

Si 表面清浄化と成膜における表面水素

—HF/UVOC 法とシラン ALE—

末 光 眞 希

東北大学電気通信研究所 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1992年3月16日受理)

Use of Surface Hydrogen in Si Surface Cleaning and Si Epitaxy

—HF/UVOC and Silane ALE—

Maki SUEMITSU

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980

(Received March 16, 1992)

Si プロセスにおける表面水素の役割を、種々の吸着に対する保護膜として位置付けて論じた。表面水素を酸化(酸素、水の吸着)あるいは汚染吸着に対する保護膜として考えるのがいわゆる HF 処理だが、その保護性は不完全である。HF 処理の欠点を補うために、HF 処理の後に UV オゾンクリーニングを行う HF/UVOC 法を開発した。表面水素はエピタキシー原料ガスに対しても吸着保護膜としてはたらく。これは CVD や GSMBE の成長律速要因として機能するが、一方これを積極的に成長制御因子として利用することが可能である。著者らは表面水素を利用したシラン原子層エピタキシーを開発し、1/4 原子層単位で成長が制御できることを見出した。

1. はじめに

Si プロセスの多くは Si 表面を舞台として、種々の原子・分子が吸着、化学反応、脱離を繰返すことにより行われている。したがって吸着過程を制御することはプロセス制御の第一歩である。その点 Si 表面水素は種々の物質に対する吸着阻止能をもち、これをうまく利用すれば 1 原子層オーダーでのプロセス制御が可能である。本解説では Si プロセスにおける表面水素の利用について、表面清浄化と Si 成膜の場合を例にとってその一端を紹介したい。

Si プロセスにおいて基板清浄表面を得る基板前処理には、一般に(1)表面汚染の除去、(2)耐汚染・耐酸化保護膜の形成、(3)プロセス直前の保護膜その場除去、の3工程が必要である。通常は(2)の保護膜として Si 酸化膜が使われるため、(3)の保護膜除去にはふつう 800°C 以上の高温が必要である。もし、より低温で除去できる保護膜があれば、今日強く要請されているプロセ

スの低温化の一助となる。この観点から、Si 酸化膜の代わりに 500°C 程度の低温で除去可能な表面水素を保護膜として利用するのが HF 処理法¹⁾である。これは Si 基板を HF 水溶液に浸漬することで吸着活性な表面ダングリングボンドを水素終端し、これにより表面を吸着不活性にするものである。

しかしながら次節で示すように、HF 処理の耐汚染保護性は完全とはいいがたい。著者らは HF 処理の欠点を補うために HF 処理の後に UV オゾンクリーニングを行う HF/UVOC 法を開発し、ほぼ完全な耐汚染保護性を得た^{2,3)}。その保護性が約一層の酸化膜形成により発現することも最近あきらかになった⁴⁾。HF/UVOC 法ではこのように酸化膜がきわめて薄いので、酸化膜でありながら 700°C の低温での保護膜除去が可能となる。そういうわけで少なくとも Si(100) 表面の清浄化に限る限り、表面水素はまだ信頼に足るプロセスの道具になっていない、というのが本稿前半の結論である。

表面水素はエピタキシーに用いられる Si 化合物の吸

着に対しても保護性をもつ。この吸着保護性は化学的気相成長法 (CVD) やガスソース分子線エピタキシー法 (GSMBE) において、600°C 以下の低温成長時の成長速度律速要因となる。しかし、一方これをプロセスに積極的に利用することも可能である。本稿の後半では著者らが開発したシラン原子層エピタキシー⁵⁾について述べるが、これは表面水素を利用して1/4原子層単位で Si 成長を制御しようとするものである。

