

解説

放射光励起 Si ガスソース分子線エピタキシー における表面反応素過程の「その場」観察

高桑 雄二*, 宮本 信雄

東北大学電気通信研究所

*現所属: 東北大学科学計測研究所

In-situ Analysis of the Surface Reaction Kinetics in Synchrotron-Radiation Assisted Si Gas-Source Molecular Beam Epitaxy

Yuji TAKAKUWA¹ and Nobuo MIYAMOTO

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

¹Present Affiliation: Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University

The surface reaction kinetics in synchrotron-radiation (SR) assisted Si gas-source molecular beam epitaxy (SiGSMBE) was investigated using ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), which can be performed in situ under a pressure up to 5×10^{-5} Torr of reactive gas. By in situ UPS, information on the surface chemical state of hydrogen produced by dissociative adsorption and the growth rate can be obtained during SiGSMBE on Si(100) with Si_2H_6 . Then, SR-light useful for the stimulation of hydrogen removal is available as a probe for such UPS measurements with high surface sensitivity. This makes it possible to examine in situ the SR-irradiation effect of SiGSMBE exactly at the SR-irradiated surface area with no probe-induced disturbance. The reaction efficiency of SR-stimulated hydrogen desorption on photon energy and polarization is easily measured by monitoring the current from the sample to the ground, corresponding to photoelectric total yield. This is because the sample current shows a similar yield structure to that of photo-stimulated desorption of positive hydrogen ions. In order to develop the SR assisted semiconductor process, it is important to optimize the irradiation condition based on the in site measurement of the surface reaction kinetics and the SR-irradiation effect during the process reaction.

1. はじめに

放射光は広範な半導体プロセスへの利用が期待されながら、現在、その使用は主に光電子分光法やX線回折法などによる表面・界面そしてバルク

結晶の解析に限られている。今後、半導体集積回路の高密度化が進むにつれて、半導体プロセスの低温化のための反応励起と回路パターンの微細化のためのリソグラフィ用之光としても注目さ

れ、その研究が必要とされている。反応励起については結晶成長¹⁾、エッチング²⁾、表面清浄化³⁻⁵⁾の各プロセスにおいて放射光照射効果を実証され、放射光励起プロセスのもつ低温化と高い反応制御の可能性が示された。これまで、光励起半導体プロセスの表面解析への放射光の利用は、放射光励起反応後に表面状態の変化を光電子分光法で調べるといったように⁶⁻⁹⁾、放射光による反応励起中に放射光そのものを表面解析手法のプロープとして用いた試みが大変に少ない。超高真空下での光励起反応については、自然酸化膜の光分解過程を光刺激脱離 (Photo-Stimulated Desorption : PSD) イオン収率を用いて「その場」観察した結果が報告されている¹⁰⁾。ところが、半導体プロセスで広く用いられている反応性ガス雰囲気下での気相法による結晶成長やエッチングへはまだ試みられていない。

最近、数 Torr のガス圧下での GaAs の有機金属気相エピタキシャル成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) における成長素過程が、放射光を用いた X 線回折法で「その場」観察された¹¹⁾。しかしながら、プロープの X 線は結晶成長の反応励起には積極的に用いられてはいない。そして、放射光は強力な連続光であることから光励起プロセスの励起光として期待されているが¹²⁾、光励起反応は光エネルギーや偏光に強く依存するために³⁾、照射条件を最適化すること無しには、放射光の持つ優れた特徴を生かしきることではできないのではないかと考えられる。その最適化のためには、光励起反応後に照射効果を調べていたのでは反応条件との組み合わせを考えたなら、莫大な時間を要してしまうので、光励起反応中に反応素過程の変化や照射効率を「その場」測定できる手法の開発が重要かつ必要不可欠となってくる。

本解説では放射光励起 Si ガスソース分子線エピタキシーにおける表面反応素過程の解明を目的として進めてきた研究について、とりわけ、表面反

応励起に用いた放射光そのものを光電子分光法のプロープとした「その場」観察表面解析手法の開発経過と、 Si_2H_6 を用いた Si 結晶成長反応素過程の「その場」観察への応用例について述べる。

2. 放射光励起半導体プロセスの「その場」観察

2.1 Si ガスソース分子線エピタキシーの表面反応素過程

本研究では、Si ガスソース分子線エピタキシー法 (Si Gas-Source Molecular Beam Epitaxy : SiGSMBE) による Si 単結晶薄膜の成長素過程とその放射光励起反応の「その場」観察法の開発を具体的な研究目標とした。なぜなら、実験室において SiGSMBE の研究を進めており¹³⁾、また、Si 気相成長において、低圧水銀ランプを用いた紫外線照射により成長速度の促進と成長欠陥の抑制を見いだしており¹³⁻¹⁵⁾、その光励起反応素過程の解明と、より効率的な光照射条件を探すために赤外から X 線までの連続光である放射光の利用が必要とされていたからである。このような光励起 Si 結晶成長プロセスの開発の必要性を、次に説明する。

半導体集積回路の超高度密度化のために要求されるプロセス温度の低温化は^{16, 17)}、SiGSMBE において成長速度の著しい低下と¹⁸⁾、成長欠陥の急激な増加をもたらす¹⁷⁾。図 1 は SiH_4 ガスを用いた SiGSMBE における、成長速度のアレニウスプロットと SiH_4 解離吸着によって生じる水素の表面被覆率の温度依存である¹⁸⁾。成長温度を下げるにつれて成長速度は緩やかな減少を見せ、ある温度より急激に減少し、成長過程は二つの温度領域に分けられる。このとき、表面水素被覆率はちょうど成長速度の急激な減少を見せる低温領域で顕著に増加している。そのため、低温域での成長速度の急速な低下は、表面吸着水素により SiH_4 の解離吸着が阻害されるためであると結論された。このように、 SiH_4 の成長反応は低温域では水素脱離が、そして、高温域では SiH_4 吸着が反応律速になって

いる。したがって、低温域でのSi成長機構の解明においては成長速度と表面水素被覆率の両者を測定することが重要となってくる。現在、それぞれ主に選択成長法と昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)を用いて行われている。選択成長法では、Si酸化膜パターン付きウェハを用いて清浄表面領域にのみSiを成長させ、成長後にSi酸化膜をエッチングで取り除いて、残ったSi成長膜の厚みから成長速度を求めている¹⁹⁾。また、TDS法では、原料ガス導入停止と同時に基板を急冷することにより結晶成長中の表面状態をクエンチし、その後の急昇温により水素を脱離させて吸着量を求めている。このように、両手法とも一つの測定を行うために多くの時間を要し、成長を停止させた後でなければならない。Si成長過程の系統的研究を進めるためには、したがって、成長速度と表面水素被覆率を結晶成長中に「その場」観察できる手法の開発が重要となってくる。

他方、成長温度の低温化により生じる成長欠陥の発生について、 SiH_2Cl_2 を用いたSi気相成長にお

いて、積層欠陥の発生と表面吸着塩素が深く関係していることが示唆された¹⁵⁾。このように、成長温度の低温化によって生じる成長速度の減少のみならず成長欠陥の増加の問題についても、表面吸着種がその原因になっていることがわかってきた。そのため、これまでの光励起気相成長における光照射は、この表面吸着種の除去による成長速度の増加や成長欠陥の抑制を主な目的としてきた。この知見にもとづき、光励起水素を用いて塩素の除去を試みた結果、積層欠陥の発生を著しく抑制できることが見いだされた¹⁴⁾。また、 Si_2H_6 を用いたSi成長の低温域において、放射光照射によって顕著な成長速度の増加が報告されている²¹⁾。この実験では、Ge基板の上にSiをヘテロ成長させ、2次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS)で成長膜の厚みを測定し、成長速度を求めている。このSIMSにしろ、上で述べた選択成長にしろ、光照射による成長速度の変化は成長後に試料を装置から取り出して測定され、かつ、一つの試料につき一つの成長条件下での一つの光照射条件しか測定できない。そのため、放射光照射による成長速度の促進効果は実証されたが、現在、そのときの光照射条件を最適化する研究は全く行われていない。

これに対して、最近、SiGSMBEの結晶成長中の成長速度が、反射高速電子線回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)を用いて「その場」測定できることが示された^{22, 23)}。この手法では、図2に示すようにRHEED回折スポット強度が結晶成長中に周期的に振動し、その周期より原子スケールで成長速度を求めることができる。図2では成長温度を上げるにつれ振動周期が短くなっているため、成長速度が早くなっていることがわかる。このRHEED強度振動法を用いて成長速度が「その場」測定できるので、結晶成長中に成長条件を変化させても、それによる成長速度の変化を追跡できるとともに、広範囲の成長条件についても成長速度を短時間で測

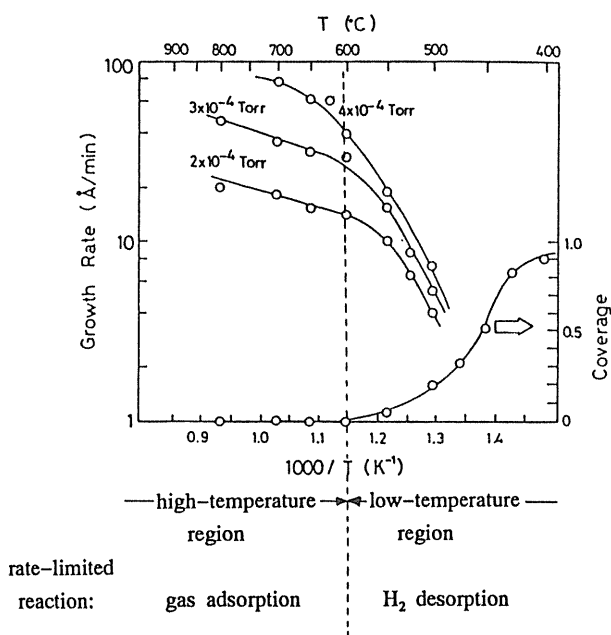


Fig.1 Arrhenius plot of the growth rate in SiGSMBE with SiH_4 on $\text{Si}(100)$, compared with the surface hydrogen coverage (Ref. 18).

定できる。

しかしながら、固体ソースを用いたMBE成長においては問題にならなかったのだが、Si化合物分子を用いたガスソースの場合にはRHEED強度振動法のプローブ電子線により成長速度が影響を受けることが心配される。これは、電子線が表面吸着種との強い相互作用をもち²⁴⁾、そのために吸着種が脱離して表面被覆率が変化するので、成長速度が変化してしまうことが考えられるからである。この現象は電子刺激脱離 (Electron-Stimulated Desorption : ESD) と呼ばれ、積極的に成長温度の低温化に利用する試みも行われている^{25, 26)}。したがって、RHEED強度振動法により得られたSiGSMBEの成長速度の解析においては、とりわけ、水素脱離律速域において電子線の影響を考慮する必要があると考えられる。そのため、放射光励起SiGSMBEをRHEED強度振動法で観察するときには、ESDによる水素除去効果が重なってしまい、放射光照射による水素除去効果を乱してしまうのではないかと心配される。もし、電子線励起効果が無視できるほどであるとしても、そのと

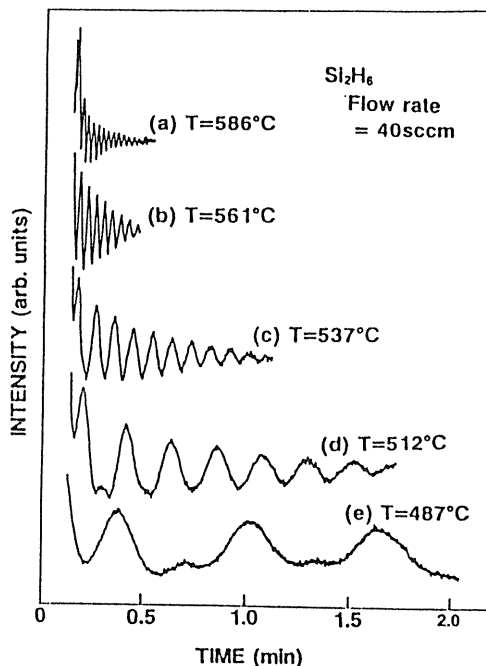


Fig.2 RHEED intensity oscillation during SiGSMBE with Si_2H_6 on Si(100) (Ref. 23).

