

OVERVIEWS (1)

表面トポグラフィと薄膜成長

大坂 敏明・不破 耕

早稲田大学理工学部金属工学科 〒160 東京都新宿区大久保 3-4-1

(1984年9月4日 受理)

Surface Topography and Thin Film Growth

Toshiaki OSAKA and Koh FUWA

Department of Metallurgical Engineering, Waseda University, Shinjuku-ku, Okubo 3-4-1, 160 Tokyo.

(Received September 4, 1984)

The correlation of surface topography with the growth of metal thin films is reviewed. UHV-cleaved surfaces of ionic crystals such as NaCl, KCl, KBr, and MgO have fine structures distinguished in six characteristic zones: (1) Starting zone; (2) V-zone; (3) transition zone; (4) tartan zone; (5) stop-band zone; (6) restarting zone. Epitaxy, non-epitaxy, and graphoepitaxy of Sn are strongly influenced by these surface zones of the NaCl and KCl substrates. In the case of Au films, structural changes as well as morphological changes occur at the steps of the NaCl substrate. In addition, for Au/NaCl, quantitative results by the discrete variational X_α cluster method are indicated. On the other hand, the graphoepitaxy proposed first by H. I. Smith and co-workers is characterized by "epitaxial" growth on amorphous substrates having artificially produced surface-relief structures. Some experiments concerning graphoepitaxy are introduced.

1. はじめに

薄膜成長の研究に使われる下地結晶の表面は決して平坦ではない。よく調整された場合でも、表面粗さの測定にかかる程度の巨視的なものから、光学干渉顕微鏡や電子顕微鏡の観察にかかる微視的なものまで様々な凹凸を含んでいる。特に表面空孔点やランプリング表面構造といった1原子尺度になるとその観察すら容易でない。結晶質下地表面に代表的に存在するのは、ステップ、キンク、転位の出現点等である。これらの存在は、歴史的には Bassett¹⁾によって開発されたデコレーション法によって明らかにされた。デコレーション法は、アルカリハライド結晶の表面研究に威力を発揮し、その後も Bethge 一派による精力的な仕事²⁾や Wainer と Bassett による最近の見事な研究³⁾となって実を結んでいる。この方法はあくまでも表面を知る手段としては間接的なものであるが、アルカリハライド結晶の場合には欠くことができない。その理由は、最近の表面研究の主流ともいえる電子やイオンを線源とした表面解析法は、一次線と

アルカリハライド結晶との相互作用が大きく、観察中に表面を変質してしまうからである⁴⁾。

金属微粒子とアルカリハライド結晶の組合せは古い歴史をもっている。この系は、金属微粒子が下地としてのアルカリハライド結晶の表面をデコレーションするという側面と、その下地上での金属微粒子の成長様式を研究するという側面をもっている。著者等は、ここ数年来、この二つの側面に着目し、アルカリハライド表面に存在する幾何学構造が薄膜成長にどのような影響を及ぼすかを調べてきた。ここでは、それらの実験結果を中心に、従来多くの蓄積のある金属アルカリハライド系におけるエピタキシーの足跡を振り返ってみることにする。さらにまた、DV- X_α クラスター法を用いて、アルカリハライド上に金属原子が吸着した際の電子状態の計算を行うことにより、金属薄膜の成長様式が、下地表面の幾何学構造とどのように係っているかを考察したい。

一方、面内異方性をもった非晶質下地上での薄膜成長(グラフォエピタキシー)も最近大いに注目を浴びている。現在、この分野は MIT の Smith 一派によって活

発に進められており、グラフォエピタキシーの機構についてもいくつかの考えが示されている⁶⁾。ここでは、著者等が最近行なった実験の結果を含みながら、表面幾何学構造をもった非晶質下地上での薄膜形成過程について紹介することにする。なお、グラフォエピタキシーについては、Mashita⁶⁾による詳しい報告があるのでそれを参照されたい。

2. 劈開表面のトポグラフィー

イオン結晶の劈開表面のトポグラフィーについては、今までに多くの研究がなされてきている^{1-3,7-13)}。Gilman⁷⁾は劈開表面が複雑な微細構造をもつことを初めて明らかにし、その後も多くの研究者がその微細構造の形成機構解明に挑戦している。しかし、NaCl 結晶の劈開表面の全貌が明らかになるには、Wainer と Bassett³⁾の報告を待たねばならなかった。彼等による NaCl 劈開面のスケッチを Fig. 1 に示す。Fig. 1 の真中に示される点線とその線のすぐ上の 0 という数字は著者等が加筆したものである。結晶は点線の個所から劈開し始め、0, 1, 2, ..., 5 という経過を辿る。0 は著者等の見出した Starting zone¹⁴⁾と呼ぶ領域で、きわめて微細な、NaCl の $\langle 100 \rangle$ 方向に対し傾いたステップ群からなる。これらが少しずつ統合されて、V-zone (1) と呼ばれる V 字形のステップを多く含む領域が形成する。劈開の進行とともに V 字形ステップは少なくなり、V 字を形成していた二つの枝のうち一つが徐々に NaCl の結晶学的方向 $\langle 100 \rangle$ を向き始める。これらが数字 2 で示す Transition zone である。さらに劈開が進むと現われてくるのが織物の格子縞模様似た Tartan pattern zone (3) (以後略して Tartan zone と呼ぶ) である。この領域に特徴的な縦横の線は、NaCl の $\langle 100 \rangle$ 方向と一致する。Tartan zone を過ぎると劈開による割れが一旦停止し、その割れの先端に起る応力集中によって再び劈開が進行する。この停止した領域が 4 の Stop-band zone であり、再び劈開の開始する領域が 5 の Restarting zone である。これらの Zone が何回か繰り返し現われて遂には割れの終端へと至る。この繰り返しの数は、初めの劈開を起す力、つまり劈開開始時の割れの伝播速度 (その最大値は $10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度といわれている。¹⁵⁾) と劈開する結晶の厚さに依存している。

ここで各劈開領域の形成過程を簡単に説明しておこう。Starting zone (Fig. 2a) と次に現われる V-zone (Fig. 2b) の形成機構については未だ定説がない。これらは転位の運動より割れの伝播速度の大きさの方が優先している領域である。V-zone は当初劈開ステップとスリップステップとの相互作用によって形成すると考えら

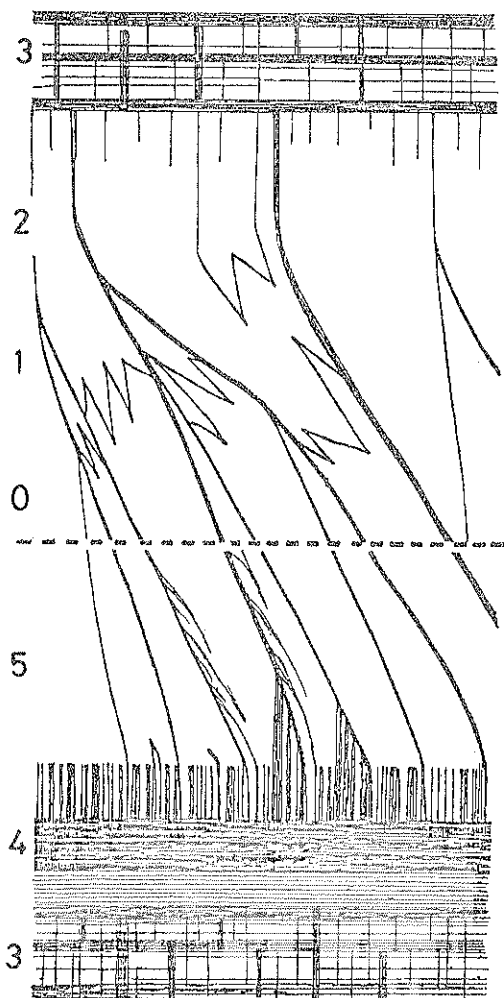


Fig. 1 Schematic tracing of the main characteristic features observed between two stopped crack fronts: (0) Starting zone; (1) V-zone; (2) transition zone; (3) tartan zone; (4) stop-band zone; (5) restarting zone. The dashed line indicates the crack propagation front. (Ref. 3).

