

高純度雰囲気下での熱 CVD 法による Si 上の Ge 成長初期過程

小林 信一* 櫻庭 政夫** 松浦 孝** 室田 淳一** 御子柴 宣夫***

Initial Growth Characteristics of Ge on Si in Ultraclean LPCVD

Shin-ichi KOBAYASHI, Masao SAKURABA, Takashi MATSUURA,
Junichi MUROTA, and Nobuo MIKOSHIBA

The growth characteristics in the initial stage of Ge epitaxy on the Si(100) epitaxial buffer layer have been investigated by ultraclean LPCVD at 350°C using GeH₄ with H₂ or Ar as a carrier gas. When H₂ was used as a carrier gas, an incubation period for Ge nucleus formation on Si was found. After the incubation period layer growth of Ge film started. When Ar was used as a carrier gas, the incubation period was drastically reduced without any change in the layer growth rate. The nucleus size was larger and the nucleus density was lower in the case of using H₂ as a carrier gas in comparison with using Ar. These growth characteristics are attributed to the suppression of adsorption and/or decomposition of GeH₄ on the H-terminated Si surface in the case of H₂ as a carrier gas.

1. はじめに

情報処理装置の発達に伴い、Si 集積回路の高速化・大容量化がますます必要とされており、Si 素子の高速化・多機能化を可能にするヘテロデバイスの集積回路への適用が重要視されている。Ge は Si と同じ IV 族に属し、同じ結合軌道 (sp³) を持ち、同じ間接遷移型のバンド構造を持つ事より、Si との化学的整合性が良いといった特徴を持つ。この Ge を用いた Si Ge 系薄膜の成長制御が高速・多機能ヘテロデバイス作成の為、重要になってきている [1-5]。我々は反応雰囲気を高純化した減圧 CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置により高品質な Si Ge 系の薄膜形成を可能にした [6-11]。低温での Ge [7]

及び Si [6] の Si 基板上への選択エピタキシャル成長を達成し、高品質な Si/Si_{1-x}Ge_x/Si (0.2 ≤ x ≤ 0.7) ヘテロ構造の形成を達成 [8]、また Si と Ge の原子層エピタキシャル成長を吸着と反応を分離する事により達成した [9,10]。これらの高純度雰囲気下での成長は基板の初期表面状態に大変影響を受けやすい事がわかったが、Ge 成長初期過程は依然として明らかではない。

本報告では Si 上の Ge 成長初期過程について減圧 CVD 法を用い研究し、得られた結果について報告する。特に Si 表面の水素終端が堆積おくれ (インキュベーション) 時間、表面粗さの発生に与える影響について述べる。

2. 実験装置

Ge の堆積は原料ガスに GeH₄ (ゲルマン) ガスを用い高純度ホットウォール型減圧 CVD 装

* 本学電子工学科, 助手

** 東北大学電気通信研究所

*** 本学電子工学科, 教授
1996 年 10 月 8 日 受理

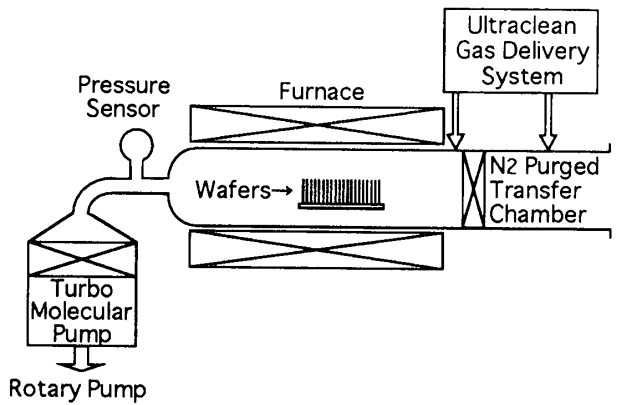


図1. 超高真空減圧CVD装置

置により行った。図1に装置の構成を示す。試料搬送時に反応炉内への大気混入による試料表面の酸化を防ぐ為、反応炉試料搬入口にゲートバルブを介して窒素パージボックスを設けた。排気系にオイルフリーのターボ分子ポンプを使用し、反応炉は高真空対応 (10^{-6} Pa台) である。また反応炉内に置けるガスの水分量は、 N_2 、 H_2 、 Ar 、 SiH_4 では10 ppb以下、 GeH_4 は23 ppb以下である。これら反応炉、パージボックス、高真空排気系、高純度ガス供給系からなる装置構成により高真空雰囲気下での高品質膜形成を可能にしている。

