CAICISS による表面構造モニターと それによる膜成長コントロール

片山 光浩*・中山 知信**・青野 正和*,**

* 理化学研究所 ☎351-01 和光市広沢 2-1

** 新技術事業団青野原子制御表面プロジェクト ☎173 東京都板橋区加賀 1-7-13

(1993 年 7 月 26 日受理)

Real-Time Monitoring and Control of Epitaxial Film Growth by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)

Mitsuhiro KATAYAMA*, Tomonobu NAKAYAMA* and Masakazu AONO*,**

* RIKEN: The Institute of Physical and Chemical Research

Hirosawa 2-1, Wako-shi, Saitama 351-01

** Aono Atomcraft Project, JRDC, Kaga 1-7-13, Itabashi-ku, Tokyo 173

(Received July 26, 1993)

同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) は、膜成長などにおいて動的に変化しつつある表面の組成や構造をリアルタイムで時間分解して解析するのにきわめて適している。この特徴を利用して、CAICISS によって膜成長をリアルタイムで観察しながら、そのモニターされた情報を MBE システムにフィードバックすることにより、膜成長しつつある表面の組成や構造をコントロールする新しい膜成長自動制御装置を開発した。本稿では、この“CAICISS モニター膜成長自動制御装置”の動作原理と特徴およびこの装置を用いて行いたいいくつかの応用例を紹介する。

1. はじめに

分子線エピタキシー法 (MBE) による膜成長において、単原子層の精度で成長を制御するために、成長しつつある表面原子層の構造や組成を制御する必要性が増大している。このような膜成長の精緻な制御を行うためには、膜成長をその場で時間分解してモニターすることが必要である。この目的のために、従来、反射高速電子線回折法 (RHEED) が多用されているが、表面の組成分析ができないなど、得られる情報はおのずから限られるので、これを補う新しい手法の開発が待ち望まれている。筆者らが開発した同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS)^{1,2)} は、表面構造解析の“実空間法”であるため、“逆格子空間法”である RHEED と相補的な情報を提供できるうえ、膜成長によって動的に変化しつつある表面の構造や組成をリアルタイムで追跡するのにきわめて適している³⁻⁵⁾。このような特徴を利用して、CAICISS の

装置と MBE システムとを組合せることにより、膜成長過程を CAICISS によってリアルタイムでモニターしながら、モニターした情報を MBE システムにフィードバックし、膜成長の自動制御を行う新しい装置—“CAICISS モニター膜成長自動制御装置”⁶⁾—を開発した。本装置を用いることにより、薄膜成長しつつある表面最外層の構造や組成を自動制御することができる。

本稿では、この CAICISS モニター膜成長自動制御装置の動作原理と特徴について述べた後、この装置を用いて行いたいいくつかの応用例を紹介する。

2. CAICISS モニター膜成長自動制御装置の 動作原理と特徴

Fig. 1 に、CAICISS モニター膜成長自動制御装置の模式図⁶⁾を示す。装置は、MBE システムと CAICISS の装置から構成されている。MBE システムは、シャッター駆動機構を備えた 3 本のヌーセンサー、試料マニピ

Fig. 1 Schematic diagram of a system to control film growth automatically. The system consists of a MBE system for the film growth and a CAICISS apparatus for monitoring the growth, connected with a computer-controlled feedback mechanism.

ュレーターとその試料方位駆動機構、試料温度制御装置からなる。CAICISS の装置の詳細についてはすでに他の文献で報告したので^{1,2,7-13)}、ここでは簡単な説明にとどめる。

CAICISS では、keV 程度の低エネルギーイオンのパルスビームを試料に入射し、試料によってほぼ 180° の散乱角で後方散乱された粒子（散乱イオンと散乱の過程で中性化された中性原子）のエネルギースペクトルを飛行時間法によって測定する。散乱粒子の飛行経路中にはイオン加速管が置かれており、これに負のパルス電圧を印加して散乱粒子のうちイオンのみを加速することによって、飛行時間スペクトルにおいてイオンと中性原子とを分離して検出することができる。CAICISS は多くの興味深い特徴をもつが、ここでは、膜成長の制御に関連した二つの特徴について述べておく。まず第 1 に、CAICISS は、膜成長のような表面の動的過程をその場で時間分解して観測するのに適している。これは、この装置が MBE チェンバーをはじめとするいかなる装置にも 1 個のポートの余裕さえあれば取り付けられる“ボルトオン”構造をもっていること、および試料の周りに広い空間を確保できること、さらに散乱粒子のエネルギー分析に飛行時間法を採用しているためにエネルギー走査することなくスペクトル全体を同時に測定できることによる。第 2 に、CAICISS では、散乱角が 180° の完全な後方散乱粒子のみを観測するため、ブロッキング効果が

