

光刺激脱離による Si 上の酸化物の 低温除去と Si ホモエピタキシー

杉田 義博, 奈良 安雄, 伊藤 隆司
(株) 富士通研究所*

Photo-Stimulated Removal of the Chemical-Oxide on Si(100) and Its Application to the Gas-Source Homo-Epitaxy

Yoshihiro SUGITA, Yasuo NARA and Takashi ITO

Fujitsu Laboratories LTD.

Photo-stimulated desorption (PSD) of oxygen from silicon dioxide is a promising technique to remove the chemical-oxide from Si surface for pre-cleaning process in a low temperature Si epitaxy. The complete removal, however, is difficult even using broadband synchrotron radiation (SR), because the PSD efficiency is low for thin oxides. It is possible that some interaction between the photo-excited oxygen and the surface. We found that the introduction of hydrogen into the irradiation atmosphere enhanced the desorption of oxygen. The enhancement is remarkable at lower temperature than 400 °C. Without substrate heating, the surface becomes rough. The appropriate pre-cleaning condition for epitaxy is 300 to 400 °C.

We investigated the photo-excited gas-source homo-epitaxial growth on Si(100) surface using SR. The low temperature Si epitaxy including pre-cleaning was successful at 300 °C. We show that the crystal quality depends on both of the surface chemical condition and the growth temperature. We indicate that the generation of polymer-hydrides on the surface suppresses the low temperature epitaxy.

Boron doping using diborane in SR-excited Si epitaxy was examined. The effects of photo-excitation were compared with thermal growth. We show that the doping efficiencies depend on the partial pressure of diborane. This is quite different from the thermal growth.

1. はじめに

放射光は真空紫外領域のユニークな光源であり、イオン化にともなう特異な光化学反応の利用を可能にする。我々は、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17B (BL-17B) において Si の低温エピタキシーへの光化学反応の利用研究を進めており、300 °C 以下で

のエピタキシャル成長とそれと同程度の温度での基板表面清浄化に成功している^{1,2)}。本稿では、先ず光励起反応による Si 基板表面の自然酸化膜除去とシリルラジカルを原料とする低温エピタキシャル成長の特徴を概説する。更に、Si のエピ成長雰囲気中にジボランを添加した場合の B のドーピング特性について述べる。

* (株) 富士通研究所 ULSI 研究部門 〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1
TEL 0462-48-3111 (代) FAX 0462-48-3473
e-mail sugita@flab.fujitsu.co.jp

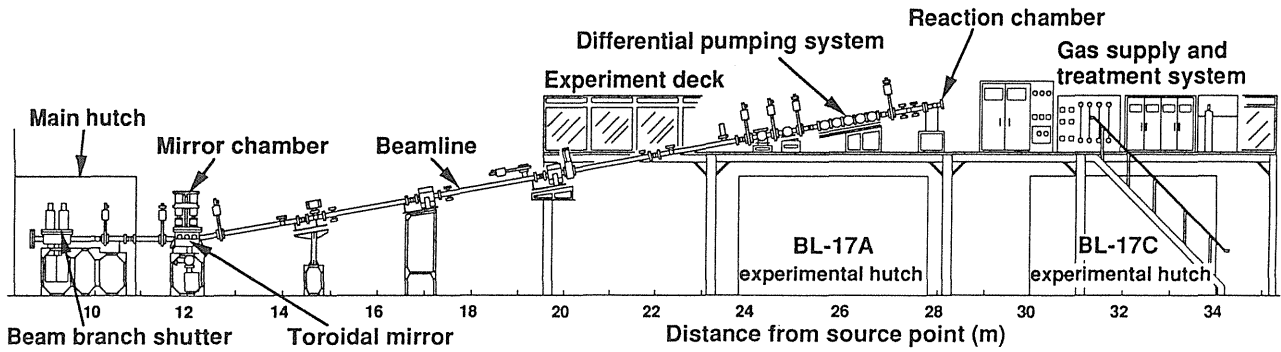


Fig.1 Layout of synchrotron radiation beam-line BL-17B.

膜除去とシリルラジカルを原料とする低温エピタキシャル成長の特徴を概説する。更に、Siのエピ成長雰囲気にはジボランを添加した場合のBのドーピング特性について述べる。

2. 装置

BL-17Bの構成を概説する。BL-17Bでは、PFの電子エネルギー2.5GeV、電子軌道半径8.7mの偏向電磁石から $8 \times 1\text{mrad}^2$ の光を取り出している。光源から12mの位置にPtコートした斜入射角 6° のトロイダルミラーを配置し、試料位置で $1.2 \times 20\text{mm}^2$ の大きさに集光している。反応槽とビームラインの間に、5段スリットの差動排気装置を置き、窓なしで光を試料に照射できる。Fig. 1にビームライン構成を示す。

この配置により、約1keV以下の白色光を理論強度 $7\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、全光束 $10^{17}\text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ で試料に照射出来る^{3,4)}。Fig. 2に0.1%バンド幅で表示した理論スペクトルを示す。計算されたスペクトルは、X-rayレジストの感光特性のバンドフィルター依存性(幾つかの膜厚のBe及びSiC薄膜)を良く説明した。スリットのカット分等を加味した実効光強度は、理論強度の1/3-1/2である³⁾。

Fig. 3に反応室の構成を示す。反応室の到達圧力は 10^{-8}Pa である。ロードロックを介して導入した試料をヒーター加熱により 1000°C まで昇温でき、その場でオージェ電子分光分析とRHEED観察が出来る。試料ホルダーを回転する事により、放射

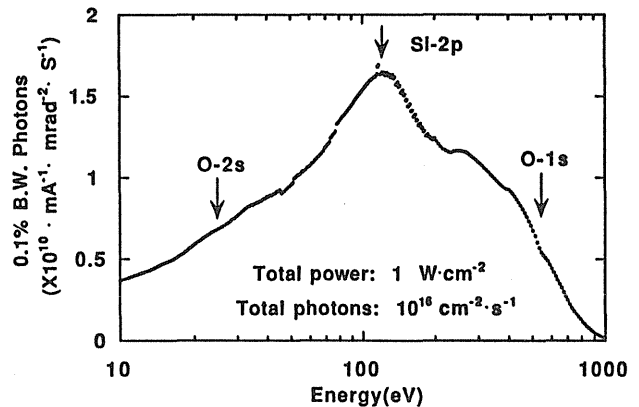


Fig.2 Calculated spectrum at BL-17B. Synchrotron radiation at KEK-PF and the reflectivity of a Pt-coated toroidal mirror were estimated.

