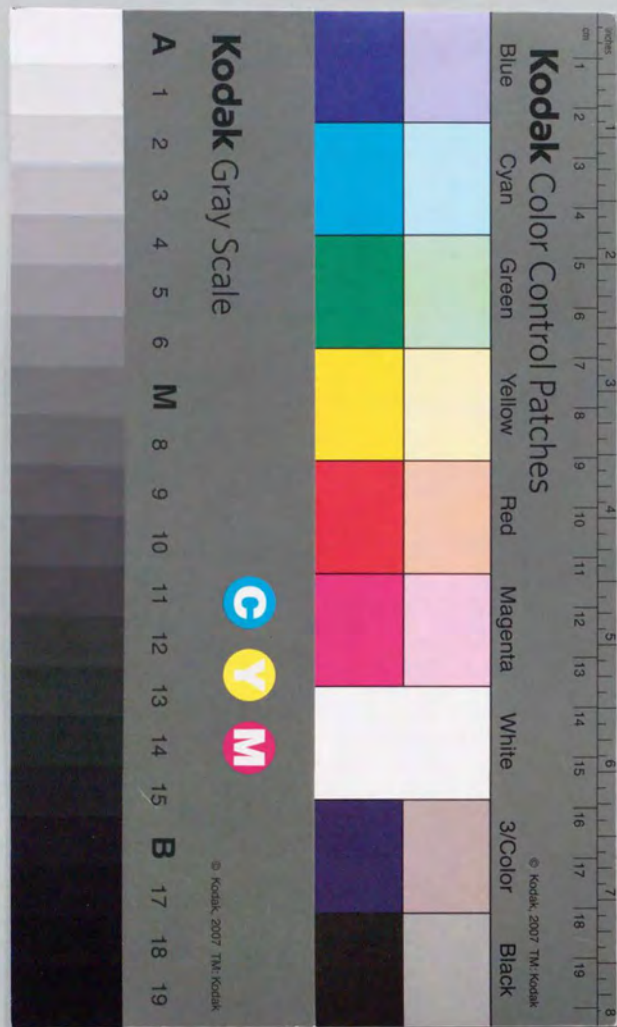


分子線散乱を応用した  
有機金属分子線エピタキシャル成長における  
表面反応過程に関する研究

佐々木 正洋





①

分子線散乱を応用した  
有機金属分子線エピタキシャル成長における  
表面反応過程に関する研究

佐々木正洋

目次

概要	1
第1章 序論	6
1-1 有機金属分子線エピタキシャル成長法の特徴	6
1-2 現状におけるMOMBE表面反応に対する理解	12
1-3 本研究の着眼点と意義	16
第1章の参考文献	18
第2章 実験手法および実験装置	22
2-1 質量分析による表面反応解析	22
2-2 パルス分子線散乱による表面反応解析	25
2-3 本研究で用いた実験装置の構成	26
2-4 MOMBE成長室	28
2-5 パルス分子線散乱装置	31
2-6 飛行時間スペクトルの解析法	39
第2章の参考文献	41
第3章 連続分子線を用いたGaAs(100)上TMGの表面反応の検討	43
3-1 GaAs(100)上におけるTMGの表面反応	43
3-2 表面ストイキオメトリ依存性	47
3-3 まとめ	56
第3章の参考文献	56
第4章 パルス分子線散乱によるGaAs(100)上TMGの表面反応の検討	58
4-1 表面ストイキオメトリ依存性	58
4-2 吸着過程における前駆状態	64
4-3 表面形成法依存性	67



4-4 単原子層成長における成長機構	70
4-5 まとめ	74
第4章の参考文献	74
第5章 選択成長におけるTMGの表面反応	76
5-1 GaAs酸化膜マスクの特徴	77
5-2 GaAs酸化膜マスク上でのTMGの分解抑制機構	87
5-3 GaNマスク上でのTMGの分解抑制機構	92
5-4 まとめ	95
第5章の参考文献	95
第6章 TMG表面反応の面方位依存性	97
6-1 GaAs(110)表面におけるTMGの吸着脱離	97
6-2 GaAs(111)B表面におけるTMGの吸着脱離	100
6-3 まとめ	106
第6章の参考文献	107
第7章 TMG表面反応過程の統一的な理解	108
7-1 前駆状態の表面依存性	108
7-2 前駆状態の起源	110
7-3 TMG表面反応を理解するためのモデル	123
7-4 まとめ	126
第7章の参考文献	126
第8章 結論	128
謝辞	132
発表論文リスト	133

