

Ge/Si・ヘテロエピタキシャル
成長機構の研究

大島直樹



博士論文

中野 久美子 八ヶ岳エビダキのナリ

〜 変質過程の研究

昭和 38 年

名古屋大学工学部

地質材料工学専攻

大島 重樹

博士論文

Ge / Si ・ ヘテロエピタキシャル
成長機構の研究

1993年

名古屋大学工学部
結晶材料工学専攻

大島直樹

目次

第1章	序論	1
	1.1 はじめに	1
	1.2 本研究の概要	3
	1.3 参考文献	5
第2章	エピタキシャル成長方法	7
	2.1 ガスソースMBE法	7
	2.2 反射高速電子回折 (RHEED)	8
	2.3 実験装置	10
	2.4 Si基板の清浄表面の作成	12
	2.5 オージェ電子分光 (AES) 法	14
	2.6 参考文献	17
第3章	Si基板上のGe膜の成長初期過程	19
	3.1 (100) Si基板上のGe膜の成長初期過程	19
	3.1.1 はじめに	19
	3.1.2 (100) Si基板の表面構造	20
	3.1.3 実験結果及び考察	20
	3.1.3.1 Ge膜の成長様式	20
	3.1.3.2 (8x2)表面超周期構造	23
	3.1.3.3 {811}ファセット面及び{111}面の 2倍周期秩序積層構造を持つ島状粒子	29
	3.1.3.4 {311}ファセット面を持つ島状粒子	37
	3.1.4 結晶面の安定性に関する考察	42
	3.1.5 まとめ	46
	3.1.6 参考文献	47
	3.2 (111) Si基板上のGe膜の成長初期過程	49
	3.2.1 はじめに	49
	3.2.2 (111) Si基板の表面構造	50
	3.2.3 実験結果及び考察	50
	3.2.4 まとめ	58
	3.2.5 参考文献	60
	3.3 (811) Si基板上のGe膜の成長初期過程	61
	3.3.1 はじめに	61
	3.3.2 (811) Si基板の表面構造	61
	3.3.3 実験結果及び考察	63
	3.3.3.1 成長初期過程	63
	3.3.3.2 {111}面の2倍周期秩序積層構造	68
	3.3.4 まとめ	72
	3.3.5 参考文献	72

3.4	(311) Si 基板上的 Ge 膜の成長過程	73
3.4.1	はじめに	73
3.4.2	(311) Si 基板の表面構造	73
3.4.3	実験結果及び考察	79
3.4.4	まとめ	87
3.4.5	参考文献	87
第4章	(100) Si 基板上に成長した Ge 膜の構造の熱的安定性	88
4.1	はじめに	88
4.2	実験方法	88
4.3	実験結果及び考察	90
4.4	まとめ	100
4.5	参考文献	100
第5章	(100) Si 基板上的 Si _{1-x} Ge _x 膜の成長過程と歪緩和	101
5.1	はじめに	101
5.2	実験結果及び考察	101
5.2.1	(100) Si 基板上的 Si _{1-x} Ge _x 混晶膜の成長過程	101
5.2.2	成長過程と歪緩和の関係	105
5.3	まとめ	114
5.4	参考文献	115
第6章	ガスソースMBE成長における表面反応	117
6.1	はじめに	117
6.2	Si ホモエピタキシャル成長における反応機構	117
6.3	Si 基板上的 Ge ヘテロエピタキシャル成長における反応機構	123
6.4	まとめ	131
6.5	参考文献	132
第7章	結論	133
謝辞		136
研究業績		137

第1章

序論

第1章 序論

1.1 はじめに

今日の半導体集積回路の発展は、シリコン（Si）の半導体デバイス材料としての特性の良さ、即ち、低欠陥の単結晶が得られること及び界面単位密度の低い（ $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ） SiO_2 / Si 界面が形成できること[1]に大きく支えられている。当初、点接合型トランジスタの発見から初期の研究開発はゲルマニウム（Ge）が中心であった[2-4]。これは、Geの融点がSiのそれより500℃ほど低く（約936℃）、化学的活性度がSiより低いため、単結晶の精錬にグラファイトボードが使用できたこと[5]、及び合金型トランジスタの作製が容易であったことによる。その後、動作の安定な拡散型トランジスタの開発研究段階で、熱酸化によりSiの表面に酸化膜を形成させるパッシベーション技術とその酸化膜が不純物に対する耐透過性に優れていることが判明し、表面の酸化膜の有無により不純物の選択拡散が可能という性質が発見された[6]。表面酸化によるパッシベーションの不可能なGeは姿を消し、Si半導体には選択拡散技術を基にしてプレーナ技術が導入された[7]。その結果、点接合トランジスタの開発から10年余り後には、既に小規模半導体集積回路が開発されている。そして、1992年現在では、超高集積半導体回路が開発され、半導体メモリー（Dynamic Random Access Memory）を例にとると、その集積度は生産ベースで16Mbit[8]に、また研究開発ベースでは256Mbit[9,10]に着手するまでに至っている。

しかしながら、微細化にともなう高集積化による高性能化はいずれ限界がくる。今後、これまで蓄積されたデバイス加工技術を活かし、かつSi半導体デバイスの更なる高速演算化や、光電気集積回路の実現の要望はきわめて大きい。これらの要望に応えていくためにはSi単元素半導体のみならずヘテロ接合構造の導入が必要となるものと考えられる。

特にSi半導体では、バイポーラトランジスタの高速化即ち遮断周波数の改善の要望が高い。トランジスタの高周波特性は、キャリアのベース走行時間によって決まる。ホモバイポーラトランジスタの場合、デバイスの微細化が進むにつれてベース層の断面積が小さくなって高抵抗となり、高周波特性を劣化させる。そこで、高周波特性改善のためにベースの不純物濃度を高くし、それにとまってエミッタからベース

への電流注入効率が下がらないようにエミッタの不純物濃度を高くすると、逆にエミッタのバンド幅がベースのそれより狭くなって結局電流利得が低下するという問題が生ずる。これを解決するためには、エミッタのバンド幅をベースのバンド幅よりも広くすればよく、ここにヘテロ接合の必要性がある。

現在研究されているヘテロ材料は、1) Si よりワイドギャップでエミッタに使用する材料と、2) Si よりナローギャップでベースに使用する材料とに分類することができる。前者の主な材料には、SiC[11-13]、SiO₂[14,15]、GaAs[16-19]、InP[20,21] など、多くの例がある。後者のそれは、Si_{1-x}Ge_xだけである。しかしながら、形成温度が高い(SiC)、抵抗率が高い(SiO₂)、アンチフェーズドメインができる、或いは固相拡散のためⅢ族及びⅤ族元素がオートドーパントとなる(化合物半導体材料)などの理由から、ワイドギャップ材料を用いたヘテロバイポーラトランジスタ(Heterobipolar Transistor)も実用化には至っていない。一方、Si_{1-x}Ge_xをベースに用いたHBTでは、IBMから遮断周波数75GHzのデバイスの実現が報告されている[22]が、デバイス単体における遮断周波数特性は、化合物半導体HBTの方が優れている。即ち、Ⅳ族半導体HBTは、Si-LSIに応用されてこそ意義がある。Si_{1-x}Ge_xベースのHBTをSi-LSIに登載するためには、HBTの構造をセルフアライン構造に改良する必要があるものの、LSIに登載できる可能性は大きいと考えられている[25]。したがって、Si_{1-x}Ge_xは最も注目されている材料といえる。

また、Si_{1-x}Ge_x/Siヘテロ接合は、歪超格子作製という観点からも注目されている。1963年に van der Merwe[24]によって、格子不整合のある組合せでも各層が充分薄ければ格子欠陥のないエピタキシャル単結晶膜が作製できる可能性が示された。そして、既に1975年にはKasperらによってSi_{1-x}Ge_x歪超格子の作製が試みられている[21]。さらに、ブリルアンゾーンの折り返し(Zone-folding)効果により、間接遷移型半導体が直接遷移型半導体へ移行することが理論的に予想され[26]、Si_{1-x}Ge_x/Si歪超格子系におけるZone-folding効果が検討された[27]。それ以来、Si_{1-x}Ge_xは、Siデバイスを光エレクトロニクス分野に応用する鍵をにぎる材料として期待が高まり、盛んに研究が行われている[28-34]。

以上述べたように、Si_{1-x}Ge_x及びGeは、Siの欠点を補いSi半導体の高機能化を実現する材料であると言える。こうした特性を実現するためには、原子層オーダーで平坦かつ急峻なヘテロ界面の作製が必要である。また、信頼性を高めるため

には、格子欠陥のないヘテロ構造を作製する必要がある。ところが、SiとGeでは4%の格子不整合及び50%の熱膨張係数差があり、しかも全率固溶であるため、ヘテロエピタキシャル膜中に発生する格子欠陥やヘテロ界面における原子混合の問題があり、必ずしも良好な界面が得られていないのが現状である[35]。

こうした問題の根源は、Ge及びSi_{1-x}Ge_x/Siヘテロ構造が歪ヘテロ構造であることにある。これまで、報告されているSi_{1-x}Ge_x混晶の応用例では、低いGe組成($x \leq 0.4$)の混晶膜を用いることで、Si基板との格子不整合を小さくして整合層の歪緩和による欠陥導入の問題を回避している。そのため、今後デバイスとして実用化するためには、成長機構だけでなく、歪緩和の機構を解明し、高いGe組成の混晶膜によるヘテロ構造を用いて、より高性能のⅣ族半導体デバイスの実現に結び付ける必要がある。さらに、Siプロセスとの整合性を考慮して成長方法そのものを含めて検討をするべきである。

本研究の目的は、次世代LSIで必要となるGe及びSi_{1-x}Ge_x/Si歪ヘテロエピタキシャル系の成長機構の解明にある。Ge膜及びSi_{1-x}Ge_x混晶膜の成長は、GeH₄及びSi₂H₆ガスを原料とするガスソースMBE法により行った。ガスソースMBE法の特徴は、第2章において述べる。これらヘテロエピタキシャル膜の初期段階における成長過程を反射高速電子回折法を用いて動的に“その場”観察し、その結果に基づき成長機構の検討を行う。

1.2 本研究の概要

本論文の構成は、以下の通りである。

第2章では、本研究に用いたガスソースMBE成長法と反射高速電子回折(RHEED)法の特徴を述べるとともに、実験装置及び実験手順について説明する。

第3章では、(100)、(111)、(811)及び(311)Si基板上のGe膜の成長をRHEEDを用いて観察した結果に基づき、それぞれの基板上における成長過程について述べる。第3章1節では、(100)Si基板上のGe膜の成長過程を調べた結果について示し、(100)Si基板上のGe膜は特徴的な三つの段階を経て成長することを述べる。即ち、成長の第1段階では(8x2)表面超周期構造を形成し、第2段階では{111}面2倍周期秩序積層構造を伴った{811}ファセット構造を、及び最終段階では{311}ファセット構造を

形成することを示す。

第3章2節では、(111) Si 基板上のGe膜の成長過程について述べる。(111) Si 基板上のGe膜は、基板温度500℃を境として高温側と低温側では成長過程が異なる。境界温度より高温では、表面構造が(7x7)構造から、(7x7)及び(5x5)構造の混在状態を経て(5x5)構造に変化する。一方、低温側では、(7x7)構造から δ -(7x7)構造に変化した後、(1x1)構造を経て(5x5)構造となる。これらの成長過程の相違は、基板表面における水素の吸着と関係していることを示す。

第3章3節では、(811) Si 基板の清浄表面における表面再配列構造及びGe膜の成長過程について述べるとともに、(811)面の安定性について議論する。(811) Si 基板清浄表面は(2x1)構造を形成する。Ge膜の成長様式は、Stranski-Krastanov型である。

第3章4節では、(311) Si 基板の清浄表面における表面再配列構造について調べた結果、及びGe膜の成長過程について述べる。(311) Si 基板の表面再配列構造は、室温から基板温度500℃においては(3x2)構造となり、基板温度600℃においては(3x1)構造となる。Ge膜の成長様式はStranski-Krastanov型であり、島状成長段階では基板温度500℃を境として島状粒子の形状が大きく異なることを示す。

第4章では、(100) Si 基板上のGe膜の成長初期過程において出現する{111}面に平行な2倍周期秩序積層構造と{811}ファセット構造並びに{311}ファセットの熱的安定性について議論する。

第5章では、まずSi_{1-x}Ge_x混晶膜における成長過程のGe組成依存性を調べた結果について述べる。さらに、Si_{1-x}Ge_x混晶膜及びGe膜の3つの成長段階の臨界膜厚のGe組成依存性から、成長過程と歪緩和過程との関係について議論する。

第6章では、RHEED 強度振動から膜の成長速度を見積り、成長速度の基板温度依存性を調べた結果を示す。さらに、その結果から、ガスソースMBE法における成長の反応機構をSiホモエピタキシャル成長及びGeヘテロエピタキシャル成長の場合について考察する。Siホモエピタキシャル成長の場合は、基板温度565℃より低温側では表面の水素の脱離過程によって、また高温側では、Si₂H₆分子の供給量によって成長が律速されていることを示す。Geヘテロエピタキシャル成長の場合には、初期数原子層とそれ以上の膜厚では成長の反応機構が異なることを明らかにする。

第7章では、本研究によって得られた結果をまとめる。

1.3 参考文献

- [1] D. Kahang and M.M. Atalla, IRE Solid State Device Reserch Conf.(1960).
- [2] J. Bardeen and W.H. Bardeen, Phys.Rev., 74(1948)230.
- [3] W. Shockley and G.L. Person, Phys.Rev., 74(1948)232.
- [4] W. Shockley, M. Speaks and G.K. Teal, Phys.Rev., 83(1951)151.
- [5] 斉藤一夫、無機化学全書、丸善
- [6] ウェスタンエレクトリック社特許、日本における特許番号(特公昭35-3471)
- [7] フェアチャイルド社特許、1959年、日本における特許番号(特公昭38-14856)
- [8] 青木正和、Semiconductor World、1992年5月号p.106.
- [9] Semiconductor World、1992年2月p.43.
- [10] 望月洋介、日経マイクロデバイス、1992年11月号p.58.
- [11] T. Sugii, T. Aoyama and T. Ito, J.Electrochem.Soc., 137(1990)989.
- [12] S. Motoyama and S. Kaneda, Appl.Phys.Lett., 54(1989)242.
- [13] K. Kuwagai, K. Imai and Y. Amemiya, Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L754.
- [14] M. Tabe, M. Takahasi and Y. Sakakibara, Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)1830.
- [15] M. Tabe, M. Takahagi, T. Ichimori and Y. Sakakibara, Thin Solid Films, 184(1989)373.
- [16] K. Adomi, S. Strite and H. Morkoc, Appl.Phys.Lett., 56(1990)469.
- [17] K. Nauka, A. Reid and Z. Liliental-Weber, Appl.Phys.Lett., 56(1990)376.
- [18] K.I. Cho, W.K. Choo, S.C. Park, T. Nishinaga and B.-T. Lee, Appl.Phys. Lett., 56(1990)448.
- [19] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman and S. Nakahara, Appl.Phys.Lett., 52(1988)144.
- [20] F. Bozso and Ph. Avouris, Phys.Rev., B43(1991)1847.
- [21] H. Kawanai and Y. Hayashi, J.Crystal Growth, 95(1989)117.
- [22] G.L. Patton, B.S. Mayerson, IEEE Elec.Dev.Lett., EDL-11(1991)171.
- [23] 月刊セミコンダクターワールド、1992年2月号p.66.
- [24] J.H.van der Merwe, J.Appl.Phys., 34(1963)117.
- [25] E. Kasper, H.J. Herzog and H. Kibbel, Appl.Phys., 8(1975)199.
- [26] U. Guntzmann and K. Clausecker, Appl.Phys., 3(1974)9.

- [28] G. Abstreiter, K. Eberl, E. Friess, W. Wegscheider and R. Zachai,
J.Crystal Growth, 95(1989)431.
- [29] F. Namavar and R.A. Soref, J.Appl.Phys., 70(1991)3370.
- [30] E.A. Montie, G.F.A. van de Walle, D.J. Gravesteijn, A.A. van Gorkum and
C.W.T. Bulle-Lieuwma, Appl.Phys.Lett., 56(1990)340.
- [31] K. Fujita, S. Fykatsu, H. Yaguchi, T. Igarashi, Y. Shiraki and R. Ito,
Jpn.J.Appl.Phys., 11(1990)L1981.
- [32] T.P. Pearsall, R. Hull, J.C. Bean and J.M. Bonar, Thin Solid Films,
183(1989)9.
- [33] T.P. Pearsall, J. Bevk, L.C. Feldman, J.M. Bonar, J.P. Mannaerts
and A. Ourmazd, Phys.Rev.Lett., 58(1987)729.
- [34] K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagano, G. Hashiguchi, K. Kuniyoshi
and Y. Bando, Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L666.
- [35] F.K. LeGoues, V.P. Kesan, S.S. Iyer, J. Tersoff and R. Tromp,
Phys.Rev.Lett., 64(1990)2038.

第 2 章

エピタキシャル 成長方法

第2章 エピタキシャル成長方法

2.1 ガスソースMBE法

本章では、薄膜成長の一般的な方法について述べ、デバイスプロセスの観点からガスソースMBE法の特徴について述べる。

薄膜成長法は、大別して固相成長法 (Solid Phase Epitaxy)、液相成長法 (Liquid Phase Epitaxy) と気相成長法 (Vapor Phase Epitaxy) とに分けることができる。固相成長法は、比較的低温 (600°C) の熱処理でエピタキシャル成長膜を得られる特徴を持っている。第1章で述べたように、半導体素子の集積度が上がるにつれて素子当りの占有面積は小さくなる。64MbitDRAMでは、0.3 μ mのデザインルールで作成される[1]。固相成長法は制御が難しいため、このようなサブミクロンオーダーの成長に適用することには課題が残る。液相成長法は、SiやGe結晶の精錬 (CZ法、ゾーンメルティング法など) に用いられる他、GaInSb/GaSbや、AlGaAs/GaAs (レーザー素子) のように比較的融点の低い (\sim 800°C) 材料を積層させる場合に用いられている [2, 3]。最近では、液相成長法においては基板温度が室温程度の低温であっても薄膜成長が可能[4]なこと、及び表面に凹凸があっても均一な膜厚分布が得られることから、Si半導体デバイスプロセスにおいてSiO₂膜の作製に応用する試みがなされている[5]。また、低コスト化と薄膜の高品質化の両立が可能なことから、太陽電池用poly-Si薄膜の作製に適用する例もある[6]。このように、液相成長法は多くの優れた点がある。問題点は、混合物の濃度を化学量論的組成以上には混入できないこと、及び原子層オーダーの膜厚制御が困難なことである。

デバイスプロセスで最も広く応用されているのは気相成長法である。この方法は更に、物理的性質を利用した方法と、化学的性質を利用した方法とに分けることができる。前者には、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy) 法、スパッタリング法など、後者には、常圧CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、減圧CVD法、MOCVD (Metalorganic CVD) 法が挙げられる。MBE法の特徴は、1) 成長過程の“その場”観察が可能なこと、2) 成長室内を超高真空に保つため、基板及び成長膜表面の汚染が少ないこと、並びに3) 原料を分子線状に供給するため原子層オーダーの膜厚制御が比較的容易であることにある。問題点は、枚葉処理であること、及び真空排

気に時間がかかるなど生産性が低いことである。CVD法の特徴は、1)熱平衡に近い状態で成長を行うこと、2)選択成長が可能なこと[7,8]、3)原料の補給が容易であること、及び4)バッチ処理が可能なため生産性が高いことにある。ガスソースMBE法は、超高真空装置において原料ガスを分子線状に供給するものであり、MBE法とCVD法の両方の特徴を備えた成長方法である。更に、ガスソースMBE法においても選択成長が可能である[9,10]。

今後、LSIの集積度が1 Gbitの時代を迎えるにあたって、薄膜成長技術には様々な厳しい条件が要求される。例えば、デバイスの微細化にともなって素子一個当りの占有面積が減少するにもかかわらず、誤動作しないための電荷量を確保するためにキャパシタの立体化が必要となる[11]。したがって、複雑な形状の部分即ち膜の厚さ方向だけでなく横方向も含めた加工・成膜が必要になり、化学的性質の利用が必要不可欠となる。また、基板に損傷を与えないこと、“その場”観察によるプロセスの精密な制御などが要求されるであろう。更に、第1章で述べたように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶をトランジスタのベース層として用いる場合には、Siプロセスにおけるセルフアライン技術と整合させるために、選択的にエピタキシャル成長させる必要がある。こうした観点から、ガスソースMBE法は今後非常に有効な成長方法と考えられる。

このような状況を踏まえて、原料ガスの解離吸着、及び熱分解などの化学反応を伴った薄膜成長機構を明らかにすることは重要であると考えられる。加えて、成長速度の制御範囲が広い($10^{-3}\sim 1\text{nm/s}$)点において、成長機構の研究に適した方法であると言える。

2.2 反射高速電子回折(RHEED)

本節では、本研究において“その場”観察法として用いた反射高速電子回折(RHEED)の特徴についてまとめる。

電子線を用いた材料評価は、様々な分野に応用されている。ここでは、結晶工学の見地から述べることにする。電子回折法は物質に電子線をあて、構成原子によって散乱された電子波の干渉で生ずる回折線の強度を調べ、理論的手法により物体の原子的構造を知る方法である。即ち、原子配列と回折像がフーリエ変換の関係にあることを利用している。

電子回折は、電子線の波長が $5\times 10^{-3}\text{nm}$ 程度であり、電子が電荷を持っていることで特徴づけられる。即ち、電子線は物質内の電場によって散乱され、X線・中性子線とくらべて非常に大きい吸収断面積・散乱振幅の値を持っているため[12]、X線や中性子回折で得られた結果とは異なった意味あいをもってくる。また、厚さ $1\sim 10\text{nm}$ の薄い結晶でも十分に測定できる強度の回折線が得られる。一方、非弾性散乱などにより干渉性を失わない膜厚は、 10nm 程度である。これは、物質の原子的構造を観察する上で、電子回折の利用形態を限定することになる。

電子線のこのような性質をうまく利用した観察法に、RHEED法があげられる。この観察法は、1928年に西川-菊池により試みられており、起源は比較的古い[13]。RHEEDの特徴は、電子の加速電圧が $10\sim 50\text{kV}$ と高いため、固体表面に非常に敏感に反応すること、及びその形状がコンパクトなため実験装置への取り付けが可能なことがあげられる。そのほかに、RHEEDはパターンが鋭く明るいこと、逆格子ロッド内の強度変化の測定が容易なこと、単結晶膜・多結晶膜・非晶質膜のいずれでも観察可能なことなど優れた特徴を持っている。この特徴を利用すれば、表面構造の相変態の観察・表面構造の解析・表面における結晶の成長過程の解析などに非常に有効であるといえる。また、表面垂直方向の電子の運動量が小さいために表面数原子層の原子列による回折が生ずる。したがって、RHEED図形を解釈することにより結晶の表面及び表面近傍の情報を得ることができる。そのため、RHEEDは固体表面の研究に利用されている。半導体や金属表面の観察では、表面原子の再配列構造が観察されるなど、様々な成果を出している[14-16]。電子回折では、電子の散乱断面積が大きく、多重反射の効果を著しく受ける。このため、回折線の強度の解析を行う場合には、動力学理論を適用しなければならない。しかし、結晶表面の対称性や周期性の情報を得るには運動力学理論による近似で充分である。

歴史的には、超高真空中におけるSi(111)-(7x7)構造の観察において、RHEED図形は低速電子回折(LEED)図形と等価であること[14]が示されてから、表面構造の研究にはLEEDに代わってRHEEDが用いられるようになった。また、超高真空中における“その場”観察では、電子線回折強度の振動現象(RHEED強度振動)などの、LEEDでは観察しにくかった現象も明瞭に観察されている[17]。RHEED強度振動が二次元成長機構にともなう本質的な現象であり、振動の1周期が1原子層の成長に対応していること[18]が明らかになってから、動的な観察手段として或いは原子尺度の膜厚制御の手段として用いられている。

しかしながら、Si(100)面における強度振動の周期は、必ずしも単原子層の成長に対応しない[19]。これは、Siがダイヤモンド型の結晶構造であるため、(100)Si表面原子のダングリングボンドの方向が互いに90度異なり、(2x1)構造と(1x2)構造を持つことによる。電子線が[011]方向から入射した場合、(1x2)構造と(2x1)構造では、回折線の強度が異なる。したがって、Si(100)表面の表面原子が同一方向に再配列したシングルドメイン構造をとっている場合、[011]方向から入射した電子線に対してRHEED振動の一周期は2原子層の成長に対応する。一方、Si(100)表面が(2x1)ダブルドメイン構造をとっている場合には、強度振動の一周期は単原子層に対応する[19]。このように、RHEEDを用いた電子回折は、表面構造に非常に敏感であり、薄膜成長過程の研究に極めて適している。

2.3 実験装置

本研究において、Ge膜及びSi_{1-x}Ge_x混晶膜の成長を行った実験装置の概要を図2-1に示す。この装置には、膜の成長過程を“その場”観察するための反射高速電子回折(RHEED)装置と、成長膜の表面組成分析を行うためのオージェ電子分光(AES)装置、及び原料ガス供給装置が取り付けられている。

成長室の真空排気は、液体窒素トラップを介して油拡散ポンプを用いて行った。また、補助排気にチタンサブレーションポンプをもちいることにより到達真空度は 2.6×10^{-10} Torrであった。

RHEED装置の電子銃は、加速電圧25kV、アパーチャー径 $\phi 0.1$ もしくは $\phi 0.05$ mmの条件で用いた。基板表面及び成長過程のRHEED像は、真空窓(パイレックス)を通して観察し、35mmカメラを用いてネガフィルムに、或いはCCDカメラを用いてビデオテープに記録した。また、ビデオ信号をフレームメモリにおいてアナログ-デジタル変換した後、パーソナルコンピュータに取り込みRHEED強度振動を測定した。ビデオ信号の取り込み間隔は0.1秒であり、RHEED強度の時間変化の時間分解能は0.1秒である。

オージェ電子分光は、円筒型エネルギー分析器(CMA)を用いて行った。成長の各段階において、SiのLVVおよびGeのKMMオージェ信号を測定し、その強度比の測定値と計算値の比較からGe膜の膜厚を決定した。強度比の計算方法は2.5節で述べる。

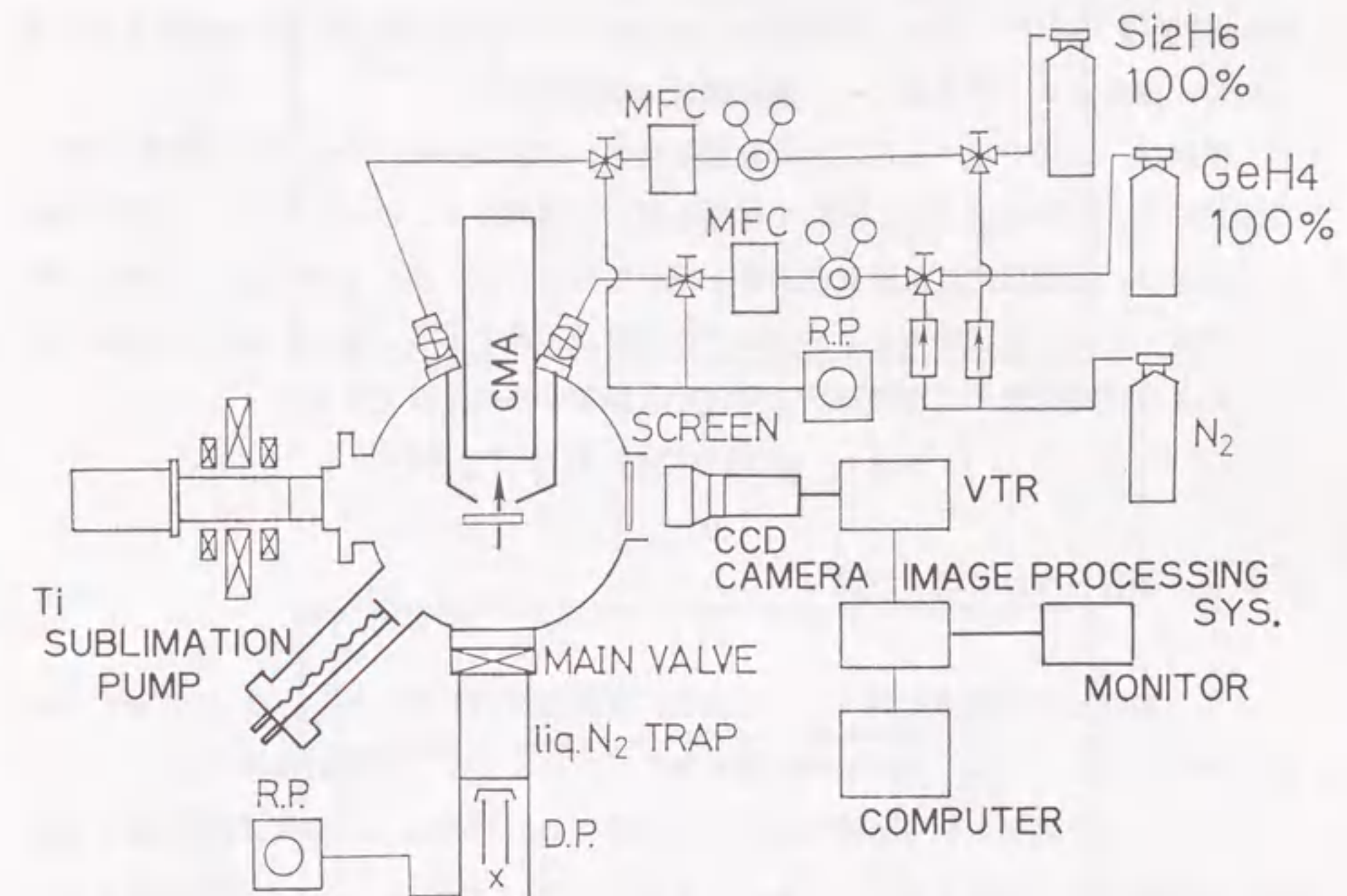


図2-1 実験装置図

GeH₄ 及び Si₂H₆ ガスの供給は、マスフローコントローラを用いて正確にかつ再現性良く制御した。成長中のガス分圧は、コントローラの制御下限である 1×10^{-6} Torr から 6×10^{-4} Torr の範囲で設定した。ガス導入ノズルと試料との距離は約3cmであり、 6×10^{-4} Torr の雰囲気における分子の平均自由行程(50cm程度)より短いので、原料ガスは分子線として基板表面に供給される。

試料は、次節で述べる化学洗浄を施した後、試料支持台へモリブデン電極を用いて固定した。試料の温度は、試料に電極を通じて通電することにより300~1200℃の範囲で制御し、基板温度は放射光温度計を用いて測定した。試料支持台は、基板面に平行(前後・左右)及び垂直の3方向に平行移動が可能である。また、試料を回転することにより、電子線の入射角及び入射方位を調整することができる。

2.4 Si 基板の清浄表面の作成

Si 基板は化学洗浄を行ってから直ちに真空装置内にセットし、 10^{-10} Torr 台の超高真空中において1200℃の加熱処理を施すことによって、表面の清浄化を行った。

まず、Si 基板の化学洗浄方法について述べる。(100)、(311)及び(811) Si 基板は、白木法[20](洗浄方法Ⅰ)により、また(111) Si 基板は、アルカリ性溶液を用いた方法(洗浄方法Ⅱ)により洗浄を行った。それぞれの手順を表2.1に示す。

1200℃の加熱処理中の成長室内の真空度は、試料ホルダーからのガス放出のため 5×10^{-9} Torr であった。図2-2 に(a)加熱処理前及び(b)加熱処理後の Si 基板のオージェスペクトルを示す。この図から、加熱処理後の Si 基板では、炭素、酸素などの吸着種や金属類によるオージェ信号は観察されず、Si のLVV(92eV)及びKLL(1620eV)信号のみが観察されていることがわかる。したがって、基板表面は清浄であると判断した。

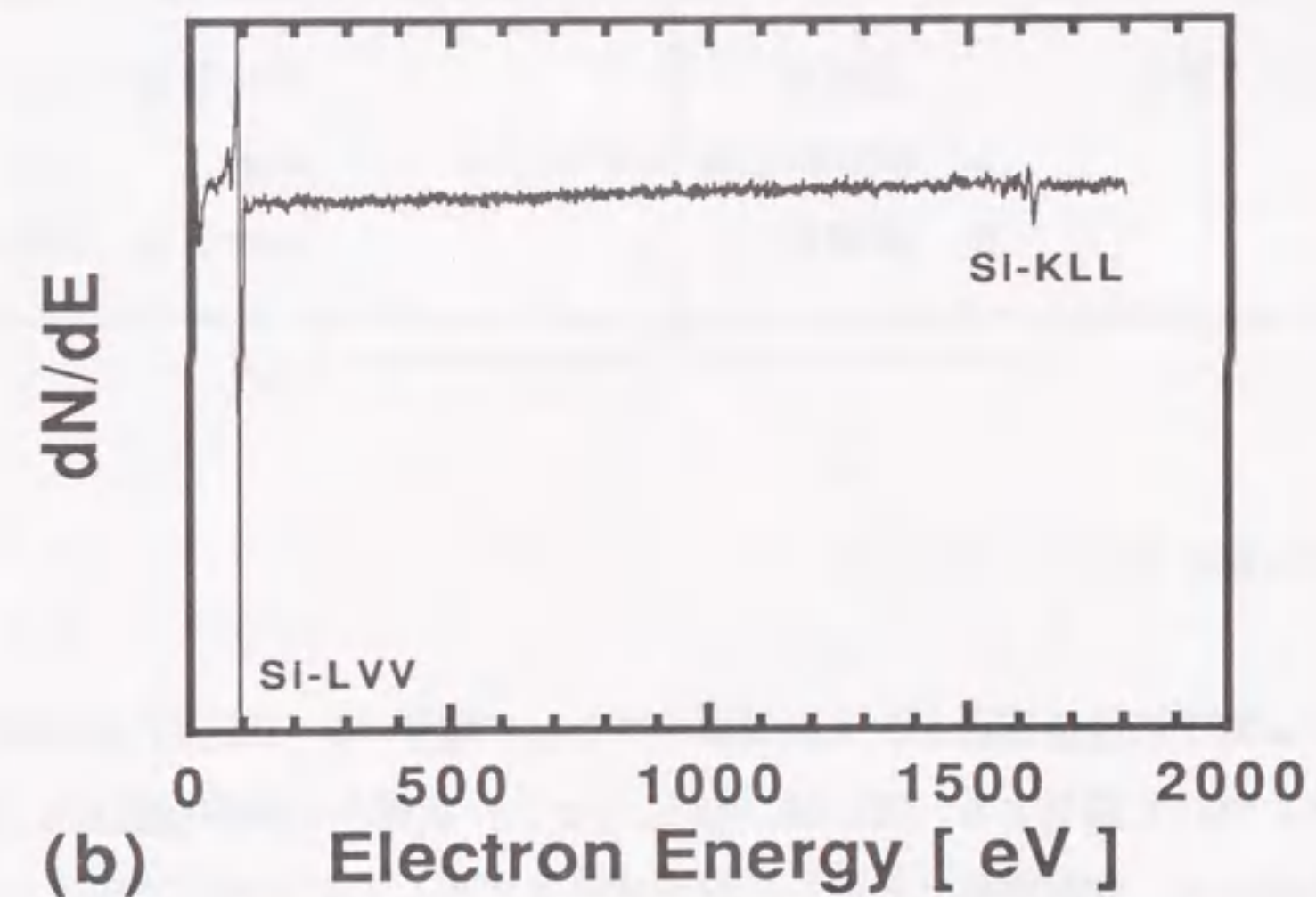
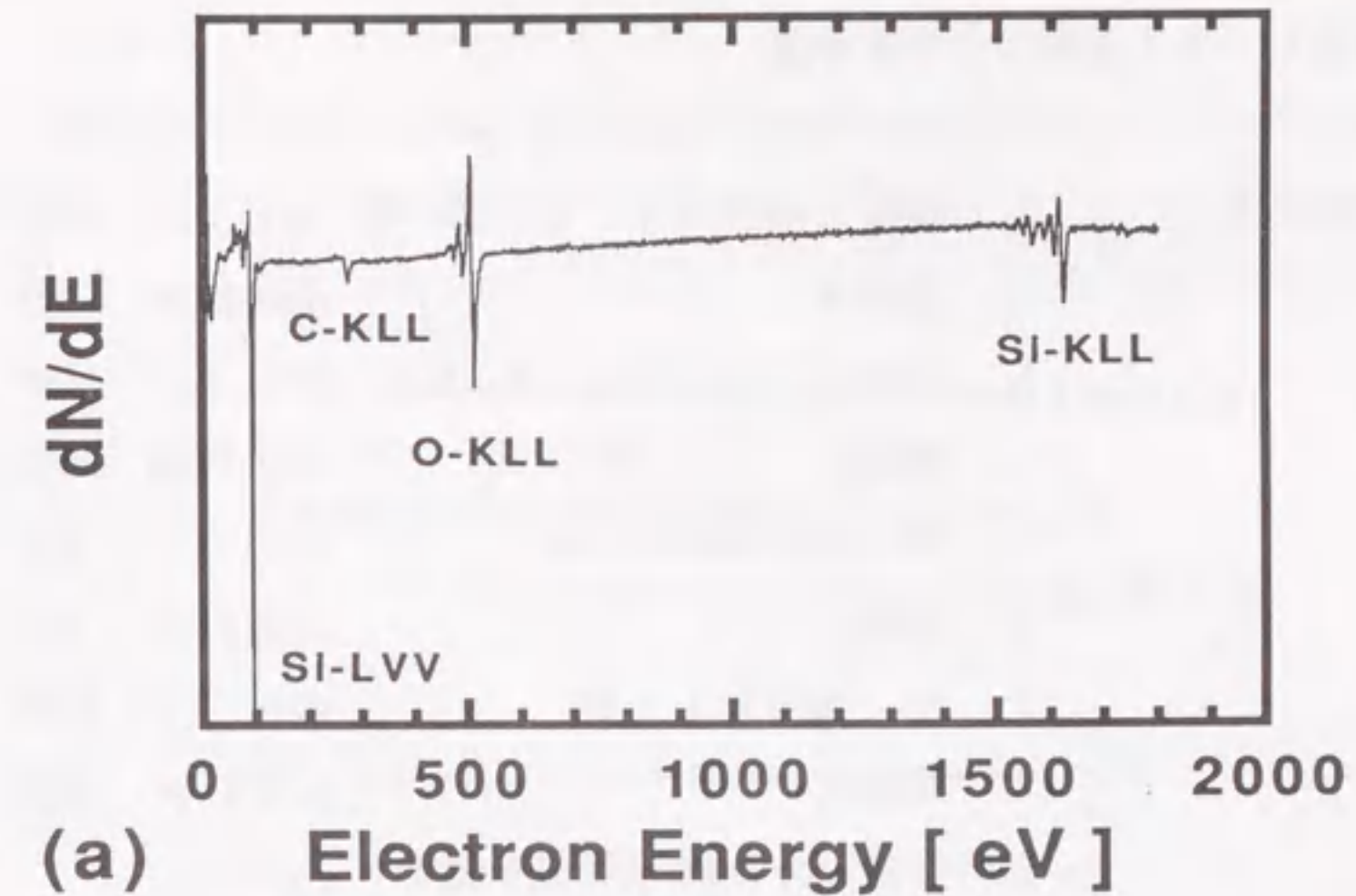


図2-2 Si 基板のオージェスペクトル
(a) 1200℃の熱処理前
(b) 1200℃の熱処理後

表2.1 Si基板の化学洗浄法

洗浄方法 I	1. $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$	boil	10分
	2. 超純水	overflow	10分
	3. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$	boil	10分
	4. 超純水	overflow	10分
	5. $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$	boil	5分
	6. 超純水	overflow	5分
	7. $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 50$	dip	30秒
	8. 超純水	overflow	5分
	9. 行程5, 6, 7, 8を4回繰り返す		
	10. 行程5, 6を行い、保護酸化膜をつける		
洗浄方法 II	1. 超純水	overflow	10分
	2. $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=6:1:10$	dip	10分
	3. 超純水	overflow	10分

2.5 オージェ電子分光 (AES) 法

オージェ電子の発生機構を、入射プローブとして電子 (3~10keV) が試料に照射された場合について説明する。図2-3に示すように、一次電子の非弾性散乱により試料の原子が励起され、内殻準位 (K殻) に空準位が生ずる。この空準位を埋めるために上の準位 (L殻) の電子が落ちることによって2つの準位間のエネルギーが放出される。このエネルギーは特性X線として放出されるか、または他のL殻電子に与えられてオージェ電子として原子の外へ放出される。このオージェ電子をKLLオージェ電子と呼び、その運動エネルギー (E_A) は次式で表される[22]。

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - q\phi \quad (2-1)$$

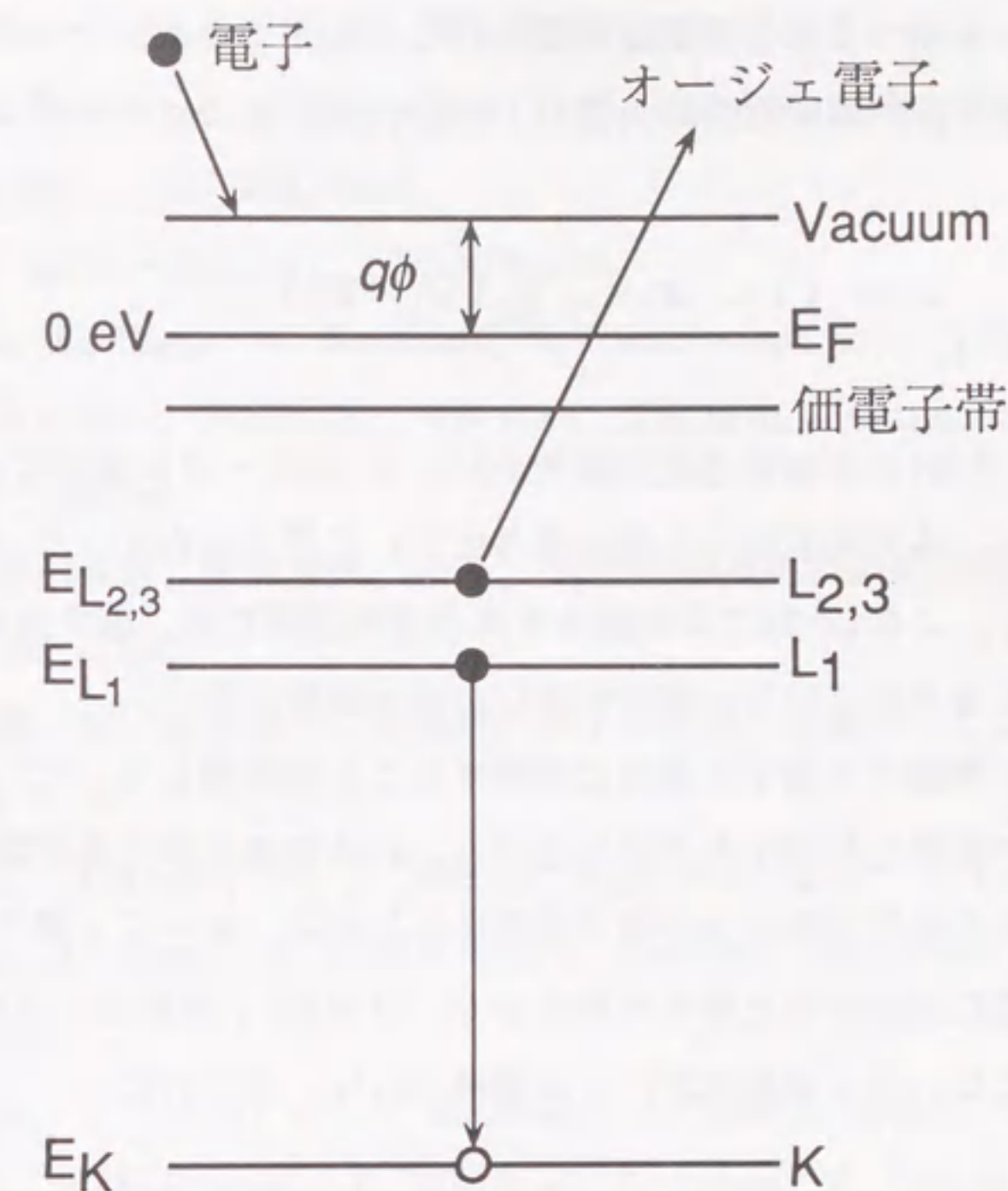


図2-3 オージェ電子の発生過程

ここで、 ϕ は仕事関数であり、 E_K と $E_{L1,2,3}$ はK単位及びL_{1,2,3}単位のイオン化エネルギーである。(2-1)式で表されるオージェ電子の運動エネルギーは元素によって固有のエネルギーを持つため、元素の同定を行うことができる。

また、一般に試料表面近傍の元素(i)の相対濃度(x_i)は、次式で表される[23]。

$$x_i = (I_i / \alpha_i) / \sum_{j=1}^n (I_j / \alpha_j) \quad (2-2)$$

ただし、 α_i は元素(i)の相対感度係数であり、 I_i はオージェ電子ピーク強度である。相対感度係数は、各元素を同一の測定条件において得られるオージェ電子ピーク強度の相対値である。この(2-2)式から求められる相対濃度には、深さ方向への元素の分布に対する情報は含まれていない点を注意しなければならない。

固体内中を運動する電子の強度は減衰することを利用して、オージェ電子強度比から表面元素の膜厚を同定する方法を述べる。いま結晶の原子層間隔を d とし、オージェ電子の平均自由行程を λ 及び原子密度を ρ とする。オージェ電子強度は相対感度係数と原子密度に比例すると考えられるので、(100)Si基板上にGeを膜厚 h [ML]成長させた場合では、Si基板のオージェ強度 I_{Si} は、近似的に、

$$I_{Si} = \rho_{Si} \cdot \alpha_{Si} \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{Si}}\right) \cdot (1 / (1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Si}}\right))) \quad (2-3)$$

と表せる。また、Ge膜からの強度 I_{Ge} は、

$$I_{Ge} = \rho_{Ge} \cdot \alpha_{Ge} \cdot (1 + \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ge}}\right) + \cdots + \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{Ge}}\right)) \quad (2-4)$$

で与えられる。オージェ強度比(I_{Si} / I_{Ge})の計算値と実験値の比較を行うことによりGe膜の膜厚を決定することができる。尚、本研究ではオージェ電子の平均自由行程は、SeahとDenchによる経験式から求めた[24]。

2.6 参考文献

- [1] 青木正和, Semiconductor World, 第11巻第6号(1992)106.
- [2] G. Xiuying, K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi and M. Kumagawa Jpn.J.Appl.Phys., 31(1992)1016.
- [3] W.T. Tsang, Appl.Phys.Lett., 33(1978)245.
- [4] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, J.Electrochem.Soc., 135(1988)283.
- [5] 河原秀夫, 竹村和夫, 岡田章嗣, 川澤吉雄, 立野稔夫, Semiconductor World 第11巻第5号(1992)46.
- [6] 石井賢一, 西川英志, 高橋徹夫, 林豊, 平成2年春期第37回応用物理学会予稿集第2分冊 p.551
- [7] 坪内和夫, 益一哉, 室田淳一, 加藤学, 御子紫宣夫 日経マイクロデバイス 1990年6月号 p.96.
- [8] H. Ishii, Y. Takahashi and J. Murota, Appl.Phys.Lett., 47(1985)863.
- [9] H. Hirayama, M. Hiroi, K. Koyama and T. Tatsumi, Appl.Phys.Lett., 56(1990)2645.
- [10] K. Aketagawa, J. Sakaki and T. Tatusumi, J.Cryst.Growth, 111(1991)860.
- [11] K. Sunouchi, F. Horiguchi, A. Nitayama, K. Hieda, H. Takato, N. Okabe, T. Yamada, T. Ozaki, K. Hashimoto, S. Takedai, A. Yagishita, A. Kumagae Y. Takahashi and F. Masaoka, IEDM Tech.Dig., (1990)647.
- [12] 電子顕微鏡の理論と応用 電子顕微鏡学会編 丸善
- [13] S. Nishikawa and S. Kikuchi, Proc.Imp.Jap.Acad., 4(1928)475.
- [14] S. Ino, Jpn.J.Appl.Phys., 16(1977)891.
- [15] K. Ueda and M. Inoue, Surf.Sci., 161(1985)L578.
- [16] H. Daimon and S. Ino, Surf.Sci., 164(1985)320.
- [17] J.J. Harris and B.A. Joyce, Surf.Sci.Lett., 108(1981)L90.
- [18] J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton, Appl.Phys., A31(1983)1.
- [19] 坂本統徳, 応用物理, Vol.57 No.1(1988)30.
- [20] A. Ishizaka and Y. Shiraki, J.Electrochem.Soc., 133(1986)666.
- [21] 志水隆一、吉原一紘、オージェ電子分光法、共立出版

- [22] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy, (Physical Electronics
Industries, Inc., Minnesota, 1976).
- [23] M.P. Seah and W.A. Dench, Surf.Interf.Anal., 1(1979)2.

