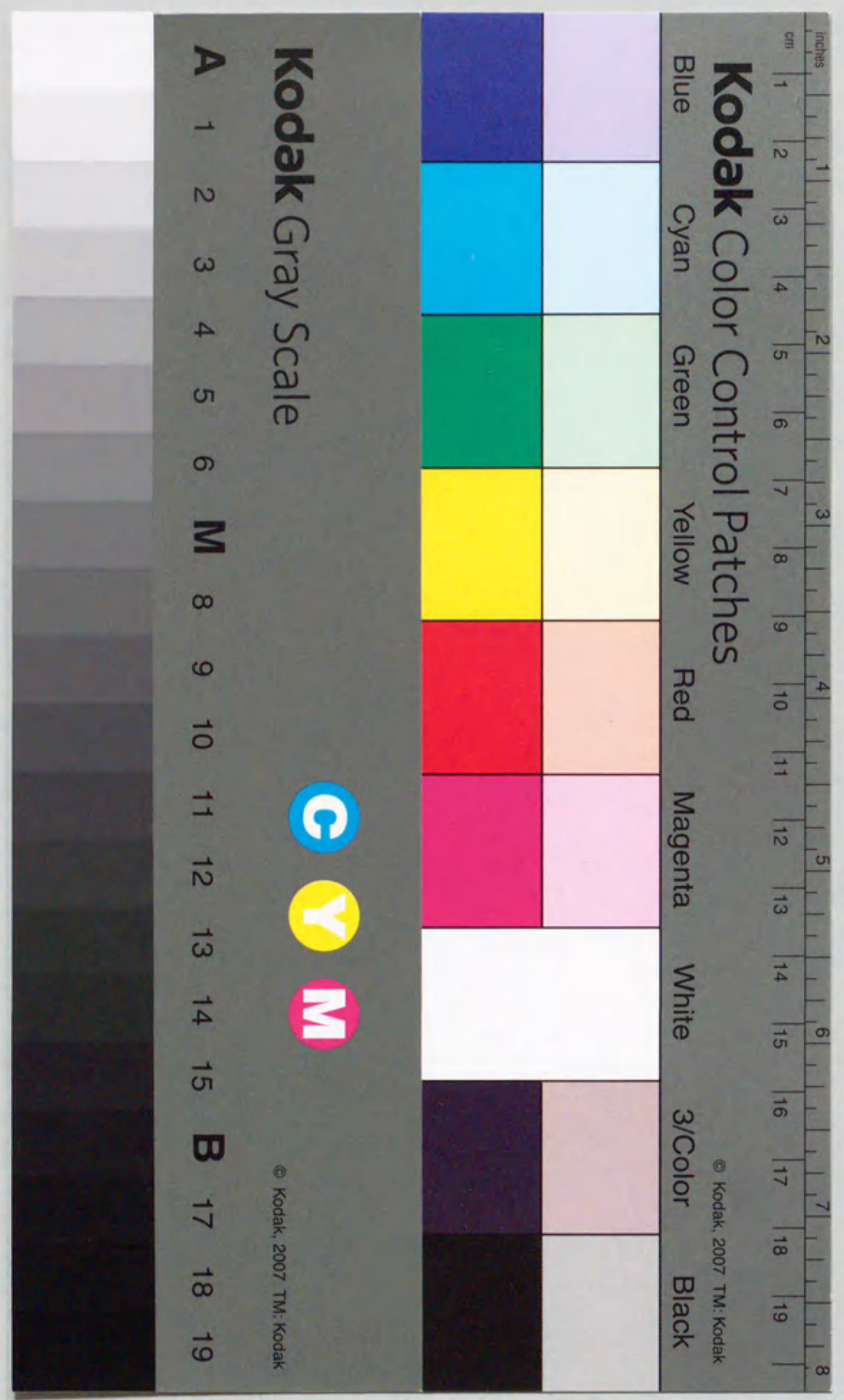


化学気相成長法によるシリコンならびに
シリコンカーバイド結晶成長に関する研究

大下祥雄



化学気相成長法によるシリコンならびに
シリコンカーバイド結晶成長に関する研究

大下 祥雄

1985

①

化学気相成長法によるシリコンならびに
シリコンカーバイド結晶成長に関する研究

大下祥雄

目次

第1章 序論

1.1	まえがき	1
1.2	本研究の背景	2
1.3	低温選択成長に関する従来の研究	5
1.4	本研究の目的	8
1.5	本論文の概要	9
	第1章の参考文献	11

第2章 Siエピタキシャル成長に於ける吸着過程

2.1	まえがき	13
2.2	Siエピタキシャル成長機構の概略	15
2.3	非経験的分子軌道法	18
2.4	吸着過程に関するモデル	21
2.5	表面の電子状態	23
2.6	吸着過程	28
2.7	まとめ	37
	第2章の参考文献	38

第3章 Siエピタキシャル成長に於ける表面反応過程

3.1	まえがき	41
3.2	表面反応に関するモデル	43
3.3	表面反応機構	46

3.4	計算方法	53
3.5	表面反応経路に関する検討	56
3.6	まとめ	67
	第3章の参考文献	68

第4章 SiC低温成長におけるHCl添加効果

4.1	まえがき	70
4.2	低温成長の問題点	72
4.3	HCl添加効果	77
4.4	選択成長	85
4.5	ダイオード特性	87
4.6	まとめ	91
	第4章の参考文献	92

第5章 SiC低温選択成長

5.1	まえがき	93
5.2	低温成長の問題点	95
5.3	律速段階に関する検討	99
5.4	CH ₂ の吸着過程	103
5.5	i-C ₄ H ₁₀ を用いた成長	110
5.6	選択成長	117
5.7	まとめ	121
	第5章の参考文献	122

第6章 結論

6.1	本研究の要約	123
6.2	今後の課題	127
	第6章の参考文献	129

謝辞	130
----	-----

本研究に関する論文リスト	131
--------------	-----

第1章 序論

1.1 まえがき

本研究はシリコン (Si) ならびに炭化珪素 (SiC) の化学気相成長法の理論的および実験的解析とSiCの新しい成長方法に関するものである。Siの気相成長技術は、原料ガスとしてジクロルシラン (SiH_2Cl_2)、キャリアガスとして水素 (H_2) を用い、加熱した基板上で、原料の分解、表面での化学反応を利用し、Si基板の上に膜を堆積させる技術である。さらに、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用い、Si基板の一部を酸化膜により覆った基板上に、基板表面が露出した部分にのみSiを成長させることが可能である。一方、 $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ ガス系などを使用し、加熱したSi基板表面にSiCをヘテロ成長させることが出来る。以上の成長技術を利用し、SiCとSiのヘテロ接合を利用した高速Siバイポーラトランジスタの実現が期待されている。

本章では、本研究を取り巻くSiならびにSiCの化学気相成長技術の産業的背景を述べ、本研究の目的と意義を明らかにする。また、その目的を遂行するための研究方法と本論文構成を明らかにする。

1.2 本研究の背景

Siバイポーラートランジスタの高速動作特性を向上するため多くの研究開発が行なわれてきた。高速動作特性を良くするには、トランジスタの遮断周波数を高くすることが重要である。遮断周波数を高くするには、まず第一にベース層の厚さを薄くする必要がある[1]。従来、イオン注入法によりベース層を形成してきたが、ベース層が薄くなるに従ってより精度が高い制御が要求され、技術的に困難となってきた。Si選択エピタキシャル成長技術は、ベース層を制御性良く形成することが出来る可能性があり研究が進められている。一方、ベース層が薄くなるに従って、ベース抵抗を下げることを要求される。すなわち、ベース層の不純物濃度を高くすることが求められている。ところが、ベースの不純物濃度を高くするとホールがエミッタ側に逆注入され、電流利得が低下する問題が起こる。高速に動作させ、かつ電流利得が低下しないという矛盾した要求に対して、考案されたのがワイドギャップエミッタヘテロバイポーラートランジスタ(HBT)である。すなわち、エミッタ注入効率を上げる為に、エミッタ材料としてSiよりも禁制帯幅の広い材料を用いることにより逆注入効率を低下させ、遮断周波数のみを向上させることを目的としている[2]。これまで、比較的広く研究が行なわれている材料として、SiCとリン化ガリウム(GaP)[3]、および本来の意味ではヘテロ材料ではないがマイクロクリスタルSiがある[4]。これらのなかで、GaPは基板であるSiと格子定数が近く、成長温度が低いなどの点から当初注目を集めた。しかし、1)共有結合性の材料であるSiの上にイオン結合性の高い材料であるGaPの成長は困難である、2)GaPの構成元素であるPやGaはSiに対して電気的特性を左右する不純物であり、プロセス中に他の素子を汚染して素子特性を劣化させる可能性がある、などの問題があり活発な研究はあまり最近に行なわれていない。一方、SiCは、このような問題が比較的少ないのに対して、1)Siと格子定数が大きく異なる(～20%)、2)成長温度が非常に高い(～1300℃)、などの問題がある。また、マイクロクリスタルSiに関しては、デバイス特性に関して非常に興味深いデータが発表されている

が、材料としての安定性など今後検討を要する課題は多い。このようにヘテロ成長の材料としてはそれぞれ一長一短があり、結論はまだ得られていない。本研究では、近年HBTが試作され[5]、比較的良好な結果が報告されたSiCの成長に関して検討を行なった。

図1-1に、化学気相成長法によるSiならびにSiC成長層を用いた素子構造と作成手順の一例を示した。図1-1(e)に示す構造を有するHBTを作成するには、Si選択エピタキシャル成長(1-1(c))とSiC選択成長(1-1(d))技術が要求される。Si選択エピタキシャル成長技術は、ベース層を自己整合的に形成可能であることから要求されている。これは、エピタキシャル成長後、エッチングなどのプロセスを用いてベース層を形成する場合、続いてエミッタ層を形成する際にベース層表面の自然酸化膜を除去する必要があることによる。Si表面の自然酸化膜の除去には、通常H₂雰囲気中で900～1000℃の温度でのベーキングが必要とされるが、このような高い温度ではベース層中の不純物が拡散するといった問題が生じる。これに対して、Si選択成長技術を用いて自己整合的にベース層を形成することにより、連続してエミッタを形成することが可能となり、上記の問題を回避することが出来る。

一方、SiCの選択成長は次の二点から要求される。一つは、SiCが非常に安定な材料であり、一度全面にSiCを成長した後、エッチング技術により必要な部分以外を除去することが非常に困難であることである。残る一つは、微細加工の限界を越えることである。従来、リソグラフィ技術の進歩に伴って、最小加工寸法の低減により素子の高速化を実現してきた。これに対して、自己整合技術を用いることにより、リソグラフィ技術の限界を越えた微細化を実現することが可能となる[1]。

本研究では、SiCをエミッタ材料として用いたワイドギャップエミッタSiHBT素子の実現に不可欠である、SiおよびSiCの化学気相成長法による低温選択成長に関する研究を行なった。

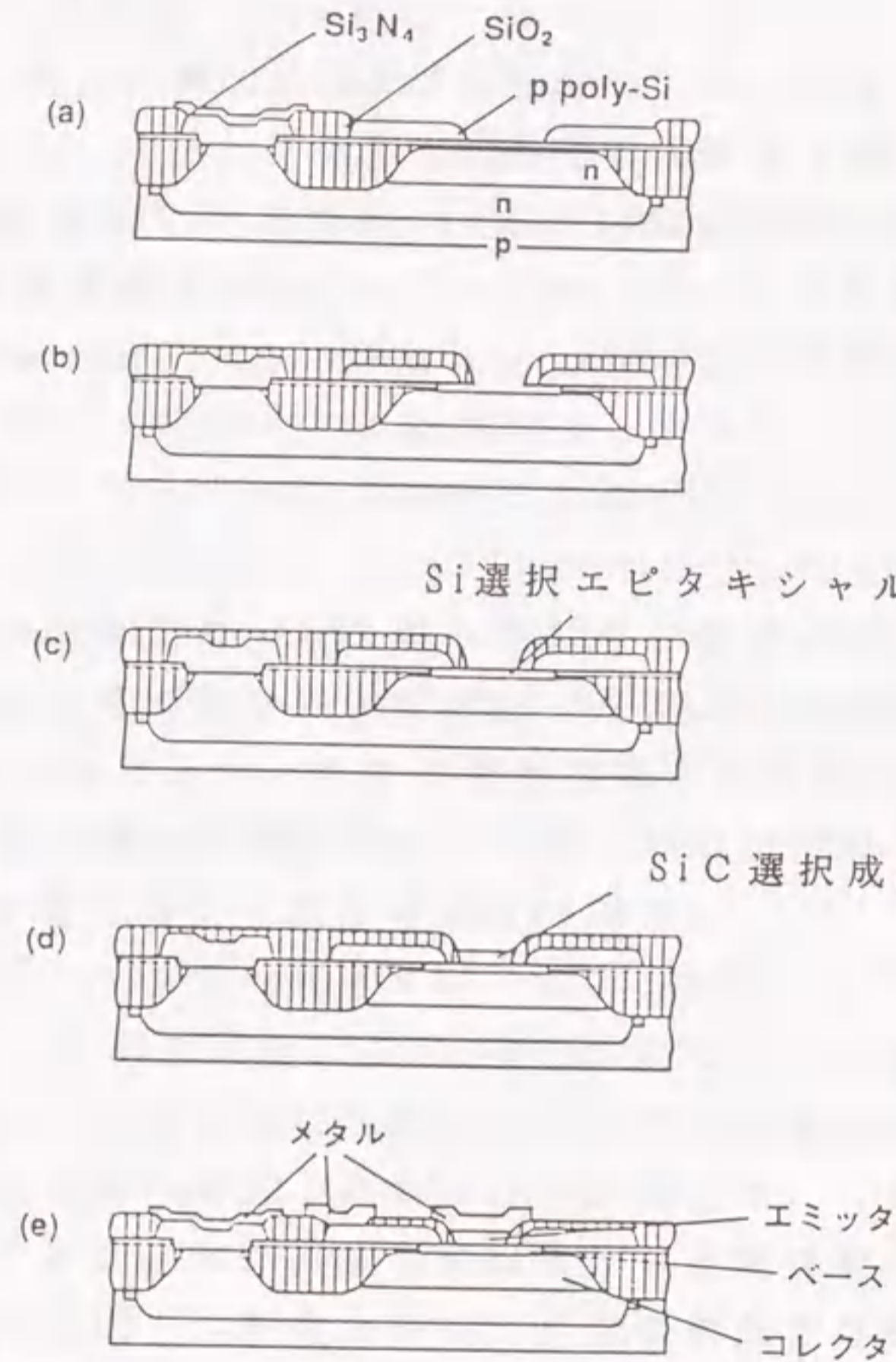


図1-1 Si選択エピタキシャル成長技術およびSiC選択成長技術を応用したデバイスの例。
 (a):ベース電極、(b):ベース電極埋め込み、(c):Si選択エピタキシャル成長によるベース層形成、(d):SiC選択成長によるエミッタ層形成、(e):電極形成

1.3 低温選択成長に関する従来の研究

本節では、これまでに行なわれてきた化学気相成長法によるSiならびにSiC成長に関する研究を紹介し、残された問題点を明らかにする。

化学気相成長法によるSiエピタキシャル成長は、水素還元法と熱分解法に大別される。熱分解法は、モノシラン(SiH₄)のようにSiとHからなる原料ガスを使用する成長方法である。SiH₄は600℃程度の低温でも容易に分解がおこり、水素還元法に比較して低温でSiのエピタキシャル成長が行なえる。ただし、膜質の関係から実用的には900~1200℃の温度で成長が行なわれている[6-8]。これは、SiH₄が反応性が高く、低温では成長を阻害することに起因している。また、熱分解法は選択性が良くないため、選択成長に有効な水素還元法によるエピタキシャル成長に関する研究が進められている。

水素還元法は、当初、テトラクロルシラン(SiCl₄)を原料ガスとした研究が行なわれた[9-12]。SiCl₄は常温で液体であり、H₂ガスによりバブリングし反応管に輸送される。加熱した基板表面上でSiCl₄がH₂により還元反応をおこし、Siが基板表面上に成長する。その時、Si基板の一部が酸化膜に覆われた基板を用いて成長を行なうことにより、Si基板が露出した部分にのみSiが選択的に成長することをJoyceらが見出した[13]。その結果、選択成長技術により、より高度なデバイスを作成したり、プロセスの大幅な省略を実現できる可能性が示された。その後、SiCl₄は常温で液体であるため、装置構成が複雑になることや制御性が悪いなどの問題が明らかとなった。これらの問題を避けるため、SiCl₄のClの一つをHに置き換えたトリクロルシラン(SiHCl₃)を用いたSiHCl₃/H₂/HClガス系により、さらに二つのClを二つのHに置き換えたジクロルシラン(SiH₂Cl₂)を用いたSiH₂Cl₂/H₂/HClガス系により選択エピタキシャル成長の研究が行なわれた[14,15]。成長ガス系にHClが添加されているのは、選択性向上のためである。

以上述べたように水素還元法により主に、Si選択成長技術が開発されてきた。しかし、実際のプロセスに現在の選択成長技術を応用するには、成

長温度が高く、次のような問題が生じる[16, 17]。一つは、成長中に酸化膜とSiが反応し酸化膜がエッチングされ、成長後にSi膜と酸化膜の間にアンダーカットが発生することである。もう一つは、酸化膜とSiの熱膨張係数の違いにより、成長した膜と酸化膜の界面に欠陥が導入されることである。このような欠陥は、電気的特性に悪影響を与える。これらの問題点を解決するため、低温選択成長技術の開発が要求されている。

次に、エミッタ構造を形成するためのSiC結晶成長に関して述べる。SiCの結晶成長に関する問題の一つとして、格子不整合がある。成長層であるSiCと基板Siのように格子不整合の大きなヘテロエピタキシャル成長系においては、ホモエピタキシャル成長と異なり、バッファ層の形成が重要な工程となる。格子定数が大きく異なる基板上に良質の膜を得る為に、成長に先立ち、成長層と同じ材料のごく薄い膜を表面に堆積させ、その後成長を行なう試みが広く行われている。西野らは、スパッタにより薄いバッファ層を形成した上に成長した膜は良質であることを報告している[18]。鈴木らは、成長の前に低温でSiCを基板上に堆積させる方法を報告している。このとき基板の影響を受けた配向した多結晶が堆積する[19]。近年最も行なわれているのが、松波らにより報告された、成長に先立ってメタンガス(CH_4)などのC原料だけを流しSi基板上にバッファ層となる薄いSiC膜を形成する方法である[20]。気相成長における原料ガスとしては、 $\text{SiCl}_4 - \text{CCl}_4$ [21]、 $\text{SiCl}_4 - \text{CH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ [22]、 $\text{SiH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ [23-25]、 $\text{SiHCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$ [26]、 CH_3SiCl_3 [27]、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [28]、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ [19]、 $\text{Si}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_2$ [30]、 $\text{SiH}_4 - \text{C}_2\text{H}_2$ [31]など多くの組合せによる試みが行われている。最近の傾向としては、出来るだけ分解しやすいガスを用いるという観点(成長温度の低温化)から、Si原料としては Si_2H_6 、C原料としては C_2H_2 を用いる例が多い。

以上にSiC成長方法の概略を説明したが、次の様な未解決の問題点がある。それは成長温度が非常に高いことである。これまでの報告の多くは成長温度として、高い場合では 1300°C とSiの融点に近い温度で成長が行なわれる。これに対して、エミッタトップ型のSiHBTの場合、少なくとも

900°C 以下の温度で成長を行う必要があり、新しい成長方法が要求されている。一方、SiCの選択成長に関しては、従来報告例がなく選択成長技術の開発が要求されている。

以上のような利点と問題点を有した化学気相成長法によるSiならびにSiCの成長であるが、それらの問題を解決するために従来研究が行なわれてきた。それらの多くは、成長圧力を変化させたり、原料ガスの濃度を変化させたり、ガスの種類を変化させたり、といった巨視的な条件を変化させることにより、膜質の改善や成長温度の低下が試みられてきた。しかし、いまだ先に述べた問題点が存在している。その結果、既に行なわれている成長条件や成長方法とは異なる成長技術が要求されている。さらに、近年の素子の微細化にともない、近い将来、分子・原子レベルでのプロセス制御が要求される。このような状況において、近年Siエピタキシャル成長中に紫外光を照射することにより、低温での成長速度を増大させることが試みられている[31]。しかし、成長速度増大に有効な波長や、光照射により実現される成長速度の最大値、など不明な点が多い。今後新しいプロセスを開発する上で、成長中におこっている事象を分子・原子のレベルから理解することは、成長を律速している化学反応の理解や、問題の解決に重要な手がかりを与える。これに対して、一般的に化学気相成長法は、成長温度が高い、成長圧力が高い、などの理由によりいわゆるその場観察が困難であり、実験的手法のみによって成長機構を十分に把握することが困難である。そこで、本研究では、実験的手法の他に、非経験的分子軌道法を用いた計算を行なうことにより、従来不明であった成長機構を原子・分子レベルで明らかにすることを試みた[32-35]。

1.4 本研究の目的

前節1.3で述べてきたように、SiならびにSiCの低温選択成長技術の開発は、SiHBTを作製する上で必要不可欠となってきた。これらを実現するには、個々の反応素過程を明らかにし、低温で成長を阻害している原因を原子・分子のレベルで理解する必要がある。

目的の第一は、Siエピタキシャル成長の低温成長における律速段階を明らかにし、低温成長を実現することである。第二の目的は、SiCの低温成長における律速段階ならびにその原因を明らかにし、低温成長を実現することである。第三の目的は、SiCの選択成長を実現することである。

上記述べたように、SiならびにSiCの低温選択成長は、将来重要な技術になると考えられる。本研究では、成長機構を原子・分子のレベルから検討し、成長の律速段階を明らかにする。さらに上記検討結果をもとに、従来不可能であったSiC低温選択成長を実現する。

1.5 本論文の概略

本論文は第1-2図に示す構成となっている。

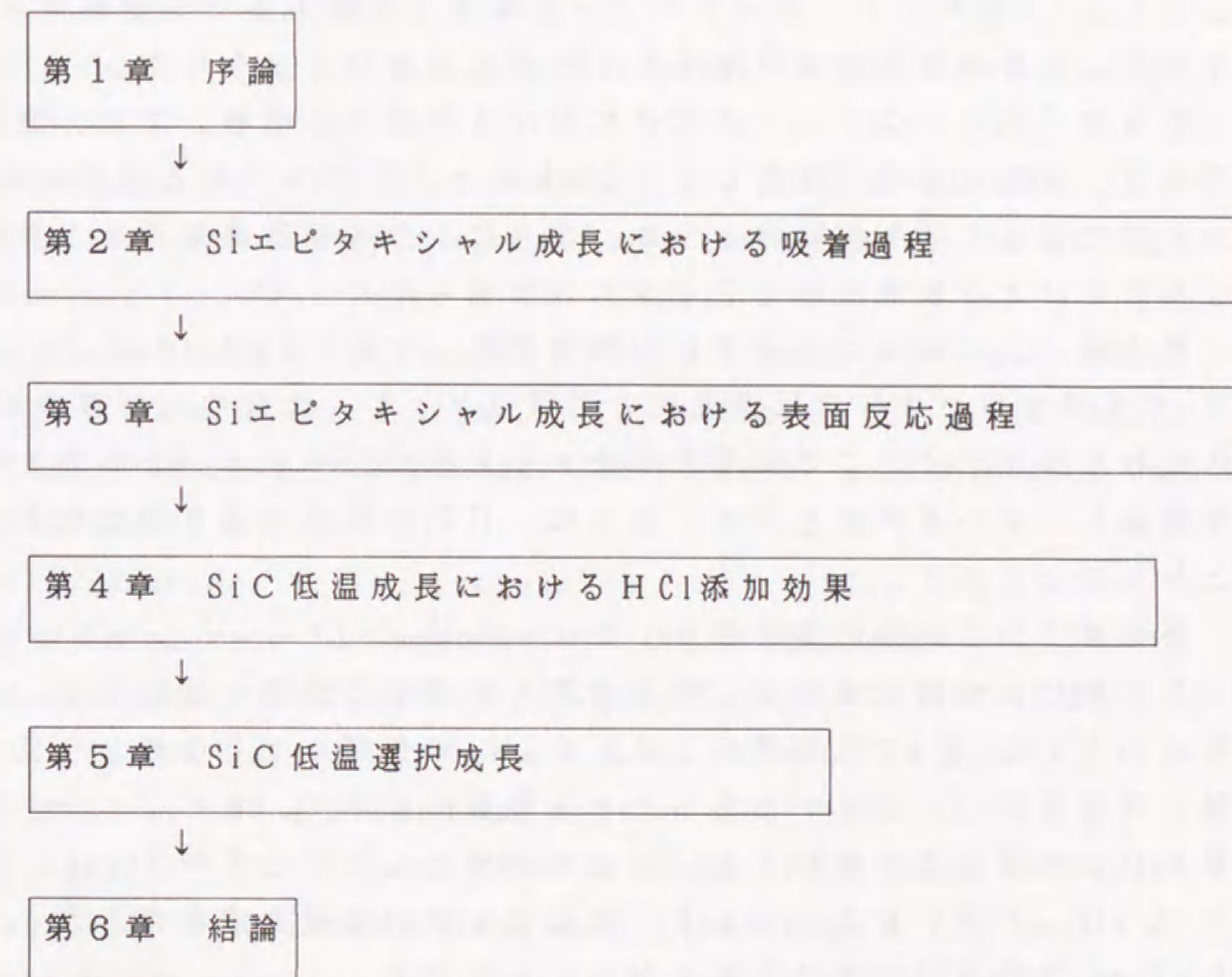


図1-2 本論文の構成。

第1章「序論」では、本研究の目的および本論文構成に関して述べる。

第2章「Siエピタキシャル成長における吸着過程」では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系を用いたSiエピタキシャル成長において、低温で成長速度を律速している可能性を有する素反応に関して述べる。吸着過程に関して非経験的分子軌道法を用いた計算により議論する。具体的には、反応活性種 $\text{SiCl}_2 (^1A_1)$ がホローブリッジサイトに吸着する際のポテンシャルカーブを求め、吸着過程が律速段階である可能性は低いことを示す。

第3章「Siエピタキシャル成長における表面反応過程」では、表面反応過程は、表面に安定に吸着した SiCl_2 とキャリアガスである気相中の H_2 との反応であることを実験的に示す。さらに、分子軌道法を用いた計算を行なうことにより表面反応を分子レベルで明らかにする。

第4章「SiC成長におけるHCl添加効果」では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ ガス系を用いたSiC低温成長の問題点として、大量のSiが膜中に取り込まれる事を示す。この問題を解決するため成長中にHClを添加する方法を提案し、その有効性を示す。さらに、HClの添加により選択成長が可能となることを示す。

第5章「SiCの低温選択成長」では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{HCl}/\text{H}_2$ ガス系を用いた低温成長時の、成長速度を律速する過程を議論する。律速段階は、1) C_3H_8 の分解課程、2) C_3H_8 の分解により生成した反応活性種の吸着過程、の何れかであることを実験的に示す。さらに、分子軌道法を用いて吸着過程を検討する。以上の結果をもとにC原料として $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を用いることにより、低温でも速い成長速度が得られ、しかも C_3H_8 と同様選択成長が可能となることを示す。

第6章「結論」では、本研究の要約を行ない今後の課題について論じる。化学気相成長法によるSiあるいはSiC成長に残された課題に関して述べ、その解決に必要な条件について考察する。

第1章の参考文献

- [1] 菅野監修、「超高速デジタルデバイス・シリーズ1, 超高速バイポーラ・デバイス」培風館
- [2] A.G.Milnes and D.L.Feucht原著、酒井・高橋・森泉共訳、「半導体ヘテロ接合」森北出版
- [3] H.B.Pogge, B.M.Kemlage, and R.W.Brodie, *J.Cryst.Growth*, 37 (1977) 13.
- [4] H.Fujioka, et.al., *IEDM, Tech. Dig.*, pp.574, (1988)
- [5] K.Sasaki and S.Furukawa, *Ext. abs. 18th Conf. Solid. State Devices and Materials*, p.291 (1986)
- [6] J.Bloem and W.A.P.Classen, *J.Cryst.Growth*, 49 (1980) 435.
- [7] W.A.P.Classen and J.Bloem, *J.Cryst.Growth*, 51 (1981) 443.
- [8] M.J.P.Duchemin, M.M.Bonnet, M.F.Koelsch, *J.Electrochem.Soc.*, 125 (1978) 638.
- [9] H.C.Theuerer, *J.Electrochem.Soc.*, 108 (1961) 649.
- [10] G.R.Srinivasan, *J.Cryst.Growth*, 70 (1984) 201.
- [11] J.Nishizawa and H.Nihira, *J.Cryst.Growth*, 45 (1978) 82.
- [12] G.W.Cullen and J.F.Corboy, *J.Cryst.Growth*, 70 (1984) 230.
- [13] B.D.Joyce and J.A.Baldray, *Nature*, 195 (1962) 485.
- [14] A.Ishitani, H.Kitajima, N.Endo, N.Kasai, K.Tanno, H.Tsuya, and Y.Kurogi, *Microelectronics Engineering*, 4 (1986) 3.
- [15] W.G.Oldham and R.Holmstrom, *J.Electrochem.Soc.*, 114 (1967) 381.
- [16] H.Kitajima, A.Ishitani, and N.Endo, *Proceedings of the fifth international symposium on silicon materials science and technology*, p.883 (1986).
- [17] H.Kitajima, Y.Fujimoto, N.Kasai, A.Ishitani, and N.Endo, *J.Cryst.Growth* 98 (1989) 264.
- [18] S.Nishino, Y.Hazuki, H.Matsunami, and T.Tanaka, *J.Electrochem.*

- Soc., 127 (1980) 2674.
- [19] A. Suzuki, K. Furukawa, Y. Higashigaki, S. Harada, S. Nakajima, and T. Inoguchi, *J. Cryst. Growth*, 70 (1984) 287.
- [20] 松波、応用電子物性分科会 研究報告 No.424, (1988)
- [21] K. Kuroiwa and T. Sugano, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1873) 138
- [22] D. M. Jackson Jr. and R. W. Howard *Trans. Metall. Soc. AIME* 233 (1965) 468
- [23] Addamiano and P. H. Klein, *J. Cryst. Growth* 70 (1984) 291
- [24] M. Shinohara, M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, H. Okumura, S. Misawa, K. Endo and S. Yoshida, *J. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L434
- [25] C. M. Chorney, P. Pirouz, J. A. Powell and T. E. Mitchell, *SEMICONDUCTOR-BASED HETEROSTRUCTURES* edited by M. L. Green p. 115
- [26] T. Todkill and R. W. Brander, *Mat. Res. Bull.* 4 (1969) 293
- [27] M. G. So and J. S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 5
- [28] P. Rai-Choudhury and N. P. Formigoni, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1440
- [29] R. Kaplan, R. J. Wagner, H. J. Kim, and R. F. Davis, *Solid. State. Com.* 55(1) (1985) 67
- [30] 竹内、上田、黒田、芝原、松波、35回春季応物予稿集 28a-R-10 (1988) 207
- [31] A. Ishitani, Y. Ohshita, K. Tanigaki, T. Takada, and S. Itoh, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 2224.
- [32] A. Ishitani, T. Takada, and Y. Ohshita, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 390.
- [33] Y. Ohshita, A. Ishitani, and T. Takada, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 12720.
- [34] Y. Ohshita, *J. Cryst. Growth*, (1991), in press.
- [35] Y. Ohshita, A. Ishitani, and T. Takada, *J. Cryst. Growth*, (1991) in press.

第2章 Siエピタキシャル成長に於ける吸着過程

2.1 まえがき

本章では、Siエピタキシャル成長における反応活性種の吸着過程を、理論的に調べ、そのメカニズムを考察する。最初に、従来の研究をもとにSiエピタキシャル成長における成長機構の概略を述べる。次に、本研究に於いて検討すべき吸着過程のモデルを明確にする。その後、クラスタモデルを用いた非経験的な分子軌道計算により、吸着ポテンシャルカーブを求める。得られた結果をもとに、吸着過程のメカニズムを分子レベルで考察する。

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系を用いた化学気相成長法によるSiのエピタキシャル成長においては、原料ガスの輸送、気相中での原料ガスの分解、反応活性種の基板表面への吸着、表面泳動、表面反応など複数の過程が平行して進行している。従来、成長温度、キャリアガスや原料ガス流量、成長圧力などを変化させ、膜質の向上ならびに制御性の向上を目的とし経験的に複雑な成長過程を制御することを試みてきた。しかし、近年の素子の微細化とともに、分子・原子レベルで制御された結晶成長技術の開発や、さらに低温での成長技術の実現が求められ、従来のような試行錯誤的なやり方では対応できなくなっている。それゆえ、個々の反応過程を分子・原子レベルで明らかにし、化学気相成長法を体系的に理解する必要性が年々強まっている。従来、この反応機構の解明を目的として、種々の実験や熱力学的平衡計算などが行なわれた。その結果、1) 原料ガスである SiH_2Cl_2 の分解により生成する分子の中で、 SiCl_2 が成長に最も寄与すること、2) SiCl_2 が表面に吸着し、最後にClが離脱しSi結晶成長が進行すること、が示された。エピタキシャル成長に関する巨視的な成長過程はかなり明らかとなったが、分子・原子レベルでの機構に関してほとんど議論されていない。

本研究では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系を用いた化学気相成長法によるSiエピタキシャル成長機構を検討し、低温成長を行なう際の成長律速段階を分

子・原子レベルで明らかにする。従来、不安定な反応活性種と基板表面との相互作用を実験的に明らかにすることは、ほとんど行なわれていない。この理由は、成長中におこっている現象をその場観察することがほとんど不可能であることに起因している。そこで、本研究では非経験的分子軌道法を用いた計算により、成長機構を明らかにすることを試みた。本章では、クラスターモデルを採用した計算により得られた吸着ポテンシャルカーブをもとに、吸着過程を明らかにする。1) 反応活性種 SiCl_2 は基板表面に安定に吸着すること、2) 吸着過程は成長温度が低い場合における成長の律速段階である可能性は低いこと、を示す。

本章では、まず第2.2節において、従来報告された研究結果をもとに SiH_2Cl_2 を原料としたSiエピタキシャル成長における幾つかの素過程に関して言及する。第2.3節においては、本研究で用いた非経験分子軌道法および計算手法に関して述べる。第2.4節では、検討すべき吸着過程のモデルに関して述べる。第2.5節では、使用した計算手法の妥当性を述べた後、表面の電子状態を明らかにする。続く第2.6節では、反応活性種 SiCl_2 (1A_1) のSi基板表面への吸着過程に関して検討する。最後に第2.7節において、第2章のまとめを述べる。

2.2 Siエピタキシャル成長機構の概略

本節では、従来の研究をふまえ SiH_2Cl_2 を原料ガスとしたSiエピタキシャル成長における幾つかの素過程を述べ、それぞれの過程に関する理解の現状を明確にする。

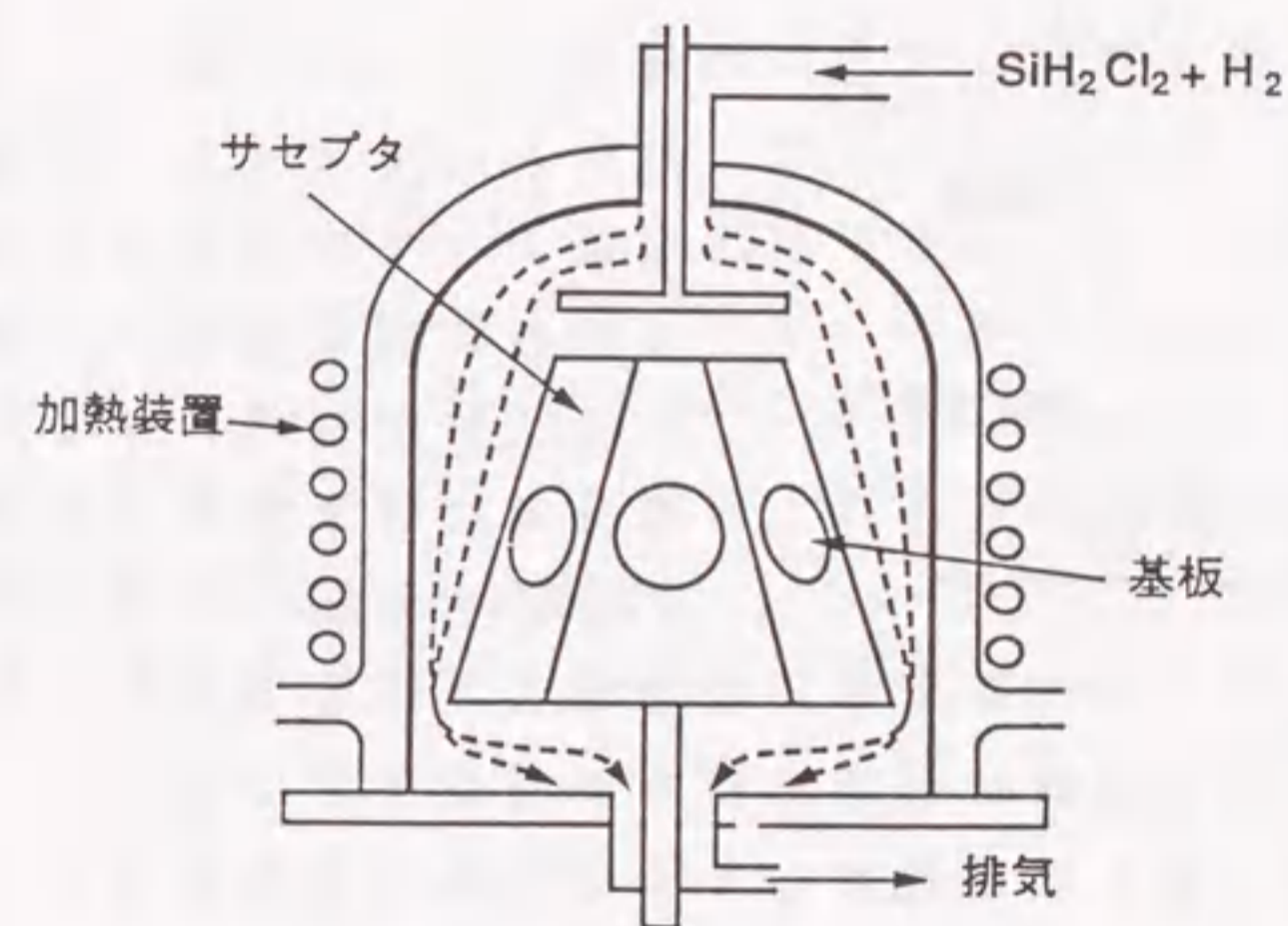


図2-1 汎用Siエピタキシャル成長装置の一例。

通常Si基板は、SiCコーティングされたグラファイト製のサセプタ上に保持される。基板は赤外線により加熱される。装置の種類にもよるが、低温で成長可能な装置は、一般的に石英製の反応管を冷却した、いわゆるコールドウォール型となっている。キャリアガスとしては水素ガスが使用される。原料ガスである SiH_2Cl_2 を水素に対して数%の濃度で混合し、図2-1中のように基板表面に輸送する。加熱した基板付近で原料ガスの分解や、基板表面での反応を利用しSi基板上に膜を堆積させる。成長中の圧力は、減圧で行なうことが多い。これは、一般に圧力が低い方が低温で成長した場合の膜質が良いこと、選択成長時のパターンシフトを防ぐことが可能であることによる[1,2]。成長においては、成長中にHClを添加し選択性を向上させたり[2]、原料ガスにアルシン (AsH_3) やホスフィン (PH_3) を添加し成長膜にドーピングを行なう[3,4]。

SiH_2Cl_2 を原料ガスとしたSiエピタキシャル成長は、次のように行なわれる。量産に用いられるエピタキシャル成長装置には、幾つかのタイプがあるが、ここでは図2-1に示したパレル型の成長炉により説明を行なう。通常Si基板は、SiCコーティングされたグラファイト製のサセプタ上に保持される。基板は赤外線により加熱される。装置の種類にもよるが、低温で成長可能な装置は、一般的に石英製の反応管を冷却し

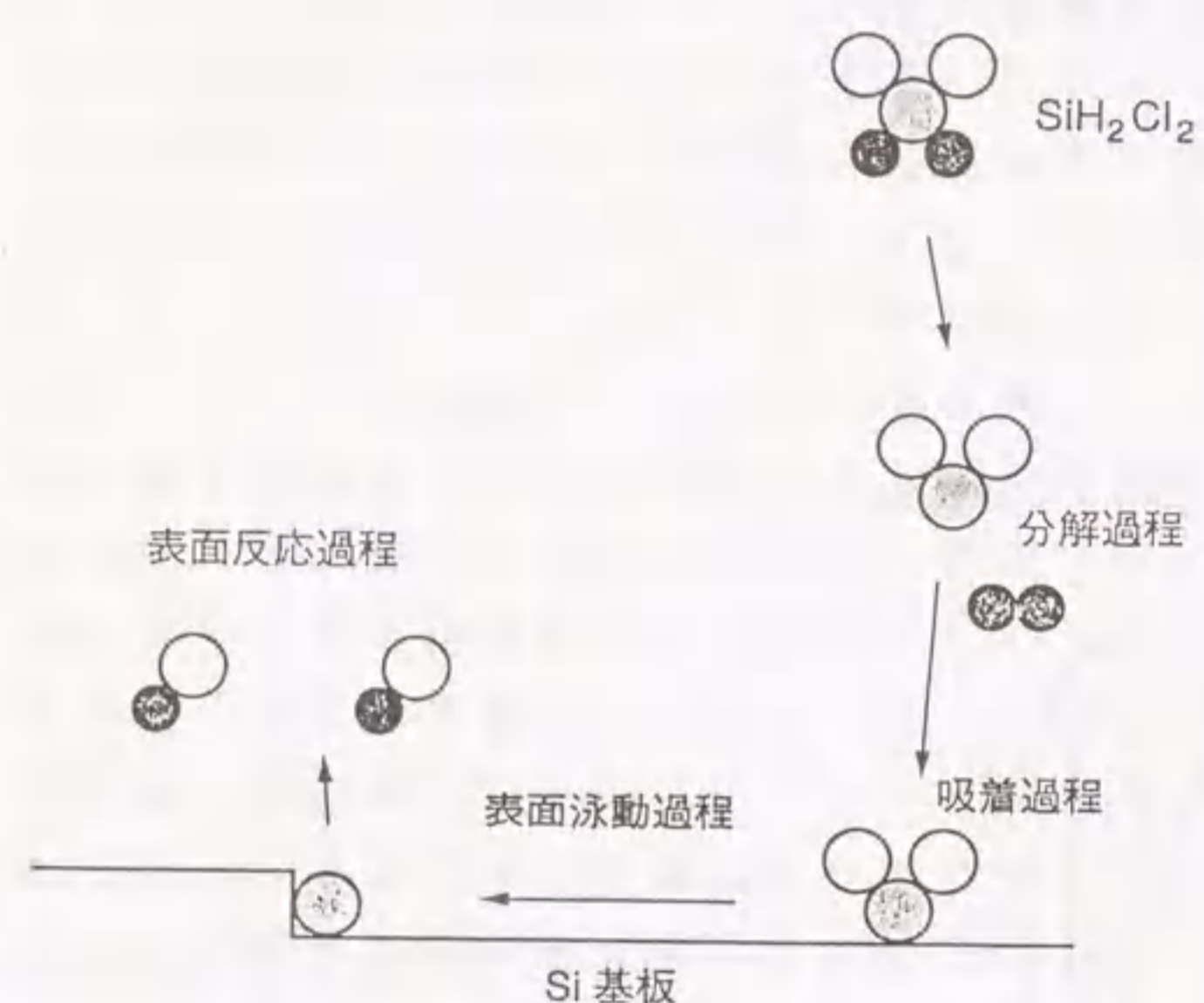


図 2-2 Siエピタキシャル成長機構の概念図。キルクあるいはステップ (1) 分解過程、(2) 吸着過程、(3) 表面泳動過程、(4) 表面反応過程、の四つに大別される。

図 2-2 Siエピタキシャル成長機構の概念図。キルクあるいはステップ (1) 分解過程、(2) 吸着過程、(3) 表面泳動過程、(4) 表面反応過程、の四つに大別される。成長中では、この他にも多くの反応が進行するが、以上に述べた素過程が成長を理解する上で最も基本的かつ重要であると考えられる。そこで次に、それぞれの過程がどの程度理解されているのかを従来の報告をもとに明らかとする。

(1) 気相中の SiH_2Cl_2 の分解過程のなかで、成長に寄与する重要な活性種が生成される過程は、各種の実験ならびに熱力学による検討により、次の式で表現できることが分かっている。



2-1 式に示された解離エネルギーは、実験的には 33.2 Kcal/mol 、計

従来の研究結果から [5-17]、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系による Siエピタキシャル成長における成長過程を説明するため、図 2-2 に示したモデルが提案された。すなわち成長においては、1) 気相中において原料ガスである SiH_2Cl_2 は熱的に分解する (分解過程)、2) 熱分解により生成した反応活性種が基板表面に吸着する (吸着過程)、3)

キルクあるいはステップ サイトなどの反応サイトまで、表面をマイグレートする (表面泳動過程)、4) 反応サイトで表面反

算からは 39.0 Kcal/mol であることが知られている [18,19]。さらに、分子軌道法を用いた計算から、生成した SiCl_2 の基底電子状態は閉殻一重項であることが示されている [18,20]。このことから、原料ガス SiH_2Cl_2 は気相中で熱的に分解し、成長に最も寄与する反応活性種 $\text{SiCl}_2(^1\text{A}_1)$ (C_{2v} の対称性を仮定) を生成する過程が気相反応で最も重要となる。

(2) 吸着過程は、先の分解過程の考察から $\text{SiCl}_2(^1\text{A}_1)$ が Si 表面に吸着する過程となる。しかし、従来この吸着過程に関する研究はほとんど行われていない。これは、ラジカルと表面の動的な相互作用を実験的に明らかにすることが非常に困難であることに起因している。

(3) 表面泳動に関しては、近年、分子線エピタキシャル (MBE) 成長中に、Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) 信号の振動を調べることにより実験的に議論されるようになってきたが [21,22]、本研究が対象としているような化学気相成長法による Si 結晶成長中では、成長圧力や成長温度が高いため電子線を用いた "その場観察" が不可能に近く、詳細な研究は行われていない。一部、 SiH_4 系の実験において、成長速度に対する活性化エネルギーの議論から表面泳動に要するエネルギー値 (24 kcal/mol) を見積もった報告がある程度である [23]。

(4) 表面反応は、表面に吸着した SiCl_2 とキャリアガスとして使われている H_2 とが反応し、 HCl が生成する反応であると考えられている [24]。しかし、従来、熱力学による平衡論的な議論しか行われていないために、反応素過程に関する詳細は不明である。

以上明らかにしたように、第一の気相中の分解過程はかなり明らかになってきているのに対して、他の過程に関してはほとんど解明されていないのが現状である。本研究においては、実験と平行して非経験的な分子軌道法を用いた計算を行なうことにより、反応活性種の吸着過程ならびに表面反応過程を明らかにすることを試みた。得られた結果と従来の研究結果を総合的に検討することにより、Siエピタキシャル成長機構を原子・分子レベルで考察し、Siエピタキシャル成長を低温で阻害している要因を明らかにする。

2.3 非経験的分子軌道法

本節では、本研究において使用した非経験的分子軌道法の概略と計算法に関して述べる。

量子力学によれば、原子・分子の性質を記述する基礎方程式は、シュレーディンガーの波動方程式である。この方程式は、ハミルトニアンと呼ばれる演算子 H 、解として得られる波動関数 Ψ と全エネルギー E とにより、

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-2)$$

のように書ける。この方程式の解析解は水素類似原子でしか得られていないが、その結果は今日原子軌道として広く知られ、原子の電子配置を議論するときの基礎となっている。しかし、シュレーディンガーの方程式を多電子系において解くことは解析的には出来ない。そこで、早くから数値解析法の確立が図られ、分子軌道法(Molecular orbital calculation method)として今日ほぼ完成されつつある。分子軌道法においては、波動関数はConfiguration state function(CSF)と呼ばれる多電子関数の線形結合で表わされる。CSFとしては、一電子関数の積で作られるスレーター行列の線形結合が用いられる。このスレーター行列を構成する分子軌道は、本来分子を構成している原子の軌道(1s, 2s, 2pなど)の線形結合で記述されることがLCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)法の考え方の基本となっている。ところで、解を求めるのに必要な計算量は分子が大きくなると急速に増大するため、電子計算機の最近の著しい進歩によりその応用が現実的なものとなった。例えば、取り扱う原子軌道の数が増大するに従って、そのほぼ4乗で計算量が増大する。これに対して、スーパーコンピュータの出現は、分子軌道計算の応用範囲を著しく拡大し、分子設計や薬品の開発において分子軌道計算は中心的役割を果たすに至った。

