

新しい薄膜成長制御法 “Surfactant-mediated Growth” の成長メカニズム

樋 口 眞 次

The Growth Mechanism of “Surfactant-mediated Growth”

Shinji HIGUCHI

The mechanism of a new film growth method, “Surfactant-mediated Growth (SMG)”, has been investigated in detail for the growth of germanium on silicon. Only a trace amount of tellurium (0.1 ML) is needed to obtain the smooth epitaxial Ge layers and Te adatoms can be evaporated off by post-annealing at 450°C without any change in the Ge film morphology. The activation energy of the Ge surface diffusion in SMG is very small and tends to increase as the amount of the surfactant decreases. Energy values for the films with 1.0 ML surfactant are almost the same with the activation energies of site exchange between Ge and surfactant atoms (Te, Sb). These results can be understood in terms of the kinetic suppression of islanding due to the reduced surface diffusion of Ge atoms by adsorption with surfactant atoms and the site exchange between Ge and surfactant atoms, taking place at the adsorption site of surfactant atoms. The simulations of cluster sizes during the Ge growth based on the present mechanism agreed well with the results obtained.

1. はじめに

薄膜材料の物質設計において、ヘテロ接合における界面の特性を利用した研究が半導体材料、磁性材料を中心に多く行われている。この様な研究では、原子スケールで平坦かつ急峻な理想的ヘテロ界面の実現は重要な研究課題になっており、これが制御できれば大きな技術革新になることは間違いない。しかし、現実には格子定数の不一致、表面エネルギーの違い等の要因により理想的なヘテロ界面がなかなか得られない場合が多く、薄膜組成の調整、薄膜成長法の研究が多く行われてきている。

当研究室ではこの様な薄膜成長の制御を目的に研究を行い、その結果基板表面にある種の異種原子を1原子層以下吸着させることによって、原子レベルで平坦な薄膜成長が可能であることを報告してきている¹⁻⁴⁾。この様な現象は一般的には、まだメカニズムが明かではない初期の段階で IBM の Copel らが提唱した Surfactant-Mediated Epitaxial Growth という用語が用いら

れている⁵⁾。この Surfactant という語は Surface-active agent の略で、もともと化学で表面活性剤を意味する語である。しかし、後に述べる様に、この現象が基板表面の活性化ではなく、むしろ吸着異種原子による蒸着原子の表面拡散抑制とそれら2種類の原子の表面エネルギーの違いによって生じていると考えられる^{2,4,6)}。このことから、我々は Impurity-mediated Growth という表現の方が現象をより正確に表していると考えている^{6,7)}。しかし、ここでは一般的に用いられている “Surfactant mediated Growth” (以下 SMG) を用いることにする。

SMG のメカニズムはこの現象が見いだされた初期には、主として、異種原子の表面偏析による表面エネルギーの低下であると考えられた⁸⁻¹⁰⁾。その後、Tromp ら¹¹⁾ は As を用いた場合の Ge 成長において、Ge、As のダイマーが、それぞれ隣あった2つのダイマーを基本単位としてサイト交換する “Two-dimer correlated exchange mechanism” を提案した。しかし、As の表面偏析はこの様なメカニズムで説明可能であるが、Ge 層

状成長の説明には、もう少し定量的な解析が必要である。一方、Higuchi らは“異種原子による Ge 原子の表面拡散の抑制”が主たる駆動力であることを指摘し²⁾、その後実験的に明かにした⁶⁾。基本的にはこの様なメカニズムで成長が起きていると考えられるが、詳細については不明な点が多く残されたままである。そこで本論文では新たな薄膜成長法である SMG を紹介しつつ、そのメカニズムについて更に検討する。

今回は代表的な 3 次元島状成長を示す Si 基板上の Ge 成長について行った結果を報告する。この系は HEMT、HBT 等の電子デバイスへの応用から、近年分子線エピタキシャル成長法 (MBE) による活発な研究が行われている¹²⁻¹⁶⁾。

2. 実 験

Si(001) 基板 (p 型、3-5 $\Omega \cdot \text{cm}$) を基板として用いた。基板は、白木法による表面酸化処理の後、超高真空中で電子衝撃加熱法により約 1200°C に加熱 (約 2 分間) することにより清浄化した¹⁷⁾。清浄化した表面構造は 1 \times 2 構造と 2 \times 1 構造のダブルドメイン構造である。蒸着は MBE 法 (到達真空度: 1.0×10^{-8} Pa) により行った。Fig. 1 に用いた装置の模式図を示す。蒸着チャンパーには反射高速電子回折装置 (RHEED: Reflected High Energy Electron Diffraction) および、低速電子回折装置 (LEED: Low Energy Electron Diffraction) が装着されている。また、試料は超高真空中で X 線光電子分光装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) に搬送できる様になっており、試料を大気に曝すことなく測定することが可能である。蒸着は Kundsens cell を用いて行い、蒸着時の基板温度は 210°C、270°C である。

Te、Sb を 0.0~1.0 ML Si 基板上に吸着させた後 Ge の蒸着を行った。この場合の Te、Sb 蒸着量は XPS 測定における強度変化から見積もった^{2,6)}。また、Ge の蒸着速度は 0.0075 nm/s である。

3. 結 果

3-1. Ge 膜成長様式の変化

Fig. 2 に Te を 1.0 ML Si 基板上に吸着させた後 Ge 膜を形成した場合 (with Te) と Te を用いず直接 Si 基板上に Ge を 3 nm 形成した場合 (without Te) の RHEED、LEED パターンを示す。with Te ではストリーク状の RHEED パターンを示し、比較的平坦な表面形状になっていることがわかる。一方、without Te ではスポット状の RHEED パターンを示し、Ge 膜が Si 基板に対してエピタキシャル成長しているものの、凹凸の大きな表面になり、明らかに with Te と without Te で Ge の成長様式が異なることがわかる。また、表面構造にも差が認められ、without Te では Ge の清浄表面で観察される 2 \times 1 構造であるのに対して、with Te では 2 \times 2 構造を示している。このことは Fig. 3 の加速電圧を変化させた場合の LEED パターンでより明かであり、with Te では特異な表面構造になっていることがわかる。この表面構造は三谷らによって明らかにされている³⁾。

これらの試料の断面 TEM 像を Fig. 4, 5 に示す。without Te では 3 次元島状構造になっていることがわかる。これは Ge の表面エネルギーが Si より小さいことから、成長初期数原子層程度は層状成長するものの、それ以後は、蓄積される格子歪が大きくなり、島状成長に変化したものである¹⁸⁾。with Te では平坦な表面構造

