

薄膜結晶の配向性

真下 正夫

東芝総合研究所 〒210 川崎市幸区小向東芝町1

(1981年2月8日 受理)

Preferred Orientation of Crystallinity in Thin Films

Masao Mashita

Toshiba Research and Development Center, 1, Komukai Toshiba-cho,
Saiwai-ku, Kawasaki-city 210

(Received February 8, 1981)

A review is given of the recent studies on the preferred orientation of the crystallographic axis of crystalline aggregates. Two results of by Bauer's model which are helpful in the understanding the growth of oriented films on amorphous substrates, are explained. They are the equilibrium form of a crystal in a film formation and the angular dependence of the condensation on a given surface configuration. It is also shown, following the latest studies by Wilman et al, that the distribution function $f(\phi)$ for the relative area of the film surface elements, corresponding to the Bragg reflection arcs, can be calculated from the observed relation between the tilt angle δ of the orientation axis and the incident angle i for cubic and hexagonal materials. This is followed by a discussion on of the new technique "graphoepitaxy", growth of a single crystal film with a preferred orientation on an amorphous substrate having an artificially created surface-relief grating.

1. まえがき

蒸着やスパッタリング法によって作製した多結晶薄膜を観察するとその断面にしばしば霜のように成長した柱状結晶が認められる。これにX線や電子線を当てて回折像を撮ると通常、結晶粒がほぼ一定方向に配列していることがわかる。このような状態を繊維組織または繊維構造(fiber texture または fiber structure)といい、このような現象を結晶の優先配向(preferred orientation)または単に配向という。

通常のエピタキシーでは単結晶基板の原子配列の異方性に基いて薄膜が配向する。ここではそれとは異なり、ほぼ等方的性質を示す非晶質基板や多結晶基板の上で多結晶薄膜が配向する場合を取り上げる。また、等方性基板のため基板面内では特別な場合を除き配向せず、一般的には基板面に対して垂直方向にのみ結晶配向すること

になる。

そもそも多結晶薄膜の結晶配向が問題になる理由は一一般の結晶物質ではその結晶方位により物理的性質が異なり、多結晶薄膜の性質が構成結晶粒の配列の様子に強く依存するためである。今日弾性波素子に应用されている六方晶系 CdS, ZnO, AlN などC軸配向性圧電薄膜は結晶配向を積極的に利用した例である¹⁾。また最近話題の高密度垂直磁気記録媒体である Co-Cr スパッタ膜にはC軸配向性の柱状結晶が見られ、その強い垂直磁気異方性を生み出す原因と考えられている²⁾。特に極く最近開発されたグラホエピタキシー(graphoepitaxy)は微細な格子(grating)を設けた非晶質基板の上に単結晶薄膜を得ようとするものでその理論的根拠は古典的核生成理論³⁾と優先配向理論に基いている。

ここでは最近の多結晶薄膜の配向性に関する研究成果を述べるとともに、配向性の応用という立場からグラホ

エピタキシーの現状についても述べて見たいと思う。

2. 多結晶薄膜の配向性

Zn 蒸着膜の(0001)面が Zn 蒸気の入射方向を向くことを Volmer⁴⁾ が観察して以来、今日まで多くの物質について結晶配向が調べられた。Dixit⁵⁾ や Evans と Wilman⁶⁾ は経験的に結晶の稠密原子面が基板面と平行になって配向することを導いた。その後 Bauer⁷⁾ は配向現象を整理し、後に述べるように、このような配向を初期配向 (initial orientation) として分類した。この経験則は膜形成の初期において多くの物質で良く適合する。

例えば NaCl 型構造のアルカリハライドでは最稠密原子面{100}が基板と平行になり基板面に対しては<100>配向する。具体的には LiF^{8,9)}, NaF⁸⁾, NaCl^{6,9)}, PbS¹⁰⁾, PbSe¹¹⁾ および PbTe¹¹⁾ 膜等がその例である。

同様に面心立方 (fcc) 金属では {111} が最稠密原子面であるので Al^{5,12,13)}, Ni¹³⁾, Cu¹⁴⁾, Ag^{5,13,14,15)}, Au¹⁴⁾ および Pb¹³⁾ 膜等で調べられているように基板に対して<111>配向を示す。ただし一般に膜厚が増すと双晶によって複雑な配向が現われる。

Boichot^{10,11)} によれば PbS, PbSe および PbTe 膜では膜厚とともに三者で多少異なるが大筋で<100>→<110>→<211>→<111>と配向が移る。また、Wilman らによれば Al, Cu, Ag および Au 膜では膜厚が 1,000 Å と厚くなると、<111>配向の回転による双晶<115>配向が現われる¹⁴⁾。更に厚くなると、Al 膜では<311>配向¹²⁾, Cu, Ag, および Au 膜では 2 次双晶<110>や<211>がそれぞれ現われる¹⁷⁾。

Se および Te を除く六方晶系物質においてもおおむね上記経験則に従って<0001>配向を示し、六方稠密 (hcp) 金属の Cd⁶⁾ および Zn^{4,6)} 膜、ウルツ鉱型構造の CdS¹⁾, ZnO¹⁾ および AlN¹⁶⁾ 膜などで観察されている。

Te は C 軸のまわりにらせん状に並んだ鎖状格子を作り Z 軸に垂直な面内では六方晶系を形成する¹⁷⁾。同一鎖状格子内では結合が強く鎖状格子間で弱い。したがって他の六方晶系とは異なり C 軸と平行な面が基板と平行になって<1000>配向^{18,19)}し、条件によっては針状結晶が基板面に並んだ薄膜構造となる。この針状結晶は固体成長から液体成長に成長機構が変る 200°C 以上で消失するという報告もある²⁰⁾。また、Te の配向は基板温度、蒸着速度および膜厚の増加とともに無配向に近づくことも知られている^{21~23)}。

ダイヤモンド構造の Si²⁴⁾ や Ge²⁵⁾ は比較的低温基板では<110>配向するが高温になると Ge では<111>配向、Si の減圧 CVD では<100>配向と稠密原子面配向

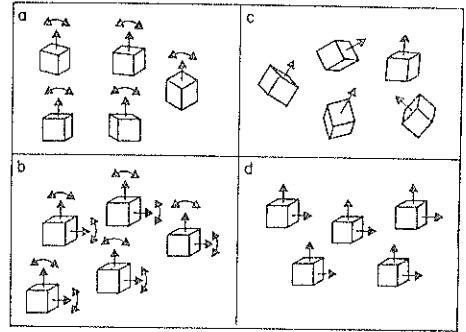


Fig. 1 Different orientations : (a) I-O; (b) II-O; (c) random orientation; (d) singlecrystal orientation. The curved double arrows indicate deviations from the preferred directions (ref. 26).