分子軌道計算のためのプログラムシステムは、主にアメリカ、ヨーロッパ、そして日本の大学や国立研究所で開発されてきた。このようなプログラムシステムを開発する上での困難の一つは、そのエネルギー表式2-3

の中に現れるいろいろなタイプの積分計算である。

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2-3)$$

それらは、個々の積分の計算自体が繁雑である上に、積分の数が膨大であるからである。これらの計算量を軽減するために、いくつかの簡便な計算方法が提案された。これらは、積分を評価するための簡便な経験式を用いるので、経験的もしくは半経験的分子軌道法と呼ばれ[25]、電子計算機のスピードが今日の様に速くない頃、有機化合物の計算を中心に広く用いられたが、その評価式の中に予め決めておかなければならないパラメータがあり、1)その決定が困難な場合が多い、2)特殊な分子を計算したい場合パラメータの信頼性が確かでない、などの理由により、電子計算機の高速化とともに、これらの積分を厳密に計算する非経験的分子軌道法(ab initio molecular orbital calculation method)が発展した[26]。この方法では、分子構造、解くべき電子状態および原子軌道として用いる関数(基底関数)を決めれば計算することが出来る。即ち、分子の形や構成する原子種が異なっても、計算方法を変ることなく、また適用範囲が制限されることがない利点がある。

本研究では、以上に述べた特徴を有する非経験的分子軌道法をSiならびにSiC成長メカニズムの解明に応用する。計算はすべてクラスタモデルに基づいて行なった。計算結果をもとに、第2章では、Siエピタキシャル成長に於ける吸着過程、第3章ではSiエピタキシャル成長における表面反応過程、第5章ではSiCにおける吸着過程を議論する。

吸着過程を検討するために、次の複数の計算方法を用いた。まず最初に“つじつまの合う場”の方法による計算(Self-Consistent-Field calculations(SCF))を行なった。SCF計算には、JAMOL3を使用した[27]。SCF法の特徴は、波動関数を解きたい電子状態に対応する一つのCSFで記述することである。基底状態の計算において、安定な結合を形成している状態を取り扱うには、一つのCSFで記述するSCF法で議論することが可能である。しかし、化学反応過程を求めるような基底状態と励起状態が強く相互作用する場合や、ダングリングボンドのように

不安定な状態をSCF法で正確に取り扱うことは、かならずしも適切ではない。そこで、一部、複数のCSFの配置間相互作用を考慮することが出来るConfiguratiion-Interaction calculations (CI) を行なった[29]。CI計算には、MICA3を使用した。両プログラムともに北海道大学において開発され、分子の空間対称性の利用と半直交化法による積分計算の大幅な省略を特徴とし対称性の高い大型分子を取り扱うことに適している[30,31]。吸着ポテンシャルを計算する際に、1) 使用したクラスタサイズが大きく、計算時間を短縮する必要がある、2) 開殻一重項状態が計算できる、などの理由により両プログラムを使用した。また、第3章ならびに第5章においては、原子価結合 (generalized valence bond (GVB)) 法を用いて計算を行なった[32]。GVB計算には、GAMESSを使用した[33]。このプログラムはアメリカにおいて開発され、Hartree-Fock (HF)、unrestricted Hartree-Fock(UHF)、restricted open shell Hartree-Fock(ROHF)、GVB計算、それらのエネルギー勾配法、およびそれに基づく平衡構造・遷移状態の構造最適化が可能である。1) GVB法を使用できること、2) 構造最適化ができること、から本プログラムを使用した。計算は、日本電気製スーパーコンピュータSX-2によって行なった。

2.4 吸着過程に関するモデル

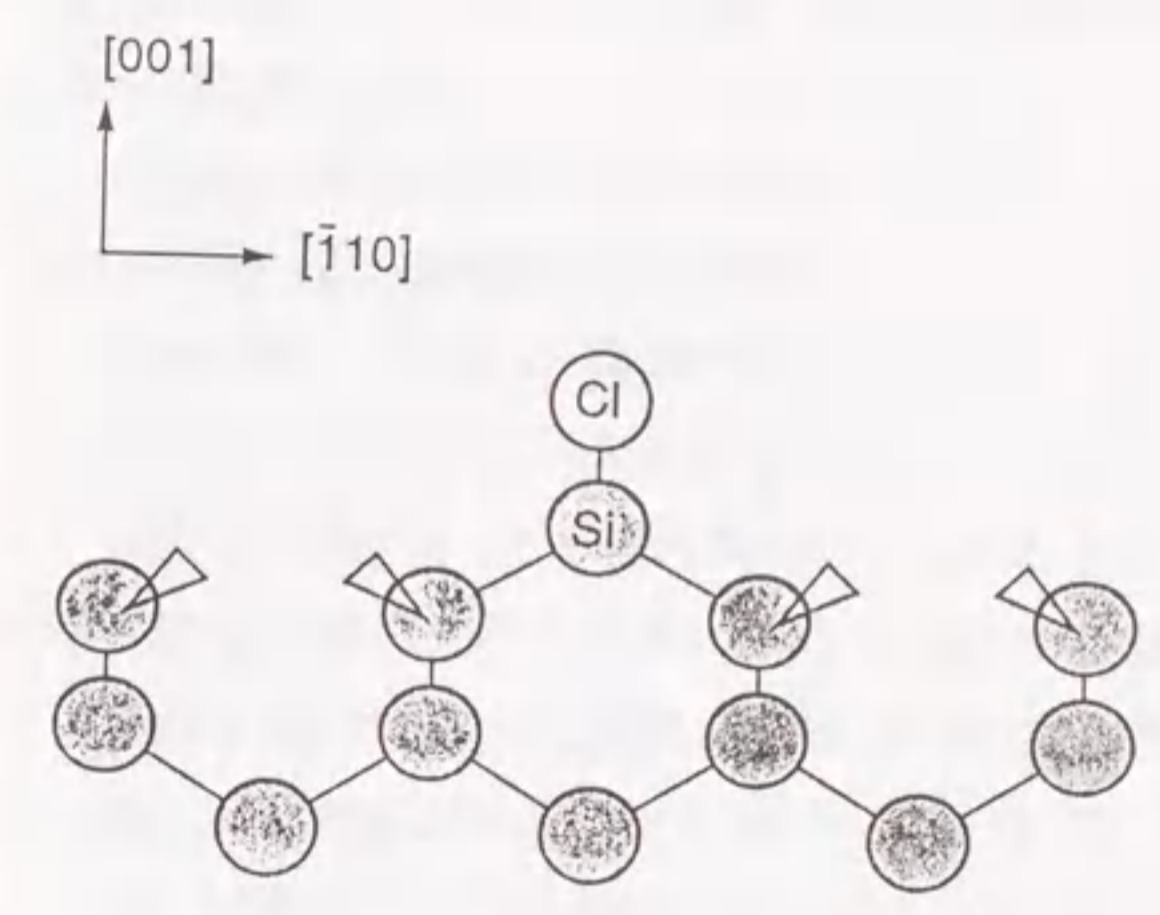


図2-3 ホローブリッジサイトに吸着した反応活性種SiCl₂。

サイトに吸着する (図2-3)、2) ホローブリッジサイトは最終的な反応サイトであり、そこで表面反応がおこりSi原子が結晶に取り込まれていく、モデルが提案されている[11,18]。ホローブリッジサイトは、ダイヤモンド構造に於ける(100)面で代表されるサイトであり、表面の2個の原子による二つのダングリングボンドにより構成されている。

本研究においては、反応活性種SiCl₂ (¹A₁)はホローブリッジサイトに吸着すると仮定し吸着過程を検討した。ホローブリッジサイトへの吸着過程を、非経験的分子軌道法を用いた計算により求めた吸着ポテンシャルカーブをもとに考察した。非常に多くの数の原子からなる結晶全体を非経験的分子軌道法により直接取り扱うことは不可能である。そこで、本研究では有限個の原子で結晶表面を近似するクラスタモデルを用いた。クラスタモデルによる計算において、一般にクラスタサイズが大きい方が、計算精

本節では、最初に吸着サイトに関して検討を行なう。その後、計算に使用したクラスタに関して述べる。

SiH₂Cl₂を原料ガスとしたSiエピタキシャル成長時のSiの成長速度に関して、1) (100)面では(111)面に比べて成長速度が速いこと[33-36]、2) エピタキシャル成長温度が(100)面上よりも(111)面上の成長の場合よりも低いこと[37-40]、3) 選択成長において特異なファセットが形成されること[2]、などの理由から、1) 反応活性種

SiCl₂ (¹A₁)が、ホローブリッジサイトに吸着する (図2-3)、2) ホローブリッジサイトは最終的な反応サイトであり、そこで表面反応がおこりSi原子が結晶に取り込まれていく、モデルが提案されている[11,18]。ホローブリッジサイトは、ダイヤモンド構造に於ける(100)面で代表されるサイトであり、表面の2個の原子による二つのダングリングボンドにより構成されている。

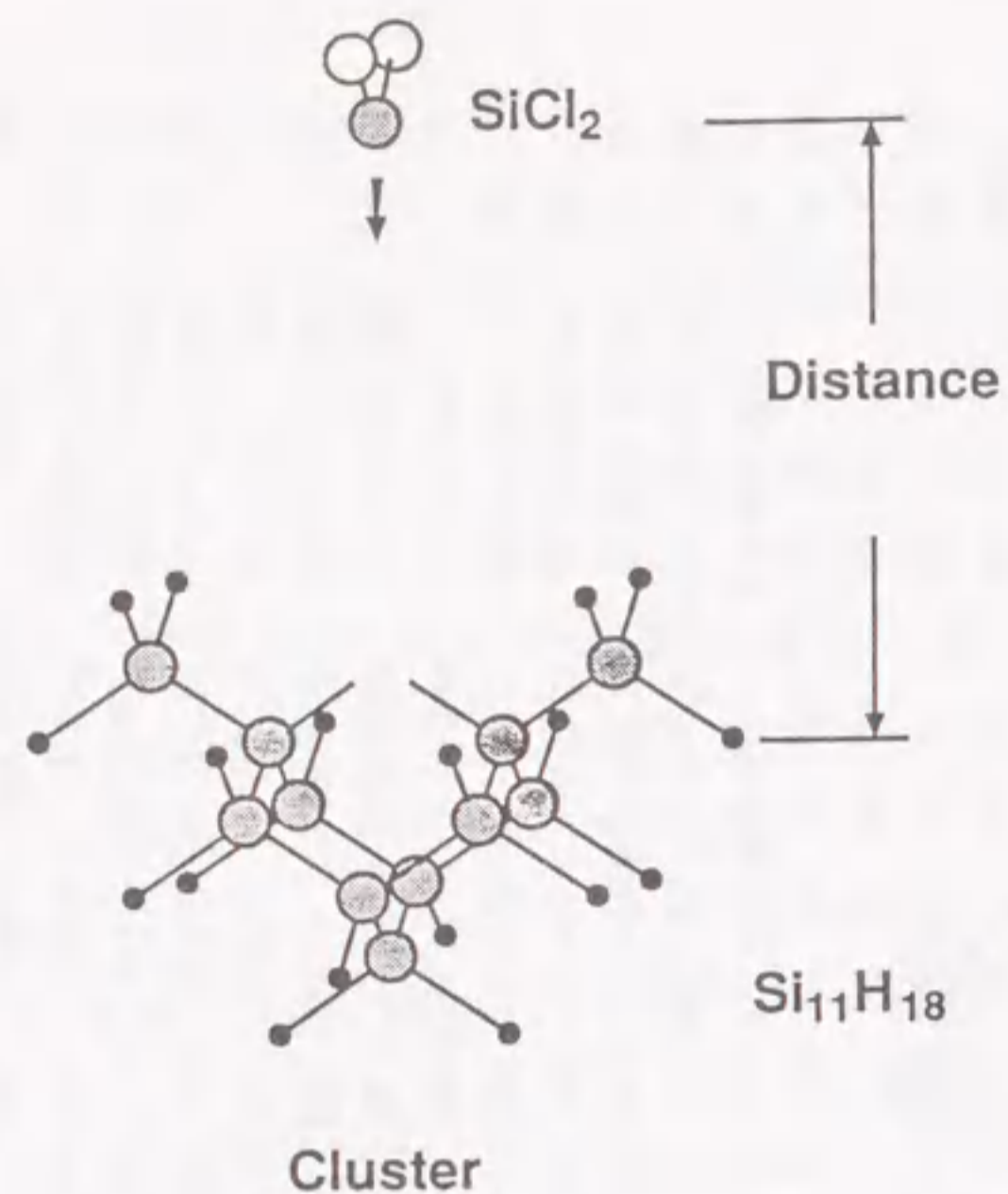


図 2-4 計算に使用したクラスター ($\text{Si}_{11}\text{H}_{18}$) と吸着種 SiCl_2 (1A_1) の図。ポテンシャルカーブは、 SiCl_2 とクラスターの距離を変化させて求める。

どの必要があるが、計算時間や計算に要するファイルの制限から、本研究の計算においては、STO-4G (Slater-Type Orbitals plus four Gaussians) 最小基底関数を用いた。これは、1sや2sなどの原子軌道を四つのガウス型関数の線形結合で表していることを意味している[41]。Si原子には、1s、2s、2p軌道を用いた。一方、H原子には、1s軌道のみを用いた。ただし、クラスターに生じる電子の偏りを除く為、Hの1s関数の指数項を1.17とした[42]。 SiCl_2 (1A_1) とクラスターの距離を変化させ、系全体のエネルギー値を計算することにより吸着ポテンシャルカーブを求めた。

度は向上すると考えられている。しかし、クラスターサイズを大きくすると、計算に要する時間ならびに必要なファイルの量が急激に増大するなどの問題が生じ、現実的な計算時間内での実行が困難となる。従って、図2-4に示したクラスターを使用した。クラスターは11個のSiと18個のHから構成される。Hは、吸着サイト以外のSi原子のダングリングボンドを無くし、Siの sp^3 混成軌道を維持するために用いた。

計算精度をあげるには、Si原子のd軌道やH原子の2s軌道などの考慮や、スプリットバレンスの採用な

2.5 表面の電子状態

本節では、吸着サイトの電子状態を明らかにするために、SCF, CI, single and double CI (SDCI) 計算を実行しそれぞれの状態の相関を調べた。

吸着過程における吸着種 SiCl_2 (1A_1) とSi表面との相互作用を考える上で、表面の電子状態を明らかにすることが第一に必要である。これは、吸着種 SiCl_2 は 1A_1 の電子状態を有し、表面の電子状態の違いにより吸着過程が異なる可能性があることによる。本来、すべての状態に対して、すべての電子配置を考慮したCI計算を行なうことが理想であるが、そのような計算を行なうには膨大な時間が必要であり現実的ではない。そこで、本問題を取り扱うには、どの程度の計算レベルが必要があるかを明らかにする。本研究で使用したクラスターは C_{2v} の対称性を有している。この場合ホローブリッジサイトにおいて、二つのダングリングボンド軌道の線形結合により二つの軌道が生成される。一つは、 A_1 群に属する結合軌道に対応した対称軌道であり、もう一つは B_1 群に属する反結合軌道に対応した反

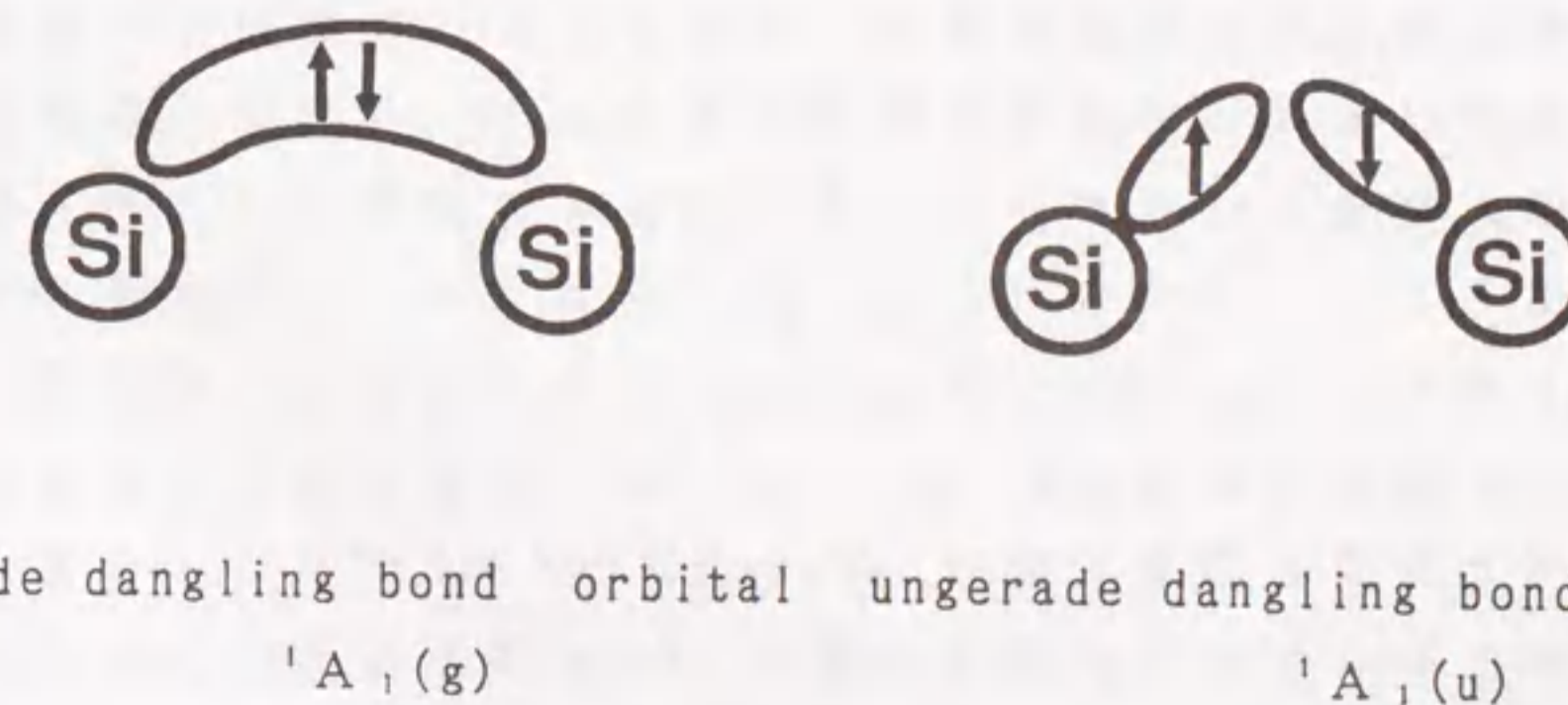


図 2-5 対称軌道 ${}^1A_1(g)$ と非対称軌道 ${}^1A_1(u)$ の図。

対称軌道である。仮にそれぞれの軌道を2個の電子が占有すれば、電子状態はどちらも同じ閉殻一重項状態 (1A_1) となる。それぞれを区別するために今後対称軌道に対応した状態を $^1A_1(g)$ 、もう一方を $^1A_1(u)$ と定義する (図2-5)。ホローブリッジサイトを構成している2個のSi原子間の距離が、安定なSi-Si結合の距離程度であれば、二つのSi原子は安定な結合を作る。この場合、電子状態としては $^1A_1(g)$ の一つの状態ではほぼ完全に記述される。しかし、実際にはホローブリッジサイトを構成しているSiの原子間距離は安定な結合を作るにはかなり遠く、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ の状態間のエネルギー差が小さくなることが予想される。同じ対称性を有し、エネルギー的に近い二つの状態が存在する場合は、基底状態は二つの状態の混ざった状態となる。このとき、 1A_1 の基底状態を議論するには、SCF法では適切ではない。一方、開殻の三重項状態 (3B_1) ならびに開殻一重項状態 (1B_1) に対しては、 1A_1 状態の場合のような近接したエネルギー単位が存在していないことから、SCF計算で議論が可能である。

以上の点を検討するために次の事を行なった。 1A_1 の基底状態を求めるために、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ を参照関数とした二次元のCI計算を行なった。一方、開殻の三重項状態 (3B_1) ならびに開殻一重項状態 (1B_1) に対しては、SCF計算を行なった。表2-1に記した計算結果から、1) 1A_1 状態と 3B_1 状態がほとんどエネルギー的に縮退していること、2) 1B_1 状態はエネルギー的に高い状態であること、3) 3B_1 状態と 1B_1 状態を記述する波動関数がほぼ同じであると仮定すると、 3B_1 状態と 1B_1 状態とのエネルギー差は、交換エネルギーの二倍に対応し、交換エネルギーは約75 Kcal/molであることが示された。このような大きな交換エネルギー値が得られたことから、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ の二つの状態が強く相互作用していることが分る。基底状態が $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ によりどのように構成されているかを調べた結果、基底状態は $^1A_1(g)$ が64%、 $^1A_1(u)$ が36%の割合で構成されていた。以上の結果から、 1A_1 の基底状態を正しく求めるには、最低でも $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ 電子配置のみの二次元のCI計算を行なう必要がある。

以上の計算においては、電子相関を考慮してない。次に、それぞれの電

子状態に対する電子相関の影響を調べた。 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ 、 1B_1 状態、 3B_1 を参照関数とした全一電子励起CI計算、摂動論に基づいた全二電子ならびに全一電子励起を許したCI (SDCI) 計算を行なった。CI次元ならびに計算結果を表2-1に記した。SCF法により得られた 1A_1 の値は、 $^1A_1(u)$ と $^1A_1(g)$ の二つの状態のみを考慮に入れた二次元のCI計算により得た。表中の "weight" は次の式で定義される。

$$\text{Weight of reference function} = \sum_i C_i^2 / \sum_j C_j^2 \quad (2-4)$$

ここで、 C はCI計算における係数である。 C_i は、使用した参照状態関数のみの係数。 C_j は、CI計算に於いて考慮される総ての状態関数の係数である。"full" は、全SDCI (single and double CI) における全CSFを考慮に入れていることを意味している。一方、"reduce" は、CIのサイズを小さくするために、CSFの数を制限していることを示す。"Percentage of energy lowering" は、総てのCSFを用いた計算によるエネルギーの低下と一部選択したCSFを用いた計算によるエネルギーの低下の比を、Rayleigh-Schrödinger 摂動法により見積もった値である。

全一電子励起CI計算により、 1A_1 状態はその85%が $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ により、 1B_1 状態と 3B_1 状態はそれぞれ一つの状態により85.8%ならびに83.2%まで記述された。さらに、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ から全一電子励起を許したCI計算により得られた 1A_1 基底状態と、SCF法により得られた 3B_1 ならびに 1B_1 状態に対して、電子相関の効果は同様であり、十分な電子相関を考慮することは、すべての状態のエネルギーを同じ割合で低下させることに対応した。

以上の結果から、1) 1A_1 基底状態はそのほとんどを $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ の二つの状態で記述できること、2) 3B_1 状態は一つの基底状態でほとんど記述することができること、3) 1A_1 状態に対しては $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ からの全一電子励起を許したCI計算、 3B_1 ならびに 1B_1 状態に対しては、SCF計算を行なうことにより定性的に十分に議論可能であることが示された。

表 2-1

SCF、 $^1A_1(u)$ と $^1A_1(g)$ 状態からの全一電子励起を許したCI、 1B_1 、 3B_1 の状態からの全一電子励起を許したCI、 $^1A_1(u)$ と $^1A_1(g)$ 状態からの全一電子ならびに全二電子励起を許したCI、 1B_1 、 3B_1 の状態からの全一電子ならびに全二電子励起を許したCI計算の結果。

	1A_1	3B_1	1B_1
SCF energy	-3170.357633	-3170.352583	-3170.111729
CI energy	-3170.626139	-3170.627231	-3170.408464
Weight of reference function	85%	85.8%	83.2%
Number of CSF's	7576	4369	3889
Perturbation (full) energy	-3170.774770	-3170.790264	-3170.593013
Number of CSF's	1785051	969218	968536
Perturbation (reduced) energy ^d	-3170.565644	-3170.575983	-3170.358080
Number of CSF'S	7576	4369	3889
Percentage of energy lowering	51.2%	51.0%	51.2%

表2-1に示した結果から、Si基板表面のホローブリッジサイトの電子状態は、 1A_1 と 3B_1 の二つの状態がエネルギー的にほとんど縮退しており、熱的にはいずれの状態でも取り得ることが示された。この結果は、ホローブリッジサイトを構成する二つのSi原子間距離が、安定な結合を作るには遠いことに起因すると考えられる。さらに、ホローブリッジサイトに存在する二本のボンド同志が強い結合を形成しない為、いわゆる"dangling bond"状態となっており、ホローブリッジサイトは化学的に活性な状態にあることが予想される。

2.6 吸着過程

本節では、2.5節の結果を参考にして吸着ポテンシャルカーブ計算し、その結果をもとに、吸着過程に関して検討する。

本来、吸着ポテンシャルカーブを求める際、すべての電子状態を考慮するほうが望ましいが、計算時間が膨大になり現実問題としては困難である。そこで、全節の結果を踏まえて、表2-2に記した4つの軌道のみを考える。ホローブリッジサイトに関しては、前節で述べた対称軌道と反対称軌道の二つを考える(表中のGDOは対称軌道、UDOは反対称軌道に対応している)。一方、 SiCl_2 (1A_1)において考慮すべき軌道は、 sp^2 ならびに $3p\pi$ 軌道である(図2-6)。また、吸着に際して考慮する必要がある電子は、ホローブリッジサイトの2個の電子と、 SiCl_2 (1A_1)における2個の電子である。これで吸着ポテンシャルカーブの計算は、表面と SiCl_2 (1A_1)の距離を変数とし、2つの軌道への4個の電子の配置の仕方の問題に帰着される。

ホローブリッジサイトの基底状態は、 1A_1 、 3B_1 状態が縮退していることから、どちらの電子状態を有するサイトに吸着するかで吸着過程が異なる。そこで、 SiCl_2 (1A_1)が、 1A_1 状態にあるサイトに吸着する場合と、 3B_1 状態のサイトへ吸着する場合の二つの吸着ポテンシャルカーブを求めた。2.5節で行なった検討結果から、 1A_1 状態に対しては、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ からの全一電子励起を許したCI計算、 3B_1 状態に対しては、SCFのみの計算を行ない、吸着ポテンシャルカーブを求めた。計算に使用した単位系は、"atomic unit"であり、 $1 \text{ a.u.} = 629.1 \text{ Kcal/mol}$ である。

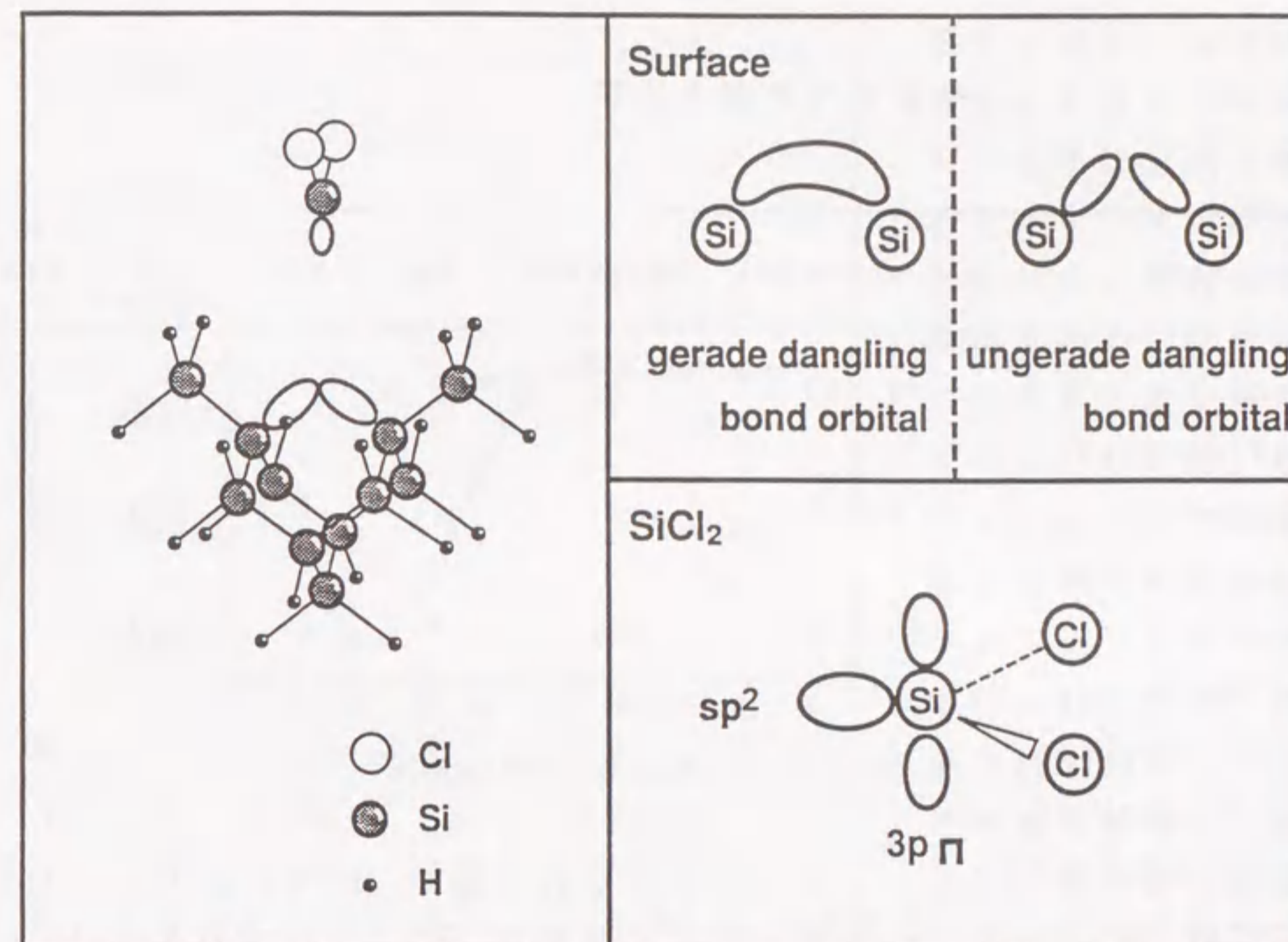


図2-6 計算に際して考慮すべき軌道と電子。表面においては、対称軌道(gerade dangling bond orbital)と非対称軌道(ungerade dangling bond orbital)と、それらを占有する2個の電子。 SiCl_2 (1A_1)においては、 sp^2 と $3p\pi$ 軌道と sp^2 軌道を占有する2個の電子。

表 2 - 2

考慮すべき電子状態

Character	SCF notation	Symmetry	GDO	UDO	sp ²	3, π
(1) Ground configuration	¹ A ₁ (g)	A ₁	↑ ↓		↑ ↓	
(2) Ground configuration	¹ A ₁ (u)	A ₁		↑ ↓	↑ ↓	
(3) Ground configuration	¹ B ₁ , ³ B ₁	B ₁	↑	↓	↑ ↓	
(4) SiCl ₂ excited		B ₁	↑ ↓		↑	↓
(5) SiCl ₂ excited		B ₁		↑ ↓	↑	↓
(6) SiCl ₂ excited		A ₁	↑	↓	↑	↓
(7) Charge transfer	¹ B ₁ (CT)	B ₁	↑		↑ ↓	↑
(8) Charge transfer	¹ A ₁ (CT)	A ₁		↑	↑ ↓	↑

注：表中の↓は、電子がその状態を占有していることのみを意味している。スピン状態を記述しているわけではない。

図 2 - 7 に表面の電子状態の違いに対応して得られた 2 本のポテンシャルカーブを示した。最初に、³B₁ 状態に対応した吸着ポテンシャルカーブに関して、続いて ¹A₁ 状態に関して議論する。

ホローブリッジサイトの電子状態が、開殻三重項 (³B₁) 状態の場合には、図 2 - 7 に示したように SiCl₂ は安定に吸着出来ないことが示された。

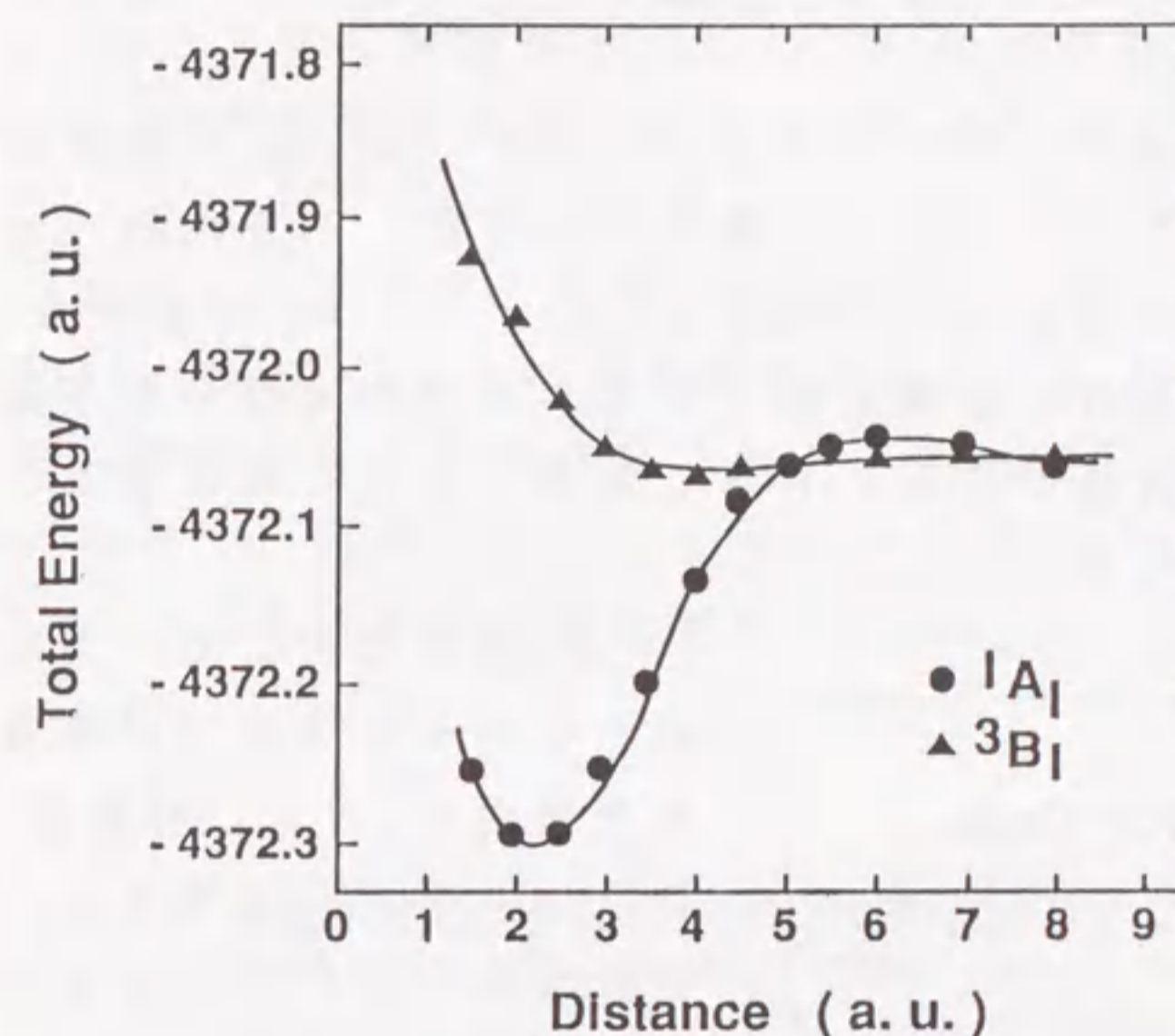


図 2 - 7 ¹A₁ と ³B₁ 状態に対するポテンシャルカーブ。³B₁ 状態は SCF により、¹A₁ 状態は ¹A₁(u) と ¹A₁(g) からの全一電子励起を許した CI 計算により求めた。

これは、吸着種 SiCl₂ の電子状態が一重項状態であるのに対し、吸着サイトの電子状態が三重項状態であり、相互作用すべき二つの状態のスピンが異なるため、結合を作ることが不可能であることに起因している。しかし、約 4 a.u. における距離で、弱い吸着 (約 5 Kcal/mol) が起こることが示された。SiCl₂ (¹A₁) は、物理吸着や鏡像効果など本研究で考慮していない機構によっても表面に吸着することが予想される。通常の物理吸着エネルギーが数 Kcal/mol であることを考えると、三重項状態において見出された吸着状態が、単独で成長過程に

大きく寄与しているとは考えられない。

一方、ホローブリッジサイトの電子状態が開殻一重項 (¹A₁) である場合には、ポテンシャルカーブに深いエネルギー極小点が存在し、SiCl₂ (¹A₁) はホローブリッジサイトに安定に吸着することが示された。結合エネルギーは、146.7 Kcal/mol であった。安定な Si-Si ボンドの結合エネルギーが、72~78 Kcal/mol であることが報告されている [43]。SiCl₂ (¹A₁) が表面に吸着することにより、2 本の Si-Si 結合が新たに形成されることから、得られた吸着エネルギーの値は妥当であると考えられ

る。吸着エネルギーが大きいことから、一端ホローブリッジサイトに吸着した SiCl_2 は、表面泳動することなく安定に存在していることが予想される。

1A_1 状態においては、エネルギー最小点のほか、約5.5 a.u.の距離に、エネルギー障壁が存在することが示された。障壁の高さは、12 Kcal/molであった。このことは、表面に飛来したすべての SiCl_2 (1A_1)に吸着できないことを示している。すなわち、吸着に際してエネルギー障壁を乗り越えるだけの熱エネルギーを吸着種が有していることが、安定に吸着することが出来るための必要条件となる。

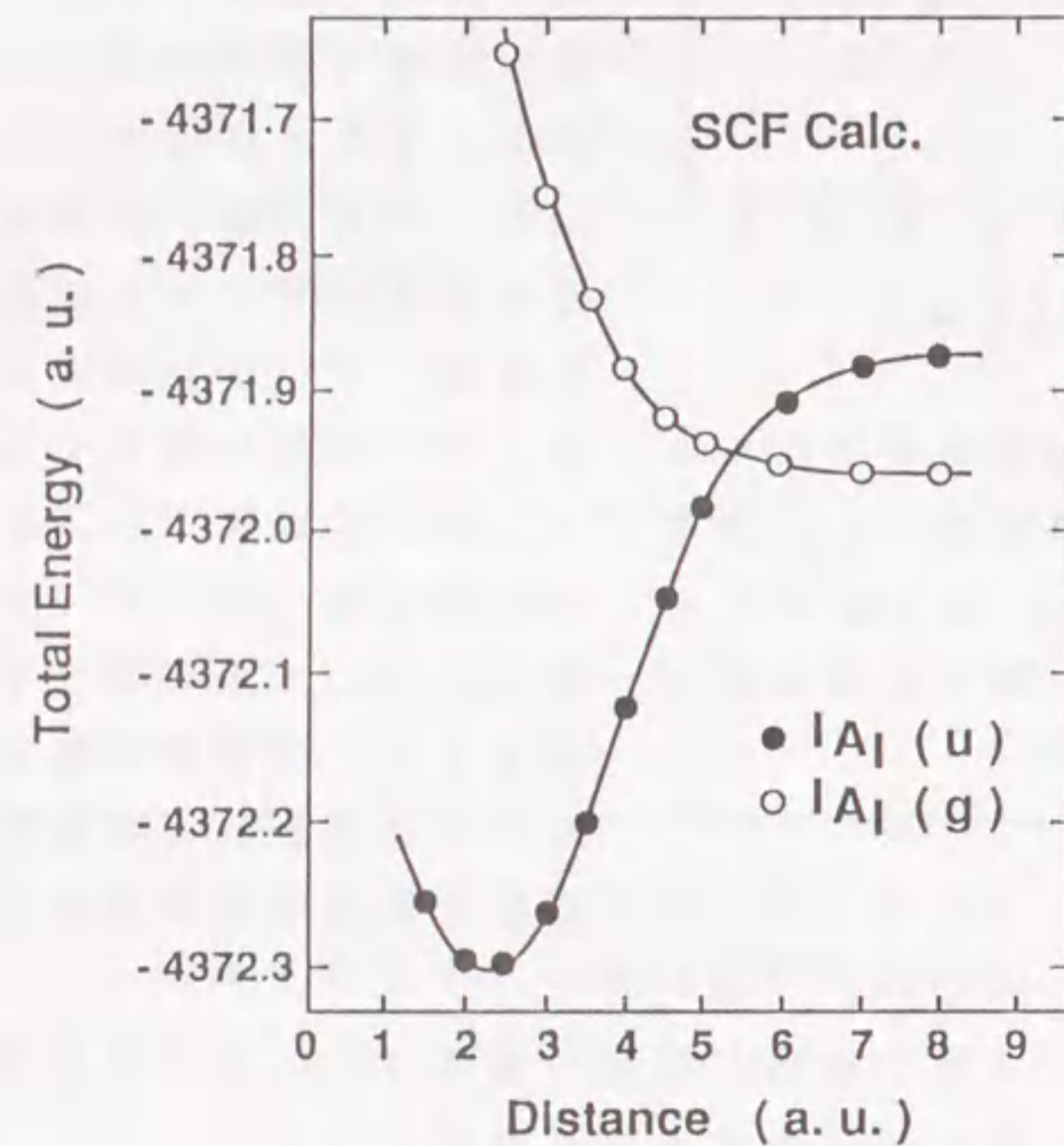


図2-8 SCF法により求めた $^1A_1(u)$ と $^1A_1(g)$ 状態へのポテンシャルカーブ。

1A_1 状態に対して、上記ポテンシャルカーブが得られた理由を、 $^1A_1(g)$ 状態のホローブリッジサイトに吸着種 SiCl_2 (1A_1)が近づく場合のポテンシャルカーブと、 $^1A_1(u)$ 状態にのホローブリッジサイトに近づく場合のポテンシャルカーブを独立に求めることにより検討した(図2-8)。その結果、1) 解離点では $^1A_1(g)$ 状態が、 $^1A_1(u)$ の状態よりもエネルギー的に高いこと、2) $^1A_1(g)$ と SiCl_2 (1A_1)は、結合状態を形成しないこと、3) $^1A_1(u)$ と SiCl_2 (1A_1)は、安定な結合状態を形成することが示された。これは、図2-9に示した軌道の対

称性から理解される。 $^1A_1(g)$ 状態は、吸着に際して対称性が同じ SiCl_2 の sp^2 軌道が相互作用する。しかし、結合軌道は既に2個の電子で占有され、かつ sp^2 軌道は2個の電子で占有された閉殻構造になっているため、 SiCl_2 が近づいても結合を形成することが出来ない。それ故、反発型ポテンシャルカーブが得られる。一方の $^1A_1(u)$ 状態においては、吸着に際して SiCl_2 の空の $3p\pi$ 軌道と相互作用することが可能となり、安定な結合軌道を形成することが可能である。以上の理由により、 SiCl_2 (1A_1)の吸着に際して、図2-8に示した二つの状態が交差し、吸着ポテンシャルカーブにおいてエネルギー障壁が現われた。

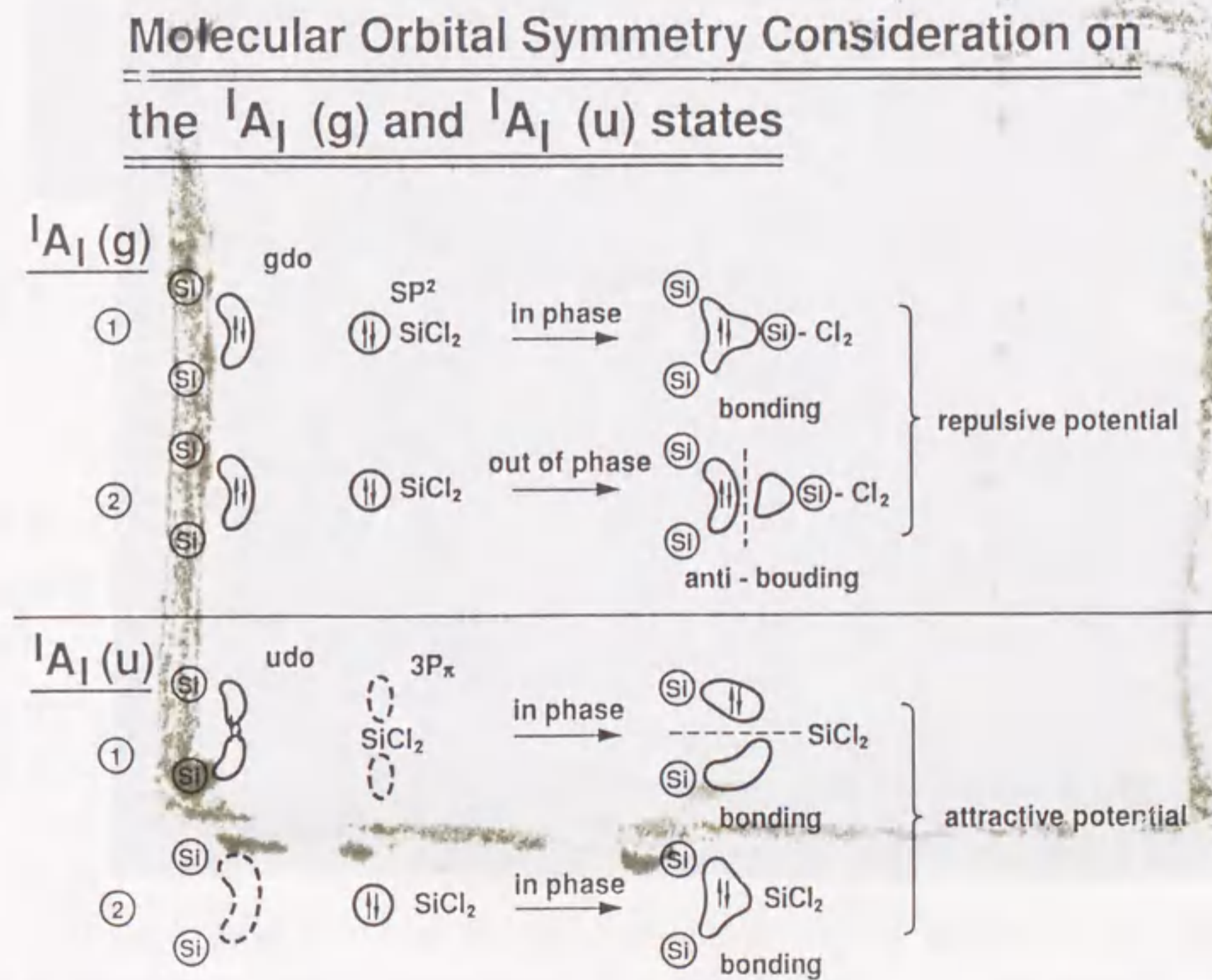


図2-9 $^1A_1(u)$ と $^1A_1(g)$ 状態と SiCl_2 (1A_1)の相互作用を示す図。

1A_1 状態における吸着した SiCl_2 とクラスタの価電子分布を、図2-10に示した。吸着ポテンシャルカーブにおいて安定な結合を形成することが示されたのに対応して、 SiCl_2 のSi原子とホローブリッジサイトを構成しているSi原子の間には、強固な sp^3 軌道が形成されていることが分かる。一方、 3B_1 状態においては図2-11に示したように、 SiCl_2 とクラスタの間にはほとんど電子分布が存在していない。すなわち、結合が形成されていない。これは、先の吸着ポテンシャルカーブから、ホローブリッジサイトの電子状態が 3B_1 である場合には、 SiCl_2 (1A_1)は安定に吸着出来ないことに対応している。

