

エピタキシャル  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を用いた  
SOI構造形成に関する研究

平成2年度

工学博士

澤田和明

豊橋技術科学大学



①

エピタキシャル  $Al_2O_3$  薄膜を用いた  
S O I 構造形成に関する研究

平成三年 二月

豊橋技術科学大学  
システム情報工学専攻

澤田和明



## 【論文要旨】

有望な単結晶絶縁物として、 $\gamma$ 相の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を提案し、この絶縁薄膜をもちいて、 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$   $\text{SOI}$ 積層構造が低温で形成できたことを本論文で述べた。以下に本論文で述べた内容を要約する。

第1章では $\text{SOI}$ 構造の研究の必要性及び特徴を述べた。また、従来の $\text{SOI}$ 構造に関する国内外の研究状況について触れると共に、本研究の意義と目的を示した。

第2章では、ガスソース分子線エピタキシャル成長法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の成長について述べた。成長温度は $720^\circ\text{C}$ 以上、 $\text{N}_2$ でバブリングを行なった $\text{TMA}$ 流量 $0.04\text{ sccm}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$   $4.0\text{ sccm}$ で $\text{Si}(100)$ 、 $(111)$ 基板共に成長速度 $60\text{ \AA/hour}$ で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ がエピタキシャル成長した。成長膜の基板温度に対する依存性を調べた結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の表面モロロジーに大きな影響を与えることが分かった。

第3章では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の高成長速度、高品質化、及び、低成長温度を実現するために紫外光照射ガスソース $\text{MBE}$ 法により、結晶成長を試みたことについて述べた。 $\text{ArF}$ エキシマレーザ( $193\text{ nm}$ )を紫外光源として用いておりガスソース $\text{MBE}$ 成長中に $\text{Si}$ 基板に垂直又は水平に照射し実験を行った。基板に垂直に光を照射した場合、エピタキシャル成長温度は、照射を行わなかった時の $720^\circ\text{C}$ から $450^\circ\text{C}$ まで低下し、また成長速度も約 $3.2$ 倍に増加した。この時エピタキシ



シャル成長の条件が変化し、 $N_2O$ の流量は1/10に変化した。

第4章では、これまでに作製した $\gamma-Al_2O_3/Si$ 基板上へSi膜を成長させる予備実験として行ったジシラン( $Si_2H_6$ )を用いたSOS(Silicon on Sapphire)ガスソースMBE成長について述べた。その結果としてガスソースMBE法で成長を行うことによりSOSのエピタキシャル成長を気相成長法より約300℃以上低い600℃で行うことができた。

第5章では、SOSのガスソースMBE成長中に見いだした新しい選択成長法について述べた。ガスソースMBE成長を行うまえに、電子線をサファイア表面に照射することにより、その照射部にはSiは全く成長せずに非照射部には、Siがエピタキシャルに成長する事が、確かめられた。

第6章では、これまでの実験結果をふまえ基板温度800℃以下で $Si/Al_2O_3/Si$ の積層構造を形成したについて述べた。

以上のように、新しく単結晶絶縁物として提案した $\gamma-Al_2O_3$ 膜を用いて800℃以下の低温でSOI構造が形成することができたことは、非常に意義のあることであり、このことは三次元集積回路の実現に役立つばかりではなく、SOSにとって代わる可能性があると考えている。



## Fabrication of SOI structures using epitaxial $\text{Al}_2\text{O}_3$ films

### [Abstract]

Multi-layer wafer (Si/insulator/Si) (SOI) technology is the most basic technology for the realization of 3-dimensional integrated circuits (3D-IC), which is one of the future on VLSI technology. Many kinds of SOI wafer fabricating technology have been developed by lots of researchers, but we don't have overwhelming technology now.

Epitaxial growth of insulator material on Si is of great importance in achieving SOI structures. Heteroepitaxial growth of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  films was performed successfully onto (100) & (111)Si substrates at low substrate temperatures between 720 and 800C by metalorganic molecular beam epitaxy using  $\text{N}_2$  bubbled  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . Using in situ reflection high energy electron diffraction, the orientation relationships between epitaxial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films and Si substrates were found to be (100) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  //(100)Si with [110] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // [110]Si and (111) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  //(111)Si with [112] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // [112]Si. The stoichiometry of the grown films was found to be similar to that of sapphire ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) from Auger signals.

Laser-assisted metalorganic molecular beam epitaxy of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on Si substrates was performed to get high quality films at low temperature. ArF excimer laser light (193nm) was irradiated on Si substrate surface vertically and horizontally. In vertically irradiated samples, the epitaxial growth temperatures went down from the temperature of 720C without laser irradiation to 450C. The RHEED pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with vertical laser irradiation showed sharper and streakier patterns than those without laser irradiation and with horizontal irradiation. By using horizontal laser irradiation, the gas flow rate changed and the growth rate was 1.6 times as higher as that without irradiation. These results mean that ArF excimer laser light brings a reaction in vapor phase, and enhances surface migration and surface reaction at the substrate surface.

To optimize epitaxial conditions of Si films grown on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Si substrate, epitaxial Si growth on sapphire substrate was carried out. The epitaxial Si films with high quality were grown on sapphire by disilane gas-source molecular beam epitaxy. The epitaxial growth occurred at substrate temperatures above 600C, and the growth rate was 120Å/min at a temperature of 700C. The activation energy was 13.8kcal/mol. The RHEED patterns of the silicon on sapphire (SOS) film, which was 900Å thick and was



grown at a temperature of 700C, showed sharp 2x1 streak patterns. It was found that the SOS film was grown smoothly with a thickness of 900A. Furthermore, from replica electron micrographs, it was recognized that the growth mode was nucleation and growth, and the coalescence occurred at 300A. It was found that strain in epitaxial Si layers grown by gas-source molecular beam epitaxy on sapphire was decreased to 25% compared with that by chemical vapor phase deposition.

A new selective epitaxial growth method of silicon on sapphire by disilane gas-source molecular beam epitaxy (MBE) is proposed. Selective epitaxial growth of Si films on sapphire was achieved by irradiation of an electron beam on the sapphire surface before Si MBE. Si was not deposited on the sapphire irradiated by an electron beam, and was grown epitaxially only on the nonirradiated area. The selective epitaxial growth was confirmed by optical micrographs, in-situ RHEED, and Auger electron spectroscopy. It was recognized by X-ray photoelectron spectroscopy that the sapphire surface was changed before and after electron beam irradiation: Oxygen atoms on the sapphire surface were decreased due to irradiation of the electron beam and aluminum atoms mainly exited on the surface. This phenomenon can be considered to be the main cause of the selective epitaxial growth.

A double-heteroepitaxial Si/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si structure was realized. An epitaxial Si layer with high quality was successfully grown on a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si substrate by disilane gas-source MBE at substrate temperatures between 700-800C. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si substrate was fabricated by MBE and LPCVD with TMA and N<sub>2</sub>O gases. The RHEED patterns of 3000A thick Si epitaxial layer indicated streaked patterns. This Si film had a mirror-like surface, and smooth surface morphology was observed from replica electron micrographs. From the Auger depth profile of the epitaxial layers, it was found that the double-heteroepitaxial Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si structure had a sharper interface between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the epitaxial Si film due to the low growth temperatures.

On the basis of these results, it was found that the double-heteroepitaxial Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si substrate has potential applications as a SOI wafer instead of using a SOS substrate.



## 目次

### 第 1 章 緒論

1. 1	S O I 構造の特徴とその応用	1
1. 2	S O I 構造形成技術	6
1. 3	エピタキシャル成長法による S O I 構造	8
1. 4	本研究の目的	1 2

### 参考文献

1 4

### 第 2 章 ガスソース M B E 成長法による $A l_2 O_3$ 膜の成長

2. 1	緒言	1 5
2. 2	成長方法及び成長条件	1 6
2. 2. 1	ガスソース M B E 成長法	1 6
2. 2. 2	ガスソース M B E 装置	1 8
2. 2. 3	S i 基板クリーニング	2 0
2. 2. 4	成長実験	2 2
2. 3	$\gamma - A l_2 O_3$ 薄膜のガスソース M B E 成長	2 3
2. 3. 1	S i 基板上 $A l_2 O_3$ 膜エピタキシャル成長	2 3
a.	$\gamma - A l_2 O_3$ の結晶構造	2 3
b.	S i 基板上の $\gamma - A l_2 O_3$ 膜のエピタキシャル成長方位関係	2 7
2. 3. 2	成長膜の組成分析	2 8
2. 3. 3	ガス流量依存性	3 0
2. 3. 4	基板温度依存性	3 2
2. 4	$\gamma - A l_2 O_3$ の 2 段階成長	3 6



2. 5	O <sub>2</sub> 分子線を用いた成長	4 1
2. 6	結言	4 3
参考文献		4 4

### 第3章 紫外光励起ガスソースMBE成長

3. 1	緒言	4 5
3. 2	成長方法及び成長条件	4 6
3. 2. 1	紫外光励起ガスソースMBE装置	4 6
3. 2. 2	成長ガスの光吸収特性	4 8
3. 2. 3	実験方法及び条件	5 1
3. 3	実験結果及び検討	5 4
3. 3. 1	垂直光照射	5 4
3. 3. 2	水平光照射	5 7
3. 3. 3	酸素分子線による成長	5 9
3. 3. 5	紫外光照射効果の検討	6 0
3. 4	結言	6 6
参考文献		6 7

### 第4章 ジシランガスソースを用いたSOSのMBE成長

4. 1	緒言	6 8
4. 2	成長方法及び実験条件	7 5
4. 2. 1	ガスソースSi-MBE	7 5
4. 2. 2	ジシランガス	7 7
4. 2. 3	実験方法	8 0



4. 3	実験結果及び検討	8 3
4. 3. 1	N <sub>2</sub> Oによるサファイア基板クリーニング	8 3
4. 3. 2	ジシランガスソースMBE法により成長したSOS 膜の結晶性	8 5
a.	基板温度依存性	8 5
b.	成長膜厚依存性	9 1
c.	X線回折による結晶の評価	9 5
4. 3. 3	膜中圧縮歪の低減	9 8
4. 3. 4	相互拡散の抑制	1 0 0
4. 4	結言	1 0 3
	参考文献	1 0 4

## 第5章 電子ビーム照射によるSOS選択成長

5. 1	緒言	1 0 7
5. 2	成長方法及び実験条件	1 0 9
5. 3	実験結果及び検討	1 1 2
5. 3. 1	選択SOS成長	1 1 2
a.	電子ビーム照射	1 1 2
b.	成長表面写真	1 1 2
c.	RHEED観察	1 1 5
d.	オージェ電子分光法による評価	1 1 5
e.	電子ビーム照射時間依存性	1 1 8
5. 3. 2	電子ビーム照射によるサファイア表面の変化	1 2 0
a.	XPSによる分析	1 2 0
b.	酸素脱離メカニズム	1 2 5
5. 3. 3	選択成長の機構の考察	1 2 5
5. 4	結言	1 3 0



参考文献

1 3 1

第 6 章  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  積層 SOI 構造

6. 1 緒言 1 3 2
6. 2 成長方法及び成長条件 1 3 4
6. 3 実験結果及び検討 1 3 7
6. 3. 1 LPCVD により成長した  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  基板状への  $\text{Si}$  成長 1 3 7
6. 3. 2 ガスソース MBE 法を用いた  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  積層構造 1 4 4
6. 4 結言 1 4 8

参考文献

1 4 9

第 7 章 結論

1 5 0

謝辞

1 5 5



# 第 1 章 緒 論

## 1. 1 S O I 構造の特徴とその応用

情報化社会の到来と共に超小型、高性能情報処理機器の実現が要求されている。これまでは微細加工技術を進展させ、これらの要求に応えてきた。微細加工技術の進歩を軸に発展してきた超 L S I も最小寸法がサブミクロン領域に近づき、ようやく高集積化にブレーキがかかろうとしている。この停滞をブレークスルーするために、従来の平面上での加工に加えて各種のトレンチ構造やスタック構造など部分的な素子の 3 次元化が試みられるようになってきた。

3 次元集積回路はその様な考え方をさらに進め、従来 1 層であった素子層を絶縁層をはさんで多層に集積化し、飛躍的な高集積化・高速化や、複合的な機能の集積化による新機能素子を実現しようとするものである。図 1-1 に 3 次元回路素子の基本構造を示す。<sup>1)</sup> 絶縁層を介して I C を積み上げたモノリシックな積層構造でスルーホールによって各層間の信号授受が行なわれる。この様な構造を採ることによって、従来の超 L S I に比べて次の様な特徴が期待される。<sup>2)</sup>

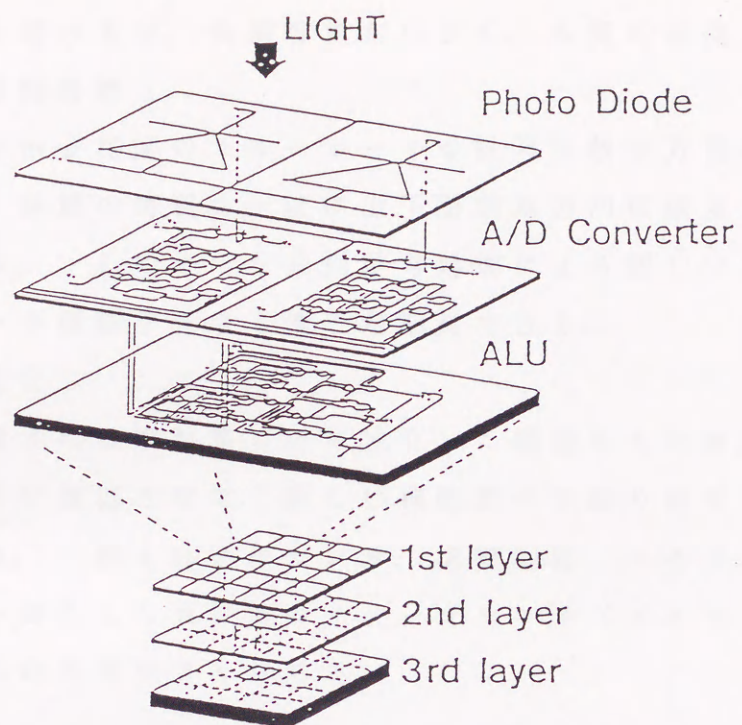
### ( 1 ) 高集積、高密度化

層数の増加による高集積化、高密度化に加えて入出力回路の効率的な配置による低消費電力化が期待できる。

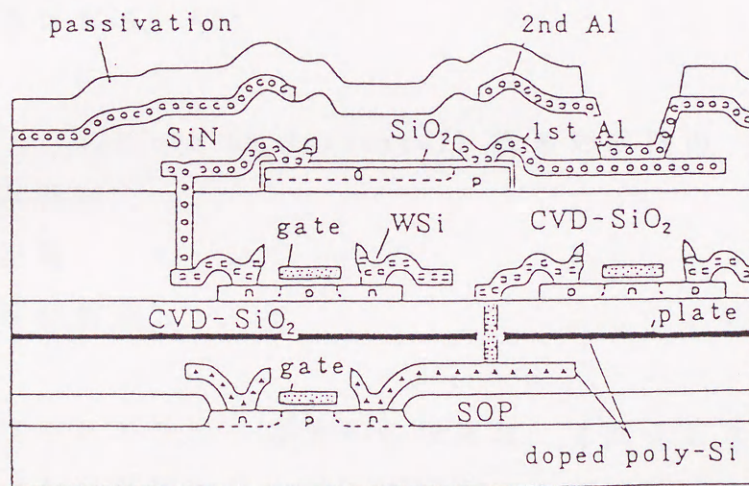
### ( 2 ) 動作速度の高速化

従来の超 L S I ではチップ内の配線長が最も長いものでミリメートルオーダーに達しようとしており、この抵抗、容量による信号伝達時間の遅れが無視できなくなっているが、3 次元回路素子では上下層間をスルーホールで結び、極く短い距離 ( 大きく見積っても数  $\mu\text{m}$  ) で信号伝達を行なうので、高





Basic architecture



Cross sectional view of the structure.

図1-1 三次元回路素子の基本構造<sup>1)</sup>



速動作が可能であり、さらに絶縁層上に設けられた素子は、後にも述べるが、負荷容量が小さく、本質的に高速動作する。

### (3) 並列情報処理

1  $\mu$ m 程度のスルーホールを数万～数十万個のレベルで設け、多量の情報を一度に上下層間双方向に送ることが可能である。このような並列信号処理による新しいアーキテクチャーや機能を有する素子が期待できる。

### (4) 多機能化

各層または複数層ごとに独立した機能をもたせ、それらを複合的に機能させて、新しい機能素子を創り出すことが可能となる。例えば画像センサ、演算回路、メモリ、制御回路等を一体化した高機能のイメージセンサ（イメージプロセッサ）への応用が考えられる。

このような3次元集積回路を実現するための要素技術は大別すると、次のようになる。<sup>2)</sup>

#### (1) S O I (Silicon On Insulator) 構造形成技術

#### (2) 平坦化技術

#### (3) 配線技術

#### (4) 層間接続技術

この中でも(1)のS O I 構造形成技術は、2次元L S I 形成技術に含まれていない技術で、3次元集積回路を実現する上で必要不可欠な技術であると言える。さらにS O I 構造は、3次元集積回路を構成するばかりでなく、S O I 基板として次の様な特徴を持っている。<sup>2)</sup>

#### (1) 高集積・高速

C M O S I C で高集積化に当り問題となるのが、素子分離のため



のPN接合である。素子の微細化により高集積化は可能であるが、素子分離のためのPN接合をはさんで異なるチャネルのソースとドレインが近づくことにより、一種のサイリスタ動作を起こしやすくなる。通称、ラッチアップというこの異常動作は、PN接合によりp-MOS, n-MOSを分離していたために生じるが、SOI基板上では、SOI層をエッチングすることにより1つ1つの素子を分離することができるため、この現象は生じない。また分離のためのPN接合が全てなくなるため、その浮遊容量が減少し、高速動作が可能となる。このように高集積・高速LSI用基板としてSOI基板は都合のよい構造をしている。

## (2) 高耐圧

高耐圧デバイスを搭載したパワーICにおいて、PN結合によるアイソレーションは逆耐圧が低いために適さない。そこでPN接合に代わる絶縁物によるアイソレーションが望ましい。SOI構造では素子分離に絶縁物を用いているのでSOI構造は高耐圧デバイスに適していると言える。

## (3) 耐放射線性

アイソレーションにPN接合を用いている集積回路では、放射線照射による誤動作を起こしやすい。それは放射線照射によって発生した電子-正孔対が逆バイアスされたPN接合内を流れ、PN接合はアイソレーションの役割を果たさなくなるためである。これを防止するにはPN接合によるアイソレーションを行わないSOI構造は有用である。

以上の様に多数の長所が存在しているが、短所もある。

## (1) キンク効果

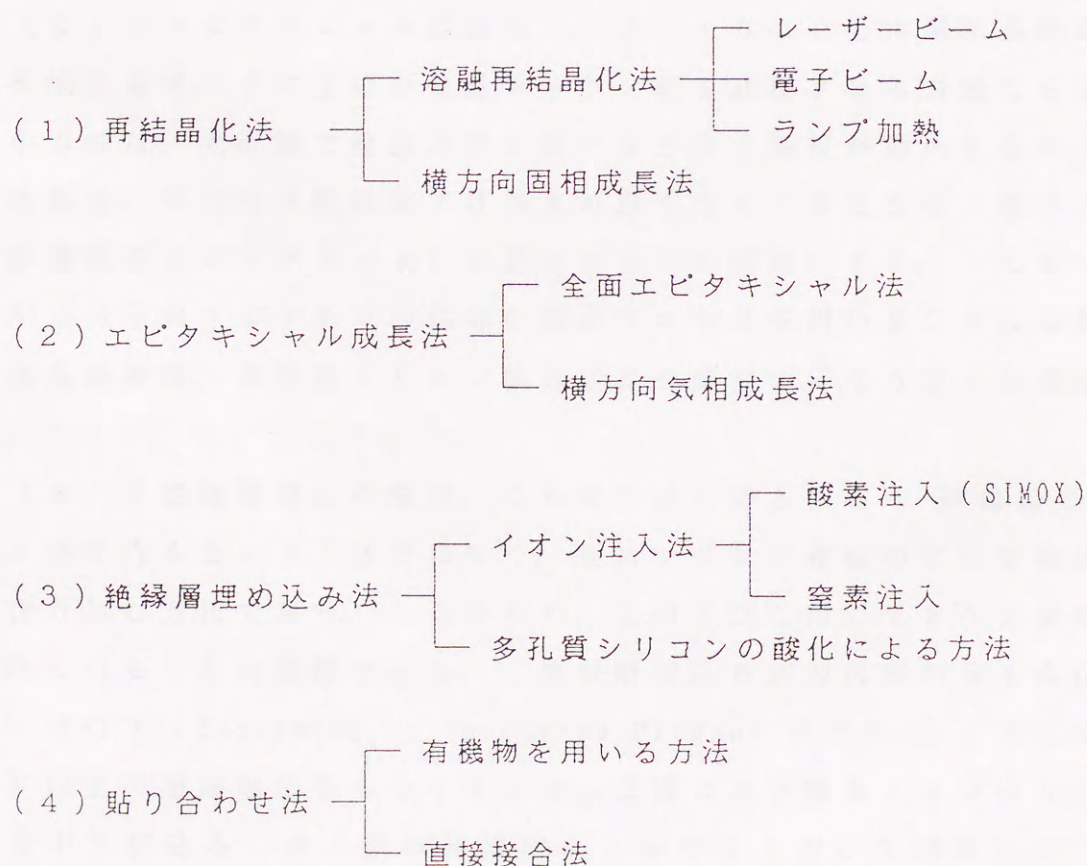
## (2) ドレイン電流のオーバーシュート



この2つの現象は、SOI層の中性領域に、正孔が蓄積することによって起こる現象である。SOI素子では、ドレイン近傍のインパクトイオン化で発生した正孔は、正孔にとってポテンシャルが低いSOI基板に向かって流れ込む。この場合、ソースとSOI基板の間には、通常のpn接合のbuilt-in電圧が形成されているのでSOI層に蓄積される。この過剰な正孔がこれらの現象の原因となる。

これらは回路設計上の大きな問題となる。これらの問題を解決するものとして注目を集めている方法が、SOI層を従来よりさらに薄膜化（ $< 1000 \text{ \AA}$ ）した、薄膜SOI・MOSFETである。3-5)

表1-1 SOI構造形成技術<sup>2)</sup>





## 1. 2 S O I 構造形成技術

S O I 基板には様々な長所があり、近年特に 3 次元集積回路への応用を目的として多種多様な S O I 構造形成技術が開発されている。それを表 1 - 1 にまとめる。<sup>2)</sup>

(1) の再結晶化法は  $\text{SiO}_2$  等の絶縁物上に堆積させた多結晶シリコンをレーザや電子ビーム等で加熱・融解し、再結晶させることにより単結晶 S O I 層を作る方法である。この方法の利点は、積層化および膜厚の制御が容易であること、そして実効的な低温プロセスであることである。欠点としては狭い範囲のスキャンで熔融させるため、ウェハ全体に同じ方位の結晶軸をもった単結晶を得ることが非常に難しく、結晶性も悪い。レーザなどの代わりにヒータを用いた、帯域熔融再結晶化法 (Z M R 法) は電気的特性が比較的良い結晶薄膜が得られるがプロセス温度が高いのが問題点である。

(2) のエピタキシャル成長はシリコン・ウェハ上に単結晶絶縁膜を成長させ、その上に単結晶シリコン膜を成長させる方法である。この方法は、大面積で結晶方位が均一な S O I 基板が得られるがその結晶性、平坦性は現段階ではあまり良くなく、また S O I 層下の絶縁薄膜をエピタキシャルに成長させるのが困難である。しかしながら分子線エピタキシー法等の低温プロセスを用いることにより、単結晶絶縁膜、単結晶シリコン膜の成長を低温で行なうことができる。

(3) の絶縁層埋込み法は、これまで述べてきた様な単結晶の Si 層を作るという方法ではなく、逆にシリコン基板の中に絶縁層を作り込む方法である。このため、この方法を用いて 3 次元集積回路を作ることは困難である。絶縁層埋込み法の代表的なものは S I M O X (Separated by Implanted Oxygen) 法である。200 kV 以上の加速電圧をもつイオン注入装置により酸素イオンを Si 基板中に打込み、その後の熱処理によって Si と O を結合させ  $\text{SiO}_2$  にする方法である。基板全体が容易に S O I 構造にでき、



S O I 層の膜厚制御が比較的簡単であるので、S O I 基板を作る方法としては有力である。現在では、この手法を用いて 6 4 K b S R A M が既に試作されており、新日鉄からは S I M O X 基板のサンプル出荷が行われている。但し、装置が大掛りになり、生産性が悪く、イオン注入後の熱処理温度が 1 2 0 0 ~ 1 3 0 0 °C と高いのが問題である。

( 4 ) の貼合せ法の中の直接接合法は、S i 基板に S i O <sub>2</sub> を介して貼り合せ、一方のシリコン基板を薄くする方法である。この方法の原理は中村より既に 1 9 6 4 年に特許が申請されている。<sup>7)</sup>

シリコン基板上に成長、堆積または塗布した S i O <sub>2</sub> に活性化処理を施して、その表面を合わせ熱処理することにより接合を行なう。

S O I 層はシリコン基板であるので結晶性はバルク S i 並という、他の方法に比べはるかに良い結晶性を持つ。しかし、次のようなデメリットもある。接合時に界面にパーティクルが入ることにより接合しない部分(ボイド)が発生してしまう。このボイド上のシリコン層は研磨の工程で全てが剝離してしまう。また研磨技術も必ずしも確立しているとは現段階ではいえず、生産性を考慮した、S O I の平坦性、薄膜化にたいして問題が残されている。

本研究においては、大面積でしかも均一な膜質の S O I 基板が得られる可能性のあるエピタキシャル成長法を用いて、S O I 構造の形成を行なった。



### 1. 3 エピタキシャル成長法による S O I 構造

縦方向のエピタキシャル成長によって半導体、絶縁物、全てを単結晶で形成しようとするエピタキシャル成長法は、以下の特徴をもっている。

- (1) 単結晶面積を本質的に制限する要因がないために大面積化が容易である。
- (2) 分子線エピタキシー法や光 C V D 法などの低温プロセスで作製できる可能性がある。
- (3) 半導体と絶縁物の格子定数を一致させることにより良効な界面特性を得る可能性がある。
- (4) 選択エピタキシャル成長法が使用できる。

またエピタキシャル成長法で用いる単結晶絶縁物材料として要求される特性は、

- (1) 高純度、高品質な薄膜結晶が大面積に成長可能なこと。
- (2) 半導体薄膜の成長工程やデバイスの製作工程による熱処理中に材料の変質、母材の拡散、界面反応などが起こらないこと。
- (3) 格子定数や熱膨張係数が半導体の値に近いこと。
- (4) 絶縁抵抗、絶縁耐圧、界面特性などの電気的特性が良効なこと。

などが挙げられる。そこでエピタキシャル絶縁膜として研究が比較的良く研究が行なわれているマグネシアスピル<sup>6)</sup>、とフッ化カルシウム<sup>8-15)</sup>の特徴を述べる。

マグネシアスピネル ( $(\text{MgO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.6}$ ) 膜の成長には、 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  をソースおよびキャ



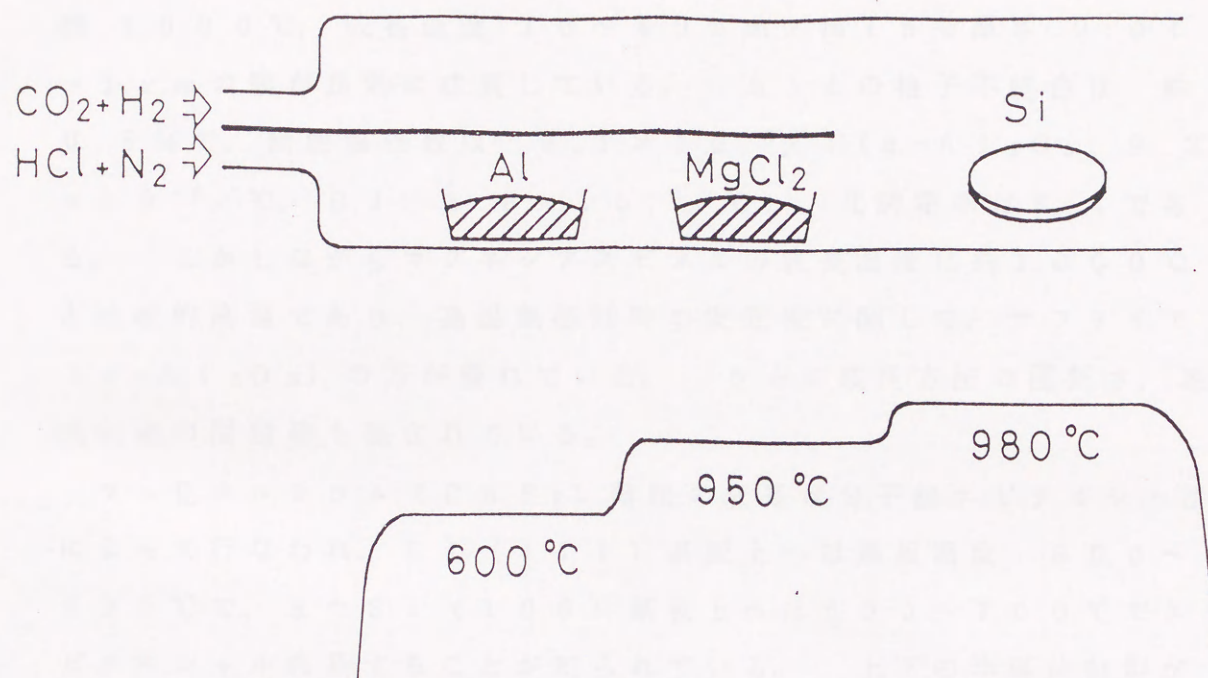


図1-2 マグネシアスピネル成長装置<sup>7)</sup>



リアガスとする気相成長法が用いられる。成長装置図を、図1-2に示す。スピネル膜はSi(100)基板上に成長温度約1000℃、成長速度10~40nm/minで厚さ0.01~1μmの膜が良好に成長している。Siとの格子不整合は約0.8%で、熱膨張係数は $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , Si:  $3.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )、比誘電率は8.4である。しかしながらマグネシアスピネルの成長温度は約1000℃と比較的高温であり、高温熱処理時の安定性に関して、サファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )の方が優れている。さらに成長方法の困難さ、組成制御の問題等も残されている。

フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ )薄膜の成長は分子線エピタキシー法によって行なわれ、Si(111)基板上へは基板温度600~800℃で、またSi(100)基板上へは600~700℃でエピタキシャル成長することが知られている。上下の半導体材料が異なるSOI構造の場合には、( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ) $\text{F}_2$ の混晶膜を形成することによって混晶膜中で格子定数の不整合を緩和できる可能性がある。一方問題点としては耐圧、界面特性などの電気的特性が $\text{SiO}_2$ に比べて劣ること、熱膨張係数が半導体の3~5倍程度あるため( $19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )成長条件によっては膜にクラックが入り、高温安定性に欠ける等の問題点がある。

表1-2に単結晶絶縁膜の物理定数をまとめて示す。



表 1 - 2 単結晶絶縁物の物理定数

	Si	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrO
structure	cubic	trigonal	cubic	cubic	cubic
Unit cell (Å)	a=5.4301	a=4.758 c=12.991	a=8.0808	a=5.46	a=5.14
Dielectric Index	11.7 500-30M	9.4 to C 10-100K	8.4 10-100K	6.8	3.2 450-900K
Refractive Index	3.4975	1.7707 at 5461Å	1.7202 at 5461Å		1.87
Thermal Conductivity cal/cm-sec-°C	0.30	0.065 60° to C	0.035		
Thermal Expansion Coef. ( $\times 10^{-6}$ / °C )	3.59	8.4 60° to C	7.45	19.1	11
Density (g/cc)	2.33	3.98	3.58		4.7
Hardness	7	9	8		3.5



#### 1. 4 本研究の目的

絶縁物のサファイア基板の上に気相成長法を用いて Si 薄膜をエピタキシャル成長した SOS (Silicon On Sapphire) ウェハは H. M. Manasevitch らに提案されて以来<sup>16)</sup> 活発に研究が行なわれ実用化された唯一の SOI 基板である。しかし格子不整合が大きいため Si 膜中に多数の転位や積層欠陥などが発生し、また熱膨張係数が違うため Si 膜中に圧縮応力が働くなどの欠点がある。しかもサファイア基板が非常に高価なため限られた分野でしか使われていない。

そこで Si 基板の上に  $Al_2O_3$  薄膜をエピタキシャル成長させることが可能となれば、図 1-3 に示す様な構造が形成でき様々な利点が生じる。まず基板が Si であるため基板寸法の制限がなく価格が格段に下がる。しかも epi-Si /  $Al_2O_3$  / bulk-Si というサンドイッチ構造をとるため圧縮応力は軽減されるなどが利点として挙げられるが、その他にも

- (1)  $Al_2O_3$  / Si 基板上への Si の成長は容易である。
- (2) Si と  $\gamma-Al_2O_3$  の格子不整合は 2.4 または 3.5 % である。
- (3)  $Al_2O_3$  / Si 間の界面準位は  $1.7 \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$  と低い。<sup>17)</sup>
- (4) エピタキシャル  $\gamma-Al_2O_3$  は高温安定である。<sup>16)</sup>
- (5) Na や他の不純物のバリアとして効果的に働く。
- (6) 耐放射線損傷効果が大きい。
- (7) 高い比誘電率 ( $\epsilon_r = 8 \sim 9$ ) をもっている。

など様々な特徴を持っている。

そこで良質な結晶性と平坦性をもつ、エピタキシャル Si /  $Al_2O_3$  / Si 多層構造を低温で形成することを目的として本研究



をすすめた。

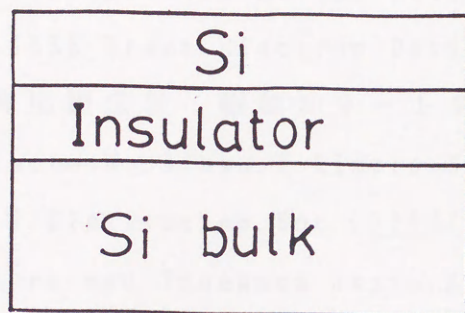


図1-3 Si/Insulator/Si, SOI構造



## 参考文献

- 1) 西村正, 第6回新機能素子技術シンポジウム予稿集(1987)201.
- 2) 古川静二郎編著, “SOI構造形成技術”, 産業図書(1987).
- 3) J.-P. Colinge, IEEE Electron Device Lett., EDL-7(1986)244.
- 4) J.-P. Colinge, IEEE Electron Device Lett., EDL-9(1988)97.
- 5) J.-P. Colinge, IEEE Trans. Electron Device, ED-34(1987)2173.
- 6) 中村哲郎: 特許出願広告 昭和39-17869
- 7) M. Ihara, Y. Arimoto, M. Jifuku, T. Kimura, S. Kodama, H. Yamawaki, and T. Yamaoka, J. Electrochem. Soc., 129(1982)2569.
- 8) Hiroshi Ishihara and Tanemasa Asano, Appl. Phys. Lett., 40(1982)66.
- 9) R. F. C. Farrow, P. W. Sullivan, G. M. Williams, G. R. Jones, and C. Cameron, J. Vac. Sci. Technol., 19(1981)415.
- 10) Tanemasa Asano and Hiroshi Ishihara, Appl. Phys. Lett., 44(1983)517.
- 11) J. M. Gibson and Julia M. Phillips, Appl. Phys. Lett., 43(1983)828.
- 12) R. W. Fathauer and L. J. Schowalter, Appl. Phys. Lett., 45(1984)519.
- 13) M. Sasaki, N. Hirashita, H. Onoda, and S. Hagiwara, Appl. Phys. Lett., 46(1985)1056.
- 14) Shin Hashimoto, J. -L. peng, W. M. Gibson, L. J. Schowalter, and R. W. Fathauer, Appl. Phys. Lett., 47(1985)1071.
- 15) F. J. Himpsel, F. U. Hillebrecht, G. Hughes, J. L. Jordan, U. O. Karlsson, F. R. Mcfeely, J. F. Morar, and D. Rieger, Appl. Phys. Lett., 48(1986)596.
- 16) H. M. Manasevit and W. I. Simpson, J. Appl. Phys., 35(1964)1349.
- 17) M. Ishida, I. Katakabe, N. Ohtake and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 52 (1988)1326.



## 第2章 ガスソースMBE成長法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の成長

### 2.1 緒言

本章ではガスソース分子線エピタキシャル成長法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) を用いSi (100), Si (111) 基板上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜のエピタキシャル成長を中心に述べる。<sup>1)</sup>

これまでにSi基板上への $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ エピタキシャル成長は、Ishidaら<sup>2)</sup>による減圧気相成長法 (Low Pressure Chemical Vapor Deposition: LPCVD) を用いた報告がある。LPCVD法においては、Si基板上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜をエピタキシャル成長させるのに必要な基板温度は $1050^\circ\text{C}$ と高い。そのときの成長速度は約 $100\text{ \AA}/\text{min}$ であり、10分間成長させた $1000\text{ \AA}$ の膜の表面は鏡面であった。さらに、この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中に存在する炭素の量はSi基板中のそれと同程度であることがSIMS分析 (2次イオン質量分析法) によりわかった。また、準安定C-V特性より求めた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面の界面準位密度はミッドギャップ付近で $N_{ss} = 1.7 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と少なく、熱酸化の $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面に及ばないが、通常のMOS動作のためのゲート膜として十分使用可能な値であった。絶縁性として、 $0.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の電界においてこのときの全リーク電流密度は $9.7 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ とこれも $\text{SiO}_2$ に変わらない程少ないなど様々な特色がある。一方LPCVD法においては、成長温度が高い、再現性が乏しいという2点が主に問題となっている。一方本研究で採用したガスソースMBE法は超高真空中での成長であるためエピタキシャル成長温度の低減化が期待でき、さらにLPCVDの再現性が低い原因と考えられる各種パラメータの把握も容易にできるものと思われる。



## 2. 2 成長方法及び成長条件

本節では、本研究で用いたガスソース MBE 法について特色を述べ、次に実際に用いた実験装置及び成長方法を説明する。

### 2. 2. 1 ガスソース MBE 成長法<sup>3)</sup>

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy : MBE) と呼ばれる結晶成長技術は、近年開発された技術で 1971 年に特許の申請がなされた。MBE は真空技術の一種で、超高真空中 ( $< 10^{-7}$  Pa) で結晶の個々の構造元素をそれぞれ別々の蒸発るつぼ (K-セル) に入れ、そのるつぼを加熱して蒸発させる。出てくる蒸気を、加熱させている基板に分子線の形で吹き付けて、その基板上に単結晶薄膜を成長させる方法である。表 2-1 に MBE 技術の特長と現状での問題点を示す。<sup>4)</sup>

これからの MBE の姿として期待されているものとして、MOCVD と MBE の結合形すなわち MOMBE (ガスソース MBE, CBE : Chemical Beam Epitaxy) が考えられる。この有機金属を用いた分子線エピタキシャル法は、簡単に言えば MOCVD と MBE の中間的な方法であり、MOCVD と MBE の長所を合せた成長法を目指している点に特長がある。高真空下で MBE と類似した成長プロセスをとることにより、MBE の最大の長所である制御性の良さを保ちつつ、ガスソースを用いているため液体窒素シュラウドなどが簡略化されると共に加熱場所も基板部のみとなり、また量産性も高まると考えられる。MOCVD は量産性に富み、制御性も良いが、MBE に比べると制御性は一步譲っているといえる。また MBE 法は現在最も制御性の優れた方法であるが、装置が複雑、高価で量産には向いていない。これに対し MOMBE は MOCVD と違い分子流領域の真空度で成長が行なわれるため機械的なシャッ



タの開閉で成長の開始、組成の変化を制御できる。したがってMOCVDの原料を用いながら比較的簡単な装置でMBEと同等の制御性が期待できる。一度に成長できるウェハの大きさ、数といった点では、基本的には従来形のMBEと同じ制約を受けるが、MOMBEではガスソースを用いているため従来形のMBEで問題になる原料の補充プロセスがなく、量産性の面で従来のものより一歩進んでいる。

表 2 - 1 MBE 技術の特長と現状での問題点<sup>4)</sup>

MBE 技術の特長	現状での問題点
超高真空下でのドライプロセスである	成長中にCOなど不純物ガスが発生
低温成長である	高温成長ほど良効な膜質が得られる
成長速度を遅くすることが可能	成長時間がかかり、量産的でない
原子レベルで平坦な膜が得られる	表面欠陥密度が大きい
組成や濃度の制御性がよい	分子線強度モニタの安定性が良くない
その場で観察ができる	観察装置の劣化および不純物ガスの発生をもたらし
大面積一様なエピタキシャル膜が得られる	分子線の指向性を調節する方法が未開発である



## 2. 2. 2 ガスソース M B E 装置

本研究で用いたガスソース M B E は、試料交換室と成長室の 2 室で構成されており、この両室は磁気カップリングを用いたトランスファーロッドによって結ばれている。実験装置を図 2-1 に示す。試料交換チャンバーは、ターボ分子ポンプ (Balzers 社, T P U 4 0) とそのバックをロータリーポンプ (Alcatel 社, 2 0 0 8 A C) を用いて排気を行なっている。真空度が  $7 \times 10^{-5}$  P a 以下になった後シリコン基板はトランスファーロッドを用いて、成長チャンバーに移動する。この成長チャンバーは、ケミカルタイプのターボ分子 (Balzers 社, T P U 1 7 0 Plasma) を用いており、そのバックをロータリーポンプ (Balzers 社, D U O - 0 1 6 B) により排気している。その他、チタンサブメーションポンプ (日電アネルバ社, 9 5 6 - 7 0 1 5), イオンポンプ (912-7020) を用いて排気が行なわれ、 $3 \times 10^{-8}$  P a の真空度を維持することが可能である。

シリコン基板は、マニピレータ (Hantinton 社, P M - 6 0 0) に装着され基板位置を任意に可変できる。シリコン基板は、短冊状のモリブデンヒータにより抵抗加熱され、基板温度は室温から  $1000^{\circ}\text{C}$  の範囲を再現性よくコントロールすることができる。また in-situ な分析を行なうために高速反射電子顕微鏡 (R H E E D : Reflection High Energy Electron Diffraction) と四重極質量分析器が 2 種類 (Quadrupole Mass Spectrometer, Q M S) (Balzers 社, Q M G 0 6 4), (A N E L V A, A Q A 2 0 0) が備え付けてある。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜成長のためのガス系は、空気等のリークを最小限に抑えるため、M C G および V C R の継手により配管されている。酸素源として  $\text{N}_2\text{O}$  (99.999% 以上) または  $\text{O}_2$  (99.999% 以上) を用い、アルミニウム源は  $\text{N}_2$  (99.998% 以上) でバブリングした T M A ( $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ) ( $20^{\circ}\text{C}$  一定) を用いた。 $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  は最大流量 10 s c c m のマスフローコントローラ