れ、V字の枝の一つは $\langle 100 \rangle$ 方向を向くとされていた。しかし、V字をつくる両方の枝が、いずれも $\langle 100 \rangle$ 方向に対し傾いている例も見い出され、この領域全体を統一的に説明するに至っていない。Transition zone は、Fig. 2c から明らかなように V 字形のステップと $\langle 100 \rangle$ 方向に平行なステップからなる。次に現われる Tartan zone (Fig. 2d の T) は縦横に走るステップによって特徴付けられる。前述したように、この縦横のステップはいずれも $\langle 100 \rangle$ 方向に平行である。Wainer と Manghi¹⁶⁾の X線トポグラフィー研究によれば、この横ステップ

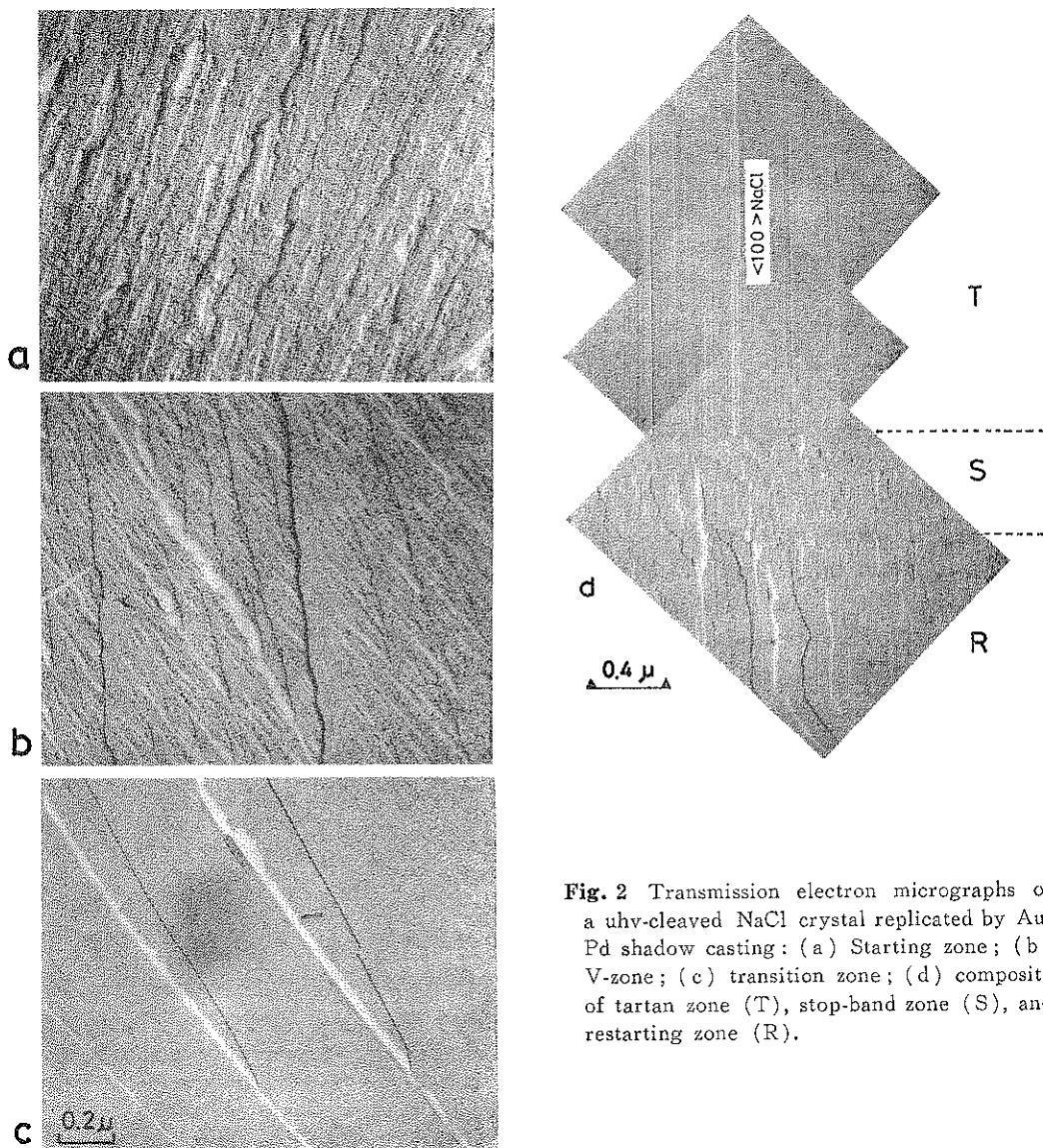


Fig. 2 Transmission electron micrographs of a uhv-cleaved NaCl crystal replicated by Au-Pd shadow casting: (a) Starting zone; (b) V-zone; (c) transition zone; (d) composite of tartan zone (T), stop-band zone (S), and restarting zone (R).

は、割れの先端の速度が小さくなるにつれて、横すべり系が活性化し、(101)と $(\bar{1}01)$ 面上に多くの転位ループが現われてくることで説明できる。この領域の縦形のステップは、主に単原子あるいは数原子の高さの劈開ステップからなるが、縦すべり系によるステップとの区別はできにくい。Stop-band zone (Fig. 2d のS) は割れの減速過程の最終段階である。Fig. 2d においては鮮明ではないが、この領域は密な横ステップとそれに続く縦ステップからなり、その先が再び割れの開始する Restarting zone (Fig. 2d のR) へと続く。なお Fig. 2a-2d は、超高真空中 (10^{-8} Pa) で劈開した NaCl (001) 面上にやはり超高真空を保持した中で Au-Pd を斜め蒸着 (入射

角は劈開面法線に対し約 70° である。) して得たものである。

以上述べてきたように、薄膜成長の研究に頻繁に用いられているアルカリハライド結晶の劈開面は決して一様でなく、複雑な表面構造をもっている。次節において述べるように、同一蒸着条件下でも、これら6種類にも及ぶ劈開表面領域では、核形成密度や蒸着粒子の下地に対する方位さえも場所によって異なることがある。さらに Tokutaka⁴⁾ の報告によれば、真空劈開直後のアルカリハライド結晶表面は化学量値から大きくずれている。超高真空中での実験でも、蒸着中に下地を劈開することと、下地を劈開後所定の時間を経て蒸着を開始すること

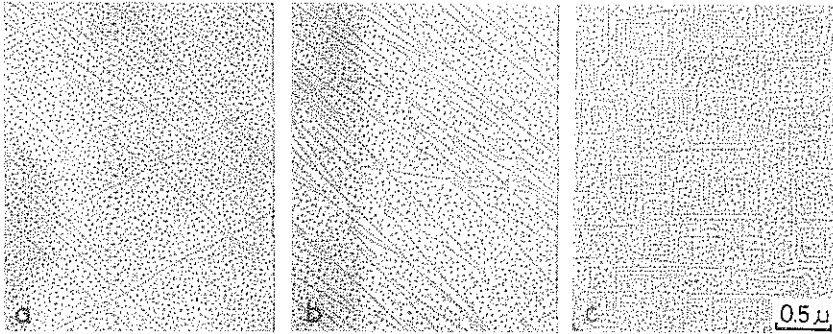


Fig. 3 Transmission electron micrographs of Au particles deposited on the KBr cleavage surfaces: (a) Room-temperature decoration of the V-zone; (b) morphological changes of the V-zone after quenching from 250°C to room temperature; (c) typical morphological changes of the tartan zone after annealing at 250°C.

の違いに留意し、薄膜の成長に及ぼす下地表面組成の影響を考慮することも忘れてはならないだろう。また、アルカリハライド下地を用いたエピタキシー実験の場合、250~350°Cの下地温度がよく選ばれる。ところが、蒸着中にこの温度範囲の下地を劈開すると下地表面上の直線状のステップが数10分の蒸着時間中にらせん転位の存在を示す渦巻き状のステップに変化してしまう。Fig. 3a~3cはその表面変化の一例である¹⁷⁾。Fig. 3aは室温のKBr(001)面上のAuデコレーション(V-zone)を示す。Fig. 3bは、Auの蒸着中に250°Cに保持したKBrを劈開し、直ちに液体窒素による冷却を行なうことによって、劈開開始時から70 sec後に室温に戻したKBr表面(V-zone)を示す。Fig. 3aにみられたV字形ステップの先端が丸味を帯び、V字をつくる枝のいずれが顕われている。Fig. 3cは、Fig. 3bと同条件の蒸着を行ない、蒸着終了時まで下地KBrを250°Cに保持した場合(Tartan zone)である。Si(111)面上へAuを蒸着した時、Auの吸着量の増加とともに、Si上のステップが移動することが報告されている¹⁸⁾。KBr下地の場合、250°Cで劈開し、数10分間超高真空中に保持した後室温に下げ、Auの蒸着を行なった時でもらせん模様を観察された。この事実は、下地表面上のステップが蒸着を行なわなくとも、250°Cの保持の間に動くことを示している。しかし、Au/Si系同様、金属/アルカリハライド系においても、蒸着を行なうことによってステップが移動する可能性は充分残されている。

アルカリハライド結晶の(001)劈開表面に比べて、共有結合結晶であるSi, Ge(いずれも(111)面が劈開面)やGaAs(劈開面は(110)面)、またイオン結晶であっても(111)面が劈開面であるCaF₂等については、劈開表面のトポグラフィーに関する報告はきわめて少ない。Fig. 4はSi(111)劈開面のSEM写真である¹⁷⁾。割れ

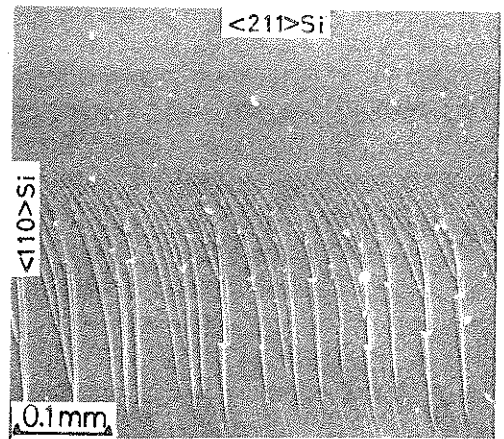


Fig. 4 Scanning electron micrograph of the Si cleavage surface.