第 3 章

S i 基板上的 G e 膜の 成長初期過程

第 3 章 1 節

(1 0 0) S i 基板上的 G e 膜の成長初期過程

第3章 Si 基板上のGe 膜の成長初期過程

3.1 (100) Si 基板上のGe 膜の成長初期過程

3.1.1 はじめに

1963年にvan der Merweによって、基板と格子定数の異なる結晶を成長させる場合でも、膜厚が十分に薄ければ格子不整合による歪は均一になり、ミスフィット転位のないヘテロ構造を作成できることが示された[1]。以来、Ge/Si ヘテロエピタキシャル成長系においても、ヘテロ構造及び超格子構造の作成が試みられている[2-6]。ヘテロ接合を導入することにより、不連続なバンド構造を形成することが可能となる。したがって、ヘテロ構造の導入はSi 半導体デバイス的高速化及び高機能化を実現することを可能とする[7,8]。そのためには、原子レベルで急峻かつ平坦なヘテロ界面の形成及び欠陥のないヘテロ構造が必要不可欠になる。しかしながら、GeとSiでは4%の格子不整合があるため、Ge膜のミスフィット転位を導入する臨界膜厚は高々数原子層であり、実用に際しては非常に薄い。また、Si 基板上のGe 膜の成長様式は、層状成長の後、島状粒子を形成するStranski-Krastanov 型となることが知られている[9,10]。これらのミスフィット転位の導入及び成長膜の三次元化の問題は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶によるヘテロ構造においてGe組成を小さくすることで回避することはできる。しかし、同時に、Ge組成が小さくなれば基板とのバンド不連続性が小さくなり、ヘテロ構造の利点が失われていく。上述の問題に関しては未だ不明な点が多く、したがって、Ge/Si ヘテロエピタキシャル成長系における成長過程と歪緩和の関係を総合的に調べる必要がある。本節では、(100) Si 基板上のGe 膜の成長過程について述べる。成長過程と歪緩和の関係については、第5章で述べる。

近年、RHEED を用いた“その場”観察の結果、Ge膜の場合では初期の層状成長段階の膜厚が、3原子層[11]ないし6原子層[12]であることが報告されている。しかしながら、成長膜厚が1原子層から数原子層の初期段階における成長過程の詳細な報告例及び成長過程と臨界膜厚の関係についての報告例はない。本研究における成長過程の詳細な観察の結果、三次元成長段階におけるGe島状粒子はファセット構造を持ち、そのファセット構造は{811}ファセットから{311}ファセットへ変化することが判明し

た。また、初期の層状成長段階では、 (8×2) 表面超周期構造を形成すること、及び $\{811\}$ ファセット領域には $\{111\}$ 面に平行な2倍周期秩序積層構造が形成されることを見出した。

3.1.2 (100) Si 基板の表面構造

図3-1に 1200°C の加熱処理後の室温における (100) Si 基板の RHEED 像の時間変化を示す。電子線の入射方向は (a) $[0\bar{1}1]$, (b) $[00\bar{1}]$ 方向である。図3-1(a)では、0次ラウエ (L_0) ゾーン及び1/2次ラウエ ($L_{1/2}$) ゾーンの回折強度が観察される。同時に L_0 ゾーン上には1/2次回折ロッドが観察されることから (100) Si 基板は (2×1) ダブルドメイン構造を形成していることがわかる。図3-1(b)では、 $L_{1/2}$ ゾーンの回折ロッドの強度に差がみられないため、 (2×1) ドメインと (1×2) ドメインは同程度の割合で存在していると考えられる。本実験で用いた (100) Si 基板はすべて (2×1) ダブルドメイン構造であった。

3.1.3 実験結果及び考察

3.1.3.1 Ge 膜の成長様式

本研究の結果より、 (100) Si 基板上の Ge 膜の成長は、層状成長、 $\{811\}$ ファセット構造を持つ島状粒子の成長、並びに $\{311\}$ ファセット構造を持つ島状粒子の成長の3段階で特徴づけられることが明かとなった。図3-2に、基板温度 300°C における Ge 膜の成長に対応した RHEED 像を示す。図3-2(a)は、Ge 膜の成長の第1段階における RHEED 像である。この成長段階では RHEED 像は基板に垂直方向に伸びるストリークパターンであり、Ge は層状成長していると考えられる。ここで注目すべきことは、 (01) 及び $(0\bar{1})$ ロッドの周りに図中に矢印で示すような分数次回折ストリークが観察されることである。即ち、層状成長をする第1段階では、成長表面に超周期構造が形成されることが結論できる。

図3-2(b)は、成長の第2段階に対応する RHEED 像である。回折図形は、ストリー

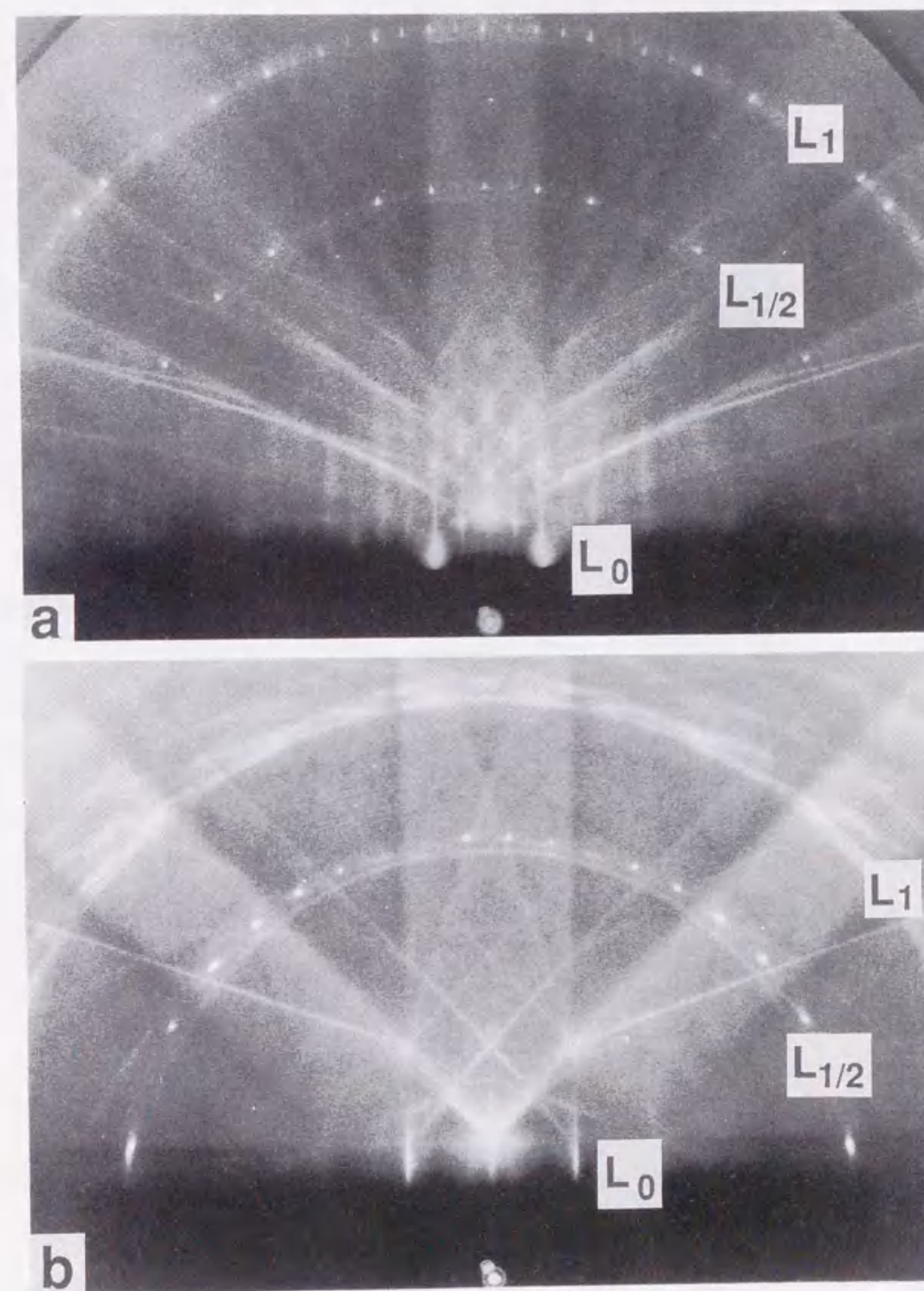


図3-1 1200°C の熱処理を行った後、室温において得られた (100) Si 表面の RHEED 像。電子線の入射方向は (a) $[0\bar{1}1]$ 及び(b) $[00\bar{1}]$ 方向である。

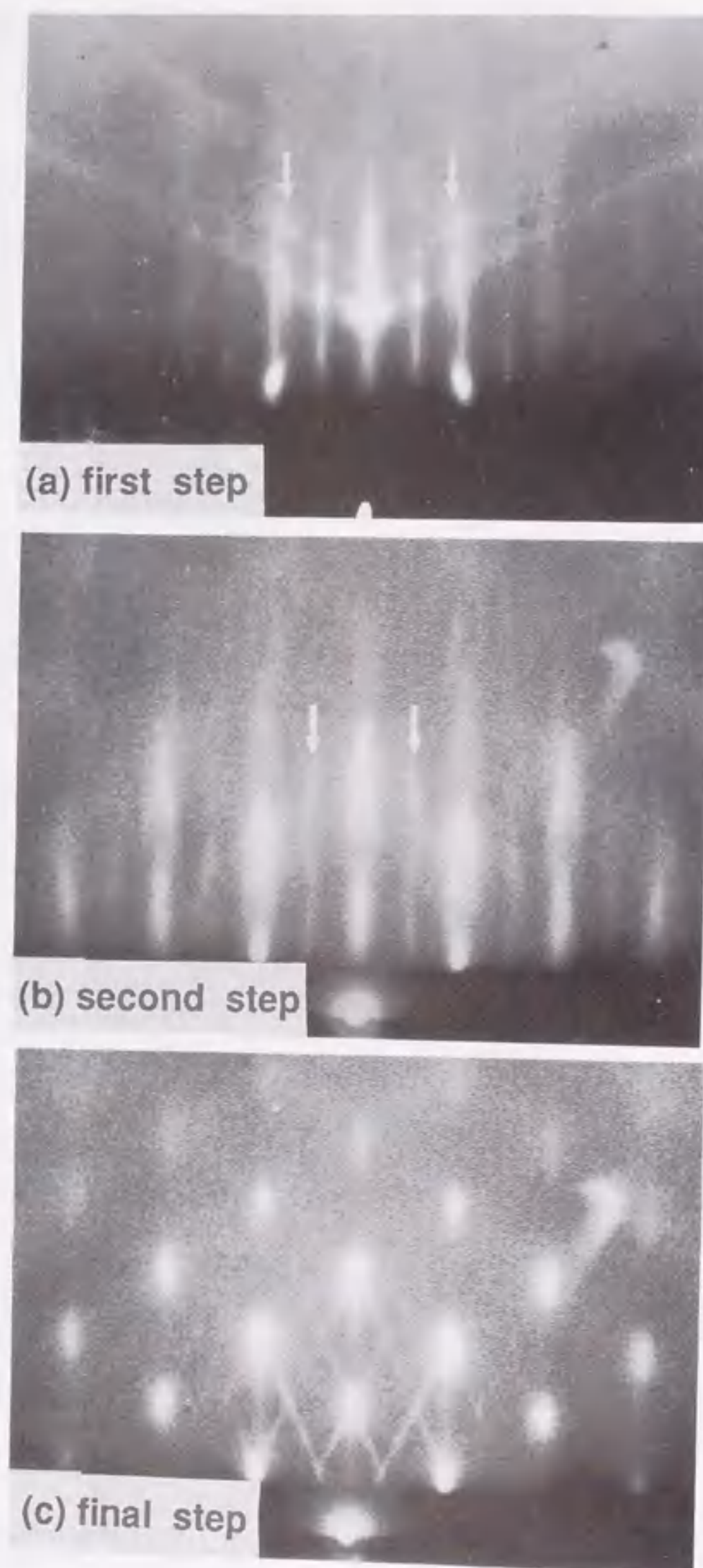


図3-2 基板温度300°Cにおける(100) Si 基板上のGe膜の成長に対応する RHEED 像の時間変化。(a)は成長の第1段階、(b)は第2段階及び(c)は最終段階に対応する。

クパターンからスポットパターンに変化し、三次元核成長が起こっていることがわかる。同時に、各基本回折点から2方向に伸びる回折ストリークが観察される。この2つの回折ストリーク間の角度が $20.4 \pm 0.3^\circ$ となることから、 $[\bar{8}11]$ 及び $[\bar{8}1\bar{1}]$ 方向に伸びていることがわかる。更に特徴的なことは、図3-2(b)中に矢印で示す分数次回折ストリークが $[\bar{8}11]$ 及び $[\bar{8}1\bar{1}]$ 方向に交互に折れ曲がっていることが観察されることである。成長の最終段階では、各基本回折点から $[\bar{3}11]$ 及び $[\bar{3}1\bar{1}]$ 方向に伸びる明瞭な回折ストリーク($\langle 311 \rangle$ ストリーク)が観察され、 $\langle 811 \rangle$ ストリークは観察されなくなる。

(100) Si 基板上のGe膜の成長は、このように成長初期において3段階に分けることができる。以下にそれぞれの段階について詳しく議論する。

3.1.3.2 (8x2)表面超周期構造

図3-3に基板温度範囲300~600°Cにおける成長中の RHEED 鏡面反射点強度の成長時間依存性を示す。成長中のGeH₄分圧は、 1×10^{-5} Torrである。この図から、基板温度550°C以下においては鏡面反射点の強度振動が観察され、550°C以上では強度振動が観察されないことがわかる。これらのことから、550°C以下において、(100) Si 基板上に(100) Ge面が歪みながら二次元核成長モードで成長し、550°C以上においてはステップフローによる成長モードに変化していると考えられる[13]。

更に、成長の第1段階における特徴として成長膜表面に超周期構造が形成されることが挙げられる。図3-4(a)、及び(b)は、基板温度600°C及びGeH₄分圧 1×10^{-6} Torrで成長させたGe膜の成長中の RHEED 像であり、図3-4(c)に示す RHEED 強度振動スペクトル中の矢印A及びBで示す成長時間に対応している。これらの RHEED 像には、0次ラウエゾーン上に1/8次回折ストリーク及び、1/8次ラウエゾーンと1/2次ラウエゾーンが観察されることから、成長膜表面には $[011]$ 及び $[0\bar{1}1]$ 方向に8倍周期を持つ(8x2)ダブルドメイン表面超周期構造が形成されていることがわかる。

(8x2)表面超周期構造は、基板温度300~600°C、及びGeH₄分圧 $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-4}$ Torrの範囲において観察された。また、この(8x2)表面超周期構造は図3-3中の矢印で示されるように成長膜厚が1原子層以下の成長段階から、第2段階に移るまで観察された。更に(8x2)表面超周期構造を示す RHEED 像は、Ge膜を成長後、基板温度を室温に降温するとより鮮明に観察される。図3-5に図3-4(c)で白抜き矢印で示す

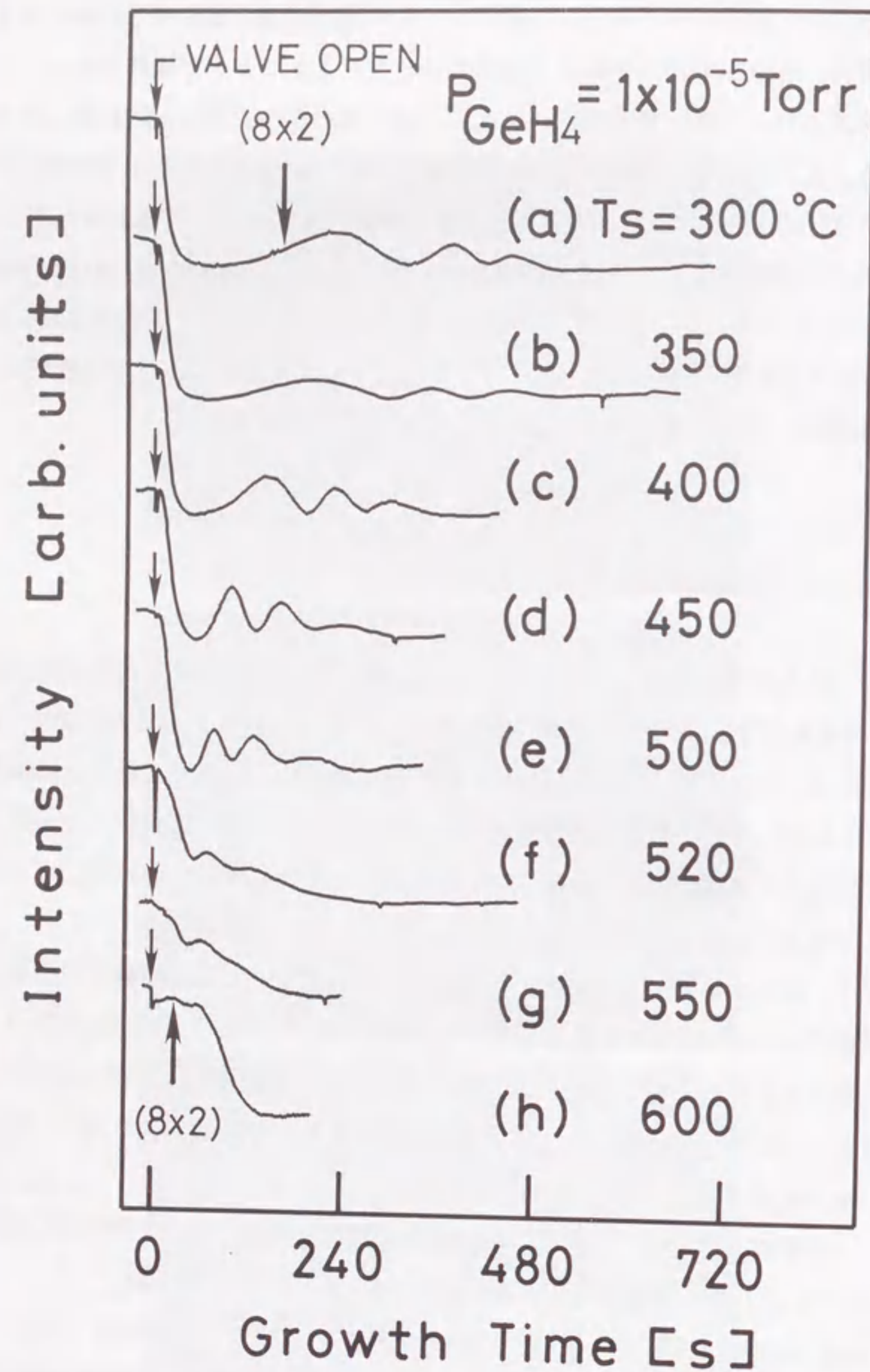


図3-3 基板温度300-600℃における(100) Si 基板上的Ge膜の成長に対応した RHEED 強度振動スペクトル

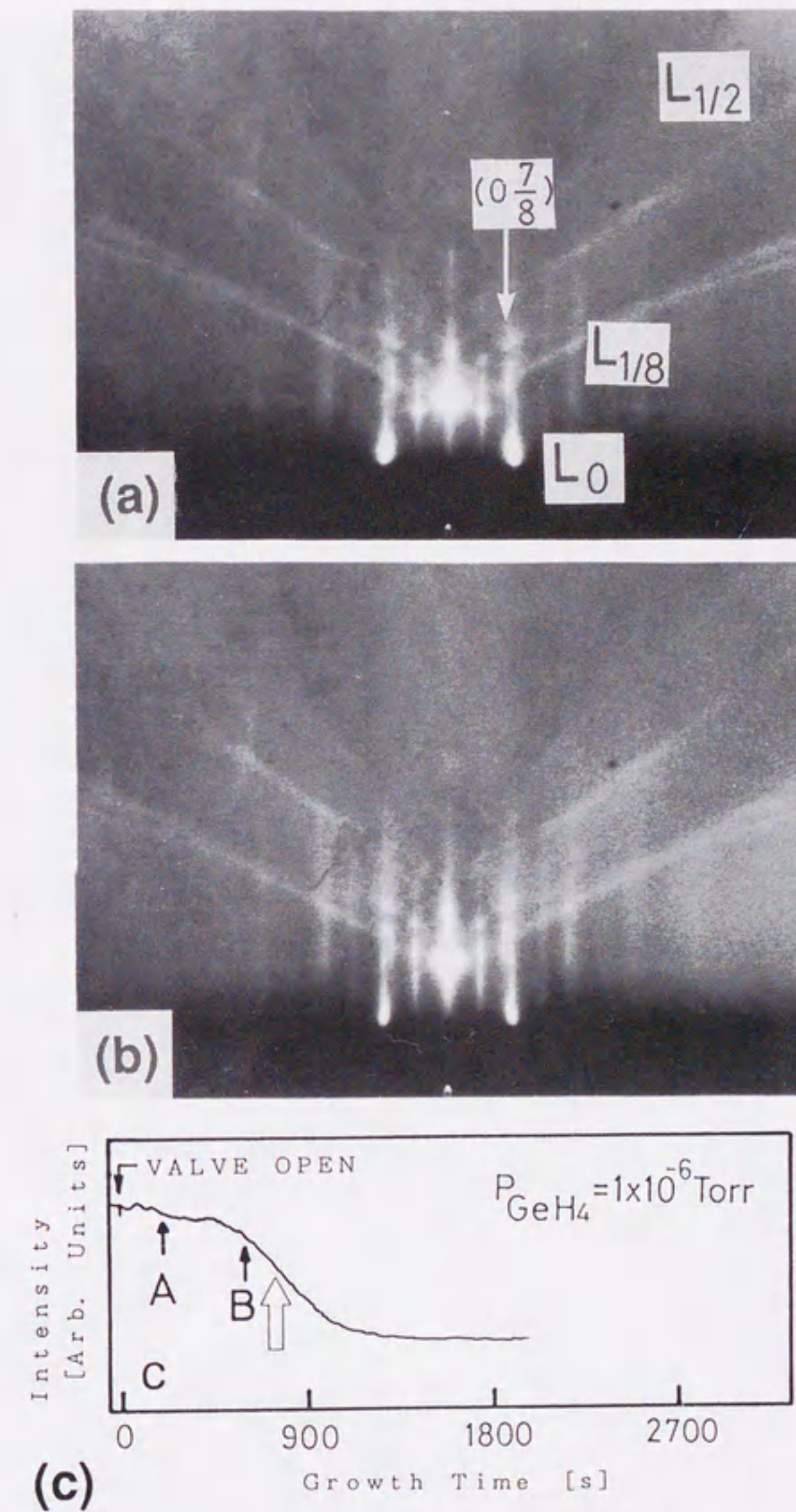


図3-4 (100) Si 基板上的Ge膜成長の第1段階の RHEED 像。(a) 及び(b)の RHEED 像は、(c)に示した RHEED 強度振動中に印すA及びBにおける成長段階に対応する。成長条件は600℃、 GeH_4 分圧 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ である。

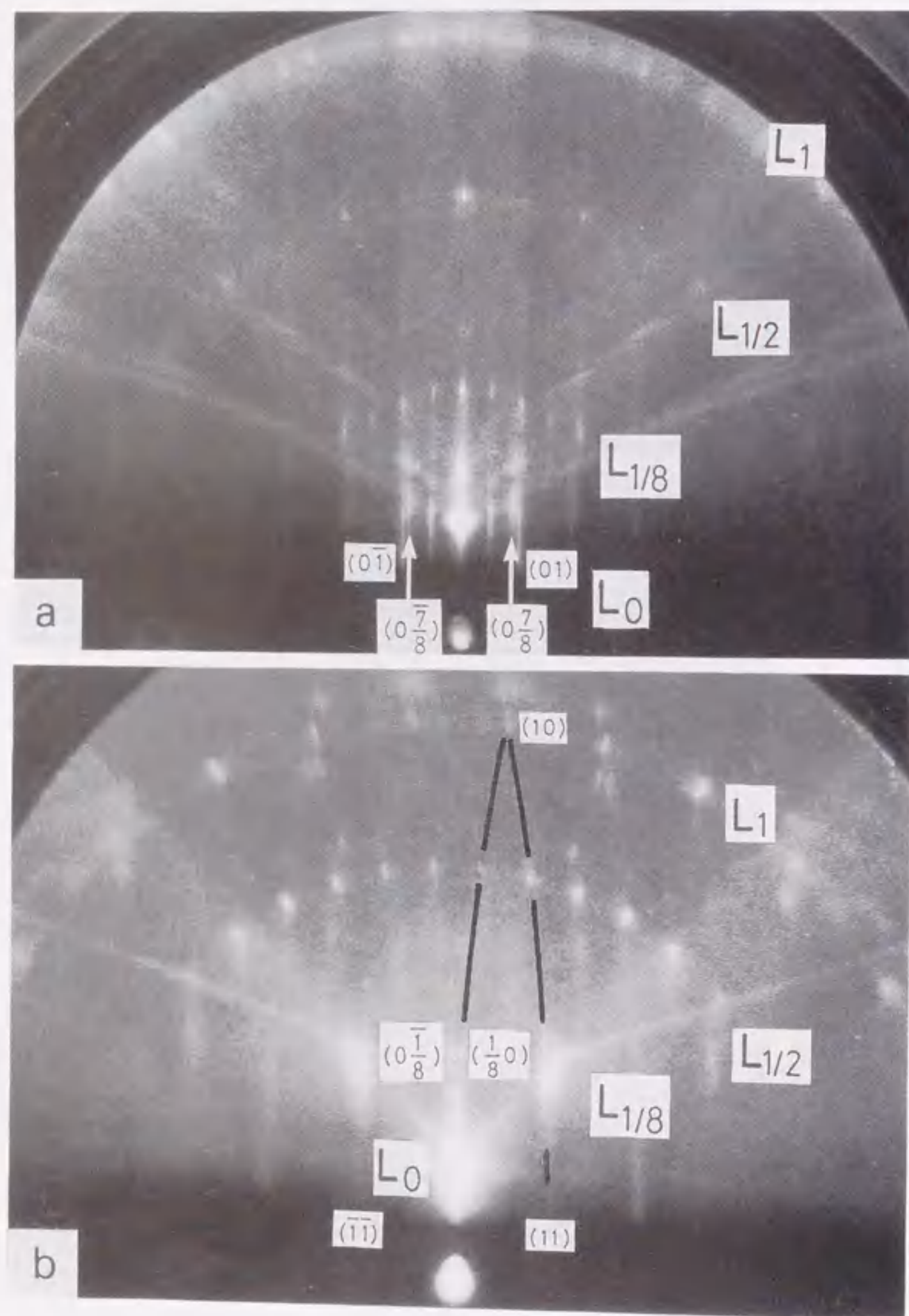


図3-5 (8x2)超周期構造を示す、室温における RHEED 像。成長段階は図3-4(c)において白抜き矢印で示す成長時間に対応する。電子線の入射方向は(a)[011]及び(b)[001]方向である。

成長段階に対応した室温における RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、図3-5(a) [011]、(b)[001]方向である。また、図3-6に図3-5の RHEED 像に対応する説明図を示す。図3-6において、●印の大きさは RHEED 像における回折強度を模式的に示している。この図から、(8x2)構造を示す RHEED 像の特徴は、1/8次回折ストリークの強度が基本回折ロッドの周りで強く、並びに1/2次回折ロッドの周りで弱いことである。この強度分布は、表面における(8x2)構造の原子配列と密接な関係があると考えられる。また、 $\langle 011 \rangle$ 方向への8倍超周期構造の形成は、固体ソースMBE法によるGe膜の成長においても観察[14]されてることから、成長方法に依存した構造ではなくGe膜の成長に本質的に関わっていると考えられる。

この(8x2)表面超周期構造は、Ge膜の膜厚が0.5層程度から島状成長段階まで観察されること、基板温度を室温に降温しても観察される。また、第4章で述べるように、700℃で熱処理を施した後も安定に存在する。したがって、(2x1)構造から、(8x2)構造への変化は非可逆的な相転移であると考えられる。また、(8x2)構造は、1200~1400Kから室温まで急冷したSi基板上[15]や、Si基板上にNi[16]、Cu[17]及びTe[18]を蒸着した場合においても観察される。ただし、Niを蒸着した場合は $(n \times 2)$ [$6 \leq n \leq 10$] 構造が観察されている。これらの(8x2)構造は基本的にダイマー列が8列ごとに欠損した構造であることが走査型トンネル顕微鏡(STM)によって観察されている[19, 20]。急冷したSi基板上に形成された(8x2)構造のSTM観察[19]によると、ダイマー列の欠損間隔(n)は $n=8$ を中心として4列から13列の間で分布している。Tamura[21]は、 $(n \times 2)$ 構造を形成した場合において表面の自由エネルギーが最小となるようなnの分布を統計力学的に計算した結果、その平均値は $n=8.3$ となることを報告している。以上のことから、ダイマー欠損構造はSi基板表面に歪が発生する場合に形成されるものと考えられ、Ge/Siヘテロエピタキシャル成長においても8倍周期構造が安定に観察されるものと考えられる。

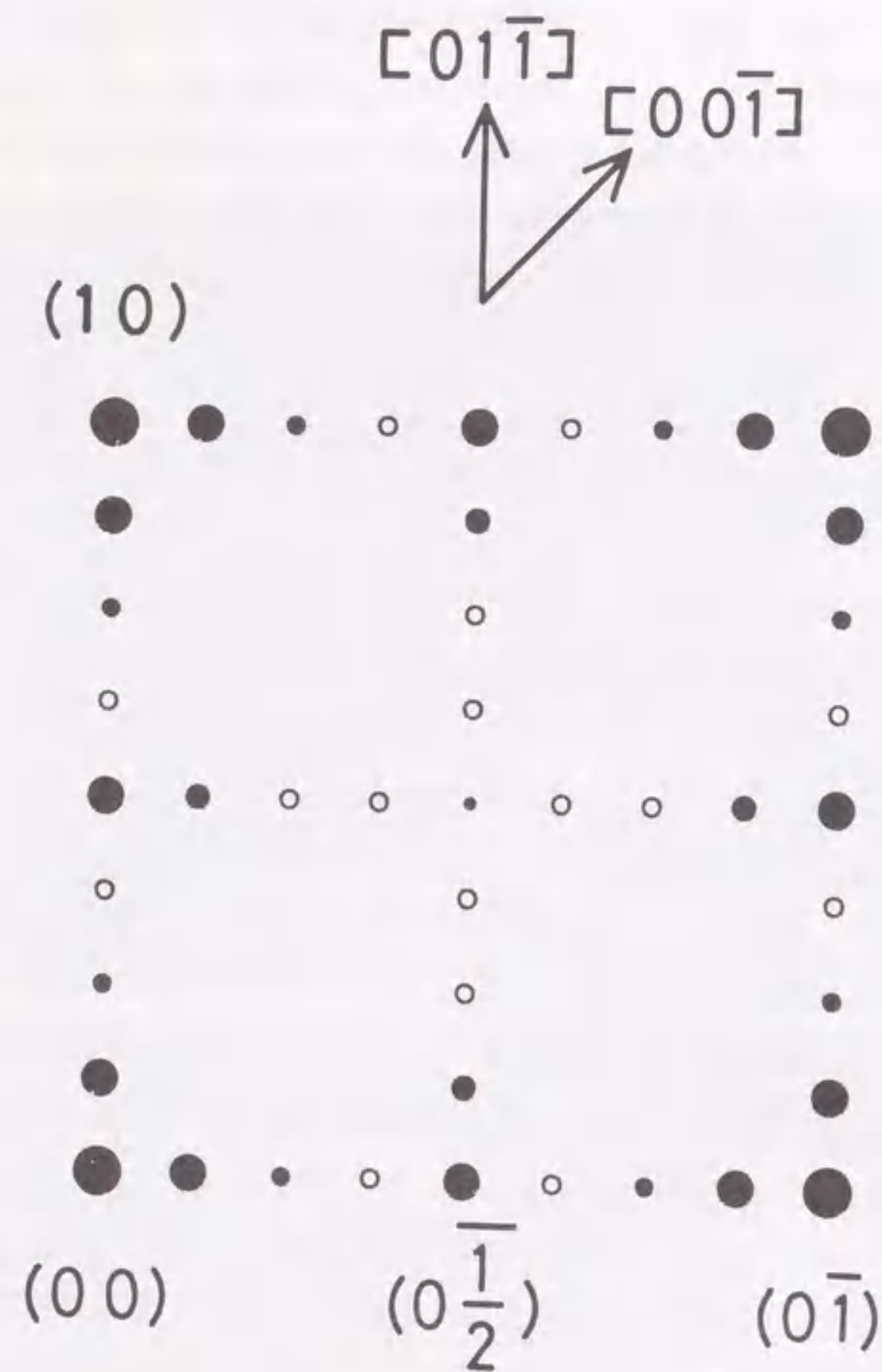


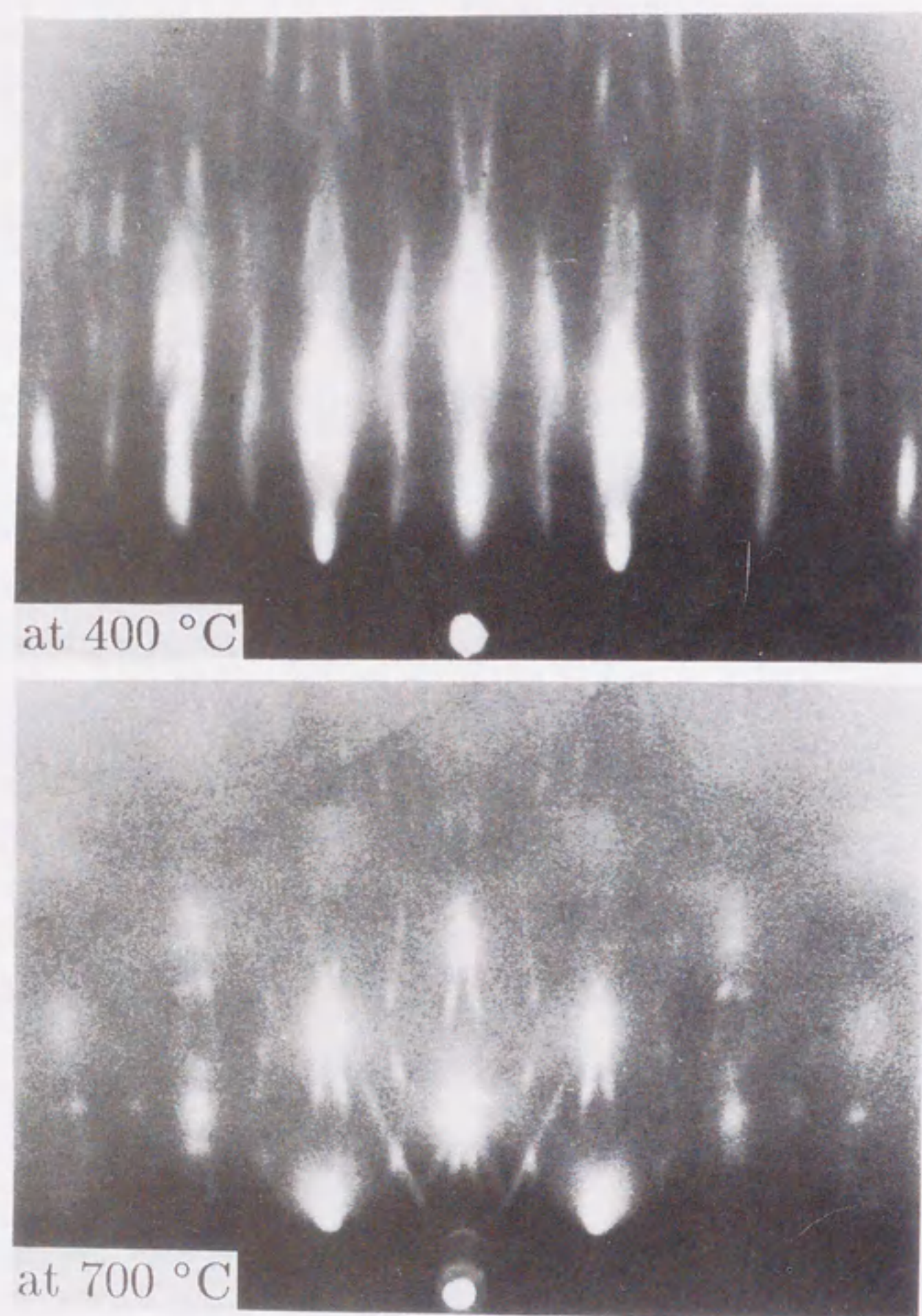
図3-6 図3-5に対応する説明図

3.1.3.3 {811}ファセット面及び{111}面の2倍周期秩序積層構造を持つ島状粒子

Ge膜の成長の第2段階（図3-2(b)及び図3-7）においては、RHEED像はストリークパターンから成長膜の三次元化を示すスポットパターンへと変化する。また、各基本回折点から2方向に伸びる回折ストリークが観察される。この2つの回折ストリーク間の角度は、 $20.4 \pm 0.3^\circ$ であった。このことから、2つの回折ストリークは $[8\bar{1}1]$ 及び $[81\bar{1}]$ 方向に伸びている（ $\langle 811 \rangle$ ストリーク）ことがわかる。同時に、分数次回折ストリークが $\langle 811 \rangle$ 方向に交互に折れ曲がっていることが観察される。特に基板温度700℃における成長では、図3-7(b)に示すように鮮明な $\langle 811 \rangle$ ストリークが観察される。これらのRHEED像に観察される回折ストリークの起源は、電子線の回折に寄与する結晶領域が狭いこと、並びに結晶の内部ポテンシャルによる電子線の屈折効果により説明される[22]。これらの効果により、回折ストリークは成長膜表面に形成された結晶面（ファセット面）に対して垂直に伸びる。したがって、基本回折点から伸びる $\langle 811 \rangle$ ストリークに対応して、{811}ファセットを優先的に持つ島状粒子が成長していることがわかる。一方、折れ曲がった分数次ストリークの起源は、次のように説明することができる。

図3-8に図3-2(b)及び図3-7に対する逆格子の説明図を示す。この図に示すように分数次回折ストリークは、 $(h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2})$ 及び $(h + \frac{1}{2}, k - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2})$ 回折点から、それぞれ $[8\bar{1}1]$ 方向及び $[81\bar{1}]$ 方向に伸びている。即ち、 $1/2$ 次(111)回折点及び $1/2$ 次(111)回折点から伸びている。したがって、島状粒子の(811)ファセット領域に $[111]$ 方向の2倍周期構造が、また(811)ファセット領域に $[1\bar{1}1]$ 方向の2倍周期構造が形成されていると考えられる。このように、 $[111]$ と $[1\bar{1}1]$ 方向は、結晶学的に等価であるにもかかわらず、超周期構造はそれらの一方に異方的に形成されている。{811}ファセット面を構成するステップの{111}と、超周期構造が形成される{111}面が平行であることから、ファセット構造の形成と超周期構造の形成は関連しているものと考えられる。

2倍周期構造の起源は、積層欠陥と長距離秩序構造が考えられる。もし、積層欠陥が2倍周期ごとに導入されたならば、結晶構造が六方最密構造になる。RHEEDによる観察においてそのような結晶構造の変化は観察されなかったことから、積層欠陥による周期構造が形成されているとは考えられない。そこで、Ge原子とSi原子の混



<811> streaks at 400 and 700 °C

図3-7 (100) Si 基板上の Ge 膜成長の第2段階に対応する RHEED 像。基板温度は、(a)400°C 及び (b)700°C である。

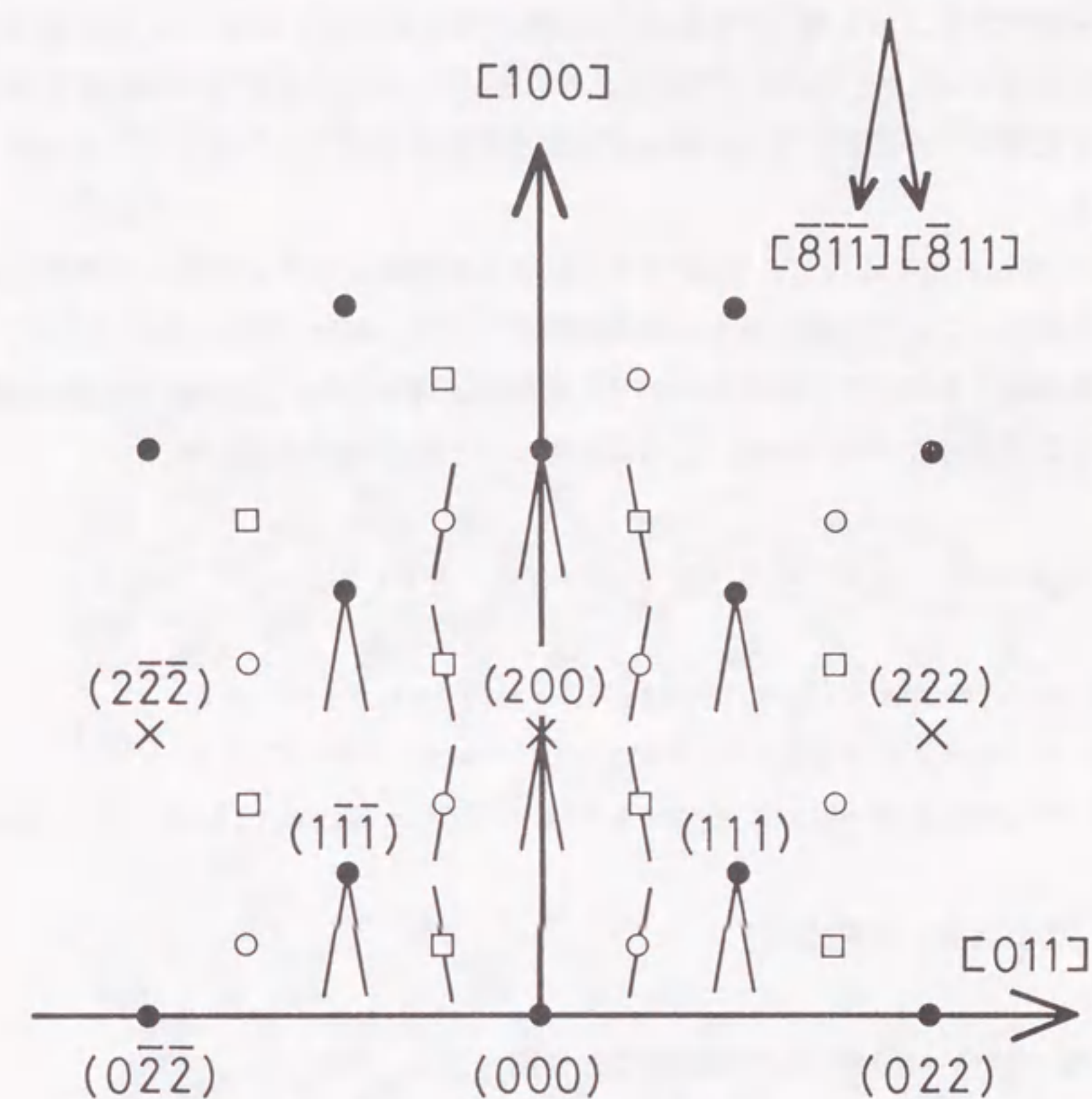


図3-8 図3-2(b)及び図3-7の RHEED 像に対応する説明図。×印は、ダイヤモンド構造における禁制回折点を示す。また、○印は [111] 方向の、及び□印は [111] 方向の 1/2 次回折点を示す。

合による長距離秩序構造が形成されているとして、図3-9に示すようなモデルを考える。図3-9(a)は $\{811\}$ ファセット構造をもつ島状粒子の断面図であり、(b)及び(c)は原子配列モデル図である。Si原子からなる (111) 面とGe原子からなる (111) 面の組合せ方は、図3-9(b)と(c)の2つのタイプが考えられる。この (111) 面の2倍周期秩序積層構造の原子配列モデルに対する電子線回折の結晶構造因子は、以下のように求めることができる。

図3-10(a)に示すように、 (000) サイトにSiを配置したダイヤモンド構造の単位胞を単位胞I、Geを配置したものを単位胞IIとする。図3-10(b)に示すように、単位胞Iと単位胞IIを交互に8個組み合わせた単位胞を考えると、 $[111]$ 方向の超周期構造に対して並進対称性が保たれる。この単位胞に対する結晶構造因子は、

$$\left[1 + \exp \frac{\pi}{4} i (h' + k' + l') \right] \left[f_{Si}(\alpha + \beta \gamma) + f_{Ge}(\beta + \alpha \gamma) \right]$$

$$\alpha = 1 + \exp \pi i (h' + k') + \exp \pi i (k' + l') + \exp \pi i (l' + h')$$

$$\beta = \exp \pi i h' + \exp \pi i k' + \exp \pi i l' + \exp \pi i (h' + k' + l')$$

$$\gamma = \exp \pi i (h' + k')/2 + \exp \pi i (k' + l')/2 + \exp \pi i (l' + h')/2 \quad (3-1)$$

となる。これに対して消滅則は

1. $(h' + k' + l')$ が、4の奇数倍のとき消滅
2. (h', k', l') の組が、偶奇混合のとき消滅
3. (h', k', l') が全て偶数、或いは全て奇数であって、かつ $(h' + k')/2$ 、 $(k' + l')/2$ 、 $(l' + h')/2$ が偶奇混合のとき消滅

となる。ただし、通常のダイヤモンド構造のミラー指数 (h, k, l) と、新たに定義した単位胞に基づくミラー指数 (h', k', l') の間には

$$(h', k', l') = 2 \cdot (h, k, l) \quad (3-2)$$

の関係が成り立つ。この結果を用いて、図3-11(a)に示した $\{811\}$ ファセット構造の島状粒子に対する電子回折像を計算した結果を図3-11(b)に示す。この結果は、図3-6に

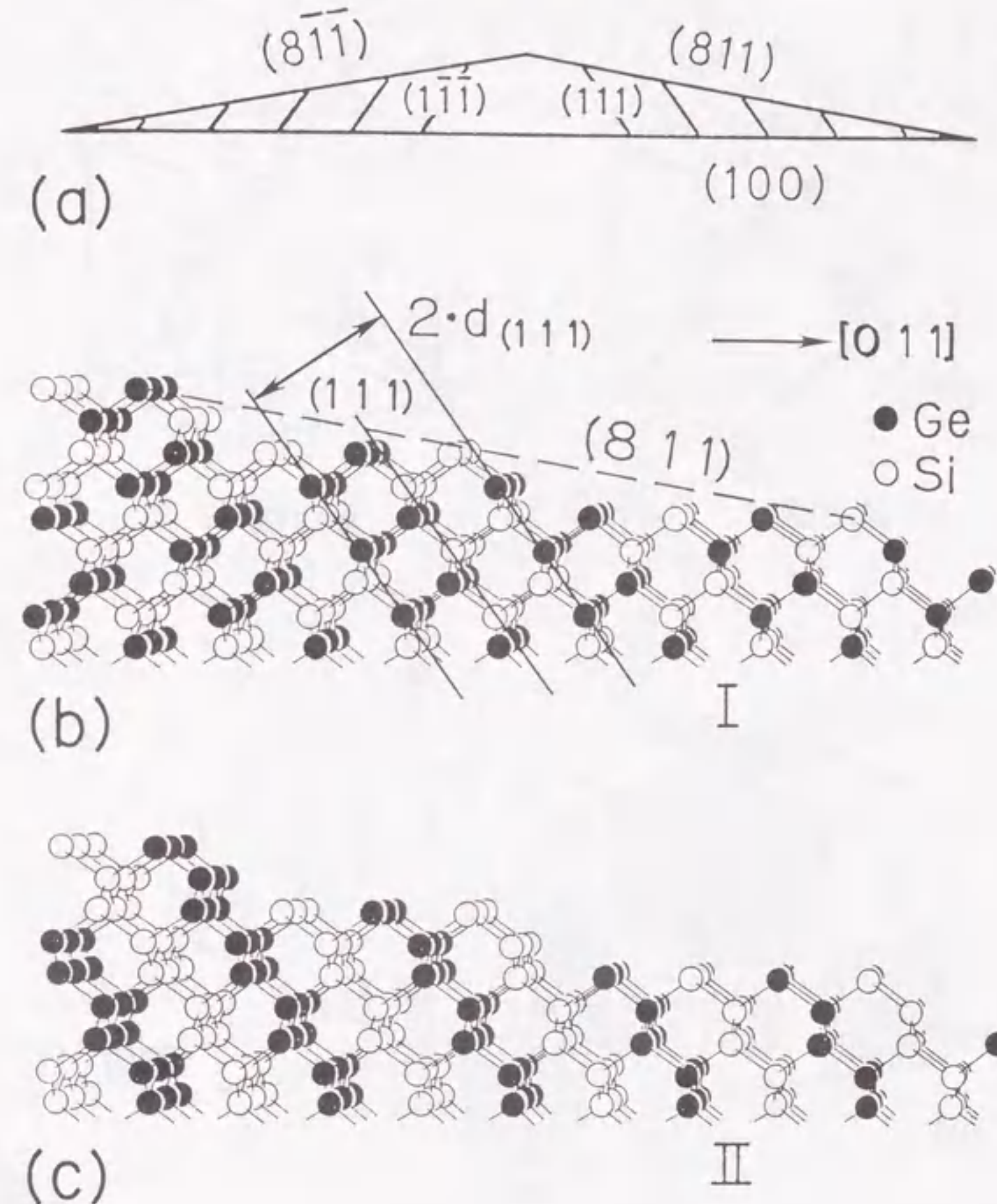
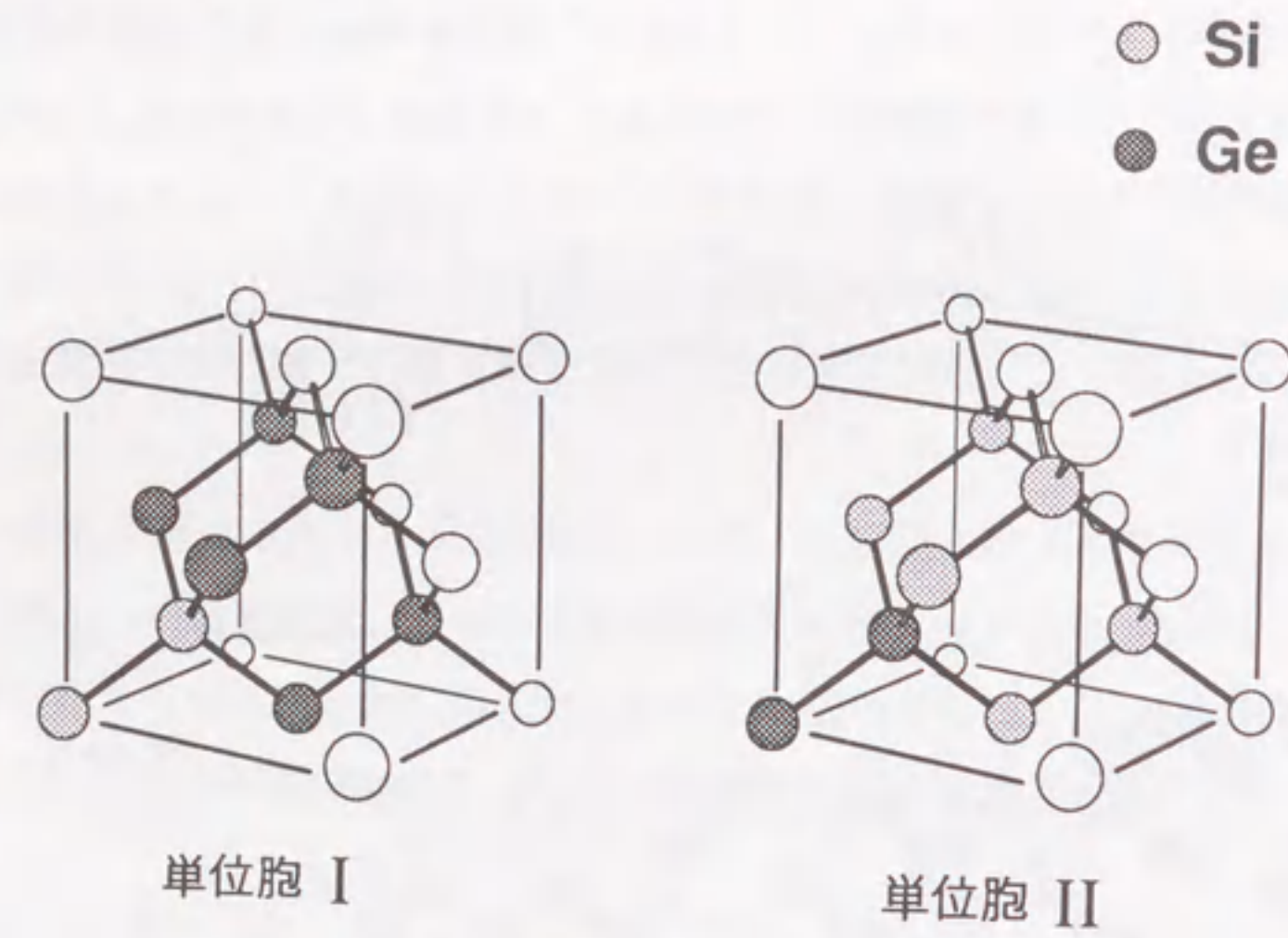


図3-9 $\{111\}$ 面の2倍周期秩序積層構造を伴った $\{811\}$ ファセット面を持つ結晶粒子のモデル図。(a)は $\{811\}$ ファセット島の断面図。(b)、(c)は2倍周期秩序積層構造の原子配列図を示す。



(a)