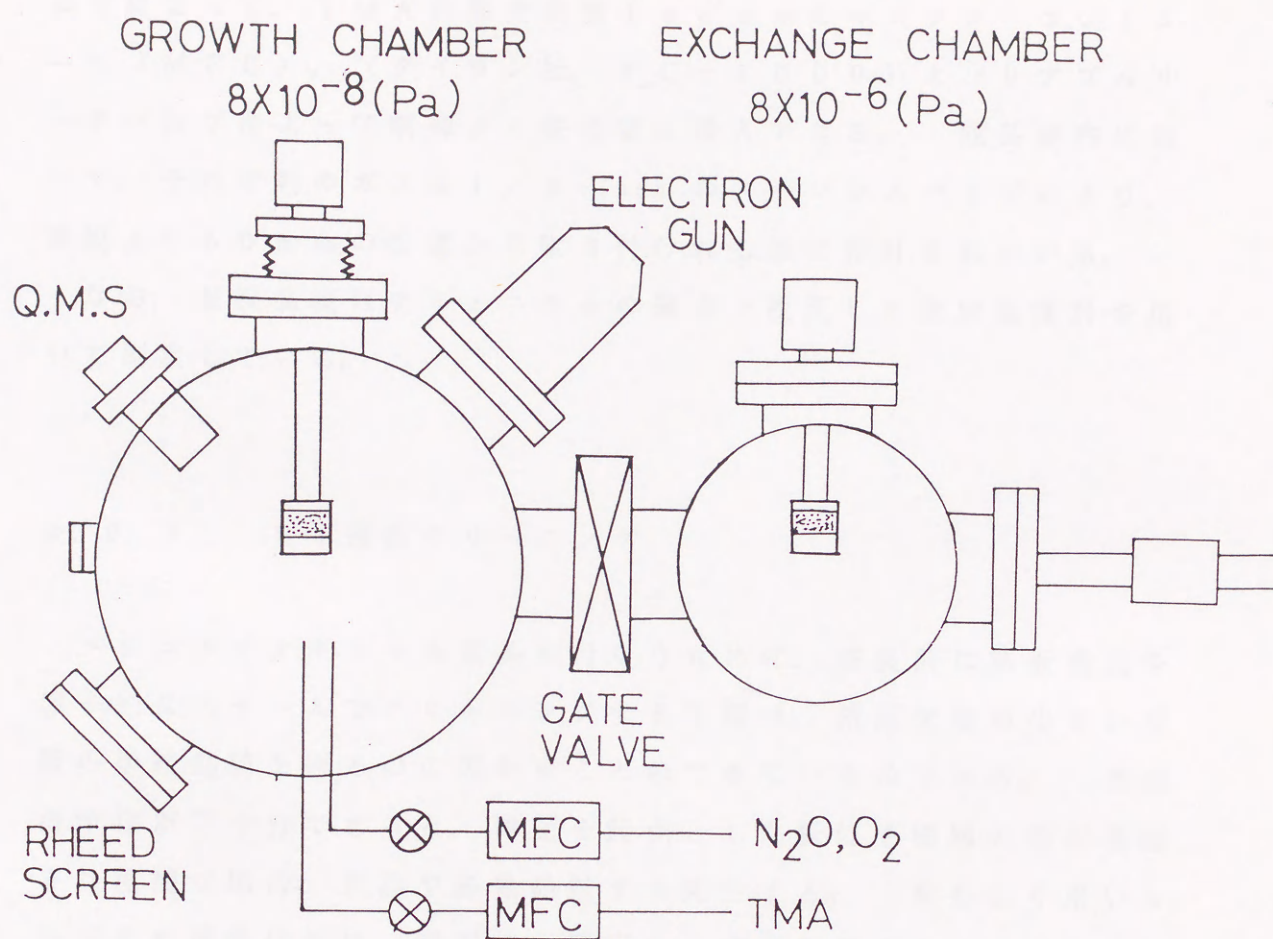


図 2-1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  成長用ガスソース MBE 装置



(MFC) (タイラン社, FC-260E) とバリアブルリークバルブによって、TMA は最大流量 1 sccm のマスフローコントローラ (MFC)、(タイラン社, FC-1000) とバリアブルリークバルブによって制御よく成長室に導入できる。成長室内において、それぞれのガスは 1/8-inch のステンレスパイプにより、基板より 50 mm の位置から吹き付けれる様に設計されている。

なお、基板温度はアルミニウムの融点で校正した放射温度計を用いて測定している。

### 2. 2. 3 Si 基板クリーニング

ヘテロエピタキシャル成長を行なうために、成長前に基板表面を原子的なスケールでクリーニングする工程は、結晶欠陥の少ない良質の単結晶膜を得るのに欠かすことのできないものである。表面清浄化が不十分であると、界面を起点とした転位や積層欠陥が誘起され極端な場合、双晶や多結晶核すら発生する。最も広く用いられてきた清浄化法は、短冊状の基板を、直接通電法で、1200℃以上の高温で数分間真空中で熱処理する、いわゆるフラッシング法である。しかしこの方法では、熱応力に起因した、転位やスリップが発生しやすく、基板表面の不純物が真空中に拡散・脱離し、不純物濃度のだれが生じ、またMBEの特徴である超高真空中での低温プロセスとしての利点が失われるなどの問題点がある。

最近 Ishizaka らから 785℃でSi表面がクリーニングできるという報告がなされている。<sup>5)</sup> 今回の実験ではその手法を採用し、その洗浄法を表2-2にまとめる。

このクリーニングの場合最終的に極薄い保護酸化膜を付ける所に特徴があり、この保護酸化膜は超高真空中で、エピタキシャル成長直前に約800℃の熱工程でSiOとなり気化して脱離し、Si清浄面得ることができる。



表 2 - 2 S i 化学洗浄<sup>4)</sup>

(1)超純水	overflow	1 0 m i n
(2)メチルアルコール	超音波洗浄	5 m i n × 2
(3)トリクロエチレン	boil	1 5 m i n
(4)メチルアルコール	超音波洗浄	5 m i n × 2
(5)超純水	overflow	1 0 m i n
(6)H N O <sub>3</sub>	boil	1 0 m i n
(7)H F (2.5%)	dip	1 0 s e c
(8)超純水	overflow	
(6)-(8)の工程 3 回		
(9)N H <sub>4</sub> O H : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 : 3	boil	1 0 m i n
(10)H F (2.5%)	dip	1 0 s e c
(11)超純水	overflow	
(12)H C l : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O = 3 : 1 : 1	boil	1 0 m i n
(13)超純水	overflow	1 0 m i n
(14)回転脱水		

その他にも多数の研究者により、低温でS i 清浄面を得るために、薄いa-S i のキャップを行なった後熱処理を行う方法<sup>6)</sup>、または弱いS i 分子線を照射しながら熱処理を行なう方法<sup>7)</sup>などが提案されており、さらに有効な手法が模索されている。



#### 2. 2. 4 成長実験

S i 基板を 2. 2. 3 で記した洗浄法で化学処理を施した後に試料交換室に入れ真空引きを行なう。  $7 \times 10^{-5}$  P a 以下になった後トランスファーロットにより成長室に移動する。 成長室の真空度が  $1 \times 10^{-7}$  P a 以下になった後昇温を開始する。 基板温度  $830^{\circ}\text{C}$ , 20 分ほど真空中で熱処理することにより S i の清浄面を得る。 この確認は R H E E D を用いて行ない、 (1 0 0) または (1 1 1) 面の清浄面を示す超構造を得た後、成長温度になるのを待ち  $\text{N}_2\text{O}$ , T M A の順にガスを導入する。 これは成長初期で S i と T M A の反応により S i C の形成を防ぐためである。<sup>8)</sup> この時の成長条件を表 2 - 3 にまとめる。成長した膜は加速電圧 15 k V の R H E E D を用い in-situ で観察した。 表面状態はレプリカ法により作製した試料を加速電圧 100 k V の透過電子顕微鏡 (T E M) または 走査型電子顕微鏡 (S E M, Scanning Electron Microscope) を用いて評価した。 膜の組成はオージェ電子分光法 (A E S, Auger Electron Microscope) により調べた。 膜厚, 屈折率はエリプソメータにより測定した。

表 2 - 3 S i 基板上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜成長条件

基板	n - S i (1 0 0), S i (1 1 1)
到達真空度	$6 \times 10^{-8}$ P a
基板クリーニング温度	$830^{\circ}\text{C}$
T M A flow rate	0. 02 - 0. 2 s c c m
$\text{N}_2\text{O}$ flow rate	~ 2. 0 s c c m
$\text{O}_2$ flow rate	~ 0. 2 s c c m
基板温度	$720 - 850^{\circ}\text{C}$



## 2. 3 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のガスソースMBE成長

本節では、TMAと $\text{N}_2\text{O}$ を用いたSi基板上の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜成長について述べる。

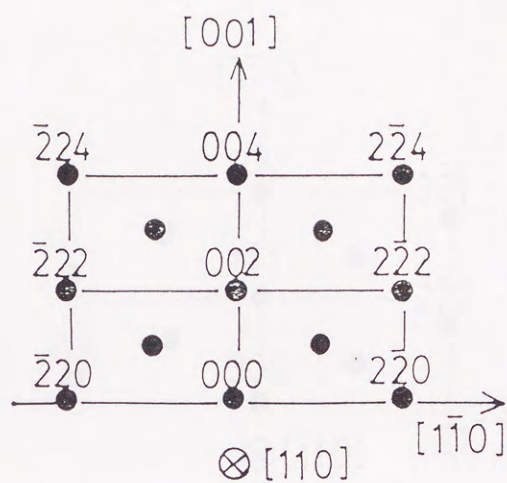
### 2. 3. 1 Si基板上 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のエピタキシャル成長

ガスソースMBE法を用い基板温度 $720^\circ\text{C}$ 以上でSi(100), Si(111)基板上に $\gamma$ 相の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜がエピタキシャル成長した。図2-2にSi(100)基板上に成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のRHEED写真、図2-3にSi(111)基板上に成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のRHEED写真をそれぞれ成長前のSiのRHEED写真と共に示す。それぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜厚は約 $50\text{ \AA}$ であるが、Si(111)基板上に成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の回折点は縦方向に伸び始めている。

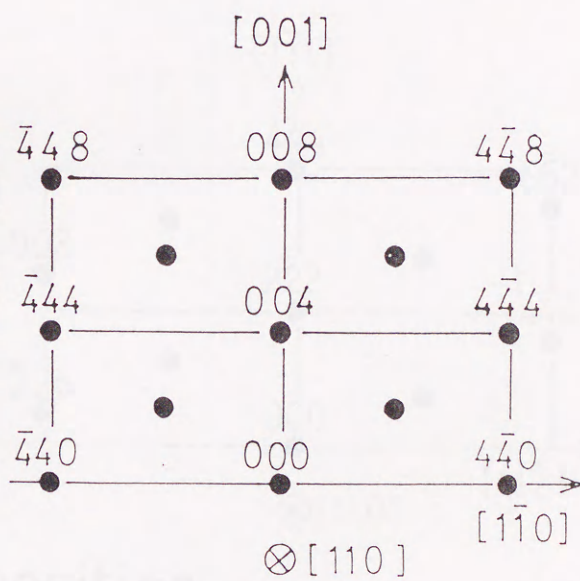
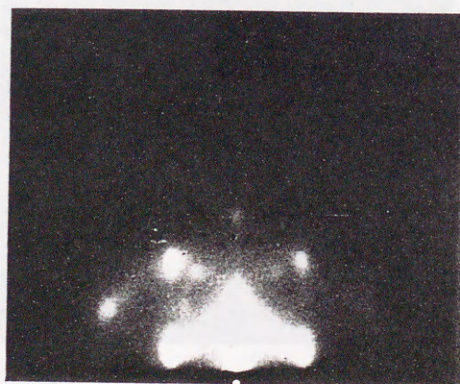
#### a. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造

本節では、本研究でSi基板上へのエピタキシャル成長に成功した $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造について述べる。図2-4に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を(110)面より見た場合のAl原子の配置について示す。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子は $a_0 = b_0 = 7.95\text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7.79\text{ \AA}$ と立方格子より少し歪んだ形をしている。<sup>9)</sup> しかし他の報告では $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、立方格子であるという報告がある。<sup>10)</sup>  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造はスピネル構造をしており、Oの最密パッキングの四面体型すきまと八面体型すきまに陽イオン( $\text{Al}^{3+}$ )が入る。即ち、マグネシアン・スピネル( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )のMg 8個とAl 16個の計24席を $2\frac{1}{3}$ 個のAlが占めることになる。<sup>11)</sup> しかし2価の陽イオンのMgと3価の陽イオンのAlが置換している





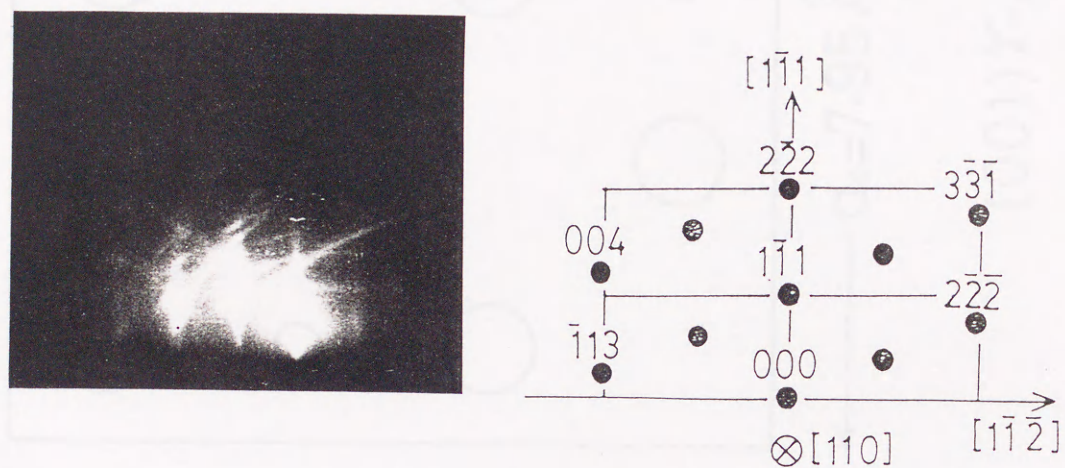
before deposition



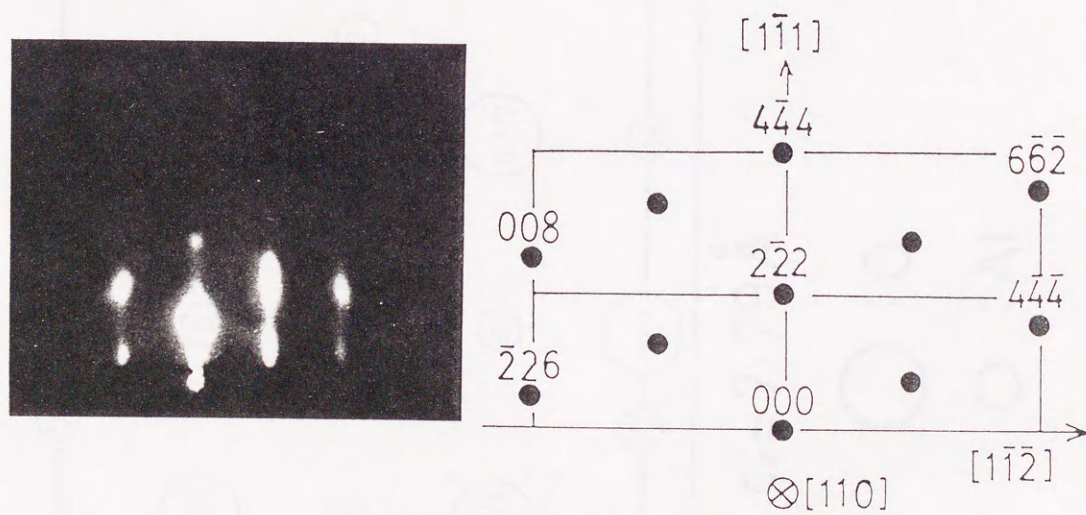
after deposition

図2-2 Si(100)基板上に成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のRHEED写真





before deposition



after deposition

図2-3 Si(111)基板上に成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のRHEED写真



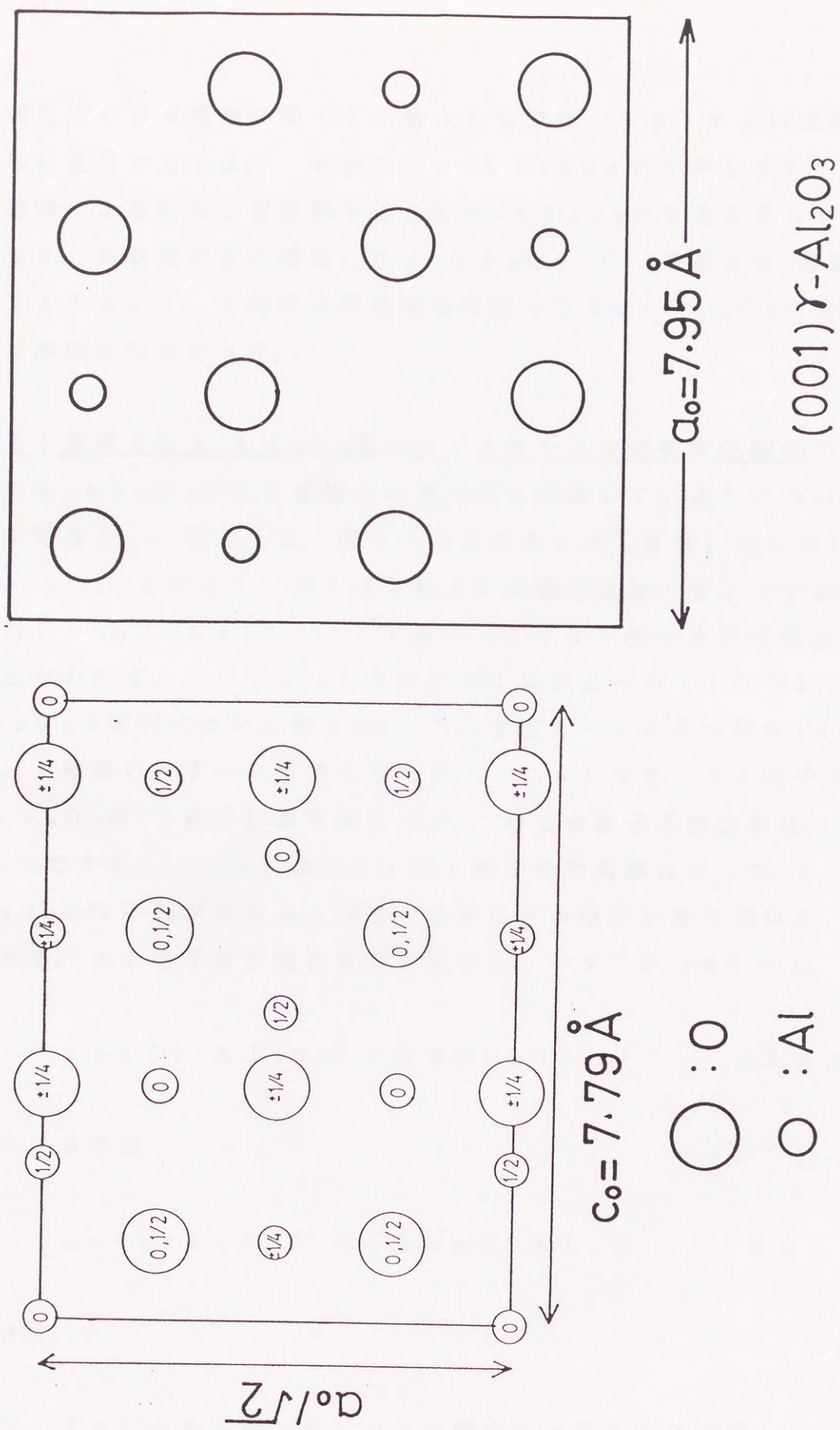


図 2-4  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造



ため理想スピネル構造の陽イオン数よりも少なくなり、Mgの位置の一部に空孔が生じる。そのため $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はわずかな水分を含み熱処理により脱水し相転移を起こし $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になると言われるが、LPCVD法により成長した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si基板をN<sub>2</sub>雰囲気中で1140℃、2時間の熱処理を行なっても $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への相転移は確認されなかった。

#### b. Si 基板上の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜のエピタキシャル成長方位関係

次に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がSi基板上にどの様に成長しているかについて考察を行なう。図2-2, 図2-3よりSi(100)面に対し $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)/Si(100)の面方位で、Si(111)面に対し $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)/Si(111)面の方位で成長することがわかる。そこで(100)Si基板上への(100) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配列について考える。ここで図2-5に示す様な(a), (b)2種類のパターンが考えられる。(a)はSiの3格子と $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2格子が重なるものでこのとき格子不整合率は、2.4%である。(b)は、Siの1格子の対角線に沿って $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の格子軸が重なるもので、このときの格子不整合率は3.5%である。その格子整合関係を式に表すと、パターン(a)では

$$2a_0(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 3a_0(\text{Si}) \quad (2-1)$$

パターンBでは

$$a_0(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = \sqrt{2}a_0(\text{Si}) \quad (2-2)$$

と表せる。

(a), (b)どちらのパターンが実際にSi基板上に成長しているか確かめるために、in-situなRHEEDを用いて成長前と成長後



の R H E E D 像を基板の回転を行なわないで観察した。その結果を図 2 - 2 に示す。成長前の R H E E D 像は  $S i [1 \bar{1} 0]$  軸が横方向に見える。約  $50 \text{ \AA}$  の  $\gamma - A l_2 O_3$  膜を成長した後の R H E E D 像は横軸に  $\gamma - A l_2 O_3 [1 \bar{1} 0]$  をとったスポットに変化した。

このことは  $S i (100)$  上に成長した  $\gamma - A l_2 O_3$  膜は  $S i [1 \bar{1} 0]$  と  $\gamma - A l_2 O_3 [1 \bar{1} 0]$  が平行する様に成長しており、図 2 - 5 (a) のパターンで成長していると言える。

$S i (111)$  基板上に成長した  $\gamma - A l_2 O_3 (111)$  の方位関係も、図 2 - 3 から同様に考えられる。 $S i (111)$  からの R H E E D 像は横方向に  $[1 \bar{1} \bar{2}]$  軸が現れており、約  $50 \text{ \AA}$   $\gamma - A l_2 O_3$  を成長した R H E E D 像によると横方向に  $\gamma - A l_2 O_3 [1 \bar{1} \bar{2}]$  軸が現れている。このことは  $S i (111)$  基板上には、 $\gamma - A l_2 O_3 (111)$  膜が  $S i$  3 格子に  $\gamma - A l_2 O_3$  2 格子が重なる様に成長していることがわかった。

### 2. 3. 2 成長膜の組成分析

$S i$  基板上にエピタキシャル成長した  $A l_2 O_3$  膜の組成をオージェ電子分光法により測定した。その典型的なスペクトルを図 2 - 6 に示す。このサンプルは基板温度  $760^\circ \text{C}$ , TMA:  $0.02 \text{ sccm}$ ,  $N_2 O$ :  $2.0 \text{ sccm}$  で成長を行なったものである。このオージェスペクトルには、 $57 \text{ eV}$  付近のピークが観察される。これは  $A l_{L_{VV}} (64 \text{ eV})$  のピークが、 $A l$  原子 2 つと  $O$  原子 3 つが結合したことによりケミカルシフトした値である。次に  $A l_{K_{LL}} (1396 \text{ eV})$  と  $O_{K_{LL}} (511 \text{ eV})$  のピークの比を、リファレンスのサファイア ( $\alpha - A l_2 O_3$ ) のピークの比と比較したところほぼ同じで、このエピタキシャル成長した膜の組成が  $A l_2 O_3$  になっていることが確かめられた。

また  $270 \text{ eV}$  付近に炭素のピークが少量存在している。これ



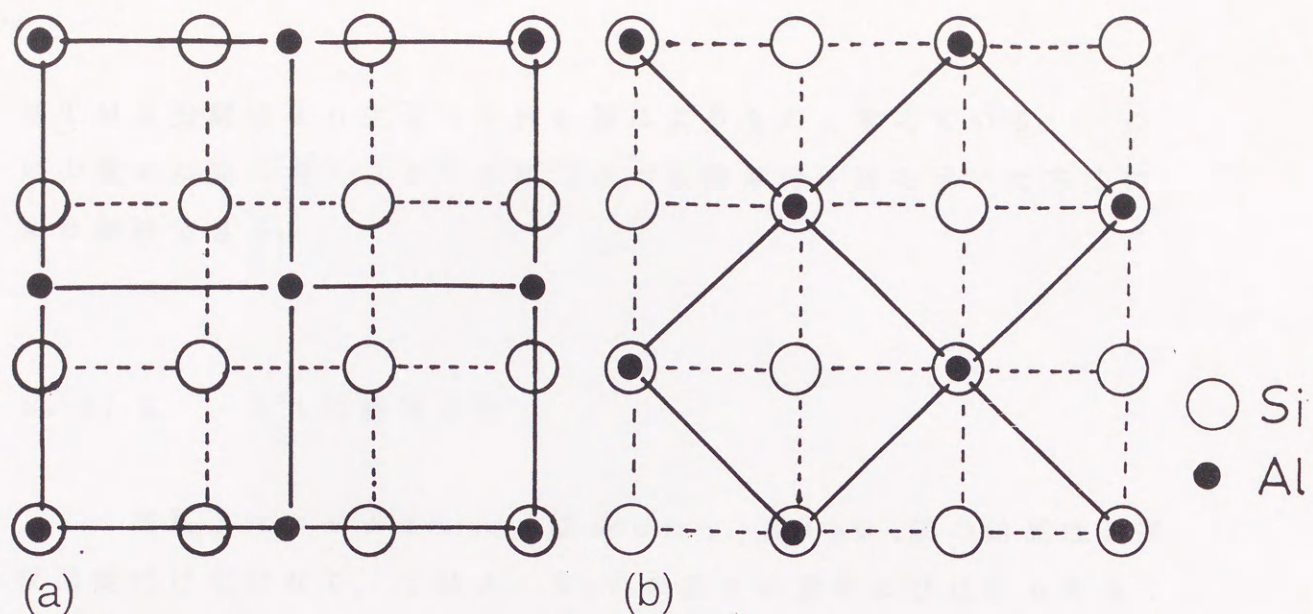


図 2-5  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)/\text{Si}(100)$  の結晶配列パターン

(a)  $\text{Si}[110]//\text{Al}_2\text{O}_3[110]$ , (b)  $\text{Si}[100]//\text{Al}_2\text{O}_3[110]$

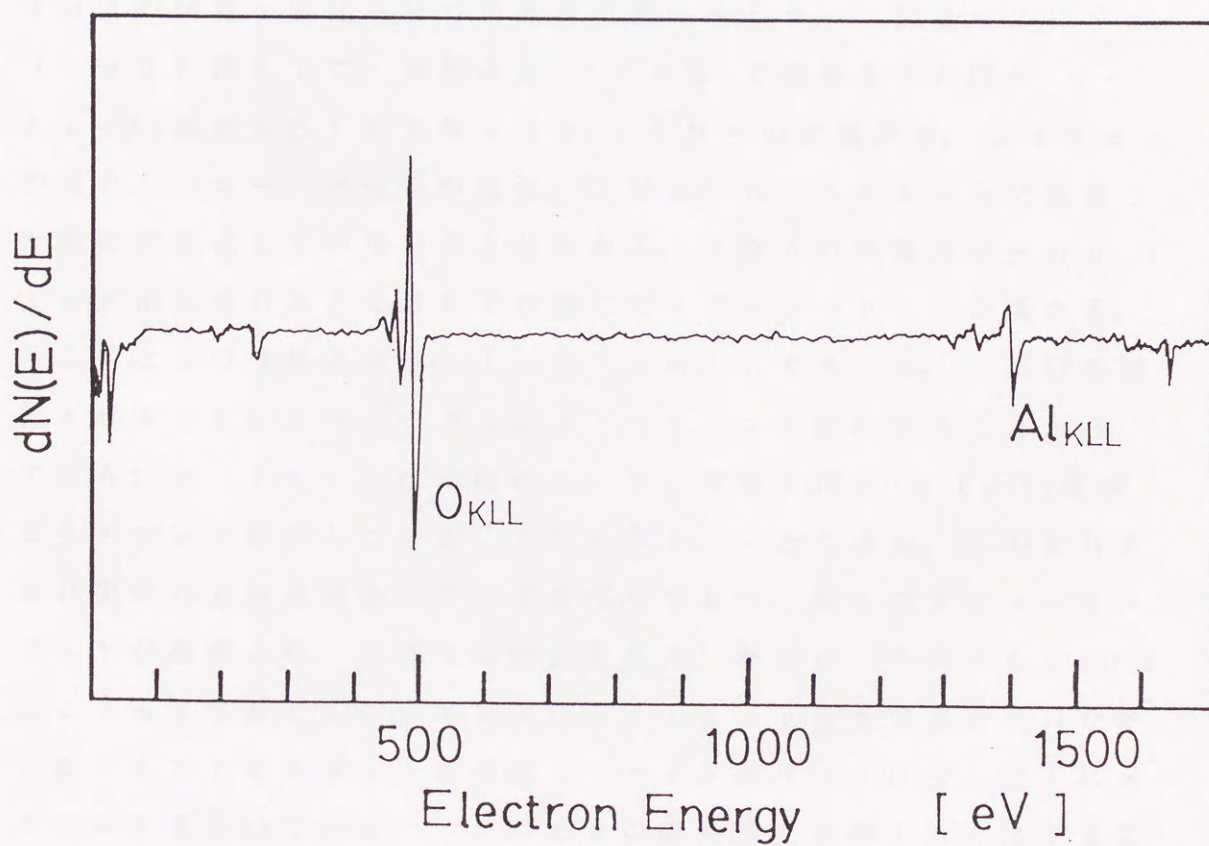


図 2-6  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のオーグեսペクトル



は T M A 分解により生じた C H<sub>3</sub> 基によるものと考えている。この少量の炭素の混入は 2. 5 節で述べる酸素分子線を用いた方法により解決できる。

### 2. 3. 3 ガス流量依存性

S i 基板上にエピタキシャル成長した  $\gamma$ -A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の結晶性は基板温度だけではなく、T M A, N<sub>2</sub>O の各々の量および比にも大きく依存する。

それぞれのソースガスが分子線の形として基板表面に到達するためには背圧が悪くなることを避けなくてはならない。そこで多量の供給が予想される N<sub>2</sub>O ガスの流量を 2. 0 s c c m と固定して、T M A の流量を変化させて結晶性の変化をみた。図 2-7 に S i (1 0 0) 基板上に、基板温度 7 8 0 °C で成長させた時の  $\gamma$ -A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の R H E E D 像を示す。T M A の流量が 0. 2 s c c m の場合、ハローパターンが現れ、T M A: 0. 2 s c c m で成長した膜は結晶化していないことがわかる。T M A の流量を半分の 0. 1 s c c m に減じると R H E E D 像にはスポットパターンが現れる。

このときの成長速度は、7. 5 Å / m i n であった。試料を回転させることにより、このスポットパターンが変化することから、T M A: 0. 1 s c c m の時には、S i 基板上に  $\gamma$ -A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜がエピタキシャル成長していることがわかる。ところが、この R H E E D 像中の回析点は多少リングを帯びており、多くのエクストラスポットが観察され、良好な単結晶とはいえない。T M A を 0. 0 2 s c c m まで減じると、T M A: 0. 1 s c c m まで見えていた多くのエクストラスポットは消滅し、メインスポットは少し上下にストリークを引いている。このときの成長速度は約 1 Å / m i n であった。なお多くのエクストラスポットは消滅したが、この R H E E D 像には依存として双晶によるツインスポットが確認できる。

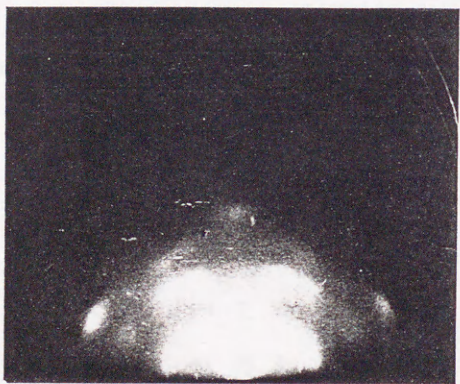


$\text{N}_2\text{O}$  2.0 SCCM

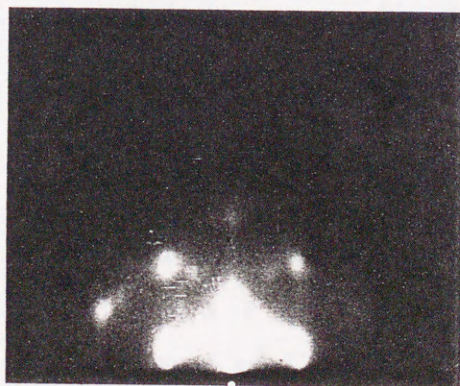
$T_{\text{sub}}$  780 °C



TMA 0.2 SCCM



TMA 0.1 SCCM



TMA 0.02 SCCM

図 2 - 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶の TMA 流量依存性

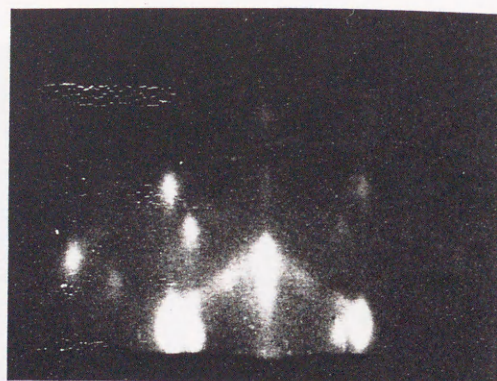


以上の様に  $N_2O$  を  $TMA$  に比較して、過剰に供給する必要があった。その原因としては  $N_2O$  の基板表面での分解効果が悪いということがある。そこで  $N_2O$  より分解温度が低い  $O_2$  の分子線を用いることにより改善できることを 2. 5 節で述べる。さらに  $TMA$  の分解により生じる  $CH_3$  基は、 $N_2O$  と反応し  $CO_2$  となり膜表面から脱離するため、<sup>12)</sup> これがさらに多量の  $N_2O$  が必要となる原因と考えられる。

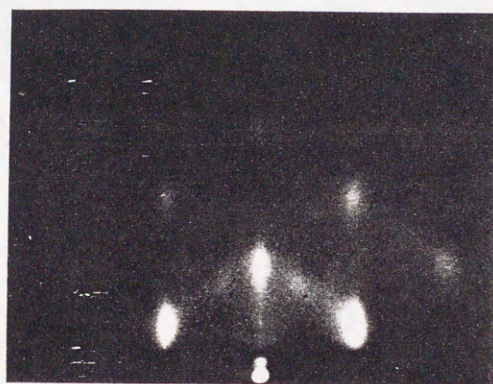
#### 2. 3. 4 基板温度依存性

基板温度 720 - 820 °C の範囲で良好な結晶性をもつ  $\gamma$ - $Al_2O_3$  が  $Si(100)$ ,  $(111)$  基板上にエピタキシャル成長することはこれまで述べた。次に  $Si(100)$  基板上への  $\gamma$ - $Al_2O_3$  膜成長における基板温度依存性を調べた。成長は 2. 3. 3 で述べた最適条件で行なっている。基板温度 700 °C, 780 °C, 850 °C で  $Al_2O_3$  膜を成長させた時の  $Al_2O_3$  膜の RHEED 像を図 2-8 に示す。また基板温度 780 °C, 850 °C の時の表面の平坦性を調べたレプリカ電子顕微鏡写真を図 2-9 に示す。基板温度 780 °C で成長した  $\gamma$ - $Al_2O_3$  膜の RHEED 写真は通常のスبロットパターンであり  $Al_2O_3$  膜がエピタキシャルに成長していることを示している。表面のモロホロジーは図 2-9 に示したレプリカ写真より平坦であることがわかる。基板温度 700 °C で成長した時の RHEED 像は  $Si$  のストリークパターンが現れ  $\gamma$ - $Al_2O_3$  が 700 °C では  $Si$  基板上に成長しないことがわかる。850 °C と高い成長温度の時は、成長した試料の表面は白濁しており、RHEED 像を見ると  $Si$  のスبロットパターンと  $\gamma$ - $Al_2O_3$  のパターンが混在している。これは  $\gamma$ - $Al_2O_3$  核形成密度が成長温度の増加に伴い低下し、 $Si$  基板表面が完全に覆われていないためだと考

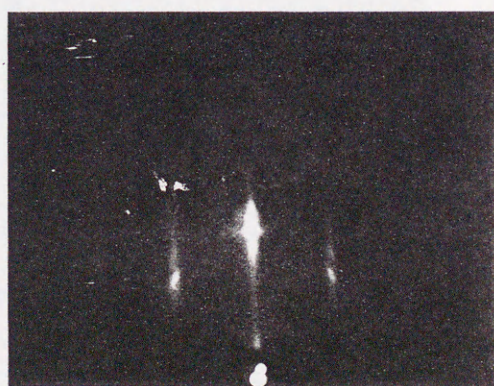




850 °C



780 °C

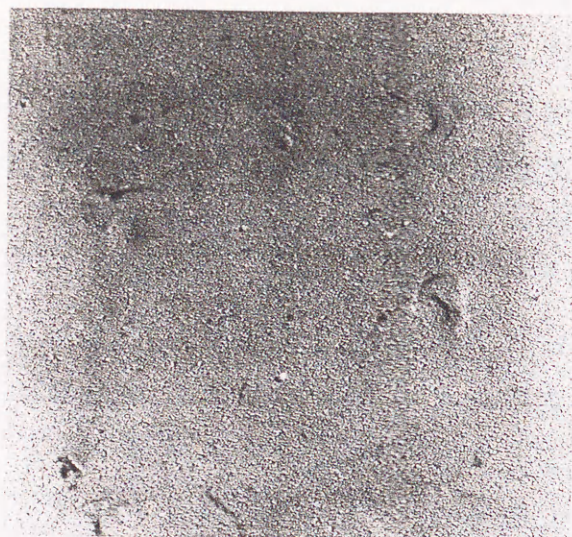


700 °C  
( Si surface )

図 2 - 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶の基板温度依存性



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)/\text{Si}(100)$

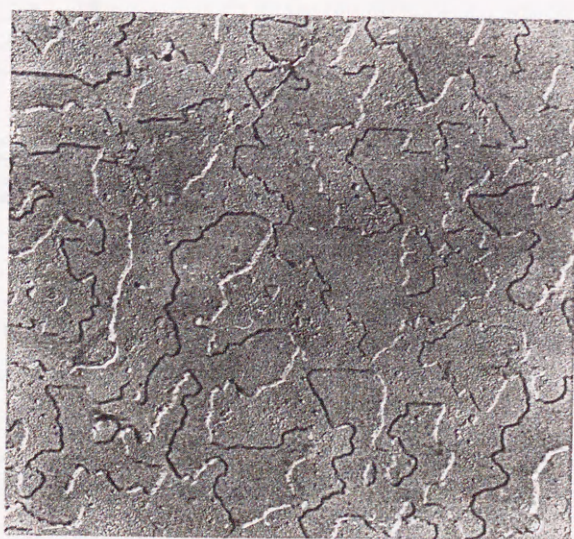


$T_{\text{sub}} 780^\circ\text{C}$



$T_{\text{sub}} 850^\circ\text{C}$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Si}(111)$



$T_{\text{sub}} 850^\circ\text{C}$

0 1 2  $\mu\text{m}$

図 2-9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面レプリカ写真



えられる。レプリカ写真より表面には四角錐の核が存在している。

本論から少し外れるが、この四角錐の核が2種の方角を向いていることがわかる。1つの方向は図2-4(a)に示した様に結晶が成長し2.4%の格子不整合を持ったもので、もう1つの核は図2-5(b)のような3.5%の格子不整合を持った $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の核と考えられる。

Si(111)基板上に850℃で成長を行なった場合も同様に表面は白濁し、図2-9に示した様にその時のレプリカ写真を見ると平坦な核が存在していることがわかる。図2-10には、Si(100), (111)基板上に成長する形のモデルを示してある。それぞれの核のファセットの指数付けは、RHEED像中の回析点の尾を引く方向を考察することにより求めた。

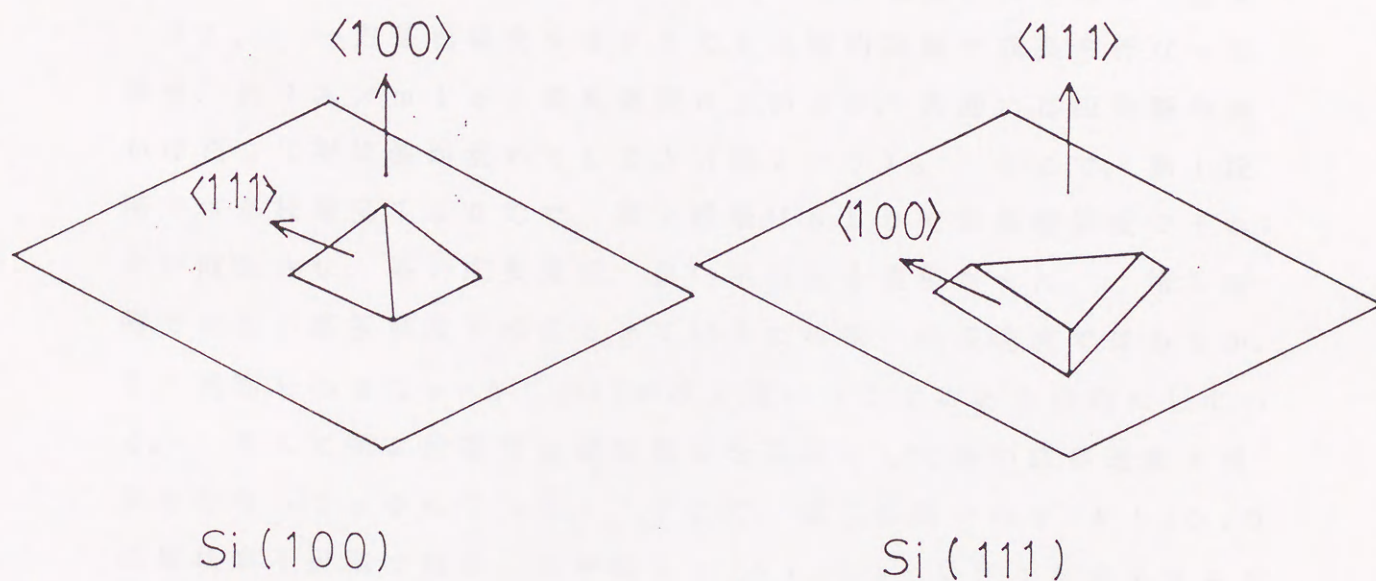


図2-10 Si(100), (111)基板上に成長する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核のモデル



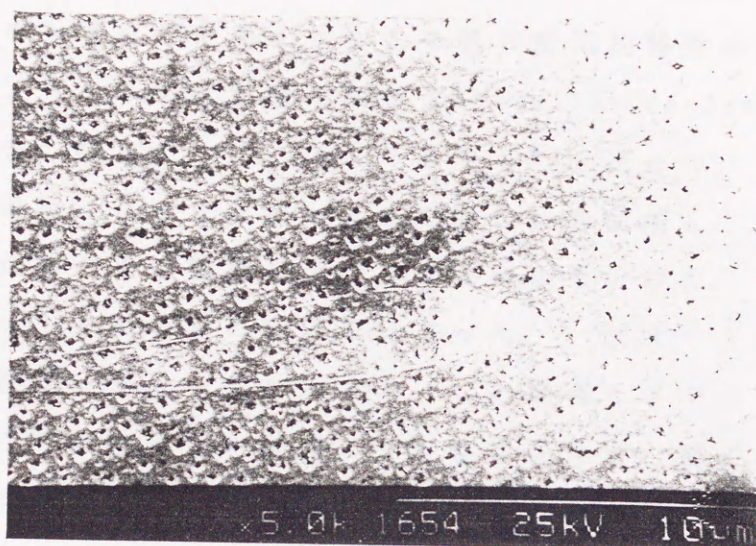
#### 2. 4 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の2段階成長

ガスソース MBE法を用いることにより、シリコン基板上へ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を LPCVD法により約  $300^\circ\text{C}$  低い基板温度でエピタキシャル成長させることができ、エピタキシャル成長の再現性も高めることができた。ところが唯一とも思われるガスソース MBE法の短所は、エピタキシャル成長速度が遅いというところにあった。