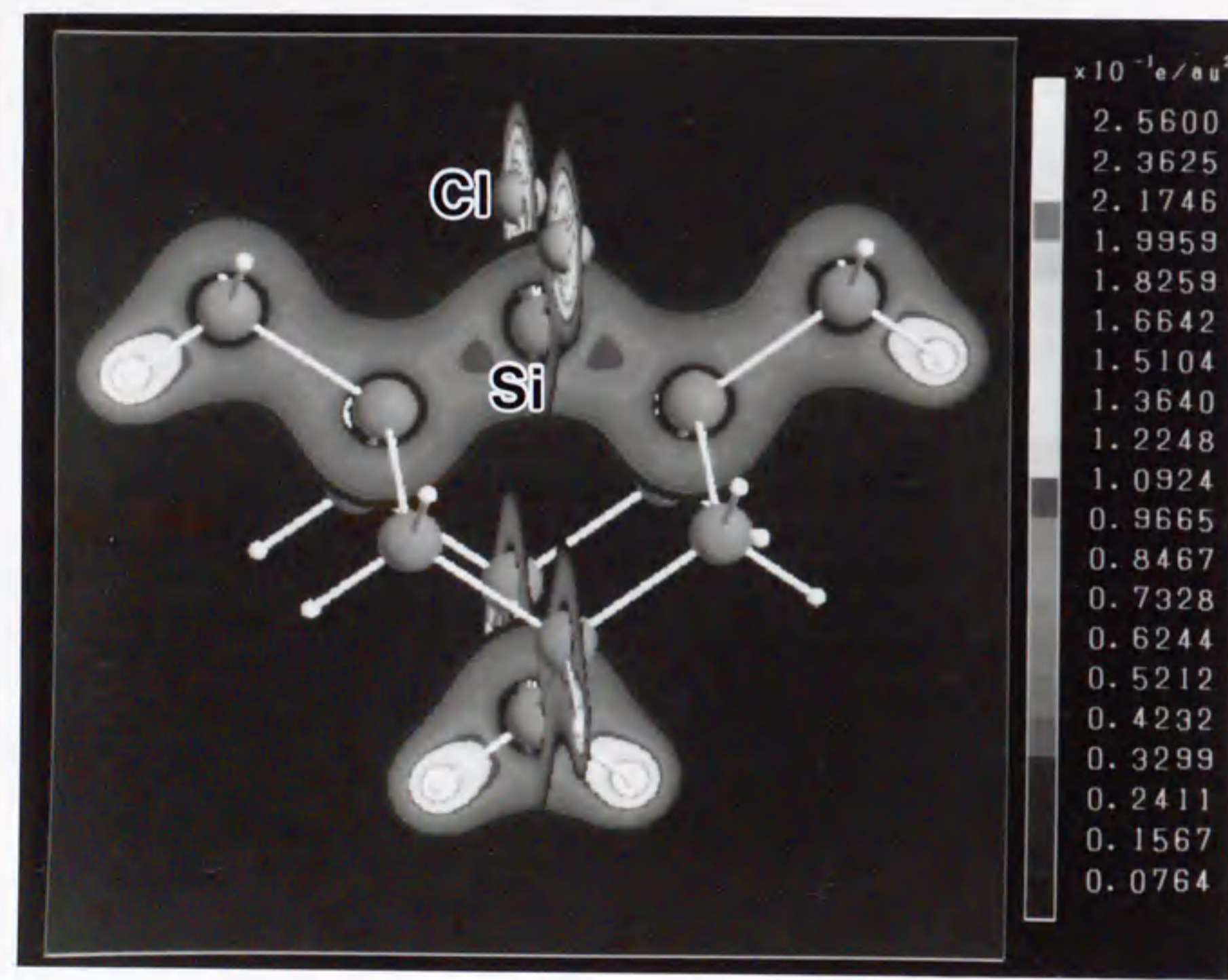


図2-10 コンピュータグラフィックスによる 1A_1 の状態。価電子のみを描いてある。 SiCl_2 が安定に吸着する様子が分かる。

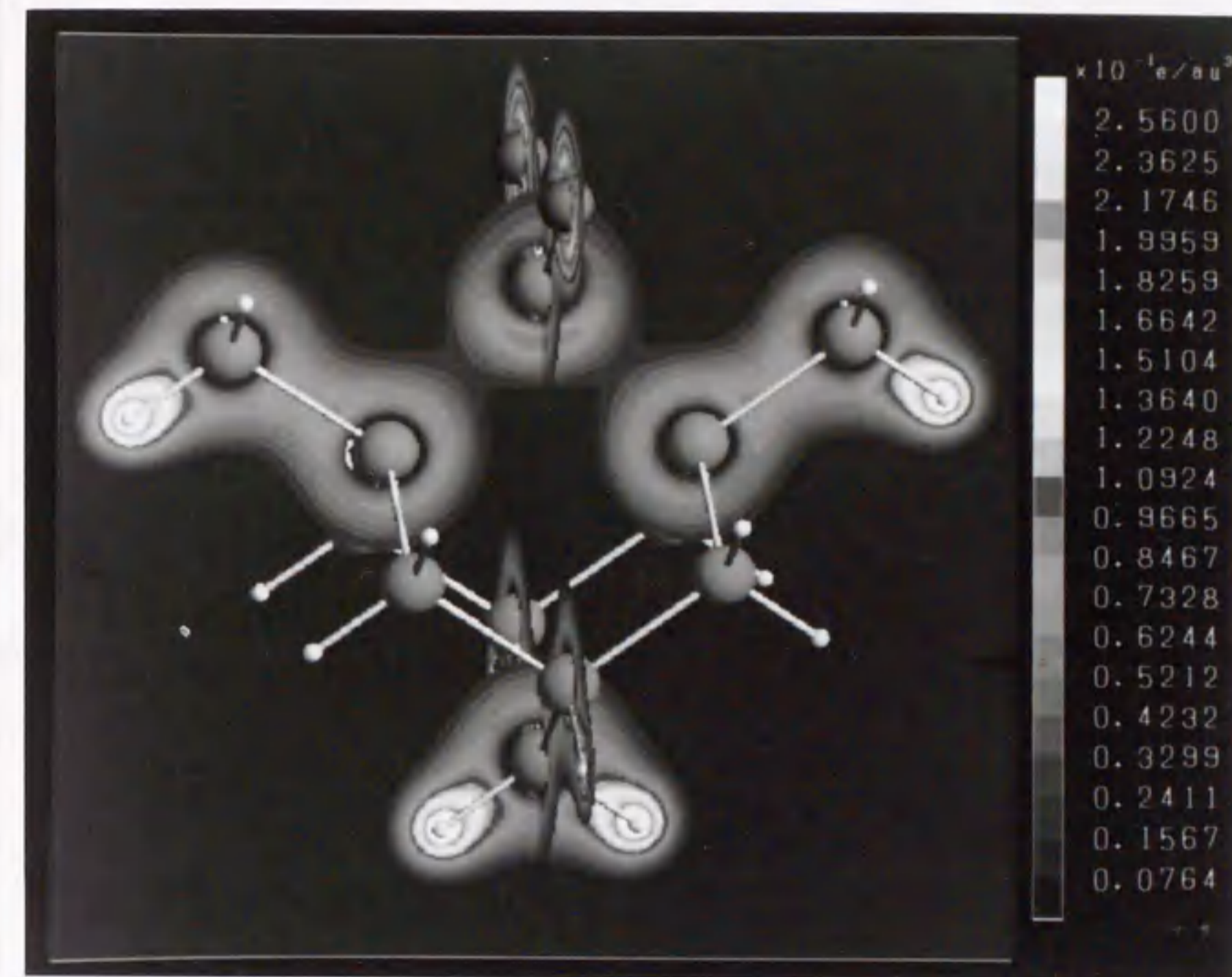


図2-11 コンピュータグラフィックスによる 3B_1 の状態。価電子のみを描いてある。 SiCl_2 と表面に結合が形成されていない様子が分かる。

最後に本節で検討した吸着過程が、成長温度が低い場合における成長の律速段階となり得るかどうかを検討する。今回の検討から、 SiCl_2 (1A_1)が表面のホローブリッジサイトに吸着する際には、 12.5 Kcal/mol のエネルギー障壁が存在していることが示され、この障壁が成長を律速している可能性がある。しかし、本研究で行なった計算は、最小基底関数系を用いていること、計算レベルが必ずしも十分ではないなどの理由から、障壁高さを定量的に議論するには不十分である。一方、図2-12に $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ を参照関数とした全一電子励起CI計算の結果と、 $^1A_1(g)$ と $^1A_1(u)$ 電子配置のみの二次元のCI計算結果を示した。計算精度を上げることにより、障壁の高さが低くなる結果が得られた。

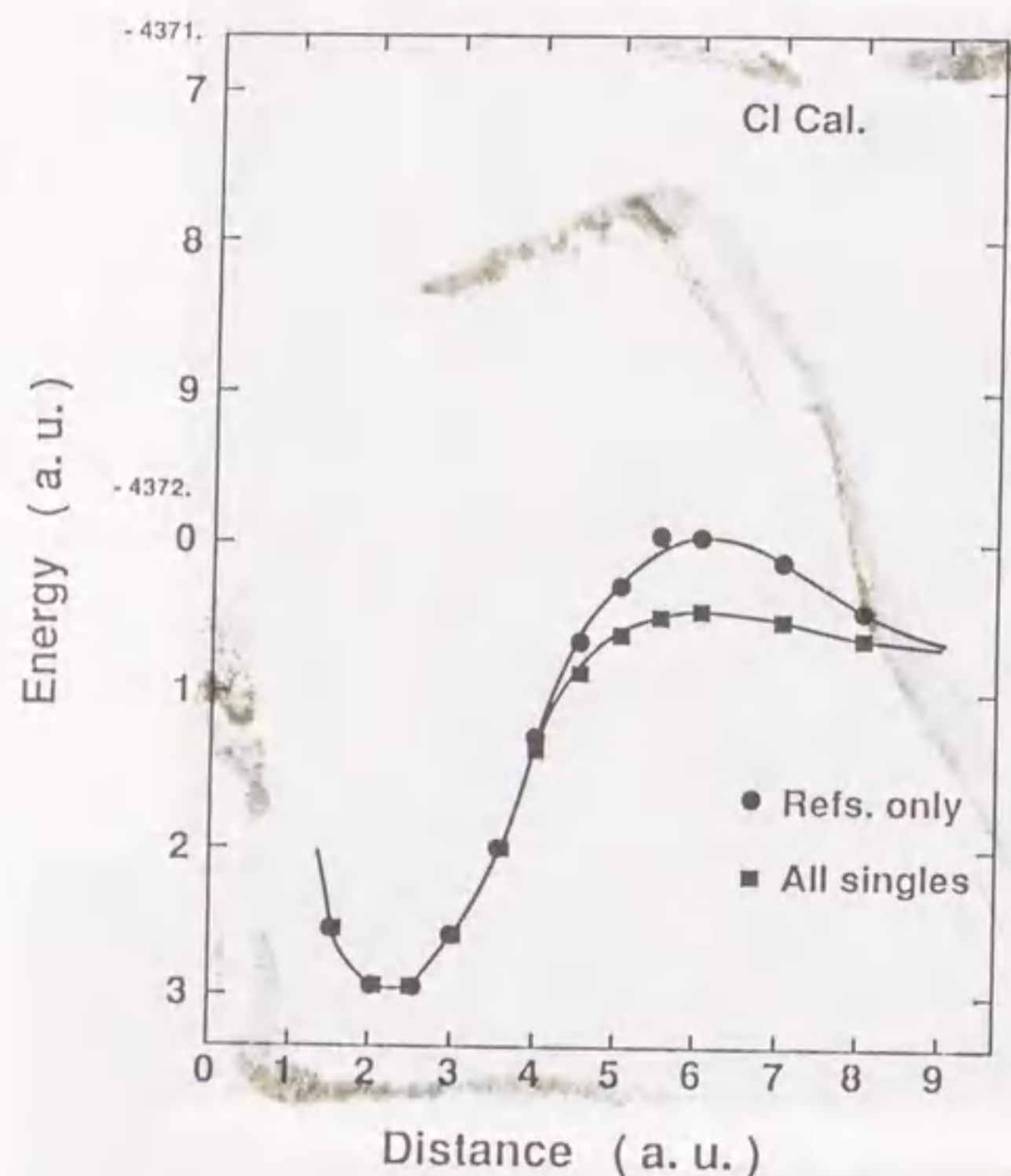


図 2-11 ${}^1A_1(u)$ と ${}^1A_1(g)$ 状態の二次元の CI 計算により得られた吸着ポテンシャルカーブ (●) と、 ${}^1A_1(u)$ と ${}^1A_1(g)$ 状態からの全一電子励起を許した CI 計算により得られたカーブ (■)。

変分原理にもとづけば、計算精度を上げることにより、計算結果はより真の値に近づくことから、少なくともハンプの大きさは 12.5 Kcal/mol 以下であると結論することができる。計算精度に対してクラスタの大きさも影響を与えるが、ホローブリッジサイトの電子状態はサイトを構成する Si 原子の軌道によりほとんどが記述されており、クラスタを大きくしても先の吸着ポテンシャルカーブや障壁の高さにはほとんど影響がない。

SiH_2Cl_2 のエピタキシャル成長において、成長の活性化エネルギーが $35 \sim 50 \text{ Kcal/mol}$ であることが報告されている。吸着に際してのエネルギー障壁の高さが、この値よりも小さいことから、吸着過程が成長の律速段階である可能性は低いと思われる。

2.7 まとめ

本章では、 SiH_2Cl_2 を原料ガスとした Si エピタキシャル成長における吸着過程に関して、非経験的分子軌道法を用いた計算により吸着ポテンシャルカーブを求めることにより検討した。

化学気相法を用いた成長中に、成長過程をその場観察することが非常に困難である。さらに、ラジカルと表面の反応は、実験的に検討することはほぼ不可能である。そこで、非経験的な分子軌道法を用いて吸着過程に関する検討を行なった。吸着種は、 $\text{SiCl}_2 ({}^1A_1)$ とした。吸着サイトは、ホローブリッジサイトを考えた。SCF 計算、 ${}^1A_1(g)$ と ${}^1A_1(u)$ のみを考慮に入れた二次元 CI、 ${}^1A_1(g)$ と ${}^1A_1(u)$ 、 1B_1 、 3B_1 を参照関数とした全一電子励起 CI、 ${}^1A_1(g)$ と ${}^1A_1(u)$ 、 1B_1 、 3B_1 を参照関数とした全一電子ならびに全二電子励起を許した SD CI 計算を行なった。その結果、開殻三重項状態は SCF 計算で十分議論できること、ホローブリッジサイトの閉殻一重項状態は最低でも ${}^1A_1(g)$ と ${}^1A_1(u)$ のみを考慮に入れた二次元 CI 計算が必要であることが、分かった。上記結果を踏まえ吸着ポテンシャルカーブを求めた結果、1) ホローブリッジサイトの基底電子状態は、開殻三重項と閉殻一重項状態が縮退していること、2) 表面の電子状態が閉殻一重項状態である場合には、 $\text{SiCl}_2 ({}^1A_1)$ は安定に化学吸着すること、3) 吸着に際して、エネルギー障壁が存在していること、4) 障壁の高さは低く律速段階である可能性は低いこと、が示された。

さらに、 SiCl_2 の表面への吸着エネルギーは、非常に大きく容易に離脱することは困難なことが示された。これは、ホローブリッジサイトを吸着サイト、反応サイトとした仮定の妥当性を裏付けている。エピタキシャル成長において、安定に吸着した SiCl_2 から Cl が離脱する必要があり、この Cl の表面からの離脱が、先に述べた表面反応に対応すると考えられる。

第2章の参考文献

- [1] Robert B.Herring, Solid State Technology, November (1979) 75.
- [2] A.Ishitani, H.Kitajima, N.Endo, N.Kasai, K.Tanno, H.Tsuya, and Y.Kurogi, Microelectronics Engineering 4 (1986) 3.
- [3] T.Y.Hsieh, H.G.Chun, and D.L.Kwong, Appl.Phys.Lett., 55 (1989) 2408.
- [4] P.Rai-Choudhury, and E.I.Salkovitz, J.Cryst.Growth, 7 (1970) 361.
- [5] E.Sirtl, L.P.Hunt, and D.H.Sawyer, J.Electrochem.Soc., 127 (1974) 919.
- [6] V.S.Ban and S.L.Gilbert, J.Electrochem.Soc., 122 (1975) 1382.
- [7] P.van der Putte, J.Cryst.Growth., 41 (1977) 133.
- [8] V.S.Ban and S.L.Gilbert, J.Cryst.Growth, 31 (1975) 284.
- [9] J.Nishizawa and H.Nihira, J.Cryst.Growth, 45 (1975) 82.
- [10] T.O.Sedwick, J.E.Smith Jr., R.Ghez, and M.E.Cowher, J.Cryst.Growth, 31 (1975) 264.
- [11] A.Ishitani, T.Takada, and Y.Ohshita, J.Appl.Phys., 63 (1988) 390.
- [12] J.Korec, J.Cryst.Growth, 61 (1983) 32.
- [13] R.F.Lever, IBM Journal, september, (1964) 460
- [14] J.Korec and M.Heyen, J.Cryst.Growth, 60 (1982) 286.
- [15] L.P.Hunt and E.Sirtl, J.Electrochem.Soc., 119 (1972) 1742.
- [16] C.E.Morosanu and D.Iosif, J.Cryst.Growth, 61 (1983) 102.
- [17] E.C.Stassinis, T.J.Anderson, and H.H.Lee, J.Cryst.Growth, 73 (1985) 21.
- [18] A.Ishitani, T.Takada, and Y.Ohshita, Proceedings of the tenth international conference on chemical vapor deposition, (1987) 91.
- [19] D.R.Stull, Ed., JANAF Thermodynamical Tables, 2nd ed. (National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971)
- [20] R.K.Gosavi and O.P.Strausz, Chemical Phys.Lett., 123 (1986) 65.
- [21] B.A.Joyce, P.J.Dobson, J.H.Neave, and K.Woodbridge, Sur.Sci., 168 (1986) 423.
- [22] T.Sakamoto, N.J.Kawai, T.Nakagawa, K.Ohta, and T.Kojima, Appl.Phys.Lett., 47 (1985) 617.
- [23] Henderson and Herlm, Surf.Sci., 30 (1972) 310.
- [24] W.A.P.Classen, and J.Bloem, J.Cryst.Growth, 50 (1980) 807.
- [25] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門”化学同人 (1984), p.147.
- [26] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門”化学同人 (1984), p.373.
- [27] Program code JAMOL3 was written for the Program Library at the Hokkaido University Computing Center by H.Kashiwagi, T.Takada, E.Miyoshi, and S.Obara.
- [28] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門”化学同人 (1984), p.517.
- [29] Program code MICA3 was developed at Hokkaido University by T.Kiyoshi, T.Nomura, T.Noro, and H.Tatewaki, and modified by A.Murakami, H.Terashima, H.Iwaki, T.Shoda, and T.Kawaguchi.
- [30] 北海道大学大型計算機センター、ライブラリ・プログラム使用説明書 No.1.
- [31] 北海道大学大型計算機センター、ライブラリ・プログラム使用説明書 No.2.
- [32] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門”化学同人 (1984), p.271.
- [33] M.Dupuis, D.Spangler, and J.J.Wendoloski, NRCC Software Catalog: QG01 "GAMESS".

- [34] S.K.Tung, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 436.
- [35] S.Mendelson, J. Appl. Phys., 35 (1964) 1570.
- [36] B.A.Joyce, R.R.Bradley, and G.R.Booker, Philos. Mag., 15 (1967) 1167.
- [37] M.Kumagawa, H.Sunami, T.Terasaka, and J.Nishizawa, Jpn. J. Appl. Phys., 7 (1968) 1332.
- [38] R.G.Frieser, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 401.
- [39] A.Ishitani, Y.Ohshita, K.Tanigaki, T.Takada, and S.Itoh, J. Appl. Phys., 61 (1987) 2224.
- [40] M.J.Duchemin, M.M.Bonnet, and M.F.Koelsch, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 637.
- [41] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門”化学同人 (1984) p.387.
- [42] Y.Ohshita, A.Ishitani, and T.Takada, Phys. Rev. B, 41 (1990) 12720.
- [43] Handbook of Chemistry and Physics, 5th ed., edited by R.C.Weast (CRC, Boca Raton, Florida, 1977), p.F225.

第3章 Siエピタキシャル成長に於ける表面反応過程

3.1 まえがき

本章では、Siエピタキシャル成長に於ける表面反応過程を、実験的ならびに理論的に調べ、反応機構を考察する。まず、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系によるSiエピタキシャル成長に於ける表面反応過程を整理し、反応モデルを明確にする。次に減圧エピタキシャル成長を行なうことにより、表面反応過程を実験的に検討する。得られた結果をもとに、クラスタモデルを用いた非経験的分子軌道法による計算を行ない表面反応の化学反応過程を明らかにし、表面反応機構を分子・原子のレベルで考察する。

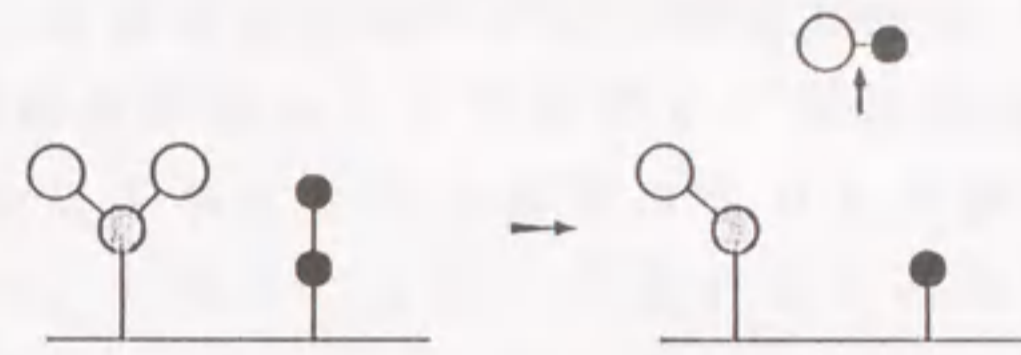
Si結晶が成長するためには、前章で議論したように表面に安定に吸着した SiCl_2 からClが離脱することが最終的に必要である。すなわち、本章で取り上げる表面反応とは、 SiH_2Cl_2 の熱分解により生成され、その後基板表面に吸着した反応活性種 SiCl_2 からClが離脱する過程である。表面上のClはSiと安定な結合を形成していることから、通常の成長温度では、Clあるいは Cl_2 の形で離脱することはない。すなわち、キャリアガスとして使用する H_2 とClの還元反応により塩素が脱離すると考えられる。 H_2 による還元反応が具体的にどのような過程であるかを調べる為に、キャリアガスとしてアルゴン(Ar)・ヘリウム(He)など反応に関与しないガスを H_2 と共に用いる実験が行なわれた。W.A.P. Claassenらは、多結晶Si成長における水素ガスの影響を調べた[1]。彼等の実験結果から、成長速度は水素の分圧に比例していることが示された。一方、J.P. Duchemin[2]やC.E. Morosanu[3]らはエピタキシャル成長時に、キャリアガスとして H_2 と窒素(N_2)の混合ガスを用いると、成長速度が H_2 分圧の平方根の逆数に比例することを示した。このように、結晶が成長する際に H_2 が大きく関与していることは示されているが、必ずしも実験結果は一致しておらず反応機構は明らかではなかった。そこで本章では、従来の実験の問題点を指摘し、最適な実験条件下で SiH_2Cl_2 の流量と成長速度の関係、 H_2 分圧と成長速度の関係を調べることにより表面反応過程を考察する。成長速度は、1)

SiH₂Cl₂の流量に対して飽和すること、2) H₂分圧の一次に比例すること、を明らかにする。以上の結果から、表面反応は表面に吸着したSiCl₂と気相のH₂が反応であり、その反応機構はRideal-Eley型であることを示す。また非経験的な分子軌道法を用いた計算により表面反応過程を求め、表面反応は準安定な遷移状態を経ておこなわれるのではなく、十分な熱エネルギーを持った気相中のH₂と表面に安定に吸着したSiCl₂との衝突により進行することを明らかにする。

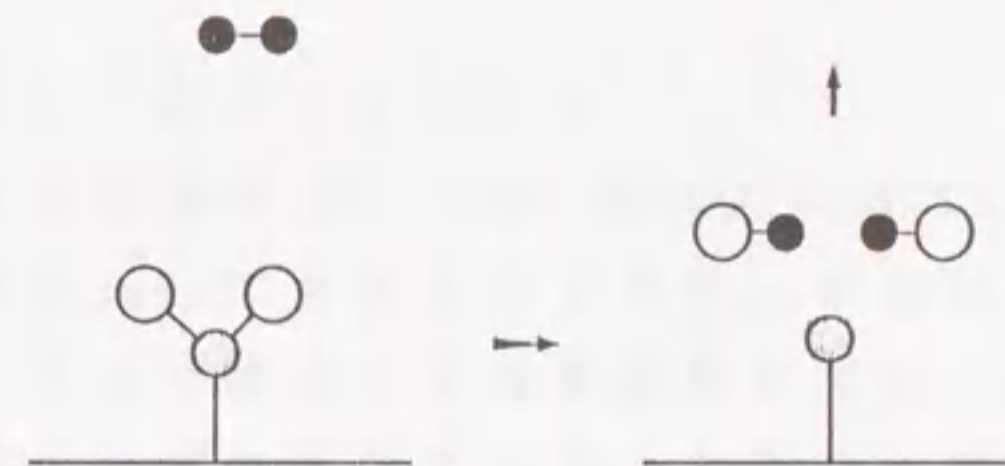
本章では、まずエピタキシャル成長における表面反応過程を明らかにするために、第3.2節においてRideal-Eley型とLangmuir-Hinshelwood型の二つの表面反応機構モデルに関して述べる[4]。次に第3.3節において、実験的にどちらの表面反応モデルが妥当であるかを決定する。第3.4節で非経験的な分子軌道法による計算方法ならびに計算に使用したクラスターに関して述べる。第3.5節において、計算結果にもとづいて反応機構について検討する。最後に第3.6節において、第3章のまとめを述べる。

3.2 表面反応に関するモデル

(a) Langmuir - Hinshelwood



(b) Rideal - Eley



本節では、反応活性種SiCl₂とキャリアガスH₂の反応機構として考えられるモデルを述べる。

キャリアガスH₂と反応活性種SiCl₂が反応してSiが成長する反応機構を検討するため、反応にかかわる成分が2種類ある3-1式に示された反応機構に関し、従来提唱されたモデルに関して説明する。



図3-1 表面反応モデル。

(a): Langmuir-Hinshelwood型
(b): Rideal-Eley型

ここでAならびにBは反応に関与する分子(原子)であり、CならびにDは反応の結果生成する分子(原子)である。

この反応は、大きく2つの反応機構モデルに分類されている。一つはLangmuir-Hinshelwood型の反応機構モデルであり、他の一つはRideal-Eley型の反応機構モデルである[4]。前者のLangmuir-Hinshelwood機構とは、AならびにBの分子が表面に吸着し、吸着した分子同志が反応するモデルである(図3-1(a)) [5]。後者のRideal-Eley機構は片方の分子は基板に吸着しているのに対して、他方の分子は基板表面に吸着分子に気相中より飛来し反応が起こるモデルである(図3-1(b)) [6-9]。

SiH₂Cl₂を原料ガスとして使用しているSiエピタキシャル成長における

表面反応モデルとして、どちらの機構が適切であるかを最初に明らかにする。

Langmuir-Hinshelwood 機構により表面反応が起きる場合、成長速度と原料ガスならびにキャリアガスの関係を最初に検討する。ここで考えるのは A に対応する分子として H_2 と B に対応する分子として $SiCl_2$ である。このモデルに従えば、 H_2 と $SiCl_2$ は基板表面上の吸着サイトに競争吸着する。この時、成長速度 R は 3-2 式のようにそれぞれの分子（原子）の表面被覆率の積で表わされる。

$$R = k \cdot \theta_{H_2 \text{ or } H} \cdot \theta_{SiCl_2} \quad (3-2)$$

ここで θ_i は Langmuir 型混合吸着式 (Markham Benton 式) であり、

$$\theta_i = K_i \cdot P_i / (1 + \sum_j K_j \cdot P_j) \quad (3-3)$$

となる。式 3-3 において $\theta_{H_2 \text{ or } H}$ となっているのは、 H_2 が表面で解離吸着する可能性を考慮していることによる。P は分圧、K は Langmuir の平衡吸着定数である。成長速度が 3-2 式で表現されると仮定すると、成長速度と原料ガス流量の間に次の関係が生じる。吸着サイトの数は有限であるため、一方の分子が単位時間内に基板表面に飛来する数が増えると、他方の分子の基板表面への吸着数が減少する。その結果、成長速度は、基板表面に飛来する H_2 と $SiCl_2$ の数の比に依存して変化する。キャリアガスである H_2 の流量を固定し、原料である SiH_2Cl_2 の流量を増大することにより基板表面に飛来する $SiCl_2$ の数が増大させた時、初めは原料ガス流量の増加に伴って成長速度が増大する。しかし、さらに流量を増大させると基板表面に吸着している H_2 の数が減少し成長速度が低下する。すなわち、仮に表面反応機構が Langmuir-Hinshelwood 型であるならば、成長速度は SiH_2Cl_2 の流量を増すとある流量値で最大値をとり、それ以上の流量では反応速度が次第に減少する。

次に、表面反応機構のモデルが Rideal-Eley 機構である場合に関して考察する。Rideal-Eley 機構においては、基板に吸着した分子と気相の分子が反応する。仮に H_2 が基板表面に吸着し、そこに気相から $SiCl_2$ が飛

来してくるものとする。この場合、成長速度は次の式で表わされる。

$$R = k \cdot \theta_{H_2} \cdot P_{SiCl_2} \quad (3-4)$$

この式から、 θ_{H_2} が P_{SiCl_2} に依存しないならば、 SiH_2Cl_2 の流量に比例して成長速度が増大すると考えられる。また、 P_{SiCl_2} の増大にしたがって θ_{H_2} が減少するならば、 P_{SiCl_2} のある値ににおいて成長速度は最大値となり、それ以上では遅くなると予想される。ただし、前節の検討から、 $SiCl_2$ は表面に安定に吸着することが示されていたことを考えると、この可能性は少ない。一方、吸着した $SiCl_2$ と気相中の H_2 が反応を起こすのであれば、成長速度 R は

$$R = k \cdot \theta_{SiCl_2} \cdot P_{H_2} \quad (3-5)$$

となる。通常の実験条件では P_{H_2} は一定であり、成長速度は $SiCl_2$ の被覆率 θ に依存する。 θ が小さいときは、 SiH_2Cl_2 の流量を増加させると、流量に比例して θ が大きくなる。すなわち、成長速度は原料ガスの流量に比例する。しかし、さらに流量を増すと、 θ が有限であるため θ の値は飽和し、成長速度は SiH_2Cl_2 の流量により変化しなくなり飽和する。

3.3 表面反応機構

本節では、成長速度と成長温度、成長温度と原料ガス流量、成長速度と H_2 分圧の関係を実験的に明らかにし、表面反応過程を検討する。

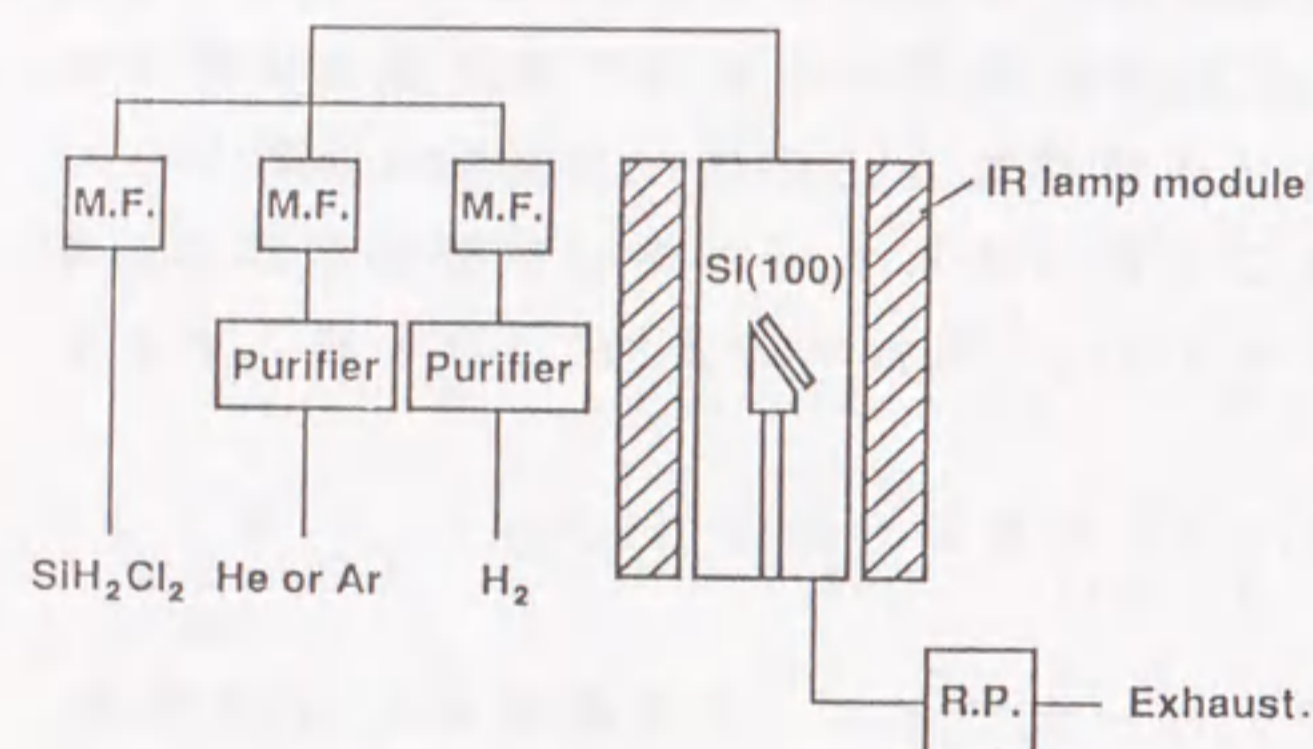


図3-2 成長装置の概略構成図

により構成されていることによる[10]。成長速度と成長温度の関係ならびに、成長速度と SiH_2Cl_2 流量の関係を最初に調べた。基板の前処理は、アンモニア/過酸化水素/純水によるRCA洗浄をおこなった。窒素ブローにより乾燥した後、装置内にセットした。成長直前に、表3-1の条件で基板を H_2 雰囲気中で加熱し基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表3-2の条件で成長を行なった。

表3-1

表面酸化膜除去条件

圧力	:	25 torr
温度	:	1000 °C
H_2 ガス流量	:	5 l/min
時間	:	10 min

表3-2

成長条件

圧力	:	25 torr
温度	:	800~900 °C
H_2 ガス流量	:	5 l/min
SiH_2Cl_2 ガス流量	:	0~50 cc/min
成長時間	:	30 min

SiH_2Cl_2 を原料ガスとしたSiエピタキシャル成長における成長速度と成長温度の関係を図3-2に示した。成長温度が高い場合には、成長速度はあまり成長温度に依存しない。気相の反応物質が拡散により表面に到達する速度律速で成長速度が決まっている。従って、この温度領域は供給律速領域と呼ばれている。一方、低い成長温度領域において、成長速度Rは

$$R = A \cdot \exp(-E/k \cdot T) \quad (3-6)$$

E: 活性化エネルギー

k: ボルツマン定数

T: 成長温度

の式で表現される。この温度領域は反応律速領域と呼ばれ、なんらかの反応が成長を律速している[11]。

反応律速条件下において成長速度とSiH₂Cl₂流量の関係を図3-4に示した。SiH₂Cl₂流量が30cc/minまでは、成長速度はガス流量に比例する。しかし、それ以上の流量ではSiH₂Cl₂の流量が変化しても成長速度は変化しない。この結果から、成長を律速している化学反応は、原料ガスの分解や吸着過程ではないことが分かる。なぜなら、仮にそれらが成長を律速するならば、SiH₂Cl₂流量が増大すると成長速度は増大し図3-4に示した飽和傾向は現われなければならないはずである。

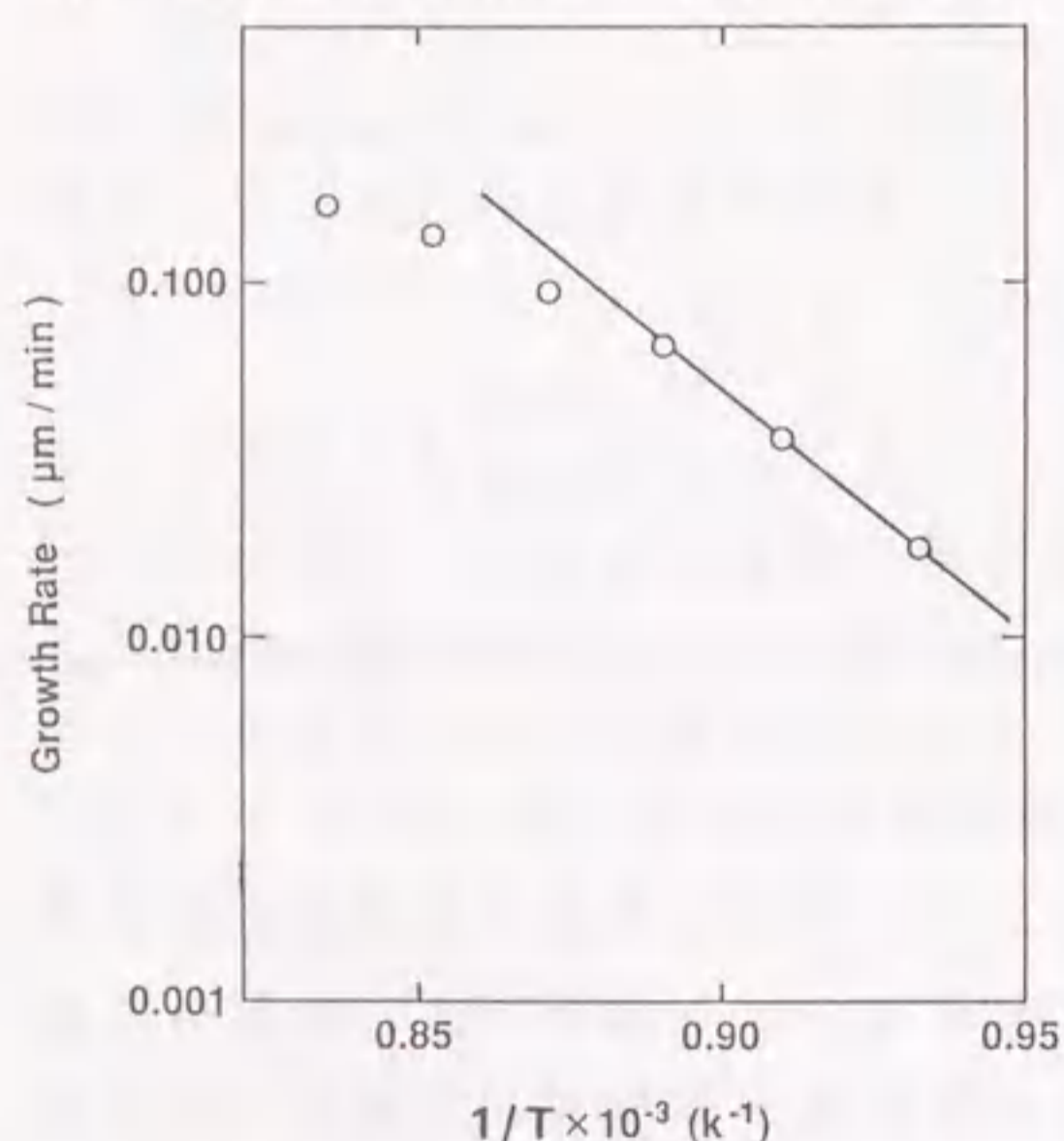


図3-3 成長温度と成長速度の関係。

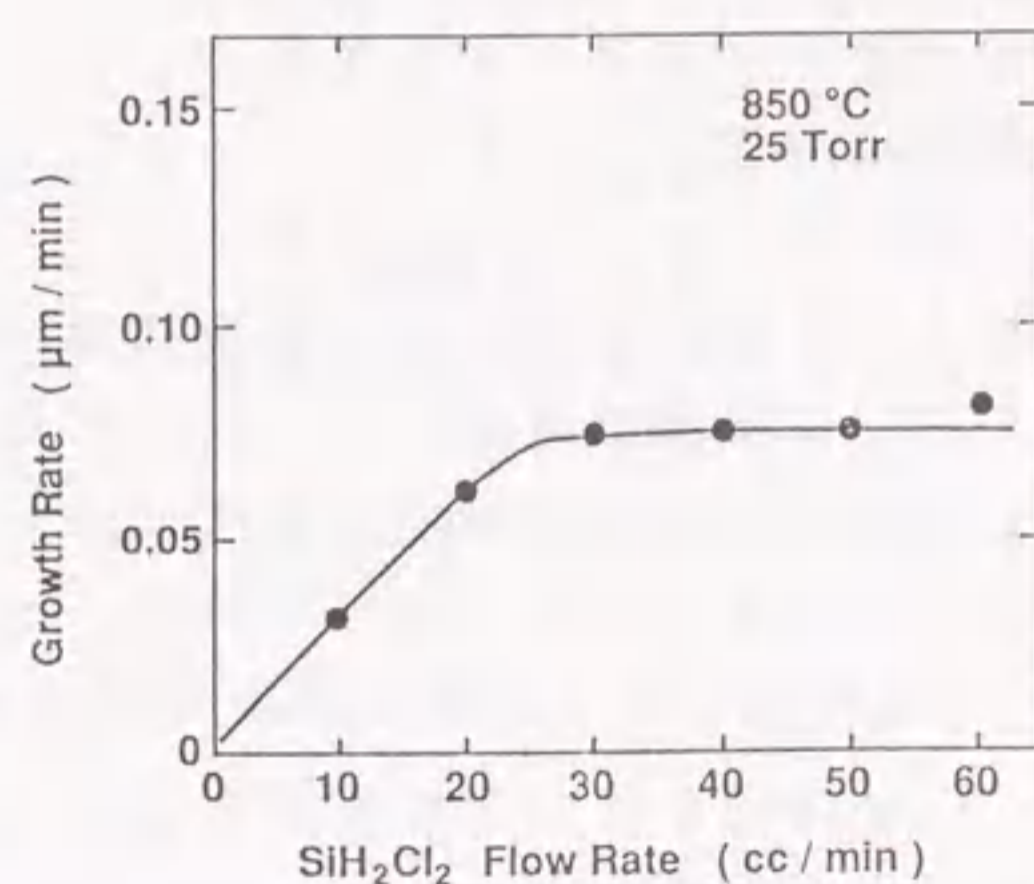


図3-4 SiH₂Cl₂流量と成長速度の関係。

以上の結果から、先の成長速度の飽和傾向は、表面反応により起因していることになる。次に、実験結果を説明するには、Langmuir-Hinshelwood型、Rideal-Eley型のどちらの機構が適切であるかを検討する。実験結果において成長速度はあるSiH₂Cl₂の流量に対して最大値をとらないことから、表面反応機構としてLangmuir-Hinshelwood型は不適切である。一方、成長機構がRideal-Eley型であるとすると、実験結果をよく説明する。3-5式に於いて成長速度が $\theta_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}$ に比例している。この時、 $\theta_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}$ が有限の値であり、SiH₂Cl₂の流量を増加させても $\theta_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}$ はある値で飽和する。その結果、SiH₂Cl₂の流量に対して成長速度が飽和する。成長機構がRideal-Eley機構であることを明らかにするには、成長速度のH₂分圧依存性を明らかにすれば良い。次に、成長速度のH₂分圧依存性の検討結果に関して述べる。

前節でも述べたように、これまでの実験結果はH₂分圧に比例するという報告と、-0.5乗に比例するという報告がある。このように実験結果が報告によって一致しない理由としては、1)多結晶の成長におけるH₂分圧依存性を調べている。(多結晶の場合複数の面方位の成長が同時に起こる。面方位によって成長メカニズムが異なるため、成長した膜質の違いにより結果が異なる。)、2)常圧下での成長である為、ガスの流れ、気相における反応などの条件が同一でない、3)常圧下での成長であるため、気相中で原料ガスがほとんど分解し、気相中で生成したSiが成長に寄与している、4)表面反応律速条件ではなく拡散律速条件下でH₂分圧依存性を検討している、などが考えられる。Siの結晶成長ではないが、クロライド法によるGaAsの結晶成長の場合、反応律速の場合にはH₂の分圧の1乗に成長速度が依存しているのに対して、供給律速条件では0.5乗に比例することが報告されている[5]。このことから、表面反応律速条件下で成長速度のH₂分圧依存性を調べないと、反応機構を正しく理解できないことが分かる。これに対して、SiH₂Cl₂を原料としたSiの結晶成長機構に関する報告において、律速段階を明確にしてH₂分圧依存性を調べた報告はない。このため、GaAsの場合と同様に、H₂分圧に対して異なる依存性が得られた可能性が高い。また、Siエピタキシャル成長において、成長圧力を

高くすると気相中で生成したSi(気相核発生)が成長に寄与し、かつ結晶性が劣化する[11,12]。従来の実験は、すべて常圧下で成長を行なったことから、これら問題が生じていると考えられる。

本研究では、成長はすべて減圧下(25 torr)で行なった。これにより、800℃の低温でも良好な単結晶が成長し、前述の1)~3)の可能性を避けることが可能となった。さらに、表面反応を明らかにすることを目的とし、成長が表面反応律速過程により制限される条件(SiH₂Cl₂の流量を増しても、成長速度が変化しない領域)で実験を行なった。

アンモニア系のRCA洗浄を行なった後、図3-2に示した装置に基板をセットした。表3-1の条件でH₂雰囲気中でのベーキングを行ない、基板表面の自然酸化膜を除去した後、表3-3に示した実験条件で成長を行なった。キャリアガスとしては、H₂、ならびに成長に関与しないと考えられるArあるいはHeを用いた。

表 3 - 3

実験条件

成長圧力	:	25 torr
成長温度	:	850 °C
キャリアガス流量	:	5 l/min
SiH ₂ Cl ₂ 流量	:	30 cc/min
基板	:	Si(100)

キャリアガスの総流量を表3-3の条件に固定し、H₂と希ガスの流量比を変化させた。この時、H₂分圧は次の式で与えられる。ここで右辺の係数25は、成長を25 torrで行なったことによる。

$$H_2 \text{ガス分圧} = 25 \times H_2 \text{流量} / (H_2 \text{流量} + \text{希ガス流量}) \quad (\text{torr}) \quad (3-7)$$

H₂分圧に対する成長速度の変化を図3-5に示した。H₂分圧に比例して成長速度が変化した。また、希ガスとしてArを用いた場合とHeとでは、実験結果に差は出ていない。一般に、キャリアガスを変化させると1) ガスの流れが変化する、2) よどみ層の厚さが変化する、3) 原料ガスの拡散速度が変化する、などの原因により成長速度が変化することがある。しかし、本研究の実験に於いては、重いArを用いた場合と軽いHeを用いた場合で実験結果に差が現れず、キャリアガスを変化させても上記問題がなかった。

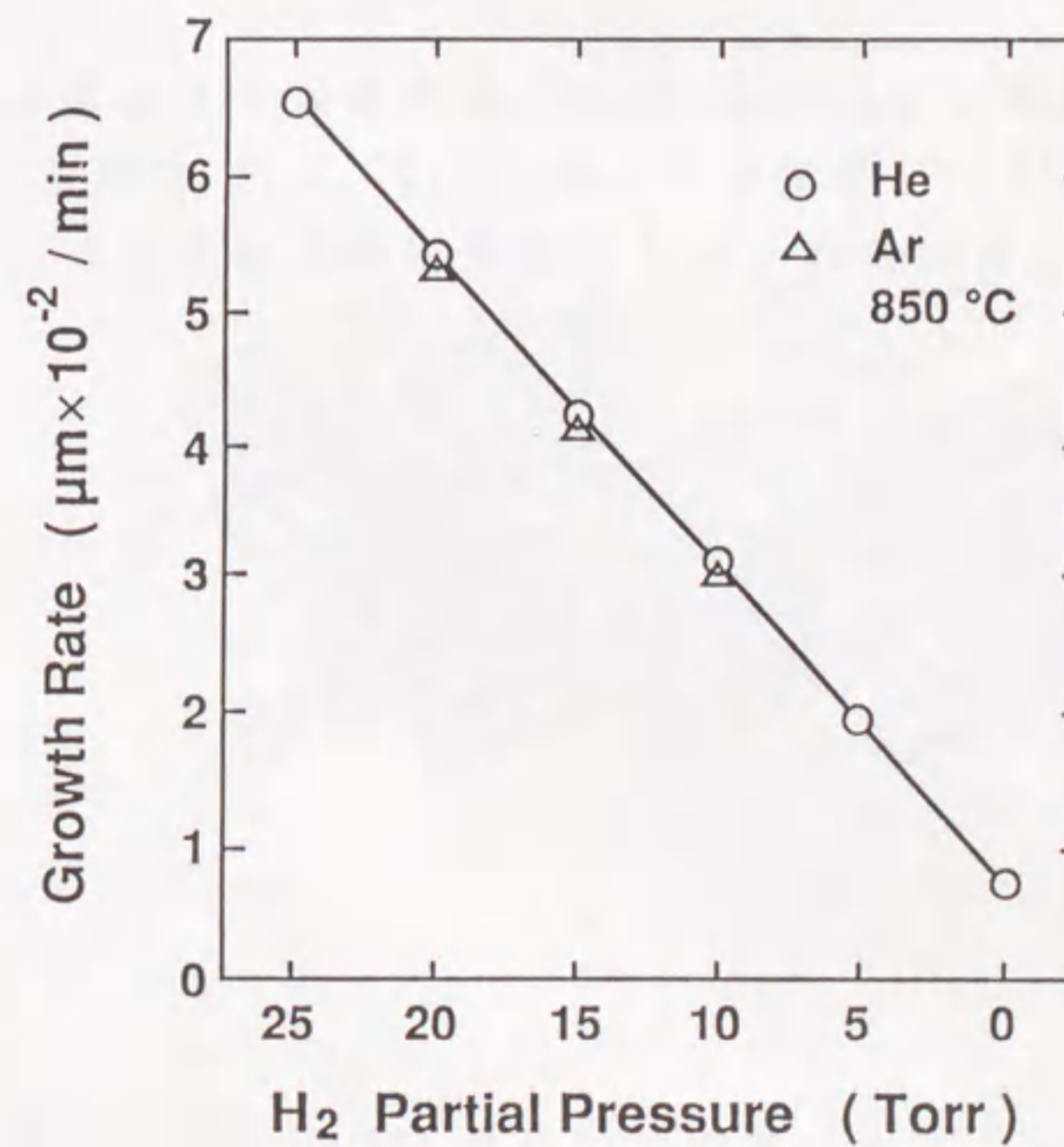


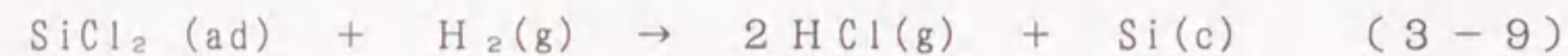
図 3 - 5 成長速度と H₂ 分圧の関係。

以上の結果から、表面に吸着している SiCl_2 とキャリアガスである H_2 が反応して Si が成長して行く過程 (Cl の引き抜き過程) に於いては、 H_2 が一次で寄与するような反応が主に起こっていることが分かった。 SiH_2Cl_2 が十分に多い (気相中の SiCl_2 が十分に多い) とき、 SiCl_2 の表面での被覆率は飽和し、 θ の値は SiH_2Cl_2 の流量に依存せず一定となる。この時、Rideal-Eley モデルにより予想される成長速度は

$$R = k \cdot P_{\text{H}_2} \quad (3-8)$$

となり、 H_2 の分圧にのみ比例する。これは、図 3-5 に示した成長速度の H_2 分圧依存性の実験結果を良く説明する。

以上の議論から、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系による Si エピタキシャル成長における表面反応は、Rideal-Eley 型のモデルでよく説明される次の反応であることが明らかとなった。



