

## II-VI 族化合物結晶成長用分子線エピタキシ装置の製作

大石 正和，大森 健三，藤井 義弘，斎藤 博

(岡山理科大学理学部応用物理学科)

(昭和60年 9 月 26 日 受理)

### § 1) はじめに

III-V 化合物半導体は LED やレーザー等の発光素子，高速トランジスター，集積回路材料として広い応用面を持ち勢力的に研究開発が続けられてきた。一方，II-VI 族化合物半導体に於いては，大きな禁止帯幅を持つ ZnS, ZnSe 等の結晶に短波長域の発光素子材料としての大きな期待が寄せられている。しかしながら結晶中の不純物制御，特に低抵抗 *p* 型結晶の作製技術が未だ確立されていない為，素子としての実用化が立ち遅れている。

ZnS, ZnSe 等のバルクの結晶は主に高圧溶融法<sup>1-5)</sup>，昇華再結晶法<sup>6,7)</sup>，化学輸送法<sup>8,9)</sup>，あるいは液相成長法<sup>10-13)</sup>等の方法で育成され，比較的大きな単結晶が得られている。しかしながら光学的方法（蛍光，励起スペクトル等の測定）で評価した結晶の性質は，育成方法の違いや育成の度ごとに若干異なっているのが普通である。例えば不純物（ドナーあるいはアクセプター）に束縛された励起子発光，ドナーアクセプターペア発光等の位置及び半値幅，あるいは相互の発光強度比等は結晶毎に変動する。また通常 as-grown ZnSe の結晶は *n* 型の電気伝導しか示さないことも良く知られている。*p* 型の電気伝導を示す ZnSe を得たとの報告もあるが<sup>13-15)</sup>，*p* 型結晶の育成技術が確立しているとは言い難い。以上のような事柄は，従来の結晶育成法では結晶成長中の条件を精密に制御することが困難であったことに起因するといっても過言ではなからう。半導体材料としての ZnS, ZnSe 等の II-VI 族化合物の物性制御を行なうには，まず高純度，高品質の結晶を再現性良く成長させる方法を確立することが基礎とならう。その後特定の不純物を添加して結晶育成を試みるのが最善の方法であると考えられる。

この目的のため III-V 族化合物結晶の育成に用いられている各種のエピタキシャル成長法（液相エピタキシイ [LPE]<sup>16, 17)</sup>，有機金属法 [MOCVD]<sup>18, 19)</sup>，分子線エピタキシイ [MBE]<sup>20)</sup>等）が近年 II-VI 族化合物にも適用されてその成果が報告されるようになった。我々は MBE 法を用いて II-VI 族化合物のエピタキシャル膜育成を目的として，表記の装置を製作したのでその概略を報告する。

分子線エピタキシイ [Molecular Beam Epitaxy: MBE] 法とは真空蒸着法の一つであるが，従来の蒸着法と異なっている点は，

- 1) 超高真空下 ( $1 \times 10^{-9}$  Torr 以下) で蒸着すること

2) 蒸発物を分子線あるいは原子線の形で照射し, 基板上で結晶化させることである. 通常化合物半導体の薄膜結晶を成長させるにはその構成元素ごとの分子線あるいは原子線を用いることが多い. このうち 1) の超高真空中で蒸着することに本質的な意味がある.

箱の中の温度  $T$ (K), 圧力  $P$  (Pascal) の状態にある質量  $m$  (kg) の分子(原子)が単位時間当た単位面積の壁面に衝突する個数  $N$  は気体分子運動論により

$$N = P (1/2 \pi mkT)^{-1/2} \quad (\text{個}/\text{m}^2\text{s}) \quad (1)$$

で与えられる. ここで  $k$  はボルツマン定数である. (1)式は, 質量  $m$  を分子量(原子量)  $M$  圧力を  $p$  (Torr) を用いて書き換えると,

$$N = 3.51 \times 10^{22} p (MT)^{-1/2} \quad (\text{個}/\text{cm}^2\text{s}) \quad (2)$$

となる. 今, 蒸着される基板表面上にある気体の吸着点密度を  $n$  (個/ $\text{cm}^2$ ) とし飛来する分子が各吸着点に一個ずつ吸着される, つまり基板表面に単分子層を形成するのに要する時間  $T$  は, (2)式および吸着確率  $\kappa$  を用いて

$$T \sim n/N\kappa \quad (\text{s}) \quad (3)$$

で与えられる. 吸着点が約 3 Å 間隔で存在し ( $n \sim 1 \times 10^{15}$  個/ $\text{cm}^2$ ),  $\kappa = 1$  (飛来した気体はすべて吸着される),  $T = 300$  K とすれば, 仮に窒素分子 ( $M = 28$ ) に対しては, 窒素分圧が  $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空中で  $T = 2.6$  秒となる. つまり真空槽内の残留気体は瞬時に単分子層を形成してしまう. このような真空状態の下で結晶面上に蒸着をしても基板の結晶性を反映した膜成長, 即ちエピタキシャル成長は起き難く, 従って基板との連続性のない非晶質や多結晶膜になる可能性が大きい. 一方もし窒素分圧が  $1 \times 10^{-9}$  Torr ならば,  $T = 2600$  秒と長く, 清浄な基板表面を保ちながら蒸着させることが可能となり, 基板結晶と連続性のある結晶薄膜の成長が期待できる. 従ってエピタキシャル成長には清浄な超高真空は不可欠である. MBE 法による結晶育成の特徴としては,

- 1) 成長速度を遅く ( $\leq 1 \text{ \AA}/\text{s}$ ) できるので, 単原子層オーダーで薄膜成長を制御できる.
- 2) 成長時の基板温度を他の成長法に比べて低く (GaAs; 450~800 °C, ZnSe; 200~300 °C) することができるので, 基板から成長層への原子の熱拡散を抑えることができる.
- 3) 真空中で成長を行なわせる為, 電子線, イオンビーム等が利用でき, 種々の表面分析技術を用いて成長中に膜の結晶表面状態が観測可能である.
- 4) また MBE 法に限った特徴ではないが, 蒸発源シャッターの開閉により膜成長の開始, 停止を瞬時に行なう ( $\leq 1\text{s}$ ) ことが可能である. 1) との関連で急峻な組成変化を行なわせることができるので, 超格子構造等<sup>21)</sup>の作製には有利である.

