GaP 単結晶上に蒸着した銀薄膜の エピタキシャル成長*

大野 守史**・中西 洋一郎**・島岡 五朗**

(昭和59年12月18日 受理)

Epitaxial Growth of Evaporated Ag Thin Films on GaP Substrates

Morifumi OHNO**, Yoichiro NAKANISHI** and Goro SHIMAOKA**

(**Research Institute of Electronics, Shizuoka University,
3-5-1 Johoku, Hamamatsu)

(Received December 18, 1984)

1. はじめに

GaP単結晶は発光ダイオードなどの光電子デバイスとして重要であるが、発光素子として期待される ZnS などの基板としても注目されている。GaP(111) 基板上に気相成長法により ZnS をヘテロエピタキシャル成長させると、Ga 面ではウルツ鉱型であるのに対し、P 面上では閃亜鉛鉱型構造となり基板面によって成長膜の構造が異なることが報告されている¹⁾。本報告は GaP 単結晶の表面状態を調べることを目的として、GaP 単結晶の方位の異なる 3 つの面(111), (11 $\bar{1}$)および(001)面上に超高真空中で銀を蒸着し、銀蒸着膜の構造に及ぼす基板の表面構造および基板温度の影響を RHEED によりその場観察したものである。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。排気にはターボ分子ポンプとチタンサブプライムポンプを併用し、到達真空度は約 2.6×10^{-8} Pa (2×10^{-10} Torr) である。真空容器内には、RHEED 装置、蒸着源、基板ホルダーおよび水晶膜厚計などが取り付けられている。

Table 1 に実験条件を示す。基板には S ドープ n 型 GaP(111) および(001) ウエハを用い、それぞれ鏡面研

磨を行った。基板表面はトリクレン煮沸による脱脂後、塩酸、硝酸、1 : 1 溶液を用い、室温で 1 分間化学エッチングを行った。さらに各基板は、蒸着前に約 6.6×10^{-7} Pa (5×10^{-9} Torr) 以下の超高真空中で 620° ないし 650°C で 5 分間程度のアニーリングを行った。

蒸着は 5 N の粒状銀をクヌードセンセルに入れ、抵抗加熱法により行った。蒸着速度は膜厚計上で $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$ 一定とした。蒸着中の真空度は 6.6×10^{-7} Pa (5×10^{-9} Torr) ないし 10^{-8} Pa (10^{-10} Torr) 台である。基板温度は 150°, 200°, 300°C とした。以上の蒸着条件下で基板表面

Fig. 1 Schematic diagram of UHV system.

* 昭和59年10月31日 第25回真空に関する連合講演会で講演(31 Cp-6)

** 静岡大学電子工学研究所(浜松市城北3-5-1)

Table 1 Experimental conditions.

Pretreatment of substrate
Substrate: GaP(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (001)
Polishing: #3000 Al_2O_3
Mechanochemical polishing: INSEC“P”
Chemical etching: $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1:1$, 1 min, at R.T.
Annealing: $620^\circ\sim 650^\circ\text{C}$, $<6.6\times 10^{-8}$ Pa. (5×10^{10} Torr)
Deposition of Ag
Evaporant: 5-N Ag
Substrate temperature: 150°C , 200°C , 300°C
Pressure during evaporation: $<6.6\times 10^{-7}$ Pa. (5×10^{-9} Torr)
Deposition rate on thickness monitor: $0.5\text{ \AA}/\text{min}$.
Film thickness: about $60\text{ \AA}$
RHEED: in situ 10 kV, 15 kV, 20 kV
E. M 80 kV

Fig. 2 RHEED patterns of chemically etched substrates.

および蒸着中の銀薄膜の表面構造を RHEED によりその場観察を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 は化学エッチングを行い、洗浄した後の各基板表面の RHEED パターンである。電子線の加速電圧は 80 kV である。(111) 面 (Ga 面) の場合、スポット状のパターンを示し、表面はかなり凹凸があることがわかる。(111) 面 (P 面) および (001) 面では強い菊池線とストリーク状のパターンが観察され、表面は平坦で結晶性が良いことがわかる。次にこれらの基板を超高真空中におきアニーリングを行い、RHEED による in situ 観察を行っ

た。

Fig. 3 にアニール処理前後の (111) および (001) 面の RHEED パターンを示す。電子線の加速電圧は 15 kV である。各基板は 600°C 以上 5 分間のアニーリングによりハローが消え、ストリークおよびスポットが明瞭となる。(111) 面では 1×1 構造を持つスポットおよびストリークが観察された。(001) 面の場合、 620°C 、5 分間のアニーリングにより、 $[100]$ および $[1\bar{1}0]$ 方向の観察から、基本周期の 2 倍の周期を持つストリークが観察された。一方 $[110]$ 方向からの観察では、基本周期のパターンしか観察されず、 2×1 の超構造であることがわかった。GaP 表面からの Ga の蒸気圧 (約 $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$) と

before
annealing

$T_{\text{sub}} = 620^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{sub}} = 680^{\circ}\text{C}$

GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) beam// $[\bar{1}\bar{1}0]$

GaP(001) beam// $[100]$

Fig. 3 RHEED patterns of thermally etched substrates.

