

超高真空下における半導体界面構造の形成と
薄膜成長に対する顕微鏡的評価

名古屋大学図書	
和	1253543

酒井 朗

目次

	頁
第1章 序論	
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	5
1.3 本論文の概要	7
参考文献	9
第2章 薄膜成長技術と結晶評価技術	
2.1 Si分子線成長法	11
2.1.1 はじめに	11
2.1.2 Si分子線成長法の特徴	11
2.1.3 成長装置の説明	12
2.1.4 Si基板表面の清浄化方法	13
2.1.5 要約	13
2.2 高分解能透過電子顕微鏡法	15
2.2.1 はじめに	15
2.2.2 結像原理	16
(a) 結晶内のポテンシャル場の分割	16
(b) ポテンシャル場による電子波の位相変化	16
(c) 真空中での電子波の伝播	17
(d) 出射面直下の波動場の基礎公式	17
2.2.3 マルチスライス法の計算手法	18
(a) 二次元投影ポテンシャル	18
(b) 二次元位相格子と伝播関数	19
(c) 実際の計算手法と式の概念	19
(d) 二次元像の計算	20
(e) Si結晶の<110>投影像	21
(f) 格子欠陥を含む結晶への適用	22
2.2.4 実験的手法	23
2.2.5 要約	23

参考文献	30
------	----

第3章 格子不整合性を持つ異種物質系の分子線エピタキシャル成長

3.1 Si上のGeアイランド成長の初期過程	33
3.1.1 はじめに	33
3.1.2 実験	34
3.1.3 TEMによるファセットアイランドの観察	34
3.1.4 Ge初期成長膜のTEM観察結果	35
3.1.5 V字型欠陥の形成機構に対する従来までの解釈の問題点	36
3.1.6 V字型欠陥の形成機構に対する新たな解釈	37
3.1.7 要約	38
3.2 Si上のGeアイランドの成長過程	45
3.2.1 はじめに	45
3.2.2 実験	45
3.2.3 Ge成長表面の <i>in situ</i> RHEED観察結果	46
3.2.4 マクロアイランド成長のTEM観察結果	46
3.2.5 マクロアイランドの形成機構	48
3.2.6 要約	49
3.3 表面吸着物質によるSi上Geの成長様式の制御	59
3.3.1 はじめに	59
3.3.2 実験	60
3.3.3 Ge層のTEM観察結果	60
3.3.4 Ge成長中のHの挙動	62
3.3.5 アイランド成長に及ぼすHサーファクタントの効果	62
3.3.6 サーファクタント成長様式と欠陥形成	63
3.3.7 要約	64
参考文献	70

第4章 界面超構造の固相エピタキシャル成長

4.1 非晶質相／結晶相界面に存在する超構造のTEMによる構造解析	73
4.1.1 はじめに	73
4.1.2 実験	74
4.1.3 界面のTEDおよびTEM観察結果	74

4.1.4	界面7×7超構造の原子構造の決定	75
4.1.5	要約	77
4.2	非晶質相の固相エピタキシャル成長による超構造の変化	82
4.2.1	はじめに	82
4.2.2	実験	82
4.2.3	界面のTEDおよびTEM観察結果	83
4.2.4	TEM像の分析	84
4.2.5	回折強度の運動学的計算	86
4.2.6	7×7→1×1のメカニズム	86
4.2.7	要約	87
	参考文献	97

第5章 清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長

5.1	新規の固相成長様式－半球状結晶粒を持つ多結晶Si膜の形成機構	99
5.1.1	はじめに	99
5.1.2	実験	100
5.1.3	結晶化Si膜のSEMおよびTEM観察結果	100
5.1.4	a-Si膜の結晶化に及ぼす大気中不純物の効果	101
5.1.5	清浄表面を持つa-Si膜の結晶化機構	103
5.1.6	要約	104
5.2	成長速度の活性化エネルギーの計測	112
5.2.1	はじめに	112
5.2.2	実験	112
5.2.3	結晶粒成長のSEMおよびTEM観察結果	113
5.2.4	結晶粒成長のモデル化	114
5.2.5	結晶粒成長速度の活性化エネルギーの導出	115
5.2.6	半球状結晶粒の形成機構	115
5.2.7	要約	116
5.3	表面吸着物質による結晶化、非晶質化の制御	123
5.3.1	はじめに	123
5.3.2	実験	123
5.3.3	a-Si層清浄表面上のSi-MBD	124
5.3.4	サーファクタント誘起Si-MBD	125

5.3.5 Si結晶粒成長に及ぼすサーファクタントの効果	126
5.3.6 要約	126
5.4 工業的応用を目指したHSG-Si膜の形成技術の開発	131
5.4.1 はじめに	131
5.4.2 実験	132
5.4.3 核づけ結晶粒のTEMおよびSEM観察結果	132
5.4.4 結晶粒均一化のメカニズム	133
5.4.5 要約	133
参考文献	139
第6章 結論	
6.1 本研究の要約	141
6.2 今後の課題	143
参考文献	146
謝辞	147
本研究に関する論文リスト	149

第1章 序論

1.1 本研究の背景

結晶は産業の基盤である。特に、今日の情報化社会をもたらした電子デバイスを生んだ半導体産業において、Ge、Siといった半導体結晶はその根幹をなしてきた。半導体固体デバイスにおけるトランジスタの動作特性は、それを構成する結晶の完全性や純度に強く依存する。つまり、結晶の形状や微細組織、また結晶内部の面欠陥（積層欠陥、双晶等）、線欠陥（転位）、点欠陥（空孔、格子間原子等）といった格子欠陥や表面欠陥、不純物濃度の揺らぎ等は、そこを活動の場とするキャリア（電子、正孔）の挙動に多大な影響を及ぼしている。従って、トランジスタが発明された当初から、如何に「良い」結晶を作り上げるかということが、その特性向上のためのキーポイントとなっていた。当初トランジスタの基板結晶として用いられていたGeが今日のSiへと変遷し、単体トランジスタが集積回路（Integrated Circuit: IC）を経て大規模集積回路（Large Scale Integrated Circuit: LSI）へ、また、さらなる集積化が進展していく現在においても、上記課題克服の使命は変わらず、逆に事態は益々、多様化、複雑化の一途をたどっている。

今日のLSI技術の発展は、KilbyおよびNoyceによるプレーナ型トランジスタの発明に端を発すると言われている[1]。この構造は、Si基板表面への酸化膜の形成に始まり、写真エッチング（リソグラフィ）や不純物ガス拡散工程の選択的拡散技術を総合し、トランジスタをSi基板の酸化膜下に作り込む技術によって形成される。この技術を用いて、トランジスタに係わる部品全般を一枚のSi基板の中でつなぎ合わせるというアイデアのもと、ICが誕生し、それはより安定なより小型化した電子部品へと改善された。こうした構造の出現は、従来までバルク的に取り扱われていた半導体結晶を薄膜構造へと変貌させる第一歩であったといえる。図1.1に、今日使われているLSIの中のトランジスタ構造の一例として、相補形金属酸化膜半導体電界効果トランジスタの断面構造を示す。この図を見ても明らかなように、今や半導体デバイス構造は種々の物質、結晶系からなる薄膜の積み重ね、言い換えればそれらが作り出す界面構造の積み重ねとなっている。従って、Siデバイスの作製は、いわば基板面方位方向の薄膜成長技術の連続であり、デバイスの高集積化が進展していく中で、その構造をより微細に、かつ、より高精度に作り上げることが、今日のSiデバイス作製技術に課せられたテーマとなっている。

こうしたデバイス開発動向のもと、より高い完全性を持つ界面および薄膜構造が、

また、それらを形成するための、より高い制御性、信頼性を持つ薄膜成長プロセスが要求されている。その中で、真空蒸着法の一つである分子線成長法と呼ばれる薄膜成長技術が注目されている[2]。これは、超高真空下という大気中の不純物を極限まで減少させた雰囲気において、成長にあずかる物質を原子もしくは分子状にして基板上へ成長させる方法である。文字どおり、結晶成長を単原子層オーダーで制御することによって、より高い結晶性を持った、原子的スケールの微細構造を形成することができる。また、成長温度を十分に低下させることができるため、膜中に存在する不純物の熱的拡散を抑制し、不純物分布を自由に設計することが可能である。

Siを用いた分子線成長法では、一般に基板としてSiウエハが用いられるが、得られる薄膜が単結晶であるか多結晶であるかによって、Si分子線エピタキシー（Si Molecular Beam Epitaxy: Si-MBE）と、Si分子線蒸着法（Si Molecular Beam Deposition: Si-MBD）に判別される。前者は主にSiの単結晶基板の清浄表面上の薄膜成長であり、その結晶学的情報を引き継がせて単結晶膜を得る。後者は、一般に基板として酸化絶縁膜等の無秩序構造を持つアモルファス基板が用いられる。また、それぞれの方式は、あらかじめ加熱された基板上に分子線を照射し直接的に結晶相を得る分子線成長と、本来、熱的に非平衡な成長法であることを利用して、一旦基板上にアモルファス相の膜を形成し、その後それを熱処理して結晶化させる固相成長に区別される。現在、これらの方式と材料系との組み合わせによって多種多様の薄膜成長が試みられており、Si分子線成長法は、高集積化デバイスの作製プロセスに見合う高精度の薄膜成長技術として有望視されている。

さて一方、以上のような半導体デバイスの高集積化、高性能化を根幹から支えてきた結晶成長技術の進展の裏では、常に、その技術を用いて成長した結晶、薄膜に対する入念な評価がなされてきた。本来、原子レベルで行なわれる結晶成長は、それに対する原子レベルの結晶評価によって裏打ちされるべきものであり、両者は常に相補的關係にある。その中で、透過電子顕微鏡法（Transmission Electron Microscopy: TEM）に代表される顕微鏡法は、こうした基板上に成長させた薄膜の構造に関する情報を直接的に画像として獲得することができる評価方法として、古くから適用されてきた[3,4]。物質に入射された電子線は、物質を構成する原子との相互作用によって、その内部において様々な散乱過程を経た後出射される。TEMは、試料内部を透過、もしくは内部の原子の種類や配列に応じて散乱された電子波を検出し、高い空間分解能をもって、その二次元投影像を得る方法である。物質内の欠陥構造やその分布、局所領域の原子配列に至るまで、構造に関する実空間と逆空間の様々な情報をもたらす。従って、図1.1に示したような半導体デバイス内の薄膜積層構造の観察はもとより、薄膜成長過程における、成長条件の変化に対応した表面界面の微視的構造変化や、膜内部の格子欠陥等の構造変化を観察することによって、成長に伴う表面および界面での反応機構に関する物理学的知見を獲得することができる。

より速く、より小さくが望まれ、デバイス集積度の開発目標が1Gbitに照準が置かれ

ている現在、Si分子線成長法に代表される超高真空下における薄膜成長技術は、それが十分に制御された条件下での結晶成長法であるがゆえ、Siデバイス作製の多くの分野に渡って応用され始めている。これに応じて、薄膜成長を科学的見地からとらえ、成長機構に関する研究をさらに深めることによって、成長の素過程が、形成される薄膜構造に与える影響を十分に理解することの重要性が認識されるようになってきた。薄膜成長は、単純には基板上での成長物質の核形成過程とそれに引き続く核の成長過程で成り立っているといえるが、その中では、エネルギー論的因子と運動論的因子が相互に複雑に成長様式に影響していると考えられる。形成された界面構造や薄膜結晶に対する適切な評価を通じて、これらの現象を原子的視野をもって把握し、成長機構を深く理解することによって得た知見をもとに、再度成長を制御していく必要性が高まっている。

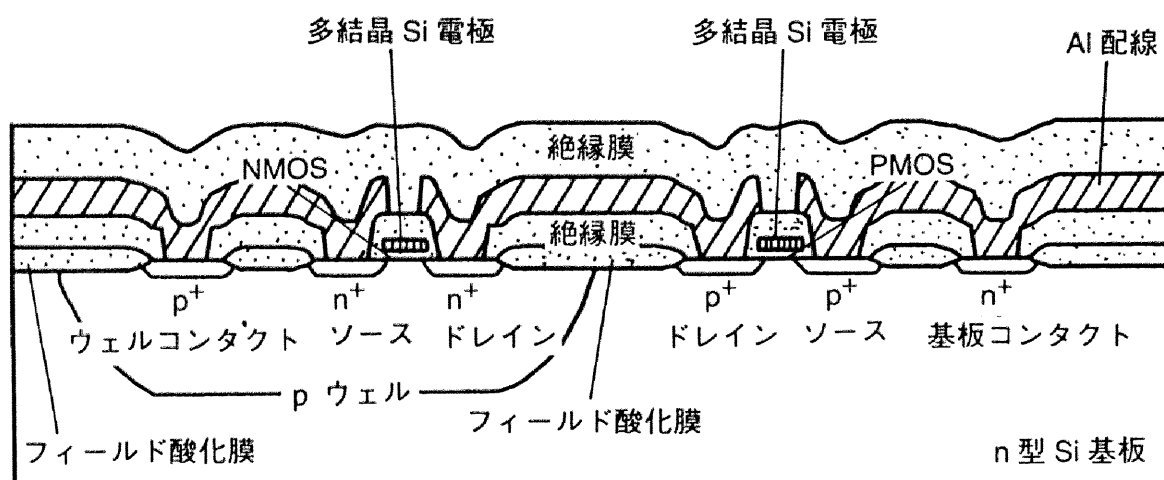


図1.1 相補形金属酸化膜半導体電界効果トランジスタの断面構造

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、超高真空下におけるSi基板上の界面の形成および薄膜の成長機構を明らかにすることである。個々のメカニズムの探索を行なうにあたって、超高真空という雰囲気が優れている点は、不純物の影響が少ない極めて純粋な成長環境を作り出せることにある。成長の初期条件として清浄な基板表面を準備できるだけでなく、成長過程の薄膜表面の清浄性も高く維持することができる。また、本研究では薄膜の形成手段として分子線成長法を用いた。この場合、物質輸送は分子線となった成長物質そのものによって行なわれるので不要な分子が存在せず、成長に係わる諸現象にはその物質が持つ本来の物性が反映される。さらに、こうした純粋な系を起点として、成長表面上への不純物添加や、雰囲気中へのガス添加等が行なわれるため、それぞれの成長機構に対する効果をより定量的に評価することが可能である。

超高真空下における薄膜成長といってもその成長様式は多岐に渡る。そこで、本研究では、そのうち最も基本とされる三つの成長様式に着目し、その成長機構の解明を目的として以下の課題を設定する。

第一の課題は、Si基板上の異種物質の分子線エピタキシャル成長機構の探索である。エピタキシャル成長は、蒸着された原子の表面吸着に始まり、表面二次元拡散、基板中三次元拡散、二次元核形成、三次元核形成等の素過程から成り立っていると言われている。異種物質をSi基板の清浄表面上に成長した場合、Siに対する格子不整合性や表面エネルギー値の差等がこれらの成長の素過程に影響し、それに応じた界面構造、表面形態、格子欠陥を持つ薄膜構造が形成される。このような異種物質間での物性の違いが成長様式にどのような影響を及ぼすか調べ、その成長機構を明らかにすることが本研究の第一の目的である。

第二の課題は、Si基板上のアモルファス相の固相エピタキシャル成長機構の探索である。アモルファス構造は熱力学的に準安定であるため、熱処理によって原子の再配列が生じ結晶構造へと変化する。この際、結晶相をアモルファス原子の再配列の支持型として用いる方式が固相エピタキシャル成長法である。上記の分子線エピタキシャル成長のメカニズムと比較して異なる点は、結晶成長に伴う個々の原子の移動距離が短いことである。従って、成長機構に最も影響する因子は、成長の初期状態である結晶相とアモルファス相の界面の局所的な構造である。初期界面の原子的構造を明らかにし、固相エピタキシャル成長に伴って、その構造が如何に変化していくかを調べ、その成長機構を解明することが本研究の第二の目的である。

第三の課題は、絶縁膜基板上に形成されたアモルファスSi (a-Si) 相の固相成長機構の探索である。本成長様式は、アモルファス相中に無秩序に生ずる結晶核の形成を起点とする点で、上記固相エピタキシャル成長法とは区別される。本課題の遂行にあたり最も興味深い点は、超高真空下であることを利用して、清浄表面を持つa-Si基板を初

期状態として準備できる点である。Si単結晶基板においても清浄表面に特有な現象が観察されることと同様、a-Si表面でも清浄表面特有の現象が観測されることが期待される。本研究の第三の目的は、こうした清浄表面を持つa-Siの固相成長機構を明らかにすることである。

本研究では、以上の目的を達成するために、Si分子線成長法により高度に制御された成長過程を経て形成された界面構造および薄膜構造に対して、TEMを主たる観察手段とし、原子レベルでの顕微鏡的評価を行なった。

1.3 本論文の概要

本論文は、第1章「序論」、第2章「薄膜成長技術と結晶評価技術」、第3章「格子不整合性を持つ異種物質の分子線エピタキシャル成長」、第4章「界面超構造の固相エピタキシャル成長」、第5章「清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長」、第6章「結論」より構成される。第2章以下の各章の概要を以下に示す。

第2章 薄膜成長技術と結晶評価技術

本章では、第一に、本研究に用いたSi分子線成長法の特徴と、実験で用いた装置の詳細、および薄膜成長を行なうにあたり必要とされる実験的手段に関して述べる。第二に、本研究で主として用いた、サンプルの原子的構造の評価手段である高分解能(HR)TEMに関して述べる。電子線による結晶構造の結像原理、TEM像を解釈するためのシミュレーションであるマルチスライス法、観察のために欠くことにできないTEM試料の作製方法に関して詳しく解説する。

第3章 格子不整合性を持つ異種物質の分子線エピタキシャル成長

Si基板上の異種物質の歪系エピタキシャル成長の典型的な例として、Siに対し約4%の格子不整合性を持つGeの成長機構に関する研究結果を報告する。これまでに、Si上のGeは、初期の層状成長の後、三次元的なアイランド構造を形成するStranski-Krastanov型の成長様式を持つことが知られていた。本章では、TEM観察によって明らかになったGeの初期段階での成長機構、およびアイランド構造の形成機構に関して述べる。特に、本系では膜中に特有な格子欠陥が形成され、その欠陥がその後のGeアイランドの成長様式を支配することを記述する。さらに、水素原子がGeの成長様式を極端に変化させることを述べ、そのサーファクタントとしての役割について議論する。

第4章 界面超構造の固相エピタキシャル成長

Si基板上の固相エピタキシャル成長機構を調べるための成長前の初期的構造として、超高真空中で形成された、a-Si層とSi(111)面の界面に保存された界面7×7超構造を選択した。実験的に得られたHRTEM像と、原子構造モデルをもとにしたシミュレーション像との比較から決定した界面の原子的構造、およびこの初期構造を起点に、熱処理によって変化した界面構造のTEM観察結果を報告する。さらには、上部a-Si層の固相エピタキシャル成長に伴って1×1構造へと変位する界面原子の微視的な再配列機構について述べる。

第5章 清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長

SiO₂膜上に形成されたa-Si膜は、熱処理によって膜中で無秩序な結晶化が起こり、結果的に多結晶Si (poly-Si) 膜となる。こうした固相成長を、超高真空下で、清浄表面を持つa-Si膜に対して行なうと、従来観察されなかった新規の固相成長様式で結晶化することが見い出された。即ち、a-Si層表面で核形成した結晶粒が、表面に突き出る半球状に成長する。熱処理温度に依存した結晶粒の成長挙動を観測し、a-Si層表面の原子が結晶化するモデルをもとに運動論的な解析を行ない、半球状結晶粒の成長機構を明らかにした。また、この結晶粒の成長様式に対する不純物効果として、一原子層程度表面に吸着させたSbが表面原子の拡散を抑制する効果を持つことを明らかにした。さらに本章では、こうした結晶粒を持つpoly-Si膜を工業的に応用するために新たに開発した技術について述べる。

第6章 結論

本章では本研究によって得られた結果を総括し、今後残された課題について検討する。

参考文献

- [1] M.F.Wolf, IEEE Spectrum **13**, 45(1976).
- [2] 分子線成長法に関する一般的解説として、
白木靖寛, 半導体研究21巻, 西澤潤一編 (工業調査会、東京、1985), p.101;
高橋清編著, 分子線エピタキシー技術 (工業調査会、東京、1984)
- [3] 一般的な結晶および薄膜中の欠陥に対するTEM観察に関する代表的文献として、
P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicolson, D.W.Pashley, and M.J.Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Botterworth, London, 1965);
本庄五郎, 日本結晶成長学会誌 **6**, 1(1979);
J.C.H.Spence, *Experimental High-resolution Electron Microscopy* (Clarendon, Oxford, 1981).
- [4] 半導体結晶、デバイス構造に対するTEM観察に関する代表的文献として、
K.V.Ravi, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon* (John Wiley and Sons, New York, 1981).

第2章 薄膜成長技術と結晶評価技術

2.1 Si分子線成長法

2.1.1 はじめに

固体ソースの分子線を用いた薄膜成長は、古くから行なわれていた真空蒸着法に端を発している。他の成長方法と比較して、膜厚の制御性や表面の平坦性といった点で優れていた当時の真空蒸着法も、真空装置としての貧弱さから残留ガスが多く、基板の清浄表面も得られず、膜中への不純物の混入も避けられなかった。真空技術の進展によって超高真空領域 (10^{-9} Torr 以下) の達成が確立され、真空の質の重要性が認識されるに従って、固体ソースSi分子線成長法は飛躍的な進歩をとげた。特に本方法によれば、Siに対して非常に活性である酸素の影響を十分に抑制できるので、他の方法では成しえない、Si基板の清浄表面上の薄膜成長を行なうことが可能である。これまでに、基板表面の清浄化[1-6]、Si薄膜のホモエピタキシャル成長[7-10]、SiGe混晶に代表される異種物質エピタキシャル成長[11-14]、膜中へのドーピング[15-21]等、成長に関する基礎的研究から、Siデバイスへの工業的応用に至るまで数多くの研究がなされてきた。一方、エピタキシャル膜に限らず、Si酸化膜等のアモルファス構造を持った絶縁膜基板上への分子線蒸着による薄膜形成技術としても、a-Si層やpoly-Si層の成膜に関して多くの研究がなされており[22-24]、現在では、技術的にほとんど完成された薄膜成長技術となっている。以下に成長方法としての特徴、本研究で用いた装置、および薄膜成長における基本的操作である基板の清浄化方法について詳しく述べる。

2.1.2 Si分子線成長法の特徴

固体ソースSi分子線成長法の基本的特質は、第一に、超高真空に排気された雰囲気下における成長法であること、第二に、原料を供給するソースと薄膜成長が起こる基板が独立で、各々単独に制御でき、物質輸送は蒸着物質そのものによって行なわれることである。従って、デバイス構造を作成する薄膜成長方法として、以下の特徴を持っている。

- 1) 残留ガスの影響がほとんどなく、成長に際し不要分子が使われないため、膜中への不純物混入が非常に少なく、基板表面および成長中の膜表面が清浄であ

る。

- 2) 低温成長が可能であることから、熱的拡散によって生ずる不純物濃度の均一化を抑制することができ、急峻なドーピングプロファイルが得られる。
- 3) 成長速度を極めて遅くすることができ、かつ正確に制御できるので、膜厚を原子層オーダーで高精度に制御することが可能である。
- 4) 多成分系の同時蒸着が可能で、各種ドーピング不純物の量や混晶の組成分布を高精度に制御できる。

2.1.3 成長装置の説明

図2.1に本研究で用いた装置の概略図を示す。本装置は4インチSi基板に対応した分子線成長装置であり、成長室、分析室、および試料交換室の三つのステンレス製チャンバーから構成される。成長室は排気速度1000l/sのクライオポンプおよびチタンサブリメーションポンプ、分析室には500l/sのクライオポンプおよびチタンサブリメーションポンプ、試料交換室は200l/sのターボ分子ポンプによってそれぞれ差動排気され、各室はゲートバルブによって遮断されている。基板の搬送は直線導入機によって行なわれる。さらに成長室および分析室には液体窒素による冷却が可能なシュラウドが設置されている。成長室、分析室の最高到達真空度は、それぞれ、 1×10^{-10} Torr、 5×10^{-10} Torrである。

成長室には基板加熱用ヒータが設置されており、基板温度の測定は基板裏面より1mm離れた熱電対、および赤外放射温度計によって行なわれる。Si分子線は8keVの電子衝撃式蒸着器により形成し、蒸着速度はフラックスモニターによって制御される。PBN製クヌーセンセルよりGe、Sb等の物質を蒸着することができ、それらの蒸着速度はセルの加熱温度によって制御する。セルは最大4本まで設置可能である。また、バリュアブルリークバルブを介して、チャンバー内の分圧を制御しながら、 O_2 、 N_2 、および H_2 等のガスを導入することが可能である。また、それらを導入する際、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマセルもしくはWフィラメントを用いた熱解離式セルを介することによって、それらガスのラジカル源を供給することもできる。基板の表面構造は、最高加速電圧30keVの電子銃を用いたその場高速反射電子線回折（*in situ* Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED）装置によって、薄膜成長中に随時観察することが可能である。

分析室には加速電圧3keVの電子銃と円筒鏡電子分光器が同軸一体となったオージェ電子分光分析（Auger Electron Spectroscopy: AES）装置が設置され、成長後、真空内一貫で表面の元素分析を行なうことができる。試料交換室には最大10枚のSi基板をストックすることが可能である。

2.1.4 Si基板表面の清浄化方法

エピタキシャル成長を行なうためには、あらかじめSi基板の表面を清浄化する必要がある。本工程の善し悪しによって、形成される薄膜の構造が決定されるため、非常に重要な工程である。本研究で用いたSi基板表面の清浄化方法[6]を以下に述べる。

まず、Si基板を、 $1\text{NH}_4\text{OH}:6\text{H}_2\text{O}_2:30\text{H}_2\text{O}$ 化学溶液中で10min煮沸洗浄後、10min水洗する。これによって、Si基板表面の重金属汚染が抑制され、さらにC等の不純物汚染を防ぐ保護酸化膜が形成される。基板を N_2 ガス噴射によって乾燥した後、試料交換室を介して成長装置に導入する。成長室において、あらかじめ基板温度室温にて基板表面にSi分子線を照射し、約 10\AA のa-Si層を堆積した後、基板を 900°C で1min加熱する。上部に堆積したa-Si層の還元作用によって基板表面の保護酸化膜が蒸発し、これによって清浄表面が形成される。その際、*in situ* RHEED によって、清浄表面特有の再構成構造（Si(001)面では 2×1 構造、Si(111)面では 7×7 構造）が形成されることを確認する。

2.1.5 要約

以下に本節を要約する。Si分子線成長法に関し、薄膜成長法としての特徴を述べた。また、本研究で用いた成長装置に関して詳細に説明した。さらに、実際の成長手順における基本的操作であるSi基板表面の清浄化方法について詳しく述べた。

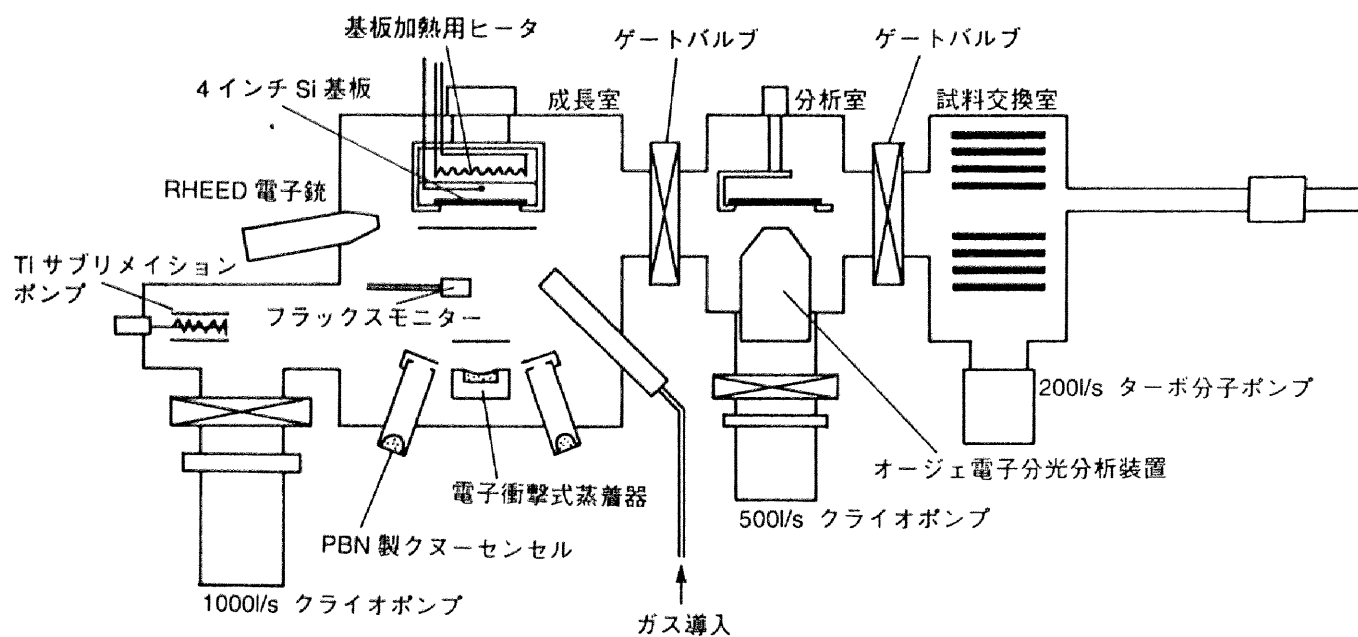


図2.1 Si分子線成長装置の構造

2.2 高分解能透過電子顕微鏡法

2.2.1 はじめに

1931年にRuskaにより開発されたTEMは、それ以来半世紀以上が過ぎた現在、材料評価の一手段として欠くことのできないものになっている。特に薄膜の表面および界面の原子的構造を解析するうえで最も効果的な方法の一つである。今日頻繁に用いられている走査トンネル顕微鏡法、低速電子線回折法、微入射角X線回折法等の表面界面構造観察法と比較すると、TEMの最大の特徴は、観察試料の同一領域における逆空間と実空間の情報を、装置の回折モードと結像モードを選択することによって同時に得ることができる点にある。試料の表面あるいは界面からの透過電子線回折（Transmission Electron Diffraction: TED）パターンの回折強度分布を解析することによって、それらの平均的な原子的構造を明らかにすることが可能である。

一方、最近では、装置そのものの発展およびTEM観察用試料作製技術の向上により、結像モードによって比較的容易に結晶の原子的構造像を観察することができるようになった。原子的レベルでの材料開発が進められている現在、同様に原子的レベルでの材料評価が可能となったわけである。しかし原子的レベルとは言っても、試料がある程度の厚さを持っている以上、結晶の構造像は実際の三次元的な原子構造の電子線入射方向への二次元的投影であることに注意しなければならない。これまでに報告された多くの結果も、原子の柱を電子線入射方向から観察したものである[25-29]。

本節では、まず結晶の原子的構造を投影する高分解能像の結像原理について述べる。HRTEMは、物質に電子線を入射させ、透過波と回折波の干渉によって位相コントラストを得る方法である。ある厚さを持った結晶中の電子波は、その格子面において何度も反射、透過を繰り返し（いわゆる動力学的な振舞をし）、実に複雑な挙動を示す。また、このように結晶を通過してきた電子波は、観察面に到達するまでに電子顕微鏡内の電磁レンズの収差等による位相変化を被る。そのため観察によって得られた像は必ずしも原子の位置を投影しているとは限らない。従って、厳密な意味で物質の原子的構造の評価を行なうためには、観察条件をパラメータとしたシミュレーションによる像解析が必要不可欠となる。以下に、こうした結像原理を、今日広範に用いられている高分解能像シミュレーションであるマルチスライス法をもとに説明し、実際のシミュレーション像の計算方法をあわせて記述する。また、本節後半では、本研究を通して用いたTEM試料の作製方法について詳細に述べる。

2.2.2 結像原理

(a) 結晶内ポテンシャル場の分割

結晶中の電子波の挙動を表わす方法として、マルチスライス法[30-43]、ボルン級数法[44]、散乱マトリクス法[45-47]等があり、いずれも電子波の動力学的な散乱振幅を与える数値計算方法である。これらの方法のうち、マルチスライス法は、Cowleyらによって、その実験的および理論的な基礎が与えられた。この方法は計算機の容量が比較的小さくてもよいこと、欠陥を含む結晶にも適用し易いことなどの利点のために、現在最もよく用いられており、これまでに数多くの報告がなされている。

TEMの結像に関与する電子波の挙動は、物質内の散乱過程と物質通過後のTEM鏡筒内の結像過程に分けられる。一般に電子線は物質との相互作用が強く、照射された電子波は物質内のポテンシャルによって多重散乱され、位相の変化を被る。マルチスライス法はその名が示す通り、こうした物質内のポテンシャル場を幾つものスライスに分け、各スライスでの電子波の散乱をもとに全結晶における動力学的散乱振幅を計算する方法である。この理論で、各スライスの厚みを無限小にした極限では、Schrödinger方程式より導かれる厳密な解と一致する[39,42]。マルチスライス法では、図2.2に示すように、まず三次元のポテンシャル場 V である結晶をスライスして、それぞれ V_1 、 V_2 、 \dots 、 V_N の N ヶのポテンシャル場に分割する。さらに分割したスライスの V_1 、 V_2 、 \dots 、 V_N のポテンシャルを各スライスの前面に投影し（二次元投影ポテンシャル: V_n^p ）、その間は伝播関数 p_n を持った真空場とする。この近似は電子波のポテンシャル場による散乱角が十分に小さく、かつスライスの厚さが十分に小さい場合に成立する。

(b) ポテンシャル場による電子波の位相変化

真空中で運動エネルギー E を持つ電子波がポテンシャル場 V を通過する場合を考える。 V を通過した電子波と、そうでない電子波との位相差 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = \int (k_m - k_v) ds \quad (1)$$

ここで、 s は電子波の経路に沿い、 k_m 、 k_v はそれぞれ物質中、真空中の電子波の波数で以下のように表わされる。

$$k_m = \frac{\sqrt{2me(E+V)}}{h} \quad (2)$$

$$k_v = \frac{\sqrt{2meE}}{h} \quad (3)$$

ここで、 m 、 e 、 h は、それぞれ電子の静止質量、電荷、プランク定数である。
 $V \ll E$ より、両者は次の関係を満たす。

$$k_m = k_v(1 + \frac{V}{2E}) \quad (4)$$

さらに電子線とポテンシャル場との相互作用の強さを表わすパラメーター σ を

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda E} \quad (5)$$

で定義すれば (λ は電子線の波長)、式(1)は

$$\phi = \sigma \int V ds \quad (6)$$

となる。これは波動場 ψ の電子波がポテンシャル場 V を通過した場合、位相が変化して、 $\psi \exp(i\phi)$ となることを意味している。

(c) 真空中での電子波の伝播

図2.3のように Σ_A 面上の波動場 $\psi_A(r_A)$ と伝播関数 $p_z(r) = p_z(r_B - r_A)$ が与えられた時、 Σ_B 面上の波動場 $\psi_B(r_B)$ を求める。 ψ_A の Σ_B 面上への寄与は $\psi_A p_z$ であり、 ψ_B はこれらの重ね合わせとして、

$$\psi_B(r_B) = \int \psi_A(r_A) p_z(r_B - r_A) dr_A \quad (7)$$

となる。通常、 p_z は球面波だが、放物面波として近似すれば、

$$p_z(r) = \frac{1}{\Delta z} \frac{1}{\lambda i} \exp(i\pi k \frac{r^2}{\Delta z}) \quad (8)$$

のように表わされる。

(d) 出射面直下の波動場の基礎公式

電子波の経路に沿ったポテンシャル V_n の積分は電子波の散乱角が十分に小さくスライスが十分に薄い場合は、電子線の入射方向 z に沿った積分で近似できる。つまり、

$$\int V_n ds = \int_{z_n}^{z_{n+1}} V_n(x, y, z) dz = V_n^p \quad (9)$$

となり、これが先に述べた二次元投影ポテンシャルである。従って、ある波動場を持っ

た入射電子線は、 V_n^p による位相変化 q_n を被ることになり、この時、

$$q_n = \exp(i\sigma V_n^p) = \exp\left\{ i\sigma \int_{z_n}^{z_{n+1}} V_n(x, y, z) dz \right\} \quad (10)$$

である。この位相変化 q_n は一般に位相格子と呼ばれ、本式を与える物体は、電子線の位相を変化させるようにのみ作用するので、位相物体と呼ばれている。

図2.4に表した単位スライスで考えると、結晶中の z_2 面上の波動場 ψ_2 は、ポテンシャル V_1 による位相変化 $q_1(r_1)$ を被った電子波 $\psi_1(r_1)q_1(r_1)$ が真空中を伝播すると考えて、次式のように表わされる。

$$\psi_2 = \int \{ \psi_1(r_1) q_1(r_1) \} p_1(r_2 - r_1) dr_1 \quad (11)$$

これより、 n 番目のスライスの出射面での波動場 ψ_{n+1} は、同スライスの入射面での波動場 ψ_n およびその間の伝播関数 p_n により、

$$\psi_{n+1} = \int \{ \psi_n(r') q_n(r') \} p_n(r - r') dr' = [\psi_n(r) q_n(r)] * p_n(r) \quad (12)$$

のようにコンボリューション(*)で表わされる。ここで $p_n(r)$ は式(8)より、

$$p_n(r) = \frac{1}{z_{n+1} - z_n} \frac{1}{\lambda i} \exp(i\pi k \frac{r^2}{z_{n+1} - z_n}) \quad (13)$$

である。式(12)はマルチスライス法の実空間における基礎公式である。つまりマルチスライス法において、結晶は N ヶの電子波の位相格子 q_n と、スライス間の伝播関数 p_n によって表わされている。

式(12)をフーリエ変換すると次式のようになる。

$$\Psi_{n+1} = [\Psi_n * Q_n] P_n \quad (14)$$

Ψ_n 、 Q_n 、 P_n は、それぞれ ψ_n 、 q_n 、 p_n のフーリエ変換であり、これがマルチスライス法の逆空間の基礎公式である。実際の散乱波の動力的散乱振幅および位相はこの式によって求められる。

2.2.3 マルチスライス法の計算手法

(a) 二次元投影ポテンシャル

結晶の三次元的な静電ポテンシャル $V(x, y, z)$ は、その結晶構造因子 F_{hkl} を用いて次のよ

うに表わされる。

$$V(x,y,z)=\frac{1}{\Omega}\sum_h\sum_k\sum_l F_{hkl}\exp(-2\pi i(h\frac{x}{a}+k\frac{y}{b}+l\frac{z}{c})) \quad (15)$$

ここで Ω は結晶の単位胞の体積である。 $z_1 \rightarrow z_1 + \Delta z$ の範囲における二次元投影ポテンシャル $V^p(x,y)$ は、式(9)より、

$$V^p(x,y)=\int_{z_1}^{z_1+\Delta z} V(x,y,z)dz=V(x,y)\Delta z=\frac{1}{\Omega}\sum_h\sum_k F_{hkl}\exp(-2\pi i(h\frac{x}{a}+k\frac{y}{b}))\Delta z \quad (16)$$

ここで、

$$F_{hkl}=\sum_j f_j \exp(2\pi i(h\frac{x_j}{a}+k\frac{y_j}{b})) \quad (17)$$

f_j は電子線の原子散乱因子、 x_j, y_j は各々、結晶の単位胞内の原子の位置を表わす。式(16)、(17)によって、二次元投影ポテンシャル図を x - y 座標で描くことができる。

(b)二次元位相格子と伝播関数

n 番目のスライスの二次元投影ポテンシャルを V_n とすれば、位相格子 q_n は、式(10)で表わされる。ここでスライスの厚さ Δz を入射電子線方向の格子定数の大きさにとると、 V_n は各スライスについてすべて等しくなる（その値を V とする）。 q_n および p_n 、またそのフーリエ変換 Q_n および P_n もすべて等しくなる。従って、式(14)は次のように書き表される。

$$\Psi(h,k)=[\cdots[[QP*Q]P*Q]P*\cdots*Q]P \quad (18)$$

ここで、

$$Q=Q(h,k)=\mathcal{F}[q]=\mathcal{F}[\exp(i\sigma V^p)] \quad (19)$$

また、逆空間での伝播関数 P は式(13)より、

$$P=P(h,k)=\mathcal{F}[p]=\exp[-i\pi\lambda\Delta z \{(\frac{h}{a})^2+(\frac{k}{b})^2\}] \quad (20)$$

である。

(c) 実際の計算手法と式の概念

マルチスライス法の実際の計算手法を図2.5に示すフローチャートにまとめる[31,32,

42]。ここで、式(i)は式(14)における逆空間位相格子 Q が周期関数で表わされる場合の表現式であり、図2.6(a)にその概念を表わす。つまり、結晶を N ヶにスライスした場合の出射面における $hk0$ 波の動力的散乱振幅は、 $N-1$ 番目のスライスの出射面上のある散乱波の波動場に伝播関数および出射面上の位相格子を乗じ、これをすべての散乱波についてたしあわせたものであると考えることができる。結晶全体で考えると、図2.6(b)のようになる。つまり、ある回折ベクトル $g=(hk0)$ に対応する波は、結晶内でいろいろな経路を通過し、最終的に回折点($hk0$)に到達した波の重ね合わせであると考えられる。

各スライスごとに式(ii)、(iii)を計算することによって、試料の厚さに対する散乱振幅および入射電子線に対する位相角が求まる。

(d) 二次元像の計算

結像過程の計算では、このようにして求めた動力的散乱振幅 Ψ に電子顕微鏡の装置的なパラメーターに依存する相互透過係数 T が関与してくる。まず、像強度のフーリエ変換 $I'(u)$ は、次式で与えられる。

$$I'(u) = \int T(u+u', u') \Psi(u+u') \Psi^*(u') du' \quad (21)$$

ここで、 Ψ^* は Ψ の共軛複素数、 u は逆格子空間内の座標を表わす。上式から、 T は Ψ と Ψ^* のコンボリューションにおいて重み関数的な役割を果たし、電子波間の干渉性の度合いを評価する関数であることがわかる。実空間における像強度 $I(r)$ は上式を逆フーリエ変換することによって求められる。

対象としている位相物体の中で、特に厚さが非常に薄く、引き起こされる位相変化が弱い弱位相物体の場合、散乱波同士の相関は無視できるくらい少ないと考えられるので、 $I(r)$ は簡略化され次式で表わすことができる。

$$I(r) = 1 - 2\sigma \mathcal{F}[V_u \sin(2\pi\chi(u)) E_1(u, \epsilon) E_2(u, \epsilon)] \quad (22)$$

ここで V_u は、 V^n のフーリエ係数であり、結晶構造因子 F_{hk0} と次式で結ばれる。

$$V_u = \frac{48.0}{\Omega} F_{hk0} \quad (23)$$

式(22)の右辺第二項における $\sin\{2\pi\chi(u)\}$ は位相コントラスト伝達関数と呼ばれ、結像過程に影響を及ぼす装置の代表的なパラメーターの一つである。電子線が電子レンズを通過する際、対物レンズの球面収差 C_s 、および焦点距離の変化すなわち焦点はずれ値 ϵ によって、その進行方向にずれ角が発生し、それによって光路が変化する。この光路差に対応する全位相差 $2\pi\chi(u)$ は次式で表わすことができる。

$$2\pi\chi = \pi\epsilon\lambda u^2 - 0.5\pi C_s\lambda^3 u^4 \quad (24)$$

ここで u は空間周波数すなわち格子面間隔の逆数である。さらに、式(22)より $\sin\{2\pi\chi\}$ は E_1E_2 によって変調をうけて減衰することがわかる。このうち E_1 は電子線の照射角 α [40, 41]に依存して電子顕微鏡の情報伝達を左右する因子であり、以下の式で与えられる。

$$E_1 = \exp[-(\pi u_0)^2(\epsilon - C_s\lambda^2 u^2)\lambda u]^2 \quad (25)$$

ここで u_0 と α は、

$$\alpha = \lambda u_0 \quad (26)$$

の関係を持つ。一方、 E_2 は色収差[53]に起因する項で、電子線エネルギーのばらつきによる焦点はずれの正規分布関数の標準偏差 Δ を用いて

$$E_2 = \exp(-0.5\pi^2\lambda^2\Delta^2 u^4) \quad (27)$$

なる式で表記される。図2.7に、 u に対する $\sin\{2\pi\chi\}E_1E_2$ 値を表わしたグラフを示す。なおここでは、本研究で用いた電子顕微鏡TOPCON EM-002Bの C_s 値 (0.4)、焦点はずれ値 $\epsilon = -350\text{\AA}$ 、 $\alpha = 0.85\text{mrad}$ 、 $\Delta = 64\text{\AA}$ を用いた。

以上のようにして求められた各座標における $I(r)$ 値は、式 $(I - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min})$ によって数段階の像コントラストに分けられ、シミュレーション像として表示される。

(e) Si結晶の<110>投影像

例として、図2.8(a)、(b)に、それぞれ、Si結晶を<110>方向に投影した際の原子の並びと単位胞（四角く囲んだ部分）、およびそれに対応する二次元投影ポテンシャルを示す。また、図2.9には、それをもとに $\epsilon = -325\text{\AA}$ で計算した、各試料厚さにおけるシミュレーション像と、実験的に同焦点はずれ値でSi結晶を<110>方向から観察したHRTEM像との比較を表わしている。TEM試料の形状は左側の厚さが薄い楔型であり、Si原子は試料の薄い領域では黒く、厚い領域では白く投影されていることがわかる。さらにその間には、実際の原子配列と異なる周期性を持った中間的な像（半周期像）が形成され、実際の原子配列に対応していない。また、試料厚がさらに厚くなると、実験像とシミュレーション像との一致が悪くなる。このことは観察領域の原子的構造を決定する際には、試料厚のより薄い領域を対象とすべきことを示唆している。

(f) 格子欠陥を含む結晶への適用

マルチスライス法の利点の一つは、格子欠陥や界面を含む結晶に対しても比較的簡単に適用できることである[54-57]。その方法は単純に単位胞の取り方を変えることによって行なわれる。つまり、結晶は格子欠陥を含んだ大きな単位胞（超格子）から成ると考え、その超格子に対して結晶構造因子を計算し、完全結晶に対する方法と同様に計算を進めていけば良い。原理を以下に説明する。

同一試料で完全結晶と格子欠陥を含む結晶とを比較して考える。ここで完全結晶における位相格子のフーリエ変換を $Q_n(u,v)$ とすると、

$$Q_n(u,v) = \sum_h \sum_k Q_n(h,k) \delta(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}) \quad (28)$$

であり、格子定数の逆数 $1/a$, $1/b$ の周期性を持つデルタ関数で表わされる。一方、格子欠陥を含む結晶のそれを同様に $Q'_n(u,v)$ で表わす。

$$Q'_n(u,v) = \sum_H \sum_K Q'_n(H,K) \delta(u - \frac{H}{A}, v - \frac{K}{B}) \quad (29)$$

結晶欠陥からの運動学的な回折効果は、完全結晶からの回折スポットのバックグラウンド上に連続的な散乱分布として表われる。コンピュータによる計算では連続的な関数を取り扱うことができないため、バックグラウンド上の散乱分布をサンプリングするためには、式(29)のサンプリング周期 $1/A, 1/B$ をできるだけ小さくしなければならない。つまり完全結晶における格子定数の逆数のサンプリング周期 $1/a$, $1/b$ に対し、

$$\frac{1}{A} < \frac{1}{a}, \quad \frac{1}{B} < \frac{1}{b} \quad (30)$$

であれば、より計算の精度が増すということである。この概念を実空間で考えれば、完全結晶の場合、格子定数の周期 a , b を持った単位胞から結晶構造因子を計算したと同様に、格子欠陥を含む $A(>a)$, $B(>b)$ 周期を持った超格子を単位胞として結晶構造因子を求めれば良いことになる。

理想的な場合として試料内に一つの格子欠陥を含む時、単位胞の大きさはその格子欠陥を含む結晶の大きさに取れば良い。しかしこの場合、超格子のサイズが極端に大きくなり、結晶構造因子の計算に要する時間、容量とも膨大になる。従って、近似的に A , B の大きさを決め、実際の結晶はその格子欠陥を含んだ超格子の周期性を持った結晶であると仮定される。

こうした格子欠陥や界面を含む結晶系に対する計算例は、3.1.4、4.1.4、および4.2.4に詳細に記述するため、ここでは割愛する。

2.2.4 実験的手法

ここでは、実際のTEM観察にとって重要な工程であるTEM試料の作製方法について述べる。本研究では、研究テーマに基づいて成長したサンプルに対し、主として基板の面方位方向である平面方向と、 $\langle 110 \rangle$ 断面方向から観察を行なった。以下にそれぞれのTEM試料の作製方法について具体的に説明する。

平面TEM試料はサンプルを $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさに切りだし、基板側から機械研磨によって $50 \mu\text{m}$ 程度まで厚さを落とす。最終的にバフ研磨等で研磨表面を鏡面に仕上げた後、 $1\text{HF}:3\text{HNO}_3$ 溶液による化学エッチングで薄片化する。この際カバーガラス等を支持板として用い、観察する成長層側が研磨されないように、その面とカバーガラスをワックス等で接着する。化学研磨後、有機溶剤によって試料をカバーガラスから剥離し、試料をダブルメッシュに固定する。

一方、断面試料は、まず観察する側のサンプル面をエポキシ樹脂系接着剤によって張り合わせた後、観察面が基板断面の $\langle 110 \rangle$ 方向になるように $2 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度の短冊状に切りだす。片面を機械研磨し鏡面に仕上げた後、もう片方の面からディンプレーによって中央部分を厚さ $30 \mu\text{m}$ 程度まで研磨し鏡面に仕上げる。その後、試料をモリブデン等の単孔メッシュ（孔径 $\sim 0.5 \text{ mm}$ ）にのせ、Arイオンミリングを用い薄片化する。TEM試料作製中のサンプル構造の変化を極力抑えるため試料温度は 150°C を越えないようにする。イオンミリングの条件は、研磨速度とイオン損傷の兼合から、加速電圧 3 kV 、イオン電流 5 mA 、照射角 $10 \sim 12^\circ$ とする。

本研究においてTEM装置はTOPCON EM-002Bを用い、加速電圧 200 keV にて観察した。

2.2.5 要約

以下に本節を要約する。本節では、第一に試料の原子的構造を投影する高分解能像の結像原理について、高分解能像シミュレーションであるマルチスライス法をもとに説明した。また、マルチスライス法における実際の計算方法を記述し、Siの $\langle 110 \rangle$ 高分解能投影像に対し適用した結果を報告した。第二に、平面および断面TEM試料の作製方法について詳細に述べた。