2. Si 表面清浄化プロセス—HF/UVOC 法^{2,3)}

高萩ら¹⁾によって HF 処理 Si 表面が耐汚染、耐酸化性をもつことが報告されて以来、HF 処理法は Si 表面低温化前処理法として大きな注目を集めている。筆者らもその耐汚染保護性に関心をもち、いくつかの HF 処理について残留炭素濃度を評価してみた。試料には B ドープ p 型 Si (100) 基板を用いた。HF 処理に先立ち、有機化合物や重金属を $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$, そして $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ のウェット処理により除去した。HF 処理として表 1 の 8 方法を検討した。ここで用いた薬品はすべて電子工業用のもので、超純水は比抵抗 17.5 Ω 以上である。これら一連の処理はクラス 1000 程度の化学ベンチで処理を行った。

残留炭素濃度の評価に際しては、炭素系不純物の存在形態に物理吸着と化学吸着の 2 種類があることに注意が必要である。前者はプロセス直前の昇温過程で脱離し、最終表面では害とならないことが多いからである。そこで実際の基板清浄化法に習い、800°C までの真空アニールを施した後に、残留炭素の評価を行った。このアニール過程で物理吸着不純物は脱離・除去され、エピ成長時に真に問題となる化学吸着不純物だけが β -SiC に変換

表 1 各種 HF 処理工程

- | | |
|----|---|
| a) | 希釈 HF (1 HF: 20 H_2O) ディップ→超純水リンス→窒素ブロー乾燥 |
| b) | 希釈 HF ディップ→窒素ブロー乾燥 |
| c) | 濃 HF ディップ→超純水リンス→窒素ブロー乾燥 |
| d) | 濃 HF ディップ→窒素ブロー乾燥 |
| e) | HF 蒸気処理(ボイル)→窒素パージ |
| f) | HF 蒸気処理(バブル)→窒素パージ |
| g) | 希釈 HF ディップ→超純水リンス→IPA 蒸気乾燥 |
| h) | 希釈 HF ディップ→超純水置換→希釈硫酸 (1 H_2SO_4 : 1 H_2O) ディップ→超純水リンス→窒素ブロー乾燥 |

されると考えられる。われわれはこれを高速電子線回折 (RHEED) 観察し、RHEED パターンにおける Si および SiC スポット強度比から 5 段階の「クリーニングレベル (CL)」を定義して評価を行った (図 1)。数値の高いほうが清浄化の度合いが高いことを示し、CL=5 は β -SiC の存在しない完全清浄表面を表わす。

いずれの HF 処理も処理直後の表面は CL=1 を示し (図 2)、同処理による不純物除去が不完全であることを示した。HF 処理 Si (100) 表面をフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) 観察すると、理想表面に期待されるダイハイドライド (SiH_2) ピークのほかにモノハイドライド (SiH) とトリハイドライド (SiH_3) のピークが観察され、HF 処理に伴い表面荒れが生じていることがわかる⁴⁾。したがってその表面にはステップ、ファセットを中心とする吸着活性点が数多く存在し、その結果、不十分な耐汚染保護性につながったものと考えられる。(111) 面に関して

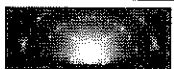
クリーニングレベル	スポット強度	RHEED パターン
1	Si < β -SiC	
2	Si ~ β -SiC	
3	Si > β -SiC	
4	Si >> β -SiC	
5	β -SiC: 観測されず	

図 1 RHEED パターンによるクリーニングレベル (CL) の評価
Si 2×1 スポットと β -SiC スポットの強度比から CL が定義される

は、最近 HF 溶液の pH 制御⁶⁾や超純水煮沸⁷⁾によってほぼ原子的に平坦な SiH 表面が実現されることが報告されている。この場合は表面ダングリングボンドの水素終端がより完全であるため、耐汚染保護性も向上すると期待される。より工業的に重要な (100) 面についてはいまだそのような表面平坦化技術が開発されておらず、現状では表面清浄化プロセスにおける表面水素の利用はまだ十分満足できるものにはなっていないといえる。

いずれの HF 処理も不純物除去が不完全であるため、HF 処理の後に UVOC 処理を行った。UVOC 処理は 253.7 および 184.9 nm の紫外光を発する低圧水銀ランプを用いて大気圧下の容器内で行われた³⁾。この場合、完全清浄表面を得るために最低必要な UVOC 処理時間

