



ジシランによる放射光励起 Si エピタキシャル成長

赤沢 方省, 内海 裕一

NTT LSI研究所*

Synchrotron Radiation Excited Silicon Epitaxy Using Disilane

Housei AKAZAWA and Yuichi UTSUMI

NTT LSI Laboratories

Synchrotron radiation (SR) excited chemical reactions provide new crystal growth methods suitable for low-temperature Si epitaxy. The growth kinetics and film properties were investigated by atomic layer epitaxy (ALE) and photochemical vapor deposition (CVD) modes using Si_2H_6 . SR-ALE, isolating the surface growth channel mediated by photon stimulated hydrogen desorption, achieves digital growth independent of gas exposure time, SR irradiation time, and substrate temperature. On the other hand in SR-CVD, photolysis of Si_2H_6 is predominant. In the nonirradiated region, Eley-Rideal type reaction between the photofragments and the surface deposit Si adatoms in a layer-by-layer fashion. In the irradiated region, however, multi-layer photolysis and rebounding occurs within the condensed Si_2H_6 layer. The pertinent elementary processes were identified by using the high-resolution time-of-flight mass spectroscopy. The SR-CVD can grow a uniform and epitaxial Si film down to 200°C. The surface morphology is controlled by the surfactant effect of hydrogen atoms.

1. はじめに

一般に光化学反応は励起断面積が小さく反応の効率が低いことから、最も実用から遠い加工技術だと考えられている。確かに電子線、プラズマ、イオン等を用いる手法に比べると、その技術的成熟度は今一步と言わざるを得ない。しかし近年のレーザー光、放射光といった強力な光源の進歩はこの状況を一変させつつある。一方、最近急速に研究が活発化してきたナノエレクトロニクスの分野では、加工のスピードよりむしろ高精度の膜厚制御性、低ダメージ、低温プロセスなどの条件が

重要視される。光励起プロセスに対する期待が高まる所以である。真空紫外から軟X線領域に波長域を有する放射光がレーザー光と異なるのは、物質の内殻電子を励起できることである。従って励起はエネルギー的に高励起であり、熱過程が入らない電子励起に特有な反応を誘起できる。そのような反応は概して高材料選択性を有し、適当なマスクを介して照射部だけに反応を起こさせることが可能である。放射光励起反応はまさに将来のプロセスに必要な条件を兼ね備えていると言っても過言ではない。

* NTT LSI研究所 加工技術研究部 〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮3-1
TEL 0462-40-2659 FAX 0462-40-4318
e-mail akazawa@aecl.ntt.jp.

過去においてPFのBLICでは、内殻光励起に特徴的ないくつかの反応が見いだされた。図1に示す3種類の例は、進入深さの大きな真空紫外光ならではの、bulkの変化を伴うものである。同じ内殻励起でも電子励起が引き起こす原子移動の様子に応じて、最終的にもたらされる結果は著しく異なったものになる。(a)の放射光刺激蒸発 (evaporation) では^{1,2)}、Si-O結合の切断による酸素原子の格子間位置への変位が繰り返されて、SiO分子が形成される。500°C以上ではSiO分子は熱脱離するため、a-SiO₂膜は表面に酸素欠陥層を残しながら分解してしまう³⁾。特に700°C以上では蒸発は連続的に進行し、下地基板のSi界面まで完全に膜を除去することができる。この反応の応用としてのSiの選択成長⁴⁻⁶⁾や自然酸化膜の低温除去によるSi表面清浄化^{2,7)}等もBLICで最初の実証さ

れた。次に(b)のMoO₃も同様な酸化物であり、電子励起によりMo-O結合が切断される。しかし酸素原子1個が外れたMoO₂で反応は停止し、照射部のMoO₃層は完全にMoO₂層へと変化する⁸⁾。これはMoO₂自身が安定であること、言い替えれば、電子励起状態の脱励起が非常に効果的に起きるためだと考えられる。このような酸化数の変化に帰着する一種の相転位 (phase-transformation) はa-SiO₂の蒸発の場合とは好対照である。(c)の微結晶Si(μ c-Si)の場合は、Si-Si結合は共有結合であるから、脱励起の確率が大きく原子移動は起きにくい。しかし730-780°Cでは、照射部だけが多結晶Si(p-Si)へと再結晶化 (recrystallization) することが見いだされた⁹⁾。この変化は放射光を当てなくても810°C以上では熱的に進行するので、放射光は単に促進効果として働いている。これらの反応例はすべて偶然に見つかったものであり、放射光励起光化学反応にはまだ多くの未開拓の領域が残されていることを期待させてくれる。

本報告ではジシラン (Si₂H₆) ガスを用いた、Siの低温エピタキシャル成長方法として放射光励起ALE (SR-ALE) と放射光励起CVD (SR-CVD) の素過程と成長機構を記述し、Si薄膜の特性についても触れる。決して多いとは言えない放射光励起反応の研究例の中でも、この系は現在最もよく理解の進んでいる部類に属するであろう¹⁰⁾。特に成長法を選択することにより、反応種を指定した成長が実現できる点は重要で、他のガスを用いた場合でも本研究と概念的に同じ取扱いによって成長過程を調べられることを強調したい。

2. 実験の概略

2.1 ビームラインと反応装置

成膜実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に設置した、NTTのビームラインICで行った。図2にビームラインの排気系の構成を示す。偏光電磁石からの放射光をSiCミラーに対して入射角96°で反射させ、末端の反応装置中に置

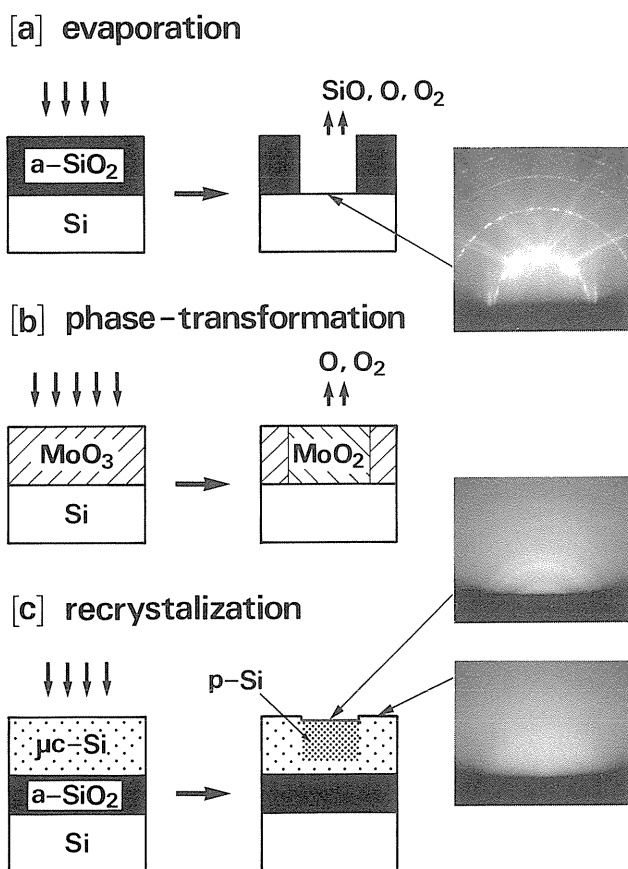


Fig.1 Three kinds of radiation effects in the bulk. (a) SR-stimulated evaporation of a-SiO₂, (b) SR-stimulated phase-transformation of MoO₃, and (c) SR-stimulated recrystallization of microcrystalline Si.

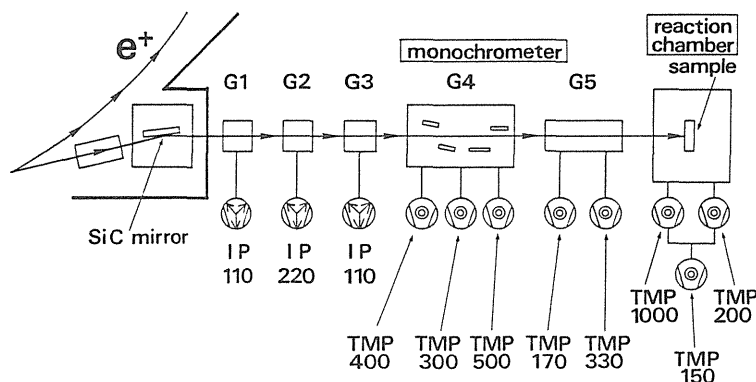


Fig.2 Schematic representations of beam line 1C in the Photon Factory. IP means ion pump and TMP means turbomolecular pump. The numbers indicate their evacuation speeds in liters per second.

かれたウエハ面上に集光する。ビームサイズは長軸と短軸がそれぞれ8mm, 4mmの楕円である。この程度の照射面積がないと、照射領域内に表面分析のための電子線スポットを正確に合わせる事が難しい。ビームラインには多段の差動排気部が設けられており、放射光は窓を介さず直接反応装置に導かれている。上流にはイオンポンプ、中下流には専らターボ分子ポンプが用いられ、排気特性向上のために、ビームダクトの径はビームサイズぎりぎりに設計されている。実験で用いた光のエネルギー分布は大体10-1000eVで、100eVにピークを持っている²⁾。この波長域の光はSiのL殻に吸収を有しており、一次励起は主に内殻励起である。フォトン数とパワー密度は、それぞれ 2.3×10^{16} 個/秒、 5 watt/cm^2 である。照射に伴う基板温度の上昇を赤外線温度分布測定装置により調べたところ、照射部で 35°C 、周辺部(ビーム中心から15mmの点)で 10°C であった。中流部の分光器により分光すると光強度が1/1000程度に減少するため、実際に高分解能電子顕微鏡(XTEM)で観察可能な程度の薄膜を成長させることができない。

図3にビームライン下流部に設置した光反応装置の概念図を示す。反応室(R. CH), 分析室(A. CH), 試料準備室(P. CH), 導入室(L. CH)の4室からなり、多数枚の試料基板を連続的に成長室へと送り込める設計になっている。成長室の中心

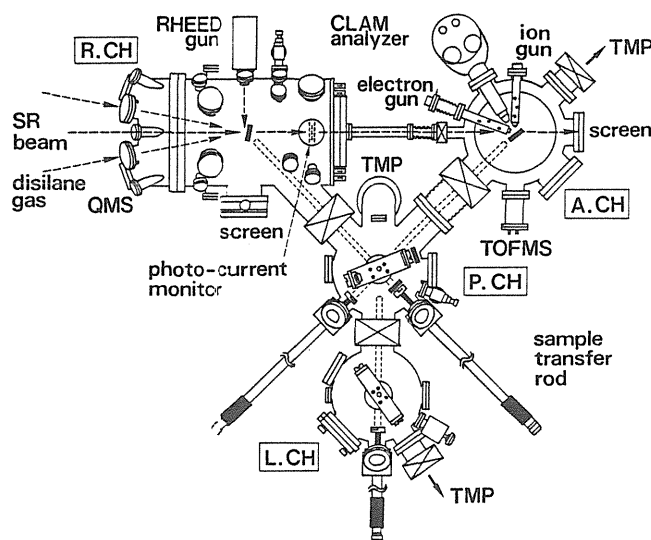


Fig.3 Schematic representation of the apparatus consisted of four separated chambers.