ここで、 $\text{SiCl}_2(\text{ad})$ は基板に吸着した SiCl_2 、 $\text{Si}(\text{c})$ は結晶にとり込まれた Si、 (g) は気体、 (c) を表わしている。(吸着した n 個の SiCl_2 と H_2 が反応するならば、 SiH_2Cl_2 の流量の n 次に依存した成長速度が得られる。)

3.4 計算方法

本節では、分子軌道法を用いた計算により反応過程を考察し、表面反応機構を原子・分子レベルで議論する。

前節の検討から表面反応過程とは、吸着した SiCl_2 と気相中から飛来する H_2 との反応であることが明らかとなったが、分子・原子レベルでの理解はまだ不十分である。反応がどのような遷移状態を経て起こるのかを明らかにし、反応を促進する方法を明らかとすることは重要な課題である。

表面反応を分子・原子レベルから検討を行なうため、非経験的分子軌道法を用いた計算を行なった。ホローブリッジサイトに吸着した SiCl_2 (図 3-6) を表現するため、図 3-7 に示したクラスター ($\text{Si}_2\text{H}_6\text{-SiCl}_2$) を用いた。また、余分なダングリングボンドを H により終端した。 H_2 の $1s$ 軌道 (ϕ_{1s}) の空間的な広がりを狭くすることにより、H によって誘起されるクラスター内の電荷不均一を取り除いた。

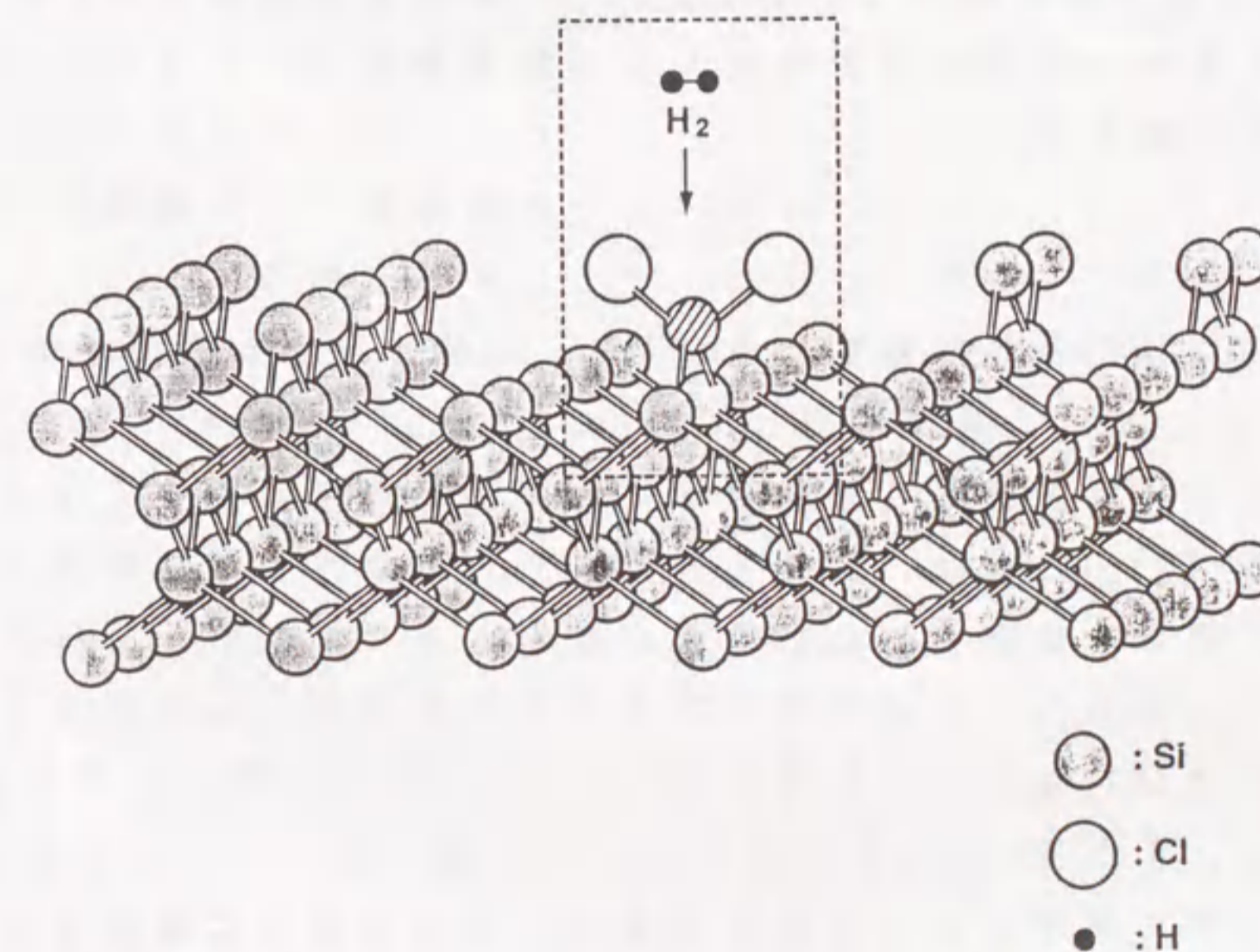


図 3-6 Si(100) 面のホローブリッジサイトに吸着した SiCl_2 と気相中の H_2 。気相中の H_2 と吸着した SiCl_2 が反応する。

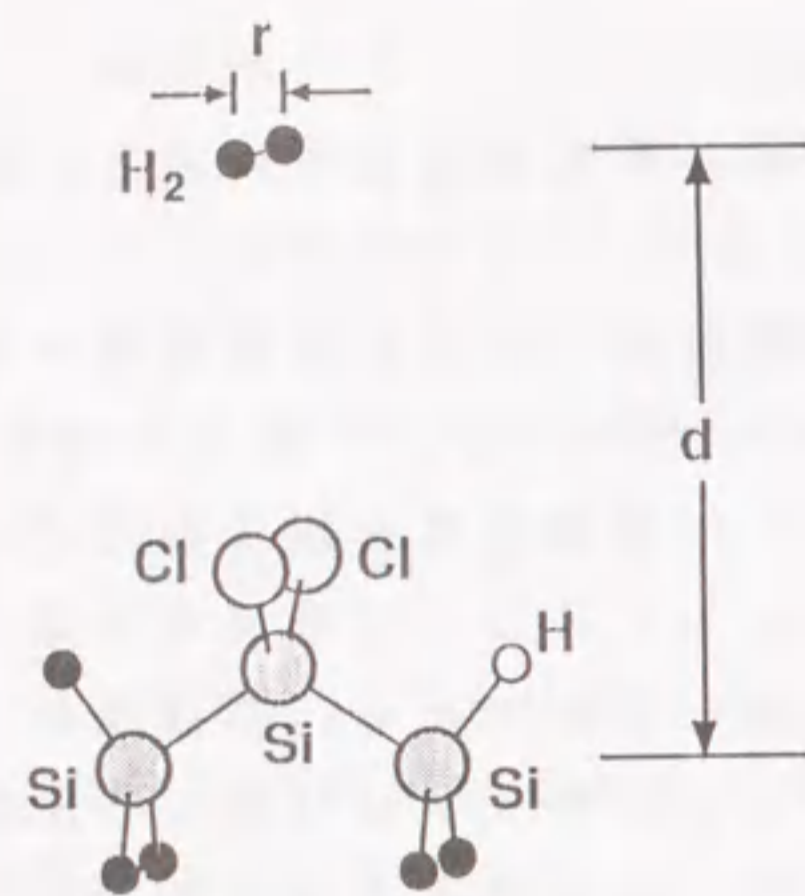


図 3-7 計算に使用したクラスター。
 H_2 の原子間距離 r と、 H_2 とク
 ラスターの距離 d を変数として、
 反応経路を求める。

反応経路を求めるために次のことを行なった。 H_2 と基板表面との距離 (d) と、 H_2 内の原子間距離 (r) とを変化させ、それぞれの r 、 d において Cl の位置を最適化して系全体のエネルギーを求めた。すなわち、 r と d を変数とした二次元のポテンシャル曲面を求めた。この計算により、二次元のポテンシャル曲面における系全体のエネルギーとその時の Cl の安定位置が求まる。ポテンシャル曲面における全エネルギーの極小値を与える r と d をたどることにより、Cl が H_2 により引き抜かれていく経路を求めることが出来る。

塩素が最終的に HCl として離脱するには、 H_2 が分解する必要がある。 H_2 が単独で分解していく過程に関して、restricted Hartree-Fock (RHF) 法により計算を行なうと分解エネルギーが非常に大きくなることが知られている [12]。これは、RHF 計算に於いては原子間距離が大きい場合、 H^+ と H^- 間の本来存在しないイオン結合エネルギーが含まれる為である。この不備を補正する計算方法として GVB 法がある [13]。本研究が対象とする計算に於いては、 H_2 が表面付近で分解すると考えられる。そこで、 H_2 が分解していく状態を正しく記述するために GVB 法を用いてポテンシャル面を求めた。本来定量的に議論するには、総ての計算を CI 法 [14] 等の高度な計算により求める必要があるが、総ての点を CI 法で計算を行なうと、現在のスーパーコンピュータを使用して

も妥当な時間内で計算を行なうことが不可能である。そこで、総ての計算は GVB 法でおこない、計算の妥当性をチェックすることを目的として、また、電子間相互作用の寄与の程度を調べるため CI 計算を一部行なった。CI 計算には JAMOL3 [15] ならびに MICAS [16] を使用した。計算機は、日本電気製スーパーコンピュータ SX-2 を使用した。非経験的分子軌道計算プログラムとして GAMESS [17] を使用した。GVB 計算により、上記ポテンシャル曲面を求めた。また、一部開殻一重項の計算を行なうため、JAMOL3 を使用した。基底関数としては、藤永らの関数を使用した [18]。反応に直接関与する Cl、H (基板に近づく H_2)、吸着した $SiCl_2$ の Si 原子に関しては、分極関数を加え、さらに split valence とした (Si、Cl: (533/33), H: (4))。

3.5 表面反応経路に関する検討

本節では、計算により得られた反応経路をもとに反応過程を議論する。

計算に先立ち、どのような電子配置を考える必要があるかを検討しておくことが必要である。まず、 H_2 が基板から十分に離れている場合、系全体として閉殻一重項状態を解けば良い。一方、 H_2 がClを引き抜いた後は、基板表面にダングリングボンドが残る。反応の前後でスピンは保存されているため、ダングリングボンドの電子状態としては、開殻一重項と閉殻一重項の二つの状態の何れかである。どちらの状態であるかを明らかにするために、Clが抜けた後の2本のダングリングボンドの電子状態を計算した。この計算は、GAMESSでは開殻一重項が計算できない為、JAMOLを使用した。その結果、ダングリングボンドの電子状態は、閉殻一重項の方が開殻一重項状態より約40 Kcal/mol 安定な状態であり、 sp^2 軌道に近い状態となっていた。その結果、表面反応を検討するための総ての計算をGAMESSで行なえることが分かった。

計算により求められたポテンシャル表面を図3-8に示した。 H_2 が二つのClに平行に近づいた場合(図3-7)のポテンシャルである。dは H_2 と基板表面との距離、rはH-H間距離、高さ方向が系全体のエネルギーとなっている。高さが高いほど不安定である。また、 $r=1.4$ a.u.は H_2 の平衡原子間距離である。得られたポテンシャルカーブから、表面反応の描像は次のようになる。まず、 H_2 が基板表面に近づくと系全体のエネルギーが次第に高くなる(A点→B点)。この時、rが大きくなる、すなわち H_2 が分解するには大きなエネルギーが必要であり、 H_2 は分解しない。このことから、 H_2 が十分な熱エネルギーをもっていない場合には、 H_2 は再び気相中に押し返され表面反応はおこらない。しかし、 H_2 が、さらに表面に近づいてC点まで到達するに十分な熱エネルギーをもっていると状況が大きく変化する。C点まで到達した H_2 は、rが大きくなるに従って系全体のエネルギーが低下する反応経路があらわれる。すなわち、 H_2 が分解した方(D点)が系全体のエネルギーが低くなる。このことは、 H_2 が基板表面に吸着した $SiCl_2$ にある距離まで近づくことが

出来ると、 H_2 は分解を開始し最終的にClと結合を形成することを示唆している。

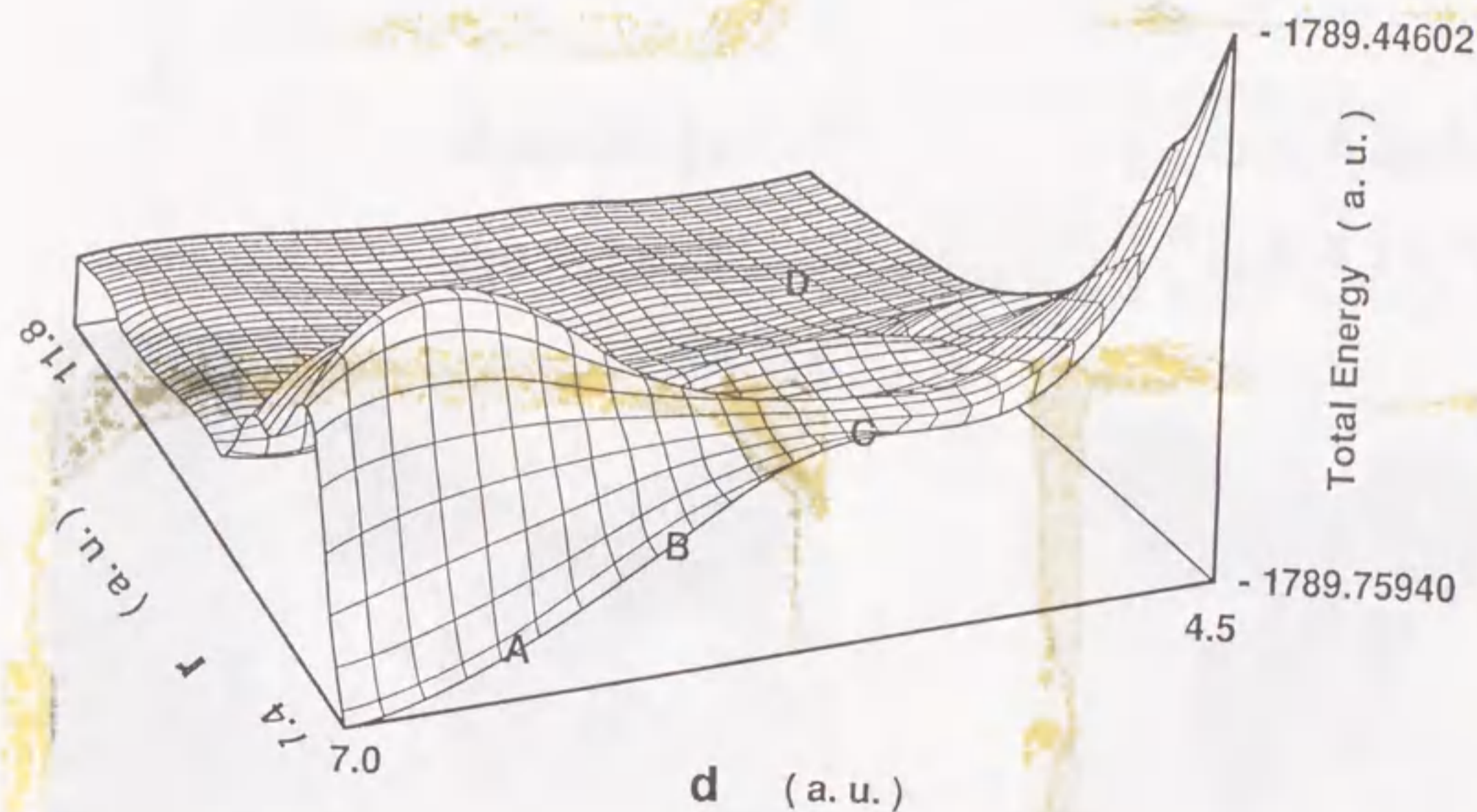
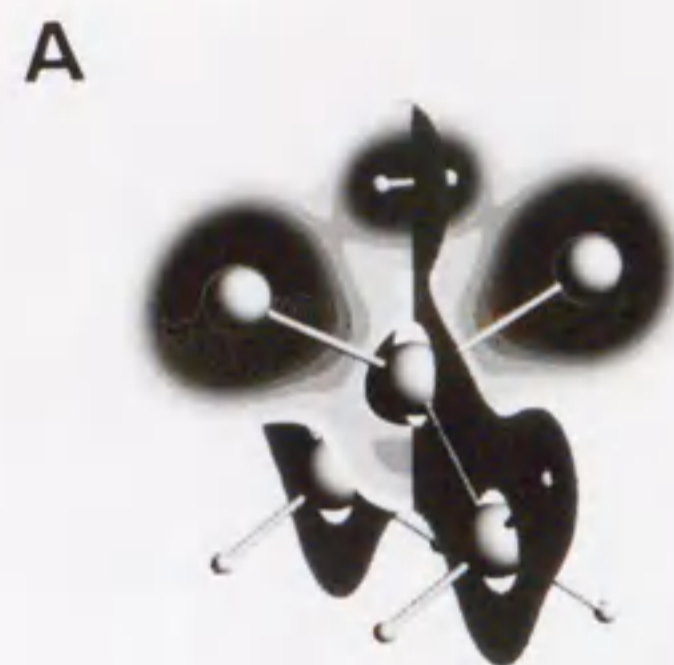
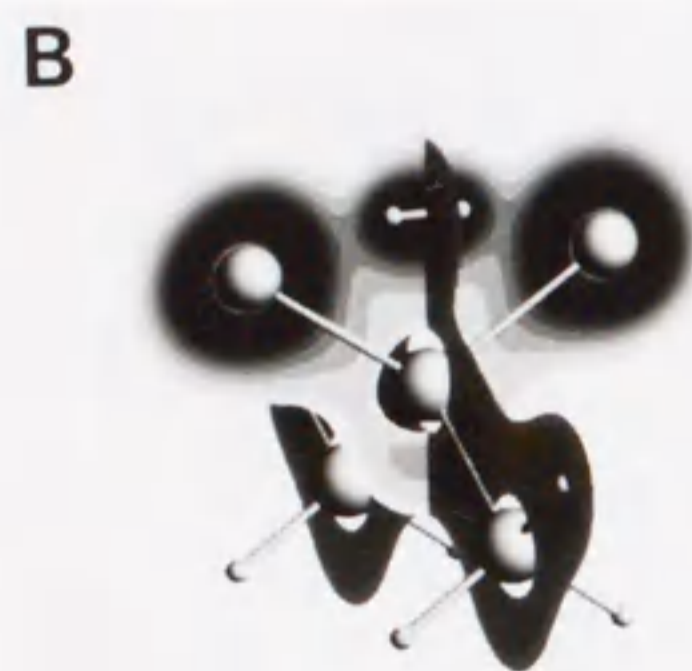


図3-8 GVB計算により得られた反応経路。



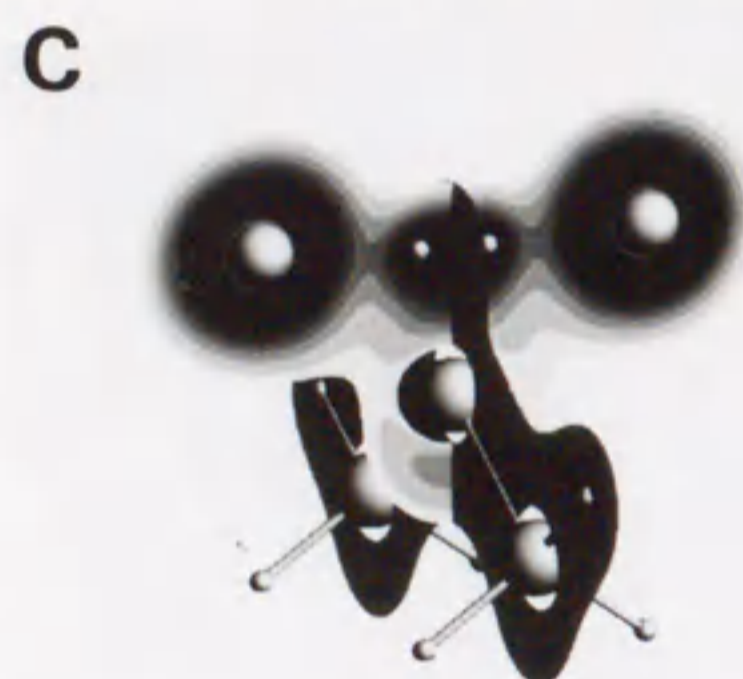
d=6.5 a.u.

r = 1.4 a.u.



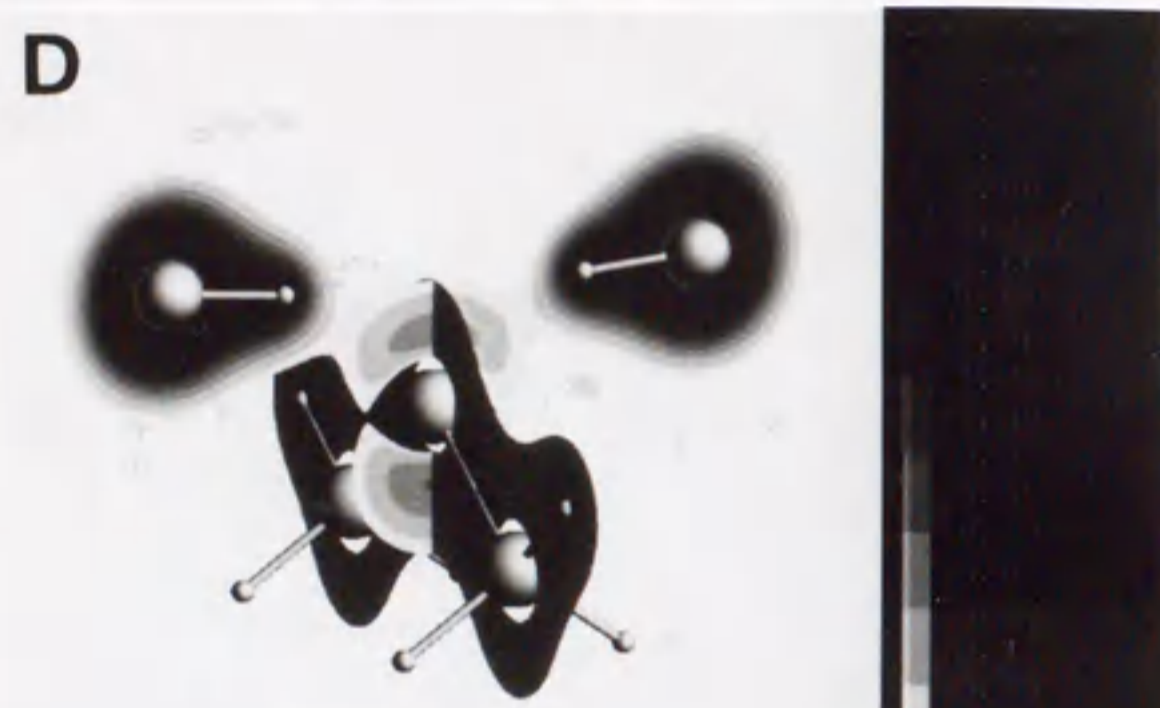
d=6.0 a.u.

r = 1.4 a.u.



d=5.5 a.u.

r = 1.4 a.u.



d = 5.0 a.u.

r = 6.2 a.u.

図 3-9 コンピュータグラフィックスによる表面反応の様子。

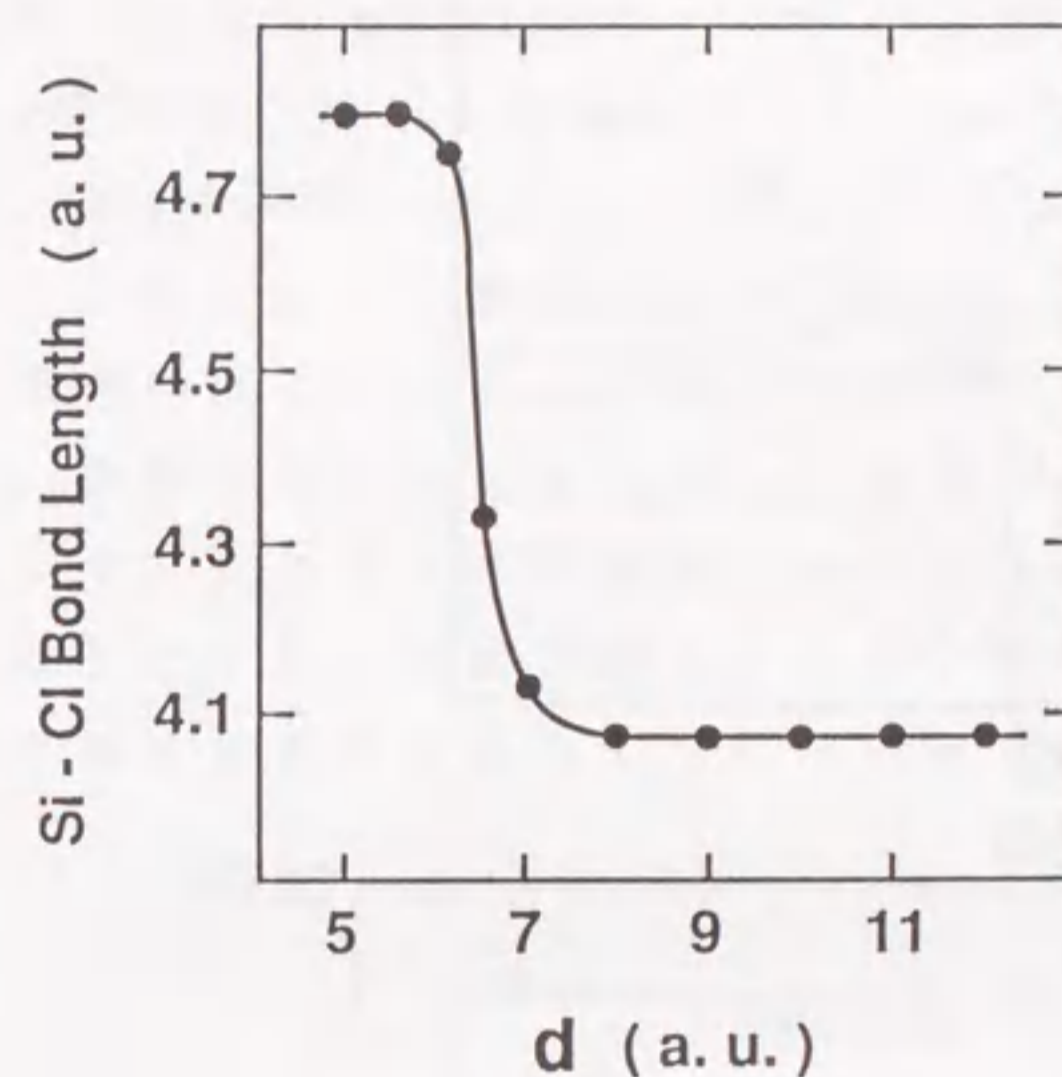
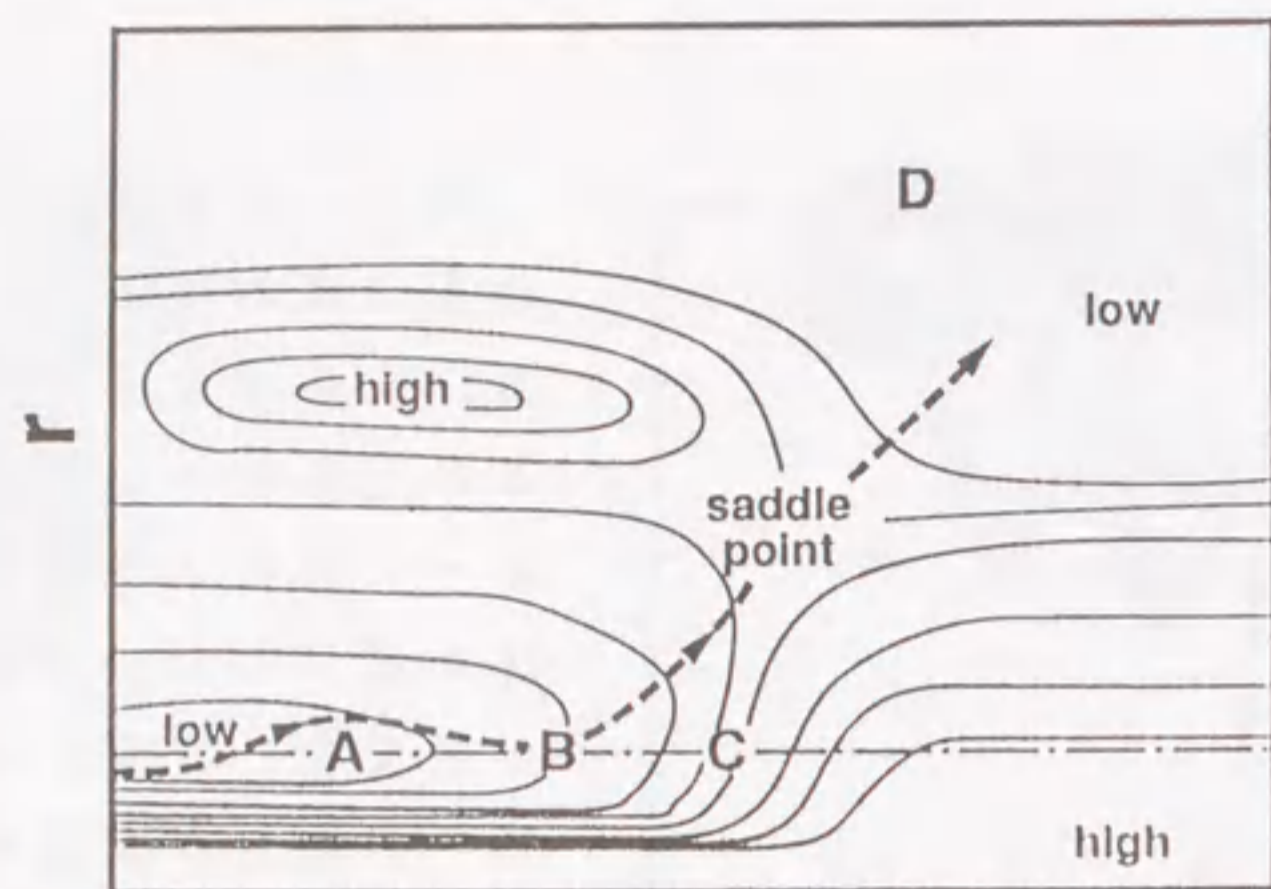


図 3-10 H_2 が表面に近づいて来る際の、SiとClのボンド長の変化。

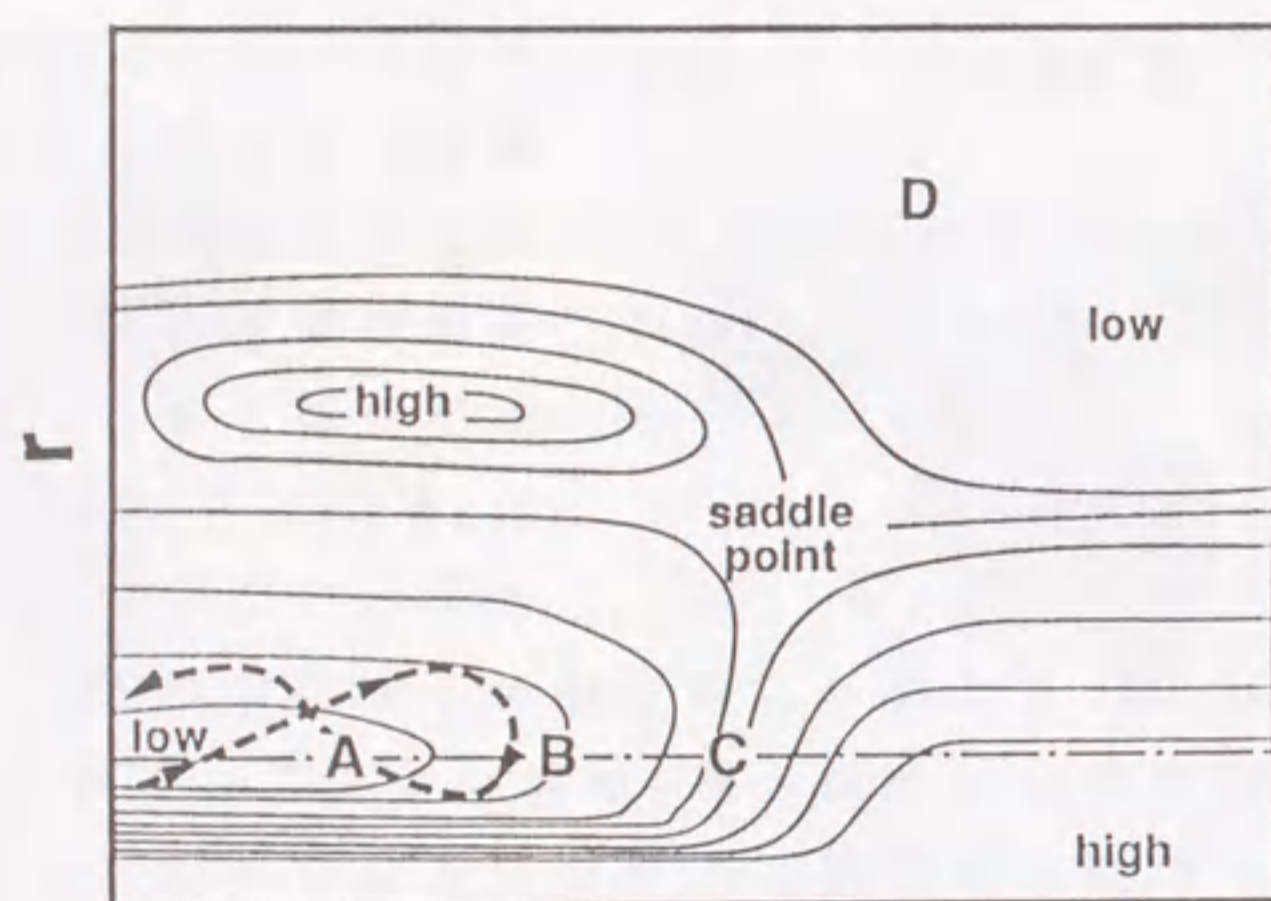
図 3-9 に図 3-8 中の A ~ D 各点における H · Cl · Si の位置、ならびにその時の価電子分布の状態をコンピュータグラフィックスにより示した。表面反応が起こらない A 点から B 点にかけては、まだ Si-Cl 結合、H-H 結合が安定に存在している。この状況では、吸着した $SiCl_2$ と気相の H_2 はともに閉殻構造をとり、それぞれ安定に存在している。この時、結合軌道と反結合軌道のエネルギー準位は大きく離れ、各分子内の電子は空軌道と相互作用することが不可能となる。その結果、 H_2 が Cl に近づくと、それぞれの電子によるクーロン反発のエネルギーが大きくなり、系全体が不安定になる。このクーロン反発エネルギーを減少させるため、 H_2 が近づくと従い Cl は H_2 から離れる。それとともに、Si-Cl 原子間距離が次第に長くなり (図 3-10)、次第に Cl が離脱しやすくなる。

さらに H_2 が $SiCl_2$ に近づくと (C 点)、Si と Cl の距離がさらに長くなり Cl と Si 原子の結合は切れてしまう。この状態は不安定であり、系全体のエネルギーを低下させるために H_2 は分解し、それと同時に Cl との結合形成を開始する。最終的には HCl が形成され表面から Cl が離脱する (D 点)。

図 3-11 は、図 3-9 のポテンシャル面を定性的に二次元で示した図である。図 3-11 中に記した A ~ D は、図 3-9 中の A ~ D に対応している。実線は等エネルギー線を示している。一点鎖線は、 H_2 の平衡核間距離を示している。



d
(a)



d
(b)

第3-11図 反応経路の概略図。(a):振動エネルギーが小さく、並進エネルギーが大きい場合。反応がおこる。(b):同じ熱エネルギーを有していても、振動エネルギーが大きく、並進エネルギーが小さい場合。反応はおこらない。

図3-11(b)は振動エネルギーは大きい、並進エネルギーの小さな H_2 が近づいてくる場合を示している。振動エネルギーが大きいことから、 H_2 は点線に示したようにH-H間を大きく振動させながら表面に近づく。しかし、この場合、 H_2 が分解しはじめるC点まで到達できず再び気相中に戻るため反応はおこらない。一方、全体のエネルギー値は同じでも、振動エネルギーは小さいが並進エネルギーが大きい場合には、 H_2 は、図3-11(a)中の点線に示したように、C点まで到達し反応がおこる。このことから、表面反応に於いて、 H_2 がもつ並進エネルギーが反応を起こす大きな役目を果たしていることが示された。

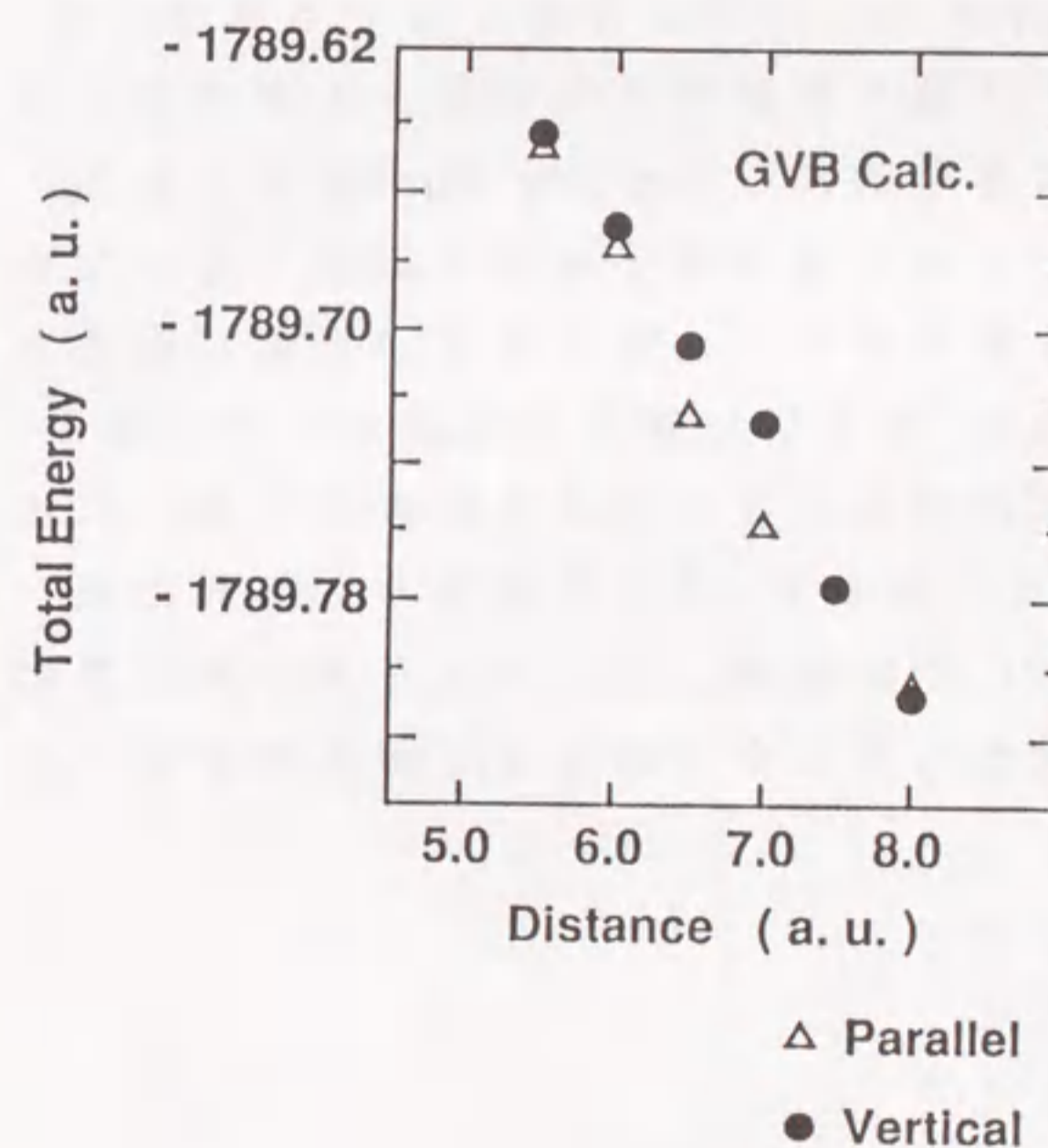


図3-12 H_2 が吸着した $SiCl_2$ のClと平行に飛来した場合のエネルギー変化と、垂直に飛来した場合の変化。

以上の計算は、二つのCIに H_2 が平行に近づいた場合に関しての検討である。実際の成長においては、 H_2 は種々の配向で表面に近づく。この場合に図3-11の反応ポテンシャルカーブがどのようなかを検討する必要がある。そこで次に、CIに対して H_2 が垂直に近づいた場合に関して計算を行なった。図3-12に、系全体のエネルギーがどのように変化するかを示した。どちらの配置で H_2 が基板表面に近づいても、エネルギーの変化の仕方に大きな差はない。 H_2 は小さい分子であるため、主にクーロン力が作用している遠距離ではほぼ球として感じ、 H_2 の配向はポテンシャル面に影響を与えていないことが考えられる。

以上述べたように、表面反応過程においては、 H_2 のもっている運動エネルギー（特に並進エネルギー）が反応に大きく寄与することが示された。気相中の H_2 のもっている運動エネルギー分布は、ボルツマン分布に従っている。この時、反応をおこすことが可能な熱エネルギーをもった分子数は、 $\exp(-E/kT)$ に比例する。ここで、 E は反応をおこすのに必要なエネルギー値、 k はボルツマン定数、 T は成長温度である。このため、成長速度と成長温度の関係が図3-3に示したアレニウスプロットで記述され、傾きから得られる活性化エネルギーは、表面反応をおこすのに必要なエネルギー E に一致する。

H_2 が基板表面に近づきCl・Si・Hが狭い空間に存在している場合においても、GVB法により正確に電子状態を記述できていることを確認する必要がある。すなわち、GVB法は原理的にはHartree-Fock近似であり、電子相関を取入れることが出来ないため正確に電子状態を記述していない可能性がある。そこで、一部CI計算を行ない、電子状態が正確に記述されていることを確かめた。全一電子励起ならびに価電子軌道からの二電子励起CI計算を行なった。調べた点は図3-8におけるB点とC点、C点から少し H_2 が分解した点(C1)ならびに H_2 が充分基板から離れた点(E)である。表3-3にHならびにClの座標、RHF法を用いた計算により得られた系全体のエネルギー値ならびにCI法により得られたエネルギー値を示した。

表 3 - 3

RHFならびにCI法による計算結果

(B)	座標 (a.u.)	X	Y	Z
	H	-0.704	0	6.5
	H	0.704	0	6.5
	Cl	-3.636	0	4.797
	Cl	3.636	0	4.797
	Weight of Ref.	0.8583		
系全体のエネルギー (a.u.)				
	RHF法	-1789.723534		
	CI法	-1790.174986		
(C)	座標 (a.u.)	X	Y	Z
	H	-0.704	0	5.5
	H	0.704	0	5.5
	Cl	3.979	0	5.68
	Cl	-3.979	0	5.68
	Weight of Ref.	0.8524		
系全体のエネルギー (a.u.)				
	RHF法	-1789.649514		
	CI法	-1790.108515		

(C1)	座標 (a.u.)	X	Y	Z
	H	-1.5	0	5.5
	H	1.5	0	5.5
	Cl	4.23	0	5.58
	Cl	-4.23	0	5.58
Weight of Ref.		0.8511		
		系全体のエネルギー (a.u.)		
RHF法		-1789.654800		
CI法		-1790.111210		
(E)	座標 (a.u.)	X	Y	Z
	H	-0.70	0	10.0
	H	0.70	0	10.0
	Cl	-0.32	0	5.09
	Cl	0.32	0	5.09
Weight of Ref.		0.862		
		系全体のエネルギー (a.u.)		
RHF法		-1789.845352		
CI法		-1790.205328		

CI計算の結果、B~Eの各点においてRHFと同じ一つの電子配置で波動関数の85%程度が記述できることが分った(表3-3におけるWeight of Ref.の値を参照: Weight of Ref.は、CIにおいて考慮した総ての電子配置にたいする代表的な一つの電子配置の波動関数の割合を示す)。このことから、今回の計算に於いては、GVB法もしくはRHF法により十分に波動関数を記述できることが確認できた。

GVB計算の結果では、表面反応をおこすのに必要なエネルギーは110kcal/molとなった。本研究の計算においては、計算時間の都合上吸着したSiCl₂のSi原子、すなわち結晶に取り込まれる原子の位置について最適化をおこなっていない。しかし、Siの位置を最適化しなくても波動関数の性質には大きく影響を与えないが、系全体のエネルギーの僅かな変化や活性化エネルギーの議論には大きな影響を与える。図3-13に、Clが離脱した後の表面において、Siの位置が変化した場合の系全体のエネルギーの変化を示した。