に変わる。

薄膜形成の初期では、このように比較的単純な規則に従って配向する場合が多いが膜厚を厚くしたり蒸着中にガスを導入したりした場合には現象がより複雑になり歴史的に多くのモデルが提案されたが、どのモデルも一般則としては矛盾を含み不十分なものであった。

Bauer²⁶⁾ はより一般的なモデルを得るために、1) 配向の種類、2) 配向の生ずる薄膜成長の段階および 3) 配向の原因、の 3つの観点から配向を整理分類した。Fig. 1 は配向の種類による結晶粒の配列の様子を示したものである。普通、配向といえは基板に垂直な方向<h₁k₁l₁>のみが配向した a の状態を意味し 1 軸配向 (one-degree orientation) である。特に b は Bauer が独自のモデルを立てて実験的にも確認した 2 軸配向 (two-degree orientation) で 2 方向に配向した状態である。この種の配向に対して Bauer は<h₁k₁l₁> <h₂k₂l₂>-II-O という表記法を用い、必ずしも明確ではないが基板面にほぼ垂直な方向<h₁k₁l₁>および薄膜表面に現われた結晶面の方向<h₂k₂l₂>によって表わす。また、配向の発生時に関しては薄膜成長の初期 (initial), 中期 (transition) および後期 (final), 配向の原因に関しては核生成 (nucleation), 膜成長 (growth) およびある程度成長した後の核生成 (growth-nucleation) にそれぞれ分類した。ただし、これらの分類は明確に分類できるものではなく相対的なものであると Bauer 自身もいっている。先に具体例で示した初期配向は Bauer²⁶⁾ の見解によれば初期核生成配向 (initial nucleation-orientation) に分類され、基板原子と蒸着粒子との相互作用が弱い場合で結晶核は Wulff の法則に従って表面自由エネルギーの小さい結晶面で囲まれた平衡形 (equilibrium form) となる。それら安定結晶面のうち 1 つは優先的に基板と平行にな

って配向する。更に十分過飽和度が低ければその後も配向核は優先的に成長する (初期成長配向: initial growth-orientation)。

ここで、多結晶薄膜の配向を理解する上で有益と思われる結晶粒子の平衡形について簡単にふれておきたいと思う。結晶粒子Aが基板Bの上にあるときAの平衡形は粒子の変形による全自由エネルギーの変化 $\Delta\psi$ を0と置いて得られる²⁷⁾。すなわち

$$\Delta\psi = \Delta\int_A \sigma_A dS + \Delta\int_{AB} \sigma_{AB} dS + \Delta\int_B \sigma_B dS = 0 \quad (1)$$

ただし、 σ は界面自由エネルギー、 S は面積、 A は粒子-蒸気相の界面、 AB は基板-粒子の界面、 B は基板蒸気相の界面を表わす。また、

$$\Delta\int_B \sigma_B dS = \Delta\int_{B\infty} \sigma_B dS - \Delta\int_{AD} \sigma_B dS \quad (2)$$

である。ここで $B\infty$ は全基板面を表わし、(2)式の右辺第1項は0であるので(1)式は

$$0 = \Delta\int_A \sigma_A dS + \Delta\int_{AB} (\sigma_{AB} - \sigma_B) dS \quad (3)$$

となる。(3)式は結晶粒子の体積を一定として最初 Wulff によって解かれた。Fig. 2²⁸⁾ は基板Bの上にある結晶粒子Aのウルフプロット (Wulff-plot) である。図中界面自由エネルギー σ_j は結晶方位 j の関数として半径ベクトル h_j で極座標の上に表わされる。すなわち

$$\text{const.} = \frac{\sigma_j}{h_j} = \dots = \frac{\sigma_A}{h_A} = \dots = \frac{\sigma_{AB} - \sigma_B}{h_{AB}} = \frac{\sigma_B - \beta}{h_{AB}} \quad (4)$$

の関係があり $\beta = \sigma_A - (\sigma_{AB} - \sigma_B)$ は基板と粒子との付着力を表わす。結晶粒子Aの平衡形は β に強く依存する。 $\beta=0$ では付着が全く起らず基板のないときの平衡形に

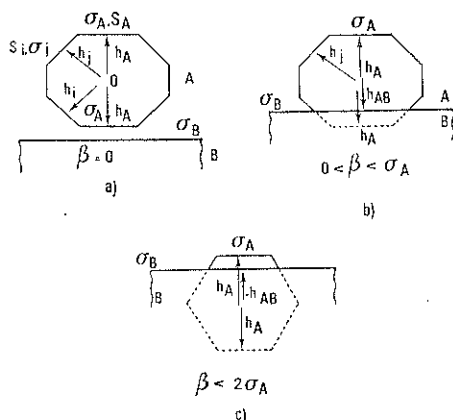


Fig. 2 Equilibrium forms of a deposit A on a substrate B. (a) without contact with the substrate $\beta=0$; (b) and (c) when in-contact if $\beta \neq 0$ (ref. 28).

一致する(a)。有限の β 値に対し結晶粒の平衡形はaからはずれ、 $h_{AB} < h_A$ ではaの平衡形の一部が基板で切りとられた形状となる(b)。 $\sigma_A < \beta < 2\sigma_A$ では $h_{AB} < 0$ となり結晶粒は板状に近くなる(c)。更に $\beta = 2\sigma_A$ では、もはや3次元的な平衡形は存在しなくなり、2次元相を形成する。したがって β の小さい場合(aおよびb)には蒸着物質の平衡形によってある程度配向を予測することが可能であるが基板原子と蒸着粒子との相互作用が強く β の大きい場合(c)には基板表面の性質に強く依存し、配向を予測することは困難である。後者の場合、Bauer によれば初期には配向せず、蒸着条件によっては、その後一定方位の結晶粒のみが優先的に成長することによって配向することもある (後期成長配向: final growth-orientation)²⁶⁾。

また、膜厚を厚くしたりガスを導入したりすると初期配向とは一般的には異なった配向を示す。例えば数 Torr 程度の不活性ガス (窒素ガスや希ガス等) 中で蒸着した Ni^{29,30)}, Ag³¹⁾, Pd³⁰⁾, および Pt³⁰⁾ 膜では $\langle 110 \rangle$ 配向し古くから触媒活性の研究対象となっている。ただし、fcc 金属のうち Al 膜は例外で $\langle 100 \rangle$ 配向することが知られている。Fig. 3 は筆者が Al を 5×10^{-3} Torr のアルゴンガス中で蒸着して得た $\langle 100 \rangle$ 配向膜の電顕写真である。LiF や NaCl 膜でも蒸着粒子の散乱が加わると $\langle 111 \rangle$ 配向することが知られている⁹⁾。このような後期配向膜では平衡形状の結晶粒が薄膜表面に観察される場合が多い。Sachtler ら³²⁾ は $\langle 110 \rangle$ 配向した Ni 膜が $\{111\}$ および $\{100\}$ 面で囲まれた平衡 14 面体の一部から構成されていることを初めて見出した。立方晶や六方晶の平衡形のうち簡単なものを Fig. 4 に示す。

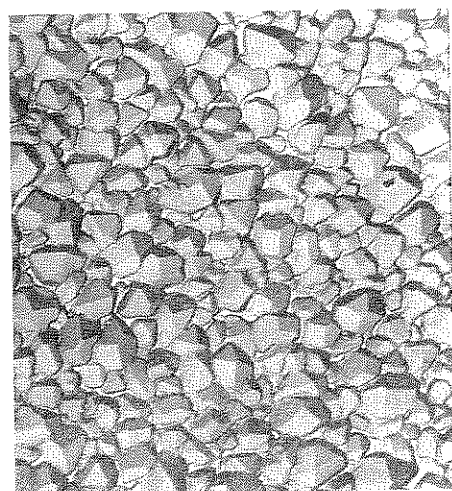


Fig. 3 Al film evaporated in 5×10^{-3} Torr of Ar, $\langle 100 \rangle$ orientation.