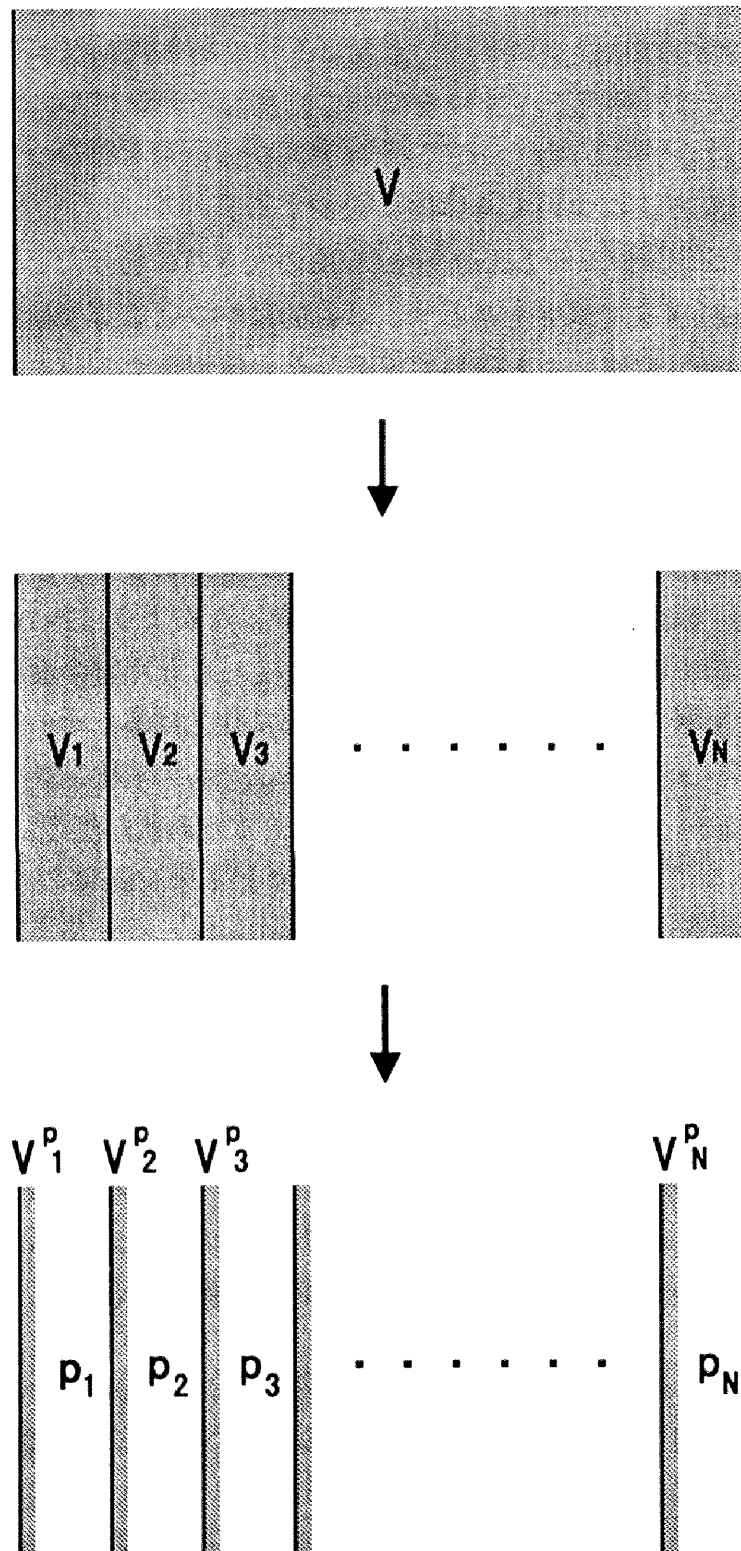


図2.2 三次元ポテンシャル場を二次元投影ポテンシャルとその間の伝播関数に分割して表わした際の概念図

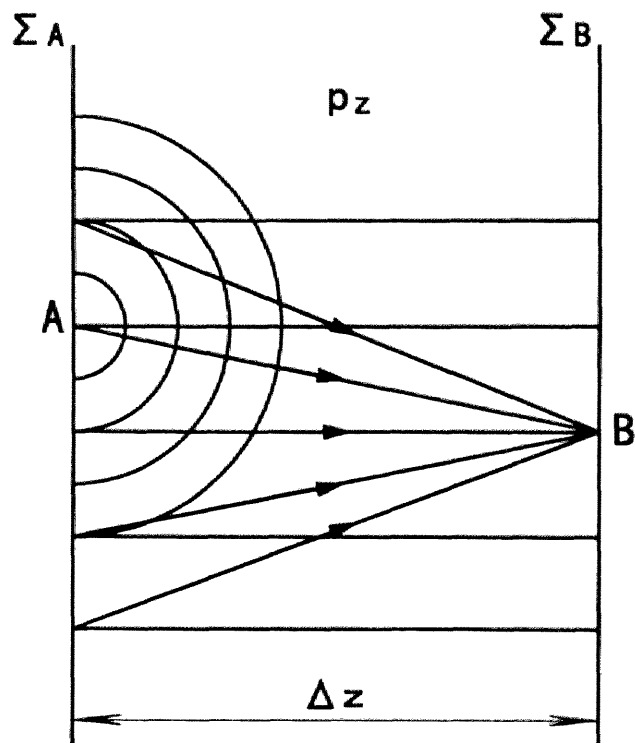


図2.3 二つのポテンシャル面間の電子波の伝播を表わす概念図

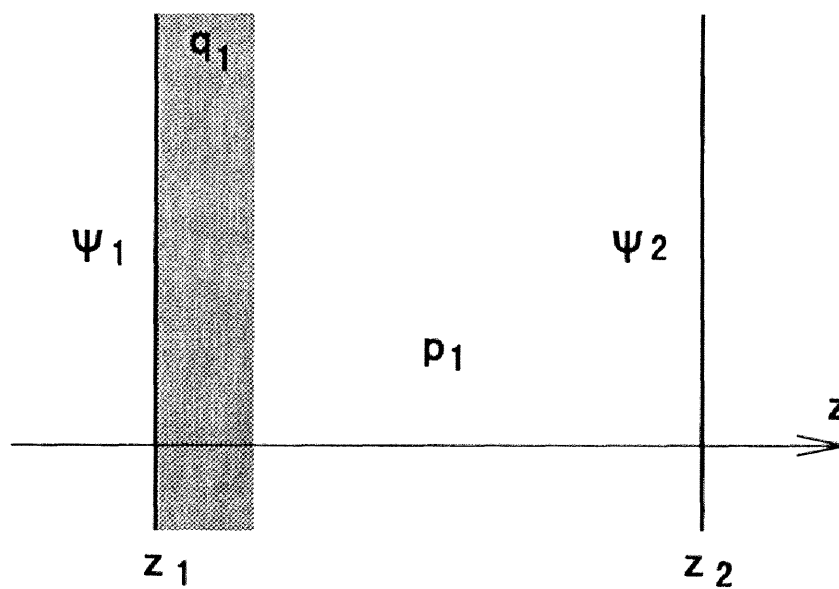


図2.4 マルチスライス法における単位スライスを構成する波動場、位相格子、伝播関数を表わす概念図

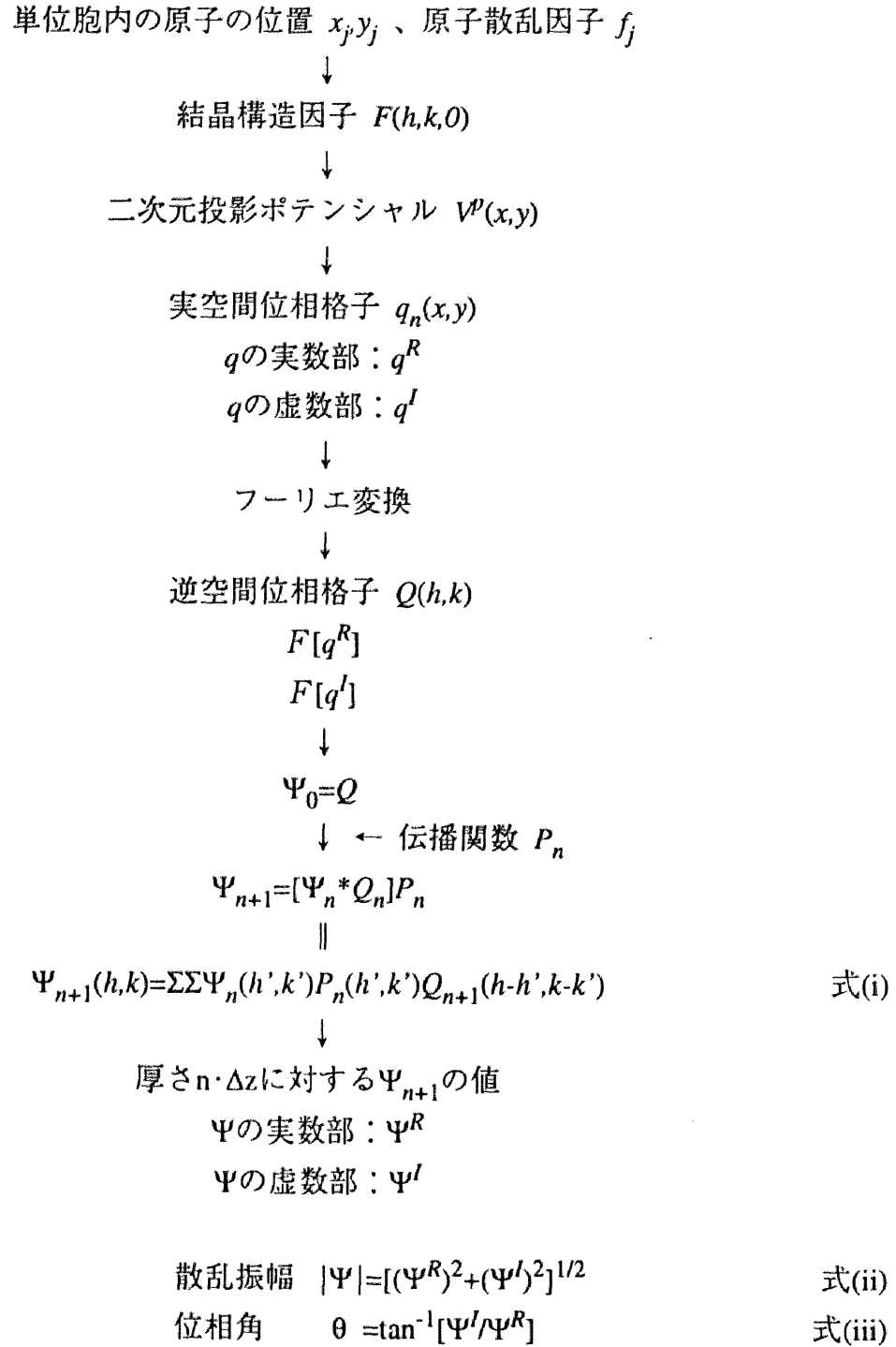


図2.5 マルチスライス法の実際の計算手順を示すフローチャート

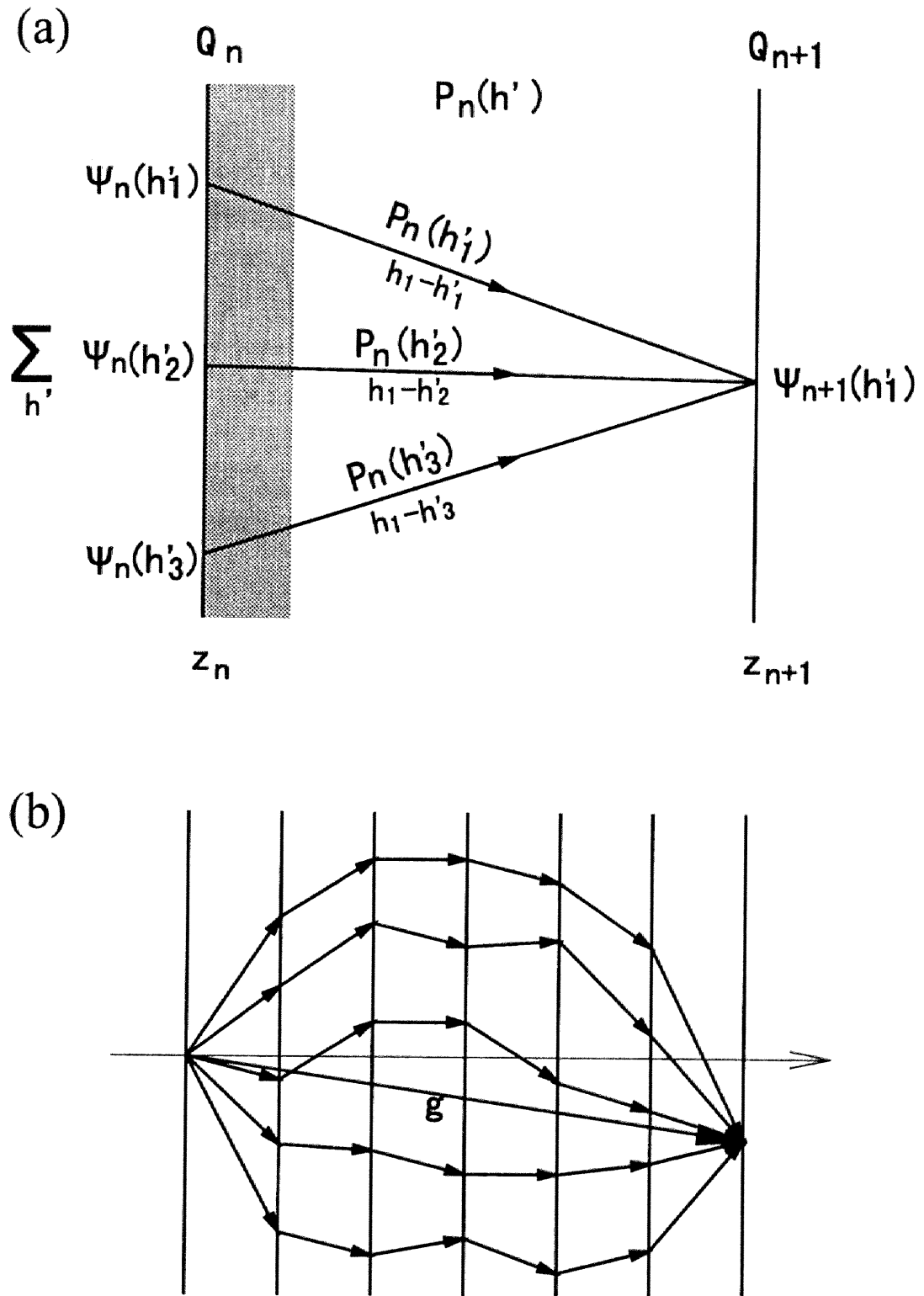


図2.6 (a) 逆空間位相格子が周期関数で表わされる場合の単位スライスにおける波動場と伝播関数の相関を表わす概念図
 (b) 結晶中の散乱波の重ね合わせで構成される電子回折波 g を表わす図

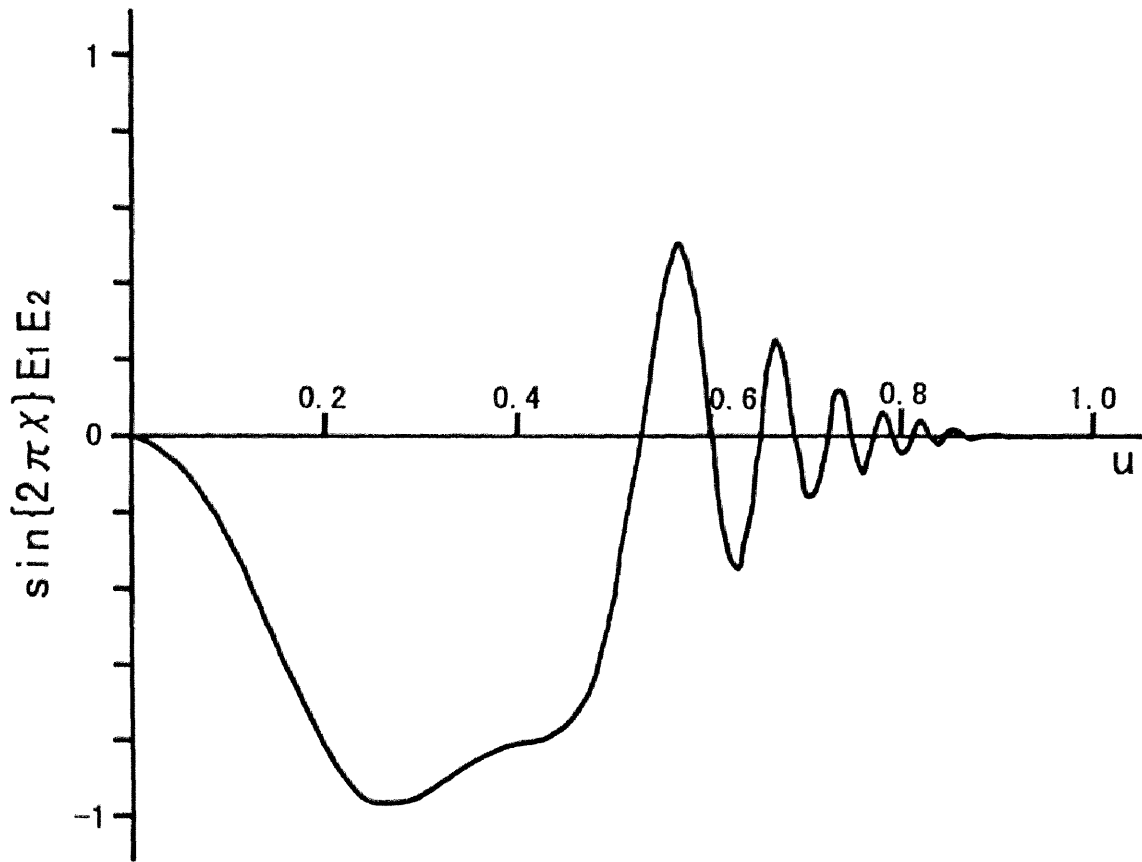


図2.7 位相コントラスト伝達関数と空間周波数の関係

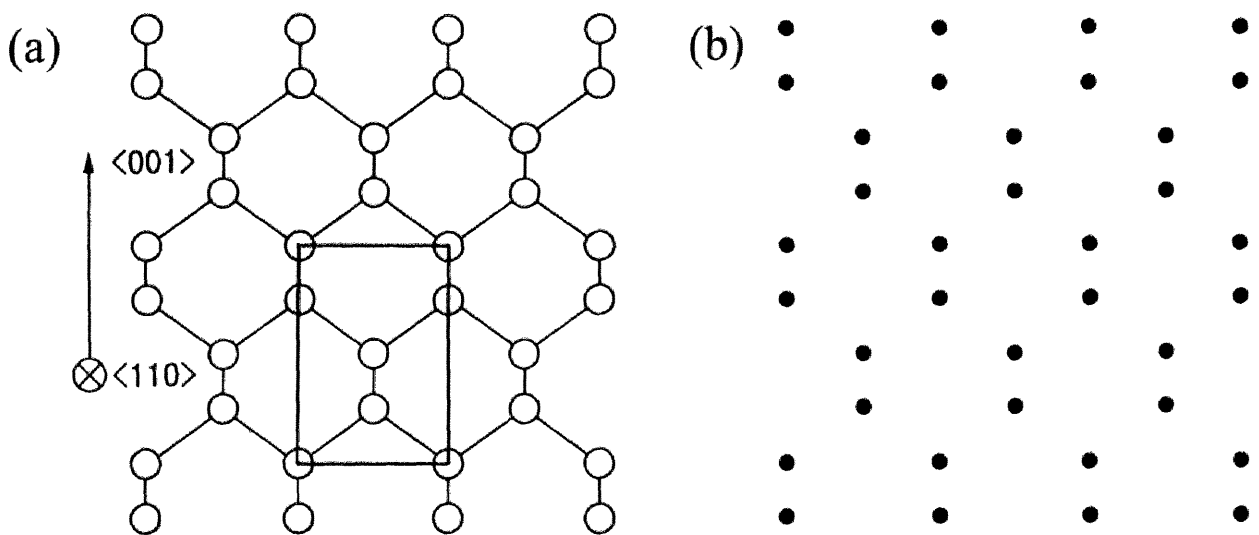


図2.8 (a) Si結晶の<110>投影の原子の並びと単位胞（四角く囲んだ部分）
(b) (a)の原子並びに対応する二次元投影ポテンシャルマップ

-325 A

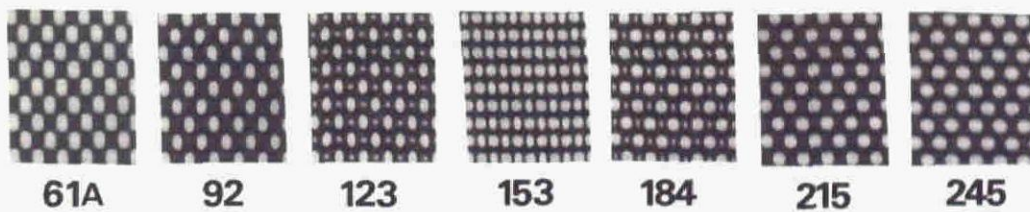


図2.9 Si結晶を最適焦点はずれ値付近で $\langle 110 \rangle$ 方向から観察したHRTEM像と各試料厚さにおけるシミュレーション像

参考文献

- [1] R.C.Henderson, J.Electrochem.Soc. **119**, 772(1972).
- [2] M.A.Hopper, R.A.Clark, and L.Young, Surf.Sci. **56**, 472(1976).
- [3] S.Wright and H.Kroemer, Appl.Phys.Lett. **36**, 210(1980).
- [4] J.C.Bean, G.E.Becker, P.M.Petroff, and T.E.Seidel, J.Appl.Phys. **48**, 907(1977).
- [5] A.Ishizaka, K.Nakagawa, and Y.Shiraki, in *Collected Paper of MBE-CST-2* (Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 1982), p.183; J.Electrochem.Soc. **133**, 666(1986).
- [6] T.Tatsumi, N.Aizaki, and H.Tsuya, Jpn.J.Appl.Phys. **24**, L227(1985).
- [7] B.F.Kilgore and R.W.Roberts, Rev.Sci.Instrum. **34**, 11(1963).
- [8] R.N.Thomas and M.H.Francombe, Solid State Electron., **12**, 799(1969).
- [9] Y.Ota, J.Electrochem.Soc. **124**, 1795(1977).
- [10] H.Sugiura and M.Yamaguchi, Jpn.J.Appl.Phys. **19**, 583(1980).
- [11] E.Kasper, H.J.Herzog, and H.Kibbel, Appl.Phys. **8**, 199(1974).
- [12] J.C.Bean, L.C.Feldmann, A.T.Fiory, S.Nakamura, and J.K.Robinson, J.Vac.Sci.Technol.A **2**, 436(1984).
- [13] R.Hull and J.C.Bean, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **17**, 507(1992).
- [14] R.People, J.C.Bean, D.V.Lang, M.A.Sergent, H.L.Stromer, K.W.Weicht, R.T.Lynch, and K.Baldwin, Appl.Phys.Lett. **52**, 1809(1986).
- [15] J.C.Bean, Appl.Phys.Lett. **33**, 654(1978).
- [16] G.E.Becker and J.C.Bean, J.Appl.Phys. **48**, 907(1977).
- [17] M.Nakamura and K.Takahashi, Appl.Phys.Lett. **27**, 342(1975).
- [18] R.G.Swartz, J.H.McFee, A.M.Voshichenkov, S.N.Finegan, and Y.Ota, Appl.Phys.Lett. **40**, 239(1982).
- [19] Y.Shiraki, Y.Katayama, K.L.I.Kobayashi, and K.F.Komatsubara, J.Cryst.Growth **45**, 287(1978).
- [20] J.C.Bean and J.M.Poate, Appl.Phys.Lett. **37**, 643(1980).
- [21] R.T.Tung, J.C.Bean, J.M.Poate, and D.C.Jacobson, Appl.Phys.Lett. **40**, 684(1982).
- [22] D.H.Auston, A.M.Johnson, P.R.Smith, and J.C.Bean, Appl.Phys.Lett. **37**, 371(1980).
- [23] D.H.Auston, P.Lavallard, N.Sol, and D.Kaplan, Appl.Phys.Lett. **36**, 66(1980).
- [24] M.Matsui, Y.Shiraki, and E.Maruyama, J.Appl.Phys. **53**, 995(1982).
- [25] A.Bourret, J.Desseaux, and D.N.Seidman, J.Appl.Phys. **55**, 825(1984).
- [26] W.Coene, H.Bender, and S.Amelinckx, Phil.Mag.A **52**, 369(1985).

- [27] A.Armigliato, *Proceedings Gettering and Defect Engineering in the Semicon-
ductor Technology 2nd International Autumn Meeting 1987*, p.144.
- [28] W.Krakow, T.Y.Tan, and H.Foell, *Materials Research Society* vol.2 1981, p.185.
- [29] M.Sato, K.Hiraga, and K.Sumino : *Jpn.J.Appl.Phys.* **19**, L155(1980).
- [30] J.M.Cowley and A.F.Moodie, *Acta Cryst.* **10**, 609(1957).
- [31] P.Goodman and A.F.Moodie, *Acta Cryst.A* **30**, 280(1974).
- [32] J.M.Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, 1975)
- [33] J.G.Allpress, E.A.Hewat, A.F.Moodie, and J.V.Sanders, *Acta Cryst. A* **28**, 528(1972).
- [34] D.F.Lynch and M.A.O'Keefe, *Acta Cryst.A* **28**, 536(1972).
- [35] G.R.Anstis, D.F.Lynch, A.F.Moodie, and M.A.O'Keefe, *Acta Cryst. A* **29**,
138(1973).
- [36] M.A.O'Keefe, *Acta Cryst.A* **29**, 389(1973).
- [37] D.F.Lynch and A.F.Moodie, *Acta Cryst.A* **31**, 300(1975).
- [38] M.A.O'Keefe and J.V.Sanders, *Acta Cryst.A* **31**, 307(1975).
- [39] K.Ishizuka and N.Uyeda, *Acta Cryst.A* **33**, 740(1977).
- [40] K.Ishizuka, *Acta Cryst.A* **38**, 773(1982).
- [41] 高柳邦夫, 第一回応用物理学会スクール「アトムを見る」, 1987, p.1.
- [42] 石塚和夫, 日本結晶学会誌 **29**, 209(1987).
- [43] 堀内繁雄, 松井良夫, 日本結晶学会誌 **25**, 3(1983).
- [44] K.Fujiwara, *J.Phys.Soc.Jpn.* **14**, 1513(1959).
- [45] F.Fujimoto, *J.Phys.Soc.Jpn.* **14**, 1558(1959).
- [46] P.M.J.Fisher, *Jpn.J.Appl.Phys.* **7**, 191(1968).
- [47] Y.Takai, H.Hashimoto, and H.Endoh, *Acta Cryst.A* **39**, 516(1983).
- [48] D.Van Dyck, *J.Microscopy* **119**, 141(1980).
- [49] D.Van Dyck and W.Coene, *Ultramicroscopy* **15**, 29(1984).
- [50] W.Coene and D.Van Dyck, *Ultramicroscopy* **15**, 41(1984); *ibid.* p.287.
- [51] W.Coene, D.Van Dyck, G.Van Tendeloo, and J.Van Landuyt, *Phil.Mag.A* **52**,
127(1985).
- [52] A.Ourmazd, J.A.Rentschler, and D.W.Taylor, *Phys.Rev.Lett.* **57**, 3073(1986).
- [53] P.L.Fejes, *Acta Cryst.A* **33**, 109(1977).
- [54] J.C.H.Spence, *Acta Cryst.A* **34**, 112(1978).
- [55] P.M.Fields and J.M.Cowley, *Acta Cryst.A* **34**, 103(1978).
- [56] J.C.H.Spence, M.A.O'Keefe, and S.Iijima, *Phil.Mag.A* **38**, 463(1978).
- [57] A.Bourret, J.Desseaux, and A.Renault, *Phil.Mag.A* **45**, 1(1982).

第3章 格子不整合性を持つ異種物質系の分子線エピタキシャル成長

3.1 Si上のGeアイランド成長の初期過程

3.1.1 はじめに

Si基板上のGeの成長機構の探索は、歪関連のヘテロエピタキシャル成長の基本的特質を理解する上での、かつ工業的にはSiGe/Si、Ge/Siヘテロ構造の“バンドギャップエンジニアリング”に根ざす歪層デバイス作製の新境地を開拓する上での重要なステップである。Si上のGeは、Geの表面エネルギーがSiのそれに比べて小さく、さらに格子定数の不整合性に起因する歪の緩和機構から、二次元の層状成長から三次元のアイランド成長へと移行するStranski-Krastanov (SK) 型の成長様式を持つことが知られている[1]。MBEを用いたSi(001)面上のGeの成長機構に関して、これまでに行なわれてきた多くの研究結果を総合すると、その成長様式はGeの膜厚に依存した以下の4つの要素過程で構成される。即ち、第一段階としての ~ 3 原子層 (ML) 以下の成長初期過程では、 $2 \times n$ ($n=8 \sim 12$) 構造を形成する[2,3]。これはGeのdimerがほぼ規則的に欠損したパッチ構造を有している。第二段階では、 ~ 8 ML程度の膜厚で、 $\langle 100 \rangle$ 方向に優先的に配列した、 $\{501\}$ ファセットで囲まれた微小なアイランド構造 (以後ファセットアイランドと呼ぶ) が形成される[2,4,5]。このファセットアイランドは、それ以後のマクロスコピックなアイランド (マクロアイランド) の形成にあたり、系がエネルギー的に有利な過程を経ようするため形成されたものと解釈されている[4]。一方この段階において、ファセットアイランドと異なる形状を持つ無転位のアイランドが形成されることも確認された[6]。このアイランドはファセット構造を持たず、アイランドおよび周囲のSi基板の格子の弾性的湾曲によって歪が緩和されている。この結果は、アイランド化の駆動力が転位の導入ではなく、アイランド構造による歪エネルギーの開放であることを裏付けている[7,8]。第三段階では、さらなるGeの蒸着に伴い $\{311\}$ ファセットを持つマクロアイランドが形成される[4,9]。この際、ミスフィット転位がアイランドの端部より導入され、それらはGe/Si界面を伝播し、結果的にSi上に歪緩和したGeのアイランドが形成される。第四段階では、このマクロアイランドの成長およびそれらの合体、もしくは小さなアイランドから大きなアイランドへの原子輸送を伴う、いわゆるOstwald ripeningによってGeアイランドは成長する[10]。

上記のGeの成長様式の観察において、走査トンネル顕微鏡（STM）は成長フロントの微視的構造の変化を原子的スケールで解明していくうえで有力なツールとなった。ところが、STMの欠点は、結晶内部に存在する格子欠陥を観察できないことである。特に歪層エピタキシャル成長において重要視される、膜内部への格子欠陥導入による歪緩和機構を調べる際、その効力を有効に発揮できない。特に、表面形態の変化と歪緩和機構とが密接に関わり合っているSi上のGeの成長機構を解明していくうえでは、成長中の表面形態と、エピタキシャル層内部（Ge層もしくはGe/Si界面）に存在する格子欠陥を同時に観察でき、両者を直接対応づけられる実験的ツールが必要となる。

本節では、こうした研究背景のもと、主にTEMを用いてSi(001)面上のGeのエピタキシャル成長機構を調べた結果について報告する。表面の微細な凹凸を検知することが可能な平面TEMを用い、比較的低温の成長温度（500℃以下）におけるアイランド成長の初期過程に着目した。特に暗視野法を併用することによって、微小なアイランドの成長過程においてGe膜中に特種な格子欠陥が形成されることが明らかとなった。

3.1.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Si(001)基板を2.1.4で述べた方法に従って洗浄し、表面を清浄化した。その表面に、蒸着速度5Å/sで1000ÅのSiバッファ層を堆積し、*in situ* RHEEDによって表面の2×1再構成構造を確認した。また*in situ* AESでは、表面の不純物は観測されなかった。Geはクヌーセンセルから、蒸着速度1ML/min、基板温度200–500℃の範囲で蒸着した。TEM観察は平面[001]方向および断面<110>方向から行なった。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

3.1.3 TEMによるファセットアイランドの観察

図3.1(a)-(c)に、基板温度500℃でGeを5ML成長したサンプルの同一箇所を、平面TEM観察した結果を示す。それぞれ[001]軸上照射で、対物絞りによってSi基板の400回折波まで取り込み結像した。(a)は正焦点位置、(b)はそれよりアンダーフォーカス側に9000Å、(c)はオーバーフォーカス側に9000Å焦点をずらして結像させたTEM像である。(b)、(c)の矩形状の像は、(a)のそれに比べて明瞭に観察され、特に(b)と(c)ではその白黒のコントラストが反転していることがわかる。また、各フォーカスにおける像において、TEM試料の表裏を電子線入射方向に対して反転させた場合でも白黒のコントラスト

トが反転することを確認した。このことから、これら矩形状の像は、TEM試料の片方の表面に存在する構造を反映していることがわかる。さらに矩形状の像が $\langle 100 \rangle$ 方位に規則的に配列していることや、個々の形状、密度、サイズから、これらは先にSTMで観察されたファセットアイランド[4,5]に他ならない。図3.2は同サンプルの断面HRTEM像である。Ge層はなだらかなアイランド構造を持っていることが確認できる。

平面TEMにおいて、このような比較的大きな焦点はずれ量（通常のHRTEMではせいぜい $\pm 500 \text{ \AA}$ 程度である）で表面構造を観察した例としては、IijimaによるSi表面のステップ観察の報告がある[11]。一般にTEMでSi薄膜を $[001]$ 方向から観察した場合、二方向の $\{220\}$ 格子面周期（ $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ）が観察される。一方、試料の表面に存在するステップ等からの、不規則でそれより長い周期を持つ表面回折波は、逆格子空間上では000透過波と220回折波の間に存在している。ステップ構造は、こうした透過波と表面回折波の干渉による位相コントラストによって結像される。本サンプル表面に存在するファセットアイランドによる表面凹凸像も、このステップ像と同様な原理で結像されたと考えられる。

図3.2の断面HRTEM像や、図3.1の平面TEM試料を様々な方向に傾斜して観察を試みた結果から、試料中には転位等の格子欠陥は存在していないことが明らかとなった。以上の結果から、ファセットアイランド内部には格子欠陥は存在せず、それらは弾性的に歪んだアイランドであることが判明した。

3.1.4 Ge初期成長膜のTEM観察結果

以下に上記の平面TEM、暗視野TEM、および断面HRTEMを利用して、このファセットアイランドの成長様式を調べた結果について述べる。

図3.3は基板温度 300°C においてGeを5ML蒸着したサンプルの表面構造を表す平面TEM像である。図3.1と同様 $\langle 100 \rangle$ 方向へ優先的に配列したファセットアイランドが観察されるが、個々のサイズは小さく、さらにその数密度が増加していることがわかる。また、この時点では 500°C の成長と同様、転位等の格子欠陥は存在していない。

図3.4(a)に、同基板温度でGeを7ML蒸着したサンプルの平面明視野TEM像、(b)にそれに対応するTEDパターンを示す。TEDパターン中、Si基板およびGe層からの $\{220\}$ および $\{400\}$ 反射が観察される。さらに注目すべき点は、矢印A、Bで示した部分に $\langle 110 \rangle$ 方向に延びる回折ストリークが観察されることである。この回折ストリークの強度ピークは $\{111\}$ 格子面の周期に対応している。図3.4(c)は、(a)と同じ観察領域に対し、これらの回折ストリークのみを利用し結像させた暗視野TEM像である。左の像は矢印A、右の像はBの回折ストリークを用いて結像させた。各像において、回折ストリークが伸

びる<110>方向と垂直な<110>方向に伸びる明るく浮き出た像が観察される。このことはサンプル中に<110>方向に優先的に走る格子欠陥が存在すること示している。図3.5はこの欠陥が存在する部分を拡大した明視野および暗視野TEM像である。欠陥は二つのファセットアイランドが合体した箇所に形成されていることがわかる。図3.6(a)は同サンプルを断面<110>方向から観察したHRTEM像である。二つのファセットアイランドの間に存在するV字型の格子欠陥が観察できる。また、図3.6(b)において、(a)の欠陥部分の像と、(c)に示す欠陥の<110>投影の原子構造モデルをもとに作成したシミュレーション像を比較した。この際、観察条件を考慮し、試料の厚さ、焦点はずれ値を、それぞれ、70Å、-200Åとした。欠陥は中央部に<211>表面方位を持つ双晶構造、およびその双晶領域とGeのエピタキシャル層の境界に存在するΣ9結晶粒界から形成されている。欠陥構造を注視すると、双晶を含むV字型領域内には{111}格子面がSi基板の{220}格子面と平行に存在していることがわかる。このことから、TEDパターン中観察された{111}周期位置に強度ピークを持つ回折ストリークは、この欠陥内の{111}格子面によるものであると理解できる。

3.1.5 V字型欠陥の形成機構に対する従来までの解釈の問題点

このV字型欠陥は、先に、AsをサーファクタントとしてSi(001)面上にGeをエピタキシャル成長させた際、観察された欠陥の構造と同様である[12]。ここでその報告を簡単に紹介する。As、Sb等をサーファクタントとして用いたSi(001)面上のGeの成長では、成長表面に存在するサーファクタント原子によってSK成長におけるGeのアイランド化が抑制され、結果的にGe膜は層状に成長する[13]。この際、Ge層内部には<110>方向に走り、双晶とΣ9結晶粒界からなるV字型欠陥が形成される。アイランド化の抑制は転位導入の容易な箇所（特にアイランドのエッジ部）を失うことを意味し、無理な層状成長を強いられたGe層がcatastrophicな歪緩和を行なった結果、V字型欠陥が形成される。以上がその報告におけるV字型欠陥の形成機構であり、こうした欠陥はこれまで観察されたことがなく、サーファクタント成長特有の欠陥と結論づけている。

しかしながら、この解釈には幾つかの疑問点がある。第一に、一般にcatastrophicな変形が生じた場合に導入され易いのは双晶である。それに対しV字型欠陥は、双晶とΣ9結晶粒界が複合した複雑な構造を持っている。第二に、室温近くでSi(001)面上にGeをエピタキシャル成長させた場合もGeは層状成長するが[14,15]、その場合の歪緩和は転位によってなされることが報告されている[15]。つまり、V字型欠陥の導入は層状成長に起因していない。第三に、Σ9結晶粒界の形成エネルギーは刃状転位のそれとほぼ同じであるが、それが通常ミスフィット転位と同様に外部から導入されるとした場

合、かなりの原子の再結合過程が必要とされることである。以上、V字型欠陥がサーファクタント成長特有の欠陥であるという解釈には、今だ議論の余地がある。

3.1.6 V字型欠陥の形成機構に対する新たな解釈

今回、サーファクタントを用いないMBE成長で同様のV字型欠陥が観察された事実は、それが上記のサーファクタント成長特有の欠陥であると言う解釈を、完全に否定することになる。言い換えれば、このV字型欠陥はサーファクタント成長に特有ではなく、むしろSi(001)面上のGeの成長に特有な欠陥であるといえる。V字型欠陥の形成機構を類推するにあたって重要な点は、図3.5でも明らかなように、それがファセットアイランド同士が合体した谷間に形成されることである。この結果は、V字型欠陥がファセットアイランドが合体しさらに成長を続けた際に導入されるgrown-in欠陥であることを強く示唆している。つまり転位のように外部（表面）から導入された欠陥ではなく、ファセットアイランドの合体によって、その一部（図3.6(c)で斜線領域の構造）が成長表面で核形成し、Ge膜厚の増加とともに成長していく欠陥であると解釈される。

以上の解釈に従えば、V字型欠陥の形成は、図3.7(a)に示す原子の5員環と7員環のペア（5-7ペア）構造が6員環同士のペア構造（同図(b)）よりも優先的に形成されることが主たる条件となる。本来、Geの成長表面にはdimer構造（即ち5員環構造）が存在している。Geのエピタキシャル成長は、局所的に視れば、蒸着されたGe原子によって成長表面のdimer構造が6員環構造に変化することによって進行する。従って、成長中に何らかの作用で、dimerボンドの蒸着Ge原子に対する反応性が低くなる（dimerボンドが壊れない）ことが5-7ペア構造形成のキーポイントとなる。こうした現象を誘発する最も確からしい要因の一つは表面の応力であると考えられる。Si(001)清浄表面に負荷した外部応力による2×1再構成構造領域サイズの変化を計測した報告がある[16]。それによれば、圧縮応力がdimerボンドに平行に負荷されている2×1領域が、それが垂直に負荷されている1×2領域に対して拡張することが報告されている。また、理論計算によれば、表面上のdimer構造の形成によってdimerボンドに平行に引っ張り応力が生ずることがわかっている[17]。Si上のGeの場合、Ge層には約4%の格子歪に起因した圧縮応力が生じている。従って、その応力によって、ファセットアイランド表面のdimer構造は、通常の変形がかかっていないGe表面に比べ安定化されている可能性がある。さらに、ファセットアイランド表面のdimerはジグザク構造を持ち、ファセット面には<100>方向に走る単原子層ステップが存在することがSTMによって観察されている[4,5]。つまり、格子不整合に起因する圧縮応力は、dimer構造のみならず、単原子ステップ構造によっても緩和されている。

図3.8は、二つのファセットアイランドが合体した箇所のステップ構造および最表面の原子配列を表わした平面図である（図の下にはその側面図も示した）。ダンベルは表面のdimerを表している。アイランドの合体によって両者の単原子層ステップが消滅する。このことは、その合体箇所においてステップによる圧縮応力の緩和作用がなくなることを意味する。言い換えれば、合体箇所では他の領域に比べ圧縮応力がより集中し、dimer構造が安定化する。以上の観点から、Ge成長中dimerボンドの蒸着Ge原子に対する反応性が低下し、5員環構造が保存され、5-7ペア構造が容易に核形成したものと考えられる。特に図3.8中のA部は、構造上他の合体箇所に比べdimer構造が{110}面に対して非対称であり、5-7ペア構造が優先的に形成され易い箇所であると推察される。また、 $\Sigma 9$ 結晶粒界は5-7ペア構造が鎖状に連なった構造を持つため、一旦5-7ペア構造が形成されると、蒸着されたGe原子は自動的に双晶と $\Sigma 9$ 結晶粒界構造を形成するように組み込まれると考えられる。

3.1.7 要約

以下に本研究結果を要約する。Si(001)面上に成長したGe薄膜を、平面、断面TEMを用いて観察し、表面形態および歪緩和に伴う欠陥形成の観点からアイランド成長の初期過程を調べた。特に平面TEMによって、微小な凹凸を持つファセットアイランドを観察し、それらの成長に伴う合体によって、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿う、双晶および $\Sigma 9$ 結晶粒界から構成されるV字型欠陥が形成されることが明らかとなった。

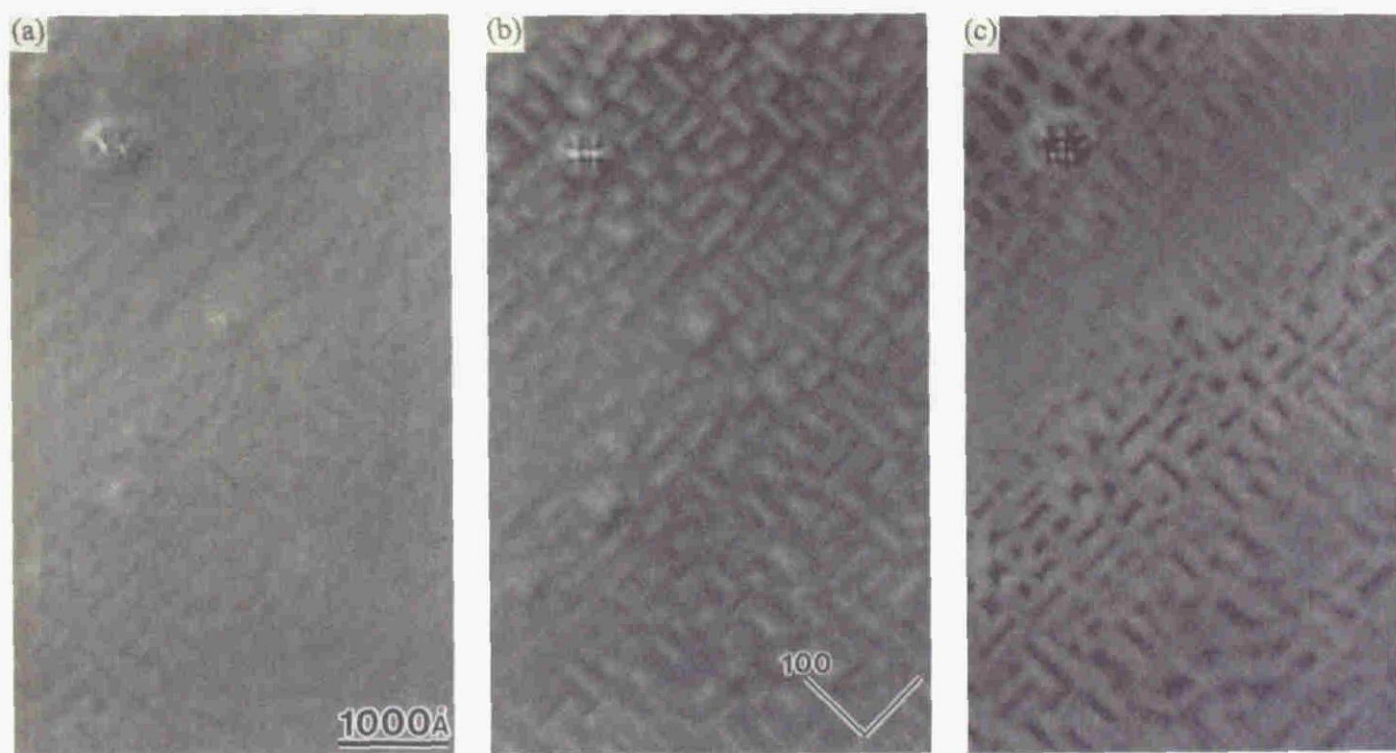


図3.1 Si(001)面上に500℃でGeを5ML成長したサンプルの同一箇所を異なる焦点はずれ値で観察した平面明視野TEM像 (a)正焦点値、(b)-9000Å、(c)+9000Å

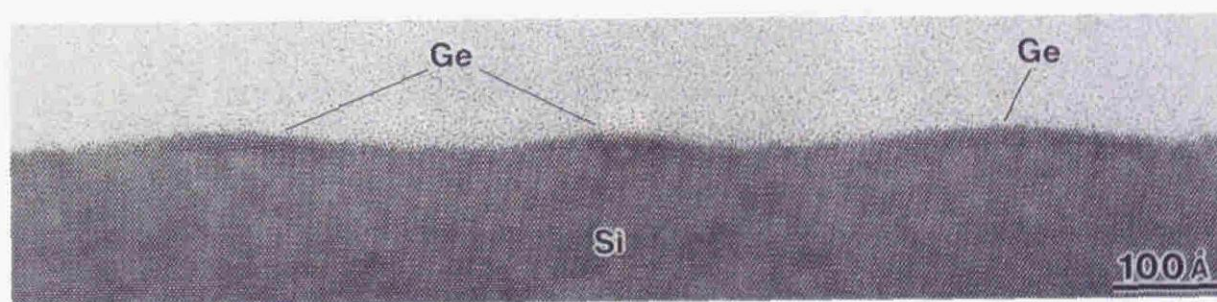


図3.2 図3.1と同サンプルのSi基板上的Ge層を表わす断面HRTEM像

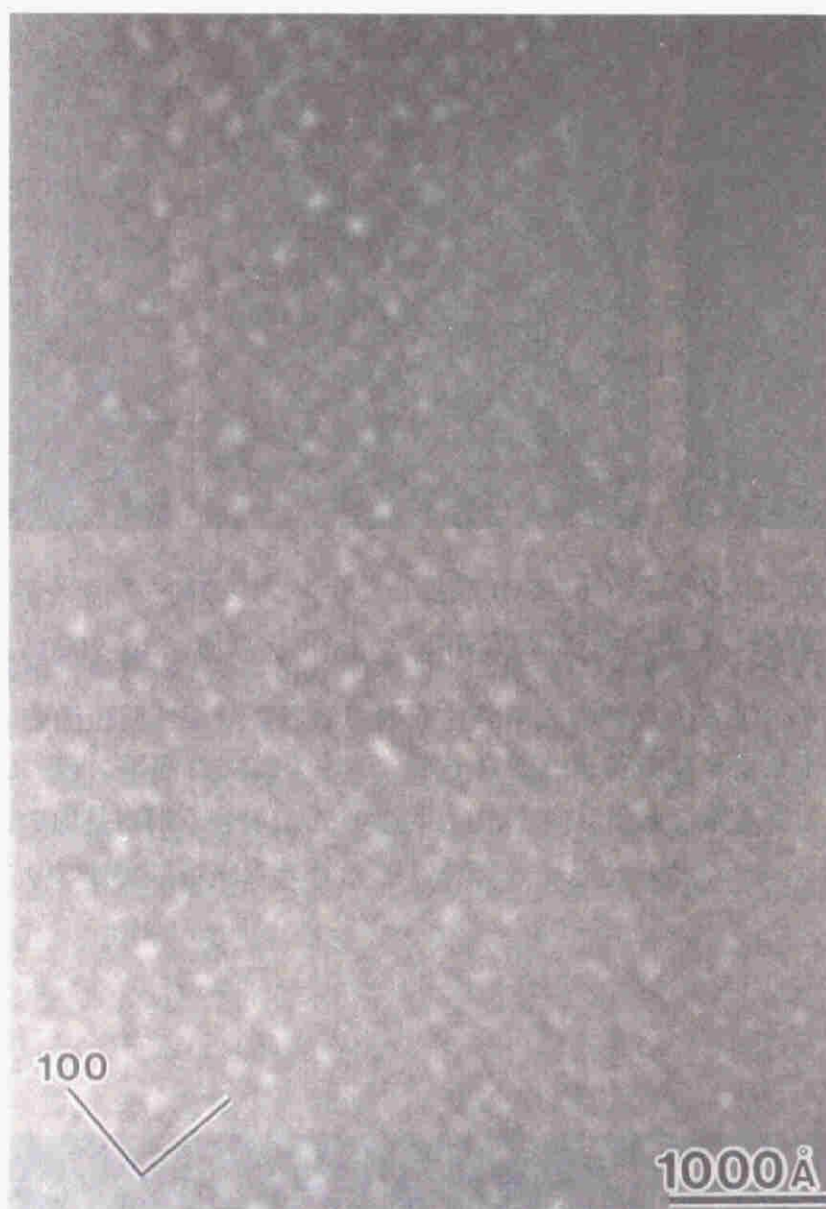


図3.3 Si(001)面上に300℃でGeを5ML成長したサンプルの平面明視野TEM像

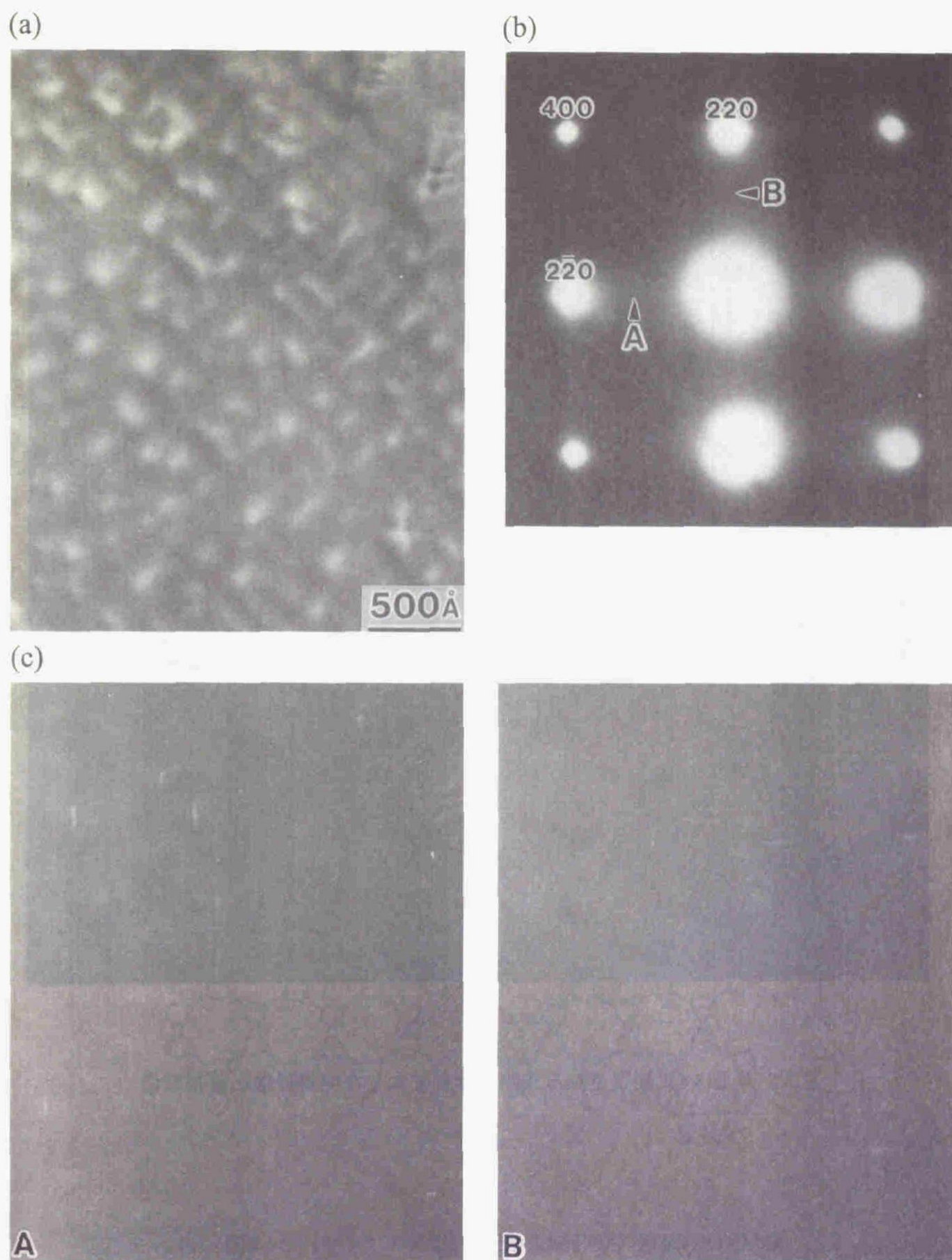


図3.4 (a) Si(001)面上に300℃でGeを7ML成長したサンプルの平面明視野TEM像
 (b) (a)の観察領域に対応するTEDパターン
 (c) 回折ストリークで結像した、(a)と同領域の暗視野TEM像

