

半導体薄膜の固相エピタキシーにおける結晶化と再結晶化

Crystallization and recrystallization in solid phase epitaxy of semiconductor thin films

重田 諭吉

(横浜市立大学 名誉教授)

(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 客員教授)

1. はじめに

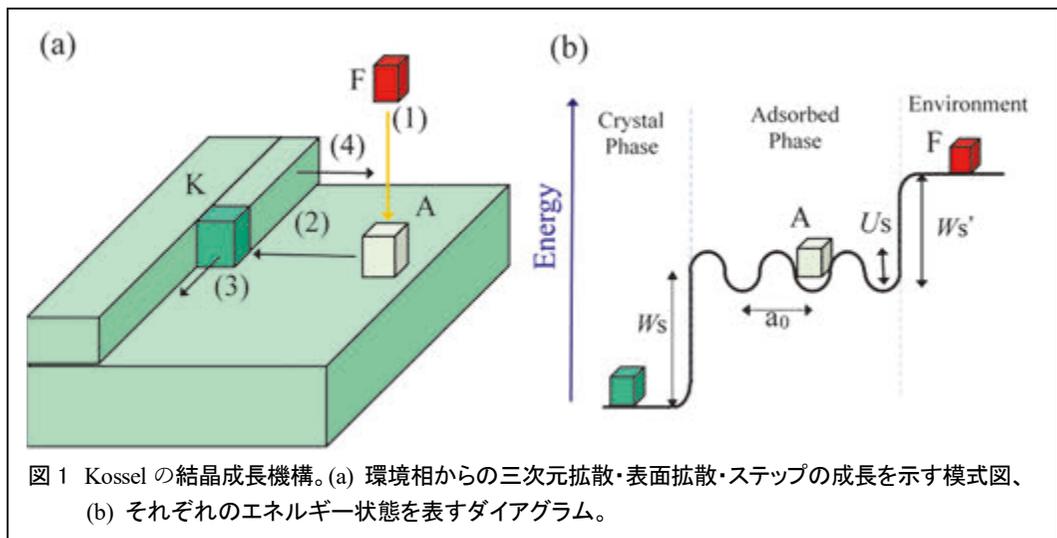
気相から薄膜を成長させる手法の一つである真空蒸着法は、真空中で物質を気化し原子状または分子状にして基板に堆積させ薄膜を成長させる方法です。薄膜は成膜条件によりその物性が左右され、中でも薄膜の結晶性はその物質の電気的特性や力学的特性を大きく左右します。特に、半導体薄膜では、結晶性が電気伝導度や発光効率に大きく影響を与えることから、その制御技術が盛んに研究されています。

半導体薄膜としては、欠陥の無い単結晶薄膜を成長させることが理想ですが、ガラスのような周期性の無い基板に成長させると、色々な場所からランダムな方向に結晶化が始まり多結晶と成ってしまいます。そこで、結晶表面を基板として薄膜を成長させることで、基板結晶の方位と一定の関係を保った方位に結晶薄膜を成長させることができます。その成長をエピタキシー (Epitaxy) 成長と呼び、基板結晶と同じ物質を成長させる場合を“ホモエピタキシー (Homo-epitaxy) 成長”、また、異種物質の薄膜を成長させる場合を“ヘテロエピタキシー (Hetero-epitaxy) 成長”と呼びます。

近年、半導体デバイスの作成では、異種物質をナノスケールで組み合わせることで、新たな電気的特性が発現することが分かってきました[1-7]。したがって、エピタキシー成長のメカニズムを研究することは、学術的な結晶成長の解明に加え、半導体デバイスの新機能発現という応用の側面からも非常に興味深い研究となります。そこでこの解説では、初めに結晶成長の現象論的な説明をした後に、筆者がこれまでにやってきたSi(111)表面を基板とし、その上にSi薄膜をエピタキシー成長させた場合と結晶基板上に非晶質 (Amorphous) 薄膜を成長させ加熱により結晶化させる「固相エピタキシー (SPE: Solid Phase Epitaxy) 成長」の場合について、ヘテロエピタキシー成長の場合も含め解説したいと思います。

2. 結晶成長の現象論

Kossel によって提案され、Burton-Cabrera-Frank によって発展された結晶成長理論[8]では、希薄環境相(気相や溶液相)からの結晶成長の場合、図 1(a)に示す様に (1) 自由原子または分子 (F) の気相から成長表面への付着 (三次元拡散)、(2) 吸着原子・分子 (A) の表面上の移動 (表面拡散)、(3) キンクサイト (K) への吸着原子・分子の組み込み、そして (4) ステップの進行 (沿面成長)、といった過程で層が形成され成長すると考えています。環境相における自由原子・分子 (F)、表面に吸着した原子・分子 (A) そして、キンク位置に到達して結晶相に取り込まれた状態のエネルギーを表したダイアグラムを図 1(b) に示します。ここで、 W_s 'は基板結晶表面の原子と結合したために安定化した吸着エネルギーです。また、表面の吸着相では結晶の格子周期 (a_0) で安定な吸着サイトがあるので、その間のエネルギー障壁を U_s としています。



ここで、吸着した A の表面拡散について考えてみます。ある温度 (T) で吸着した原子・分子は、ある一定時間 (τ_s) 拡散した後、K に到達しない場合は再蒸発します。その間の平均拡散距離 (λ_s) は、以下の式で定義されます[8,9]。

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \quad (1)$$

ここで、 D_s は表面の二次元拡散係数であり、流れ ($j(r,t)$) が密度 ($n(r,t)$) の勾配のマ

イナスに比例する（密度の高い方から低い方へ流れる）という以下の Fick の法則の式の比例係数です。

$$j(r,t) = -D_s \nabla n(r,t) \quad (2)$$

また、表面拡散は図 1(b) の図にあるように安定吸着サイト間のエネルギーバリアー U_s を乗り越えて拡散するので、原子振動に対応する振動数 (ν) を用いて、

$$D_s = a_0^2 \nu \exp\left\{-\frac{U_s}{k_B T}\right\} \quad (3)$$

と表すことができます。ここで、 k_B はボルツマン定数であり、 D_s は温度 T が高くなると大きくなることを示しています。また、滞在時間 τ_s は環境相へ再脱離するまでの時間と考えられるので

$$\frac{1}{\tau_s} = \nu \exp\left\{-\frac{W'_s}{k_B T}\right\} \quad (4)$$

と表すことができます。したがって、拡散距離は、式(3)と(4)を(1)に入れると

$$\begin{aligned} \lambda_s &= \sqrt{D_s \tau_s} \\ &= a_0 \exp\left\{\frac{W'_s - U_s}{2 k_B T}\right\} \end{aligned} \quad (5)$$

となります。

この式から大まかな拡散距離、 λ_s 、の値を見積もってみましょう。例えば、Au の(111) 表面に Au 原子が拡散している場合を考えます。Au の凝集エネルギーは 3.8 eV/atom で最近接原子数は 12 個ですので、単純に計算すると 1 結合当たり約 0.317 eV と成ります。三角格子の(111)面に原子が到達すると 3 個の表面原子と結合すると考えられます。吸着

サイト間の障壁 U_s は 3 結合の内の 1 結合を切って隣のサイトに移ると考えると、 U_s は 1 結合のエネルギーに相当します。したがって、 $W_s \cdot U_s$ は 2 結合分の約 0.634 eV となり、 T を室温 300K として(5)式に代入すると、 λ_s は約 $2.4 \times 10^5 \times a_0$ となります。 a_0 が数 \AA とすると λ_s は数十~百数十 μm となり、非常に長い距離を拡散することになります。

この様に、金属では室温でも表面のかなりの距離を拡散できるので、高い確率で K サイトに到達することが可能です。問題は K サイトに到達した原子が結晶の安定位置に正確に収まるかどうかです。結合手として方向性の決まったボンドを持たない金属では比較的容易に安定サイトに落ち着きますが、方向性を持つボンドで結合している Si や Ge また GaAs のような半導体結晶では安定な位置だけではなく、各ボンドの方向も正確に配置されなくてはなりません。実際に、Si や Ge を室温で真空蒸着すると amorphous 薄膜が形成され、その薄膜を数百 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると結晶性薄膜が形成されます[10-18]。

また、Si(111)基板上に、完全にはエピタキシー成長できない基板温度 ($T_s = 250^{\circ}\text{C}$) で Si を成長させると、成長初期は結晶層を形成しますが徐々に結晶性が乱れ、やがて amorphous 層が形成されるようになります[19,20]。その様子は、成長中の反射高速電子線回折 (RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction) 強度を測定すると良く分かります。図 2 は RHEED 強度 (I) の蒸着時間 (t_d) に対する変化を示しており、 I は図中に