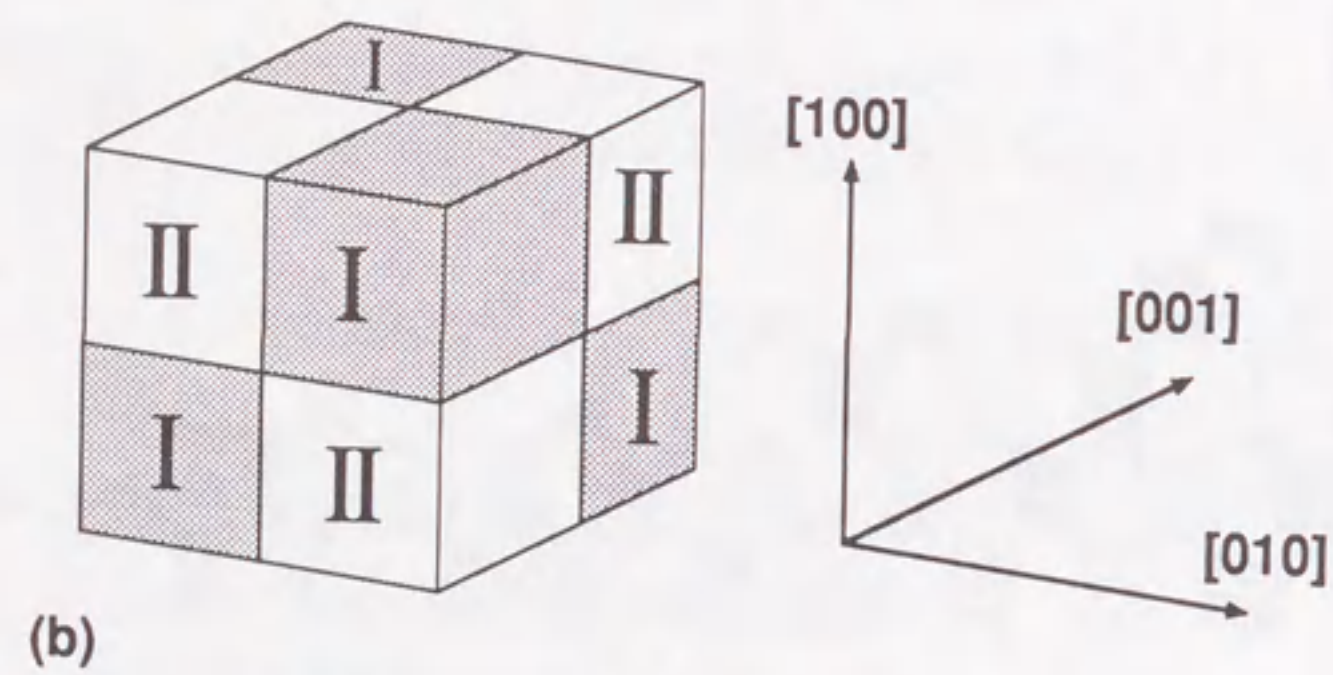


図3-10 (a) [111]方向に2倍周期秩序積層構造を持つダイヤモンド構造における単位胞
(b) (111)面の2倍周期秩序積層構造を持つ結晶構造の単位胞

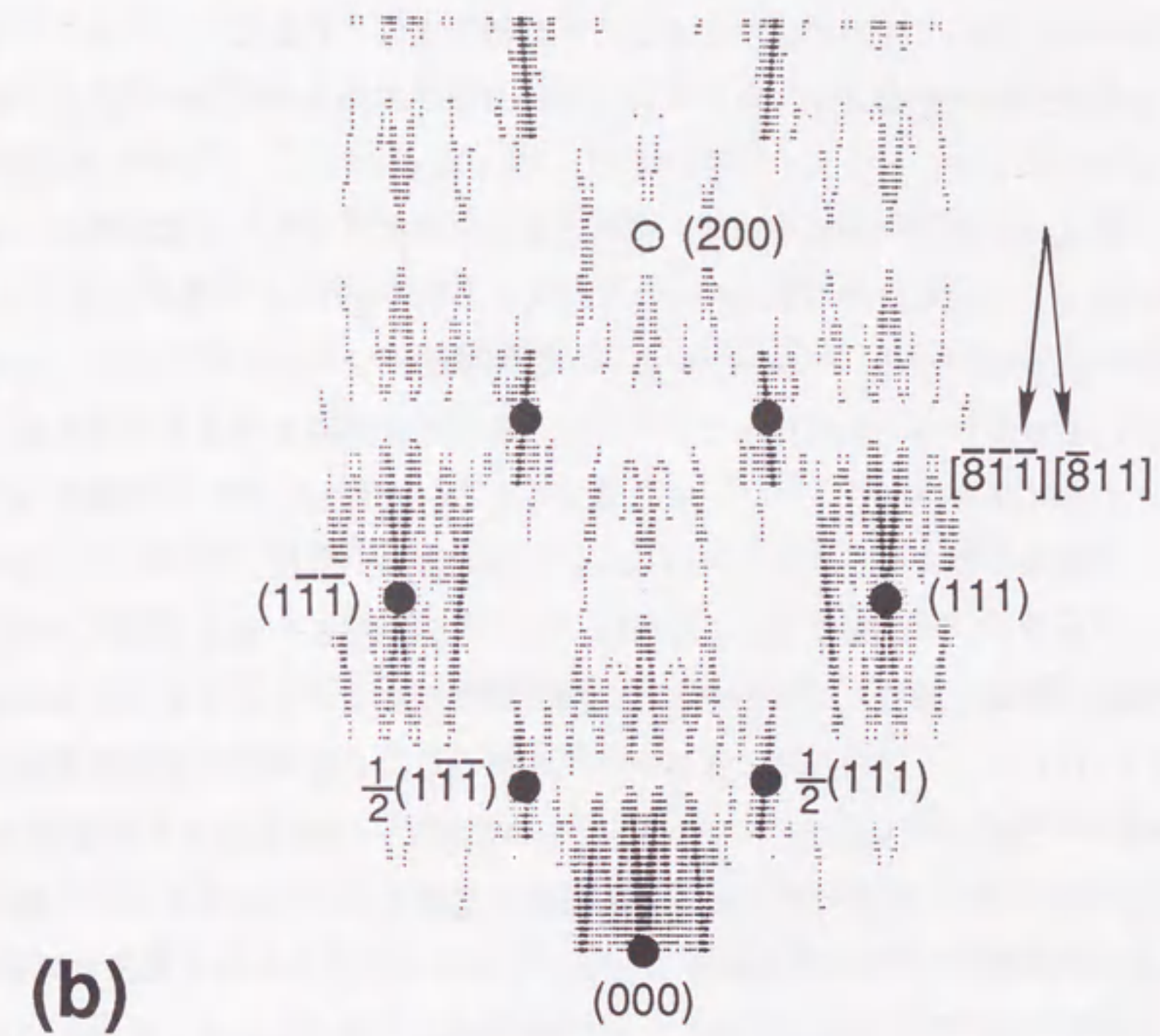
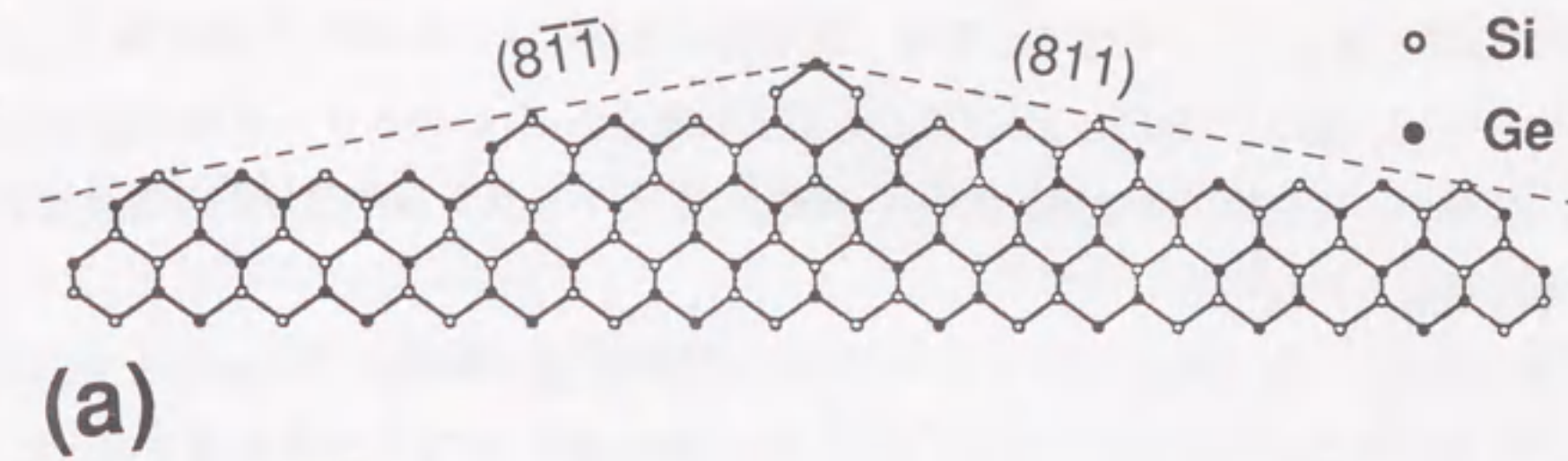


図3-11 (a) {811}ファセット構造及び{111}面2倍周期秩序積層構造を持つ島状粒子のモデル図
(b) (a)のモデルに対する電子回折像の計算結果

示した RHEED 像とよく一致する。即ち、基本回折点から2つの $\langle 811 \rangle$ 方向に伸びる回折ストリーク、及び1/2次(111)回折点から交互に伸びる $\langle 811 \rangle$ ストリークが再現されている。ただし、電子線の多重回折効果を考慮していないため、禁制反射回折強度は計算結果に現れていない。

このような、 $\{111\}$ 面に平行な2倍周期秩序積層構造の形成は、OurmazdとBeanにより、MBE法によって成長した $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 混晶膜を450℃で加熱処理を施すと見出されることが報告されている[22]。また、断面TEM観察により Si_4Ge_8 超格子のヘテロ界面においても形成されていることが報告されている[23]。このような原子配列による長距離秩序構造は、多くの3元系化合物半導体結晶において安定に存在する(GaInAs [24]、 GaInP [25,26]、 GaAsP [27])ことが見出されている。また、自由エネルギー計算の結果、歪をとまなうエピタキシャル成長膜中では秩序構造を形成することで自由エネルギーを下げる[28-30]、3元系エピタキシャル成長のモンテカルロシミュレーションにおいて秩序構造が再現されること[31]が報告されている。したがって、本成長系においても2倍周期秩序積層構造を形成することにより系の自由エネルギーを下げていられると考えられる。ただし、図3-9(b)及び(c)に示した2つの構造のどちらが形成されているかという点については、RHEEDによる観察だけでは決定できない。本研究における特徴は、この2倍周期秩序積層構造が $\{811\}$ ファセット構造に形成されていることである。第3章3節で述べるように(811)面は(100)テラスと(111)ステップ端からなるステップ面であり、2倍周期秩序積層構造はこの(111)ステップ端と平行に形成されている。このように、2倍周期秩序積層構造とファセット構造の形成は、実験を行った全ての基板温度範囲300~700℃において観察され、特に基板温度700℃では明瞭に観察された。したがって、この秩序構造は成長中におけるGe及びSi原子の固相拡散によって形成され、 $\{811\}$ ファセット構造の形成とともに系の自由エネルギーを最小にしているものと考えられる。また、2倍周期秩序積層構造を伴った $\{811\}$ ファセット構造の形成を見出したのは本研究が最初である。

3.1.3.4 $\{311\}$ ファセット面を持つ島状粒子

成長の最終段階におけるRHEED像を図3-12に示す。この図においては、 $[\bar{3}11]$ 方向と $[311]$ 方向に伸びる回折ストリーク($\langle 311 \rangle$ ストリーク)が観察される。この $\langle 311 \rangle$ ストリークは、成長とともに次第に強度が強くなる一方、 $\langle 811 \rangle$ ストリークは、観察されなくなる。このことから、Ge膜の成長とともに島状粒子のファセットは $\{811\}$ 面から $\{311\}$ 面に変化することがわかる。また、基板温度600℃のRHEED像は300℃の場合に比べてよりスポット化している結果が得られた。これは、各成長温度での三次元成長粒子の形態が異なるためと考えられる。このことは、次に示すGe膜の表面モルフォロジーを観察した結果とよく一致している。

図3-13に、成長の最終段階におけるGe膜の電子顕微鏡レプリカ写真を示す。図3-13(a)は基板温度300℃、成長時間8分、(b)は600℃、3分、また、 GeH_4 分圧は 6×10^{-4} Torrであり、ともに平均膜厚が約9 nmである。これらのレプリカ像では、それぞれの基板温度において成長粒子の形態がかなり異なることが観察される。基板温度300℃の場合には、大きさは均一で不規則な形状を持つ島状粒子が成長している。一方基板温度600℃の場合には、矩形の大小様々な大きさの島状粒子が成長している。図3-14に島状粒子の占有面積分布を示す。このような島状粒子の成長形態の著しい相違は、基板温度500℃を境として観察された。この形態の相違は、表面におけるGe原子の拡散長が大きく異なるためと考えられる。

図3-15に、レプリカ写真から見積った実効成長速度の基板温度依存性を示す。実効的な成長速度の活性化エネルギーは、基板温度480℃より低温側においては0.053 eVであり、480℃より高温側においては0.55 eVで低温側に比べて10倍大きいことがわかる。この活性化エネルギーが異なる境界温度と、さきに述べた表面形態の異なる境界温度はよく一致していることから、基板温度480℃より低温側と高温側とではGe膜の成長機構が異なると考えられる。基板温度480℃より低温側では、 GeH_4 に含まれる水素が成長表面に吸着し、高温側では吸着していないと考えられ、Ge膜の成長機構の相違は、基板表面の水素吸着に関連している可能性がある。ガスソースMBE法による(100)Si基板上的Ge膜の成長は、480℃より低温側では大きさは均一であるが形状の不揃いな島状粒子が水素の吸着した表面に成長し、高温側では形状は矩形に揃っているが大小のはっきりと区別のできる2種類の分布をもつ島状粒子が水素の吸着していない表面に成長すると考えられる。これらの形状の相違は、表面における拡散長が、

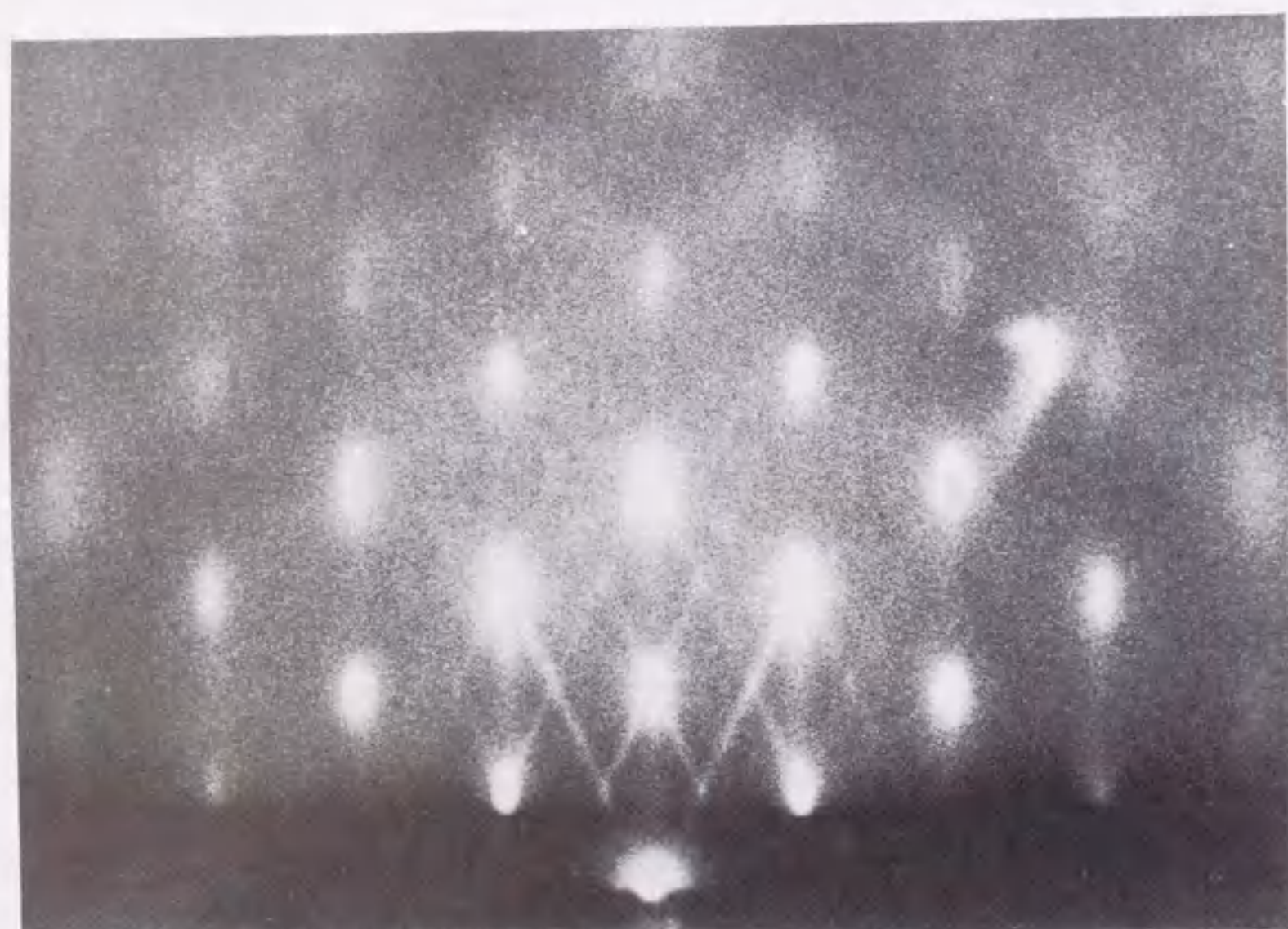


図3-12 (100) Si 基板上の Ge 膜成長の最終段階に対応する RHEED 像

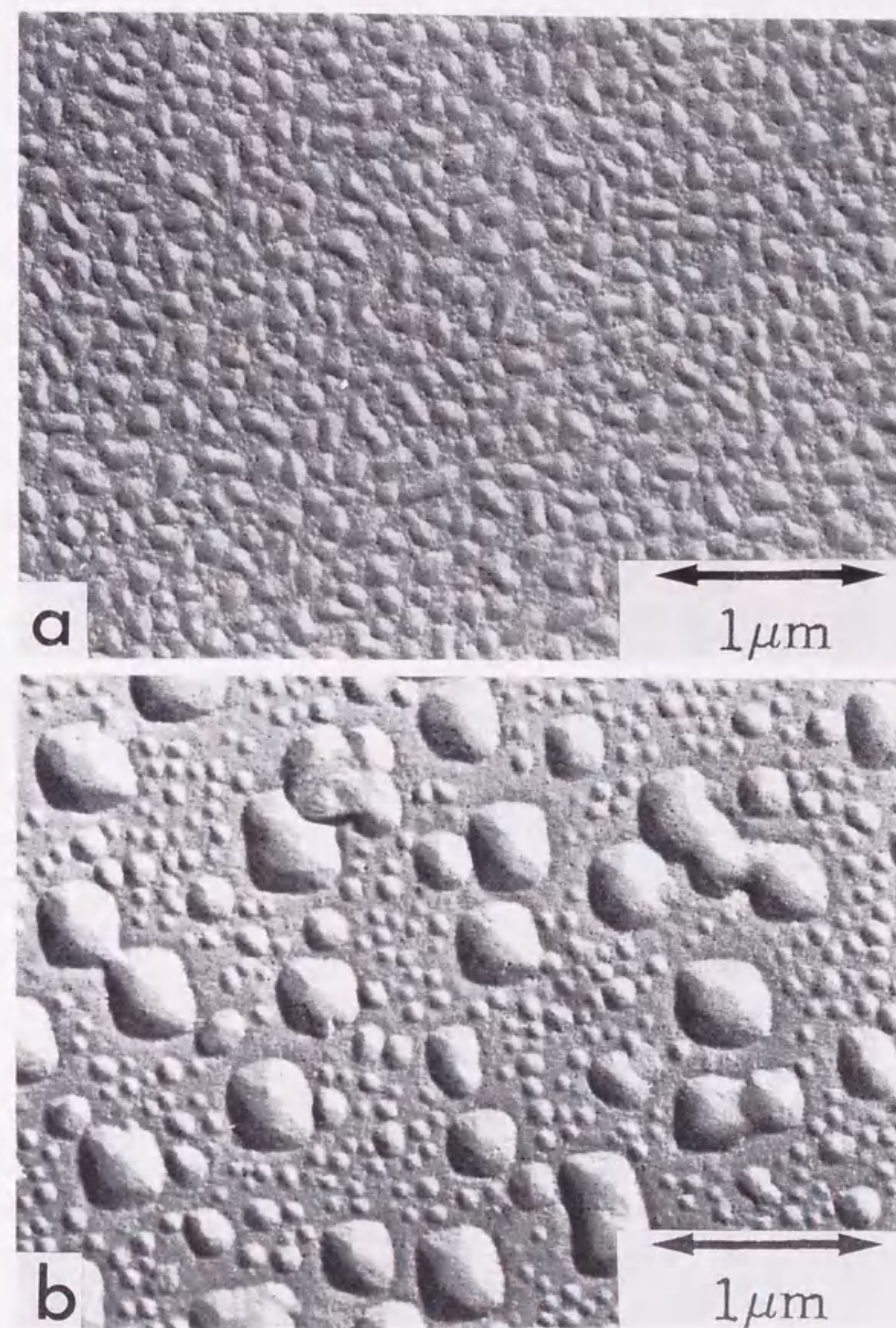


図3-13 (100) Si 基板上の Ge 膜成長の最終段階における電子顕微鏡レプリカ写真。基板温度は(a)300℃及び(b)600℃であり、平均膜厚はともに9nmである。

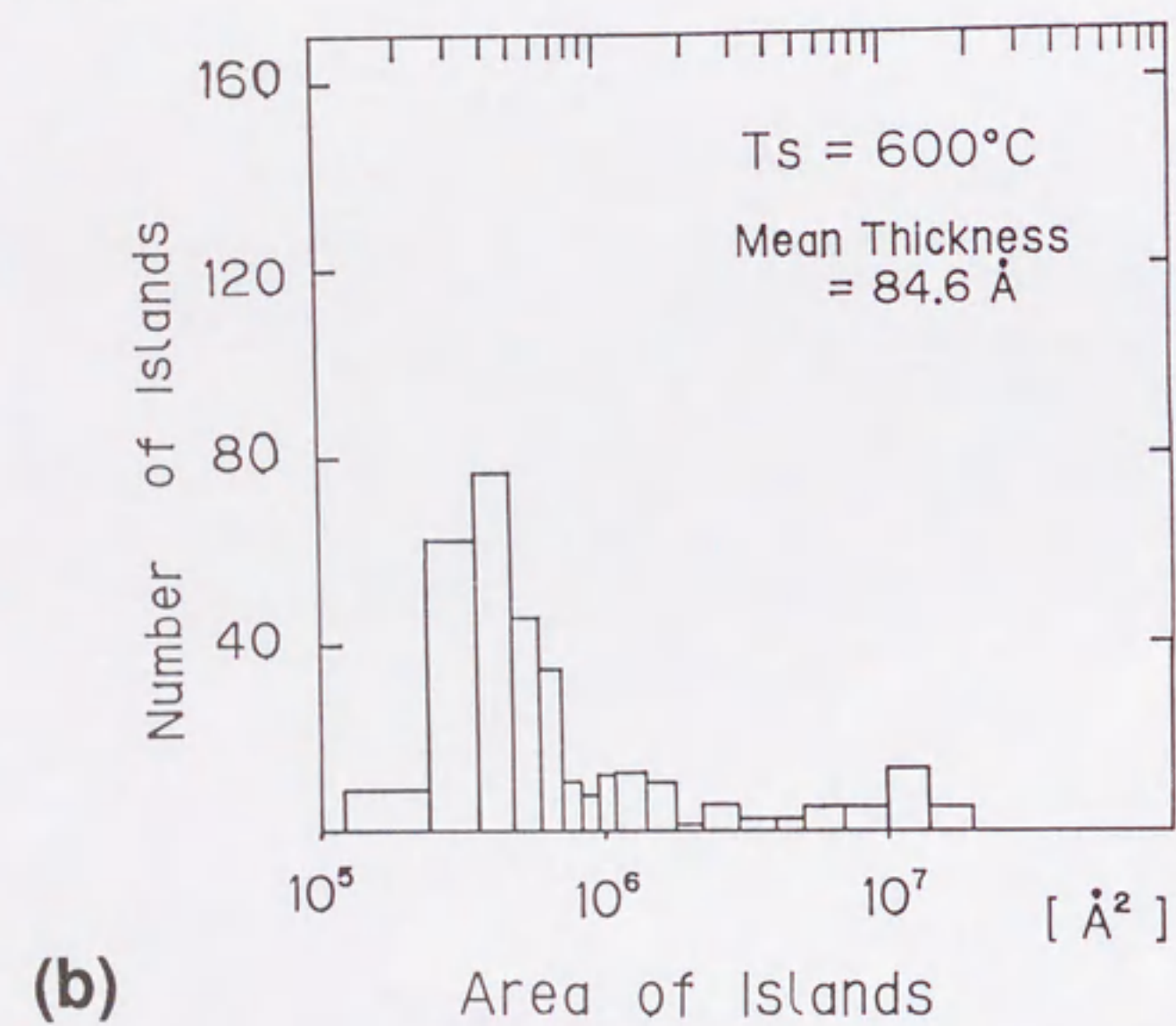
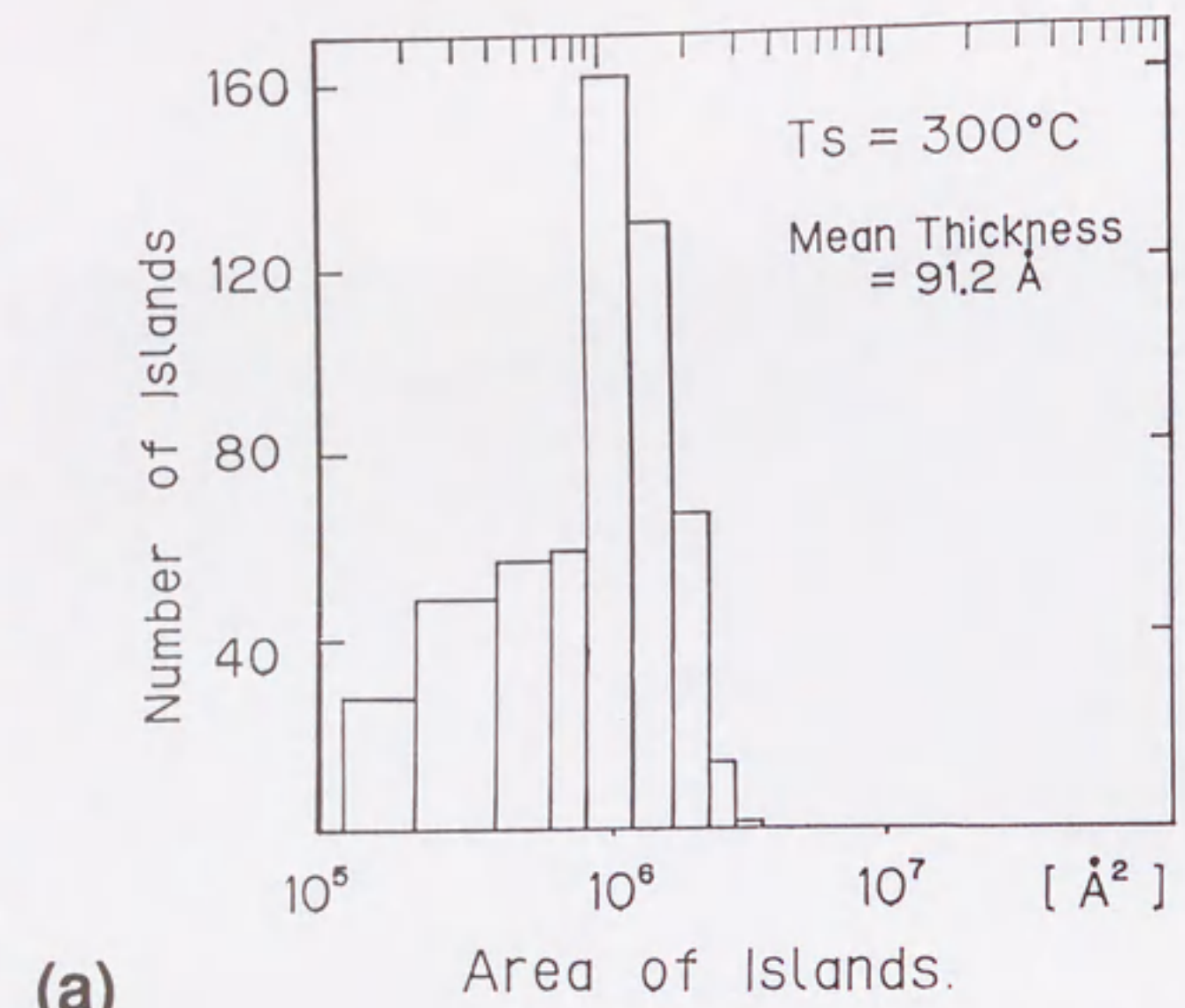


図3-14 図3-13における島状粒子の占有面積分布を示す。(a)は図3-13(a)に対応し、(b)は図3-13(b)に対応する。

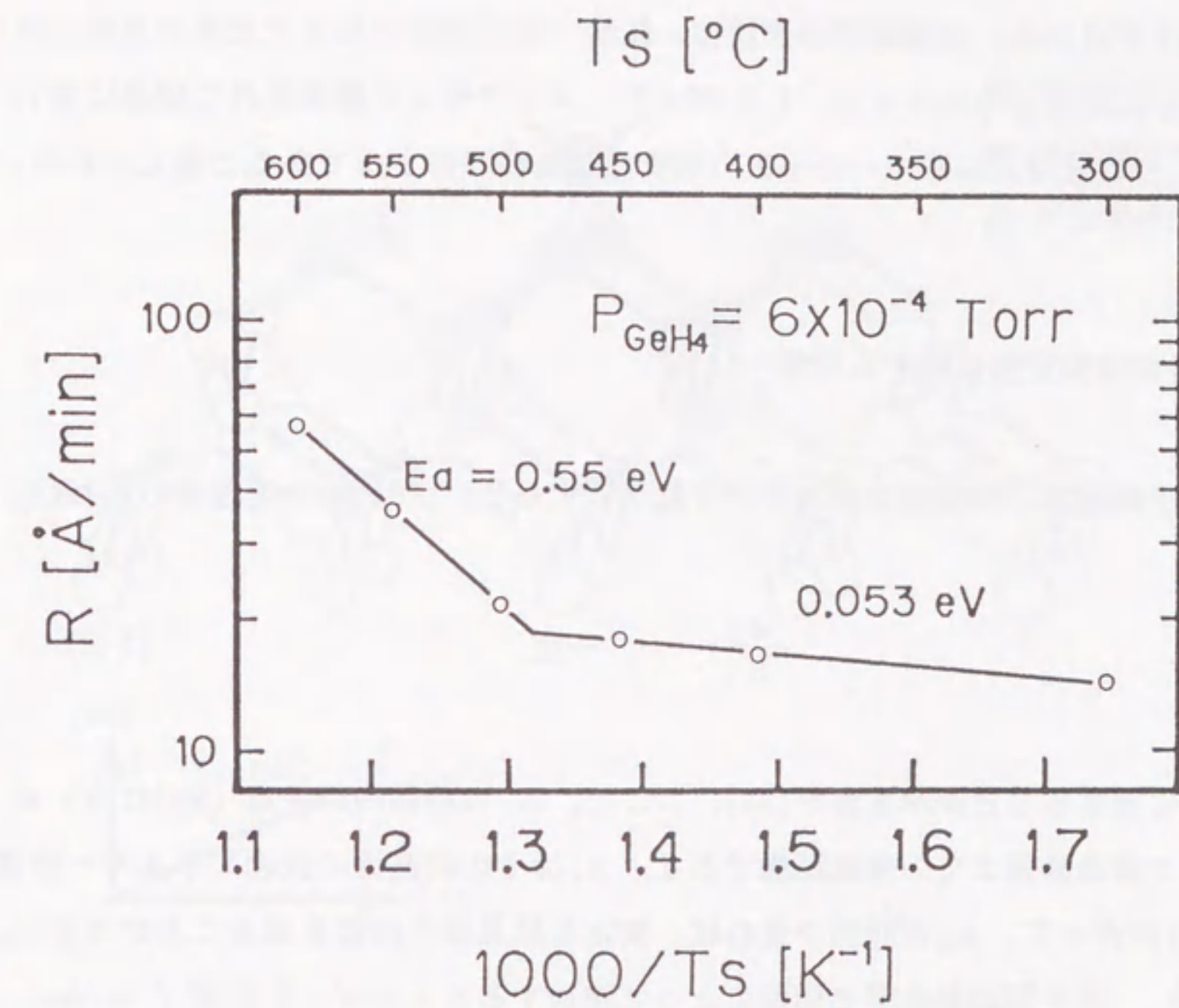


図3-15 (100) Si 基板上の Ge 膜成長の最終段階における実効成長速度の基板温度依存性

水素の吸着した表面では小さいためと考えられる。更に、基板温度による成長粒子の成長形態の違いにも関わらず、Ge膜は成長とともに二次元核成長からファセット構造を持つ三次元核成長になり、そのファセット面は {811}面から {311}面に変化していくことが注目される。成長粒子の形状は、体積一定の条件のもとで全系の自由エネルギーが最小になるように決まる。したがって、ダイヤモンド構造を持つ結晶において {811}結晶面は自由エネルギーの小さい準安定な結晶面の1つであると考えられる。

3.1.4 結晶面の安定性に関する考察

結晶の平衡形は、全表面エネルギーを最小にするというGibbsの定理からWulffにより、

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \text{一定} \quad (3-3)$$

となるように定まることが示された[32]。ここで、 h_j は結晶内の一点(Wulff点)から面方位 j の結晶表面までの垂直距離であり、 σ_j はその結晶面の表面エネルギー密度である。したがって、 ρ_j が評価できれば、安定な結晶面の指数を知ることができる。 ρ_j の評価を、原子間の結合手の切断によって増加するエネルギーで近似(broken-bond model)することにより、

$$\rho_j = \frac{1}{2a^2} C_j (\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 + \alpha_3 \phi_3) \quad (3-4)$$

と表す。ここで、 a は第1近接原子間距離であり、 ϕ_1 、 ϕ_2 及び ϕ_3 はそれぞれ第1、第2及び第3近接原子間の相互作用エネルギーである。 C_j は、面方位 j の結晶面の(100)面への投影比率である。また、 α_1 、 α_2 及び α_3 は、第1、第2及び第3近接原子の数である。ダイヤモンド構造における(100)面では、図3-16に示すように $\alpha_1=2$ 、 $\alpha_2=4$ 、及び $\alpha_3=6$ である。図3-17に α_1 、 α_2 、及び α_3 の面方位依存性を示す。結晶面が高指数面の場合における第1、第2及び第3近接原子の数は、格子位置によって異なるため、取り得る全ての格子位置に対して平均した値を用いた。この図から、

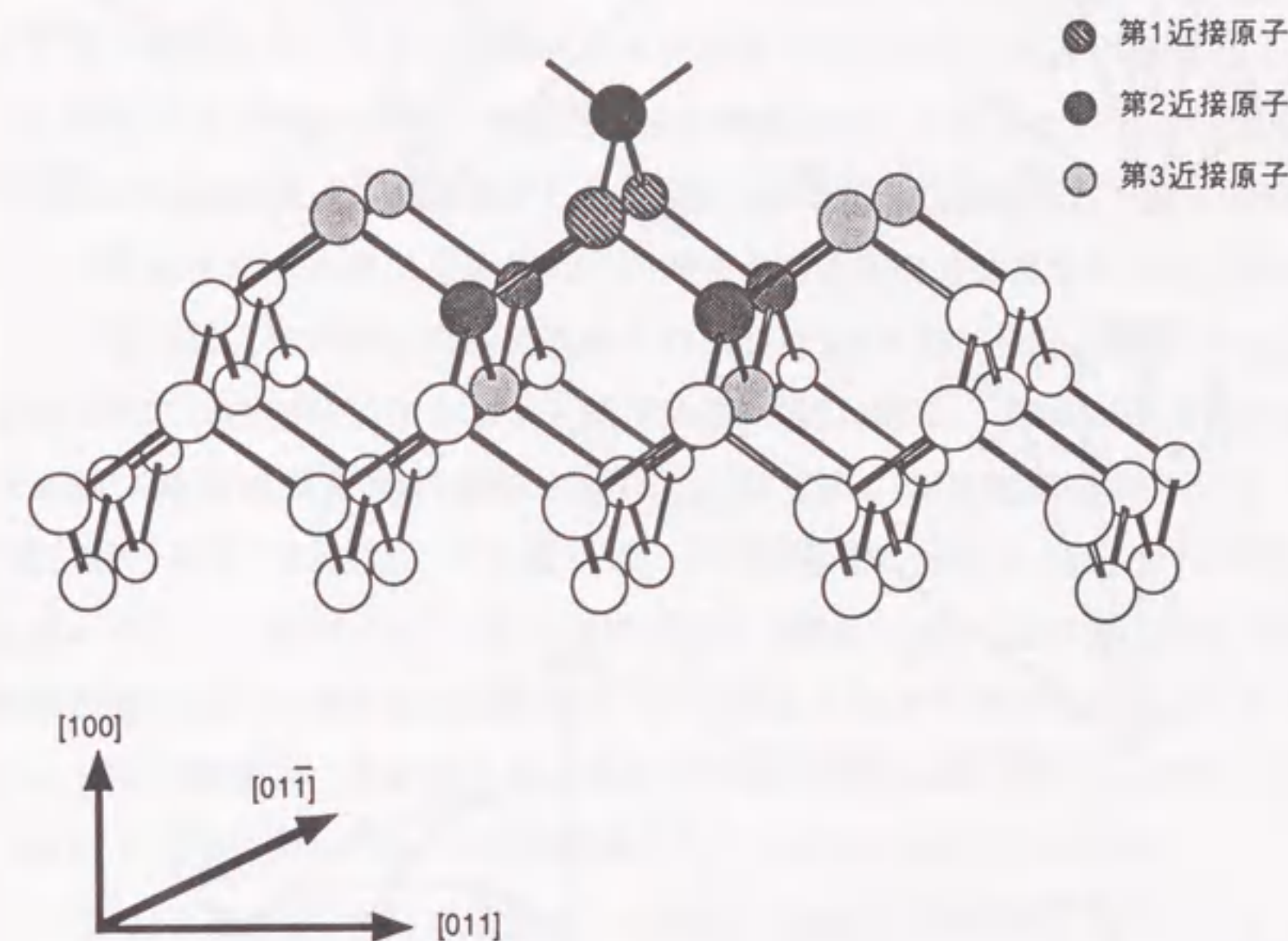


図3-16 ダイヤモンド構造の(100)面における第1、第2及び第3近接原子

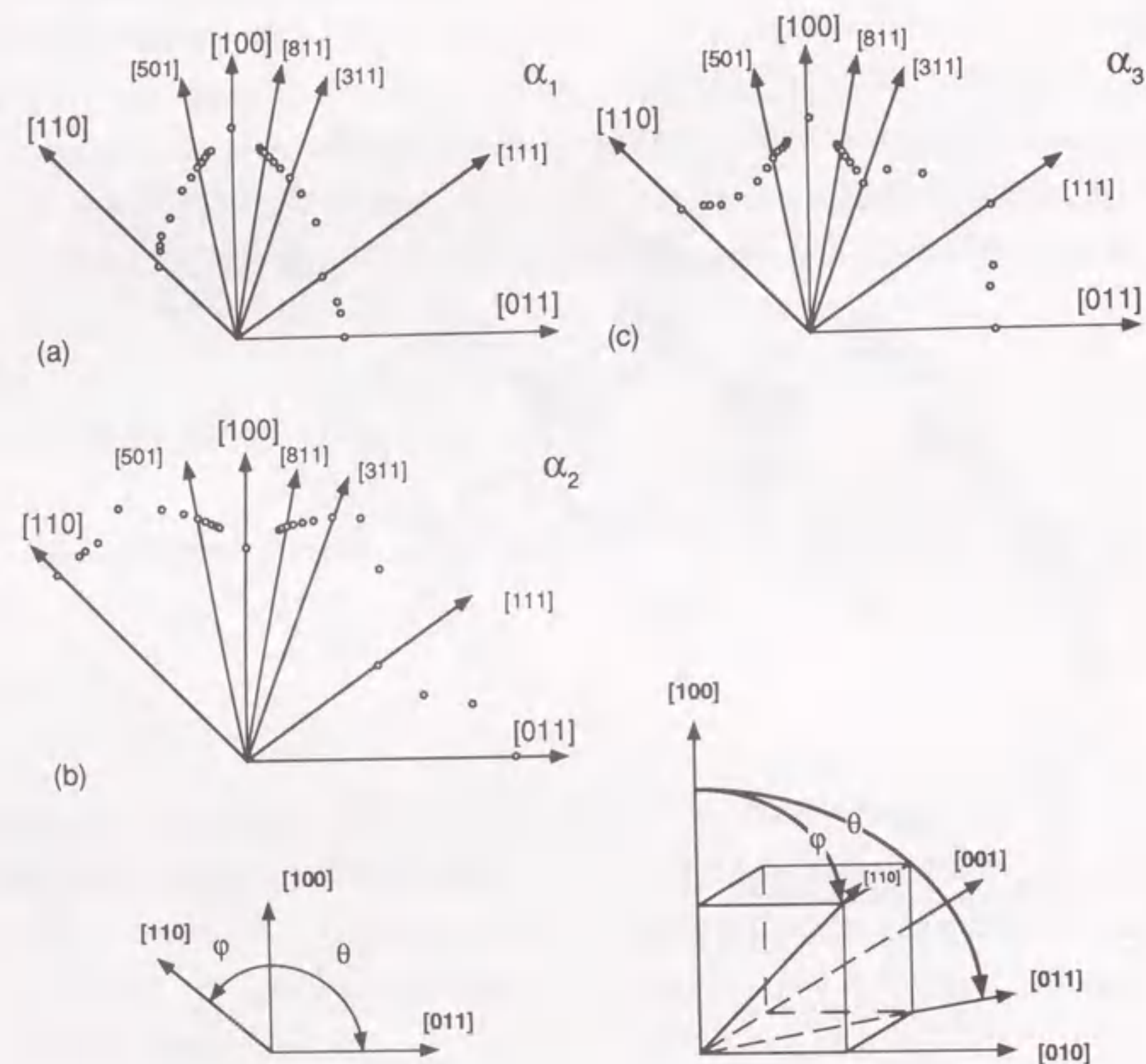


図3-17 (a)第1近接(α_1)、(b)第2近接(α_2)、及び(c)第3近接原子数(α_3)の面方位依存性

第2近接原子までの相互作用を考慮した場合には、(111)面が安定であることが期待できる。更に、第3近接原子との相互作用を考慮することにより、(311)面も安定面として出現する可能性があることがわかる。また、Hartmanら[33]による Periodic bond chain vectors modelを用いた計算によっても(111)及び(311)面は安定な結晶面であることが報告されている。実際に、Ar雰囲気中で作成したSi微粒子(40nm)及びGe微粒子(100nm)の電子顕微鏡による観察では、それらの外形は{311}面と{111}面で囲まれた32面体(Si微粒子)及び{311}面で囲まれた24面体(Ge微粒子)となることが報告されている[34]。また、このような安定な結晶面以外にも成長中に観察される結晶面は、本研究において観察された{811}ファセット面、及びMoら[35]により観察されている{501}ファセット面がある。{501}面は、固体ソースMBE法によるGe膜の島状成長段階の初期において、STMにより観察されている。これらの{811}面、及び{501}は、Si或いはGe元素単体におけるバルクの安定面ではないことがわかる。したがって、{811}面及び{501}面は、つぎに述べるように下地基板との相互作用のもとで準安定な結晶面として出現するものと考えられる。そのため、ファセット面の形成は、成長法の違いなどの環境の影響を強く受けると考えられ、本研究においては{811}ファセット面が形成されているものと考えられる。

(3-3)において、 σ_j は着目した結晶面の面積の増減による表面エネルギーの変化率を表す。そこで、下地基板(B)に接する結晶(A)がある場合では、界面の面積の増加分 ds にともなうエネルギー変化は、 $(\sigma_{AB} - \sigma_B) \cdot ds$ となる。 σ_{AB} は結晶と下地基板の界面エネルギー密度であり、 σ_B は下地基板の表面エネルギー密度である。したがって、Wulffの関係を下地基板のある場合に拡張すると、

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \frac{\sigma_{AB} - \sigma_B}{h_{AB}} = \text{一定} \quad (3-5)$$

となる[31]。ただし、 h_{AB} は、Wulff点から界面までの距離である。即ち、下地基板がある場合には、(3-5)式が一定となるような形になる。(3-5)式において、下地基板との相互作用による σ_{AB} が含まれていることで、下地基板がある場合には、出現する結晶面が必ずしもその物質単体における安定面でなくてもよいと考えられる。このことは、逆に、出現するファセット面は下地基板との相互作用を含めて安定な結晶面であると言える。したがって、(100)Si基板上のGeの成長過程において{811}ファセッ

ト構造が観察されるのは、下地基板との相互作用効果が大きいことが考えられる。特に、既に述べたように、{811}ファセットをもつ島状粒子には、SiとGe原子からなる2倍周期秩序積層構造を形成されていると考えられ、{811}ファセット構造の自由エネルギーの低下に関与していると考えられる。

3.1.5 まとめ

(100) Si基板上ではGe膜は基板温度範囲300~600℃において、次の3段階の成長様式をとることが判明した。成長の第1段階においては、基板温度550℃以下では、二次元核形成モードにより層状成長し、550℃以上ではステップフロー成長モードにより層状成長する。更に、成長の第1段階では(8x2)表面超周期構造が形成される。成長の第2段階では、{811}ファセットを持つ島状粒子が成長し、更に{811}ファセット領域に{111}面に平行な2倍周期秩序積層構造が形成されることが判明した。最終段階においては{311}ファセットを持つ島状粒子が成長する。

成長の第2段階で形成される{811}ファセット面は、準安定な結晶面の1つと考えられ、2倍周期秩序積層構造は、GeとSiとの固相拡散による原子混合により形成されているものと考えられる。電子顕微鏡レプリカ法による観察から、成長の第3段階では、基板温度500℃を境として低温側と高温側とでは島状粒子の成長形態に大きな相違がみられた。レプリカ写真から見積ったGe膜の成長速度の活性化エネルギーは、基板温度480℃より低温側では0.053eVであり、高温側では0.55eVと低温側と比べて10倍大きいことがわかった。

3.1.6 参考文献

- [1] J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys., 34(1963)117.
- [2] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee, J. Crystal Growth, 27(1974)118.
- [3] R. People and J.C. Bean, Appl. Phys. Lett., 47(1985)322.
- [4] D.C. Houghton, C.J. Gibbings, C.G. Tuppen, M.H. Lyons and M.A.G. Halliwell, Appl. Phys. Lett., 56(1990)460.
- [5] Y. Kohama, Y. Fukuda and M. Seki, Appl. Phys. Lett., 52(1988)380.
- [6] J.C. Bean, L.C. Feldman, A.T. Fiory, S. Nakahara and I.K. Robinson, J. Vac. Sci. Technol., A2(1984)436.
- [7] T.P. Pearsall, Critical Rev. Solid State Mat. Science, 15(1989)531.
- [8] H. Temkin, T.P. Pearsall, J.C. Bean, R.C. Logan and S. Luryi, Appl. Phys. Lett., 48(1986)963.
- [9] L.N. Aleksandrov, R.N. Lovyagin, O.P. Pchelyakov and S.I. Stenin, J. Crystal Growth, 24/25(1974)298.
- [10] A.G. Cullis and G.R. Booker, J. Crystal Growth, 9(1971)132.
- [11] C.E. Aumann, Y.-W. Mo and M.G. Lagally, Appl. Phys. Lett., 59(1991)1061.
- [12] K. Miki, K. Sakamoto and T. Skamoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 148(1989)317.
- [13] D.D. Vvedensky, S. Clarke, K.J. Hugill, M.R. Wilby and T. Kawamura, J. Crystal Growth, 99(1990)54.
- [14] K. Takayanagi, T. Nakayama and Y. Tanishiro, Extended Abstracts of 20th (1988 International) Conference on Solid State Devices and Materials (The Japan Society of Applied Physics, 1988)459.
- [15] T. Aruga and Y. Murata, Phys. Rev., B34(1986)5654.
- [16] K. Kato, T. Ide, S. Miura, A. Tamura and T. Ichinokawa, Surf. Sci., 194(1988)L87.
- [17] E.G. McRae, R.A. Malic and D.A. Kapilow, Rev. Sci. Instr., 56(1985)2077.
- [18] 樋口眞次, 中西泰夫, 平成2年秋期第51回応用物理学会予稿集第1分冊p. 275

- [19] I. Kamiya, T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Sumita, S. Hyoudou,
T. Sakurai, H. Tochihara, M. Kubota and Y. Murata, Tech.Rep.of ISSP
(The University of Tokyo)er. A, No.2104(1989).
- [20] W. Watanaabe, F. Iwasaki, M. Tomitori and O. Nishikawa, Extended
Abstracts (The 39th Spring Meeting, 1992)316, The Japan Society of
Applied Physics.
- [21] A. Tamura, J.Vac.Sci.Technol., A8(1990)192.
- [22] G. Honjo and K. Mihama, J.Phys.Soci.Jpn., 9(1954)184.
- [23] A. Ourmazd and J.C. Bean, Phys.Rev.Lett., 55(1985)765.
- [24] D.E. Jesson, S.J. Pennycook and J.-M. Boribeaue, Phys.Rev.Lett.,
66(1991)750.
- [25] M.A. Shahid and S. Mahajan, Phys.Rev.Lett., B38(1988)1344.
- [26] T. Suzuki and A. Gomyo, J.Crystal Growth, 99(1990)60.
- [27] O. Ueda, M. Takikawa, M. Takechi, J. Komono and I. Umebu,
J.Crystal Growth, 93(1988)418.
- [28] H.R. Jeu, D.S. Cau and G.B. Stringfellow, Appl.Phys.Lett.,
54(1989)1890.
- [29] G.B. Stringfellow, J.Crystal Growth, 65(1983)454.
- [30] A. Zunger and D.M. Wood, J.Crystal Growth, 98(1989)1.
- [31] 中山弘, 西野種夫, 上田一之,
文部省重点領域研究結晶成長機構第3回研究会予稿集.
- [32] 美浜和宏、表面、23(1985)461.
- [33] P. Hartman and W.G. Perdok, Acta Cryst., 8(1955)49.
- [34] Y. Saito, J.Crystal Growth, 47(1979)61.
- [35] Y.-W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber and M.G. Lagally,
Phys.Rev.Lett., 65(1990)1020.

