HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	シリコン単結晶(111)表面原子層構造の形成と制御の研究 ： 超高真空走査型電子顕微鏡による観察
Author(s)	相澤, 則行
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5307号
Issue Date	1998-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3137270
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51491
Type	doctoral thesis
File Information	000000322460.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

シリコン単結晶(111)表面原子層構造の形成と制御の研究

—超高真空走査型電子顕微鏡による観察—

相澤則行

シリコン単結晶（111）表面原子層構造の形成と制御の研究

—— 超高真空走査型電子顕微鏡による観察 ——

1997年

相　澤　則　行

目　次

第1章　序論

1.1　本研究の背景と目的……1

1.2　従来の研究と当面する課題……2

1.3　表面電子顕微鏡……3

1.4　この論文の構成……5

参考文献……7

第2章　実験装置

2.1　超高真空走査型電子顕微鏡……10

2.1.1　電子顕微鏡本体の構造……10

2.1.2　観察装置と観察法……10

2.1.3　蒸着装置……10

2.1.4　真空排気……13

2.2　実験法……13

2.2.1　試料……13

2.2.2　試料の準備……13

2.2.3　試料の清浄化……14

2.2.4　蒸着……14

第3章 Si単結晶表面構造研究の基礎となる結晶学と関連表面現象

3.1　SEMによる実験表面の準備……16

3.2　Si(111)結晶……17

3.2.1　シリコン単結晶の空間格子と逆格子……17

3.2.2　シリコン表面構造に基づく逆格子……19

3.2.3　平均内部電位と屈折効果……19

3.2.4　エワルト構造……24

3.2.5　電子線の入射方向と視射角の変化……27

3.2.6　菊池パターンの構造……27
3.3　ステップバンチング……28
3.4　表面相転移……28
3.5　Si(111)-7×7 再構成表面……32
3.6　7×7 ドメイン形成と位相境界……32
参考文献……35

第4章　Si(111)表面上における7×7ドメイン構造と位相境界の加熱による変化
4.1　緒言……36
4.2　実験……37
4.3　結果……37
4.3.1　7×7 ドメインの変化……37
4.3.1.1　小ドメインの消滅と安定位相境界の形成……39
4.3.1.2　位相境界の均衡……43
4.3.1.3　通電効果と位相境界……43
4.3.2　ドメイン位相境界の方向……45
4.4　考察……47
4.5　結語……50
参考文献……51

第5章　Si(111)表面上の7×7ドメイン形状とステップ方向
5.1　緒言……52
5.2　菊池パターンを利用した結晶軸の決定……53
5.3　7×7 ドメインの原子層ステップ方向依存性……56
5.3.1　実験……56
5.3.2　結果……56
5.3.3　考察……58
5.4　結語……61

参考文献.....62

第6章　7×7ドメイン間位相境界の結晶成長に対する影響

6.1　緒言.....63

6.2　実験.....64

6.3　結果.....64

6.4　考察.....70

6.5　結語.....73

参考文献.....74

第7章　サーファクタントを用いたSi(111)再構成表面におけるGeの固相エピタキシー

7.1　緒言.....75

7.2　実験.....79

7.3　結果.....80

7.3.1　ゲルマニウム固相エピタキシーに対する砒素の効果.....80

7.3.2　表面モホロジーとGe-SPEフィルムの欠陥.....85

7.3.3　砒素でパッシベイトしたアモルファスゲルマニウム.....90

7.4　考察.....100

7.4.1　固相エピタキシーにおけるサーファクタントの役割.....100

7.4.2　結晶化温度の上昇.....102

7.4.3　ゲルマニウム膜の結晶性と表面モホロジーの比較.....106

7.5　結語.....107

参考文献.....109

第8章　長方形凹パターンを形成したSi(111)表面の熱処理による原子層表面構造の変化と制御

8.1　緒言.....111

8.2　実験.....111

8.3　結果……113
8.3.1　長方形凹パターンの加熱処理……113
8.4　考察……121
8.4.1　無ステップ巨大平坦面の形成……121
8.4.2　マクロベーカンシー……127
8.4.3　マクロベーカンシーの形成条件……128
8.4.4　表面不完全融解……130
8.5　結語……131
参考文献……132

第9章　結論……133

謝辞……136

第1章　序　論

1.1　本研究の背景と目的

近年の半導体デバイスの研究はめざましく、原子や分子を直接制御し、ナノメータスケール構造の開発を目指している。この半導体デバイスの成立と発展を支えてきたものはシリコンである。シリコンデバイスにより今日の電子情報社会が成り立っているといえる。歴史的には、まずゲルマニウムの表面を用いた点接触ダイオードが発明された後、バンドギャップの狭いゲルマニウムから広いシリコンに改良が進んだ。その後、点接触では不安定なことから、界面を用いた合金形のダイオードやトランジスターが開発された。シリコン単結晶を用いたトランジスタが開発されてから、集積回路(Integrated Circuit)、LSI、 超 LSI、等が次々に開発され、その集積度は驚異的な発展を遂げている［1]。これらが可能になった主要因は高純度で、非常に完全性の高い、大きな表面をもつシリコン単結晶が製作可能になったことであろう。またシリコン結晶の表面に形成した絶縁膜や薄膜を利用する技術も同時に発展してきたことによる。このような発展の基礎には真空技術の進歩があったことも見逃せない。

このように近年の情報化社会を支えてきたシリコンは結晶の完全性と酸化膜の安定性から将来においても最も有用なデバイス基板であろう。しかし将来のデバイスにおいてはさらに、デバイス構造特性に対する表面の影響、特にナノメータスケールの表面粗さの影響がより大きくなることが予想される［2]。また表面を用い、新しい性質を持った新素材を開発したり、素子の効率をさらに上げるためには表面にナノメータスケールの微細構造を形成することが必要になると考えられる。微細なナノメータスケール構造の形成には表面の原子ステップや再構成構造の利用が必要となるであろう。しかし実際に表面の構造を利用するためには、まだ表面再構成の動的過程や再構成表面と原子ステップ等の関係が詳細には明らかになったとは言えない。また再構成表面の薄膜育成等に対する影響等についても明らかにされていない。　そこで本研究は再構成シリコン(111)表面における薄膜育成やナノメータスケール構造物形成に対する基礎的知見を得るために、

(1) 表面再構成の動的過程

(2) 再構成初期 7×7 ドメインと原子ステップとの関係

(3) 再構成表面上での蒸着 Ge の固相エピタキシーとサーファクタント(表面活性剤）の関係

(4) 原子レベル表面構造物の構造変化

について超高真空走査型電子顕微鏡法によるその場観察法で研究を行った。

1.2　従来の研究と当面する課題

表面科学分野において、シリコンの表面構造に関する研究は盛んに行われてきた。シリコンは室温において劈開すると表面に現れた（111）面はバルクの構造である 1×1 構造を示さず、2×1 構造の表面になる［3］。一方（111）面で切りだしたシリコン結晶を超高真空中 1260℃程度で数秒加熱した後、室温にすると表面は 7×7 構造に変わる［4］。また室温から徐々に試料の温度を上げていくと、830℃から 860℃の辺りでバルクの構造である 1×1 構造に可逆的に変化する［5］。この変化は 1 次の相転移であることが示されている。この 7×7 再構成構造の解明は長い間研究者の主要研究課題であった。しかし、近年 Si(111)7×7 再構成構造については高柳により DAS モデル（dimer- adatom- stacking fault)［6］が提案され、その構造の解明にほぼ終止符が打たれた。使用された研究手法は透過電子回折と透過電子顕微鏡法（UHV-TED と TEM）であった。　これらの回折現象を利用した研究は表面の構造解析におおいに役にたち、表面に金属を載せた場合さまざまな再構成構造の表面が形成されることが RHEED や LEED で研究された［7～9］。しかし実空間観察法でないために現象を全体的に捉えること、現象発生場所の局所的な特定が困難なために、表面の結晶学的構造解析にとどまらざるをえない。

表面の局所的な場所で起こる動的な変化、即ち 830～860℃の温度で可逆的に起こるシリコンの表面相転移がステップから起こることや、ステップから形成される 7×7 ドメインの初期の形が正三角形になることなどは REM［10］ や LEEM［11］や STM［12］、SEM［13,14］などで初めて明らかにされた。　これらは 高速反射電子回折(RHEED)や低速電子回折（LEED)から発展し、表面を走査することにより、

実空間観察で表面の場所を特定することを可能にしたものである。ナノメータサイズで表面を観察でき、さらに表面の場所を特定できるという特徴を持った表面顕微鏡が発達し、初めて表面をナノメータスケールで処理し、局所的に表面を利用していくことが可能になった。

次の段階は表面を局所的に利用することである。このような今後の発展の可能性の背景を踏まえて、近年は新しい特性を持つ新材料を開発しようとする方向に動きつつある。そのための研究の基礎技術として表面微細構造を利用した自己組織化や、表面再構成を利用する研究が行われ始めている［15～19］。そのためにはとくに表面結晶の形成過程や、形成後の結晶学と結晶完全性などの詳細な情報が必要とされる。

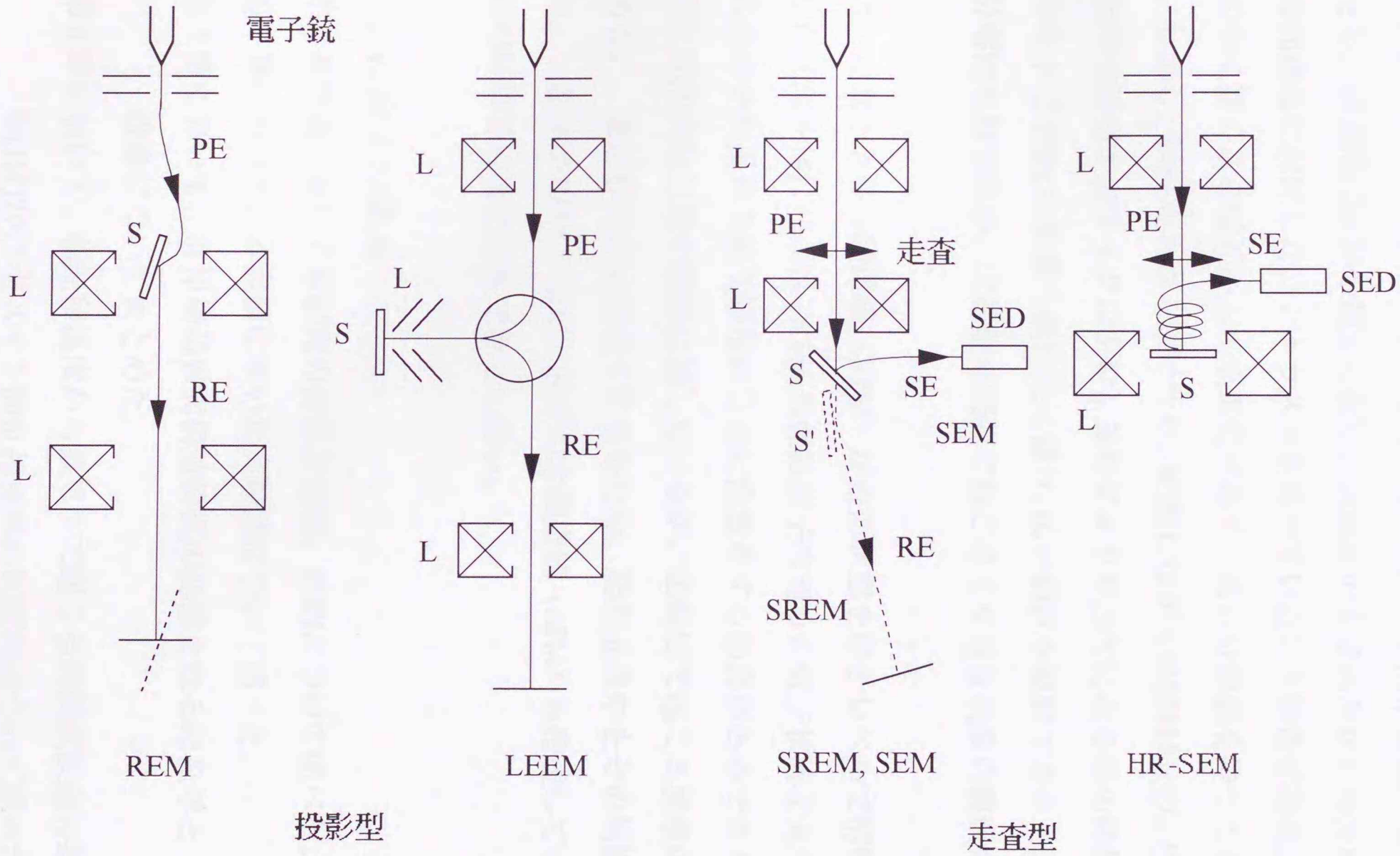
1.3　表面電子顕微鏡［20］

最近、表面構造の研究では走査トンネル顕微鏡（STM）［12］や低エネルギー電子顕微鏡（LEEM）［11］、走査型電子顕微鏡（SEM）［13,14］、反射電子顕微鏡（REM）［10］、透過電子顕微鏡（TEM）［21］等が使用されている。これらは超高真空中で試料を加熱しながら相転移を観察でき、表面原子構造物の凹凸に敏感な顕微鏡である。反射電子顕微鏡（REM)と低エネルギー反射電子顕微鏡（LEEM）［11］、今回用いた超高真空走査型電子顕微鏡（UHV－SEM）［13］や高分解能 SEM(HR-SEM）［14］は表面電子顕微鏡［20］と言われるものである。図 1.1 に各々の表面電子顕微鏡の原理的な模式図を示した［20］。

反射電子顕微鏡（REM）は試料表面すれすれに 1 次電子線を入射させ、反射回折電子を検出し結像に利用するものである。走査型は電子ビームの走査に同期させ、特定の回折スポット強度を CRT やフィルムの上に表示させて像を得る。像はビームの入射方向に縮み、また焦点の合う範囲が狭い等の特徴を持つ。

LEEM は Bauer ら［11］により開発された顕微鏡である。数十 kV の加速電圧で引き出した電子を電子銃とほぼ同じ電位に置いた試料に垂直に照射する。表面で回折された電子をビームセパレーターで検出光学系に導き、マイクロチャンネルプレートに結像させる。垂直入射のため像は歪まない。

超高真空 SEM には試料を対物レンズの外に置くものと、中に置くもの［インレン



PE：入射電子ビーム、RE：反射・回折電子、SE： 2次電子、SED: 2次電子検出器、L： レンズ、S： 試料

図1. 表面電子顕微鏡の模式図 [20]

ズ型］とがある。試料をレンズの外に置くものが今回用いたものである。試料周りに広い空間があるので試料に蒸着を行ったり、試料を傾けSREMとして用いることもできる。検出器は試料の側方に在り二次電子の引き込みが非等方的になる。そのため表面構造に起因したコントラストを得やすいという特性がある。他方試料をレンズの中に置くものはビームの収束性が高く、高い分解能を持つことが報告されている。しかし、試料を大きく傾けたり、観察しながらの試料処理などは困難である。検出効率は磁場中のサイクロトロン運動により等方的になる等の特性をもつ［39］。

このなかでSEMは装置の操作性に優れ、広い範囲を観察できると同時に原子レベルの分解能を持つため、広範囲に同時に起こるミクロな現象の観察に大変優れている。

最近、走査トンネル顕微鏡（STM）が表面状態を原子レベルで解明することを可能にした［22～44］。しかしSTMの像は原子の周りの電子状態を見ているので、原子そのものを見ている訳ではないことに注意をする必要があるであろう。またSTMは非常に局所的な位置の観察に適しているが、広範囲で起こる現象の観察には不適当である。　また探針が表面近くにあるため、結晶成長中をその場観察することは難しい。　近年はSTMの他に、原子間力顕微鏡（AFM）も発達しているがシリコンの表面相転移等はまだ観察できていない。

1.4　この論文の構成

第1章序論において本研究の背景と意義、目的について述べた。

第2章において、本実験に用いた実験系について述べた。

第3章において、Si単結晶表面構造研究の基礎となる結晶学と、関連した表面現象についてまとめた。

第4章において、相転移温度から数℃下で起こる再構成表面の動的過程であるSi(111)7×7ドメイン間位相境界の再配列について述べた。

第5章において、$[\bar{1}2\bar{1}]$と$[11\bar{2}]$の結晶軸方向を菊池パターンによって決定できることを示し、清浄Si(111)表面に形成される初期7×7ドメイン形状が表面に存在するステップの方向に依存して異なる事につい

て述べた。

第6章では、7×7ドメイン位相境界と表面のステップが再構成表面上の結晶成長に対して、選択的な核形成場所となることを述べた。　また、7×7ドメインがドメイン位相境界よりも約50℃だけ結晶化温度が高いことを明らかにした。

第7章においては、7×7表面を用い、次の4種類の方法で砒素をサーファクタントとして用い、固相成長させたGe膜の表面モホロジーと内部の結晶性との比較を行った結果について述べた。(1) シリコン基板上のみに砒素を蒸着する方法、(2) シリコン基板上にGeと同時に砒素を共蒸着させる方法、(3) 多層構造で、各3nmのGe層の間に砒素を蒸着する方法、(4) Geフィルムの表面のみに砒素を蒸着する方法である。次に、7×7再構成表面に相転移温度より高い温度から室温に急冷することで人為的に導入した準‘1×1’領域が再構成表面上のGe固相成長に対して選択的な結晶成長場所となること、またGe固相成長に対するサーファクタントの効果について述べた。

第8章では、微傾斜Si(111)表面上にリソグラフィー技術で形成した、10～100×200 μm、深さ1 μmの長方形クレーターの底に1200℃近傍の加熱で発生する巨大（111）テラスの形成過程について述べた。

第9章では、本研究で得られた成果を総括する。

参考文献

[1] 志村史夫：半導体シリコン結晶工学、丸善株式会社（1993）第 1 章

[2] T. Ohmi, K. A. Teramoto and M. Miyashita: IEEE Electron Device Lett. 12 (1991) 652.

[3] D. Haneman, Phys. Rev. 121(1961) 1093.

[4] R. E. Schlier and H. E. Fransworth: J. Chem. Phys. 30 (1959) 917.

[5] S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 891.

[6] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahasi: Surf. Sci. 164 (1985) 367.; J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1502.

[7] M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Surf. Sci. 112 (1981) 306.

[8] Y. Terada, T. Yoshizuka, K. Oura, and T. Hanawa: Japan. J. Appl. Phys. 20 (1981) L333.

[9] K. Hayakawa and S. Miyake: Jpan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt.2 (1974) 625.

[10] S. Iwanari and K. Takayanagi: Journal of Crystal Growth 119 (1992) 229.

[11] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, and W. Telieps, Ultramicroscopy. Vol. 31,

[12] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 120.

[13] Y. Homma, M.Tomita, and T. Hayashi: Ultramicroscopy. Vol.52 (1993) 187.

[14] K. Kuroda and T. Suzuki: J. Appl. Phys. 46 (1975) 454.

[15] K. Fujita, Y. Kusumi, and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 631.

[16] S. Gwo, S, Miwa, H. Ohno, J. F. Fan, H. Tokumoto: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3123.

[17] K. Fujita, Y. Kusumi, and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 770.

[18] H. Watanabe and M. Ichikawa: Phys. Rev. B 54 (1996) 5574

[19] S. Maruno, S. Fujita, H. Watanabe, Y. Kusumi, and M. Ichikawa: Appl. Phys.Lett.68 (1996) 2213.

[20] 尾嶋正治、本間芳和：ナノエレクトロニクスを支える材料解析、（1996）電子情報通信学会、pp.34

[21] M. Mitome, K. Takayanagi and Y. Tanishiro: Phys. Rev. B. 42 (1990) 7238

[22] G. Binning and H. Rohrer: Surf. Sci. 126 (1983)236.

[23] C. F. Quate: Phys. Today 39 (1986)26.

[24] J. A. Golovchenko: Science 236(1986)48.

[25] R. V. Coleman, B. Drake, P. K. Hansman and G. Slough: Phys. Rev. Lett. 55(1985)394.

[26] B. Drake, R. Sonnenfeld, J. Schneir, P. K. Hansma, G. Slough and R. V. Coleman: Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 441.

[27] A. P. Fein, J. R. Kirtiey and R. M. Feenstra: Rev. Sci. Instrum. 59(1987)1806.

[28] H. F. Hess、R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr. and J. V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. 62 (1989)214.

[29] H. F. Hess、R. B. Robinson, and J. V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. 64 (1990)2711.

[30] C. Renner, A. D. Kent, P. Niedermann, P. Fisher and F. Levy: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1650.

[31] M. O. Watanabe, K. Tanaka and A. Sakai: J. Vac. Sci. & Technol. A8 (1990) 327.

[32] M. O. Watanabe, K. Kuroda, K. Tanaka and A. Sakai: J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 924.

[33] R. M. Feenstra and M. A. Lutz: J. Vac. Sci. & Technol.B9 (1991) 716.

[34] R.M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Held and M. A. Lutz: Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 3257.

[35] R.M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Held and M. A. Lutz: Ultramicroscopy 42-44 (1992) 33.

[36] T. Hasegawa, K. Takata, S. Hosaka and S. Hosoki: J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 758.

[37] A. Feltz, U. Memmert and R. J. Behm: Chem. Phys. Lett. 192 (1922) 271.

[38] S. Kitamura, T. Sato and M. Iwatuki: Nature 351 (1991) 215.

[39] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatuki, M. Suzuki and T. Fukuda: Ultramicroscopy 42-44 (1992) 851.

[40] K. Miki and H. Tokumoto: Nanotechnology 3 (1992) 142.

[41] M. Iwatuki, S. Kitamura, T. Sato and T. Sueyoshi: Nanotechnology 3 (1992) 137.

[42] P. K. Hansma and J. Tersoff: J. Appl. Phys. 61 (1987) R1.

[43] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, R. Kariotis, M. G. Lagally, and M. B. Webb: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1913.

第2章　実　験　装　置

2.1　超高真空走査型電子顕微鏡

本研究では、以下に概説する実験系を用いた。

2.1.1　顕微鏡本体の構造

本実験で使用した超高真空走査型電子顕微鏡装置の概略図と電子銃の基本原理を図 2.1 に示す。　電子銃は電界放射形(Field Emission)であり、2 次電子を使用した走査型電子顕微鏡の空間分解能はおよそ 50Å である。

加速電圧は 1～30 kV 間で可変である。　2 次電子の検出は試料表面の延長上に垂直に置かれている 2 次電子検出器で行う。　検出器に印可してある引き込み電圧は +10kV である。　倍率は×20～300,000。　本装置は表面観察には 2 次電子走査型顕微鏡と、マイクロプローブ RHEED 装置、　回折パターンの観察には RHEED 装置として使用できる。

2.1.2　観察装置と観察法

2 次電子像の観察は、操作パネル上の観察用 9”CRT（有効視野　150×135mm）2 台で行う。観察時の走査速度は切り替えスイッチによりラピッドスキャン、0.5 秒/フレーム、1.5 秒/フレーム、10 秒/フレーム、40 秒/フレームと変えることが出来る。写真撮影は撮影用 CRT またはイメージモニタ用パソコン（イメージプロセッサ）を介し光磁気ディスク（MO）に記録する。また、モニターからビデオに記録することができる。撮像時の走査速度も 40 秒/フレーム、80 秒/フレーム、200 秒/フレーム、400 秒/フレームと可変である。実験時の撮像は 80 秒/フレームで行った。

2.1.3　蒸着装置

クヌーセンタイプの蒸着源が 3 台装備されている。蒸着源は温度コントローラーで常に温度を監視されており、必要なときだけ蒸着源の前にあるシャッターを電気的に開閉し蒸着を行う。蒸着源の位置は試料の斜め 40° 前方下 200mm の所にある。

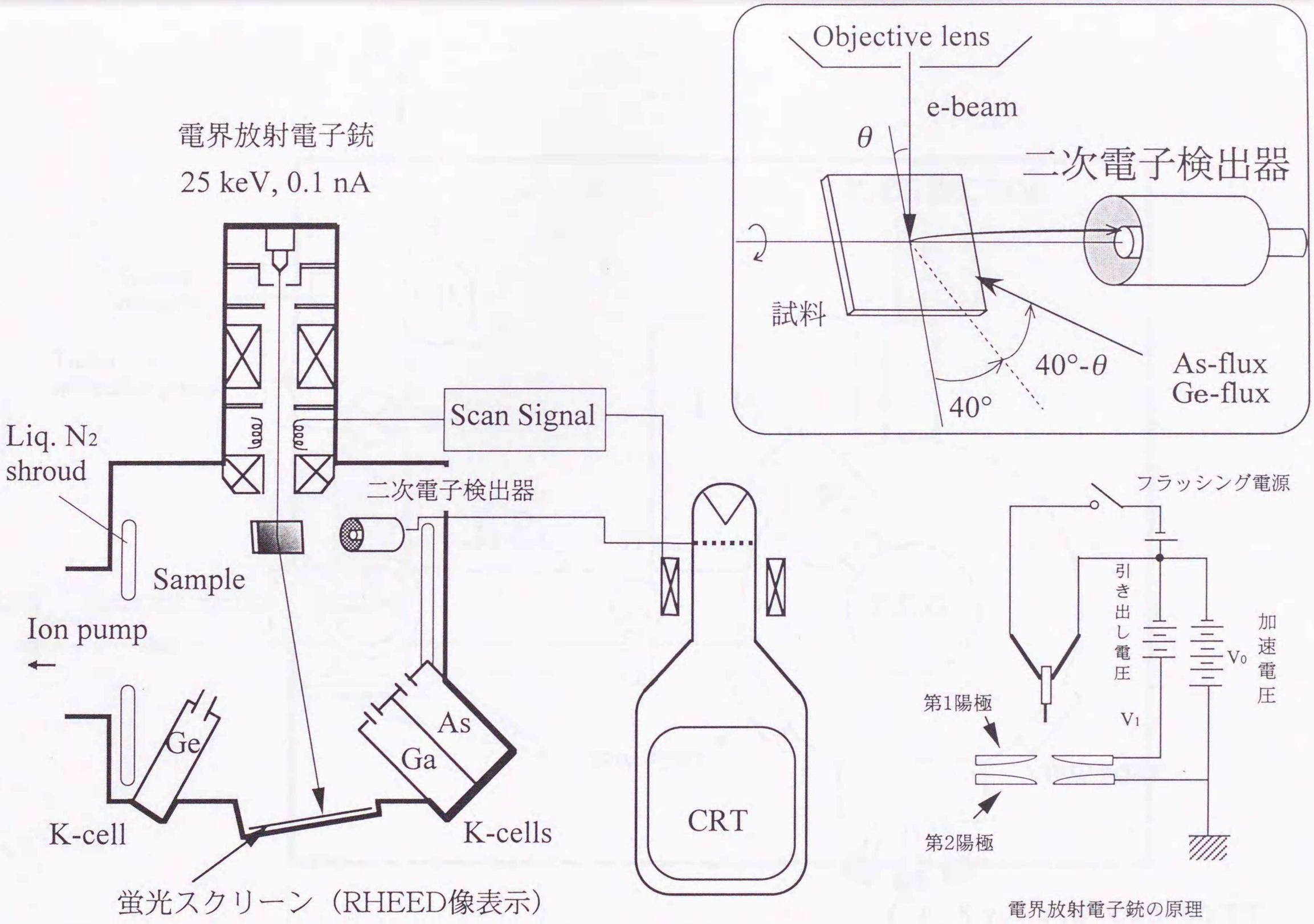


図2.1　超高真空走査型電子顕微鏡観察槽縦断面構造概略

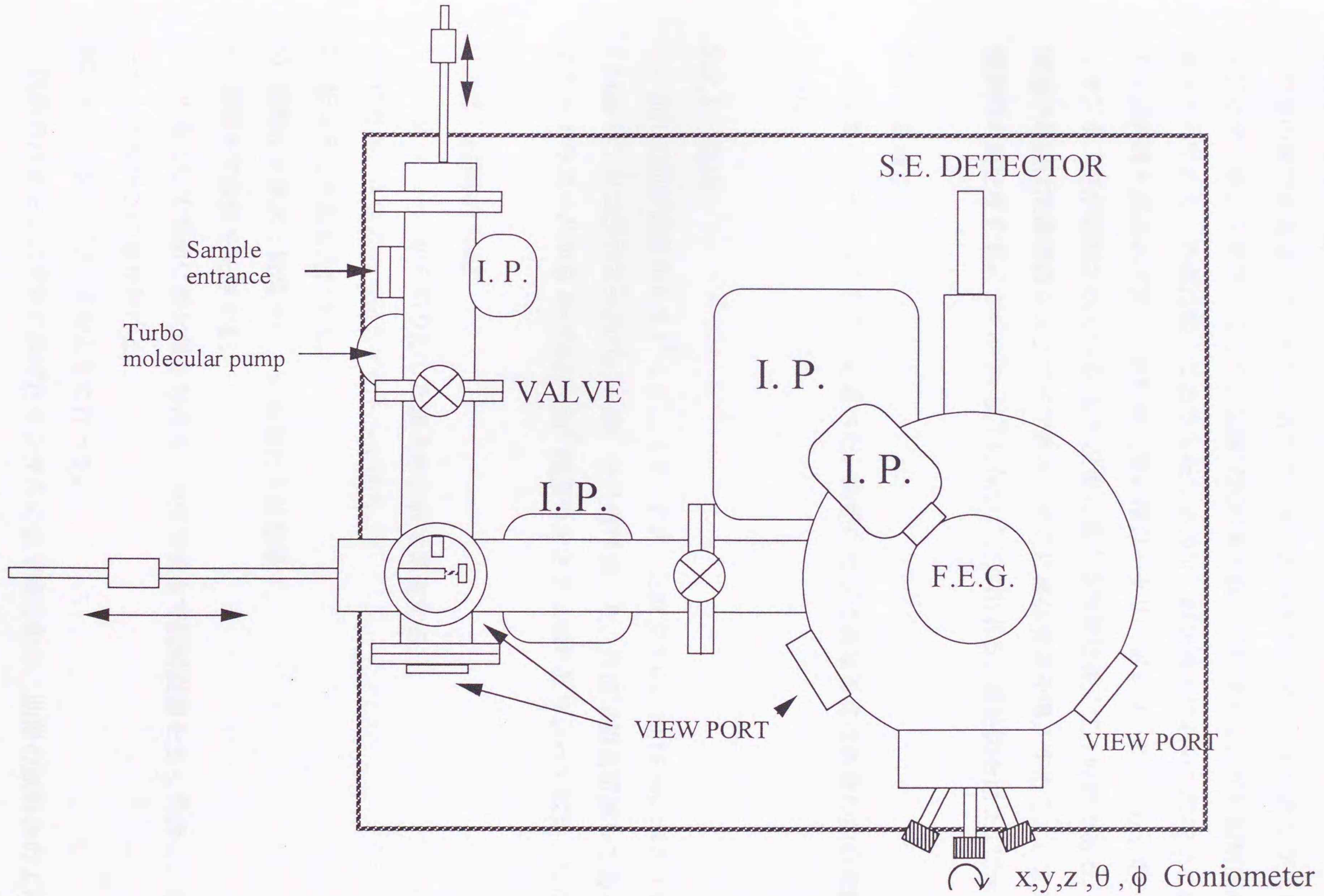


図2.2　超高真空走査型電子顕微鏡の平面構造概略図

2.1.4　真空排気

装置の真空排気は、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンゲッターポンプを用いて行う。装置は試料導入部、試料搬入部、試料観察部から構成されており、各部は独立に真空を保てるので、試料導入において真空をこわすのは試料導入部のみで済む。試料導入部にはロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプが装備されている。試料交換に要する時間は長くて1時間である。 観察槽の周囲は液体窒素シュラウドで囲み、そこに液体窒素を導入することにより、観察時の真空度を常に 2×10^{-7}Pa 以下に保つことが出来る。概略図を図 2.2 に示す。

2.2　実験法

各実験に共通する点をここに述べた。実験のたびに異なる点は各章の前の実験に述べた。

2.2.1　試料

Si(111)面が表面から 0.1°、1°、1.5° オフした直径 7.62、10.16 cm、厚さ 0.3mm、0.6mm のシリコンウエーハ（n, p-形）を各種準備した。片面は鏡面研磨してある。これらのウエーハから 4〜5×20 mm^2 程度の大きさに切り取りとって試料とした。

2.2.2　試料の準備

試料をウエーハから切り出した後次の工程で準備する。

1）切りだした試料の表面をアセトンで洗う。

2）蒸留水で表面を洗浄する。

3）過酸化水素水：硫酸＝1：4 の溶液に 1 分程浸す。

4）蒸留水で表面を洗浄する。

この様にして表面に酸化膜を形成後、再度蒸留水で試料表面を良く洗浄し、乾燥させた後試料台に取り付ける。

試料台への取り付けは次のように行った。

試料の両端をコの字形に曲げたタンタルの板で軽く包み、凹形の試料台の上に載

せる。タンタル板で包まれた試料の両端をモリブデン製の板で押さえ、試料台にネジ止めする。加熱による熱歪みで試料が壊れないように、また電流が一箇所に集中しないように均一な力で押さえる。観察槽の中の試料観察台に試料をセットした後、600℃で 8 時間程度のアニールを行い熱歪みを除去する。 試料加熱は試料台に通じている電流導入端子から試料に直接、直流電流を流して行う。このときの温度は赤外線放射温度計を用い、覗窓を通して測定する。赤外線放射温度計は光温度計を用い放射率を補正して用いた。

2.2.3　試料の清浄化

実験に使用する 7×7 再構成を持った清浄表面は次のようにして準備した。

1）試料台に取り付け、600℃で 8 時間試料に直流電流を流しアニールする。

2）1260℃まで直流通電加熱し、表面の酸化膜を昇華させる。

3）　a) RHEED パターンで 7×7 パターンを確認する。

　　b)ステップからの相転移を観察する。

以上によって実験に使用できる清浄な Si(111)7×7 再構成表面を得た。同様の処理によって Si(001)2×1-1×2 の構造を得ることも出来る。観察例を図 2.3 に示す。

2.2.4　蒸着

Si(111)面に蒸着を行うときは 3 台（As, Ge, Ga 用）のクヌーセンセル（図 2.1 K-cell）から行った。各々の蒸着源は試料観察槽の試料の斜め前方下部 0.2 m程に、試料に対して 40° の角度を持ち取り付けられている。各セルはシャッターをもち、シャッターを開けることにより蒸着が始まる。蒸着時のフラックスを一定にするため、温度コントローラーで一定温度を維持している。セルが十分一定温度になってから蒸着を行った。

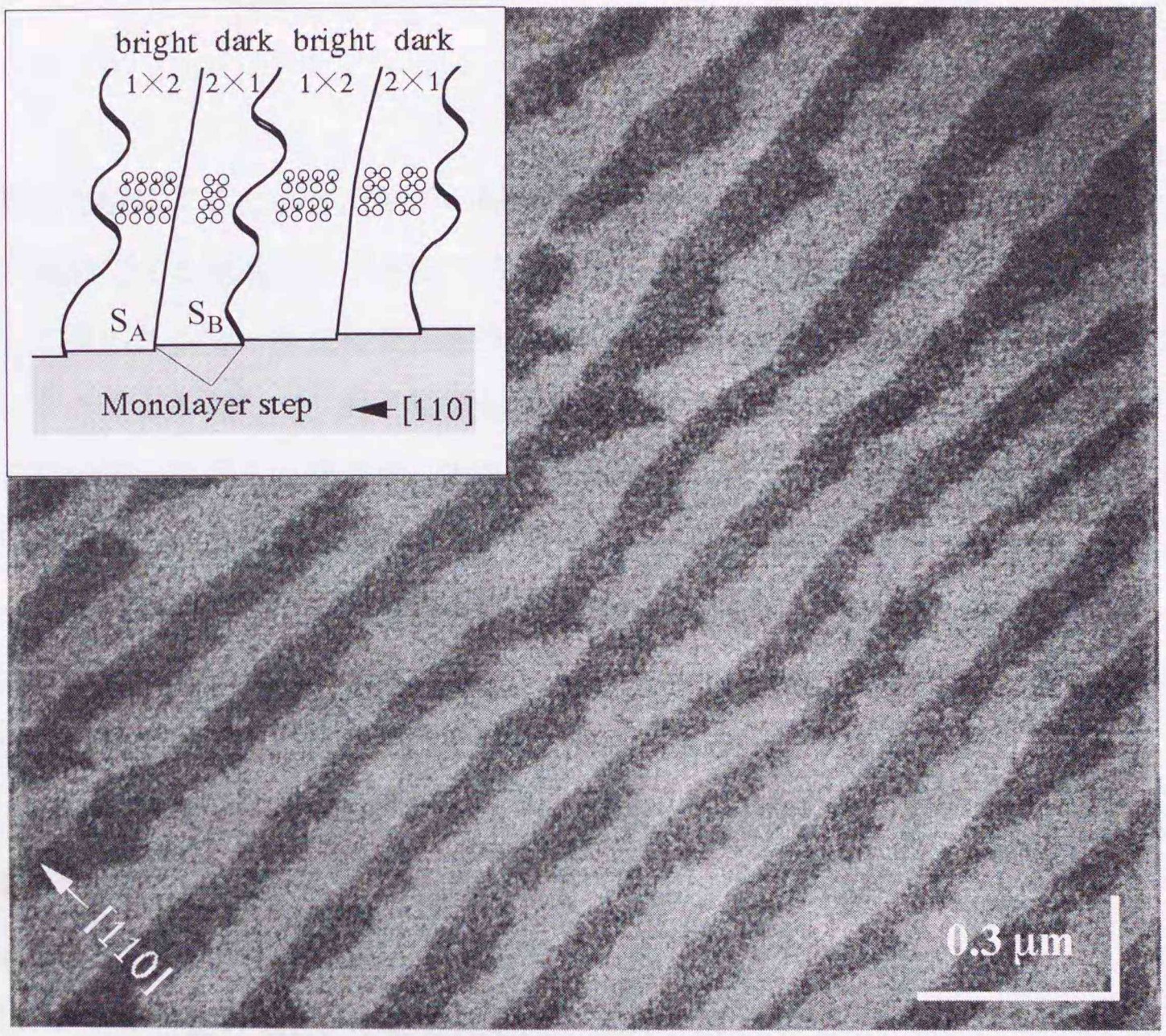


図2.3　Si(001) 2×1-1×2　のSEM による観察例と模式図

第３章　　Si 単結晶表面構造研究の基礎となる結晶学と関連表面現象

表面構造を観察するには表面原子の配列構造に対して高い感度が必要であり、その表面を維持できる超高真空が必要である。電子顕微鏡の発達と超高真空技術の発達がともに補いあって、現在の表面観察顕微鏡へ発展したといえる。電子源サイズを極小化することを通して、電子顕微鏡の空間分解能を向上させる技術目標が電界放射形の電子銃の開発を促進させ、またその安定化に不可欠な 10^{-8} Pa 台の超高真空が容易に得られるようになったことで、実空間での表面観察が可能になった。しかし実際にナノメータサイズの表面構造を対象にした実験を行うには、適切な処理をした表面が必要である。これらの処理は、大気中での表面洗浄前処理と、超高真空内での表面処理とに分けられる。本章では超高真空走査型電子顕微鏡観察を行う際、大気中で行う前処理と超高真空内で行う表面処理、実験中に用いる 2 次電子観察以外の表面キャラクタリゼーションの基礎となる理論について簡単にまとめた。

3.1　SEM による実験表面の準備

シリコン清浄表面の SEM による観察は、次の手順で行う。

1.　大気中での試料の準備

大気中での前処理に関しては第 2 章試料の準備に一部述べてあるので、ここではそれ以外のことについて述べる。

1）Si ウエーハから試料台サイズに合う大きさのサンプルを切り取る。

2）切り取った際の結晶の粉末が表面に残らないよう、CO_2 ガスで表面を吹き払う。

3）アセトン、蒸留水で表面を洗浄。

4）H_2SO_4: H_2O_2 = 4:1 の液に 1 分間浸し、表面酸化膜を形成する。

5）蒸留水を流しながら試料を洗浄。

6）乾燥。

2.真空槽内での準備

超高真空 SEM 観察槽の試料台に取り付けた後、次の様な手順で行う。

1）試料加熱時の試料の歪みによる破損を取り除くため、600℃で 8 時間のアニール。

2）清浄な表面を出すために、超高真空中で通電加熱（1260℃、数秒）。

3）RHEED スポットによる 7×7 超格子スポットの確認。

4）通電加熱により、表面をステップバンチングさせ数ミクロン幅の（111）面テラスの形成。

5）ステップからの表面相転移の確認。

これらの処理が終わり、相転移、薄膜形成等の実験を行う表面が得られる。

以下に研究の基礎となる結晶学と関連した表面現象にについて簡単にまとめた。

3.2　Si(111)結晶

3.2.1　シリコン単結晶の空間格子と逆格子［1］

空間格子の基本ベクトルを、$\mathbf{a}_1$、 $\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$ とするとき、

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} \quad 、 \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} \quad 、 \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}$$

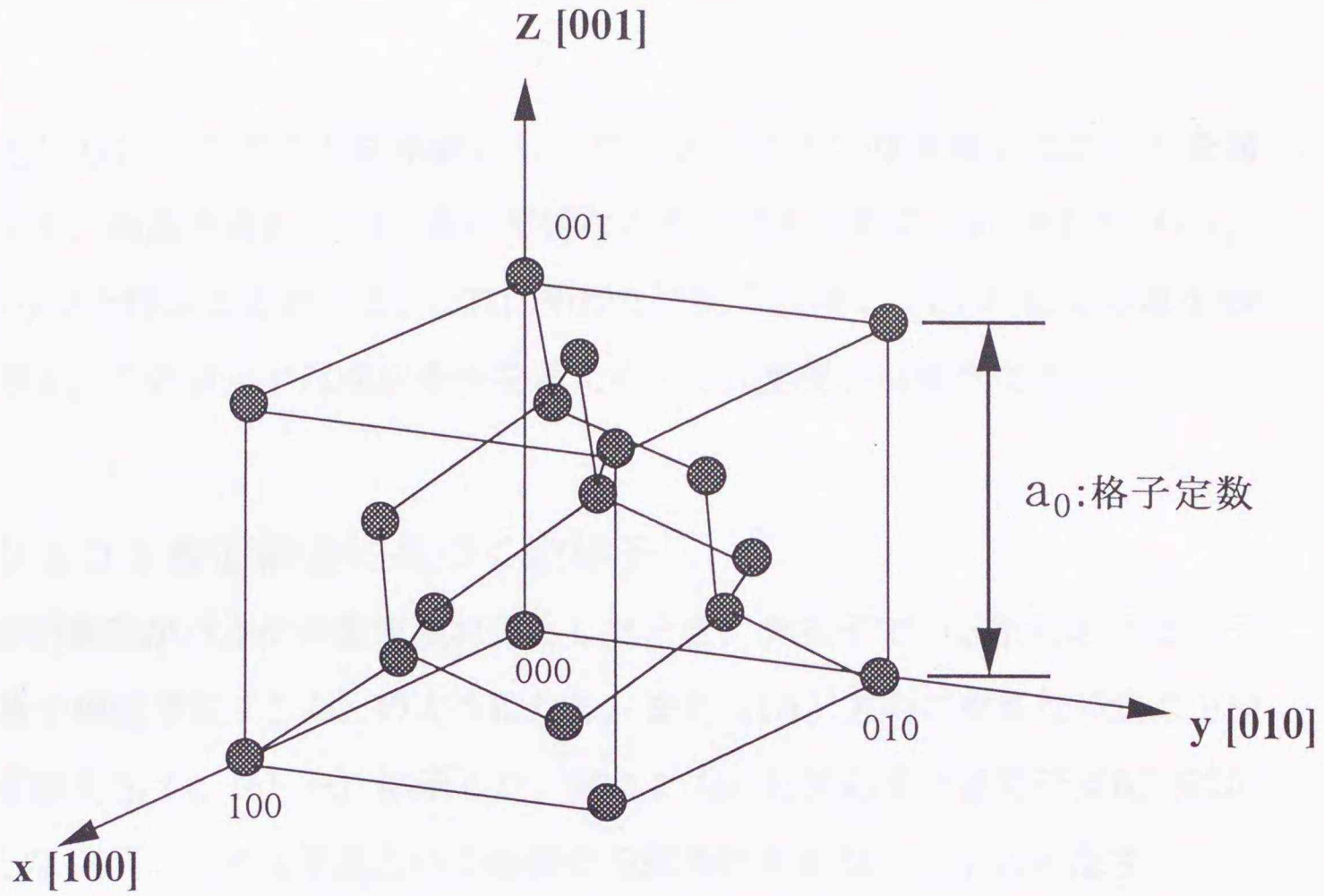
で与えられるような、3 つのベクトル $\mathbf{b}_1$、$\mathbf{b}_2$、 $\mathbf{b}_3$ を基本ベクトルとして組み立てられる格子を、もとの空間格子の逆格子という。もとの格子を実格子又は空間格子という［1］。

逆格子ベクトルを **h** としたとき逆格子点（h、k、l）は次のように表わされる。

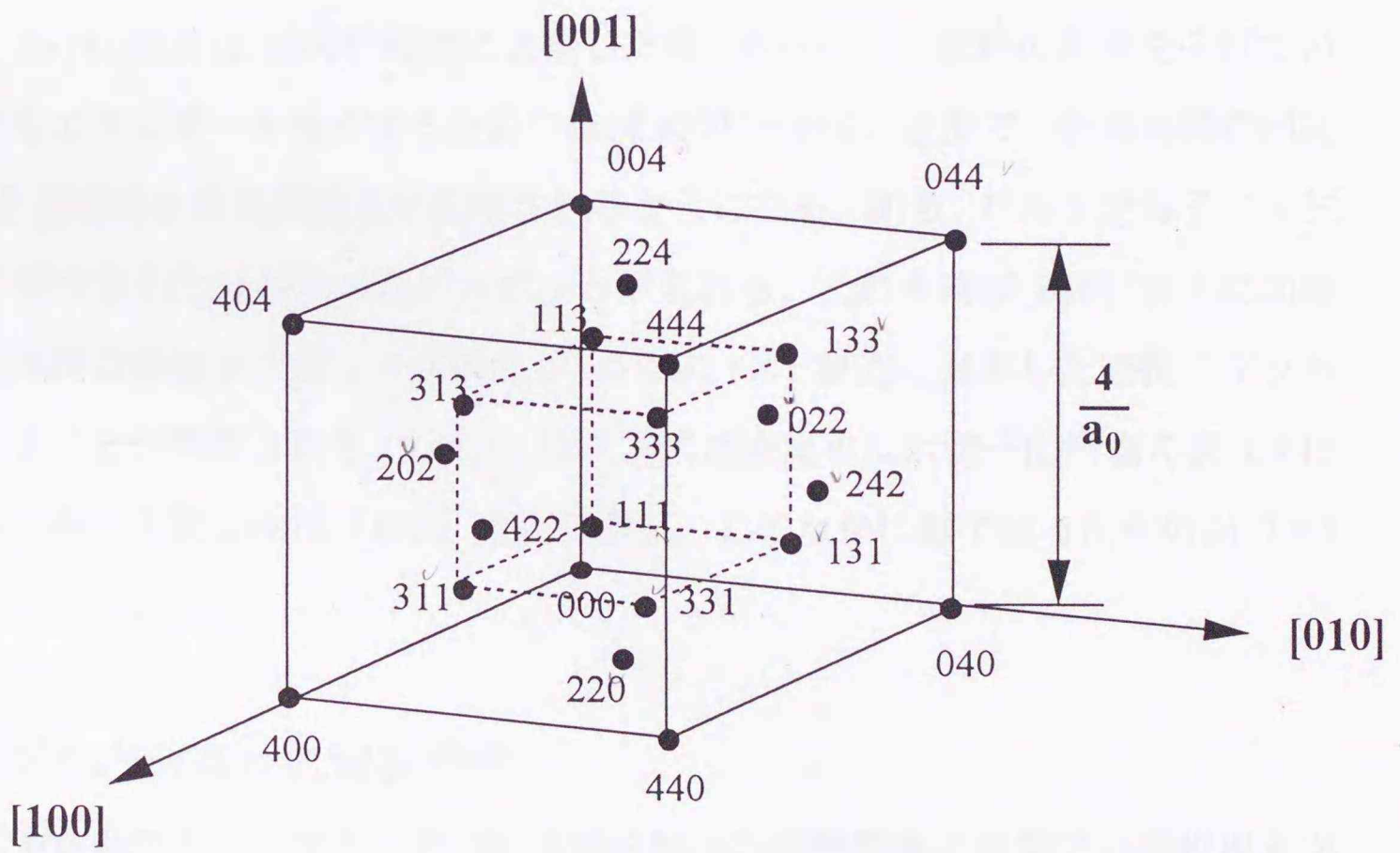
$$\mathbf{h} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$$

この逆格子を用いて、バルクシリコンの逆格子を描く。

シリコン（ダイヤモンド構造）の空間格子のユニットを図 3.1(a) に示した。ダイヤモンド構造は面心立方格子の中に 8 個の原子を持っている。構造因子の計算から、観察できる反射は非混合指数を持つ。即ち h、k、l がすべて奇数か偶数しか現れない。　しかし、200、222、420　等の反射（h+k+l=2n+2 ; n は整数）は禁制反



(a)　Siのユニットセル



(b) Siの逆格子ユニット

図3.1　(a) Siのユニットセル、(b)　Siの逆格子ユニット

射となり生じない。このことを基礎とし、バルクシリコンの逆格子ユニットを図3.1(b) に示す。結晶表面が（111）面に平行なとき、逆格子原点 000 を含む［111］軸を 00 ロッドと呼ぶことにする。これに平行な逆格子点列で h,k,l の h、k の組を hk ロッドと呼ぶ。このロッドは回折条件を考える上で大変便利な概念である。

3.2.2　シリコン表面構造に基づく逆格子

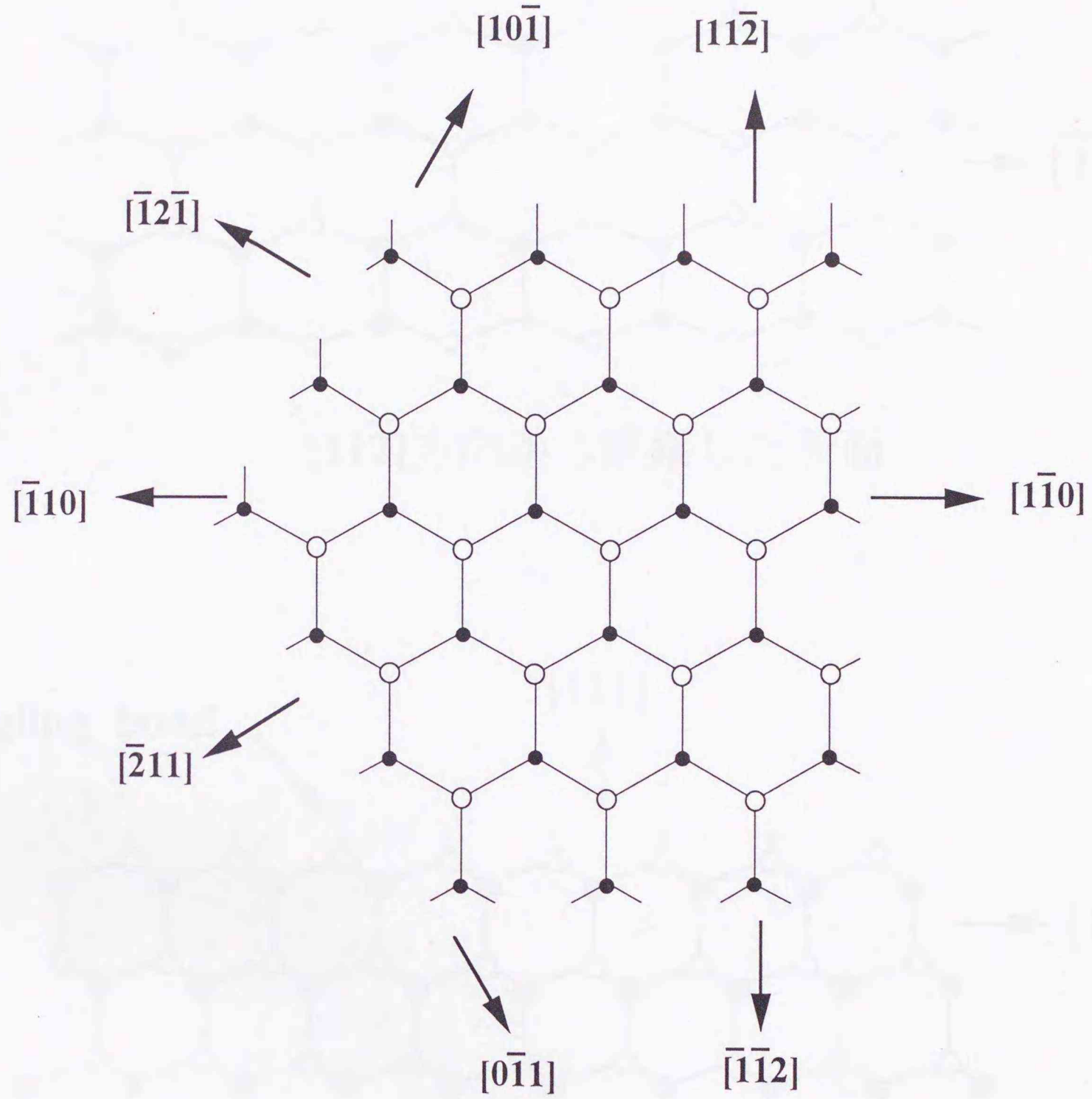
仮に Si(111)表面がバルクのまま現れたとしたとき、実格子での表面における原子の配置は格子模型で図 3.2（a）のようになる。また［111］方向に垂直な特定な方向からみた断面を図 3.2（b）（c）に示した。図 3.2（a）に対応する逆格子点配列は図 3.2（c）となるが、二次元平面という条件から紙面に垂直なロッドとみなすと、この各々の点は前述の逆格子ロッドである。このなかに線で結んだものは 1×1 ユニットといわれる。

しかし Si(111)表面は 1260℃程度に加熱した後、ゆっくりと試料の温度を下げていくと、表面エネルギーを低くするため、ほぼ 830℃～860℃近傍で、表面再構成が起き 7×7 とよばれる長周期構造が観察されるようになる。即ち、バルク逆格子ロッドの間が 7 等分された分数次の回折スポットが現れる。これを再び 830℃以上に加熱すると長周期の超格子スポットが消え、バルクの 1×1 構造に対応した回折スポットのみになることが観察される。Si(111)-7×7 再構成表面の反射電子回折像を図 3.3 に示す。電子線の入射方向は［11$\bar{2}$］方向である。このなかに線で囲ったものが 7×7 ユニットである。

