

修士学位論文

題目

GaAs 分子線 graphoepitaxy
に関する基礎研究

指導教官

浜川圭弘教授

報告者

岩田敏彰

昭和59年 2月27日

大阪大学大学院基礎工学研究科
物理系専攻 修士課程
(電気分野)

Feb. 27 '84

修士學位論文

題目

GaAs 分子線 graphoepitaxy
に関する基礎研究

指導教官 洪川圭弘教授

報告者 岩田敏彰

昭和59年2月27日

要 約

大面積GaAs単結晶薄膜を得る方法として、分子線法による非晶質基板へのgraphoepitaxyをとりあげ、その結晶成長を試みた。その基板は、表面微細構造として、大面積化しやすく、作製の容易なSi(100)ウェーハを抱水ヒドラジン系エッチング液で異方性エッチングしたものの反転レプリカを考案し、試作した。この基板形状は(111)方向に優先配向する成長条件で単結晶成長に有効であると考えられ、実験の結果、この表面構造の大きさが $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ のときに有効に働くことを確めた。

目 次

第 I 章	序論	1
第 II 章	graphoepitaxy の理論	4
§2.1	平坦な非晶質基板上への結晶性物質の成長	5
2.1-1.	化学結合的考察	5
2.1-2.	熱力学的考察	7
§2.2	核形成の理論	16
2.2-1.	三次元核の形成	16
2.2-2.	デコレーション効果	18
2.2-3.	核の合体	18
§2.3	種々の表面構造をもつ非晶質基板上への結晶性物質の成長	21
2.3-1.	幾何学的考察	21
2.3-2.	熱力学的考察	23
§2.4	実際の graphoepitaxy と理論の関係	26
第 III 章	本研究で用いた graphoepitaxy 用基板	28
§3.1	総論	29
3.1-1.	graphoepitaxy 用基板のもつべき性質	29
3.1-2.	理論的考察(熱力学なもの)	31
§3.2	基板の作製法とその性質	34
3.2-1.	エッチング	34
3.2-2.	反転レプリカ基板の作製	37

第IV章	分子線法によるGaAsの平坦な非晶質基板 上への成長	42
§4.1	通常の成長機構	43
4.1-1	通常の成長条件	43
4.1-2	GaAs蒸着膜の配向性とその温度依存性	44
§4.2	VLS機構	51
4.2-1	成長機構	51
4.2-2	GaAs VLS蒸着膜の配向性・粒径とその Ga厚み依存性	53
第V章	分子線によるgraphoepitaxy —Molecular Beam Graphoepitaxy; MBGE—	58
§5.1	実験手順	59
§5.2	成長過程	60
5.2-1	初期	60
5.2-2	終状態	64
§5.3	X線による成長膜の評価	69
5.3-1	ステレオ投影法	69
5.3-2	GaAs分子線graphoepitaxyのステレオ投 影図の例	70
§5.4	VLS機構による分子線graphoepitaxy	75
5.4-1	X線回折分布の変化	75
5.4-2	[111]配向に対する考察	78
第VI章	結論	80
付録1	ウルフの定理の証明(1)	81
付録2	ウルフの定理の証明(2)	84

謝辭

86

參考文獻

87

第I章 序 論

半導体素子技術として、結晶性基板上に単結晶を成長させること、すなわち epitaxy 技術は古くから知られており、多方面で研究・応用がなされている。

一方、三次元集積化、ICの素子分離、あるいは、材料の有効利用が望まれる大面積を利用する太陽電池等への応用の基礎構造として、非晶質基板上への単結晶成長は、次世代の技術として切望されている。実際、現在の機能素子の大部分は約 $5\mu\text{m}$ の膜厚があれば充分使用可能である。しかしながら、非晶質基板上に単結晶を得ることが困難であることは、結晶が下地基板の諸々の影響をうけて成長することから容易に想像できる。

平坦な非晶質基板に結晶性の物質を蒸着する場合、三次元的に考察すると、成長する結晶にと、て基板に平行な面内では等方的であり、基板に垂直な方向には異方的である。このことは、成長結晶の方向決定に何らかの影響を与えると予想される。実際、ある条件のもとで、このような基板に結晶性物質の蒸着を行なうと、基板の法線方向にある優先配向性を示す。このような条件の下では、面内での結晶方向をそろえることにより、連続的な単結晶薄膜がそれに近いものが得られると考えられる。非晶質基板上に単結晶薄膜を得る方法としては、例えば laser recrystallization, zone melting recrystallization, あるいは graphoepitaxy 法がある。laser recrystallization や zone melting recrystallization は、その最初に成長核を形成し、それを中心に結晶を大きくしようというものであり、配向性の効果は主に最初の核形成のときにだけ有効に働き、あとはバルクの結晶成長と同様の様式で成長する。一方、graphoepitaxy 法は基板そのもの

に表面構造をつくり、基板面内にも異方性をもたせたものであり、配向性の効果によって成長層の連続的な単結晶化をもたらそうとするものである。

graphoepitaxy 法について、最初に述べたのは、Massachusetts 工科大学の Geisらである。彼らは KCl がその水溶液から方形波の断面をもつ grating のある石英基板上に析出する際、KCl の結晶方向が一定方向に定まっていることを見出した。その後、Si や Ge についても実験が各所で行われ、成果をあげている。

ところで、graphoepitaxy の基板の表面構造は、通例リソグラフィを用いて作製され、最初に述べた応用のうち、大面積への応用は困難である。そこで本研究では、リソグラフィを用いず、自然結晶の性質を利用した新しい表面構造の大面積用 graphoepitaxy 基板を提案し、これを用いて GaAs の graphoepitaxy の効果について調べた。また、この目的のため、大面積成長が容易に実現できると考えられる分子線法と結晶成長法に採用した。また、分子線法はドライプロセスであり、他の処理を組み合わせることも可能であり、自由度の大きい結晶成長法で改良等も容易である。

本論文では、まず第 II 章で graphoepitaxy 法の根本的な 2 つの問題、すなわち平坦な非晶質基板上への結晶性物質の成長の法線方向への優先配向及び核形成のメカニズムについて議論し、それを用いて graphoepitaxy を理論的に考察し、これまで各所より出されている結果との比較検討を行なう。第 III 章では本研究で用いたリソグラフィを用いない基板について、その作製法とその使用可能な必要条件について述べる。第 IV 章では、分子線法における GaAs の成長過程及び実験で得られた平坦な基板上での優先配向性について検討する。第 V 章では実際に

第IV章で述べた基板を用いて成長させた場合の実験方法、成長過程、配向性等について詳述する。第VI章で本研究で得られた結果についてまとめる。

第二章 Graphoepitaxyの理論

Graphoepitaxyについて考える場合、次のことを考える必要がある。第一は平坦な基板上に結晶性薄膜がどのような優先配向をもつかということであり、第二はどのようなところでどのような頻度でどれくらいの大きさの核形成をするかということである。優先配向性は基板形状に決定的な意味をもち、また核形成のしかたは基板材料と成長膜に依存するため、基板材料の決定、あるいは成長法の選択に大きな意味をもつ。そこで、ここではそのそれぞれについてまず述べ、そののち、表面構造をもつ基板上の薄膜成長について考察する。

§2.1. 平坦な非晶質基板上への結晶性物質の成長

2.1 - 1 化学結合的考察

2.1 - 1.1 非晶質の結合モデル

(a) a-Siの連続ランダムネットワーク(Continuous Random Network; CRN)モデル

まず、一元素で構成された非晶質モデルについて述べる。このようなモデルとしては、微結晶モデル、アモルファスクラスタモデル、摂動結晶モデル、CRNモデル等があるが、ここではCRNモデルを考え、まずa-Siを例として説明する。ここで、アモルファスとは原子同士は結晶中の原子に対する短距離秩序と似通ったものを持ち、しかも長距離秩序のないものと定義される。そこで、このモデルを考えるにあたり、次のような条件をつけ、実際に模型を作るか、計算機に座標を入力する。

- i) 原子同士は結晶中の原子の近距離秩序(四面体配位)と似通った近距離秩序をもつ。
- ii) 表面以外にはダングリングボンドが生じないようにする。
- iii) ボンドの長さのゆらぎは1%以内、結合角のゆらぎは 109° の10%以内とする。
- iv) 2面角の選び方はひずみをなるべく小さくすませながら結合の手が完成するようにとる。
- v) 出発点の中心に5員環、6員環をランダムにおき、結晶構造が生じるのを防ぐ。

Polkはこの方法で440個の原子を含むCRNモデルを粘土球と輻を用いて作製し、これを用いて動径分布関数等の実験データの説明に成功した²⁾。アモルファスを化学結合的に考える場合、このモデルがきわめて有効で

あると考えられる。

(b) SiO_2 のモデル

SiO_2 についても CRN モデルが提案されている。Si 原子に対し、正四面体型四配位に O 原子をおき、O 原子は二配位と考えてモデルを手作りまたは計算機で作製する。作製条件は $\alpha\text{-Si}$ に準ずる。いろいろなモデルの例があるが、代表的には Si-O-Si のなす角は約 150° 、O-Si-O のなす角は約 109° としてある。非晶質基板上の GaAs の成長を考える場合には例えば SiO_2 上の GaAs を CRN モデルを作製して考察する必要があると思われるが、これまでまだ試みられていない。

2.1 - 1.2 CRN モデルを用いたアモルファス-結晶界面の解析

CRN モデルを用いたアモルファス-結晶界面の解析を行なったものとして、T. Saito et. al の論文³⁾ と、F. Spaepen の論文⁴⁾ がある。

T. Saito らは単結晶 Si(100) 面上にアモルファス構造を作製することと、CRN モデルを用いて行ない、その界面の解析をした。界面の荒れを調べ、また界面エネルギーを Keating Potential を用いて計算している。また、F. Spaepen は単結晶 (111) 面上について同様のことを行なっている。ここで、アモルファス構造の判定条件としては、動径分布関数 (RDF) の第 3 近接原子の部分の消滅で判定している。これらの論文の結論の一部を Table.1 に示す。界面の荒れは (100) 面上の場合に大きい方が、界面にたくわえられるエネルギーは (100) 面上の方が小さい。このことは一般のアモルファス-結晶界面に直ちに拡張できるかどうかは判断できないが、この場合では、

界面の荒れを起すエネルギーを与えられれば、界面エネルギーの低い(100)配向を示し、与えられなければ、界面エネルギーの高い(111)配向を示すと予想される。このことは、界面の状態が配向性に大きな影響をおよぼすことを示唆している。

Table.1 結晶面と界面の荒れ・界面エネルギーの関係

SUB. ORIENTATION	INTERFACE ROUGHNESS	INTERFACIAL ENERGY*
(100)	SOMEWHAT ROUGH	196(J/M ²)
(111)	SHARP PLANAR BOUNDARY	408

2.1-2 熱力学的考察

2.1-2.1 ウルフの作図

一般に、結晶はその構成原子の結合方向に関連した異方性をもっており、それを反映して結晶性固体は単位面積あたりの表面エネルギー $\sigma(\vec{n})$ に異方性をもつ。ここで \vec{n} は結晶内の方向を表す。座標原点 O から \vec{n} の方向に大きさ $\sigma(\vec{n})$ の点をプロットした点の集合があらわす閉曲面をウルフプロットと呼び、原点 O をウルフ点という。ウルフプロット上の任

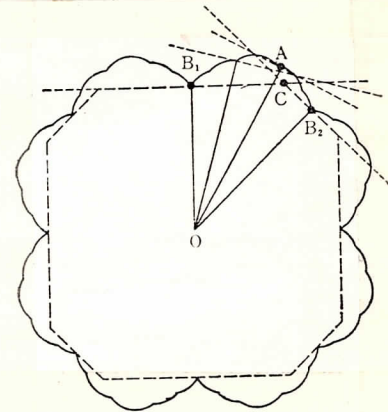


Fig.1 ウルフプロット

破線は結晶の平衡形

意の点 P に対し、動径 PO に垂直な面を点 P 上で考え、これをすべてのウルフプロットについて行なうとその包絡面が得られる。これが結晶の平衡形を与える。これをウルフの作図という。この形はウルフプロットの凹部が十分大きく入っていれば(Fig.1の B_1 点や B_2 点)、その点

* 著者が原論文3)のデータより算出した値

に対応する垂直面で囲まれたものとなる(この意味で、 B_1 点や B_2 点は特異点と呼ばれる)。ここで平衡形とは、結晶において、その表面エネルギーが最も低くなる形のことであり、結晶が熱平衡状態でとるべき形である。平衡形においてはウルフの定理:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{一定} \quad (\text{II.1})$$

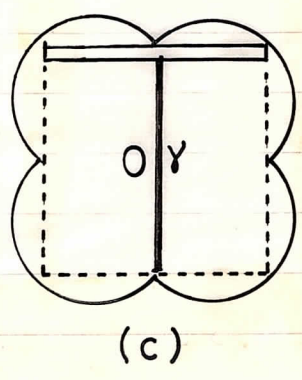
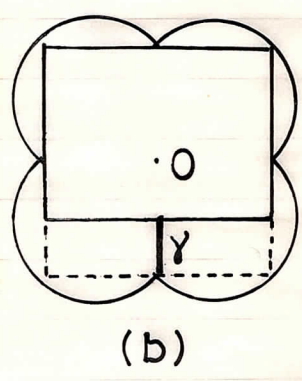
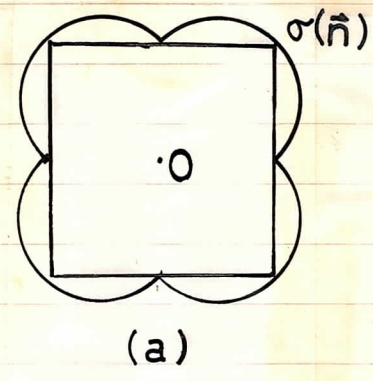
が成り立つ。ここで σ_i は*i*番目の結晶面の単位面積あたりの表面エネルギー、 h_i はその結晶面とウルフ点Oの距離である。

ここまででは結晶だけが存在する場合について考察してきたが、次に非晶質との界面が存在する場合について考える。この場合、非晶質というのは、単位面積あたりの表面エネルギーに異方性をもたない固体であると定義する。界面がない場合のウルフプロットがFig. 2(a)で与えられているような結晶を考える。界面が存在するために接着エネルギー γ が界面に誘起され、この場合のウルフの定理は次のようになる⁵⁾:

$$\frac{\sigma_i'}{h_i'} = \frac{\sigma_A - \gamma}{h_{AB}} = \text{一定} \quad (\text{II.2})$$

ここで σ_i' は界面をもたない結晶面の単位面積あたりの表面エネルギー、 h_i' はその面までのウルフ点からの距離、 σ_A は非晶質との界面をもつ結晶面の、界面がない場合の単位面積あたりの表面エネルギー、 h_{AB} は界面がある場合のウルフ点と結晶面の距離である。この定理から、界面が存在するために接着エネルギー γ が面方位に関係なく一様な値で働くとすると、その全体の表面エネルギーが最小となるには、界面を形成する結晶面が元のウルフプロットのくぼんだ部分に対応する面であり、元の表面エネルギーより γ 小さくした表面エネルギーで基板に接す

るようにすればよいことがわかる (Fig. 2(b)). すなわち基板に平行な面としては, ウルフプロットのくぼんだ点に対応する面となる. (但し, γ が面方向に依存するならばこの限りでない.) したがって, 平坦な基板上の結晶の配向性を考える場合, まずそのウルフプロットを考える必要があり, その σ の極小値から配向性を予想することができ. ただし, γ が十分大きく, $\gamma \approx 2\sigma_A$ 程度になると, 成長が層状におこり (Fig. 2(c)) 配向性はむしろ成長速度の異方性によ. て起こると考えられ, この議論は適用できない⁶⁾.



2.1 - 2.2 ウルフプロットの考察

結晶の平衡形を論ずる際には, いくつかの考え方があ. るが, いずれの場合も結晶が表面エネルギーが最小となる面によって囲まれるということに変わりはない. ここでは GaAs の結晶構造であるジंकアレント構造の結晶の平衡形を考えるのに最も都合のよい周期結合鎖 (Periodic Bond Chain; PBC) の理論によ. てジंकアレント構造の平衡形を考察し, その後 Frank の理論によ. てそのウルフプロットを考えることにする. そして最後に界面の存在する場合について検討する.

Fig. 2 界面がある場合の平衡形. (a) 界面がない場合. (b) $\gamma \leq \sigma_A$ の場合. (c) $\gamma \approx 2\sigma_A$ の場合.

(a) 周期結合鎖(PBC)理論⁷⁾

2次元の結晶格子を考える(Fig. 3). キンワAでの構成粒子の付着はCでの付着よりも起こりやすい. そのわけは, AではCと異なり, A-Bという少なくとも一つの強結合をもつて結晶表面に付着するからである. この場合, AではCでほど容易には再蒸発しないともいえる. このことから, 結晶は構成粒子間の強い結合の連続した鎖のある方向に平行方向に束縛されているといえる. そのような鎖を周期結合鎖(PBC)と呼ぶ.

さて, 3次元の現実の結晶について結晶をPBCの列として考える. Fig. 4でもし考えている面に平行なPBCがあり, Aが強結合A-Bによって結合されていたら, Aというステップでの付着はCでの付着よりも可能性が大きい. しかしこのことは, 結晶が3次元であるため, 面に平行に少なくとももう一つのPBCがなければならぬことを意味している. このことから, 層成長は層が2つかそれ以上のPBCを含むときに可能であるといえる. もし, PBCが面に平行でなければ層成長は起こらない(Fig. 5). というのは, 別の場所の付着の可能性も同一だからである. このとき, 成長速度は前述の場合よりも速いと予想される. その理由はいたるところで同時に付着が起こるためである.

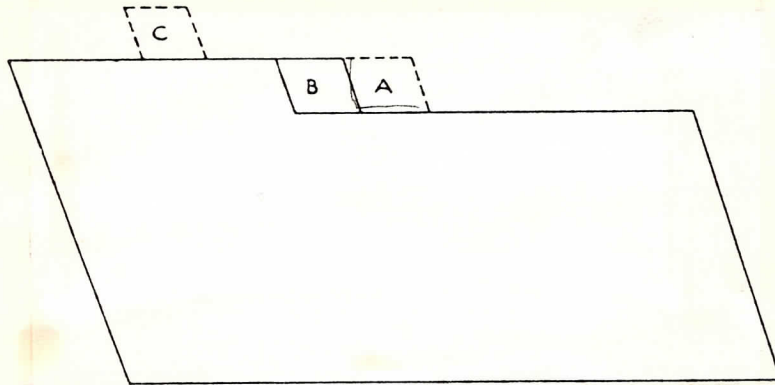
この概念を使うと結晶面を3種類に分類できる:

F面(flat face): 2つ以上のPBCを層 d_{hkl} に含むもの

S面(steped face): 1つだけPBCを層 d_{hkl} に含むもの.

K面(kinked face): PBCを層 d_{hkl} に含まないもの

この3つの分類は3つの異なる成長様式をもつ. F面は層成長をし, それゆえに成長速度がおそく, 主要な面となる. S面は1次元核形成に従って成長する. K面は全く核形成の必要がなく, 成長速度が速く, ふつう結晶上



Two-dimensional crystal or polygonized growth layer.

Fig. 3 A-B間に強結合があるとき、CにおいてよりAにおいての方が構成粒子は付着確率が大きい。

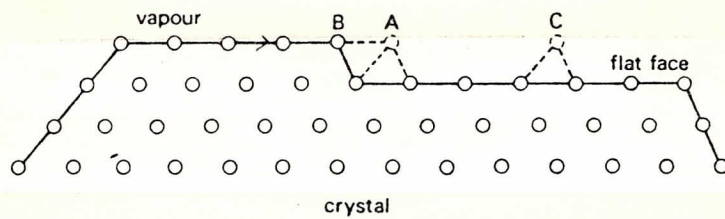


Fig. 4 各丸はPBCの端点を表す。A-B間にPBCがあるとき層成長をする。

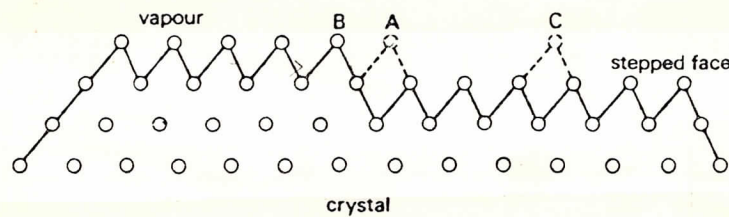


Fig. 5 Fig. 4と比較せよ。A-B間に強結合がなければ層成長は起こらない。AとCの付着確率は同じである。

ては見出せない。

PBCを形成する強結合は、原子・イオン・分子の第一配位球中の結合である。それらは結晶化の過程で形成される。結晶の周期構造から、一つに平行なすべてのPBCは同一視でき、また対称的に等価である。

一般にF面をもつゾーン内においては、いくつかはF面であり、他のすべての面はS面である(ゾーンはPBCベクトルを法線とする面を選ぶ)そのようなゾーンでK面が現れるような例外が次の2つの場合に可能である:

i) 面間隔 d_{hkl} が特別な半分割や三分割のために十分小さくなり、PBCがその面間隔内になくなる。この面はそのためにK面になり、 $F_1 - K - F_2$ 間のすべての面はまたK面となる。なぜならば、これらの表面構造はつねにK面の表面構造の一部を含むからである。

例: ダイヤモンド構造 — ダイヤモンドを考える。

$(0,0,0)$ と $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ の炭素原子間に1つの強結合がある。この結合は $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ と $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ の原子間の結合といっしょになって、PBC $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ の周期を形成する。このようにジグザグのPBCが $\langle 110 \rangle$ 方向に存在する。 $[1\bar{1}0]$ に沿った投影図 (Fig. 7(a)) によると、 (111) がF面であり、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ も同様である。ダイヤモンドの空間群は $Fd\bar{3}m$ でこの場合 $(h+l)$ が奇数のとき d_{hkl} を半分にし、 (001) に対しては四分分割することを意味する。Fig. 7(a) より、 d_{220} での隣接するPBCは結合してお

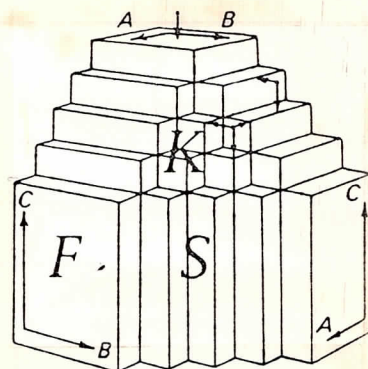


Fig. 6 3つの異なるPBCの特徴をもった仮想的結晶。

$A \parallel \langle 100 \rangle$, $B \parallel \langle 010 \rangle$,
 $C \parallel \langle 001 \rangle$. F面は (100) ,
 (010) , (001) . S面は
 (110) , (101) , (011) . K面
は (111) である。

らず, このゾーン内では法線方向の二重線で表される PBCのみを含む. したがって(110)面はS面である. d_{004} 層はうすすぎてPBCを含まず, (001)面はK面である. そのため(iii)-(001)-(iii)間のすべての面はK面であると考えられる (Fig. 7(b)).

- ii) 2つのF面の間の2つの対称的に等価なゾーン内で, S面ができる. この場合, 表面はいくつかの領域に分けられる. 一つの領域に一つのゾーンに平行なS面であり, 他の種類の領域は他のゾーンに含まれるS面である. これらの2つの領域は Fig. 8 の図のように, キックが形成されるところで出会う.

例: ジンクブレンド構造 — ZnS

強結合はZnとSの間で正四面体的にできる.

これはダイヤモンド構造の場合と同じである. それゆえPBCは同じである. すなわち<110>.

空間群は $F\bar{4}3m$ であり,

(hhl)面に対して次のことを与える: (h+l)が奇数のとき半分割する. ところで層 d_{002} は法線方向に結合し

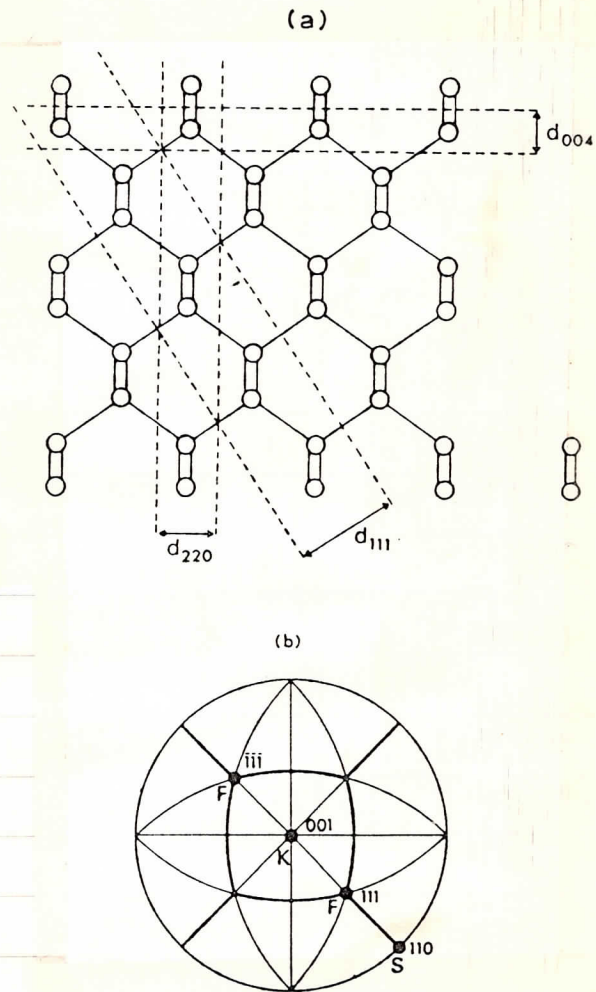


Fig. 7 ダイヤモンド構造の[110]への投影. 各丸は炭素原子とあらわす. この面内においてはPBCは d_{111} 内にあり. d_{220} 内にはない. d_{004} にはPBCはない. ステレオ投影図は太い線の部分でS面ができるゾーンの部分を示す.

ていない $PBC[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ を含む。しかし同じことが、 $PBC[\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0]$ にも適用される。これから (001) 面は 2つの対称的に等価なゾーンで S 面を形成し、このことは事実上 K 面として考えなければならぬ。以上の
 ような考察からダイヤモンド構造あるいはジंकブレンド構造の平衡形は、第一次近似として $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体であると考えられる。

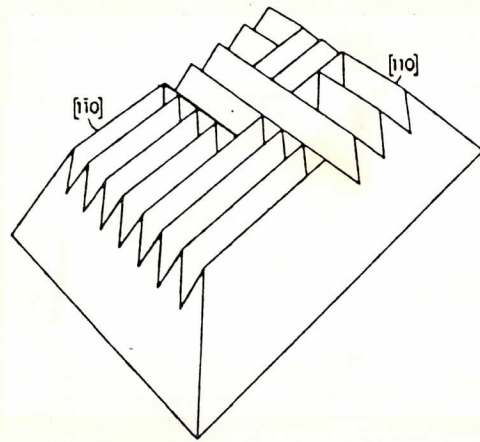


Fig. 8 2つの等価なゾーンでの S 面.

