

氏 名	さい とう まさ よし 齊 藤 政 良
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 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	Si 気相反応成長機構に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 西澤 潤一
論文審査委員	東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 御子柴宣夫 東北大学教授 沢田 康次

## 論 文 内 容 要 旨

Si 気相反応成長法は広く応用されているが、静的平衡状態は形成されておらず、現象を実験的に観測し成長機構の詳細を知ることが要請されていた。気相反応の実験的観測手段として、赤外分光分析法，ラマン分光分析法，質量分析法が用いられておりそれぞれ特徴を有する。西澤らは半導体結晶の完全化に関する研究を系統的に行って来たが、この中で導入された赤外分光分析法では、「その場観測」が可能で多くの情報が得られる。本研究は西澤の研究の流れをうけて、抵抗加熱開管型水平反応管を用いた常圧 Si 気相反応成長を取り扱ったもので、赤外分光分析法により気相反応の観測を行い、また、Si(100) 面上のモルホロジーの観察を行い、両方向から成長機構の解明を試みたものである。

反応ガスの空間的密度分布はサンプリング法で吸光分析して測定し、相補的に高温反応ガスのスペクトルを直接透過法により観測した。また、図 1 に示す発光分光分析法を導入し、スペクトル観測を行った。

最初に  $\text{SiCl}_4$  の  $\text{H}_2$  雰囲気中での反応の観測を行った。Si 気相成長反応の詳細を知るため反応過程へへの HCl 注入及び混合が行われてきたが、これまでの塩酸及び硫酸から発生させた HCl ガスに替えて電子工業用高純度 HCl

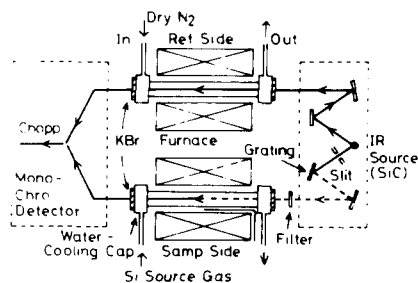


図 1 赤外発光分光分析法による観測系

ガスを用いて仁平, ムルティの実験の再現実験から行った。HCl 注入実験では, 仁平により HCl, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> について測定されていたが, 再現実験に於て図 2 に示す結果を得た。これら 3 種の反応物質については同じ傾向が得られ, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に関しては新たに測定された。(SiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) 導入ガスへの HCl 混合の実験では Si 基板の有無の場合について測定を行い, これら HCl を意図的に用いた実験結果から SiCl<sub>4</sub> は HCl との気相反応及び Si 基板のエッチング反応により密度増加し, SiHCl<sub>3</sub> 及び SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は HCl との気相反応により密度減少し Si 基板のエッチング反応により密度増加することが見出された。再現実験により仁平, ムルティの結果の妥当性が確認された。

次に, 反応ガス及び成長速度の温度依存性を測定し図 3 の結果を得た。950°C 以下の低温領域では HCl, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> がアレニウスプロットで直線的に密度変化し, 1000°C 以上の高温では飽和する傾向となり, 成長速度は 1050°C 付近で極大となり高温領域では温度上昇とともに減少することを観測した。これは Si 気相成長反応が複数の一連の過程から成り立っているためと考えられる。

高温直接透過法で高温反応ガスを「その場観測」すると (SiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) を導入ガスとした場合, SiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及び HCl の吸収スペクトルが観測され, 同時に HCl による発光スペクトル, 570 cm<sup>-1</sup>, 500 cm<sup>-1</sup> 付近に発光帯が観測される。これらの吸収及び発光強度の温度依存性, HCl 導入量依存性 (図 4) を測定すると 500 cm<sup>-1</sup> と 570 cm<sup>-1</sup> の発光強度は異った特性を示した。また, 発光分光分析ではこれらの赤外発光スペクトルは顕著に測定され図 5 に示すように 790 cm<sup>-1</sup> 付近にも発光帯が観測された。

ここで赤外発光スペクトルについて考察するため, 導入ガスとして SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HCl, SiH<sub>4</sub> を用いて発光分析を行った。それぞれの分子が分子構造を保っている分解温度以下の温度領域で吸収スペクトルと強い相関々係をもつ発光スペクトルを観測した。