3.2.3　平均内部電位と屈折効果

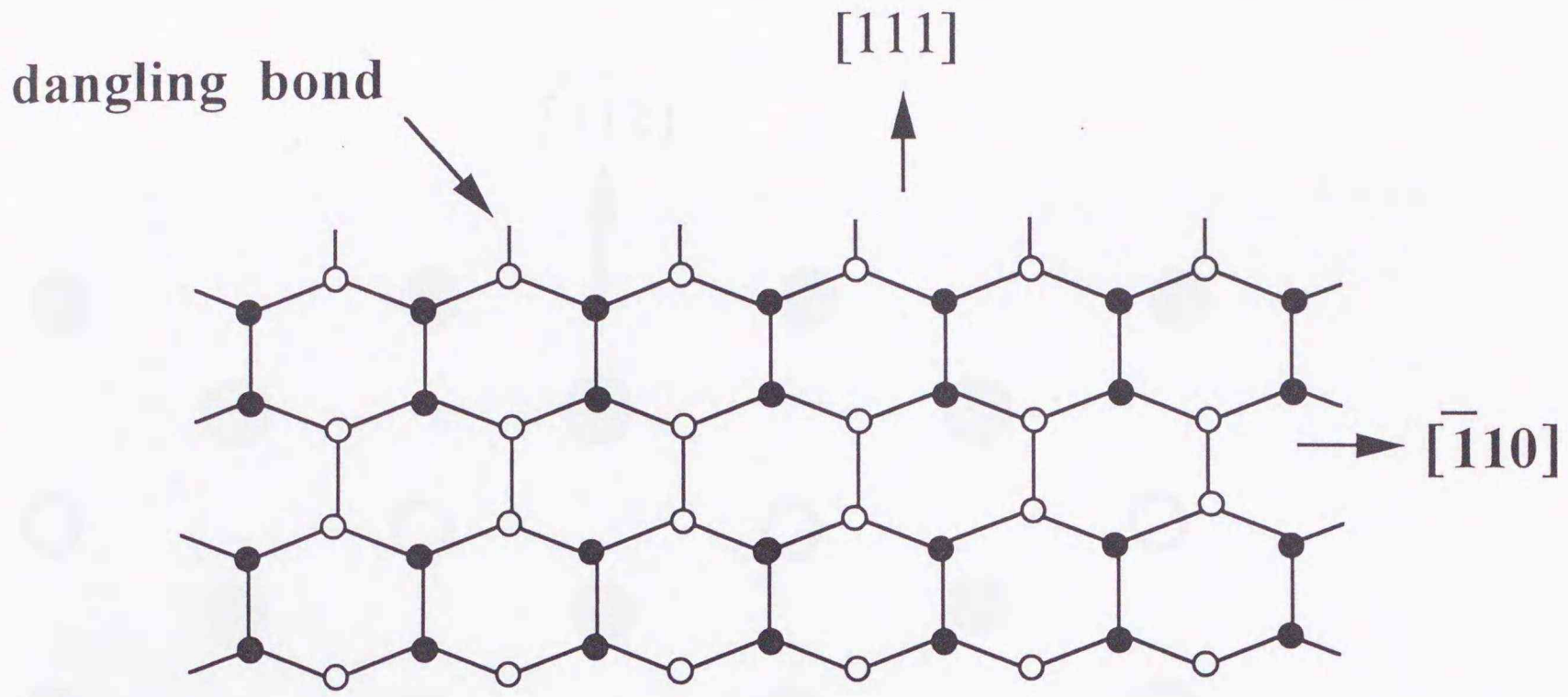
劈開面や加熱することで作った清浄表面を用いた回折現象には電子の屈折現象が現れる。加速電圧 E を持った電子が真空中から結晶表面に入射すると、結晶内部の平均電位 V の作用を受けて E+V の加速電圧を受ける。従って結晶の外と、内部の波長は

$$\lambda = h \Big/ \sqrt{2meE} \quad 、 \quad \lambda' = h \Big/ \sqrt{2me(E+V)}$$

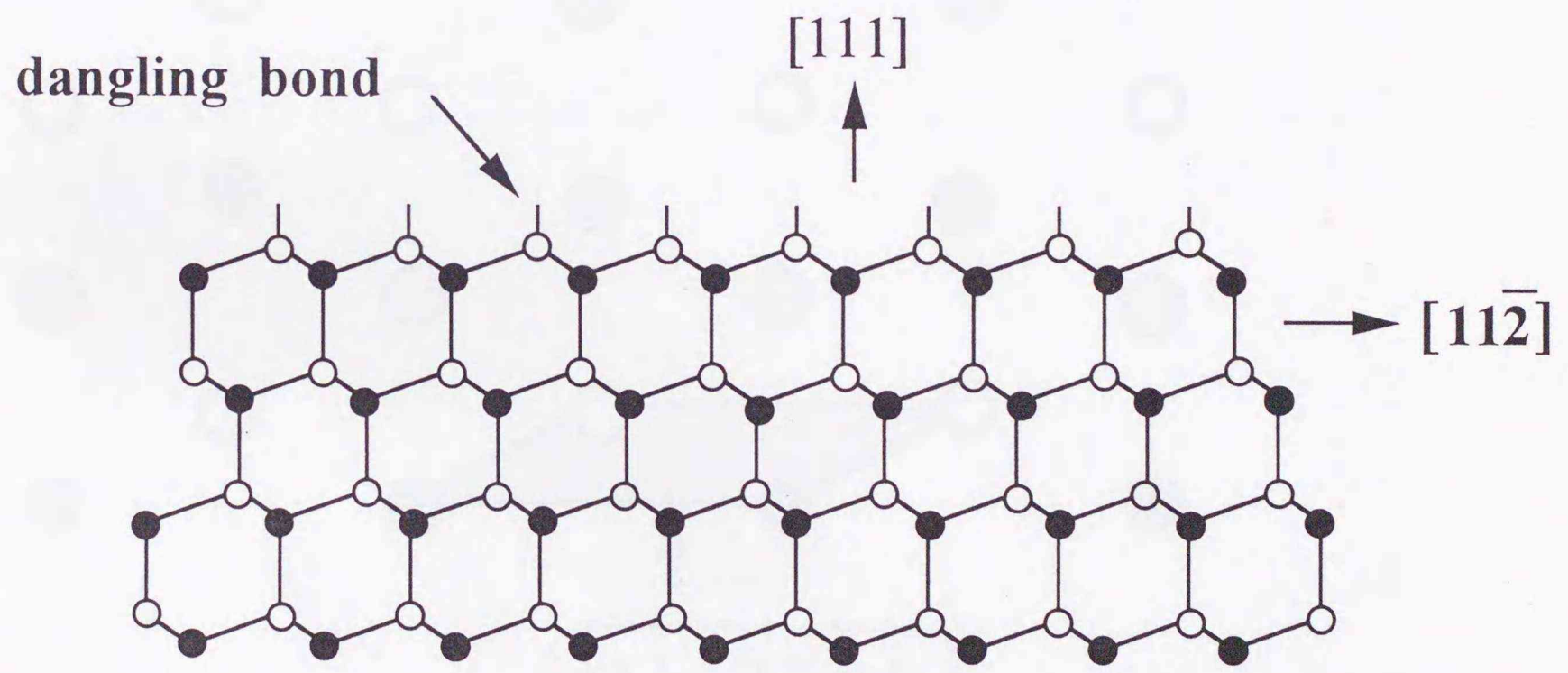


○原子は上、●原子は下の2層（バイレイヤー）からなる
再構成していないSi(111) 面の模式図

図3.2 （ａ） Si(111)面実格子

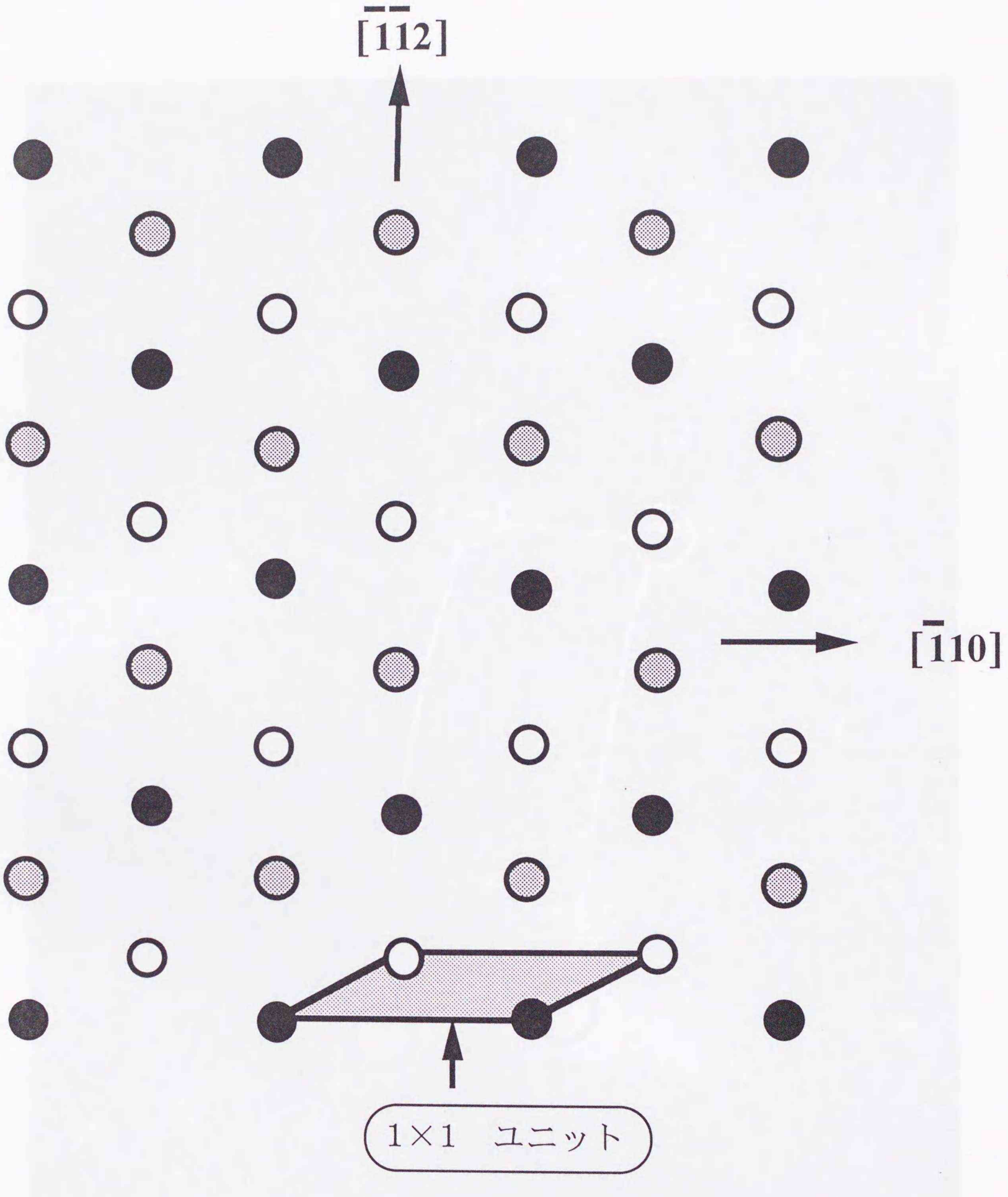


[11$\bar{2}$]方向から観察した断面



[1$\bar{1}$0]方向から観察した断面

図3.2（b）代表的な結晶方向から見た断面の
原子配列構造の模式図



● を基準にして

◎ は1/（$\sqrt{3}$a）だけ上方、　○ は1/（$\sqrt{3}$a）だけ下方に位置する

a：格子定数

図3.2（c）［111］方向からみた逆格子点

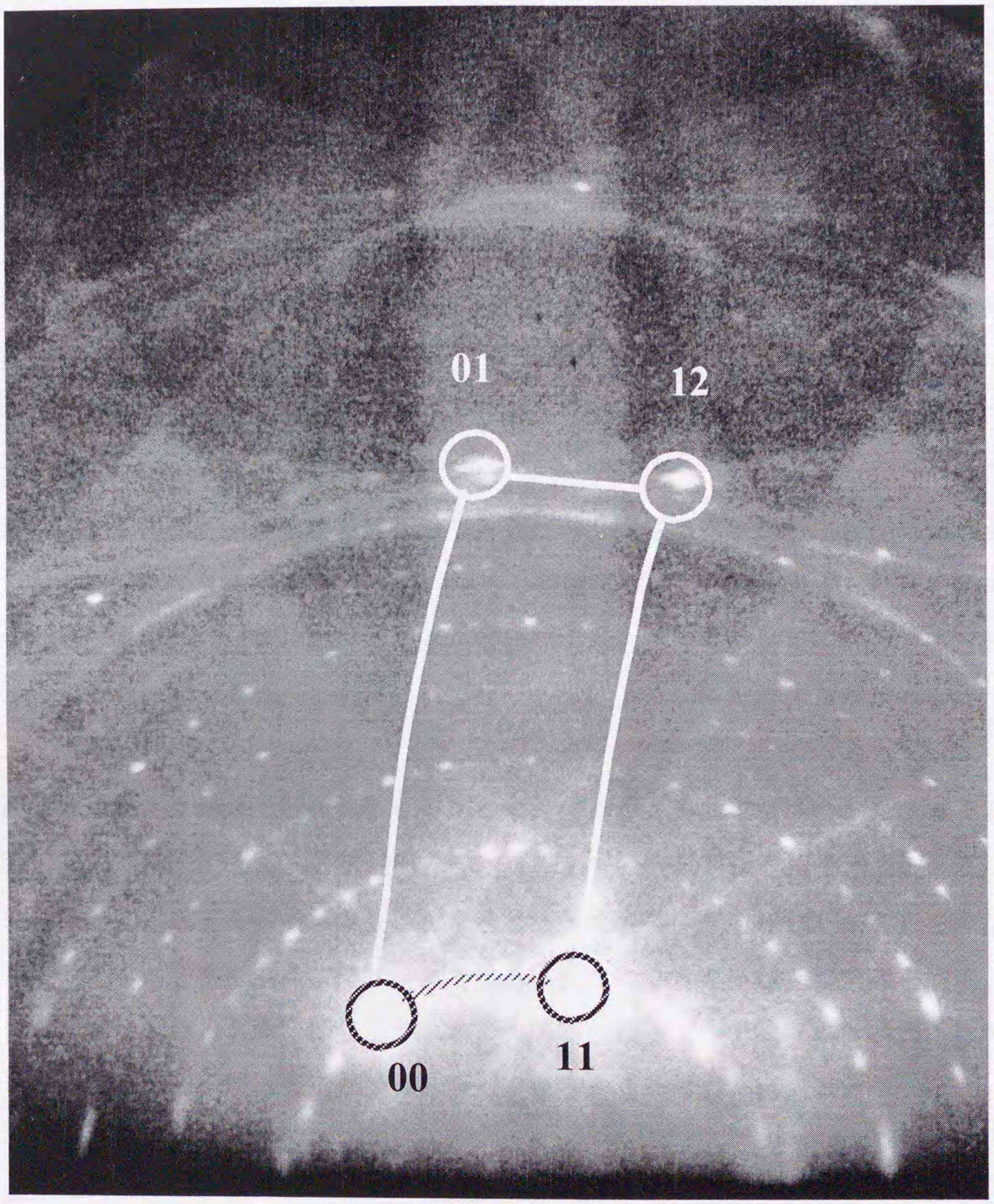


図3.3　[$\bar{2}$11]方向から観察した菊池パターンと7×7ユニット(RHEED)像

であたえられ

$$\mu = \lambda \,/\lambda' = \sqrt{(1 + V\,/E\,)}$$

という屈折率を持ち、1 より大きくなる。

このシリコンの内部電位を 12eV とし、一次電子の加速電圧を 20keV とすると大きさは 3 桁ほど異なるが、表面すれすれに電子線を入射させる RHEED 等においては無視することのできない効果を持つ。例えば最低次の反射は表面から出ることができず観察されないことが多い。

3.2.4　エワルト（Ewald）構造

電子線等を用いた回折現象を取り扱うときには、回折条件を知ることが必要である。回折条件はブラッグ条件　$2d \sin\theta = \lambda$　を満足することであるが、これを数値的でなく、直観的、視覚的に理解できれば便利である。　これを可能にしているのがエワルトの作図である。これを使いこなすことにより回折現象の理解が容易になる。

逆格子点は各々結晶の面を表わしているものであり、その単位ベクトルは格子面間隔の逆数（1/d）である。この逆格子空間を用いて、回折条件を視覚的に捉えるために、結晶に入射する電子線の波長の逆数である、波数ベクトル（$2\pi/\lambda$）を利用するのである。逆格子原点に接するように、波数ベクトルを半径として球を描く。このとき球（エワルト球）に接している逆格子点はすべて今の回折条件を満たしていることがわかる。逆格子点がエワルト球に載ったということは簡単に

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{h} \qquad (\ \mathbf{k}_0 : \text{入射波}\ 、\ \mathbf{k} : \text{反射波}\ )$$

と表わすことができる。　（図 3.4　参照）

またこれを用いれば、回折の消滅則を決める結晶構造因子は簡単に

$$G = \sum_{j=1}^{n} g_j \exp(2\pi i h r_j)$$

となる。　ただし r は位置ベクトルである。

実際にエワルト球を描くためには次の方法で行う。　試料は簡単のために立方晶を

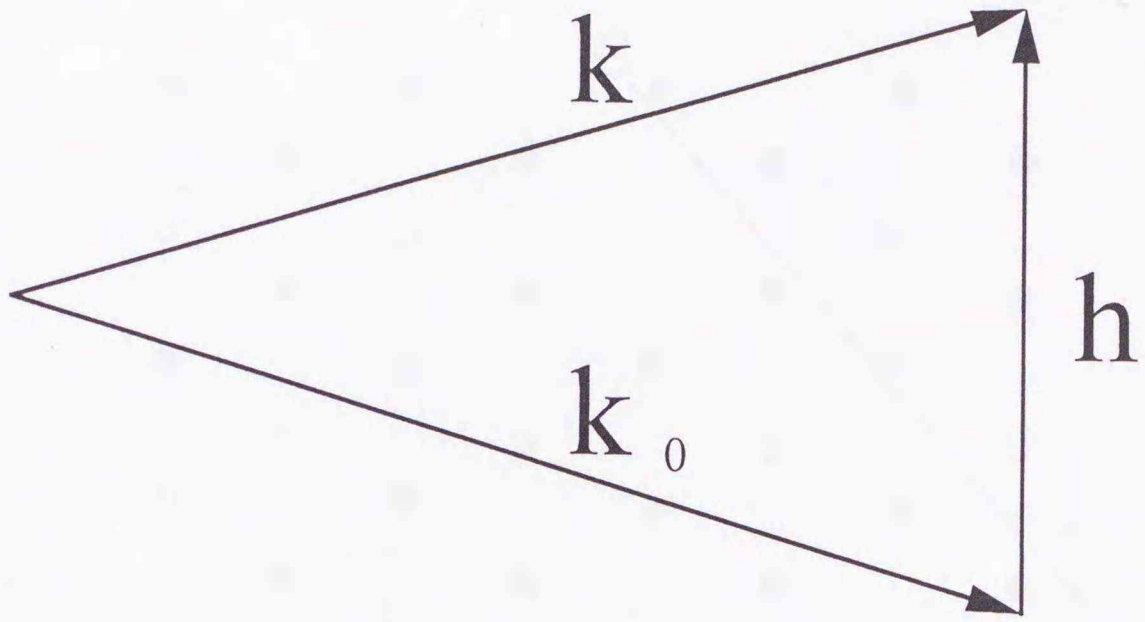


図3.4

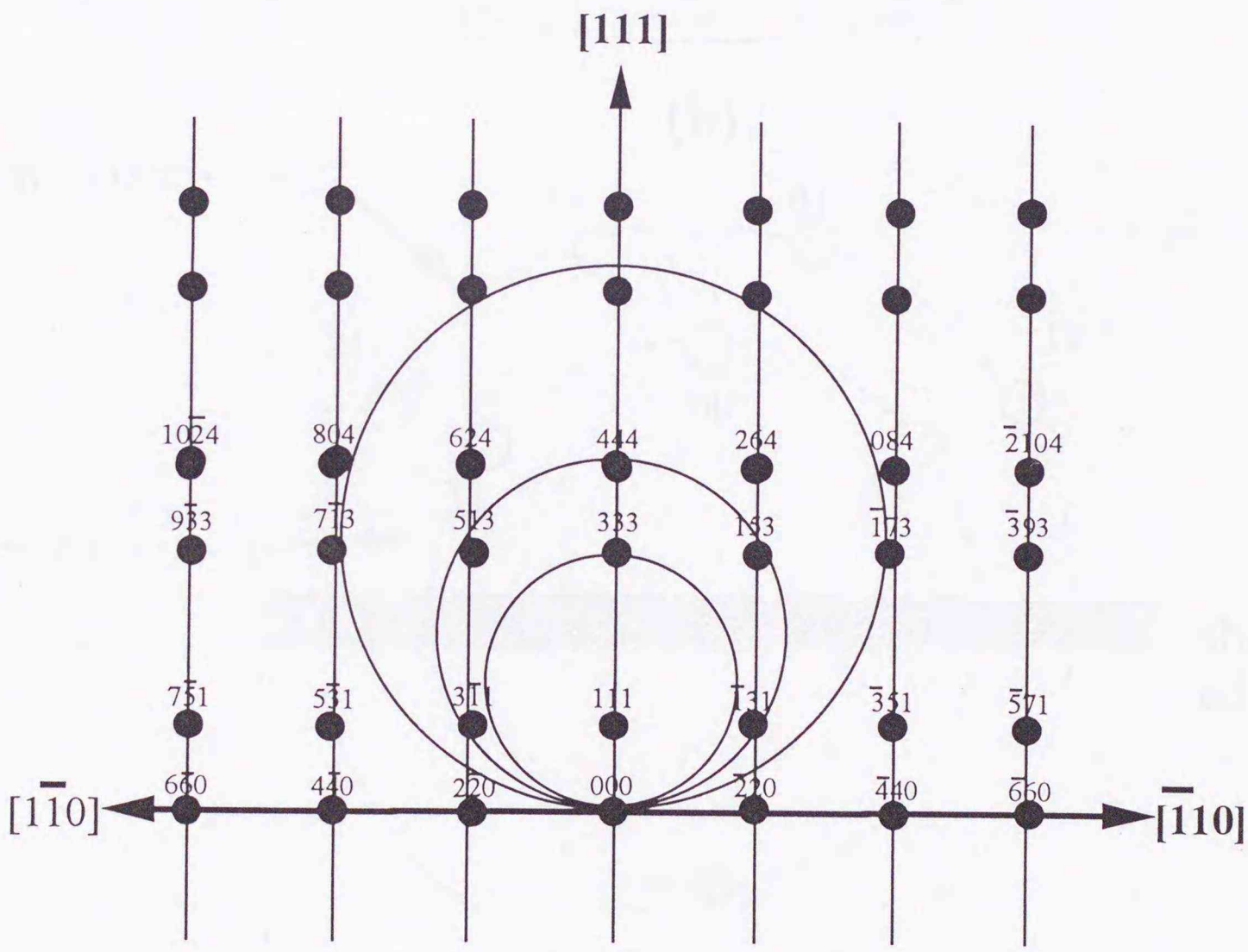
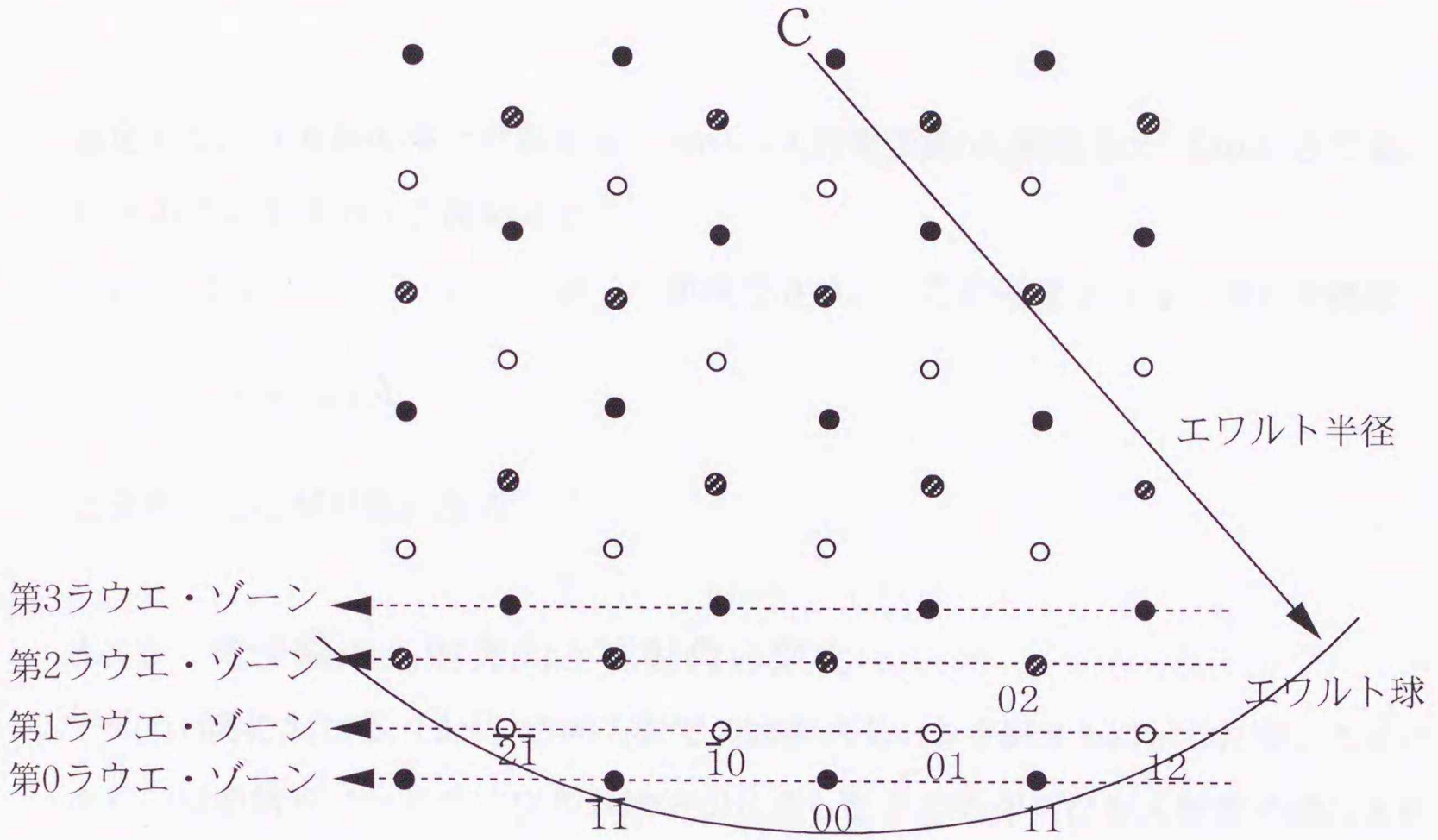
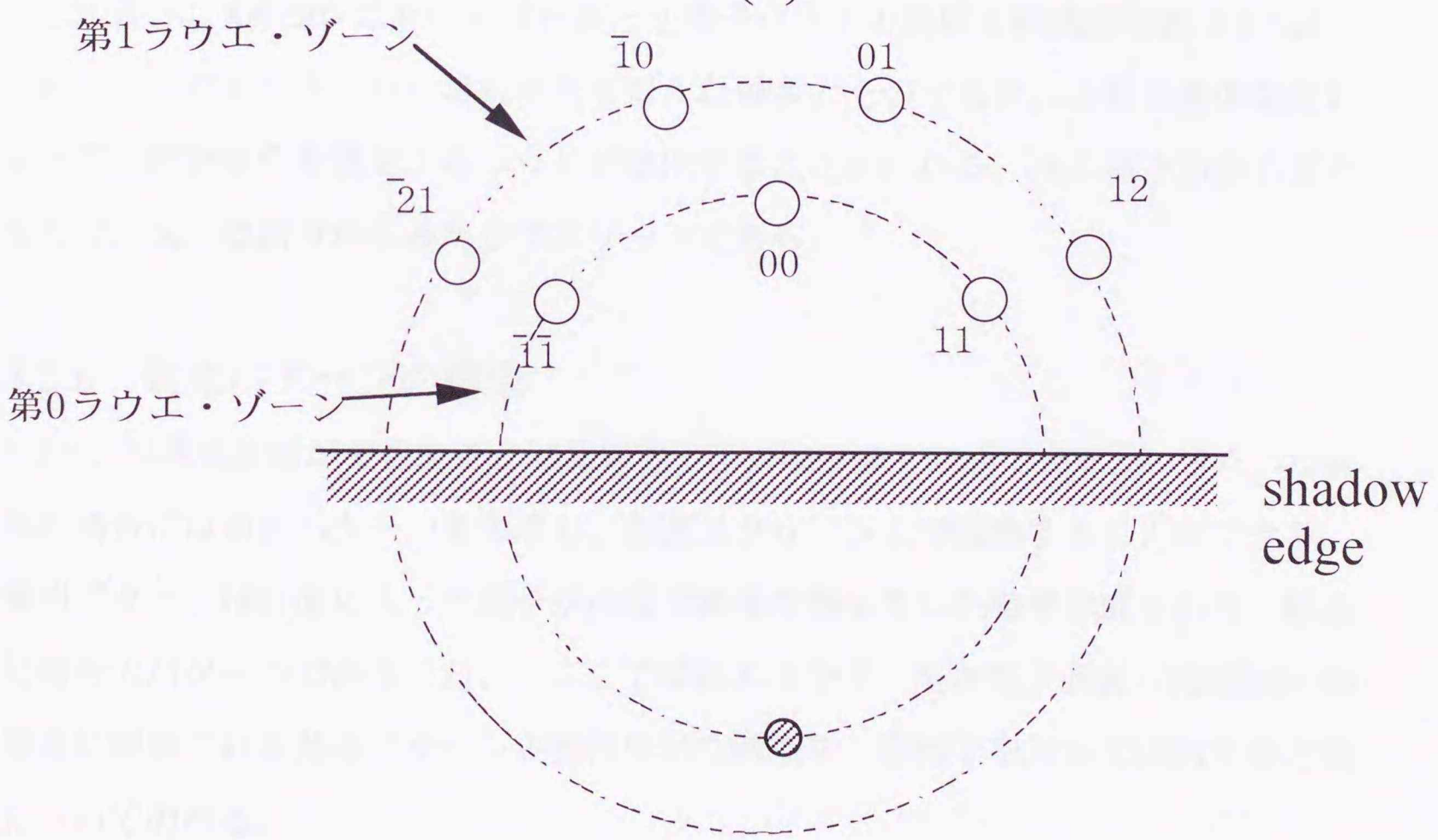


図3.5　(a) 視射角変化によるエワルト球の切り口の変化



(b)



(c)

図3.5　(b) 逆格子ロッドを上から見た切り口
(c) 前からみたロッドの切り口

仮定する。立方晶の格子定数をａ（nm)、入射電子線の 波長をλ（nm）とする。1/ａの長さをℓ cm と決めると、

1/ａ：ℓ　＝　1/λ：　R　　が成り立つ。　この結果エワルト球の半径は

$$R = la/\lambda$$

と決めることが可能になる。

3.2.5　電子線の入射方向と視射角の変化

Si(111)面における［$\bar{2}$11］方向入射での回折パターンを図 3.3 に示したが、このパターンは逆格子ロッドをエワルト球で切り取ったときの切り口を入射電子線の入射方向から見たものに相当する。エワルト球の切り口であるから回折スポットは円弧の上に並ぶ。RHEED における回折波と逆格子ロッドの関係を模式的に図 3.5（a)、(b)、(c）に示した。(a）は視射角を変えた場合のものであり、入射角度の変化によって、回折条件を満足するロッドが変化することがわかる。(b）は上方から見たもので、(c）は前方からみたラウエゾーンである。

3.2.6　菊池パターンの構造

7×7 再構成表面ができたことは反射電子回折顕微鏡で確認できるが、きれいな表面の場合には菊池パターンを形成し、蛍光スクリーン上で観察することができる。菊池パターンは結晶に入った電子が内部で非弾性散乱をした結果形成される、結晶に特有のパターンである［2]。　ここでは高エネルギー反射電子回折（RHEED）の場合に観察される菊池パターンの幾何学的な構造を、逆格子を用いて作図する方法についてのべる。

シリコンの逆格子をある特定な方向から見た逆格子点列を描く。例として<11$\bar{2}$>方向からみた逆格子点の配列をもちいる。まずペアの逆格子点ｈｋｌと$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$を選び、各々を線分で結ぶと、この線分は必ず原点 000 を通る。原点と各々ペアの逆格子点を結ぶ線分の垂直二等分線が各々の菊池線に相当する。図 3.6（a）に例を示す。(b）は実際の実験から得られる菊池パターンを示す。　このパターンを詳細に観察するこ

とにより、後で 5 章で述べるように結晶方向を一義的に決定することができ、ステップの方向を決めることができる。

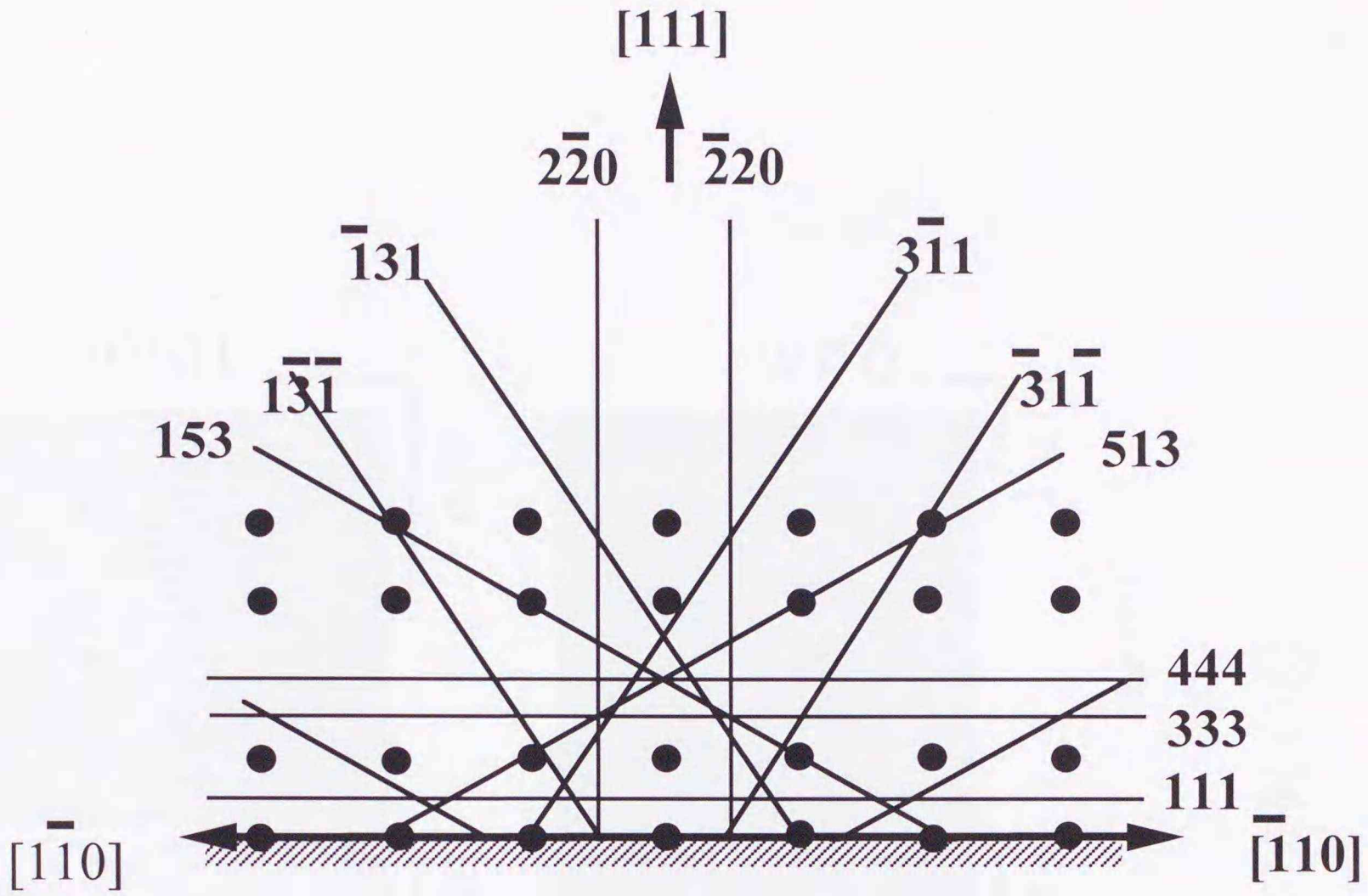
3.3　ステップバンチング

ステップバンチングとはステップが多数塊になり、巨大ステップを形成している状態をいう。巨大ステップの前後にミクロンオーダーの低指数原子面テラスができる。Si(111)の例を図 3.7 に示す［12］。Latyshev らは超高真空反射電子顕微鏡（UHV-REM)を用いて、直流抵抗加熱された Si(111) 面上の表面ステップ構造の遷移を観察した［3］。表面構造に対する抵抗加熱の効果はまた Si(001)表面においても起こることがわかった［4］。他方ステップバンチング（ファセッティング）は表面が［$\bar{2}$11］方向に 1°～12° 傾斜した Si(111)表面でも観察された［5～10］。　一方［2$\bar{1}\bar{1}$］方向に傾いた表面ではファセッティングよりもステップの高さが 3 倍になることが観察されている［11］。この現象は放射加熱によっても起こることがわかり［7］、本質的な現象であると考えられるようになった。

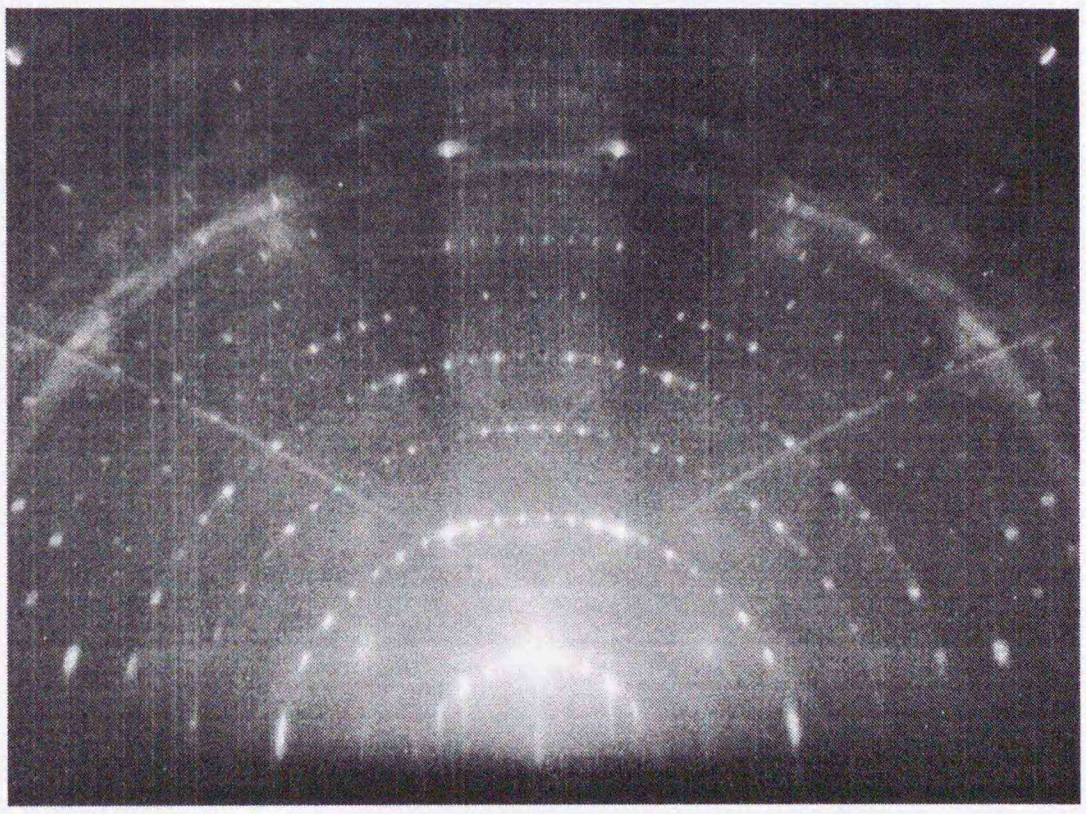
整った 7×7 再構成ドメインを観察するためにはステップバンチングを用いて形成した、完全な（111）表面を持ったテラスが準備されなければならない。
このテラスのステップ端から 7×7 再構成が始まりテラス内部を 7×7 再構成表面に変えていく。

3.4　表面相転移

Si(111)表面は 1200℃以上で加熱を行うと 830℃近傍でバルクシリコンの（111）面による 1×1 構造と再構成表面である 7×7 構造の間で可逆的な表面構造の遷移を起こす。この現象は古くから LEED 等で観察され研究者の興味を引いていたが、近年前述したように高柳らにより、DAS モデル［13］で決着がついた。この相転移を実際に、実空間で連続的に観察したのは最近のことである。この変化に対応する表面を図 3.8 に示した。ステップで核形成した 7×7 ドメイン（明るい部分）が準 1×1 構造のテラス（暗い部分）内に成長している。これは相転移温度より 2℃程度低い



(a)



(b)

図3.6　[11$\bar{2}$]方向から観測した時に得られる菊池パターン

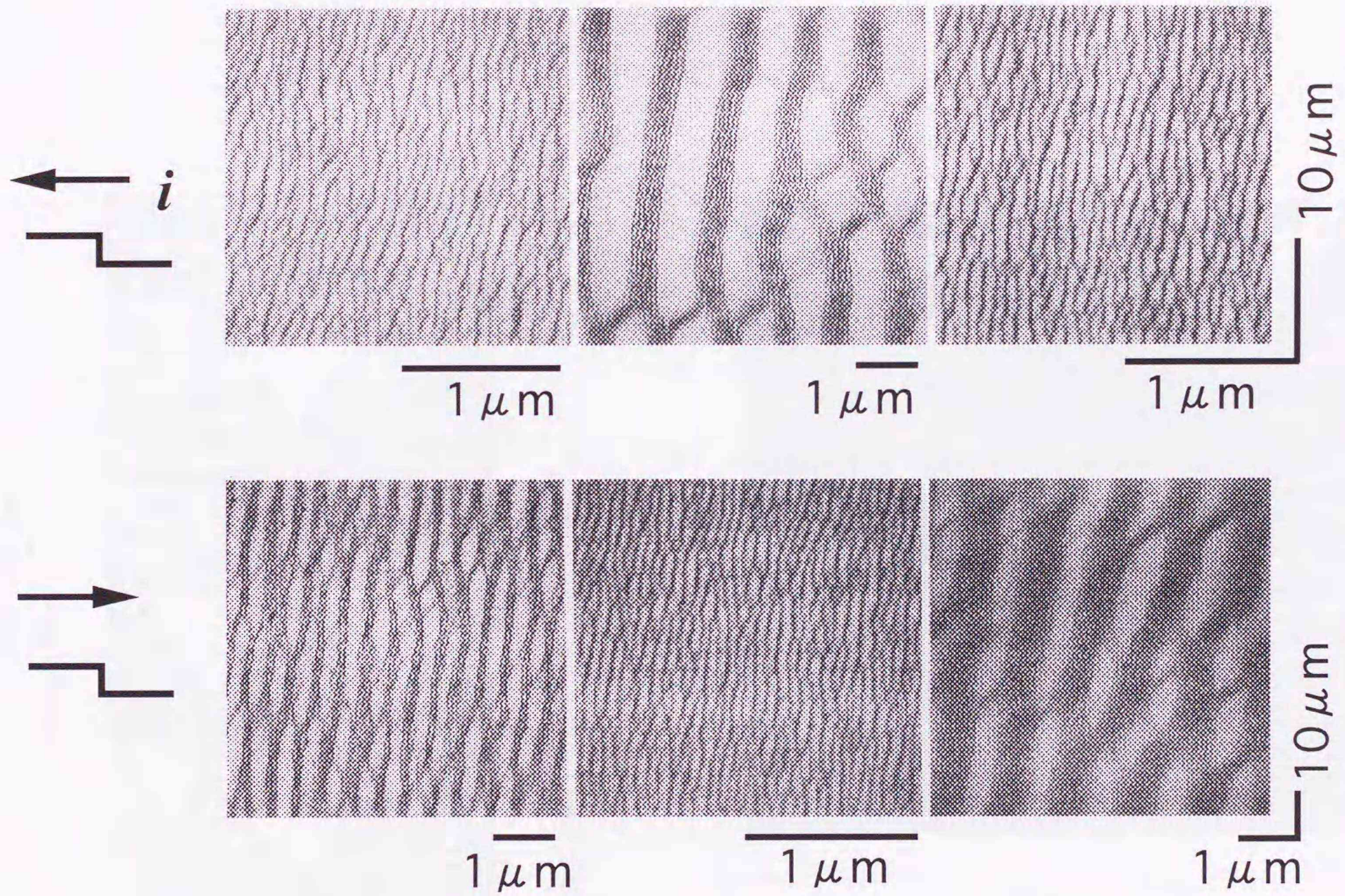


図3.7　ステップバンチングしたSi表面［12］

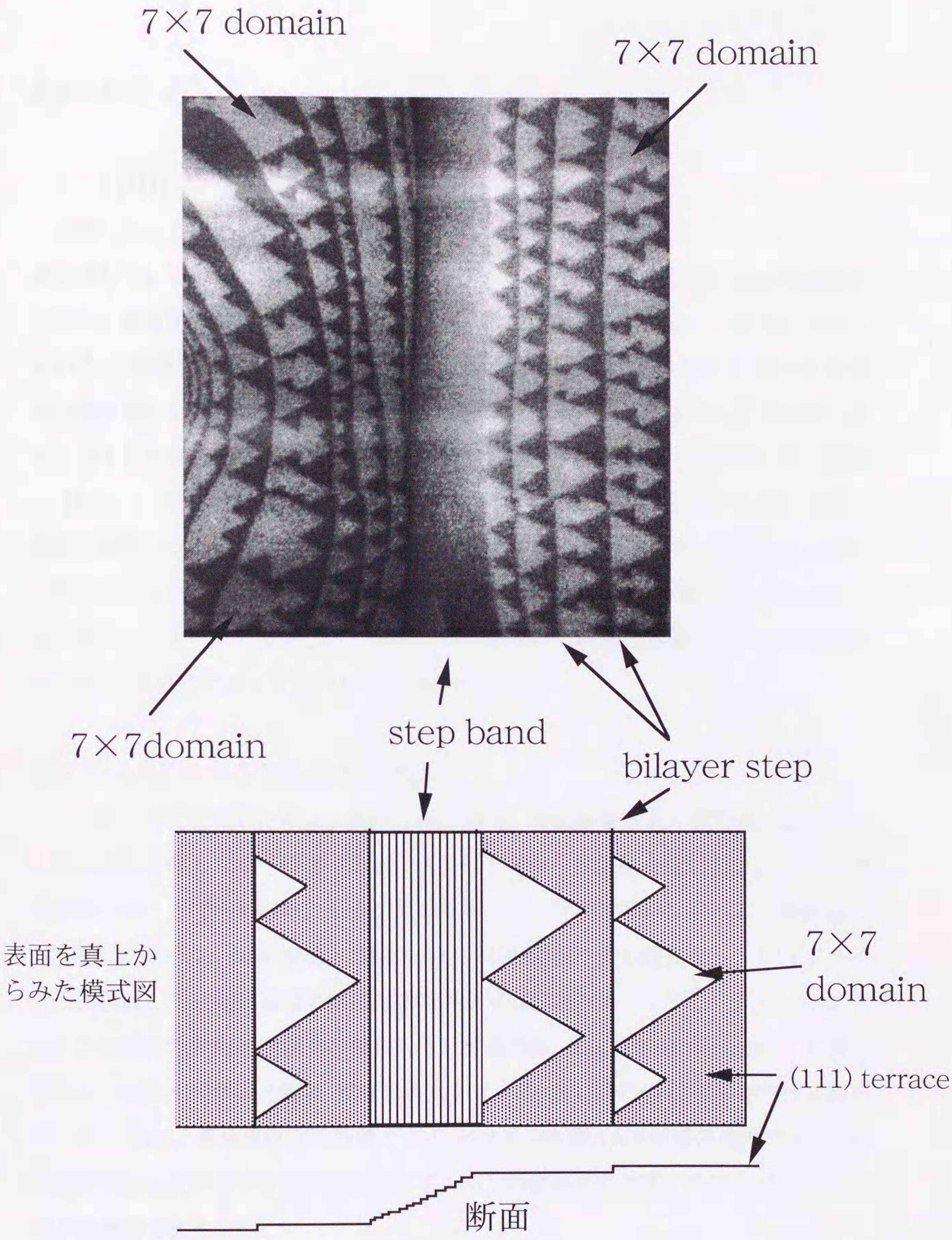


図3.8　　Si(111)面テラスでの相転移

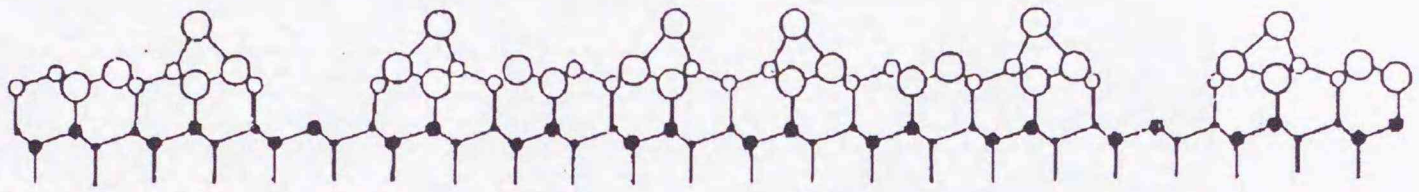
温度で撮影した。

3.5　Si(111)-7×7 再構成表面［13］

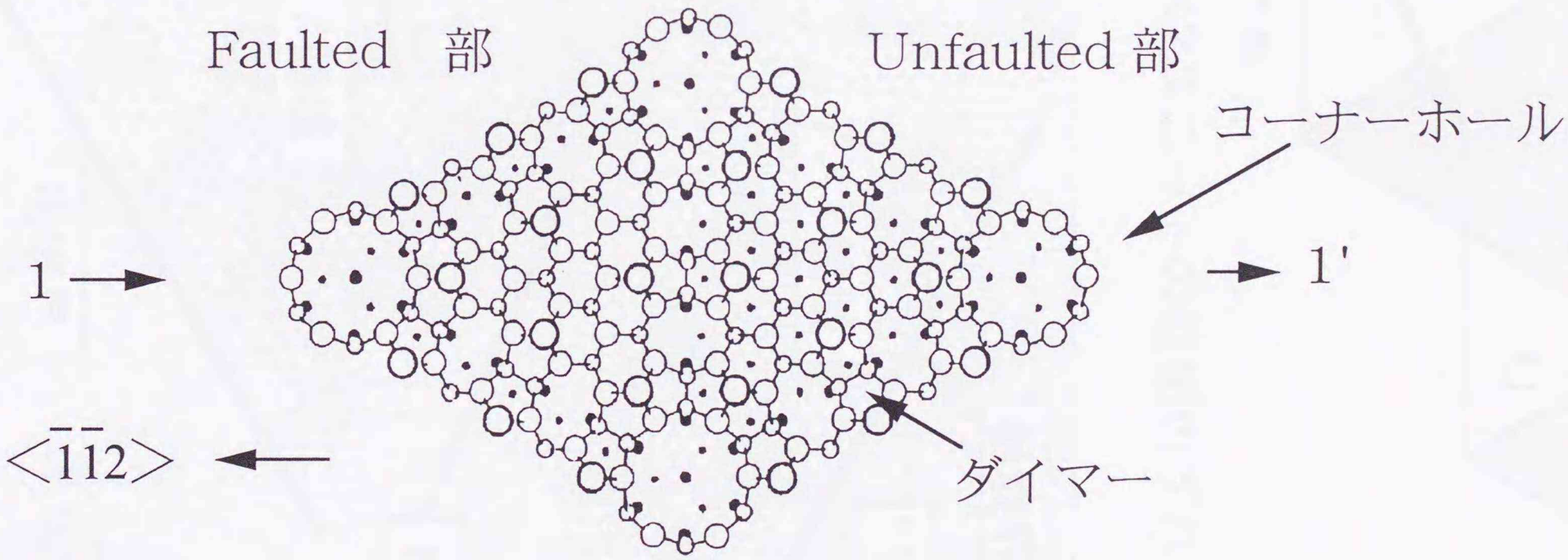
高柳らにより提案されたDAS モデルのユニットを図3.9 に示す。　このユニットを構成しているのは2 量体（Dimer)、吸着原子（Adatom)、積層欠陥（Stacking fault) である。表面から下第3 層の原子面までが再構成に関与している。7×7 ユニットセルのうち積層欠陥をもつ半分を faulted half（F），積層欠陥を持たない半分をunfaulted half（U）と呼ぶ。積層欠陥を含まないunfaulted half は［111］方向から見るとバイレイヤーの下の第4 層目の原子が見える。U 部とF 部を繋いでいる2 量体（ Dimer ）列を挟んでU部とF 部は鏡映対象になっている。従ってF 部には第4層原子が見えない。7×7 構造では、結合に関与していない結合手（dangling bond)はアドアトムに12 個、レストアトム（アドアトムと結合していない第2 層の原子）に6 個、コーナーホール中心に1 個の計19 個ある。　普通の実験に用いている表面はこの7×7 構造によって覆われている事になる。

3.6　7×7 ドメイン形成と位相境界

バンチングで形成した数μm 幅の（111）面で、相転移温度より数℃高い温度から試料の温度をゆっくり下げてくると、ステップ端から相転移を起こし、全面が7×7 再構成ドメインで覆われる。しかしこのときステップ端で同時に発生した無数の7×7 再構成領域は、DAS 構造と表面ステップとの関係による成長をし、7×7 ドメインと再構成していない領域の間には相境界ができ、各々の7×7 ドメインと7×7 ドメインの間には表面結晶構造の整合しない位相境界（Out of Phase boundary）が発生する。この位相境界の分類はSTM で行われている［14]。7×7 位相境界の模式図を図3.10 に示す。相境界は図の外側で7×7 ドメインと準1×1 領域の境界であり、位相境界は図に矢印で示すように、ドメイン同士の位相が合わず、7×7 ドメイン間にできる境界である。

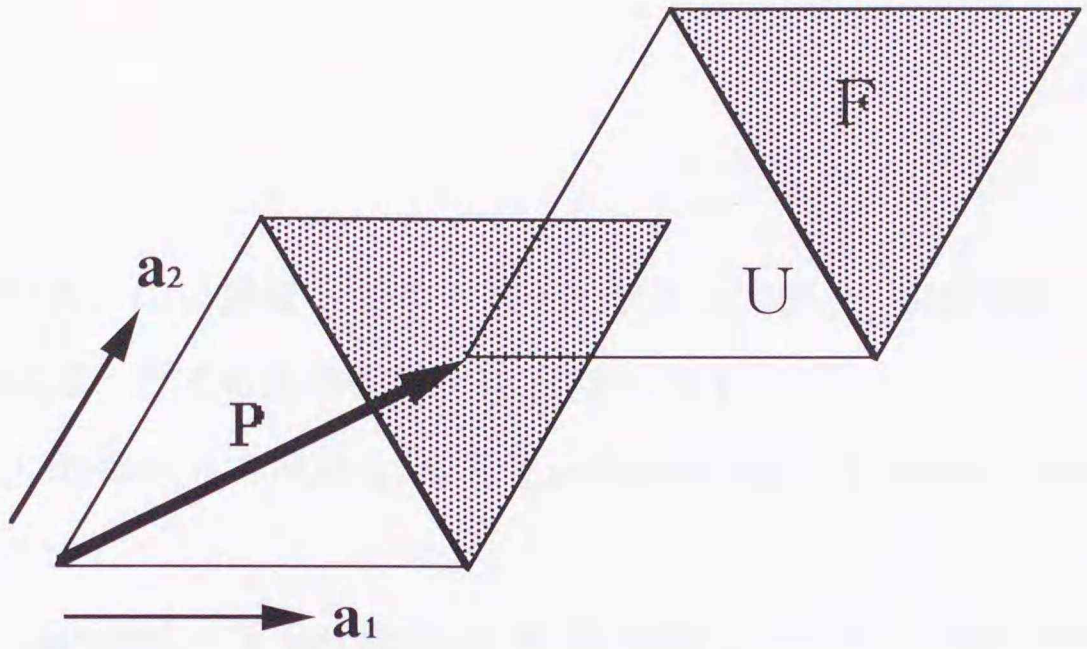


1と1'を結ぶ線で切った断面図



7×7 ユニット 平面図

図3.9 DAS (Dimer, Adatom, Stacking fault) モデル [13]



7×7ユニットの位相のずれ

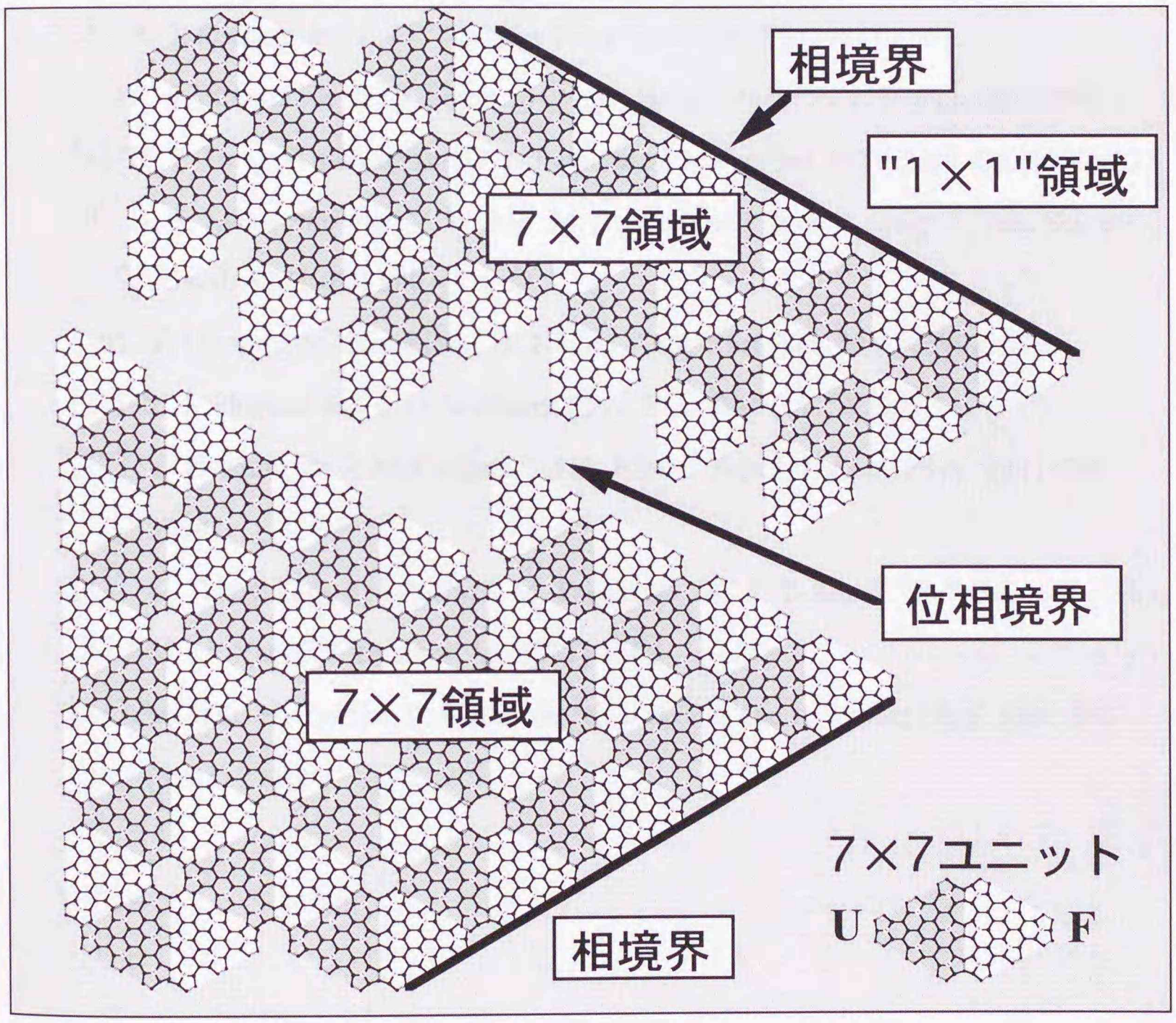


図3.10　　7×7ドメイン位相境界の模式図

参考文献

[1] 藤原邦男、山口重雄：光学・電子光学 II（1965)、朝倉書店

[2] 大槻義彦：日本結晶学会誌　18 (1976) 18.1

[3] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. 213 (1989) 157.