が HF 処理後の残留吸着不純物量を反映すると考えられる。図 2 は CL の UVOC 処理時間依存性を種々の HF 処理に対し比較したものである。(a), (b) および (c), (d) の比較は超純水リンスの有無の与える影響について調べたものである。HF 濃度によらず超純水リンスを行ったほうがより短い UVOC 時間で CL の向上を示し、リンスによって炭素吸着量が減少していることがわかる。このことは HF 処理では不完全だった表面ダングリングボンド終端が、超純水ディップによって—H あるいは—OH 基を用いて、より完全化された結果と理解される。(a), (c) および (b), (d) の比較は HF 濃度の違いによる影響を見たものである。超純水リンスの有無によらず、HF 濃度差による違いは見られない。このこ

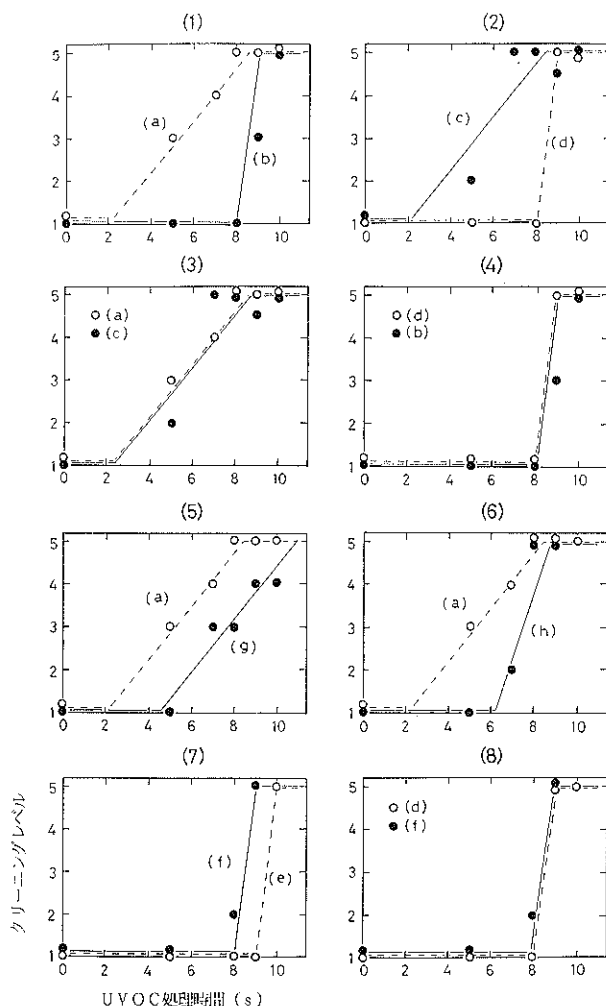


図 2 種々の HF/UVOC 処理表面クリーニングレベル (CL) の UVOC 処理時間依存性
HF 処理 (a)~(h) の工程は表 1 に示されている。UVOC 処理時間=0 は HF 処理のみの表面に対応するが、いずれの HF 処理も CL=1 を示し、炭素汚染されていることを示す

とは濃 HF 処理時に多く生ずると考えられる Si-F 結合が炭素系不純物の吸着に関与しないことを意味している。その他、乾燥方法による違い((a)と(g)), 硫酸ディップの有無((a)と(h)), あるいは HF 溶液ディップと HF 蒸気処理の違い((f), (e)および(d), (f))について調べた結果, (a)の希釈 HF ディップ→超純水リンス→窒素ブロー乾燥による一連の処理工程が最も炭素吸着が少ないことがわかった。この方法では約 7 秒以上の UVOC で清浄表面が得られている。