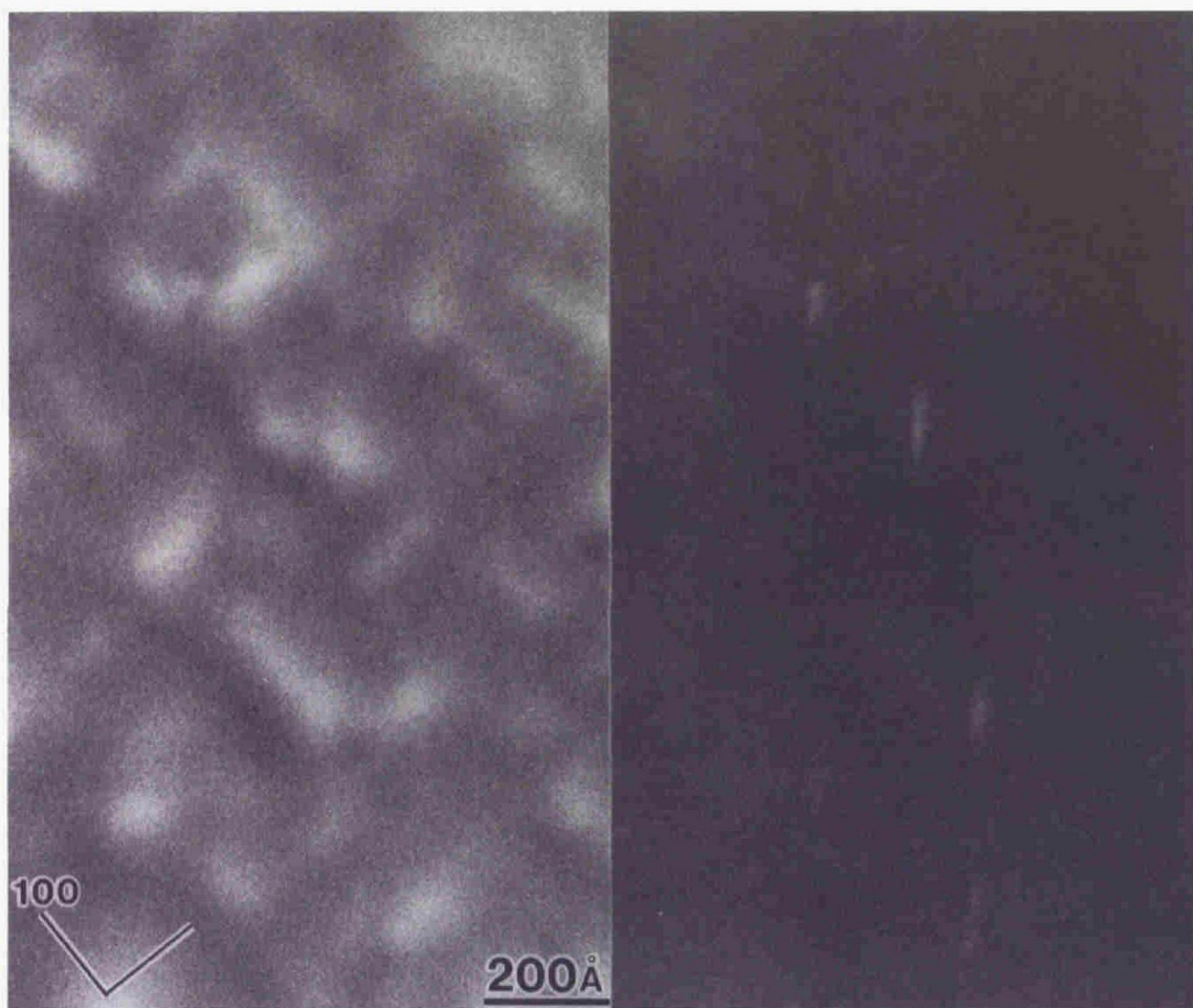


図3.5 図3.4で観察される欠陥部分を拡大した明視野像と暗視野像

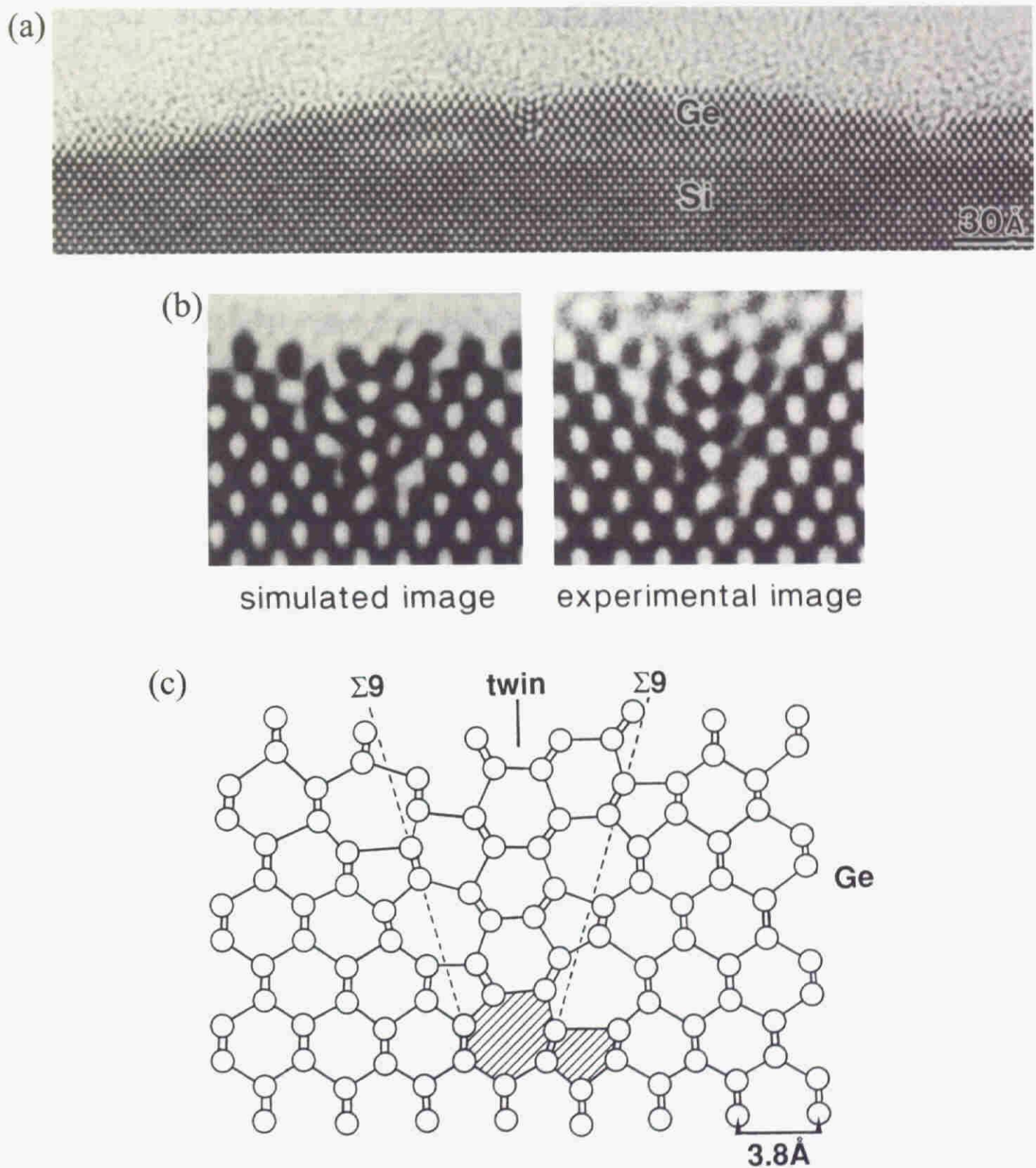


図3.6 (a) 図3.4と同サンプルのGe層内の欠陥部分の断面HRTEM像
 (b) (c)のモデルをもとに形成したシミュレーション像と実験像の比較
 (c) 欠陥を $\langle 110 \rangle$ 方向へ投影した際の原子的構造を表わすモデル

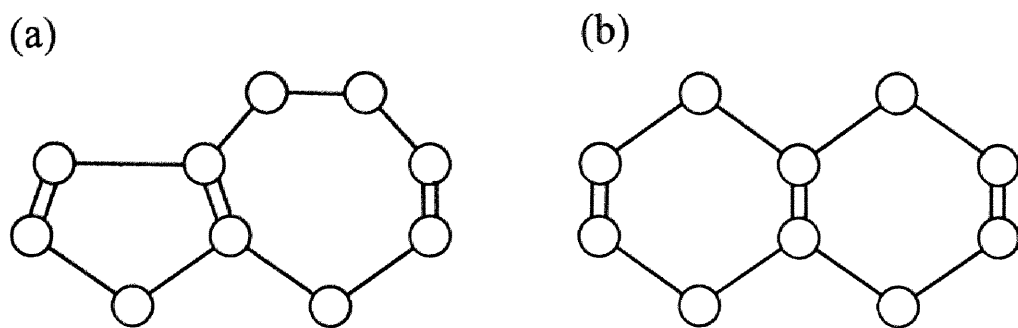


図3.7 (a) Si原子の5員環と7員環で形成されるペア構造
(b) Si原子の6員環同士で形成されるペア構造

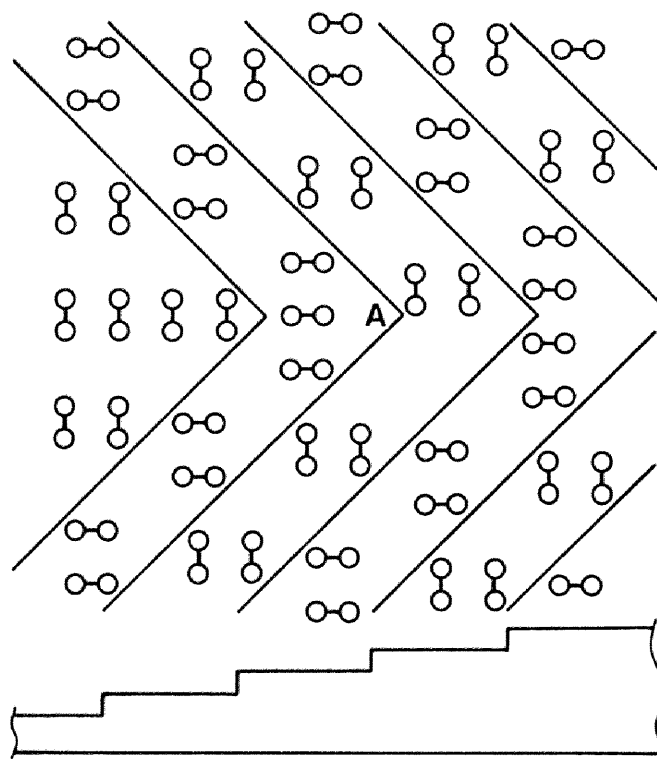


図3.8 合体した二つのファセットアイランドの合体箇所のステップ構造と最表面の原子配列を表わした模式図

3.2 Si上のGeマクロアイランドの成長過程

3.2.1 はじめに

3.1においては、主に500℃以下の成長温度における、Si(001)面上のGeのアイランド成長の初期過程について述べた。TEMによって微小なアイランド構造を持つGe膜表面の微視的形態と、その膜内部に存在する格子欠陥の相関を調べ、その結果、 $\langle 100 \rangle$ 方向に優先的に配列した微小なファセットアイランドが、Geの蒸着量の増加とともに成長していく段階で合体し、V字型の格子欠陥を形成することが明らかとなった。本節では、これに引き続くアイランド成長の後期段階であるGeのマクロアイランドの形成に着目する。これまでにマクロアイランド形成の初期段階を調べた系統的な研究は行なわれているものの[18]、特に3.1で観察されたファセットアイランドの中間相としての役割や、先にEagleshamらが観察した無転位アイランド[6]と関わり合いは明らかになっていない。また、マクロアイランド形成の支配的機構は均一核形成か不均一核形成か、どのような原子的プロセスを経てそれは形成されるのか、アイランド化は如何に欠陥形成と関連しているのか、その構造、分布等は何によって決定されるのか等、未だ不明な点が多い。

本節においては、様々な温度でSi(001)面上のGeのエピタキシャル成長を試み、形成された膜中のアイランド構造の形成機構を*in situ* RHEEDおよびTEMによって解析した結果について報告する。その結果、成長温度に依存するマクロアイランドの形成機構の変化を確認した。マクロアイランドの形成には均一核形成機構と不均一核形成機構が存在し、特に後者は前述のV字型欠陥によって支配されていることが判明した。

3.2.2 実験

サンプルの成長は3.1.2の工程に引き続き行なった。基板温度200–600℃の範囲でGeを蒸着し、その際、*in situ* RHEEDによって成長中の表面構造をリアルタイムに観察した。TEM観察は平面[001]方向および断面 $\langle 110 \rangle$ 方向から行なった。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

3.2.3 Ge成長表面の*in situ* RHEED観察結果

図3.9(a)-(c)は、基板温度500℃においてSi(001)2×1清浄表面上へGeを成長した際の表面構造の変化を表す、<110>方向電子線入射の*in situ* RHEEDパターンである。図3.9(a)はGe蒸着膜厚3MLにおけるRHEEDパターンであり、表面基本格子反射以外の分数次の位置において新たな回折ストリーク（その一部を矢印で示す）が観察される。この位置は1×1基本格子の約8倍構造に相当し、表面が2×8構造になっていることを示している。図3.9(b)は膜厚5MLにおける表面構造である。成長表面のファセット構造の存在を示す、基板面方位の[001]方向から傾いた方向に伸びる回折ストリーク（矢印）が観察される。また、{111}/2格子面周期位置にもそれと同様な回折ストリークが見られる。この成長段階は、図3.1に示したサンプルに対応していることから、上記の回折ストリークは表面のファセットアイランド構造に起因していると考えられる。さらにGeの膜厚を増加させると、図3.9(c)（膜厚7ML）に見られるように、三次元アイランド構造を表すスポット状のパターンへと変化する。こうしたGe成長中のRHEEDパターンの変化の様子、特にファセット構造を持つアイランドの存在を示唆する回折ストリークの観察は先の結果と一致している。基板温度300℃における各膜厚のRHEEDパターンは500℃のそれに比べ回折スポットがややディフューズであったが、特徴は同様であった。

図3.10(a)-(c)は基板温度600℃において同様な条件でGeを蒸着した際の<110>入射のRHEEDパターンである。図3.10(a)のGe膜厚3MLでは500℃の場合と同様に、2×8表面構造が観察されるが、図3.10(b)の膜厚5MLでは、図3.9(b)に見られるような{111}/2格子面周期位置の回折ストリークは観察されず、他の回折点もスポット状である。さらに膜厚を増加させると、図3.10(c)（膜厚7ML）に示すようなスポット状パターンが顕著になり、三次元的なマクロアイランドが形成されている様子が観察される。

3.2.4 マクロアイランド成長のTEM観察結果

図3.11(a)は基板温度300℃でGeを12ML成長させたサンプルの平面TEM像である。図3.4(a)と同様なファセットアイランドの像と網目状のコントラストが観察される。この網目状コントラストは、格子緩和したGeの{220}格子縞とSi基板のそれが干渉した結果形成されたMoiré縞である。即ち、ファセットアイランド上にすでに歪緩和したGeのマクロアイランドが形成されていることを表している。図3.11(b)に示すTEDパターン上の{111}回折ストリークは膜厚7ML（図3.4(b)）のそれに比べ強度が高くなっている。図3.11(c)は、(a)と同じ観察領域に対し、この回折ストリークのみを利用して結像した暗視野TEM像である。左側の像は矢印A、右側はBの回折ストリークを用いて結像し

た。両暗視野像とも、V字型欠陥の存在を示す、 $\langle 110 \rangle$ 方向伸びた明るい像の数密度が増加している。さらにそれぞれの暗視野像と、図3.11(a)の明視野像との比較において最も特徴的なことは、すべてのマクロアイランドが、これらV字型欠陥上に観察されることである。両方の直交する $\langle 110 \rangle$ 方向に走るV字型欠陥上に存在するものと、一方向のみに走るV字型欠陥上に存在するものとの違いはあるが、マクロアイランドとV字型欠陥の観察される位置は一対一に対応している。

図3.12は同サンプルのマクロアイランド部分の断面HRTEM像である。V字型欠陥がGeのマクロアイランドに埋もれるように存在している様子が観察できる。V字型欠陥内の双晶、 $\Sigma 9$ 結晶粒界はマクロアイランド内部に保存されているが、それらは表面まで継続せず、途中で二つの $\{111\}$ 面上に微細双晶が導入されることによって双晶上部のGe層の表面方位は $[001]$ 方向に置き変わっている。

図3.13(a)は基板温度 500°C でGeを7ML蒸着したサンプルの平面TEM像である。図3.12 (300°C 、12ML)と比較して、観察される個々のファセットアイランドの大きさは大きく、その数密度は減少している。また、この膜厚ですでにマクロアイランドの形成が始まっているが、その数密度は少なく、サイズも大小様々である。図3.13(b)はV字型欠陥の回折ストリークを用いて結像した同領域の暗視野TEM像である。図中矢印A、Bで示したマクロアイランド部分には、 $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びたV字型欠陥の明るい像が観察されるがその密度は低い。また、Aのマクロアイランドは、Moiré縞の配列が乱れていることから、アイランド内部に格子欠陥が導入されていると思われる。図3.14は同サンプルの断面HRTEM像であり、図3.12同様、マクロアイランドがV字型欠陥上に形成されていることがわかる。V字型欠陥以外にGe/Si界面の転位、界面より発する積層欠陥も観察できる。また、図3.13(b)においては、V字型欠陥を持たないマクロアイランドも多数観察される。

図3.15(a)は基板温度 600°C でGeを7ML蒸着したサンプルの平面TEM像であり、本成長温度で形成されるアイランド構造は先の場合と全く異なっていた。比較的ランダムな位置にアイランドが存在しており、ファセットアイランドのような決まった方位への優先的な配列は観察されなかった。矢印Aで示した、ファセット構造を持たないアイランド（アイランドA）が多数観察され、その形状およびサイズはほぼ一定であった。図3.15(b)はその断面HRTEM像であり、アイランドAは無転位であることがわかる。膜厚5MLのサンプルにおいては、このアイランドAが支配的に存在していることを確認した。一方、本サンプルでは、ごく希に矢印Bの比較的サイズの大きいアイランド（アイランドB）も観察された。アイランド像のMoiré縞の乱れ、および図3.15(c)の断面HRTEM像から、アイランド内部および界面には格子欠陥が導入され、すでに歪緩和していることがわかる。さらに、図3.15(c)ではアイランド表面の $\{311\}$ ファセット面も観察される。成長初期におけるアイランドAの形成は、*in situ* RHEEDパターン（図3.10）

で、ファセットアイランドの存在を示す回折ストリークが観察されなかったことと一致しており、その構造、分布状態は、先のEagleshamらの観察結果[6]と同様であった。本サンプルに対しても上と同様の平面暗視野TEMを行なったが、V字型欠陥の存在は確認されなかった。

3.2.5 マクロアイランドの形成機構

以上の結果を踏まえ、Si(001)面上のGeのSK成長におけるアイランド化機構と、欠陥形成による歪緩和を総合して考察する。

低温における成長（基板温度500℃以下）で確認された、マクロアイランドとV字型欠陥の存在する位置が一对一に対応する結果は、マクロアイランドがV字型欠陥周辺に優先的に形成されることを如実に表している。つまりこの成長温度において、Geのアイランド化は不均一核形成機構で支配されている。これに対し、高温成長（特に基板温度600℃以上）におけるアイランド化は特定の欠陥上で開始することなく、それゆえ均一核形成機構で支配されている。ここでは、こうした成長温度に依存するマクロアイランド形成様式の変化を説明する。一般的に、均一核形成と不均一核形成のどちらが支配的になるかは、核形成のための駆動力と核形成に伴って生ずる界面（表面）エネルギーの相対的大きさで決定される[19]。この解釈を、Si上のGeのアイランド化にあてはめて考える。様々な成長温度で形成されたマクロアイランドを比較しても、その形態は殆ど変化していない。この結果は、アイランド化で生ずる界面エネルギー、即ちマクロアイランドの表面エネルギーは、成長温度にほとんど依存しないことを示している。従って核形成様式の温度依存性はアイランド化の駆動力とそれに対する運動論的な制限によるものと考えられる。

図3.16に従って説明する。成長温度が比較的高い場合は運動論的な制限が少なく、初期に形成された無転位でファセット面を持たない小さなアイランドがそのままマクロアイランドに成長する。Eagleshamらが観察した無転位アイランド[6]の形成はこれに対応し、本研究においてもそうしたアイランド化様式が、成長温度600℃において支配的に、500℃でも極く小数ながら確認された。従ってこの場合、マクロアイランドの形成様式は均一核形成機構が支配的になっている（図中右のラインに沿う）。

一方、200℃以下の低温成長によってアイランド化が抑制されることが報告されている[15]。この結果は、成長温度の低温化がアイランド化の駆動力を運動論的に制限することを強く示唆している。成長温度500℃以下では、成長初期にファセットアイランドが形成される。このファセットアイランドは上記無転位アイランドに比較して、サイズが小さく数密度が高い。さらなるGeの蒸着に伴い歪エネルギーが蓄積されるが、低温で表面のGe原子の拡散が運動論的に制限された成長条件下においては、マクロアイ

ランド化に先立ち、ファセットアイランドが合体することによって新たにV字型欠陥の形成が誘発される。Geの成長において、このV字型欠陥は主に二つの重要な働きを持つ。第一に、蓄積された歪エネルギーの開放である。V字型欠陥は、最密面である{111}面を基板の{220}格子面と平行に有する構造を持つ。この{111}面が $\Sigma 9$ 粒界を境界としてV字型構造をつくるため、Ge膜厚の増加に応じて徐々に歪を緩和する作用を持ち、転位とは異なった様式でGe膜中の歪エネルギーを開放する。第二に、マクロアイランドの核形成箇所としての役割である。一般的に核形成のためのエネルギー障壁の高さは、欠陥の持つ自由エネルギーの大きさに依存して減少する[20]。従って、アイランド化においても不均一核形成が支配的となり、系全体は欠陥部分が持つ過剰な自由エネルギーを減少させる方向に向かい、欠陥上にマクロアイランドが形成されることになる。

V字型欠陥周辺へのマクロアイランド形成の運動論的描写は以下のように推察できる。図3.5、3.8にも示したように、V字型欠陥は二つのファセットアイランドが合体した箇所に形成される。つまりそこは、ファセットアイランド表面に存在する<100>方向に走るステップが合体した部分であることから、他のステップに比べ表面拡散するGe原子に対し、より活発なシンクとなることが考えられる。さらに、V字型欠陥はGe膜表面の格子面を局所的に変形させる。図3.17は図3.6(a)のV字型欠陥部分のHRTEM像であり、図中Aの部分の{111}格子面がわずかに傾いている様子が観察できる。これより、V字型欠陥の周囲のAの付近の{220}格子面間隔は、Bの付近のそれに比べ<110>方向に約2%緩和していることがわかった。このように成長表面に局所的な格子歪が存在している場合、Geの格子間隔により近いA部の表面は、Siの格子間隔に近いB部に比べ、蒸着されたGe原子のより安定な成長箇所として作用することが期待される。また、こうした格子歪は表面拡散にも影響を及ぼす可能性がある。原子拡散をその原子の周囲の格子変形と関連させた研究が幾つかなされている[21-24]。これを参考にすれば、一部格子緩和したA部付近の表面では、そうでないB部付近の表面に比べ、Ge原子の拡散のエネルギー障壁が低くなり、より拡散しやすくなることが示唆される。以上総合すれば、A部の成長速度はB部のそれに比べ増加し、アイランド化がより促進されることになる。

3.2.6 要約

以下に本研究結果を要約する。Si(001)面上のGeの成長を、*in situ* RHEED、平面および断面TEMを用いて観察し、各成長温度におけるマクロアイランドの成長機構を調べた。特に、500℃以下の低温成長においてファセットアイランドが形成された表面上で

は、マクロアイランドの形成は不均一核形成機構によって支配されていることを見いだした。つまり、ファセットアイランドの合体によって形成されたV字型欠陥が核となり、マクロアイランドがその上部に形成されることを確認した。また、600℃の高温成長ではマクロアイランドの成長様式が変化した。この場合、初期に形成されたファセット面を持たない無転位のアイランドがそのまま大きく成長する均一核形成機構で支配されることを確認した。

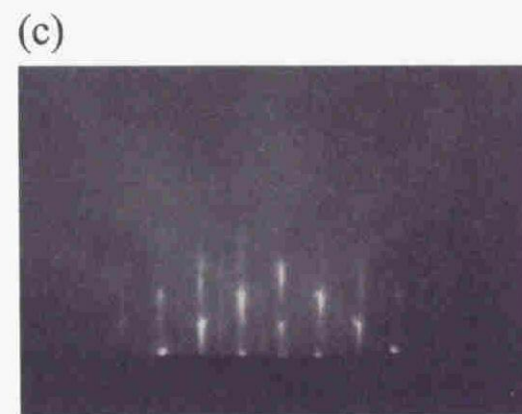
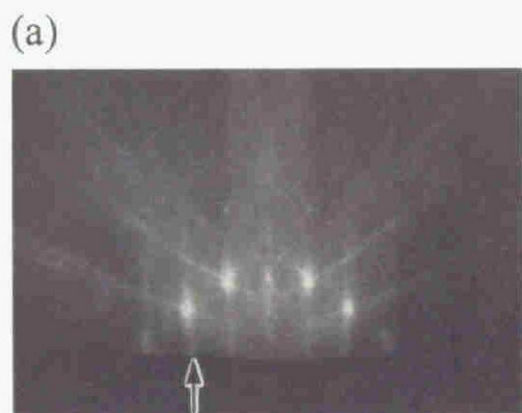


図3.9 Si(001)面上に500℃でGeを成長したサンプルのRHEEDパターン
(a)3ML、(b)5ML、(c)7ML

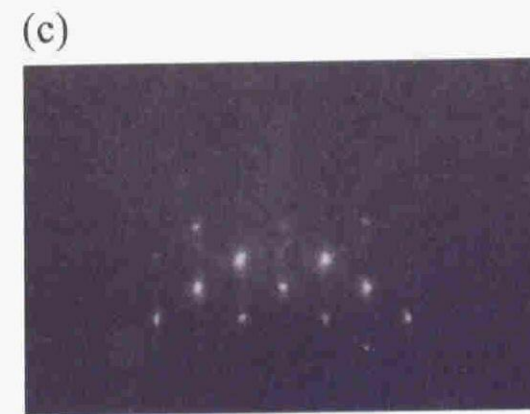
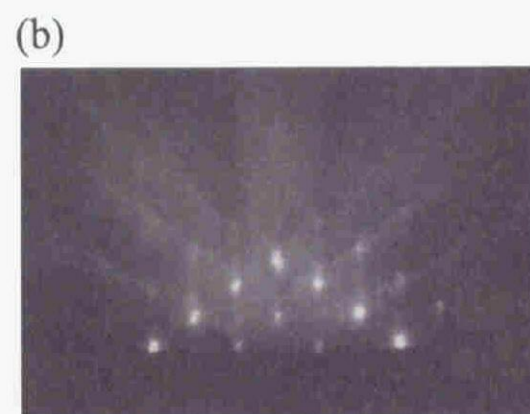


図3.10 Si(001)面上に600℃でGeを成長したサンプルのRHEEDパターン
(a)3ML、(b)5ML、(c)7ML

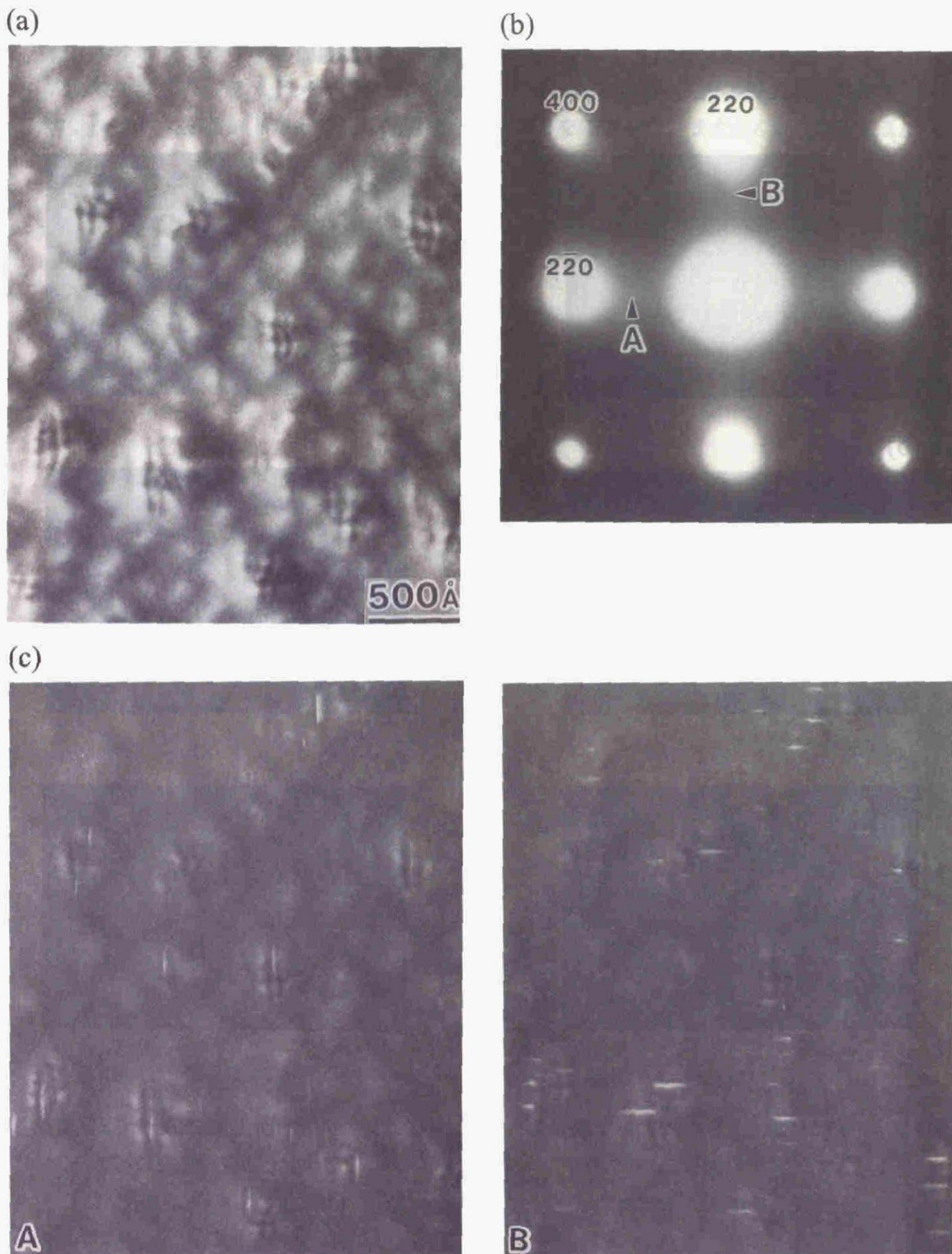


図3.11 (a) Si(001)面上に300℃でGeを12ML成長したサンプルの平面明視野TEM像
 (b) (a)の観察領域に対応するTEDパターン
 (c) 回折ストリークで結像した、(a)と同領域の暗視野TEM像

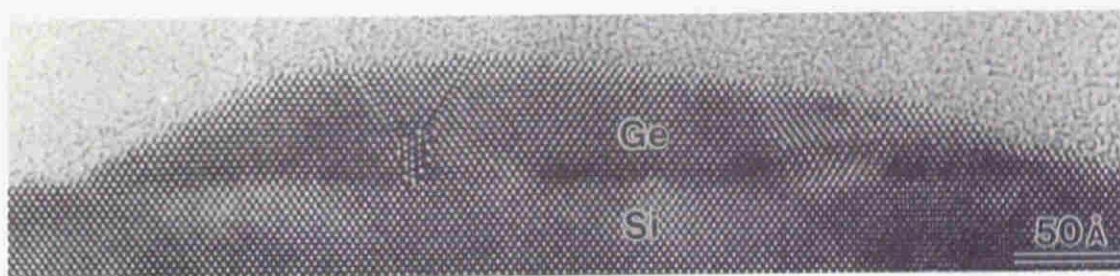
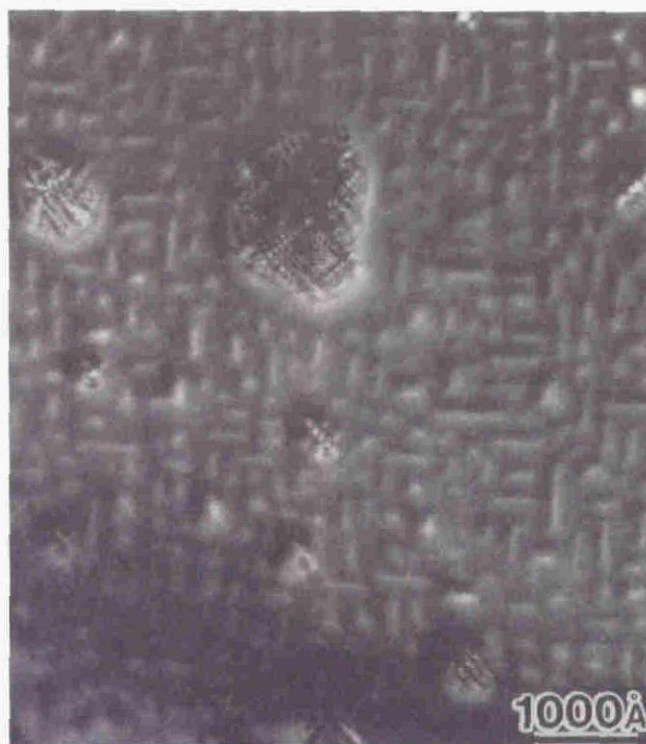


図3.12 図3.11と同サンプルのSi基板上のGe層を表わす断面HRTEM像

(a)



(b)

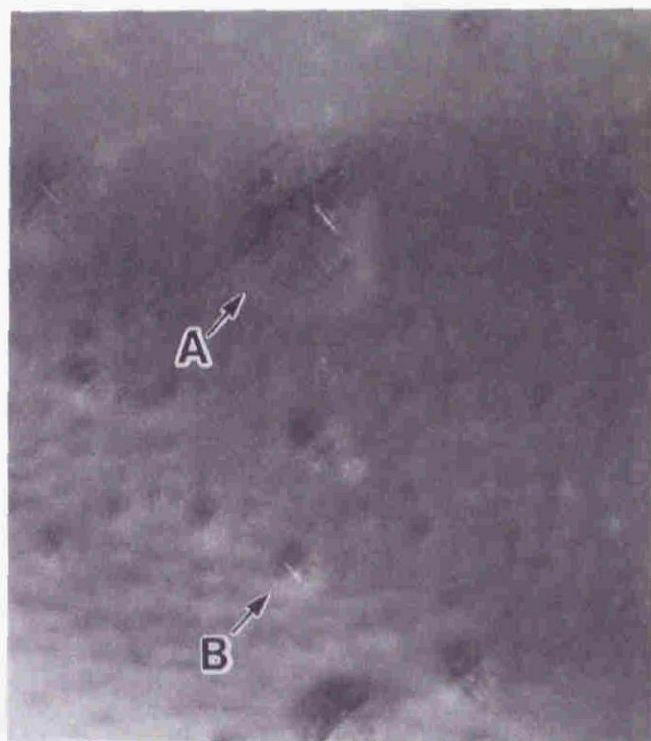


図3.13 (a) Si(001)面上に500℃でGeを7ML成長したサンプルの平面明視野TEM像
(b) 欠陥による回折ストリークで結像した、(a)と同領域の暗視野TEM像



図3.14 図3.13と同サンプルのSi基板上のGe層を表わす断面HRTEM像

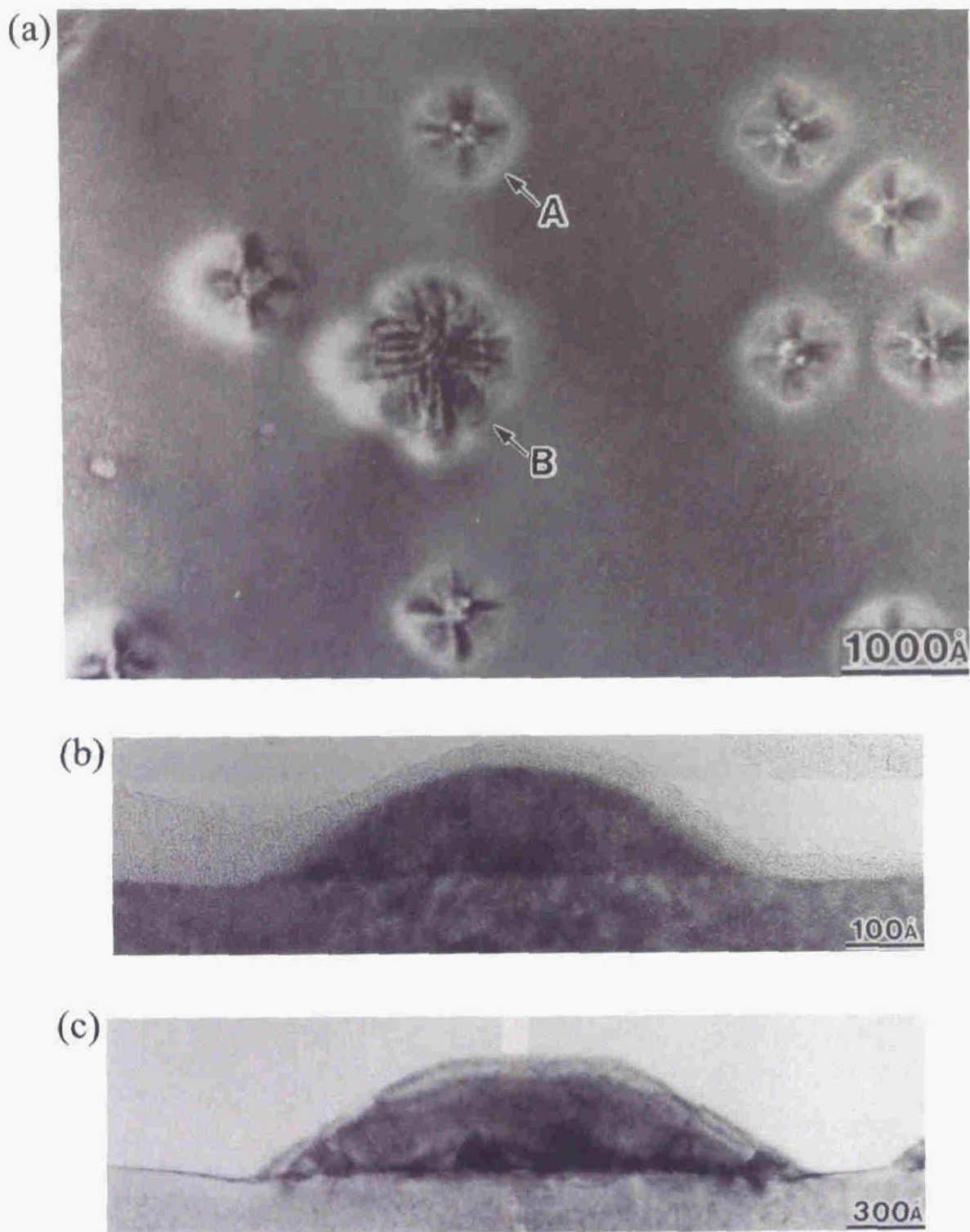


図3.15 (a) Si(001)面上に600℃でGeを7ML成長したサンプルの平面明視野TEM像
 (b) アイランドAの断面HRTEM像
 (c) アイランドBの断面HRTEM像

Mechanism of macro-island formation

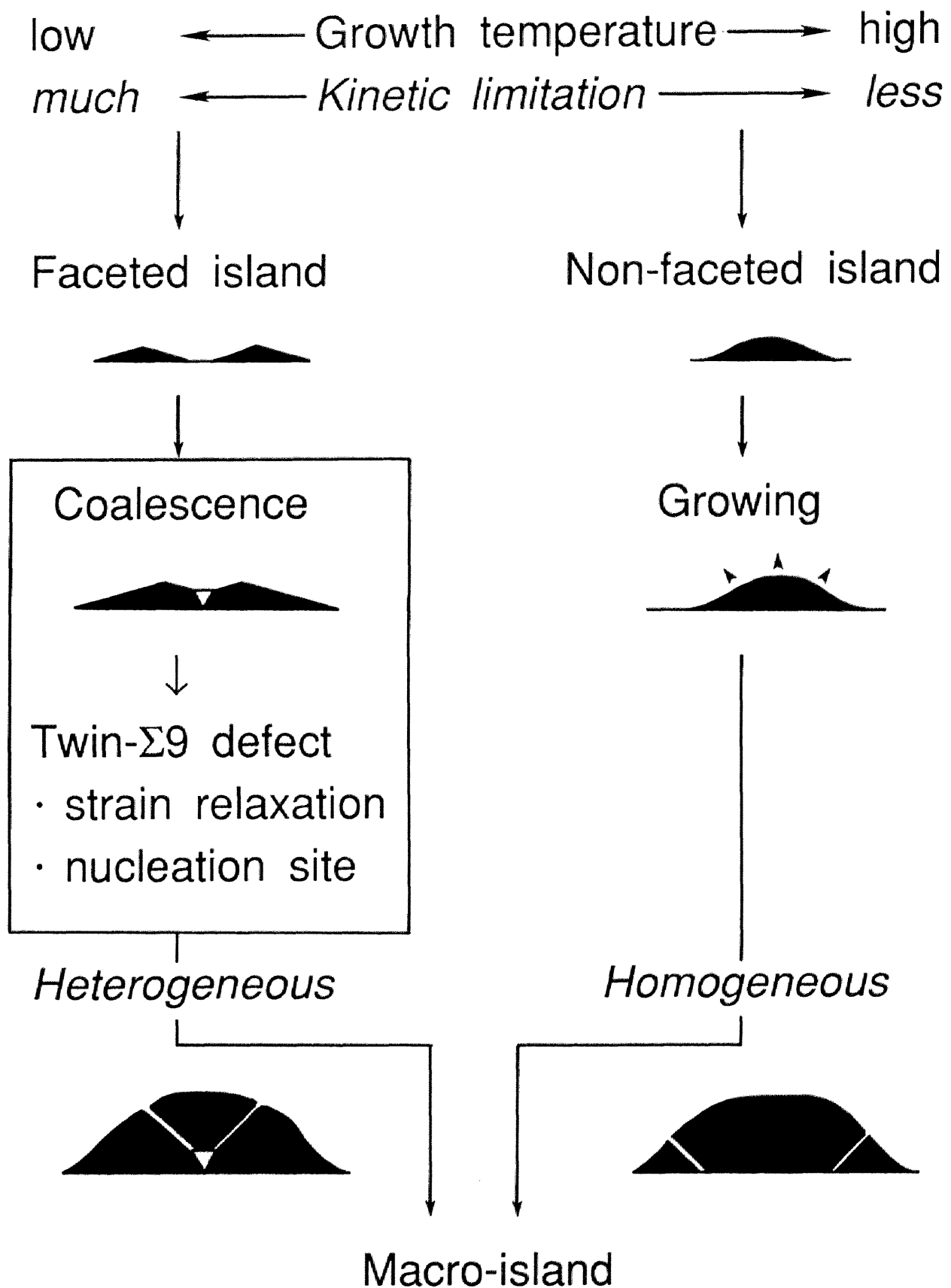


図3.16 Si(001)面上のGeアイランドの形成機構の成長温度依存性を説明する図

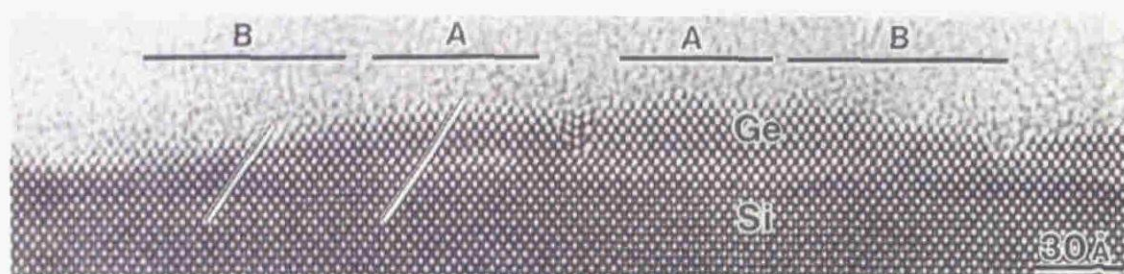


図3.17 V字型欠陥近傍の格子の湾曲を表わす断面HRTEM像

3.3 表面吸着物質によるSi上Geの成長様式の制御

3.3.1 はじめに

最近、MBEによる薄膜成長において、小量（1ML程度）のV族の元素を成長表面に吸着させると、結果的に形成される薄膜の構造が極端に変化することが報告された[13, 25-31]。こうした吸着物質はサーファクタントと呼ばれ、このうちSiとGeのヘテロエピタキシャル成長に関しては、As、Sb、Te、Biをサーファクタント物質として用いた数多くの研究がある[13, 25-28]。それらの作用の一つは、Si基板上のGeの成長様式を変化させることである。3.1および3.2でも詳細に述べたように、Si基板上のGeはSK様式で成長する。これに対しサーファクタントを用いると、アイランド成長が抑制され、結果的に全成長過程に渡って層状成長が実現することが知られている。サーファクタント作用のもう一つは、Si/Ge界面の急峻性を向上させることである。Ge層上のSiの成長においては下地のGeが成長中に表面析出しやすく、それによってGeが上部Si層中に混入し、結果的にSi/Ge界面の急峻性が損なわれる。サーファクタント物質はこうしたGeの表面析出を抑制し、より急峻なSi/Ge界面の形成を可能とする。

上記物質以外に、水素原子（H）がサーファクタントとして作用することも報告されている[32-34]。事実、原料ガスとして Si_2H_6 や GeH_4 といった水素化されたガスを使用している超高真空化学気相蒸着法（UHV-CVD）による薄膜成長においては、成長フロントにおけるHの被覆率が成長のカイネティクスに多くの影響を与えることが知られている[35]。Si/Ge界面の急峻性をCVDとMBEで比較した場合、前者は後者に比べて急峻な界面を形成することが確認されている[32]。これは、表面に存在するHが、上部Si層へのGeの表面析出を抑制したためであるとされている。これまでに報告された実験では、成長表面におけるH濃度の制御は、基板温度と Si_2H_6 の分圧を変化させることによってなされていた。しかしながら、この操作は同時に成長速度そのものも変化させるため、界面の急峻性の向上といったサーファクタント効果が、単に成長表面のHだけの作用であると結論づけることは厳密にはできない。

本節では、Hをサーファクタントとして用いたSi基板上のGeのMBEに関して調べた結果を述べる。実験では、以下に示すように、固体ソースのSi-MBEを用い、HはSi、Ge分子線とは別々に供給した。これまでに、こうした方法でHのサーファクタント成長を調べた研究は報告されているが[36]、その効果の検証までには至っていないのが現状である。Hを成長に預かる原子と分離して供給することによって、他の成長パラメータを変化させることなく成長フロントのH濃度を独立に変化させることが可能である。本研究では、これまでに明らかにされていなかったSi上のGeの成長様式に及ぼすHの影

響に注目し、主に断面HRTEMによって、様々な成長条件で作成されたGe膜の構造を観察した。その結果、HがサーファクタントとしてGeのアイランド成長を抑制する作用を持つことを確認した。

3.3.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Hは、成長室内に導入した純度99.9999%の H_2 を、2000K近くまで加熱したWフィラメントによって解離することによって生成した。Si基板とフィラメントの距離は7cmとした。Hのフラックス密度は、導入する H_2 の分圧を 10^{-6} – 10^{-4} Torrの範囲で変化させることによって制御した。各 H_2 分圧におけるHのフラックス密度を見積るために以下の予備的な実験を行なった。まず、成長室内において2.1.4で示した方法に従ってSi(001)表面の清浄化を行ない、表面の2×1再構成構造を*in situ* RHEEDによって確認した。その後、基板温度室温にて、表面に上記方法でHフラックスを供給し、2×1構造が1×1構造に変化するまでの時間を計測した。この際、1×1構造には表面のSi原子一つに対してH原子が2つ吸着しているため、Hの被覆率は2MLと見積られる。その結果、 1×10^{-4} Torrの H_2 分圧において供給されたHのフラックス密度は、少なくとも $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ であることが判明した[37]。

Si基板上のGeのHサーファクタント成長は以下の手順に従った。Si(001)あるいは(111)基板を2.1.4で述べた方法に従って洗浄し、表面を清浄化した。その表面に、蒸着速度 $5\text{\AA}/\text{s}$ で 1000\AA のSiバッファ層を堆積し、*in situ* RHEEDで表面の2×1構造を確認した。Geはクヌーセンセルからフラックス密度 $1.7 \times 10^{13}/\text{cm}^2\text{s}$ で、Hは上記方法に従って供給した。この際、成長パラメータとして基板温度、Ge膜厚、Hフラックス密度(H_2 分圧)を変化させ、いくつかのサンプルを形成した。*in situ* AESによれば、成長中の表面には不純物は観測されなかった。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

3.3.3 Ge層のTEM観察結果

まず始めに比較のため、Hを供給しない通常の成長に関する結果を報告する。図3.18(a)は基板温度 300°C でSi(001)面上にGeを24ML成長したサンプルの断面HRTEM像である。図3.12同様、SK成長の結果形成されたGeのマクロアイランドが観察される。一方、図3.18(b)は、Ge膜成長中にGe分子線と同時にHを H_2 分圧 1×10^{-4} Torrの条件で供給し続けたサンプルであり、他の成長条件はすべて(a)のサンプルと同様である。これより明ら

かに、Hを同時供給することによってGe膜は層状構造となり、極めて平坦な表面形態を有していることがわかる。さらにGe膜中には、V字型欠陥が約200Åの間隔で観察される。図3.19(a)は図3.18(b)と同じサンプルの平面明視野TEM像である。膜中にMoiré縞は観察されず、V字型欠陥を示す多数の線状の像（一部を矢印で示す）が二つの直交する<110>方向に沿って、約200Åの間隔で観察できる。図3.19(b)は(a)に対応するTEDパターンである。{111}格子面周期位置（矢頭A、B）に図3.4(b)および図3.11(b)と同様のV字型欠陥による回折ストリークが観察される。また、Si(111)基板上に対し同様にHサーファクタント成長を行なったサンプルの断面HRTEM像を図3.18(c)に示す。やはり層状のGe膜が形成されていることがわかる。以上の結果から、Si基板上的GeのMBEにおいて、Hを同時供給することによってGeのアイランド成長が抑制され、層状のGe膜が形成されることがわかった。

図3.20(a)-(c)は、 H_2 分圧 1×10^{-4} Torrの条件において、異なる基板温度でHサーファクタント成長行ない、形成されたGe膜の構造を断面TEM観察した結果である。図より明らかに、基板温度が上昇するにつれて、Hを供給しているのにも拘わらず、Ge膜はアイランド構造を形成することがわかる。こうした傾向を基板温度に対して表したグラフが図3.21である。ここでは、Ge膜中のアイランド構造に起因する表面荒さを計測し、その最大値 Δ を成長中の基板温度に対してプロットした。Hサーファクタントがある場合とない場合で、Si(001)面上に24ML分のGeを成長したサンプルを対象としている。各サンプルに対し少なくとも10個の断面TEM試料を準備し、各試料に対し10 μ m以上の広範囲に渡り断面観察を行なうことによって Δ を計測した。Hサーファクタントがない場合でも、基板温度の低下に伴いアイランドの成長が抑制され Δ が減少している。しかしながら特に注目すべきことは、Hサーファクタントを用いた場合その絶対値が極端に小さいことで、各基板温度で比較しても、Hによってアイランド成長が抑制され Δ は減少している。成長温度300℃以下の領域では、表面は完全に平坦化しており、図3.18(b)での観察結果を反映している。Hサーファクタント成長において Δ の基板温度依存性に着目すると、340℃付近で上昇しそれより高温領域では次第にHサーファクタントがない場合の値に近づいていく傾向があることがわかる。図3.22(a)-(c)は、基板温度300℃において、異なる H_2 分圧すなわちHフラックス密度で成長を行ない、形成されたGe膜の構造を断面TEM観察した結果である。 H_2 分圧が減少するにつれてGe膜はアイランド構造を形成することがわかる。一方、基板温度300℃において、 H_2 分圧 1×10^{-4} Torrの条件でHフラックスとGe分子線を交互に照射した場合、層状構造は形成されず通常のSK成長となることを確認した。

3.3.4 Ge成長中のHの挙動

以上の結果から、Ge成長フロントにおけるHの吸着状態について考察する。Hを同時供給した成長においてGeのアイランド成長が始まる340℃という温度は、HがGe表面から熱的に脱離する温度に相当している[38]。このことから、Geの成長フロントに吸着したHがサーファクタントとして作用していると考えられ、上記の膜構造の基板温度依存性およびHフラックス依存性は、Hの成長フロントでの表面濃度の違いに起因すると結論づけることができる。これまでに調べられたAs、Sb等のサーファクタント物質は、Geの成長中表面偏析することが報告されている。しかしながら、Hの場合は、Geと交互に供給した成長でそのサーファクタント効果が観測されなかったことから判断すると、HはGeのエピタキシャル成長によって表面から脱離してしまうと考えられる。つまり、蒸着されたGeが格子位置に組み込まれることによって表面吸着Hは離脱してしまう。従って、Ge成長中のHの表面濃度は基板温度のみならず、供給するHのフラックス密度にも依存することになり、層状成長のためには、Ge成長中に常にHを供給して表面濃度を維持することが必要となる。