等が挙げられる.

以上述べた特徴により, MBE 法による結晶成長は主に III-V 族化合物半導体で行なわれ, GaAs を中心としたヘテロ構造, 超格子構造の作成法の主流をなしている. また今日では III-V 族のみならず Si<sup>22-24)</sup> あるいは II-VI 族化合物<sup>25-30)</sup> にも広く適用されてきている.

## § 2) 試作した MBE 装置

II-VI族化合物育成の為の MBE 装置といっても III-V 族に対して用いられているものと本質的な違いはない。一般に IIb 族, VIb 族あるいは Vb 族の飽和蒸気圧は IIIb 族に比べて高い(図 1 参照)。このことは必要な分子線強度を得る蒸発源の温度を低くできるので、蒸発用セルの材質選択の自由度が大きく、従ってまたセル構造を簡単にすることを可能にする(逆に蒸気圧が高いことは、真空槽の焼き出し (baking) 温度をあまり上げられないという不利な点にもなる)。我々が製作した II-VI 族化合物結晶成長用 MBE 装置は上記の点をふまえ、また出来る限り安価に、且つ構造的にも簡単なものにするという点に留意した。

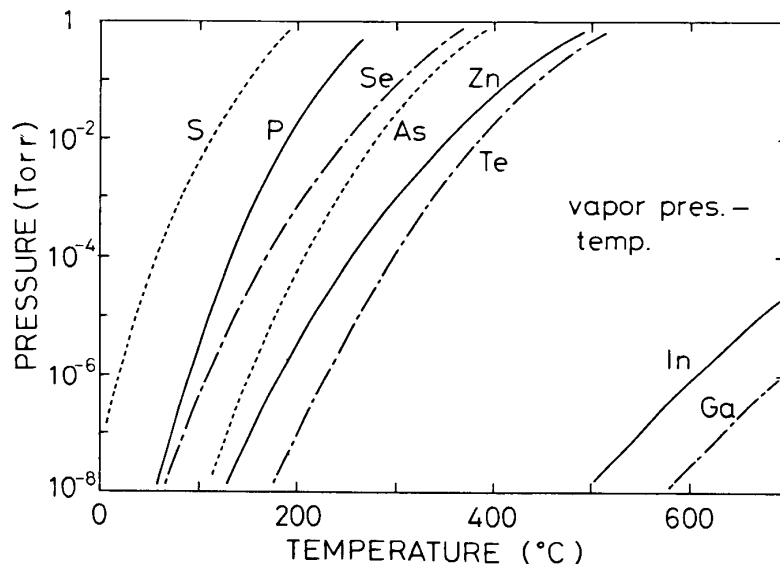


図1 II, VI, III, V族元素の蒸気圧と温度

### 2-1) 真空槽

結晶蒸着室(成長室)設計の基本的な考え方は以下の通りである。

- 1) 材料蒸着は成長室下面より行なう事とし、蒸着用セルは最低4本設置する。
- 2) 成長室中の試料(基板)を交換する場合、真空槽をその都度大気にさらすと、超高真空に復帰させるのに長時間を費やすだけでなく、分子線源をも汚染する。従って成長室の真空を破らずに試料交換が可能ないように別に試料交換室を設ける。
- 3) 基板結晶およびエピタキシャル成長した薄膜結晶の結晶性をその場で評価する為の反射電子線回折装置(以下 RHEED と称す)を取り付ける。また成長室内の残留気体を分析する為に、四重極型質量分析計(以下 Q-mass と称す)を取り付ける。
- 4) 基板を取りつけた基板ホルダーを成長室内で支持し、また RHEED のビームに対する位置ぎめを行なう為にマニピュレーターを設置する。マニピュレーターには X, Y, Z 位置の平行移動、その軸の回転および基板ホルダーの回転機能を持たせる。

