

## SiGeガスソースMBEの表面化学

著者	村田 威史
号	3365
発行年	2004
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8637">http://hdl.handle.net/10097/8637</a>

氏名	むらた たけし		
授与学位	村田 威史		
学位授与年月日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成 17 年 3 月 25 日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
指導教員	SiGe ガスソース MBE の表面化学		
論文審査委員	東北大学教授 末光 眞希	東北大学教授 室田 淳一	
	主査 東北大学教授 末光 眞希	東北大学教授 庭野 道夫	

## 論文内容要旨

### 1. はじめに

Si 系材料でのバンドギャップエンジニアリングを可能にする SiGe 混晶は、Si とのヘテロ構造や自己集合ドット構造を通じて、成熟した Si デバイスに新たな自由度を与える材料として期待される。しかしデバイス構造作製においては、界面の急峻性や表面の平坦性を確保するために熱平衡状態から遠い非平衡反応を経る必要がある。本研究では SiGe/Si 界面作製に必要な低温域における水素の関わる表面化学を解明すべく、ガスソース分子線エピタキシー(MBE)法と真空中「その場」観察技術を組み合わせ、Si(001)表面での Si, Ge 原料分子の解離吸着、表面泳動、水素脱離といった表面反応過程を明らかにした。

### 2. Si ガスソース MBE の成長素過程と成長モデル

モノシラン( $\text{SiH}_4$ )と比較して高い吸着確率をもつジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )は大きな成長速度が実現できるため低温 SiGe 成長における Si 源として有望である。これまで詳細が不明だった、水素脱離が成長を律速する低温領域での成長カインेटクスを探るため、ジシラン圧力および Si(001)基板温度を変化させ、それぞれに対する Si 成長速度および表面水素被覆率を測定した(図1)。この結果と定常成長における表面水素の収支バランス、および原料分子吸着-成長速度の関係から、ジシランによる Si 成長では、ジシラン分子の解離吸着に際してダングリングボンド 2 個を必要とする 2 サイト吸着、およびダングリン

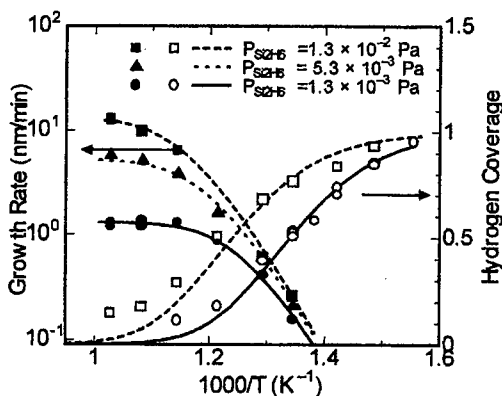


図1 ジシランによる Si(001)成長速度のアレニウスプロットと水素被覆率。図中曲線は2+4サイト吸着モデルによるフィッティング。

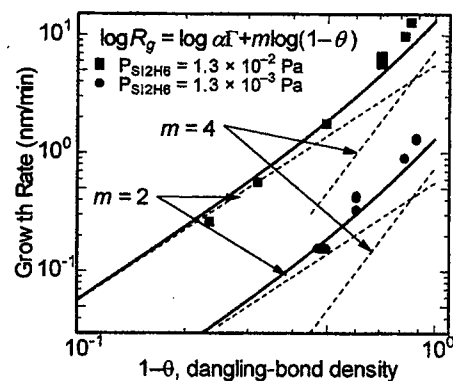


図2 ダングリングボンド密度( $1-\theta$ )に対する Si 成長速度の両対数プロット。曲線の傾きがジシラン吸着に必要なダングリングボンド数を与える。

グボンド 4 個を必要とする 4 サイト吸着が共存することを明らかにした(図2)。この「2+4サイト吸着モデル」を用い、これまで不可能だった、成長速度と表面水素被覆率の圧力および温度依存性を統一的に再現できる成長モデルを構築した(図1中曲線)。

