

平成 13 年度

修士論文

RBS による SiGeC 薄膜の評価

指導教官

成沢 忠 教授

高知工科大学 大学院

工学研究科基盤工学専攻

電子・光エレクトロニクスコース

学籍番号 1045019

長木 正錦

目次

第 1 章 序論

1-1 本研究の目的

1-2 RBS とは？

1-2-1 RBS による材料の評価

1-2-2 RBS の原理

1-2-3 チャネリング

1-2-4 非ラザフォード弾性共鳴散乱

1-3 まとめ

第 2 章 成膜装置と評価装置

2-1 はじめに

2-2 成膜装置-CVD-

2-3 評価装置

2-3-1 XRD 装置

2-3-2 RBS 装置

2-4 まとめ

第 3 章 SiGe 薄膜の評価

3-1 組成、深さ方向の分布、結晶性の評価

3-1-1 はじめに

3-1-2 試料成膜条件と実験条件

3-1-3 実験結果

3-1-4 まとめ

3-2 結晶の歪みの評価

3-2-1 はじめに

3-2-2 試料成膜条件と実験条件

3-2-3 実験結果

3-2-4 まとめ

第4章 SiC 薄膜の評価

4-1 はじめに

4-2 Si 薄膜中の C の拡散

4-3 試料成膜条件と実験条件

4-4 実験結果

4-5 まとめ

第5章 SiGeC 薄膜の評価

5-1 はじめに

5-2 試料成膜条件と実験条件

5-3 実験結果

5-3-1 RBS による C の検出

5-3-2 RBS による歪みの測定

5-3-3 SiGeC 薄膜中の C の格子位置

5-4 まとめ

第6章 結論

本論文に関する発表

参考文献

謝辞

第 1 章 序論

1-1 本研究の目的

Shockley らがトランジスタを発明して 50 年余り経った現在、半導体デバイスの技術は驚くべきスピードで進んでいる。そして IT (Information Technology、情報技術) は、日本経済はもちろん世界経済までも新生させる救世主として、各方面から注目を集めている。IT の経済効果はパソコンや携帯電話などの製造業はもとより、それらによる電子商取引や自動車などの生産性の向上によるものも期待される。IT 市場は米国の統計によると 2001 年には 100 兆円を超え、2003 年には電子商取引だけでも 800 兆は超えるといわれている[1]。

IT を支えている無線通信システムや高速伝送システムの向上には半導体デバイスの高性能化が不可欠である。例えば携帯電話では高周波用 GaAs である。GaAs の電子の移動度は室温で約 $8,000\text{cm}^2/V\cdot\text{s}$ と Si と比較して約 5 倍程度大きく、また高抵抗の基板が容易に作られることから低消費電力で優れた高周波特性を示し、携帯用高周波デバイスをはじめ、他のデバイスにも幅広く利用されている[2]。

ところが IT の発展に伴いそれらの製品による汚染も広がっている。汚染源は半導体の製造工程で使用する溶剤、半導体の構成物質、使用済みの製品などがある。携帯電話の高周波部分に主に使われている GaAs をそのまま投棄するとヒ素が漏れ出し、環境を汚染するおそれがある。日本での '00 年の携帯電話の普及率は、6000 万台を超え国民 2 人に 1 人の普及率でいまなお増え続けている。また新製品が出るサイクルは短いことから、相当量の使用済み携帯電話が発生している[3]。

高速動作半導体デバイスとして Si 系ヘテロデバイスの SiGe (C) 混晶半導体が注目されている。この系には環境汚染の原因となる As が含まれていない。SiGe、SiC は Si 系材料にバンドギャップエンジニアリングが導入できる材料として 1980 年ごろから高速動作半導体デバイスへの応用が検討されてきた[4]。1980 年後半には SiGe をベース領域に用いた SiGe ヘテロ接合トランジスタが発表された[5][6]。1998 年には SiGe ヘテロ接合トランジスタを用いたマイクロ波帯の IC が製品化されている。この系のメリットはバンドギャップエンジニアリングにより現在の Si デバイスを超える高速電子デバイスが実現可能なこと、Si プロセスで実現できる技術なので設備コストを下げられること、製品で Si、GaAs と混在していたものを 1 チップ化することでコストが削減できるなどが挙げられる。

しかし SiGe 薄膜を成長させるのは困難である。Si と Ge の格子定数の大きなミスマッチにより、良い結晶ができない点が重大な問題となっている。Ge の格

子定数が 5.65 に対して、Si の格子定数は 5.43 と ~4.2% 小さい。SiGe 混晶はこの中間の格子定数を持つので、Si(100)基板上に SiGe 2 元混晶半導体を成長させるとかなりの歪みが蓄積される。歪みは薄膜中の Ge 濃度とともに増大し、Ge 濃度が臨界値になると結晶内に転位が生じて歪み結晶は崩壊する。この臨界 Ge 濃度は膜厚や成長温度などの成長条件に依存する。Ge の臨界濃度の制約は、デバイス設計を考えると、バンドエンジニアリングを自由に展開する弊害となる。

この問題を改善するためにこの SiGe 2 元混晶半導体に C を入れて歪みを緩和させることが提案されている。C (ダイヤモンド) の格子定数は 3.57 と Si の 5.43 と比べ小さい。その結果 Si 結晶中の Ge と C はお互いに反対方向の歪みをもたらす。つまり SiGe 薄膜中に適量の C を加えればトータルの効果として良質 SiGe 薄膜を得る可能性がある。Sego らは SiGe 薄膜中の歪み緩和における C の効果について、熱処理によって生じる不純物 B (ホウ素) の拡散の抑制に有効であるといった結果も報告している[7]。

ところが SiGeC 混晶薄膜もまた成長が容易ではない。Si や Ge への C の固溶度は非常に低く [8]、%オーダーの濃度の C が含まれた薄膜の成長は困難である。また C は固溶したとしても、格子位置だけでなく格子間にも入り込みやすい性質をもっている。

本研究の目的は SiGe(C)薄膜について、組成、膜厚、結晶性、結晶中の歪み、C の格子位置など、薄膜の結晶構造を調べることである。これらの評価方法には例えば、2 次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy) や透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) などがあるが、本研究では RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry: ラザフォード後方散乱法) を採用した。RBS 法は加速された He^+ を試料に入射し、散乱された He^+ のエネルギーを分析することにより、その試料の組成、膜厚、結晶性を評価する手法である [10-12][35]。この方法を利用すれば薄膜の結晶構造はもちろん、試料について特に下準備をする必要がない上に、非破壊で測定できるといったメリットがある。

本論文の構成は第 1 章 序論では本研究の目的と RBS について述べる。第 2 章 成膜装置と評価装置では成膜装置と評価装置の原理や特徴、装置の構造について述べる。第 3 章 SiGe 薄膜の評価では各種 SiGe 薄膜について評価した組成、膜厚、結晶性、薄膜の歪みについて論議する。第 4 章では各種 SiC 薄膜について軽元素 C の検出、結晶性、C の格子位置について論議する。第 5 章 SiGeC 薄膜の評価では各種 SiGeC 薄膜について組成、膜厚、結晶性、薄膜の歪み、C の格子位置について論議する。そして第 6 章で本研究の結論を述べる。

1-2 RBS とは？

1-2-1 RBS による材料の評価

1911 年に Rutherford は 粒子を用いて原子の中心に正の電荷をもつ、きわめて小さく重いもの、すなわち原子核が存在することを示した。この原子核同士のクーロン散乱はラザフォード散乱と名づけられた。

H^+ や He^+ イオンなど軽い元素を加速させて物質に打ち込み、ラザフォード散乱により後方散乱されたイオンのエネルギーを分析することで、物質を評価する方法が RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry: ラザフォード後方散乱法) と呼ばれるものである。

RBS の特徴は、

試料の組成とその深さ方向の分布を評価することができる。

試料の結晶性、格子の歪み、結晶中あるいは表面、界面の原子の格子位置を知ることができる。

試料の前処理が不必要で非破壊的に評価することができる。

深さ方向では数 μm の深さに対して分解能 10nm という高い深さ分解能を有し標準試料が必要ない。

などが挙げられる[15]。

RBS を利用した研究の歴史は 1959 年に Rubin らにより後方散乱スペクトルが測定され[9]、試料表面下の不純物の濃度測定に用いられた。1963 年にはイオンの結晶中におけるチャネリング効果の研究に利用された。1967 年頃には Si や Ge に注入された不純物の格子位置が、チャネリングを利用して評価された。このように RBS は結晶中の格子欠陥の構造解析にも利用され、その優れた特徴が広く知られるようになり、材料表面の腐食の研究、宇宙や環境試料の分析、核融合炉の開発研究を含む一般的な材料分析に利用されるまで発展した。1975 年頃には清浄結晶表面上の原子配列の決定に適用された。現在は材料分析手法の 1 つとして定着している[10-14]。

1-2-2 RBS の原理

RBS の原理について概念的なスペクトル例を示して説明する。図 1-2-1 は Si 基板に Au を蒸着した試料の RBS スペクトルである。横軸はエネルギー、縦軸は散乱強度である。図中(a)は Si 基板の信号、(b)は Au の信号、(c)は(a)、(b)の合成スペクトルで実際の Au (膜) / Si (基板) から得られるものである[38]。

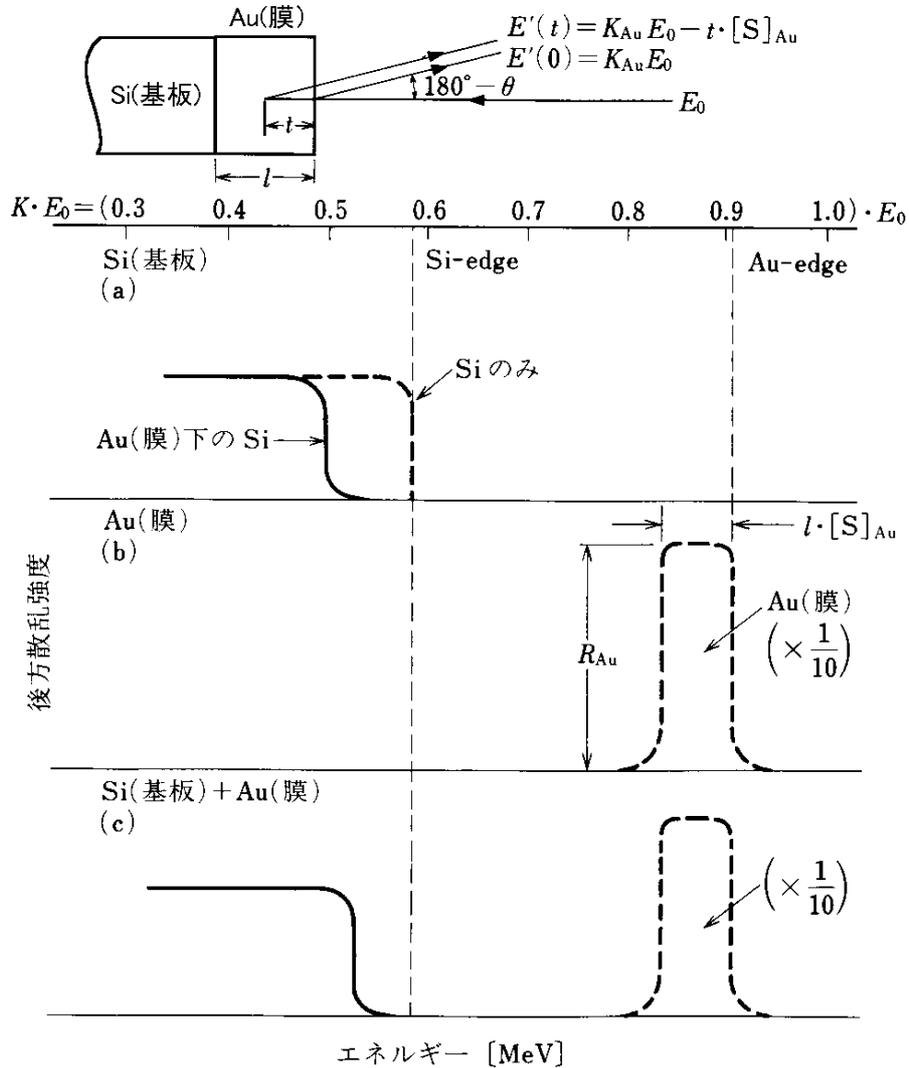


図 1-2-1 RBS の原理

【元素の同定】

まず試料にエネルギー E_0 の He^+ が入射されたとして、試料表面で散乱後のエネルギー $E'(0)$ を考える。

$$E'(0) = K_{Au} E_0 \quad (1-2-1)$$

ここで K_{Au} は Au の K 因子とよび、K 因子は古典的な二体衝突モデルで十分正確に近似でき、エネルギーと運動量の保存則から、次式のようにあらわすことができる。

$$K_{Au} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1-2-2)$$

ここで M_1 は入射イオンの質量、 M_2 は試料を構成している元素の質量、 θ は散乱角である。

以上で He^+ が Au 表面で散乱されるエネルギー (Au-edge) を求めることができ、図 1-2-1 の(b)のように Au の信号がスペクトルとしてあらわれる。この K 因子を利用することで試料の元素の同定が可能になる。

【深さ方向の分布】

次に Au 薄膜の深さ方向について考える。まず試料にエネルギー E_0 の He^+ が入射され、Au 表面から深さ t で散乱されるエネルギー $E'(t)$ を考えると、

$$E'(t) = K_{Au} E_0 - t \cdot [S]_{Au} \quad (1-2-3)$$

であらわされる。ここで $[S]_{Au}$ は $[S]$ 因子と呼ばれ次式であたえられる。

$$[S]_{Au} \cong K_{Au} \frac{dE}{dx(Au)} \Big|_{K=E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \cdot \frac{dE}{dx(Au)} \Big|_{K=K_{Au}E_0} \quad (1-2-4)$$

ここで第 1 項は往路、第 2 項は復路での電子阻止能で、イオンのエネルギー損失に対応する。

以上で図 1-2-1(b)のように Au の深さ方向の信号がスペクトルとしてあらわれる。これにより Au 薄膜の深さ方向分布 (膜厚) を測定できる。また図 1-2-1(a) のように Si 基板の信号は Si-edge より低いエネルギーで立ち上がっている。これは He^+ が Au 薄膜を通過するとき失ったエネルギーに対応している。

【組成比】

次にスペクトルの高さ Y_{Au} は次式のようになる[38]。

$$Y_{Au} = \frac{KN_{Au}\sigma_{Au}}{[S]_{Au}} \quad (1-2-5)$$

ここで K は実験条件で決まる定数、 N_{Au} は原子濃度、 σ_{Au} は散乱断面積

$\left(\sigma_{Au} \propto \left(\frac{Z_{Au}}{E} \right)^2 \right)$ である。RBS 領域では、 σ や $[S]$ は良く知られていて、十分なデ

ータベースが蓄積されているので、RBS による原子濃度測定は他の手法の標準とされほど信頼性に富むものである。

1-2-3 チャネリング

【チャネリング効果】

単結晶に高速イオンを入射するとき、その入射方向が例えばその結晶の<100>軸方向といった、低指数結晶軸に平行に入射する場合（アラインド方向）、そうではない方向（ランダム方向）と比べ、散乱されるイオンの数が約2桁も減少する。図 1-2-2 はダイヤモンド構造の原子配列である。(a)が<110>方向（アラインド方向）、(b)が<110>から約 10° ずれた方向（ランダム方向）である。結晶内に原子の列で囲まれた空間があるのがわかる。この空間をチャンネルと呼ぶ。このチャンネル軸との角度が約 1° 以内でチャンネル内に入射されたイオンは、チャンネルを構成する原子によるクーロン反発力を受けて連続的に相互作用する結果、ラザフォード散乱の確率が大幅に減少する。この現象をチャネリング効果と呼ぶ[38]。アラインドとランダムの散乱強度の比はミニマムイールド χ_{\min} と呼ばれ次式であらわされ、値が小さいほど結晶性が良い[35][38]。

$$\chi_{\min} = \frac{\text{Channeling yield}}{\text{Random yield}} \quad (1-2-6)$$

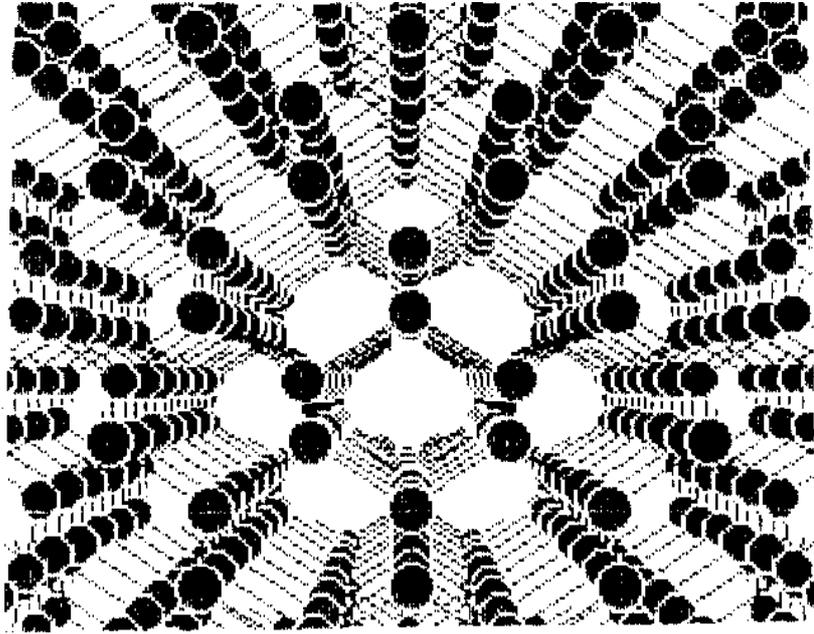
【チャネリングディップカーブ】

図 1-2-3 はある試料のチャネリングディップカーブである。チャネリングディップカーブとは、試料のチャネリング軸を中心に、±数度角度を振ってビームを入射したとき、得られるカーブである。この測定で結晶の歪みやバルク中の不純物元素の格子位置が測定できる。チャネリングディップの半値幅 $\psi_{1/2}$ とは、図 1-2-3 に示されているように、ディップカーブで強度が 50% のところの角度幅である。

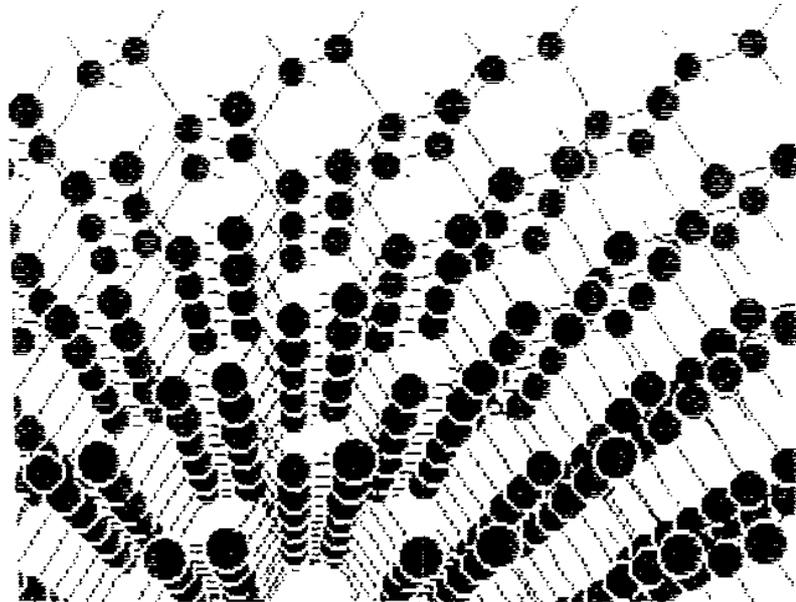
半値幅 $\psi_{1/2}$ は次式で近似できる。

$$\psi_{1/2} = \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}} \quad (1-2-7)$$

ここで Z_1, Z_2 はそれぞれ入射イオン、ターゲット原子の原子番号、 e は電子の電荷、 E は入射イオンのエネルギー、 d は入射イオンと平行な原子列の原子間の距離である。表 1-2-1 に各種入射イオン、ターゲット原子に対する、チャネリングディップの半値幅を示す[35][38]。



(a) $\langle 110 \rangle$ 方向



(b) $\langle 110 \rangle$ から約 10° ずれた方向

図 1-2-2 ダイヤモンド構造の結晶の原子配列

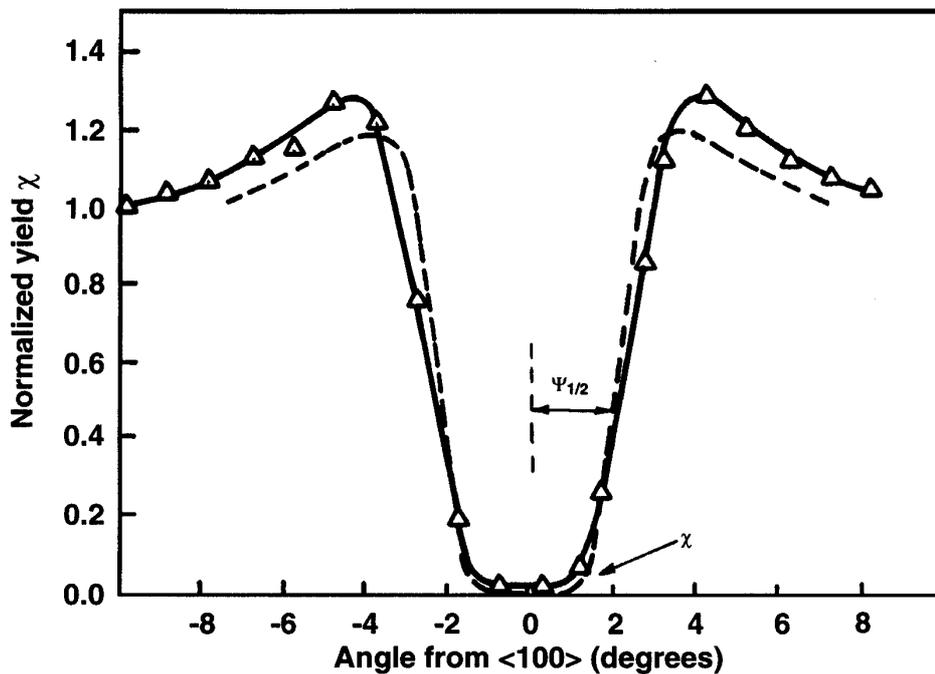


図 1-2-3 <100>軸のチャネリングディップカーブ

表 1-2-1 軸チャネリングのチャネリングディップの半値幅

| Target | Direction | Ion | Energy (MeV) | $\Psi_{1/2}$ (degrees) | |
|-------------|-----------|-----|--------------|------------------------|----------|
| | | | | Calculated | Measured |
| C (diamond) | <011> | H | 1.0 | 0.53 | 0.54 |
| | | He | 1.0 | 0.75 | 0.75 |
| Al | <011> | H | 0.4 | 0.84 | 0.90 |
| | <011> | | 1.4 | 0.45 | 0.42 |
| Si | <011> | H | 0.25 | 1.03 | 1.02 |
| | | | 0.5 | 0.73 | 0.68 |
| | | | 1.0 | 0.51 | 0.53 |
| | | He | 2.0 | 0.36 | 0.36 |
| | | | 3.0 | 0.30 | 0.26 |
| | | | 0.5 | 1.03 | 1.10 |
| | | | 1.0 | 0.73 | 0.75 |
| | | | 2.0 | 0.51 | 0.55 |
| | | | | | |
| Ge | <011> | He | 1.0 | 0.93 | 0.95 |
| W | <111> | H | 3.0 | 0.83 | 0.85 |
| | | He | 6.0 | 0.83 | 0.80 |
| | <001> | H | 2.0 | 0.95 | 1.00 |
| | | He | 2.0 | 1.34 | 1.39 |
| | | C | 10.0 | 0.98 | 1.10 |
| | | O | 10.0 | 1.13 | 1.23 |
| Au | <011> | Cl | 20.0 | 0.84 | 1.10 |
| | | I | 60.0 | 0.80 | 1.00 |