[4] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. 227 (1990) 24.

[5] Y. Ishikawa, N. Ikeda, M. Kenmochi and T. Ichinokawa: Surf. Sci. 159 (1985) 256.

[6] R. J. Phaneuf and E. D. Williams: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2563.

[7] R. J. Phaneuf, E. D. Williams and N. C. Bartelt: Phys. Rev. B38 (1988) 1984.

[8] R. T. Tung, F. Schrey and D. J. Eaglesham: J. Vac. Sci. & Technol. B8 (1990) 237.

[9] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb and M. G. Lagally: J. Vac. Sci. & Technol. A7 (1989) 2901.

[10] Y. Homma, M. Suzuki and H. Hibino: Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 479.

[11] R. J. Phaneuf and E. D. Williams: Phys. Rev. B41 (1990) 2991.

[12] Y. Homma, R. J. McClelland and H. Hibino: Japan. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2254.

[13] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahasi: Surf. Sci. 164 (1985) 367.; J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1502.

[14] M. Itoh, H. Tanaka, Y. Watanabe, M. Udagawa and I. Sumita: Phys. Rev. B47 (1993) 2216.

第４章　Si(111)表面上における 7×7 ドメイン構造と位相境界の加熱による変化

4.1　緒　言

これまで低エネルギー電子回折 (LEED) [1]や高エネルギー反射電子回折(RHEED) [2] を用いた Si(111)表面の研究は超高真空中における試料加熱で、Si(111)表面が 7×7 再構成構造と 1×1 構造の間で可逆的な相転移を起こす事実を提示してきた。平らな Si(111)表面での 7×7－1×1 相転移温度（Tc）は 830℃［2］から 860℃［3］の間にあることが報告されており、この温度より十分低い温度では Si(111)表面は全体が 7×7 再配列構造に変わることは知られていた。最近、相転移温度 Tc 直下では 7×7 再配列構造はドメインを形成し、1×1 構造と共存する［4］ことや、初期に形成される 7×7 構造の成長核が正三角形ドメインを形成し、ステップ上の多くのサイトから同時に形成が始まり（111）表面を覆っていくことが低エネルギー電子線を用いた顕微鏡（LEEM）［5］によりはじめて観察された。

最近、STM 観察は Si(111)面における表面の相転移を観察し、相転移温度（Tc）近傍で相境界や位相境界［第 3 章 3.6　図 3.10 参照］が DAS モデル［図 3.9 参照］で表わされる 7×7 ユニットを単位として揺らいでいることを示した［6,　7］。また LEEM［第 1 章図 1 参照］を用いた広範囲にわたる Si(111)面の観察はドメインの再配置が相転移温度直下において 1 分以内で起き、小さいドメインは大きいドメインに吸収されること、またドメイン間に形成される位相境界はランダムな方向を向いていることを報告している［8］。

位相境界 は 7×7 再構成構造表面の線欠陥とみなすことができるので、Si(111)表面を用いて行う結晶成長において、表面のステップ等と同様に結晶化のサイトとして重要な役割を演じるであろう［9］。それゆえに 7×7 ドメイン分布の観察や実空間における表面モホロジー変化の観察は表面吸着やエピタキシャル成長についての基礎的な情報を提供する。7×7 ドメインのサイズはミクロンオーダにまで拡大するので、STM よりも走査型電子顕微鏡(UHV-SEM) がこれらの観察にはより適切である。そこでアニールに対する 7×7 ドメインやドメイン位相境界の再配置を詳しく調べ

ることを目的に超高真空走査型電子顕微鏡（UHV-SEM）観察を行った。　その結果、位相境界は Si(111)7×7 構造に特徴的な<$\bar{1}$10>の方向をとり安定化し易いことがわかった。

4.2　実　験

使用した試料はＢドープ、比抵抗～5 Ω・ｃｍで Si(111)面が[11$\bar{2}$]方向に 0.2°又は 1° 傾斜したウエーハである。ウエーハから 0.4×4×20mm^3 の大きさに切り出された試料はアセトンで洗浄後、H_2SO_4:H_2O_2(4:1)溶液で酸化した。試料は酸化膜を除去するために直流電流で 1200℃迄数十秒抵抗加熱を行う。この処理の後、相転移温度以下までゆっくりと温度を下げることにより、清浄表面を示す 7×7 領域の形成がステップから始まり（111）表面に広がって行くことが観察される。相転移温度（実験ではステップから 7×7 核形成が始まる温度とした）Tc より 8℃低い温度で試料を保持することにより位相境界が観察される。

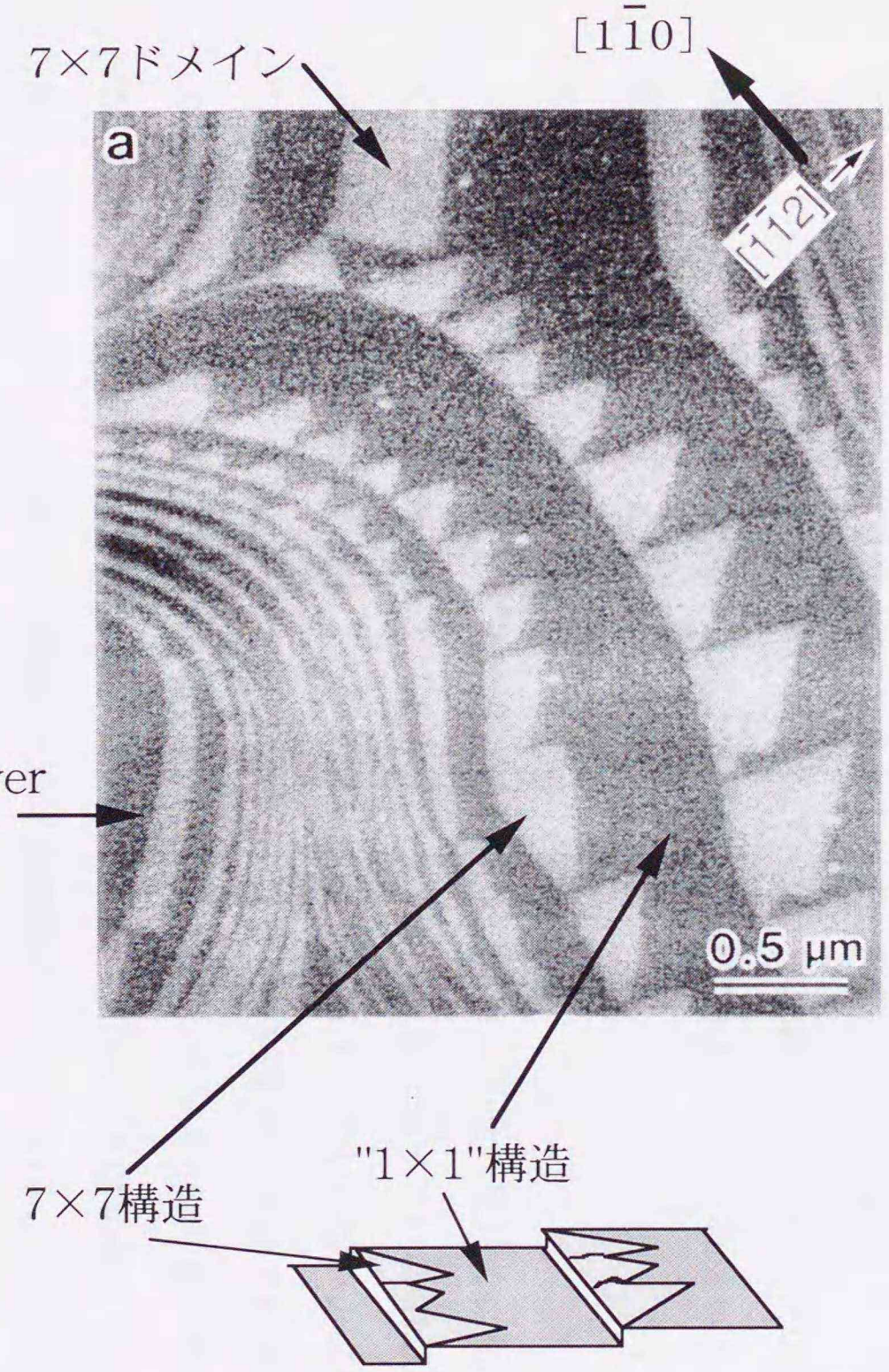
ドメインの変化をビデオで連続記録するときに、最初は加速電圧 25kV の一次電子線を用い、表面構造に対して敏感にするために試料表面法線に対して電子線の入射角を 60° にした［10］。　しかしこの配置は垂直方向の像の縮みを引き起こす。この縦方向の縮み効果は縦と横の走査の比率を変える電気的な補正機構を働かせることによりほぼ補正されるが、完全には補正しきれない。そのため 7×7 ドメインバンダリーの方向を正確に調べるために、加速電圧 3kV の一次電子線を用い、試料表面に垂直入射の条件で実験を行った。

観察時の試料室の真空度はおよそ 1×10^{-7} Pa である。7×7 ドメイン間に形成される位相境界はビデオレコーダーと顕微鏡で記録する。ビデオレコーダーと顕微鏡の走査速度は 1 フレーム当たり各々10 秒と 80 秒である。

4.3　結　果

4.3.1　7×7 ドメインの時間変化

相転移温度（Tc）直下で観察した Si(111) 表面の SEM 像を図 4.1（a）に示す。7×7 領域は明るく見え、1×1 領域は暗く見える［11］。図 4.1（a）中央に観察でき



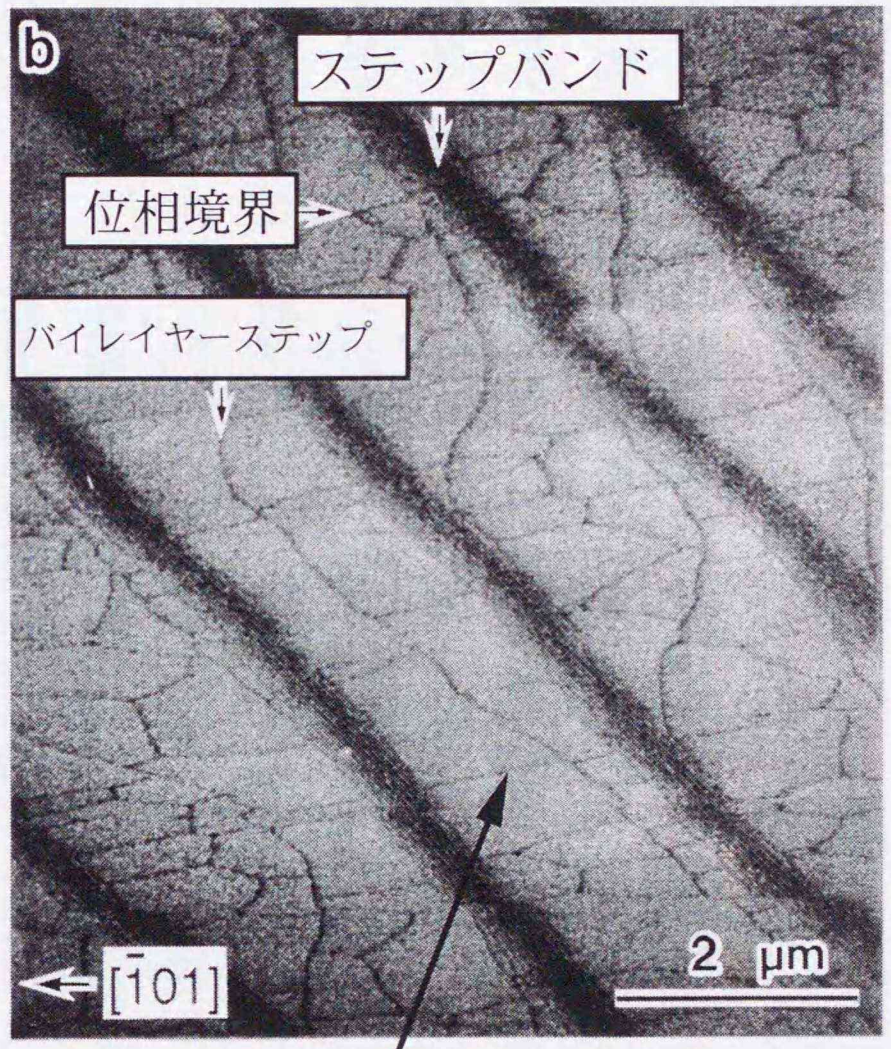
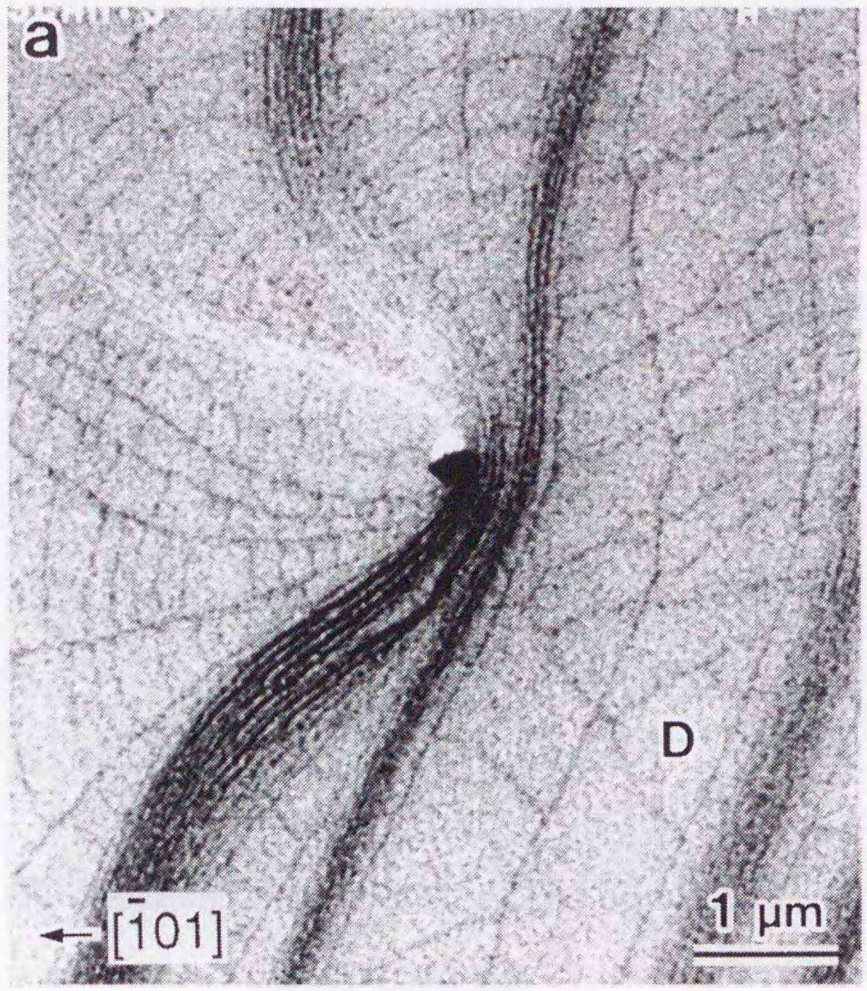


図4.1　(a): 相転移温度(Tc)直下　(b): Tc −8℃　でのSi(111)のSEM像

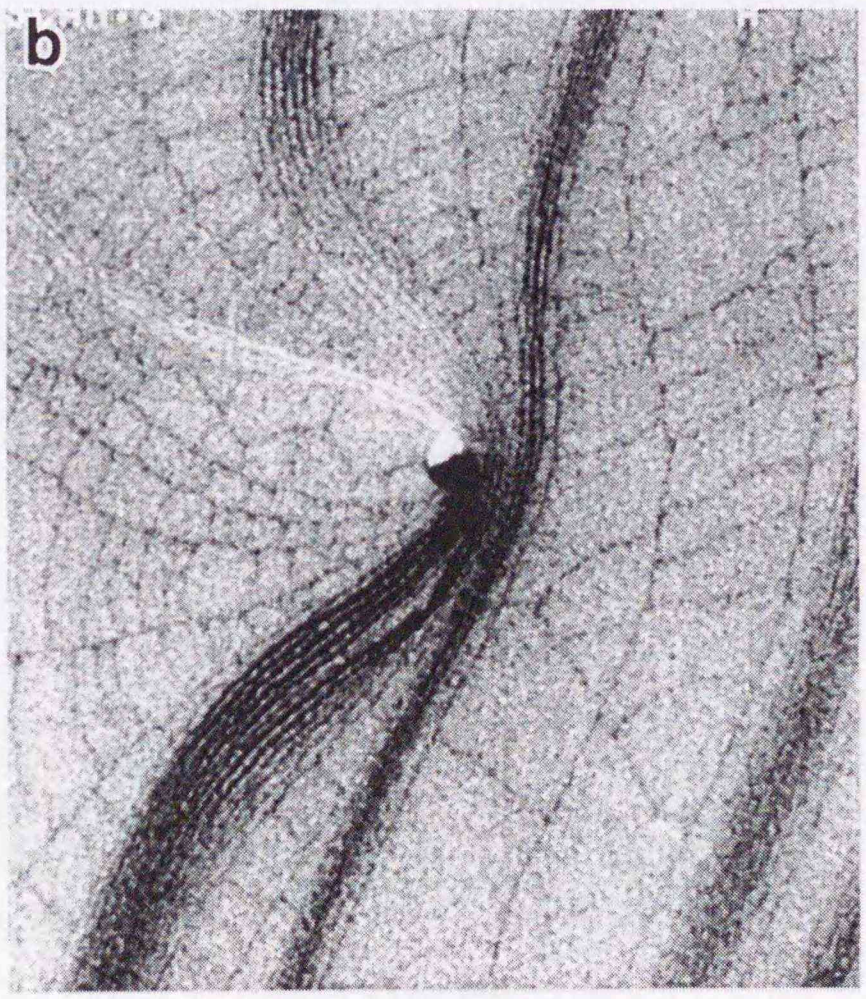
るように、[1$\bar{1}$0]方向に沿ったステップから成長した7×7ドメインはLEEM観察[5]によって報告されているように、三角形の形をしている［12]。図 4.1（b）は Tc マイナス 8℃で、低倍率の SEM 像である。直流抵抗加熱により、ステップバンチング［13］で形成された斜めのステップバンドの間の（111）テラスの中間に、バイレイヤーステップがある。ステップにほぼ垂直な黒い線は7×7ドメインの位相境界である。 位相境界の幅は温度が相転移温度から低下するに従い狭くなり、Tc マイナス 20℃ではほとんど観察できなくなる。相転移温度近くでは位相境界の幅が広いため UHV-SEM で観察できる。ドメイン境界や位相境界は相転移温度より数℃下ではエネルギー的に不安定なため 7×7 のユニットで揺らいでいることが報告されている［6、7]。 試料温度が Tc に近ずくに連れて揺らぎが大きくなり、境界を形成している‘1×1’領域が広くなる。しかしながら、Tc マイナス 20℃では表面はほとんど7×7ドメインで覆い尽くされ、位相境界の幅はほとんど UHV-SEM の分解能以下になる。相転移温度 Tc プラス 10℃からクエンチした後、Tc マイナス 8℃でアニールしている間の位相境界の変化をビデオレコーダーで記録した。このときの変化の様子を図 4.2 に示す。像 a から f 迄は 180 秒間の変化である。以下これにもとづいて議論する。

4.3.1.1 小ドメインの消滅と安定位相境界の形成

写真の中央に白い SiC 粒子がステップのピニング点として働いている。SiC のすぐ右に写真上下に走る曲線の集合がステップバンド、一本で走っているのがバイレイヤーステップである。ステップの左が右に比べて 1 バイレイヤー高い。ステップの間は7×7ドメインで覆われたテラスであり、ステップ間を結ぶテラスを横切る横の線が7×7ドメイン位相境界である。図 4.2 a はクエンチから 10 秒後の表面である。7×7ドメインは小さく、境界はジグザグである。 図 4.2 b はさらに 10 秒後である。小さなドメインの多くは消滅し、境界は直線的になっている。このような小さなドメインの再配置はだいたい 1 分以内に起こる。 Phaneuf 等が同じ傾向を報告している［8]。 大きなドメインはさらに変化を続けることが判った。 図 4.2 c のクエンチ後 40 秒では、写真の右側の広いテラス（T1 と T2 で記してある）上に、ステップバンドに垂直でテラスを横切る平行な位相境界が増加している。図 4.2 a

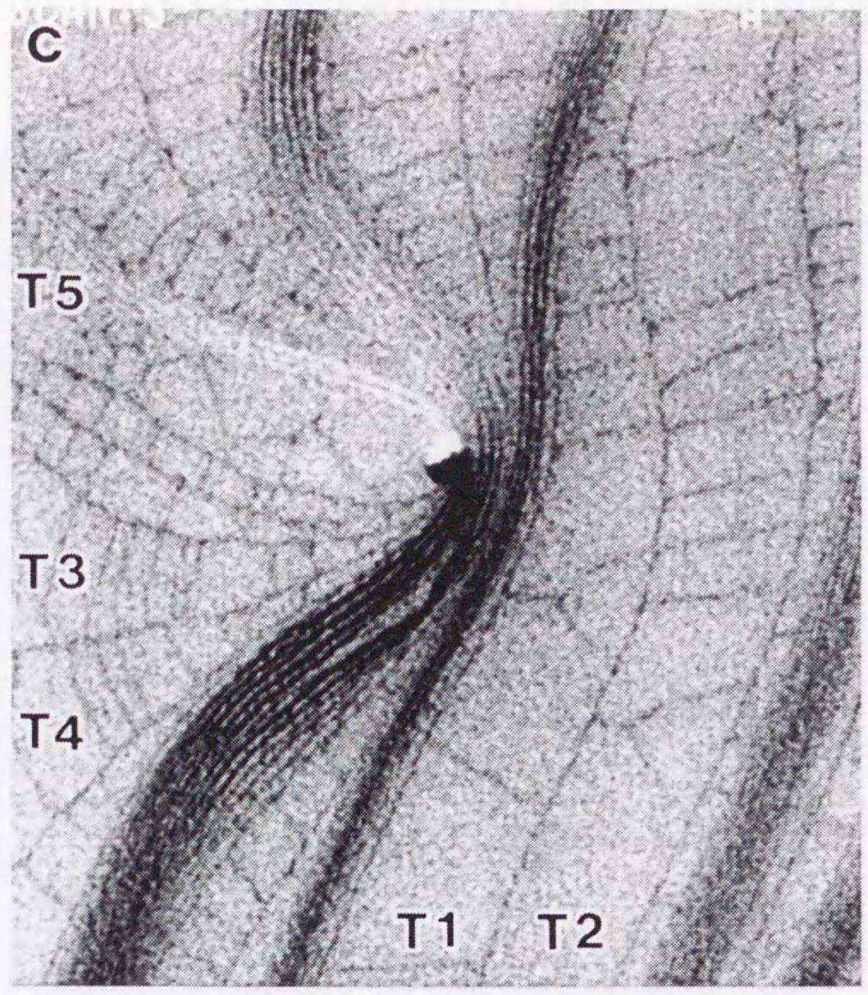


(a) 10秒

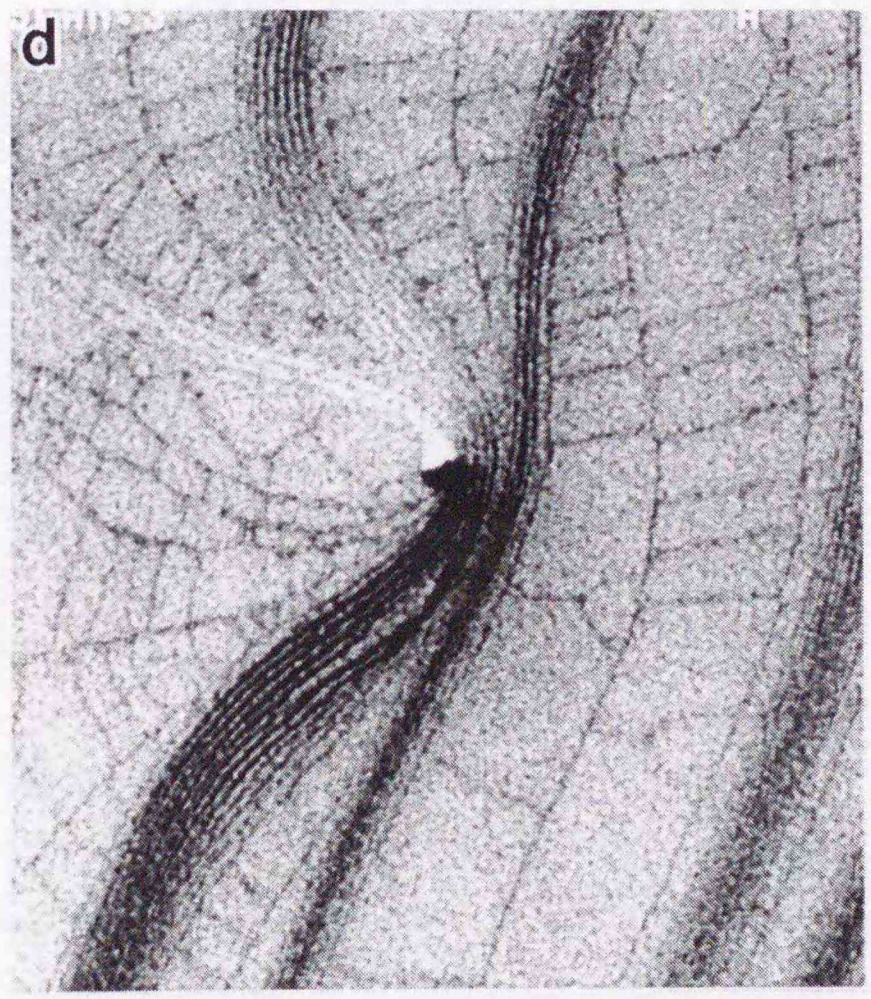


(b) 20秒

図4.2　　Tc（相転移温度）マイナス8℃でアニール時の
（7×7）ドメインの連続SEM像

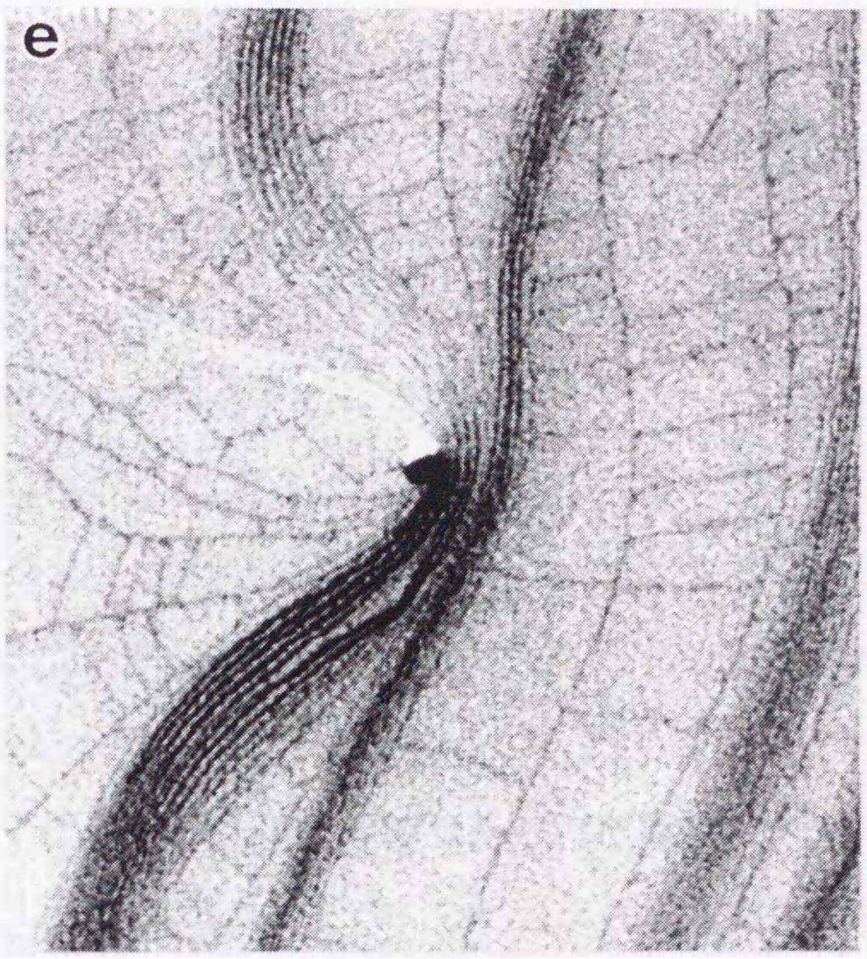


(c) 40秒

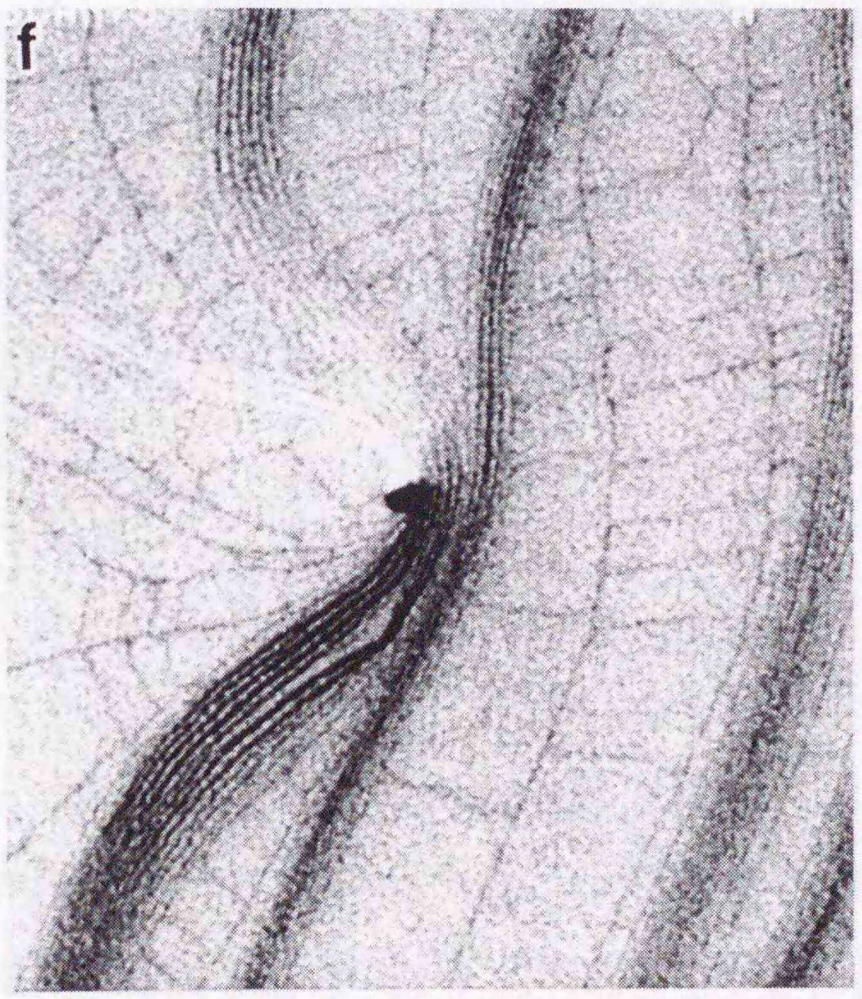


(d) 60秒

図4.2　　Tc（相転移温度）マイナス8℃でアニール時の
（7×7）ドメインの連続SEM像



(e) 120秒



(f) 180秒

図4.2　Tc（相転移温度）マイナス8℃でアニール時の
（7×7）ドメインの連続SEM像

にDで記してあるようなテラス上の大きな三角形ドメインは右に縮小していき、ステップに垂直なまっすぐな位相境界に変化した。　SiC 粒子から左下に放射状に走っているステップの間の二つのテラス（図 4.2 c で T3、T4 と記してある）上に 120° 方向の異なる位相境界がある。これらの境界線はテラス T1 と T2 上の境界線と各々約±60° の角度を持っている。T3 と T4 上と同じ方向を持った位相境界は図 4.2 e と図 4.2 f の右上部にある。これら位相境界は<$\bar{1}$10>ファミリーである。そしてこれらの方向は図 4.2 f のなかの安定したドメイン分布の中で支配的な存在である。

4.3.1.2　位相境界の均衡

SiC によってステップの動きが止められて形成された岬状の台地のうえにあるテラス（図 4.2 c に T5 として記してある）は<$\bar{1}$10>と異なった方向を持った位相境界が形成されている。台地の上のテラスでは 7×7 再構成領域が両側のテラス端から形成され、台地の中央でぶつかりジグザグな位相境界が形成される（図 4.2 a）。その後、小さな 7×7 ドメインが消滅し、位相境界はお互いに 120° の角度を保ち六角形ネットワークになり安定化する（図 4.2 e）。したがって、この台地上のテラスに形成された位相境界は明らかにテラス上に梯子状に形成される位相境界と異なるメカニズムで安定化している。しかしこのネットワークは、続くアニールによりその形を消滅していく（図 4.2 f）。

4.3.1.3　通電効果と位相境界

このアニールの間に、ステップはほとんどその形を変えなかった。しかし、クエンチ直後（図 4.2 a）、ステップはドメインバンダリーと結合した点で曲げられており、あたかもバンダリーの張力で引っぱられているようである。それらは約 20 秒のアニールの後には滑らかになる。7×7 領域は Tc 近傍の温度まで加熱された場合縮み始め、ステップは直流加熱効果（ステップバンチング）によって動き始める [14]。実験では通電の方向を変えてみたが位相境界の電流方向の依存性は認められなかった。図 4.2 において、電流方向は写真の左から右である（ステップを下がる方向）。テラス T1 と T2 の上にある多くの三角形的な位相境界は右に移動し、そして消滅する。一方図 4.2 d の右上にある画像に出ている文字 “A” 近くの位相境界の交点は図 4.2 e では左に移動している。同じ時間の間に反対の方向に移動する位相境界の交点

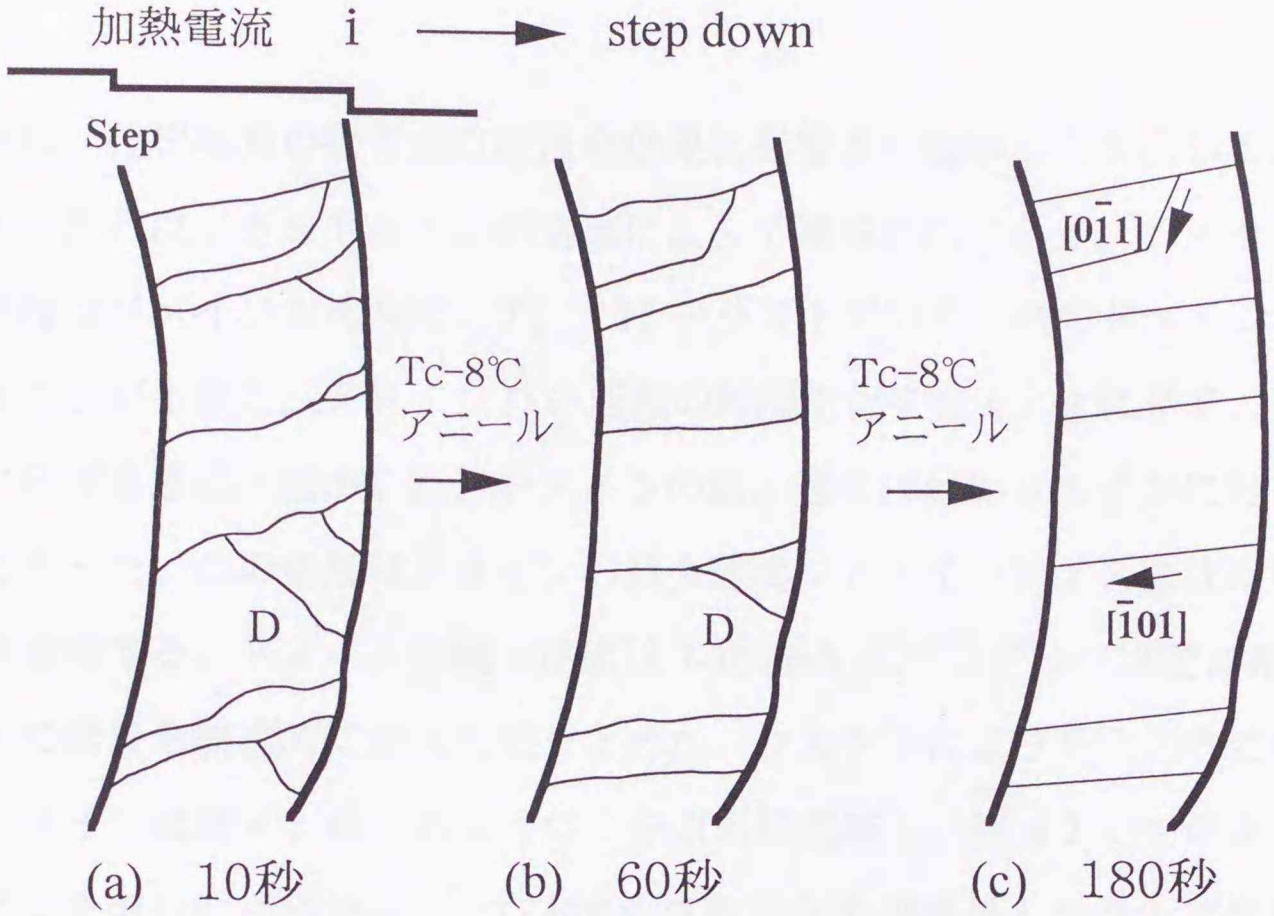


図4.2（g）　ドメインDと位相境界のアニーリングによる変化。
小さなドメインは1分程度で消滅。その後は<$\bar{1}$10>方位に向いた位相境界が主になる。

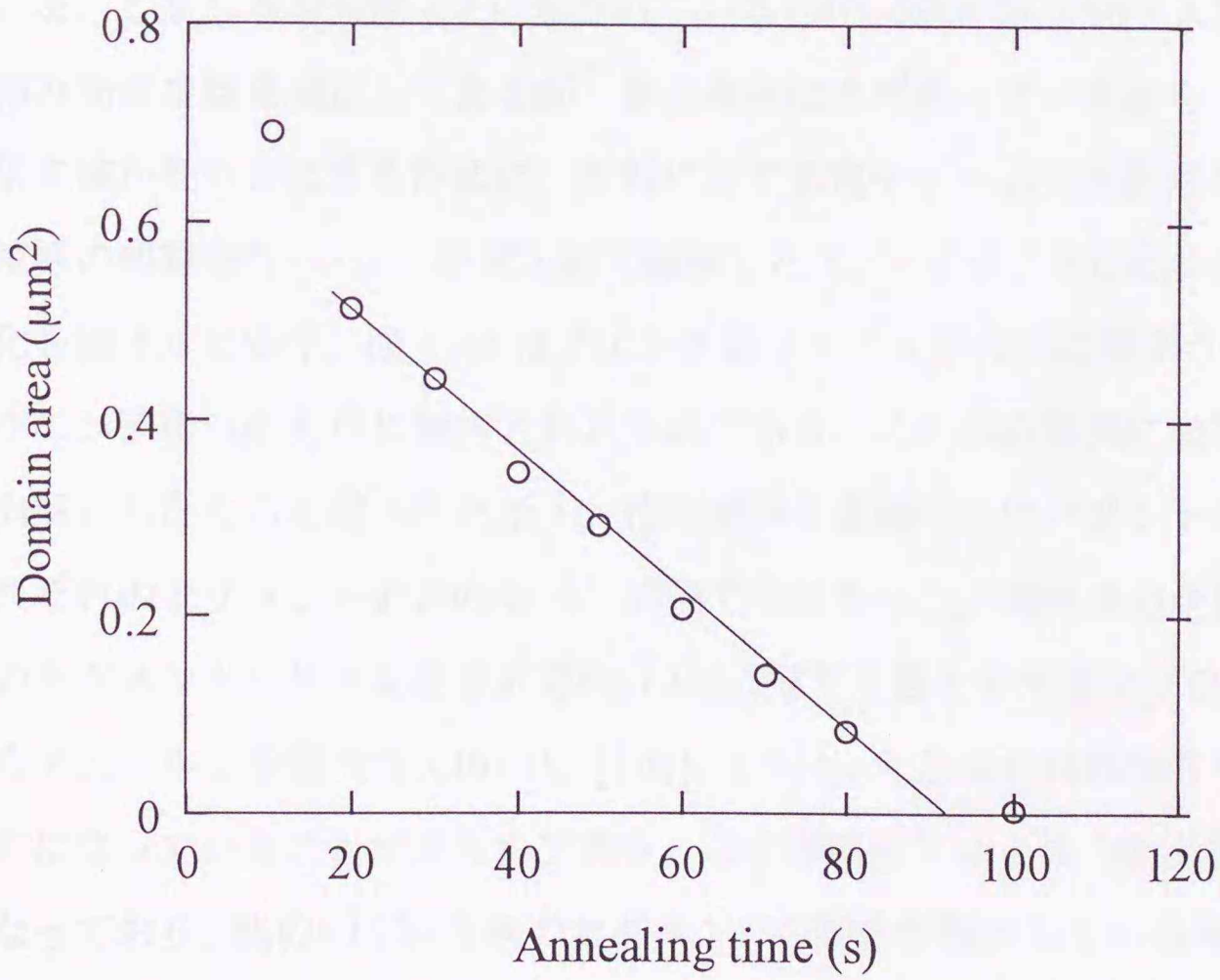


図4.3　アニール時間に伴うドメイン面積の縮小

の動きは、位相境界の動きが直流通電効果に影響されないことを示している。位相境界の再配列は小さなドメインの消滅によって達成されている。ドメインが縮んでいく過程はドメインDの様に、T1， T2テラス上でいくつかのドメインに対して追跡することが出来た。ドメインDの面積の時間変化を図4.2 gに示す。面積は時間と共にほぼ直線的に減少した。ドメインの縮小速度は他のドメインに対してもほぼ同じであった。この結果はドメインの減少速度がドメインサイズに依存していないことを意味する。ドメインの減少速度は7-10 nm/sのバンダリー速度に相当する。

以上の結果を模式的に図4.3にまとめた。クエンチによりテラス内に形成した小さいドメインは図4.2（b）のように1分以内に消滅し、図4.2（c）のように大きいドメインを囲む位相境界は<$\bar{1}$10>方向の直線的な位相境界となり安定化していく。位相境界の交点は左右どちらにも移動することから通電効果の影響は受けていない。

4.3.2 ドメイン位相境界の方向

上の結果は7×7ドメイン位相境界がアニールにより<$\bar{1}$10>方向に揃うことを示している。しかしながら図4.2に示されているUHV-SEM像は60°入射による縦方向の縮み効果を傾角補正してあるが、像の歪みはまだ残っているかもしれない。上の結果を確かなものにするために、試料に対する電子ビームの入射角を垂直にして位相境界の観察を行った。 垂直入射で観察したTcマイナス8℃における位相境界の変化を図4.4に示す。図4.4aはクエンチ後0.3-1.5分の間に撮影された。図4.4bはクエンチ後10分後に撮影されたものである。これらの写真における位相境界の方向解析したものを図4.5に示す。位相境界を直線的なセグメントに分割し、そのそれぞれのセグメントの方向を5°間隔で見積もった。境界線の全長に対する各方向のセグメントの長さ比を垂直方向[$\bar{1}$2$\bar{1}$]に関する各々の角度でプロットした。これからアニール1分後でさえ[0$\bar{1}$1]、[$\bar{1}$01]、[10$\bar{1}$]、三方向の位相境界セグメントが支配的になっていることが明らかである。この傾向はアニール10分後にはより顕著になっており、他の<$\bar{1}$10>方向のセグメントの割合が減少している間に[$\bar{1}$01]方向のセグメントの割合は増加している。 [$\bar{1}$01]方向は図4.2の写真の水平方向に相当する。これらに共通する方向は7×7サブユニット正三角形の陵の方向に一致する。

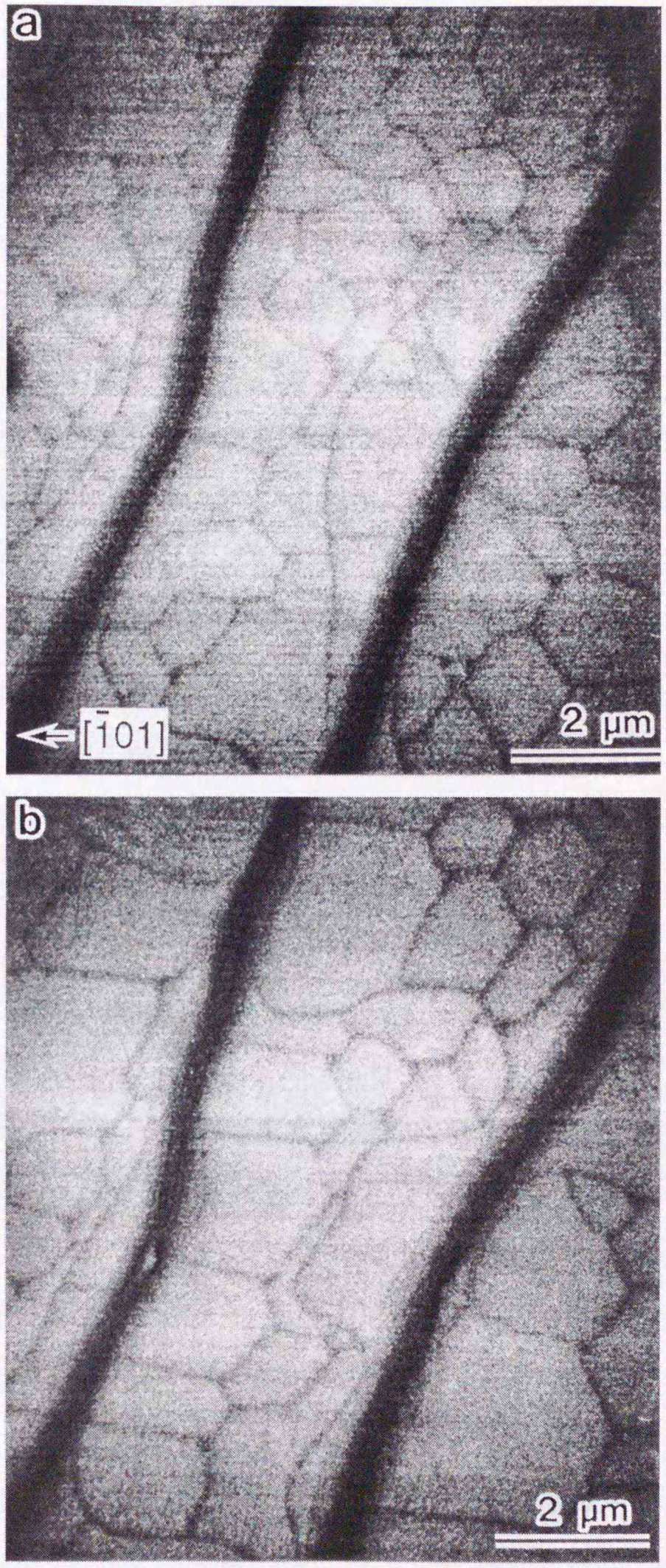


図4.4　Tcマイナス8℃でアニールした位相境界のＳＥＭ像
(a) クエンチ後～1分の像　(b)クエンチ後～10分の像
加速電圧　3kV　垂直入射の条件

この結果はPhaneuf達の結果［8］とは異なる。　彼等はクエンチ後108秒迄に形成された位相境界が異方性を示さないことを観察している。これに対して今回の実験ではクエンチ後1分以内で異方性が観察された。位相境界の異方性は図4.5に示されるように、アニール時間の増加と共に増加していくので，彼等は位相境界の再配列の遷移状態を観察していると考えられる。さらに、本研究で観察した表面はステップバンチングによって形成したテラスからなる。したがってこのテラスはバイレイヤーを含んでおり、各 7×7 ドメインの核生成は主にステップ端から始まる。ステップ端からのドメイン核生成は初期状態（図 4.2 a）においても 7×7 ドメイン位相境界が並んでいる状態を引き起こす。一方、Phaneuf達はステップの影響を避けるためにテラス内部にできたドメインを扱った。彼等は内部のドメインは時間と共に縮小し、外部ドメインに吸収されることを指摘している。テラス内部に形成されたドメインは不安定であるため、その形は108秒のアニール時間内に固定されなかったと考えられる。

4.4　考　察

Si(111)の7×7再配列構造はサブユニット［15］の<$\bar{1}$10>方向にダイマー列を持っている。Itoh 等［16］はダイマー列が安定構造のため、ダイマー列の一つに沿って7×7ドメインバンダリーが真直ぐに成長することを指摘している。それらの STM 像は実際、真直ぐな境界を示している。この様な傾向は観察しているスケールがSTMのスケールより大変大きい我々の観察のなかにも現われていると考えられる。Tcマイナス8℃で観察したドメイン位相境界は7×7領域で囲まれた1×1領域である。1×1領域はTc以下で7×7領域よりも高いエネルギーを持っているので不安定である。位相境界はアニールの間に 1×1 領域の面積を最小にするために直線的になる傾向を持つ。直線的な位相境界の方向は 7×7 サブユニットに含まれるダイマー列の方向に平行になる。図 4.2、図 4.4 に観察される直線的な三方向の位相境界はこれらの安定な方向をとったものである。最短距離でステップに接続している位相境界の方向はほぼ[$\bar{1}$01]方向（7×7サブユニットの3つのダイマー列の1つの方向である）に一致しているので、この方向の位相境界は図4.2にみられる他の二