き、放射光照射領域とRHEED測定域の位置合わせをしなければならず、試料上の放射光のスポットサイズが一般に約1mm程度なので²¹⁾、その位置を探し出して電子ビームを当てることは難しい。両者がずれていると、放射光照射効果は見かけ上小さくなってしまふ。このような測定プローブによる外乱と位置合わせの問題は、反応励起用の放射光そのものが成長速度測定のプロブ光として用いることができれば、共に解決できる。ところが、本研究を開始する以前においては、SiGSMBEの成長速度をこのように反応励起用放射光を用いて「その場」測定する試みは全く行われておらず、その可能性さえ指摘されていなかった。

他方、SiGSMBEの表面水素被覆率がイオン散乱法を用いてガス雰囲気中で「その場」測定された²⁷⁾。これまでのTDSに比べて、結晶成長中の高温表面について「その場」測定されているので、得られた表面水素被覆率は信頼性が高いと共に、効率的に測定できる。しかしながら、この手法を放射光励起SiGSMBEに応用しようとするとき、プローブのイオンビームがもたらす外乱と位置合わせの問題はRHEED強度振動法におけると同様に存在する。

以上で述べたように、放射光励起SiGSMBEの成長素過程の解析のみならず放射光照射条件の最適化のためにも、成長速度と表面水素被覆率の「その場」測定法の開発が必要であると結論される。そして、現在用いられている測定法には多くの問題があり、そのプローブとして反応励起用の放射光が利用できれば、励起表面領域のみを外乱無しに「その場」観察できることを説明した。

2.2 「その場」観察法の原理と開発方針

放射光励起SiGSMBEにおいて、反応励起用の放射光をプローブとした「その場」観察法を開発するための方針は、そのときSi表面で起きている光励起反応の原理にもとづいて考える必要がある。

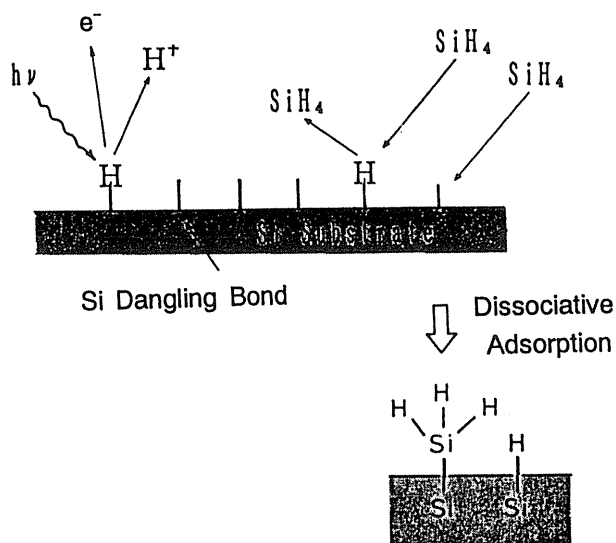


Fig.3 Schematic representation of SiH_4 adsorption at Si dangling bond sites and photo-stimulated Si-H bond breaking, leading to H^+ ion desorption.

SiGSMBEによる結晶成長中の表面反応を、図3に模式的に示す。Si表面の未結合手のところに SiH_4 が来ると解離吸着反応が起き、表面にSiが堆積すると同時に水素結合が生じる。図1の高温域ではこの水素は容易に脱離するが、成長温度が下がるにつれ表面に残ったままとなり、図3に示すように次にやってくる SiH_4 の解離吸着を阻害してしまう。その結果、図1に示すように、表面水素被覆率の増加と共に、成長速度が急激に減少するのである。放射光励起SiGSMBEでは、この表面水素を低温で除去するために、放射光を照射するわけである。光吸収により光電子やオージェ電子が放出され、その光吸収の一部がSi-H結合の切断にまわったり、脱離種の一つとして H^+ イオンが放出される。その結果、Si未結合手が出現し、 SiH_4 の解離吸着が促進されて、成長速度の増大にいたるものと考えられる。

このSiGSMBEの結晶成長の励起過程を、各ステップ毎に図4にまとめる。この図を見ると、励起過程を「その場」観察するためには、先ず最初に起きる光吸収、その電子遷移に伴い放出される光電子とオージェ電子、そして、その結果生じる

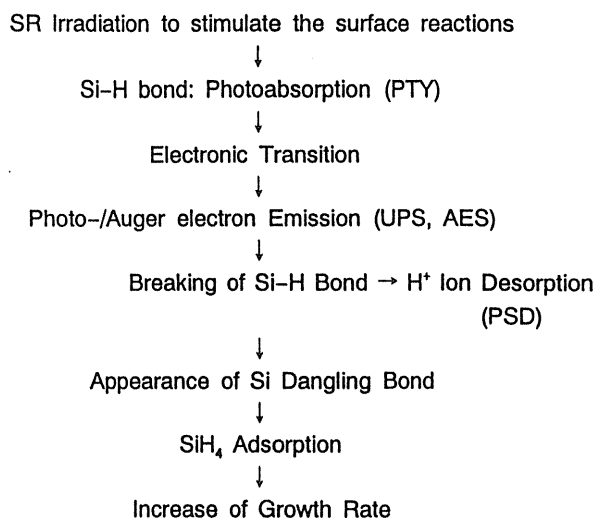


Fig.4 Reaction Scheme of the photo-stimulated Si-H bond breaking and the subsequent enhancement of growth rate in SiGSMBE.

Si-H結合の切断により脱離する H^+ イオンを用いるとよいことがわかる。ここで、Si基板表面での光吸収は反射光もしくは試料から大地に流れ込む電流から測定できる。光励起プロセスとは関係無いが、反射光を用いて固体ソースMBEの成長過程や成長速度を測定する手法は既に反射差分分光法(Reflectance Difference Spectroscopy: RDS)²⁹⁾や表面光吸収法(Surface Photo-Absorption: SPA)³⁰⁾としてGaAs系において実用化されている。最近、 SiH_2Cl_2/Si 系での表面吸着種の挙動が、可視域のレーザー光を用いたSPA法により調べられた³¹⁾。光電子・オージェ電子を用いた測定法はUPS, XPS, AESとして知られ、放射光を用いた表面解析法として広く用いられている。しかし、反応性ガス雰囲気中での高温Si表面についての測定例は無く、それに代わるものとして、TDSと同じようにクエンチした表面を室温で測定した例がある³²⁾。 H^+ イオンの脱離を用いた測定はPSDであり、超高真空下でSi表面上の光励起反応素過程の解析に応用された報告は数多くあるが¹⁰⁾、ガス雰囲気中ではない。このように、Si表面上での光励起反応の解析においては、原理的に(1)光吸収、(2)光電子・オージェ電子放出、(3)光刺激イオ

ン脱離の三つの現象にもとづいて「その場」観察法を開発すれば、反応励起用の放射光そのものを解析プローブとして利用できることがわかった。しかし、SiGSMBEにおいて必要とされる成長速度と表面水素被覆率の「その場」測定に、それぞれの原理にもとづく表面解析法が応用された研究は全く無い。したがって、我々の研究方針としては上記三つの原理のどれか一つのみを取り上げて進めるのではなく、三つの原理にもとづく測定法を相補的に組み合わせながら、水素吸着Si表面上での光励起水素脱離反応の全体像を把握し、その知見に立って、SiGSMBEの反応励起用の放射光をプローブとして、成長速度と表面水素被覆率の「その場」測定手法を開発することとした。

このような研究開発を進めて行くためには、高い反応性ガス雰囲気下で測定できる超高真空の複合表面解析装置が必要とされる。日本の放射光施設には、そのような装置が共同利用のために整備されていなかったため、専用の装置を設計・製作することから始めることとした。そのために製作した複合表面解析装置の機能を、原料ガスとして SiH_2Cl_2 を用いた場合を例にとり、図5に模式的に示す。導入された SiH_2Cl_2 分子の解離吸着により、Si基板表面上には塩素や水素が結合している。この表面に放射光を照射することにより、光電子・オージェ電子の放出と共に塩素・水素イオンの脱離が生じる。これらの放出粒子の測定にあたっては、ガス雰囲気の圧力をできるだけ下げることが望ましく、これは粒子検出器がガス吸着や放電により著しく感度が低下したり、破壊されてしまうからである。ところが、このような検出器の動作環境に要求される低い圧力と、できるだけ高い圧力下でSiGSMBE成長反応を測定したいことは全く相反する。この矛盾を解決するために、本研究ではガス・ドーズーを用いて基板表面上の局所圧力のみを上昇させた³³⁾。光電子・オージェ電子の測定には半球型エネルギー分析器(Hemispherical Energy Analyzer : HSA)、脱離イオンの測定に

は四重極質量分析器(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)と飛行時間型質量分析器(Time-of-Flight Mass Spectrometer : TOF-MS)を用いた。検出器として、HSAには20段の2次電子増倍管、QMSには14段のもの、そして、TOF-MSにはセラトロンを用いた。長期間にわたるガス雰囲気下での使用で、これらの検出器の性能劣化がなかった。光吸収スペクトルは、試料から大地に流れ込む電流(Sample Current)を測ることで行った。この電流は全光電子収率(Photoemission Total Yield : PTY)を表し、このPTYが紫外線から軟X線域では光吸収スペクトルによく対応することが知られている³⁴⁾。この光吸収スペクトル測定法では、ガス雰囲気は関係無いが、表面吸着層からの光吸収が高感度で検出できるかどうか問題となる。このことについて、4.1で説明する。ここで述べた三つの測定法とガス導入技術は既に確立されたものであるが、これまでSiGSMBEの成長反応解析に適用された例

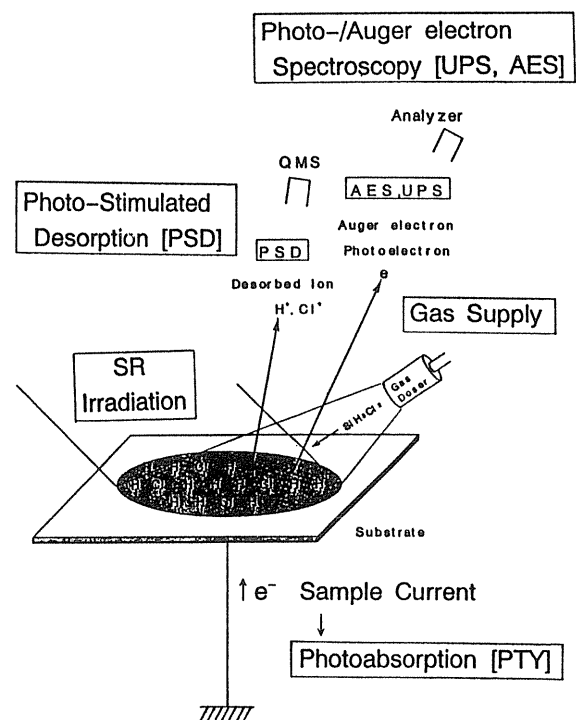


Fig.5 Schematic diagram of the in-situ analysis of UPS, AES, PSD and PTY using synchrotron radiation to stimulate SiGSMBE growth with SiH_2Cl_2 .

は無く、本研究においてそれぞれの抱える問題点を解決しながら、各要素技術の開発を進めた。

3. 実験装置

3.1 複合表面解析装置

本研究で製作した複合表面解析装置の構成を図6に示す。この装置はビームタイム毎に東北大学から高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設(KEK・PF)のビームラインBL-11CとBL-11Dに運び込んで使用した。それぞれのビームラインに接続された分光器を用いて、10~40eVと20~140eVの直線偏光した真空紫外光を利用できる。ビームタイム以外の時は希ガス放電管を用いて、He-I (21.2eV)の光で予備実験を行った。ビームラインに設置するにあたっては、分光器と複合表面解析装置との間に50l/sのターボ分子ポンプ(TMP)よりなる差動排気系を入れて約2~3桁の圧力差を設けることにより、SiGSMB成長中に分光器の真空度を 10^{-9} Torrに保った。さらに、3.2で述べるガス・ドザーを用いて表面局所圧力を約一桁上げられるので、結局、 5×10^{-5} Torrまでの雰囲気ガス圧下でUPS測定が可能である。装置

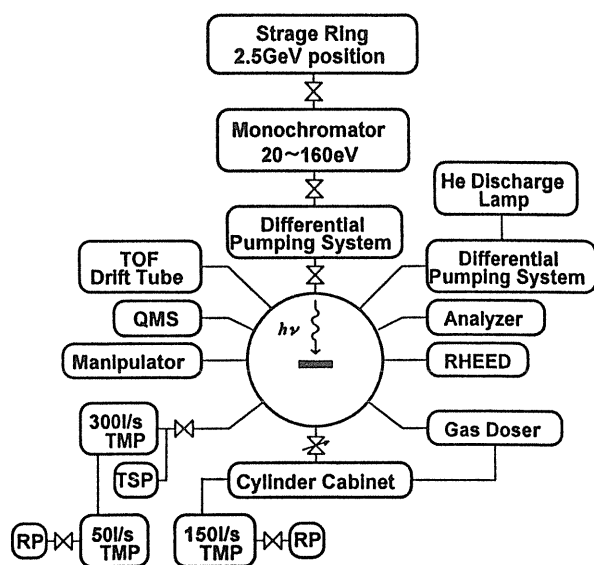


Fig.6 Block diagram of the apparatus for the in-situ analysis of SiGSMBE, which is combined with the monochromator at KEK PF through a differential pumping unit.