*Estimated error for measurements about $\pm 0.07^\circ$

1-2-4 非ラザフォード弾性共鳴散乱

RBS では比較的簡単に元素の同定ができことを前項で述べた。しかし、C、O など軽元素の検出は、それよりも重い元素の信号のバックグラウンドに隠れてしまい、困難である。そこで非ラザフォード弾性共鳴散乱という手法がある。非ラザフォード弾性共鳴散乱では共鳴エネルギーで He^+ を入射すると通常の RBS と比べて散乱断面積がより大きくなり、大きな信号強度が得られる。その結果、通常の RBS で苦手とされていた軽元素の検出が可能となる[35]。

図 1-2-4 は H、He、Li イオンを入射したときのターゲットの原子番号に対する、非ラザフォード散乱が起こる共鳴エネルギーをあらわしている。グラフの点は実際の測定データを示しており、直線はそのデータの近似である。

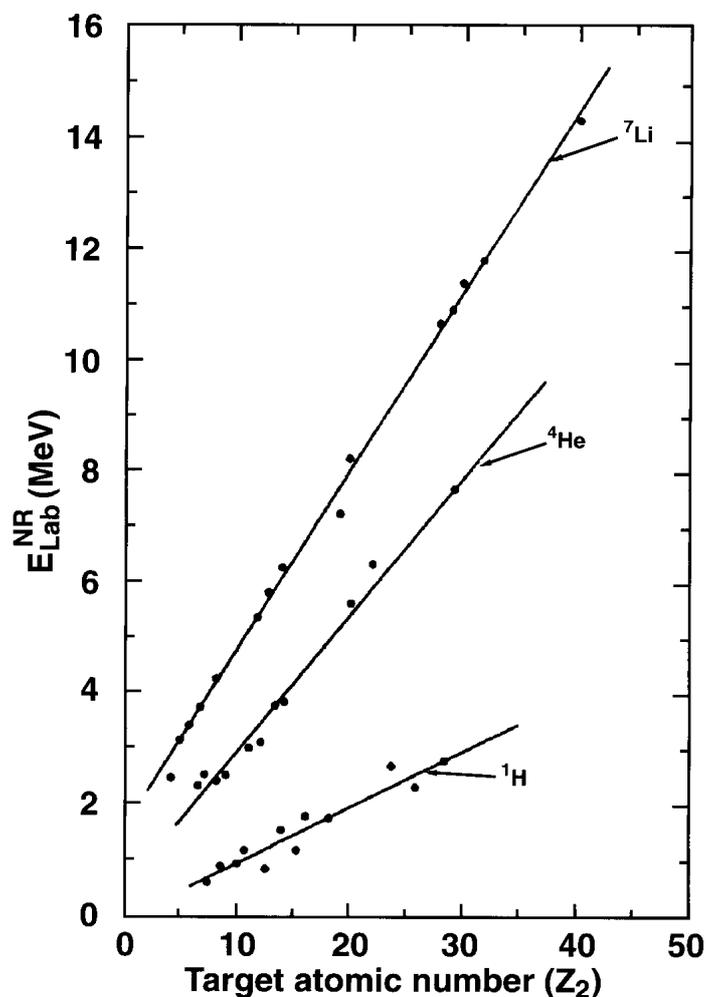


図 1-2-4 ターゲットの原子番号に対する、非ラザフォード弾性共鳴散乱が起こるエネルギー

近似式は、

$$H : E_{Lab}^{NR} \cong (0.12 \pm 0.01)Z_2 - (0.5 \pm 0.1)$$

$$He : E_{Lab}^{NR} \cong (0.25 \pm 0.01)Z_2 + (0.4 \pm 0.2)$$

$$Li : E_{Lab}^{NR} \cong (0.330 \pm 0.005)Z_2 + (1.4 \pm 0.1) \quad (1-2-8)$$

であらわされる。ここで E_{Lab}^{NR} は、実験室系での非ラザフォード弾性共鳴散乱のエネルギー、 Z_2 はターゲット原子の原子番号である。

直線は非ラザフォード散乱と通常のラザフォード散乱の境界となっており、境界より上が非ラザフォード散乱、境界より下が通常のラザフォード散乱が起こるエネルギーである。例えば入射イオンを He、ターゲット原子を C とすると、非ラザフォード / 通常のラザフォード散乱の境界エネルギーは約 2MeV である。

図 1-2-5 は He の入射エネルギーに対する、C の非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積である[35]。散乱断面積は入射エネルギーが 3000 keV を超えると徐々に大きくなり、4270keV のとき最大となり、非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積は通常の RBS の散乱断面積に比べおよそ 130 倍になる。

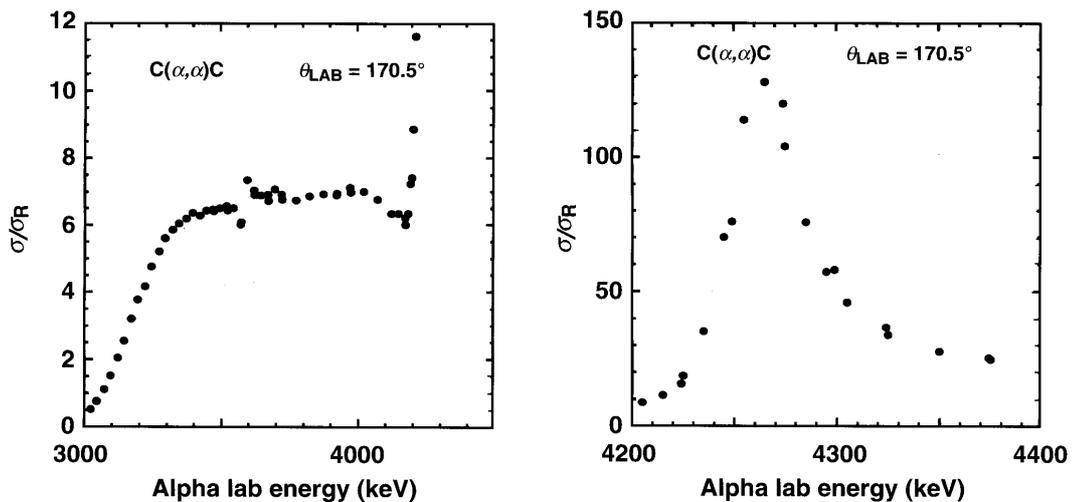


図 1-2-5 He の入射エネルギーに対する、
C の非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積

図 1-2-6 は He の入射エネルギーに対する、O の非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積である[35]。散乱断面積は入射エネルギーが 3030keV 付近で最大となり、非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積は通常の RBS の散乱断面積に比べおよそ 23 倍になる。

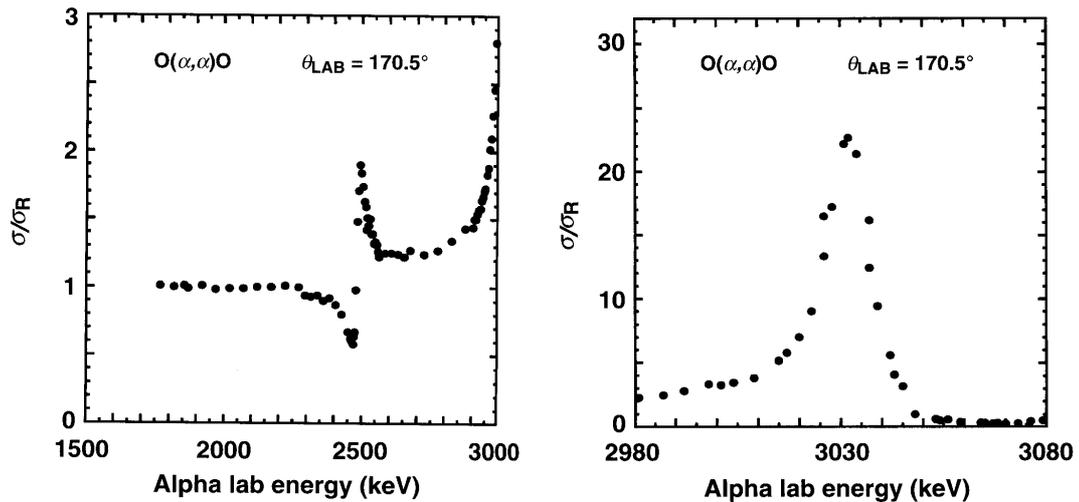


図 1-2-6 He の入射エネルギーに対する、
O の非ラザフォード弾性共鳴散乱断面積

1-3 まとめ

本章では本研究の SiGe(C) 薄膜について、背景、問題点、目的、論文の構成、本研究で用いた RBS について、基本的な原理、チャネリング、非ラザフォード弾性共鳴散乱について述べた。RBS では薄膜の組成、深さ方向分布、結晶性、歪み、C の格子位置などの情報が得られるので、本研究の SiGe(C) 薄膜の評価に適していると考えられる。

第2章 成膜装置と評価装置

2-1 はじめに

本章では成膜装置と評価技術について述べる。成膜装置は CVD、評価装置は XRD、RBS について、原理、特徴、構造などを述べる。

2-2 成膜装置-CVD-

CVD (Chemical Vapor Deposition) とは、ガスとして供給される薄膜の構成材料に対して、熱などのエネルギーを加えてガス分子の励起や分解を行い、基板表面での反応（吸着、反応、解離）を経て薄膜を堆積する方法である。原料には反応性のある材料ガスが用いられる。反応・堆積後のガスはたいてい人体に有害であるため、大気に放出するときは無毒化が必要である。

図 2-2-1 は CVD 反応系の概念図を示している。まず真空チャンバーの中で薄膜を成長させる基板を高温に加熱する。次に膜にしようとする材料のハロゲン化物、有機化合物、炭水化合物などの原料ガスを気化して H_2, Ar, N_2 などの気体（キャリアガス）に混ぜ、高温加熱した基板になるべく均一になるように送り込む。すると原料ガスが基板表面上で熱分解や化学反応を起こし、原料の原子、分子が吸着して堆積する。薄膜成長に関係ない成分や基板表面で反応できなかった未反応ガスは、真空ポンプを介してチャンバー外に排気される。

以上が CVD による薄膜成長のメカニズムである [16-18]。

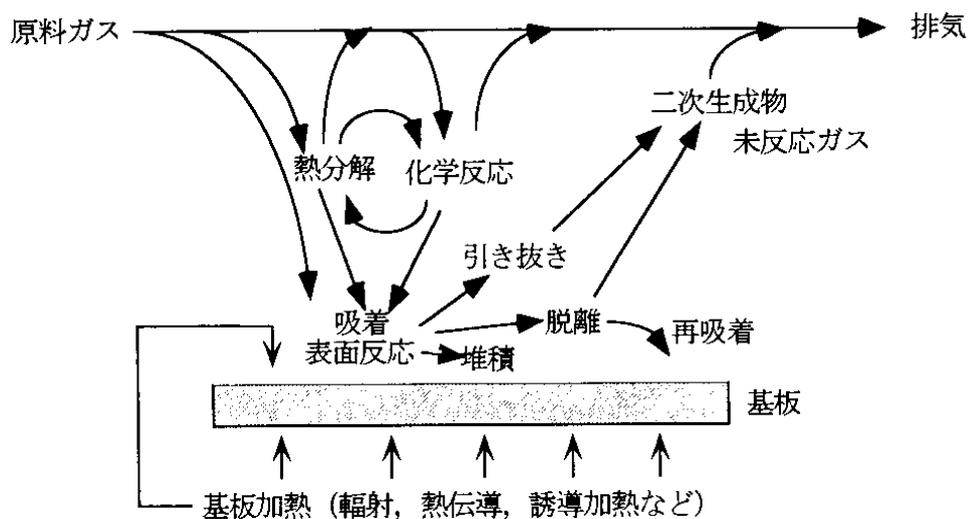


図 2-2-1 CVD 反応系の概念図

CVD の特徴は、

金属から非金属まで非常にたくさんの材料の薄膜を作れる
あらかじめ定められた多成分合金膜を作れる。

TiC、SiC、BN などの超硬耐摩耗性、耐食性に優れた膜を作りやすい。

成長速度が数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~ 数百 $\mu\text{m}/\text{min}$ と速い。

回り込みがよく微細孔の埋め込みに適している。

高温で比較的純度の高い膜が得られる。

高電圧や高温るつぼのように極度に高い温度を用いない。

などである。

CVD 装置の構造を図 2-2-2 に示す。左側半分はガスラインで、CVD ソースガスである。ソースが気体の場合、純化装置で純化後、流量制御装置 (MFC: Mass Flow Controller) で所定の流量に制御され反応室に導かれる。ソースガスが液体の場合、バブラーでキャリアガスに液体ソースを混合し流量制御装置を通して反応炉へ導かれる。反応室に空気が入っている場合などパージガスを用いて置換し、ついでソースガスを導入する。反応済みの排ガスにはいろいろな有毒ガスが混じっている。これらは無害化したり貴重なガスは回収したりして処理後、空中に放出する。

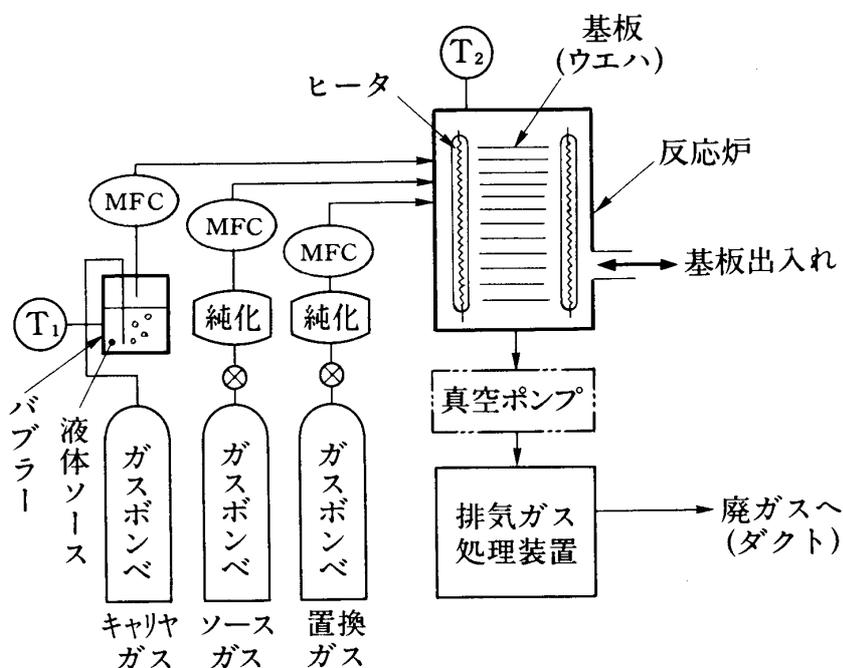


図 2-2-2 CVD 装置の概略図

2-3 評価装置

2-3-1 XRD 装置

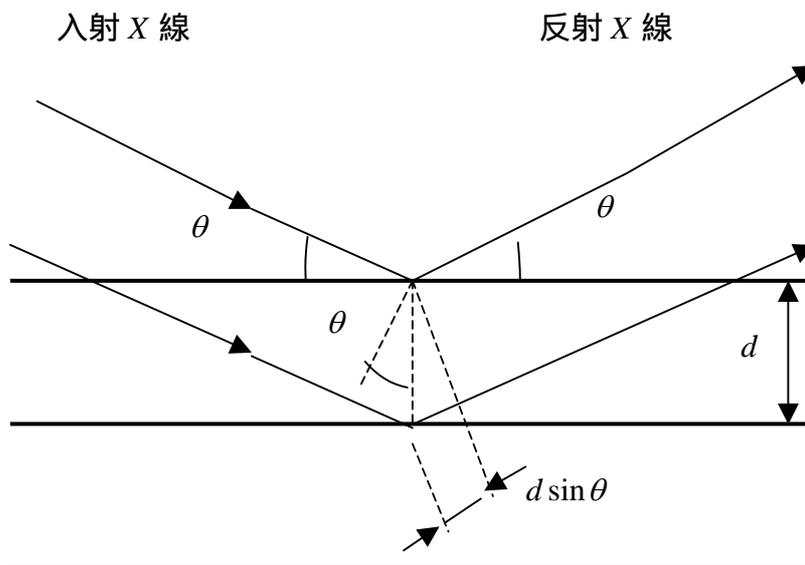


図 2-3-1 ブラッグの回折条件

図 2-3-1 のように原子がつくる格子面間隔が d である材料に波長 λ の X 線が入射すると、次式の条件を満たす時（ブラッグの回折条件）に回折する。

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (n: \text{整数}) \quad (2-3-1)$$

ここで θ_B は回折角である。この現象を利用して薄膜の結晶学的構造を調べる手法を XRD (X-Ray Diffraction) という。試料によって回折された X 線強度の角度依存性を測定することによって、回折角度、半値幅、回折強度などからさまざまな結晶学的情報を知ることができる。つまり回折曲線では、回折角度は格子面間隔や面方位を、ピークの半値幅は結晶の乱れ、反りなどの格子配列の不完全性を、回折強度は原子の種類や材料の厚さなどを反映している [19]。

X線回折装置の概略を図 2-3-2 に示す。X線回折装置は一般に X線発生装置、ゴニオメーターやスリットからなる光学系および検出器から構成されている。X線源には、加熱されたフィラメントから放出された熱電子を直流電圧によって加速し金属ターゲットに衝突させて得られる特性 X線が利用される。X線の波長は使用するターゲットによって決まる。検出器は写真と計数管の二種類に大別されるが、一般的には計数管の方が検出感度が高く精度も良い。

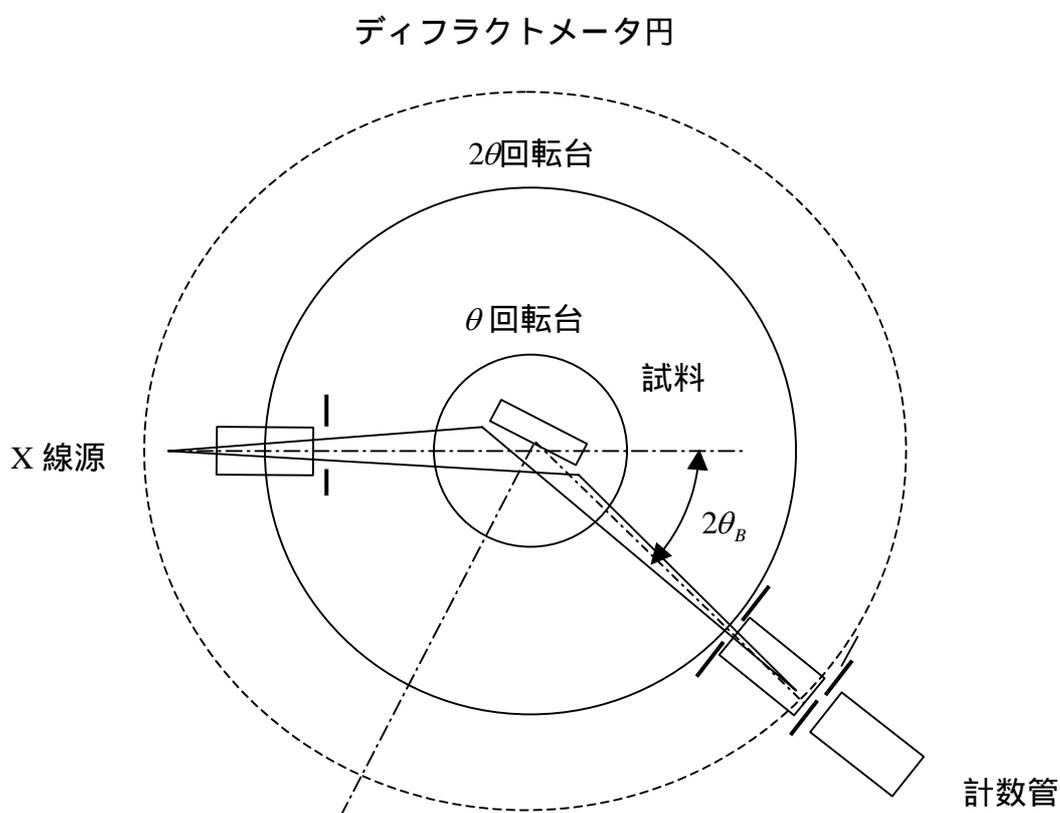


図 2-3-2 X線回折装置の概略

2-3-2 RBS 装置

次に本研究で使用した RBS 装置について説明する。この RBS 装置は日新ハイボルテージ(株)製のタンデム型加速器である。この装置の特徴は、まずイオン源では He^+ 、 He^{2+} 、 H^+ などの軽イオン源が使用できる。次に加速器では昇圧にチェーンなどの駆動部をもたないこと、加速器周りを覆っている鉛により発生する放射線が環境基準以下に抑えられ、放射線管理区域にする必要がないことが挙げられる。また加速電圧も 0.2MV から最大 1.7MV まで連続的に可変することができる。ターゲットチャンバーには 2 軸回転、2 軸並進の合計 4 軸のゴニオメータを設置している。半導体検出器は固定と移動の 2 つを備えている。表 2-4-1 に RBS 装置の仕様を示す。

表 2-3-1 RBS 装置の仕様

(1)加速器系

| | |
|----------|--|
| 加速電圧 | 1.7MV (0.2 ~ 1.7MV 連続可変) |
| ビームエネルギー | ~ 3.4MeV (1 価イオン) 0.4 ~ 5.1MeV (2 価イオン) |
| 加速電圧安定度 | $\pm 1 \text{ kV}$ 以下 |
| 最大ビーム電流 | 1H ⁺ : 20nA (1.0MV 加速時) 4H ⁺ : 20nA (1.7MV 加速時) |