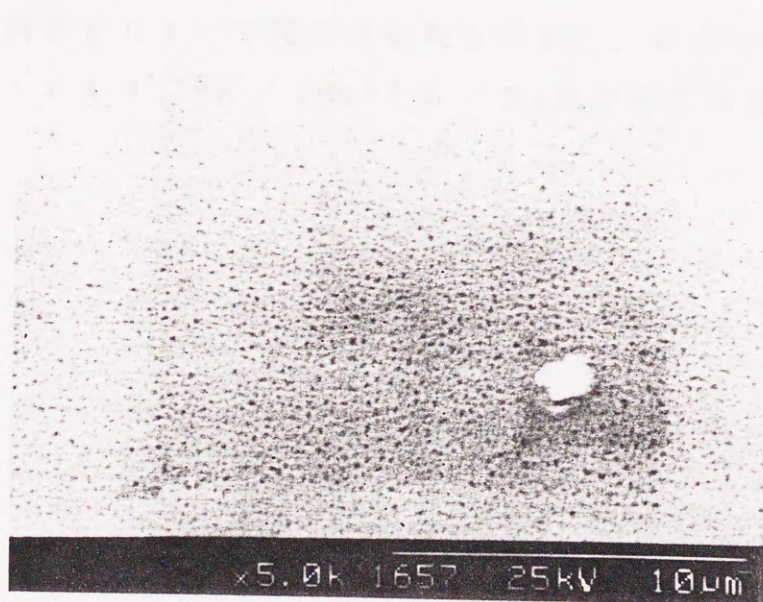
LPCVD法での成長速度は約  $100 \text{ \AA} / \text{min}$  であるが、ガスソース MBE法を用いた時の成長速度は基板温度  $750^\circ\text{C}$  において約  $1 \text{ \AA} / \text{min}$  であった。このように遅い成長速度では実際  $\text{Si}$  基板として必要な膜厚を得るのに相当な時間がかかってしまう。

そこで、ここで  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  の2段階成長を提案する。先に述べた様に基板温度  $750^\circ\text{C}$  と比較的低温で成長を行なった場合約  $1 \text{ \AA} / \text{min}$  と成長速度は遅いが、良好な平坦性が得られる(図2-9)。一方基板温度を  $850^\circ\text{C}$  と比較的高温で成長を行なった場合、約  $7 \text{ \AA} / \text{min}$  と成長速度は上がるが、表面には四角錐の核が存在して平坦性が乱れてしまう(図2-9)。そこで、第1段階では基板温度  $750^\circ\text{C}$  で、第2段階は  $850^\circ\text{C}$  の基板温度でそれぞれ成長させ、高い成長速度、良い平坦性を実現させた。第1段階では低い基板温度で成長させているため低い成長速度ではあるが、 $\text{Si}$  表面を小さな  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の核で覆いつくすことを目的にしている。そして第2段階では基板温度を高温にして高い成長速度で成長を行なうことをねらった。ここで、第2段階での  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の成長は第1段階で成長した平坦な  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に行うためホモエピタキシャル成長であるため、表面平坦性の乱れは生じないと考えている。図2-11には基板温度  $850^\circ\text{C}$  で直接  $\text{Si}$  基板上に50分成長した表面 SEM写真と、第1段階基板温度  $750^\circ\text{C}$  で15分そして第2段階  $850^\circ\text{C}$  で  $\text{Si}$  基板上に50分成長した2段階成長を行なった写真を示す。直接成長した  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面には、図2-10に示した様な四角錐の核が存在しているが、2段階成長した





Direct growth



Two step growth

図 2 - 1 1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  の二段階成長



膜表面には四角錐の核は観察されず、平坦性が向上している。この様に  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 2 段階成長を行なうことにより高い成長速度、良い平坦性が実現できた。

この様にして得られた約  $400 \text{ \AA}$  の膜の電気的特性の評価を行なうために図 2-12 に示す様な MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) キャパシタを作製した。この MOS キャパシタには、スパッタ法による Al 電極 ( $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ ) を使用し、裏面にもコンタクトのための Al 電極をスパッタ法により付けた。その後高周波 C-V, I-V 特性の評価を行なった。図 2-13 にもっとも良い高周波 C-V カーブを示す。この場合ヒステリシスは現れておらず、この膜中には可動性イオンが存在せず、電子の注入が無く電気的に安定していることがわかり、この結果は LPCVD 法と同様である。これは他の単結晶絶縁膜 ( $\text{CaF}_2$  など) には見られない特性で、他の膜がゲート絶縁膜として使用できない大きな原因となっている。図 2-14 に図 2-12 に示した MOS キャパシタを用いて測定した I-V 特性の結果を示す。このときの全リーク電流は約  $1 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$  と  $\text{SiO}_2$  並の値である。



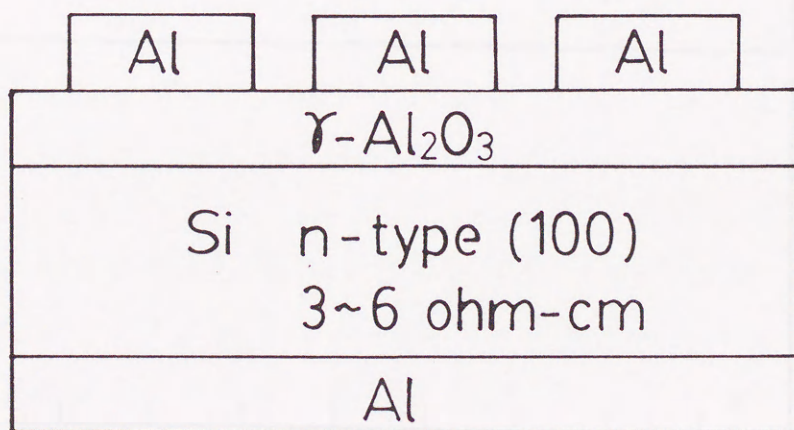
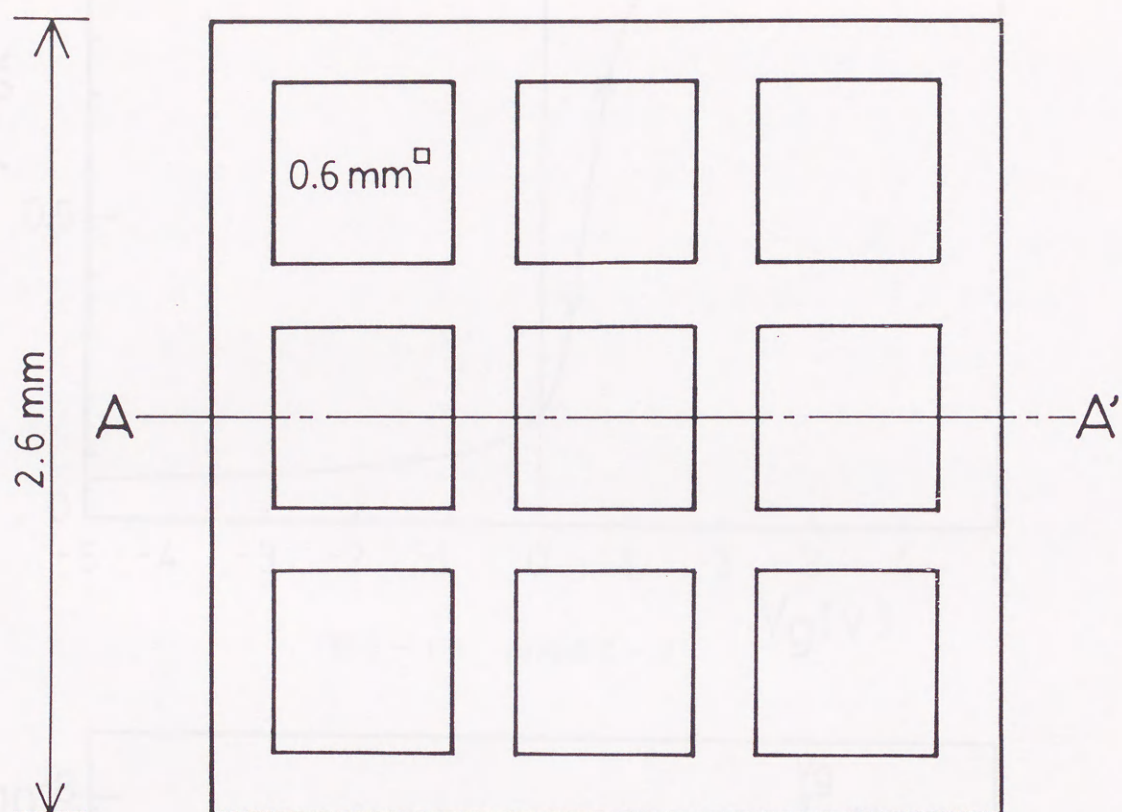


図 2 - 1 2 測定に使用した MOS キャパシタ



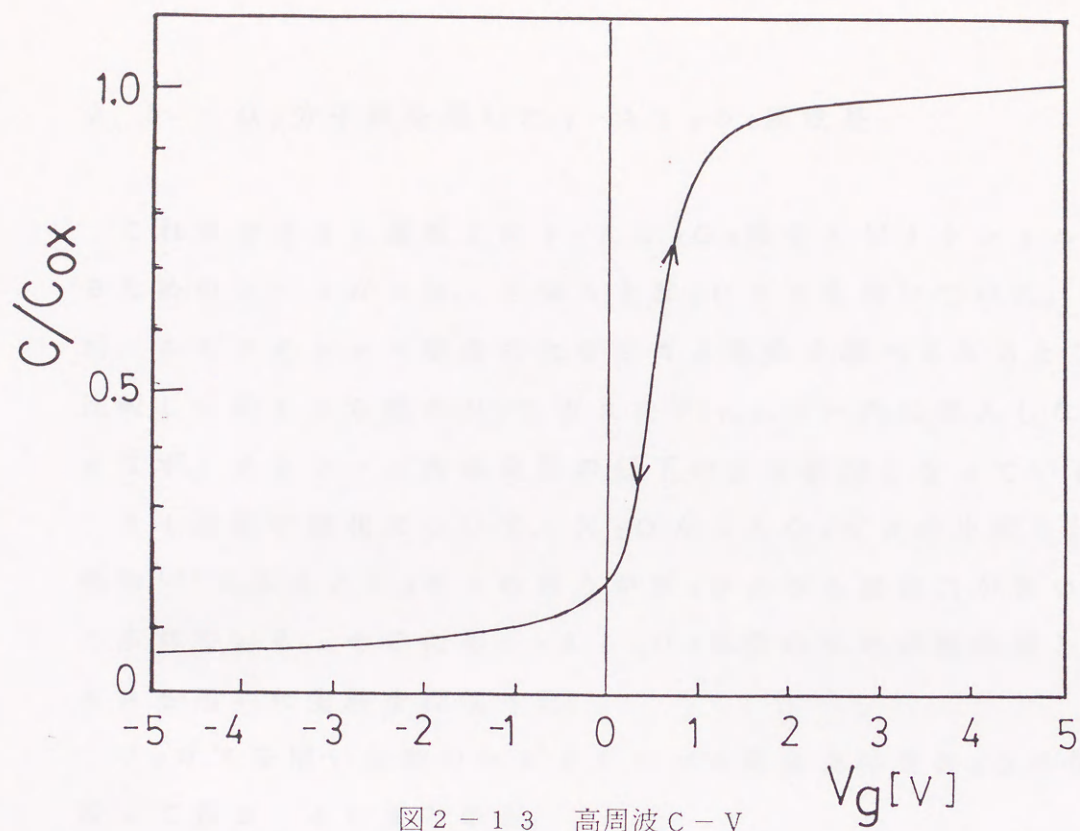


图 2-13 高周波 C-V

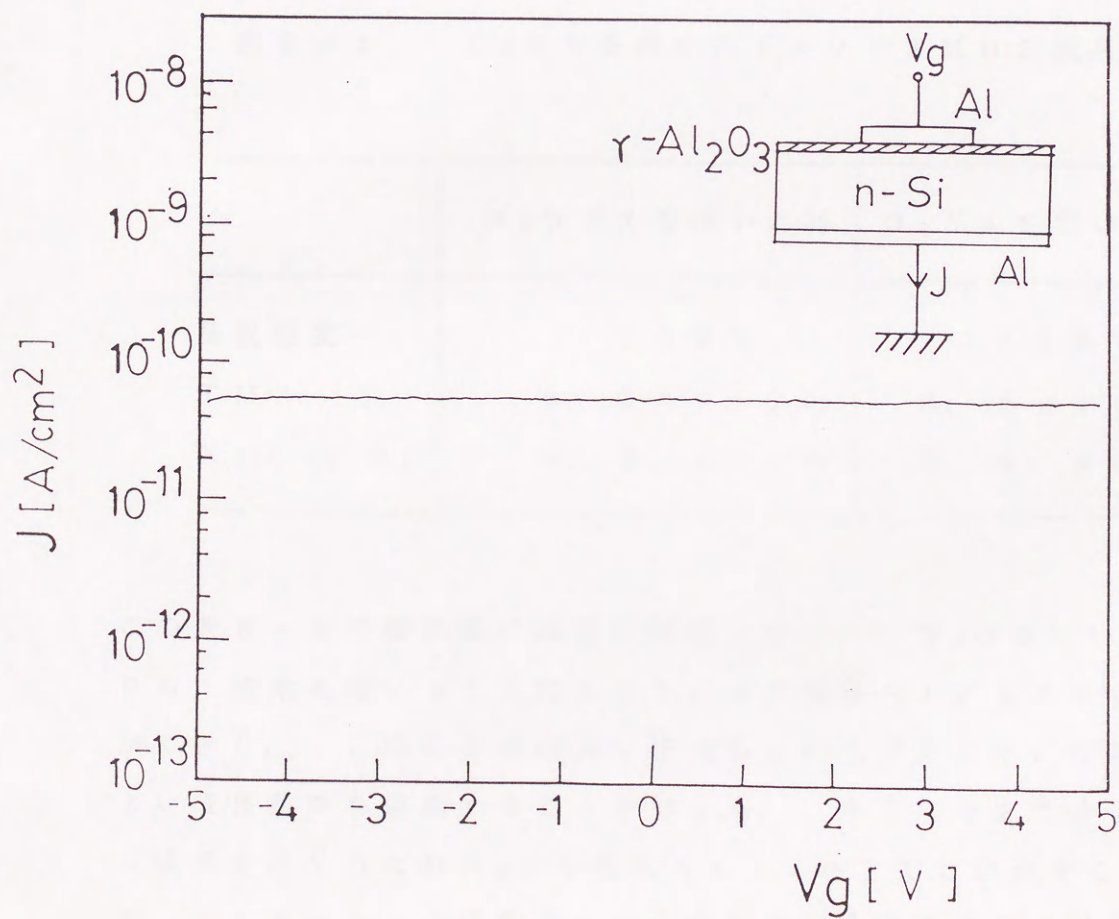


图 2-14 I-V 特性



## 2. 5 $O_2$ 分子線を用いた $\gamma-Al_2O_3$ 膜成長

これまでは Si 基板上に  $\gamma-Al_2O_3$ 膜をエピタキシャル成長させるためのソースガスは、TMA と  $N_2O$  ガスを用いていた。ところが、エピタキシャル成長のためのガス条件を調べてみると TMA に比較して約 100 倍の  $N_2O$  ガスをチャンバー内に導入しなくてはならず、チャンバー内の背圧の低下の主な原因となっている。

Si 基板の酸化について、 $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスの比較を行なった報告<sup>13)</sup>によると  $O_2$  ガスのほうが  $N_2O$  よりも酸化力が強いことが述べられている。そのため  $\gamma-Al_2O_3$  成長のための酸素源として  $O_2$  ガスを用いた実験を行なった。

$O_2$  ガスを用いた時のエピタキシャル成長条件を  $N_2O$  の場合と比較して表 2-4 にまとめる。

表 2-4  $O_2$  ガスを用いたガスソース MBE 成長

	$N_2O$ ガスを用いた時	$O_2$ ガスを用いた時
基板温度	750 °C	750 °C
TMA	0.04 sccm	0.04 sccm
$N_2O$ or $O_2$	4.0 sccm	0.4 sccm

この表 2-4 の酸素源の流量に注目したい。 $N_2O$  を用いた場合よりも、酸素を用いることによりそのガス流量を 1/10 にすることができた。このことは成長中圧力を 1 桁上げることになり、よりよい成長条件を達成することができる。さらに今まで分子流領域で成長を行なうため  $N_2O$  は最大 4 sccm までしか流すことができず、エピタキシャル成長のために成長速度を律速すると思われる T



MA の流量は制限されていた。

さらに  $O_2$  と TMA ガスを用いてエピタキシャル成長を行なった  $Al_2O_3$  膜の分析を行ない、その結果を図 2-15 に示す。2.3.2 で示した  $N_2O$  と TMA を用いて成長した膜のオージェ波形と比較すると膜中に混在する炭素がほとんどなくなっていることに気が付く。

これは  $N_2O$  を用いた場合よりも  $O_2$  を用いた方が O 原子として基板表面に存在する数が多く、TMA の分解によって生じる  $CH_3$  とそれが結合して  $CO_2$  となり膜表面から脱離し、 $Al_2O_3$  膜中の炭素濃度が減少したものと考えられる。

以上の様に Si 基板上の  $Al_2O_3$  エピタキシャル成長において、 $O_2$  ガスの方が  $N_2O$  ガスに比較して有利な点が多いと考えられる。

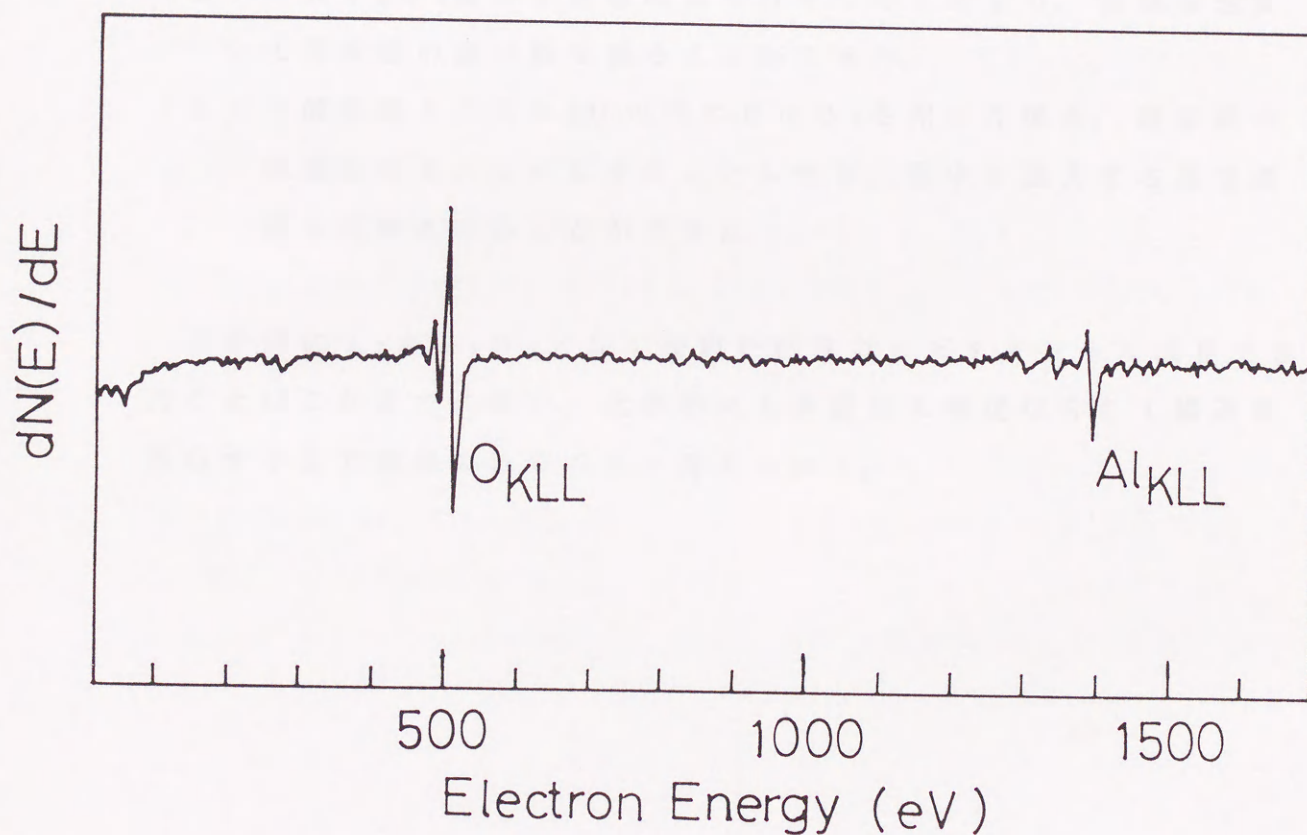


図 2-15 TMA と  $O_2$  を用いて成長した  $Al_2O_3$  膜のオージェスペクトル



## 2. 6 結 言

本章では次の様なことについて述べた。

- (1) TMAと $N_2O$ を用いたガスソースMBE法を用いて、Si基板上へ $Al_2O_3$ 膜をエピタキシャル成長させることができた。
- (2) LPCVD法に比べエピタキシャル成長温度を約 $300^{\circ}C$ 低下させることができ、しかも再現性に関しても向上することができた。
- (3) Si基板上に $Al_2O_3$ 膜を、基板温度 $850^{\circ}C$ 以上で成長させると表面は白濁する。
- (4)  $Al_2O_3$ 膜の2段階成長を行なうことにより、高成長速度で平坦性の良い膜を得ることができた。
- (5) 酸素源として $N_2O$ の代わりに $O_2$ を用いた場合、酸素源の流量を約 $1/10$ にすることができ、膜中に混入する炭素濃度も低減させることができた。

この様に $\gamma-Al_2O_3/Si$ 基板を低温でエピタキシャル成長できたことはこれまでにない、化学的にも高温にも安定なSOI構造を形成する上で意義のあることと考えられる。



参考文献

- 1) K. Sawada, M. Ishida, T. Suzuki and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 52(1988)1672.
- 2) M. Ishida, I. Katakabe, N. Ohtake and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 52(1988)1326.
- 3) 高橋清, 分子線エレクトロニクス技術, 工業調査会(1984).
- 4) 岡本紘, 応用物理, 5.1(1982)158.
- 5) A. Ishizaka and Y. Shiraki, J. Electrochemical Society, 133(1986)666.
- 6) B. A. Joyce, R. R. Bradley and G. R. Booker, Philos. Mag., 15(1967)1167.
- 7) K. Kugimiya, Y. Hirofuji and N. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985)564.
- 8) 中村, 安藤, 藤田, 石田, 寿崎, 中村, 第36回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1989)3p-ZG-5.
- 9) Ralph W. G. Wyckoff, Crystal structures, 2nd ed. 3(Interscience publishers, New York, 1965)84.
- 10) V. Saraswaiti, et al. J. Cryst. Growth, 83(1987)606.
- 11) 桐山秀子, 桐山良一, “構造無機化学 I, II”, 共立出版, 125.
- 12) 澤田, 石田, 寿崎, 中村, 第35回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1988)31a-Q-9.
- 13) Y. Ishikawa, Y. Takagi and I. Nakamichi, Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)1453.



## 第 3 章 紫外光励起ガスソース M B E 成長

### 3. 1 緒言

第 2 章において、新機能素子（3次元 I C）の実現のために新しい有望なエピタキシャル絶縁膜  $Al_2O_3$  を Si 基板上へガスソース M B E 法によりエピタキシャル成長が可能なことを示した。ガスソース M B E 法を用いて成長を行うことにより L P C V D 法より約 300℃ 低い基板温度で  $Al_2O_3$  膜をエピタキシャル成長させることができる。一方、3次元集積回路の構成単位として最も重要な S O I 構造は、3次元 I C の実現上できる限り低温で、しかも良質な結晶で作ることが望まれている。そこで低温プロセスであるガスソース M B E 法を一步進めて更に低温形成と結晶性の向上、そして M B E 法の短所であった成長速度の高速化を目指し紫外光励起ガスソース M B E の成長を試みたことについて本章で述べる。<sup>1)</sup>

紫外光を照射しながらの薄膜成長は、低温成長、結晶性向上、成長速度の増加などの様々な利点があり、そのメカニズムを含めてさらに研究を進めていかななくてはならない。光励起エピタキシャル成長の概念は 1961 年に西沢により提案されたものである。その後化合物半導体の分野で広くレーザ照射効果は研究されておりこの手法を用いて近年、選択成長<sup>2)</sup>、選択ドーピングや原子層エピタキシー<sup>3, 4)</sup>等が試みられている。しかしながらその結果としては成長速度の増加や、結晶性の改善の報告は多くあるがエピタキシャル成長温度の著しい低下の報告としては、小長井らによる水銀増感法<sup>5)</sup>を用いた方法などにとどまっており、そのメカニズムの詳細はまだ明らかになっていない。光エネルギーは“美しいエネルギー”でありこれから更に開発、利用していかななくてはならない。



### 3. 2 成長方法及び成長条件

本節では紫外光励起ガスソースMBEの実験装置について述べ、次に実験に用いた成長ガスの光吸収特性についてまとめる。最後に実験の方法及び条件について触れる。

#### 3. 2. 1 紫外光励起ガスソースMBE装置

紫外光励起ガスソースMBE装置の図を図3-1に示す。基本的には第2章に述べたガスソースMBE装置と変わりはない。紫外光光源として、エキシマレーザ(Lumonics社, TE-860-4)を用いており、ArF(193nm)およびKrF(248nm)の紫外光を $2 \sim 7 \text{ W/cm}^2$ で基板に照射することができる。紫外光はパルス幅10~20nsで繰り返し周波数70Hzで照射を行なった。レーザを長時間安定に発振させるためにガス純化装置(Lumonics社, GP2000 Gas Purifier)を用いている。レーザ光は光吸収の少ないサファイア窓を通して試料に照射される。さらに紫外光の効果を検討するため、レーザ光をSi基板に垂直または水平に照射できる様に本実験装置では工夫されている。

紫外光励起ガスソースMBE法は従来のガスソースMBE法に比べ様々な有利な点が考えられる。従来においてはガスソースをクラッキングセルを設けて数百度程度加熱を行ないガスの分解を行なっている。ところがセルを高温に加熱するため背圧の低下をまねき、薄膜の成長に悪影響を及ぼすばかりではなく、セル自身が反応生成物によりガスの流れを妨げて最悪の場合流れなくなる。一方本研究の“紫外光励起ガスソースMBE法”を用いればガスの分解は、レーザ光による光解離を用いるため、余分な加熱を必要とせず背圧の低下のためのコンタミネーションの混入を考える必要がなく、しかもレーザ光の表面の光励起によるエピタキシャル成長温度の低



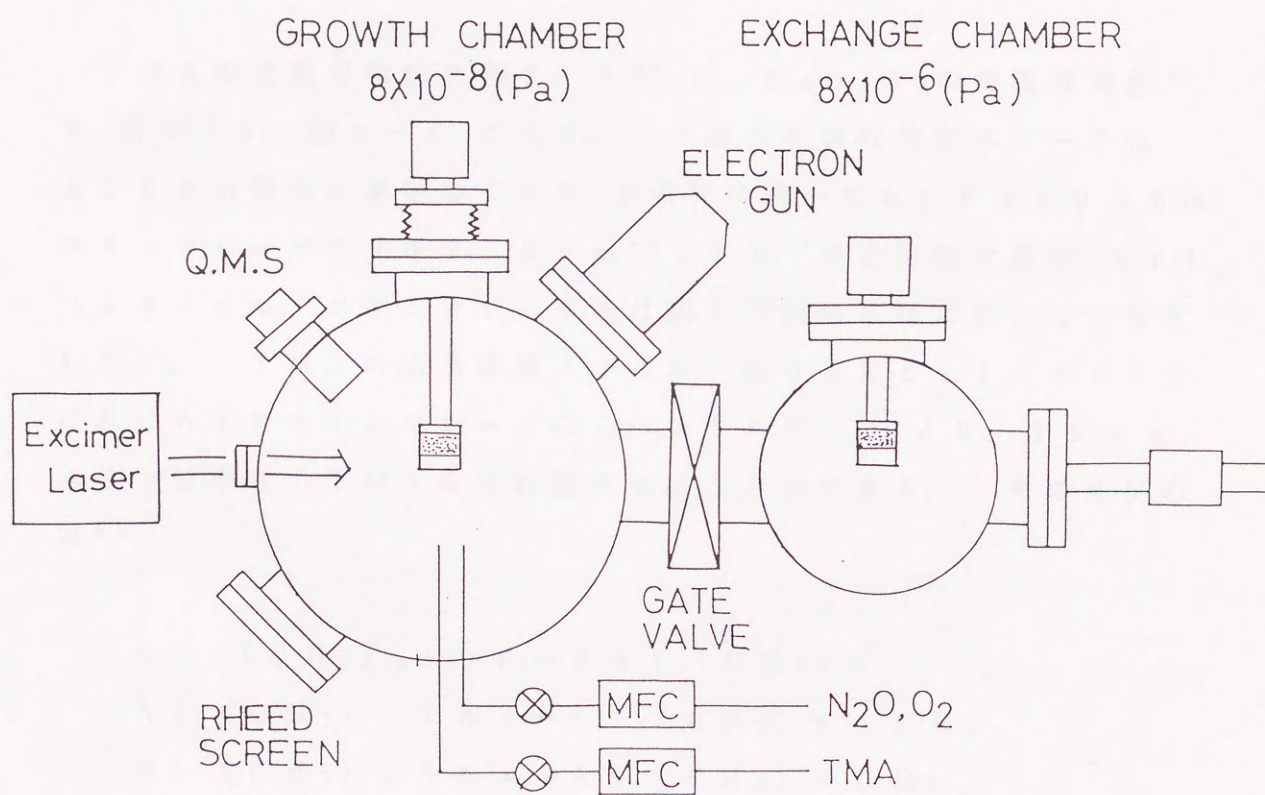


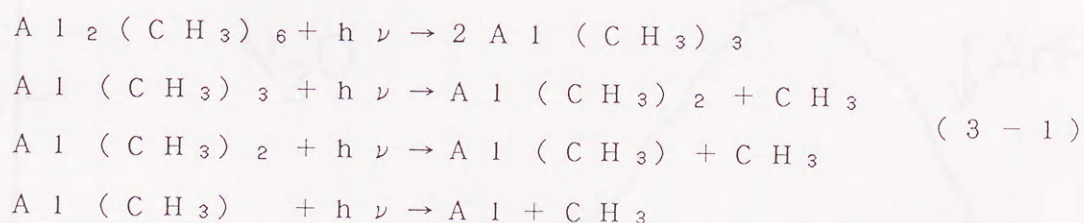
図 3 - 1 紫外光励起ガスソースMBE装置



下も基板表面の損傷なしに期待できる。紫外光励起ガスソース MBE は、これからの MBE のあるべき姿の 1 つではないかと考えている。

### 3. 2. 2 成長ガスの光吸収特性

TMA の光吸収特性を図 3-2<sup>6)</sup> に、N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> の光吸収特性<sup>7)</sup> を図 3-3, 図 3-4 に示す。TMA の吸収特性のピークは 200 nm 前後に集中しており、本研究に用いた ArF (193 nm) エキシマレーザの光を 2.2 cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> ほど吸収するが、KrF (248 nm) エキシマレーザ光は図よりわかる様にほとんど吸収しない。TMA の結合解離エネルギーは 66 kcal/mol で、これは ArF エキシマレーザのもつエネルギー、148.1 kcal より十分小さく TMA を光解離させることができる。その光反応は<sup>8)</sup>



とされている。

N<sub>2</sub>O の光吸収特性は図 3-3 より 180 nm にピークをもち、ArF エキシマレーザ光の波長付近では、TMA のそれと同程度の 2 cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> の光吸収の係数をもつ。N<sub>2</sub>O の結合解離エネルギーは 40 kcal/mol と ArF エキシマレーザのエネルギーより十分小さく解離が期待できる。一方 KrF エキシマレーザ光に対しては ArF エキシマレーザ光より 1/10000 の吸収断面積 (10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>) しかもたずほとんど光を吸収しない。その光の



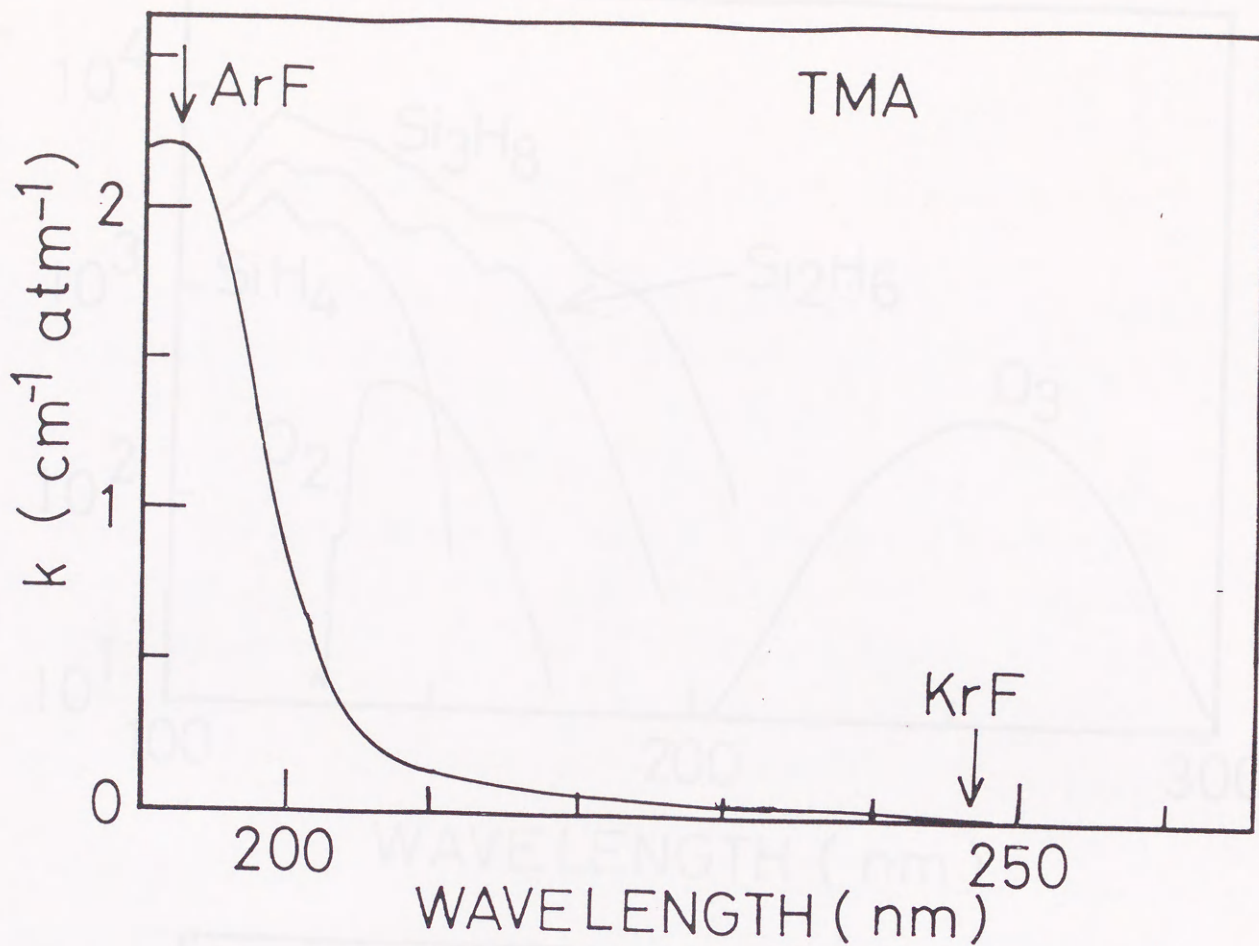


図 3 - 2 TMA の光吸収特性<sup>5)</sup>

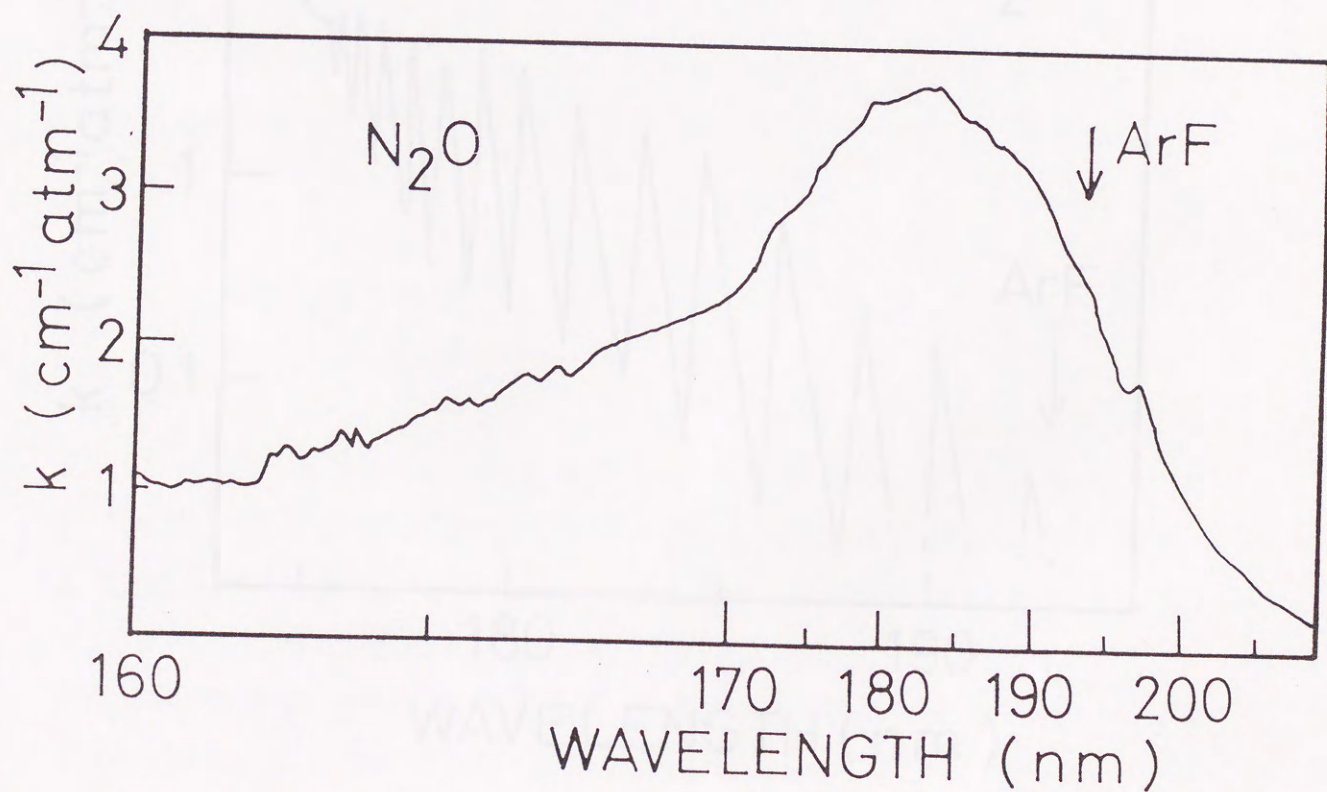


図 3 - 3  $\text{N}_2\text{O}$  の光吸収特性<sup>6)</sup>



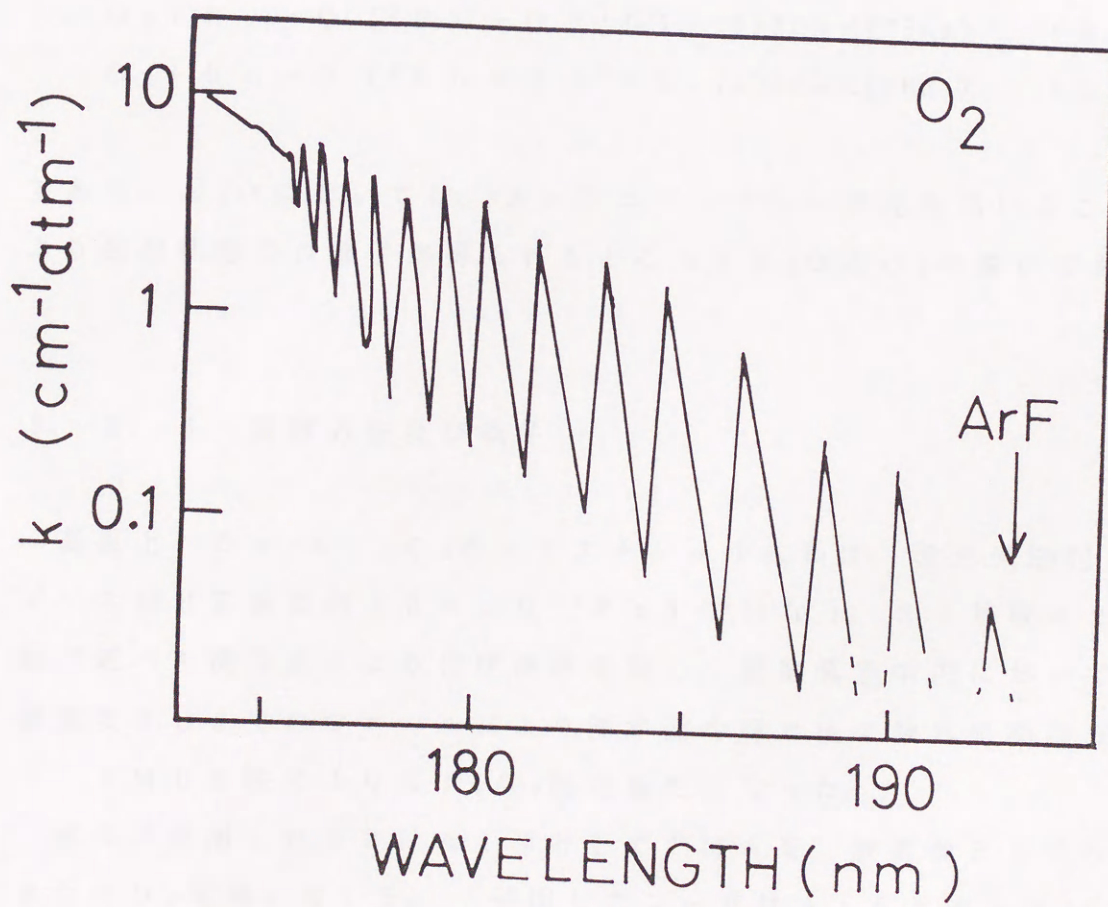
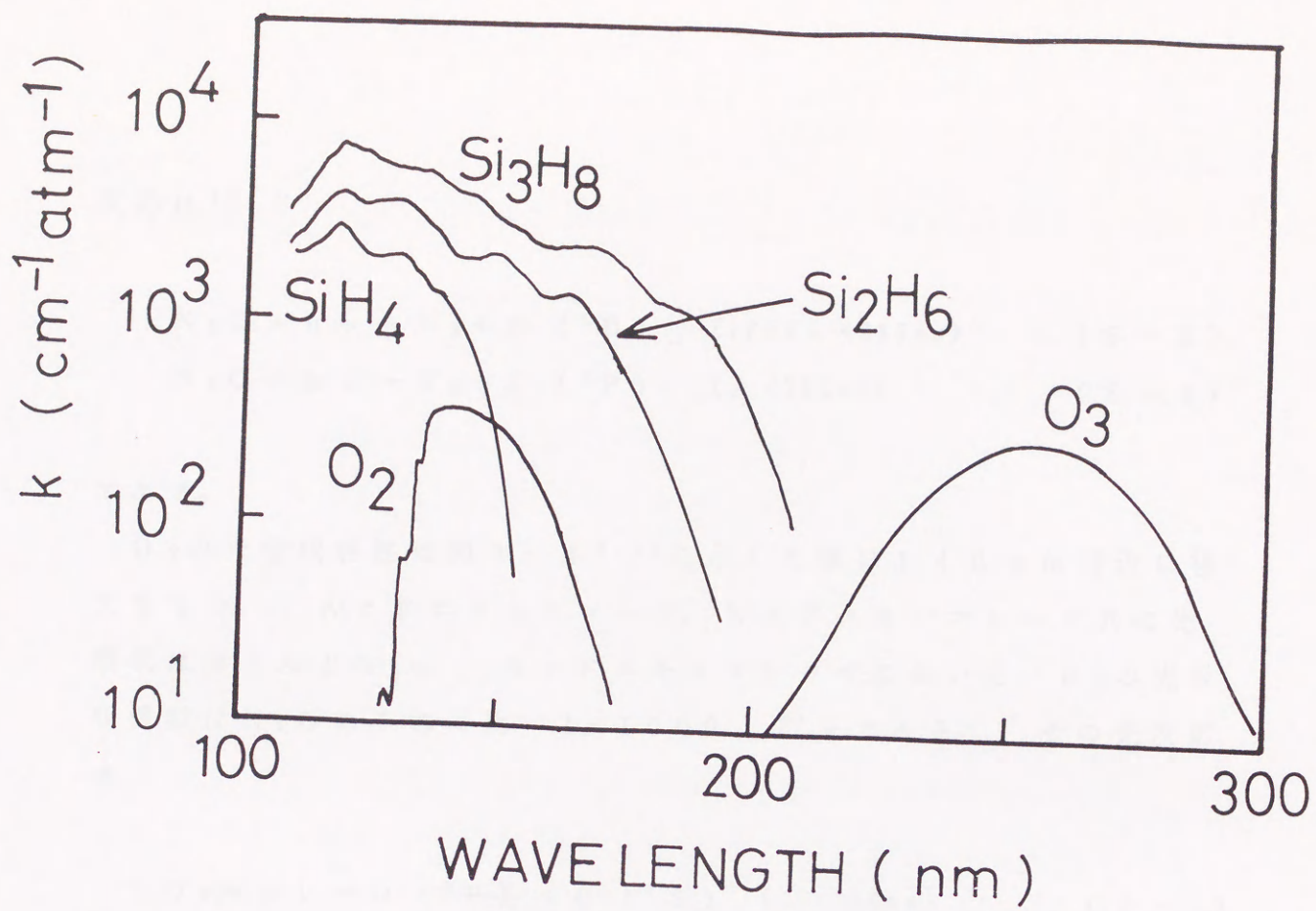
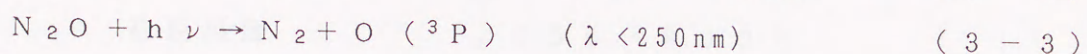
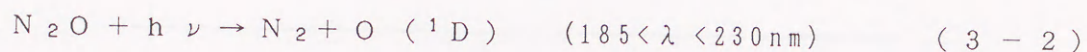


