

氏名	吉越章隆
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	総研大甲第188号
学位授与の日付	平成8年3月21日
学位授与の要件	数物科学研究科 構造分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	放射光励起シリコンガスソース分子線エピタキシーに おけるSi(100)表面上のSiH _n の検出と膜形成機構
論文審査委員	主査教授 齋藤修二 教授 宇理須恆雄 教授 宮島清一 助教授 鎌田雅夫 教授 田中健一郎(広島大学)

論文内容の要旨

Synchrotron radiation (SR) induced surface photo-chemical processes have been studied for the past decades, mainly with a view to applying them to semiconductor processes such as etching, chemical vapor deposition (CVD), and molecular beam epitaxy (MBE). The reaction mechanisms, however, have not been sufficiently clarified yet.

SR stimulated Si gas source MBE using Si_2H_6 (SR-GSMBE) can deposit the Si single crystal at substrate temperatures below 400°C where it is impossible by thermal GSMBE. However, it is reported that the crystallinity of the deposited film by SR-GSMBE significantly degrades below 230°C . Silicon hydrides (SiH_n) on the surface or in the deposited films have been thought to make the crystallinity of deposited films worse. However, they have not yet been detected *in situ* during the epitaxial growth.

The aims of this study are to make clear the basic characteristics of SR-GSMBE at the low temperature regions below 400°C and to make clear the deposition mechanisms. To attain this aim, new surface vibrational spectroscopy method, infrared reflection absorption spectroscopy using buried metal layer substrate (BML-IRAS), has been developed and the reaction chamber for SR-GSMBE equipped with IRAS optical systems has been constructed. SiH_n on the Si(100) surface have been *in situ* observed at the first time and the SR irradiation effects for SiH_n on the surface have also been investigated.

1) Development of BML-IRAS method and construction of the reaction chamber.

The deposition mechanisms have been analyzed by measuring the properties of SiH_n on the Si(100) surface, especially the decomposition and the desorption of SiH_n induced by SR irradiation. BML-IRAS has been adopted to monitor SiH_n *in situ* on the Si(100) surface during the epitaxial growth with high sensitivity and nondestructively. Up to now, IRAS has been used only for metal surfaces, since the spectral shape is significantly distorted depending on the refractive index of adsorbates and the incident angle of the IR beam on the semiconductor surfaces. Buried metal layer (BML) substrate, which has a metal layer buried under a semiconductor or insulator thin film shows the characteristics of surface materials for the chemical reactions and

those of the buried metal for the electromagnetic properties of the IR beam. Thus, the adsorbates on the semiconductor or insulator substrates can be detected with high sensitivity by BML-IRAS. To observe SiH_n on Si(100) surfaces during SR-GSMBE, the BML-IRAS method has been developed and the reaction chamber equipped with IRAS optical systems has been constructed. At first, the sensitivity and the linearity of the BML-IRAS method have been evaluated by using Langmuir-Blodgett (LB) films of barium stearate deposited on BML substrates with SiO₂/Al/Si(100) structure, and then SiH_n species of a-Si on the SiO₂ substrate during SR induced chemical vapor deposition using Si₂H₆ gas (SR-CVD) have been monitored *in situ* to confirm the usefulness of BML-IRAS. It has been assured that the BML-IRAS method has sufficiently high sensitivity to observe one monolayer or less of the LB films deposited on SiO₂ surface without spectral distortion. SiH_n adsorbed on SiO₂ surface during the deposition of a-Si by SR-CVD have been observed *in situ* for the first time by BML-IRAS. The decomposition rate of SiH_n on the SiO₂ surface by the SR irradiation have also been measured.

2) The deposition mechanisms of SR-GSMBE

SiH_n on the Si(100) surface during SR-GSMBE have been observed by IRAS using BML substrate with the CoSi₂ buried metal layer made by Co⁺ ion implantations following the thermal Si₂H₆ GSMBE. Then, the following results have been obtained.

① SiH_n with submonolayer thickness adsorbed on the Si(100) surface during SR-GSMBC have been observed *in situ* for the first time (Fig. 1). Only SiH stretching vibrational peak has been observed at around 400°C where the 2X1 reflection high energy electron diffraction (RHEED) pattern is observed. With decreasing substrate temperatures, RHEED pattern for the deposited films has been observed to change from 2X1 to 1X1, and then SiH₂ and SiH₃ stretching vibrational peaks appear and increase in their intensity. This is mainly due to the decrease of the decomposition rate of SiH₃ and SiH₂ on the Si(100) surface with decreasing substrate temperatures.

② SiH₃ and SiH₂ on the Si(100) surface are found to be decomposed to SiH by the SR irradiation. SiH, however, is not decomposed by SR irradiation. The decomposition reaction cross sections are evaluated to be $5.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (SiH₂)

and $1.7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (SiH_3) for the total irradiating photon flux, and $5.7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (SiH_2) and $1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (SiH_3) if it is assumed that the decomposition mainly induced by Si $L_{2,3}$ core electron excitations.

③ The important processes in SR-GSMBE are i) the chemisorption accompanied by hydrogen desorption of the Si_2H_6 decomposed species generated by SR irradiation in the gas-phase, and ii) the photo-stimulated desorption of the surface hydrogen by SR irradiation.

