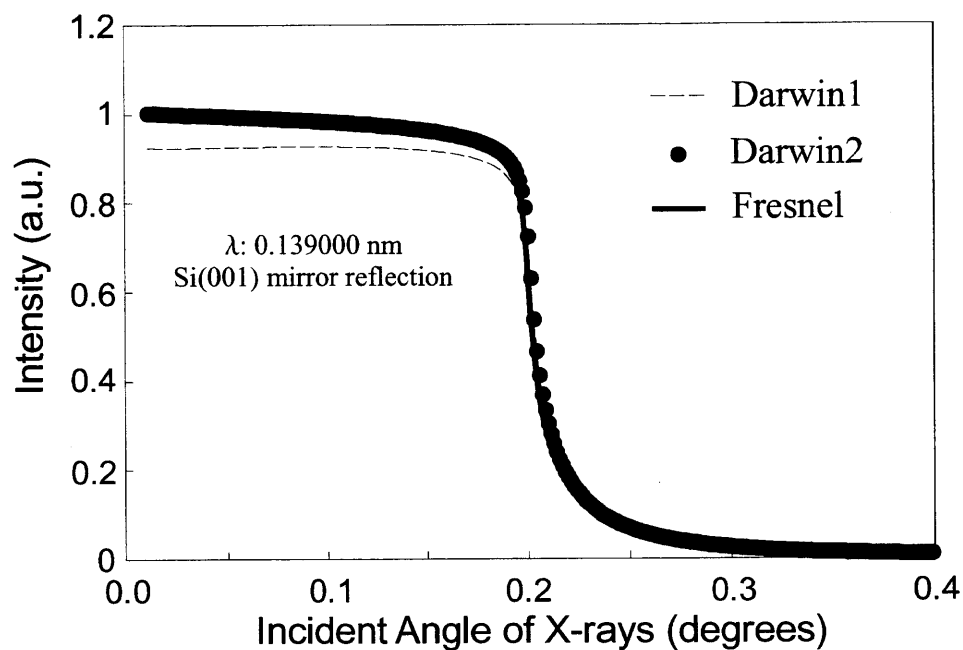


図 A-2: 鏡面反射強度曲線。基板には Si(001)面、波長は 0.139000 nm を仮定した。

A.2: Darwin 曲線と Fresnel 曲線の関係について

A.1 節において、鏡面反射強度曲線については、Darwin の理論と Fresnel の取扱いの結果が一致することが分かった。本節では、理論的な視点から、これらの関係について調べる。

(1) Darwin の理論での取扱い

以下では、Darwin の理論を用いて鏡面反射率を求めることとする。入射波に対して鏡面反射波が強く励起されるので、二波近似で取り扱う。対象とする結晶は完全結晶であり、半無限厚を仮定する。結晶の表面垂直方向周期を d とすると、完全結晶は層厚 d の原子層の集合体として考えることができる。

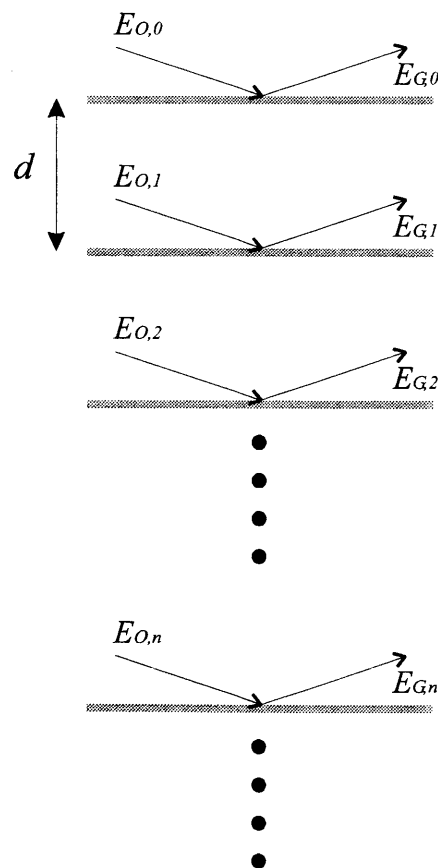


図 A-3: Darwin の理論(二波近似)での計算概念図。

今、この原子層に対する特性行列が次のように表現できるとする。

補足

$$\mathbf{A} = \frac{1}{t_o \Phi_o} \begin{bmatrix} 1 & -r_G \Phi_o \Phi_G \\ r_G & (t_o t_G - r_G r_G^-) \Phi_o \Phi_G \end{bmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

ここで、式中的変数 t および r は、原子層に対するX線の透過係数および反射係数であり、次のように表現できる。

$$t_o = t_G = \frac{1}{1+iq_o}, \quad r_G = r_G^- = \frac{-iq_o}{1+iq_o}. \quad (\text{A.21})$$

ここで

$$q_o = -\frac{\lambda dr_e}{v} \frac{F_o}{\sin \theta_o}. \quad (\text{A.22})$$

であり、 λ はX線波長、 r_e は古典的電子半径、 v は単位胞体積、 F_o は結晶構造因子、 θ_o はX線の表面に対する入射角である。また、

$$\Phi_o = \exp(-i\phi_o), \quad \Phi_G = \exp(-i\phi_G); \quad \phi_o = \phi_G = \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta_o, \quad (\text{A.23})$$

である。

特性行列を用いると隣り合う原子面での波動振幅を関係付けることができる。つまり、

$$\begin{bmatrix} E_{o,0} \\ E_{G,0} \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_{o,1} \\ E_{G,1} \end{bmatrix} = \mathbf{A}^n \begin{bmatrix} E_{o,n} \\ E_{G,n} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.24})$$

まず、 N 個の原子層からなる有限結晶の場合について、振幅反射率($E_{G,0}/E_{o,0}$)を求めてみよう。各波動場の関係は、 N 層目の反射波が存在しないことより、

$$\begin{bmatrix} E_{o,0} \\ E_{G,0} \end{bmatrix} = \mathbf{A}^N \begin{bmatrix} E_{o,N} \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.25})$$

となる。ここで、行列 \mathbf{S}_N を導入しよう。

$$\mathbf{S}_N \equiv \mathbf{A}^N, \quad \mathbf{S}_N = \begin{bmatrix} s_{N,11} & s_{N,12} \\ s_{N,21} & s_{N,22} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.26})$$

この有限結晶に対するX線の振幅透過率(T_N)および振幅反射率(R_N)は、次のようになる。

$$T_N = \frac{E_{O,N}}{E_{O,0}} = \frac{1}{s_{N,11}}, \quad R_N = \frac{E_{G,0}}{E_{O,0}} = \frac{s_{N,21}}{s_{N,11}}. \quad (\text{A.27})$$

さて、次に半無限厚結晶に対する反射係数を求めてみよう。ここで $(N+1)$ 原子層からなる有限結晶に対する振幅反射率は (A.27) 式を用いて

$$R_{N+1} = \frac{E_{G,0}}{E_{O,0}} = \frac{s_{N+1,21}}{s_{N+1,11}}. \quad (\text{A.28})$$

と書ける。また、 $\mathbf{S}_{N+1} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}_N$ であることより、

$$\begin{aligned} R_{N+1} &= \frac{a_{21}s_{N,11} + a_{22}s_{N,21}}{a_{11}s_{N,11} + a_{12}s_{N,21}} \\ &= \frac{a_{21} + a_{22}R_N}{a_{11} + a_{12}R_N}. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

と書くことができる。なお、 a_{ij} は特性行列 \mathbf{A} の行列要素である。今、 N が非常に大きい場合には、振幅反射率 R_N と R_{N+1} は同じであると考えることができよう。このことより、半無限厚結晶に対する振幅反射率は (A.29) 式において $R = R_N = R_{N+1}$ とし、 R についての二次方程式を解くことで得ることができる。つまり、解として次式を得る。

$$R = \frac{-(a_{11} - a_{22}) \pm \sqrt{4a_{12}a_{21} + (a_{11} - a_{22})^2}}{2a_{12}}. \quad (\text{A.30})$$