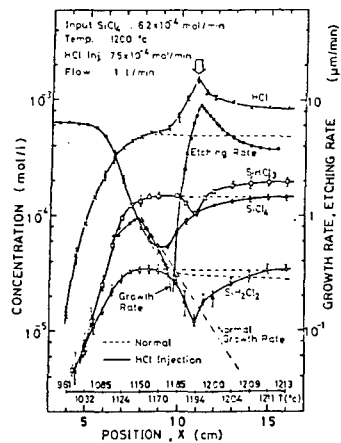


図 2 HCl 注入時の反応ガス及び成長速度分布

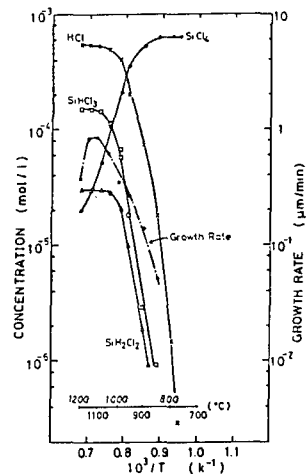


図 3 反応ガス及び成長速度の温度依存性

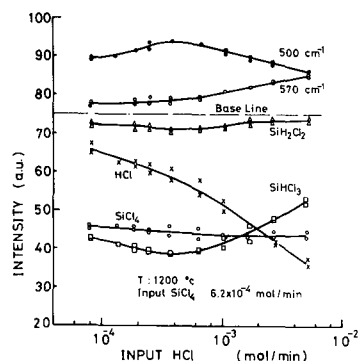


図 4 スペクトル強度の HCl 導入量依存性

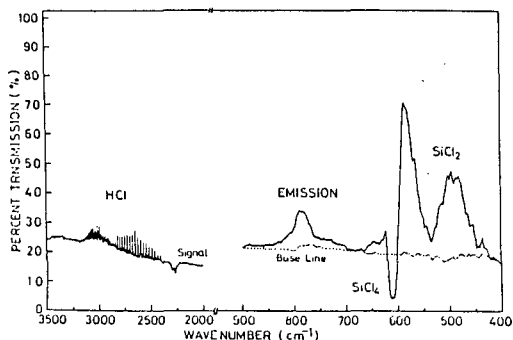


図5 (SiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>)系赤外発光スペクトル

図6の(a), (b)にSiCl<sub>4</sub>とSiHCl<sub>3</sub>のスペクトルを示す。発光スペクトルは吸収スペクトルの波数と完全に一致するかあるいは、30~40 cm<sup>-1</sup>長波長側にシフトしたブロードな波形として観

測され、導入ガスの吸収が重なって測定される場合もある。発光強度は強い吸収に対応するものは大きく、吸収強度と対応しており、安定な5種の分子に固有のものとして再現性良く観測された。更に赤外発光スペクトルから高温でのみSiCl<sub>2</sub>が存在することを推定した。Ar雰囲気を用いた実験ではSiCl<sub>4</sub>とSi(s)が高温で反応する時500 cm<sup>-1</sup>の発光帯が観測され、このとき(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>と思われる590 cm<sup>-1</sup>に吸収帯をもつ粘性のある液体の付着が観測された。本研究で分子は吸収スペクトルと強い相関々係をもつ赤外発光スペクトルを観測したが、NBSの報告では放電を利用したSiCl<sub>2</sub>と思われる物質の低温Arマトリックス中での吸収スペクトルが500~520 cm<sup>-1</sup>付近に観測されていて、今回観測した500 cm<sup>-1</sup>の発光帯は良く対応している。また、熱力学的考察によると高温で安定な物質がSiCl<sub>2</sub>であるため、これらを総合してSiCl<sub>2</sub>が500 cm<sup>-1</sup>の発光帯に対応した物質であると推定した。