基板は抵抗率 $4-5 \Omega \cdot cm$ の p 型 Si (100) を用いた。基板は $H_2SO_4-H_2O_2$ 系による洗浄後、2%希HF処理を30秒間と5分間の超純水洗浄により清浄化した。その後、石英製ボートに乗せ反応炉内へ搬入した。基板搬送中の排気系からの汚染を防ぐ為に反応炉温度 $150^\circ C$ 以下で搬送を行った。図2にプロセスシーケンス図を示す。基板は水素中 ($80 Pa$) で昇温した。Ge堆積前にSiバッファ層を SiH_4-H_2 系により堆積温度 $750^\circ C$ で約 1000 \AA 形成した。これは清浄で平坦な表面を得る為である [11]。その後、基板はキャリアガス中 ($533 Pa$) で $350^\circ C$ まで冷却し、Geの堆積を行った。 GeH_4 分圧は0.2及び $1.2 Pa$ で行い、その時の全圧はそれぞれ10及び $40 Pa$ であった。

堆積膜厚の測定は、膜厚 30 \AA 以上に対しては

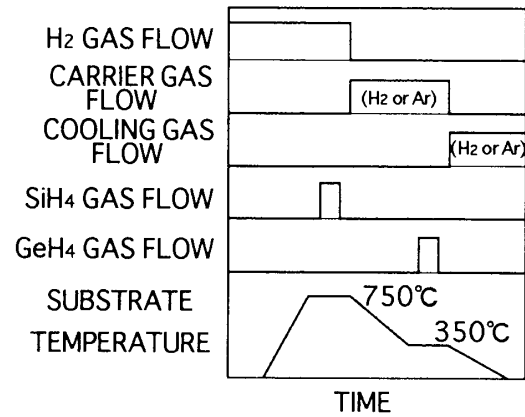


図2. プロセスシーケンス

接触式段差計 (Step Plofiler) 及び原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いた。膜厚 30 \AA 以下の極薄膜は X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) 分析法を用いた。具体的には基板元素と堆積膜の XPS ピーク ($Ge 3d$ 、 $Si 2p$) の積分強度を比較し膜厚を定量化した。試料表面の表面粗さは AFM を用い測定した。表面の水素終端は反射吸収フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy : FT-IR/RAS) を用いて測定した。堆積膜の構造評価は反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED) を用いた。

3. 結果と考察

1) インキュベーション時間

図3に堆積温度 $350^\circ C$ 、 GeH_4 分圧0.2及び $1.2 Pa$ でのGe堆積速度の GeH_4 分圧依存性を示す。水素ガスをキャリアガスに用いた場合 (以下水素キャリア)、 GeH_4 分圧0.2 Paで約12分の堆積遅れ (インキュベーション) 時間が見られた。インキュベーション時間の後、膜成長が始まり堆積速度は一定になる。 GeH_4 分圧 $1.2 Pa$ ではインキュベーション時間は短くなる。アルゴンガスをキャリアガスに用いた場合 (以下アルゴンキャリア)、水素キャリアと比較