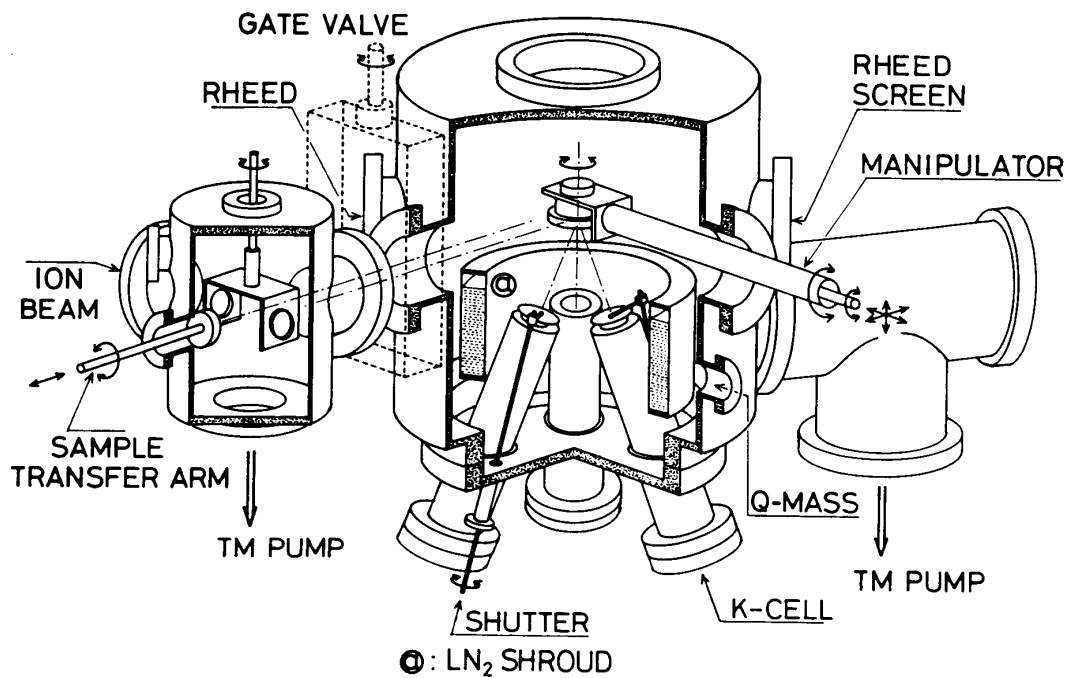
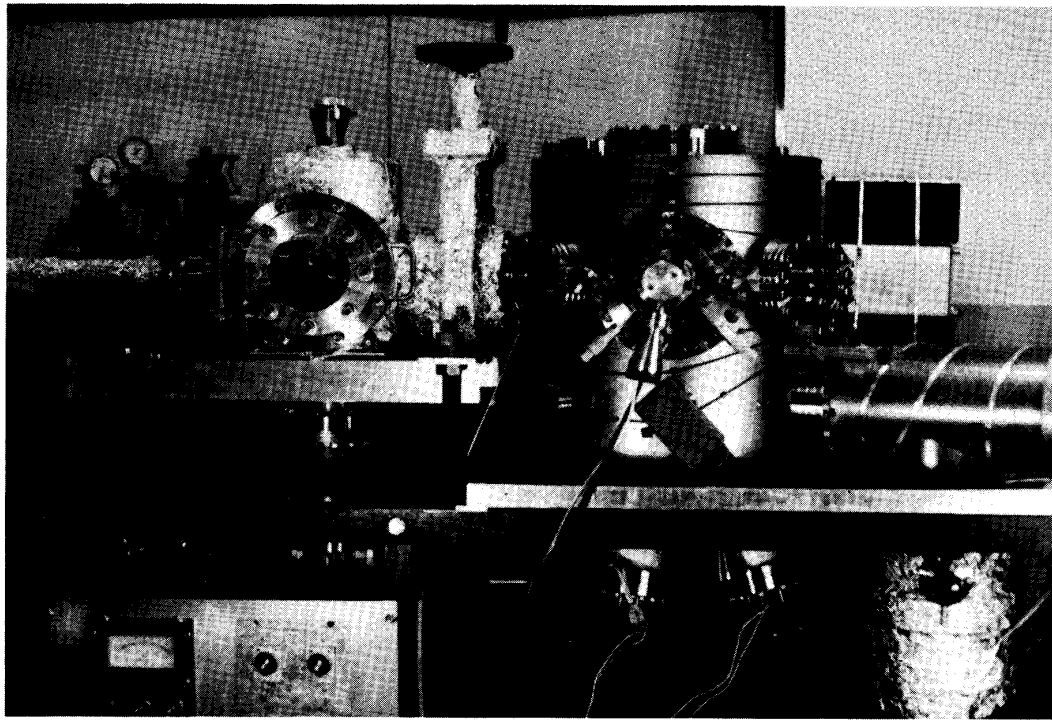


図2 製作した MBE 装置の外観写真および概念図

上記の事項を考慮して試作した装置の写真および概念図を図2に示す。成長室のサイズは  $420\text{ mm}\phi \times 490\text{ mm}$  で、上記の種々の装置を取り付ける為、試料と同一面内に大小8個のフランジを持ち、又側面下部に真空排気口として2個の大型フランジ、真空計等の取り付け口として4個の小型フランジを持つ。試料交換室は  $200\text{ mm}\phi \times 280\text{ mm}$  の大きさで外部との試料出し入れ口、ヌードイオンゲージ及び後述する試料移送装置を取り付けた。

成長室と交換室とはゲートバルブにより仕切られている。MBE 装置に不可欠の超高真空を得る為には後述するように真空槽全体の baking が必要である。そのため真空槽材料には SUS 304 を用いた。交換室の試料出し入れ口及びゲートバルブ、成長室の真空ポンプ用の L 型バルブの弁座にバイトン O リングを用いた以外はすべて銅ガスケットを真空シール材として使用した。

#### 2-2) 試料移送機構

交換室と成長室中のマニピュレーターとの間の試料の移送は交換室側に取り付けた試料移送装置で行なう。つまり試料移送時のみゲートバルブを開け、基板結晶を取り付けた基板ホルダーを移送棒先端に装着し、成長室内へ移動してマニピュレーターに受け渡す。マニピュレーター上の基板ホルダー受けおよび移送棒先端の形状と基板ホルダー自身の形状との関連を図3に示す。基板ホルダー受け(マニピュレーター)と移送棒先端(トランスファーアーム)には基板ホルダーから見て互いに逆回転方向の溝が切り込まれているので、基板ホルダー外周にあるピンが一方の溝に入った時には他方の溝からは外れる構造となっている。例えば基板ホルダーを保持した移送棒をマニピュレーターまで移動し、基板ホルダーのピンをホルダー受けに差し込み移送棒を左回転した後引き戻せば、基板ホルダーは移送棒から外れ、マニピュレーターに受渡される。移送棒は rack-and-pinion による横移動と回転機能を持つ、

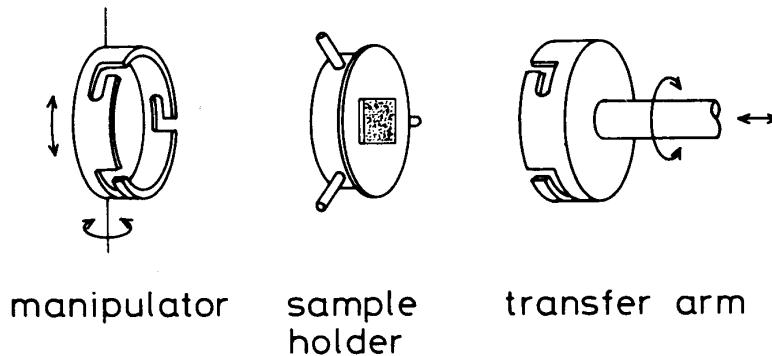


図3 基板ホルダーの授受機構図

#### 2-3) 基板ホルダーおよび加熱方式

基板ホルダーはホルダー裏面後方に設置したタンタル線ヒーターの熱放射で加熱され、結晶基板の加熱はホルダーの熱伝導で行なう。従って基板ホルダー材料には熱伝導率が良く、しかも高温でも蒸気圧の低いモリブデンを使用した。基板ホルダーの温度はホルダー裏面に穿った小穴中の雰囲気温度を Pt-PtRh (13%) 熱電対で測定する。このようにして測定した温度と結晶基板を取り付けるホルダー表面との温度差は、表面に同一熱電対を固定して測定した結果、室温～200℃間では差はほとんど認められず、それより高温では差が徐々に大きくなり、裏面温度 400℃の時表面は30℃低くなっている。