光を任意の角度で基板に照射出来る。差動排気性能で決まる反応室の最高圧力は100Pa程度である。

3. Si自然酸化膜の光励起低温除去

電離性荷電粒子や高エネルギー光子をイオン結合性物質に照射した場合、アニオン原子が表面から真空中に脱離する現象が知られている⁵⁻⁸⁾。これは負帯電した原子から電子が光電効果等により失われると、周りの正帯電格子との間にクーロン反発が誘発されるためだと考えられる。但し、 SiO_2 の様な共有結合性の比較的強い物質の場合は、アニオンの光励起状態の寿命が十分ではないと考えられる。単純な内殻励起・クーロン反発モデルでは説明出来ないが、いずれにしても光刺激脱離は SiO_2 の持つイオン結合性に起因する。

比較的厚い SiO_2 膜に放射光を照射した場合、

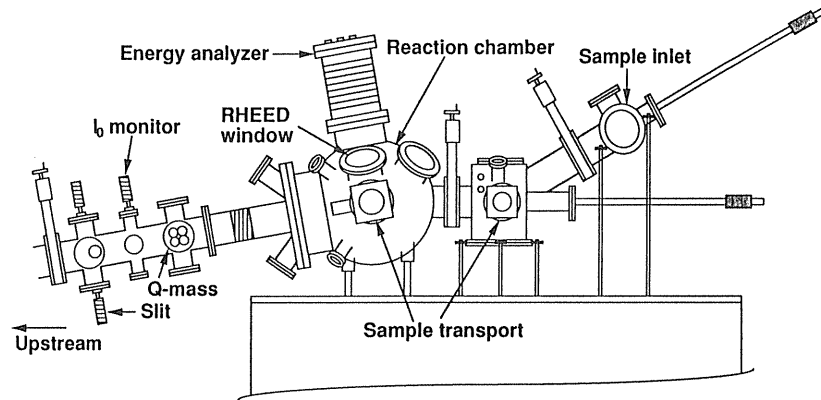


Fig.3 Reaction chamber used for photo-excitation process. The base pressure is 10^{-8} Pa. A two inch Si wafer can be set on the holder by load-lock system and heated up to 1000°C .

SiO_2 中の酸素は主に O_2 の形で表面から脱離する⁹⁾。基板温度が十分高いと(600°C 以上), 酸素が失われSi過剰になった SiO_2 から SiO が熱脱離し, 連続的にエッチングが進行する⁵⁾。基板温度が低い場合, 表面にSi層が析出し酸素の脱離が抑制される。また SiO_2 膜厚が薄い場合(数原子層以下), 酸素の光刺激脱離反応自体発現しなくなる¹⁰⁾。これは表面にSiの未結合手が増えて励起された酸素原子と再結合する確率が大きくなる事と, 基板からの電子供給が容易になって光刺激脱離に必要なアニオン(酸素)の高励起状態の寿命が短くなるためだと予想される¹¹⁾。

照射雰囲気の水素を導入すれば, 放射光および基板から放出される二次電子により水素分子の解離が進行し, その結果得られた水素原子により表面の未結合手が終端される事が予想される。水素終端により表面の活性点が安定化するとともにSiに結合した水素が表面付近のSiから電荷を奪い, 脱離反応の促進が期待できる¹²⁾。

我々は, 100nmの熱酸化膜およびCZ-Si(100)を塩酸・過水溶液中でボイルして自然酸化膜を形成した試料に放射光を照射し, *in situ*のオージェ分析を行う事で光刺激脱離過程に与える水素の効果を調べた²⁾。

実験手順は, 先ず導入した試料プローブ電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下・加速電圧3KVでオージェ分析

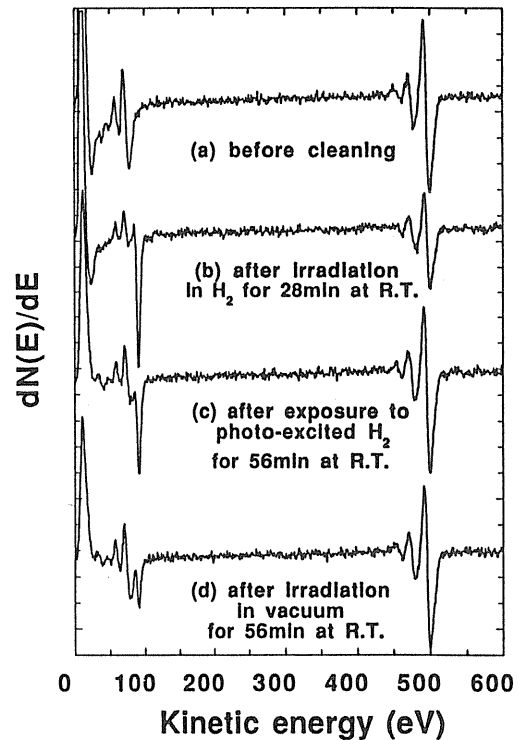


Fig.4 Auger electron spectra for thermally grown 100nm thick silicon-dioxide. The irradiation was carried out at room temperature.