から放射光が導入され、その周りを取り囲むようにガス導入器が取り付けられている。さらに成長の様子をその場観察するための反射高速電子線回折(RHEED)と、四重極質量分析計(QMS)が備わっている。到達真空度は 5×10^{-10} Torrである。分析室では半球型の静電エネルギー分析器(CLAM)を用いて、オージェ電子分光(AES), イオン散乱分光(ISS)等が可能である。さらに単バンチ運転を利用する飛行時間型質量分析器(TOFMS)も装備している。

反応ガスとしては、純度99.99%のジシランガスを用い、パルスノズルにより基板の上に暴露した。

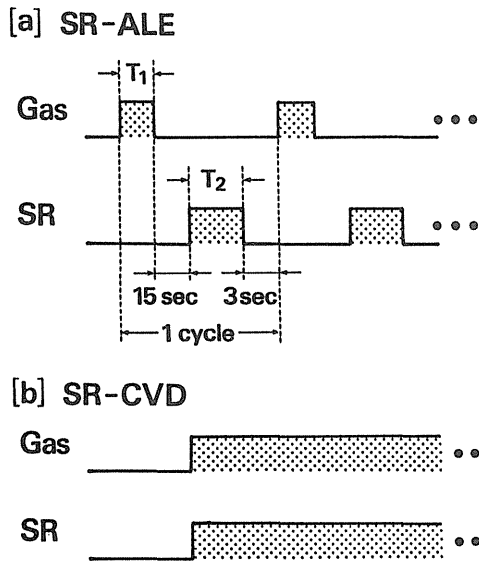


Fig.4 Timing chart of gas exposure and SR irradiation for SR-ALE and SR-CVD growth. T_1 and T_2 are the variable parameters (Ref. 32).

放射光施設でこのような生ガスを大流量で使うことには安全上問題が多いが、除害設備をはじめとする十分な安全対策を施すことによって可能になる。図4にSR-ALE, SR-CVDにおけるガス暴露と放射光照射のタイミングを示す。ALEでは暴露時のチャンバ内の圧力は $2\sim 5 \times 10^{-3}$ Torrであるが、放射光照射時の真空度は 7×10^{-8} Torrである。この程度の残留ガスに対する光イオン化の膜成長への寄与は無視できるので、SR-ALEでは純粋に表面の吸着種の光励起だけによる反応を実現できる。試料基板はGe(100)を用いて、ヘテロ成長したSiの膜厚は400-800nmの範囲の分光反射率曲線を測定し、理論曲線と比較することにより決定した。SR-ALEの場合には、6章で示すように高温部でSi膜は島上になるが、XTEM像から求めたSiの平均膜厚は、この光学的手法で求めた値と20%の誤差範囲内で一致した。

一方SR-CVDでは放射光の照射とガスの暴露は同時に行うので、成長速度はガス圧にほぼ比例し、高い成長速度を実現できる。成長速度はリング電流と照射時間に比例するので、平均的なリング電流300mAに換算して求めた。放射光と基板表

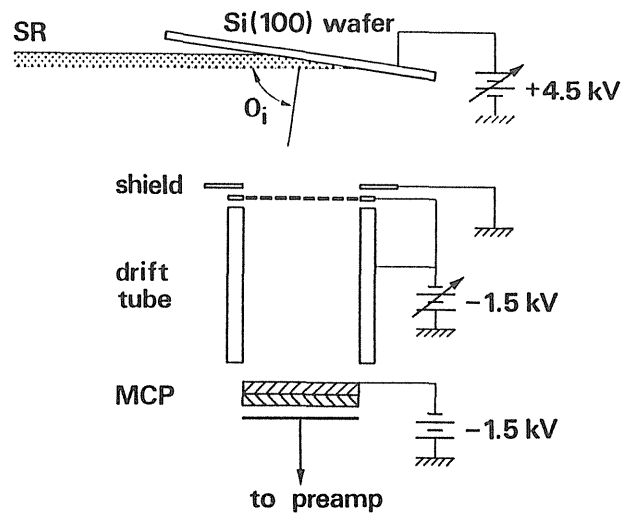


Fig.5 TOFMS detector for monitoring surface and gas-phase reactions (Ref. 11).

面の幾何学的配置としては、平行入射と垂直入射の2種類を試みた。垂直配置では照射部を中心にして同心楕円状にSi膜が成長する。平行配置の場合は基板表面のごく近傍を放射光がかすめて通過するが、直接は当たらず、光路に沿って帯状にSi膜が成長する。ガスの吸収によるビームの減衰は1%以下であるので、光路方向の膜厚均一性は良好である。

2.2 飛行時間質量分析器を用いた反応素過程の解析

光刺激脱離でSi(100)基板から放出されるイオンと Si_2H_6 ガスが光分解して生成するイオンを検出するために、図5に示す飛行時間質量分析法(time-of-flight mass spectroscopy)による測定を行った。放射光は表面すれすれ方向から、入射角 θ_i ($70^\circ \leq \theta_i \leq 85^\circ$)で照射される。ビームライン中流部にcarbon filterを挿入してエネルギー100eV以下の光をカットした。放射光の光路で生成したイオンは、試料基板とグリッドとの間の電場で加速され、飛行管(drift tube)に入り、MCP(microchannel plate)によって検出される¹¹⁾。このような放射光と検出器の幾何学的配置を取ることにより、表面と気相における反応素過程を一度に

モニターすることができる。また基板に+4.5kV, グリッドに-1.5kVと高電圧を印加することにより, 質量数の高いイオンも, 時間軸に沿って一回で表示することができる。

測定系の概念図を図6に示す。PFリングの運転に使われている500MHZの基準信号を312分割して単バンチ運転に同期した参照信号を作り出し, これをTACのstopチャンネルに入れる。MCPからの出力信号は, 高速プリアンプで増幅された後, CFD (constant fraction discriminator) によってlogic信号に交換して, startチャンネルへ入れる¹²⁾。得られたスペクトルはMCA (multichannel analyzer) に蓄えた。MCPとして高速応答型 (HAMAMATSU F2222-21SX) を用い, これをbiased-TAC (ORTEC 457) と組み合わせて用いることにより, 放射光に対する応答性として, 半値幅270psの高時間分解能を達成した¹³⁾。

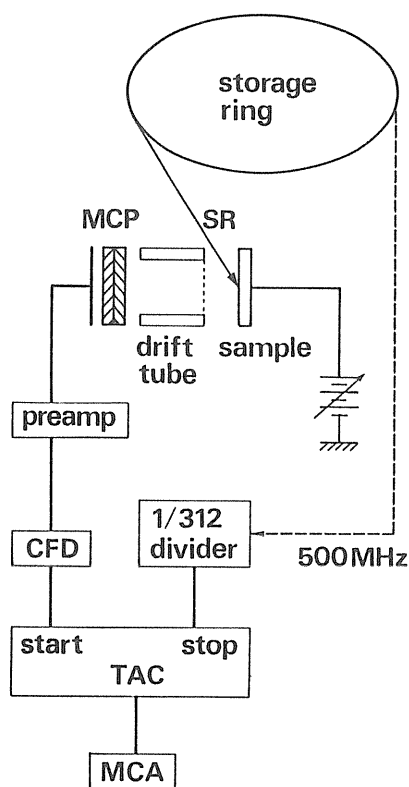
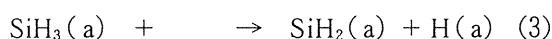
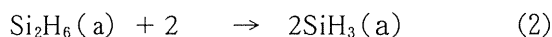
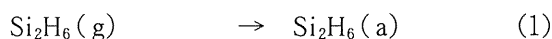


Fig.6 System for the measuring TOF spectra (Ref. 13).

3. 放射光励起 ALE

3.1 Si₂H₆ ガスの解離吸着と水素の熱脱離

Si₂H₆ ガスは半導体プロセスの現場では一般的に使用されているが, Si表面への吸着過程が解明されたのは, 最近の表面科学研究の成果である。低温部においては次の反応 (1) - (3) に従ってセルフリミット吸着することが既に確立している¹⁴⁻¹⁶⁾。



ここで (g), (a) はそれぞれガス及び表面吸着種, --- は表面上の化学的に活性な空きサイトを示している。ガスの排気と共に Si₂H₆(g) と Si₂H₆(a) は消失して, 最終的には (3) 式右辺の SiH₂(a) (dihydride) と H(a) (monohydride) の組だけが表面に残される。上式によれば H(a) が表面上の吸着点を占有するため, 飽和吸着により新たに導入される Si 吸着分子 (SiH₂(a)) の被覆率は, 高々 0.5 原子層 (ML) であることが分かる。そこで Ge (100) 基板を用いて, 表面に導入される Si の量をオージェ電子分光により定量した。Si 表面と Ge 表面とでは, セルフリミット吸着が保持される温度の上限が異なるが, 図7に示されるように, 300 °C 以下では Si の飽和吸着量は 0.42ML である。0.5ML を下回るのは, 飽和吸着点近くでは立体障害により Si₂H₆ 分子が接近できないサイトができてしまうからだと考えられる。実際, 図8(a)の清浄表面の RHEED 像は, Si₂H₆ 吸着により図8(b)に掲げる (1 × 1) 構造に変化するが, 零次の Laue zone の 1/2 次の回折点があっすらと残っている。このことは Si-adatom に攻撃されていない表面の Ge-dimer がまだ部分的に存在していることを意味しており, オージェの結果とつじつまが合っている。

実際に膜成長を進行させるには, セルフリミット吸着を解除して次の Si 原子層を導入するための

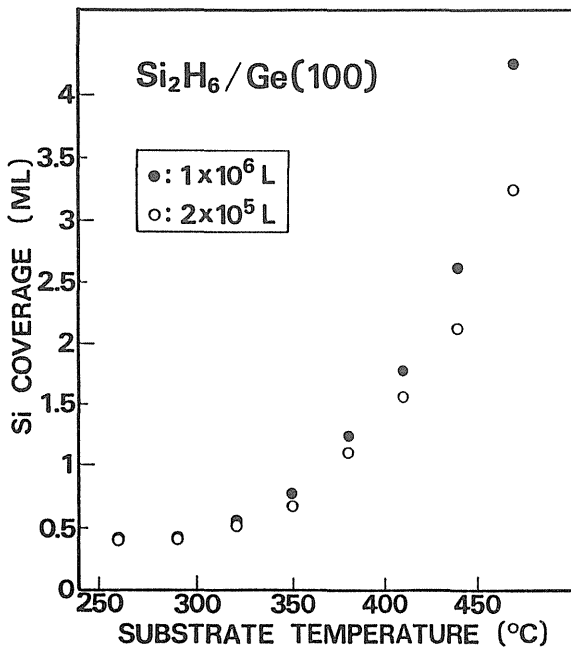


Fig.7 The amount of Si adatoms delivered on Ge(100) after exposure of Si₂H₆ gas.