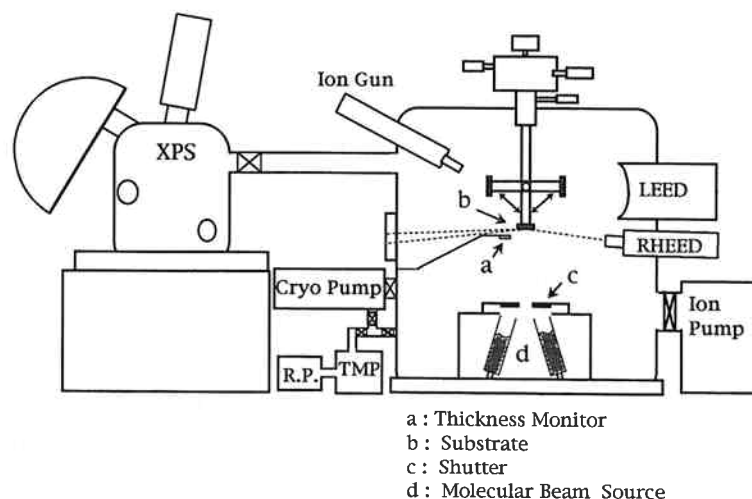


Fig. 1 Schematic diagram of the UHV chamber

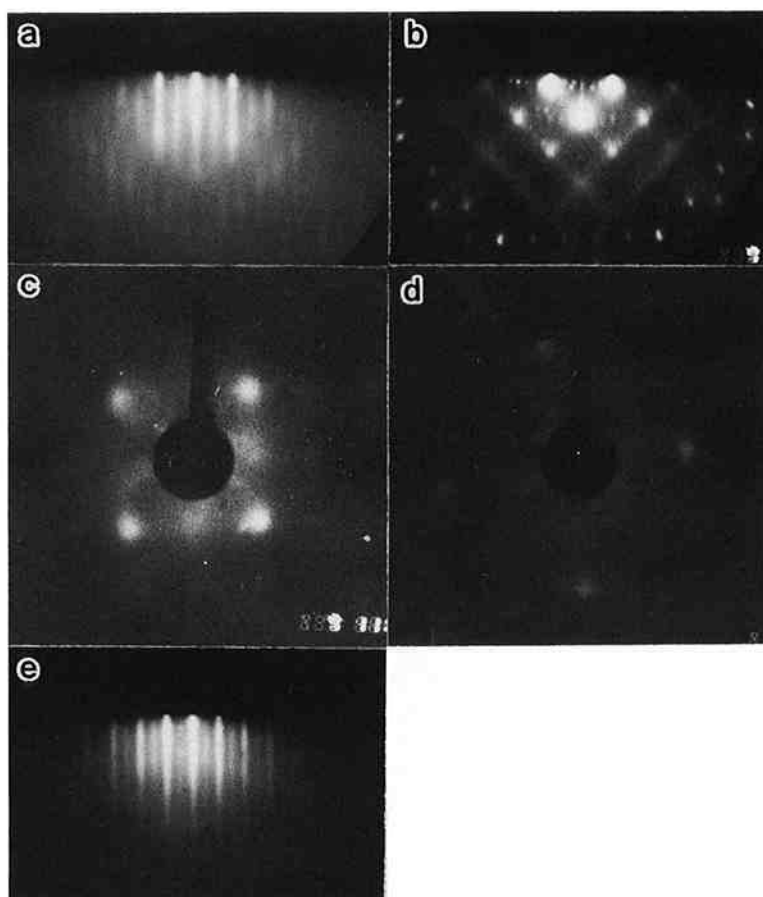


Fig. 2 RHEED and LEED (54 eV) patterns from 3 nm thick Ge samples. (a), (c) and (e) for Ge film on Te(1.0 ML)/Si(001); (b) and (d) Ge film on Si(001)-2×1. (a) and (b) are taken from [010] azimuth, (e) is taken from [110] azimuth.

を持つ層状成長であり、Te が Si 表面に存在することによって Ge の成長様式が一変することがわかる。この場合層状成長しているものの、Ge 薄膜中には Fig. 5 の矢印で示した様な欠陥部が観察される。これは As を吸着した Si 上の Ge 膜中において、LeGoues らが観察した“V-Shape defects”^{19,20)}に酷似した像であり、この種の欠陥によって格子歪みが緩和されているものと考えられる。without Te では積層欠陥 (Fig. 5-b、矢印) は観察されるものの、この様な“V-Shape defects”は観察されない。

Fig. 6 にこれら Ge 薄膜の平面 TEM 像を示す。without Te では島状にモワレパターンが観察され、電子回折パターンも2つの相から成っている。これら2つの相は面間隔で約4%の差があることから、島状部分ではバルクの Ge 構造になっていることがわかる。一方、with Te ではストリーク状の回折線 (Fig. 6-a、矢印) を含む Si に相当するパターンが観察され、この場合に

は2重回折は認められない。このストリーク状回折線は {111} 面間隔に相当し、LeGoues らが解析した {111} 面を双晶面とする“V-Shape defects”であることがわかる^{19,20)}。このことは明視野像 (Fig. 6-b) で [110]、[101] 方向にコントラストが観察されることとよく一致している。この様に without Te では Ge がバルクの格子定数になっているのに対して、with Te では Ge は Si の格子定数を引きずったままである。そこで、Si から Ge への格子定数の変化過程を明らかにするため、Ge の成長に伴う格子定数の変化を RHEED から求めた。結果を Fig. 7 に示す。without Te に比べ、with Te では格子定数の変化がかなりゆるやかであり、格子定数の変化に両者で差があることがわかる。with Te ではさらに膜厚を増加させた場合でも層状成長が持続し、約 4 nm 以上では2重回折が観察される²⁾。この事から with Te では層状成長を保ったまま、約 4 nm 程度でバルクの Ge 格子を形成することがわかる。

