

平成 22年 3月 31日現在

研究種目：基盤研究（c）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560015

研究課題名（和文）エネルギー制御分子線成長法による微細構造作製技術の研究

研究課題名（英文）The fabrication of nano-structure by energy-controlled molecular-beam growth

研究代表者

尾関 雅志（OZEKI MASASHI）

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：70336288

研究成果の概要（和文）：原料分子のエネルギーを制御することにより、ガリウム砒素の微細構造作製技術の可能性を検討した。本技術に最適な Ga 原料分子と As 原料分子として、それぞれトリイソブチルガリウムおよびトリスジメチルアミノ砒素を選択した。これら原料を 5eV 以上のエネルギーに加速して、ガリウム砒素の代表的な結晶面に照射し、結晶成長過程を解析した。得られた結果と分子線入射方向を精密に制御することにより所望の結晶面を選択的に成長させる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：The new fabrication technique of the GaAs nano-structure was studied by using the energy-controlled source molecules. The best gallium and arsenic sources for this purpose were triisobutylgallium and trisdimethylaminoarsine, respectively. These molecules were injected onto important crystal surfaces and the growth processes were analyzed. The results suggested that the selective growth toward the some crystal axes could be carried out by controlling the incident direction of the source molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長、ナノ構造、超音速分子線、GaAs

## 1. 研究開始当初の背景

電子産業において半導体を中心とする材料の薄膜成長技術は重要な基盤技術であり、多彩な成長技術が実用に供されている。たとえば半導体薄膜のエピタキシャル成長では、気相成長法、液相成長法、分子線成長法など各種デバイス作製プロセスに対応した成長

法が開発されてきた。これら成長法は、薄膜成長にたいしては十分その威力を発揮し、たとえば気相成長法の一つである「原子層エピタキシー法」では原子1層までの制御も可能になっている。しかしながら近年のナノテクノロジーが要求する複雑な超微細構造を基板表面上に作製するといった課題に対して

は、これらの従来結晶成長法は必ずしも十分であるとは言えない。

従来の薄膜成長法では、ある環境下（気相、液相、真空）に置かれた加熱基板上に所定濃度の成長原料を所定時間供給し結晶を成長させる。そこでは『結晶成長表面への原料供給』→『原料分子の表面でのマイグレーション』→『成長核や表面ステップ端における化学反応』といった過程を通して成長が行われ、各々の過程はほぼ熱平衡に近い状態で進行する。この際成長表面に供給される原料分子の温度は、基板近傍の温度や原料セル温度である。それら温度は数百度から高々数千度であり、原料分子はその温度にたいするボルツマン分布をとっており、そのエネルギーを制御することは通常行われない。このような従来成長法を用いて基板上にナノオーダーの微細構造を作製する場合、「成長表面に発生する幾つかのファセット面からなる微細構造」や「基板結晶とエピタキシャル薄膜の間の格子定数の違いから生ずる機械的歪分布による島状成長」などをうまく利用してきた。しかしながらこのような方法のみでは、ナノテクノロジーにおける複雑な微細構造の作製は次第に難しくなっている。この困難を打開し、任意の微細構造を基板表面上に効率よく作製するためには、より自由度の大きい結晶成長技術が必要である。

我々は、超音速分子線技術を用いて、有機金属気相成長法や塩化物原料気相成長法などに用いられる各種原料分子の運動エネルギーを室温に相当する 0.02 eV (thermal energy) から 10 eV 程度 (hyperthermal energy) まで変化させ、成長に関わる表面反応過程の基礎研究を行ってきた。これら研究の過程で、原料分子に数 eV 以上の併進エネルギーを与えることにより通常の成長では生じない原料分子と基板表面の間におこる多彩な反応が存在することを見つけたことができた。これを以降「直接反応過程」と記す申請者は、これらの反応の中から有効なものを選択し、ナノ構造などの作製を可能にする新しい結晶成長法を発明することができるのではないかとこの着想を持つに至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、原料分子エネルギーを hyperthermal まで高めることにより出現する「原料分子と基板表面原子との直接反応過程」を用いたまったく新しいナノ構造作製技術の研究開発を目的とする。具体的には「エネルギー制御分子線成長法」を用いて基板表面上に所望の微細量子構造を成長させる基礎技術の研究を進める。基板結晶表面上の微細構造は一般にいくつかの結晶面 (facet) からなっているが、この中からある特定の結晶面のみを効率的に成長させる手法を研究する。原