#### 2-4) 分子線源

分子線源としての蒸発源は蒸発用材料を入れる容器と加熱する為のヒーター及びシャッ

ターとから構成され, 通常クヌーセンセル (Knudsen cell, 以後 K-セルと略記する)<sup>20)</sup> と呼ばれている. 図4に示すように温度  $T(\text{K})$  で平衡蒸気圧  $p(\text{Torr})$  の容器の上面に設けられた半径  $r(\text{cm})$  の小穴内の微小面積  $ds$  から分子量  $M$  の分子が毎秒  $N ds$  個飛び出してくる (図4参照). 分子線強度の指向性を, 分子線の飛来する方向とK-セルの軸のな

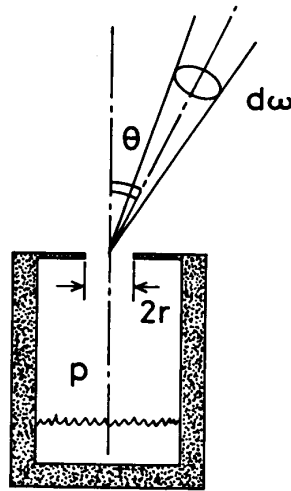


図4 クヌーセンセル

す角  $\theta$  の関数  $A(\theta)$  を用いて表わすと立体角  $d\omega$  内に飛来する分子の単位時間当たりの個数  $dN(\theta)$  は,

$$dN(\theta) = dsNA(\theta)d\omega/\pi \quad (\text{個/s}) \quad (4)$$

で与えられる. ここで  $N$  は(2)式で与えられている. 従って, 半径  $r(\text{cm})$  の小穴から  $L(\text{cm})$  の距離に置かれた基板の単位面積 ( $1 \text{ cm}^2$ ) に到達する毎秒当たりの分子数  $N(\theta)$  は,

$$N(\theta) = 1.11 \times 10^{22} \pi \cdot (r/L)^2 p(MT)^{-\frac{1}{2}} A(\theta) \quad (\text{個/cm}^2\text{s}) \quad (5)$$

となる.

分子線源が点源と考えられる場合(穴の径が非常に小さい場合: 本来のクヌーセンセル)では,  $A(\theta) = \cos\theta$  で与えられる. 一方点源として扱えない場合でも, 実際には  $\theta \sim 0$  となるような配置で使うことが多いので,  $A(\theta) \sim 1$  とおける. ここで Zn の場合を例にとって考えてみる. 本 MBE 装置および K-セルでは,  $r = 0.3 \text{ cm}$ ,  $L = 15 \text{ cm}$  である. 図1より  $T = 300^\circ\text{C} = 573 \text{ K}$  で  $p = 1.7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  なので, 分子線密度は  $\sim 1.2 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^2\text{s}$  となり, これは基板への付着係数を 1 と仮定すれば, ほぼ  $0.3 \text{ \AA/s} \sim 0.1 \mu/\text{h}$  の成長速度に相当する.

実際に組み立てた K-セルの主要部分を図5に示す. 前述のように Zn および Se 等の飽和蒸気圧は比較的高いので, K-セルの温度は比較的低くてよい. この為通常ルツボ材として用いられている非常に高価な PBN [Pyrolytic Boron Nitride] を用いる必要はなくグラファイトを使用した. その理由としては, グラファイトは高温でも蒸気圧が低く,

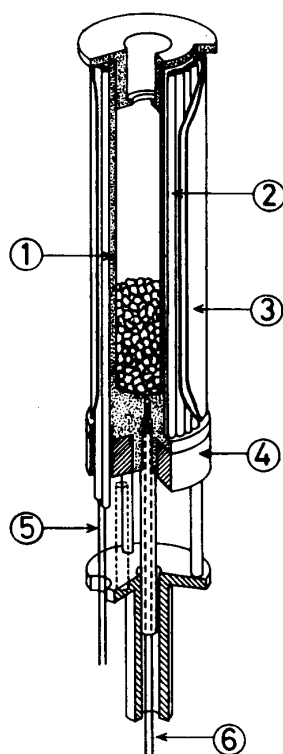


図5 試作したK-セルの構造

また加工が容易であるという点にある。ルツボは  $16\text{ mm}\phi \times 60\text{ mm}$  で約  $12\text{ cc}$  の容量を持つ (図中①)。ルツボの周囲には絶縁のため高純度アルミナ管②に通したタンタル線 ( $0.4\text{ mm}\phi$ ) ⑤を巻きヒーターとした。熱遮蔽のためヒーター外周にタンタル製熱反射板③及び、図示されてはいないがその外側にステンレスパイプを配置してある。さらに液体窒素シュラウドの窒素消費量を少なくする為、K-セル全体を水冷円筒で囲んでいる。ルツボ等の支持には、高温部はモリブデン④、その他はステンレスを用いて、 $114\phi$  ICF フランジに取り付けている。ルツボの温度測定用の熱電対⑥は、Pt-PtRh (13%) を用いルツボの下側の窪みに接触するように配置した。現在 Zn と Se 用に 2 本の K-セルを用いている。残りの 2 本は不純物ドーピング用として使う予定である。分子線源は成長室の底板に 4 本取り付け可能である K-セル自身をコンパクトに設計すれば 6 本程度可能なフランジ径 ( $356\text{ ICF}$ ) であるが、余裕のあるセル設計ができるように 4 本とした。各セルごとにシャッターを取り付けた。K-セル、シャッターともに液体窒素シュラウド及び液体窒素温度のクライオパネルにより仕切られ、各セルの間の干渉を避けると共に、蒸着時の実効的真空度を向上させるように配慮した。全ての K-セル、シャッター及び液体窒素シュラウドは底板に装着され一体として成長室本体から取り外し可能で、組み立て修理等が容易である。尚温度制御は SCR で行なっている。