3.3.5 アイランド成長に及ぼすHサーファクタントの効果

次にGeアイランドの成長に及ぼすHサーファクタントの効果について考察する。まず第一に、エネルギー論に基づく解釈を試みる。Geの成長フロントにおけるHの吸着は、表面に存在する活性なダングリングボンドを終端することから、その表面エネルギーを減少させる効果を持つと思われる。膜の表面エネルギーが基板のそれよりも大きい系で起こるVolmer-Weber (VW) 型のアイランド成長では、アイランド化の駆動力がこうした表面エネルギーの差であるため、膜の表面エネルギーの低下によって、アイランド化が抑制される。しかしながらSK型のアイランド成長においては、もともと膜の表面エネルギーは基板のそれよりも小さく、そのアイランド成長の駆動力は膜全体の歪エネルギーの低下に起因している[6,39]。この点が同じアイランド成長でもVW型と異なる点である。従って、SK成長によって形成される膜の形態は、系全体のエネルギーを最小にするために、アイランド構造による表面エネルギーの増加分と歪エネルギーの減少分のバランスによって決定されることになる。こうした観点から、Hの吸着による膜の表面エネルギーの減少は、前者の増加分を減少させることになり、結果的にアイランド成長を促進する。つまり、SK成長では、VW成長の場合と逆の結果が予想される。以上の解釈は、今回観察された現象をエネルギー論のみで説明することの限界を示唆しており、それゆえここでは、HのGe膜成長に対する運動論的な効果を

考える。

形成されるアイランド構造に影響を及ぼす運動論的な主たる要因は、蒸着されたGe原子の表面拡散距離である。表面拡散は成長膜表面のダングリングボンドと吸着原子間のボンドの連続的な再結合反応によるものであることが知られている。Hサーファクタント成長においては、Ge成長フロントのダングリングボンドにはHが吸着しているため、この反応が妨害され、そのためGe原子の表面拡散が制限される可能性がある。このことを検証する意味で、Ge表面からHが脱離し始める温度付近で、H供給をしない場合と供給した場合で、形成されたGe膜の構造を比較した。図3.23は、基板温度340℃において24ML分のGeを蒸着したサンプルの平面TEM像である。観察されるMoiré縞が形成されたGeアイランドを示している。Hを供給しない場合、少数の大きく成長したアイランドが観察されるのに対し、Hを同時供給した場合は数密度 $\sim 2.8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ の多数のサイズの小さいアイランドが存在している。一般にアイランドの数密度はそれを形成した原子の拡散定数に逆比例することが知られており、この結果は、成長表面に吸着したHによってGe原子の表面拡散が制限された直接的な証拠である。さらに最近、CVDによるSiのホモエピタキシャル成長に関する研究において、表面に吸着しているHがSiラジカルの表面拡散を妨げることが報告されている[40]。また、MBEによるSiのホモエピタキシャル成長中に本研究同様にHを供給することによって、表面拡散の活性化エネルギーが増加することがSTMによる観察によって確かめられている[41]。以上のことから、アイランド成長抑制の支配的要因は、HによるGe原子の表面拡散の制限効果であると考えられる。

3.3.6 サーファクタント成長様式と欠陥形成

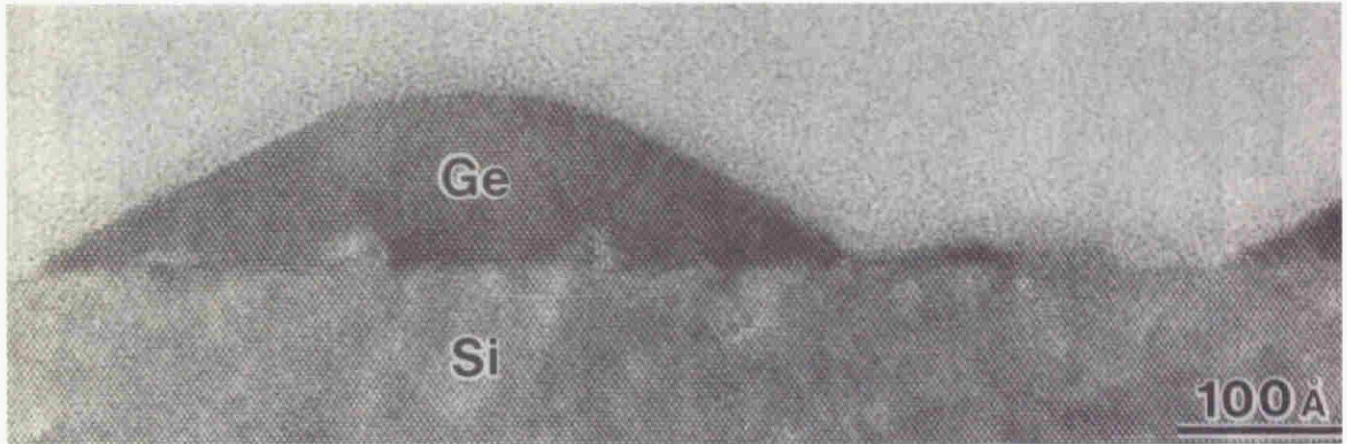
上記解釈に従ってHサーファクタントによるGeの層状構造の形成機構を推察すると、それがステップフロー型の成長様式の結果形成されたものであるとは考えにくい。図3.18(b)および図3.19には、V字型欠陥と同様の欠陥がGe膜中に多数存在している様子が観察される。この欠陥はファセットアイランドが合体した結果形成されることから、Hサーファクタント成長においても、成長初期に微小なアイランドが多数形成されていたことが示唆される。これをもとに図3.24に示すように、Ge膜の成長機構を、サーファクタントがない場合（Case A）とサーファクタントがある場合（Case B）で比較して推察する。Aの場合に初期にファセットアイランドが形成されることと同様、Bの場合も成長初期には微小なアイランドが形成される。但し、Hサーファクタントの拡散抑制効果によって、そのアイランドのサイズは小さく数密度は高い。また、それらはファセット構造をもつとは限らない。V字型欠陥の形成のためには、合体するアイランドが

必ずしもファセット面を持つことが要求されず、その本質は、5-7ペア（図3.7(a)参照）が優先的に核形成するために図3.8で示した原子配列が局所的に形成されることである。両者とも、Geの蒸着量の増加に伴い微小なアイランドが成長、合体することによって膜中にV字型欠陥が形成される。その後、Aの場合はそれが核となってマクロアイランドが形成される。以後はマクロアイランド自身が表面のGe原子のシンクとなるため、他の領域における新たなV字型欠陥の形成は抑制され、アイランドが成長する。これに対しBの場合は、HによってGe原子の表面拡散距離が極端に減少するため、V字型欠陥はGe原子の優先的なシンクとして働かず、蒸着されたGe原子の付着型の成長様式が継続する。つまり、成長中、原子の優先的なシンクが存在しないため、多数のV字型欠陥が初期のアイランドの数密度に対応して形成される。また、Ge膜自体は微小なアイランドが合体して形成されるため、その表面は平坦になる。最近、上記解釈を指示する付着型の成長様式が、Asを用いたサーファクタント成長で確認されている[42]。

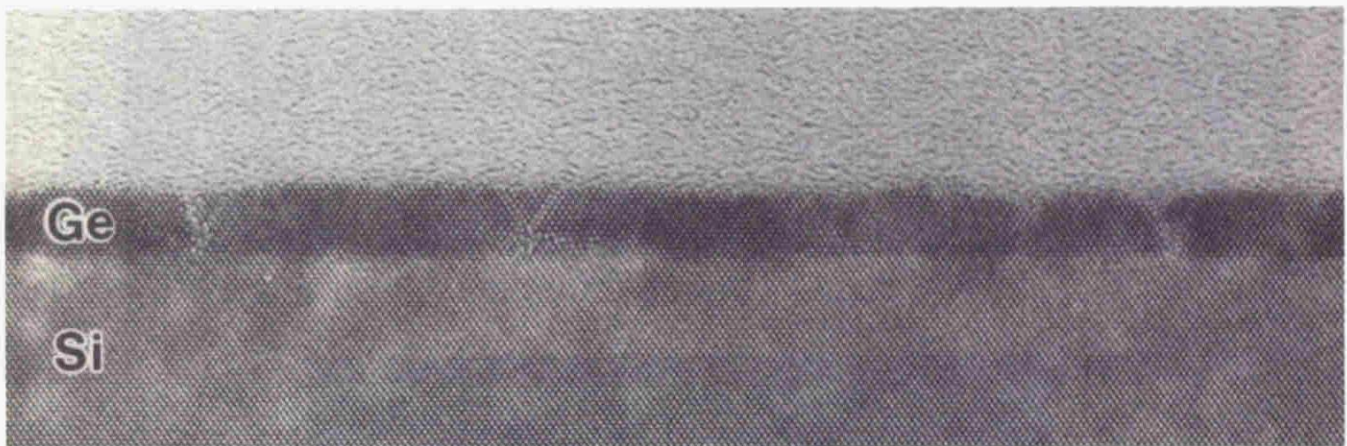
3.3.7 要約

以下に本研究結果を要約する。Si(001)および(111)面上におけるGeの成長において、Hのサーファクタント効果を調べた。実験において、HのフラックスはGe分子線と別々に供給した。断面HRTEMによって、成長表面に吸着したHがGeのアイランド化を抑制する働きを持つことを明らかにした。本現象は、Hサーファクタントが、成長表面におけるGe原子の拡散を制限する効果に起因することを述べた。さらに、Ge膜中に存在するV字型欠陥の分布から、Hサーファクタント成長におけるGeの成長機構を推察し、層状構造は蒸着されたGe原子の付着型成長によって形成されることを示した。

(a)



(b)



(c)

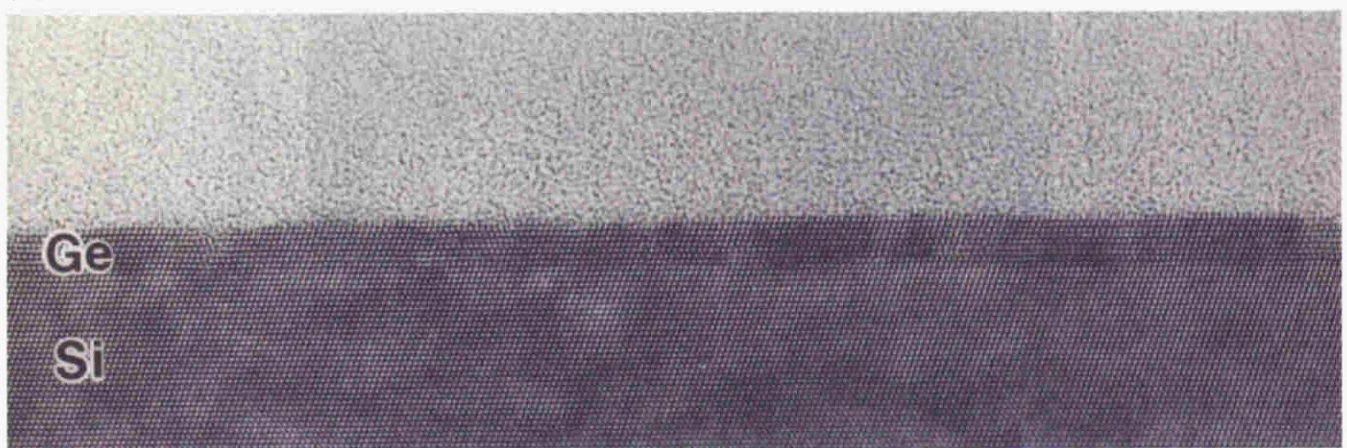


図3.18 (a) Si(001)面上に300℃でGeを24ML成長したサンプルの断面HRTEM像
(b) Ge分子線と同時にHをH₂分圧 1×10^{-4} Torrの条件で供給し、他の成長条件は(a)と同様にして成長したサンプルの断面HRTEM像
(c) Si(111)面上に(b)と同条件でGeを成長したサンプルの断面HRTEM像

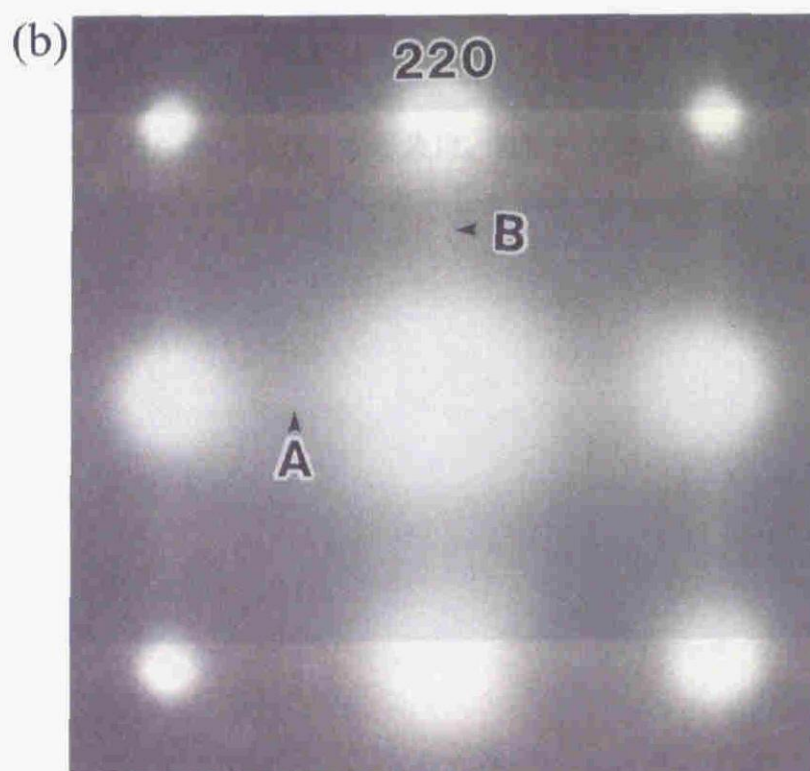
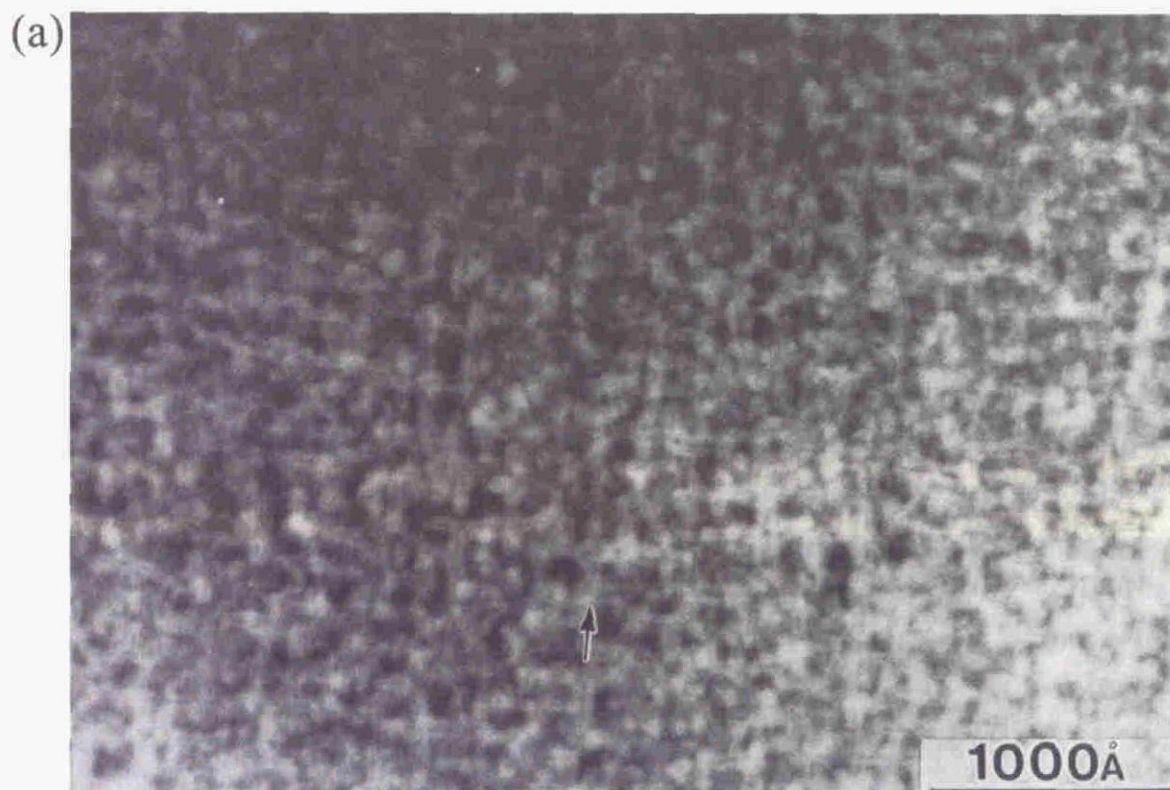


図3.19 (a) 図3.18(b)と同サンプルの平面明視野TEM像
(b) (a)の観察領域に対応するTEDパターン

(a) 300°C



(b) 340°C



(c) 400°C



図3.20 Si(001)基板上に異なる基板温度でGeをHサーファクタント成長したサンプルの断面HRTEM像 (a)300°C、(b)340°C、(c)400°C

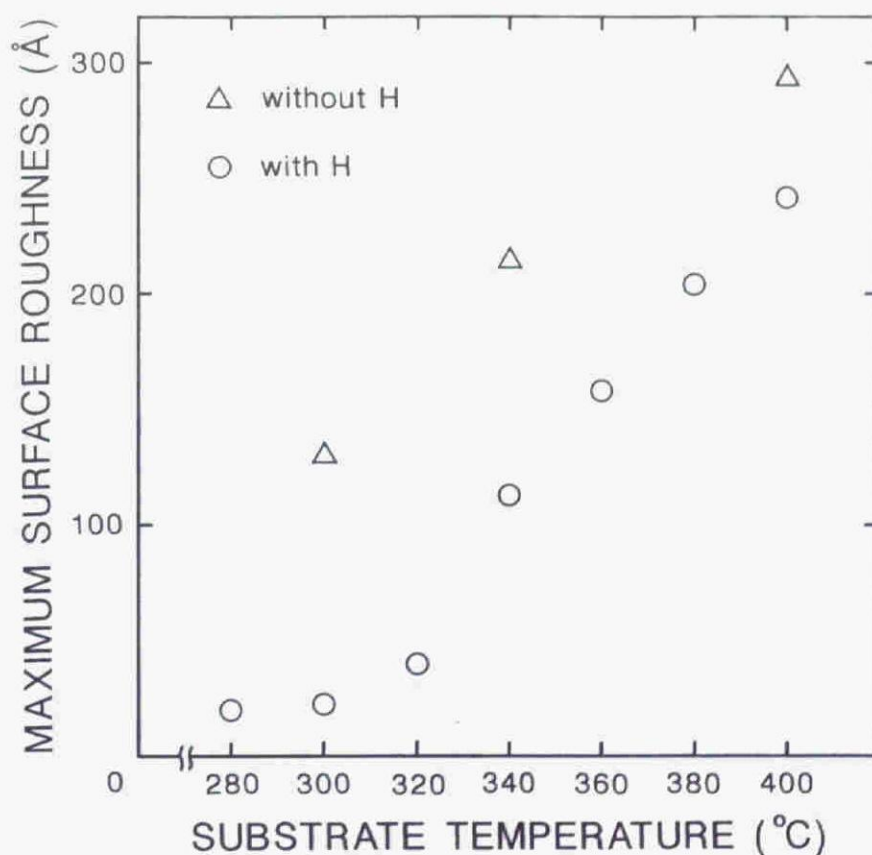


図3.21 Si(001)面上24ML-Ge膜のアイランド構造に起因する表面荒さの最大値と成長温度の関係

(a) 1×10^{-4} Torr



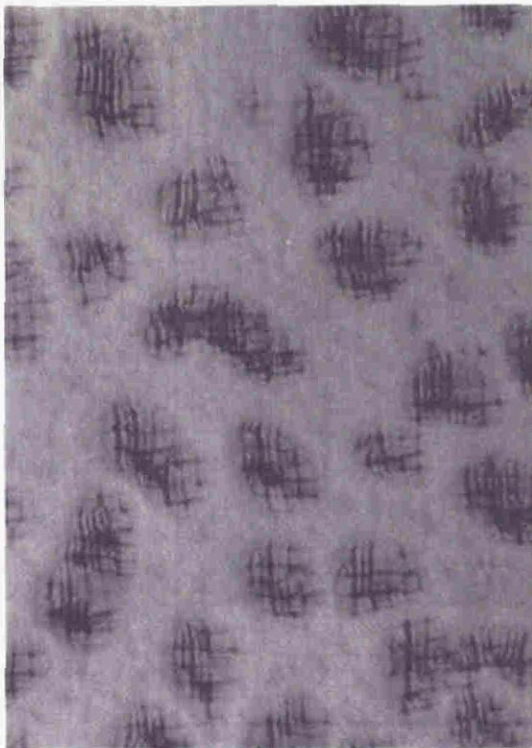
(b) 4×10^{-5} Torr



(c) 1×10^{-5} Torr



図3.22 Si(001)基板上に300℃において、異なる H_2 分圧でGeをHサーファクタント成長したサンプルの断面HRTEM像 (a) 1×10^{-4} Torr、(b) 4×10^{-5} Torr、(c) 1×10^{-5} Torr



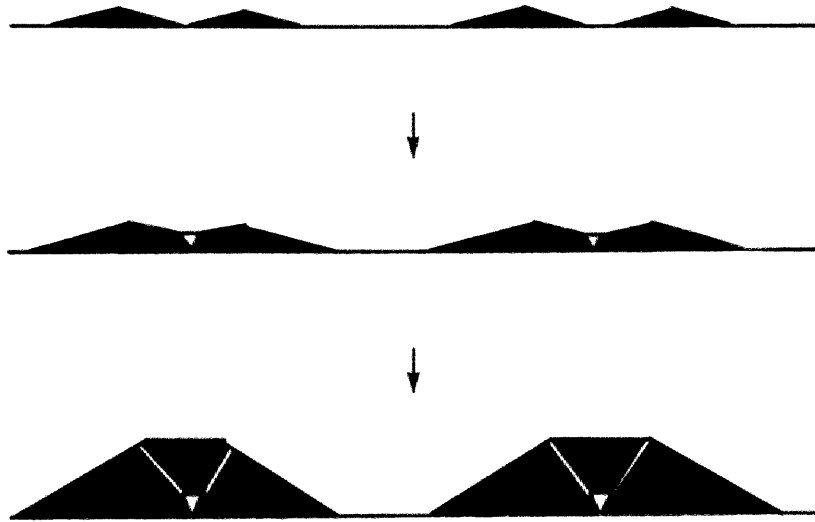
without H



with H

図3.23 Si(001)面上に340℃でGeを24ML成長した際、Hフラックスを供給しないサンプルと供給したサンプルで比較した平面明視野TEM像

Case A



Case B

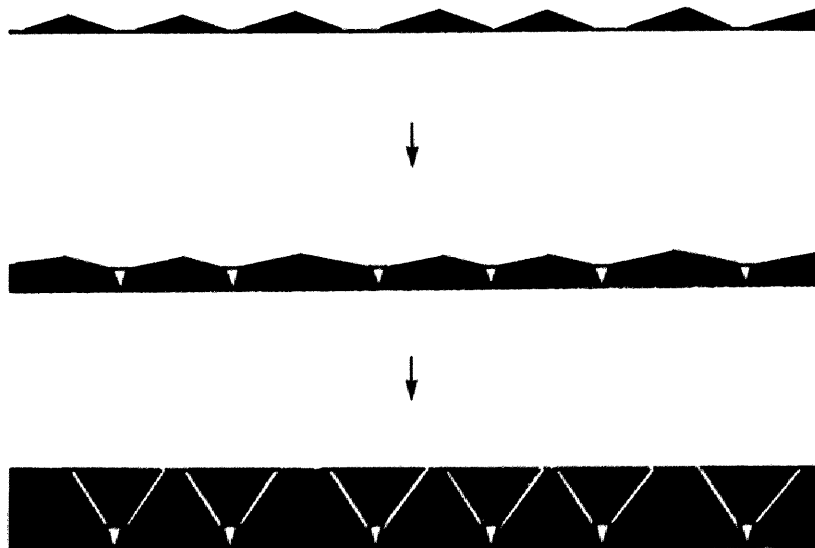


図3.24 Si基板上的Geの成長機構を、サーファクタントがない場合（Case A）と、ある場合（Case B）で比較した模式図

参考文献

- [1] E.Bauer, Z.Kristallor. **110**, 372(1958).
- [2] F.Iwawaki, M.Tomitori, and O.Nishikawa, Ultramicroscopy **42-44**, 902(1992).
- [3] U.Köhler, O.Jusko, B.Muller, M.Horn-von Horgen, and M.Pook, Ultramicroscopy **42-44**, 832(1992).
- [4] Y.-W.Mo, D.E.Savage, B.S.Swartzentriber, and M.G.Lagally, Phys.Rev.Lett. **65**, 1020(1990).
- [5] F.Iwawaki, M.Tomitori, and O.Nishikawa, Surf.Sci.Lett. **253**, L411(1991).
- [6] D.J.Eaglesham and M.Cerullo, Phys.Rev.Lett. **64**, 1943(1990).
- [7] P.Ashu and C.C.Matthai, Appl.Surf.Sci. **48/49**, 39(1991).
- [8] A.A.Williams, J.M.C.Thornton, J.E.Macdonald, R.G.van Silfhout, J.F.van der Veen, M.S.Finney, A.D.Johnson, and C.Norris, Phys.Rev.B **43**, 5001(1991).
- [9] Y.Koide, S.Zaima, N.Oshima, and Y.Yasuda, Jpn.J.Appl.Phys. **28**, 690(1989).
- [10] M.Zinke-Allmang, L.C.Feldman, S.Nakahara, and B.A.Davidson, Phys.Rev.B **39**, 7848(1989)
- [11] S.Iijima, Ultramicroscopy **6**, 41(1981).
- [12] F.K.LeGoues, M.Copel, and R.M.Tromp, Phys.Rev.Lett. **63**, 1826(1989); Phys.Rev.B **42**, 11690(1990).
- [13] M.Copel, M.C.Reuter, E.Kaxiras, and R.M.Tromp, Phys.Rev.Lett. **63**, 632(1989); H.J.Osten, J.Klatt, G.Lippert, E.Bugiel, and S.Hinrich, Appl.Phys.Lett. **60**, 2522(1992).
- [14] H.-J.Gossmann and L.C.Feldman, Surf.Sci. **155**, 413(1985).
- [15] D.J.Eaglesham and M.Cerullo, Appl.Phys.Lett. **58**, 2276(1991).
- [16] F.K.Men, W.E.Packard, and M.B.Webb, Phys.Rev.Lett. **61**, 2469(1988)
- [17] R.D.Meade and D.Vanderbit, in *Proceeding of the Twentieth International Conference on the Physics of Semiconductore*, edited by E.M.Anastassakis and J.D.Joannopoulos (World Science, Singapore, 1990), p.123.
- [18] M.Krishnamurthy, J.S.Drucker, and J.A.Venables, J.Appl.Phys. **69**, 6461(1991).
- [19] R.D.Doherty, in *Physical Metallurgy* edited by R.W.Cahn and P.Haasen (North Holland Physics Publishing, Netherland, 1983), p.952.
- [20] J.W.Christian, in *Transformation in Metal and Alloys* (Pergamon Press, Oxford, 1981), p.448.
- [21] O.Sugino and A.Oshiyama, Phys.Rev.B, **46**, 12335(1992).

- [22] M.J.Aziz, E.Nygen, W.H.Christie, C.W.White, and D.Turnbull, in *Impurity Diffusion and Gettering in Silicon*, edited by R.B.Fair, C.W.Pearce, and J.Washburn, MRS Research Symposium Proceedings No.36 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1985), p.101.
- [23] E.Nygen, M.J.Aziz, D.Turnbull, J.M.Poate, D.C.Jacobson, and R.Hull, *Appl.Phys.Lett.* **47**, 105(1985).
- [24] A.Amtonielli and J.Bernholc, *Phys.Rev.B* **40**, 10643(1989).
- [25] M.Horn-von Hoegen, F.K.LeGoues, M.Copel, M.C.Reuter, and R.M.Tromp, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 1130(1991).
- [26] J.M.C.Thornton, A.A.Williams, J.E.Macdonald, R.G.van Silfhout, J.F.van der Veen, M.Finney, and C.Norris, *J.Vac.Sci.Technol.B* **9**, 2146(1991).
- [27] S.Higuchi and Y.Nakanishi, *Surf.Sci.Lett.* **254**, L465(1991).
- [28] K.Sakamoto, K.Kyoya, K.Miki, H.Matsuhata, and T.Sakamoto, *Jpn.J.Appl.Phys.* **32**, L204(1993).
- [29] S.Iwanari and K.Takayanagi, *Jpn.J.appl.Phys.* **30**, L1978(1991).
- [30] H.A.van der Vegt, H.M.van Pinxteren, M.Lohmeier, E.Vlieg, and J.M.C.Thornton, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 3335(1992).
- [31] H.Nakahara and M.Ichikawa, *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1531(1992).
- [32] M.Copel and R.M.Tromp, *Appl.Phys.Lett.* **58**, 2648(1991).
- [33] N.Ohtani, S.M.Mokler, M.H.Xie, J.Zhang, and B.A.Joyce, *Surf.Sci.* **284**, 305(1993).
- [34] K.Sumitomo, T.Kobayashi, F.Shoji, K.Oura, and I.Katayama, *Phys.Rev.Lett.* **66**, 1193(1991).
- [35] M.Lier, C.M.Greenlief, S.R.Kasi, and M.Offenberg, *Appl.Phys.Lett.* **56**, 629(1990).
- [36] D.J.Eaglesham, F.C.Unterward, and D.C.Jacobson, *Phys.Rev.Lett.* **70**, 966(1993).
- [37] なお、こうした表面の相転移は水素吸着のカイネティクスに依存するため、ここで求められたフラックス密度は厳密な値ではなく、本装置の最小限の能力を表す値と解釈される。
- [38] L.Surnev and M.Tikhov, *Surf.Sci.* **138**, 40(1984).
- [39] C.W.Snyder, B.G.Orr, D.Kessler, L.M.Sander, *Phys.Rev.Lett.* **66**, 3032(1991); B.G.Orr, D.Kessler, C.W.Snyder, and L.Sander, *Europhys.Lett.* **19**, 33(1992).
- [40] D.-S.Lin, E.S.Hirschorn, T.-C.Chiang, R.Tsu, D.Lubben, and J.E.Greene, *Phys.Rev.B* **45**, 3494(1992).
- [41] M.G.Lagally, private communication.
- [42] R.M.Tromp and M.C.Reuter, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 954(1992).

第4章 界面超構造の固相エピタキシャル成長

4.1 非晶質相／結晶相界面に存在する超構造のTEMによる構造解析

4.1.1 はじめに

超高真空下のような、大気中の不純物を極限まで減少させた環境下に存在する結晶物質の清浄表面は、単なるバルク結晶の周期性の終端を型取った原子配列にならないことが知られている。これは表面再構成構造と呼ばれ、物質の表面に二次元的に存在する原子の未結合手（ダングリングボンド）が再結合し、バルクの原子配列周期とは異なる周期性を作るためである。エネルギー論的な立場から見れば、表面の余剰なエネルギー（主としてダングリングボンドに起因するといわれる）を再結合によって最小にしようとした結果である。本研究で取り扱うSiは酸素に対し化学的に活性であるため、大気中に保持した状態では表面に自然酸化膜が形成されているが、その表面を超高真空下で清浄化することによって表面再構成構造が形成される。特に、Si(111)表面上に形成された7×7再構成構造に対しては、その構造を解明すべくTEDを用いた様々な研究がなされている[1-3]。現在のところ、このSi(111)7×7構造に関しては、Takayanagiらが超高真空型のTEMを用いてTED観察し、その解析結果から提唱した、dimer、adatom、stacking fault構造からなるDASモデル[3]が最も正当性の高いモデルとして認められている。さらにTEDを用いた、7×7構造に関する興味深い研究として、Gibsonらはこの構造が超構造として固相界面においても保存されることを発見した[4]。このことから、TED解析法は表面のみならず界面超構造の原子的構造の解明に対し有力な方法であることがわかる。

一方、こうした超構造の実空間での観察は、TEMの結像モードを利用することで可能となるにもかかわらず、Siの超構造のTEM像を表した研究は数少ない。これは主に実空間観察のための実験条件、例えば表面や界面の観察を行なうに適したTEM試料の作製等が困難であることによっている。さらに、特に平面観察の場合、表面もしくは界面超構造からの反射による像は、その周囲の基板からの像に埋もれてしまう傾向がある。先にGibsonらは<112>断面方向からのHRTEMによってa-Si層下に埋もれたSi(111)面の7×7超構造の実空間観察を試みたが、明瞭な7倍構造は確認されず、原子的配列に関する詳細な情報は得られなかった[4]。こうしたTEM像の不明瞭さに対し、彼らは、異なるドメインが同一箇所に投影されていること、断面TEM試料作製の際に界面構造

が変化したことが起因していると指摘した。

しかしながら、HRTEMが局所的な原子配列に関するトポグラフィックな情報を与える以上、表面界面の超構造の実空間における直接観察は重要であり、特に断面観察は超構造の側面からの投影であり、それが存在する(111)面に垂直な方向の原子配列を明らかにすることができる[5,6]。

本節においては、断面HRTEMを用いてa-Si層とSi(111)面の界面に存在する7×7超構造の直接観察を試みた結果を示し、さらに高分解能像シミュレーションを併用することによって決定した原子的モデルについて報告する。

4.1.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Si(111)基板を2.1.4で述べた方法に従って洗浄し、清浄化後、表面に7×7再構成構造が形成されていることを*in situ* RHEEDによって確認した。次に、基板温度750℃において厚さ3000ÅのSiバッファ層をその表面に堆積した。このような厚いバッファ層を形成することで表面が平坦化されるため、比較的サイズの大きい7×7再構成構造のドメインを形成することが可能となり、こうしたバッファ層の作用は他にも報告されている[7,8]。バッファ層表面にも7×7再構成構造が形成されていることを、同様に*in situ* RHEEDで確認した後、引き続き、基板温度室温にてその表面に厚さ50Åのa-Si層を形成した。

TEM観察は[111]平面方向および<110>断面方向から行なった。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

4.1.3 界面のTEDおよびTEM観察結果

図4.1は[111]平面方向からのTED観察結果である。TEDパターン中、六方晶単位格子の平面(11)反射（正方晶では{220}反射）に相当するSi基板からのブラッグ回折スポット、蒸着したa-Si層からの回折に起因するハローリング、二次元平面の基本格子反射（同{224}/3反射）である(01)および(10)回折スポットが観察される。さらに注目すべきことは、(h/7)、(k/7)の分数次の箇所に回折スポットが観察されることであり、本TEM試料中に7×7超構造が存在していることがわかる。それらの分数次スポットは常に{11}、{01}スポット、およびa-Si層のハローリングを伴って観察されることから、これらのスポットはa-Si層とSi(111)面の界面に存在する7×7超構造によるものである。

図4.2(a)は同試料の<110>断面観察におけるa-SiとSiバッファ層の界面領域からの回折

図形である。Siバッファ層からのブラッグ回折スポット、 $\{200\}$ の二重回折スポットが観察され、さらにa-Si層とバッファ層の界面における格子周期の極端な終端条件によって、それぞれの回折スポット上には界面と垂直な $[111]$ 方向に走るストリークが観察される。さらに興味深い点は、図中矢印で示したように、回折スポット間に界面から発すると見られる微弱な回折ストリークが観察されることである。図4.2(b)はそのストリークの位置を模式的に表した図である。(10)の位置はSi結晶の $(224)/3$ 禁制反射に対応しており、それぞれのストリークは $(h/7, k)$ の分数次の箇所位置していることがわかった。従ってこれらの分数次ストリークは界面に平行に7倍周期の構造が存在していることを示唆している。

界面の断面HRTEM像はこれらTEDパターン中に観察されたすべての反射波を用いて結像した。像中、界面に平行な (111) 格子縞の終端によって明らかな2ML分のステップがしばしば観察され、そのステップ間隔から平均的なテラス幅を見積ると約500Åであった。従って、断面方向から 7×7 超構造の一つのドメインを観察するためには、TEM試料において500Åよりも充分薄い部分を観察すればよいことがわかる。

最適焦点はずれ値で撮影したa-Si／バッファ層の界面のHRTEM像を図4.3(a)に示す。観察領域は、Siの $\langle 110 \rangle$ HRTEM像中に通常観察される半周期像（図2.9参照）が現われる厚さよりも充分薄い部分である。図2.9に示したマルチスライス法によるSi結晶格子の $\langle 110 \rangle$ 投影の高分解能像シミュレーションによれば、本領域の試料厚さでは、原子のダンベル像は $\langle 100 \rangle$ 方向伸長した黒いスポット（以下単に黒スポットと称する）として、原子のないトンネル部分は白いスポットとして結像されていることがわかる。界面付近の像中には以下の特徴が観察できる。第一に、図中矢頭で示したように、比較的大きな白いスポットがA、Bで示した原子層間に23Åの間隔で観察されることである。この周期は3.3Åである $(224)/3$ 周期（Si(111)表面の単位基本格子の周期）の7倍に相当する。第二に、原子のダンベルを表す黒スポットに着目すると、C層以下では個々の向き（伸長方向）は $\langle 100 \rangle$ 方向に配向し、Si結晶の格子像を示しているのに対し、B層では23Å周期を持って徐々にその向きが変化している様子が観察される。こうした像の特徴はA層においても観察される。図4.3(b)は(a)のHRTEM像の光学回折パターンである。図4.2のTEDパターンで観察された分数次ストリークが同様に再生されていることから、これらのストリークは23Å周期の界面 7×7 超構造の像形成に寄与していることがわかる。

4.1.4 界面 7×7 超構造の原子構造の決定

次に、本観察をもとに界面 7×7 超構造の原子的構造の決定を試みる。先にGibsonら

は、同じタイプの試料のTEDパターンの強度分布から、a-Si層下に埋もれた7×7超構造は、DASモデルにおけるstacking fault、dimer列、コーナーの空孔構造は保存されているものの、最上層のadatomの周期的配列が無秩序化した構造を持つことを示唆した[4]。また、Robinsonらは同試料に対しX線回折法を用い、dimerとstacking fault層上のa-Si層に部分的に秩序化した層が存在することを示した[9]。従って、ここではまず第一にRobinsonが提唱した原子構造モデルを基にして高分解能像シミュレーションを行ない、得られたHRTEM像の再現を試みる。Robinsonのモデルは、DASモデルのadatom層の代わりに下地のstacking fault層の原子配列に添って順配列と逆配列の2原子層のエピタキシャル層が形成されている構造を持つ。TEM試料の厚さおよび焦点はずれ値をそれぞれ75Å、-350Åと仮定し、モデルを<110>投影した高分解能像シミュレーションの結果を図4.4に示す。これより明らかに、Robinsonのモデルでは今回観察されたHRTEM像を再現できないことがわかる。特に矢頭で示した部分に着目すれば、図4.3(a)で観察された白いスポットが、このモデルでは再現することができない。

従って、ここで新たに図4.5(a)で示すモデルを提唱する。このモデルはRobinsonのモデルと同様にdimer、stacking fault層と2原子層のエピタキシャル層から形成されるが、彼のモデルと異なる点は、エピタキシャル層がコーナーの空孔位置およびdimer列まで拡張していることである。そのため結果的に、図中四角で囲んだ部分とdimer列の間に<110>方向に沿った原子のトンネルが形成されている。図4.5(b)は本モデルのシミュレーション像と図4.3(a)の実験像の一部を比較した図である。シミュレーションの条件は上と同様であるが、結晶相からアモルファス相へ無秩序化が徐々に生じていることを仮定して、個々のエピタキシャル層内の原子の存在確立は[111]成長方向に沿って変化させた。これより、両者の像は良く一致していることがわかる。特に、比較的大きい白いスポット（これは先に指摘した原子のトンネルである）や原子ダンベルを表わす黒スポットがシミュレーション像において明確に再現されている。以上のことから、第二層めのエピタキシャル層中に矢頭で示した原子列が存在することは明白である。

B層に観察される黒スポットの形状変化の特徴は、定性的に次の様に解釈できる。本観察では、図4.6に示すような配置で7×7超構造の単位格子を観察している。<110>投影では、stacking fault層における順方向の積層部分（白い部分）と逆方向の積層部分（灰色の部分）は同一箇所に投影される。しかしながら、図における単位格子の半分の領域（半単位格子）内では、各積層部分の投影される面積に違いが生じている。つまり、半単位格子の投影像においては、右側ほどより広い順方向積層部分が、左側ほどより広い逆方向積層部分が投影されていることになる。従って、半単位格子の右半分はSiバッファ層の原子ダンベル像と同じ方向に伸長した黒スポットを示し、左半分はそれと逆になる。

さらなるHRTEM観察およびシミュレーションによれば、HRTEM像は試料の厚さに

よりもむしろ焦点はずれ値に敏感に変化することが判明した。またさらに厚い領域を観察すると、部分的な原子存在確立を持った、少なくともあと2原子層分のエピタキシャル層が存在することを示唆していた。しかしながら、これらエピタキシャル層はその下の超構造の像には影響しないことを確認した。

本研究は、7×7超構造に関連した原子構造を実空間で初めて明らかにした結果であり、本手法は今後、様々な現象に由来する7×7超構造の変化を観察する方法として期待される。例えば、固相成長に伴う界面7×7超構造の局所的原子配列の変化を観察することは、そのメカニズムを原子的スケールで理解する手掛かりとなるであろう。また、界面に存在する、物質吸着によって7×7超構造から変化した超構造[10]に対しても同様な観察によってその原子的構造を決定することが可能であると思われる。

4.1.5 要約

以下に本研究結果を要約する。a-Si層とSi(111)面の界面に埋もれた7×7超構造を<110>方向からのHRTEMによって実空間で観察した。TEDパターン上には、界面の{224}/3周期の7倍に相当する回折ストリークが観察された。単一ドメインの超構造を投影したHRTEM像中には、界面の<112>方向に沿う23Åの周期を持った原子配列が観察された。こうした実験像とシミュレーション像との比較から、界面7×7超構造の原子的構造を決定した。今回、DAS構造におけるadatomの代わりにdimer、stacking fault層上部にエピタキシャル層が形成されたモデルを新たに提唱した。特に本モデルは、エピタキシャル層が7×7構造のコーナーの空孔およびdimer列上部まで拡張していることに特徴を持っている。

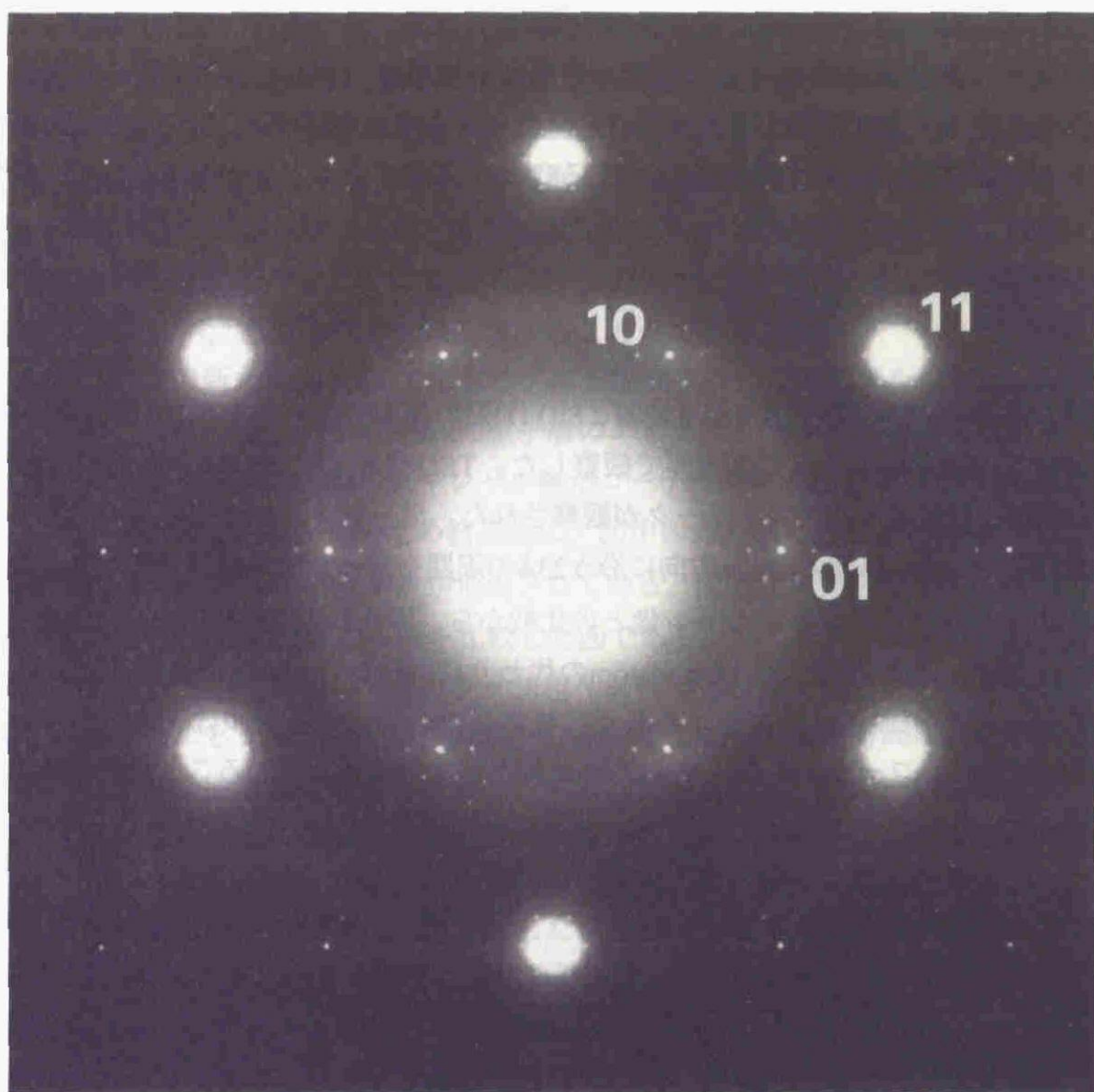


図4.1 Si(111)7×7清浄表面上にa-Si層を50Å蒸着したサンプルの平面TEDパターン

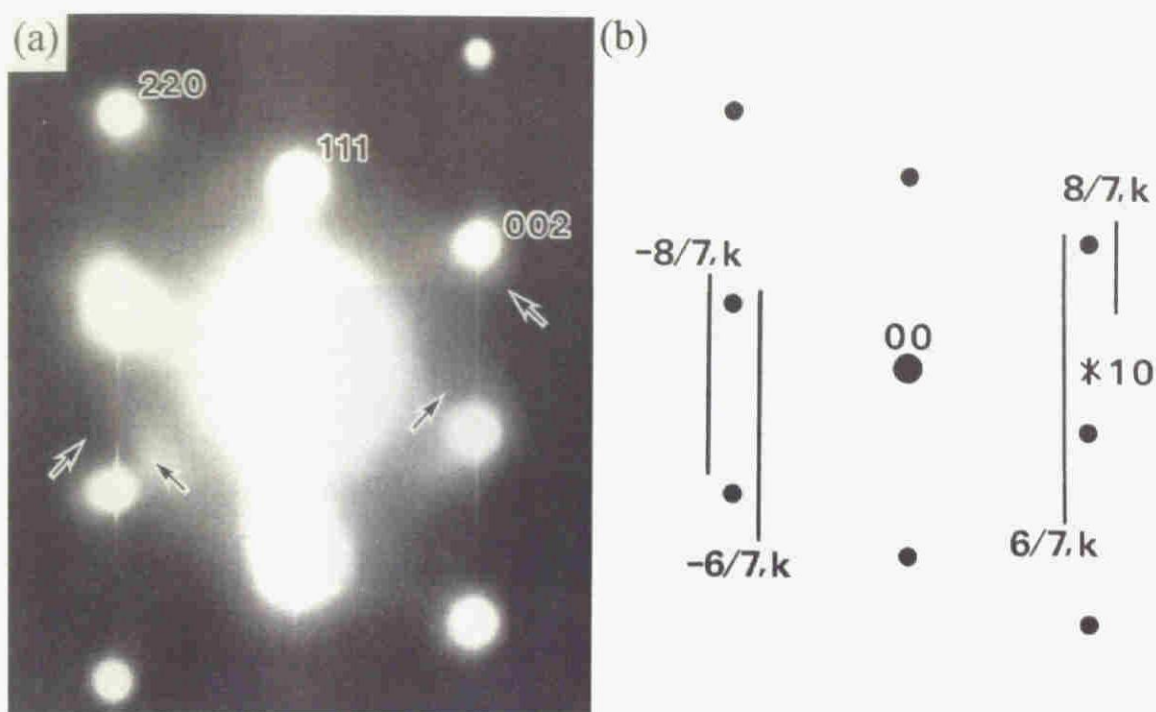


図4.2 (a) 図4.1と同サンプルの<110>断面方向からのTEDパターン
(b) (a)で観察される回折ストリークの模式図

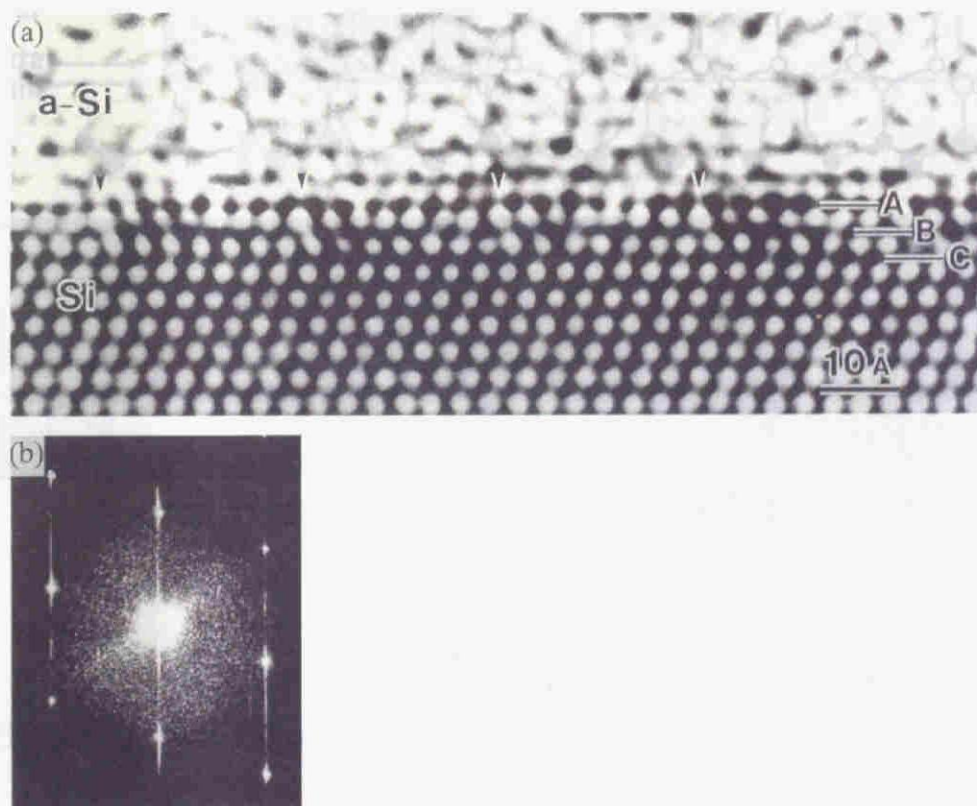


図4.3 (a) 最適焦点はずれ値で撮影したa-Si/バッファ層界面の断面HRTEM像
(b) (a)の像の光回折パターン

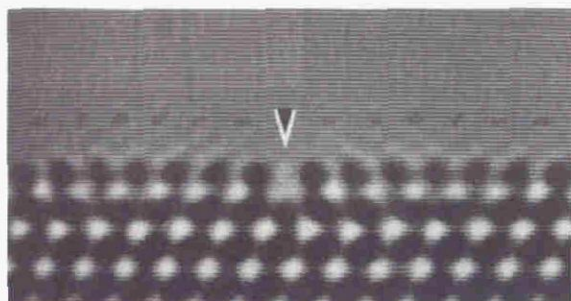


図4.4 Robinsonのモデルを $\langle 110 \rangle$ 方向に投影して形成したシミュレーション像

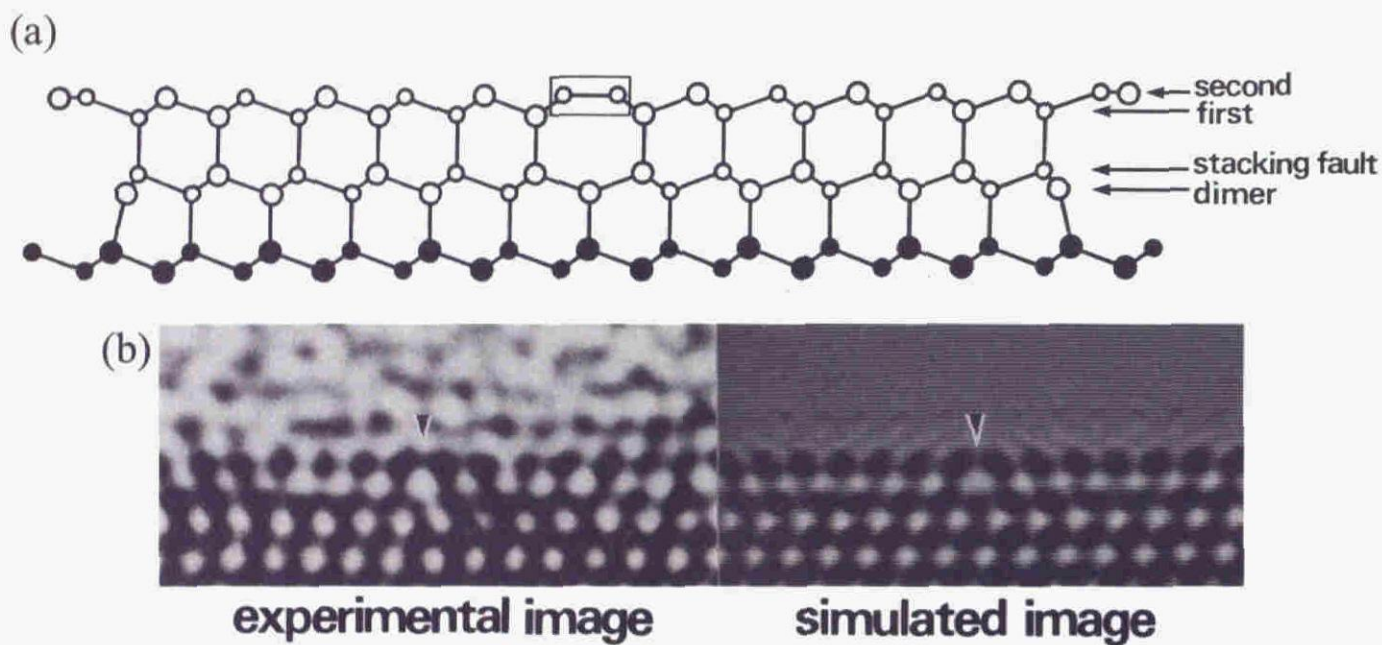


図4.5 (a) a-Si/Si(111)7×7界面構造モデルの $\langle 110 \rangle$ 方向投影図
 (b) (a)のモデルのシミュレーション像と図4.3(a)の実験像の一部の比較

