

氏 名	廣 瀬 文 彦
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	シラン・ガスソース MBE 法に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 宮本 信雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮本 信雄      東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 佐藤 徳芳      東北大学助教授 末光 眞希

## 論 文 内 容 要 旨

半導体デバイスの微細化や高集積化に伴い、より低温で高品質なプロセスが望まれている。Si エピタキシー技術においても同様で、最近では量子デバイス形成や超高速デバイス作成の立場から、その膜厚の平坦性の制御においても原子スケールでの精度が求められるようになった。

GSMBE (Gas-Source Molecular Beam Epitaxy) 法は高品質かつ高精度な低温 Si エピタキシー技術としてここ数年熱心に研究されている。GSMBE は原料分子を超高真空中で基板に照射することによって行われるエピタキシーである。従ってプロセス中の不純物混入が少なく、低温で高品質なエピタキシーが可能であり、また成長速度の制御も容易である。さらに、成長が原料分子と基板表面との化学反応によって進むため、選択成長も可能である。こうした優れた特長を有する GSMBE であるが、その成長機構は殆ど理解されておらず、プロセスの不安定性や低温での成長速度の低下に悩まされているのが現状である。

本研究は、こうした問題点を解決し Si エピタキシーのさらなる低温高品質化と高精度化を目指して、シランを用いた GSMBE の成長機構の研究を行ったものである。

本論文は次の 7 章で構成される。

第 1 章 序論

第 2 章 成長装置作用および結晶表面観察

第 3 章 シラン GSMBE

第 4 章 シラン GSMBE の成長機構

## 第5章 シラン GSMBE における成長化学反応機構

## 第6章 シランを用いた原子層エピタキシー

## 第7章 結論

第1章では本研究の背景と目的を述べ、本論文の構成と概要を示す。

第2章では本研究で開発された実験装置および評価手法について述べている。

本研究の本論は第3, 4, 5, 6章で記され、第7章では本研究で得られた成果がまとめられている。以下、研究の本論について概説する。

研究の第1段階として GSMBE 法による低温で高品位な Si エピタキシーを実現することを目的として研究を進め、これを第3章に記した。Si エピタキシーの低温高品質化を進めるには、プロセス中の不純物混入を抑制することが重要である。本研究ではプロセス装置にアルミ超高真空技術を応用することで、 $10^{-10}$ Torr 台の清浄なプロセス雰囲気を実現した。その結果、500°Cでの低温高品質成長、良好な選択性、また良好な再現性を実現した。さらに、この低温高品質を実現するためには、系を超高真空化して不純物混入を最小にすることが重要であることを実証した。

研究の第2段階は、シラン GSMBE の成長機構を明らかにすることを目的として行った研究である。この内容を4章および5章に記した。

4章では、成長速度の基板温度依存性を詳細に調べ、成長の律速要因を考察している。図1に Si 成長速度の基板温度依存性のアレニウスプロットを示す。この図から、シラン GSMBE による Si 成長は600°C以上の高温とそれ以下の低温では異なる化学反応に律速されると考えられる。この2領域について、本研究で新たに開発したエピタキシー急速凍結脱離法によって成長中の基板表面の水素被覆量を求め、それぞれの領域の成長の律速要因を明らかにした。その結果、高温領域では水素被覆率が0に、低温領域では成長温度が下がるにしたがって水素被覆が増加することが明らかになった。これらの現象について、シラン分子は Si 表面に吸着する際にシラン分子中の水素の同時吸着を伴い、高温ではこの吸着水素が瞬時に脱離してしまうのに対して、低温では吸着水素が長時間表面に滞在するため水素被覆が発生すると考えられる。この考えから、低温では水素脱離率速状態となっていると結論づけた。一方、高温では表面被覆水素が存在せず成長はシラン分子の Si 表面への吸着反応に律速されると考えた。