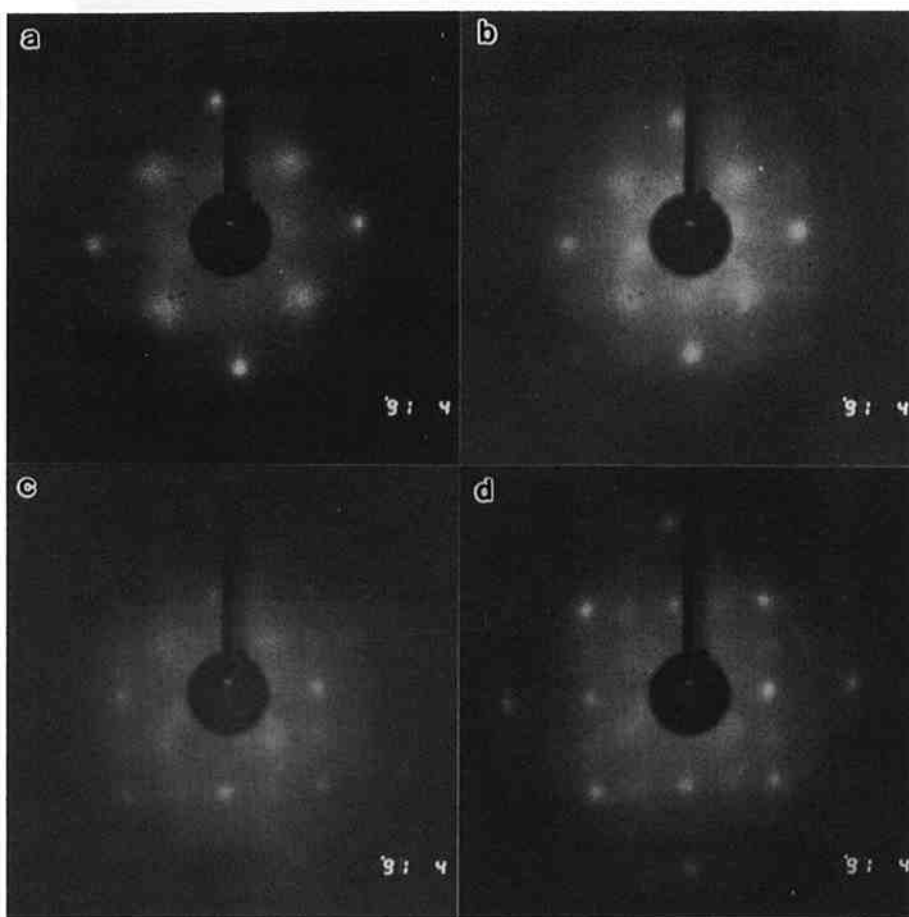


Fig. 3 LEED patterns from the Ge film on Te(1.0 ML)/Si(001); (a) 54 eV, (b) 71 eV, (c) 102 eV, (d) 123 eV.

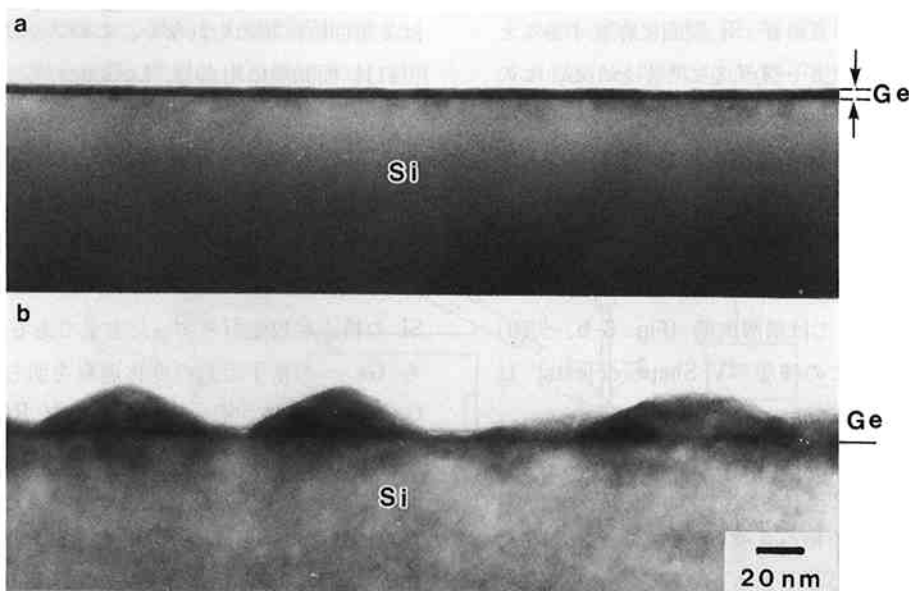


Fig. 4 TEM images of cross sectional 3 nm thick Ge samples (a) on Te(1.0 ML)/Si(001), (b) on Si(001)-2 \times 1.

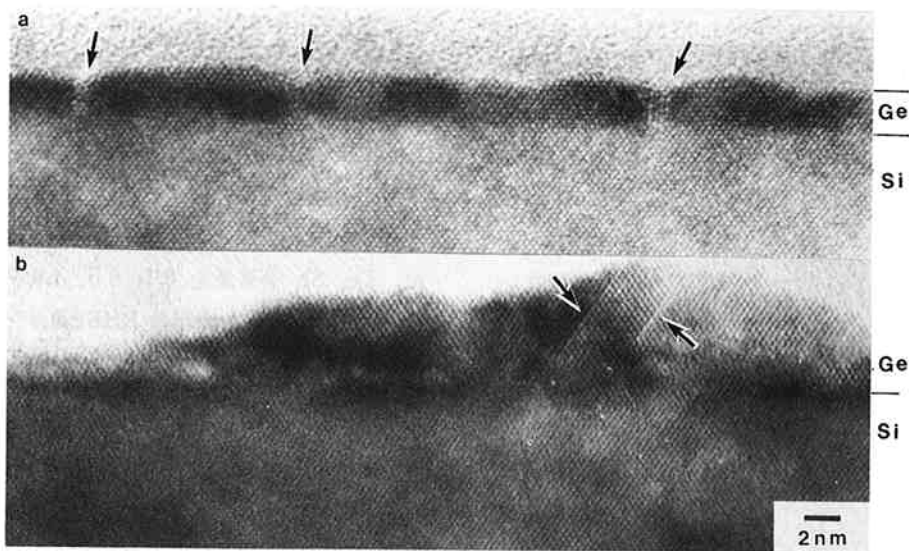


Fig. 5 High resolution TEM images of cross sectional 3 nm thick Ge samples (a) on Te(1.0 ML)/Si(001), (b) on Si(001)-2×1.

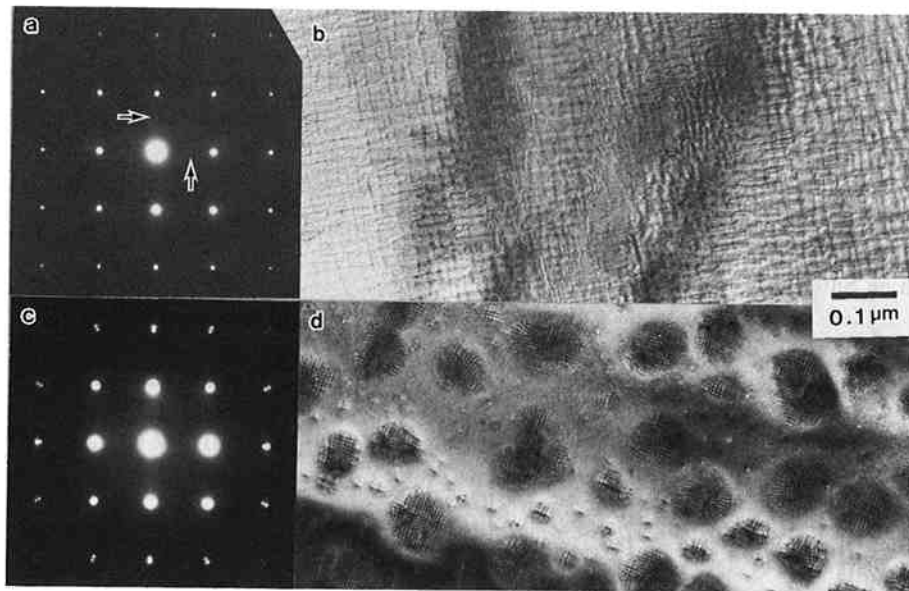


Fig. 6 Planar view of 3 nm thick Ge samples on (a), (b) Te(1.0 ML)/Si(001) and (c), (d) Si(001)-2×1.