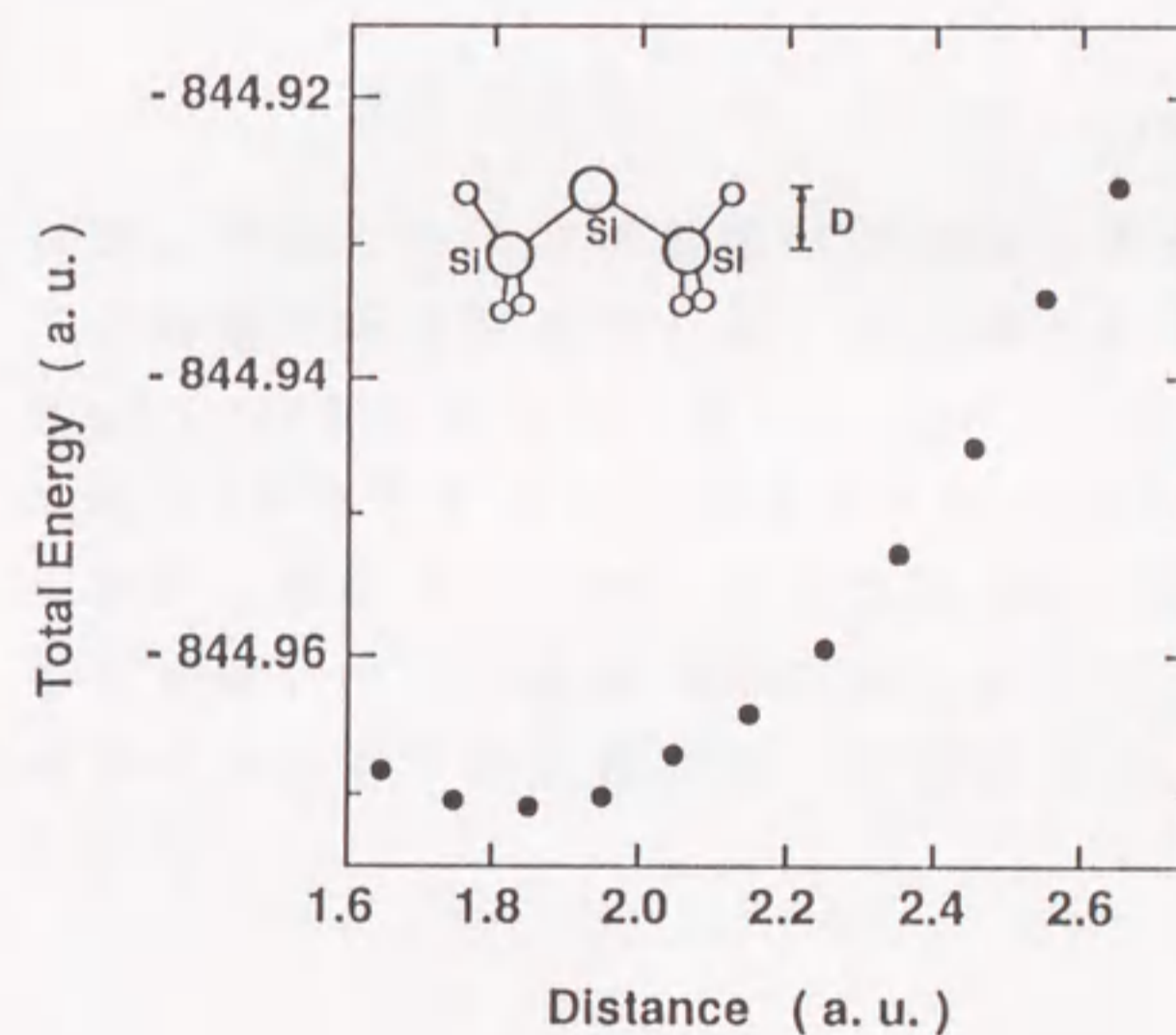


図3-13 SiCl₂のSiの位置が、系全体のエネルギーに与える影響。Clが離脱した後の表面において、Siの位置が変化した場合の系全体のエネルギーの変化を示した。SiCl₂として吸着しているときには、2.55 a.u.の距離でSiは安定に存在していたのに対して、Clが離脱すると1.85 a.u.の距離でもっともSiが安定となることが示された。すなわち、Siの位置を最適化することにより約30 kcal/molのエネルギーの安定化が得られた。上記計算では、このようにSiが最適位置に移動することは考えていないため(つねに2.55a.u.の位置にSiが存在するとしている。)、活性化エネルギーの値が大きく

なった。また、表3-3、3-4に示したように電子相関の効果を考慮することにより、活性化エネルギーが約10 kcal/mol低下した。このように考えると、活性化エネルギーが実験値(30~50 kcal/mol)と必ずしも一致していないが、本研究により表面反応を原子・分子レベルで定性的に充分議論できるものと思われる。

3.6 まとめ

本章では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系を用いたSiエピタキシャル成長における表面反応過程に関して、実験ならびに非経験的分子軌道法による計算を行ない検討をおこなった。

表面反応機構は、表面に安定に吸着した SiCl_2 と気相中の H_2 との反応であり、Rideal-Eley型の反応モデル(式3-5)で実験結果を良く説明できることが分かった。

$$\text{成長速度 } R = k \cdot \theta_{\text{SiCl}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \quad (3-5)$$

従来、実験だけでは現象論的な理解しか得られなかったが、実験と平行して非経験的分子軌道法を用いた計算にもとづく考察をおこなうことにより、 H_2 とClの反応を分子・原子レベルで検討することが出来た。反応に際しては H_2 のもっている並進エネルギーの大きさが重要であり、反応を起こすのに必要なエネルギーをもつ H_2 が、Clの間に入り込んでHClとしてClを引き抜いていく過程が明らかになった。さらに、Siエピタキシャル成長における低温での成長速度の律速過程は、表面反応過程であることが明らかになった。

第3章の参考文献

- [1] W.A.P.Claassen and J.Bloem, *J.Crystal Growth* 50 (1980) 807.
- [2] J.P.Duchemin, *Rev.Tech.Thomson-csf* 9 (1977) 33.
- [3] C.E.Morosanu and D.Iosif, *J.Cryst.Growth* 61 (1983) 102.
- [4] 渡辺久恒、水谷隆、*応用物理* 51 (1982) 1216.
- [5] O.Mizuno and H.Watanabe, *J.Crystal Growth* 30 (1975) 240.
- [6] J.M.Charig and B.A.Joyce, *J.Electrochem.Soc.*, 109 (1962) 857.
- [7] E.G.Alexander, *J.Electrochem.Soc.*, 114 (1967) 65.
- [8] M.E.Jones, *Reactivity of Solids*, ed. R.W.Roberts and R.C.Devries (John Wiley and Sons, New York, 1969), p.433.
- [9] V.E.Dorfman and M.S.Belokon, *Growth of Crystals* (Consultants Bureau, New York, 1969) Vol.8, p.128.
- [10] A.Ishitani, T.Takada, and Y.Ohshita, *J.Appl.Phys.*, 63 (1988) 390.
- [11] 例えば、河東田、*半導体エピタキシー技術* (産業図書), p.21.
- [12] 丹野、石谷、江上、第43回応用物理学術講演会、30a-Z-3, (1988) A31,1.
- [13] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門” 化学同人、P.309.
- [14] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門” 化学同人、P.271.
- [15] 例えば、米澤、永田、加藤、今村、諸熊：“量子化学入門” 化学同人、P.517.
- [16] Program code JAMOL3 wa written for the Program Library at the Hokkaido University Computing Center by H.Kashiwagi, T.Takada, E.Miyoshi, and S.Obara
- [17] Program code MICA3 wa developed at Hokkaido University by T.Kiyoshi, T.Nomura, T.Noro, and H.Tatewaki, and modified by A.Murakami, H.Terashima, H.Iwaki, T.Shoda, and Kawaguchi.
- [18] M.Dupuis, D.Spangler, and J.J.Wendoloski, NRCC Software Catalog: QG01 "GAMESS".
- [19] S.Hujinaga, J.Andzelm, M.Klobkowski, E.Radzio-Andzelm, Y.Sakai, and H.Terasaki, "Gaussian basis sets for molecular calculations", *Physical science data* 16, ELSEVER (1984)

第4章 SiC低温成長におけるHCl添加効果

4.1 まえがき

本章では、化学気相成長法によるSiC成長中にHClを添加することにより、低温で成長した膜質が改善されることならびに選択成長が可能となることを示す。

SiCは、間接遷移型の半導体であり、SiとCの並びかたの違いにより、80種類以上の構造が存在している[1]。この中で、 β -SiCとよばれる構造は、1400~1600℃の温度で熱的に安定に存在する[2]。 β -SiCは結晶構造がSiと同じ立方晶形であり、しかも禁制帯幅が2.35eV[3]とSiよりも広いことから、Siバイポーラトランジスタにおけるワイドギャップエミッタ材料として注目を集めている。本研究では、この特徴を有する β -SiCに関する研究をおこなう。以後特に断らない限り、SiCとは β -SiCを意味する。

従来、Si基板上にSiCをヘテロ成長させる方法として化学気相成長法に関する研究が行なわれてきた[4-10]。特に、松波らが炭化法を用いた化学気相成長法により、直径2~3インチのSi基板全面に β -SiCを均一に成長させることに成功して以来、SiC/Siヘテロ成長の研究が活発に行なわれている[11]。これまでのCVD法によるSiC結晶成長は、縦型あるいは横型の反応管の中に1300~1350℃に加熱したサセプタ上にSi基板を保持し、キャリアガスであるH₂ガスに対して数%程度のSiH₄ならびにC₂H₂などの原料ガスを混合したガスを反応管の上流から流すことによりSi基板上にSiCを堆積させている。しかし、従来方法を用いてSiCエミッタ層を形成する場合、先に述べた高い成長温度のため、既に形成されているベース層やコレクタ層の不純物が拡散し、その結果トランジスタ構造が壊れる問題がある。一方、単に成長温度を低下させると、成長速度低下ならびに膜質低下等の問題が生じる。

さらに従来の方法では、SiCの選択成長が不可能である。ここでいう選択成長とは、基板の一部を酸化膜あるいは窒化膜により覆い、基板の露出

した部分には成長がおこるが、覆った部分には成長しない技術である。このような選択成長技術は、次の二つの点から必要とされている。一つは、SiCが、化学的にも物理的にも安定な材料であり、一度堆積した膜の不要な部分をエッチング技術により除去することが極めて困難であることである。他方は、素子のサイズが小さくなり、その結果エミッタの寸法もサブミクロンとなっており、リソグラフィ技術の限界を越えた微細化を実現する必要があることによる。

本章ではまず、第4.2節において、従来報告されているSiH₂Cl₂/C₃H₆/H₂ガス系を用いて、SiCを成長した場合、1000℃以下においては、1) 膜中に多くのSiが取り込まれ結晶性が悪い事、2) 表面モフォロジーが悪いこと、などを示し低温成長の問題点を明らかにする。第4.3節では、成長中にHClを添加することにより、膜質が大幅に改善されることを示す。第4.4節では、HCl添加により選択成長が可能となることを示す。続く第4.5節では、選択成長を応用したダイオード特性に関して述べる。最後の第4.6節において、第4章のまとめを述べる。

4.2 低温成長の問題点

本節では、SiCの低温成長に於ける問題点を明らかにする。まず、実験装置ならびに実験条件を述べた後、得られた実験結果に関して検討を行なう。

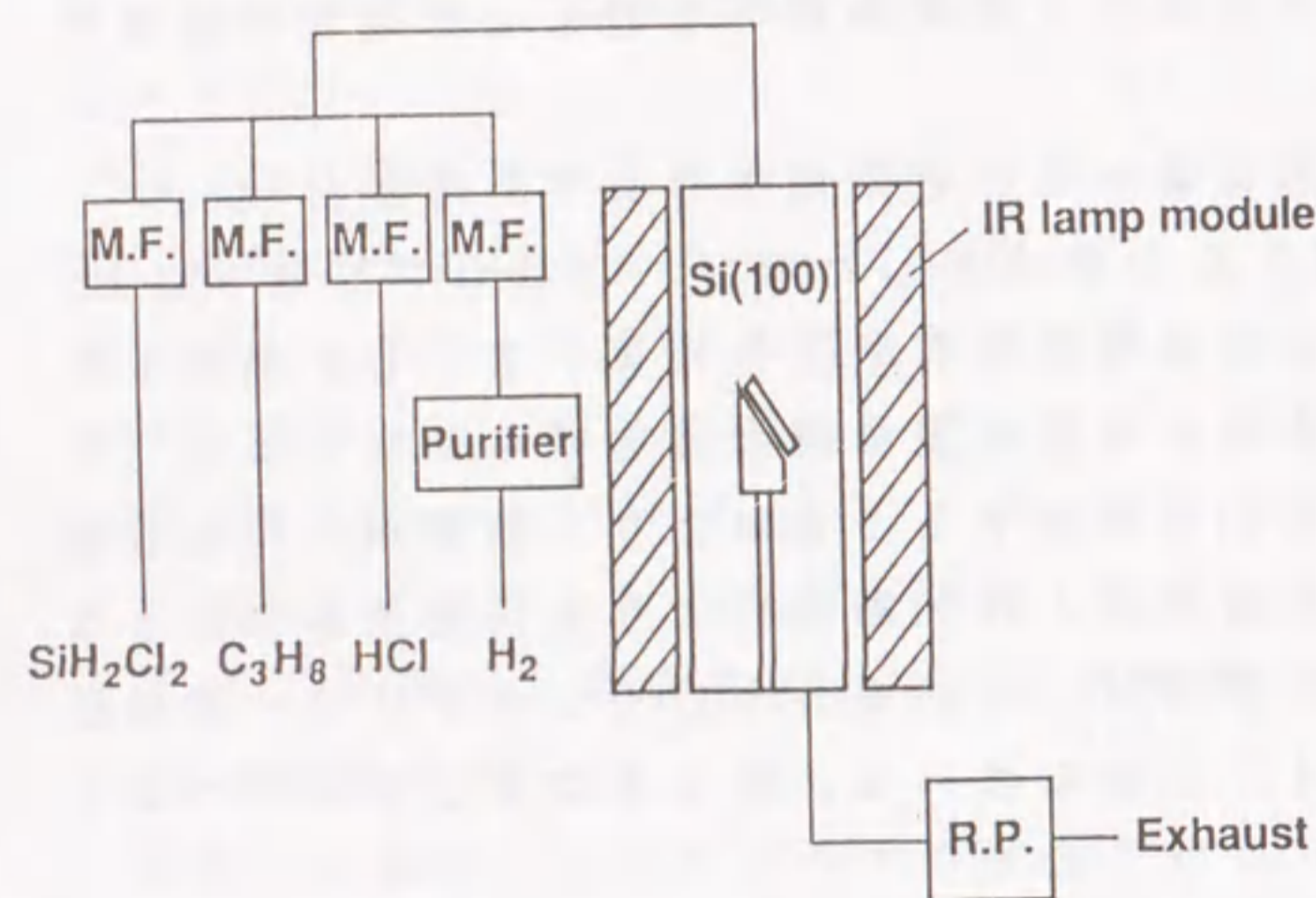


図4-1 成長装置の概略構成図。

実験には、図4-1に示した装置を使用した。縦型のコールドウォールタイプの炉であり、赤外線によりサセプタならびに基板を加熱する構造となっている。実験は総て、ロータリーポンプを使用することにより、25 torrの減圧下で行なった。減圧で実験を行なったのは、気相中での均一核生成を防ぐことを目的としている。Siの原料ガスとしては、SiH₂Cl₂ (100%)を使用した。Cの原料ガスとしては、C₃H₈ (10%にH₂で希釈)を使用した。また、キャリアガスとしては、純化したH₂を用いた。また、ホスフィン(PH₃)のドーピングラインを設け、燐(P)のドーピングを可能とした。基板としてSi(100)を用いた。基板の前処理として、アンモニア系RCA洗浄を行なった。成長直前にH₂ガス雰囲気中、1000℃、10分間の条件(表4-1)でベーキングすることによりSi基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表4-2の条件で表面の炭化を行ない、続いて表4-3の条件で成長を行なった。

表4-1
表面自然酸化膜除去条件

H ₂ 流量	:	6 l/min
圧力	:	25 torr
温度	:	1000 °C
時間	:	10 min

表4-2
表面炭化条件

H ₂	:	6 l/min
C ₃ H ₈	:	10 cc/min
温度	:	1000 °C
時間	:	10 min

表4-3
SiC成長条件

SiH ₂ Cl ₂ 流量	:	2 ~ 10 cc/min
H ₂ 流量	:	6 l/min
C ₃ H ₈ 流量	:	10 cc/min
成長圧力	:	25 torr
成長温度	:	1000 °C
成長時間	:	1 h

Si原料とC原料の比は、膜質に大きな影響を与えることが報告されている[8]。そこで、 SiH_2Cl_2 の流量を固定し C_3H_8 の流量を変化させることにより、 SiH_2Cl_2 と C_3H_8 の供給量比を変化させて実験をおこなった。得られた総ての膜の表面は荒れた(図4-2)。

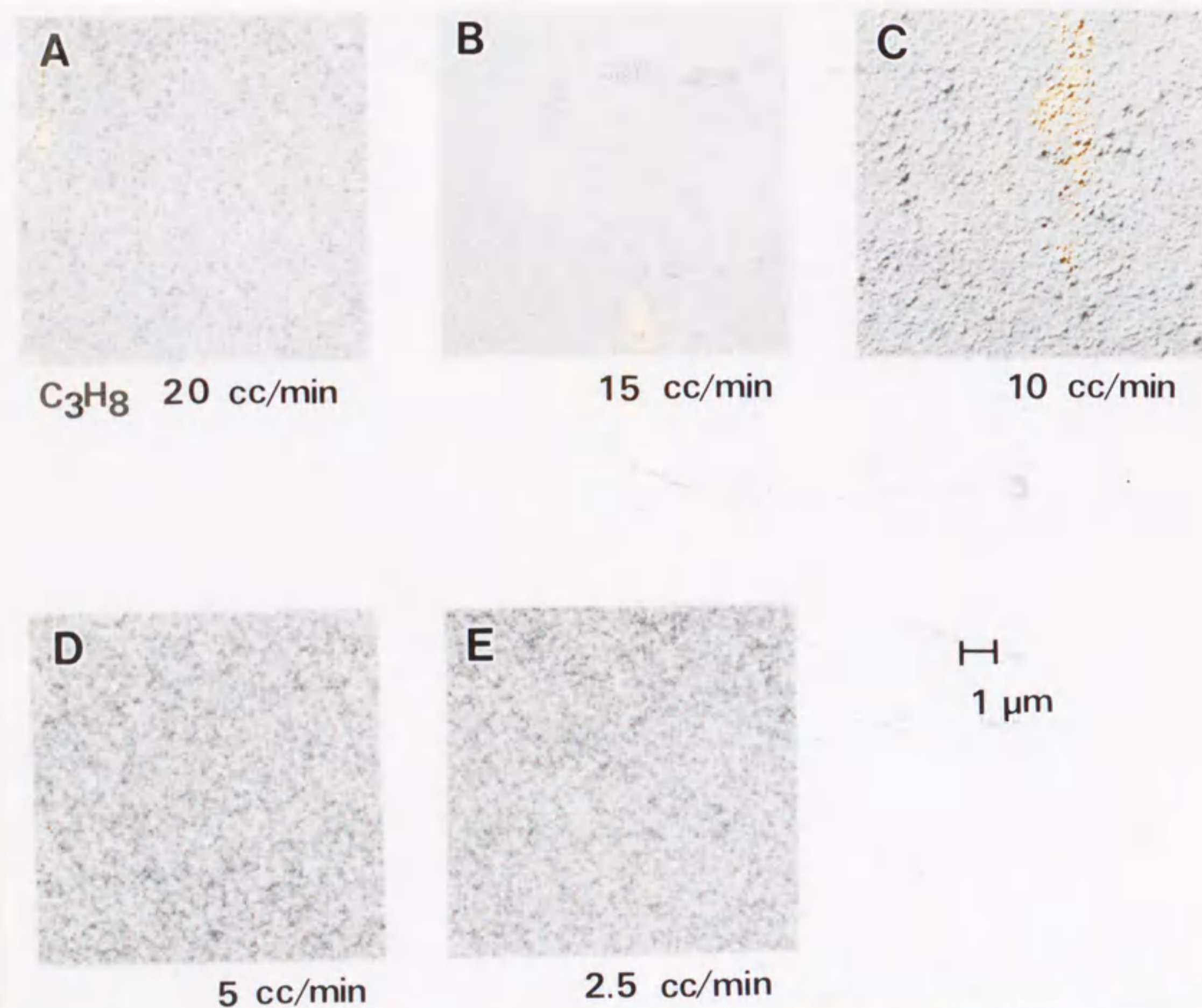


図4-2 C_3H_8 流量とSiC膜の表面モフォロジーの関係。

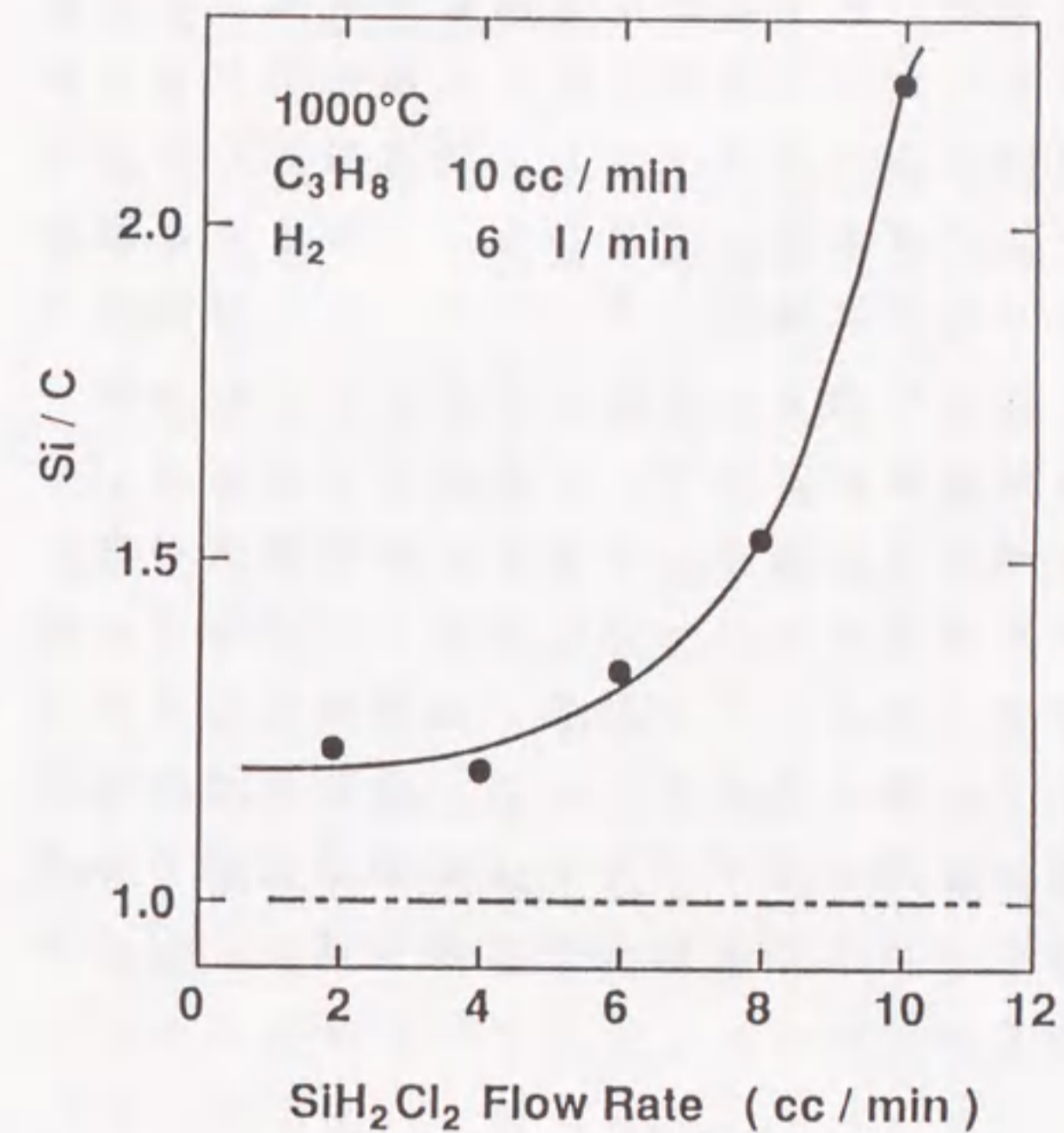


図4-3 SiH_2Cl_2 流量と成長したSiC膜の原子比(Si/C)の関係。

膜の化学量論的組成と成長条件の関係をオージェ分光法により調べた。測定に使用した装置は、PERKIN-ELMER社製PHI-660型走査マイクロオージェ電子分光装置である。SiのLMMとCのKLLの信号強度比を測定することにより、SiC膜中のSiとCの組成を求めた。あらかじめ用意した化学量論的組成が1:1である標準サンプルにより、データ補正を行なった。

膜のSiとCの原子比(Si/C)は、 SiH_2Cl_2 の流量に大きく依存した(図4-3)。

SiH_2Cl_2 の流量が多くなるに従いSiの組成が急速に増大し、

SiH_2Cl_2 の流量が10 cc/minの条件に於いて成長した膜の原子比は2.2に達した。これは、膜中の69%がSiであることに対応する。気相成長法に於いては、ガスの流れの上流から次第に原料が消費され、上流から下流に向って原料ガス濃度が減少する。 SiH_2Cl_2 の濃度が変化すると化学量論的組成が異なる膜が成長することから、基板の上流側に於いては、Siが非常に過剰に膜中に存在し、下流側においては過剰なSi量が減少することが考えられる。

従来の成長温度（1300℃）では、膜中にSiが大量に含まれることはない。低温（1000℃）で成長を行なった場合に膜に大量にSiが含まれた原因は、次の様に考えることが出来る（図4-4）。通常のSiCの成長温度では、Si結晶が熱的にエッチングされる。すなわち、このような温度領域では、Si基板表面からSi原子が容易に離脱する。一方、Si-C結合エネルギーが、Si-Si結合のそれに対して約1.3倍程度大きいことから[12]、SiCにおいてはこのような離脱はおこらない。成長中に表面でSiC結晶のSiと他のSiが結合することが考えられる。しかし、成長温度が高い場合には、Siと結合したSiはすぐに離脱する。一方、表面でSiCのCと結合したSiは、安定に滞在し成長に寄与する。この結果、高温成長により化学量論的組成が良好な膜が得られると考えられる。一方、低温成長時には、SiCのSiと結合したSiは再び気相に離脱できず、そのまま結晶に取り込まれSiが過剰な膜が成長する。低温で良質な膜を成長させるには、SiCのSiと結合したSiを除去する必要がある。

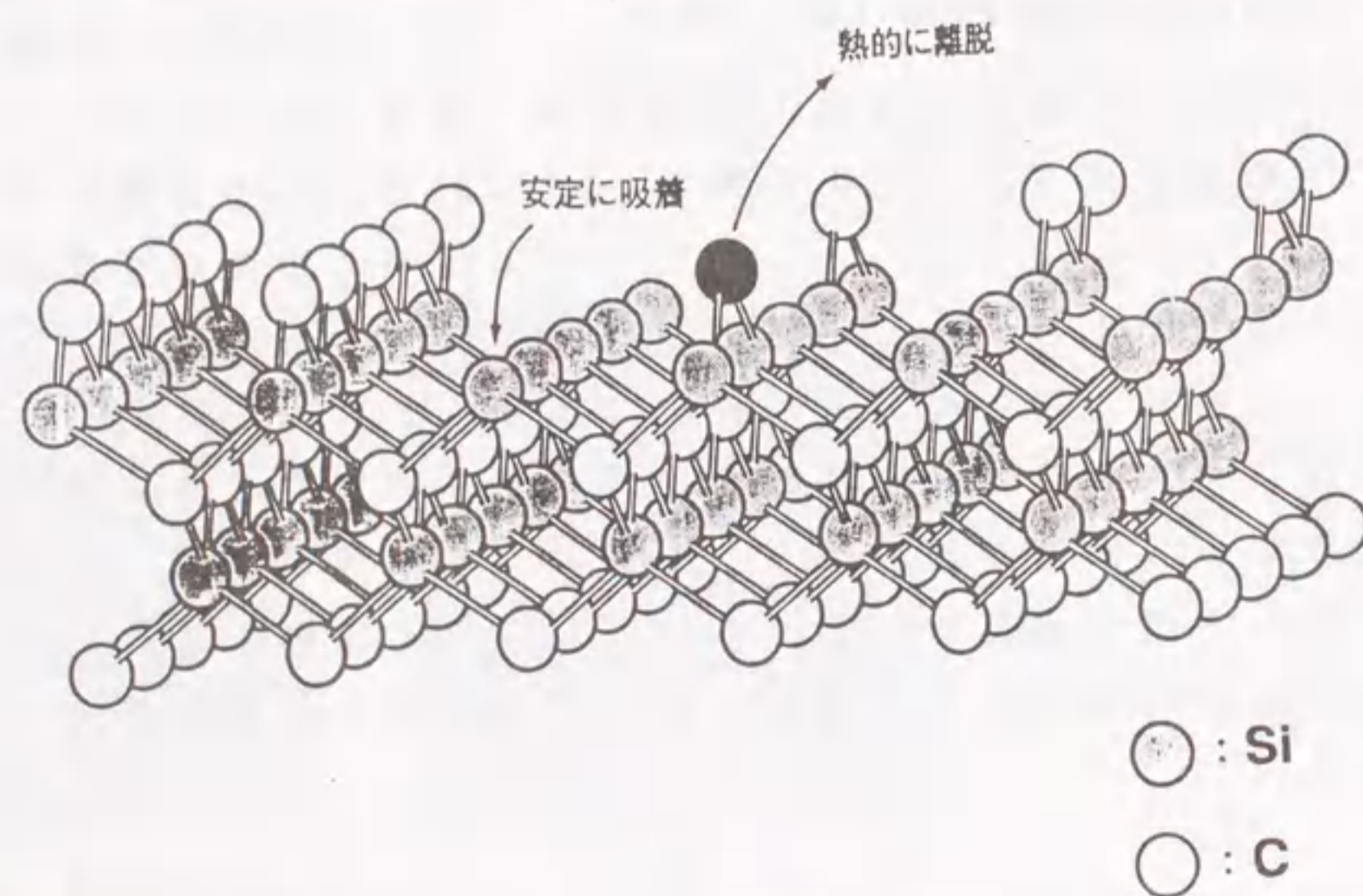


図4-4 SiC成長機構の概念図。高温で成長する場合、Siと結合したSiは熱的に容易に離脱する。一方、Cと結合したSiは安定に存在する。

4.3 HCl添加効果

本節では、成長中にHClを添加することにより、表面モフォロジーが改善されること、さらに化学量論的組成からみた膜質が大幅に改善されることを示す。

低温成長で膜質を改善するには、前節で示された膜中の余分なSiを成長中に除去する必要がある。本研究では、この目的のため成長中にHClを添加することを提案する。SiC結晶はHClによりエッチングされないのに対して、Si結晶は容易にエッチングされることから[13]、成長中にHClを添加することにより、表面でSiCのSiと結合したSiはエッチングされ、表面でSiCのCと結合したSiは安定に存在している、ことが考えられる。その結果、結晶性が改善される。次に、実験的にHCl添加の効果を示す。

基板としてSi(100)を用いた。基板の前処理としては、アンモニア系RCA洗浄を行なった。成長直前にH₂ガス雰囲気中、1000℃、10分間の条件（表4-1）でベーキングすることによりSi基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表4-2の条件で表面の炭化を行なった。炭化を行なった後、表4-4に示した条件で成長を行なった。

表4-4
成長条件

SiH ₂ Cl ₂ 流量	:	2 ~ 10 cc/min
H ₂ 流量	:	6 l/min
C ₃ H ₈ 流量	:	10 cc/min
HCl流量	:	0 ~ 270 cc/min
成長圧力	:	25 torr
成長温度	:	1000℃
成長時間	:	1 h

成長中に HCl を添加して成長した膜の特性を調べるために、(1) 光学顕微鏡観察、(2) オージェ分光法による分析、(3) 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行なった。次にこれらの結果について述べる。

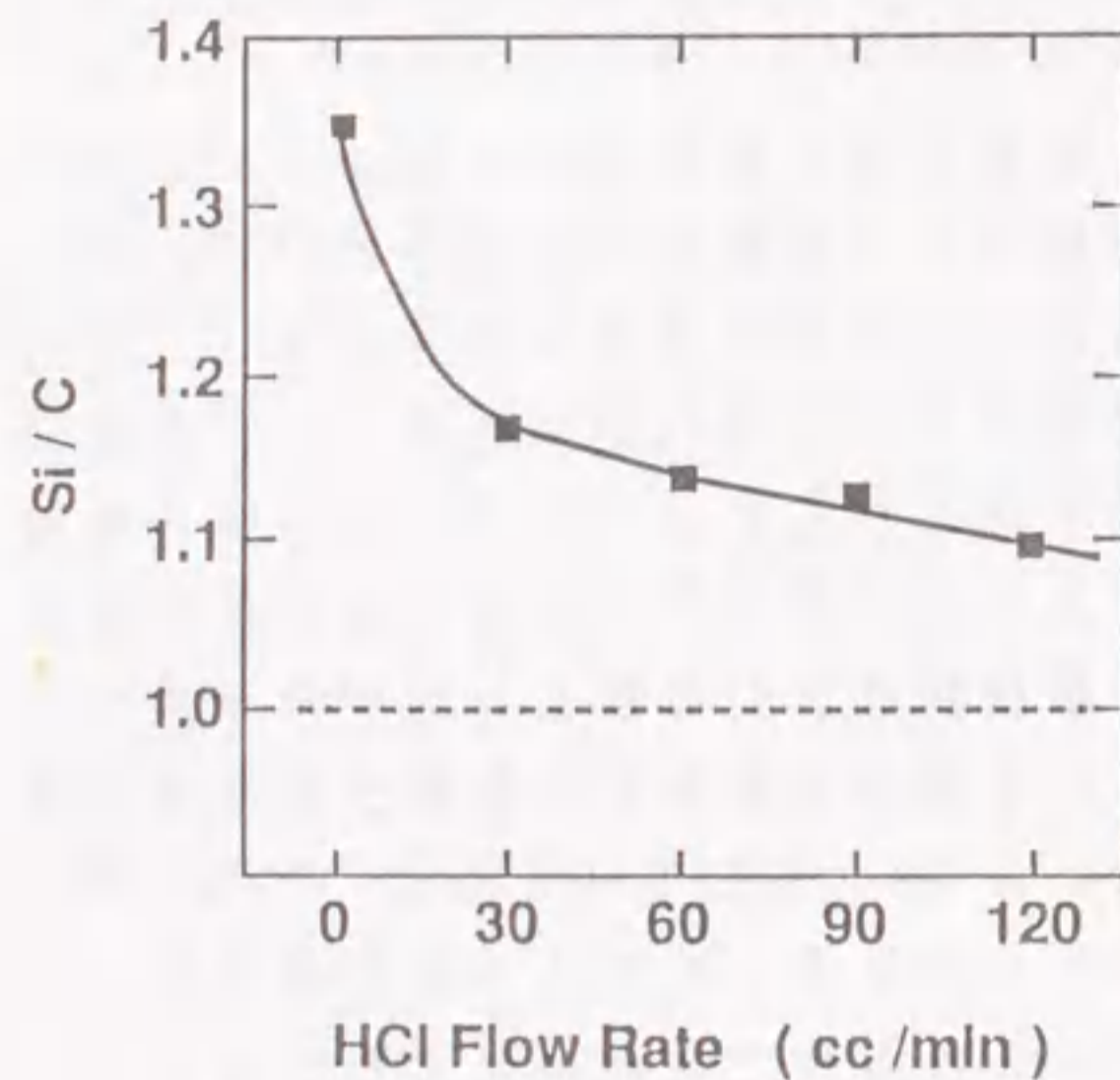


図 4-5 成長した SiC 膜の原子比 (Si/C) と HCl 流量の関係。

HCl ガスを添加すると成長した膜中の Si と C の原子比 (Si/C) は、HCl の添加量が多くなるにしたがって、1.0 に近づくことが分かった。

SiH₂Cl₂ 6 cc/min、C₃H₈ 10 cc/min の条件で成長を行なった際に HCl を添加すると、HCl 流量が多くなるに従って表面が平坦になり、HCl 流量 30 cc/min において、膜の干渉色が鮮明に観測できた。以上の結果から、成長中に HCl を添加すると表面モフォロジーが大きく改善されることが明らかになった。

次に成長中に HCl を添加して (0~120 cc/min) 成長を行なうことにより、膜の化学量論的組成の変化の様子を調べた。HCl を添加しないで成長を行なった場合には、膜中に大量の Si が析出していたのに対して、図 4-5 に示したように成長中に

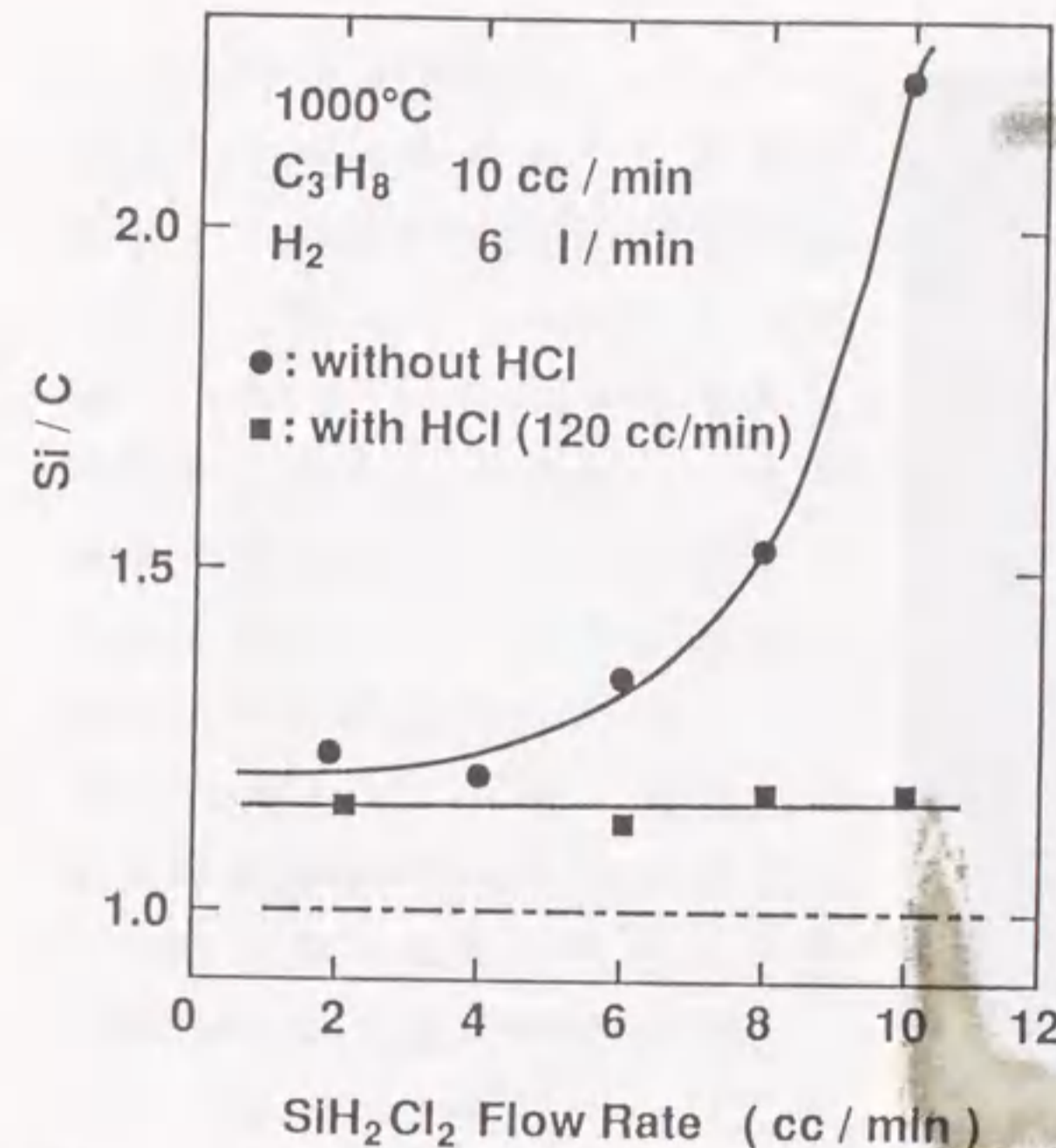


図 4-6 成長した SiC 膜の原子比 (Si/C) と SiH₂Cl₂ および HCl 流量との関係。

さらに、成長中に HCl (120 cc/min) を添加することにより、図 4-6 に示したように、SiH₂Cl₂ の流量が変化しても化学量論的組成に変化が見られないことが明らかとなった。HCl を添加して成長した膜は、総て干渉色がみられ、表面が平坦な良好な膜であった。しかし、HCl を添加しても Si/C は、完全に 1.0 ではない。SiC 結晶は、Si と C の比が 1:1 の相しか得られないことから、成長した SiC 膜中に過剰に存在している Si は、膜中で多結晶 Si として析出していると思われる。

成長した β-SiC 層の構造を透過電子顕微鏡観察により評価した。透過型電子顕微鏡は、日立製 H-700 と明石製 EM-002B である。最初に、H-700 により評価し、その後、H700 よりも制限視野に絞ることができ、かつ高分解能像を得ることができる EM-002B を用いてさらに詳細な検討を行なった。成長温度 1000°C、SiH₂Cl₂ 流量 6 cc/min、C₃H₈ 流量 10 cc/min、HCl 流量 120 cc/min の条件で成長した膜からの制限視野回折像を図 4-7 に示した。他の成長条件は表 4-4 に示した値と同じである。回折像から、結晶構造は閃亜鉛鉱型であり、格子定数は 4.36 Å であることが求められた。これは β-SiC の構造ならびに格子定数に一致しており、成長した膜が β-SiC であることが示された。また、それぞれのスポットは、β-SiC の (220)、(100) に対応しており、Si(100) に配向していることが分る。しかし、これらの回折はやや広がっており、完全な

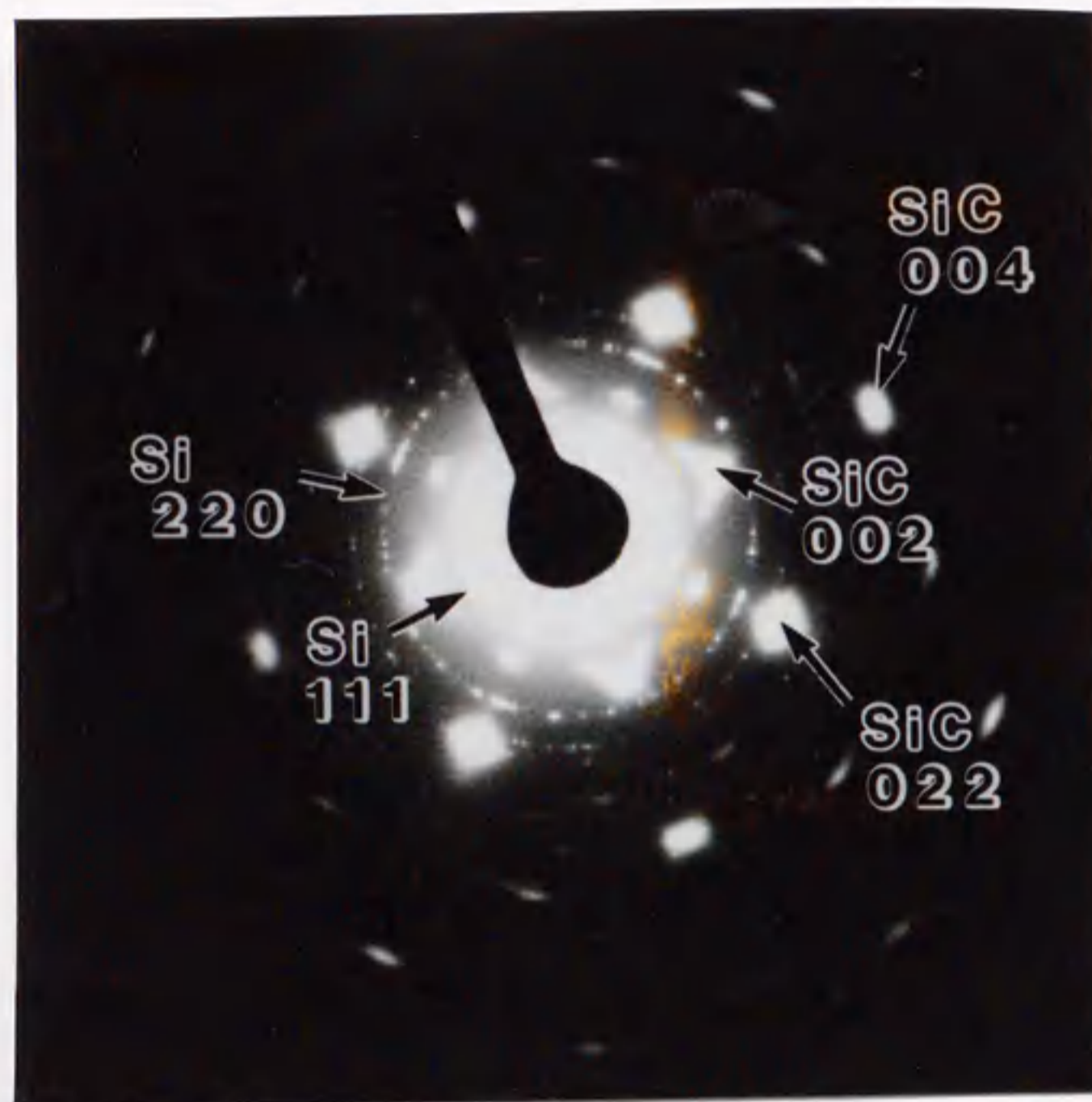


図4-7 SiC膜からの反射電子像。

スポットではない。このことから完全な単結晶がエピタキシャル成長しているのではなく、基板(100)方向に強く配向した多結晶が成長していることが明らかになった。また、制限視野回折像には、SiCからの反射像の他に回折リングが観測された。このリングの指数から面間隔を調べ、表4-5に示した。これらの値はSiの各面間隔と一致しており(表4-5におけるミラー指数に対応)、SiC膜中にSi結晶が存在していることが示された。

表4-5

多結晶リング間隔とミラー指数の関係

多結晶リング面間隔	ミラー指数
1.34 Å	Si 400
1.63 Å	Si 311
1.92 Å	Si 220
3.12 Å	Si 111

平面TEM像においても、結晶粒が確認できた(図4-8:矢印)。この結晶粒がSiであることを明らかにする為に、制限視野の中に結晶粒が入っている場合と、入っていない場合の反射電子像を比較した。図4-9に示したように、結晶粒の有るか無いかで大きく反射電子像が異なる。結晶粒が無い部分からの反射電子像はややストリークではあるが、β-SiCのスポットのみが得られている(図4-9(A))。一方、結晶粒を含む領域からの像には、SiCからのスポットの他にSiCではない物質に起因したスポットが存在している(図4-9(B)中の矢印)。このスポットから求めた面間隔は3.14 Åとなり、これはSi(111)面からの反射である。図4-10には、結晶粒の格子像を示した。良好な格子像が得られていることから、膜中の結晶粒はSiの単結晶である。これらの結果は、先のオージェ分光分析法による評価により、膜中のSiとCの比が1.0ではなく、膜中に過剰のSiが存在していることが示唆されていた結果と一致する。

