

氏名	前山智 <small>まえ やま さとし</small>
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成10年1月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和49年3月 大阪大学大学院工学研究科冶金学専攻修士課程 修了
学位論文題目	軟X線分光法による硫黄終端化GaAs表面に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 宇田川康夫 東北大学教授 渡辺 誠 東北大学教授 梶谷 剛

論文内容要旨

第1章 序論

GaAsは代表的なⅢ-V族化合物半導体であり、電子移動度がシリコンよりも高速であるため、超高速電子デバイス材料として用いられている。しかしながら、GaAsのLSIはシリコンLSIに比べ実用化面では大きく立ち遅れている。その一つの要因は、シリコンにおける熱酸化膜に匹敵するような絶縁保護膜が存在せず、GaAsの表面安定化法が確立していない点にある。そこで絶縁保護膜に代わる有効な表面安定化法として検討されているのが、硫化物溶液を用いた表面未結合手の硫黄終端化処理である。この硫黄終端化GaAs表面では、理論計算から予想されたS-Ga結合の存在が放射光真空紫外線励起の光電子分光法によって見出されているが、平均的な表面構造は解析されていない。測定対象である硫黄のK吸収端が軟X線領域に属しているために、通常のX線源では硫黄K殻電子を効率的に励起することが困難であったからである。

本研究の目的は、放射光利用軟X線分光法によってGaAs表面に吸着した硫黄原子を多角的に分析・解析し、VI族元素による化合物半導体表面安定化機構を考察する上で基礎となる、硫黄終端化GaAs表面の化学結合状態と表面構造を総合的に解明することである。そのために、軟X線分光法の三手法、軟X線光電子分光法、軟X線定在波法、硫黄K吸収端X線吸収端微細構造により、吸着硫黄原子の化学結合状態、吸着位置、局所構造を解析した。

第2章 放射光利用軟X線分光法

過硫化アンモニウム溶液処理によって硫黄終端化したGaAs(111)A、(111)B、(100)面試料を対象として、軟X線光電子分光法、軟X線定在波法、硫黄K吸収端X線吸収微細構造の測定実験を系統的に行った。これらの実験には、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光研究施設(フォトン・ファクトリー)の固体表面分析用軟X線ビームライン(BL-1A)において、InSb二結晶分光で得られる硫黄K吸収端領域の軟X線単色光を励起光とし、真空ゴニオメータを備えた軟X線分光測定装置を使用した。

軟X線光電子分光法では、通常のX線光電子分光によっては励起できない硫黄1s内殻準位の光電子スペクトルを測定できる。この硫黄1s光電子スペクトルはシングルピークであるので、 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ 準位のダブルピークとなる硫黄2p光電子スペクトルとの整合性を調べることにより、硫黄終端化GaAs表面における硫黄原子の化学結合状態をより正確に同定できる。

真空ゴニオメータを用いた角度走査モードの軟X線定在波実験では、入射軟X線のエネルギーを硫黄K吸収端近傍に設定できるので、吸着硫黄からの定在波励起蛍光X線強度プロファイルを測定できる。このプロファイルに理論式をフィッティングすることにより、吸着硫黄の位置と分布に関するパラメータを決定できる。特に、二つの異なる反射面を

用いて測定を行えば、三角測量法の原理によって吸着位置が三次元的に求まる。

硫黄K吸収端X線吸収微細構造の測定では、吸収端近傍のXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)形状より硫黄の化学状態に関する情報が得られ、軟X線光電子分光の測定結果を補完することができる。また、吸収端よりも高エネルギー側のEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)のフーリエ変換より動径構造関数を求め、フーリエフィルタリングにより最近接原子に起因したEXAFSを抽出すれば、理論式のフィッティングによって吸着硫黄から最近接原子までの距離と配位数を直接決めることができる。

第3章 軟X線光電子分光法による吸着硫黄の化学結合状態解析

過硫化アンモニウム溶液処理したGaAs(111)A、(111)B、(100)面試料とそれらを真空熱処理した後の硫黄1s光電子スペクトルを、2700eVの単色軟X線を励起光として角度積分半球型電子分析器で測定した。また、比較のために過硫化アンモニウム溶液処理したInP(100)試料についても同様に測定した。

過硫化アンモニウム溶液処理後の硫黄1s光電子スペクトルには、結合エネルギーが2471eVの領域に主ピークが、さらに7eV程度高結合エネルギー側にS-O結合に相当する小ピークが観測された。この主ピークは、S-Ga、S-As、S-S結合の三つの化学状態に対応したピークに分離できたが、真空熱処理後のスペクトルには、S-Ga結合に対応する単一ピークのみが観測され、他の硫黄化学状態は消失した。