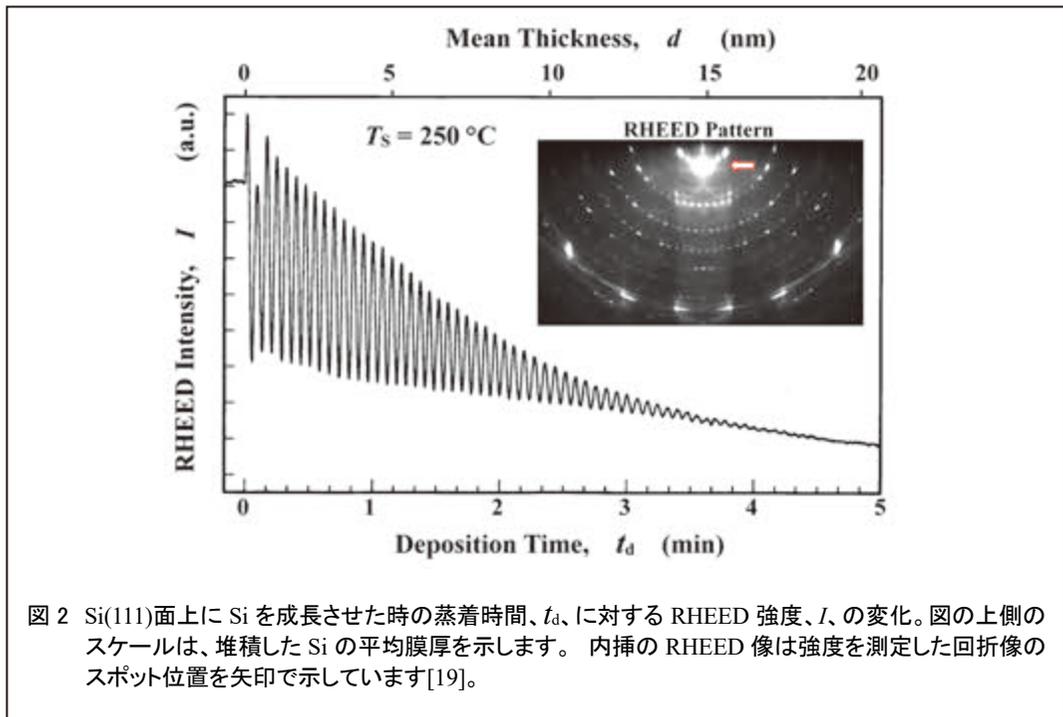
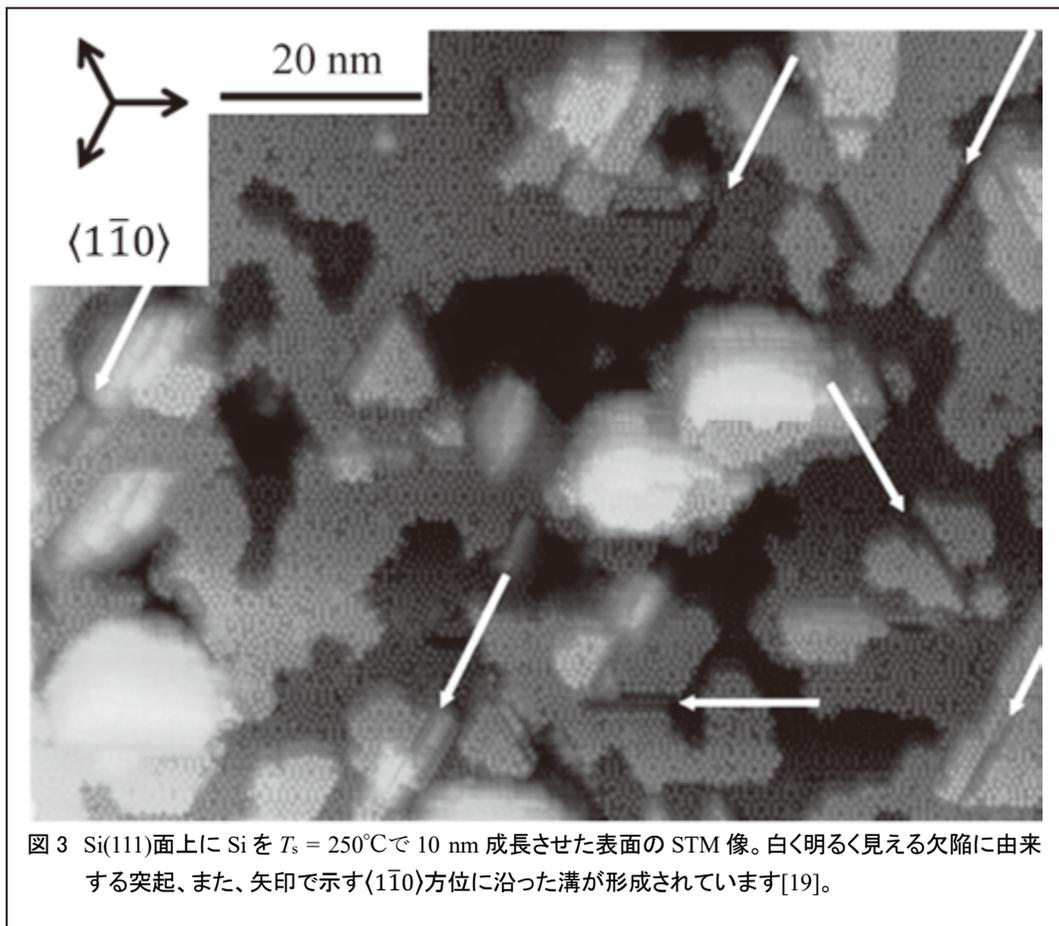


図 2 Si(111)面上に Si を成長させた時の蒸着時間、 t_d 、に対する RHEED 強度、 I 、の変化。図の上側のスケールは、堆積した Si の平均膜厚を示します。内挿の RHEED 像は強度を測定した回折像のスポット位置を矢印で示しています[19]。

挿入された RHEED 像の矢印で示す鏡面反射の強度です。I の変化は、Si が基板の上に小さな二次元島を形成することで表面に凹凸ができるため減少し、その後、二次元島が沿面成長し全面を覆い表面が平らになるため増大する、という表面形状の変化で説明されます[21,22]。I が一層毎の成長に対応して振動することを RHEED 振動と呼び、薄膜成長のモニターとして利用され、原子層レベルの成長制御が可能になっています。

しかし、この図の場合、強度振動の振幅は層成長が進むにつれて減衰して行きます。図 3 に $d = 10 \text{ nm}$ で蒸着を止めた膜表面の走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) 像を示します。Si の原子層は数層の凹凸を示していますが、白く明るく見える欠陥に由来する突起を入れると 6~8 層もの凹凸ができていることが分かります[19]。これは基板温度 T_s が 250°C と低く、吸着した Si 原子が完全な結晶位置に配置することができず欠陥が形成されるためです。その結果、凹凸の激しい表面になり、やがて amorphous 薄膜が形成されることが分かっています[19,20]。また、Si(111)表面上では、矢



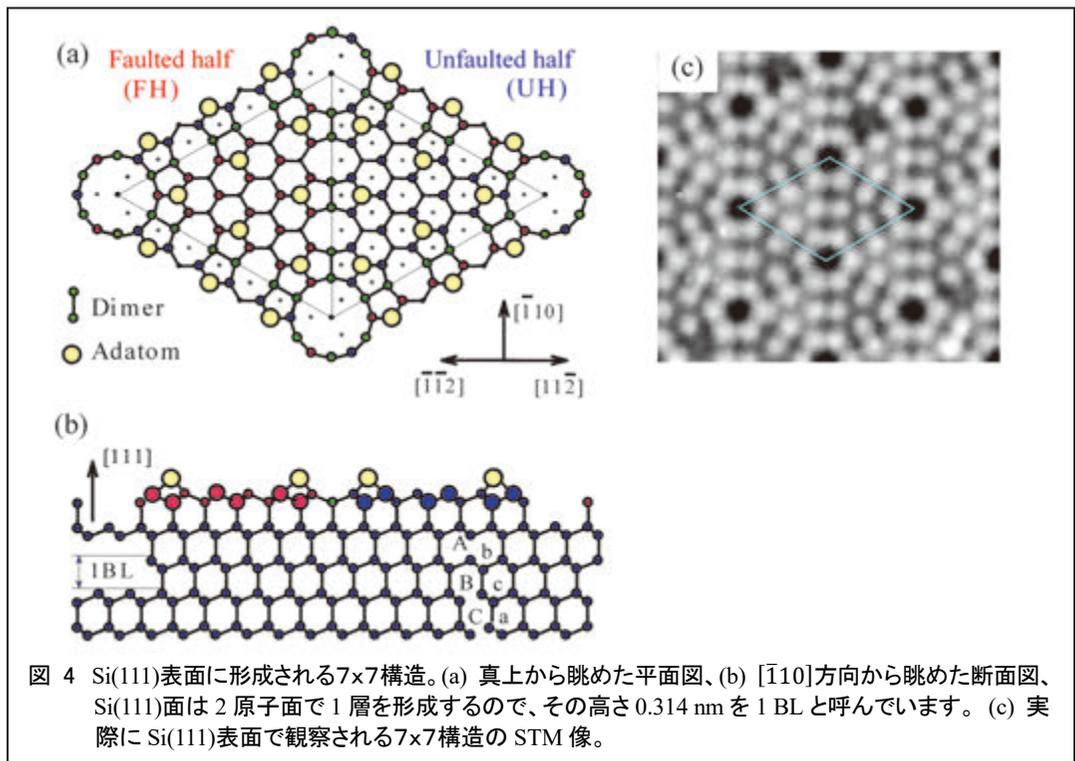
印で示す $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方位に沿った溝が形成されているのが特徴です[20]。この点に関しては、4.2章で詳しく述べることにします。

この様に、基板温度が低いと結晶成長を阻害する原因となります。また、蒸着速度が速いと、原子が正確な原子位置に収まる前に別の原子が入り込む確率が上がるため、欠陥が形成され結晶成長が難しくなります。したがって、エピタキシー成長をさせるためには物質によって決まる、蒸着速度と基板温度の条件を満たす必要があります[10]。

3. Si(111)表面上の Si および Ge のエピタキシー成長

3.1. Si のホモエピタキシー成長

Si(111)表面は、ダイヤモンド構造を(111)面で単純に切断した構造（理想表面）ではなく、表面のエネルギーを最小にするために、多少の歪を生じても切断された結合手の数を最少にした構造（表面再配列構造）を形成します[23]。図4(a)と(b)に Si(111)表面に形成される 7×7 構造の模式図、そして、図4(c)にその STM 像を示します。模式図では、○は全て Si 原子を示しますが、大きな黄色の○で示した Adatom は少し歪んだボンドでそ



の下の3つの原子と結合し、断ち切られたボンド3個を回復し電子的エネルギーを下げています。小さな赤色の○で示したSi層は、(b)の図で分かるように右側の青色で示した層と鏡面对称に成っており、[111]方向の積層の順番が狂っています。そして、赤色原子の層と青色原子の層の間をつなぐために緑色のペアの○で示したDimerが形成されています。このDimerで囲まれた左右の2つの正三角形で表面構造の単位格子を作っているため、右の三角形を Unfaulted half、左の三角形を Faulted half と呼んでいます。そして、この菱形の大きさは(111)面の理想表面の単位構造の2辺のそれぞれ7倍の長さがあるので、7×7-DAS 構造と呼ばれています[23]。また図4(b)で示す様に、(111)面は2原子面で1層を形成するので、その高さ0.314 nmを1 BL と呼びます。

この様に、方向性のある共有結合により結晶が形成されるSi、Ge、GaAs、などの半導体の表面では、一般的に、切断されたボンドを多少の歪があっても結合し、電子的エネルギーを下げるにより表面の全エネルギーを最小にする再配列構造が形成されます。このような表面構造を持つ結晶を基板とした場合、当然、その上のエピタキシー成長に影響を与えます[16-20,24-26]。それは、表面に新たな層ができると基板に形成された再配列構造を本来の正常な結晶構造に組み替える必要があるためです。