ここで、簡素化のため次のような変数 η を導入しよう。

$$\eta^2 = -\frac{(a_{11} - a_{22})^2}{4a_{12}a_{21}}. \quad (\text{A.31})$$

変数 η を用いると、(A.30) 式は次のようになる。

$$R = \frac{r_G}{(r_G r_{\bar{G}} \Phi_O \Phi_G)^{1/2}} \left[\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \right]. \quad (\text{A.32})$$

なお、(A.32) 式の右辺第一項目は絶対値として 1 である。次に変数 η を (A.20) 式を用いて書き下してみよう。

$$\eta = \frac{(1+iq_o)^2 - (1+iq_o)\Phi_O\Phi_G}{-2iq_o(1+iq_o)(\Phi_O\Phi_G)^{1/2}}. \quad (\text{A.33})$$

補足

さらに(A.33)式において q_0 に対する高次項(二次以上)を無視すると次のようになる。

$$\eta = \frac{2q_0 - i(1 - \Phi_o \Phi_G)}{-2q_0(\Phi_o \Phi_G)^{1/2}} \quad (\text{A.34})$$

さらに(A.22)式を用いると

$$\eta = \frac{-i\lambda(1 - \Phi_o \Phi_G) \sin \theta_o / 2\pi d - \Gamma F_o}{\Gamma F_o}. \quad (\text{A.35})$$

と書くことができる。なお、 $\Gamma = \lambda^2 r_e / \pi v$ である。また、

$$\begin{aligned} 1 - \Phi_o \Phi_G &= 1 - \exp(-4\pi i d \sin \theta_o / \lambda) \\ &\approx 1 - \left[1 - i \frac{4\pi d}{\lambda} \sin \theta_o \right] \\ &= i \frac{4\pi d}{\lambda} \sin \theta_o. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

であることと、 ΓF_o が全反射臨界角の自乗に相当することより、最終的に次のように書ける。

$$\eta = \frac{2\theta_o^2 - \theta_c^2}{\theta_c^2}. \quad (\text{A.37})$$

ここで、 θ_c は全反射臨界角であり、近似 $\sin \theta_o \approx \theta_o$ を用いている。

以上をまとめると、対称 **Bragg-case** でのすれすれ入射条件における反射係数は以下の通りである。

$$R = \eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1}, \quad \eta = \frac{2\theta_o^2 - \theta_c^2}{\theta_c^2}. \quad (\text{A.38})$$

なお全反射領域 $-1 \leq \eta \leq 1$ に対して、入射角領域は $0 \leq \theta_o \leq \theta_c$ となる。

(2) Fresnel の取扱い

物理像としては、真空-媒質界面に対して真空側から入射波が入り、真空側への反射波と媒質中への透過波の生成である。真空中波動場(E)および媒質中波動場(D)は次のように書ける。

$$\begin{aligned} E &= E_o \exp(-2\pi i \Gamma_o z) + E_m \exp(2\pi i \Gamma_o z). \\ D &= D_o \exp(-2\pi i \zeta_o z). \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

ここで、

$$\begin{aligned}\Gamma_o &= \sin \theta_o / \lambda. \\ \zeta_o &= \sqrt{\sin^2 \theta_o - 2\delta} / \lambda.\end{aligned}\tag{A.40}$$

である。なお媒質の屈折率は $n = 1 - \delta$ である。振幅反射率は境界条件より求まり、

$$R = \frac{E_m}{E_o} = \frac{\Gamma_o - \zeta_o}{\Gamma_o + \zeta_o}.\tag{A.41}$$

である。(A.41)式を(A.40)式を用いて書き下すと次のようになる。

$$\begin{aligned}R &= \frac{\sin \theta_o - \sqrt{\sin^2 \theta_o - 2\delta}}{\sin \theta_o + \sqrt{\sin^2 \theta_o - 2\delta}} \\ &= \frac{\theta_o - \sqrt{\theta_o^2 - \theta_c^2}}{\theta_o + \sqrt{\theta_o^2 - \theta_c^2}} \\ &= \frac{(\theta_o - \sqrt{\theta_o^2 - \theta_c^2})^2}{(\theta_o + \sqrt{\theta_o^2 - \theta_c^2})(\theta_o - \sqrt{\theta_o^2 - \theta_c^2})} \\ &= \frac{2\theta_o^2 - \theta_c^2}{\theta_c^2} - \frac{2\theta_o}{\theta_c^2} (\theta_o^2 - \theta_c^2)^{1/2}.\end{aligned}\tag{A.42}$$

ここで、 $\theta_c^2 = 2\delta$ とし、近似 $\sin \theta_o \approx \theta_o$ を用いた。今、次のような変数 η を導入する。

$$\eta = \frac{2\theta_o^2 - \theta_c^2}{\theta_c^2}.\tag{A.43}$$

この変数を用いて(A.42)式を整理すると、結果として次の式を得る。

$$R = \eta - \sqrt{\eta^2 - 1}\tag{A.44}$$

(A.44)式は、Darwin の理論から導出された解析式(A.38)式と同等であり、Fresnel の反射曲線と Darwin の理論による反射曲線が一致することを意味している。

A.3: Darwin の理論における吸収膜の取扱いについて

以下では Darwin の理論における吸収膜の取扱いについて述べる。これにより回折強度曲線に対する吸収膜の効果、表面再構成の効果、格子歪みの効果を一挙に取り込むことができる。本節では、まず鏡面反射条件(二波近似)の場合について述べた後、すれすれ入射条件での極端に非対称な回折条件(三波近似)の場合について述べる。

(1) 鏡面反射条件

A.1節においては、結晶の基本構造である原子層を一様媒質として取り扱った。その結果、原子層に対するX線の透過係数および鏡面反射係数は、単位胞の構造ではなく、電子濃度(つまり結晶構造因子 F_0) のみに依存することを知った。このことは、鏡面反射条件に限って、X線に対する透過および反射係数は、対象とする原子層が単結晶でも多結晶でも、あるいは非晶質でも同じであることを意味する。

上記のコンセプトを基に、吸収膜-結晶系での鏡面反射を次のように取り扱った。結晶の表面垂直方向周期を d とすると、結晶は層厚 d の原子層の集合として捉えられる。また、吸収膜も同様に、膜厚 d の原子層の集合体として扱う(図 A-4 参照)。これらの原子層に対する X 線透過係数および鏡面反射係数は A.1節で述べた通りである。ただし、吸収膜厚は d の整数倍であると仮定している。

結晶の構成要素である原子層の特性行列は次の通りである。

$$\mathbf{A} = \frac{1}{t_0 \Phi_0} \begin{bmatrix} 1 & -r_G \Phi_0 \Phi_G \\ r_G & (t_0 t_G - r_G r_G) \Phi_0 \Phi_G \end{bmatrix}. \quad (\text{A.45})$$

ここで、

$$t_0 = t_G = \frac{1}{1 + iq_0}, \quad r_G = r_G = \frac{-iq_0}{1 + iq_0}. \quad (\text{A.46})$$

$$q_0 = -\frac{\lambda r_e d}{v} \frac{F_0}{\sin \theta_0}. \quad (\text{A.47})$$

$$\Phi_0 = \exp(-\phi_0), \quad \Phi_G = \exp(-i\phi_G), \quad \phi_0 = \phi_G = \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta_0 \quad (\text{A.48})$$

であり、 λ はX線波長、 r_e は古典的電子半径、 v は単位胞体積、 F_o は結晶構造因子、 θ_o はX線の表面に対する入射角である。これに対して、吸収膜の構成要素である原子層の特性行列は次の通りである。

$$\mathbf{A}_{abs} = \frac{1}{t_{abs,O} \Phi_{abs,O}} \begin{bmatrix} 1 & -r_{abs,\bar{G}} \Phi_{abs,O} \Phi_{abs,G} \\ r_{abs,G} & (t_{abs,O} t_{abs,G} - r_{abs,G} r_{abs,\bar{G}}) \Phi_{abs,O} \Phi_{abs,G} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.49})$$