化学反応を起こさせることが必要である。エキシマレーザー照射¹⁸⁾や基板の通電加熱^{19, 20)}による熱ALEでは、次の(4) - (6)式で与えられる水素の熱脱離²¹⁾を利用して、吸着可能なサイトを再生し表面を活性化する。

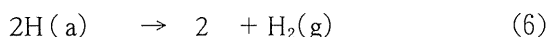
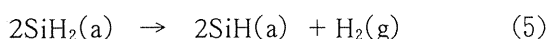
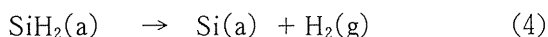


図7を見ると、300°C以上で暴露量の異なる2つの吸着曲線がばらけている。これは熱成長に起因する過剰な量のSi原子が、暴露時間に応じて表面に導入されていることを示している。熱ALEでは成長膜の性質は加熱時の温度で決定づけられるので、低温成長の特性は失われてしまう。

3.2 放射光刺激水素脱離

SR-ALEでは、表面を被覆する水素原子はSi原子の内殻励起あるいは価電子励起による放射光刺激脱離により除去される。これは非熱的な反応で

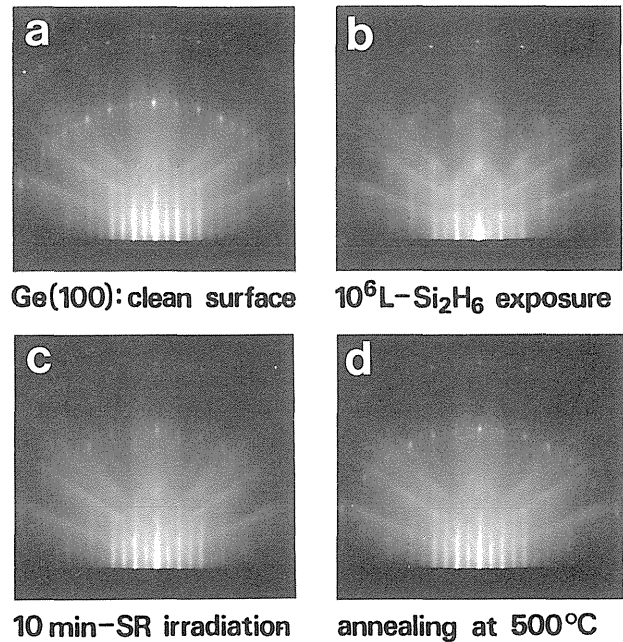


Fig.8 RHEED patterns observed from a Ge(100) surface after (a) cleaning, (b) Si₂H₆ exposure to a saturation dose, (c) 10 min SR-irradiation at 200°C, and (d) post-annealing at 500°C for 5 min.

あり、低温に保持したままの成長を可能にする。図9に示すのは、Si(100) 清浄表面、Si₂H₆吸着Si(100)表面、Si₂H₆によるSR-CVD成長中の飛行時間スペクトルである¹¹⁾。まずSi(100) 清浄表面からは、H⁺イオンが強く、F⁺とHF⁺イオンが弱く検出されている(図9(a))。(弗素はイオン化確率が高いので、微量に存在しても高感度で検出される²²⁾)。このH⁺信号を高時間分解で見ると、α-H⁺とβ-H⁺の2本のピークから構成されていることが分かった(図9(b))。α-H⁺とβ-H⁺とは化学状態が異なることを意味している。α-H⁺、β-H⁺の飛行時間差は基板にかかる電圧に応じて変化するので、両者の生成時刻が異なるのではなく、クーロン反発で真空中にイオンが放出されたときのエネルギーが異なるか、あるいは出射方向が異なるために飛行距離が異なるためである。両者を区別するために飛行時間の2乗の逆数を基板電圧に対してプロットすると、直線の傾き(飛行距離の2乗に比例する)はα-H⁺とβ-H⁺で変わらな

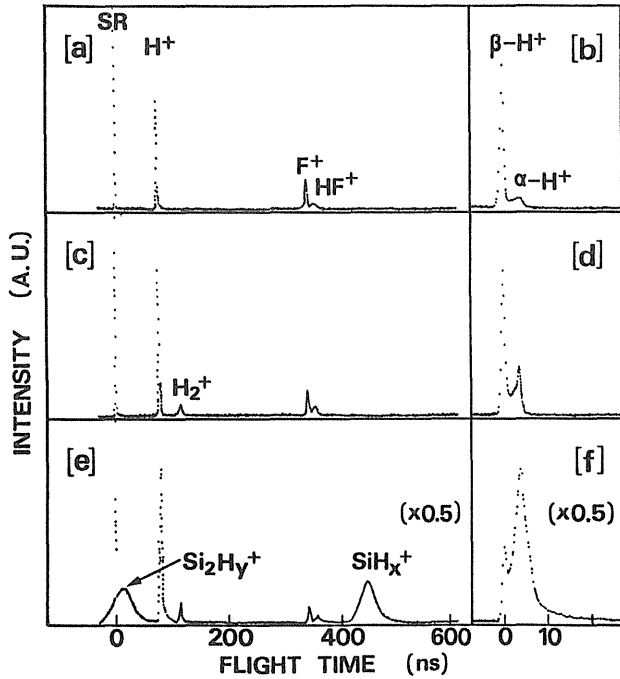


Fig.9 TOFMS spectra obtained at $\theta_i=80^\circ$ from clean Si(100) ((a) and (b)), from Si_2H_6 chemisorbed Si(100) ((c) and (d)), and during SR-CVD with a Si_2H_6 pressure of 5.1×10^{-6} Torr ((e) and (f)). The mass number is proportional to the square root of the flight time. The bunch of the Si_2H_y^+ signals is at the folded position of 15 ns in the spectrum, which corresponds to a total flight time of 639 ns. (b), (d), and (f) are high-resolution spectra around the H^+ signal (Ref. 11).

いので、飛行時間差はエネルギー差で説明できる¹³⁾。

この表面に Si_2H_6 ガスを暴露すると、図9(c)に見られるように、 H_2^+ イオンの信号が新たに出現した。 H^+ イオンの信号を拡大してみると、 $\beta\text{-H}^+$ イオンの強度はほとんど変化せず、 $\alpha\text{-H}^+$ イオンの強度だけが約5倍に増大している(図9(d))。このことは、 $\alpha\text{-H}^+$ は表面のSi原子に結合した水素原子から生じているのに対して、 $\beta\text{-H}^+$ は bulk あるいは subsurface から放出されていることを示唆している。放射光の入射角に対する $\alpha\text{-H}^+$ 、 $\beta\text{-H}^+$ 、 H_2^+ 収量の変化を図10に示す。入射角を大きくしてゆくと、波長の長い光から順に全反射するようになり、表面励起の効率が最大になる。 $\alpha\text{-H}^+$ と H_2^+ の収量はこの傾向に合致しており、表面由来で

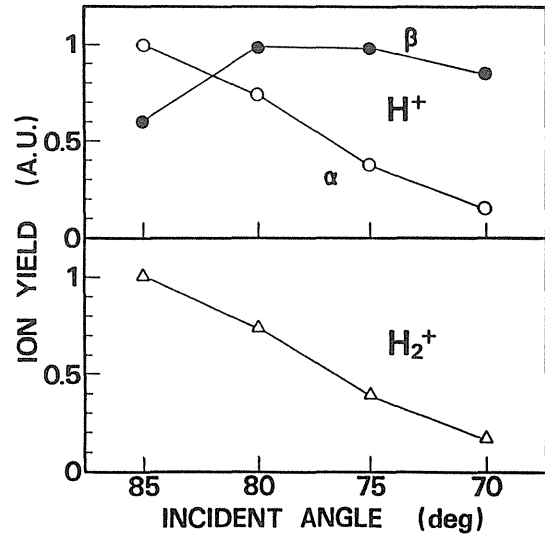


Fig.10 $\alpha\text{-H}^+$ (open circles) and $\beta\text{-H}^+$ (closed circles), and H_2^+ yields as a function of θ_i . (Shown relative to the yields at $\theta_i=85^\circ$) (Ref. 11).

あることが分かるが、 $\beta\text{-H}^+$ の収量は入射角に鈍感であり、subsurfaceからの信号であることを示している。 $\alpha\text{-H}^+$ がSi原子に結合した水素原子から生じているなら、 $\beta\text{-H}^+$ は異種原子に結合していた水素原子から生じていることになる。その候補としては、図9(a)にも現れているHF、Si基板中に dopant として存在する BH_x 、あるいは格子間位置に存在する H_2 などが挙げられる。

さらに一步踏み込んで、 $\alpha\text{-H}^+$ と H_2^+ の起源を図11に示す等温脱離イオン収量の温度依存性から決定することができる。 Si_2H_6 吸着 Si(100) 表面からの昇温脱離 (TPD) による H_2 収量も一緒に示した。 β_2 ピークが反応(4)あるいは(5)に、 β_1 ピークが反応(6)に対応している。 H_2^+ の収量は 200-320°C 間では一定で、 $\text{SiH}_2(\text{a})$ からの H_2 の熱脱離が開始する 320°C 付近から減少し始める。 β_2 ピークが終了する 430°C では H_2^+ の信号は消滅した。このことから、 H_2^+ は $\text{SiH}_2(\text{a})$ の一度の光分解で生成していることが分かる。但しそれには2本の Si-H 結合を切断した後に、H原子間の結合を作らなければならない。脱離の機構としては、 $\text{SiH}_2(\text{a})$ の価電子が伝導帯にある解離性の状態へ励起され、

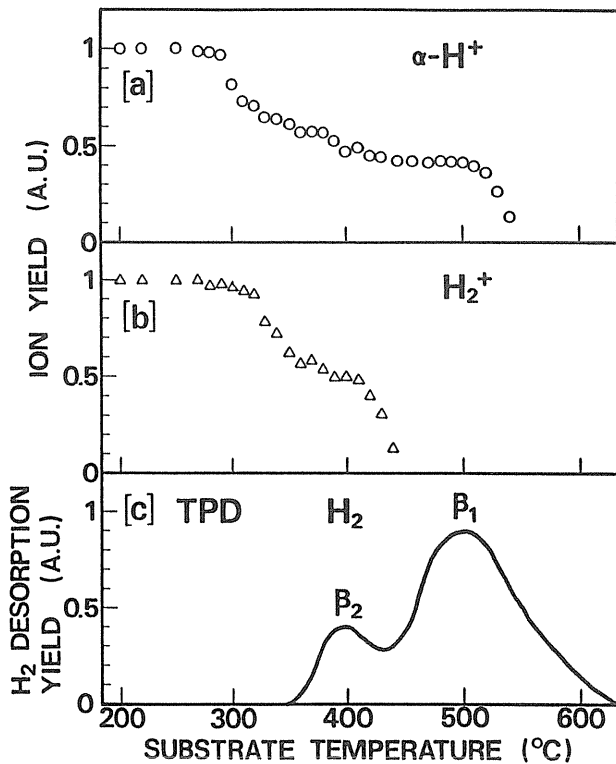
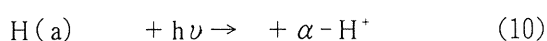
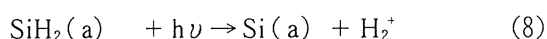
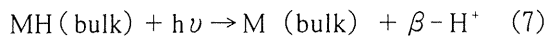


Fig.11 The dependence of the $\alpha\text{-H}^+$ and H_2^+ yields on temperature at $\theta_i=85^\circ$, along with a TPD yields of H_2 obtained with a linear ramp rate of $0.5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. (Shown relative to the yields at 200°C .) (Ref. 11).