図5にSi層をSi(111)表面に $T_s = 380^\circ\text{C}$ と 250°C で成長させた初期の RHEED 強度振

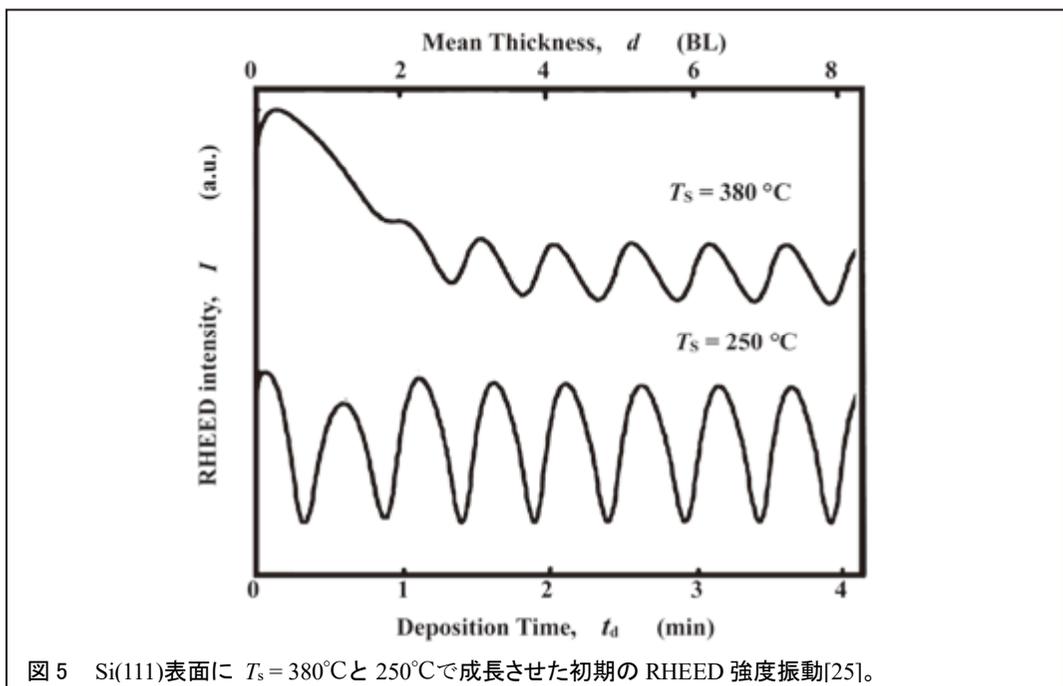


図5 Si(111)表面に $T_s = 380^\circ\text{C}$ と 250°C で成長させた初期の RHEED 強度振動[25]。

動を示します。 $T_s = 380^\circ\text{C}$ の RHEED 強度は、平均膜厚が 3 BL 以降で周期的な振動が観測されます。詳しい解析から、初期の成長では Si の二次元島は基板の 7×7 構造の積層欠陥を解消しながら成長するため、沿面成長と共に 2 層目・3 層目へと厚さ方向にも成長する三次元島を形成します。そして、平均膜厚が 3 BL を越えると基板の積層欠陥は解消され、二次元層成長が始まることがわかっています[26]。 $T_s = 250^\circ\text{C}$ の場合も 2 周期目の振幅が低く 3 周期目以降に安定化した振動が観測されます。また、この温度では構造組み換えはあまり行われず、積層欠陥を引きずった二次元層成長になっていますが、前述のように、成長が進むと構造が乱れ amorphous 層が形成されてしまいます[16,17]。したがって、Si(111)表面上に Si をホモエピタキシー成長させるためには、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 以上で成長させることが必要です。

3.2. Si(111)面上の Ge のヘテロエピタキシー成長とその電気的特性の変化

Ge 結晶は Si 結晶と同じ結晶系ですが格子定数が 4%程度大きく、その Ge を Si(111)表面に成長させた場合、格子定数の不整合がエピタキシー成長に大きな影響を与えます。Ge/Si 系の成長は、古くから研究されており、初めの 2~3 層は二次元層が成長しますが格子不整合による歪で、それ以降は三次元島が初期に形成された二次元層の上に成長することが知られています[27,28]。この成長モードを Stranski-Krastanow (S-K) 成長と呼んでおり、初期に形成される二次元層を Wetting Layer (WL) と呼びます。したがって、格子不整合がある場合、数層以上の厚さの薄膜をヘテロエピタキシー成長させることは、単純な蒸着法では困難です。

しかし、このような異種物質の接合材料は、それぞれの物質の物性と異なった特性を示すことから応用面で非常に期待されています。Ge/Si 系では、歪により電気的特性が変化することが知られており[29,30]、色々な技術を駆使して開発された歪シリコン技術は、2001年に米 IBM Corp.が発表し、ほぼ同時期に東芝のグループも発表しており、既に実用化されています[31]。原理は、格子不整合により格子間隔が縮められたり伸ばされたりすることで、結合に関係する原子間の波動関数の重なりが変化し、伝導電子の見かけの質量や移動度が変化する現象を利用したものです[29,30]。

実際に、表面の伝導電子に対しては角度分解型光電子分光法 (ARPES) を用いると、その変化を直接観察することができます[6,7]。光の運動量は電子運動量に比べ小さいので、ARPES では光のエネルギーのみを伝導電子に与え、放出される電子は伝導電子の時に持っていた運動量の表面に平行な成分を保存して放出されます。したがって、放出される電子を角度別にエネルギー分析すると、表面の伝導電子の運動量とエネルギーの値

が直接観測できます。図 6(a)は Ge(111)基板に格子定数の 4%小さい Si 膜を 1 BL エピタキシー成長させて作った延伸 Si(111)面の模式図、(b)は Si(111)基板に Ge 膜を 1BL エピタキシー成長させて作った圧縮 Ge(111)面の模式図を示します。これらの膜は半導体なので金属的な表面伝導帯を形成させるために Ag を 1 層吸着させ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を表面に作ります[6,7]。この $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造は Si(111)表面と Ge(111)表面で同じように形成され、非常に似た表面伝導バンドを示すため、歪の影響を調べることができます。

図 6(c)は歪のない Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造から観測された ARPES の二次元マップを示しており、横軸は表面に平行な運動量 ($\hbar k$) に比例する波数 (k) の値を Γ_0 点を基準に示しています。そして、 $k=1.09\text{\AA}^{-1}$ が逆格子における隣のブリルアンゾーンの Γ_1 点に相当します。また、図中の明るい輝度を示す領域は光電子が多く検出されたエネルギー値を示します。そして、各波数における輝度のピーク位置を連ねると伝導帯の分散関係を示す 2 次曲線が現れます。この曲線は質量が m_e の自由電子のエネルギー (ε) と k の関係式、 $\varepsilon=(\hbar k)^2/2m_e$ 、に対応させることができます。

一方、図 6(d)の延伸 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面からの ARPES では、2 次曲線の中心は 1.069 と 2.1%小さな値にシフトしています。これは格子間隔が 2.1%伸びたことを示しています。そして、2 次曲線は図 6(c)の曲率に比べ緩やかに成っており、 ε に対する k^2 の係数、 $\hbar^2/2m_e$ 、が小さくなったこと示しています。結晶中の電子状態のような多体問題では、 $\hbar^2/2m_e$ 、が変化した要因を \hbar が定数なので電子の質量に酌み入れ、 m_e ではなく有効質量 (m_e^*) としてその効果を考えます。したがって、この表面伝導帯では m_e^* が大きく (重く) 電子の移動度は小さくなり、伝導度が下がることを示しています。

これに対し、図 6(e)の Si(111)面に形成した圧縮 Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造から観測された ARPES の 2 次曲線は、中心が図 6(f)の $k=1.047\text{\AA}^{-1}$ から 2.7%大きくなり、格子間隔が 2.7%圧縮されたことを示しています。また、2 次曲線の変化は急峻になり、 k^2 の係数が大きくなったことを示しています。これは、 m_e^* が小さく (軽く) なり電子の移動度が大きくなっています。Si/Ge 系の場合、格子の圧縮により伝導帯を作る原子の波動関数の重なりが増え電子は動き易くなることで電気伝導度が向上し、逆に、格子間隔が引き延ばされると波動関数の重なりが少なくなり、電子は動き難くなると考えられます。

このように、歪を制御することで電氣的性質を自由に制御できる可能性があるため、異種物質の複合材料をナノスケールで作製する技術は、電子デバイス技術として非常に重要です。したがって、種々の物質のヘテロエピタキシー成長を研究することが必要になって来ています。しかし、格子不整合により蒸着法では S-K 成長してしまうため、広い領域でエピタキシー成長できる膜厚は数層に限られています。また、歪を利用する場