ここで、

$$t_{abs,O} = t_{abs,G} = \frac{1}{1 + iq_{abs,O}}, \quad r_{abs,G} = r_{abs,\bar{G}} = \frac{-iq_{abs,O}}{1 + iq_{abs,O}}. \quad (\text{A.50})$$

$$q_{abs,O} = \frac{\pi \chi_{abs} d}{\lambda \sin \theta_o}. \quad (\text{A.51})$$

$$\Phi_{abs,O} = \exp(-i\phi_{abs,O}), \quad \Phi_{abs,G} = \exp(-i\phi_{abs,G}), \quad \phi_{abs,O} = \phi_{abs,G} = \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta_o. \quad (\text{A.52})$$

であり、吸収膜の屈折率を $n_{abs} = 1 - \delta - i\beta$ とすると、 $\chi_{abs} = -2(\delta + i\beta)$ と書ける。

図A-4のように、結晶表面での波動振幅を (E_o, E_G) とし、吸収膜表面での波動振幅を (D_o, D_G) と仮定する。これらの関係は、吸収膜がN原子層から成る場合には次のように書ける。

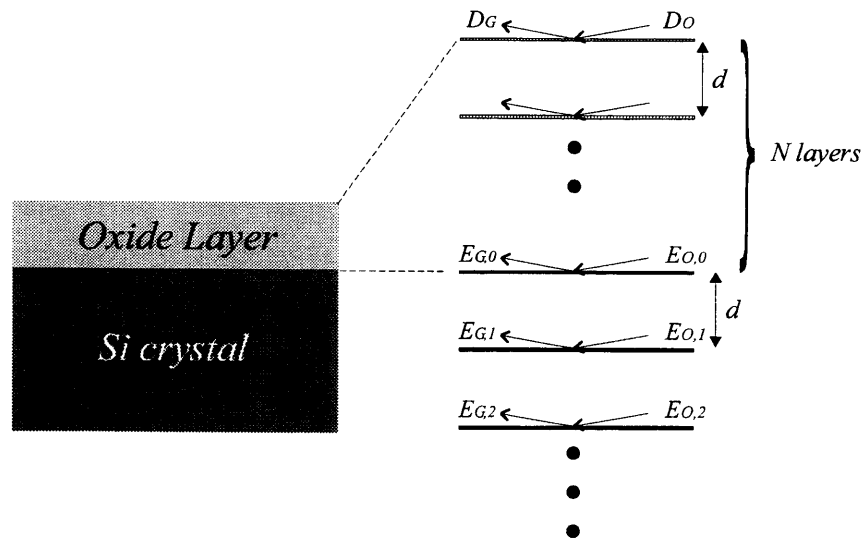


図 A-4: 酸化膜-シリコン結晶系における反射面と波動場の模式図。

$$\begin{bmatrix} D_o \\ D_G \end{bmatrix} = \mathbf{A}_{ox}^N \begin{bmatrix} E_{O,0} \\ E_{G,0} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.53})$$

$\mathbf{S}_N = \mathbf{A}_{abs}^N$ とし、行列 \mathbf{S}_N の要素を $S_{N,ij}$ などとすると、吸収膜-結晶系に対する鏡面反射係数は、

$$\frac{D_G}{D_o} = \frac{S_{N,21} + S_{N,22}R}{S_{N,11} + S_{N,12}R}. \quad (\text{A.54})$$

となることが分かる。なお、 $R (= E_{G,0} / E_{O,0})$ は結晶に対する鏡面反射係数である。

以下では、酸化膜-シリコン結晶系に対する鏡面反射強度曲線の計算例を示す。計算は Darwin 理論および拡張 Laue 理論(第二章参照)を用いて行い、その結果を比較した。計算の比較は、酸化膜の膜厚および膜密度を変えて行った。なお、酸化膜の屈折率については、次のように評価した。酸化膜構成分子を SiO_2 とすると、

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (\text{A.55})$$

$$\delta = \frac{r_e N_A}{2\pi} \frac{Z_{\text{Si}} + 2Z_{\text{Ox}}}{M_{\text{Si}} + 2M_{\text{Ox}}} \rho \lambda^2. \quad (\text{A.56})$$

$$\beta = \frac{1}{4\pi} \frac{[\mu/\rho]_{\text{Si}} M_{\text{Si}} + 2[\mu/\rho]_{\text{Ox}} M_{\text{Ox}}}{M_{\text{Si}} + 2M_{\text{Ox}}} \rho \lambda. \quad (\text{A.57})$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 Z_{Si} および Z_{Ox} はシリコンおよび酸素の原子番号、 M_{Si} および M_{Ox} はシリコンおよび酸素の原子量である。 $[\mu/\rho]_{\text{Si}}$ および $[\mu/\rho]_{\text{Ox}}$ は質量吸収係数である。また酸化膜密度を ρ としている。

図 A-5 に酸化膜密度を 2.20 g/cm^3 と仮定した場合の計算結果を示す。また図 A-6 に酸化膜密度を 2.40 g/cm^3 と仮定した場合の結果を示す。さらに図 A-7 に酸化膜密度を 2.60 g/cm^3 と仮定した場合の結果を示す。これらの図において、酸化膜厚は 5 nm から 543 nm まで変化させている。すべての膜密度において、膜厚が厚くなるにつれ鏡面反射曲線の裾野に強度振動が見られる。これは、酸化膜表面で反射された X 線と酸化膜-結晶界面で反射された X 線の干渉によるものである。振動の振幅は、酸化膜と基板の密度が異なるほど大きくなっていくことがわかる。