(2)計測系

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| 測定プローブ系 (コリメータ) | $\phi 0.5, 1.0, 2.0 \text{ mm}$ |
| ゴニオメータ | 4 軸 (2 軸回転、2 軸並進) 検出器駆動 1 軸 |
| 試料ホルダ | 50mm × 50mm |
| 検出器分解能 | 12keV |

装置の加速器系は主にシーケンサによって制御されており、イーサネット
で PC に接続されているので、装置のほとんどの操作をこの PC から行うことができる。試料ホルダ、ゴニオメータ、検出器の移動など、装置の計測系の操作も PC から行うことができるので、測定ソフトによる自動測定も可能である。装置の構成はイオンビームを発生する加速器系と、試料から散乱された He^+ を検出する測定系に分かれている。図 2-3-3、2-3-4 にそれぞれ RBS 装置の概略図、計測系の概略図を示し、以下機器の構成について説明する[20]。

1. 加速器系

(A)イオン源部

荷電変換型イオン源

ソースガスボンベから供給された He^+ または H^+ をデュオプラズマ型負イオン源で正イオンを生成し、Li 荷電変換セルで負イオンに変換する。

チューブ型アインツェルレンズ

円筒系の電極に電圧を印加し隣同士の電極間に静電場を形成し、この電場でイオンに対してレンズ効果を及ぼす。

グリッド型アインツェルレンズ

金属メッシュで構成される電極に電圧を印加し、この電極と隣の円筒電極の間に形成される静電場でイオンに対してレンズ効果を及ぼす。

真空ポンプシステム

ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで構成している。

(B)低エネルギー部

イオン分析電磁石

対向する2つの磁極間で形成される垂直磁場により、イオン源で生成される各種イオンを質量分離し、目的の負イオンのみをタンデム加速器に導く。

質量分析スリット

2枚のスリット板で構成され、イオン分析電磁石との組み合わせでイオンの質量分離をする。

リトラクタブル・ファラデカップ

負イオンビーム電流をモニタする。エアシリンダにより測定部を出し入れする。

X-Y ステアラー

直交する2つの磁場により、ビームの水平・垂直軌道を修正する。

アインツェルレンズ

円筒形の電極に電圧を印加し、静電場を形成することによりビームを絞り、タンデム加速器のチャージストリップ・カナルにビームを集束させる。

真空ポンプシステム

ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで構成する。

(C)タンデム加速部

加速管部

負イオン及び正イオンをそれぞれ加速する2本の加速管と負イオンを正イオンに変換するチャージストリッパから構成されている。チャージストリッパにはアルゴンガスを流しているところに、加速された負イオンを通過させて、正イオンに変換してさらに加速される。

加速管には、2次電子が電場で加速されて、高エネルギーとなって制動X線の発生とならないよう、磁石を用いたサプレッション機構が付いている。

昇圧回路部

シェンケル回路（並列充電型整流回路）を用いて、最高1.7MVの直流高電圧を発生させる。

高周波コイル

空芯を用いて、高周波発振器からの高周波を昇圧し、RF電極にフィードする。

高周波発振器

40kHz、10kVの正弦波を発振させ高周波コイルにフィードする。

(D)高エネルギー部

静電型四重極レンズ

4つの電極で形成される双曲線電場によりビームを絞り、ビームライン先端のターゲット部にビームを集束させる。

静電型Yステアラー

対向する2枚の平行平板電極で形成される電場により、ビームを垂直方向に軌道修正する。

偏向電磁石

対向する2つの磁極間で形成される垂直磁場により、タンデム加速器で生成される多価イオンをエネルギー分離し、目的の正イオンのみをビームライン先端ターゲット部に導く。

真空ポンプシステム

ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで構成する。

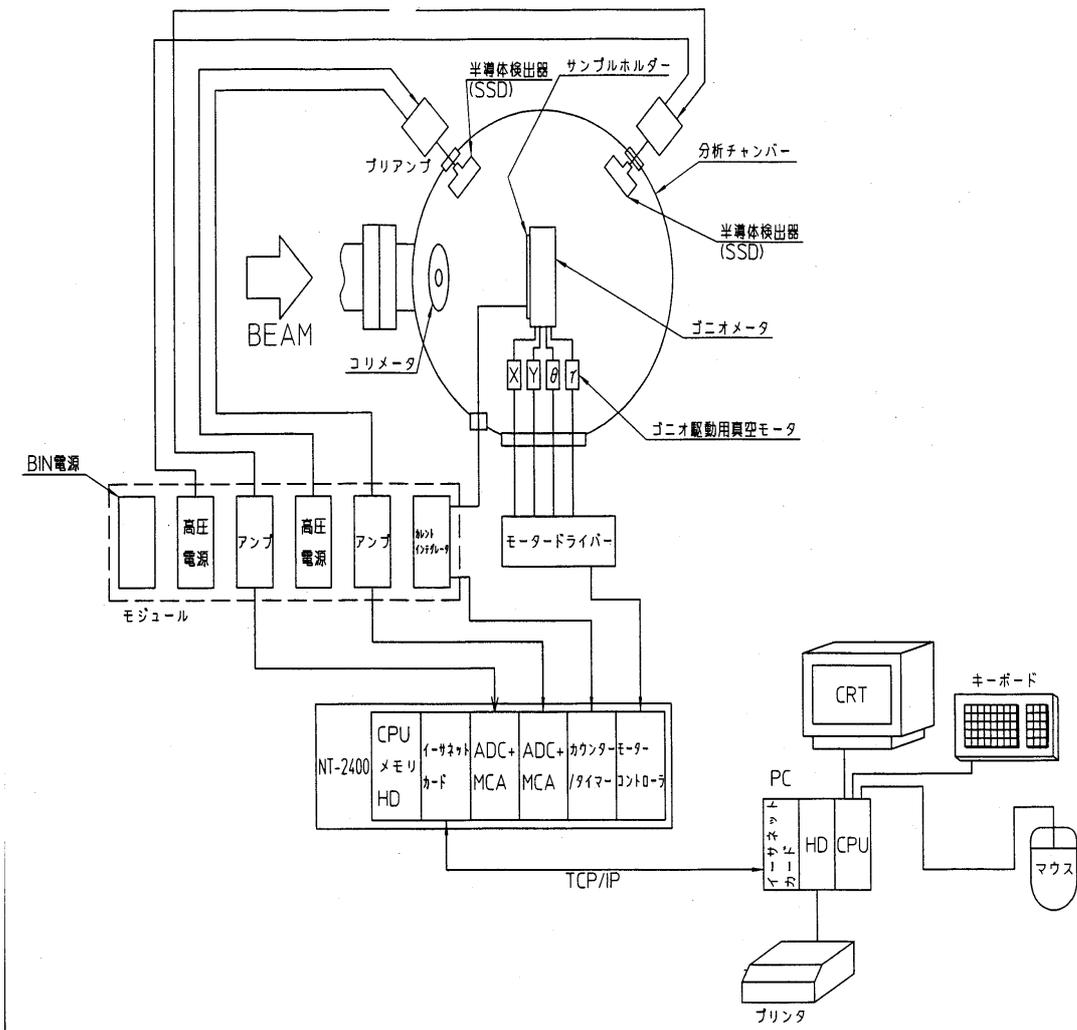


図 2-3-4 計測系の概略図

2. 計測系

X-Y コリメータ

水平・垂直 2 つのスリットを組み合わせて 1mm 角のビームを作り、ターゲットと直前のもう 1 つのコリメータとの組み合わせで、発散角の小さなビームを作る。

ゴニオメータ

試料ホルダを XY 方向に平面移動する 2 軸と X-tilt, Y-tilt に傾ける 2 軸、そして移動検出器の 1 軸がある。

試料ホルダ

50mm × 50mm のものを備えている。

半導体検出器

170° 固定と任意の角度に設定できる計 2 個の半導体検出器を備える。
検出器分解能はどちらも 12keV である。

真空ポンプシステム

ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで構成する。

3. 制御操作系

制御コンピュータ

機器の操作およびモニタを行う。

計測解析システム

RBS、チャネリング、ERDA の計測解析及びゴニオコントロールを行う。
計測ソフトでデータの収集を行い、解析ソフトでデータを解析し、デプス
プロファイルなど試料の組成分析などを行う。

4. 付帯設備

純水循環装置

イオン源、高周波発振器など高電圧部で、水冷却を必要とする部位に高
抵抗の冷却水を循環させる。

エアコンプレッサ

機器、バルブ駆動用として圧縮空気を供給する。

2-4 まとめ

本章では、本研究の試料の成長に用いた CVD 装置、評価に用いた XRD、RBS 装置について説明した。

本研究の試料は UHV-CVD 装置と呼ばれる超高真空の CVD で成膜したものを某社研究所から提供していただいた。XRD の評価についても高分解の装置で測定したデータを某社研究所から提供していただいた。なお RBS による評価は本学で行った。

第 3 章 SiGe 薄膜の評価

3-1 組成、深さ方向の分布、結晶性の評価

3-1-1 はじめに

SiGe 混晶の研究は 10 年前くらいから始まり、すでに実用デバイスが出ている。[21-23]最大周波数 f_{\max} が 50GHz 程度の SiGe バイポーラチップが移動体通信用に有望視されていて、GaAs に並ぶ高周波デバイスとして期待されている。また SiGe は Si プロセスで処理できるのが大きなメリットである[24]。

しかし、Si の格子定数が 5.43 Å なのに対し Ge は 5.65 Å でおよそ 4% の差異があり良質の成膜には困難が伴う[25] [26]。序論で述べたように RBS を用いた薄膜の評価方法は、構成元素の組成やその深さ方向の分布、結晶性などが比較的簡単に評価できる。この節では各種 SiGe 薄膜について組成、深さ方向分布、結晶性を評価した。

3-1-2 試料成膜条件と実験条件

試料は Si(100)基板上に UHV-CVD 法を用いて SiGe 薄膜を成長した。原料ガスは Si_2H_6, GeH_4 を用いた。成長温度は 550 °C である。

測定は各種 SiGe 薄膜に ~2MeV の He イオンを入射させ、170 ° 及び 95 ° に散乱されたイオンを検出した。ランダム方向、<100>チャネリング方向からの測定によって、薄膜の組成、深さ方向分布及び結晶性の評価を行った。

3-1-3 実験結果

図 3-1-1 は Si 基板上に組成の異なる SiGe 薄膜を 5 層成長させた試料に、2MeV の He⁺ をランダム方向から入射し、170 ° の検出器で測定した RBS スペクトルである。図中に各層の組成と厚さのノミナル値を示す。スペクトルは点線が生データの測定データであり、実線はシミュレーションの結果を示す。スペクトルの散乱強度は組成に対応して変化している。またスペクトル中央付近にピークが見られるが、これは 5 層目の Ge の信号と 1 層目の Si の信号が重なっているためである。低エネルギー側では生の測定データとシミュレーションデータは一致していない。この理由はシミュレーションでは He イオンのエネルギー損失、K 因子、散乱断面積などを考慮に入れて計算されているが、多重散乱、すなわち

2回以上の散乱過程を経て低エネルギー領域にあらわれる信号については、考慮されていないからである。

シミュレーションから得られた各 SiGe 層の組成と厚さ（測定結果）を図中に示した。ノミナル値と測定結果を比べるとだいたい合っているが若干のずれがある。これは成膜条件がまだ十分にはコントロールされていないためである。このようにシミュレーションを行うことによって、SiGe 薄膜の組成と膜厚を知ることができる。

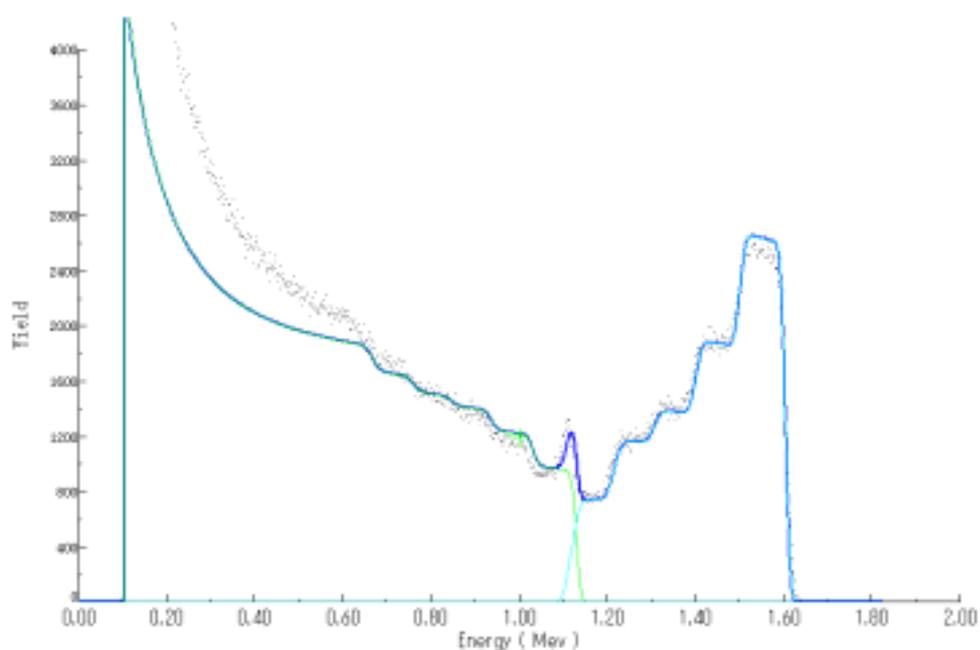
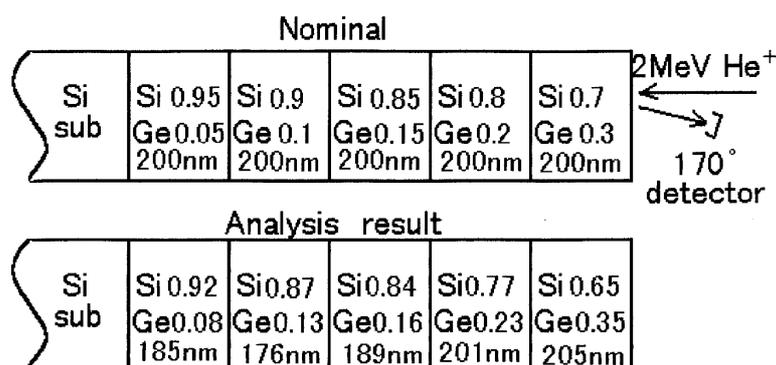


図 3-1-1 SiGe 薄膜を 5 層成長させた試料の RBS ランダムスペクト

この試料の結晶性の良し悪しはチャネリングを測定していないのではっきりといえない。しかし Si 基板界面から表面に向かって Ge を傾斜組成として成膜が実際できているので、それほどみだれていないと考えられる。

次にこの試料について臨界膜厚から結晶性を検討する。臨界膜厚とは、結晶内で転位が発生して格子歪みが緩和する膜厚のことである。図 3-1-2 に $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層の臨界膜厚の Ge 組成依存性を示す。People らの理論[37]によると、Ge 組成が 0.2 の時の臨界膜厚 h_c は $\sim 200\text{nm}$ であるが、これは Si 基板との格子不整を考えたときの膜厚である。本実験で用いたサンプルのように Ge 組成を徐々に増加させれば、臨界膜厚を大幅に越えても良い結晶性が保たれる可能性がある。

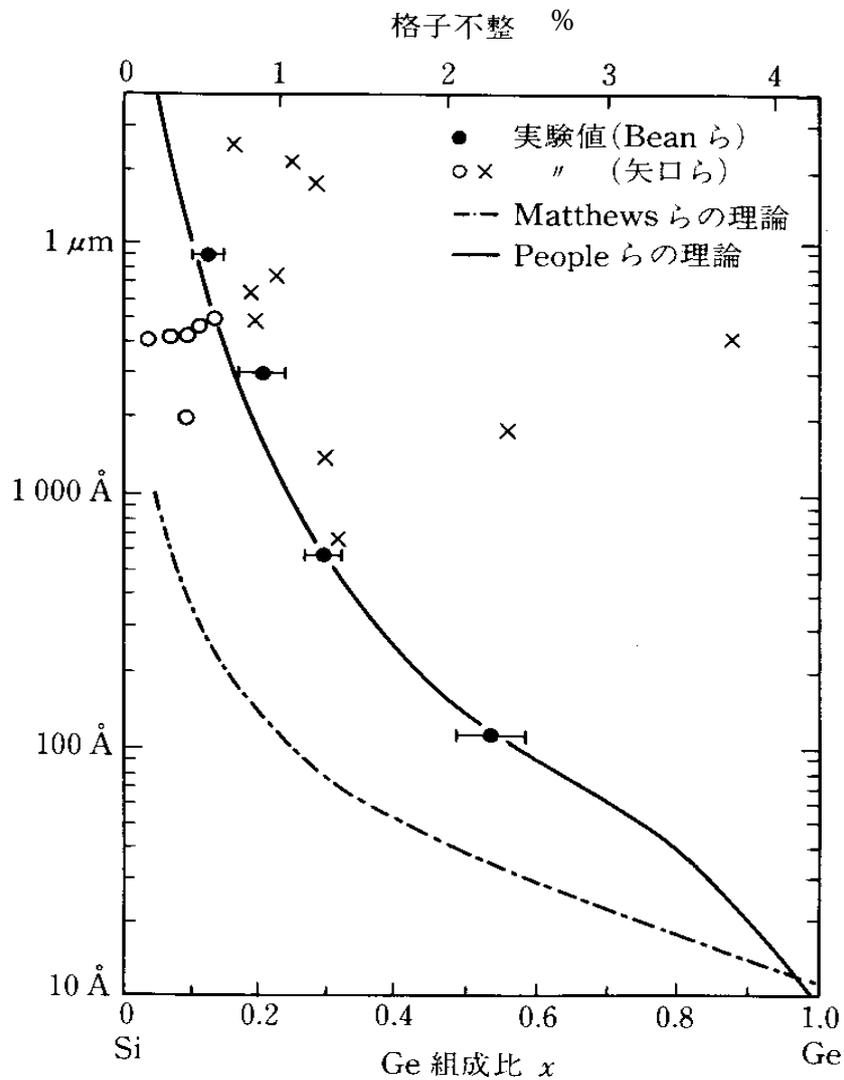


図 3-1-2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層の臨界膜厚の Ge 組成依存性

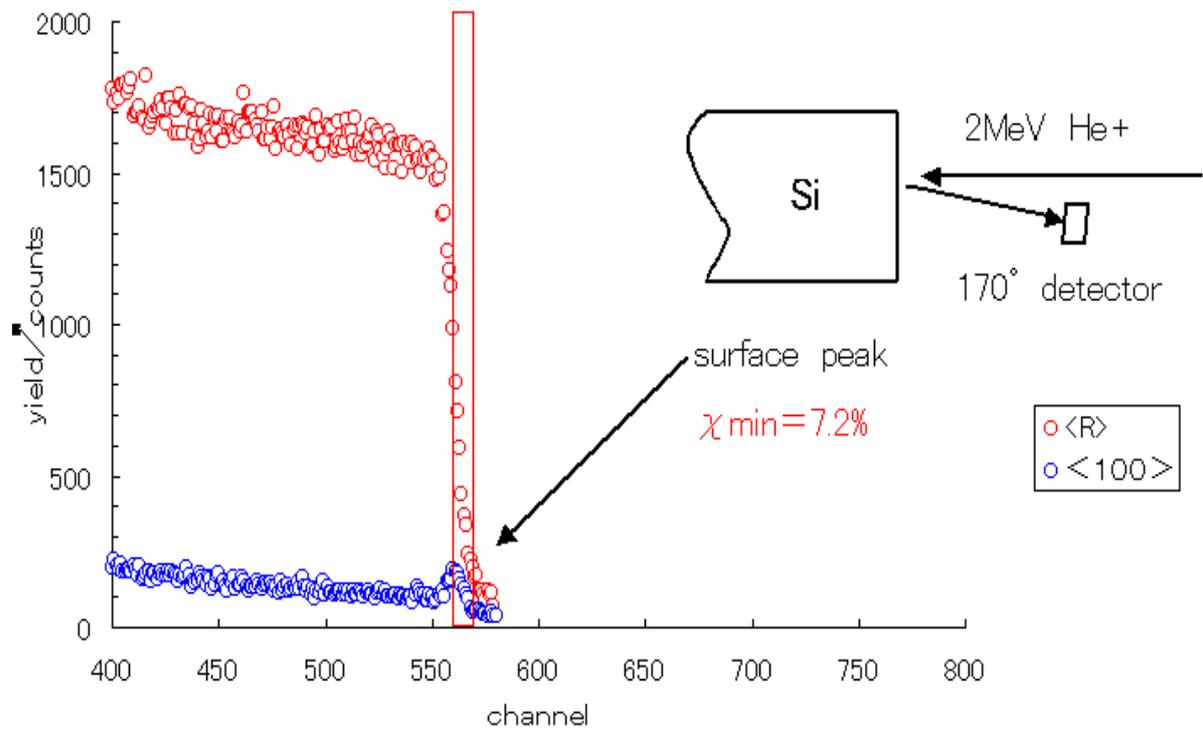


図 3-1-3 未処理の Si 基板の RBS スペクトル

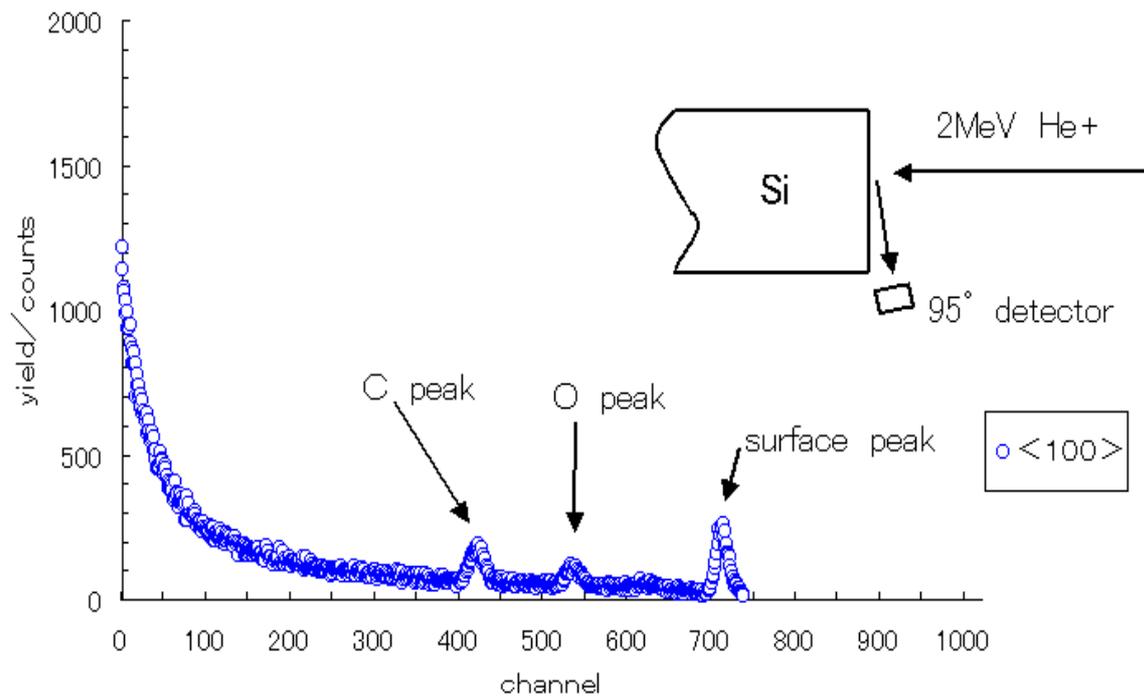


図 3-1-4 95° 検出器で測定した未処理の Si 基板の RBS スペクトル

図 3-1-3 は表面が未処理の Si 基板に 2MeV の He⁺ をランダムおよび<100>チャネリング方向から入射し 170° の検出器で測定した RBS スペクトルである。チャネリングスペクトルには表面ピークがあらわれている。