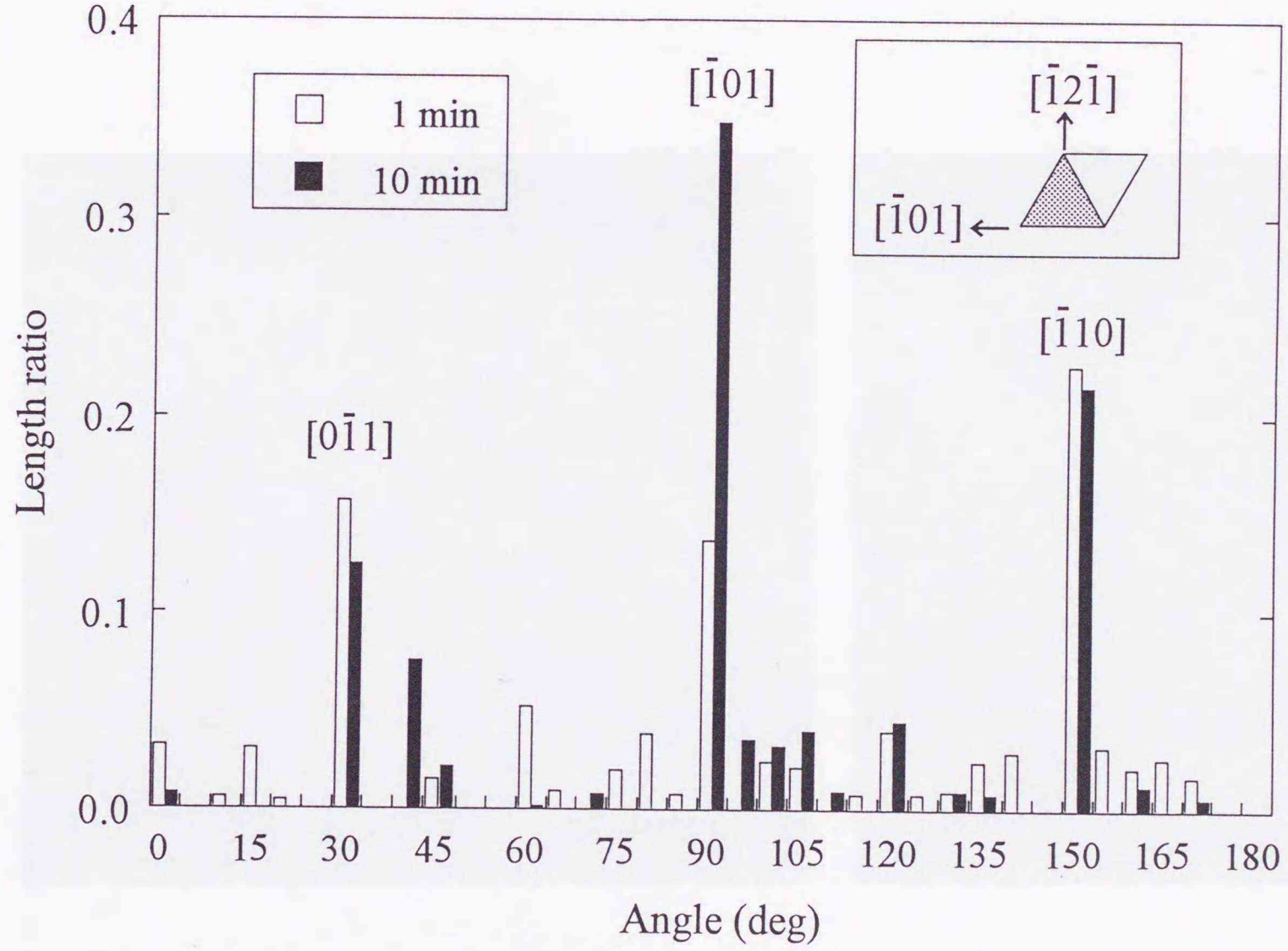


図4.5　垂直入射条件の場合の位相境界の方向を示すヒストグラム

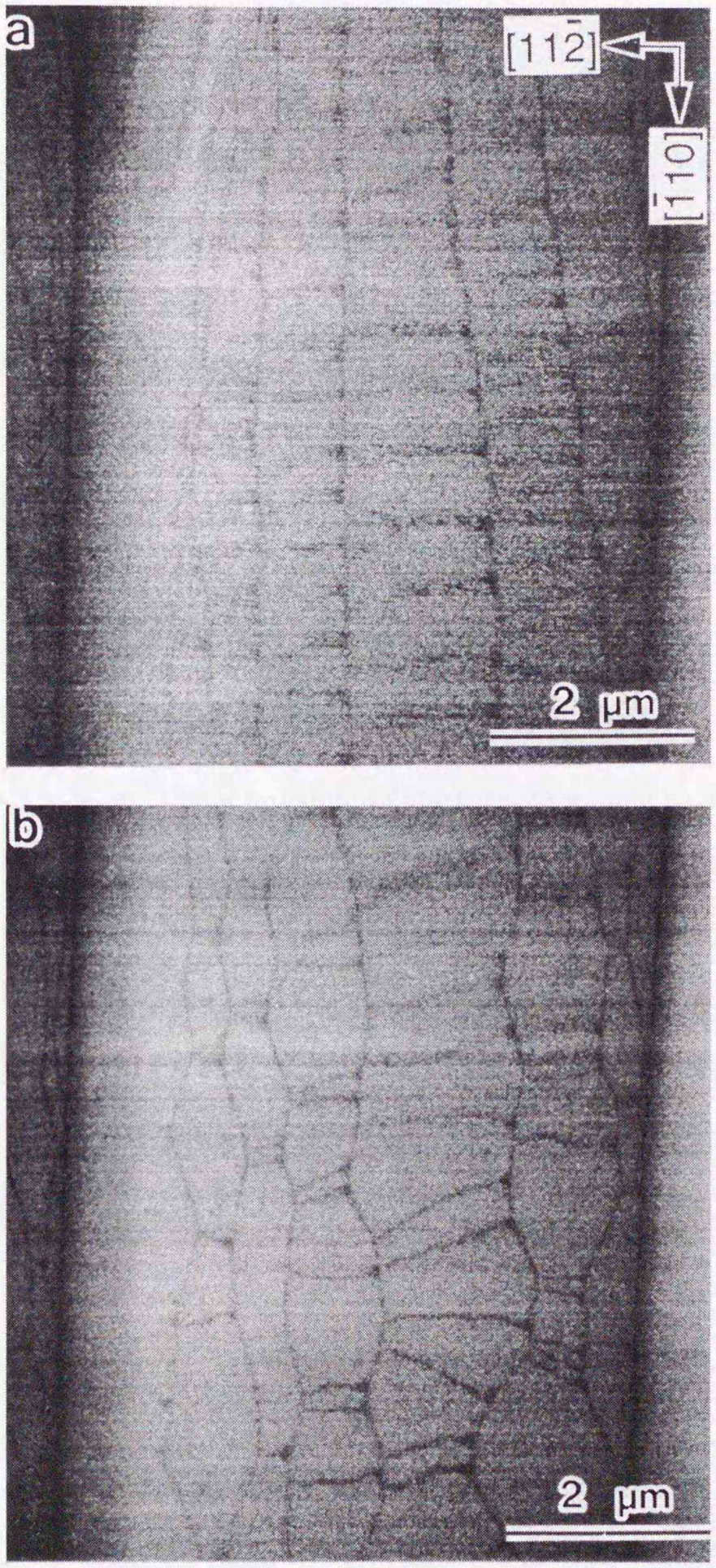


図4.6 [11$\bar{2}$] 方向に1° 傾斜したSi(111)表面の位相境界のSEM像
Tcマイナス8℃でアニール
(a)アニール ～1分後の像　　(b)アニール ～10分後の像

つの方向よりも目立つ。しかしながら、ステップ方向依存性またはステップ間隔依存性において、これらの三つの方向よりも他の方向の位相境界が準安定境界として出現することが可能である。即ち図 4.2 に示されているように、ヘキサゴナルなネットワークを形成した位相境界がテラスの上に存在する。またステップ間隔が狭いとき、位相境界のエネルギーを最小にするようにステップに垂直な位相境界がステップの方向に関係なく現われる［17］。このタイプの位相境界の一例を図 4.6 ａに示す。これらの位相境界は[11$\bar{2}$]方向に 1° 傾斜した Si(111)微斜面基板を通電加熱し、ステップバンチングした表面に観察されたものである。ステップは[$\bar{1}$10]方向に平行で[11$\bar{2}$]方向に垂直である。7×7 ユニット中の 3 つのダイマー列の方向はステップ、[10$\bar{1}$]、[01$\bar{1}$]に各々±60° の角度を持っている。しかしながら、実際の位相境界は図 4.6 ａの[11$\bar{2}$]方向に走っている。これらの位相境界は同時にステップ上端に形成された多くの 7×7 ドメイン核が異なった位相でテラス内に成長することにより垂直な位相境界ができるためである。これらの位相境界は Tc マイナス 8℃での数分間はその形を保持するが、たとえば 10 分程度の長いアニールで（図 4.6 ｂ）、位相境界の方向はほぼ[10$\bar{1}$]か[01$\bar{1}$]方向に変化する。位相境界のこの変化は大きなステップの動きを伴う。これらの位相境界の動きは広いテラス上の位相境界の動きに比較して比較的少ない。テラスの広さはステップの方向と同じように、位相境界の形に大きく影響する。

4.5 結　語

Si(111)表面上の 7×7 位相境界の変化を 7×7-1×1 相転移温度 Tc より 8℃低い温度で実空間二次電子像を用いて観察した。LEEM によって以前に観察されているように、多くの位相境界の再配列は 1 分以内に起きている。多くの位相境界は 7×7 ユニットの形を反映し、<$\bar{1}$10>方向を向いて最終的に安定する。この結果は以前に報告されたものと異なる。この違いはステップの影響と、観察時間の差によるであろう。ステップ間隔とステップの方向は位相境界の変形速度や方向に大きく影響する事が判った。

参考文献

[1] J. J. Lander, Surf. Sci. 1 (1964)125.

[2] S. Ino, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 891.

[3] R. J. Phaneuf, E. D. Williams and N. C. Bartelt, Phys. Rev. B 38 (1988) 1984.

[4] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo, Surf. Sci. 109 (1981) 353.

[5] W. Telieps and E. Bauer, Surf. Sci. 162 (1985) 163.

[6] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatuki, M. Suzuki and T. Fukuda, Ultramicroscopy 42- 44 (1992) 851.

[7] M. Suzuki, H. Hibino, Y. Homma, T. Fukuda, T. Sato, M. Iwatuki, K. Miki and H. Tokumto, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3247.

[8] R. J. Phaneuf, N. C. Bartelt, E. D. Williams, W. Swiech and E. Bauer, Surf. Sci. 268 (1992) 227.

[9] Y. Homma, H. Hibino and N. Aizawa, Surf. Sci. 324 (1995) L333.

[10] Y. Homma, M. Suzuki and M. Tomita: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3276.

[11] Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi, Surf. Sci. 258 (1991) 147.

[12] 二つの矛盾した方向、[$\bar{1}\bar{1}2$] と [$11\bar{2}$]、が 7×7 三角形ドメインの成長方向として報告されている。最近の STM 観察が [$\bar{1}\bar{1}2$] 方向が正しい方向であることを確認した。
M. Hoshino, Y. Shigeta, K. Ogawa and Y. Homma, Int. Colloq. Scanning Tunneling Microscopy, Yasuura (1993)

[13] A. V. Latysheve, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin, Surf. Sci. 213 (1989) 157.

[14] Y. Homma, R. J. McCelelland and H. Hibino, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2254.

[15] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1502.

[16] M. Itoh, H. Tanaka, Y. Watanabe, M. Udagawa and I. Sumita, Phys. Rev. B 47 (1993) 2216.

[17] T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L797.

第５章　Si(111)表面上の 7×7 ドメイン形状とステップ方向

5.1　緒　言

最近、超高真空中の加熱で Si(111)表面を清浄にし、徐冷すると表面が約 830℃近傍で相転移を起こし、主にステップ上端からテラス内部に向かって正三角形状の 7×7 ドメインが成長することが報告されている［1−3］。この 7×7 正三角形ドメインの頂点の方向が[11$\bar{2}$]または[$\bar{1}\bar{1}$2] と矛盾した方向が報告されたが、これは[$\bar{1}\bar{1}$2]が正しいことで決着した［4］。このような混乱は Si(111)面が 3 回対称面であり、見かけ上 6 回対称に見えることから生じると思われる。Si(111)表面のステップや 7×7 ドメインの観察等において、この 3 回対称性を絶対決定することは、結晶方向を誤らずに実験するために絶対必要である。

7×7 再構成ドメインの形は表面の原子ステップが作るステップラインの形に依存して変化しているように観察される［図 3.8 参照］。また第 4 章でみたようにドメインが整合できずに形成する位相境界は、初期 7×7 ドメインの形と大きさ、およびドメイン成長形態に依存するであろう。しかしこのドメインの形と表面原子ステップの関係は明らになっていない。　そこで成長初期における 7×7 ドメインの形と Si(111)表面原子ステップの空間的な関係を典型的なステップを用いて調べた。その結果、典型的な方向を持つステップから成長する 7×7 ドメインの形状が、成長初期にはステップと、<11$\bar{2}$>方向に垂直な直線相境界（1×1 相と 7×7 相の境界）とで囲まれる形を取ることを明らかにした。また基板温度を相転移温度から徐々に降下させるに従い 7×7 ドメインはテラス内部に向かって成長するが、ステップの方向とドメインの形状との関係で,ドメインの広がり方に差が認められた。

典型的な方向を持ったステップを Si(111)面上に形成するためには(111)面上の結晶軸の方向を絶対的に決めることが必要である。そこで始めにダイアモンド結晶構造の(111)表面上の結晶軸方向の絶対的決定を、高エネルギー反射電子回折（RHEED）の菊池パターンで行い得ることを示した。その技術を用いて試料の方向を決め、ドメインとステップの関係を明らかにした。

5.2　菊池パターンを利用した結晶軸の決定

結晶方向を7回変えて記録した、清浄なSi(111)表面から得られた回折パターンを図5.1に示した。これらの写真は蛍光スクリーンを通過した回折パターンをプリントしたものである。

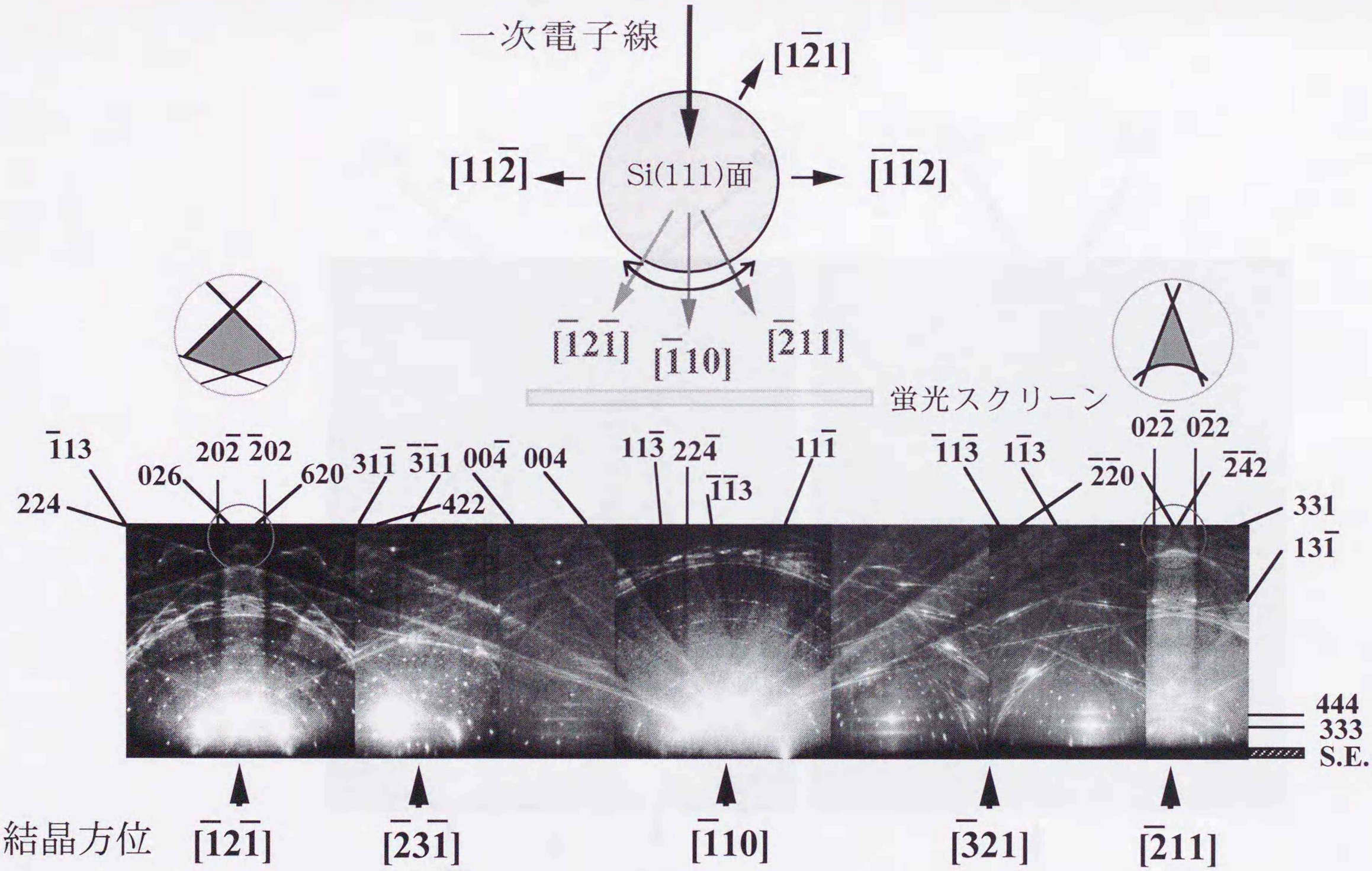
図5.1の中央の方向は［$\bar{1}$10］軸なので、菊池線の指数は図5.1のようになる。これらの指数付けは普通に逆格子を用いて行われた。図5.1の中心の［$\bar{1}$10］軸を中心にした菊池パターンは非対称性の特徴を示す。この非対称性が［$\bar{1}2\bar{1}$］と［$\bar{2}$11］方向の菊池パターンの中心上部に、菊池線で形成される三角形の頂角の違いを引き起こしている。そしてこれによりこれら二方向の軸の絶対決定が可能になる。

拡大した［$\bar{1}2\bar{1}$］と［$\bar{2}$11］方向の写真をそれぞれ図5.2（a）と（b）に示す。これらの写真を比較したときに、図5.2（a）の026と620菊池線に対するコントラストと構造と図5.2（b）の$\bar{2}2\bar{4}$と$\bar{2}\bar{4}2$の菊池線のコントラストと構造が異なる。これらの菊池線は図5.2（a）の近くの［$\bar{2}3\bar{1}$］と［13$\bar{2}$］方向、図5.2（b）の［$\bar{3}$21］と［$\bar{3}$12］方向からそれぞれきている。この違いはダイヤモンド構造結晶の原子の非対称配列によって引き起こされる。

例えば、［$\bar{1}$10］方向における非対称菊池ラインの出現が（a）［$\bar{1}2\bar{1}$］方向に対する224と422菊池線、そして［$\bar{2}$11］方向に対する331と313菊池線、そしてこれらの菊池線の下にある包絡線により、（b）$22\bar{4}$-$\bar{2}\bar{2}4$バンドの両側にある$11\bar{3}$-$\bar{1}\bar{1}3$と$11\bar{1}$-$\bar{1}\bar{1}1$バンドによって指摘される。

菊池パターンは図5.2の条件下でシャープになり強度が強くなる。表面波（SW）がスペキュラースポットSの両側のシャドーエッヂで励起されるからである。一般的に表面波励起は回折パターンにおいて全体に渡る強度の強調をもたらす［5］。結果として菊池パターンがこの条件下でシャープではっきりするようになる。

このようにして、ダイヤモンド結晶構造の（111）面に存在する結晶軸の方向が高速反射電子線回折（RHEED）の菊池パターンの非対称構造を用いて決定された。



清浄なSi(111)面の5方位に対して得られた回折パターン。3つの整数の組は菊池線の指数を表わす。

図5.1　　結晶方向変化と菊池パターンの変化

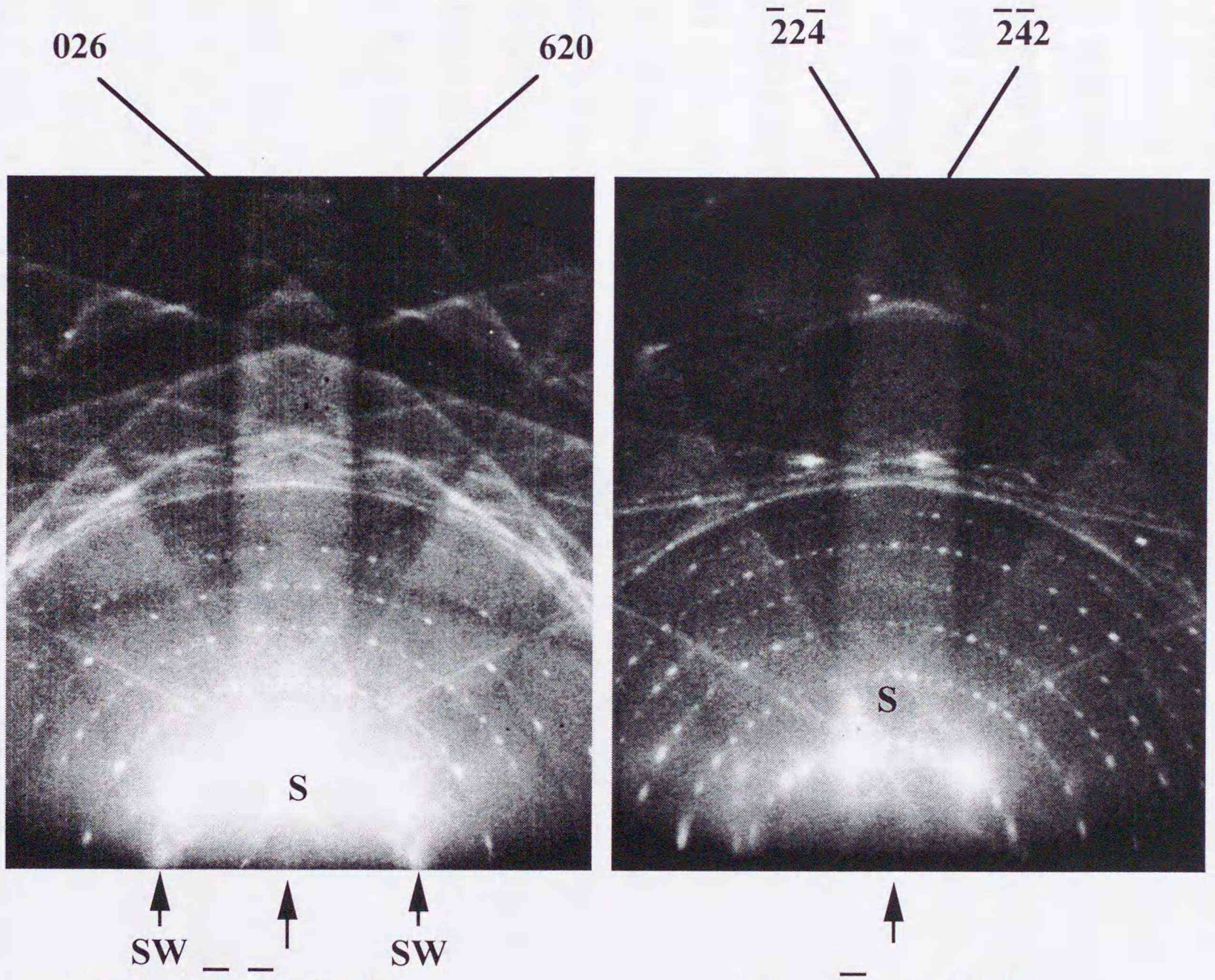


図5.2　清浄なSi(111)表面から得られた回折パターン、　Sはspecular spot
Ep=20keV.　SWはシャドーエッヂから現われた表面波の励起を示す。

5.3　7×7 ドメインの原子層ステップ方向依存性

5.3.1　実　験

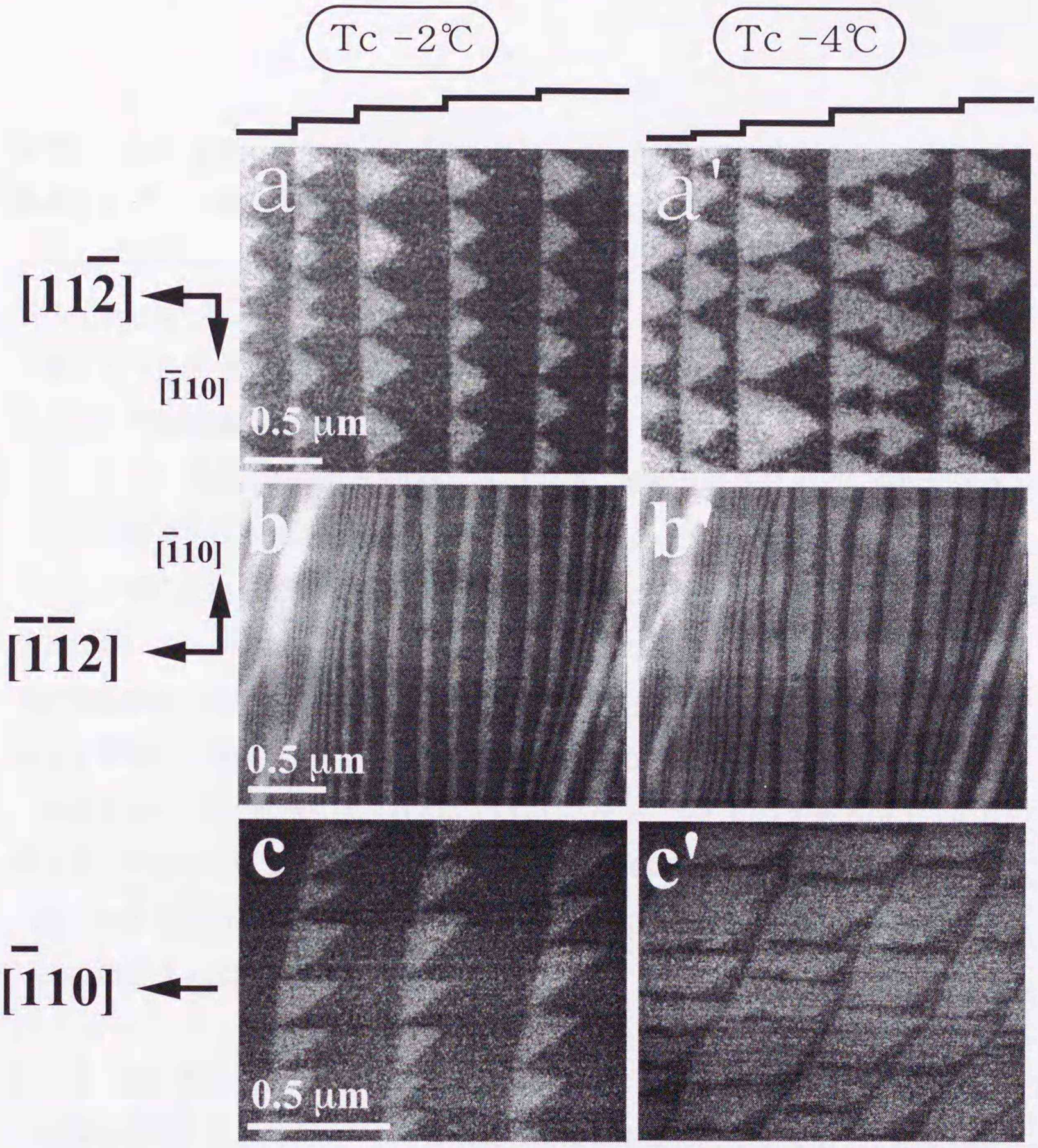
（111）面から[11$\bar{2}$]、[$\bar{1}\bar{1}$2]、[$\bar{1}$10]方向に 1° オフした 3 種類のウエーハから、おのおの 4×15×0.8mm^3 の大きさをもつ試料を切り取った。試料表面を H_2SO_4:H_2O_2（4 : 1）溶液を用いて酸化した後、UHV-SEM に導入し直流通電加熱により約 1240℃で清浄表面を得た。　温度は赤外線高温計で測定し、校正は相転移温度を 830℃として行った。　表面相転移の観察は UHV-SEM 中で、その場で行った。真空度は加熱、観察時とも 1×10^{-7} Pa であった。

(111) から 1° オフした微傾斜表面を持つ試料を 1240℃近傍の温度でステップダウン方向に通電加熱を行うと，表面がステップバンチングを起こし 3〜5 ミクロン幅の（111）面のテラスができる［6］［図 3.7 参照］。これを利用し作ったテラスのなかにさらにデバンチングを行い、1 バイレイヤー高さ（0.31nm）で、オフ方向に垂直なステップを作った。その後菊池パターンを観察しステップダウン方向の結晶軸を確認し、ステップの方向を決めた。相転移温度より数度上の温度からゆっくりと基板の温度を下げていくと、ステップ上端から 7×7 ドメインが成長する。前に報告したように 7×7 ドメインは SEM 像では 1×1 ドメインより明るく見える［7］。

5.3.2　結　果

図 5.3 の(a) は［11$\bar{2}$］方向にオフした表面において、ステップ上端から（111）テラスに成長した典型的な 7×7 ドメインを示している。ステップは［11$\bar{2}$］方向に下がり、かつステップ縁はこれに垂直方向である（[11$\bar{2}$］ステップ）。7×7 ドメインは［11$\bar{2}$］ステップの縁にほぼ正三角形で並んでいる。三角形の頂点の方向はすべて<$\bar{1}\bar{1}$2>である。

さらに 1〜2℃基板温度を低くした状態が（a'）である。ステップに形成された 7×7 ドメイン三角形がテラス内部に成長し、隣のステップに到達している。多くの場合、初期に形成された三角形ドメインの頂上で、新しい三角形ドメインが成長している。これらのドメインがテラスを覆った時、7×7 構造の位相のずれにより位相境界が形成される。　図 5.3（b）はオフ方向が［$\bar{1}\bar{1}$2］で（a）と逆にオフした表



a,b,c は各々オフ方向の異なる試料。

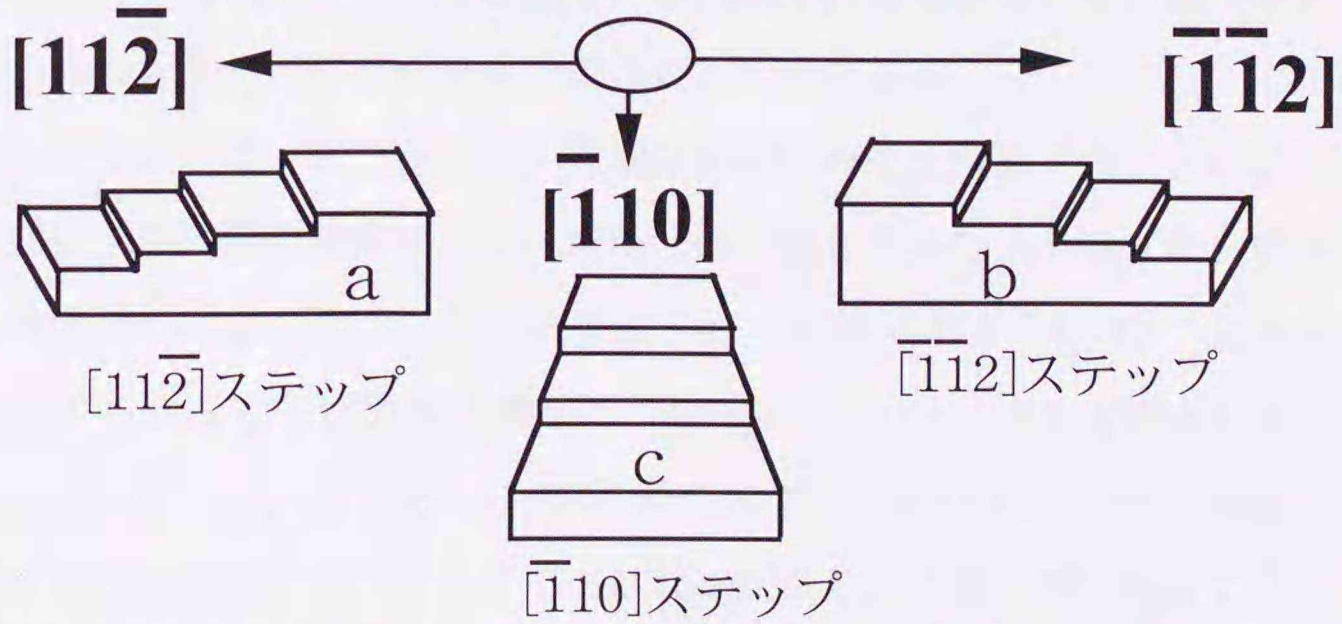


図5.3　ステップに形成された（7×7）ドメインの2次電子顕微鏡像。

面で、[$\bar{1}\bar{1}2$] ステップ上端から成長したドメインを示している。ドメインは正三角形を示さず、ステップに平行な帯状のドメインとなる。(b') は基板の温度をさらに1～2℃下げた時のドメインを示している。ドメインの帯状の領域がテラス内部に帯状のまま成長している。

図 5.3（a）と（b）はちょうどオフ方向が逆の表面であるが、これに垂直な [$\bar{1}10$] 方向にオフした場合を図 5.3（c）に示す。

図 5.3（c）はドメイン成長初期を示している。観察されたドメインの形はほぼ正三角形を頂点から半分にしたような形状である。(c') は基板温度をさらに1～2℃低くしたときの状態を示す。ドメインはステップにほぼ垂直な相境界からはほとんど成長せず、ステップから斜めに出ている相境界での成長が主であるように観察される。基板温度の低下と共に、ドメインが成長し、三角形ドメインの先端が隣のステップに到達した後、ドメインは残りのテラスを覆うように成長する。

図 5.3（a）、（b）に示した [11$\bar{2}$]、[$\bar{1}\bar{1}2$] ステップから成長するドメイン形状の違いと二次核形成については Bauer 達 [1] の LEEM 観察においても報告されている（但しステップ方向を取り違えている）。しかしこれに垂直な [$\bar{1}10$] ステップについての報告は、これが最初である。

5.3.3 考　察

実験結果のドメインパターンとステップの関係を模式的に図 5.4（a）に示した。Si(111)面の対称性から他のステップに形成されると思われる形も記した。濃く描いたドメインが、今回実験で観察した結果をまとめたものである。

これから明らかなように、ステップから初期に形成される三角形ドメインの辺は<11$\bar{2}$>方向と直交する直線相境界である。またどの方向を向いたステップから成長しても頂点の方向は<$\bar{1}\bar{1}2$>をとる。この結果は、図 5.4（b）のように 7×7 三角形ドメインがＤＡＳモデル [7] の積相不整を持つハーフユニット（Ｆ）で囲まれているとすれば説明される [4]。図 5.3（b）のドメインは頂点が<$\bar{1}\bar{1}2$>方向を向いている三角形ドメインの先端部をステップで切り取ったものがステップに沿って並んでいるとみることもでき、場合によってはそのような単独ドメインも観察される。

テラス内にできる相境界の外周部はFが並んでいる（図5.4（c））。

図5.3（c）の形のドメインがステップに形成されるのは、ステップがドメイン発生の核であり、図5.4(d)のように外周部をFで囲まれた小さな三角形ドメイン（太線）がステップに並び、テラス内の1×1相と7×7相の相境界が直線になり、境界エネルギーを最小にすることによると考えられる。

STMの観察結果によればドメイン外周線にFが形成され、そこにできたキンクを埋めるように新しい7×7ドメインが成長する[9]。このようにキンクを解消し、ドメイン辺を直線にすることで、相境界のエネルギーを最小にし、三角形ドメインを維持していると考えられる。従って、いろいろな方向のステップから形成されるドメインは、ミクロな7×7ハーフユニット（F）の形を反映し、大きく成長しても他のドメインと相互作用しなければ、正三角形やその一部の形で観察される。

また前に述べたように、これら初期ドメインがさらに成長する場合の広がり方はステップの方向により特徴的な違いがある。 図5.3（a）、（c）の写真では、ステップに沿った各々のドメイン辺の長さが成長初期に決まり、ドメインの先端が隣のステップ端に到達するまで変化していない。これはドメイン間の位相のずれが解消しにくいことによると思われる。

図5.3(a)の$[11\bar{2}]$ステップからの成長は、（a'）に見られるように三角形の頂点からさらに三角形のドメインが成長し、不連続成長の傾向が表れている。（a'）は三角形ドメインが形成されてからさらに 1〜2℃低い温度で保持し観察されたものである。 温度が一定であればドメインの形は数分間は安定である。

ステップから成長した個々のドメインはお互いに位相が異なっていることが多く、ステップに近いところはドメインがぶつかり位相境界ができ、エネルギー的に不安定である。 STMの観察によれば、一定温度で、位相の一致しない位相境界は揺らいでおり、7×7 ユニットが生成消滅していることが報告されている［10］。基板温度をゆっくり下げるにつれ、各々のドメインはステップから次第にテラス内に成長する。ドメインはFを周囲に形成しながら成長するが、相境界のエネルギーを最小にするために直線的になろうとする。ステップに対するFの配置を反映して、ドメインはステップ上の位相境界間を一辺とする正三角形の形を維持すると考えられる。

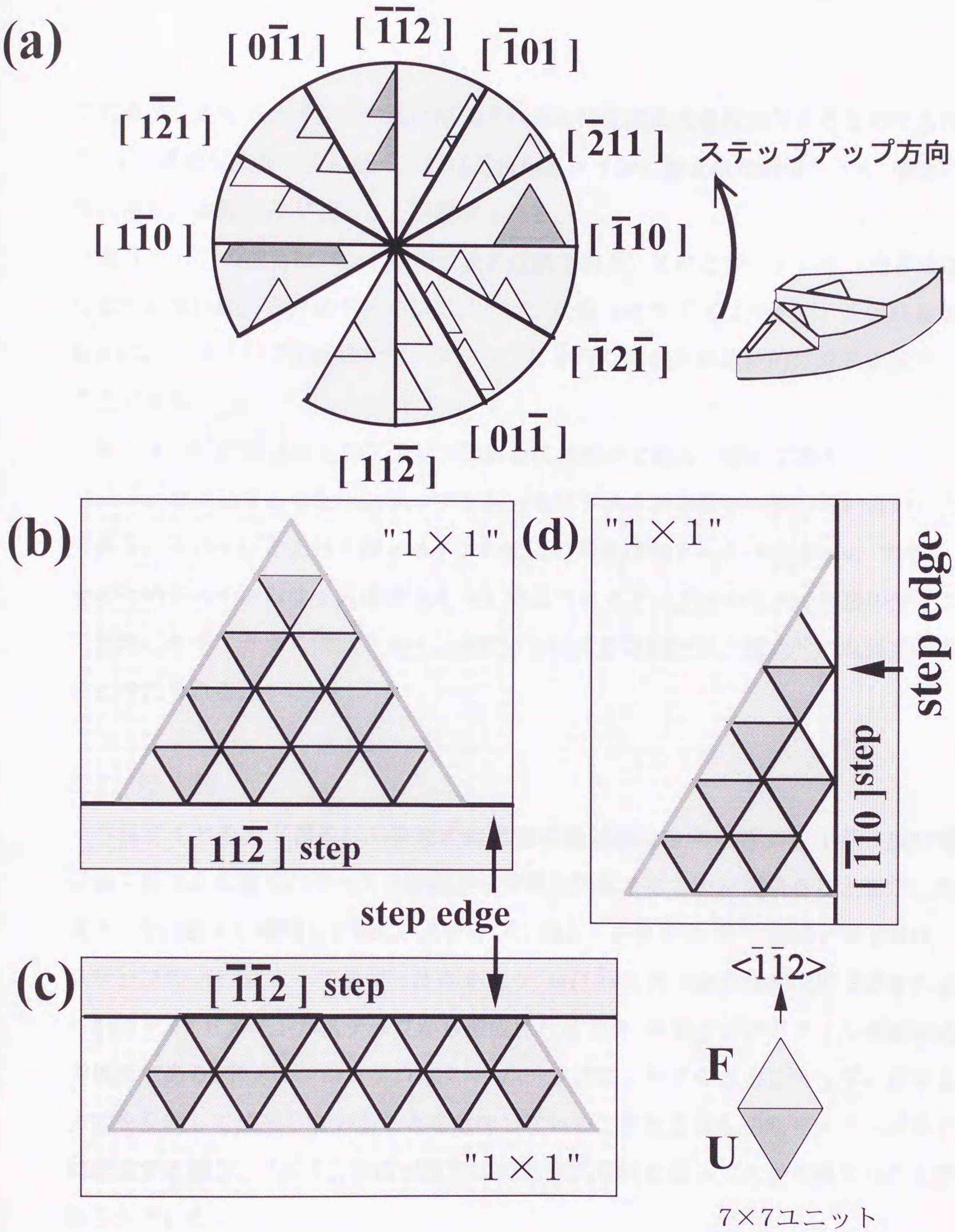


図5.4 (a) Si(111)面上の直線ステップから 成長する初期 7×7 ドメイン形状。(b) [11$\bar{2}$]ステップ (c) [$\bar{1}\bar{1}$2]ステップ (d) [$\bar{1}$10]ステップ

二次核が三角形ドメインの先端に形成されるのは先端に大きな歪があるためであろう [1]。基板温度をさらに低くすれば三角形ドメインに挟まれた領域も 7×7 構造に相転移し、境界のみが残ることが観察される。

図 5.3（b）の成長はバンド状のままの成長である。このときのドメイン境界ははっきりしないが、各々のドメインのステップに沿ったサイズは大きい。この成長の特徴は、ドメイン辺が直線状で、ステップに平行な相境界が連続的に成長を続けることである。

図 5.3（c）の成長は主にステップに斜めの相境界で進み連続的である。

（b）（c）に共通することはステップと正三角形ドメインの稜が一致していないことである。ステップと正三角形ドメインの配置の関係は図 5.4 の（c）と（d）である。そのためドメインのサイズは図 5.4（b）のようにステップ上のドメイン辺のサイズで制限されず、テラス内にドメインを広げて行くことが出来、連続的に成長するものと考えられる。

5.4 結　語

今回ダイヤモンド構造(111)表面の結晶軸の絶対的な方向を高エネルギー反射電子線回折による菊池パターンの特徴から簡単に決定することが出来ることを示した。また、今回我々が観察した様に、ステップ上端から成長する 7×7 初期ドメインは、ステップの方向によって決まった形をとり、$<11\bar{2}>$方向に垂直な相境界で囲まれる。これは 7×7 ドメインがステップから形成されるとき、ステップがドメイン形成開始の場所であり、ドメインはミクロな 7×7 ハーフユニット F の形とステップに対する方向を反映して成長していることを意味している。またこれら初期ドメインがさらに成長する場合、ドメインの広がり方はステップ方向によって大きく異なることを明らかにした。

参考文献

[1] E. Bauer、 M. Mundshau, W. Swiech and W. Telieps: J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 1007.

[2] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo: Surf. Sci. 353 (1981) 109.

[3] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, E. G. McRae and B. S. Swartzentruber: Phy. Rev. Lett. 55 (1985) 2028.

[4] M. Hoshino, Y. Shigeta, K. Ogawa and Y. Homma: Surf. Sci. 365 (1996) 29.

[5] S. Miyake and K. Hayakawa: Acta Cryst. A26 (1970) 60.

[6] Y. Homma, R. J. McClelland and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2254.

[7] Y. Homma, M. Suzuki and M. Tomita: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3276.

[8] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1502.

[9] T. Hoshino, K. Kumamoto, K. Kokubun, T. Ishimaru and I. Ohdomari: Phys. Rev. B 51 (1995) 14594.

[10] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki and T. Fukuda: Ultramicroscopy 42-44 (1992) 851.

第６章　7×7 ドメイン間位相境界の結晶成長に対する影響

6.1　緒　言

ゲルマニウムのシリコン表面上での結晶成長は、3～6 モノレイヤーを超えるとStranski－Krastanov モードで島形成になることが知られている［1］。Stranski－Krastanov モードとは下地に到達した原子が下地の基板上に数モノレイヤー（ML）までは擬似的にエピタキシー成長するが、数モノレイヤー厚さを過ぎると表面に島形成が起こる成長形式である。シリコン上のゲルマニウムは典型的な Stranski－Krastanov エピタキシーモードで成長する。図 6.1 に S-K モードの模式図を示した。最近シリコン（111）表面上に蒸着した薄いアモルファスゲルマニウム層の固相エピタキシー（Solid Phase Epitaxy)において、ゲルマニウムの島が表面に大きく成長する間に、図 6.2 に示すように網の目状の模様が形成されることが報告された［2]。

そしてこの網目状の模様が表面の原子ステップや表面再構成構造である 7×7 構造の位相境界（out-of -phase boundaries)で選択的に起こるゲルマニウムの結晶化によるものではないかということが推測された［2]。この発見は実際的な立場、即ち原子ステップや 7×7 ドメイン位相境界を用いる島形成制御の可能性を暗示するという観点から大変興味深いものがある［3]。

分子線エピタキシー（Moleculer Beam Epitaxy)においては、原子ステップや 7×7 ドメイン位相境界におけるゲルマニウムの選択的な核形成は Kohler 達によって報告されている［4]。しかし核形成の範囲はサブモノレイヤーの範囲においてのみである。　分子線エピタキシーにおいてゲルマニウムの 3 次元島成長の選択的核形成は観察されていない。　最近、Hellman は透過電子顕微鏡（TEM）を用いて固相エピタキシー（SPE）において、原子ステップや 7×7 ドメイン位相境界がゲルマニウムの選択的核形成サイトとなることを報告した［5]。　しかしながら、彼等はゲルマニウムの表面を 1nm のシリコン層でキャッピングし、窒素ガス雰囲気中で試料をアニールしている。報告された現象は選択的ゲルマニウムの結晶化であった。しかし選択的 3 次元島形成ではない。

シリコンキャップ層は Ge/Si(001)固相エピタキシーにおけるアンチモン（Sb）［6]

やボロン（B）[7] で観察されているのと同じ様式でゲルマニウムの成長モード [1] に影響することが示されている。それゆえに、特に表面をキャッピングしないままで、Si(111)表面を用いたゲルマニウム固相エピタキシーにおけるドメイン位相境界の役割をその場観察で確認する必要がある。この条件の実験には再構成表面構造、即ち 7×7 ドメインの像が必要である。本研究に用いた超高真空走査型電子顕微鏡（UHV- SEM)では Si(001)2×1-1×2 構造と Si(111)7×7 ドメインを観察できる [8]。

そこで走査型電子表面顕微鏡（UHV-SEM)をゲルマニウムの固相エピタキシーの観察に応用した。その結果 Si(111)表面でのゲルマニウムの固相エピタキシーでは原子ステップや 7×7 ドメイン位相境界がゲルマニウムの島形成に対する選択的な場所であることを直接検証できた。

6.2 実　験

0.2° 微傾斜 Si(111)ウエーハ（B ドープ、5 Ω・ｃｍ）から切り取られたシリコン基板（0.8×5×20 mm^3）を、ゲルマニウムの固相エピタキシーの試料として使用した。試料室のなかで、試料に直流電流を流して、抵抗加熱で 1220℃まで加熱し清浄な Si(111)表面を得た。ゲルマニウムは室温で蒸着した。蒸着は装置のなかに組み込まれたクヌーセンタイプの蒸発源を用い、約 1.2Å/min. の蒸着速度であった。蒸着ゲルマニウムの厚さは 10 - 12Å で、この厚さは網目模様の形成が生じる厚さであると報告されている値である [2]。

その後試料を直流電流で通電加熱しながら、表面観察を行った。試料の温度は赤外線放射温度計でモニターし測定した。しかし低い温度領域の測定は難しく、およそ 10％の誤差を含むと思われる。

6.3 結　果

Si(111)表面の SEM 像観察を容易にするために、1220℃でステップダウンの方向に直流電流を流し [10]、ステップバンチングを起こさせ広い（111）面のテラスを表面に作った。図 6.3 はシリコンの 7×7−1×1 表面相転移温度（Tc)より 8℃低い温度で観察したシリコンの清浄表面である。　加熱時にできた SiC 粒子でステップの移

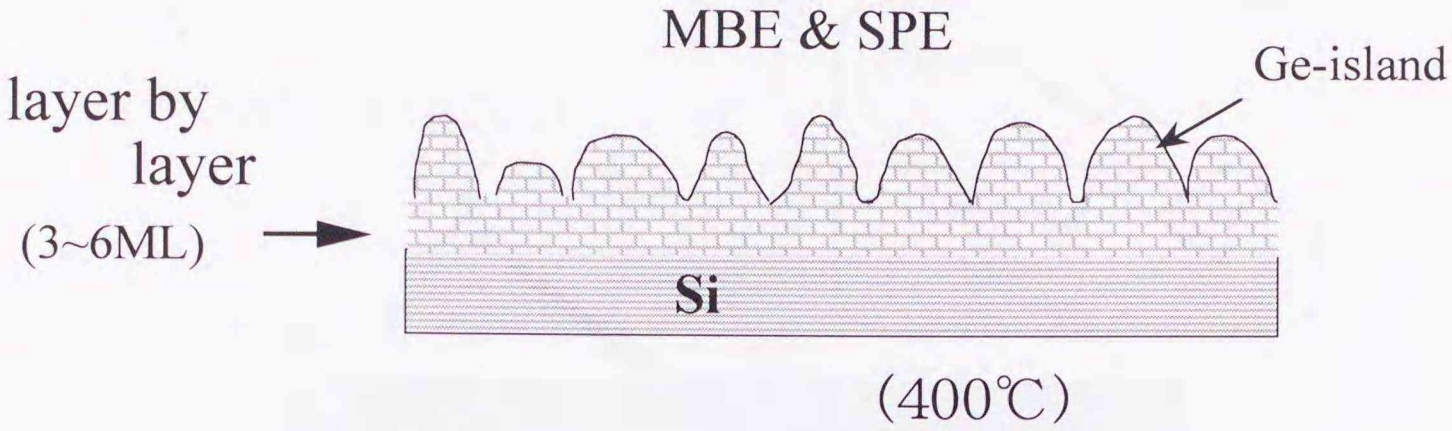


図6.1　Stranski-Krastanov modeの模式図

吸着原子により臨界厚までは層状成長し、
その後は島形成が起こる

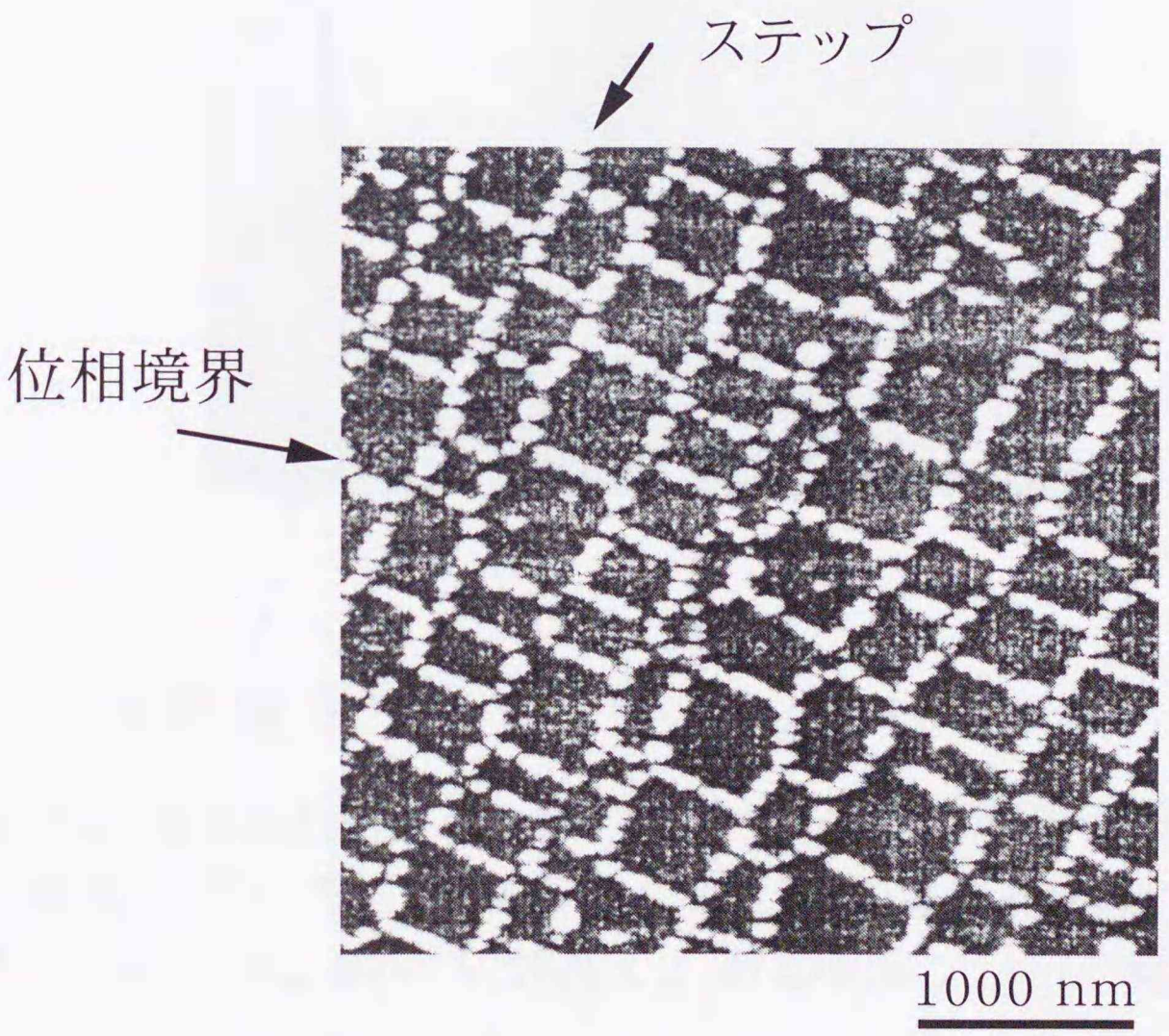
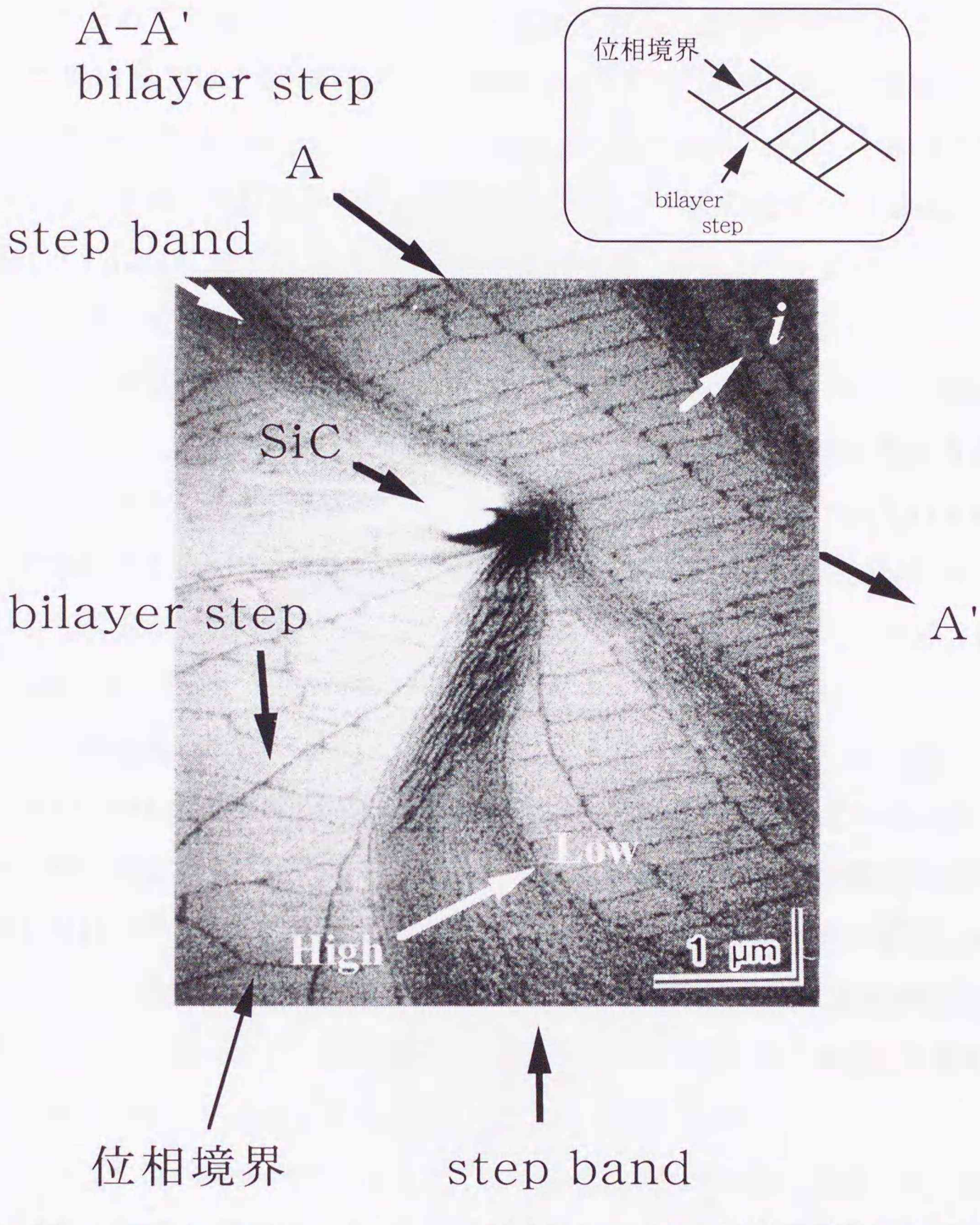