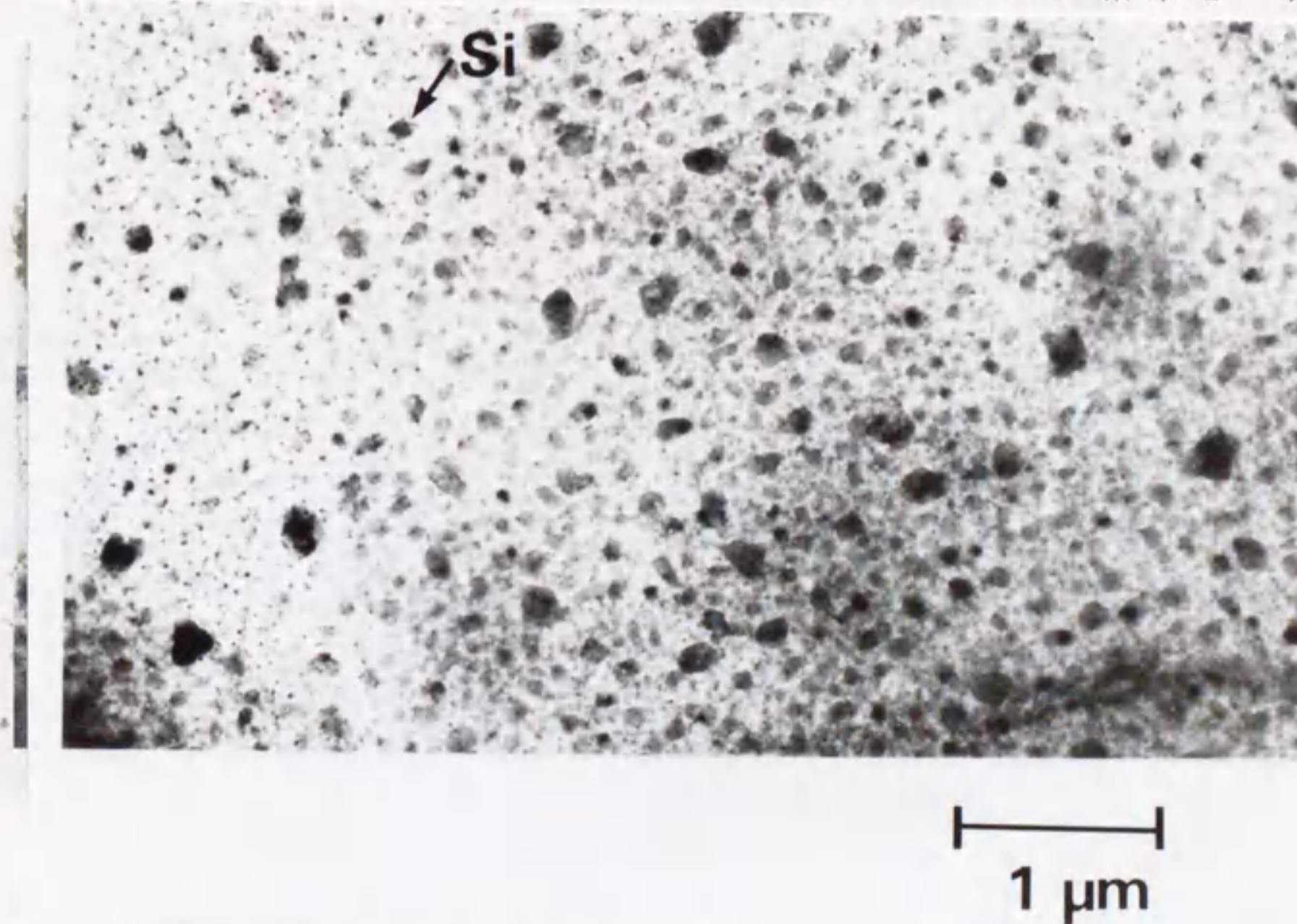


図4-8 成長したSiC膜の透過電子顕微鏡像。結晶粒の一つを矢印により示した。

Only
Matrix



With
Grain

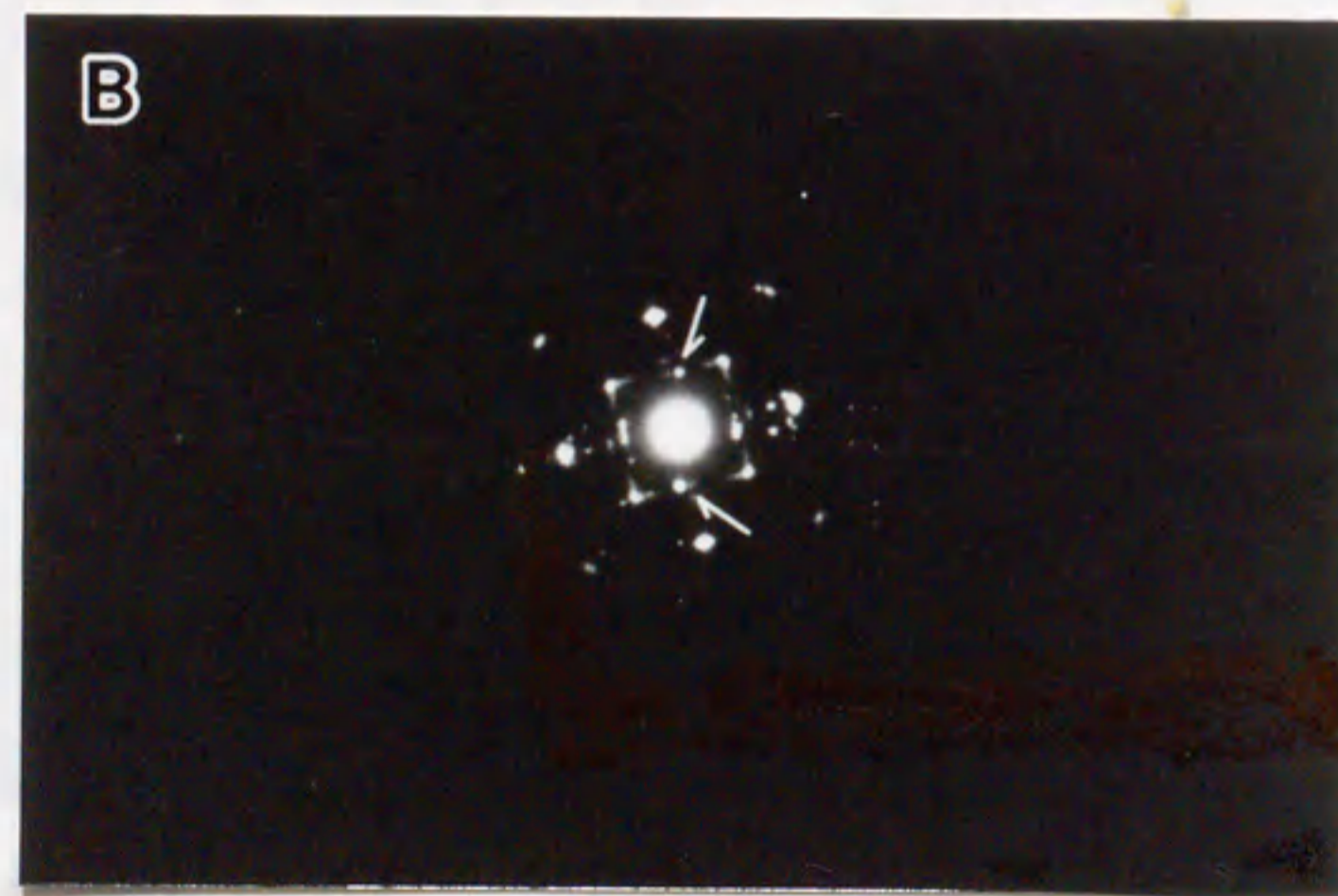


図4-9 成長したSiC膜からの反射電子像。(A):結晶粒を含まない部分からの像。SiCに起因したスポットのみが存在する、(B):結晶粒を含む部分からの像。SiCに起因したスポットの他に、Siに起因したスポット(矢印)が存在する。

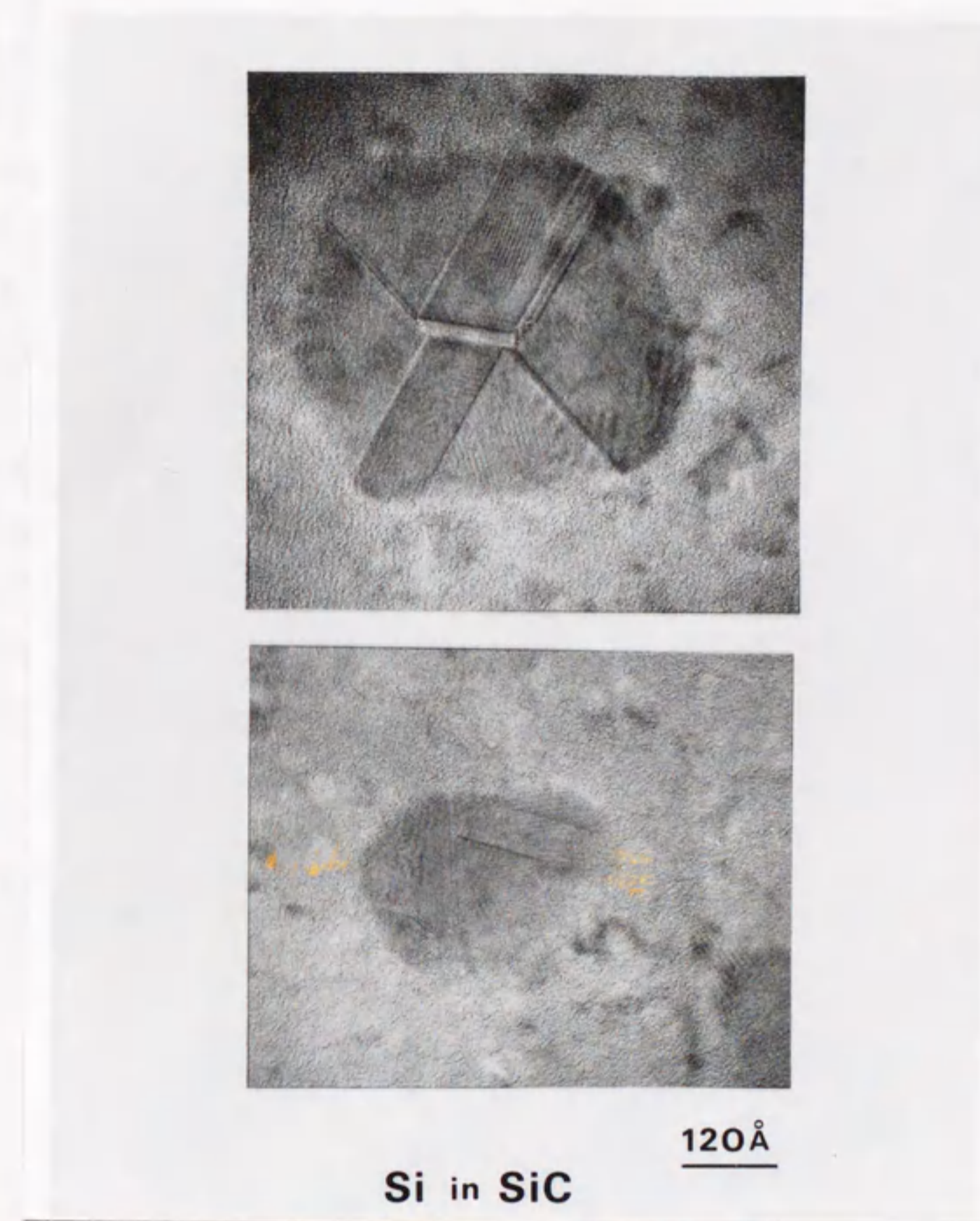


図4-10 結晶粒の高分解透過電子顕微鏡像。

次にHClが成長速度に与える影響を調べた。成長速度はHCl流量が増大するに従って図4-11に示すように減少した。Si結晶のようにHClによりエッチングされる材料を成長させる場合、成長中にHClを添加すると成長速度が低下することが知られている[14]。この時、成長速度は、式4-1のように成長速度とエッチング速度の差として表わされる。

$$\text{成長速度} = \text{本来の成長速度} - \text{エッチング速度} \quad (4-1)$$

この結果、HClの流量を増大させると、エッチング速度がそれに比例して速くなり、成長速度が低下するとされている。しかし、SiCは、HClにより除去されないことから、この可能性はない。このことから、HClが表面において成長に寄与する反応活性種と競争吸着をおこし、表面に吸着したHClが他の分子の吸着を阻害するために成長速度が低下したものと思われる。

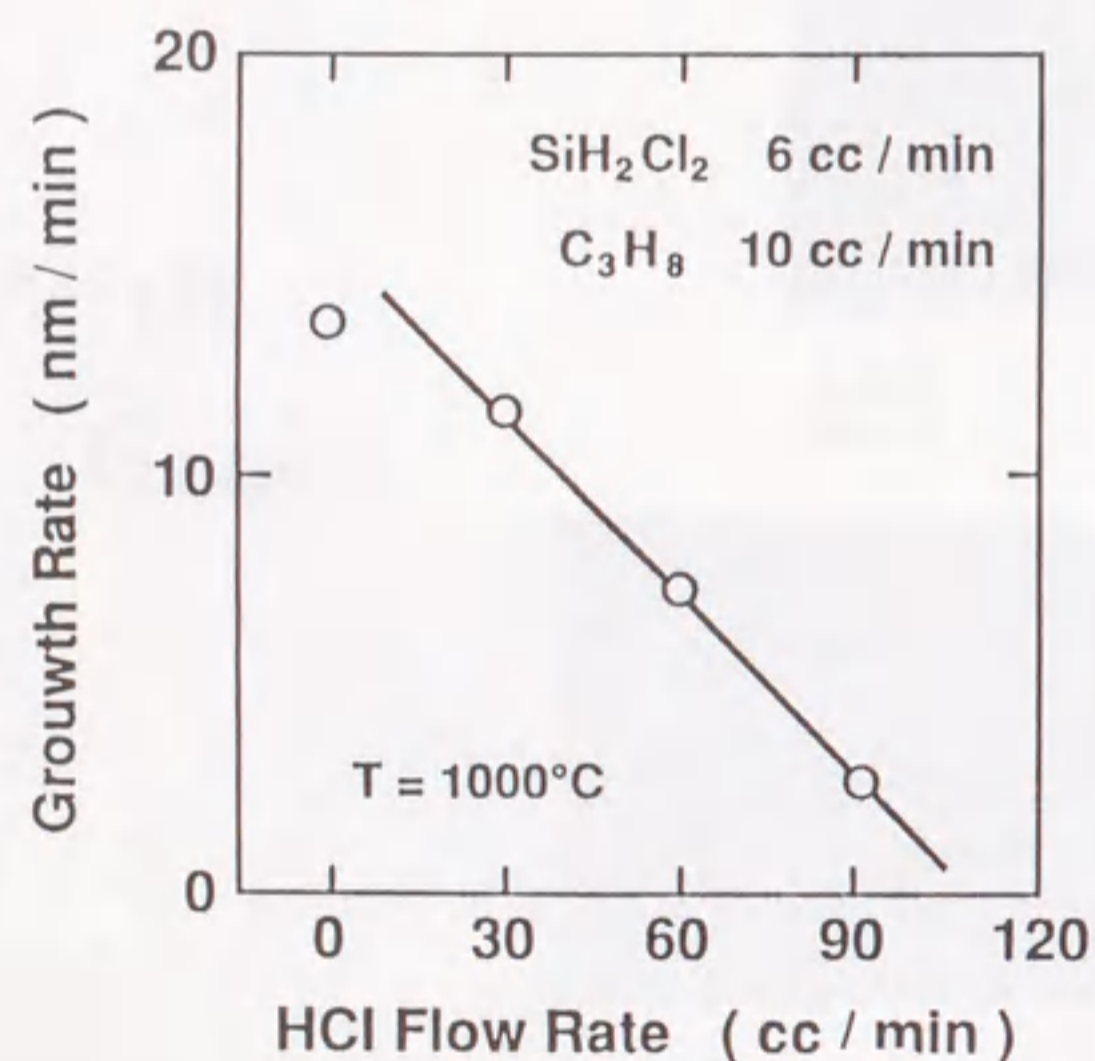


図4-11 SiC成長速度とHCl流量の関係。

4.4 選択成長

本節では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いることにより、SiCの選択成長が可能であることを示す。

Si選択エピタキシャル成長用基板を用いて、SiCの選択成長を試みた。基板は、次のように作製した。Si(100)基板表面に、熱酸化法により約200nmの酸化膜を形成した。その後、ウェットエッチングにより数 μm 角の窓を酸化膜に開け、Si基板表面を一部露出させた。成長前の基板処理として、アンモニア系RCA洗浄を行なった。その後、窒素ブローにより乾燥した後、装置内にセットした。1000°C、10分間の H_2 雰囲気でのベーキングによりSi基板表面露出部分の自然酸化膜を除去し、続いて、1000°C、5分間、 $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ (10 cc/min)の雰囲気中で炭化を行なった(表4-2の条件)。その後、表4-6の条件で成長を行なった。成長した膜の表面を光学顕微鏡により観察を行ない、HCl流量と選択性の関係を調べた。

表4-6

SiC選択成長条件

SiH ₂ Cl ₂ 流量	:	5 cc/min
H ₂ 流量	:	6 l/min
C ₃ H ₈ 流量	:	10 cc/min
HCl流量	:	0~90 cc/min
成長圧力	:	25 torr
成長温度	:	1000 °C
成長時間	:	1 h

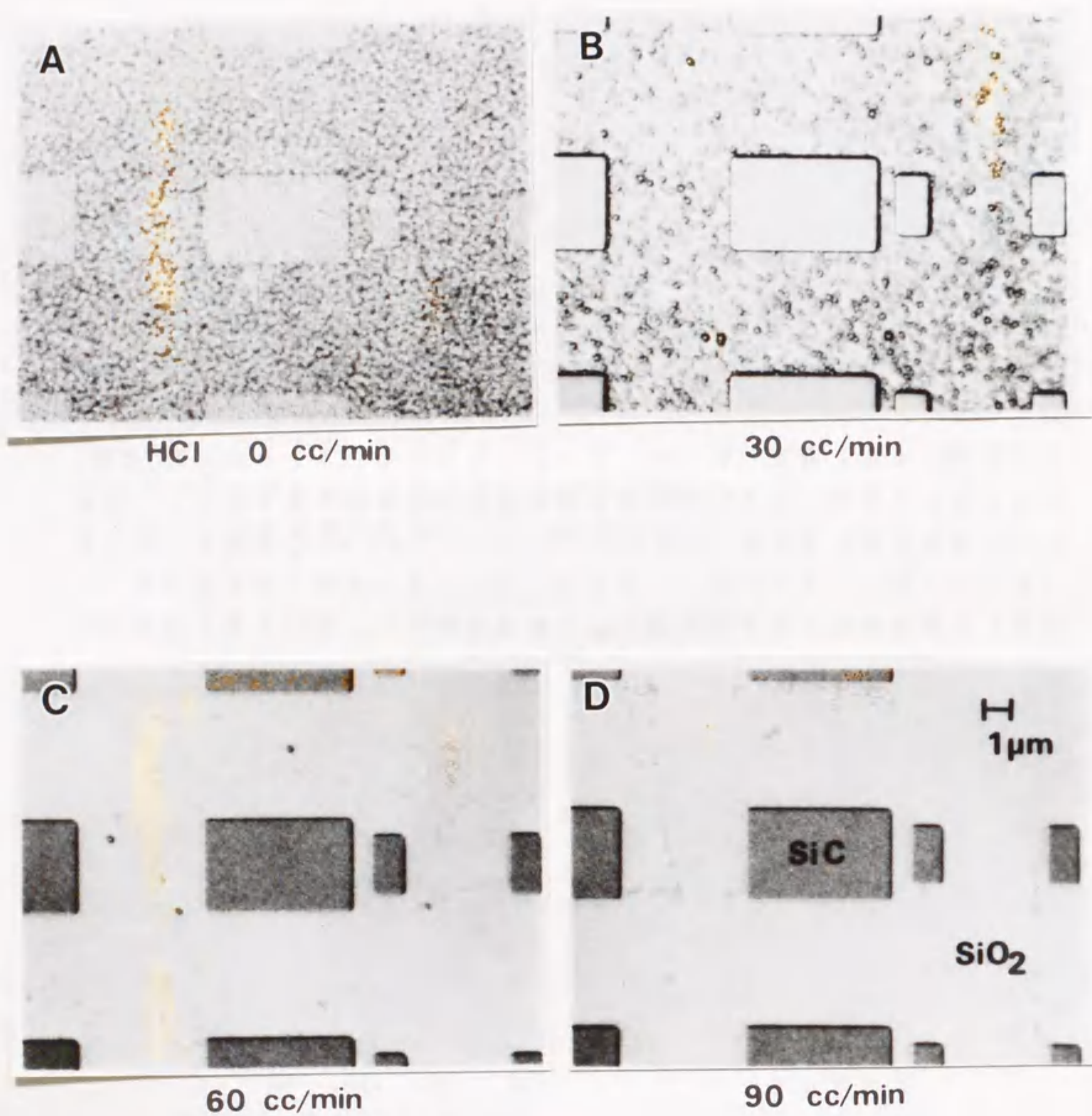


図4-12 選択性とHCl流量の関係。(A):HCl流量0、選択性なし。
 (B):HCl流量30 cc/min、やや選択性がある。(C):HCl流量60 cc/min、選択性がある。(D):HCl流量90 cc/min、完全な選択性が得られた。

各HCl流量で成長した表面写真を図4-12に示した。HClを原料ガスに添加しないで成長を行なった場合には、基板全面にSiCが堆積している(図4-12(A))。これに対して、HClを添加すると酸化膜上に堆積しているSiCの密度が減少する(図4-12(B),(C))。HCl流量90 cc/min以上では、Si基板が露出しているところにはSiCが成長しているのに対して、酸化膜上には堆積しないように成長させることが出来た(図4-12(D))。

次に、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いることにより、SiCの選択成長が実現できた理由を考える。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ ガス系を用いたSiCの成長中において、酸化膜上にSiが堆積することは十分に考えられる。その後、酸化膜上に堆積したSiとCが反応し、酸化膜上においてSiCが成長したと考えられる(図4-13(a))。これに対して、成長中にHClを添加することにより酸化膜上に堆積したSiを除去することが可能となる(図4-13(b))。この時、酸化膜上のSiがC原料ガスと反応

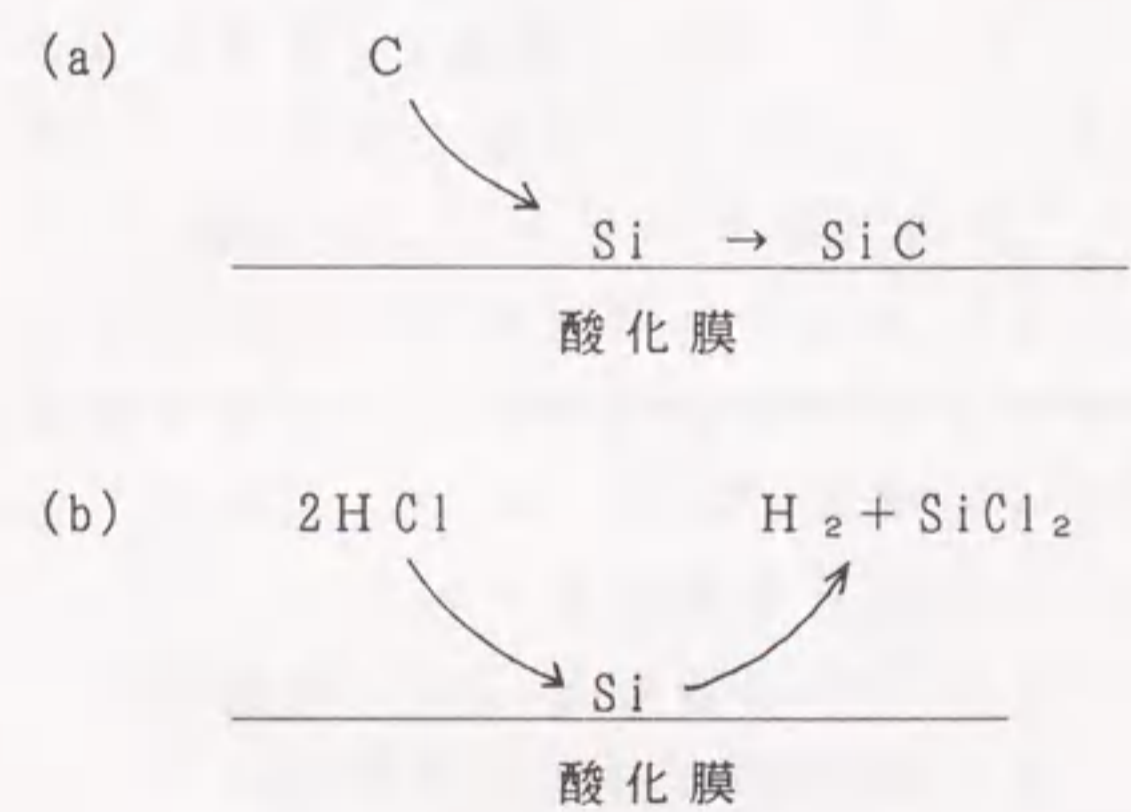


図4-13 SiC選択成長機構の概念図
 (a) 酸化膜上にSiC堆積。
 (b) 酸化膜上のSiが除去される。

する前にエッチングすることが出来れば、酸化膜上にSiCが堆積することを防ぐことが可能となる。これは、 SiH_2Cl_2 を原料としたSiの選択エピタキシャル成長に於いて、酸化膜上に堆積したSiをHClにより除去することにより選択成長が実現されていることから考えられる[15]。以上述べた理由により、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いることにより、SiCの選択成長が実現できたと思われる。

4.5 ダイオード特性

本節では、ドーピング特性ならびに選択成長技術を用いて作成したダイオードの特性に関して述べる。

SiCを電子材料として考えた場合、不純物のドーピング特性を明らかにすることは重要な課題である。特にSiCをHBTのエミッタ材料として考える場合、n型不純物のドーピング特性が重要となる。n型不純物としては幾つかの原子があるが、本研究では磷(P)のドーピングを試みた。ドーピングガスとして、 H_2 により希釈した PH_3 を使用した。ホール測定を行なうことによりキャリア濃度および移動度を求めた。基板はSi(100)を用いた。基板の前処理として、アンモニア系RCA洗浄を行なった。成長直前に H_2 ガス雰囲気中、 $1000^\circ C$ 、5分間の条件(表4-1)でベーキングすることによりSi基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表4-2の条件で表面の炭化を行なった。炭化を行なった後、表4-7に示したドーピング条件で成長を行なった。

表4-7

成長条件(Pドーブ)

成長温度	:	$1000^\circ C$
SiH_2Cl_2 流量	:	6 cc/min
C_3H_8 流量	:	10 cc/min
HCl流量	:	90 cc/min
PH_3 流量	:	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ cc/min
成長圧力	:	25 torr

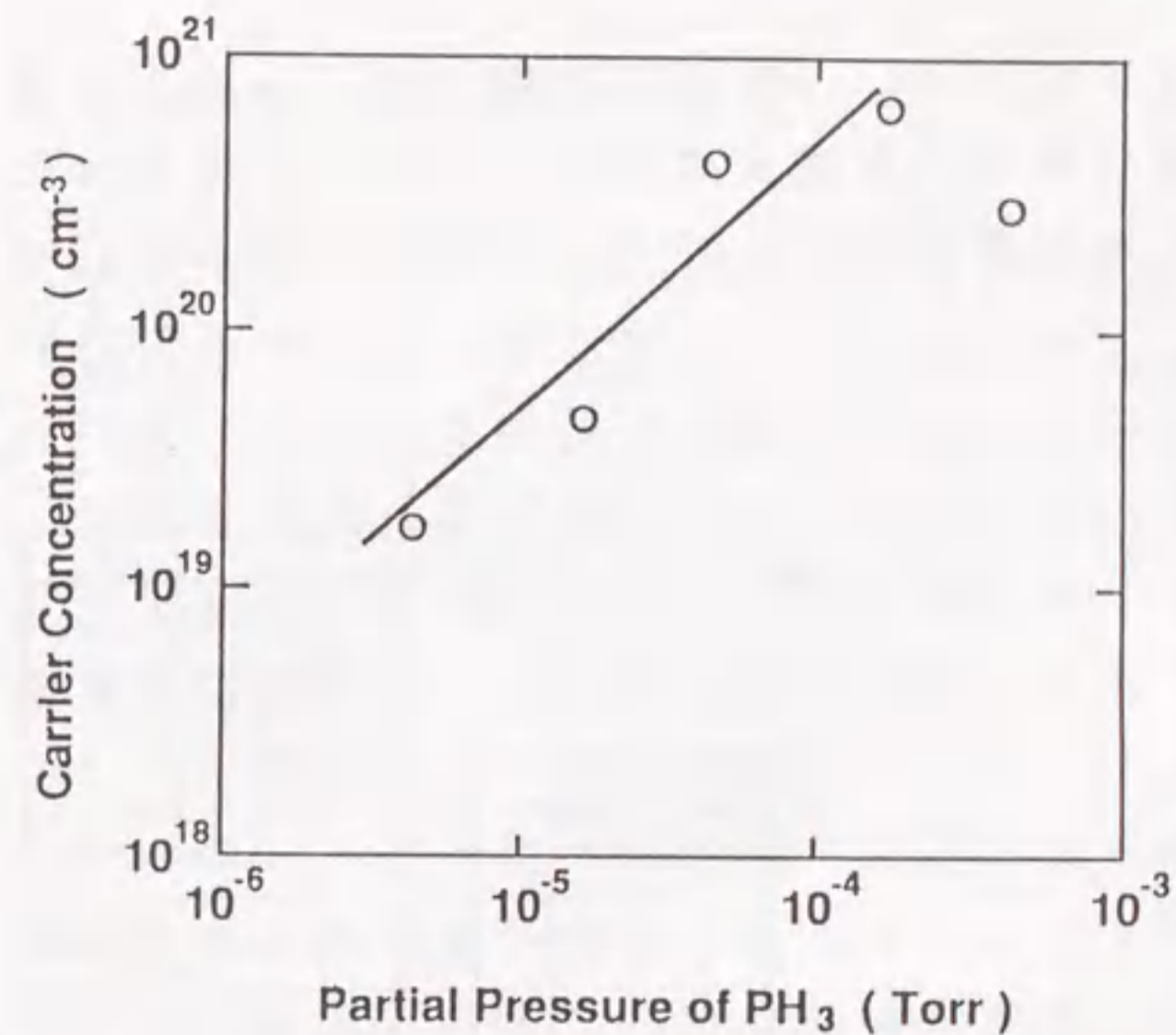


図4-14 PH_3 分圧とキャリア濃度の関係。

アンドープのSiC膜は、 $1 \sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ のn型伝動を示した。移動度は室温で約 $100 cm^2/Vs$ であった。アンドープでn型を示すのは、反応管内に残留した窒素が取り込まれることに起因しているとされているが、その原因は必ずしも明らかではない。また、得られた移動度は、従来の報告と比較すると高温で成長させた膜と同等であり[16]、低温で成長した膜質が比較的良好であることが示された。

この膜にドーピングを行なうと、 PH_3 の濃度に比例してキャリア濃度が増大した(図4-14)。キャリアの最大濃度としては、 $8 \times 10^{20} cm^{-3}$ が得られた。それ以上の PH_3 濃度では、キャリア濃度が低下した。高濃度ドーピングにより結晶性が劣化し、Pの活性化率が低下したと思われる。以上、 PH_3 の濃度を制御することにより、 10^{17} から $10^{21} cm^{-3}$ 近くまで広範囲に渡り、キャリア濃度を制御できることが明らかとなった。

次に、先に述べた選択成長技術を応用して、図4-15に示したダイオードを試作した。基板としてSi(100)を用いた。基板の前処理として、アンモニア系RCA洗浄を行なった。成長直前に H_2 ガス雰囲気中、 $1000^\circ C$ 、10分間ベーキングすることによりSi基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表4-2の条件で表面の炭化を行なった。炭化を行なった後、表4-7の条件で p^+ (キャリア濃度： $\sim 10^{18} cm^{-3}$) Si選択成長用基板の上に、Pドーブ n^{++} (キャリア濃度： $\sim 10^{20} cm^{-3}$) SiCを選択成長により成長させた。基板の裏と選択成長層表面からアルミニウムにより電極を形成した。試作したダイオードは、図4-16に示した電流

対電圧特性を示した。整流作用があり、p-n接合が形成されている。n値としては、1.3~2.0が得られた。高濃度にドーピングした接合であるため、逆方向においてトンネル電流が流れ、リーク電流を正確に測定できなかった。

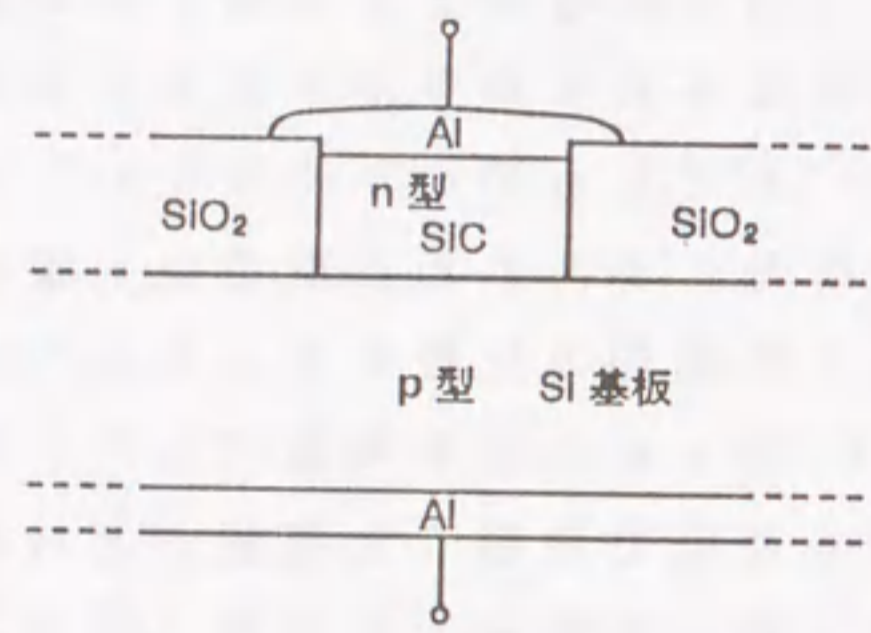


図4-15 試作したダイオードの概略図。

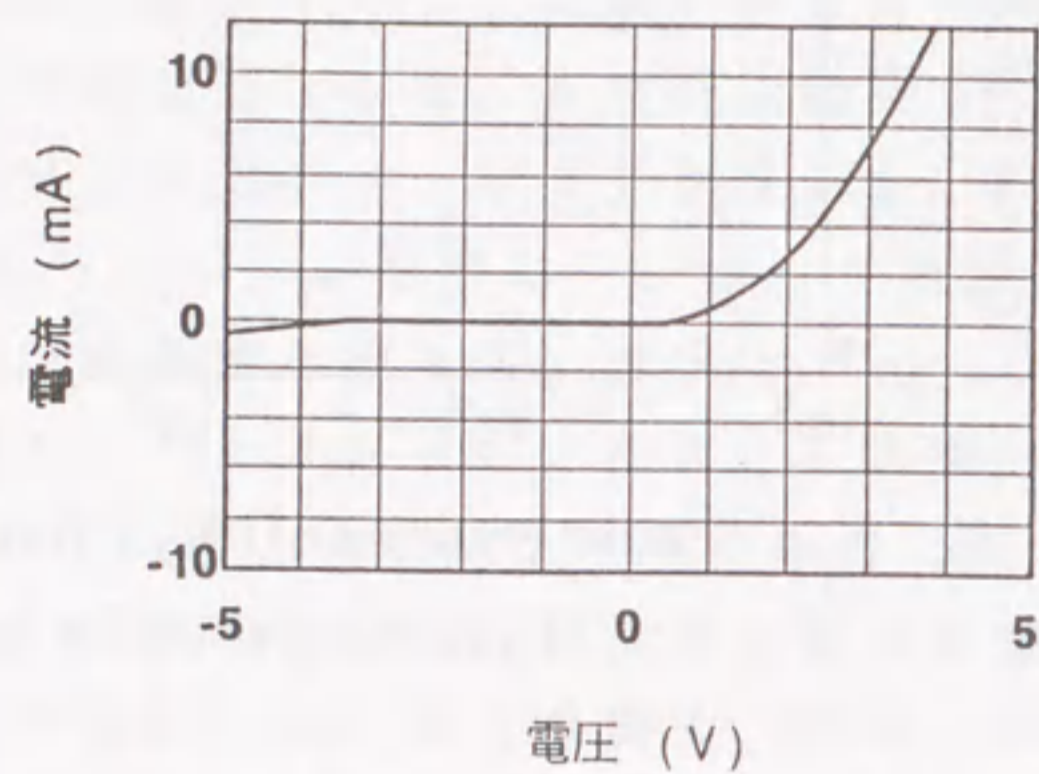


図4-16 試作したダイオード電圧-電流特性の一例。

4.6 まとめ

本章では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ を原料ガスとしたSiC成長において、低温成長の問題点を指摘し、その結果をもとに成長中にHClを添加する方法を提案した。その後、実験的にHCl添加の効果を明らかにした。

従来のガス系を用いて1000℃の低温で成長を行なうと、1)表面モフォロジーが劣化すること、2)膜に多くのSiが取り込まれ化学量論的組成が大幅に劣化すること、を示した。これらの問題を解決することを目的として、成長中にHClを原料ガスに添加することを提案した。実験的にHClの添加効果を調べた結果、1)表面が平坦化すること、2)膜の化学量論的組成が大幅に改善されること、などが示された。さらに、3)HClを添加することにより、SiCの選択成長が初めて実現できた。選択成長を応用してダイオードを試作した結果、ダイオード特性が得られる素子を得ることが出来た。電圧-電流の関係から求めたn値は、1.3~2.0であった。これは、SiとSiCの界面の電気的特性が、あまり良好ではないことに起因していると思われる。

以上述べたように、SiHBTを実現するための必要条件であるSiC選択成長技術を実現することが出来た。

第4章の参考文献

- [1] A.R.Verma and P.Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals" (John Wiley and Sons, Inc., 1967).
- [2] 猪股、井上、 窯業協会誌, 38 (1970) 133.
- [3] D.S.Nedzvetskii, B.V.Novikov, N.K.Prokofeva, and M.B.Reifman, Sov.Phys.-Semicond., 2 (1969) 914.
- [4] S.Nishino, J.A.Powell, and H.A.Will, Appl.Phys.Lett., 42 (1983) 460.
- [5] A.Addamiano and P.H.Klein, Appl.Phys.Lett., 44 (1984) 525.
- [6] A.Suzuki, K.Furukawa, Y.Higashigaki, S.Harada, S.Nakajima, and T.Inoguchi, J.Cryst.Growth, 70 (1984) 287.
- [7] Myoung Gi So and John S.Chun, J.Vac.Sci.Technol., A(6) (1988) 5.
- [8] T.Kaneko, T.Okuno, and H.Yumoto, J.Cryst.Growth, 91 (1988) 599.
- [9] M.Balog, A.reisman, and M.Berkenblit, J.Electromat. 9 (1980) 669.
- [10] A.Addamiano and J.A.Sprague, Appl.Phys.Lett, 44 (1984) 525.
- [11] 松波、応用電子物性分科会 研究報告 424 (1988)
- [12] 化学便覧、日本化学会編(丸善出版)、II.322.
- [13] P.van der Putte, J.Cryst.Growth, 41 (1980) 807.
- [14] J.Korec, J.Cryst.Growth, 61 (1983) 32.
- [15] A.Ishitani, H.Kitajima, N.Endo, N.Kasai, K.Tanno, H.Tsuya, and Y.Kurogi, Microelectronics Engineering, 4 (1986) 3.
- [16] K.Shibahara, 京都大学博士論文 (1987), p.73.

第5章 SiC低温選択成長

5.1 まえがき

本章では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いたSiC成長において、低温選択成長時に残された問題点である成長速度に関して述べる。成長温度が低い場合に成長を律速している過程が、 C_3H_8 の分解であることを明らかにする。その結果をもとに、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ をCの原料として用いることを提案し、低温(900℃)選択成長が可能となることを示す。

従来の成長技術において必要とされる1300℃という高い成長温度では、既に形成されているベース層への不純物の拡散などの問題が起こる。それゆえ、実際にSiHBTを作製する為には、成長温度を低下させることが必要不可欠な条件となる。第4章において述べたように、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系によりSiCの低温選択成長を実現することができたが、残された問題点がある。一つは、最低限要求される成長温度が900℃であることであり、一つは成長速度である。仮に成長温度が低くても、成長時間が長ければ、不純物は容易に拡散してしまうという問題が生じる。現在のプロセスにおいて最低限許される熱履歴は、900℃で約10分程度が目安とされる。エミッタ構造として200nmの厚さのSiCを成長させる場合に、900℃で必要とされる成長速度は20nm/minとなる[1]。

本研究では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{HCl}/\text{H}_2$ ガス系による低温成長における律速過程を検討する。その結果、成長を阻害している過程は、Cの供給であることを示す。この過程を明らかにするために、原料ガスの分解過程の熱力学的検討、ならびにCを含む反応活性種の吸着過程の非経験的分子軌道法による検討、を行なう。その結果をもとに、原料ガスが分解して、成長に寄与するラジカルを生成する過程が低温成長の律速段階であることを示す。以上の結果をもとに、Cの原料ガスとして新しくイソブタン($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)を提案し、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{HCl}/\text{H}_2$ ガス系を使用することにより、1)低温で高速成長を実現する事が可能であること、

2) SiC膜中のSiの析出が抑制されること、3) 選択成長が可能であること、4) 選択成長条件は成長速度に大きく影響され、本研究の実験条件では成長温度に関わらず20nm/min以下の成長速度が選択性を得るために必要であること、を示す。

本章では、まず低温成長の問題点を第5.2節において検討を行なう。第5.3節で成長結果をもとに律速段階に関する検討を行なう。続く第5.4節において、反応活性種の吸着過程を検討することにより、律速段階を明らかにする。5.5節において、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の効果を述べる。第5.6節において、選択成長に関して述べる。最後の第5.7節において、第5章のまとめを述べる。

5.2 低温成長の問題点

本節では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{HCl}/\text{H}_2$ のガス系を用いた場合の、低温成長律速段階を実験的に検討する。本ガス系を使用した成長において、成長温度が900℃~1000℃の領域において成長を行ない、低温成長の可能性ならびに問題点を明らかとする。

実験に使用した成長装置は、第4章で述べたものと同じである。成長の前処理としては、同じアンモニア系RCA洗浄を行なった。 H_2 雰囲気中で、1000℃、10分加熱することにより、基板表面の酸化膜を除去した。続いて、表5-1に示した条件で実験を行なった。

表5-1

SiC成長条件

SiH_2Cl_2 流量	:	6 cc/min
C_3H_8 流量	:	10 cc/min
H_2 流量	:	6 l/min
HCl流量	:	90 cc/min
成長圧力	:	25 torr
成長時間	:	1 h
成長温度	:	900~1000℃

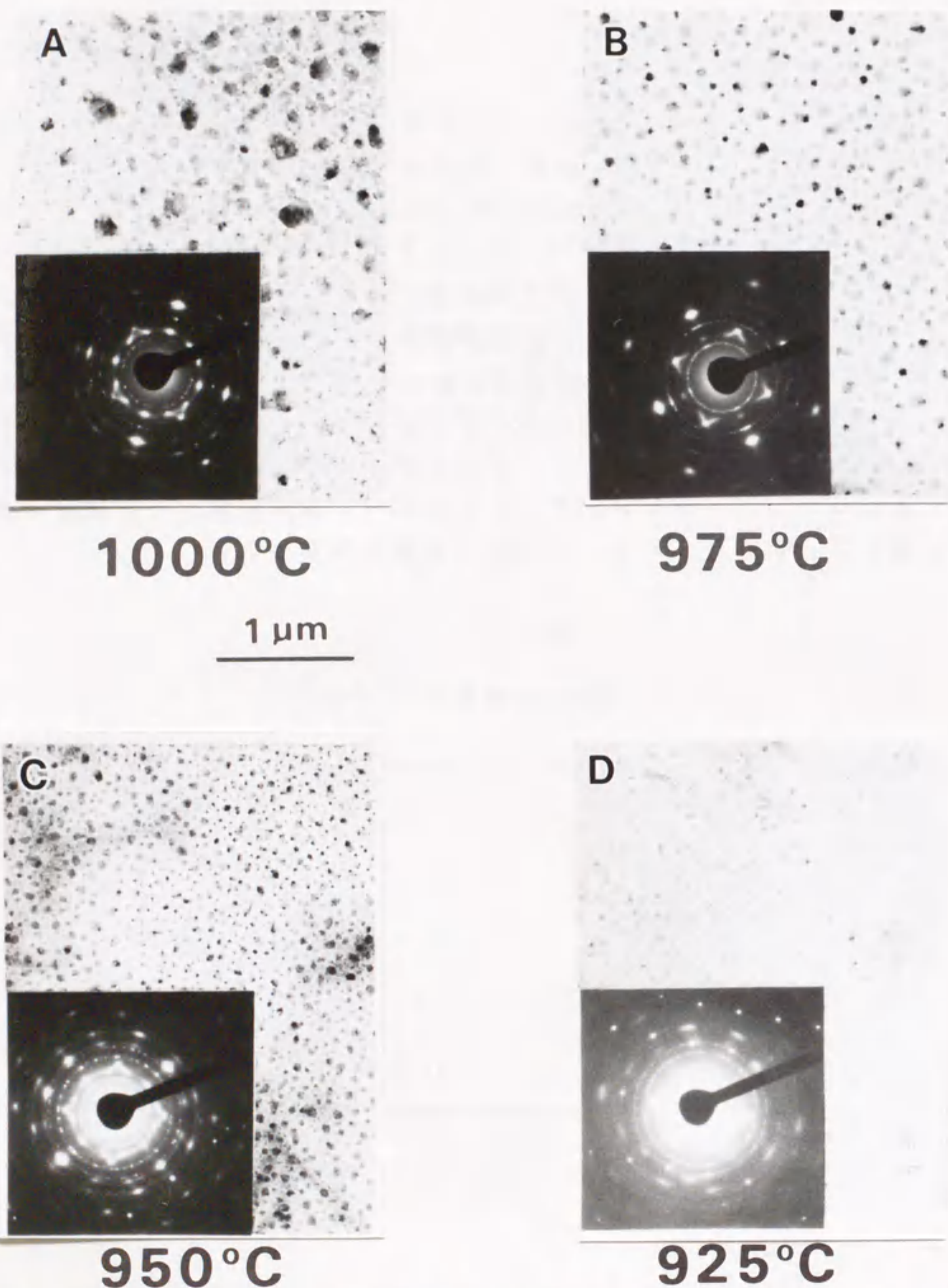


図5-1 成長したSiC膜の透過電子顕微鏡像と反射電子像。(A):成長温度1000°C、(B):成長温度975°C、(C):成長温度950°C、(D):成長温度925°C

成長温度が異なる膜の構造をTEMにより比較した。成長温度1000°C (a), 975°C (b), 950°C (c), 925°C (d) の各温度で成長した膜の平面TEM像を図5-1に示した。どの温度で成長しても、膜中にSi (図5-1 (a) 中の矢印) を含んでいることが分かる。ただし、Siの直径は成長温度が低くなるに従って0.2 μmから0.05 μmに小さくなる。925°Cで成長した膜と1000°Cで成長した膜の間には、析出したSiの大きさが異なるが回折像は同じであり、大ききな差がないことが示された。

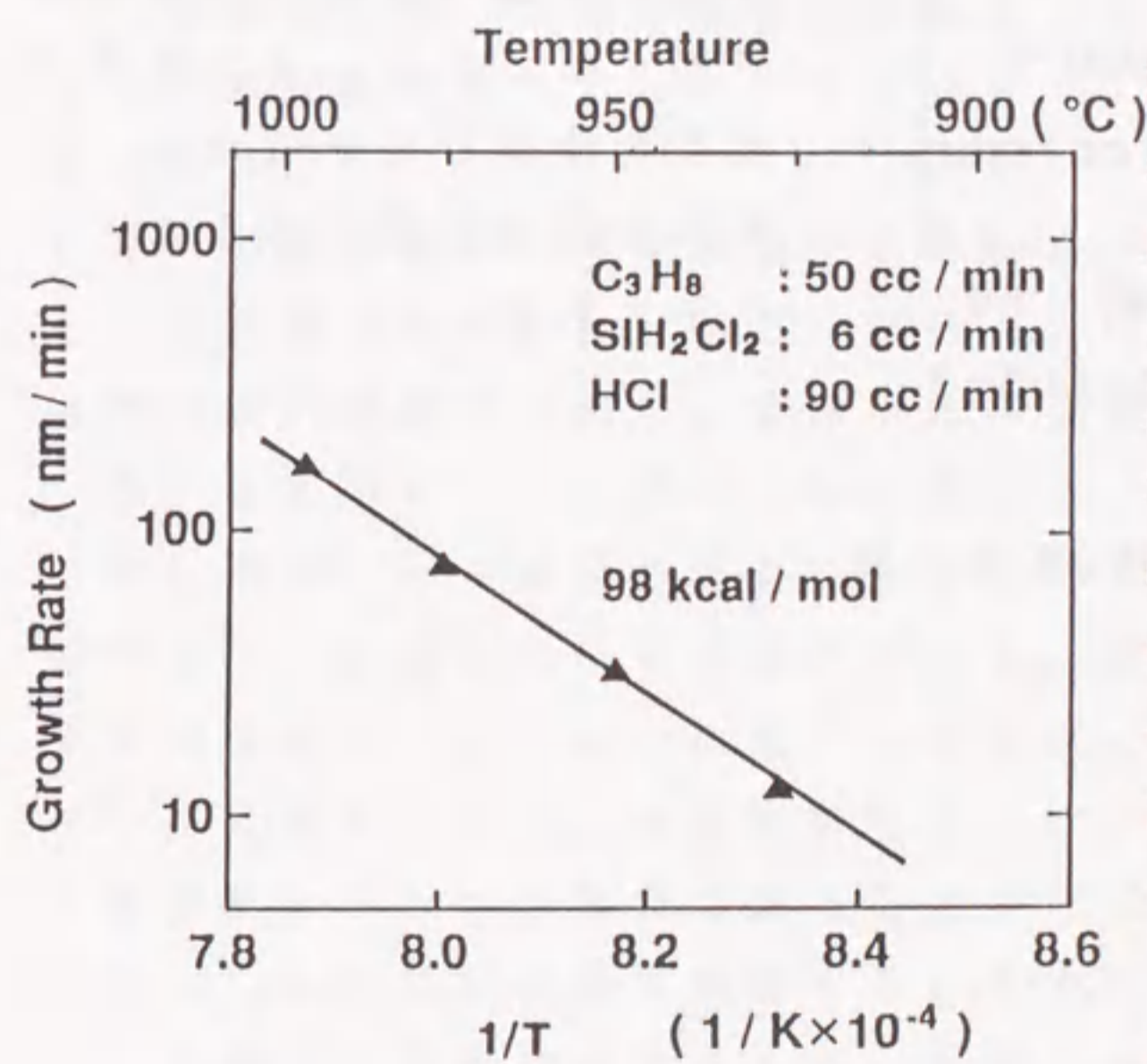


図5-2 SiC成長速度と成長温度の関係。

成長温度と成長速度の関係を調べた。図5-2に得られた結果を示した。成長速度が成長温度に対して、いわゆるアレニウスの式 (成長速度 = EXP(-E/kT)) で記述され、直線の傾きから求めた活性化エネルギーEは、約98 Kcal/molとなった。この事からSiC低温成長を阻害する過程は、原料の輸送過程ではなく、なんらかの反応であることが分る。