SIMS による付加さ方向分析の結果を Fig. 8 に示す (この場合の Ge 膜厚は with Te: 20 nm、without Te: 55 nm)。Si 基板上に吸着した Te は Ge 膜表面に観察され、Ge 膜の成長に伴い、順次 Te 原子と Ge 原子の位置交換が起こっていることが推察される。また、両試料の Te 強度を比較 (without Te でもバックグラウンド測定のため Te を測定した) した場合、Si と Ge の界面ではほとんど同じレベルであることから、with Te で Si 表面に吸着した Te は Ge/Si 界面にほとんど残存していないことがわかる。

これらの結果から Si 基板上に Te を吸着とさせることにより、飛来した Ge 原子が吸着している Te 原子と位置交換を繰り返すことにより、その結晶成長様式が 3 次元島状成長から、層状成長に変化していることがわかる。模式図を Fig. 9 に示す。

3-2 異種原子表面吸着量の変化に伴う Ge 膜の形状変化

このような成長様式の変化のメカニズムを明らかにするため、異種原子の吸着量を変化させた場合の実験を行った。Fig. 10 に Te の吸着量を 0.0 ML から 1.0 ML の間で

変化させた場合の RHEED パターンを示す (Ge 膜厚は 20 nm)。Te の吸着量をわずか 0.05 ML にした場合でもその RHEED パターンはややストリーク状になり、表面が without Te に比べ平坦化していることがわかる。0.1 ML 以上では RHEED パターンに差は認められず、Te の吸着量をかなり少なくしても効果があることがわかる。この様に Te の吸着量が 0.1 ML 以上では Ge の表面平坦性に差が認められず、吸着量がかなり少ない

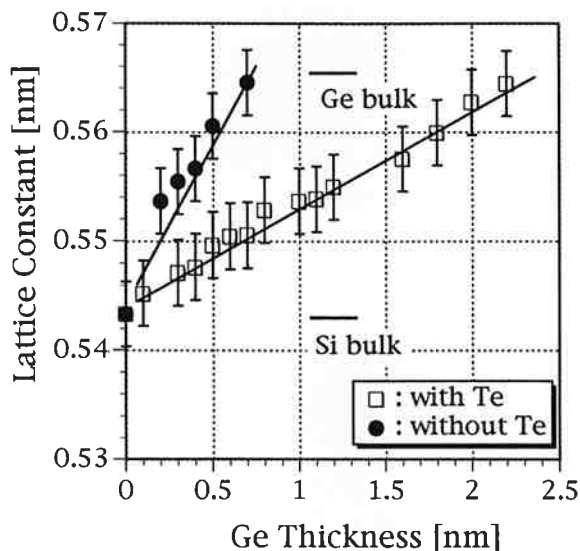


Fig. 7 Variations of lattice constant during Ge growth on Si(001) with and without Te.

場合でも表面平坦化効果があることがわかった。しかし、この場合の Ge 膜厚は 20 nm であり、その差の有無を明かにし、メカニズムを検討するには Ge 薄膜形成初期段階をより詳細に調べる必要がある。そこで Ge 膜が約 10 ML まで形成される過程について、RHEED および光電子の強度変化を調べた。尚、この場合、Te と同様の効果が報告されている Sb^{10,21,22,23)} についても検討した。Te、Sb 吸着量を 0.1、0.5、1.0 ML にし、Ge を約 10 ML 形成した場合の RHEED パターンを Fig. 11 に示す。吸着量が 0.5 ML 以上では Te、Sb いずれを用いた場合でも、平坦な表面構造を示すストリークパターンであり、差は認められない。吸着量が 0.1 ML では、Te を用いた場合には強度変調を含むストリークパターンであるのに対して、Sb を用いた場合には、ファセット構造を示す明かな透過パターンになり、両者の表面平坦性に差があることがわかる。Fig. 12 に Ge 膜成長に伴う Si 光電子強度の変化を示す (基板温度 270°C)。Te、Sb いずれを用いた場合においても、その吸着量が 0.5 ML 以上では、対数グラフ上ではほぼ直線的に強度が減少し、層状成長であることをしめしている。ここで Te を用いた場合と Sb を用いた場合を比較すると、やや Te を用いた場合に強度の減少が大きく、Sb を用いた場合に比べ、Te を用いた場合の方が表面平坦性が良好であることがわかる。0.1 ML 吸着では、

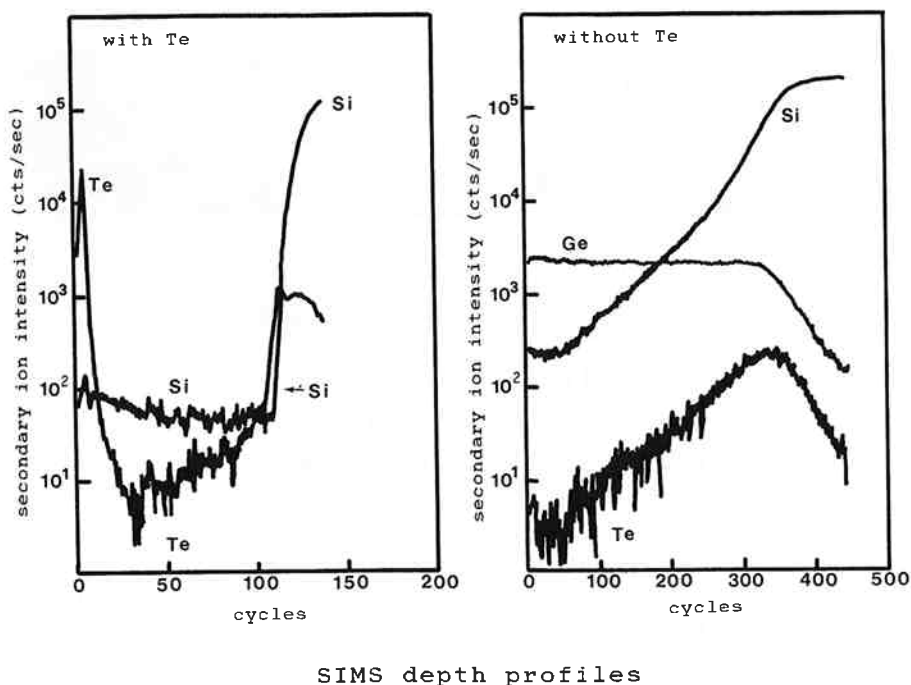


Fig. 8 SIMS depth profiles of the samples. The profile of Ge in the sample with Te is not shown to avoid confusion.