## 概要

有機金属分子線エピタキシャル成長(MOMBE)法は、実時間の成長モニタが可能であるばかりでなく、表面状態に敏感な表面化学反応を活用することにより、限定された領域のみにエピタキシャル成長を行う選択成長、横方向にエピタキシャル成長を進行させるラテラル成長、単原子層の単位でエピタキシャル成長層の厚さを制御できる単原子層成長(ALE)を実現することができる。しかし、これら成長制御において重要である表面化学反応過程に関して、これまで系統的な検討はなされていなかった。本研究の目的は、分子線散乱を応用した分析的な方法により、MOMBE法における表面反応を統一的に理解することにある。

本研究では、状態の様々に異なるGaAs表面に、MOMBE法における代表的な原料ガスであるトリメチルガリウム(TMg)の分子線を照射し、表面から脱離する分子種を質量分析計を用いて分析した。特に、照射する分子線をパルス化し、脱離種を時間分解により観測することで、表面反応の初期過程である原料ガスの吸着過程の動的挙動に関する情報を得た。これにより、MOMBE成長における表面反応過程を統一的に記述することが可能となった。

エピタキシャル成長において最も一般的に用いられるGaAs(100)表面は、表面ストイキオメトリ(表面As被覆率)により様々な再構成構造をとることが知られている。TMGのGaAs(100)表面での分解率を表面ストイキオメトリの関数として詳細に検討した結果、0.75のAs被覆率を有する、(2×4)に再構成した表面で、TMGの分解が特異的に抑制されることを見いだした。この表面は安定な構造を持つことが知られている。この結果は、TMGの表面反応が安定な構造を有する表面で抑制されることを示唆するものである。

より詳細な情報を得るために、パルスTMG分子線を用い、再構成構造の異なる



GaAs(100)表面で散乱したTMG分子の飛行時間スペクトルを測定した。その結果、TMGの分解が抑制された(2×4)表面において、TMG分子は、分子散乱としては著しく長い時間(546Kにおいて0.9ms)にわたり表面に滞在した後、脱離することを見いだした。これに対し、TMGの分解が抑制されなかった表面では、表面滞在を経たTMG分子は脱離しなかった。

得られた結果は、前駆状態を伴った化学(解離)吸着の機構で理解することができる。TMG分子が表面において長時間滞在したということは、吸着初期において深い前駆状態に一時的に捉えられたことを意味する。一般に、分子が深い前駆状態に捉えられる場合には、効率よく解離吸着に至ることが多い。(2×4)表面で解離吸着に至らずに脱離したのは、前駆状態と解離吸着の間に高い障壁があるためであると解釈できる。この高い障壁は、表面構造の高い安定性を意味するものである。

一方、TMGの分解が抑制されなかった(2×4)以外の表面では、TMG分子が前駆状態に捉えられるものの、表面構造が不安定なためそのまま解離吸着に至ったものと解釈できる。以上のことから、TMGの表面反応において前駆状態と表面構造の安定性が重要であると結論づけられる。

次に、安定な表面構造を持つことが確立している(110)表面において、(100)-(2×4)表面の場合と同様に、TMG分子は、一時的に前駆状態に捉えられるものの、解離吸着に至らずに脱離することを観測した。従って、安定な表面構造をもつ表面においては、一旦前駆状態に捉えられるものの解離吸着しないことが裏付けられた。

(111)B表面は、(100)表面の場合と同様に表面ストイキオメトリにより異なった再構成構造をとる。安定な表面構造を持つと考えられる(111)B-(√19×√19)表面では、(100)-(2×4)表面、(110)表面の場合と同様の結果を得た。一方、不安定な表面構造を持つGa過剰(111)B-(1×1)表面では、TMGは効率よく解離吸着に至った。これに対し、As過剰(111)B-(2×2)表面では、TMGは前駆状態に捉えられることなく全て脱離した。これは、(111)B-(2×2)表面に前駆状態のないことを意味するものである。