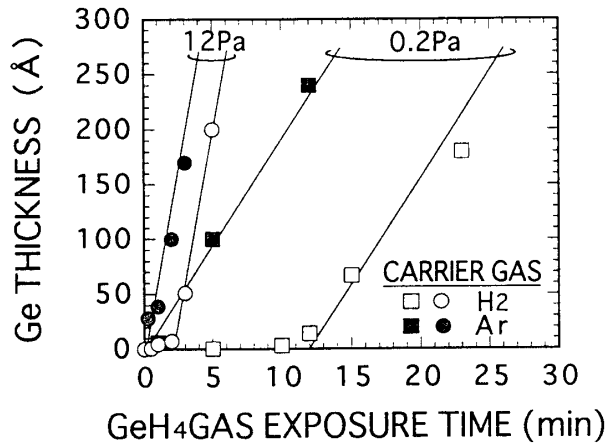


図3. 堆積膜厚のGeH₄さらし時間依存性

すると堆積時間は変化せずにインキュベーション時間のみ劇的に減少する。これはSi表面に存在する水素原子がGeの成長を阻止している事が考えられる。

インキュベーション時間と表面の水素終端の関係を調べる為、Ge堆積前のSiバッファ層表面をFT-IR/RASで分析した。750℃でSiH₄-H₂系を用いSi(100)上にSiバッファ層を形成し、その後Geの堆積なしに水素あるいはアルゴンガス中で150℃以下に冷却し測定した。図4に得られたスペクトルを示す。水素キャリアの時のみに2100 cm⁻¹付近に強い吸収が見られる。これはダイマーSi-H結合による水素終端の特性である[12]。これからSi表面の水素終端(Si-H結合)がGeH₄の吸着、分解を抑制し、インキュベーション時間が現れる事がわかった。

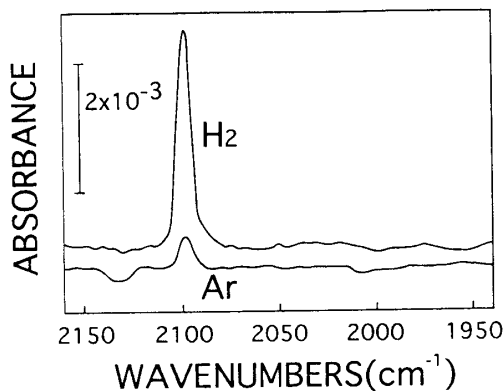


図4. Siバッファ層のFT-IR/RASスペクトル

2) 核形成、表面粗さ

表面粗さのGeH₄さらし時間依存性を図5に示す。水素キャリアの場合に見られるインキュベーション時間中は、表面粗さは基板のものとほとんど変わらない。この期間中はAFMにより小さなGeの核が観察された。インキュベーション時間後は膜成長の開始に伴い表面が粗くなり始める。同様の表面粗さの増加はアルゴンキャリアの場合にも見られる。この粗さの増加はGe核の発生と成長による。GeH₄分圧1.2 Paの場合、Raは最大値を取った後に減少する。これはGe核の合体によるものと思われる。アルゴンキャリアの試料の最大値は水素キャリアのものと比較して小さい。これは水素キャリアの場合、核のサイズが大きく核密度が小さい事による。GeH₄分圧0.2 Paにおいてはアルゴンキャリアの場合には1.2 Paと同様の粗さの減少が見られたが、水素キャリアの場合には本実験範囲内では減少しない。これは水素キャリアで低GeH₄分圧においてはGeの核密度が大変小さくなり、それに伴い核の大きさが大変大きくなる為、核の合体が遅れ表面粗さの減少が起こらなくなる為である。

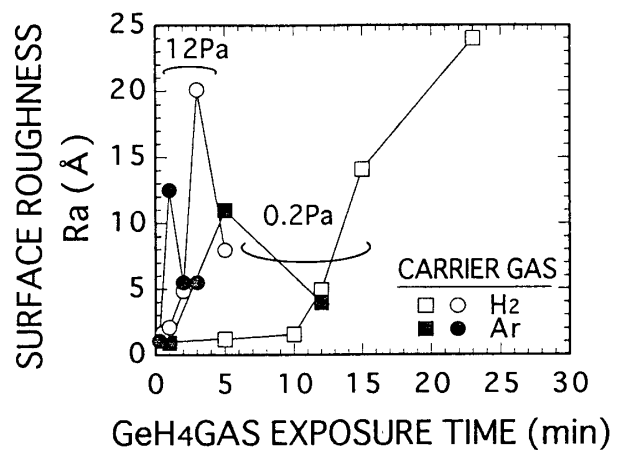


図5. 表面粗さのGeH₄分圧依存性

キャリアガスによる表面粗さの変化を試料を比較し検討する。図6にGeH₄分圧1.2 Pa、水素及びアルゴンキャリア中で形成した試料のAFM, RHEED及びFT-IR/RASの結果を示す。堆積初期のほぼ同膜厚の試料である。