そこで、原料ガスであるC₃H₈ガス流量と成長速度の関係を調べた。図5-3に示したように、成長速度がC₃H₈の流量に比例して変化する結果が得られた。

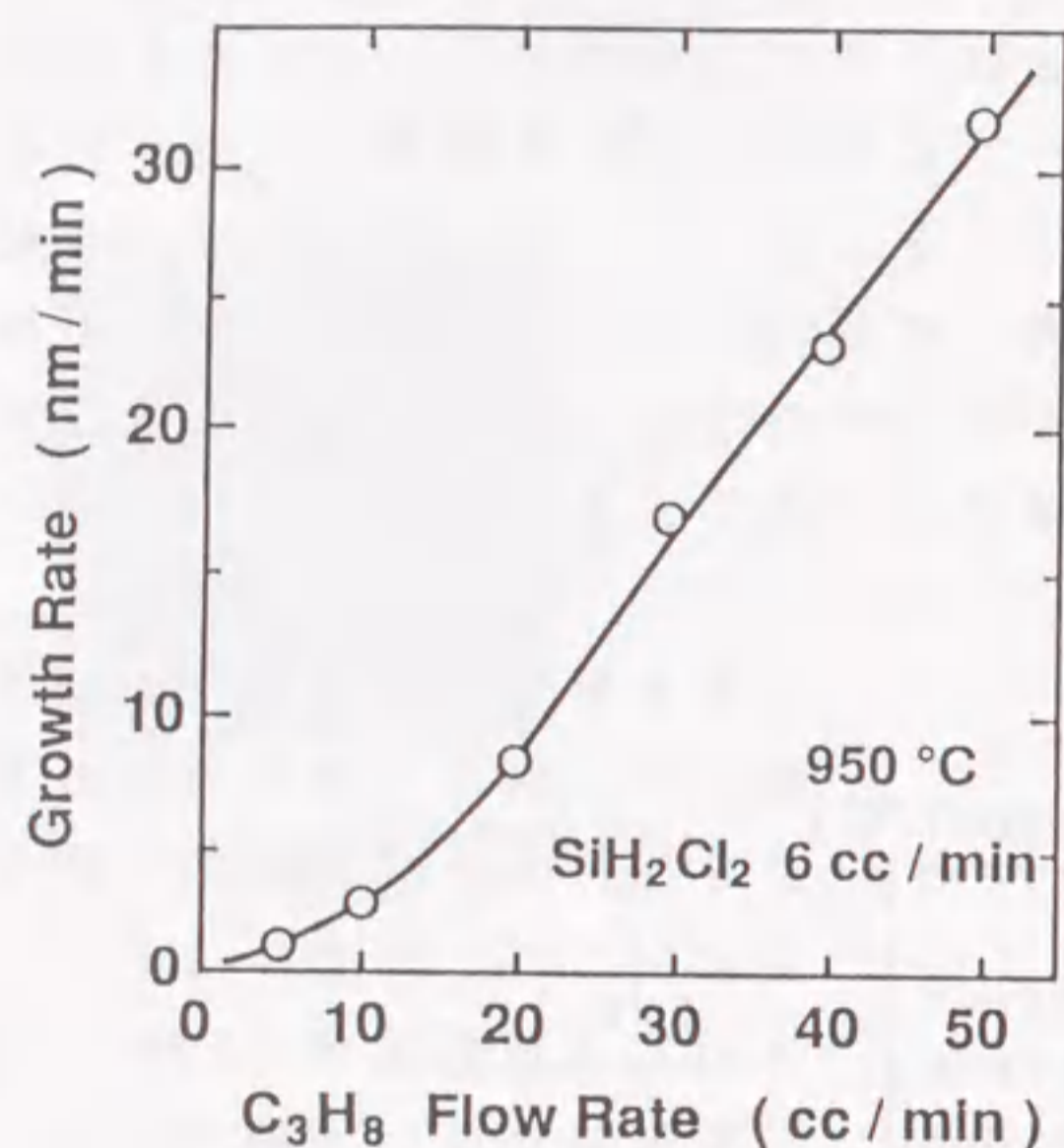


図5-3 SiC成長速度とC₃H₈流量の関係。

以上述べたように、
SiH₂Cl₂/C₃H₈/HCl/
H₂ガス系を用いて1000
℃以下の温度で成長を行なう
と、本研究でおこなった実験
範囲では、1)成長した膜の
構造は、あまり成長温度に関
係しないこと、2)成長温度
が低下すると急速に成長速度
が遅くなること、3)低温で
成長を律速しているのは、C
原料の供給過程であること、
が示された。

5.3 律速段階に関する検討

本節では、第5.2節で得られた実験結果をもとに低温成長時に於ける成長の律速段階に関して検討を行なう。律速段階として、通常考えられるのは、1)原料の輸送過程、2)表面反応過程、3)原料の分解過程、4)反応活性種の吸着過程などであるが、次にこれらのどの過程が律速段階であるかを検討する。

1)の原料ガス(あるいは反応活性種)の輸送過程が成長速度を律速している場合には、成長速度は成長温度にほとんど依存しない。これは、図5-2の実験結果(アレニウスプロット)と矛盾し、輸送過程が律速段階ではない。

2)の表面反応が律速段階である場合、成長速度は原料ガスの流量にほとんど影響されない。しかし、図5-3の実験結果においては、成長速度は原料ガス流量に比例し、表面反応が成長を律速している可能性はない。

3)の原料ガスの分解について考える。Si原料であるSiH₂Cl₂は、Siホモエピタキシャル成長の場合から考えても、900~1000℃の温度領域では十分分解していると考えられる。表5-2にSiH₂Cl₂が単独で分解する場合のエンタルピーの差、エントロピーの差、ならびに自由エネルギーの変化量を示した。成長温度付近では、分解による自由エネルギーの変化量が負ないし小さな値であることから[2]、SiH₂Cl₂は容易に熱分解し、SiH₂Cl₂の分解が成長を律速することはない。一方、C原料であるC₃H₈が、分解する際の自由エネルギーの変化量がSiH₂Cl₂のそれと比較すると大きく(表5-2:分解によりCH₂、CH₃が生成される過程)、成長温度領域に於いてSiH₂Cl₂よりも分解しにくい。これは、成長がCの供給により律速されているとした実験結果と一致し、C₃H₈の分解過程が律速段階であり得る。

4)Cを含む反応活性種の成長サイトへの吸着過程が律速段階と考えるも実験結果を説明できることから、吸着過程が成長の律速段階である可能性がある。第4章で既に述べたように、HClを添加しないで成長させた場合に於いてSiH₂Cl₂の流量を増大させると膜中のSiの量が増加した。

表5-2
SiH₂Cl₂およびC₃H₈の解離に必要な熱力学的エネルギー値

反応: SiH ₂ Cl ₂ → SiCl ₂ + H ₂			
T	ΔH	ΔS	ΔG
800	37.65	31.65	12.30
900	37.53	31.51	9.14
1000	37.37	31.35	6.00
1100	37.20	31.18	2.87
1200	36.99	31.00	-0.23

反応: C ₃ H ₈ → CH ₂ + C ₂ H ₆			
T	ΔH	ΔS	ΔG
800	98.21	37.69	68.05
900	98.11	37.58	64.29
1000	97.96	37.42	60.54
1100	97.77	37.24	56.08
1200	97.55	37.04	53.09

反応: C ₃ H ₈ → CH ₃ + C ₂ H ₅			
T	ΔH	ΔS	ΔG
800	85.31	42.26	51.48
900	85.12	42.04	47.27
1000	84.88	41.79	43.07
1100	84.60	41.53	38.91
1200	84.30	41.27	34.77

T: 温度 (K), ΔH: エンタルピー変化 (kcal/mol)
 ΔS: エントロピー変化 (cal/K·mol)
 ΔG: 自由エネルギー変化 (kcal/mol)

これは、成長中の炭化反応が遅いこと、すなわち表面にCが吸着しにくいことに起因していることが考えられる。

以上の検討結果から、C原料ガスであるC₃H₈の分解効率が悪い、あるいは分解して生成した反応活性種が表面に吸着する際に高いエネルギー障壁が存在し表面のSi原子と結合を形成しにくい、などの理由により低温成長を行なった場合に成長速度が低下すると予想され、どちらの過程が主に成長速度を律速しているのかを明らかにする必要がある。最初にガスの解離過程に関して検討した。いくつかの解離過程に関して、解離エネルギーを表5-3に示した。これらの値は、JANAFのデータをもとに計算した[2]。

表5-3
C₃H₈の分解に必要なエネルギー値

			ΔH (at 1000°C) (Kcal/mol)
C ₃ H ₈	→	C ₂ H ₅ + CH ₃	85
C ₂ H ₆	→	CH ₃ + CH ₂	95
CH ₃	→	CH ₂ + H	112
CH ₃	→	CH + H ₂	109
CH ₂	→	C + H ₂	79
CH ₂	→	CH + H	106

仮に分解が律速しているならば、表5-3中のいずれかの反応が成長を律速している。図5-2から得られた活性化エネルギーが C_3H_8 の解離エネルギーに対応しているとする、実験的に得られた活性化エネルギー値は98 kcal/molであり、表5-3に示された CH_2 を生成するのに必要な活性化エネルギー値と比較的良く一致する。以上の結果から、成長律速段階は C_3H_8 が分解して CH_2 を生成する反応であり、吸着種は CH_2 である可能性が示された。

一方、成長温度にあまり関係なく、膜中にSiが析出している。これは、表面での炭化反応が遅いこと、すなわち反応活性種が表面に吸着することが困難であることに原因があると考えられ、 CH_2 の吸着過程が成長を律速している可能性も完全には否定できない。そこで、次節において CH_2 の表面への吸着過程を考察し、さらに詳細に律速段階を検討する。

5.4 CH_2 の吸着過程

本節では、 CH_2 の吸着過程を、非経験的分子軌道法を用いた計算により検討を行なう。最初に計算に使用したクラスタならびに計算方法に関して述べ、続いて計算結果をもとに吸着過程を議論する。

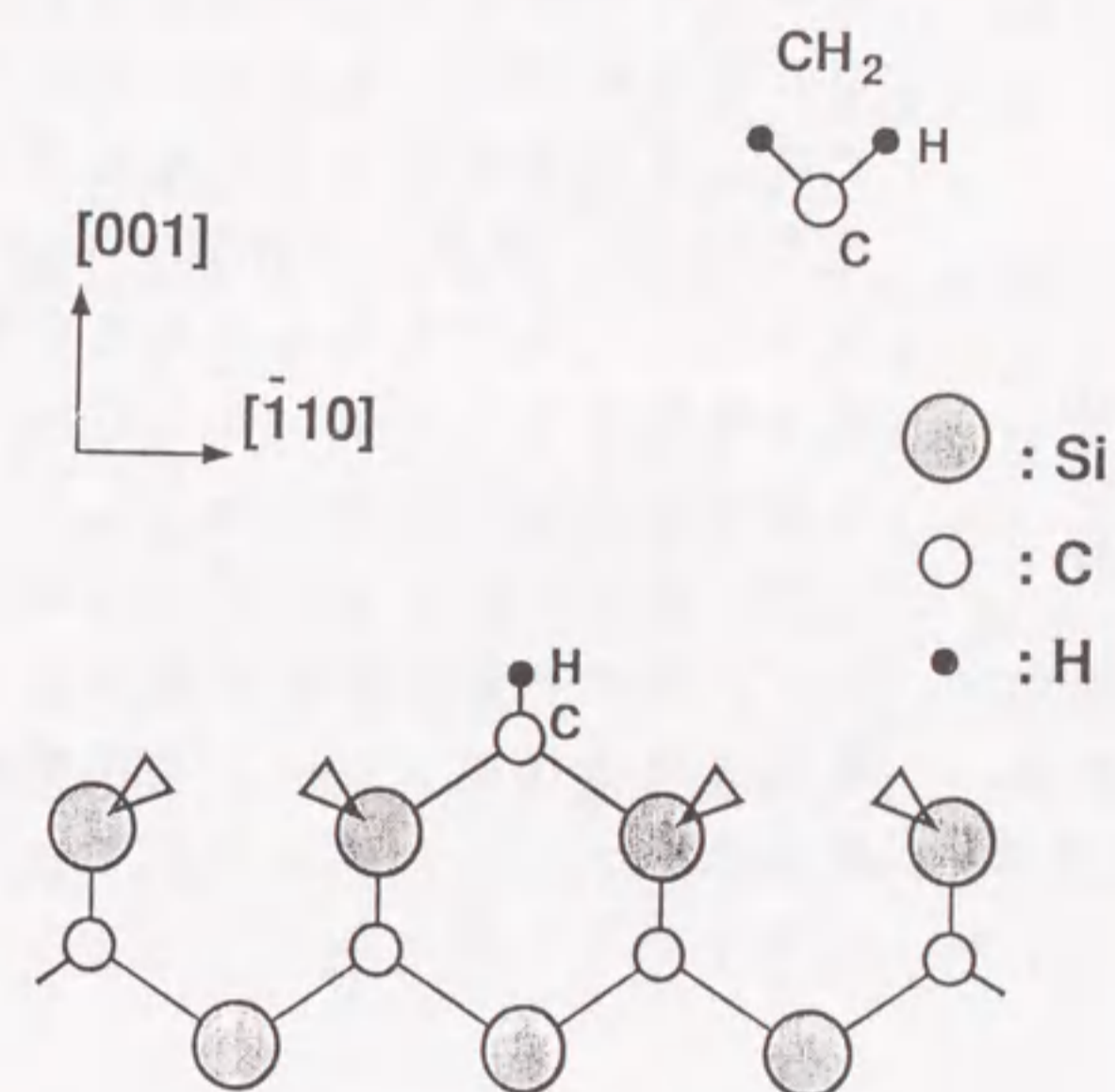


図5-4 SiC(100)面のホローブリッジサイトに吸着した CH_2 。

結晶成長に於ける次の格子位置に対応していることから、吸着過程を議論する際の吸着サイトとしてホローブリッジサイトを考えた。これは、第2章においてSiエピタキシャル成長に於ける吸着過程を検討する際に考慮したサイトと同じある[3,4]。ただし、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するSiC結晶においては、ホローブリッジサイトがSi原子により構成されている場合と、C原子により構成されている場合の二種類が存在する。結晶が成長する際には、吸着種

CH_2 が表面のSi原子と最終的に結合することから、本研究では、2つのSi原子により構成されたホローブリッジサイトを吸着サイトとした。図5-4にSiC(100)面の断面と吸着する CH_2 を記した。大きな●はSi原子、中位の○はC原子、小さな●はHである。△はダングリングボンドを表わしている。

第2章で述べたように、非経験的分子軌道法により表面を取り扱うことは不可能である。そこで、図5-5に示したクラスタを用いて検討を行なった。クラスタは、4個のSi原子と7個のC原子と18個のHにより構成されている。Hは、余分なダングリングボンドを末端するために導入され

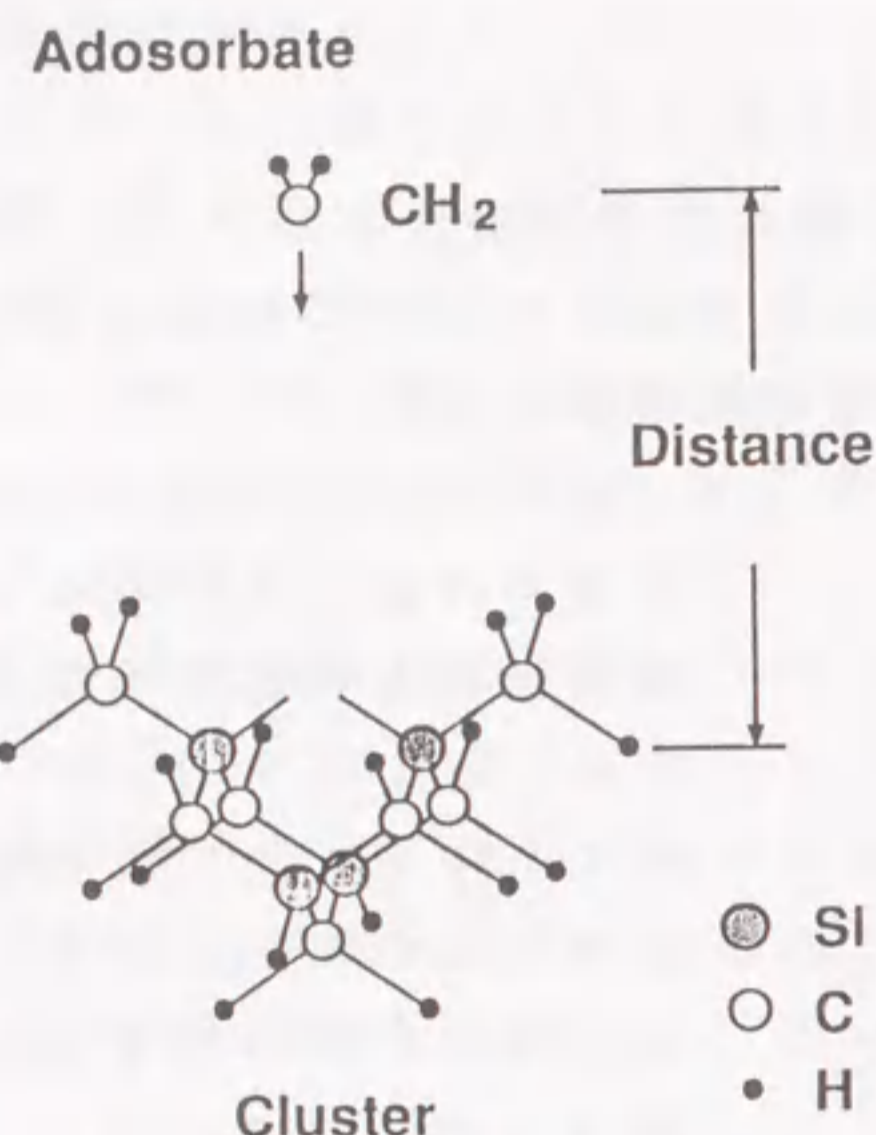


図5-5 計算に使用したクラスター ($\text{Si}_4\text{C}_7\text{H}_{10}$) と CH_2 の図。クラスターと CH_2 の距離を変化させて、吸着ポテンシャルカーブを計算。

ている。C-Siのボンド長は、 1.03 a.u. 、C-HあるいはSi-Hのボンド長は、 1.5 ならびに 0.72 a.u. とした。また、第2章で、ホローブリッジサイトの電子状態をSCFで計算できないことを述べた。そこで、本研究では、GVB法により計算を行なった[5,6]。使用した計算プログラムは、GAMESSである[7]。基底関数系としては、STO-4G最小基底関数を用いた[8]。

まず最初に、ホローブリッジサイトの電子状態に関して議論する。開殻三重項状態 (3B_1) と閉殻一重項状態 (1A_1) のエネルギー値を表5-4に示した。

表5-4

ホローブリッジサイトの電子状態

	全エネルギー (a.u.)
開殻三重項 (3B_1)	-1421.8746
閉殻一重項 (1A_1)	-1421.9421

計算の結果、ホローブリッジサイトの基底電子状態は、 1A_1 であることが示された。 3B_1 とのエネルギー差は、 42.5 Kcal/mol あり、 1A_1 がかなり安定な状態である。第2章で述べたように、ホローブリッジサイトの二つのダングリングボンドの線形結合から、対称軌道と反対称軌道が形成され、それぞれの状態が相互に作用することにより基底状態が形成される。SiCにおけるホローブリッジサイトの 1A_1 状態に、対称軌道と反対称軌道の寄与の程度を調べた結果、基底状態のほぼ99%が結合軌道に対応している対称軌道により形成されていた。Si-Cの結合距離がSi-Siの結合距離に比較して約20%短いことに起因して[9]、SiC結晶においては、ホローブリッジサイトを構成しているSi原子が、Si結晶の場合と比較して近くに位置している。その結果、Si原子間で安定な結合が形成され、吸着サイトが化学的に不活性となっていることが考えられる。

次に、 CH_2 の電子状態に関して議論する。 CH_2 の基底状態は、Feller et al が既に報告している[10]。その結果を表5-5に示す。計算は $[8s, 6p, 1f/6s, 2p]$ を基底関数とした single and double excitation + quadrupole excitation configuration interaction (SDQ-CI) により行なわれている。

表5-5

CH_2 の電子状態

	全エネルギー (a.u.)
開殻三重項 (3B_1)	-39.122
閉殻一重項 (1A_1)	-39.105

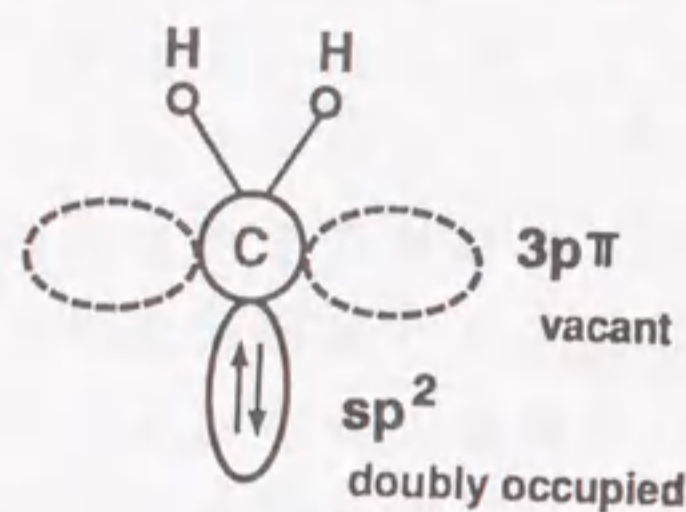


図5-6 CH₂の構造と電子状態。
2個の電子がsp²軌道を占有している。

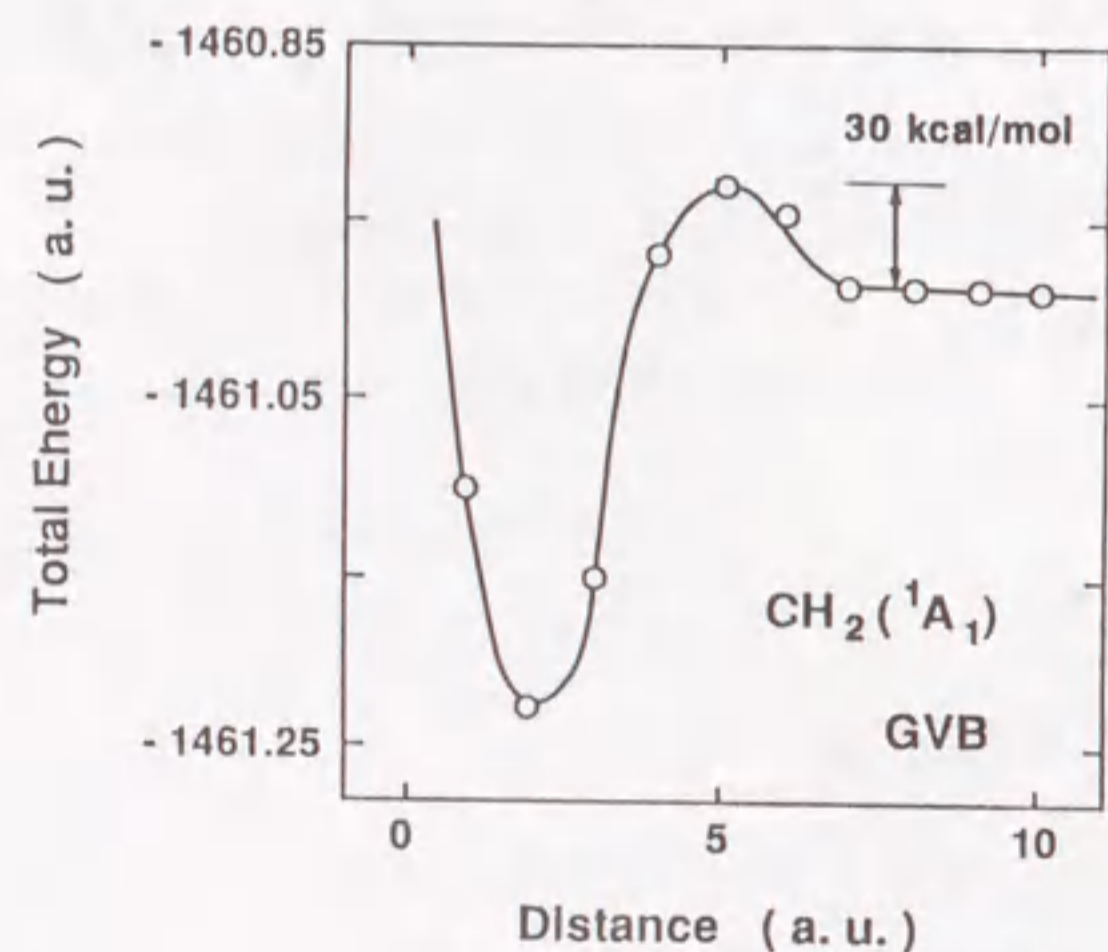


図5-7 GVB計算により得られた吸着ポテンシャルカーブ。

彼等の計算から、CH₂の基底状態は開殻三重項状態であり、それよりも10.7 Kcal/molエネルギー的に高い所に、閉殻一重項状態が存在することが示されている。しかし、先のホロブリッジサイトの電子状態の議論により、吸着サイトの基底電子状態は、¹A₁であることが示された。この状態は安定な状態であることから、吸着に際しては、励起状態に対応するCH₂(¹A₁)が重要な役割を果たすと予想される。なぜなら、基底状態(³B₁)であるCH₂と¹A₁状態のホロブリッジサイトはそれぞれ異なるスピン状態を有しているために、安定な結合を形成することが出来ないからである(第2章参照)。以上の検討結果から、成長に寄与することが出来る吸着種はCH₂(¹A₁)であり、その電子構造は¹A₁であり、sp²軌道は二個の電子により占有され、3pπ軌道は空になっている(図5-6)。

以上の結果をもとに吸着ポテンシャルカーブを求め、吸着過程を議論する。吸着ポテンシャルカーブは、クラスターとCH₂の距離を変化させ、それぞれの距離において系全体のエネルギーを計算することにより求めた。図5-7に得られた結果を示し

た。ポテンシャルカーブにおいて、2 a.u.の距離に、エネルギー最小点が存在する。この距離でのCH₂(¹A₁)の吸着エネルギーは、約200 Kcal/molとなった。Si-C結合エネルギーは、104 Kcal/molであることが報告されている[11]。吸着に際してに新たに2本のSi-C結合が生成されることを考えると、計算により得られた値は妥当であると思われる。

図5-8に安定に吸着したCH₂のコンピュータグラフィックスを示した。各原子の位置と価電子の密度を表わしている。吸着の結果、CH₂のC原子とホロブリッジサイトのSi原子が安定な結合を形成している様子が分かる。

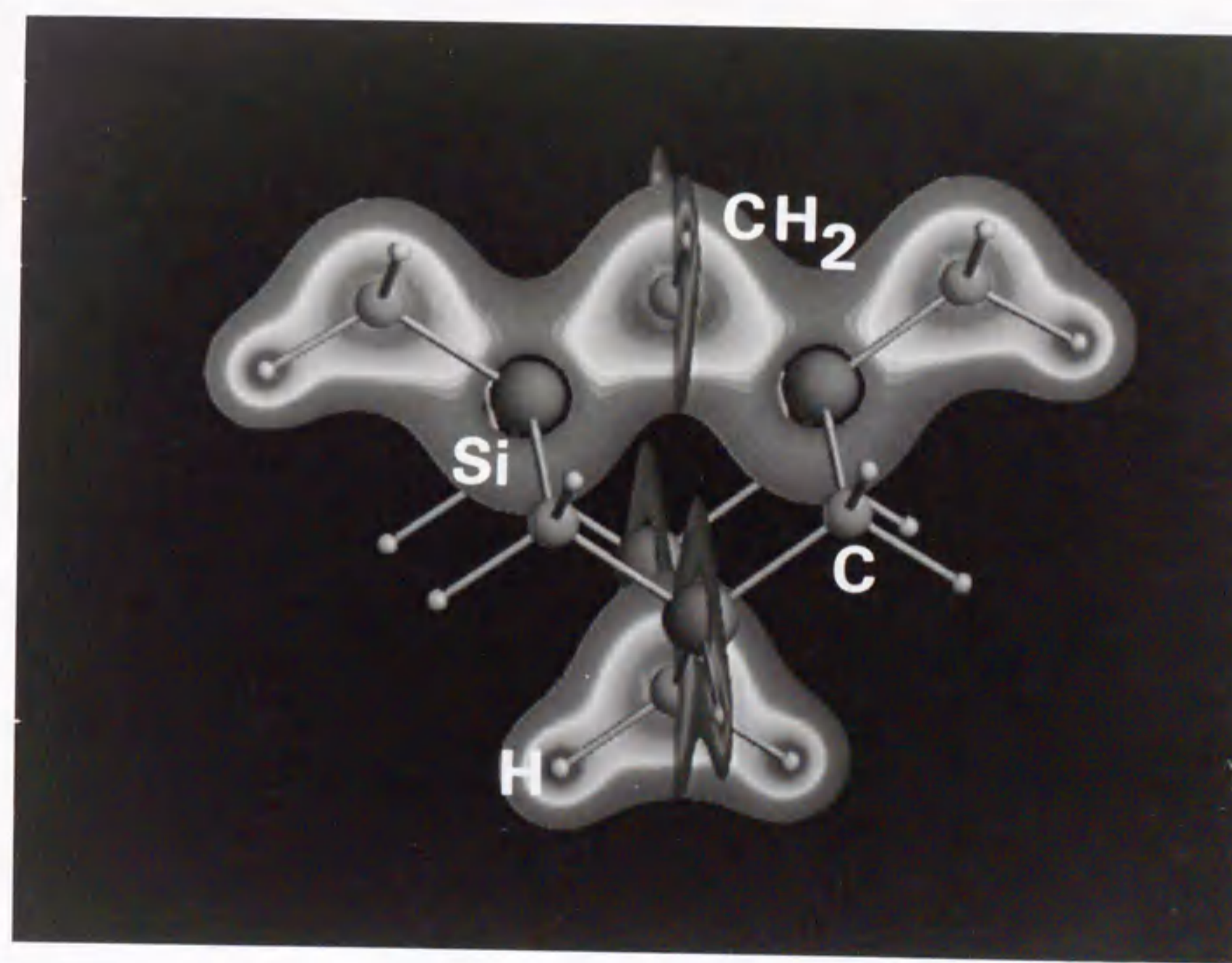


図5-8 安定に吸着したCH₂を表わすコンピュータグラフィックス。価電子のみを表わしている。

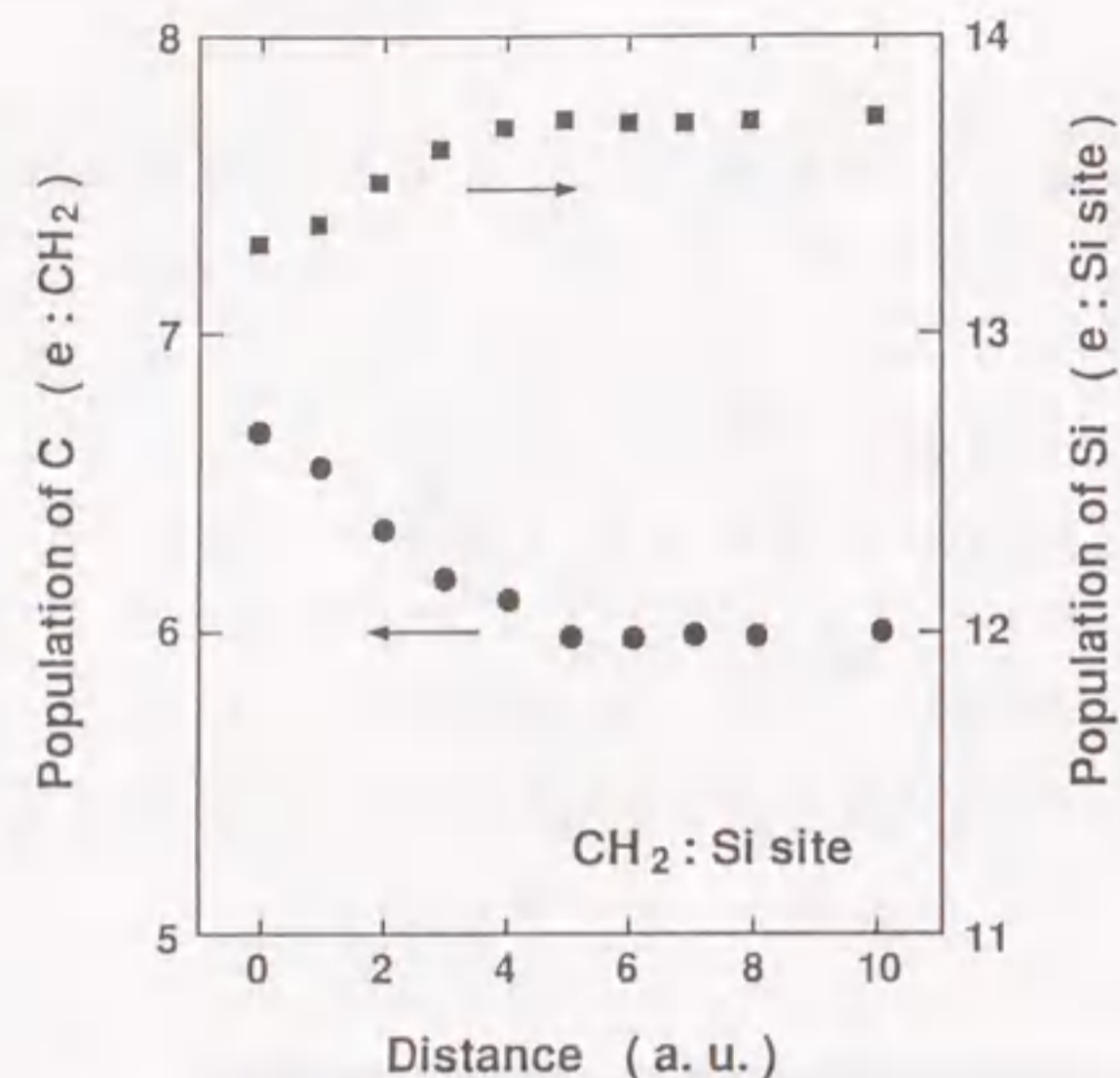


図5-9 Mulliken population analysisにより求めた、CH₂のCと表面のSiのpopulationの変化。

Mulliken population analysis により[12]、CH₂ (¹A₁) が基板表面に近づいてくる時の、CH₂のC原子とホローブリッジサイトのSi原子のpopulationの変化を求めた(図5-9)。CH₂が近づくに従って、Cの原子は次第にやや負に、Si原子はやや正にイオン化する。これは、Cの電気陰性度がSiのそれよりも大きいことに起因していると考えられる。これは、SiCの結合が、完全な共有結合ではなく、イオン結合性が少し含まれていることに対応している。

CH₂は、ホローブリッジサイトに安定に吸着することの他に、吸着に際して約30Kcal/mol程度のエネルギー障壁が存在することが示された。今回の計算は、定量的な議論を行なうには不十分であるが、Siの成長に於ける吸着過程において見出されたエネルギー値と比較した場合、かなり値が大きい。これは、ホローブリッジサイトの電子状態の計算において、サイトを構成しているSi原子間同志が強い結合を形成し、表面が安定化している可能性があることを述べたことに一致している。障壁が存在している理由は、第2章で述べたSiエピタキシャルにおける吸着過程において障壁が存在している理由とおなじである。簡単に述べると、以下の様になる。吸着に際しては、CH₂ (¹A₁)の軌道とホローブリッジサイトの軌道が相互に作用するが、両者の安定軌道はそれぞれ二個の電子で占有されているため、結合軌道を形成することが出来ない(図5-10(a)参照)。一方、安定な結合軌道を形成するには、空いた3Pπ軌道とそれと同じ対称性B₁を有するエネルギー的に高い

反対称軌道(反結合軌道)が相互作用する(図5-10(b)参照)必要がある。この二つの状態が吸着に際して交差し、その時、いわゆる"avoided crossing"により障壁が生じる。

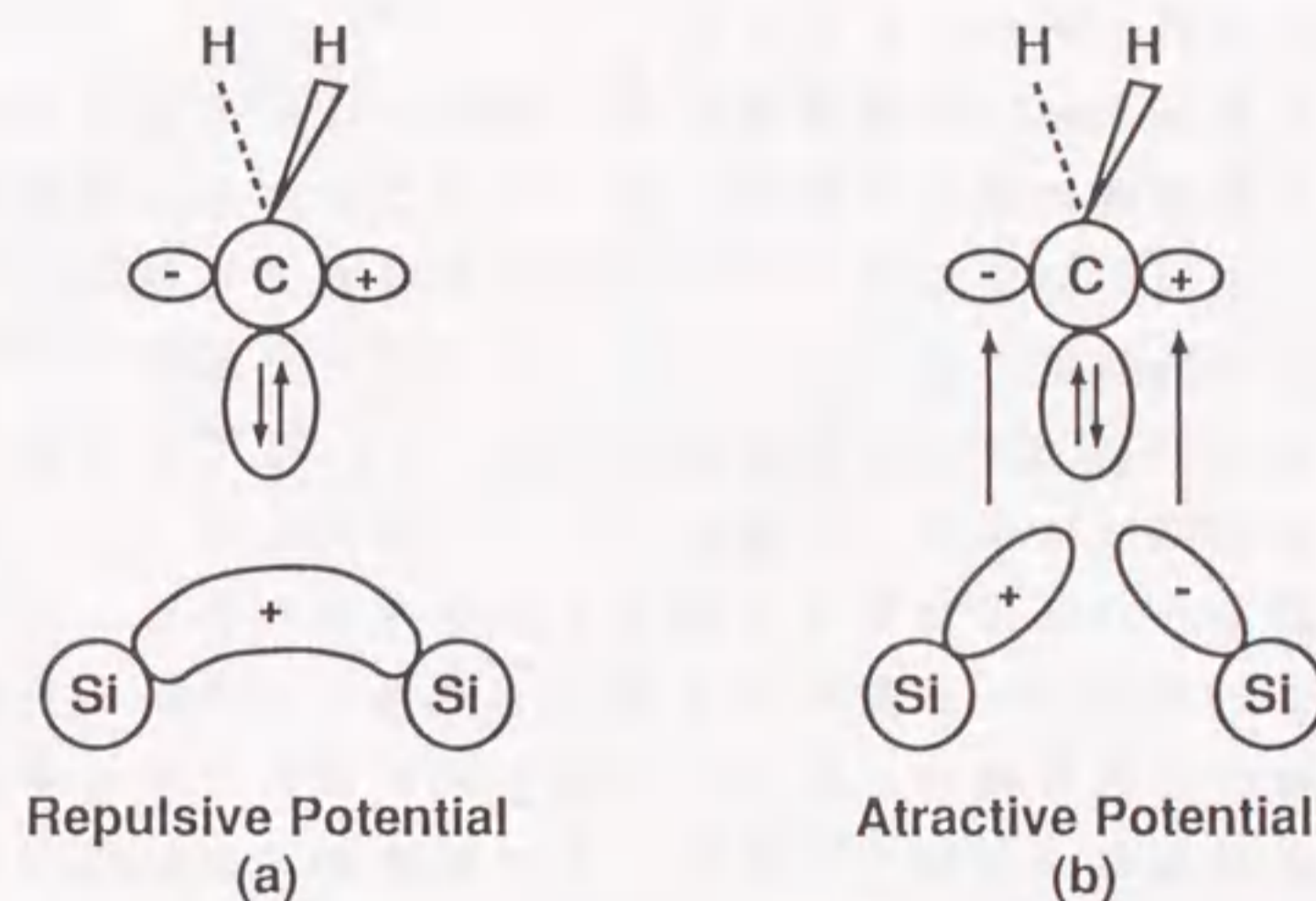


図5-10 軌道の対称性を基にした吸着過程に関する考察。(a):安定な結合を形成できない。(b):安定な化学結合が形成される。

以上行なった検討の結果、1) CH₂ (¹A₁) は、SiC表面に安定に吸着し成長に寄与することが可能であること、2) CH₂の表面への吸着に際して、かなり大きなエネルギー障壁が存在していること、が示された。しかし、障壁を越えるのに必要なエネルギーは、成長の活性化エネルギーよりも低いことから、SiH₂Cl₂/C₃H₈/H₂/HClガス系によるSiCの低温成長においては、C₃H₈が分解してCH₂ (¹A₁) を生成する過程が成長を律速していることが分かった。さらに、反応活性種CH₂ (¹A₁) が励起状態であること、CH₂ (¹A₁) の表面への吸着が困難であること、などの理由により炭化反応が遅くなり、SiC結晶中にSiが析出すると考えられる。

5.5 $i-C_4H_{10}$ を用いた成長

本節では、SiCの低温成長に最適なガスに関して検討する。その結果をもとにCの原料ガスとして $i-C_4H_{10}$ を用いることを提案し、実験的に $i-C_4H_{10}$ の効果を明らかにする。

前節で述べたように、成長温度が低い場合にはCの供給により成長速度が律速され成長速度が著しく低下した。このことから、低温で高速成長を実現する為には、1)より熱分解が容易な原料ガスを使用すること、2)表面に吸着が容易な反応活性種を生成するガスを使用すること、が必要である。しかし、 C_3H_8 のような直鎖状の分子は、その分子量が大きくなっても解離エネルギーはほとんど変化しない。活性なガスとして、分子内部の一部に二重あるいは三重結合を持つものが考えられる。このような分子の一つとして、 $1-C_4H_8$ を原料ガスとして使用して成長を行なった。この場合には、膜中のCの量がSiに対して約2倍含まれている事が、オージェ分光法による評価により明らかになった。原料ガスが活性である為、気相中あるいは基板表面でCからなるクラスターが形成され、膜中に取り込まれた結果であると考えられる。すなわち、あまり分解が容易なガスや活性なガスを原料として使用すると、気相中で総て分解し、ポリマーなどが生成し膜質が劣化する危険性がある。一方、気相中では非常に安定であるが、表面では分解しやすいと考えられる C_2H_2 を原料ガスとして用いた場合には、成長速度が著しく遅い結果しか得られなかった。

本研究では、以上の検討結果を踏まえて、 C_3H_8 のような直鎖状の分子ではなく、分子内に二重結合を有していない、イソブタン($i-C_4H_{10}$)をC原料ガスとして用いることを提案する。 $i-C_4H_{10}$ の分解は次のように考えられる。



(5-1)の反応に必要なエネルギー(ΔH)は、約80 Kcal/molである(JANAFにより計算[2])。分解に必要なエネルギー(ΔH)は、

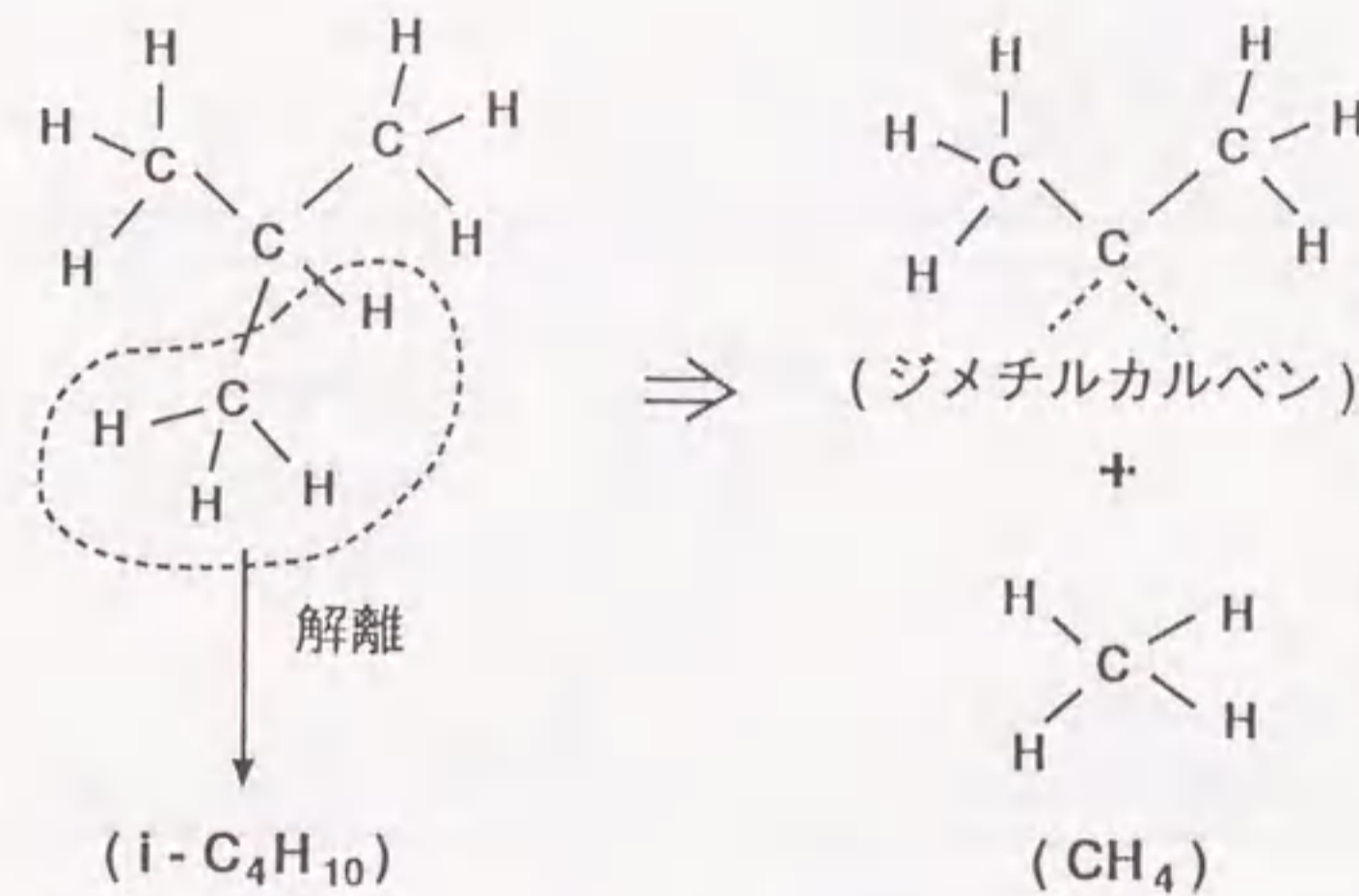


図5-11 $i-C_4H_{10}$ の解離過程

:図5-11参照)となり、 C_3H_8 の結合していない2本のボンドが、表面でホローブリッジサイトの2本のボンドと結合すると考えられる。 C_3H_8 を用いた場合と反応活性種が異なる事が、成長速度の増加や成長した膜の化学量論的組成の改善などに寄与する可能性がある。

本研究においては、 $SiH_2Cl_2/i-C_4H_{10}/H_2/HCl$ ガス系を用いてSiC結晶成長を行ない、 $i-C_4H_{10}$ の効果を明らかにすることを試みた。実験装置としては、第3章で述べた減圧CVD装置を使用し、Si(100)ならびに(111)基板上に成長を行なった。C原料ガスならびにSi原料ガスは、 $i-C_4H_{10}$ (10%に H_2 で希釈)、 SiH_2Cl_2 (100%)である。キャリアガス H_2 は、純化装置により精製を行なった。これらのガスに加えて、 HCl (100%)を成長中に添加した。基板はアンモニア系ブランソン洗浄した後、装置に導入した。成長直前に H_2 ガス雰囲気中、1000℃、10分間ベーキングし、Si基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、表5-6で示した条件で成長を行なった。自然酸化膜の除去ならびに成長は、25 torrの減圧下で行なった。また、成長に先立つ炭化は、今回行なわなかった。

C_3H_8 の分解に必要な値よりも小さい。それゆえ、 C_3H_8 を原料ガスとして用いるよりも、 $i-C_4H_{10}$ を使用した場合の方が、速い成長速度が得ることが予想される。また、成長における反応活性種は、 C_3H_8 を使用した場合には CH_2 である事を述べたが、 $i-C_4H_{10}$ を原料ガスとして用いたときには、ジメチルカルベン(C_3H_6)

表 5 - 6

SiC 成長条件

H ₂ 流量	:	6 l/min
Si ₂ Cl ₂ 流量	:	6 cc/min
i-C ₄ H ₁₀ 流量	:	0 ~ 120 cc/min
HCl流量	:	0 ~ 90 cc/min
成長温度	:	900 ~ 1000 °C
成長圧力	:	25 torr

得られた膜の表面モフォロジーを、光学顕微鏡により調べた。HClを添加しない場合には、表面は光沢がなく荒れていた。一方、HClの流量が増えるに従って、表面モフォロジーは改善され、最終的には干渉色が観察できる膜が得られた。

次に、原料として i-C₄H₁₀ を使用して成長させた膜の組成を調べた。SiとCの原子比は、オージェ電子分光法により求めた。標準試料からの信号強度と評価試料からの信号強度を比較する事により、得られた膜の化学量論的組成を決定した。良好な表面モフォロジーを持つ膜が得られた表5-7の条件で、成長を行なった。得られた結果を表5-8に示した。HClを添加しない場合には、膜中にSiが多く含まれている。これは原料ガスとしてC₃H₈を用いた場合と同様であった。これに対して、HClを添加する事により、原子比が改善され、得られた膜中のSiとCの比はほぼ1.0であった。前節で述べたSiH₂Cl₂/C₃H₈/H₂/HClガス系による成長においては、SiとCの比は完全に1.0ではないのに対して(表3-2)、C原料ガスとしてi-C₄H₁₀を用いることにより、膜中のSiの析出を抑えることができた。