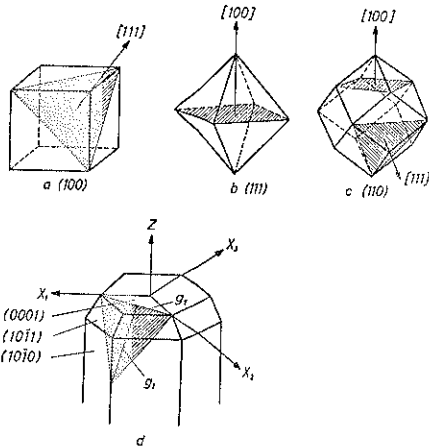


Fig. 4 Some simple crystal habits and orientations. (a) cube, (b) octahedron, (c) rhombic dodecahedron, (d) hexagonal lattice (ref. 8).

Fig. 3 には Fig. 4b の $\{111\}$ で囲まれた正八面体の一部が至るところに見られる。アルカリハライドの $\{111\}$ 配向は Fig. 4a に相当するものと思われる。成長初期には安定界面を作るため稠密原子面（平衡形の一辺）を基板面と平行に配向するのに対し、成長の後期では結晶粒の3次元的な成長に伴ない、膜表面の安定性が重要となり、安定表面で囲まれた平衡形が表面に現われるものと思われる。

3. Bauer の2軸配向モデル²⁶⁾

Bauer の配向モデルでは、後期成長配向はある程度膜成長が進んだ後の配向である。新たな結晶核を生じない程度に過飽和度が高ければ単に種々の方向を向いた結晶面の間での成長の競合により配向が決まると考えられている。すなわちいま、膜の成長が進み Fig. 5 に示すような結晶面 (p, q) の規則的配列による表面構造を考える。基板の垂線 N に対して蒸気 V が角度 i で入射するとき単位時間に (p, q) 面に凝縮する分子の数 $n(p, q, i)$ は (p, q) の関数であり、 n を最大にする (p, q) の組み合わせ

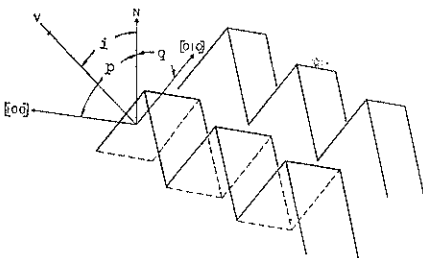


Fig. 5 Schematic model for the theory of II-O (ref. 26).

が配向を決めると考える。Bauer は蒸着粒子が結晶面上の稠密原子列や結晶面へ垂直に入射する場合には凝縮係数 α は小さくなるであろうと考え、

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (5)$$

という関係を予想した²⁶⁾。ここで α_0 , α_1 および α_2 は定数で、 θ は結晶面への入射角、 ϕ は結晶面の稠密原子列と入射方向の結晶面への投影とのなす角である (Bauer の論文では最後の項が $\alpha_2 \sin^2 \phi \cos^2 \theta$ となっているが Bauer の論旨から (5) 式が正しいと思われる)。したがって、与えられた i に対して (5) 式から $\alpha(\theta, \phi)$ を最大にする (すなわち n を最大にする) 結晶面 (p, q) の空間的な配置が決められる。また (5) 式は成長速度最大の結晶面が必ずしも蒸着粒子の入射方向に垂直な面とは限らないことを示している。Bauer は2軸配向の成因として、 α の角度依存性と蒸着粒子の入射面が配向結晶の対称面となることを挙げている。したがって、2軸配向のためには斜方蒸着であることが必要で Bauer によるいくつかの実験例がある。

LiF, NaF, NaCl および NaBr 膜では斜方蒸着によって Fig. 4a に相当する $\langle 111 \rangle \langle 100 \rangle$ -II-O が得られている²⁶⁾。特に入射角が小さい場合の NaCl および NaBr 膜では、 $\{110\}$ 面が現われ $\langle 111 \rangle \langle 110 \rangle$ -II-O となる (Fig. 4c)²⁶⁾。CaF₂ 蒸着膜の低温基板 (130~370°C) で得られた $\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$ -II-O と高温基板 (400~480°C) で得られた $\langle 100 \rangle \langle 111 \rangle$ -II-O について Fig. 6~Fig. 8 に示す。Fig. 6⁸⁾ はその時の入射角 i と配向軸の傾角 θ

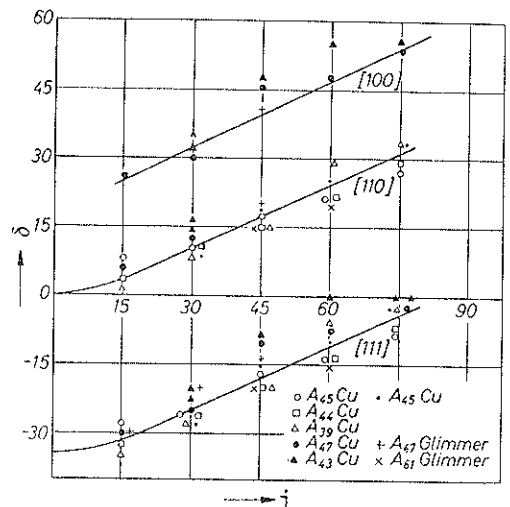


Fig. 6 Dependence of orientation upon angle of incidence in CaF₂ films evaporated at various substrate temperatures: A₄₅=130°C, A₄₄=240°C, A₃₉=370°C, A₄₇=400°C, A₄₃=460°C, A₆₁=480°C (ref. 8).

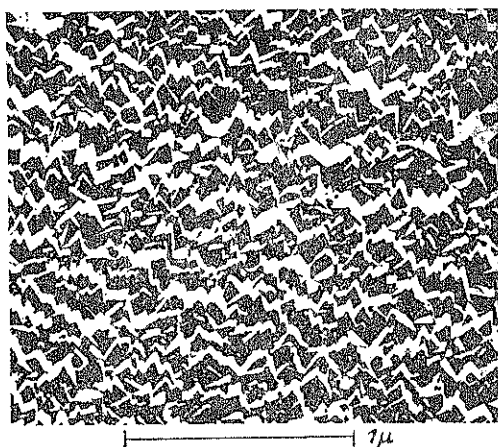


Fig. 7 Evaporated CaF_2 film, $T_s=240^\circ\text{C}$, $d=400\text{\AA}$, $i=45^\circ$, Evaporation from the bottom of the picture. $\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$ -II-O (ref. 8).

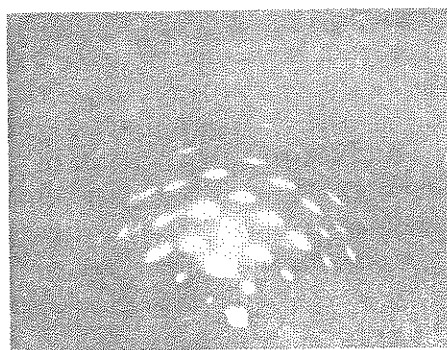


Fig. 8 Evaporated CaF_2 film. $T_s=140^\circ\text{C}$, $i=45^\circ$, Evaporation from the right, $\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$ -II-O (ref. 8).