5章では、この高温と低温のそれぞれの律速反応であるシラン吸着反応と水素脱離反応について研究を進め化学反応形を決定するに至る経過が記されている。シラン吸着反応は、シラン室温飽和吸着 Si(100) 表面の表面原子形態の観察と飽和吸着過程の解析により決定された。また、水素脱離過程については、シラン飽和吸着表面からの昇温脱離スペクトル解析によりその反応形を決定した。本研究では、決定した化学反応式をもとにシラン GSMBE の成長反応モデルを構築した。これを基に Si 成長速度と表面水素被覆律の基板温度依存性を計算し、実測値と比較を行った。その結果を図2に示す。計算結果は成長速度および水素被覆率を共によく再現でき、またこのときの化学反応定数も過去の報告や実験結果とよく一致した。従来、Si 成長速度の温度依存性を示す理論モデルはラングミュア型吸着理論を代表として数多くあったが、このように圧力依存性、水素被覆率をすべて統一的に説明できるモデルは本研究によるものが初めてである。

本研究で行った成長機構に関する研究結果から、シランは Si 表面に対して飽和吸着特性を有することが明らかになった。本研究の第 3 段階は、この特性を利用して Si の原子層エピタキシーを実現したことである。この内容を 6 章に記した。

原子層エピタキシーは、その原理上、原料分子の基板表面への飽和吸着プロセスとその飽和吸着表面の再活性化プロセスから成る。シランの飽和特性については、シランは Si (100) 表面に対し 8000 L 以上で飽和することが本研究で明らかになった。本実験では飽和吸着プロセスとしてシランを室温で 60000 L 照射した。表面の再活性化プロセスとしての表面水素除去は、基板を 700℃ まで 6.2℃/S の速度で昇温した。この吸着と脱離を繰り返しエピタキシーの進む様子を反射高速電子線回析法で観察したところ、1 回の吸着脱離プロセスで 1/3~1/4 ML を単位とするエピタキシーが形成できることが明らかになった。従来の 1 ML を単位とするプロセスに比べ遥かに精度の高いサブモノレイヤーを単位とするエピタキシーが本実験の原子層エピタキシープロセスで実現できることが明らかになった。

以上、シラン GSMBE 法により 500℃ での低温 Si エピタキシーを実現し、その成長機構について明らかにすることができた。また、成長機構の研究結果を基に原子層エピタキシープロセスを設計し、サブモノレイヤーを単位とする高精度エピタキシーを実現できた。

本研究の低温 Si エピタキシーの成果は、VLSI などの高集積化や Si 上の異種薄膜形成に大きな可能性を与えるものである。また、本研究の成長機構に関する成果は、シラン GSMBE の成長機構の研究の基礎となるばかりでなく、CVD などのシランを用いたプロセスの機構解明に大きく貢献すると考えられる。さらにサブモノレイヤー単位とする原子層エピタキシー実現は、次世代デバイスと目されている量子効果型デバイスや長高速デバイス実現に大きく寄与するものと考えられる。