した。その後, 真空(10^{-7}Pa) \sim 13Pa の水素雰囲気放射光を斜入射角 6° で照射するか, もしくは基板と光線を平行にして2mm離して清浄化処理し, 処理後再び同じ条件でオージェ分析を行った。処理時間は5 \sim 120分・基板温度は室温 \sim 600°C の間で変化させた。

Fig. 4に100nmの熱酸化膜表面のオージェスペクトルをまとめて示す。最上段が処理前の酸化膜

表面であり、次段が13Paの水素雰囲気中で斜め入射角 6° で放射光を1時間照射した後の表面、次段が同じ水素圧力で基板ビームを平行にしてビームから2mm離し約1時間光励起水素雰囲気にさらした表面、最下段は真空中で約1時間斜め入射角 6° で放射光を照射した表面である。

Fig. 4に明らかな様に、真空中で熱酸化膜に放射光を照射すると92eV付近に金属Siに相当するSi (LVV, metal) の信号(検出深さ約0.5nm)が観測される。信号の大きさは約1~2時間の照射で飽和しこれ以上増大しない。78eV付近の酸化物に相当するSi (LVV, oxide) の信号が明瞭に観測される事から還元Siは全面は覆っておらずまた、O (KLL) の信号(検出深さ約1.5nm)強度が処理前と変わらない事から、表面に析出したSi層は非常に薄い事が分かる。我々は、この光還元Si層が表面から2nm程度の領域に分布しており、その量は結晶Siに換算して数原子層相当であると見積もっている⁹⁾。真空中の照射の場合、この程度のSiが表面付近に析出すると光刺激脱離反応は制御される。光励起は深い領域(侵入深さ100nm程度)でもなされるが、深部に励起された酸素はSi-rich層を拡散して表面から抜ける事はできない。

一方、水素雰囲気中で照射した場合Si (LVV, metal) の信号は急激に増大しO (KLL) の信号の減少も著しい。表面に析出したSi層の厚さは2nm程度に及び、雰囲気に水素が有る事が酸素の脱離とSi層中の酸素の拡散を容易にする事が分かる。基板を光励起水素ラジカルに暴露した場合(Fig. 4, 3段目)、Si (LVV, oxide) の信号は非常に弱くなっておりほぼ全面が還元された事が分かる。O (KLL) の信号強度は変化しない事から表面に析出したSi層の厚さは薄く(0.5nm程度)、酸素の脱離は最表面に限定される。酸素の脱離を引き起こす励起源が、低エネルギーの水素イオン(10eV程度)もしくは気相中の低速2次電子(数10eV以下)であるため、最表面以外を励起できないためであると考える。

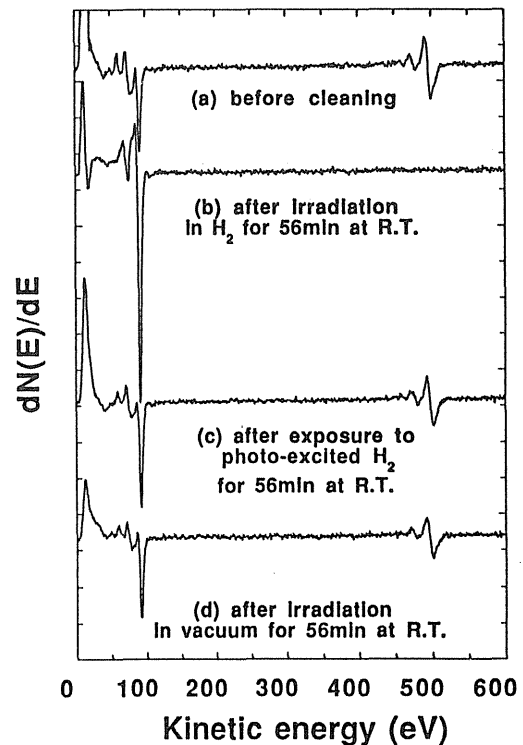


Fig.5 Auger electron spectra for the native oxides on p-type Si(100). The irradiation was carried out at room temperature.

Fig. 5に自然酸化膜表面のオーグեսペクトルをまとめて示す。真空中で放射光を照射した場合、酸素の脱離はわずかである。水素ラジカルに暴露した場合の効果も顕著ではない。厚い酸化膜との違いは明瞭であり、光刺激脱離反応が下地のSiの影響を強く受ける事が分かる。水素雰囲気中で放射光を照射した場合、O (KLL) の信号は検出限界以下になり自然酸化膜が完全に除去出来る。

水素プラズマ等を用いた自然酸化膜の除去法が多くの研究機関で考案されている¹³⁻¹⁷⁾。一部の報告を除いて、薬品洗浄で形成した自然酸化膜を完全に除去する事は難しい。我々の系で基板と光線が平行の場合は、比較的弱い水素プラズマに近いものと思われる。水素雰囲気中で放射光を照射する場合は、密度が高く原子状水素の割合が高いプラズマに暴露した系に近いだろう(高密度プラズマでは発光強度も強い)。我々の系は無電極反応なので、基板照射がある場合・ない場合ともに電界加速によるスパッタリング効果はほとんど無視し

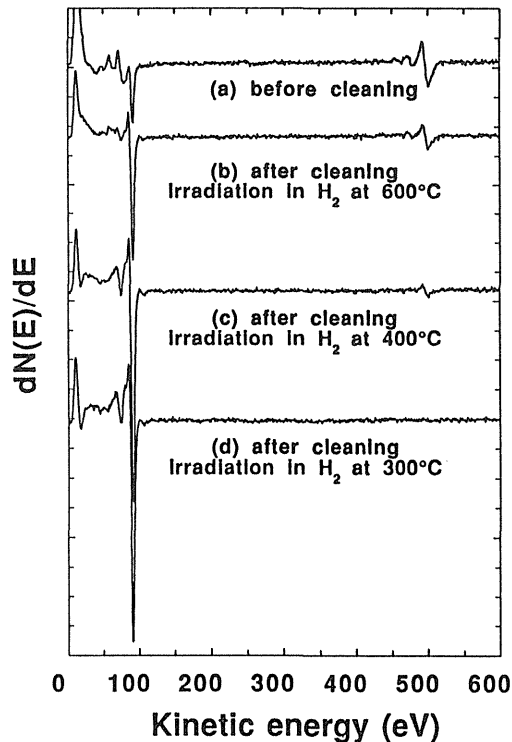


Fig.6 Auger electron spectra for the native oxides on p-type Si(100). The irradiation was carried out in 13 Pa hydrogen.

