

報告番号 ※ 乙 第 5053号

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 超高真空下における半導体界面構造の  
形成と薄膜成長に対する顕微鏡的評価

氏 名 酒 井 朗

## 論 文 内 容 の 要 旨

半導体産業の中核をなす Si 電子デバイスの作製プロセスは、様々な材料系から構成される界面構造の形成と薄膜成長の連続である。電子デバイスの高性能化、高集積化の動きの中では、より微細な膜構造を高い信頼性と精度で形成できる薄膜成長技術が必要とされ、そのプロセスで要求される制御スケールは原子レベルにまで達しようとしている。超高真空下において原子レベルでの膜構造の制御が可能な Si 分子線成長法は、次世代高集積化電子デバイスの作製プロセスに見合う薄膜成長技術として有望視され、様々な分野に渡る応用が始まっている。

一方、薄膜成長を科学的見地からとらえ、結晶成長にかかわる物理学的現象の観察を基に、成長の素過程が、形成される薄膜構造に与える影響を十分に理解し、その成長機構を解明することの重要性は古くから継続して認識されてきた。将来の半導体産業界において要求される、より高い制御性および信頼性を持つ薄膜成長プロセスは、成長機構に対する深い理解に根ざした結晶成長物理学との融合をもってして、はじめて実現されるものと考えられる。

本研究は、超高真空下における Si 基板上的界面の形成および薄膜の成長機構を調べることを目的とし、主に透過電子顕微鏡法(TEM)を用いて、薄膜成長過程における成長条件の変化に対応した表面界面の微視的構造変化や、膜内部の格子欠陥等の構造変化を観察することによって、成長に伴う表面および界面での反応機構に関する物理学的知見を獲得するものである。本論文は六つの章から構成される。

第1章「序論」では、本研究の背景および目的を述べ、あわせて本論文の概要を記した。特に、今日の情報化社会の担い手である Si 電子デバイスの特性向上のためには、それを構成する種々の結晶の完全性が重要であることを指摘し、高集積化を軸とした電子デバイス構造の発達の経緯とともに、高精度の薄膜成長プロセスとしての Si 分子線成長法の優位性を示した。一方、電子デバイスの薄膜積層構造やその内部の微細構造に関する

情報をもたらす TEM について述べ、結晶成長技術の発展を裏から支えてきた構造評価の重要性を示した。ここでは、さらなる高集積化電子デバイス構造や高精度薄膜成長技術の進展、およびそれらの基盤となる結晶成長物理学の発展のために、こうした「成長」と「評価」が相補性をもって遂行されるべきことを指摘し、本研究で着目した、最も基本とされる三つの薄膜成長様式に関し、それらの成長機構の解明を目的として三つの課題を設定した。すなわち、第一は、Si 基板上の異種物質の分子線エピタキシャル成長に関し、Si に対する格子不整合性や表面エネルギー値差等の物性の違いが存在する物質系の成長機構の探索であり、第二は、Si 基板上のアモルファス相の固相エピタキシャル成長に関し、結晶相とアモルファス相の界面の局所的な構造の影響下における原子再配列機構の探索であり、そして、第三は、絶縁膜基板上に形成されたアモルファス Si (a-Si) 膜の固相成長に関し、膜表面が極めて清浄である場合の、無秩序な結晶粒形成を伴う a-Si 相の結晶化機構の探索である。

第 2 章「薄膜成長技術と結晶評価技術」では、第一に、本研究で用いた薄膜成長法である Si 分子線成長法に関して、それが超高真空下という大気中の不純物を極限にまで減少させた雰囲気下において、成長にあずかる物質を原子もしくは分子状にして成長させる特徴を持つことを述べた。また、実験で用いた成長装置の構造および機能の詳細、さらには薄膜成長の際の基本的操作である Si 基板の清浄化方法について具体的に述べた。第二に、本研究で主として用いた、サンプルの原子的構造の評価手段である高分解能 (HR) TEM に関して述べた。HRTEM の結像原理を高分解能像シミュレーションであるマルチスライス法を基に説明し、電子線と物質内ポテンシャルとの相互作用、対物レンズの焦点はずれ値や球面収差、および色収差といった電子顕微鏡装置のパラメータによる電子波の位相変化のメカニズム、さらにはシミュレーション像の計算手法について詳しく述べた。特にその中では、実際に Si 結晶を  $\langle 110 \rangle$  方向から観察した際の実験像とシミュレーション像との比較を行い、サンプルの原子的構造を決定するうえで不可欠な、高分解能像の適切な解釈を行なうための指針を与えた。また、ここでは TEM 観察用試料の具体的な作製方法についても述べた。