SiCl<sub>4</sub>の吸収に対応する620 cm<sup>-1</sup>の単色光を用いた場合、580 cm<sup>-1</sup>の発光強度に変化がみられず、500 cm<sup>-1</sup>の発光に対して500 cm<sup>-1</sup>の単色光を用いた場合、放出スペクトルに単色光が重なった形で観測され、本研究で測定された赤外発光は主に熱的励起によっているものと考えた。

次に、導入ガスとしてSiHCl<sub>3</sub>を用いた反応について観測した。サンプリング法により反応ガス及び成長速度の空間分布を測定して図7の結果を得た。SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>が6 cm付近で極大密度となっており反応中間生成物として振舞っていることが特徴的である。成長速度は高温領域で反応ガスの密度変化が小さくな

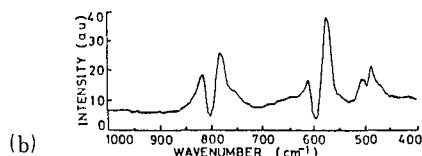
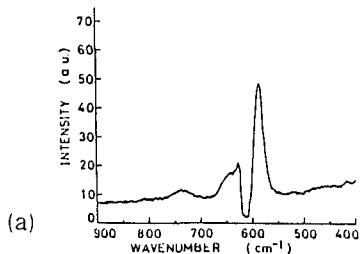


図6 (a) SiCl<sub>4</sub>の赤外発光スペクトル  
(b) SiHCl<sub>3</sub>の赤外発光スペクトル

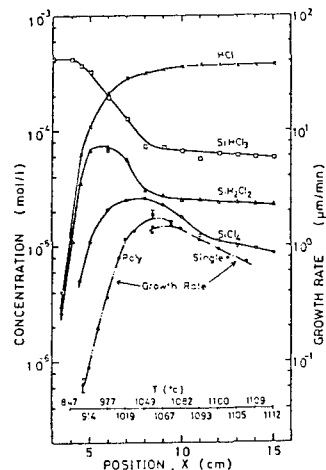


図7 反応ガス及び成長速度分布

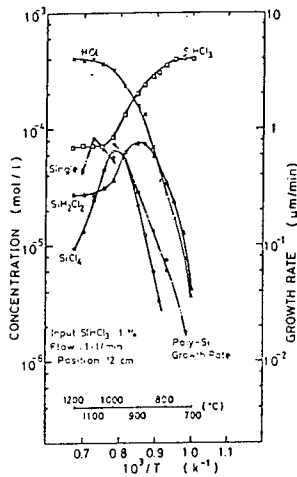


図8 反応ガス及び成長速度の温度依存性

った領域で位置に対し指数関数的に減少して測定された。反応ガス及び成長速度の温度依存性を測定して図8の結果を得たが、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 及び $\text{SiCl}_4$ が極大密度を示している。高温直接透過法による「その場観測」によっても図9に示すように $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ は800℃付近で極大密度となっている事が認められた。HCl注入及び添加の実験結果は $\text{SiCl}_4$ を導入した場合と同じ傾向であった。発光スペクトル観測結果は500  $\text{cm}^{-1}$ の発光強度が相対的に大きく、 $\text{SiCl}_2$ と考えられる物質の生成される率が高くなっていると考えられる。

次に、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ を導入ガスとした場合の反応について観測した。反応ガス及び成長速度分布の測定ではSi析出効率が良いこと、逆に反応により $\text{SiHCl}_3$ が発生し両者の相互変換が容易に起こることが見出された。温度依存性の測定からは、HClが飽和特性を示すが、 $\text{SiHCl}_3$ 及び $\text{SiCl}_4$ は極大となる特性を示し、高温領域では温度上昇とともに密度減少する結果を得た。発光分析での790  $\text{cm}^{-1}$ の観測結果からも $\text{SiHCl}_3$ が発生していることが認められ、500  $\text{cm}^{-1}$ の発生帯からは $\text{SiCl}_2$ が発生していることが推定された。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ からの成長反応では、高温では $\text{SiCl}_2$ を介した