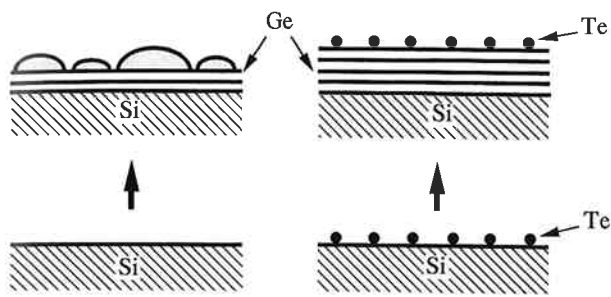


Fig. 9 Schematic diagram of SMG.

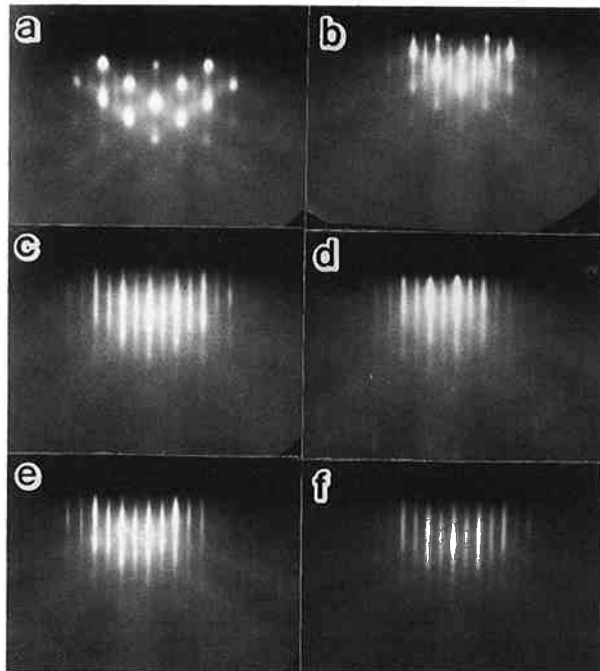


Fig. 10 RHEED patterns in [110] azimuth of Ge layer with (a) 0.0 ML, (b) 0.05 ML, (c) 0.1 ML, (d) 0.2 ML, (e) 0.6 ML, (f) 1.0 ML Te.

いずれの場合にもかなり緩やかな強度減少になっており、Sb を用いた場合には、直線 Ge を Si 上に成長させた場合と同様の強度変化を示し、Te を用いた場合には、これらよりも Si 光電子強度の減少率は大きい。このことは Sb を用いた試料では直接 Si 上に Ge を成長させた試料と同様の表面形状を示し、Te を用いた試料ではこれらよりも平坦な表面であることを意味しており、RHEED の結果とよく一致している。これまでの結果はすべて基板温度が 270°C の場合のものであるが、基板温度の違いによる差を調べるため 210°C でも同様の実験を行った。いずれの場合にも 210°C の場合の方が表面形状はより平坦であることがわかった。結果の一部を Fig. 13 に示す。Te を 0.1 ML 用いた場合の Si 光

Sb Te

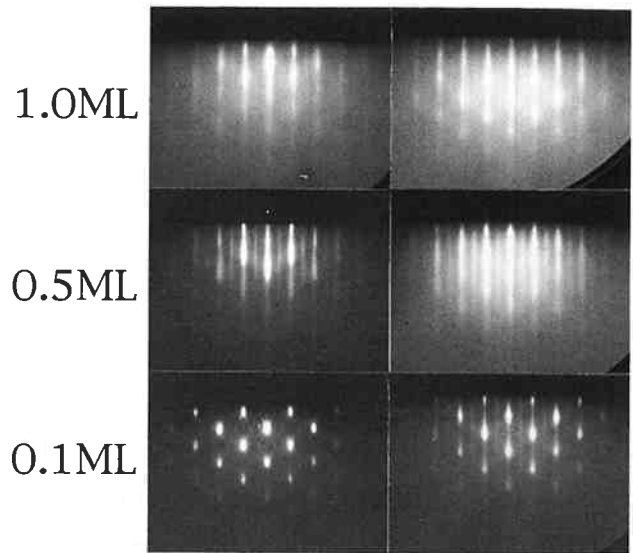


Fig. 11 RHEED patterns in [110] azimuth of Ge films with various amount of surfactants (Te, Sb).

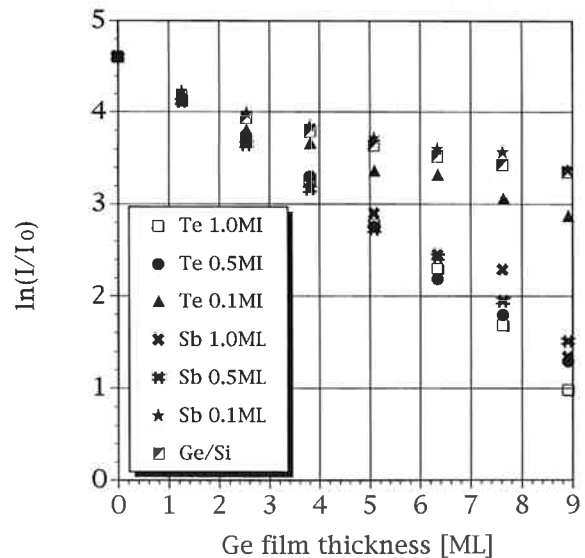


Fig. 12 Variations of Si photoelectron intensity during Ge growth.

電子強度の減少傾向が、270°C と 210°C ではかなり異なり、210°C の方が表面形状が平坦であることがわかる。

Ge 膜成長表面に依存する異種原子の吸着量の変化を XPS による光電子強度の変化から求めた。結果を Fig. 14 に示す。Te を用いた場合の Ge 成長表面は Te を 0.5 ML 含む 2 × 2 構造であることはすでに報告しているが³⁾、この場合の吸着量が Ge 膜厚 1~2 ML で急激

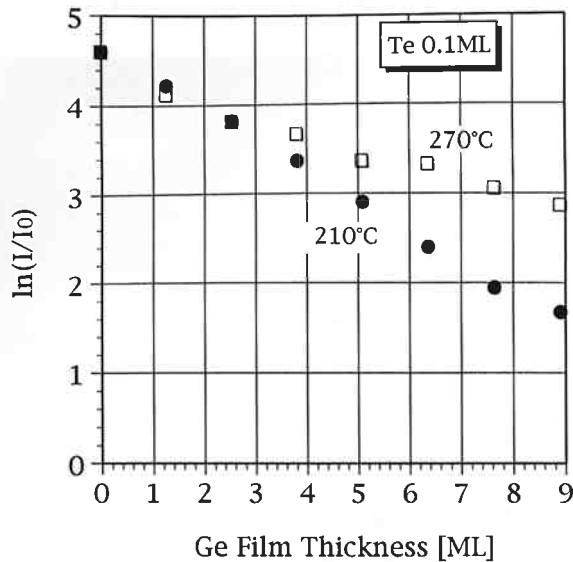


Fig. 13 Attenuation feature of Si photoelectron intensities during Ge growth at 210°C and 270°C.