第3章2節

(1 1 1) Si 基板上の Ge 膜の成長初期過程

3.2 (111) Si 基板上の Ge 膜の成長初期過程

3.2.1 はじめに

一般に固体表面は、固体内部とは異なった固有の構造を形成する。(111) Si 表面は、1959年に Schlierと Farnsworth[1]によって表面単位胞の7倍に及ぶ周期構造 [(7x7)構造] を形成することが見出された。以来、(111) Si 面の表面構造は盛んに研究された[2-8]。近年になって、TakayanagiらによりDAS (Dimer, Adatom and Stacking-fault)モデルが提唱され[9]、現在では最も確からしいモデルとして受け入れられている。また、(111) Si 表面は、蒸着する物質によって特有の構造が形成されることが知られている。代表的な例は、(111) Si - Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30構造[10]や、アルカリ金属または水素の吸着により現れる(111) Si δ -(7x7)構造[11,12]である。このように(111) Si 表面はそれ自身の表面構造だけでなく、他元素の吸着による構造変化にも興味をもたれている。また、第3章1節で述べたように、(100) Si 基板上の Ge 膜の成長初期段階で Si と Ge 原子の混合によると考えられる2倍周期秩序積層構造が{111}面に平行に形成される。このことは、(111)面は自然超格子を作製できる可能性を示唆している。

(111) Si 基板上の Ge 膜の成長過程は、これまで固体ソースMBE法を用いて調べられている。それらの結果によると、1層目は下地基板の影響を受けて(7x7)構造となり、その後(7x7)構造と(5x5)構造の混在を経て(5x5)構造になる[7]。この(5x5)構造は、(111) Si -(7x7)構造と類似したDAS構造により説明できることがTakayanagiらにより報告されている[13]。しかし、本研究におけるガスソースMBE法による Ge 膜の成長では、基板温度 500℃を境として低温側と高温側では成長過程が異なることが判明した。即ち、500℃以上では表面構造が(7x7)→(7x7)&(5x5)→(5x5)構造と変化するのに対し、500℃以下では(7x7)→ δ -(7x7)→(1x1)→(5x5)構造と変化することが明かとなった。

3.2.2 (111) Si 基板の表面構造

図3-18に、1200℃の熱処理によって清浄化した(111) Si 表面の室温における RHEED 像を示す。この図から、ラウエ 0 次ゾーンに 7 倍の回折点ならびに 1/7 次から 6/7 次ラウエゾーンの回折点が明瞭に観察され、(111) Si 表面は(7x7)再配列構造を持っていることがわかる。(111) Si-(7x7)構造の原子配列は多くのモデルが提案されている[9, 14-17]が、本研究においては、DAS 構造をとっているものとして考察を行った。(7x7)周期を示す RHEED 像は 1×10^{-8} Torr 程度の低真空中における加熱処理によっても得られ、したがって(7x7)パターンが観察されること自体が表面の清浄さを保証するものではない。しかしながら、オージェ電子分光スペクトルに他原子の強度が確認されないこと、及びほとんど全ての超周期回折点の強度が明瞭に観察されたことから清浄な表面が作成されたものと考えられる。Ge 膜の成長は、このような(7x7)構造を確認した後に行なった。

3.2.3 実験結果及び考察

図3-19に、(111) Si 基板上に基板温度400℃、GeH₄分圧 6×10^{-4} Torr において成長させたGe膜の成長中の RHEED 像を示す。AES 分析によって見積られた膜厚は、図3-14(a)、(b)および(c)の膜において、それぞれ 0.3、0.5および 0.8 bilayer (BL) である。ここで、1 BLは 1.57×10^{15} 個/cm² の表面原子濃度に対応している。成長の第1段階においては、GeH₄ 導入とともに、(7x7)構造を示す分数次の回折点強度は次第に弱くなり、 δ -(7x7)構造を示す回折像に変化する(図3-19(a))。第2段階(0.5 BL~)において、成長とともに分数次の回折点は更に弱くなるとともに、ほとんど観察されなくなり、(1x1)回折像となる(図3-19(b))。最終段階(0.8 BL~)においては、0次ラウエゾーンに 5 倍の回折点ならびに1/5次から4/5次ラウエゾーンの回折点が現れはじめ、(5x5)構造を示す回折像に変化する。このような成長過程は400~500℃において観察された。

図3-20に、(111) Si 基板上に基板温度600℃において成長させたGe膜の成長中の RHEED 像を示す。GeH₄分圧は 6×10^{-4} Torr であった。成長の第1段階においては、基板温度400℃の場合と異なり、(7x7)構造を示す回折像は、成長開始から0.8 BL

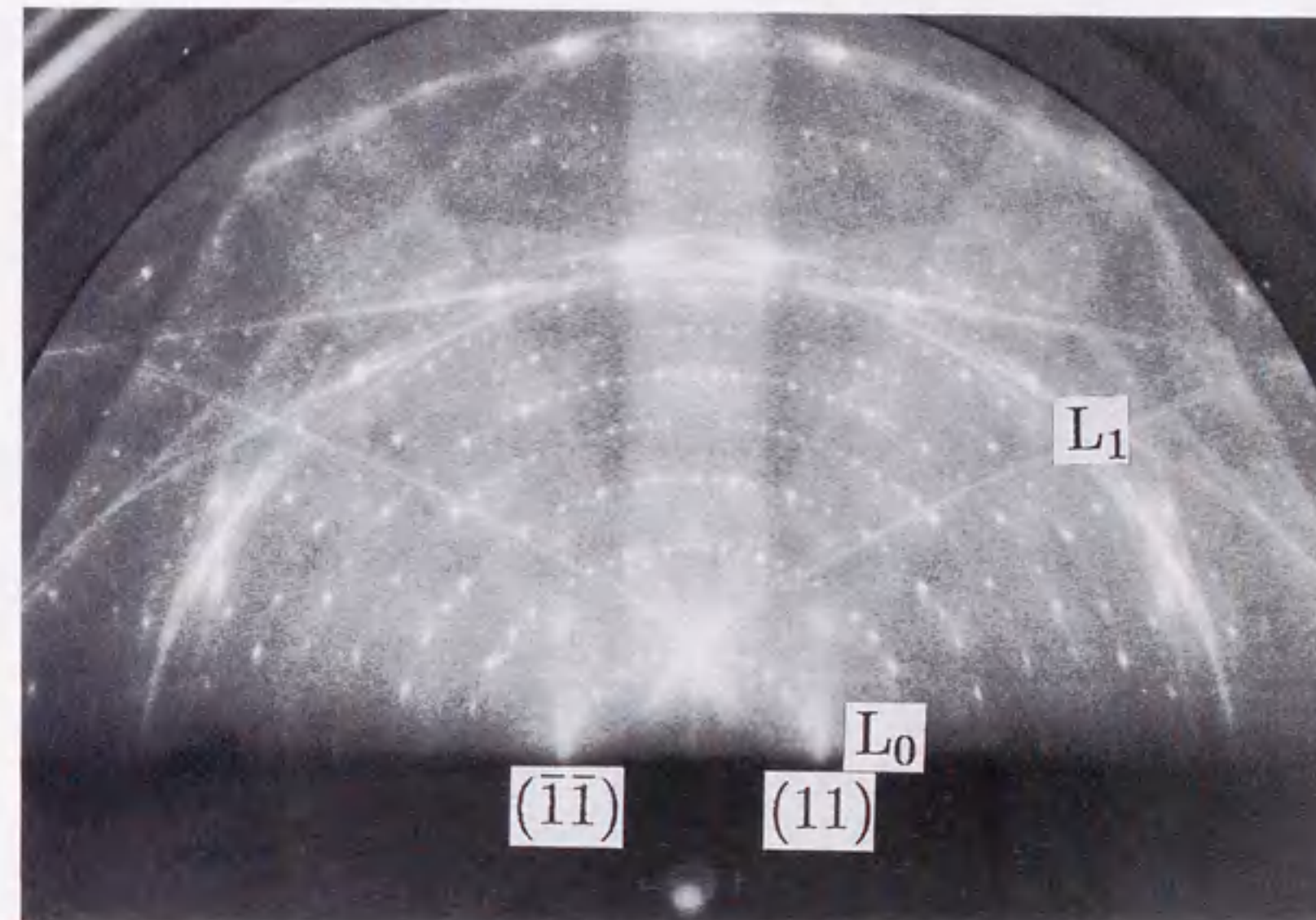


図3-18 基板温度1200℃の熱処理を行った後の、室温において得られた(111) Si 表面の(7x7)構造を示す RHEED 像

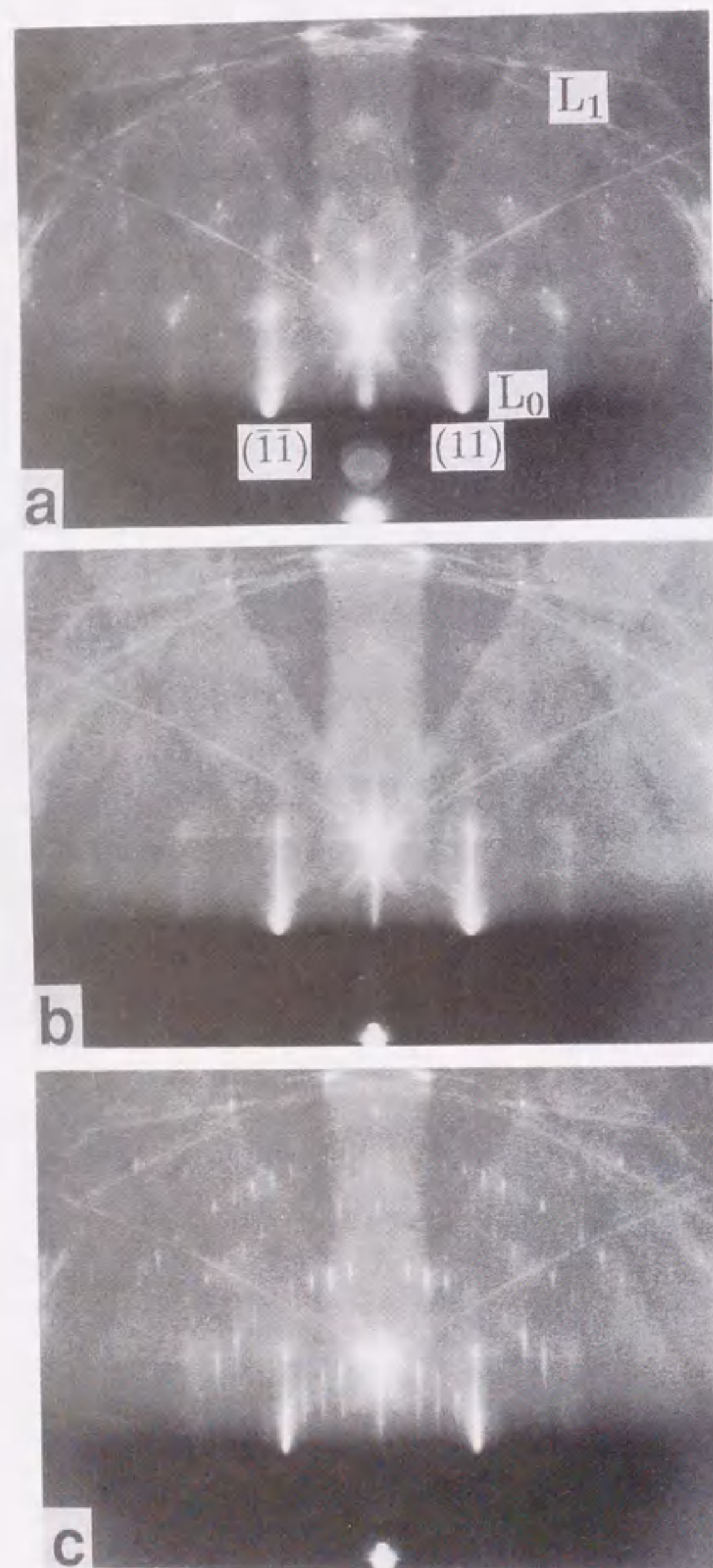


図3-19 (111)Si 基板上のGe 膜成長中の RHEED 像の時間変化。成長条件はGeH₄ 分圧は 6×10^{-4} Torr、基板温度は400℃である。成長膜厚は、(a)0.3、(b)0.5 及び(c)0.8BLである。

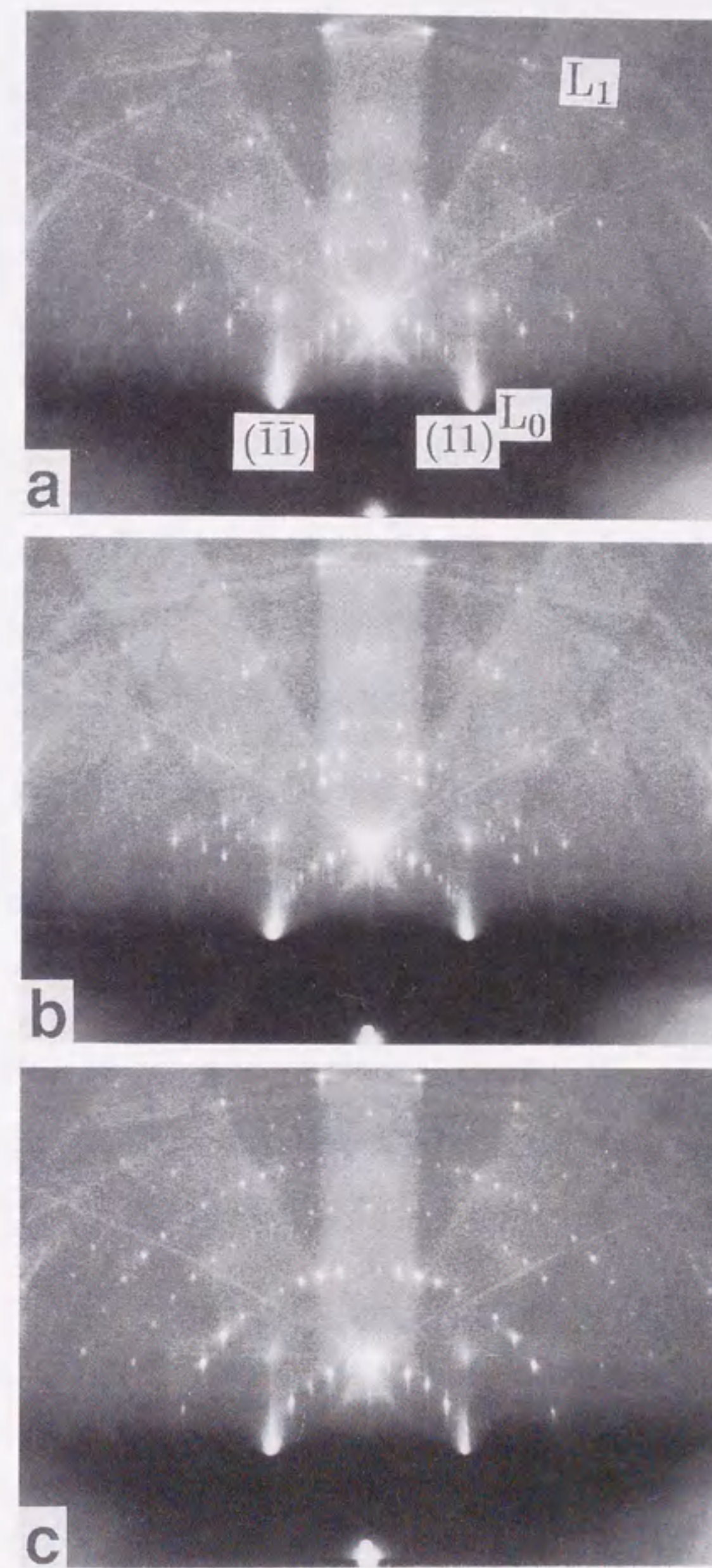


図3-20 (111)Si 基板上のGe 膜成長中の RHEED 像の時間変化。成長条件はGeH₄ 分圧は 6×10^{-4} Torr、基板温度は600℃である。成長膜厚は、(a)0.6、(b)1.5 及び(c)3BLである。

まで観察され続ける(図3-20(a))。その後、(5x5)構造を示す回折点が観察されはじめ、(7x7)構造と(5x5)構造が混在していることがわかる(図3-20(b))。成長の最終段階においては、400℃の場合と同様に(5x5)構造のみが観察される(図3-20(c))。

図3-21に、GeH₄分圧は6x10⁻⁴ Torr、基板温度400~600℃におけるGe膜の成長初期過程をまとめて示した。本実験によって新たに見出された特徴的なことは、500℃以下において、成長とともにδ-(7x7)および(1x1)構造を経て(5x5)構造に変化することである。(5x5)構造は固体ソースを用いたMBE法における成長においても観察されており[14]、(111)Si基板上に成長した(111)Ge表面の安定構造と考えられる。一方、δ-(7x7)構造は、(111)Si表面に水素原子を吸着させた[12]場合及びアルカリ金属を吸着させた場合[11]に現われることが知られている。また、固体ソースMBE法によるGe膜の成長ではδ-(7x7)構造は観察されないことから、Ge原子の特定のサイトへの吸着による構造ではないと考えられる。したがって、δ-(7x7)構造はGeH₄の吸着及び分解反応によって発生した水素原子が、(111)Si-(7x7)表面に吸着したことによって形成されたものと結論できる。このことは、GeH₄ガスソースMBEにおいては、500℃以下の成長速度では分解した水素原子の成長表面への吸着が無視できないことを示している。即ち、第3章1節で述べたように(100)Si基板上への成長においても同様の効果を考慮する必要があることを強く示唆している。

図3-22に、基板温度400℃、GeH₄分圧 6x10⁻⁴ Torrにおいて、Ge膜を0.5 BL程度成長させた後、室温において観察したRHEED像を示す。400℃の成長中における“その場”観察では、分数次の回折点が観察されず、(1x1)構造を呈した成長段階である。電子線の入射方向は、[11 $\bar{2}$] (図3-22(a)) および[10 $\bar{1}$] (図3-22(b)) であり、表面構造を感度よく調べるために、電子線の入射視射角を約 0.1° として撮影した回折像である。この図から、非常に弱い5倍周期の回折ストリークが観察されることがわかり、この成長段階において、(5x5)構造が形成され始めていることが判明した。また、本実験の基板温度範囲において、Ge膜の成長中に電子線の透過による回折像が観察されないことから、Ge膜の成長は二次元層状成長モードであることがわかった。したがって、GeH₄の分解による水素原子の吸着によってδ-(7x7)構造が形成され、Geの成長とともに(5x5)構造を持った二次元核が局所的に形成されているものと考えられる。一方、600℃の高温においては、吸着水素原子の脱離速度が速いために、δ-(7x7)構造が形成されないものと考えられる。

図3-23に、基板温度450℃(図3-23(a))および600℃(図3-23(b))における(7x7)、

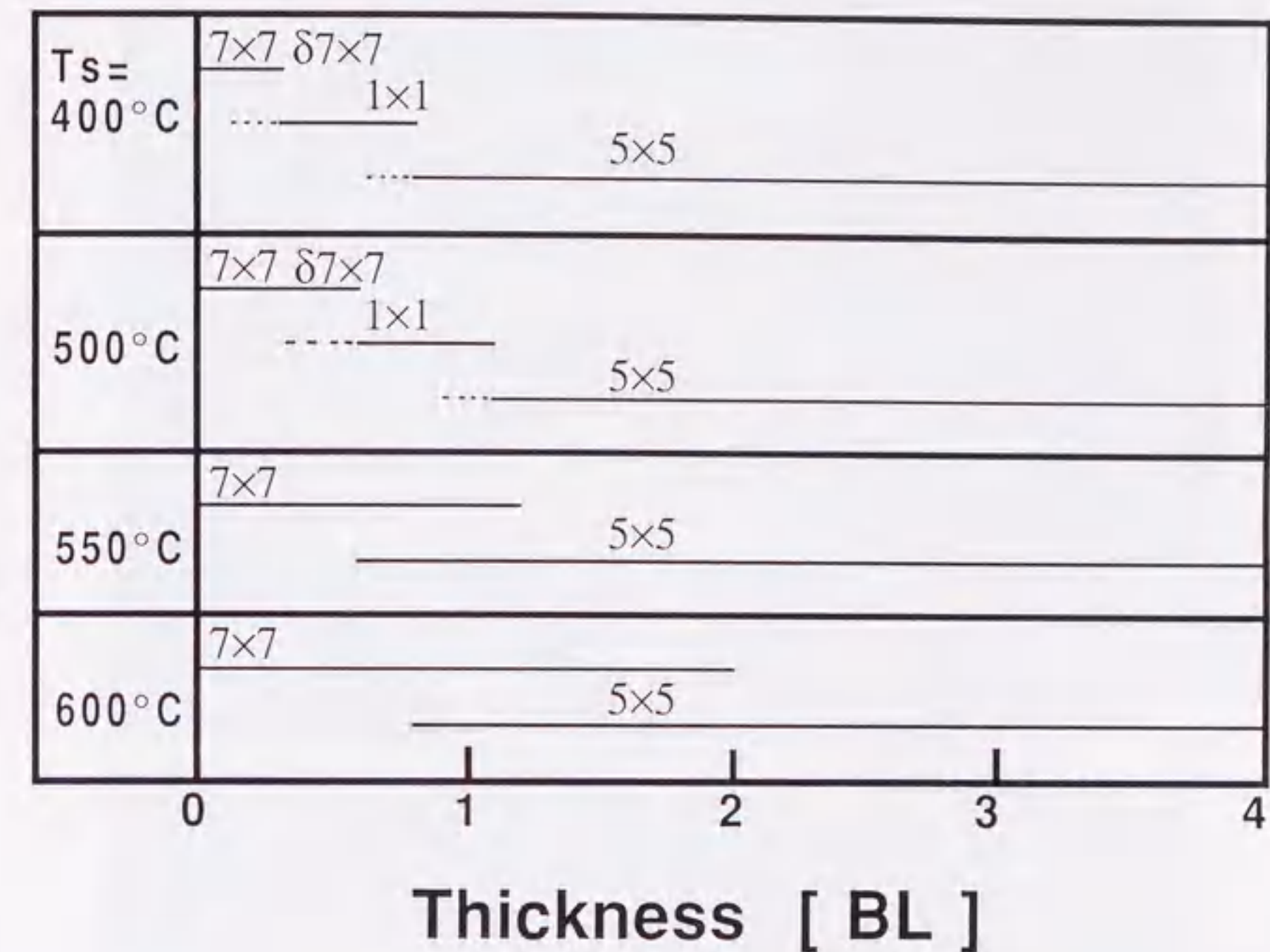


図3-21 (111)Si基板上のGe膜の成長過程の基板温度依存性

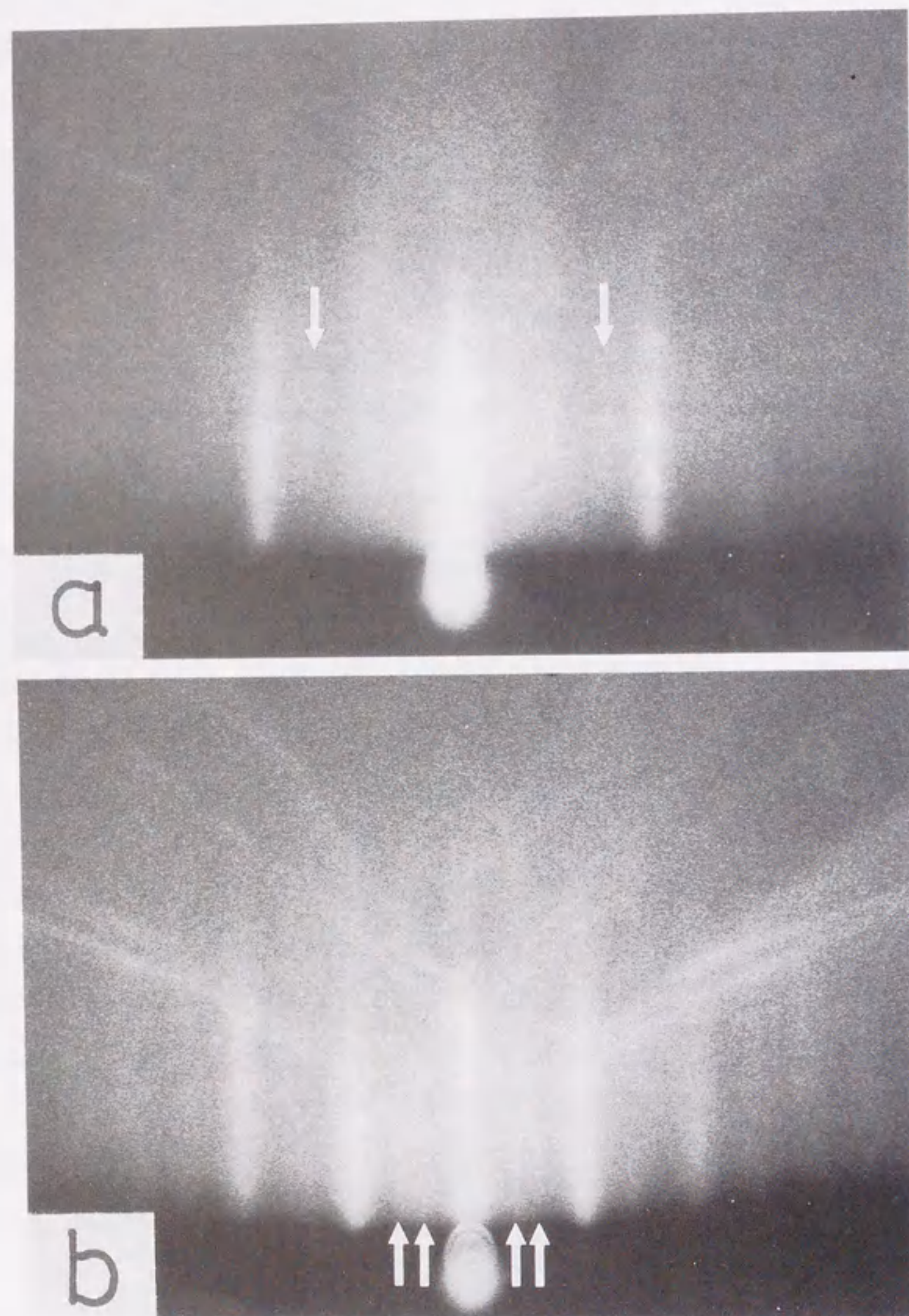
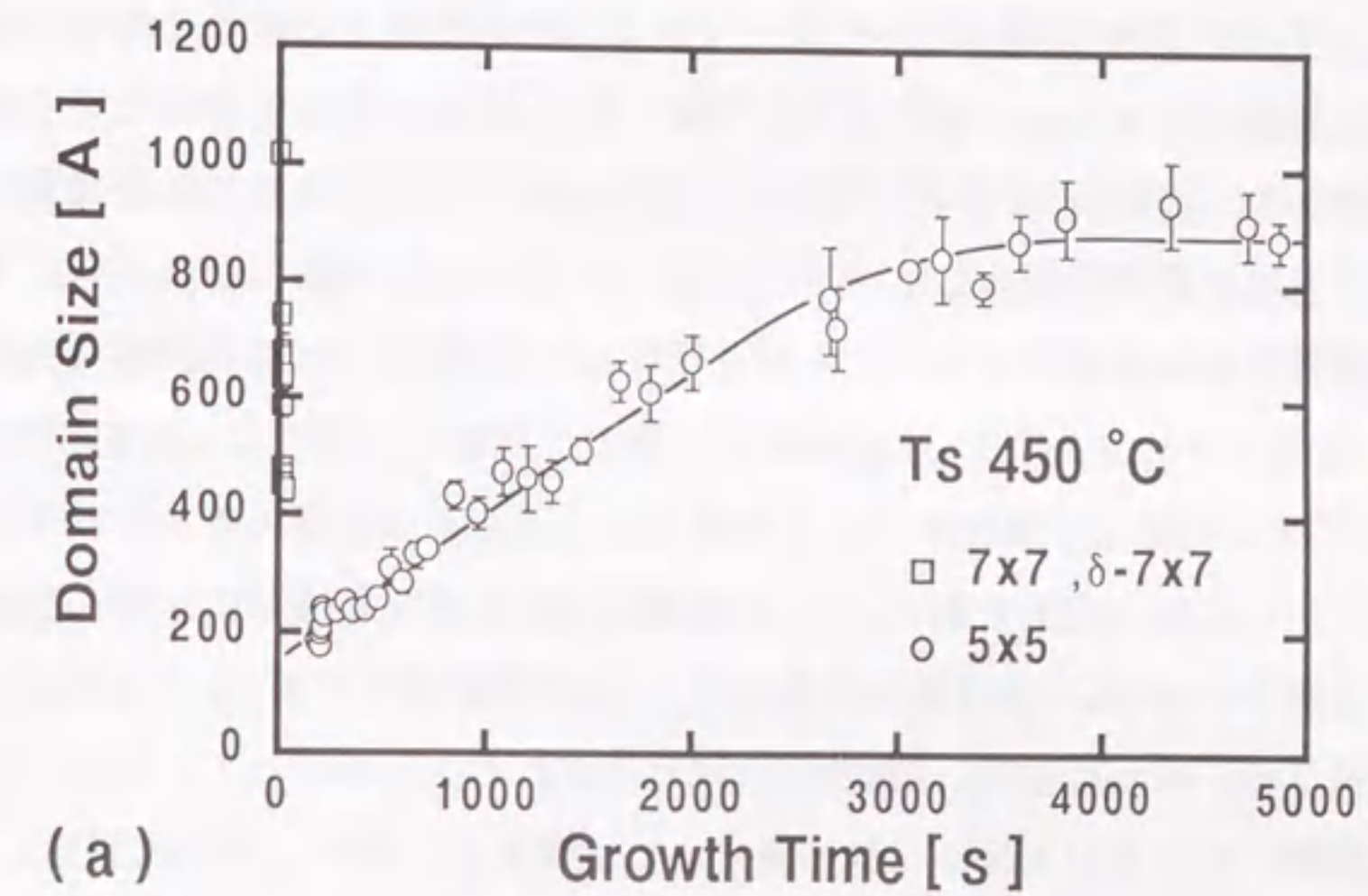
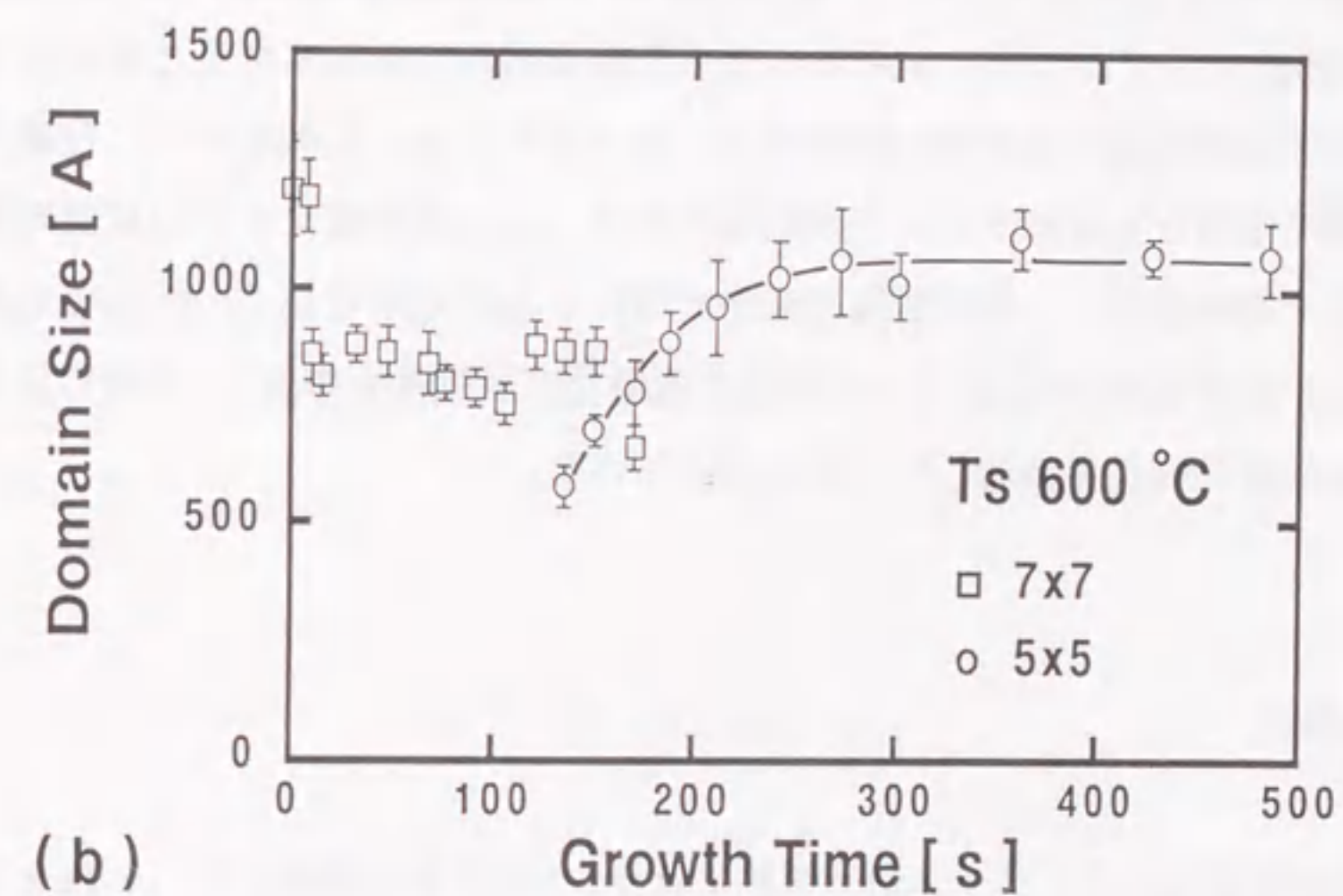


図3-22 成長膜厚が0.5BLにおけるGe膜のRHEED像。電子線の入射角は 0.1° であり、入射方向は(a)[112]及び(b)[101]方向である。



(a)



(b)

図3-23 (7×7)、 δ -(7×7)及び(5×5)構造を持った分域サイズの成長時間依存性。基板温度は(a)450℃及び(b)600℃である。

δ -(7x7)および(5x5)構造を持った分域(ドメイン)の大きさの成長時間依存性を示す。それぞれの分域の大きさは、(3/7, 4/7)、(3/7, 4/7) および (2/5, 3/5) ロッド強度の半値幅から求めた。(7x7)および δ -(7x7)の分域の大きさは、どちらの基板温度においても、成長とともに次第に減少していくことがわかる。一方、(5x5)の分域サイズの成長時間依存性は、基板温度によって、大きく異なることがわかった。即ち、(5x5)分域サイズは、500℃以下においては、成長時間に比例して増加し、550℃以上においては、成長時間の1/2乗に比例して増加する。この原因は以下のように考えることができる。即ち、高温においては、表面でのGeH₄の吸着および分解反応並びに水素の脱離反応が充分速く進行するために2次元核の成長はGeH₄の供給律速であり、GeH₄から解離したGe原子はただちに拡散し2次元核に取り込まれる。したがって、(5x5)分域の成長速度は表面におけるGe原子の供給量によってきまる。即ち、単位時間当りに分域面積(s)の増加する割合が一定となり、次式に示すように分域サイズrは成長時間の1/2乗に比例することになる。一方、低温においては基板表面が水素で終端されており、二次元核の成長はステップ端における水素の脱離反応が律速していると考えれば、分域の面積は単位時間当りの水素の脱離速度によって決まる。したがって、分域サイズは成長時間に比例して増加することが説明できる。以上の分域サイズの成長時間依存性が変化する基板温度は、表面構造の変化が現れる基板温度とよく一致している。このことから、基板温度500℃以下では水素の脱離反応が成長を律速し、500℃以上ではGe原子の供給が成長を律速していると考えられる。

3.2.4 まとめ

GeH₄を用いたガスソースMBE法により、(111)Si基板上にGe膜を成長させ、その成長の初期過程をRHEEDを用いて”その場”観察した。その結果、成長過程は基板温度500℃を境にして大きく変化することがわかった。500℃以下においては、 δ -(7x7)構造の形成を経て(1x1)構造が形成され、最終的に(5x5)構造が形成される。

一方、500℃以上においては、成長とともに(7x7)構造は(7x7)および(5x5)構造の混在状態を経て、最終的に(5x5)構造のみが形成される。また、(5x5)構造の分域サイズは、500℃以下においては成長時間に比例して増加し、500℃以上においては成長時間の1/2乗に比例して増加することがわかった。

以上の結果において、成長過程の変化する境界温度と(5x5)構造の分域サイズの成長時間依存性が変化する温度が500℃で一致することがわかった。基板温度500℃以下の成長過程と分域サイズの成長時間依存性は、水素の吸着及び脱離反応と関連づけて説明できることから、ガスソースMBE法による(111)Si基板上の成長は500℃以下では水素の脱離反応によって律速され、500℃以上ではGe原子の供給が律速しているものと考えられる。

3.2.5 参考文献

- [1] R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J.Chem.Phys., 30(1959)917.
- [2] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo, Surf.Sci., 109(1981)353.
- [3] T. Ichikawa and S. Ino, Surf.Sci., 136(1984)267.
- [4] N. Ohse and K. Yagi, Surf.Sci., 217(1989)L430.
- [5] H. Nakahara and A. Ichimiya, Surf.Sci., 241(1991)124.
- [6] L. Smit, R.M. Tromp and J.F. van der Veen, Surf.Sci., 163(1985)315.
- [7] E.G. McRae and R.A. Malic, Surf.Sci., 165(1986)191.
- [8] T. Hasegawa, S. Hosaka and S. Hosoki, Jpn.J.Appl.Phys., 31(1992)L1492.
- [9] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi, Surf.Sci., 164(1985)367.
- [10] Y. Horio and A. Ichimiya, Physica, 117B/118B(1983)792.
- [11] H. Daimon and S. Ino, Surf.Sci., 164(1985)320.
- [12] A. Ichimiya and S. Mizuno, Surf.Sci., 191(1987)L765.
- [13] K. Kajiyama, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Surf.Sci., 222(1989)38.
- [14] M. Aono, R. Souda, C. Oshima and Y. Ishizawa, Phys.Rev.Lett., 51(1983)801.
- [15] L.C. Snyder, Z. Wasserman and J.W. Moskowitz, J.Vac.Sci.Technol., 16(1979)1266.
- [16] S. Ino, H. Daimon and T. Harada, J.Phys.Soc.Japan, 53(1984)1911.
- [17] D.J. Chadi, R.S. Bauer, R.H. Williams, G.V. Hansson, R.Z. Bachrach and J.C. Mikkelsen, Jr., Phys.Rev.Lett., 44(1980)799.

第 3 章 3 節

(8 1 1) S i 基板上の G e 膜の成長初期過程

3.3 (811) Si 基板上的 Ge 膜の成長初期過程

3.3.1 はじめに

結晶の平衡形は、その体積を一定に保ったままで結晶の全表面エネルギーを最小にする形である。一般に、結晶の表面エネルギーは面方位依存性を持つので、結晶の平衡形は結晶構造によって異なる。また、Si と Ge は同じ IV 族のダイヤモンド型結晶でありながら、その平衡形は異なる。Saito[1]は、Ar 雰囲気中において作製した Si 及び Ge の微粒子を電子顕微鏡で観察した結果、Si は {111} 面群で切り取られた {311} 面群からなる 32 面体構造であり、Ge は {311} 面群で囲まれた 24 面体構造となることを報告している。また、強結合近似を用いた Si における表面エネルギーの面方位依存性の計算では、(100)、(111)、(311) 面が安定であることが示されている[2]。これらの結晶面は、単体における平衡形であり、下地基板との相互作用がある場合の平衡形については述べていない。

第 3 章 1 節で述べたように、(100) Si 基板上的 Ge 膜の成長の初期段階において、{811} ファセット構造を持つ島状粒子が形成される。本節では、(811) Si 基板上的 Ge 膜の成長を観察し、(811) 面の安定性について調べるとともに、(111) 面に平行な 2 倍周期秩序積層構造の形成される方向と面方位との関係を調べた結果について述べる。

3.3.2 (811) Si 基板の表面構造

まず、(811) Si 基板の表面構造について検討する。(811) 面は、(100) 面を $[01\bar{1}]$ を軸として約 10° 傾斜させた面である。図 3-24 に 1200°C の加熱処理を施した後の (811) Si 基板の RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、(a) $[1\bar{4}4]$ ($[0\bar{1}1]$ 方向のステップに垂直方向)、(b) $[0\bar{1}1]$ (ステップに平行) 方向である。図 3-25 に (811) 面のステップと、電子線の入射方向との関係を示す。図 3-24(a) においては、0 次及び 1 次ラウエゾーンの回折点が観察され、同時に基本回折点の間に $1/2$ 次回折ストリークが観察される。一方、図 3-24(b) においては、0 次ラウエゾーン上には超周期回折点が観察されない。

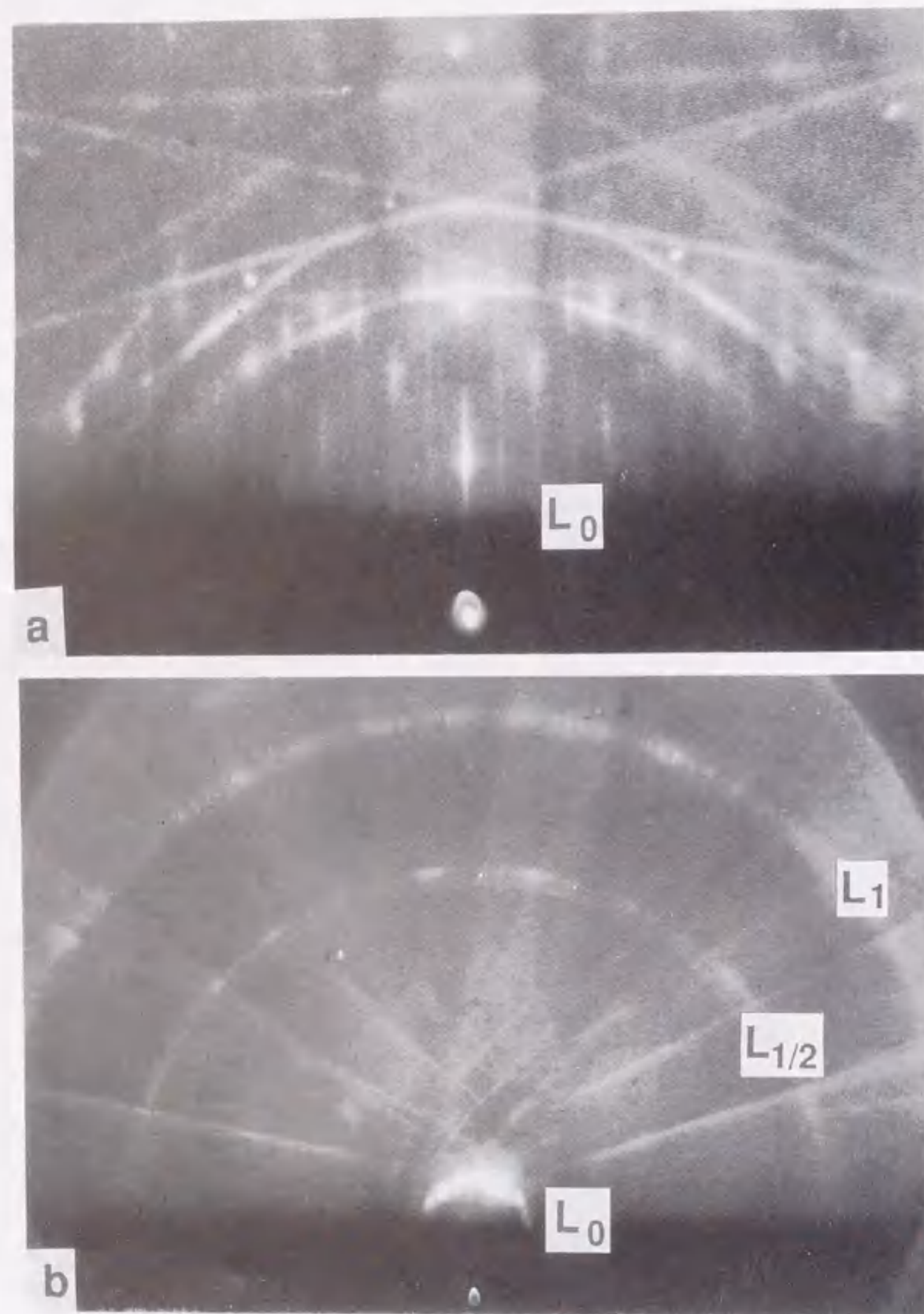


図3-24 1200°Cの熱処理を行った後の、(811) Si 基板の RHEED 像。
電子線の入射方向は(a) [114] 及び(b) [011] 方向である。

したがって、(811) Si 基板では、[011]ステップに垂直な方向にのみ2倍周期構造が形成され、ステップに平行な方向には形成されていないことがわかる。即ち、(811)面は図3-26に示すようにステップ高さが2原子層の(100)面テラスで構成されたステップ面であり、(2x1)シングルドメイン表面構造をとっていると考えられる。この結果は、Kaplan ら[3]の低速電子回折による観察結果と一致している。

3.3.3 実験結果及び考察

3.3.3.1 成長初期過程

本節では、(811) Si 基板上のGe膜の成長過程について述べる。図3-27に、基板温度600°C、GeH₄ 分圧 6×10^{-4} Torr におけるGe膜成長中における RHEED 像の時間変化を示す。電子線の入射方向は[114] ([011]ステップに平行) 方向である。

Ge膜の成長の第1段階(図3-27(a))においては、0次ラウエゾーンの回折強度がはっきりと観察される。面内格子定数(a_{film})を回折ストリークの間隔から見積り、基板(a_{si})との格子不整合($(a_{\text{film}} - a_{\text{si}})/a_{\text{si}}$)を調べた結果、図3-27(a)では $0.9 \pm 0.4\%$ となった。このことから、Ge膜は成長の第1段階では単層成長モードによる歪成長を行っていると考えられる。

成長の第2段階では、RHEED 像は図3-27(b)のように三次元核成長を示すスポットパターンとなる。同時に、各基本回折点から基板と垂直方向に伸びる回折ストリークが観察される。したがって、島状粒子は基板面と平行な(811)面をファセット面として持っていることがわかる。更に成長が進んだ図3-27(c)(第3段階)においては、各基本回折点から[311]及び[311]方向に伸びる弱い回折ストリーク(<311>ストリーク)が観察される。このことから、{311}ファセット構造を持つ島状粒子が新たに形成されたことがわかる。図3-27(c)に対する説明図を図3-28に示す。

成長の第4段階(図3-27(d))においては、<311>ストリークの回折強度が増し、[811]ストリークが弱くなるとともに、[100]ストリークが出現していることが観察される。したがって、島状粒子のファセット面は(811)面から{311}面に変化し、更に(100)ファセット面が形成されていることがわかる。図3-27(b)において、[811]ストリークの長さから(811)ファセットを持つ島状粒子の平均の大きさを見積ると170nm 程度

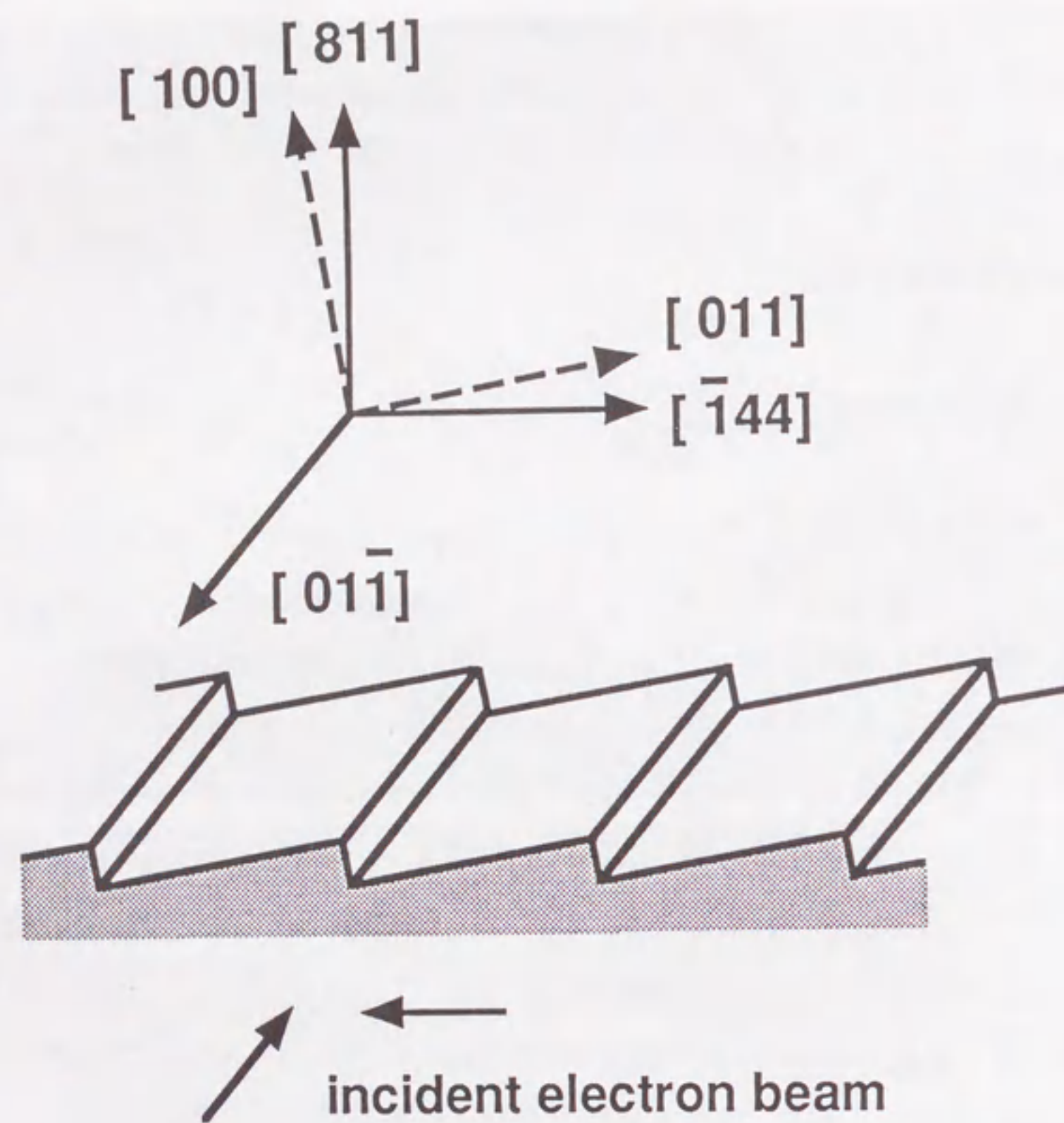


図3-25 (811)面を構成するステップと入射電子線の方向関係

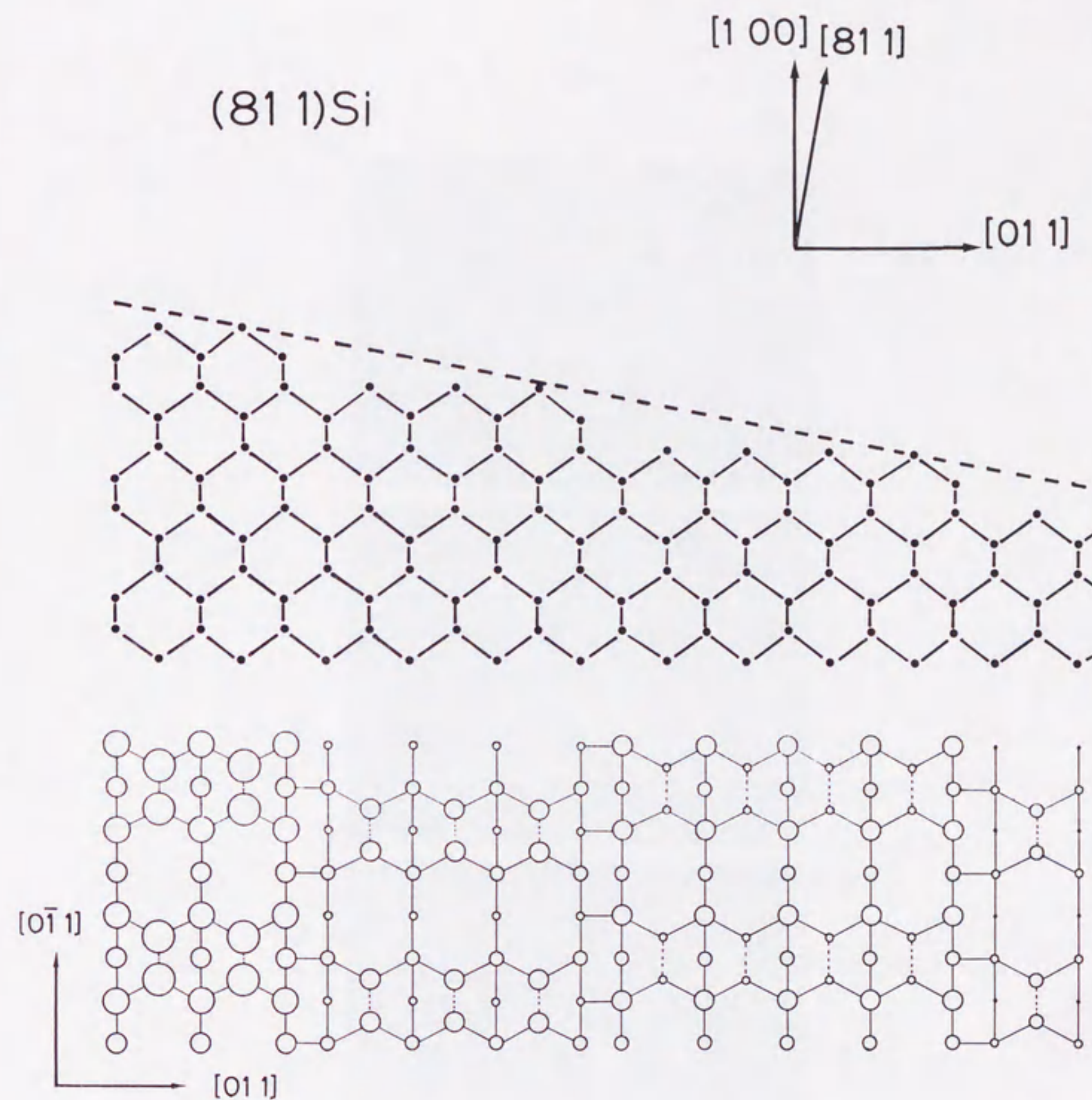


図3-26 (811) Si 基板の原子配列モデル図

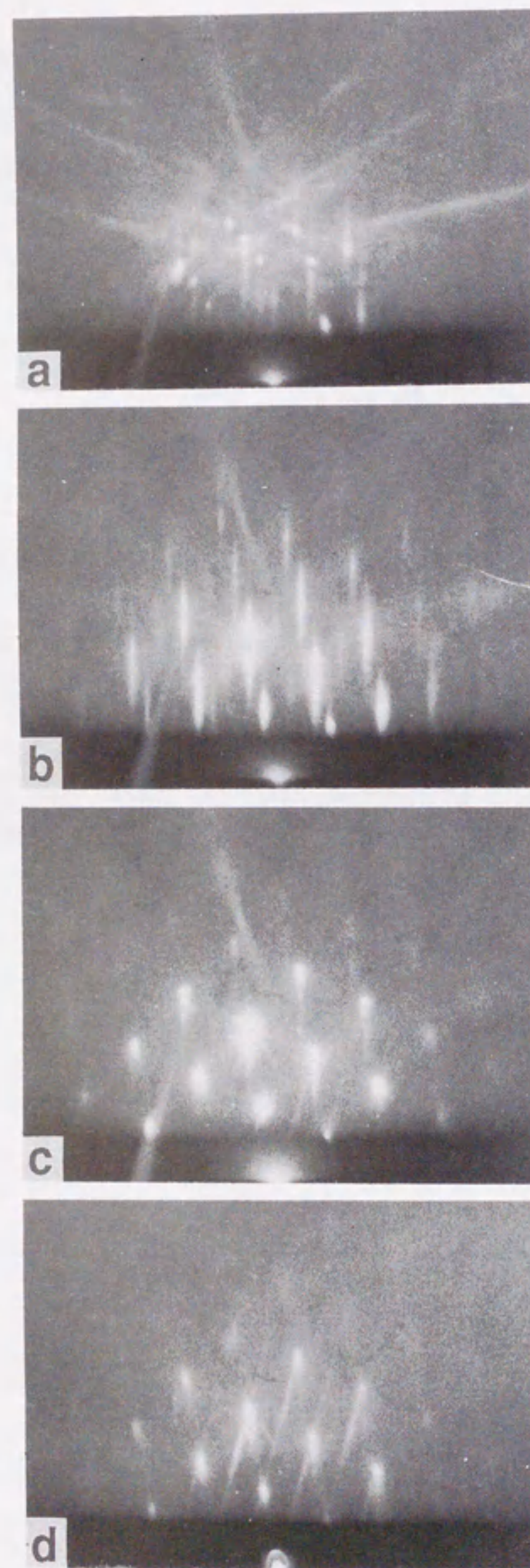


図3-27 (111) Si 基板上的 Ge 膜の成長に対応する RHEED 像の変化。
成長条件は基板温度600℃及び GeH₄ ガス分圧 6×10^{-4} Torr である。成長時間は(a)6秒、(b)8秒、(c)45秒、及び
(d)900秒である。