図6.2　原子間力顕微鏡（AFM）像



斜めに走るbilayer step の間を7×7位相境界が梯子のように横切っている。中央の白く光っているものは加熱時にできたSiC粒子。像の左が高く、右が低い。　　*i*：電流の方向

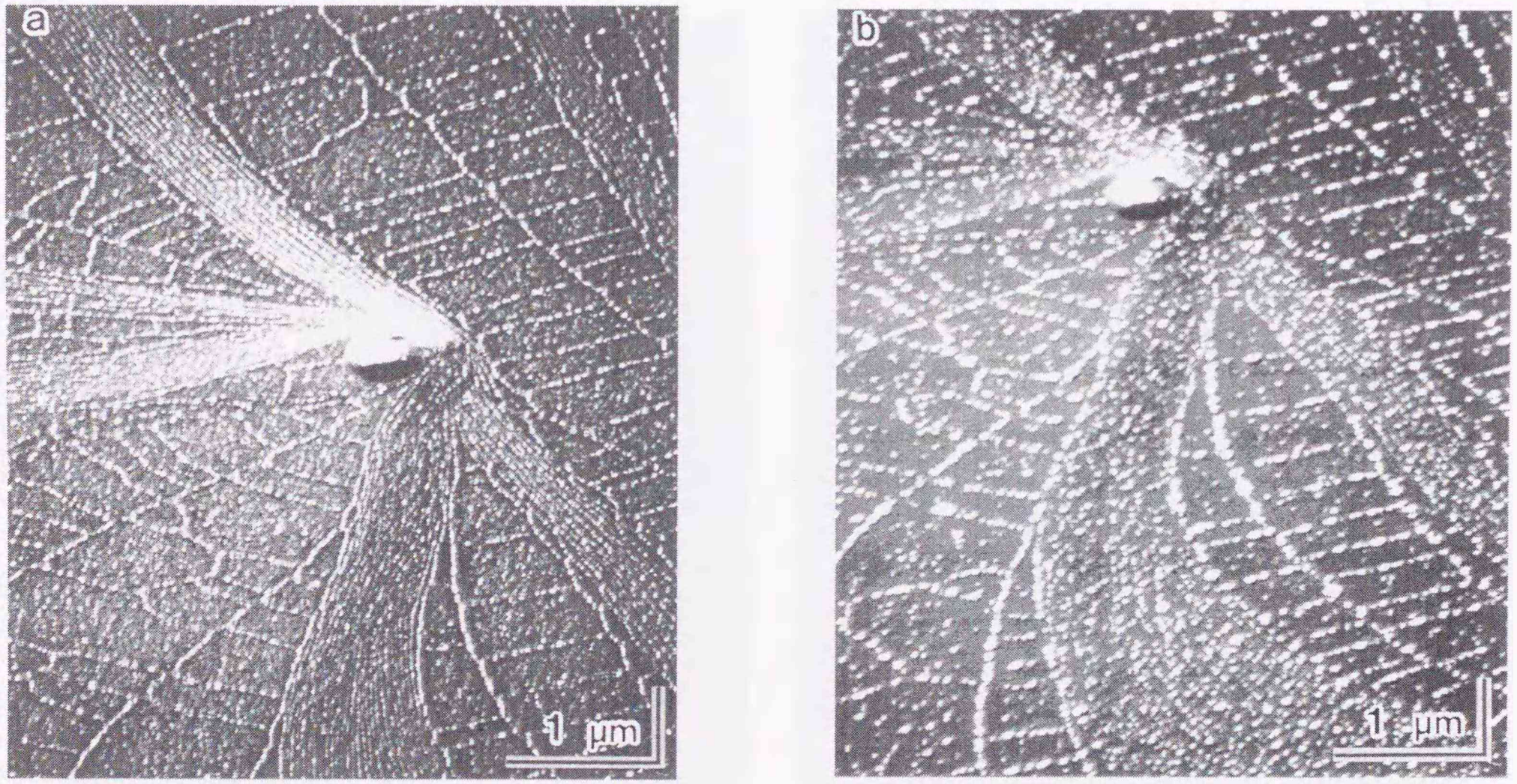
図6.3　相転移温度マイナス８℃におけるSi(111)
表面のステップバンドと位相境界

動が止められてできたステップバンドが観察できる。前の章の図 5.3 からも分かるようにSEM像では7×7領域が1×1領域より明るく現れる［8］。相転移温度マイナス8℃で1×1領域は縮小し位相境界となる。写真では暗い線として観察できる。またステップも暗く現われる。それゆえ図6.3のテラス部領域は7×7領域である。

図6.3にはSiC粒子によってピン止めされた幾つかのステップバンド、SiCから放射状に走っているバイレイヤーステップ、写真の上から右下に走っているバイレイヤーステップなどがある。これらのステップに垂直に走っている7×7領域中の黒い線は7×7ドメインがテラスを覆ったときに、7×7ドメインの位相が合わないために形成された位相境界である。7×7位相境界の形成と変化については4章で述べた。その原子ステップとの関係については5章で述べた。この梯子状の7×7位相境界は位相境界が形成後Tcマイナス8℃の温度でアニールすることで形成される。図6.3の観察をした後、試料の温度を室温に戻し、表面に1nm厚のゲルマニウムを蒸着した。蒸着後室温から徐々に加熱する。加熱しながら図6.3と同じ場所を観察したときのSEM像を図6.4に示した。縦方向の長さが少し異なっているのは、試料観察時の電子線に対する試料の傾きが少し違うたためである（一次電子線は試料表面に対しほぼ30°入射）。図6.4（a）は試料の温度が250℃のときの表面である。図6.3のステップと位相境界によって形作られているのと全く同じ模様が確認できる。これらは位相境界やステップに核形成した小さなゲルマニウムの島によるものである。ゲルマニウムの島は230℃以上にならないと形成しない。

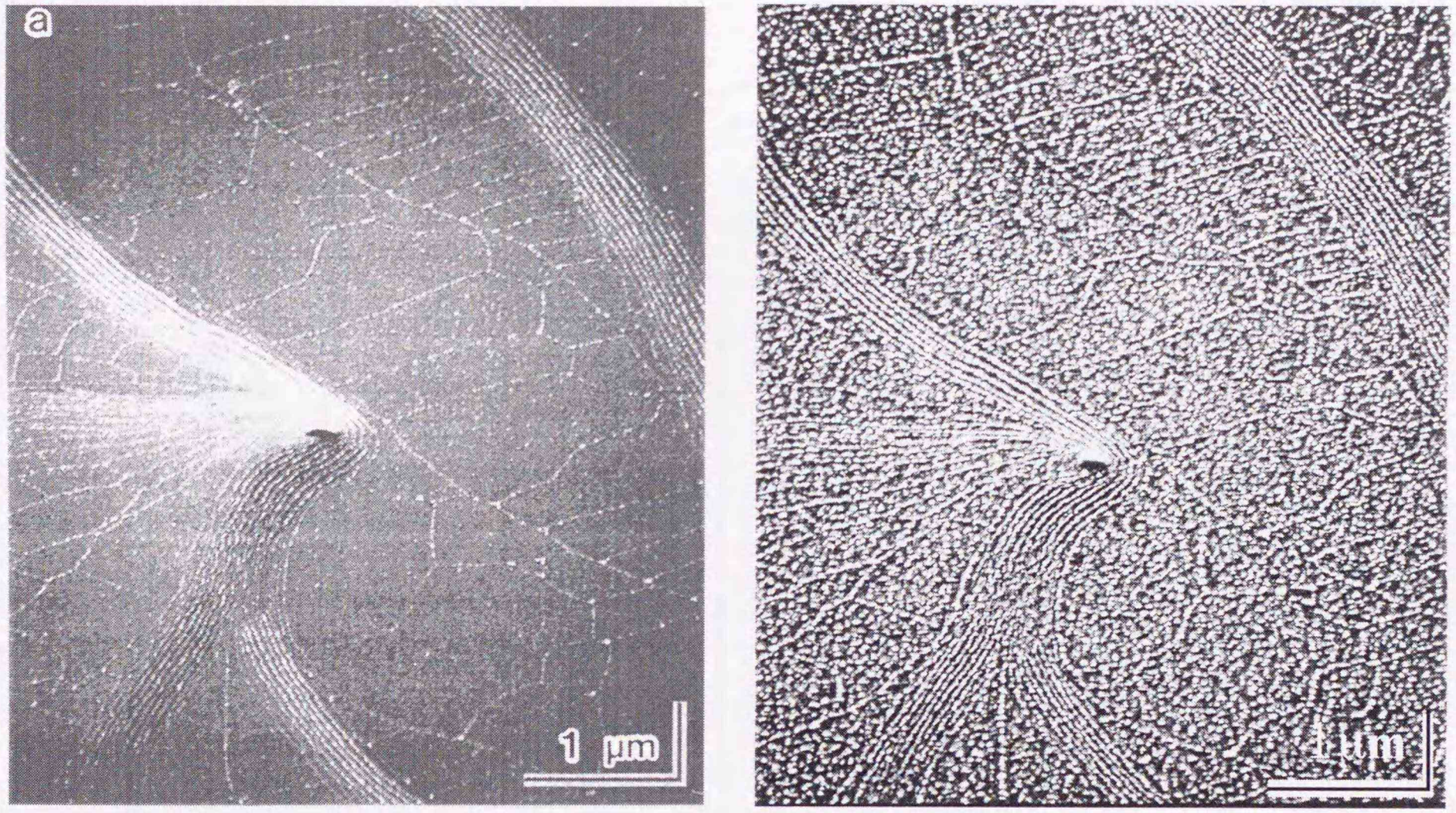
ステップや位相境界でのゲルマニウムの島形成は図6.4（b）に示したさらに高い基板温度（400℃）の場合、いっそうはっきりする。ステップや位相境界でのゲルマニウムの島が大きくなり、一方テラス上の島は小さいまま残る。テラス上でゲルマニウムの島形成が起こるのは、ステップバンチングにより広げたテラスの幅がゲルマニウム原子の拡散距離より大きくなったため、ステップや位相境界まで拡散できなくなったためであろう。テラス上の島の間の距離からゲルマニウムの拡散距離は70 nm程度と見積もることができる。

ステップや位相境界でのゲルマニウムの選択的島形成は厚いゲルマニウム層の場合にも確認された。図6.5(a)はシリコン基板上にゲルマニウムを2 nm蒸着し、200℃



(a) 250 ℃　　(b) 400℃

図6.4　図6.3と同じ場所にGeを1nm の厚さに蒸着し(a) 250℃、(b) 400℃でアニールしたSi(111)表面のSEM像



(a) 200℃　　(b) 255℃

図6.5　Geを2nmの厚さに蒸着し(a) 200℃　(b) 255℃
でアニールしたSi(111)面のSEM像

に加熱したときのゲルマニウム島形成の初期状態を示している。この厚い層においては、核形成はより低い基板温度で観察された。これは 1 nm 厚のゲルマニウムに比べて、島のサイズが小さいことに反映されており、200℃の島のサイズは今の顕微鏡の分解能で観察するには余りに小さいと思われる。ゲルマニウムの島はステップや位相境界にのみ存在する。温度をさらに高くしていくことにより島の形成は 7×7 テラスの上でも始まる。図 6.5（b）は 255℃の表面を示している。ステップや位相境界はまだ識別できるが、高い密度の島が表面全体に観察される。結果を表 1 に示した。

表1　amorphous Ge/Si(111) SPEにおけるGeの結晶化温度

結晶化領域	結晶化温度
位相境界・ステップ	200℃
7×7領域	250℃

ドメイン位相境界やステップは、7×7 再構成表面とおよそ 50℃の結晶化温度の差があることが明らかになった。

6.4　考　察

これらの観察結果はゲルマニウムの結晶化がステップや位相境界で起き、網目模様を形づくるのではないかというこれ迄の推測を確かなものにする。ステップや位相境界での結晶化の選択性は 7×7 構造の強固さによって説明される［2、3、5］。

Si(111) 再構成表面でのアモルファスゲルマニウムの固相エピタキシーのプロセスを模式的に図 6.6 に示した。Si(111)表面の 7×7 構造はアモルファスゲルマニウムの蒸着に対して保存されることが示されている［11］。これは図 6.6 の室温（RT)の場合に相当する。基板温度を 200℃にした場合、ゲルマニウムの原子がシリコン基板の格子位置に混入するためには表面の 7×7 構造を壊す必要がある。 一方ステッ

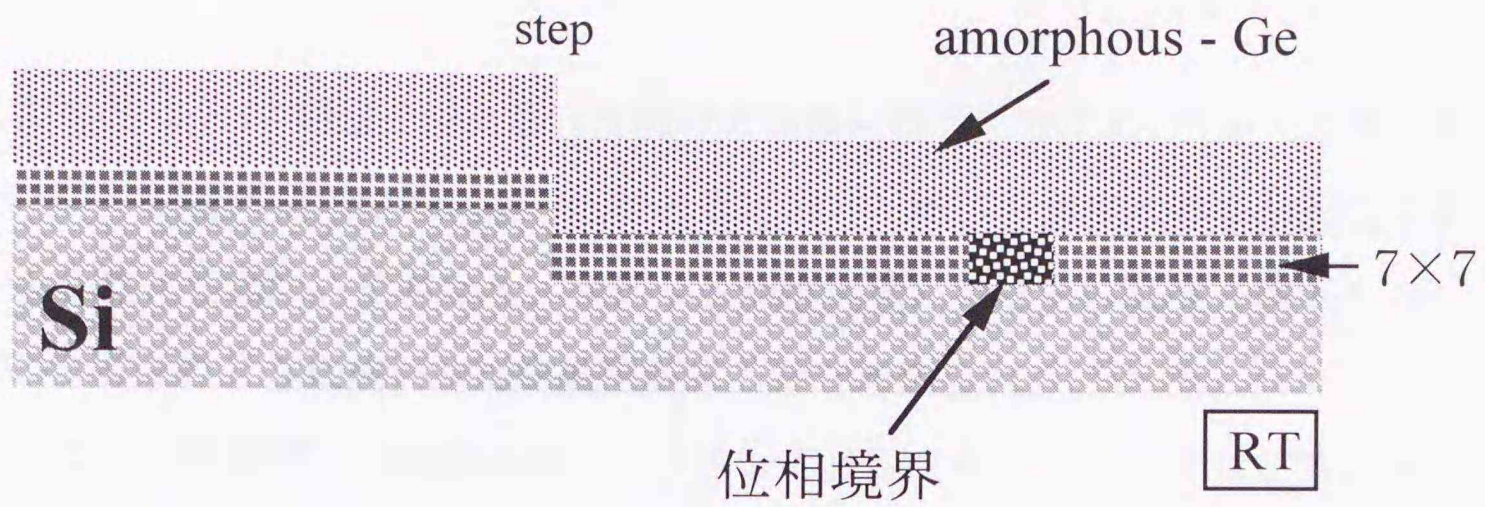

step
amorphous - Ge
Si
7×7
位相境界
RT
crystal - Ge
(位相境界)
200°C~
(位相境界)
250°C
(位相境界)
300~500°C

図6.6　　結晶化の模式図

プや位相境界は 7×7 構造を持たない表面の欠陥部に相当するため、ゲルマニウム原子がシリコン基板の格子位置に潜り込むときに 7×7 構造を壊すための余計なエネルギーを必要としない。それゆえ、ステップや位相境界では低い温度で図 6.5（a）の 200℃の場合のように選択的な結晶化が起こると考えられる。

ステップと位相境界での結晶化は、シリコンで表面をキャッピングした系、及び Si-capped /Ge/Si(111)、で報告された結晶化温度［5］より低い温度である。

Si/Ge/Si 系に対して、結晶化温度は 375℃と報告されている［5］。実験時の温度測定の精度が十分でないとしても、この差は測定誤差とするには大きすぎる。この温度の差はゲルマニウムの表面に蒸着した Si 層、たぶん酸化された Si 層によって引き起こされているのではないかと推測される。連続的な結晶性を持つオーバーレイヤーの形成が文献［5］に報告されている。ゲルマニウムの成長モードはオーバーレイヤーによって明確に修飾される。このオーバーレイヤーの影響がキャップのあるゲルマニウム表面と何もないゲルマニウム表面での結晶化温度の差となって現れると考えられる。この差については次の 7 章の実験においても確認した。

位相境界の形は第 4 章で述べたように、ステップ間隔やステップの方向によって変化し、かつ熱履歴によっても変わる。

試料が相転移温度以下に急冷された時には、ランダムな方向に位相境界が形成される。4 章で調べたように、相転移温度（Tc)マイナス 8℃のアニールで位相境界の多くは 1 分以内に再配列する［12、13］。第 4 章の図 4.6（a）に示したように、適切な二つのステップに囲まれた 7×7 領域の中にできた位相境界はステップに垂直になろうとする傾向を示す。これは最短距離が位相境界の境界エネルギーを最小にするからである。狭いステップ間隔内では、この安定な形が容易に達成される。すなわち相転移温度近傍での試料の急冷速度約 1℃/s　は参考文献［2］の場合に相当する 1 nm 以下のステップ間隔にとって充分大きいものである。この熱的に安定な形がクエンチにより凍結された結果、バイレイヤーに直角になった梯子状のドメイン位相境界が形成される。この梯子状になったドメイン位相境界が上に蒸着された薄いゲルマニウムの固相エピタキシーに対して選択的な結晶成長の場所になることを、本研究により直接明らかにすることができた。

6.5 結　語

ゲルマニウムの固相エピタキシー技術を応用し、Si(111)7×7 表面上の原子ステップや 7×7 ドメイン位相境界がゲルマニウムの島形成に対する選択的な結晶成長の場所であることを、2 次電子顕微鏡観察の結果から直接明らかにした。

清浄にされた後室温に戻した Si(111)7x7 表面には、7×7 ドメイン位相境界が形成され保存されている。この表面上に室温で蒸着したアモルファスゲルマニウムを固相エピタキシー法で結晶化した場合、清浄表面を作ったときに必然的に入る 7×7 位相境界がアモルファスゲルマニウムの結晶化に対して核形成サイトになることがわかった。ステップも同じく核形成サイトであった。さらにこれらの選択的核形成場所は完全な表面である 7×7 ドメインよりも 50℃ほど結晶化温度が低いことが明らかになった。これらの結果は実際的立場で、原子ステップや 7×7 位相境界を用いて行う島形成制御の可能性を暗示し、再構成表面利用の基礎となることが期待される。

参考文献

[1] P. M. J. Marée, K. Nakagawa, F. M. Mulders, J. F. van der Veen And K. L. Kavanagh: Surf. Sci. 191 (1987) 305.

[2] H. Hibino, N. Shimizu and Y. Shinoda: J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993) 2458.

[3] H. Hibino, N. Shimizu and Y. Shinoda and T. Ogino: in Matter. Res. Soc. Symp. Proc.: 317 (1994) 41.

[4] U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller and M. Henzler: Surf. Sci. 248 (1991) 321.

[5] O. Hellman, J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994) 2825.

[6] H. J. Osten, E. Bugiel and J. Klatt: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1918.

[7] J. Klatt, D. Krüger, E. Bugiel and H. J. Osten: Appl. Phys.Lett. 64 (1994) 360.

[8] Y. Homma, M. Suzuki and M. Tomita: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3276.

[9] Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi: Surf. Sci. 258 (1991) 147.

[10] Y. Homma, R. J. McClelland and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2254.

[11] H. J. Gossmann, L. C. Feldman and W. M. Gibson: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 294.

[12] R. J. Phaneuf, N. C. Bartelt, E. D. Williams, W. Swiech and E. Bauer: Surf. Sci. 268 (1992) 227.

第７章　サーファクタントを用いたSi(111)再構成表面におけるGeの固相エピタキシー

7.1　緒　言

近年、分子線エピタキシー（Molecular beam epitaxy）において、基板表面に表面活性物質（サーファクタント）を使用することにより、今まで Stranski-Krastanov モードで成長していたエピタキシャル膜が臨界厚を超えても層状成長を続けることが報告された。すなわち、S-K モードが Frank- Van der Merwe モードに変化し、サーファクタントがエピタキシャル膜の表面に偏析することが報告されている［1］。

例として砒素（As)をサーファクタントとして用いた MBE における成長様式の変化を模式的に図 7.1（a）に示した。

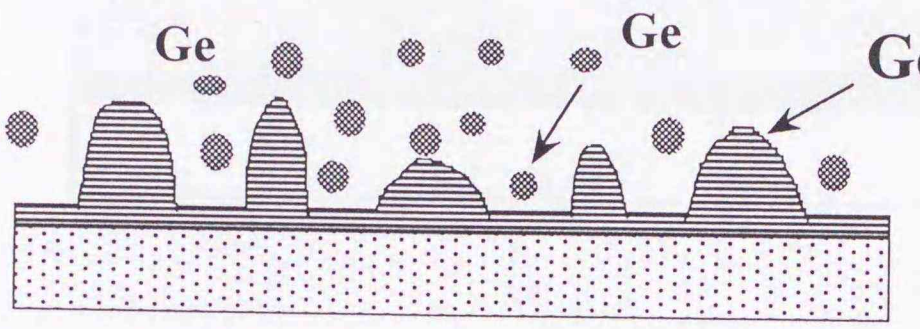
一方固相エピタキシー(Solid phase epitaxy)においてもサーファクタントの使用により成長モードが変わることが報告されている［2］。たとえばシリコン基板上のアンチモン（Sb）1 モノレイヤーがゲルマニウムの固相エピタキシーにおいて島の形成を抑えた［3］。 アンチモンは固相エピタキシーの間に Ge/Si の界面からゲルマニウム層の最表面に移動する。さらにアモルファスゲルマニウムの上に蒸着された Sb［3］や B［4］が固相エピタキシーにおいてゲルマニウムの島化を妨げることを示した。しかし Ge/Si 界面に蒸着した B はサーファクタントとして働かなかった［4］。

例として砒素（As)をサーファクタントとし、SPE において予想される成長様式の変化を図 7.1（b）と（c）に模式的に示した。(b）はサーファクタントをシリコン基板とアモルファスゲルマニウムの界面に蒸着したケースであり、(c）はアモルファスゲルマニウムの表面にサーファクタントを蒸着したケースである。一方、表面再構成は固相エピタキシーにおいて、Si(111) 表面上のゲルマニウムの島形成又は結晶化に影響する。ステップと 7×7 領域の位相境界上では、ゲルマニウムの島形成が 7×7 領域上より低い温度で起こる［5］ことを 6 章で明らかにした。ここで結晶化温度に対するサーファクタントの影響を十分に考察する必要がある。何故ならばサーファクタントは表面結合状態に影響すると考えられる。一方基板表面の再構成は界面での結晶化に影響を与えるからである。特にアモルファスゲルマニウムの表面に

(a)

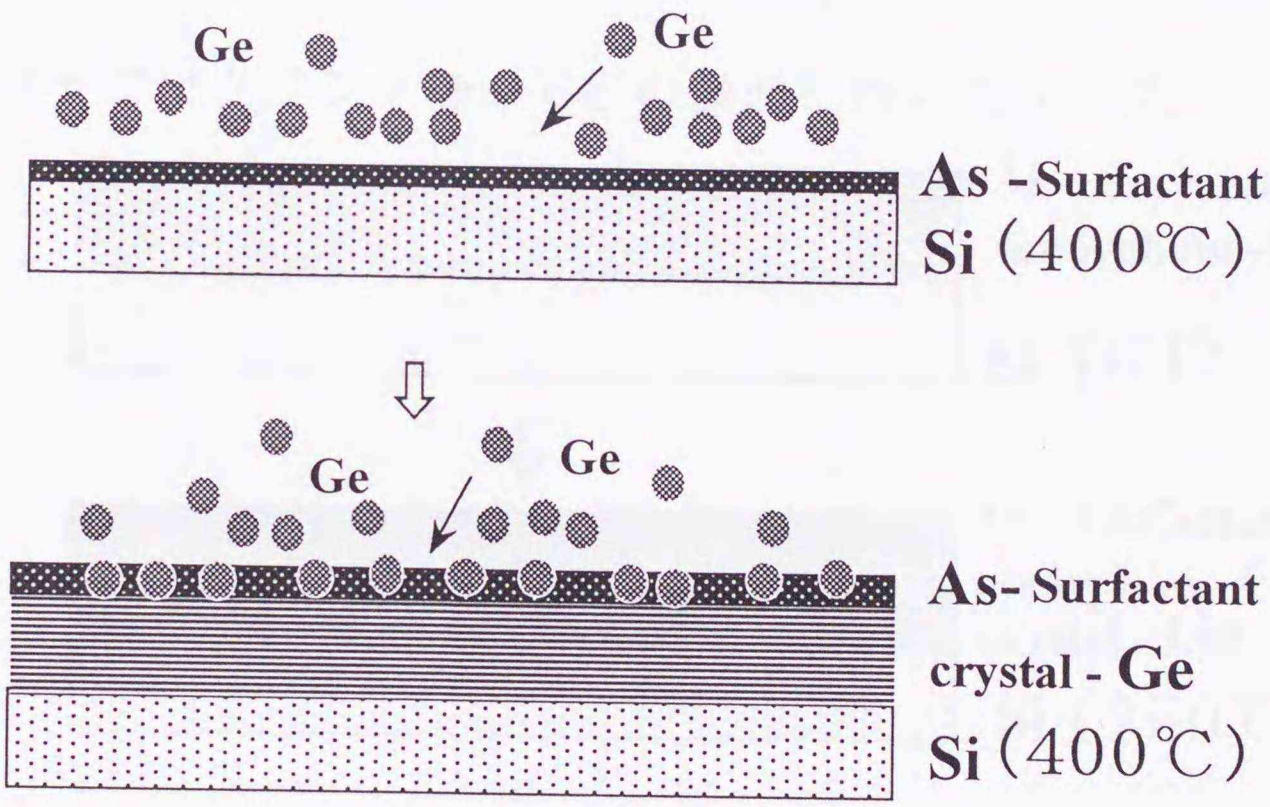
MBE

サーファクタントを用いないケース



S-K mode

Asサーファクタントを用いたケース



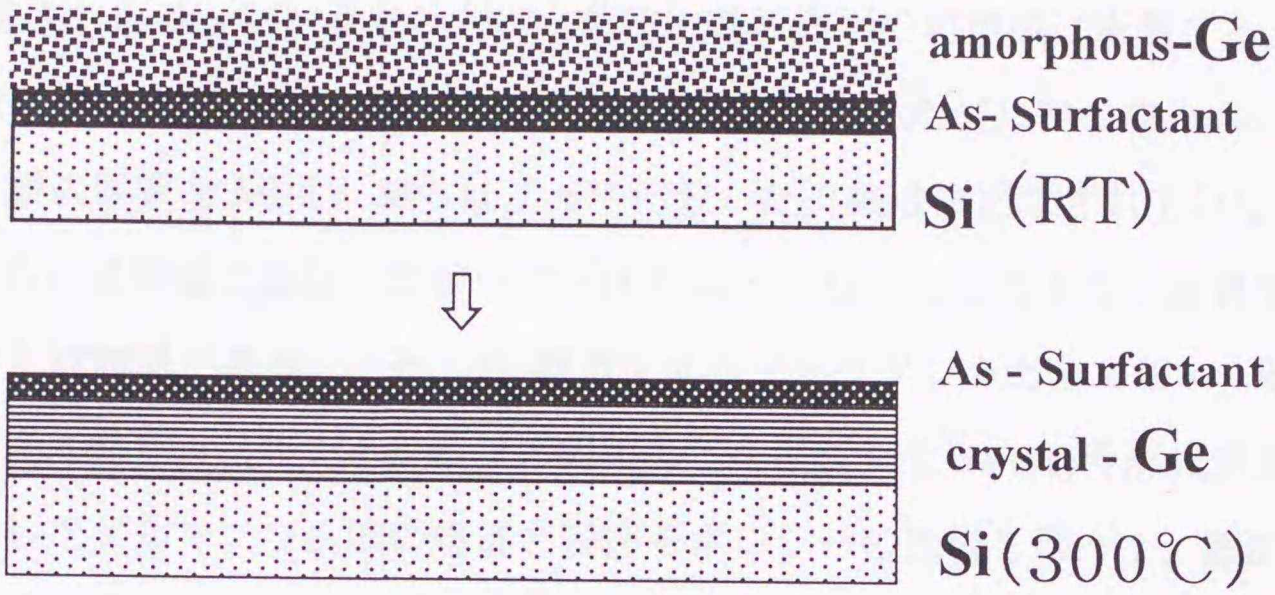
Frank -Van der Merwe mode
（層状成長）

図7.1　サーファクタントとエピタキシーの関係
(a) MBE のケース

(b)

SPE

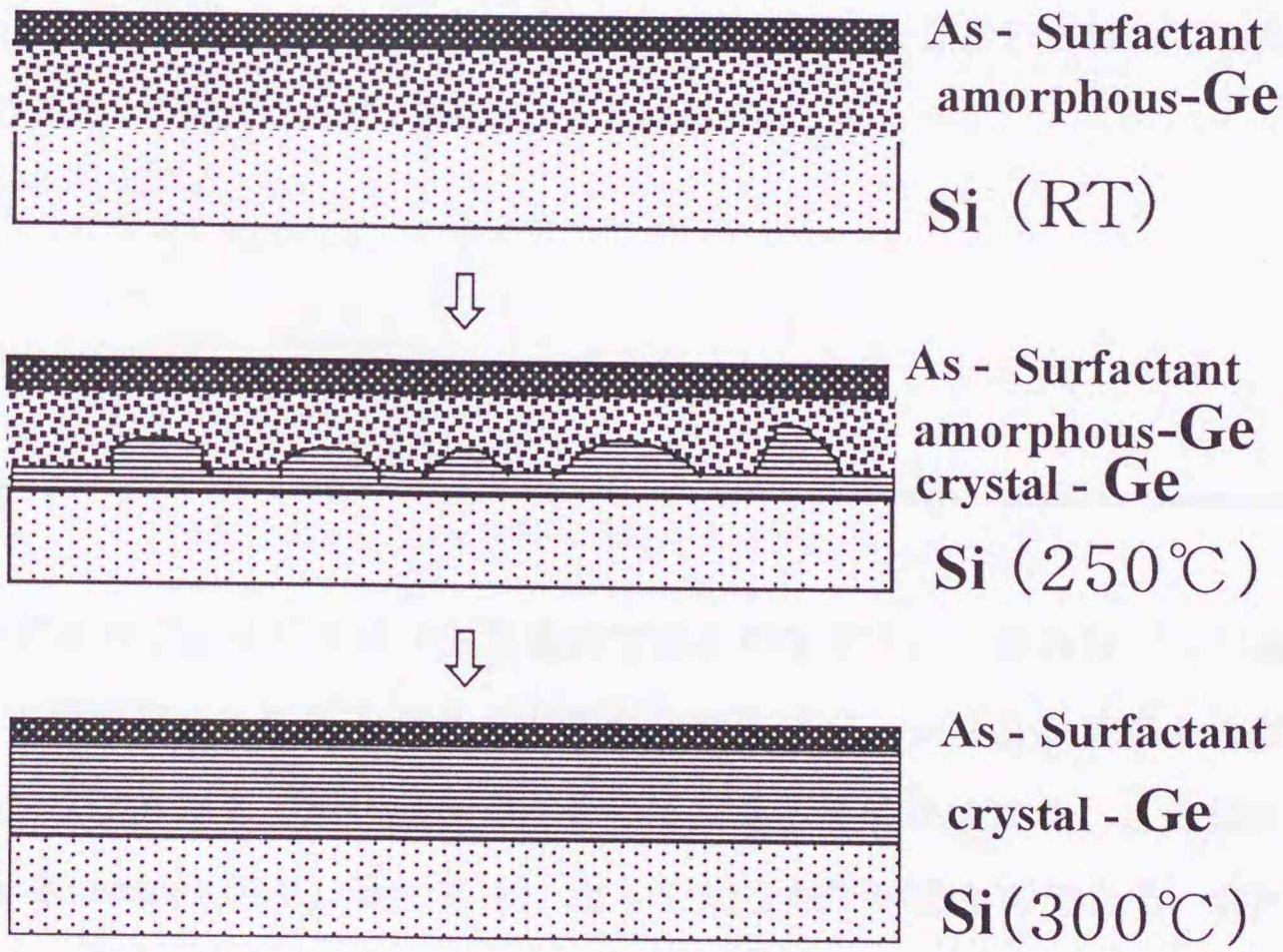
Asサーファクタントをa-Ge/Si の界面に用いたケース



Frank -Van der Merwe mode　（層状成長）

(c)

Asサーファクタントをa-Ge の表面に用いたケース



Frank -Van der Merwe mode　（層状成長）

図7.1　サーファクタントとエピタキシーの関係
(b) a-Ge/As/Si 系SPE のケース
(c) As/a-Ge/Si系SPEのケース

サーファクタントを蒸着する SPE では、界面の再構成状態は保存されている。MBE では蒸着されたサーファクタントが必然的に基板表面の再構成に影響する。

このような再構成表面を用い、サーファクタントを使用したゲルマニウムヘテロエピタキシー膜の膜質を MBE と SPE によって比較した実験はまだなされていない。また、表面あるいは界面に蒸着したサーファクタントが SPE にどのように影響するかを調べることは興味がある。 そこで 砒素をサーファクタントとして用い、砒素の蒸着の仕方を 4 種類変えた、4 タイプの固相エピタキシーを Si(111)再構成表面上で行い、成長したゲルマニウム膜の膜質と表面モホロジーの比較を行った。超高真空走査型電子顕微鏡（Ultrahigh vacuum scanning electron microscopy） を表面のモホロジーのその場観察に使用した。また透過電子顕微鏡（transmission electron microscopy) をゲルマニウム膜の結晶性を調べるのに用いた。固相エピタキシー膜との比較のために MBE も行った。 サーファクタント(界面活性剤）という用語は SPE には適当ではないかもしれないが、ここでは広く定義して用いていることを了解していただきたい。

補）

Ge と Si の間の格子定数の差は 4%あるので歪みが生ずる。 歪みはバンド構造や成長様式、表面再構成に影響を与えると考えられる［6]。シリコン基板上のゲルマニウムの成長は臨界厚まで層状成長で、その後は島の形成が始まる。この成長モードは Stranski-Krastanov (S-K) モード［7］として知られているものである。また臨界厚は Ge/Si 系では 3～6 モノレイヤー（1ML=7.83×10^{14} atoms/cm^2)と報告されている［8～10]。 これらの研究は MBE で行われたものであるが、固相エピタキシー（Solid Phase Epitaxy） においても同様に S-K モードになることが報告されている［7]。

7.2 実　験

試料の準備とその場観察はクヌーセンセルタイプのゲルマニウムと砒素蒸発源を装備した超高真空走査型電子顕微鏡の中で行った。4×15×0.8 mm^3 のサイズの試料を Si(111)のウエーハから切り取った。　用いた Si(111)ウエーハは B ドープ、比抵抗 5 Ω c mのものであり、(111)面は表面から 0.2° オフしている。試料の温度は赤外線放射温度計を用いて測定した。赤外線放射温度計は赤外線の放射率を補正した［10］ものを用いた。実験に用いた Si(111)試料は、（111）面が試料表面に対して傾斜していることにより、表面に形成されるステップの下がる方向に直流電流を通電し、ステップバンチング［11］を起こさせて、広い（111）テラスを形成した。1260℃でおよそ 1 分間通電した結果、形成されたテラス幅は平均約 1 μ m であった。　この結果 Si(111)7×7 反射電子回折パターンが観察された。ゲルマニウムは Si(111)基板試料が清浄になった後に蒸発源から蒸着した。ゲルマニウムの蒸発速度は約 0.8 モノレイヤー/min.である。砒素は 500℃の Si(111)7×7 表面に 1 モノレイヤー以上は吸着しないことが報告されている［12］。　砒素が吸着した Si(111)7×7 表面は Si(111):As-1×1 構造に変わる。砒素の蒸着は固相エピタキシーにおいて 4 タイプの異なった方法で行った。

方法 I：砒素 1 モノレイヤーをシリコン基板上に蒸着し、その後にゲルマニウムを蒸着する。　[　Ge/As/Si(111)]

方法 II：砒素とゲルマニウムを同時に蒸着する。[As+ Ge(6nm)/Si(111)　]

方法 III：ゲルマニウムと砒素の二重層を三層に蒸着する.

[　Ge(3nm)/As/Ge(3nm)/As/Ge(3nm)/As/Si(111)　]

方法 IV；砒素はゲルマニウムの表面にのみ蒸着する。

[　As/Ge(10nm)/Si(111)　]

上記の各々の場合、砒素蒸着は試料を室温にし、3×10^{-6} Pa の As_4 のフラックスを用い 1～2 モノレイヤー(ML)行った。砒素は室温で 2 モノレイヤー(ML)以上はつかない。ゲルマニウムの蒸着は基板の温度が 100℃以下であることを確かめたうえで行った。 SPE と MBE というエピタキシーに対するゲルマニウム膜の膜質を比較するために、方法 II の共蒸着で MBE でゲルマニウムのエピタキシーを行った。試

料加熱を続けながら、25kV の加速電圧の走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行った。加熱を中止して試料が室温になった後、ゲルマニウム表面の酸化や消失を防ぐためにおよそ 3 nm のゲルマニウムの蒸着を行い、キャップ層とした。その後この試料を用いて、平面 TEM 観察や断面 TEM 観察を行った。

7.3 結　果

7.3.1 ゲルマニウム固相エピタキシーに対する砒素の効果

図 7.2 は MBE と SPE により臨界厚さを超えて蒸着されたゲルマニウムが Si(111) 面の上に成長し、島形成をおこしたものである。　これらの試料は 400℃まで加熱して観察したものである。SPE と MBE において、表面に形成された島の密度に顕著な差が見られる。MBE では図 7.2（a）で分かるように、島の密度は低いが、各々の島のサイズが大きい。一方 SPE では図 7.2（b）に示されるように、島のサイズは MBE の場合に比べて小さく、密度は高い。MBE では基板のシリコンを 400℃に保ったまま蒸着を行うため、蒸着ゲルマニウム原子のモビリティーが高く、拡散長が大きくなる。その結果、島の密度が低く、各々の島が大きくなると考えられる。一方 SPE では室温でゲルマニウムを蒸着した後、徐々に 400℃まで加熱を行う。この場合はアモルファスゲルマニウム表面上のゲルマニウム原子のモビリティーが低いため、島の数は多くなるが、各々の島は小さくなる。図 7.2（b）の SPE には原子ステップと 7×7 ドメインバンダリー（位相境界）に島形成が優先的に起こることも示している［9］。　図 7.3 は界面にサーファクタントとして砒素を用いた後、ゲルマニウムを蒸着した SPE の SEM 像である。これは方法 I である。室温において、およそ 1 モノレイヤーの砒素をシリコン基板に蒸着した後、ゲルマニウムを蒸着したものである。

図 7.3（a）は 20 モノレイヤーのゲルマニウムを蒸着したものであり、（b）は 25 モノレイヤー蒸着したものである。その後室温から徐々に 400℃まで加熱した。試料基板の表面にある SiC 粒子が砒素蒸着に対する衝立となり、砒素が界面に蒸着されない領域ができた。　図 7.3（a）において、ゲルマニウムの島形成は砒素が界面に蒸着されなかった領域で起きている。砒素が界面に蒸着された領域では島形成が

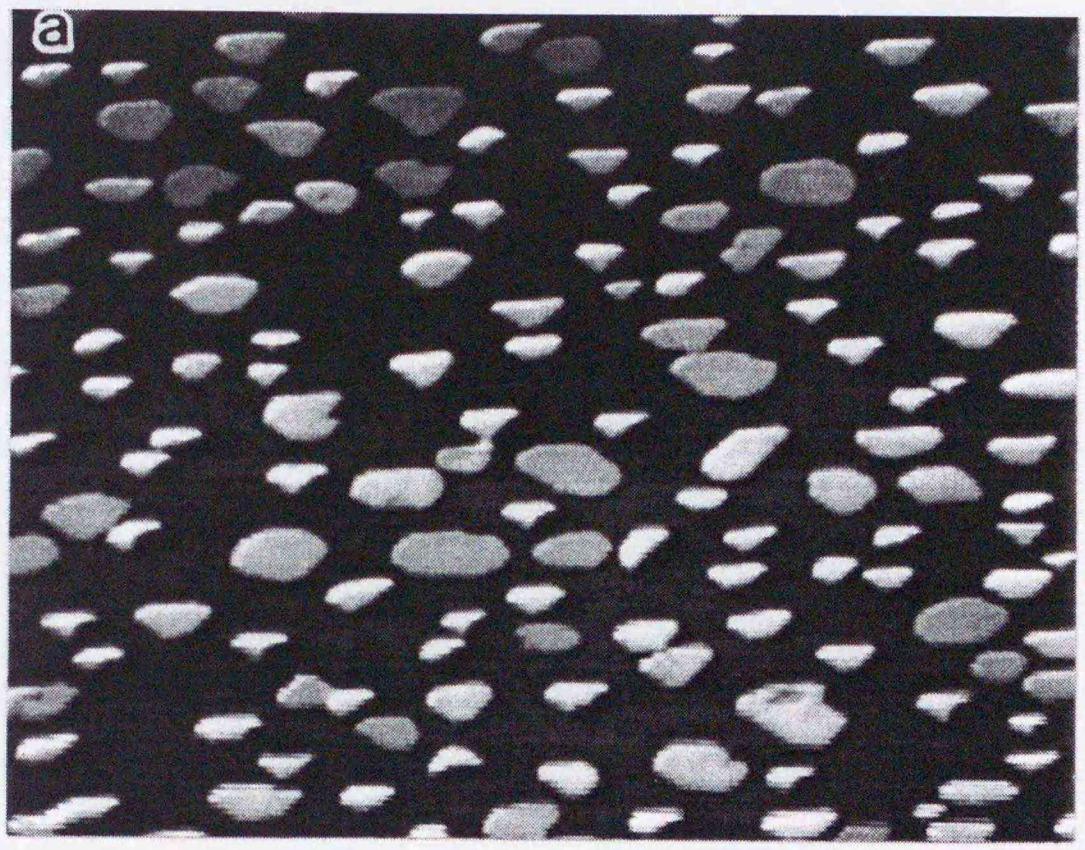
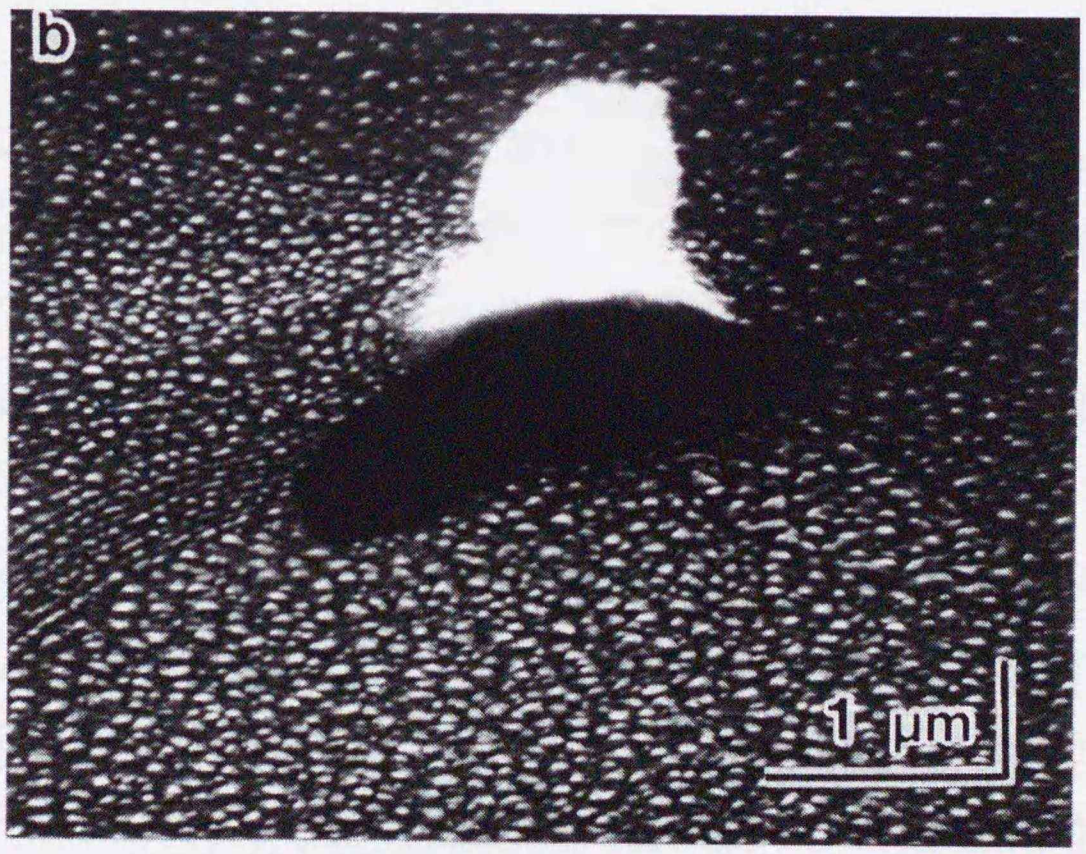


図7.2　400℃でSi(111)表面に形成されたGe島のSEM像
(a) MBE（Geの厚さは～20ML）
(b) SPE（Geの厚さは～20ML）

Ge/As/Si



(a) Ge 20ML　SiCの影の部分にGeの島形成



(b) Ge 25ML　20MLを超えると全面に島形成

図7.3　界面にAsを蒸着し、400℃まで加熱。
SPEで成長させたGeの表面のSEM像

抑制されている。図 7.3（b）において、ゲルマニウムの島は表面全体に観察される。これはもはや界面の砒素が Ge の島の形成を抑制することに対して有効に働いていない事を意味している。

このように界面に蒸着した砒素はゲルマニウム薄膜の成長モードを変化させる。しかし SPE におけるこの効果は、Ge がある厚さ迄に制限されることが明らかである。この制限は砒素が界面から表面に偏析する過程で、膜中に残留するため表面への偏析量が次第に減少することによると考えられる。蒸着ゲルマニウムフィルムの厚さを変えた実験は 500℃でゲルマニウムフィルムの厚さが 20 モノレイヤーを超えるまでは島の形成が起きないことを示している。 500℃以上ではゲルマニウムの蒸発が表面で始まるため、表面に穴が形成された。 20 モノレイヤーまでは Ge の島形成が起こらないという結果は界面に蒸着した砒素サーファクタントがその上に蒸着した 20 モノレイヤー厚さのゲルマニウムの成長をＳ－Ｋモードから層状成長に変えることを確認したものである。 界面のサーファクタントとしてボロン（B）［8］とアンチモン（Sb）［13～17］について報告がある。ボロンのケースでは、島が形成された。理由はボロンが偏析しないからである。アンチモンを用いたケースでは初め島が形成されたが、その後試料を 770℃に加熱したところ島がスムースアウトされたことが報告された。一方、砒素サーファクタントの場合、我々は試料をさらに高い温度まで加熱したり、砒素を表面に再蒸着してみたが島は消滅せず、ゲルマニウムが表面から蒸発を始めた。

砒素を媒介にする固相エピタキシーにおいて、界面に蒸着した砒素サーファクタントは Ge 層約 20 モノレイヤー厚さまでしか有効に働かない。よって、より厚く滑らかなゲルマニウムヘテロエピタキシャルフィルムを成長させるには、他の方法を採用しなければならない。一つの方法は砒素とゲルマニウムの共蒸着である（方法 II)。他の方法は 1 モノレイヤーの砒素を 20 モノレイヤー以下のゲルマニウムフィルムで挟む多層構造を採用することである（方法 III)。最後の方法は砒素を 20 モノレイヤー以上のゲルマニウムの最上表面に蒸着する方法である（方法 IV)。以下に上の方法で成長させた厚いゲルマニウムフィルムの成長過程を述べる。

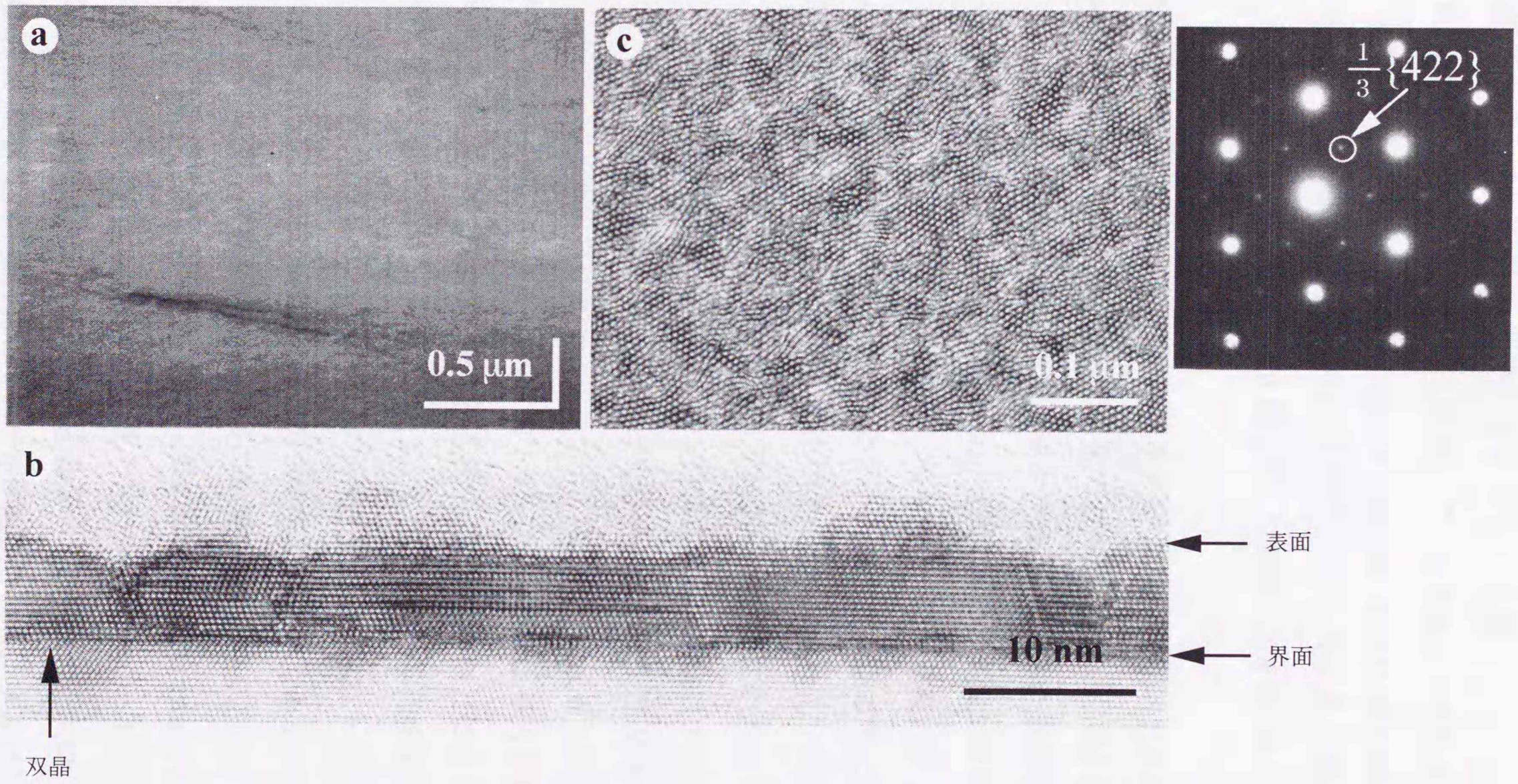


図7.4　AsとGeの共蒸着SPEにより成長させたGe膜の電子顕微鏡像（490℃まで加熱）
(a) SEM像　　(b) 断面TEM像　(c)　平面TEM像

7.3.2　表面モホロジーとGe-SPEフィルムの欠陥

図7.4に固相エピタキシー(SPE)、そして図7.5に分子線エピタキシー(MBE)　を用い方法IIで成長させたフィルムの走査型電子顕微鏡（SEM）像と透過電子顕微鏡（TEM）像を示した。SPEを用いた方法IIIとIVについては各々図7.6と図7.7に示した。各々の図において(a)はSEM像、(b)は断面TEM像、(c)は平面TEM像である。