#### 2-5) 排気系

超高真空を得る為の真空ポンプには、イオンポンプを用いるのが最も一般的である。し

かし, この場合には大気圧からの粗引き用補助ポンプとしてソーブションポンプを必要とする. ここでは液体窒素の使用量を極力少なくし且つ日常の保守管理を容易にする為に, ソーブションポンプは使用せず, 小型, 軽量で大排気量を持つターボ分子ポンプ (以下 TMP と略記する) を採用した. 成長室の排気には TMP (300 l/s 大阪真空機器製: TH300) と油回転ポンプを, 交換室には TMP (160 l/s 島津製作所製: TMP 150 C) と油回転ポンプとを使用した. ただし TMP はイオンポンプに比べて到達真空度 ( $1 \times 10^{-10}$  Torr) が低い点と, 停電時の超高真空保護用の装置を必要とする欠点を持つ. 更に成長室には, 補助ポンプとしてイオンポンプ (60 l/s NEVA) 及びチタンサブレーションポンプを設置している.

#### 2-6) 付属測定機器等

RHEED は日本ビーテック製 (VE-052型, 30 kV) を Q-mass には Spectrum Scientific 社製 (SM 800,  $m/e=0\sim 80$ ) を使用している. また真空計としては NEVA の広帯域電離真空計 (NI-10D) を用いている.

#### 2-7) その他

本装置には真空槽全体のベーク時間設定用に24時間タイマーを, またK-セル, サブレーションポンプの冷却水循環装置およびタイマーを設けた. さらに停電時には TMP と油回転ポンプ間の電磁バルブでオイルの逆拡散を防止している. また停電復帰後は安全を確認しない限り自動的に TMP が作動しないように措置した.

### § 3) MBE 装置の性能および評価

組み立てた MBE 装置を使用してエピタキシャル成長実験に入る前に, その真空状態に関する性能試験を行なった. 外部から装置内への空気の漏れがない場合でも, 通常の状態での到達真空度は  $1 \times 10^{-7}$  Torr 以上になることはまずない. これは主として真空槽内壁あるいは K-セルその他の表面に付着した水の脱離によるものである. 従ってエピタキシャル成長に必要な超高真空を得る為には, 系全体の温度を上昇させ真空容器内部に吸着した水を追い出す手順が不可欠である. 更に到達真空度の数値のみならず, その時の真空の質の良し悪し (つまり如何なる種類の気体が残留しているか) も重要な要素である.

まず Q-mass を用いて調べた種々の条件下での真空の質について述べる. 組み立て完了後, 後述する方法で真空漏れの補修を行なった後, 2本の K-セルに蒸発用の材料を入れない状態で真空系全体を  $150^\circ\text{C}$  以上に上昇させ, 約一週間焼き出しを行なった. その後室温に戻した時点での真空度は  $\sim 5 \times 10^{-10}$  Torr であった. この時の残留気体を Q-mass で分析した結果,  $\text{H}_2$  ( $m/e=2$ ) のみが顕著に現われ, 他の気体はノイズレベル以下であった. 次に実際にエピタキシャル成長をさせる時の K-セルおよび基板温度より少し高い温度 ( $400^\circ\text{C}$ ) に双方を設定した時の残留気体の分析結果を図6に示す. この時の真空度は  $1 \times 10^{-9}$  Torr である. この図で強く観測されているのは  $\text{H}_2$  によるものである.  $m/e=28$



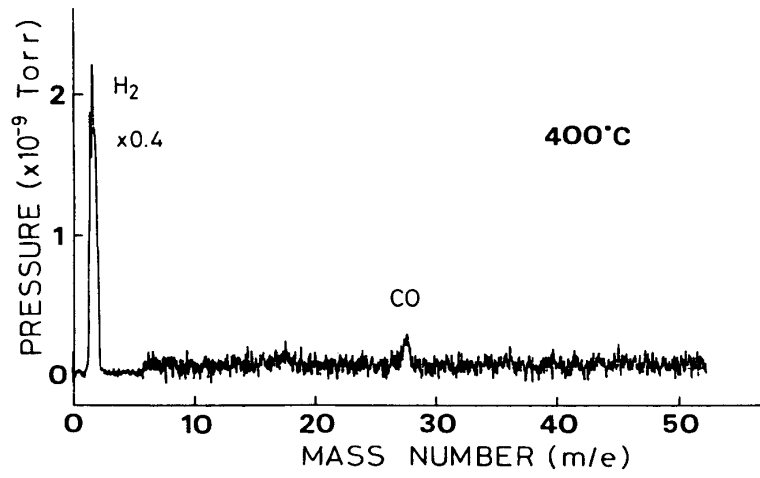


図6 結晶育成時と同じ条件下での残留気体のマスペクトル

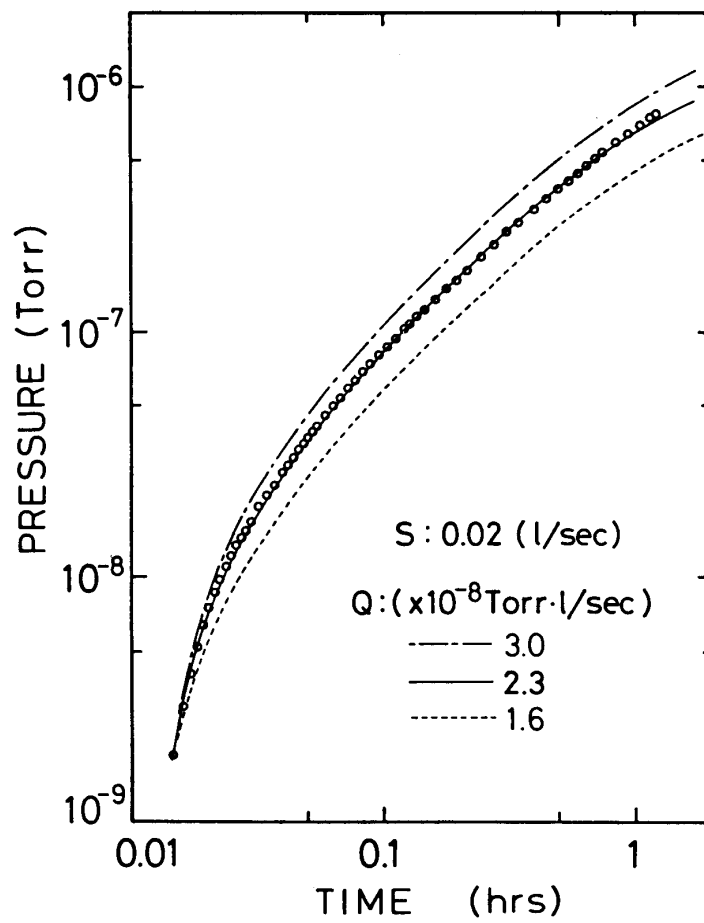


図7 排気停止後の圧力の時間変化 (build up test)