との関係, Fig. 7⁸⁾ は基板温度 $T_s=240^\circ\text{C}$, $i=45^\circ$ で得られた表面形状, Fig. 8⁸⁾ は $T_s=140^\circ\text{C}$ で蒸気を右から $i=45^\circ$ で入射させた時の電子線回折写真である。

ここで紹介した Bauer のモデルはより一般的な配向モデルとして、評価できると思われるが Fig. 6 で見られるように他の配向が混在しているなど、実験的には必ずしも成功したとはいえない。ただし、Bauer 以降 2 軸配向の研究例がないことは残念である。

4. Wilman らの最近の研究

Wilman らは初期の研究⁶⁾ において蒸着粒子の移動度 (mobility) が小さい場合には斜方蒸着により膜表面が粗れ、その表面形状を表わすため平均的基板面に対して ϕ だけ傾いた表面の総面積を表わす関数 $f(\phi)$ を導入した。 $f(\phi)$ に対して単位面積に堆積する粒子の数 y は、その入射角を i とすると、

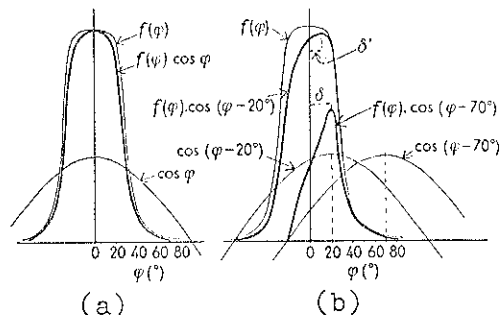


Fig. 9 Curves $f(\phi) \cos(\phi-i)$ for $i=0, 20^\circ$ and 70° (ref. 6).

$$y = f(\phi) \cos(\phi-i) \quad (6)$$

で表わされる。Fig. 9 は (6) 式の例を $i=0$ (a), $i=20^\circ$ および 70° (b) について示したものである。斜方蒸着による特定方向への優先的成長を説明するために Bauer は凝縮係数 α の入射角依存性を仮定した。Wilman らは、与えられた $f(\phi)$ に対して粒子の供給量 y が最大となる方向 ϕ によって、配向軸の傾き δ が決まると考えた⁶⁾。すなわち、(6)式を用いて、 $dy/d\phi=0$ とすると

$$\frac{df(\phi)}{d\phi} \frac{1}{f(\phi)} = \tan(\phi-i) \quad (7)$$

が得られる。この時 $\phi=\delta$ である。

Wilman らは最近蒸着粒子の入射角 i と配向軸の傾き δ との関係を電子線回折法により調べ、 $f(\phi)$ を結晶配向の分布と対応づけて求めることを試みた³³⁾。Al¹²⁾, Fe⁶⁾, Ag³⁴⁾, Au¹⁴⁾, Cu¹⁴⁾, NaCl⁹⁾, LiF⁸⁾, NaF⁸⁾, CaF₂⁸⁾, および PbS¹⁰⁾ 膜などでは $\phi=ki$ が成り立つことが知られている。 $k=1/(1+n)$ とすると、

$$\frac{df(\phi)}{f(\phi)} = \tan(\phi-i) d\phi = \tan(-n\phi) d\phi \quad (8)$$

であり、積分して ϕ の小さい時は近似的に

$$\frac{f(\phi)}{f(\phi)_0} = \exp\left(\frac{-n\phi^2}{2}\right) \quad (9)$$

となる。ここで $f(\phi)_0$ は $\phi=0$ に対する $f(\phi)$ である。(9)式は良く知られたガウスの正規分布である。スパッタ ZnO 膜の (0002) ロッキングカーブをガウス分布と仮定して、その分散 σ^2 で配向性を評価する皆方ら³⁵⁾ の方法は (9) 式に対応している。 ϕ の大きい時は

$$\frac{f(\phi)}{f(\phi)_0} = (\cos n\phi)^{1/n} \quad (10)$$

で与えられる。 $k=1/4$ の $\langle 111 \rangle$ 配向 Ag では $f(\phi)/f(\phi)_0 = (\cos 3\phi)^{1/3}$ となり、 $k=0.7$ の $\langle 100 \rangle$ 配向 PbS では $f(\phi)/f(\phi)_0 = (\cos 0.43\phi)^{1/0.43}$ となる³³⁾。これらの関数は Fig. 10³³⁾ の曲線 D および C で表わされる。六方晶系物質 CdS や CdSe においては、ある入射角 i まで

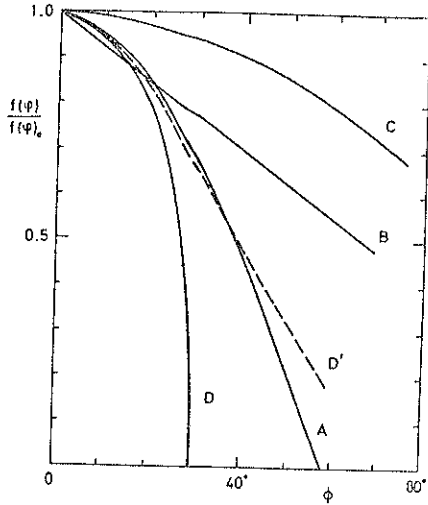


Fig. 10 Film surface element distribution functions $f(\phi)/f(\phi)_0$ calculated from the observed (δ, i) relation: A, $\langle 001 \rangle$ CdS; B, $\langle 001 \rangle$ CdSe; C, $\langle 100 \rangle$ PbS; D, $\langle 111 \rangle$ Ag (ref. 33).

は配向軸は傾かず $\phi=0$ で、 $i>i_0$ に対して $\phi=k(i-i_0)$ となることが観察されている³⁶⁾。これは薄膜表面が (0001) 面のみで構成されている初期では入射方向に関係なく成長するが $(hki0)$ 面が表面に現われ、成長に寄与するようになると配向軸の傾斜が始まると考えられている³⁶⁾。 $i-\phi$ の関係を双曲線で近似し、 $f(\phi)/f(\phi)_0$ を求めると

$$\frac{f(\phi)}{f(\phi)_0} = (\cos n\phi - \tan i_0 \sin n\phi)^{1/n} \quad (11)$$

となる³³⁾。ここで $n = \cot 2\theta - 1$, $k = \tan 2\theta$ である。 $i_0=0.26$, $k=3/7$ の $\langle 0001 \rangle$ 配向 CdS に対する $f(\phi)/f(\phi)_0$ は Fig. 10 の A に、 $i_0=0.45$, $k=0.91$ の $\langle 0001 \rangle$ CdSe に対する $f(\phi)/f(\phi)_0$ は B にそれぞれ示す³³⁾。

Fig. 10 で膜表面が平滑であるほど曲線は下側になるはずであるから図中の Ag(D), CdS(A), CdSe(B), PbS(C) は原子や分子の移動度の大きさの順番に対応しているものと思われる。ここで求めた関数 $f(\phi)/f(\phi)_0$ は配向軸の分散に相当すると考えられていて近似的に電子線回折の (hkl) アークの強度分布にも対応することが計算によって導かれる^{33,37)}。

Wilman らのグループは残留ガスの効果についても系統的に取り上げている。Fig. 11¹⁴⁾ は室温ガラス基板へ Ag を約 30 Å/S で蒸着した場合の残留ガス圧 P と膜厚 H に関して RHEED による膜表面近傍の配向を調べた結果である。膜厚とともに配向は無配向 $\rightarrow \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle + \langle 111 \rangle$ 双晶 $\rightarrow \langle 110 \rangle$ と変り、 $10^{-5} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ の圧力では直線的に配向の領域が区切られている。無配向と