図7.4はゲルマニウムと砒素の共蒸着（方法II）を用いて得られた固相成長のゲルマニウム膜である。図7.4 (a)は490℃まで加熱した表面のSEM像である。細かい凹凸の微細な表面形態がこの温度で観察される。断面TEM像を図7.4 (b)に示した。Ge膜の厚さはおよそ6 nmである。表面の凹凸の平均距離は約30nmである。水平なモワレ、斜めのモワレパターンそしてシリコン基板に対して双晶が観察される。3 層からなる水平モワレパターンがゲルマニウム膜の中に観察される。これらの領域は電子線に平行な（111）面の中に積層欠陥を含んでいる。Ge(111)層はいくつかの場所でSi(111)基板に対する双晶を形成する。これらはゲルマニウムの7×7ドメイン境界で欠陥を引き起こす。 界面から表面に抜けている{111} 面のモワレパターンは界面に転位が存在することを暗示する。平面TEM像を図7.4 (c)に示した。この平面TEMにおけるモワレパターンのうねりは成長Ge膜の格子歪を反映している。この歪はSiとGeの界面でのミスフィットにより入る転位、また成長したGeのドメインの合体過程で生じる転位や、積層欠陥などによるものであろう。図に挿入された回折スポットにはSiとGeの格子定数の差に起因する4%ミスフィットの回折スポットと、界面積層欠陥に対応する1/3 {422} スポットが観察される。モワレから測定したうねりの領域の大きさは図7.4（b）と同程度の20～30nmであった。図7.5は共蒸着したMBEの結果である。図7.5（a）は450℃基板に成長させたMBE表面のSEM像である。層の厚さが～１０nmで表面モホロジーが現われた。このモホロジーは窪みの発生と共に発達した70～100nm程度の円形に近い溝である。図7.5（b）に断面TEM像を示す。表面のモホロジーに対応する窪みが見られ、層状成長が維持されている事が観察される。Siとの界面とGeの層内に水平な3層のモワレが見られる。　これはこの領域が電子線の透過方向に平

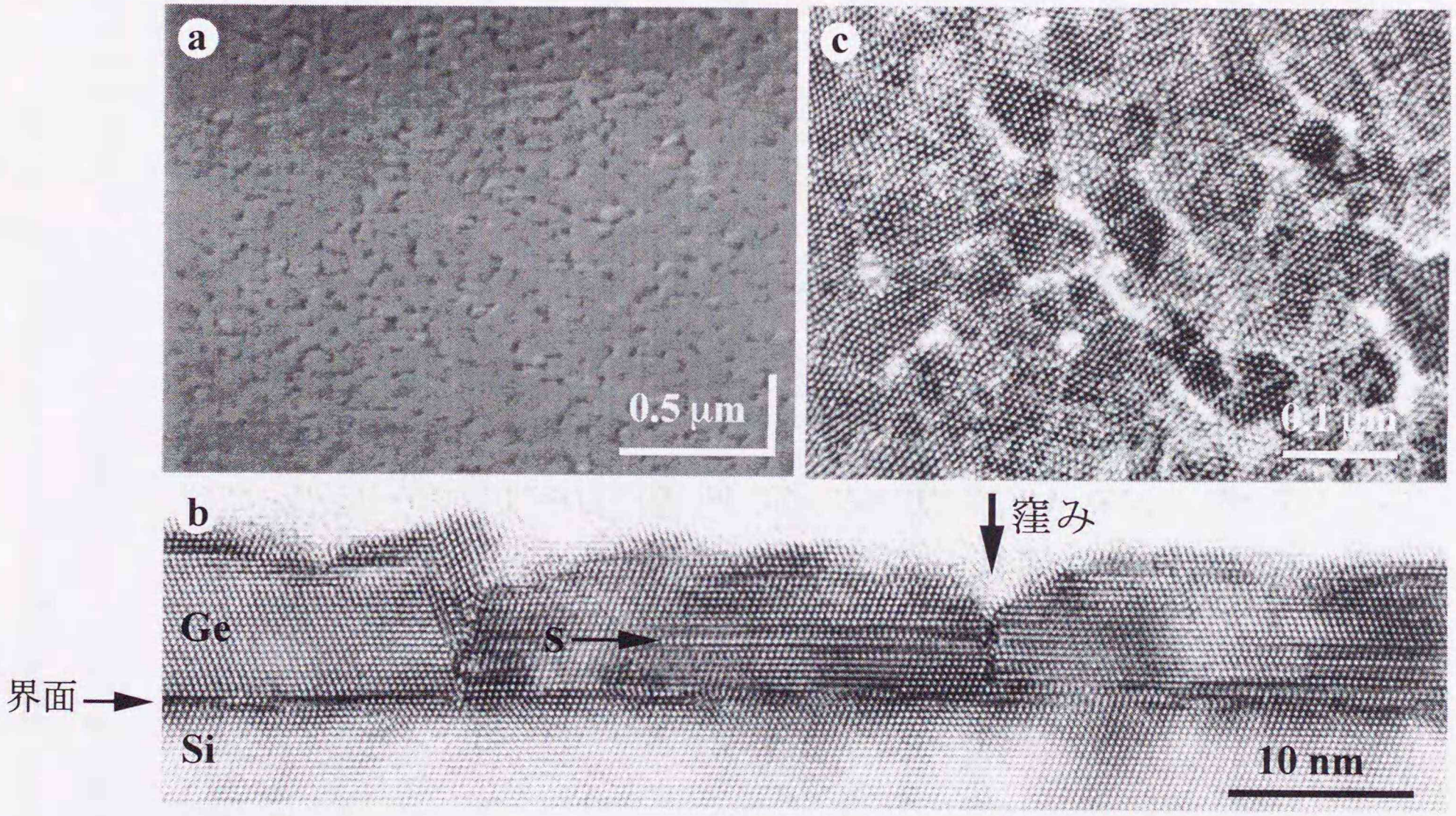


図7.5　450℃でAsとGeの共蒸着MBEにより成長させたGe膜の電子顕微鏡像
S:積層不整
(a) SEM像　　(b) 断面TEM像　(c)　平面TEM像

行な（111）面に積層不整をもっていることを示している。場所により Ge(111)層が Si(111) 面に対して双晶になっている。そのため左右の領域が交差する左側 V 型に見えるところに欠陥が生じている。図 7.5（c）は平面 TEM によるモワレパターンであり、結晶の歪を反映してモワレパターンがうねっていることがわかる。うねっている領域の大きさはおよそ 70nm 程度で、図 7.5 (a) で観察されたモホロジーの大きさに対応している。歪みの少ないモワレの領域が大きく、うねりが少ないことから、Ge 膜の結晶性は MBE で育成したものの方が SPE で成長させたものより比較的良いように思われる。

図 7.6 は界面に As を挟んで、Ge（～3nm）3 層の膜を、SPE により育成（方法 III）した結果を示す。500℃まで加熱したが 3 次元の島は成長しなかった。これは方法 III の多層技術を用いて、厚いゲルマニウム膜を成長させたものである。このようなサーファクタントを挟み込んだ膜は MBE 法では作れない。即ち基板温度が高いので砒素はすぐに偏析してしまうからである。図 7.5 (a) に観察される、表面モホロジーの凹凸は図 7.2、 図 7.3 でみた 3D 島とは明らかに異なる。モホロジーの特徴は島ではなく、浅い穴構造を基本とする表面の粗さである。共蒸着 SPE のモホロジーより少しサイズが大きいが、共蒸着 MBE のモホロジーより小さい。凹みの間隔は平均 50nm である。図 7.6 (b) の断面 TEM には Si と Ge の界面と Ge 層内に水平なモワレが観察される。界面から表面に抜けた {111} 面上にできたモワレは界面に転位の存在を予想させる。表面の凹凸は小さいが、内部の Ge(111) 面に平行な水平モワレの多いのが特徴である。サーファクタントを内蔵する SPE 膜は、水平モワレが成長面に多く含まれていることから、膜の内部に積層欠陥を多く持つと考えられる。 表面に穴ができ、表面からの原子の蒸発が始まる温度は 500℃以上で、方法 I の場合とほぼ同じである。 結晶層の歪みの程度は共蒸着 SPE と同程度である。

図 7.7 に方法 IV による SPE の結果を示す。500℃まで加熱しても島形成は起きなかった。図 7.7（a）の表面モホロジーは共蒸着 MBE のように窪みが発生しているが底は浅く、密度も低い。図 7.7（b）の断面 TEM による表面は他のものより大変平坦であることが観察される。しかしながら、TEM 観察は広い領域の一部しか観

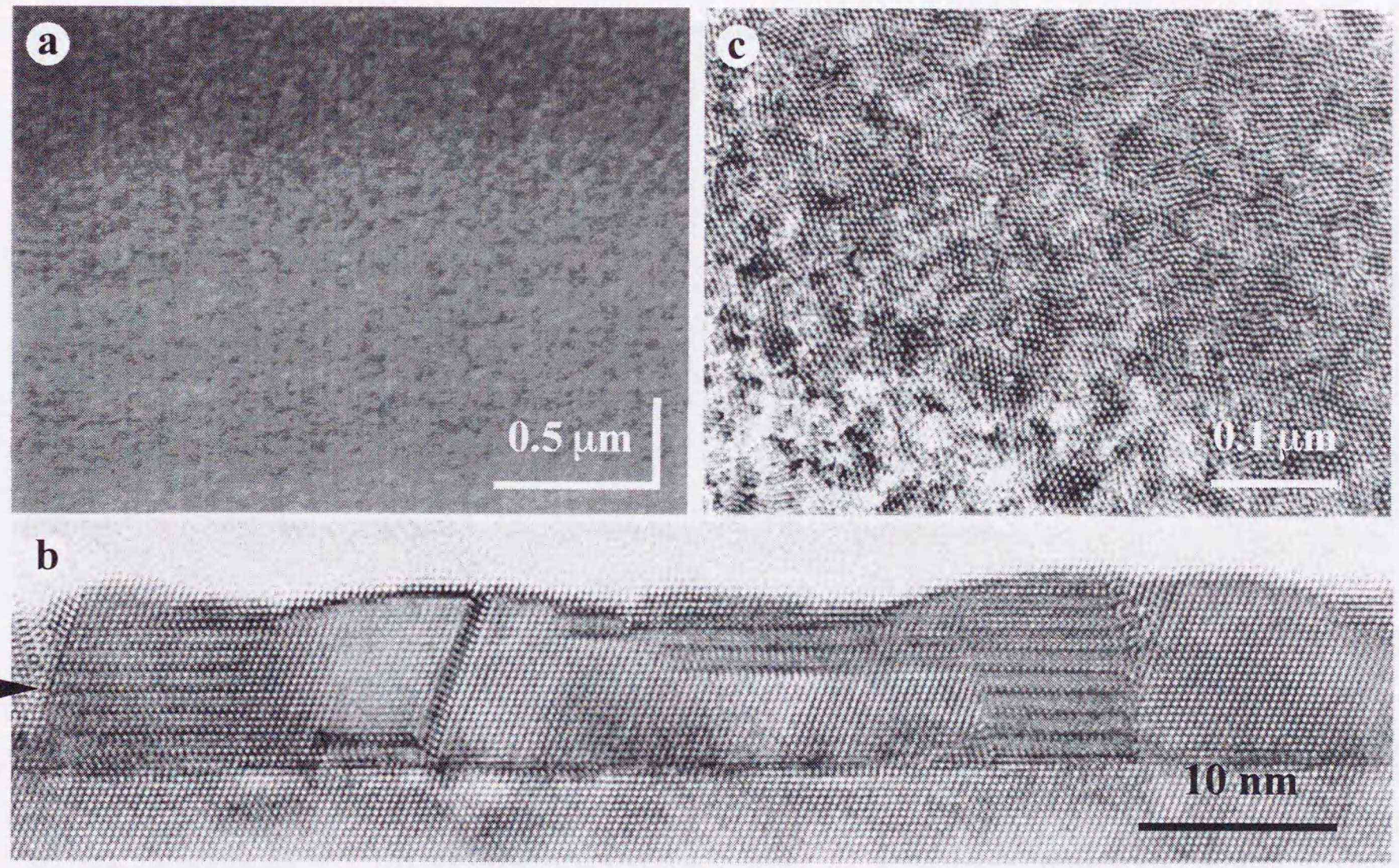


図7.6　室温で3層のGeの間にAsを挟み、500℃までSPEで成長させた多層Ge膜の電子顕微鏡像　[Ge(3nm)/As/Ge(3nm)/As/Ge(3nm)/As/Si(111)]
(a) SEM像　(b) 断面TEM像　(c)　平面TEM像

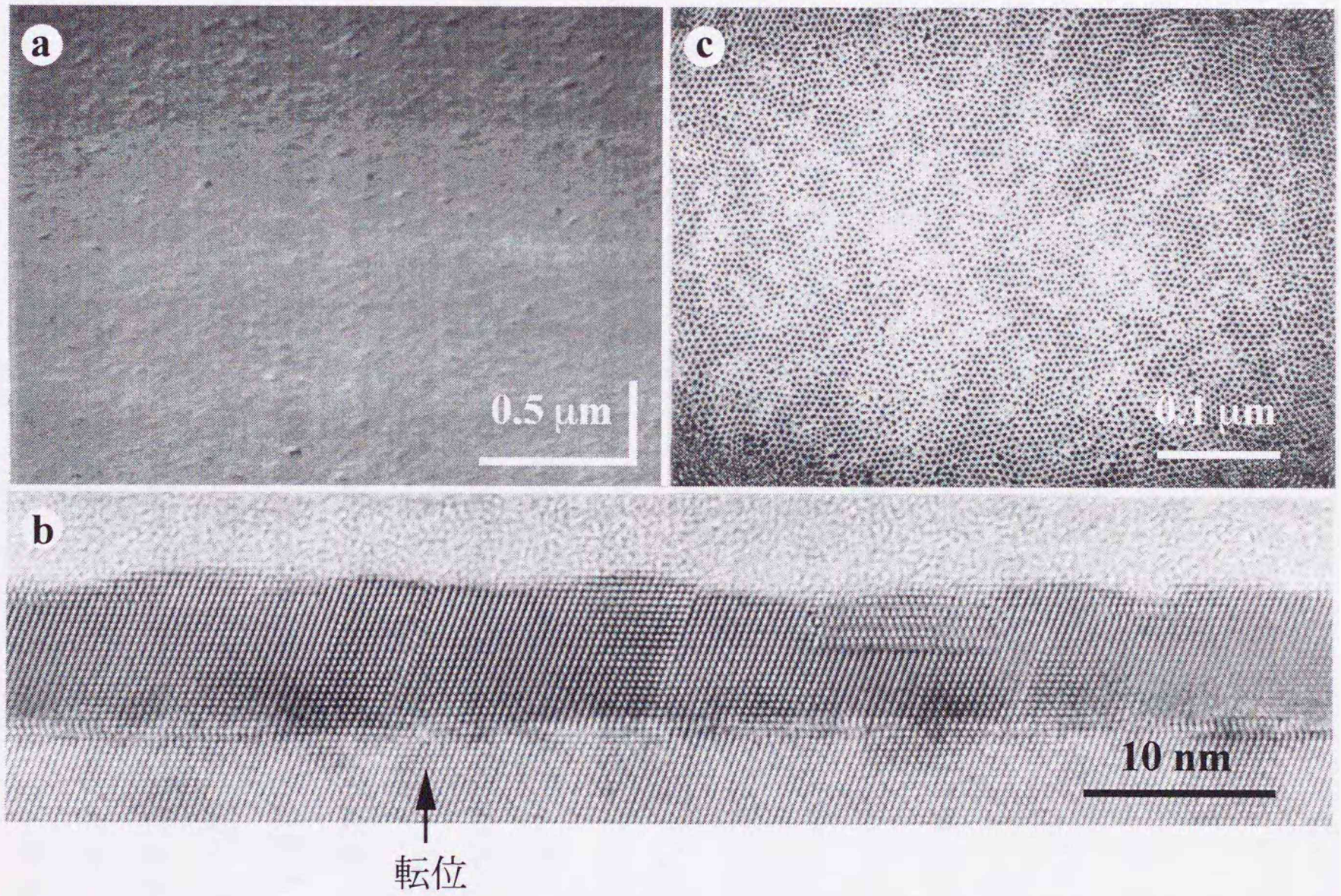


図7.7　Geの上にAsを蒸着、500℃までSPEで成長させたGe膜の電子顕微鏡像　[As/Ge/Si(111)]
(a) SEM像　(b) 断面TEM像　(c) 平面TEM像

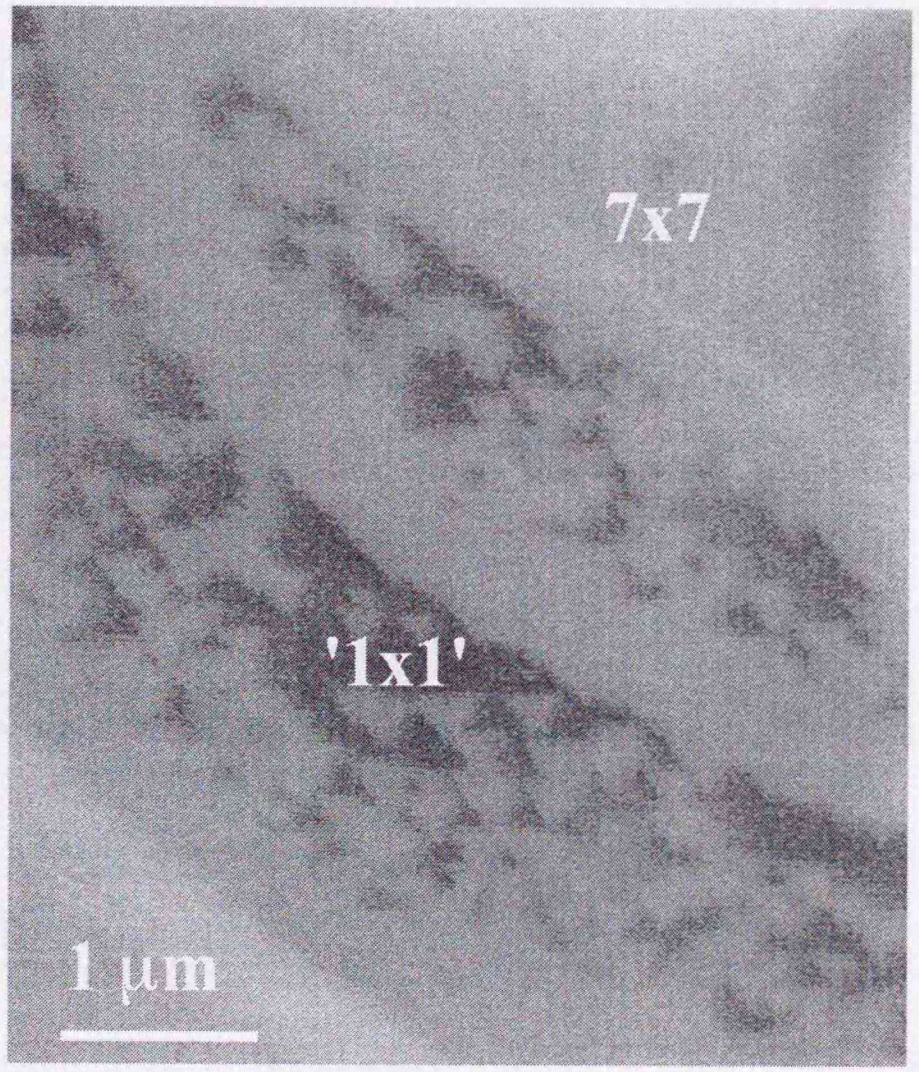
察していないことに注意する必要がある。転位と積層欠陥が界面に観察される。界面には転位、積層欠陥が認められる。他の Ge 膜よりも、界面、層内共に水平なモワレは少ない。図 7.7（c）のモワレパターンは MBE のような大きな規則正しい領域はなく、他の共蒸着膜と同程度である。すなわち（111）面内の歪みは他の膜と同程度とみなせる。

7.3.3　砒素でパッシベイトしたアモルファスゲルマニウム

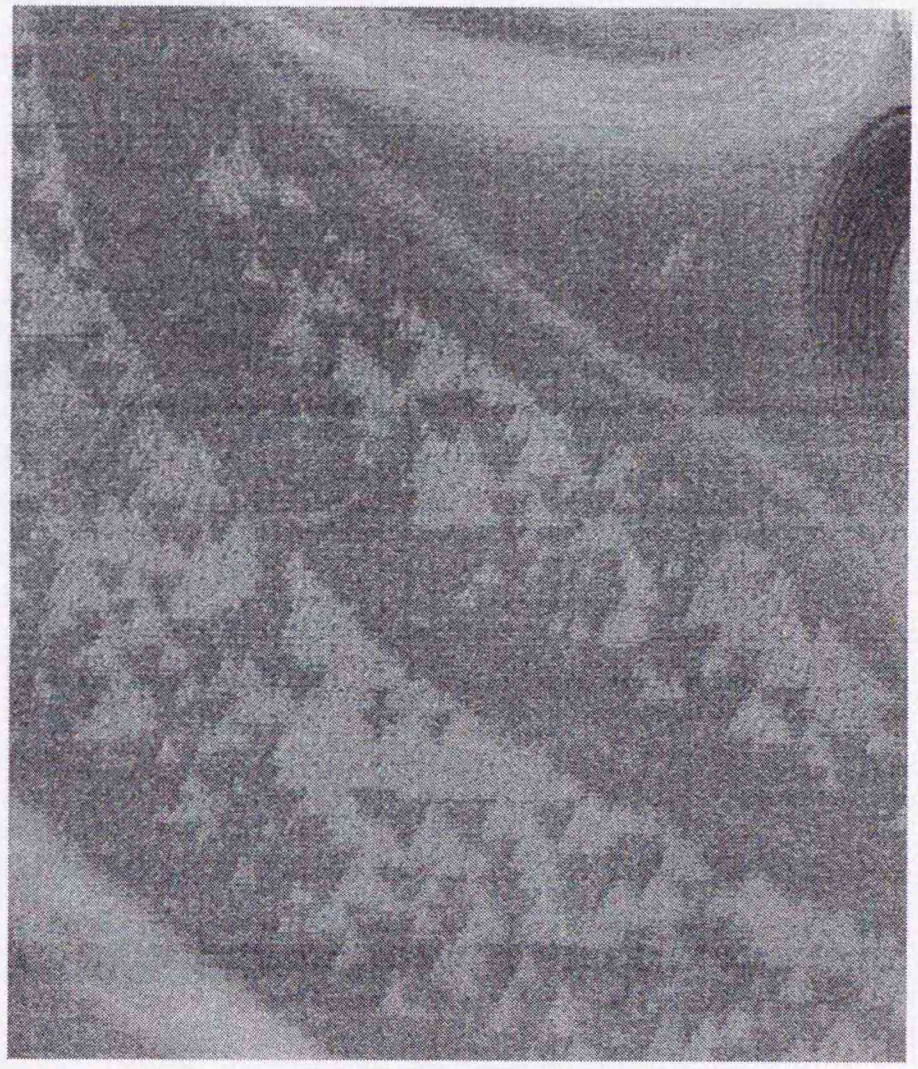
図 7.8 は砒素層のない場合の Si(111)表面に蒸着したゲルマニウム固相エピタキシーに対して得られた SEM 像である。図 7.8（a）は急冷により準備された Si(111)初期表面である。 ステップ近くの 7×7 領域は SEM 像において広いテラスの中央近くにある“1×1”領域より明るく見える。 図 7.8（b）～（d）は 10 nm アモルファスゲルマニウム層の蒸着後徐々に試料の温度を上げていったものである。ゲルマニウムの島形成が、200℃の試料温度で、準“1×1”領域部に起きていることが観察できる［図 7.8（b）、(c)］。260℃では 7×7 領域の上でも島形成が始まっている［図 7.8（d)］。 この結果は 7×7 表面上の薄いアモルファスゲルマニウム層で、200℃で、表面の原子ステップやドメイン位相境界がゲルマニウムの島形成の場所になったことと一致する[9] 。安定な 7×7 領域と異なり、表面原子ステップやドメイン位相境界では表面に付着しているゲルマニウム原子が簡単に格子位置に潜り込むことができることを示しているものである。同様に、表面の二次元欠陥領域とみなせる準“1×1”領域において、低い温度で選択的な結晶化が起こることを示している。

次に、アモルファスゲルマニウムの表面に砒素を蒸着した場合を図 7.9 に示す。砒素でゲルマニウムの表面を終端させるのは、As_4 のフラックス中に室温のアモルファスゲルマニウムの表面をさらすことによって行われた。その後徐々に試料温度を上げながら SEM 像をモニターしながら、ゲルマニウムの固相エピタキシーを観察した。 図 7.9（a）は急冷直後の　Si(111) 表面である。　図 7.9（b）は砒素で終端したアモルファスゲルマニウムの表面を示している。 図 7.9（a）で観察できる 7×7 と“1×1”の間のコントラストが 10 nm のアモルファスゲルマニウムの蒸着によって消えている。290℃で観察した図 7.9（c）にはコントラストの変化は観察でき

Ge(10 nm)/Si(111) SPE



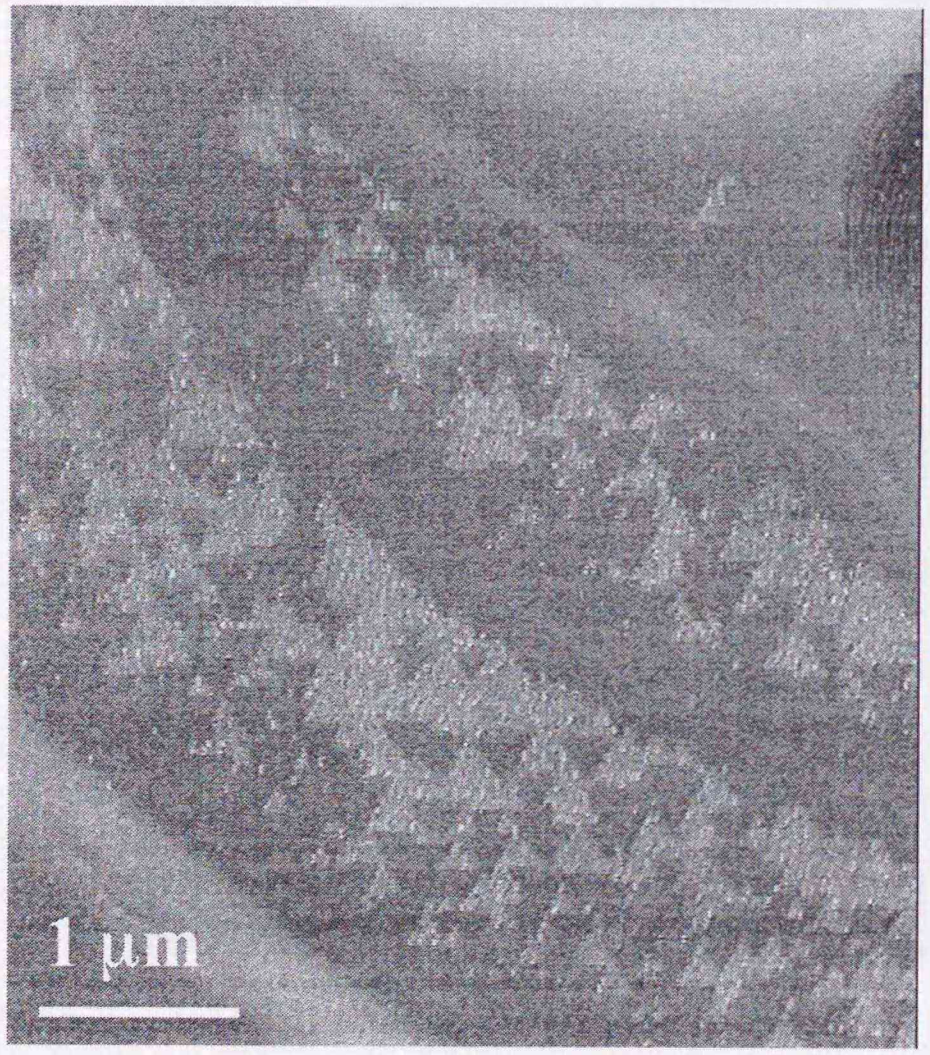
(a) Si(111) surface



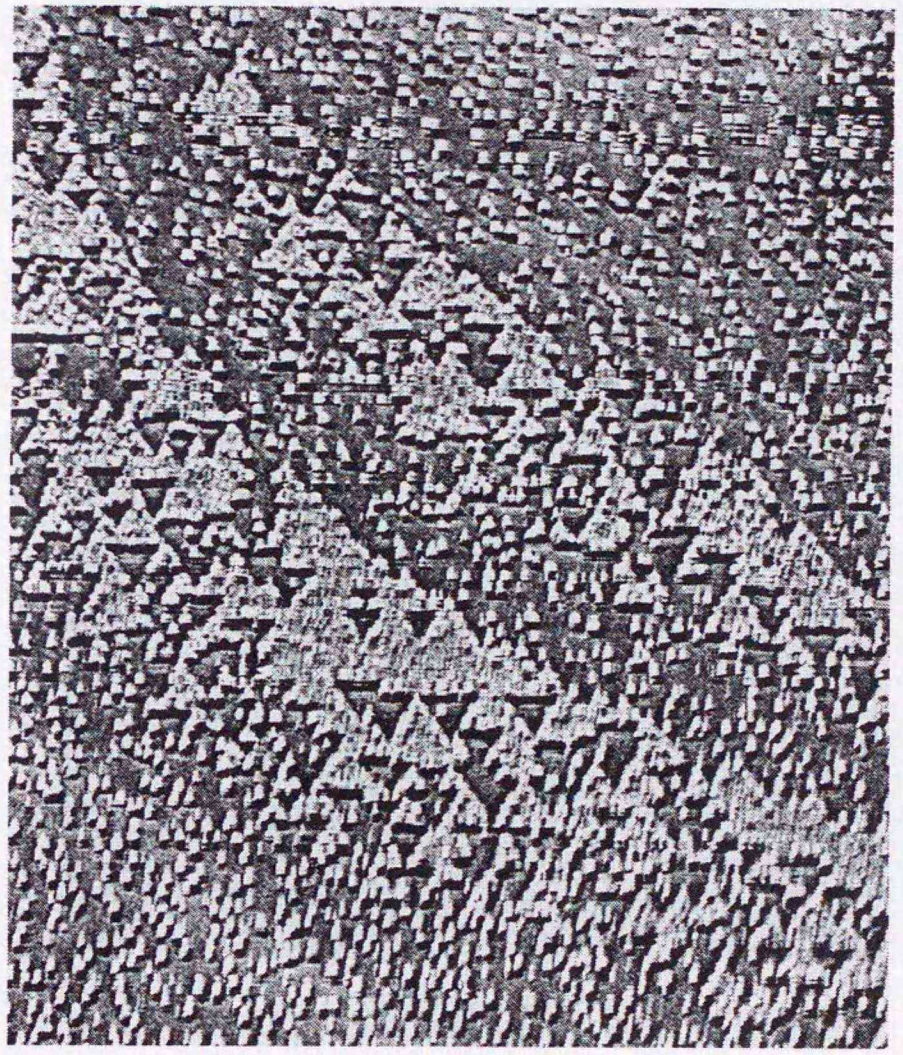
(b) Ge/Si(111) 200°C

図7.8　Si(111)面上GeのSPE像　(a) 急冷後のSi(111)表面、(b) 10 nm Ge蒸着後200℃に加熱

Ge(10 nm)/Si(111) SPE



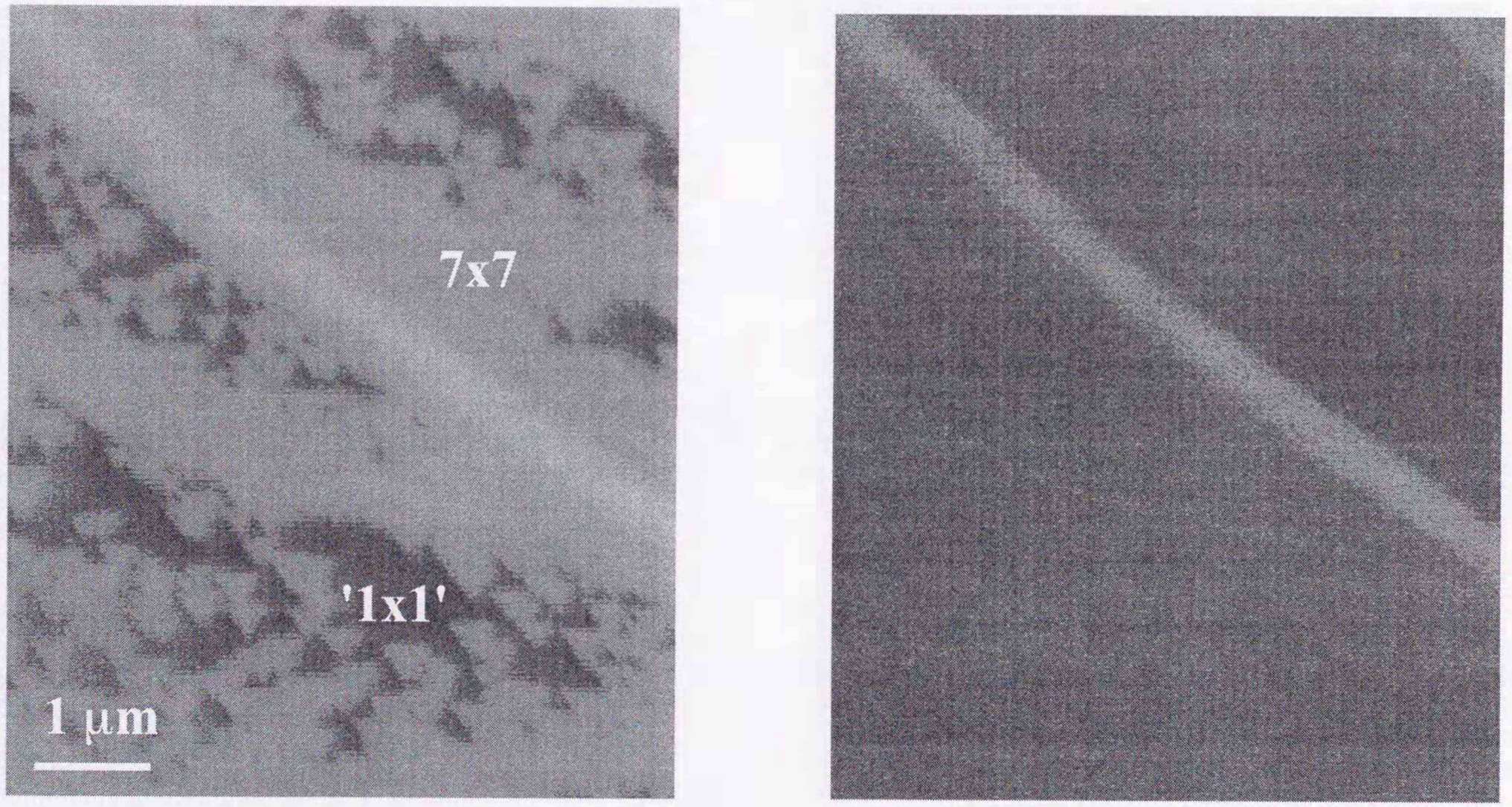
(c) 210℃



(d) 260℃

図7.8　Si(111)　上10 nm GeのSPE像

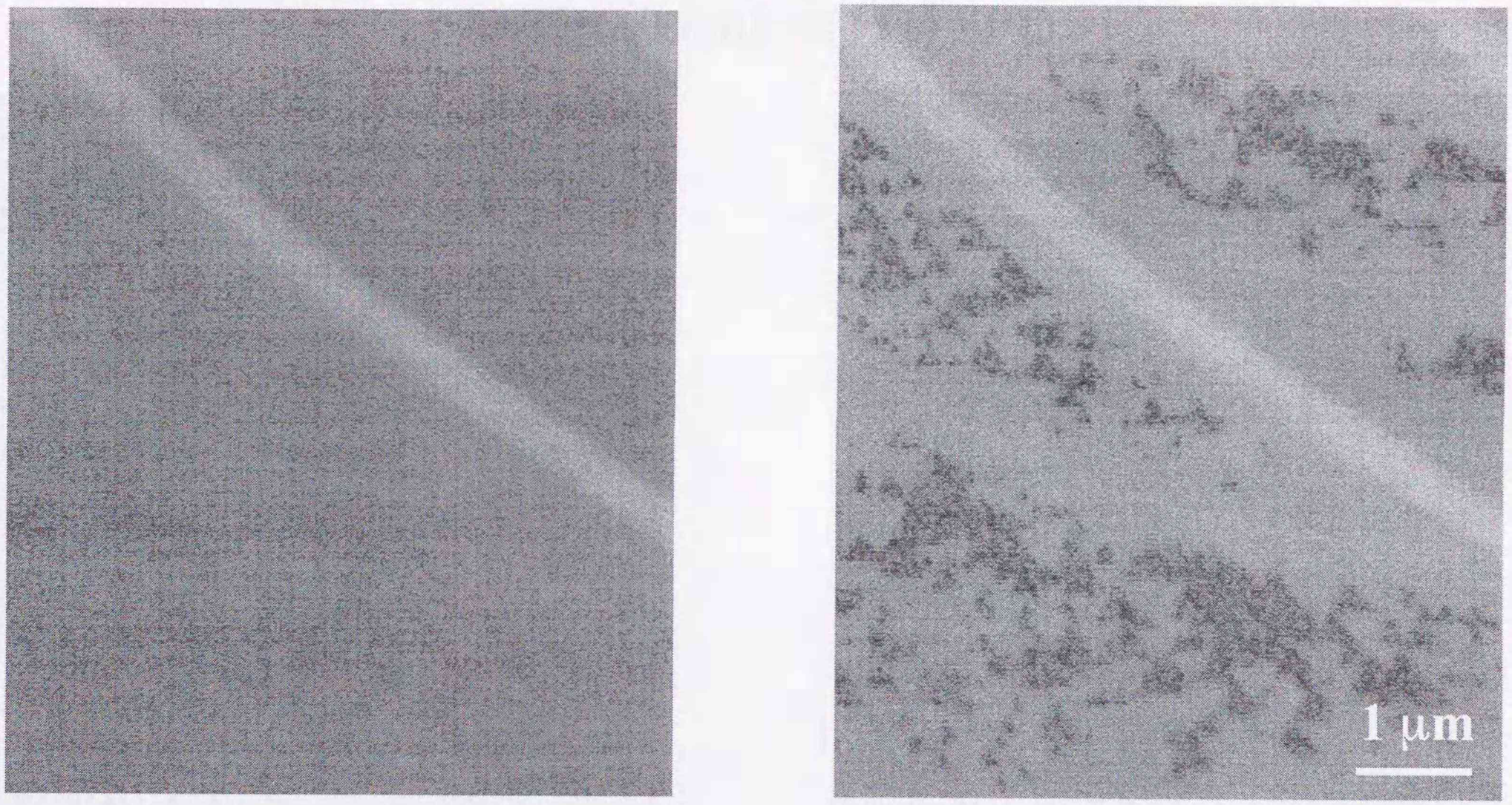
As/Ge(10 nm)/Si(111) SPE



(a) Si(111) surface **(b) As/Ge/Si(111) RT**

図7.9 Si(111)面上のGe表面にAsを蒸着した時の固相エピタキシー（SPE）膜のSEM像
(a) 急冷直後のSi(111)表面 (b) 10-nm Geを蒸着後
試料加熱に伴う表面形態の変化。 Geを蒸着することにより表面のパターンが見えなくなった。

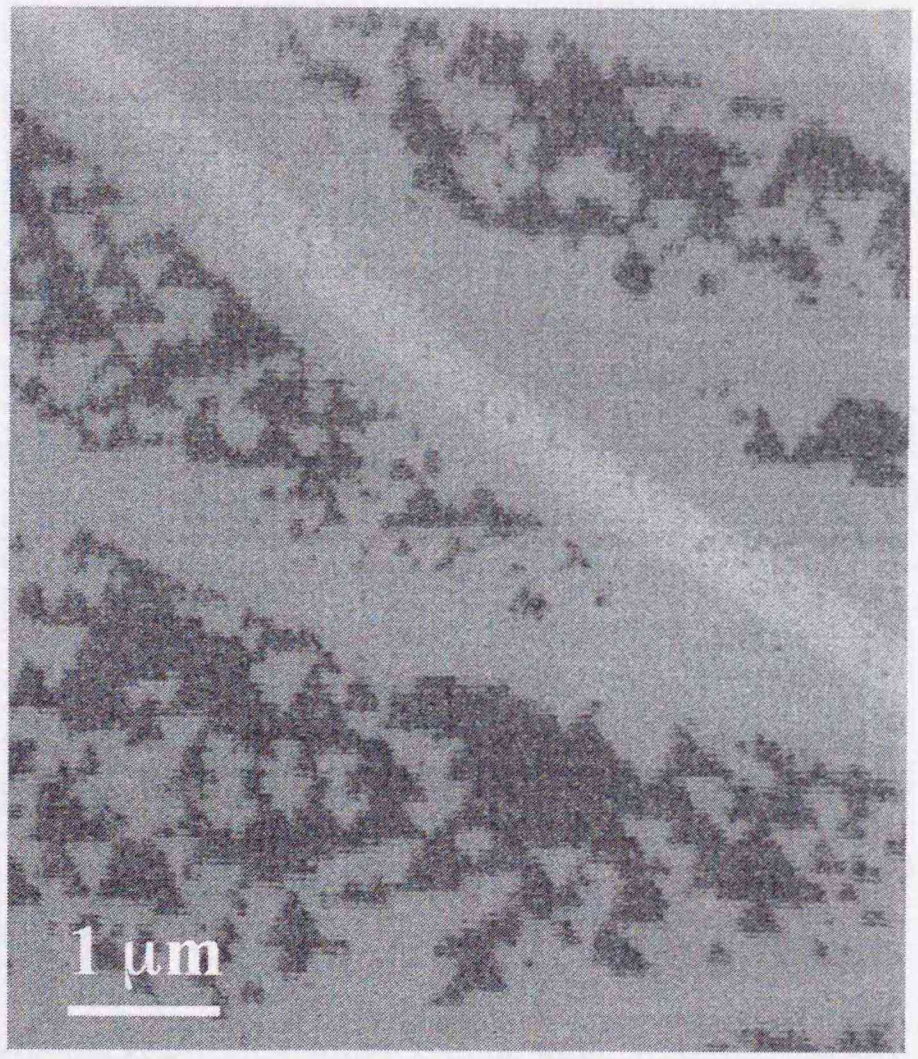
As/Ge(10 nm)/Si(111) SPE



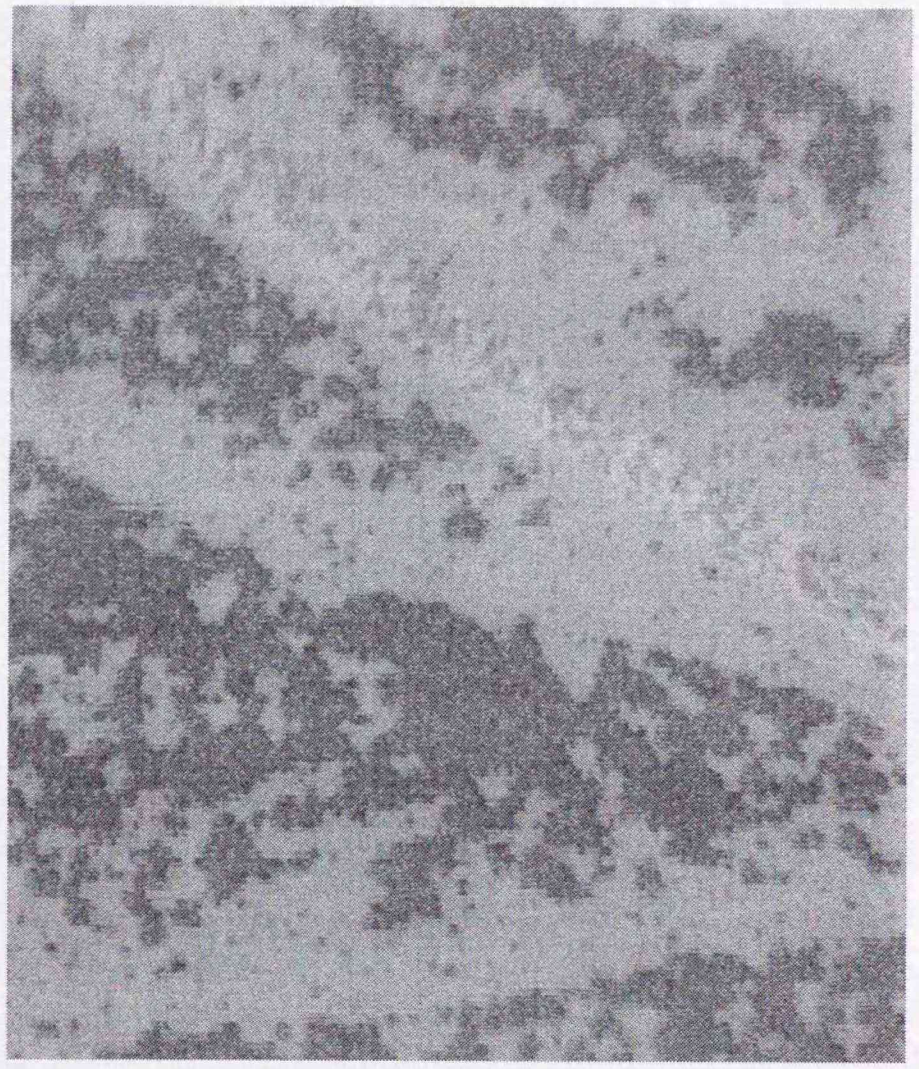
(c) 290°C　　(d) 300°C

図7.9　Si(111)面上のGe表面にAsを蒸着したときのSPEのSEM像
試料加熱に伴う表面形態の変化。300℃で再び界面のパターンが現れた。
暗い部分は界面でGeの結晶化が起きている。

As/Ge(10 nm)/Si(111) SPE



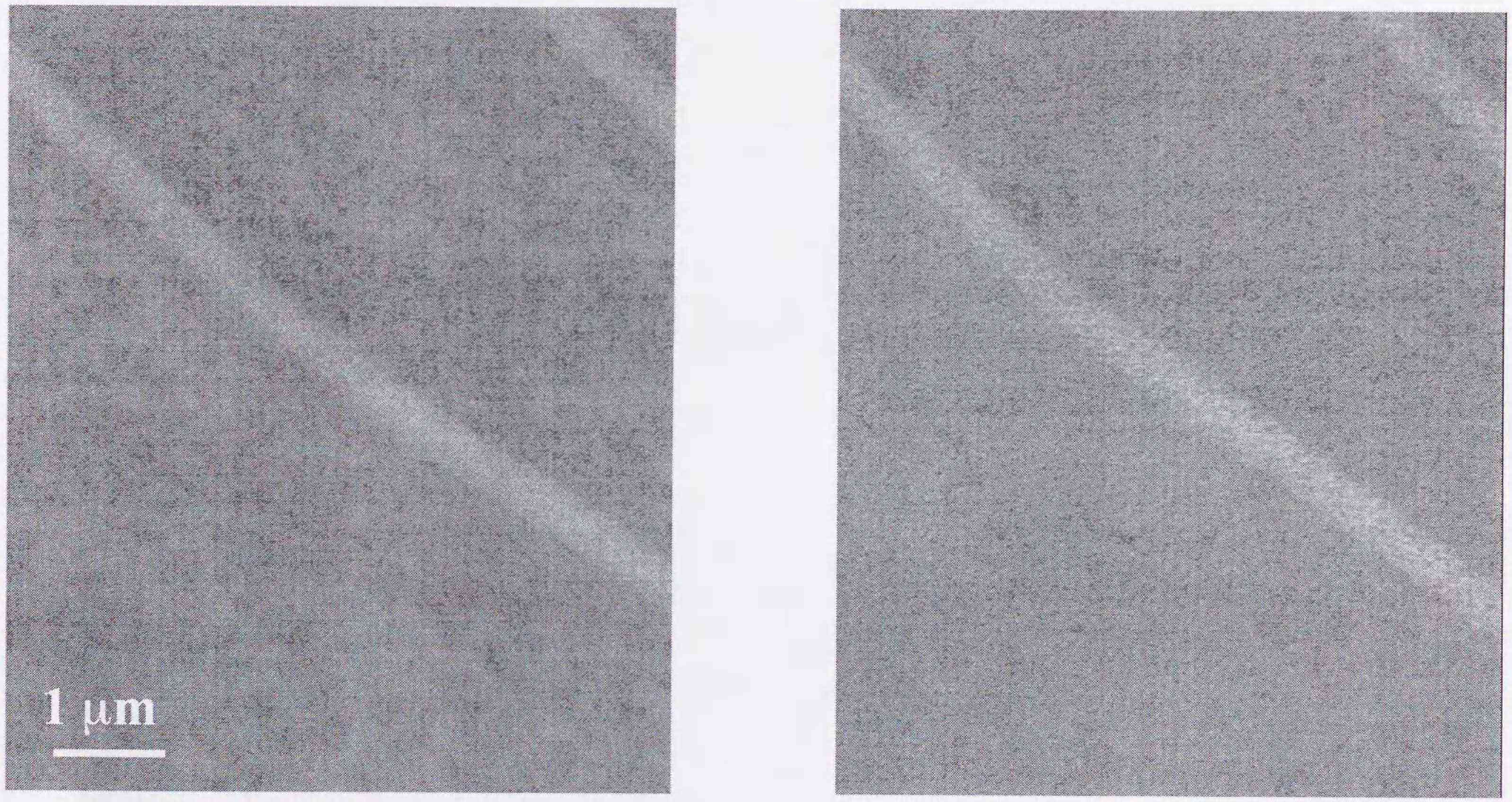
(e) 320°C



(f) 330°C

図7.9 界面の準1×1領域で始まったGeの結晶化が温度の上昇と伴に7×7領域に拡大していく過程。

As/Ge(10 nm)/Si(111) SPE



(g) 350°C　　(h) 500°C

図7.9　Geの結晶化がほぼ全面に拡大した後、表面まで結晶化が進む。
350℃でほぼ全体が結晶化。500℃でもGe膜表面に、島形成は起きていない。

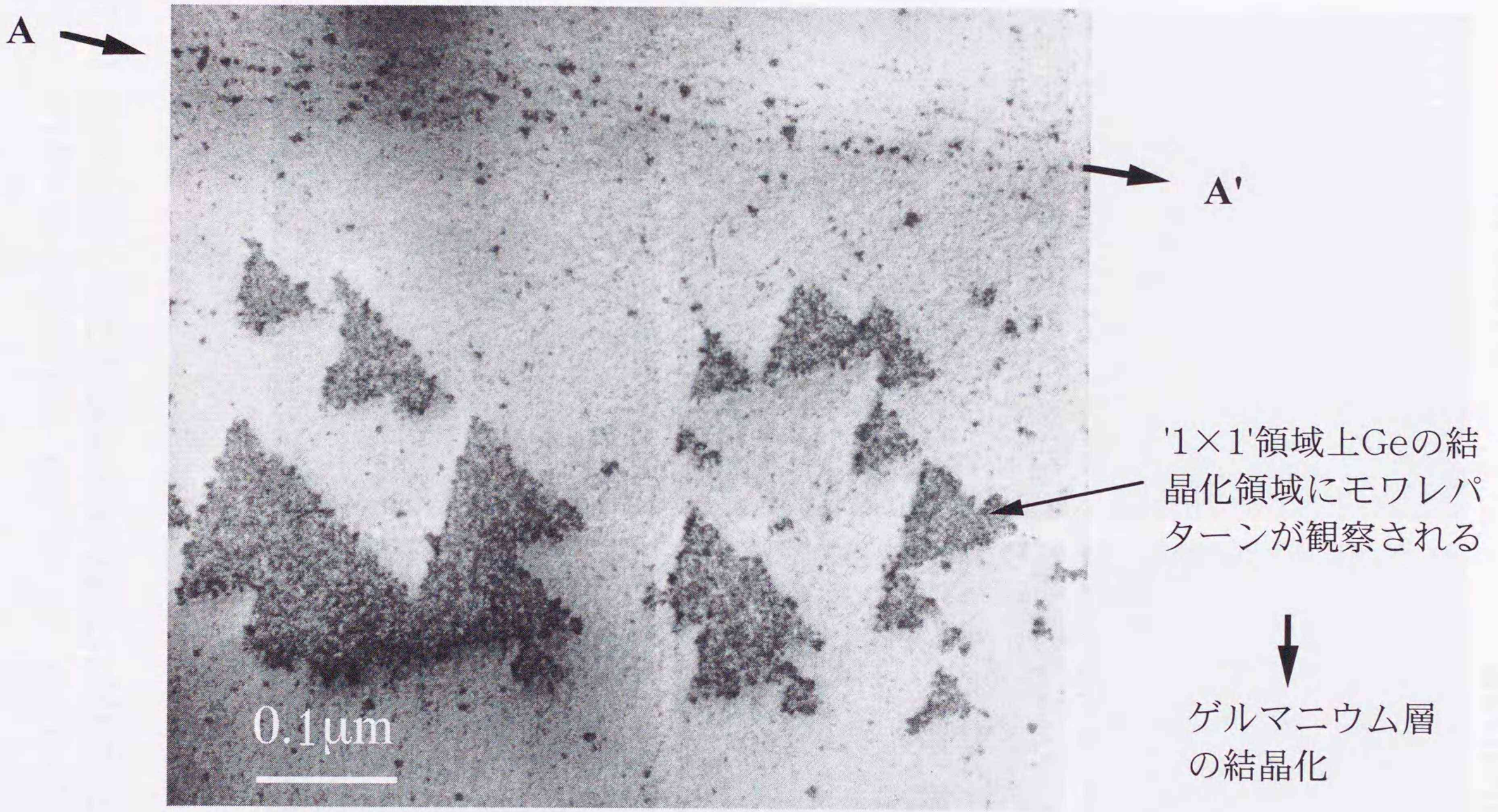


図7.10　Asで終端した10 nm厚 Geの平面透過電子顕微鏡像。310℃アニール。
A–A'の線上がステップバンド

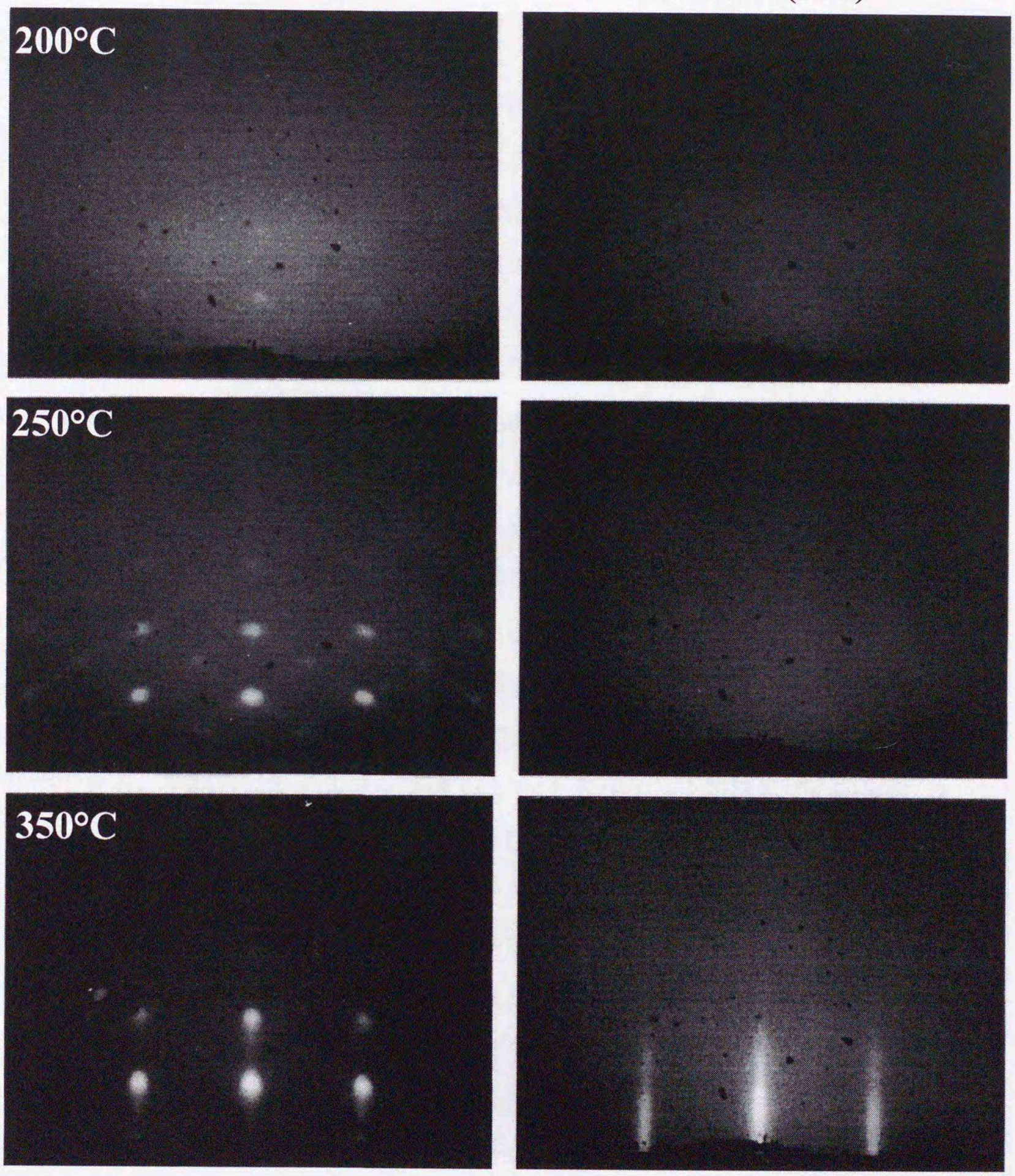


図7.11 加熱の間に発生するGe表面の変化に対応するRHEED
パターンの変化（左　Ge/Si，右　As/Ge/Si）

ない。およそ 300℃に加熱した図 7.9（d）に、急冷直後の図 7.9（a）と同じ様なコントラストの像が観察できる。 暗い領域が初期の“1×1”領域に対応する。 試料の温度を高くしていくに連れて暗い領域が拡大していく［図 7.9（e)］。350℃［図 7.9（g)］で全表面に及ぶ。 図 7.9（f）には出発時の表面を反映した模様が残っている。試料の温度がおよそ 500℃になるとこの模様も消えてしまうことが観察される。しかし 500℃までは表面に島の形成は見られない。 図 7.9（d）での SEM 像のコントラスト変化は“1×1”領域のゲルマニウム層の部分的な結晶化によるものである。これは透過電子顕微鏡(TEM)による平面観察によって確認された。 図 7.10 は 310℃でアニールした砒素終端ゲルマニウム層の透過電子顕微鏡像を示したものである。モワレパターンは下地のシリコンの結晶格子とゲルマニウムの結晶格子の差によって出来るものであるので、モワレパターンが形成されている所はゲルマニウム層が結晶としてエピタキシーしたことを示している。