この試料の $X_{\min}^{Si(bulk)}$ を計算した結果、 $X_{\min}^{Si(bulk)} = 7.8\%$ であった。これはフッ酸によるエッチングなどで表面処理された Si 基板の X_{\min} が ~5.0% と比べるとやや高い。これは Si 基板表面の酸化や汚染によるものと考えられる。このことを確認するために、表面に敏感な 95° の検出器で測定を行った。

図 3-1-4 は未処理の Si 基板に 2MeV の He⁺ を<100>チャネリング方向から入射し 95° の検出器で測定した RBS スペクトルである。このスペクトルは図 3-1-3 の<100>チャネリングスペクトルに比べ、表面ピークの他にそれぞれ 425、525 チャンネル付近にピークが見られる。式(1-2-1)を用いた計算でこれらのピークは C,O によるものであることがわかった。このことから未処理 Si 基板の結晶性が悪い原因は、C,O による表面汚染によるものと結論される。

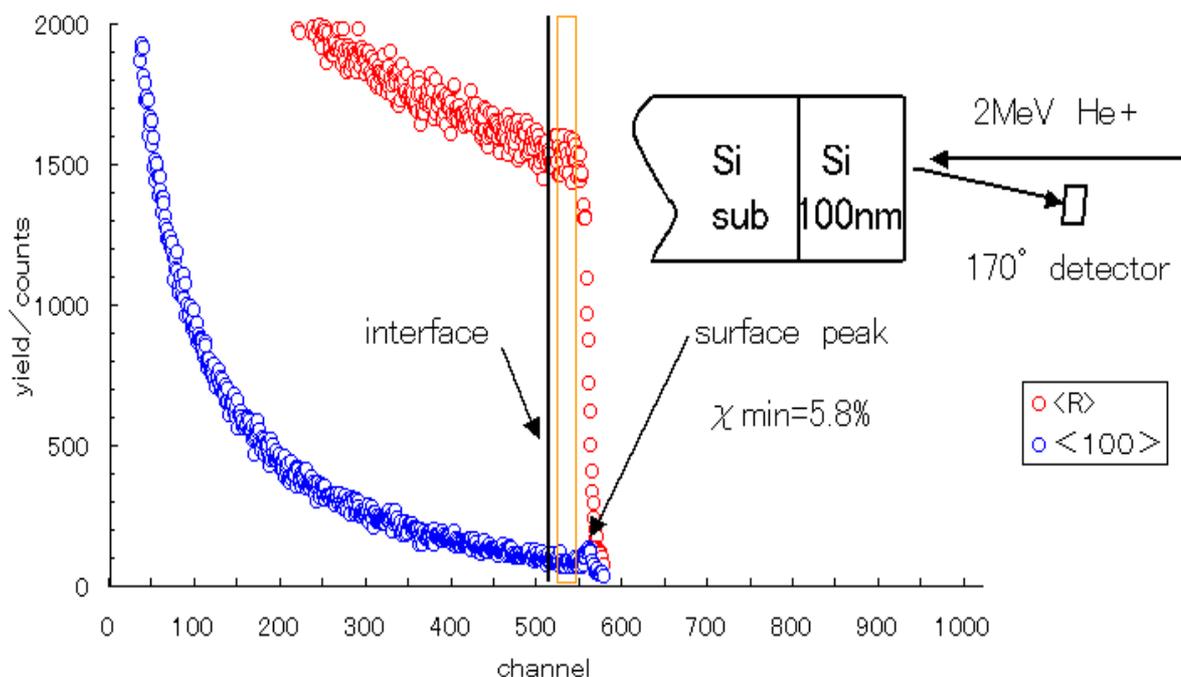


図 3-1-5 Si 基板上に Si をエピタキシャル成長させた試料の RBS スペクトル

図 3-1-5 は Si 基板上に Si を 100nm エピタキシャル成長させた試料に、2MeV の He^+ をランダムおよび $\langle 100 \rangle$ チャネリング方向から入射し、 170° の検出器で測定した RBS スペクトルである。スペクトルを見ても界面には特別ピークも観測されていない。この試料の結晶性 $X_{\min}^{\text{Si/Si}}$ は、 $X_{\min}^{\text{Si/Si}} = 5.8\%$ であったので、結晶性の良い Si 薄膜が成長していると考えられる。このことから Si 基板上に Si バッファ層がきれいなエピタキシャル成長できていると考えられる。

図 3-1-6 は Si 基板に、Si 6nm、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 6nm を 50 周期成長させた超格子構造の試料に 2MeV の He^+ をランダムおよび $\langle 100 \rangle$ チャネリング方向から入射し、 170° の検出器で測定した RBS スペクトルである。スペクトルの 650~850 チャンネルは SiGe 薄膜中の Ge の信号、400~550 チャンネルは SiGe 薄膜中の Si の信号、0~400 チャンネルは Si 基板の信号を示している。SiGe 薄膜の超格子構造はスペクトル上にあらわれていない。式(1-2-1)を用いて Ge 表面で散乱されるエネルギーを計算し、超格子 1 周期分によるエネルギー損失を計算すると約 8keV となり検出器の最小分解能 12keV より小さい。したがって 10nm 程度の超格子構造は、検出器の分解能不足でスペクトル上にあらわれない。この試料の結晶性 X_{\min}^{Si} 、 X_{\min}^{Ge} は、それぞれ $X_{\min}^{\text{Si}} = 17\%$ 、 $X_{\min}^{\text{Ge}} = 15\%$ であまり良くない。また、SiGe 薄膜中の Ge の信号に注目すると、薄膜表面より界面の方が結晶性が悪い。これはその影響によるものと考えられる。

図 3-1-7 は表面処理を施した Si 基板に、Si 10nm、 $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ 2.5nm を 35 周期成長させた超格子構造の試料について 2MeV の He^+ をランダムおよび $\langle 100 \rangle$ チャネリング方向から入射し、 170° の検出器で測定した RBS スペクトルである。図 3-1-5 の試料と同様に超格子 1 周期は、検出器の分解能不足でスペクトル上にあらわれていない。この試料の結晶性 X_{\min}^{Si} 、 X_{\min}^{Ge} は、それぞれ $X_{\min}^{\text{Si}} = 12\%$ 、 $X_{\min}^{\text{Ge}} = 12\%$ であった。また SiGe 薄膜中の Ge の信号に注目してみると、図 3-3-5 の試料と比較して界面の結晶性が改善されている。また X_{\min} も小さい。このことから基板に表面処理を施すとともに超格子構造を変化させることにより結晶性が改善されることが確認できた。

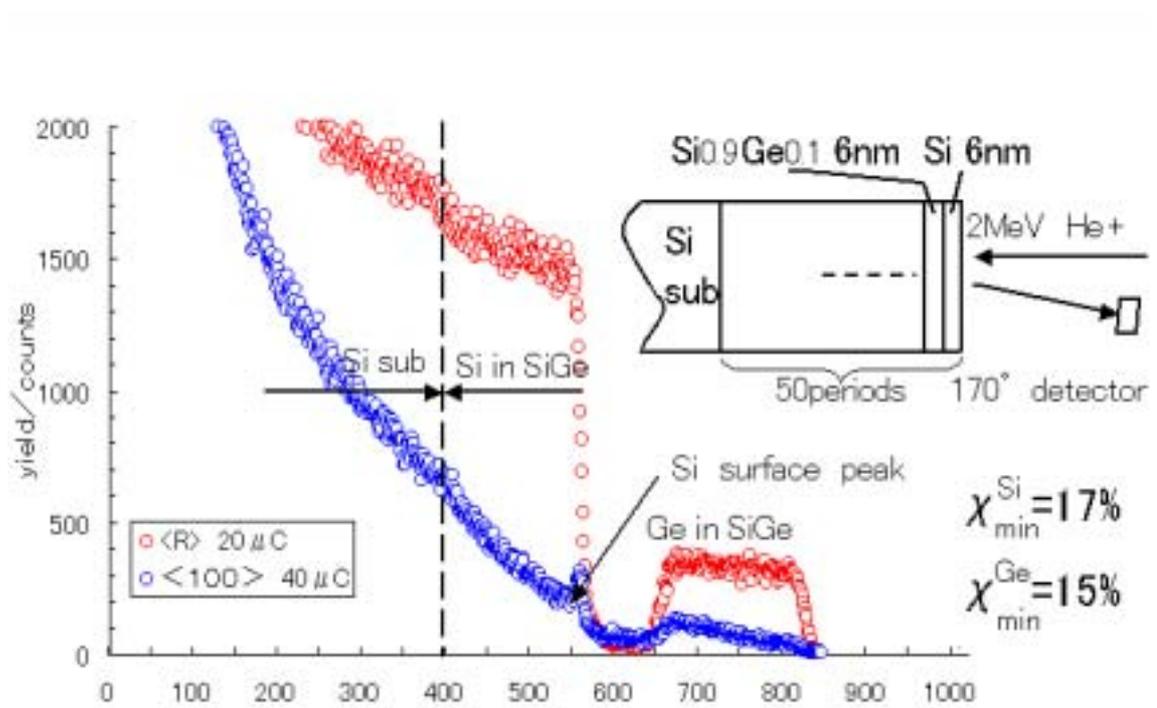


図 3-1-6 Si 基板上に成長させた超格子構造の RBS スペクトル

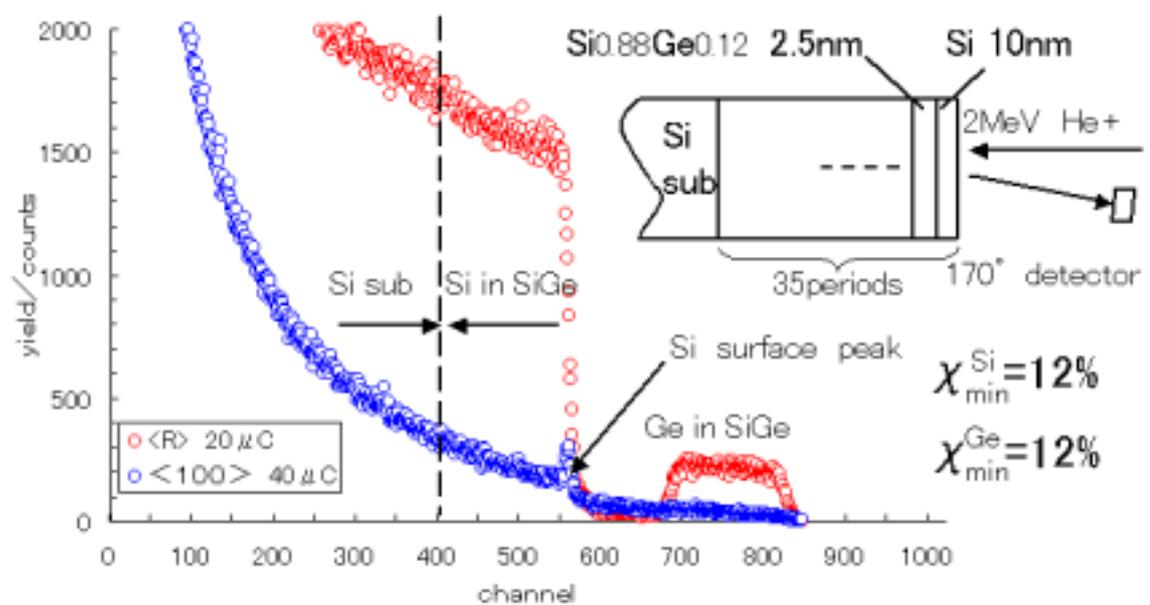


図 3-1-7 表面処理を施した Si 基板上に成長させた超格子構造の RBS スペクトル

3-1-4 まとめ

各種 SiGe 薄膜について 2MeV の He^+ をランダムおよび $\langle 100 \rangle$ チャネリング方向から入射し、 170° 、 95° の検出器で測定した。

SiGe5 層構造の SiGe 薄膜の評価では、Si 基板界面から表面に向かって Ge を傾斜組成として成膜が実際できているので、結晶性はそれほどみだれていないと考えられる。また、Ge 組成を徐々に増加させれば、臨界膜厚を大幅に越えても良い結晶性が保たれる可能性がある。

未処理の Si 基板は C,O などによって表面が酸化や汚染されている。

表面処理を施した Si 基板の評価では、スペクトルを見ても特別不純物や結晶性の乱れを示すピークはなく、 $X_{\min}^{\text{Si}/\text{Si}} = 5.8\%$ であったので、結晶性の良い Si 薄膜が成長していると考えられ、Si 基板上に Si バッファ層がきれいなエピタキシャル成長できていると考えられる。

超格子構造の SiGe 薄膜の評価では、10nm 程度の超格子構造は、検出器の分解能不足でスペクトル上にあらわれない。また、超格子を成長させるとき、試料によっては界面近くでは表面近くより結晶性が悪いものがあった。

表面処理を施した超格子構造の SiGe 薄膜の評価では、界面の結晶性が改善されている。このことから基板に表面処理を施すことにより結晶性が改善されることが確認できた。なお、ここで表面処理といっているのは通常 Si 表面の処理に使われる化学的な処理である。

3-2 結晶の歪みの評価

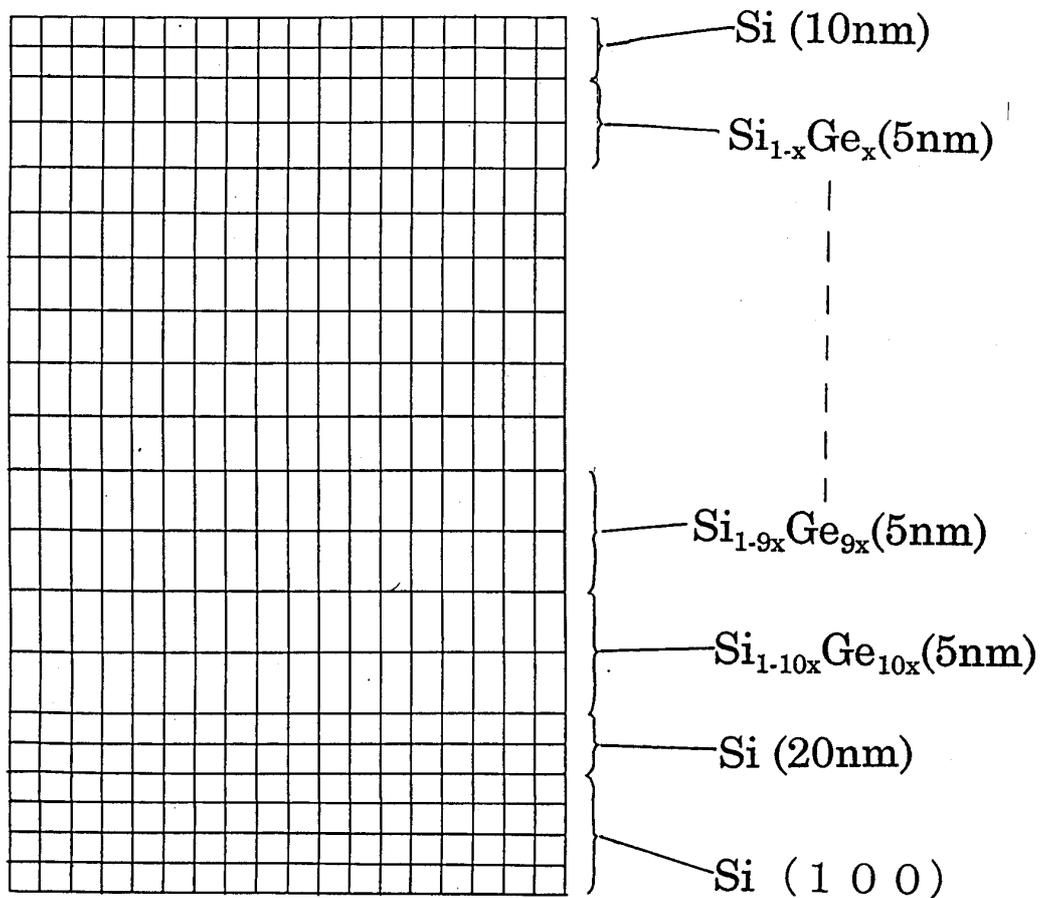
3-2-1 はじめに

前章では SiGe 薄膜の組成、深さ方向の分布、 $\langle 100 \rangle$ チャネリングでの結晶性の評価を行った。バイポーラトランジスタのベース構造を傾斜組成にすることによって、デバイスの速度を上げることができる。その傾斜組成のプロファイルを知ることは重要である。しかし、X 線を用いた結晶の歪みの評価では薄膜全体に対する歪みしか測定できず、深さに対する歪みの分布は測定することができない。本章では傾斜組成の SiGe 薄膜の $\langle 110 \rangle$ チャネリングによる結晶の歪みの評価を行った。

3-2-2 試料成膜条件と測定条件

試料は UHV-CVD 法を用いて成膜を行った。原料ガスは Si_2H_6 、 GeH_4 で成長温度は 550 である。各 SiGe 薄膜試料の構造を図 3-2-1 に示す。Si(100)基板上に

Si バッファ層を 20nm 成長させた後、SiGe 傾斜組成薄膜を基板側から表面に向かって 5nm ずつ、合計 50nm を Ge 濃度が徐々に減少するように成長し、最後に Si キャップ層を 10nm 成長させた。試料は 0-25%、0-15%、0-7% の 3 種類である。またこの図は歪み超格子をあらわしている。結晶に歪み緩和が起こっていないければ、歪みは結晶内に蓄積する。SiGe 傾斜組成薄膜の格子定数は Si 基板よりも大きいので、圧縮歪みを起こし、結晶は縦方向に伸びる。



サンプル① 0 - 25% (x = 2.5%)

サンプル② 0 - 15% (x = 1.5%)

サンプル③ 0 - 7% (x = 0.7%)

図 3-2-1 試料の構造

図 3-2-2 は各 SiGe 傾斜組成試料中の Ge についての SIMS 分析である。横軸は表面からの深さ、縦軸は Ge 濃度を示している。グラフを見てみるとバッファ層、傾斜組成層、Si キャップ層に対応した Ge 濃度に対応している。また 0-15%、0-7%の試料については、Ge がノミナル値より 15~20nm 程度深いところまで分布していることから、SiGe 傾斜組成全体の膜厚が厚くなっていることが分かる。以上の結果から SiGe 薄膜は傾斜組成になっていることが確認できた。

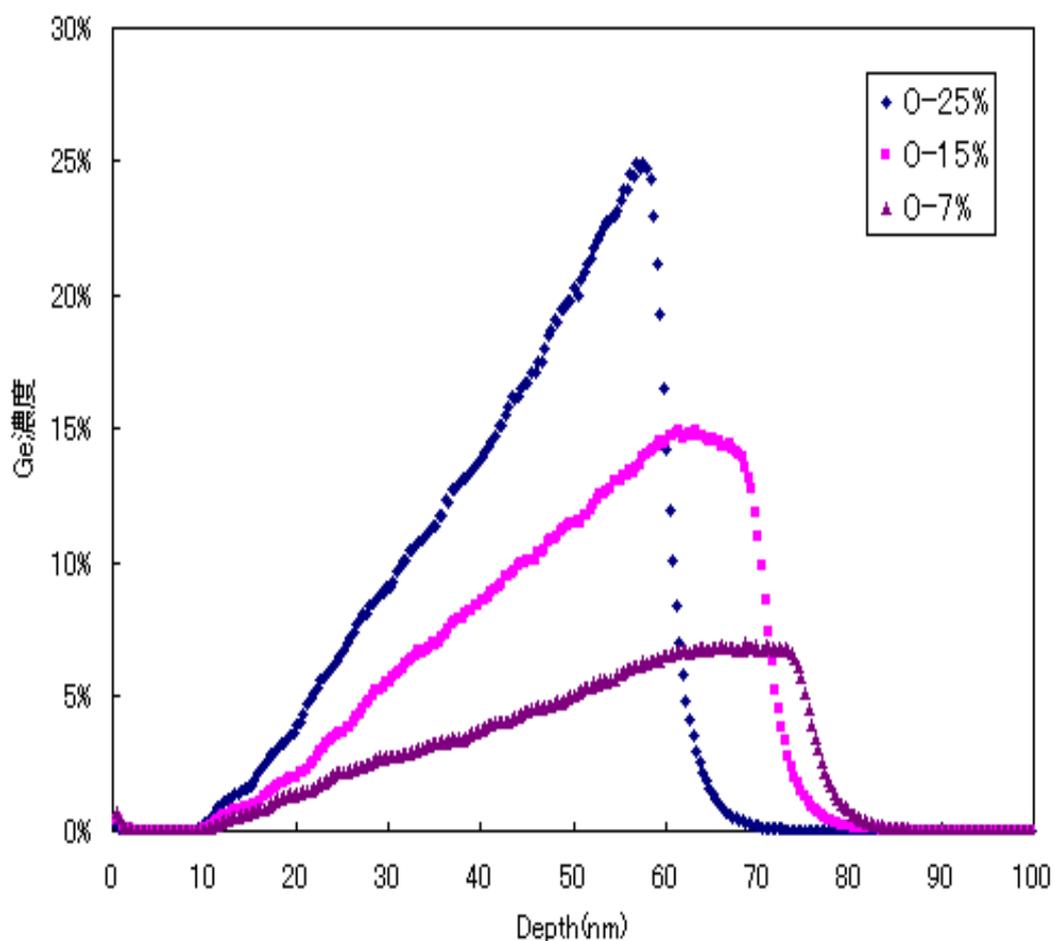


図 3-2-2 各 SiGe 傾斜組成薄膜中の Ge の SIMS 分析

図 3-2-3 は SiGe 傾斜組成薄膜の深さ方向のマープルモデルである。試料に He イオンを入射し Si 基板の $\langle 110 \rangle$ 方向を中心としてビーム角度をスキャンすることにより、角度に対する散乱強度を測定した。Si 基板の $\langle 110 \rangle$ チャネリングは $\langle 001 \rangle$ 方向から 45° の位置にあるので、もし SiGe 薄膜中に歪みが発生していると、この角度からずれた位置でチャネリングが起こるはずである。この方法を用いると結晶中の歪みを定量的に測定できる[27]。