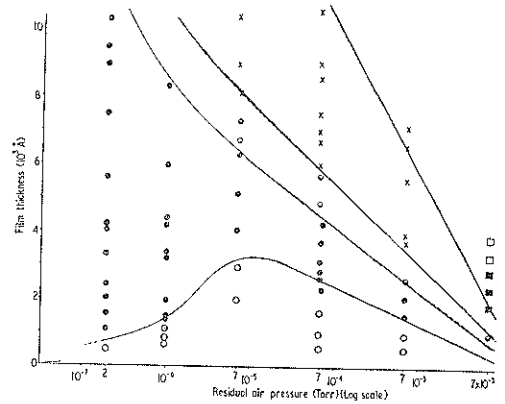


Fig. 11 Electron diffraction observations on the crystal orientation of Ag films in relation to film thickness and residual air pressure. o random orientation; ● $\{111\}$ orientation; ⊙ $\{111\} + \{111\}$ twinning; x $\{110\}$; ■ $\{211\} + \{110\}$ fcc + $\{100\}$ hcp; □ $\{211\}$ fcc + $\{100\}$ hcp (ref. 14).

$\langle 111 \rangle$ 配向との境界は、図から

$$H = K' \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (12)$$

で表わすことができる¹⁴⁾。C は定数、 $p_0 \approx 2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ である。(12) 式の成り立つ圧力範囲では圧力が高いほど $\langle 111 \rangle$ 配向が初期から生ずる。これは Dutta ら¹³⁾によれば Ag 表面の吸着点が残留ガスで占められ、入射した原子は吸着点に捕えられることなく結晶面の端まで表面拡散し、配向結晶面を広げることができるためである。簡単のため (111) 面を半径 r の円板と仮定すると、入射原子 $N\pi r^2 \sin \omega$ のうち円板の端まで拡散できる原子の数 m は、

$$m = N\pi r^2 \sin \omega - kN\pi r^2 \sin \omega n\pi r^2 (1-\theta) \quad (13)$$

で、右辺第 2 項は吸着点に捕えられる Ag 原子の数である。ここで k は定数、 n は吸着点の密度、 θ はガスによる吸着点の被覆率、 N は Ag 蒸気フラックス、 ω は円板と Ag 蒸気となす角である。円板の面積の増加速度は、 $2\pi r dr/dt$ であるので

$$n\pi r \frac{dr}{dt} = \frac{1}{F} N\pi r^2 \{1 - kn\pi r^2 (1-\theta)\} \sin \omega \quad (14)$$

である。 $1/F$ は Ag 原子が拡散中ステップに捕えられる比率を表わす。 $\omega=90^\circ$ として (14) 式を積分すると

$$\frac{H}{d} = \frac{Ht}{n} = Fc^2 r^2 + 2 \ln r + \text{const.} \quad (15)$$

ここで、 H は膜厚、 d は (111) 面の原子面間隔 $c^2 = kn\pi (1-\theta)$ である。 $r=r_1(\text{const.})$ とおけば

$$H = K(1-\theta) + H_0 \quad (16)$$

であり, H_0 は定数, $K = Fkn\pi r_i^2 d$ である。ここでテムキン (Temkin) 型等温吸着式

$$\ln A_0 P = \frac{q_0 \alpha}{RT} \theta + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (17)$$

を用いて $\theta \approx 0.5$ とすると,

$$H = K' \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (18)$$

を得る。ここで A_0, α は定数, q_0 は $\theta \approx 0$ の時の吸着熱, R はガス定数, T は温度, $K' = K(RT/q_0 \alpha)$ である。(18)式は実験式(12)と同形であることがわかる。**Fig. 11** で十分残留ガス圧が低くなると $\langle 111 \rangle$ 配向は再び生じやすくなる。例えば $P \leq 10^{-6}$ Torr での Au 膜, $P \leq 10^{-8}$ Torr での Ag 膜, $P \leq 10^{-8}$ Torr での Cu や Al 膜では膜厚 200 Å 以下でも, $\langle 111 \rangle$ 配向が生じる¹⁴⁾。これは吸着ガスが少なくなると原子の移動度が増加するためと考えられている。以上述べたように残留ガス効果を一応半定量的に扱うことはできたが Wilman らの実験では, 残留ガス種を一定にしていなかったため問題は残りそうである (主な残留ガス¹⁰⁾ は低真空では $m/e=18$, 高真空では $m/e=18, 28$)。

5. 配向性の応用—グラホエピタキシー

Bauer の 2 軸配向モデルは斜方蒸着の効果によって成長表面に特定の規則構造が生じ, 基板の垂直方向の他に面内にも成長の異方性を与えるものであった。これに対し, 予め非晶質基板に面内異方性を人工的に作って置いて 2 軸配向ないし単結晶薄膜を得ようとしたのが MIT の Smith らのグループ³⁸⁻⁴⁰⁾ である。彼らによれば **Fig. 12**⁴¹⁾ に示すように矩形波構造 (square-wave structure: b) や鋸歯構造 (saw-tooth structure: c) の格子を非晶質基板に設けることによって 2 次元的な異方性を作り出すことができる⁴⁰⁾。

非晶質基板の上で **Fig. 12 (a)** のような $\langle 100 \rangle$ 配向を示す立方晶系物質では (b) や (c) の格子の側面に対して $\langle 100 \rangle$ 配向するであろうから膜全体として格子の溝方向に $\langle 001 \rangle$ 方向, 平均的基板面に対しては (b) では $\langle 100 \rangle$ 配向, (c) では $\langle 110 \rangle$ 配向の単結晶薄膜が得られるはずであるというのが彼らの着想である。全く同様に非晶質基板の上で $\langle 111 \rangle$ 配向を示す立方晶系物質, **Fig. 13 (a)**, についても (b), (c) および (d) の各格子に対してそれぞれ $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に配向した単結晶薄膜が得られるはずである⁴¹⁾。

いま, **Fig. 14** において薄膜と非晶膜基板との界面を周期関数 $I(X, Y)$ で表わすと, 界面自由エネルギー γ $\{I(X, Y)\}$ を用いて, 任意の n 方向に対する一般化され

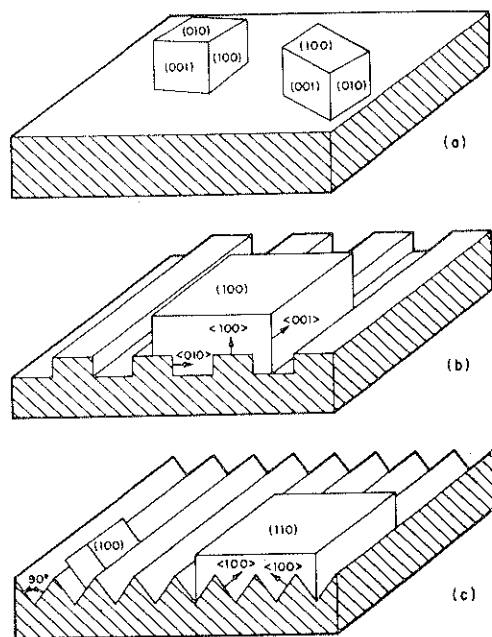


Fig. 12 Model of the graphoeptaxy technique: (a) $\langle 100 \rangle$ orientation on a smooth amorphous substrate; (b) uniform $\langle 100 \rangle$ orientation obtained when the $\langle 100 \rangle$ textured film is formed on a square-wave relief structure; (c) uniform $\langle 110 \rangle$ orientation obtained when the $\langle 100 \rangle$ textured film is formed on a 90° saw-tooth structure (ref. 41).