の小さなピークとしては  $\text{CO}$  と  $\text{N}_2$  とが考えられるが, 後述する build up test および  $m/e=32$  の  $\text{O}_2$  が検出されていない点を考慮すると  $\text{CO}$  によるものと結論できる. また  $m/e=18$  に痕跡程度の信号があるが, 温度上昇に伴い残留していた水が K-セル等から再蒸発したものと考えられる.

Q-mass を用いた真空槽の空気漏れ試験だけでは検出感度以下の漏れはわからない. また容器内壁からの out gas の程度を調べる為に, TMP 停止後の圧力上昇試験 (build up test) を行なった. 観測結果を図7に白丸で示す. TMP 停止直後真空度は急激に悪くなるが, 約1時間経過以後は飽和の傾向にある. TMP 停止後約20時間経過した時の真空度は約  $2 \times 10^{-6}$  Torr であった. この時点での残留気体分析結果を図8に示す. この場合も,  $m/e=2$  に強い  $\text{H}_2$  の線が, また  $m/e=15, 16$  にその半分位の強さのピーク, および  $m/e=28$  に1本観測されている. 感度を10倍, 100倍にすると, これらの線に加えて  $m/e=12 \sim 16, 20, 22, 25 \sim 27, 29, 30, 39 \sim 44$  に何本か観測されるようになる. 注目すべき点は,  $m/e=32$  にノイズレベル以上のものは観測されていないことである. このことは  $\text{O}_2$  が存在しないことを示し, 20時間排気を停止しても外部からの空気漏れは無視できる程度であるといえる. 以上のことから,  $m/e=28$  の線は  $\text{N}_2$  ではなく  $\text{CO}$  によるものと結論できる. また  $m/e=20, 40$  は, それぞれ  $\text{Ne}$  および  $\text{Ar}$  と考えられる.  $m/e=12 \sim 16, 25 \sim 30, 39 \sim 44$  にある上述以外の線は, 何種類かの炭化水素系の気体 ( $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  等) によるものと考えられる.

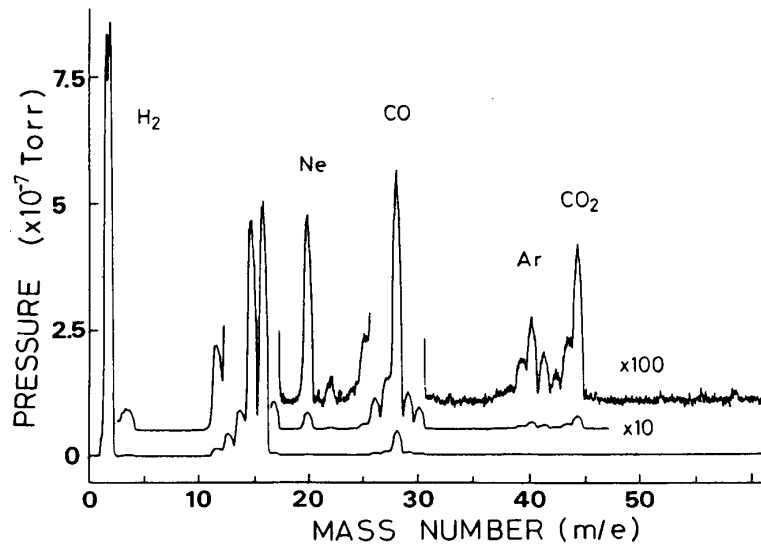


図8 排気停止20時間後の残留気体のマススペクトル

以上に述べた種々の残留気体のうち,  $\text{H}_2$  はいずれの真空状態でも常に主要な成分となっている. これは金属製真空容器に特徴的なことで, 金属壁からの  $\text{H}_2$  ガスの放出による. 次に  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  は, 残留気体中の  $\text{O}_2$  と, 真空測定用の真空計, 及び質量分析計のタングステン陰極中の酸素とが反応して生成されるものとされているが<sup>31)</sup>, 本装置ではグラ

ファイト製のルツボを使用している点にも一因があるかも知れない。その他の種々の炭化水素は、本装置の排気系に用いている TMP の潤滑油の逆拡散や洗浄に用いた残留アルコールに起因していることも考えられる。しかし一方全く油を使用しない排気系（例えば、イオンポンプとソーブションポンプの組合わせ）においてさえも、同様の炭化水素が観測されている例から、装置の製作時の残留油成分ではないかと言われているが、本当のところは良くわかっていない<sup>31)</sup>。

次に図 7 に示した実験結果を次式で与えられる排気方程式を用いて解析する。真空容器内の圧力を  $p$  (Torr), 容器壁からの気体放出速度を  $Q$  (Torr·l/s), 容器の容積を  $V$  (l) 電離真空計あるいは分析計等のフィラメントによる気体吸収速度を  $S$  (l/s) とすると、次の排気方程式が成り立つ。(外部からのリーク量は無視した)

$$V (dp/dt) = Q - Sp \quad (6)$$

初期値として  $t=t_0$  で  $p=p_0$  とすると、時刻  $t$  の圧力  $p(t)$  は次式で与えられる。

$$p(t) = (p_0 - Q/S) \exp \{ -(t-t_0)S/V \} + Q/S \quad (7)$$

$t \sim t_0$  時の真空の時間変化率は、

$$(dp/dt)_{t \sim t_0} \sim (Q - Sp_0)/V \quad (8)$$

となる。初期には真空が急激に悪くなるので、 $Q \gg Sp$  と考えられ、(8)式は  $(dp/dt)_{t \sim t_0} \sim Q/V$  と近似できる。つまり初期の真空度の立上りは、 $Q$  の値に依存しているといえる。 $S$  を一定として、 $Q$  を変えて計算した結果を図 7 に示す。明らかに、立上りは  $Q$  の値に大きく依存している。一方、図示しては無いが  $Q$  を一定にして、 $S$  を変化させた場合には、初期の立上りの様子はほとんど変化しないことが分かった。