### 3. Si(001)上ゲルマン(GeH<sub>4</sub>)吸着に伴う水素移動と Ge/Si 原子交換の観察

ゲルマン分子の吸着は Ge/Si エピタキシーで最も基礎的な反応過程である。これまで未解明だった、ゲルマン吸着に伴う表面吸着種の構造を解明するため、赤外吸収分光法により水素吸着状態(ハイドライド)を観察した。ダイマー欠損を多く持つ表面では、ゲルマン室温吸着後の表面に Si 高次ハイドライドや Ge ハイドライドがほとんど存在しない(図3(a))ことから吸着 Ge 原子と基板 Si 原子の位置交換が示唆された。一方 Si エピ成長後の表面ではゲルマン室温吸着後 GeH<sub>2</sub> と見られる吸着種が観察され(図3(b))、欠陥を多く含む表面と比較して Ge/Si 原子交換が抑制されることが明らかになった。ダイマー欠損位置では原子交換の反応障壁が小さいと言われており、ダイマー欠損の低減を中心とする表面の清浄化・平坦化によって原子交換が抑制されることがわかる。さらに Si(001)-(1×2)シングルドメイン表面と偏光赤外を用いた赤外吸収分光の結果から、この GeH<sub>2</sub> 構造の多くは”in-dimer”位置にあることを明らかにした(図4)。

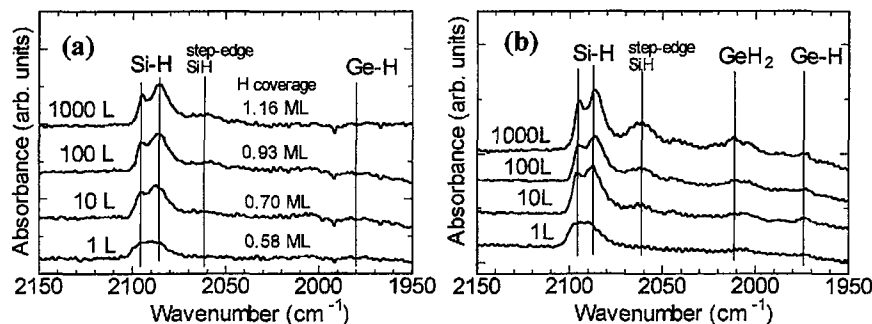


図3 (a) ダイマー欠損が多く存在する表面にゲルマンを室温照射した後の赤外吸収スペクトル。Ge ハイドライドによる吸収が見られず、doubly occupied dimer およびステップ端の Si-H 吸収のみが観察される。(b) Si エピ成長後の表面にゲルマン室温照射した後の赤外吸収スペクトル。GeH<sub>2</sub> による吸収が認められる。

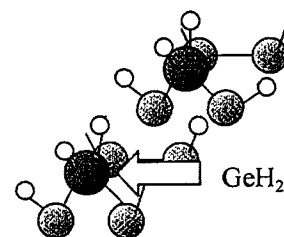


図4 偏光特性から推定される GeH<sub>2</sub> 構造

### 4. 水素脱離前駆体としてのステップ端 SiH 構造

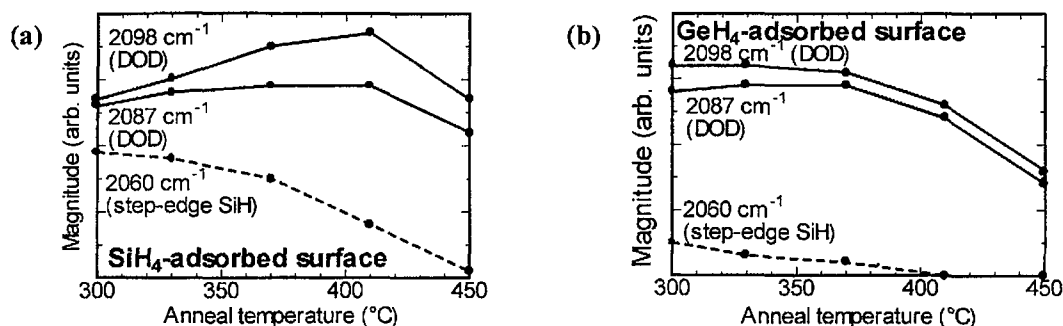


図5 シラン室温吸着表面(a)とゲルマン室温吸着表面(b)における DOD SiH とステップ端 SiH の赤外吸収強度のアニール変化。ステップ端 SiH の消滅と同時に DOD SiH が減少に転じている。