得、水素ラジカルが引き起こす表面反応が顕在化していると思われる。我々は、水素プラズマを用いた系の反応は、酸素の選択脱離反応を無視して理解する事は出来ないと考えている。

Fig. 6に基板温度を変えて、水素雰囲気中で放射光を照射した場合の処理後のオージェスペクトルを、Fig. 7にそのときのSi (LVV, oxide)とSi (LVV, metal)の比及びO (KLL)とSi (LVV, metal)のピーク強度比の基板温度依存性を示す。自然酸化膜の除去は、低温ほど顕著な事が分かる。Fig. 8に基板加熱なしの場合と基板温度 $300^\circ C$ の場合のオージェ信号強度比の、処理時間依存性を示すが、両者は完全に一致している。これらの事は、水素の表面被覆率が $600^\circ C$ 以上で急速に低下する事に関連すると思われる。

一方、原子状水素の存在する系では基板Siのエッチングが生じる場合がある。Fig. 9-1~Fig. 9-3に処理前及び処理後の表面のRHEED像を示す。基板加熱なしで水素中で基板照射した試料は、非

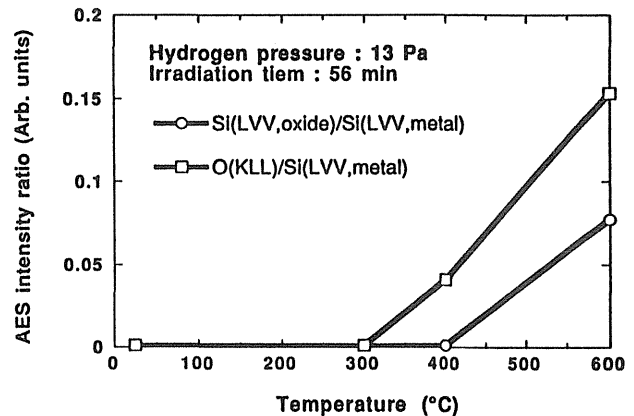


Fig.7 The dependence of the SR cleaning in hydrogen on temperature. Circles represent the oxygen at the top surface and squares represent the total oxygen in the oxide layer.

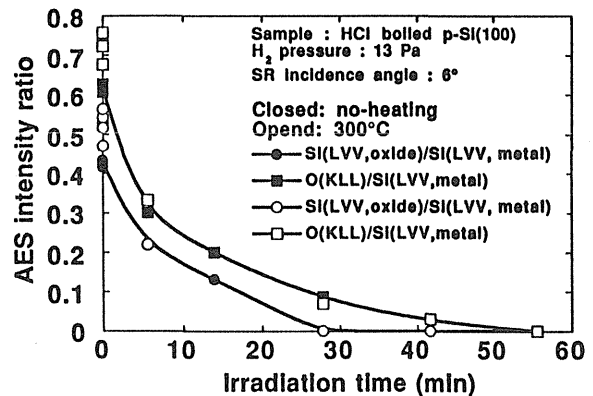


Fig.8 Reduction of the oxide on Si during SR irradiation in hydrogen. Circles represent the oxygen at the top surface and squares the total oxygen in the oxide layer. Closed circles and squares mean no-heating. Opened circles and squares mean that the substrate temperature was held at $300^\circ C$.

常に荒れた表面を持つことが分かる。原子間力顕微鏡により、凸凹の深さは10nm程度であることを確認している。このエッチング現象は基板温度 $300^\circ C$ では急速に抑制され、 2×1 の表面配列も確認出来る。表面処理温度としては $300 \sim 400^\circ C$ が適当である。

4. 放射光励起低温エピタキシャル成長

Si_2H_6 の様な水素化物を原料とする熱CVDでは、原料ガスの分解はSiの未結合手との反応により成され、水素の表面被覆率が高い $550^\circ C$ 以下の

温度では堆積速度は極めて小さい。一方 SiH_3 の様なシリルラジカルは、水素終端した Si とも反応するため熱励起は必ずしも必要ではない。低温でも単結晶成長が期待出来る。本節では、放射光の様な励起源を用いて Si 水素化物を気相分解して Si 膜を堆積する場合、Si 表面と水素の表面反応が単結晶成長を律速する事を示す。

Fig. 10 に光イオン化 Q-Mass で測定した、白色放射光による Si_2H_6 のフラグメンテーションパターンを示す。放射光励起の場合、フラグメントは大

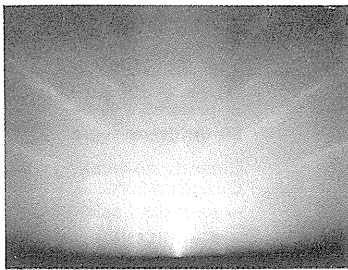


Fig.9-1 RHEED image of Si(100) with native Oxide formed by HCl: H_2O_2 solution. The electron incidence direction was [001] and the electron acceleration voltage was 25KV.

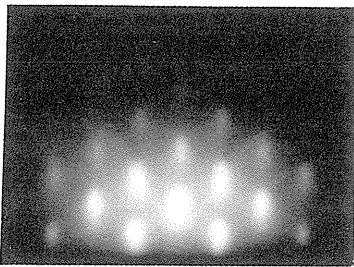


Fig.9-2 RHEED image after cleaning Si(100) surface. The surface was cleaned at room temperature.

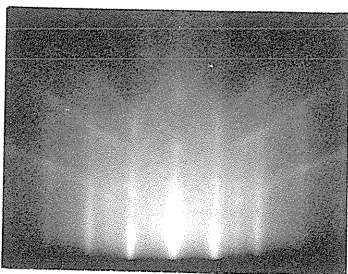


Fig.9-3 RHEED image after cleaning Si(100) surface. The surface was cleaned at 300°C.