表面構造が安定である場合には、一時的に前駆状態に捉えられたTMG分子が、解

離吸着せずに脱離する。従って、これらの表面では、表面滞在時間の表面温度依存性から前駆状態の深さを精度良く決めることができる。これによると、前駆状態の深さは、(100)-(2×4)表面で $0.85 \pm 0.05$  eV、(110)表面で $0.38 \pm 0.05$  eV、(111)B-(√19×√19)表面で $0.32 \pm 0.05$  eVであった。

前駆状態の起源は次の様に理解できる。深い前駆状態の観測された表面では、再構成した表面原子配列における電荷分布により、表面近傍で強い静電場が生じる。この静電場の中でTMG分子は分極し、表面との間に強い引力が生じ、これが前駆状態となる。

前駆状態のない(111)B-(2×2)表面では電荷分布が大きく異なる。この表面はAs面上のAsの三量体から成るが、三量体を成すAs原子は電気的に中性で、強い静電場を生じない。この電荷を持たないAs三量体による立体障害のため、TMGの吸着が阻害されると考えられる。(111)B表面を用いたラテラル成長は、この(2×2)表面の性質を利用したものである。また、GaAs(100)表面においても、表面のAs被覆率を著しく高めた場合に表面が不活性になることが知られているが、この現象も、電荷を持たないAs原子が、分子の付着を阻害する機構で同様に理解することができる。

単原子層(ALE)成長の起源は、GaAs表面にTMGを照射し続けた場合にGaの堆積が停止する(成長自己停止)ことにある。パルスTMG分子線の散乱から、Ga過剰面の反応性は高いものの、TMGの照射に伴い不活性化することを観測した。この現象が成長自己停止に対応するものと考えられる。これは、成長自己停止において、TMG照射に伴うメチル基の吸着が重要であることを示すものである。この不活性化は、過剰Asの場合と同様に、メチル基によってTMGの吸着が阻害されることによると考えられる。

原料ガスの分解を抑制するマスク材で基板表面の一部を覆うことにより、所望の領域だけに成長を行う選択成長は、成長制御において重要な技術である。この機構を解明するため、GaAs光酸化膜(光を照射しながら酸素に曝すことで形成した酸化



膜)とGaAs表面を窒化することで形成したGaNについて検討を行った。

バルスTMG分子線による観測から、光酸化膜表面におけるTMGの散乱には、GaAs(100)表面で観測されたような前駆状態がないことがわかった。散乱においてTMG分子と表面の間のエネルギーの授受(緩和)の少ないことが、TMGの分解抑制の起源となることが予想されたが、散乱したTMGの速度分布は基板温度のマックスウェル分布に近いものであった。これは、散乱においてTMG分子と表面の間で相当量のエネルギー授受(緩和)があっても、TMGは分解に至らないことを意味する。したがって、酸化膜マスク上でのTMGの分解抑制には、深い前駆状態のないことが本質的であるといえる。

一般に、GaAs酸化膜は、Gaによって、蒸発しやすい化学種に還元されることが知られている。しかし、光を照射しながら形成したGaAs光酸化膜は、還元されずに選択成長のマスクとして機能した。この現象について検討を加えた。その結果、GaAs光酸化膜は、(少量であれば)Gaの堆積により熱的な安定性が増すとともに、TMGの散乱においてエネルギー緩和量が減少することを見いだした。エネルギー緩和が少ない場合にTMGの分解はさらに抑制されることが期待される。このGaとの反応における特異な性質があったために、GaAs光酸化膜が選択成長のマスクとして有効に機能したと考えられる。

一方、GaNマスクの場合は分解抑制機構が異なっていた。この表面では、GaAs表面の場合と同様の前駆状態を観測した。GaNマスク上では、表面構造の安定性が高いためにTMGの分解が抑制されたと考えられる。

以上、表面状態の様々な異なるGaAs表面でのTMGの散乱過程を詳細に検討した結果、MOMBEにおける表面反応の初期過程は、前駆状態を伴った解離吸着として統一的に理解できることがわかった。この反応機構においては、前駆状態の深さと、解離吸着との間の障壁の高さが重要である。ここで、前駆状態は再構成した表面原子配列における電荷の分布で、障壁の高さは表面構造の安定性でそれぞれ解釈できるものである。これにより、MOMBEにおける表面反応を決めている本質が明らか