図 3 - 4  $\text{O}_2$  の光吸収特性<sup>6)</sup>

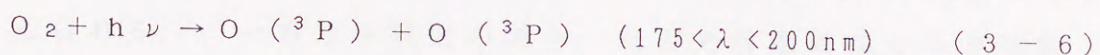
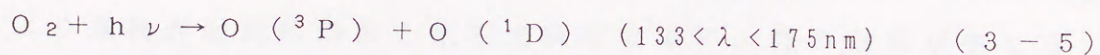
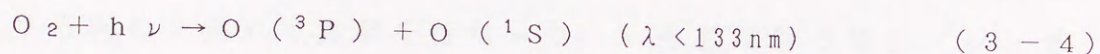


反応は<sup>7)</sup>



である。

$\text{O}_2$ の光吸収特性は図3-4<sup>7,9)</sup>に示した様に140nm付近に極大をもつ。ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ共に光吸収はほとんどない。ArFエキシマレーザにおいて、 $\text{O}_2$ の光吸収係数は $\text{N}_2\text{O}$ のそれに比べ1/1000以下である。その光反応は、



であり、 $\text{N}_2\text{O}$ においては、ArFエキシマレーザ光を用いることにより励起状態のO原子が得られるところも $\text{N}_2\text{O}$ と $\text{O}_2$ の違いである。

### 3. 2. 3 実験方法及び条件

基板上への $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のエピタキシャル成長は、紫外光励起ガスソースMBE装置内( $5 \times 10^{-8}\text{Pa}$ )で行なう。Si基板は2.2節で述べた洗浄法により化学洗浄を施し、超高真空中内において基板温度830℃のアニールにより清浄面を得た後に紫外光励起ガスソースMBE法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜成長を行なった。

成長に使用したガスはAl源としてTMAを、酸素源として $\text{N}_2\text{O}$ または $\text{O}_2$ を用いている。使用したレーザはArFエキシマレーザを用いている。典型的な成長条件を表3-1に示す。



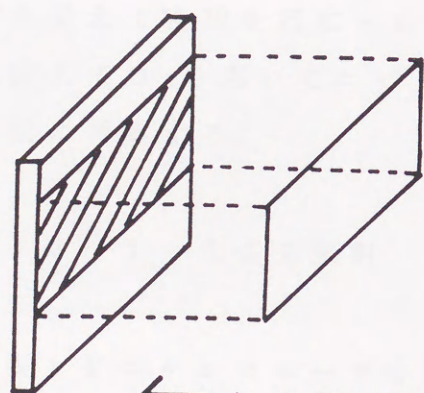
表 3 - 1      紫外光励起ガスソース M B E 成長条件

基板温度	4 5 0 - 8 0 0 °C
T M A    flow rate	0.   0 4 s c c m
N <sub>2</sub> O     flow rate	0.   4 - 4.   0 s c c m
O <sub>2</sub> flow rate	0.   4 s c c m
laser power	2 - 3 w / c m <sup>2</sup>

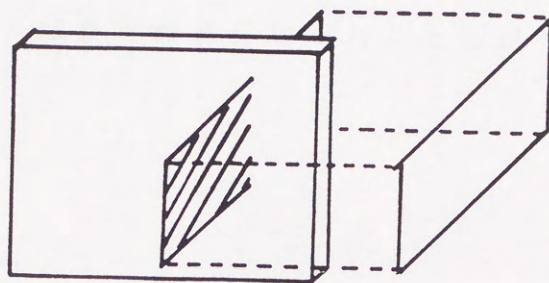
実験として2種類の手法を用いて光照射効果を検討した。1つはレーザ光の照射方向を、図3-5に示す様に基板に対し垂直または水平方向の2通りで実験を行なった。垂直照射の場合、レーザ光により基板表面励起効果と気相光解離効果の2種の効果が生じると考えられる。一方水平照射の場合、気相光解離効果のみが実験に現れる。すなわち、上記の2通りの実験結果を比較検討することにより表面励起効果と光解離効果を分けて考察できる。

もう1種類は、酸素源としてN<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>と2種類を用いた実験である。N<sub>2</sub>OとO<sub>2</sub>ガスは前項で述べた様に光吸収係数が3桁以上違うためTMA+N<sub>2</sub>Oによる成長とTMA+O<sub>2</sub>による紫外光励起ガスソースM B E成長の結果を比較検討することによりTMA, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>光照射効果を分けて考えることができる。





← LASER  
(a)



← LASER  
(b)

図 3 - 5 レーザ照射方向

(a) 垂直照射、(b) 水平照射



### 3. 3 実験結果及び検討

本節において紫外光照射ガスソースMBEを用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のエピタキシャル成長の結果、及び考察を行なう。3. 3. 1, 3. 3. 2ではTMAと $\text{N}_2\text{O}$ を成長ガスとして用いレーザー照射の方向を変えて実験を行なった結果について述べ、3. 3. 3では $\text{N}_2\text{O}$ に変えて $\text{O}_2$ を用いてエピタキシャル成長実験を行なったことを述べ、最後に考察する。

#### 3. 3. 1 垂直光照射

ArFエキシマレーザを図3-5(a)に示す様にSi基板に垂直に照射した場合についてこの節で述べる。垂直にエキシマレーザを照射しながらSi(100)基板上に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を成長したときのRHEED写真を図3-6にレーザを用いなかったときのRHEED写真と共に示す。それぞれは(a)800℃, (b)580℃, (c)450℃の時のものである。この実験結果より、レーザ光を照射しない場合は、720℃がエピタキシャル成長する最低温度であったにもかかわらずエキシマレーザ光を基板に垂直に照射するとエピタキシャル成長する最低温度が約300℃下がり、450℃でもエピタキシャルしていることがわかる。図3-6に示した基板温度800℃で成長した $\text{Al}_2\text{O}_3$ のRHEED像は、レーザを照射しなかったものに比較し、シャープでストリークなパターンになっており平坦性、結晶性が向上したことがわかる。580℃で成長したものはスポッティになっているものの、800℃で成長したものと大差なく、450℃で成長したものは、回析点は多少リングを引いているものに変化したものの、エピタキシャル成長していることがわかる。

基板温度をパラメータとして垂直にArFエキシマレーザを照射しながら、成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の成長速度を図3-7に示す。



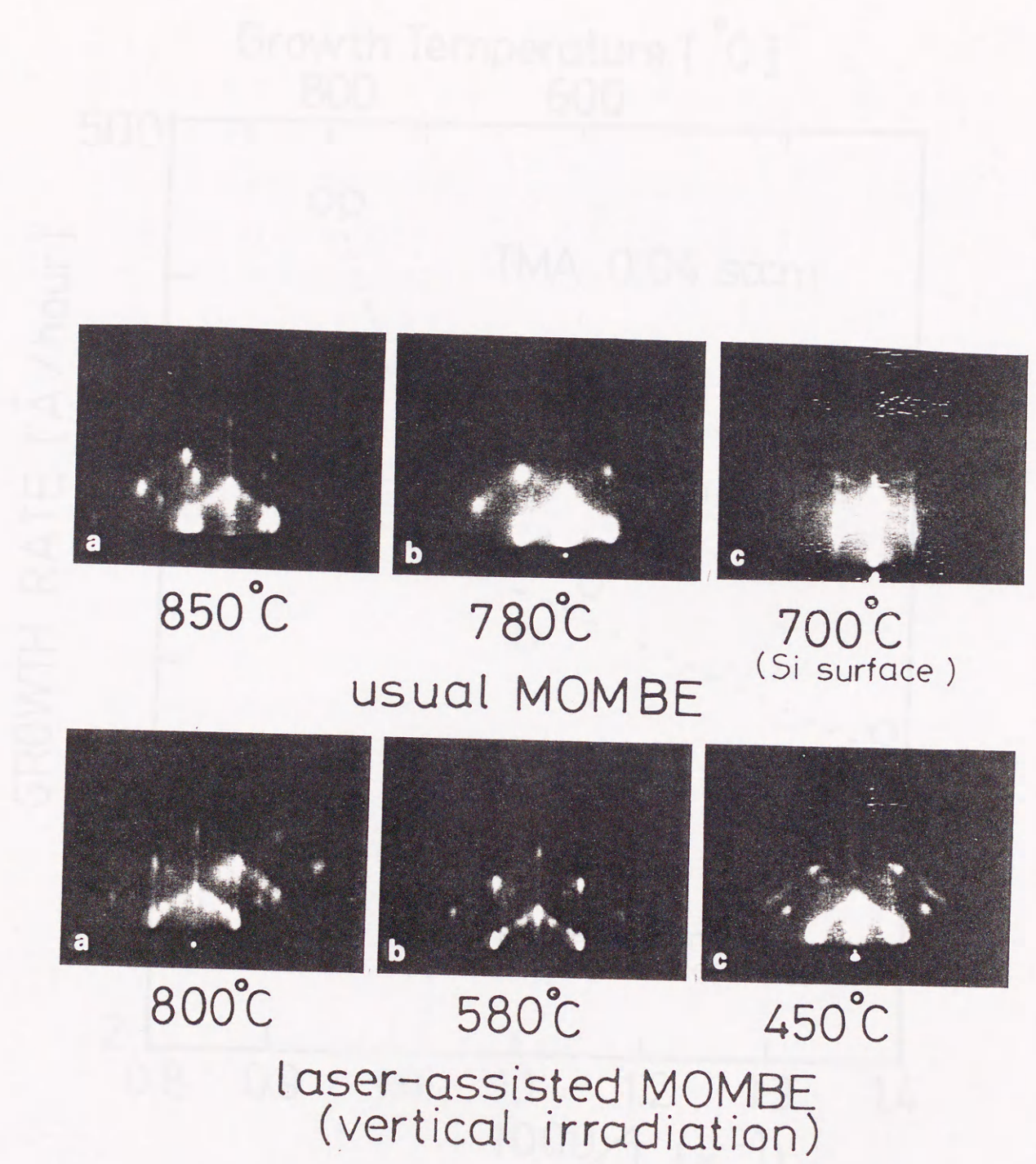


図 3 - 6 垂直照射ガスソース MBE により成長した  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の温度依存性



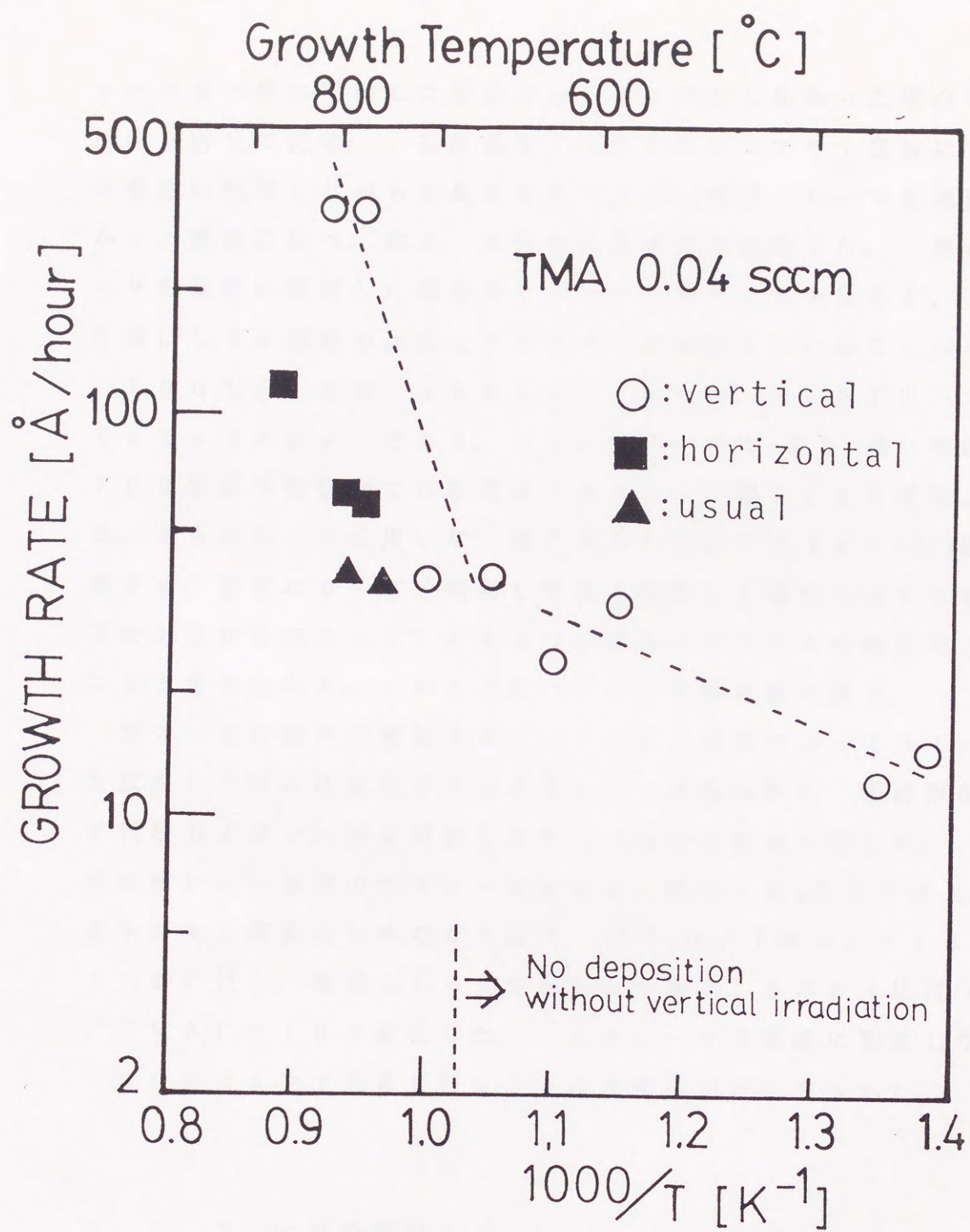


図 3 - 7  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の成長速度と基板温度



レーザを水平に照射した場合とレーザを照射しなかった場合の成長速度も併せて記す。基板温度  $780^{\circ}\text{C}$  において  $\text{Si}$  基板にレーザを垂直に照射しながら成長させた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は、レーザを照射しなかった場合に比べ、約 3.2 倍の成長速度で成長した。更に、レーザを垂直に照射した場合のアレニウスプロットを見ると、 $700^{\circ}\text{C}$  を境にして 2 種類の活性化エネルギーが存在していることがわかる。

$700^{\circ}\text{C}$  以上では  $40\text{ kcal/mol}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$  以下では  $8\text{ kcal/mol}$  である。これは  $700^{\circ}\text{C}$  より高い領域と  $700^{\circ}\text{C}$  以下の領域では成長のメカニズムが違うことを意味している。さらにレーザを用いない場合  $700^{\circ}\text{C}$  以下では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が成長せず、垂直にレーザを照射しながら成長した場合のみ  $700^{\circ}\text{C}$  以下でも膜が形成されることも 2 つの成長メカニズムの存在を示していると考えられる。このことについての考察は後に譲る。

表 3-2 に紫外光照射ガスソース MBE 成長によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を成長した時の結果及びエピタキシャル成長条件を、垂直照射、水平照射およびレーザを照射しなかった場合と併せて示した。レーザを用いない通常のガスソース MBE の場合、 $\text{N}_2\text{O}$  と TMA のエピタキシャル成長のためのガス比は、 $(\text{N}_2\text{O} / \text{TMA}) = 100$  であったのに対し、垂直にレーザを照射した場合、そのガス比は  $(\text{N}_2\text{O} / \text{TMA}) = 10$  に変化した。なおレーザを垂直に照射しながら 100 のガス比で成長を行なうと非晶質の膜が形成された。

### 3. 3. 2 水平光照射

ArF エキシマレーザを図 3-5 (b) に示す様に  $\text{Si}$  基板上に水平に照射した場合についても、3. 3. 1 で述べたものと同様な実験を行なった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の RHEED パターンの基板温度依存性は、図 3-6 のレーザを照射しなかった場合のものと同等であり、基板温度  $700^{\circ}\text{C}$  以下では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の成長は起こらなかった。



表 3 - 2 紫外光励起ガスソース MBE エピタキシャル成長条件

	usual MOMBE	laser-assisted MOMBE	
		vertical	horizontal
epitaxial temperature	>720 °C	>450 °C	>720 °C
TMA flow rate (sccm)	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04	0.02 - 0.04
N <sub>2</sub> O flow rate (sccm)	2.0 - 4.0	0.2 - 0.4	0.2 - 0.4
growth pressure (Torr)	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
laser power (W/cm <sup>2</sup> )	—	2.5	2.5
growth rate (Å/hour)	40	130	65



しかしながら  $780^{\circ}\text{C}$  での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の成長速度を比較すると、レーザを水平に照射しながら成長を行なった場合の成長速度は、レーザを用いずに成長を行なった場合の約 1.6 倍になり、成長速度の増加がみられた。一方エピタキシャル成長を行なうガス比は、垂直にレーザを照射した場合と同様な  $(\text{N}_2\text{O} / \text{TMA}) = 10$  であった。

3. 3. 1 と 3. 3. 2 で述べたことをここで整理する。表面光励起効果と気相光解離効果の 2 種の効果が現れる垂直光照射の実験において、光を照射しない実験と比較して約  $300^{\circ}\text{C}$  のエピタキシャル成長温度の低下、成長速度の 3.2 倍の増加およびエピタキシャル成長のための  $\text{N}_2\text{O}$  の流量条件の減少の 3 つの実験結果が現れた。一方気相光解離効果のみが現れる水平光照射の実験において、光を照射しない実験と比較してエピタキシャル成長のための  $\text{N}_2\text{O}$  の流量条件の減少という変化のみがみられた。この垂直照射と水平照射の実験結果を比較検討すると、ArF エキシマレーザによる気相解離の効果によりエピタキシャル成長するための  $\text{N}_2\text{O}$  流量の変化が生じ、さらにその表面励起の効果により約  $300^{\circ}\text{C}$  のエピタキシャル温度の低下、および 3.2 倍の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の成長速度の変化が生じたと考えられる。

### 3. 3. 3 酸素分子線による成長

3. 2. 2 節で述べた様に  $\text{O}_2$  ガスは ArF エキシマレーザ ( $193\text{ nm}$ ) をほとんど吸収しない。そこで、これまで TMA と  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを用いて MBE 成長を行なっていたところを、TMA と  $\text{O}_2$  ガスを用いて紫外光励起ガスソース MBE 成長を行なうことにより、TMA ガスのみの光効果を取り出して考察することができる。



光を照射しない T M A と  $O_2$  を用いた通常のガスソース M B E については、2. 5 節で述べた様にエピタキシャル成長のための  $O_2$  の流量が  $N_2O$  を用いたときに比べ  $1/10$  になった他、大きな変化はなかった。

図 3 - 8 に  $O_2$  分子線を用いて S i 基板上に  $Al_2O_3$  膜を成長させたときの T M A の流量と成長速度の関係を示す。白抜きの印は、そのとき成長した  $Al_2O_3$  膜が単結晶であったことを、黒印は多結晶であったことを示している。図中にレーザを照射しない時の基板温度  $800^\circ C$ ,  $750^\circ C$  の場合と、基板温度  $750^\circ C$  で A r F エキシマレーザを垂直に照射した場合をそれぞれ示している。

この実験において、T M A :  $0.04 \text{ sccm}$  の場合、レーザを照射しないときは、 $O_2$  の流量が、 $0.4 \text{ sccm}$  でエピタキシャル成長した。一方、レーザを照射することによりエピタキシャル成長するための  $O_2$  の流量は、照射しない場合と変化なく、 $0.4 \text{ sccm}$  であった。これは、レーザにより  $N_2O$  の気相解離は起こったのに対して予想通り  $O_2$  の解離はなかったことを意味している。

さらにレーザを垂直にしたことによる成長速度の増加は、レーザによる平均的な温度上昇 ( $< 20^\circ C$ ) によるものではないと言える。

それは、図中に示した基板温度  $800^\circ C$  における成長速度が、レーザを垂直に照射した基板温度  $750^\circ C$  での成長速度を下回っていることよりわかる。

本節の実験結果の検討は、3. 3. 4 節において行なう。

### 3. 3. 4 紫外光照射効果の検討

紫外光照射効果の検討および低温化のメカニズムの解明を行なうことは、これから光プロセスが実用化する上で非常に重要なことである。本節では、これまでの実験結果をもとに光照射効果の検討、考察を行なっていく。



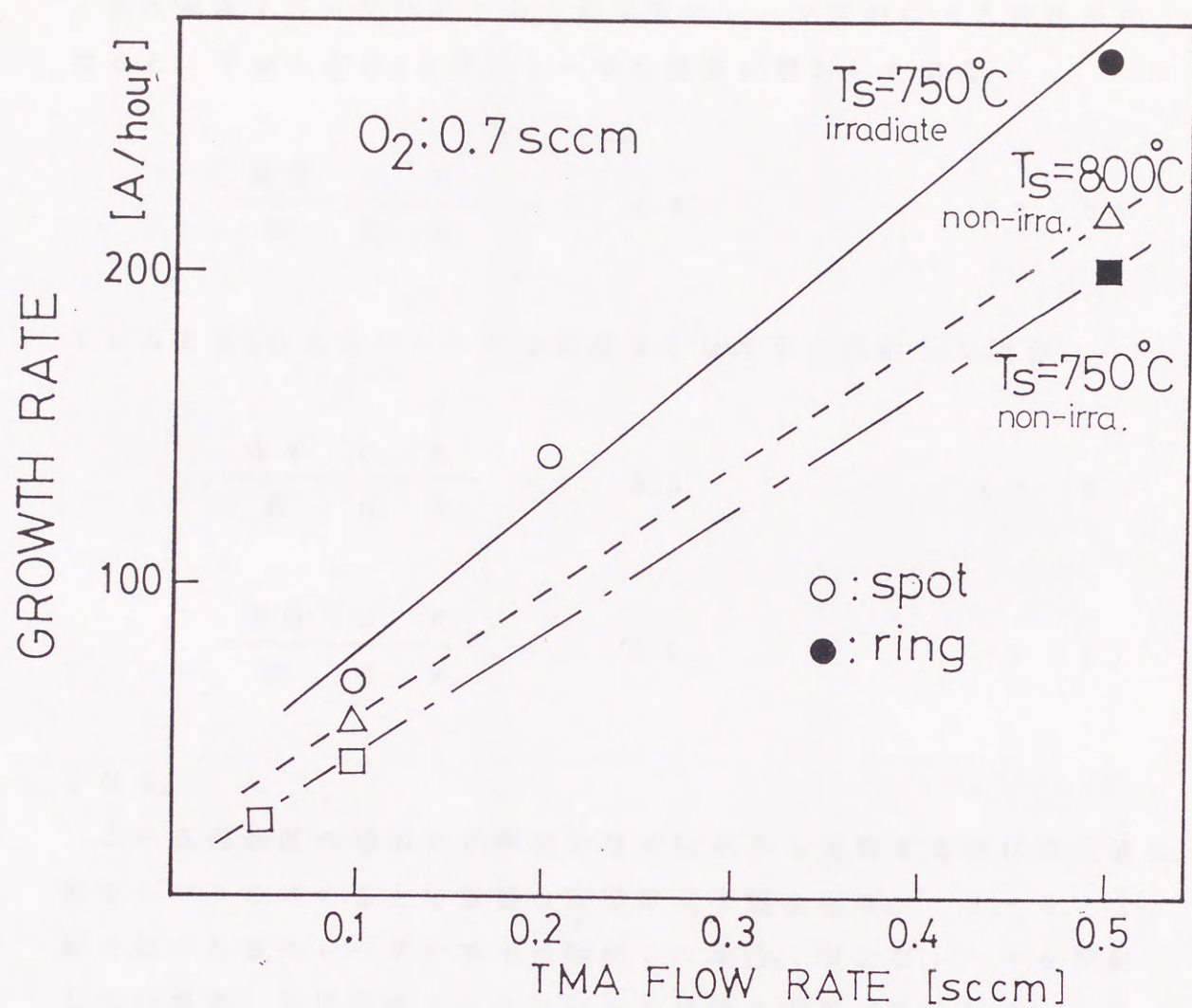


図 3-8  $O_2$ 分子線を使用したときの成長速度とTMA流量



基板温度 750 °C 付近での成長速度のレーザ照射による変化を求めると、TMA と O<sub>2</sub> を用いレーザを垂直に照射した場合、

$$\frac{\text{垂直} \quad G. \quad R.}{\text{無} \quad G. \quad R.} = 1.68 \quad (3-7)$$

TMA と N<sub>2</sub>O を用いレーザを垂直または水平に照射した場合

$$\frac{\text{水平} \quad G. \quad R.}{\text{無} \quad G. \quad R.} = 1.63 \quad (3-8)$$

$$\frac{\text{垂直} \quad G. \quad R.}{\text{無} \quad G. \quad R.} = 3.25 \quad (3-7)$$

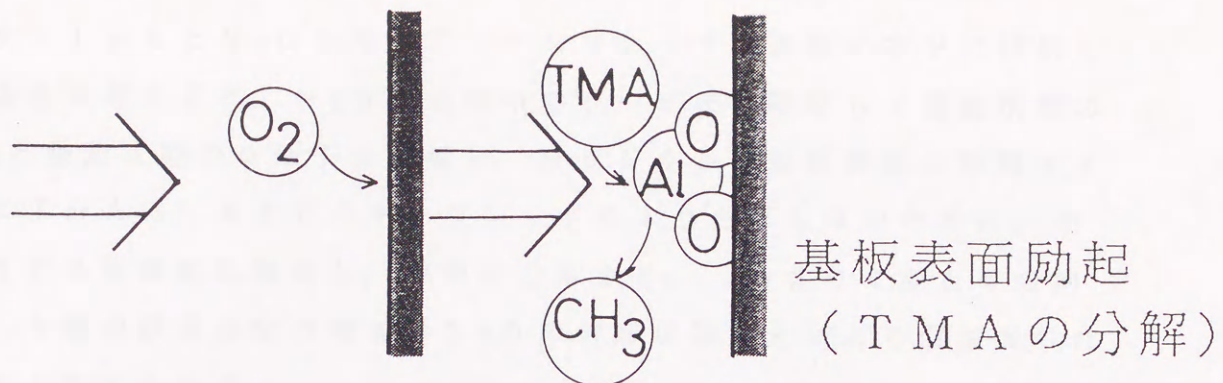
となる。

この成長速度の増加を光照射効果の観点から考察する前に成長速度のモデルを考える上で重要な実験事実を振り返る。3.3.3 節で述べた様にレーザを水平に照射した場合、およびレーザを照射しない場合、基板温度 700 °C 以下では膜の成長がみられず、一方レーザを基板表面に垂直に照射することにより 700 °C 以下でも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が成長した。このことから、成長に寄与する TMA の光分解は基板表面でのみ起きていると考えられる。この前提を設けて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の成長速度の増加を考えたモデル図を、図 3-9 に示す。

ArF エキシマレーザを垂直に照射しながら、TMA と O<sub>2</sub> を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を成長した場合、O<sub>2</sub> 分子は ArF エキシマレーザの光を吸収しないため、基板表面に到達した O<sub>2</sub> 分子のみが熱的に分解する。次に TMA は気相中では分解せず基板表面に吸着し、レーザの励起効果により分解が促進される。つまりこのときの約 1.6 倍の成長速度の増加は TMA の分解が紫外光により促進したためと



TMA,  $O_2$



TMA,  $N_2O$

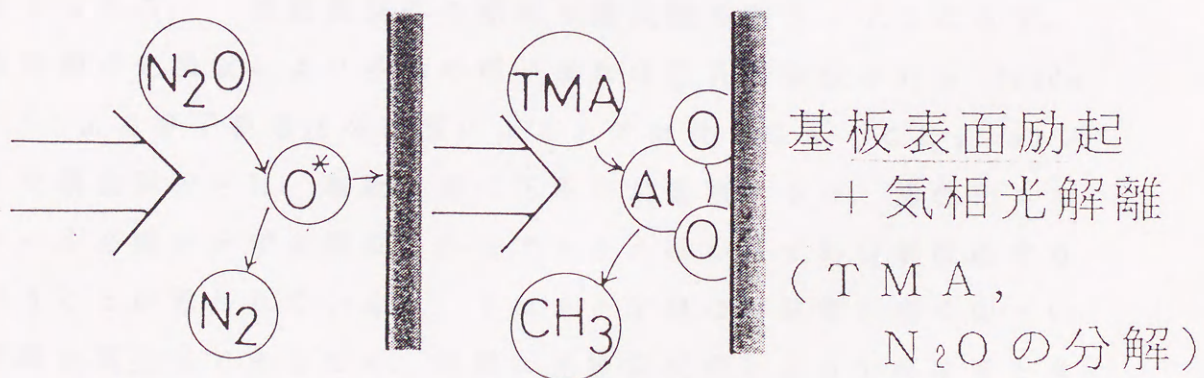
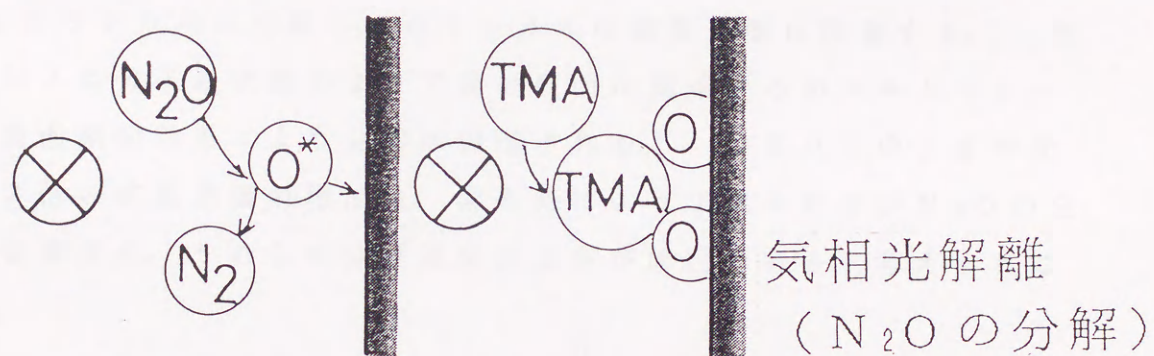


図3-9 紫外光励起ガスソースMBE成長のモデル図



考えられる。

次に TMA と  $N_2O$  を用いてエキシマレーザを基板に水平に照射した場合を考えると、 $N_2O$  は気相中でレーザ光を吸収して基底状態の  $N_2$  と励起状態の O 原子に分解し、O ラジカルは基板表面に吸着する。次に TMA は、ArF エキシマレーザにより分解しないために、そのまま基板表面に吸着し、熱的に分解する。つまりこのときの約 1.6 倍の成長速度の増加は  $N_2O$  の分解が紫外光により促進されたためと考えられる。

TMA と  $N_2O$  を用いてエキシマレーザを基板に垂直に照射した場合を考える。 $N_2O$  は前にも述べたが紫外光を吸収することにより  $N_2$  と O ラジカルに分解し、O ラジカルは基板表面に吸着する。次に TMA は分子の状態のままで基板表面に到達するがエキシマレーザの表面励起効果により分解が促進される。つまりこのときの約 3.2 倍の成長速度の増加は、紫外光により TMA および  $N_2O$  の分解が促進され、それらの分解速度の上昇が原因であると考えられている。

ここで表面励起効果により、TMA の分解する機構を考えてみる。その分解の機構として考えられる 1 つが、光触媒反応<sup>10)</sup>ではないかと考えられる。光触媒反応の簡単な模式図を図 3-10 に示す。基板表面の光吸収により多量の電子または正孔が生成される Tsuda ら<sup>11)</sup>による分子軌道法の計算によると TMG ( $Ga(CH_3)_3$ ) の様な有機金属分子は、基板表面に正電荷が蓄積すると、活性化エネルギーを必要とせず金属原子からアルキル基がはずれ分解反応するということが言われている。TMA と TMG は非常に良く似ている有機金属分子であるため、同様に光触媒反応により分解すると考えられる。但し本実験により成長した  $Al_2O_3$  膜は絶縁物であり、バンドギャップは ArF エキシマレーザのエネルギー (6.4 eV) より広いと考えられる ( $\gamma-Al_2O_3$  のバンドギャップがサファイアと同じと考ええると約 11 eV ある)。そのため  $Al_2O_3$  中でのキャリアの発生はほとんど考えられず、またレーザ光は  $Al_2O_3$  膜を透



過してS i 基板中でキャリアの生成は行なわれるが、T M A の分解が生じているA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 表面まではA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のバンドギャップのために到達しないと考えられる。ところがこの様な考えは、成長したγ-A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜が完全でS i 基板が表面に露出していないことを前提としており、実際は100 Å以下のA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜成長において実験を行なっているため、S i 表面は完全にA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜により覆われていないと考えられる。またA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中での、電子-正孔対の発生も無視できないと考えることが可能であろう。

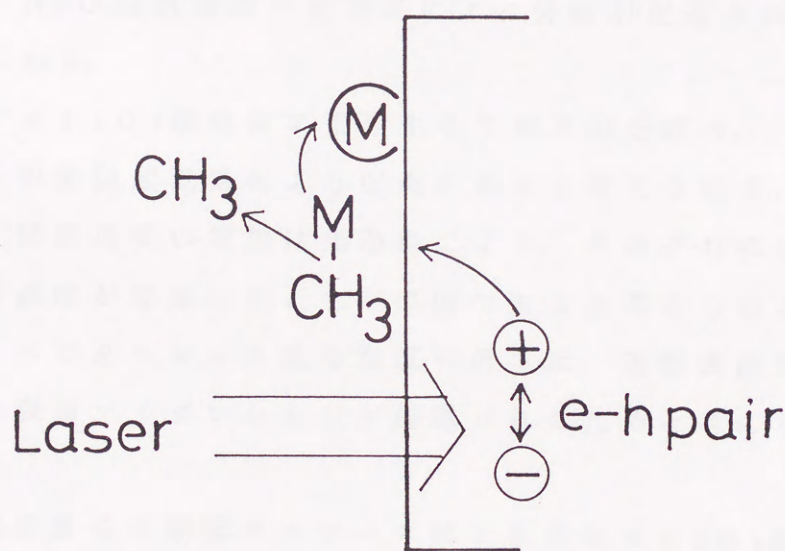


図3-10 光触媒反応



### 3. 4 結言

本章においては、Si 基板上への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の低温形成、成長速度の増加および結晶性の向上を目指して紫外光励起ガスソース MBE 法を用いて成長を行なった。

- (1) ArF エキシマレーザを基板表面に垂直に照射することによりエピタキシャル成長する下限の温度は照射しなかったものに比べ約  $300^\circ\text{C}$  低下し、さらに成長速度は基板温度  $780^\circ\text{C}$  付近で約 3.2 倍速くなった。
- (2)  $\text{N}_2\text{O}$  は気相中で光効果により分解が促進されていると考えられる。
- (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜成長に寄与する TMA の分解は、Si 基板表面での光励起効果により促進されることが考えられる。
- (4) 成長速度の増加は光効果により、それぞれの成長ガスの分解速度が増加したことが原因であると考えられる。
- (5) エピタキシャル成長温度の低下は、基板表面励起効果により表面マイグレーションが促進されたためと考えられる。

この様に紫外光励起ガスソース MBE 法は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜形成に非常に有用な方法であることがわかった。



参考文献

- 1) K. Sawada, M. Ishida, T. Suzuki and T. Nakamura, J. Cryst. Growth, 95 (1989) 494.
- 2) S. M. Bedair, J. K. Whisnant, N. H. Karam, M. A. Tischler and T. Katsuyama, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 174.
- 3) Y. Aoyagi, A. Doi, S. Iwai and S. Nanba, J. Vac. Sci. Technol., B5 (1987) 1460.
- 4) H. Ishikawa, Y. Kawakyu, M. Sasaki and M. Mashita, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2327.
- 5) S. Nishida, T. Shiimoto, A. Yamada, S. Karasawa, M. Konagai and K. Takahashi, Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 79.
- 6) N. Suzuki, C. Anayama, K. Masu, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 1236.
- 7) H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978).
- 8) D. Lubben, T. Motooka, S. Gorbatkin and J. E. Green, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 668.
- 9) K. Inoue, M. Michimori, M. Okamura and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 805.
- 10) Sz. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and Sg. Fujita, J. Cryst. Growth, 93 (1988) 259.
- 11) M. Tsuda, M. Morishita, S. Oikawa and M. Mashita, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L960.