図 7.9（d）の像の暗い領域に対応する三角形の領域でモワレパターンが観察できる。ステップバンドが図 7.10 の写真の上方にあり、小さな結晶化領域がそれに沿って観察できる。それらは原子ステップ端又は 7×7 ドメイン位相境界での核形成 を示している。他の領域で観察される似たような大きさの結晶化領域もそのような核形成サイトであると考えられる。

図 7.11 に各温度に対応する RHEED パターンの変化を示す。高エネルギー 反射電子回折（RHEED）によって、砒素で終端していないゲルマニウムの表面は 250℃で島の形成を反映し、スッポッティーな回折パターンを示すことが観察される。他方砒素で終端したアモルファスゲルマニウムの表面からの回折パターンは、310℃に加熱後もアモルファスな表面を反映したディフューズなパターンしか示さない。はっきりとした層状成長を示すストリークなパターンは 350℃近くで現れた。高エネルギー反射電子回折は試料表面数原子層で回折を起こすものである。これは透過電子顕微鏡で、結晶化が確認された 310℃の温度においても、未だアモルファス状態のまま残っていることを示すものである。この結果は図 7.10 において見られたアモルファスゲルマニウムの結晶化がアモルファスゲルマニウムとシリコン基板の界面近傍で起きていることを示している。

7.4 考　察

7.4.1　固相エピタキシーにおけるサーファクタントの役割

Ge／Si ヘテロエピタキシーは S－K モードになる。3D 島が抑制され、2 次元成長に変化するための条件は表面にやってきた Ge 原子の拡散距離を短くすることである。拡散距離を短くするためには、基板の温度を低くすればよいが、その結果として膜質が悪くなる。膜質を良くしようとすれば 3D 島が形成される。この板挟みを解決したのがサーファクタントの使用であった。基板表面にサーファクタントを蒸着しておき、その基板で MBE を行うと、かなり高い温度まで層状成長を維持することが報告され、多くの実験がなされた。これらは主にサーファクタントを界面に蒸着した後、Ge をサーファクタントと共に蒸着する共蒸着形式に近いものである［4］。今まで報告された MBE での結果はサーファクタントが常に表面に存在していることを報告している。今回の SPE では、砒素を媒介にした 4 種類の方法を用いてゲルマニウム表面の島形成を 500℃まで抑えることが出来た。それ以上の試料温度になると表面でゲルマニウム原子の蒸発が始まる。これらの結果を表 I に示した。方法 I において、初期には Ge 表面上に砒素は存在しない。砒素は加熱によって界面から結晶化フロントに偏析しなければならない。しかし実験 I から砒素の偏析は厚さ制限があることがわかった。これは偏析の間にサーファクタントとして用いた砒素の減少によるものであると考えられる。方法 III では砒素はゲルマニウム膜の界面に初めから存在する。

表I　サーファクタント使用固相成長（方法I～IV）の結果

方法	系	成長様式	Ge層の厚さ	表面粗開始温度
I	Ge/As/Si(111)	層成長	～3nm以下	450℃
II	As+Ge/Si(111)	層成長	6nm	450℃
III	Ge/As/Ge/As/ Ge/As/Si(111)	層成長	10nm	500℃
IV	As/Ge/Si(111)	層成長	10nm	500℃

一方、方法 IV では砒素はゲルマニウム膜の中に存在しない。今回の実験の結果は砒素が表面に存在するだけで 3 次元の島形成が抑えられることを示している。固相エピタキシーではサーファクタントは結晶化フロントに偏析する必要がないと考えられる。SPE において、砒素と同じように表面にボロン（B）を蒸着すると、表面の島化が抑制され、界面や成長フロントにサーファクタントがあることが特に必要ないことが報告されている［8］。方法 IV の SPE ではサーファクタントとして用いた砒素の役割はサーファクタントを用いた MBE と同様、表面原子の拡散を抑えることであろう［17］。今までに、サーファクタントを用いることによる層状成長への変化のモデルとして、二つの相対立するモデルが出されている。　一つは拡散距離が長くなるケースであり、ステップフロー成長となる［18］。 もう一方は拡散距離が短くなるケースである。　蒸着原子は衝突した表面の近くでサーファクタントと位置を交換して、エネルギー的に安定になる。　拡散距離が短いため、小さな核形成が無数に起き、結局二次元成長となる［19］。この二つのモデルをサーファクタントがステップをパッシベイトする強度の差にあるとした説明もある［20］。 これらはすべて MBE で考えられたモデルである。サーファクタント使用 SPE についてはサーファクタントが界面に置かれた場合は、サーファクタントの偏析によるサイト交換により、As の下に来た Ge の原子の拡散が抑えられる事によるサイト交換メカニズムが考えられている。表面に置かれた場合は、表面自由エネルギーの修正メカニズムがいままでに考えられていたモデル［6］であるが、表面の原子の拡散をサーファクタントが抑えることで説明ができる。　今回表面原子拡散を抑えるに必要な砒素の量を実験的に見積もった。約 1.1×10^{13}atoms $cm^{-2}s^{-1}$ の As のフラックスに試料の表面を当てると 70 秒で再構成表面を示す Si(111)-(7×7)電子回折パターンがバルク Si(111)-(1×1)回折パターンに変わった。Si(111)面の原子の数は 7.83×10^{14} atoms cm^{-2} なので、斜めの試料表面に 70 秒間に当てた場合、丁度砒素の 1 モノレイヤーに相当する。砒素の蒸着時間を変えて実験した結果、室温で 11 秒蒸着すると、500℃まで表面に島形成は起きなかった。11 秒では 0.15 モノレイヤーにしかならない。この程度の表面の砒素で表面の島化が起きないことは、アモルファスゲルマニウムの表面において表面拡散に寄与する有効なサイトの数が大変少ないことを意味している。

7.4.2　結晶化温度の上昇

方法 IV の SPE において、アモルファスゲルマニウム表面において Ge 原子の拡散が抑えられることにより表面下 10nm の界面での Ge の拡散が抑制されている。この効果はアモルファスゲルマニウム膜の表面をパッシベイトした砒素層により、結晶化温度が 100℃上昇した結果によって認められた。砒素を蒸着する代わりに、表面を酸化することによってもまた 250℃まで結晶化が抑えられた。即ち、50℃の結晶化温度の上昇である。Marée 達 [2]

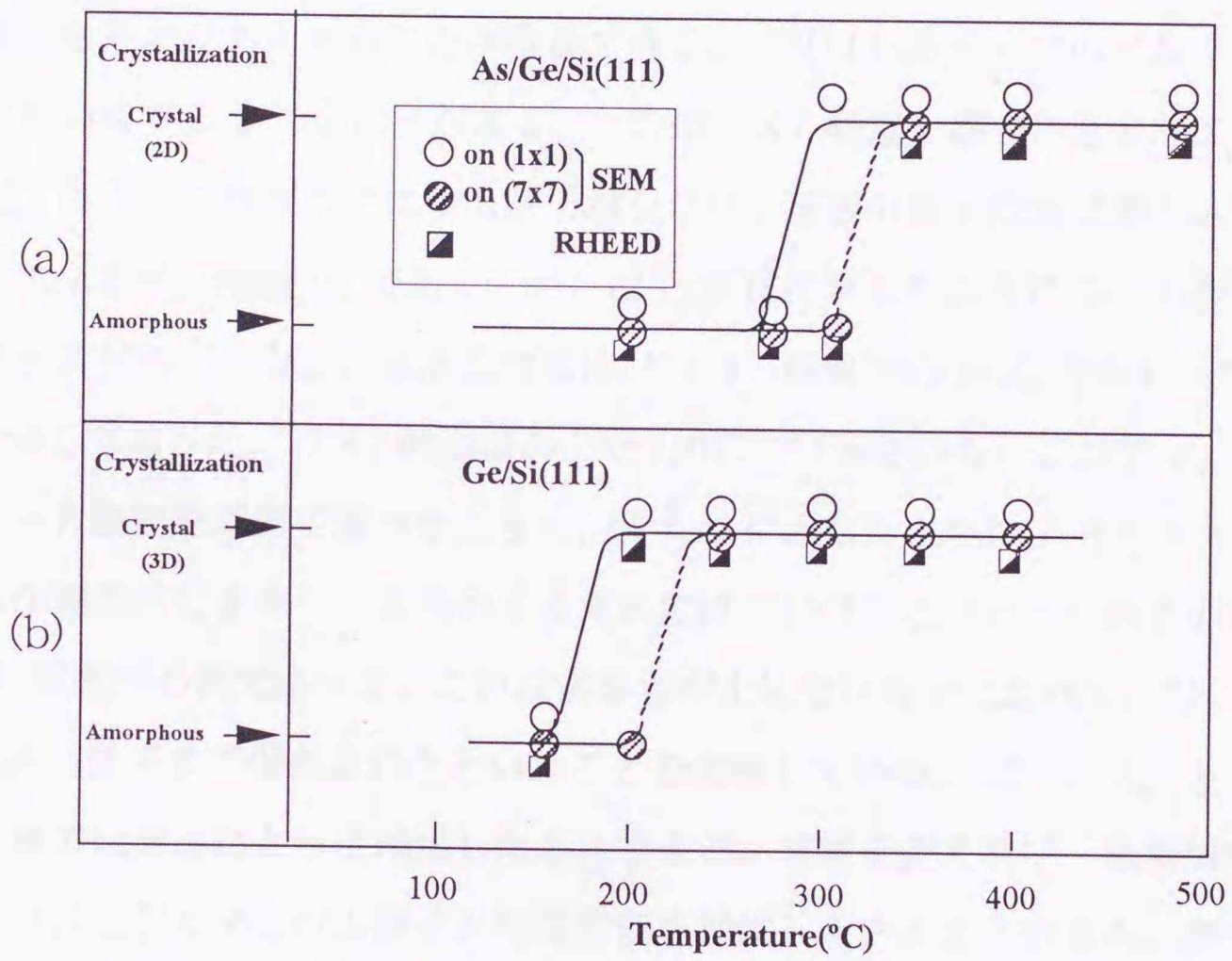


図7.12　Si(111) 7×7 上と‘1×1’上のGeの結晶化温度の違い
(a)　As/Ge/Si(111),　(b) Ge/Si(111)

表II　結晶化開始温度

系	"1×1"構造	7×7構造
Ge/Si(111)	約200℃	250℃
As/Ge/Si(111)	約300℃	350℃

とHellman［21］はシリコンでキャップしたゲルマニウム膜の結晶化過程を報告している。30モノレイヤーのシリコンキャップ層でゲルマニウムの結晶化が500℃まで抑えられた。HellmanはTEM観察により、1 nmのシリコン層でキャップされたゲルマニウムでは350℃で原子ステップやドメイン位相境界から結晶化が始まり、450℃で全体が結晶化することを観察した［21］。425℃でアニールしてもまだ7×7回折パターンが残っていた。シリコンキヤッピング層は表面の島形成の抑制、界面の結晶化温度の上昇と、両方において砒素層と同じ役割を演じている。　シリコンキャップ層の効果は、砒素で終端した場合に比べて結晶化温度が100℃高いことから、砒素の効果よりも大きいことが推測できる。Si(111)表面上でのゲルマニウムの結晶化を制御する2つの因子がある。一つは7×7構造を壊すに必要なエネルギー障壁E_{de}、もう一つはゲルマニウム原子がシリコン基板の格子位置に潜り込むことに対するエネルギー障壁E_{in}である。図7.12と表IIに示したようにSi(111)表面上のアモルファスゲルマニウムの結晶化温度は‘1×1’領域で約200℃であり、7×7領域では250℃であった。7×7構造はおよそ250℃で分解される。ここで$E_{de} > E_{in}$である。　一方表面を砒素で覆ったときに、図7.12に示したようにアモルファスゲルマニウムが固相エピタキシーを開始するためには“1×1”と7×7の両方の領域で100℃高い温度が必要であった。これは砒素層が上にない場合に比べて、7×7構造が100℃高い温度まで保存されたということを意味している。結局E_{de}とE_{in}両方が最上層の砒素層によって増加したことである。言葉を変えれば、砒素層が界面でのシリコンとゲルマニウム原子の相互拡散を抑制していることになる。表面の砒素層が界面の原子の拡散にどのように影響するのであろうか。この現象は10 nm厚さのアモルファスゲルマニウム層の構造に依るものと考えられる。　室温で蒸着されたアモルファス膜は高密度の空孔やボイドを含んでいることは良くしられている［22］。　またアモルファスシリコンの膜はサブマイクロクリスタルの階層構造で構成されていることが報告されている［23、24］。構造的に疎であるアモルファス膜が結晶化温度より低い温度でアニールされた場合、表面に余計な体積を吐き出すことにより構造緩和が起き、構造的に密な膜が形成される［23］。この構造変化の様子を模式的に図7.13に示した。この構造変化は短範囲の規則的な配列と関係している。

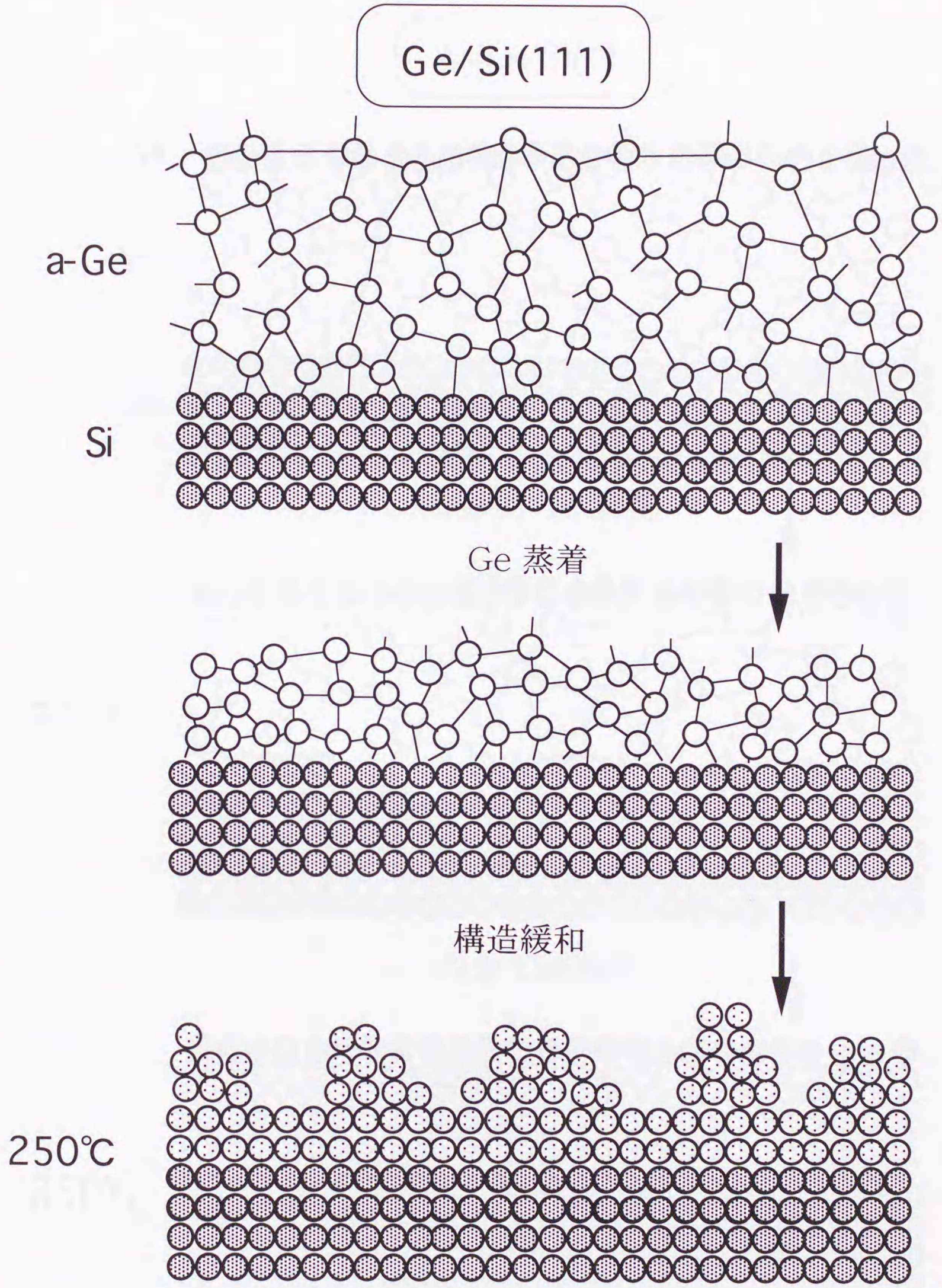


図7.13　Ge/Si(111)の固相エピタキシー
加熱により結晶化が始まる前に、空孔が抜けて構造緩和が起こり、250℃で界面から結晶化が始まる。

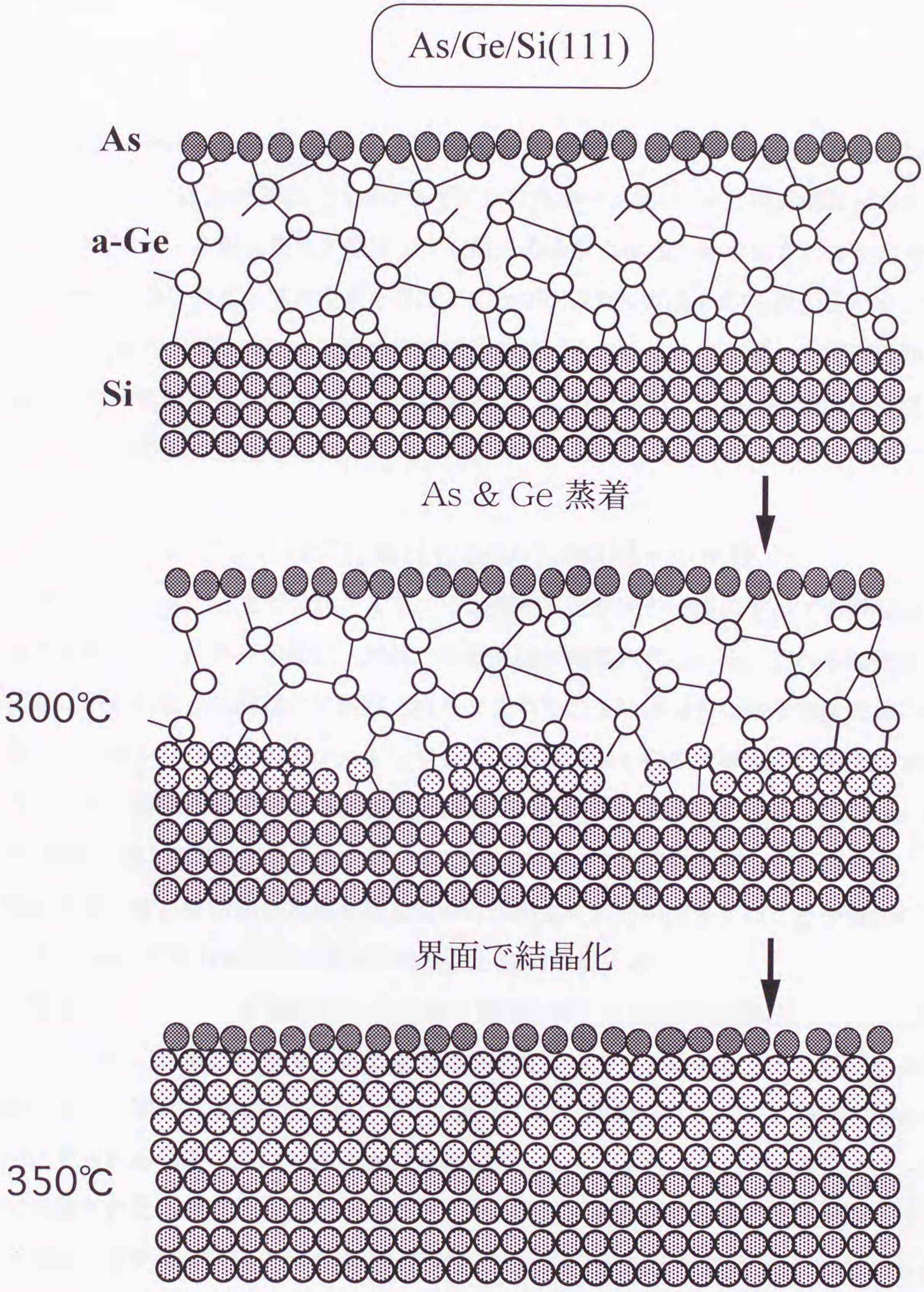


図7.14　　As/Ge/Si(111)の固相エピタキシー

表面をAsで終端したことにより、低い温度での構造緩和は起きず
準1×1領域の結晶化が300℃で始まり、350℃で全体が結晶化する。

これらはアモルファスネットワークの緩和と膜の自由エネルギーの減少を引き起こす［25］。もし表面が砒素でパッシベイトされた場合、図 7.14 に模式的に示したように、300℃でさえ表面からアモルファス膜内の余計な体積が吐き出されなくなり、表面が吐き出し口としての役割を果たすことが出来なくなる。即ち表面をパッシベイトした場合、アモルファス膜の構造緩和が妨げられる。これを壊して構造緩和を起こすためには余計なエネルギーを必要とし、これが界面での結晶化温度の上昇を引き起こすものと考えられる。

7.4.3　ゲルマニウム膜の結晶性と表面モホロジーの比較

サーファクタントを用いたゲルマニウム固相エピタキシー膜のすべての断面透過電子顕微鏡像に、界面の転位、双晶、積層欠陥が観察されている。これらは砒素が何処に置かれたかに関係なく観察される。これらの欠陥は 4％の格子定数の違いを持った基板シリコン上でのゲルマニウムの層成長による歪みで導入される欠陥である。これは砒素が膜中の欠陥形成に影響していないことを示している。LeGoues 達は MBE においては 12 モノレイヤーまではゲルマニウムの層が擬似的に成長し、欠陥は含まれず、この厚さを超えると歪みに起因する欠陥が発生することを報告している［14］。これらの欠陥は表面から発生し膜の中に入る。

固相エピタキシーでも界面から表面に貫通して入る転位が観察されている［図 7.6］。これらの転位は MBE と同じように結晶化フロントが表面に達した後、歪みが緩和される間に表面で形成され、膜中を貫通したと考えられる。一方、断面 TEM 像中に見られる積層欠陥は SPE の間に結晶化フロントの進行と共に、結晶化フロントで形成されたものであろう。今回サーファクタントを用いて成長させたゲルマニウム固相エピタキシー膜の間の表面形態の細かな違いが SEM で観察された。しかしこれらの表面状態は約 500℃まで観察を続けたための表面蒸発による差である。SEM 観察では 450℃迄は島形成も抑制され、何の変化も表面には現われてこなかった。平面 TEM 像において観察されるモワレパターンのグレインサイズは、SPE 法によるものよりも MBE 法によるゲルマニウム膜の方が大きく、はっきりしている。MBE 法によるゲルマニウム膜のモワレのグレインサイズの方が歪みが少ない。

これらは MBE 膜が良い結晶性を持った結晶粒からなることを示しているものであろう。一方これは SEM 像において観察されるやや大きな凹凸を引き起こす。一方 SPE 膜の表面では小さい凹凸しか存在せず、結晶性もあまり良くない。これらは結晶化温度の差によるものであろう。MBE 成長温度では基板温度が 450℃と高いため、サーファクタントが存在しても比較的大きい拡散距離を持つことができる。一方砒素を表面に用いた SPE において、7×7 表面上でのゲルマニウム膜の結晶化は 350℃まで起こらない。したがってゲルマニウム原子の拡散距離が MBE のときよりも小さく、MBE による Ge 膜ほど結晶性は良くならないと考えられる。

7.5 結　語

超高真空 SEM 中でのその場蒸着／その場観察と透過電子顕微鏡を用いて、Si(111)面上における、固相エピタキシーによるゲルマニウム膜の成長に対する砒素サーファクタントの効果を研究した。1 モノレイヤーの砒素サーファクタントが 4 種類の異なった方法でアモルファスゲルマニウムに供給された。方法 I: シリコン基板上に蒸着、 方法 II: ゲルマニウムと共蒸着、方法 III: 多層構造で 3 nm ゲルマニウムの各々の界面に蒸着、方法 IV: ゲルマニウム膜の上に蒸着である。

砒素がシリコンとゲルマニウムの界面に蒸着された場合、ゲルマニウムの島成長が 20 モノレイヤーまで抑制された。しかしこの厚さを超えると島形成が始まった。

10-nm 厚迄の膜の成長は他の 3 種類の SPE によって達成された。これらの方法では 500℃まで島形成は起きない。しかしながら、転位や積層欠陥等の欠陥密度は各々の場合に高かった。結晶性は全部の固相エピタキシー膜でどれもほとんど同じであり、またゲルマニウムと砒素の共蒸着を用いた分子線エピタキシーによって成長させた膜よりもいくぶん結晶性が低いことが明らかになった。

砒素を表面に蒸着したゲルマニウム膜の結晶化温度は砒素を用いないものに比べて 100℃高いことが明らかになった。さらに Si(111)表面の 7×7 領域の方が準‘1×1’領域の結晶化温度より 50℃～60℃高いことが明らかになった。As/Ge/Si の系でも Ge/Si の系と同じく表面の構造による結晶化温度の違いが保持されている。これはアモルファスゲルマニウムの表面に蒸着した砒素サーファクタントが内部拡散を抑え

ていることを示している。この現象は砒素オーバーレイヤーがアモルファス膜の構造緩和を妨げることによるものとして説明される。ゲルマニウムの固相エピタキシーにおける成長モードの変化はゲルマニウム原子の表面拡散を砒素層がピニングし、ゲルマニウムの拡散を抑えることによるとして良く説明されることが明らかになった。

参考文献

[1] T. P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Mannaerts and A. Ourmazd: Phy. Rev. Lett. 58 (1987) 729.

[2] P. M. J. Marée, K. Nakagawa, F. M. Nulders, J. F. van der veen and K. L. Kavanagh: Surf. Sci. 191 (1987) 305.

[3] T. Narusawa and W. M. Gibson: Phy. Rev. Lett. 47 (1981) 1459.

[4] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras and R. M. Tromp: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 632.

[5] Y. Shinoda, N. Shimizu, H. Hibino, T. Nishioka, C. Heimlich, Y. Kobayashi, S. Ishizawa, K. Sugii and M. Seki: Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 112.

[6] H. J. Osten, E. Bugiel and J. Klatt: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1918.

[7] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich and E. Bugiel, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 450.

[8] J. Klatt, D. Krüger, E. Bugiel and H. J. Osten, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 360.

[9] Y. Homma, H. Hibino and N. Aizawa, Surf. Sci. Lett. 324 (1995) L333.

[10] F. G. Allen: J. Appl. Phys. 28 (1957) 1510.

[11] A. V. Latysheve, A. L. Aseeve, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. 227 (1990) 24.

[12] R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. Z. Bachrach and J. E. Northrup: Phys. Rev. B 35 (1987) 3945.

[13] M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hogen and R. M. Tromp: Phys. Rev. (B) 42 (1990) 11682.

[14] F. K. LeGoues, M. Horn- Von Hogen, M. Copel and R. M. Tromp: Phys. Rev. (B) 44 (1991) 12894.

[15] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich and E. Bugiel: Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 450.

[16] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, E. Bugiel and S. Hinrich: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2522.

[17] B.Voigtländer and A.Zinner: J.Vac.Sci. & Technol. A12 (4) (1994) 1932.

[18] S. Iwanari and K. Takayanagi: j. Cryst. Growth: 119 (1992) 229.

[19] R. M. Tromp and M. C. Reuter: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 954.

[20] D. Kandel and E. Kaxiras: Phys. Rev. 75 (1995) 2747.

[21] O. Hellman: J.Vac.Sci. & Technol. A12 (5) 1994.

[22] I. Ohdomari, M. Kakumu, H. Sugahara, M. Hori, T. Saito, T. Yonehara and Y. Hajimoto: J. Appl. Phys. 52 (1981) 6617.

[23] K. Maki and Y. Shigeta: J. Appl. Phys. 63 (1988) 5747.

[24] A. Ourmazd, J. C. bean and J. C. Phillips: Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1599.

[25] I. Honma, H. Komiyama and K. Tanaka: J. Appl. Phys. 66 (1989) 1170.

第８章　長方形凹パターンを形成したSi(111)表面の熱処理による原子層表面構造の変化と制御

8.1　緒　言

原子ステップはシリコンウエーハの表面における最終的な欠陥であるので、デバイス活性領域から完全に排除することが必要である。また表面粗さの改善も、原子ステップの完全な排除と同じくデバイス開発にますます必要になってくると考えられる。そこで本研究は表面構造物を人工的に形成した表面を用い、加熱処理による表面の自己組織化を利用し、広いステップフリーの（111）表面を形成することを目的に表面層構造制御の研究を行った。

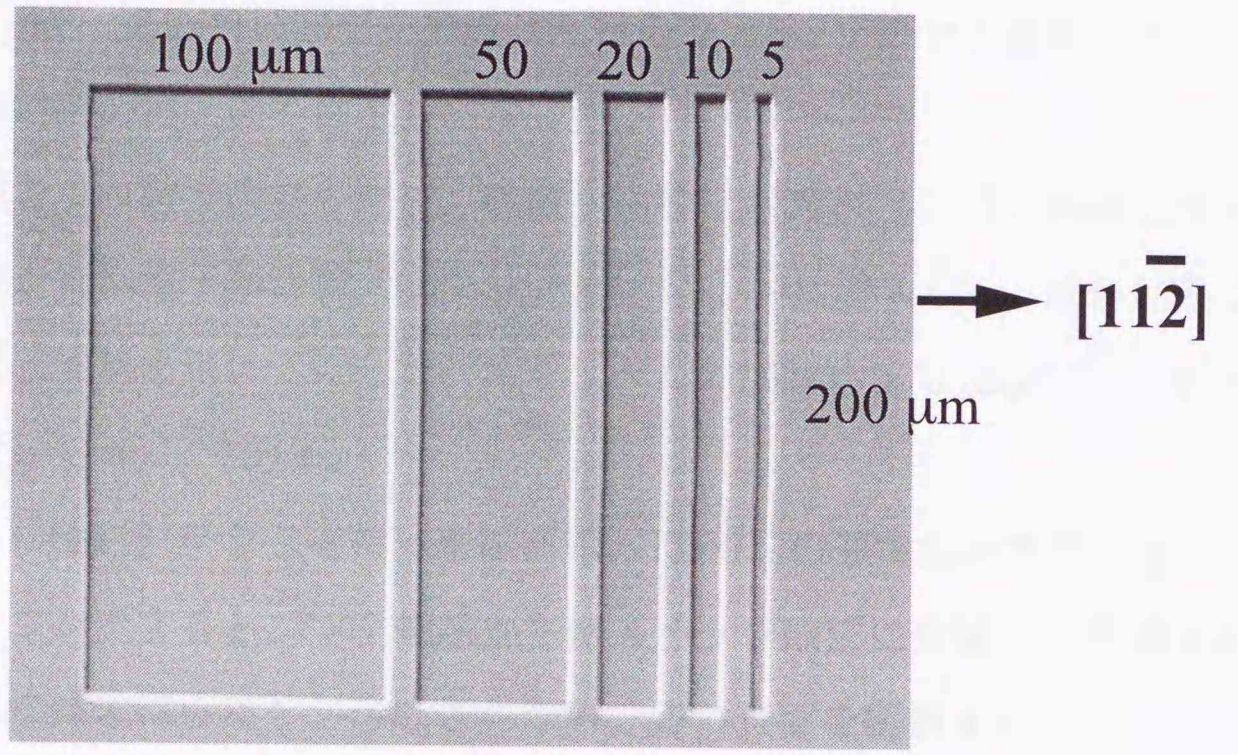
その結果、Si(111)表面にシリコンプロセス技術を用いて長方形凹部を形成したウエーハを、超高真空中で加熱することにより、長方形凹部の特定な位置に巨大な完全無ステップ（111）平坦表面の形成に成功した［1］。平坦表面の大きさは30 μm以上に及ぶ。この平担表面は1200℃から室温にクエンチすることにより同心円状に約10～20 μm幅のバイレイヤーが形成される。ステップ間隔がクエンチ前の加熱温度に依存して変化すること、またステップ間隔がある大きさを超えると、その中に円形二次元マクロベーカンシーの発生が観察されるようになることが明らかになった。これらの現象から表面融解が1250℃近傍で起きていることが推定される。

一般に表面を観察するために用いられているSi(111)面は面方向が決まっているが、完全平坦な(111)面が現れているわけではない。表面を清浄にするために直流電流で抵抗加熱をし、温度を上げると電流の向きと温度に依存して、表面にステップが現れバンチングを起こす［2］。これは表面が完全平坦な(111)面でなかったことを示すものである。Si(111)面で起こる相転移や（111）表面を用いたヘテロエピタキシーなどの現象はバンチングによって作られた平坦な（111）表面上で観察されている［3］。バンチングによって形成される（111）面の広さは大きくても3 μm程度なので、テラスの幅が生起する表面現象に影響を与えていることが考えられる［4］。

8.2.　実 験

Initial surface

Si(111) wafer 1.5° misoriented toward [11$\bar{2}$]





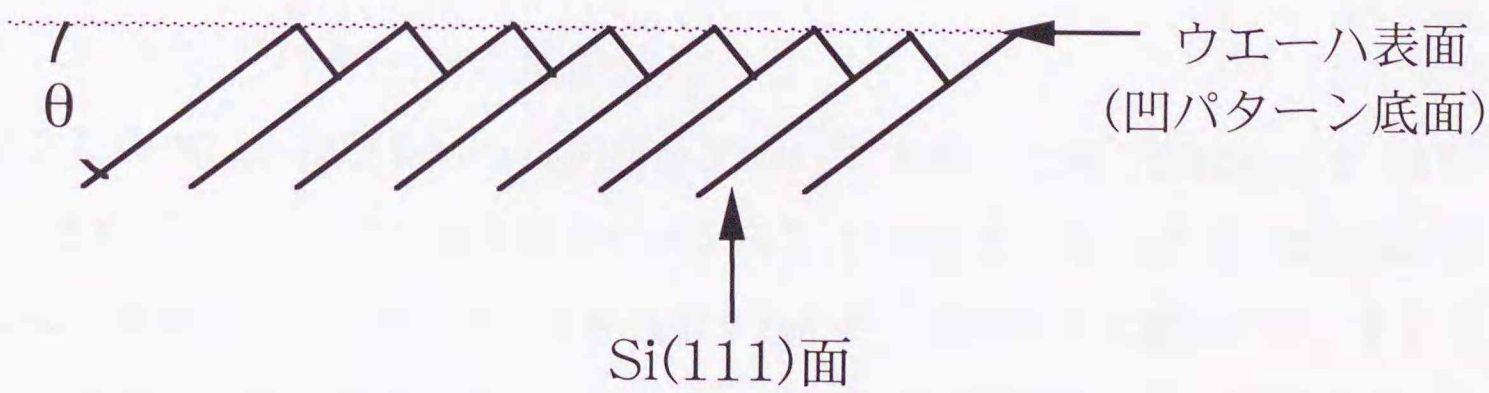


図8.1　　使用したシリコンウエーハ表面
の凹パターニング部深さ1μm

使用した試料は、(111) 結晶面が試料表面から [11$\bar{2}$] 方向へ 0.2°、1°、1.5° 傾斜した Si ウエーハである。　典型的なシリコンプロセス技術を用い、幅 5～100 μm、長さ 200 μm、深さ 1 μm の凹型パターンを形成したもの、また SIMS により約 100×100×0.54 μm^3　の四角い凹部を形成したものである。プロセス技術を用いて形成したパターンとその模式図を図 8.1 に示した。

表面の熱酸化膜をフッ酸で除去した後、硫酸：過酸化水素水（4：1）溶液で表面を酸化した試料を走査型電子顕微鏡（UHV-SEM）[5] 中に導入した。試料加熱は直流通電による自己加熱を用いて行った。電子ビームの加速電圧は 25kV、入射角は試料面法線に対して 60° である。

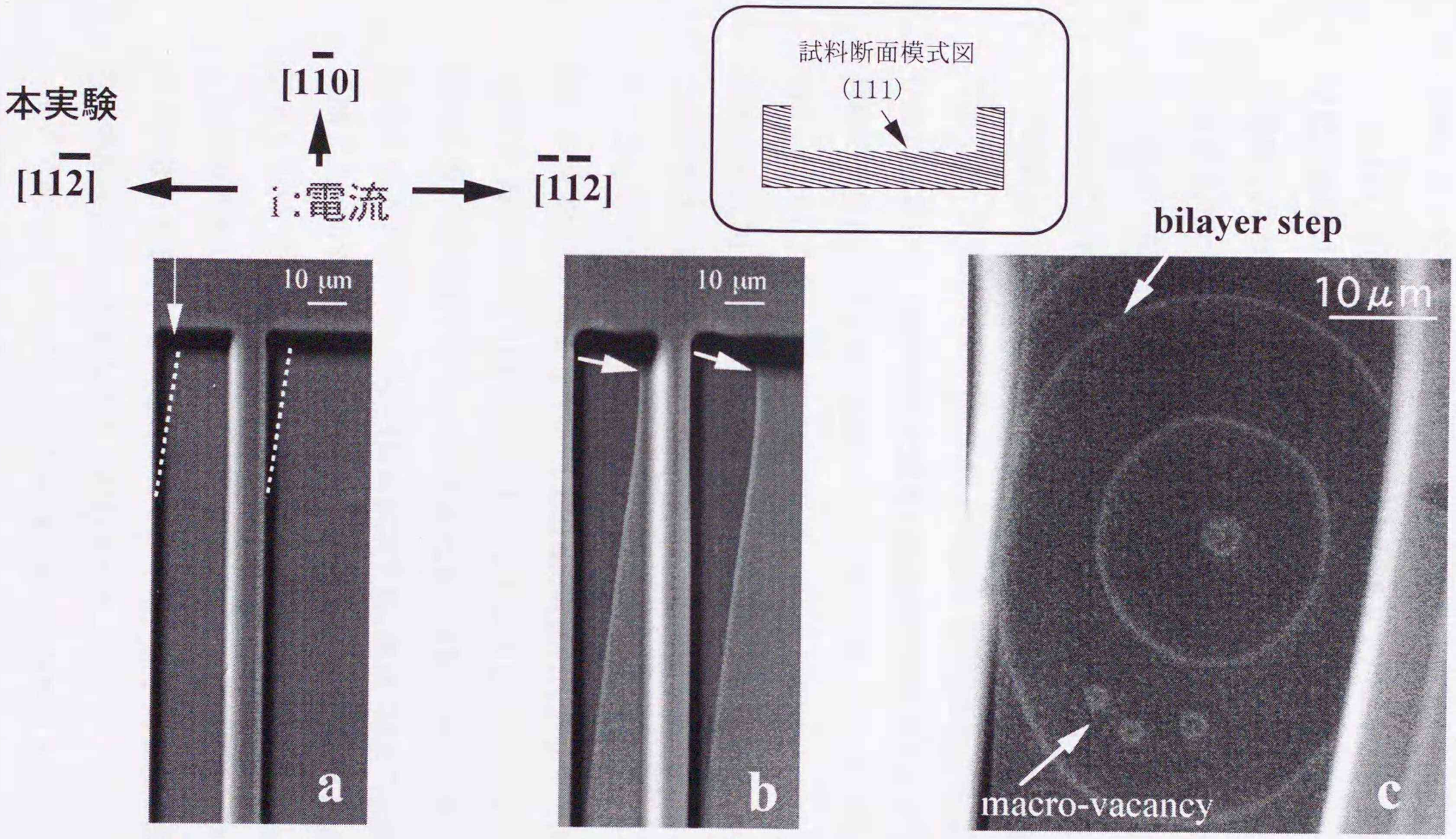
2 μm 以上の広い（111）テラスを持った試料は、1200℃の通電加熱を停止後、自然冷却で試料をクエンチすると、7×7 領域が主にステップ端部に連続的に形成され、広いテラス中央部にはまばらにしか形成されない。この表面を観察すると、ステップ端が 7×7 構造で修飾され、約 2 μm 幅のバンドが形成していることが観察できる。この特徴を利用して、表面のステップ分布を観察した。

試料は 1000℃～1300℃の温度でそれぞれ数秒から数十秒の間保持した後、室温にクエンチし観察を行った。試料の温度は赤外放射温度計を用いて測定した。正確を期するため光高温温度計を併用し、エミッシビティーの補正を行った [6]。

8.3.　結 果

8.3.1　長方形凹パターンの加熱処理

図 8.2 に幅 20 μm 及び 50 μm の凹部を 1200℃に加熱した時の変化を示す [4]。[11$\bar{2}$] 方向に 1.5° オフした表面をもった Si(111)基板である。(a), (b) に矢印で示すように、加熱により凹部底面に平坦表面が現われ、加熱と共に拡大する。もとのパターン底面と平坦表面との境界にはステップバンドが観察される。試料を高温から徐冷すると、平坦表面全面が端から次第に 7×7 相に転移するので、形成された表面は単一の（111）面であることがわかる。(a), (b)の平坦表面にはステップが全く観察されなかった。(c)は 30 分加熱をした表面で、(111) 平坦面の幅は 35 μm におよんでいる。　凹型パターンのエッジの一端が平坦表面とほぼ同じ高さになると



(a) 1240℃で1.5分加熱後。
矢印の箇所に(111)面出現

(b) 12.5分加熱後。
(111)面15μmに拡大

(c) 30分加熱後。
(111)面が35μmに拡大
（7×7）でデコレートされた
同心円ステップ、マクロベーカンシー

図8.2　（111）面拡大過程

平坦表面はこれ以上拡大しない。試料の加熱は直流通電法を用いているので、通電方向によってはステップバンチングが誘起される。[11$\bar{2}$] 傾斜基板の場合、1240℃で [11$\bar{2}$] 方向に電流を流した場合ステップバンチングを起こし、逆方向やステップに垂直な<$\bar{1}$10>方向ではバンチングを起こさない。そこで平坦表面の形成に対する通電方向の影響を 1240℃で調べた。図 8.3 に示すように、(111) 平坦表面の幅は通電方向に依らず、ほぼ加熱時間に比例して増大する。平坦表面拡大の現象はステップバンチングとは無関係で、熱的効果によって生じていることがわかる。なお、1240℃での平坦表面の拡大速度は約 1.2 μm/min であった。

平坦表面の拡大が熱的効果であるとすれば拡大速度は試料の加熱温度に依存するであろう。実験的には 1010℃以上の温度で平坦表面が生成した。このときの温度依存性から求めた平坦表面拡大速度の温度依存性を図 8.4 に示す。これより得られる昇華の活性化エネルギーは約 3.7eV であった。1240℃で Si(111)基板を加熱するために、拡大した(111)表面に螺旋状のステップが現われた。このステップは中心部に向かって 0.31nm の高さで低くなっていることが図 8.5 に示すように、AFM と SEM コントラストにより確認された。平坦表面は幅が約 20 μm を超えると、図 8.6 (a) のようにテラス内部に同心円状のステップが観察されるようになった。 これは図 8.5 の結果からバイレイヤー (0.31nm)高さのステップである。中心部が一番低い (111) 表面である。図 8.6 (a) に示したように 1066℃の温度でアニールした場合、同心円の一番内側のステップがある大きさを超えると、中心に再び小さなリング状のステップが発生し、同心円状に拡大する。また 1000℃程度の低い温度で試料を数分間アニールすることにより、同心円状のステップは外に向かって拡大していき、図 8.6 (b) のようにテラス内部が完全に無ステップ化された。

試料を加熱した後室温にクエンチすると広い(111)テラスの中に同心円状にステップが分布するが、そのときのモノレイヤー原子ステップの間隔がクエンチ前の試料加熱温度によって異なることがわかった。

そこで原子ステップの間隔と加熱温度の関係をさらに詳しく調べた。 試料を 10～20 秒間一定温度に保持した後、自然放射で室温にクエンチし、壁面の影響の少ない、中心に近い部分のステップの間隔を測定した。 その結果、試料の加熱温度が

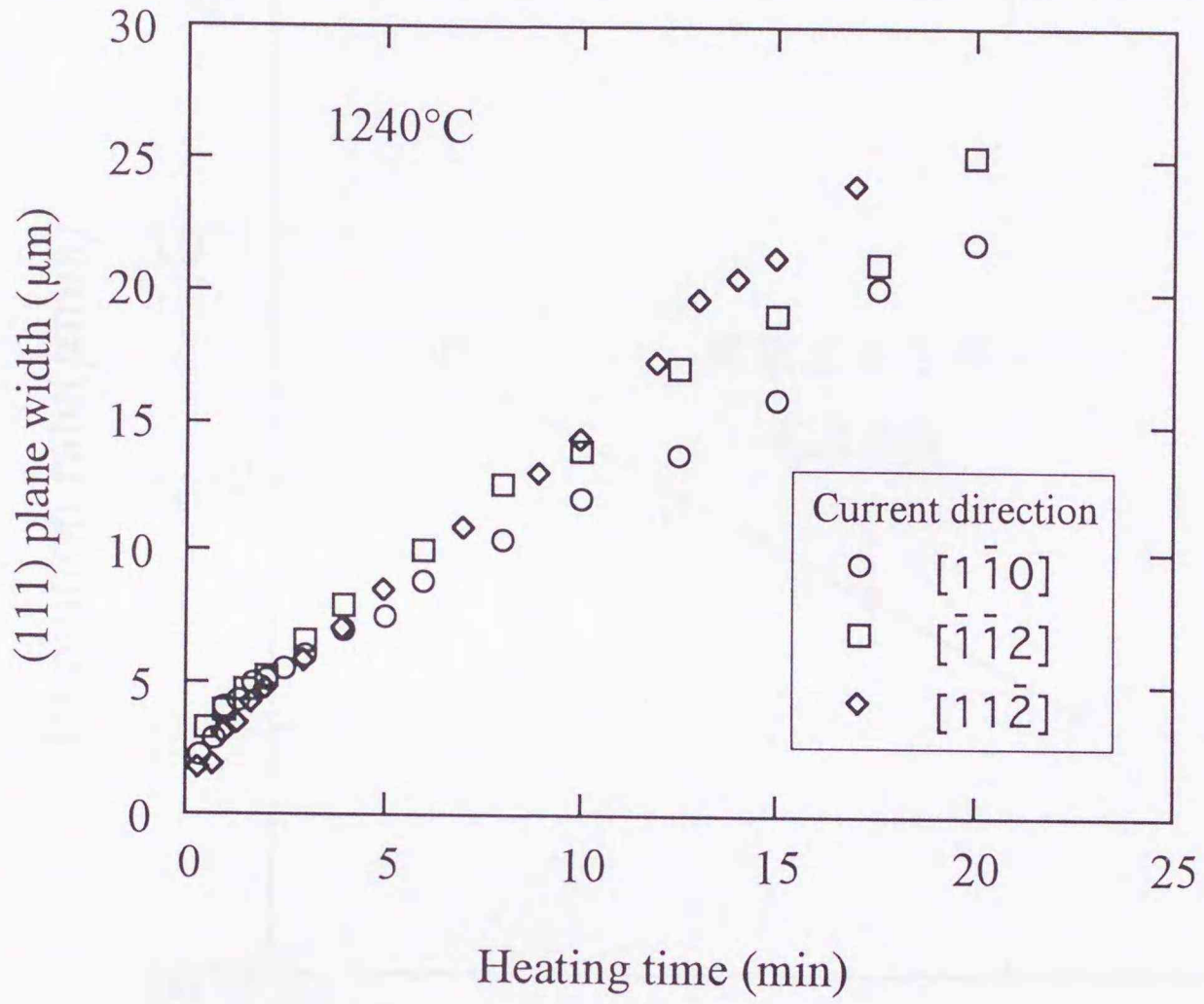
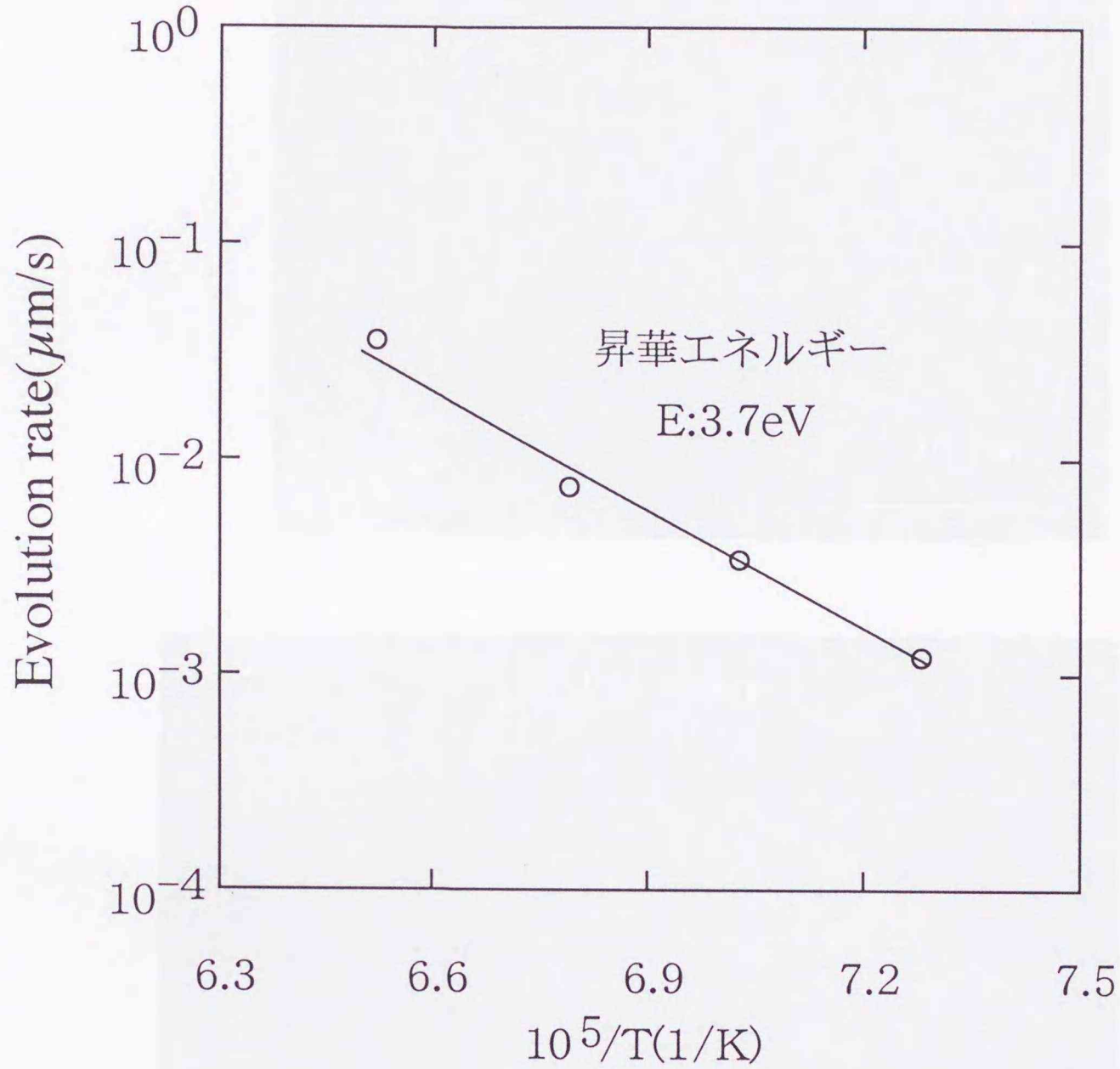