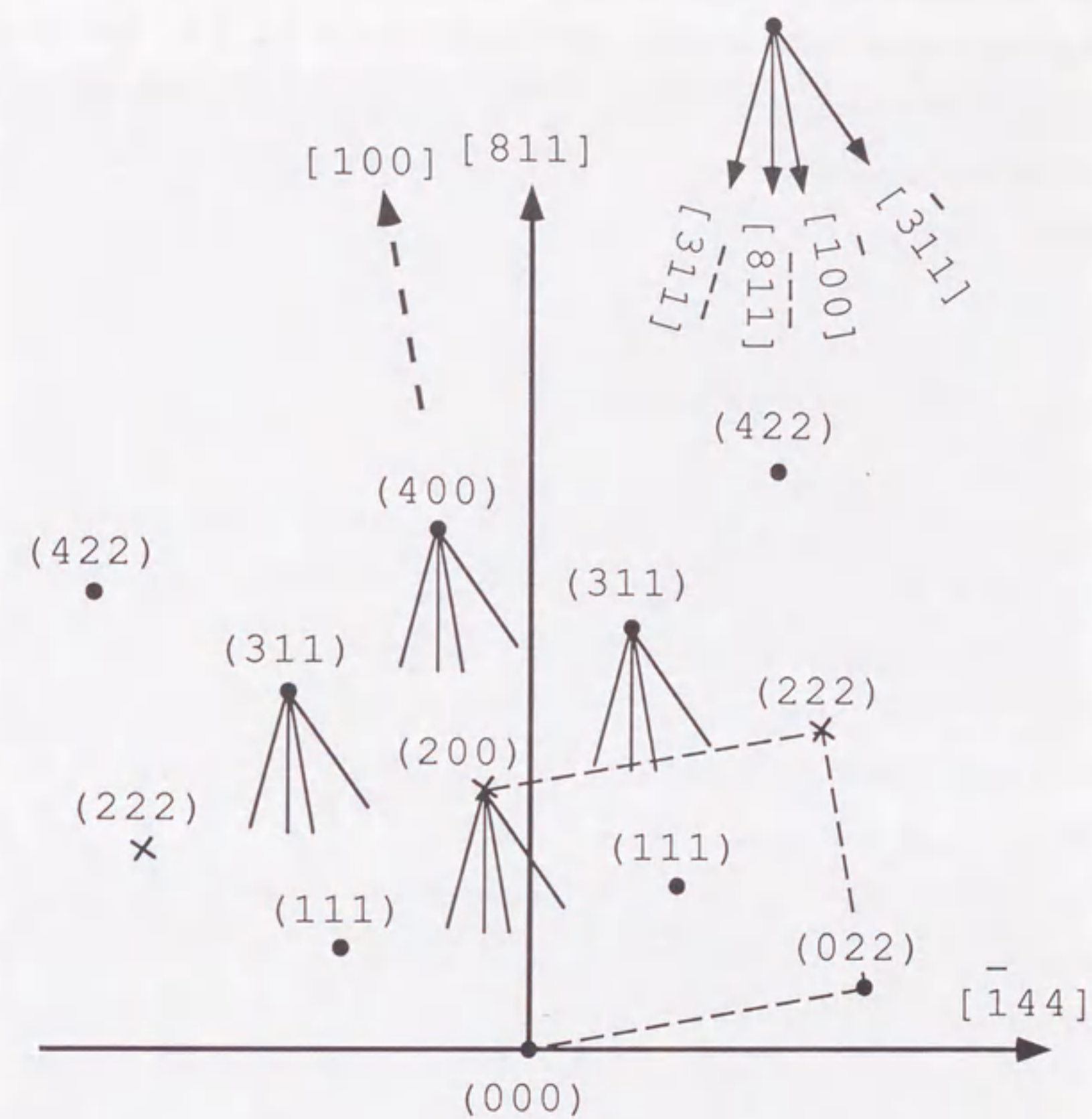


図3-28 図3-27(c)に対応する説明図

となる。これは電子顕微鏡レプリカ法による成長表面の観察結果と一致する。

図3-29に基板温度600℃におけるGe膜の電子顕微鏡レプリカ写真を示す。Ge膜の成長時間は(a)30秒(b)900秒であり、図3-27(b)及び(d)に対応する。図3-29(a)では、平坦な(811)ファセットを持つ島状粒子が成長していることが観察され、島状粒子の平均の大きさは170nmである。また、図3-29(b)では島状粒子が{311}ファセットを持つ島状粒子へ成長したことが観察される。

3.3.3.2 {111}面の2倍周期秩序積層構造

3.1.3節では、(811)ファセット領域に{111}面に平行な2倍周期秩序積層構造が形成され、その積層面は{811}面を構成するステップと密接な関係があることを述べた。また、この{111}面の2倍周期秩序積層構造は、界面においてSiとGe原子の混合によって起こる可能性を指摘した。図3-30に基板温度500℃で(811)Si基板上に成長させたGe膜のRHEED像を示す。このRHEED像の説明図を図3-31(a)に示す。また、図3-31(b)に、図3-31(a)に対応する原子配列モデル図を示す。図3-30において[111]方向の2倍周期構造に由来する超周期回折強度は、図中矢印で示すものだけが観察される。したがって、電子線の入射方向が $[0\bar{1}1]$ であることを考慮すると、2倍周期秩序積層構造の形成されている(111)面は、図3-31(b)に示すように(811)面のステップ端である(111)面と平行であることがわかる。即ち、(811)Si基板上のGe膜の成長において、2倍周期秩序積層構造は結晶学的に等価な{111}面群の中で、選択的に(111)面に形成されている。この結果は、3.1.3節で述べた結果と一致する。

また、(811)ファセットを持つ島状粒子が形成されるときには、常に(111)面に平行な2倍周期秩序積層構造が観察された。このことから、(811)ファセット構造は、2倍周期秩序積層構造を形成することにより、安定化された構造であると考えられる。

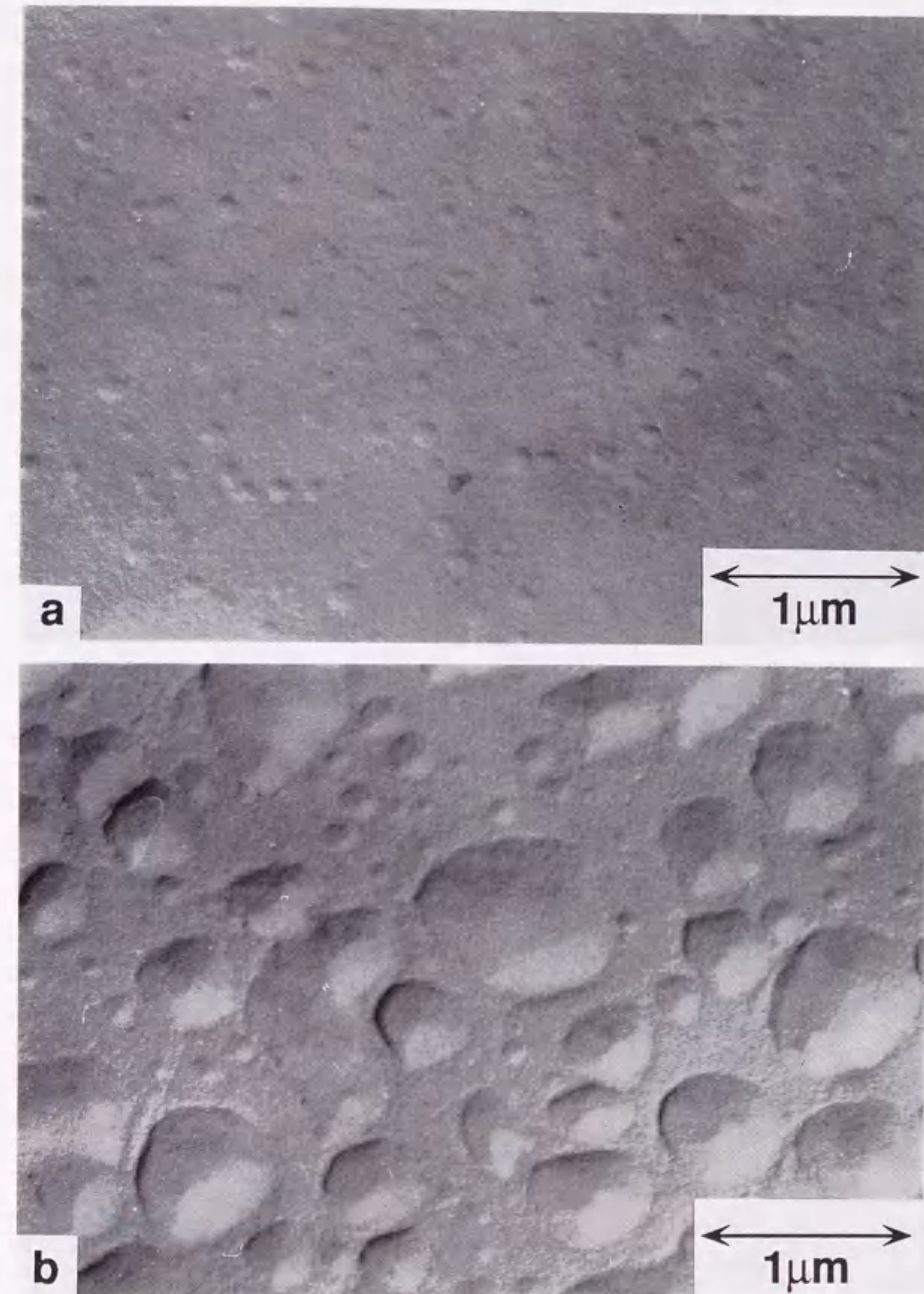


図3-29 (811)Si基板上のGe膜の電子顕微鏡レプリカ写真。基板温度は600℃、成長時間は(a)30秒及び(b)900秒である。



図3-30 (811) Si 基板上の Ge 膜成長の第2段階に対する RHEED 像。矢印は、(111)面の2倍周期秩序積層構造に由来する超周期回折点を示す。

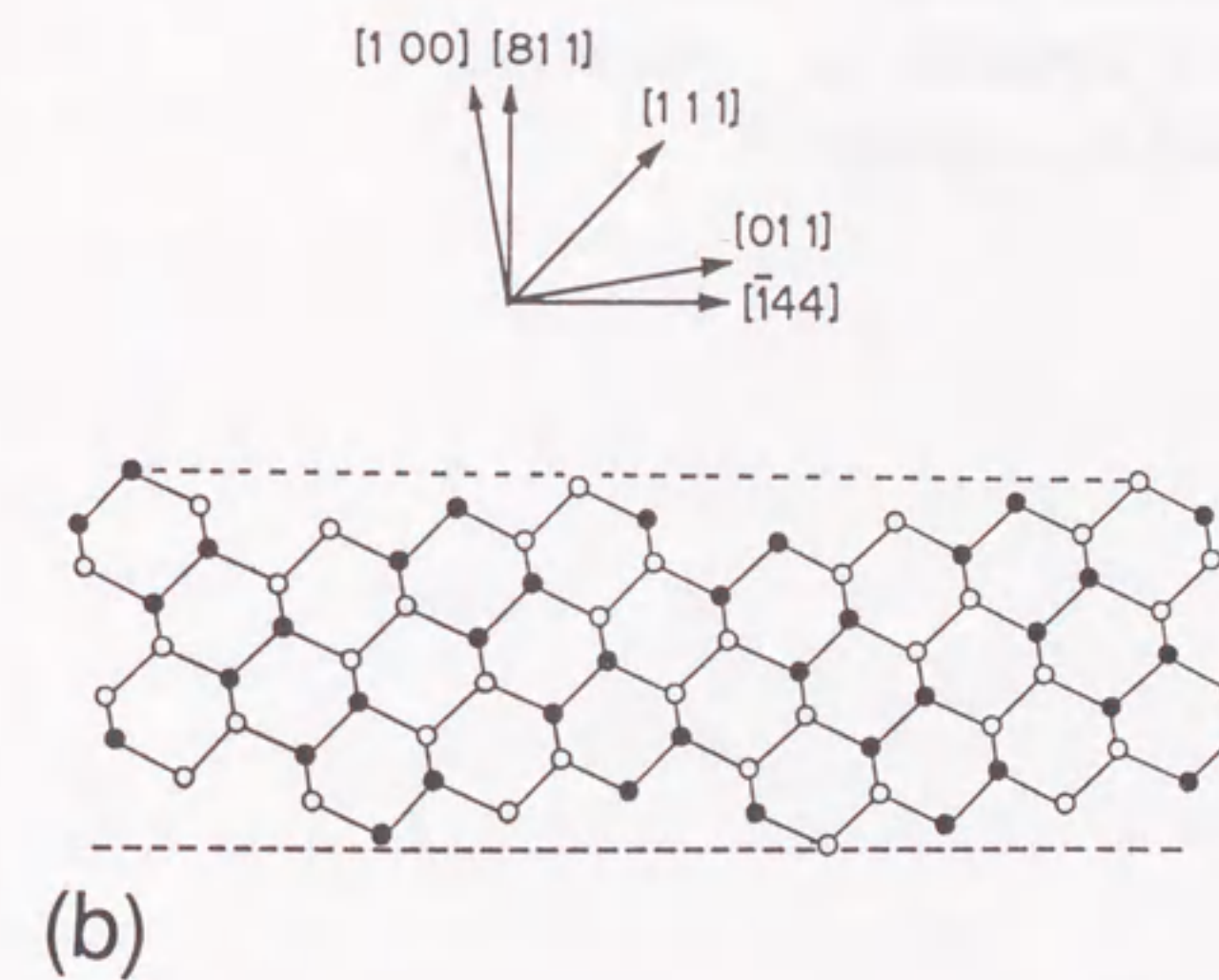
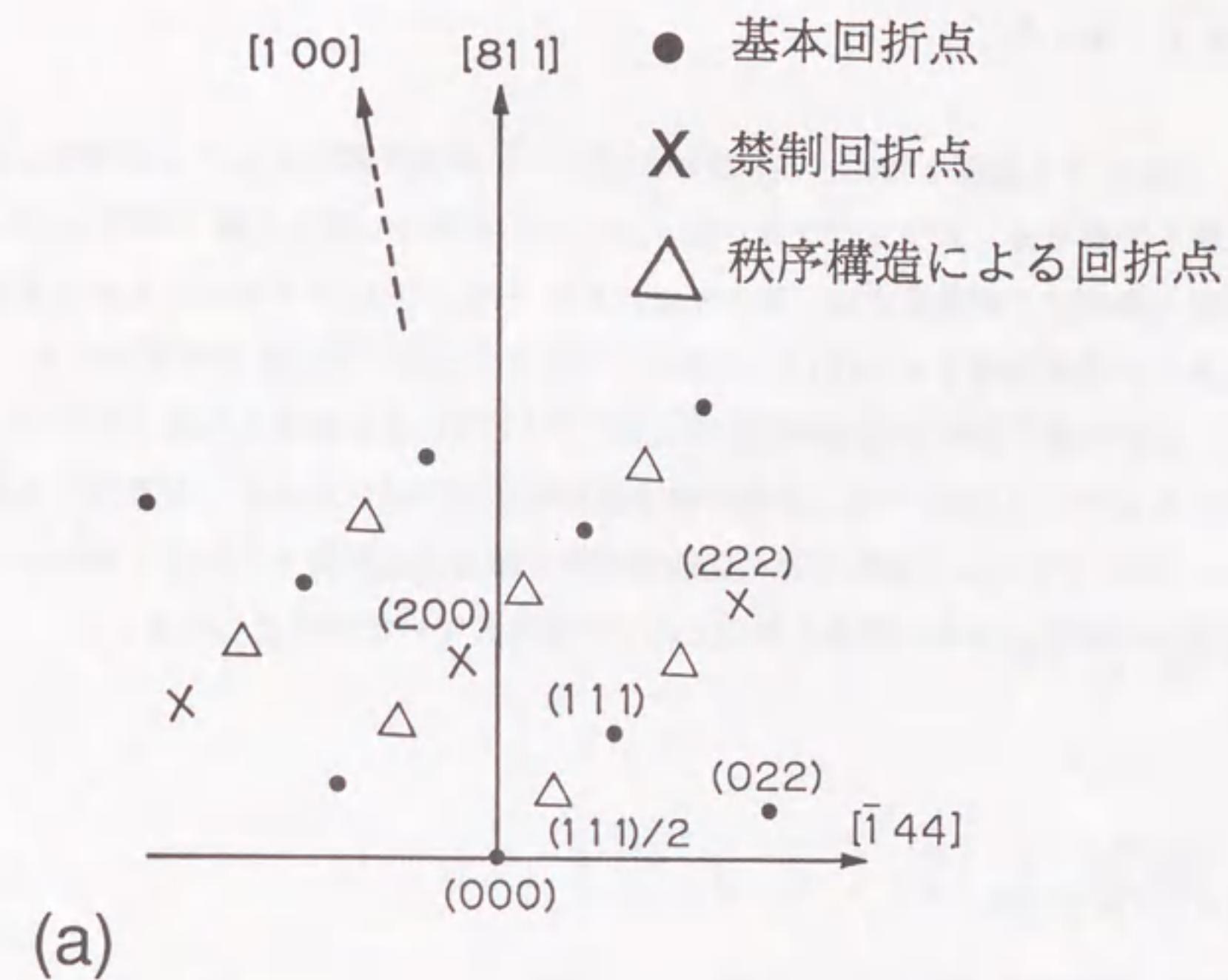


図3-31 (a)図3-30に対応する説明図。×印は禁制回折点を示す。また、△印は2倍周期秩序積層構造に対応する超周期回折点を示す。
(b)(a)に対応する原子配列モデル図

3.3.4 まとめ

(811) Si 基板上では、Ge 膜は次の4つの成長段階をとることが判明した。成長の第1段階では、ステップフローモードにより成長し、第2段階では(811)ファセットを持つ島状粒子が成長する。第3段階においては、{311}ファセットを持つ島状粒子が成長し、最終段階では{311}及び(100)ファセットを持つ島状粒子が成長する。

成長の第2段階では超周期回折点が[111]方向にのみ観察されることから、(811)面に対して(111)面にのみ2倍周期秩序積層構造が形成されることが裏付けられた。また、(811)ファセット構造は常に2倍周期秩序積層構造を伴っていることから、これらの2つの構造は同時に形成されることで安定化していると考えられる。

3.3.5 参考文献

- [1] Y. Saito, J. Crystal Growth, 47(1979)61.
- [2] K. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jpn., 27(1969)1475.
- [3] R. Kaplan, Surf. Sci., 93(1980)145.

第3章4節

(311) Si 基板上の Ge 膜の成長初期過程

3.4 (311) Si 基板上的 Ge 膜の成長初期過程

3.4.1 はじめに

(311)面は高指数面でありながら、ダイヤモンド構造において(100)面及び(111)面と並んで安定な結晶面である[1]。(311)面は、(100)面を $[01\bar{1}]$ 結晶軸周りに 25° 傾斜した面であり、表面再配列構造を考慮しなければ、図3-32に示す原子配列となる。この(311)面の特徴は、ダングリングボンドの向きが $[01\bar{1}]$ ステップと平行な S_b 型(100)テラスと、(111)テラスが、 $[\bar{2}33]$ 方向に1原子幅の間隔で交互に並んだ原子配列にある。そのため、(311)面上における結晶成長は、1原子層ごとに出現する(100)テラスは常に S_b 型であるため、(100) Si 基板上における S_b 型ステップの成長機構と関連するものと考えられる。本節では、まず(311) Si 基板の表面再配列構造の基板温度依存性について述べる。次に、(311) Si 基板上的 Ge 膜の成長過程を“その場”観察した結果について述べ、その成長機構を検討する。

3.4.2 (311) Si 基板の表面構造

図3-33(a), (b)に1200℃の熱処理後の室温における(311) Si 基板の RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、(a) $[01\bar{1}]$ (b) $[\bar{2}33]$ 方向である。図3-33(a)では、0次、1/3次、2/3次及び1次ラウエゾーンの回折強度がはっきり観察される。更に、0次ゾーンでは1/2次回折ストリークが観察されることから、基板表面には $[\bar{2}33]$ 方向に2倍、及び $[0\bar{1}1]$ 方向に3倍の周期を持った (3×2) 超周期構造が形成されていると考えられる。この結果は、図3-33(b)の観察結果と一致する。これらの RHEED 像に対応する説明図を図3-34(a)に示す。 (3×2) 構造の逆格子における単位胞は、 $[\bar{3} \ 10 \ \bar{1}]$ 方向と $[\bar{2}33]$ 方向とに基本軸をとることにより図3-34(a)中に示すようにとることができる $[2, 3]$ 。この結果は LEED による観察と一致する[3]。また、Knallらは STM 観察の結果から、室温における(311) Si - (3×2) 表面は、図3-35に示す原子配列をとることを報告している[4]。この図から、 (3×2) 構造は、基本的に2つのダイマー（図3-35において、1-2 及び 3-4 の原子対）と rebonded S_b 型のステップ（図3-36）に類似した構造

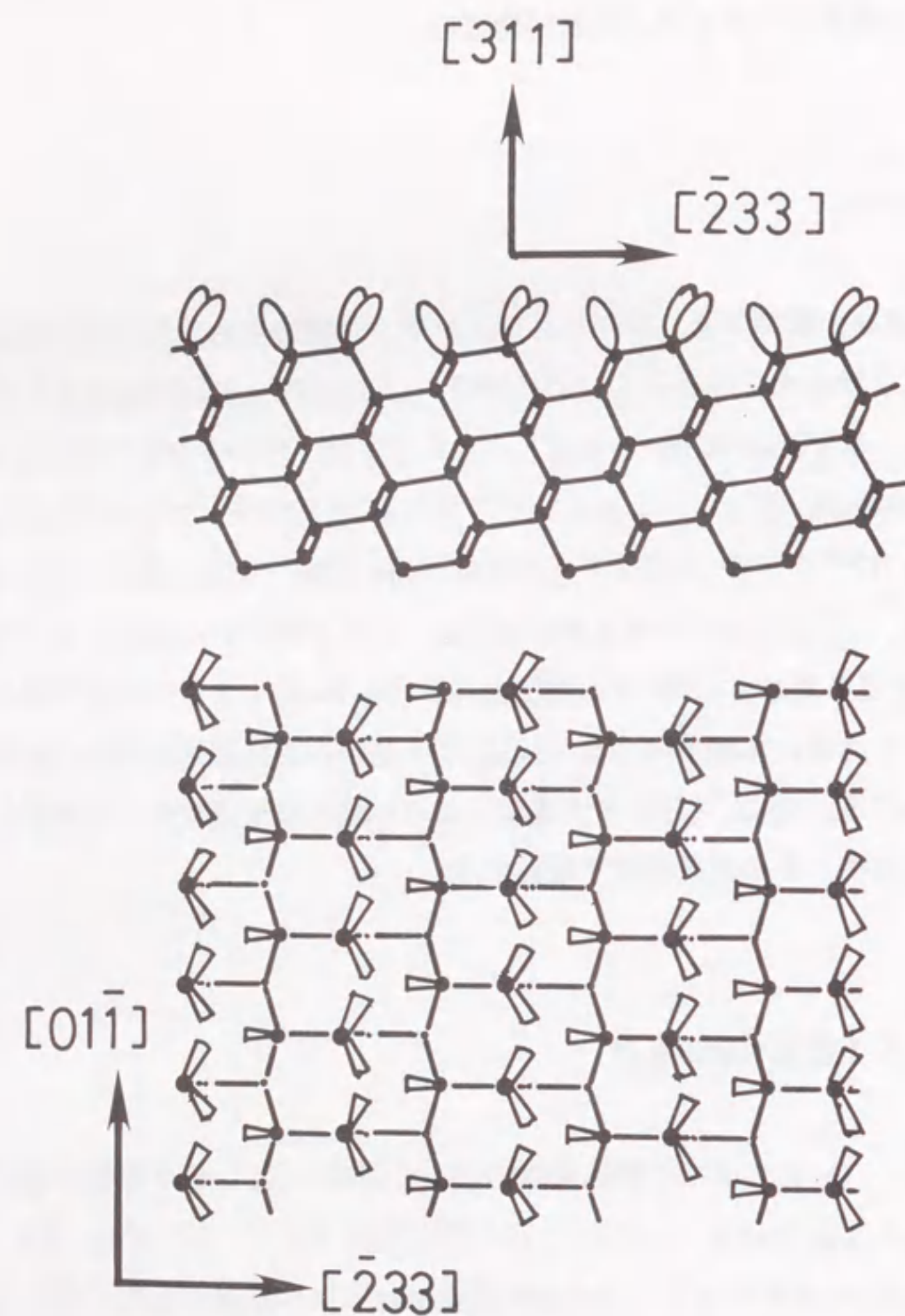


図 3-32 (311) Si 基板断面図及び上面図

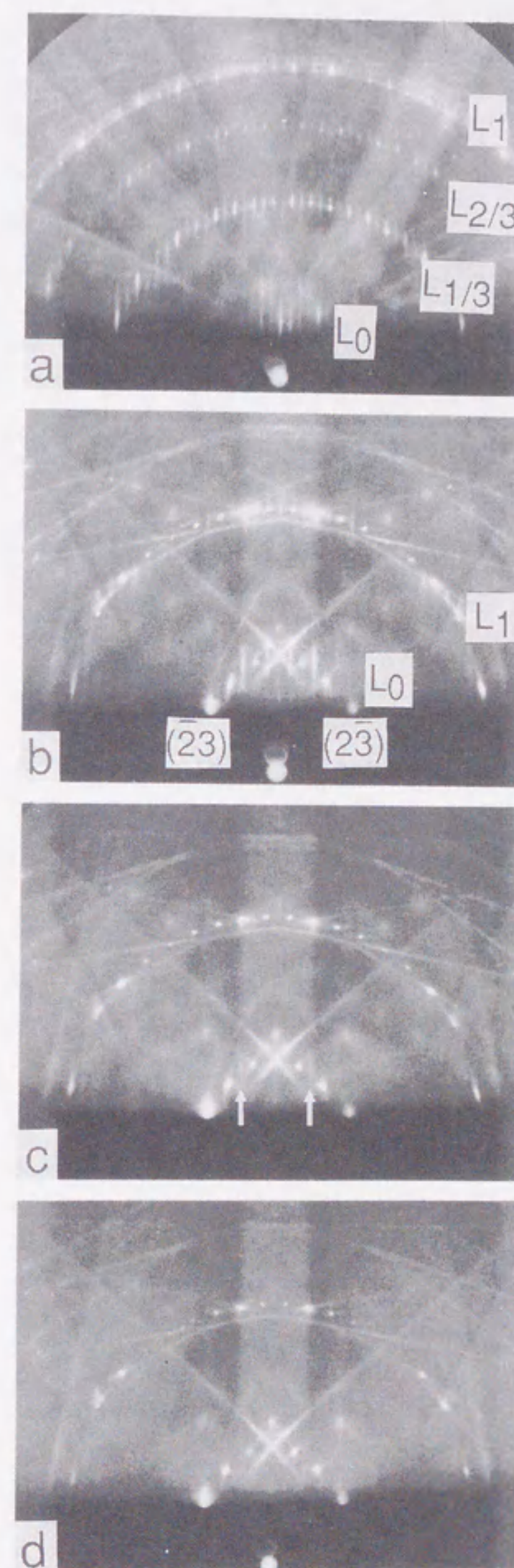


図 3-33 1200°Cの熱処理後の(311) Si 表面の RHEED 像。電子線の入射方向は(a) $[0\bar{1}1]$ 及び(b)、(c)、(d) $[\bar{2}33]$ 方向である。また基板温度は(a)、及び(b)は室温、(c)400°C及び(d)600°Cである。

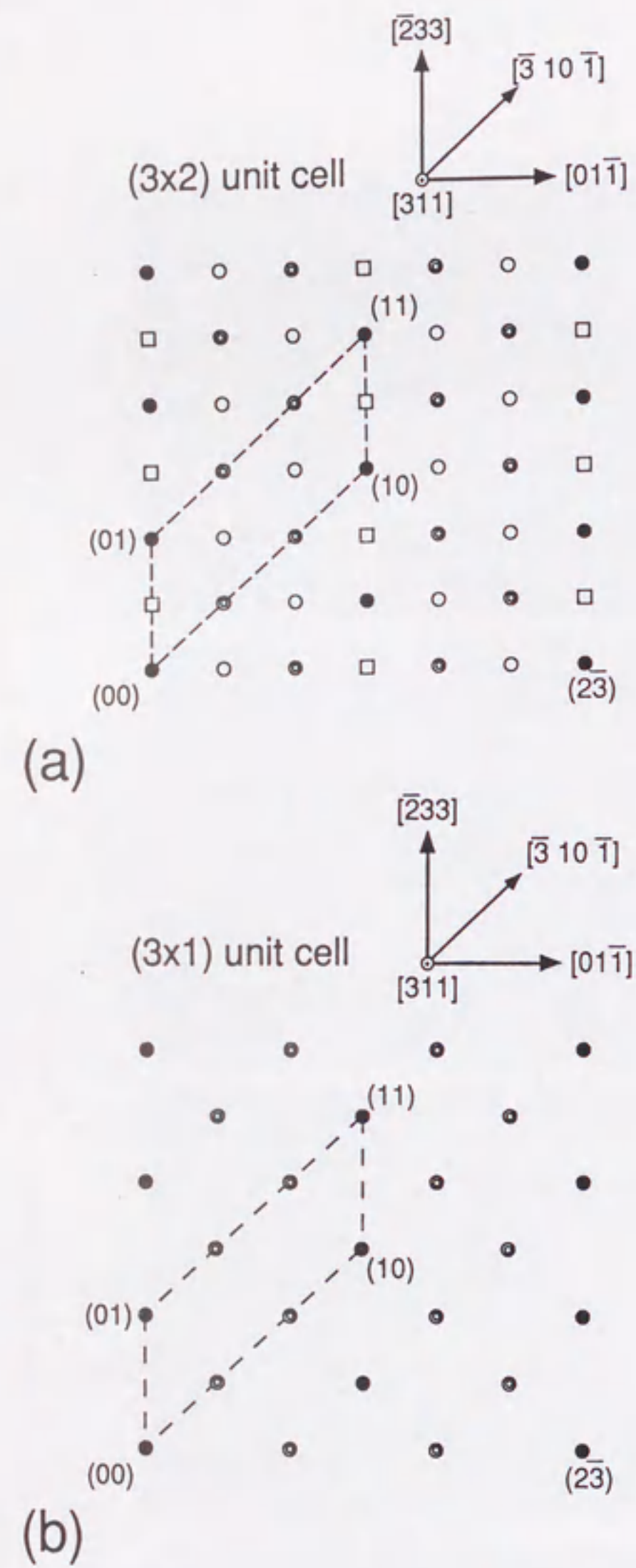


図 3-34 (a)図3-33(a)、(b)に対応する説明図
(b)図3-33(d)に対応する説明図
◎及び○印は1/3次回折点、並びに□印は1/2次回折点を示す。

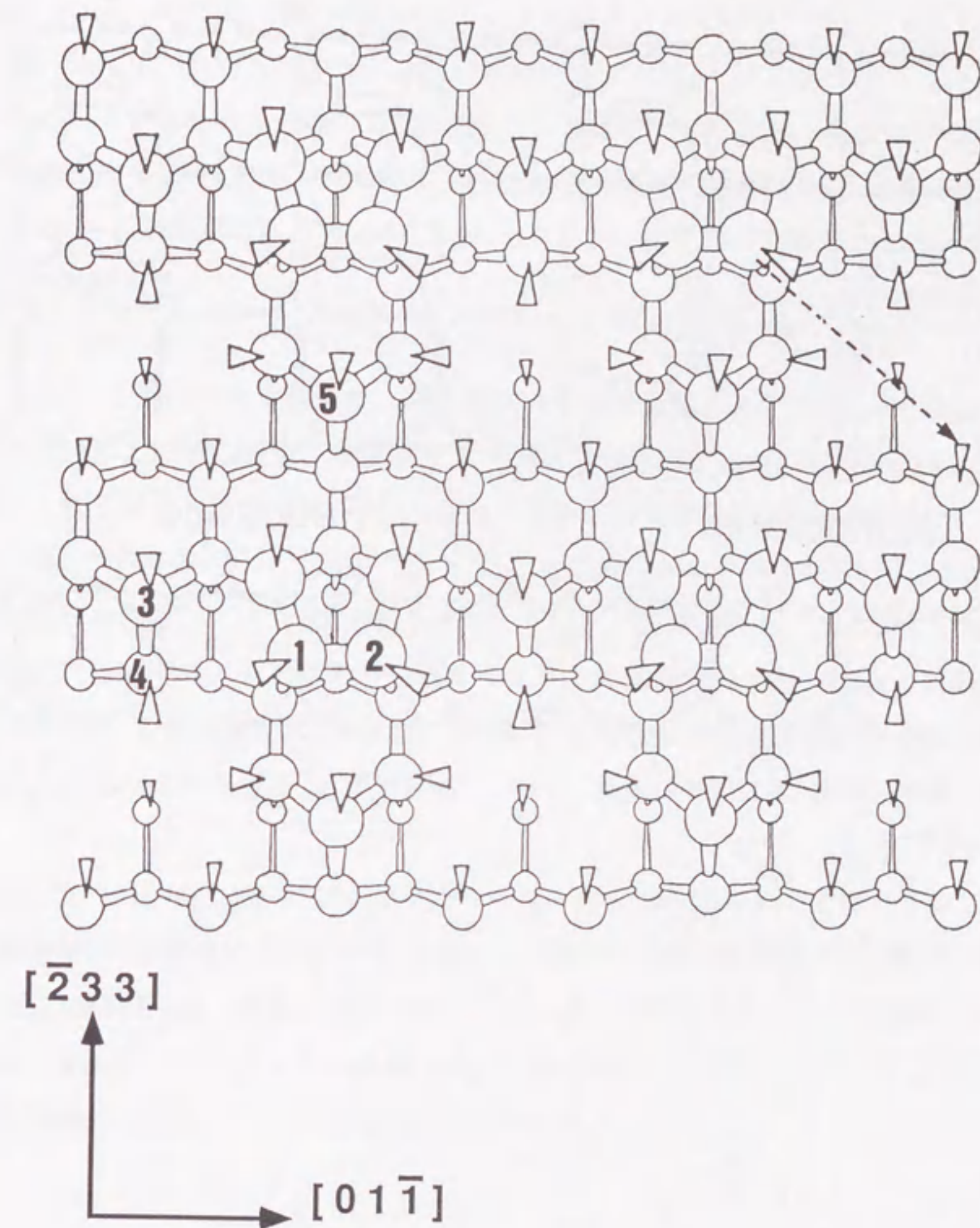


図 3-35 (311) Si-(3x2)表面のモデル図。文献[4]より転載

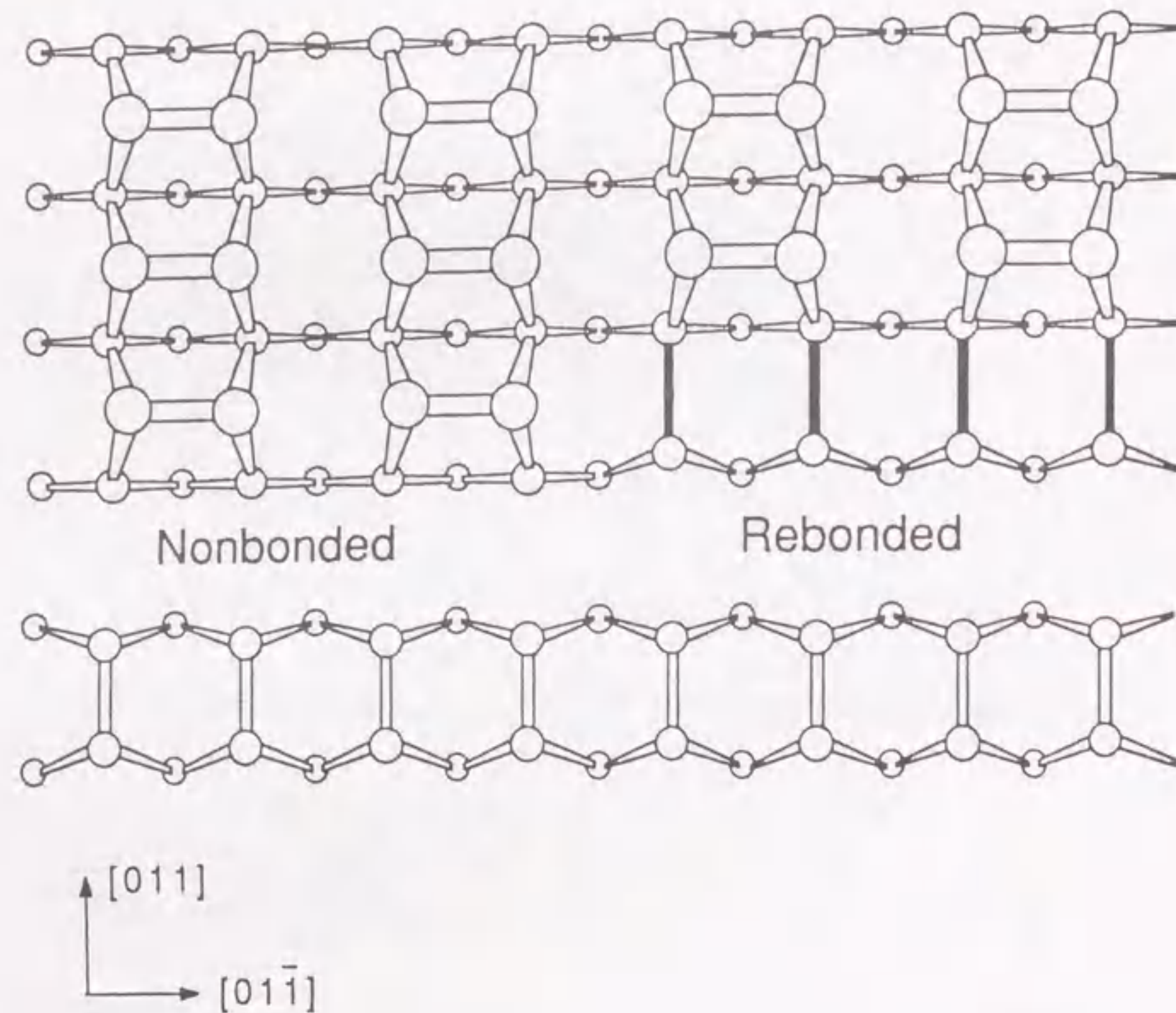


図3-36 S₈型ステップモデル図。文献[5]より転載

を形成する1つの原子(図3-35において、5の原子)から構成されていることがわかる。図3-34(a)において□印で示した1/2次回折ロッドは、 $[\bar{2}33]$ 及び $[0\bar{1}1]$ 方向のどちらへもブロードである。一方、1/3次回折ロッドはどちらの方向の観察においてもシャープである。回折強度の半値幅から、 $[\bar{2}33]$ 方向の2倍周期構造はおよそ6 nm、及び $[0\bar{1}1]$ 方向の3倍周期構造はおよそ17 nmの大きさであることがわかる。即ち、 $[\bar{2}33]$ 方向の2倍周期構造を持つ分域は小さいことから、 (311) Si 表面は (3×2) 構造と (3×1) 構造の混在状態であると考えられる。この結果は、STM観察[4]と一致する。

(311) Si 表面の安定構造は、基板温度依存性があることが判明した。図3-33において、1200℃の加熱処理後、基板温度を(c)400℃、(d)600℃として撮影した RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、 $[\bar{2}33]$ 方向である。基板温度400℃(図3-33(c))では、室温の場合(図3-33(b))と比較すると、1/2次回折ストリークの強度が弱くなっているのが観察される。この1/2次回折ストリークは基板温度上昇とともに弱くなり、基板温度600℃(図3-33(d))では観察されなくなり、表面構造は (3×1) 構造となる。図3-33(d)に対応する説明図を図3-34(b)に示す。以上のことから、基板温度500℃以下で安定な表面再配列構造は (3×2) 構造であり、600℃においては (3×1) 構造であると考えられる。

図3-35において点線で示すようにダイマー構造の形成される位置がずれて、表面周期構造が (3×1) 構造になってもダングリングボンドの数は変化しない[4]。このことは、 (3×2) 構造と (3×1) 構造における表面エネルギーの差は小さいことを意味する。そのため、表面原子の動きやすい高温においてはダイマーの移動が起こり、 $[\bar{2}33]$ 方向の2倍周期構造は容易に消失するものと考えられる。

3.4.3 実験結果及び考察

前節で述べたように、 (311) Si の表面には、500℃以下では (3×2) 構造が、600℃では (3×1) 構造が形成されている。これらのどちらの構造の上であってもGe膜の成長様式はStranski-Krastanov型であった。そこで、まず層状成長段階の成長過程について述べる。図3-37に、基板温度400℃の (311) Si - (3×2) 表面上のGe膜の層状成長段階に対応した RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、(a)~(c) $[0\bar{1}1]$ 及び(a')~(c') $[\bar{2}33]$ 方向である。

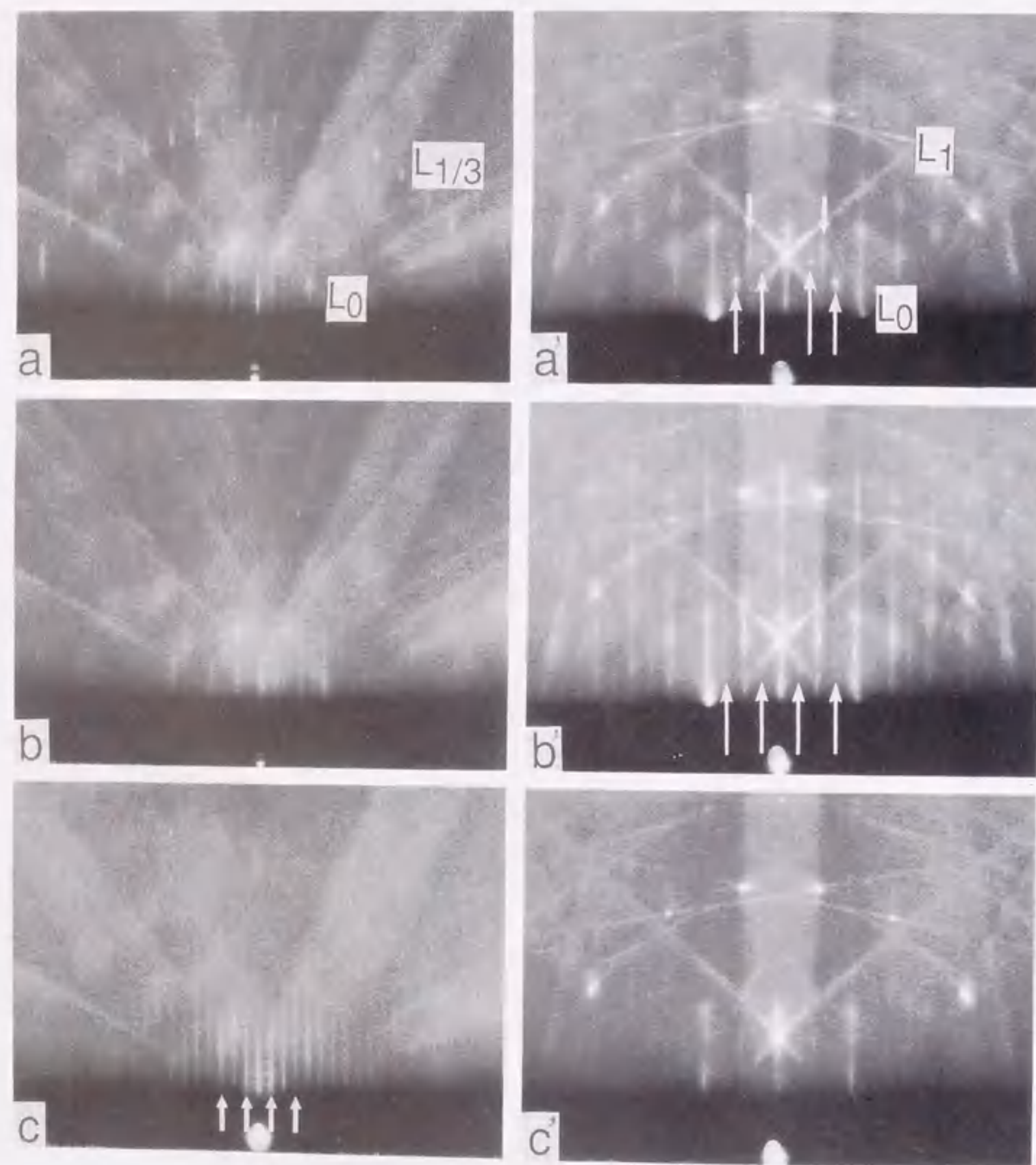


図3-37 (311) Si 基板上の Ge 膜成長に対応する RHEED 像の変化。基板温度400°Cであり、電子線の入射方向は(a)(b)(c)[011]、及び(a')(b')(c')[233]方向である。成長時間は(a)10、(b)27、(c)720、(a')10、(b')30、及び(c')600秒である。

層状成長の第1段階では、1/3次回折点(図3-37(a): $L_{1/3}$ 、(a') L_0 ゾーン上の1/3次回折ロッド)が弱くなるとともに、1/2次回折ストリーク(図3-37(a'))が少しずつ弱くなる。層状成長の第2段階では、1/3次回折ストリークは消滅し、[011]方向に4倍の周期を持った弱い1/4次回折ストリークが観察される。この1/4次回折ストリークは、電子線を[011]方向から入射させた場合にははっきりと観察されない。即ち、図3-38(a)の逆格子で表すと、この構造は $c(4 \times 2)$ 構造であることがわかる。[011]方向への周期構造は2倍周期構造であり、このことから、Ge膜の成長とともに、[011]方向のダイマーの周期性が乱れて3倍周期構造が消失し、ダイマーによる2倍周期構造が形成され、この[011]方向のダイマー列の並びが[233]方向へ2倍周期構造を形成するため、表面構造が $c(4 \times 2)$ 構造になるものと考えられる。同時に、逆格子の強度分布から見積ると、 $c(4 \times 2)$ 領域において[233]方向への2倍周期を持った領域は4nm程度であり、狭いことがわかる。層状成長の最終段階(図3-37(c), (c'))では、RHEED 像は電子線の入射方向が[011]方向では、1/2次回折ストリークを伴ったシャープなストリークパターンに変化する。一方、[233]方向では基本回折点のみ観察されるスポットパターンとなる。即ち、図3-38(b)に示す逆格子図で表すと、この構造は (1×2) 構造である。回折強度の半値幅から、この (1×2) 構造の分域は、[233]方向におよそ30nmの大きさに伸びていることがわかる。

図3-39に、基板温度600°Cの(311) Si-(3x1) 表面におけるGe膜の成長に対応した RHEED 像を示す。電子線の入射方向は、(a)~(c)[011]方向、(a')~(c')[233]方向である。基板温度600°Cの場合には、Ge膜の成長開始とともに $L_{1/3}$ ゾーンの回折強度が弱くなり(図3-39(a))、 L_0 ゾーン上の1/3次回折ストリークがブロードになる(図3-39(a'))。これらの1/3次回折点は、一旦強度が回復した後(図3-39(b), (b'))、Ge膜の成長とともに消滅する。層状成長の最終段階では1/2次回折ストリークが[011]方向から電子線を入射した場合に強く観察される(図3-39(c))。したがって、 (1×2) 構造の分域は、基板温度400°Cの場合と同様に[233]方向に伸びていることがわかる。

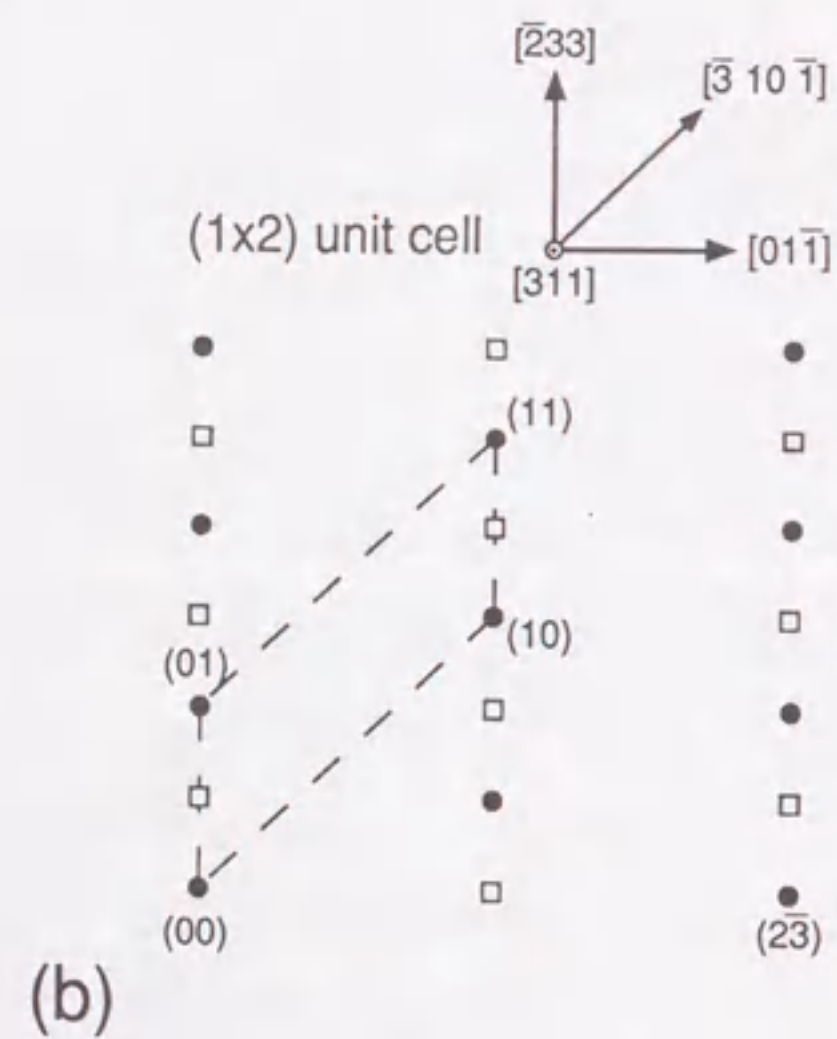
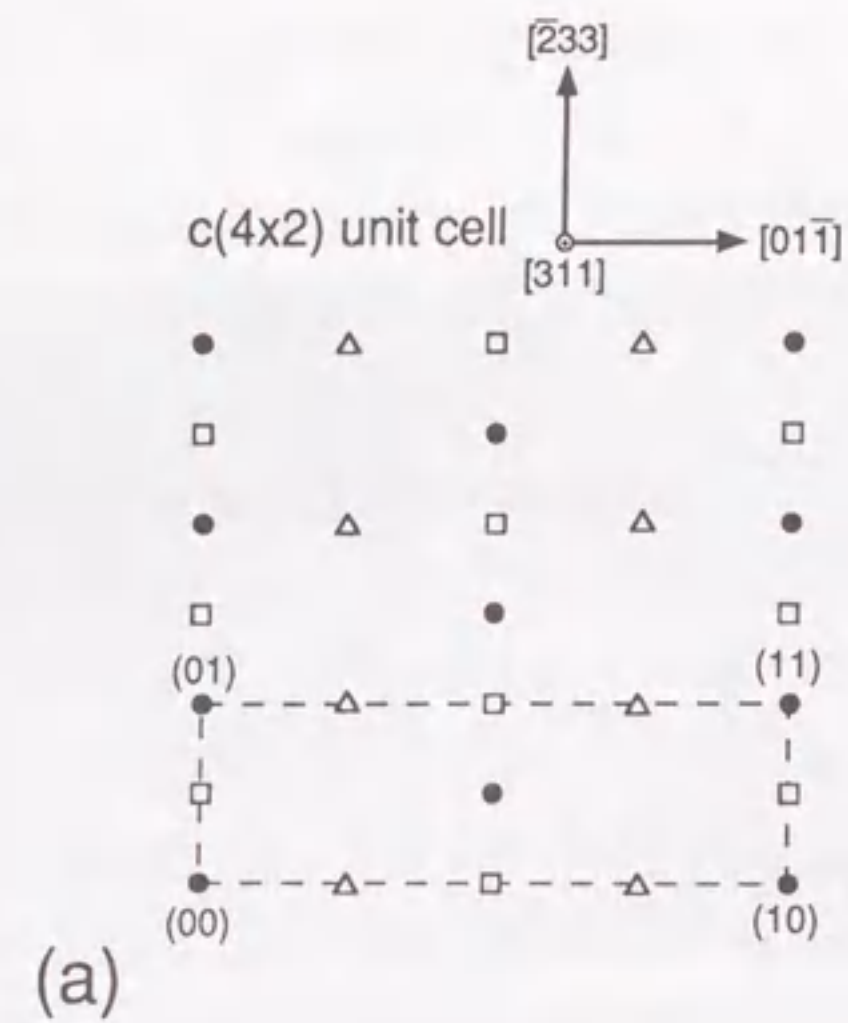