## 第4章 ジシランガスソースを用いたSOIのMBE成長

### 4.1 緒言

第3章まではSi基板上への $Al_2O_3$ 絶縁薄膜のエピタキシャル成長について述べてきたが、さらにSOI (Silicon on Insulator) 構造を形成するためには、この $Al_2O_3/Si$ 基板上にSi薄膜を単結晶に成長させる必要がある。そこで、 $Al_2O_3/Si$ 基板上へのSi薄膜成長の予備実験を兼ねて、ジシラン( $Si_2H_6$ )ガスを用いた分子線エピタキシャル成長法(MBE)によりサファイア(Sapphire:  $\alpha-Al_2O_3$ )基板上へのSiのエピタキシャル成長を行なった結果について本章で述べる。<sup>1)</sup>

サファイア(0001)面(C面)上にSiエピタキシャル膜が成長することが、1964年Manasevit<sup>2)</sup>によって見い出されて以来、SOI (Silicon on Sapphire) に関する種々の研究がなされてきた。SOIを用いた集積回路の主な特徴は、基板が絶縁物であることに起因しており、バルクSiを用いた場合と比較して次のような長所をもつ。

- 1) pn接合面積の大幅な減少による寄生容量の減少および基板配線間の容量の削除によって、高速化を達成する。
- 2) 素子間分離に要する面積の縮小によって高密度化をもたらす。
- 3) MOSトランジスタの基板領域が電氣的に浮いており、バックバイアス効果がない。
- 4) その他CMOS等におけるラッチアップフリー及び耐放射線素子として応用できる。

これらの特徴によって高速化・高密度化をもたらす。基板として



もちいられるサファイア結晶は菱面格子でO原子の六方最密配列のすきまにAl原子が入り、Al原子は、ほとんど等距離の6個のO原子に囲まれている。結晶の面方位は便宜上、六方表示によって記され、この表現でいくと $a_0 = 0.475 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 1.295 \text{ nm}$ となる。MOS用SOS基板としては、一般にR面と言われる $(\bar{1}012)$ 面サファイア基板上に $(100)$ Siをヘテロエピタキシャル成長させたものを用いる。方位関係は図4-1のように<sup>3)</sup>

$$\begin{array}{l} [100] \text{ Si} // [\bar{1}\bar{2}10] \text{ サファイア} \\ [010] \text{ Si} // [10\bar{1}1] \text{ サファイア} \end{array}$$

となり、 $[\bar{1}\bar{2}10]$ ,  $[10\bar{1}1]$ サファイアのAl原子間隔は、それぞれ、 $0.475 \text{ nm}$ ,  $0.520 \text{ nm}$ であり、Al原子配列に沿ってSi原子が配列すると考えられる。これにより、それぞれのミスフィットは、 $13.8\%$ ,  $4.0\%$ と算出される。この格子不整合が後述する問題点の原因の1つと考えられている。一方SOSエピタキシャル成長における問題点として次の三点が挙げられる。

- 1) 基板とSiとの結晶構造、格子定数の相違による格子欠陥の導入。
- 2) 基板とSiとの反応による生成物のSi膜内への導入および格子欠陥形成への影響。
- 3) 基板とSiとの熱膨張係数 (サファイア:  $9.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , Si:  $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) の差により生ずる弾性歪み。

1) に挙げた問題点は先に述べた。次に2) で挙げた問題点について述べる。SOSの成長様式は核成長 (nucleation and growth) であり、核生成→粒子成長→粒子間合体→網目段階→溝と孔構造を経て連続膜が生成される。 $(\bar{1}012)$ サファイア面上の $(001)$



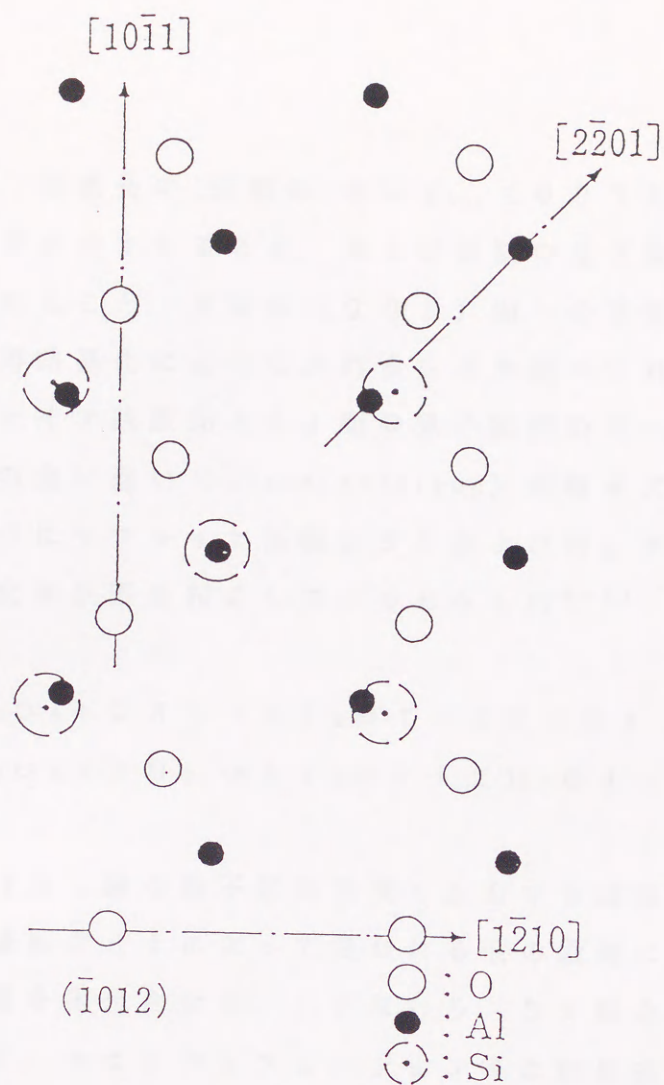


図4-1 SOSエピタキシャル方位関係<sup>3)</sup>

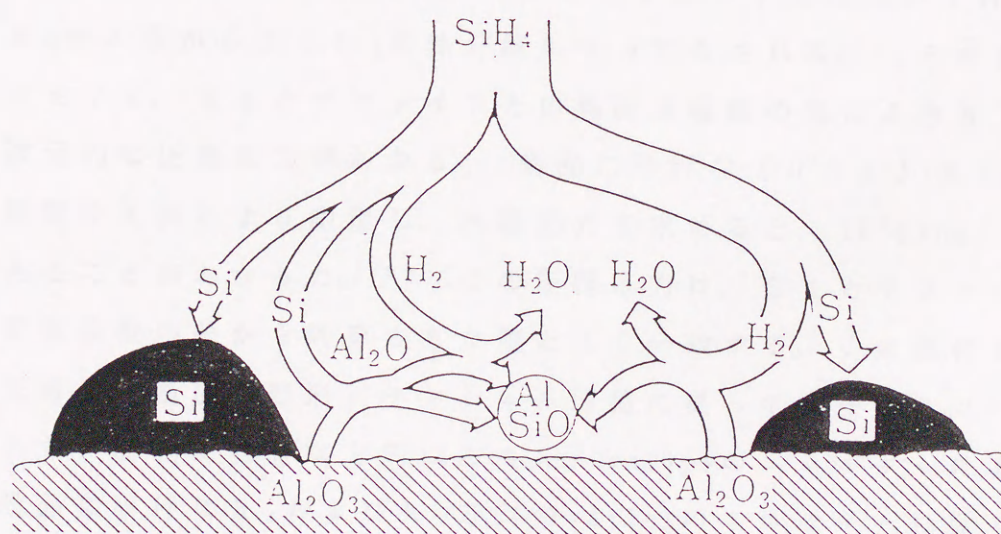


図4-2 SOS成長初期の反応モデル図<sup>8)</sup>



S i 膜の場合、核成長の段階において、(0 0 1) 粒子 以外に (1 1 1) 粒子が含まれること、および初期の粒子間合体によって双晶が導入されること、さらに(0 0 1) 面への方位統一は粒子間合体における再結晶化によりなされることが調べられている。<sup>4)</sup>このようにサファイア基板面とS i 面の原子配列の不一致によるS i 粒子間の方位の食い違い(misonientation)が格子欠陥導入の原因となる。さらにサファイア基板とS i およびH<sub>2</sub> ガスが成長時に次式のような化学反応を起こしていると考えられる<sup>5-7)</sup>



これらの反応はS i 膜の格子欠陥密度を左右する成長段階、すなわちサファイア基板がS i によって覆われる前の段階において活発におこり膜の性質を劣化させる。すなわち、S i 膜中へのAlのオートドーピング、アウトディフュージョン等の結晶成長にとっての問題が生じる。そのモデルを図4-2に示す。<sup>8)</sup> 3) に上げた熱膨張係数差による歪の問題もS O Sのみならずヘテロ接合系全般に言える。S O Sの成長は、900~1000℃においてH<sub>2</sub>-S i H<sub>4</sub>ガス系からS i H<sub>4</sub>の熱分解によってなされる。そのため、室温において、S i とサファイアとの熱膨張係数の差によりS i 膜に二次元的な圧縮応力がかかる。膜面に平行な(0 0 1) S i 面の格子間隔をX線により測定し、圧縮応力を求めると、10<sup>9</sup>dyne/cm<sup>2</sup>台であることがわかった。<sup>9)</sup> この圧縮応力は、S i とサファイアの熱膨張係数の差から計算された値とよく一致する。この歪により、S i 伝導帯の構造が変形ポテンシャル理論に従って変化する。<sup>10)</sup> すなわち、膜面に垂直な方向にあるk<sub>z</sub> valleyのエネルギーは高くなり膜面に平行なk<sub>x</sub>およびk<sub>y</sub>方向のvalleyのエネルギーは低くなる。これによってk<sub>z</sub> valleyの電子はk<sub>x</sub>およびk<sub>y</sub> valleyに遷移する。このことは電子の平均の有効質量の増加とそれに伴うキャリ



ア移動度の減少をもたらす。以上の様にさまざまな問題点が存在し、SOS基板を用い高速化デバイスを実現する上で、解決しなくてはならない。

以上の問題点を抑制するため、成長初期段階での界面反応を抑制するため、気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) では成長条件の最適化を図られた。<sup>11,12)</sup> 950℃近辺の基板温度で成長させたSOS膜のHall移動度は最大を示し、また成長速度と電子の移動度の関係は、成長速度の増加と共に移動度が増加するという傾向をもっており、 $1.8 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上では一定の値を示すという報告がある。<sup>11)</sup> さらにCullenら<sup>13)</sup>は成長初期段階のみ早い成長速度で成長させるバースト法をもちいた。この方法は、成長開始後瞬間的に成長速度を上げ ( $5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上)、その後は定常状態 ( $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ ) でガスを流すというものであり、この方法によって得られた膜と通常の膜 ( $2 \mu\text{m}/\text{min}$ ) を比較し、前者の方が良好な結晶であることが報告されている。

さらにIshidaらは<sup>14-17)</sup>、非晶質バッファ層を用いた方法を提案している。この方法は、まず第一のプロセスとしてCVD法でSiを成長させる前に、成長中のSiとサファイアの反応を抑えるために、非常に薄い非晶質Si膜をサファイア基板上にスパッタリング法で堆積させる。第2のプロセスとして、非晶質Siのついたサファイア基板を成長温度に昇温して、CVD法で成長させるという方法である。この方法の特徴は、成長したSi膜の平坦性がよいこと、成長温度依存性がないこと、また基板からのAlのオートドーピングが少ないことが知られている。また第1段階のプロセスにスパッタ法の代わりに紫外光堆積法を用いて、1~2原子層のバッファ層を堆積した後、同様な成長を行なった場合でも同様な効果が得られている。<sup>17)</sup> その他減圧気相成長法 (LP-CVD)<sup>18)</sup>、二重固相成長法<sup>19)</sup>、等々の成長法が提案されている。特にここでは、本研究に関係する分子線エピタキシーによる方法についての研究の状況について述べる。以前より、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torr台



での Si の真空蒸着法による SiO<sub>2</sub> 成長の報告はある。<sup>20,21)</sup> 近年、真空技術の発達により、 $10^{-9}$  Torr 以上の超高温真空中での SiO<sub>2</sub> の MBE 成長が行なわれている。J. C. Bean<sup>22)</sup> は、サファイア R 面上への Si の MBE 成長を試みており、原料ソースとして多結晶 Si の固体源を電子銃により加熱を行ない、 $5 \text{ \AA} / \text{sec}$  の成長速度で成長を行なっている。エピタキシャル Si 薄膜は、基板温度  $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  の範囲で得られ、成長初期での Si 核の合体は  $500 \text{ \AA}$  で起こり、 $2000 \text{ \AA}$  で平坦化されるという結果を得ている。Narusawa<sup>23)</sup> らは、同方法を用い Si 分子線のイオン化することにより、エピタキシャル成長温度が低下することを報告している。

本章では、エピタキシャル成長温度の低温化を図るために、そして、スループットの向上装置の簡便化を指向し、ジシランガスソースを用いた MBE 法により、SiO<sub>2</sub> 成長を行なった結果を述べる。低温化を実現することは、先に述べた成長初期段階でのサファイア基板と Si の反応を抑えることが予想され、成長膜内に残留する圧縮歪も軽減できることが期待できる。さらに極薄膜 ( $< 1000 \text{ \AA}$ ) の Si 膜を結晶性良く平坦にサファイア基板上へ成長させることができる様になれば、薄膜トランジスタへの応用も期待できる。<sup>24-26)</sup>



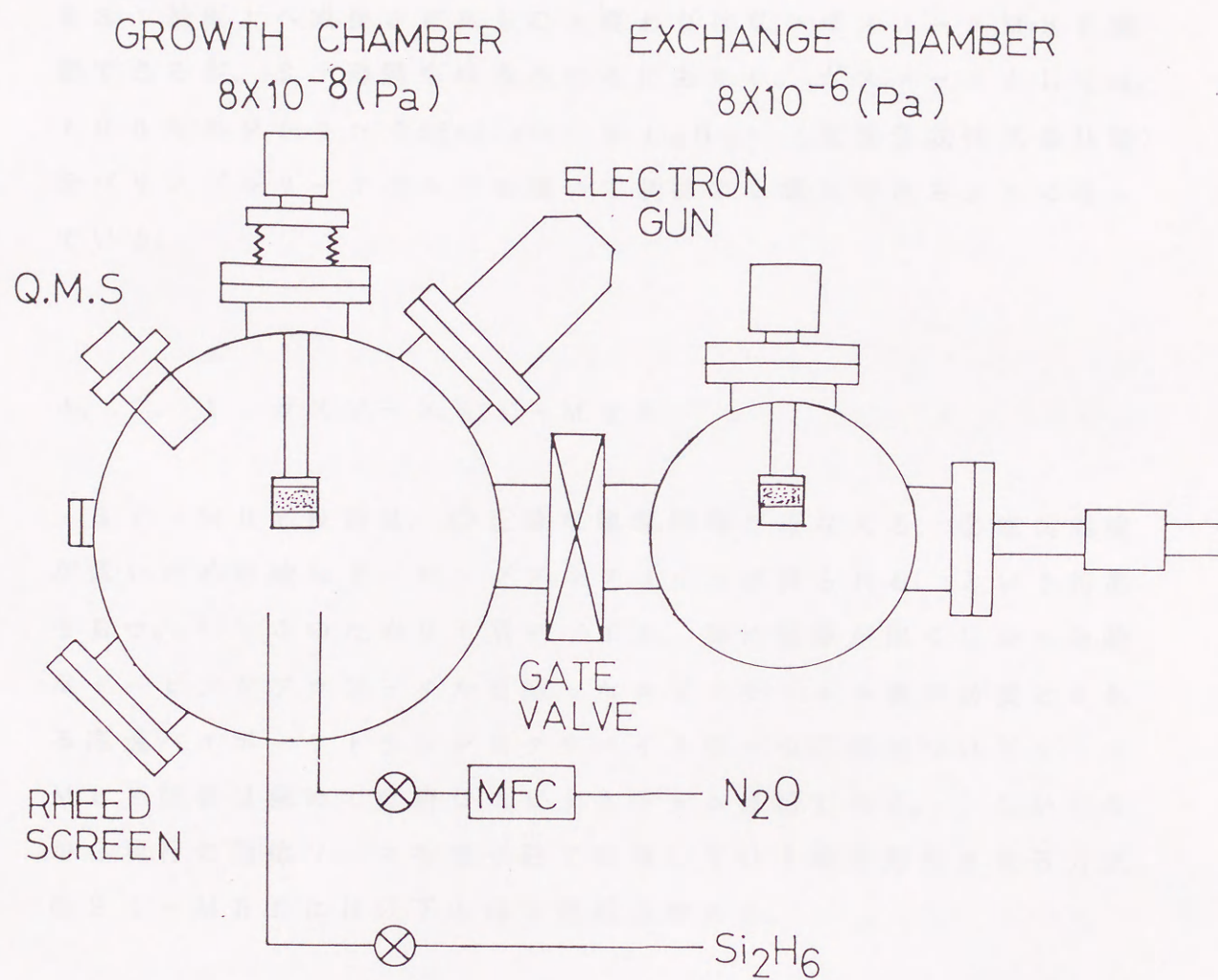


図 4 - 3 ジシランガスソース MBE 装置



#### 4. 2 成長方法及び実験条件

実験装置の概略を図4-3に示す。基本的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜をSi基板上へ成長させたものと変わりはないガスソースMBE装置であるが、Si薄膜を成長させるにあたり、ガスソースとしては、100%のジシラン (disilane:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) (東亜合成株式会社製) をバリアブルリークバルブを用いて制御よく導入できるようになっている。

##### 4. 2. 1 ガスソースSi-MBE

Si-MBE技術は、①正確な膜厚制御が行なえる、②成長温度が低いため急峻なドーピングプロファイルが得られる、という特徴をもつ。<sup>27)</sup> このためSi系デバイス、特に膜厚が薄くしかも急峻なドーピングプロファイルを持ったエピタキシャル膜が必要とされる高速バイポーラトランジスタデバイス等への応用についてSi-MBE技術は極めて有望なエピタキシャル技術である。しかしながら現行の固体ソースを電子銃で加熱して分子線を発生させる方式のSi-MBEには以下の様な問題点がある。

- 1) スループットの悪さ
- 2) ステッピング欠陥の発生
- 3) 選択成長が不可能

現在の固体ソースを用いたSi-MBEでは、固体Siソースを使い尽くした時には、成長室の真空チャンバーを開けて新たにソースを挿てんし、再び高真空に排気しなければならない。このためには2~3日程度の時間を要しMBEのスループットを悪いものになっている。更に固体ソースを電子銃で加熱した場合、使用していく



間に電子ビームによって掘れた穴の形状が変化していくためにビームフラックスの分布が変化していくといった問題がある。固体ソース Si-MBE ではスピットティング欠陥がエピタキシャル成長した膜に現れるといった問題点もある。エピタキシャル成長した膜表面でのスピットティング欠陥密度は  $10^2 \text{ cm}^{-2}$  程度、大きさは数  $\mu\text{m}$  であり、これは将来超 LSI 等に应用する場合に障害となると考えられる。この原因については確定的な結論はでていないが、ソースがメルト状態にあることに関係していることが指摘されている。<sup>28)</sup>

Si-MBE 技術をさらに発展させるためには、従来の Si-MBE 技術の利点を保ちつつさらにこの問題点を克服するような新しい Si-MBE 技術が必要となっている。これがガスソース Si-MBE である。<sup>29,30)</sup> ガスソース Si-MBE ではソースガスはチャンバー外のガスボンベから供給される。従ってソースを使い尽くした場合にも成長室の超高真空を破ることなく外のガスボンベの交換で対応できる。このため従来の固体ソース Si-MBE におけるソースの交換に伴うスループットの低下が起らない。また、ソースをガスに代えることによって、ステッピング欠陥の発生要因がなくなり、この欠陥をゼロに抑えることができる。<sup>28)</sup> ガスソース Si-MBE ではソースガスにはガス分子中に Si 原子を含むシラン系ガスを用いるが、これが Si のエピタキシャル成長に寄与するためには、表面でガス分子が解離吸着する過程が重要である。表面で解離吸着が起る場合シリコン表面の化学的に活性なダングリングボンドが何等かの形で関与していると考えられ、ダングリングボンドの無い様な酸化膜、金属膜のパターンを持った Si 基板上への Si 露出部にのみ選択的に Si をエピタキシャル成長させることが可能である。<sup>29)</sup> また Hirayama らはジシランガスをシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスに代えて成長を行なうことにより、より低温でしかも高い成膜速度を得ている。<sup>30)</sup> さらに Hirose らは、ガスソース Si-MBE 成長のメカニズムを検討しており、ガスソース S



i-MBE 成長において成長速度の活性化エネルギーが 500℃ 近傍を境に高温側、低温側で 2 種類存在していることを見い出している。<sup>31)</sup> さらに低温側の成長を律速しているものは Si 膜表面からの H 原子の脱離であり、高温側のそれを律速しているのは、シラン分子の分解であると述べている。

このようにガスソースを用いた Si の MBE 成長は、非常に有望な方法であると考えられ、さらに研究がすすめられることが望まれる。

#### 4. 2. 2 ジシランガス

ジシランはモノシランと同じシリコンの水素化ガスで、1980 年に IBM のスコットがアモルファスシリコンの成膜スピードがモノシランに比較して 5 ~ 20 倍速いと報告して以来、モノシランに替る次世代の原料ガスとして期待されている。また、ジシランはアモルファスシリコン膜の原料として太陽電池、感光体ドラム、薄膜トランジスタ等に利用されるだけでなく、半導体のエピタキシャル成長、酸化膜、窒化膜の原料ガスとしても、成膜速度の増加と低温処理化が見込まれる。

ジシランは非腐食性の、無色透明な不快臭をもつ毒性のあるガスで、空気に触れると自然発火する。その代表的な物理的性質を表 4-1 に示す。<sup>32)</sup>



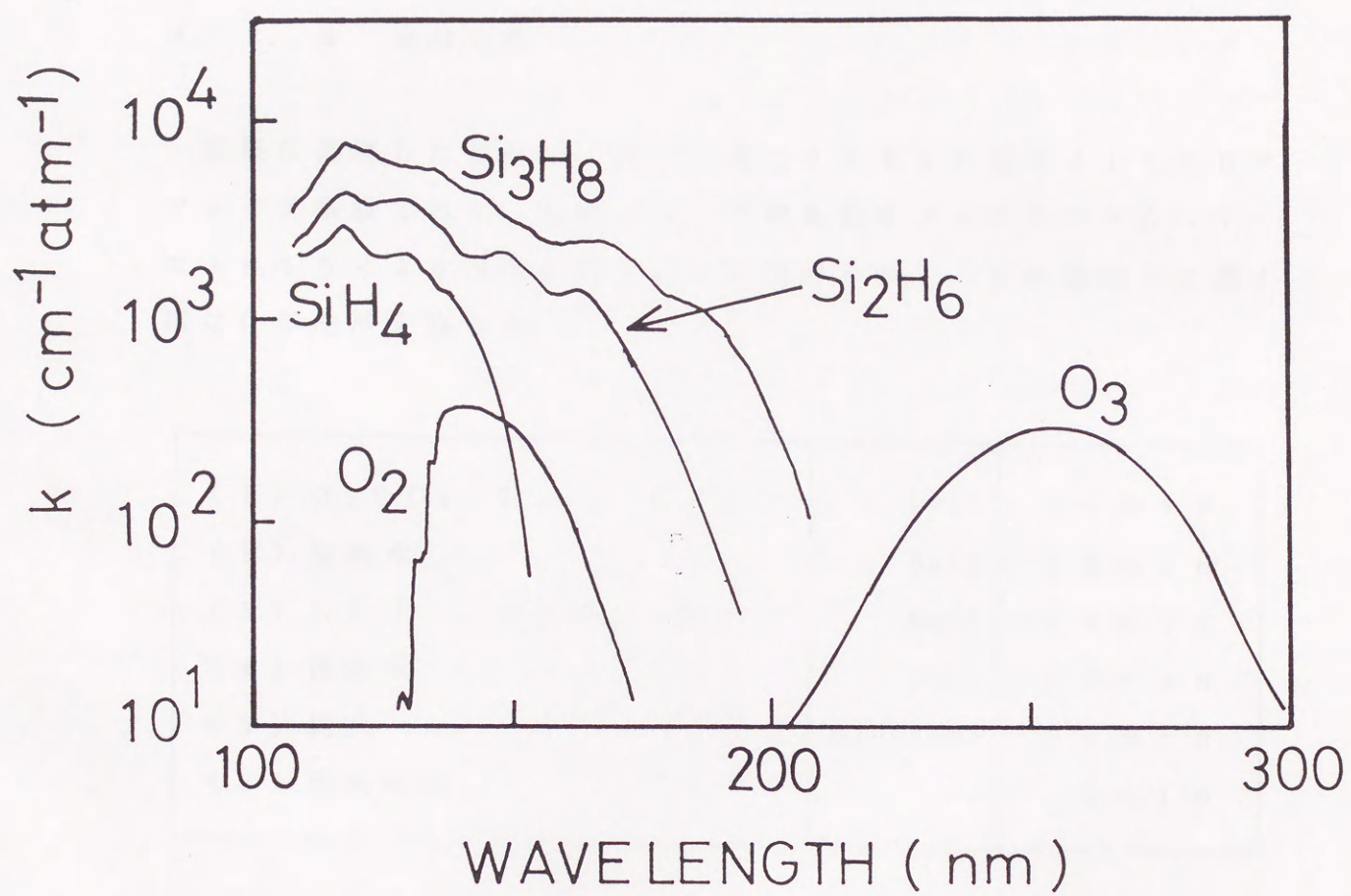


図 4 - 4 ジシランの光吸収特性<sup>32)</sup>



ンは紫外部（200nm以下）に吸収があり、Hgランプ、ArFエキシマレーザ等により分解をさせることができ、光CVDなどに利用できる。<sup>34)</sup> その他Ⅲ-V化合物半導体への不純物のドーピングガスとしても用い、良効な結果が報告されている。

#### 4. 2. 3 実験方法

実験に使用した基板は、京セラ製（0112）面の3inchサファイア基板であり、実際には、その基板をダイヤモンドカッターにより15×20mmに切り出して使用した。その後以下に話す様な化学洗浄を施した。

(1) $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$	boil	10 min
(2) 温純水	boil	10 min
(3) $HCl : HNO_3 = 3 : 1$	boil	10 min
(4) 温純水	boil	10 min
(5) 純水	overflow	10 min
(6) 回転乾燥		1 min

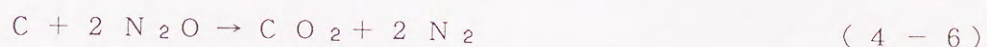
この処理により、基板表面の有機物および軽金属の除去を行ない、さらに（3）での行程の王水による軽いエッチングの後に試料交換チャンバーにセットした。

試料交換チャンバーは、ターボ分子ポンプ（Balzers社，TPU40）とそのバックをロータリーポンプ（Alcatel社，2008AC）を用いて排気を行なっている。真空度が $7 \times 10^{-5}$  Pa以下になった後サファイア基板はトランスファーロッドを用いて、成長チャンバーに移動する。この成長チャンバーは、ケミカルタイプのターボ



分子ポンプ (Balzers社, T P U 1 7 0 Plasma) を用いており、そのバックをロータリーポンプ (Balzers社, D U O - 0 1 6 B), チタンサブメーションポンプ (日電アネルバ社, 9 5 6 - 7 0 1 5), イオンポンプ (9 1 2 - 7 0 2 0) を用いて排気が行なわれ、 $3 \times 10^{-8}$  Pa の真空度を維持することが可能である。サファイア基板は、マニピレータ (Hantinton社, P M - 6 0 0) に装着され、その位置は任意に可変できる。サファイア基板は、短冊状のモリブデンヒータにより抵抗加熱され、基板温度は室温から  $1000^{\circ}\text{C}$  の範囲を再現性よくコントロールすることができる。

基板を成長チャンバーにセットし、真空度が回復した後にサファイア表面の炭素を除去するため、 $\text{N}_2\text{O}$  (昭和電工, 純度 99.999%) ガスを用いた表面クリーニングを行なう。化学洗浄を行なった基板の表面上には、少量の炭素以外の汚染は、認められないことが X P S (V G 社, Clam 1 0 0 : X-ray-Photo emission Spectroscopy) により確かめられている。 $\text{N}_2\text{O}$  を用いた表面クリーニングの概念図を図 4 - 5 に示す。基板温度を  $750^{\circ}\text{C}$  まで昇温させた後に  $\text{N}_2\text{O}$  ガスビームを基板表面に吹き付けると、基板表面の炭素原子は  $\text{N}_2\text{O}$  の熱解離により生成した O 原子と反応して、基板表面から揮発性の分子 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) となって脱離すると考えられる。



基板表面がクリーニングされた後、所定の基板温度に設定し、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  のガスビームを基板表面に吹き付ける。そのときの背圧は  $5 \times 10^{-3}$  Pa 一定で行ない、エピタキシャル成長は基板温度  $550 - 800^{\circ}\text{C}$  で行なった。表 4 - 2 に成長条件をまとめて示す。



表 4 - 2      S O S 成 長 条 件

基 板	( 0 1 $\bar{1}$ 2 ) サ フ ァ イ ア 基 板
N <sub>2</sub> O ク リ ー ニ ン グ	
N <sub>2</sub> O flow rate	1 s c c m
基 板 温 度	7 5 0 °C
ク リ ー ニ ン グ 時 間	3 0 m i n
S i 膜 エ ピ タ キ シ ャ ル 成 長	
成 長 温 度	5 5 0 - 8 0 0 °C
S i <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 圧 力	5 × 1 0 <sup>-3</sup> P a
成 長 時 間	3 - 3 0 m i n
成 長 速 度	5 0 - 2 0 0 Å / m i n

サフアイア基板上に成長した S i 薄膜は、in-situ R H E E D ( 反 射 高 エ ネ ル ギ ー 電 子 線 回 折 , Reffaction High Energy Electron Diffraction) , X 線 回 折 , S I M S ( Secondary Ion Micro Spectrometer: 2 次 イ オ ン 質 量 分 析 法 ) , お よ び サ ン プ ル の 表 面 は レ プ リ カ 法 に よ り 作 製 し た も の を T E M ( 透 過 電 子 顕 微 鏡 : Transmission Electron Microscopy) に よ り 観 察 し て 評 価 を 行 な っ た。



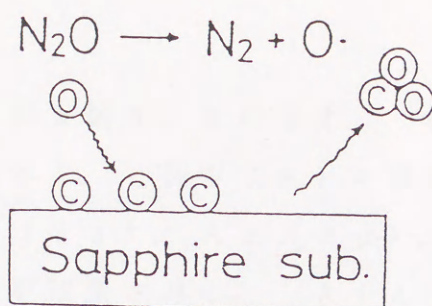


図4-5  $\text{N}_2\text{O}$ による表面クリーニングの概念図

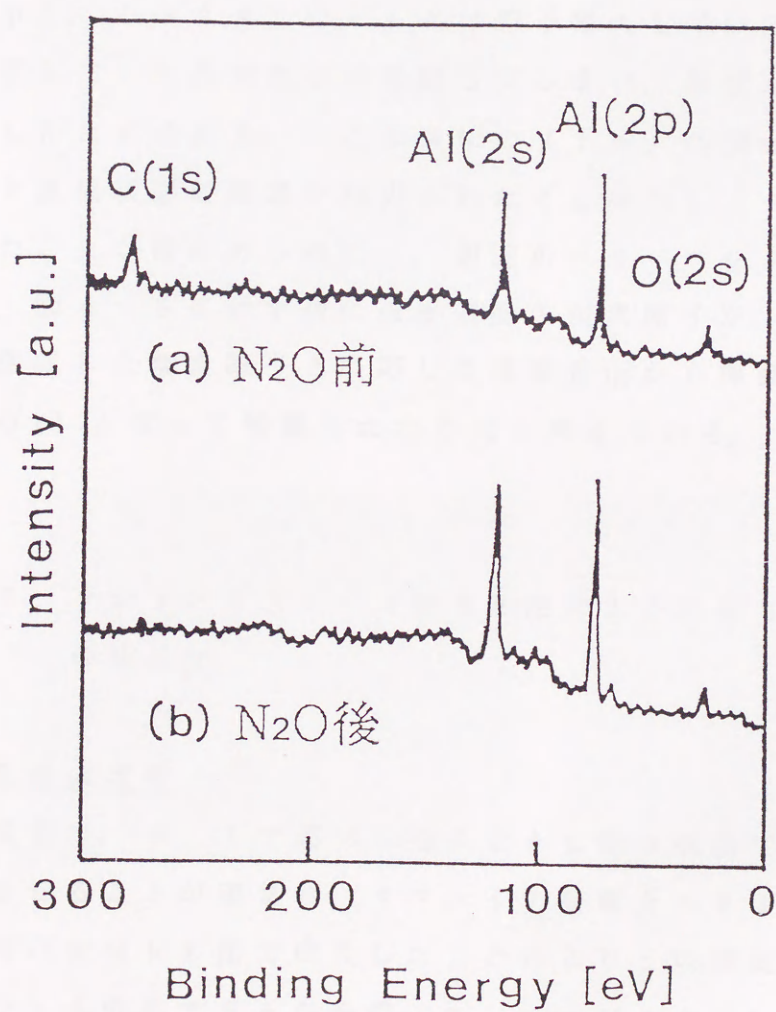


図4-6  $\text{N}_2\text{O}$ クリーニング前後のXPSスペクトル



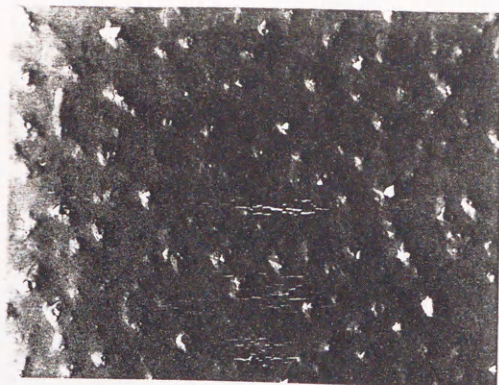
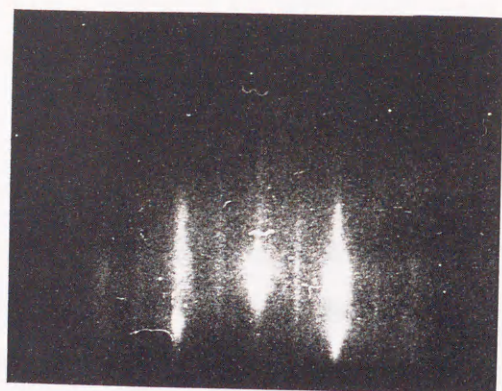
前後の X P S の波形を図 4 - 6 に示す。横軸は結合エネルギー、縦軸は信号強度である。図中 ( a ) の波形は  $N_2O$  クリーニングまえのもので、A 1 ( 2 s ) , A 1 ( 2 p ) , O ( 2 s ) および C ( 1 s ) のピークが観察される。A 1 と O のピークはサファイア基板によるものであり、C ( 1 s ) のピークは基板の化学洗浄後、チャンバーにセットするまでに吸着した炭素原子によるものだと考えられる。図中 ( b ) の波形は、 $N_2O$  のクリーニングを行った後のものである。C ( 1 s ) のピークは消滅し、また A 1 ( 2 s ) , A 1 ( 2 p ) , O ( 2 s ) のピークは若干増大している。これは表面に存在していた炭素原子が脱離してしまい、基板からの信号強度が増加したためである。この様に C ( 1 s ) が消滅したことはサファイア基板表面の炭素が除去されたことを示し、クリーニングが行われたことが確かめられた。表面のクリーニングが行われた素過程は、図 4 - 5 に示す様に基板表面の炭素原子が、 $N_2O$  の熱解離により生成した酸素原子と反応して基板表面から揮発性の分子 ( C O , C O <sub>2</sub> ) となって脱離したためだと考えている。

#### 4. 3. 2 ジシランガスソース M B E 法により成長した S O S 膜の結晶性

##### a. 基板温度依存性

S O S 成長は、4. 1 で述べた様にできる限り低温でエピタキシャル成長させることが望まれ、サファイア基板上へ S i 膜をジシランガスを用いた M B E 法で成長したことによりどの程度まで低温でエピタキシャル成長できるかを調べた。エピタキシャル成長は表 4 - 2 に示した条件で行なった。図 4 - 7 に基板温度を変化させて S i 薄膜を成長させたときの R H E E D 像および表面のレプリカ写真を示す。基板温度 7 0 0 ° C で成長した S i 膜の 9 0 0 Å の R H E E D 像は、ストリークに延びておりさらに 2 × 1 の超構造によ

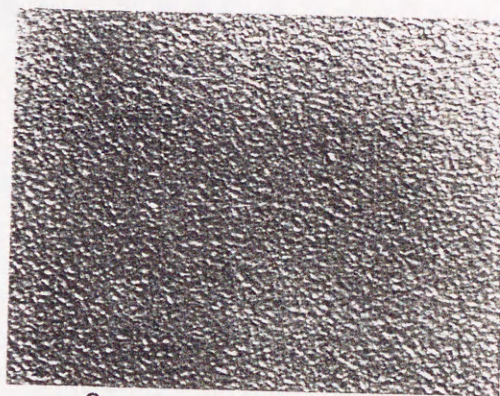
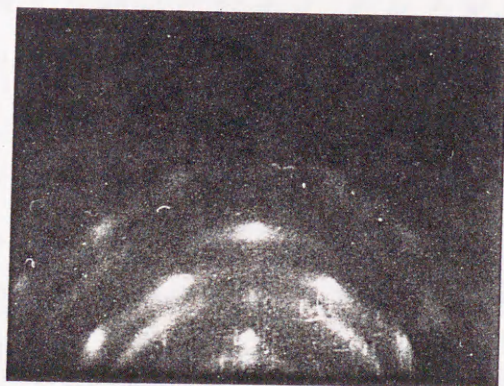




700 °C 900 Å



600 °C 1100 Å



550 °C 600 Å 1 μm

図4-7 SiO<sub>2</sub>膜の基板温度依存性



るストリークパターンも観察されており、双晶によるエキストラスポットはみられない。また、このSi膜の表面をレプリカ法により観察すると、膜の表面は良好な平坦性を示していることがわかる。

しかしながら所々にSiの島が合体した後、平坦化が遅れている部分が観察できる。以上の様に基板温度が700℃で成長したSiO<sub>2</sub>膜は、平坦性がよく、しかも双晶のない良好な結晶性を有していることがわかる。基板温度600℃で成長した1100ÅのSiO<sub>2</sub>のRHEED像は、スポットパターンを示しており双晶が存在していることを示すツインスポットも観察される。このことは、700℃で成長したSi膜に比較して原子レベルで表面が乱れており、しかも表面まで双晶が存在していることを示している。表面レプリカ写真によればこの膜の平坦性は700℃で成長したものに比べて全体的に凹凸が激しく数々のSiの島の合体の後が観察される。また、RHEED像をさらに細かく観察すると、それぞれの回折点は斜め下方向へ尾を引いているのがわかる。このストリークを解析すると図4-8に示す様に考えることができる。RHEED写真より回折点の尾は垂直方向より右、左共に26度の角度の広がりをもって延びているが、図4-8よりこの方向は、Si[311]方向に相当していることがわかる。このことは600℃で成長した膜には、Si(311)面のファセットが存在していることを示しており、レプリカ写真にみる凹凸の側面は(311)面になっているのではないかと考察する。なお、700℃で成長した膜のRHEED写真のメインは垂直方向のストリークであるが、微かにそのストリークが回折点で広がっているのがわかる。これはその膜のレプリカ写真の凹凸がSi(811)面であることを同様に示している。しかしながら600℃で成長したSi膜は、表面は乱れているが、RHEED像がスポットパターンを示していることより、サファイア基板上にエピタキシャルに成長しているといえる。基板温度を550℃まで低下させたRHEED像は、スポットパターンとリングパターンが混在している。このことは基板温



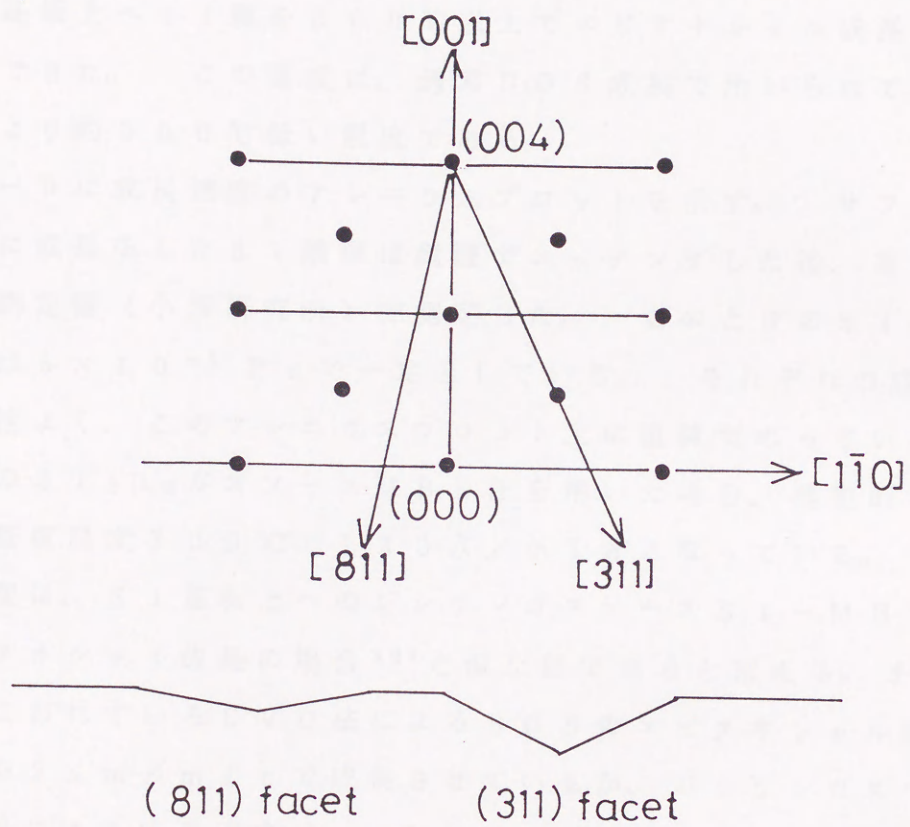


図4-8 RHEED像からのファセット面の考察



度  $550^{\circ}\text{C}$  では、サファイア基板上に  $\text{Si}$  膜は単結晶に成長せず、多結晶になってしまったことを示している。レプリカ写真においても、小さな微結晶が様々な方向を向いていることがわかる。以上の様にジシランを用いたガスソース  $\text{Si-MBE}$  法を用いてサファイア基板上へ  $\text{Si}$  膜を  $600^{\circ}\text{C}$  以上でエピタキシャル成長させることができた。この温度は、通常  $\text{SiO}_2$  成長で用いられている  $\text{CVD}$  法より約  $300^{\circ}\text{C}$  低い温度である。

図 4-9 に成長速度のアレニウスプロットを示す。サファイア基板上に成長をした  $\text{Si}$  膜厚は硝酸でエッチングした後、高精度薄膜段差測定器（小坂研究所）で測定した。このときの  $\text{Si}_2\text{H}_6$  のガス圧は  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  で一定としている。それぞれの成長速度は再現性よく、このアレニウスプロット上に直線でのっている。 $\text{SiO}_2$  の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスソース  $\text{MBE}$  法を用いた場合、典型的な成長速度は基板温度  $700^{\circ}\text{C}$  で  $120 \text{ \AA/min}$  となっている。この成長速度は、 $\text{Si}$  基板上へのジシランガスソース  $\text{Si-MBE}$  のホモエピタキシャル成長の場合<sup>30)</sup>と似た値であると言える。また一般的に行なわれている  $\text{CVD}$  法による  $\text{SiO}_2$  のエピタキシャル成長は、 $\text{Si}$  膜を  $2 \mu\text{m/min}$  で成長させているが、ジシランガスソース  $\text{MBE}$  法による成長速度は、 $\text{CVD}$  法によるものの約  $1/200$  と非常に遅いことがわかる。このことは、非常に薄い  $\text{SiO}_2$  膜（ $< 1000 \text{ \AA}$ ）を得る場合、その  $\text{Si}$  膜厚の制御性および再現性を上げるのに大変有利な点であると考えられる。但し  $\text{CVD}$  法において成長速度を遅くすることはサファイア界面からの  $\text{Al}$  原子のアウトディフュージョン、オートドピングの原因および結晶平坦性の悪化の原因であり、これについての検討をする必要があるこのことについては後述する。非常に薄い  $\text{SiO}_2$  膜を結晶性、平坦性よく得ることができれば、高移動度、サブスレッショルドの傾きの改善およびホットエレクトロンの影響の低減が期待される極薄膜  $\text{SiOI}$  トランジスタを作製することができると考えている。

図 4-9 に示したアレニウスプロットから、成長速度の活性化エ



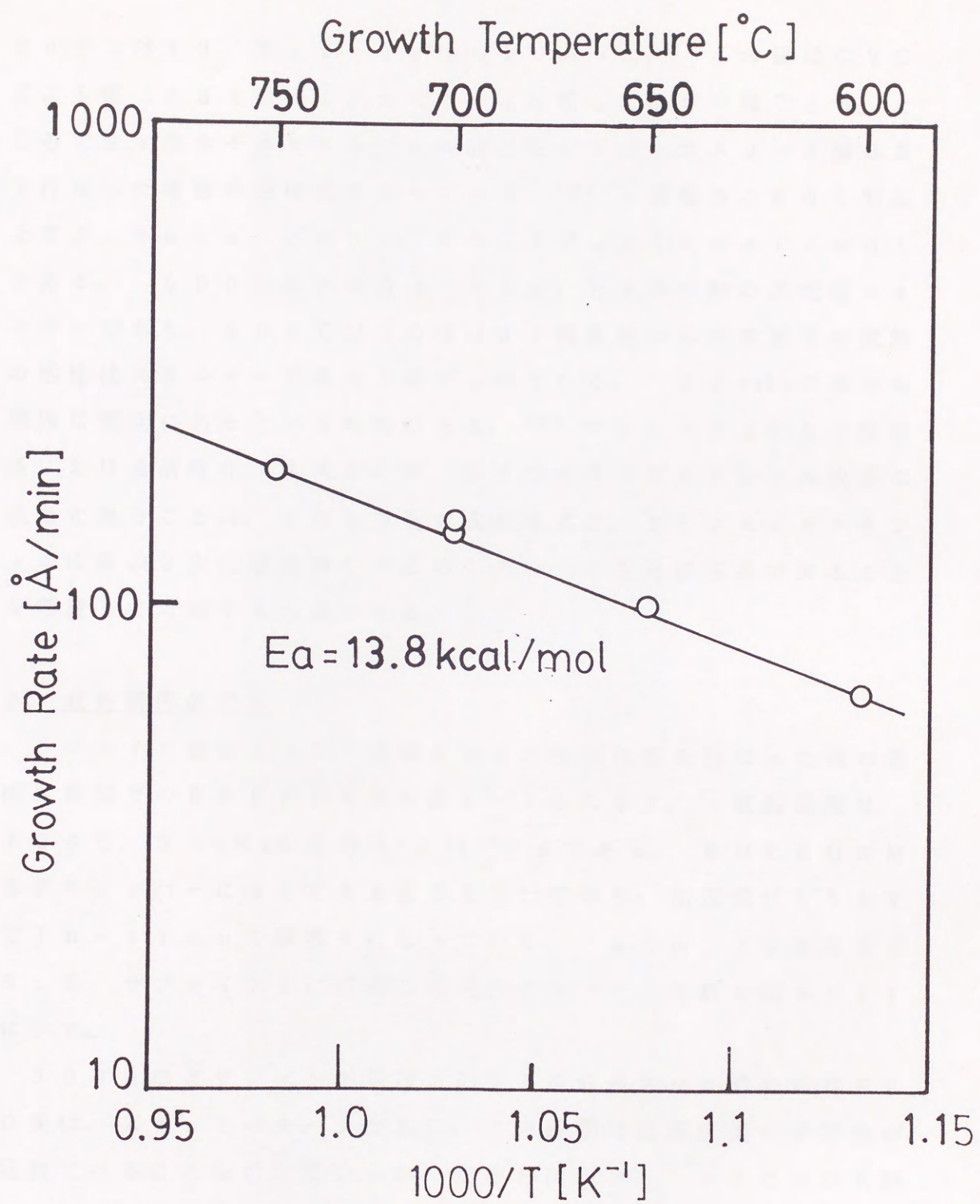


図4-7 SiO<sub>2</sub>膜の基板温度依存性



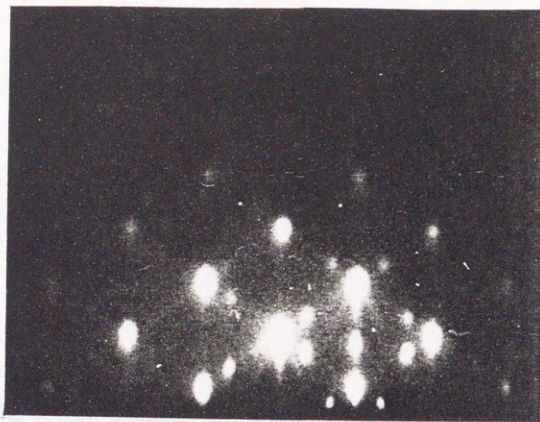
エネルギーは  $13.8 \text{ kcal/mol}$  であった。この値は CVD による値 ( $35 \text{ kcal/mol}$ ) に比較して小さい値である。ところで Si のホモエピタキシャル成長を  $\text{SiH}_4$  ガスソース MBE で行なった場合の活性化エネルギーは、<sup>38)</sup> 2 種類あり  $600^\circ\text{C}$  以上で  $3.6 \text{ kcal/mol}$ 、それ以下では  $21 \text{ kcal/mol}$  である。 $600^\circ\text{C}$  以上の値は、 $\text{SiH}_4$  分子の分解の活性化エネルギーであり、 $600^\circ\text{C}$  以下の値は Si 膜表面から水素原子の脱離の活性化エネルギーであると考えられている。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の場合も同様な傾向にあるという報告がある。<sup>38)</sup> サファイア上の Si 膜成長における活性化エネルギーが、Si のホモエピタキシャル成長の場合と違うことは、SOS 成長の成長様式が、Si ホモエピタキシャル成長の 2 次元層成長であるのと違い、3 次元核成長であることを考慮して考察する必要がある。