(b) ウルフプロットの作製

1-2.1で概観したが、一般に結晶の平衡形とウルフプロットとは密接な関係がある。ウルフプロットと異なり、結晶内の方向 n に対してその表面エネルギーの逆数の $1/\sigma(n)$ をプロットしたものをフランクの図形という。

これはウルフプロットの逆図形である。フランクの図形と平衡形は双対の関係にある⁸⁾。双対な図形とは次のようなものである。一般に図形 $\{A\}$ の垂足曲面を図形 $\{B\}$ とすると、逆に図形 $\{B\}$ の逆図形 $\{B^*\}$ の垂足曲面は元の図形 $\{A\}$ の逆図形になることが示される。それで図形 $\{A\}$ と逆図形 $\{B^*\}$ (あるいは逆図形 $\{A^*\}$ と図形 $\{B\}$) はそれぞれ双対の関係にあるといわれる (Fig. 9)。

いま考察しているジंकブレンド構造の結晶の平衡

形は正八面体であるが、この双対な図形すなわちフランクの図形は正六面体となる。さらにこれをウルフプロットになおす場合、これは平面を原点を通る球面に変換する操作をすればよい。すると Fig. 10 に示すようなウルフプロットが得られる。このウルフプロットは $\langle 111 \rangle$ 方向に極小点をもっている。したがって接着エネルギー γ が面に依存しなければ、基板垂直方向の配向性は $\langle 111 \rangle$ を示すと予想される。

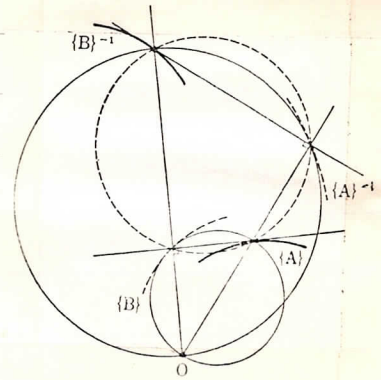


Fig. 9 双対な図形

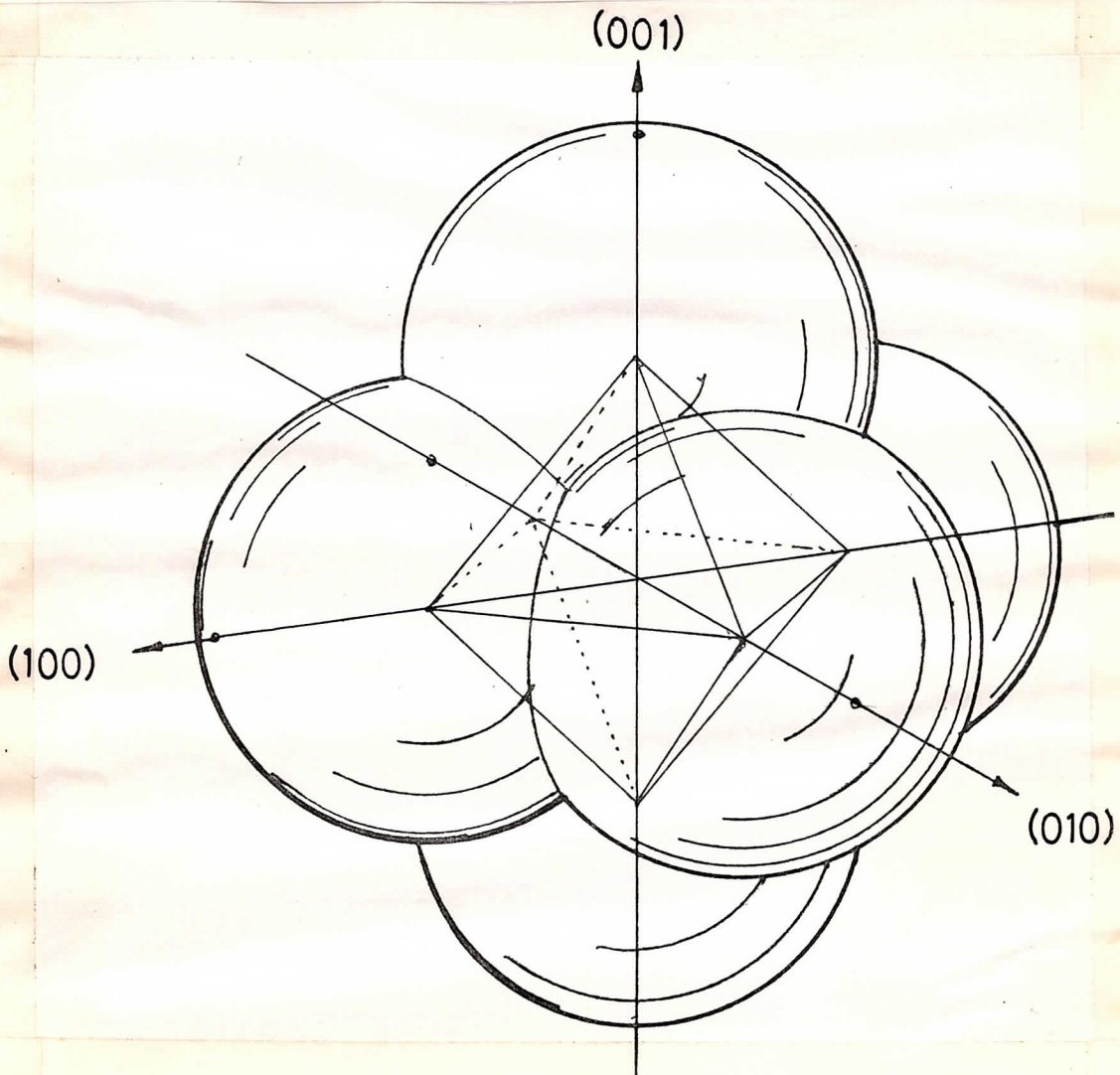


Fig. 10 〇ダイヤモンド構造・ジंकブレンド構造のウルフプロット。

§ 2.2. 核形成の理論

2.2-1 三次元核の形成

古典的な熱力学を使うと、三次元核の形成について議論できる。 n 個の原子集団についてその内部の自由エネルギー、すなわち、 n 個の原子がばらばらに存在しているときの自由エネルギーと n 個の原子のバルクの自由エネルギーの差 $G_v(n)$ と表面自由エネルギー $G_s(n)$ の和 $G(n) = G_v(n) + G_s(n)$ が最小になるようにすればよい。ところで、Beckerらによればこの他に G_c なる項が必要である。したがって $G(n)$ は次のように書ける：

$$G(n) = G_v(n) + G_s(n) + G_c \quad (\text{II. 3})$$

ところで、下地上の結晶の形状は (II. 2) 式できまるから、 B をその形状できまるある因子とすれば、 $G_s(n)$ は次のようになる： $G_s(n) = n^{2/3} B$ 。また、 $G_v(n)$ は、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ を用いて、 $G_v(n) = n\Delta\mu = nG_v = -nRT \ln \alpha$ (< 0)、 $\alpha = p/p_\infty$ で与えられる。ここで p は環境相の圧力、 p_∞ は平衡蒸気圧であり、 α は過飽和比である。結局 (II. 3) 式は

$$G(n) = nG_v + n^{2/3} B + G_c \quad (\text{II. 4})$$

となる。ここで $n=1$ とおくと、 $G(1) = G_v + B + G_c$ 、
 $G(1) = 0$ であるから、

$$G_c = -G_v - B \quad (\text{II. 5})$$

したがって、

$$G(n) = (n-1)G_v + (n^{2/3} - 1)B \quad (\text{II. 6})$$

を得る。ここで $G(n)$ を n だけの関数と考え、 G_v 、 B を定数とすると、

$$\frac{dG}{dn} = G_v + \frac{2}{3} B n^{-1/3} \quad (\text{II. 7})$$

$G_v < 0$ であるから、 $G(n)$ は $n^* = (-2B/3G_v)^3$ で極大値 G^* を

とるような関数であり, $n < n^*$ のとき, 結晶核は消滅し, また $n > n^*$ のとき, 結晶核は成長することかわかる. $n = n^*$ の核を臨界核という. 臨界核の大きさは G_u が大きいほど, すなわち過飽和比が大きいほど小さくなり, G_u が小さいほど大きくなる. 分子線法の場合, $\alpha \gg 1$ であるので, 他の方法, たとえば液相成長と比較して n^* は小さなものとなる.

ここで述べた議論はあくまで古典論であって, 表面エネルギー等がバルクと同様に扱え, 熱力学が成立すると考えている. しかし, 対象とする原子数が少ないのでこの点についてはもう少し考える必要があると思われる. 事実, クラスタイオンの原子間距離はバルクより大きく, 相互の結合力が小さいことが指摘されている⁹⁾.

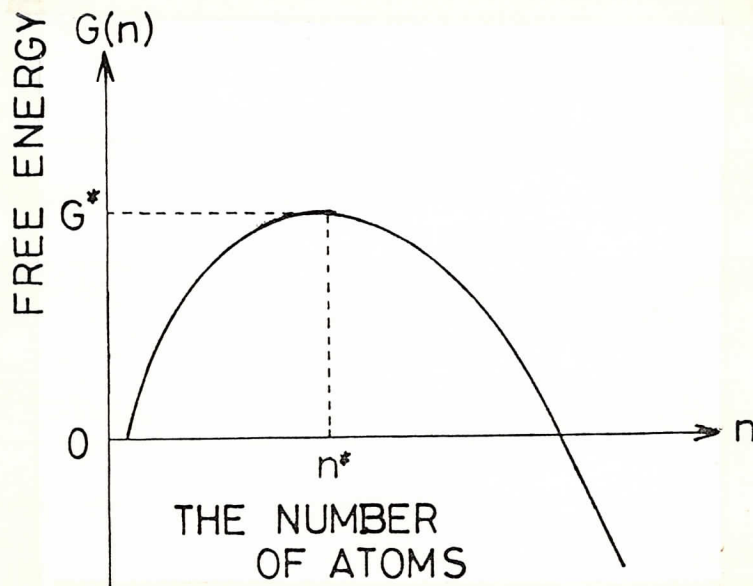


Fig. 11 n 個の原子集団のもつ自由エネルギー.
 n^* は臨界核の大きさをあらわす.

2.2 - 2. デコレーション効果

核が基板のどこにできやすいかということについて考察する。蒸着された原子は基板に到達したのちも基板上を表面拡散し、最も安定な部分に付着すると考えられる。平坦な基板上では全くでたらめな位置に核形成をするが、基板にステップがある場合、基板原子と結合した方がエネルギーが低くなり、安定となる場合には基板のステップ部分に付着し、核はステップ部分に統計的に多くできると考えられる。このような効果をデコレーション効果と呼ぶ。実際、NaCl に Au をつけた場合には、このような効果が認められている¹⁰⁾。しかし、接着エネルギー γ が小さく、ぬれが悪い蒸着物質の場合には、接触面積を小さくするという要請から、先端部分から成長する可能性がある。graphoepitaxy の場合、平衡形の有効な利用のために、 γ が小さいものがよいと § 1 で述べたが、核形成が 2 つの面に囲まれた部分からできなければならないので、ステップから成長させる必要がある。したがって、 γ にはある最適値が存在し、平衡形を保ちつつステップ成長する γ を選ばなければならない。

2.2 - 3 核の合体

前述のようにして核が形成されるが、その核がある程度その形を保ったまま成長したのち、すばやく液体のようにふるまって合体する。このとき、平坦な MoS_2 上の Au についての研究によれば、結晶核の方向は、合体の起こりはじめの段階においては、一方の核の方向に吸収されると報告されている¹¹⁾ (このときの核の大きさは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。) しかし、この場合においては、このような合体が進むにつれ、核間に結晶の橋わたし、いわ

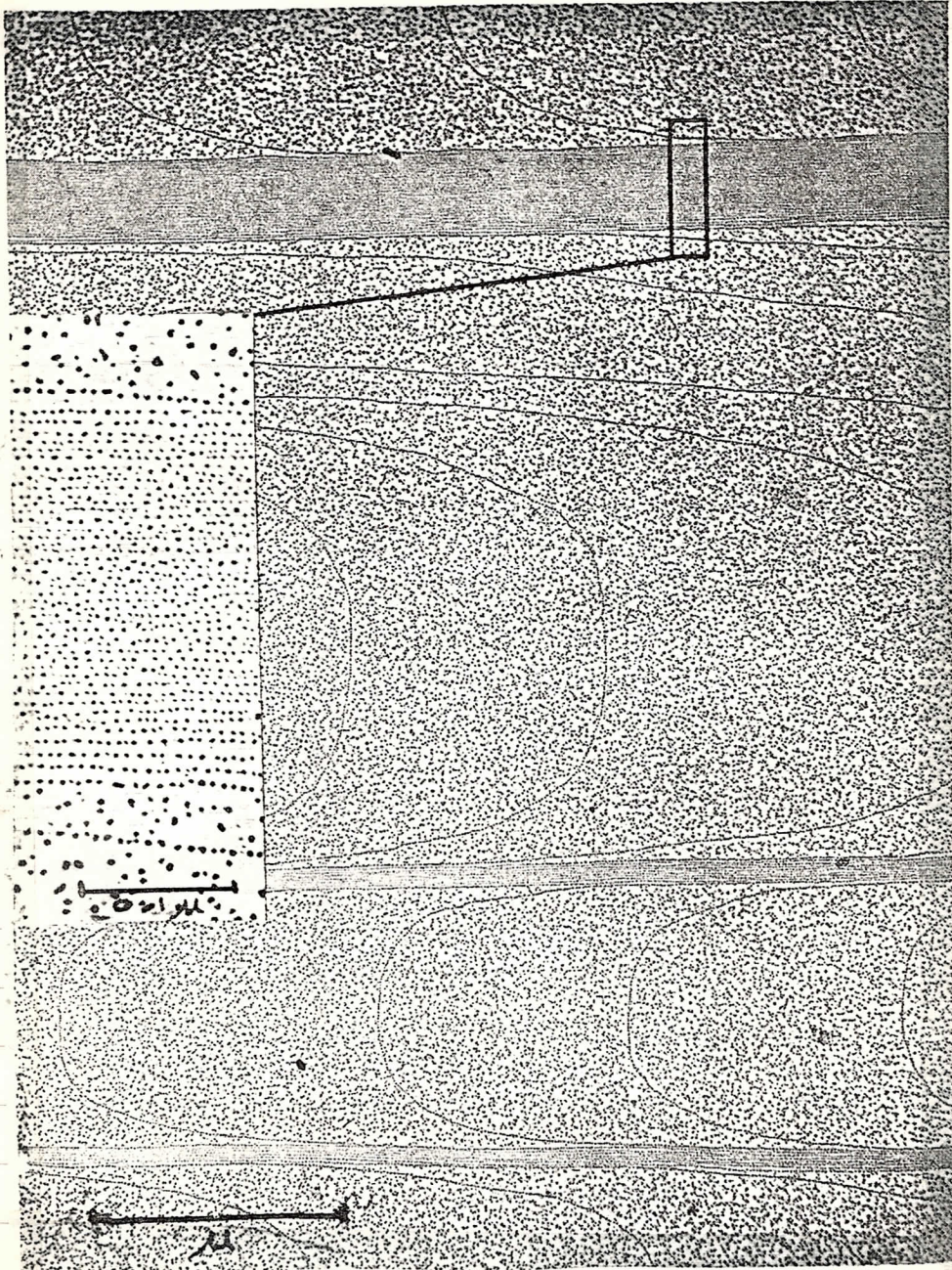
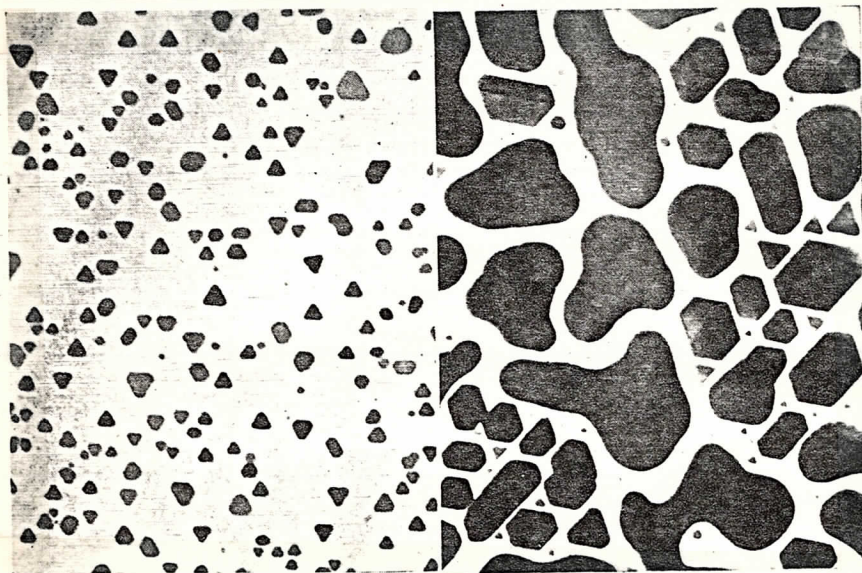


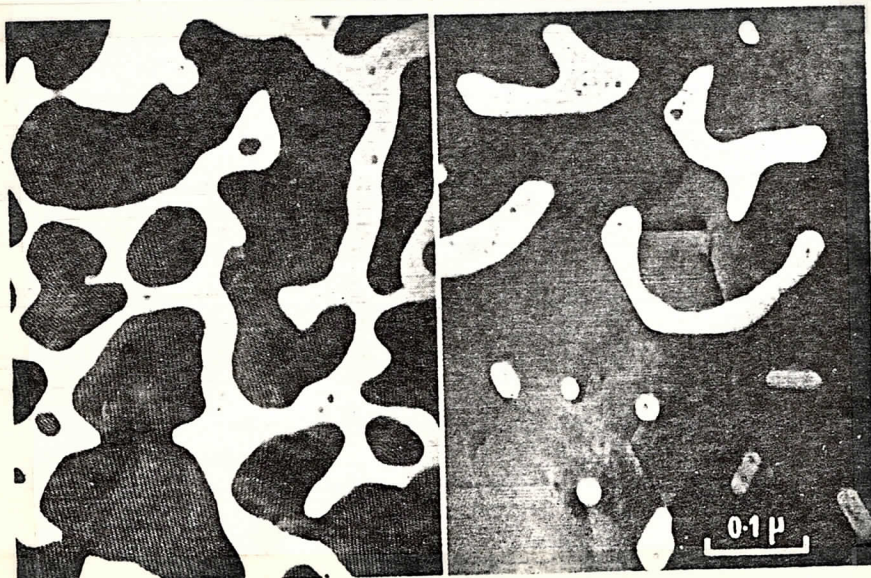
Fig. 12 デコレーション効果. NaCl上のへき開面上のステップに金をコートしたもの. 密になっているところがステップである. (G. A. Bassett¹⁰⁾による)

ゆるチャネリングが起こり、この段階から方向性をそそえることなく多結晶化する。これはゆっくり進行する過程である。この結果、核間は多結晶の網目構造(network)をつくり、その穴の部分をつめあわせるような成長をして、全面の成長が完成する。これらのことから、結晶成長の様式がGaAsも同じだとすると、結晶方位の変更が比較的自由的な最初の核形成から初期の合体の段階の核の大きさ程度の約 $1\mu\text{m}$ 以下の表面構造がgraphoepitaxyには必要であると考えられる。以上のまとめとして、核の成長の過程をFig. 13に示す。



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 13 核の成長の過程.

(a)核形成,
(b)初期の核の合体,

(c)チャネリング

(d)網目構造の穴の部分の成長. これらは

400°C での MoS_2 上へのAuの蒸着のようすである.

(D. W. Pasheyら¹¹⁾による)

§ 2.3. 種々の表面構造をもつ非晶質基板上への 結晶性物質の成長

2.3 - 1 幾何学的考察

前に述べたように, graphoepitaxy を考える場合, 結晶の配向性と核形成が重要である. ここでは配向性を特にとりあげ, どのような基板形状にしなければならぬかを述べる.

2.3 - 1.1. 平坦な基板上に $\langle 100 \rangle$ 配向する場合.

$\{100\}$ 面のなす角, すなわち 90° で特徴づけられるような断面をもつ基板が必要である. この溝のつけ方で, 基板平均平面に垂直に, $\langle 100 \rangle$ から $\langle 010 \rangle$ まで任意の方向を向けることができる.

2.3 - 2.2 平坦な基板上に $\langle 111 \rangle$ 配向する場合.

$\{111\}$ 面のなす角, すなわち 70.5° あるいは 109.5° で特徴づけられる断面をもつ基板を作製すれば, 任意の方位をもつ結晶が得られる. ただし, この場合は結晶の対称性を考慮し, 例えば方形波型の Fig. 14 (g) のような場合は, 一方が 70.5° ならば他方は必ず 109.5° にしなければならぬ. もし, とともに同じ角度にすると twin ができてしまう.

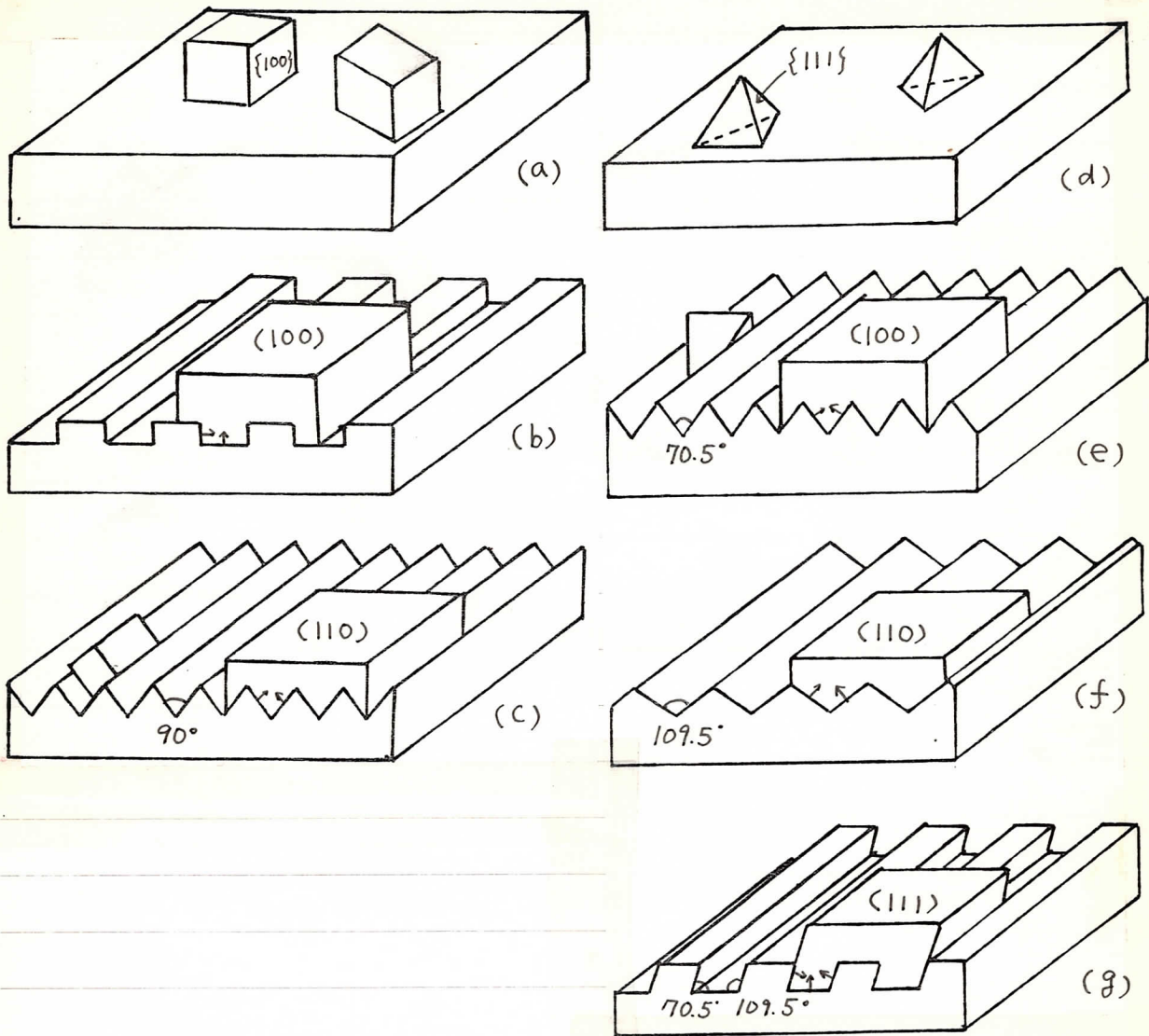
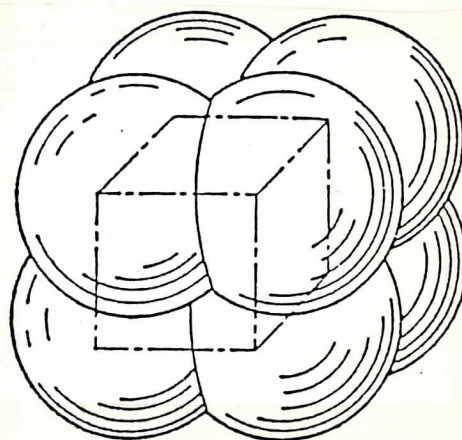


Fig. 14 graphoepitaxy の配向性からの基板形状と結晶方向の考察.
(a)~(c) $\{100\}$ 配向の場合, (d)~(g) $\{111\}$ 配向の場合.

2.3 - 2 熱力学的考察

一例として, ここでは単純立方格子の結晶構造をもつ結晶を, 方形波(Fig. 14(a)のタイプ)の断面をもつ基板の上に成長する場合について, 接着エネルギーを無視してその面内配向(面垂直方向は $\langle 001 \rangle$ とする)を考察する.