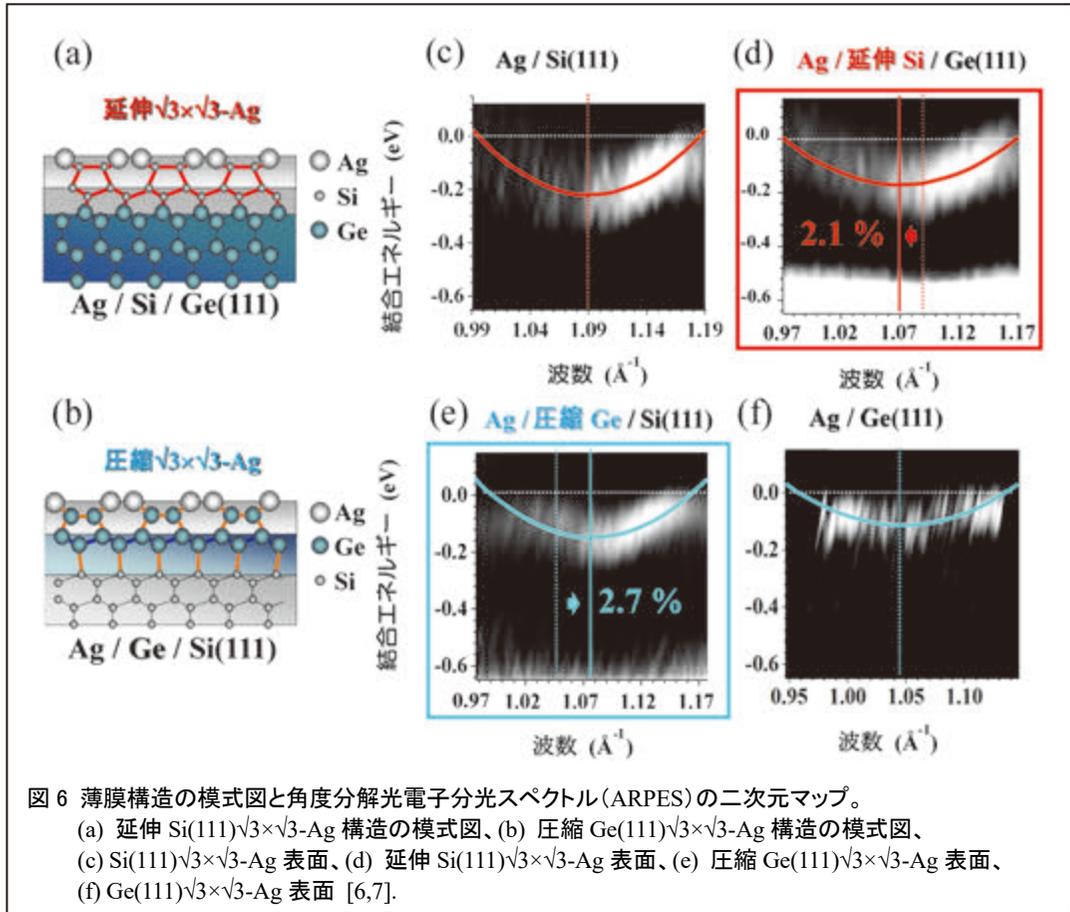


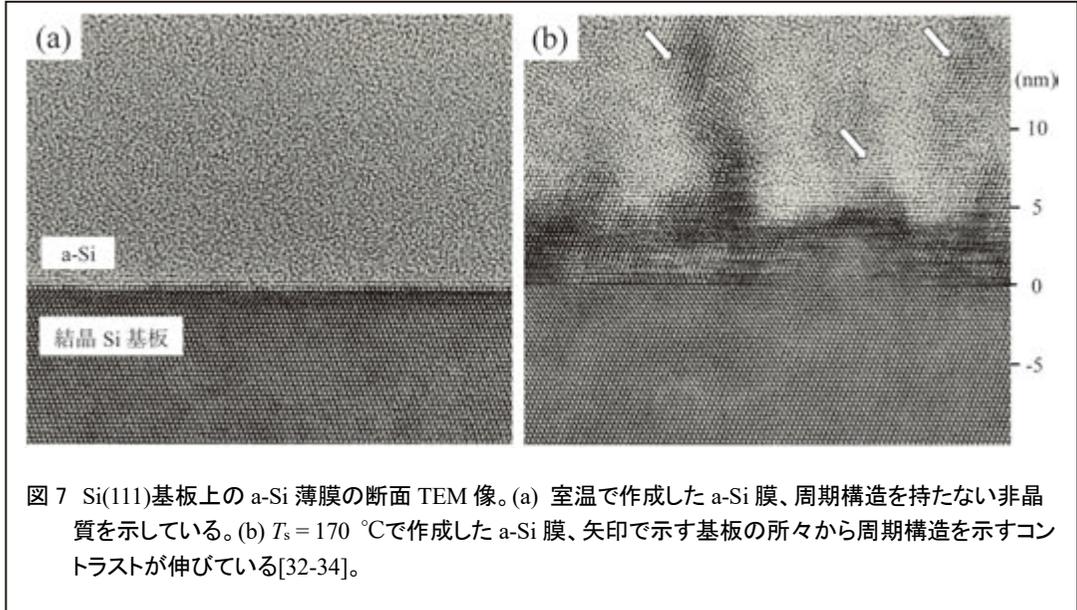
図6 薄膜構造の模式図と角度分解光電子分光スペクトル(ARPES)の二次元マップ。
 (a) 延伸 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の模式図、(b) 圧縮 Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造の模式図、
 (c) Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面、(d) 延伸 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面、(e) 圧縮 Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面、
 (f) Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面 [6,7].

合、異種物質が界面で混ざり合う Mixing が起きると歪が緩和されてしまうため、界面で Mixing を抑えた急峻な界面を形成させることが重要です。

4. Si(111)表面上の Si および Ge の SPE 成長

4.1. Si の固相ホモエピタキシー成長

図 7(a)に Si(111)表面を基板とし、室温で Si を真空蒸着した試料断面の高分解透過電子顕微鏡像 (断面 TEM 像) を示します。格子像を示す結晶 Si の上側は周期構造を持たない amorphous Si (a-Si) 相が形成されていることが分かります。図 7(b)は、基板温度を $T_s = 170\text{ }^\circ\text{C}$ として蒸着した試料の断面 TEM 像です。この基板温度では、結晶化は進んでいませんが、矢印で示す様に基板の所々から周期構造を示すコントラストが伸びており、基板結晶の周辺では結晶化が始まっていることがわかります[32-34]。



この様に、結晶相に近い領域では結晶の周期的な原子配列に引きずられ T_s が低くても周期的な構造を形成することがわかります。これを近接効果と呼び、結晶化が進行する前駆段階と捉えることができます[32-34]。

室温で作製した a-Si 膜を色々な加熱温度 (T_a) で焼鈍し結晶化させ、その表面の結晶性を低速電子線回折 (LEED: Low-Energy Electron Diffraction) を用いて詳しく観測すると、結晶化の様子を知ることができます[11-15,33]。図 8(a)は Si(111)7×7 表面にエネルギーが $E_p = 58\text{eV}$ の電子線を入射角が $\theta_{in} = 45^\circ$ で $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位から入射させたときに、回折される電子強度を放出角が $\theta_{out} = 0 \sim 55^\circ$ の領域で測定した結果を示しています。ここで、縦軸の反射強度 (N) は入射電子線の電流で規格化された反射電子数を示しています。 $\theta_{out} = 0^\circ$ が表面垂直方向、 $\theta_{out} = 45^\circ$ が鏡面反射位置に相当します。したがって、 $\theta_{out} = 45^\circ$ に (0,0)-反射のピークが観測され、 $\theta_{out} = 10^\circ$ 辺りに、このエネルギーの (1,0)-反射のピークが観測されています。また、3.1 章の図 4 で示した 7×7 構造が (111) 面の格子周期の 7 倍の周期を持っていることから、1/7 周期に分数次反射のピークが鋭く観測されます。

この表面に a-Si 膜を $d = 5 \text{ \AA}$ (1 BL = 3.14 \AA なので、2 BL 弱) 蒸着すると、図 8(b) に示す様に、(0,0)-反射のピーク強度は約 1/10、(1,0)-反射のピーク強度は 1/50 以下に減少します。また、分数次反射のピークも 1/10 以下に減少します。そして、a-Si 膜を 2 倍の $d = 10 \text{ \AA}$ 蒸着すると図 8(c) に示すように、回折強度の構造は完全に消え去りバックグラウンドの緩やかな変化のみを示す様になります。

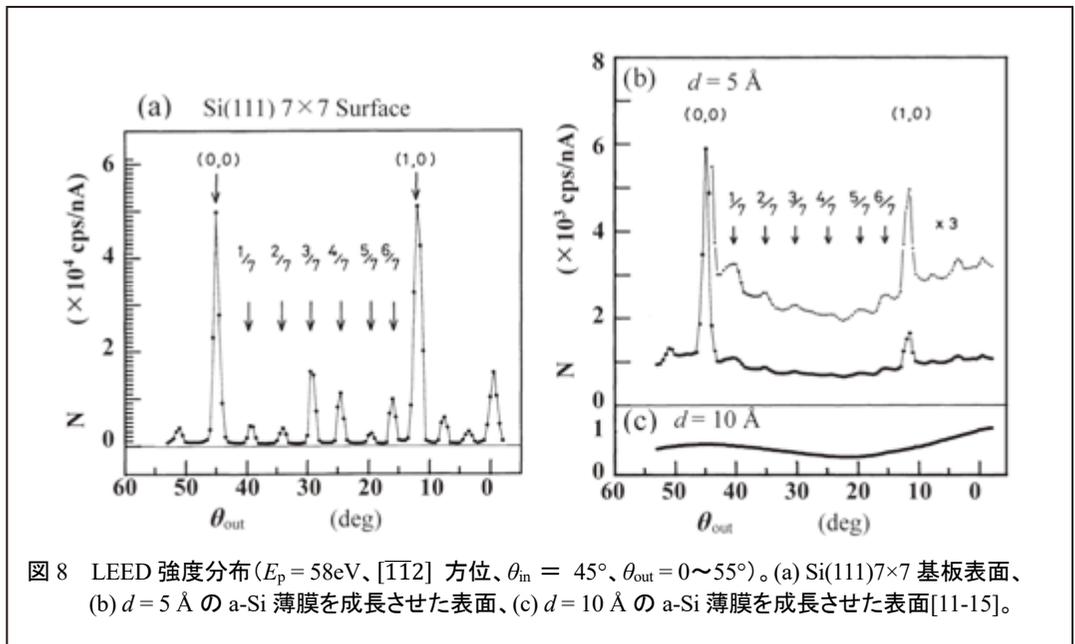


図8 LEED 強度分布 ($E_p = 58\text{eV}$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位、 $\theta_{in} = 45^\circ$, $\theta_{out} = 0 \sim 55^\circ$)。 (a) Si(111)7×7 基板表面、 (b) $d = 5 \text{ \AA}$ の a-Si 薄膜を成長させた表面、 (c) $d = 10 \text{ \AA}$ の a-Si 薄膜を成長させた表面[11-15]。

次に、膜厚 d が $35 \sim 500 \text{ \AA}$ の範囲の a-Si 膜を色々な焼鈍温度 (T_a) で結晶化させた試料表面の $(0,0)$ -反射および $(3/7,0)$ -反射の強度をプロットしたグラフを図 9 の(a)と(b)にそれぞれ示します。 $I_{(0,0)}$ および $I_{(3/7,0)}$ は、試料を通电過熱により T_a で 60 分保ち、その後、室温に戻した後に、ピーク強度を基板のそれぞれのピーク強度で規格化した値を示しています。 $(0,0)$ -反射および $(3/7,0)$ -反射の強度の特徴は、 500°C まで増加するがそれを越えると 700°C 程度まで一定の強度を示し、結晶化が進まない領域 (T_{R1}) が存在することです。そして、 700°C を超えると再び結晶化が進みますが、 750°C から 850°C の領域に再度、結晶化が進まない領域 (T_{R2}) が存在することです[11]。

この現象は、焼鈍温度が T_{R1} の領域の表面は基板の 7×7 構造の積層欠陥層から成長した (111) 面が共存し、広い領域に 7×7 構造が形成することができず、乱れた 5×5 構造や 9×9 構造また $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と言った準安定な表面構造[16]が形成されるためであり、焼鈍温度が T_{R2} の領域では、準安定な表面構造が安定な 7×7 構造に変化できる温度領域と考えられます[11]。 Si(111)表面では、 840°C で長周期に形成された 7×7 構造の adatom が外れ表面を拡散するようになり表面の積層欠陥も解消され理想表面の 1×1 構造へ相転移します[35,36]。したがって、この温度以上に加熱された表面は室温に戻すと安定な 7×7 構造が形成されると考えられます。また、温度が 900°C を超えると原子の熱拡散も大きくなり内部の積層欠陥層も解消されるため、Si 膜は欠陥の無いエピタキシー膜へ成長すると