ほとんど起こらず、シャドーイング効果のみが起こるため、散乱軌道の解析がきわめて単純であることである。これにより、試料に対する CAICISS の軸方向を適切に選ぶことによって、膜成長しつつある表面最外層の構造と組成を直接的にモニターすることができる。CAICISS スペクトルの測定から得られる情報は以下のとおりである。まず、異なる種類の元素は測定されるスペクトルにおいて異なるピークを与えるので、それらのピークのエネルギー位置、強度、その時間変化から、表面最外層の元素の種類、存在量、その時間微分変化量をモニターすることができる。注目する元素が表面の単原子層内のみ存在する場合には、そのピークは表面近傍の原子との 1 回散乱による鋭いものであるが、原子層がある厚さ（数～10 数原子層）を越えて堆積すると、ピークの低エネルギー側にブロードな構造が現れてくる。このブロードな構造は、その厚さをもった原子層内での多重散乱によるもので、したがってその厚さに依存する。この多重散乱の強度をモニターすることにより、膜の成長モードに関する情報を得ることができる³⁾。散乱されてくるイオンと中性原子とを上で述べたイオン加速管によって分離すれば、イオンと中性原子によるスペクトルそれぞれの強度から、表面の最外 1～2 原子層に敏感な情報と表面下の数～10 数原子層（バルク）に敏感な情報とが同時に得られるとともに、イオンの中性化確率の評価から、表面の電子状態に関する情報も得られる^{10,14)}。また、成

長しつある膜結晶に対する CAICISS の軸方向を、シャドーイング効果が起こる原子整列方向に、あるいは、フォーカシング効果が起こる非整列方向に固定して散乱強度をモニターすることにより、成長膜結晶の表面下の構造完全性を評価することができる⁴⁾。

本装置はつぎのように動作する。膜成長中、CAICISS はスペクトルを 10 s 程度の時間間隔で時間分解してモニターする。CAICISS スペクトルから得られる上述の情報が逐次コンピューターに送られ、コンピューターはあらかじめプログラムされた条件に従って判断を下し、MBE システムにリアルタイムでフィードバックをかけて、ヌーセンセルの温度やシャッターの開閉時刻など、図中に示した制御パラメーターを適切に実行制御することにより、膜成長を自動制御する。

3. 実際の応用例

ここでは、CAICISS モニター膜成長自動制御装置においてヌーセンセルのシャッターの開閉を自動制御した例として、SrTiO₃(001) 表面上での Bi-Sr-Cu-O 系酸化物高温超電導体の成長の初期過程の制御⁶⁾と、Si(001) 表面上での Bi 原子層の被覆率制御を行った結果¹⁵⁾を示そう。

3.1 SrTiO₃(001) 表面上での酸化物高温超電導体の成長初期過程の制御⁶⁾

酸化物高温超電導体は、2 次元状の原子層が規則的に積層した構造をもつため、layer-by-layer の成長が可能であり、MBE 法やレーザー MBE 法により、成長を単原子層単位で制御する試みが行われている^{16,17)}。これを精確に行うためには、成長しつある表面最外層の元素の存在量と組成をリアルタイムでモニターし、成長原子層が過不足なく 1 原子層 (1 ML) に達したところでつぎの原子層の成長が始まるように、ヌーセンセルのシャッターの開閉を制御することが望ましい。ここでは、CAICISS モニター膜成長自動制御装置をこの目的に応用した結果を紹介しよう。われわれの最終的な目標は、SrTiO₃(001) 基板に、SrO, CuO₂, SrO, BiO, BiO の原子層を 1 層ごとに積層させて、1 ユニットの Bi₂Sr₂CuO₆ 酸化物高温超電導体の極薄膜を完成させることであるが、そのための予備実験として、SrTiO₃(001) 表面上に SrO 層を 1 層だけ制御して成長させることを試みた。