の到達真空度は 1×10^{-10} Torr以下である。この到達真空度が悪いと結晶成長時のガス雰囲気中に含まれる不純物が多くなり、とりわけ、水が著しく成長欠陥を発生させてしまう。そのため真空排気は300l/sと50l/sのタンデム接続のTMPポンプを用い、 1×10^{-10} Torrの到達真空度で排気が続けたままで、 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ Torrの圧力まで原料ガスを導入し、排気しながらガスを流し続けてガス中の不純物を抑制した。原料ガス供給を停止すると、数秒で 10^{-9} Torrまで、そして、数十秒で 10^{-10} Torr台まで真空度が回復する。ガス導入はバリアブル・リーク・バルブを用いて真空槽内に均一に入れるか、または、ガス・ドザーを用いて基板表面上に局所的に入れた。

図7に、試料表面へのガス導入と放射光入射の方向と、脱離イオンと光電子の検出方向の関係を示す。UPS測定は、放射光を 45° 入射で光電子を垂直検出(Normal Emission)で行った。このとき、ガス・ドザーからのガス分子線は 45° で入射した。PSD測定は試料を回転させながら行った。各測定においては、それぞれの方向を調節して試料上で一致させる必要がある。エネルギー分析器が固定されているので、先ず、温度を上げて赤色にさせたSiウェハをエネルギー分析器後方より覗き込むことにより、光電子検出位置に試料をもっ

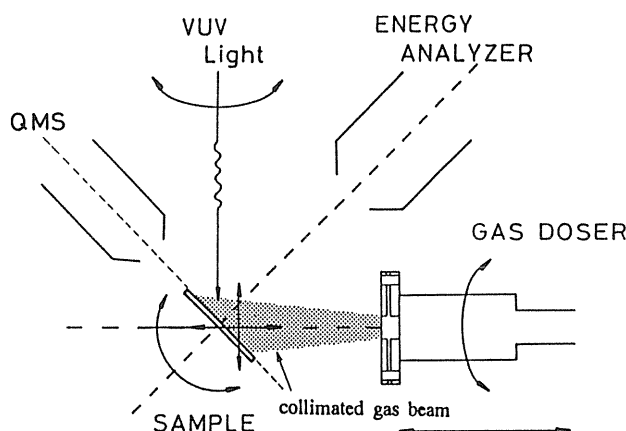


Fig.7 UPS and PSD measurement geometry of the incident directions of light and gas beam and the detection directions of PSD ions and photoelectrons.

てきて、その次に、複合表面解析装置全体を移動させて試料表面上の測定位置に放射光をもってきた。このあと、ガス・ドザーの首を振ってガス分子線の変え、上記分析位置でガス圧が最も高くなるようにした。このとき、3.2で述べるUPS法による表面局所圧力のモニター機能を用いた。また、QMSも首を振ってPSD信号が最も強くなる方向を探した。このような調節機能により、できるだけ高いガス圧力の下でSiGSMBEの「その場」観察UPSを可能とした。

3.2 ガス・ドザー

ガス・ドザーとは図8に示すように、ガスの流

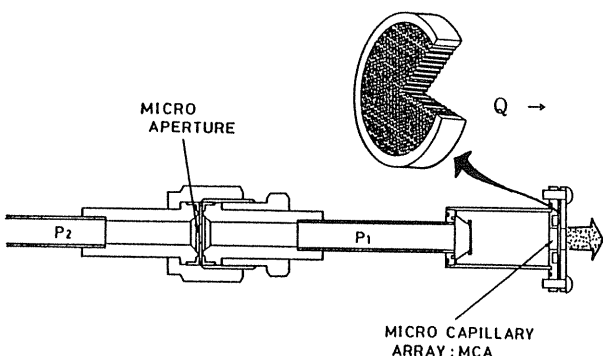


Fig.8 Schematic representation of the gas doser, which can supply a well-collimated gas beam.

量をマイクロ・アパーチャーのコンダクタンスCで制御し、その後、マイクロ・キャピラレイ・アレイ (Micro Capillari Array : MCA) でガス分子の方向をコリメートして、ガス分子線を形成するものである³³⁾。MCAによるガス分子線のコリメートについては、いくつかの報告がある^{35, 36)}。本装置では、マイクロ・アパーチャーとして5 μm φのものを使用し、MCAとして20 μm φ × 800 μmのパイプが25 μmピッチで並んだもので有効径6mm φのものを使用したので、それぞれのコンダクタンスは室温のSi₂H₆ガスに対して2.1 × 10⁻⁶l/sと8.2 × 10⁻²l/sとなるので、ガス・ドザーのガス流量Qはほぼマイクロ・アパーチャーのものだけで決まる。マイクロ・アパーチャーから流出後の圧力とその背圧をそれぞれP₁とP₂とすると、

$$Q = C \cdot (P_2 - P_1) ,$$

となる。ここでP₂ ≫ P₁なので、背圧P₂のみで流量を容易に制御できる。本装置で使用したガス・ドザーでは、Si₂H₆分子線が完全にコリメートされていると仮定したとき、基板表面での局所圧力P_sと真空槽内圧力P_vは、

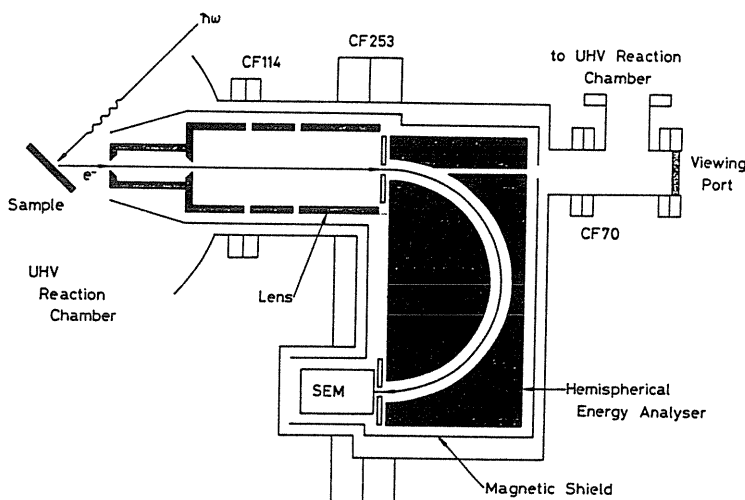


Fig.9 Schematic diagram of the UPS measurement system, consisting of a three-cylindrical-electrodes lens, a hemispherical energy analyzer with a mean radius of 50 mm, and a secondary electron multiplier.

$$P_s = 3.0 \times 10^{-7} P_2 \text{ (Torr)},$$

$$P_c = 54.5 P_2 \text{ (Torr)},$$

となる。すなわち、表面局所圧力が計算上約55倍高められることになる。また、ガス・ドーザーへのガス溜の圧力 P_2 として、数～数百Torrのガス圧を制御すればよいことになり、キャパシタンス・マノメーターと微量流量コントロールバルブを用いて容易に精密制御できる。

3.3 高温表面のUPS測定

図9に光電子分光系の構成を示す。軌道半径50mmの完全半球型エネルギー分析器、三段円筒電極型電子レンズと20段の2次電子増倍管よりなる。試料位置を探し易いように外半球に孔をあけ、後方より覗くことができる。2次電子増倍管が反応性ガス雰囲気中でも性能が劣化しなかったのは、ダイノード間の分割抵抗がガラス封じされているために、ガス吸着によっても抵抗値が変化せず、ダイノード間の電圧分配が正しく行われているためと考えられる。そのため、ガス吸着によるダイノード表面からの2次電子放出効率が少し変化しても、増倍率の大きな低下にはならないと思われる。これに対して、チャンネルロンやマイクロチャンネルプレート(Micro Channel Plate: MCP)は2次電子放出面が分割抵抗も兼ねているので、ガス吸着により抵抗値が変化し、放出された2次電子を十分に加速できなくなるので、その結果、増倍率が著しく低下するのではないと思われる。

本測定の試料加熱法は、図10に示すようにSi基板をTa箔で支持し、それを電極として電流を直接Si基板に流すことによる抵抗加熱で行っている。そのため、高温Si表面のUPS測定においては、試料加熱のための電圧によりUPSスペクトルが温度に依存して大きくシフトしてしまう。この問題を解決するために、試料加熱と光電子計測の時間をずらして交互に行う方法を採用した³⁷⁾。つまり、

図11のパルス・シーケンスに示すように、加熱していないとき試料は接地電位にあるので、この期間に光電子を計測した。このとき、非加熱時間が短ければ基板温度はすぐには下がらないので、基板温度を光学温度計でモニターしながら、基板温度がほぼ変動しないパルス幅と周期を決めた。試作した定電流電源をOFF後すぐには電圧がゼロまで下がらないので、光電子計測開始までに0.7msecの間隔をおいた。その結果、92.6Hzの周期で光電子を計測し、その測定効率は約29%となった。図11のパルスをパルス発生回路で作り、それを定電流電源とカウンター・タイマーの前のゲート回路に加えることにより、試料加熱と光電子計測のタイミングを制御した。この手法を用いることにより、広い温度範囲で基板温度を変えてもUPSスペクトルがシフトしないことを確認した。

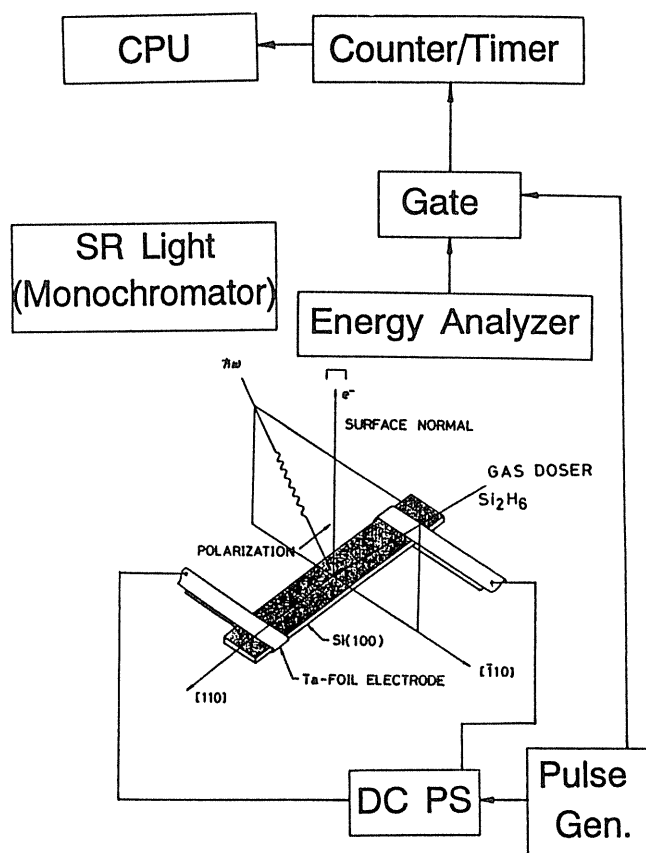


Fig.10 Block diagram of the sample heating with a pulsed current and the photoelectron counting during no-heating period to avoid the influence of heating voltage.

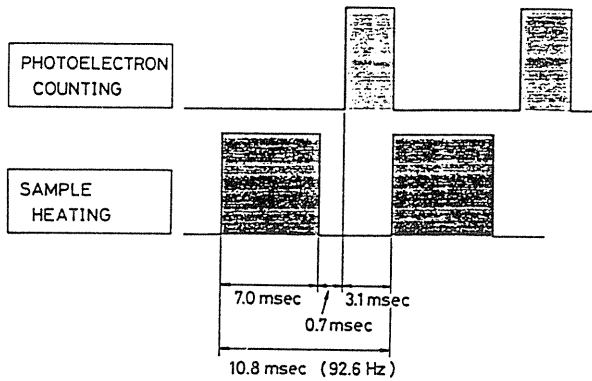


Fig.11 Time sequence of the sample heating and the photoelectron counting. There is an interval of 0.7 msec between them.