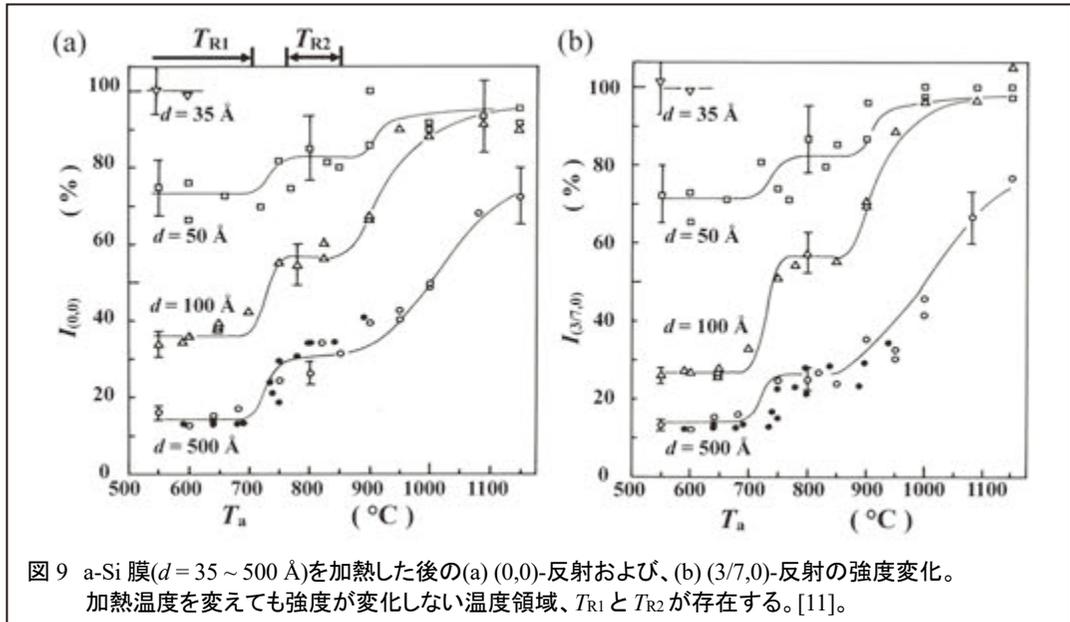


図9 a-Si 膜($d = 35 \sim 500 \text{ \AA}$)を加熱した後の(a) (0,0)-反射および、(b) (3/7,0)-反射の強度変化。加熱温度を変えても強度が変化しない温度領域、 T_{R1} と T_{R2} が存在する。[11]。

考えられます。ただし、 $d = 35 \text{ \AA}$ 程度の薄い a-Si 膜では、近接効果により 550°C の焼鈍温度でも基板の 7×7 構造と変わらない強度になります。

4.2. Si(111)面上の Ge の固相ヘテロエピタキシー成長

先にも述べたように、異種物質のエピタキシー膜の形成には、不整合による歪から S-K 成長してしまう問題や Mixing の問題があり、急峻な界面を持つ厚い結晶薄膜を形成することは蒸着では非常に困難です。そこで、Si(111)表面上に室温で amorphous Ge (a-Ge) 膜の膜厚 d を変化させて成膜した後、焼鈍温度 T_a を変えてヘテロエピタキシー成長させ、その試料の表面形状と表面構造を STM により詳細に観察しました[37,38]。

図 10 に a-Ge 膜を(a) $d = 3 \text{ BL}$ 、(b) $d = 5 \text{ BL}$ 、(c) $d = 7 \text{ BL}$ 成長させ、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ で 30 分間焼鈍させた試料表面の STM 像 ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) を示します。平らな表面の上に三次元島が成長しており、膜厚の増加に従い密度が減り島のサイズが大きくなっていくことがわかります。STM 像から、島の面積とそれぞれの高さ (h) が分かるので、画像の一番低いレベルを $h = 0$ とし、この画像の中で、高さ h の領域が占める割合 (σ) をグラフにしたものを図 10 (d)、(e)、(f) にそれぞれ示します。 $d = 3 \text{ BL}$ の試料では、約 4% の穴の開いた $h = 1 \text{ BL}$ の平坦な WL が約 86% 観察されています。残りの 10% 程度が三次元島の占める割合になります。島の高さは、17 BL にも達するものがあり、10 BL を中心に分

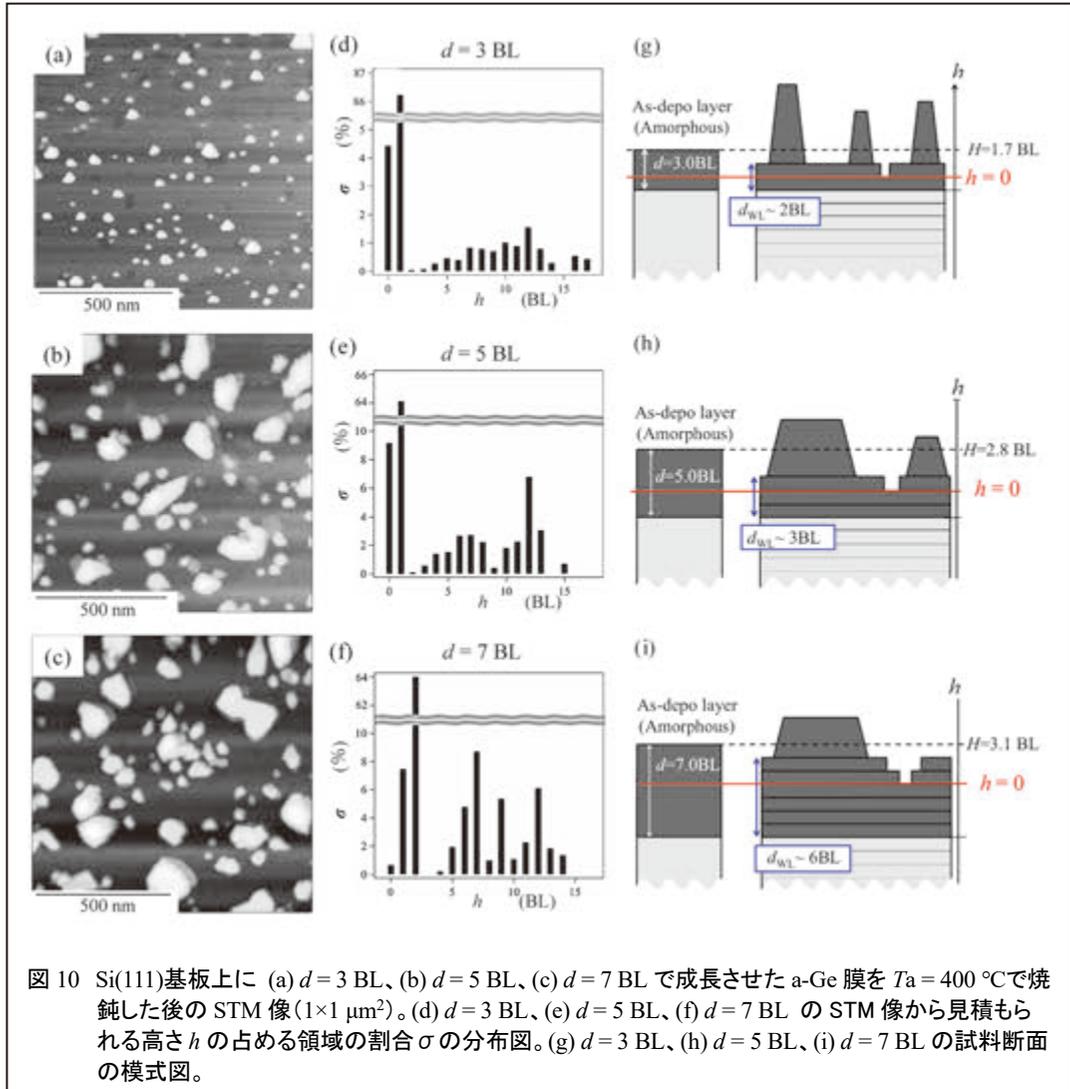


図 10 Si(111)基板の上に (a) $d = 3$ BL、(b) $d = 5$ BL、(c) $d = 7$ BL で成長させた a-Ge 膜を $T_a = 400$ °C で焼鈍した後の STM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)。 (d) $d = 3$ BL、(e) $d = 5$ BL、(f) $d = 7$ BL の STM 像から見積もられる高さ h の占める領域の割合 σ の分布図。(g) $d = 3$ BL、(h) $d = 5$ BL、(i) $d = 7$ BL の試料断面の模式図。

布しています。このデータから各高さの占める割合と高さを掛けた体積を足し合わせると、 $h = 0$ から上の凹凸部分の総体積に成ります。この総体積を観察している面積で割ると凹凸を作る部分の平均の厚さ (H) になります。