これらの計算結果において、Darwin 理論からの結果と拡張 Laue 理論からの結果が一致していることがわかる。

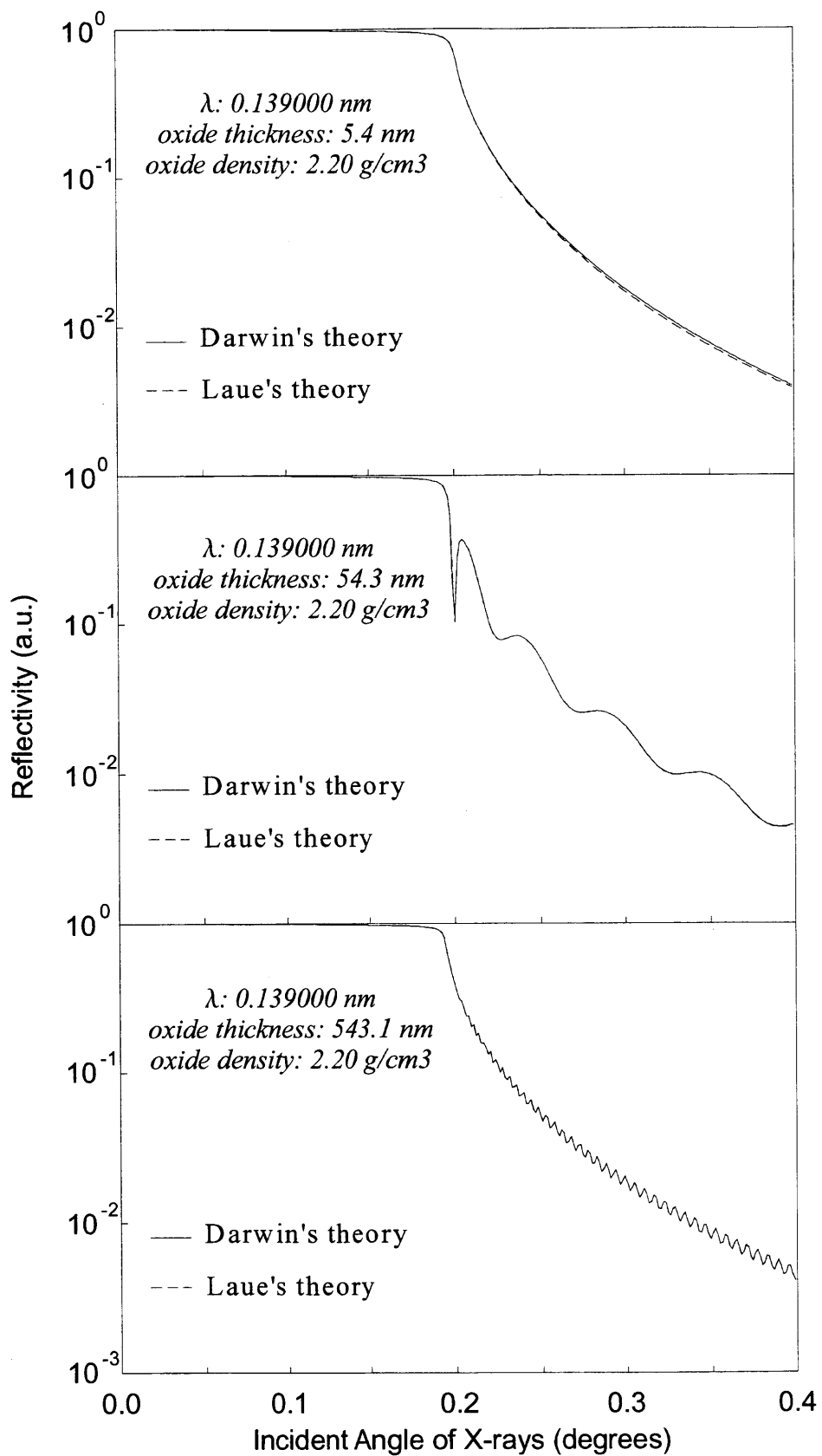


図 A-5: 酸化膜-シリコン結晶系における鏡面反射曲線。膜密度は 2.20 g/cm³。実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

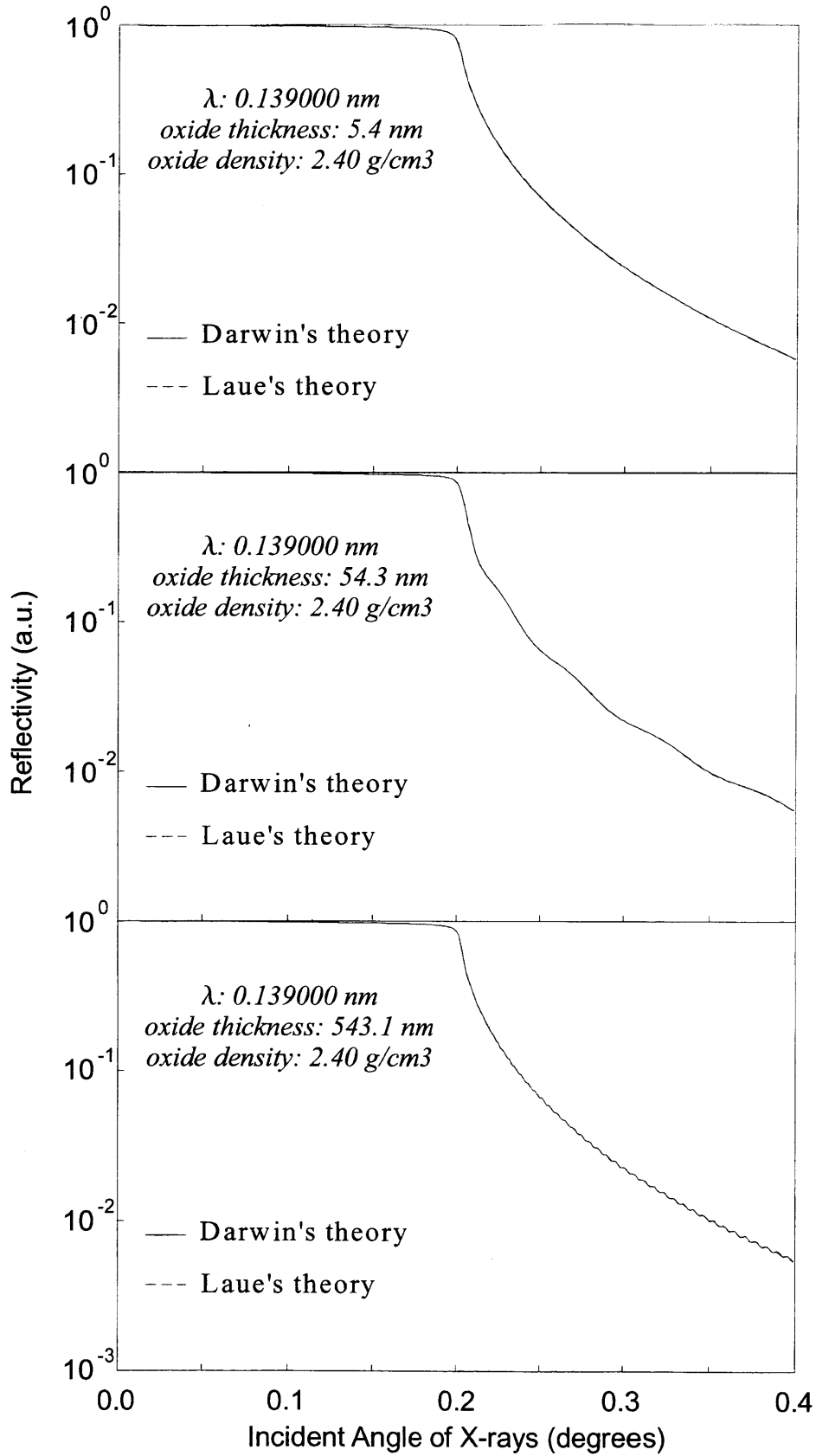


図 A-6: 酸化膜-シリコン結晶系における鏡面反射曲線。膜密度は 2.40 g/cm³。
 実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