3. 4 光刺激脱離イオン測定

光刺激脱離イオン種はQMSとTOF-MS法で測定した。TOF-MS法では単バンチ運転が必要であるが³⁸⁾，QMS法では通常マルチバンチ運転の放射光が利用できるため、二つの測定法を併用した。図12はQMS法の測定系の構成である。QMSを液体窒素シュラウド付きのアルミニウム合金製クライオ・パネルと5mmφのスリットで覆ってバックグラウンドを抑制した。QMSの首をベローズにより振って位置合わせを行い、試料表面の放射光照射領域よりの脱離イオンを検出した。脱離イオンの運動エネルギーは数eVと大変に小さいので⁴⁾，イオンを加速しないと全く信号が得られなかったが、50V程の加速電圧で十分であった。残留ガスの影響を除くために、イオン化用のフィラメントはOFFにし、パルスカウントモードで測定した。PSDやESDによる脱離種として、正イオンの他に中性粒子や負イオンも知られているが³⁹⁾，本測定では正イオンのみに注目した。

一方、TOF-MSのために三段円筒電極型静電レンズを用いた収束型ドリフト・チューブを製作した⁴⁰⁾。これは、他の多くの表面分析器やガス導入系そして固体ソース蒸着源等とドリフト・チューブとを共存させるためである。これにより取り込み口の小さい検出器を遠ざけてもイオン取り込みの大きな立体角を確保できる。これに対して、一

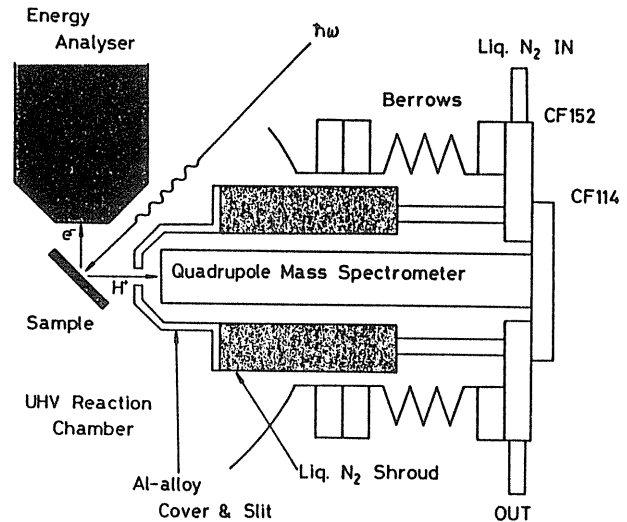


Fig.12 Schematic diagram of the PSD measurement system, consisting of a quadrupole mass spectrometer, a cryopanel with a liq-N₂ shroud and a bellows for adjustment.

般にはMCPのような大きな面積の検出器を試料にできるだけ近づけて感度を上げているが⁴¹⁾，前述したように、Si₂H₆雰囲気中では増倍率が低下するためMCPの使用が困難である。

4. 表面反応励起：水素吸着Si表面からの光刺激水素脱離

4. 1 PSDスペクトルと光吸収スペクトル

フッ酸処理したSi(111)表面は主にtrihydride (Si-H₃)で終端され、この表面水素が酸化に対して保護膜として働くことが知られている⁴²⁾。この表面について、超高真空下での放射光照射により水素保護膜を室温で除去することを試みた³⁾。このときのPSD測定系の配置を図13に示す。放射光入射とイオン検出方向は45°に固定され、両者は(11 $\bar{2}$)面に含まれる。入射光は直線偏光しており、その偏向ベクトルもこの面外に含まれる。光の入射角 θ_s は[11 $\bar{2}$]軸について試料を回転させることにより変化させた。 $\theta_s=0^\circ$ のとき、Si表面への放射光照射条件はs偏向である。

10~40eVの放射光を照射したとき観測される脱離イオン種はH⁺イオンのみであった。図14はH⁺イオンの脱離収量の光エネルギー依存である。

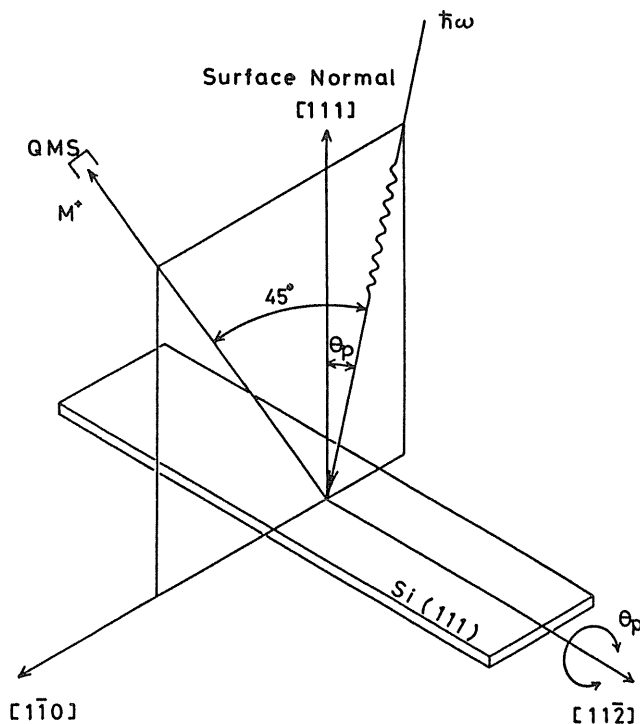


Fig.13 PSD measurement geometry of light incidence and PSD ion detection. The light incident angle θ_p is changed by rotating the sample around $[11\bar{2}]$ axis.

$\theta_p = 0^\circ$ のs偏光では殆ど H^+ イオンは検出されないが、 $\theta_p = 45^\circ$ では著しく増大している。このとき強い光エネルギー依存を示し、約23eVで極大を示している。しかし、 θ_p を 65° と大きくすると再び減少し、23eVのピークは無くなり、なだらかな構造となっている。図15は、同条件下で測定した光吸収スペクトルである。Si(111)-(7×7)表面のものと比較すると、15eV以下の構造は似ているが、15eV以上では水素終端表面でいくつかの構造が現れている。その中で約17eVのピークは三つの入射角で共に見られるが、このとき H^+ イオンの脱離は全く見られない。ところが、 $\theta_p = 45^\circ$ の光吸収スペクトルでは23eV付近にピーク構造が現れ、 θ_p を 65° にするとそれが消失して代わりに25eV以上でなだらかな構造が現れ、 H^+ イオンのPSDスペクトルの構造とよく対応する。

ここで本測定では図13に示したように、光の入射角と一緒にイオンの検出角度も変化しているので、PSDスペクトルの偏向依存を議論するとき

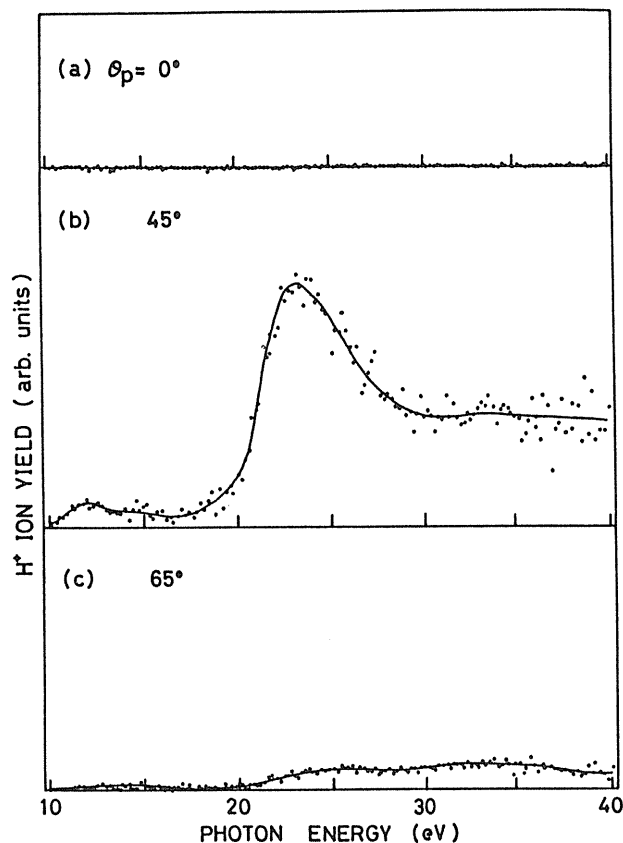


Fig.14 Photon energy and polarization dependence of the H^+ -PSD yield for the HF-treated Si(111) surface (Ref.3).

は、イオン脱離の検出角依存を考慮する必要がある。なぜなら、PSDイオンの脱離方向は化学結合の方向に偏って分布することが知られているからである⁴³⁾。しかし、試料電流の測定から得た光吸収スペクトルは全空間に放出された光電子に対応するものを測定しており、光の入射角、つまり、入射光の偏向によってその構造が決まるので、上で述べたPSDと光吸収スペクトルとの間でのよい一致は、本測定で得られたPSDスペクトルはイオンの検出角度に依らず主に光吸収の偏向依存で決まっていることを意味している。このように脱離イオンの検出角依存が図14のPSDスペクトルに顕著に現れていないのは、イオンのもつ数eVの運動エネルギーに比べ、十分大きな電圧(50eV)でイオンを加速して集めているためと考えられる。

Rosenbergは、低温で凝縮吸着させた SiH_4 からの H^+ イオンのPSDが $\hbar\omega = 23.6\text{eV}$ に鋭いピーク

をもつことを報告している⁴⁴⁾。このピーク位置は図14のものとはほぼ等しい。このよい一致は、 H^+ イオンの脱離が主に水素終端Si(111)表面のSiとHの結合がPSDで切れて生じたものであることを示している。他方、 H_2O 凝縮吸着表面からの H^+ イオンのPSDは光エネルギーが25eV付近から立ち上がり、約31eVにピークを持つことが報告されている⁴⁵⁾。このような顕著なピーク構造が図14にみられないことから、フッ酸処理Si(111)表面には自然酸化によるSi-OHや水の吸着が少ないことがわかった。

以上の結果より、光吸収の全てが H^+ イオンの脱離に帰結するのではないが、 H^+ イオンのPSDスペクトルは光吸収スペクトルの構造で説明できるこ

とがわかった。また、 H^+ イオンのPSDスペクトルの光エネルギー依存性が水素の吸着状態がSi-HかSi-OHかで大きく異なるので、PSDを用いてSi酸化膜中の構造欠陥を解析することに利用できた⁴⁶⁾。

Si基板に大地から流れ込む試料電流の測定より得た光吸収スペクトルにおいて、一原子層の水素吸着表面による構造が観察されるかどうか心配された。しかし、 H^+ イオンのPSDはまさに表面最外層での現象なので、上で述べたPSDと光吸収スペクトル間の特徴的構造のよい一致は、本手法によっても、高い表面感度をもつ光吸収スペクトルが得られることを意味している。さらに、光吸収スペクトル中の水素脱離にいたる成分を同定できれば、試料電流を測定するだけで容易に水素脱離効果が最大となる照射条件をある程度絞り込むことができることも可能になるとと思われる。

4. 2 放射光照射による表面状態の変化

フッ酸処理Si(111)表面からの光励起水素除去について、 H^+ イオンのPSDと光吸収スペクトルから、23eVの光を45°付近で照射すると効果が大きいことがわかったので、この条件下での放射光照射による表面状態の変化をUPSで測定した。このとき、水素脱離励起用の23eVの光をUPSのプロブとした。図16に照射前と160分間照射後のUPSスペクトルを示す。Si表面での水素結合状態としてmonohydride (Si-H), dihydride (Si-H₂), Si-H₃があり、SiH₄はシランガスとして脱離してしまうので表面に存在しない。図16に示したそれぞれの吸着状態のピーク位置とUPSスペクトルの形状の比較から⁴⁷⁾、フッ酸処理Si(111)表面は主にSi-H₃で覆われ、少しSi-HとSi-H₂が存在することがわかり、この結果はこれまでの報告と一致する⁴²⁾。160分間の放射光照射によりUPS強度は大きく減少し、このことは表面の吸着水素が除去されたことを意味している。放射光照射前後の二つのスペクトルの差から表面状態の変化を詳しくみると、それぞれの水素吸着状態から

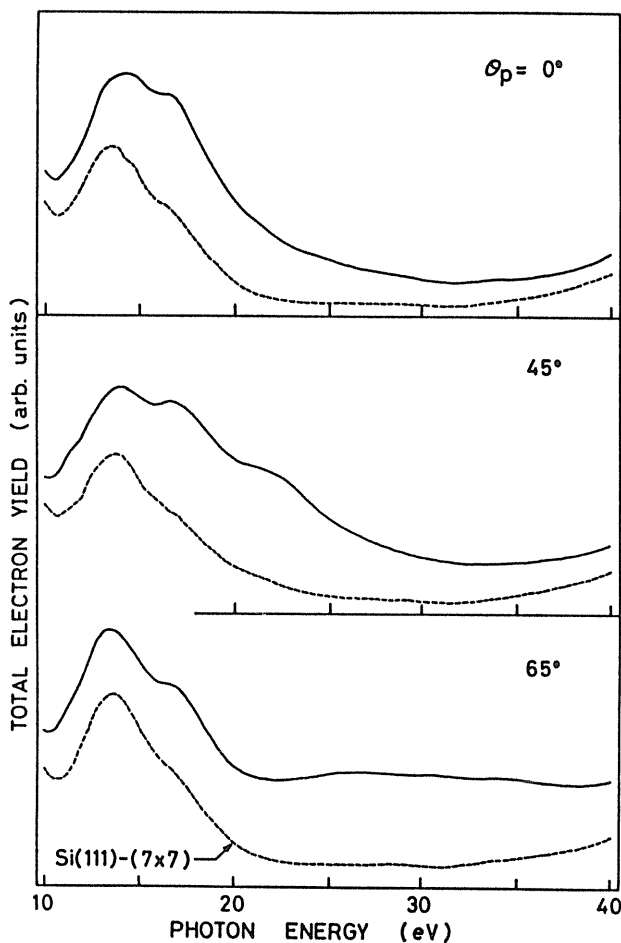


Fig.15 Photon energy and polarization dependence of the photoabsorbance for the HF-treated Si(111) surface, compared with that of the clean Si(111) - (7 × 7) surface (Ref.13).