単純立方格子の場合, そのウルフプロットは, Fig. 15のようなきいちご図形になる. これを数式を用いてあらわす, $\sigma(\vec{n})$ の最大値, すなわち各球の直径を1と仮定し, θ を $\langle 001 \rangle$ 軸と \vec{n} のなす角, φ を (001) 面において $\langle 100 \rangle$ と \vec{n} の (001) 面



への投影のなす角とすると, 次のようになる:

Fig. 15. 単純立方格子のウルフプロット.

$$\sigma(\vec{n}) = \frac{\sqrt{3}}{3} \times \max. \left\{ \begin{array}{l} |\sin\theta \cos\varphi + \sin\theta \sin\varphi + \cos\theta| \\ |-\sin\theta \cos\varphi + \sin\theta \sin\varphi + \cos\theta| \\ |\sin\theta \cos\varphi - \sin\theta \sin\varphi + \cos\theta| \\ |\sin\theta \cos\varphi + \sin\theta \sin\varphi - \cos\theta| \\ |-\sin\theta \cos\varphi - \sin\theta \sin\varphi + \cos\theta| \\ |-\sin\theta \cos\varphi + \sin\theta \sin\varphi - \cos\theta| \\ |-\sin\theta \cos\varphi - \sin\theta \sin\varphi - \cos\theta| \\ |\sin\theta \cos\varphi - \sin\theta \sin\varphi - \cos\theta| \end{array} \right. \quad (\text{II. 8})$$

このような結晶が Fig. 16 のような基板(方形波の周期が l で高さ h)に成長する場合, 基板垂直方向は $\langle 001 \rangle$ としたのであるから, 基板の水平面に接する面は (001) 面であり, その単位面積あたりの表面エネルギーは $\gamma_{001} = \sqrt{3}/3$ である. そしてこの面は投影単位面積あたり1であるから, 投影単位面積あたりの表面エネルギーは $\sqrt{3}/3$ である. このような基板では, この他に溝が存在するため

に垂直面が存在し、その寄与を考える必要がある。溝の方向と $\langle 100 \rangle$ のなす角を ψ とすると、Fig. 15のきいちご図形の原点を通る (001) 面で切った断面Fig. 16 (a)で、その垂直面と接する面の単位面積あたりの表面エネルギーの大きさは線分 \overline{OA} で与えられる。この \overline{OA} を γ_ψ と表すと、この垂直面によってできる表面エネルギーは投影単位面積あたり $2h\gamma_\psi/l$ で与えられる。したがって全表面エネルギーは、

$$\gamma = \sqrt{3}/3 + 2\gamma_\psi(h/l) \quad (\text{II. 9})$$

で与えられる。ここで (h/l) は基板による定数である。これを ψ の関数とし、 (h/l) をパラメータとして表すと、Fig. 17になる。これより、表面エネルギーが $\psi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ で最小値をとることがわかる。このことは、溝に沿って $\langle 100 \rangle$ が成長するとき、表面エネルギーが最小となり、そのように成長することを予言している。

ここに示した方法は、基板の角度構成が任意の場合でも、ウルフプロットがわかっている場合は最も安定な配向性を予言することが原理的には可能なものであるが、ウルフプロットのあらゆる点に対して任意の角度の接面を考察することは、現段階ではむずかし

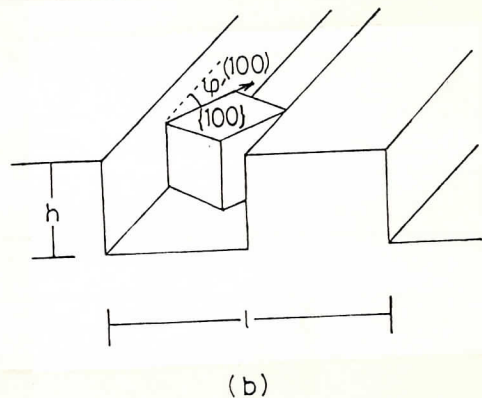
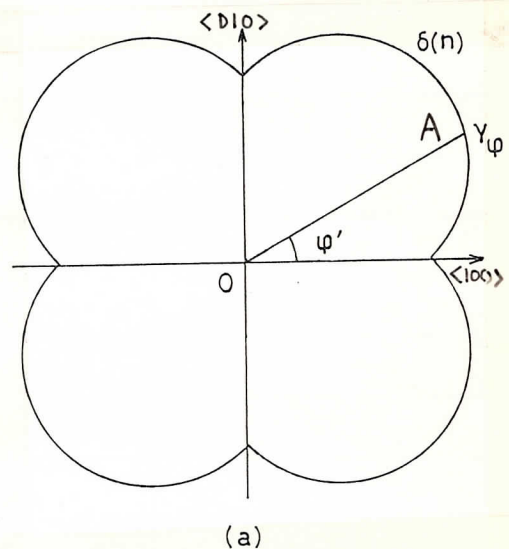


Fig. 16 方形波型基板に単純立方構造の結晶が成長する場合.

(a) (001) 面内のウルフプロット.

(b) 模式図.

い. したがってここでは一つの方角の配向性を仮定し、もう一つの面についても計算の容易な面について行なった。

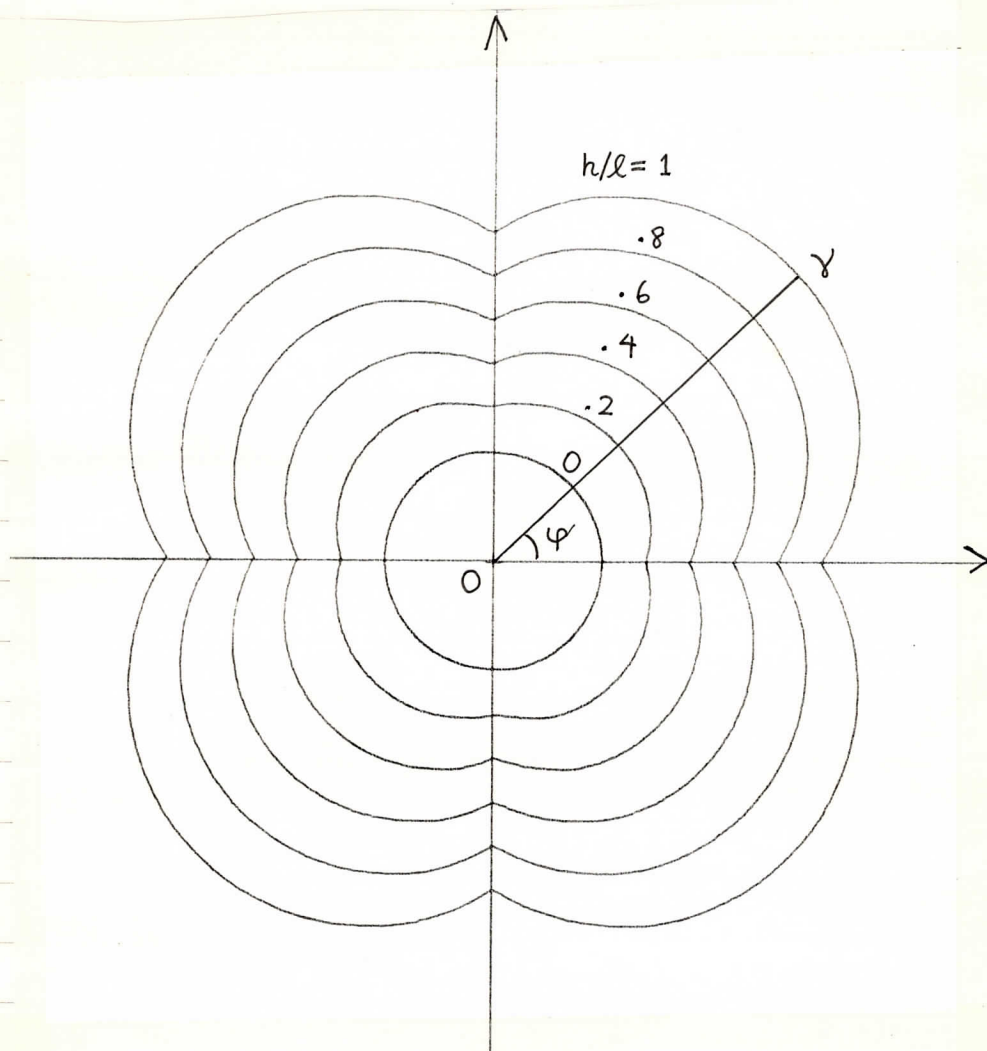


Fig. 17 方形波型基板上に成長させた単結立方結晶の表面エネルギー. h/l は基板形状の定数. φ は溝方向と $\langle 100 \rangle$ のなす角度. これより、溝方向に $\langle 100 \rangle$ に配向することが予言できる.

§ 2. 4. 実際の graphoepitaxy と理論の関係

実際に graphoepitaxy を行なう場合, Fig. 15 に示したような種々の基板の形状の中で, リソグラフィを用いて最も容易に作製できるのは (b) のタイプである. したがって (b) のタイプの基板についての報告は多い. (b) のタイプでは, 配向性は $\langle 100 \rangle$ のときに効果がある. 通常, 基板材料は fused silica 等の SiO_2 , 成長結晶は Si, Ge などのダイヤモンド構造のものが用いられる. Si の場合, 平衡形の考察からは $\langle 111 \rangle$ 配向が予言され, 実際に蒸着膜はその傾向が強いが, laser recrystallization や zone melting recrystallization を行なうと $\langle 100 \rangle$ 配向を示し,^{(12), (13)} (b) の形状の基板で成功している. また, VLS 機構 (第 IV 章参照) という, 結晶成長を液相から生じさせる気相成長法においては, Ge については $\langle 111 \rangle$ 配向を示し, (b) の形状ではうまくいかず, twin を形成してしまう.⁽¹⁴⁾ この場合には Si の異方性エッチングを用いた (c) のタイプの形状の基板で成功している.⁽¹⁴⁾

前に述べた配向性に関する議論は熱平衡状態を仮定しているため, 非平衡性の極めて強い過程をとらなう laser recrystallization 及び zone melting recrystallization での配向性は予言できず, 全く異なる理論が必要であると思われる.

これらの報告結果を Fig. 18 にまとめる.

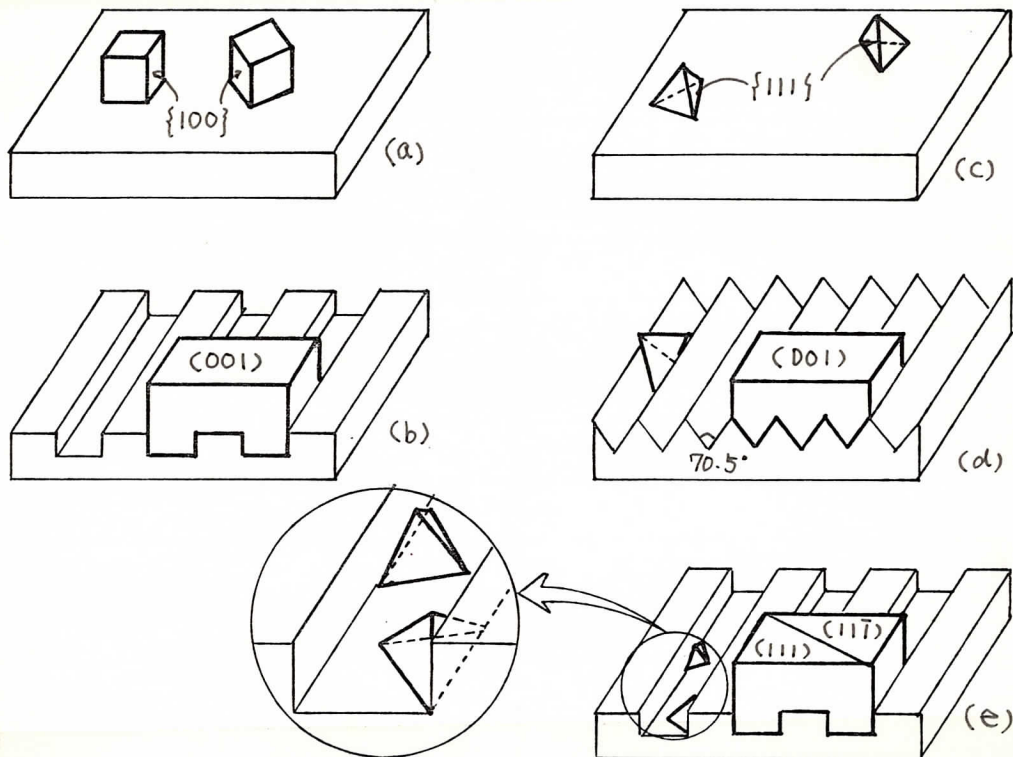


Fig. 18 実際のグラファエピタキシと基板形状の関係. (a)のように $\langle 100 \rangle$ 配向する場合には (b) のような方形波型の基板で成功する. しかし, (c) のように $\{111\}$ 配向の場合には, (d) のような三角波型基板の場合には成功するか. (b) 同様の方形波型基板では, twin を形成し, うまくいかない.

第四章 本研究で用いた graphoepitaxy 用基板

前節で述べたように, graphoepitaxy の基板の形状は, その平坦な場合の配向性を考えて選択しなければならない. また, 一般にその形状を作製するためにリソグラフィ等の微細加工技術を利用する. そこで, リソグラフィを用いずに, 大面積にわたって基板を作製できる方法を提案する. この方法でできる基板形状は, 平坦な基板に $\langle 111 \rangle$ 配向する場合に有効である. この基板は製法・形状ともに本研究の最も大きな特色の一つとなっている. ここでは, 基板の製法・理論的な裏づけ, およびその熱特性について言及する.

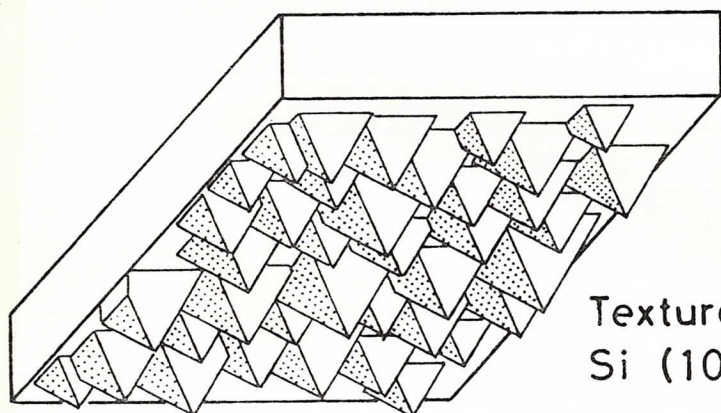
§ 3.1. 総論

3.1 - 1 graphoepitaxy用基板のもつべき性質

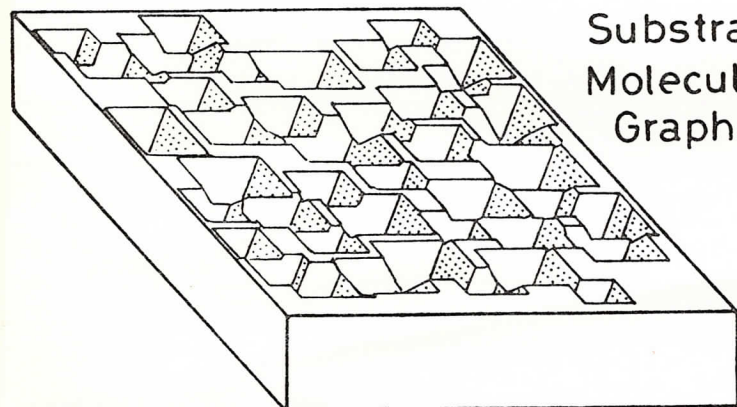
まず, $\text{Si}(100)$ ウェーハをアルカリ系エッチャントを用いて異方性エッチングを行ない, $\{111\}$ 面で囲まれたピラミッドを表面構造にもつ texture surface を作製する. このピラミッドの大きさは, 核形成頻度や粒径によって決められるべきであるが, 約 $1\mu\text{m}$ のものを得ることを目標とした. これに対し, 核形成を基板形状のステップを用いて促進する目的で, ピラミッドの頂上と底とする, この texture surface の反転レプリカを作製する. この構造は立方晶系 (111) 面の対称性をもっており, この反転レプリカを基板として用いる. ここで, 反転レプリカの材料に対しては, 分子線法を用いるという要求を含めて, 以下のことが要求される:

- (i) 成長温度で蒸気圧が十分低い.
- (ii) 成長温度で変形しない.
- (iii) 線膨張率が GaAs のそれ (8.7×10^{-6}) に近い.
- (iv) 蒸着物質と反応しない.
- (v) 大面積化が可能で安価である.
- (vi) 反転レプリカを作製しやすい.

これらのすべての条件をすべて備える物質は現在まだ未知であるが, Ni とポリイミドをとりあげ, これらを用いて実験を行った.



Texture etched
Si (100) wafer



Substrate for
Molecular Beam
Graphoepitaxy

Fig.19 反転レプリカ基板作製法.

3.1 - 2 理論的考察 (熱力学的なもの)

第II章§3で考えたのと同様の方法で考察する。ジ
ンクブレンド構造のウルフプロットを次のようになる
とする。すなわち、原点とウルフ点として、 $(0, 0, \pm 1/2)$,
 $(0, \pm 1/2, 0)$, $(\pm 1/2, 0, 0)$ を中心とする半径 $1/2$ の球の外
殻のふちをウルフプロットと考える。これはFig.10に示
した。この図の極座標表示は次の式で与えられる。

$$\gamma = \max. \begin{cases} |\cos \theta| \\ |\sin \theta \cdot \sin \varphi| \\ |\sin \theta \cdot \cos \varphi| \end{cases} \quad (\text{III. 1})$$

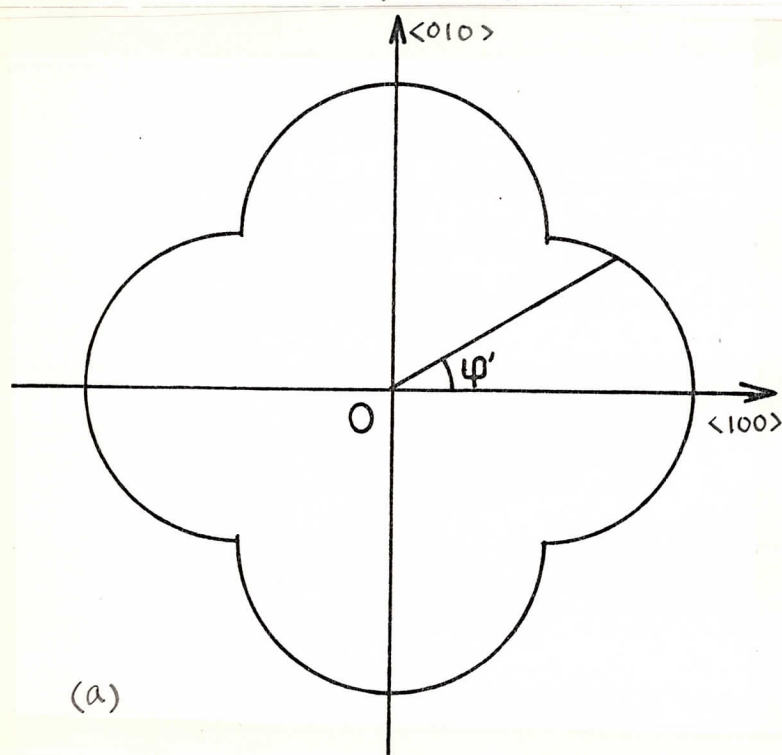
さて、本研究で得られた基板上にどのように配向し
たとき、表面エネルギーが最小になるか考える。(III. 1)
を使ってすべての方向に対してこれを解くのは非常にむ
ずかしいので、基板の平均平面に垂直に結晶は $\langle 001 \rangle$ に
配向するとして基板面内の配向性についてだけ考えるこ
とにする。このとき、基板面と結晶とはめくれが十分に悪
く、接着エネルギー $\gamma = 0$ と仮定する。そうすると、基
板面と接する可能性のある面についてだけのウルフプロ
ットを作成することができる。すなわち、(III. 1)におい
て、 $\theta = 54.7356^\circ$ とおくと、基板面に接する可能性のあ
るすべての面の表面エネルギーがわかる。これを $\gamma'(\varphi)$
と書くと、

$$\gamma'(\varphi) = \max. \begin{cases} 1/\sqrt{3} \\ \sqrt{2/3} \cos \varphi \\ \sqrt{2/3} \sin \varphi \end{cases} \quad (\text{III. 2})$$

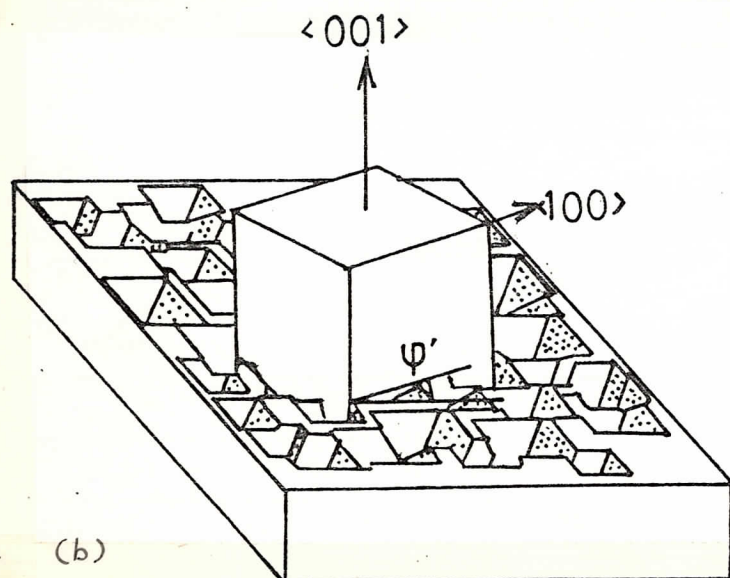
これはFig.22のようになる。反転ピラミッドの稜と結晶
の $\langle 100 \rangle$ 方向のなす角を φ' とすると基板平均平面に対し、
垂直方向からなかめた単位面積あたりの結晶の界面にお
ける表面エネルギーは、反転ピラミッドのしめる面積の
割合を ρ として、

$$E = \sqrt{3}/2 \cdot (\gamma'(\psi') + \gamma'(90^\circ - \psi'))P + (1-P) \quad (III.3)$$

と表せる. Fig. 23 に P の値を 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 として E がそれぞれどのようなようになるか示してある. ここで $P=0$ は平坦な基板に相当し, 面内に異方性は表れない. $P=1$ の図より明らかに $\psi = 45^\circ$ で表面エネルギー E が最小になることがわかる. すなわち, ピラミッドの稜に沿って $\langle 110 \rangle$ を向くと予想される.



(a)



(b)

Fig. 22. 本研究で用いた基板の上にジंकブレンド型結晶が成長する場合.

(a) $\langle 111 \rangle$ 方向の見込角でとったウルフプロット

(b) 模式図. ψ' はピラミッドの稜と結晶 $\langle 100 \rangle$ のなす角.

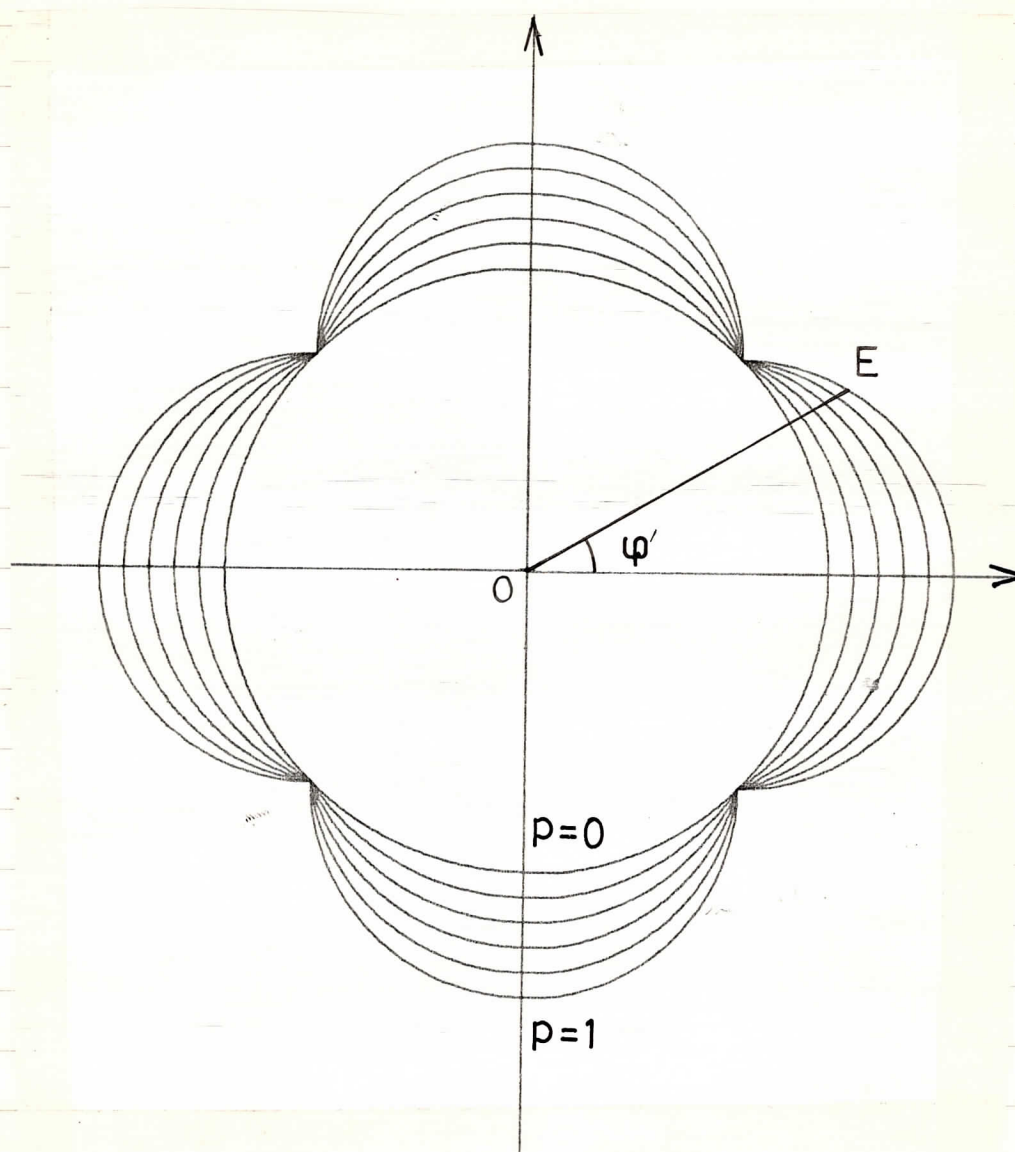


Fig. 23 本研究で用いた基板上的結晶の界面における表面エネルギーの角度依存性. ϕ' は基板ピラミッドの稜と結晶 $\langle 100 \rangle$ のなす角. $\phi' = 45^\circ$ で E は最小になることから, 結晶はピラミッドの稜の方向に $\langle 110 \rangle$ を向くと予想される.