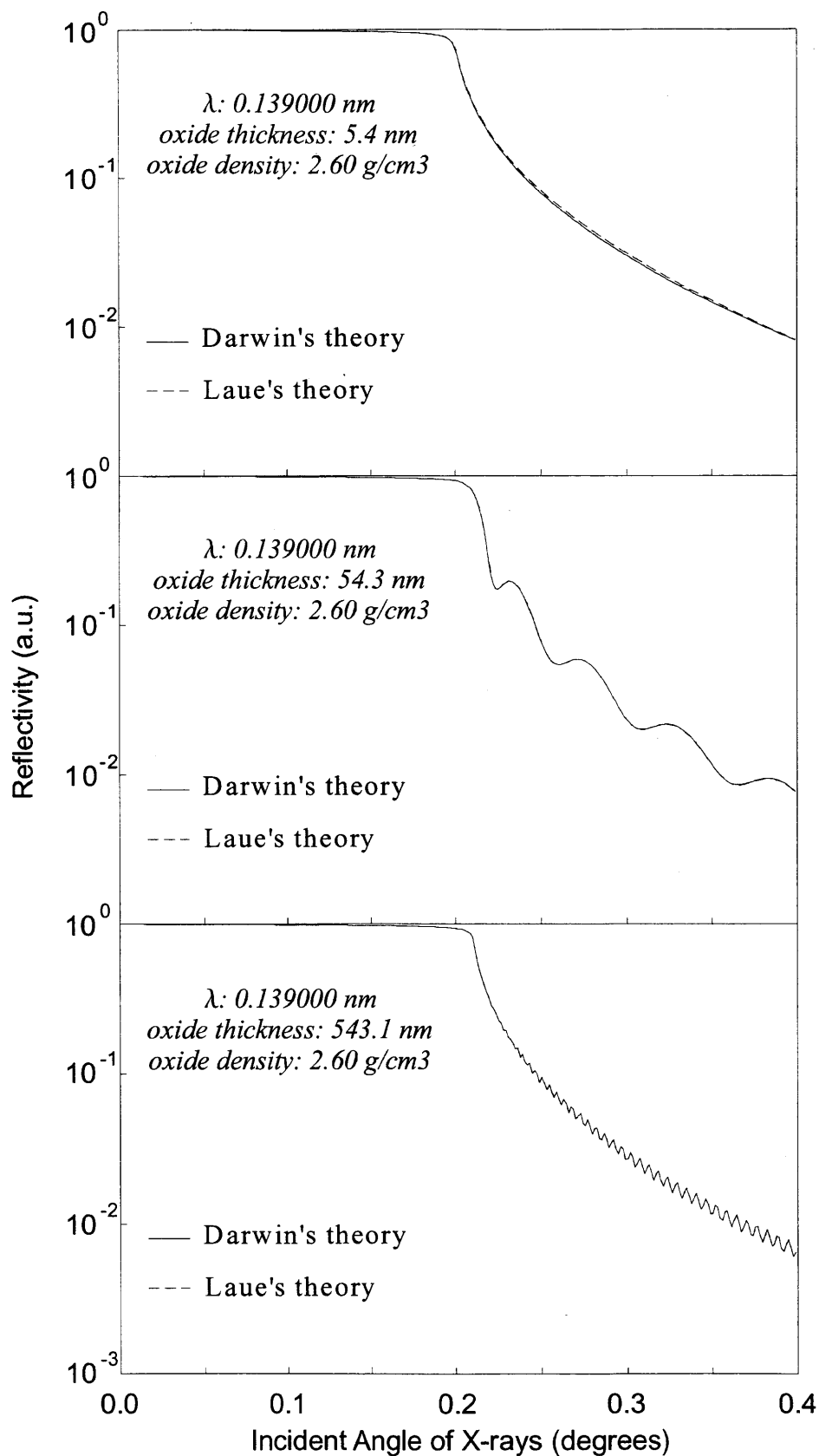


図 A-7: 酸化膜-シリコン結晶系における鏡面反射曲線。膜密度は 2.60 g/cm³。実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

(2) 極端に非対称な回折条件

極端に非対称な回折条件の場合について述べる。吸収膜の構成要素である原子層に対する透過および反射係数を図 A-8 に示した。

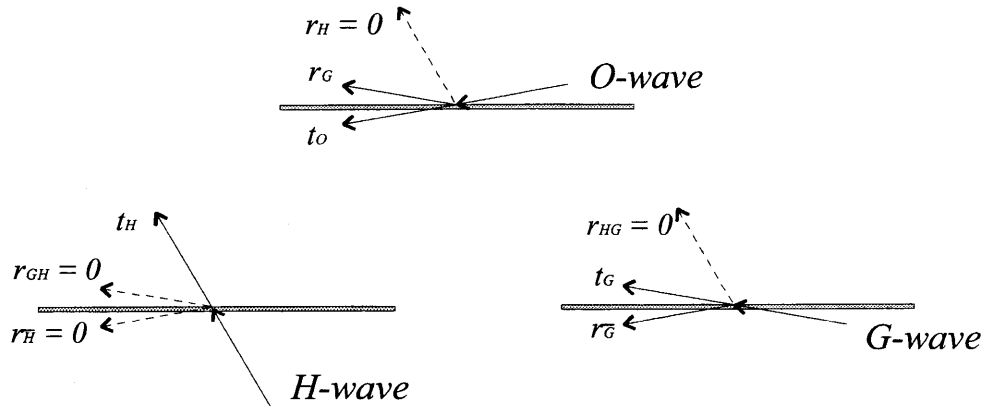


図 A-8: 吸収膜の原子層に対する X 線透過係数および反射係数。

吸収膜においては、反射係数 r_H 、 $r_{\bar{H}}$ および r_{HG} 、 r_{GH} は零であると考えられる。つまり、この原子層に対する特性行列は次のようになる。

$$\mathbf{A}_{ox} = \frac{1}{t_O \Phi_O} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -r_G \Phi_O \Phi_G \\ 0 & t_O t_H \Phi_O \Phi_H & 0 \\ r_G & 0 & (t_O t_G - r_G r_G) \Phi_O \Phi_G \end{bmatrix}. \quad (\text{A.58})$$

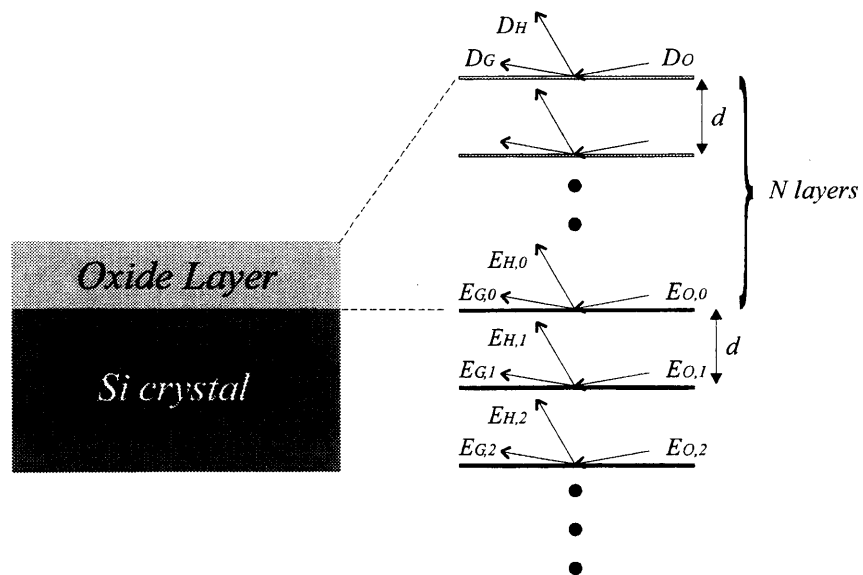


図 A-9: 酸化膜-シリコン結晶系における反射面と波動場の模式図。

補足

ここで、係数 t_o 、 t_G 、 r_G 、 $r_{\bar{G}}$ および Φ_o 、 Φ_G については、鏡面反射条件の場合に述べた通りである。係数 t_H および Φ_H については、次の通りである。

$$t_H = 1 - iq_{OH}, \quad (\text{A.59})$$

$$q_{OH} = \frac{\pi\chi_{abs}d}{\lambda \sin \theta_H}, \quad (\text{A.60})$$

$$\Phi_H = \exp(-i\phi_H), \quad \phi_H = \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta_H. \quad (\text{A.61})$$

今、酸化膜表面における波動場を (D_o, D_H, D_G) と仮定する。また、結晶表面での波動場を $(E_{o,0}, E_{H,0}, E_{G,0})$ と仮定しよう(図 A-9参照)。これらの間には、次のような関係がある。

$$\begin{aligned} D_o &= S_{N,11}E_{o,0} + S_{N,13}E_{G,0}, \\ D_H &= S_{N,22}E_{H,0}, \\ D_G &= S_{N,31}E_{o,0} + S_{N,33}E_{G,0}. \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

ここで、吸収膜は N 原子層からなり、吸収層としての特性行列は $\mathbf{S}_N = \mathbf{A}_{ox}^N$ である。また、 $S_{N,ij}$ は特性行列 \mathbf{S}_N の行列要素である。ここで特性行列要素 $S_{N,22}$ は次の通りである。

$$S_{N,22} = A_{ox,22}^N = (1 - iq_{OH})^N \Phi_H^N. \quad (\text{A.63})$$

$q_{OH} \ll 1$ である場合には、 $\exp(-iq_{OH}) \approx 1 - iq_{OH}$ と近似できるので、

$$S_{N,22} \approx \exp(-iNq_{OH}) \Phi_H^N \quad (\text{A.64})$$

と表現できる。(A.60)式を(A.64)式に代入すると次の式を得る。

$$\begin{aligned} S_{N,22} &= \exp\left(-iN \frac{\pi d}{\lambda} \frac{\chi_o}{\sin \theta_H}\right) \Phi_H^N \\ &= \exp\left[2\pi i \frac{\delta}{\lambda \sin \theta_H} Nd\right] \exp\left[-2\pi \frac{\beta}{\lambda \sin \theta_H} Nd\right] \Phi_H^N. \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