その励起状態が H_2^+ を放出して脱励起することが考えられる。次に、 H_2^+ の収量が減少するのに伴って、 $\alpha\text{-H}^+$ の収量も $300\text{--}430^\circ\text{C}$ で減少している。 430°C に保たれた表面上には、 $\text{H}(\text{a})$ だけが存在し得るが、このとき尚 H^+ が脱離している。 H^+ 収量は $\text{H}(\text{a})$ からの H_2 脱離が終わりに近づくにつれて減少し、 530°C で消滅している。従って 200°C で検出される H^+ のうち、見かけ上約40%は $\text{H}(\text{a})$ から脱離していて、残りの60%は $\text{SiH}_2(\text{a})$ から脱離している。以上の考察により、 Si_2H_6 吸着Si表面からの光刺激脱離過程としては、次の4種類の反応が存在することが分かった。



反応(8)–(10)の全てが表面水素原子の除去に貢献している。さらに注目したいのはSi原子を含む脱離生成物(SiH_x^+ や Si_2H_y^+)は一切検出されないことである。このことは表面に一旦導入された $\text{SiH}_2(\text{a})$ が光照射により真空中へ矢われる可能性を否定している。static-SIMSにおいてはこのようなイオン種が効率よく検出される²³⁾のと対照的であり、光励起過程の特徴をよく表していると言えよう。完全な共有結合であるSi-Si結合は容易には切断されず、僅かにイオン結合性をまとったSi-H結合が選択的に切れるのである。

放射光刺激水素脱離は、それによってもたらされる表面構造の変化によっても確認できる。 Si_2H_6 吸着Ge(100)表面(図8(b))に、放射光を照射したときのRHEED像の変化を示すのが図8(c)である。零次Laue zoneの1/2次のスポット強度が徐々に増大しているのが分かる。これは表面から水素が除去され、Si-adatomが表面を拡散して、再び (2×1) 構造が回復していることを意味している。しかし同じ表面を 500°C に加熱して完全に水素を追い出した表面のRHEED像(図8(d))と比較すると、1/2次と1次のLaue zoneの回折点は現れていない。これはまだかなりの数の水素原子が取り除かれずに表面に存在していることを示唆している。

3.3 成長機構

ここでは実際に図4(a)のタイミングチャートに従って、数 10\AA 程度の成長を行って得られた成長速度からの成長機構を議論する²⁴⁾。図12は成長速度の基板温度(T_s)依存性である。 Si_2H_6 ガスの暴露時間(T_1)は20秒で共通、放射光の照射時間(T_2)を(a)では262秒、(b)では82秒とした。(a)(b)ともに 350°C 以下では非照射部の成長速度は完全に零である。これは Si_2H_6 の吸着がセルフリミットになっていて、表面を覆う水素の熱脱離が全く生じないことを示している。一方照射部においては、温度に依らず成長速度は一定値を与える。照

射時間の違いは、それぞれの定原子層成長速度の違いに反映している。この成長はまぎれもなくセルフリミット吸着と吸着水素の光刺激脱離による表面の再活性化によりもたらされたものである。350°C以上では、成長速度は照射部と非照射部両方において急速に増加している。この熱成長の開始が反応(4)あるいは(5)に対応していることは、図11の昇温脱離スペクトルにおいて β_2 ピークの始まる温度と大体一致していることから明らかである。

図13(a)は $T_2 = 262$ 秒, $T_s = 350^\circ\text{C}$ での成長速度のガス暴露時間依存性である。成長速度は $0.24\text{\AA}/(\text{cycle}) (= 0.18\text{ML})/\text{cycle}$ と一定であり、熱成長は生じていないことを示している。(100)面では $1\text{ML} = 1.36\text{\AA}$ である。)この結果から飽和吸着点付近の吸着確率は 10^{-5} 程度と見積もられる。図13(b)は $T_1 = 20$ 秒で $T_s = 350^\circ\text{C}$, 430°C における成長速度の放射光照射時間依存性である。350°Cでは成長速度は180秒まで直線的に増大した後飽和している。180秒までの反応効率を計算すると、1

入射光子当り 10^{-6} 個のSi原子が結晶として取り込まれている勘定になる。この値は放射光刺激脱離で知られている量子収率に近い値である²⁵⁾。430°Cでは純粋な光刺激脱離以外に、放射光がGe基板に吸収されて熱に変わることによってもたらされる熱脱離の効果も働いて、成長速度は $0.4\text{ML}/\text{cycle}$ へと増大している。しかし430°Cの曲線を外挿すると原点を通ることから、20秒間のガス暴露時間内に熱成長は生じてはいない。これは Si_2H_6 の解離吸着の速度に比べて水素の熱脱離速度が十分に小さいからである²⁶⁾。さらに480°Cになると熱脱離の寄与が大部分を占めるものの、成長速度は約 $1\text{ML}/\text{cycle}$ になることが分かった。

図7のSi原子の飽和吸着量の定量結果から、純粋なセルフリミット吸着に基づく成長速度は、 $0.42\text{ML}/\text{cycle}$ を越えられないことが言えるが、現実には得られた350°Cにおける成長速度はこの半分以下である。図8(c)の結果からも分かるように、これは放射光刺激水素脱離だけでは部分的にしか水素が除去されず、十分な数の吸着サイトが回復されていないことを示唆している。まるで表面に安定に存在できる水素量が、その温度に特有な値

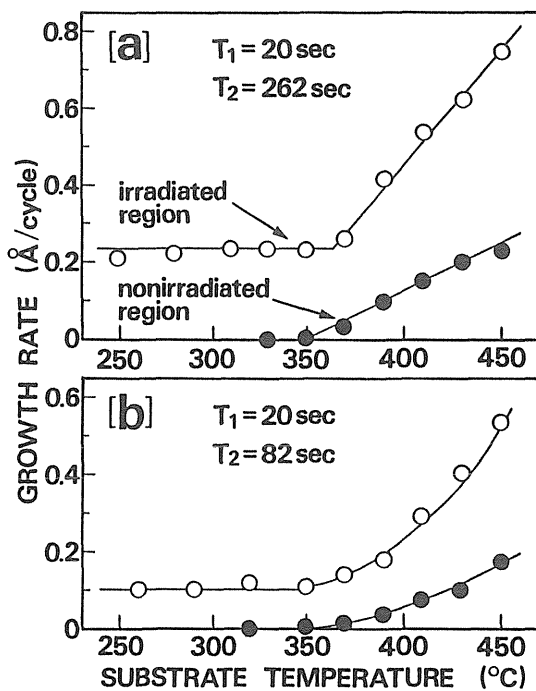


Fig.12 SR-ALE growth rate versus substrate temperature for two conditions.

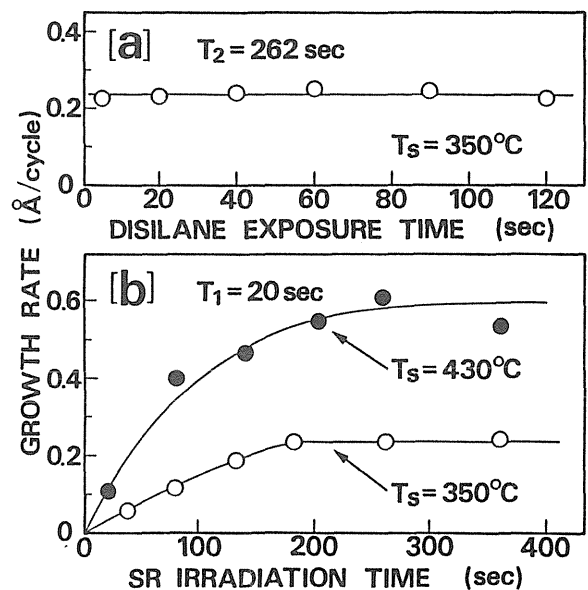


Fig.13 (a) SR-ALE growth rate versus gas exposure time. (b) SR-ALE growth rate versus SR irradiation time (Ref. 24).

として決まっているかのようなのである。水素原子は内殻を持たないために、結晶構成原子であるSiの方を電子励起する過程しか考えられない。ある程度水素原子が除去され、dangling bondが顔を覗かせると、表面電子状態が不連続的に変化して価電子帯に作られる正孔の脱励起の確率が上がるためであろう。また、水素原子が格子間位置に潜って存在し得ることも関係しているかもしれない^{27, 28)}。これまでの光刺激脱離の研究は、専ら脱離種を検出することに力が注がれ、吸着種がどの程度まで除去可能かといった観点からの研究は皆無であった。今後詳しく調べる必要がある。

以上の図12, 13の結果は基板温度350°C以下、ガス暴露量 10^{-3} Torr台で数秒以上、放射光照射時間180秒以上という広い範囲内で、成長速度が温度、ガス暴露時間、放射光照射時間の3種類のパラメータの取り方に全く依存しない定原子層成長が実現することを示している。このように従来から純粋に学問上の研究対象であった光刺激脱離を媒介とする結晶成長が可能であることを実証したのは本研究が最初であった。まとめとしてSR-ALEの反応過程を概念的に図14に示した。

4. 放射光励起 CVD

4.1 反応素過程

光励起の素過程は、反応式(1)-(3)に立ち戻って考えればよい。SR-ALEの場合と本質的に異なるのは、ガスの光分解が生じることである。平行入射では $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$ だけが光励起されるが、垂直入射ではガス分子($\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$)、表面に弱くトラップされた分子($\text{Si}_2\text{H}_6(\text{a})$)、安定な化学吸着種($\text{SiH}_x(\text{a})$)など全てが光励起される。四重極質量分析計により、 Si_2H_6 ガスの光イオン化で生じたイオン種を検出したのが図15(a)である。比較のための電子衝撃(エネルギー70eV)で生成したイオンの質量スペクトルを図15(b)に示した。 Si_2H_6 を親分子とするすべてのイオン種が検出されている。