の進行方向は<110>である。劈開初期の領域にみられる細く密なステップ群が太く疎なステップへと統合していく様子がみられる。このトポグラフィーはイオン結晶の劈開面にみられるRestarting zoneとよく似ているが、微視的にはよく判っていない。

この節の終りに、MgOの(001)劈開面についても少し触れておきたい。NaCl型構造のイオン結晶であるMgOは、ナイフエッジ等による通常の劈開方法では、アルカリハライド結晶と酷似した表面トポグラフィーを示す。もちろんTartan zoneにおける縦横のステップは<100>方向に平行である¹⁹⁾。しかしMgOには別の劈開方法がある。その場観察電顕実験に用いる時、MgOは電子線によって劈開する¹⁹⁾。その時、MgO(001)劈開面上にできるステップは、奇妙なことに<110>方向に平行である²⁰⁾。この違いの原因は未だ判っていない。しかしながら、劈開方法が異なると、別の劈開表面が現われ

ることは注意しておかねばならない。

3. 劈開面上での薄膜成長

清浄表面を得るための方法としては、超高真空中での(1)高温加熱、(2)イオンエッチング、(3)劈開等がある。中でも劈開法によって得られる清浄表面は理想的なものに近い。しかし、過去のアルカリハライドに代表されるイオン結晶下地での金属薄膜の成長研究のすべてが超高真空中で劈開した清浄表面を用いて行なわれた訳ではない。空气中で劈開した下地表面を用いたり、 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa 程度の真空中で劈開した下地表面上での仕事も数多くなされてきている。これらは、エピタキシー研究の今に至る混沌の原因にもなっている。Henning と Vermaak^{21,22)} は、NaCl 結晶を空气中で劈開し放置すると、その表面は NaOH に変質することを指摘した。これによって彼等は、Lad²³⁾ が見出した、空气中劈開した NaCl 上へ Au を蒸着するとエピタキシーが改善することの事実の一つの解釈を与えた。すなわち、OH イオンの方が Cl イオンよりイオン半径の小さいことがエピタキシー改善の直接原因と考えた。前節で述べた内容と合わせ考えると、一口に劈開面といっても、特に化合物下地の場合、(1)表面組成の化学量論値からのずれ、(2)劈開面の Zone のタイプ、(3)表面における変質層の形成といった三つの因子をきちんと整理する必要がある。その上、蒸着中の(1)下地温度、(2)真空度、(3)蒸着速度、(4)残留ガス成分等の制御の必要性を加味すると、エピタキシー実験から統一的な結果を引き出すことの難しさが推し量れる。このような背景の中で、エピタキシャル成長の本質を見極めることは著者の力の及ぶところではないが、少なくとも、いわゆる“Well-defined surface”上での薄膜成長を研究することは、エピタキシー解明の手掛かりを与えてくれるかも知れない。そこで本節では、NaCl, KCl を 10^{-8} Pa 以下の超高真空中で劈開し、その劈開面上での Au や Sn の成長の様子を TEM で観察した結果について述べる。

3.1 KCl 上でのエピタキシーとグラフォエピタキシー

KCl の劈開面も NaCl のそれと同様、6種類の表面領域をもつ¹⁴⁾。Fig. 5 は室温の KCl 劈開面上に Sn を蒸着した時のものである。T は Tartan zone を、S は Stop-band zone を、R は Restarting zone を表す。また、略号の右側の回折パターンはそれぞれ対応する領域から撮られた。TEM 像から明らかなように、同一下地でありながら、Sn の成長の様子が領域によってひどく違っているのが判る。粒子密度を比較すると、R zone では 5×10^{10} 個・ cm^{-2} であるのに、T zone のステップによって囲まれた平坦と考えられる領域では 7×10^9 個

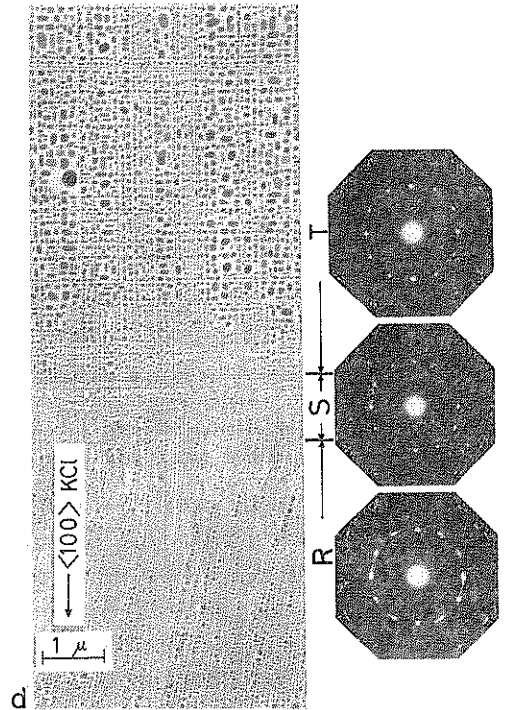


Fig. 5 Room-temperature Sn deposit on uhy-cleaved KCl substrate in tartan (T), stop-band (S), and restarting (R) zones.

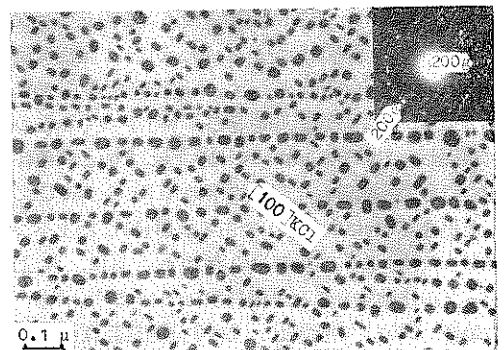


Fig. 6 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of Sn particles deposited on the transition zone of KCl, letting e and g represent 200 reflections from the epitaxially and graphoepitaxially grown particles, respectively.

cm^{-2} であった。約一桁も違う。回折パターンも、T 領域では、粒子が完全な方位配列を示しているのに対し、R 領域では粒子がかなりランダムに成長していることを教えてくれる。この原因は以下のように説明される。Fig. 6 は Transition zone 上に成長した Sn 粒子を示す (写真中に書き込まれた下地の方位にご注目頂きた

い)。ステップとステップの間に成長した粒子はきちんと KCl の $\langle 100 \rangle$ 方向に並んでいるのに対し、ステップ上に成長した粒子はステップ列に平行に並んでいる。前節でも述べたように、Transition zone 上の劈開ステップは、結晶学的方向 $\langle 100 \rangle$ に対して傾斜した状態から徐々に $\langle 100 \rangle$ 方向に向きを変え Tartan zone へと入っていく。Fig. 6 は、そのステップがたまたま KCl の $\langle 100 \rangle$ 方向に対し 45° 傾いた領域を撮ったものである。この領域からの回折パターンには、当然のことながら、余分の回折スポットが加わる。ステップ間に成長した、KCl $\langle 100 \rangle$ 方向に平行な Sn 粒子からの 200 スポット (200_c) に加え、ほぼ 45° の位置にステップ上に成長した粒子からの 200 のエクストラスポット (200_g) が現われているのが判る。前者、すなわちステップ間に成長した粒子が Sn のエピタキシャル粒子 ($(100)\text{Sn} \parallel (001)\text{KCl}$, $(100)\text{Sn} \parallel (100)$ or $(010)\text{KCl}$) であり、後者のステップ上の粒子がグラフォエピタキシャル粒子 ($(100)\text{Sn} \parallel \text{step lines}$) である。これは結晶質下地上において金属粒子がグラフォエピタキシャル成長することを示した初めての例である。Sn 粒子が Tartan zone 上で完全なエピタキシーを示したのは (Fig. 5)、この Zone では縦横のステップがいずれも KCl の $\langle 100 \rangle$ 方向に平行であり、このステップ上に成長した粒子はステップ間に成長した粒子と同様すべて $\langle 100 \rangle$ 方向に揃うからである。つまり、Tartan zone ではエピタキシャル粒子とグラフォエピタキシャル粒子が下地に対して同一方位をとる。