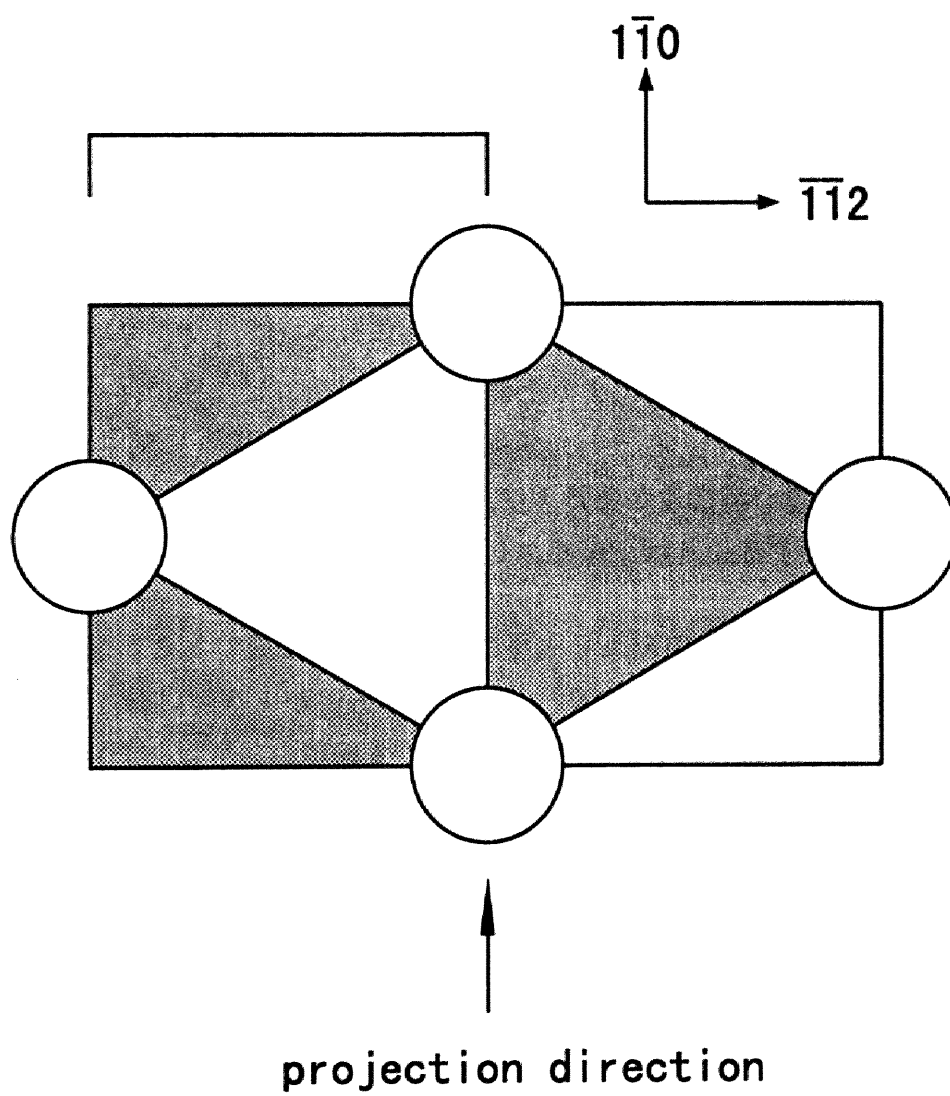


図4.6 界面7×7超構造の単位格子の観察配置

4.2 非晶質相の固相エピタキシャル成長による超構造の変化

4.2.1 はじめに

結晶基板上のアモルファス薄膜の固相エピタキシャル成長（以下固相エピ成長と呼ぶ）において、特にSi基板上のa-Siの固相エピ成長は興味深い研究テーマの一つであり、これまでに数多くの研究がなされてきた[11-14]。一般に、a-Siの固相エピ成長速度は下地基板の方位に敏感であることが知られている。このことは、a-SiとSi基板の界面の原子的構造が実質的に成長挙動を支配していることを意味している。それゆえ、固相成長の研究分野において、成長初期における界面の原子的構造を明らかにすることは、固相エピ成長のカイネティクスを理解するうえで重要である。

Si(111)清浄表面に形成された7×7再構成構造は、超高真空中におけるその上部へのa-Si層の形成後も界面において保存されることが報告された[4]。また、その界面の7×7超構造は準安定状態にあり、熱処理による上部a-Si層の固相エピ成長に伴って1×1構造に変化することも確認された[4]。こうした実験事実は固相エピ成長に関する新たな科学的興味を与える。界面7×7超構造が熱処理中基板の原子配列に従って如何に1×1構造に変化していくかを観察することは、固相エピ成長メカニズムに関する知見を得るうえで極めて重要である。

4.1では、本系で取り扱う固相エピ成長のいわば初期状態である界面7×7超構造の原子的構造を断面HRTEMによって決定し、特にその方法が実空間における局所的構造を直接決定するうえで有効であることを指摘した。本節においては、同様な断面HRTEMおよび平面TEDを用い、上部a-Si層の固相エピ成長による界面7×7超構造から1×1構造への構造変化（7×7→1×1）を観察した結果について報告する。また、高分解能像シミュレーションを併用して7×7→1×1の中間状態における原子的構造を決定し、固相エピ成長に伴う原子再配列のメカニズムを推論した。

4.2.2 実験

界面7×7超構造は、4.1.2と同様な方法で形成した。固相成長のための熱処理はN₂雰囲気中、400–600℃の温度範囲、10–30minの時間範囲で行なった。TEM観察は平面[111]方向および断面<110>方向から行なった。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従い、特に、一つの熱処理サンプルに対して少なくとも10個以上の平面および断面TEM試料を作製し観察を行なった。

4.2.3 界面のTEDおよびTEM観察結果

図4.7(a)-(d)は、それぞれ、熱処理前、460–10min、500–10min、600–10minの熱処理後のサンプルの平面TEDパターンである。TEDパターン中における個々の反射スポットは、六方晶単位格子の指数で表わしている。観察されるハローリングはa-Si層に起因する。図4.7(a)の熱処理前のサンプルで観察される(h/7,k/7)の分数次スポットおよびハローリングは、図4.7(d)に示した600℃、10minの熱処理によって消滅している。これは、上部a-Si層の固相エピ成長に伴って界面構造が7×7から1×1構造に変化したことを示している。400℃以下の温度による熱処理ではこうしたTEDパターンの強度分布変化は観察されなかった。一方、460℃および500℃で10min熱処理したサンプルにおいては、分数次スポットの強度は減少しているものの、今だ確認することができ、7×7→1×1における中間状態が存在していることが示唆される。{01}、{10}、{11}の基本格子スポットを結ぶ逆格子空間上の分数次スポットの強度は熱処理温度が上昇するに従って減少するが、各スポットの強度減少率は等価ではない。つまり、図4.7(c)を見てわかるように、{01}スポットに最近接の分数次スポット以外は、それと比べてその強度が速く減少している。また、こうしたパターンの特徴の変化は、常にa-Si層のハローリングを伴っていることから、7×7→1×1はa-Si層とSi基板の界面で生じていると解釈できる。

次に、熱処理されたサンプルの断面HRTEM観察結果の記述に先立ち、前節で得られた熱処理前の界面7×7超構造の原子的構造と結像されたHRTEM像に関してその特徴を述べる。図4.8は熱処理前サンプルの界面7×7超構造の単位格子の<110>HRTEM投影像と、その原子モデルの側面図である。HRTEM像は、Si原子が存在する部分が黒く結像される条件で撮影された。界面7×7超構造は表面の7×7再構成構造のモデルであるDAS構造[3]と類似してdimerとstacking fault層が存在するが、adatomの代わりにその上部は下地の原子配列に添ってエピタキシャル層が形成された構造を有している。図4.9はこの界面7×7超構造の単位格子の[111]平面方向からの原子モデル図である。エピタキシャル層中の原子ブリッジ（図中atom-bridgeの矢印で示した<110>方向に走る原子列）の下にdimer列（図中dimerの矢印で示した<110>方向に走る原子列）が存在する。このdimer列は図4.8のHRTEM像中矢印Aの部分に一原子列として投影されている。ここでは便宜上、こうした特徴を持つ像をタイプA像と称する。さらなる特徴としては、DSで示したdimerおよびstacking fault層の投影像中に、半単位格子を周期として、黒スポット（原子ダンベル像）の向きがバルク結晶の方向から徐々に変化している様子が観察できる。こうした特徴を持つ像をタイプB像と称する。

次に、固相エピ成長による7×7→1×1中の構造変化を断面HRTEMによって観察した結果について報告する。460℃以上の温度で熱処理されたサンプルにおいては、上部a-Si

層が固相エピ成長したことが確認された。界面のHRTEM像は図4.8で観察された初期の特徴は示さず、固相エピ成長の成長フロント（即ち結晶相とアモルファス相の界面）は1×1構造を示していた。7×7→1×1の中間状態として最も特徴的な像は460℃で10min熱処理を行なったサンプルにおいて観察された。図4.10はそのサンプルのa-Si層とSiバッファ層の界面を表わす典型的なHRTEM像であり、結像条件は図4.8と同様である。矢頭で示した界面領域の部分において、タイプA像と同じ特徴を示す像が観察される。また、DS層中には変容したタイプB像も観察できる。これらのことから、ここに観察されるDS層は、熱処理前のDS層が熱処理によって変化した層であると解釈できる。従って、図4.10は界面7×7超構造の上部a-Si層が固相エピ成長した際の極めて初期的な状態を示しているといえる。

4.2.4 TEM像の分析

図4.10においてさらに注目すべきことは、DS層の像が半単位格子を示す4種類の像から構成されていることである。図4.11にその4種類の像を示す。各像の矢印で示したDS層に着目すると、像αはタイプB像と同じであり、黒スポットの向きが徐々に変化した、熱処理前の界面7×7超構造と同様の構造を示していることがわかる。像βでは、すべて黒スポットの向きがバルクSiのそれと同じであるが、像γは右側の3～4つの黒スポットのみがSiバッファ層のそれと同じ向きである。一方像δではすべての黒スポットがバルクSiのそれと逆向きである。こうした分類の結果を図4.10のHRTEM像の下に示す。特に本サンプルに対しては、20個以上のTEM試料を作成し観察を行ない、得られた界面像のすべてが上記の分類に従うことを確認した。

<110>方向からの観察では、タイプA像の様に3つの等価な<110>方向に添ったdimer列の一つが一原子列として投影されるため、dimer構造が変化した場合、それを非常に敏感に検知することが可能である。それゆえ、タイプA像が観察されないことは、少なくとも入射電子線に添ったdimer列の構造が変化したことを直接意味している。一方タイプB像は、それぞれ等しい面積を持つ、順方向に積層した原子層と逆方向に積層した原子層のドメインが、同一箇所にも等価に投影されていることに起因した像である。半単位格子内において、それぞれ順方向に積層した原子層は右側に、逆方向に積層した原子層は左側に支配的に投影されている。従ってタイプB像の変化は、TEM試料の入射電子線方向の厚さ範囲内における、順方向積層原子層と逆方向積層原子層のドメインサイズの比率が変化したために生ずると解釈することができる。

このような像変化を説明するために、原子構造モデルを作成し高分解能像シミュレーションを行なった。界面付近のSiバッファ層の実験像とシミュレーションによって求

めたSi結晶の像との比較によれば、観察領域の厚さは約75Åであることが判明した。このことから、ここで観察されたHRTEM像は約3つ分の界面7×7超構造の単位格子を投影していることになる。従って、以下に示す各々のモデルは約3つ分の単位格子の平均的な構造を表わすことになる。モデルの構築に際しては、簡略化のため、dimer、stacking fault層の原子配列のみに着目し、順方向積層原子層ドメイン、もしくは逆方向積層原子層ドメインのサイズを様々な型で変化させた。図4.12(a)-(f)には、stacking fault層内の半単位格子の原子配列を示してあり、そのうち(a)-(d)は7×7→1×1の中間状態が、(e)と(f)には1×1構造が示してある。図中白丸は順方向、黒丸は逆方向積層原子を表わす。dimer構造の変化を伴って、原子が逆方向積層位置から順方向積層位置へ変位した結果を図4.12(a)、(b)、(c)に示す。図4.12(a)は逆方向積層原子層の半分の原子が順方向積層位置に変位した構造を示している。図4.12(b)はdimer構造の一部が変化し、dimer列に沿った逆方向積層位置にある原子が部分的に順方向積層位置に変位した構造である。また図4.12(c)は、すべてのdimer構造が変化した構造である。これに対し図4.12(d)は、dimer構造以外の領域の原子が順方向積層位置に変位した構造で、dimer構造が保存されている。図4.12(e)は1×1構造であり、すべての原子が順方向積層位置に変位した構造である。これと同様に、すべての原子が逆方向積層位置に変位した1×1構造が図4.12(f)であり、この場合界面は双晶面となっている。

これらの各モデルに対して、マルチスライス法を用い高分解能像シミュレーションを行なった。シミュレーションにおいては、試料厚さ、対物レンズの焦点はずれ値をそれぞれ75Å、-320Åとした。図4.12(a)-(f)のモデルに対応したシミュレーション像を図4.13(a)-(f)に示す。原子ダンベル像の特徴の様々な変化がシミュレーション像中に現われている。図4.13(a)、(b)、(c)の像の違いを判別することは困難であるが、図4.13(d)の像は上記三つと明らかに異なり、図中矢印で示した箇所に逆方向に配列した黒スポットが観察される。また、図4.13では、図4.10で示した実験像と対応するシミュレーション像とを比較してある。これより、図4.13(d)以外、すべてのシミュレーション像が原子ダンベル像の変化の特徴を再現していることがわかった。このことから、像γは7×7→1×1の中間状態を示しており、それは、dimer構造が多かれ少なかれ変化し逆方向積層領域内のdimer列近傍の原子が順方向積層位置に変位した構造の投影像であることが判明した。一方、像δに投影された領域では、7×7→1×1において上とは逆に順方向積層原子層内のdimer列に沿った原子が変位したと考えられる。この場合、結果的に界面に双晶構造を形成するが、その領域は順方向積層領域に比べて小さい。

4.2.5 回折強度の運動学的計算

上記モデルの正当性をTED観察からも判断するために、図4.12(a)-(d)の個々のモデルに対して(h/7,k/7)分数次の回折強度分布を運動学的理論をもとに計算した。図4.7では、 $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ の最終段階まで{01}スポット周囲の分数次スポットの強度が維持される様子が観察されている。図4.14(a)-(d)は、それぞれ図4.12(a)-(d)のモデルに対応する回折強度分布の計算結果である。{01}スポットに最近接する分数次スポットの強度は、(a)-(c)で強くなっているが[15]、(d)ではその傾向が見られず、図4.7で観察された実験結果と一致しない。このことから、 $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ においては超構造内のdimer構造が優先的に変化することが明らかとなった。

図4.10のアモルファス相と結晶相の界面形状を注視すると、固相エピ成長が進行している箇所は主に像β、即ち 1×1 構造上であることがわかる。この結果は、a-Si層の固相エピ成長のためには、界面における $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ がそれより先に進行する必要があることを示しており、固相成長の成長フロントは 1×1 構造であることを意味している。

4.2.6 $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ のメカニズム

次に $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ のメカニズムについて考察する。熱処理前の界面 7×7 超構造は、dimer列、stacking fault、コーナー空孔、およびその上部のエピタキシャル層から構成されている。界面 7×7 超構造が持つ歪は、主としてdimer構造即ち原子の5員環構造に起因しているので、12個の5員環構造が隣接するコーナー空孔領域が最も歪が大きく、ついでdimer列となっていると考えられる。ここで、こうした準安定状態にある界面 7×7 超構造が、熱処理による歪エネルギーの開放を伴って安定状態である 1×1 構造に転移すると仮定した場合、歪エネルギーが最も蓄積されたコーナー空孔における5員環構造の変化が最初に生じ、続いてその構造変化がdimer列へと伝播していくことは充分考えられる。

ここでは、 $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ が界面と平行に横方向に進行することを考慮し、転移に伴う原子の移動距離が最小限になるように $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$ メカニズムのモデルを提案する。図4.15(a)は、コーナー空孔部周辺のdimer、stacking fault層の原子的構造を示し、×印で示した位置に上部のSi層から4つの原子が供給される場合を考える。図4.15(b)に示したように、コーナー空孔中央部のdimer層に原子が一つ（図中小さい◎印）、およびstacking fault層に原子が3つ（大きい◎印）が供給されると、供給原子と接近した原子Aは斥力を受け、5員環構造のdimer結合Bを切り放すように変位して再結合するため、2つの隣接する5員環構造が6員環と7員環構造へと変化する。dimer列における5員環構造の変化の様

子を図4.16(a)、(b)に示す。dimer列の場合は、図中の×位置に原子が供給されることによって原子の結合が組代わり、5員環構造（8員環構造が隣接している）が6員環構造へと変化する。この図において、dimer結合を切り放す原子Aの変位は図4.15(b)の原子Aのそれと同様である。

こうした個々の領域における原子から、stacking fault層単位格子内におけるdimer構造の変化の様子を考察する。図4.17に示すように、まず、逆方向積層部分の◎の位置に上部a-Si層より原子が供給される。これによって●で示した原子1は斥力を受けて矢印方向に移動し、順方向積層位置へと変位するため、コーナー空孔部の隣接5員環構造が図4.15のメカニズムに従って6員環構造へと変化する。この原子変位がきっかけとなって、連鎖的に（2→5）原子変位が生じ、図4.16で示したメカニズムに従ってdimer列中のすべての5員環構造が6員環構造へと変化して、結果的に1×1構造を持った順方向積層領域が拡張する。コーナー空孔の順方向積層部分に原子が供給された場合は、逆方向積層領域が拡張することになる。いずれにせよ、7×7構造に単位格子あたり4つの原子を供給することによって大きな原子変位を伴わずにdimer構造が容易に消失し、結果的に1×1構造に変化させることができる。a-Si層の固相エピ成長はこうした7×7→1×1の後1×1界面において生ずる。従って、a-Si層の固相エピ成長の前段階で生ずる5員環構造の変化が、界面7×7超構造が1×1構造へと変化する際の本質的な原子再配列過程であると考えられる。

4.2.7 要約

以下に本研究結果を要約する。a-Si層が固相エピ成長する際、そのa-Si層とSi(111)面の界面に埋もれた7×7超構造が、如何に変化するかをTEMによって解析した。<110>断面HRTEM像において7×7→1×1の中間状態の構造を示す像が観察された。高分解能像シミュレーションを用い、7×7→1×1が、逆方向積層位置にある原子が順方向積層位置へ（もしくはその逆）と変位する、dimer構造の優先的变化によってもたらされていることを明らかにした。また、TED強度解析によっても、7×7→1×1中のdimer構造の優先的变化を確認した。こうした界面に添った7×7→1×1は、それと垂直方向の固相成長に先だって生ずるため、a-Si層の固相エピ成長の成長フロントは1×1構造であることが判明した。

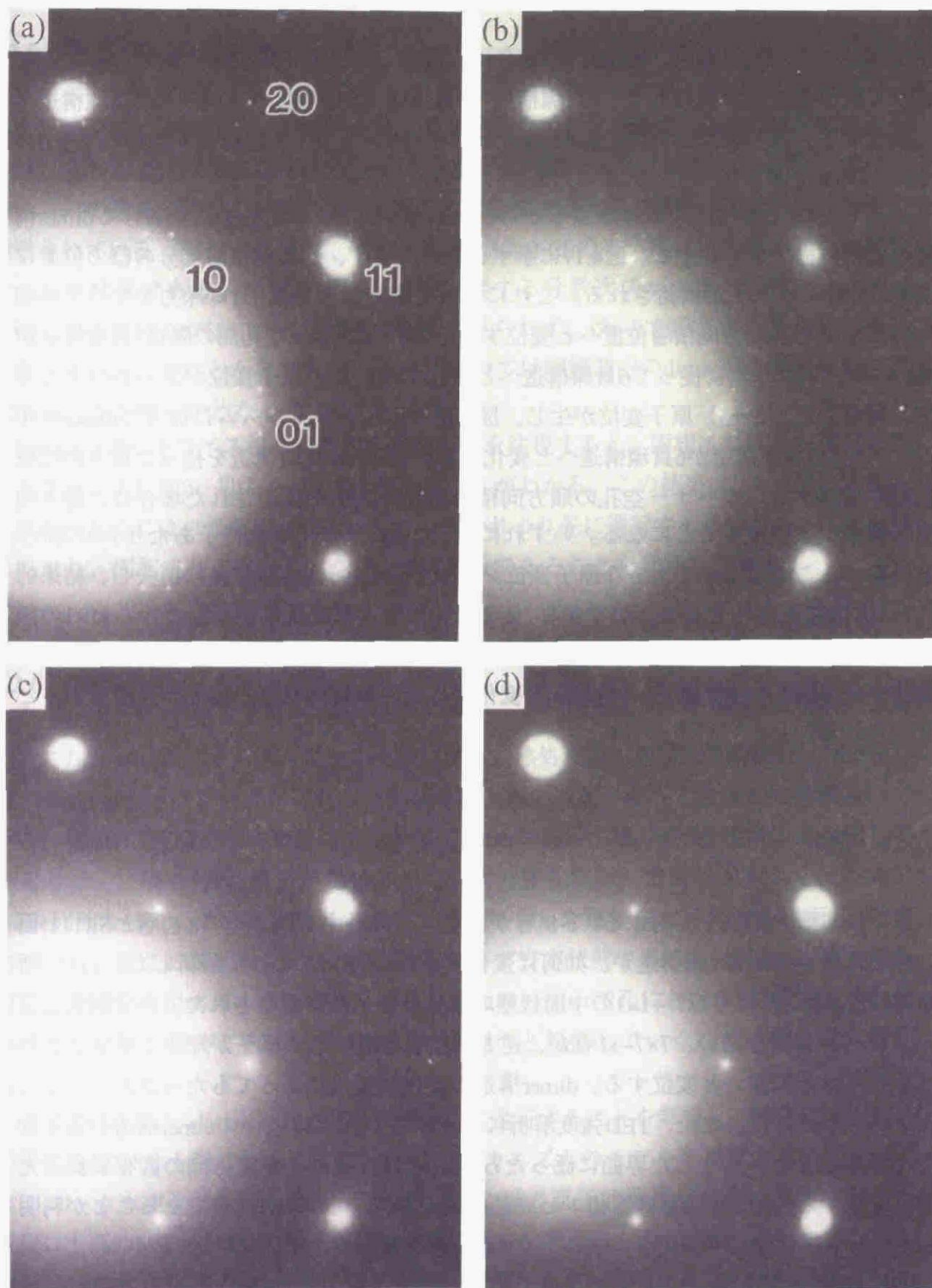


図4.7 Si(111)7×7清浄表面上にa-Si層を50Å蒸着したサンプルの平面TEDパターンの熱処理に伴う変化
(a)熱処理前、(b)460℃－10min、(c)500℃－10min、(d)600℃－10min

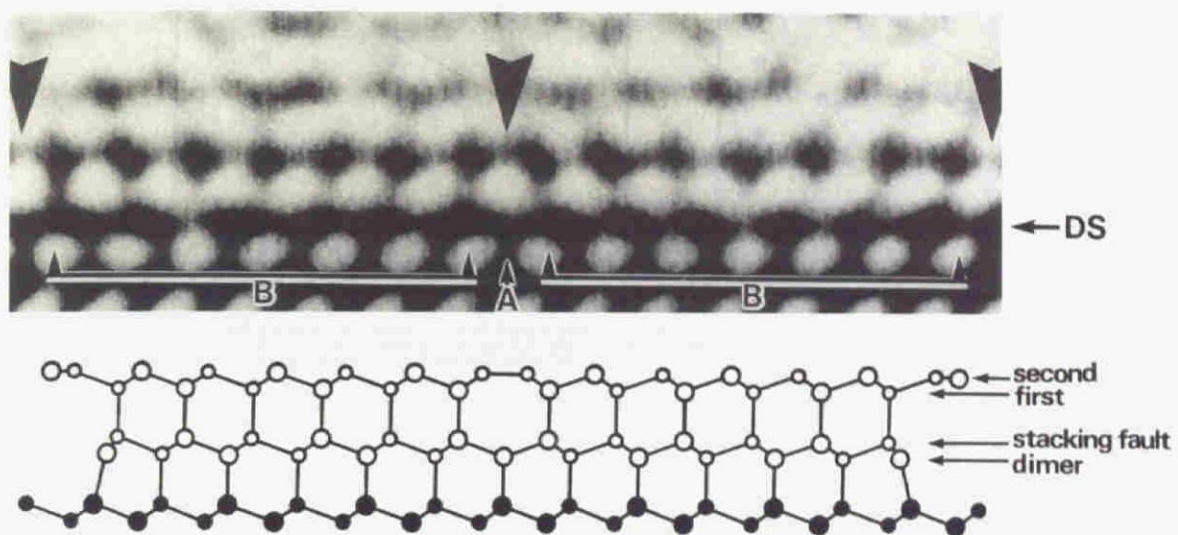


図4.8 熱処理前サンプルの界面7×7超構造単位格子の<110>HRTEM像と原子モデル図

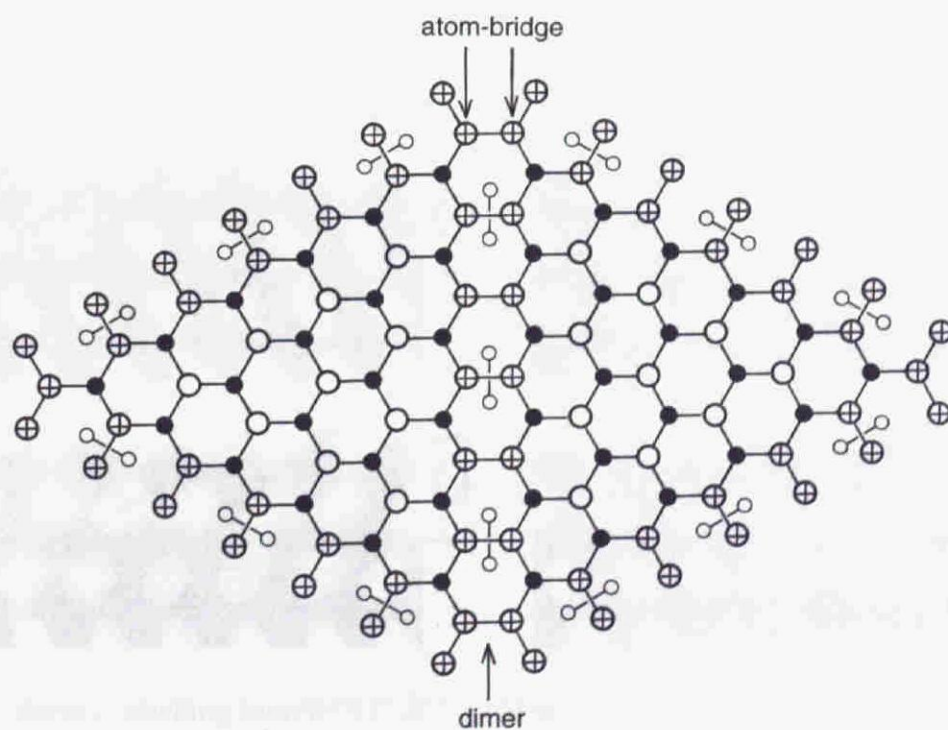


図4.9 界面7×7超構造の単位格子の原子モデルの[111]平面図

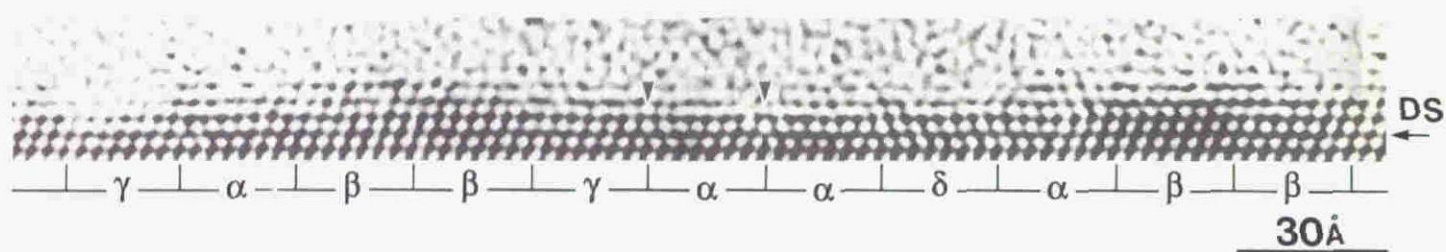


図4.10 460℃で10min熱処理したサンプルのa-Si/Si界面の断面HRTEM像

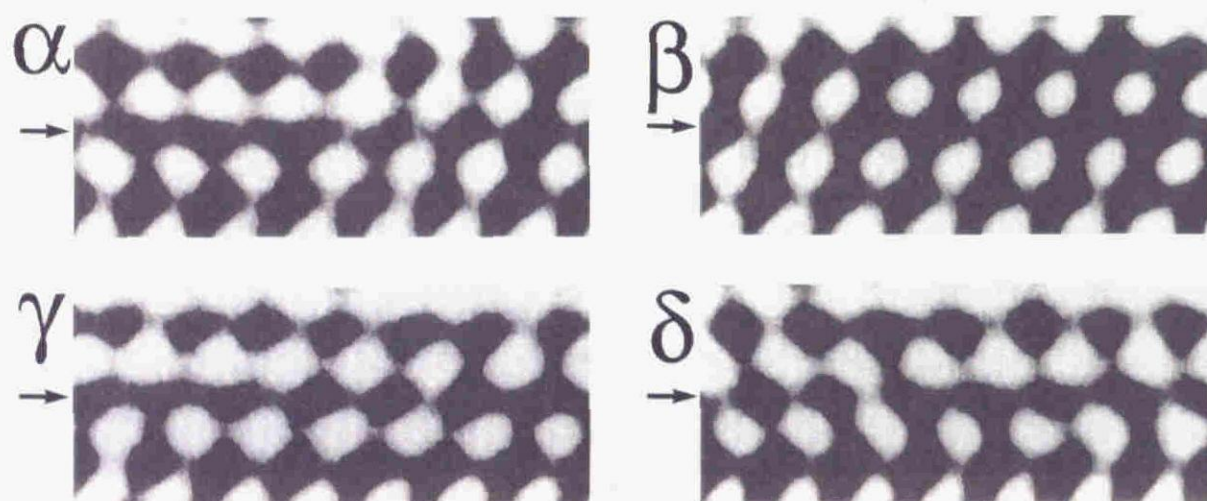


図4.11 図4.10のDS層の像を構成する4種類の半単位格子像

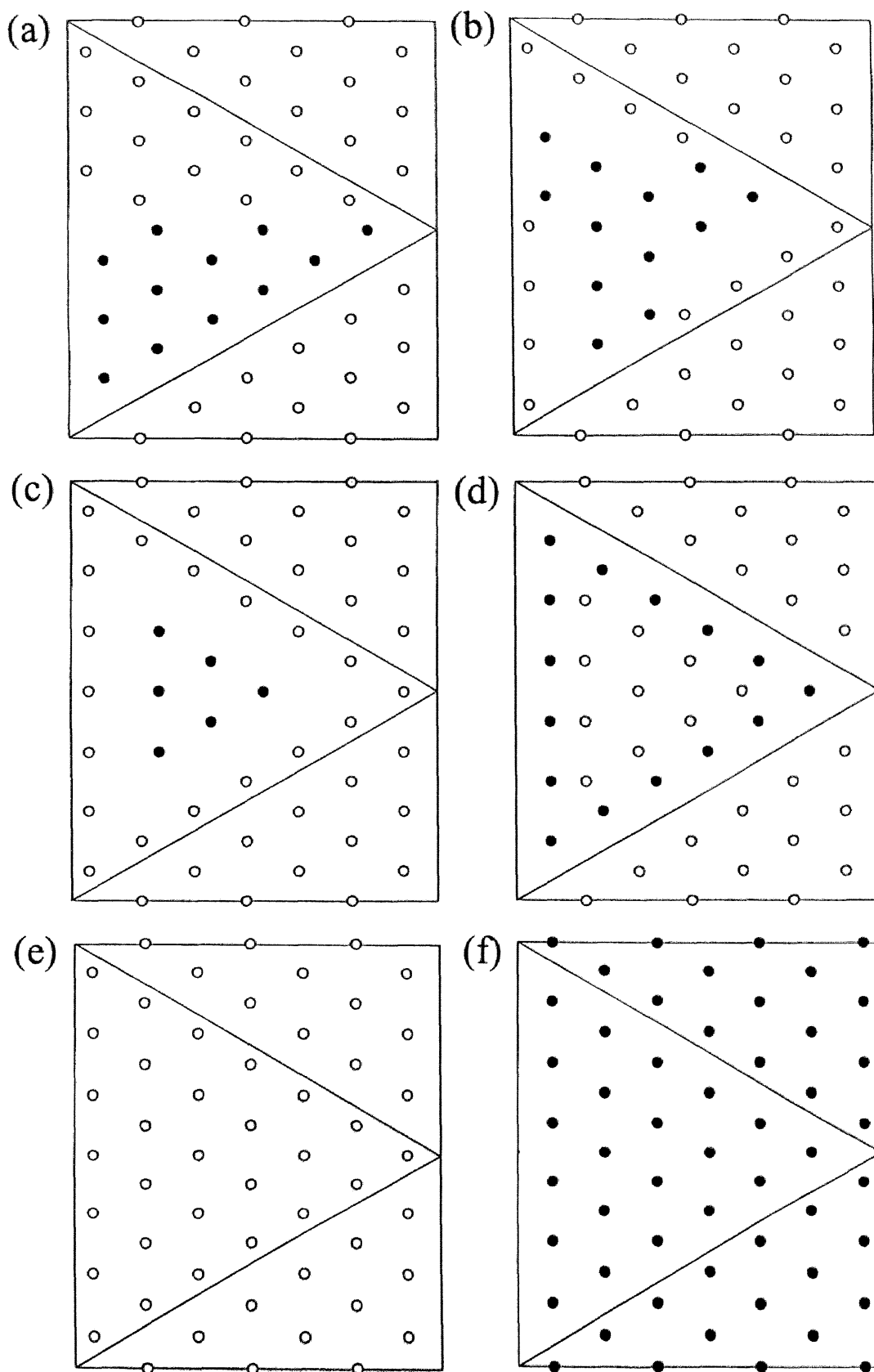


図4.12 dimer、stacking fault層内の逆方向積層原子の順方向積層位置への変位を示す原子モデル (a)半分の原子、(b)dimer列原子の一部、(c)すべてのdimer列原子、(d)dimer構造以外の原子、(e)すべての原子、(f)すべての原子の逆方向への変位

SIMULATED IMAGE EXPERIMENTAL IMAGE

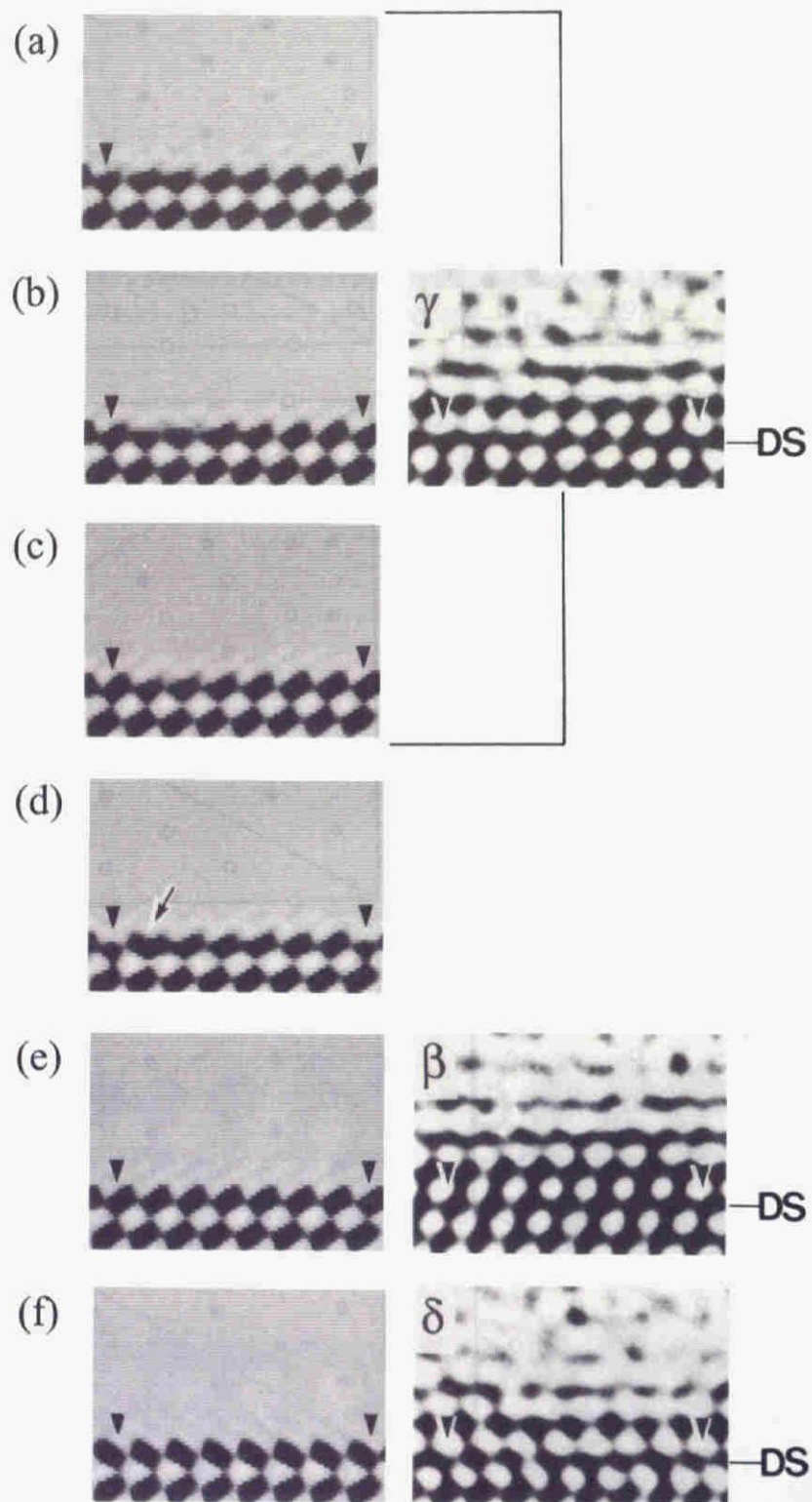


図4.13 図4.12(a)-(f)の各モデルのシミュレーション像と図4.10の実験像との比較

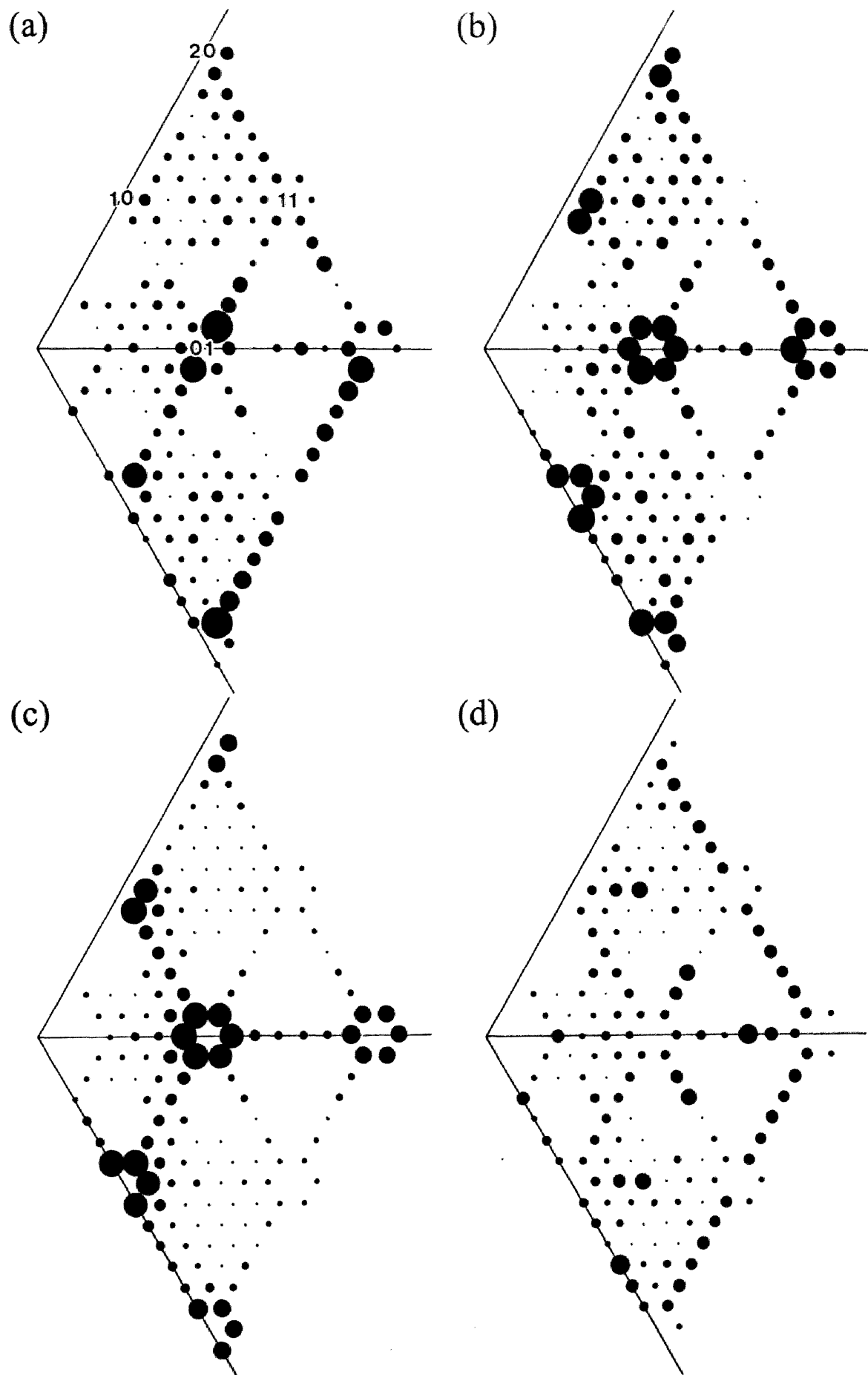


図4.14 運動学的理論によって求めた回折強度分布の計算結果
(a)-(d)の結果は図4.12(a)-(d)のモデルに対応

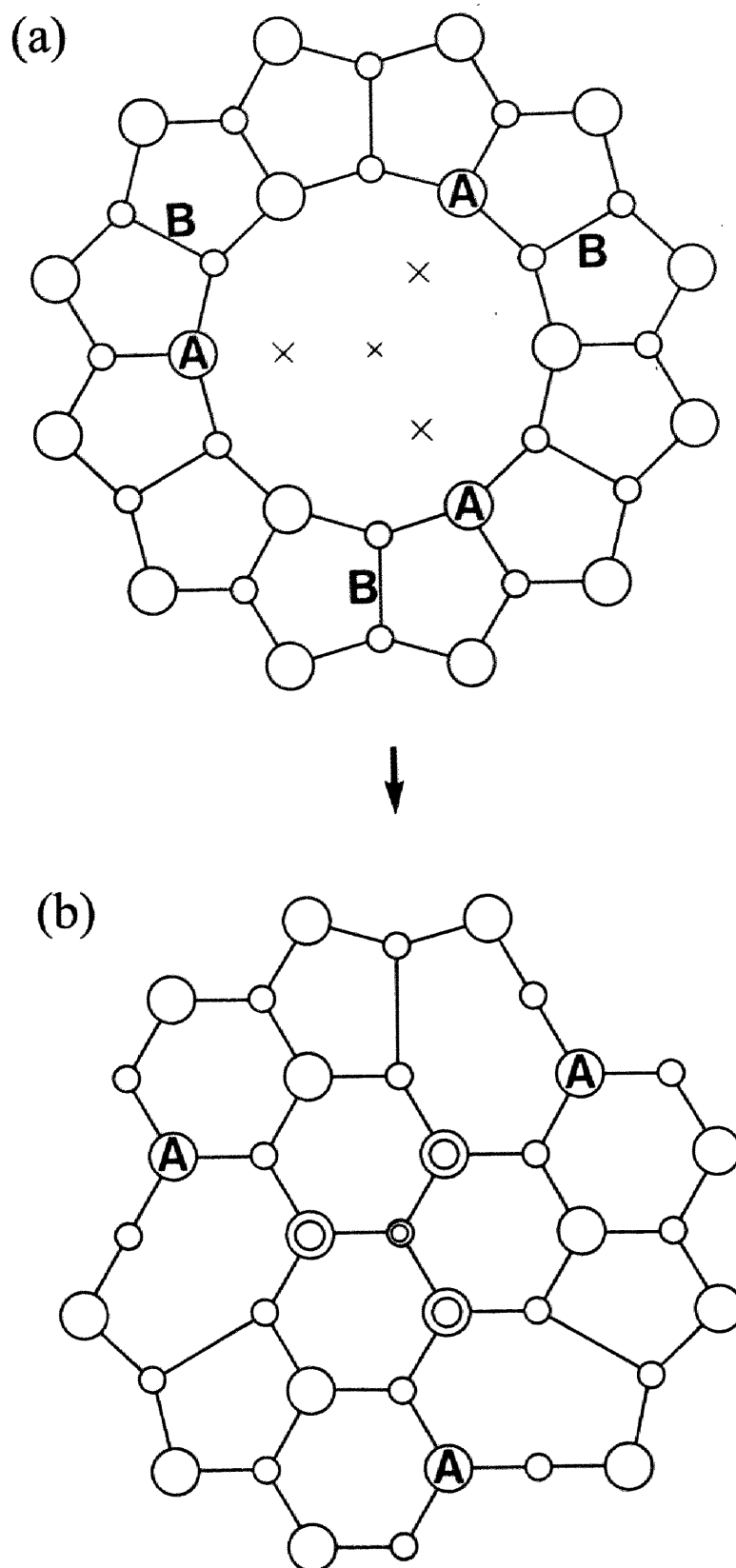


図4.15 (a) コーナー空孔部の原子構造
 (b) 新たな原子の供給および変位によって1×1構造に変化したコーナー空孔部

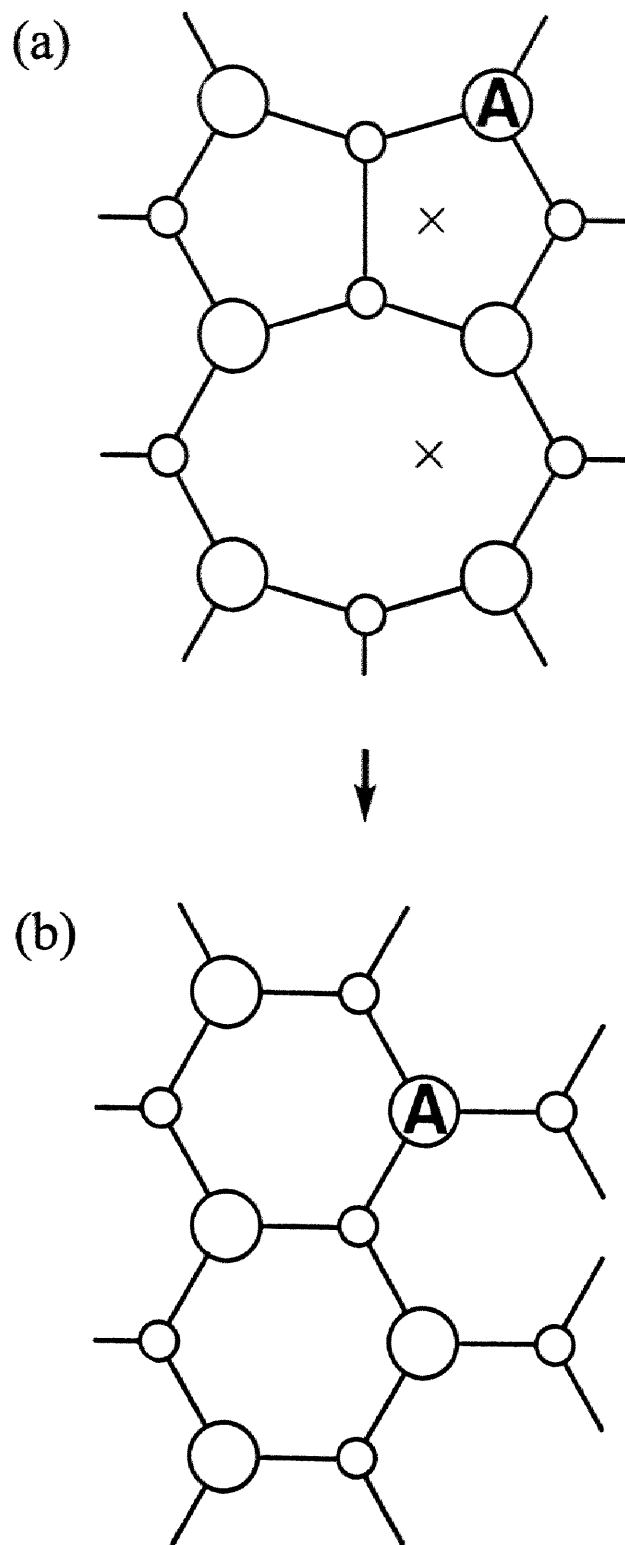


図4.16 (a) dimer列部の原子構造
(b) 新たな原子の供給および変位によって1×1構造に変化したdimer列部

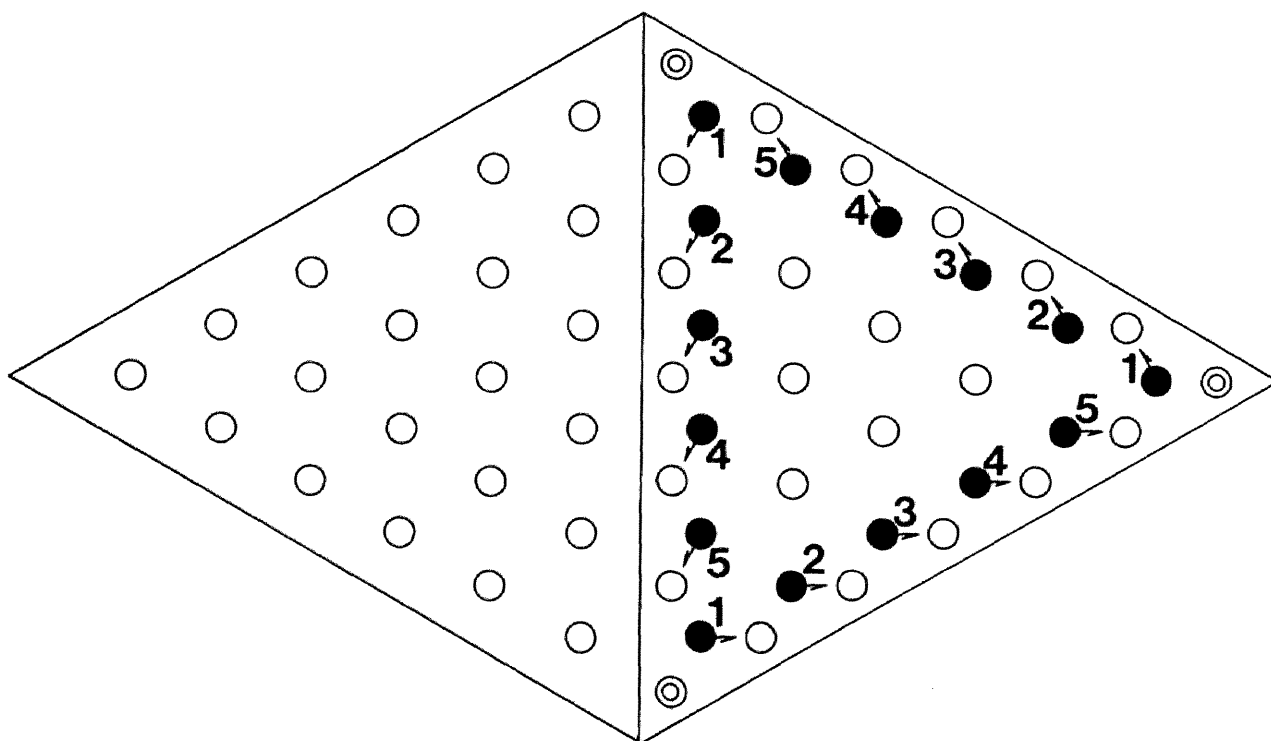


図4.17 7×7構造単位格子内のdimer列に沿った逆方向積層原子の順方向積層位置への連鎖的変位を表わすモデル図

参考文献

- [1] P.M.Petroff and R.J.Wilson, Phys.Rev.Lett. **51**, 199(1983).
- [2] E.G.McRae and P.M.Petroff, Surf.Sci. **147**, 385(1984).
- [3] K.Takayanagi, Y.Tanoshiro, M.Takahashi, and S.Takahashi, J.Vacuum.Sci.Technol.A **3**, 1502(1985).
- [4] J.M.Gibson, H.-J.Gossmann, J.C.Bean, R.T.Tung, and L.C.Feldman, Phys.Rev.Lett. **56**, 355(1986).
- [5] O.L.Krivanek and G.J.Wood, in Proceedings 43rd Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America (San Francisco Press, CA,1985) p.262.
- [6] A.Ourmazd, D.W.Taylor, J.Bevk, B.A.Davidson, L.C.Feldman, and J.P.Mannaerts, Phys.Rev.Lett. **57**, 1332(1986).
- [7] A.Ourmazd, D.W.Taylor, J.A.Rentschler, and J.Bevk, Phys.Rev.Lett. **59**, 213(1987).
- [8] T.Tatsumi, T.Niino, A.Sakai, and H.Hirayama, Jpn.J.Appl.Phys.
- [9] I.K.Robinson, W.K.Waskiewicz, R.T.Tung, and J.Bohr, Phys.Rev.Lett. **57**, 2714(1986).
- [10] K.Akimoto, J.Mizuki, I.Hirosawa, T.Tatsumi, H.Hirayama, N.Aizaki, and J.Matsui, in Extended Abstract of the 19th Conference Solid State Devices and Materials (Tokyo, 1987) p.463.
- [11] L.Csepregi, J.W.Mayer, and T.W.Sigmon, Appl.Phys.Lett. **29**, 92(1976).
- [12] R.Drosd and J.Washbourn, J.Appl.Phys. **53**, 397(1982).
- [13] V.V.Korobtsov, V.G.Zavodinski, and A.V.Zotov, Phys.Status Solidi (a) **72**, 391(1982).
- [14] J.S.Williams and R.G.Elliman, Phys.Rev.Lett. **51**, 1069(1983).
- [15] 正確に言えば図4.14(a)では、(10)スポットに最近接する6つのスポットのうち、二つのスポットのみの強度が強くなっている。しかし実際には、図4.12(a)と等価なモデルが2つ存在する。そのため実験的には、その他の4つのスポット強度も強く観察される可能性がある。