§3.2. 基板の作製法とその性質

3.2 - 1 エッチング

3.2 - 1.1 エッチング液

Si(100)の表面に微細なピラミッド構造を作製する場合、異方性エッチングにより、{111}面のみ残るようにする。そのようなエッチング液としては、KOH水溶液、NaOH水溶液、抱水ヒドラジン水溶液、エチレンジアミン水溶液等がある⁽¹⁵⁾。ここで、本研究では約1 μ mのピラミッドを必要とすることから、エッチング速度の遅い抱水ヒドラジン系の水溶液で行なうことにした。

3.2 - 1.2 エッチング条件

本研究では、約1 μ mのピラミッドをできるだけ一様に作製することが望まれる。ピラミッドのできる原因としては、Si基板上の欠陥や汚染によると考えられている⁽¹⁶⁾。しかし、本研究ではできるだけ均質なSi(100)ウェーハに対しても再現性よくピラミッドを一様に得ることが望まれる。そこで二種類のウェーハを用いてエッチング条件を変え、一様に約1 μ mのピラミッドを得ることを試みた。その結果をFig. 20に示す。この結果のみをみると、データのばらつきが大きく、ウェーハの依存性や、また同じウェーハでも場所の依存性があると考えられる。しかし、本研究で必要な約1 μ mのピラミッドを作製する条件は幸いにもそれほどばらついておらず、大体60 $^{\circ}$ Cの液温で攪拌しながら、抱水ヒドラジン(80%):水:イソプロピルアルコール=50:50:3(体積比)で行なえばよいことがわかった(Fig. 21)。なお、ここでイソプロピルアルコールはいわゆるcomplex agentであり、本来はピラミッドを作らないように入るものであるが、実際にはエッチング速度を遅くし、かつピラミッドを均一に作る

のうまく働いていることが、本研究の過程でわかった。

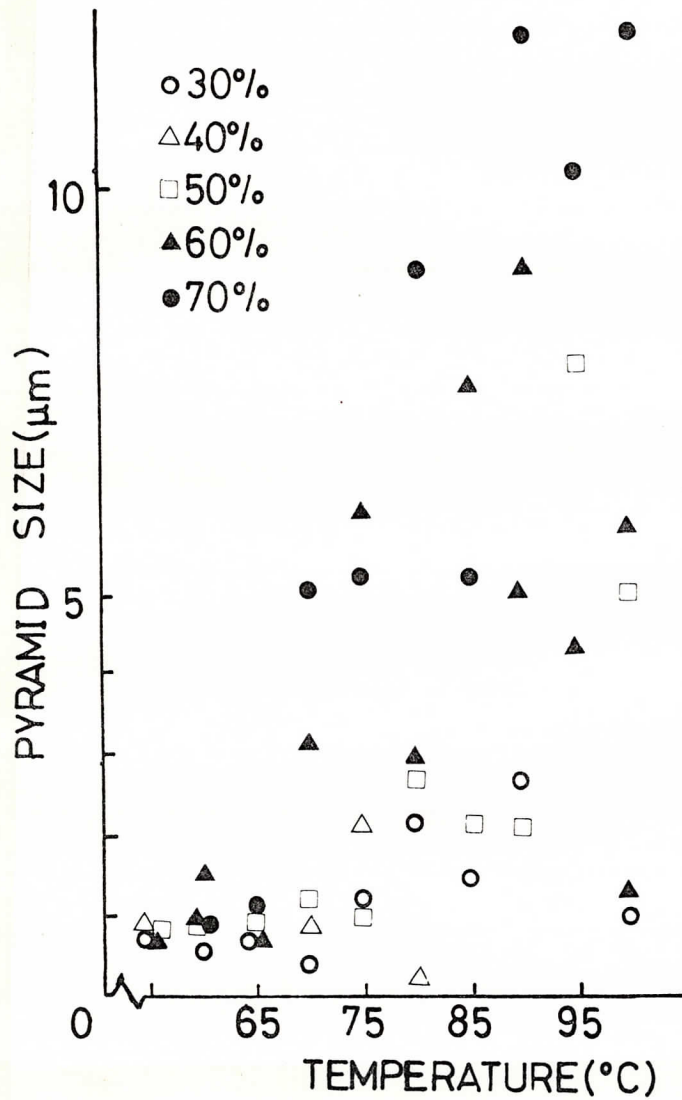


Fig. 20 エッチング条件とピラミッドの大きさの関係

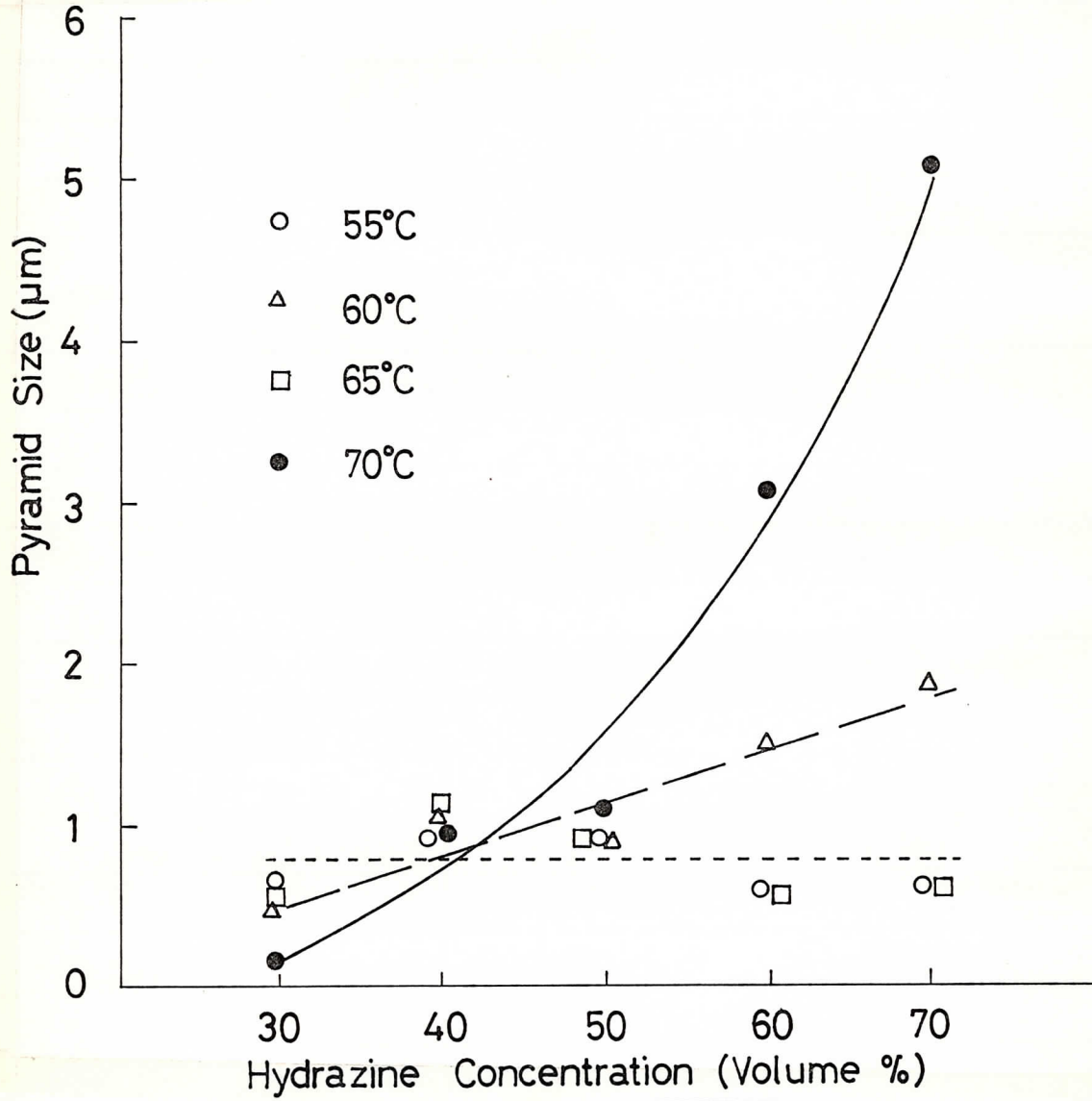


Fig. 21 最適条件付近のエッチング条件

3. 2 - 2 反転レプリカ基板の作製

本研究で用いた反転レプリカ基板は、i) ポリイミドによるもの、ii) Niめっきによるもの、の2種類である。

3. 2 - 2.1 ポリイミドの反転レプリカ基板

この材料としては、東レ株式会社の作製した“セミコファインSP-510”を用いた。これは本来、電子絶縁コーティング剤として開発されたものであり、450℃程度の温度まで皮膜の重量は失われない*(Fig.24)。また、その主な諸特性はTable. 2の通りである*。

これを用いて作製した反転レプリカ基板の表面SEM写真をFig. 25に示す。非常に微細なところまで忠実に転写できているのかわかる。また、それを超高真空中で、430℃に3時間保ったものの表面SEM写真をFig. に示す。これによると、430℃では多少表面に荒れが生じるものの、形くずれはほとんどなく、この温度程度であれば基板として使用可能であると思われる。

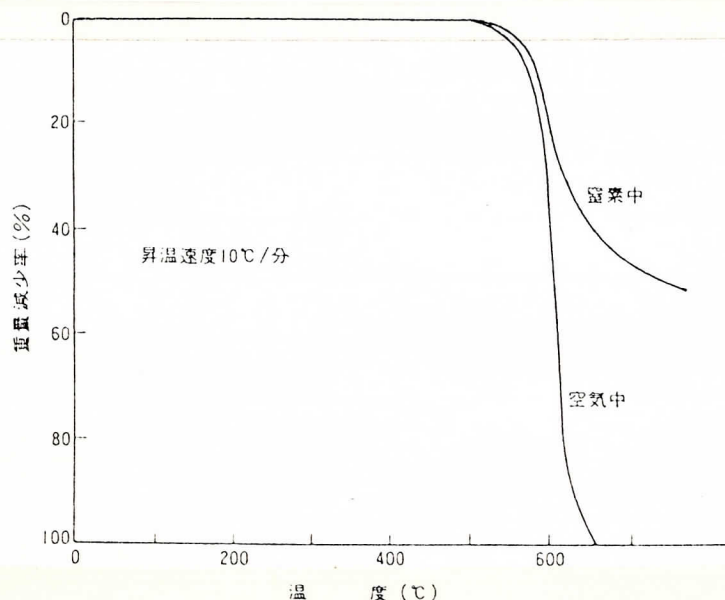


Fig.24 SP-510の重量減少率の温度依存性

* SP-510の取扱説明書による。

Table. 2 SP-510の皮膜の特性

性質	項目	単位	測定値
機械的性質	強度	kg/mm ²	12.1
	伸度	%	47
	密度	g/cc	1.42
	屈折率	—	1.72
熱的性質	融点	°C	なし
	熱線膨張率	/°C	4.0×10^{-5}
	燃焼性	—	自己消火性
電氣的性質	誘電率(1kHz, 25°C)	—	3.3
	誘電正接(1kHz, 25°C)	—	0.0007
	体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	2.1×10^{16}
	表面抵抗率	Ω	10^{17}
	絶縁破壊電圧	kV/mm	282



1 μm

(a)



0.5 μm

(b)

Fig. 25. ポリイミド反転レプリカ基板の表面. (b)は(a)の拡大写真, 微細なパターンを忠実に転写できている.

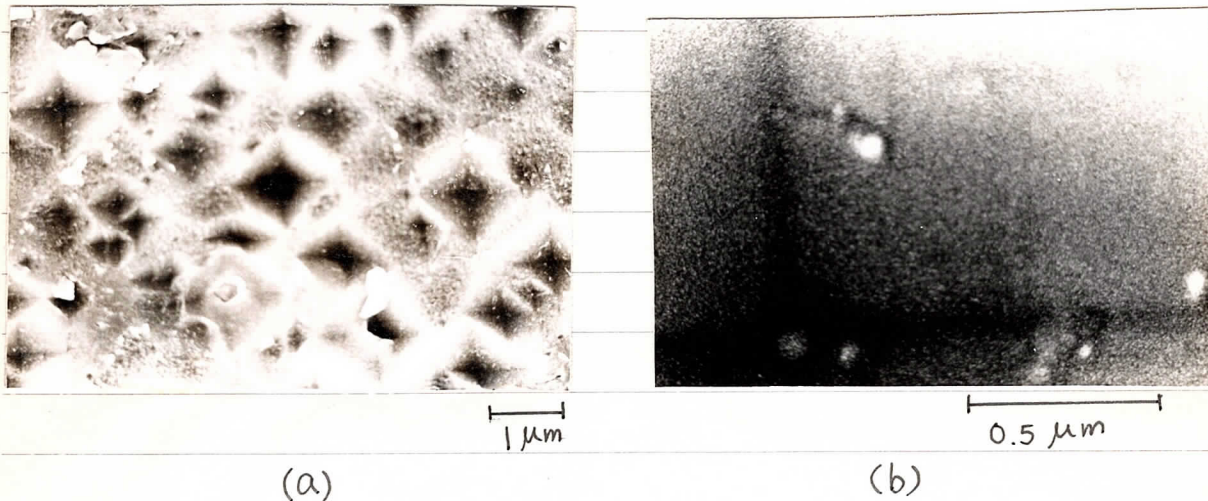


Fig. 26. ポリイミド反転レプリカ基板を真空中で3時間 430°C に保ったものの表面状態。(b)は(a)の拡大写真.

3.2-2.2 Niめっきによる反転レプリカ基板

Niめっきによる反転レプリカ基板の作製手順をFig.27に示す. まず, 無電解めっきで約 $1\mu\text{m}$ Ni膜を異方性エッチングされたSiにつける. これはのちに剥離しやすくするためと, 次に行なう電解めっきを一様につけるために行なう. 無電解めっき液としては日本カニゼン株式会社製, SB-55を用いた. この諸特性はTable.3に示す.

次に電解めっきを行なう. これは補強のためである. めっき浴は, 水1ℓに対し, 硫酸ニッケル:塩化アンモニウム:ホウ酸 = $150\text{g} : 15\text{g} : 15\text{g}$ のものを用い, 電解めっきは室温で行なった. 膜厚約 $50\mu\text{m}$ で剥離を行ない, 後の処理(分子線法で用いる基板ホルダーへのとりつけ, 評価等)を行ないやすくするために quartz 上に無機接着剤(アロンセラミックD, 東亜合成化学製)を用いて貼付し, これを基板とする.

このようにして作製したNiめっき基板表面のSEM写真(未処理)をFig.28に, また, 600°C , 超高真空中で3時間熱処理したものの表面SEM写真をFig.29に示

す。熱処理をすることにより、多少形くずれを起すことかわかる。

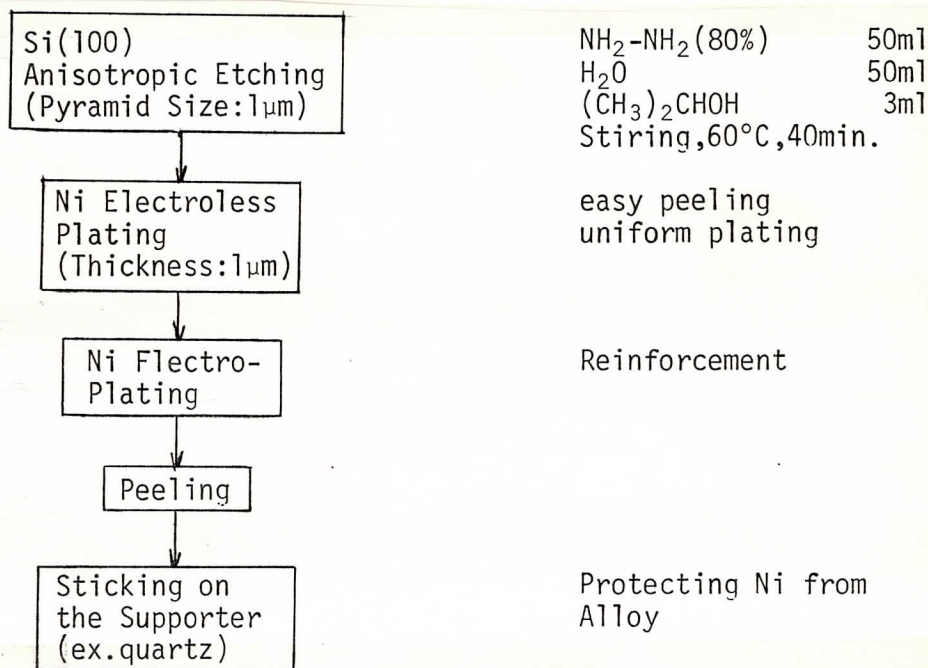


Fig. 27 Niめっき反転シリカ基板の作製手順

Table.3 SB-55皮膜の特性*

性質	数値
皮膜組成	Ni約99%, B約1%
硬度	析出状態で Vickers 750 以上, RC65相当
熔融温度	1,350 ~ 1,400 °C
比重	析出状態で 8.6 ± 0.1
電気抵抗率	析出状態 1.7 ± 0.1 Ω mm ² /m
	400 °C 熱処理 1.35 Ω mm ² /m
線膨張率	1.2 × 10 ⁻⁵ deg ⁻¹

* SB-55 の取扱説明書による。

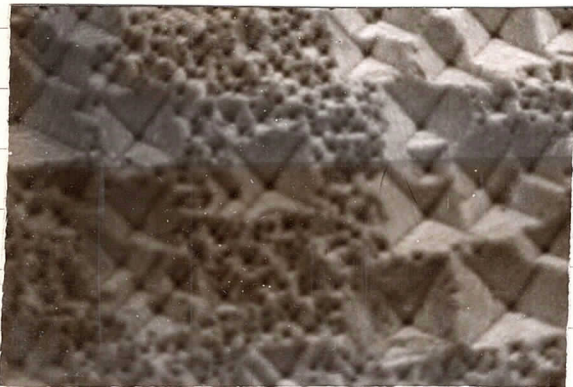


(a)



(b)

Fig. 28 Ni反転レプリカ基板の表面. 未処理のもの. (b)は拡大写真.



(a)



(b)

Fig. 29 Ni反転レプリカ基板の熱処理後の表面. 熱処理は超高真空中で 600°C 3時間行なった. (b)は拡大写真.

第IV章 分子線法によるGaAsの平坦な 非晶質基板上への成長

分子線法とは、超高真空中 ($10^{-7} \sim 10^{-11}$ Torr) で成長結晶の構成元素及びドーパントの分子線を発生させ、適当な温度に保った基板上に蒸着し、結晶成長を行なうものである。この方法は成長速度を $0 \sim 10 \text{ \AA}/\text{sec.}$ で制御でき、超薄膜の量子効果を利用した超格子・MQWレーザー等の素子の研究・開発に使用されている。また、超高真空という環境から、高純度の半導体薄膜の作製にも利用されている。成長方法がドライプロセスであるため、ハイドープ試料作製のためのイオン化ドーピング等による通常方法の偏析対策も検討されている。また、成長中にRHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) や Auger 電子分光等の観察も可能であり、本研究のように分子線成長と同時にビーム照射も可能である。システムの大型化により、大面積薄膜の作製にも適している。この方法によって成長されている半導体は、IV族、III-V族、II-VI族等であり、ほとんどの半導体材料が作製可能である。以下、本研究に関係のあるGaAsの成長について述べる。なお、本研究で用いたMBE装置MBE-830 (日電アネルバ製) の概観をFig. 30に示す。

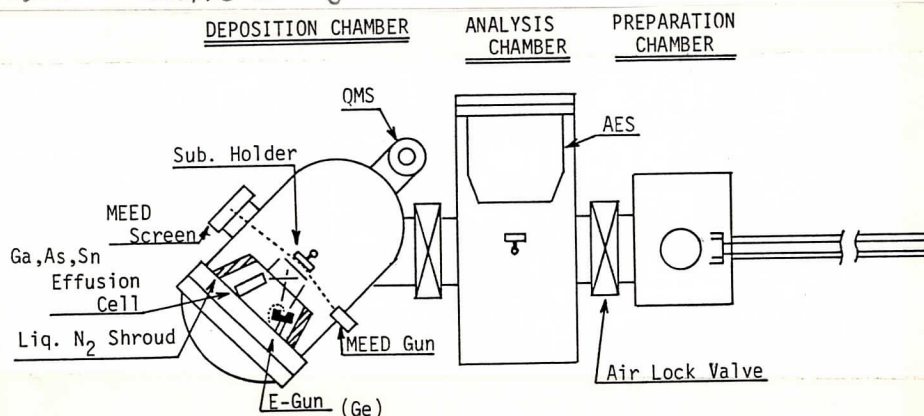


Fig. 30 MBE-830の概観

§4. 1. 通常の成長機構

4. 1 - 1 通常の成長条件

各分子線は、一般に各元素の加熱により得る。加熱法はその元素の蒸気圧^{脚注1)}が1000℃以下で 10^{-5} Torr程度に達しうる場合には、pBN(パイロリテック窒化ホウ素)製のつぼ内に元素ソースを入れ、タングステンによる抵抗加熱で熱する。また1000℃以上の高温でなければ十分な蒸気圧が得られない場合には電子ビームで加熱する。本研究においては、Geについては電子ビームで加熱を行ない、Ga₂とAsはpBNセル^{脚注2)}を用いて成長を行なった。なお、Ga₂とAsの蒸発温度は代表的にはそれぞれ850℃、240℃である。分子線強度は四重極質量分析計を用いた。また、その分子線が基板上で付着するとき、その分子の付着のしかたは基板のもつエネルギーと表面にある元素に依存する。

基板のもつエネルギーは基板温度で表現される。すなわち、基板温度が成長薄膜の結晶学的・光学的・電気的性質を左右する。GaAsにおいて、これらの性質と実用目的で考えるとき、分子線法では550～650℃で成長させた場合に十分な結果が得られている。しかし、本研究は通常のエピタキシ成長と異なるgraphoepitaxyの基礎研究であるので、基板温度は室温～600℃で成長を行な

1) 温度と蒸気圧の関係は、Richard E. Hong and Dean A.

Kramer: RCA REVIEW (1969) 285. に詳しく述べられている。

2) pBNセルの形はKnudsen Cellといわれる閉口形のものが一般的である。この場合、その垂直方向の分子線強度は

$$F \approx 1.11 \times 10^{22} [AP(T)/D^2(mT)]^{1/2} \text{ 分子/cm}^2/\text{sec.}$$

で与えられる。ただし、Aは面積、Pは平衡蒸気圧、Tはセル温度、Dは基板との距離、mは原子量である。

った。また、本研究の代表的な成長速度は約 $0.65 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。これらの代表的な成長条件をTable. 4に示す。

Table. 4 代表的な成長条件

項目	数値
基板温度	$30^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$
成長速度	$0.65 \mu\text{m}/\text{h}$
Ga/As比	$\text{Ga}^+(69) / \text{As}^+(75) = 1 / 1.5 \sim 1 / 3.0$ (四重極質量分析計による)
成長時の圧力	$4 \sim 8 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ (B-A電離真空計による)
Gaセル温度	850°C
Asセル温度	240°C
Ge電子ビーム入力*	100mA, 3.4kV

* Geはドーパントとしてではなく、蒸着膜として使用した。

また、元素の付着率はその元素の分子状態と基板の表面状態による。例えばヒ素の場合、 As_2 と As_4 の2つの分子状態があり、それぞれ付着機構が異なる^{17), 18)}。

4.1 - 2. GaAs蒸着膜の配向性とその温度依存性

分子線法で平坦な非晶質基板上にGaAsを上記に示したような条件で成長する場合、その基板下地の材料と成長温度により、その優先配向性は異なる。これは第II章・1-1で考察したような界面の荒れと自由エネルギー両者の関係によるものと考えられる。

4.1 - 2.1 下地がfused quartzの場合

平坦なfused quartz上にGaAsを成長する場合、 500°C 付近でも、とも $\langle 111 \rangle$ 優先配向が強くなり、これよりも高温でも低温でも配向性の強さは失われる。また、 $\langle 111 \rangle$ ピークの半値幅は温度とともに減少する。これより粒径は

明らかに高温で成長すれば大きくなることかわかる。これは表面のSEM観察とも一致する。これらの結果を、Fig. 31及びFig. 32に示す。

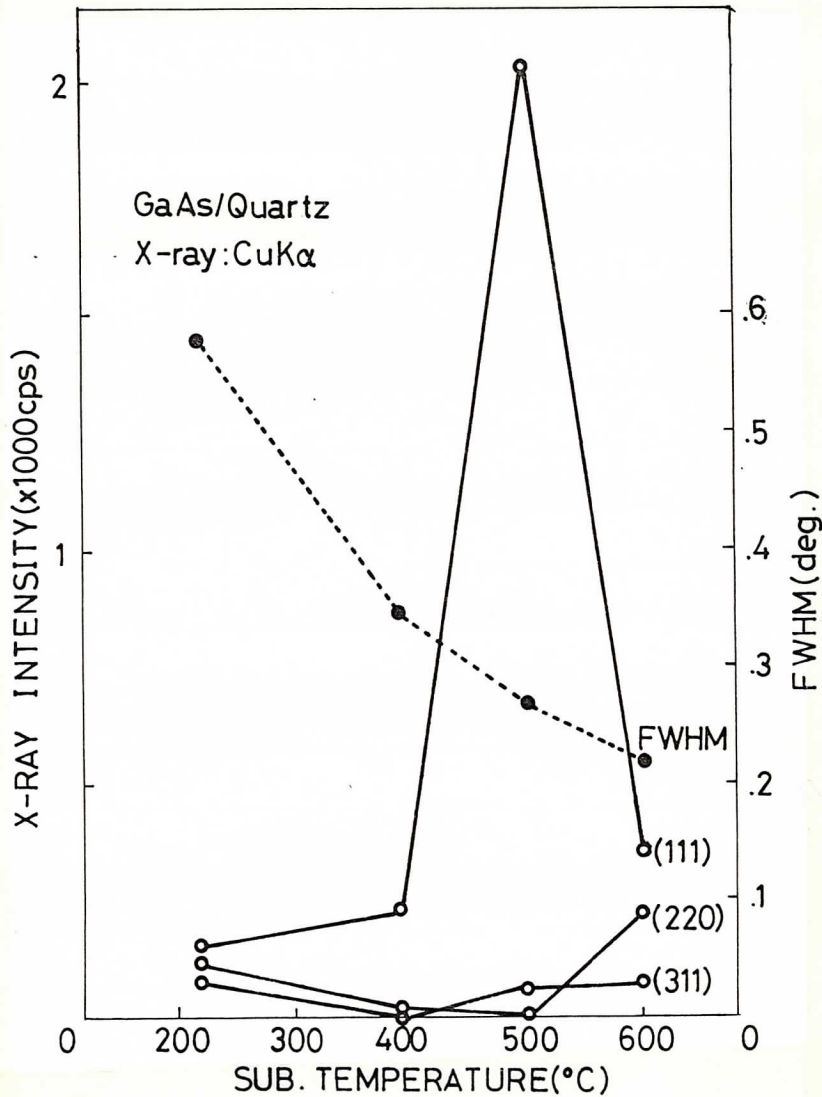


Fig. 31 GaAs/Quartz の配向特性及び $\langle 111 \rangle$ ピークの半値幅。この場合には500°Cで $\langle 111 \rangle$ 配向がきわめて顕著となる。また $\langle 111 \rangle$ ピークの半値幅は温度とともに減少し、粒径が温度とともに大きくなることを示している。

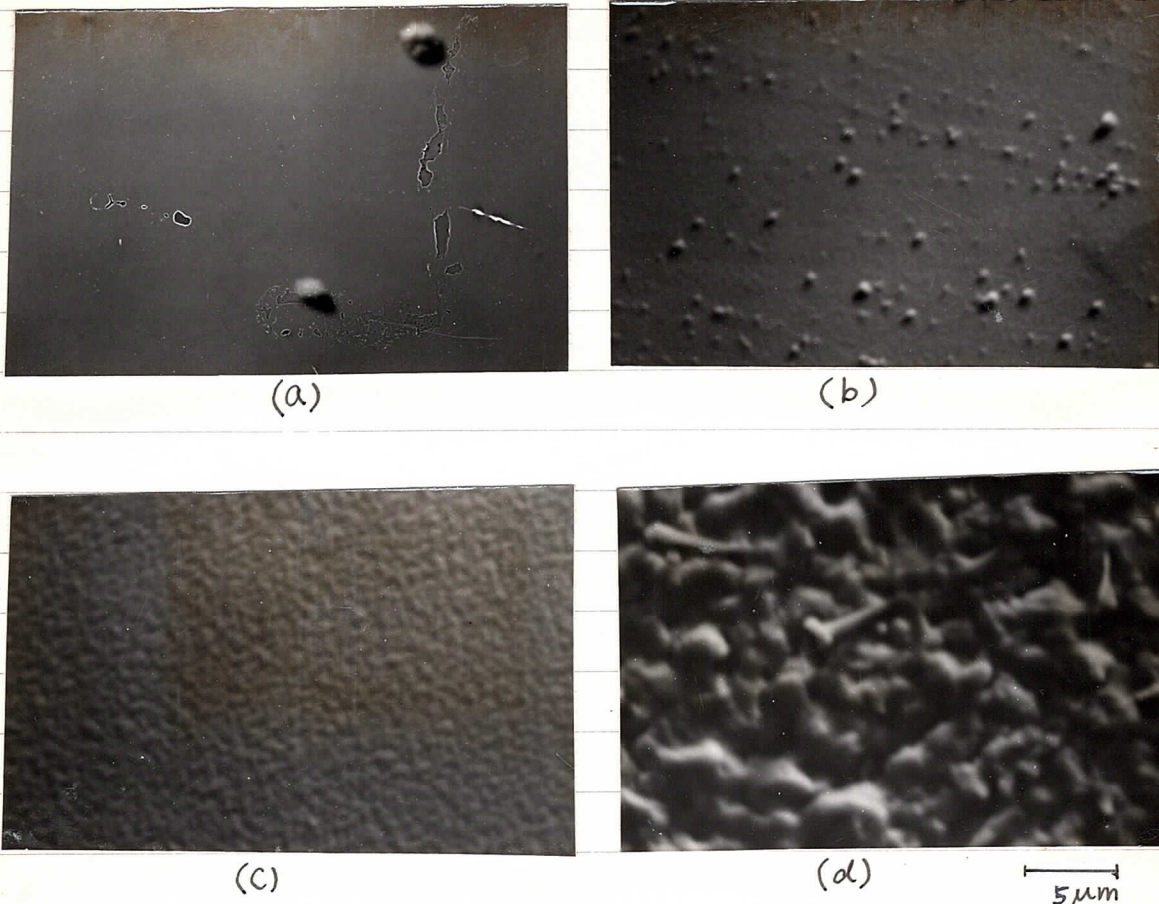


Fig. 32 GaAs/Quartzの表面SEM写真. 各写真の成長温度は(a) 280°C, (b) 390°C, (c) 500°C, (d) 600°Cである. 成長温度とともに粒径が大きくなっていることがわかる.