Sn は微粒子の場合、バルクの融点 (232°C) よりかなり低い温度 (130°C) で液相成長する²⁴⁻²⁶⁾。KCl 下地上で液相成長する時、Sn は室温での固相成長の時の (100) エピタキシーに加え、 (101) エピタキシーを生ずる。ところが、Tartan zone のステップ間の平坦な領域では (101) エピタキシーだけになる²⁶⁾。これが液相成長した時 (TEM 観察する時はもちろん結晶をみている。) の Sn の真のエピタキシーということになる。以上の結果から、金属/アルカリハライド系におけるエピタキシー実験は、Tartan zone のステップ間の領域 (著者等は Flat tartan zone と呼んでいる。) で行わないと誤った結果に導く可能性のあることが指摘されよう。

3.2 NaCl 上での成長

NaCl 上における薄膜成長については Ino 等による有名な実験がある^{27,28)}。彼等は真空劈開された NaCl 上で成長する Au 粒子が多重双晶粒子 (Multiply Twinned Particle, 略して MTP) であることを初めて明らかにした。その後、Sato と Shinozaki は超高真空中 ($\sim 10^{-7}$ Pa) で劈開された NaCl 上のステップのところでは Au のエピタキシャル粒子が、ステップ間の平坦部では

MTP が成長することを報告した²⁹⁾。しかし、この2種類の粒子の底面と下地との方位関係をみるならば、やはりいずれの粒子もエピタキシャル成長した粒子であるといえる。彼等は、ガス中蒸発という自由空間 (下地が存在しない系を意味する。) における成長³⁰⁾では、Au は MTP になる事実を基に考察を行なった。ステップ間の平坦部で MTP ができるのは下地と粒子の相互作用が小さい時、ステップ上でエピタキシャル粒子ができるのは下地上のステップの存在によって粒子と下地の相互作用が大きくなった時と考えた。著者等は、上で用いている相互作用という言葉の中味をより明らかにするために理論計算による考察を進めている。その結果については5節で述べたい。ここでは Au/NaCl 系においても、劈開面上のステップが薄膜成長に影響を及ぼしている事実に触れるに留める。

Sn/NaCl 系については既にいくつかの報告がある³¹⁻³⁶⁾。その中で劈面上のステップの存在に着目した研究は Shimaoka 等によるものだけである³³⁾。これらの報告によれば、Sn 薄膜と下地 NaCl との方位関係は、 $(100)\text{Sn} \parallel (001)\text{NaCl}$; $(010)\text{Sn} \parallel (100)$ or $(010)\text{NaCl}$ である。Fig. 7 は Tartan zone の高ステップ密度領域で成長した Sn 粒子の TEM 像である。この粒子からの回折パターンは明らかに多くの報告に述べられているものと同じエピタキシャル方位関係を示した。ところが、Tartan zone のステップのない領域 (Flat tartan zone) で成長した粒子は Fig. 8 に示すようにほぼランダムな方位をもっている。この粒子からの回折パターンもその事実を裏付けている³⁷⁾。これらの実験は、 10^{-8} Pa 以下の超高真空中で劈開した NaCl 上に、十分遅い速度 ($3 \times 10^{13} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で Sn を蒸着することによって行なった。また、Sn 蒸着後直ちに超高真空中で

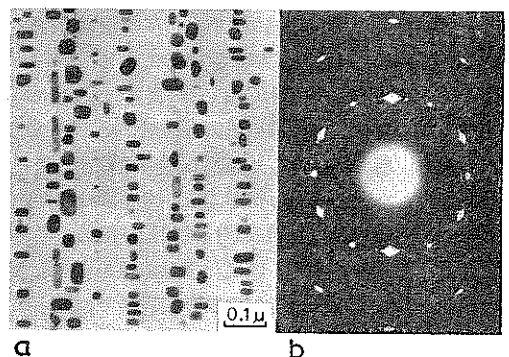


Fig. 7 Transmission electron micrograph (a) and diffraction pattern (b) of Sn particles deposited on a stepped area of the tartan zone.

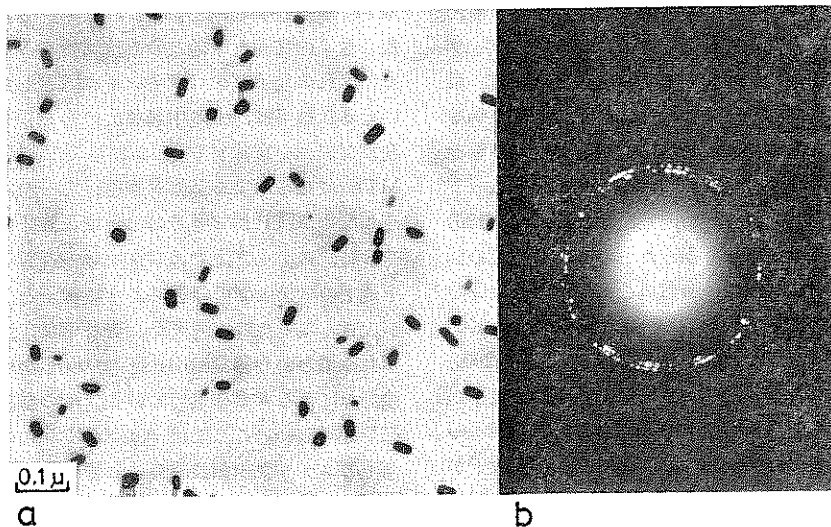


Fig. 8 Transmission electron micrograph (a) and diffraction pattern (b) of Sn particles deposited on the flat area of the tartan zone.

SiO₂ 非晶質膜による裏打ちも行なっている。これは TEM 観察のため試料を大気中に曝す際、下地上の粒子が回転したり移動したりすることを防ぐためである。これらの実験結果から、Sn は NaCl 上ではエピタキシャル成長しないと結論できる。また Sn/NaCl の場合も、Sn/KCl と同様、Transition zone あるいは V zone 上のステップに沿って粒子が成長する、いわゆるグラフォエピタキシャル成長が観察された。これら二つの系を比較した時、KCl の Flat tartan zone 上で Sn がエピタキシャル成長し、NaCl の同領域でエピタキシーが生じないのは、下地と Sn の格子ミスフィットの大小に帰着することができる。すなわち、Sn/KCl 系では、KCl の $\langle 100 \rangle$ 方向が Sn の $\{100\}$ 方向と平行な時のミスフィットは 7.3%、Sn の $\{001\}$ 方向と平行な時は -1.1% である。一方、Sn/NaCl 系では、NaCl の $\langle 100 \rangle$ 方向と Sn の $\{100\}$ 方向が平行な時のミスフィットが 3.4%、Sn の $\{001\}$ 方向で 13% である。明らかに格子のミスマッチは Sn/NaCl の方が大きい。Tokutaka の指摘⁹⁾を考慮し、これらの実験は蒸着中に下地を劈開した場合と、劈開後しばらく超高真空中に保持した後蒸着した場合とを比較検討したが本質的な差異は見い出せなかった。劈開時の表面組成が比較的短時間のうちに化学量論値に戻るのか、あるいは化学量論値からずれたままの表面に蒸着を行なっているのか現段階では明らかでない。

4. 面内異方性をもった非晶質下地での薄膜成長

MIT の Smith 一派が開発したグラフォエピタキシー (Graphoepitaxy)^{38,39)} は、最近 J. Crystal Growth の特集号となってまとめられるまでに発展した⁵⁾。彼等の仕事の成功は一に 100 nm サイズの規則的な凹凸をもった人工格子を非晶質下地 (SiO₂, カーボン) 表面に作ったことにある。この実験のねらいは SOI (Silicon on Insulator) デバイスの作製にあった。SiO₂ のような非晶質絶縁体下地上に Si の単結晶薄膜が成長するということは普通には考えられない。Smith 等は、X線リソグラフィ技術によって SiO₂ 上に、Fig. 9 に示すような、規則的な幾何学構造をつくり、その上に Si を蒸着した。しかし、この Si はやはり非晶質なままである。そこで彼等は、その Si をレーザーアニールすることによって熔融し、溝の規則的な配列の力を借りて Si の単結晶化に成功した。つまり、熔融した Si が固化する時、ステップの壁とテラスに接した Si が界面エネルギーを最小にするように配列し、ステップが規則的に配列しているため結果として Si 膜全体が同一方位をとることになる。この分野は正に現在進行形であり、非晶質下地上の Si 単結晶も、初期の劣悪なものから徐々に良質なものができるようになってきている。詳しくは最近の Smith 等による総説⁹⁾を参照されたい。