料分子と結晶表面の直接反応過程を用いることにより、表面間の反応前駆体移動を制御する積極的な手法を開発する。基板温度を原料分子の異なる結晶面間の表面マイグレーションが無視できる程度まで下げ特定の結晶面のみの成長を行うこと、「直接反応過程」と「表面マイグレーション過程」を目的に応じて使い分けること、また両過程のバランスをとることなどにより構造作製を進める可能性について検討する。入射エネルギーを変化させることにより反応のコントロールを行い所望の構造を実現する可能性についても検討する。さらに結晶表面への入射角度を 0.1 度以内の精度でコントロールできるという超音速原料分子線の優れた特徴をも生かし、成長時間とともに基板の方位をマニピュレータにより精度よく変化させて成長面を変化させ tailor-made で任意の構造作製技術を検討する。このように「直接反応過程」と「マイグレーション過程」をコントロールすることにより、従来成長法では困難な構造作製の可能性を研究する。

## 3. 研究の方法

原料分子のエネルギー制御には、軽い質量を持つ希ガスであるヘリウムガスと原料分子を混合させて超音速分子線を発生させる手法、いわゆるシーディング法を用いた。図 1 に示すような GaAs の成長ためにガリウム原料分子と砒素原料分子の 2 種類の超音速ビームを発生可能な装置を用いた。また装置では、結晶表面への入射角度を 0.1 度以内の精度でコントロールできるという超音速原料分子線の優れた特徴をも活かすように、基板の方位をマニピュレータにより精度よく変化させて成長面を変化させることができるように構成してある。

分子線照射前の基板表面を、分子線エピタキシー法により GaAs エピタキシャル膜で覆い、真空トンネルを通して超音速分子線装置に入れた。ガリウム原料分子と砒素原料分子を同時供給モード、交互供給モードで清浄表面に照射し成長過程を解析した。

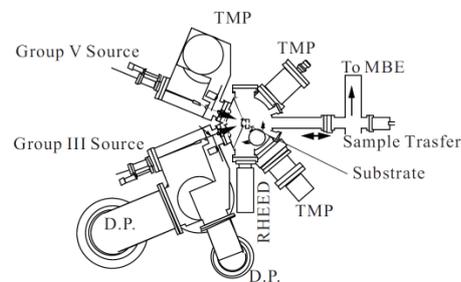


図 1 超音速分子線成長装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 原料ガスの選定

「エネルギー制御分子線成長法」(ECMBG)によりGaAs微細構造作製を目指した。最適な原料選択のためガリウム原料分子としてトリメチルガリウムガリウム(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga、トリエチルガリウム(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ga、トリイソブチルガリウム、砒素原料分子として、トリメチル砒素(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As、ターシャリブチルアルシント-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>AsH<sub>2</sub>、トリスジメチルアミノ砒素As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>を選び、GaAs基板表面原子と直接反応に入る可能性について検討を行った。原料分子を加速するシーディングガスにはヘリウムガスを用いた。また直接反応の有無は、室温においたGaAs(001)表面にガリウムドロップレットが発生するか否か、アモルファス状砒素形成されるか否かにより判定した。詳細な実験の結果、表1に示すような結果を得ることができた。表に示した入射エネルギーは、直接反応が観測される閾値エネルギーである。

Precursor	Mass	Incident energy (eV)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	115	×
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga	157	×
(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Ga	241	5.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As	120	×
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> AsH <sub>2</sub>	134	×
As[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	207	6.9

表1 直接反応する入射エネルギー。  
×印は、直接反応が観測されなかったことを示す。

表からガリウム原料で直接反応を示す分子は(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Ga、砒素原料ではAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>のみであることがわかる。他の有機金属分子で直接反応が見られない理由のひとつとして、入射エネルギーをシーディング法で十分に上げることができなかつたことが挙げられる。シーディング法により入射エネルギーを容易に上昇させることのできる分子は、質量が大きい分子であり、表1からわかるように(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>GaとAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>は、それぞれガリウム原料分子と砒素原料分子で質量が最も大きい。