この HF 処理(a)を行った後の UVOC 処理において UVOC 処理時間の増加とともに Si 表面で何が起こっているかを知るため, X 線光電子分光 (XPS) 法による表面評価を行った⁴⁾。測定には Si 2p 励起光電子に対する表面感度を高めるために光子エネルギー 130 eV を用い, そのため実験は東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設を使用して行われた。図 3 はその結果で, UVOC 処理時間とともに Si 2p スペクトルがどう変化していくかを示したものである。HF 処理直後の(a)では Si 基板によるピークがほとんどで, Si 酸化物によるピークはごくわずかしが現れていない。1 秒の UVOC 処理を行うと Si 基板によるピークが大きく減少し, Si 酸化

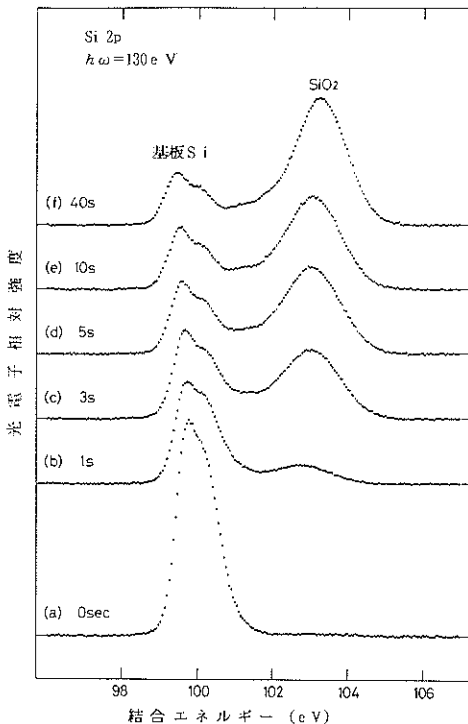


図 3 HF/UVOC 処理表面 XPS Si 2p スペクトルの UVOC 処理時間による変化
UVOC 処理に伴い, Si 基板ピークが減少すると共に Si 酸化物ピークが増大し, Si 表面の酸化が進行していくことがわかる

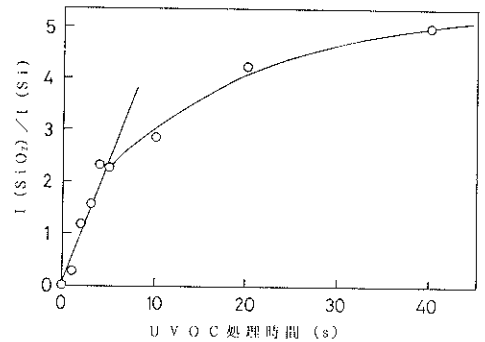


図 4 XPS Si 2p ピークの SiO₂ 成分/Si 基板成分強度比の UVOC 処理時間による変化
Si 表面清浄化に必要な UVOC 処理時間はほぼ酸化膜 1 層の形成時間に相当している

物によるピークが出現してくる。さらに UVOC 処理時間を増加させると, Si 酸化物からのピークがさらに増大し, Si 表面の酸化が進行していくことがわかる。この様子を定量的に見るため, 図 3 の各スペクトルをピーク分離⁸⁾, SiO₂ 成分と Si 基板成分の強度比をとって UVOC 処理時間とともにプロットした (図 4)。これを見てわかることは, 強度比は UVOC 処理時間約 5 秒まで急激に増加し, その後, より緩やかな増加曲線に移行することである。5 秒における強度比からその酸化膜厚を求めたところ約 5.2 Å となったが, これはほぼ 1 層の Si 酸化膜厚に相当する⁹⁾。したがってこの傾きの変化は, UVOC 処理による表面酸化が第 1 層の酸化が完成してから第 2 層目の酸化に移ることを示している。