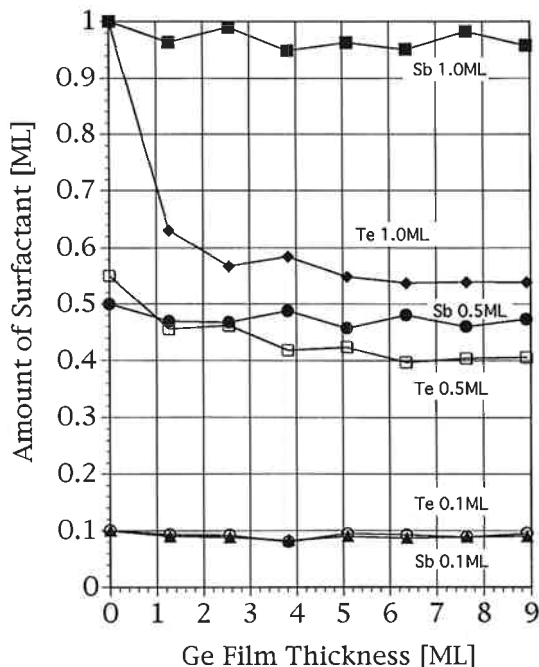


Fig. 14 Changes of surfactant adsorption during Ge growth.

に 1.0 ML から 0.5 ML に変化していることがわかる。従って、Si 上と Ge 上では Te の安定吸着量が異なり、減少した 0.5 ML の Te は Ge 附着時に真空中に飛散したものと考えたほうがよさそうである。一方、Sb の場合には、1.0 ML 吸着した場合においても Ge 膜形成後その量に変化はなく、 2×1 構造のままである。

3-3. 異種原子の除去

これまでに述べた様に、Ge 膜を層状成長させるために用いた異種原子は Ge 薄膜の成長表面に存在しており、これを Ge 膜成長後除去することは、応用上重要である。加熱処理による除去を試みた結果、Sb の場合には 800°C で Sb は消失したが、同時に Ge 膜は層状から島状に変化してしまう。一方、Te では 450°C で XPS の Te のピークは消失した (Fig. 15-c, d)。しかもこの場合、Ge 膜の RHEED パターンは Fig. 15-a に示す様に、平坦な表面構造を示すストリークパターンであり、その表面構造は Si(001) の洗浄表面である 2×1 構造を示した (Fig. 15-b)。このことから、Te を用いた場合には Ge 膜を層状に保ったまま、加熱処理により Te を除去できることがわかった。

4. 考 察

Te を用いた場合に、その吸着量が 0.1 ML でも Ge の層状成長が達成される (Fig. 10~11)。この様に少ない異種原子でも SMG が達成されることは、異種原子の表面偏析による表面エネルギーの低下によって SMG が起こっているという考え方を否定するものである。また、同じ異種原子吸着量の場合、基板温度が低い場合の方が、より平坦な表面が形成される (Fig. 12) ことは、Ge の表面拡散距離が小さくなるのが平坦な表面形成に関与していることをしめしている²⁴⁾。これらの点から、SMG の主たる駆動力は、表面吸着した異種原子による蒸着 Ge 原子の表面拡散抑制によるものであることは明かである^{2,6)}。この点を定量的に明かにするため、Ge の表面拡散の活性化エネルギーを求めた結果を Fig. 16 に示す。この場合テラス幅 L (Fig. 17) は RHEED のストリーク長から計算した。図からわかる様に、いずれの場合も異種原子を用いない場合に比べて極めて小さな値になっており、異種原子の吸着量が少ない程より大きな値になっている。また、Te を用いた場合よりも Sb を用いた場合の方がより大きな値になっている。これは表面拡散する Ge 原子が表面上の異種原子と衝突した場合に位置交換すると考えると、異種原子が無い場合に比べ、異種原子が存在する場合には、かなり短い距離しか表面上を拡散せず、これに対する温度依存性は小さい。従って、この場合に算出される“活性化エネルギー”はかなり小さいものになる。また、異種原子の吸着量が少ない場合の方がより大きな活性化エネルギーを示すのは、異種原子が少ない場合の方が Ge の表面拡散距離が大きくなり (この場合の活性化エネルギーは 0.31 eV と位置交換の活性化エネルギーよりもかなり大きな値で

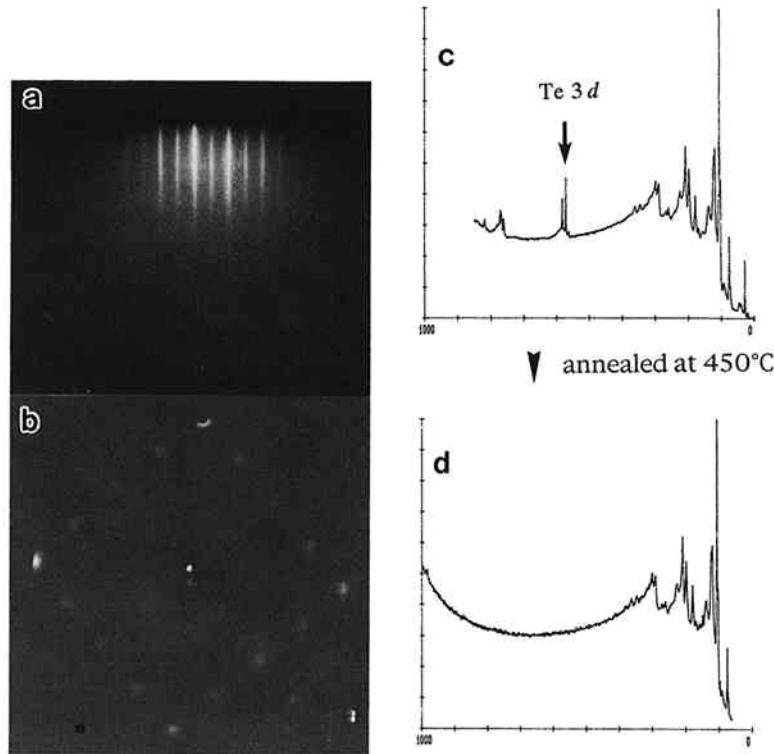


Fig. 15 (a), (b), (d) after post-annealing of with Te sample at 450°C. (c) before annealing. For a full explanation see text.