#### b. 成長膜厚依存性

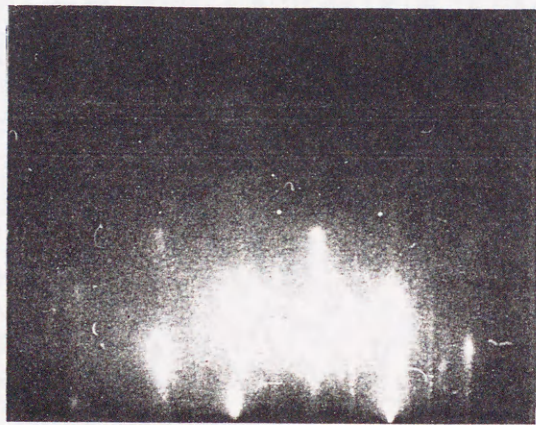
サファイア基板上へ Si 薄膜を MBE 法で成長を行なった時の各成長段階での RHEED 写真を図 4-10 に示す。成長温度は  $700^\circ\text{C}$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の圧力は  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  である。RHEED は MBE チャンバーに備えてあるものを用いており、加速電圧  $15 \text{ kV}$  で *in-situ* で観察を行なっている。さらに、 $300 \text{ \AA}$  ほど Si をサファイア上に成長した場合のレプリカ写真を図 4-11 に示す。

$300 \text{ \AA}$  ほどサファイア基板上に Si を成長させた時の RHEED 像は、スポットパターンであり、この段階では膜表面の平坦性が乱れていることを示しているが、垂直方向ヘストリークの伸びも観察されている。また  $[311]$  方向への回折点の尾も見られており、 $(311)$  面ファセットの形成も確認できる。さらにツインスポットも明確に存在しており、この段階ではまだ双晶が膜表面に現れている。ところが、図 4-11 に示したレプリカ写真によると、サファイア基板上での Si の島はすでに合体しており網目段階

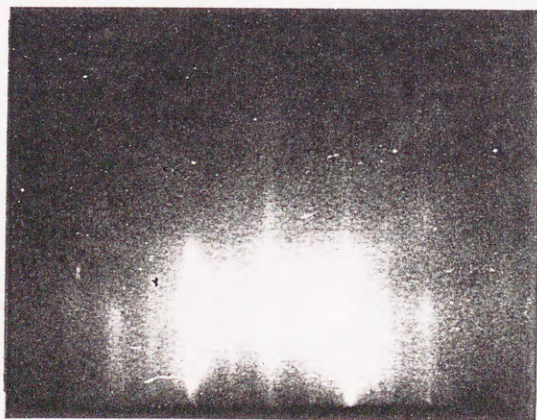




300 Å



600 Å



900 Å

図4-10 SOS結晶性の成長膜厚依存性





図4-11 SOSレプリカ 膜厚, 300 Å

0.5 μm



を経て溝と孔構造へ移る所だと考えられる。現在まで報告されたもっとも早いSOSの核の合体が生じる膜厚は500 Åであるが<sup>27)</sup>本研究では300 Åですでに核の合体が確認され、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスソースMBE法がSOS成長に適していると考えられる所である。早い段階でサファイア基板をSiが覆うということは、それ以後、Siとサファイア基板の反応がなくなるばかりではなく、より薄い膜厚でのSOS膜の平坦化が実現できるという様々な長所を生み出す。

Si膜を600 Åほど成長させると、RHEED像は300 Åのそれに比較して垂直方向へのストリークの強度が増し、回折点はそのストリークで結ばれている。さらに2×1の超構造も見られ表面の平坦化もすすんでいると考えられる。しかしながら、[311]方向の回折点からの尾も見られており、さらに[811]方向へのストリークも確認され、平坦性の回復がみられている。300 Åの段階では明確に見えていたツインスポットもこの段階ではかすかに残ってはいるもののほとんど見られず、双晶は600 Å程度成長させると優先方位の結晶に埋もれてしまい表面に現れなくなってしまうことを示している。

900 ÅまでSi膜をサファイア基板上に成長させると、RHEED像の回折点はストリークに延び、それぞれの回折点は垂直方向につながり区別できなくなる。さらに2×1の超構造も明確に確かめられる。このことからサファイア成長したSi膜は900 Å程度で平坦化に至ったと考えられる。現在まで報告された最も早い平坦化の起こる膜厚が2000 Åという報告<sup>27)</sup>より、本研究では半分以下で平坦性の良好なSOS膜を得ることができた。この早い平坦化の原因は、第1に早い段階でSi島の合体が行なわれたということにあると言える。このことはサファイア基板とSi原子の界面での反応を早い段階で終らせたばかりでなく、Siの島と島の合体の跡である溝の深さが浅いことを示し、そのため早くその平坦性を回復できたと考えられる。第2に超高真空中で、しかも低



温で サファイア表面を 清浄にすることができたため、S O S の成長初期段階での S i 粒子形成において S i ( 0 0 1 ) 粒子以外の ( 0 1 1 ) , ( 1 1 1 ) 粒子等の発生を極力抑えることができ、双晶等の欠陥の導入を少なくすることができたことが掲げられる。

S i ( 0 0 1 ) 粒子以外の粒子が生じることは、初期の粒子間合体時に双晶を導入する大きな要因となっている。

以上の様にジシランガスソース M B E 成長法を用いることで、サファイア基板上の S i 成長は、早い段階での S i 核の合体および平坦化が実現できた。このことは極薄膜 S O I トランジスタおよび新しいデバイスを作る上で有用なことであるが、さらに進めて 3 次元核成長である S O S の結晶成長の様式を 2 次元層成長に近い様式に変えることは、これからの研究に残された課題といえる。

#### c. X 線回折による結晶の評価

これまで R H E E D により S i 膜の結晶を評価してきたが、さらに詳しく評価するため X 線ディフラクトメータで評価した。R H E E D による評価は 1 次近似的なもので約 1 0 0 Å 程度の領域しか見ておらず、さらに詳しい評価が必要である。

半導体エピタキシャル成長層の結晶性の評価方法としては、X 線回折法が非常に有効であり幅広く応用されている。X 線の結晶による回折条件はブラッグの法則により

$$2 d \sin \theta = \lambda \quad (4-7)$$

で表される。ここで  $\lambda$  は入射 X 線波長、 $d$  は格子面間隔、 $\theta$  は回折角である。X 線回折法では結晶からの回折強度曲線（ロッキングカーブ）、すなわち回折 X 線強度の角度依存性が基本的な測定量となる。回折曲線には、回折角度、半値幅、回折強度を通してそれぞれに結晶の情報が入っている。回折角は格子面間隔（格子定数）や面方位を、半値幅は格子面の配列の完全性（結晶の乱れ）を、回



折強度は原子の種類や結晶の厚さを反響している。各種 X 線回折法の中でも完全に近い結晶（第 1 結晶）をモノクロメータとして用いて入射 X 線の発散角度を極力低減し、試料（第 2 結晶）の X 線回折強度曲線を精度よく測定する X 線回折二結晶法がよく用いられる。<sup>39)</sup>ところが今回は装置の都合上、二結晶法は用いずに、通常の X 線ディフラクトメータで測定を行なった。

図 4-12 に、サファイア基板の上に Si 薄膜をガスソース MBE 法を用いて 1000 Å 成長させたものと、バースト法を用い CVD で成長した市販品の SOS 膜（京セラ製）（1000 Å）のロッキングカーブを示す。この二つのデータは同一装置、同一条件で同じ日に測定したものである。また、このピークは Si (400) のピークであり、 $2\theta$ （ディフラクトメータ）を最大値に固定して、 $\theta$ （試料）を回転させたものである。ロッキングカーブの半値幅（Full Width of Half Maximam: FWHM）は単結晶の完全性に対応する。半値幅の広がり、（1）結晶軸の方位分布、（2）格子定数分布、（3）結晶粒の大きさの 3 種類の原因に起因している。また、膜中の dislocation とも対応しており<sup>40)</sup>

$$D = \frac{\beta^2}{9 b^2}$$

ここで  $\beta$  はロッキングカーブの半値幅、 $b$  はバーガーズベクトルに対応しており、転位密度の上限を与える式だと考えられる。

図 4-12 の結果より、MBE 法で成長を行なった Si 膜の半値幅は、54.5 分であり、CVD 法で作った市販品の SOS 膜の半値幅 59.8 分と比較すると、ジシランを用いたガスソース MBE 法で成長した SOS 膜は、低温で、しかも遅い成長速度で成長したにもかかわらず、市販品の SOS 膜と同等もしくは、それ以上の結晶性を有していることがわかる。さらに詳しいことは X 線回折二結晶法を用いて調べなくてはならない。



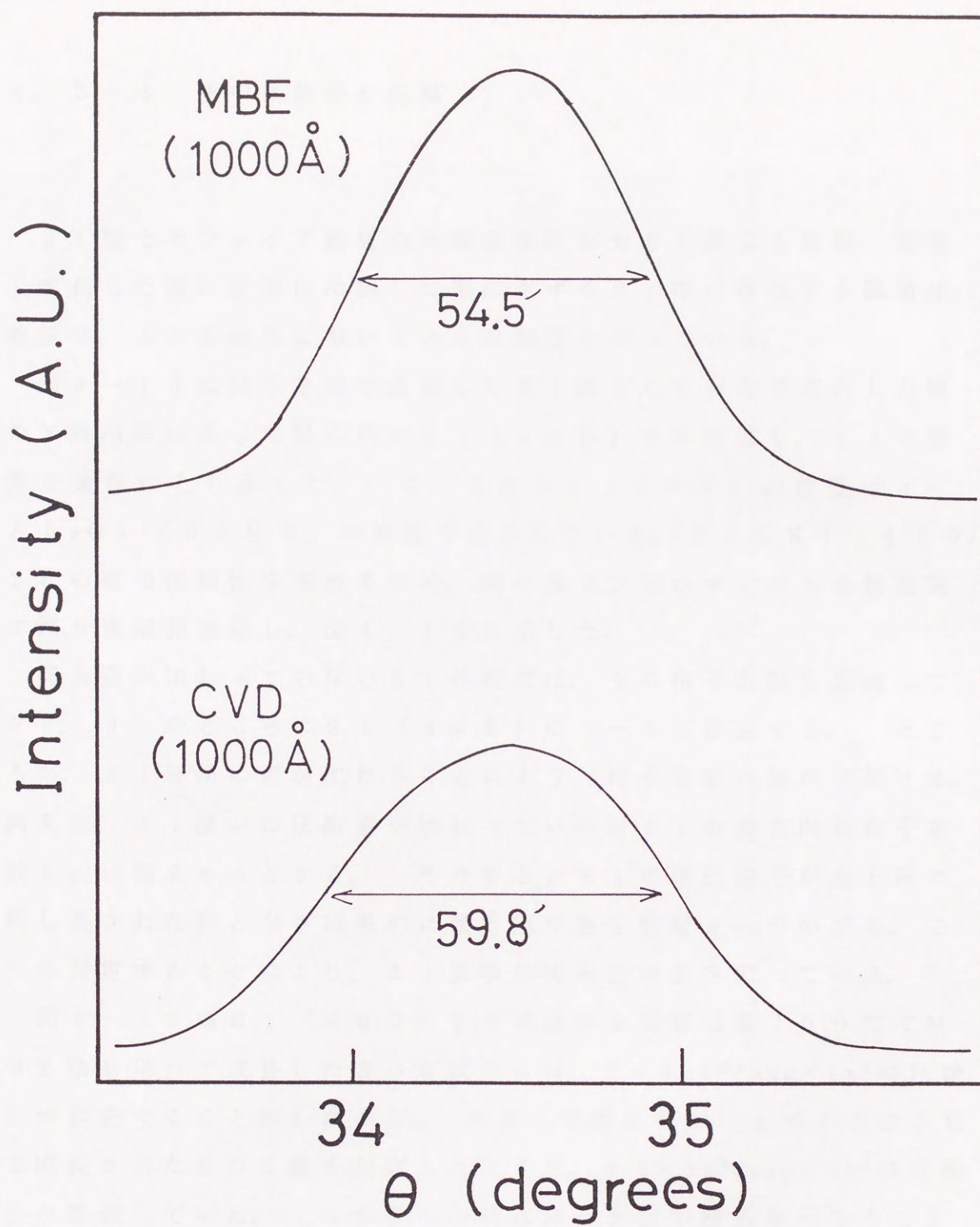


図4-12 SOS膜のロッキングカーブ



#### 4. 3. 3 膜中圧縮歪の低減

Si膜とサファイア基板の熱膨張係数が大きく異なる結果、高温で成長した後に室温に冷却した際に生ずるSi中に存在する残留圧縮歪は、SO<sub>2</sub>S成長において大きな問題となっている。

図4-13にMBE法で成長したSi膜とCVD法で成長した膜のX線回折によって得られたSi(400) 2θの値を、Siの膜厚を横軸にとり示した。このときSi(400)の位置はα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0224)の位置で校正している。さらにSi(400) 2θの値の信頼性を高めるため、同一および別のサンプルを数日間に渡り複数回測定し、図4-13に示した。

何も歪が加わっていないSi基板では、その格子定数を反映して69.3°のところにSi(400)のピークが存在する。ところが、Si薄膜に歪が加わることにより、格子定数の値が変化する。例えば、Si膜中に圧縮歪が加わっていればSiの横方向の格子定数 $a_{0L}$ は縮まろうとする。そうするとSiの単位格子が横方向に押し潰された形となり結果的に縦方向の格子定数 $a_{0V}$ がのびる。これを測定することにより、Si膜中に残る歪の値を調べている。

図4-13のSi(400) 2θの値から基板温度700℃でMBE法を用いて成長したSO<sub>2</sub>S膜中には、 $2.7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の圧縮歪が存在することがわかった。同様に市販されている約1000℃で成長されたSO<sub>2</sub>S膜を測定したところ、 $3.8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の圧縮歪が存在していた。この2つの値はMBE法で成長を行なうことにより膜中に残留する圧縮歪を約25%減少し得たことを示す。

X線回折で得られた値の妥当性は熱膨張係数と温度上昇分のみを考慮した理論算からも示される。



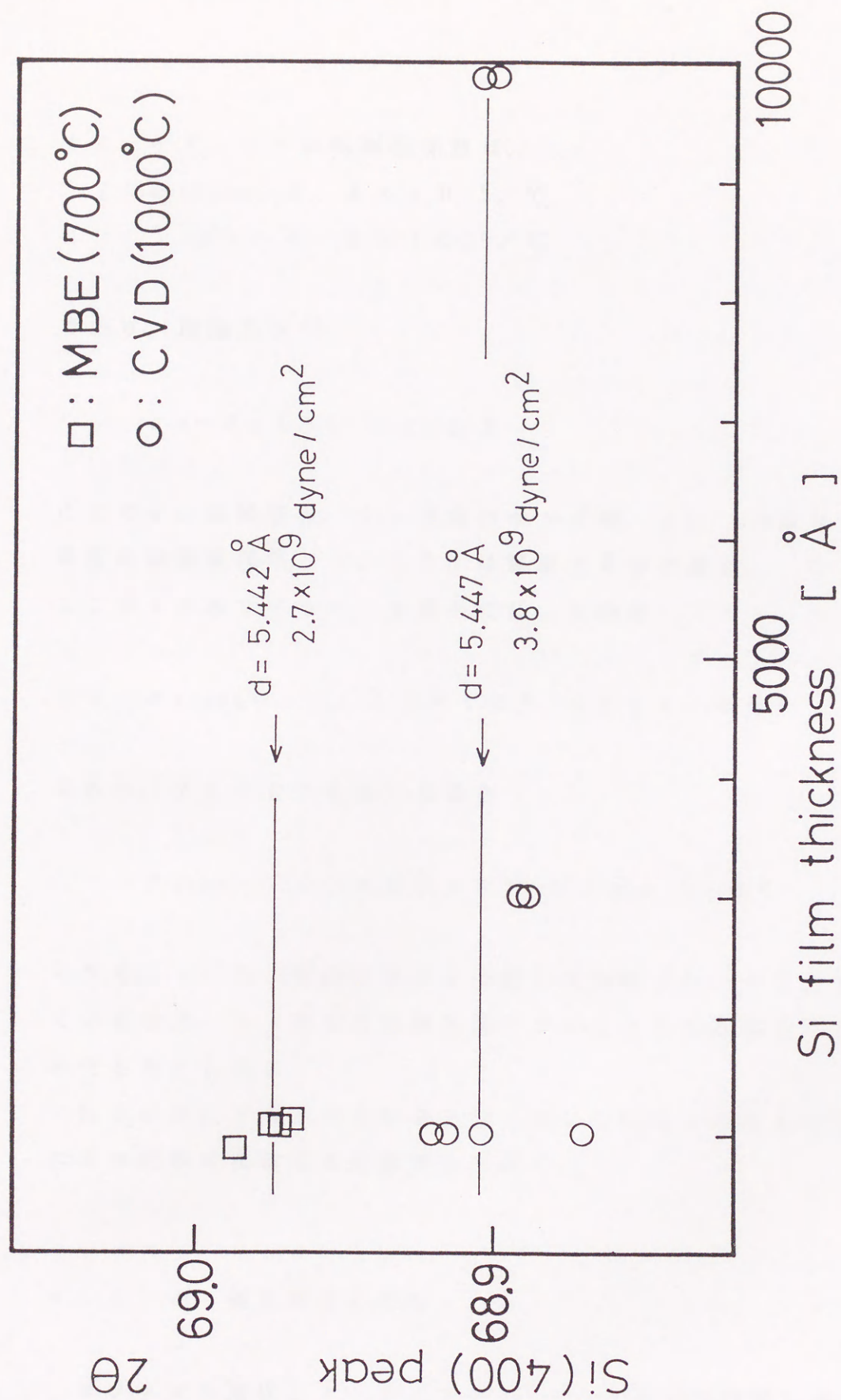


図4-13 SOS膜中の残留圧縮歪



サファイア、Siの熱膨張係数は、

Sapphire:  $9.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,

Si:  $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

であり、理論式は<sup>41)</sup>

$$\sigma_T = E_F (\alpha_F - \alpha_S) \Delta T \quad (4-9)$$

ここで $\sigma_T$ は残留歪、 $E_F$ は膜のヤング率、 $\alpha_F$ 、 $\alpha_S$ はそれぞれ膜、基板の熱膨張係数、そして $\Delta T$ は温度上昇分を表す。

ここで $1000^\circ\text{C}$ でSO<sub>2</sub>膜を成長した場合

$$\sigma_{T1000} = -5.54 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$$

であり、 $700^\circ\text{C}$ で成長した場合

$$\sigma_{T700} = -3.85 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$$

となる。これら理論計算による値が実測値よりもやや大きくなっているのは、Si膜中の各種欠陥によりこの歪が緩和されているためだと考えられる。

以上の様にガスソースMBE法を用いて低温で成長を行なうことにより膜中に残留する圧縮歪を低減できた。

#### 4. 3. 4 相互拡散の抑制

サファイア基板とSiおよびH<sub>2</sub>ガスは成長初期段階において(4-1)、(4-2)式の様な化学反応を起こしてしまい、Si膜中へのAlのオートドーピング、アウトディフュージョンの主な原因



となっている。これまで述べてきた様にジシランガスソース MBE 法により、サファイア基板上に Si を通常の CVD 法により 約  $400^{\circ}\text{C}$  低い  $600^{\circ}\text{C}$  でエピタキシャル成長できたこと、さらに約  $300\text{\AA}$  という早い段階で Si の島の合体が行なわれたことを考え合せて、Si 膜中への Al のオートドーピングの抑制も期待される。

そこで、SIMS (2 次イオン質量分析: Secondary Ion Mass Spectrometry) を用い Al のオートドーピングを評価した。使用した装置は PERKIN-ELMER の PHI 6000 である。

1 次のイオンとしてはセシウムイオンを用い、深さ方向の感度を上げるためにリニアゲーティングを 40% かけてある。図 4-14 に MBE 法で得た SOS 膜と CVD 法で得た膜とを SIMS 分析した結果を示す。MBE 法によって成長した SOS 膜の成長条件は、基板温度  $700^{\circ}\text{C}$ 、成長速度  $120\text{\AA}/\text{min}$ 、膜厚  $1000\text{\AA}$  のものであり CVD 法によって成長した SOS 膜の成長条件は、基板温度  $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{SiH}_4$  流量  $30\text{ sccm}$ 、成長速度  $3.5\mu/\text{min}$ 、膜厚  $1000\text{\AA}$  である。両者共に  $1000\text{\AA}$  の膜厚のものを用いた理由は、深さ方向の分解能を上げるためであり、このときの分解能は  $33\text{\AA}$  程度ある。さらに  $40\text{\AA}/\text{min}$  と非常に遅いスパッタ速度で分析を行なった。

その結果、図 4-14 に示す様に CVD で成長した SOS 膜に比較して MBE 法を用いた方が、Si 膜中への Al、O 原子のアウトディフュージョンが抑えられていることがわかる。Al の濃度が基板より 1 桁低下する Si 薄膜は、MBE 法で得た膜では約  $200\text{\AA}$ 、CVD 法で得たものは約  $300\text{\AA}$  となっていた。さらに、MBE 法で成長を行なうことにより Si 膜表面での Al の濃度を CVD 法で得られたものより 1 桁以上減少させることができ、オートドーピングも抑えることもできた。ジシランガスソース MBE 法は CVD 法より約  $1/300$  の成長速度で得た SOS 膜においてもオートドーピング、アウトディフュージョンを抑えることができたことは、極薄膜 SOI 等への応用がさらに期待される方法であると言える。



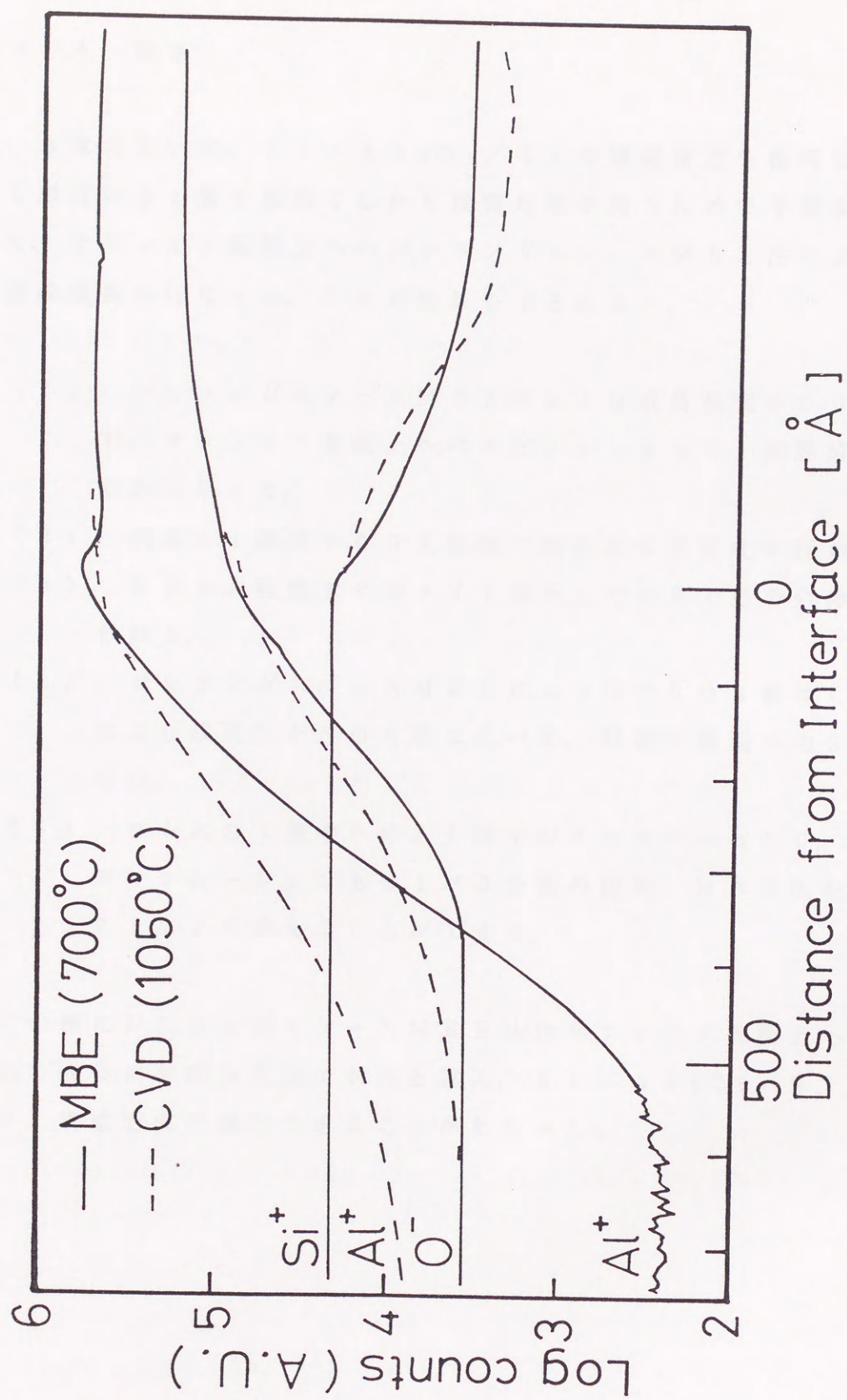


図 4-14 Si/Sapphire 界面の SIMS 分析



#### 4. 4 結言

本章において、 $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$ の積層構造を指向して、第3層目の $\text{Si}$ 層を低温でしかも良質な膜を得るための予備実験として、サファイア基板上へのジシランガスソースMBE法による $\text{Si}$ 薄膜成長を行なった。その結果をまとめると、

- (1) ジシランガスソースMBE法により成長温度 $600^\circ\text{C}$ 以上で、サファイア基板上へのエピタキシャル $\text{Si}$ 薄膜成長が明らかになった。
- (2) 成長 $\text{Si}$ 膜厚 $900\text{\AA}$ 程度で膜表面の平坦化が行われる。
- (3)  $300\text{\AA}$ 程度でサファイア基板上での $\text{Si}$ 島の合体が行なわれる。
- (4) ジシランガスソースMBEにより得た $\text{SiO}_2$ 膜はCVD法により成長した $\text{SiO}_2$ 膜に比べて、残留圧縮歪が約 $25\%$ 少ない。
- (5) さらに $\text{Si}$ 膜中への $\text{Al}$ 原子のオートドーピング、アウトディフュージョンもSIMS分析の結果、MBE法を用いることにより抑えることができる。

この様にジシランガスソースMBE法はサファイア基板上への $\text{Si}$ 膜の成長に有利な方法であると言え、 $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$ 積層 $\text{SiO}_2$ 構造形成に適用できることがわかった。



## 参考文献

- 1) K. Sawada, M. Ishida, K. Hayama, T. Suzuki and T. Tetsuro, J. Cryst. Growth, 97, 587(1989).
- 2) H. M. Manasevit and W. I. Simpson, J. Appl. Phys., 35(1964)1349.
- 3) R. Nolder and I. Cadoff, Trans. Metall. Soc., AIME 233(1965)549.
- 4) Y. Yasuda and Y. Ohmura, Jpn. J. Appl. Phys., 8(1969)1098.
- 5) R. C. Devries and G. W. Sears, J. Chem. Phys., 31(1959)1256.
- 6) D. W. Ready and G. C. Kuceynoki, J. Am. Ceram. Soc., 49(1966)26.
- 7) J. D. Filby, J. Electrochem. Soc., 113(1960)1085.
- 8) 石田 誠, 中村 哲郎, 応用物理, 57(1988)658.
- 9) 安田 幸夫, 応用物理, 45(1976)1172.
- 10) 大村 八通, 応用物理, 49(1980)110.
- 11) 吉井 俊夫, 安田 幸夫, 日本結晶学会誌, 7(1980)22.
- 12) Y. Imamura, K. Daido, K. Minegishi and H. Nakanishi, Suppl. Jpn. J. Appl. Phys. 15(1977)547.
- 13) G. W. Cullen, J. F. Corboy and R. T. Smith, J. Cryst. Growth, 31(1975)274.
- 14) M. Ishida, H. Ohyama, S. Sasaki, Y. Yasuda, T. Nishinaga and T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L541.
- 15) M. Ishida, Y. Yasuda, H. Wakamatsu, H. Abe, T. Nishinaga and T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983)L438.
- 16) M. Ishida, Y. Yasuda, H. Ohyama, H. Wakamatsu, H. Abe and T. Nakamura, J. Appl. Phys. 59(1986)4073.
- 17) M. Ishida, H. Tanaka, K. Sawada, A. Namiki, N. Ohtake and T. Nakamura, J. Appl. Phys., 64(1988)2087.
- 18) J. Trilhe, J. Borel and J. P. Duchemin, J. Cryst. Growth, 45(1978)439.



- 19) T. Yoshii et al, J. Appl. Phys., 21, Suppl. 21-1 (1979) 175.
- 20) Y. Yasuda and Y. Ohmura, Jpn. J. Appl. Phys., 8 (1969) 1098.
- 21) C. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol., 8 (1971) 500.
- 22) J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 741.
- 23) T. Narusawa, S. Shimizu and S. Komiya, J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 366.
- 24) J.-P. Colinge, IEEE Electr. Device Lett., EDL-7 (1986) 244.
- 25) J.-P. Colinge, IEEE Electr. Device Lett., EDL-9 (1988) 97.
- 26) J.-P. Colinge, IEEE Trans. Electron Device, ED-34 (1987) 2173.
- 27) J. C. Bean, J. Cryst. Growth, 81 (1987) 411.
- 28) W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 1086.
- 29) H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 2213.
- 30) H. Hirayama, T. Tatsumi and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 1484.
- 31) F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 2003.
- 32) F. E. Saalfeld and H. J. Svec, Inorg. Chem., 2 (1963) 50.
- 33) K. Inoue, M. Michimori, M. Okuyama and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 805.
- 34) Y. Muranaka, T. Motooka, D. Lubben and J. E. Greene, J. Appl. Phys., 66 (1989) 910.
- 35) A. Ishizaka and Y. Shiraki, J. Electrochemical Society, 133 (1986) 666.
- 36) John R. Vig, J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 1027.
- 37) E. D. Richmond, M. E. Twigg, S. Qadri, J. G. Pellegrino and M. T. Duffey, Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 2551.



## 第5章 電子ビーム照射によるSiO<sub>2</sub>膜のS選択成長

- 38) 明田川, 辰巳, 酒井, 第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集, (1990)秋季 27p-T-5.
- 39) N. Itoh and K. Okamoto, J. Appl. Phys., 63(1988)1486.
- 40) P. B. Hirsch, Progress in Metal Physics, 6(1959)236.
- 41) 薄膜ハットバック日本学術振興会薄膜第131委員会編 オーム社, (1983) 332.



## 第5章 電子ビーム照射によるSO S選択成長

### 5. 1 緒言

基板上の必要とされる部分のみに、高品質のエピタキシャル成長層を形成する技術は、デバイス作製プロセスとして重要な技術であり幅広く応用が期待されている。選択成長の研究は、おもにGaAs系のOEIC (Opto-electronic Integrated Circuits) を目指してAlGaAs混晶を中心に行なわれている。

MBE法を用いたSi系の選択成長に関しては、日本電気(株)のグループより幾つかの報告がある。<sup>1,2)</sup> これらは、 $\text{SiH}_4$ または $\text{Si}_2\text{H}_6$  (100%) のガスを用いたガスソースSi-MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法で試みられている。選択成長は $\text{SiO}_2$ のマスクを用いており、Si基板上へはエピタキシャル成長し、 $\text{SiO}_2$ 上へはSiの核が形成されないことを利用して行なっている。基板温度550℃以上800℃以下の基板温度において、低ジランビーム強度または、低基板温度の条件下で選択エピタキシャル成長が生じる。

本章ではSOI (Silicon On Insulator) 構造を形成するとき、サファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 上へ希望する領域のみに単結晶Si膜を形成させる選択エピタキシャル成長法の新しい画期的な方法について述べる。<sup>3)</sup> ここで簡単に述べておくと、超高真空中で単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面上へ電子ビームを照射し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面状態を改質した領域にはSi膜が成長しない現象を見出し、これを利用するものであり従来の選択エピタキシャル成長であった $\text{SiO}_2$ マスク、エッチン等のプロセスが不必要なだけでなく、直接成長室内で極微細なパターンを形成して、そのまま連続してSiの成長が行える長所を持つ。



このように電子ビーム照射法を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上への  $\text{Si}$  の選択エピタキシャル成長の報告は、他にはないが、本研究の発表と時を同じくして東工大のグループが単結晶絶縁膜として  $\text{CaF}_2$  を用い、 $\text{CaF}_2 / \text{Si}$  基板上へ  $\text{GaAs}$  の MBE 成長中に電子ビームを照射することにより、照射した部分のみに  $\text{GaAs}$  が成長するという報告がされた。<sup>4)</sup> これは、 $\text{GaAs}$  の成長温度で  $\text{CaF}_2 / \text{Si} (111)$  基板に電子ビームを照射することにより、 $\text{F}$  原子が  $\text{CaF}_2$  表面より脱離してしまい、この *site* に  $\text{As}$  原子が入り込み表面の濡れがよくなり、その部分での  $\text{GaAs}$  の成長速度が速いことを利用した方法である。絶縁膜の違いと成長する領域の違いはあるが、電子ビームを用いた選択成長という観点では同じであり共に将来の発展が望まれる。



## 5. 2 成長方法および成長条件

成長装置図を図5-1に示す。図4-3に示した $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスソースMBE装置と同一の装置であるが、電子ビーム源としては、評価装置として用いたRHEED（エイコーエンジニアリング社、MB-1000）の電子銃を用いた。この電子銃は加速電圧（0～30 keV可変）、電流密度（0～150  $\mu\text{A}$ ）が可変することができる。

次に実験手順を述べる。サファイア基板は（01 $\bar{1}$ 2）面、（R面）を用いており、まず4.2.3で記述した手順で化学洗浄を行なう。その後、ロードロックを介して成長チャンバーに装着する。ベースプレッシャーが $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ に達した後に、室温で電子ビームを図5-2に示す様に、サファイア基板に約 $1^\circ$ の入射角で照射する。このときの電子ビームの加速電圧は15 kV、エミッション電流は10  $\mu\text{A}$ である。照射時間は0.1～10分の間で実験を行なった。その後サファイア基板を760℃まで昇温して $\text{N}_2\text{O}$ ガスビームによる表面の炭素原子を除去するためのクリーニングを行なう。その後 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスビームを用いたSi-MBE成長を行なう。この時の成長条件を表5-1にまとめる。



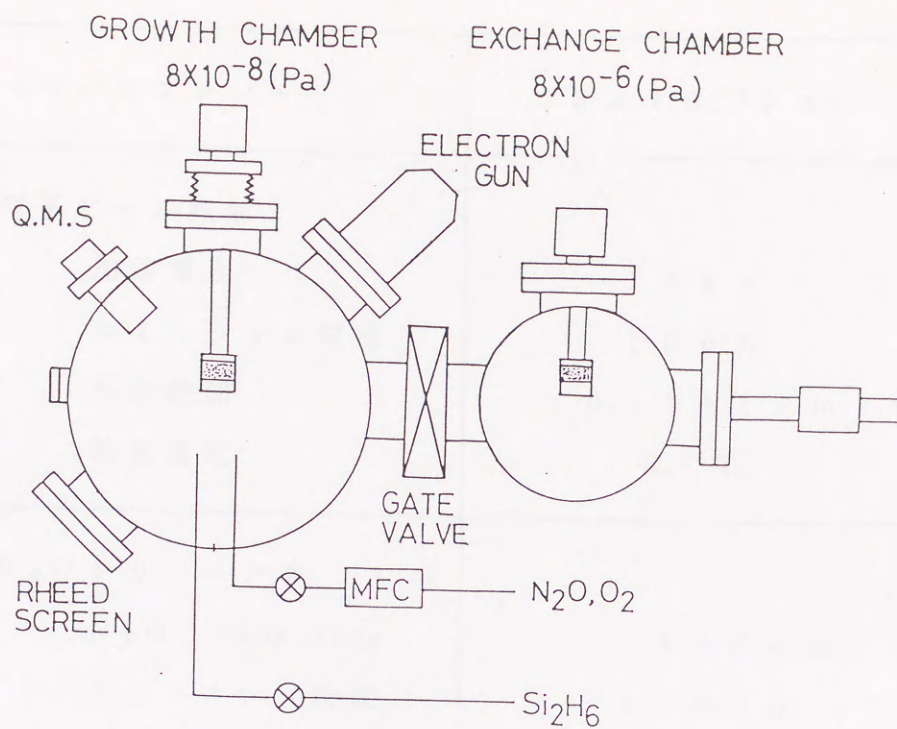


図 5 - 1 電子ビーム S O S 選択成長装置

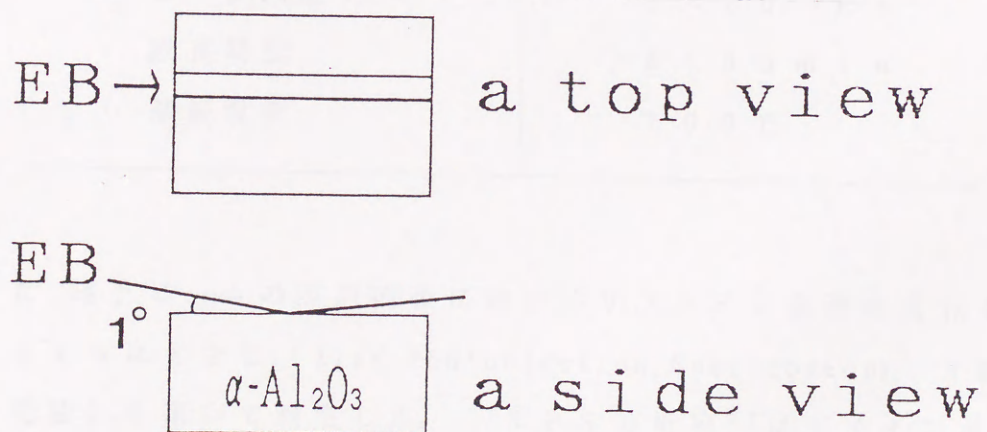


図 5 - 2 電子ビーム照射方法



表 5 - 1      電子ビーム照射 S O S 選択成長条件

ベースプレシャー	$5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$
電子ビーム照射	
加速電圧	15 kV
エミッション電流	10 $\mu\text{A}$
照射時間	0.1 - 10 min
基板温度	R. T.
N <sub>2</sub> O クリーニング	
N <sub>2</sub> O flow rate	1 sccm
クリーニング時間	30 min
基板温度	750 °C
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ガスソース MBE	
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 圧力	$5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
成長時間	5 - 30 min
基板温度	700 °C

また、電子ビームの照射前後におけるサファイア表面の変化を *in-situ* に XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法) を用いて測定した。XPS 分析室<sup>5)</sup>は、イオンポンプとチタンサブリメーションポンプを用い、到達真空度は  $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  で XPS 分析中は  $6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ , 電子ビーム使用時は  $1.2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  以下の真空度を得ることが可能である。測定により得られたデータは波形処理のため PC9801F (NEC 社) に取り込まれ、XPS の信号は波形処理される。



### 5. 3 実験結果および検討

この節では、まず電子ビームを用いた S O S 選択エピタキシャル成長の結果について述べ、次に X P S を用いてサファイア表面の電子ビームによる変化を調べた結果を報告しそのメカニズムを考察する。

#### 5. 3. 1 選択 S O S 成長

##### a. 電子ビーム照射

化学洗浄を施したサファイア基板をチャンバーにセットした後、S i 膜の成長を希望しない部分へ表 5 - 1 に記載した条件で電子ビームを照射する。図 5 - 3 に実際にサファイア基板へ電子ビームを照射している時の写真を示す。このとき、サファイア基板は電子ビームにより励起され、青色蛍光を発している。この様にサファイア上のどの領域に電子ビームが照射されているのかがわかり、電子ビーム照射の実験をする上で非常に都合がよい。

##### b. 成長表面写真

所定の時間、電子ビームを照射した後サファイア基板は、 $N_2O$  ガスビームによりクリーニングが行なわれ、それから  $Si_2H_6$  を用いたガスソース M B E 成長を表 5 - 1 に示した条件で行なう。図 5 - 4 に電子ビームを 3 分間照射した後にジシランガスソース M B E 法で選択エピタキシャル成長を行なったサンプルの写真を示す。このとき成長時間は 5 分で約  $500 \text{ \AA}$  の S i 膜が成長している。図 5 - 4 に示した写真の様に目視観察によると、電子ビームを照射した部分は透明であり、サファイア表面が S i - M B E 成長したにもかかわらず現れているが、照射を施さない部分は茶色でミラーライクになっており、両者ははっきりと区別できる。S i が成長しな



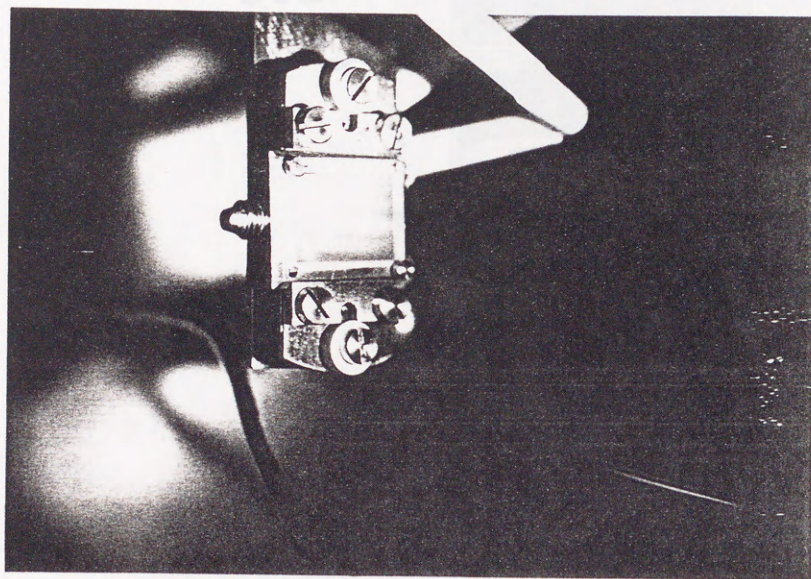


図5-3 サファイア表面に電子ビームを照射したときの写真



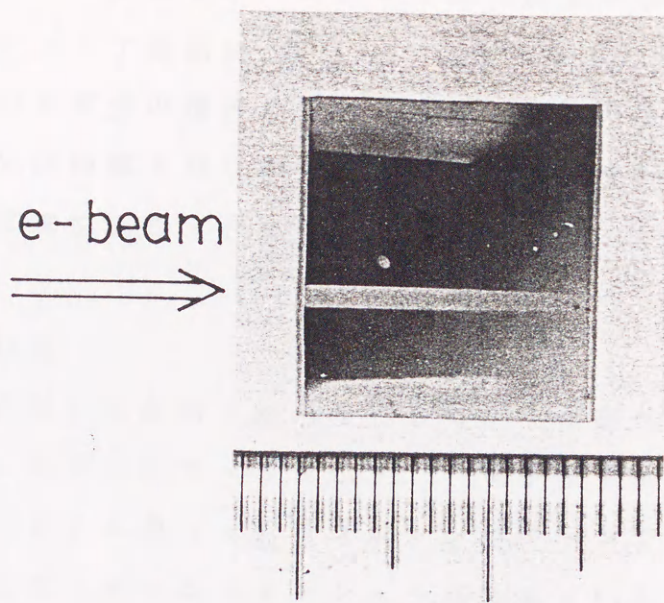


図 5 - 4 選択成長した S O S 基板

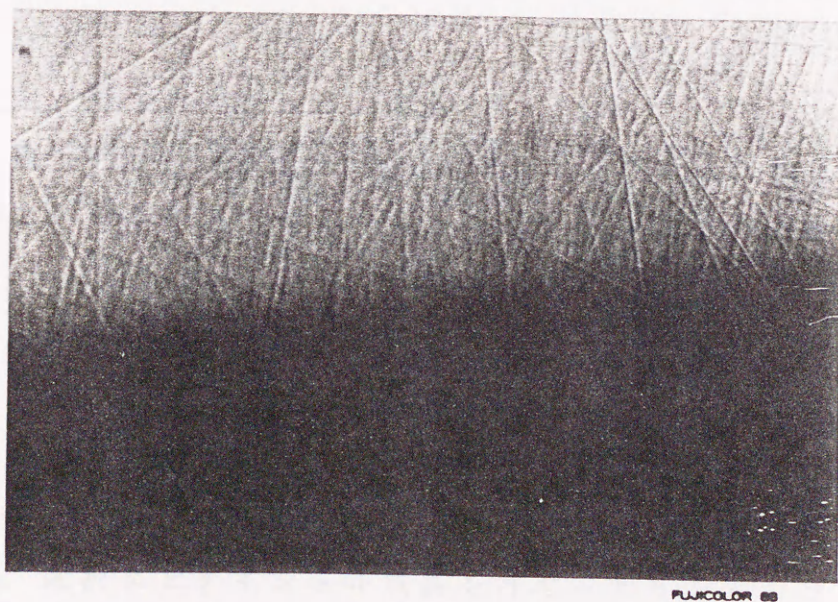


図 5 - 5 ノマルスキー干渉顕微鏡写真



かった部分の幅は、電子ビーム照射時に見られた蛍光の幅に相当しており、選択成長のメカニズムを考える上で参考となるだろう。さらに、このサンプル表面をノマルスキー型干渉顕微鏡により観察したところ、サファイア表面が露出し、成長をしていない部分とSiが成長している部分の境界は急峻に変化しており、その遷移部分と思われる部分は観察されなかった。ノマルスキー型干渉顕微鏡による境界の写真を図5-5に示す。