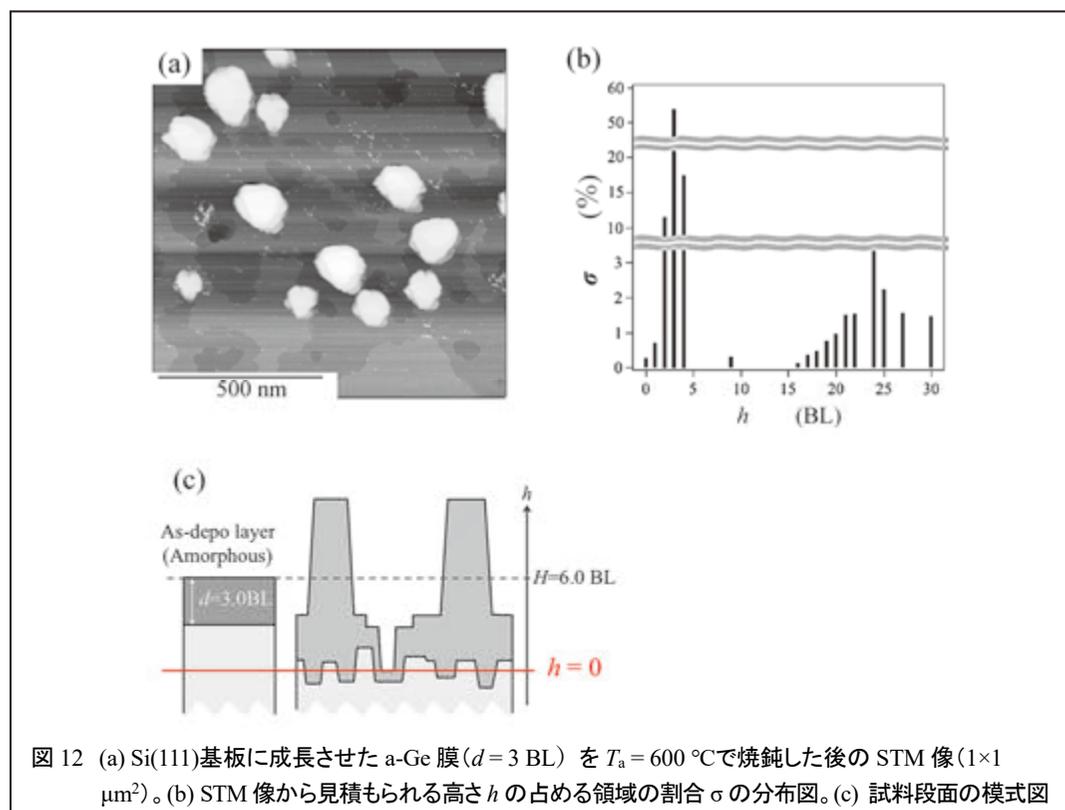
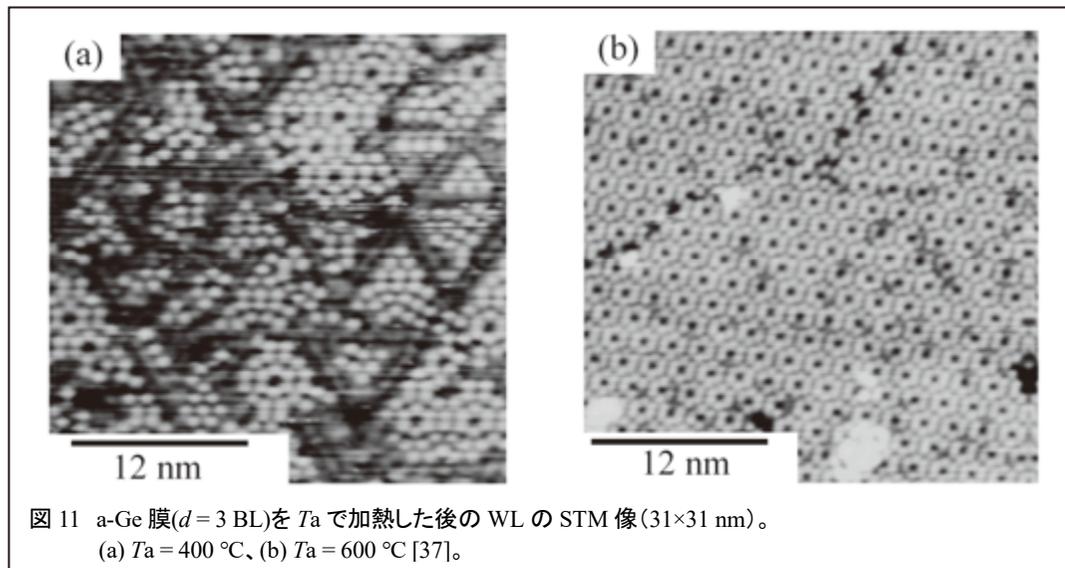
図 10 (d) に示す $d = 3$ BL の場合 $H = 1.7$ BL と成り、最初に蒸着した a-Ge の d より小さくなり、凹凸の底 ($h = 0$) は界面に達していないことが分かります。この試料の断面の様子を模式的に描いた絵を図 10 (g) に示します。色の濃い部分が Ge 層を示し、薄い部分が Si 基板を示しています。図の左側に示した初期の a-Ge を蒸着した試料と総体積が保存されることを前提にすると、 $h = 0$ の位置は界面から 1 BL 程度上に来ており、2BL

の WL が形成されていると言えます。同様に (h) の $d=5$ BL の表面では、 $H=3.8$ BL と見積もられ、約 3 BL の WL が形成されており、(i) の $d=7$ BL の表面では、 $H=3.1$ BL と見積もられ、約 6 BL の WL が形成されていると考えられます[37]。

Ge/Si 系の真空蒸着では S-K 成長のために WL は 2~3 層以上は成長することができませんが、この結果から、固相へテロエピタキシー成長では初期の amorphous 層を厚くすると WL の厚みも増えることがわかります[37]。しかし、WL の表面を詳しく観察すると、図 11 (a) の STM 像に示す様に、基板の $(1\bar{1}0)$ 方向に沿って溝が観察されます。これは、図 3 で示した $(1\bar{1}0)$ 方向に沿って溝が形成される現象で、基板の積層欠陥層を受け継いだ $(1\bar{1}\bar{1})$ 面と正常な積層から成長した (111) 面が接すると、不整合からその間を埋めることができず溝が形成されます[19,20]。一方、 $T_a=600^\circ\text{C}$ で加熱すると、図 11 (b)に示す様に、WL の表面では $(1\bar{1}0)$ 方向の溝は観測されず欠陥が解消されたことがわかります[37]。

しかし、 $d=3$ BL の a-Ge 膜を $T_a=600^\circ\text{C}$ で加熱すると、全体の形状は図 12 (a) の STM 像に示す様に、WL には深く大きな穴が観察され、直径が 100nm 程度の大きな島が成長していることがわかります。この表面の σ と h の関係は図 12 (b) に示すようになり、WL には深さ 4 BL の穴が開き、大きな島の高さは 30 BL にも達していることがわかります。そして、 $h=0$ 以上の体積を測定面積で割った H は、6.0 BL と見積もられます。図 12 (c) の断面の模式図からわかるように、加熱前の a-Ge 膜の表面を基準に考えると、6 BL 下方の位置に $h=0$ のレベルがあることになり、穴の底は界面より 3 BL も下に位置します。したがって、この場合 Si 基板表面は少なくとも 3 BL は掘り返されており Mixing が確実に起き、急峻な界面は維持できないと言えます[37]。一方、 $T_a=400^\circ\text{C}$ では、界面の積層欠陥層が維持されており、Mixing が抑えられた条件に成っていることが示唆されます[37]。

この加熱焼鈍の過程で、Mixing が抑えられる温度領域を探るため、 $d=3$ BL の a-Ge 膜の T_a を変化させて調査したところ、図 13 に示す様に $T_a=425^\circ\text{C}$ で Mixing が発生していることがわかりました[38]。図 13(a)の STM 像は図 11(a)の $T_a=400^\circ\text{C}$ の STM 像とさほど変わりませんが、図 13(b)の σ の分布図では、30 BL を越える高い島が形成されており、WL の穴の深さは 2 BL に達していることがわかります。この分布から H は、3.8 BL と見積もられ、図 13(c)の断面図に示す様に、 $T_a=425^\circ\text{C}$ では Si 基板の第 1 層が掘り返されていることがわかります。



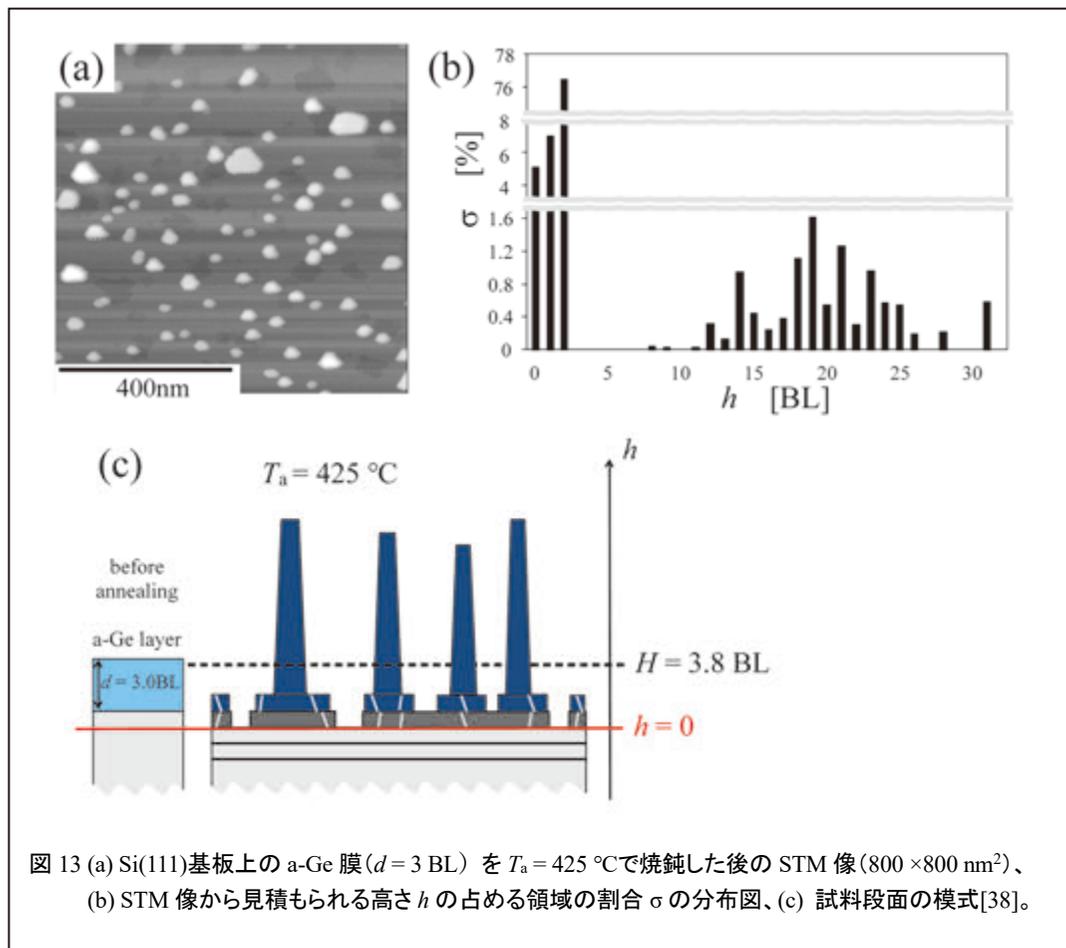


図 13 (a) Si(111)基板上の a-Ge 膜 ($d = 3 \text{ BL}$) を $T_a = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼鈍した後の STM 像 ($800 \times 800 \text{ nm}^2$)、
(b) STM 像から見積もられる高さ h の占める領域の割合 σ の分布図、(c) 試料段面の模式[38]。