た界面自由エネルギー $\sigma(n)$ は

$$\sigma(n) = \gamma \{I(X, Y)\} dx dy \quad (19)$$

と表わすことができる⁴⁰⁾。ただし, 積分は単位面積の (X, Y) 面について行なう。 $\sigma(n)$ を極小にすることが界面を安定にすることで, この作用が単結晶成長のための駆動力となっている。すなわち, **Fig. 12 (b)** において格子の方向と $\langle 001 \rangle$ 方向とのずれの角度を θ とすると $-d\sigma/d\theta$ は **Fig. 14** に示す溝の深さ h と周期 S を用いて,

$$-\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{h}{S} \gamma(\langle 100 \rangle) \cdot Q(\theta) \quad (20)$$

と表わされる⁴⁰⁾。ここで $Q(\theta)$ は θ の周期関数で $\theta=0, \pi/2, \pi$ において極大値をとるので $-d\sigma/d\theta$ もそれらの θ の値で極大となる。同時に σ はカスプ状の極小となる。このような関係から $\langle 100 \rangle$ 方向が X 軸方向に, $\langle 001 \rangle$ 方向が Y 軸方向に一致したとき **Fig. 12 (b)** の周期構造界面の界面エネルギー $\sigma(n)$ は極小となる。これにすなわち, Flanders⁴⁰⁾ のいう人工的に作られた面内異方性界面の原理で, 界面は実効的に溝の深さに相当する厚さを有すると理解される。

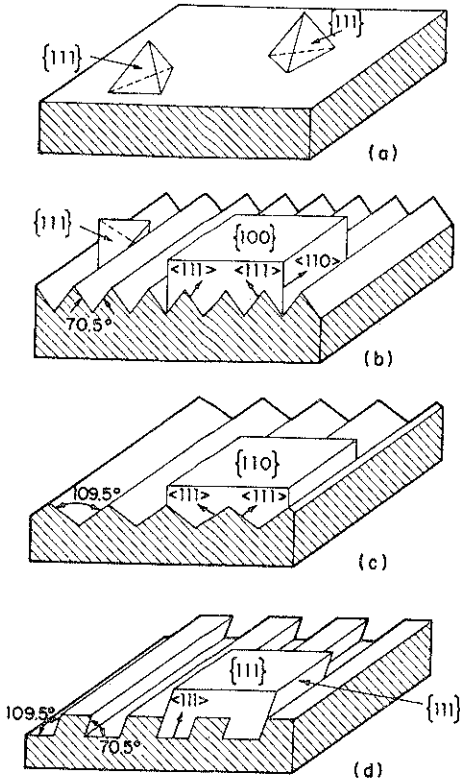


Fig. 13 Model of the graphoepitaxy technique: (a) (111) orientation on a smooth amorphous substrate; (b) uniform (100) orientation obtained when the (111) textured film is formed on a 70.5° saw-tooth structure; (c) uniform (110) orientation obtained when the (111) textured film is formed on a 109.5° saw-tooth structure; (d) uniform (111) orientation obtained when the (111) textured film is formed on a relief grating with facets intersecting at 109.5° and 70.5° (ref. 41).

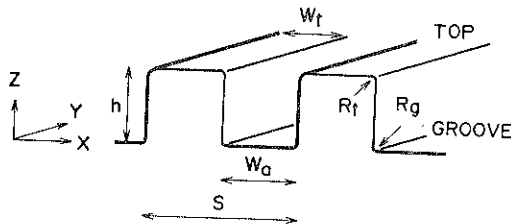


Fig. 14 Idealized surface relief structure.

まず、実際の蒸着過程では格子のステップに接して、結晶核が生成される必要がある。

Chakraverty and Pound⁴⁷⁾ の計算によれば巨視的なステップにおける核生成速度 I_L は平滑表面におけるそれ I_F との比で

$$\ln \left(\frac{I_L}{I_F} \right) = \ln g + \frac{4\pi\sigma_{cv}^3}{3\Delta G_v^2 kT} \{K(\theta) - F(\theta)\} \quad (21)$$

と表わされる。

ただし、 $g = q_L/q$ で q_L および q はステップおよび表面の核成点の密度、 $F(\theta)$ および $K(\theta)$ はステップおよび表面の臨界核に対する幾何学的因子、 θ は核の接触角、 σ_{cv} は核-蒸気相の界面自由エネルギー、 ΔG_v は与えられた過飽和度における体積自由エネルギーである。通常の実験条件における値、 $(16\pi\sigma_{cv}^3/3\Delta G_v^2 kT) = 80$ 、 $g = 10^{-4}$ を (21) 式に代入して得られた結果を Fig. 15 に示す⁴⁷⁾。 $\theta = 50^\circ - 105^\circ$ の範囲ではステップで優先的に核生成し、デコレーション効果を期待することができる。

次に結晶核は、ステップで生成されると同時に安定界面を作って平衡形となり、溝に沿って正確に 2 軸配向することが必要である⁴⁰⁾。当然そのために溝の形状は精度良く作られる必要がある。Flanders ら⁴²⁾ は X 線リソグラフィにより 1,600 Å 線幅の PMMA レジスト・パターンを非晶質 SiO_2 基板上に作り、 CHF_3 ガスの反応性イオンエッチングを用いて格子を刻んでいる。実際に得られた格子は理想形状からいくらかずれたものとなり、それだけ界面の異方性は小さくなる。したがって格子の面間の角度や周期の乱れは 10% 以下、溝の曲率半径 R_g は 50 Å 以下に抑える必要がある⁴⁰⁾。また、薄膜形成の初期に大半の島 (island) がステップにデコレートさ

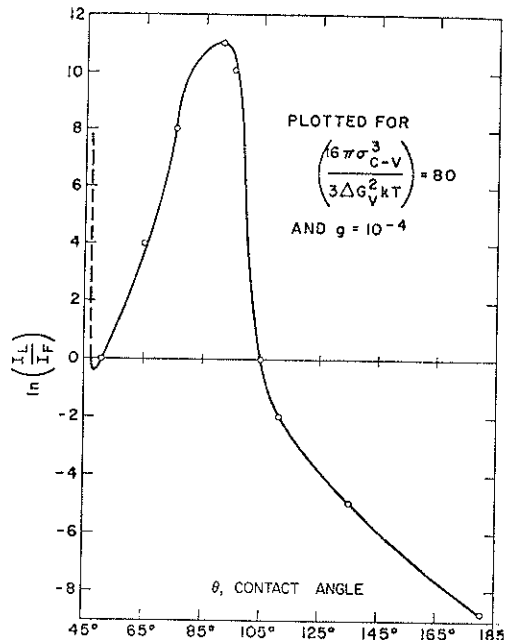


Fig. 15 Ratio of nucleation frequency at a step to that on a flat surface as a function of contact angle (ref. 47).