表 5 - 7

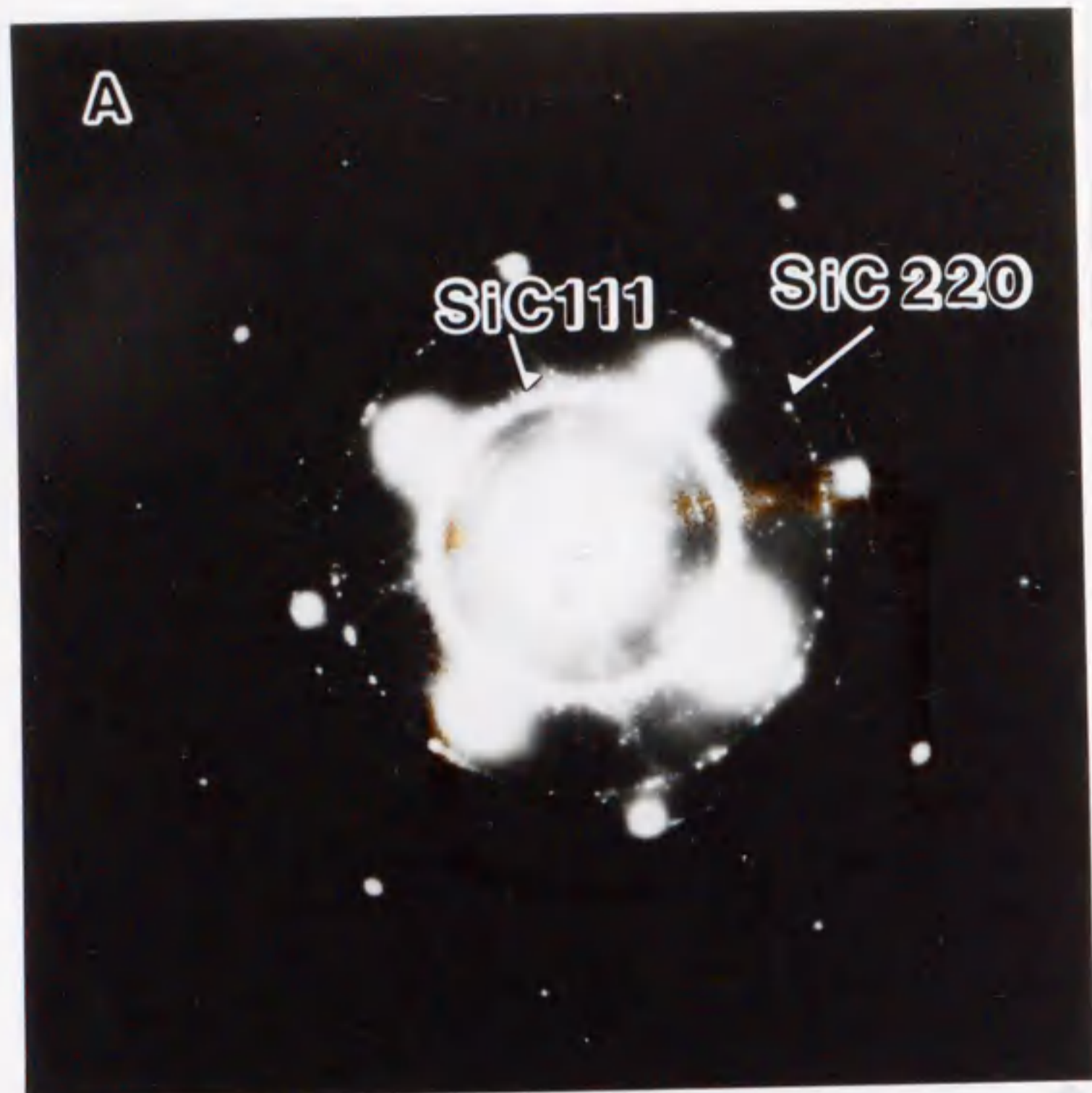
SiC 成長条件

i-C ₄ H ₁₀ 流量	:	50 cc/min
(C ₃ H ₈ 流量)	:	50 cc/min)
HCl流量	:	90 cc/min
成長温度	:	900 °C
(他の条件は、表5-6に同じ。)		

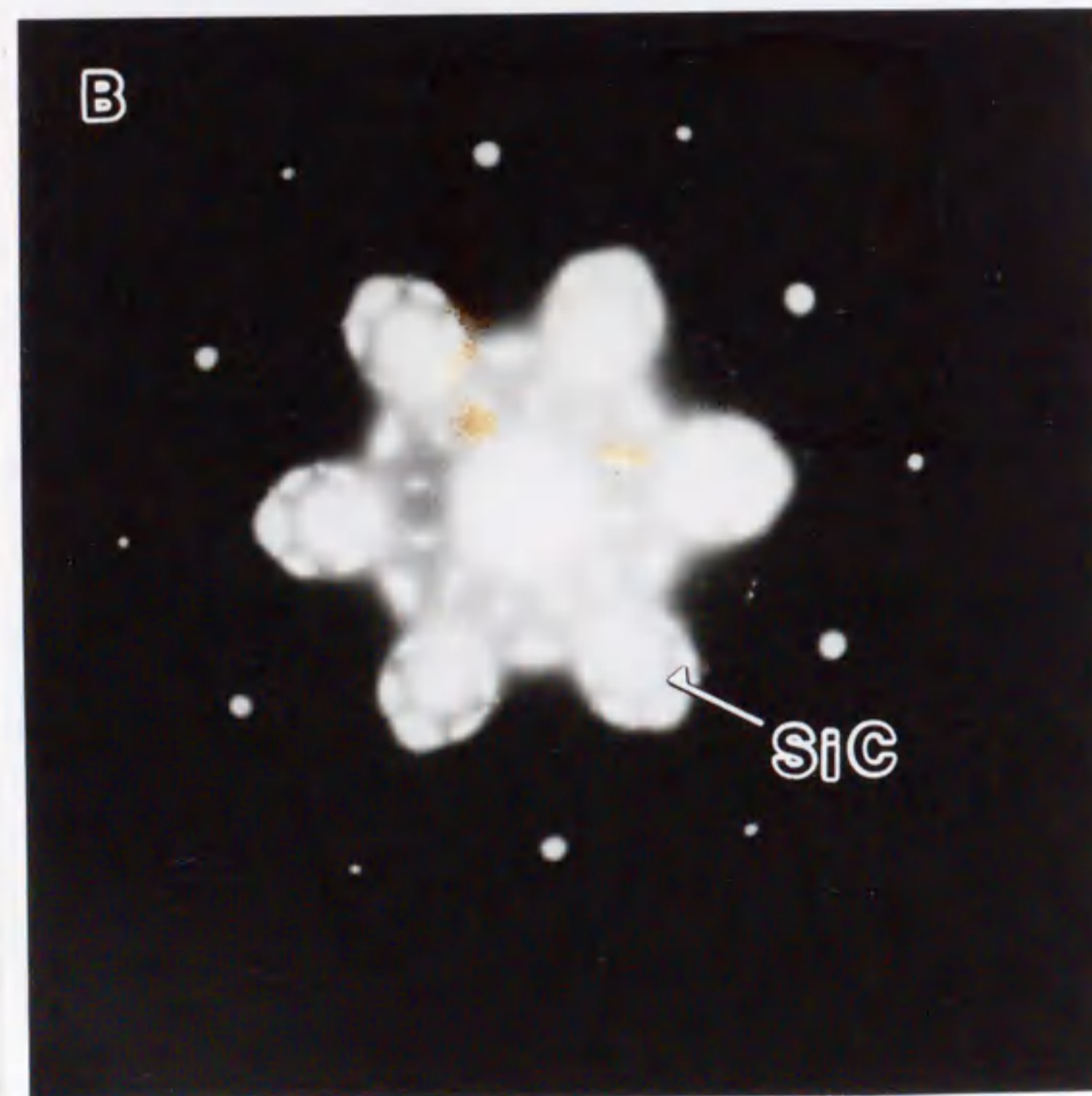
表 5 - 8

SiC 膜の原子比 (Si/C)

	Si/C
i-C ₄ H ₁₀ (HClなし)	: 1.8
i-C ₄ H ₁₀ (HCl: 90 cc/min)	: 1.0
C ₃ H ₈ (HCl: 90 cc/min)	: 1.1



on Si(100)



on Si(111)

図5-12 成長したSiC膜からの反射電子像。(A):Si(100)上に成長させた膜、(B):Si(111)上に成長させた膜。

膜の構造を反射電子像により検討した。図5-12(A)に示したのが、(100)基板上に成長した膜からの反射電子像であり、図5-12(B)が(111)基板上に成長した膜からの像である。Si(100)上に成長した膜からの反射電子像がリング状になっていることから、成長したSiCは完全な多結晶である事が明らかになった。一方、Si(111)基板上に成長した膜からの反射電子線像には、 β -SiCからの反射スポットが存在するが、スポットはかなり広がっており、かつ原因不明のスポットが存在している。これらの結果から、(100)基板上には完全な多結晶が成長し、(111)基板上には(111)に配向した多結晶が成長している事が明らかになった。

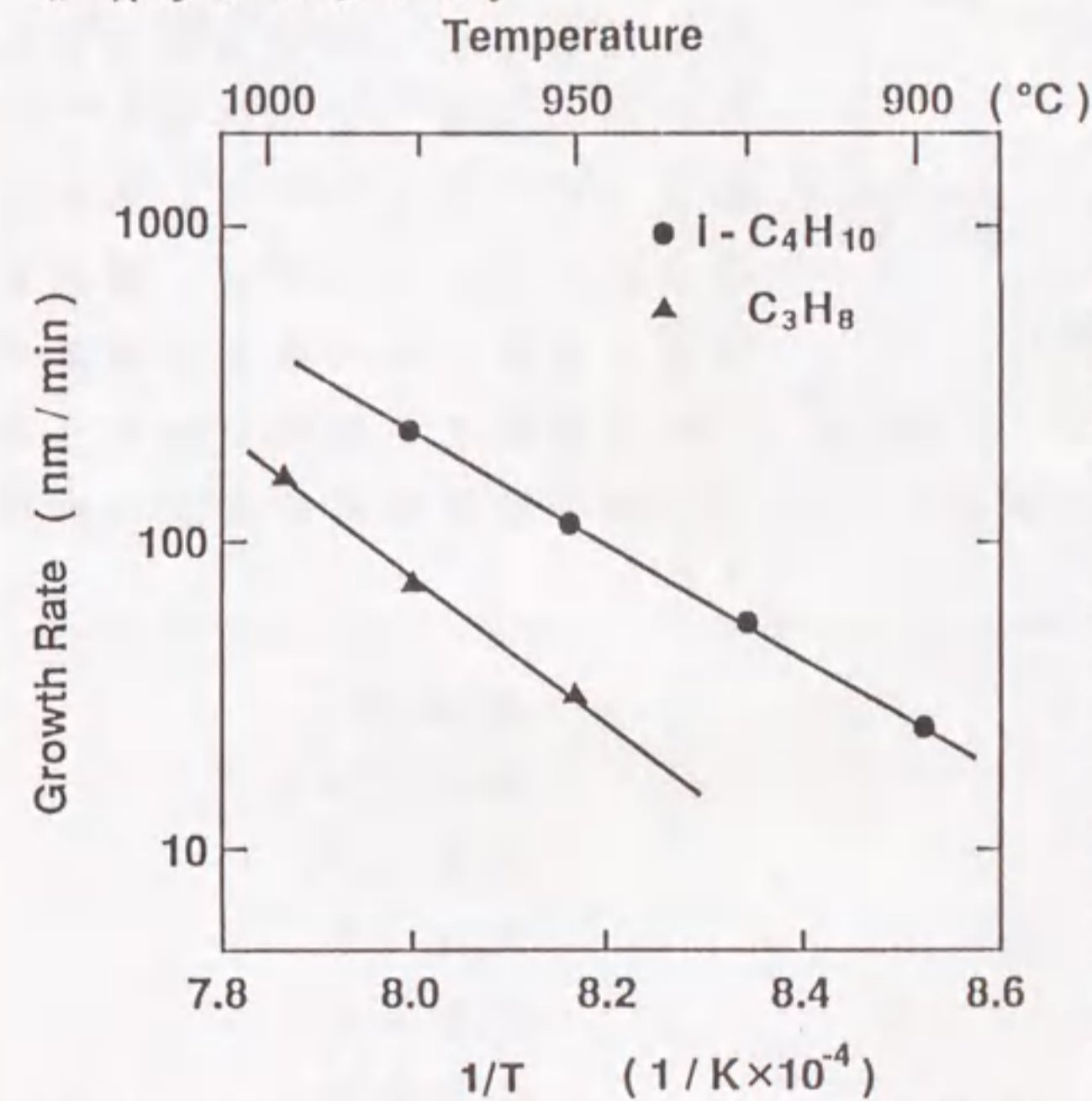


図5-13 原料ガスとしてC₃H₈を用いた場合と、i-C₄H₁₀を用いた場合の成長速度と成長温度の関係。

成長速度と成長温度の関係をアレニウスプロットにより示した(図5-13)。成長温度が低下すると、アレニウスの式に従って成長速度が低下し、成長速度はなんらかの化学反応により律速されていることが分かった。この律速反応の活性化エネルギーは、83 Kcal/molであることが図5-13の傾きから得られた。これは、C₃H₈を使用した場合の98 Kcal/molと比較して小さい値であり、低温で速い成長速度が得られている。さらに、この値は、式5-1のi-C₄H₁₀の分解反応の活性化エネルギーにほぼ一致している。なお、成長速度の基板面方位依存性は、ほとんどなかった。これは、完全なエピタキシャル成長膜が得られていない事に起因している。

これは、完全なエピタキシャル成長膜が得られていない事に起因している。

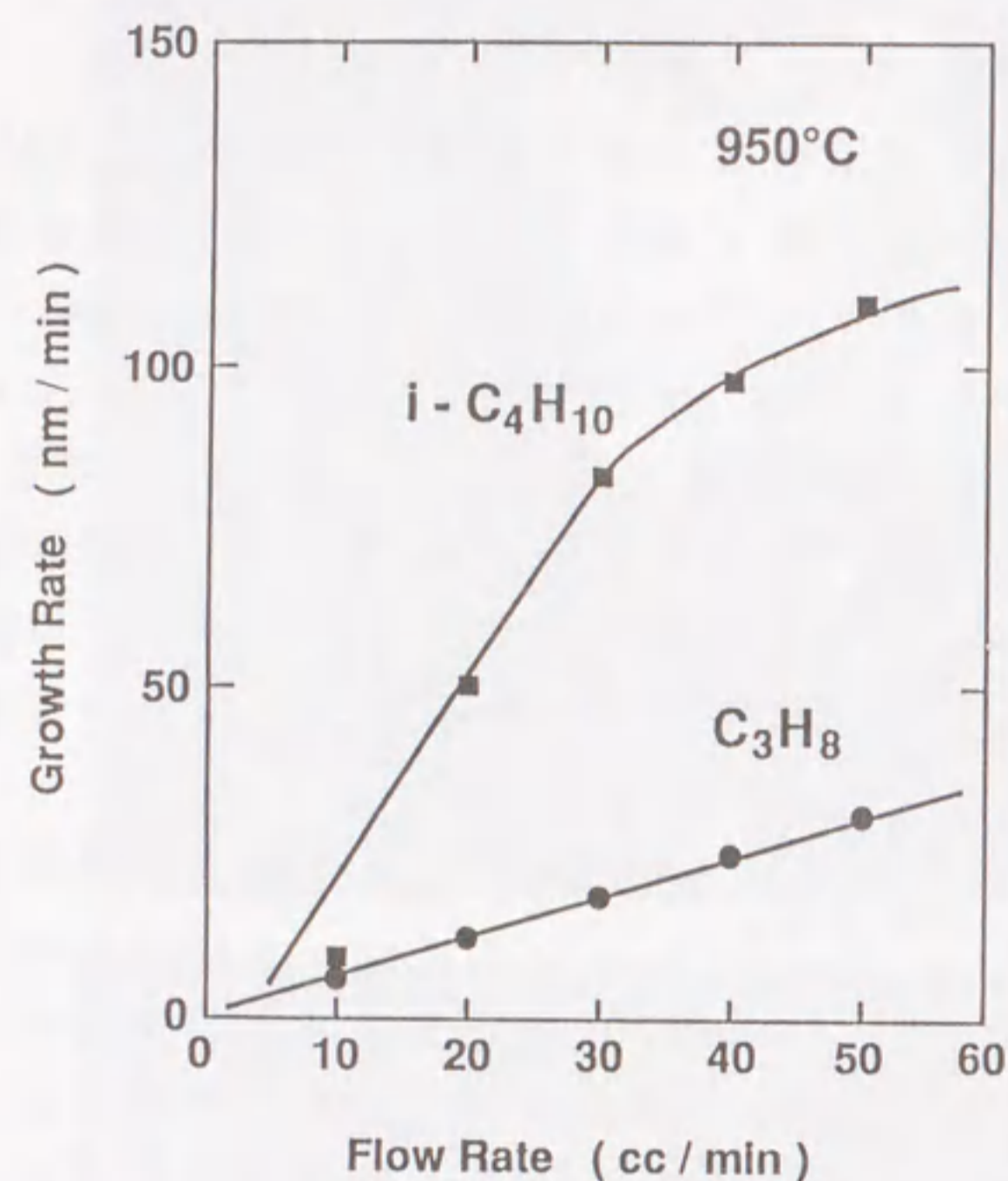


図5-14 C₃H₈あるいはi-C₄H₁₀流量と成長速度の関係。

考えられる。

図5-14に、成長速度とi-C₄H₁₀流量の関係を示した。成長温度は、950℃である。i-C₄H₁₀の流量を増加させると、それに伴い成長速度が増大した。これはC₃H₈を原料ガスとした実験結果と同じ傾向である。この結果と図5-13に示された結果から、i-C₄H₁₀を用いた場合にも本研究の実験条件においては、Cの供給により成長速度が律速されていると結論づけられた。ただし、流量が多いときは、成長速度が流量に対して飽和する傾向を始めており、他の律速反応の存在が示唆された。

5.6 選択成長

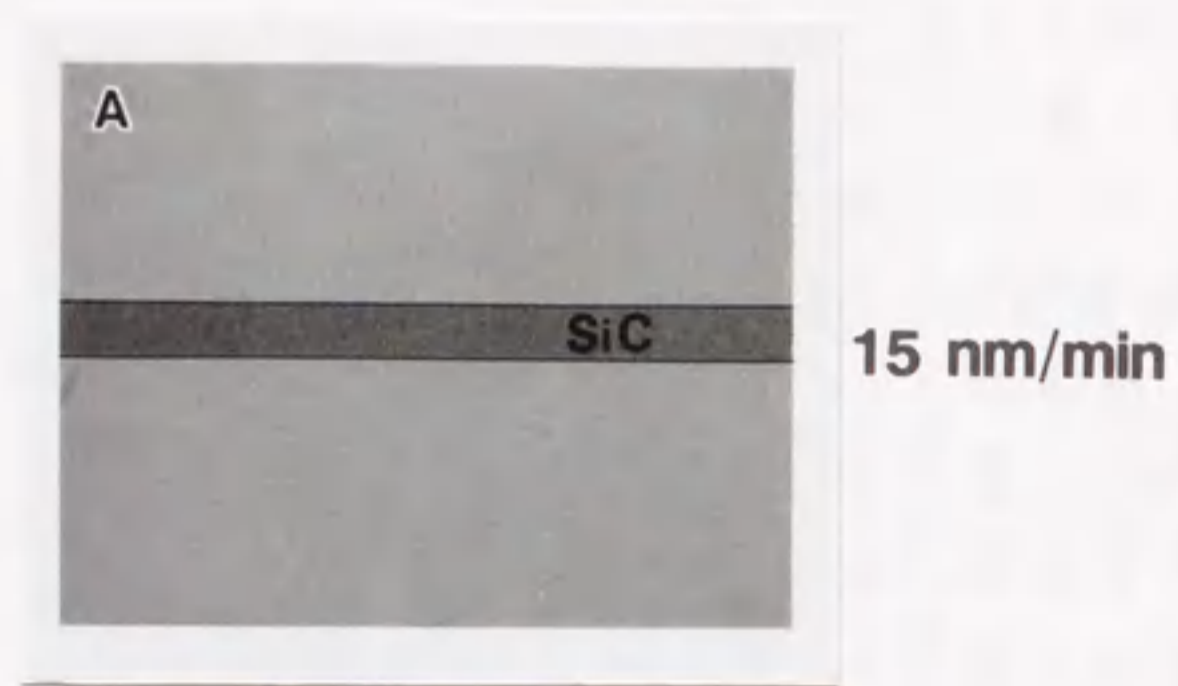
本節では、SiH₂Cl₂/i-C₄H₁₀/H₂/HCl系を用いてSiCの選択成長条件が可能であることを示す。

Siの選択エピタキシャル成長用の基板を用いて、SiCの選択成長を試みた。実験装置は、前述の装置を使用した。選択成長に使用した選択成長用基板は、次の様に作成した。Si(111)基板表面に、熱酸化膜を100nm成長させた。その後、ドライエッチングにより開口部を開け、基板Siを一部露出させた。作製した選択成長用基板を、アンモニア系RCA洗浄した後、装置にセットした。その後、1000℃、10分間、H₂雰囲気中で加熱し基板表面の自然酸化膜を除去した。その後、成長を行なった。また、成長に先立つ炭化は、行なわなかった。成長条件を表5-9に示した。

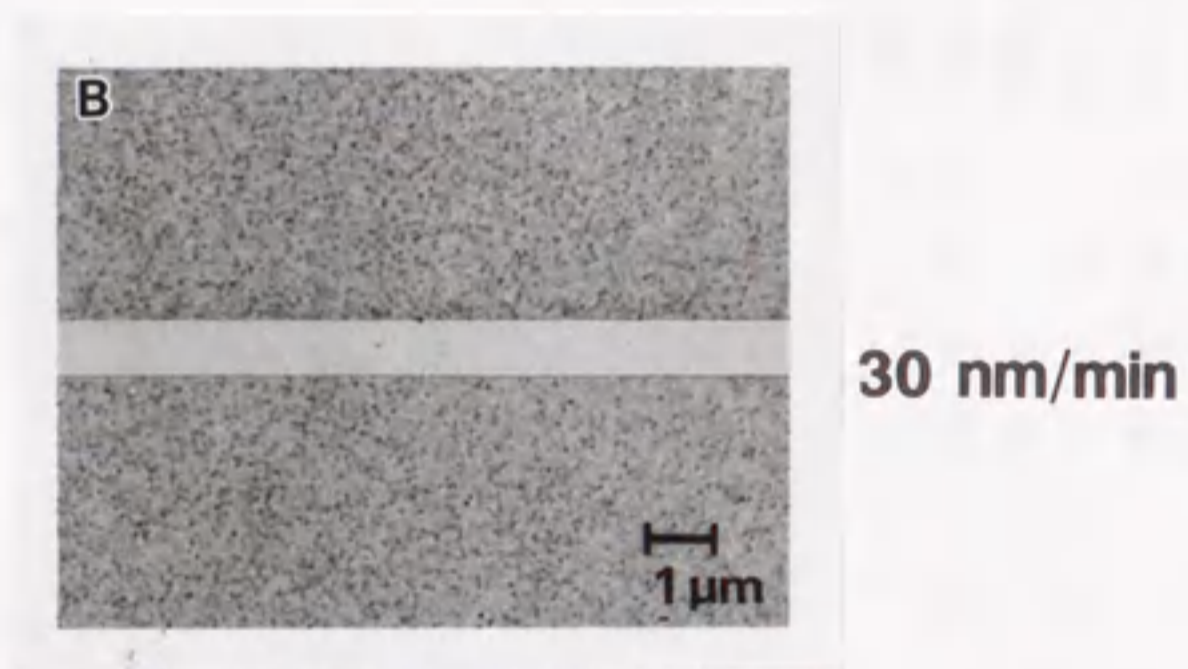
表5-9

SiC選択成長条件

H ₂ 流量	:	6 l/min
SiH ₂ Cl ₂ 流量	:	6 cc/min
i-C ₄ H ₁₀ 流量	:	0~120 cc/min
HCl流量	:	0~90 cc/min
成長温度	:	900~1000℃
成長圧力	:	25 torr
成長時間	:	30 min



Selective



Non Selective

Growth Temperature 900 °C

図5-15 基板表面の光学顕微鏡写真。(A):成長速度15nm/min、選択性あり。(B):成長速度30nm/min、選択性なし。

$i-C_4H_{10}$ 流量を10cc/minに固定しHCl流量を変化させて、選択成長を試みた。成長温度は、900°Cとした。HCl流量が0cc/minの場合には、選択性は得られなかった。しかし、HCl流量を増大させると次第に酸化膜上に形成されるSiCの核密度が減少し、90cc/min以上の流量では完全な選択性が得られた(図5-15(A))。また、酸化膜のかわりに窒化膜を用いた場合も選択性が得られた。

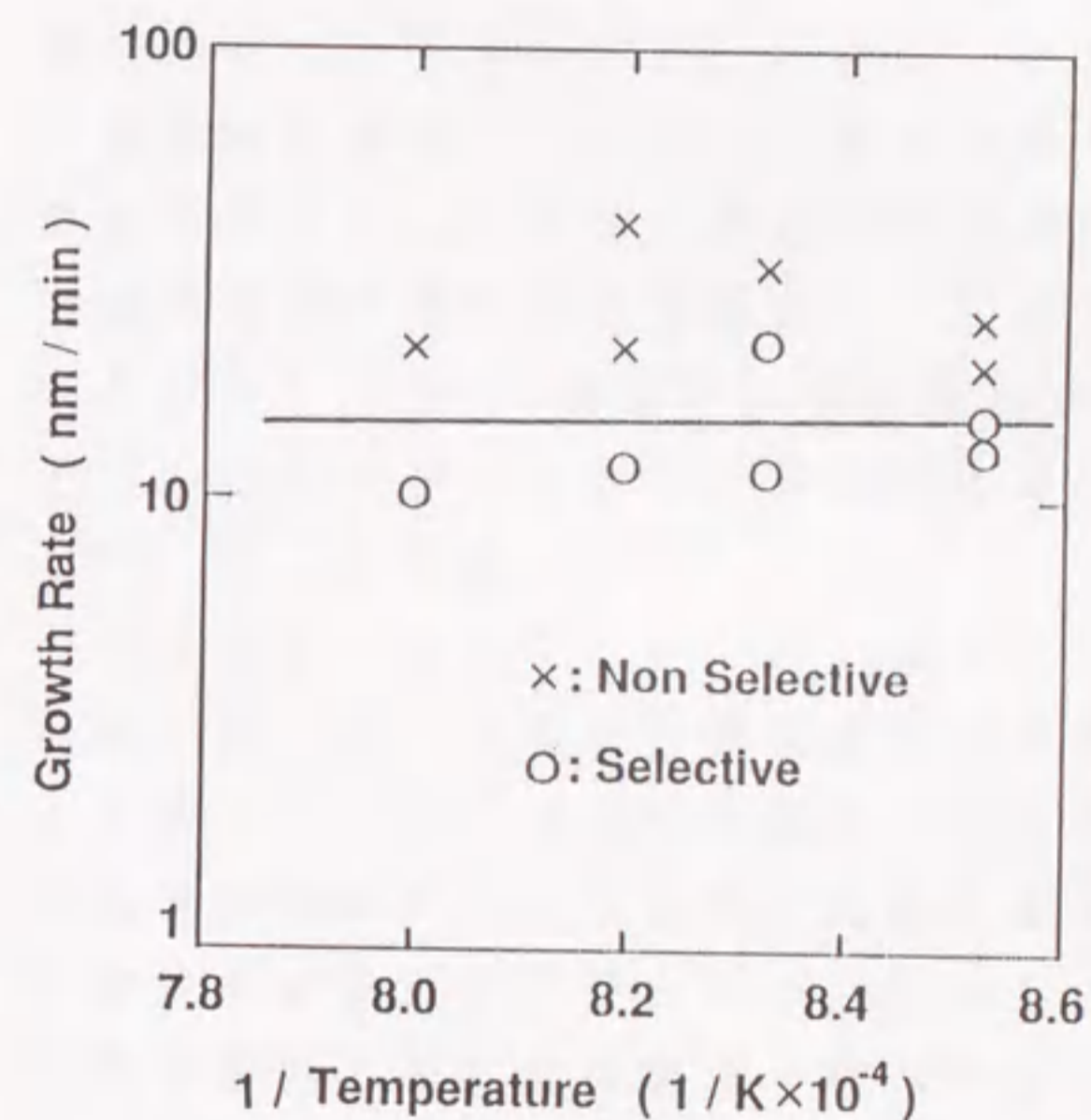


図5-16 各成長温度における成長速度と選択性の関係。

選択成長においては、成長速度が重要な問題となる。すなわち、成長速度が速くなると、酸化膜上のSi原子がHClにより除去される前に炭化反応が起こり、SiCが酸化膜上に堆積し選択性が失われることが考えられる。このことを明らかにするために、各成長温度における成長速度と選択性の関係を求めた。HClならびに SiH_2Cl_2 流量は、それぞれ90cc/minと6cc/minに固定した。成長速度は、 $i-C_4H_{10}$ 流量を変えて変化させた。得られた結果を図5-16に示した。図中において、○は選択性が得られた場合、×は選択性が得られなかった場合を示す。どの成長温度においても、成長速度

が速くなると選択性が得られなくなる(図5-15(B)参照)。これは、先に述べたエッチング速度よりも炭化速度が上回ったためと考えられる。また、成長温度を変化させても、選択性が得られる成長速度はほぼ同じである結果が得られた。これは、次の様な原因によると思われる。成長温度が高温になると、炭化反応速度が急速に速くなり、選択性が得られなくな

る方向に作用する。一方、高温になるとHClによるエッチング速度が速くなり、選択性が得られる方向に作用する。選択性における二つの異なる温度特性をもつ反応の競合により、先に示した選択性に対する成長温度特性が得られたと考えられる。

以上述べたように、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / i\text{-C}_4\text{H}_{10} / \text{H}_2 / \text{HCl}$ ガス系を用いた選択成長技術を用いて、 900°C の低温で、 $20\text{nm}/\text{min}$ の成長速度で、選択的に、良質なSiCを成長させることができた。

5.7 まとめ

本章では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_3\text{H}_8 / \text{H}_2 / \text{HCl}$ ガス系を用いたSiCの低温成長における律速段階を明らかにした。その結果をもとに、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / i\text{-C}_4\text{H}_{10} / \text{H}_2 / \text{HCl}$ ガス系を提案し、低温選択成長に関して研究を行った。

実験結果から、低温で成長を阻害しているのはC原料である C_3H_8 の分解であることが分かった。さらに、非経験的分子軌道法を用いた計算により吸着過程を検討した結果、成長に寄与する分子 CH_2 の表面への吸着に際する大きなエネルギー障壁の存在が示唆された。以上の結果から、低温で成長速度を促進するために、1) より分解が容易な原料ガスを使用すること、2) CH_2 と異なる反応活性種が生成される原料ガスを使用すること、の必要性が示された。それら要求を満たすガスとして、本研究では $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を提案した。

C原料ガスとして $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を用いた成長を行ない、以下の利点を明らかにした。1) 低温で実用的な高速成長が可能となった。これは、 C_3H_8 と比較して $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ が低温で分解するためである。2) 膜中のSi析出量が大幅に減少した。これは、成長に寄与する反応活性種が容易に基板表面に吸着できたためと思われる。しかし、得られた結晶は多結晶であり、今後素子特性と結晶性の関係を明らかにし、さらに結晶性の改善を計る必要がある。これらはSiCの成長機構にも大きく関与し、今後の重要な検討課題の一つである。

さらに、3) $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / i\text{-C}_4\text{H}_{10} / \text{H}_2 / \text{HCl}$ ガス系を用いることにより、酸化膜ならびに窒化膜をマスクとした選択成長が可能であることが明らかとなった。ただし、成長温度が変化しても、選択性が得られる最大の成長速度はほぼ同じであることが示された。

以上のように、SiHBT実現のために要求されている課題の一つである低温選択成長を、本研究により解決することができた。

第5章の参考文献

- [1] 北島他、私信（未発表）
- [2] JANAF Thermodynamical Tables, 2nd ed., Ed.D.R.Stull (Natl.Bur. Std(US), Washington DC, 1971)
- [3] Y.Ohshita, A.Ishitani, and T.Takada, Phys.Rev.B., 41 (1990) 12720.
- [4] A.Ishitani, T.Takada, and Y.Ohshita, J.Appl.Phys., 63 (1988) 390.
- [5] 米澤、永田、加藤、今村、諸熊、"量子化学入門" 化学同人 (1983) p.271.
- [6] H.F.Schaefer II.Ed., Methods in Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Vol.3(Plenum, New York, 1977)
- [7] M.Dupuis, D.Spangler and J.J.Wendoloski, NRCC Software Catalog: GQ01 "GAMESS".
- [8] 米澤、永田、加藤、今村、諸熊、"量子化学入門" 化学同人 (1983) p.376.
- [9] W.A.Harrison, "固体の電子構造と物性" 現代工学社 (1983) p.187.
- [10] D.Feller, L.E.McMurchie, W.T.Borden, and E.R.Davidson, J.Chem. Phys., 77 (1982) 6134.
- [11] Handbook of Chemistry and Physics, 5th ed., ED. R.C.Weat (CRC, Boca Raton, FL, 1977).
- [12] R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 23 (1955) 1841.

第6章 結論

6.1 本研究の要約

本研究は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系によるSiエピタキシャル成長ならびに、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}$ 原料ガス/ H_2 ガス系によるSiC成長をプロセス技術として実用化し、将来のSi高速バイポーラトランジスタの一つの候補であるワイドギャップエミッタ Siヘテロ接合トランジスタに応用することを目的として行なった。素子実現のため、1) SiCおよびSiの成長温度を低下させること、2) SiCの選択成長を実現すること、が必要である。これら課題を解決するために、実験ならびに非経験的分子軌道法を用いた計算を行なった。以下に各章で得られた結果を要約する。

第2章「Siエピタキシャル成長における吸着過程」では、反応活性種 SiCl_2 (1A_1)のSi表面の吸着サイトであるホローブリッジサイトへの吸着過程を、非経験的分子軌道法を用いた計算により検討し、以下の結果を得た。

- ・ホローブリッジサイトの基底電子状態は、閉殻一重項と開殻三重項状態が縮退している。
- ・吸着種の基底電子状態は、閉殻一重項状態であることから、ホローブリッジサイトの電子状態が開殻三重項である場合には、スピン状態の違いにより安定な吸着が出来ない。
- ・ホローブリッジサイトの電子状態が開殻一重項である場合には、どちらも同じ電子状態を有しているため安定に吸着する。
- ・吸着に際しエネルギー障壁が存在し、安定に吸着するには障壁を越えるに十分な熱エネルギーを吸着種がもっている必要がある。
- ・吸着過程が低温成長の律速段階ではない。

従来、化学気相成長法により膜を形成している際の、反応活性種と表面との相互作用を実験的に明らかにすることはほとんど不可能であり、議論が進まなかった。これに対して、従来現象を理解することが困難であった

分野を非経験的分子軌道法による計算により解明することが出来る可能性を示すことが出来た。

第3章「Siエピタキシャル成長における表面反応過程」では、吸着した SiCl_2 からClが離脱して行く過程を、実験ならびに非経験的分子軌道法を用いた計算により検討を行なった。実験結果から、表面反応とは、表面に安定に吸着した SiCl_2 とキャリアガスである気相中の H_2 との反応であることが示された。クラスタモデルを採用した非経験的分子軌道法による計算を行ない、表面反応経路を明らかにすることを試みた。その結果、次のことが明らかになった。

- ・吸着した SiCl_2 に気相中の H_2 が近づいてくると、 H_2 とClの電子間の反発により、急速に系全体のエネルギーが増大して行く。
- ・表面で反応を起こすに十分な熱エネルギーをもっていない H_2 は、再び気相中に跳ね返される。
- ・十分な熱エネルギーをもった H_2 が、近づいてくるとClとSiのボンドが次第に延び、それに伴って H_2 の分解がはじまる。最終的にHClが形成され、Clが表面から離脱する。
- ・ H_2 が有する並進エネルギーの大きさが、表面反応に重要である。
- ・表面反応が低温で成長を律速している。

従来の熱力学的解析では、表面に吸着した SiCl_2 と気相の H_2 の反応を巨視的にしか説明できなかった。これに対して、非経験的分子軌道法を用いた計算により、反応経路の明確化が可能となり、その結果、表面反応を原子・分子のレベルで理解できた。

第4章「SiC低温成長におけるHCl添加効果」では、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ ガス系を用いてSiCを従来より低温の 1000°C で成長を行なうことにより、低温成長の以下の問題点を明らかにした。

- ・表面モフォロジーが低下する。
- ・成長した膜中にSiが過剰に含まれる。

それら問題を解決することを目的として、成長中に原料ガスにHClを添加し、以下の結果が得られた。

- ・表面が平坦になる。
- ・SiC膜中に析出するSi量が減少する。
- ・HClの流量が多くなるにしたがい、酸化膜上に堆積するSiCの核形成密度が減少し、最終的にSi基板表面が露出した部分にのみSiCが成長し、酸化膜上には全く成長しない選択成長を実現できる。

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いることにより、低温で成長したSiC膜質の改善に成功した。さらに、初めてSiCの選択成長に成功した。

第5章「SiC低温選択成長」では、SiC低温高速成長の可能性を検討した。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いたSiCの成長においては、成長温度が低下するに従って急速に成長速度が遅くなる問題がある。そこで、実験ならびに非経験的分子軌道法による計算を行ない、成長律速過程を検討し以下の点を明らかとした。

- ・成長を律速しているのは、Cの原料ガスである C_3H_8 の気相中での分解である。
- ・ C_3H_8 が分解して出来た反応活性種が、SiC表面に安定に吸着するには、大きな熱エネルギーを必要である。

原料の分解が困難であり、かつ分解して生成した分子 CH_2 が表面に容易に吸着できないため、成長温度が低くなると急速に成長速度が遅くなったと考えられる。また、 CH_2 が吸着しにくいいため、SiC膜中にSiが過剰に存在したと思われる。

上記問題点の解決を目的とし、低温で分解が容易であり、 C_3H_8 とは異なる反応活性種を生成する可能性がある $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ をC原料ガスとした $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いて成長を行ない以下の利点を明らかとした。

- ・ C_3H_8 を用いた場合よりも高速で成長できる。
- ・選択成長が可能である。

・成長速度が速いと選択性が劣化し、選択性が得られる最大の成長速度は、成長温度にほとんど依存しない。

以上、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ ガス系によるSiエピタキシャル成長における低温律速過程を原子・分子のレベルで明らかにできた。さらに、SiCの成長機構の検討結果に基づいた $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いて、SiCを用いたワイドギャップエミッタHBTを実現するための必要条件であるSiCの低温選択成長を実現することができた。

6. 2 今後の課題

従来、デバイス寸法の微細化と素子構造の最適化による寄生容量の低減により、超高速Siバイポーラトランジスタの高性能化が進められてきた。デバイスの微細化は、主にリソグラフィをはじめとする微細加工技術の進歩により支えられてきたが、最小加工寸法の低減率には限界がある。さらに、高速化には浅い接合を形成する必要があるが、従来のイオン注入法では近い将来対応できなくなる。

近年、リソグラフィ技術やイオン注入技術の限界を越えて素子を形成することを目的とし、自己整合技術を用いたトランジスタの開発が進められ、poly silicon self-align(PSA)[1]、super self-aligned process technology(SSAT)[2-4]、sidewall base contact structure(SICOS)[5,6]などの方法が提案されている。また、Siエピタキシャル成長技術を用いて、自己整合的に素子を形成する試みがなされている[7]。さらに、将来の超高速のバイポーラトランジスタとして、Siと他の半導体材料のヘテロ接合を利用したHBTの研究が進められている。

本研究で取り扱った化学気相成長法によるSiおよびSiCの低温選択成長技術は、Siベース層およびSiCエミッタ層を自己整合的に形成できることからワイドギャップSiHBT実現に必要な不可欠な技術である。

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系による選択エピタキシャル成長においては、成長温度が高い問題がある。本研究により低温での成長律速過程が原子・分子レベルから明らかとなったが、今後研究結果をもとに新しい低温選択成長技術の開発が必要となる。

SiCに関しては、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系を用いることにより、900℃で選択成長が実現できた。しかし、将来のデバイスを考える場合、800℃以下のさらに低温での選択成長が要求される。また、本研究で得られたSiC結晶は、すべて多結晶であった。これは、炭化温度が低い、あるいは炭化を行なわなかった、などの理由により、SiとSiCの格子不整合を緩和できなかったことによると考えられる。さらに、格子不整合に起因して、試作したSiC/Siヘテロ接合ダイオードの電圧・電流特

性から得られたn値は1.3~2.0であり、電気的特性が良好でない。今後、界面の電気的特性の改善を図る必要がある。しかし、十分な炭化を行ないSi上に良好なSiC結晶を成長させた場合には、SiとSiCの界面にミスフィット転移が発生し界面の電気的特性が劣化することから[8]、Si上にSiC単結晶を成長させることが必ずしも特性向上の最良方法ではない。これに対し、近年、多結晶Siをエミッタ材料として用いたバイポーラトランジスタの検討も行なわれ、多結晶SiCでも良好な素子特性が得られる可能性がある。今後、結晶性と、界面の電気的特性の関係を明らかにし、電気的特性を改善して行くことは必要不可欠な課題である。

以上、まだ多くの課題を残してはいるものの、SiならびにSiC自体は、将来のSiデバイスの発展を考えた場合、必要不可欠な材料であり、今後さらに研究が発展するものと思われる。

第6章の参考文献

- [1] I. Ishida, K. Aomura, and T. Nakamura, IEDM'79 Dig. Tech. Papers, (1979), p. 336.
- [2] T. Sakai, Y. Kobayashi, H. Yamauchi, M. Sato, and T. Makino, T., Proc., of 12th Conf. on Solid-State Device, (1980), p. 67.
- [3] T. Sakai, Y. Yamamoto, Y. Kobayashi, K. Kawarada, Y. Inabe, T. Hayashi, and H. Miyanaga, IEEE Trans. on SSC, SC-16, no. 5 (1981) 424.
- [4] T. Sakai, S. Konaka, Y. Kobayashi, M. Suzuki, and Y. Kawai, Electronics Lett. 14th, 19(8) (1983) 283.
- [5] T. Nakamura, K. Nakazato, T. Miyazaki, M. Ogirima, T. Okabe, and M. Nagata, IEDM Tech. Dig. (1982), p. 684.
- [6] T. Nakamura, K. Nakazato, T. Miyazaki, T. Okabe, and M. Nagata, ISSCC'84 Dig. Tech. Papers, (1984), p. 152.
- [7] N. Ohuchi, A. Kayanuma, K. Asano, H. Hayashi, and M. Noda, IEDM'83 Dig. Tech. Papers, (1983), p. 55.
- [8] K. Shibahara, 京都大学学位論文(1987), p. 103.

謝 辞

本論文の作成にあたり終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学教授工学博士赤崎勇先生に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり数々の有益な御教示を頂きました名古屋大学教授工学博士水谷照吉先生、並びに名古屋大学教授工学博士澤木宣彦先生に深甚なる謝意を表します。

本論文の研究は、著者が所属した日本電気株式会社基礎研究所およびマイクロエレクトロニクス研究所においておこなったものです。本研究の機会を与えて頂きました植之原道行前副社長、前田光治副社長、加藤康男常務取締役支配人、斎藤富士郎研究開発グループ支配人、篠田大三郎 NEC Research Institute, Inc. E V P、渡辺久恒基礎研究所長、太田道宏マイクロエレクトロニクス研究所長に深く感謝いたします。

本論文をまとめる機会を与えて頂きました小川正毅マイクロエレクトロニクス研究所長代理、中前正彦超高集積回路研究部長代理に深く感謝いたします。

本研究の様々な段階で、記帳な御教示と有益なご議論を頂きました下記の方々に深く感謝いたします。本研究全般に渡って御指導いただきました石谷明彦博士に感謝いたします。非経験的分子軌道法に関する御指導ならびに計算結果に対する議論に関して高田俊和博士に感謝いたします。TEMの観察に関して、石田宏一博士、酒井朗氏に感謝いたします。計算機使用およびコンピュータグラフィックスに関して協力頂きました、佐久間俊広氏、半田享氏、青柳静枝氏に感謝いたします。

本論文作製にあたり、種々の援助を頂きました名古屋大学助手工学博士天野浩先生に感謝いたします。

また、共に研究する機会に恵まれ著者を啓発された相崎尚昭氏、辰巳徹氏、北島洋氏、平山博之博士、小椋厚志博士、寺島浩一博士、森一男氏、藤本裕希氏に深く感謝いたします。

本研究に関する論文リスト

【1】原著論文

1. "Low temperature and selective growth of β -SiC on silicon", Y. Ohshita and A. Ishitani, J. Appl. Phys., 66(9) (1989) 4535.
2. "Low temperature selective growth of β -SiC using $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ gas system", Y. Ohshita, Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 162 (1988) 433.
3. "Low temperature and selective growth of β -SiC by using $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{HCl}/\text{H}_2$ gas system", Y. Ohshita, Appl. Phys. Lett., 57(6) (1990) 605.
4. "Theoretical studies of CH_2 adsorption process in β -SiC vapor phase epitaxial growth", Y. Ohshita, J. Cryst. Growth, in press.
5. "Theoretical studies of Si vapor phase epitaxial growth by ab initio molecular orbital calculations", Y. Ohshita, A. Ishitani, and T. Takada, Physical Rev. B 41 (1990) 12720.
6. "Surface reaction mechanism of SiCl_2 with carrier gas H_2 in the silicon vapor phase epitaxial growth", Y. Ohshita, A. Ishitani, and T. Takada, J. Cryst. Growth, in press.
7. "THEORETICAL STUDIES OF SILICON GROWTH MECHANISM BY AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS", Y. Ohshita, T. Takada, and A. Ishitani, CAMSE'90, proc., in press

【2】国際会議

"Theoretical Study of SiCl_2 Adsorption on a Si(100) surface",
Y. Ohshita, T. Takada, A. Ishitani, March 1988 Meeting of the
American Physical Society.

"Low Temperature Selective Growth of β -SiC Using $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{HCl}$
Gas System", Y. Ohshita, 1989 MRS FALL MEETING.

"THEORETICAL STUDIES OF SILICON CRYSTAL GROWTH MECHANISM BY AB
INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS", Y. Ohshita, T. Takada, and
A. Ishitani, 1990 International Conference & Exhibition on
Computer Applications to Materials Science and Engineering
(CAMSE'90).

【3】その他学会

第47回応用物理学会(61/9) 大下祥雄、高田俊和、石谷明彦、谷垣勝巳
「シリコン気相エピタキシャル成長に関する理論的考察Ⅰ」

第48回応用物理学会(62/10) 大下祥雄、石谷明彦、高田俊和
「シリコン気相エピタキシャル成長に関する理論的考察Ⅲ」

第49回応用物理学会(63/9) 大下祥雄、石谷明彦、高田俊和
「シリコン気相エピタキシャル成長に関する理論的考察Ⅳ」

第36回応用物理学会(1/4) 大下祥雄、石谷明彦
「 β -SiC/Siヘテロ成長Ⅰ…選択成長」

第50回応用物理学会(1/9) 大下祥雄
「 β -SiC/Siヘテロ成長Ⅱ…反応活性種の実験的ならびに理論的検討」

51回応用物理学会(2/9) 大下祥雄
「 β -SiC/Siヘテロ成長Ⅲ… $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を用いた選択成長」

第19回結晶成長国内会議(62/7) 大下祥雄、石谷明彦、高田俊和
「シリコンのエピタキシャル成長における吸着過程」

第20回結晶成長国内会議(63/8) 大下祥雄、石谷明彦、高田俊和
「シリコンのエピタキシャル成長における表面反応の理論的考察」

「組織の超微細化と界面制御」部会シンポジウム(64/1) 大下祥雄、高田俊和、石谷明彦

「分子軌道法を用いたシリコン気相成長に関する理論的考察」

ワイドギャップ電子材料調査専門委員会(1/10) 大下祥雄

「Si基板上的SiC気相成長」

材料連合フォーラム、第8回非平衡プロセス機能発現研究会(90/5/14)大下祥雄

「シリコンエピタキシャル成長の理論的研究」

電気学会連合研究会(90/9)「ワイドギャップ半導体SiC、BN、GaNの電氣的性質」 大下祥雄

「 β -SiC/Si選択ヘテロエピタキシ」