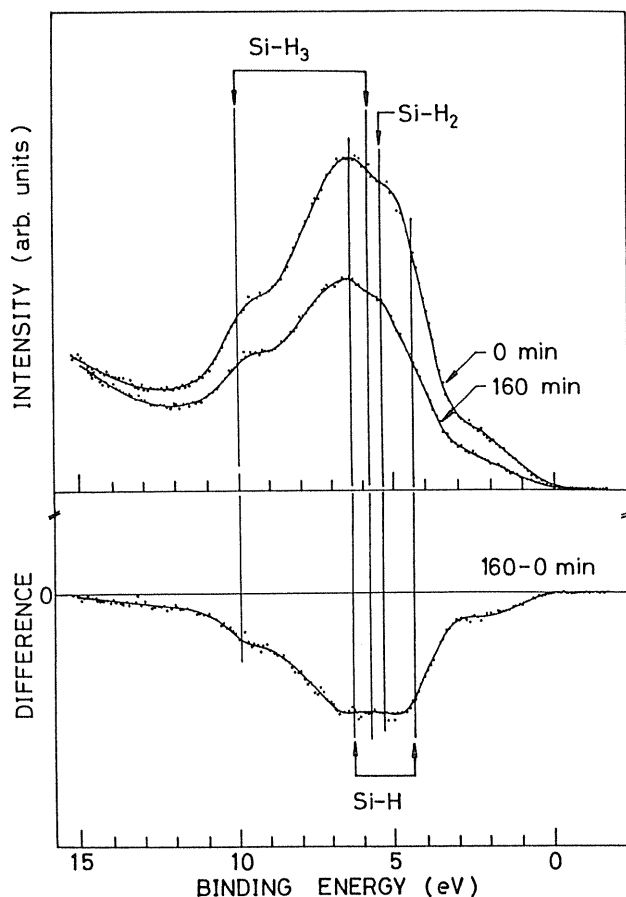


Fig.16 UPS spectrum of the HF-treated Si(111) surface before and after 160-min SR irradiation. Then the 23-eV light with an incident angle of 45° was used for the irradiation to remove surface hydrogen atoms, based on the PSD measurement in Fig.14. The 23-eV light for the stimulation of H^+ PSD was also utilized for the UPS measurement. To show the change due to SR irradiation more definitely, a difference is given in the bottom panel.

水素が除去されていることがわかる。また、UPSスペクトルをそれぞれの吸着状態の成分に分解することで、水素吸着状態を特定して、その放射光による除去反応素過程を追跡することができる⁴⁸⁾。

このように、反応励起用の放射光を用いて、表面からの脱離種をPSD法で、そして、その結果生じた表面状態の変化をUPS法で相補的に「その場」観察することにより、Si(111)表面上での放射光励起水素脱離反応素過程を解明できることがわかった。また、試料電流測定による光吸収スペクトルは高い表面感度を持ち、放射光照射条件（光エネルギー、偏光）を最適化してできるだけ高い光

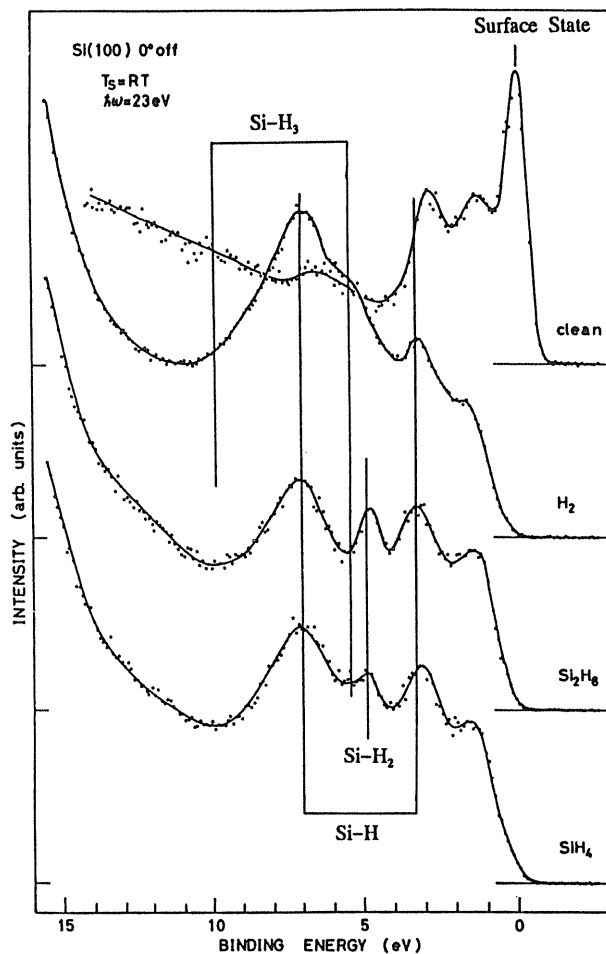


Fig.17 UPS spectra of H_2 (activated by hot W filament), SiH_4 and Si_2H_6 adsorbed Si(100) surfaces.

反応効率を測るための簡便な手法として使える可能性があることが見いだされた。ここまでは、超高真空下でのSi(111)表面の水素保護膜の放射光励起除去を例として、反応励起用の放射光を用いた「その場」観察について述べたが、次に、 Si_2H_6 ガス雰囲気中での例について説明する。

5. 表面反応解析：結晶成長中のSi表面状態

5.1 水素吸着状態

室温のSi(100) 清浄表面のUPSスペクトルを図17に示す。この表面では隣合うSiが対となりダイマー (dimer) と呼ばれるものを形成し、 (2×1) 周期の再配列構造を示す。フェルミ準位近くの鋭いピークはダイマーの未結合手の表面準位による

ものであり、1~4eV付近の構造はバルクバンド間遷移によるものである⁴⁹⁾。この表面に、 H_2 (Wフィラメントで活性化)、 SiH_4 、 Si_2H_6 ガスを室温で飽和吸着させたときのUPSスペクトルも図17に示す。それぞれのガス吸着により表面順位ピークは完全に消失し、3~10eV付近に新たな構造が出現している。図16で述べたように、これらは吸着水素によるものであり、 SiH_4 吸着表面では主に monohydride、 Si_2H_6 吸着表面ではそれに加え dihydride が、そして、 H_2 吸着表面では trihydride も多くなっていることが理解される⁴⁹⁾。このように、23eVの放射光を用いたUPS法で、SiGSMBEの成長素過程の解明において必要とされるダイマー未結合手と水素吸着による表面状態の変化を高い表面感度で明瞭に観察できる。

図18は、 5×10^{-7} Torrの Si_2H_6 ガス雰囲気中で結晶成長中のSi(100)表面について、基板温度を変えて測定した「その場」観察UPSスペクトルである。励起光として、23.3eVの放射光を用いた。基板温度が800°Cのとき得られたUPSスペクトルは清浄表面のものにほぼ等しく、表面に水素が殆ど吸着していないことがわかる。成長温度を下げるにつれて、UPSスペクトルには水素結合によるピーク構造が現れ始め、500°Cでは monohydride が、そして、400°Cまで下げると monohydride に加えて dihydride も出現してくる。このとき、表面準位のピーク強度は水素結合の構造が強くなるにつれて減少している。これは、ダイマー未結合手に Si_2H_6 分子から解離した水素が吸着したためである。つまり、表面準位のピーク強度の減少は、表面の水素被覆率が増加したことに対応している。このように、本装置を用いて反応性ガス雰囲気中の表面状態をUPSで「その場」測定が可能であることが示されたと共に、SiGSMBE成長中の表面水素の吸着状態は基板温度に依って変化することが明らかにされた⁵⁰⁾。また、ハロゲン系の腐食性の強い SiH_2Cl_2 ガスを用いても、結晶成長中のSi(100)表面上の塩素の吸着状態をUPSで「そ

の場」観測できた⁵¹⁾。

5.2 表面水素被覆率

図17と18で述べたように、Si表面上での水素吸着状態は三種類あり、それぞれの電子状態はUPSスペクトルにおいて異なるピークとなって現れるので、吸着水素の化学結合状態をUPS法で同定することができた。しかし、このことは、三種類の水素吸着状態が混在したSi表面の水素被覆率 θ_H を求めるためには、UPS法においてはそれぞれの水素吸着状態について被覆率を求め、それらを次式のように加え合わせなければならないことを意味する。

$$\theta_H = \theta(Si-H) + \theta(Si-H_2) + \theta(Si-H_3).$$

ところが、図18を見てわかるように、それぞれの水素吸着状態のピークは完全に分離していない。また、被覆率を求めるためには、それぞれの水素

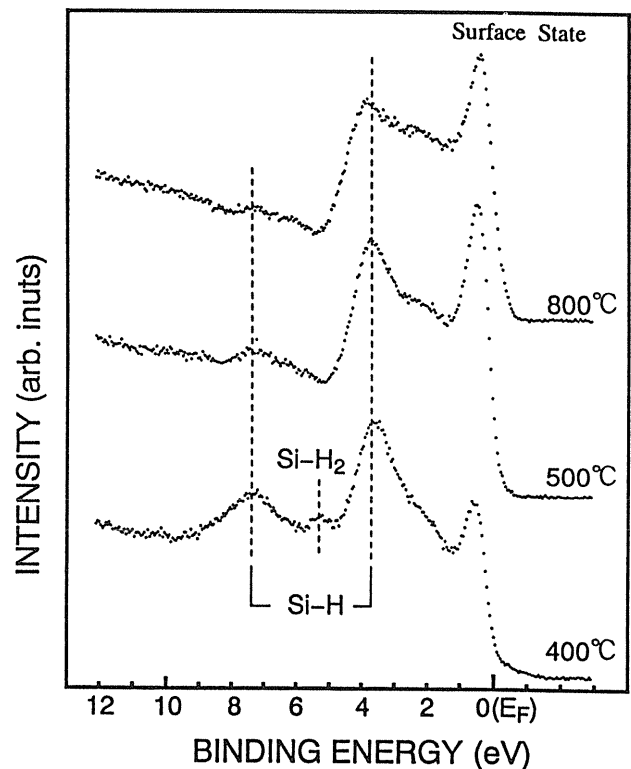


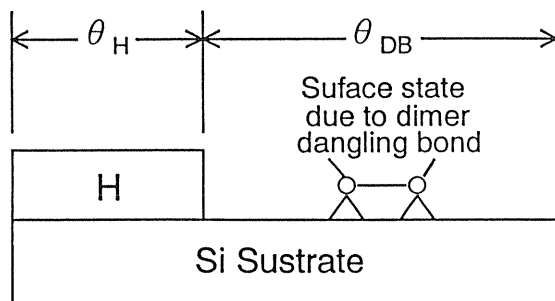
Fig.18 UPS spectra measured during SiGSMBE at 5×10^{-7} Torr of Si_2H_6 on Si(100).

吸着状態の既知の被覆率を持つ表面のUPSスペクトルの値で規格化しなければならない。この二つの問題は、水素が吸着していない清浄表面領域に着目することで、避けることができる。つまり、図19の表面モデルに示すように、結晶表面が平坦化されているのであれば、ダイマー未結合手を持つ清浄表面領域の割合 θ_{DB} は、

$$\theta_H = 1 - \theta_{DB}$$

の関係にあるので、表面準位を用いることで、水素の吸着状態に関わらず、水素被覆率を求めることができることになる。この表面準位が、図18に示すように、水素除去効率の高い23eV付近の放射光を用いたUPSで大変に強く観察できるので⁵²⁾、放射光励起水素脱離反応中に表面水素被覆率を高い表面感度で求めることができる。また、結晶成長反応はSi未結合手の位置で進行するので、表面準位のUPSにより、このSi未結合手の様子を直接調べられることは、成長機構の解明の上で大変に重要であると考えられる。

図20に 1×10^{-5} Torrの Si_2H_6 の下での結晶成長中のSi(100)表面の表面準位のUPSスペクトルと、比較のために、ガス導入を止めた高温Si(100)清浄表面のものを重ねて示す⁵⁰⁾。室温では



Hydrogen Coverage : θ_H

$$\theta_H = 1 - \theta_{DB}$$

Fig.19 Schematic model of the hydrogen-adsorbed Si(100) surface (Ref.53).