一般に, UVOC による Si 表面清浄化過程は (A) 吸着汚染物の除去と (B) 保護酸化膜の形成, の 2 要素からなると考えられる。このうち (B) の重要性については図 5 の模式図で理解することができる。すなわち Si 表面に十分な保護酸化膜が形成されていれば, たとえ大気中で Si 表面に炭素系不純物が付着してもそれは真空アニール中に揮発し, β -SiC を形成することなく清浄表面を得ることができる。しかし, もし Si 表面に保護酸化膜が十分形成されていなければ, Si 表面に化学吸着した炭素系不純物は真空アニール時に β -SiC を形成してしまい, その除去のためには 1100°C 以上の高温アニールが必要となる。一方, 本研究の場合, HF 処理によって必要 UVOC 処理時間が変化しており (図 2), これは上の二者のうち (A) の過程が必要 UVOC 時間を決定していることを示唆している。しかし表 1 の 8 処理のうちでも必要 UVOC 時間が短い, すなわち汚染が軽微だった HF 処理 (a) の必要処理時間 (7 s) が, XPS で求められた酸化膜 1 層の形成時間 (5 s) を上回っていることは, すべての HF 処理表面に対して条件 (A) の充足が同時に

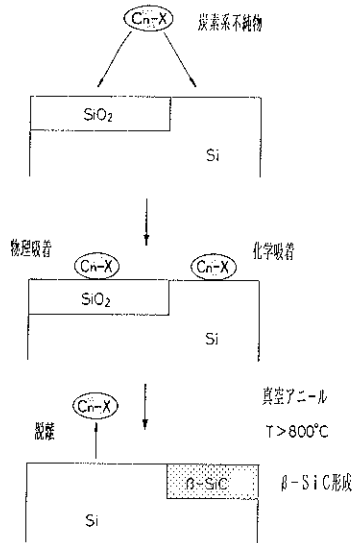


図5 炭素吸着モデル

酸化膜上の物理吸着炭素汚染は酸化膜除去のための昇温過程で脱離するが、Si基板と直接化学吸着し炭素汚染は昇温により β -SiCを形成する

条件(B)の充足になっていることを示している。

3. 表面水素によるSi成長制御—シラン原子層エピタキシー⁵⁾

Si表面水素はSi表面上ダングリングボンドを終端して不活性化することから、エピタキシーに用いられるSi化合物の吸着に対してもこれを抑制することが予想される。図6はシラン(SiH_4)を用いたGSMBEの成長速度アレニウスプロットであるが、活性化エネルギーの高い高温領域とその低い低温領域に分かれることがわかる¹⁰⁾。同時に測定したSi表面水素量を見ると、高温領域では水素被覆が観測されないのに対し、低温領域では温度の低下とともに水素被覆が増大している。低温領域

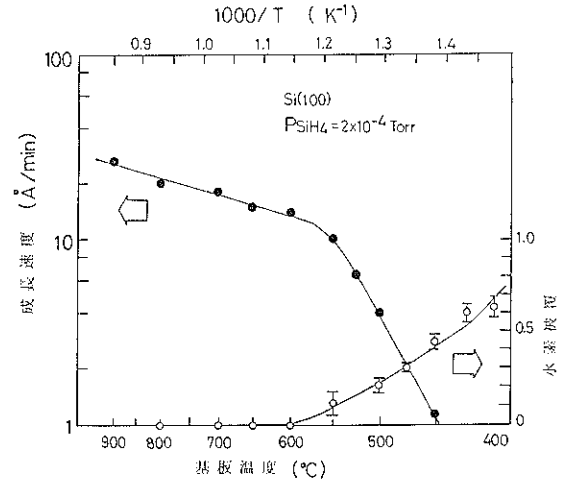


図6 シラン GSMBE の成長速度アレニウスプロットとその温度における成長中 Si 表面水素被覆量 600°C 以下の低温領域では温度の低下と共に Si 表面を水素が被覆し始め、その脱離が成長速度を律速している

の成長速度活性化エネルギーは 48 kcal/mol と Si 表面水素の脱離活性化エネルギーとほぼ等しい。これらのことから低温領域では表面水素がシラン吸着を抑制するために成長速度が制限されているとわかる。