SrO 層の成長を自動制御した結果について述べる前に、基板である SrTiO₃(001) 表面の構造を CAICISS によって解析した結果について述べておく。SrTiO₃(001) 表面の構造や組成は、試料の清浄化の方法に大きく依存する¹⁸⁾。この表面上に良質の SrO 層を成長させるため

には、表面最外層が完全な TiO₂ 層であることが重要である^{18,19)}。TiO₂ 層で覆われた表面を得るために、川合ら²⁰⁾によって提案されている以下の手順を採用した。まず、表面に真空中で Bi を約 3 ML だけ蒸着し、試料を 400°C に加熱する。この処理によって、Bi は蒸発するが、そのさい炭化水素などの表面汚染物質と一緒に除去される。つぎに、この試料を 1×10^{-7} mbar の NO₂ ガス雰囲気中で 400°C に 20 分加熱することにより、表面を酸化する。その後、アニールのために試料を 600°C で 5 分間加熱する。このようにして処理された表面は、(1 × 1) の低速電子回折 (LEED) パターンを示した。Fig. 2 (a), (b)に、この表面に [10 $\bar{1}$] および [11 $\bar{1}$] 方向から 2 keV の He⁺ イオンを入射して測定した CAICISS スペクトルを示す。Sr, Ti, および O による三つのピークがみられる。Fig. 2 (c), (d)からわかるように、表面最外層が TiO₂ 面で完全に覆われているとすると、これらの方向からは、O 原子 (Fig. 2 (c)) または Ti 原子 (Fig. 2 (d)) によるシャドーイング効果のために、Sr によるピークは観測されないはずであるが、実際には、Sr によるピークが Fig. 2 (a), (b)において顕著に観測されている。このことから、Fig. 2 (c), (d)に模式的に示したように、SrTiO₃(001) 表面の最外層は TiO₂ 層で完全には覆われておらず、その下の SrO 層が部分的に露出していることがわかる。Sr, Ti, および O によるピーク強度をイオンの散乱断面積を考慮して比較することによって、表面最外層の 75% は TiO₂ 層であるが、残りの 25% は SrO 層であることがわかる。

この表面上に SrO 層を 1 層だけ成長させることを試みた。 1×10^{-6} mbar の NO₂ ガスを導入して O 原子を NO₂ 分子の形で供給しながら、Sr のヌーセンセルのシャッターを開き、基板温度 400°C で、SrO 層の成長を開始した。SrO 層の成長中、試料の [11 $\bar{1}$] 方向で CAICISS スペクトルを 15 s ごとにモニターした。このとき、スペクトルにおける Sr ピークの強度が 1 ML の SrO に相当する量に達したところで Sr のヌーセンセルのシャッターを閉じるよう、あらかじめコンピューターに命令を与えておいた。Fig. 3 は、モニターした CAICISS スペクトルを 30 s 毎に示した結果である。SrO 層の成長が進むにつれて、Ti ピークの強度が減少しているが、これは、Fig. 2 (d)に示したように、このモニター方向では、表面が SrO 層によって覆われると、Ti 原子は Sr 原子によってシャドーイング効果を受けるため、散乱に寄与しなくなるからである。成長開始後、24.5 min で 1 ML の SrO 層が完成し、Sr のヌーセンセルのシャッターが自動的に閉じた。SrO 層がエピタキシャル成長した場合、その SrO 層は下地表面と同じ (1

Fig. 2 (a) and (b): CAICISS spectra of a $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate surface measured in the $[10\bar{1}]$ and $[11\bar{1}]$ directions, respectively, using a beam of 2 keV He^+ . (c) and (d): Geometries of ion scattering used to measure (a) and (b), respectively.

Fig. 3 CAICISS spectra during the growth of SrO on a $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate recorded at 30 s intervals. The measurements were made in the $[11\bar{1}]$ direction using a primary ion beam of 2 keV He^+ .