これらのうち、500°C以下で成長したものは膜の電気的特性はその抵抗率が極めて大きいため、測定不可能であるが、600°Cで成長したものについてはある程度の電気伝導性を示し、ホール効果を測定した. その結果、p型で抵抗率 $14.8 \Omega \text{cm}$, キャリア密度 $1.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 移動度 $3.1 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を得た.

4.1 - 2.2 下地がNiの場合

この実験はNiめっき反転シリカ基板を実際に成長に用いるときの参考として重要である。

基板は平坦な fused quartz 上にNiを真空蒸着法により蒸着したものをを用いた。この上に分子線法でGaAsを成長させたものの成長温度による配向性及び $\langle 111 \rangle$ ピークの半値幅の変化をFig. 33に示す。これによれば600°Cまで温度が高ければ高いほど配向性が強くなることわかり、quartz上の場合と比較するとGaAsの配向特性は下地の影響を受けていると推測される。また粒径は、quartz上の場合と同じく成長温度とともに大きくなる。これはSEM観察からも明らかである。

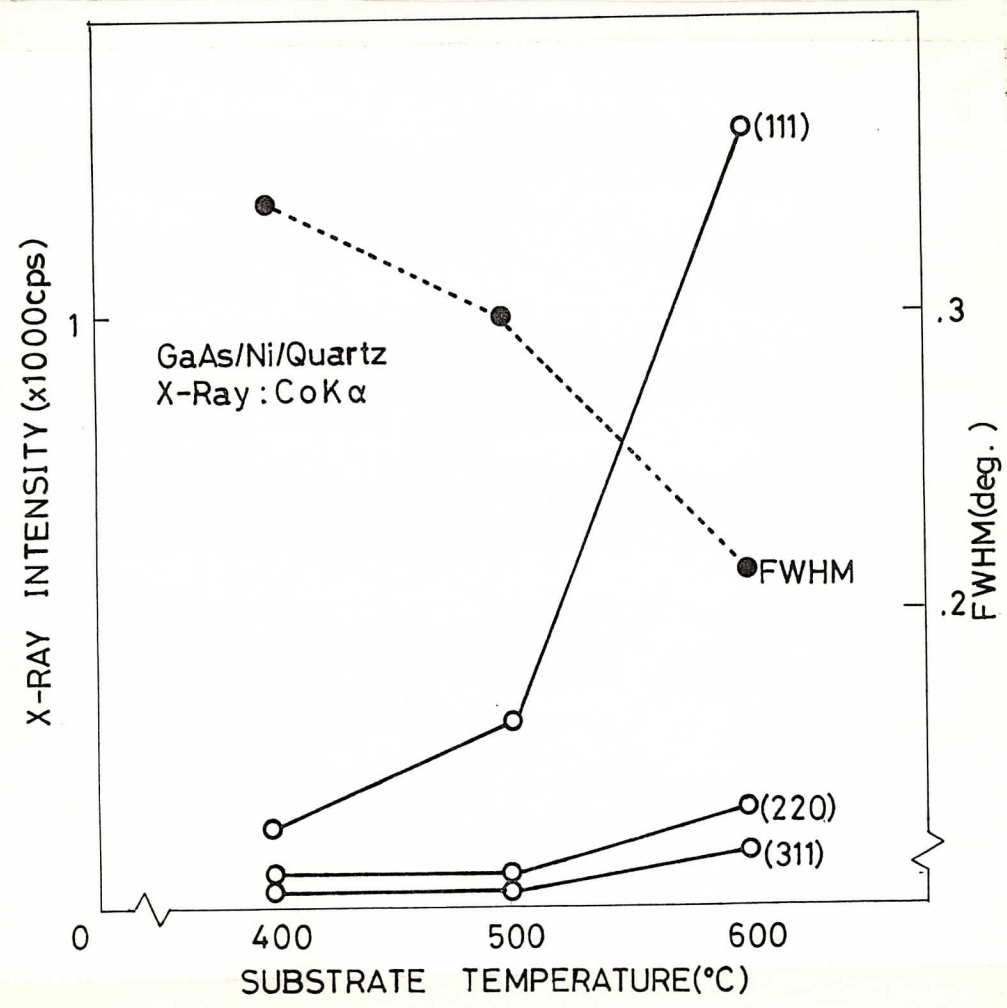
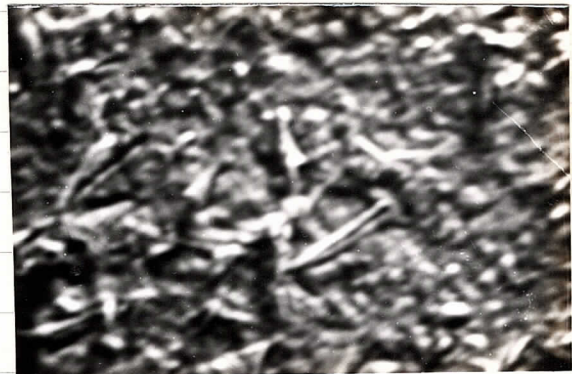


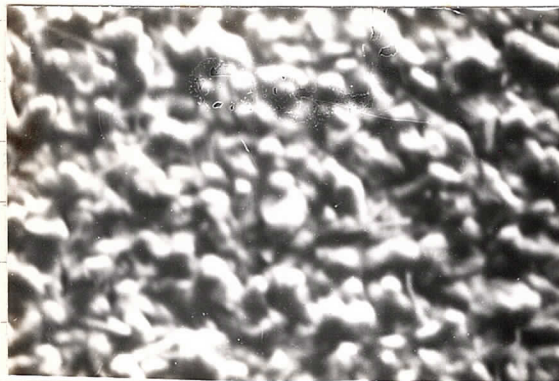
Fig. 33 GaAs/Ni/Quartzの配向性及び $\langle 111 \rangle$ ピークの半値幅の温度依存性



(a)



(b)



(c)

5 μm

Fig. 34. GaAs/Ni/Quartzの
表面SEM写真. 各写真の成
長温度は(a) 400°C, (b) 500°C
(c) 600°C. 温度とともに粒径
は大きくなっている.

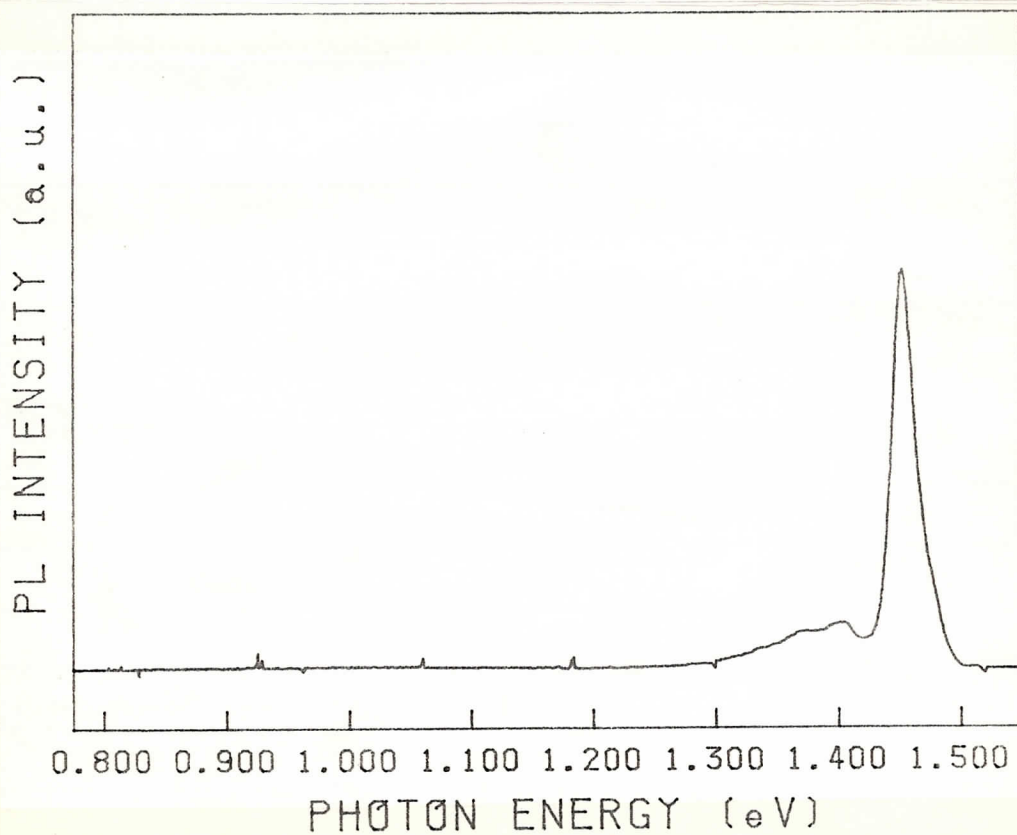


Fig. 35 GaAs/Ni/Quartz, 600°CのものPLスペクトル.

また、600°Cで成長したものについてはホール効果の測定を行なった。(但し、500°C以下で成長したものは抵抗率が極めて大きいため、測定不可能であった。)その結果、 p 型で抵抗率 $6.04 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア密度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $0.97 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

また、600°Cで成長したサンプルについてはフォトルミネセンスの測定も行なった。その結果を Fig. 35 に示す。これは液体ヘリウム温度 4.2 K で励起光源は Ar⁺レーザーを用いて測定された。1.45 eV 付近に D-A 発光と思われる鋭い発光ピークがみとめられ、これが 1.51 eV 付近まですそをひいている。これは 4.2 K の GaAs のバンドギャップにほぼ等しく、GaAs からの発光と考えられる。なお、500°C 以下で作製したサンプルについてはこのような鋭いスペクトルをもつ発光はみられなかった。

4.1 - 2.3 下地が Al の場合

平坦な fused quartz 上に Al を真空蒸着法で蒸着し、この上に分子線法で GaAs を成長させた場合の同様の結果を Fig. 36 に示す。この場合には再び 500°C でもっとも著しい配向性を示す。また、粒径は温度とともに大きくなると推測される。

一つの仮説として、界面の荒れと優先配向性の関連を第 II 章 1-1 で示唆した。Table. 5 に各下地の融点と $\langle 111 \rangle$ 配向のもっとも著しい温度を示す。この Table より、次のようなことが推測できる。600°C において、界面の荒れのもっとも大きいのは融点にもっとも近い Al であり、次に quartz であろう。Ni はほとんど荒れていないと思われる。したがって、Al や quartz 上では荒れた界面でエネルギーの低い $\langle 111 \rangle$ 以外の配向をある程度もち、それゆえ $\langle 111 \rangle$ のピーク値は減少する。一方、Ni は界面が荒れない

ので 600°C においても <111> に配向する。

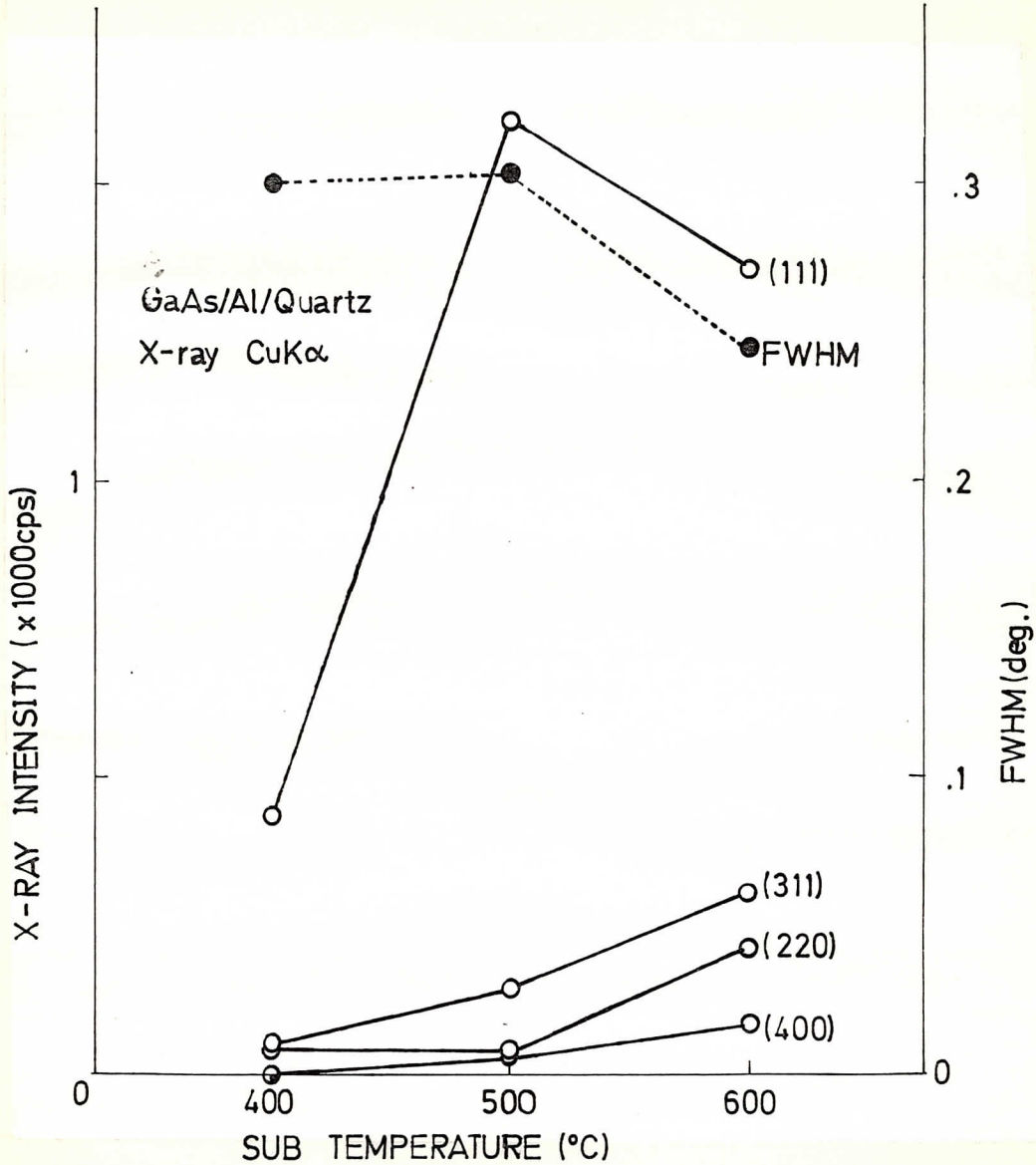


Fig. 36 GaAs/Al/Quartzの配向性及び<111>ピーク半値幅の温度依存性。

Table. 5

下地	融点(°C)	<111>の最も強い温度(°C)
Quartz	956*	500
Ni	1453	600
Al	660	500

* 石英ガラスの歪点。

§4.2. VLS機構

4.2-1 成長機構

VLS (Vapor-Liquid-Solid)機構は、一般的には、不純物による成長促進機構の一種で、物質が気相・液相・固相の順序で輸送されて成長するのでこの名称がある。この方法は分子線法で実現可能であり、前節で述べた通常の分子線成長機構とは異なり、一種の液相成長であるため、固・液相間の温度差が無視でき、したがって熱平衡状態に近い形で結晶が成長すると考えられる。熱平衡に近いということは、結晶が平衡形を作るうえで重要な要素であり、また臨界核の大きさが大きくなる。一般にはGaAsのVLS機構では液滴部分にPt, Au, Gaを用いるが¹⁹⁾、ここでは分子線法で実行が容易でしかも成長結晶の構成元素であるGaを液相に用いたVLS機構について概説する。

Fig. 37のように、基板の上にGaを塗布したものにAs₄の蒸気を加える。基板及びGaの温度をT_sとすると、Ga-As平衡状態図で示される×モル比量までAsはとけこむことかてきる。さらにAs₄蒸気を加えつづけると、Ga溶液中のAsが過飽和となり、GaAsを析出する。例えばGa溶液に温度勾配をつけることにより、下部の温度を低くすると下部から結晶化させることができる。このようにすると気相成長でありながら液相成長と同様の効果が期待できる。この場合、基板材料として金属を用いると、多くの場合初期の段階でGaと合金を作り、使用不可能である。そのため、Niはこの場合の基板材料としては用いず、まず優先配向性を調べるために平坦なホリイミド上及びfused quartz上にVLS機構によってGaAsの成長を行なった。

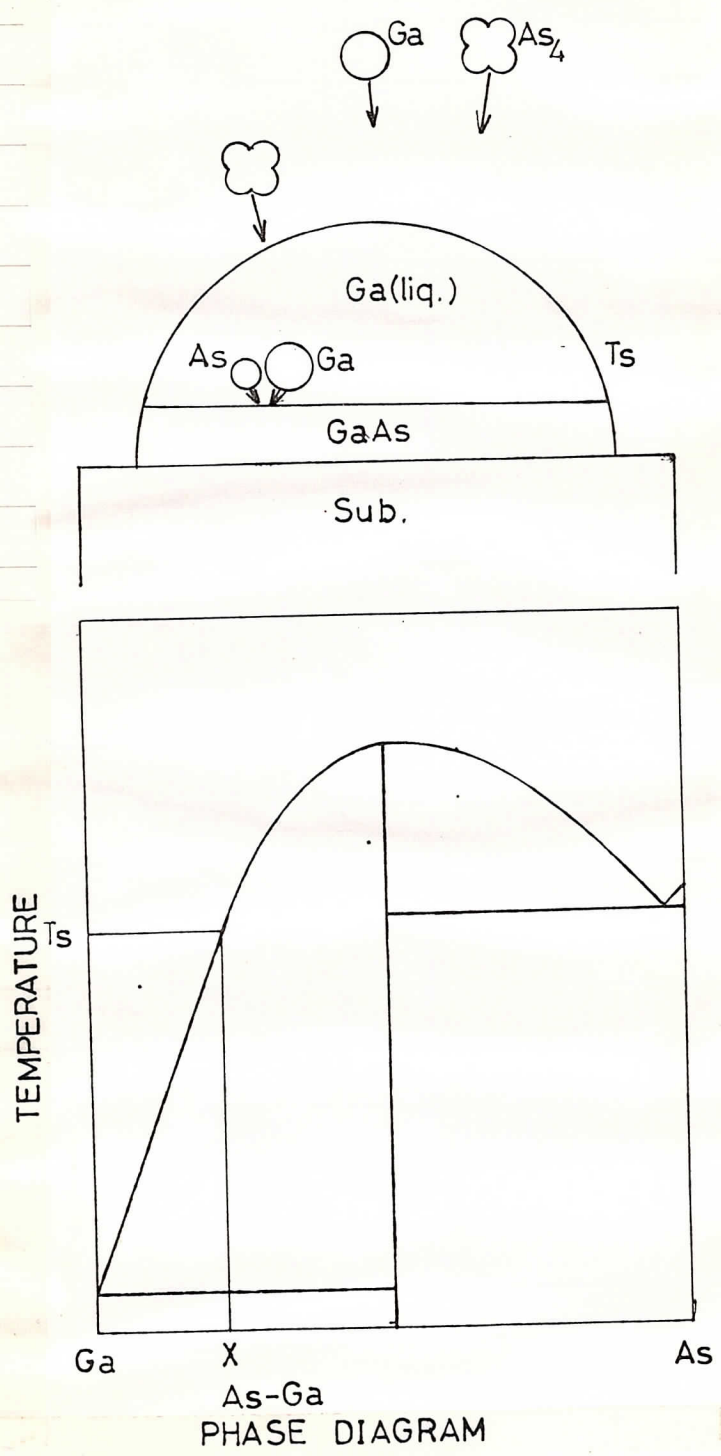


Fig. 37 V L S 機構.

4.2 - 2 GaAs VLS 蒸着膜の配向性・粒径とそのGa厚み依存性

VLS 機構を用いたGaAsの成長では, Gaかどの程度基板表面にあるかによって配向性や粒径に影響がある。これは, 結晶成長かどのくらい熱平衡に近い状態で起きているかによると考えられる。

また, 分子線法でVLS機構を実現するには, まずAsセルのシャッターを閉じ, Gaのみを先に蒸着したのち, Asのシャッターを開き, Ga原子とAs₄分子を同時にとばすという方法をとった。また, 基板温度はすべて350℃とし, 成長速度は1.1μm/hとした。

4.2 - 2.1 下地がfused quartzの場合

平坦なfused quartz上にVLS機構でGaAsを成長する場合のGaの厚みと配向性・〈111〉ピークの半値幅の関係をFig. 38に示し, また, Gaの厚みによる表面状態の違いを示したSEM写真をFig. 39に示す。この場合には, Gaを先に1000Å程度つけたときにもっとも〈111〉優先配向が強くなり, Gaをつけない場合と比べて著しい違いがあらわれる。また, 〈111〉ピークの半値幅及びSEMによる観察から, Gaをつけることにより, 粒径が大きくなることか認められる。これは, Gaをつけることにより, 成長が熱平衡に近づき, 臨界核の大きさが大きくなることに対応すると思われる。

4.2 - 2.2 下地がポリイミドの場合

平坦なポリイミド上にVLS機構でGaAsを成長する場合のGaの厚みと配向性・〈111〉ピークの半値幅の関係をFig. 40に示し, Gaの厚みによる表面状態の違いを示したSEM写真をFig. 41に示す。fused quartz上ほど著しい

違いは認められないが、類似の傾向をもっている。

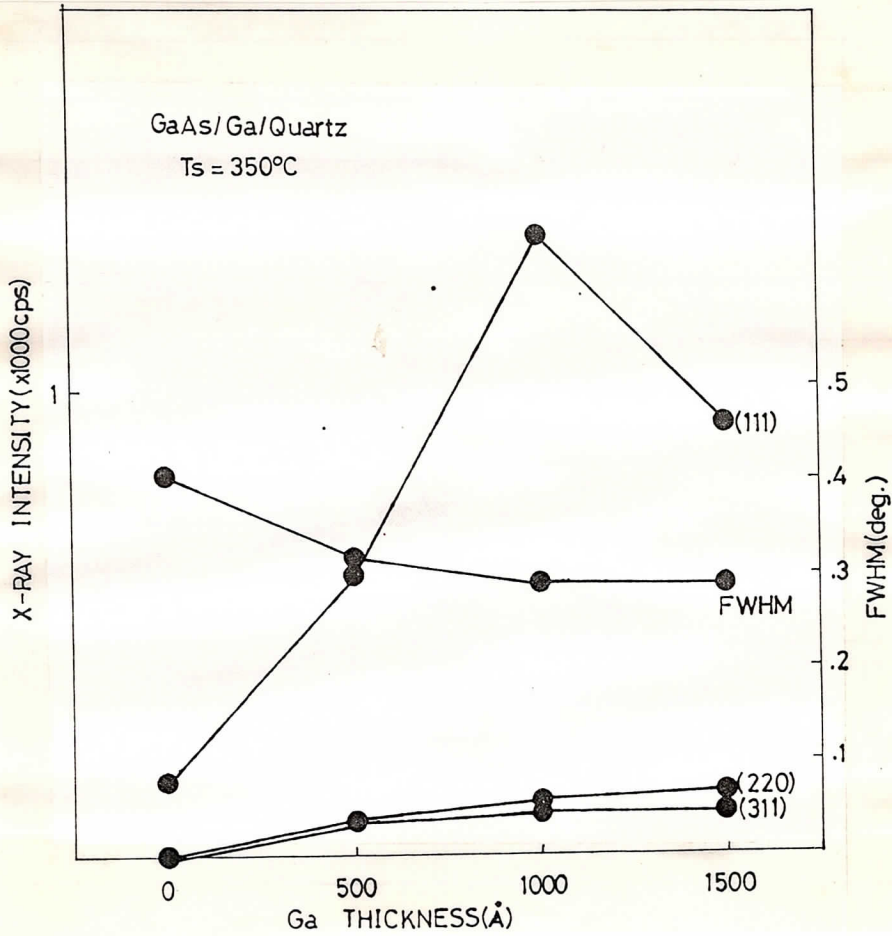


Fig. 38 平坦な quartz 上での GaAs VLS 機構による Ga の厚さと配向性・ $\langle 111 \rangle$ ピーク半値幅の関係。
 基板温度 350°C, 成長速度 1.1 $\mu\text{m}/\text{h}$. 膜厚 約 2 μm .



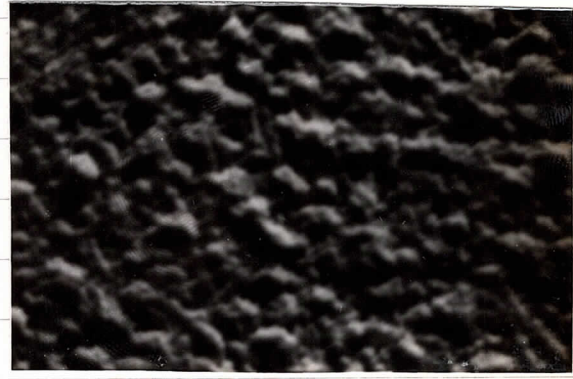
(a)



(b)



(c)



(d)

5 μm

Fig. 39 平坦な quartz 上に VLS 機構で GaAs を成長させた場合の表面状態. 基板温度 350°C , 成長速度 $1.1 \mu\text{m}/\text{h}$, 膜厚約 $2 \mu\text{m}$.