この式の導出には、吸収膜の屈折率を $n = 1 - \delta - i\beta$ とすると、 $\chi_o \approx -2(\delta + i\beta)$ となることを利用した。(A.65)式の Φ_H^N および δ を含む項は伝播波であり、 β を含む項は減衰項である。ここで、

$Nd / \sin \theta_H$ は吸収膜における回折波の行路であること、線吸収係数が $\mu = 4\pi\beta / \lambda$ であることを利用すると、

$$|S_{N,22}|^2 = \exp \left[-\mu \left(\frac{Nd}{\sin \theta_H} \right) \right] \quad (\text{A.66})$$

となる。これは、透過 X 線の吸収膜中での吸収を意味しており、吸収膜が回折波に与える影響としては、膜中での吸収効果であることがわかる。また、波動場 D_o および D_G の波動場 $E_{o,0}$ および $E_{G,0}$ との関係は、二波近似におけるそれらの関係と全く同じである。

それでは、酸化膜－シリコン結晶系における回折強度曲線計算例を示そう。結晶基板としては Si(001)面を仮定し、回折には Si 113 反射を選択した。図 A-10 に酸化膜密度を 2.20 g/cm^3 と仮定した場合の計算結果を、図 A-11 に膜密度を 2.40 g/cm^3 と仮定した場合の計算結果を、図 A-12 に膜密度を 2.60 g/cm^3 と仮定した場合の計算結果を示す。酸化膜厚は 5 nm から 543 nm まで変化させている。また、Darwin 理論での計算結果とともに、拡張 Laue 理論での計算結果も示した。Darwin 理論での結果は拡張 Laue 理論からの結果と一致しており、Darwin 理論においても吸収膜の効果を取り込めることが確認できた。