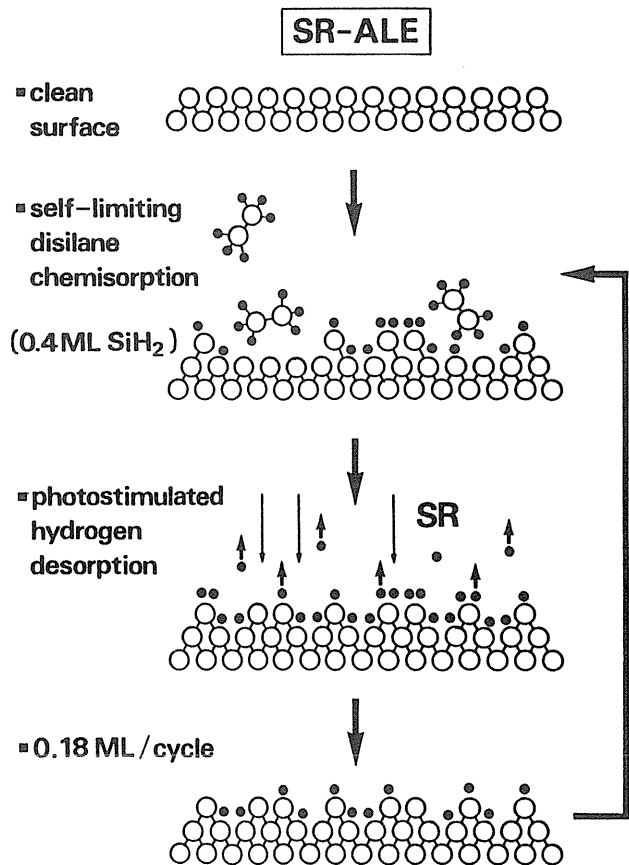
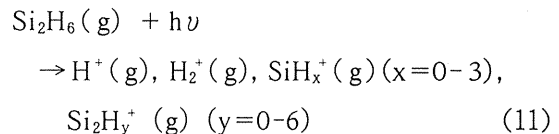


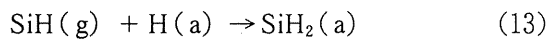
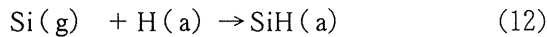
Fig. 14 Schematic illustration of SR-ALE using Si_2H_6 . Open and solid circles respectively indicate Si and H atoms.



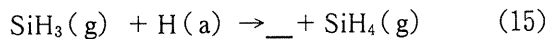
光イオン化の場合、 H^+ の強度が著しく強く、 SiH_x^+ の総量は Si_2H_y^+ の総量の約10倍である。さらに Si^+ 、 SiH^+ のようなほとんど裸のSiに近いイオンも多量に検出されている。一方、電子衝撃の場合は SiH_2^+ 、 SiH_3^+ 等の生成種の割合が大きい。 H^+ 、 SiH_x^+ 、 Si_2H_y^+ は同程度生成している。これらの特徴をまとめると、光イオン化の場合は解離の度合いがより進行した分解種が生成するということである。内殻励起の光イオン化は、それに続くオージェ緩和により価電子帯に多数の正孔を生成するので、クーロン反発による分解がより徹底的に起きるからである²⁹⁾。

次にこれらの分解種がどのように成膜に寄与す

るかを考察する。図15ではイオンを検出しているが、実際には中性種の方が多いと予想されるので、以後両者を特に区別しない。Si(g)やSiH(g)等は、表面を被覆するSi-H結合へ容易に挿入して、表面原子として取り込まれる³⁰⁾。



一方、H(g)、SiH₃(g)等は表面の水素原子を引き抜いて、空きサイトを形成する。この空きサイトは、Si₂H₆ガスの解離吸着に供されるので成長に寄与することになる。



反応(14)や(15)は、H₂やSiH₄がガス分子として脱離できることに原動力がある。以上の反応機構は、平行入射の場合あるいは垂直入射の非照射部に対して当てはまる。基本的には真空中から飛来する活性な分解種1分子と表面との反応(Eley-Rideal機構)であり、反応効率は温度にあまり依存しないことが予想される。成長はlayer-by-layerに進行し、状況は固体ソースMBEに似たものとなる。

垂直入射の照射部においてはSi₂H₆(a)の光分解過程が重要な役目をする³¹⁾。Si₂H₆(g)の光分解過程(11)と同様な解離生成物ができると考えられるが、気相における分解と異なるのは、それらが表面と接触している点である。すなわち分解種は空間的に凝縮しているので、即座に相互に結合し、水素化Siの網目構造を形成する。その網目構造はいずれ水素分子を放出することによりSi結晶へと変わっていく。

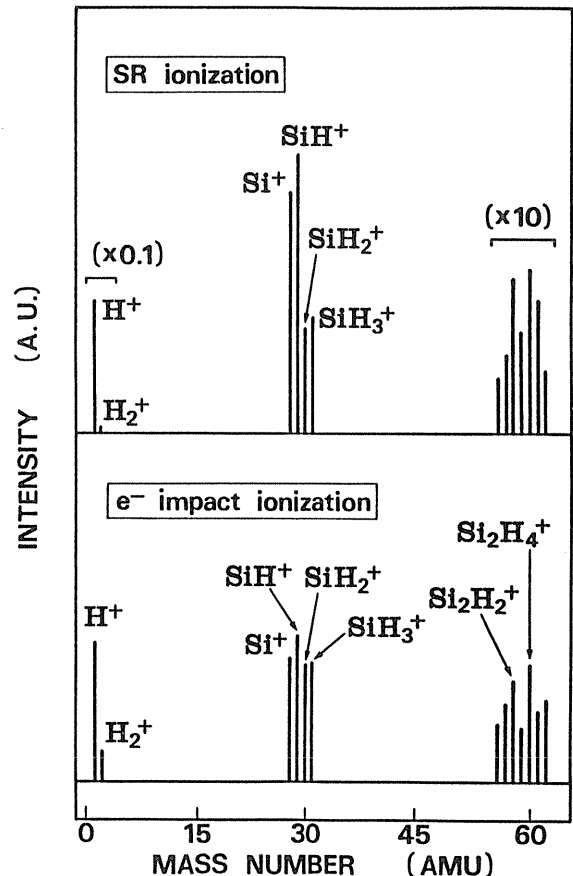
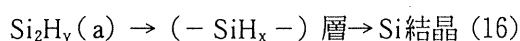
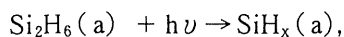


Fig.15 Quadrupole mass spectra of decomposition products from Si₂H₆ resulting from SR ionization and electron impact ionization.

成長表面の最前線は、ある程度の厚み(数Å)を有する前駆体の層(-SiH_x-)で覆われていて、高速でSi₂H₆(a)が薄膜へと転換していくことを可能にするのが反応(16)である。以上のSR-CVDの反応過程を概念的に図16に示す。

4.2 成長機構

反応種に依存した成長の特性は、図17に示すSiの膜厚の面内分布に顕著に現れている³²⁾。まず熱成長の膜厚分布はほぼ一様であるが、これは基板加熱による温度分布が均一であることを示している。成長速度がT₂に対して飽和して、定原子層成長になったときのSR-ALEの膜厚分布は、中心部に平坦な領域が存在していて、いわゆるdigitalプロセスの特徴を示している。このとき中心部では光刺激水素脱離が完結している。これに対してSR

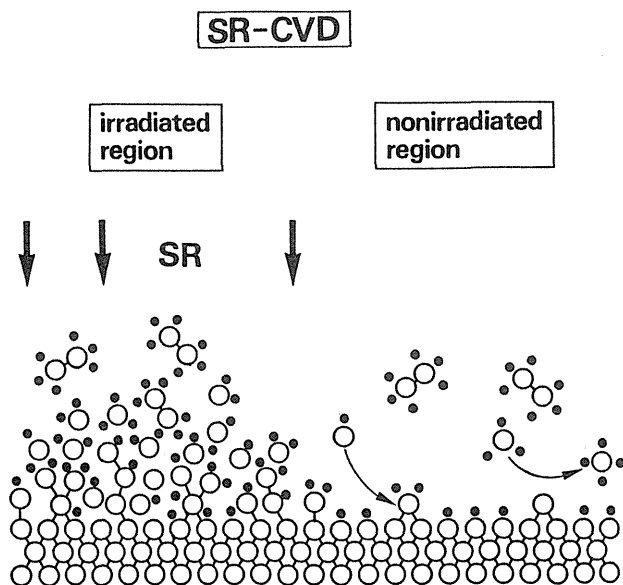


Fig.16 Schematic illustration of SR-CVD using Si_2H_6 . Open and solid circles respectively indicate Si and H atoms.

-CVDでは垂直入射，平行入射ともに膜厚分布は中心で尖った形をしていて，放射光の強度分布を反映している。両者を比較すると，平行入射ではより裾の広がった分布であるのに対して，垂直入射では特に照射部の成長が促進されていることが明瞭である。点線は平行入射の周辺部の成長速度が垂直入射の周辺部の成長速度に一致するように，全体的に縮小した分布である。これから垂直入射の照射部では， $\text{Si}_2\text{H}_6(a)$ と $\text{Si}_2\text{H}_6(g)$ の光分解の寄与の割合が，見かけ上約50%づつであると結論できる。

垂直入射の成長速度の面内分布が基板温度によりどう変わるかを示すのが図18である。非照射部の成長速度は一定であり，照射部の成長速度だけが温度依存性を示していることが分かる。この様子は図19の垂直入射，平行入射の成長速度の基板温度依存性で見ると分かりやすい。垂直入射の場合は照射部の中心，平行入射の場合は帯状の堆積領域の中心における成長速度をプロットした。平行照射の成長速度は温度に依らないが，垂直入射の照射部の成長速度は著しく温度により変化する。300℃以下では基板温度が低下するにつれて成長

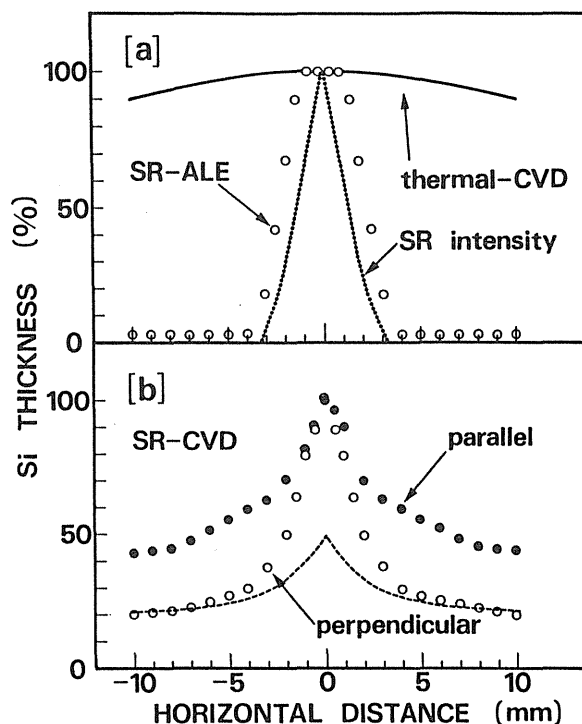


Fig.17 Representative in-plane thickness profiles of Si films grown by thermal-CVD ($T_s=470^\circ\text{C}$ and Si_2H_6 pressure of 1.3×10^{-3} Torr), SR-ALE ($T_s=350^\circ\text{C}$, $T_1=20\text{sec}$, $T_2=262\text{sec}$), SR-CVD at parallel and perpendicular SR incidence ($T_s=350^\circ\text{C}$ and Si_2H_6 pressure of 1.9×10^{-2} Torr). The dotted line in (a) shows SR intensity distribution. For the dashed line in (b), see the text (Ref. 32).