になった。

化合物半導体のエピタキシャル成長法として広く用いられている有機金属気相成長(MOVPE)法における表面反応は、適切な手段がないために、これまでほとんど検討されてこなかった。本研究で得られた知見は、さらに、MOVPE法における表面反応を理解するために重要な情報を提供するものである。



## 第1章 序論

有機金属分子線エピタキシャル成長法(MOMBE法)は、表面状態に敏感な表面化学反応を活用することにより、自由度の高い成長制御が可能なエピタキシャル成長法である。しかしながら、MOMBE法における表面反応は、成長制御において重要であるにもかかわらず、これまで系統的な検討はなされてこなかった。本研究の目的は、MOMBEにおける表面反応を統一的に理解することにある。

MOMBE法における表面反応を理解することは、MOMBE法によるエピタキシャル成長の精密制御を実現するためのみならず、化合物半導体の素子作製において広く用いられながら、適当な手段がないために十分に検討されてこなかった有機金属気相成長法(MOVPE法)の表面反応を理解するためにも重要である。

本研究では、原料ガスの基板表面への吸着過程の動的挙動と表面状態依存性に注目し、MOMBE法における表面(化学)反応を系統的に検討した。この章では、MOMBE法の特徴および可能性を議論するとともに、本研究の意義を明確にする。

### 1-1 有機金属分子線エピタキシャル成長(MOMBE)法の特徴

GaAs等の化合物半導体では、構成元素、組成を適宜に選択することにより、同じ結晶型を持ちながら、多様な格子定数、バンド構造、光学定数等の物性を持つ材料を得ることができる。物性の異なる化合物半導体の積層構造を形成することにより、キャリア(電子、正孔)、光等を制御することが可能となる。実際、異種化合物半導体を積層することにより、低しきい値の半導体レーザ等の光デバイス、HBT、HEMT等の高速電子デバイスが実用化されている[1-3]。

ここで、積層構造における各層の膜厚をキャリアのド・ブロイ波程度まで薄くすると、キャリアの動きは量子化される。これにより、キャリアの波動関数の制御が可



能になる。この技術により、たとえば、共鳴トンネルデバイス[4]、量子井戸レーザ[5]等の高機能素子が実現している。

ただし、異種半導体を膜厚方向に積層しただけでは、キャリアの動きは膜厚方向のみ制御されるにすぎない。ここで、他の自由度についても量子化できれば、準位は離散的になり、波動関数の制御性が大幅に増す。これにより、たとえば、発振しきい値が著しく低い高性能の半導体レーザが実現できるといわれている[6]。さらに、自然界に存在しない人工の擬元素[7]や、多数の量子箱を有機的に連結させた全く新しい論理素子[8]が提案されている。これらを実現するためには、三次元的に制御された微細構造を作り込む技術が必要となる。

三次元的に制御された構造を形成するための技術として、選択エッチングを用いた方法が試みられている[9-11]。これは、膜厚方向の構造をあらかじめエピタキシャル成長により形成しておき、エッチングにより横方向の構造を形成するものである。しかし、三次元的に制御された微細構造を自由に形成するためには、この方法だけでは不十分である。エッチングと相補的な方法として、エピタキシャル成長による三次元的な構造制御が必要である。

エピタキシャル成長により三次元構造を形成するための方法がいくつか提案されている。たとえば、あらかじめ基板を加工しておき、面方位による成長速度の違い、化学種の表面拡散の現象を巧みに利用し、立体的に制御された構造を形成する技術[12-16]、微傾斜基板を用い、表面にあるステップを利用して立体的に制御された構造を形成する技術[17]が提案されている。ただし、これらの方法では成長に関わって起こる現象を受動的に利用しているため、ごく限られた状況でのみ実現できるものである。したがって、形成できる構造は限られている。現在、エピタキシャル成長の成長機構を理解した上で、エピタキシャル成長を能動的に制御し、三次元的に制御された任意の微細構造を作製する技術が求められている。

以下では、化合物半導体の構造制御の観点から各種エピタキシャル成長法についてまとめ、本研究で注目している有機金属分子線エピタキシー(MOMBE)法を位置づける(表1.1参照)。