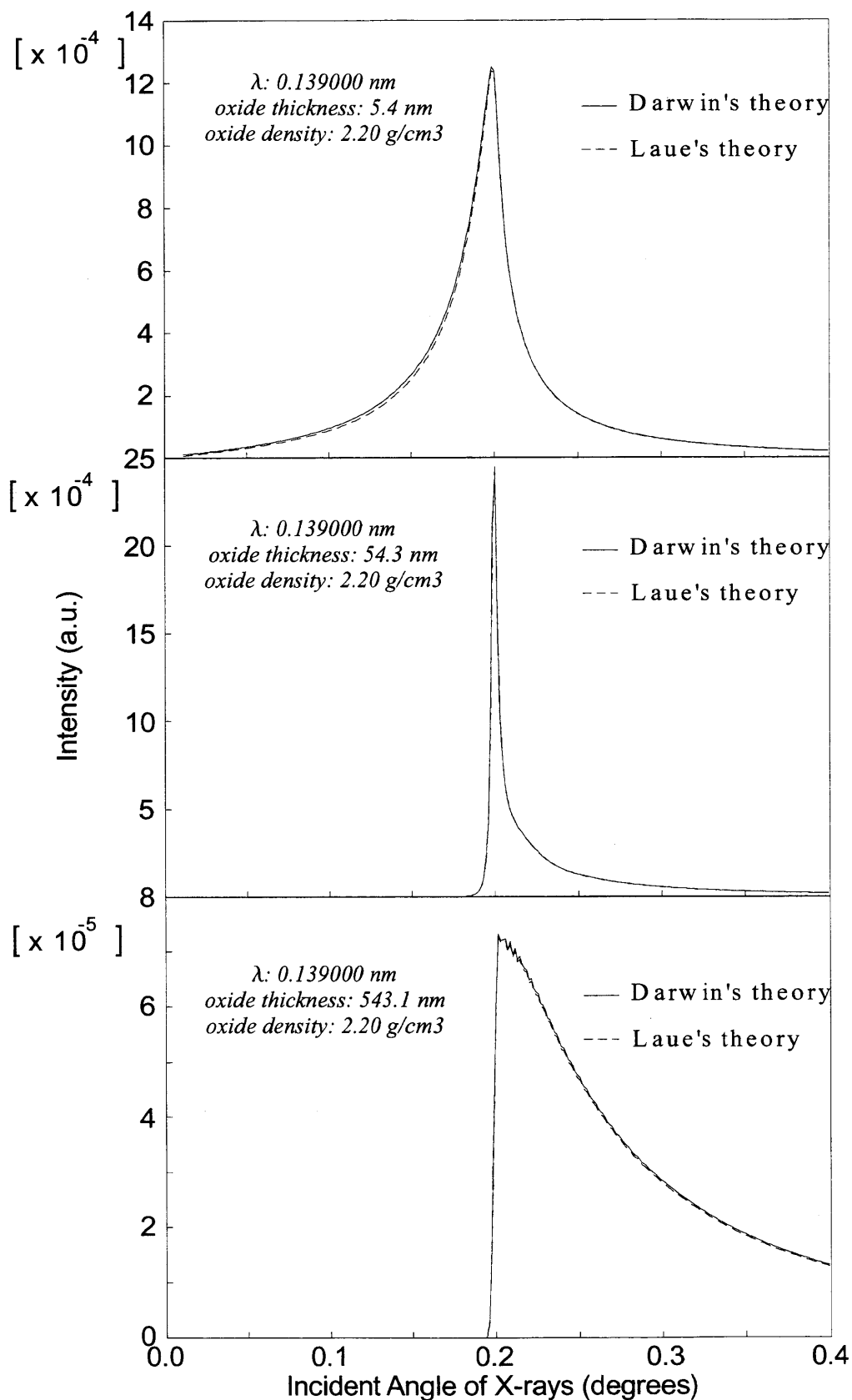


図 A-10: 酸化膜-シリコン結晶系における Si 113 反射強度曲線。膜密度は 2.20 g/cm^3 。

実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

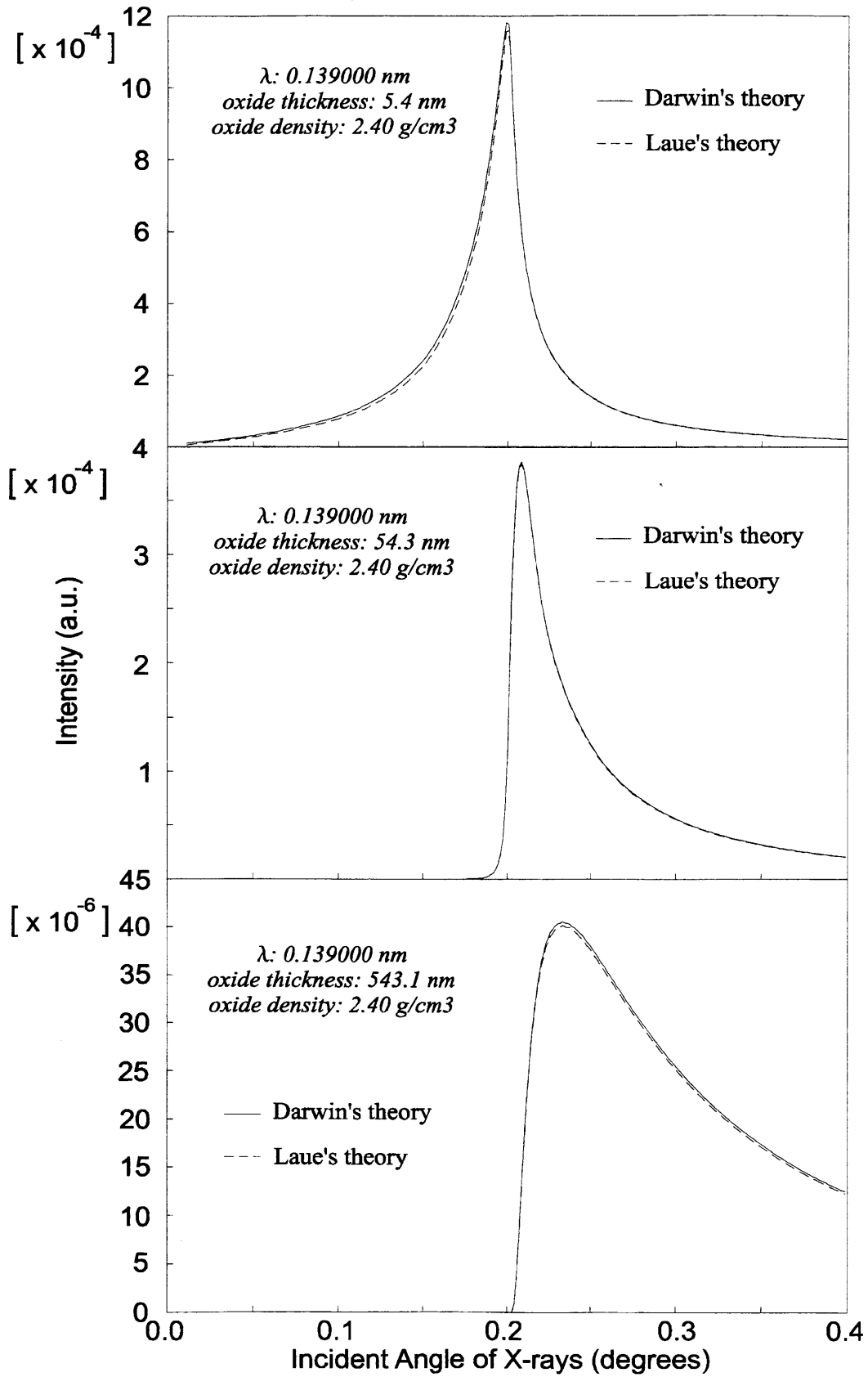


図 A-11: 酸化膜-シリコン結晶系における Si 113 反射強度曲線。膜密度は 2.40 g/cm³。
 実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

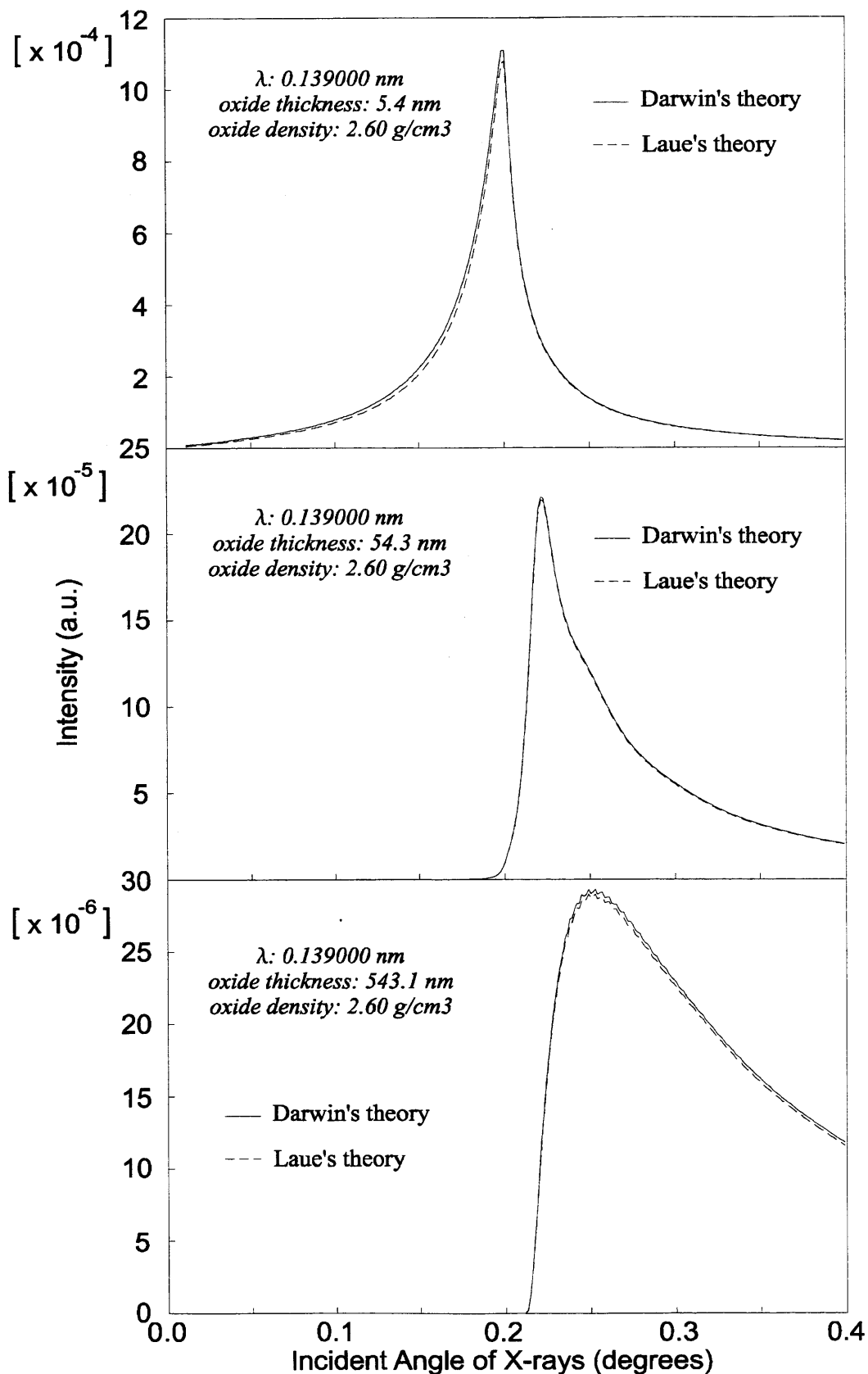


図 A-12: 酸化膜-シリコン結晶系における Si 113 反射強度曲線。膜密度は 2.60 g/cm^3 。

実線は Darwin の理論での計算結果。破線は拡張 Laue 理論での計算結果。

謝辞

名古屋大学工学研究科 一宮彪彦教授には、研究全般についてご指導頂きました。また日常的な面でも多くのご支援を頂きました。ここに深く感謝の意をささげます。名古屋大学工学研究科 坂 公恭教授には、本論文を査読していただくと共に、有益なご助言を頂きました。深く感謝致します。また名古屋大学工学研究科 秋本晃一助教授には、X 線回折における理論および実験について懇切丁寧にご指導頂きました。厚く厚く感謝致します。名古屋大学工学研究科 中原 仁先生には、研究をまとめるに当たり多くの有益なコメントおよびアドバイスを頂きました。心より感謝致します。大同工業大学 堀尾 吉巳助教授、関西学院大学 高橋 功助教授には励ましのお言葉を頂きました。心より感謝致します。

動力学的回折理論および実験においては、東京大学物性研究所 高橋敏男助教授にも厚いご指導を頂きました。深く感謝致します。また同研究所 中谷 信一郎先生、矢代 航博士、田尻 寛男氏にもお世話になりました。深く感謝致します。

本研究における実験は全て、高エネルギー物理学研究機構放射光実験施設ビームライン15Cにおいて行われました。放射光実験施設 平野馨一先生、張 少威先生始めスタッフの皆様に深く感謝致します。

本研究の一部は、日本電気(株) 谷川 明男氏、宇宙科学研究所 廣瀬 和之先生との共同研究として行われました。お二方には有益なコメントを頂きました。この場を借りて感謝の意をささげます。