$\times 1$ 構造をとるはずであるが、成長後の表面の LEED 像は $c(2 \times 2)$ パターンを示した。この原因として、上で述べた下地表面の 25% の不完全性が考えられる。すなわち、CAICISS スペクトルにおける Ti ピークの強度が最終的にゼロとなっていることから、下地表面の TiO_2 層 (75%) の上ではほぼ完全な (1×1) 構造の SrO 層が成長したことがわかるが、SrO 層 (25%) の上にもさらに SrO 層が成長し、それが $c(2 \times 2)$ 構造をとったと考えられる。完全な (1×1) 構造の SrO 層を 1 層だけエピタキ

シャル成長させるためには、基板表面を清浄化するさいの加熱温度や NO_2 ガスの供給量などを最適化して、表面最外層が完全な TiO_2 層で覆われている基板表面を作成する必要がある。現在、それを試みている。

3.2 Si(001) 表面上の Bi 原子層の被覆率制御¹⁵⁾

半導体のヘテロエピタキシャル膜成長において、良質の膜を作製する試みのひとつとして、サーファクタント媒介エピタキシーがある²¹⁻²³⁾。これは、B/A というヘテロ構造を作成する場合、まず第 3 の物質 C (サーファク

タント)を1ML程度だけAの表面に吸着させ、その上にBの成長を行わせると、Cは常に表面に偏析しつつ、Bの良質の膜が得られるというものである。サーファクタント媒介エピタキシーにおいては、サーファクタントとして、 As^{21} 、 Sb^{22} 、 Bi^{23} のような比較的蒸気圧の高い物質が用いられるため、膜成長中にサーファクタントの脱離が起こることがある。このため、サーファクタントの量を一定量に保つように、それを制御して供給する必要がある。ここでは、サーファクタント媒介エピタキシーにおけるサーファクタント量を自動制御する例として、 $\text{Si}(001)$ 表面上の Bi の量を CAICISS モニター膜成長自動制御装置を用いて制御した。

Fig. 4 (a)に、 540°C の $\text{Si}(001)$ 2×1 表面上に Bi をヌーセンセルから連続蒸着しつつ、 2 keV の He^+ イオンを表面に垂直に入射して、Bi による CAICISS スペクトルピークの強度を 30 s ごとに時間分解して測定した結果を示す。Bi ピークの強度は、はじめ蒸着時間に比例して増加し、ある時間で飽和している。これは、Bi の2次元相が完成した後では、飛来する Bi の量と熱脱離する Bi の量とが平衡して、見かけの付着確率がゼロとなることを示している。Bi の飽和吸着量は、1 ML の Ag をもつことが既知である $\text{Si}(111)$ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag からの散乱強度と Bi のそれとをイオンの散乱断面積を考慮して比較することにより、0.60 ML であることがわかった。われわれは、Bi の量を飽和吸着量以下の任意の一定量に保つ制御を試みた。Bi の量を 0.36 ML に保った場合を例として示す。**Fig. 4 (b)**は、Bi からの散乱強度をモニターしながら、Bi の量が 0.36 ML に達したところでヌーセンセルのシャッターを閉じるように自動制御した結果である。シャッターが閉じられると、Bi からの散乱強度は、Bi の熱脱離によって、時間とともに減少している。したがって、この温度で Bi の量を一定に保つためには、Bi の供給量と脱離量が平衡するよう、シャッターの開時刻と閉時刻を適切に制御しなければならない。そこで、Bi からの散乱強度の目標値に上限と下限を設けて、散乱強度が上限より増加するとヌーセンセルのシャッターを閉じ、散乱強度が下限より減少するとシャッターを開くよう、コンピュータにプログラムを入力して、Bi を供給した。**Fig. 4 (c)**は、そのような自動制御の結果である。Bi の量が 0.36 ± 0.02 ML の精度で制御されている。このような制御により、Bi の熱脱離が顕著となる高温でも、Bi の量を飽和吸着量以下の任意の量に保つことができる。

上述の制御法を、Bi および Sb をサーファクタントとした $\text{Si}(001)$ 表面上への Ge のヘテロエピタキシーに応用し、Ge の成長中に常に表面に偏析する Bi およ

Fig. 4 Intensity of He scattered from Bi during deposition of Bi on a $\text{Si}(001)$ surface measured at 30 s intervals; the surface temperature was 540°C . (a): Bi was deposited continuously; the shutter of the Knudsen cell was kept open during the deposition. (b): Bi was deposited until the amount of Bi reached a predetermined value, 0.36 ML, then the shutter was automatically closed. (c): Bi was deposited intermittently so as to keep the amount of Bi at a predetermined value, 0.36 ML, by opening and closing the shutter automatically.