図8.3　異なった通電方向に対する加熱時間と生成した（111）表面の幅の関係。
加熱温度は1240℃



昇華エネルギー（ステップからの脱離エネルギー
＋　表面からの脱離エネルギー）

図8.4　　(111)表面の拡大速度 vs 1/T

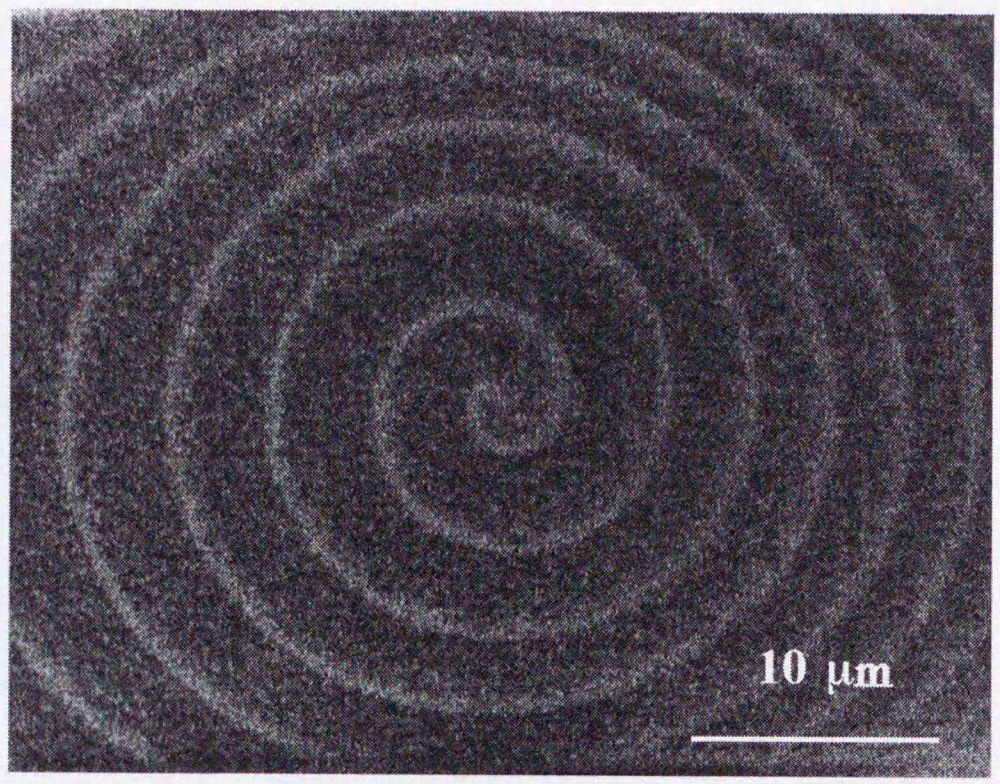


図8.5　　上：SEM　像、　下：AFM　像
1240℃で導入された螺旋転位が中心に存在する左巻のステップ。
ステップの高さは 0.31 nm。

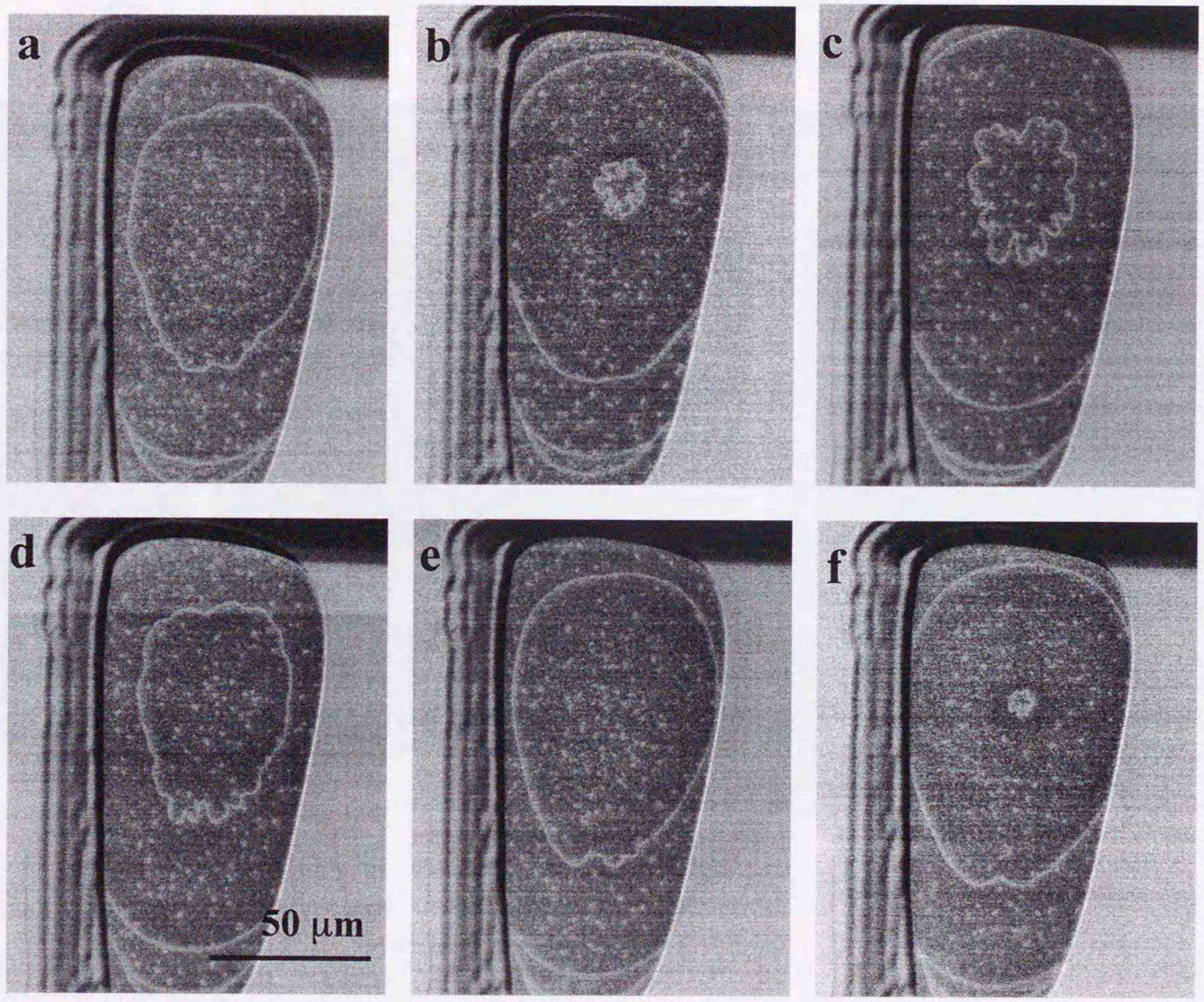


図8.6（a）　マクロベーカンシーの発生　＆　ステップ拡大過程SEM像
1066℃　20秒加熱→室温にクエンチの繰り返し

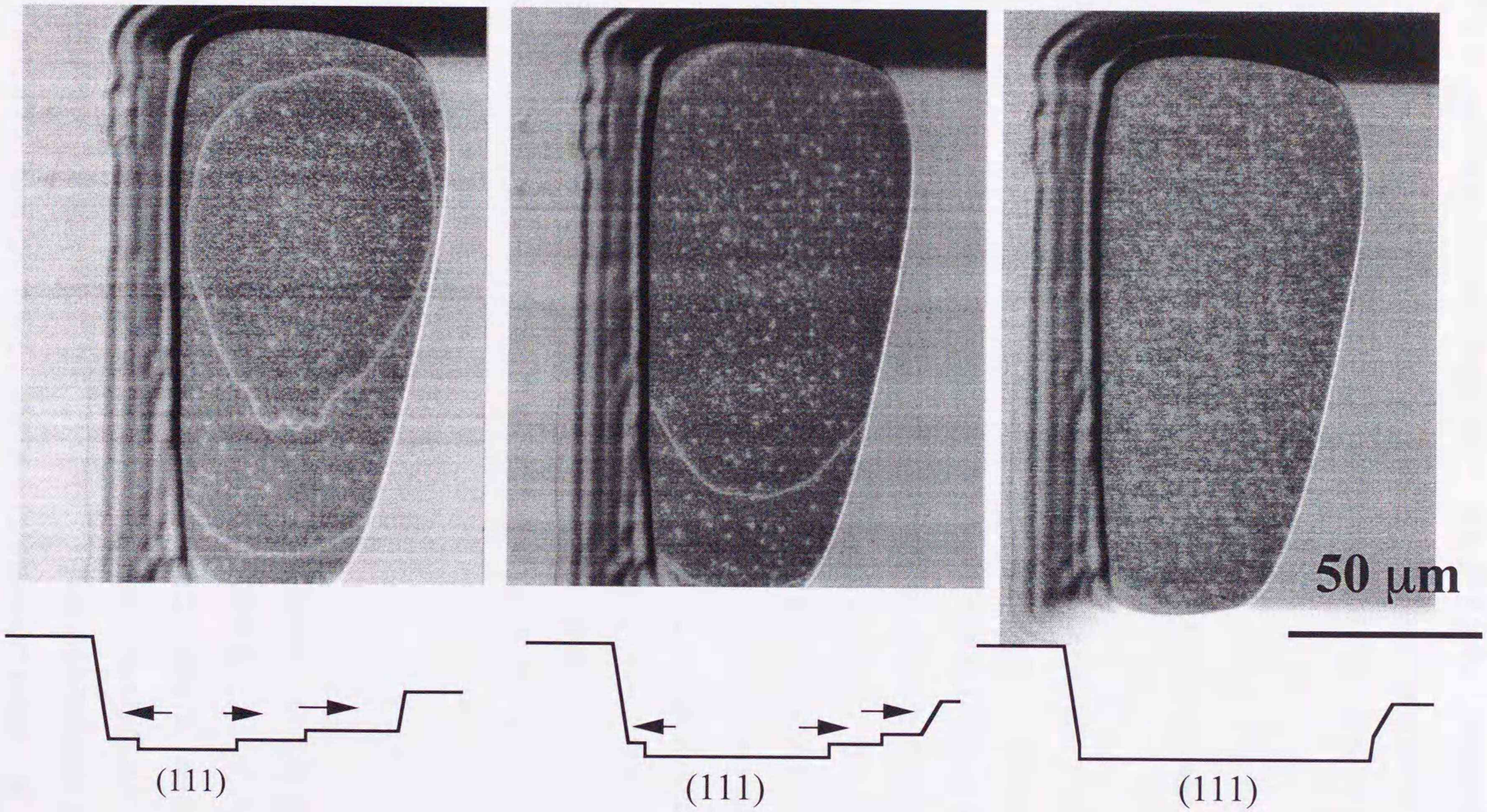


図8.6（b）　　無ステップ（111）表面の形成

1000℃から徐々に原子ステップの間隔が狭くなり、1200℃近傍で約 10 μm 程度まで狭まる。加熱温度が 1200℃を超えると、急に原子ステップ間隔が約 30 μm まで拡大し、再び徐々に狭くなる傾向を示す。ステップ間隔の温度依存性を図 8.7（a）（b）に示す。1170℃から 1240℃の間の温度範囲でテラスに特別な不連続な変化が起きていることが分かる。

形成された Si(111)平坦表面の底が 20 μm 以下では、このようなステップ間隔の変化は観察出来ない。このステップ間隔の変化は平坦な(111)表面の幅が約 20 μm 以上の中心近くで顕著に現れる。

1200℃以下の低い温度範囲では現れないが、この温度を超えた 1235℃以上からのクエンチでは、10 μm 以上の各々の広いテラス内の中央部に、図 8.8 に示されるような、直径 2 μm から 8 μm の小さな円形のステップが数個から数 10 個形成された。この小さな円形のステップは SEM のコントラストや AFM 写真からモノレイヤー深さの穴であると思われる。これはいわゆる Macrovacancies［7］である。このマクロベーカンシーを異なった温度でアニールしたときの拡大速度の温度依存性を図 8.9 に示す。実験から得た昇華の活性化エネルギーは 4.7eV であった。平担表面の形成速度から得られた活性化エネルギーとマクロベーカンシーの拡大速度から得られた活性化エネルギーは 1eV ほど異なる。この差は表面のステップ密度に関係するかもしれない。この値を表面原子の昇華エネルギーとして単純に平均すると約 4.2±0.5 eV となる。この値は他の実験から求められた昇華エネルギー［8］とほぼ一致する。

8.4. 考 察

8.4.1 無ステップ巨大平坦表面の形成

表面が［11$\bar{2}$］方向に Si(111)面に対してわずかに傾斜している場合、その表面にに作った凹部を 1200°C で加熱することにより、凹部の底にステップの無い巨大な（111）平担表面が形成される。平坦表面の形成が始まる場所は、底に現れている一番低い（111）面の位置からである。図 8.1 で平坦表面の端に形成されるステップバンドが凹パターンの端と平行にならないのは、実表面の傾斜方向が［11$\bar{2}$］方向からわずかにずれているためである。平担表面は加熱時間に比例して拡大し、加熱の

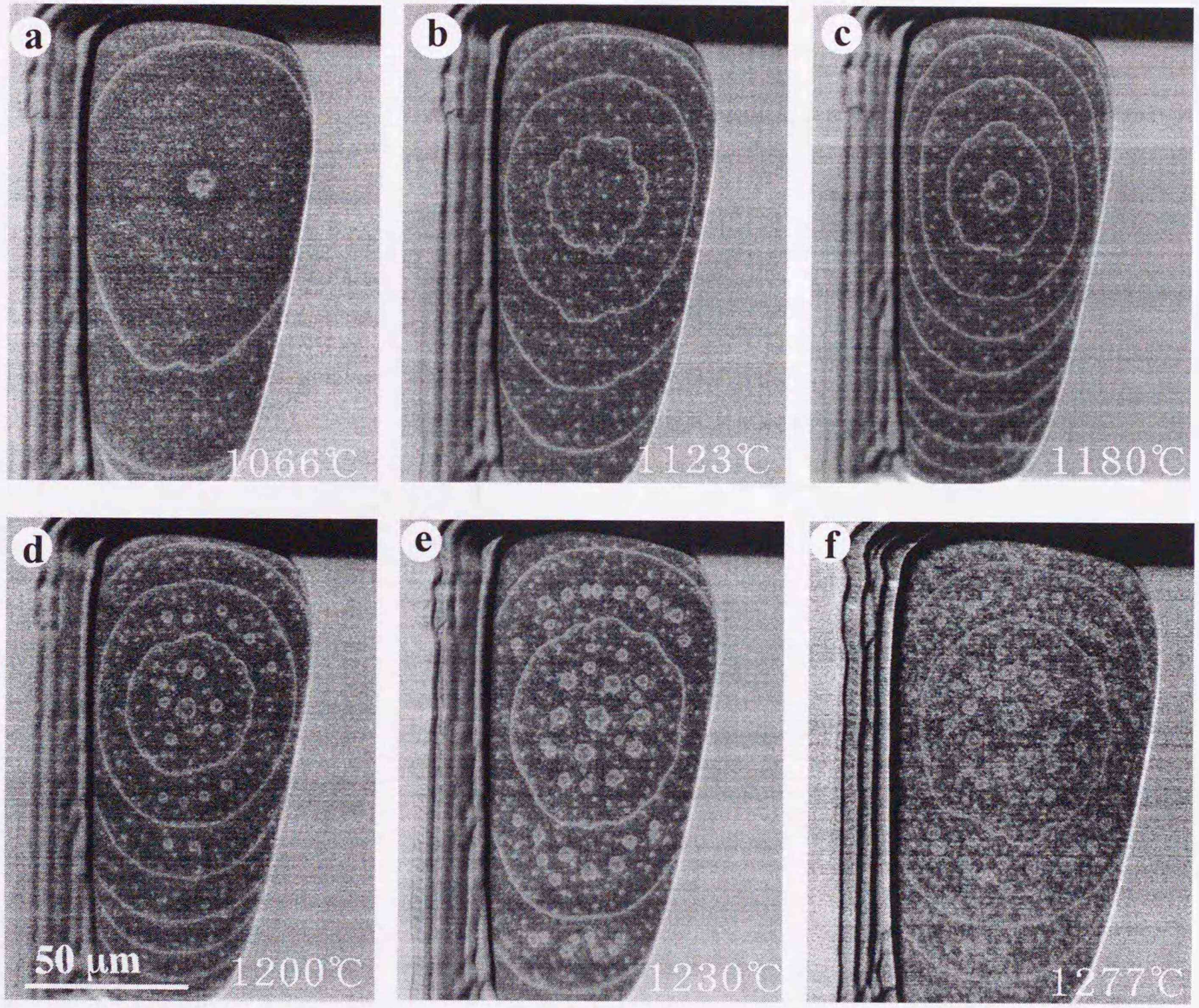


図8.7（a）　ステップ間隔の温度依存性。　ステップの縁が7×7領域でデコレートされ明るく観察できる。

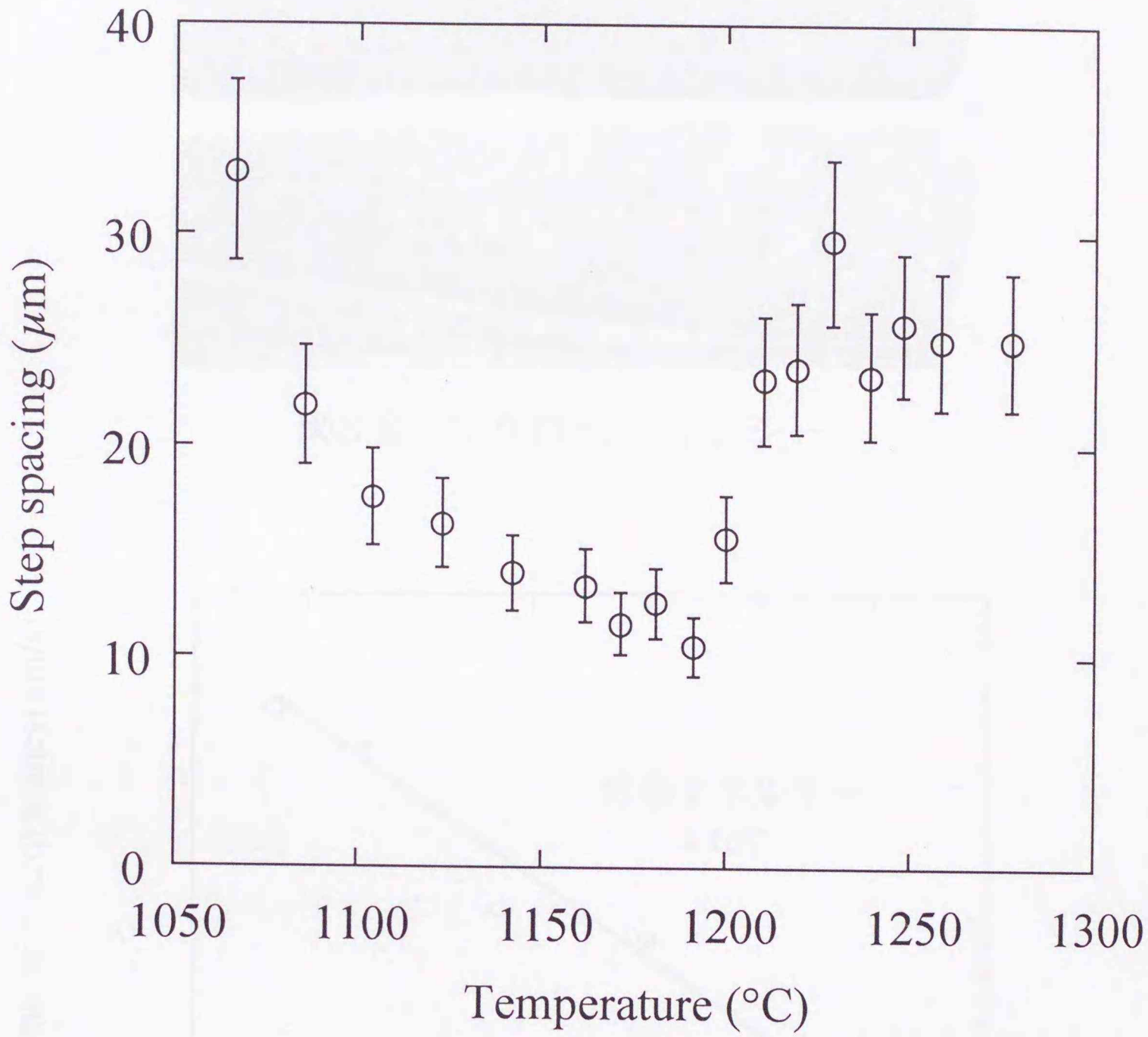


図8.7（b）　ステップ間隔の加熱温度による変化

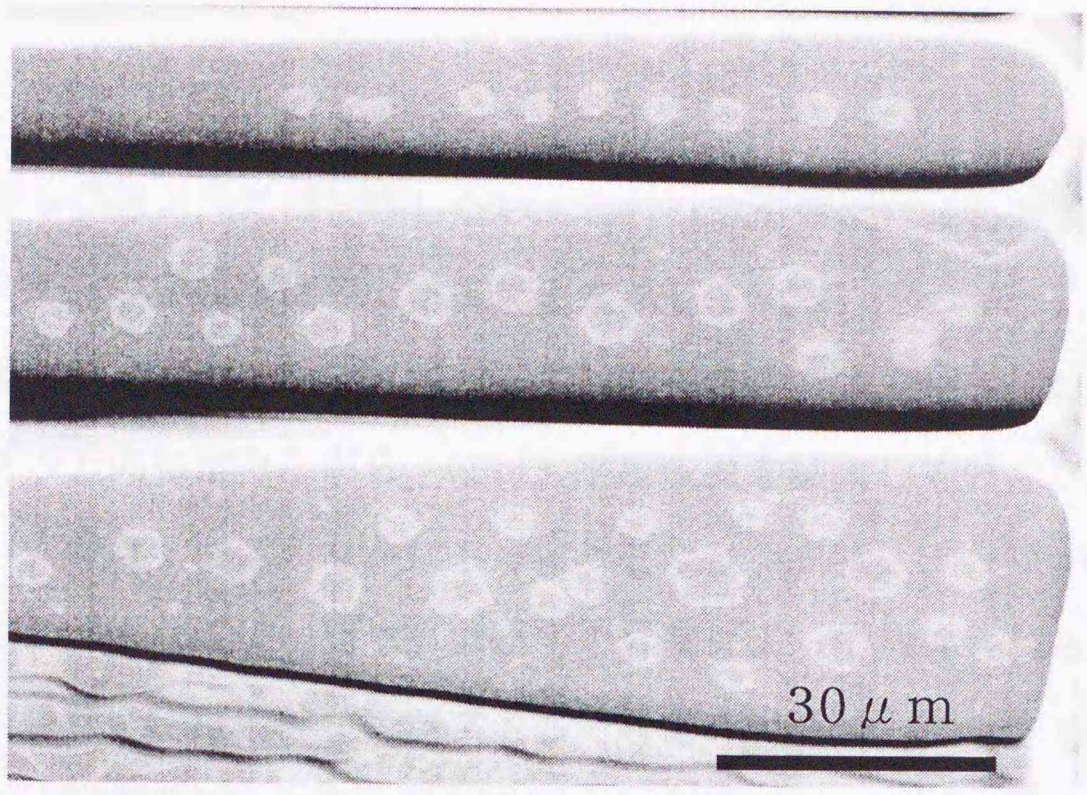


図8.8　マクロベーカンシー

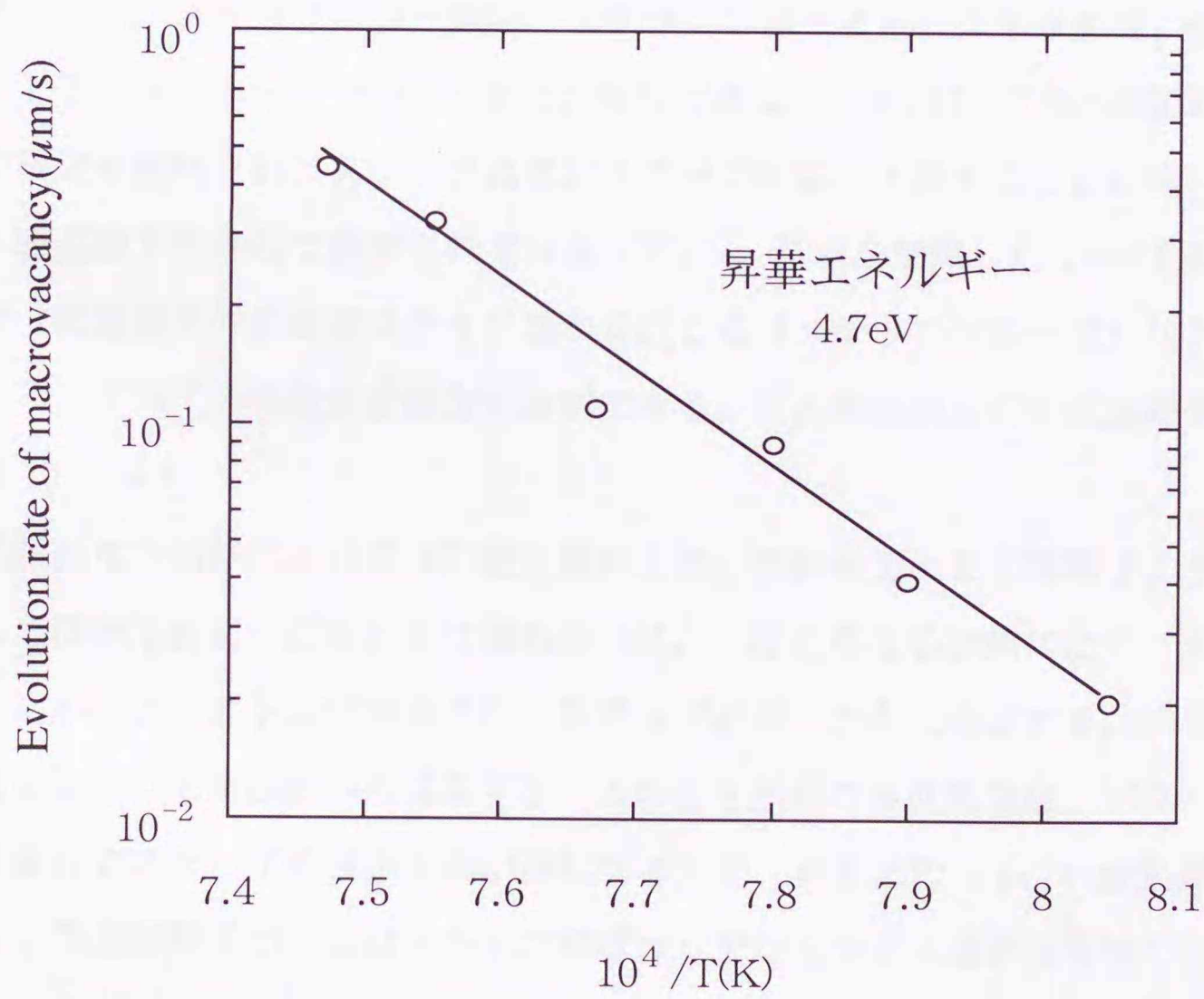


図8.9　　マクロベーカンシー拡大速度　vs 1/T

ための電流方向や結晶方向には依存しない。これは直流電流による表面の効果であるステップバンチングとは無関係であることを示している。

平担表面の端に形成されるステップバンドは試料のオフ方向に垂直に形成され、ステップアップの方向に進みながら、(111) 平担表面を拡大していく。1250℃からのクエンチで、大きなテラスのなかにさらに小さなリング状ステップが形成することなどから、この巨大な平坦表面は表面原子の昇華によって形成されると考えられる。当初、この現象を凹部内部がアドアトムで埋められることによるものと考えた［4］が、ステップ間隔の拡大により小さなリング状ステップが形成することや、1200℃前後という高い温度を考慮すると、表面原子の蒸発と解釈する方が妥当である。Si(001) 表面原子の昇華は温度とステップ間距離により、三つの領域に分けられる［8］。 ステップフロー領域、ステップフローとホール形成領域、そしてラフ（アドアトムとベーカンシーが混在）領域である。 Si(111) でも～950℃でステップの後退が観察され、ステップ速度がステップ間隔に比例することが報告されており、表面原子の昇華で説明されている［7］。 試料を加熱した1200℃の温度範囲では、表面原子の昇華がステップ端から起こる「ステップフロー型」［9］であると考えるとすべての特徴が矛盾なく説明できる。巨大平坦表面の形成過程を模式的に図 8.10 に示す。

①超高真空加熱により表面の酸化膜がとれ、傾斜角で決まる間隔でステップが配列した清浄な表面が凹部の底に現れる (a)。 ②さらなる加熱により、表面のステップ端からアドアトムが放出され、ステップ列が一方向に後退する。アドアトムは表面を拡散した後表面から脱離する。このとき凹部の最低面では、パターンエッヂと底面とでステップの後退方向が逆になるため、最低部の（111）表面が露出する (b)。③表面原子の昇華はステップ端ばかりでなくテラス面からも生じ、常にテラス上に空孔が生成している。ステップ間隔がアドアトムの拡散距離より小さい間、空孔は直ぐにアドアトムと再結合するので、ステップフロー昇華となる。④しかしステップ間隔がアドアトムの拡散距離より大きくなると、ベーカンシーの濃度分布はテラス中央で大きく、端では小さくなる。試料の温度が一定の時、中心に空孔が凝縮し、新たに円形の小さなステップが中心に形成され、再びステップ間隔がアド

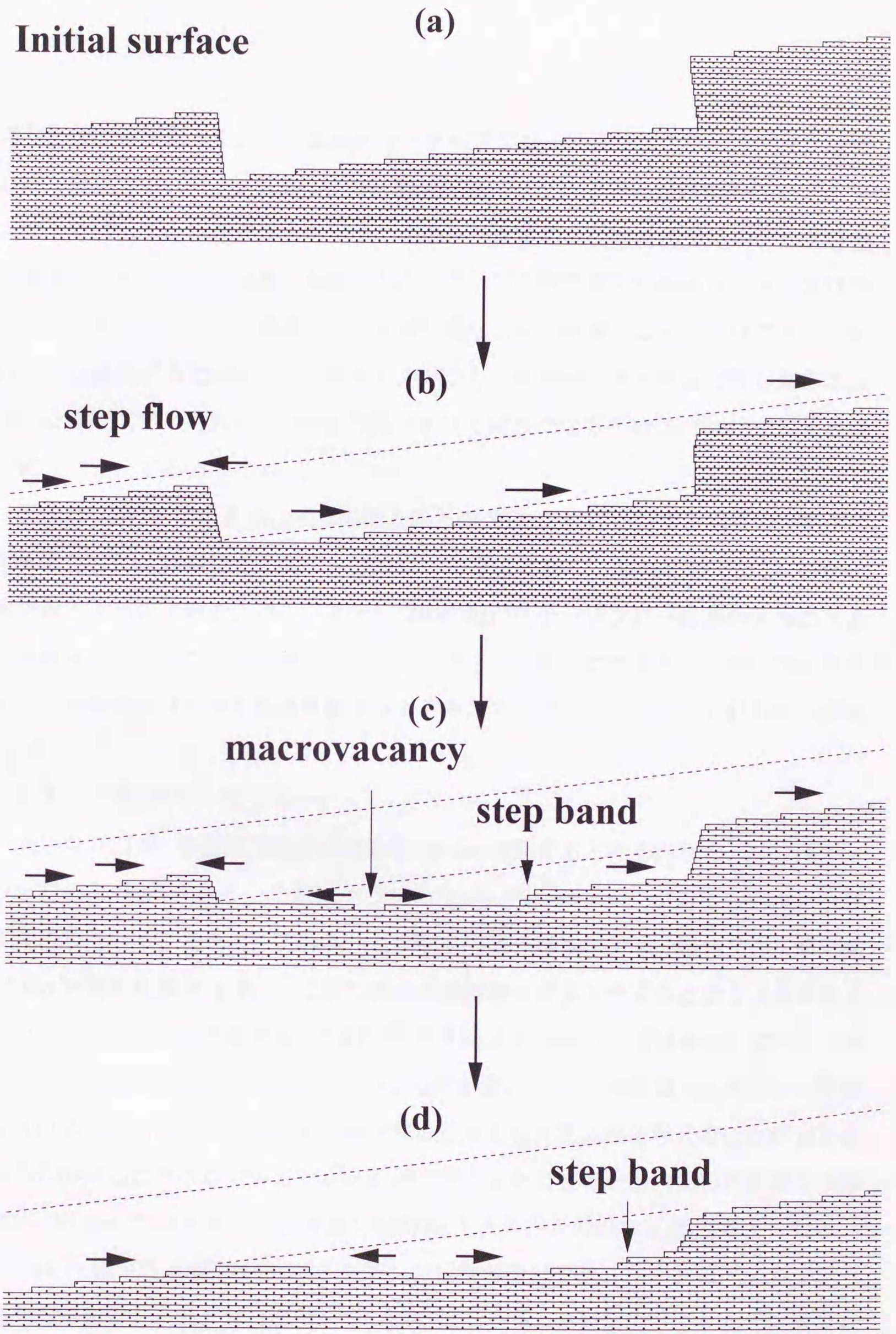


図8.10　　（111）テラス拡大の模式図

アトムの拡散距離より大きくなるまでステップフロー昇華が起こり、ステップは同心円で後退する（c)。⑤ステップの移動速度はステップ間隔に比例するので［7］平坦面上ではステップ速度が大きいが、ステップ密度の高い微斜面ではステップの後退速度が小さく、平坦部から排除されたステップが境界部分に集まりステップバンドが形成される。一方反対側の、平坦面に接している凹部のエッヂではステップが両方から後退するためにエッヂの高さが減少し、最終的に平担表面と同じ高さになる。この時点で、ステップの移動方向がすべて同じになるために、⑥(111)平坦表面の拡大は停止する(d)。

巨大な（111）平坦表面は凹部の壁と底との（111）表面に対する傾斜の方向が逆であるために、昇華によるステップフローで逆に移動し、最底面の（111）面が拡大出現するものである。同心円ステップの出現はステップフロー昇華のメカニズムが維持されていることを意味している。ステップフローになるのはステップからの原子の昇華がテラスから直接昇華するよりもエネルギーが小さくてすむためである。

8.4.2　マクロベーカンシー

大きな（111）平担表面は幅がおよそ 20 μm を超えると同心円状のバイレイヤー(0.31nm)が観察される。これはテラスのなかにベーカンシーが発生し、ステップに拡散していくことを示している。この同心円状のバイレイヤー間のテラス幅が約 10 μm を超えた場合、試料を 1235℃以上の温度からクエンチするとテラスの中にマクロベーカンシーが形成する。これはテラス幅が 10 μm 以下では形成しにくく、テラスが広くても温度が 1235℃以下では大変形成しにくい。マクロベーカンシーが形成されるテラス幅はアドアトムの最大拡散距離を超えた辺りと考えることができる。同心円の中心にマクロベーカンシー1 個が発生したときの一番内側の円形テラス幅は約 20 μm であった。この半分の距離がアドアトムの拡散距離と考えられる。1235℃～1250℃の温度範囲からクエンチした場合はテラスとマクロベーカンシーの共存が観察される。マクロベーカンシーはテラスの半径がアドアトムの拡散長より大きくなったときに形成され、ステップフローはテラスの中心に次のマクロベーカンシーが形成されるまで続く。したがって図 8.7 の温度の上昇に伴うステップ間

隔の減少はアドアトムの拡散距離の減少を意味している。

図 8.8 は 1260℃に 20 秒以上保持してからクエンチしたものである。1260℃からクエンチすると、マクロベーカンシーのみが観察され、同心円状ステップは観察されない。形成された平坦面が 20 μm 以下の場合、マクロベーカンシーは数個しか形成されない。20 μm～50 μm の平坦面ではマクロベーカンシーの数が増加している。1235℃から 1260℃では表面に不連続な変化が起きていることが図 8.7 (a) (b) から推測できる。1250℃以上の加熱でマクロベーカンシーのみが発生し、同心円状ステップが形成しにくいのは、表面温度が高いために表面融解が起きている事が考えられる。

8.4.3 マクロベーカンシーの形成条件

Burton-Cabrera-Frank の理論 [10] に空孔の生成を取り入れて、Pimpinelli らは [11] マクロベーカンシーの形成条件を以下の式で与えている。

$$\kappa \ell \geqq \gamma / k_B T \qquad (1)$$

ここで $1/\kappa = \lambda_s$ はアドアトムの脱離までの拡散距離、γ はステップステイフネス（ステップ単位長さ当たりのエネルギー）である。k_B はボルツマン定数。T は絶対温度である。今 $\lambda_s = (D \tau_v)^{0.5}$、D はアドアトムの拡散係数で τ_v はアドアトムが脱離するまでの時間である。(111)面では γ は約 0.39eV [12] なので右辺は実験の温度範囲では約 3 となる。即ち $\ell \geqq 3 \lambda_s$ である。これはテラスの幅がアドアトムの拡散距離の約 3 倍になると、マクロベーカンシーが発生するということを意味している。このモデルは平行ステップ間のテラスに対するものであるが、円形ステップの場合におけるマクロベーカンシーにも基本的には当てはまるであろう。いまアドアトムの拡散距離は次のように書ける。

$$\lambda_s^2 = a^2 \exp[(W_v - W_{sd}) / k_B T] \qquad (2)$$

a は原子間距離、W_v はアドアトムの脱離エネルギー、W_{sd} はアドアトムの表面拡散励起エネルギーである [13]。　(1) 式に (2) 式を代入すると

$$\ell \approx (\gamma / k_B T)\, a \exp[(W_v - W_{sd})/2 k_B T] \qquad (3)$$

T ℓ と 1/T のアレニウスプロットは $(W_v - W_{sd})/2$ の値を与える。このアレニウ

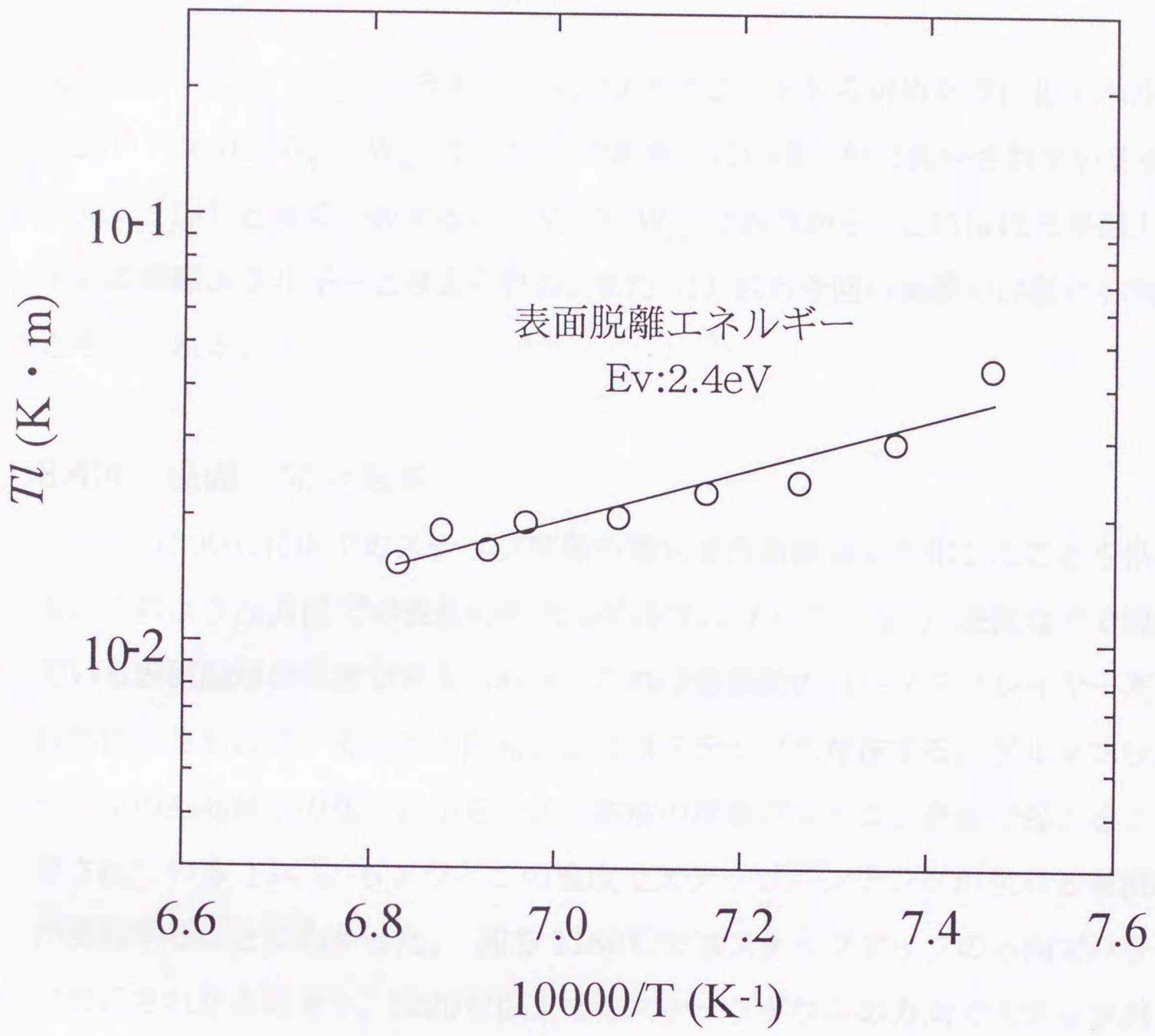


図8.11　テラス内ステップ間隔の温度依存性
によるアレニウスプロット

スプロットを図 8.11 に示す。アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 1.2eV であり、$W_v - W_{sd}$ は 2.4eV である。この値は他で報告されている値 2.3±0.3eV [13] と良く一致する。 $W_v \gg W_{sd}$ であるから、これはほぼ表面上アドアトムの脱離エネルギーと考えられる。また (1) 式も今回の実験の評価に有効であると考えられる。

8.4.4 表面不完全融解

一方 1200℃付近でのステップ間隔の増大は表面構造が変化したことを推測させる。このような高温での表面の変化はゲルマニウムの（111）表面などで観察されている表面融解の現象が考えられる。これは最表面の 1～2 モノレイヤーだけが無秩序になるもので、その下の固相表面にはステップも存在する。ゲルマニウムとシリコンの結晶構造の類似性から、表面融解の現象がシリコン表面で起こることが予想されている [14]。ちょうどこの温度でステップバンチングが生じる電流の方向が反転することがわかった。 即ち 1180℃ではステップアップの方向でバンチングが誘起されたのに対し、1220℃以上ではステップダウンの方向でステップバンチングが誘起された。Kandel 等は不完全表面融解が表面のアドアトムの有効電荷の値を変え、ステップバンチングの電流方向を反転させることを指摘している [14]。また RHEED 強度の変化の研究 [15] は 1141℃で表面融解が起きていることを提案している。これらのことから 1200℃近傍におけるステップ間隔の増大は Si(111)表面での不完全表面融解によるものと考えられる。

最近の名取らの報告 [16] によれば、不完全融解層の原子の凝集エネルギーはアドアトムの脱離エネルギーよりも大きいのに対し、拡散係数は不完全融解前後でほとんど変化しないので、不完全融解層の原子の拡散長はアドアトムのそれより大きい。(1) 式が不完全融解後にも成り立つなら、即ち γ が表面融解前後で同じなら、この結果を用いて不完全融解によるステップ間隔の増加が説明できる。

急冷の過程でマクロベーカンシーが同心円ステップの間に生成することに対する 2 通りの説明が可能である。一つはクエンチの時にステップ間隔最小の 1190℃の温度を通過してくるために形成されるとするものである。不等式 (1) によれば、マク

ロベーカンシーは最小安定テラスサイズより大きいサイズの同心円テラスの間に形成される。もう一つの説明は不完全融解層の原子数が固相の原子数よりも少ないからである。即ち表面のベーカンシーの数が普通の固相の数よりも多くなったために形成されるものである。即ちクエンチの間に、同心円ステップ近くのベーカンシーはステップに吸収され、テラス中央部のベーカンシーはマクロベーカンシーを形成する。または両方の可能性もある。

同心円ステップ間のマクロベーカンシーの形成はステップフロー昇華の間は起きない。ステップフロー昇華の間、マクロベーカンシーは中心の一番低い底のテラスの中央付近にのみ形成される。これはSi(001)で、マクロベーカンシーがステップフロー昇華の間にもステップ間に形成する場合と異なっている。

8.5 結 語

Si(111)ウエーハ表面のクレーター内部では、超高真空中加熱を行うと、ステップフロー型の原子の昇華が起き、ステップ密度のきわめて低い巨大な（111）面が形成された。平坦面の大きさは数 10～70 μm にも及んだ。

平坦面の内部にできる同心円ステップのステップ間隔は表面のステップ端から脱離により生じたアドアトムの拡散距離で決まる。 1000℃近傍の温度でアニールすることで凹部は完全に無ステップ化できた。

10～70 μm に及ぶ無ステップ（111）面を切り出そうとするならば0.002° から0.0003° の精度で切り出すことが必要である。このような巨大無ステップ領域を（111）表面の任意な場所に形成した報告は本研究が最初である。

本方法は、ウエーハ内部の任意の位置に無ステップ平坦面を形成することができるので、デバイス形成領域の選択的無ステップ化への応用が期待できる。またこのような基板は、ステップの周りでの表面原子や吸着原子のふるまいの研究、あるいはステップを排除した結晶成長や光学デバイス等これからのナノエレクトロニクスを支える研究に大変有用である。

参考文献

[1] Y. Homma, N. Aizawa and T. Ogino: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L241.

[2] Y.Homma, R. J. McCelelland and H. Hibino: Jpan. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2254.

[3] N. Aizawa, Y. Homma, M. Tomita: Surf. Sci. 376 (1997) L419.

[4] N. Aizawa, Y. Homma: Surf. Sci. 340 (1995) 101.

[5] Y. Homma, M. Tomita and T, Hayashi: Ultoramicroscopy 52 (1993) 187.

[6] F. G. Allen: J. Appl. Phys. 28 (1957) 1510.

[7] A. V. Latychev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stein: Surf. Sci. 227 (1990) 24.

[8] C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: Surf. Sci. Lett. 291 (1993) L745.

[9] S. Tanaka, C. C. Umbach, J. M. Blakely, R. M. Tromp, and M. Mankos: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1235.

[10] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. Frank: Philos. Trans. R. Soc. London 243 (1951) 299.

[11] A. Pimpinelli and J. Villain: Physica A204 (1994) 521.

[12] C. Alfonso, J. M. Bermond, J. C. Heyraud, J. J. Métois: Surf. Sci. 262 (1992) 371.

[13] A. Pimpinelli and J. J. Métois: Phys. Rev. Lett. 30 (1994) 3566.

[14] D. Kandel and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1114.

[15] A. Ishizuka and T. Doi: Philso, Mag. Lett. 65 (1992) 95.

[16] A. Natori, T. Suzuki, and H. Yasunaga: Surf. Sci. 367 (1996) 56.

第9章　結 論

近年の半導体デバイスの研究はめざましく、原子や分子の空間的位置配置を直接制御し、ナノメータスケールの構造開発を目指している。シリコンは結晶の完全性と酸化膜の安定性から将来も最も有用なデバイス基板であり続けるであろう。将来はデバイスの諸特性に対する表面の影響がより大きくなることが予想される。またナノメータスケールの構造の形成には表面の原子ステップや再構成構造の利用が必要となるであろう。しかし表面再構成の動的過程、再構成表面の欠陥やステップとの関係の解明は未だ不十分で、再構成表面の薄膜育成等に対する影響は不明である。

本研究はシリコン表面における薄膜育成やナノメータスケール構造物形成に対する基礎的知見を得ることを目的に、表面再構成の動的過程、表面再構成初期のドメインとステップとの関係、再構成表面上の Ge の固相エピタキシーとサーファクタントの関係、表面構造物の変化等を超高真空走査型電子顕微鏡法によるその場観察法で研究した。

以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第 1 章では本研究の背景及び目的、従来の研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、実験の概要について述べた。本研究に用いた実験装置は日本電信電話株式会社基礎技術総合研究所の超高真空走査型電子顕微鏡である。電界放射電子銃を用いた走査型電子顕微鏡を超高真空対応に改良したものである。1×10^{-7} Pa の真空度が得られるので Si 表面のバイレイヤーステップや Si(111)7×7 ドメイン、Si(001)2×1 ドメインと 1×2 ドメインの試料温度変化に基づく制御と、その場観察が可能である。

第 3 章では、Si 単結晶表面構造研究の基礎となる結晶学と関連表面現象の整理を行った。

第 4 章では、相転移温度（830℃）から数℃下で起こる再構成表面の動的過程である Si(111)7×7 ドメイン位相境界の再配列について述べた。Si(111)表面は、相転移温度より上で‘1×1’構造、下で 7×7 構造をとる。相転移温度より 8℃低い温度で 7

×7 表面を観察するとドメイン位相境界が観察される。位相境界は不安定で数分の間に形状を変える。連続観察の結果、位相境界の安定化方向が 7×7 ユニットのダイマーの方向を反映して<$\bar{1}$10>方向をとることを明らかにした。

第 5 章では、Si(111)表面に形成される初期 7×7 ドメイン形状が表面に存在するステップの結晶方向依存性を示すことを明らかにした。再配列する位相境界の初期の方向を決めるのはステップからテラス内に成長していく初期ドメインの形、大きさであると考えられる。これを調べるためにまず［$\bar{1}2\bar{1}$］と［$\bar{2}11$］結晶軸方向を菊池パターンによって絶対的に決定できることを示した。次に典型的方向のステップ端に形成される初期ドメインの形と成長後の観察を行い、ドメインが成長初期にステップと<11$\bar{2}$>方向に垂直な直線相境界で囲まれ、ステップ方向の違いでドメインの広がり方が異なることを明らかにした。これは 7×7 ドメインの成長が 7×7 ユニットの半分を構成する積層欠陥を持つ、F 部で囲まれることによるものであることを確認した。

第 6 章で、7×7 ドメイン位相境界と表面のステップが再構成表面上の結晶成長に対し、選択的な核形成場所となることを明らかにした。Si 表面上の Ge 層の成長は Stranski-Krastanov モードで成長し、Ge 層の厚さが臨界厚を超すと Ge の島が形成される。Si(111)表面に 1nm 程度蒸着した Ge の固相エピタキシーを AFM 観察した結果、網目状パターンの成長が観察されていたが、このパターンが Si(111)表面のステップや 7×7 ドメイン位相境界に選択的に形成された Ge の 3 次元の島によることを直接検証することに成功した。また 7×7 ドメイン上では、Ge の結晶化温度がドメイン位相境界より 50℃だけ高いことを明らかにした。

第 7 章では、7×7 再構成表面を用い次の 4 種類の方法で固相成長させた Ge 膜の表面モホロジーと内部の結晶性との比較について述べた。(1) シリコン基板上に Ge と同時に砒素を共蒸着させる方法、(2) シリコン基板上のみに砒素を蒸着する方法、(3) 多層構造で、各 3nm の Ge 層の間に砒素を蒸着する方法、(4) Ge フィルムの表面のみに砒素を蒸着する方法である。上記 4 方法で成長させた膜の表面モホロジーに大きな差は認められなかった。断面 TEM、平面 TEM による観察から固相エピタキシーによる Ge 膜の結晶性は MBE による膜の結晶性に比べていく分低いことを

確認した。また方法（4）で表面に島形成が起きないことから、固相エピタキシーにおける成長モードの変化は砒素層により表面の Ge 原子の拡散が妨げられる結果であることを明らかにした。

Ge 層の表面に蒸着した 1 モノレイヤーの砒素層により Ge の成長が Stranski-Krastanov モードから layer by layer モードに変化し、7×7 ドメインと‘1×1’ドメイン上の Ge が各々約 50℃の結晶化温度の差を持ちながら、砒素層が無い場合と比べて 100℃高い結晶化温度を示した。この 50℃の差は 7×7 ドメインの安定性に起因し、100℃の結晶化温度の上昇は砒素層の効果によることを明らかにした。

第 8 章では、微傾斜 Si(111)面にリソグラフィー技術や二次イオン質量分析器を利用して形成した長方形クレーター（10～100μm×200μm、深さ 1μm）の加熱による自己組織化について述べた。1200℃近傍の加熱で長方形のクレーターは底に巨大な（111）無ステップ面を形成する。（111）無ステップ平坦面はアドアトム拡散によるステップフローメカニズムで形成されることを明らかにした。本方法は、ウエーハ内部の任意の位置に無ステップ平坦面を形成することができるので、デバイス形成領域の選択的無ステップ化への応用や、ステップの周りでの表面原子や吸着原子のふるまいの研究、あるいはステップを排除した結晶成長や光学デバイス等これからのナノエレクトロニクスを支える研究に大変有用である。巨大無ステップ（111）平坦面形成の報告は本研究が初めてである。

本研究では、Si(111)清浄表面である 7×7 再構成構造表面を用い、薄膜成長や微細構造形成に対する基礎的な情報を得た。 清浄表面として扱っている 7×7 再構成表面はその形成過程と、その構造の複雑さのために表面を用いる他の実験に多くの影響を及ぼすことが予想できる。本実験で得られた完全無ステップ表面を用いることにより、表面の粗さに起因するデバイスの特性を改善することが期待される。
また表面に選択的に薄膜を成長させ、選択的に加工する技術を確立するための研究を進めることが可能になると期待される。

謝 辞

本研究は、日本電信電話株式会社基礎技術研究所において特別研究員・本間芳和博士の下で行った研究成果をまとめたものであります。研究の場と、機会を与えて下さり、熱心な御指導、御鞭撻を賜わった本間芳和博士に心から感謝の意を表す次第であります。

本論文をまとめるに当たり、北海道大学触媒化学研究センター教授早川和延先生からは励ましのお言葉や有益な御助言、多大な御助力を頂戴いたしました。ここに慎んでお礼申し上げます。

本研究に対して、適切な御教示を賜りました、日本電信電話株式会社基礎技術総合研究所主幹研究員・富田雅人博士、日本電信電話株式会社基礎研究所主幹研究員荻野俊郎博士、日比野浩樹博士の皆様に心より感謝致します。

本研究を遂行するに当たり、さまざまな配慮をいただいた東京学芸大学物理学科の皆様に感謝致します。終始励ましの言葉を頂きました東京学芸大学教授並河一道先生に心から感謝致します。

本論文を完成するにあたり、北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻を中心とする学位論文審査委員ならびに学位授与審議委員の先生方に戴いた、御助言御鞭撻に感謝いたします。

inches 1 2 3 4 5 6 7 8

cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

C Y M

Kodak Gray Scale

© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19