表面準位ピークが Si_2H_6 導入により完全に消失しているが、基板温度が上がるにつれてその強度は回復している。清浄表面との差が、水素吸着により減少した量、すなわち、表面水素被覆率である。これらのUPSスペクトルより、結晶成長中の清浄表面領域の割合 θ_{DB} を求め、それをアレニウスプロットしたのが図21である。その結果は三つの温度領域に分けられ、569°C以下の急激に減少している領域では、図18のUPSスペクトルに吸着水素の構造が見られることから、結晶成長が水素脱離により律速されていると考えられる。ここで重要なことは、この低温域がさらに二つの領域に492°Cで分けられることである。この変化を理解するために水素の吸着状態を調べてみると、図18に示

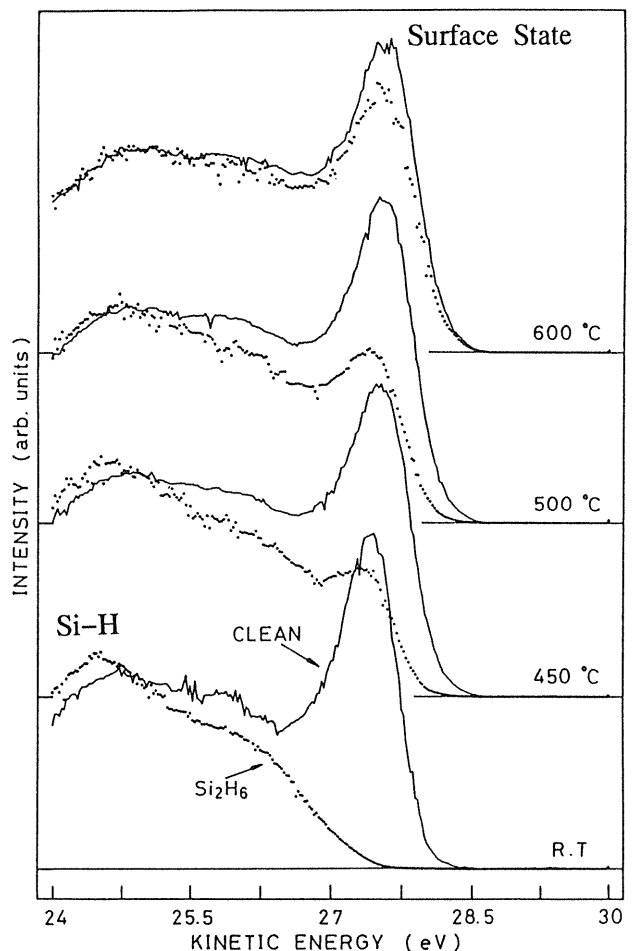


Fig.20 UPS spectra of the surface state due to dimer dangling bond on Si(100) - (2×1) during SiGSMBE with Si_2H_6 at 1×10^{-5} Torr, compared with those of the clean surface (Ref.50).

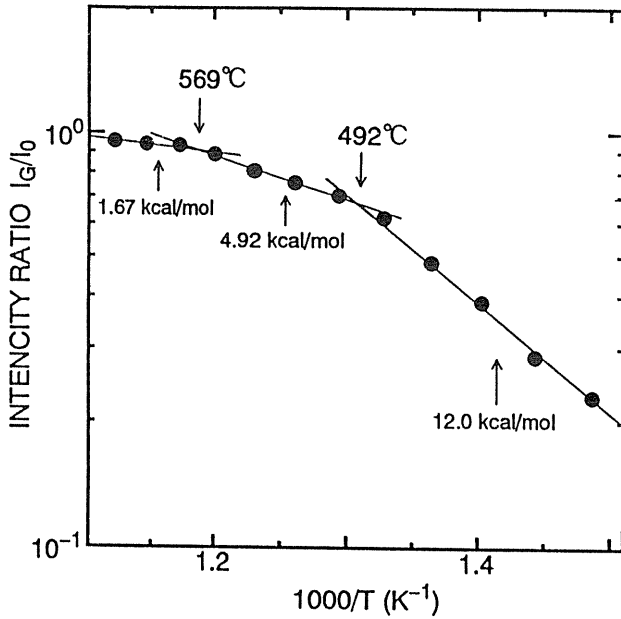


Fig.21 Arrhenius plot of the clean surface area θ_{DB} during SiGSMBE with Si_2H_6 at 5×10^{-7} Torr (Ref.50).

すように500°C付近では主に monohydrideのみが見られるのにたいして、400°C付近ではそれに加え dihydride も現れている。このことから、低温域で清浄表面領域の割合 θ_{DB} の変化の仕方が顕著に変わることは、水素の吸着状態の変化と結びついているものと考えられる⁵⁰⁾。

このような水素吸着状態の変化は、次に述べるように、 Si_2H_6 の解離吸着反応が温度に依存して変化するとして説明できる。表面にやってきた Si_2H_6 が Si 未結合手の位置で解離するとき、一度の反応で monohydride までに完全解離するのではなく、同時に dihydride や trihydride もでき、それらが表面を拡散するときに次々と Si 未結合手と出会って解離が進むのではないかと思われ、その様子を図 22 に模式的に示す。基板温度が下がるにつれ、Si 吸着原子の表面拡散は不活発になるので、解離が不完全にしか進まないとする、より低温で dihydride が出現することが説明できる。また、Si (100) 表面での水素脱離の反応モデルとして、一つのダイマーの両端に吸着した水素 (monohydride) 間でのペアリングにより H_2 脱離が生じるとするものが、最近提起されている⁵⁰⁾。

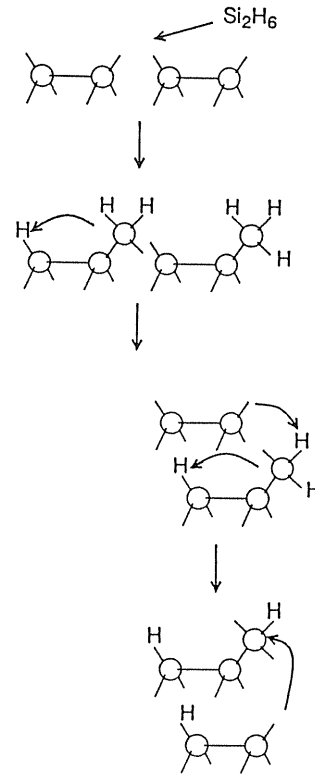


Fig.22 Schematic reaction model of the dissociative adsorption based on the interaction of Si_2H_6 with dimer dangling bonds on the Si(100) - (2 × 1) surface (Ref.50).

このモデルが妥当とすると、低温になり Si 吸着原子 (その内のいくらかは dihydride) の拡散が遅くなり、ダイマーの片側に吸着してしばらく滞在すると、もう一方の吸着水素がペアリングによる脱離を阻害されて、表面水素被覆率の増加に結びつくと思われる。したがって Si_2H_6 解離吸着反応素過程の変化を用いることで dihydride の出現と水素被覆率の急増がほぼ同時に生じていることを、統一的に説明できる⁵⁰⁾。このように、「その場」観察 UPS 法により水素吸着状態が表面水素被覆率と共に測定できることは、水素被覆率の温度依存に見いだされた変化を説明するために、大変重要となってくる。

5.3 表面局所圧力測定

ガス・ドーザーを用いることにより、コリメートされた分子線を基板表面のみに供給でき、このとき、表面局所圧力を高められることを3.2で述

べた。しかし、このことは何らかの方法で表面局所圧力のみを測定しなければならないことを意味する。これに対して、真空槽内に一様に導入されたガスの場合には、校正されたB-Aゲージで容易に測定できる。これまで、ガス・ドーザーの表面圧力の校正にあたっては、Gatesらは90Kに冷却した基板上にガス・ドーザーからのガスを吹き付け、その後TDSにより吸着量を測定して、表面圧力を求めている⁵⁴⁾。このとき表面にやってきたガス分子は、全て表面に吸着するものと仮定している。この手法では多くの時間を要し、Si表面上の放射光照射領域とSi₂H₆分子線との間の位置合わせの時に必要とされる連続的なガス圧力モニターとしては用いることができない。

本研究では、これまでの方法に代わって、表面準位のUPS強度の変化を用いる表面局所圧力校正法を開発した⁵⁰⁾。まず、真空槽内に均一にSi₂H₆ガスを導入し、B-Aゲージで測定された圧力の下で表面準位強度を求める。ただし、長時間の測定においてはゲージにSiが熱分解して堆積し、B-Aゲージの感度を著しく変化させてしまうので、その使用にあたっては注意を要する。表面準位強度のSi₂H₆圧力に対する片対数プロットをとると、図23に示すように、あるガス圧力よりも高い領域では測定点が直線に沿って分布する。図からわかるように、表面準位強度が直線的に変化する圧力範囲は温度に強く依存するので、いくつかの温度について測定しておくことで広い圧力範囲の校正直線ができる。次にガス・ドーザーを使用し、そのときの表面準位強度がI₀とすると、この校正直線より、まさにUPSで測定している領域(約1mmφ)の表面局所圧力はP₀と一義的に決定できる。また、Si₂H₆の吸着係数が大きく、かつ、水素の脱離速度が速いので⁵³⁾、ガス・ドーザーの首を振ったとき、表面にやってくるSi₂H₆分子数の変化に対応して表面水素被覆率は急速に変化し、表面圧力の変化を実時間で追跡でき、Si₂H₆分子線の位置合わせを容易に可能とする。この位置合わせが済

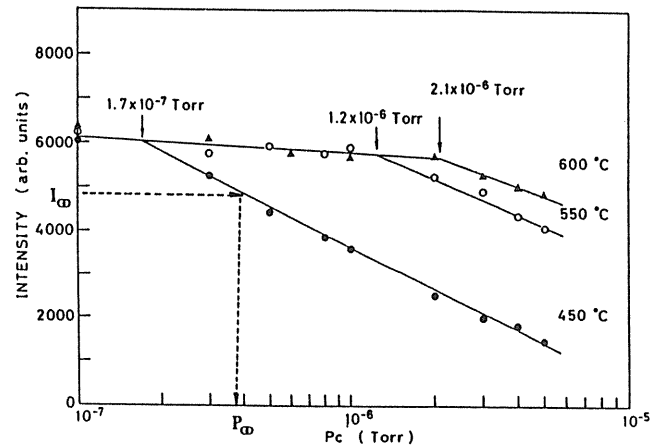


Fig.23 Semi-log plot of the surface state intensity vs the Si₂H₆ pressure during SiGSMBE with Si₂H₆ (Ref.50).

み、一度表面局所圧力の校正ができれば、表面局所圧力はガス・ドーザーの背圧P₂に比例するので、そのときの比例係数を用いて任意の表面局所圧力P_sを設定できる。このときの両者の関係として、

$$P_s = 1.1 \times 10^{-7} P_2 \text{ (Torr)},$$

が実測で得られ、理論計算

$$P_s = 3.1 \times 10^{-7} P_2 \text{ (Torr)},$$

に比べて係数が小さくなっているが、これは分子線が完全にコリメートされずに少し広がっていることと、ガス分子線の入射角が45°であるためと思われる。また、得られた表面局所圧力は真空槽のものよりも約11倍高かった。これも計算値の54.5倍よりも小さいが、これはTMPポンプの実効排気速度が定格値よりも小さくなっているためと考えられる。

6. 表面反応モニター：成長速度測定

当初目標のうち最後に残ったのは、結晶成長速度の「その場」測定である。そのために、表面準位のピーク位置でのUPS強度を連続モニターし

て、表面反応を追跡することとした。図24は、いくつかの基板温度についての結果である。Si₂H₆ガス圧は 5×10^{-7} Torrで、放射光は水素脱離反応において最も高い効率を示した23eVの光を45°入射させた。400°Cでは、表面準位強度はガス導入により急激に減少し、その後緩やかな変化を示し、ガス供給停止により急速に回復する。それぞれの急速な変化は、Si₂H₆吸着とH₂脱離による表面水素被覆率 θ_H の変化のためである。500°C以上では、それらに加え、Si₂H₆導入中のみに周期的な振動がみられる⁵⁵⁾。そして、その周期は温度が上がるにつれ短くなっている。固体ソースを用いたMBEや、基板表面の周期構造を変えて調べた光

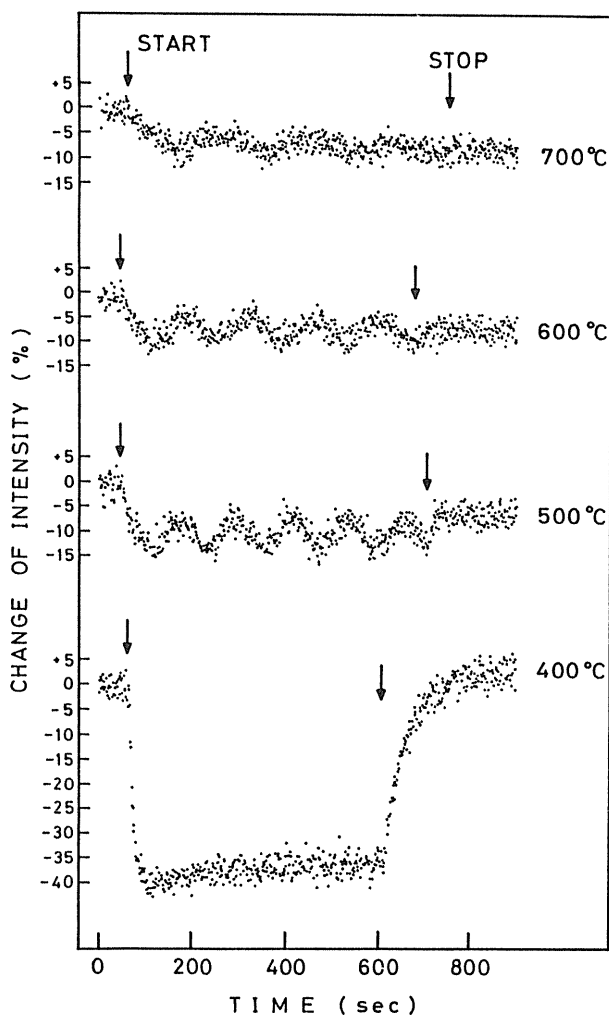


Fig.24 Time dependence of the UPS intensity of the surface state during SiGSMBE with Si₂H₆ at 5×10^{-7} Torr (Ref.55).