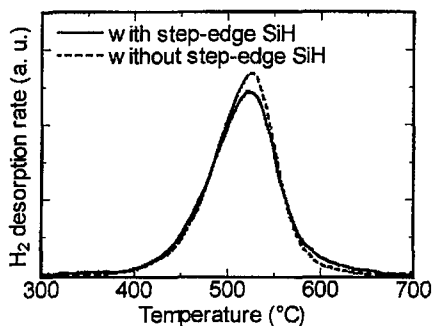


図6 ステップ端 SiH のある表面(実線)とない表面(破線)からの昇温脱離スペクトル。ステップ端 SiH が消滅する 400 - 450°C の範囲で2種類の表面からの水素脱離速度に変化はない。

水素化原料を用いた低温エピタキシーにおいて、水素脱離は原料吸着と並んで成長速度を決定する重要な素過程である。同成長表面では大部分の水素が安定な DOD (doubly occupied dimer)状態を経て脱離することが知られているが、原料分子の解離吸着から DOD に至る詳細な過程はこれまで不明だった。同過程に関わる表面水素化状態の変化を詳しく調べるため、シランあるいはゲルマン室温吸着後の Si(001)表面水素化常態のアニール変化を赤外吸収分光にて観察した。シラン吸着・ゲルマン吸着表面ともに、アニール温度の上昇に伴って DOD とステップ端 SiH 構造が支配的なハイドライドとなり、ステップ端 SiH が枯渇するに伴って DOD 状態も減少に転じた(図

5)。また昇温脱離による結果から、シラン吸着表面においてステップ端 SiH の分解による直接の水素脱離は認められなかった(図6)。このことから、ステップ端 SiH からの水素原子の供給が DOD 状態の形成に寄与していることが明らかになった。さらにこの現象は、表面上のアドアトム泳動によってステップ端 SiH が DOD 状態に変化する過程によって説明される。

#### 5. SiGe 低温成長における表面モフォロジーの原料全圧依存性

SiGe 成長に伴う表面モフォロジー発展の理解は SiGe プロセスの構築に向けて重要であるが、そのメカニズムには依然不明な点が多い。そこで本研究では、原料ガス圧変化が表面モフォロジーに及ぼす効果を調べた。シラン及びゲルマンを用いたガスソース MBE により SiGe 成長を行ったところ、シラン・ゲルマンのガス圧比同一でも、原料全圧が異なる場合には成長する SiGe 膜の表面モフォロジーは全く異なることを見出した(図7)。原料全圧によって第一義的に変化する表面反応パラメータはアドアトム密度と考えられる。全圧の高い場合には高アドアトム密度を反映して Ge 核の生成頻度が高まり、その結果、Ge 核が高密度化して表面うねりの周期が小さくなると考えられる。

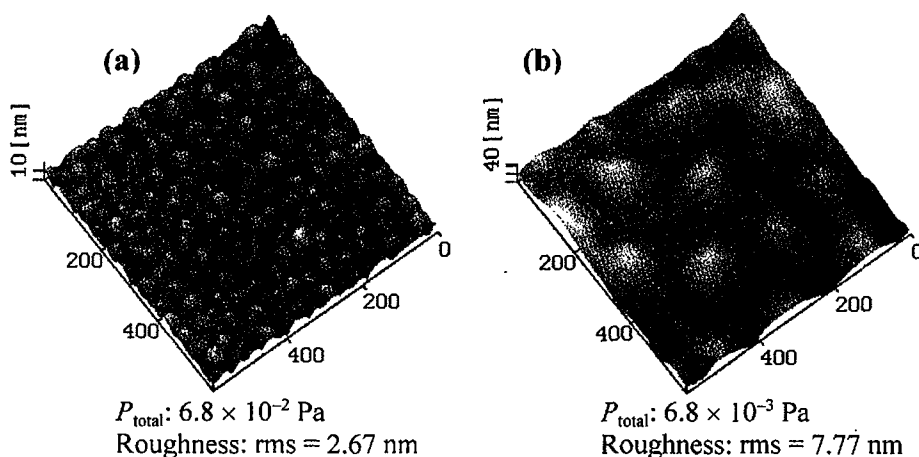


図7 シラン対ゲルマンの分圧比 50:1、基板温度 450°C で Si(001)基板上に成長させた SiGe 薄膜の AFM 像。2種類の SiGe 膜の成長速度はほぼ等しく、1.8 Å/min 程度である。全圧の大きい条件下(a)での表面うねり周期と表面粗さの rms 値は全圧の小さい条件下(b)と比較して小さい。