速度は増大しているが，SR-ALEでは見られない傾向であり，ガスの存在下で放射光が照射されることにより生じる現象である。これは反応(1)が負の活性化エネルギーを持つことに起因していて，基板温度が低いほど $\text{Si}_2\text{H}_6(a)$ の表面滞在時間が増大して³³⁾，実効的に表面近傍に滞在する $\text{Si}_2\text{H}_6(a)$ の量が増大し，成長速度も増大することによる。平行入射の場合は $\text{Si}_2\text{H}_6(a)$ の光分解が起こらないために，低温領域における成長速度の増大はない。

図20はガス圧 1.3×10^{-3} Torrのときの高温領域の成長速度をアレニウスプロットしたものである。平行入射の成長速度は500℃以下では一定であるが，500℃以上では温度の上昇と共に増大する。同じガス圧下の熱成長速度は活性化エネルギー41kcal/molの直線に乗っているが，平行入射の成

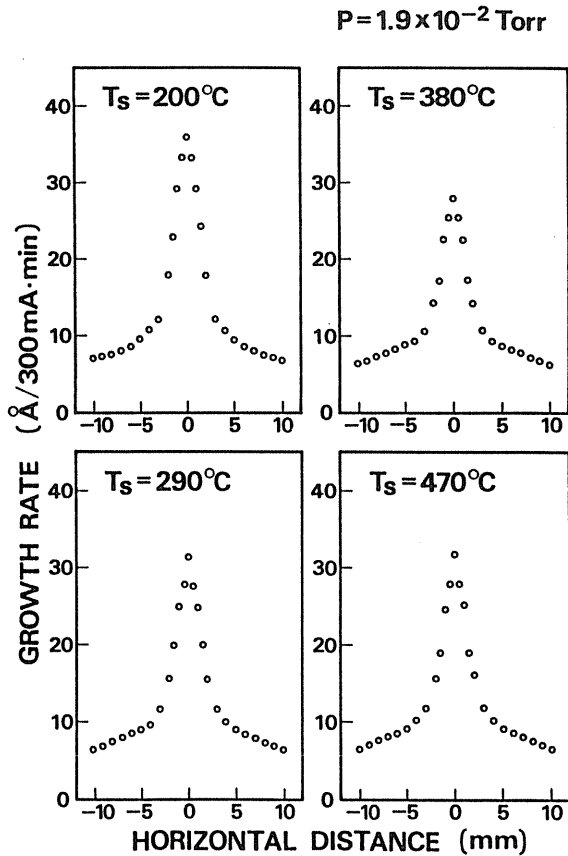


Fig.18 In-plane thickness profiles of the Si overlayer grown by SR-CVD at various temperature with perpendicular SR incidence. (Si_2H_6 pressure of 1.9×10^{-2} Torr)

長速度は 500°C 以上で熱成長の速度と正確に一致している。よって平行入射の成長は、原理的に温度に依らない反応 (12) - (15) に通常の熱 CVD が重畳しているだけである。一方垂直入射の成長速度も温度の上昇と共に増大している。平行入射の成長速度と比較するには、照射部の温度が 35°C 上昇することを考慮して、垂直入射の成長速度曲線を 35°C 分だけ高温側に移動させればよい。熱成長の速度が大部分を占める 600°C 以上では、この温度上昇を考慮すれば、垂直入射の成長速度は熱成長の速度とほぼ一致するかに見える。しかし $450\text{--}600^\circ\text{C}$ の広い温度範囲に渡って、平行入射の成長速度曲線との間には大きな隔たりが存在する。即ち垂直入射の高温側の増大分は単純な熱成長の速度よりもはるかに大きい。通常の熱成長においては、律速段階となる H_2 の脱離は、ジシラン分子が

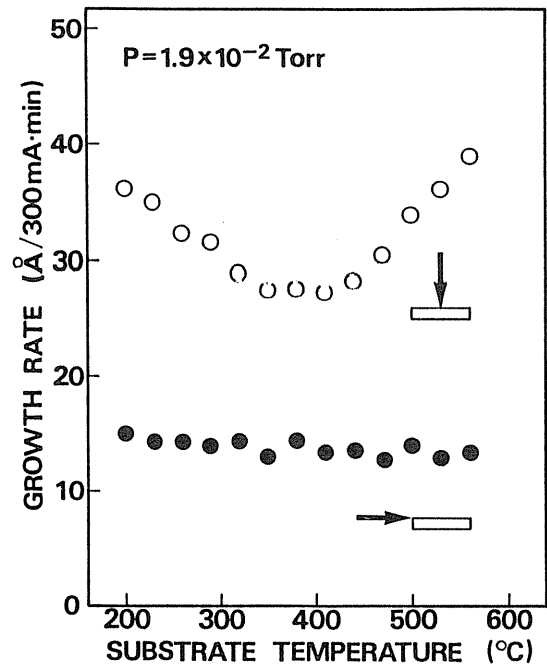


Fig.19 SR-CVD growth rate as a function of substrate temperature. (Si_2H_6 pressure of 1.9×10^{-2} Torr)

解離吸着した SiH_x (a) 1 原子層からであるのに対して、垂直入射の SR-CVD では、表面に形成された ($-\text{SiH}_x-$) 層全体がその対象になるためであると解釈できる。これは Si_2H_6 (a) の光分解による多層反応機構 (16) を支持する証拠である。また図 19 の平行入射の高温部で成長速度の増大が見られないのは、高い光励起成長速度の陰に隠れているからである。

5. 気相励起と表面励起

ここでは SR-CVD と SR-ALE の関係を明らかにしたい。図 21 は 350°C の SR-CVD において、低ガス圧で $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$ と $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{a})$ の光励起の寄与が十分に小さくなったときの成長速度である。照射部、非照射部ともに成長速度はガス圧に対して 1 次関係がある。ガス圧に比例する部分は、 $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$ あるいは $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{a})$ の光励起に由来する成長である。非照射部では直線は原点を通っているが、照射部ではガス圧を零に近づけると、成長速度は一定値 $0.08 \text{Å}/\text{min} \cdot 300\text{mA}$ に集束している。これはガスの存在に無関係な表面励起で進行する

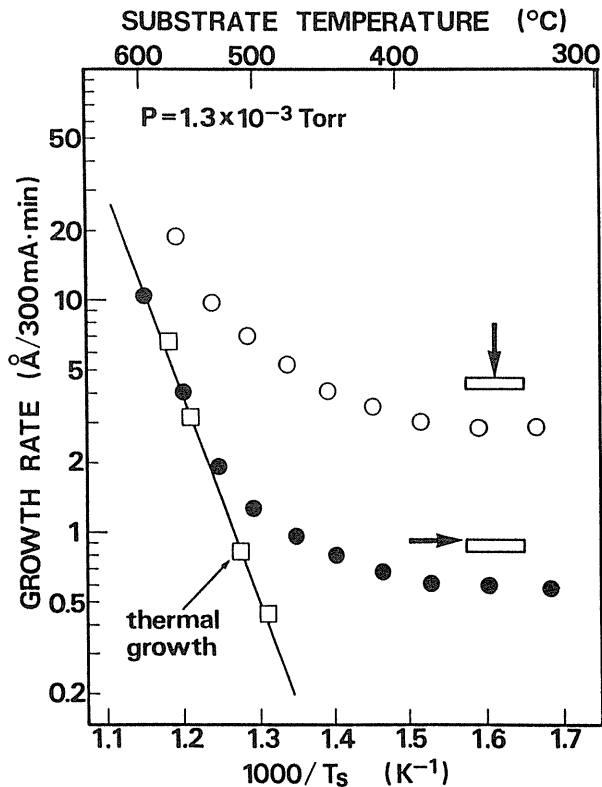


Fig.20 Arrhenius plots of the SR-CVD growth rate at perpendicular (open circles) and parallel (solid circles) incidence along with thermal-CVD growth rate (open squares) for Si_2H_6 pressure of 1.3×10^{-3} Torr. The solid line shows the best fit to the open squares, following an Arrhenius relation with an activation energy of 41 kcal/mol.

膜成長の寄与分である。一方図 13 (b) の SR-ALE の結果で、照射時間に対して成長速度がまだ飽和しない領域の反応効率もやはり $0.08 \text{ \AA} / \text{min}$ ($= 0.24 \text{ \AA} / 180 \text{ sec}$) であり、両者は完全に一致している。即ちガス圧が 1×10^{-5} Torr 以下になったときの SR-CVD は、実際には表面の SiH_x (a) からの光刺激水素脱離を媒介にした反応機構だけで、細々と成長が進行することを意味している。放射光励起 Si 成長の最初の論文³⁴⁾ では、 10^{-4} Torr 台でも水素の光刺激脱離が主であるとされたが、図 21 を見る限りではむしろ気相分解種の寄与の方が大きいことが分かる。

SR-CVD 下の飛行時間質量スペクトル図 9 (e) を超高真空下のスペクトル図 9 (c) と比較すると、前者にはさらに SiH_x^+ と Si_2H_y^+ の信号が重畳してい

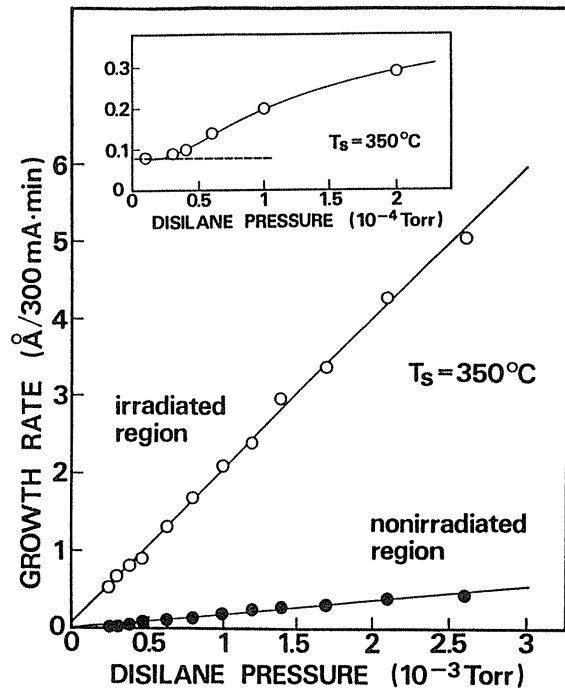


Fig.21 Pressure dependence of the SR-CVD growth rate at perpendicular SR incidence for irradiated (open circles) and nonirradiated (solid circles) regions.