部分イオン化しているものと思われ、概ね光イオン化 Q-Mass で観測される割合で基板に入射すると予想される¹⁸⁾。

Fig. 11 に基板を放射光と平行に配置し、ビームから 2mm 離して 5% $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ を用いて Si 膜を成長させた場合の、成長速度の基板温度依存性を示す。基板温度 500°C 以上では、熱励起により堆積速度が増大する領域がある。300°C を中心に堆積速度が基板温度に依らない領域があり、100°C 以下の低温域で堆積速度が増大する領域がある¹⁸⁾。

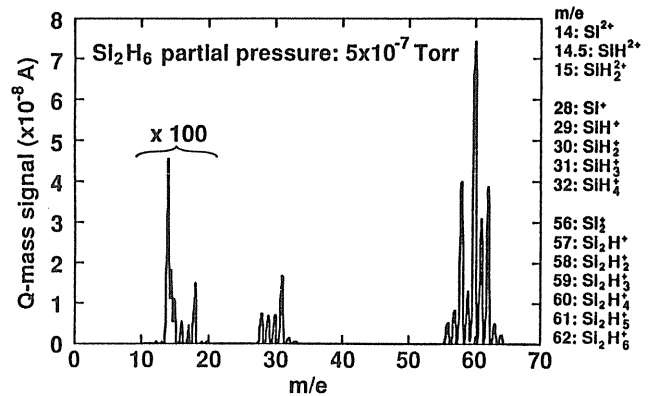


Fig.10 Mass Spectrum of Si_2H_6 gas irradiated by SR measured using a photo-ionization quadrupole mass analyzer. During the measurement, Si_2H_6 pressure was kept at 5×10^{-7} Torr. Possible mass numbers and fragment ions are shown on the right.

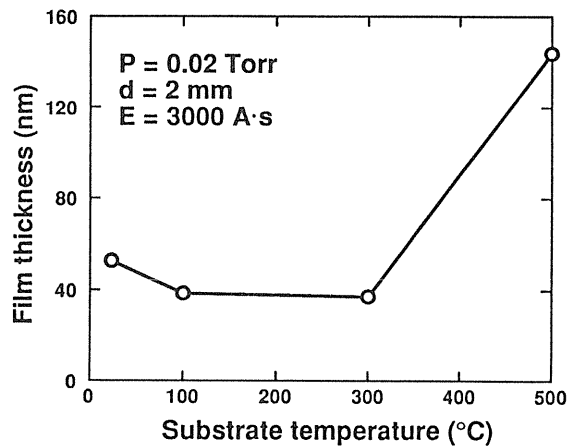


Fig.11 Film thickness depends on substrate temperature. The substrate and SR separation was 2 mm and the total pressure was kept at 0.02 Torr. SR exposure was 3000A·s, correspondence to 170 min irradiation.

300°C付近では、 SiH 、 SiH_3 に代表されるシリルラジカルが非熱的に表面分解し、単結晶Siが得られる。一方200°C以下では、 SiH_2 に代表されるラジカルの寄与が大きくなる^{19, 20)}。 SiH_2 は脱水素反応を起こす事なく挿入反応を繰り返し、堆積膜は水素化Si重合膜となり単結晶Siは得られない¹⁸⁾。つまり、水素化物原料を用いて、シリコンのエピタキシャル成長を行う場合、成長下限は表面化学的に自ずと定まる。基板温度300°Cは、不純物プロファイルを崩さないという工業的な要請に対し十分低い温度であるが、より低温のプロセスが要求される場合には、ハロゲン化物原料等の使用を検討しなくてはならない。

水素化重合膜や単結晶シリコンの成長は、基板温度のみによって制御できるわけではない。次に表面状態の違いが膜質に与える効果について述べ

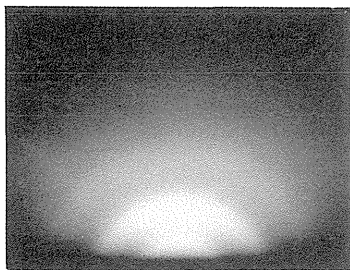


Fig.12-1 RHEED image of the surface of CVD film on Si(100). The electron incidence direction was [001] and the electron acceleration voltage was 25KV. The surface was pre-cleaned at room temperature. The CVD film was deposited at 300°C.

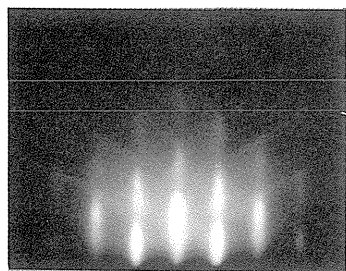


Fig.12-2 RHEED image of the surface of CVD film on Si(100). The pre-cleaning temperature was 300°C. The CVD film was deposited at 300°C.

る。

水素原子をSi表面に過剰に吸着させた表面では(被覆率0.8以上)、水素化Si重合体が発生する事が知られている^{21, 22)}。この重合体は一旦形成されると発揮するのに約400°Cの加熱が必要である。Fig. 9に示したように、室温での放射光の基板に照射処理した試料の表面は荒れており、なんらかのエッチング反応が予想される。我々は、室温処理した表面には原子状水素の多量吸着に伴うシラン系の脱離前駆体が存在しており、光刺激脱離によりエッチングが進行し、基板表面が荒れたものと推測している。一方、基板温度300°Cで処理した表面は処理前と同等の平坦性を保っており、脱離前駆体としての水素化物の発生は抑えられている。Fig.9-3に明らかな 2×1 構造の存在は、水素の表面被覆率が0.5位かであることを示唆するものであり、このような低水素被覆表面では水素化物重合体は発生しないと言われる^{21, 22)}。

Fig.12-1~Fig.12-3に室温及び300°Cで清浄化処理した後、300°C及び500°Cでエピタキシャル成長させた後の表面RHEED像を示す。室温で清浄化処理した表面には、単結晶Siは成長しない。300°Cで清浄化処理・成長した膜は単結晶である。表面は 1×1 で荒れている事が分かるが、これは300°Cでは表面マイグレーションが十分大きくないため、テラスが狭い成長様式になったものと思われる。300°Cで処理し500°Cで成長した表面は、

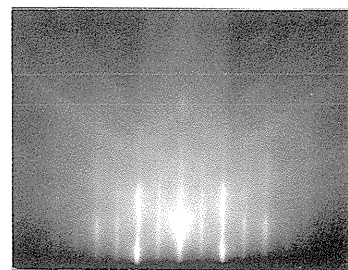


Fig.12-3 RHEED image of the surface of CVD film on Si(100). The pre-cleaning temperature was 300°C. The CVD film was deposited at 500°C.