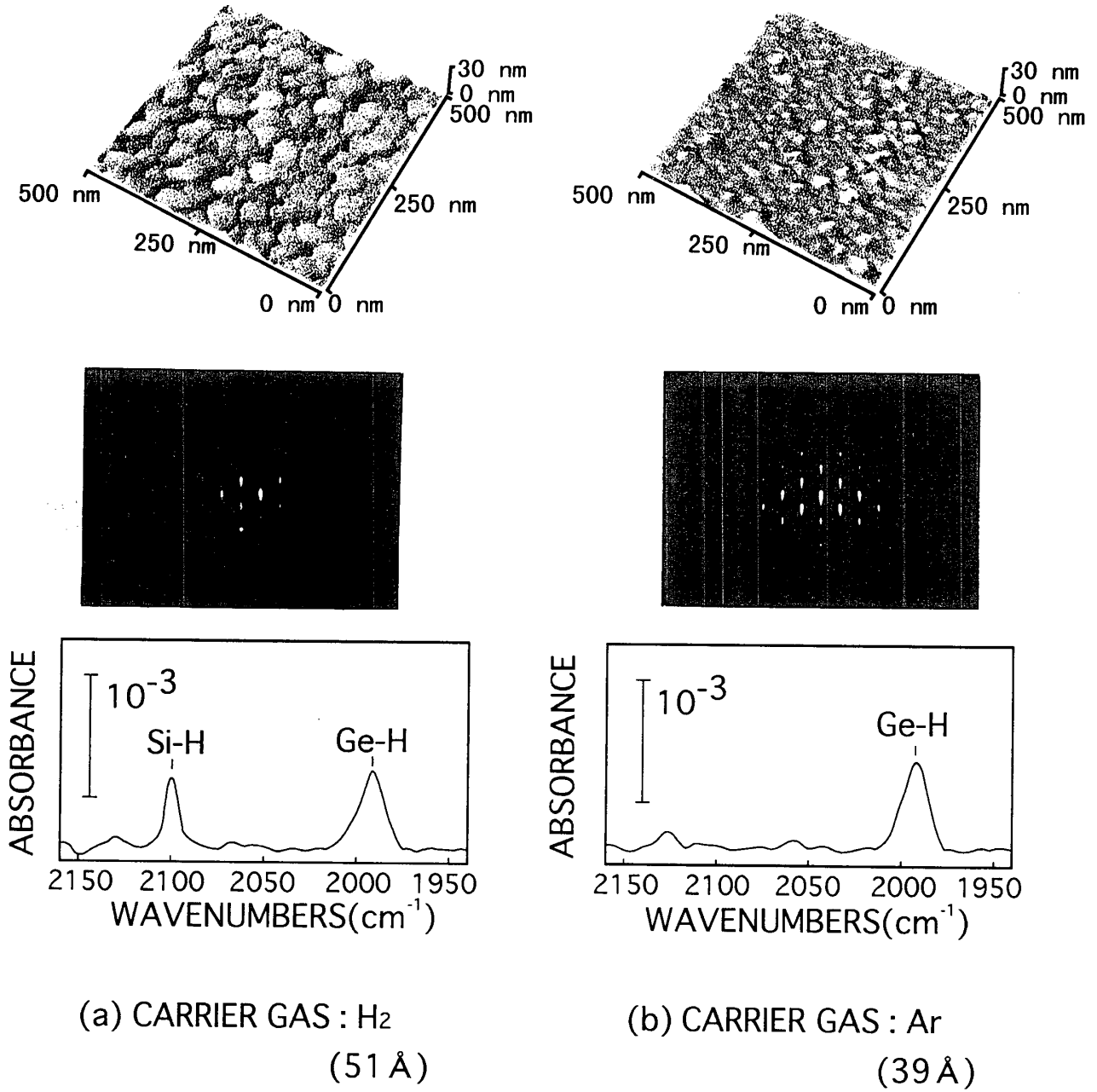


図6. Geを堆積した試料のAFM, FT-IR/RAS, RHEED測定結果
(GeH₄分圧: 12 Pa)