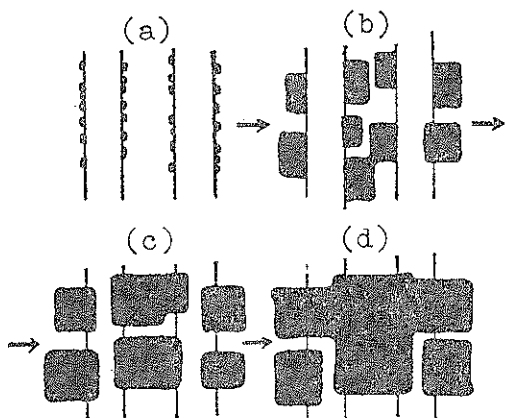


Fig. 16 Growth sequence of a cubic material on a square-wave structure for the case of perfect decoration of the vertical steps (ref. 40).

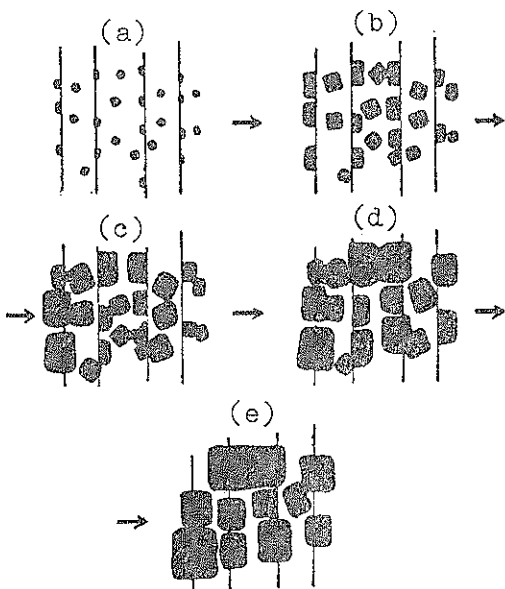


Fig. 17 Growth sequence of a cubic material on a square-wave structure where nuclei occur both at the steps and between the steps (ref. 40).

れる必要がある。溝の幅 Wg は通常 $2,000 \text{ \AA}$ 以下が望ましく、溝の深さ h は膜表面の平坦性を悪くしたり格子欠陥を増す可能性もあるので界面異方性を損わない程度に浅くする必要がある⁴⁰⁾。

デコレーション効果の程度によって3つの場合⁴⁰⁾が考えられ、まずすべての核がステップに捕えられる場合を Fig. 16 に示す。過飽和度が十分低く、 Rg が臨界核の径 r^* より小さく、(21)式において $\ln(I_L/I_F) > 0$ となればステップでの核生成が期待できる。また Wg が粒

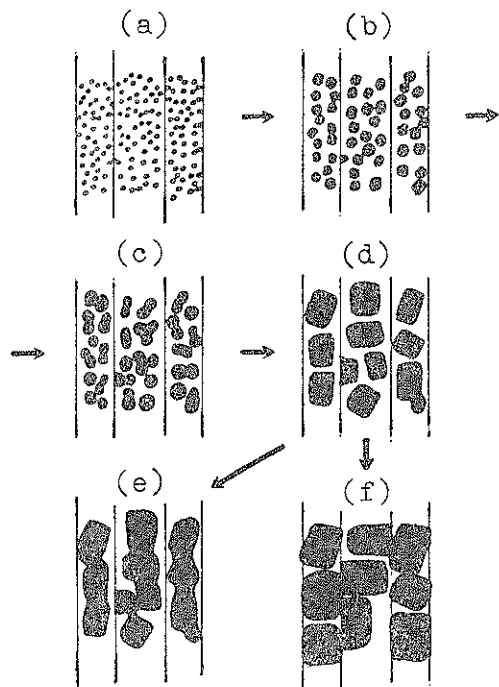


Fig. 18 Growth sequence of a cubic material on a square-wave structure where the nucleation is random and few nuclei occur at the steps. If the network stage of thin film growth occurs before the islands contact the steps, as in (e), oriented growth would be unlikely (ref. 40).

子の拡散距離に比べて狭い時や溝にできた核の移動度が大きい時もデコレーション効果は期待できる。デコレーションによって配向した核は溝から上の面 (top) へと成長し単結晶薄膜となる。Fig. 17 はステップ以外でも核が安定に存在する場合である。ステップに接しない核はステップ部の配向核と接合することにより2軸配向し、やがて単結晶薄膜へと成長する。Fig. 18 は核生成が全く無秩序でほとんどデコレーション効果が認められない場合である。2つの島が接合するとそれらの重心に島の中心が移るので島はますますステップから遠ざかることになる。やがて島が成長してステップに接した時、島の径が小さく再配向ができれば2軸配向の可能性もある (f)。しかし島がステップに接する前に網目構造になれば2軸配向は不可能となる (e)。このように2軸配向効果を実験的に確かめるためには、十分な寸法精度をもった格子へ異方性が強く移動度の大きい物質を蒸着する必要がある⁴⁰⁾。

周期 $3,200 \text{ \AA}$ の SiO_2 の矩形波格子のデコレーション効果を調べるため Flanders ら³⁹⁾は Au をイオンビ

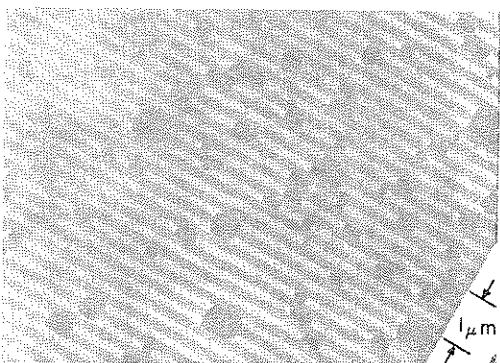


Fig. 19 STEM of KCl grown on a 3,200 Å period grating in amorphous SiO₂(ref. 38).

ームスパッタしたところ島はステップから遠ざかり Fig. 18 に相当する結果となった。これは $Rg > r^*$ のためと考えられているが Au 膜は非晶質表面で $\langle 111 \rangle$ 配向を示すので本来 Fig. 13 のような表面構造で試みるのが好ましいと思われる。しかし、Au より異方性が強く $\langle 100 \rangle$ 配向性物質 Sn でも結果は同じであった⁴⁰⁾。一方、 $\langle 100 \rangle$ 配向性 KCl 膜を水溶液から上記基板へ成長させた場合は Fig. 19³⁸⁾ に示すように島はすべてステップに接して 2 軸配向し、Fig. 16 に相当する結果となった。これは真空蒸着より過飽和度が低く、 r^* が Rg (最大 50 Å) に比べて大きく、また粒子の移動度が非常に大きいためと考えられている。 Rg の効果を調べるため SiO₂ の格子を平均厚 150 Å だけ化学エッチして ($Rg > 150$ Å) KCl 膜を成長させた場合、デコレーション効果に変化はないが KCl 膜の面内配向は著しく損なわれることを観察している³⁸⁾。このように格子を刻んだ非晶質基板の上で 2 軸配向は実現できたわけであるが真空蒸着では成功できなかった。

その後、同じ MIT の Geis ら⁴³⁾は溶融石英の格子 (周期 3.8 μm, 深さ 1,000 Å) の上の非晶質 Si (厚さ 0.5 μm) をレーザーアニールすることにより Fig. 12 (b) に相当する $\langle 100 \rangle$ Si 単結晶薄膜を得ることに成功した。これは理論的には非晶質 Si が結晶化するとき界面エネルギー $\sigma(n)$ を極小にしようとする配向の駆動力によると考えられる。Geis らはここで初めて “grapho-epitaxy” (ギリシャ語から grapho=to write or incise: epi=upon; taxis=arrangement, order) という言葉を使った。これと殆んど同時期にスタンフォード大学でも Gibbons ら⁴⁴⁾は多結晶 Si の島 (2×20 μm, 0.55 μm 厚) をレーザーアニールとして単結晶化している。しかし、MIT のレーザーアニール法では $\langle 110 \rangle$ 方位等に沿って微小な亀裂を生じて数 10 μm ~ 1 mm に膜が分割され、表面の粗れや配向分散もあって素子を作製すること