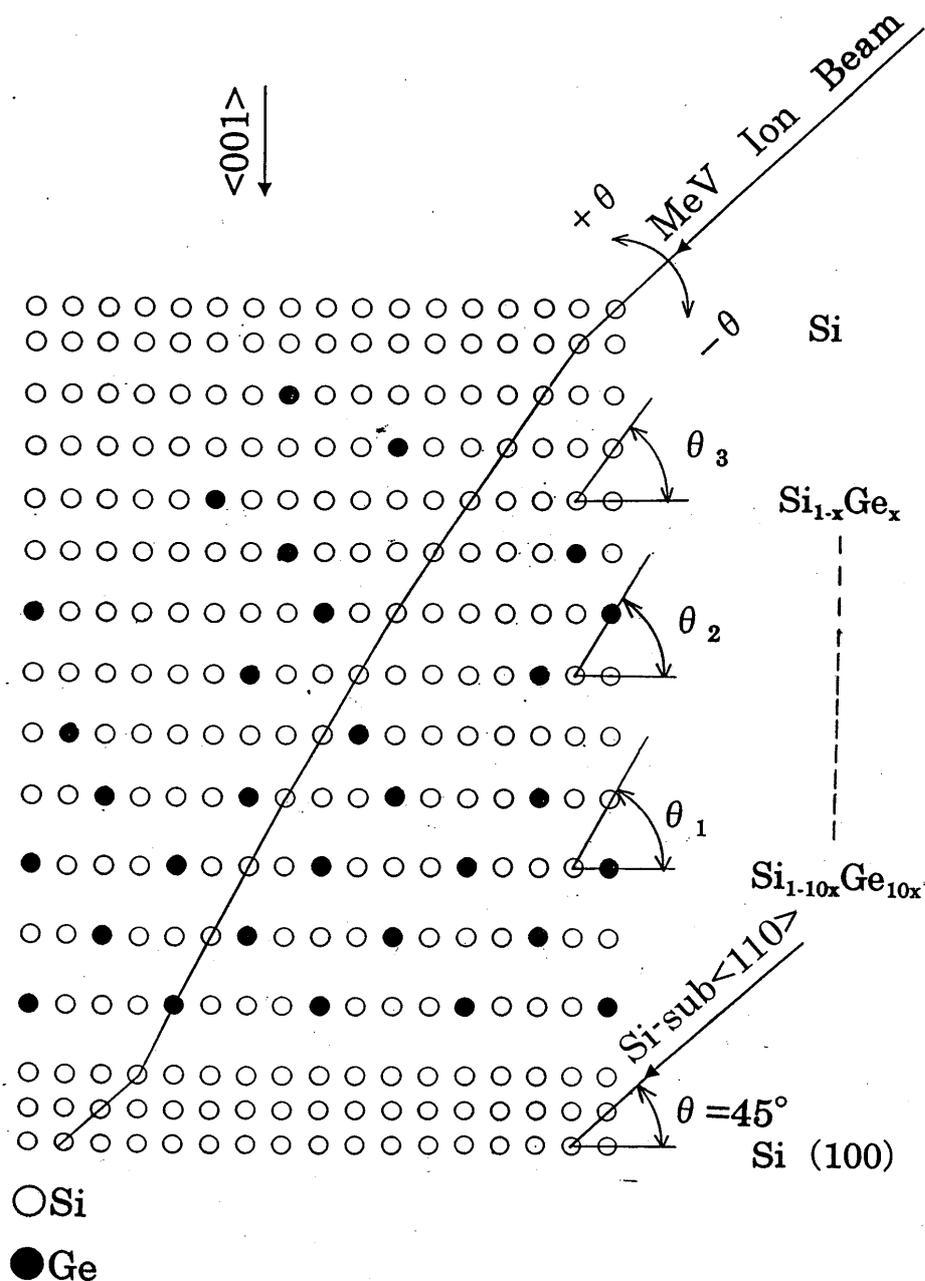


図 3-2-3 SiGe 傾斜組成薄膜のマープルモデル

3-2-3 実験結果

図 3-2-4 は 0-25% の SiGe 傾斜組成試料について、2MeV の He^+ をランダムおよび $\langle 110 \rangle$ チャネリング方向から入射し、 95° の検出器で測定した RBS ランダムスペクトルスペクトルである。900 チャンネル付近にピークがあるスペクトルは SiGe 中の Ge の信号、700 チャンネル付近のスペクトルは SiGe 中の Si、700 チャンネル以下のスペクトルは Si 基板の信号をあらわしている。

この試料の X_{\min}^{Ge} は 12% と結晶性は悪い。これはチャネリングスペクトルを測定する際に Si 基板の $\langle 110 \rangle$ 方向に軸をあわせて測定したためであり、歪んでいる SiGe 傾斜組成薄膜の $\langle 110 \rangle$ チャネリング方向とは角度が若干違うためと考えられる。また、検出器の分解能不足のため SIMS で測定したようなプロファイルはスペクトルにあらわれていない。次に Ge の信号を表面付近 (~ 5 層)、中央付近 (~ 3 層)、界面付近 (~ 2 層) の 3 箇所に分け、それと Si 基板の信号について角度に対する散乱強度を測定した。

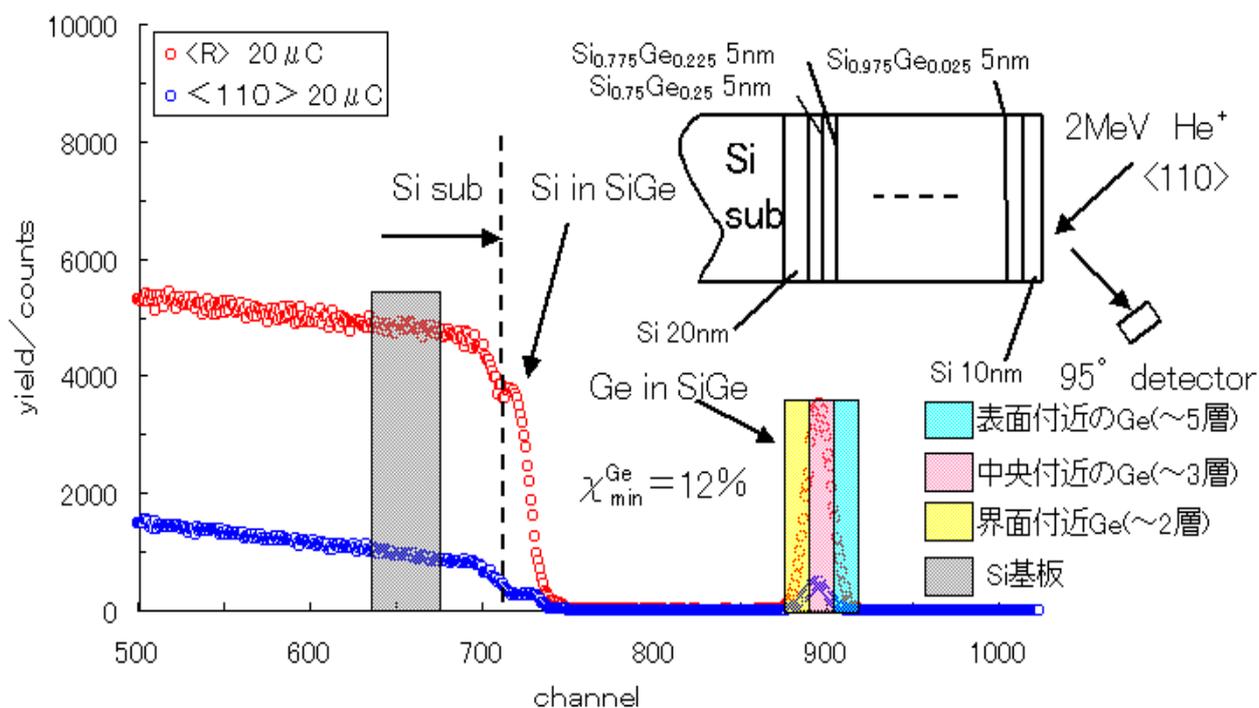


図 3-2-4 0-25% 試料の RBS ランダム、 $\langle 110 \rangle$ チャネリングスペクトル

図 3-2-5 は 0-25% の SiGe 傾斜組成試料に 2MeV の He^+ を $\langle 110 \rangle$ チャネリングから角度を振って入射し、 95° の検出器で測定した $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップである。横軸はスキャン角度、縦軸は散乱強度でチャネリングをランダムで割った値で規格化している。各信号の $\langle 110 \rangle$ チャネリングはグラフの左右対称性をもとに求めた。Si 基板の信号に注目すると左右対称ではなくディップが 2 つある。これはステアリング効果によるもので、歪みを起こしている SiGe の中を入射した He^+ が通過するとき、ビームの軌跡が曲げられるためである。Si $\langle 110 \rangle$ に比べ各 Ge $\langle 110 \rangle$ の角度が最大 0.4° ほどシフトしている。また、Ge 濃度の少ない表面付近でシフト量は小さく、多い界面付近では大きい。この結果から結晶に最大 1.4% ほどの歪みを生じており、歪み量は組成に依存することが考えられる。

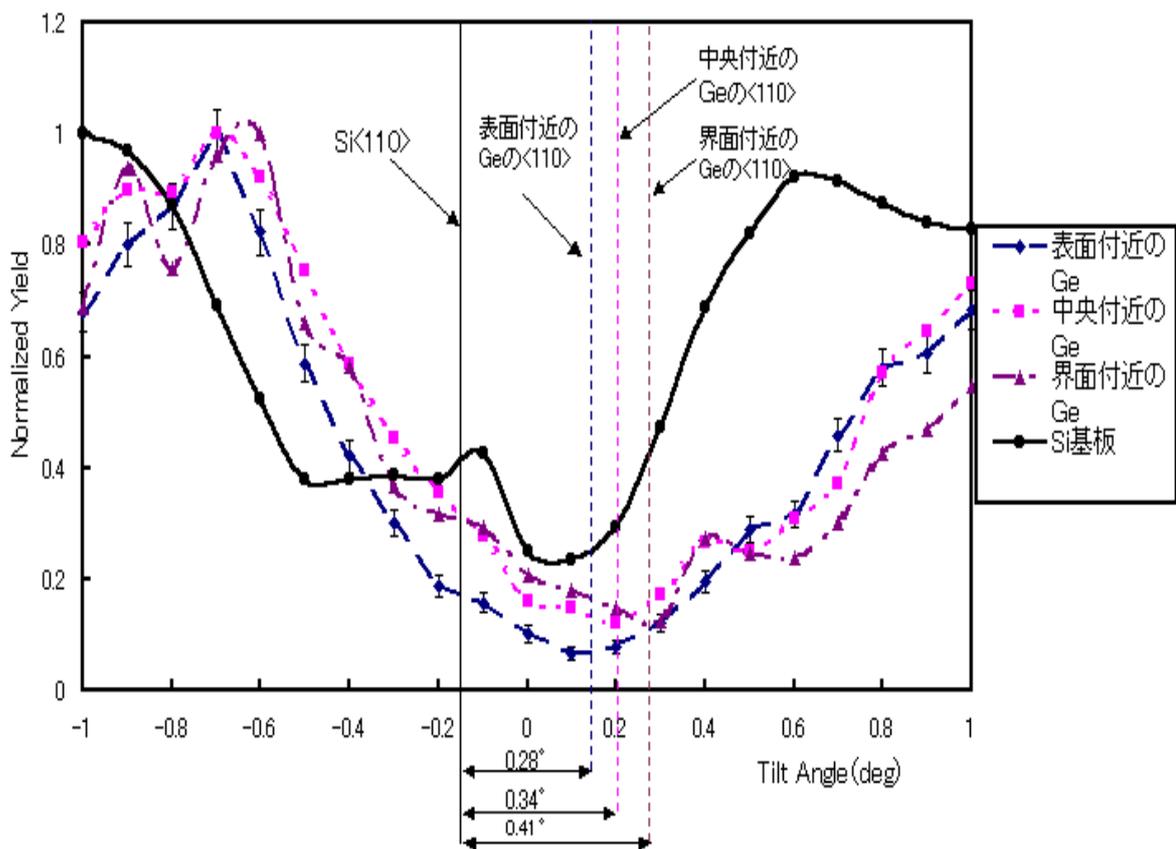


図 3-2-5 0-25% の試料の $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップ

図 3-2-6 は 0-15% の SiGe 傾斜組成試料に 2MeV の He^+ を $\langle 110 \rangle$ チャネリングから角度を振って入射し、 95° の検出器で測定した $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップである。この試料についてもディップがシフトしており、結晶に歪みを生じていることを示している。0-15% の試料は 0-25% の試料と比べ Si 基板 $\langle 110 \rangle$ と表面、中央、界面付近の Ge $\langle 110 \rangle$ のシフト量が最大 0.15° と少ない。これは Ge の含有量に対応して、SiGe 薄膜の歪みが最大 0.5% と小さいことをあらわしている。

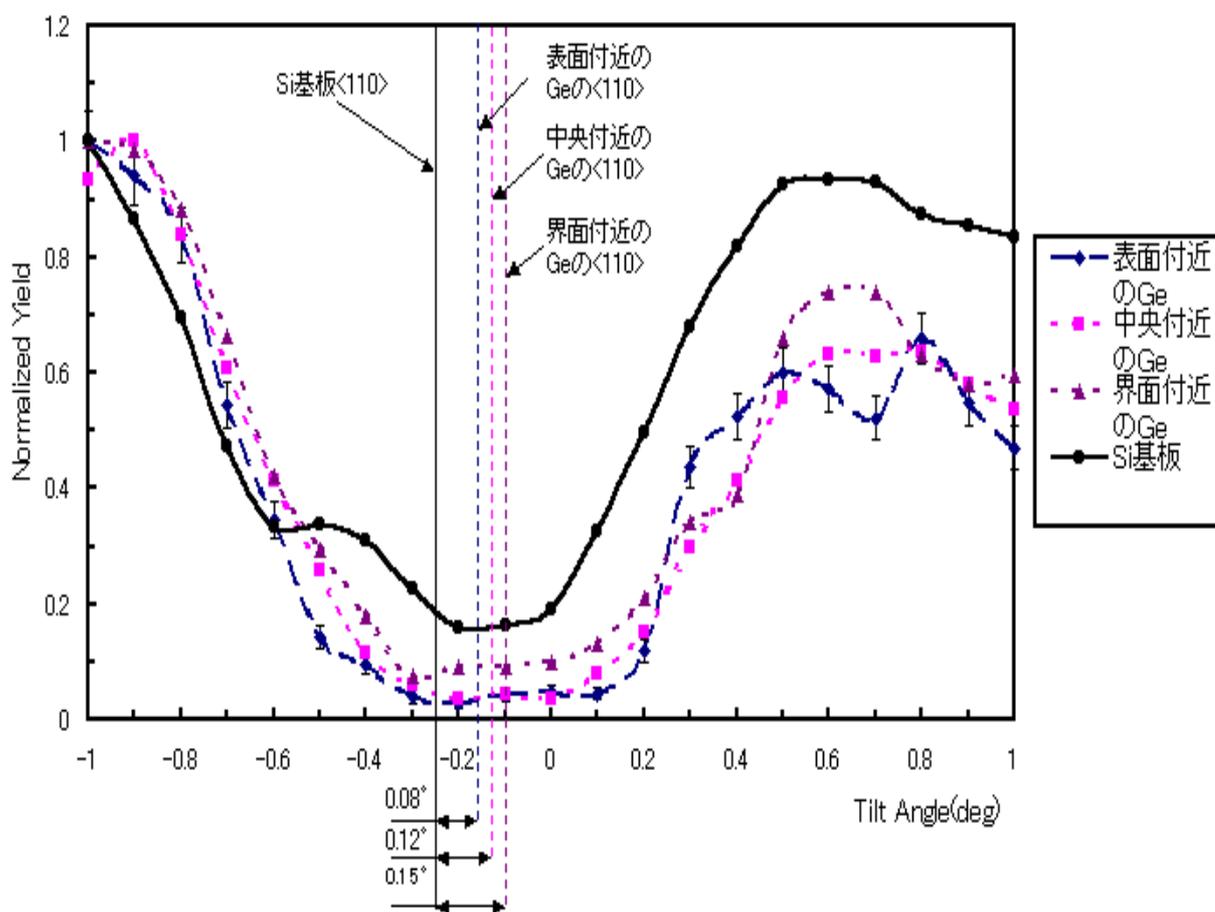


図 3-2-6 0-15% の試料の $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップ

図 3-2-7 は 0-7% の SiGe 傾斜組成試料に 2MeV の He^+ を $\langle 110 \rangle$ チャネリングから角度を振って入射し、 95° の検出器で測定した $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップである。Si 基板 $\langle 110 \rangle$ と表面、中央、界面付近の Ge $\langle 110 \rangle$ のシフト量が若干シフトしているように見られるが、表面付近と中央付近ではシフト量ほとんど 0 で、界面付近がわずかにシフトしている。これは 0-15%、0-25% の試料と比べほとんど結晶に歪みが生じていないことを示している。

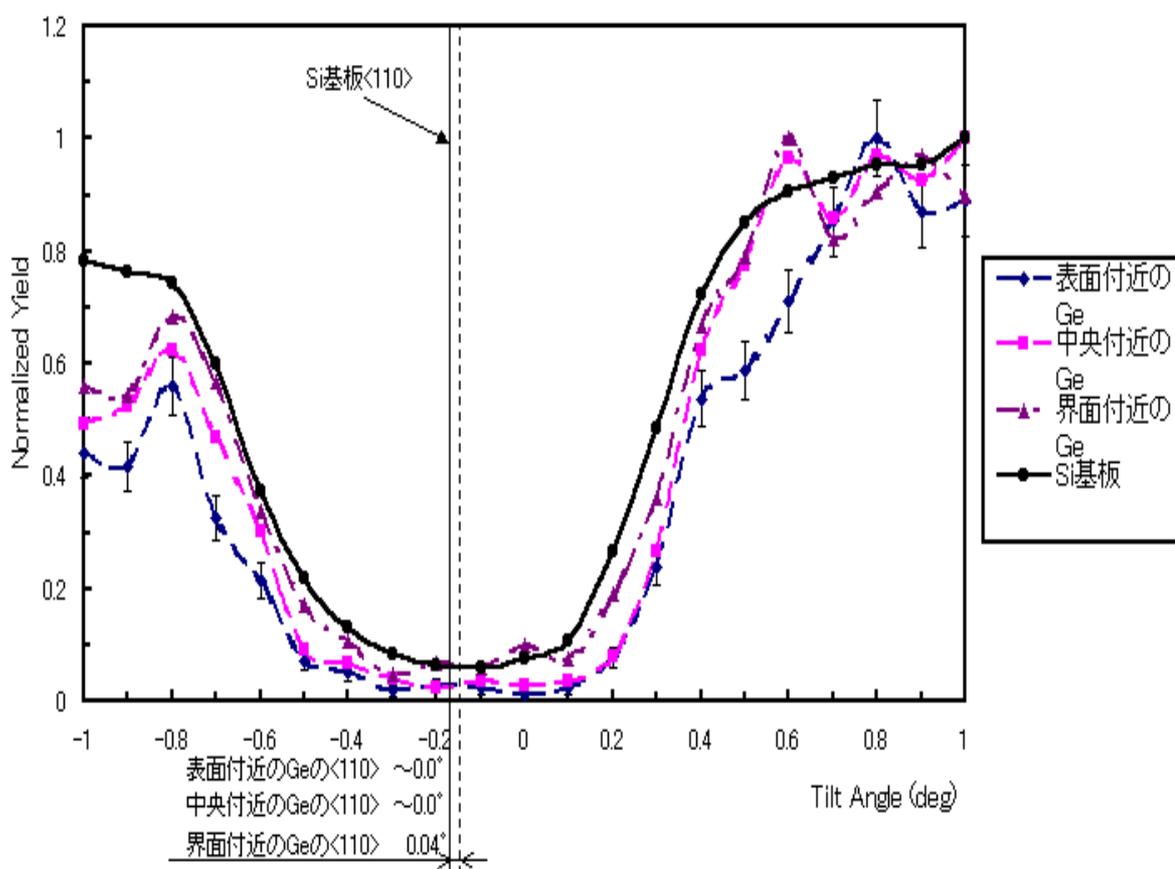


図 3-2-7 0-7% の試料の $\langle 110 \rangle$ チャネリングディップ

図 3-2-8 は各 SiGe 傾斜組成試料の各層の歪みである。横軸が各 SiGe 傾斜組成試料、縦軸が歪み量をあらわしている。単層理論値は 25%、15%、7% の SiGe 単層薄膜を仮定し、格子定数はベガードの法則を用いポアソン比を考慮に入れ歪みを求めた。SiGe 傾斜組成の歪みは図 4-5、4-6、4-7 のシフト角度(度)を用いて次式より求めた[28]。

$$\varepsilon_t = \frac{b_{\perp} - b_{\parallel}}{b} = \frac{-\Delta\theta}{\sin\theta \cos\theta} \quad : \theta(\text{rad}) \quad (4-1)$$

ここで ε_t は歪み、 b は Si の格子定数、 b_{\perp} SiGe 傾斜組成薄膜の成長方向の格子定数、 b_{\parallel} は SiGe 傾斜組成薄膜の水平成分の格子定数である。

SiGe 傾斜組成の歪みは単層理論値と比べかなり小さい。これは SiGe 薄膜を傾斜組成にすることで歪みが改善されたと考えられる。また、歪み量は組成に依存することが分かる。