図3-38 (a)図3-37(b)に対応する説明図
(b)図3-37(c)に対応する説明図
□印は1/2次回折点、及び△印は1/4次回折点を示す。

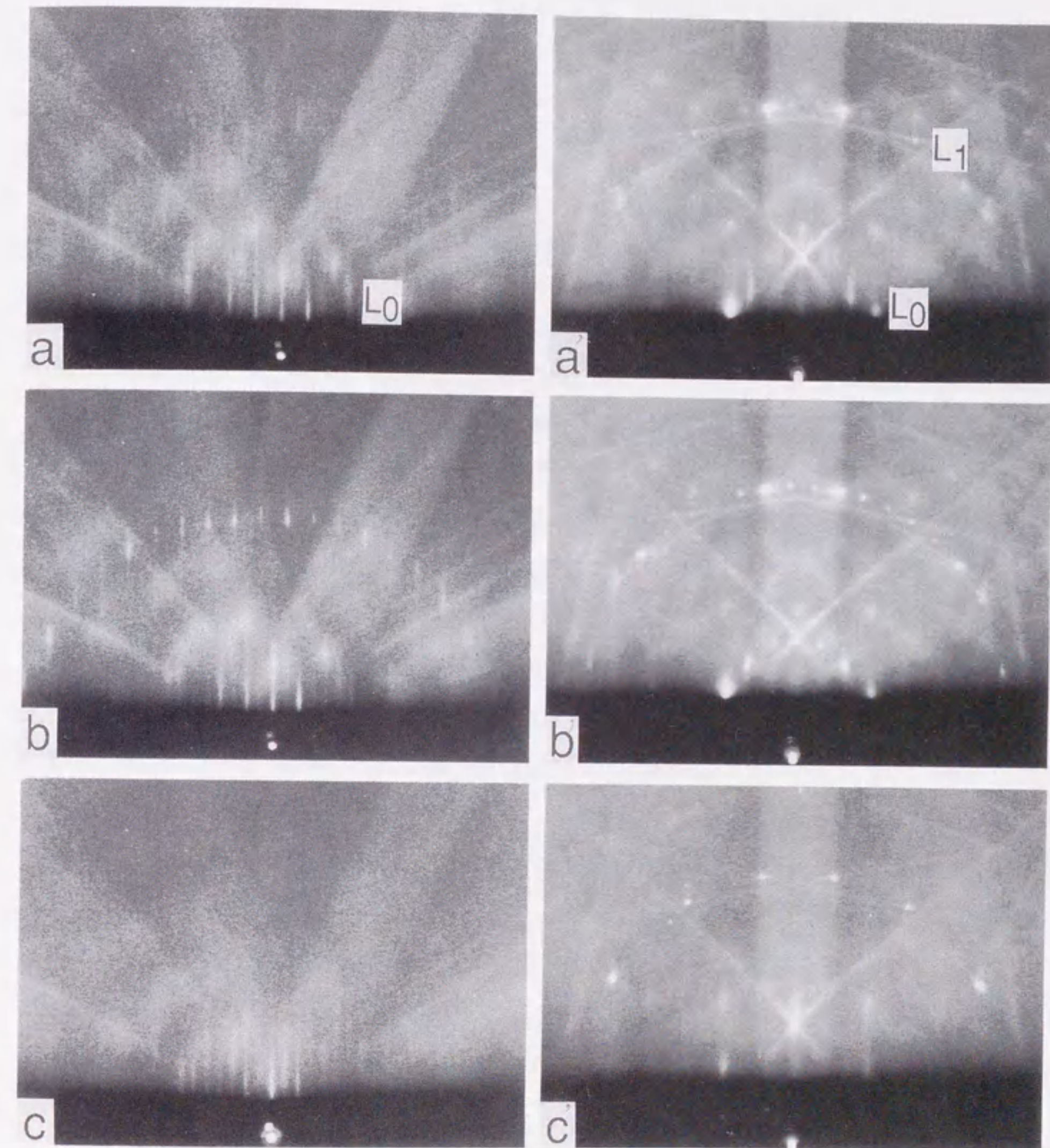


図3-39 (311) Si 基板上的 Ge 膜の成長に対応する RHEED 像の変化。
基板温度600℃であり、電子線の入射方向は(a)(b)(c)[011]、
及び(a')(b')(c')[233]方向である。成長時間は(a)5、(b)9、
(c)180、(a')3、(b')10、及び(c')180秒である。

以上の結果をまとめると表面構造は基板温度300~500℃では、

$$(3 \times 2) \rightarrow c(4 \times 2) \rightarrow (1 \times 2)$$

基板温度600℃では

$$(3 \times 1) \rightarrow (3 \times 1)_{\text{weak}} \rightarrow \left[\begin{array}{l} (3 \times 1) \\ (3 \times 2)_{\text{weak}} \end{array} \right] \rightarrow (1 \times 2)$$

と変化している。これらの構造の出現は、(311)表面の原子の再配列構造に起因していると考えられる。(311)Si-(3x2)及び(3x1)構造は前に述べたように、ダイマーの形成場所が粗であるためGe膜の成長開始とともにGe原子で埋められて表面構造が変化する。高温では、ダイマーの形成される周期が乱れやすいため、Ge膜の成長とともに3倍周期が崩れた後一旦回復し、消滅する。また低温では、[01 $\bar{1}$]方向の原子密度が高くなり、3倍構造から2倍(c(4x2))構造になると考えられる。更に、層状成長の最終段階では表面構造は[233]方向に伸びた(1x2)構造となる。

STM観察の結果では、(311)Si基板上に成長したGe膜の表面原子配列は、rebonded S_B型のステップと同じ構造になることが報告されている[5]。そのため、層状成長の最終段階では、[01 $\bar{1}$]方向の2倍周期構造が形成されるものと考えられる。また、高温(基板温度600℃)における成長の初期において[233]方向の2倍周期が観察されないのは、Ge膜の構造が(311)Si-(3x1)基板の原子配列にならっているためと考えられる。このことから、(311)Ge面においては、rebonded S_B型の原子配列構造が安定であると考えられる。

また、(100)Si基板表面におけるSi膜[6]及びGe膜[7]の成長では、S_Bステップの前進速度がS_Aステップよりも大きいことが報告されている。これは、原子の表面拡散速度がダイマー列に垂直な方向に大きいため起こると解釈できる。このことから、(311)Si基板上においては、Ge原子は[233]方向の拡散速度が[01 $\bar{1}$]方向より大きいと考えられる。そのため、[233]方向に伸びた(1x2)構造の分域が形成されているものと考えられる。

次に島状成長段階について述べる。図3-40に島状成長段階におけるRHEED像及び電子顕微鏡レプリカ写真を示す。基板温度は、(a)400℃及び(b)500℃であり、成長中のGeH₄分圧は6x10⁻⁴Torrであった。電子線の入射方向は[01 $\bar{1}$]方向である。ま

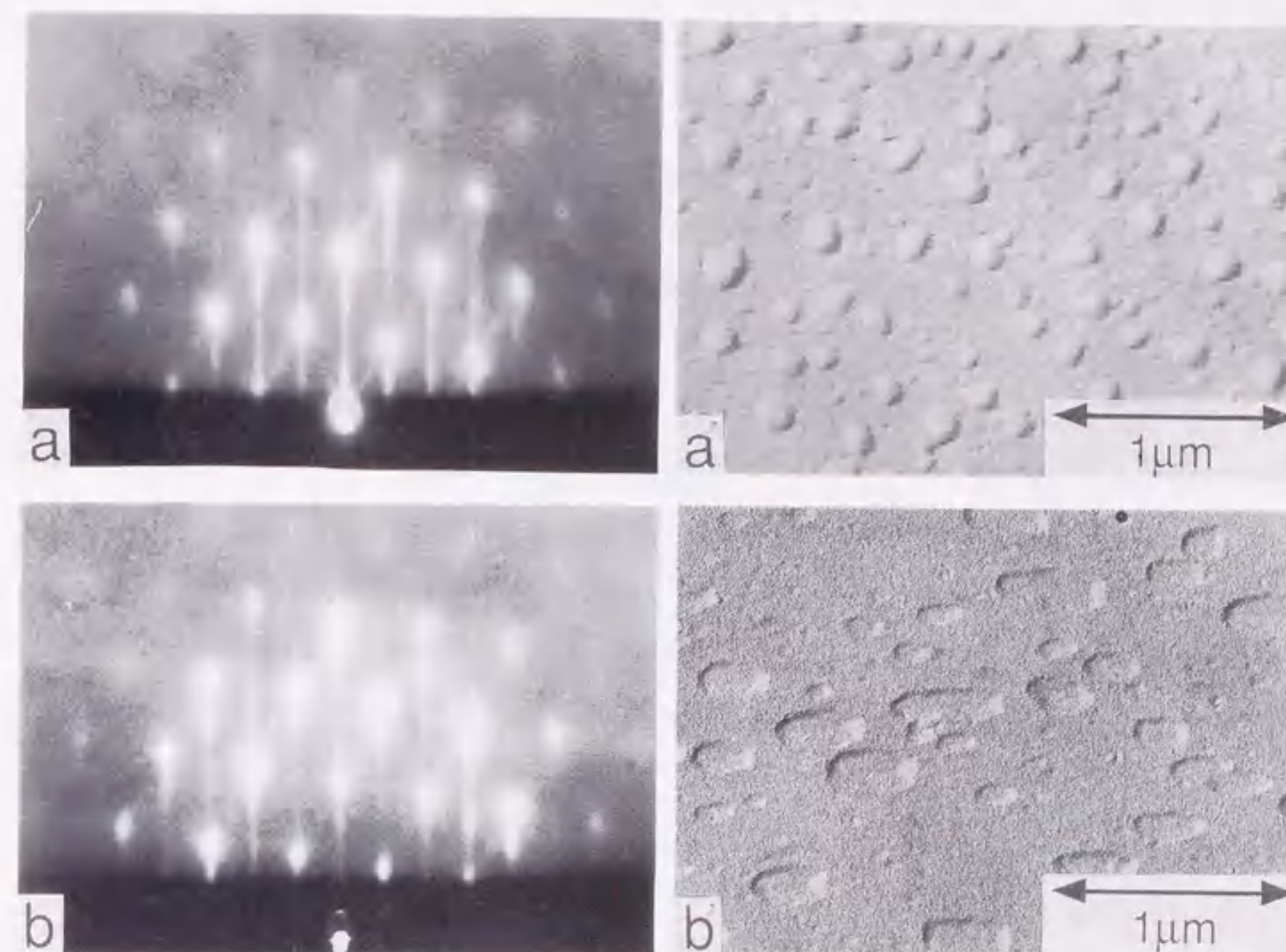


図3-40 島状成長段階におけるRHEED像及び電子顕微鏡レプリカ像。基板温度は(a)400℃及び(b)500℃であり、電子線の入射方向は[01 $\bar{1}$]方向である。また、平均膜厚は(a)3.2nm、及び(b)4.3nmである。

た、島状結晶の体積から見積った実効的な成長膜厚は、 (a') 3.2nm 及び (b') 4.3nm である。

図3-40(a)及び(b)に示す RHEED パターンはスポットパターンであり、成長モードが二次元成長モードから三次元核成長モードに移ったことを示しており、電子顕微鏡レプリカ法による観察結果とよく一致している。ここで注意すべきことは、島状結晶の形状が基板温度400℃と500℃の場合では異なることである。基板温度400℃では等方的な形状をしており、一方500℃の場合には $[\bar{2}33]$ 方向に伸びた矩形の粒子が成長している。このような形状の相違は、基板温度範囲300~400℃と500~600℃とで観られた。それぞれのレプリカ像に対応する RHEED 像において、基本回折点から伸びるストリークから、基板温度400℃ (図3-40(a), 及び (a')) では、(311)、(111)及び(100)面をファセットに持ち、基板温度500℃ (図3-40(b), 及び (b')) では(311)及び(111)面をファセットに持つことがわかる。固体ソースMBE法による成長では、基板温度400℃においても矩形の島状結晶が成長しており[5]、本実験で得られた結果と比較すると成長方法の違いが反映されたものと考えられる。即ち、原料ガス中に含まれる水素の影響が出現しているもので、水素の吸着した表面では前述した拡散速度の異方性がなくなるものと考えられる。そのため、水素の吸着していない表面では $[\bar{2}33]$ 方向に伸びた矩形の島状結晶が成長し、水素の吸着した表面では等方的な形状の島状結晶が成長するものと考えられる。

3.4.4 まとめ

GeH_4 を用いたガスソースMBE法により、(311)Si基板上にGe膜を成長させ、その成長の初期過程を RHEED を用いて”その場”観察した。(311)Si基板の再配列構造は、室温から基板温度500℃の範囲では(3x2)構造をとり、基板温度500℃以上では(3x1)に変化する。基板温度300~600℃の範囲において、Ge膜の成長様式はStranski-Krastanov型であった。層状成長の最終段階では、 $[\bar{2}33]$ 方向に伸びた(1x2)構造が形成されることがわかった。この結果は、(311)面が S_b 型の(100)テラスで構成されるステップ面であるため、Ge原子の拡散速度の異方性が生じたためと考えられる。島状成長段階では、基板温度400℃以下では(311)、(111)及び(100)ファセットをもつ等方的な島状粒子が成長し、500℃以上では(311)及び(111)ファセットを持った $[\bar{2}33]$ 方向に伸びた島状粒子が成長する。これは、水素の吸着した表面では拡散速度の異方性がなくなるために、400℃以下の低温では等方的な島状粒子が成長するものと考えられる。

3.4.5 参考文献

- [1] K. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jpn., 27(1969)1475.
- [2] B.Z. Olshanetsky and V.I. Mashanov, Surf. Sci., 111(1981)414.
- [3] U. Myler and K. Jacobi, Surf. Sci., 220(1989)353.
- [4] J. Knall, J.B. Pethica, J.D. Todd and J.H. Willson, Phys. Rev. Lett., 13(1991)1733.
- [5] J. Knall and J.B. Pethica, Surf. Sci., 265(1992)156.
- [6] 三木、徳本、森田、佐藤、末吉、岩槻、第53回応用物理学会予稿集第1分冊、p.195.
- [7] 高柳邦夫、表面科学、10(1989)883.

第4章

(100) Si 基板上に成長した Ge 膜の構造の熱的安定性

第4章 (100) Si 基板上に成長した Ge 膜の構造の熱的安定性

4.1 はじめに

第3章1節では、(100) Si 基板上の Ge 膜の成長過程について述べた。その結果、Ge 膜の成長様式はStranski-Krastanov型であり、しかも三次元核成長においては、2段階の成長段階があることを見出した。すなわち、第2段階では{111}面に平行な2倍周期秩序積層構造をともなった{811}ファセット構造を持つ島状粒子（{811}ファセット島）を形成し、最終段階では{311}ファセット構造を持つ島状粒子（{311}ファセット島）を形成する。これらのファセット構造は、成長中における安定構造であり、熱的な安定性を調べることは重要である。比較的厚く（100nm～）積んだGe膜の熱処理による結晶性の変化を調べた報告[1-3]はあるものの、初期の成長段階におけるGe膜の熱的安定性及び構造変化についての報告例はない。本章では、基板温度400℃及び600℃において、上記の3つのそれぞれの成長段階におけるGe膜の熱処理による構造変化と熱的安定性について調べた結果について述べる。

4.2 実験方法

図4-1に、熱処理実験の実験プロセスを基板温度の時間変化として示す。1200℃での熱処理により清浄化したSi基板上にGe膜を成長させ、成長終了後基板温度を室温まで降温した。次に、成長室内の真空度が 6×10^{-9} Torrまで回復した後、試料の熱処理を700℃で行った。試料の加熱は直流電流の通電により行うので、基板温度の制御を滑らかに行うためにはSi基板を真性キャリア密度依存領域まで昇温する必要がある。そのため、基板は一旦400℃に昇温した後、直ちに700℃の熱処理を行った。基板温度を400℃から700℃まで昇温させる時間は約10秒であった。熱処理中のGe膜の構造変化はRHEEDを用いて“その場”観察し、熱処理後の表面モルフォロジーは、電子顕微鏡レプリカ法を用いて観察した。成長中のGeH₄分圧は 1×10^{-4} Torrとし、成長温度は400及び600℃であった。電子線の加速電圧は25kVとした。

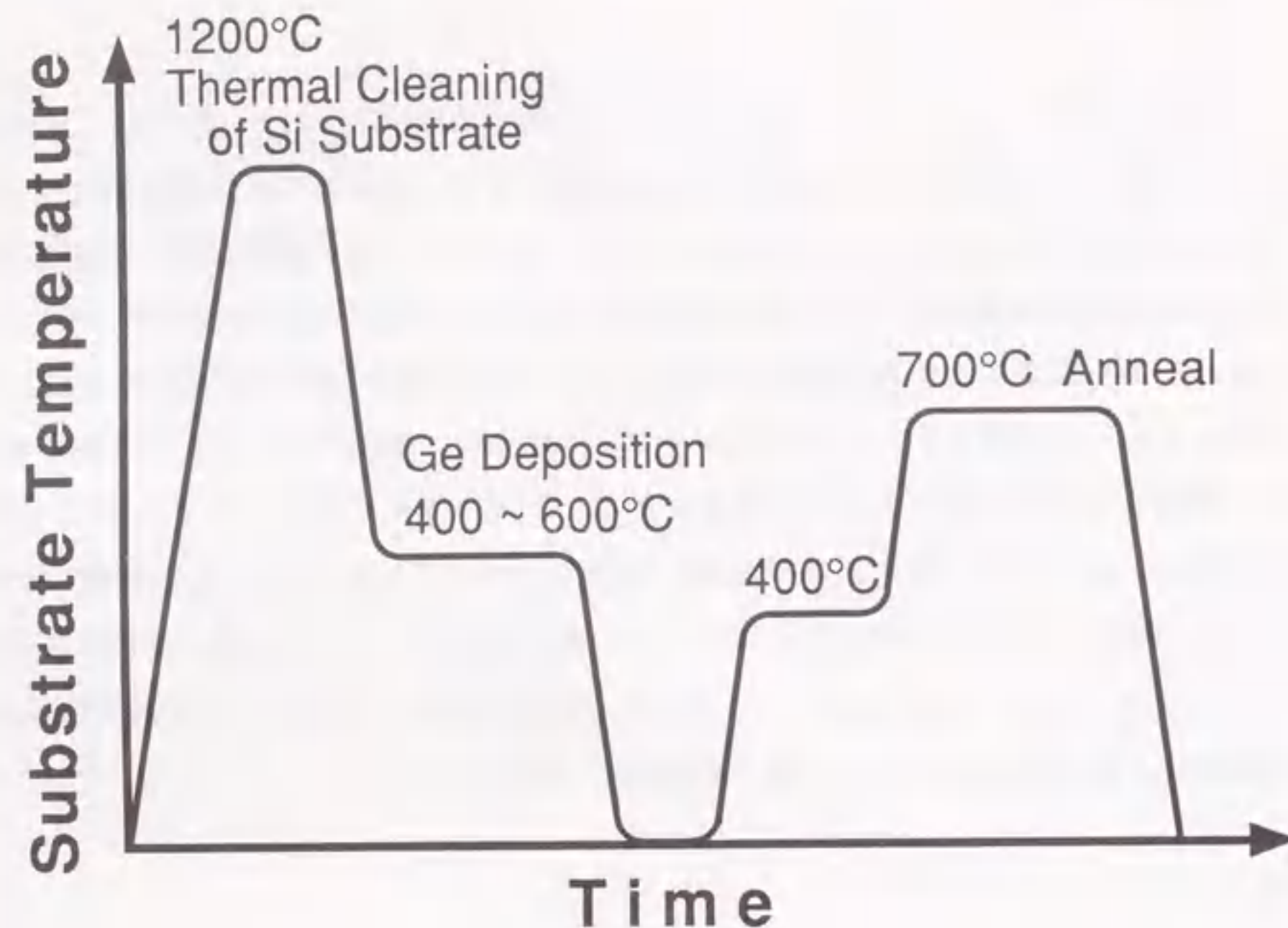


図4-1 実験プロセス

4.3 実験結果及び考察

図4-2に、成長温度600°Cにおいて第1段階まで成長させたGe膜（図4-2(a)）、及び熱処理中の“その場”観察の結果（図4-2(b)~(d)）を示す。Ge膜の成長膜厚は、5原子層である。図4-2(a)では、Ge膜の表面に(8x2)表面超構造が形成されていることがわかる。基板温度を昇温し始めてから、5秒後、処理温度650°Cの段階（図4-2(b)）では、RHEED像は<811>ストリークを伴ったスポットパターンに変化する。このことから、基板表面では、{811}ファセット面を持つ島状粒子が形成されたことがわかる。熱処理温度が、700°Cに到達してから2秒後（図4-2(c)）では、RHEED像には<811>ストリークに加えて<311>ストリークが観察される。したがって、基板表面では{311}ファセットと{811}ファセットの島状粒子の混在状態になっていると考えられる。この<311>ストリークは熱処理を続けると次第にその強度が弱くなり、加熱時間60秒で観察されなくなる。一方、<811>ストリークは700°C、300秒の処理においても観察される（図4-2(d)）。熱処理中には、気相からのGe原子の供給はないため、{811}ファセット及び{311}ファセット構造を持つ島状粒子は、基板表面におけるGe原子の凝集により形成されたと考えられる。このことから、{311}及び{811}ファセット構造は、他の結晶面と比べて自由エネルギーが低いと考えられる。図4-3にGe-Siの2元系平衡状態図を示す[4]。この図から、GeとSiは全率固溶であることがわかる。また、Ge/Siヘテロ構造における700°Cの熱処理によって、界面近傍で混晶化が起こることが報告されている[5]。したがって、700°Cの熱処理によって、表面においてはGeとSiの原子混合により混晶化が起こり、Ge原子は熱処理時間とともに基板内に固相拡散して行くため、表面近傍のGe組成は熱処理時間とともに減少していくものと考えられる。

回折強度の半値幅から、図4-2(c)における{311}ファセット構造を持つ島状粒子の平均の粒径は、およそ5 nmと見積られる。第1章1節で述べたように、{311}面はダイヤモンド構造において安定な結晶面であり、{311}ファセット構造の島状粒子はある体積以上において安定な構造であると考えられる。したがって、一旦形成された{311}ファセットの島状粒子は、混晶化とともに消滅するものと考えられる。また、図4-2(b)、(c)及び(d)における{811}ファセット構造の島状粒子の平均粒径は、およそ3 nm、5 nm、及び10 nmであり、熱処理とともに大きくなっていることがわかる。このことは、{811}ファセット構造はGe組成が小さくなるとともに、より大きな膜厚まで安定に存

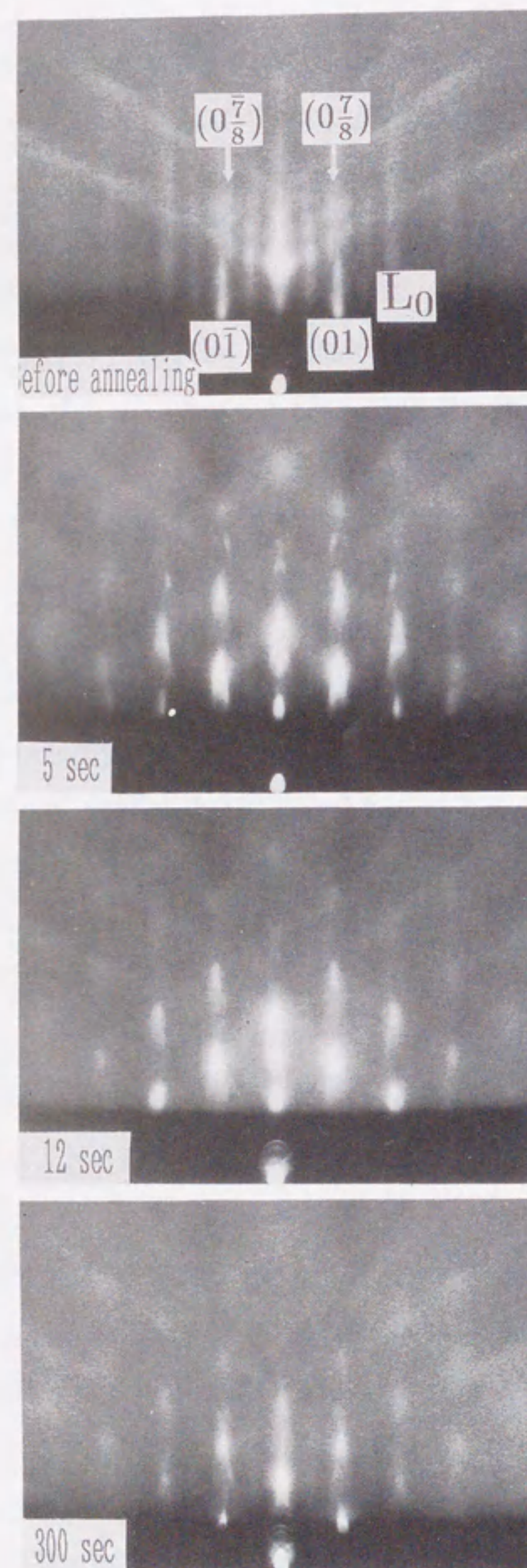


図4-2 基板温度600℃で成長の第1段階のGe膜における熱処理中のRHEED像の時間変化。(a)はas-grown膜(膜厚5ML)、(b)650℃、5秒後、(c)700℃、2秒後、及び(c)700℃、290秒後に対応する。

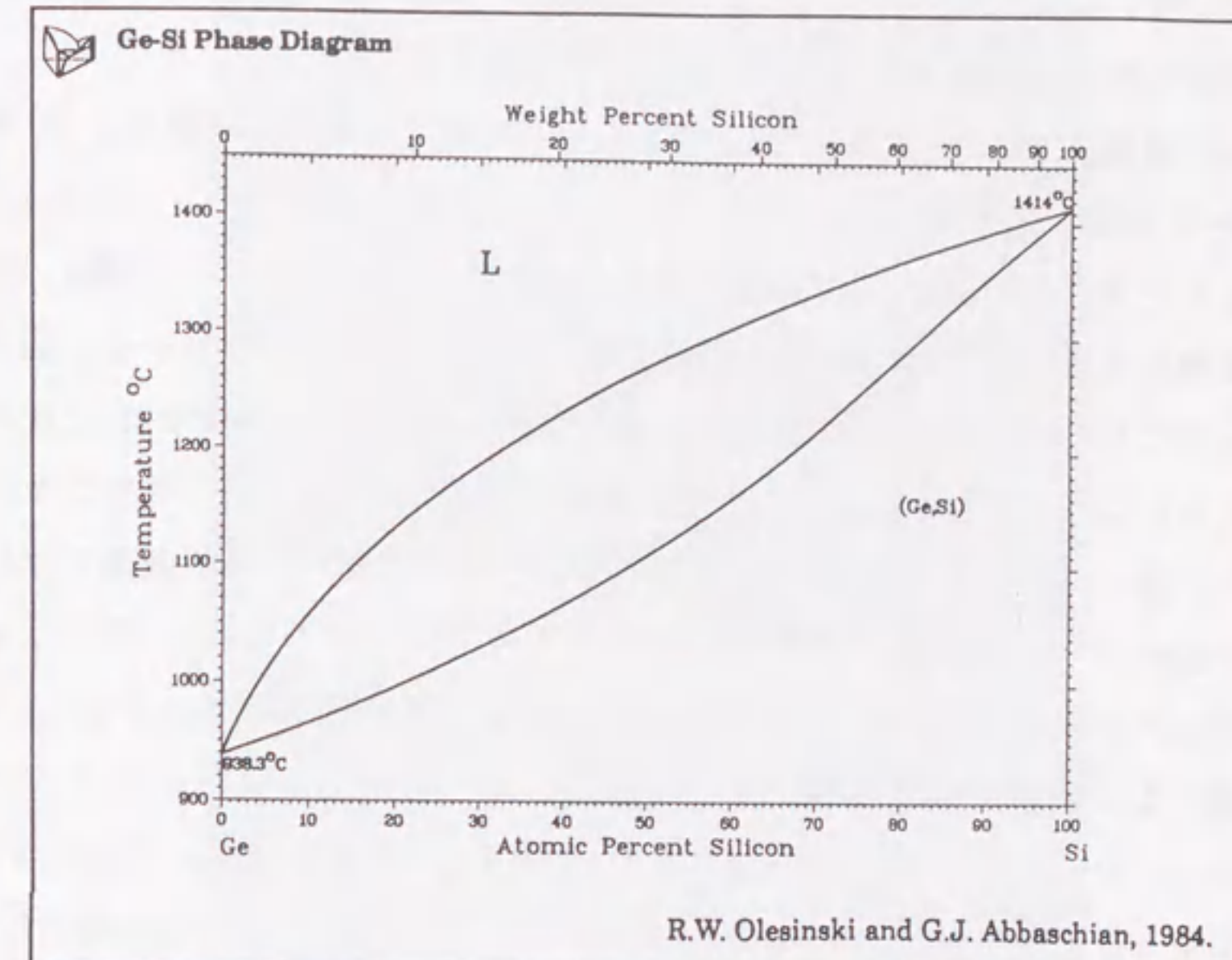


図4-3 Ge-Si 2元系状態図。文献[4]より転載。

在し得ることを示している。この結果は、第5章で述べるように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の成長において、Ge組成の減少とともに、 $\{811\}$ ファセット構造及び $\{311\}$ ファセット構造が形成される臨界膜厚が大きくなることと一致する。

図4-4に成長温度600℃において(a)第2段階まで成長させたGe膜と、(b)及び(c)熱処理中の RHEED 像を示す。図4-4(a)では、RHEED 像は $\langle 811 \rangle$ ストリークをともなったスポットパターンであり、1/2次回折点が観察されることから、 $\{111\}$ 面の2倍周期秩序積層構造を持つ $\{811\}$ ファセット構造が形成されていることがわかる。基板温度を上昇し始めてから5秒後の段階(図4-4(b))では、RHEED 像は図4-4(a)と比べてさらにはっきりとしたスポットパターンとなるとともに、 $\langle 811 \rangle$ ストリークもシャープになる。また、弱い $\langle 311 \rangle$ ストリークも観察される。このことから、基板表面では $\{811\}$ ファセット島がas-grown状態よりも大きくなるとともに、わずかながら $\{311\}$ ファセット島も形成された混在状態であることがわかる。さらに熱処理を続けると $\langle 311 \rangle$ ストリークは消滅する。熱処理時間330秒(図4-4(c))では、RHEED 像は $\{811\}$ ストリークをともなったスポットパターンであるが回折強度は弱まっている。また、図4-4(b)では観察されなかった菊池線がわずかながら観察される。即ち、図4-4(b)の段階に比べて、島状粒子間の平坦な部分が広がったものと考えられる。

図4-5に成長温度600℃において、(a)最終段階まで成長させたGe膜と、(b)及び(c)熱処理中の“その場”観察の結果について示す。図4-5(a)では、RHEED 像ははっきりとした $\langle 311 \rangle$ ストリークを伴ったスポットパターンであり、成長の最終段階であることがわかる。昇温を始めてから(b)16秒及び(c)300秒と熱処理を続けるにつれて $\langle 311 \rangle$ ストリーク及び透過回折によるスポットの強度が次第に弱くなることがわかる。一方、 $\langle 811 \rangle$ ストリークは、熱処理時間16秒(b)で強く観察され、300秒(c)においても、やや強度は(b)に比べて弱いものの、はっきりと観察される。これらのことから、熱処理により $\{311\}$ ファセット島が次第に小さくなり、一方、 $\{811\}$ ファセット島は形成された後、消滅しないで存在していることがわかる。以上の結果から、最終的に観察される RHEED 像は $\langle 811 \rangle$ ストリークのストリークパターンであり、初期のGe膜の成長段階によらず同じ構造に変化することがわかった。

表面モルフォロジーの変化を電子顕微鏡レプリカ法を用いて調べた結果を図4-6に示す。熱処理前のGe膜は、成長温度400℃において第2段階(成長膜厚約1nm)まで成長させた。図4-6(a)に熱処理前のGe膜に対する RHEED 像を示す。図4-6(b)は、熱処理温度が400~623℃まで昇温した段階で熱処理を終了し室温において観察した

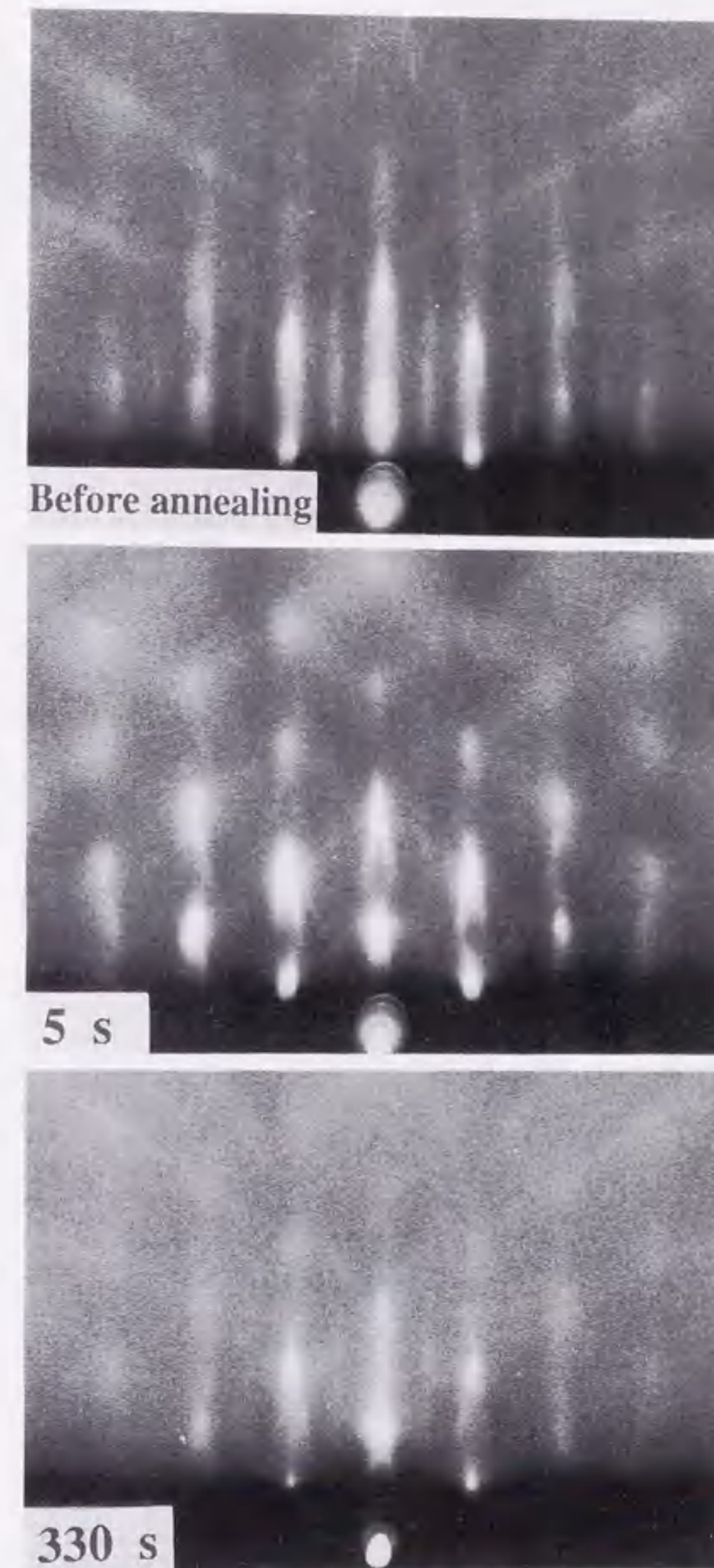


図4-4 基板温度600℃で成長の第2段階におけるGe膜の熱処理中の RHEED 像の時間変化。(a)はas-grown膜、(b)600℃、5秒後、及び(c)700℃、320秒後に対応する。

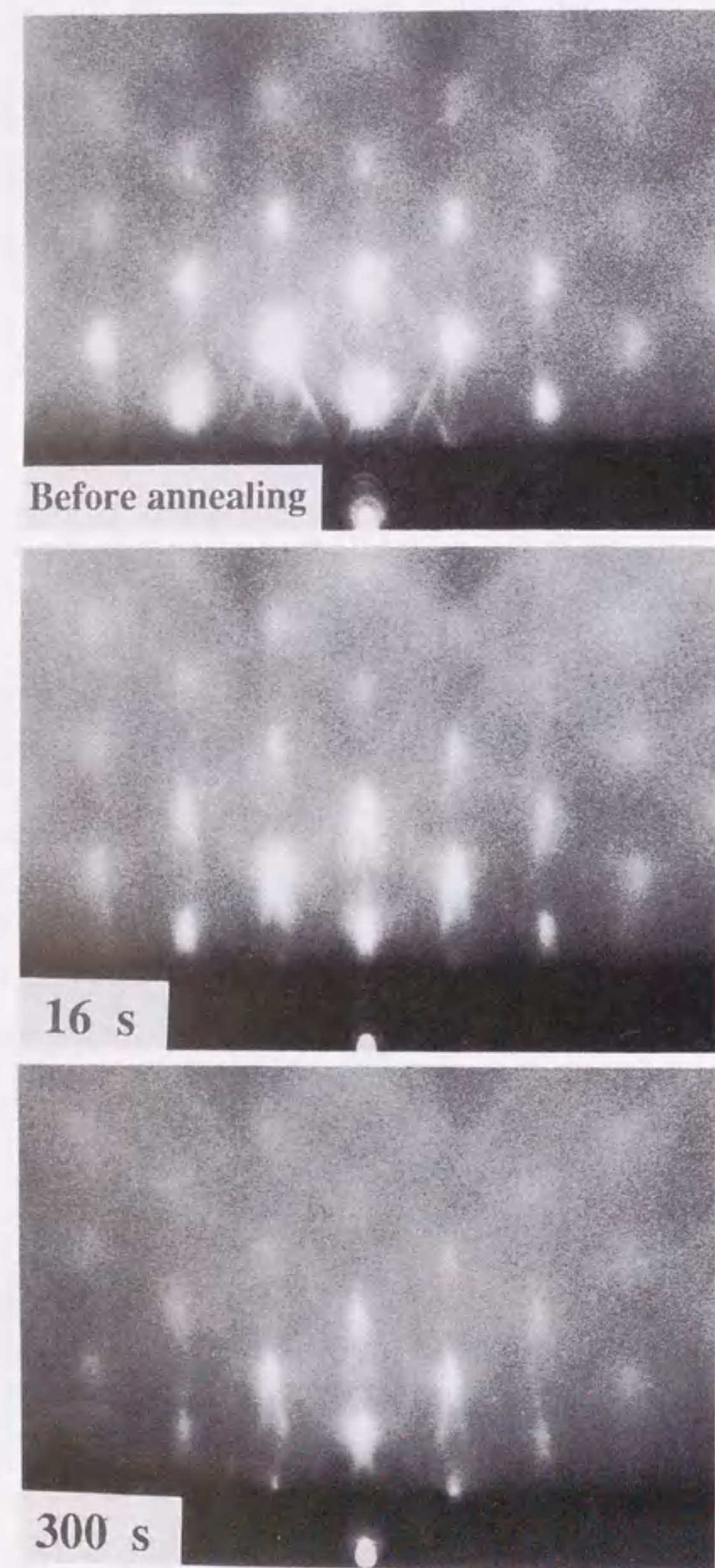


図4-5 基板温度600℃で成長の第3段階におけるGe膜の熱処理中のRHEED像の時間変化。(a)はas-grown膜、(b)700℃、6秒後、及び(c)700℃、290秒後に対応する。

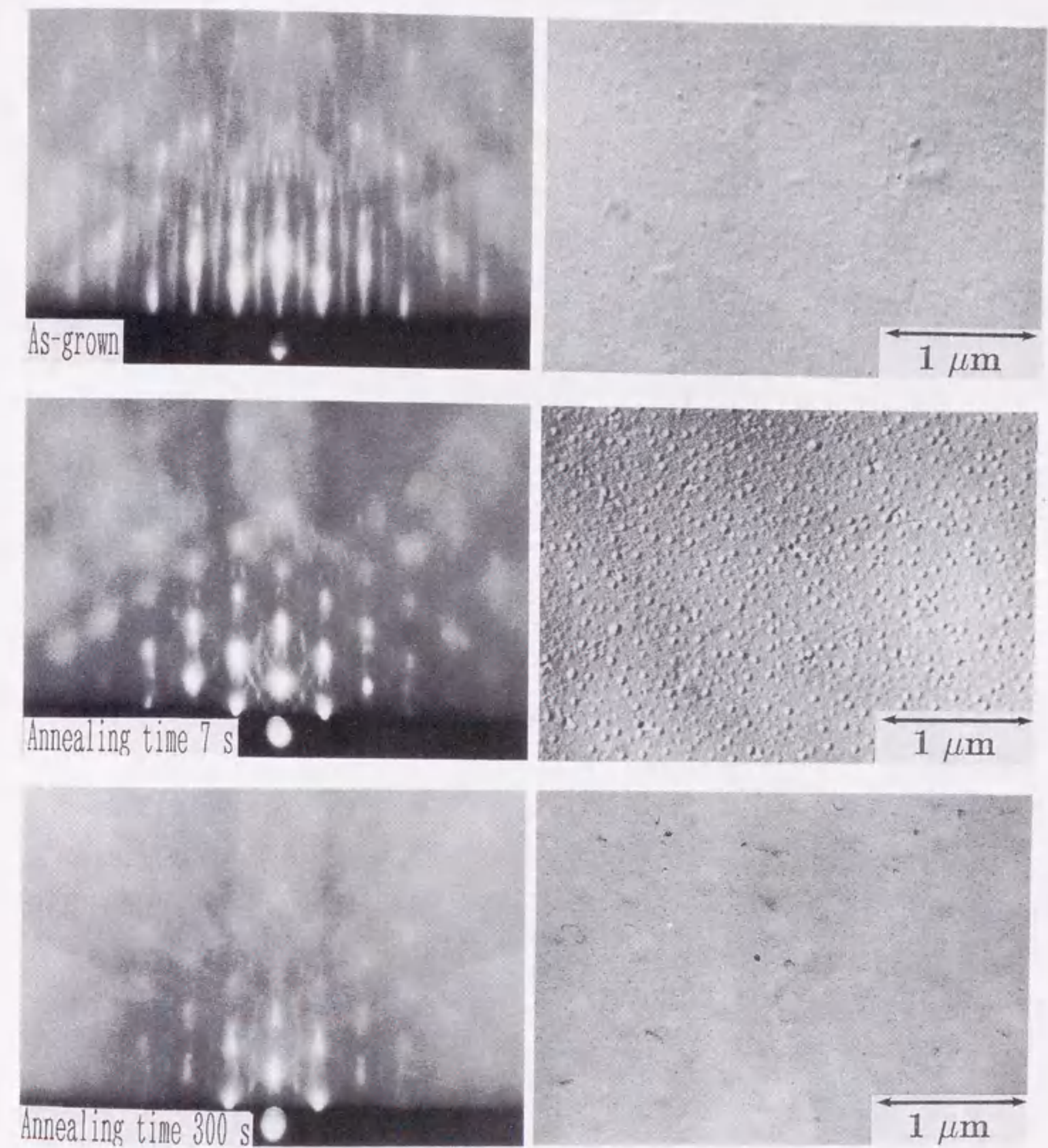


図4-6 基板温度400℃で成長の第2段階におけるGe膜の熱処理後室温におけるRHEED像と電子顕微鏡レプリカ写真。(a)及び(a')はas-grown膜、(b)及び(b')は623℃、7秒後の熱処理後、並びに(c)及び(c')は700℃、290秒の熱処理後に対応する。

RHEED像である。熱処理時間は約7秒である。図4-6(c)は、加熱温度700℃において290秒間の熱処理後の室温における RHEED 像である。図4-6(a')、(b')及び(c')は、図4-6(a)、(b)及び(c)に対応する電子顕微鏡レプリカ写真である。図4-6(a)においては、RHEED 像に $\langle 811 \rangle$ ストリークと $\langle 811 \rangle$ 方向に交互に折れ曲がった分数次回折ストリークが観察される。基本格子点から伸びる $\langle 811 \rangle$ ストリークの長さから $\langle 811 \rangle$ ファセットの島状粒子の大きさを見積ると約20 nmであり、レプリカ写真では基板表面は比較的平坦であることがわかる。加熱温度623℃、7秒間の熱処理の後では、RHEED 像(図4-5(b))は、 $\langle 311 \rangle$ 及び $\langle 811 \rangle$ ストリークを伴ったシャープなスポットパターンに変化する。これに対してレプリカ写真においては、島状粒子が形成させられていることがはっきりと観察される。図4-5(c)の RHEED 像において、 $\langle 311 \rangle$ ストリークが観察されなくなり、 $\langle 811 \rangle$ ストリークのみが観察されることから、 $\{311\}$ ファセット島は、熱処理を続けることにより消滅することがわかる。このRHEED像に対応するレプリカ写真(図4-5(c'))においても、基板表面は平坦になっていることがわかる。

図4-7は、図4-2(c)に対応する試料の、室温における RHEED 像である。電子線の入射角は、(a)0.9°及び(b)2.0°である。図4-7(a)では、基本回折点から伸びる $\langle 811 \rangle$ ストリーク及び1/2次(111)回折点から交互に伸びる $\langle 811 \rangle$ ストリークが観察される。したがって、 $\{811\}$ ファセット領域に $\{111\}$ 面の2倍周期秩序積層構造が形成されていることがわかる。また、図4-7(b)では、RHEED 像は反射回折像であり、 $\{811\}$ ファセット島の間は平坦であることがわかる。

表4-1に各3段階のGe成長膜に対する700℃の熱処理中における RHEED による“その場”観察の結果についてまとめる。同時に室温で観察された表面モルフォロジーについても示す。熱処理の結果、最終的に観測される構造は(8x2)表面超構造及び $\{111\}$ 面の2倍周期秩序積層構造をともなった $\{811\}$ ファセット構造である。このことは、これら2つの超周期構造はSiとGeの原子混合により形成されている安定な構造であると考えられる。また、 $\{811\}$ ファセット構造は、2倍周期秩序積層構造を形成することにより安定化された構造であると考えられる。このことは、第3章3節で述べた(811)面の準安定性を裏付けている。以上の結果から、2つの超周期構造及びファセット構造は、Ge膜の成長膜厚に応じて自由エネルギーが最小となる安定な構造であると考えられる。

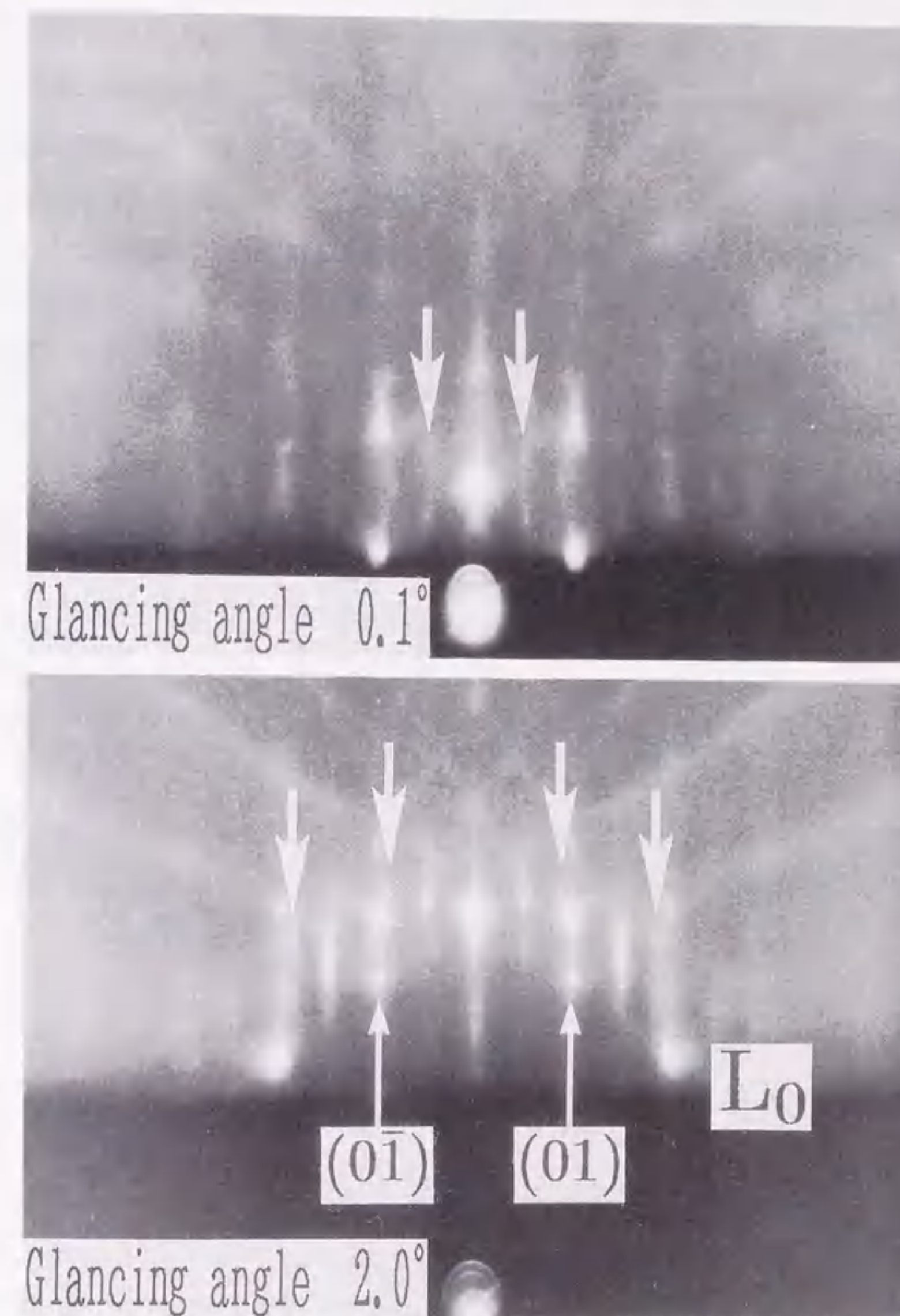


図4-7 図4-2(c)に対応する試料の室温における RHEED 像。電子線の入射角は (a)0.1° 及び(b)2.0° である。

表4-1 熱処理による(100)Si基板上のGe膜の表面モルフォロジー及び構造の変化

熱処理前のGe膜の 成長段階	熱処理中の構造変化過程		熱処理後の表面の 結晶学的構造
(8×2)表面超構造の 形成された層状成長段階	{811}ファセ ット島		(8×2)表面超構造
{111}面2倍周期秩序 積層構造を伴った {811}ファセット島	{811}ファセット島 {311}ファセット島	{811}ファセ ット島	{111}面2倍周期秩序 積層構造を伴った {811}ファセット島
{311}ファセット島			

4.4 まとめ

(100)Si基板上に成長させたGe膜の熱処理による結晶学的構造の変化をRHEEDを用いて“その場”観察した。成長の第1段階及び第2段階におけるGe膜の熱処理において、{311}ファセット構造の形成が観察されることから、{311}ファセット面は自由エネルギーの低い安定面であることがわかる。更に、3つの成長段階のいずれのGe膜の熱処理においても、最終的に{111}面の2倍周期秩序積層構造を伴った{811}ファセット構造、及び(8×2)表面超周期構造が観察される。このことは、これらの超周期構造は、SiとGeの原子混合により形成され、{811}ファセット構造は、2倍周期秩序積層構造を形成することにより安定化された構造であると考えられる。

4.5 参考文献

- [1] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, (The Materials Information Society, 1990).
- [2] D.C. Houghton, C.J. Gibbings, C.G. Tuppen, M.H. Lyons and M.A.G. Hailwell Appl.Phys.Lett., 56(1990)460.
- [3] Y. Kohama, Y. Fukada and M. Seki, Appl.Phys.Lett., 52(1988)380.
- [4] R.H.M. van de Leur, A.J.G. Schellingerhout, F. Tuinstra and J.E. Mooij, J.Appl.Phys., 64(1988)3048.
- [5] M.I. Alonso and E. Bauser, J.Appl.Phys., 62(1987)4445.