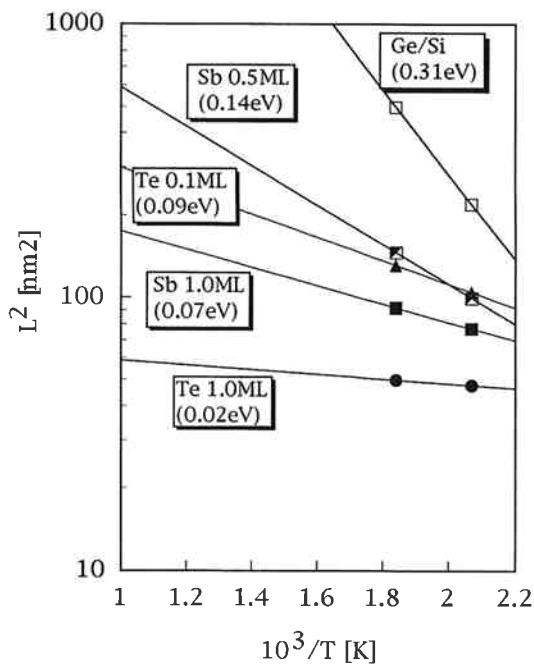


Fig. 16 Terrace area versus substrate temperature. Inserted values are amount of surfactants and activation energies of Ge surface diffusion.

ある)、その分温度依存性が大きくなるためと考えられる。従って、ここで求めた値は“みかけの Ge 表面拡散活性化エネルギー”とみるべきであろう。Fig. 18 に

Ge を 10 ML 積層した場合における異種原子の光電子強度変化から求めた表面偏析の活性化エネルギーを示し、Table 1 に「表面拡散の活性化エネルギー」の値と共にまとめる。また、Ge、Te、Sb の気化エンタルピーから求めた表面エネルギーはそれぞれ 1 原子当り 1.72 eV、0.23 eV、0.30 eV であり、Te、Sb が表面偏析した方がはるかに安定であることがわかる。図、表から明かな様に、Sb の位置交換活性化エネルギーは Te の値の 3 倍になっている。このことは単純に考えた場合、Ge-Sb の位置交換に必要な Sb の周りの Ge の配位数が Te の場合の 3 倍必要であることを示している。これが Fig. 11, 12 に示した Te を用いた場合と Sb を用いた場合の表面形状の差になっているものと考えられる。

さて、温度を T とすると、原子が持つエネルギーは kT (k はボルツマン定数) で与えられ、活性化エネルギー E より大きなエネルギーを持つ確立 p は、

$$p = \exp(-E/kT)$$

であたえられる。この式を用いて基板温度 450°C で Sb を用いた場合に、Te 0.1 ML、基板温度 270°C の Ge と同様の表面形状を示すのに必要な Sb 吸着量を計算した。ただしこの場合、異種原子は均一に表面吸着しており、Ge 原子は異種原子から最も遠い位置に飛来し、表面拡散の後 1 回目の衝突で異種原子と位置交換するも

Table 1 Activation energies of Ge surface diffusion and those of site exchange between Ge adatom and surfactant atom

Surfactant	Activation Energy of Site Exchange (eV)	Activation Energy of Ge Surface Diffusion (eV)
Te	0.03	0.02 (1.0ML)
		0.09 (0.1ML)
Sb	0.09	0.07 (1.0ML)
		0.14 (0.5ML)

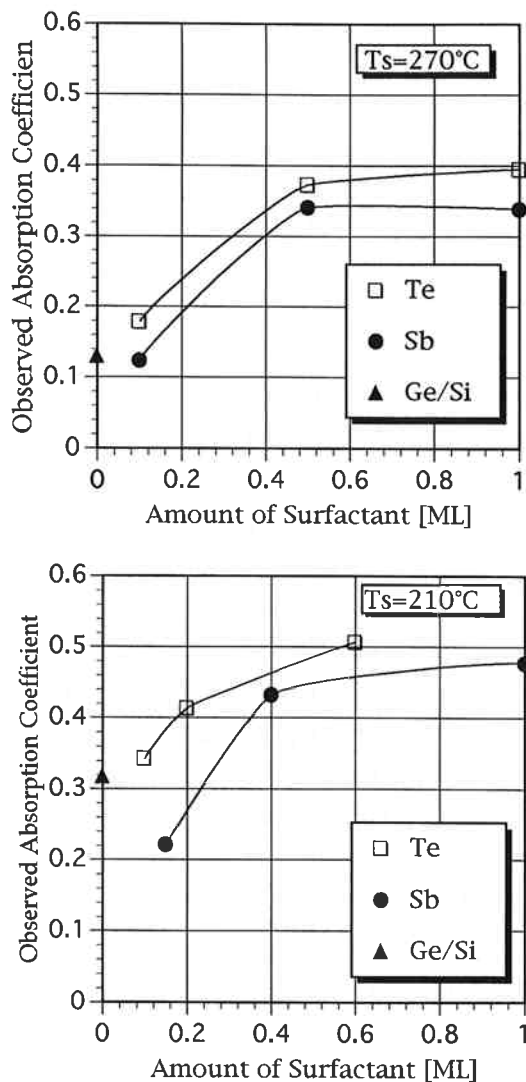


Fig. 17 Terrace widths at various amount of surfactant obtained by RHEED.

のとした。得られた値は 0.15 ML であり、実験値 0.2 ML⁶⁾ に非常に近い値になっている。また、この様に考えた場合、異種原子が 1.0 ML の場合には Ge 原子の表面拡散は殆どなくなり、見かけ上の表面拡散の活性化エネルギーは異種原子との位置交換の活性化エネルギーに一致するはずである。Table 1 ではこれらの値は Te

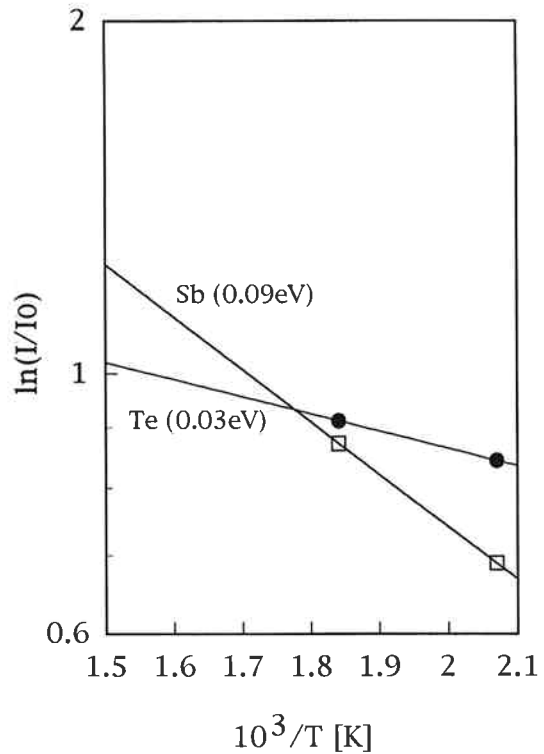


Fig. 18 Normalized Intensities versus substrate temperature. Inserted values are activation energies of site exchange between Ge adatom and surfactant atom (Te, Sb).