これらの結果から「エネルギー制御分子線成長法」によりGaAs微細構造作製に用いる原料分子として(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>GaとAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>を選定することができた。

##### (2) GaAs(001)面における入射分子エネルギーと成長速度との関連

図2は、thermal energyを持つ(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>GaとAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>を原料分子としてGaAs(001)基板上で成長を行ったものである。横軸は、(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Gaの入射エネルギーを

示したものである。入射エネルギーを増していくと成長速度は、著しく減少していくのがわかる。この成長速度の減少は、このthermal energyでの成長が、(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Gaのprecursor-mediated adsorptionによるものであることを示唆する。入射エネルギーの増加により入射した(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Gaは、結晶表面から非弾性直接散乱により成長表面から散乱し、結晶成長には寄与できなくなる。

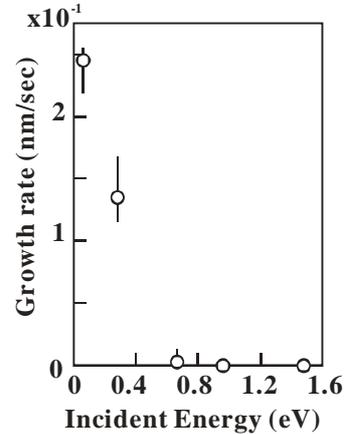


図2 GaAs(001)成長速度の(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Gaの入射エネルギー依存性(thermal energy)

(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>GaとAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>を原料分子としてヘリウム希釈のシーディング法によりthermalからhyperthermalまで入射エネルギー増加させ、GaAs(001)結晶表面に入射し結晶成長過程を観測した。図3は、入射エネルギーとともに表面でのGaAs成長量をプロットしたものである。入射エネルギーが5.2eVから結晶成長速度は急速に増加することがわかる。ここで使用したAs[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>の入射エネルギーは6.9 eVであるが、そのエネルギーをthermalにすると結晶表面には多量のGaAsドットにより覆われることがわかった。

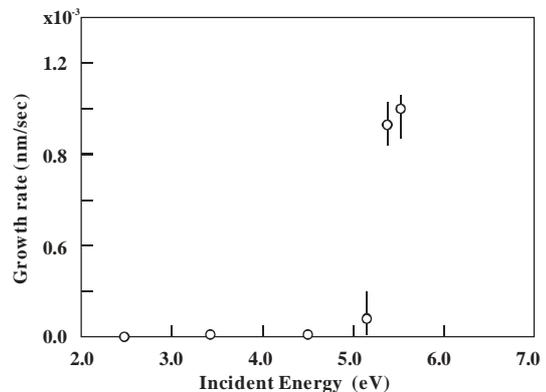


図3 GaAs(001)成長速度の(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Gaの入射エネルギー依存性(hyperthermal energy)

### (3) 各結晶面における成長速度

( $i-C_4H_9$ )<sub>3</sub>Ga と As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> を原料分子としてヘリウム希釈のシーディング法により thermal から hyperthermal まで入射エネルギー変化させ、GaAs 結晶表面に入射し結晶成長過程を観測した。原料分子ビームのターゲットとした結晶面は、(001) 表面、(111) 表面、(110) 表面であった。これら結晶表面に、垂直方向から ( $i-C_4H_9$ )<sub>3</sub>Ga と As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 原料分子ビームを照射して結晶成長速度を解析した。この実験において ( $i-C_4H_9$ )<sub>3</sub>Ga の入射エネルギーを 6.1 eV、As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> の入射エネルギーを 6.9 eV に設定した。表 2 に基板温度が 300K における各結晶面における成長速度を示す。

Surface	nm/sec
(001)	$1.0 \times 10^{-3}$
(110)	$6.1 \times 10^{-3}$
(111)A	$1.1 \times 10^{-2}$
(111)B	$7.1 \times 10^{-3}$

表 2 300K における各結晶面における成長速度

成長結晶の表面モロロジーは、成長表面の温度が室温と低いこともあり、必ずしも良好なものではなく、また表面構造も明確ではなかった。表に示した成長速度は、機械的触針法により測定した各面における成長膜厚の平均である。

