

# 表面水素によるヘテロエピタキシャル過程の制御



研究ノート

尾浦 憲治郎\*

## 1. はじめに

一般に、ある基板結晶の上に別の物質の薄膜を成長させる場合に、どのような構造あるいは形態の薄膜が得られるかは、両者の物質固有の性質により支配されてしまう。そのため、結晶性の良好な単結晶（エピタキシャル）薄膜が得られる系は、数多くの組合せの中のごく一部に限られている。一方、いろんな新機能材料やデバイスへの応用のため、新しい界面や多層膜構造を実現するためには、このような物質固有の性質に起因する制限をとり除き、人工的にエピタキシャル過程を制御することにより所望の特性をもった材料を、必要に応じて自由に作成することが重要な課題となる。このような背景のもとで、我々は、最近、薄膜形成過程があらかじめシリコン基板表面に吸着した単原子層オーダーの水素原子の有無によって全く異なることを見出し、これを「水素媒介エピタキシー」と呼んでいる。現在のところ、必ずしも完全な意味でのヘテロエピタキシーが実現できているわけではなく、人工的に制御できる可能性を示唆した段階にすぎないが、ここではその概要について述べる。

## 2. 薄膜の成長様式

よく知られているように、薄膜の成長様式は図1に示した3つの型に分類できる。(a)は基板の上に薄膜が島状に成長するVolmer-Weber型、(b)は一原子層つつ層状に成長するFrank-van der Merwe型、(c)は両者の中間的なもので一層が形成された後に島状成長するStranski-Krastanov型である。ある系が



(a) Volmer-Weber形 (b) Frank-van der Merwe形 (c) Stranski-Krastanov形

図1 薄膜の成長様式

いずれの様式をとるかについては、基板および薄膜物質の表面自由エネルギーのかね合いにより系全体がより安定になるような様式をとるとされている。したがって、おおまかに言って薄膜物質の表面自由エネルギーが基板のそれよりも大きい場合には(a)の島状成長様式を、逆の場合には(b)の層状成長様式をとるものと考えられる。(c)はやや複雑であるが、単原子層の吸着により2つの物質の中間状態的なものが形成される場合に相当するが、後述のAg/Si系をはじめかなり多くの系がこの様式をとることが知られている。

さて、以上のことから明らかであるが、基板の表面自由エネルギーあるいは表面原子の結合状態を何らかの手法で変化させれば、当然その上での薄膜の成長様式が変えることができるはずである。実際、かなり昔の実験を見ると、実験条件の差により結果として異った成長様式をとることはいくつか報告されてはいたが、これを積極的に利用して薄膜の成長様式を制御する意図をもった研究が行われたのはごく最近にすぎない。1989年、IBMの研究グループがSi表面でのGe薄膜およびこれらの多層膜の成長様式を、AsやSbの単原子層の吸着により制御することを提案した。一方、これとは別に、我々は吸着原子種として水素(H)を用いる方法を提案している。特にHに着目している理由は、

\* 尾浦 憲治郎(Kenjiro OURA), 大阪大学工学部電子工学科, 教授, 工学博士, イオン工学

CVDなどの成膜プロセスにおいてはHが常に介在していることの他に、AsやSbなどは半導体のドーピング元素であるのでそれらが膜中に混入することによりもたらされる弊害をなくすことにある。

### 3. イオンビームによる表面水素の定量

表面水素が関与する現象を追求するためにはその定量がまず必要となる。他の多くの表面分析手法が水素定量にほとんど無力であって、イオンビームを用いる手法がほとんど唯一の武器となる（赤外吸収その他いくつかの方法は厳密な意味での定量方法とは言い難い）。図2に示

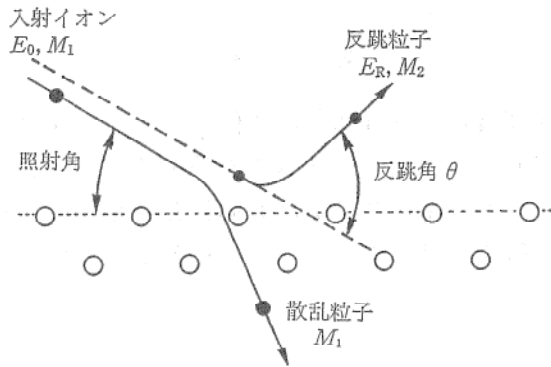


図2 イオンビームによる表面水素定量の原理

すように、イオンビームと標的H原子との古典的な2体弾性衝突現象により反跳されたH原子を計測するもので、直接的、かつ定量性にすぐれている。これを用いて、すでにSi(100), (111) 清浄面のH吸着過程が測定され、これをもとに表面でのHの結合構造などが議論されている。これにより、表面水素の定量ができるようになったため、水素が関与する種々の表面現象の追求が可能となり、そのひとつとして以下に述べるような新しい現象が発見されたわけである。