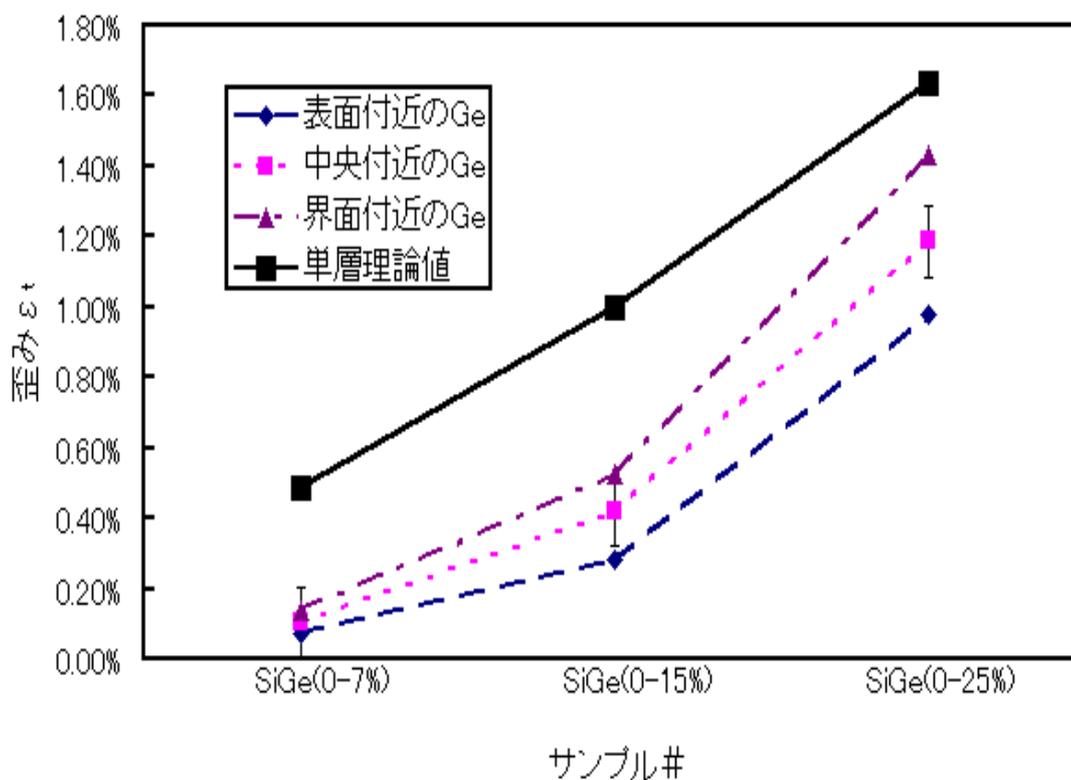


図 3-2-8 SiGe 傾斜組成層の歪み

3-2-4 まとめ

本節では Ge 濃度が異なる SiGe 傾斜組成薄膜を RBS で評価した。また<110> チャネリングディップを測定し結晶中の歪みの評価を行った。

SiGe 傾斜組成試料中の Ge についての SIMS 分析ではバッファ層、傾斜組成層、Si キャップ層に対応した Ge 濃度に対応しており、SiGe 薄膜は傾斜組成になっていることが確認できた。

0-25%の SiGe 傾斜組成試料について、ランダムおよび<110>チャネリング方向からの測定では、 X_{\min}^{Ge} は 12%と悪かった。これは Si 基板の<110>方向に軸をあわせて測定したためであり、SiGe 傾斜組成薄膜の<001>方向への歪みを反映している。

0-25%の SiGe 傾斜組成試料の<110>チャネリングディップ測定では、Si<110>に比べ各 Ge<110>の角度が最大で 0.4°シフトしている。また、Ge 濃度の少ない表面付近でシフト量は小さく、多い界面付近では大きい。この結果から結晶に最大 1.4%の歪みを生じており、歪み量は組成に依存することが明らかとなった。

0-15%の SiGe 傾斜組成試料の<110>チャネリングディップ測定では、0-25%の試料と比べ Si 基板<110>と表面、中央、界面付近の Ge<110>のシフト量が最大 0.15°と少ない。これは Ge の含有量に対応して、SiGe 薄膜の歪みが最大 0.5%と小さいことをあらわしている。

0-7%の SiGe 傾斜組成試料に 2MeV の He^+ を<110>チャネリングから角度を振って入射し、95°の検出器で測定した<110>チャネリングディップである。Si 基板<110>と表面、中央、界面付近の Ge<110>のシフト量が若干シフトしているように見られるが、表面付近と中央付近ではシフト量ほとんど 0 で、界面付近がわずかにシフトしている。これは 0-15%、0-25%の試料と比べほとんど結晶に歪みが生じていないことを示している。

SiGe 傾斜組成の歪みは単層理論値と比べかなり小さい。これは SiGe 薄膜を傾斜組成にすることで歪みが改善されたと考えられる。また、歪み量は組成に依存することがわかった。

以上の測定結果より、本研究での SiGe 傾斜組成薄膜は、格子不整合によって最大 1.4%の格子歪みを起こしていて、その歪みは緩和せずに蓄積していることがわかった。

第4章 SiC 薄膜の評価

4-1 はじめに

前章まで $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜中の歪みの評価を RBS によって行ってきた。この系に C を添加した SiGeC 薄膜の 3 元混晶では、歪やバンドギャップエネルギーの制御の自由度がさらに向上することが知られており、最近特にその結晶構造や物性等の研究が注目されている[29-31]。そこでまず手始めに $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の評価を行った。しかし、通常の MeV イオン散乱では $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中の微量 C を検出する十分な感度がない。そこで、C による 4.33MeV- He^{++} の共鳴弾性散乱を利用して、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の評価を試みた。

4-2 Si 薄膜中の C の拡散

Si 薄膜に C を添加する場合、C の拡散を考慮する必要がある。そこでまず Si 結晶中の C の拡散係数について、B や As と比較して C がどの程度拡散するかを考察する。そして拡散した場合の拡散距離を見積もり、本研究の範囲内では拡散距離が無視できるレベルであることを確認する。

固体結晶中の拡散係数は式(4-2-1)であらわされる[39]。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4-2-1)$$

ここで D は拡散係数(cm^2/s)、 D_0 はエントロピー項(cm^2/s)、E は活性化エネルギー(eV)、k はボルツマン定数(eV/K)、T は温度(K)である。図 4-2-1 は Si 中の不純物の拡散係数である[39]。図 4-2-1(c)から $1000/T$ ($^\circ\text{K}$)が 0.7、0.8 (すなわち $T=1156$ 、 977) における Si 中の C の拡散係数 D を計算すると、それぞれ約 $1.11 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $1.10 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ であるから、式(4-2-1)を用いて計算すると、

$$E = 3.97 \text{eV} \quad (4-2-2)$$

$$D_0 = 1.07 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{s} \quad (4-2-3)$$

と求められる。式(4-2-1)、(4-2-2)、(4-2-3)から、Si 薄膜の成長温度 545 における Si 中の C の拡散係数は、

$$D = 4.03 \times 10^{-22} \text{cm}^2/\text{s} \quad (4-2-4)$$

と求められる。同様に同じ温度での Si 中の B、As の拡散係数 D は、それぞれ約 $1.11 \times 10^{-21} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $3.76 \times 10^{-24} \text{cm}^2/\text{s}$ で、比較すると C の拡散係数が 2 桁程度大きい問題となるレベルではない。

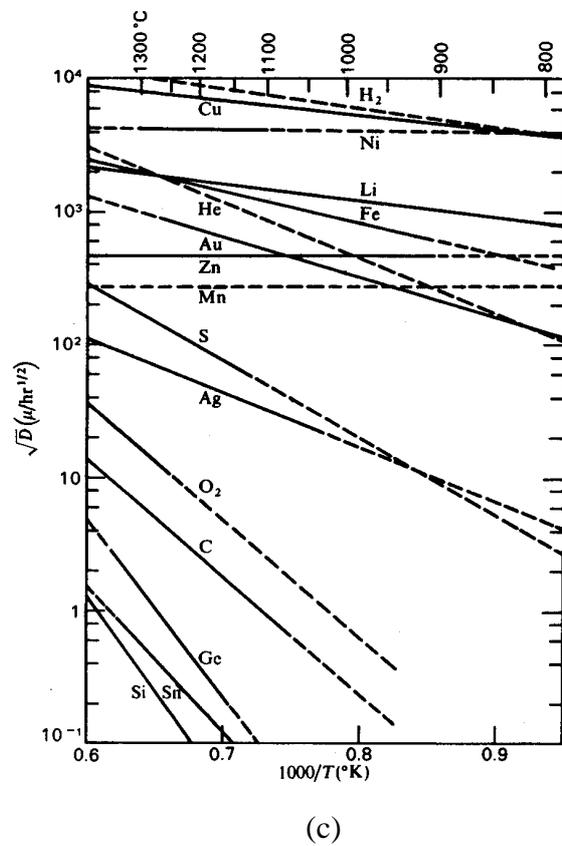
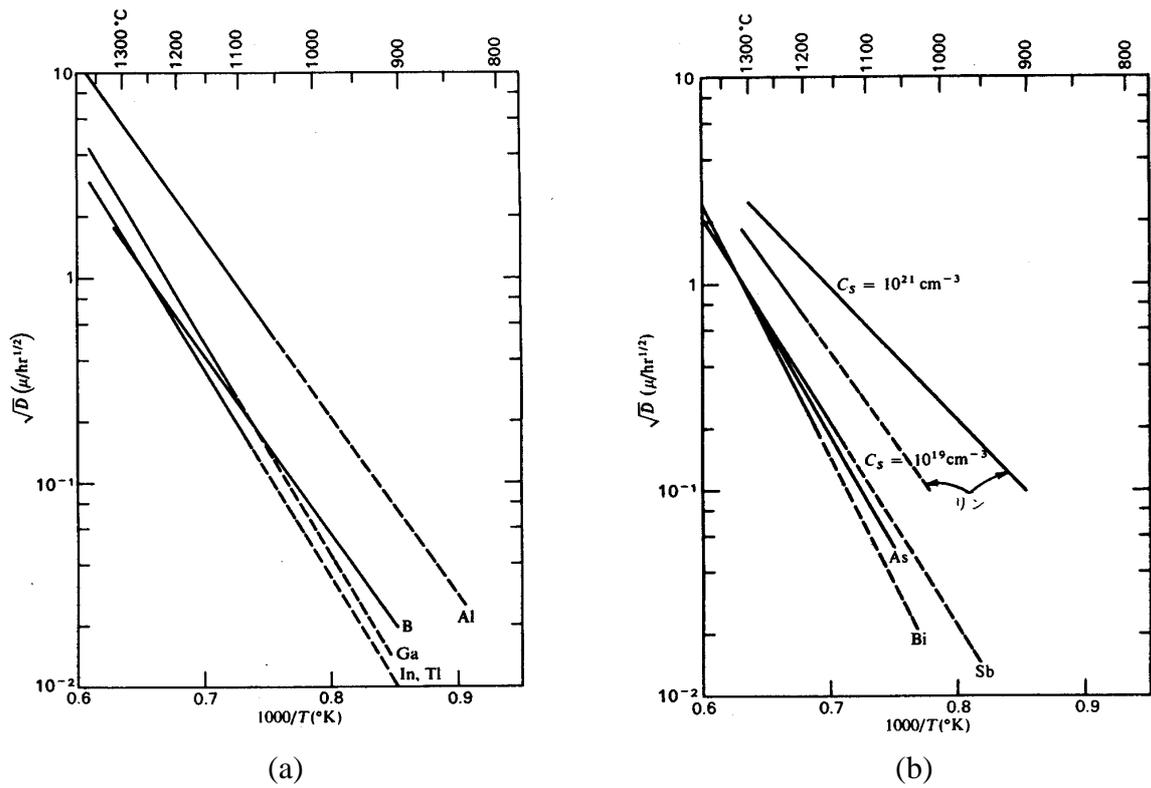


図 4-2-1 Si 中の不純物の拡散係数

次に Si 薄膜中での C の拡散係数がバルク Si 結晶中と同じと仮定して、Si 薄膜での C の拡散距離を考える。拡散距離 x は式(4-2-5)のようにあらわすことができる。

$$x = \sqrt{Dt} \quad (4-2-5)$$

ここで x は拡散距離(cm)、 D は拡散係数(cm^2/s)、 t は拡散時間(s)である。この式を用いて 1 時間後 (3600s) における Si 薄膜中の C の拡散距離は式(4-2-5)より、

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{Dt} \\ &= 1.20 \times 10^{-2} \text{ nm} \end{aligned} \quad (4-2-6)$$

と求めることができ、Si 薄膜の膜厚 120nm と比較してかなり小さい値である。さらに SIMS の測定によれば (本論文の第 5-2 節)、C は明らかに薄膜中にほぼ均一に分布している。したがって、導入した C が拡散によって、表面あるいは界面に偏析してしまうような現象は起きていないと結論される。

4-3 試料成膜条件と実験条件

試料は Si(100)just の基板を用いて UHV-CVD 法で成膜を行った。原料ガスは Si_2H_6 、 SiH_3CH_3 で成長温度は 545 である。Si(100)基板の上に Si のバッファ層を 20nm 成長し、さらに $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜を成長させた。表 4-3-1 に試料の成長条件の詳細を示す。また $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の C 含有量は SIMS で確認している。

表 4-3-1 試料の成長条件

| 試料 | C 濃度(%) | 膜厚(nm) | Si_2H_6 (sccm) | SiH_3CH_3 (Torr) |
|----------------------|---------|--------|--------------------------------|----------------------------------|
| $\text{SiC}_{2.0\%}$ | 2.0 | 160 | 7.5 | 1 |
| $\text{SiC}_{4.2\%}$ | 4.2 | 120 | 7.5 | 2 |

通常の $\sim 2\text{MeV}$ の測定では、C などの軽元素の信号はそれよりも重い元素の信号のバックグラウンドに隠れ、その信号の検出は困難である[32-34]。そこで共鳴弾性散乱を利用して、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の評価を行った。

図 4-3-1 は共鳴弾性散乱の断面積である。C の信号は 4.26MeV 付近で通常の RBS にくらべ約 130 倍の散乱強度が得られる[35]。このことから C の信号の検出に共鳴弾性散乱を用いることが有用である。一方、Si の共鳴弾散乱も $> \sim 4\text{MeV}$ に存在するから、この効果がスペクトルに現われることも考えられる。

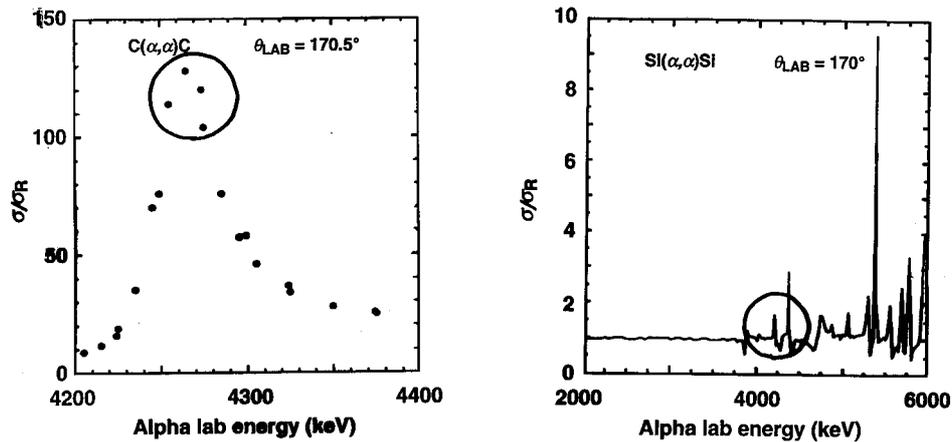


図 4-3-1 共鳴弾性散乱の断面積

図 4-3-2 は $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料の共鳴弾性散乱における RBS ランダムスペクトルである。共鳴弾性散乱がおこる 4.33MeV 付近のエネルギーを持つ He^{++} をランダム方向から入射し、 170° の検出器を用いて測定をおこなった。300 ~ 600 チャンネルにあらわれているピークは、Si の共鳴弾性散乱によるピークである。これは C の共鳴弾性散乱が起こるエネルギーの近くに、Si の共鳴弾性散乱が起こるエネルギーがあるからである。このスペクトルでは、ビームエネルギーが 2 MeV 程度による通常の RBS では、測定が困難な C の信号がはっきりとあらわれている。このことから共鳴弾性散乱を利用した C の検出が有用であることが確認できた。また He^{++} のエネルギーが 4.33MeV の時に C の信号が最も大きくあらわれている。

図 4-3-3 は $\text{SiC}_{2.0\%}$, $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の He^{++} 入射エネルギーに対する C の散乱強度である。 $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料は $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料と比較して C のピークがほぼ 2 倍と大きく、散乱強度は C 濃度を反映している。また C の散乱強度のピークエネルギーが $\text{SiC}_{2.0\%}$ と $\text{SiC}_{4.2\%}$ で試料と異なっているのは、測定時の加速電圧の読み取り誤差かも知れない。図 4-3-2、4-3-3 の測定結果から、以後の測定は C の検出感度がもっとも良い He^{++} 入射エネルギーである 4.33MeV を採用して測定を行った。

SiC_{2.0%}RBS Spectrum

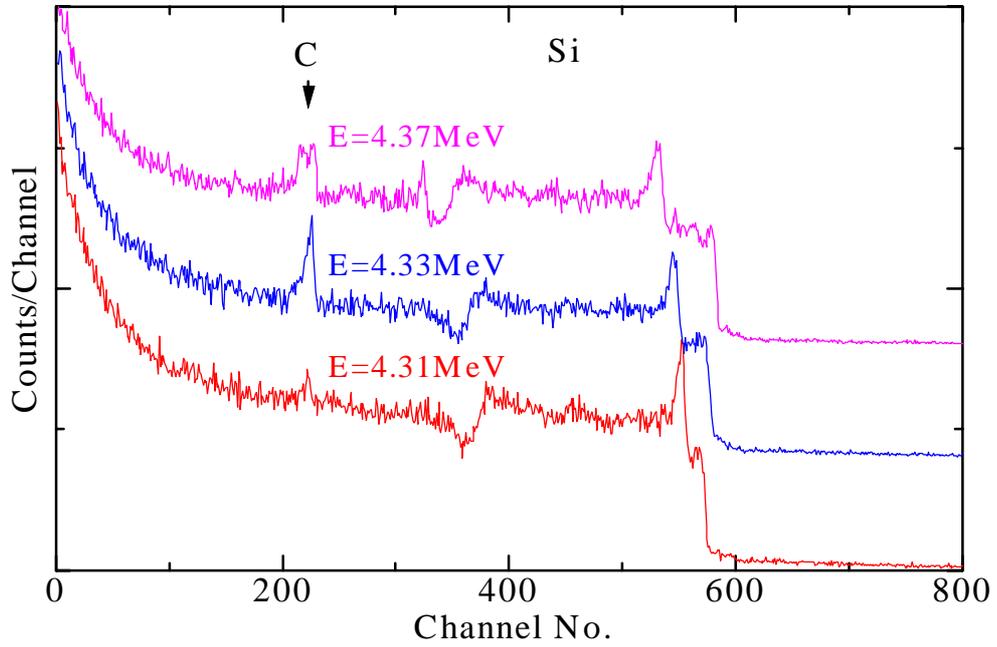


図 4-3-2 SiC_{2.0%}試料の共鳴弾性散乱における RBS ランダムスペクトル

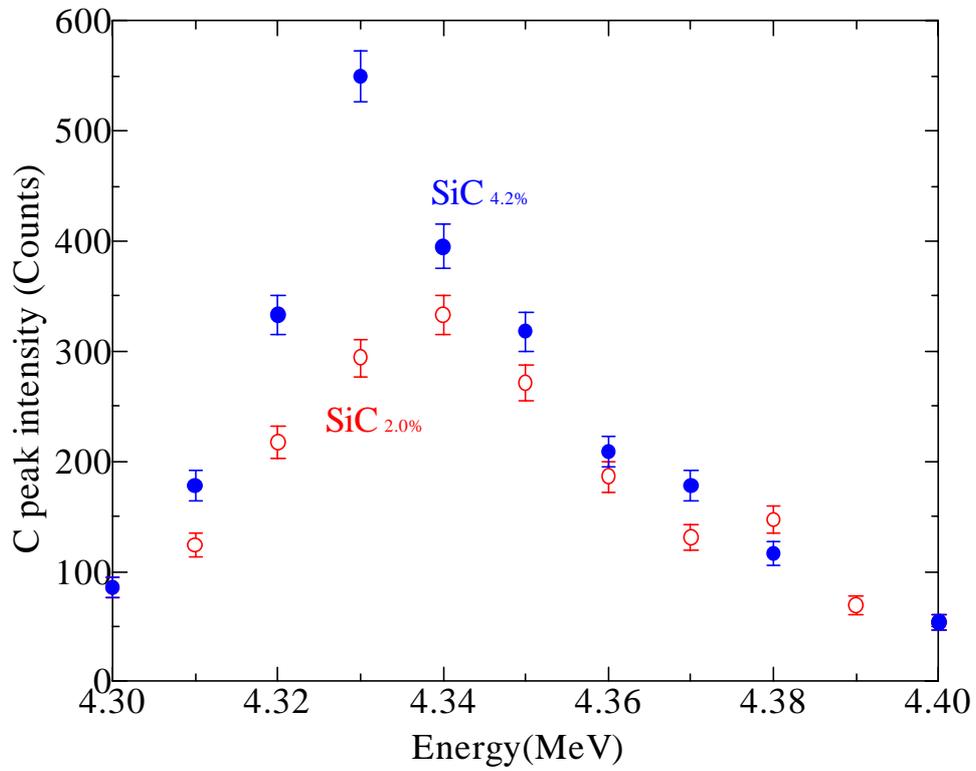


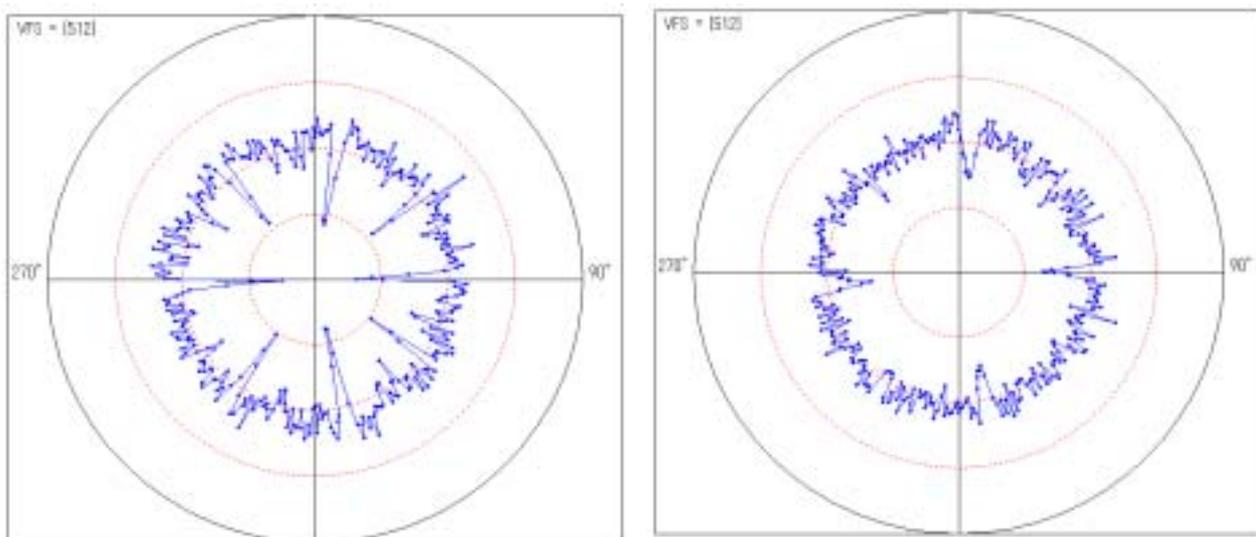
図 4-3-3 He⁺⁺入射エネルギーに対する C の散乱強度

4-4 実験結果

図 4-4-1(a),(b)はそれぞれ $\text{SiC}_{2.0\%}$ 、 $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の SiC 中の Si の $\langle 100 \rangle$ 軸スキャンである。軸スキャンは、例えば $\langle 100 \rangle$ 方向から少し傾けた方向からイオンビームを入射し試料の方位角を $0 \sim 360^\circ$ スキャンさせ、そのまわりのチャネリング軸を見つけて最終的に正確な $\langle 100 \rangle$ チャネリング軸を見つける方法である。