第 5 章

(100) Si 基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の成長過程と

歪緩和

第5章 (100) Si 基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の成長過程と歪緩和

5.1 はじめに

第3章並びに第4章においては、(100) Si 基板上の Ge 膜は3つの段階を経て成長し、それぞれの段階においては (8x2) 表面構造、2倍周期秩序積層構造を伴った {811} ファセット構造並びに {311} ファセット構造を形成することを述べた。これらの構造の形成は、Ge/Si ヘテロエピタキシャル成長において、成長膜に蓄積される歪の緩和と密接に関連していると考えられる。本章では、基板温度と歪緩和の関係を調べるため、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜における成長過程の組成及び基板温度依存性を調べた結果について述べる。この結果を基に、上記の各成長過程とミスフィット転位導入に起因した成長膜の歪緩和過程との関係を考察する。

5.2 実験結果及び考察

5.2.1 (100) Si 基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長過程

原料ガスには GeH_4 及び Si_2H_6 を用いた。ガス流量は2つのマスフローコントローラを用いて個別に制御し、基板から3cmまで近づけた2つのノズルから独立に供給した。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の Ge 組成 x は、ラザフォード後方散乱 (RBS) 及び X線光電子分光 (ESCA) を用いて決定した。

図5-1に基板温度300~600℃の範囲において(100) Si 基板上に成長させた混晶膜中の Ge 組成 (x) と気相中の Ge 組成 (x_p) の関係を示す。また、図5-1には原料ガスの別な組合せの例として、これまでに報告されている SiH_4 と GeH_4 [1,2]、 SiH_2Cl_2 と GeH_4 [3] 及び Si_2H_6 と GeH_4 [4] を用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜を成長させた場合の $x-x_p$ 対応関係も同時に示す。ここで x_p は GeH_4 分圧 (P_{GeH_4}) と Si_2H_6 分圧 ($P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$) を用いて、

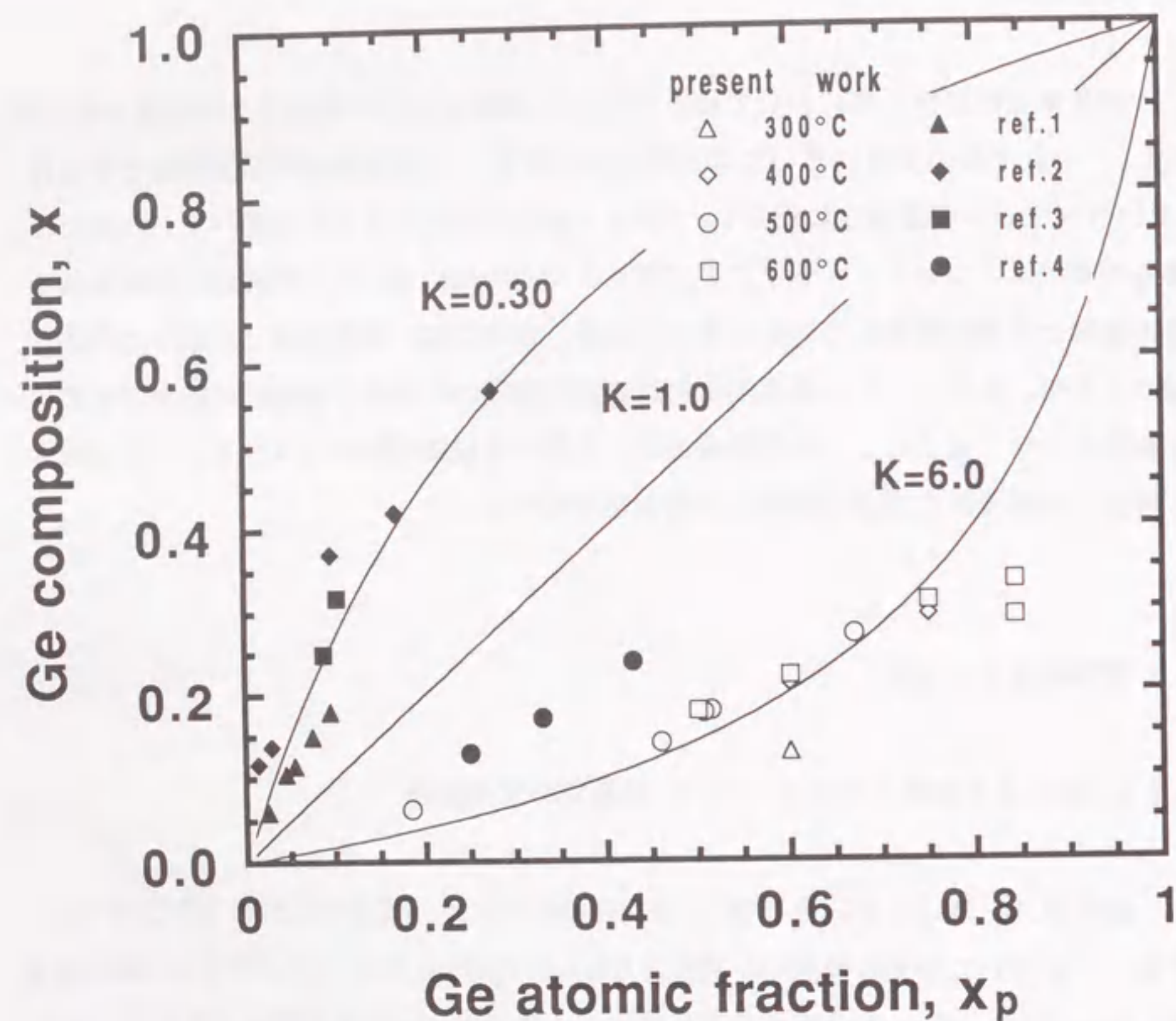
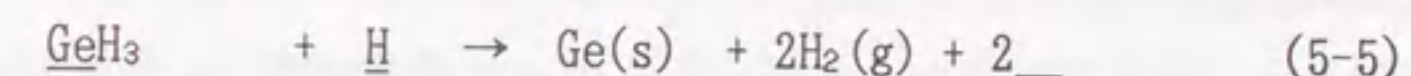
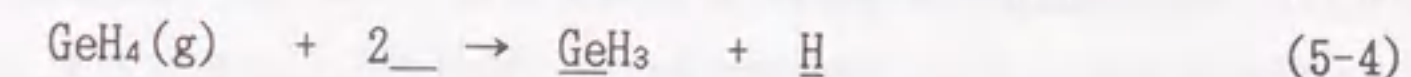
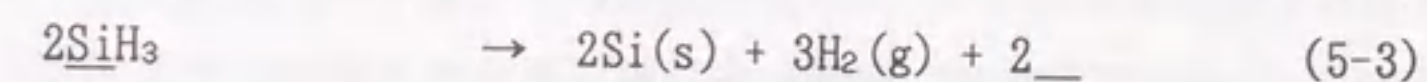


図5-1 基板温度範囲300-600℃で(100)Si基板上に成長させた混晶膜中のGe組成(x)と気相中のGe組成(x_p)の関係。

$$x_p = \frac{P_{GeH_4}}{2P_{Si_2H_6} + P_{GeH_4}} \quad (5-1)$$

によって定義する。RBS及びESCAによって求めたxは、10%の誤差の範囲において一致した。我々の実験で得られた結果は、図5-1において実線で示した比例関係からずれており、x_p軸側にかたよっている傾向がある。このことは気相中のGe組成に比べて成長膜中のGe組成が小さいことを示しており、Siの取り込み率がGeのそれより大きいことがわかる。更に、このx-x_p線図の非線形関係は、実験を行った基板温度範囲300~600℃においては、基板温度にほとんど依存していないことがわかる。

ここで、SiH₄[5]及びSi₂H₆[6]を用いたSiホモエピタキシャル成長における成長機構及びGeH₄の(100)Si表面における吸着反応機構[7]を基にして、ガスソースMBE成長におけるSi_{1-x}Ge_x膜の成長反応を以下のように考察する。



ここで_は表面の吸着サイトを示し、MH_n (M=Si及びGe)は、吸着種を示す。(5-2)と(5-4)式はSi₂H₆及びGeH₄の解離吸着反応を示し、(5-3)と(5-5)式は水素化物の分解反応及び吸着水素の脱離反応と表面拡散過程を含んでいる。水素原子の脱離反応によって生成する表面の吸着サイトはSi₂H₆及びGeH₄の解離吸着により消費され、吸着した分子から表面反応によってSi及びGe原子が供給される。Si及びGe原子は気相中に再脱離しないこと及び定常状態を仮定すれば、Si_{1-x}Ge_x混晶膜の成長速度R(x)は、

$$\begin{aligned} R(x) &= R_{Si}(x) + R_{Ge}(x) \\ &= 2k_{Si}N_{Si}^2P_{Si_2H_6} + k_{Ge}N_{Si}^2P_{GeH_4} \end{aligned} \quad (5-6)$$

となる。ここでk_{Si}及びk_{Ge}は、(5-2)及び(5-4)式に示す解離吸着反応における

反応速度定数であり、 N_{DB} は表面吸着サイト密度を表す。したがって、混晶膜中の組成 x は、 Si 原子及び Ge 原子の供給速度 $R_{Si}(x)$ と $R_{Ge}(x)$ を用いて

$$\begin{aligned} x &= \frac{R_{Ge}(x)}{R_{Si}(x) + R_{Ge}(x)} \\ &= \frac{P_{GeH_4}}{2KP_{Si_2H_6} + P_{GeH_4}} \end{aligned} \quad (5-7)$$

と書くことができる。ただし、 $K = \frac{k_{Si}}{k_{Ge}}$ とした。(5-1)式及び(5-7)式から、 x と x_p の関係は、

$$\frac{1}{x} = (1-K) + \frac{K}{x_p} \quad (5-8)$$

となる。この関係式は、2種類の吸着種が存在する場合の平衡吸着を表す Markham-Benton式[8]と等価である。図5-1において、 $K=6$ として得られた曲線は我々の実験結果とよく一致する。このことは、 Si_2H_6 の吸着速度は、 GeH_4 のそれに比べて6倍大きいことを示している。上記のモデルを、 SiH_4 と GeH_4 及び SiH_2Cl_2 と GeH_4 を用いた場合に適用すると、図5-1の $x-x_p$ 線図は、 $K=0.3 \pm 0.05$ の曲線とよく一致している。 SiH_4 に対し、 Si_2H_6 を用いることにより K の値が大きくなることは、 Si_2H_6 は SiH_4 よりも熱力学的に不安定であるため熱分解しやすい傾向と一致する。以上より、混晶膜中への Si 及び Ge 原子の取り込み率は、 Si 及び Ge の水素化物の解離吸着反応によって決定されるものと考えられる。

5.2.2 成長過程と歪緩和の関係

図5-2に、基板温度500℃で(100) Si 基板上に成長させた $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜成長の初期過程の Ge 組成依存性を示す。膜の平均膜厚は RHEED 強度振動から求めた成長速度から決定した。この図では、(8x2)表面超周期構造、{811}ファセット構造を持つ島状結晶及び{311}ファセット構造を持つ島状結晶が形成される各段階の平均臨界膜厚 h_c 及び成長後の平均膜厚が示してある。 $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶膜の成長様式は、 Ge 組成によって2つに分類することができる。組成が $0 \leq x \leq 0.25$ の範囲においては混晶膜は層状に成長し、成長中は(2x1)ダブルドメイン構造が観察される。組成範囲 $0.25 \leq x \leq 1$ においては、混晶膜の成長過程は Ge 膜の成長過程と本質的に同じである。即ち、(8x2)表面超周期構造を伴った二次元核成長、{111}面の2倍周期秩序積層構造をともなった {811}ファセット構造を持つ島状結晶の形成及び{311}ファセット構造を持つ島状結晶の形成の3つの段階からなる。しかしながら、成長過程の著しい組成依存性があり、それぞれの成長段階が始まる臨界膜厚 h_c は、 Ge 組成 x の減少とともに急激に増加する。図5-3に、図5-2に示した h_c と x の関係を対数的にプロットした図を示す。この図から、(8x2)構造、{811}及び {311}ファセット構造形成の臨界膜厚に対して、 $h_c \sim x^{-n}$ の関係が成り立つことがわかる。 n の値はそれぞれ-2.2, -3.1 並びに-2.9となった。

図5-3の中で点線は、PeopleとBean[9]による理論計算結果を示す。PeopleとBeanは、格子不整合系のヘテロエピタキシーにおいて格子整合層から不整合層へ転移する臨界膜厚を以下のように計算した。即ち、格子整合層に蓄えられた単位面積当りの歪エネルギー ϵ_h は次式で与えられる[10]。

$$\epsilon_h = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) h f^2 \quad (5-9)$$

G は剛性率、 ν はポアソン比、 h は成長膜厚であり、歪 f は

$$f = \frac{a(x) - a_{Si}}{a_{Si}}$$

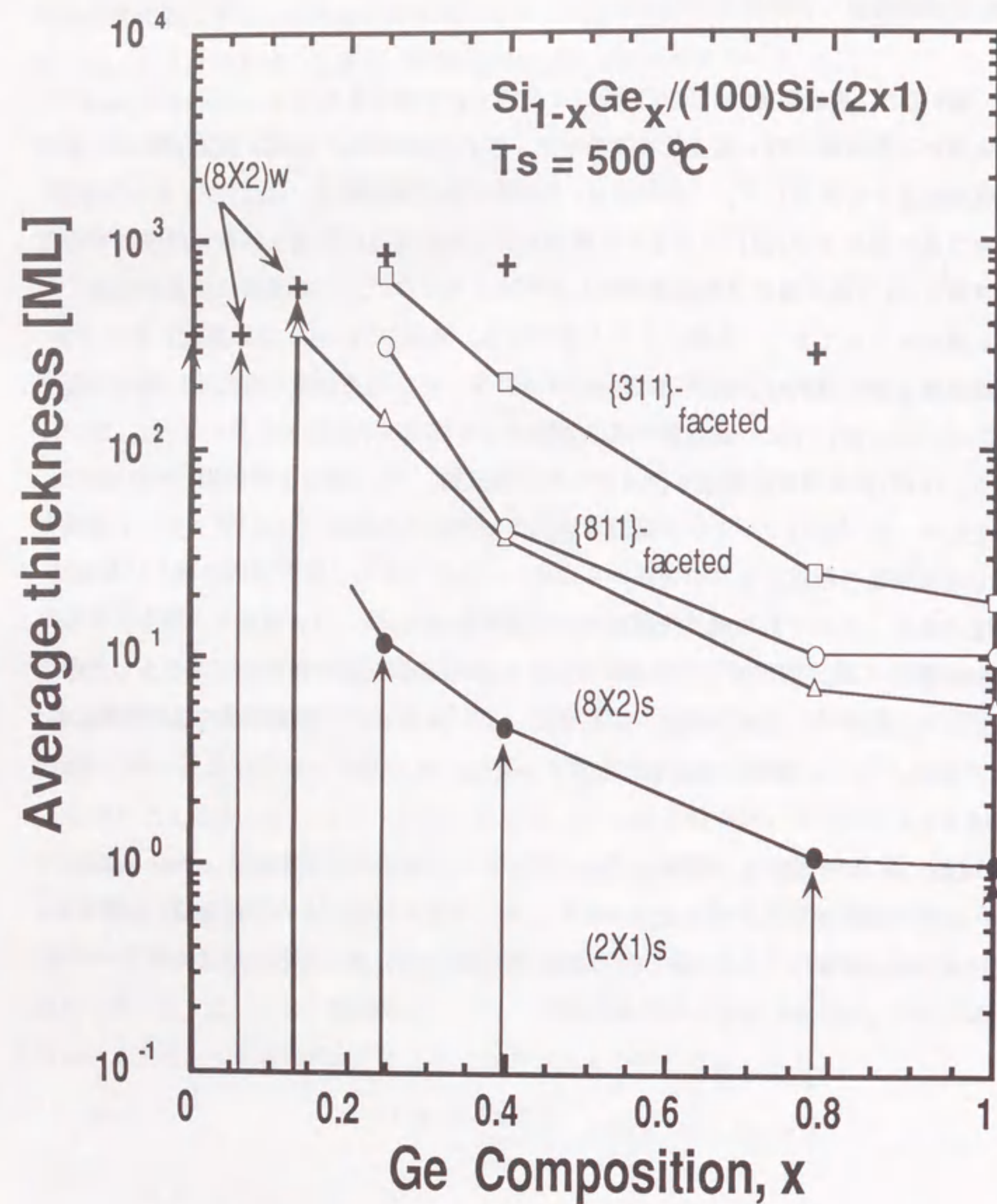


図5-2 基板温度500°Cにおける(100)Si基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.29 \leq x \leq 1$)膜成長の初期過程のGe組成依存性。

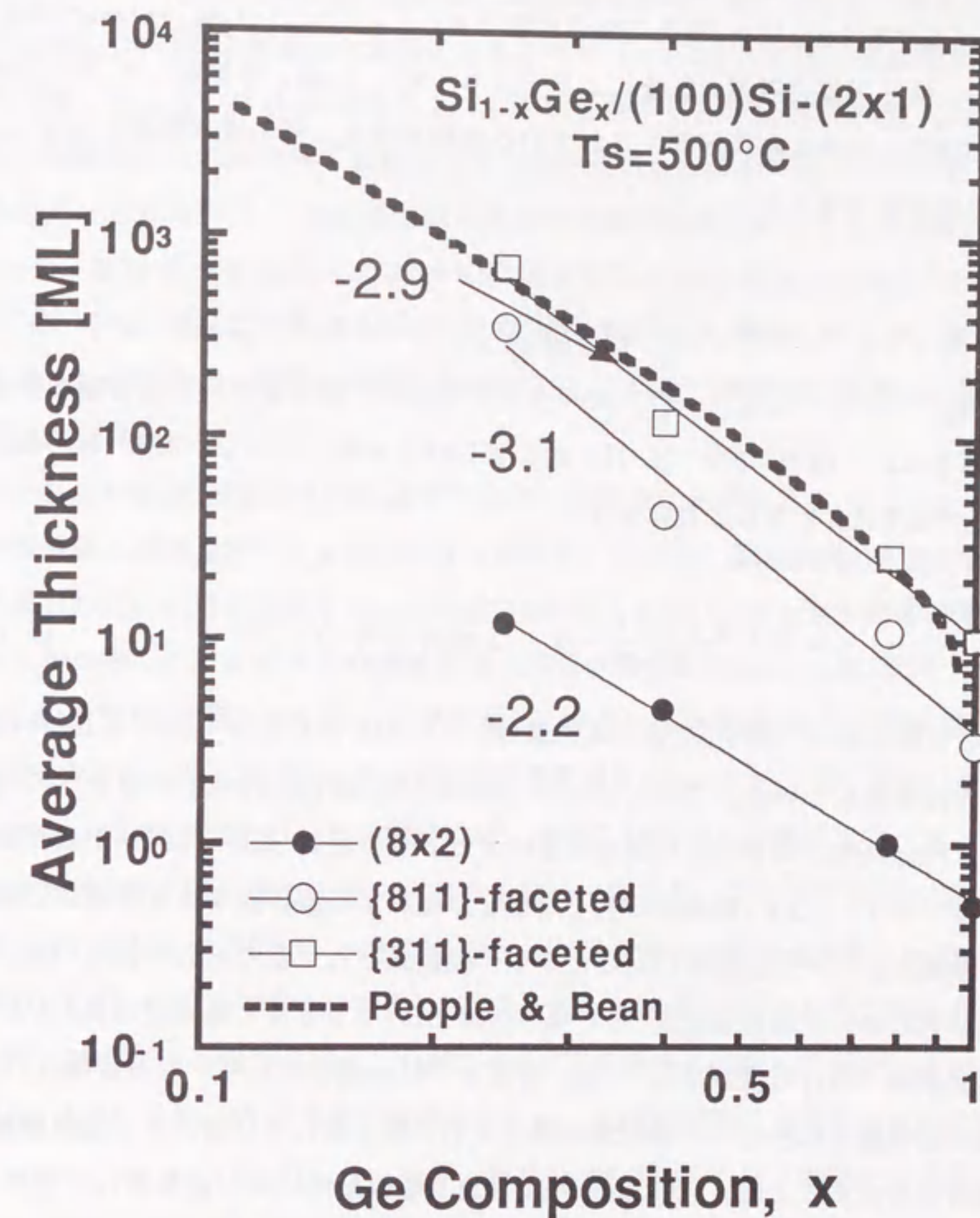


図5-3 図5-2に示した h_c - x 線図に対する対数表示。●は(8x2)構造、○は{811}ファセット構造、及び□は{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚を示す。…線は、PeopleとBeanによるミスフィット転位を導入する臨界膜厚の理論計算値を示す。

$$= \left(\frac{a_{Ge}}{a_{Si}} - 1 \right) x \quad (5-10)$$

である。ここで、 a_{Si} 及び a_{Ge} はそれぞれバルク Si 及び Ge の格子定数であり、 $a(x)$ はバルク $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶の格子定数であり、 $a(x) = (1-x) \cdot a_{Si} + x \cdot a_{Ge}$ で与えられる。一方、格子不整合層内の転位による歪エネルギー ε_D は、平均として [011] 方向に 5 原子間隔毎にらせん転位が導入されている状態を考え、歪の及ぶ範囲を b から h の大きさの距離とすることにより、

$$\varepsilon_D \sim \left(\frac{Gb^2}{10\pi\sqrt{2}a(x)} \right) \ln \left(\frac{h}{b} \right) \quad (5-11)$$

となる[9]。ここで、 b はバーガーズベクトルである。整合層から不整合層へ転移する臨界膜厚 h_c は、(5-9) 式と (5-11) 式を等しいとおき、かつ $\nu = 0.3$ 、 $b = 4\text{\AA}$ 、及び $\langle a(x) \rangle = 5.544\text{\AA}$ とすることにより、

$$h_c \sim \left(\frac{1.9 \times 10^{-2}}{f^2} \right) \ln \left(\frac{h_c}{4\text{\AA}} \right) \quad (5-12)$$

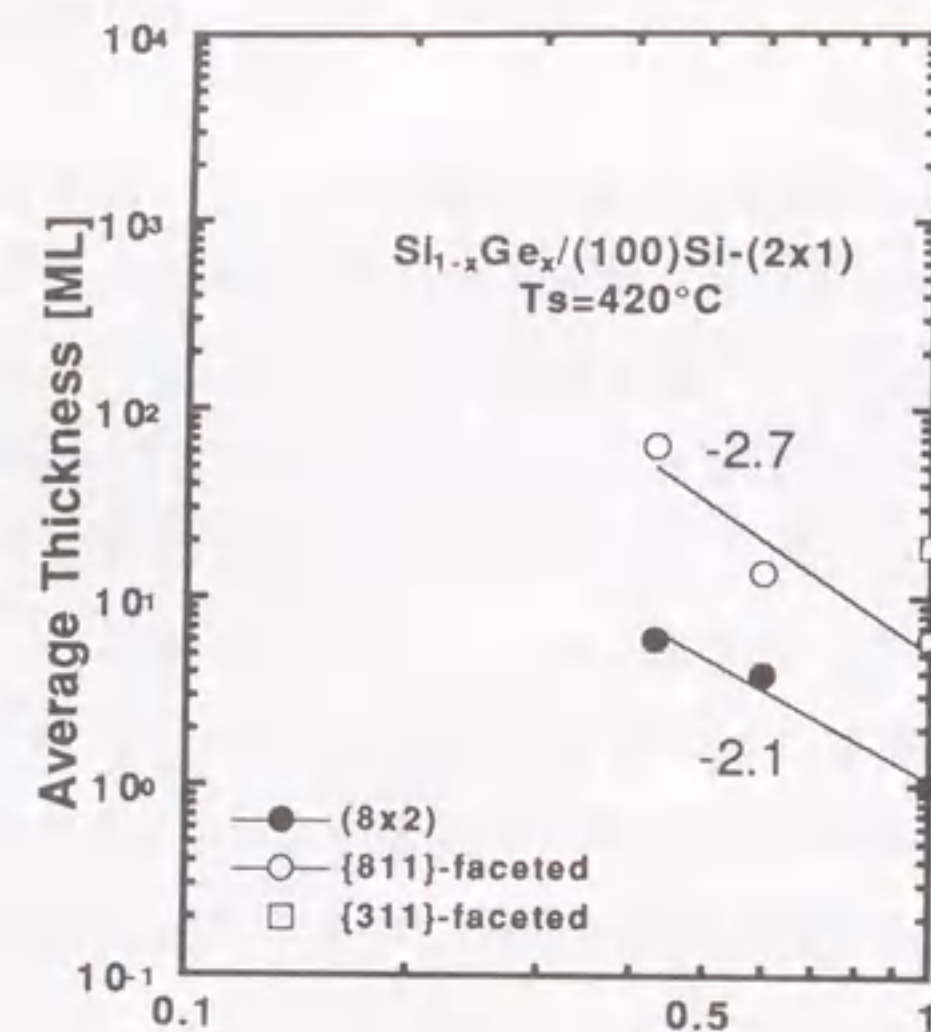
と表すことができる。図5-3における点線は、(5-12) 式によって決まる h_c の Ge 組成 x 依存性を示している。この h_c は、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ の範囲においてほぼ x^{-3} に比例している。Peopleらのモデルは、MBE法によって基板温度 400~550℃ で成長させた Ge 膜及び $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶膜の格子不整合が緩和する臨界膜厚を X 線回折により求めた実験値とよい一致を示す[11]ことから、経験式として受け入れられている。

本研究において基板温度 500℃ で得られた {811} ファセット島及び {311} ファセット島の臨界膜厚 $h_{(811)}$ 及び $h_{(311)}$ は、ほぼ x^{-3} に比例しており、しかも {311} ファセット島の臨界膜厚は Peopleらの計算結果とよい一致を示している。この臨界膜厚が、 x^{-3} 依存性を示すことは、(5-9) 式に与えられる整合層内に均一に分布した歪エネルギーが、エネルギー緩和のためと考えられる。すなわち、2 倍周期秩序積層構造を持つ {811} ファセット島及び {311} ファセット島の形成は、整合層に蓄えられた歪エネルギーの緩和を引き起こすものと考えられる。このことは、歪緩和が 2 段階の 3 次元島形成によって起こることを意味している。{311} ファセット島の臨界膜厚が、People と

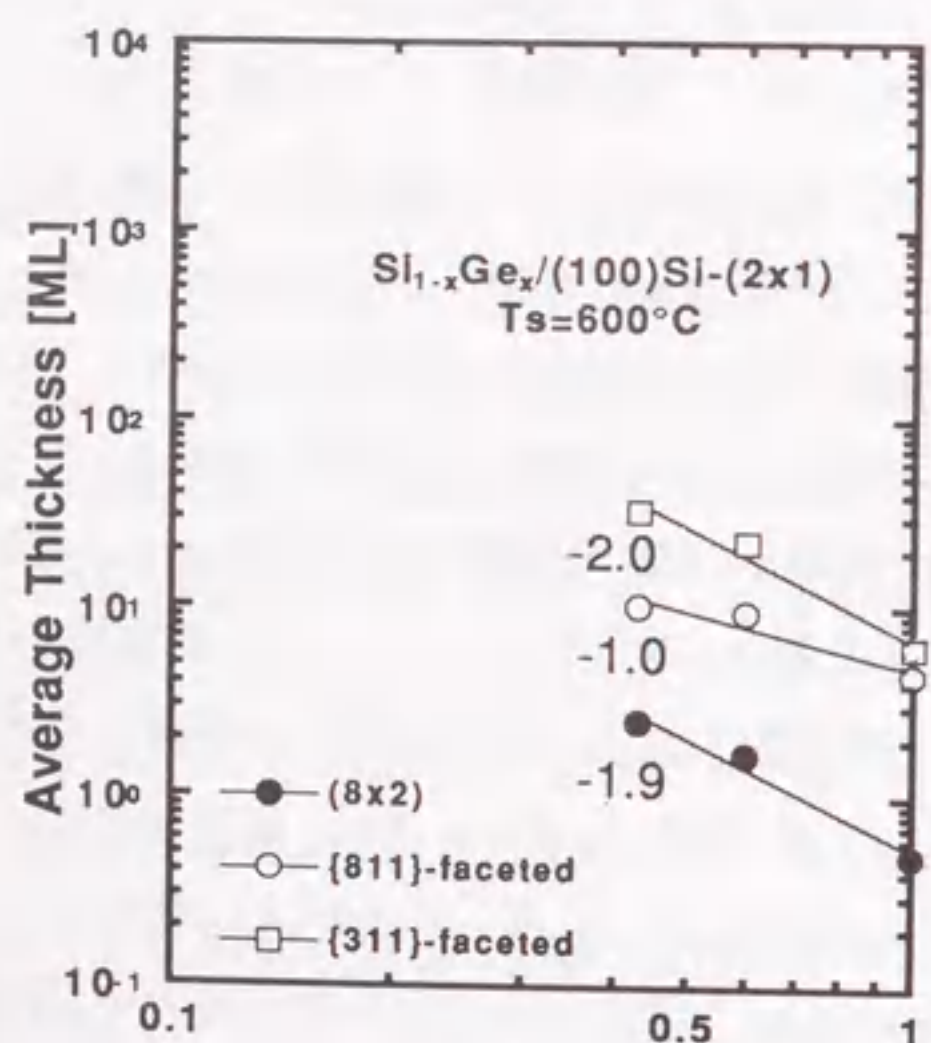
Beanモデルに一致することからこの成長段階において、成長膜はミスフィット転位を導入するものと考えられる。

一方、(8x2) 構造が形成される臨界膜厚 $h_{(8x2)}$ は、ほぼ x^{-2} に比例している。(5-9) 式に示すフックの法則に従う整合層内の歪エネルギーは、 h と x^{-2} の積に比例している。もし (8x2) 構造がある一定の歪エネルギー ($\varepsilon_{(8x2)}$) において出現するものと考えれば、 $h_{(8x2)}$ は (5-9) 式から x^{-2} 依存性を持つことが説明できる。(8x2) 構造は、STM 観察によれば 8 列ごとにダイマー列が欠損した構造であることが報告されている[12]。したがって、(8x2) 構造は、ダイマー列の欠損によって最表面層近傍の歪エネルギーを緩和させることによって形成されたものと考えられる。 $\varepsilon_{(8x2)}$ は、(8x2) 構造の形成エネルギーに関連するものとも考えられるが、膜中の歪エネルギーとの物理的な関係が不明である。 $h_{(8x2)}$ の x^{-2} 依存性の原因は、現在のところ明らかでない。

図5-4(a)に基板温度 420℃ の、及び (b) 600℃ の場合における $Si_{1-x}Ge_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$) 混晶膜の成長過程の Ge 組成依存性を示す。ただし、基板温度 420℃ の場合には、 $x = 0.6$ 及び 0.43 において実験を行った範囲において、{311} ファセット構造の形成が観察されなかった。図5-4(a)から、基板温度 420℃ の場合には $h_{(811)}$ は $x^{-2.7}$ 及び $h_{(8x2)}$ は $x^{-2.1}$ に比例していることがわかる。また、基板温度 600℃ (図5-4(b)) の場合には、 $h_{(311)}$ は $x^{-1.9}$ に、 h_{811} は $x^{-1.8}$ 及び $h_{(8x2)}$ は $x^{-2.8}$ に比例していることがわかる。420℃ (図5-4(b)) の場合には、500℃ (図5-3) と比較して、 h_{811} はともにほぼ x^{-3} に比例しており、その大きさもほぼ一致する。このことから、420℃ における整合層の歪緩和の過程は、500℃ の場合と同様であると考えられる。一方、基板温度 600℃ (図5-4(b)) の場合には、{811} ファセット構造及び {311} ファセット構造の形成されるそれぞれの臨界膜厚は、いずれも 500℃ の場合と比較して減少している。このことは、600℃ においては 500℃ の場合よりも、歪緩和が起こりやすいものと解釈できる。さらに、 $h_{(811)}$ 及び $h_{(311)}$ の Ge 組成依存性が 500℃ 以下の場合と比較して小さくなっている。このことは、600℃ においては歪を緩和する機構が異なるものと考えられる。原因として、Si と Ge 原子の混合あるいは、Ge 原子の表面偏析現象[16-17]による Ge 組成の不均一化が起これば、局部的に歪緩和が早く起こることなどが考えられる。また、基板温度が高いほど及び Ge 組成が大きいほど、ミスフィット転位が導入される密度は、大きくなると考えられる。したがって、People と Bean のような整合層 - 不整合層転移を静的なエネルギーバランスによって説明する考え方は、臨界



(a) Ge Composition, x



(b) Ge Composition, x

図5-4 (a)基板温度420℃、及び(b)600℃における(100)Si基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$)混晶膜の成長過程のGe組成依存性の対数表示。●は(8x2)構造、○は{811}ファセット構造、及び□は{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚を示す。

膜厚のGe組成依存性が基板温度によって異なることを説明することはできない。即ち、図5-4における結果は、歪緩和機構に動的なプロセスが関与していることを示唆している。

図5-5に(8x2)構造、{811}ファセット構造及び{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚の、基板温度の逆数に対する依存性を示す。図中においてGe組成は、(a) $x=1$ 、(b)0.6、(c)0.43、及び(d)0.29である。この図から、それぞれの構造の臨界膜厚の基板温度依存性はアレニウス型であり、その形成過程は熱的な活性化プロセスであることがわかる。このことは、それぞれの段階の形成機構が前述した静的エネルギーバランスだけによって決定されるのではなく、原子の動的過程に起因することを示している。図5-6に、図5-5から求めた $h_{(8x2)}$ 及び $h_{(811)}$ の形成に対するそれぞれの活性化エネルギー $E_{(8x2)}$ 及び $E_{(811)}$ とGe組成 x の関係を示す。ここで、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の $h_{(311)}$ に対する活性化エネルギー $E_{(311)}$ は、各組成において基板温度が2点のみであるため、図中へのプロットを省略した。この図から、Ge組成が小さくなるほど $E_{(8x2)}$ 、及び $E_{(811)}$ は急激に大きくなる傾向がある。この活性化プロセスの起源として考えられる原子の動的過程は、Ge原子の表面偏析並びにSi及びGe原子の固相拡散である。Ge原子の表面偏析現象は、MBE成長中に起こっていることが実験的に確かめられている[13-16]。また、Si基板上のGe膜の成長においては、第3章1節で述べたように、{111}面の2倍周期秩序積層構造がGe原子とSi原子の混合によって形成されている可能性を指摘した。したがって、成長膜中ではGe原子の表面偏析とGe及びSiの原子混合が同時に起こり、これらの2つの過程が活性化エネルギーに反映されているものとも考えられる。図5-6に示した活性化エネルギーのGe組成依存性は、Ge組成が大きいほど固相拡散が起きやすいことを示していると考えられるが、この依存性の原因は現在のところ説明することができない。

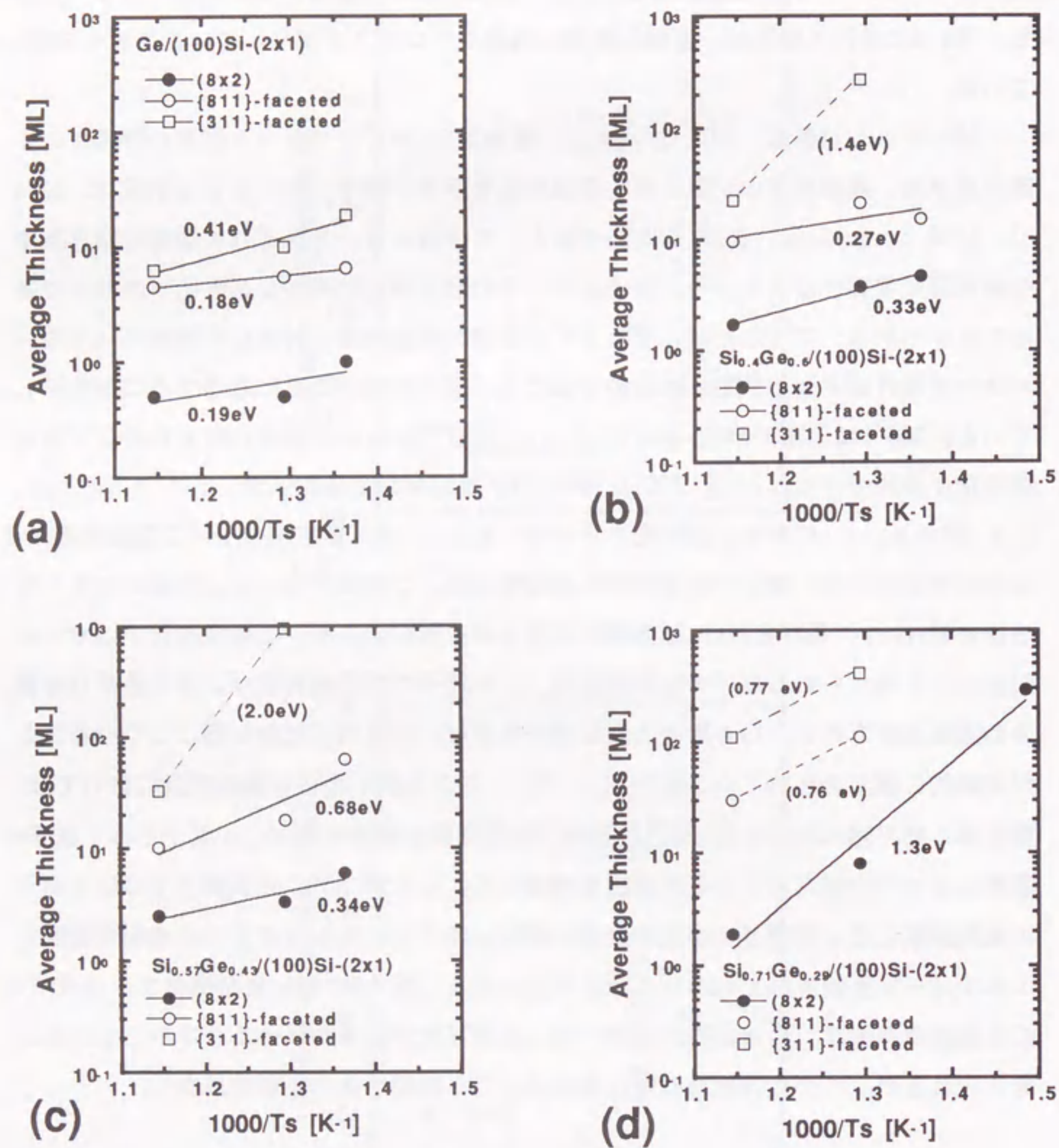


図 5-5 (8x2)構造、{811}ファセット構造及び{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚の基板温度依存性。Ge組成は(a)x=1、(b)x=0.6、(c)x=0.43、及び(d)x=0.29である。●は(8x2)構造、○は{811}ファセット構造、及び□は{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚を示す。

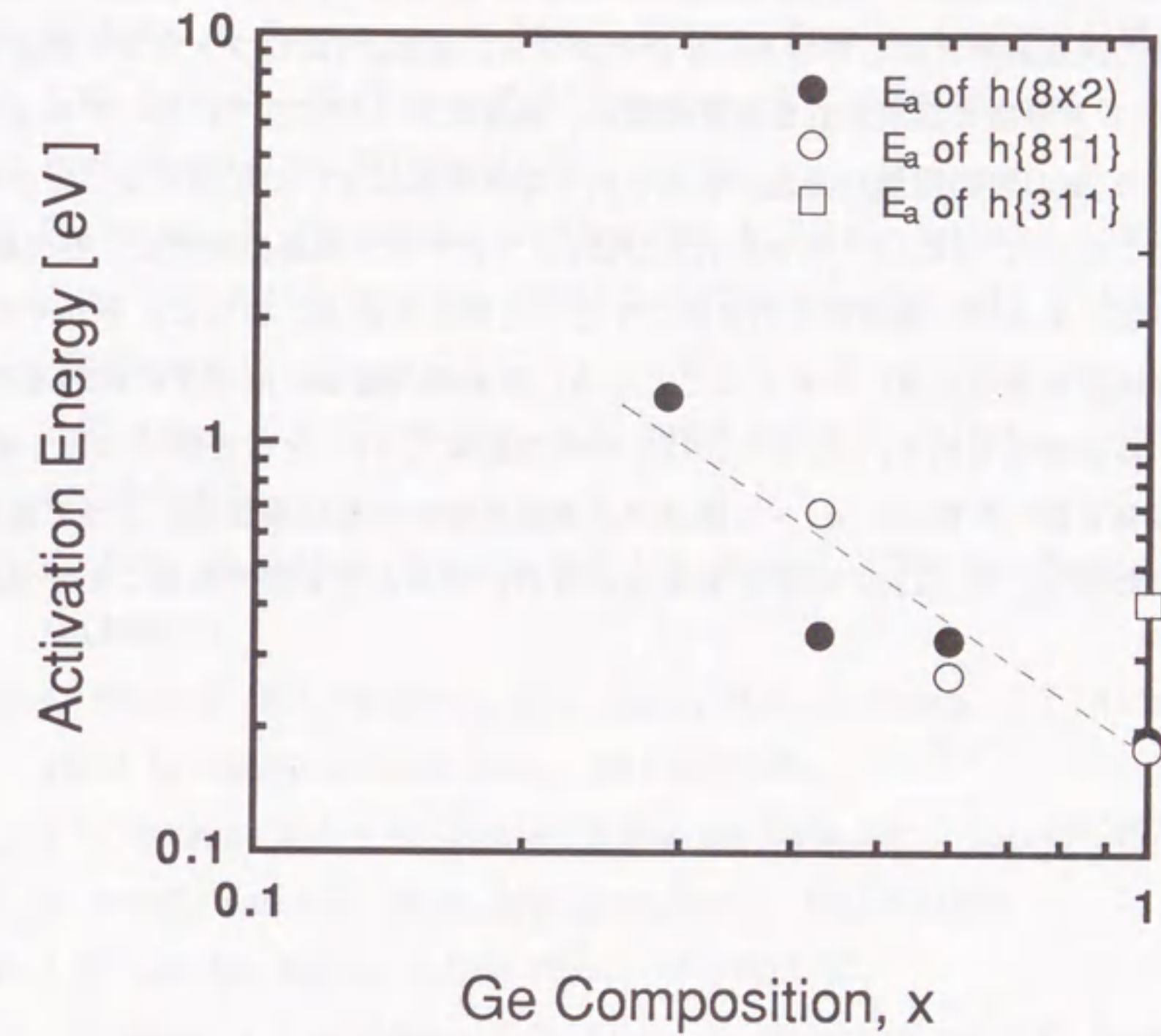


図 5-6 $h(8x2)$ 及び $h(811)$ の形成に対するそれぞれの活性化エネルギー $E_{(8x2)}$ 及び $E_{(811)}$ と Ge 組成 x の関係

5.3 まとめ

(100) Si 基板上の Ge 膜及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長過程と歪の緩和過程との関係を調べた。その結果、Ge 組成範囲 $0.25 \leq x \leq 1$ では $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長過程は Ge 膜の成長過程と同じであることがわかった。また、{811} ファセット構造及び {311} ファセット構造の形成される臨界膜厚は、基板温度 500℃ 以下においては x^{-3} に比例し、一方 (8x2) 表面超周期構造が形成される臨界膜厚は x^{-2} に比例することがわかった。このことから、{811} ファセット及び {311} ファセット構造の形成は、整合層に蓄えられた歪エネルギーの緩和を引き起こすものと考えられる。さらに、それぞれの構造の臨界膜厚は基板温度に依存することから、歪の緩和過程には原子の動的過程が関与していると考えられる。さらに、Ge の気相組成 (x_p) と成長膜中の Ge 組成 (x) の関係を調べた結果、 $x_p - x$ 関係は水素化合物の解離吸着反応によって説明できることがわかり、 Si_2H_6 の吸着速度は GeH_4 のおよそ 6 倍であることが見積られた。

5.4 参考文献

- [1] B.S. Mayerson, K.J. Uram and F.K. LeGous, Appl. Phys. Lett., 53(1988)2555.
- [2] M. Kato, H. Murota and N. Ono, J. Crystal Growth, 115(1991)117.
- [3] P.M. Garone, J.C. Sturm, P.V. Schwartz, S.A. Schwartz and B.J. Wilkens, Appl. Phys. Lett., 56(1990)1275.
- [4] T. Tatumi, K. Aketagawa, M. Hiroi and J. Sakai, Extended Abstracts (The 52nd Autumn Meeting, 1991) 315, The Japan Society of Applied Physics.
- [5] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach and P.A. Halbert, J. Chem. Phys., 92(1990)3144.
- [6] Y. Suda, D. Lubben, Motooka and J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol., A8(1990)61.
- [7] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, Jr., and K.C. Janda, J. Chem. Phys., 92(1990)5700.
- [8] E.C. Markham and A.F. Benton, J. Amer. Chem. Soc., 53(1931)497.
- [9] R. People and J.C. Bean, Appl. Phys. Lett., 49(1986)229.
- [10] J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys., 34(1962)123.
- [11] J.C. Bean, L.C. Feldman, A.T. Fiory, S. Nakahara and I.K. Robinson, J. Vac. Sci. Technol., A2(1984)436.
New York, 1968), p.202
- [12] W. Watanabe, F. Iwasaki, M. Tomitori and O. Nishikawa, Extended Abstracts (The 39th Spring Meeting, 1992) 316, The Japan Society of Applied Physics.
- [13] K. Fujita, S. Fukatsu, H. Yaguchi, Y. Shiraki and R. Ito, Appl. Phys. Lett., 59(1991)2240.
- [14] E.T. Croke, T.C. McGill, R.J. Hauenstein and R.H. Miles, Appl. Phys. Lett., 56(1990)367.

- [15] D.J. Gravesteijn, P.C. Zalm, G.F.A. van de Walle, C.J. Vriezema, A.A. van Gorkum and L.J. van Ijzendoorn, Thin Solid Films, 183(1989)191.
- [16] T. Kawai, H. Yonezu, H. Yoshida and K. Pak, Appl.Phys.Lett., 61(1992)1216.