また実験を手伝って頂いた、名古屋大学工学研究科(当時) 石川雄也氏を始め名古屋大学工学研究科一宮研究室の皆様に感謝致します。

最後に、常日頃から研究生活を支えてくれた、妻 頼子、父 良二、母 廣子に感謝の意をささげます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 岸野 正剛:東京大学工学部博士論文(1972)
- [2] S. Kishino, and K. Kohra, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 551.
- [3] 木村 滋:名古屋大学工学研究科博士論文(1994)
- [4] S. Kimura, and J. Harada, *Acta Cryst. A* 50 (1994) 337.
- [5] E. Hasegawa, A. Ishitani, K. Akimoto, M. Tsukiji, and N. Ohta,
J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 273.
- [6] T. Takahashi, and S. Nakatani, *Surf. Sci.* 326 (1995) 347.
- [7] W. Yashiro, Y. Ito, M. Takahasi, and T. Takahashi, *Surf. Sci.* 490 (2001) 394.
- [8] K. Akimoto, T. Emoto, A. Ichimiya, *Surf. Rev. Lett.* 6 (1999) 963.
- [9] T. Emoto, Y. Ishikawa, K. Akimoto, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* 493 (2001) 221.
- [10] T. Emoto, K. Akimoto, and A. Ichimiya, *J. Synchrotron Rad.* 5 (1998) 964.
- [11] T. Emoto, K. Akimoto, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* 438 (1999) 107.
- [12] T. Emoto, Y. Ishikawa, K. Akimoto, A. Ichimiya, and A. Tanikawa,
Thin Solid Films 369 (2000) 281.
- [13] T. Emoto, K. Akimoto, A. Ichimiya, and K. Hirose, *Appl. Surf. Sci.* to be published.
- [14] B. W. Batterman, and H. Cole, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 681.
- [15] C. G Darwin, *Philos. Mag.* 27 (1914) 315.
- [16] C. G Darwin, *Philos. Mag.* 27 (1914) 675.
- [17] D. Taupin, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 87 (1964) 469.
- [18] S. Takagi, *Acta Cryst.* 15 (1962) 1311.
- [19] S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 26 (1969) 1239.
- [20] T. Kitano, S. Kimura, and T. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 177.
- [21] S. Kimura, J. Mizuki, J. Matsui, and T. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2604.

- [22] D. J. Eaglesham, and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1943.
- [23] A.A. Williams, J. M. C. Thornton, J. E. Macdonald, R. G. van Silfhout, J. F. van der Veen, M. S. Finney, A. D. Johnson, and C. Norris, Phys. Rev. B 43 (1991) 5001.
- [24] A. J. Steinfort, P. M. L. O. Scholte, A. Ettema, F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landemark, D. -M. Smilgies, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, L. Seehofer, and R. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2009.
- [25] G. Wedler, J. Walz, T. Hesjedal, E. Chilla, and R. Koch, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2382.
- [26] H. -J. Gossman, J. C. Bean, L. C. Feldman, E. G. McRae, and I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1106.
- [27] I. K. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1966.
- [28] F. K. Men, W. E. Packard, and M. B. Webb, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2469.
- [29] H. Tamura, K. Nishii, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Sci. 357-358 (1996) 576.
- [30] R. D. Meade, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1404.
- [31] R. E. Martinez, W. M. Augustyniak, and J. A. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1035.
- [32] K. Rao, and R. E. Martinez, and J. A. Golovchenko, Surf. Sci. 277 (1992) 323.
- [33] A. J. Schell-Sorokin, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1039.
- [34] A. Ichimiya, Surf. Sci. 192 (1987) L893.
- [35] H. Huang, S. Y. Tong, W. E. Packard, and M. B. Webb, Phys. Lett. A 130 (1988) 166.
- [36] I. K. Robinson, and E. Vlieg, Surf. Sci. 261 (1992) 123.
- [37] R. D. Meade, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 40 (1989) 3905.
- [38] G. X. Qian, and D. J. Chadi, Phys. Rev. B 35 (1987) 1288.
- [39] T. Hanada, H. Daimon, and S. Ino, Phys. Rev. B 51 (1995) 13320.
- [40] H. Huang, S. Y. Tong, W. S. Yang, H. D. Shin, and F. Jona, Phys. Rev. B 42 (1990) 7483.

- [41] T. Takahashi, and S. Nakatani, Surf. Sci. 282 (1993) 17.
- [42] A. Ichimiya, S. Kohmoto, T. Fujii, Y. Horio, Appl. Surf. Sci. 41/42 (1989) 82.
- [43] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, Surf. Sci. 164 (1985) 367.
- [44] 石川 雄也:名古屋大学工学研究科修士論文(2000)
- [45] H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, and S. Hasegawa, Surf. Sci. 429 (1999) L509.
- [46] E. Vlieg, A. W. Denier van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. Macdonald, and C. Norris, Surf. Sci. 209 (1989) 100.
- [47] S. M. Goodnick, D. K. Ferry, C. W. Wilmsen, Z. Liliental, D. Fathy, O. L. Krivanck, Phys. Rev. B 32 (1985) 8171.
- [48] R. Haight, and L. C. Feldman, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4884.
- [49] W. Braun, and H. Kuhlenbeck, Surf. Sci. 180 (1987) 279.
- [50] T. Hattori, Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 156.
- [51] K. Hirose, H. Nohira, T. Koike, K. Skakano, and T. Hattori, Phys. Rev. B 59 (1999) 5617.
- [52] T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi, and J. Harada, J. Crystal Growth 166 (1996) 786.
- [53] N. Awaji, Y. Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki, and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1013.
- [54] N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki, and S. Komiya, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) 221.
- [55] T. Kitano, E. Hasegawa, M. Tsukiji, K. Akimoto, S. Kimura, S. Saito, and K. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1581.
- [56] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, L. P. B  r  , C. Schneider, J. Gyulai, and H. Ryssel, Thin Solid Films, 313-314 (1998) 259.
- [57] T. Kamiya, K. Nakahata, A. Miida, C. M. Fortmann, and I. Shimizu,

- Thin Solid Films, 337 (1999) 18.
- [58] S. Higashi, N. Ando, K. Kamisako, and T. Sameshima, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 731.
- [59] M. Miyasaka, W. Itoh, T. Komatsu, I. Yudasaka, and H. Ohshima,
Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 444.
- [60] A. Tanikawa, and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5759.
- [61] J. Camassel, L. A. Falkovsky, and N. Planes, Phys. Rev. B 63 (2000) 035309.
- [62] K. Hirose, T. Saitoh, A. Hanta, and M. Uda, Surf. Sci. 433-435 (1999) 581.
- [63] K. Hirose, A. Hanta, and M. Uda, Appl. Surf. Sci. 162-163 (2000) 25.
- [64] K. Murano, and K. Ueda, Surf. Sci. 357-358 (1996) 910.
- [65] K. Ueda, T. Ushirosako, and M. Yoshimura, Thin Solid Films 343-344 (1999) 612.
- [66] K. Ueda, K. Ishikawa, and M. Yoshimura, Appl. Surf. Sci. 159-160 (2000) 201.
- [67] T. Fujino, T. Fuse, J. –T. Ryu, K. Inudzuka, T. Nakano, K. Goto, Y. Yamazaki,
M. Katayama, and K. Oura, Thin Solid Films 369 (2000) 25.
- [68] D. Dental, J. L. Bischoff, T. Angot, and L. Kubler, Surf. Sci. 402-404 (1998) 211.
- [69] F. P. Leisenberger, H. Öfner, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Surf. Sci. 383 (1997) 25.
- [70] J. –T. Ryu, K. Kui, K. Noda, M. Katayama, and K. Oura, Surf. Sci. 401 (1998) L425.
- [71] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, and J. W. Mayer, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 924.
- [72] N. W. Cheng, and J. W. Mayer, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 671.
- [73] Y. –J. Chang, and J. L. Erskine, Phys. Rev. B 26 (1982) 4766.
- [74] V. Hinkel, L. Sorba, H. Haak, K. Horn, and W. Braun, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1257.
- [75] M. Yoshida, and K. Furusho, Jpn. J. Appl. Phys. 3 (1964) 521.
- [76] H. P. Bonzel, Phys. Status Solidi 20 (1967) 493.