薄膜の成長を研究している者にとって、非晶質下地上の単結晶薄膜の成長は興味あるテーマである。特に、アニールを伴わず、薄膜の成長過程で非晶質下地上に単

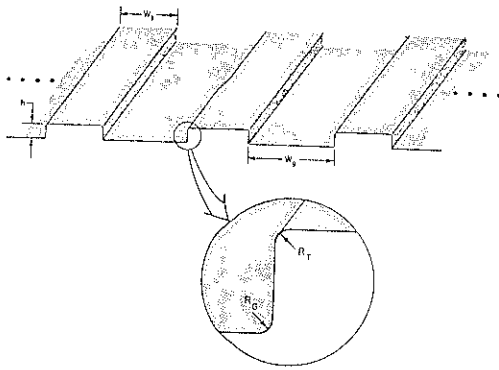


Fig. 9 An idealized representation is shown of the squarewave surface-relief structure. The structure consists of a periodic array of vertical steps of height, h ; period, s ; top width, w_t ; and groove width, w_g . The edges have some finite radii of curvature R_t and R_g . (Ref. 39).

結晶膜をつくることには一層の興味がある。Anton 等は、蒸着過程でのグラフォエピタキシーを期待して、溝幅 160 nm の非晶質カーボン格子上に種々の金属を蒸着した⁴⁰⁾。蒸着はその場観察用超高真空電頭内で行なわれ、低融点の Pb, Sn, Bi, Sn-Bi 合金や fcc の Au, Ag が蒸着された。しかし、いずれも蒸着過程でのグラフォエピタキシーを生ずるには至らなかった。これは、Fig. 9 に示される人工ステップコーナーの曲率半径 R_g が 5 nm のオーダーであることに原因がある。一般に金属の臨界核のサイズは 1 nm 以下であるといわれている³⁹⁾。Au の場合、臨界核は Au 一原子であるとの興味ある報告もなされている⁴¹⁾。薄膜の成長過程でグラフォエピタキシーを観察するには、非晶質下地上につくった溝のコーナ

ーの曲率を臨界核のオーダーに出来るだけ近づける必要がある。

以下で最近著者等が行なった実験について述べる⁴²⁾。上で述べたような原子オーダーのステップコーナーをもった非晶質下地を作製するために、アルカリハライド結晶の劈開面を利用した。超高真空中で KCl を劈開し、その劈開面を非晶質 SiO 膜 (膜厚 5 nm) で被覆する。その際、KCl 劈開面上の原子尺度のステップコーナーを出来るだけ均一にレプリカするために、蒸着の間下地を蒸発源に対し $\pm 45^\circ$ の角度で振らした。次に Sn を、150°C に保持した SiO/KCl 下地上に 10 nm の膜厚まで蒸着する。**Fig. 10** は、Sn/SiO/KCl から KCl を除去した Sn/SiO 二層膜を TEM 観察したものである。非晶質 SiO 膜が写し取った KCl 面上の領域は Tartan zone の縦ステップが密な場所である。Sn 粒子が非晶質 SiO 上のステップに沿って並んでいるのが明瞭に判る。この領域からの回折パターンも、Sn 粒子がステップに沿って方位成長していることを示している。Fig. 10 の暗視野像は、ステップ列 (矢印) に平行に現われる Sn の 200 反射によって結像された。これらの情報から、Sn 粒子は非晶質下地 SiO 上において Fig. 11 に図示されるように配向していることが判る。

ここで KCl の Tartan zone をレプリカした非晶質 SiO 膜の性状とその表面のステップコーナーの曲率半径の値について少し述べておこう。下地として用いた SiO 膜が KCl 上に乗っている時に Sn を蒸着したのであるから、SiO 膜にピンホールやミクロな亀裂があれば、Sn 粒子はそのような箇所では直接 KCl に触れることになる。このことの確認のために、高分解能 TEM で Sn の蒸着していない SiO 膜について十分に

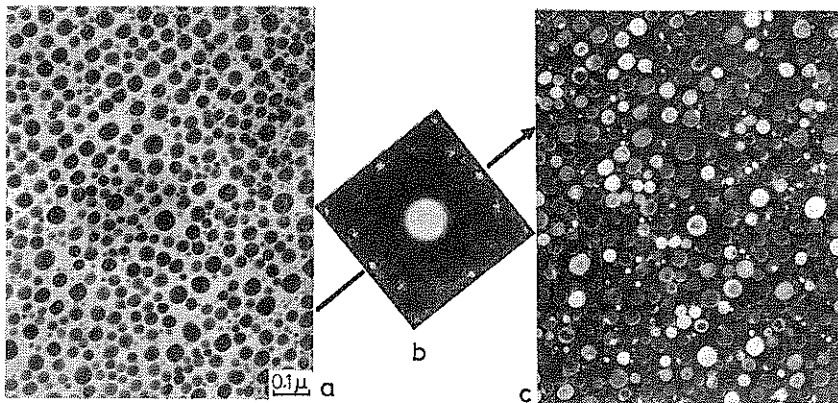


Fig. 10 Transmission electron micrographs and diffraction pattern of Sn particles deposited at 150°C onto highly dense step areas of a SiO substrate: (a) Bright-field image; (b) selected-area diffraction pattern (direction of step lines indicated with an arrow); (c) dark-field image of (a) taken with the 200 reflection.

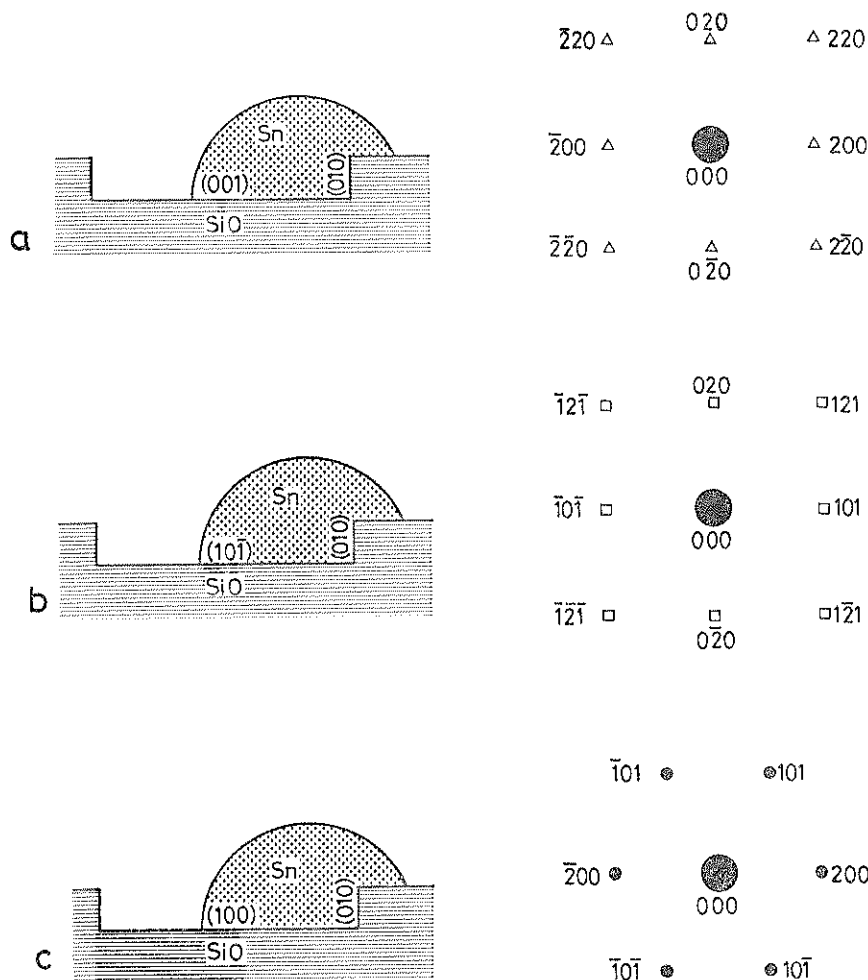


Fig. 11 Schematic illustrations and indexing for the diffraction patterns of three types of particles grown graphoepitaxially on the SiO substrate: (a) {001}, (b) {101}, and (c) {100} orientations.