(a) Ga の厚み 0 \AA , (b) 500 \AA , (c) 1000 \AA , (d) 1500 \AA . Ga を厚くつけることにより, GaAs の粒径は大きくなる.

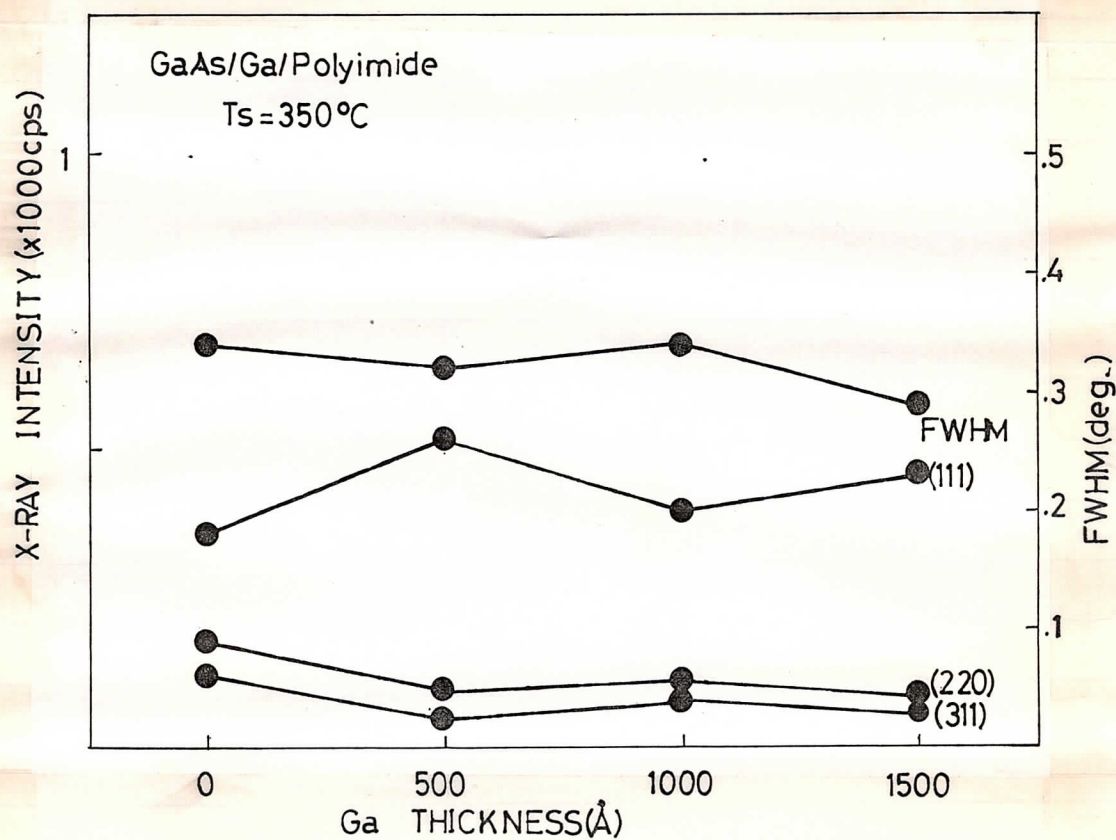
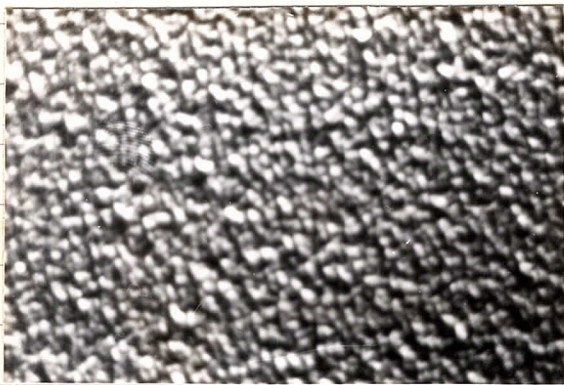
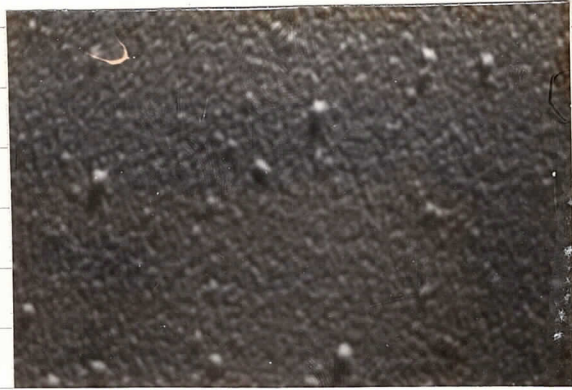


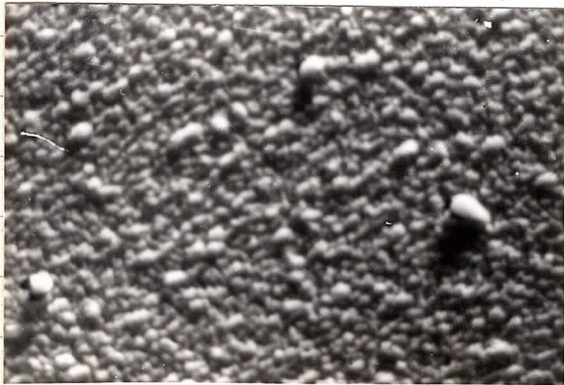
Fig.40 平坦なポリイミド上でのGaAs・VLS機構によるGaの厚さと配向性・ $\langle 111 \rangle$ ピーク半値幅の関係. 基板温度350°C, 成長速度1.1 $\mu\text{m}/\text{h}$, 膜厚約2 μm .



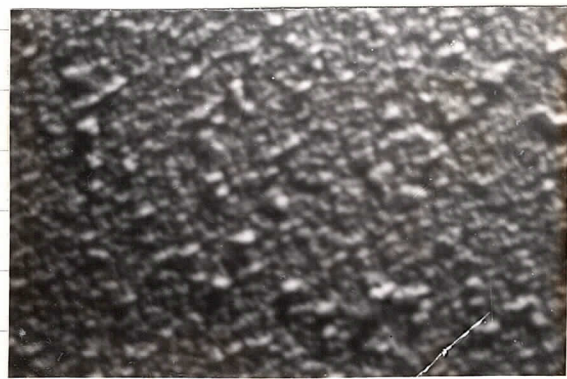
(a)



(b)



(c)



(d)

5 μm

Fig. 41 平坦なホリミド上にVLS機構でGaAsを成長させた場合の表面状態. 基板温度350°C, 成長速度1.1 μm/h. 膜厚約2 μm. (a) Gaの厚み0 Å, (b) 500 Å, (c) 1000 Å, (d) 1500 Å.

第V章 分子線法による graphoepitaxy

— Molecular Beam Graphoepitaxy; MBGE —

これまで述べてきた基板形状・配向性のいずれもか graphoepitaxy の可能性を示唆している。そこでこれらの基板を用いて実際に分子線法で成長を行なった。

分子線 graphoepitaxy 用基板として、Niめっきレブリカ基板とポリイミド基板の2種類を用意したが、これらは次のような相補的な特徴をもっている：

i) ポリイミド基板：高温に弱い。

合金をつくる心配がない。

電氣的に絶縁性である。

ii) Niめっきレブリカ基板：

高温に耐える (~700°C)。

Ga と合金をつくりやすい。

電氣的に良導体である。

これらの特徴をふまえて GaAs の成長を行なった。

この新しい技術を MBGE (Molecular Beam Graphoepitaxy) と呼ぶことを提案する。

§ 5.1 実験手順

基板の作製については第III章で述べたので、その後成長までの処理について述べる。

基板(特にNiめっき基板)は非常にこわれやすいので、特に洗浄は行なわなかった。分子線エビタキシ装置には付属の基板ホルダーがあり、中央部の試料取付台はMo、周辺部はステンレスでできている。この基板ホルダーに、基板への熱伝導をよくするためにInを溶融し、その表面張力を用いて基板を貼付した。

それを装置内処理室(Fig. 30参照)で約 1×10^{-6} Torrの真空中において、300℃程度で約1時間bakingし、冷却したのち成長室(Fig. 30参照)へ移送する。その後、所望の基板温度まであげる。液体窒素を成長室全体に通し、約 1×10^{-7} Torrまで真空を上げる。Ga及びAsのセルの温度を所望の値まであげ、シャッターを開閉することで成長を開始・終了する。なお、基板の昇温・降温は基板に与える熱的ストレスをなるべく少なくするため、温度変化は10 deg / 分以下とした。

§ 5.2 成長過程

5.2-1 初期

分子線graphoepitaxyを行なう際、核形成がどこで起こるかという問題がある。そこで、Niおよびポリイミドの各レプリカ基板について、いろいろな条件について、GaAsを約 1000\AA つけ、SEMで表面を観察した。

5.2-1.1 Niめっきレプリカ基板の場合

成長温度 500°C 及び 600°C 、成長速度 $0.65\mu\text{m}/\text{h}$ で成長させた場合のSEMによる表面状態をFig. 42に示す。いずれの場合も核形成はレプリカの底の部分から起こさず、“ふち”の部分から起こっている。特に $5\mu\text{m}$ 程度の大きさをもつピラミッドの反転部分は全く核形成においては役立っていない。

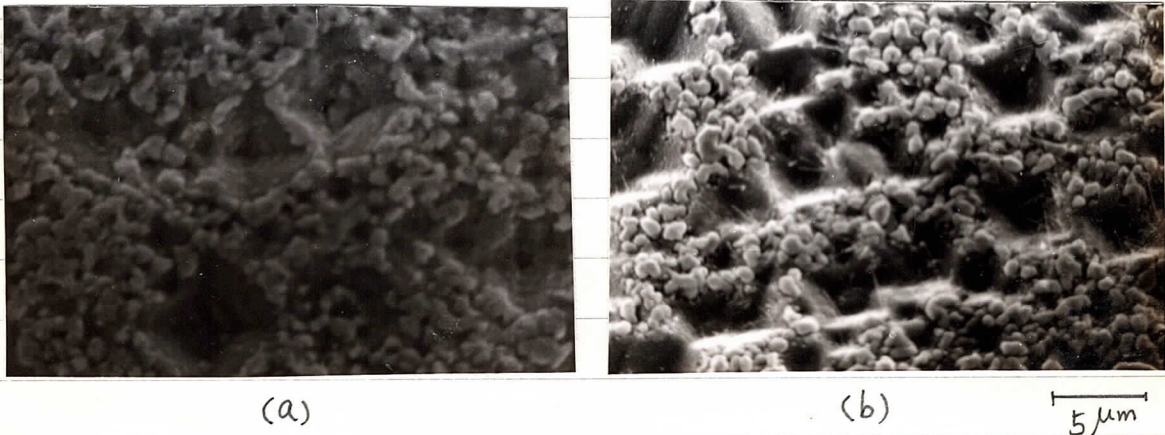


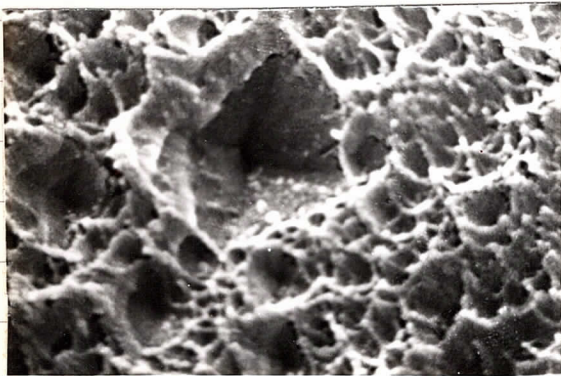
Fig. 42 Niめっきレプリカ基板における分子線graphoepitaxyの初期。

(a)成長温度 500°C 、(b) 600°C 。数 μm 以上の大きさのピラミッドの反転部分では底の部分から核を形成していない。

5.2 - 1.2 ポリイミド基板の場合

(a) 通常の条件で行なった場合

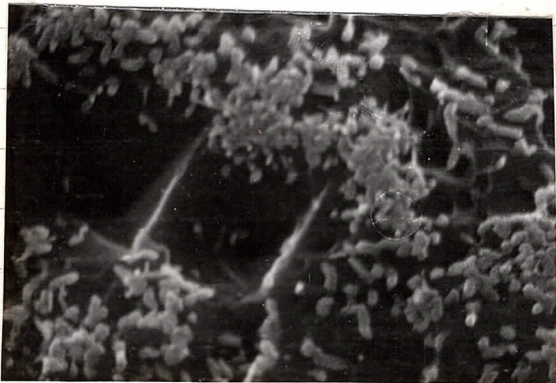
成長温度を室温, 280°C, 430°Cで行なった場合の表面状態を Fig. 43 に示す. 室温及び 280°C では一様の厚みで基板とおおっているが, 430°C では“ふち”の部分から起こっている. ただし, Niめっき基板の 500°C, 600°C のものと比較すると, 粒径はずっと小さい.



(a)



(b)



(c)

1 μm

Fig. 43 ポリイミド基板上に GaAs を通常の条件で成長した場合の表面状態. 成長速度 $0.65 \mu\text{m}/\text{h}$. (a) 基板温度 30°C, (b) 280°C, (c) 430°C.

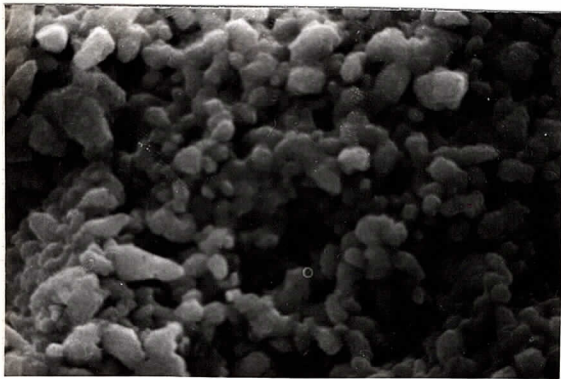
(b) VLS機構による場合

VLS機構によるGaAsの成長を考える場合、次の2つのパラメータを変えることが有効であると考えられる。一つは前もって付着させるGaの厚みであり、これによって核の大きさを規定できると考えられる。他の一つは、成長速度すなわち一定の厚みのGaを付着させた後のAs₄及びGaの供給速度であり、成長速度を遅くすることで、より熱平衡に近い状態で成長できると考えられる。

それぞれの効果を調べるために、次の4つの条件で成長を行ない、SEMで表面の観察を行なった(Fig.44)。すべて実験は基板温度350°Cで行なわれた。Gaの厚みによる変化を調べるため、Gaを(a)500Å, (b)1000Å, (c)1500Å付着させたのち、Gaをつけない通常の条件では、1000Åの膜厚に相当する量だけ成長速度0.65μm/hでGa及びAs₄を供給した。また成長速度による違いを調べるために、(d)Gaを1000Å付着させたのち、通常の条件では、1000Åの膜厚に相当する量だけ成長速度0.065μm/hでGa及びAs₄を供給した。Gaの厚みを1000Åとした理由は、第IV章のVLS機構によるquartz上へのGaAsの成長において、最適条件であると判断されたからである。

結果をみると、Gaの厚みの厚いもの(1000Å以上)は、As₄の供給量に対し、Gaが十分あるので全量がGaAs化しているわけではなく、Gaだけの部分が認められる。しかし、この段階ですでに核の大きさはGaが厚いほど大きくなっている。このことは核の成長が速い速度で起こることを示唆している。Gaの厚みが500Åのときには、通常の成長条件の場合と同様、数μm以上の大きさのピラミッドのレプリカでは底部から核形成を起こさない。またGaが1000Å以上の場合には、下のレプリカの形状が全くわからず、核がどの部分から形成されているか不明であ

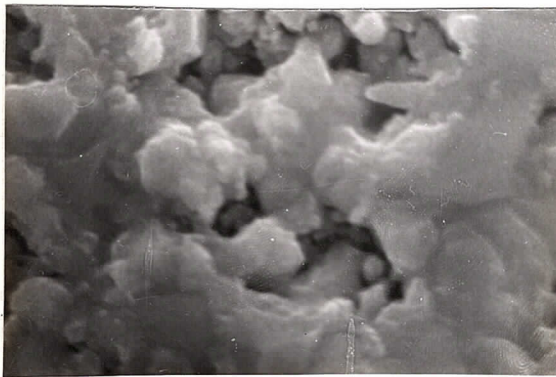
る。また、成長速度を遅くすると、粒径が小さくなり、数 μm 以上のピラミッドのレプリカでは、底部から核を形成しない。これは時間的にゆっくり成長するため、核形成の確率が大きくなることによると思われる。これは最初、熱平衡状態に近づくために粒径が大きくなると予想したことに及する。



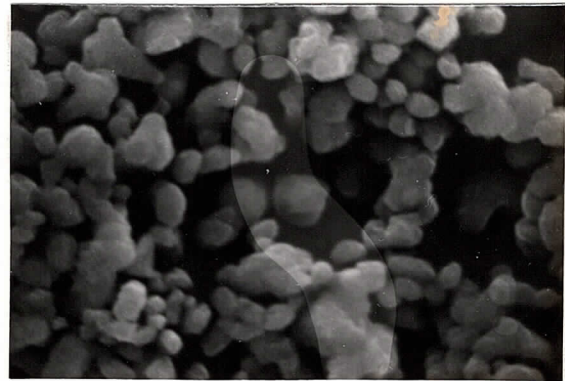
(a)



(b)



(c)



(d)

1 μm

Fig. 44 VLS機構によるGaAs成長の初期。基板温度 350°C 。

(a) $\text{Ga}=500\text{\AA}$, $0.65\mu\text{m/h}$. (b) $\text{Ga}=1000\text{\AA}$, $0.65\mu\text{m/h}$. (c) $\text{Ga}=1500\text{\AA}$, $0.65\mu\text{m/h}$. (d) $\text{Ga}=1000\text{\AA}$, $0.065\mu\text{m/h}$.

5.2 - 2 終状態

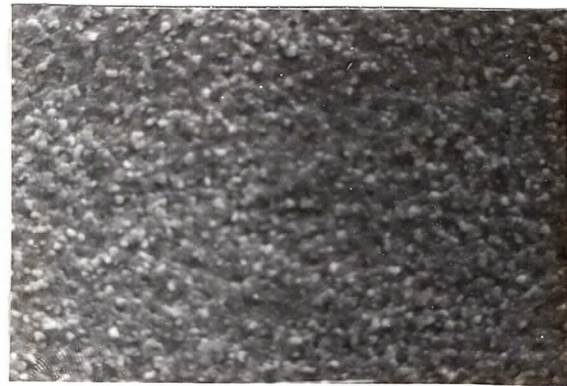
前節で述べたように、核は必ずしもレプリカ基板の底の部分から形成されないが、膜厚が約 $1.5\mu\text{m}$ になるとどのような表面状態になるかを調べてみた。

5.2 - 2.1 Niめっきレプリカ基板の場合

成長速度 $0.65\mu\text{m/h}$ 、基板温度(a) 350°C 、(b) 430°C 、(c) 500°C 、(d) 600°C でGaAsをNiめっきレプリカ基板上に成長したものの表面状態をSEMで調べた。その結果をFig. 45に示す。基板温度の上昇とともに粒径は大きくなっており、またレプリカ基板の形状は不規則なGaAsの結晶粒におおわれて全くわからなくなっている。



(a)



(b)



(c)



(d)

5 μm

Fig. 45. Niめっきレプリカ基板上にGaAsを $1.5\mu\text{m}$ 成長させた表面状態。基板温度(a) 350°C 、(b) 430°C 、(c) 500°C 、(d) 600°C 。

また、基板温度 600°C で成長したものについては、フォト・ルミネセンスのスペクトルを測定した。その結果を Fig. 46 に示す。Fig. 35 と比較すると、強度は少し弱くなっているが、スペクトルの形状はほぼ同様であり、表面は GaAs であることを強く示唆している。また、膜質も第 IV 章の GaAs/Ni/Quartz のものとよく似ていることが予想される。しかし、基板の Ni が結晶粒界に沿って拡散したと考えられる現象のため、試料表面の抵抗率がほぼ 0 であり、ホール効果の測定は行なわなかった。この Ni の拡散現象は基板温度の高低にかかわらず認められ、いずれの場合も抵抗率はほぼ 0 であった。なお、このフォト・ルミネセンスの測定は 4.2K で励起光として Ar⁺ レーザが用いられた。

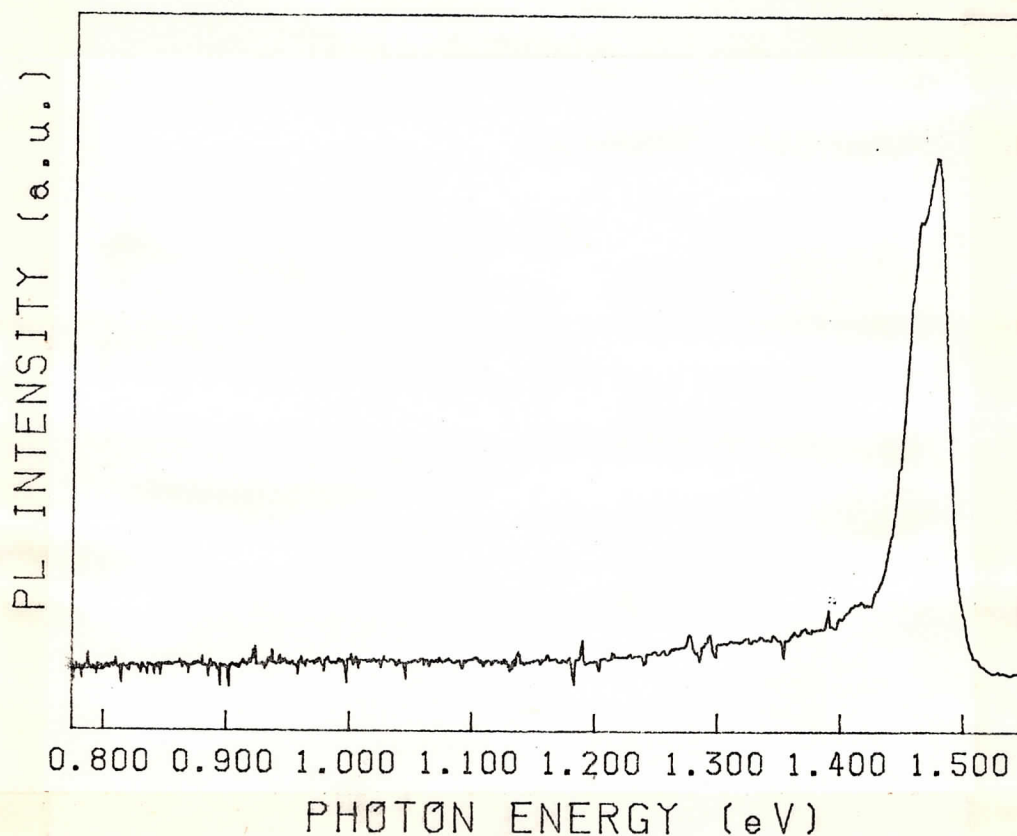


Fig. 46. GaAs/Niめっきフリカ, 600°C のものの PL スペクトル.

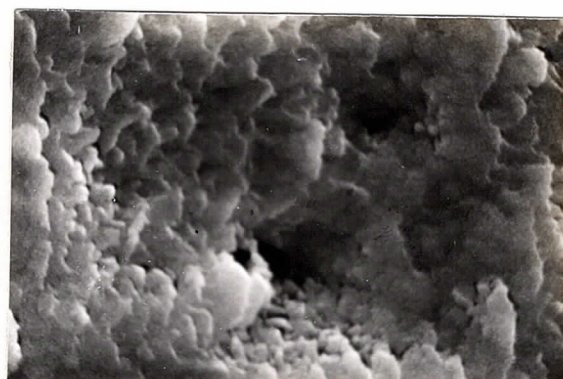
5.2-2 ポリイミド基板

(a) 通常の成長条件の場合

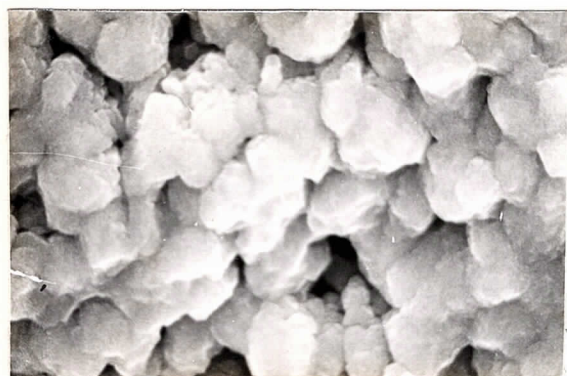
成長速度 $0.65 \mu\text{m}$, 基板温度 (a) 30°C , (b) 350°C , (c) 430°C で GaAs をポリイミド基板上に通常の条件で約 $1.5 \mu\text{m}$ 成長したものの表面状態を SEM で調べた. その結果を Fig. 47 に示す. 明らかに粒径は温度が高くなるにつれて大きくなることかわかる.



(a)



(b)



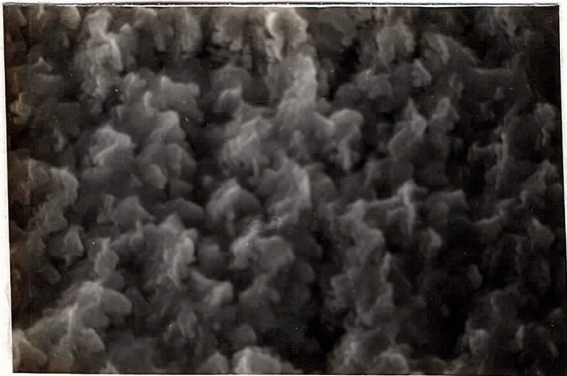
(c)

1 μm

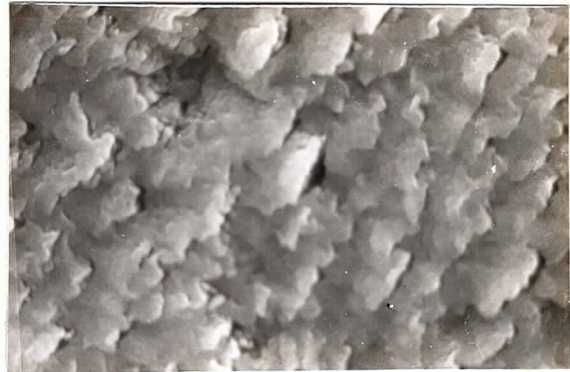
Fig. 47 GaAs を通常の条件でポリイミド基板上に $1.5 \mu\text{m}$ つけたものの表面状態. 成長速度 $0.65 \mu\text{m/h}$. 基板温度 (a) 30°C , (b) 350°C , (c) 430°C . (a) は結晶というよりもむしろクラスターに近いと予想される.