表1.1、成長制御の観点で見た各成長法の特徴

	実時間の成長モニタ	成長制御の方法
MBE法	RHEED (表面状態、膜厚のモニタ)	原料供給のみ (成長機構は比較的単純)
MOVPE法	不可 (RD、SPAで報告例あるが装置上特別の工夫が必要)	化学反応を利用できる。 (選択成長、ALE成長等) (制御しにくい気相反応が主)
MOMBE法	RHEED (表面状態、膜厚のモニタ)	化学反応を利用できる。 (選択成長、ALE成長等) (表面反応だけのため制御性高い)

エピタキシャル成長層の厚さの制御性に関しては、分子線エピタキシャル成長(MBE)法が優れているといわれている[18]。この成長法では、超高真空中で構成する元素を基板上に照射し、所望の半導体を成長させる。成長に関わる反応が比較的簡単であるため、多くの場合、原料の供給だけで成長膜厚が制御できる。さらに、エピタキシャル成長が超高真空中で行われるため、反射高速電子線回折(RHEED)等の電子線を用いた分析を実時間で行うことが可能であるという特徴がある。従って、成長の様子をその場でモニタしながらの成長の制御が可能となる。特に、RHEEDの回折像強度が、単原子層の単位で、成長層の厚さに対応して振動するという現象(RHEED強度振動)が知られている[19]。RHEEDの回折強度と原料供給を司るシャッタの動きを連動させることで、膜厚を原子層の精度で制御することが可能となった[20]。

ほかに、制御性の高い成長法として、有機金属気相成長(MOVPE)法が知られている。この成長法では、高純度の水素等のガスの雰囲気中で、構成元素の有機金属化合物および水素化物からなる原料ガスを基板に供給し、基板表面および表面近傍での化学反応を経て所望の半導体を成長させるものである。原料ガスの分解という化学反応が含まれるため、成長過程は、基板温度、ガスの流れの状態、原料ガス相互の反応により大きく影響を受ける。また、この成長法の場合、常圧に近い環境での成長であるため、RHEEDのように実時間で成長をモニタすることは不可能である。したがっ



て、MBE法ほどの制御性はないと考えられていた。

しかし、その後、MOVPE法を利用したさまざまな成長制御が試みられた。たとえば、III族、V族の原料ガスを交互に供給することにより単原子層ずつ成長を進行させる、単原子層成長(ALE成長)技術が提案された[21,22]。ALE成長は、各原料供給時に単原子層分だけ成長したところで成長が停止するという成長自己停止といわれる現象に基づく。ALE成長技術により、MOVPE法の場合でも、基板温度、原料の供給量に影響されずに、単原子層の精度で膜厚を制御することが可能となった。ここで注目すべきことは、MBE法においては、成長層の膜厚は照射される原料の量により決まるので、基板面内で原料の照射量に分布があれば、それがそのまま形成する層の膜厚分布に反映される。これに対し、ALE成長の場合、膜厚は原料ガスを照射する回数だけで決まるので、基板全体にわたり均一な膜厚の成長が可能となる[23]。

MOVPE法による成長制御の別の例として選択成長がある[24]。GaAs基板上を部分的にSiO<sub>2</sub>等のマスクで覆うことにより、マスクで覆った部分には成長が起らず、GaAs基板表面が露出した部分のみにエピタキシャル成長が起こる。これにより、所望の部分に選択的に成長を行うこと(選択成長)が可能となった。

MOVPE法がMBE法と大きく異なる点は、原料ガスの分解(化学)反応を伴う点である。この原料ガスの分解反応によりMBEでは実現できない成長制御が可能となる。MOVPE法における原料ガスの反応は、気相での反応と基板表面での反応に分類することができるが、ALE成長を実現するためには、気相での反応を抑制することが重要であることがわかっている[25]。また、選択成長において、通常の成長条件ではマスク上への膜の堆積がおり、十分な成長選択性が得られないという問題や、基板表面開口部への成長速度がマスクのパターンサイズに強く依存するという問題があるが、これらの問題は、ALEの場合と同様に、気相反応を抑制することで低減できることが示されている[26]。このことは、ALE成長、選択成長の本質は表面反応にあることを意味するものである。

その後、MBE法の長所と、MOVPE法の長所を組み合わせ、本研究で注目している有機金属分子線エピタキシャル成長(MOMBE)法が試みられた[27,28]。III-V族半導