その膜の連続性がチェックされた。今一つ、Sn/SiO/KCl 系において、たとえば SiO が連続膜であったとしてもその下の KCl からの Long-range effect^{43,44)} が Sn の成長に影響しないことの検証が必要である。Distler は、NaCl 表面を Se のような非晶質膜で被覆し、その上に AgCl を蒸着した時 AgCl の方位成長が起ることを見出した⁴³⁾。彼はアルカリハライド表面に存在する点欠陥が正と負の相反する帯電領域をつくり、その電気的な力が非晶膜を通して蒸着物の方位成長に影響を与えることを示し、この効果を Long-range effect と名付けた。しかし、Sn/SiO/KCl 実験の結果は、KCl 上の縦ステップを写し取った SiO 膜上のみで Sn の方位成長があり、Distler の提唱した効果は観察されなかった。次に SiO 膜上のステップコーナーの曲率について

述べる。この測定は、Fig. 10 に示すような TEM 像からでは通常困難である。しかし好都合なことには、KCl 劈開面上の Tartan zone には度々交又すべり帯 (Cross-slip zone) が存在する¹⁾。Fig. 12 はこの zone を写し取った SiO 膜上に成長した Sn 粒子を示す。Fig. 12 中の ABC で表わす直角のコーナーのところで成長した粒子の高分解能 TEM 像から、このコーナーの曲率半径を求めることができる。

Tartan zone 上の交又すべり帯の角と縦ステップのコーナーは同程度の原子尺度である。それ故、Fig. 10 に示すステップのコーナーにおける曲率半径は、交又すべり線の角でいくつか測定された曲率半径の平均値 0.5 nm のオーダーであり、Smith 等の用いた非晶質地下上のステップコーナーの値 5 nm より一桁も小さい。

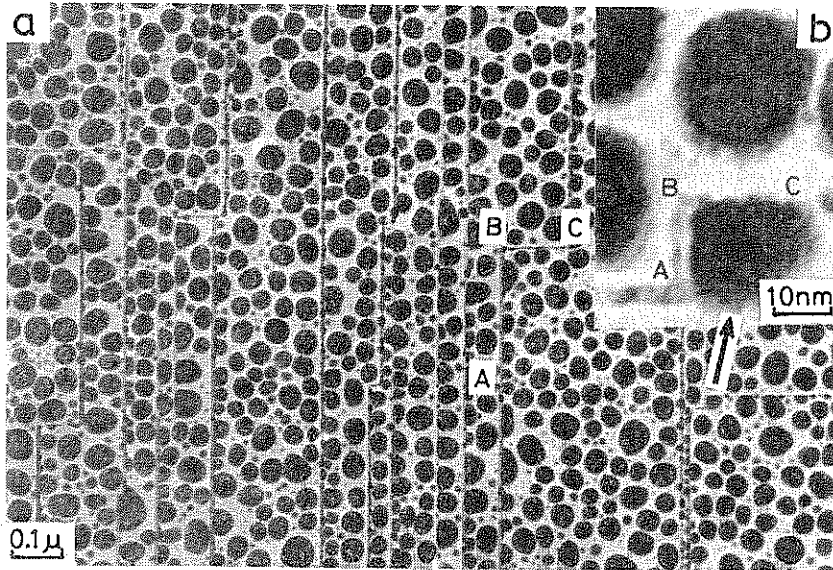


Fig. 12 Sn decoration of a 5 nm-SiO film that replicated the cross-slip zone (ABC) of a KCl crystal: (a) TEM image; (b) enlargement of the particle indicated by an arrow.

以上の結果は、蒸着過程においてグラフォエピタキシーが初めて観察されたことのみならず、非晶質下地であってもその表面に蒸着物質の臨界核オーダーのステップコーナーが存在すれば単結晶薄膜の作製が可能であることを示している。

5. 下地と薄膜の相互作用

前節までは下地の表面トポグラフィが薄膜の成長様式に多くの影響を及ぼすことを、主に実験結果に沿って述べてきた。少なくとも、アルカリハライド上の金属微粒子に関しては、ステップ間の平坦部とステップ上とでは成長様式を異にする組合せが存在する。しかしながら、このような差異をもたらす駆動力の実体は今もって明確でない。本節のタイトル下地と薄膜の相互作用といった時、この相互作用とは一体何を指すのだろうか。薄膜の結晶成長を研究する者にとってこの本質を知ることとは大きな関心事であるといえよう。実験結果の豊富さも手伝い、アルカリハライド上での薄膜結晶の成長機構を理論面から取り扱おうとする試みは、Zinsmeister, Venables といった大家を始めとして枚挙のいとまがない⁴⁵⁻⁵²⁾。しかし、それらのほとんどは下地原子と蒸着金属原子・分子とを熱力学あるいは統計力学的に取り扱っている。従って両者間の相互作用もしくは蒸着原子・分子間の相互作用は、活性化エネルギー、凝集エネルギーとして記述され、それらエネルギーを生み出す因子や機構は依然として“ブラックボックス”の内にいる。

違う立場からのアプローチとして、Chan 等はアルカリハライド表面上の Au 原子吸着のポテンシャル計算を行ない、NaCl, KCl, KBr といったアルカリハライド表面上ではそれぞれ安定な吸着サイトが異なり、例えば NaCl 上では Na イオンの直上が安定サイトになることを示した⁵³⁾。彼等は下地アルカリハライドモデルと Au 原子間の全ポテンシャル U を

$$U_{\text{Au-NaCl}} = \sum_i [D_{ij}(r_{ij})^{-12} - A_{ij}(r_{ij})^{-6} - B_{ij}(r_{ij})^{-8}] - \frac{1}{2} \alpha_j \left[\sum_i q_i(r_{ij})^{-3} r_{ij} \right]^2 \quad (5-1)$$

と近似し、Au 原子の位置を変位させることにより上記の結果を導いた。(5-1)式中、 j は Au 原子を表わし、各項は順に核間反発、双極子-双極子、双極子-四重極子、分極の各ポテンシャルを表わしている。Yanagihara 等はこの手法を NaCl のステップ上での Au 原子吸着モデルに適用し、[010] ステップに沿って Au 原子の表面拡散が起こり易いと説明している⁵⁴⁾。ただし、上記の計算では吸着のモデルが、下地と原子間での電子の授受を伴わない物理吸着として描かれている点に注意したい。後で述べる内容と関連するので (5-1) 式について補足しておく。ここで使われている計算手法は、Benson 等がアルカリハライド単結晶の表面緩和を見積るのに用いたものである⁵⁵⁾。当然のことながら、第 4 項の分極ポテンシャルの代りに各イオン間のクーロンポテンシャルが加わった形となる。彼等は各イオンが垂直方向 (z 方向) にのみ変位するものと仮定し、全ポテンシャルを z

で変分した。その結果、アルカリハライド単結晶表面は決して平坦（理想表面）ではなく、正・負の各イオンが上下に変位した凹凸構造（ランプリング表面）をもつことが示された。このランプリング構造は MgO (100) 表面で観察されているが^{56,57)}、アルカリハライド表面では未だ見出されていない。3節で述べた Flat tartan zone も実際は表面上の点欠陥以外にも原子オーダーの凹凸の生じている可能性がある。結晶成長の分野において最も卑近な下地結晶であるアルカリハライドの表面構造についてさえ、未だこのような不確定要素が存在しているのである。

著者等は、この“ブラックボックス”の中味を電子論的立場から垣間見ることが目的として、NaCl の理想表面、ランプリング表面にそれぞれ Au 原子が吸着した時の電子状態を非経験的分子軌道法-Discrete Variational X α クラスタ法（略して DV-X α 法）を用いて計算した⁵⁸⁾。Fig. 13a は理想表面上での、同じく Fig. 13b はランプリング表面上での Au の原子吸着を表わすクラスタモデルである。各イオンは Benson 等の求めた

値に変位させている。計算に際しては Na イオンとその直上の Au 原子間の距離は、各々のイオン半径と原子半径の和として求め、a, b 両モデルで一定とした。以下にその結果を紹介する。なお、DV-X α 法については他著を参照されたい⁵⁹⁾。

5.1 理想表面上での成長

まず最初に、アルカリハライド下地上での一原子吸着モデルを扱いながら成長を議論することの是非について述べておきたい。4節でも触れたように、Robinson 等は詳細な実験結果からアルカリハライド上の Au 粒子の臨界核が一原子であると報告している⁴¹⁾。また Johannesson は統計力学的シュミレーションから同じ結論を導いている⁶⁰⁾。結晶成長のための臨界核が一原子であれば、一原子吸着モデルを成長の始状態とみなすことが可能である。もちろん多原子粒子に成長する過程を一原子モデルから把握するのは困難である。それ故、本稿では、NaCl の理想表面上とランプリング表面上に一個の Au 原子が吸着したモデルクラスタを成長の始状態と考え、両者の電子状態の比較検討から下地表面構造の違いが成長に及ぼす影響を考察するにとどめたい。