図 4-4-1(a)は $\langle 100 \rangle$ 軸周りのチャネリングがはっきりあらわれており、 $\langle 100 \rangle$ チャネリング軸が容易に求められることから、 $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料の結晶性は良いと考えられる。

それに対して図 4-4-1(b)は $\langle 100 \rangle$ 軸周りのチャネリングがはっきりしておらず、 $\langle 100 \rangle$ チャネリング軸を求めるのは容易ではなく、 $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の結晶性は悪いと考えられる。



(a) $\text{SiC}_{2.0\%}$

(b) $\text{SiC}_{4.2\%}$

図 4-4-1 SiC 中の Si の $\langle 100 \rangle$ 軸スキャン

図 4-4-2 は $\text{SiC}_{2.0\%}$, $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の XRD スペクトルである。スペクトルの横軸が X 線の回折角、縦軸が回折強度である。 $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料の XRD スペクトルは Si 結晶（基板）と $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜結晶の回折ピークがはっきりあらわれている。このことから、 $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料は SiC 薄膜が結晶としてできていることを示している。それに対し $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の XRD スペクトルは Si の信号ははっきりしているものの、C の信号ははっきりしていない。これは SiC 薄膜の結晶性が悪いことを示している。

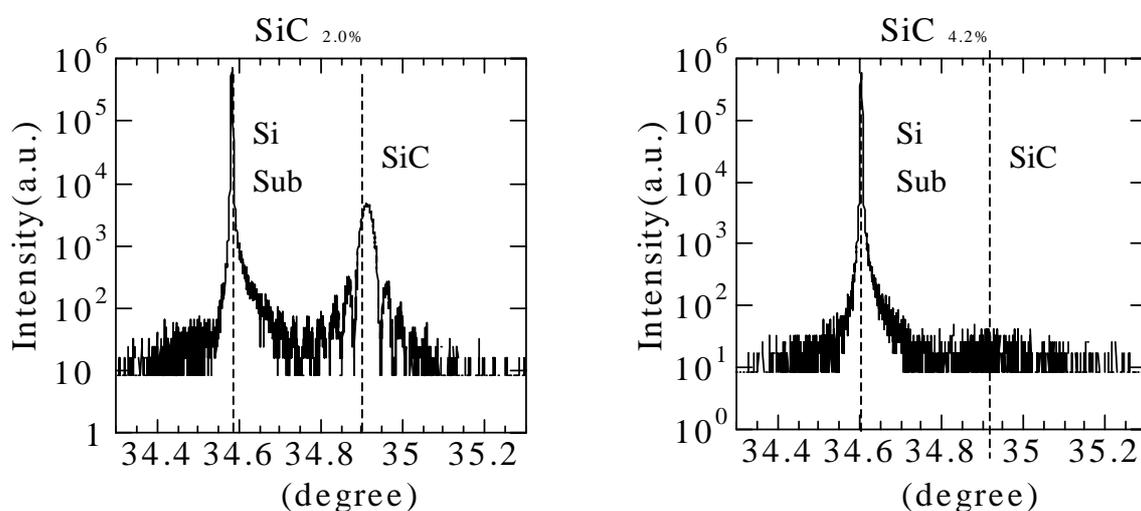


図 4-4-2 $\text{SiC}_{2.0\%}$, $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の XRD スペクトル

図 4-4-3 は $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料について 4.33MeV- He^{++} で測定した $\langle 100 \rangle$ チャネリングディップである。横軸はスキャン角度、縦軸は散乱強度でチャネリングイールドをランダムイールドで割った値で規格化している。SiC 中の Si、C とも $\langle 100 \rangle$ チャネリング付近で散乱強度が最小になっている。また C の散乱強度が Si の信号に比べて大きいのは SiC 中の C の一部が Si の位置に置換せずに格子間にいるためと考えられる。薄膜中の不純物が格子位置にある割合を S とすると次式であらわされる。[7]

$$S = \frac{1 - \chi_{\text{impurity}}}{1 - \chi_{\text{host}}} \quad (4-4-1)$$

式(4-4-1)はバルク (host) に不純物 (impurity) がある場合に不純物が格子位置に存在する割合を求める式で、host は SiC 中の Si、impurity は SiC 中の C と考えることができる。RBS の測定結果から、SiC_{2.0} 試料について SiC 中の C は、65% が格子位置 (substitutional)、35% が格子間 (interstitial) に存在すると考えられる。

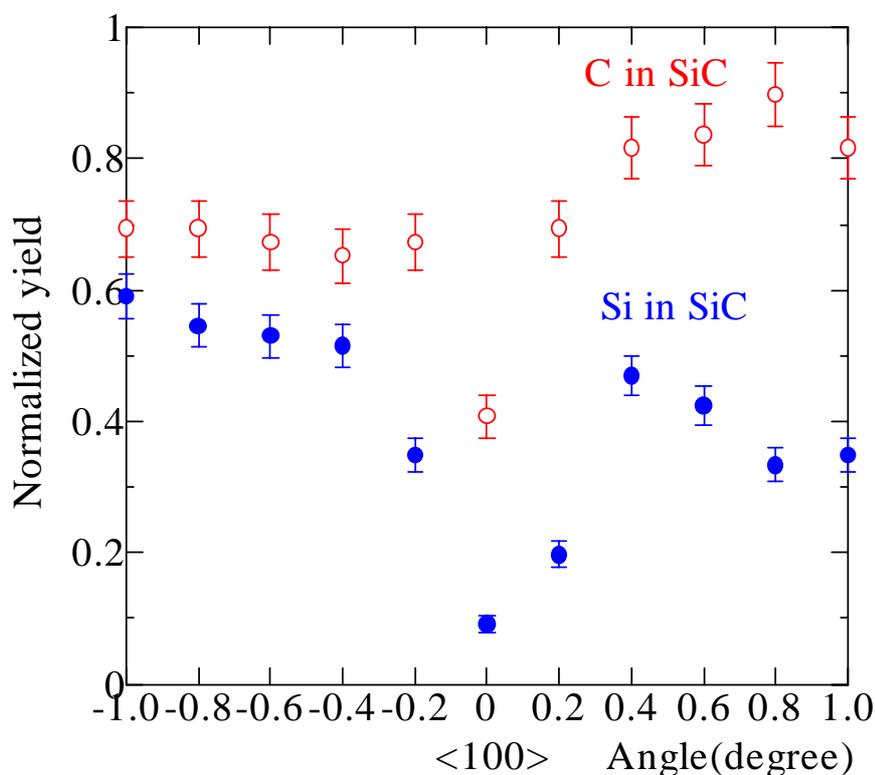


図 4-4-3 SiC_{2.0%} 試料の<100>チャネリングディ

図 4-4-4 は Vegard 則から求めた C 濃度と XRD で測定した(004)面の回折角である。[36] この C 濃度は結晶として substitutional な位置にある C をあらわしている。図 4-4-2 の SiC_{2.0%} 試料の XRD 回折ピークより、C の回折ピーク角はおよそ 34.9° であるから、図 4-4-4 から C 濃度はおよそ 1.2~1.4% であると考えられる。SIMS の測定結果から SiC 中の C 濃度は 2.0% なので、SIMS、XRD の測定結果から、SiC_{2.0%} 試料について SiC 中の C の格子位置は、60~70% が substitutional、30~40% が interstitial と考えられる。この結果はチャネリング測定で求められた値とほぼ一致している。

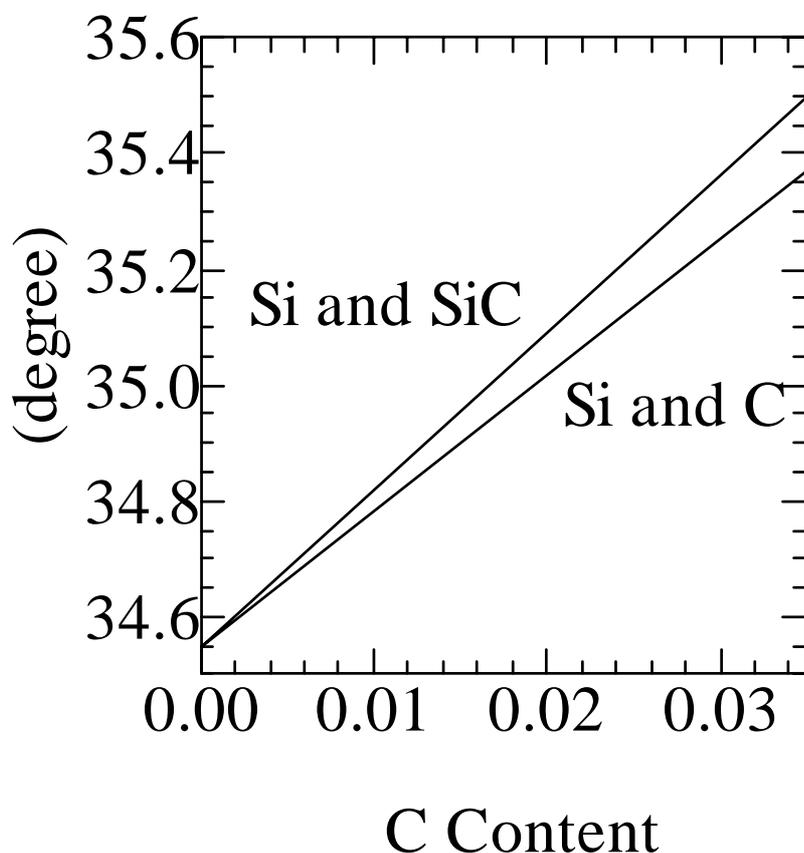


図 4-4-4 Vegard 則から求めた C 濃度と XRD で測定した(004)面の回折角

4-5 まとめ

本章では、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜($x=2.0, 4.2\%$)について 4.33MeV-He^{++} の共鳴弾性散乱を利用して評価を行った。

Si 中の C の拡散係数、拡散距離の計算結果と SIMS の評価結果から Si 薄膜中の C は拡散していないと考えられる。

$\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料の共鳴弾性散乱測定では、ビームエネルギーが 2MeV 程度による通常の RBS では、測定が困難な C の信号がはっきりとあらわれていて、C の検出に有用であることが確認できた。共鳴エネルギーは 4.33MeV であった。

$\text{SiC}_{2.0\%}$, $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料の He^{++} 入射エネルギーに対する C の散乱強度測定では、 $\text{SiC}_{4.2\%}$ 試料は $\text{SiC}_{2.0\%}$ 試料と比較して C のピークがほぼ 2 倍大きく、C の散乱強

度は C 濃度を反映している。

SiC_{2.0%}、SiC_{4.2%} 試料の SiC 中の Si の<100>軸スキンの測定では、SiC_{2.0%} 試料は<100>軸周りのチャネリングがはっきりあらわれており、<100>チャネリング軸が容易に求められることから、結晶性は良いと考えられる。それに対して SiC_{4.2%} 試料は<100>軸周りのチャネリングがはっきりしておらず、結晶性は悪いと考えられる。

SiC_{2.0%} 試料の XRD 測定では、スペクトルは Si 結晶（基板）と Si_{1-x}C_x 薄膜結晶(x=1.2~1.4%)の回折ピークがはっきりあらわれている。このことから、SiC_{2.0%} 試料は SiC 薄膜(x=1.2~1.4%)が結晶としてできていることを示している。それに対し SiC_{4.2%} 試料の XRD スペクトルでは、この薄膜に対する信号がはっきりあらわれていないので結晶性は悪い。

SiC_{2.0%} 試料の<100>チャネリングディップ測定では、SiC 中の C の格子位置は、65%が格子位置 (substitutional), 35%が格子間 (interstitial) と考えられる。また、SIMS、XRD の測定結果から、SiC_{2.0%} 試料について SiC 中の C の格子位置は、60~70%が substitutional, 30~40%が interstitial と考えられ RBS の結果とほぼ一致する。

第 5 章 SiGeC 薄膜の評価

5-1 はじめに

本章では SiGeC 薄膜について、RBS と X 線回折で評価した結果について述べる。まず最初に、弾性共鳴散乱法による微量 C 検出の感度を確認する。次に、SiGe 薄膜に少量の C を混入させることによって歪みが緩和されることを示す。最後に C 原子の格子位置についてチャネリング測定の結果をもとに検討する。

5-2 試料成膜条件と実験条件

試料は RBS と XRD で評価した。C 原子を RBS で感度よく測定するために、弾性共鳴散乱を用い、C の散乱強度が最大になる 4.33MeV (読みとり値) のビームエネルギーで測定した。検出器は散乱角が $\sim 170^\circ$ の位置に置いてある。チャネリングは $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$ 軸について測定した。

表 5-2-1 は RBS と X 線回折で測定した各試料の組成と膜厚を示す。XRD で求めた組成は回折ピークから Vegard 法を用いて計算した。いずれにしても、表 5-2-1 は RBS で求めた組成と X 線回折で求めた組成がほぼ一致していることを示している。

表 5-2-1 試料の成膜条件

| 試料 | 評価方法 | Si _{1-x-y} Ge _x C _y | | | 膜厚 (nm) |
|-----------|----------|--|-------|-------|------------|
| | | 1-x-y | x | y | |
| SiGeC#333 | RBS | 0.824 | 0.160 | 0.016 | 60 |
| | XRD/SIMS | 0.820 | 0.170 | 0.010 | 60 |
| SiGeC#338 | RBS | 0.835 | 0.150 | 0.015 | 60 |
| | XRD/SIMS | 0.820 | 0.170 | 0.010 | 50 |
| SiGeC#370 | RBS | 0.689 | 0.300 | 0.011 | 166 |
| | XRD/SIMS | 0.688 | 0.300 | 0.012 | 125 |
| SiGe#372 | RBS | 0.720 | 0.280 | 0.000 | 170 |
| | XRD/SIMS | 0.700 | 0.300 | 0.000 | 165 |

5-3 実験結果

5-3-1 RBS による C の検出

図 5-3-1 にビームエネルギーが 4.33MeV でのいくつかの典型的な散乱スペクトルを示す。スペクトル (a), (b), (c) は、それぞれ、標準サンプルの SiC 単結晶、#372、#333 から得られたものである。スペクトル (a) では共鳴散乱による大きな C ピークが現れている。このスペクトルの信号 / バックグラウンド比から、SiC 単結晶は 50at.% の C を含んでいることを考慮して、本測定での C の検出限界を見積もると $\sim 0.26\text{at.}\%$ が得られ、十分に高い感度をもつことがわかった。スペクトル (b) にはかすかな C 信号が見える。このサンプルは C を意図して入れたものではないから、成長後に大気中に保存中、あるいは 10^{-5}Pa 台の真空中で測定中に表面に付着した汚染であると考えられる。UHV-CVD 法による試料は表面が H 吸着によってパッシベートされ、比較的汚染されにくいといわれるが、スペクトル (b) に見られるような微小な汚染をさけるのは難しい。スペクトル (c) でずっと大きな C ピーク (積分値) が見える。以上の結果から、以下の解析で C の表面汚染による効果は無視し、C のスペクトル強度は成長中に膜中に取り込まれた C の量に対応するものとみなすことにする。

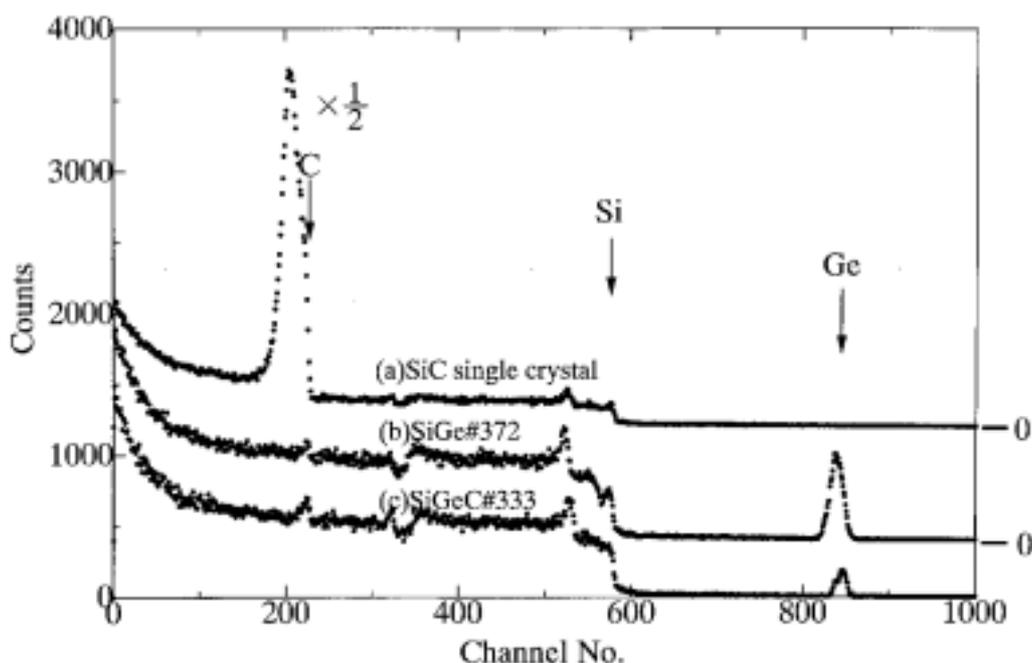


図 5-3-1 4.33MeV で測定した典型的な散乱スペクトル

次に深さ方向の情報について述べる。一般に RBS の深さ方向の分解能は ~20nm 程度といわれているが、測定システムのエネルギー分解能が十分に高く、その上 C の共鳴散乱のエネルギー幅が十分に狭ければ、入射エネルギーを変化させてスペクトルを測定すれば、イオンビームが試料に入射してエネルギーを受け、共鳴エネルギーに達したところで大きな散乱信号が得られる。したがって深さ方向の分布についての情報が得られるはずであるが、図 5-3-1 (a) の C のピークの幅は ~280keV もあり、4.33MeV における He イオンの SiC 中でのエネルギー損失から、このピーク幅を膜厚に換算すると ~1100nm となり、測定している試料の膜厚よりもかなり大きい。このことから、深さ方向の情報は得られず、試料の C の散乱信号は膜全体の平均の信号であると結論される。

5-3-2 RBS による歪みの測定

図 5-3-2 は #370 の SiGeC 薄膜中の Ge と Si 基板からの Si<110>軸まわりでの角度スキンのスペクトルである。SiGeC 薄膜中の Si と C のチャネリングディップは Ge の信号と同様なので図には示していない。

図 5-3-2 の基板の Si の信号はダブルディップになっている。これは SiGeC 薄膜によるイオンビームのステアリング (steering) 効果によるものと考えられる。入射された He イオンの一部は SiGeC 層を通過中に膜の <110> 方向にステアされ、他のイオンはまっすぐ進む。ステアされたイオンは初期の入射方向にかかわらず、膜の <110> 方向にディップを示し、直進したイオンは基板の <110> 付近にディップを示す。この結果、基板の正確な <110> 軸を決めることが困難となるが、Sego ら [7] にならってディップ全体の中心点を基板の <110> 軸とした。

SiGeC 中の Ge のディップは Si 基板の <110> 軸から ~0.25° シフトしており、このシフトは SiGeC 薄膜の結晶に歪みが生じていることを示している。つまり、横方向に縮んで縦方向に ~0.7% 延びている。これまでの研究 [7] では、Ge 濃度が 21%、C 濃度が 1%、膜厚が 120nm の SiGeC 薄膜の歪みは約 1.0% なので、本研究で得られた結果は SiGe 薄膜中の結晶の歪みが C によって若干改善されている。#333 サンプルについても同様に角度スキンをして ~0.4% の格子歪みがあることが分かった。また他のサンプルについても歪みは x と y に依存している。前述 (第 3 章 2 節) したように x=0.13、y=0 のサンプルでは歪みは ~1.2% と大きかった。これらの結果は、Si(100) 上の SiGe 薄膜中の結晶の歪みはわずか数パーセントの C を加えることによって効果的に制御できることを示している。