Pの蒸気圧が平衡する温度は $625 \pm 5^{\circ}\text{C}$ であることが知られている²⁾。本実験で、ハローが消え 2×1 構造が観察された温度はこれに近いことがわかる。アニーリング温度をさらに上げるとパターンはスポット状となり表面に凹凸が生じることがわかった。以上の結果より、アニーリング温度を 620°C とした。次にこれらの基板の上に銀を蒸着し、RHEED 観察を行った結果を基板 (111), (111), (001) 面の順に示す。

Fig. 4 に (111) 面基板上に銀を蒸着した場合の RHEED パターンを示す。Fig. 4(a) は基板温度 150°C 、Fig. 4(b) は 200°C の場合である。パターンは上から、基板、銀膜厚 $15\text{\AA}$ 、 $60\text{\AA}$ の場合である。尚、膜厚は膜厚計上の値で

ある。Fig. 4(a) に示す様に基板温度 150°C の場合には、膜厚 $15\text{\AA}$ でハローが強くなり、その中に幅の広いデバイ環が観察される。膜厚 $60\text{\AA}$ ではこの傾向がさらに進み、完全なリングパターンとなる。これより、銀薄膜は多結晶となることがわかった。基板温度 200°C (Fig. 4(b)) では、膜厚 $15\text{\AA}$ でハローの中に銀のストリークが観察される。膜厚 $40 \sim 50\text{\AA}$ で基板のストリークは消え、銀のストリークが明瞭となる。この場合は銀の (111) 面が基板の (111) 面に平行な方位関係 (111), $[\bar{1}\bar{1}0]$ Ag// (111) , $[\bar{1}\bar{1}0]$ GaP) でエピタキシャル成長していることがわかった。

Fig. 5 に (111) 面 (P 面) を基板とした場合の RHEED

Substrate

$t_{\text{Ag}} \approx 15\text{\AA}$

$t_{\text{Ag}} \approx 60\text{\AA}$

(a) 150°C

(b) 200°C

Fig. 4 RHEED patterns of Ag films evaporated on to GaP(111) substrate at 150°C and 200°C.

パターンを示す。基板温度は 150°C である。銀薄膜の構造は Fig. 4 で示した (111) 基板の場合と同様の方位関係でエピタキシャル成長していることがわかる。さらに (111) 面基板の場合には、膜厚が 15 Å とした場合のパターンですでに双晶を示すスポットが観察され、膜厚 60 Å ではこの傾向はさらに進み、銀薄膜は {111} 微双晶を含むことがわかる。基板温度を 200°C に上げた場合でも同様の結果が得られた。

Fig. 6 に (001) 面を基板とした場合の RHEED パターンを示す。**Fig. 6(a)** は基板温度 200°C、**(b)** は 300°C の場合である。(001) 面上の銀薄膜の構造は基板温度 200°C で

は、銀の (001) 面が基板の (001) 面に平行な方位で優先的に成長しているもののデバイ環と双晶によるスポットが観察されることから、{111} 微双晶および多結晶部分を含むことがわかる。これに対し、基板温度 300°C では (001), [100] Ag// (001), [100] GaP の方位関係で銀薄膜がエピタキシャル成長していることがわかる。尚、(001) 面を基板とした場合には、膜厚 60 Å のパターンからも基板のスポットおよびストリークが観察された。

4. ま と め

Table 2 は本実験で得られた結果をまとめたものであ

Substrate

$t_{\text{Ag}} \approx 15 \text{ \AA}$

$t_{\text{Ag}} \approx 60 \text{ \AA}$

Fig. 5 RHEED patterns of Ag films evaporated on to GaP(III) substrate at 150°C.

る。これより、鏡面研磨、化学エッチングなどの処理を同様に行った GaP 基板は超高真空中で620°C、5 分間のアニール処理により (111) および (III) 面では 1×1 構造を示し、(001) 面では 2×1 構造を示した。これらの各面上に蒸着した銀薄膜は平均膜厚 60 Å 程度以下でそれぞれ異なった方位および構造を持つことがわかった。(111) 面では基板温度 200°C 以上で基板に平行な方位を持つ銀のエピタキシャル膜が得られ、(III) 面では基板温度 150°C 以上で {111} 微双晶を含む銀のエピタキシャル成長が観察された。(001) 面上では基板温度 200°C 以下では完全なエピタキシャル膜が得られず、300°C 程度の基板温度で基板に平行な方位を持つ銀のエピタキシャル膜が得られることがわかった。

〔文 献〕

- 1) 松本, 森田, 石田: 第40回応用物理学会講演予稿集 (1980) 27 a-K-7.
- 2) 永田清一: 第9回薄膜表面物理セミナーテキスト (1979) 4-1.

Table 2 Experimental results.

Substrate	(111)	(III)	(001)
Surface structure	(1 × 1)	(1 × 1)	(2 × 1)
150°C	Polycrystalline	Epitaxial growth with twinning (111)[1 $\bar{1}$ 0]Ag// (III)[1 $\bar{1}$ 0]GaP	
200°C	Epitaxial growth (111)[1 $\bar{1}$ 0]Ag// (111)[1 $\bar{1}$ 0]GaP	Epitaxial growth with twinning (111)[1 $\bar{1}$ 0]Ag// (III)[1 $\bar{1}$ 0]GaP	Epitaxial growth with twinning (001)[100]Ag// (001)[100]GaP
300°C			Epitaxial growth (001)[100]Ag// (001)[100]GaP

Substrate

$t_{Ag} \approx 15 \text{ \AA}$

$t_{Ag} \approx 60 \text{ \AA}$

(a) 200°C

(b) 300°C

Fig. 6 RHEED patterns of Ag films evaporated on to GaP(001) substrate at 200°C and 300°C.