#### c. R H E E D 観 察

電子ビームを照射した部分と照射を施さなかった部分をR H E E Dにより観察した結果を図5-6に示す。電子ビームを照射しなかった部分のR H E E D像(a)はスポットパターンでありSi膜サファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長していることを示す。

一方、電子ビームを照射した部分のR H E E D像はサファイア基板からのストリークパターンが観察されており、Siの島または膜からと考えられるスポットまたはリング等のR H E E Dパターンは観察されず、この領域にはSiが堆積していないことがわかる。

#### d. オージェ電子分光法による評価

さらに微視的にこの電子ビーム照射法により、選択成長が完全に行なわれたか確かめるために、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)(日本電子, JAMP-10)を用いて、電子ビーム照射領域、非照射領域を分析した。オージェ電子分光法では $3-30\text{ \AA}$ と非常に薄い領域から脱出するオージェ電子により分析するため、極表面に存在する原子の種類を同定するのによい方法だといえる。オージェ電子分光法により測定した結果を図5-7に示す。選択エピタキシャル成長を行なったサンプルは一度チャンバーから取り出し、その後オージェ電子分光装置に移しex-situに分析をしているため、サンプル表面は自然酸化膜に覆われているが、分析に際して $\text{Ar}^+$ 等によるスパッタは行っていない。





irradiated area (sapphire)



nonirradiated area (epitaxial Si)

図5-6 電子ビーム照射領域(a)、非照射領域(b)のRHEED写真



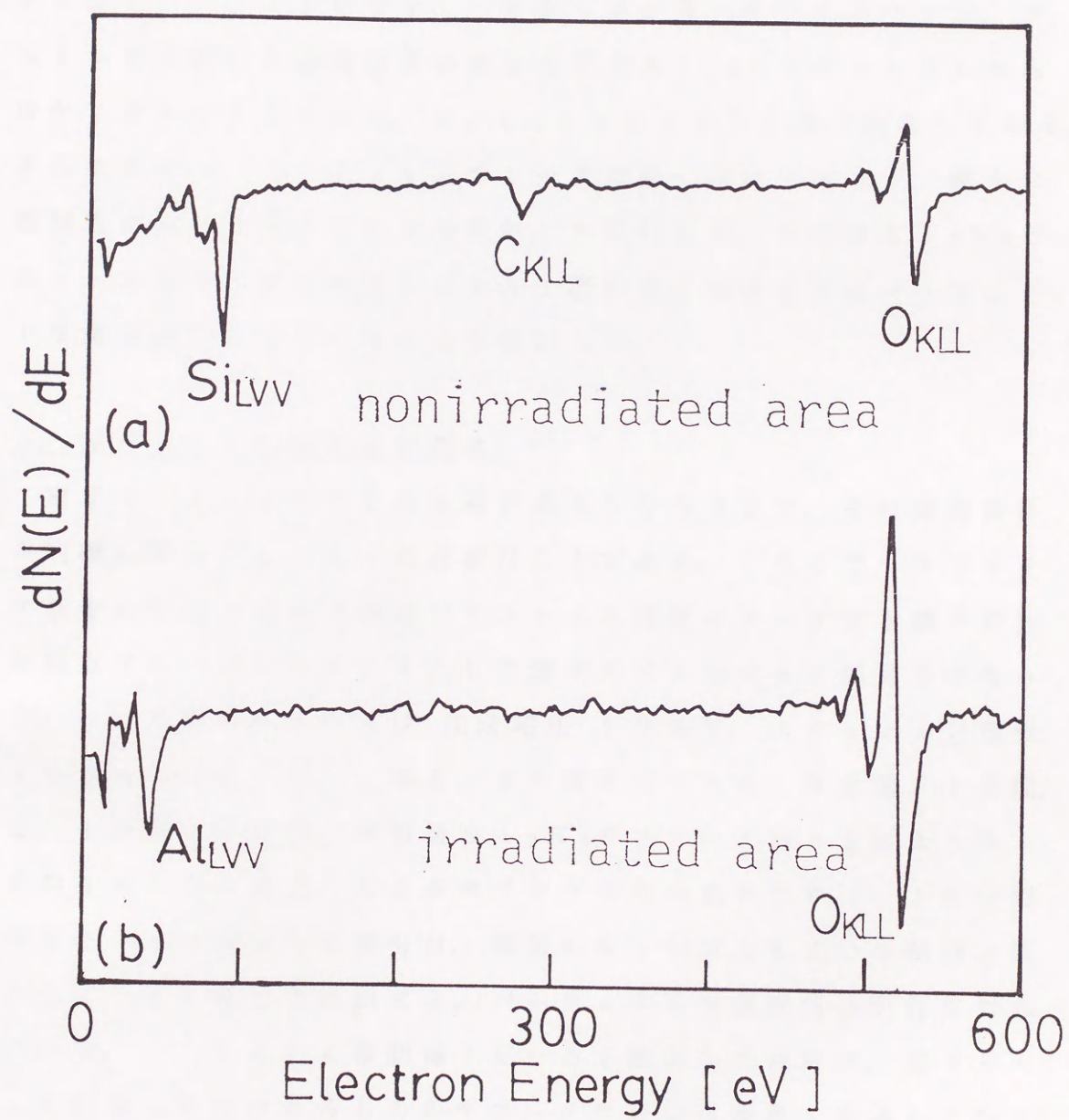


図5-7 電子ビーム照射領域 (a)、非照射領域 (b) のオージェスペクトル



電子ビームを照射せずに成長を行なった部分からのオージェスペクトル (図 5-7 (a)) には、 $Si_{LUV}$  (92 eV),  $C_{KLL}$  (276 eV),  $O_{KLL}$  (512 eV) のピークが現れており、確かに Si 膜が成長していることがわかる。 $C_{KLL}$ ,  $O_{KLL}$  の信号は大気中に取り出したことによる表面コンタミネーションによる。図 5-7 (b) に電子ビームを照射した後に Si 成長を行なった部分からのオージェスペクトルを示す。55 eV に現れているピークは、アルミニウム原子と酸素原子の結合を示す  $Al_{LUV}$  (64 eV) からのケミカルシフトであり、 $O_{KLL}$  (512 eV) と共に存在している。さらに  $Si_{LUV}$  (92 eV) のピークは全く現れておらず、確かに微視的に見ても電子ビームを照射した領域には、その後  $Si_2H_6$  ガスソース MBE 成長を施しても Si 膜が全く堆積せずにパーフェクトな選択成長が行なえることを確認した。

#### e. 電子ビーム照射時間依存性

電子ビームを用いた SOS 選択成長を行なう上で、その選択条件を的確に押えておくことは必要なことである。そこで、サファイア基板に照射を行なう時間 (サファイア基板にドーズする電子の数に相当する) をパラメータとして選択エピタキシャル成長を行なった。この時電子ビームは加速電圧 15 kV, エミッション電流  $10 \mu A$  で照射した。図 5-8 に電子ビームを 10 分間, 1 分間, 0.1 分間 (6 秒間) 照射後  $Si_2H_6$  ガスソース MBE により Si を約 3000 Å 成長したときのサンプルの写真を示す。10 分間電子ビームを照射した部分は、明確に Si が成長している部分と成長していない部分が区別でき、パーフェクトな選択成長が行なわれている。ところが 6 秒間電子ビームを照射した領域は、電子ビームを照射した後はあるもののサファイア表面は茶色く変色しており、Si の堆積が認められた。1 分間電子ビームを照射した部分の状態は、10 分間と 0.1 分間照射の時の中間の状態であり、照射した電子ビームの密度が最も高い中心部ではパーフェクトな選択成長



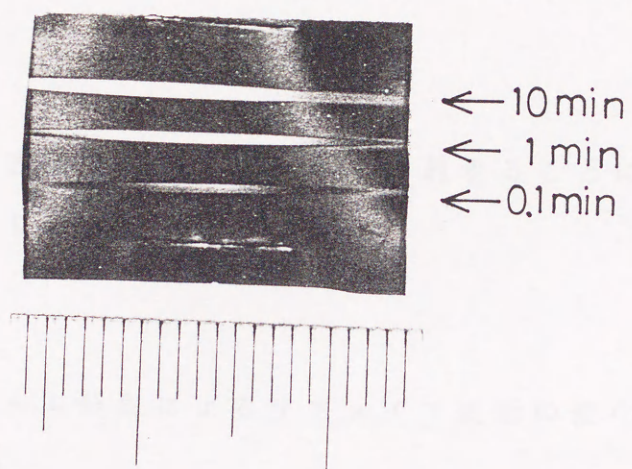


図 5 - 8 電子ビーム照射時間依存性



を行なわれているにもかかわらずその周辺に行くほど、選択性はばやけており、選択性が崩れている。

成長を行なった Si の膜厚が薄い間は、0.1 分、1 分間照射の部分でも選択性の低下はなかったが、Si 膜厚が厚くなるに従い低下した。この様に選択エピタキシャルは、①電子ビーム照射量、②基板温度、③  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスの照射量、④成長膜厚（これは  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガス成長中の全照射と言い換えることができる可能性がある）、⑤電子ビームの加速電圧等の条件に左右されると考えられ、メカニズムの解明の点からも、さらにその条件を明らかにすることが課題である。

以上、サファイア表面上に電子ビームを照射することにより Si の選択成長が容易にしかも確実にできる。

### 5. 3. 2 電子ビーム照射によるサファイア表面の変化

#### a. XPS による分析<sup>6,7)</sup>

XPS 装置でサファイア表面の電子ビームによる変化を観察するため、電子ビームはサファイア表面を一定時間でスキャン照射している。電子ビームを  $1 \times 10^{16}$  electron/cm<sup>2</sup> (5.3.1 (e) で述べた 10 分間照射に相当) のドーズ量でサファイア基板に照射した前後に XPS スペクトルを図 5-9 に示す。測定の結果、照射前後の Al (2p) のピークは若干増加しており O (1s) (酸素) のピークは急激に減少していることが確認された。このことはサファイア表面に電子ビームを照射したことにより、表面上の酸素が脱離したためであり、表面はサファイアの組成比、Al 原子 2 つに O 原子 3 つが崩れてしまい別のものになっていると考えられる。

さらにこのことを確認するため、電子ビーム照射前後の Al (2p) および O (1s) の XPS スペクトルを測定した (図 5-10)。



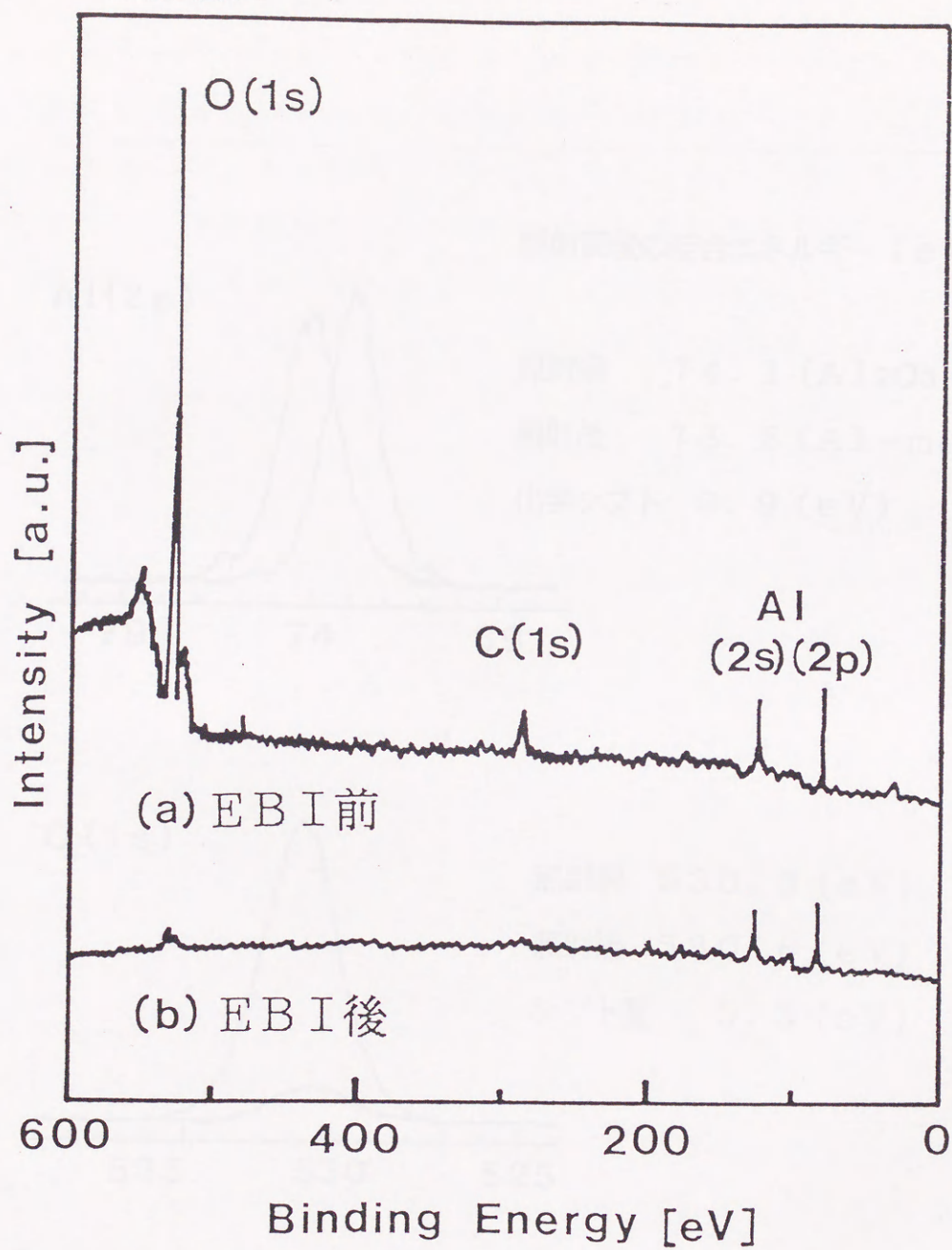
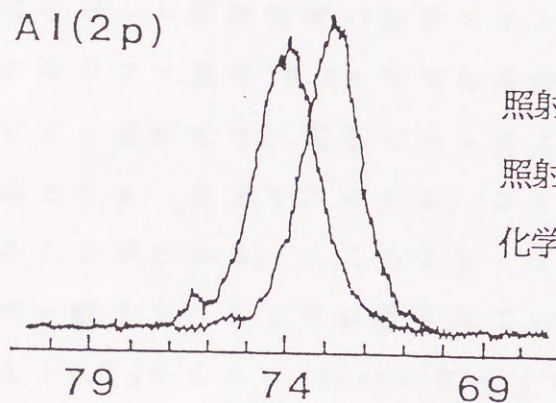


図5-9 電子ビーム照射前後のXPSスペクトル



Al(2p)



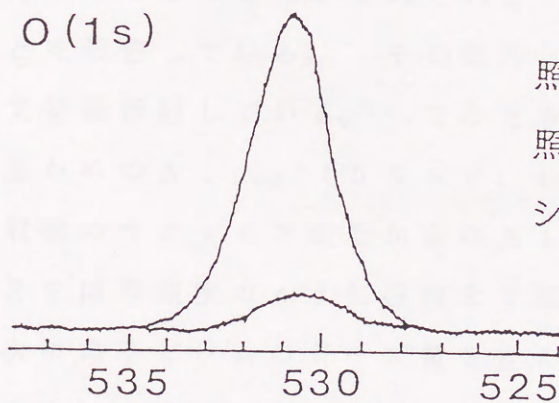
照射前後の結合エネルギー (eV)

照射前 74.1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

照射後 73.2 (Al-metal)

化学シフト 0.9 (eV)

O(1s)



照射前 530.9 (eV)

照射後 530.6 (eV)

シフト量 0.3 (eV)

BINDING ENERGY (eV)

図5-10 電子ビーム照射前後の Al(2p), O(1s) スペクトル



この分析の際、サファイアが絶縁物であることからチャージアップ現象が生じる（測定時のチャージアップによる影響で7～8 eV、高エネルギーにシフトしている）ことである。そこで、本研究ではこのチャージ現象を考慮するために照射前のサファイアのAl（2p）の結合エネルギーを論文値<sup>8)</sup>の74.1 eVに、O（1s）を530.9 eVに校正して分析を行なった。電子ビーム照射後の校正は、照射前のチャージアップと同量を差し引いて行なった。

電子ビーム照射前後の結合エネルギーを見ると、O（1s）のピークのシフト量は0.3 eVであるのに対し、Al（2p）は1.2 eVのシフト量があり、電子ビームによる負へのチャージアップを考慮すると74.1 eVから73.2 eVへ0.9 eV化学シフトしていることがわかる。この73.2 eVは、Al Metalの結合エネルギー値72.9 eVに近くなっている。このことから表面の組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からAl richになっっていると結論される。このことが選択エピタキシャル成長に関係しているのではないかと考えられる。Nagaiら<sup>9,10)</sup>は、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面にAESの電子衝撃のもとで表面がそれぞれSi rich, Al rich になっていることを報告している。その条件は電子ビームを加速電圧1.5 kVで室温照射している。このとき電子ビーム照射後のサファイア表面からのAl LVV（55 eV: metal）のAES信号は電子ビーム照射前のサファイア表面からのAl LVV（64 eV: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）のAES信号強度の45%程度まで減少している。

次に電子ビームのドーズ量を変えて酸素の脱離量を求めた（図5-11）。横軸はドーズ量、縦軸は照射前のO（1s）で規格化した照射後のO（1s）の強度である。 $1 \times 10^{16}$  electron/cm<sup>2</sup>のドーズ量でO（1s）のピークが著しく減少することが分かった。

さらにそのときのAl rich膜の膜厚は10～20 ÅであることがXPSスペクトルより確かめられた。 $1 \times 10^{16}$  electron/cm<sup>2</sup>というドーズ量は、（0112）面サファイア、深さ方向16 Å内に存在する酸素原子の数（ $8 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup>）に



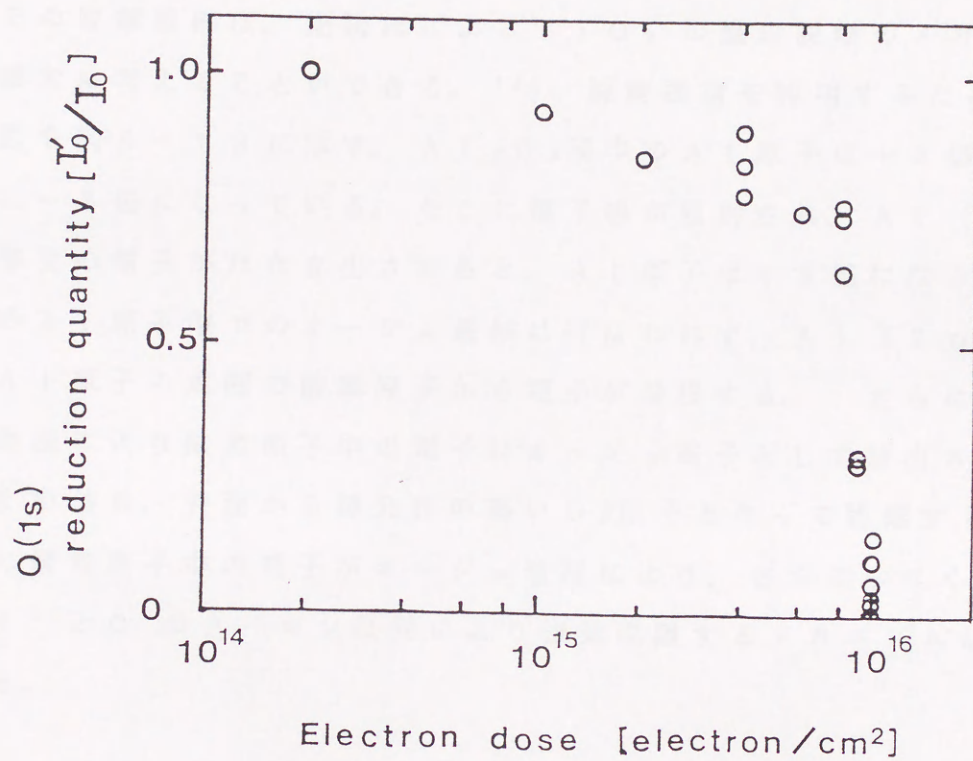


図5-11 酸素脱離量の電子ビーム照射時間依存性



Al rich層の深さもこれに近い値になっている。

#### b. 酸素脱離メカニズム

XPSを用いた *in-situ* な測定の結果、表面の非常に薄い領域から酸素原子が脱離していることが確かめられた。そこで本節で酸素原子が選択的に脱離した機構を考える。

その脱離機構は、光誘起による  $\text{TiO}_2$  の酸素脱離のメカニズムを参考に考えることができる。<sup>11)</sup> 脱離機構を説明するためのモデル図を図5-12に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中のAl原子は+3価、O原子は-2価になっている。そこに電子線が照射され、Al(2p)の準位の電子がたたき出されると、Al原子は+3価になっているためAl原子中でのオージェ遷移は行なわれず、Al(2p)準位にAl原子の周囲の酸素原子から電子が遷移する。さらにオージェ過程により酸素原子中の電子はオージェ電子として放出される。

その結果、表面から揮発性の高い $\text{O}_2$ 原子となって脱離する。さらに酸素原子中の電子がオージェ過程により、さらに少なくなると $\text{Al}^{3+}$ と $\text{O}^+$ のクーロン反発により酸素脱離するメカニズムが考えられる。

#### 5. 3. 3 選択成長の機構の考察

サファイア表面に電子ビームを照射することにより、SOSの選択エピタキシャル成長が可能であることをこれまで示してきたが、その原因を明らかにすることは必要なことと言える。その機構を考える上で重要と思われる実験事実を再記すると

- ① 電子ビームの照射量により選択性の違いが現れる。
- ② 十分に選択成長が行なえる条件で電子ビームをサファイア表面に照射するとその表面から酸素原子は脱離し、表面はAl-metal



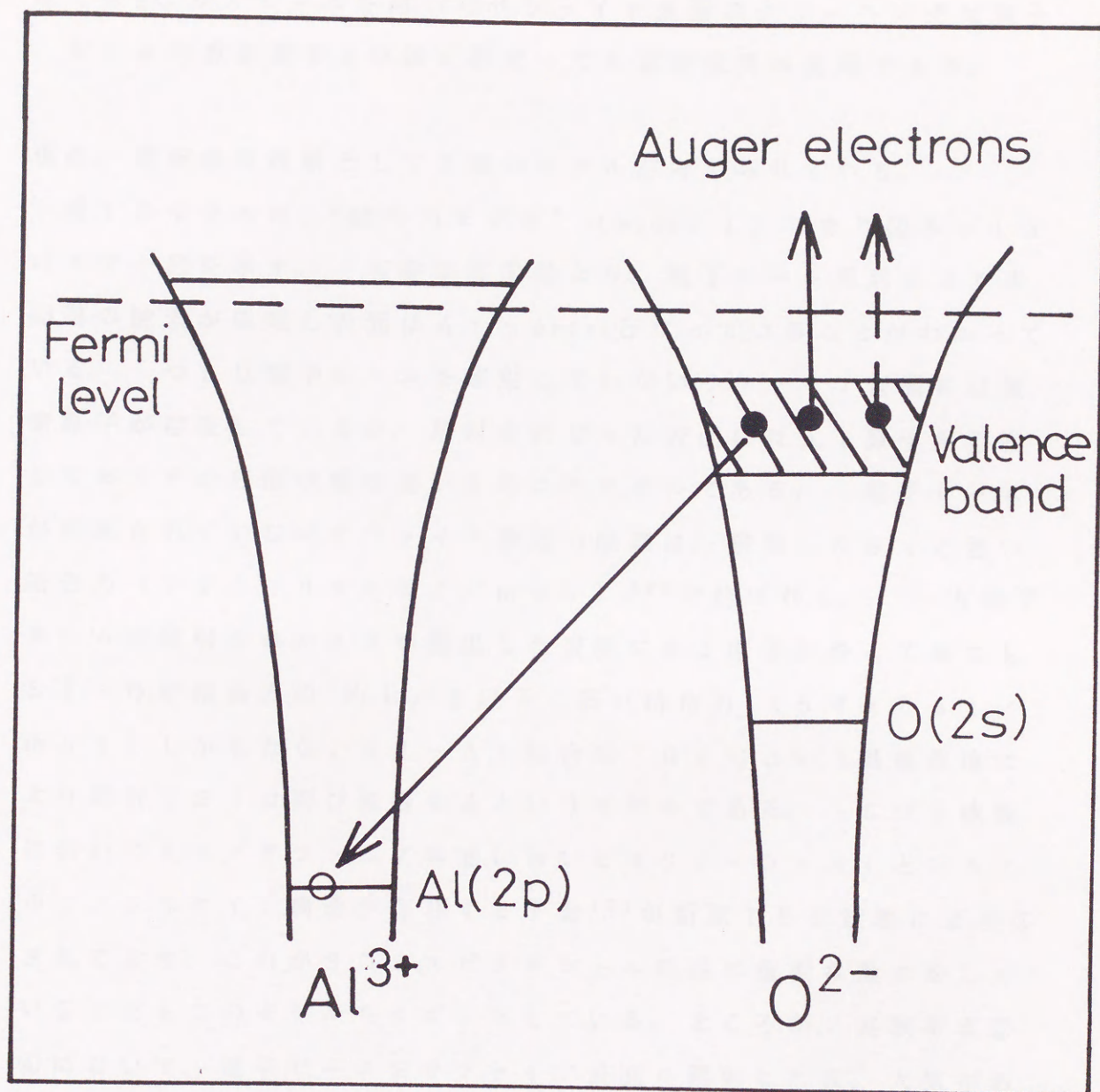


図5-12 酸素脱離のメカニズム



likeの状態になる。

- ③ 電子ビームを照射した後、サンプルを一度大気にさらしても選択エピタキシャル成長は行なわれる。
- ④  $N_2O$  ガスビームを用いたサファイア表面のクリーニングは電子ビームの照射前および後に行なっても選択成長は実現できる。

現在、選択成長機構として2種のモデルが考えられている。

第1のモデルは、“結合力モデル”(model 1)であり図5-13にモデル図を示す。実験事実①②より、電子ビーム照射により表面層の酸素が脱離し表面はAl-metalとなっていることがわかっていいる。つまり電子ビームを照射していないサファイア表面には酸素原子が存在しているが、照射を行なった表面にはAl原子が存在しておりその表面状態の違いを考えたモデルである。電子ビームが照射されていないサファイア表面の酸素は、飛来したSiと強い結合力( $190.9 \text{ kcal/mol}$ )<sup>12)</sup>で結ばれる。一方電子ビームが照射されたAlが露出した表面にSi原子がやって来てもSi-Oの結合力の約1/3以下と弱い結合力( $54 \text{ kcal/mol}$ )しかもたないSi-Al結合は700℃という基板温度により切れてSiは再び脱離するというモデルである。SOS成長においてSi/サファイア界面においてはSi-O-Alというアルミノシリケート構造が存在する予想<sup>13)</sup>が断面TEM観察によりなされており、これがSOSエピタキシャル成長に重要な働きをしていることもこのモデルをサポートしている。ところが、実験事実③④において、電子ビームをサファイア表面に照射した後、大気中および $N_2O$  ガスビームにさらしても選択エピタキシャル成長が行なえる。このことは表面に露出したAl原子が酸化されることを意味している。そこでmodel 1では、ここで形成された $AlO_x$ は結晶的にも不完全なため、Si成長時に温度を上げる際(基板温度700℃)に $AlO(g)$ で脱離していると考ええる。

第2のモデルは“ $Si_2H_6$ 分解モデル”(model 2)であり、図



5-14にモデル図を示す。サファイア表面は電子ビームが照射されることにより酸素原子は脱離してしまいAl-rich層が形成される。このAl-rich層はすでに化学量論的組成が壊れており、非晶質化しているものと推察される。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスソースMBE成長において $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスは600℃以上の高温領域においても下地のSiのダイグリングボンドの影響で分解し成長に寄与すると考えられており、ダングリングボンドが存在しない様な $\text{SiO}_2$ 上では分解しないという報告がある。<sup>14)</sup> 電子ビームが照射されたAl-rich層はすでにアモルファス化されており、この層上では $\text{Si}_2\text{H}_6$ の分解が起らないと考えられ、選択成長が行なわれるというモデルを考えることができる。このモデル(model 2)によると大気中に取り出した後、Al-rich層が酸化されたとしても、この層はアモルファスの状態にあり、大気中に取り出した後でも選択成長が行なえらると思えられる。

以上の様に選択エピタキシャル成長の機構については不明な点が多く、さらに選択成長の条件を明らかにすることによりメカニズムの解明ができると考えられる。



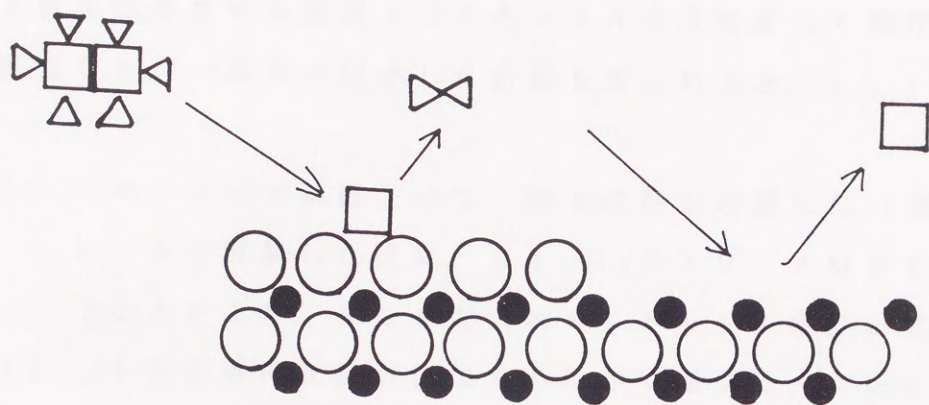


図5-13 選択成長モデル1 (結合力モデル)

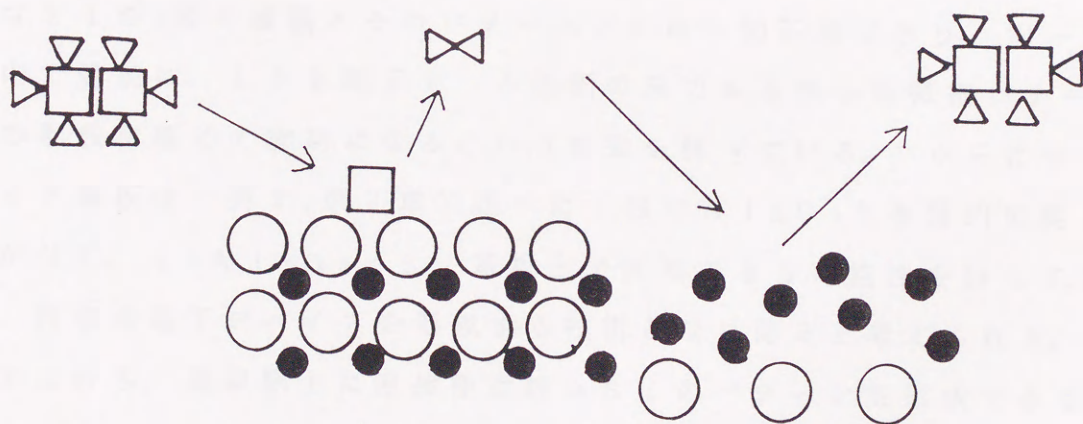
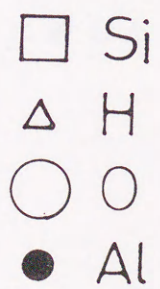


図5-14 選択成長モデル2 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分解モデル)





#### 5. 4 結言

$\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスソース  $\text{Si-MBE}$  を用いて  $\text{SOI}$  構造を形成するときに、サファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 上へ希望する領域のみに単結晶  $\text{Si}$  膜を成長させる選択エピタキシャル成長の新しく画期的な方法を提案した。本章で記述した結果をまとめると、

- (1) サファイア基板上的  $\text{Si}$  膜の成長を希望しない場所に電子ビームを照射した後に、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスソース  $\text{MBE}$  成長を行うことにより、 $\text{SOS}$  選択エピタキシャル成長が実現できる。
- (2) 十分に選択成長が行なえる条件で電子ビームをサファイア表面に照射すると、その表面 ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) から酸素は脱離し  $\text{Al-metal like}$  の状態になる。
- (3) 電子ビームを照射した後、サンプルを一度大気にさらしても選択エピタキシャル成長が行なえる。

従って従来から報告されている多くの選択エピタキシャル成長に必要な  $\text{SiO}_2$  膜の堆積とそのパターンニングは一切不用であり、同一装置内で連続に、しかも電子ビーム描画のみであるから極微細パターンの形成が極めて容易になるという特徴を持っている。さらにサファイア基板は、第2, 第3章で述べた  $\gamma$  相の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と本質的に変わりがなく、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  基板上で実現できる可能性を持っており、将来の電子デバイスを形成する技術となり得ると考えられる。

すなわち、絶縁物上に直接極微細な  $\text{Si}$  のパターンを形成できるということで量子細線など量子効果を利用した将来のデバイス形成に適した成長方法になる可能性を持っている。



参考文献

- 1) H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett., 51(1987)2213.
- 2) H. Hirayama, T. Tatsumi and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett., 52(1988)2242.
- 3) K. Sawada, M. Ishida, T. Suzuki and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 55(1989)1636.
- 4) K. Tsutsui and S. Furukawa, Extended Abstract of 21st Conference on Solid state Device and Materials, (1989)237.
- 5) M. Ishida, A. Etoh and T. Nakamura, J. Vac. Sci. Techol., A7(1989)2931.
- 6) 藤田, 安藤, 中村, 澤田, 石田, 壽崎, 中村, 第 5 1 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, (1989)秋季 30p-B-9.
- 7) 藤田, 安藤, 中村, 石田, 壽崎, 中村, 第 3 7 回応用物理学会学関係連合講演会講演予稿集, (1990)春季 29a-PC-24.
- 8) C. D. Wanger, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. kinsky, H. A. Six, W. T. Jansen and J. A. Taylor, J. Vac. Sci. Techol., 21(1982)933.
- 9) S. Nagai and T. Shimizu, Necl. Matel., 128-129(1984)605.
- 10) S. Nagai, Necl. Metal., 151(1988)275.
- 11) Physics Today/November(1980)17.
- 12) "CRC Handbook of Chemistry of Physics", 60th, (1979, 1980) F219.
- 13) F. A. Ponce, Appl. Phys. Lett. 41(1982)371.
- 14) 明田川, 辰巳, 酒井, 第 5 1 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, (1990)秋季 27p-T-5.



## 第6章 Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 積層 SOI 構造

### 6. 1 緒言

これまでに述べてきた様に Si 基板上に  $\gamma$  相の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜をガスソース MBE 法を用いて低温でエピタキシャル成長させることができ、さらにサファイア ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 基板上に単結晶 Si 膜の成長もガスソース MBE 法を用い低温で形成できた。そこで、これまで得られてきた結果を元にして、新しい積層 SOI 構造である Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si の形成を試み、そこで得られた結果を本章に記す。<sup>1)</sup> Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si の積層構造を形成することにより様々な特徴が生じる。まずこの様な積層構造の形成により、これまで唯一 SOI 基板として実用レベルに至った SOS の代役をすることができる。

さらに、これまで大口径のサファイア基板を作ることは困難であったが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Si 基板上にエピタキシャル成長させることにより、Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si の構造をもった SOI 基板の大きさは Si 基板の大きさのみに律則される。またサファイア基板は非常に高価なため SOS による集積回路は限られた所にしか用いられていなかったが、Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 基板は大量生産により SOS 基板より安価にできると考えられる。SOS 基板の場合問題となっていた Si とサファイアの熱膨張係数差による圧縮歪は、Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 構造の場合、Si と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のサンドイッチ構造を作っているため、Si 膜中の圧縮応力は軽減されることが考えられる。

またエピタキシャル成長させた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は化学的に非常に安定であるため Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をエッチングストップ層として用いて圧力センサーを作ることができる。<sup>2)</sup> 絶縁層である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と半導体層の Si の膜厚を他の SOI 形成技術に比べ任意に変化させることができ、自由なデバイス形成が可能と考えられるなど様々な利点をもつ



ており、新しいデバイスへの応用が期待される。

これまでにエピタキシャル  $\text{Si} / \text{Insulator} / \text{Si}$  構造の形成が報告された代表的なものをここに挙げておく。 $\text{Si} / \text{CaF}_2 / \text{Si}$  構造<sup>3-5)</sup>,  $\text{Si} / \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$ <sup>6,7)</sup>, などが現在まで主に報告されているが、それぞれ第3層目の  $\text{Si}$  膜の結晶性の向上が求められている。

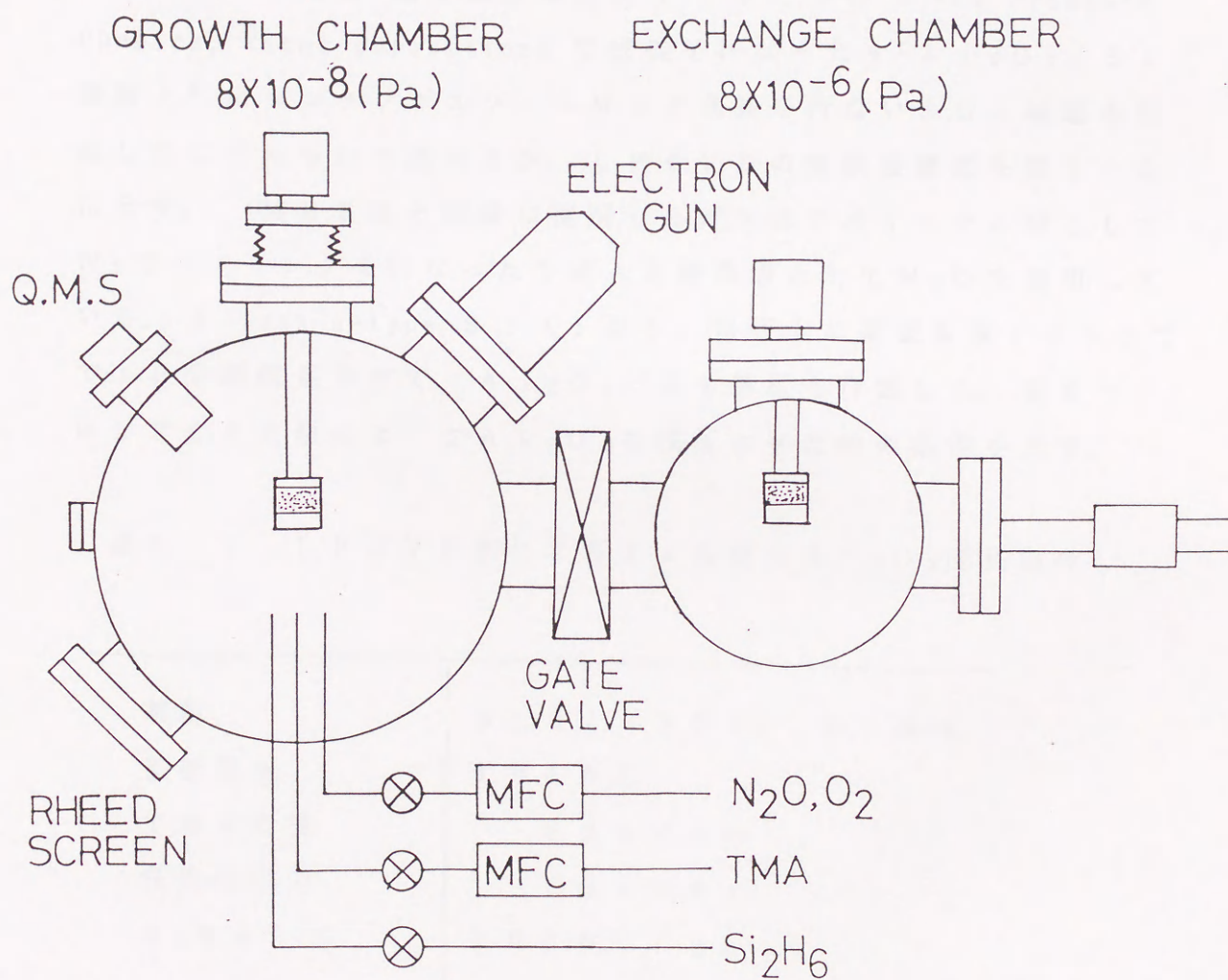


図 6 - 1 成長装置図



## 6. 2 成長方法及び成長条件

成長装置図を図6-1に示す。Si基板上への $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の成長に関しては、第2章で述べた二段回成長法を用いて行なっている。

さらにその上へのSi膜の成長は、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長後その真空度の回復を待って第5章に述べたSO<sub>2</sub>ジシランガスソースMBE成長により行なった。

6. 3. 1では減圧気相成長法(LPCVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition)で成長を行なった $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si基板上<sup>8)</sup>にジシランガスソースMBE成長を行ないSOI構造を形成したことについて述べるが、LPCVDの実験装置図を図6-2に示す。MBE法と同様に使用したガスはアルミニウム源としてN<sub>2</sub>でバブリングを行なったTMAと酸素源としてN<sub>2</sub>Oを使用している。2-inch n-type Si(100)基板上に基板温度1050℃で10分間成長させて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si基板を作製した。表6-1にLPCVD法によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ を成長させた時の条件を示す。

表6-1 LPCVD法によるSi基板上 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成長条件

基板	p-Si(100) 2-inch
基板温度	1050℃
TMA流量	30 sccm
成長中圧力	30 torr
N <sub>2</sub> キャリア	1000 sccm
N <sub>2</sub> O流量	20 sccm
成長速度	100 Å/min
成長膜厚	700 Å



L P C V D によって成長を行なった  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  基板は、M B E 成長を行なう前に 4. 2. 3 で述べたサファイアと同様な化学洗浄を施した。得られた  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  構造は in-situ な R H E E D、表面レプリカ写真、深さ方向のオージェ電子分光法による分析および断面透過電子顕微鏡を用いて評価を行なった。