明瞭な 2×1 構造を示している。

Fig. 13-1に室温で清浄化処理した後、 300°C で成長させた放射光励起CVD膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。エピタキシャル成長が阻害される様子が分かる。部分的に表面に存在する水素化物のため、単結晶成長を維持出来ないものと思われる。

Fig. 12-1のRHEED像はアモルファスに近い膜である事を示し、単結晶成長が崩れた後の膜はおそらくSi-H結合を多く含む膜であると思われる。

Fig. 13-2に 300°C で清浄化処理を行い、 300°C で成長させた試料の断面透過電子顕微鏡像を示す。比較的荒れた表面を持つが、連続して単結晶成長する事が分かる。**Fig. 13-3**に 300°C で清浄化処理し、 100°C でSi膜を堆積した試料の断面透過電子顕微鏡像を示す。室温で処理し 300°C で成長した膜同様、エピタキシャル成長が阻害される様子が分かる。

SiH₂ラジカル水素の脱離を伴わずに起こす挿入反応は、基板温度 250°C 以下で顕著になる事が知られている。**Fig. 13-3**に明らかな様に、今の場合基板温度 100°C 程度で単結晶成長より優勢になる。成長前に水素化物重合体が部分的に存在していたと予想される場合(**Fig. 13-1**)、挿入反応が抑制されるはずの温度でも連続的に単結晶成長は阻害される事が明らかになった。

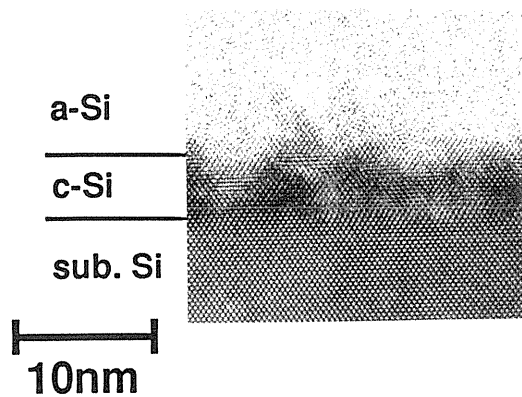


Fig.13-1 HRTEM photograph near the substrate/film interface. The surface was pre-cleaned at room temperature. The CVD film was deposited at 300°C .

水素化物を原料ガスとする場合、単結晶成長の下限温度は $100\sim 300^\circ\text{C}$ の間である。しかし、一度表面に水素化物重合体が生成してしまうと、その後低温エピタキシャル成長を行う事は難しい。たとえキャリアガスに水素を用いなくても、原料ガスの分解に伴い水素原子が表面に供給される。水素原子とSi表面の相互作用による水素化物重合体の発生を抑えるためには、前処理・成長とも 300°C 以上で行うべきである。

5. 放射光励起 Si エピ膜へのボロンドーピング

B₂H₆のSi表面での熱分解過程は、Si₂H₆の場合

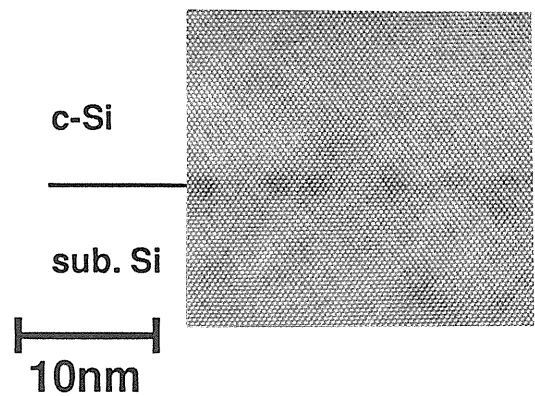


Fig.13-2 HRTEM photograph near the substrate / film interface. The pre-cleaning temperature was 300°C . The CVD film was deposited at 300°C .

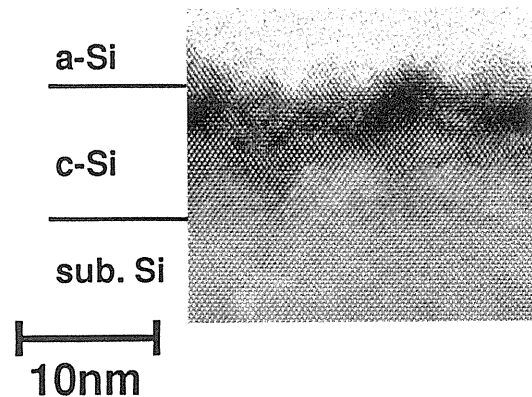


Fig.13-3 HRTEM photograph near the substrate / film interface. The pre-cleaning temperature was 300°C . The CVD film was deposited at 100°C .

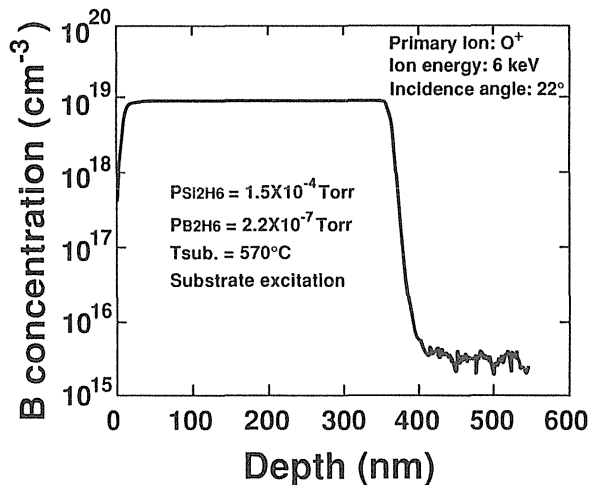


Fig.14 A typical depth profile of boron in CVD film. The thickness and boron concentration were determined by SIMS.