(b) VLS機構による場合

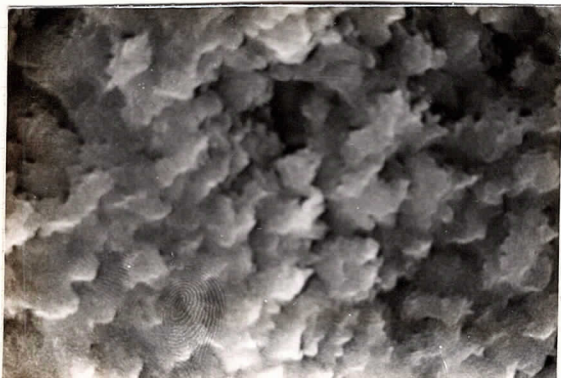
変えうるパラメータとして, Gaの厚み, 成長速度があることは前節でも述べた. そこで, 基板温度は 350°C で一定とし, Gaの厚み, 成長速度をそれぞれ (a) 500\AA , $1.1\mu\text{m/h}$, (b) 1000\AA , $1.1\mu\text{m/h}$, (c) 1500\AA , $1.1\mu\text{m/h}$, (d) 1000\AA , $0.15\mu\text{m/h}$, (e) 1000\AA , $0.41\mu\text{m/h}$, (f) 1000\AA , $2.9\mu\text{m/h}$ に変えて, GaAsを約 $2.0\mu\text{m}$ 成長させたもののSEMによる表面状態をFig. 48に示す. なお, 基板温度 350°C , 成長速度 $0.65\mu\text{m/h}$. Gaの厚み 0\AA , $1.5\mu\text{m}$ の試料の表面状態はFig. 47(b)に示されている. ここで, これまでの標準的な成長速度が $0.65\mu\text{m/h}$ であったものがここで $1.1\mu\text{m/h}$ に変わっているのはVLS機構によると成長速度が速くなるため, Ga及び As_4 の供給量は通常条件の成長速度 $0.65\mu\text{m/h}$ と同じである. Gaの厚みを変えることにより, 粒径はやはり大きくなる傾向が認められる. また, 成長速度をおそくすることにより, 粒径がそろい, 約 $0.5\mu\text{m}$ 程度になる. また, 成長速度を遅くすることは粒形を整える作用もあり, 核の合体がある程度結晶の方向性を維持して起こっていることを示唆している. また, 成長速度が速い場合($2.9\mu\text{m/h}$)に結晶の形が不定形を呈しているが, 上記の核の合体以外に, Ga richの条件(Ga^+/As^+ 比 $1/1.5$ 程度)で成長をさせたということが考えられる. この程度の速度で Ga^+/As^+ 比 $1/3$ で成長させるには, 成長時の真空度を約 10^{-5}Torr で行なう必要があり, 装置の設計上, 無理がある.



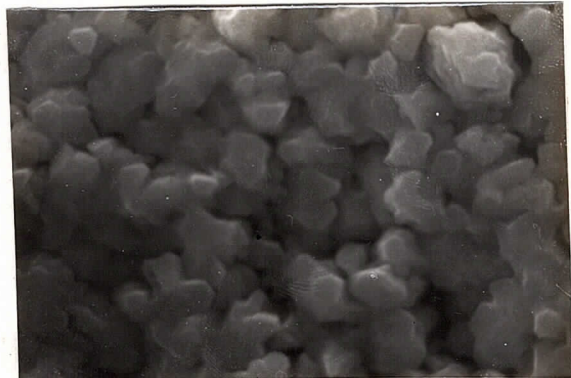
(a)



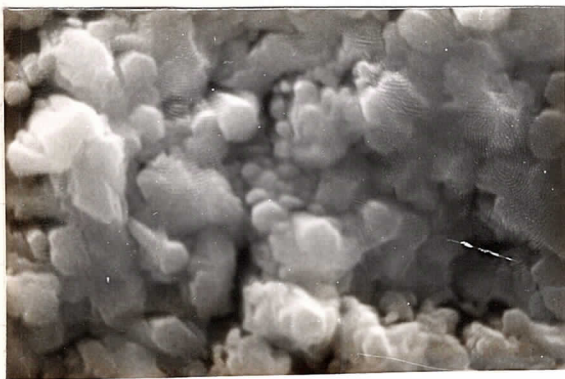
(b)



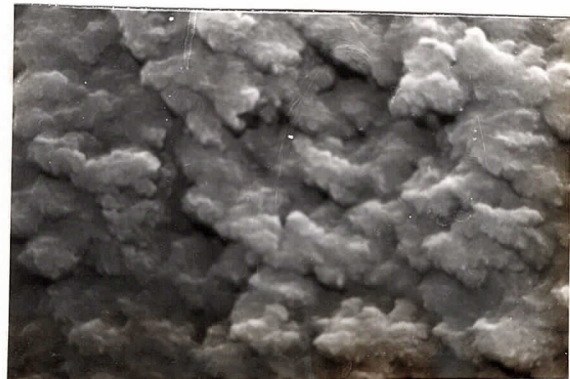
(c)



(d)



(e)



(f)

1 μm

Fig. 48. VLS 機構によるホリミド基板上への GaAs の成長. 基板温度 350°C.

Ga の厚み, 成長速度はそれぞれ (a) 500 Å, 1.1 μm/h, (b) 1000 Å, 1.1 μm/h.

(c) 1500 Å, 1.1 μm/h, (d) 1000 Å, 0.15 μm/h, (e) 1000 Å, 0.41 μm/h,

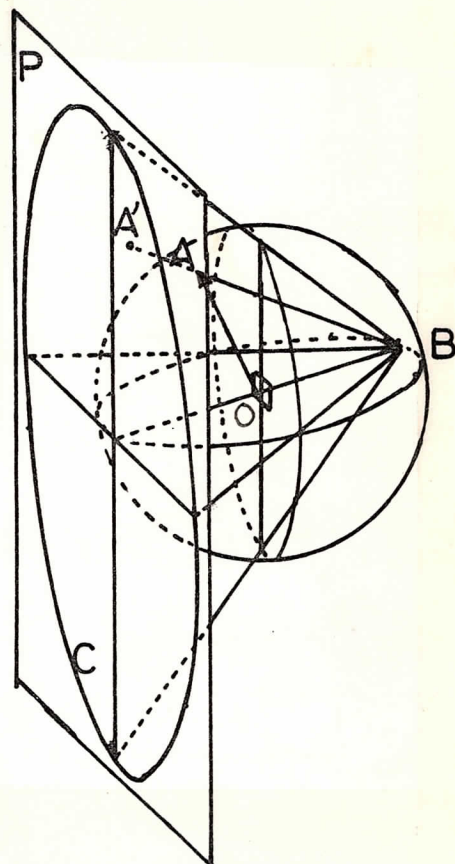
(f) 1000 Å, 2.9 μm/h. 膜厚は約 2 μm である.

§ 5.3 X線による成長膜の評価

5.3 - 1 ステレオ投影法

これから述べるX線による成長膜の評価法は、4軸ゴニオメータの付いたX線回折装置により、すべてここに述べるステレオ投影図で表されている。そこで、この評価法について概説する。

ステレオ投影図とは次に述べるような方法である。すなわち、Fig. に示すような仮想的な空間に試料を置いたとき、その位置を中心とする球を考える。この球と基板面の法線の交わる点を接する接平面をP、この球と逆方向の法線の交わる点をBとする。Fig.49 ステレオ投影図



例えば試料のある結晶方向が図中の \vec{OA} のような方向に出現する場合、その方向と球が交わる点をAとし、BとAを結ぶ直線が平面Pと交わる点をA'とする。この点A'をもってその方向 \vec{OA} を代表させる。この記法は通例結晶の上半分(図では左半分)だけの方向に限られ、したがってその範囲内の任意の方向は平面P上の円C内の一点として記述される。例として、基板面垂直方向が $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ の立方晶系単結晶の場合のステレオ投影図をFig. に示す。この方法によれば、方向間の角度の関係が保持され、結晶の方向を記述するのに都合がよい。この性質を利用して、結晶を任意に回転させた場合の方向につ

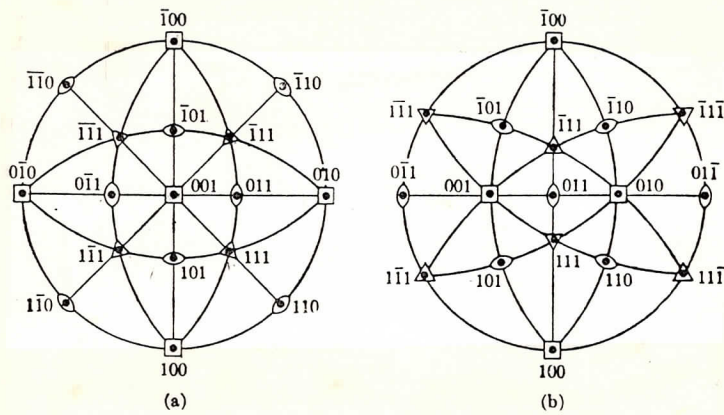


Fig. 50 基板垂直方向に (a) $\langle 001 \rangle$, (b) $\langle 011 \rangle$ を向いた立方晶系

単結晶のステレオ投影図

いても予測できる。

5.3 - 2 GaAs分子線graphoepitaxyのステレオ投影図の例

(a) 試料 P G E R T - 430

表記の試料は、ポリイミド基板上に成長速度 $0.65 \mu\text{m/h}$ で膜厚 $1.3 \mu\text{m}$ を室温で成長し、そののち50分かけて 430°C まで基板温度をあげ、15分間 430°C に保ったのち、徐冷したものである。

この試料から得られた $[100]$, $[110]$, $[111]$ 方向の分布を示すステレオ投影図及び試料の表面状態を Fig. 51 に示す。ステレオ投影図上の等高線は回折X線強度を表している。このようにGaAsの成長にポリイミド反転レプリカ基板を用いることによって、明らかな構造をもつ。しかし、この形状の基板でgraphoepitaxyが十分な効果をあげ、単結晶が得られるは、その結晶は、Fig. 50(a) のようなステレオ投影の分布をもつはずであり、 $[110]$ と $[111]$ は 45° の角度をなすことになるが、Fig. 51 ではこれらがほぼ同じ角度で得られていて、上述の方法ではまだ十分な効果が得られていないことがわかる。これは、表面状態が、

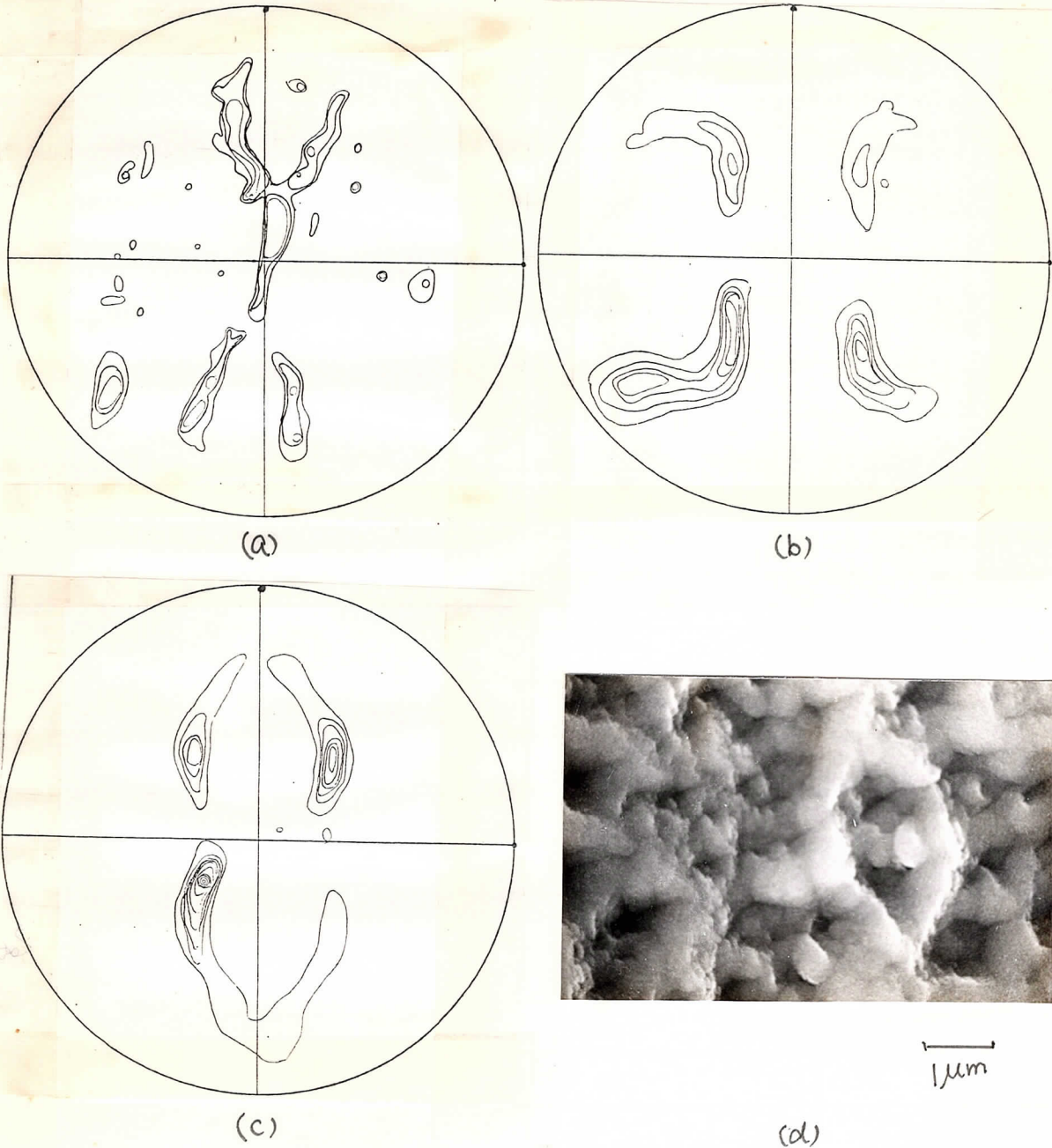


Fig. 51 試料 PGE-RT-430 のステレオ投影図と表面状態. (a) [100] の分布, (b) [110] の分布, (c) [111] の分布, (d) 表面状態

粒径約 $0.5\mu\text{m}$ であって、形が不定形であることから予想される。また、ステレオ投影図の対称性に関しては、大きさ、ばに4回の対称性をもっており、これは基板の対称性に一致し、また(100)単結晶の対称性とも一致している。もう少し細かく見ると、水平軸に対する対称性が強く、これは、分子線源のGaセル及びAsセルの配置に関係

すると思われる。

(b) 試料 PGE 430

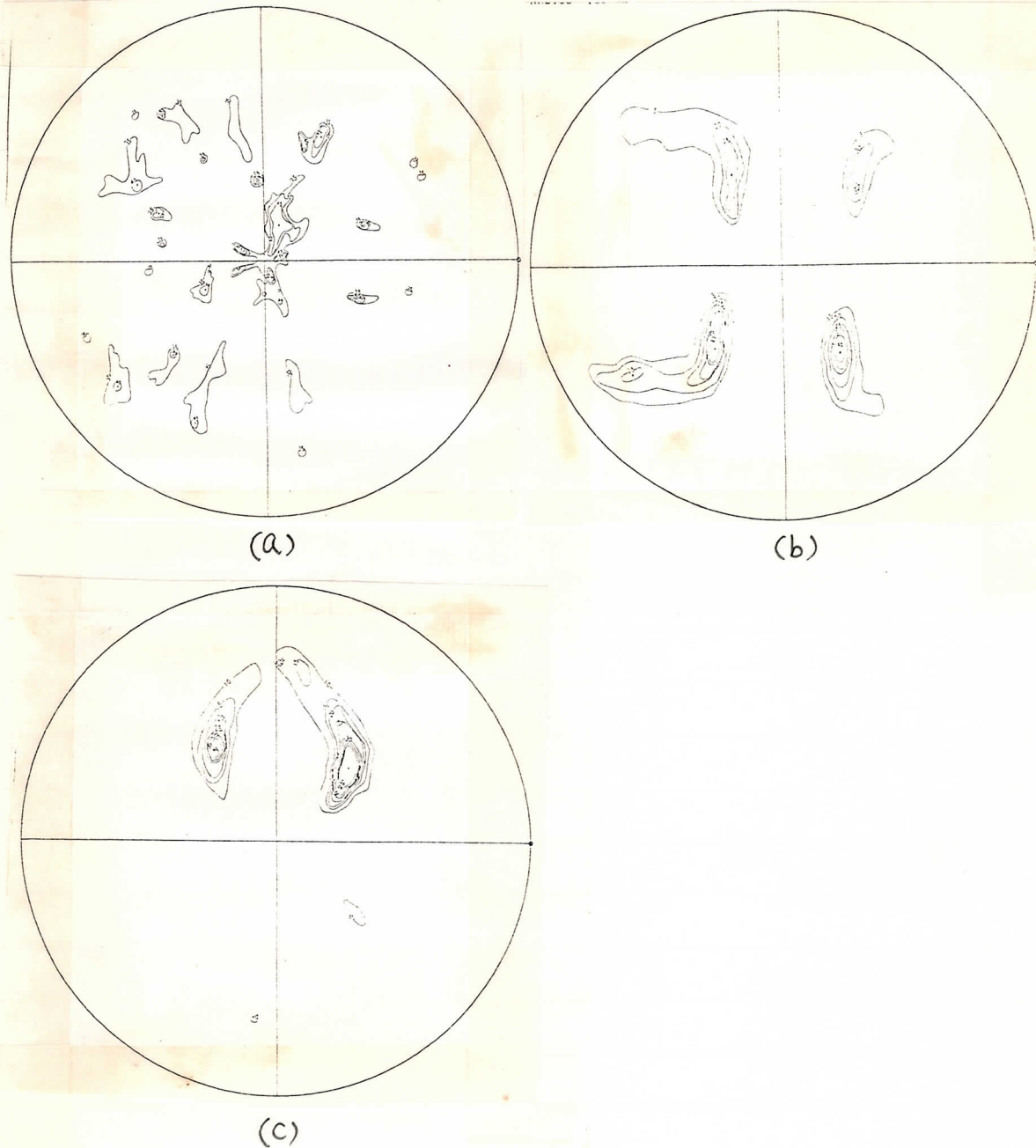


Fig. 52 試料PGE430のステレオ投影図. (a) $[100]$ の分布, (b) $[110]$ の分布, (c) $[111]$ の分布.

表記の試料は, ポリイミド基板上に成長速度 $0.65 \mu\text{m/h}$ で膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ を基板温度 430°C で GaAs を成長したものである. この試料から得られた $[100]$, $[110]$, $[111]$ 方向のス

ステレオ投影図を Fig. 52 に示す. この試料の表面状態は, Fig. 47 (c) にすでに示した. この場合も試料 PGE-RT-430 と同様の傾向を示している.

(c) 試料 NGE 600

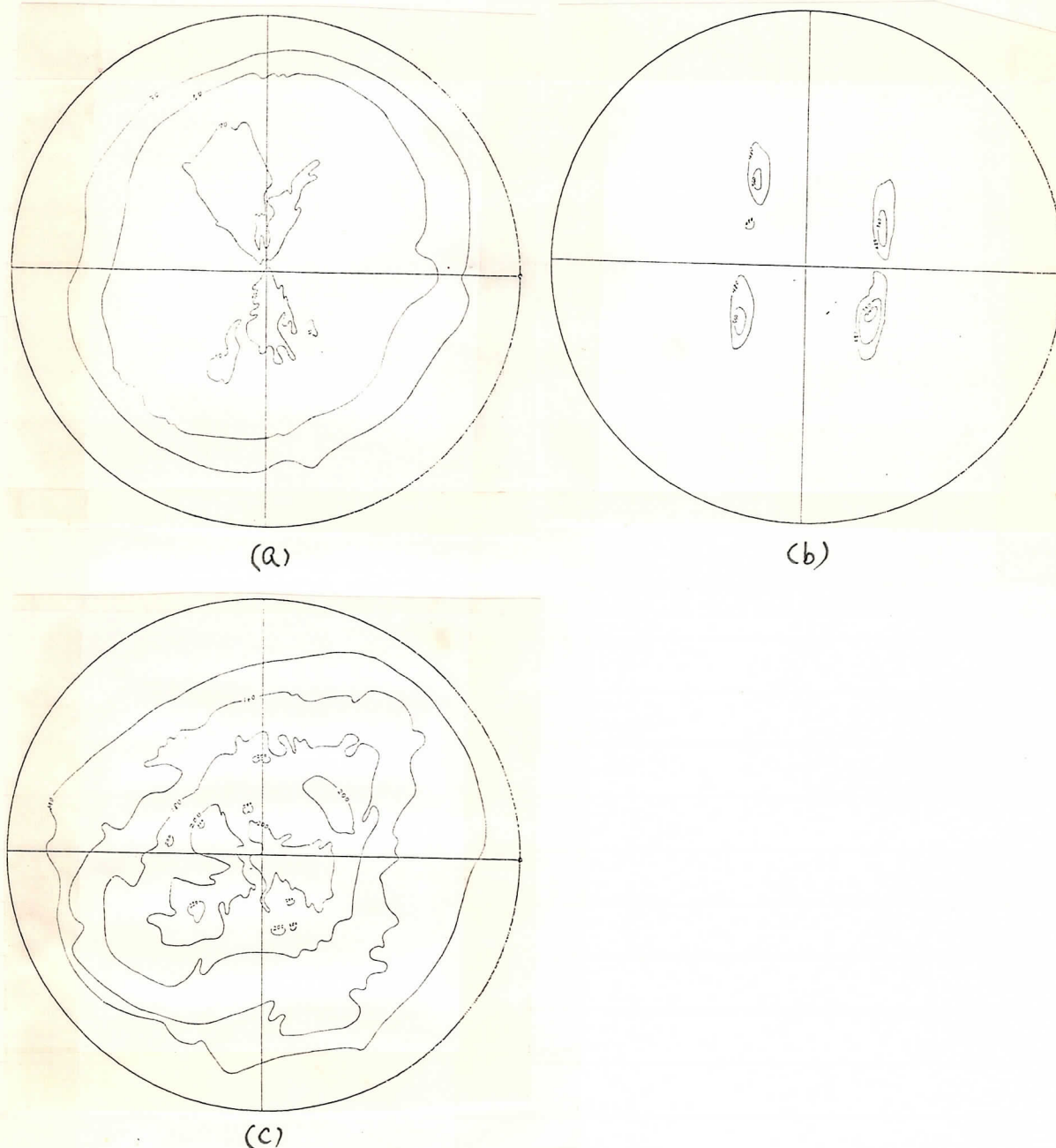


Fig. 53 試料 NGE600 のステレオ投影図. (a) [100] の分布, (b) [110] の分布, (c) [111] の分布.

表記の試料は Niめっき基板上に成長速度 $0.65 \mu\text{m/h}$ で

膜厚 $1.5\mu\text{m}$ を基板温度 600°C で成長させたものである。
この試料から得られた $[100]$, $[110]$, $[111]$ 方向のステレオ
投影図を Fig. 53 に示す。表面状態は Fig. 45(d) に、また、
フォトルミネセンススペクトルは Fig. 46 にすでに示した。
平坦な基板の上では最も $\langle 111 \rangle$ 配向の強くなる温度である（
Fig. 33 参照）が、基板の形状を反映した分布が得られた配
向性は $[110]$ 分布だけで、他の方向については明確な特徴
を示さないと判断される。この理由は現段階では不明で
あるが、表面構造の大きさや、熱による形状の変化が重
要な要素になっていると思われる。

§ 5.4 VLS機構による分子線graphoepitaxy

5.4 - 1 X線回折分布の変化

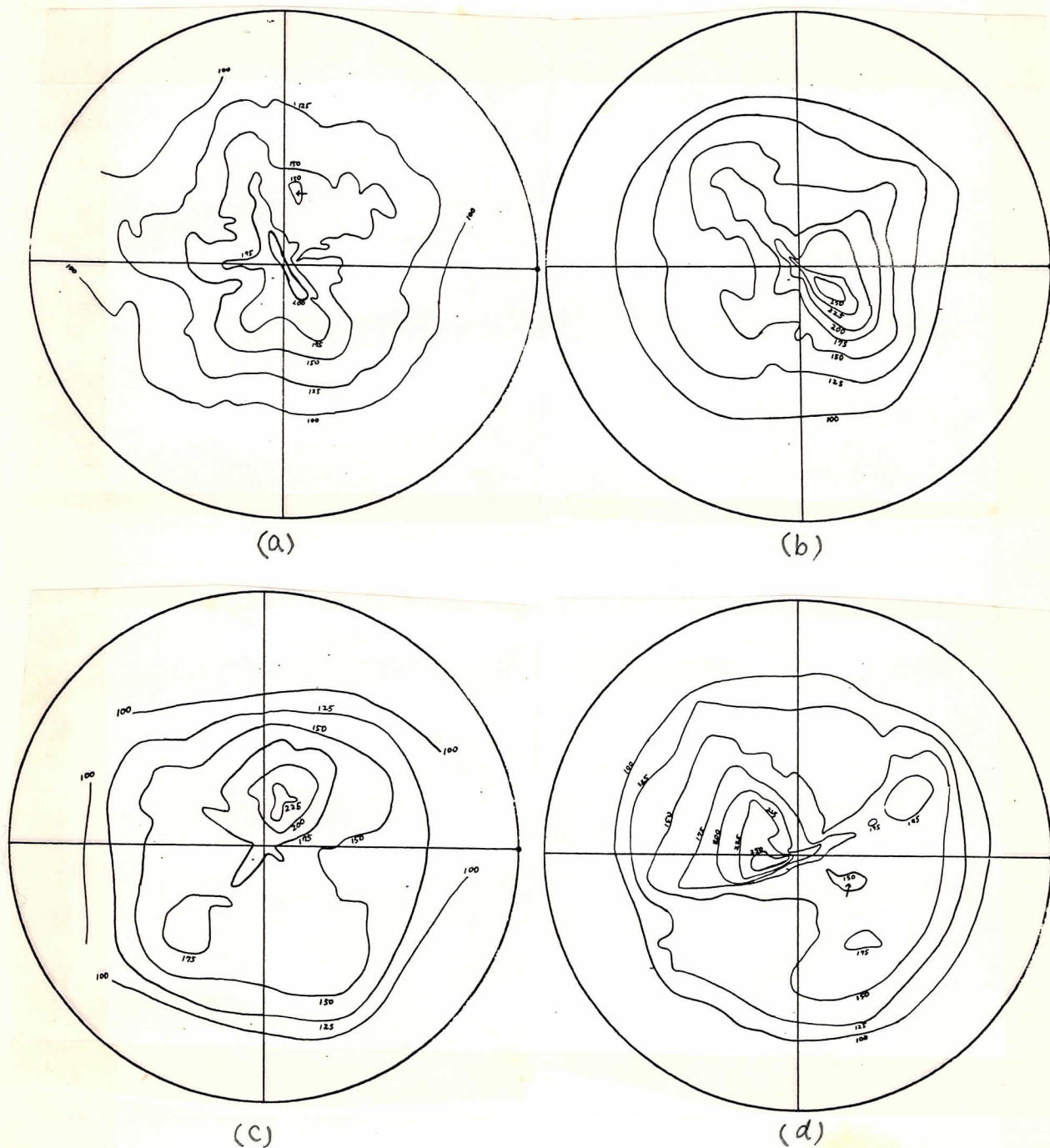


Fig. 54 (III)のX線回折分布. (a) Gaの厚み1500Å, (b) 1000Å
(c) 500Å, (d) 0Å.