る。分解能が悪いのは、これらのイオン種は気相の光分解で生成しているため、光励起された光軸上の位置に応じて飛行距離が分布を有するためである。高分解スペクトル図 9 (f) では、 $\beta\text{-H}^+$ の強度はあまり変化していないのに対して、 $\alpha\text{-H}^+$ の強度は著しく増大している。即ち Si_2H_6 の光分解で生じた H^+ は α ピークに寄与することが分かる。その飛行時間分布は長時間側に裾を引いているが、これも上述の理由による。SR-CVD 下での各イオン種の収量の Si_2H_6 圧依存性を図 22 に示す。 SiH_x^+ の収量はガス圧に比例しており、 SiH_x^+ が Si_2H_6 (g) あるいは Si_2H_6 (a) の光分解 (気相励起) で生成していることを裏づけている。一方 $\alpha\text{-H}^+$ 、 H_2^+ の収量はガス圧に対して一次の関係を持っている。縦軸との切片は表面励起による化学吸着種からの光刺激イオン脱離であり (表面励起)、ガス圧に比例して増大する部分は、気相励起によって生じた H^+ 、 H_2^+ からの寄与である。

6. Si 薄膜の評価

図 23, 24 に示すのは, Ge(100) 基板上にそれぞれ SR-ALE と SR-CVD により成長した Si 薄膜の XTEM 像と対応する RHEED 像である。このヘテロ成長の系は, Si と Ge の原子半径の違いが 4% あるために, 臨界膜厚は数原子層以下であり, 熱力学的に安定な成長は Volmer-Weber モード (単純な島状成長) である³⁵⁾。

210°C の SR-ALE の RHEED 像は僅かに基板の回折点に見えるものの, ほぼ halo パターンである。Si 層の成長に伴い表面の短距離秩序が失われ, 7~10 層分結晶成長した後アモルファス Si が堆積したことが TEM 像から読み取れる。一方 350°C では 30Å の Si 層全体が層状のエピタキシャル成長になっている。V 字形の欠陥が Ge 基板との界面から走り, 格子間の不整合から生じる歪みが緩和している³⁶⁾。V 字の内部では原子の配列が乱れていて, その乱れは上方まで伝わり, 台形状の良好な結晶部とやや乱れのある三角形の領域が交互に並んでいる。RHEED は 3 次元島を示す回折像を観測しているので, 原子スケールで見ると表面の平坦度はあまり良くない。430°C になると光刺激脱離と熱脱離が同時に進行して, 照射時にはかなりの数の Si 原子の dangling bond が復活している。光刺激脱離だけの 350°C の XTEM 像と比較すると, 結晶性は幾分か向上しているが, 表面の平坦性は失われ, Stranski-Krastanov 型の成長様式になった。さらに双晶も見られる。480°C では, 熱脱離の寄与がほとんどであり, Si は離散的な島になっていて, Volmer-Weber モードの成長である。RHEED 像は一層 3 次元透過パターンになり, 双晶を示すスポットも現れている。以上の傾向が示すことは, 高温でより多くの水素原子が除かれて裸の Si 原子が露出すると, 水素原子の存在によって妨げられていた Si-adatom の表面拡散が起き易くなり, 熱力学的に安定な結晶形態に変化するということである。

次に SR-CVD の場合, 170°C では Si 結晶が島状

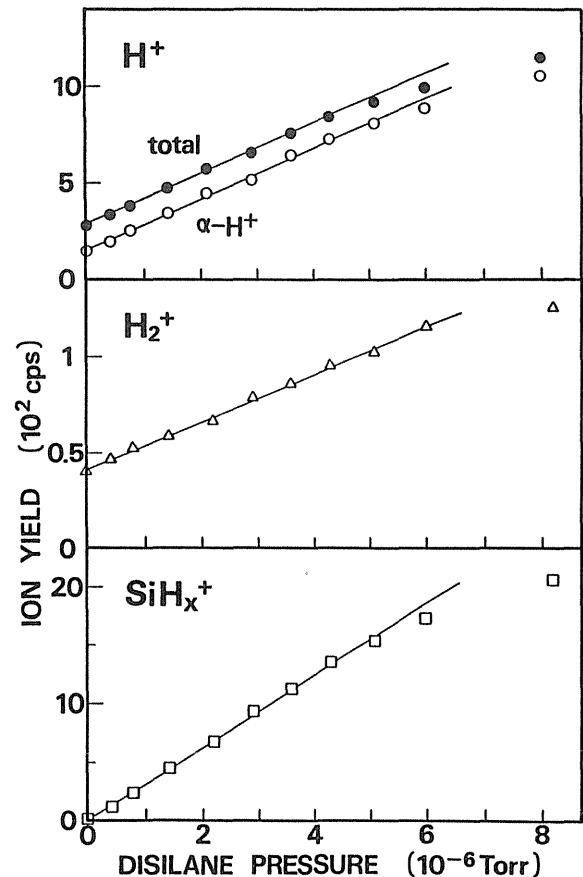


Fig.22 The dependence of the yields of total H⁺ (solid circles), α-H⁺ (open circles), H₂⁺, and SiH_x⁺ (X=0-3) on Si₂H₆ pressure at θ_i=80° (Ref. 11).

に配列して, その隙間および島の先端以降はアモルファス化している。RHEED 像は halo パターンである。これは先に Eaglesham ら³⁷⁾ によって報告された, 固体ソース MBE による Si エピタキシャル成長の低温限界付近の振舞いと類似している。低温すぎることと, 水素原子の被覆により Si-adatom の拡散が阻害され, 成長を続けるにつれて表面ラフネスが蓄積して, ついに結晶を保持できなくなったためである。基板温度を 230°C に上昇すると, 一転して Si 膜全体が 2 次元のエピタキシャル成長に変化した。よって SR-CVD による Si 結晶成長の低温限界は, 約 200°C であると結論できる。これは固体ソースを用いたエピタキシャル成長の低温限界に匹敵する温度であり, 現在知られている他のガスソースを用いる成長法と比較しても, 最も低温成長である。RHEED 像の回折点

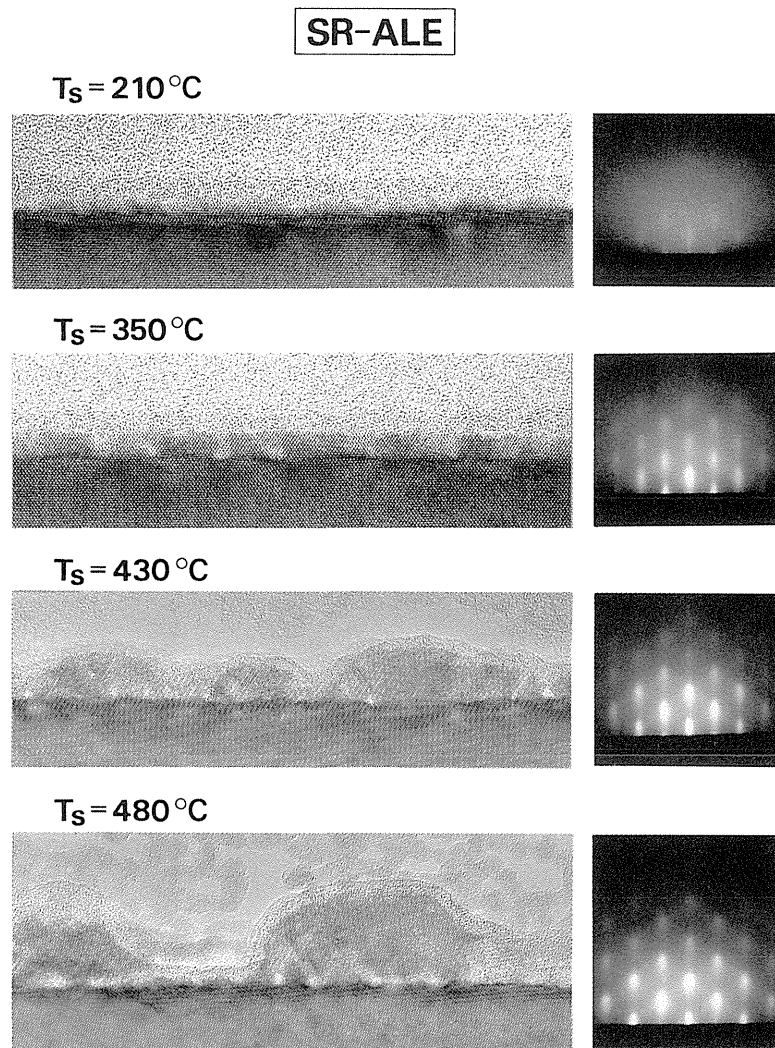


Fig.23 XTEM images of the Si films grown by SR-ALE. ($T_1=20$ sec and $T_2=262$ sec)

は細長く、1/2次の回折点も出現して、成長膜の表面が十分に平坦であることを示唆する。格子の不整合に基づく歪の緩和は、主としてV字形の欠陥（積層欠陥と転位）によってなされている。基板温度を 500°C あるいは 530°C と高めに設定しても層状成長は依然として保持されることが下の2枚の写真から読み取れる。これは光分解によって生じたラジカルが十分な量の水素原子を表面に持ち込んで、定常的に表面の水素終端を保ちながら成長しているので、Si原子の表面拡散が妨げられるためである。以上見てきたように、表面モフォロジーは基本的に水素原子の量でコントロールされており、図23、24はいわゆる水素の surfactant

効果³⁸⁾を如実に示す例を提供している。

7. 今後の展望

PFのBLICを舞台として放射光励起半導体プロセスの研究が始まってから、約10年が経過した。最初の5年間は放射光を使って何が出来るかを模索した期間であったと言えよう。その後現在の反応装置を導入して、超高真空の条件下で実験ができるようになり、図1に示される放射光励起反応ならではの特徴的な現象と重要な概念を、実験事実に基づいて提出することができた。その意味では最近の5年間は、表面科学に要求される実験の基準を満たした上で、材料科学あるいは結晶成長