第5章 清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長

5.1 新規の固相成長様式—半球状結晶粒を持つ多結晶Si膜の形成機構

5.1.1 はじめに

多結晶Si (poly-Si) 層は、今日のSi半導体デバイスにおいて広範囲に用いられている。半導体デバイスの性能に肝心のpoly-Si層の電気的特性は、主として、多結晶組織における微視的構造、特に結晶粒径、粒界構造、粒内欠陥構造、表面形態に依存している。そのため、poly-Siの成長メカニズムを理解することは、それらの要因を制御し、その特性を向上させるために非常に重要なことである。SiO₂層上のa-Si層の固相成長法はpoly-Si層を形成する一つの手法であり、これまでに、SOI (Silicon On Insulator) 形成技術の一環として様々な方法が試みられてきた。通常用いられている手法は主に二つのプロセスで構成される。第一に、低圧化学気相蒸着法 (LPCVD) [1,2]、超高真空蒸着法[3-6]、イオン注入法[7-9]等によるa-Si層の形成と、第二に、真空中もしくはArやN₂等のSiに対して不活性な雰囲気下におけるa-Si層の結晶化熱処理である。これまでも固相成長メカニズムに関して様々な研究がなされており、特にアモルファス相から結晶相への初期核形成は、a-Si層とSiO₂の界面で生ずることが報告されている。しかしながらここで注意すべきことは、上記の方法においては、いずれも熱処理前にa-Si層の表面には自然酸化膜が形成されていることである。最近、Olsonらによって、超高真空下で蒸着し、引き続き超高真空下で熱処理されたa-Si膜の結晶化時間が測定された[10]。彼らは結晶化に要する活性化エネルギーを測定し、その値が超高真空熱処理前に一旦大気に曝したa-Si膜に比べて小さい値を持つことを報告した。その報告では、この原因は通常と異なった核形成機構が存在すると考察されているが、その詳細は今だ解明されていない。特に、その表面に自然酸化膜のない、清浄表面を持ったa-Si層の固相成長に関する研究は極めて少ないのが現状である。

本節では、超高真空下における、SiO₂層上のa-Si層の固相成長に関する実験結果について報告する。a-Si層表面の自然酸化を防ぐため、成長に関するすべてのプロセス、即ちSiO₂層の形成、その上部へのa-Si層の蒸着、結晶化のための熱処理を、超高真空のMBEチャンバー内で行ったところ、従来とはまったく異なった新規の結晶化モードが存在することを初めて見出した。特に注目すべき点は、清浄なa-Si層表面の原子の高い移動度を示唆する、a-Si層表面における核形成過程と、半球状結晶粒の形成過程から

なる結晶化様式が観察されたことである。

5.1.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。基板上の SiO_2 層はMBDによって形成した。 $\text{Si}(001)$ 基板を2.1.4で述べた方法に従って洗浄し、表面を清浄化した。表面に形成された 2×1 再構成構造を*in situ* RHEEDによって確認した後、基板温度室温にてSi分子線とECRセルから酸素プラズマを基板表面に照射し、所定の膜厚の SiO_2 層を形成した。Siの蒸着速度は $0.3\text{\AA}/\text{s}$ とし、 SiO_2 層成長中の酸素分圧は 2×10^{-5} Torrとした。引き続き、超高真空中、基板温度室温にて SiO_2 層上に蒸着速度 $7\text{\AA}/\text{s}$ でSi分子線を照射し、膜厚 500\AA のa-Si層を形成した。結晶化のための熱処理も、引き続きMBEチャンバー内で行い、その際、熱処理温度を $500-700^\circ\text{C}$ 、加熱速度を $1-10^\circ\text{C}/\text{s}$ の範囲で変化させた。a-Si層表面の結晶性の変化は、*in situ* RHEEDにおけるアモルファス相のハローパターンから多結晶相のリングパターンへの変化によって検知した。成長中の表面、および成長後の膜内部の元素分析には、それぞれ、AES、および二次イオン質量分光分析(SIMS)を用いた。熱処理したサンプルの表面形態は走査電子顕微鏡(SEM)によって、また内部の詳細な構造は平面および断面方向からのTEMによって評価した。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

5.1.3 結晶化Si膜のSEMおよびTEM観察結果

図5.1(a)、(b)はa-Si層形成後、引き続き超高真空中、基板温度 600°C で、それぞれ5min、10min熱処理したサンプルの表面形態を表すSEM像である。平坦な表面上に突出した結晶粒が観察され、その数密度は熱処理時間の増加によって増加し、結果的に図5.1(b)に示すような、凹凸形状を持つ表面形態が形成された。図5.2は基板温度 600°C で5min熱処理を行ったサンプルの平面TEM像である。ほぼ円形状をしたSi結晶粒が、a-Si相中にランダムに分布し、ほとんどの結晶粒は双晶もしくは積層欠陥を含んでいることがわかる。

同サンプルを断面TEM観察した結果、すべての結晶粒はa-Si層の表面近傍に位置していることが確認され、a-Si層と SiO_2 界面付近には結晶粒は観察されなかった。結晶粒周辺の典型的な断面HRTEM像を図5.3に示す。像中、Aで示された領域内には主に $\{111\}$ 格子縞が観察されることから、その部分は結晶相であり、半球形状の結晶粒が形成されていることがわかる。一方、B領域にはアモルファス相特有の斑点状のコントラスト

が観察されている。この結果は、結晶化のための核形成は通常観察されるようなa-Si/SiO₂界面ではなく、a-Si層の表面近傍で生じたことを示している。図5.3でさらに注目すべきことは、結晶粒周囲のCで示した領域において、a-Si層が欠乏していることである。また結晶粒の頂点は、図5.1のSEM像でも観察されたように、矢印で示した結晶化前のa-Si層表面の位置に比べて高くなっている。この結果は、熱処理中、結晶粒の成長に際して、a-Si層から結晶粒への原子輸送が生じたことを意味している。

これと同様の結果は、a-SiおよびSiO₂層の厚さを変化させたサンプル、また、熱処理条件（加熱温度、時間、昇温速度）を変化させたサンプルにおいても確認された。さらに、上のような超高真空下で形成されたECR酸化膜以外に、酸素分子線によるSiO_x膜[11]、熱酸化膜、基板洗浄後表面に形成される酸化膜、およびas-receivedの状態で基板表面に形成されている自然酸化膜上に超高真空下でa-Si膜を形成し、引き続き、結晶化のための熱処理を行なったサンプルに対しても上記同様に評価した。その結果、すべてのサンプルにおいて上記同様の半球状結晶粒が観察された。以上の結果は、ここで観察されたa-Si層表面における核形成と結晶粒成長は、積層構造、熱処理条件、下地酸化膜の種類によらないことを示している。

5.1.4 a-Si膜の結晶化に及ぼす大気中不純物の効果

次に、こうした核形成と結晶粒成長に及ぼすa-Si層表面の清浄性の影響を調べるため、表面に自然酸化膜が形成されたa-Si膜の結晶化を試みた。a-Si層の形成後MBEチャンバーからサンプルを取り出し、数日間大気に曝して表面に自然酸化膜を形成させた後、再度サンプルをMBEチャンバー内に導入して超高真空下で熱処理を行なった。その結果、熱処理条件を様々に変化させても、熱処理中のRHEEDパターンはアモルファス相のハローパターンから変化せず、a-Si表面における結晶化は検知されなかった。図5.4は基板温度600℃で60min熱処理したサンプルの平面TEM像である。通常の固相成長で見られるデンドライト状の結晶粒[7-9]が観察される。図5.5は同サンプルの断面TEM像である。a-Si層中に界面近傍で核形成したと見られるSi結晶粒が観察でき、a-Si層の表面は平坦である。以上の結果は、a-Si層表面における結晶化現象は、酸化されていない清浄表面に特有な現象であること示している。

次に、表面での結晶化に対するO₂分圧の影響を調べるため、a-Si層形成後、MBEチャンバー内に純度99.9999%のO₂を所定の分圧まで導入し結晶化熱処理を行った。図5.6(a)、(b)、(c)は、それぞれの分圧において600℃、5minの熱処理を施したサンプルの表面SEM像と熱処理直後の表面のAESスペクトルである。O₂分圧 2×10^{-6} Torr以下では、表面から結晶化したことを示す凹凸形状の表面形態が観察され、AESスペクトルにおい

てもSiピークのみが観察される。一方、 O_2 分圧 2×10^{-5} および 2×10^{-4} Torrで熱処理したサンプルのSEM像は、両者とも平坦な表面形態を表わしている。AESスペクトル中に新たに観察されるOピーク、およびSiピークの SiO_2 へ化学シフトから、これらのサンプル表面には酸化膜層が存在していることがわかる。つまり、高い O_2 分圧 (2×10^{-5} Torr以上)の下で結晶化させたサンプルでは熱処理中に表面に酸化膜層が形成され、そのため表面から結晶化が起こらず結果的に平坦な表面形態が形成されたと考えられる。さらに、熱処理中に O_2 の代わりに N_2 を導入し同様の実験を試みた。その結果、 2×10^{-4} Torr以上の分圧でもa-Si層は表面から結晶化することを確認し、 N_2 は表面の結晶化に影響を及ぼさないことが判明した。

以上の結果は、表面に形成された酸化膜層が表面における結晶化を抑制することを明瞭に表している。そこで、この様に表面に自然酸化膜が存在するa-Si膜をHF処理した後、再度超高真空中で熱処理し結晶化させることを試みた。HF処理とは、基板をHF水溶液に浸し表面の酸化膜層を取り除く方法で、通常Si単結晶基板の表面処理に用いられてる。HF処理によって、自然酸化膜が取り除かれた後のSi表面原子は、H原子で終端されて不活性になるため、大気中に放置されても自然酸化されない。ここでは、MBEチャンバー内で形成し大気中に取り出したa-Si膜 (MBDサンプル) とLPCVDによって形成したa-Si膜 (LPCVDサンプル) に対して、HF処理 (1HF:30H₂O溶液に1min浸した後、2min間水洗した) を行なった後、再度超高真空チャンバー内にサンプルを導入し、基板温度650℃で5minの熱処理を行った。図5.7(a)、(b)は、それぞれ、MBDサンプル、LPCVDサンプルの熱処理後の表面形態を表すSEM像である。両サンプルともに観察される突出した結晶粒は、表面での結晶化が生じたことを示している。しかしながら、全アモルファス層が結晶化するには十分の熱処理温度と時間であるにもかかわらず、MBDサンプルでは結晶粒の周囲に平坦な表面形態を持つ領域が存在している。これに対し、LPCVDサンプルの熱処理後の表面は、図5.1(b)と同様、半球状結晶粒で構成される凹凸形状になっている。図5.8はMBDサンプルの断面TEM像であり、本サンプルは平坦な表面を持つ多結晶層と半球状結晶粒から構成されていることがわかる。

こうした構造の違いを明らかにするため、HF処理直後の両a-Si膜中に存在する不純物の分布をSIMSによって測定した。対象とした不純物元素は、H、O、C、Nである。図5.9にそれぞれのa-Si膜中に存在する不純物の濃度プロファイルを示す。MBDサンプルにおけるH、O、Nの濃度は、LPCVDサンプルのそれらに比べて高くなっている。特にMBDサンプル中のH、Oのプロファイルは、Hの濃度がOの約2倍になっていることから、膜中へのH₂O分子が浸透したことを示唆している。

5.1.5 清浄表面を持つa-Si膜の結晶化機構

以上の結果をもとに、超高真空下におけるa-Si層の固相成長機構について考察する。通常のa-Si層の固相成長の場合、a-Si/SiO₂界面で生ずる核形成は、SiとSiO₂間の熱膨張係数の違い[2,6]と、a-Siの室温蒸着に起因した界面における過剰な応力[12]によって引き起こされると説明されている。しかしながら、こうした応力起因説では今回観察されたa-Si層表面における結晶化現象を説明することはできず、新たなメカニズムの考察が必要である。考察にあたり注視すべきことの第一は、表面に自然酸化膜の存在するa-Si層の全結晶化に要する時間と比べて、清浄表面を持つa-Si層のそれは、最大10倍以上も短縮されていることである。このことは、結晶化するa-Si内の原子の移動度が非常に高いことを示唆している。第二に、図5.3で観察されたように結晶粒周囲のa-Si層が欠乏していることであり、これは結晶化に伴い原子の移動が生じたことを示している。第三に、こうした現象が、a-Si層表面の清浄性特に表面の酸化膜の存在に敏感なことである。以上のことから、超高真空下での清浄表面を持つa-Siの固相成長に対し、次のメカニズムを提唱する（図5.10を参照のこと）。

- 1) a-Si層清浄表面上の原子は、内部の原子に比べて周囲の原子結合による拘束が少ない分、超高真空下での熱処理中の移動度が高い。（図5.10(a)）
- 2) こうした移動度の高い表面原子は、a-Siの結晶化温度付近で核形成し、その核形成速度はa-Si/SiO₂界面における値よりも大きい。（同(b)）
- 3) 結晶核から結晶粒への成長は二通りの様式で進行する。一つは結晶核からa-Si相内部へと進行する通常の固相成長である。もう一つはここで新規に発見された、結晶核の表面を成長表面とする成長様式である。（同(c)）
- 4) この結晶核はa-Si層表面の原子のシンクとして働き、表面を這い上がって結晶化する原子によって結晶粒は表面法線方向にも成長し、結果的に結晶粒周囲のa-Si層が欠乏して、表面上には半球状結晶粒が形成される。（同(d)）

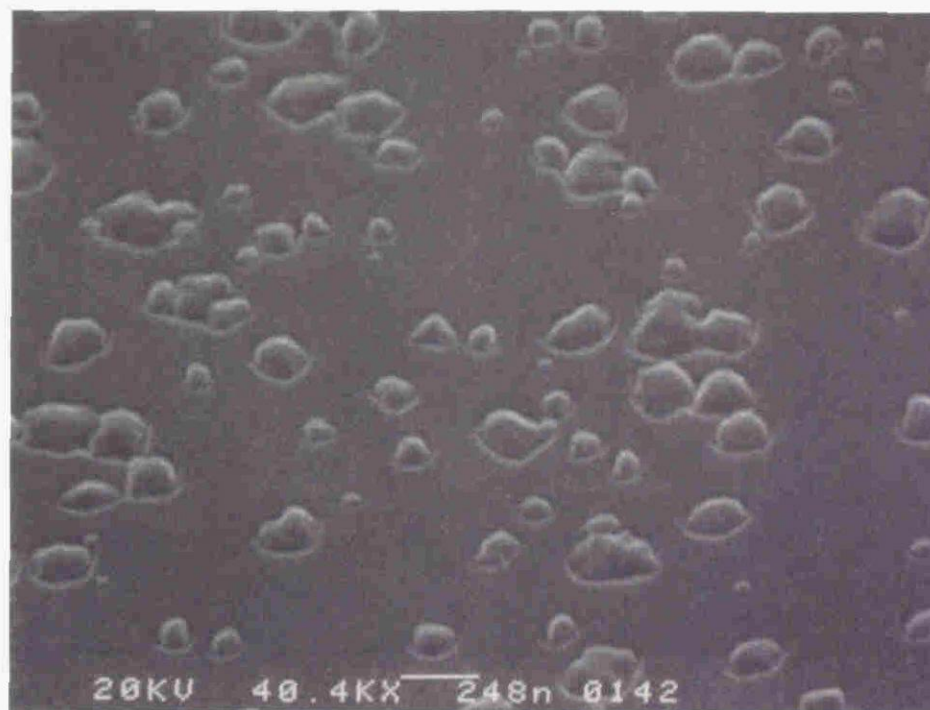
大気中に曝したa-Si膜でも、一旦、表面の自然酸化膜を除去しその表面を不活性にして超高真空下で熱処理をすれば、表面から結晶化が生じる。このことは、a-Si層表面における結晶化現象がa-Siの形成手法に依存せず、実質的には結晶化の際の表面の清浄性に依存することを裏付けている。つまりMBDにしろ、LPCVDにしろ、本結晶化様式の実現に際して重要な点は、熱処理中のO₂分圧を下げ、a-Si表面の酸化を防ぐことである。図5.7に示したように、HF処理後結晶化させたMBDサンプルの多結晶構造が、真空一貫処理のサンプルやLPCVDサンプルのそれと異なった理由は、膜内部の不純物の影響を考慮して以下のように説明できる。一般に、電子衝撃式蒸着器によって形成されたa-Si膜はLPCVDによる膜に比べて多孔質であり、大気中に放置した場合、容易にガスが吸着されることが報告されている[13]。特に、a-Si層内に存在するOやH₂Oのガ

ス不純物は、熱処理中にa-Si層表面を部分的に酸化する可能性がある。そのため結晶化の際、一部の表面原子の移動度が抑制され、表面における核形成箇所と結晶粒成長のための原子供給が制限されることになる。図5.8に観察された半球状結晶粒周囲の楔状の陥没（矢印参照）は、原子の供給が結晶粒の周囲に限定されたためであると考えられる。

5.1.6 要約

以下に本研究結果を要約する。超高真空下における清浄表面を持つa-Si層の固相成長機構に関して調べた。その形成から熱処理に渡って超高真空一貫プロセスで結晶化させたa-Si層、およびHF処理によって表面を不活性化し結晶化させたa-Si層において、従来と異なる新規の結晶化様式を発見した。a-Si層表面に突き出た半球状結晶粒が形成され、本構造は、高い移動度を持った表面原子がa-Si層表面で核形成し結晶粒へと成長するモデルによって説明された。本結晶化様式に対する雰囲気中の O_2 分圧、膜中の不純物の影響を調べ、特に表面の酸化膜の形成が、表面における結晶化を阻害することを確かめた。この現象はa-Si膜の成長手法によらず、清浄表面を持つa-Siの結晶化という範疇に属することが判明した。

(a)



(b)

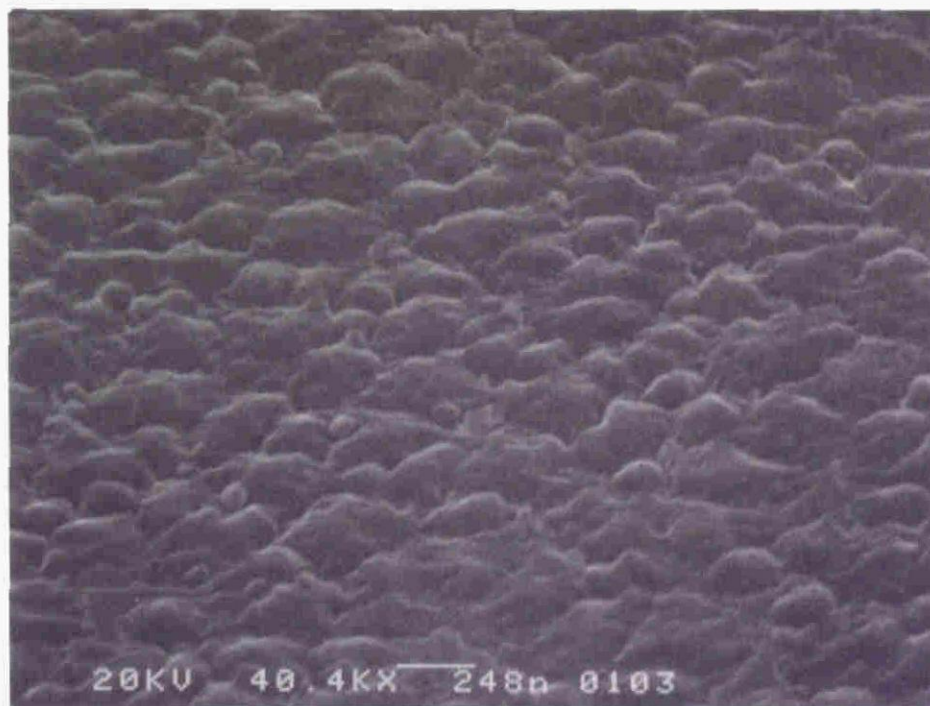


図5.1 超高真空中でa-Si層形成後、引き続き基板温度600℃で異なる時間熱処理したサンプルの表面SEM像 (a)5min、(b)10min

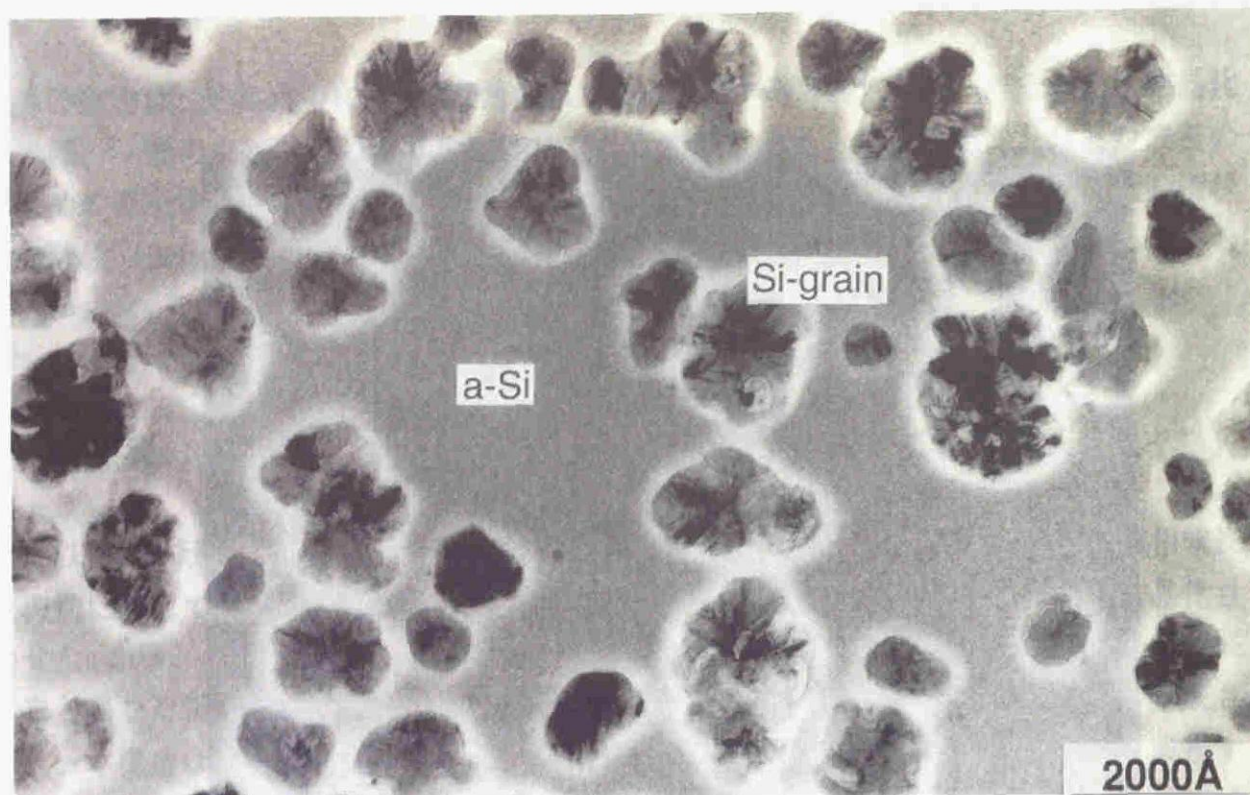


図5.2 基板温度600℃で5min熱処理したサンプルの平面TEM像

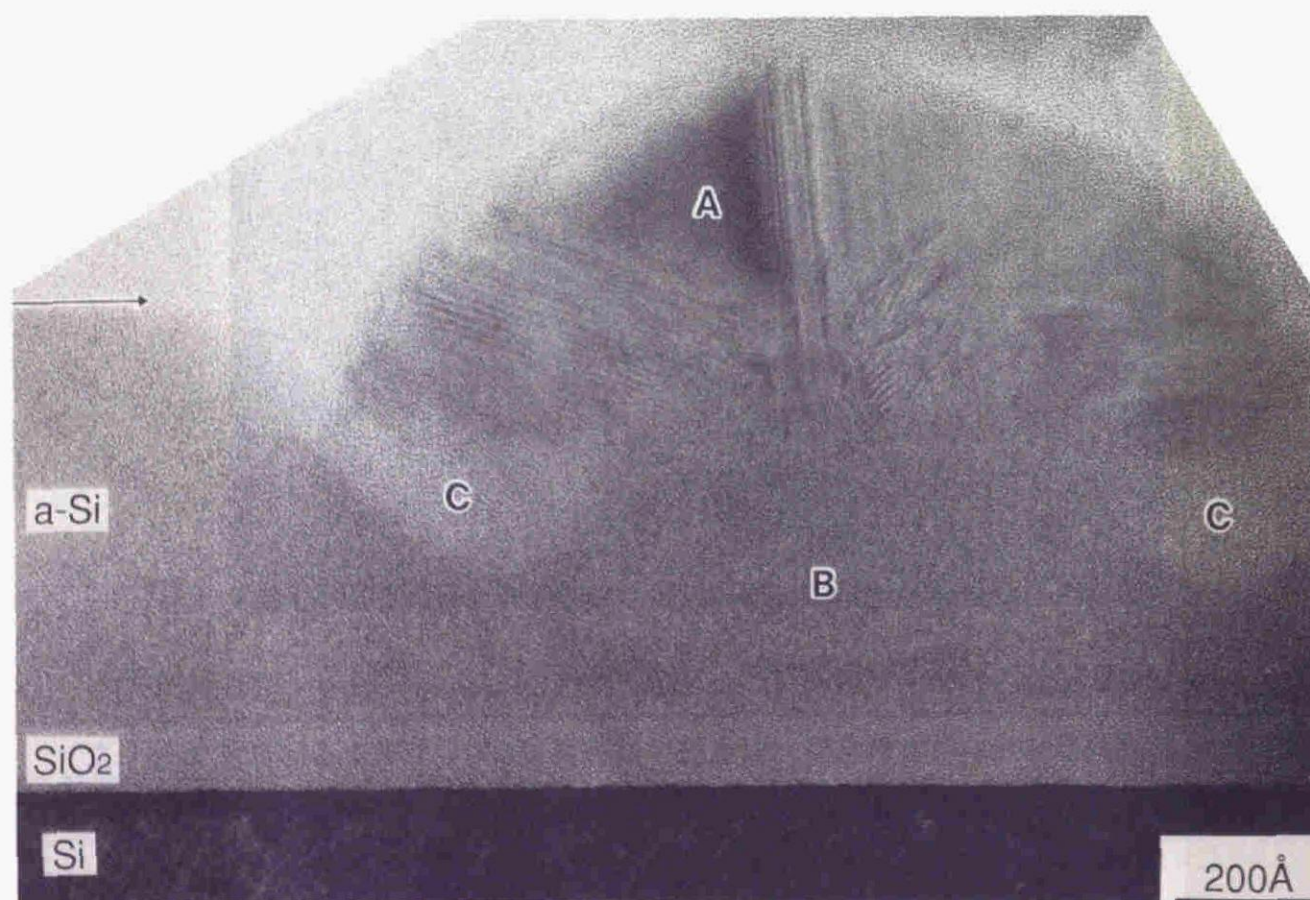


図5.3 図5.2と同サンプルの結晶粒近傍の断面HRTEM像

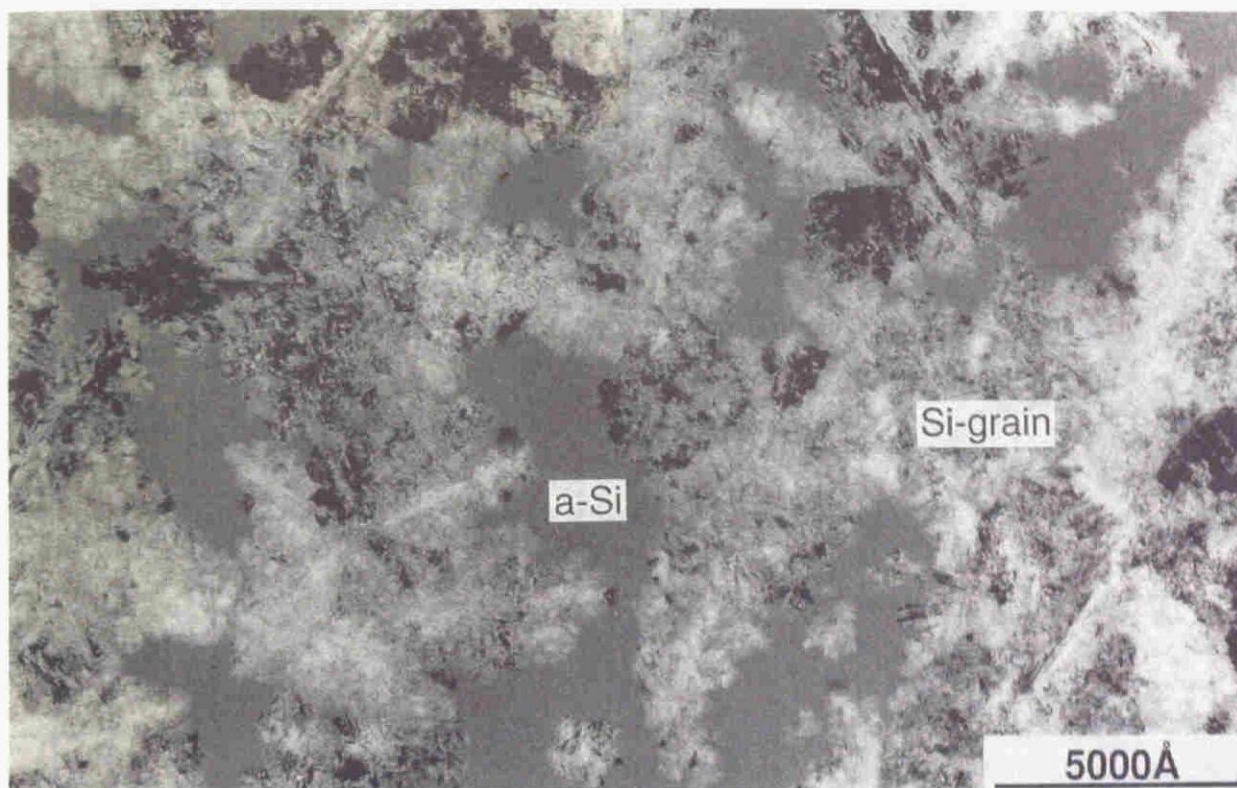


図5.4 a-Si層形成後表面を大気放置後、超高真空中、基板温度600℃で60min熱処理したサンプルの平面TEM像



図5.5 図5.4と同サンプルの断面TEM像

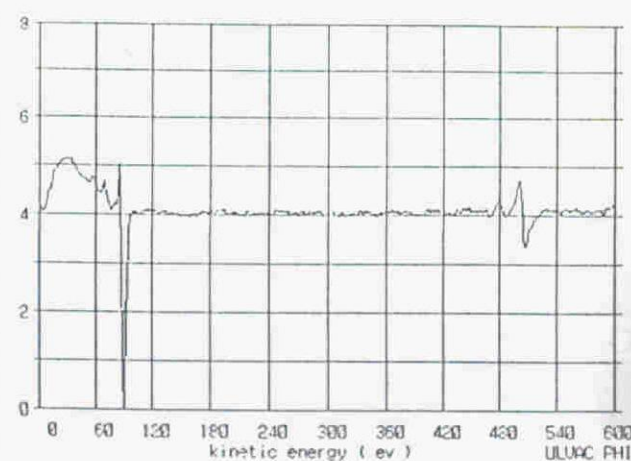
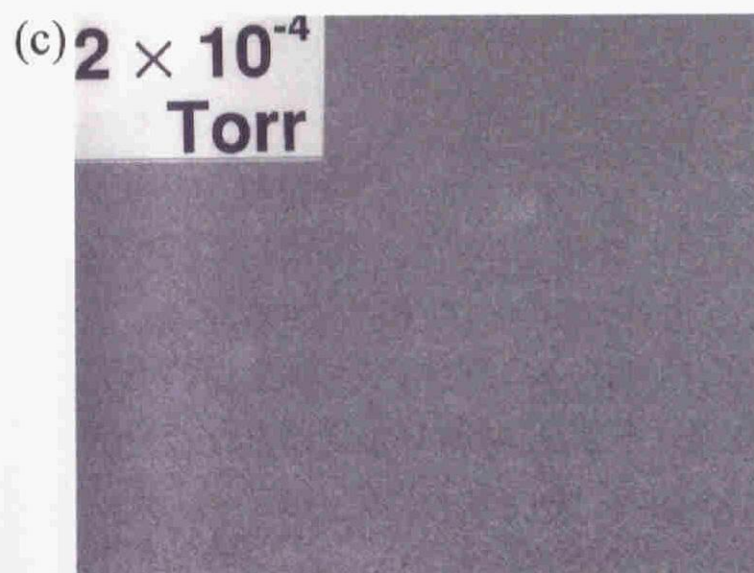
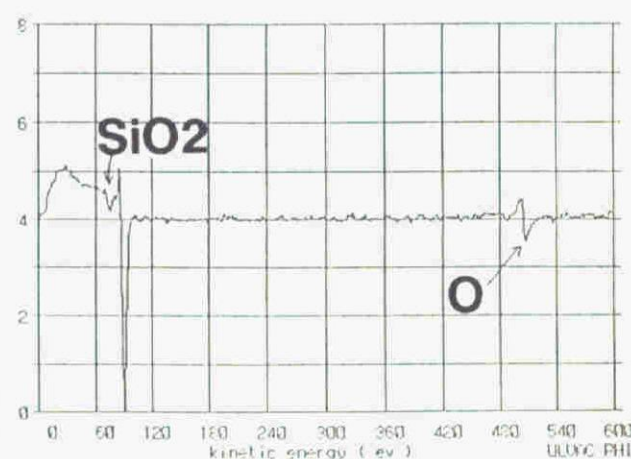
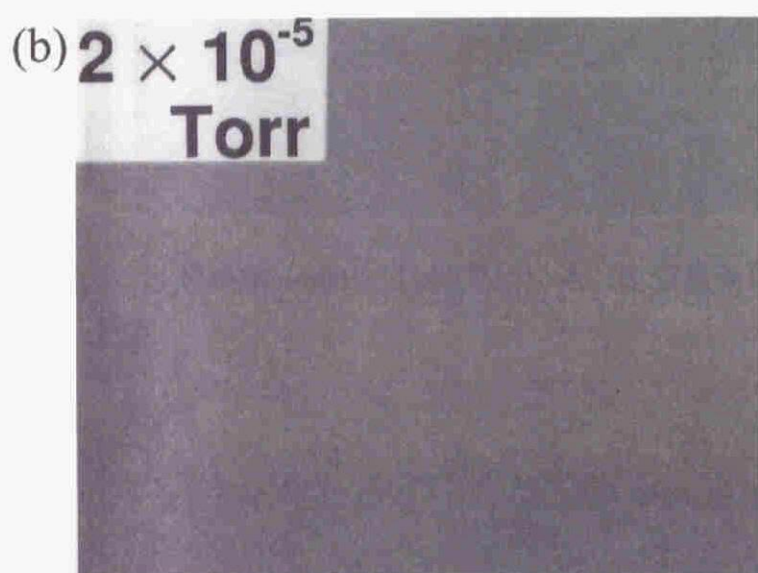
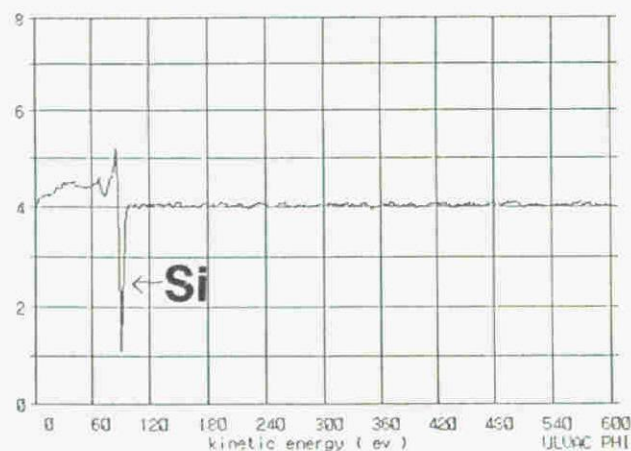
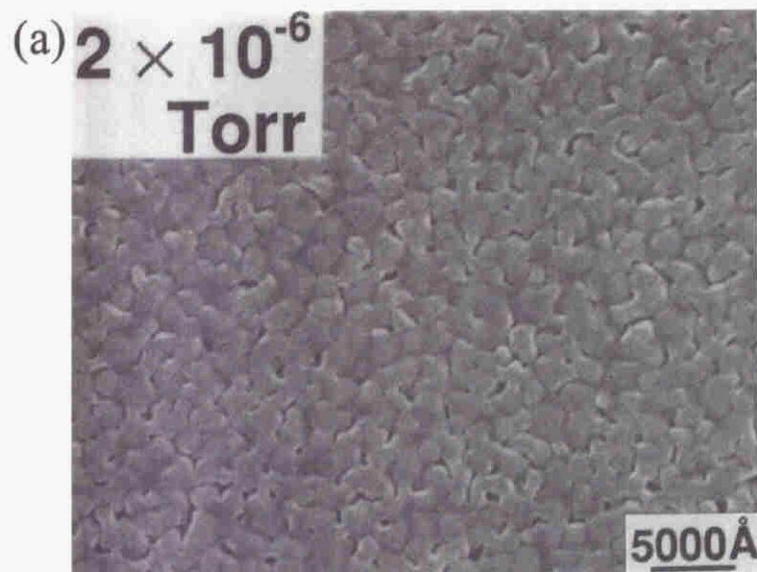
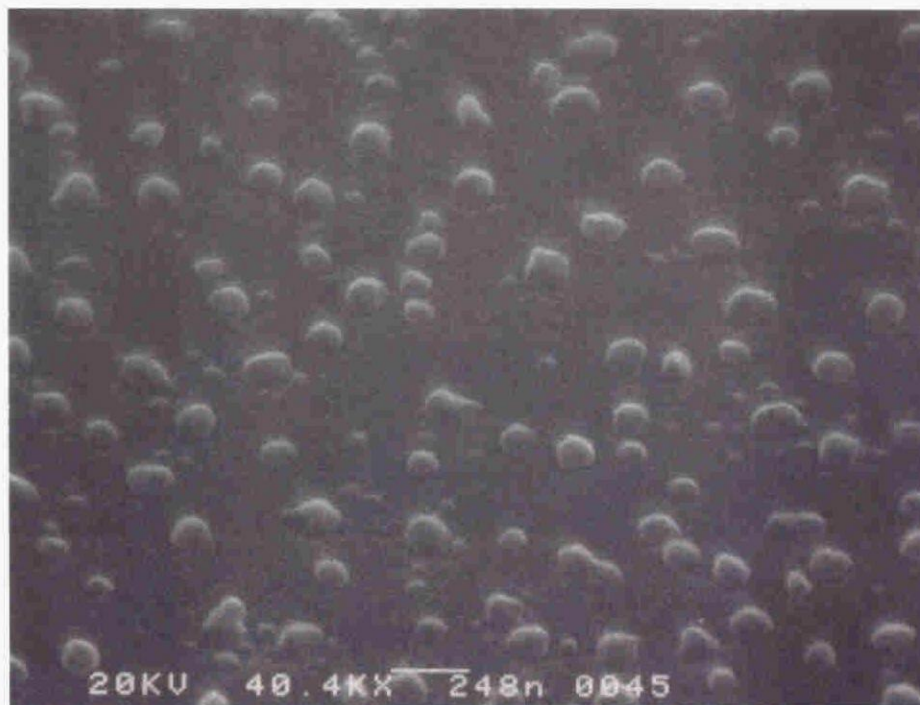


図5.6 異なる酸素分圧において、基板温度600℃で5min熱処理したサンプルの表面SEM像およびAESスペクトル (a) 2×10^{-6} Torr、(b) 2×10^{-5} Torr、(c) 2×10^{-4} Torr

(a)



(b)

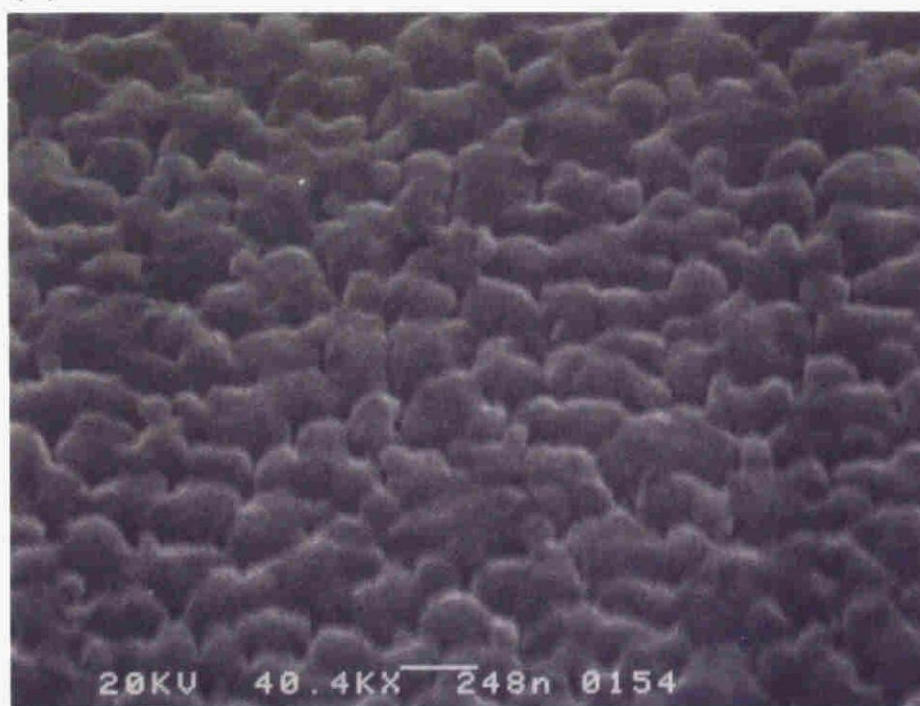


図5.7 HF処理後、超高真空中、基板温度650℃で5min熱処理した後の表面SEM像
(a)MBDサンプル、(b)LPCVDサンプル

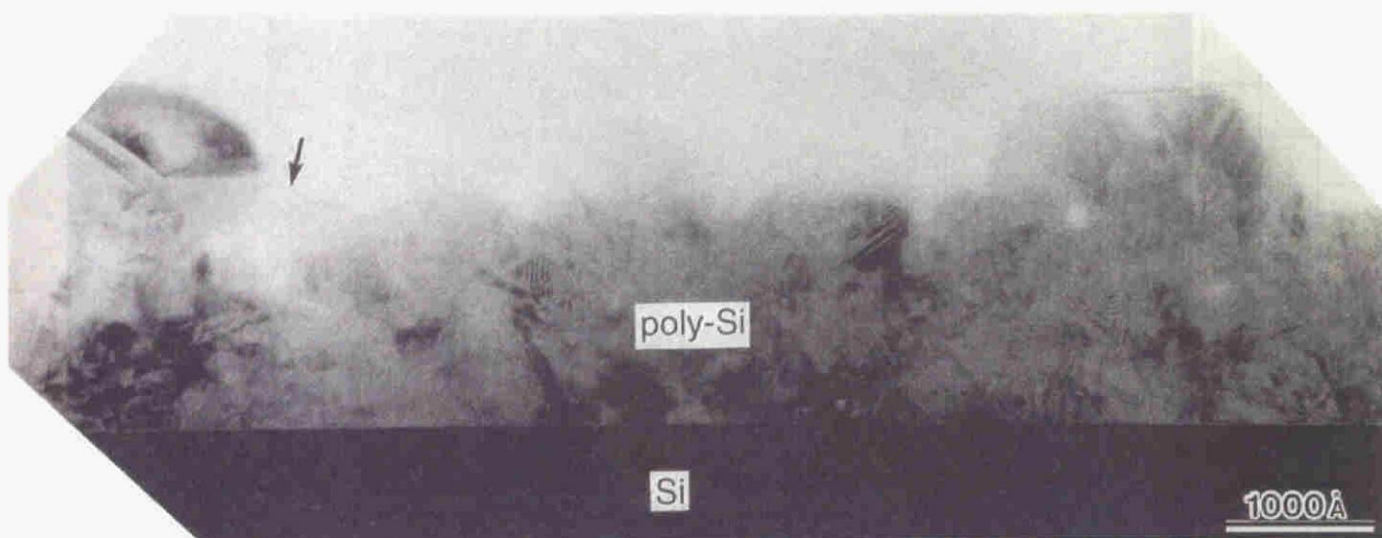


図5.8 MBDサンプルの断面TEM像

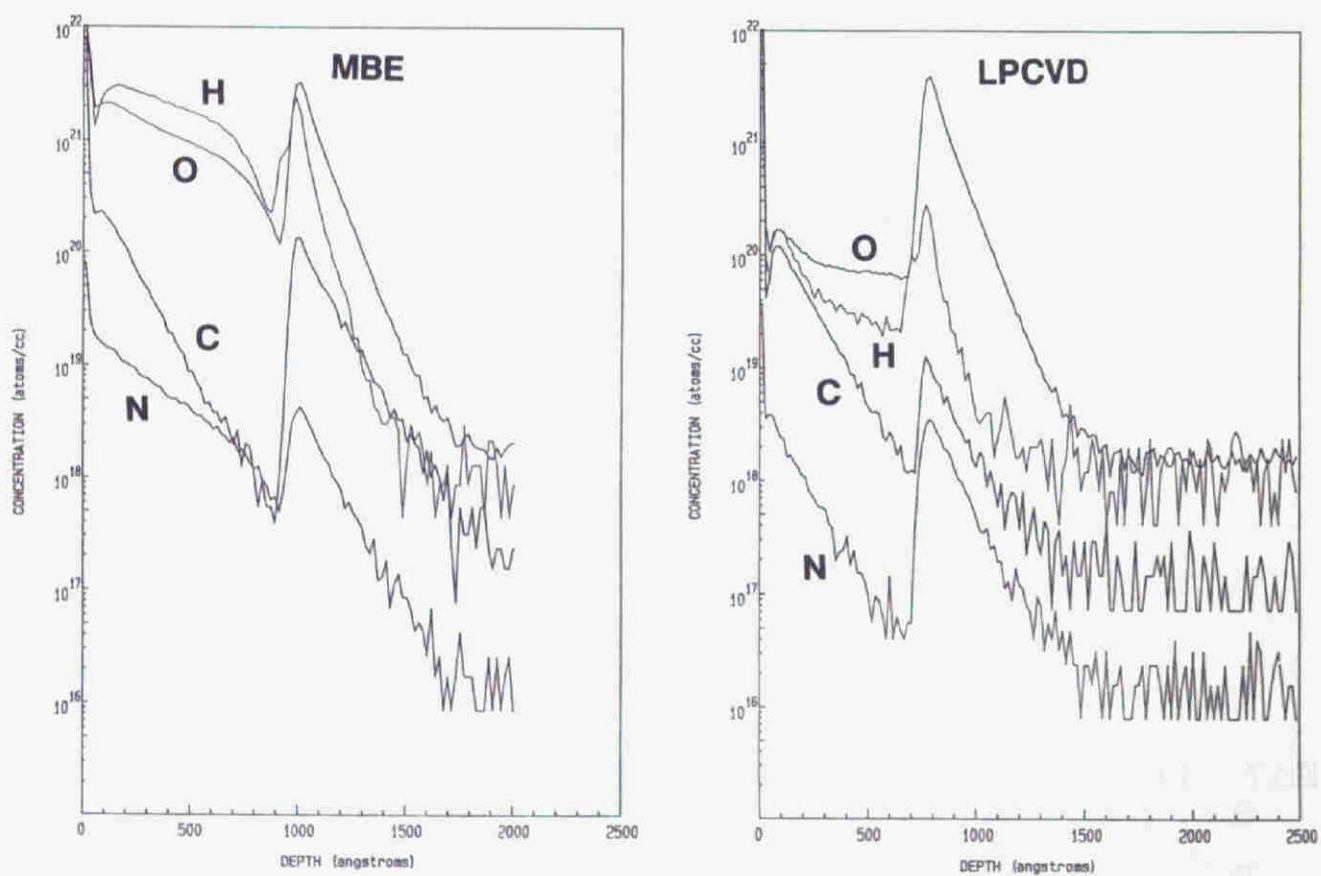
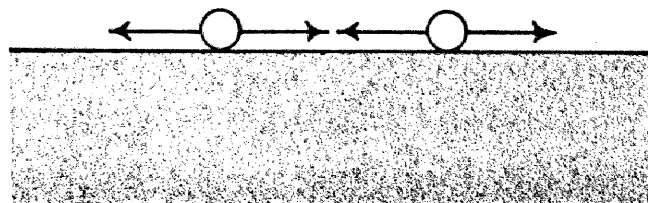
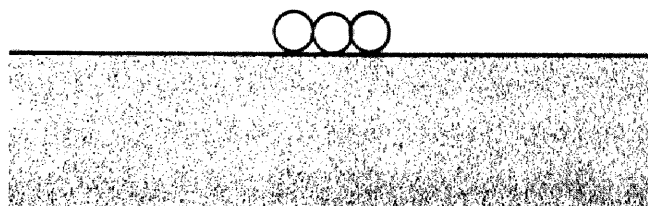


図5.9 HF処理後、MBDおよびLPCVDサンプルのa-Si膜中の不純物分布

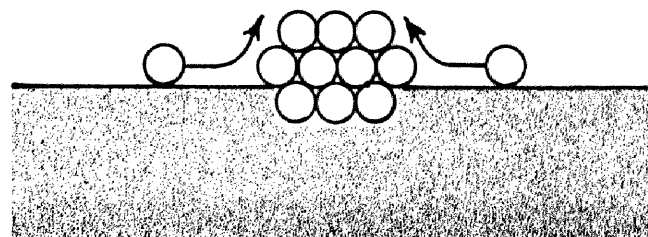
(a)



(b)



(c)



(d)