電子強度振動の起源より⁵⁶⁾、一周期が二原子層のSi成長に対応することがわかった。これにより成長速度を求め、アレニウスプロットをとったのが、図25である。その結果は、三つの温度領域に分けられることがわかる。この変化を理解するためには、表面水素被覆率 θ_H を測定する必要があることを2.1で述べた。本UPS法ではこの表面水素被覆率の値も「その場」測定できることを既に述べたが、図24においては周期的振動の振幅の位置が清浄表面のものより減少している量が、表面水素被覆率 θ_H に対応している。図24で、実際、温度が上がるにつれその減少が小さくなっている。このようにして求めた表面水素被覆率を図25に重ねて示すと、成長速度の高温側の温度と水素被覆率が顕著に現れる温度がちょうどよく対応している。したがって、この温度より低温では水素脱離律速領域となる。この低温域では、成長速度が更に二つの温度領域に分けられていることにきづく。このとき表面水素被覆率 θ_H はなだらかに変化しており、明瞭な変曲点は見いだせず、成長速度の顕著な変化は説明できない。ところが、図21の清浄表面領域の割合 θ_{DB} のアレニウスプロットをみると、ちょうど同じ温度で変化がみられ、両

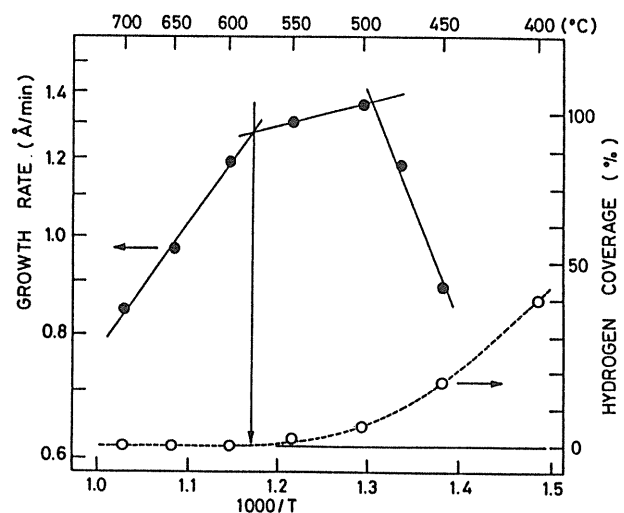


Fig.25 Arrhenius plot of the growth rate obtained by photoelectron intensity oscillation in Fig.24, compared with the surface hydrogen coverage measured simultaneously in Fig.24.

者の温度依存はよく対応する。したがって、成長速度の変化は、温度が下がるにつれ Si_2H_6 の解離吸着反応が変化し、monohydrideに加えdihydrideも出現し始め、このことが水素脱離を阻害し、表面水素被覆率の増加をより急速にし、それが成長速度の著しい減少となって現れたものと説明できる。また、高温域の成長速度が温度を上げると減少しているが、これは Si_2H_6 ガス圧の低い時において報告されている⁵⁷⁾。このように、「その場」観察UPSを用いることにより、SiGSMBE成長中に成長速度と表面水素被覆率が同時測定可能なことを示した。ただし、この手法で用いた表面準位は平坦な表面のダイマー構造によるため、荒れた表面や、欠陥の多い表面では見かけ上表面水素被覆率が大きく見えたり、成長速度が正しく求まらないことがあるので注意を要する。そのため、この手法は高品質の平坦な単結晶Si薄膜の成長の研究に適している。

また、ビームラインBL-11Dの単色化した23eVの放射光ではその強度が弱すぎるので、現在のところ、成長速度の光照射効果を調べることは行っていない。もっと強い放射光が利用できれば、例えば、光強度や光入射角度を変えながら、そのときの成長速度の変化をUPS強度振動法を用いて、「その場」測定により追跡できるであろう。ただし、Si表面準位のUPS強度が強くと観察されるのは光エネルギーが20eV付近に限られるので、Si表面準位を用いたUPS強度振動法で、広範囲の光エネルギー依存を調べることはできない。図14に示したようにSi表面からの光励起水素脱離の反応効率の極大が23eV付近の価電子帯励起にあるが、もう一つの大きな光照射効果が得られるSiのL殻励起については、100eV以上の光が必要となり、このとき、そのような光では表面準位は強く励起されない。そのため、価電子帯励起の場合にはSi表面準位のUPS強度振動法を用いて成長速度を測定することに適しているが、L殻励起の場合には、Si-LVVオージェ電子や2次電子を用いた計測法

の開発が必要である。このことについては、次節で述べるように、その可能性を示唆する結果がいくつか報告されている。

7. まとめと今後の展望

7.1 固体表面反応の動的過程の解明

次に、半導体プロセスのSi表面上の反応素過程において、さらに、何を調べなければならないかを考えてみる。Si表面での結晶成長を例にとり反応過程を図26に模式的に示す⁵⁸⁾。それは、(A)ガス吸着、(B)Si吸着原子の拡散、(C)適切な格子位置(ステップ、キック)への取り込み、(D)吸着種の脱離の各ステップに分けて考えることができる。これまで述べてきたことは、「その場」観察UPS法を用いて、(A)と(D)の反応の平衡で決まる吸着種の表面被覆率と正味の結果としての成長速度が共に求められることである。本手法では、さらに、平均的なものではあるが、水素吸着状態も「その場」観察できることを示した。各水素吸着状態のピーク強度を連続モニターすれば、当然、水素吸着状態ごとの時間変化も明らかにできる。しかし、これまで述べた測定によっては、吸着・脱

- (A) adsorption of source gases
- (B) migration of Si adatoms
- (C) incorporation into appropriate lattice sites
- (D) desorption of adsorbates (H and Cl)

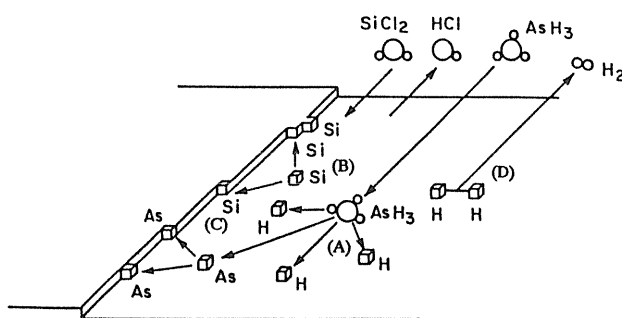


Fig.26 Schematic reaction model of the Si growth by CVD with SiH_2Cl_2 which consists of (a) gas adsorption, (B) migration of Si adatom, (C) incorporation of Si adatom into proper lattice sites, and (D) desorption (Ref. 58).

離とSi堆積の結果による平均的な表面状態の変化を見ているに過ぎない。UPS強度振動法による成長速度の「その場」測定においても、表面に吸着したSiが拡散した後に適切な格子位置への取り込みによって生じる表面原子配列の変化を見ているのである。ところが、温度を下げるにつれて結晶成長モードがステップ・フローから二次元島成長へと変化したり、成長欠陥が発生したりすることは(B)と(C)の過程において決定づけられる。したがって、成長速度増加のために反応励起しなければならないのは、先ず、表面吸着種の除去による原料ガスの吸着の増加であるが、結晶成長全体からみると(B)と(C)の反応過程の励起も必要ではないかと考えられる。なぜなら、低温での吸着が光照射で促進されても、吸着Siが適切な表面拡散の後に規則的配列をしなければ、成長欠陥の発生や多結晶になってしまうからである。そして、各反応ステップは独立しているわけではなく、互いに干渉し合いながら進行している。例えば、図22のモデルでは、Si吸着原子が水素脱離を阻害していることを示唆した。しかしながら、逆に、吸着水素がSi吸着原子の表面拡散にどのように影響するかはまだ明らかにされていない。高品質の結晶を得るためには、このSi吸着原子の表面拡散の励起は不可欠と考えられている。このようなことから、各表面反応ステップにおける素過程が明らかにされ、それに基づいて、どのステップのどの反応経路を励起するかを意図して放射光照射することにより、より高い照射効率と反応制御性が得られるものと思われる。これらの問題を解決するためには、次に述べるように、固体表面の動的過程の「その場」観察が必要になってくる。

Si表面の動的過程の中で最も重要であり、その役割が解明されなければならないのはSi吸着原子の表面拡散の様子とそれが吸着や脱離の表面反応に与える影響である。このSi吸着原子は、結晶成長中に次々と表面に供給される。しかし、表面へのSi供給がないときでも、高温にすると、表面原

子ステップから放出されたSi吸着原子がテラス上を動き廻っている。このSi吸着原子の挙動により、結晶成長モードが変化することはよく知られている。表面のテラス幅 L がSi吸着原子の拡散長 λ に比べ、 $L > \lambda$ のときは二次元島成長で、 $L < \lambda$ のときはステップ・フロー成長となる。ところが、このSi吸着原子がガス吸着や脱離に及ぼす影響はこれまで全く考慮されておらず、室温での表面の全くSi吸着原子のない理想的表面構造に基づいて脱離の表面反応機構が考えられてきた。Si吸着原子の拡散についても、それが全く裸の時と一個もしくは複数個の水素と結合したときでは異なるのかどうかも全く明らかにされていない。もし、このSi吸着原子の拡散を放射光励起するとしたら、Si吸着原子への水素吸着状態に依って光照射条件が異なるのかどうかも前もって調べておく必要があるのではないと思われる。

最近、「その場」観察UPS法を用いて、結晶成長と同様に、塩素によるSiエッチング反応⁵⁹⁾やSi熱酸化反応⁶⁰⁾においても、Si吸着原子が重要な役割をはたしていることを示唆した。このように、高温Si表面での反応を解析するにおいては、その動的観察が重要であり、とりわけ、Si吸着原子の挙動の追跡が重要な位置をしめることになると思われる。このような研究が、今後の高い反応効率と反応制御性を持つ放射光励起プロセスの開発においては、確実な基礎を提供するものと期待される。その研究手法の一つとして、本研究で開発した「その場」観察UPS法は有効に役立つことと思う。

7.2 インテリジェント光励起プロセス

新しい、そして、実用的な光励起プロセスを開発していくためには、放射光を反応励起のみならず、同時に「その場」観察の反応解析のプロブにも利用することが重要であることを本解析のはじめに述べた。なぜなら、光励起効率を高めるための光照射条件の最適化や、反応制御性を高める

ための反応素過程の解明に、「その場」観察法は有効に役立つからである。そして、それら二つの知見の組み合わせの下に、新しい放射光励起プロセスが実現できるのではないかと考えられる。そのイメージを図 27 をもとに次に少し述べてみたい。

本研究により、Si 表面上での光励起水素脱離反応において高い除去効率を持つ紫外光をプローブとして用いた UPS 法で、水素吸着状態のみならず、結晶成長速度も「その場」測定できることも示した。したがって、これまでは放射光照射により反応励起のみが行われていたのが、同じ光を用いて、表面状態がどのように変化して何が形成されたかという反応解析や、どのように反応が進行しているかという、例えば、成長速度について反応モニターが可能となってくる。それらの解析に光電子を用いた例をこれまで紹介したが、オージェ電子を用いた場合でも同様に可能になるものと期待される。また、反応励起について PSD, PTY, UPS, AES で「その場」モニターができることになる。そのため、反応励起を事前の「その場」観察法による反応素過程の解明の知見に基づいて、どの反応経路を制御するために光をどの

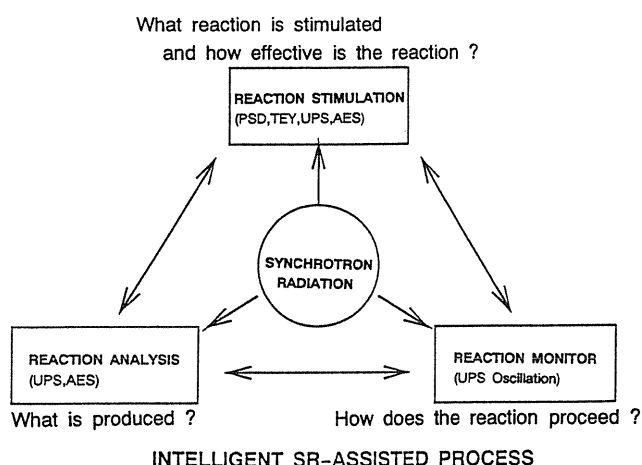


Fig.27 Schematic representation of the intelligent synchrotron-radiation assisted semiconductor process, in which SR for the reaction stimulation is utilized as a probe for the in-situ analysis of the surface chemical state and the reaction rate.