第 3 章「格子不整合性を持つ異種物質の分子線エピタキシャル成長」では、Si 基板上、物性の異なる物質の歪系エピタキシャル成長の典型的な例として、Si に対し約 4% の格子不整合性を持つ Ge の成長機構に関する研究結果を報告した。これまでに、Si 基板上の Ge は、初期の層状成長の後、三次元的なアイランド構造を形成する Stranski-Krastanov 型の成長様式を持つことが知られている。ここではまず、成長表面形態の変化および歪の緩和に伴う欠陥形成の観点から、Ge のアイランド化の初期過程に着目し、Si(001)基板上に種々の条件で成長させた Ge 膜に対して TEM 観察を行なった。その結果、Ge ファセットアイランドの成長時に、それらが合体し、その部分において、膜中の歪エネルギーを緩和するために V 字型構造を持つ特有な欠陥が形成されることが判明した。また、成長の後期段階においては、成長温度に依存する Ge マクロアイランドの形成機構の変化を確認し、マクロアイランドの形成には均一核形成機構と不均一核形成機構が存在することを確かめた。特に後者においては V 字型欠陥がその後形成される Ge アイランドの優先的な核

形成箇所として機能することが見いだされた。さらに同系において、Ge 成長様式に及ぼす H のサーファクタント効果を調べ、Ge 成長中に H を同時供給すると、Si 基板上に層状の Ge 膜が形成されることが確認された。H を供給した場合は、それが無い場合と比較して、Ge 成長の初期においてより高い数密度を持つ微小なアイランドが観察され、Ge 原子の表面拡散が H によって制限されることが判明した。こうした H の作用によって Ge マクロアイランドの形成が抑制され、付着型の成長が生ずるために層状構造の Ge 膜が形成されると結論した。

第 4 章「界面超構造の固相エピタキシャル成長」では、Si 基板上の a-Si 層の固相エピタキシャル成長機構を調べるため、界面の原子的構造の変化を TEM 観察した結果について述べた。ここでは、まず、成長前の初期的界面構造として、超高真空下で形成された、a-Si 層と Si(111)面の界面に保存された界面  $7 \times 7$  超構造を選択し、実験的に得られた HRTEM 像と、原子構造モデルを基にしたシミュレーション像との比較から界面の原子的構造を決定した。それによれば、界面  $7 \times 7$  超構造は表面の再構成構造である dimer-atom-stacking fault 構造と類似の構造を持つが、adatom の配列の代わりに 2~3 原子層のエピタキシャル層で構成されることが判明した。さらに上部 a-Si 層の固相エピタキシャル成長に伴う超構造の変化を観察し、界面  $7 \times 7$  超構造から  $1 \times 1$  構造への原子再配列は、stacking fault 層内に存在する逆方向積層位置にある原子が順方向積層位置(もしくはその逆)へと変位する、dimer 構造の優先的变化によってもたらされていることを明らかにした。また、こうした界面に添う横方向の構造変化は、それと垂直方向の固相エピタキシャル成長に先だって生ずるため、a-Si 層の固相エピタキシャル成長の成長フロントは常に  $1 \times 1$  構造となることが判明した。

第 5 章「清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長」では、 $\text{SiO}_2$  絶縁膜基板上に形成された a-Si 層の固相成長機構について調べた結果を記述した。通常、このような a-Si 膜は、熱処理によって膜中で無秩序な結晶化が起こり、結果的に多結晶 Si (poly-Si) 膜となる。こうした固相成長を、超高真空下において、清浄表面を持つ a-Si 膜に対して行なうと、それが従来観察されなかった新規の固相成長様式で結晶化することが見いだされた。すなわち、a-Si 層表面で核形成が始まり、それらが表面に突き出る半球状結晶粒へと成長する。結晶粒サイズの熱処理温度および時間依存性を測定し、その成長挙動が、a-Si 層の表面原子のみが結晶粒成長に寄与するモデルによって説明できることを示し、半球状結晶粒の成長機構を明らかにした。その際、結晶化する表面原子のフラックス密度の温度依存性からその活性化エネルギーを計測し、 $2.3\text{eV}$  なる値を得た。また、a-Si 層表面の吸着物質による、蒸着 Si 層の結晶化、非晶質化の制御を試みた。表面に 1 原子層程度吸着させた Sb は Si 分子線蒸着中絶えず表面偏析するため表面 Si 原子の拡散を抑制する効果を持ち、結果的にその上部に蒸着した Si 原子の結晶化が妨げられることを確認した。さらに本章では、上記の半球状結晶粒を持つ poly-Si 膜の次世代高密度 DRAM キャパシタ電極構造への工業的応用を目指し開発した、核づけプロセスについて報告した。本プロセスによれば、低温で、均一な粒径を持つ半球状結晶粒が形成できることを確認した。

第 6 章「結論」では、本研究によって得られた結果を総括し、今後残された課題について検討した。今後特に重点的に遂行すべき研究課題として、格子歪やサーファクタントによって修飾された薄膜表面のエネルギー論的研究、およびそこでの蒸着原子の拡散プロセス等の運動論的現象の解明、a-Si 層表面における原子の拡散プロセスおよび結晶化における核形成機構の解明等をあげた。さらに、本来動的な現象である薄膜成長を動的に観察する手段として、現在開発を進めている、分子線成長装置と一体となった超高真空走査電子顕微鏡に関して、その構造と機能、および得られた初期的な実験結果を紹介した。