一方、 $t \rightarrow \infty$  のとき(7)式は、 $p(\infty) = Q/S$  となり一定値に収束する。つまり、容器壁からの気体放出速度  $Q$  と気体吸収速度  $S$  とが平衡する状態まで圧力が上昇して一定値になることを示している。従って  $p(\infty)$  と  $Q$  値から  $S$  値が得られるが、実測値が不備なために正確には求められなかった。いずれにしても図 7 から  $Q = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-8}$  (Torr·l/s) が得られ、また  $S = 0.02$  (l/s) とした時が実験結果と一番よく一致することが確認された。

容器および内容物の表面積を大雑把に  $12000 \text{ cm}^2$  と見積ると単位表面積 ( $1 \text{ cm}^2$ ) 当たりの気体放出速度は上記の  $Q$  値を用いて、約  $1.9 \times 10^{-12}$  (Torr·l/cm<sup>2</sup>s) の値が得られた。この値を資料<sup>31)</sup>と比較すると、内壁面状態はいわゆる”枯れた状態”にあると結論できる。上記の  $Q$  値と TMP の  $S$  値から系の到達真空度 ( $t \rightarrow \infty$ ) が見積られる。得られた値は約  $7.7 \times 10^{-11}$  (Torr) となる。一方実測値は約  $5 \times 10^{-10}$  (Torr) であり、この値は TMP の到達限度と考えられる。従って同程度の排気速度のイオンポンプに取り換えれば、更に高い真空度が得られるものと期待される。以上の真空試験の結果、到達真空度が少々低めなのは TMP の宿命でやむを得ないが、真空の質としては残留気体の大部分が水素のみである事から、エピタキシャル成長中の残留ガスによる表面汚染は心配する必要がない程度の真空になっていると結論できる。

最後に真空試験の初期段階で容器の溶接不良個所あるいは銅ガスケットの不良等による空気の漏れを検出する方法として, Q-mass が大変有効であったことを付記しておく. その方法は外部から容器に He を吹き付け, 漏れ個所から容器内に侵入した He を Q-mass により検出する. 現装置で  $1 \times 10^{-8}$  (Torr) 程度にまで到達し得るような小さな漏れでも, その個所を確実に見いだすことが可能であった. その場合の漏れ量としては約  $1 \times 10^{-8}$  (Torr·l/s) 位と見積られる.

#### § 4) ZnSe結晶のホモエピタキシャル成長の試み

本 MBE 装置は, 現在 ZnSe 単結晶基板上への ZnSe のエピタキシャル成長実験に使用している. ZnSe のエピタキシャル成長については既にいくつかの報告<sup>20-25)</sup>があるが, 全て GaAs 基板上にエピタキシャル成長をさせたものである. ZnSe, GaAs の格子定数は室温でそれぞれ 5.6676 Å および 5.6533 Å であるから, 格子ミスマッチは 0.25% 程度と小さく, また良質な GaAs 基板が入手し易いという点から GaAs 基板上へのヘテロエピタキシャル成長がもっぱら行なわれてきたと考えられる. 得られた結晶の光学的, 電気的評価は通常広い温度範囲で行なわれる. しかしにエピタキシャル膜と基板結晶の熱膨張係数 (ZnSe;  $7.0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ , GaAs;  $5.8 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ) が異なるため, 仮に室温あるいは蒸着時の格子定数が一致していても, 評価時にはエピタキシャル膜に歪みが入る事は避けられない. 又ヒートサイクルによって膜の劣化や性質の変化もあり得る. 薄膜結晶としての ZnSe の物性を調べる為には, strain free のエピタキシャル膜を得ることが先ず第一と考えられる.

我々の研究グループでは従来から高圧溶融法<sup>5)</sup>及び昇華再結晶法により ZnSe 単結晶を育成している. これらの方法で得た単結晶を基板とした ZnSe のホモエピタキシャル成長に主眼を置いて実験を開始した. 現時点では, 種々の成長条件 (Zn 及び Se 分子線強度, 基板温度, 及び基板の前処理) 下に於いても良好なホモエピタキシャル膜は得られず, 基板上への微結晶の成長が確認されているに過ぎない. このことは RHEED パターンがリング状になること及び顕微鏡観察で直接確認した. この原因を GaAs あるいは Si 等を基板とした時と比較して検討してみる. 一般に基板前処理としての表面加工, 化学処理等を行なう場合, 基板が大気中にある限り自然酸化膜の生成や大気中の炭素の吸着を防止することはできない. これらの酸化物や吸着炭素を除去する 1 つの方法としては, GaAs あるいは Si の場合には, 超高真空下で加熱し比較的容易に蒸発させて基板表面を清浄化することができている<sup>22-30)</sup>. 一方 ZnSe の表面に酸化膜ができていざれば ZnO の可能性が高い. この物質は非常に安定であり, 融点も高いので GaAs や Si の場合のように加熱蒸発させて清浄な表面を得ることは困難である. GaAs 等の場合では表面が清浄でない基板上に結晶成長を行なうと, 汚染物を生成核とする 3 次元的成長 (多結晶化) が起ることが知られている<sup>32)</sup>. 我々の場合, GaAs を基板とした時には ZnSe のエピタキシャル膜成長

が確認できているので、真空度、K-セルあるいは各分子線強度の制御等に本質的な問題点があるとは考えられない。従って ZnSe を基板とした場合には、700°C 程度のサーマルエッチングでは基板表面が十分清浄にはなり得ず、多結晶成長が優先的に起こっていると結論できよう。サーマルエッチングの温度を更に高くすれば解決できる可能性もあるが、基板ホルダーの材質および構造上実現は相当困難である。清浄表面を得る別の方法として、イオンビーム照射によるスパッタリング法（イオンエッチング法）がある。これは物理的に付着物を除去する方法で、サーマルエッチングが有効でない ZnSe 基板にも適用できると考えられ、現在設置を準備中である。