第 6 章

ガスソース MBE 成長 における表面反応

第6章 ガスソースMBE成長における表面反応

6.1 はじめに

第5章では、(100)Si基板上のGe膜及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長過程のGe組成依存性について述べた。本章では、成長の第1段階におけるRHEED強度振動の観察から、表面反応を伴う成長の特徴について述べる。

運動力学近似の範囲においては、RHEEDの鏡面反射点の強度変化は、表面の粗さそのものを観察していることになる。しかし、実際には、RHEED強度振動の強度は電子線の入射角に依存するなど、運動力学的近似では説明できない現象が知られている[1]。こうした現象を包括的に説明するため、動力学的理論を用いた研究も行われている[2]。ガスソースMBE法による成長では表面反応を伴うため、成長速度が基板温度依存性を持つ。本章では、RHEED強度振動から見積った成長速度の基板温度依存性を調べることにより、表面における成長反応プロセスについて考察する。

6.2 Siホモエピタキシャル成長における反応機構

図6-1に(100)Si基板上にSi膜を成長させた場合のRHEED強度の成長時間依存性を示す。運動力学的近似が適用できるように電子線の入射角を1原子層高さに対してオフブラッグ条件になるように設定した。基板温度415℃から538℃では、 Si_2H_6 ガス導入直後から周期的な強度振動が観察され続ける。基板温度565℃以上では1回目ないしは2回目の強度の回復のスペクトルは乱れているが、3回目以降は一定周期で振動している。この初期の振動の乱れは、成長初期における Si_2H_6 の吸着及び分解過程が定常状態に落ち着く前の過渡的な現象が現れているものと考えられる。基板温度毎の強度振動スペクトルの特徴は、低温度域(415~475℃)と中温度域(505~565℃)、及び高温度域(565℃以上)に分けられる。低温度域では、各層における強度の回復に違いはみられず、成長モードは典型的な二次元核形成による層状成長であると考えられる。中温度域では、成長が進むにつれて、強度スペクトルの極大値が小さくなるとともに、極小値が大きくなる。このようなRHEED振動強度の減衰現象は、微斜面に

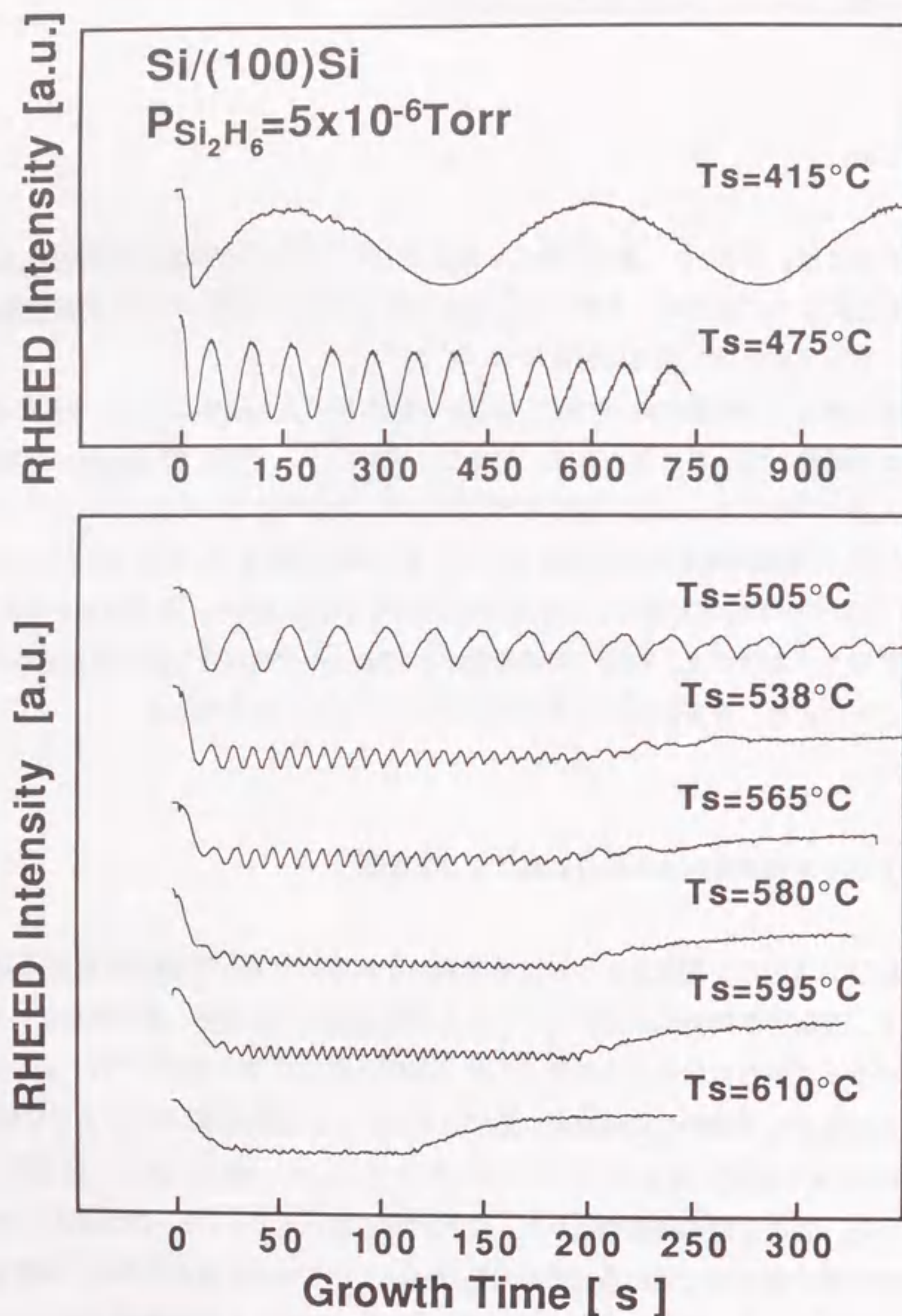


図6-1 (100)Si 基板上のSi 膜成長に対応する RHEED 強度振動スペクトル。基板温度範囲は415~610°Cである。

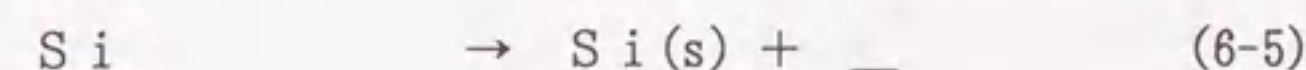
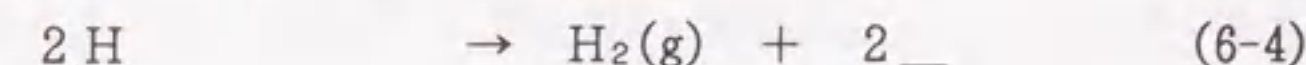
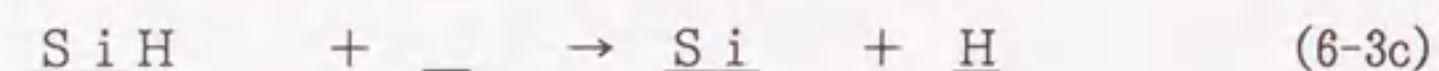
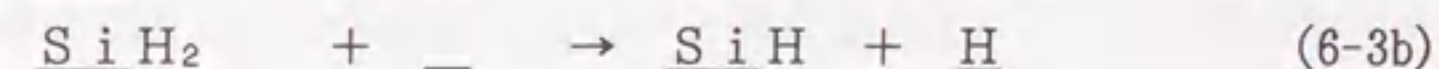
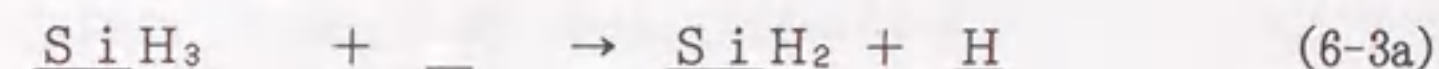
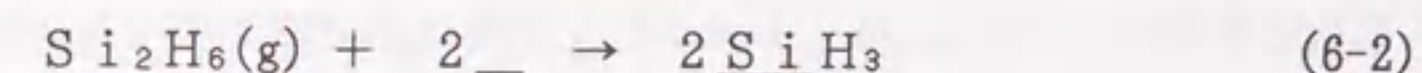
おける成長において観察されている[3]。経路確率法を用いた RHEED 強度のシミュレーション[4]によれば、二次元核形成モードとステップフローモードが混在して起こるときに、RHEED 強度が減衰振動することが示されている。したがって、中温度域において観察される減衰振動は、この2つの成長モードが同時に進行しているものと考えられる。高温域では、基板温度が上昇するにつれて RHEED 強度振動が小さくなる。基板温度610°C以上では、もはや RHEED 強度振動が観察されないことから、成長モードが、ステップフロー成長モードに変化したものと考えられる。

これらのスペクトルにおいて振動が安定している区間の平均の成長速度の基板温度依存性を図6-2に示す。この図から、Ge 膜の成長速度はアレニウス型の基板温度依存性を示し、基板温度565°Cを境として2つの活性化エネルギーを持つことがわかる。そこで、成長速度GRを(6-1)式によって表し、活性化エネルギー及び pre-exponential factorを求め、 $A_1=1.6 \times 10^9$ ML/s、 $E_1=1.8 \pm 0.2$ eV、 $A_2=1.1$ ML/s、 $E_2=0.1 \pm 0.05$ eVを得た。

$$\frac{1}{GR} = \frac{1}{A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)} + \frac{1}{A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} \quad (6-1)$$

以下にこれらの2種類の直列反応プロセスの起源を考察する。

本実験で用いたガスソースMBE法では、第5章で議論したモデルから、次式で示すように反応の素過程は、 Si_2H_6 の解離吸着と吸着した水素化物の表面反応及び表面拡散の3段階に分けて考えることができる。



ここで、 $_$ は表面の吸着サイト即ち、ダングリングボンドを示している。この吸着モ

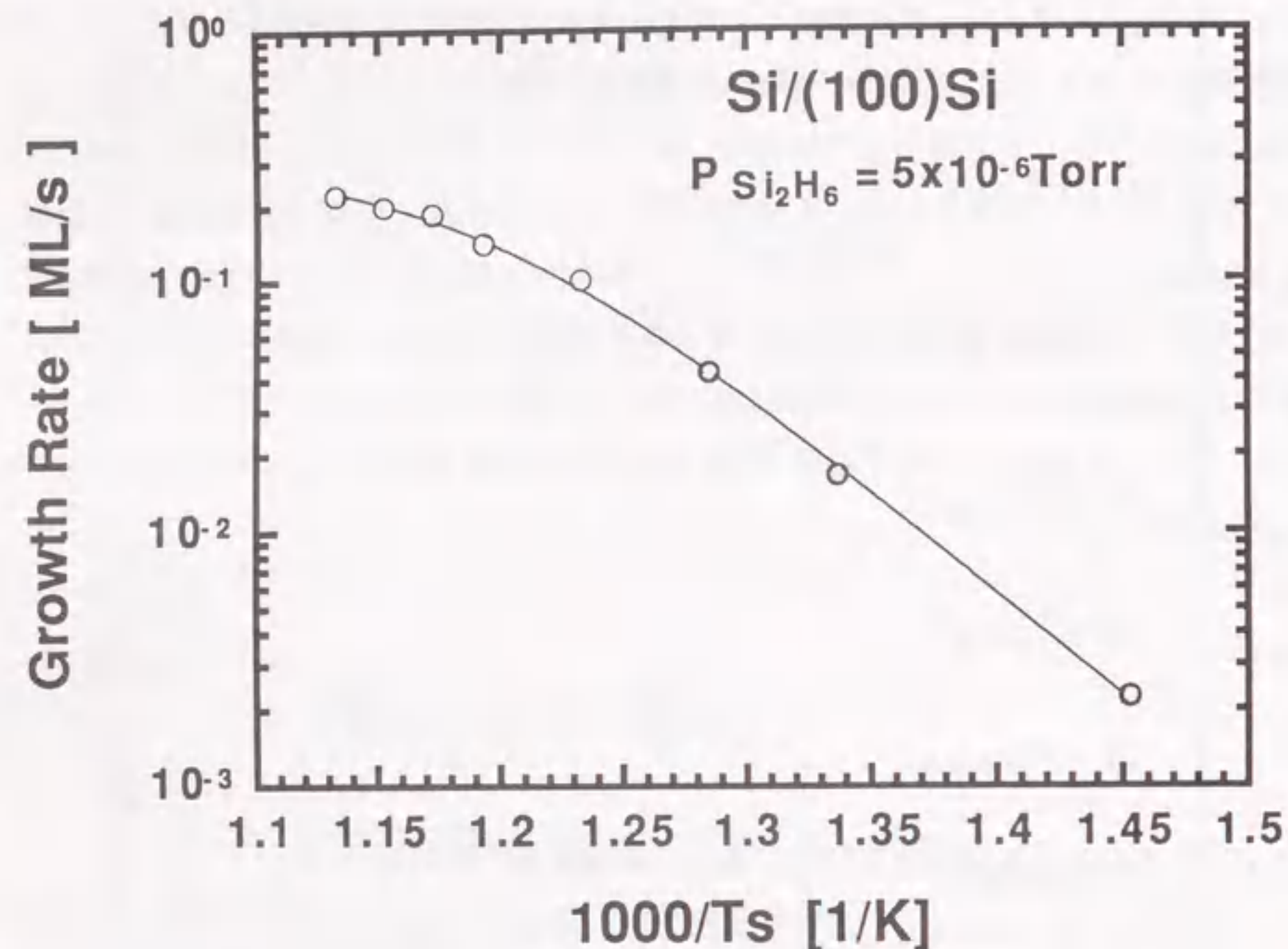
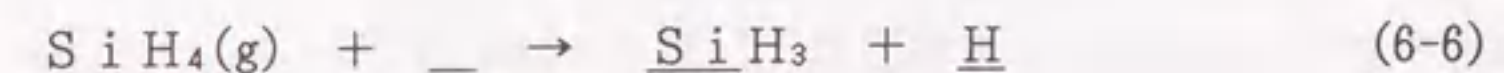


図6-2 図6-1に対応するSi膜成長速度の基板温度依存性

デルはGatesらのモデルに基づいている[5]。(6-2)式は Si_2H_6 の解離吸着反応を表し、(6-3a)～(6-3c)式は吸着した水素化物の水素解離反応、(6-4)式は水素の脱離反応を表し、(6-5)式はSi原子の表面拡散過程を示す。したがって、(6-1)式で示される2種類の活性化プロセスは、(6-2)～(6-5)式において律速している反応素過程の活性化エネルギーが現れているものと言える。基板温度565℃以下の低温において現れる $E_1=1.8\text{eV}$ の反応素過程は、以下のように考えられる。即ち、(6-1)及び(6-2)式で表される成長反応は、表面のダングリングボンドを介して反応が進行する。したがって、表面のダングリングボンドが水素で終端されていれば(6-2)及び(6-3)式の反応は滞り、反応速度はダングリングボンドの生成速度に比例する。すなわち、水素の表面からの脱離反応が成長を律速すると考えられる。Sinniah[6]らは、モノハイドライド($\text{Si}-\text{H}$)からの水素脱離反応における活性化エネルギーが、 $1.95 \pm 0.05\text{eV}$ であることを報告している。本研究で得られた基板温度565℃以下における活性化エネルギー $E_1=1.8\text{eV}$ は、上記の活性化エネルギーにほぼ一致する。また、 Si_2H_6 を用いたCVD法によるホモエピタキシャル成長[8]においても、550℃より低温側における成長速度の活性化エネルギーは2.0eVであり、Sinniahらの結果と一致する。これらの結果から、基板温度565℃以下では表面からの水素の脱離反応が成長を律速しているものと考えられる。

一方、565℃以上の高温において現れる $E_2=0.1\text{eV}$ の反応過程は以下のように考えられる。図6-3に種々の基板温度におけるSi膜の成長速度の Si_2H_6 分圧依存性を示す[8]。この図から、成長速度は基板温度550℃以上においては Si_2H_6 分圧のおよそ1/2乗に比例することがわかる。したがって、この温度域においては、Si膜の成長は Si_2H_6 の供給律速状態にあると考えられる。これは、高温においては、(6-3)～(6-5)式の反応速度が非常に大きくなるため、 Si_2H_6 の吸着量が成長を律速するためと考えられる。SiH₄に関しては、Gatesら[5]によって、(6-6)式で示すSiH₄の解離吸着の活性化エネルギーは0.13eVと極めて小さいことが報告されている。



本研究において決定した Si_2H_6 の吸着の活性化エネルギーの値も極めて小さく、同様の反応が成長を支配していると考えられる。以上のことから、基板温度565℃以上では、 Si_2H_6 の吸着量が成長を律速しているものと考えられる。

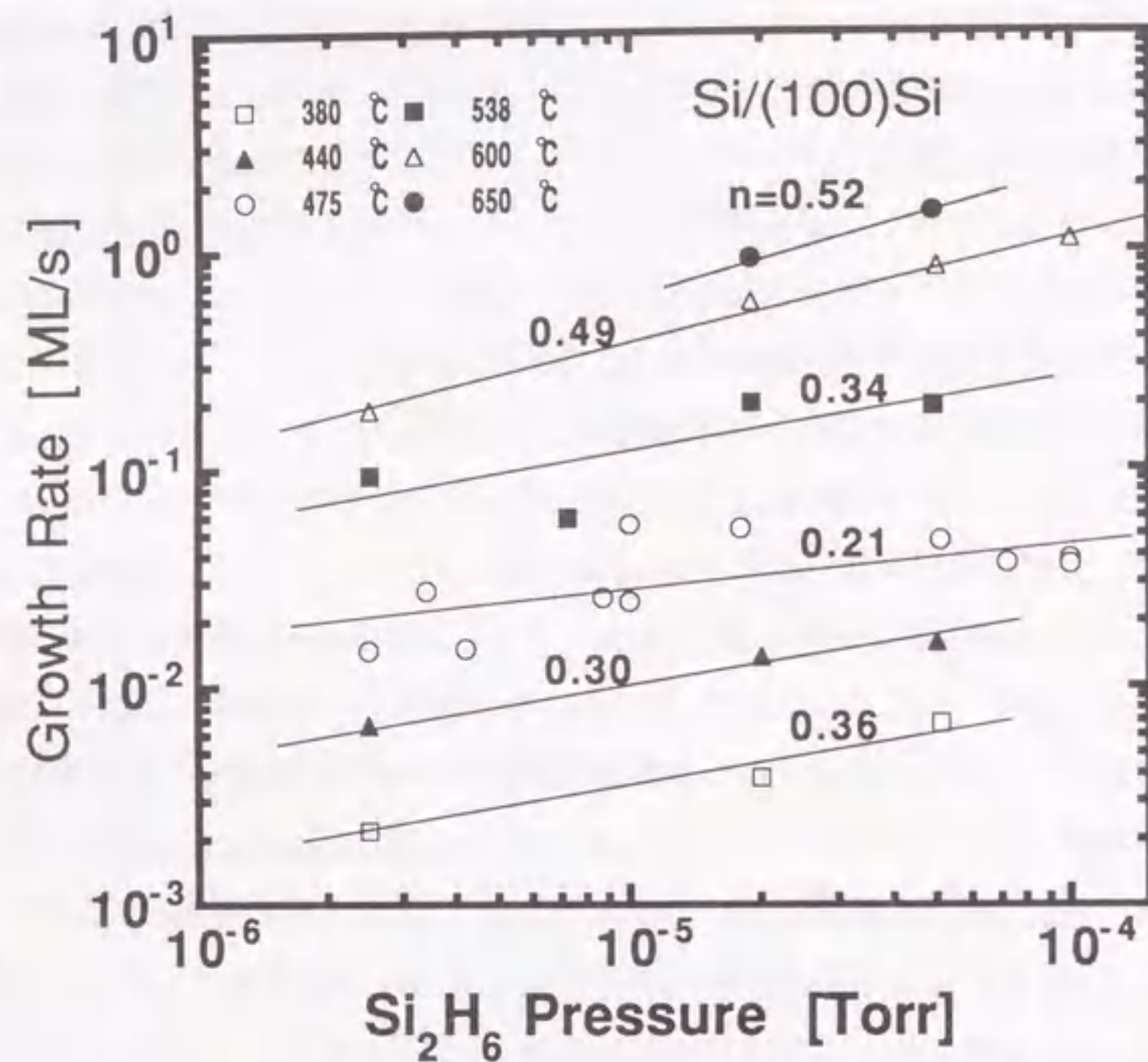


図6-3 (100)Si 基板上のSi 膜成長速度の Si_2H_6 分圧依存性

6.3 Si 基板上のGe ヘテロエピタキシャル成長における反応機構

図6-4及び図6-5に、Ge 膜及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜 ($x=0.6, 0.43$) の成長に対応する RHEED 強度の成長時間依存性をそれぞれ示す。電子線の入射方向は、図6-4においては、 $[0\bar{1}1]$ 方向、及び図6-5においては、 $[001]$ 方向である。Ge/Si ($x=1$) の場合、強度振動が5~6周期まで観察されるが、 x の減少とともに振動の周期数は増加する傾向にある。このことは、 x が小さいほど2次元核成長モードによる層状成長が続きやすいことを示している。以下においては、RHEED 強度振動の1周期は、1原子層の成長に対応することを仮定して考察を行う。図6-6に、図6-4から求めた平均膜厚の成長時間依存性を示す。Ge 組成 x は、(a) $x=1$ 、(b) 0.6、及び(c) 0.43である。Ge 膜の成長の場合(図6-6(a))においては、図6-1に示したSi/Si ホモエピタキシャル成長の場合と異なり、どの基板温度においても、2原子層までは膜厚がほぼ成長時間に比例し、それ以上の膜厚では成長時間依存性が異なってくる。このような傾向は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長においても観察される。Ge 組成が0.6(図6-6(b))及び0.43(図6-6(c))の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の場合においては、3ないし5原子層までは膜厚がほぼ成長時間に比例し、その後成長時間に対する依存性が異なっている。

図6-7に成長速度の基板温度依存性を示す。図6-7(a)は、Ge 膜 ($x=1$) の場合である。○印は2原子層までの平均の成長速度であり、□印は3から4原子層まで、及び■印は5から6原子層までの成長速度に対応する。図6-7(b)及び(c)は、それぞれGe 組成 $x=0.6$ 及び 0.43における $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の場合である。○印は1原子層までの成長速度であり、□印は3から4原子層まで、及び■印は7から8原子層までの成長速度に対応する。この図から、Ge 膜及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の成長速度は、膜の成長とともに基板温度依存性が小さくなっていることがわかる。ここで特徴的なことは、Ge 膜の場合(図6-7(a))には、基板温度500°Cより高温における成長速度は、膜の成長とともに小さくなることである。この傾向は、Ge 組成が小さくなるにつれて弱くなり、 $x=0.43$ の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜の場合においてはほとんど認められない。以上の結果から、Ge 膜及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜においては、成長速度が成長温度に依存する初期成長段階と、成長速度の基板温度依存性がほとんどない成長段階の反応機構は区別して考えるべきである。以下において、それぞれの段階における成長機構について考察する。

Ge 膜(図6-7(a))の場合においては、2原子層目までの平均の成長速度は、ア

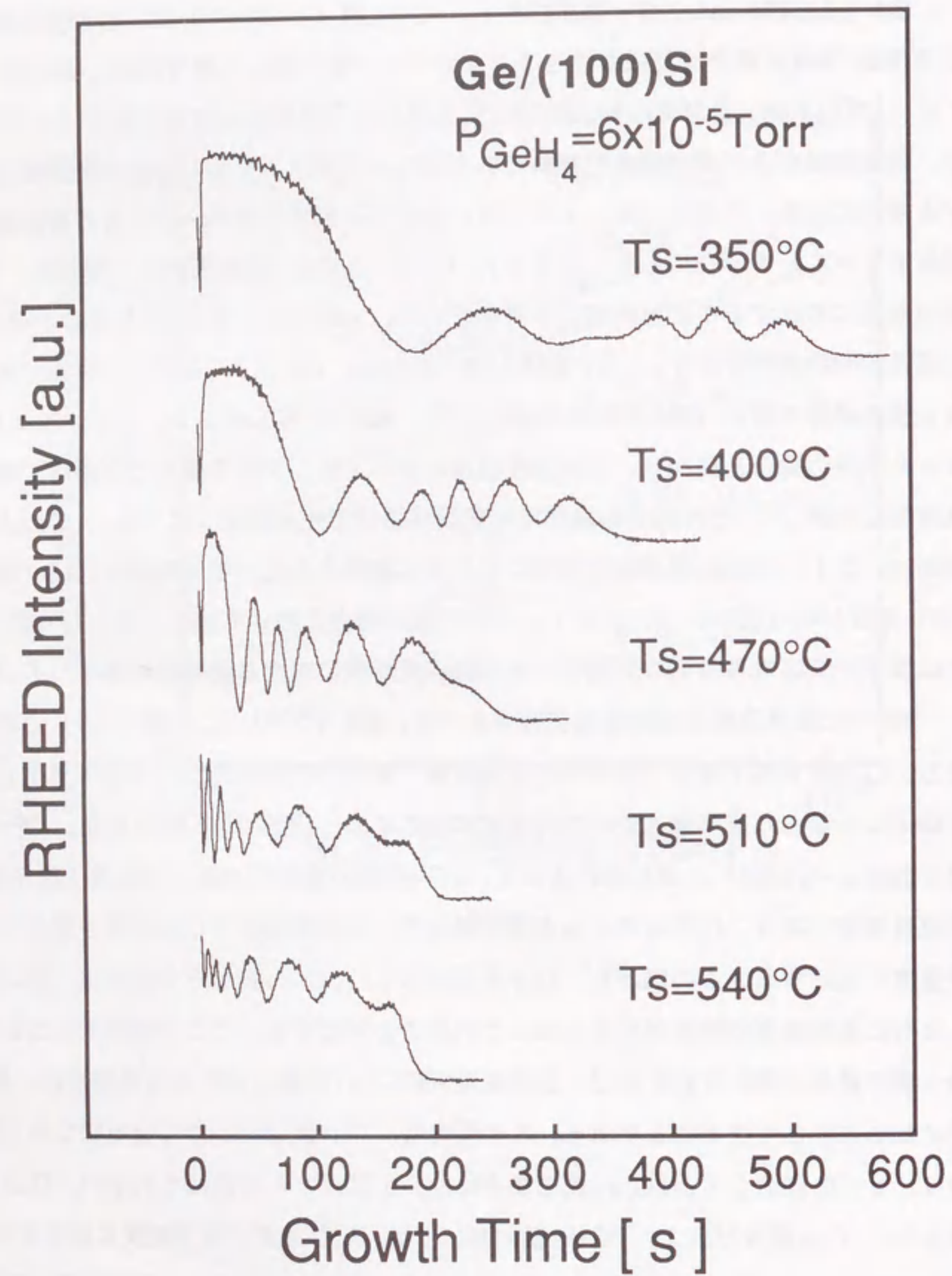


図6-4 (100)Si 基板上のGe 膜の成長に対応するRHEED 強度振動スペクトル

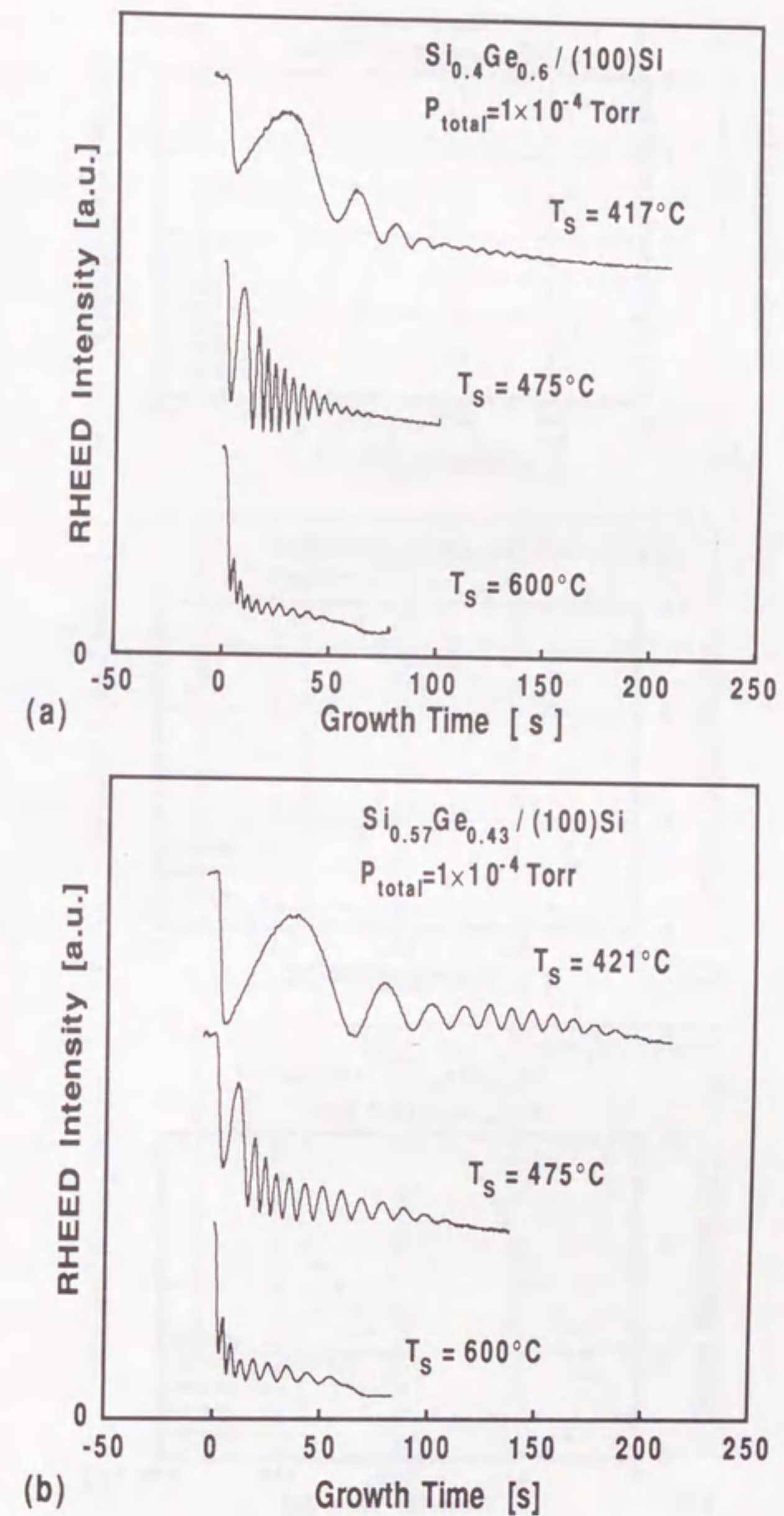


図6-5 (100)Si 基板上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長に対応するRHEED 強度振動スペクトル。Ge 組成は(a) $x=0.6$ 、及び(b) $x=0.43$ である。

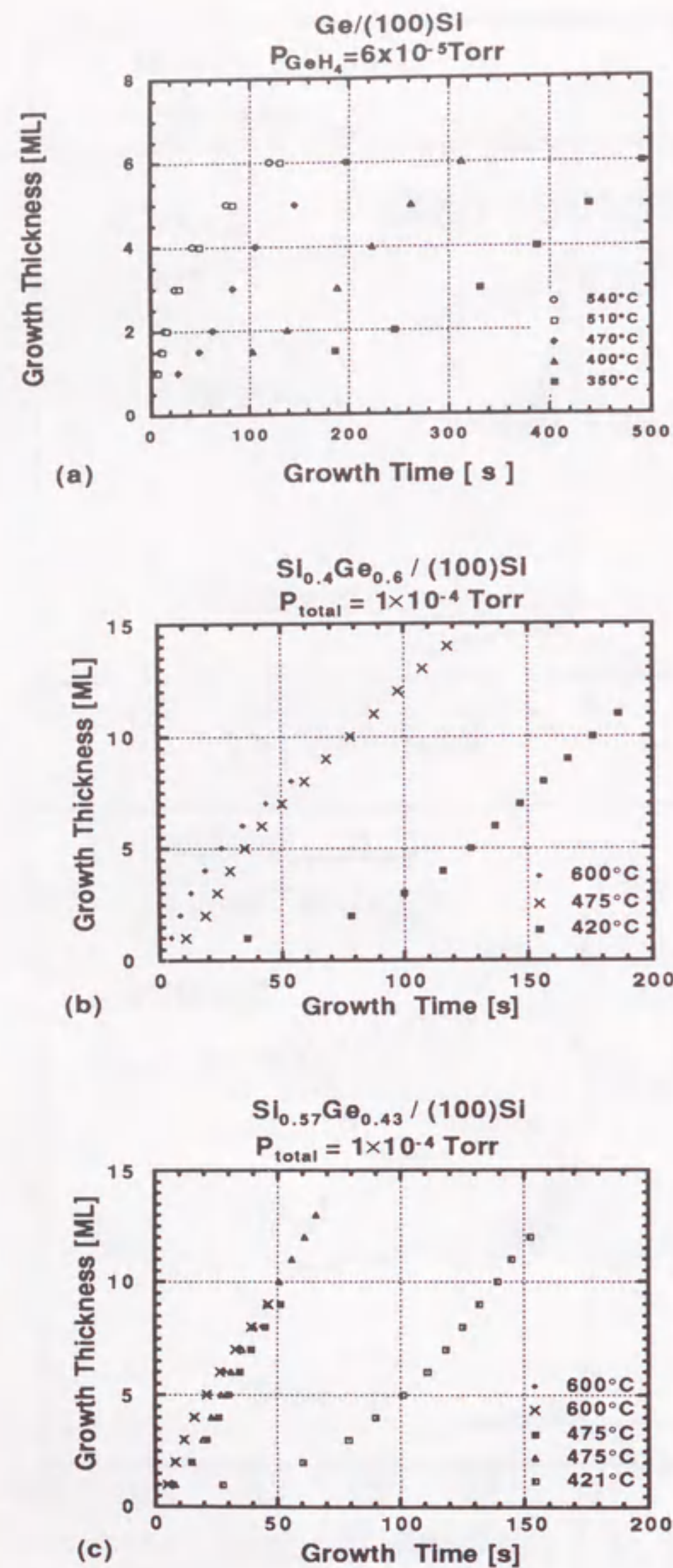


図 6-6 (100)Si 基板上的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜の成長時間に対する成長膜厚の変化。Ge 組成は (a) $x=1$ 、(b) $x=0.6$ 、及び (c) $x=0.43$ である。

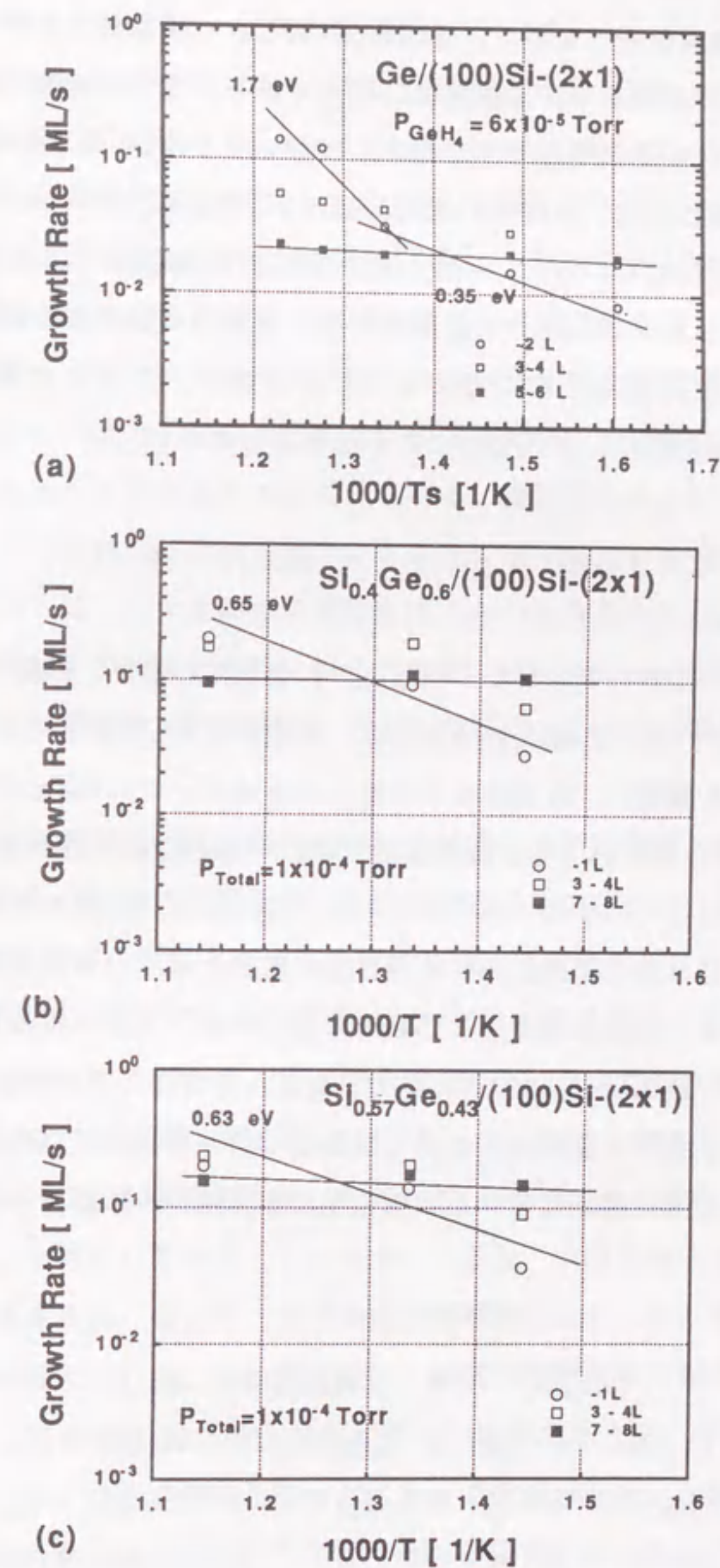
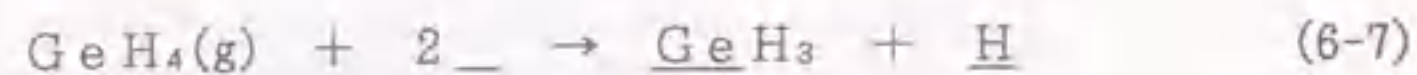


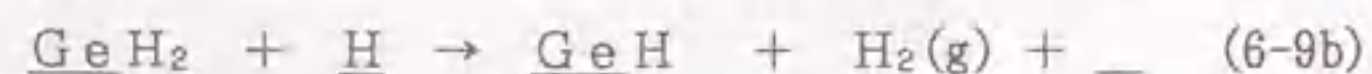
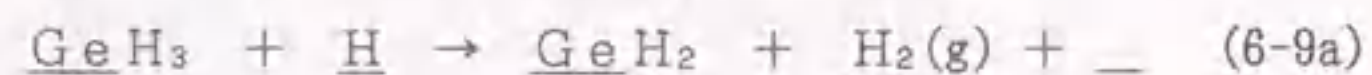
図 6-7 (100)Si 基板上的 (a) Ge 膜、(b) $x=0.6$ 、及び (c) $x=0.43$ の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶膜における成長速度の基板温度依存性。Ge 膜においては、2 原子層までの平均成長速度 (○)、3~4 原子層 (□) 及び 5~6 原子層 (■) の成長速度を示す。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜においては、1 原子層 (○)、3~4 原子層 (□) 及び 7~8 原子層 (■) の成長速度を示す。

レニウス型の基板温度依存性を示す。基板温度470℃より高温側における成長速度の活性化エネルギーは1.7eVであり、低温側は0.35eVである。ここで特徴的なことは、基板温度470℃以下における成長速度の活性化エネルギーが、470℃以上のそれよりも小さいことである。このことは、2種類の同時に進行する熱活性化プロセスが成長速度を律速していることを示している。Ge膜の成長反応の素過程は、GeH₄の解離吸着反応、表面に吸着した水素化物の水素解離反応、水素の表面からの脱離反応、及びGe原子の表面拡散過程に分けて考えることができる。これらの素過程の中で、GeH₄の解離吸着反応は、次式で表されることが考えられる[7]。



ここで、—は吸着サイト(ダングリングボンド)を表す。また、前節(6.2節)において、Siホモエピタキシャル成長の場合には、基板温度565℃以下では基板からの水素の脱離過程が成長を律速し、成長速度の活性化エネルギーは1.8eVとなることを述べた。

Ge膜の成長の場合においても、基板温度470℃から540℃の範囲における成長速度の活性化エネルギーは1.7 eVであり、Siホモエピタキシャル成長の場合とほぼ一致する。このことからGe膜の初期における並列型の成長反応は、水素の表面からの脱離反応過程に関係すると考えられる。この観点に基づけば、水素の脱離反応は、次のように分けることができる。1つは、(6-8)式で表される表面のダングリングボンドを終端している水素が脱離する反応であり、1つは(6-9a)～(6-9c)式で表される表面を終端している水素と表面に吸着している水素化物の水素基から水素分子が脱離する反応である。



基板温度範囲470～540℃においては、Siホモエピタキシャル成長における結果から、(6-8)式の水素脱離反応が成長速度を律速しているものと考えられる。また、基板温度470℃以下においては、(6-9a)～(6-9c)式のいずれかの水素脱離反応が成長速度を律速

しているものと考えられる。

Si_{1-x}Ge_x混晶膜の成長においては、第1層目の成長速度の活性化エネルギーは、x=0.6(図6-7(b))の場合は0.65eV、及びx=0.43(図6-7(c))の場合は0.63eVとなった。この場合に特徴的なことは、x=0.6及び0.43のどちらにおいても、活性化プロセスが1種類であること、並びに活性化エネルギーの大きさがGe組成に依存せずほぼ同じ値を持つことである。これらの活性化プロセスの起源は、Siホモエピタキシャル成長及びGe/Siヘテロエピタキシャル成長の場合における考察から、水素脱離反応に関連しているものと考えられる。成長速度は、水素脱離反応による吸着サイトの形成速度によって決まるものと考えられる。後述するように、Ge上の水素の脱離速度は、Si上の場合に比べて大きいこと、本研究において得られた活性化エネルギー(～0.6 eV)は、Si上の水素脱離反応のものと考えられる。しかしながら、Siホモエピタキシャル成長の場合に得られた値(1.8 eV)と一致しないことから、他の水素脱離過程が律速しているものと考えられるが、その反応機構は現在のところ明かでない。

次に、成長速度が基板温度依存性を持たない点について考察する。表6-1に、種々の基板温度におけるGe膜の各原子層における成長速度のGeH₄分圧依存性を示す[9]。この表から、3原子層以上の膜厚では成長速度はほぼGeH₄分圧に比例していることがわかる[9]。3原子層以上の膜厚においては、成長速度が基板温度に依存せず、GeH₄分圧に比例することから、Ge膜の成長は供給律速型であることがわかる。

Greenlief[10]らは、(100)Si基板上のGe膜上における水素の脱離温度は330℃であり、また、GeH₄の解離吸着反応((6-7)式)の活性化エネルギーは、-0.01eVと極めて小さいことを報告している。これらのことから、3原子層以上の膜厚における供給律速型の成長速度は、GeH₄分子の供給量が律速していると考えられる。これは、以下のように考えられる。Ge膜上では、水素の脱離速度が速くなり、GeH₄の解離吸着反応((6-7)式)の活性化エネルギーも極めて小さい。さらに、3原子層以上の膜厚においては、多層多核成長モードによって成長が進行し、吸着サイト密度が増加したと考えられるため、350及び400℃における成長においてもGeH₄の供給量が成長速度を決定し、基板温度依存性を持たなくなると考えられる。Si_{1-x}Ge_x膜においても、5～6原子層以上において成長速度が基板温度に依存しなくなるのは、Ge膜の場合と同様に、Si₂H₆及びGeH₄の供給量が成長速度を律速しているためと考えられる。

表6-1 Ge膜の成長速度のGeH₄分圧依存性

$GR \sim (P_{\text{GeH}_4})^n$ として、nの値を示す。

成長膜厚	～2層	2～3	3～4	4～5	5～6
400℃	0.42	0.46	0.62	0.92	0.93
470	0.44	0.68	0.91	0.96	0.98
510	0.53	0.94	0.89	0.94	0.93
540	0.43	0.86	0.92	0.94	0.97

6.4 まとめ

ガスソースMBE法における(100)Si基板上のSi膜とSi_{1-x}Ge_x混晶膜及びGe膜の成長反応機構を調べた。その結果、Siホモエピタキシャル成長においては、基板温度565℃以下では基板からの水素の脱離反応が成長を律速し、565℃以上ではSi₂H₆分子の吸着過程が成長を律速していることが判明した。一方、Ge膜及びSi_{1-x}Ge_x膜のヘテロエピタキシャル成長においては、Ge膜では2原子層までとそれ以上の膜厚、及びSi_{1-x}Ge_x膜では5～6原子層までとそれ以上の膜厚では、成長の反応機構が異なることがわかった。即ち、2原子層までのGe膜の成長においては、同時に進行する2種類の活性化プロセスが成長速度を律速していることがわかった。これら2つの活性化プロセスは、2種類の水素脱離反応に基づくものと考えられる。一方、5～6原子層までのSi_{1-x}Ge_x膜(x=0.43、0.6)においては、成長速度はGe組成によらず1つの活性化プロセスにより律速されていることが明らかとなった。

一方、3原子層以上の膜厚におけるGe膜においては、実験を行った基板温度範囲においてGeH₄分子の吸着過程が成長を律速していることが明らかとなった。5～6原子層以上のSi_{1-x}Ge_x膜(x=0.43、0.6)もGe膜と同様に、Si₂H₆及びGeH₄の解離吸着反応によって成長速度が律速されているものと考えられる。

6.5 参考文献

- [1] 坂本統徳, 応用物理, Vol.57 No.1(1988)30.
- [2] T. Kawamura and P.A. Maksym, Surf.Sci., 161(1985)12.
- [3] G.S. Petrich, P.R. Pukite, A.M. Wowchak, G.J. Whaley, P.I. Cohen and A.S. Arrott, J.Crystal Growth, 95(1989)23.
- [4] 和田宏, 内田尚志, 日本結晶成長学会誌, Vol.19 No.2(1992)179.
- [5] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach and P.A. Holbert, J.Chem.Phys., 92(1990)3144.
- [6] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, Jr. and K.C. Janda, J.Chem.Phys., 92(1990)5700.
- [7] S.M. Gates and S.K. Kulkarni, Appl.Phys.Lett., 60(1992)53.
- [8] 古川彰彦, 修士論文(1992)名古屋大学工学部結晶材料工学専攻
- [9] 岡田、伊藤、大島、小出、財満、安田、1991年第52回応用物理学学術講演会
- [10] C.M. Greenlief, P.C. Wankum, D.-A. Klug and L.A. Keeling, J.Vac.Sci.Technol., A10(1992)2465.

第 7 章

結論

(3) (811) Si 基板上では、Ge 膜の成長様式はStranski-Krastanov型であった。Ge 膜の成長は4段階からなり、第1段階では層状に成長し、第2段階では(811)ファセットを持つ島状粒子が形成され、第3段階では{311}ファセットを持つ島状粒子が並びに最終段階では{311}及び(100)ファセットを持つ島状粒子が成長する。成長の第2段階において超周期回折点が常に[111]方向にのみ観察されることから、(811)面に対して(111)面のみ秩序積層構造が形成されることがわかった。このことは、2倍周期秩序積層構造の形成が原子ステップに密接に関連していることを示している。したがって、(811)ファセットをもつ島状粒子は、2倍周期秩序積層構造の形成により安定化していると考えられることから、(811)面は準安定な結晶面の1つであると結論される。(第3章3節)

(4) (311) Si 基板の表面構造及びGe 膜の成長の初期過程を調べた。(311) Si 基板の再配列構造は、室温から基板温度500℃の範囲においては(3x2)構造であり、基板温度600℃においては(3x1)構造となる。基板温度300~600℃の範囲において、Ge 膜の成長様式はStranski-Krastanov型であった。層状成長の最終段階では、[233]方向に伸びた(1x2)構造が形成されることがわかった。この結果は、(311)面がS₆型の(100)テラスから構成されるステップ面であるため、Ge 原子の拡散速度の異方性が生じたためと考えられる。島状成長段階においては、基板温度400℃以下では(311)、(111)及び(100)ファセットを持つ等方的な島状粒子が成長し、500℃以上では(311)及び(111)ファセットを持った[233]方向に伸びた島状粒子が成長する。これは、水素の吸着した表面では拡散速度の異方性がなくなり、400℃以下の低温における島状粒子は等方的に成長するためと考えられる。(第3章4節)

(5) (100) Si 基板上のGe 膜の成長初期過程において形成される超周期構造及びファセット構造の熱処理による構造変化をRHEEDを用いて観察することにより調べた。成長の第1段階及び第2段階におけるGe 膜の熱処理において、{311}ファセット構造の形成が観察されることから、{311}ファセット面は自由エネルギーの低い安定面であることがわかる。更に、3つの成長段階のいずれのGe 膜の熱処理においても、最終的に{111}面の2倍周期秩序積層構造を伴った{811}ファセット構造、及び(8x2)表面超周期構造が観察される。このことは、これらの超周期構造はSiとGeの原子混合により形成され、{811}ファセット構造は2倍周期秩序積層構造を形成することにより安定化された構造であると考えられる。(第4章)

(6) (100) Si 基板上のGe 膜及びSi_{1-x}Ge_x混晶膜の成長過程と歪の緩和過程

との関係を調べた。その結果、Ge 組成範囲0.25 ≤ x ≤ 1ではSi_{1-x}Ge_x混晶膜の成長過程はGe 膜の成長過程と本質的に同じであることがわかった。しかしながら、各成長の段階が始まる臨界膜厚は、著しくGe 組成xに依存する。即ち、{811}ファセット構造及び{311}ファセット構造の形成される臨界膜厚は、基板温度500℃以下においてはx⁻³に比例し、一方(8x2)表面超周期構造が形成される臨界膜厚はx⁻²に比例することがわかった。則ち、{811}ファセット及び{311}ファセット構造の形成は、整合層に蓄積された歪エネルギーの緩和を引き起こすと考えられる。さらに、それぞれの構造の臨界膜厚は基板温度の逆数に対して指数関数的に増加することから、歪の緩和過程には原子の動的過程が関与していると考えられる。また、Geの気相組成(x_p)と成長膜中のGe組成(x)の関係を調べた結果、x_p-x関係は水素化合物の解離吸着反応によって説明できることがわかり、Si₂H₆の吸着定数はGeH₄のそれに比べておよそ6倍大きいことがわかった。(第6章)

(7) ガスソースMBE法における(100) Si 基板上のSi 膜とSi_{1-x}Ge_x混晶膜及びGe 膜の成長反応機構を調べた。その結果、Si ホモエピタキシャル成長においては、基板温度565℃以下では基板からの水素の脱離反応が成長を律速し、565℃以上ではSi₂H₆分子の吸着過程が律速していることが判明した。一方、Ge 膜及びSi_{1-x}Ge_x膜のヘテロエピタキシャル成長においては、Ge 膜では2原子層までとそれ以降の、及びSi_{1-x}Ge_x膜では5~6原子層までとそれ以降では成長の反応機構が異なることがわかった。即ち、2原子層までのGe 膜の成長においては、同時に進行する2種類の活性化プロセスが成長速度を律速していることがわかった。これら2つの活性化プロセスは、2種類の水素脱離反応に基づくものと考えられる。一方、5~6原子層までのSi_{1-x}Ge_x膜(x=0.43, 0.6)においては、成長速度はGe 組成によらず1つの活性化プロセスにより律速されていることが明かとなった。

また、3原子層以上の膜厚におけるGe 膜においては、実験を行った基板温度範囲においてGeH₄分子の吸着過程が成長を律速していることが明かとなった。5~6原子層以上のSi_{1-x}Ge_x膜(x=0.43, 0.6)も、Ge 膜と同様に、Si₂H₆及びGeH₄の解離吸着反応によって成長速度が律速されているものと考えられる。(第7章)

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学工学部結晶材料工学専攻博士課程に在学中に行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である名古屋大学工学部安田幸夫教授には、終始適切なご指導ご鞭撻を賜り、心より感謝申し上げます。本論文を査読していただくとともに、貴重なご教示を賜りました名古屋大学工学部一宮彪彦教授、森田健治教授、並びに財満鎮明助教授に謹んでお礼申し上げます。日々の研究活動において、有益な助言や激励を頂きました小出康夫助手、坂下満男教務員、並びに土岐熙子教務員に感謝致します。

電子顕微鏡の使用に際して、快諾を頂きました名古屋大学工学部美浜和宏名誉教授（現大同工業大学教授）並びに田中信夫助教授に厚くお礼申し上げます。

本研究において用いました実験装置の作成及びその修繕に関しまして、惜しみない協力を頂きました名古屋大学工学部応用物理工作室平野誠一教務員、並びに同工作室の諸兄の方々には、深く感謝致します。

本論文は、当大学院の卒業生の伊藤克也氏〔第3章〕（現（株）東芝半導体事業部）、古川彰彦氏〔第6章〕（現三菱電気（株）中央研究所）、現大学院生の岡田昌久氏〔第6章〕、富岡聡氏、小坂基弘氏、並びに木谷剛氏の多大なる協力を得てまとめられたものであり、深く感謝します。

日頃の研究活動において、公私にわたり協力して頂いた安田研究室の皆様にお礼申し上げます。最後に、母豊子には博士課程在学中に理解と協力をして頂き、心から感謝の意を表します。

研究業績

発表論文

主論文

1. Y. Koide, S. Zaima, N. Ohshima and Y. Yasuda
"Initial stage of growth of Ge on (100)Si by gas source molecular beam epitaxy using GeH₄"
Japanese Journal of Applied Physics, 28(1989)L690.
2. Y. Koide, S. Zaima, N. Ohshima and Y. Yasuda
"Growth processes in the initial stages of deposition of Ge films on (100)Si surfaces by GeH₄ source molecular beam epitaxy"
Journal of Crystal Growth, 99(1990)254.
3. N. Ohshima, Y. Koide, K. Itoh, S. Zaima and Y. Yasuda
"Observation of an ordered structure in the initial stage of Ge/Si heteroepitaxial growth"
Applied Physics Letters, 57(1990)2434.
4. N. Ohshima, Y. Koide, S. Zaima and Y. Yasuda
"Formation of a superstructure in the initial stage of Ge epitaxial growth on Si(100) substrates"
Applied Surface Science, 48/49(1991)69.
5. N. Ohshima, Y. Koide, S. Zaima and Y. Yasuda
"Atomic mixing phenomena and changes in faceted structure of Ge films grown on (100)Si by thermal annealing"
Journal of Crystal Growth, 115(1991)106.
6. N. Ohshima, S. Zaima, Y. Koide, S. Tomioka and Y. Yasuda
"Initial growth of Ge films on Si(111)7x7 surfaces by gas source molecular beam epitaxy"
Applied Surface Science, 60/61(1992)120.
7. Y. Yasuda, Y. Koide, A. Furukawa, N. Ohshima and S. Zaima
"Relationship between growth processes and strain relaxation in Si_{1-x}Ge_x film grown on (100)Si-(2x1) surface by gas source molecular beam epitaxy"
Journal of Applied Physics, in press.

副論文

1. Y. Koide, S. Zaima, K. Itoh, N. Ohshima and Y. Yasuda
"Growth processes in the initial stage of Ge films on (811)Si surfaces
by GeH₄ source molecular beam epitaxy"
Journal of Applied Physics, 68(1990)2164.
2. Y. Yasuda, K. Itoh, N. Ohshima, Y. Koide and S. Zaima
"RHEED studies of initial stage of Ge film growth on (311)Si
by gas source molecular beam epitaxy"
Journal of Crystal Growth, in press.

口頭発表 (*は共同発表)

1. 大島、小出、財満、安田 ; 1989年第36回応用物理学関係連合講演会
2. 大島、伊藤、小出、財満、安田 ; 1989年第50回応用物理学学術講演会
3. *小出、伊藤、大島、財満、安田 ; 1989年第50回応用物理学学術講演会
4. 大島、伊藤、小出、財満、安田 ; 1990年第37回応用物理学関係連合講演会
5. *伊藤、大島、小出、財満、安田 ; 1990年第37回応用物理学関係連合講演会
6. 大島、伊藤、小出、財満、安田 ; 1990年第51回応用物理学学術講演会
7. 大島、小出、財満、安田 ; 1991年第38回応用物理学関係連合講演会
8. *小出、伊藤、大島、財満、安田 ; 1991年第38回応用物理学関係連合講演会
9. 大島、富岡、小出、財満、安田 ; 1992年第39回応用物理学関係連合講演会
10. 大島、伊藤、小出、財満、安田 ; 1992年第53回応用物理学学術講演会
11. 大島、小出、財満、安田 ; 1991年5月電子デバイス研究会電子部品
材料研究会合同研究会
12. 大島、小坂、富岡、小出、財満、安田 ; 1992年5月電子デバイス研究会電子部品
材料研究会合同研究会

国際会議

Oral session

1. N. Ohshima, Y. Koide, S. Zaima and Y. Yasuda, presented at the 7th
International Conference on Vapour Growth and Epitaxy (ICVGE-7,
17A03), Nagoya, Japan, July 14-17, 1991.

Poster session

1. S. Zaima, Y. Yasuda, S. Tomioka, N. Ohshima and Y. Yasuda, presented
at the 1st International Symposium on Atomically Controlled Surfaces
and Interfaces (ACSI-1, G-5), Tokyo, Japan, November 19-22, 1991.