体ではV族元素の蒸気圧が十分に高いので、III族元素によりエピタキシャル成長される構造のほとんどが決まる。したがって、III-V族半導体の構造を制御する場合、III族原料の制御が重要である。MOMBE法は、いわば、構造制御のために重要なIII族元素の原料としてMOVPE法と同様の有機金属原料を用いたMBE法である。この方法では、MBE法と同様に、真空中で成長が進行する。したがって、実時間で成長のモニタが可能であるというMBE法の長所を備えながら、有機金属原料ガスの分解という化学反応過程を活用することができる。ただし、MOMBE法では、MOVPE法とは異なり、原料ガスが基板表面に至る途中の気相での反応が全くなく、基板表面上での化学反応だけでエピタキシャル成長が進行する。複雑な気相での反応がないので成長の制御が容易になる。MOVPE法における成長制御は主に表面状態に敏感な表面反応を制御することにより実現できているが、MOMBE法はその表面反応だけを取り出した成長法であるといえる。したがって、MOMBE法では、エピタキシャル成長の制御性が高いと考えられる。

実際、MOMBE法においてさまざまな成長制御が試みられている。まず、MOMBE成長でもMOVPE法と同様に、選択成長が可能である[27]。ここで、MOMBE法においては、マスク上への堆積は全く観測されず、MOVPE法に比べ、成長選択性が高いことが確認できた。また、成長速度はマスクのパターンサイズにあまり依存しない。これらの挙動は、MOVPE法において、気相の圧力を低くし気相反応を抑制していった場合に観測される現象の延長で理解することができる。このことから、表面反応に関しては、MOVPE法とMOMBE法では本質的に同じであると考えられる。

また、MOMBE法においても、III族、V族の原料ガスを交互に供給することにより単原子層ずつ成長を進行させることが可能となる[22,29]。これにより、MOMBE法でもALE成長と同様に膜厚を原子層で制御することができる。

以上、MOMBE法において、ALE成長と選択成長を組み合わせることにより、三次元的に制御された任意の構造を形成することが可能であることがわかる。

三次元的な量子構造を実現する場合、選択成長は基本的な要素技術である。ただし、選択成長に含まれるマスクの形成、パターニング、除去の過程において、通常、溶



液中の処理が不可欠であるが、この過程で、試料は大気に曝されることになる。ここで、形成する半導体結晶の汚染が大きな問題となる。これを避けるため、選択成長に含まれる全ての過程を超高真空中、あるいは制御された環境のなかで連続的に行う真空一貫プロセスが求められる。

MOMBE法による成長はもともと超高真空装置の中で行うので、真空一貫プロセスとの整合性が高いと考えられる。これも、MOMBE法の重要な特徴であるといえる。ただし、従来用いられてきた、 $\text{SiO}_2$ あるいは $\text{SiN}_x$ のようなマスク材では、パターニング、マスクの除去の際に、溶液による処理が避けられない。したがって、新たなマスク材の開発が必要であった。最近、GaAsの酸化膜[30]と、GaAs上に形成した薄い立方晶のGaN[31,32]が真空一貫プロセスにおけるマスク材の条件を満たすことが報告された。これは、これらのマスク材を用いたMOMBE成長において、三次元に制御された量子構造を形成できる可能性を示すものである。

先に、MOMBE法の表面反応が表面状態によって敏感に影響を受け、これによりALE成長、選択成長等の成長制御が可能となることを述べたが、MOMBE法の表面反応は表面の他の要因によっても影響を受ける。GaAs表面は、面方位、As被覆率によってさまざまな再構成構造をとることが知られており[33]、その化学的な性質は、再構成構造によって異なる[34,35]。表面反応は表面の化学的な性質により強く影響を受けるので、MOMBE成長は表面構造によって敏感に影響を受ける可能性がある。

GaAs(111)B表面では、As被覆率の高い場合に、有機金属原料ガスが分解せずに脱離するという現象が見いだされた[36]。As被覆率の高い場合に分解が抑制される現象は、通常、他の面方位では見られないものである。GaAs(111)Bウェハを加工して、溝を形成すると、その溝の側面は(111)B以外の面方位を持つことになる。したがって、このウェハを基板として用い、Asフラックスの高い条件で成長を行うと、(111)B表面では原料ガスが分解せず、(111)B以外の面方位を持った溝の側面でのみ選択的に原料ガスが分解し成長が進むことになる。これにより、横方向への成長(ラテラル成長)が実現する[13]。これは、量子細線構造を実現するための有力な成長法のひとつである。これは、表面構造によって敏感に影響を受ける表面反応を活用した一例である。