RHEEDによる回折パターンは両者ともストリークを示し、良好な単結晶成長を示している。しかしAFMではアルゴンキャリアよりも水素キャリアの方が核密度が小さく核のサイズが大きい事がわかる。FT-IR/RAS測定では水素キャリアの場合 2100 cm^{-1} と 1992 cm^{-1} に吸収が見られた。これらはそれぞれSi-H結合及びGe-H結合の特性であり、試料表面上には堆積したGeと下地のSiバッファ層がある事を示している。水素キャリアにおける大きなGe核の形成はSi表面の水素末端がGeH₄の吸着、分解を抑制する事によりおこる。アルゴンキャリアの場合のFT-IR/RAS測定では 1992 cm^{-1} 付近にGe-H結合の特性を示す1つの吸収しか見られない。これは試料表面はGe膜で全面に覆われている事を示している。

これらの結果より水素キャリアではSi-H結合がGeH₄の吸着、分解を抑制している為、インキュベーション時間後、Geは島状成長する事がわかった。またアルゴンキャリアにおいてはSi表面にSi-H結合が無い為、Geは平坦に成長がする事がわかった。それ故、島の大きさと表面粗さは水素キャリアの方がアルゴンキャリアのものよりも大きくなる。

4. まとめ

Si基板上のGeエピタキシャル成長初期過程において、水素ガスをキャリアガスに用いた場合はインキュベーション時間、島状成長が見られた。これらの成長特性はSi表面のSi-H結合によるGeH₄の吸着、分解の抑制によって起こる。またアルゴンガスをキャリアガスに用いた場合はSi表面にSi-H結合が無い為、成長過程は劇的に変化する。

謝辞

本研究は東北大学電気通信研究所との共同プロジェクト研究であり、成膜は超高密度・高速知能システム実験施設スーパークリーンルームにおいて行われた。CVD反応炉は国際電気(株)により製作されたものである。AFM測定を行った石井俊平君、横田成相君に感謝します。本研究の一部は私立大学等経常費補助金特別補助(高度化推進特別経費)、文部省科学研究費補助金、ヒューレット・パカード日本研究所、村田学術振興財団の援助を受けて行われた。

参考文献

- [1] J.C Bean, *Science* **230** (1985) 127.
- [2] G.L. Patton, S.S. Iyer, S.L. Delage, S. Tiwari and J.M.C. Stork, *IEEE Electron Device Lett.* EDL-9 (1988) 165.
- [3] G. Abstreier, H. Brugger, T. Wolf, H. Jorke and H.J. Herzog, *Phys. Rev.Lett.* **54** (1985) 2441.
- [4] C. Smith and A.D Welourn, in: *IEEE 1987 BCTM Digest* (1987) p57.
- [5] B.S. Meyerson, *Proc. IEEE* **80** (1992) 1592.
- [6] J. Murota, N. Nakamura, K. Kato, N. Mikoshiba and T. Ohmi, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1007.
- [7] S. Kobayashi, M-L. Cheng, A. Kohlhase, T. Sato, J. Murota and N. Mikoshiba, *J. Crystal Growth* **99** (1990) 259.
- [8] J. Murota, M. Kato, R. Kircher and S. Ono, *J. de Phys. IV* **1** (1991) C2-795.
- [9] M. Sakuraba, J. Murota, T. Watanabe, Y. Sawada and S. Ono, *Appl. Surf. Sci.* **82/83** (1994) 354.
- [10] J. Murota, M. Sakuraba, T. Watanabe, T. Matsuura and Y. Sawada, *J. de Phys. IV* **5** (1995) C5-1101.
- [11] J. Murota and S. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, (1994) 2290.
- [12] O. Vatel, S. Verhaverbeke, H. Bender, M. Caymax, F. Chollet, B. Vermeire, P. Mertens, E. Andre and M. Heyns, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1489.