## 6. Ge 自己集合ドットと C 予備堆積効果

Si 基板上に Ge を成長させることで形成される自己集合 Ge ドットは量子デバイスの基礎構造として期待されるが、量子閉じ込め効果を得るにはドットサイズが大きい。微小ドット形成のために C を添加することが既に報告されているが、ガスソースによる C の導入過程はこれまでに報告がなかった。本研究ではモノメチルシラン( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ; MMS)を C 源として用い、「MMS 室温吸着+水素脱離アニール」による Si(001)基板への C 導入過程を赤外吸収分光と反射高速電子線回折を用いて調べた。赤外吸収分光の結果から、室温吸着した MMS 分子は基板の加熱により解離が進行し、C 原子は 500°C までに基板内に取り込まれることが明らかになった(図8)。さらにアニール温度を上昇させると 900°C までに直径 40 nm 程度の SiC 核が表面に形成された。こうして C 原子が導入された表面に Ge を成長させたところ、長方形の底面を持つ「プレピラミッド形」と呼ばれる一辺 100 nm 程度のドットが形成された(図9)。その密度は 500°C で C を導入した表面で最も高く、900°C で C を導入した表面で最も低かった。高密度に分布するドットほどその平均のサイズも小さかった。これまでの報告によれば、C 原子が表面下数原子層に分布して形成される  $c(4\times 4)$ 表面構造では Ge 表面泳動が抑制され Ge ドットが高密度化・微細化する。本研究では、700°C アニール後に出現した  $c(4\times 4)$ 表面上よりも 500°C アニール後の表面において高密度の Ge ドットが形成された。500°C アニールでは C 原子がより表面近傍に存在することから、C 原子が表面近傍に存在することで Ge の表面泳動を抑制し Ge ドットを微細化できることを明らかにした。

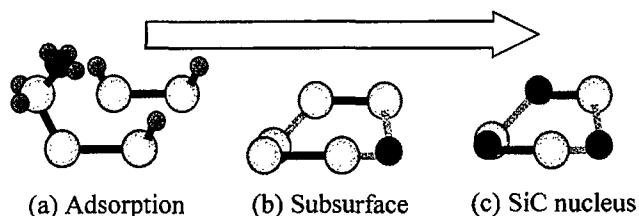


図8 モノメチルシランによる C 原子の導入過程を表す Si(001)表面構造の概念図。黒丸が C 原子を表す。モノメチルシランの室温吸着による吸着分子(a)の状態から、C 原子は 500°C までに subsurface に潜り込み(b)、900°C のアニール後は SiC 核を形成する(c)。

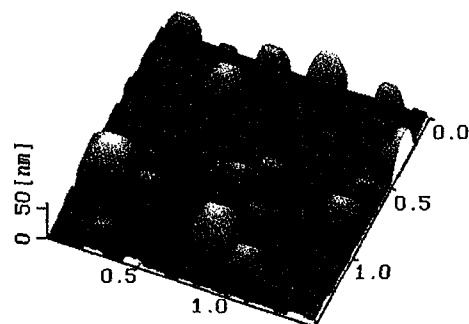


図9 MMS による C 予備堆積を行った Si(001)表面上 Ge ドットの表面モフォロジーを表す AFM 像。底面を長方形とするプレピラミッド形ドットが高密度で成長している。

## 7. 結論

本研究では、真空中その場観察手法を駆使して Si, SiGe 成長における種々の表面素過程を観察した。ジシランによる Si(001)成長モデリングでは、低温での Si 成長では原料分子吸着カイネティクスの理解が重要であることを示し、ジシラン分子の解離吸着チャンネルが2種類存在することを明らかにした。ゲルマン分子の室温吸着実験からは、Si エピ成長後の原子的に平坦な表面ではダイマー欠損等欠陥が多く存在する表面と比較して Ge/Si 原子交換が抑制されることを示した。また、シラン吸着表面・ゲルマン吸着表面ともに、ステップ端 SiH が水素脱離の主要な前駆体である Si-doubly occupied dimer に水素原子を供給する reservoir の役割があることを示した。SiGe 成長においては成長中のアドアトム密度が表面モフォロジーに大きく影響するという示唆を得た。C による Ge ドットの縮小効果は、C 原子が表面近傍に均一に存在することで最も大きくなることを明らかにした。これらの SiGe 成長表面素過程に関する知見は、SiGe 成長の統一的な成長理解とプロセス構築に少なからぬ貢献をもたらすものと期待される。