以上はエピタキシーにおける表面水素の消極的働きであるが、これを積極的に利用すれば成長の制御が可能となる。われわれは表面水素を利用して Si 原子層エピタキシー (ALE) を行った。一般に ALE は (A) 原料分子の飽和吸着、(B) 飽和因子の除去による表面再活性化、の2段階の繰返しにより行われる。表面水素の上述の対シラン吸着抑制能を用いれば、ALE に必要な (A) の飽和吸着特性が得られる可能性がある。図7は室温の Si (100) 清浄表面にシランを照射した際の表面水素被覆量をシラン照射量の関数として示したものである。表面水

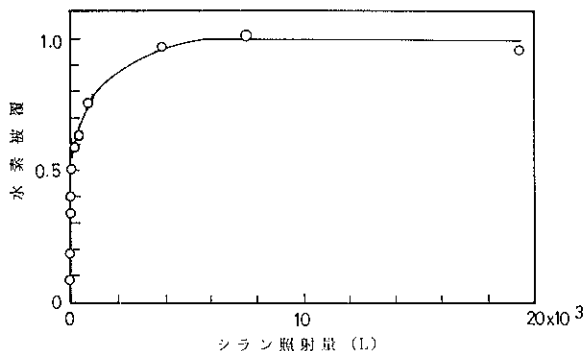


図7 Si (100) 表面上室温シラン吸着におけるシラン照度と吸着水素量の関係 吸着水素量は吸着 Si 量と比例し、シラン照射 8000 L 以上で飽和する

素量は昇温脱離法 (TDS) スペクトルの面積から求めた。この表面水素はシラン分子によってもたらされたものであり、後に示すようにその量は吸着 Si 原子数に比例する。図よりシラン照射 8000 L 以上で水素吸着量は飽和し、確かに Si 上シラン吸着は飽和特性を示すことがわかる。

Si 上シラン吸着が表面水素を媒介として飽和特性を示すことが明らかになったので、さらに ALE の実現のためにはこの表面水素を除去し、再び吸着活性な表面に戻してやる必要がある。われわれはこの除去方法として昇温脱離を採用した。すなわちシランを用いた SiALE プロセスとして、シラン室温飽和吸着/700°C 昇温脱離

を 1 サイクルとする繰返し過程を考えた (図 8)。成長の進行は Si(100) シングルドメイン 2×1 表面を初期表面とし、ここに上記サイクルを繰返ししながら表面再配列構造を RHEED 観察することでモニターした。図 9 に RHEED パターンの変化を示す。吸着前 ((a)), 表面は明瞭な $L_{1/2}$ のリングを示すと共に、 L_0 および L_1 リングに $1/2$ 次スポットを伴わないシングルドメイン 2×1 構造を示している。吸着/脱離サイクルが進行すると、 L_0 および L_1 に $1/2$ 次スポットが現れ始め、同時に $L_{1/2}$ が弱くなっていく ((b))。そして 3 ないし 4 サイクルで $L_{1/2}$ が完全に消失し、表面が 1×2 構造に変化したことを示し ((c)), サイクルをさらに進めると約 7 サイクル