以上述べたように、今後、量子効果を活用した高機能の素子を実現するためにはエピタキシャル成長を三次元的に制御することが求められるが、MOMBE法はそれを実現するための有力な成長法である。MOMBE法における成長制御は、表面状態に敏感な表面(化学)反応を活用することによる。ここで、MOMBE法の制御性を高め、高機能素子を実現するためには、このMOMBE表面反応の理解が不可欠である。また、化合物半導体のエピタキシャル成長法として広く用いられているMOVPE法でも、表面反応は、本質的にMOMBE法と同じであると考えられる。MOVPE法の表面反応は、適切な手段がないために、これまであまり議論されてこなかった。しかし、MOMBE法の表面反応を理解することによりMOVPE法の反応の理解を深めることができると考えられる。

## 1-2 現状におけるMOMBE表面反応に対する理解

前節で述べたように、MOMBE成長を決めている表面反応は表面状態によって敏感に影響を受ける。MOMBE法では、これを利用して他の方法では実現できない成長制御が実現できる。MOMBE法の制御性を高めるためには、この表面反応の理解が不可欠であるが、現状では、MOMBE成長における表面反応は必ずしも十分には理解されていない。

前節で述べたように、MOMBE法の特徴の一つは、RHEED等による、実時間での成長モニタが可能であるという点にある。MBE法と同様に、MOMBE成長中においても、RHEED回折像の強度が振動する現象が観測されている[37]。この現象を利用し、成長条件を変化させた場合の成長速度の変化が詳細に調べられている[38-41]。しかしながら、得られた結果は、均質な基板表面上での、原料ガスの吸着、分解、脱離からなる化学反応過程による単純なモデルで説明できるものではなかった。このことは、MOMBEの表面反応を理解するために、より詳細な検討が必要であることを示すものである。



これまで、解析的な方法によりMOMBE表面反応自体を理解しようとする試みは、あまり行われなかった。ただし、MOVPE法においてALE成長が注目された後は、ALE成長における反応機構を理解するため、有機金属原料ガスの表面反応に関する研究が試みられるようになった。

ALE成長を含み、MOVPE法では、高い圧力のガス中で成長が進行するので、電子分光等の表面科学における標準的な手法を用いることはできない。そのため、あらたに、高い圧力のガス中で観測が可能な、光を用いた解析法が開発された。可視光が基板表面で反射するとき、表面の原子間の結合に寄与している電子により吸収される。ただし、このとき、光は、基板表面だけでなく基板のバルク中、気相中에서도影響を受けるので、通常の方法では、表面における吸収だけを取り出すことができない。表面からの成分を取り出すため、いくつかの工夫がなされた。

GaAs(100)表面では、AsあるいはGa原子の結合手の方向に異方性がある。その異方性を利用し、偏光した光を垂直方向から基板に照射し、偏光方向による反射率の相違から基板表面による寄与を取り出す方法が提案された(反射率差法 Reflection Difference; RD法)[42,43]。これによれば、反射率差スペクトルから、表面のAs、Ga原子の結合の方向がわかり、ALE成長(MOVPE成長)中での表面原子による再構成構造が観測された[44]。さらに、これから、ALE成長における再構成構造の変化を実時間観測することができた[45]。

また、s偏光(電気ベクトルが表面に対し平行な光)をブリュースター角から入射すると、光は表面で全反射し表面での吸収感度が高まる(表面光吸収法 Surface Photo-Absorption; SPA法)[46]。この方法でも表面状態の変化に応じて反射率が変化することが観測された。これにより、III族有機金属原料ガスを十分に照射し続けた後の表面がGa安定化面とは異なることが明らかになった。ALE成長において、III族原料の供給時に1原子層成長したところで成長が止まること(成長の自己停止)が本質的である。III族有機金属原料ガスを十分に照射した後の成長が停止した表面がGa安定化面と異なるということは、成長の自己停止においてメチル基の様な吸着種が重要であることを示唆するものである[47]。

これらの方法では、反射率変化の起源は必ずしも明確になっておらず、得られた結

果の解釈法が確立していない。また、ここで得られた情報は表面反応過程自体に関するものというより、むしろ、原料ガスを照射したときの表面状態の変化に関するものである。MOMBE(MOVPE)表面反応の本質に迫るには不十分であった。