平坦なquartz上, あるいはポリイミド上ではGaの厚

みを変えることによつて配向性及び粒径が変化することを確かめたので(第IV章§4.2), Gaの厚みを変えることにより, VLS機構で約 $1\sim 3\mu\text{m}$ の表面構造をもつポリイミド反転レアリカ基板の上にGaAsを成長し(成長条件は膜厚 $2.0\mu\text{m}$, 成長速度 $1.1\mu\text{m/h}$, 基板温度 350°C), そのX線ステレオ投影図の変化を調べた. その結果をFig 54~56に示

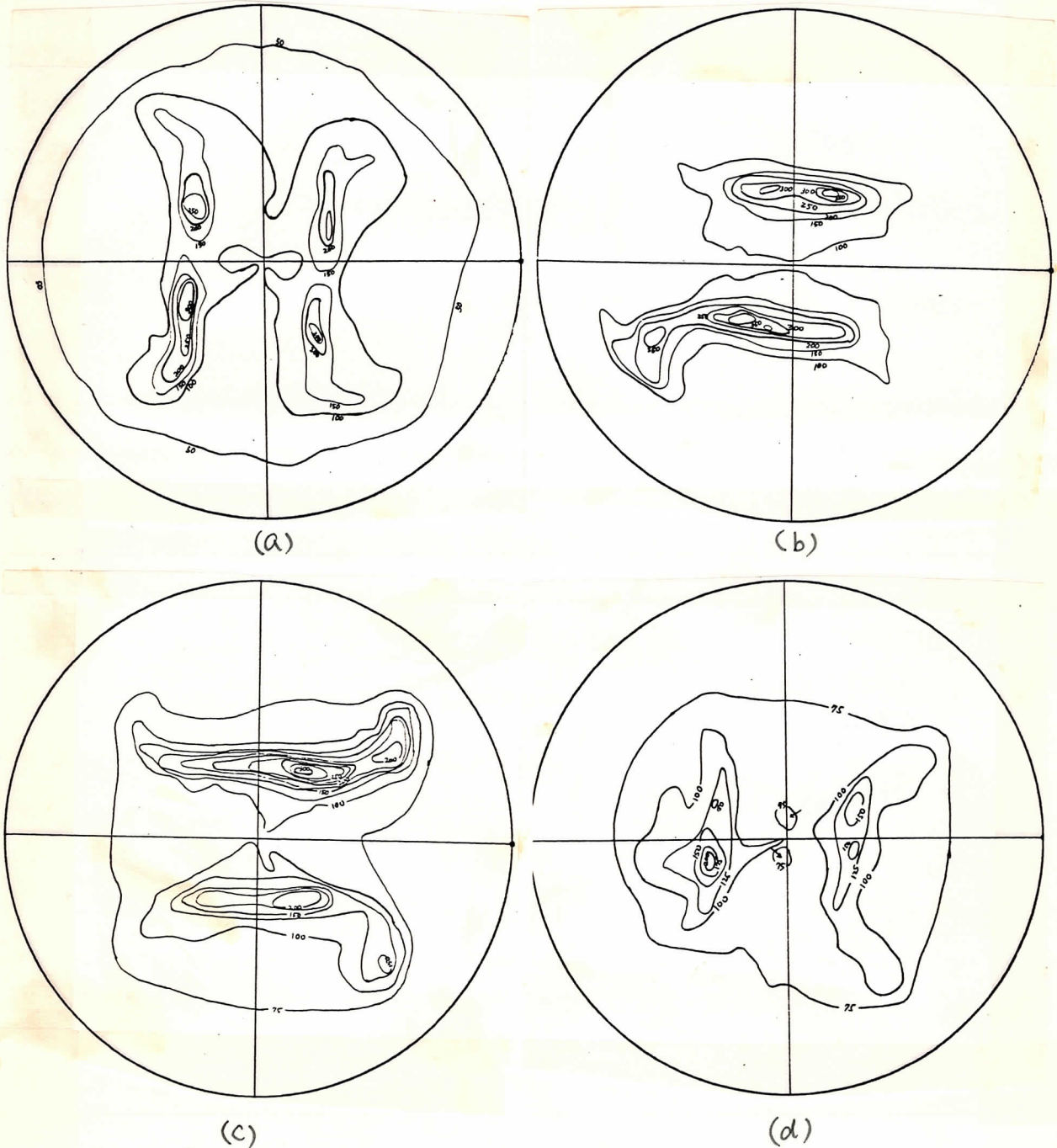


Fig. 55 (220)の分布. (a) 1500\AA , (b) 1000\AA , (c) 500\AA (d) 0\AA .

す. Fig. 54は $[111]$ 方向の分布の変化, Fig. 55は $[110]$ の分布の変化, Fig. 56は $[100]$ の分布の変化である.

この結果ではFig. 54より, $[111]$ が基板平均平面に垂直に配向している. また, Gaを厚くすることにより, より強く $[111]$ に配向する.

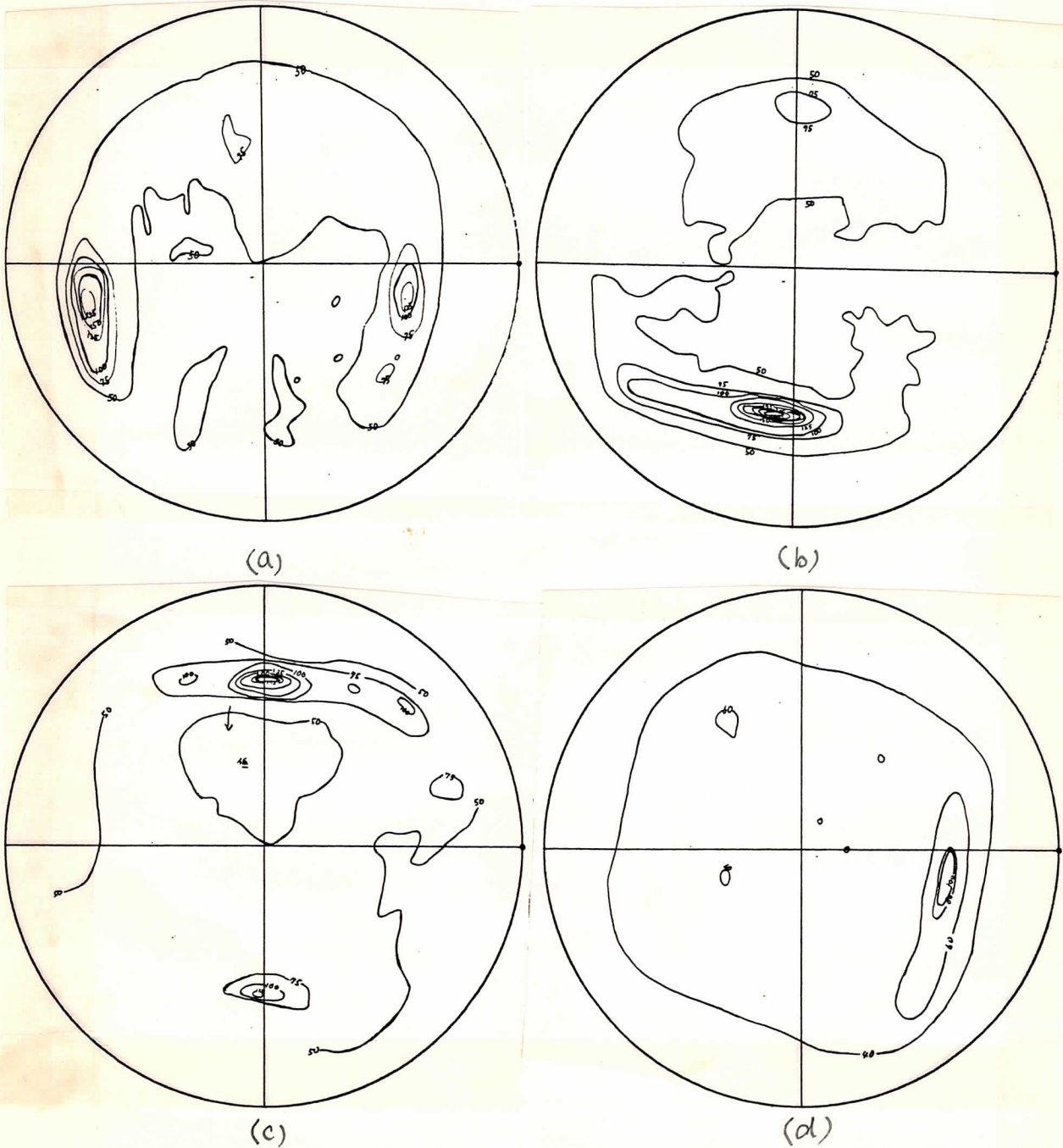


Fig. 56 $[100]$ の分布. Gaの厚み (a) 1500 \AA , (b) 1000 \AA , (c) 500 \AA , (d) 0 \AA .

また, $[110]$ は Ga を厚くすることにより, 2回対称性から4回対称性になる傾向を示す. これは, Ga をつけることにより, まわりの環境が, 装置に依存していたところから基板の特性に依存したためではないかと思われる.

$[100]$ は Ga の厚みに無関係に2回対称性を示し, これは $[110]$ の分布と一定の関係をもっている. これは, 装置内の As セル及び Ga セルの位置に関係すると推測される.

5.4 - 2 $[111]$ 配向に対する考察

同じポリイミド基板であるにもかかわらず, Fig. 51, Fig. 52 では $[100]$ 配向性であり, Fig. 53 では $[111]$ 配向性である. これらの表面写真を Fig. 57 に示す.

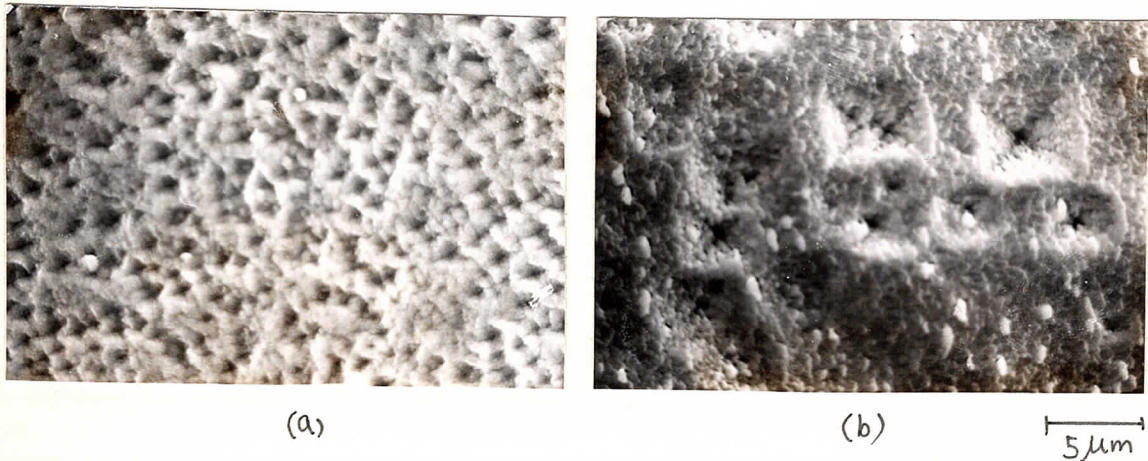


Fig. 57 (a) PGE-RT-430 の表面. (b) VLS 機構を調べた試料 (Ga の厚み 0 \AA) の表面.

一つの仮説として, これらの表面状態のちがいをから, 次のことが言える. Fig. 51, 52 でとりあげた試料の基板の表面構造は, その大きさが $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ である. 一方, Fig. 53 でとりあげた試料の表面構造は $5 \mu\text{m}$ 程度のものを含む大きなものである. Fig. 42 でも示したように, 一般に数 μm におよぶ大きい表面構造の場合, "ふろ、"の部分から成

長を開始し、そのために $[111]$ が配向する。底部から成長する場合は、表面構造が小さい場合で、このときは $[100]$ に配向して成長する。このような考察は文献14にもみられる¹⁴⁾。このことから、ピラミッドの大きさが非常に強いパラメータであり、微細でしかも均一なエッチングを Si に対して行なう必要があると思われる。

第Ⅵ章 結 論

本学修士課程2年間に渡り、序論にかかげた目的に沿って行なってきた研究の結論を以下にまとめる。

1. 大面積 graphoepitaxy 基板として、Si(100) ウェーハを異方性エッチングしたものの反転シフリカを考案し、試作した。
2. その基板形状は平坦な基板上に法線方向に(111)配向するとき、単結晶を得るのに有効である。
3. GaAsを分子線法で平坦な非晶質基板上に成長するとき、下地が quartz のとき基板温度 500°C で、Ni のとき 600°C で、ホリイミドのとき 350°C で Ga を先につけることによって著しい(111)配向を示す。
4. 試作した基板は、表面構造の大きさが $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度で一様な大きさのとき、有効に成長結晶の面内方向をそろえる効果があり、graphoepitaxy 基板として有効であることがわかった。

付録1. ウルフの定理の証明(1)⁵⁾

結晶がまわりの雰囲気に対して成長も蒸発もしないような熱平衡状態にあるときは、結晶はその表面積をできるだけ縮め、その全体の表面エネルギーを最小にしようとする。結晶に異方性がない場合には、その形状は球形になるが、実際には原子の並び方の空間的な異方性のために、全体としては球形に近いが、いくつかの表面エネルギーの低い低面指数面で切られた形状となる。これがウルフの平衡形を扱う原理である。

表面エネルギーは、一般に次のように定義される。外部圧力 p をうけ、温度 T の n 個の原子からなる固体に固体内の任意の点から j 方向に垂直に面積 S_j の表面を作るとき、その表面エネルギーは、

$$\sigma_j = \left(\frac{\partial G}{\partial S_j} \right)_{T, p, n, \dots} \quad (\text{AI. 1})$$

で表される。 G は固体の Gibbs の自由エネルギーである。 T, p, n, \dots その他の条件は一定にする。

いま、熱平衡状態に近い過飽和雰囲気を考え、固体の平衡蒸気圧を p_∞ 、外部の蒸気圧を p とすると、気相から多面体の形状をもつ固体が凝結するときの Gibbs の自由エネルギーの変化分は、

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum_j \sigma_j S_j \quad (\text{AI. 2})$$

で与えられる。ここで $\Delta\mu$ は気相から固相に相変態するときの1原子あたりの化学ポテンシャルの差であり、

$$\Delta\mu = kT \ln(p/p_\infty) \quad (\text{AI. 3})$$

で表される。 σ_j は面積 S_j をもつ表面の表面エネルギーであり、第2項は多面体の全表面にわたる表面エネルギーを示している。

固体の体積 V は、固体内の任意の点 O' から面 S_j に下

した垂線の長さを h_j とすると,

$$V = \frac{1}{3} \sum_j h_j S_j \quad (\text{AI. 4})$$

と表される (Fig. AI. 1). 変分原理に従って, 平衡形を求めるために, 閉じた多面体を維持した変分を δh_j , δS_j とすると,

$$\delta V = \frac{1}{3} \left(\sum_j \delta h_j S_j + \sum_j h_j \delta S_j \right) \quad (\text{AI. 5})$$

となる. 一方, Fig. AI. 2 より,

$$\delta V = \sum_j \delta h_j \cdot S_j \quad (\text{AI. 6})$$

であるから, (AI. 5), (AI. 6) 式により,

$$\delta V = \frac{1}{2} \sum_j h_j \delta S_j \quad (\text{AI. 7})$$

であらわされる体積変化と面積変化の関係が得られる.

1 原子当りの体積を v とすると, 体積 V の中に含まれる原子数 n は,

$$n = V/v \quad (\text{AI. 8})$$

である. (AI. 4) 式の ΔG の極小条件は (AI. 7), (AI. 8) 式より,

$$\delta G = \sum_j \left(-\frac{\Delta \mu}{2v} h_j + \sigma_j \right) \delta S_j = 0 \quad (\text{AI. 9})$$

となる. ところで閉じた多面体ということから, 面 S_j の法線方向を \vec{n}_j とすると,

$$\sum_j S_j \vec{n}_j = 0 \quad \text{または} \quad \sum_j \delta S_j \cdot \vec{n}_j = 0 \quad (\text{AI. 10})$$

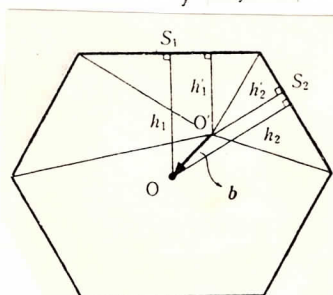


Fig. AI. 1 多面体結晶

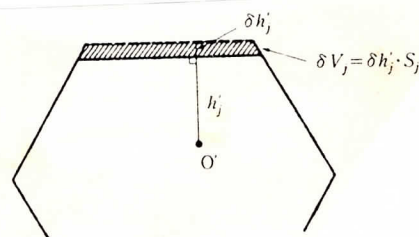


Fig. AI. 2 微小体積変化

となり, 変分 δS_j はすべて互いに独立ではない. そこで (AI.10) 式の条件付き極値条件をかきかえると,

$$\sum_j \left(-\frac{\Delta\mu}{2\sigma} (h_j - \vec{b} \cdot \vec{n}) + \sigma_j \right) \delta S_j = 0 \quad (\text{AI.11})$$

となる. $\vec{b} (b_1, b_2, b_3)$ は Lagrange の未定係数に相当する. ここで $h_j - \vec{b} \cdot \vec{n} = h_j$ とおくと, h_j は始めの点 O' から \vec{b} だけずれた点 O (ウルフ点) から面 S_j に下した垂線の長さになる. (AI.11) 式の変分 δS_j はすべて独立とみてさしつかえないから, これより,

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\Delta\mu}{2\sigma} \quad (\text{AI.12})$$

の関係が得られる. これがウルフの定理である. この式から平衡形の絶対的な大きさは, 過飽和度 と関係した $\Delta\mu$ に依存しており, $\Delta\mu$ が大きいほどその大きさは小さくなる.

付録2. ウルフの定理の証明(2)⁵⁾

ある物質Aが他の物質B上に凝結するときの結晶の平衡形を考える。まず、AB界面の界面エネルギー σ_{AB} を次式で定義する。

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \gamma \quad (\text{AII.1})$$

ここで γ は接着エネルギーである。下地Bの上には3次元の結晶Aが形成されるときの形成エネルギーは、

$$\Delta G_{3D} = -n\Delta\mu + \sum_j \sigma_j S_j + (\sigma_{AB} - \sigma_B) S_{AB} \quad (\text{AII.2})$$

と表される。第2項は下地上に形成された結晶固有の全表面エネルギー、第3項は接触界面の寄与で結晶が下地と接触したことによって生じた表面エネルギーの変化分を示している。 S_{AB} は接触面積である。(AII.2)式以降、下地との接触界面を除いた結晶固有の表面分の寄与を Σ_j' で表わす。

固体内の任意の点 O' から下地との接触界面までの距離を h'_{AB} とすると、多面体の体積 V はFig. AII.1に示すように、

$$V = \frac{1}{3} (\sum_j' h_j S_j + h'_{AB} S_{AB}) \quad (\text{AII.3})$$

と表される。付録1と同様に、閉じた多面体を維持した変分を δh_j , δS_j とすると、

$$\delta V = \frac{1}{3} \left[\sum_j' (\delta h_j S_j + h_j \delta S_j) + \delta h'_{AB} S_{AB} + h'_{AB} \delta S_{AB} \right] \quad (\text{AII.4})$$

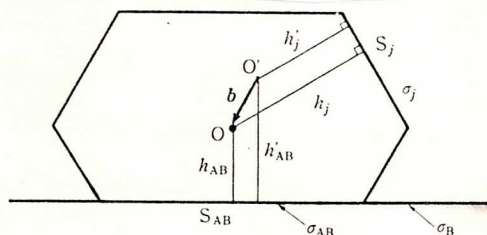


Fig. AII.1. 下地上に形成された多面体結晶

とかける。(AII.4)式に対応する δV は

$$\delta V = \sum_j \delta h_j S_j + \delta h'_{AB} S_{AB} \quad (\text{AII.5})$$

であるから, (AII.4), (AII.5)式から,

$$\delta V = \frac{1}{2} \left[\sum_j h_j \delta S_j + h'_{AB} \delta S_{AB} \right] \quad (\text{AII.6})$$

の関係が得られる。

(AII.2)の極小の条件は, (AI.8), (AII.6)式を使って,

$$\delta \Delta G = \left[-\frac{\Delta \mu}{2\sigma} \sum_j (h'_j + \sigma_j) \right] \delta S_j + \left[-\frac{\Delta \mu}{2\sigma} h'_{AB} + (\sigma_{AB} - \sigma_B) \right] \delta S_{AB} = 0 \quad (\text{AII.7})$$

となる。結晶を囲む面の法線方向を \vec{n}_j , 接触面の法線方向を \vec{n}_{AB} とすると,

$$\sum_j \delta S_j \cdot \vec{n}_j + \delta S_{AB} \cdot \vec{n}_{AB} = 0 \quad (\text{AII.8})$$

が成り立っており, 変分 δS_j は互いに独立でない。そこで次のように書きかえる。

$$\sum_j \left[-\frac{\Delta \mu}{2\sigma} (h'_j - \vec{b} \cdot \vec{n}_j) + \sigma_j \right] \delta S_j + \left[-\frac{\Delta \mu}{2\sigma} (h'_{AB} - \vec{b} \cdot \vec{n}_{AB}) + (\sigma_{AB} - \sigma_B) \right] \delta S_{AB} = 0 \quad (\text{AII.9})$$

ここで $h_j = h'_j - \vec{b} \cdot \vec{n}_j$, $h_{AB} = h'_{AB} - \vec{b} \cdot \vec{n}_{AB}$ とおくと, h_j , h_{AB} は始めの点 O' から \vec{b} だけずれた点 O (ウルフ点)から S_j , S_{AB} に下した垂線である。(AII.9)式の変分 δS_j , δS_{AB} は独立とみてよいので,

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_{AB} - \sigma_B}{h_{AB}} = \frac{\sigma_A - \gamma}{h_{AB}} = \frac{\Delta \mu}{2\sigma} \quad (\text{AII.10})$$

が得られる。これが下地上に成長する結晶の平衡形を決める条件式である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始親身なる御指導下さいました大阪大学基礎工学部教授浜川圭弘先生ならびに助教授西野種夫先生に深く感謝いたします。

試料のX線回折の測定に快く協力下さいました高知大学理学部教授刈谷哲也先生に深く感謝いたします。

直接の指導や，実験に関する細かな相談にのって下さいました高倉秀行助手，またいろいろ助言をいただきました奥山雅則助手，技術面や装置に関し，協力いただきました佐田千年長技官に深く感謝いたします。

異方性エッチングの研究において，御協力いただきました韓国国民大教授金昌埴先生に感謝します。

異方性エッチングに関して細かい注意を与えて下さいました小島基弘氏，フォトルミネセンスの研究において実験・理論両面で快く協力して下さいました藤原康文氏に感謝いたします。

共同研究者として，特に基板作製で協力していただいた藪川孝氏，成長で協力していただいた三木淳氏に感謝します。

写真焼付でお世話になった難波研究室の皆さまに感謝します。

最後に，日頃より励ましのお言葉をいただきました浜川研究室の皆さまに感謝します。

皆さん，本当にどうもありがとうございました。

昭和59年2月27日

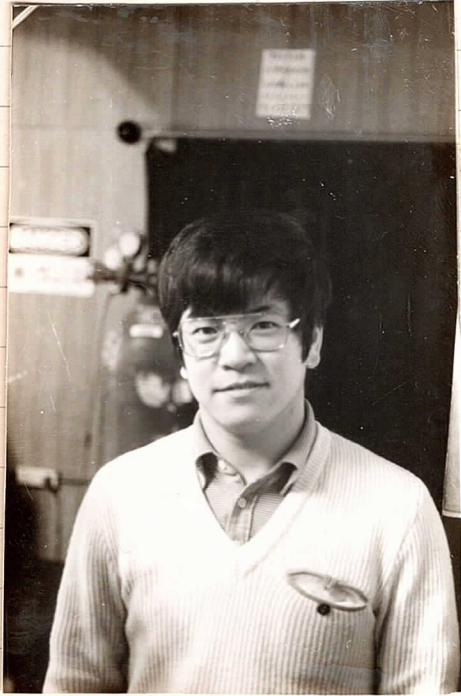
岩田敏彰

参 考 文 献

- 1) Henry I. Smith and D. C. Flanders, Appl. Phys. Lett. 32, 349 (1978)
- 2) D. E. Polk, J. Non-Cryst. Solids 5, 365 (1971)
- 3) Toshio Saito and Iwao Ohdomari, Phil. Mag. B. 43 673 (1981)
- 4) Frans Spaepen, Acta Met. 26 1167 (1978)
- 5) 後藤芳彦, 固体物理 18 380 (1983)
- 6) 真下正夫 表面科学 2 46 (1981)
- 7) P. Hartman, Crystal growth: an introduction (North-Holland Publ. Co) 373 (1973)
- 8) 大川章哉, 結晶成長(裳華房) 172
- 9) 高木俊宜, 山田公, 第30回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(1983年春季) 4a-教-4 259
- 10) G. A. Bassett, Phil. Mag. Ser 8, 3 1042 (1958)
- 11) D. W. Pashley, M. J. Stowell, M. H. Jacobs and T. J. Law, Phil. Mag. 10 127 (1964)
- 12) M. W. Geis, D. C. Flanders and Henry I. Smith, Appl. Phys. Lett. 35 71 (1979)
- 13) M. W. Geis, D. A. Antoniadis, D. J. Silversmith, R. W. Mountain, and Henry I. Smith, Appl. Phys. Lett. 37 454 (1980)
- 14) M. W. Geis, B-Y. Tsaur, and D. C. Flanders, Appl. Phys. Lett. 41 526 (1982)
- 15) Kenneth E. Bean, IEEE Trans. Electron Dev. ED-25 1185 (1978)
- 16) Michel J. Declercq, Levy Gerzberg, and James D. Meindl, J. Electrochem. Soc. 122 545 (1975)
- 17) J. R. Arthur, Surf. Science 43 449 (1974)
- 18) B. A. Joyce and C. T. Foxon, J. Cryst. Growth 31 122 (1975)

19) R. L. Bean and W. C. Ellis, J. Appl. Phys. 36 2296 (1965)

著者紹介



いわた としあき
著者 岩田 敏彰

昭和34年，大阪に生まれる。

昭和53年，大阪大学基礎工学
部に入学。

昭和57年，同卒業，大学院に
進学。

昭和59年，同前期課程修了。
現在に至る。

趣味は散策，音楽鑑賞，応用
物理学会会員。