の場合に 0.02 eV と 0.03 eV、Sb の場合に 0.07 eV と 0.09 eV となっており、非常に近い値になっている。これらのことから、飛来した Ge 原子は薄膜成長表面に吸着している異種原子との衝突により、位置交換を行い、層状成長していくものと考えられる。模式的な表面ポテンシャル図を Fig. 19 に示した。

このメカニズムを更に明確にするため、異種原子を Ge 原子の捕獲中心とするランダムウォークによる 2次元結晶成長過程²⁵⁾ を計算した。計算は Ge が約 1 ML に至るまで行った。結果を Fig. 20 に示す。異種原子吸着が 0.1 ML の場合には大きなクラスターが形成され、0.5 ML、1.0 ML にはほぼ同等の小さなクラスター

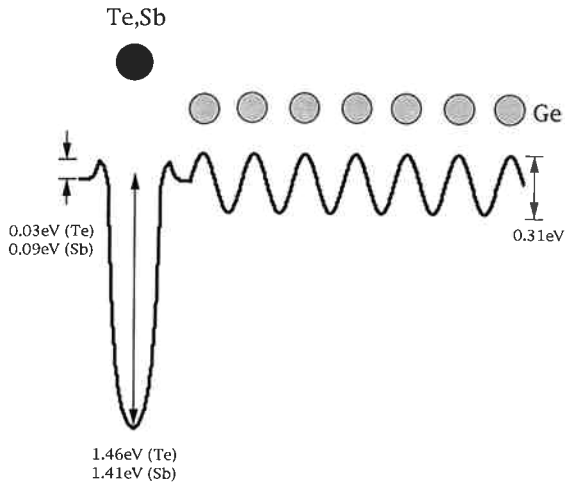


Fig. 19 Schematic diagram of surface potential.

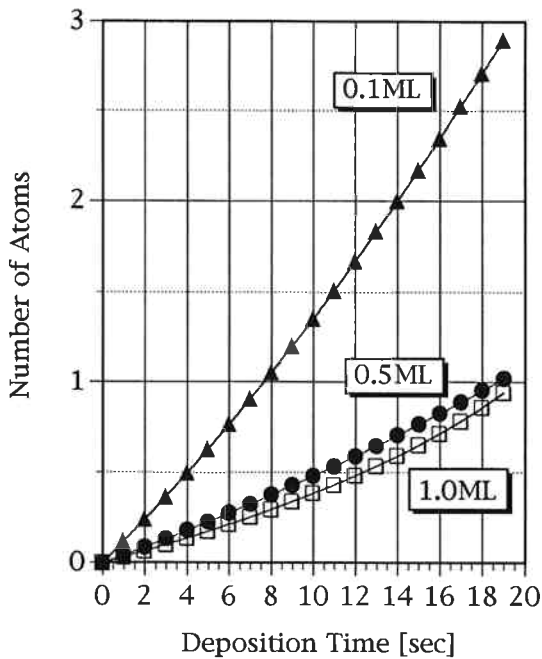


Fig. 20 Simulation of Ge cluster size using with "Random walk model". Inserted values are amounts of surfactant.

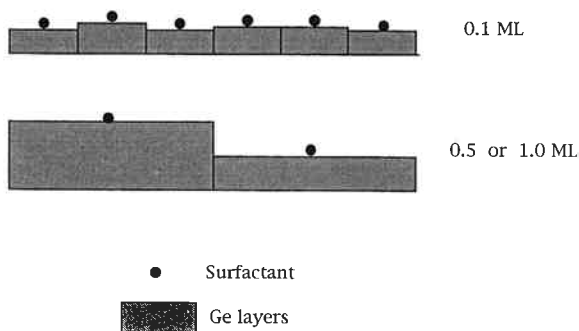


Fig. 21 Schematic diagrams of surface morphology at various amount of surfactant.

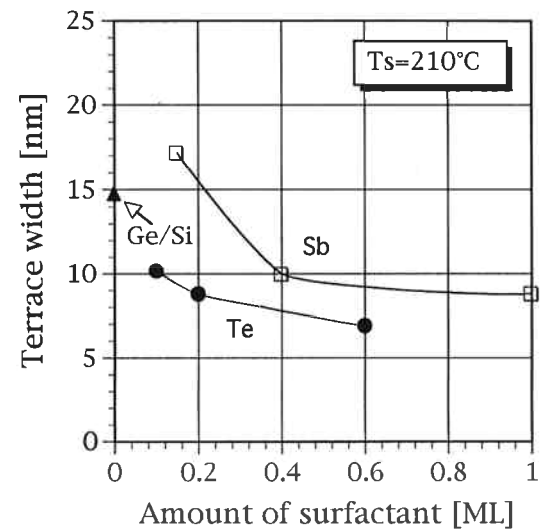
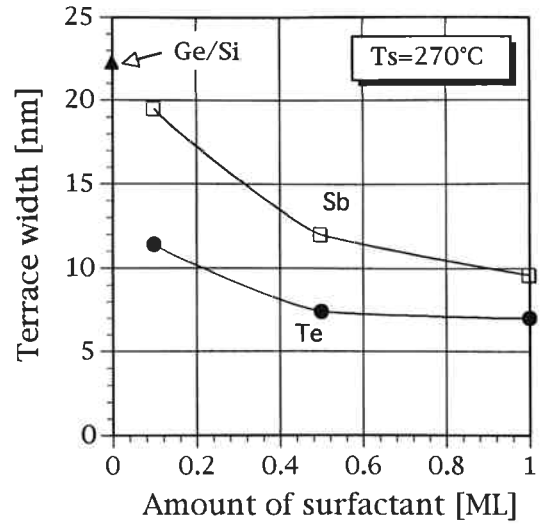


Fig. 22 Observed absorption coefficient of Si photoelectron versus amount of surfactant.

が形成されることがわかる。尚、0.1 ML の場合形成されたクラスターサイズが3原子であり全体として 1 ML にならないのはクラスター上に飛来した原子を無視して計算したためである。この様なクラスターサイズの違いは RHEED から求めたテラス幅の傾向 (Fig. 17) とよく一致しており、このことから異種原子吸着点が Ge 膜の成長点であることがわかる。従って、Ge 膜成長核密度が小さい (異種原子吸着量が少ない) 場合には比較的テラス幅が広く、ステップ段差の大きな表面構造になり、成長核密度が大きい (異種原子吸着量が多い) 場合にはテラス幅が狭く、段差の小さな構造になるものと考えられる。Fig. 21 に模式図を示す。このことは Fig. 22 に示した Si 光電子の“見かけの吸収係数”が異種原子吸