

外 95-57

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

超高真空気相成長技術(UHV-CVD)
による SiGe 成長の研究

申請者

辰巳 徹
TORU TATSUMI

1996年 3月

高度情報化社会の要求に対応するため高速コンピュータや高度通信システムの開発が急速に進む中で、シリコン半導体素子の高速化や高集積化が急務の課題となっている。このため、高速ロジックや高集積メモリー技術の開発が活発に行われており、今世紀中にシリコン LSI の設計ルールは $0.1\mu\text{m}$ になることが予想されている。この様な、高性能、高集積化素子を実現するには従来の製造技術の延長に加えて、さらに進んだ不純物、膜厚制御技術が必要であり、また化合物半導体の分野で盛んになされている様な、バンドギャップの制御も必要となってきている。中でも、SiGe をベース層に用いたヘテロバイポーラトランジスタ(HBT)は、Si の物性によって制限される所まで進化した Si バイポーラトランジスタの壁を破るものとして、次世代の高速ロジック LSI にとって重要な技術となっている。このような SiGe 層をエピタキシャル成長するためには、従来のシリコン薄膜エピタキシャル成長技術に比べ、成長温度の低温化、原子層レベルでの膜厚制御、ドーピング制御が要求される。シリコンの分子線成長技術(Si-MBE)は、このような技術的課題を克服する技術として研究開発が進められてきた。

シリコン分子線成長技術の研究は、1960 年代に始まり、固体ソース MBE によって基礎的な研究が進んだ。これは超高真空中に排気されたステンレス製のチャンバー内でシリコン基板を加熱清浄化し、電子銃式シリコンソースによって形成されたシリコン分子線を照射して低温でエピタキシャル成長を行う技術である。この技術を SiGeHBT のベース層に応用するためには、低温での表面清浄化方法、制御性の良いドーピング方法の開発が望まれていた。さらに、固体ソース MBE は SiO_2 や Si_3N_4 などの絶縁膜上にもポリシリコンが堆積し、Si パターン内のみ成長させる選択成長ができない等、最先端セルフアライン LSI デバイスプロセスに応用するのは難しいという問題があった。そこで、ULSI への応用を考えた新たな低温選択成長技術の開発が望まれていた。

本論文では、上述の観点から、既製の固体ソース MBE 技術をもちいた SiGe ヘテロバイポーラトランジスタの実証、実用的で良質な Si 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の低温成長とそのデバイス応用を目指した、固体ソース MBE 技術に基礎を置く、新しい低温選択成長技術であるガスを用いた超高真空気相成長技術(UHV-CVD)の研究、及びそれらのデバイスへの応用について述べる。UHV-CVD では、従来の CVD による Si エピタキシャル成長技術で用いられてきたクロライド系ガス(SiH_2Cl_2 等)に変わって、より低温で分解する SiH_4 や Si_2H_6 といったハイドライド系ガスを用い、また成長時、酸素の Si 中への取り込みを防ぐために、リークタイトな構造を備え、雰囲気を超高真空中にして、成長中の酸素、水の分圧を十分に下げることによって低温成長を可能にした。さらに、装置の内壁を水冷にしてラジカルの発生を抑えて選択成長を可能にした。本論文では、シリコンのデバイスプロセスに從來無かった、超高真空、清浄表面、分子線等の環境を導入し、極限まで進んだかに見えるシリコンのデバイスプロセスの限界を、コストと機能両面で越えることができることを示す。