Fig. 13a のように中心の Na イオン（以後 Na⁺ と表わす）上に Au 原子が吸着した場合、Na⁺-Au 間の Mulliken overlap population（いわゆる結合次数に対応する。）は 0.05 と非常に小さい。それに対し Na⁺ を囲む 4 配位の Cl⁻ イオン（Cl⁴⁻）と Au の間では 0.19 となり、Cl⁴⁻-Au 間に化学結合の生じていることが判る。結合は主に Cl 3p_x-Au 5d_{3z²-r²} 軌道の間に派生している。表面イオンはバルクイオンに比べマードルンポテンシャルが減少し、その結果 z 方向成分を持つ軌道（Cl⁴⁻ 3p_z）は、真空準位側に押し出され、典型的なタム型表面状態を形成している⁶¹⁾。このような Cl⁴⁻ 3p_z 軌道は吸着 Au 5d_{3z²-r²} とのエネルギー差が小さいために両者間に結合軌道が生じるものと考えられる。Fig. 14a に Na⁺ イオン、Au 原子と二つの Cl⁴⁻ イオンを含む xz 平面で切断した Cl⁴⁻ 3p_z-Au 5d_{3z²-r²} 結合軌道の等高線図を示す。図中、波動関数の正負は実線および破線で区別している。また添数字は波動関数の等高線の値を表わす（当然のことながら、その 2 乗の値は電子の存在確率となる。）。中央上部に示された吸着 Au 原子の 5d_{3z²-r²} 軌道が左右の Cl 3p_z 軌道に向って広がり、両者間の軌道が重なり合い、結合の生じている様子が見てとれる。

5.2 ランプリング表面上での成長

Fig. 13b 中の破線は、理想結晶モデルの平面位置を示している。Fig. 13b から表面第一層では Cl イオンが表面垂直方向に持ち上がり、Na イオンは逆に内部へ押し込まれているのが見てとれる。また第二層はその逆

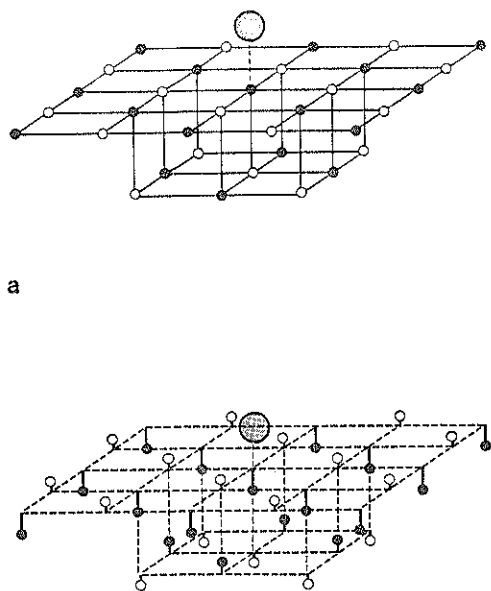


Fig. 13 Schematic illustration of Au Na₁₇Cl₁₇ cluster. ●: Na ion, ○: Cl ion, ●: Au atom. (a) Ideal cluster model. The lattice parameter of NaCl is assumed to be 5.61 Å which is the same as that in bulk at 26°C. (b) Rimpling cluster model. Each ion is shifted along the surface normal.

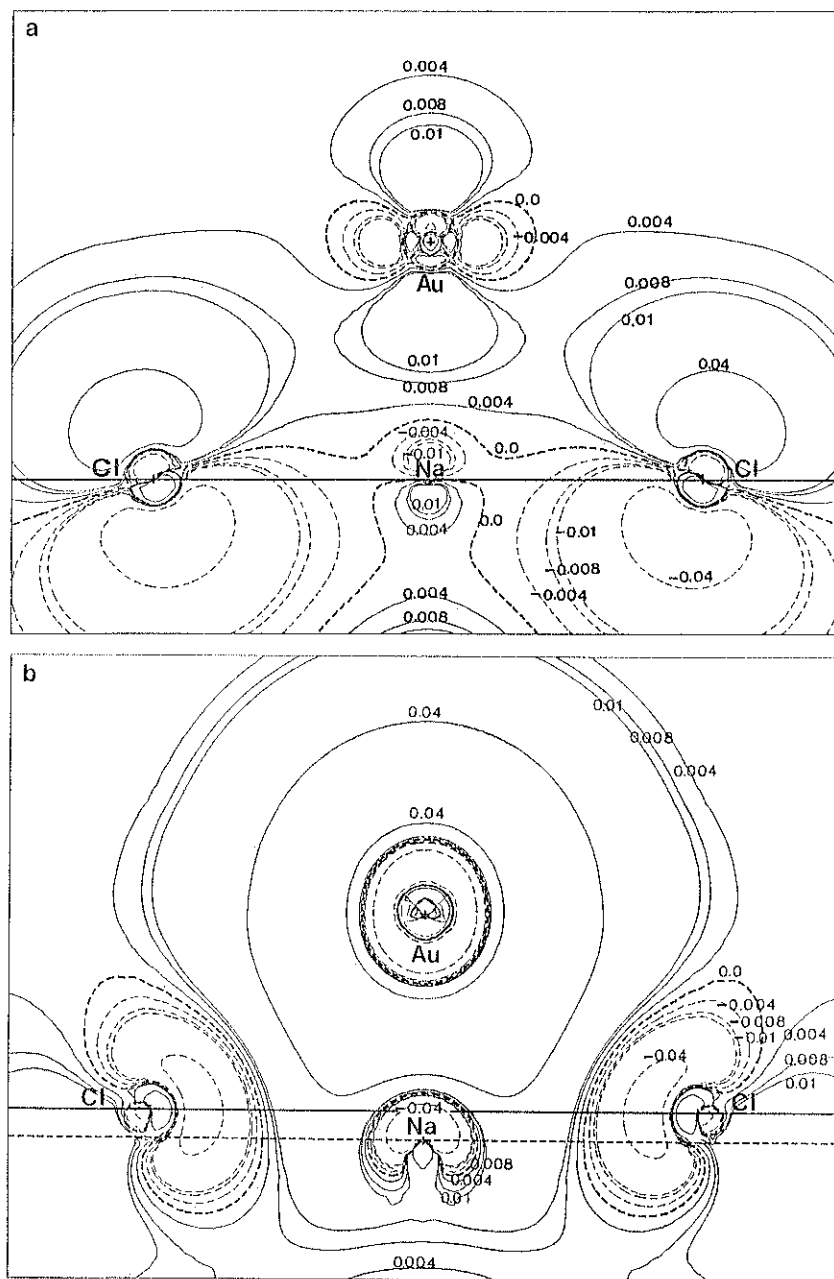


Fig. 14 The contour maps of the wavefunction of Au-NaCl bonding orbitals which are drawn for the plane normal to the surfaces including the centered sodium ion and the two nearest neighbors chlorine ions.

(a) 63 a_1 of the ideal cluster. The solid straight line indicates the surface.

(b) 65 a_1 of the rumpling cluster. The surface is in the range of Cl (solid straight line) to Na (dotted line) ions.

になっている。Na⁺-Au, Cl⁴-Au 間の Mulliken overlap population は各々 0.18, 0.23 となる。理想表面と比べ, Na⁺, Cl⁴ のどちらも Au 原子との結合が強く

なっているのが判る。特に, Na⁺-Au 間は約 4 倍も強くなっているがこの理由は以下のように理解することができる。ランプリング構造をとるために Na⁺-Cl⁴ 両イオ

ン間の距離は大きくなる。従って Na^+ イオンには正のポテンシャルが、 Cl^- イオンには負のポテンシャルが各々実効的に加わることになる。それ故、理想表面と比較すると、空であった $\text{Na}^+ 3s$ 軌道は、 $\text{Au} 6s$ 最高被占軌道近傍まで押し下げられ、一方 $\text{Cl}^- 3p_z$ 軌道はより $\text{Au} 5d_{z^2-r^2}$ 軌道付近へと押し上げられるため両者共より強い結合を形成するものと考えられる。 $\text{Na}^+ 3s$ - $\text{Au} 6s$ 間の結合軌道（最高被占軌道）を Fig. 14b に示す。球状に広がった Au 原子の $6s$ 軌道が、その下の Na^+ イオンの $3s$ 軌道と重なり、図の下方へ伸びているのが判る。