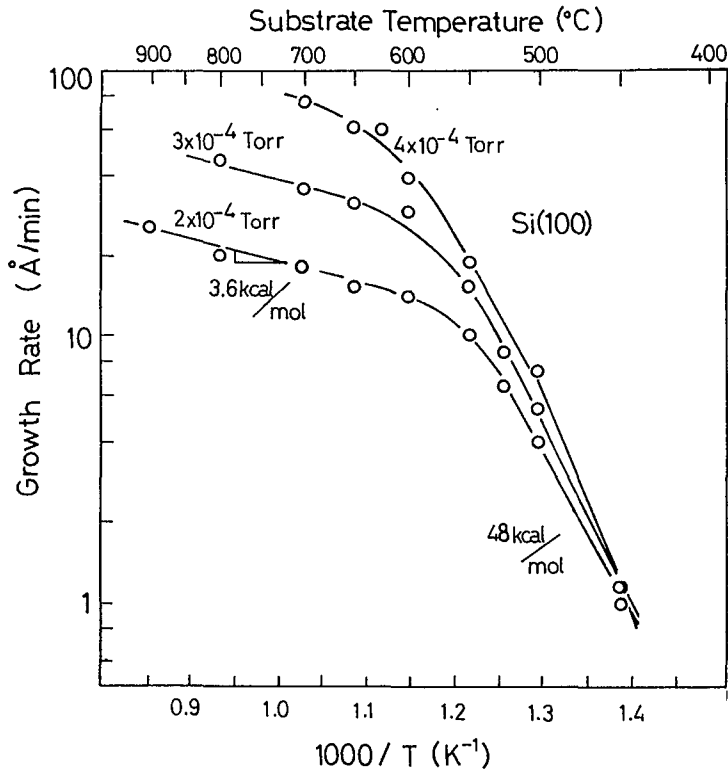


図1 シラン GSMBE における Si 成長速度の基板温度依存性。

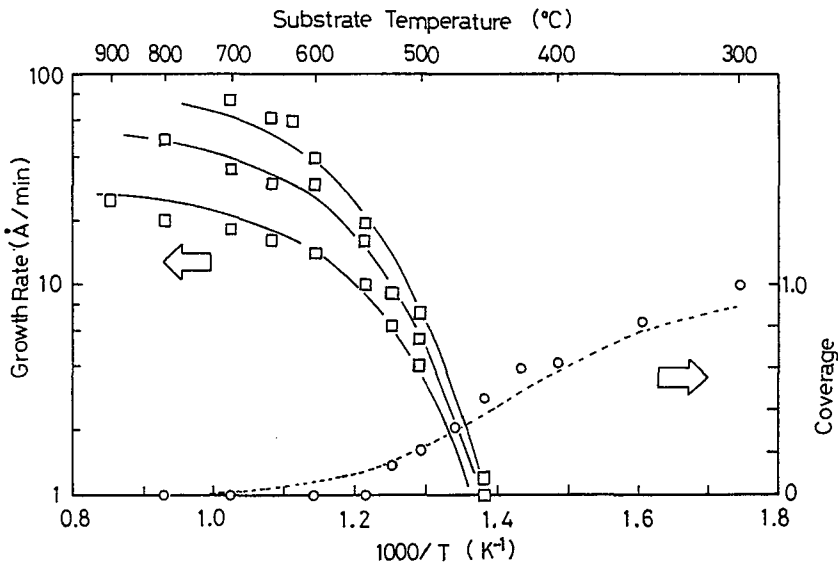


図2 シラン GSMBE 成長における成長速度と水素被覆率の基板温度依存性と本研究の反応モデルによるシミュレーション結果実線および点線は計算結果を表す。

## 審査結果の要旨

シランを用いたシリコンの気相成長はこれまで、高温における熱分解反応が主で、低温度下での反応は殆ど試みられていなかった。最近、高真空反応槽の実現により、ガス・ソース分子線エピタキシー (GS-MBE) 法が試みられ、500°Cの低温度下での成長も可能になってきた。しかし、その成長機構は殆ど明らかにされていない。

本論文は、アルミニウム合金を用いた高真空槽を開発することにより GS-MBE の装置を作成し、Si 基板上へのシランの吸着、熱脱離の素過程を明らかにすることにより、その成長機構を解明し、原子層エピタキシー (ALE) にも適用できることを示したもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。第 2 章では、GS-MBE のためのアルミニウム合金製高真空反応槽の開発について述べている。

第 3 章では、Si (100) への成長において、開発した反応槽を用いて、 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  Torr のシラン圧力で 500°C の温度下でも高品質の Si のエピタキシャル成長が可能であることを確かめている。

第 4 章では、成長速度およびシランの被覆率の温度依存性から、成長速度の活性化エネルギーが 600°C 近傍よりも高温側で小さく、水素被覆も殆ど見られず、低温側で大きく、水素被覆率が急に増加していることが示され、成長を律速しているのは、シラン吸着反応と水素脱離反応の優位差であると結論している。

第 5 章では、シラン分子の飽和吸着特性から、4 サイト多原子吸着モデルを提案し、計算により水素被覆率と成長速度の温度依存性を同時によく説明出来ることを示した。これはすぐれた知見である。

第 6 章では、前章の知見を基に ALE 成長を試み、Si (2 × 1) のシングルドメインの表面上へシランの飽和吸着/昇温脱離を 3 ~ 4 回繰り返すことで、1 原子層が成長することを反射電子線回折で直接観察した。これは実用上、有用な成果である。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、シラン・ガスソース MBE 法において、シランの多原子吸着モデルを提案し、その成長機構を明らかにしたもので、半導体工学に寄与するところが少なくない。

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。