# 論文審査結果の要旨

Si 集積回路の大容量・高速化に伴い、デバイスへのゲルマニウム (Ge) 導入による Si 系バンドギャップエンジニアリングや歪構造によるキャリア移動度増進、あるいは量子ドット形成といった新たな自由度が探索されている。このような SiGe デバイスの基本となるのが Si 結晶表面上に SiGe 混晶を成長させたヘテロエピ構造 (SiGe/Si) であり、同構造において、デバイスが要求する急峻な SiGe/Si 界面の形成や SiGe 薄膜中の結晶欠陥低減、あるいは量子ドットを含む SiGe 表面モフォロジー制御技術を実現することが今日強く求められている。著者は、工業的に重要な水素化原料を用いてガスソース分子線エピタキシー (MBE) を行い、これに各種表面評価装置を組み合わせ、Si 及び SiGe 成長における原料分子吸着、原子移動、水素脱離なる表面素過程を解明するとともに、これらと薄膜表面モフォロジーの関係を明らかにした。本論文は、これらの成果をまとめたもので全文 6 章よりなる。第 1 章は序論である。第 2 章は実験方法の説明である。第 3 章では、ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を用いたガスソース MBE により Si(001) 表面にエピタキシャル成長を行った結果について述べている。まず Si 成長表面水素被覆率の圧力および温度依存性を初めて実験的に明らかにし、次にその知見を基に、成長速度と水素被覆率それぞれの温度及びジシラン圧力依存性を統一的に説明する成長モデルを構築している。これは極めて重要な成果である。第 4 章では、Si(001) 表面へのゲルマン ( $\text{GeH}_4$ ) 分子吸着過程と同表面からの水素脱離過程、および SiGe 表面モフォロジーの形成過程について述べている。まず、Si 上ゲルマン分子吸着では室温ですでに吸着 Ge 原子と基板 Si 原子の交換が生じること、しかし原子的に平坦な表面ではダイマー欠損等が多く含まれる表面と比較してこの原子交換が抑制されること、を明らかにしている。次に、基板表面からの水素脱離過程をシラン ( $\text{SiH}_4$ ) 吸着表面とゲルマン吸着表面について評価し、両表面とも、ステップ端位置 Si モノハイドライド ( $\text{SiH}$ ) が水素脱離前駆体であるモノハイドライドダイマーに水素原子を供給する事によって水素脱離が進行する可能性が高いことを明らかにしている。最後に、原料ガスの全圧が SiGe 表面モフォロジーに与える影響を調べ、たとえ Ge 原料ガスと Si 原料ガスの分圧比を一定に保った場合でも、全圧によって成長表面に出現するうねりの周期が大きく変化することを初めて見出している。これらはいずれも SiGe ヘテロエピタキシャル成長の素過程を明らかにしたもので、表面科学のみならず工学的にもきわめて重要な知見である。第 5 章では、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3\text{CH}_3$ ) を用いた炭素 (C) 原子の予備堆積が Si(001) 基板上的 Ge ドット形成に及ぼす影響について述べている。とくに Si(001) 表面に室温吸着させたモノメチルシラン分子をアニールする際に C 原子が基板導入される過程を明らかにし、 $500^\circ\text{C}$  での熱処理によって最表面 Si のバックボンドに導入される C 原子が Ge ドットのサイズ均一化・高密度化に有効であることを示している。これは工学的に重要な知見である。第 6 章は結論である。以上要するに本論文は、SiGe 混晶エピタキシーの成長素過程を実験的に詳細に解明し研究を行い、SiGe デバイスのプロセス構築に必要ないくつかの重要な知見を得たもので、半導体電子工学の発展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。