以上の計算では、理想表面とランプリング表面のいずれのモデルの場合も Au の吸着サイト、すなわち Na^+ Au 間の距離を一定と仮定していた事に注意されたい。表面状態が変化すれば、それに伴ない吸着サイトは全エネルギーを低くするように移動するのでこの結果を鵜呑みにはできない。しかし、微視的な表面トポグラフィーの変化が吸着原子と下地表面との間の電子状態を大きく変え、その後の成長様式にも少なからぬ影響を与えることが十分予想できる。見方を変えれば、ランプリング表面は、一種の表面欠陥構造とみなせる。著者等は、このような表面欠陥構造と成長様式との関連を明らかにするために、ステップモデル上での計算を進めている。本稿では紹介できなかったが、3節、4節で述べたグラフォエピタキシーとの強い相関を示す結果を得ている⁶²⁾。また別の機会に紹介できれば幸いである。

6. おわりに

以上下地表面の巨視的、微視的トポグラフィーが薄膜の成長に影響を及ぼす二、三の例を述べてきたが、多くの fcc/イオン結晶、bcc/イオン結晶、あるいは金属/共有結合結晶等の組合せにおける表面トポグラフィーの効果についてはまだ何も判っていない。表面の原子配列までも含めた表面の真の威を追求し、その “Well defined surface” 上での吸着、薄膜成長、さらには触媒や腐食の分野で重要な表面反応等が解明されていかねばならないだろう。

本稿を進めるにあたり、兵庫教育大学の足立裕彦先生ならびに理化学研究所の藤間一美博士から有益な御教示を頂いた。また、日本シリコン株式会社の遠藤一佳氏と三菱金属株式会社の大村泰三博士には Si ウェハーの調整に御協力頂いた。さらにまた本研究の一部は文部省の科学研究費補助金によった。ここに付記して謝意を表する。

文 献

- 1) G. A. Bassett: *Phil. Mag.*, **8**, 1042 (1958).
- 2) H. Bethge: *phys. status solidi*, **2**, 3 (1962); **2** 775 (1962); *Surface Sci.*, **3**, 33 (1964).
- 3) L. S. de Wainer and G. A. Bassett: *Phil. Mag.*, **38**, 707 (1978).
- 4) 徳高: 日本結晶学会誌, **16**, 74 (1974).
- 5) H. I. Smith, M. W. Geis, C. V. Thompson and H. A. Atwater: *J. Cryst. Growth*, **63**, 527 (1983).
- 6) 真下: 日本表面科学会誌, **2**, 46 (1981).
- 7) J. J. Gilman: *Trans. AIME*, **209**, 449 (1957); **212**, 310 (1958).
- 8) A. J. Forty: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 242** 292 (1957).
- 9) W. G. Johnston and J. J. Gilman: *J. Appl. Phys.*, **31**, 632 (1960).
- 10) S. J. Burns and W. W. Webb: *Trans. AIME*, **236**, 1165 (1966); *J. Appl. Phys.*, **41**, 2078 (1970).
- 11) C. T. Forward and A. J. Forty: *Phil. Mag.*, **11**, 1067 (1965).
- 12) J. L. Robins, T. N. Rhodin and R. L. Gerlach: *J. Appl. Phys.*, **37**, 3893 (1966).
- 13) J. J. Mètois, K. Heinemann and H. Poppa: *Thin Solid Films*, **41**, 197 (1977).
- 14) T. Osaka, T. Kawana, T. Nojima and K. Heinemann: *J. Cryst. Growth*, **61**, 509 (1983).
- 15) W. H. Hayden, W. G. Moffatt and J. Wulff: “Mechanical Behavior”, John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).
- 16) L. S. de Wainer and E. M. Manghi: *J. Appl. Cryst.*, **10**, 126 (1977).
- 17) T. Osaka, T. Tsunoda, N. Nakazato and A. Toda: in preparation.
- 18) Y. Tanishiro, K. Takayanagi, K. Kobayashi and K. Yagi: in Abstract 12th IUCr, Ottawa, P. C 300 (1981).
- 19) G. Honjo, S. Shinozaki and H. Sato: *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 23 (1966).
- 20) K. Heinemann, T. Osaka, H. Poppa and M. Avalos-Borja: *J. Catal.*, **83**, 61 (1983).
- 21) C. A. O. Henning and J. S. Vermaak: *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 3 (1969).
- 22) J. S. Vermaak and C. A. O. Henning: *Phil. Mag.*, **22**, 269, 281 (1970).
- 23) R. A. Lad: *Surface Sci.*, **12**, 37 (1968).
- 24) K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo: *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 580 (1972); *J. Cryst. Growth*, **28**, 343 (1975).
- 25) T. Osaka, J. Satoh, T. Hatano and K. Sakaguchi: *J. Cryst. Growth*, **47**, 527 (1979).
- 26) 大坂, 野島, 川名: 日本表面科学会誌, **1**, 53 (1980).
- 27) S. Ino: *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 346 (1966).

- 28) S. Ino and S. Ogawa: J. Phys. Soc. Japan, **22**, 1365 (1967).
- 29) H. Sato and S. Shinozaki: J. Appl. Phys., **41**, 3165 (1970).
- 30) K. Kimoto and I. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys., **6**, 1047 (1967); J. Phys. Soc. Japan, **22**, 940 (1967).
- 31) R. W. Vook: J. Appl. Phys., **32**, 1557, 2474 (1961).
- 32) A. E. Curzon: Cryogenics, **2**, 334 (1962).
- 33) G. Shimaoka and G. Komoriya: J. Vacuum Sci. Technol., **7**, 178 (1969).
- 34) H. P. Singh and L. E. Murr: Phil. Mag., **26**, 649 (1972).
- 35) L. E. Murr: Thin Solid Films, **20**, 81 (1974).
- 36) G. L. Molhotra, S. K. Sharma, S. Choudhuri and A. K. Pal: J. Phys. Soc. Japan, **45**, 930 (1978).
- 37) T. Osaka, Y. Kasukabe and H. Nakamura: J. Cryst. Growth, **69**, 149 (1984).
- 38) M. W. Geiss, D. C. Flanders and H. I. Smith: Appl. Phys. Lett., **35**, 71 (1979); H. I. Smith and D. C. Flanders: Appl. Phys. Lett., **32**, 349 (1978).
- 39) D. C. Flanders: Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1978), reprinted as MIT Laboratory Technical Report 533, December 1978.
- 40) R. Anton, H. Poppa and D. C. Flanders: J. Cryst. Growth, **56**, 433 (1982).
- 41) V. N. E. Robinson and J. L. Robins: Thin Solid Films, **5**, 313 (1970); **20**, 155 (1974).
- 42) T. Osaka and Y. Kasukabe: J. Appl. Phys., to be published.
- 43) G. I. Distler, S. A. Kobzareva and Y. M. Gerasimov: J. Cryst. Growth, **2**, 45 (1968).
G. I. Distler and E. I. Tokumakova: Thin Solid Films, **6**, 203 (1970).
- G. I. Distler: Thin Solid Films, **32**, 157 (1976).
- G. I. Distler, V. P. Vlasov and V. M. Kanevsky: Thin Solid Films, **33**, 287 (1976).
- 44) K. L. Chopra: J. Appl. Phys., **40**, 906 (1969).
- 45) G. Zinsmeister: Thin Solid Films, **2**, 497 (1968).
- 46) J. A. Venables: Thin Solid Films, **32**, 135 (1976).
- 47) F. C. Frank and J. H. van der Merwe: Proc. Roy. Soc., **A 198**, 216 (1949).
- 48) D. Walton: Phil. Mag., **7**, 1671 (1962).
- 49) D. Walton, T. N. Rhodin and R. W. Rollins: J. Chem. Phys., **38**, 2698 (1963).
- 50) M. J. Stowell: Thin Solid Films, **21**, 91 (1974).
- 51) K. Kashchiev: Surface Sci., **55**, 477 (1976).
- 52) R. Kern, A. Masson and J. J. Mètois: Surface Sci., **27**, 483 (1971).
- 53) E. M. Chan, M. J. Buckingham and J. L. Robins: Surface Sci., **67**, 285 (1977).
- 54) T. Yanagihara and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 529 (1984).
- 55) G. C. Benson, P. I. Freeman and E. Dempsey: J. Chem. Phys., **39**, 302 (1963).
- 56) C. G. Kinniburgh: J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 2382 (1975).
- 57) T. Gotoh, S. Murakami, K. Kinoshita and Y. Murata: J. Phys. Soc. Jpn., **50**, 2063 (1981).
- 58) K. Fuwa, K. Fujima, H. Adachi and T. Osaka: Surface Sci., **148**, L 659 (1984).
- 59) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Japan, **45**, 875 (1978).
- 60) T. Johannesson and B. Persson: Physica Scripta, **2**, 309 (1970).
- 61) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi: J. Phys. Soc. Japan, **45**, 1333 (1978).
- 62) K. Fuwa, K. Fujima, H. Adachi and T. Osaka: in preparation.