このように、固相ヘテロエピタキシー成長では、最初に蒸着する amorphous 薄膜の厚さにより WL の厚さを増加させることはできませんが、その結晶性を改善するために高い加熱温度で焼鈍すると界面で Mixing が発生し、乱れた界面が形成され表面形状も荒れてしまいます。そこで、低い加熱温度で形成した WL を再度加熱することで、結晶性の改善が見られるのではないかと考え、その有効性を調べました[38]。

4. 3. Ge の固相ヘテロエピタキシー成長における再加熱の効果

Si(111)基板上の a-Ge 膜 ($d = 3 \text{ BL}$) は $T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ の加熱では、基板を掘り返すことは無く Mixing が抑制されていることが言えるので、この試料を真空中で $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の再加熱温度 (T_n) で 30 分間維持し、表面形状と表面構造にどのような変化が起こるかを観察しました[38]。

図 14 に再加熱温度 T_{ra} を変えた場合の H の値の変化を示します。この図には、先に示した $T_a = 400$ °C と 425 °C の値も \triangle 印で記載してあります。興味深いことに、 $T_a = 425$ °C で加熱した試料では H の値は 3.8 BL と基板の Si を掘り起しているのに対し、一旦、 $T_a = 400$ °C で結晶化させた Ge 膜は $T_{ra} = 425$ °C の再加熱後も H の値は 2.85 BL であり、 $T_{ra} = 600$ °C の高温の再加熱後も H の値は 3.0 BL を保ち、基板の Si 結晶は掘り返えされず維持していると考えられることです。この違いは、結晶相と amorphous 相における原子の自由度や拡散に大きな違いがあることを示唆しており、結晶成長を考える上で重要なテーマとなると言えます。

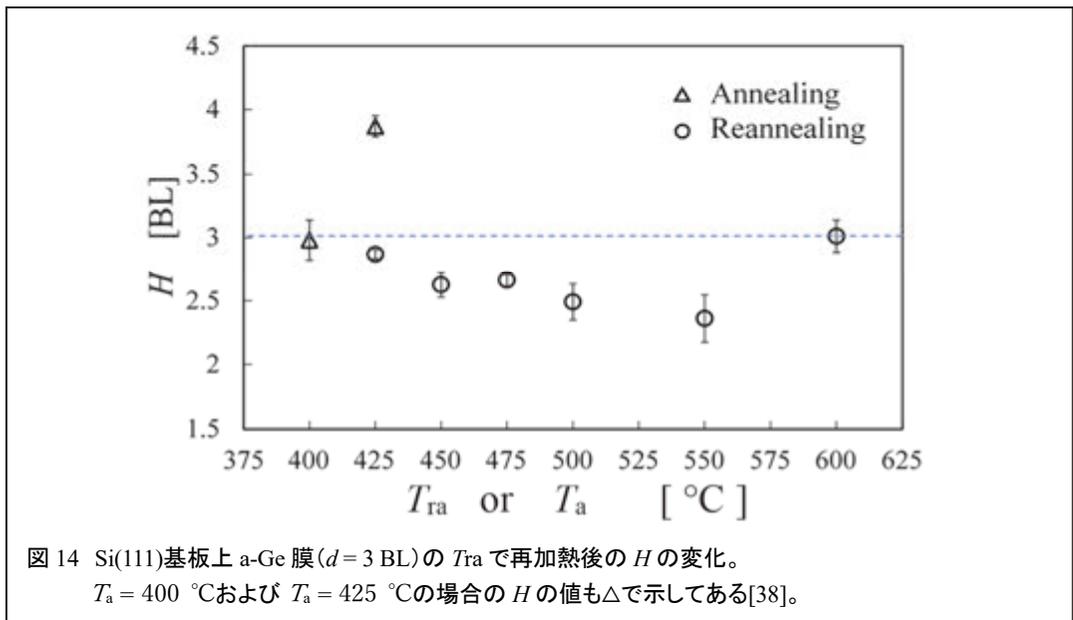
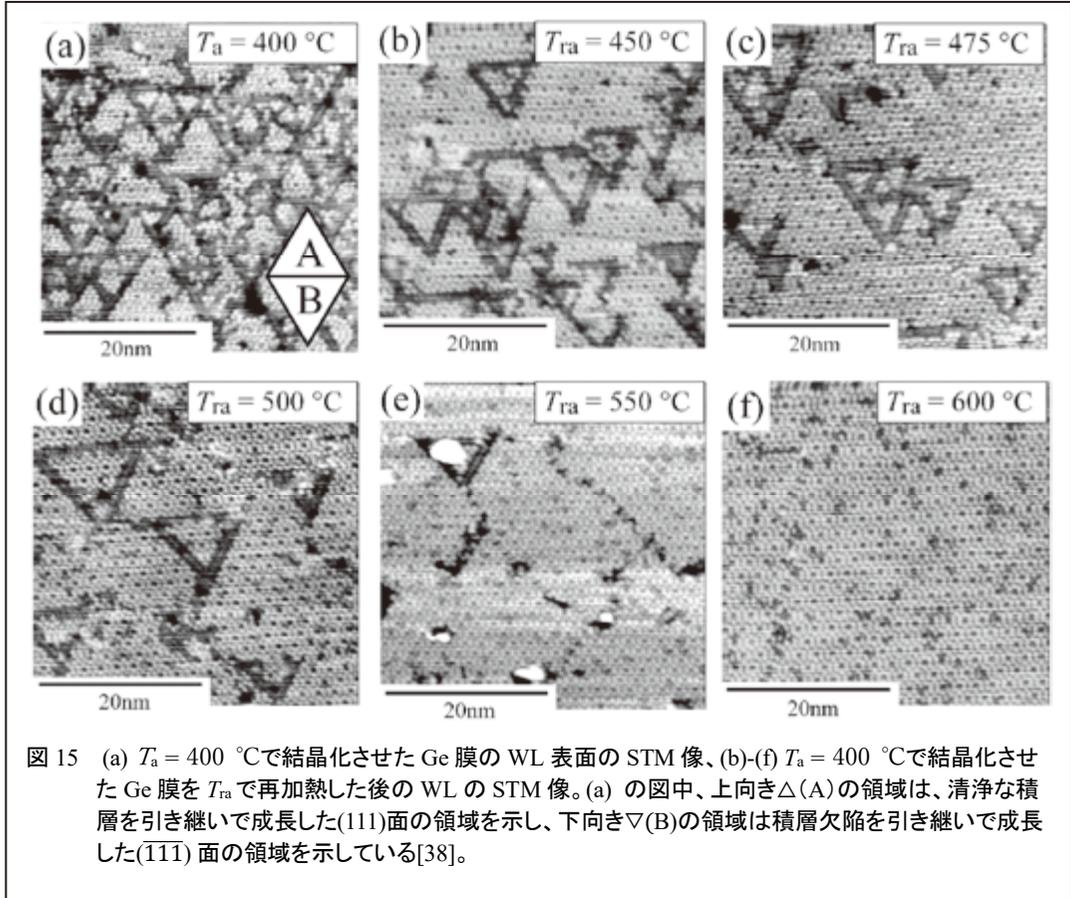


図 14 Si(111)基板上 a-Ge 膜 ($d = 3$ BL) の T_{ra} で再加熱後の H の変化。
 $T_a = 400$ °C および $T_a = 425$ °C の場合の H の値も \triangle で示してある[38]。

次に、この再加熱によって WL の結晶性に変化が起きているか、WL の表面構造を見てみます。図 15 は $T_{ra} = 450 \sim 600$ °C の再加熱後の WL 表面の STM 像を示します。この図の(a)は、再加熱前の $T_a = 400$ °C の WL の STM 像で、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に沿って多くの溝が観察されます。この溝で囲まれた上向き \triangle (A) の領域は、正常な積層を引き継いで成長してきた(111)面の領域を示し、下向き ∇ (B) の領域は積層欠陥を引き継いで成長してきた $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 面の領域であることが分かっています[19,20]。

この STM 像から下向き ∇ (B) の領域は、再加熱温度の上昇と共に少なくなり、 $T_{ra} = 600$ °C では殆ど観察されなくなることが分かります。つまり、積層欠陥層を受け継いで成長して生じた領域は構造組み換えを起こして、正常な積層の結晶へと変化し、積層欠



陥はほとんど解消されたと言えます[38]。したがって、 $T_a = 400\text{ }^\circ\text{C}$ で、一旦、固相ヘテロエピタキシー成長した WL を再加熱することで、界面の Mixing を抑えた結晶性の良い Ge 結晶膜を形成させることができることが分かりました。この過程を繰り返すと Si(111)面上に 3 BL 以上の Ge エピタキシー層を形成させることが可能と言えます。

この研究の過程で、再加熱による WL の形成・再結晶化の他にも結晶成長を考える上で注目すべき変化があり、最後にその中から、三次元島の形状変化について述べます[38]。図 16(a)-(f)に個々の三次元島のサイズ（島の面積 S の平方根： \sqrt{S} ）とその島の高さ、 h 、の関係を T_{ra} が $425\text{ }^\circ\text{C}$ から $600\text{ }^\circ\text{C}$ の各再加熱温度後について示します。ここで注目すべきは、(b) $T_{ra} = 450\text{ }^\circ\text{C}$ と(e) $T_{ra} = 550\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、両者とも \sqrt{S} に対する h の分布がある傾き α の直線に近づき、一定の形状の三次元島が形成されることを示しています。

$T_{ra} = 450\text{ }^\circ\text{C}$ の(b)では、 $\alpha = 0.26$ となり、(111)面から傾斜角 29.5° の $\{113\}$ 面群で島が囲まれた $\{113\}$ facet が三次元島として形成されている ($\tan(29.5^\circ)/2 = 0.28$) と考えられます[38]。