### 4. 表面水素による薄膜成長様式の変化例

表面吸着水素の有無によりSi(111)基板上のAg薄膜成長過程が異なることを模式的に示したものが図3である。上側は300℃に保たれた清浄表面上における成長様式であり、Ag単原子層( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の表面周期を持つ)が形成された後に、比較的背の高いAg島状微結晶が形成

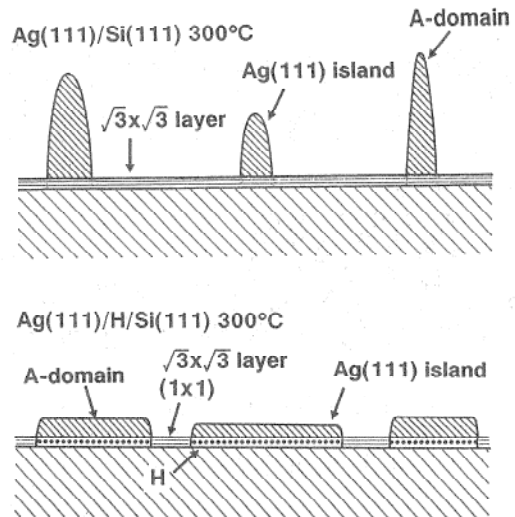


図3 水素媒介エピタキシー（上側：水素がない場合、下側：水素が存在する場合）

される。ところが、あらかじめSi(111)表面にHを飽和吸着（約1.5モノレヤー）させてから同じ温度でAgを成長させた場合には、下側に示すように、2次的に広がった背の低いAg(111)のエピタキシャル膜が得られることがわかった。この際、鍵となっているHはイオンビーム法で調べた結果、約0.8~1モノレヤー程度の量がエピタキシャル膜と基板との界面に存在することが明らかになっている。これらの結果から、清浄表面の場合には、はじめに形成されるAg単原子層上でのAg各原子の表面拡散が非常に早く（結晶核形成サイトが非常に少なく）、そのため背の高い島状構造が形成されたものと考えられる。一方、Si表面原子の未結合手（ダングリングボンド）にHを吸着させておくと、その上では成長様式が先のものとは異なりエピタキシャル膜が形成されることになる。したがって、両者の相違をもたらしているのは、Ag単原子層( $\sqrt{3}$ 構造)がSi表面上に形成されるか否かにあると考えられる。これを確かめるために、Ag単原子層の形成がH吸着とどのような関係にあるかを、やはりイオンビームで調べた結果、図4に示すような結論を得た。すなわち、 $\sqrt{3}$ 構造のAg単原子層にHを吸着させると、大変興味深いことにAgの凝集が起こりAg(111)エピタキシャル膜が形成され、同時に各Si表面原子にはHが吸着することもわかった。この現象は基板温度が100℃程度の

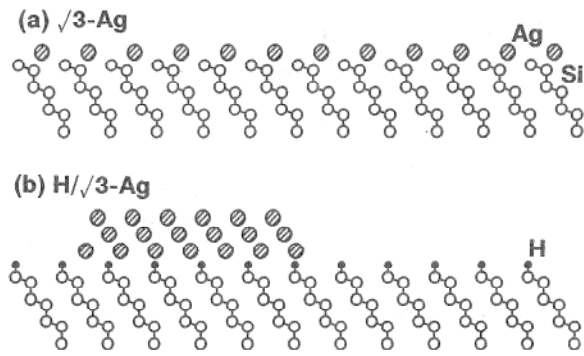


図4 Ag単原子層膜の水素誘起クラスタリング  
(2つの構造変化は水素の吸着と脱離に対して可逆的に変化する)

低温でも起こる。さらに、500℃の加熱でHを表面から脱離させると、Ag(111)エピタキシャル膜は消失し元のAg単原子層膜が回復した。すなわち、図4に示した2つの構造間の変化はHの吸脱着に対して可逆的である。換言すれば、ダングリングボンドを持つSi表面はAgおよびH吸着のいずれによっても安定化されるが、その程度はHによるものの方がずっと強く、し

かもAgのヘテロエピタキシャル成長は後者の場合に一段と促進されるものと考えられる。

## 5. おわりに

基板結晶の表面を単原子層オーダーの異種原子吸着によりモディフィケーションし、いわば人工的に薄膜成長過程を制御して良好なヘテロエピタキシーを実現することを目標に我々が進めている研究の一部を紹介した。まだ十分なものではないが、目標に向ってのひとつの糸口は得られたものと考えている。ここで紹介した系以外についても検討を進めつつあるが紙面の都合で触れられなかった。

## 謝 辞

本研究は、文部省特別設備として工学部に設置された「イオンビーム表面解析装置」により実施されたものである。共同研究者をはじめ多くの院生、学生 みなさんに感謝致します。