と同様未結合Siを反応点として進むと思われる、気相あるいは表面での B_2H_6 - Si_2H_6 相互作用は概ね無視し得る。即ち B_2H_6 と Si_2H_6 の気相中での分圧が定まれば膜中のドーピング率も決まり、取り込み率の温度依存性も僅かである²³⁻²⁵⁾。シリコン及びボロンの成長速度の活性化エネルギーは同じで、表面を終端する水素の脱離の活性化エネルギーに一致する。高ボロン濃度域ではSi表面上のボロンが Si_2H_6 の吸着点として働く可能性も有るが 10^{19} cm^{-3} 程度ではその寄与も無視し得る^{24, 25)}。

放射光を利用した光励起のCVDでは、 B_2H_6 もイオン化励起されるので膜中への取り込み過程には興味を持たれる。熱反応・気相励起反応・基板励起反応各々についてシリルラジカルの場合との差異を調べる事を行った。

B_2H_6 - Si_2H_6 - H_2 混合ガスを用い、全圧・全流量及び Si_2H_6 の分圧を固定して B_2H_6/H_2 の比を変えた。全圧は 1.3 Pa 、 Si_2H_6 分圧は $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、全流量は 22 sccm である。基板温度は 570°C とし、放射光がない場合(熱反応)・基板と光線を平行に配置した場合(気相励起+熱反応)・基板に光を照射した場合(6° 入射, 気相励起+基板励起+熱反応)について各々CVD実験を行った。成長した膜厚は約 400 nm 、成長速度は $2-4 \text{ nm/min}$ 、膜中のB濃度

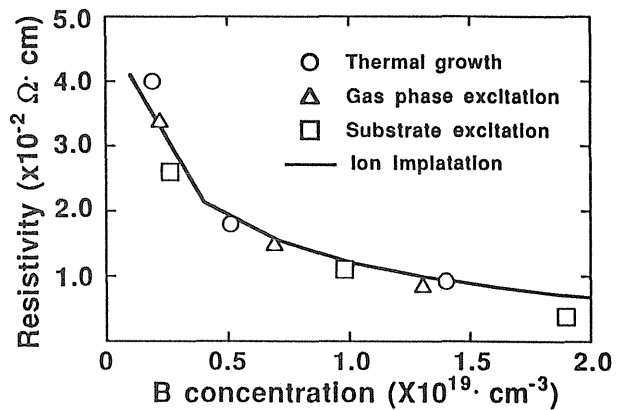


Fig.15 The CVD films resistivity depend on boron concentration. The film resistance was determined by 4 point probe method. The film thickness and boron concentrations were measured by SIMS.

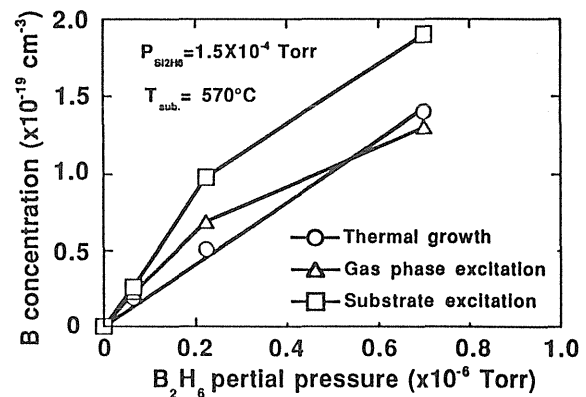


Fig.16 The boron concentration in CVD films depend on diborane partial pressure.

はSIMS分析により決定した(Fig. 14)。前処理は 300°C の水素中放射光処理で、得られたSi膜はすべて単結晶膜である事をRHEED像により確認している。膜中のBは概ね活性化している事を四探針法でシート抵抗を測定する事により確かめた(Fig. 15)。

Fig. 16に膜中B濃度の B_2H_6 分圧依存性を示す。 B_2H_6 が表面吸着点で一次反応で取り込まれる場合、膜中B濃度は B_2H_6 分圧に対して線型になる。 B_2H_6 分圧 $2.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度まで全ての場合作って線型な関係が観測される。低 B_2H_6 分圧域では光励起によりBの取り込み率が向上し、基板を励起した場合特にその効果が顕著である。つまり、低シボラ

ン分圧では、ジボランのラジカルは表面に取り込まれ易い。基板励起の場合より取り込み率が高いのは、基板光電子によりラジカル密度がより大きくなる事と、光刺激により表面の吸着サイトが増える事の両者が考えられるが、後述の高ジボラン分圧の場合の特性を考慮すると後者の可能性が大きい。

一方、高 B_2H_6 分圧域での線型性のずれはBの取り込み反応が抑制される事を示す。Fig. 16に明らかかな様に、特に気相励起のみの場合光励起の寄与がほぼ相殺する。この圧力領域では、シリルラジカル同士あるいはシリルラジカルとボロン水素化物ラジカルの気相相互作用は無視し得るので、何らかの表面反応の違いを考えなくてはならない。例えば、表面ボロン濃度が高い場合に水素化ボロンのラジカルが表面分解しなくなる様なモデルが求められる。

我々は、重水素ランプを用いた光励起CVDにおいて顕著なジボランの表面分解の抑制を見出ししている。その場合、VUV光で励起されたシリルラジカルがボロンの表面分解の抑制に関与する様に思われた。放射光励起の場合も、高ボロンドープシリコン表面でのシリルラジカルの振る舞いが、ボロンの取り込み過程を抑制すると推測しているが、現時点では詳しい事は分かっていない²⁶⁾。