はできなかった^{41,44,45)}。

最近になって Geis ら⁴⁶⁾は上記格子を設けた 1 μm SiO₂/Si 基板に 0.5 μm 非晶質 Si を付けた後、2 μm SiO₂ でキャップ (“cap”) したサンプルを帯状カーボンヒーターで狭み単結晶化する方法を開発した。この方法によると亀裂のない粒径 0.2 ~ 数 mm の薄膜が得られ、基板の垂直方向および溝方向の配向分布の最小半値幅もレーザーアニールリングの場合の値 1.5° および 8° に比べ 0.25 ~ 0.75° および 3 ~ 7° と改善された。しかしこれらの値から判断する限り単結晶膜というよりは 2 軸配向膜と考えるべきであろう。SiO₂ のキャップの効果としては、Si と SiO₂ との熱膨張係数の差による剪断応力を Si 中に誘起し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のための異方性を増すのではないかと考えられている⁴⁶⁾が明らかではない。グラホエピタキシーはこのように大きな進歩を遂げたがアニールリング中に生ずる格子の形状の劣化や溶融石英基板で微小な亀裂を生じるなど問題は残されている。

6. あとがき

薄膜結晶の配向性は薄膜と同程度に古い歴史をもっている。しかしながら今日まで系統的な研究はここで紹介した Bauer と Wilman らのグループによるもの以外は余り見当たらない。多くは配向性を利用する立場から取り上げられていて断片的になりがちであった。たとえば最近の弾性表面波素子の実用化に伴ない C 軸配向の ZnO や AlN に関して膨大な研究が行なわれたにもかかわらず配向性それ自身の解明には殆んど手がつけられなかった。

しかし最近になって Smith と Flanders によって始められたグラホエピタキシーは非晶質基板に巨視的な格子を刻んで単結晶成長を期待するもので、一見荒唐無稽な感じさえ与えたが配向性そのものの可能性を追求する研究として我々に大きな衝撃を与えた。グラホエピタキシーがヒーターアニールである程度成功を収めた意義は大きいですが、結晶配向から見れば膜形成のまま (as deposited) で単結晶薄膜を得ることはなお一層興味ある課題である。これを機に配向性の研究が改めて見直され、より系統的に取り上げられることを祈りたい。

文 献

- 1) N.F. Foster: *Handbook of Thin Film Technology* (ed. L.I. Maissel and R. Glang) McGraw Hill (1970) P. 15-9.
- 2) 岩崎, 大内: 信学論 C J 63-C (1980) 238.
- 3) J.P. Hirth and G.M. Pound: *Condensation and Evaporation*, The Macmillan Company (1963).

- 4) M. Volmer: *Z. Physik* **5** (1921) 31.
- 5) K. R. Dixit: *Phil. Mag.* **16** (1933) 1049.
- 6) D. M. Evans and H. Wilman: *Acta Cryst.* **5** (1952) 731.
- 7) E. Bauer: *Trans. Ninth Nat. Vacuum Symp., Am. Vacuum Soc.* (1962) P. 35.
- 8) E. Bauer: *Z. Krist.* **107** (1956) 290.
- 9) L. G. Schultz: *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 1153.
- 10) S. J. Boichot: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **11** (1978) 499.
- 11) S. J. Boichot: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **11** (1978) 2553.
- 12) N. K. Sandle and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **6** (1973) 1025.
- 13) P. J. Dobson and B. J. Hopkins: *Thin Solid Films* **5** (1970) 97.
- 14) K. K. Kakati and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **6** (1973) 1307.
- 15) P. K. Dutta and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **3** (1970) 839.
- 16) T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda. and A. Kawabata: *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 643.
- 17) E. J. Weidmann and J. C. Anderson: *Thin Solid Films* **7** (1971) 265.
- 18) M. J. Capers and M. White: *Thin Solid Films* **8** (1971) 317.
- 19) R. W. Dutton and R. S. Muller: *Thin Solid Films* **11** (1972) 229.
- 20) B. Chakrabarti, S. Chaudhuri, G. L. Malhotra. and A. K. Pal: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 4111.
- 21) R. Kumar and R. Chander: *Thin Solid Films* **24** (1974) S. 15.
- 22) Z. Marinkovic and R. Roy: *Thin Solid Films* **24** (1974) 355.
- 23) R. K. Nandi and S. P. S. Gupta: *Thin Solid Films* **59** (1979) 295.
- 24) T. I. Kamins: *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 686.
- 25) J. F. Davey: *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 877.
- 26) E. Bauer: *Single Crystal Films* (ed. H. Francombe and H. Sato) Pergamon Press, (1964) P. 43.
- 27) W. L. Winterbottom: *Acta Met.* **15** (1967) 303.
- 28) R. Kern, G. Le Lay and J. J. Metois: *Current topics in materials Science* (ed E. Kaldis) vol. 3 (1979) North-Holland Publishing Co. P. 130.
- 29) G. Turner and E. Bauer: *Fifth Int. Congr. Electron Microscopy*, (1962) DD-3.
- 30) O. Beeck, A. E. Smith A. Wheeler: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 177** (1941) 62.
- 31) J. N. Wilson, H. H. Voge, D. P. Stevenson, A. E. Smith and L. T. Atkins: *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 463.
- 32) W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo, W. van der Knaap: *J. Chem. Phys.* **51** (1954) 491.
- 33) S. J. Boichot and H. Wilman: *Thin Solid Films.* **69** (1980) 191.
- 34) P. K. Dutta and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **4** (1971) 1971.
- 35) 皆方, 中鉢, 菊池: 第20 回応物学会予稿集(1973) 84.
- 36) S. J. Boichot and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **13** (1980) 45.
- 37) K. K. Kakati and H. Wilman: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **13** (1980) 1477.
- 38) H. I. Smith and D. C. Flanders: *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 349.
- 39) D. C. Flanders and H. I. Smith: *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1001.
- 40) D. C. Flanders: M. I. T. *Lincoln Laboratory Technical Report* 533 (1978).
- 41) M. W. Geis, D. C. Flanders, and H. I. Smith: *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1640.
- 42) D. C. Flanders and H. I. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 112.
- 43) M. W. Geis, D. C. Flanders, and H. I. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 71.
- 44) M. W. Geis, D. C. Flanders, D. A. Antoniadis. and H. I. Smith: *IEDM Technical Digest* (1980) 210.
- 45) M. W. Geis, D. C. Flanders, D. J. Silversmith, D. A. Antoniadis and H. I. Smith: *The 12th Conf. on Solid State Devices, Tokyo Digest of Tech. Papers.* (1980) 11.
- 46) M. W. Geis, D. A. Antoniadis, D. J. Silversmith, R. W. Mounain, and H. I. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 454.
- 47) B. K. Chakraverty and G. M. Pound: *Acta Met.* **12** (1964) 851.
- 48) J. F. Gibbons, K. F. Lee, T. J. Magee, J. Peng. and R. Ormond: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 831.