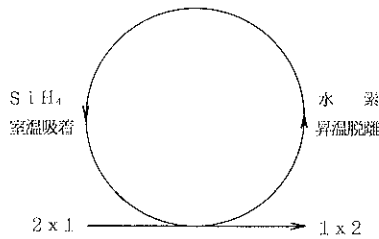


図 8 シラン原子層エピタキシーの原理図
1 原子層の成長に伴い、表面構造は 2×1 から 1×2 へと変化する

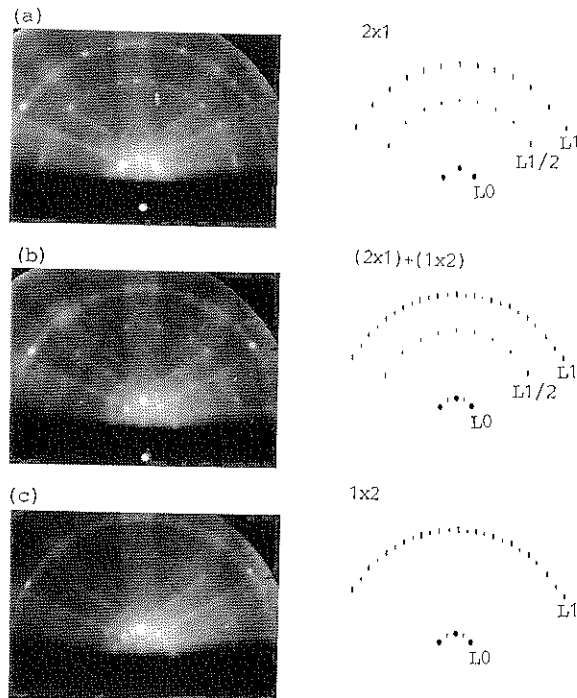


図 9 シラン ALE に伴う RHEED パターンの変化
(a) シラン吸着前。 2×1 シングルドメイン構造を示す (b) 2 サイクル後。
(c) 4 サイクル後。表面構造は 1×2 シングルドメイン構造に変化し、1 原子層の Si 成長が行われたことを示す

でもとの 2×1 構造に復帰した。以上から、3～4回のサイクルで1原子層の Si エピタキシーが行われていることが明らかとなった。いいかえると1サイクルあたり $1/3 \sim 1/4$ 原子層のエピタキシーが行われていることになり、われわれはこれを Quarter Layer Epitaxy (QLE) と名付けた。

シラン ALE がなぜほぼ $1/4$ 層を単位として成長するかについては、シラン飽和吸着表面の解析からある程度の理解が与えられる。すなわち RHEED パターンおよび TDS スペクトルの解析から、Si (100) 表面上シラン飽和吸着表面は Si ダイマーの両端に水素が終端した形のモノハイドライド ($H/Si=1$) 相が支配的になっていると考えられる。シラン吸着に際して水素脱離はないと考えれば、シランの原子比 ($H/Si=4$) から1回のシラン飽和吸着に伴う Si 吸着量は上述のように $1/4$ 原子層が単位となることが説明される。しかしなぜシラン吸着がモノハイドライド相で停止するかなど、シラン吸着についての微視的機構はいまだ不明な点が多い。

4. ま と め

Si プロセスにおける表面水素の役割を、種々の吸着に対する保護膜として位置付けて論じた。表面水素を酸化(酸素、水の吸着)あるいは汚染吸着に対する保護膜として考えるのが、いわゆる HF 処理だが、その保護性は不完全である。HF 処理の欠点を補うために、HF 処理の後に UV オゾンクリーニングを行う HF/UVOC 法を開発し、HF 処理のみでは得られない良好な対汚染保護性を得た。表面水素はエピタキシー原料ガスに対しても吸着保護膜としてはたらく。これは CVD や GSMBE の成長律速要因として機能するが、一方これを積極的に成長制御因子として利用することが可能である。著者らは表面水素を利用したシラン原子層エピタキシーを開発

し、 $1/4$ 原子層単位で成長が制御できることを見出した。最近では表面水素を用いた選択エピタキシー¹⁾も報告されており、表面水素を用いた Si 成膜制御の研究は今後ますます盛んになっていくものと思われる。

謝 辞

本稿の執筆にあたっては、金子哲也君、石橋 裕君(以上第2節)ならびに廣瀬文彦君(第3節)の実験上の尽力に負うところが大きい。また日頃ご指導・討論いただいている東北大学宮本信雄教授、庭野道夫助教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 高萩隆行: 応用物理 **59**, 1441 (1990).
- 2) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2421 (1989).
- 3) T. Kaneko, M. Suemitsu and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2425 (1989).
- 4) M. Niwano, M. Suemitsu, Y. Ishibashi, Y. Takeda and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol. 印刷中.
- 5) F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci. 印刷中.
- 6) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- 7) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito: Appl. Phys. Lett. **59**, 1458 (1990).
- 8) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: J. Appl. Phys. **68**, 5576 (1990).
- 9) C. R. Helms: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 608 (1979).
- 10) F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1881 (1990).