び Sb の量をさまざまな一定量に保つように自動制御した。そして、CAICISS スペクトルをモニターすることにより、サーファクタントの量が Ge の成長に大きく影響することを見出した¹⁵⁾。すなわち、Bi および Sb の量が増すにつれ、Ge/Si 界面でのインターミクシングが

抑制され、界面急峻性が良くなる。ただし、Ge の成長モードは、サーファクタントとしての Bi や Sb が存在しても Stranski-Krastanov モードであり、2次元成長が持続する Ge の臨界膜厚は Bi および Sb の量にあまり依存せず 7~9 ML である。このことは、Bi や Sb の存在が Ge の成長様式に影響しないようにみえるが、Bi や Sb が存在する場合には、Ge の表面拡散が抑制される²⁴⁾ため、Ge の成長層が臨界膜厚を越えた後の島状成長において、Bi や Sb が存在しない場合と比べてより平坦な島が成長する。さらに、Bi および Sb が存在する場合、結晶性のより良い Ge の膜が得られることがわかった。

4. ま と め

CAICISS と MBE システムとを組合せた、新しい膜成長自動制御装置—CAICISS モニター膜成長自動制御装置—の動作原理と特徴、およびこの装置を用いて行ったいくつかの応用例を示した。膜成長制御の分野においては、単原子層以下の精度で組成や構造を制御することが要求されつつある。CAICISS モニター膜成長自動制御装置は、このような目的にきわめて適しており、今後有力な方法となろう。

謝 辞

本研究における SrTiO₃(001) 表面上での SrO 層の成長の制御にあたり多大なご援助をいただきました理化学研究所川合真紀主任研究員に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima and M. Aono : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 33**, 857 (1988).
- 2) M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, D. Choi and M. Kato : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 37/38**, 264 (1989).
- 3) M. Aono and M. Katayama : Proc. Jpn. Acad. 65, Ser. B, 137 (1989).
- 4) M. Katayama, E. Nomura, H. Soejima, S. Hayashi and M. Aono : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 45**, 408 (1990).
- 5) M. Aono, M. Katayama and E. Nomura : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 64**, 29 (1992).
- 6) M. Katayama, C. F. McConville, M. Kawai and M. Aono : RIKEN Rev. **2**, 25 (1993).
- 7) 青野正和, 片山光浩 : 応用物理 **57**, 1686 (1988).
- 8) 青野正和, 片山光浩 : 表面科学 **10**, 676 (1989).
- 9) 林 茂樹, 丸井隆雄, 寺本 晃, 谷口純一, 梶川鉄夫, 副島啓義, 野村英一, 片山光浩, 青野正和 : 島津評論 **47**, 11 (1990).
- 10) 青野正和, 片山光浩, 神谷 格, 野村英一 : 応用物理 **59**, 336 (1990).
- 11) 片山光浩, 青野正和, 野村英一 : 表面科学 **12**, 615 (1991).
- 12) 片山光浩, 青野正和 : 応用物理 **61**, 171 (1992).
- 13) 青野正和, 片山光浩 : “表面新物質とエビタクション” (日本物理学会編, 培風館, 1992) 12章.
- 14) I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura and M. Aono : Surf. Sci. **242**, 404 (1991).
- 15) M. Katayama, C. F. McConville, T. Nakayama and M. Aono : (to be published).
- 16) 川合知二, 河合七雄 : 日本物理学会誌 **46**, 666 (1991).
- 17) 川合真紀 : 表面科学 **13**, 96 (1992).
- 18) T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo and M. Kawai : Surf. Sci. **287**, 377 (1993).
- 19) M. Kawai, S. Watanabe and T. Hanada : J. Cryst. Growth **112**, 745 (1991).
- 20) S. Watanabe, T. Hikita and M. Kawai : J. Vac. Sci. Technol. **A 9**, 2394 (1991).
- 21) M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras and R. M. Tromp : Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 22) M. Horn-von Hoegen, F. K. LeGoues, M. Copel, M. C. Reuter and R. M. Tromp : Phys. Rev. Lett. **67**, 1130 (1991).
- 23) K. Sakamoto, K. Kyoya, K. Miki, H. Matsuhara and T. Sakamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 204 (1993).
- 24) K. Sakamoto, K. Miki, T. Sakamoto, H. Yamaguchi, H. Oyanagi, H. Matsuhara and K. Kyoya : Thin Solid Films **222**, 112 (1992).