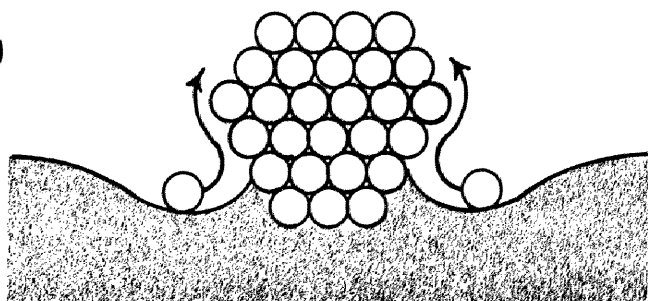


図5.10 清浄表面を持つa-Si膜の結晶化機構を説明するモデル

5.2 成長速度の活性化エネルギーの計測

5.2.1 はじめに

今日の様々な薄膜成長法において、対象となる基板あるいは膜表面の清浄性は、その結晶成長様式に多大な影響を及ぼす。前節において、 SiO_2 層上に形成したa-Si層の固相成長様式が、a-Si層表面に自然酸化膜が存在しているか否かによって著しく変化し、a-Si層の蒸着から熱処理に渡る工程で表面の自然酸化膜の形成を阻止すると、結晶化のための核形成、結晶粒成長がa-Si層表面で生ずることを報告した。さらに、そのa-Si層上の結晶粒は表面の法線方向に成長し、結果的に表面から突き出た半球状の結晶粒が形成されることが確認された。

結晶化に際する熱力学的なパラメータ、例えば結晶粒成長速度の活性化エネルギー等を測定することは、a-Si層の固相成長機構を理解するうえで非常に効果的なアプローチである。通常のa-Si層（ここでは表面に自然酸化膜が形成された膜）の固相成長に対しては古くから多くの研究がなされてきた[8,10,14,15]。一般に、a-Si層中にランダムに核形成する結晶粒が成長することによって結晶化が進行していく系においては、a-Si相中の結晶相分率と結晶粒数密度の熱処理温度依存性が測定される。しかしながら核形成と結晶粒成長は同時に起こるため、成長速度を直接求めることはできない。そのため、成長速度以外に他の核形成速度等の結晶化パラメータを用いて結晶化モデルを構築し、それを実験データにフィッティングすることによって間接的に測定する方法が多く試みられている[8]。これに対し、固相成長に伴うa-Si層内原子の再配列のためのテンプレートとしてSi結晶基板を用いる方法がある[10]。この場合、a-Si相と結晶相の界面の動きを検出することによって成長速度を直接的に測定することが可能である。

本節においては、超高真空下においてa-Si層清浄表面上で成長する半球状結晶粒の成長挙動について報告する。実験では、Si-MBDを用いた核づけ法（5.4において詳しく述べる）を利用し、様々な熱処理温度における結晶粒の成長速度を計測した。熱処理時間に対する結晶粒半径の変化をよく説明する結晶粒成長モデルを構築し、それによって半球状結晶粒の成長速度の活性化エネルギーを測定した。

5.2.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Si(001)面上に形成した熱酸化膜上に、基板温度室温にて蒸着速度0.5–1nm/sで100nmの厚さを持つa-Si層を形成した。本実験で用いた核づけ法とは、あらかじめa-Si層清浄表面上にSiの微結晶粒を形成させ

る方法である。この核づけ法で形成させた微結晶粒が熱処理によって成長する際の成長速度を計測した。以下にその手順を詳しく示す。まず第一に、各熱処理温度（450から650℃の範囲）において、a-Si層表面において自発的に核形成が起こるまでの潜伏時間を計測した。これには、*in situ* RHEEDを用いてアモルファス相のハローパターンが多結晶相のリングパターンに変化するまでの時間を測定した。これによって、各熱処理温度において自発的な核形成が起こらない最長の熱処理時間を知ることができる。次に、a-Si層を形成した基板をその後熱処理を行なう温度まで加熱し、フラックス密度 $3.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ のSi分子線を短時間（5から30secの範囲）照射することによって、a-Si層表面にSiの微結晶粒を形成した。その後引き続き、上記方法で求められた最長熱処理時間まで熱処理を継続する。本方法によれば、熱処理中の自発的な核形成速度が極端に小さくなるため新たな結晶核は発生せず、核づけによって形成された結晶核のみが成長することになる。即ち、結晶粒の成長プロセスと核形成プロセスを分離することが可能となる。そのため、熱処理温度と時間に依存した成長速度は、核づけされた微結晶粒から成長した半球状結晶粒の平均粒径の増加から直接見積ることができる。さらにこの方法は、原理的に、熱処理温度設定時に生じやすい過加熱等の温度誤差をなくすることができるので、サンプルの熱履歴を正確に制御できる利点を持っている。

結晶粒の成長挙動および原子的構造は、それぞれSEMおよび断面方向からのHRTEM観察によって評価した。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

5.2.3 結晶粒成長のSEMおよびTEM観察結果

a-Si層表面の結晶粒のSEM観察結果を図5.11(a)-(c)に示す。それぞれ、基板温度590℃において、a-Si層表面にSi分子線を30s照射した後、引き続き所定時間熱処理を行なったサンプルである。熱処理時間の増加に伴い、Si結晶粒は半球形状を維持したまま成長していることがわかる。この結果は、結晶粒が外方にほぼ等方的に成長していることを意味している。図5.12は、図5.11(b)のサンプルに存在する結晶粒の一部の断面HRTEM像である。結晶粒が接しているa-Si層の表面付近には、他の部分に比べ電子線の透過方向に厚さの薄いa-Si相の像が投影されており、このことから半球状結晶粒周辺においてa-Siが欠乏していることがわかる。こうした形態は、図5.3と全く同様であり、核づけされた微結晶粒から成長した半球状結晶粒も、表面から自発的に核形成し成長した結晶粒と同様の成長挙動を持つことを示している。

各温度において所定時間の熱処理を行なったサンプルに対して、図5.11と同様なSEM観察を行ない、画像処理装置を用いてサンプル中の半球状結晶粒の平均半径を測定した。図5.13は熱処理温度をパラメータとし熱処理時間に対して平均半径 r をプロットしたグラフである。各測定点は、200個以上の結晶粒を対象として求めた。本グラフに

において注目すべきことは、 r が時間に対して線形にならないことで、見かけ上の結晶粒成長速度が熱処理時間の増加とともに減少していることである。

5.2.4 結晶粒成長のモデル化

ここでは上記の成長挙動に対して得られた実験結果を説明するために、a-Si層清浄表面上の結晶粒成長のモデルを構築する。図5.14に示すような、通常のa-Si層（表面に自然酸化膜が形成されている膜）の固相成長の場合は、a-Si相内部に存在する半球状結晶粒がその領域を拡張するように成長していくため、a-Si相と結晶粒との全界面が結晶粒の成長フロントに相当する。つまり、結晶化のための原子は成長フロント全面から供給される。従って、結晶粒が等方的に成長する場合（成長速度が結晶粒の表面方位に依存しない場合）、その半径 r' は熱処理時間 t' に対し単純に、

$$r' = \alpha t' \quad (1)$$

の線形の依存性を示す。但しここで α は熱処理温度に依存する速度定数である。

しかしながら、a-Si層表面で結晶粒が外方向に成長する本系の場合、結晶化する原子が供給される領域と結晶粒の成長フロントの幾何学的位置関係が上記の場合と異なっている。ここでは5.1で示した本系に対する固相成長モデルに従って結晶粒の成長挙動をより定量化し、結晶粒半径 r と熱処理時間 t の関係式を導くことを試みる。このモデルによれば、結晶粒成長に寄与する原子は常に半球状結晶粒の端部がa-Si層表面と接した箇所から供給されることになる。ここで図5.15に示した様な半球状結晶粒の成長を考えてみる。 r が微小時間 Δt の間に Δr だけ増加したとする。図において a_0 は半球状結晶粒の端部がa-Si層表面と接する箇所の縦方向の高さであり、この場合a-Si層表面の原子のみが供給されるわけであるから、その値はSi原子の直径に対応している。半球状結晶粒の成長に際し、その端部の単位面積において単位時間あたりに供給され結晶化する原子の数であるフラックス密度 f を定義し、それが熱処理時間に依存せず温度のみに依存すると仮定する。半球形状を形成するために必要な原子の数は、供給された原子の数に等しく、 $\Delta r \ll r$ より、

$$\frac{2\pi r^2 \Delta r}{V_0} = 2\pi r a_0 f \Delta t \quad (2)$$

なる関係式が成立する。 V_0 はSiの原子体積である。 $t=0$ において $r=r_0$ なる境界条件、即ち核づけ直後の結晶粒半径の値を与えることによって、式(2)の両辺を積分すると、

$$r^2 - r_0^2 = 2a_0 V_0 f t \quad (3)$$

なる r と t の関係式を導くことができる。

5.2.5 結晶粒成長速度の活性化エネルギーの導出

上記モデルに従い、図5.13の結果を再度プロットした結果を図5.16に示す、図中注目すべき点は、結晶粒半径の二乗の差 $r^2 - r_0^2$ が熱処理時間 t に対して線形になっていることである。さらに V_0 、 a_0 の値をそれぞれ $2.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ 、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ nm}$ とし、最小自乗法を用いて式(3)を各熱処理温度におけるデータポイントにフィッティングさせ、 f の値を求めた。 f の温度依存性を図5.17に示す。これより、結晶粒の成長プロセスは熱的に活性化され、アレニウスタイプの表現式 $f = f_0 \exp(-E_a/kT)$ を用いてよく描写されることがわかった。ここで E_a は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、結果的に $E_a = 2.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ 、 $f_0 = 1 \times 10^{18} / \text{nm}^2 \text{ min}$ なる値を得た。それぞれの値における誤差は主として結晶粒半径の測定における不確定性に由来している。また、上で仮定した V_0 、 a_0 は f の絶対値（従って f_0 値）に影響を及ぼし、 E_a 値は変化させない。

5.2.6 半球状結晶粒の形成機構

次に半球状結晶粒形成の原子的機構について考察する。観察された成長様式を理解するにあたり、ここで提唱したモデルの重要な点は、a-Si層の表面原子のみが、核づけされた微結晶粒の成長に寄与することである。表面が清浄で自然酸化膜のないa-Si膜が超高真空中で熱処理された場合を考える。アモルファス状態は結晶状態に比べてより高い自由エネルギーを持つことから[16]、結晶化への駆動力が存在している。また、表面原子は膜の内部に存在する原子と異なり、最近接原子による束縛が少ないため熱処理によってエネルギー的に不安定になり、結果的に内部原子に比べて拡散が容易であることが予測される。そのため、あらかじめ表面に存在している結晶粒は、a-Si層表面を容易に拡散する原子のシンクとして働くことになる。

成長中の結晶粒の形状は、a-Si層表面から供給され結晶粒表面を拡散する自由原子の拡散距離に強く依存している。図5.18に示すように、結晶粒表面における拡散距離 λ_C を、a-Si層表面のそれ λ_A に比べて短いと仮定した場合 ($\lambda_C < \lambda_A$)、a-Si層表面から供給された原子は直ちに結晶化し結晶粒周辺に蓄積されるためディスク形状の結晶粒が形成される。一方、それとは逆に $\lambda_C > \lambda_A$ の場合、a-Si層表面から供給された原子はす

すべての結晶粒表面を拡散することができる。この場合、結晶粒の外方向への等方的な成長が実現され、核づけされた結晶粒が半球形状であれば、成長した結晶粒も半球形状を保つことになる。実際、この後者のケースが観察結果をよく説明している。

成長プロセスの原子的機構の詳細は、図5.12に観察された半球状結晶粒の微視的構造から推察することができる。結晶粒は双晶もしくは積層欠陥を内部に持ち、その表面はいくつかのファセット面で囲まれている。この構造は、結晶粒表面を拡散してきた自由原子が結晶化する際、これらの格子欠陥によって形成された表面欠陥の部分（図中矢頭の部分）に優先的に取り込まれたことを表している。

通常のa-Si層の固相成長において、本実験の f に相当する成長速度の活性化エネルギーは約2.7eVと報告されている[10]。結晶化はアモルファスと結晶の界面における原子結合の再配列現象とみなされ、このエネルギー値を、結晶化を誘起するある種の欠陥の挙動と関連づけた議論がこれまでに数多くなされてきた[17,18]。しかしながら、本系における結晶化は原子の輸送現象によって誘起されるため、ここで得られた2.3eVという値を、通常の固相成長と同様に議論することは困難である。今回測定された f に反映する原子拡散プロセスは大きくわけて二つある。第一にa-Si層表面から結晶粒端部までの拡散プロセスと、第二に結晶粒表面における拡散プロセスである。上でも議論したように、成長した結晶粒が半球状であることは、結晶粒成長が結晶粒表面の拡散よりもむしろa-Si層表面から結晶粒端部への原子供給によって律速されていることを意味している。さらに2.3eVという値は、これまでに報告されている、清浄な結晶Si表面上に吸着したSi原子の拡散の活性化エネルギー値（0.2–1.6eV）[19]に対応しない。従って、 f の活性化エネルギーの起源は、主としてa-Si層表面もしくはその表面で結晶粒端部が接している境界領域での原子の拡散プロセスに存在すると考えられる。a-Si層の表面原子が自己拡散するためには、まず熱的に活性化された表面原子が周囲の原子の束縛を切る過程が余分に必要となる。そのため、ここで観測された拡散の活性化エネルギー値は、上記の吸着原子のそれに比べて大きい値となったと考えられる。a-Si層表面上の原子拡散の詳細なプロセスは今だ未知の領域であり、今後さらなる研究が必要とされる。

5.2.7 要約

以下に本研究結果を要約する。清浄な、自然酸化膜のないa-Si層表面上の半球状結晶粒の成長のカイネティクスを調べた。核づけ法を有効に用い、結晶粒サイズの熱処理温度および時間依存性を測定し、その成長挙動をa-Si層表面の原子のみが結晶粒成長に寄与するモデルによって説明した。結晶粒成長のため結晶化する原子のフラックス密度の温度依存性から、その活性化エネルギーを計測し2.3eVなる値を得た。さらに結晶

粒成長に対する運動論的な考察から、本値が主にa-Si層表面原子の拡散プロセスに起因することを指摘した。

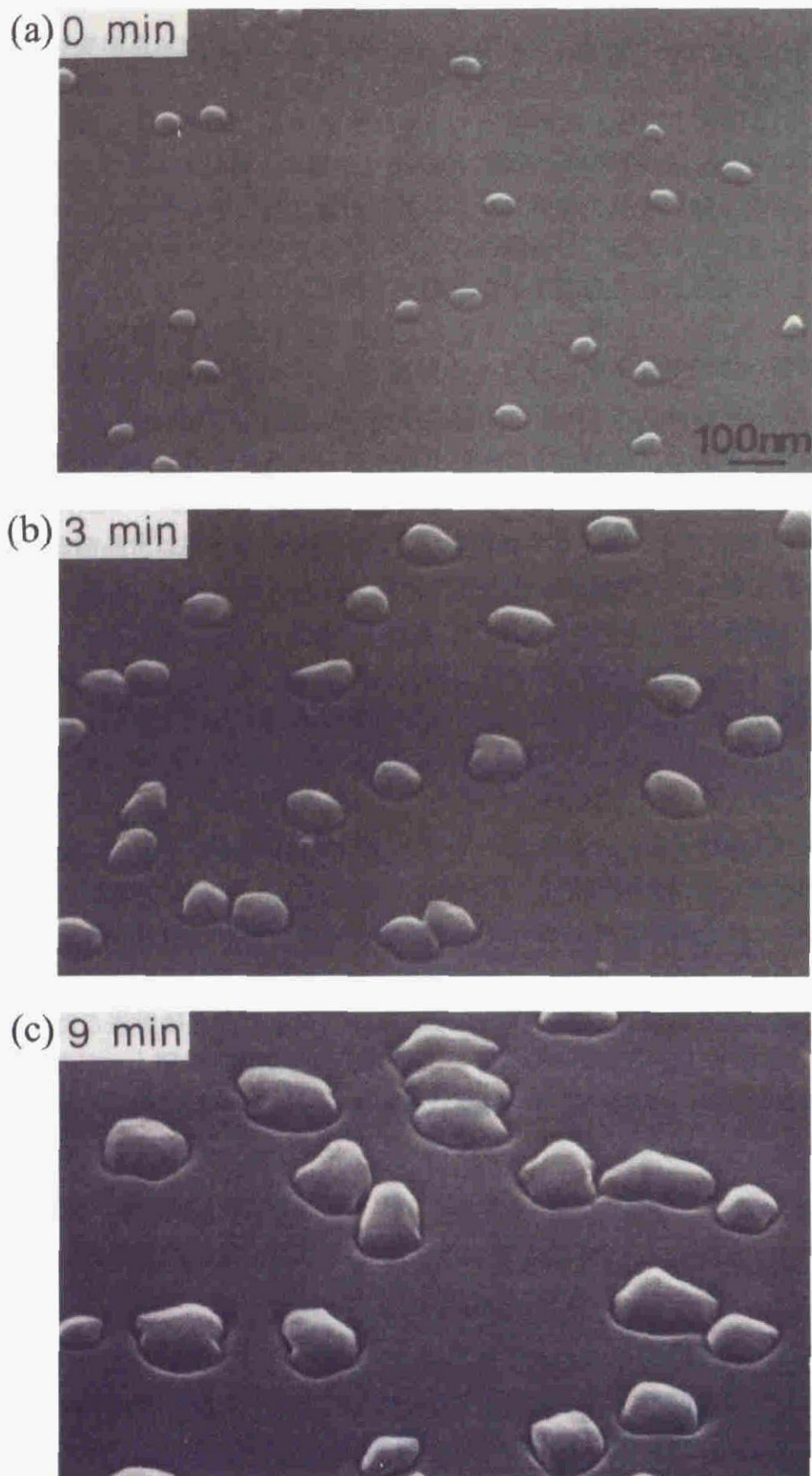


図5.11 基板温度590℃でa-Si層表面にSi分子線を30s照射後、引き続き所定時間熱処理を施したサンプルの表面SEM像 (a)熱処理前、(b)3min、(c)9min

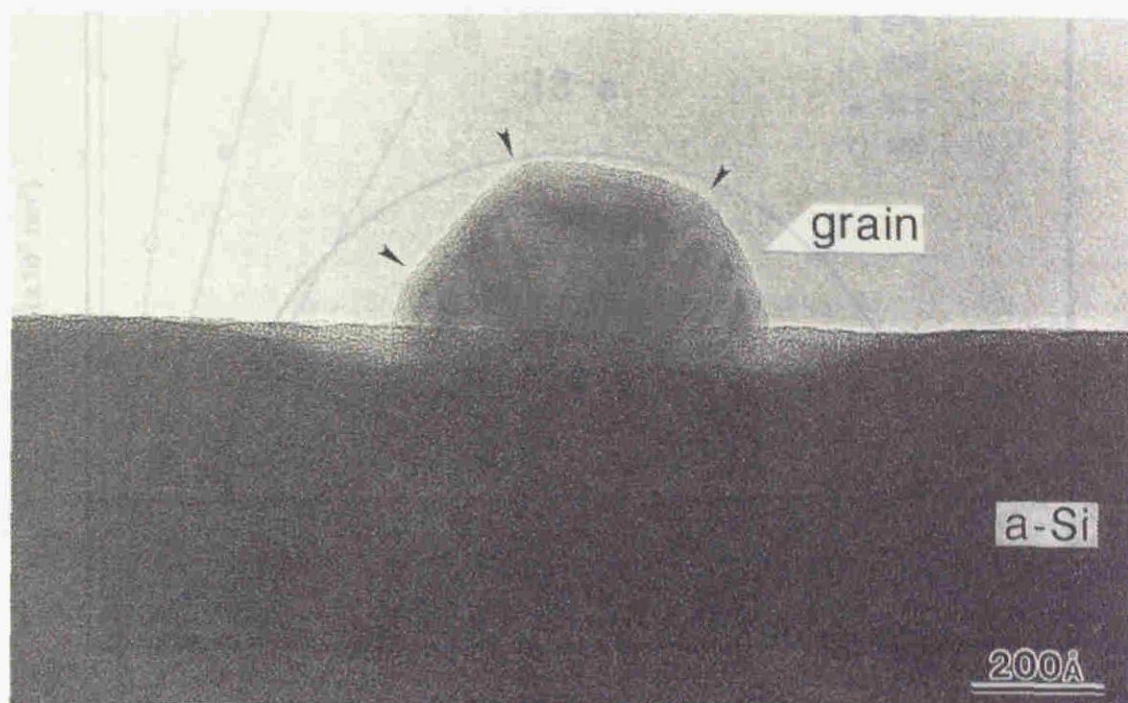


図5.12 図5.11(b)のサンプルに存在する結晶粒の一部の断面HRTEM像

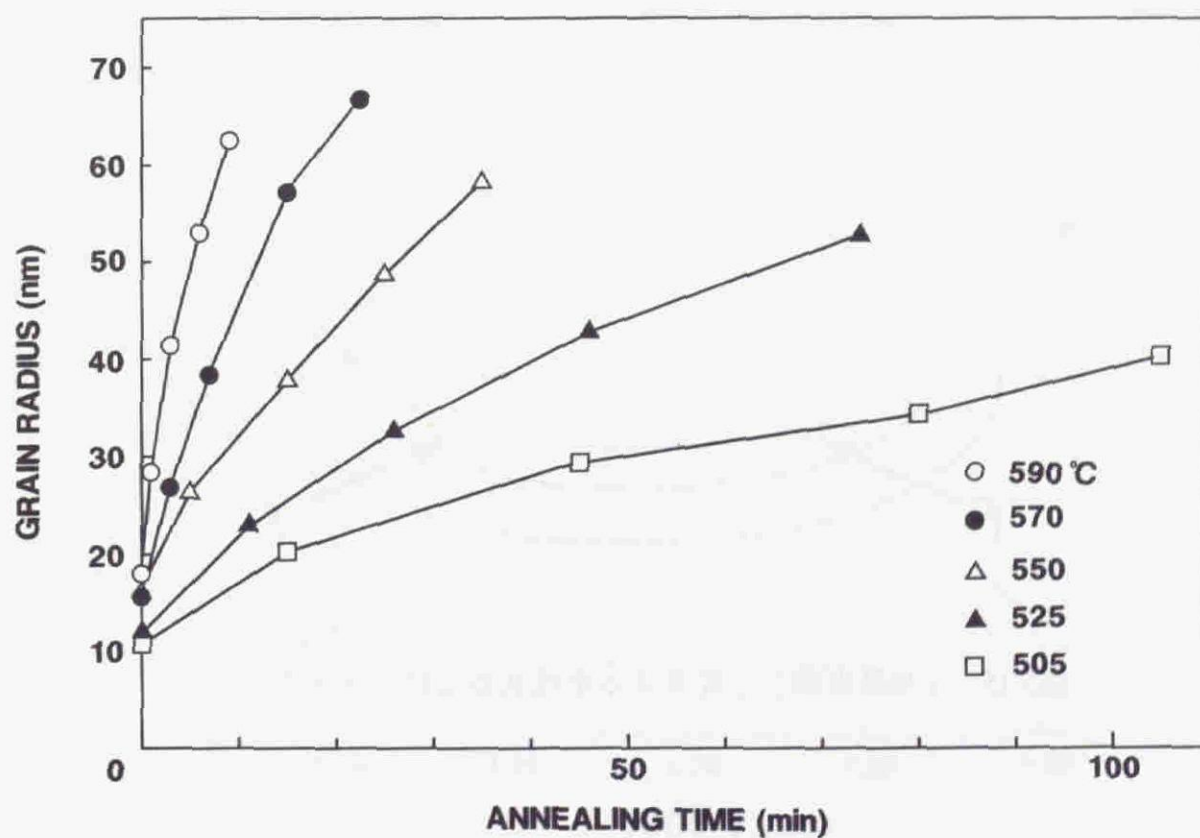


図5.13 熱処理温度をパラメータとした熱処理時間と平均結晶粒半径の関係

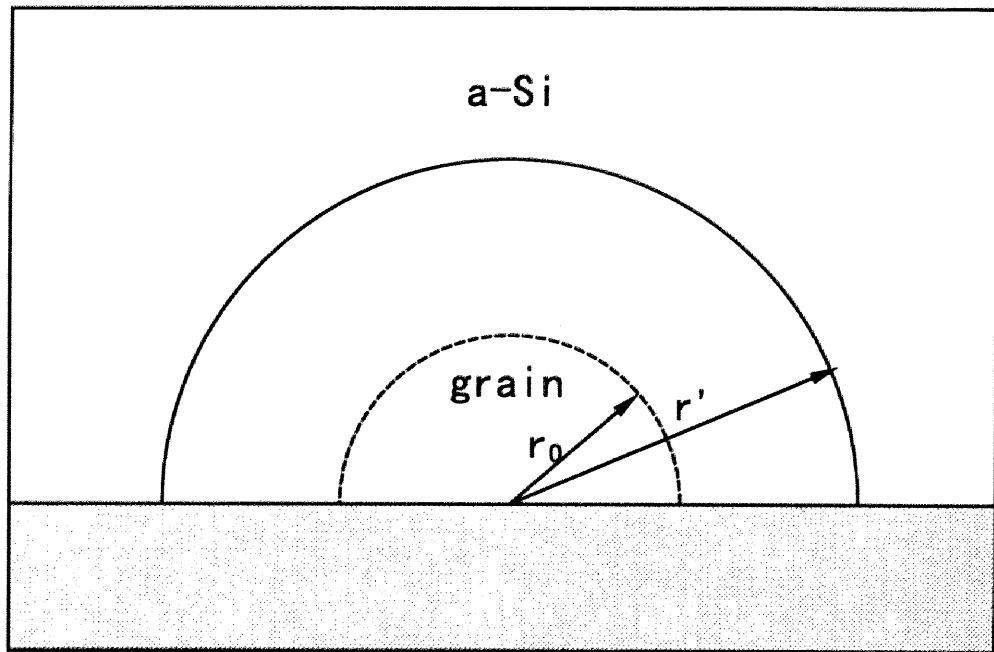


図5.14 通常の $a\text{-Si}$ 層中の結晶粒成長機構を表わすモデル

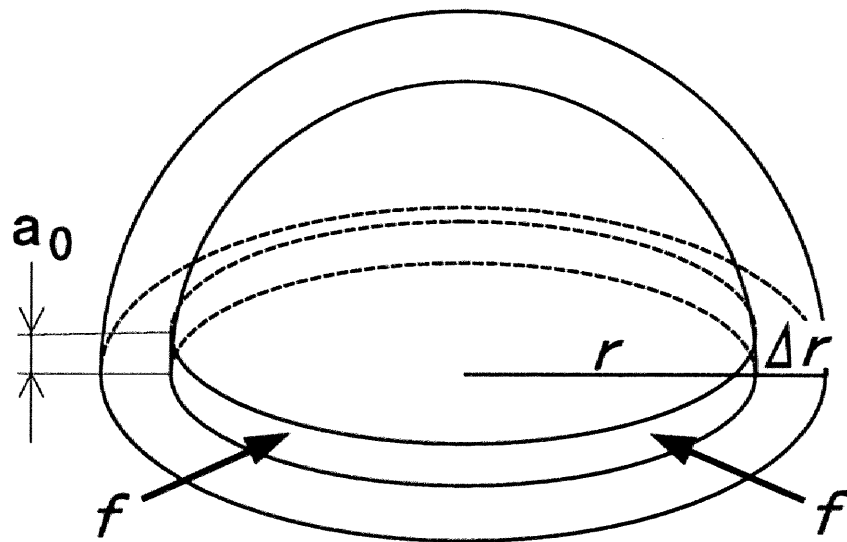


図5.15 $a\text{-Si}$ 層表面上で成長する半球状結晶粒のモデル

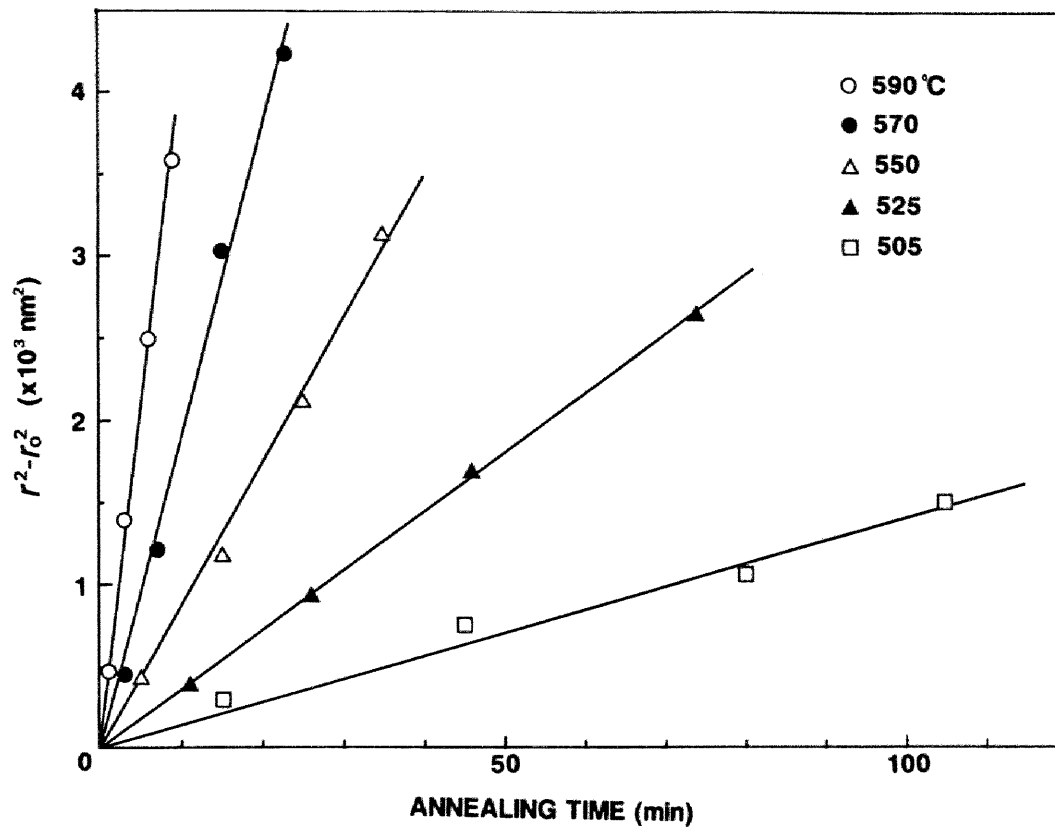


図5.16 図5.13のデータを熱処理時間と平均結晶粒半径の二乗差の関係として再プロットしたグラフ

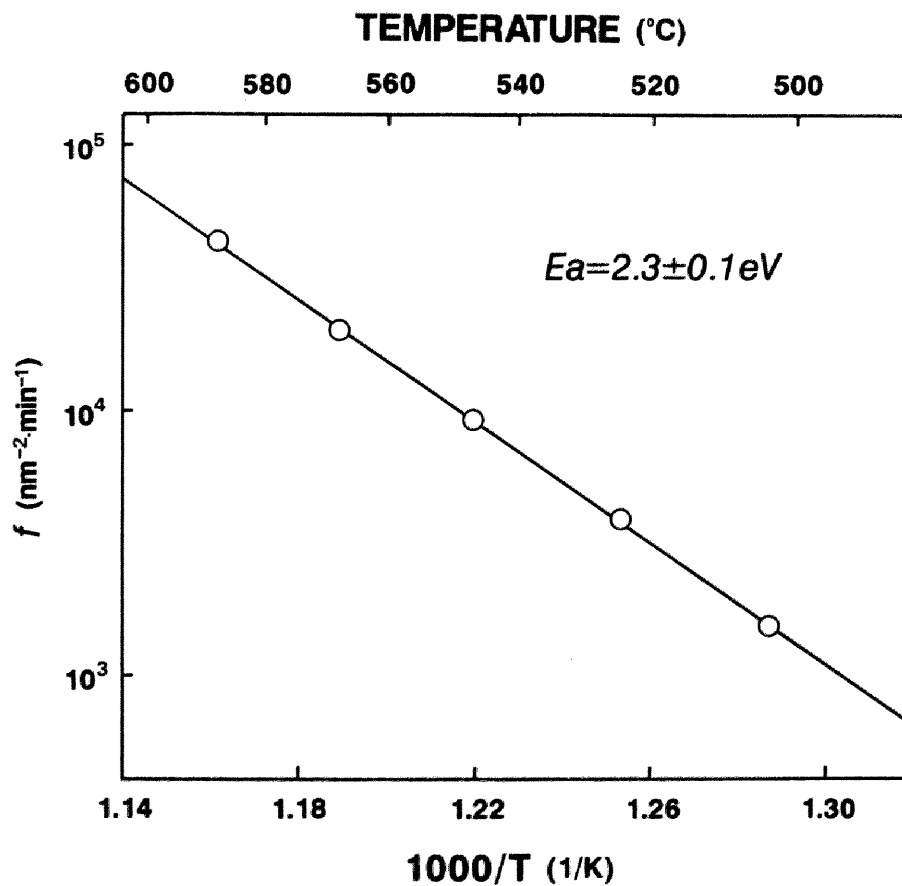
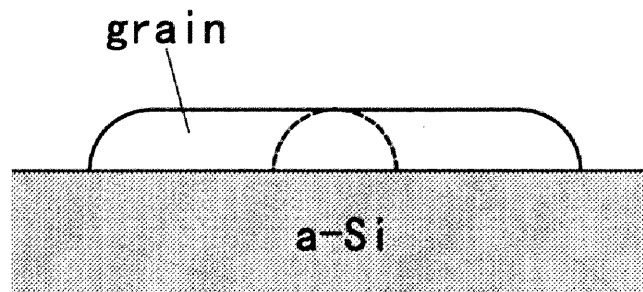
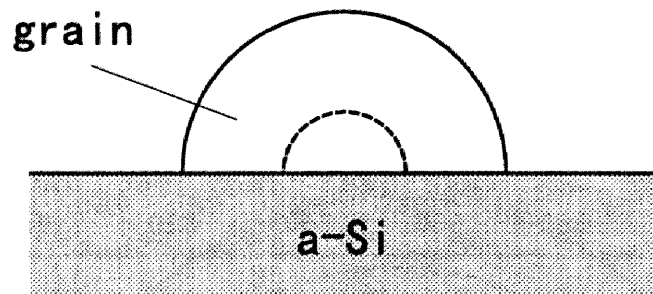


図5.17 結晶化する原子のフラックス密度の温度依存性



$$\lambda_c < \lambda_A$$



$$\lambda_c > \lambda_A$$

図5.18 結晶化する原子の結晶粒表面における拡散距離 (λ_c) と、a-Si層表面における拡散距離 (λ_A) の相対値によって変化する結晶粒形状

5.3 表面吸着物質による結晶化、非晶質化の制御

5.3.1 はじめに

様々な蒸着方法において、蒸着された薄膜の結晶学的構造は基板と蒸着物質で決定される因子に依存する。例えば、基板表面の原子配列の秩序構造、基板と膜の格子不整合、表面および界面自由エネルギー、基板温度、化学結合等、これらのすべてが結果的に形成される薄膜構造に影響を及ぼしている。最近、基板もしくは成長フロントに吸着させた1ML程度の異種物質が薄膜成長の成長様式を極端に変化させる、サーファクタント成長に関する数多くの報告がなされている[20]。このうち、As、Sbをサーファクタントに用いたSi基板上のGeの成長においては、本来のSK成長が層状様式で成長することが報告され、本論文3.3では、HをサーファクタントとしたSi基板上のGeの成長機構について報告した。

一方、アモルファス構造を持った基板上での結晶成長の場合、そもそも基板自身が長周期の秩序構造を持たないため、蒸着膜の結晶学的構造は成長温度に強く依存する。超高真空下でのSiO₂基板上へのSi-MBDの場合、形成されるSi薄膜の構造は、成長温度室温でアモルファス構造、成長温度の上昇とともに多結晶構造となる[10,12,21]。一般に、こうした構造の形成は、SiO₂層表面におけるSi吸着原子のランダムな核形成と結晶粒成長によって説明されている。このような現象は、清浄表面、即ち自然酸化膜のないa-Si層表面においても生ずる。5.2の実験手順で述べた核づけ法は、基板温度400–650℃の範囲におけるa-Si層表面へのSi-MBDによってSi微結晶粒がランダムに形成されることを示している。

本節においては、超高真空下においてなされた、a-Si基板上へのサーファクタント誘起Si-MBDについて述べる。特にa-Si層表面に吸着させたSbが、その表面におけるSi吸着原子の結晶化を抑制する効果を持つことを示す。

5.3.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Sbはクヌーセンセルから蒸発させた。室温におけるSi-MBDによって、膜厚100Åのa-Si層をSi基板の自然酸化膜上に形成した。その後、清浄表面を持つa-Si層と表面にSbを吸着させたa-Si層に対して、フラックス密度 3.5×10^{14} atoms/cm²のSi分子線を、基板温度450–650℃で所定時間照射した。a-Si層表面に吸着したSbの濃度は*in situ* AESにおけるSiとSbのピーク高さ比によっ

て計測した。なお、本節におけるa-Si層表面上のSbの蒸着量は、Si(111)面上の1MLの単位で表示する。従って1MLのSbは $7.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ に相当する。形成された膜の構造は *in situ* RHEED、平面および断面方向からのTEMおよびTEDによって評価した。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

5.3.3 a-Si層清浄表面上のSi-MBD

まず第一に、a-Si層清浄表面へのSi-MBDの結果について報告する。図5.19(a)と(b)は、基板温度550℃でSi分子線を、それぞれ100s、410s蒸着したサンプルの断面HRTEM像である。図5.19(a)には、a-Si層表面上に半球状の結晶粒が形成され、さらに図中矢印で表したように、結晶粒周辺のa-Siの減少を示す凹みが観察される。この上部の多結晶粒構造は、蒸着中の*in situ* RHEEDのリング状回折パターンによっても確認された。図5.19(b)にはa-Si層上に形成されたpoly-Si層が観察され、矢印で示した部分のa-Si層が欠乏している様子が観察される。

poly-Si/a-Si多層構造の形成は、核づけ法によってa-Si層表面上にSi微結晶粒が形成されることから容易に予測できる。今回のように、長時間Si分子線照射を継続すれば、初期に形成された微結晶粒はその表面上で二通りの様式をもって成長する。即ち、Si分子線フラックスによる外側方向への成長と、固相エピタキシャル成長によるa-Si層内部への成長である。従って、膜の構造は実質的にこれら成長様式のカイネティクスによって決定される。本実験で用いた基板温度、Si分子線フラックス密度の条件では、外側方向成長の方が基板側方向成長に比べて格段に速く、さらに結晶粒の表面数密度は蒸着時間とともに増加する。結果的に個々の結晶粒は合体し、a-Si層上にpoly-Si層が形成されることになる。

これらの結果から、結晶粒成長の原子的プロセス、即ちSi-MBD中のa-Si層清浄表面上でのSi吸着原子の結晶化機構について考察する。ここで、図5.20に示すように、Si分子線フラックス下での半球状結晶粒の縦方向 (G_V) および横方向成長速度 (G_H) を定義する。各々の成長速度は結晶粒に対するSi分子線フラックスの方向で決定される。本来、Si分子線は高い指向性を持っているため、このような幾何学的配置において分子線フラックスは G_V のみを増加させるように作用する。このことは G_V が G_H に比べて極端に大きくなることを意味しており、図中Aで示したような結晶粒に成長することが期待される。しかしながら実際は、図5.19(a)にも観察されたように、Bで示す半球形状を保って等方的に成長する。この結果は、実際の半球状結晶粒の成長においては、 G_H が G_V にほぼ等しくなるような別の因子が存在することを示している。特に、図5.19で観察される結晶粒周囲のa-Siの欠乏は、a-Si相から結晶相へ原子が輸送された証拠であ

り、結晶粒成長中にSi吸着原子の表面拡散が生じたことを示している。従って、 G_H の増加は、主にa-Si層と結晶粒の両表面におけるSi吸着原子の拡散に起因する原子フラックスによるものと考えられる。

5.3.4 サーファクタント誘起Si-MBD

次に、サーファクタント誘起Si-MBDについて述べる。結果から先に述べると、他の成長条件は上記のサーファクタントがない場合と同様にもかかわらず、a-Si層表面にSbを吸着させることによって、結晶粒ではなくa-Si膜が形成されることが明らかとなった。図5.21はa-Si層表面に1.7MLのSbを吸着させた表面上に基板温度550℃でSi分子線を410s蒸着したサンプルの断面HRTEM像である。蒸着された部分の膜構造はアモルファス相特有の斑点状の像が観察され、同サンプルの平面TEDにおいても、アモルファス相特有のハローパターンが観察された。広範囲に渡るTEM観察によっても膜中に結晶相は観察されなかった。このようなアモルファス構造の形成は、蒸着中に行った*in situ* RHEED観察によっても確認された。

上記アモルファス膜の成長時における表面吸着Sbの挙動は、*in situ* AESによって観察した。AESスペクトルにおけるSiとSbのピーク（それぞれ92、454eV）から表面におけるSbの被覆量を換算した結果、410sのSi-MBDの後も、約1MLに相当するSbが検出された。Sbオージェ電子の脱出深さ（約10Å）は蒸着したa-Si層の厚さに比べて小さいため、このピークは膜表面に存在するSbに起因している。つまり、あらかじめ蒸着したアモルファス層表面に吸着させたSbが、その上部へのSi-MBD中に絶えず成長表面へ偏析したことになる。こうしたSbの偏析挙動は、これまでに報告されたサーファクタント誘起エピタキシーや、Sbを表面吸着させたSi基板上のSi-MBEにおいて観察された結果と同様である[22,23]。そもそもa-Siは結晶Siと異なり長周期構造は持たないが、原子間の共有結合性、原子配位数等の局所的な原子構造は同様である[24-26]。従って、これまで結晶Siと吸着Sbで考えられていた表面自由エネルギーの議論が、a-Siとの間でも適用できると考えられる。つまり、a-Si層表面の自由エネルギーはSbの吸着によって減少する。こうしたエネルギー差がSbの表面偏析の駆動力となり、結果的に蒸着中Sb表面に到達したSi吸着原子は、表面Sb層直下のa-Siの格子位置に急速に組み込まれたと考えられる。

5.3.5 Si結晶粒成長に及ぼすサーファクタントの効果

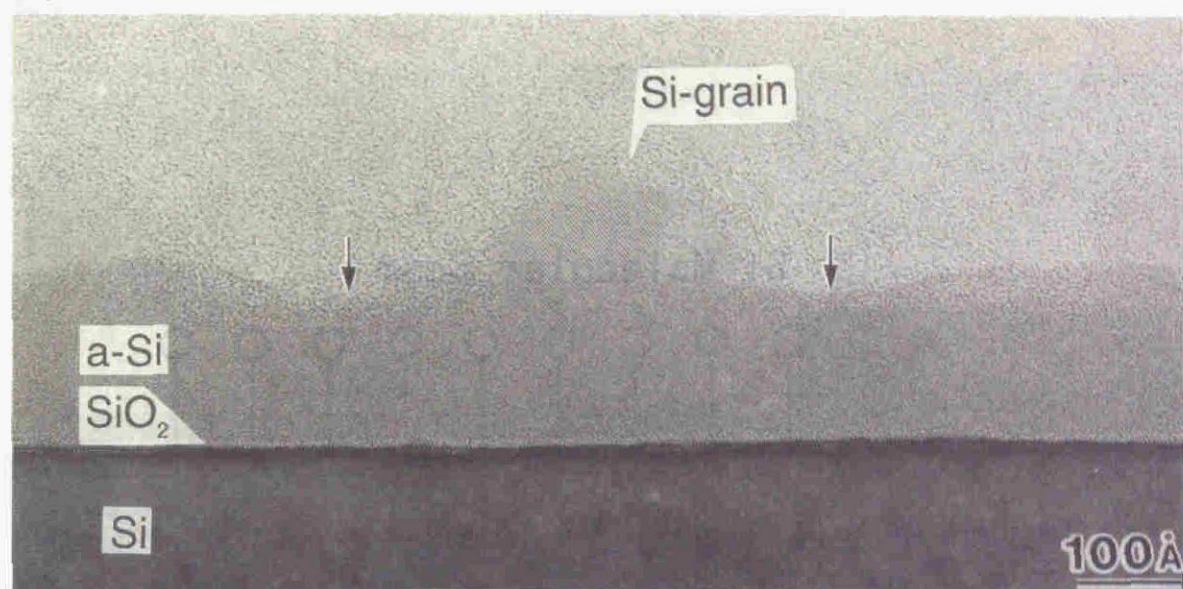
さて、ここまではSbサーファクタントがa-Si層表面上のSi吸着原子の結晶化を抑制することを示してきた。さらにこうした結晶化抑制の原子的プロセスを理解するために、次のような実験を行なった。まず、核づけ法を用いてa-Si層清浄表面上にSi微結晶粒を形成し、引き続き1-2MLのSbをその核づけしたa-Si層表面に吸着させた。その後その表面にSi-MBDを行ない、形成されたSi膜の結晶構造をTEM観察した。図5.22はこうした成長を基板温度550℃で行なったサンプルの平面および断面TEM像である。注目すべき点は、アモルファス相中に柱構造のSi結晶相（その一部をc-Siで示す）が観察されることである。この柱状Si結晶粒の数密度（ $\sim 2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ）は当初核づけされた結晶粒のそれとほぼ等しいことから、これらは核づけ結晶粒より成長し、アモルファス相部分は核づけ結晶粒の存在しなかった表面領域上に成長したと考えられる。図5.20で示した結晶粒成長のカイネティクスに従えば、柱状結晶粒の形成はAで示す成長様式に対応し、これは成長プロセスにおいて G_H が G_V よりもかなり小さいことに起因している。 G_H は主としてSi吸着原子の表面拡散による原子フラックスで決定されるわけであるから、その値が小さいということは、サーファクタントで終端した表面上ではSi吸着原子の拡散距離が短いことを直接意味する。以上の議論は、Sbで終端された表面上のSi吸着原子が表面直下の格子位置に急速に取り込まれるという解釈と矛盾していない。

Si吸着原子の核形成は結晶化の初期段階における必須プロセスである。Sbの表面偏析効果で成長表面上のSi吸着原子が表面直下の格子位置に急速に取り込まれることによって、表面を自由に動き回る原子の表面拡散距離が短縮されると同時に、その濃度が急速に減じられる。核形成速度はこれら二つの因子に強く依存するため、両者の減少によって極端に小さくなる。a-Si層上のサーファクタント成長においては、こうした核形成抑制作用が蒸着プロセス全般に渡って働くため、結果的に形成された膜はa-Si基板が持つ構造をそのまま反映した無秩序構造になると考えられる。

5.3.6 要約

以下に本研究結果を要約する。a-Si層上のSi吸着原子の結晶化に対するSbサーファクタントの効果を調べた。Si-MBD中Sbが表面に偏析することを確認し、それがSi吸着原子の結晶化を抑制し、成長温度を500℃程度にまで上昇させてもa-Si層が形成されることを確かめた。Sb吸着したa-Si層表面と清浄表面における結晶粒の成長様式の比較によって、Sbサーファクタントが表面自由原子の拡散距離を減少させる効果を持つことが判明した。

(a)



(b)