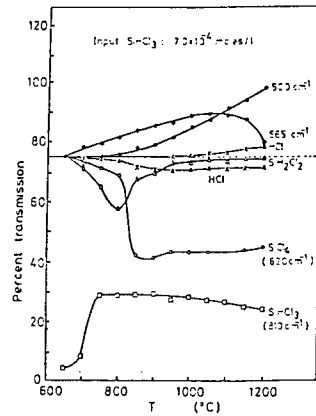


図9 スペクトル強度の温度依存性

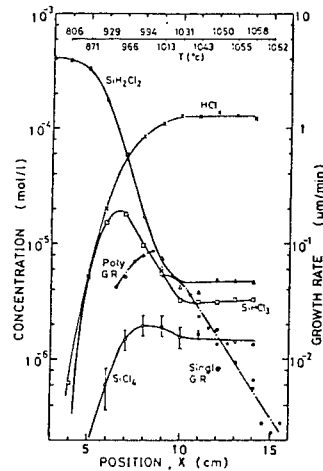


図10 反応ガス及び成長速度分布

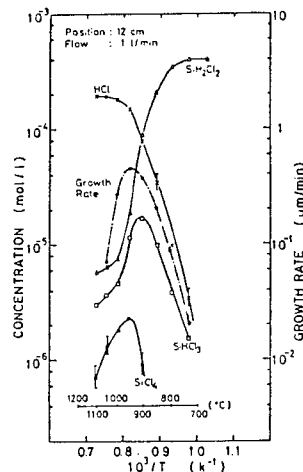


図11 反応ガス及び成長速度の温度依存性

反応が主に進行し、比較的低温領域では直接 Si が析出する反応が進行することが観測結果から推定された。

次に、 $\text{SiH}_4$  からの成長反応を観測した。赤外分光分析の結果  $\text{SiH}_4$  だけが観測され、温度依存性を測定し図12に示す結果を得た。低温領域での成長速度と  $\text{SiH}_4$  の分解量は同傾向となっているが  $1000^\circ\text{C}$  以上では Si 原子またはクラスターが反応に関与している可能性を見出した。また、気相核形成反応により Si 微粒子が発生しやすいが、 $\text{HCl}$  を添加することにより  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$  を介した成長反応とすることができる (図13)。