### §5) まとめ

良質のホモエピタキシャル膜を成長させる目的で分子線エピタキシ装置を製作した。種々の真空試験及び予備実験の結果、

- (1) 本装置の到達真空度は  $5 \times 10^{-10}$  (Torr) 以上で、ターボ分子ポンプの性能によって決まる。
- (2) 装置内の残留気体は殆どが水素であった。K-セルを加熱している時でも僅かの一酸化炭素が見られるだけであった。
- (3) 容器内壁からの放出ガス量は  $1.9 \times 10^{-12}$  Torr·l/cm<sup>2</sup>s で、容器内は十分枯れた状態にある。

等が判明し、装置の性能は我々の目的に十分に適するものであることが確認できた。又ホモエピタキシャル成長の予備実験ではまだ良好な結果は得られず、現在基板の前処理を含めて成長条件を模索中である。

### 謝辞

MBE 装置についての具体的なイメージを持ち合わせなかった我々が本装置の設計、製作を始めるに当たり、種々の有益な御教示を頂いた更家淳司、松村信男[京都工芸繊維大学]両氏および八百隆文氏[工業技術院、電子技術総合研究所]に感謝いたします。また超高真空槽の設計、製作に当たり御助力いただいた誠南工業(株)亀井国助氏にも感謝いたします。また各種内部部品の製作に協力を惜しまれなかった技術員栗木敏行氏にお礼申し上げます。本装置建設費用の一部として文部省科学研究費の補助金を充当しました。

### 参考文献

- 1) A. Adamiano and M. Aven : J. Appl. Phy 31 (1960) 36
- 2) 木村寛, 小宮啓義, 伊吹順章 : 三菱電機技報 第41巻 (1967) 1461
- 3) H. Kukimoto, S. Shionoya and T. Koda : J. Phys. Soc. Japan., 20 (1965) 2046
- 4) 塩谷繁雄 : 日本物理学会誌 19 (1964) 61
- 5) 栗木敏行, 大石正和, 大森健三 : 岡山理科大学紀要 No. 10 (1974) 111

- 6) A. C. Papadopoulo, A. M. Jean-Louis, and J. Charil : J. Cryst. Growth **44**, (1978) 587
- 7) R. Cutter and J. Wood : J. Cryst. Growth **47**, (1979) 405
- 8) S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe and T. Noguchi : J. Cryst. Growth **47**, (1979) 326
- 9) H. Mizuno, H. Nakamura, Y. Shirakawa and H. Kukimoto : J. Appl. Phys. **51**, (1980) 5855
- 10) S. Fujita, H. Mimoto and T. Noguchi : J. Cryst. Growth **45**, (1978) 281
- 11) I. Kikuma and M. Furukoshi : J. Cryst. Growth **50** (1980) 645
- 12) M. Washiyama, K. Sato and M. Aoki : Jpn. J. Appl. Phys. **18** (1979) 869
- 13) K. Kosai, B. J. Fitzpatrick, H. G. Grimmeiss, R. N. Bhargava and G. F. Neumark : Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 194
- 14) B. J. Fitzpatrick and P. M. Harnack : 159th Electrochemical Society Meeting, Abstract, No. 163 (1981)
- 15) R. J. Robinson and Z. K. Kunn : Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 74
- 16) S. Fujita, H. Mimoto, and T. Noguchi : J. Cryst. Growth **45** (1978) 281
- 17) H. Nakamura and M. Aoki : Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 11
- 18) A. Yoshikawa, S. Yamaga and K. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L. 388
- 19) W. Stutius : Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 656
- 20) B. R. Pamplin : MOLECULAR BEAM EPITAXY (Pergamon Press) 1980
- 21) 日本物理学会編 半導体超格子の物理と応用 (培風館) 1984年
- 22) H. Sugiura and M. Yamaguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 583
- 23) G. E. Becker and J. C. Bean : J. Appl. Phys., **48** (1977) 3395
- 24) Y. Shiraki, Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi and K. F. Komatsubara : J. Cryst. Growth, **45** (1978) 287
- 25) T. Yao, Y. Miyoshi, Y. Makita, and S. Maekawa : Jpn. J. Appl. Phys. **16** (1976) 369
- 26) T. Yao, Y. Makita, and S. Maekawa : Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 97
- 27) F. Kitagawa, T. Mishima and K. Takahashi : J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 937
- 28) T. Yao and S. Maekawa : J. Cryst. Growth, **53** (1981) 423
- 29) T. Yao et. al. : Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 499
- 30) K. Yoneda, Y. Hishida, T. Toda, H. Ishi, and T. Niina : Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1300
- 31) 熊谷・富永編著 真空の物理と応用 (裳華房) 1970年
- 32) G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer and K. Ploog : Appl. Phys. **16** (1978) 345

APPARATUS FOR CRYSTAL GROWTH OF II-VI COMPOUNDS  
BY MEANS OF MOLECULAR BEAM EPITAXY METHOD

Masakazu OHISHI, Kenzo OHMORI, Yoshihiro FUJII and Hiroshi SAITO

*Department of Applied Physics, Faculty of Science,  
Okayama University of Science, Okayama 700, Japan*

(Received September 26, 1985)

**ABSTRACT**

An apparatus for the crystal growth of II-VI compounds by means of molecular beam epitaxy (MBE) are reported. The apparatus consists of two vacuum chambers. One is for the crystal growth itself and the other is the sub-chamber to exchange samples without exposing the main chamber to the atmospheric pressure. The main chamber is equipped with four Knudsen-cells, a manipulator to handle samples in the vacuum, a quadrupole mass filter for the analysis of residual gasses, and a device for high energy electron diffraction (RHEED) measurements. The main chamber is evacuated by a 300 l/sec turbomolecular pump, and keeps at pressure down to  $10^{-10}$  Torr under the operating condition. The analyses by the quadrupole mass filter shows only a strong signal by  $H_2$  molecule and a trace of CO. The apparatus is now in operation for the homoepitaxial growth of ZnSe thin films on ZnSe substrate.