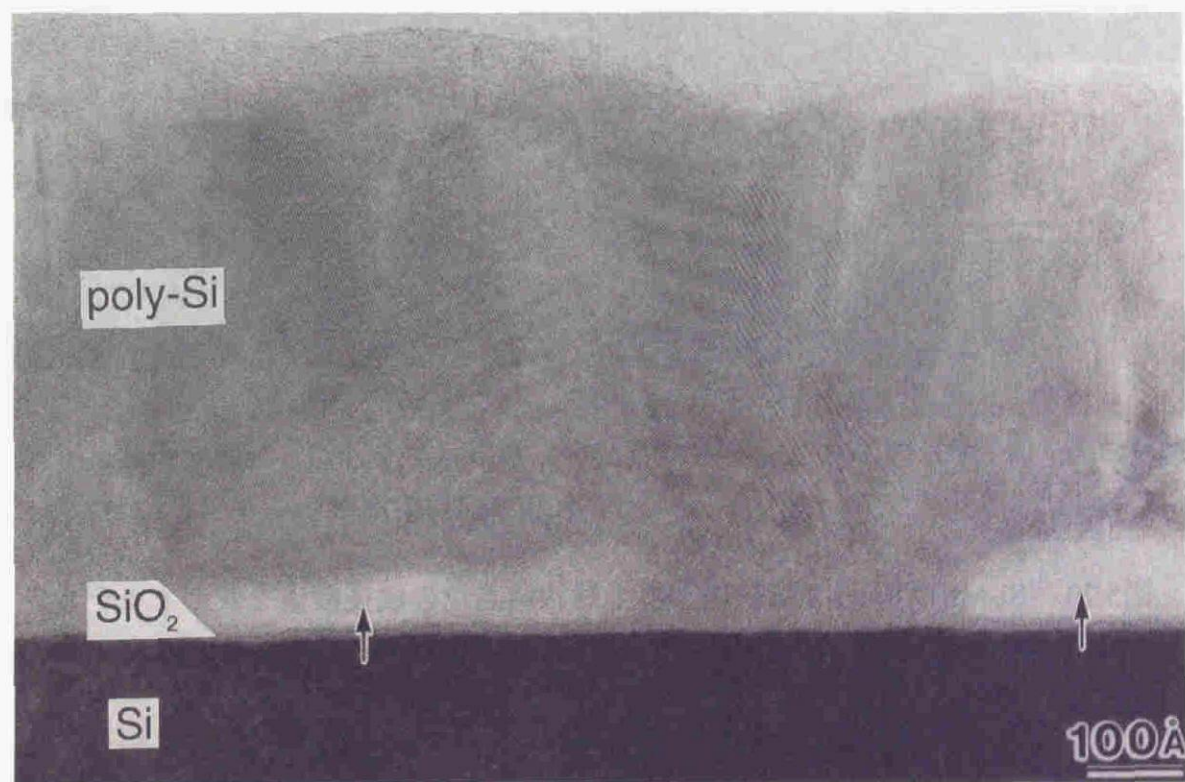


図5.19 超高真空中でa-Si層形成後、引き続き基板温度550℃で異なる時間Si分子線を照射したサンプルの断面HRTEM像 (a)100s、(b)410s

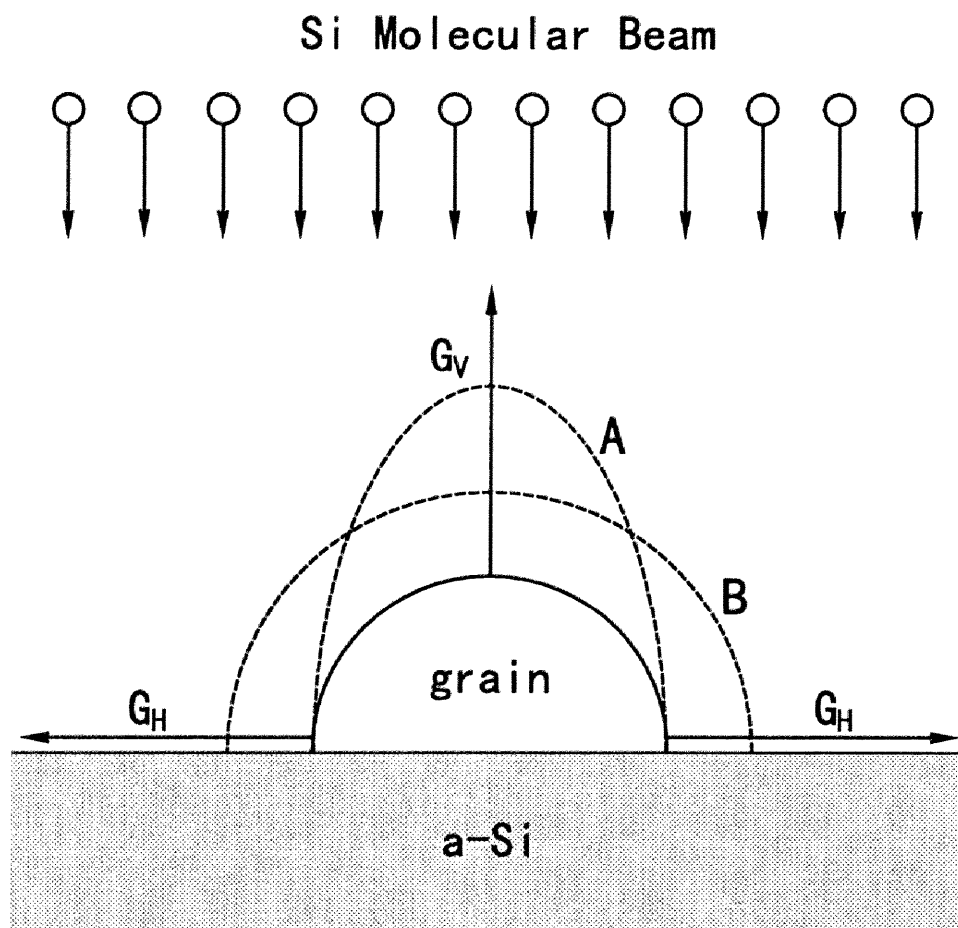


図5.20 Si-MBD中のa-Si層表面上の半球状結晶粒の成長機構を表わすモデル

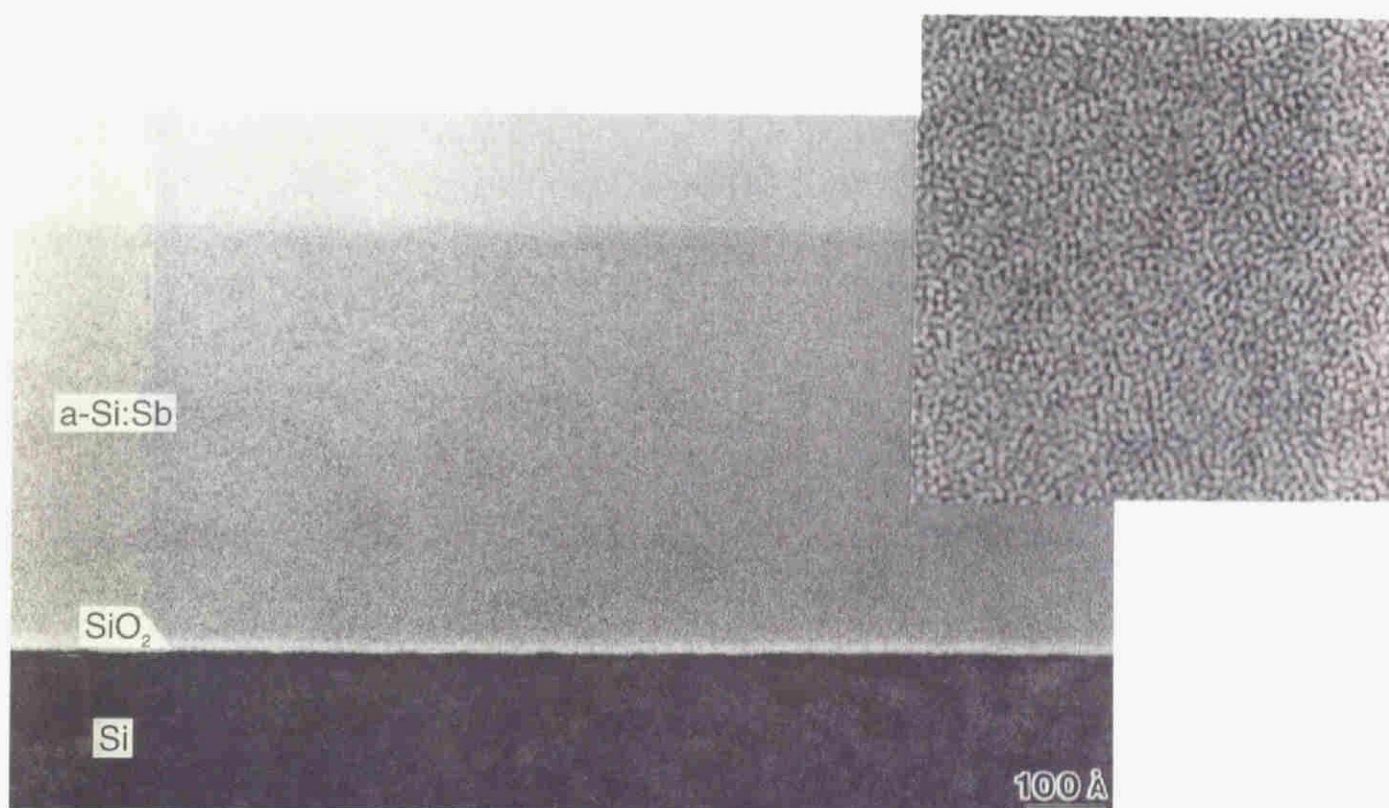


図5.21 a-Si層表面に1.7MLのSbを吸着させた上に基板温度550℃でSi分子線を410s照射したサンプルの断面HRTEM像

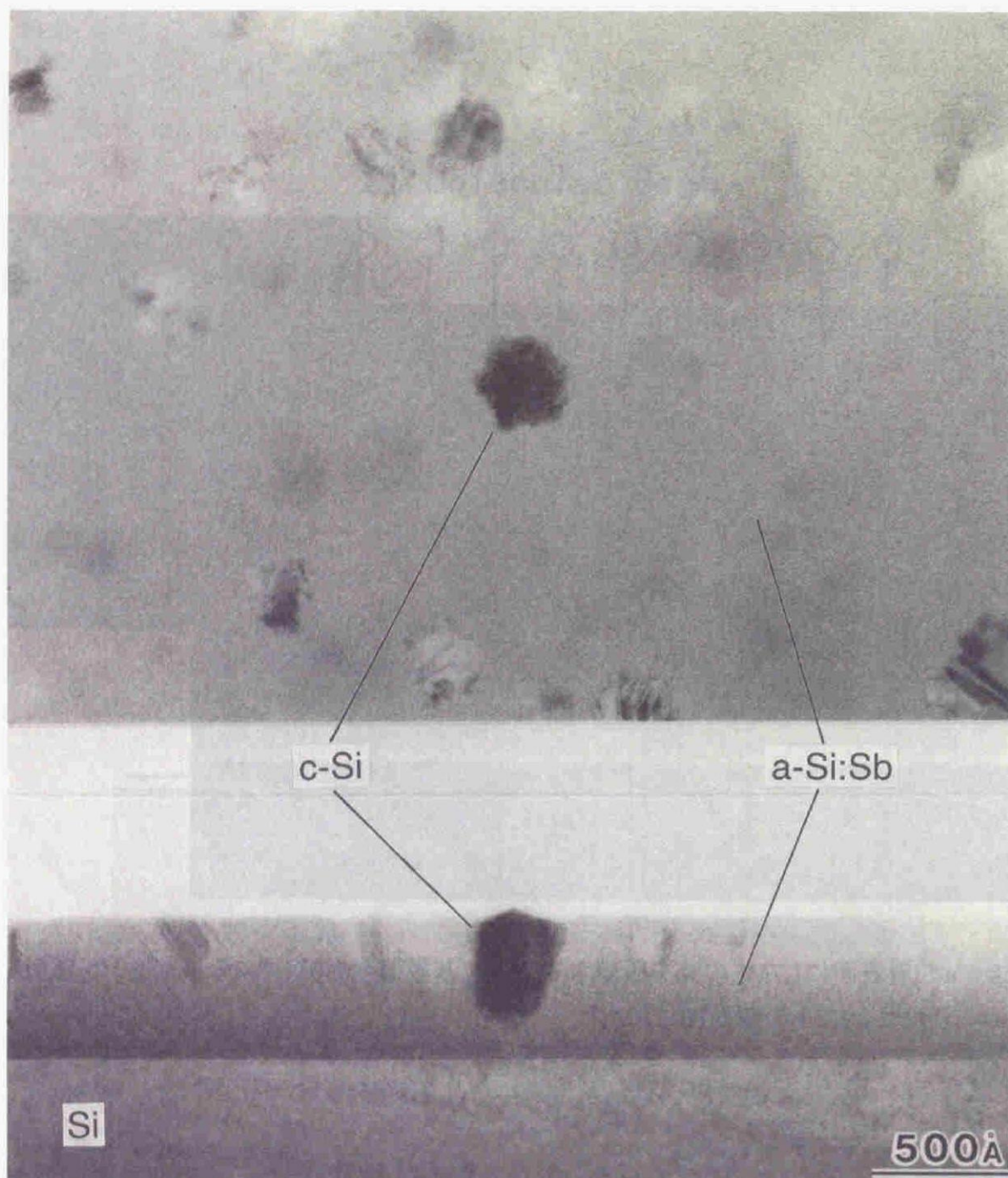


図5.22 a-Si層表面上にSi微結晶粒を核づけ後、1.7MLのSbを吸着し、再度基板温度550℃でSi分子線を照射したサンプルの平面および断面TEM像

5.4 工業的応用を目指したHSG-Si膜の形成技術の開発

5.4.1 はじめに

近年、半導体メモリデバイス、特にDynamic Random Access Memory (DRAM) の高集積化が目覚ましい勢いで進展している。しかしながら、これに伴う素子構造の微細化によって、DRAMのキャパシタセル電極における容量膜の利用面積が縮小されてしまうことが問題となってきた。その解決策の一つに、個々のセルの幾何学的構造を変化させて、その表面積を増加させる方法がある[27,28]。これまで述べてきた、表面に半球状結晶粒を持つpoly-Si膜は、表面積が通常の平坦なpoly-Si膜に比べて原理的に2倍であることから、こうした凹凸表面を持つpoly-Si膜をキャパシタ電極として工業的に利用することは、高密度DRAMにおいて高い容量を確保するために非常に有望であると思われる。最近、Watanabeらは、LPCVDのある限定された温度領域において、本研究と同様の半球状結晶粒を持つpoly-Si膜（以後Hemispherical grained Si: HSG-Si膜と呼ぶ）が形成されることを見い出した[29]。さらに、その凹凸表面を利用してスタクトキャパシタの蓄電電極を作成し、そのキャパシタンスが通常の平坦表面のpoly-Si膜に比べて約2倍となることを実証した。この報告を皮切りに、HSG-Si膜の新規キャパシタ構造への積極的応用が始まり、64Mbit DRAM対応の高容量蓄電電極の作成が進められている[30]。

一方、このようなHSG-Si膜の工業的重要性が高まりつつある中で、その構造形成の制御性をさらに高める必要性が生じてきた。HSG-Si構造は清浄表面を持つa-Si層の固相成長によって形成されるため、結局のところ、その結晶粒径および数密度等は熱処理プロセス、即ちa-Si層を結晶化させる温度のみによって決定されてしまう。実際、後述するが、従来法によるHSG-Si構造における結晶粒径分布は非常にブロードである。より小さいキャパシタセルを用いる場合、結晶粒径が均一であることが要求されるため、さらなる高密度DRAMに対してHSG-Si膜を適用する際、こうした粒径の不均一性は最大の欠点となる。

本節では、HSG-Si構造を形成するにあたり、高い結晶粒径制御性を有した新規のプロセスについて報告する。本方法は、超高真空下でのSi-MBDを用いた以下の二つのプロセスから構成される。第一に、a-Si層の清浄表面上へ結晶核を形成する核づけ、第二に、結晶核から結晶粒への成長である。ここでは、Si-MBDによって、a-Si層表面上へSi微結晶粒が形成できること、さらなる超高真空熱処理によって表面に突出した結晶粒が形成されることを示す。こうして形成されたHSG-Si構造の粒径はきわめて均一である。

5.4.2 実験

サンプルの成長には2.1.3で述べたMBE装置を用いた。Si(001)基板に形成した熱酸化膜上に、基板温度室温、蒸着速度 $5-10\text{\AA}/\text{s}$ にて、 1000\AA のa-Si層を形成した。a-Si層表面上へのSiの核づけは、あらかじめ加熱されたa-Si基板に対し、Si分子線を照射することによって行なわれた。本実験における基板加熱は $400-600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内とし、各基板温度においてa-Si層表面から自発的に核発生するまでの潜伏時間を計測し、照射時間はその時間より十分に短い $5-60\text{s}$ の時間範囲内で行なった。a-Si層表面における結晶相の形成は、RHEEDパターンにおけるアモルファスハローパターンから多結晶リングパターンへの変化で判断した。核づけしたサンプルはSEMおよび断面HRTEMによって評価した。TEM試料の作製および観察条件は2.2.4で述べた方法に従った。

5.4.3 核づけ結晶粒のTEMおよびSEM観察結果

図5.23(a)、(b)は基板温度 450°C 、フラックス密度 $3.5\times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ の条件でSi分子線をそれぞれ、50s、30s照射した直後のa-Si膜の表面形態を表すSEM像である。平坦な表面上に形成された微結晶粒が観察できる。また、Si-MBD直後の*in situ* RHEEDでは、a-Si層表面上に多結晶構造が形成されたことを示すリングパターンが確認された。図5.24は図5.23(a)と同じサンプルの表面領域の典型的な断面HRTEM像である。斑点状のa-Si像の表面に位置した半球状のSi微結晶粒が明瞭に観察される。広範囲のTEM観察によっても、a-Si層表面下の内部領域には結晶粒は観察されなかった。以上の結果から、昇温下でのa-Si層表面に対するSi-MBDは、その表面上へSi微結晶粒を形成する、いわゆる核づけの効果があることが判明した。

図5.25(a)、(b)は、それぞれ先と同条件で核づけ後、引き続き超高真空中、基板温度 510°C で6min熱処理したサンプルのSEM像である。図5.23と比較してサイズの大きい結晶粒が観察され、個々の結晶粒は半球形状を維持している。このことは、a-Si層表面上に核づけされたSi微結晶粒が、HSG-Si形成における核として働いたことを示している。さらに、注目すべきことは、その結晶粒径が均一なことである。それをさらに確かめるため、様々な条件で形成したサンプルの表面SEM観察を行い、画像処理装置を用いてそれらの結晶粒径分布を測定した。その結果の一部として、基板温度 460°C で核づけ、熱処理したサンプルの結晶粒径分布を、従来法で形成したHEG-Si膜のそれと比較して図5.26に表す。ヒストグラムに示されているように、核づけサンプルの結晶粒径分布はシャープである。これに対し、熱処理法で形成したサンプルでは、その平均結晶粒サイズがほぼ同一であるにもかかわらず、粒径分布はブロードである。この結果は、

均一な結晶粒径を持つHSG-Si膜を形成する方法として、核づけ法が有効であることを如実に示している。

さらに核づけ法において、a-Si層表面に核づけされたSi微結晶粒の数密度は、基板温度の上昇、Si分子線のフラックス密度および照射時間の増加によって増加することを確認した。高密度のSi微結晶粒を持つ膜の形成によって、結果的に低密度の膜に比べてより小さい結晶粒を持つHSG-Si膜が形成されるため、この結果は、蒸着条件の変化による平均結晶粒径の制御の可能性を意味している。

5.4.4 結晶粒径均一化のメカニズム

次に、本核づけ法によって、熱処理のみの従来法に比べて均一な結晶粒径が得られる理由について考察する。一般の結晶成長においては、核形成とその後の結晶粒への成長は同時に起こる。そのため、全成長時間の中で、初期に出現した結晶粒は、その後出現した結晶粒に比べて、より長い、成長のための時間を持つことになる。このことは、結晶粒径分布は実質的に、核形成時間（全成長時間のなかで核形成が生じている時間）とその熱処理温度における結晶粒の成長速度で決定されることを意味している。従来法においては、核形成が全熱処理プロセスに渡って生じているため、核形成時間は全熱処理時間に対応している。そのため、結果的に結晶粒径の均一性は悪くなる。一方、Si-MBDを用いた核づけ法においては、基板温度が比較的低温であるにもかかわらず、短い時間で高密度の核を形成することが可能である。核形成は主としてこの短いSi-MBDの時間内に生じ、結晶粒成長速度は基板温度が比較的低温であるために遅い。さらに核づけに引き続く熱処理の温度では核形成速度は非常に小さいため、熱処理プロセス中、新たな核はほとんど形成されない。つまり、核形成時間が従来法に比べて極端に短くなるため、結果的に結晶粒径の均一性が向上する。本方法におけるSi核の形成は、従来法によるHSG-Si膜の場合のようにa-Si層の表面原子が結晶化したのではなく、主にSi分子線照射によって表面に吸着したSi原子が結晶化したと考えられる。

5.4.5 要約

以下に本研究結果を要約する。HSG-Si膜形成のための新たな手法を開発した。本方法は、昇温されたa-Si基板の清浄表面上への、超高真空下におけるSi-MBDプロセス、即ち核づけプロセスと、その後の熱処理プロセスで構成される。核づけプロセスにおいてa-Si層表面にSi微結晶粒が形成されることを、その後の熱処理プロセスにおいて

は、その微結晶粒が成長し結果的にHSG-Si構造が形成されることを確認した。本方法によれば、次世代高密度DRAMのキャパシタ電極構造に適する、均一な結晶粒サイズを持つHSG-Si膜を、従来より低温で形成することができる。

(a)



(b)



5000Å

図5.23 基板温度450℃で異なる時間Si分子線を照射して核づけしたa-Si膜の表面SEM像 (a)50s、(b)30s

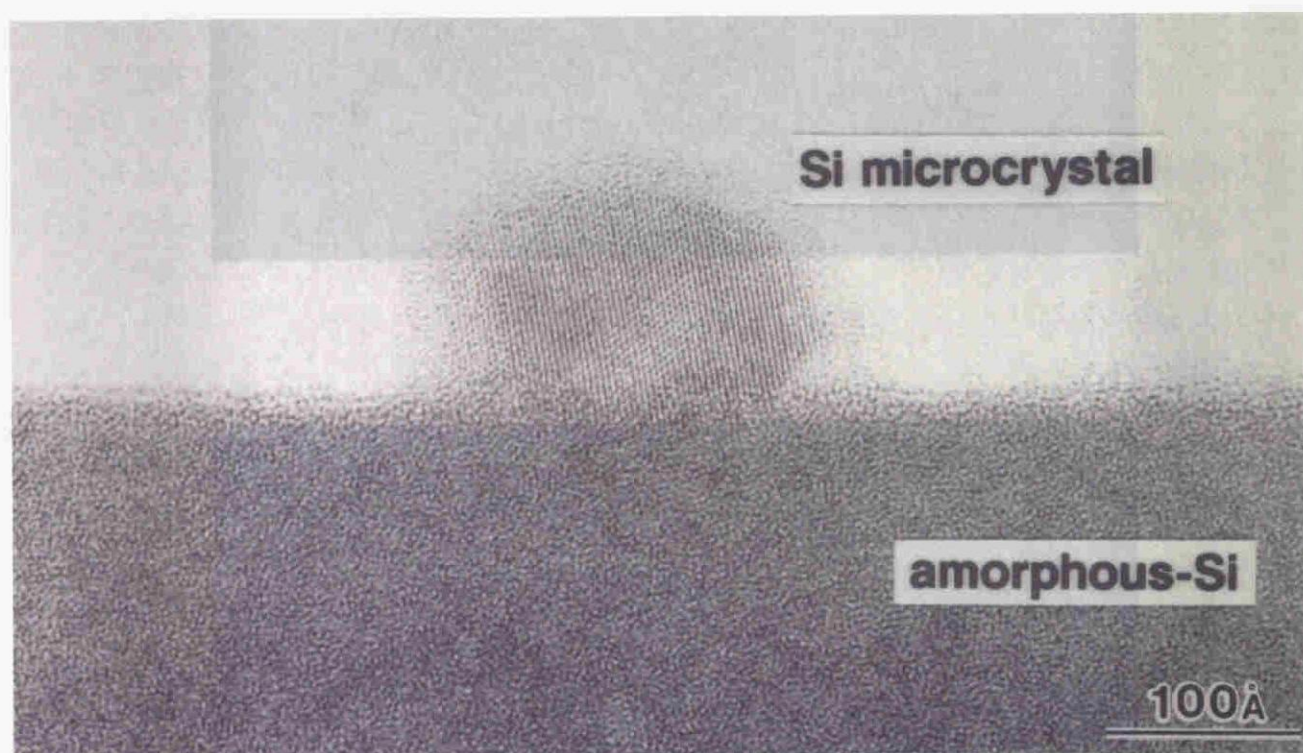
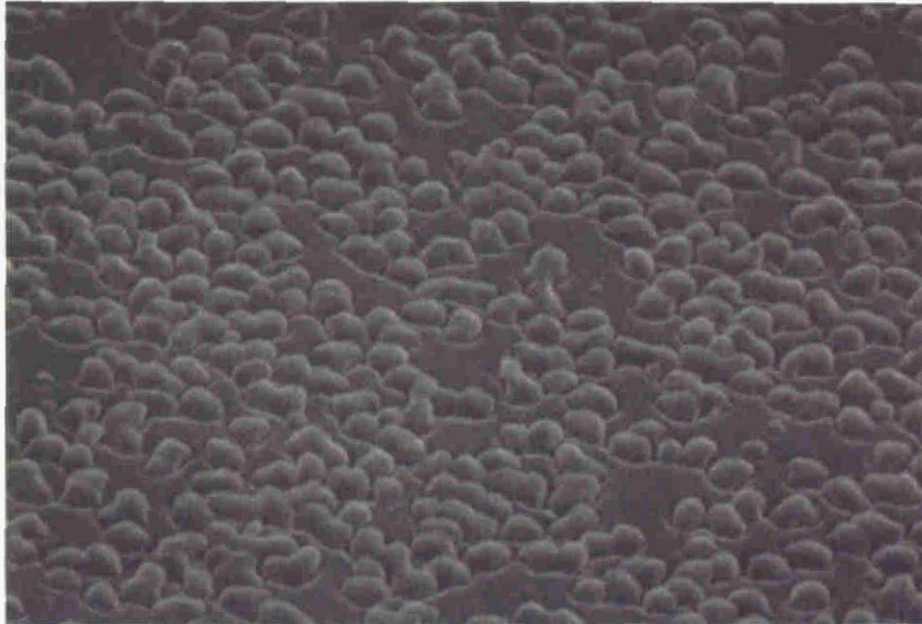
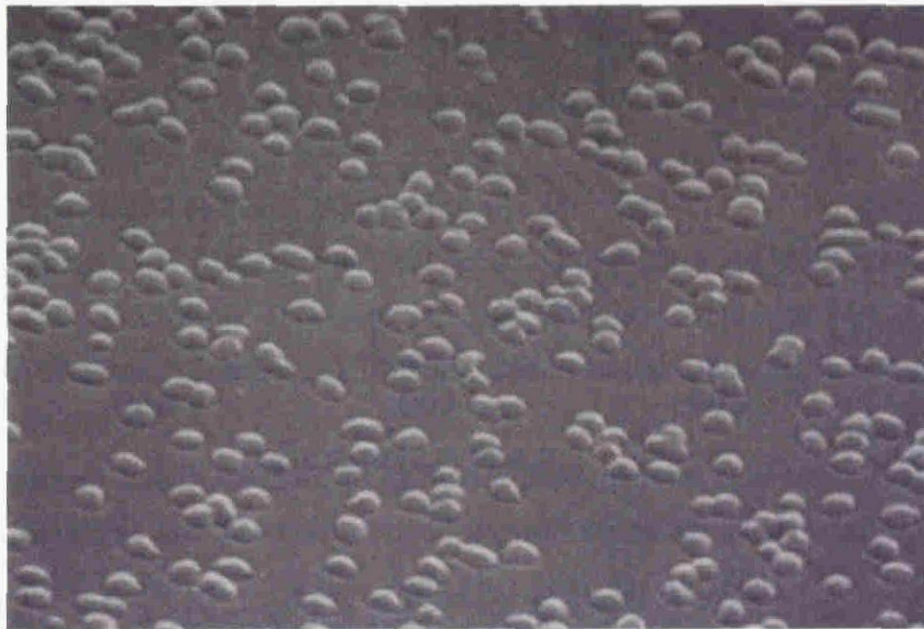


図5.24 核づけされたSi微結晶粒の断面HRTEM像

(a)



(b)



5000Å

図5.25 図5.23と同条件で核づけ後、超高真空中、基板温度510℃で6min熱処理したサンプルの表面SEM像

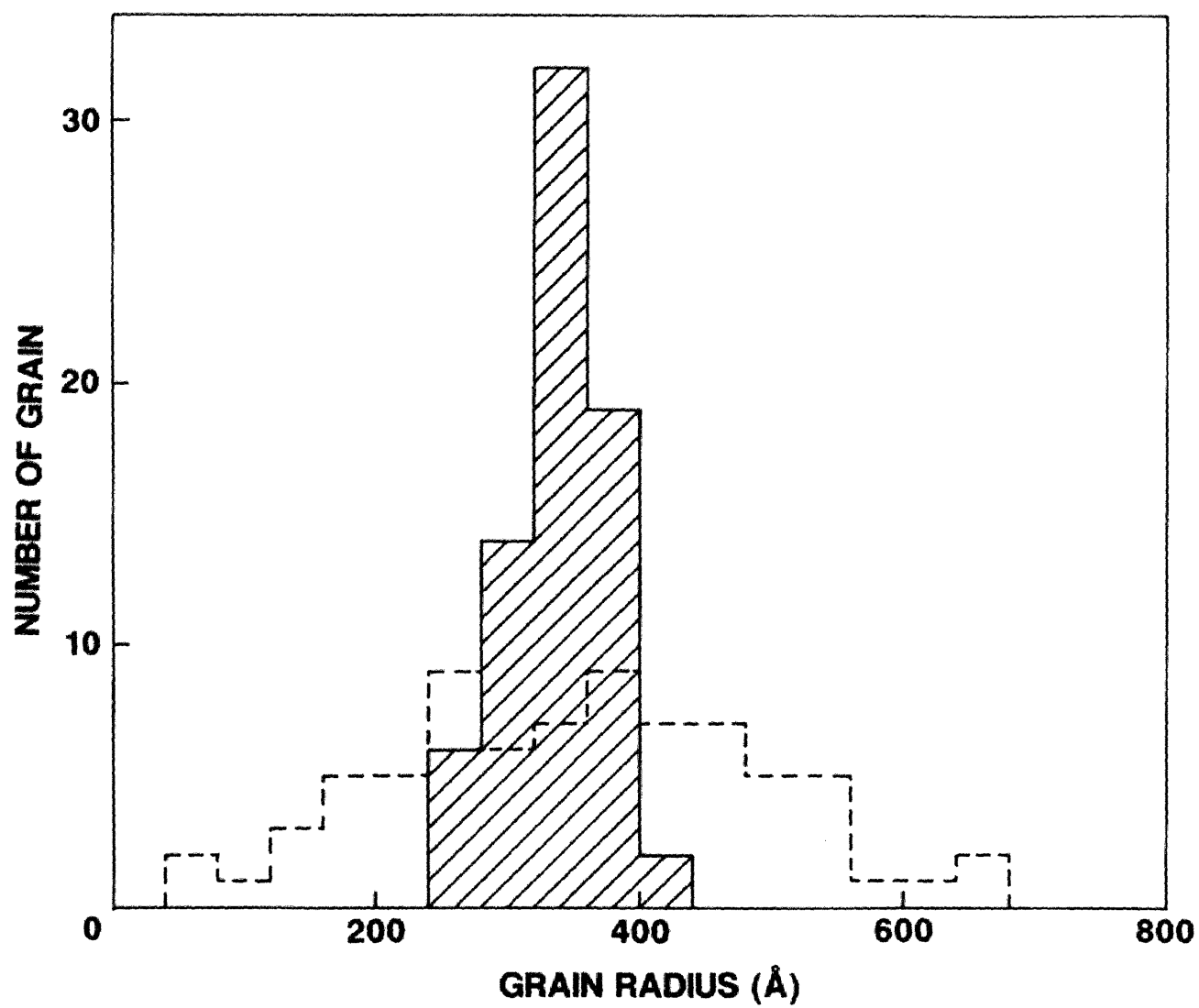


図5.26 核づけ法と従来法の結晶粒半径分布を表わすヒストグラム

参考文献

- [1] R.Bisaro, J.Magarino, K.Zellama, S.Squelard, P.Germain, and J.F.Morhange, Phys.Rev.B **31**, 3568(1985).
- [2] E.Adachi, T.Aoyama, N.Konishi, T.Suzuki, Y.Okajima, and K.Miyata, Jpn.J.Appl.Phys. **27**, L1809(1988).
- [3] K.Zellama, P.Germain, S.Squelard, J.C.Bourgoin, and P.A.Thomas, J.Appl.Phys. **50**, 6695(1979).
- [4] H.Yamamoto, H.Ishikawa, and S.Furukawa, Jpn.J.Appl.Phys. **24**, 411(1985).
- [5] Y.Kunii and M.Tabe, Jpn.J.Appl.Phys. **24**, L352(1985).
- [6] M.Moniwa, M.Miyao, R.Tsuchiyama, A.Ishizaka, M.Ichikawa, H.Sunami, and T.Tokuyama, Appl.Phys.Lett. **47**, 113(1985).
- [7] Y.Ohyama, Y.Matsushita, and M.Kashiwagi, Jpn.J.Appl.Phys. **21**, L152(1987).
- [8] R.B.Iverson and R.Reif, J.Appl.Phys. **62**, 1675(1987).
- [9] A.Nakanura, F.Emoto, E.Fujii, Y.Uemoto, A.Yamamoto, K.Senda, and G.Kato, Jpn.J.Appl.Phys. **27**, L2408(1988).
- [10] G.L.Olson and J.A.Roth, Mater.Sci.Report **3**, 1(1988).
- [11] T.Tatsumi, T.Niino, A.Sakai, and H.Hirayama, Jpn.J.Appl.Phys. **28**, L1678(1989).
- [12] H.Ishiwara, H.Yamamoto, S.Furukawa, M.Tamura, and T.Tokuyama, Appl.Phys.Lett. **43**, 1028(1983).
- [13] J.C.Bean and J.M.Poate, Appl.Phys.Lett. **36**, 59(1980).
- [14] L.Csepregi, J.W.Mayer, and T.W.Sigmon, Phys.Lett.A **54**, 157(1975).
- [15] J.A.Roth, G.L.Olson, D.C.Jacobson, and J.M.Poate, Appl.Phys.Lett. **57**, 1340(1990).
- [16] E.P.Donovan, F.Spaepen, D.Turnbull, J.M.Poate, and D.C.Jacobson, Appl.Phys.Lett. **42**, 698(1983).
- [17] F.Spaepen and D.Turnbull, in *Laser-Solid Interactions and Laser Processing*, edited by S.D.Ferris and J.M.Poate (American Institute of Physics, New York, 1978), p.73.
- [18] L.E.Mosley and M.A.Paesler, Appl.Phys.Lett. **45**, 86(1984).
- [19] Y.-W.Mo, J.Kleiner, M.B.Webb, and M.G.Laggally, Phys.Rev.Lett. **66**, 1998(1991); G.Brocks, P.J.Kelly, and R.Car, *ibid.*, **66**, 1729(1991); For a review, F.Allen and E.Kasper, in *Silicon Molecular Beam Epitaxy*, edited by E.Kasper and J.C.Bean (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1988), Vol.I, p.65, and references therein.
- [20] 第3章参考文献[25]から[34]を参照のこと。
- [21] M.Matsui, Y.Shiraki, Y.Katayama, K.L.I.Kobayashi, A.Shintani, and E.Maruyama,

- Appl.Phys.Lett. **37**, 936(1980)
- [22] H.Jorke, Surf.Sci. **193**, 569(1988).
 - [23] R.A.Metzger and F.G.Allen, J.Appl.Phys. **55**, 931(1984).
 - [24] D.E.Polk and D.S.Boudreaux, Phys.Rev.Lett. **31**, 92(1973).
 - [25] F.Wooten, K.Winer, and Weaire, Phys.Rev.Lett. **54**, 1392(1985).
 - [26] R.Car and M.Parrinello, Phys.Rev.Lett. **60**, 204(1988).
 - [27] T.Ema, S.Kawanago, T.Nishi, S.Yoshida, H.Nishibe, T.Yabu, Y.Kodama, T.Nakano, and M.Taguchi, IEDM Tech. Digest **1988**, 592.
 - [28] W.Wakamiya, Y.Tanaka, H.Kimura, H.Miyatake, and S.Satoh, in Proceedings of the Symposium on VLSI Technology, 1989 (Japan Society of Applied Physics, Tokyo), p.69.
 - [29] H.Watanabe, N.Aoto, S.Adachi, T.Ishijima, E.Ikawa, and K.Terada, Appl.Phys.Lett. **58**, 251(1991); in Extended Abstracts of the 22nd (1990 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai, 1990, (Japan Society of Applied Physics, Tokyo), p.873.
 - [30] H.Watanabe, T.Tatsumi, T.Niino, A.Sakai, S.Adachi, N.Aoto, K.Koyoma, and T.Kikkawa, in Extended Abstracts of 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991, (Japan Society of Applied Physics, Tokyo), p.478.

第6章 結論

6.1 本研究の要約

半導体デバイス高集積化の動きは、基板上に、より微細でより薄い薄膜の形成を可能とする成長プロセス技術の発達を促し、今日そのプロセスにおいて要求される制御スケールは原子レベルにまで達しようとしている。このような技術動向の一方で、薄膜成長に対して科学的な目を向け、結晶成長にかかわる物理学的現象を把握することの重要性は、古くから継続して認識されてきた。将来の半導体産業界において要求される、より高い制御性および信頼性を持つ成長プロセスは、成長機構に対する深い理解に根ざした結晶成長物理学との融合をもってして、はじめて実現されるものと考えられる。こうした研究背景のもと本研究では、超高真空下という十分に制御された環境下における原子的スケールでの薄膜成長法であるSi分子線成長法に着目した。そして、それを基本とした種々の方法で作製された界面および薄膜構造に対し、主にTEMによる評価を行なうことによって、その形成過程における原子的機構の解明にあたった。以下に本研究において得られた主な結果を記述する。

第2章「薄膜成長技術と結晶評価技術」では、第一に、本研究で用いた薄膜成長法であるSi分子線成長法の特徴、実験で用いた装置の構造および機能の詳細、さらに薄膜成長の際の基本的操作であるSi基板の清浄化方法について具体的に述べた。第二に、本研究で作製した薄膜サンプルに対する主たる評価手段として用いたTEMについて記述した。TEMの結像原理を高分解能像シミュレーションであるマルチスライス法をもとに説明し、電子線と物質の相互作用、電子顕微鏡装置のパラメータによる電子波の位相変化のメカニズム、さらにはシミュレーション像の計算手法について詳しく述べた。特にその中では、サンプルの原子的構造を決定するうえで不可欠な、高分解能像の適切な解釈を行なうための指針を与えた。また、ここではTEM観察用試料の具体的な作製方法についても述べた。

第3章「格子不整合性を持つ異種物質系の分子線エピタキシャル成長」では、物性の異なる物質系の分子線エピタキシャル成長機構の探索にあたり、歪エピタキシャル成長の典型的な系としてSi基板上のGeのSK成長機構について調べた。特に、表面形態および歪緩和に伴う欠陥形成の観点から、Geのアイランド化の初期過程に着目し、Si(001)基板上に種々の条件で成長させたGe膜に対してTEM観察を行なった。それによって、

Geのファセットアイランド成長時に、膜中に歪エネルギーを緩和するためにV字型構造を持つ特有な欠陥が形成されることが判明した。また、その成長後期段階において、成長温度に依存するGeマクロアイランドの形成機構の変化を確認し、マクロアイランドの形成には均一核形成機構と不均一核形成機構が存在することを確認した。特に後者においてはV字型欠陥がその後形成されるGeアイランドの優先的な核形成箇所として機能することが見いだされた。さらに同系におけるHのサーファクタント効果についても調べ、成長表面に吸着したHがGe原子の表面拡散を制限することによって、Geのマクロアイランドの形成が抑制されることを明らかにした。

第4章「界面超構造の固相エピタキシャル成長」では、Si基板上のアモルファス相の固相エピ成長機構に着目した。TEM観察と高分解能像シミュレーションを併用することによって、成長の初期状態である、a-Si層とSi(111)面の界面に保存された7×7超構造の原子的構造を決定した。それによれば、界面7×7超構造は表面の再構成構造であるDAS構造と類似の構造を持つが、adatom配列の代わりに2～3原子層のエピタキシャル層で構成されることが判明した。さらに上部a-Si層の固相エピ成長に伴う構造変化を観察し、界面7×7超構造から1×1構造への原子の再配列は、逆方向積層位置にある原子が順方向積層位置（もしくはその逆）へと変位する、dimer構造の優先的变化によってもたらされていることを明らかにした。また、こうした界面に添う横方向の構造変化は、それと垂直方向の固相エピ成長に先だって生ずるため、a-Si層の固相エピ成長の成長フロントは常に1×1構造となることが判明した。

第5章「清浄表面を持つアモルファスシリコン膜の固相成長」では、絶縁膜基板上に形成されたa-Si層の固相成長機構について調べた。超高真空下で、清浄表面を持つa-Si膜に対して熱処理を行ない結晶化させると、a-Si層表面で核形成が始まり、しかも結晶粒は表面に突き出るように半球状に成長することが初めて見いだされた。結晶粒サイズの熱処理温度および時間依存性を測定し、その成長挙動がa-Si層の表面原子のみが結晶粒成長に寄与するモデルによって説明できることを示した。その際、結晶化する表面原子のフラックス密度の温度依存性からその活性化エネルギーを計測し、2.3eVなる値を得た。また、a-Si層表面の吸着物質による、蒸着Si層の結晶化、非晶質化の制御を試みた。その結果、表面に1ML程度Sbを吸着することによって、その上部に蒸着したSi原子の結晶化が抑制されることを確認した。これは、Si-MBD中にSbが絶えず表面偏析するために、表面Si原子の拡散距離が極端に減少したことに起因している。さらに本章では、上記の半球状結晶粒を持つpoly-Si膜の次世代高密度DRAMのキャパシタ電極構造への工業的応用を目指し開発した、核づけプロセスについて報告した。本プロセスによれば、低温で、均一な粒径を持つ結晶粒が形成できることを確認した。

6.2 今後の課題

以上述べたように、本研究では薄膜成長の基礎的な成長様式である、歪系分子線エピタキシャル成長、単結晶基板上アモルファス相の固相エピタキシャル成長、絶縁膜基板上アモルファス相の固相成長の三つに着目し、界面構造の形成と成長の原子的機構の解明とその現象に対する物理学的解釈を行なった。個々の課題に対し、可能な限りの実験的手段、理論的解釈をもって研究を進めていったつもりではあるが、研究が深まっていくにつれて、また新たな課題が生じてきたことも事実である。結晶成長に伴う界面構造の形成や薄膜形成機構に対し、さらなる理解を得るために、今後特に重点的に遂行すべき研究課題を以下に記す。

- 1) 分子線エピタキシャル成長における歪系エピタキシャル成長に関して、格子不整合によって格子歪を持つ薄膜の表面に対するエネルギー論的研究、およびそこでの蒸着原子の拡散プロセス等の運動論的現象の解明。
- 2) サーファクタント成長のような、不純物を吸着させた成長表面（基板もしくは膜表面）における蒸着原子の拡散プロセスや、欠陥形成に至るプロセスの原子的機構の解明。
- 3) a-Si層表面における結晶核の形成機構に関連して、自発的な核形成を引き起こすa-Si層の表面原子や、核づけにおいて微結晶粒を形成する表面吸着原子の微視的挙動の解明。

本研究において現象解明の手段としたTEM評価は、MBEチャンバー内で形成されたサンプルをTEM試料に作製した後行なわれたものであり、いわば*ex situ*の評価であった。しかしながら、結晶成長は本来動的な現象である。この意味で動的な観察手段が望まれていることは言うまでもなく、現在様々な研究機関で、結晶成長に対する動的観察を目的とした評価装置の開発が進められている[1-5]。図6.1は最近、筆者らが開発を進めている顕微鏡装置である。本装置は、最高加速電圧30keVの電界放射型の電子銃を有したSEMを基本構造とし、超高真空域まで減圧可能な試料観察室と試料交換室から構成される。試料観察室は分子線成長室も兼ねており、基板試料は直接通電によって加熱され、最大4本のPBNクヌーセンセルによって分子線蒸着が可能である。また将来的にはバリュアブルリークバルブを介しての反応ガスの導入も検討しており、試料に対する様々な働き掛けができるように設計されている。これによって基板上的薄膜成長の様子を、二次電子検出による成長表面の微視的形態の観察を通して*in situ*に、し

かも実時間で把握することができる。また、成長表面からの電子線回折情報は、試料観察室下部の蛍光スクリーンによるRHEED観察によって得ることができる。

図6.2(a)-(d)は、本装置を用いて得られた初期的結果の一例である。図のSEM像は、Si基板上のSiO₂層表面に形成したアモルファスGe (a-Ge) 層が、超高真空中、310℃の熱処理によって結晶化していく様子を*in situ*に観察した結果である。a-Ge層の形成からその後の熱処理は一貫してSEMの試料観察室内で行われた。これらの像はビデオテープによって記録された動的画像の一部であり、各像の時間間隔は約30secである。第5章で観察されたa-Si層表面上の半球状結晶粒と同様な構造を持ったGeの半球状結晶粒が観察され、それらが核形成し成長していく様子がとらえられている（矢頭で示した結晶粒参照）。こうした結晶成長に対する動的観察は、今後、半球状結晶粒の核形成機構や結晶粒成長挙動の詳細を解明していくうえで有力な情報をもたらすものと思われる。

結晶成長に関する新たな現象の発見やメカニズムに対する深い理解は、より洗練された新規の結晶成長技術を開発するための起点となる。それによって新たに工業的応用が図られた結晶成長技術の中では、文明社会が要求する製品の高品質化、高機能化の波をうけて、従来よりもより困難で複雑な問題が提起される。この際、蓄積された基礎的研究成果を基にした新たな科学的アプローチが問題解決に対して効を奏することは明白である。このような技術開発と現象理解のための基礎的研究の循環が、高精度結晶成長プロセスの実現と、さらなる結晶成長物理学の発展を促すものと期待される。

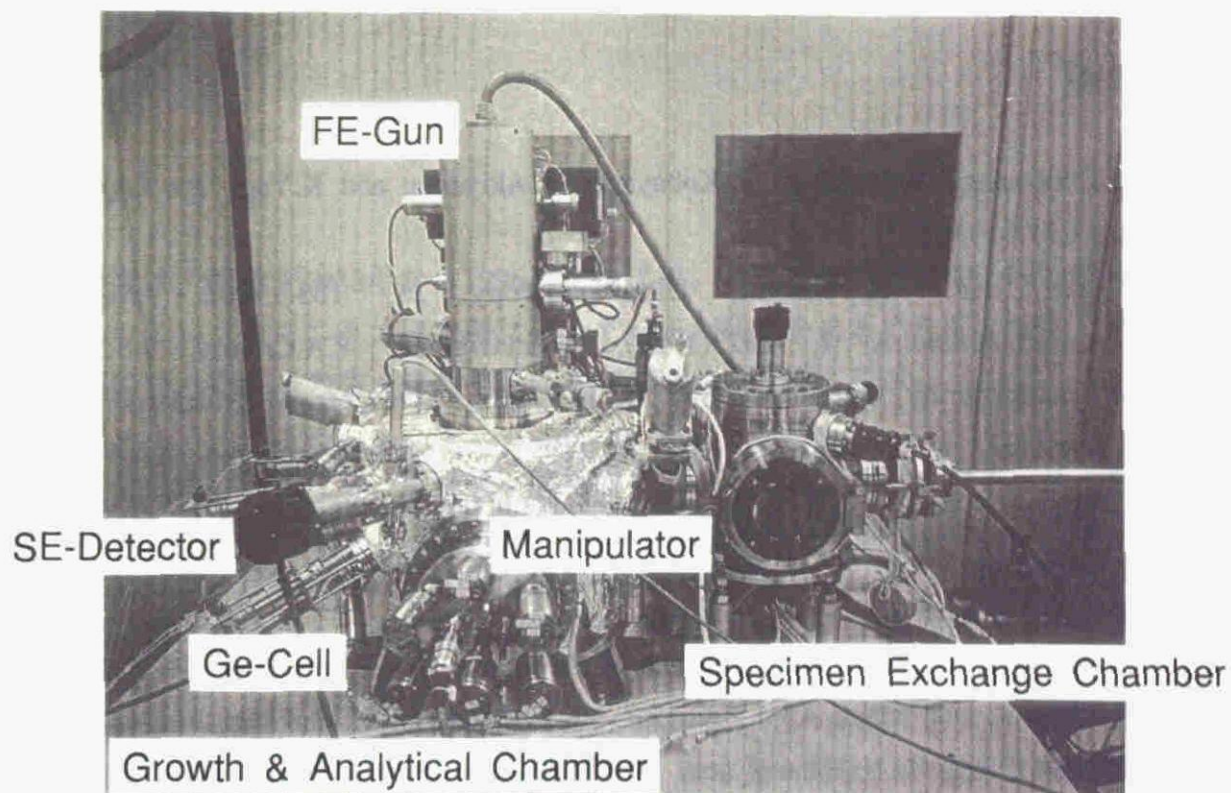


図6.1 薄膜成長の動的観察を目的とした超高真空型SEMの概観写真

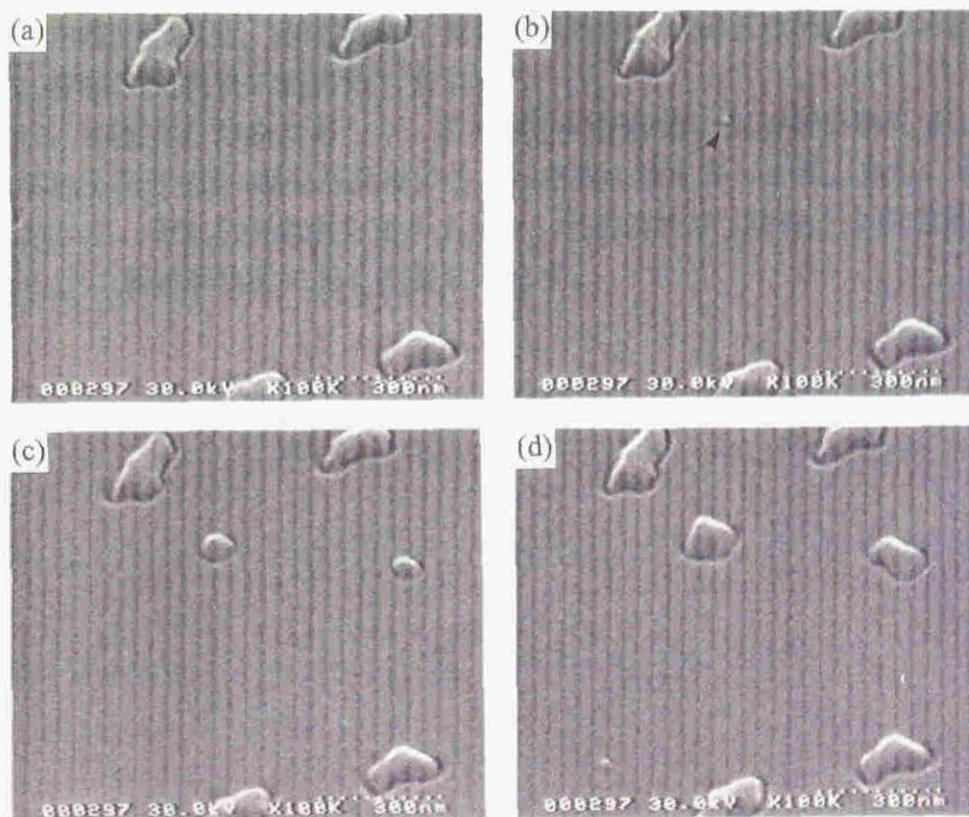


図6.2 a-Ge膜表面上のGeの半球状結晶粒の成長挙動を表わす一連のSEM像

参考文献

- [1] K.Takayanagi, Y.Tanishiro, K.Kobayashi, K.Akiyama, and K.Yagi, *Jpn.J.Appl.Phys.* **26**, L957(1987).
- [2] P.Kruit and J.A.Venables, *Ultramicroscopy* **25**, 183(1988); J.M.Cowley, *J.Vac.Sci.Technol.A* **7**, 2823(1989); G.G.Hembree, P.A.Crozier, J.S.Drucker, M.Krishnamurthy, *Ultramicroscopy* **31**, 111(1989); J.Drucker, M.Krishnamurthy, and G.Hembree, *Ultramicroscopy* **35**, 323(1991); G.G.Hembree and J.A.Venables, *Ultramicroscopy* **47**, 109(1992); J.Liu, G.G.Hembree, G.E.Spinnler, and J.A.Venables, *Surf.Sci.Lett.* **262**, L111(1992); J.Liu and J.M.Cowley, *Ultramicroscopy* **48**, 381(1993).
- [3] M.Ichikawa, T.Doi, M.Ichihashi, and K.Hayakawa, *Jpn.J.Appl.Phys.* **23**, 913(1984); M.Ichikawa and T.Doi, *Appl.Phys.Lett.* **50**, 1141(1987); M.Ichikawa, *Mater.Sci. Rep.* **4**, 147(1989); H.Nakahara and M.Ichikawa, *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1531(1992); H.Nakahara, M.Ichihashi, and M.Ichikawa, *Ultramicroscopy* **48**, 417(1993).
- [4] Y.Homma, R.J.McClelland, and H.Hibino, *Jpn.J.Appl.Phys.* **29**, L2254(1990).
- [5] W.Telieps and E.Bauer, *Ultramicroscopy* **17**, 57(1985); W.Telieps, *Appl.Phys. A* **44**, 55(1987); E.Bauer, *Ultramicroscopy* **36**, 52(1991); L.H.Veneklasen, *Ultramicroscopy* **36**, 63(1991); L.H.Veneklasen, *Ultramicroscopy*, **36**, 76(1991); L.H.Veneklasen, *Rev.Sci.Instrum.* **63**, 5513(1992).

謝辞

本論文は、筆者が1988年から1996年にかけて、日本電気株式会社基礎研究所およびマイクロエレクトロニクス研究所において行った研究をまとめたものです。その間、お世話になった多くの方々に対し、ここに感謝の意を表します。

本研究の遂行に当たり、御推奨、御指導を賜りました、マイクロエレクトロニクス研究所 渡辺久恒前所長、岡田賢治前所長代理、松本良成前部長、水谷隆部長、石田宏一主管研究員、辰巳徹課長、小野春彦課長に感謝致します。特に、研究全般に渡り、適切な助言を頂きました石田主管研究員、本研究すべての共同研究者である辰巳課長に深謝致します。

実験結果の解釈に際し有益な議論をして頂きました、前基礎研究所課長 押山淳博士、前マイクロエレクトロニクス研究所課長 秋本晃一博士、半導体生産技術本部 渡辺啓仁主任、材料部品分析評価センター 廣沢一郎主任に感謝致します。電子顕微鏡観察に関しては、研究開発グループ 飯島澄男主席研究員、基礎研究所 市橋鋭也課長、マイクロエレクトロニクス研究所 五十嵐信行主任から様々な助言を頂きました。感謝致します。また、実験に際して御協力頂きましたマイクロエレクトロニクス研究所 五十嵐多恵子嬢、忍田真希子嬢に感謝致します。さらに、様々な面から御援助頂きました、研究開発グループ 松井純爾主席研究員、ULSIデバイス開発研究所 小川正毅前所長代理、中前正彦部長、基礎研究所 覧具博義所長、水田正志部長、水木純一郎前主管研究員、中村和夫課長に感謝致します。

最後に、本論文の作成にあたり、終始温かい御指導、御鞭撻を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科 坂公恭教授に心より感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、貴重な御教示を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科 一宮彪彦教授、ならびに水谷孝教授に深く感謝致します。

本研究に関する論文リスト

原著論文

"Ge growth on Si using atomic hydrogen as a surfactant"

A.Sakai and T.Tatsumi, Appl.Phys.Lett. **64**, 52(1994).

"Defect-mediated island formation in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)"

A.Sakai and T.Tatsumi, Phys.Rev.Lett. **71**, 4007(1993).

"Growth kinetics of Si hemispherical grains on clean amorphous-Si surfaces"

A.Sakai, T.Tatsumi, and K.Ishida, J.Vac.Sci.Technol.A **11**, 2950(1993).

"Prevention of crystallization by surfactants during Si molecular-beam deposition on amorphous-Si films"

A.Sakai, T.Tatsumi, and K.Ishida, Phys.Rev.B **47**, 6803(1993).

"Novel seeding method for the growth of polycrystalline Si films with hemispherical grains"

A.Sakai and T.Tatsumi, Appl.Phys.Lett. **61**, 159(1992).

"Crystallization of amorphous silicon films with native-oxide free surfaces"

A.Sakai, T.Tatsumi, T.Niino, H.Ono, and K.Ishida, Denki Kagaku (電気化学および工業物理化学) **59**, 1043(1991).

"Crystallization of amorphous silicon with clean surfaces"

A.Sakai, H.Ono, K.Ishida, T.Niino, and T.Tatsumi, Jpn.J.Appl.Phys. **30**, L941(1991).

"An advanced fabrication technique and device application of hemispherical grained (HSG)-Si"

H.Watanabe, T.Tatsumi, T.Niino, A.Sakai, N.Aoto, and T.Kikkawa, Solid State Technology, November, 1991.

"7×7 superstructure at the amorphous-Si/Si(111) interface and its modification during solid phase epitaxial growth"

A.Sakai, T.Tatsumi, and K.Ishida, *Ordering at Surfaces and Interfaces*, Springer Series in Materials Science **17**, edited by A.Yoshimori, T.Shinjo, H.Watanabe, p.343, 1992.

"Structural modification of a 7×7 superstructure buried at the amorphous-Si/Si(111) interface during solid phase epitaxial growth"

A.Sakai, T.Tatsumi, I.Hirosawa, H.Ono, and K.Ishida, *Surf.Sci.Lett.* **249**, L300(1991).

"Direct observation of a 7×7 superstructure at the amorphous-Si/Si(111) interface by cross-sectional high resolution transmission electron microscopy"

A.Sakai, T.Tatsumi, and K.Ishida, *Surf.Sci.* **224**, L956(1989).

"High resolution transmission electron microscopy of semiconductor heterointerface"

K.Ishida, A.Sakai, N.Ikarashi, and H.Ono, *NEC Res.Dev.* **32**, 498(1991).

国際会議講演

"Defect and island formation in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)"

A.Sakai and T.Tatsumi, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* vol.**317**, p.343, 1994.

"An advanced fabrication technology of hemispherical grained (HSG) poly-Si for high capacitance storage electrodes"

H.Watanabe, T.Tatsumi, T.Niino, A.Sakai, S.Adachi, N.Aoto, K.Koyama, and T.Kikkawa, *Extended Abstracts of the International Conference on Solid State Devices and Materials*, p.478, 1991.

"Direct observation of 7×7 superstructure buried at the amorphous-Si/Si(111) interface"

A.Sakai, T.Tatsumi, and K.Ishida, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* vol.**159**, p.315, 1990.