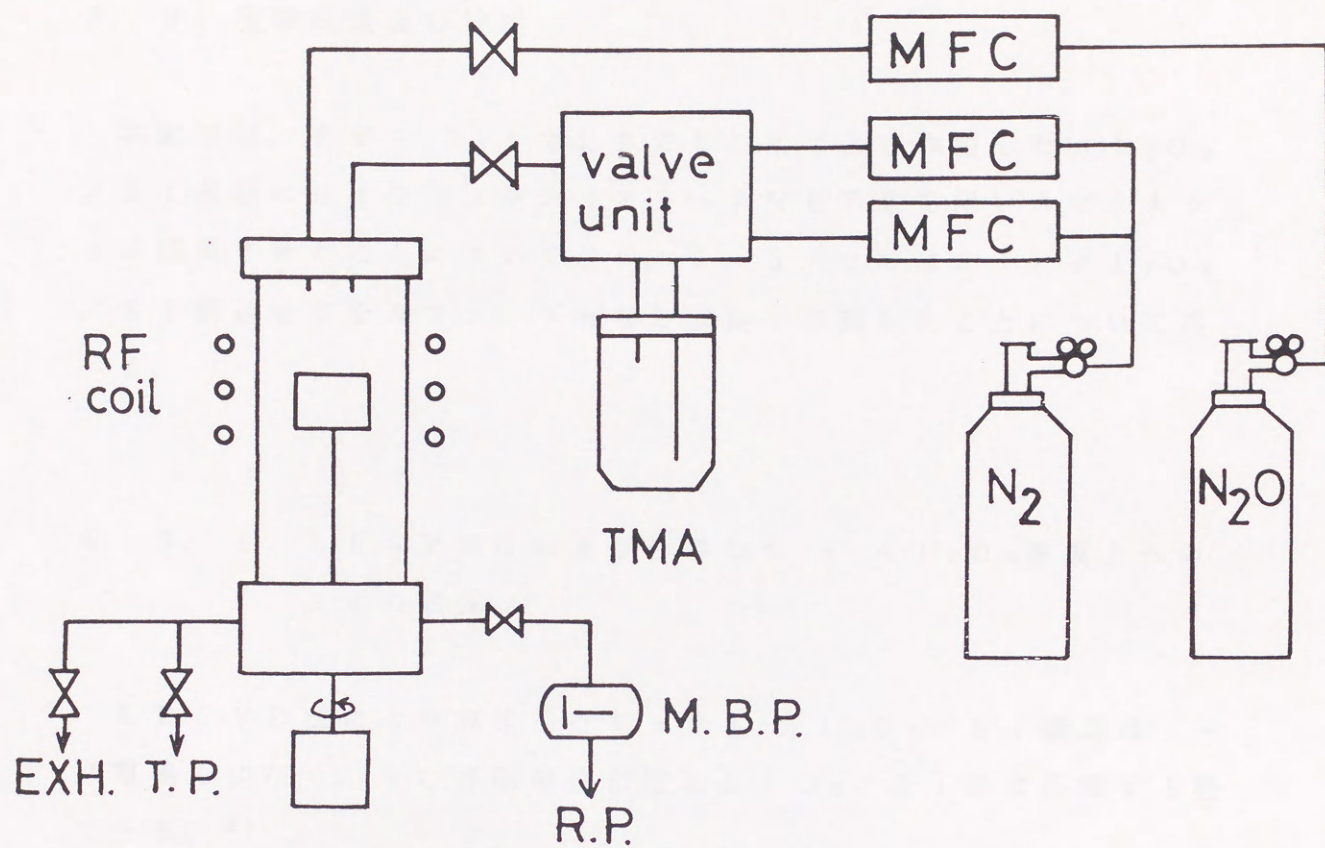


图 6-2  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  成長用 LPCVD 装置



### 6. 3 実験結果及び検討

本節では、まず6.3.1でLPCVD法により作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板にSiをジシランガスソースMBE法を用いエピタキシャル成長させたことについて述べ、6.3.2では $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造全てをガスソースMBE成長で作製したことについて述べる。

#### 6. 3. 1 LPCVD法により作製した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上へのSiの成長

LPCVD法により成長を行なった $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造はリーク電流も少なく、また界面準位密度も $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 系に匹敵する程である。<sup>8)</sup>

$\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造を作製するにあたり、用いたLPCVD法により成長した基板のRHEED像とレプリカ表面写真を図6-3に示す。ここでこのRHEED写真は加速電圧80kVのex-situのRHEED装置を用いて撮影されたものである。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶性および微小な部分( $\sim 100\text{Å}$ )の平坦性を示すRHEED写真は垂直方向にストリークを引いており、またエクストラスポットは観察されていない。また表面の平坦性を示すレプリカ写真によれば、表面には微かに小さな正方形のパターンは観察されているが、 $700\text{Å}$ 程度しか成長していないにもかかわらず平坦性は良いことがわかる。エピタキシャル絶縁物として有名な $\text{CaF}_2/\text{Si}$ においては、 $\text{Si}(100)$ 基板上に成長を行なった場合フッ化カルシウム薄膜を膜厚 $1\mu\text{m}$ ほど成長を行なっても、表面には多量のファセットが存在しているのに比較すると、 $700\text{Å}$ の成長膜厚でこれほどの平坦性を得ていることは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 系の優れている点であると考えている。



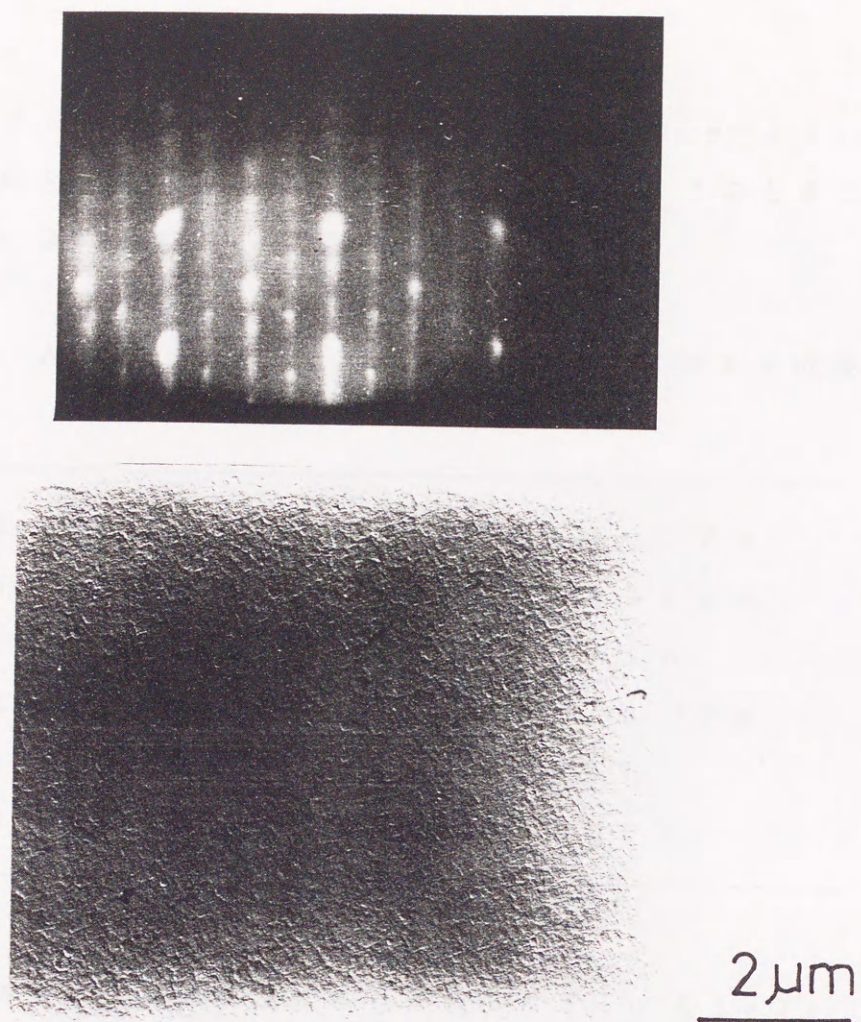


図6-3 LPCVD法によりSi基板上に成長した $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のRHEED像と  
レプリカ写真



その後、ジシランガスソースMBE法によりこの  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /  
Si 基板上に Si を約 3000 Å 程成長させた。このときの成長  
条件を表 6-2 に示す。

表 6-2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si 上への Si ガスソース MBE 成長条件

Base pressure	$1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$
$\text{N}_2\text{O}$ Cleaning	1.0 s c c m
Cleaning Time	30 min
$\text{Si}_2\text{H}_6$ (100%)	$5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
substrate Temperature	750 °C
Growth Time	30 min

ジシランガスソースMBE法により形成した Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si  
(100) 構造の第3層目の Si 層の RHEED 写真および表面の  
レプリカ写真を、図 6-4 に示す。Si 表面を in-situ RHEE  
D で観察した結果 Si (100) のストリークパターンが観察され、  
2×1 の超構造が現れることにより、成長した Si の表面は平坦で  
あることがわかる。またそれぞれの回折点が [311] から  
[811] 方向に尾を引いているのは、後述するレプリカ表面から  
わかる様な Si の島の合体の後、平坦化が不十分な部分のファセッ  
トを表しているものと思われる。Si 表面のレプリカ写真による  
と Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si 基板の表面は所々に乱れはみられるものの  
平坦な Si 層が得られていることがわかる。

この様にして、形成を行なった Si (3000 Å) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(700 Å) / Si sub. 構造を深さ方向にオージェ電子分光法によ  
る測定を行なった。その結果を図 6-5 に示す。実線は Si KLL  
(1632 eV) のピークの大きさを表し、点線は Al KLL



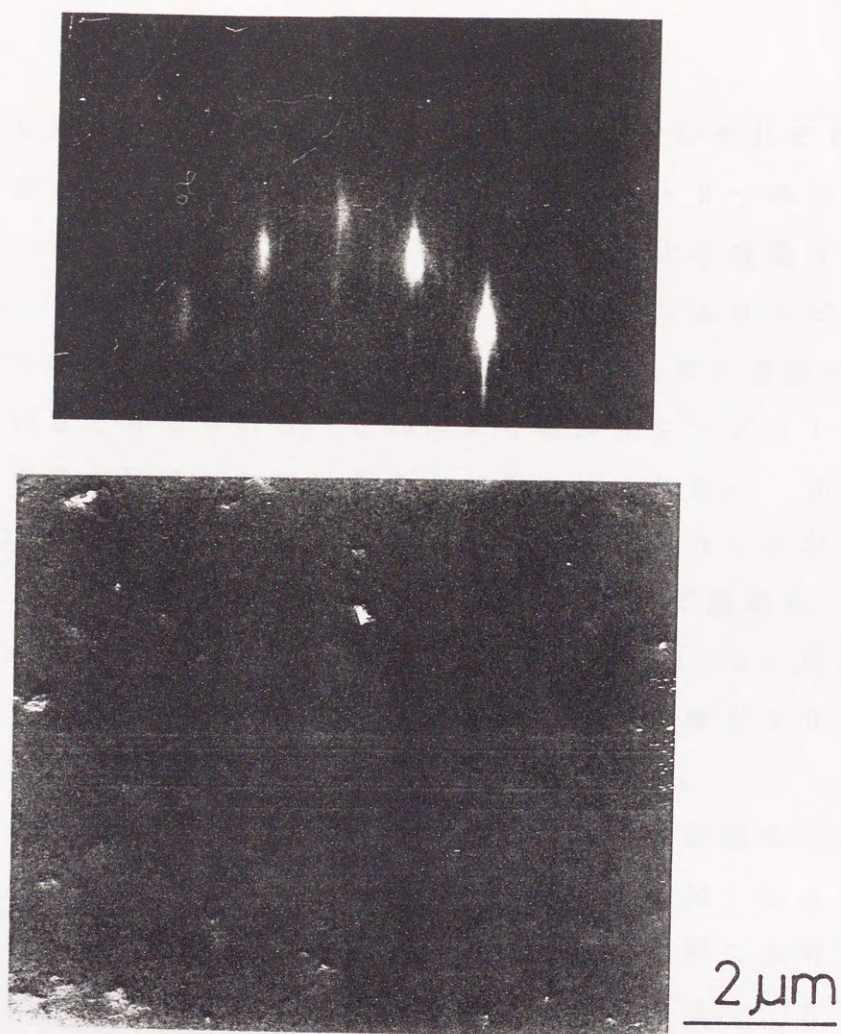


図6-4 LPCVD法により成長した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板上に成長した $\text{Si}$ 膜の  
RHEED像とレプリカ写真



(1393 eV), 一点破線はOKLL (510 eV) をそれぞれ示している。このオージェ信号の深さ方向分布を見ると3つの部分に分けられる。左端の部分はガスソースMBE法により成長された第3層目Si、3000 Å, 中央部はLPCVD法によりエピタキシャル成長したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、700 Å, そして右端はSi基板にそれぞれ相当していると考えられる。これにより確かにSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Siの3層構造が形成されていることが確かめられた。さらにSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Siの界面の急峻さが違うことがわかる。Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Siに比べて急激にSiまたはAl, Oが変化している。これはSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成長温度が750℃であり、一方Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Siの成長温度が1050℃であるため相互拡散が抑制されたためと考えられる。

Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 3層構造を形成した試料の断面を透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) により観察した。TEMで試料断面を観察するためには、試料に入射した電子が透過できる程の薄さに試料を加工する必要がある。Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si構造を形成した基板をまずダイヤモンドブレードにより300 μmに切り出し次にディンプルグラインダーにより約50 μmまで球面研磨する。最後にこの試料をイオンミリング装置 (Gatan社, デュアルイオンミリング660N) を用い目的の薄さにする。その後加速電圧200 kVのTEM (日立製作所: H-800) を用いて積層構造の観察を行なった。代表的な断面写真を図6-6に示す。積層構造は確かに形成されていることがわかる。第3層のSi層には多量の双晶が観察されておりこれからの改善が待たれるところである。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si界面はぼやけておりSi基板側に不規則な模様がみられており、この原因は今のところ不明であるが、TEM観察試料製作中に導入された可能性 またはSiとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>間の熱膨張係数の違いによる歪による欠陥などが考えられている。



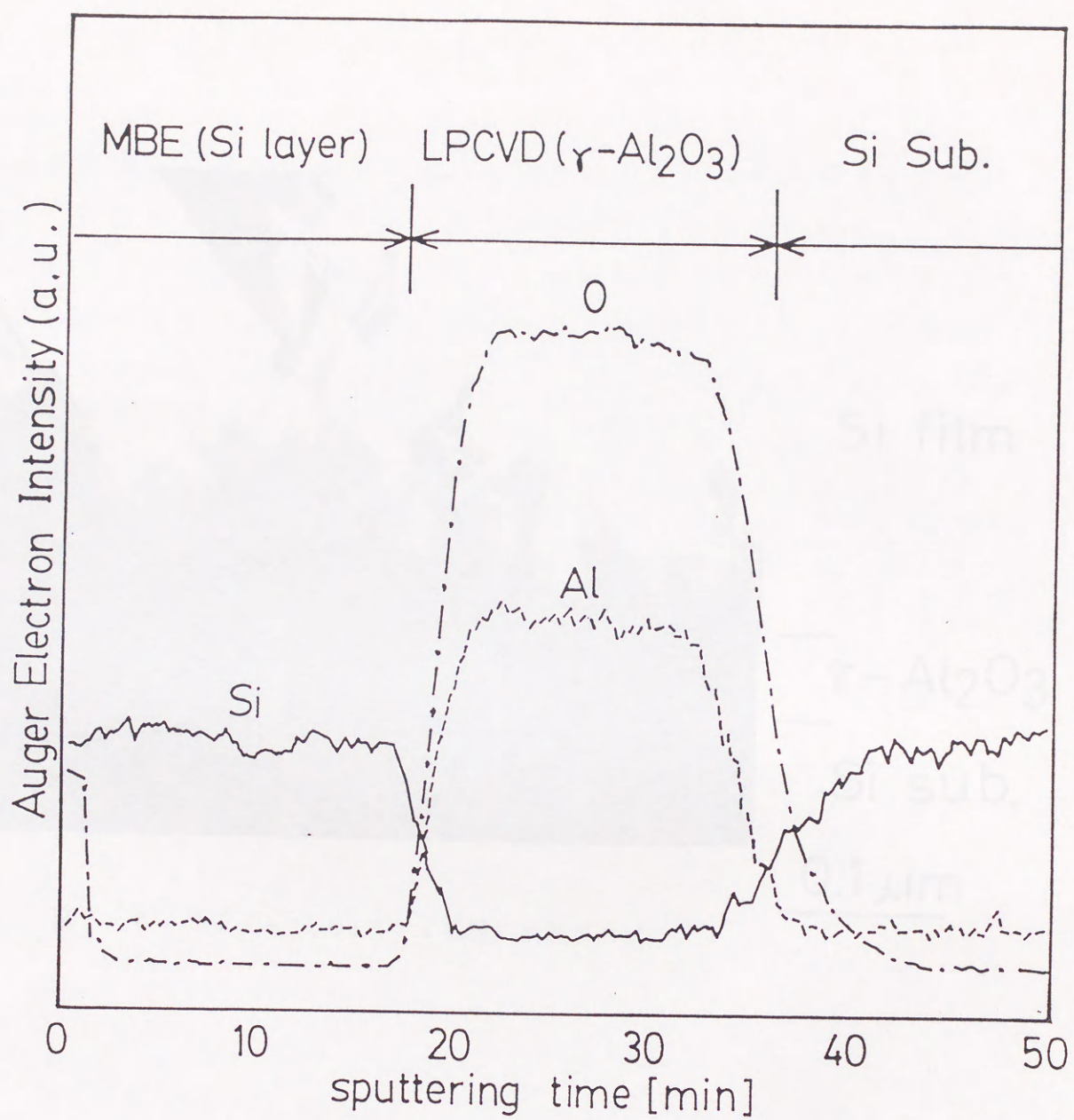
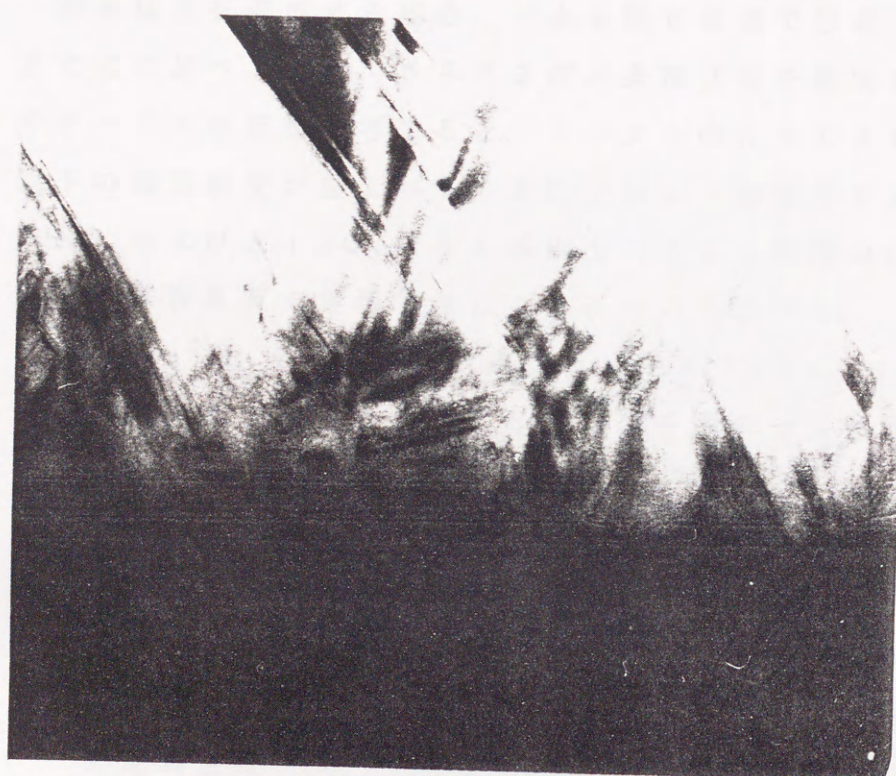


図6-5 Si /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Si 基板のオージェ深さ分析





Si film

—  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

— Si sub.

0.1  $\mu$ m

図6-6 Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si基板の断面TEM



### 6. 3. 2 ガスソースMBE法を用いたSi / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 構造

積層構造を形成する場合、できる限り低温で形成する必要はこれまでに述べてきた。さらに3次元集積回路を構成する場合、下層のデバイスの影響を考えると、トータルのみで800～900℃以下の成長温度が望まれる。本節ではSi基板上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の成長、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si基板上へのSi膜厚の成長を830℃以下の基板温度で実現できたことについて述べる。

in-situなRHEEDで観察した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 及びSi / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 構造のRHEED写真を図6-7に示す。また、このときの成長条件を表6-2に示す。

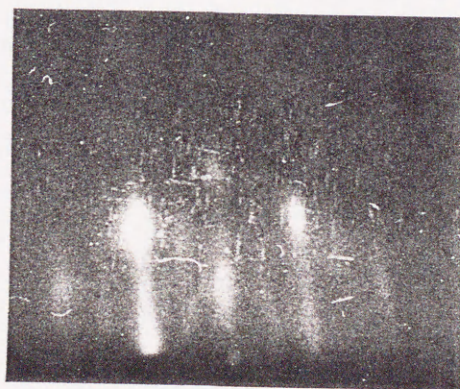
表6-2 ガスソースMBEによるSi / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 成長条件

基板	n-Si (100), 3～6 $\Omega$ cm
到達真空度	$6 \times 10^{-8}$ Pa
基板クリーニング温度	830℃
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Si 成長	
TMA flow rate	0.04 sccm
N <sub>2</sub> O flow rate	4.0 sccm
基板温度	830℃
成長時間	60 min
膜厚	400 Å
Si / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Si 成長	
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (100%)	$5 \times 10^{-3}$ Pa
基板温度	700℃
成長時間	10 min
膜厚	1000 Å





$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Si} \text{ (} T_s = 830^\circ\text{C, } 400 \text{ \AA)}$



$\text{Si} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$   
( $T_s = 700^\circ\text{C, } 1000 \text{ \AA}$ )

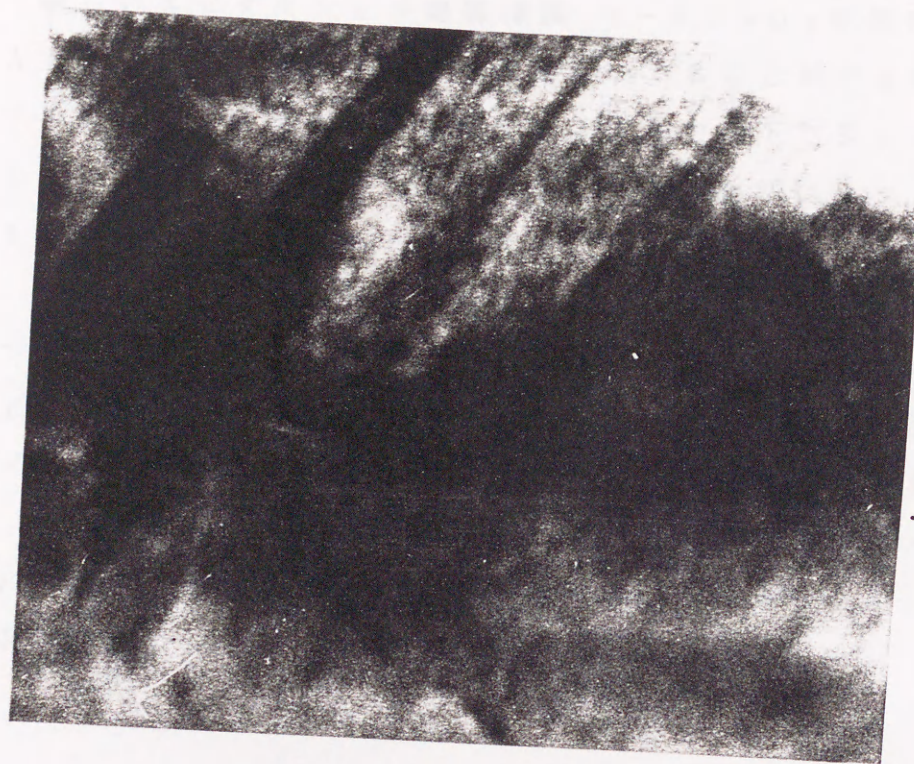
図6-7 ガスソースMBE法により成長した $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$ 構造



基板温度  $830^{\circ}\text{C}$  で、 $\text{Si}$  基板上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜 ( $400\text{ \AA}$ ) 成長させた後の RHEED 像はスポットパターンを示し、他のエクストラスポットは観察されず、基板上へ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜がエピタキシャル成長していることがわかった。この膜の詳細については第2章で述べてある。次に、基板温度を  $700^{\circ}\text{C}$  まで降温し、ジシランガスソース MBE 成長を行ない  $\text{Si}$  の膜の成長を行っている。なお、ここでは  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  表面の清浄さは保たれていると考え  $\text{N}_2\text{O}$  によるクリーニングは行なっていない。 $\text{Si}$  を  $1000\text{ \AA}$  成長した後の RHEED 像は各々の回折点はストリークに伸び  $2 \times 1$  の超構造も観察できた。このことより、単結晶  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  積層構造を基板温度  $830^{\circ}\text{C}$  以下で形成させることができたことがわかった。なおこのときの面方位関係は  $\text{Si}(100)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)/\text{Si}(100)\text{ sub.}$  となっている。

さらにこの MBE 法で形成した積層構造を 6. 3. 1 と同様な手法で断面 TEM 観察を行なった結果を図 6-8 に示す。第3層目の  $\text{Si}$  層は多量の欠陥が観察され、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si sub.}$  界面はぼやけていることがわかる。この界面の乱れおよび  $\text{Si}$  層の高品質化がこれからの課題だと考えられる。





Si film

—  
 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
—

Si sub.

0.1 μm

図6-7 ガスソースMBE法により成長したSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si構造の断面TEM



#### 6. 4 結言

新しいエピタキシャル絶縁薄膜  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  積層  $\text{SOI}$  構造を形成することができた。ガスソース  $\text{MBE}$  法を用いて基板温度を  $830^\circ\text{C}$  以下で  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  構造が形成でき、 $\text{CVD}$  法を用いた場合<sup>9)</sup>に比べ 約  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  低温化できた。

$\text{CVD}$  法を用いて形成した  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$   $\text{SOI}$  構造上への  $\text{MOSFET}$  の試作は既に行なわれており、市販の  $\text{SOS}$  基板上に作製した  $\text{FET}$  と同等の特性を示している。<sup>10)</sup> この様に  $\text{Si} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  構造は、非常に有望な  $\text{SOI}$  構造であると言える。

さらに極薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,  $\text{Si}$  膜の制御が容易なガスソース  $\text{MBE}$  法を用いることによれば、超格子さらに共鳴トンネル電極への応用も期待できる。



# 参考文献

- 1) M. Ishida, K. Sawada, S. Yamaguchi, T. Suzuki and T. Nakamura  
Appl. Phys. Lett., 55(1989)556.
- 2) M. Ishida, M. Ashiki, K. Sawada, S. Yamaguchi and T. Nakamura,  
Sensor and Actuators, A21-A23(1990)267.
- 3) H. Ishiwara and T. Asano, Appl. Phys. Lett., 40(1982)66.
- 4) T. Asano and H. Ishiwara, J. Appl. Phys., 55(1984)3566.
- 5) M. Sasaki and H. Onoda, J. Appl. Phys., 59(1986)3104.
- 6) M. Ihara, Y. Arimoto, M. Jifuka, T. Kimura, S. kodama, H. Yamawaki  
and T. Yamaoka, J. Electrochem. Soc., 129(1982)2569.
- 7) K. Egami, M. Mikami and H. Tsuya, Appl. Phys. Lett., 43(1983)  
757.
- 8) M. Ishida, I. Katakabe, T. Nakamura and N. Ohtake, Appl. Phys.  
Lett., 52(1988)1326.
- 9) M. Ishida, S. Yamaguchi, Y. Hikita and T. Nakamura, unpublished
- 10) M. Ishida, I. Katakabe, T. Suzuki and T. Nakamura, Extended  
Abstract of 5th International Workshop on Future Electron  
Devices Three Dimensional Integration, May 30 Miyagi-Zao, (  
1988)212.



## 第 7 章 結 論

オイルショックにより近年、世界中は浪費型から洗練された省エネルギー・省資源型の社会に移り変わる一方更に新しいエネルギー技術の開発へと新しい展開をみせている。

この高度情報化社会を支える原動力となった”産業の米”とも言われる集積回路は、LSI から VLSI, ULSI へと著しい発展を遂げつつある。ところが、高集積化・微細化の道を走り続けてきた半導体業界においても行く手に大きな障壁が見え始めてきたが、エネルギー技術と同様に新しい活路を開こうとする努力が行なわれている。そのひとつとして掲げられるのが三次元集積回路とよばれる技術である。三次元集積回路 (3D-IC) により期待できることとしてデバイスの 1) 高集積化 2) 高速化 3) 多機能化の実現があり、特に二次元集積回路では実現不可能な多くの機能を持つ三次元集積回路の出現がこれからのデバイスを飛躍的に発展させることになるであろうと考えている。

三次元集積回路を実現させる上で必要な要素技術を大別すると 1) SOI (Silicon on Insulator, 広義に、Semiconductor on Insulator) 形成技術 2) 平坦化技術 3) 配線技術 4) 層間接続技術 と表せる。この中で最も重要な技術は SOI 構造形成に関するものである。SOI 構造とは、絶縁物基板状に結晶性の良好な半導体薄膜を形成した構造、あるいは半導体基板上に絶縁物薄膜を介して同種または異種半導体薄膜を積層した構造を意味している。SOI 構造は、三次元集積回路用の技術要素のみならず高集積、高耐圧、耐放射線、高速化を図る上で有用な技術である。SOI 構造を形成する技術は多くの研究者により様々な方法が提案されているが、三次元集積回路用としての条件をすべて満足できるものはほとんどない。三次元用 SOI 形成技術に要求される条件は 1) 実効的低温プロセス 2) 結晶方位制御 3) 大面積化 4) 多層化



などがある。SOI構造を形成する方法の中で本研究で用いたものは、“エピタキシャル成長法”と呼ばれるもので、単結晶絶縁物上に半導体薄膜をエピタキシャル成長する方法である。この方法は、(1) 単結晶面積を本質的に制限する要因がないために大面積化が容易であること (2) エピタキシャル成長を行なうため面内での結晶方位のずれはなく一様である (3) ヘテロエピタキシャル界面の制御を行なうことにより、良質な結晶を得る可能性があること (4) 分子線エピタキシャル法などの低温プロセスを使用できる場合のあることなどの特徴を持っており、実際にサファイア基板上に単結晶Si膜をエピタキシャル成長させたSOS (Silicon-on-Sapphire) 構造はLSI用基板として実用化されている。

本研究では新しく、有望な単結晶絶縁物として、 $\gamma$ 相の $Al_2O_3$ 膜を提案し、この絶縁薄膜をもちいて、 $Si/Al_2O_3/Si$  SOI積層構造をより低温で形成することを研究目的とした。プロセスの低温化を図るため全ての結晶成長は、ガスソース分子線エピタキシャル法 (GS-MBE) によりおこなった。以下に本論文で述べた内容を要約する。

第1章ではSOI構造の研究の必要性及び特徴を述べた。また、従来のSOI構造に関する国内外の研究状況について触れると共に、本研究の意義と目的を示した。

第2章では、ガスソース分子線エピタキシャル成長法による $Al_2O_3$ 膜の成長について述べた。トリメチルアルミニウム (TMA:  $Al_2(CH_3)_3$ ) と亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) を用い、化学洗浄及び真空中で加熱処理を施したSi基板上へ $\gamma$ 層の $Al_2O_3$ 膜をエピタキシャル成長をさせることに成功した。成長温度は $720^\circ C$ 以上、 $N_2$ でバブリングを行なったTMA流量 $0.04$  sccm、 $N_2O$   $4.0$  sccmでSi (100)、(111)基板共に成長速度 $60 \text{ \AA/hour}$ で $\gamma-Al_2O_3$ がエピタキシャル成長した。Si (100) 上には $\gamma-Al_2O_3$  (100) が成長し、 $Si [110] // \gamma-Al_2O_3 [110]$ のエピタキシャル方位関係この系では2.4%の格子不整



合が存在していると考えている。成長膜をオージェ電子分光法で調べた結果、確かに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の化学組成をしていることが確かめられた。成長膜の基板温度に対する依存性を調べた結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の表面モロロジーに大きな影響を与えることが分かった。基板温度  $750^\circ\text{C}$  近辺では平坦性の良好な膜が、得られるにも関わらず、 $700^\circ\text{C}$  以下では、 $\text{Si}$  基板表面には膜は何も成長しなかった。 $850^\circ\text{C}$  では膜表面は白濁してしまい、レプリカ法により表面を観察した結果  $\text{Si}(100)$  上には、四角錐の核が存在していることが確かめられた。次に成長速度の増大と、良好な平坦性の両者を満たすために  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の  $\text{Si}$  基板上への二段階成長を試みた。基板温度を  $750^\circ\text{C}$  と  $850^\circ\text{C}$  の二段階で成長を行なうことにより、平坦性を保ちながら  $500 \text{ \AA}/\text{hour}$  と従来より高い成長速度が得られた。また酸素源として  $\text{N}_2\text{O}$  に代えて  $\text{O}_2$  ガスを用いた実験を行い同様に  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜のエピタキシャル成長が行えることが確かめられた。エピタキシャル成長のための条件として  $\text{O}_2$  の流量を  $\text{N}_2\text{O}$  を用いたときの流量に比べて  $1/10$  に減少させることができ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のより高真空中での成長が可能となった。

第3章では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の高成長速度、高品質化、及び、低成長温度を実現するために紫外光照射ガスソース MBE 法により、結晶成長を試みたことについて述べた。紫外光を照射しながらのガスソース MBE は、ガスの気相中での解離のみならず基板表面励起効果により成長温度の低下等が表面損傷無しに期待でき有益な方法だと考えられる。 $\text{ArF}$  エキシマレーザ ( $193 \text{ nm}$ ) を紫外光源として用いておりガスソース MBE 成長中に  $\text{Si}$  基板に垂直又は水平に照射し実験を行った。基板に垂直に光を照射した場合、エピタキシャル成長温度は、照射を行わなかった時の  $720^\circ\text{C}$  から  $450^\circ\text{C}$  まで低下し、また成長速度も約 3.2 倍に増加した。この時エピタキシャル成長の条件が変化し、 $\text{N}_2\text{O}$  の流量は  $1/10$  に変化した。高速反射電子顕微鏡 (RHEED) の評価によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の結晶性の向上も見られた。一方、エキシマレーザを



水平に照射を行ったところ、垂直照射の時にみられたようなエピタキシャル成長温度の低下はみられず、 $N_2O$ の流量の変化のみ垂直照射と同様に起こった。これらの結果より、光の効果についての検討を行った結果、 $N_2O$ は気相中で光解離しており、またTMAは基板表面での光励起効果により分解が促進されていることが予想できた。

第4章では、これまでに作製した $\gamma-Al_2O_3/Si$ 基板上へSi膜を成長させる予備実験として行ったジシラン( $Si_2H_6$ )を用いたSOS (Silicon on Sapphire)ガスソースMBE成長について述べた。その結果としてガスソースMBE法で成長を行うことによりSOSのエピタキシャル成長を気相成長法より約 $300^\circ C$ 以上低い $600^\circ C$ で行うことができた。また従来まではSi膜の成長速度を遅くすることは膜の結晶性の低下を引き起こし、薄膜の正確な膜厚のコントロールができなかった。ところがガスソースMBE法によれば、 $100 \text{ \AA/min}$ と気相成長法より $1/100$ のスピードで成長をおこなたにもかかわらず、平坦性、結晶性のよい膜が得られ、さらにAlの膜中への拡散をも抑えることができた。サファイア上のSiの核の合体は、約 $300 \text{ \AA}$ のSi膜厚で起こっており、平坦化も $900 \text{ \AA}$ の膜厚で行われており、この値は従来の報告より早い膜形成過程で起こっていることがわかった。低温で成長を行ったため膜中の圧縮歪は気相成長法を用いたものより、約25%減少させることができた。またSIMSによる分析の結果、Alのサファイア基板からのSi膜中への拡散も抑制できた。

第5章では、SOSのガスソースMBE成長中に見いだした新しい選択成長法について述べた。ガスソースMBE成長を行うまえに、加速電圧 $15 \text{ kV}$ 、エミッション電流 $10 \mu A$ の電子線をサファイア表面に照射することにより、その照射部にはSiは全く成長せずに非照射部には、Siがエピタキシャルに成長する事が、光学顕微鏡、RHEED及びオージェ電子分光法により確かめられた。この方法を用いれば、従来まで必要だった選択成長のための $SiO_2$



マスクが不用になるばかりではなく、電子ビームを十分に集束させて用いることにより、微細なパターンの形成ができる可能性がある。

サファイア表面の電子線による改質についてXPSを用いて調べた結果、サファイア表面の酸素原子が脱離していることがわかり、表面は metal-Al like な状態になっておりこのことが、選択成長の生じた重要な要因ではないかと考えている。

第6章では、これまでの実験結果をふまえ基板温度800℃以下でSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Siの積層構造を形成したことについて述べた。又LPCVDにより作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si基板上へも同様にガスソースMBE法で3層目のSiを形成し、平坦なSOI層を得ることができた。

以上のように、新しく単結晶絶縁物として提案した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を用いて800℃以下の低温でSOI構造が形成することができたことは、非常に意義のあることであり、このことは三次元集積回路の実現に役立つばかりではなく、SOSにとって代わる可能性があると考えている。



## 謝 辞

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり直接御指導、御鞭たつ下さいました豊橋技術科学大学 助教授 石田 誠先生、教授 中村哲郎先生に心より感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、数々の有益な御教示を頂いた豊橋技術科学大学 教授 野口精一郎先生、教授 米津宏雄先生、助教授 長尾雅行先生に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、数々の御助言を頂いた豊橋技術科学大学 助教授 並木 章先生に深く感謝致します。さらに、種々の御便宜並びに有益な御教示を頂いた豊橋技術科学大学 電気電子工学系 電子デバイス大講座の諸先生方に対し感謝致します。

また、本研究は東横化学株式会社との共同研究により行われたものであり、実験装置の作製及び改良に関しご協力頂いた、東横化学株式会社 壽崎哲夫氏に心より感謝致します。

本研究の一部は、藤田正彦氏（現日興証券勤務）、豊橋技術科学大学大学院生 葉山清輝氏、富田 敬氏と共に行ったものであり、ここに記して謝意を表します。また、本論文作製にあたり協力頂いた秦名智子女史に感謝致します。最後になりましたが、著者の研究開始以来、長きにわたり討論及び助言を頂いた、電子デバイス大講座の諸氏に感謝致します。



[発表論文リスト]

- (1) "Metalorganic molecular beam epitaxy of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  insulator films on Si with laser irradiation.",  
Kazuaki Sawada, Makoto Ishida, Tetsuo Suzaki and Tetsuro Nakamura,  
J. Cryst. Growth, 95, pp. 494-499 (1989).
- (2) "Selective epitaxial growth of Si on sapphire using electron beam irradiation.",  
Kazuaki Sawada, Makoto Ishida, Tetsuo Suzaki and Tetsuro Nakamura,  
Appl. Phys. Lett., 55, pp. 1636-1638 (1989).
- (3) "Low temperature heteroepitaxial growth of Si on sapphire by di-silane gas-source molecular beam epitaxy.",  
Kazuaki Sawada, Makoto Ishida, Kiyoteru Hayama, Tetsuo Suzaki and Tetsuro Nakamura,  
J. Cryst. Growth, 97, pp. 587-590 (1989).
- (4) "Metalorganic molecular beam epitaxy of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si at low growth temperatures.",  
Kazuaki Sawada, Makoto Ishida, Tetsuo Suzaki and Tetsuro Nakamura,  
Appl. Phys. Lett., 52, pp. 1672-1674 (1988).
- (5) "Heteroepitaxial Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si structure.",  
Makoto Ishida, Kazuaki Sawada, Shinsuke Yamaguchi, Tetsuo Suzaki and Tetsuro Nakamura,  
Appl. Phys. Lett., 55, pp. 556-558 (1989).
- (6) "Epitaxially stacked structures of Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si for sensor materials.",  
Makoto Ishida, Mitsuaki Ashiki, Kazuaki Sawada, Shinsuke Yamaguchi and Tetsuro Nakamura,  
J. Sensor & Actuators, A21-A23, pp. 267-270 (1990).
- (7) "Deposition of a Si monolayer on sapphire using ArF excimer laser for Si epitaxial growth.",  
M. Ishida, H. Tanaka, K. Sawada, A. Namiki, N. Ohtake and Tetsuro Nakamura,  
J. Appl. Phys., 64, pp. 2087-2091 (1988).



[国際会議 発表]

- (1) "Metalorganic molecular beam epitaxy of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  insulator films on Si with laser irradiation.",  
Kazuaki Sawada, Makoto Ishida, Tetsuo Suzuki and Tetsuro Nakamura,  
The fifth international conference on molecular beam epitaxy.  
(Sapporo, Japan) Aug. 1988

[研究会 発表]

- (1) "ガスソースMBE成長による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ヘテロエピタキシャル成長"  
澤田和明、石田 誠、中村哲郎  
電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会  
SDM89-130, pp. 59-64, 1989
- (2) "電子ビーム照射を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上へのSiガスソースMBE選択成長"  
澤田和明、石田 誠、中村哲郎  
電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会  
SDM90-172, pp. 75-80, 1990

[学会講演]

- (1) "  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  エピタキシャル成長における紫外光照射効果"  
澤田和明、石田 誠、中村哲郎  
第51回応用物理学会学術講演会 28a-T-10 (1990)
- (2) "  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  積層構造のMBE法による形成"  
澤田和明、石田 誠、壽崎哲夫、中村哲郎  
第37回応用物理学関係連合講演会 29p-PC-17 (1990)
- (3) "電子ビーム照射を用いたサファイヤ基板上へのSiの選択エピタキシャル成長"  
澤田和明、藤田正彦、石田 誠、壽崎哲夫、中村哲郎  
第50回応用物理学会学術講演会 27p-T-17 (1989)
- (4) "XPSによるSapphire上のSi選択成長のメカニズム解明"  
藤田正彦、安藤三善、中村信男、澤田和明、石田 誠  
中村哲郎、壽崎哲夫  
第50回応用物理学会学術講演会 30p-B-9 (1989)
- (5) "ガスソースMBEを用いたSOS低温エピタキシャル成長"  
澤田和明、葉山清輝、石田 誠、壽崎哲夫、中村哲郎  
第36回応用物理学関係連合講演会 1p-ZL-10 (1989)



- (6) ”エピタキシャル Si /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si 多層構造の形成”  
澤田和明、山口信介、石田 誠、壽崎哲夫、中村哲郎  
第36回応用物理学関係連合講演会 1p-ZL-11(1989)
- (7) ”Si 基板上への  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の ArF エキシマレーザを用いた  
低温エピタキシャル成長”  
澤田和明、石田 誠、石田稔幸、壽崎哲夫、中村哲郎  
第49回応用物理学会学術講演会 6p-Y-9(1988)
- (8) ” $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の Si 基板上への低温エピタキシャル成長”  
澤田和明、石田 誠、壽崎哲夫、中村哲郎  
第35回応用物理学関係連合講演会 31a-Q-9(1988)
- (9) ”SOS エピタキシャル成長のためのバッファ層の LEED / Auger  
分析”  
澤田和明、石田 誠、田中浩幸、神庭秀人、中村哲郎  
昭和62年電子情報通信学会半導体・材料部門全国大会
- (10) ”紫外光励起による Si 原子層のプリデポジションを用いた SOS 膜の  
成長”  
田中浩幸、澤田和明、石田誠、大竹紀夫、中村哲郎  
第34回応用物理学関係連合講演会 31a-B-11(1988)