6. まとめ

酸化物の光刺激脱離反応をSi自然酸化膜除去に応用し、室温~400°Cの低温で清浄表面を得ることに成功した。SiO₂からの酸素の引き抜き反応は、SiO₂層が薄い場合はほとんど発現せず、SiO₂層が厚い場合にはSi析出の増大にともない抑制される。照射雰囲気中に水素を導入すると酸素の脱離反応が促進し、自然酸化膜の完全除去が可能となる。水素の導入効果は低温ほど顕著であり、水素原子の表面末端が光脱離反応を促進したものと考えられる。

自然酸化膜を除いた後のSiの表面形状及び化学

的性質は、除去時の基板温度に大きく依存する。基板を加熱しない場合、表面荒れが大きくなる。この荒れた表面上には、単結晶Siは成長せず、表面に水素化物重合体の存在が予想された。エピタキシャル成長の前処理温度は300-400°Cが適当である。

放射光励起によりイオン化したシリルラジカルを用いて、400°C以下で低温エピタキシャル成長を行った。基板温度が200°C以下では、単結晶成長が阻害される傾向にある。表面のSi-Hに対し、挿入反応をするシリルラジカルにより水素化物重合体が形成するためだと考えられる。基板温度300°C以上では連続エピタキシャル成長が可能である。Si表面上の水素化物の挙動がエピタキシャル成長の下限温度を律則する。

B_2H_6 - Si_2H_6 - H_2 系について、低温エピSi膜へのBのドーピング効率を調べた。比較的 B_2H_6 分圧が低い場合には、光励起効果によりドーピング効率が向上し、膜中のB濃度は B_2H_6 分圧に比例した。しかし系への B_2H_6 の添加は光CVDの反応を抑制する方向に働くとともに、高 B_2H_6 分圧域でBの取り込み反応も抑制される傾向にあった。これはイオン化を含めた高い励起状態の分子の表面反応に起因すると予想する。

謝辞

ビームラインの建設ならびに実験にあたって、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のスタッフの方々のご協力を得ました。ここに感謝致します。

文献

- 1) Y. Nara, Y. Sugita, K. Horiuchi and T. Ito, Appl. Phys. Lett. **61**, 93 (1992).
- 2) 杉田 義博, 奈良 安雄, 伊達 隆司, 信学報 92 SDM92-9.
- 3) S. Goto, Y. Yamashita, F. Kumasaka, Y. Sugita, Y. Nara and K. Horiuchi, Photon Factory Activity Report **9**, 291 (1991).
- 4) Y. Yamashita, F. Kumasaka, K. Horiuchi, S. Goto, Y. Nara and N. Nakayama, Photon Factory Activity Report **8**, 334 (1990).

- 5) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. **57**, 2303 (1990).
- 6) S. Thomas, J. Appl. Phys. **45**, 161 (1974).
- 7) J. H. Thomas III, J. Vac. Sci. Technol. **B1**, 43 (1983).
- 8) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 9) I. Nishiyama, Photon Factory Activity Report **8**, 162 (1990).
- 10) H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 2653 (1991).
- 11) Y. Sugita, Y. Nara, N. Nakayama and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3209 (1991).
- 12) Y. Nara, Y. Sugita, N. Nakayama and T. Ito, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 274 (1992).
- 13) M. Ishii, K. Nakayama, I. Tajima and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **58**, 1378 (1991).
- 14) S. V. Hattangady, R. A. Rudder, G. G. Fountain, D. J. Vitkavage and R. J. Markunas, Mat. Res. Symp. Proc. **102**, 319 (1988).
- 15) K. Miyake, Jpn. J. Appl. Phys. Series 3 Proc. of Intern. Symp. on MicroProcess Conference (1988) 277.
- 16) R. E. Thomas, M. J. Mantini, R. A. Rudder, D. P. Malts, S. V. Hattangady and R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 817 (1992).
- 17) Y. Z. Hu, K. A. Conrad, M. Li, W. Andrews, J. P. Simko and E. A. Irene, Appl. Phys. Lett. **58**, 589 (1991).
- 18) Y. Nara, Y. Sugita, N. Nakayama and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2333 (1992).
- 19) G. Locousky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubyty, Phys. Rev. **B28**, 3225 (1983).
- 20) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, Appl. Phys. Lett. **37**, 1084 (1980).
- 21) S. M. Gates and S. K. Kulkarni, Appl. Phys. Lett. **58**, 2963 (1991).
- 22) S. M. Gates, R. R. Kunz and C. M. Greenlief, Surf. Sci. **207**, 364 (1989).
- 23) H. Hirayama, M. Hiroi and K. Koyama, Appl. Phys. Lett. **58**, 1991 (1991).
- 24) S. Nakayama, I. Kawashima and J. Murota, J. Electrochem. Soc. **133**, 1724 (1986).
- 25) F. C. Eversteyn and B. H. Put, J. Electrochem. Soc. **120**, 106 (1973).
- 26) S. Watanabe, T. Yamazaki and T. Ito, Proc. Symposium on Micro Electronic Integrated Processing; Growth, Monitoring and control (1989).

きいワード

光刺激脱離

固体表面に光を照射した場合に表面吸着物あるいは固体(基板)の構成物が気相中に揮発する現象をいう。気相側は通常真空である。固体表面からの脱離現象は熱脱離が一般的だが、狭い意味で非熱的な脱離現象を指している。脱離種には、吸着分子とイオン及び基板元素とそのイオンの他、吸着分子や基板成分の一部及びそれらの化合物分子とそのイオン(原子も含む)が観測される。

光の分子による吸収確率は大きくないため、通常良く観測されるのは脱離種が表面吸着分子であっても、基板の励起状態が引き金になっている場合が多い。良く研究されているのは観測が容易な脱離イオン種であるが、中性の脱離種の割合は桁違いに多い。

イオン結合性物質からイオン脱離を説明する Feibelman-Knotek 機構(KF機構)、吸着種の中性脱離にも適応出来る Menzel-Gomer-Redhead 機構(MGR機構)等が知られている。