表 2 から、各面の成長速度は通常の成長速度に比べて非常に小さい値を持つことがわかる。実験に用いた ( $i-C_4H_9$ )<sub>3</sub>Ga の分子線密度は、BEP (Beam Equivalent Pressure) 換算で  $2.4 \times 10^{-4}$  Torr であり As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> のそれは  $1.4 \times 10^{-3}$  Torr であるから、成長表面に入射した原料分子の中で成長反応に寄与するのは、数桁分の一の数であることがわかる。つまり入射エネルギーを上げても、表面原子と直接反応できる入射分子数は、極めて少ない。入射エネルギーを上げても、大きくは増加しなかった。

表 2 から各成長面の成長速度の違いは、それほど大きくはないことがわかる。thermal energy を持った原料分子を用いる CBE や CVD などの成長においては、成長条件にもよるが、GaAs (110) 成長速度は、この面が中性で安定な構造を持っていることから表面反応律速で成長させた場合、反応速度は遅くしたがって成長速度は小さい。しかしながら直接反応過程過程で成長させた場合には、GaAs (001) より、6 倍程度大きいことがわかる。この原因は、必ずしも明確ではないが、結晶表面を形成する Ga 原子や砒素原子の表面密度、配列、最表面原子の種類などに関連しているのであろう。このような反応過程は

複雑な多次元ポテンシャルエネルギー表面 (PES) から理論的に解明されるであろうが、現在未だ理論付けることは難しい。

### (4) 微細構造作製

これまで得られた基礎的な研究結果を用いて GaAs 微細構造作製についての可能性を検討した。分子線エビタキシー法により作製した清浄な GaAs (001) 面上に試料マニピュレーターにより  $\langle 111 \rangle$  方向から ( $i-C_4H_9$ )<sub>3</sub>Ga と As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 原料分子ビームを入射させ直接反応により GaAs 微細構造作製を試みた。その結果、高密度の (111) 面が支配的な島状成長が観測された。また原料分子ビームを GaAs (001) 面に垂直方向から入射させた場合には GaAs (001) ファセットが支配的な島状成長が観測された。さらに GaAs (111)B 面を基板表面として  $\langle 110 \rangle$  方向から入射させた場合には、(110) 面と (111) 面の両者が混在した島成長が観測された。

以上のように hyperthermal 入射エネルギー原料分子による GaAs 成長では、従来と大きく異なる島状成長が観測されることがわかった。これにより「直接反応過程」と「表面マイグレーション過程」を目的に応じて使い分けること、またビームの入射角度をコントロールすることにより微細構造作製ができることを明らかとした。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M.Ozeki, M.Tomikawa, N.Onitsuka: Dynamical behavior of methylchloride on GaAs(001), Materials Science and Engineering B, **165** p107-110 (2009) 査読有。
- ② M.Ozeki, T.Haraguchi, K.Hirakawa, K.Uwai: Dissociative adsorption of trimethylaluminum and water on aluminum oxide surface, Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solid, **7** p20 (2009) 査読有。
- ③ M.Ozeki, Y.Iwasa, and Y.Shimizu: Etching reaction of methylchloride molecule on the GaAs(001)-2x4 surface, Applied Surface Science **253**, No13, p5914-5919 (2007) 査読有。

[学会発表] (計 2 件)

- ① M.Ozeki, T.Haraguchi, K.Hirakawa, K.Uwai: Dissociative adsorption of TMA on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ISSHAC-2009, 2009 年 7 月 7 日, Kazimierz Dolny/Poland, 査読有。

- ② M. Ozeki, M. Tomikawa, N. Onitsuka: Surface dynamics of methylchloride on GaAs(001) EXMATEC 2008, 2008.6.3, Poland、査読有。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾関 雅志 (OZEKI MASASHI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号 : 7 0 3 3 6 2 8 8

### (2) 研究分担者

福山 敦彦 (FUKUYAMA ATUHIKO)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号 : 1 0 2 6 4 3 6 8

前田 幸治 (MAEDA KOJI)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号 : 5 0 2 1 9 2 6 8