本論文は 3 章から構成されており以下にその概要を述べる。

第 1 章では、Si の低温成長方法の必要性、特に SiGe のエピタキシャル膜の必要性

と従来技術の現状を述べ、実用化の観点からその問題点を概括する。また、本研究の目的、本論文の構成と概要を述べる。

第 2 章では、固体ソース MBE を用いた SiGe ヘテロバイポーラトランジスタ試作の結果を示す。第 1 節では固体ソース MBE の原理について述べる。第 2 節では固体ソース MBE の装置について説明する。第 3 節では固体ソース MBE の成長メカニズムについて述べる。はじめに、 $\text{Si}(100)2\times 1$ 清浄表面上に Si をエピタキシャル成長したときの RHEED パターンの観察結果を説明する。 $\text{Si}(100)2\times 1$ 清浄表面は、ダイマール列の方向が直行する 2 つのドメインから形成され、RHEED パターンはこれら 2 つのドメインからの回折像が重なったものとなる。成長中 RHEED パターンの変化を観察すると、一方のドメインからの回折強度が減少することがわかった。この結果より、 $\text{Si}(100)$ 面上での成長がステップフローであり、ダイマール列の方向が異なる 2 つのステップの成長速度が異なるために、成長中ステップが 2 原子層となり 2×1 のシングルドメインとなるという成長モデルを明らかにする。次に、SiGe 混晶成長時における RHEED 強度振動の観察について述べ、これより、 $\text{Si}(100)$ 上の Ge の成長初期過程を明らかにする。第 4 節では固体ソース MBE における表面清浄化とドーピングについての結果を説明する。シリコンの低温エピタキシャル成長では、シリコン表面にシリコン酸化膜が存在するため、表面の清浄化が難しく、エピタキシャル成長膜の結晶性を左右する。この自然酸化膜は高温加熱によって蒸発するが、低温成長である長所が無くなるため、低温でこれを除去する方法が望まれている。本節では自然酸化膜上に 10\AA の Si 予備堆積を行ってから加熱すると $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO} \uparrow$ という反応が促進され、清浄化温度低下が実現できたことを述べる。また、P 型ドーピング方法として、 B_2O_3 、 HBO_2 という B 酸化物を用いることによって、蒸気圧の低い B を K セルよりドーピングできることを示す。同時に照射される酸素は、基板温度を 700°C 以上に上げると Si 中に取り込まれないことが分かった。さらに、N 型ドーピング方法として、シリコン基板にバイアス電位をかけることによって、シリコンイオンのノックオンを誘起し、Sb の偏斥を減少させる方法について述べる。第 5 節では、以上述べた固体ソース MBE を用いて SiGe をベース層に有するヘテロバイポーラトランジスタを試作した結果と通常のバイポーラトランジスタを比較し HBT の優位性を示す。また、固体ソース MBE を用いた場合の問題点とデバイス設計上必要とされる成膜技術について述べる。

第 3 章では、 Si_2H_6 、 GeH_4 を原料ガスに用いた超高真空気相成長技術(UHV-CVD)における結晶成長の研究について述べる。第 1 節では UHV-CVD の原理について述べる。第 2 節では UHV-CVD の装置について説明する。第 3 節では UHV-CVD の成長メカニズムについて述べる。UHV-CVD 成長では、成長中にガスに分解によって生じた水素が表面に多量に存在し、成長メカニズムに大きな影響を与える。本節では水素の影響を中心に述べ、第 2 章に示した固体ソース MBE の成長メカニズムとの比較を行う。まず、UHV-CVD では Si_2H_6 流量が少ないときは原料の供給律速、 Si_2H_6 流量が多いときには、表面水素の脱離によって決まる反応律速となることを明らかにする。

また、 GeH_4 を導入すると、 SiGe 表面上での水素の脱離が促進されるために、反応律速領域において成長速度が著しく増加することを示す。次に、 Si_2H_6 と GeH_4 の分解効率の温度変化を検討し、両者の温度変化が少なく、UHV-CVDにおける SiGe の組成の温度に対するマージンが極めて広いことを示す。さらに、表面上に水素が多量に存在する反応律速領域で GeH_4 をもちいて Si 上に Ge の成長を行うと、固体ソースをもちいたときにはS-K成長となる Ge の成長様式が変わり、 Si 上の Ge のアイランド形成が抑制され、表面は平坦となることを示す。これは、表面に水素が吸着することによって表面原子の拡散が阻害されるためであることを明らかにする。第4節では、ガスソースMBEでは選択成長が可能であること、また選択性には限界があることを示し、選択性が崩れるメカニズムについて考察する。さらに、この限界は塩素を微量添加することによって改善できることを示す。第5節ではUHV-CVDにおけるドーピング方法について検討する。 B_2H_6 をもちいて B のドーピングが可能であること、 PH_3 をもちいて P のドーピングが可能であること、特に SiGe 中では P の偏斥が抑えられることを示す。第6節では、以上述べたUHV-CVDを、 SiGe をベース層に有するヘテロバイポーラトランジスタに応用した結果について述べる。さらに、アモルファスシリコンの固層成長に応用した結果について述べる。表面に自然酸化膜が存在するアモルファスシリコンを加熱して固層成長すると表面は平坦であるが、清浄な表面を有するアモルファスシリコンを真空内でアニールすると、表面に半球状グレインを持ったポリシリコンが形成されることを示す。アモルファスシリコンの清浄表面上原子の表面拡散長は長く、ポリシリコンの核発生は表面で起こり、この核を中心として、表面原子が移動し、半球状ポリシリコンのグレインが形成される。この半球状ポリシリコンをDRAMのスタックキャパシター下部電極に用いることによって、キャパシター表面積の増加が可能であることを説明する。次に、ポリシリコン核発生制御のために Si_2H_6 を照射する核付け法について説明し、核発生のメカニズムを明らかにする。清浄なアモルファスシリコン表面に Si_2H_6 を照射すると、ポリシリコン核が形成されるが、アモルファスシリコン表面原子の移動は吸着した表面水素によって抑えられ、核の成長は起こらない。 Si_2H_6 の照射を止めた瞬間に表面水素濃度が下がり、すべてのポリシリコン核が同時に成長を始めるために、極めて粒径のそろった半球状ポリシリコンが得られる。

第4章は結論であり、本研究で得られた結果をまとめる。