ような照射条件で行うかを決めた上でプロセス反応を開始することができ、そして、光照射中も常時その反応効率をモニターできることになる。つまり、放射光を用いて、自ら反応解析しながら反応励起でき、そして、それらの反応の結果、どのような反応生成物がどれだけつくられたかも同時に知ることが可能となる。このように、自ら反応解析しながら反応励起できるので、このようなプロセスを『インテリジェント放射光励起プロセス』と名付けた。このようなプロセスを用いることで、これまでにない全く新しい材料や構造が開発されるものと期待される。

本解説で述べた反応励起そして反応解析のプローブ光は単色化された放射光を用いた場合について紹介した。しかし、より強い光を利用することで大きな反応効率を得るためには、単色化されていない放射光である“白色光”を利用することが考えられる。具体的には、SiのL殻励起を目的としたアンジュレータ光や多層膜による反射光のような数eVから数十eVのエネルギー幅を持つ光の照射が上げられる。そのとき、光電子分光は利用できないが、内殻励起に伴うオージェ電子を用いることにより、表面状態の「その場」観察が可能となる。また、GaAs系では、重水素ランプを用いて励起された光電子(2次電子)収率において周期的な振動がみられ、成長速度の測定に利用できることが報告されている⁶¹⁾。オージェ電子スペクトルにおいても、金属薄膜成長において、その強度の周期的振動が観測され、成長速度の測定が可能なが示されている⁶²⁾。したがって、白色光を用いた場合でもオージェ電子や2次電子を用いることで、表面状態や成長速度の「その場」測定の可能性があり、その開発が必要である。このような研究が、今後、より効率的な放射光励起半導体プロセスを実現していくのではないかと考えられる。そして、そのとき開発された「その場」観察法は光励起プロセスにとどまらずに、他の多くのプロセスにおいても、その表面反応素過程の解

析に威力を発揮するものと思われる。

7.3 おわりに

SiGSMBEにおける表面水素被覆率と結晶成長速度を、水素脱離の反応励起用の放射光を用いたUPS法で「その場」測定する手法について、その開発方針、原理、装置、そして、いくつかの測定例について述べた。この「その場」測定法を用いた新しい放射光励起プロセスの可能性を検討した。

最後に、この解説は東北大学・電気通信研究所の遠田義晴、庭野道夫、三菱重工業(株)・基盤技術研究所の坂本仁志、石田博之、西森年彦、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設の加藤博雄の各氏との共同研究の成果に基づいてまとめたものである。また、共同実験に参加して、装置の設計・製作から測定の苦労までを共にされた東北大学大学院生(工学研究科・電子工学専攻)の野河正史(現NTT)、片倉等(現ソニー)、松吉聡(現日立)、山口哲二(現三洋)、堀仁一(現日立)、堀江哲弘(現三菱重工)の各氏に感謝します。実験装置の製作において、東北大学・電気通信研究所・附属工場の玉川節雄技官にはステンレス製超真空反応槽、エネルギー分析槽と真空配管系、高橋吉昭技官には差動排気系付き希ガス放電管、ガス溜及びその配管系と電子エネルギー分析器、米澤隆二技官にはRHEED解析像観察箱とカメラアタッチメントそして精密試料マニピュレーター、菅原宗朋技官にはRHEED用高圧電子銃と液体窒素シュラウド付き試料蒸着源を、それぞれ製作していただいたことに感謝いたします。また、単バンチ運転の放射光を用いたPSDのTOF-MS測定について御指導いただいた、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設の田中健一郎助教授に感謝いたします。本研究の一部は、文部省科学研究費の補助を受けた。高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設での共同利用実験は、課題番号87-180, 89-207, 91-279, 92G293の下で行った。

文献

- 1) H. Akazawa, M. Nagase and Y. Utsumi: Appl. Phys. Lett. **64**, 754 (1994).
- 2) S. Terakado, K. Kaneda, S. Suzuki and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. **64**, 1054 (1994).
- 3) Y. Takakuwa, M. Nogawa, M. Niwano, H. Katakura, S. Matsuyoshi, H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1274 (1989).
- 4) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa and K. Yagi: Appl. Phys. Lett. **56**, 1125 (1990).
- 5) Y. Takakuwa, M. Niwano, S. Fujita, Y. Takeda and N. Miyamoto: Appl. Phys. Lett. **58**, 1635 (1991).
- 6) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: J. Appl. Phys. **68**, 5576 (1990).
- 7) T. Ogawa, I. Ochiai, K. Mochiji, A. Hiraiwa, Y. Takakuwa, M. Niwano and N. Miyamoto: Appl. Phys. Lett. **59**, 794 (1991).
- 8) I. Ochiai, T. Ogawa, Y. Takakuwa and K. Mochiji: Surf. Sci. **287/288**, 175 (1993).
- 9) S. G. Anderson, T. Komeda, J. M. Seo, C. Capasso, G. D. Wadill, P. J. Benning and J. H. Weave: Phys. Rev. **B42**, 5082 (1990).
- 10) M. Niwano, Y. Takeda, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: Surf. Sci. **261**, 349 (1992).
- 11) D. W. Kisker, G. B. Stephenson, P. H. Fuoss, F. J. Lamelas, S. Brennan and P. Imperatori: J. Cryst. Growth **124**, 1 (1992).
- 12) M. Hanabusa: Mat. Sci. Rep. **2**, 51 (1987).
- 13) M. Suemitsu, F. Hirose, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: J. Cryst. Growth **105**, 203 (1990).
- 14) M. K. Mazumder, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: Appl. Phys. Lett. **61**, 2881 (1992).
- 15) Y. Takakuwa, M. K. Mazumder and N. Miyamoto: J. Electrochem. Soc. (1994) in press.
- 16) 大見忠弘: 応用物理 **58**, 193 (1989).
- 17) 山崎辰也, 伊藤隆二: 応用物理 **60**, 1119 (1991).
- 18) M. Suemitsu, F. Hirose and N. Miyamoto: J. Cryst. Growth **107**, 1015 (1991).
- 19) 室田淳一, 加藤学, 御子柴宜夫, 小野昭一: 応用物理 **60**, 1123 (1991).
- 20) F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1881 (1990).
- 21) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **58**, 2776 (1991) and Thin Solid Films **218**, 40 (1992).
- 22) Y. Morishita, S. Maruno, M. Gotoda, Y. Nomura and H. Ogata: Appl. Phys. Lett. **53**, 42 (1988).
- 23) M. Hiroi, K. Koyama, T. Tatsumi and H. Hirayama: Appl. Phys. Lett. **60**, 1723 (1992).
- 24) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. Rep. **12**, 243 (1991).
- 25) 松井真二, 森克己, 水戸正信, 市原鋭也: 応用物理 **56**, 1190 (1987).
- 26) A. Glachant and D. Saidi: J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 985 (1985).
- 27) S. M. Gates and S. K. Kulkarni: Appl. Phys. Lett. **60**, 53 (1992).
- 28) Ph. Avouris, F. Bozso and R. J. Hamers: J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1387 (1987).

- 29) F. Briones and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1014 (1990).
- 30) A. Koukitu, H. Ikeda, H. Suzuki and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1712 (1991).
- 31) Y. Ohshita and N. Hosoi: J. Cryst. Growth **131**, 495 (1993).
- 32) J. A. Yarmoff, D. K. Shuh, T. D. Durbin, C. W. Lo, D. A. Lapiano-Smith, F. R. McFeely and F. J. Himpsel: J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 2303 (1992).
- 33) M. J. Bozak, L. Muehlhoff, J. N. Russell, Jr., W. J. Choyke and J. T. Yate, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 1 (1987).
- 34) W. Gudat and C. Kunz: Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- 35) C. T. Campbell and S. M. Valone: J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 408 (1985).
- 36) S. Adamson, C. O'Carroll and J. F. McGlip: Vacuum **38**, 341 (1988).
- 37) T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki and T. Sagawa: Solid State Commun. **39**, 100 (1981).
- 38) 田中健一郎: 放射光 **4**, 29 (1991).
- 39) D. E. Ramader: Desorption Induced by Electronic Transition DIET II, eds. W. Brening and D. Menzel (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p. 10.
- 40) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Hori, H. Kato and N. Miyamoto: Photon Factory Activity Report #10, 307 (1992).
- 41) M. L. Knotek: Rep. Prog. Phys. **47**, 1499 (1984).
- 42) Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto: Appl. Phys. Lett. **59**, 1347 (1991).
- 43) T. E. Madey, F. P. Netzer, J. E. Houston, D. M. Hanson and R. Stockbauer: Desorption Induced by Electronic Transition DIET I, eds. N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully and T. E. Madey (Springer-Verlag, Berlin, 1983) p. 120.
- 44) R. A. Rosenberg: J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1463 (1986).
- 45) R. A. Rosenberg, V. Rehn, V. O. Jones, A. K. Green, C. C. Parks, G. Loubriel and R. H. Stulen: Chem. Phys. Lett. **80**, 488 (1981).
- 46) Y. Takakuwa, M. Niwano, M. Nogawa, H. Katakura, S. Matsuyoshi, H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2581 (1989).
- 47) Y. Takakuwa, M. Nogawa, H. Ishida, F. Hirose, M. Niwano, H. Kato and N. Miyamoto: Photon Factory Activity Report #7, 266 (1989).
- 48) Y. Takakuwa, M. Nogawa, H. Ishida, F. Hirose, M. Niwano, H. Kato and N. Miyamoto: Photon Factory Activity Report #7, 267 (1989).
- 49) P. Koke, A. Goldman, W. Mönch, G. Wolfgarten and J. Pollmann: Surf. Sci. **152/153**, 1001 (1985).
- 50) Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto: J. Cryst. Growth **136**, 328 (1994).
- 51) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Hori, N. Miyamoto and H. Kato: Proc. 12th Int. Symp. on Chemical Vapor Deposition, eds. K. F. Jensen and G. W. Cullen, Proc. Vol. 93 - 2 (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1993) p. 27.
- 52) A. L. Wachs, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro and T. C. Chiang: Phys. Rev. **B32**, 2326 (1985).
- 53) T. Horie, Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto: J. Cryst. Growth **136**, 344 (1994).
- 54) S. M. Gates, J. N. Russell, Jr., and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. **159**, 233 (1985).
- 55) Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Hori, M. Niwano, N. Miyamoto, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori and H. Kato: Appl. Phys. Lett. **64**, 2013 (1994).
- 56) Y. Enta, T. Horie, N. Miyamoto, Y. Takakuwa, H. Sakamoto and H. Kato: Surf. Sci. **313**, L797 (1994).
- 57) K. Aketagawa, T. Tatsumi and J. Sakai: J. Cryst. Growth **111**, 860 (1991).
- 58) R. Reif, T. I. Kamins and K. C. Saraswat: J. Electrochem. Soc. **126**, 644 (1979).
- 59) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, T. Horie and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci. **75**, 27 (1994).
- 60) T. Horie, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4684 (1994).
- 61) J. N. Echestein, C. Webb, S.-L. Weng and K. A. Bertness: Appl. Phys. Lett. **51**, 1833 (1987).
- 62) Y. Namba and R. W. Vook: Thin Solid Films **82**, 165 (1981).

キーワード

Si ガスソース分子線エピタキシー

SiGSMBE とは超高真空の真空槽内に原料ガスの SiH_4 や Si_2H_6 分子線を 10^{-4} ~ 10^{-2} Torr のガス圧で試料表面に導入し、高品質の極薄単結晶 Si 薄膜を低温で成長させようとするものである。固体ソースを用いた MBE 法に比し、原料の枯渇がなく、原料の供給をバル

ブ操作により容易に制御でき、そして、高温の基板付近にのみ成長させることができる。ガス供給ノズルと基板との間の距離に比べて、ガス分子の平均自由行程が十分に長いので、気相中の反応は殆どなく、成長素過程は表面反応によって律速される。そのため、表面反応の解明と制御が重要となってくる。