The remove of the hydrogen by the chemisorption of the gas phase SiH_x generated by SR irradiation is especially important for the single crystal growth at low temperatures ($<400^\circ\text{C}$), since the hydrogen atoms on the surface prevent the Si adatoms surface migration which is important process in the epitaxial growth.

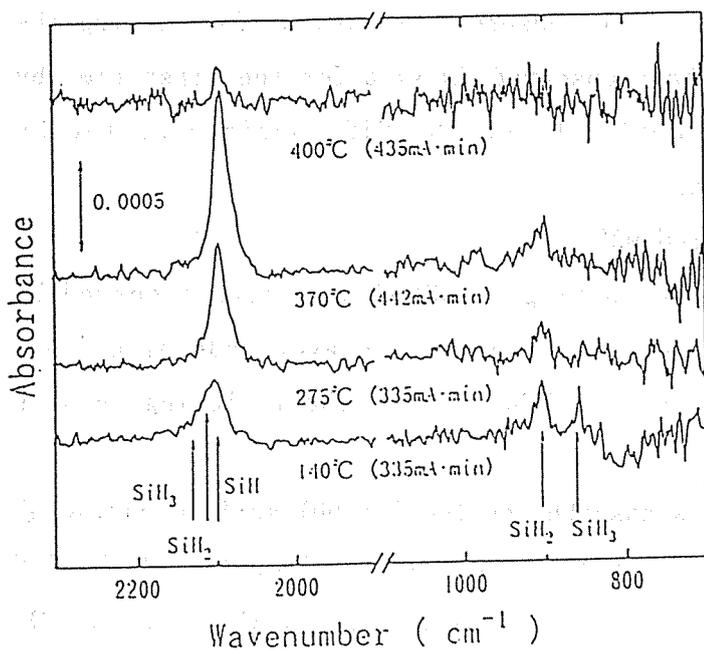


Fig.1. IRAS spectra of films deposited on the Si(100) BML substrate at various substrate temperatures by SR-GSIMBE at 1.0×10^{-3} Torr Si_2H_6 gas pressure. Values in parentheses are the SR dose. Peak positions are indicated by arrows.

審査結果の要旨

本申請論文は、放射光励起シリコンガスソース分子線エピタキシ法 (MBE) の際にシリコン単結晶基板に生成する SiH_n (SiH , SiH_2 , SiH_3) 吸着種を直接その場で観察する方法を開拓し、放射光を照射した場合のそれら吸着種の挙動を明らかにしたものである。

第一章では、放射光励起シリコンガスソースのMBEに関するこれまでの研究およびその背景を紹介し本研究の位置づけを行っている。第二章では、シリコンのような半導体表面上にサブモノレイヤーで吸着した SiH_n を高感度でかつ非破壊で観測する手法として、埋め込み金属基板 (BML) を用いた赤外反射吸収分光法 (IRAS) を提案し、先ず、この方法の反射吸収特性を理論的に検討した。次に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$ (100) BML基板を試作し、表面にステアリン酸バリウム塩のLB膜を堆積させ、その反射吸収赤外スペクトルを測定し、この方法が堆積層数が一層でも十分に感度を持つことを示した。またBML-IRAS法の実用的なその場観察手法としての有用性を評価するために、 Si_2H_6 ガスを用いた放射光励起無定型Si CVD反応系で試験し十分実用になることを確認した。第三章では、BML基板として Si (100) / CoSi_2 / Si (100) を準備し、 Si_2H_6 ガスを用いた放射光励起シリコンガスソースMBEを行った結果、 Si (100) 表面上にサブモノレイヤーで吸着した SiH , SiH_2 , SiH_3 のスペクトルを初めてその場観測することに成功した。これらの吸着種の基板温度にたいする振る舞いを調べた結果、基板温度が高い場合 (400℃) には SiH が主に表面に存在し、基板温度が下がるにつれて SiH_2 や SiH_3 が現れることを明らかにした。また、放射光の照射によって、 SiH_2 や SiH_3 は SiH に分解するが、 SiH は分解しないことを見いだした。このような SiH_n 吸着種の振る舞いを総合的に解析した結果、放射光励起シリコンガスソースMBEにおいて表面に存在する SiH_n は、 Si_2H_6 への放射光照射によって気相中で光解離生成した分解種の表面への吸着、分解種による表面水素の引き抜き反応、および、表面に吸着した SiH_n の放射光による分解反応によって生成反応したものであり、それらの反応が放射光励起シリコンガスソースMBEの主な反応であると結論した。

以上、金属埋め込み基板を用いる赤外反射吸収法により放射光励起シリコンガスソースMBEの際の基板表面への吸着種を観測する方法を確立し、その膜堆積機構解明への糸口を開いた研究成果は、固体表面反応の化学として学問的に高い水準にあり、また十分に価値のあるものである。よって審査委員会は申請論文は学位授与に値すると全員一致で判断した。

また、博士論文の審査終了後、関連する専門分野およびその基礎となる分野、すなわち、光反応、固体表面物性、半導体材料物性、表面化学反応、赤外線分光化学反応論などについて口述による試験を行った。これらに対して出願者は的確な対応を示した。

なお、出願者はこれまでに4報の論文を十分なレベルの英文で発表しているので、出願者の英語能力は十分であると判断できる。また、出願者は公開の論文発表会において博士論文の主要点を分かりやすく、意欲的に報告するとともに、発表後の質疑応答においても十分な対応を示した。以上の結果、出願者は学位取得に十分な学識を有すると判断した。