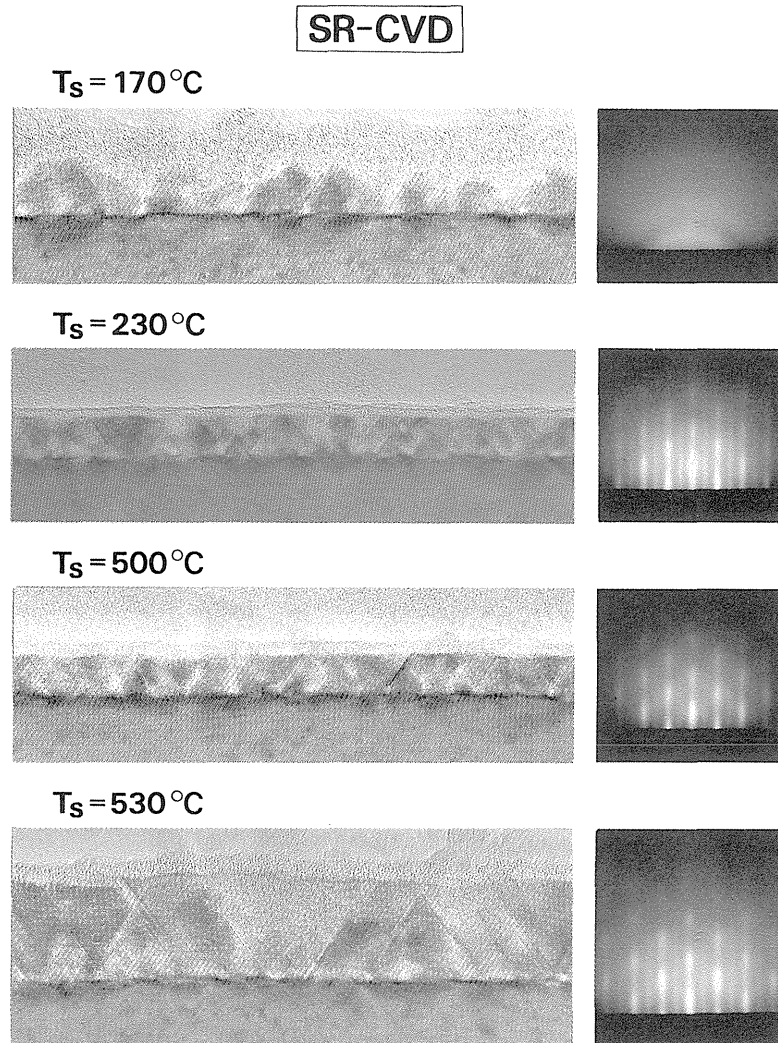


Fig.24 XTEM images of the Si films grown by SR-CVD. (Si_2H_6 pressure of 1.3×10^{-3} Torr)

等における新分野としての地位を築き上げるための努力であった。

それでは次の5年間は何が中心的なテーマとなり得るだろうか。誰もがすぐに思い付くのは挿入光源から発せられる単色光を用いた反応研究であろう。内殻励起、価電子励起と1次励起過程を特定して反応効率や反応の選択性などを詳細に論じることができる。単色光を用いた実験でなければ聞く耳を持たないといった人を納得させるには、確かに効果的であろう。数 10\AA のオーダーの膜成長やエッチングを適当な照射時間内で行うのは、 10^{16} 個/秒 $\cdot \text{cm}^2$ 程度の光子数が必要なことが分かっているが、超高輝度のアンジュレーター光を用

いてその様な実験が可能になるのも決して遠い日ではない。しかし高輝度になればなるほど熱過程の寄与も加速度的に増大し、本報告で示したような純粋な光励起過程だけを取り出すといった有難みも薄れることには注意しておく必要がある。さらに忘れてならないのは、半導体プロセスとしての光反応の多くの研究がここまで注目されるに至ったのは、特に波長依存性に着目しなくても、興味深い反応系が次々に発見されてきたからである。そこでは光励起の初期過程よりも、むしろその後続く原子移動が多彩な現象の数々を生み出しているのである。

そこで分光した光を用いた基礎的な研究として

今後重要性が増すのは、電子励起状態の寿命の測定とそれらが実際に原子移動や結合の組替えにどのように結び付いていくのかをマイクロなレベルで調べることであろう。材料科学の観点としては、熱成長が生じない温度で、いわば凍結した実験条件のもとで成長した結晶の示す非平衡物性は興味のある点である。ガス圧を低くすれば、気相反応を抑え、ほぼ放射光照射領域に選択的に成長させられるが、より領域選択性や材料選択性の高い反応を求めての反応ガスや材料の探索も大きな課題となろう。また低温で結晶成長が可能なことは、界面の急峻な半導体超格子を作製する上で有利である。光励起原子層ドーピングを組み合わせた簡単な素子構造の作製は十分射程距離内に入ってきた。これらは今後全く新しい結晶成長技術分野を提供することになるだろう。プロセス技術としては、パターンニングと光化学反応を同一のチャンバーで行う真空一貫プロセスの開発も、是非着手しておきたいテーマである。その際にはX線リソグラフィで培われた豊富なノウハウが役立つに違いない。

NTTでは現在、PFにおける研究で培われた経験を活かして、厚木研究開発センタの超伝導リング Super-ALIS に接続する、放射光励起反応プロセス専用のビームラインを立ち上げ中である。ここでは大立体角の放射光取り込みと、効率的な差動排気特性の追求により、大面積高輝度の放射光を高い反応ガス圧の下で基板上に照射できる。この装置では、ビームライン、末端の反応装置、ガス供給系、分析装置が有機的に結合し、全体として一つの大がかりな実験システム“シンクロトロンCVD”を構成している。ここで言うシンクロトロンには、synchrotron radiation, synchronus processing, synchronus monitoring の3種類の意味が込められている。即ち、多種類の反応ガスが放射光照射に対して任意の時間設定で同期して暴露でき、同時に成長あるいはエッチング中の最表面と薄膜に関する数々の情報(膜厚, 結晶性, 表

面ラフネス, 反射率など)を、光化学的手法によりリアルタイムでモニターするというものである。これにより、電子励起に特有な反応をオングストロームオーダーで制御し、将来のナノエレクトロニクスのための究極的低温プロセス技術としての水準を高めていきたいと考えている。

8. 謝辞

本研究は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設ならではの、長時間の安定性に優れた良質の放射光があってこそ実現したものであり、スタッフの方々に感謝致します。とりわけ田中健一郎先生、加藤博雄先生には、ジシランガスの取扱いに関して多大の御指導を頂きました。重ねて感謝致します。また本報告の中のXTEM写真は、NTT境界領域研究所の富田雅人主幹研究員、NTTアドバンステクノロジーの水野誠一郎、佐藤絵里両氏の全面的な協力によるものであり、ここに感謝致します。

文献

- 1) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. **57**, 2302 (1990).
- 2) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, IEICE Trans. **E75-C**, 781 (1992).
- 3) H. Akazawa, M. Nagase, Y. Utsumi, Nucl. Instr. and Meth. **B91**, 644 (1994).
- 4) Y. Utsumi, H. Akazawa, M. Nagase, T. Urisu and I. Kawashima, Appl. Phys. Lett. **62**, 1647 (1993).
- 5) Y. Utsumi, H. Akazawa, M. Nagase, Mat. Res. Symp. Proc. **334**, 525 (1994).
- 6) 内海裕一, 赤沢方省, 応用物理 **63**, 390 (1994).
- 7) H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 2653 (1991).
- 8) M. Nagase, Y. Utsumi, H. Akazawa and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. **62**, 234 (1993).
- 9) H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. **60**, 974 (1992).
- 10) 赤沢方省, 内海裕一, NTT R&T, **43**, 91 (1994).
- 11) H. Akazawa, Phys. Rev. B, in press.
- 12) 田中健一郎, 放射光 **4**, 29 (1991).
- 13) H. Akazawa, Proceedings of DIET-6, Nucl. Instr. and Meth. B, in press.
- 14) F. Bozso and Ph. Avouris, Phys. Rev. B. **38**, 3943 (1988).
- 15) Y. Suda, D. Lubben, T. Motooka and J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 61 (1990).
- 16) R. Tsu, D. Lubben, T. R. Bramblett, J. E. Greene, D. -S. Lin and T.-C. Chiang, Surf. Sci. **280**, 265 (1993).

- 17) S. M. Gates, C. M. Greenlief and D. B. Beach, *J. Chem. Phys.* **93**, 7493 (1990).
- 18) D. Lubben, R. Tsu, T. R. Bramblett and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 3003 (1991).
- 19) S. Imai, S. Takagi, O. Sugiura and M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3646 (1991).
- 20) F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 592 (1992).
- 21) B. G. Koehler, C. H. Mak, D. A. Arthur, P. A. Coon and S. M. George, *J. Chem. Phys.* **89**, 1709 (1988).
- 22) Ph. Avouris, F. Bozso and A. R. Rossi, *Mat. Res. Soc. Symp.* **75**, 591 (1987).
- 23) S. M. Gates, R. R. Kunz and M. Greenlief, *Surf. Sci.* **207**, 364 (1989).
- 24) H. Akazawa, Y. Utsumi, T. Urisu and M. Nagase, *Phys. Rev.* **B47**, 15946 (1993).
- 25) M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 300 (1979).
- 26) H. Akazawa, *Surf. Sci.* **323**, 269 (1995).
- 27) M. L. Knotek, G. M. Loubriel, R. H. Stulen, C. E. Parks, B.E. Koel and Z. Hussain, *Phys. Rev.* **B26**, 2292 (1982).
- 28) R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **239**, 1 (1990).
- 29) 伊吹紀男, *放射光* **4**, 479 (1991).
- 30) C. Isobe, H.-C. Cho and J. E. Crowell, *Surf. Sci.* **295**, 99 (1993).
- 31) H. Akazawa, M. Nagase and Y. Utsumi, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 754 (1994).
- 32) H. Akazawa, Y. Utsumi and M. Nagase, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 299 (1994).
- 33) S. K. Kulkarni, S. M. Gates, B. A. Scott and H. H. Sawin, *Surf. Sci.* **239**, 13, 26 (1990).
- 34) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2776 (1991).
- 35) H. Kawabata, H. Ueda and C. Tatsuyama, *J. Appl. Phys.* **66**, 634 (1989).
- 36) H. Akazawa, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 394 (1994).
- 37) D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1227 (1990).
- 38) M. Copel and R. M. Tromp, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2648 (1991).

きいワード

原子層成長 (ALE)

1原子層以下の正確さでデジタル的にエピタキシャル成長を制御する究極の結晶成長技術である。II VI族あるいはIII V族については、ある基板温度の範囲内なら、構成原子を含むガスを交互に導入するだけで、容易にセルフリミット吸着に基づいた1原子層 (ML) / サイクルの成長が実現できる。しかしIV族半導体のALE成長を実現するのは容易でなく、ごく最近になって研究が活発化した。

セルフリミット吸着

分子が固体表面上に低温で吸着する際、1原子層あるいはそれ以下の吸着層が形成されたときに、もはやそれ以上吸着が進まなくなる現象。その物理的背景としては、吸着層により表面の電子状態が変化して不活性化するとか、最表面を終端する原子 (本論文では水素) にブロックされてガス分子が結合をつくれなくなる等の説明がなされている。

surfactant 効果

固体ソースの分子線エピタキシー法において、あらかじめ基板表面に1原子層の異種原子を吸着させてから成長を行うと、例えば、島状成長が層状成長に変化する等の点で成長様式をコントロールすることができる。このときその異種原子をsurfactantと呼ぶ。水素化物などのガスソースを用いる場合は、surfactantとしての働きをする水素原子がすでに原料ガスの中に含まれていることになる。