過硫化アンモニウム溶液処理後のGaAs表面において、硫黄原子はS-Ga、S-As、S-S、S-O結合の四つの化学結合状態で存在する。しかし、これらは混在しているのではなく、過硫化アンモニウム溶液処理後の純水洗浄や真空中放置によりS-SおよびS-O結合だけでなくS-As結合もS-Ga結合に対する存在比が低下することから、S-Ga結合はGaAs最表面層に、S-As結合はGaAs表面を覆う過剰硫黄層に存在している確率が高いと考えられる。過硫化アンモニウム溶液処理したGaAsを真空中で熱処理すると、熱力学的に安定なS-Ga結合によってaAs表面は終端化される。この終端化には、過硫化アンモニウム溶液処理後の純水洗浄だけでは不十分であり、真空熱処理が不可欠である。過硫化アンモニウム溶液処理後のInP表面はS-In結合によって殆ど終端化されているが、それでも終端化の完成には真空熱処理が必要である。

第4章 軟X線定在波法による硫黄吸着位置の解析

過硫化アンモニウム溶液処理後に真空熱処理によって硫黄終端化したGaAs(111)A、(111)B、(100)面試料を対象として、入射線には硫黄K吸収端直上のエネルギー(2475eV)を持つ単色軟X線を用い、GaAs結晶の(111)と(11 $\bar{1}$)面における反射条件において、角度走査モードで軟X線定在波励起硫黄K α 蛍光X線プロファイルを測定した。そして、これらの測定データを解析して、(111)と(11 $\bar{1}$)反射面から硫黄原子までの垂直距離と硫黄原子がその位置に存在する割合を求めた。また、硫黄終端化InP(100)試料では、定在波励起硫黄1s光電子プロファイルを測定して同様に解析した。

GaAs(111)と(11 $\bar{1}$)反射面からの垂直距離に基づく三角測量によれば、GaAs(111)A表面では表面第一層Ga原子の真上である1配位Ga結合位置に、GaAs(111)B表面では表面第一層As原子の置換位置である3配位Ga結合位置に、GaAs(100)表面では表面第一層Ga原子の架橋位置である2配位Ga結合位置に、硫黄原子が規則的に吸着している。これらの表面におけるS-Ga結合距離は、GaAs結晶の表面緩和がないと仮定すれば、反射面からの硫黄原子面まで垂直距離より2.23、2.46、2.30Åと計算される。これらの結果は、第一原理に基づく理論計算より予想された硫黄吸着位置および結合距離とほぼ対応している。また、GaAs(100)表面の架橋位置に存在する硫黄原子は対称ダイマーを形成すると予想されたが、解析から求められた硫黄原子の存在割合から判断する限りにおいては、硫黄ダイマーの形成は認められない。

硫黄終端化InP(100)表面における硫黄原子も表面第一層In原子の架橋位置である2配位結合位置に存在しているが、架橋位置は隣原子の置換位置と等価であり、GaAs表面よりもさらに規則的に配列している。

第5章 硫黄K吸収端X線吸収微細構造による吸着硫黄の状態分析ならびに局所構造解析

入射軟X線エネルギーを走査して硫黄K α 蛍光X線収量法により、過硫化アンモニウム溶液処理したGaAs(111)A、(111)B、(100)面試料の硫黄K吸収端XANESと、それらの試料を真空熱処理して表面を硫黄終端化した後の硫黄K

吸収端 XANES と EXAFS を測定した。また、硫黄終端化 GaAs(111)A、B 試料では、それらの表面に SrF₂ 絶縁物層をエピタキシャル成長させた場合の硫黄 K 吸収端 XANES も測定した。

過硫化アンモニウム溶液処理後の硫黄 K 吸収端 XANES には、非酸化状態の XANES とそれよりも高エネルギー側に位置する酸化状態の XANES が重畳しており、後者は硫酸イオン状態であると同定された。真空熱処理後は、硫酸イオン状態の XANES が消失し、S-Ga 結合に対応した XANES のみとなるが、GaAs(111)A、(111)B、(100) 表面における Ga 配位数の違いを示唆する吸収端ピーク形状の差異が観測された。真空熱処理による XANES の変化は、硫黄 1s 光電子スペクトルの変化と良く一致している。また、SrF₂ 層成長後の XANES は、SrF₂ 層と GaAs(111)A 面、(111)B 面との界面で硫黄の存在状態が異なることを示唆した。