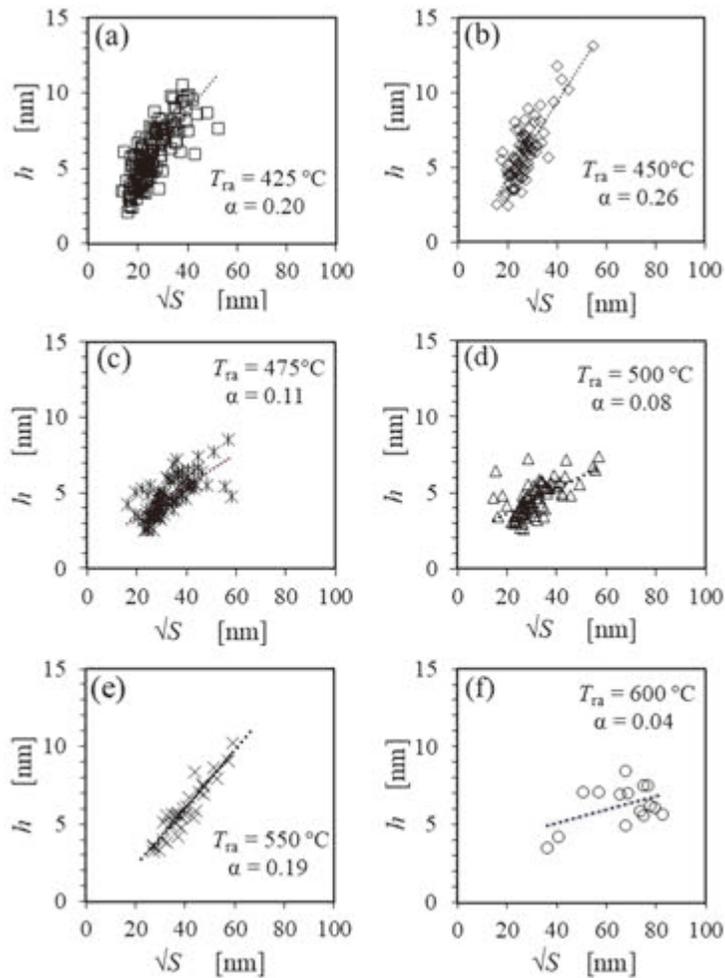


図 16 Si(111)面上 a-Ge 膜($d=3$ BL)の T_{ra} で再加熱後に形成される三次元島のサイズ(\sqrt{S})と高さ h の関係。(a)-(f) $T_{ra} = 425^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ 。各図には分布を線形で近似した直線とその傾き α を記載[38]。

一方、 $T_{ra} = 550^\circ\text{C}$ の (e) では、 $\alpha = 0.20$ となり、(111)面から傾斜角 22° の {133} 面群で島が囲まれた {133} facet が形成されている ($\tan(22^\circ)/2 = 0.20$) と考えられます[38]。この現象は、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ で形成された種々の三次元島の中で、ある特定の表面エネルギーを持った格子面で囲まれた島が、エネルギー的に安定な再加熱温度で生き残り成長した結果と考えられ、表面原子の拡散過程を研究する上で非常に興味深い現象です。そして、表面の微細加工における形状制御技術にも応用できる情報と言えます。

5. まとめ

薄膜成長で重要なエピタキシー成長について、筆者の研究を中心に解説しました。エピタキシー成長は、ナノスケールの「ものづくり」の原理として非常に重要な技術情報を含んでおり、これからの微細加工技術にも応用できる科学技術の一つと言えます。中でも、ここで取り上げた再加熱の影響は、生産現場では感覚的に技術者によりノウハウとして取り入れられていると思いますが、学術的に取り扱った論文は少ない様に思えます。特に、結晶相と非晶質相の内部における原子拡散の違いやその表面拡散の問題は、異種物質の高品位複合材料を創成する場合に重要な技術情報となることが予想されます。

近年の計算科学の進歩は著しく第一原理計算を使えば結晶内の拡散については、非常に正確な話ができると思います。しかし、amorphous 相における原子の拡散は amorphous 構造のモデル構築に依存し、結晶相の様に正確に求めることは難しいと言えます。この結晶相と amorphous 相における原子の拡散の違いを実験的に調べ、2章のコッセル機構で考えたように結合手の数や拡散障壁のポテンシャルを仮定した現象論的な立場から考えると、amorphous 相における原子拡散の第1近似の議論ができるのではないかと考えています。また、amorphous 相の結晶化には真空中、窒素雰囲気中、酸素雰囲気中と言った環境のガス種も影響することが示されており[39]、環境ガスが固体内を拡散することによる結晶化への影響など、今後の研究が期待されます。

謝辞

この解説記事で述べた内容は、筆者が馬來國弼先生と行った共同研究の成果、そして筆者の研究室で一緒に研究を行った多くの卒業生・修了生と戸坂亜希博士の成果をまとめたものであり、その貢献に感謝いたします。また、これらの研究は JSPS 科研費（04227224、05237227、06228225、24560031、16K04964）の支援を受け遂行することができました。

引用文献

- [1] M. V. Fischetti and S. E. Laux, *J. Appl. Phys.* 80, 2234 (1996).
<https://doi.org/10.1063/1.363052>
- [2] S. Richard, N. Cavassilas, F. Aniel, and G. Fishman, *J. Appl. Phys.* 94, 5088 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1609051>
- [3] M. Suzuki, R. Negishi, and Y. Shigeta, *Phys. Rev. B* 72, 235325 (2005).

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.235325>
- [4] D. V. Gruznev, D. A. Olyanich, D. N. Chubenko, A. V. Zotov, and A. A. Saranin, Phys. Rev. B 76, 073307 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.073307>
- [5] K. Romanyuk, J. Mysliveček, V. Cherepanov, T. Sekiguchi, S. Yoshida, K.M. Itoh, and B. Voigtländer, Phys. Rev. B 75, 241309 (2007).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.241309>
- [6] I. Mochizuki, R. Negishi, and Y. Shigeta, J. Appl. Phys. 106, 013709 (2009).
<https://doi.org/10.1063/1.3159017>
- [7] I. Mochizuki, R. Negishi, and Y. Shigeta, J. Appl. Phys. 107, 084317 (2010).
<https://doi.org/10.1063/1.3373742>
- [8] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Phil. Tran. Roy. Soc. A 243, 299 (1951).
<https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>
- [9] 大川章哉, 「結晶成長」 応用物理学選書 2 (裳華房, 東京, 1977).
ISBN 978-4-7853-0645-8
- [10] E. Krikorian and R. J. Sneed, Astrophysics and Space Science 65 129-154 (1979).
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00643495.pdf>
- [11] Y. Shigeta, Appl. Phys. Lett. 52, 619-621 (1988). <https://doi.org/10.1063/1.99383>
- [12] Y. Shigeta and K. Maki, Appl. Phys. Lett. 55, 2078-2080 (1989).
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.102111>
- [13] Y. Shigeta and K. Maki, Japan. J. Appl. Phys. 29, 2092-2097 (1990).
<https://doi.org/10.1143/JJAP.29.20921>
- [14] K. Maki, Y. Shigeta and T. Kuroda, J. Crystal Growth, 115, 567-571 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90806-G](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90806-G)
- [15] Y. Shigeta and K. Maki, J. Appl. Phys. 75, 5033-5039 (1994).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.355745>
- [16] Y. Shigeta, J. Endo and K. Maki, Phys. Rev. B 51, 2021-2024 (1995).
<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.51.2021>
- [17] Y. Shigeta, J. Endo and K. Maki, J. Crystal Growth, 166, 617-621 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00940-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00940-X)
- [18] Y. Shigeta, J. Endo, H. Fujino and K. Maki, Surf. Sci., 357/358, 414-417 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00190-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00190-2)
- [19] R. Negishi and Y. Shigeta, Surf. Sci., 481, 67-77 (2001).

- [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00988-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00988-8)
- [20] R. Negishi and Y. Shigeta, Surf. Sci., 505, 225-233 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01162-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01162-7)
- [21] Y. Horio and A. Ichimiya, Surf. Sci 298, 261-272 (1993).
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90038-L](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90038-L)
- [22] Y. Horio and A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L377-L379 (1994).
<https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.33.L377/pdf>
- [23] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, Surf. Sci. 164, 367-392 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90753-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90753-8)
- [24] Y. Shigeta, Surf. Rev. Lett., 5, 865-872 (1998).
<https://doi.org/10.1142/S0218625X98001237>
- [25] 重田諭吉, 表面科学 第 19 卷, 831-838 (1998).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj1980/19/12/19_12_831/_pdf
- [26] Y. Fukaya, Y. Shigeta, and K. Maki, Phys. Rev. B61, 13000-13004 (2000).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13000>
- [27] I. N. Stranski, V. L. Krastanov, A. Wiss, Lit. Mainz Math. -Natur. Kl. Iib 146 797 (1939).
- [28] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. 64, 1943-1946 (1990).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1943>
- [29] M. V. Fischetti and S. E. Laux, J. Appl. Phys. 80, 2234 (1996).
<https://doi.org/10.1063/1.363052>
- [30] S. Richard, N. Cavassilas, F. Aniel, and G. Fishman, J. Appl. Phys. 94, 5088 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1609051>
- [31] 例えば、日経クロステック, 「ひずみ Si」.
<https://xtech.nikkei.com/dm/article/WORD/20060314/114765/>
- [32] K. Maki, Y. Shigeta, J. Appl. Phys. 63, 5747-5750 (1988).
<https://doi.org/10.1063/1.340313>
- [33] 重田諭吉, 応用物理 第 59 卷, 1636-1641 (1990).
<https://www.jsap.or.jp/OUBUTU-SEC/PDF/1990/12/OB591636.pdf>
- [34] 馬来国弼, 重田諭吉, 日本結晶成長学会誌 第 20 卷, 11-20 (1993).
https://doi.org/10.19009/jjacg.20.1_11
- [35] P. A. Bennett and M. W. Webb, Surf. Sci. 104, 74 (1981).
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90125-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90125-4)

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

[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90493-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90493-3)

[37] R. Yoshida, A. Tosaka and Y. Shigeta, Surf. Sci., 671, 43-50 (2018).

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.016>

[38] C. Ishii, Y. Shigeta, Thin Solid Films, 709 138007 (2020).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138007>

[39] N. Makino, Y. Shigeta, Thin Solid Films, 658 61-65 (2018).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.032>

おわりに

高山光男先生は化学を専門とされ、物理を専門とする私とは専門が多少異なりますが、多くの事柄に興味を持つ好奇心旺盛な高山先生とは、何回かお会いするうちに不思議と馬が合い色々な場面にご一緒するようになりました。

2001年に本学に赴任以来、環境ホルモンセンターの運営を中心に担ってこられた研究好きの高山先生に、2007年、法人化間もない2年目の基盤科学コースのコース長という学部教育の中心的役割を担うお仕事を嫌な顔も見せずに受けて頂いたことには、とても感謝しております。その後、研究院長、研究推進センター長、などなど、2019年からは、国際総合科学群長の重責を担われ、忙しい日々を送っていらっしゃいました。大学のためには余人に代えがたい人材・お人柄であり、最適材であったと今も思っております。大変お疲れ様でした。

これからは、時間的な余裕ができることと期待されますので、やり残した研究や山登・スキーに勤んでいただければと思います。これまでも美味しい肴を食べお酒を酌み交わして来ましたが、これからもまた時間のある時はお付き合い頂ければ幸いに思います。