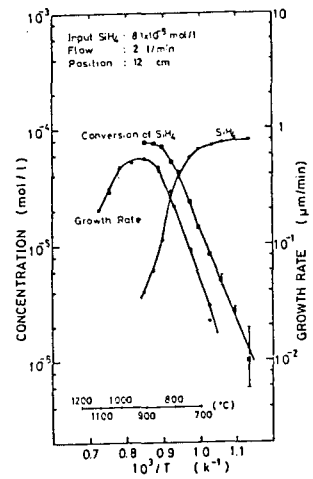


図12 反応ガス及び成長速度の温度依存性

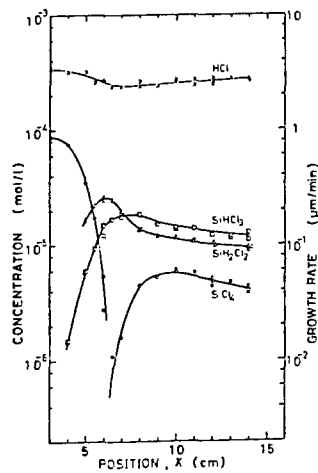


図13 HCl 添加の場合の反応ガス分布

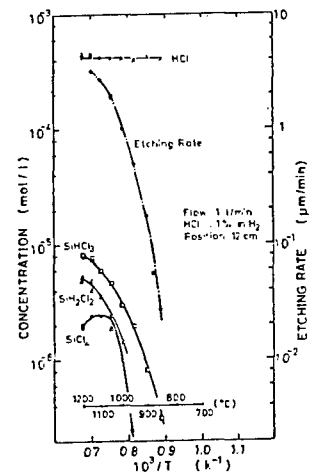


図14 エッチング反応ガスの温度依存性

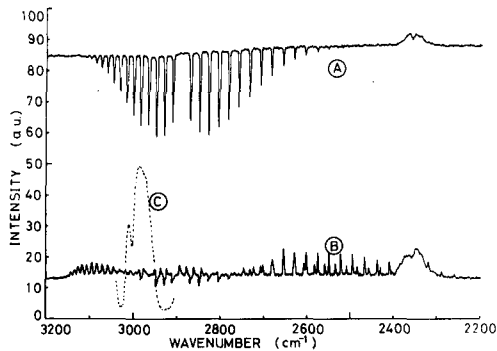


図15 ① HCl の赤外吸収スペクトル  
② HCl の赤外発光スペクトル

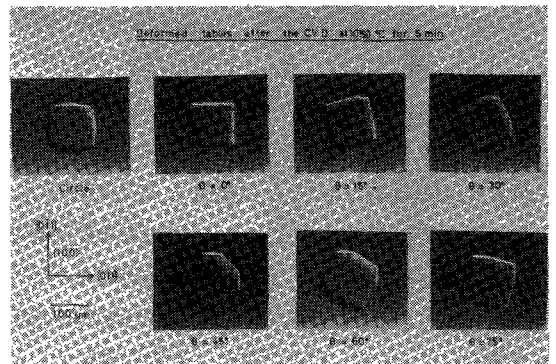


図16 Si (100) 上に形成されたテーブルの変形成長

HClによるSi<sub>(s)</sub>のエッチング反応ガスを測定して図14の結果を得た。SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>が測定され、発光分光分析からはSiCl<sub>2</sub>の発生も推定された。HClの高温発光スペクトル(図15③)には吸収スペクトル(図15④)以外のスペクトル群が観測された。

気相中の反応ガスの分析の他にSi(100)上のテーブル法によるモルホロジーの顕微観察を行い成長の異方性を認めた(図16)。Si(111)同様、エピタキシャル成長には表面泳動過程が重要であることが見出された。現時点では泳動物質としてSiCl<sub>2</sub>が考えられるが、実験的検証が今後の課題である。

## 審査結果の要旨

シリコン結晶を塩化物の水素還元によってシリコン結晶基板の上に析出させる技術は、エピタキシャル成長法として半導体工業に多く用いられる。しかし、その析出の機能については化学反応方程式に基づいていろいろのことが云われてきたが、過度現象である析出過程を明白にしてより高い能率と結晶完全性を実現することは未だ今後の課題である。本研究は、動作中の加熱炉より抽出した気体について赤外発光・赤外吸収の測定を行い炉中の分子成分分布を推定するという手法を用いて、実験観察から反応気相の状態を知ることによって反応過程を明らかにしようとしたもので、8章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の企てられた経緯がのべられており、第2章では本研究に使用した測定手法を略述している。

第3章では  $\text{SiCl}_4$  の水素還元反応中の炉の中の気体分子分布が高純度塩酸ガスを注入することによって如何に変化するかを調べた結果をのべており、濃塩酸水溶液からバブルさせたときと大差ないことを確認し、前に測定してあった結果が水粒や水蒸気の混入によって少なくとも大きく影響していないことを示した。特に  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  も塩酸ガスの存在によって急速に酸化されることを示したのは新しい知見である。更に、発光スペクトル中に観測された  $\text{SiCl}_2$  からと思われた発光観測を、吸収でも  $\text{SiCl}_2$  からと思われるスペクトルが存在すること及び炉端に堆積する粘液が  $\text{SiCl}_2$  重合液と考えられることなどから前の結論を更に確からしいものにした。

第4章は  $\text{SiHCl}_3$  の水素還元法について調べた結果を述べたもので、この場合も中間生成物として  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  と推論し、直接反応炉を透過させる赤外吸収スペクトル分析により確かめている。第5章は  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  を用いた場合についての測定結果をまとめたもので、水素還元すれば最も収率がよいこと、水素を入れないと  $\text{SiCl}_4$  が多く発生することを示している。第6章では  $\text{SiH}_4$  について中間生成物の吸収スペクトルは観察されず、 $900^\circ\text{C}$  以上の高温では  $\text{SiH}_4$  が認められないのに結晶が成長することから原子状かクラスタ状シリコンが析出する可能性を示している。第7章は析出結果の表面変形に関する結果をまとめたもので、第8章は結論である。

以上要するに本論文は、塩化物の分解によるシリコン結晶析出時の気相の解明を行って新しい知見を加えたもので、半導体工学に資するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。