硫黄 K 吸収端 EXAFS の解析によって得られた吸着硫黄原子から最近接 Ga 原子までの距離は、GaAs(111)A、(111)B、(100) 表面において 2.27 Å、2.34 Å、2.31 Å であり、GaAs 面方位に対する S-Ga 結合距離の傾向は理論計算結果と対応している。軟 X 線定在波解析結果から推定した結合長と比較すると、GaAs(111)A、(100) 表面ではほぼ一致しているが、GaAs(111)B 表面では約 0.1 Å 短い結合長が得られている。この差は GaAs 表面緩和によって説明できる。EXAFS 解析により得られた Ga 配位数の相対比は 1.5 : 3.0 : 2.0 であり、GaAs(111)A、(111)B、(100) 表面における硫黄吸着位置から予想される Ga 配位数を裏付けている。但し、過硫化アンモニウム溶液のエッチング作用による GaAs 表面のミクロな荒れが影響して Ga 配位数の偏光依存性は明確ではない。

第 6 章 総括

放射光を利用した軟 X 線光電子分光法、軟 X 線定在波法、硫黄 K 吸収端 X 線吸収微細構造により、GaAs(111)A、(111)B、(100) 表面における吸着硫黄原子の化学結合状態、吸着位置、最近接 Ga 原子との結合距離、Ga 配位数に関する知見が得られ、硫黄終端化 GaAs 表面構造がほぼ解明された。吸着硫黄原子は、GaAs(111)A 表面では表面第一層 Ga 原子の真上 1 配位 Ga 結合位置に、GaAs(111)B 表面では表面第一層 As 原子の置換 3 配位 Ga 結合位置に、GaAs(100) 表面では表面第一層 Ga 原子の架橋 2 配位 Ga 結合位置に存在することにより、表面未結合手を終端化して GaAs 表面を安定化させていると結論付けられる。

今後の課題としては、硫化物溶液による湿式処理よりも平坦で均一性に優れた硫黄終端化表面が得られると期待される乾式硫黄処理表面の構造解析、硫黄終端化表面に化合物半導体層、絶縁物層、金属層などを成長させた時に形成される界面硫黄原子層に関する系統的解析、第三世代放射光リングで得られる高輝度な放射光軟 X 線を利用した高分解能で高精度な硫黄終端化表面の構造解析が挙げられる。

審査結果の要旨

GaAsなどのⅢV族化合物半導体は電子デバイス材料として潜在的にはシリコンより優れた特性を保持しているが、その実用化には様々な障害がある。その最大のものは表面準位の存在であり、それを克服するために様々な表面安定化法が検討されている。本論文は湿式の表面安定化法の代表的なものである過硫化アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_x]$ 溶液処理による硫黄終端化の表面構造と電子状態を光電子分光法、軟X線定在波法、X線吸収微細構造解析(XAFS)など各種の軟X線分光法によって研究したものである。いずれも放射光施設(フォトンファクトリー)において自ら建設に携わったビームライン(BL-1A)において行った。

第1章は序論である。第2章では放射光を使った軟X線分光法の特徴と実験装置、解析法について概説している。

第3章では軟X線光電子スペクトルを利用して過硫化アンモニウム溶液処理後の(111)A、(111)B、(100)などの種々の面の表面硫黄の結合状態の変化を追跡し、純水洗浄、真空熱処理によって硫黄は表面Gaと結合していることを結論した。

第4章では前章での結論を踏まえ、軟X線定在波法によって各面での表面Gaと結合した硫黄の幾何学的位置について検討し、面によって真上(配位数1)、置換(3)、架橋(2)と異なっていることを見出し、またS-Ga結合距離についても検討した。

第5章では硫黄K吸収端X線吸収微細構造から過硫化アンモニウム溶液処理、真空熱処理による結合状態の変化を検討すると共にS-Ga結合距離を求めた。それぞれ第3、4章の結果と対応しているが、(111)B面でのS-Ga距離に関しては定在波法による結果と有意の差が認められ、その原因について考察を行っている。

第6章は総括であり、付録として本研究に利用した固体表面分析用軟X線ビームラインの詳細が述べられている。

以上、本論文では各種の軟X線分光法を駆使してGaAsの硫黄による表面安定化の機構と構造について明らかにしたもので、今後の化合物半導体の実用に向けて寄与する所が大である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。