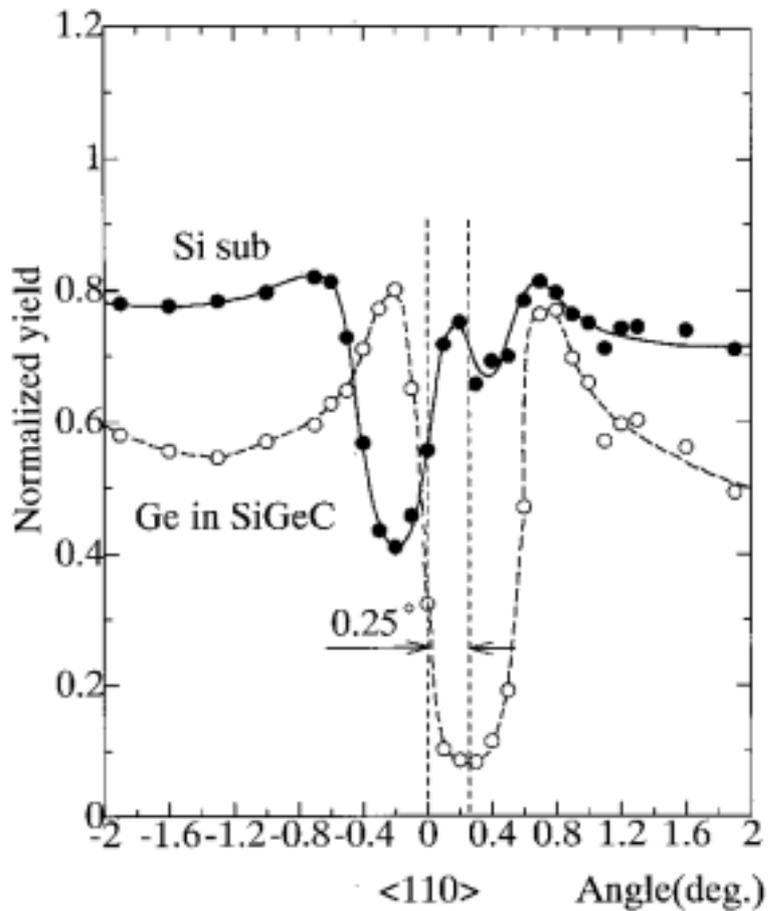


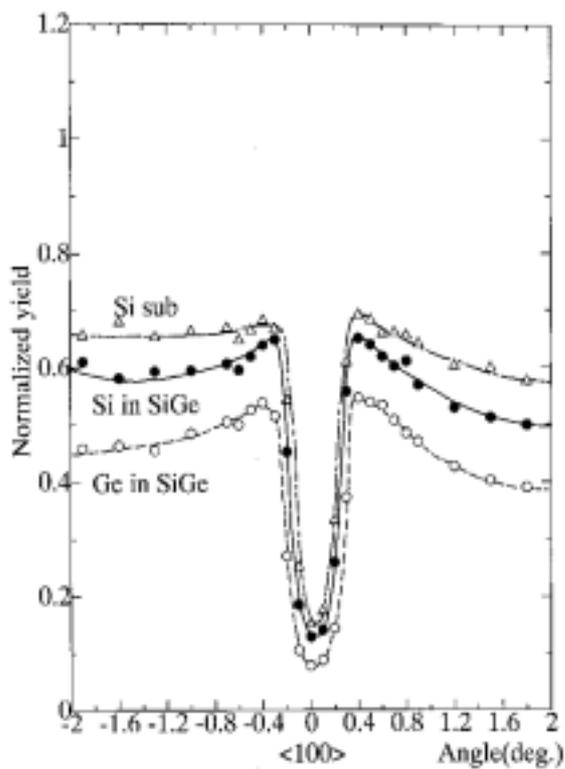
図 5-3-2 #370 の Si<110>角度スキャン

5-3-3 SiGeC 薄膜中の C の格子位置

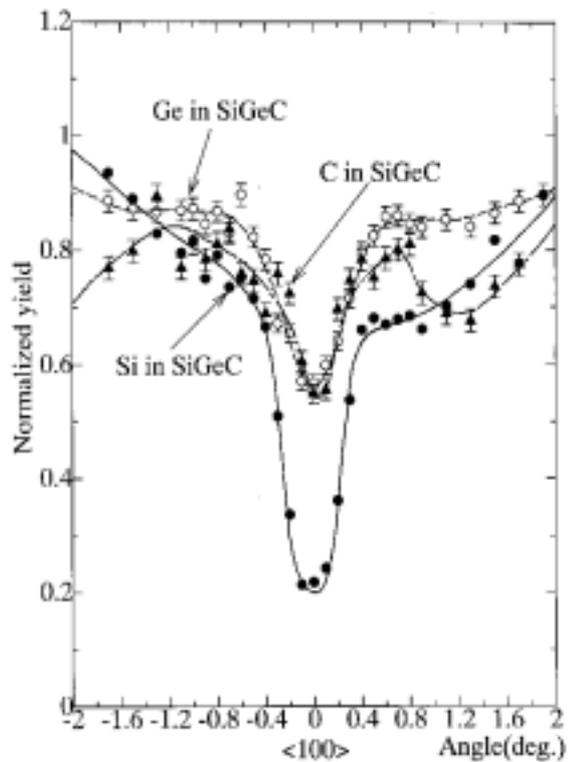
図 5-3-3 (a),(b),(c),(d)はそれぞれ#372 , #333 , #338 , #370 の<100>角度スキャンである。

図 5-3-3(a)はCが入っていない試料の角度スキャンで<100>チャネリングの χ_{\min} の値も小さい。この試料はCが入っていないので格子歪みを含むが、膜厚が臨界膜厚値以下であるために良い結晶性を保っていると考えられる。

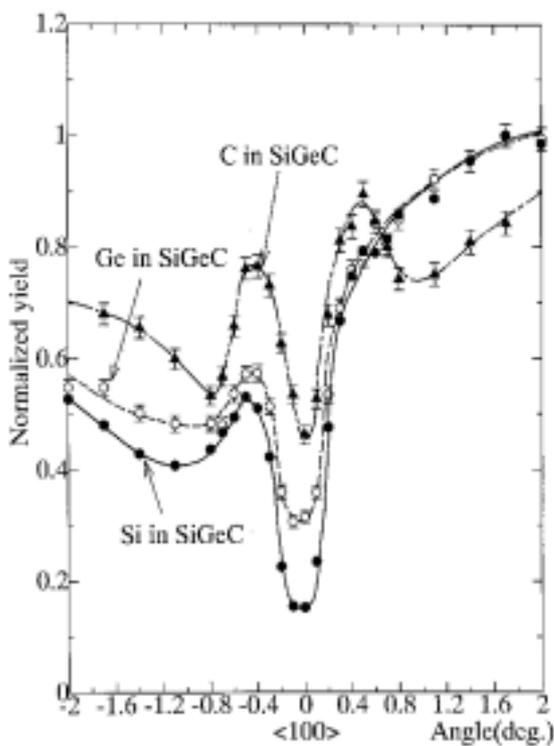
図 5-3-3 (b),(c),(d)はCが微量混入されている試料の<100>チャネリングディップである。Cの含有量が1.6%,1.5%,1.1%と減ると、少しずつ χ_{\min} の値が減少し結晶性が改善されていることが明らかである。図 5-3-3 (c)ではGeとCの χ_{\min} (それぞれ30%,45%)がSiに比べてかなり高いことが目につく。この結果はSiGeC薄膜中でGe-C複合体が形成されていることを示唆しているが、詳細は不明である。



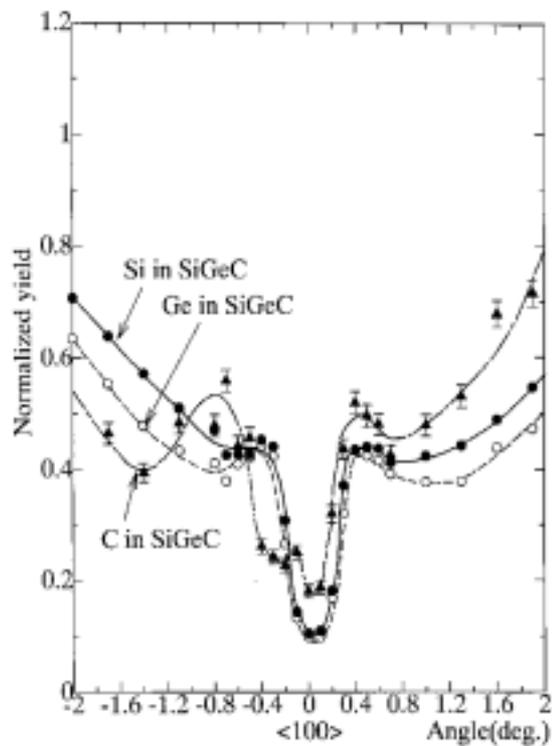
(a) #372



(b) #333



(c) #338



(d) #370

図 5-3-3 各試料の<110>角度スキャン

図 5-3-4 は置換型サイトを占める C の割合を、それぞれの試料について RBS の χ_{\min} から求めたものと、X 線回折から求めたものを比較している。X 線回折とチャネリング最小収量から得られた結果は、どちらも同じ傾向にあって、薄膜の結晶性を示す良い指標となりうることを示している。試料 #370 については結晶性が良く、置換型サイトを占める C の割合も 90% を超えていて、膜厚 ~170nm の薄膜が成長している。これまでの研究[7]では Ge 濃度 21%、C 濃度 1%、膜厚 120nm の SiGeC 薄膜では、置換型サイトを占める C の割合は 55% と低かった。本研究で得られた結果は SiGeC 薄膜中の C が置換型サイトに入っている割合が大幅に改善されている。以上のことから SiGeC 薄膜中の C は、Si と Ge による格子不整合の影響による歪みを緩和して、臨界膜厚の制限が改善されていることが明らかとされた。

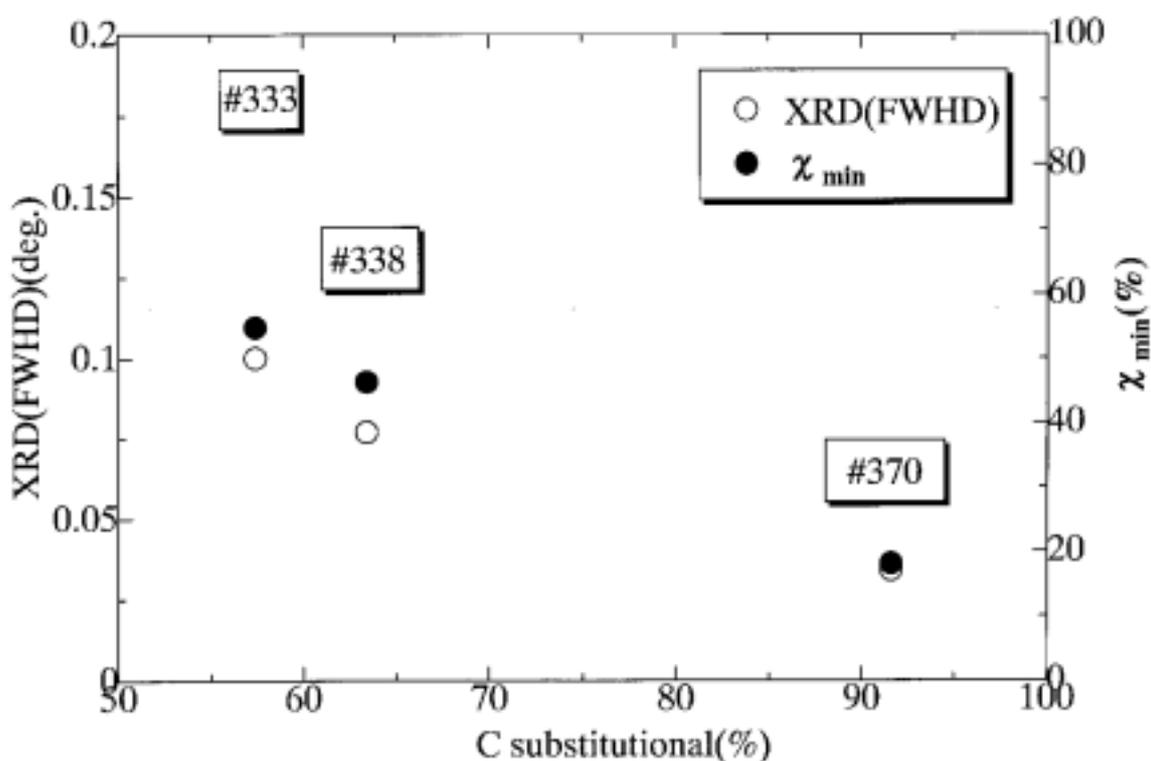


図 5-3-4 RBS と X 線回折から求めた置換型サイトを占める C の割合

5-4 まとめ

本章では各種 SiGeC 薄膜を RBS と XRD で評価した。

まず薄膜中の微量な C 濃度の検出に弾性共鳴散乱が十分な感度を持っていて、Si(100)基板上の SiGeC エピ膜の解析に有用であることを示した。また、C の検出限界は $\sim 0.26\text{at.}\%$ が得られ、十分に高い感度をもつことがわかった。試料の C の散乱信号は膜全体の平均の信号である。

RBS による歪みの測定では、 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ ($x=0.300, y=0.011$) の Ge のディップは Si 基板の $\langle 110 \rangle$ 軸から $\sim 0.25^\circ$ シフトしており、 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 薄膜結晶の歪みは $\sim 0.7\%$ に抑えられていることが明らかにされた。本研究結果はこれまでの研究結果と比較して、C による SiGe 薄膜中の結晶の歪みが多少改善されている。すなわち、Si(100)上の SiGe 薄膜中の結晶の歪みは、わずかに数パーセントの C を加えることによって、効果的に制御できる。

SiGeC 薄膜中の C が格子位置を占める割合は、RBS の χ_{\min} から求めたものと、X 線回折ピークから求めたものとの、どちらもお互いに同じ傾向にある。置換型サイトを占める C の割合が高くなるほど、SiGeC 薄膜の結晶性が良くなっている。本研究結果はこれまでの研究結果と比較して、SiGeC 薄膜中の C が置換型サイトに入っている割合が大幅に改善されている。成長条件を選べば Ge 濃度が 30% と高くても、膜厚 170nm くらいまでは良い結晶性の SiGeC 薄膜が成長できることを確認した。

第 6 章 本論文の結論

1. SiGe 薄膜の評価について

1.1 組成、深さ方向の分布、結晶性の評価

各種 SiGe 薄膜について組成、深さ方向分布、結晶性を評価した。

各層の膜厚が 200nm で Ge 濃度が 5% から 30% まで 5 段階に変わる 5 層構造薄膜の評価では、Ge 濃度の変化が明瞭に観察された。また、Ge 組成を徐々に増加させれば、臨界膜厚を大幅に越えても良い結晶性が保たれる可能性がある。

各層が 2.5nm の $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ と 10nm の Si の対を 35 周期重ねた超格子構造 SiGe 薄膜の評価では、界面の結晶性が改善されていることが明らかにされた。

1.2 結晶の歪みの評価

Ge 濃度が異なる SiGe 傾斜組成薄膜について、結晶中の歪みを評価した。

界面から表面にかけて Ge 組成が 25 ~ 0% と変化している傾斜組成の SiGe 薄膜 (膜厚 50nm) では Ge 濃度の少ない表面付近では歪みが少なく、Ge 濃度が多い界面付近では 1.4% の歪みを生じていることが明らかにされた。SiGe 傾斜組成薄膜の歪みは全膜厚が ~ 70nm までは緩和せずに蓄積している。

2. SiC 薄膜の評価について

本章では、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜 ($x=2.0, 4.2\%$) について 4.33MeV- He^{++} の共鳴弾性散乱を利用して評価を行った。

Si 中の C の拡散係数、拡散距離の計算結果と SIMS の評価結果から、Si 薄膜中の C は拡散していないと考えられる。このことから SiGeC 薄膜で

も薄膜中の C の拡散は無視して良いと考えられる。

SiC_{2.0%} 試料の共鳴弾性散乱測定では、通常用の RBS では測定が困難な C の信号がはっきりとあらわれていて、C の検出に有用である。C の検出限界は 0.26at.% と見積もられた。また、SiC_{4.2%} 試料は SiC_{2.0%} 試料と比較して C のピークがほぼ 2 倍大きく、C の散乱強度は C 濃度を反映している。

SiC_{2.0%} 試料の<100>チャネリング測定では、SiC 中の C の格子位置は、65% が格子位置 (substitutional) ,35% が格子間 (interstitial) と求められた。この結果は、2 次イオン質量分析法 (SIMS) と X 線回折 (XRD) を併用して得られた結果とほぼ一致する。

3. SiGeC 薄膜の評価について

本章では各種 SiGeC 薄膜を RBS と XRD で評価した。

Ge 濃度 30%、膜厚 170nm の SiGeC (C は 1.1%) 薄膜は 0.7% の歪みが生じていることが見出された。SiGe 薄膜中の結晶の歪みはわずか数パーセントの C を加えることによって効果的に制御できることが明らかとなった。本研究結果はこれまでの研究結果と比較して、SiGe 薄膜中の結晶の歪みが C を入れることによって若干改善されている。

SiGeC 薄膜中の C の格子位置は、C が置換型サイト (substitutional) にあるほど、SiGeC 薄膜の結晶性が良くなっている。成長条件を選べば Ge 濃度を 30% と高くしても、膜厚 170nm くらいまでは良い結晶性の SiGeC 薄膜が成長できることを確認した。本研究結果はこれまでの研究結果と比較して、SiGeC 薄膜中の C が置換型サイトに入っている割合が大幅に改善されている。以上のことから SiGeC 薄膜中の C は、Si と Ge による格子不整合の影響による歪みを和らげて、臨界膜厚の制限が改善されていると考えられる。これらの結果は SiGeC ヘテロバイポーラトランジスタなどの設計、製作に際して実用的にも重要である。

本論文に関する発表

1.論文

M. Nagaki, T. Narusawa, A. Hiraki, T. Saitoh and M. Kubo

“ Characterization of SiGeC thin films by MeV ion scattering and X-ray diffraction”
Thin Solid Films 369 (2000) 143-147

2.学会発表

長木正錦、成沢 忠

「MeV イオン散乱による SiGe 薄膜の評価」

1998 (平成 10) 年 3 月 28 日

第 45 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 28a-YG-7

長木正錦、成沢 忠、平木昭夫

「MeV イオン散乱法による SiGe 混晶薄膜の解析」

1998 (平成 10) 年 7 月 31 日

日本材料科学会四国支部 第 7 回講演大会 講演概要 P3

長木正錦、成沢 忠、平木昭夫

「MeV イオン散乱による SiGe 薄膜の評価 (2)」

1998 (平成 10) 年 9 月 15 日

第 59 回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集 15a-YK-10

長木正錦、成沢 忠、平木昭夫、齋藤 徹、久保 実

「MeV イオン散乱による SiGe 薄膜の評価 (3)」

1999 (平成 11) 年 3 月 28 日

第 46 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 28p-R-10

M. Nagaki, T. Narusawa, A. Hiraki, T. Saitoh and M. Kubo

“ Characterization of SiGeC thin films by MeV ion scattering and X-ray diffraction”
International Joint Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructure
Zao, Miyagi, Japan, 14, September, 1999. PI-11

長木正錦、成沢 忠、齋藤 徹、久保 実

「SiGeC 薄膜の成長とその評価」

1999 (平成 11) 年 10 月 22 日

日本真空協会関西支部 第 3 回研究例会 資料集 P1

参考文献

- [1]池上徹彦,応用物理,69,978(2000).
- [2]中塚忠義,応用物理,67,462(1998).
- [3]吉田文和,“IT 汚染”,岩波書店(2001).
- [4]E. Kasper, J. Cryst. Growth, **150**, 921(1995).
- [5]S. S. Iyer, et al., IEDM Tech. Digest, p.874(1987).
- [6]G. L. Patton, et al., Symp. VLSI Tech., p.35(1989).
- [7]S. Sego , et al., J. Vac. Sci. Tech., A14(2)(1996)441.
- [8]R. I. Scafe and G. A. Slack, J. Chem. Phys., **30**, 1551(1959).
- [9]S. Rubin, Nucl. Instr. Meth., **5**(1995)177.
- [10]J. W. Mayer, et al., “Ion Beam Handbook of Material Analysis”, Academic Press(1977)
- [11]L. C. Feldman, et al., “Material Analysis by Ion Channeling”, Academic Press(1982)
- [12]L. C. Feldman, et al., “Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis”, Nort-Holland(1986)
- [13]伊藤憲昭,森田健治,日本原子力学会誌 **18**(1976)119
- [14]森田健治,Radiostopes**35**(1986)84
- [15]藤本文範,小牧 研一郎,“ イオンビームによる物質分析・物質改質 ”,内田老鶴園(2000)
- [16]和佐清孝, 早川 茂,“ 薄膜化技術 ”,共立出版(1992)
- [17]麻蒔立男,“ 薄膜作成の基礎 ”, 日刊工業新聞社(1996)
- [18]日本表面科学会,“ 図解 薄膜技術 ”,培風館(1999)
- [19]犬塚直夫,高井裕司,“ 薄膜成長の話 ”,早稲田大学出版部(1990)
- [20]“ MeV イオンビーム装置取り扱い説明書 ”,日新ハイボルテージ株式会社
- [21]R. A. Metzger, Compound Semiconductor , Nov/Dec(1995)p21
- [22]-,“IBM Plans to Challenge GaAs”, Compound Semiconductor , July/August(1995)p19
- [23]-,“SiGe Circuits Hit the Market”, Compound Semiconductor , Winter I(1998),p30
- [24]D. L. Hareme, et al., IEEE Transactions on Electron Devices,42,3(1995)p455-481
- [25]古川 静二郎,雨宮好仁,“ シリコン系ヘテロデバイス ”,丸善,(1991)
- [26]P. King, MRS BULLETIN, February(200)p21-27
- [27]D. G. Kerckhove, BULLETIN, February(200)p28-32
- [28]A. T. Fiory, et al., J. Appl. Phys. **56**(4)(1984)
- [29]K. Eberl , et al., Appl. Phys.Lett., **60**(1992)3033

- [30]A. R. Powell, et al., J. Cryst. Growth., **127**(1993)425
- [31]J. W. Strane, et al., Appl. Phys.Lett., **63**(1993)2786
- [32]M. Ostling, et al., Nucl. Inst. Meth. Phys. Rese. 218(1983)439-444
- [33]Y. Feng, et al., Nucl. Inst. Meth. Phys. Rese. B86(1994)225-230
- [34]D. Endisch, et al., Nucl. Inst. Meth. Phys. Rese. B100(1995)125-132
- [35]J.R. Tesmer, et al., “Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis”,MRS(1995)
- [36]S. C. Jain, Semicond. Sci. Technol.,6(1991)547-576
- [37]R.People et al., Appl. Phys. Lett., **47**(1985)p.322.
- [38]平木昭夫 成沢 忠, “表面・界面の分析と評価”, オーム社(1994)
- [39]A. S. Grobe 著、垂井康夫監訳, “半導体デバイスの基礎”, オーム社(1996)

謝辞

本研究は高知工科大学大学院電子・光エレクトロニクスコースの成沢 忠教授の指導の下に行われてきたものである。成沢教授には修士課程の2年間という限られた時間の中で研究の方針、研究の姿勢など多くのことを教えていただきました。また実験内容につきましても、特に否定することなく暖かく見守っていただきました。この2年間大学院修士課程で学んできたことは、これからの人生に必ず役に立つことができるものと確信しております。本当にありがとうございました。

株式会社ミネルバ 代表取締役 小森正治氏、ならびに社員の皆様方には、本研究の機会を与えていただくと共に、絶えざる御指導、御声援をいただきました。本当にありがとうございました。

ウシオ電機 住友 卓氏、高知豊中技研 森澤桐彦氏には研究についてはもちろんのこと、社会人としての常識や心構えなどを教えていただきました。本当にありがとうございました。

修士2年の大畠旬平氏、高橋秀和氏には学業を共にする上で、研究はもちろん講義でもさまざまな困難に立ち向かう真剣な姿勢を学ばせていただきました。本当にありがとうございました。

当研究室卒業生である足立哲郎氏、勝俣貞幸氏、修士1年の原田 整氏、横江 真氏、4回生の根引拓也氏には研究はもちろんのこと実験装置の保守を手伝っていただいたおかげで、装置の大きなトラブルもなく研究を進めることができました。本当にありがとうございました。

修士課程2年間でこの研究はもちろんのこと学生生活で、御助言いただいた教授の方々に感謝すると共にお礼を申し上げます。本当にありがとうございました。

当学科秘書の安岡文子さん、北村多樹子さんにはいろいろご迷惑をおかけしたと思いますが、いつも明るく笑顔で励ましてくださったことは、本研究を進める上で励みとなりました。本当にありがとうございました。

本研究はこれら多くの方々の御指導とご援助により達成されたものです。ここに心から感謝の意を表します。