通常、表面状態を理解する上で有力な手段となる電子分光を応用した分析においては、汚染のない超高真空の環境が必要である。したがって、これらの方法は、ALE成長、MOVPE成長では当然のことながら、MOMBE成長の環境においても有効に機能しない。ただし、ALE成長装置に超高真空の分析装置を接続して、原料ガスを照射した後の表面に対しXPS、AES、HREELSの測定が試みられている[48,49]。これらの方法では、原料ガスを照射してから、測定を行うまでに長い時間を要し、表面反応に関わる情報を直接得るのは困難であった。最近、トリメチルガリウム(TMG)の照射から測定までの時間を短縮することにより、メチル基の脱離過程に関する情報が得られている[50]。

これに対し、質量分析を応用した表面反応の解析により、表面反応自身に関する有益な情報が得られている。

質量分析を応用した方法は、まず、ALE成長の機構を解明する目的で行われた。Nishizawaら[51]、およびCreightonら[52,53]は、GaAs表面に代表的な原料ガスであるTMGを照射したときの脱離種を質量分析計等を用いて分析した。これからALE成長に関する情報が得られた。このなかで、ALE成長における、TMGの分解により生成するメチル基の役割に関する議論が深められた。また、Yuらは、パルスのTMG分子線を用いたGaAs表面での散乱から、ALE成長を実現していると考えられる表面反応での運動学的なパラメータを直接に求めようとした[54]。しかし、予想したほど表面反応は単純でなく、ALE反応機構を統一的に理解するには至らなかった。ただし、YuらによるパルスTMG分子線を用いた検討から、間接的ではあるが、TMGの吸着における前駆状態の存在が指摘された[55]。この吸着における前駆状態は、本研究においてMOMBEの表面反応を解釈するための鍵となったものである。

本研究によって明らかになったことであるが、MOMBEの表面反応には、吸着した原料ガスが表面上を拡散することにより、効率的に反応性の高い場所に到達する過程が含まれる。上で示した表面反応解析において、多くの場合、スパッタとアニー



ルを繰り返すことにより表面を準備した。しかし、この表面準備法は、表面科学では標準的な方法であるが、表面に多量の欠陥を残すことが予想される。この場合、表面に吸着した原料ガスが反応性の高い欠陥に到達し、そこで反応が進行するため、本来あるべき表面反応がマスクされると考えられる。(本研究では表面反応が表面状態(表面構造)により敏感に変化する現象が観測されたが、この方法で準備した表面では、このような現象は全く観測されていない。)この表面準備法は、MOMBE表面反応を分析するためには不十分である。したがって、エビタキシャル成長等を利用した、より完全な表面の得られる表面準備法が求められる。

最近になり、Ohkiらは、質量分析を応用して、MOMBE表面反応を「その場」で検討した[56]。質量分析器を、液体窒素で冷却したシュラウドと、同じく液体窒素で冷却したアパーチャで囲むことにより、MOMBE成長を行っている最中に表面反応を観測することが可能となった。この観察では、エビタキシャル成長による完全性の高い表面が用いられた。これにより、選択成長の起源はIII族原料ガスの分解選択性にあること[30]、III族原料ガスの分解は表面のAs被覆率により変化すること[57,58]、GaAs(111)B表面においてAs被覆率が高い場合に原料ガスの分解が著しく抑制されることが明らかになった[36]。この知見をもとに、真空一貫プロセスによるGaAsの選択成長[30]、GaAs(111)B基板を用いたラテラル成長が実現した[13]。

現在のところMOMBEの表面反応自体を分析するためには、質量分析を応用した方法が最もふさわしいと考えられる。ただし、MOMBE表面反応と表面状態の関係、あるいは表面反応を決めている表面状態の本質については理解されていない。MOMBE法を用いた高精度の成長制御を実現するためには、この点に関する系統的な検討が不可欠である。本研究では、質量分析を応用し、特に、反応の動的な挙動に注目し、表面反応における化学種の吸着/脱離過程を系統的に分析することにより、MOMBE表面反応の本質に関する情報を得ることをめざす。

### 1-3 本研究の着眼点と意義

MOMBE表面反応は表面状態に大変敏感であると考えられる。従って表面の形成は重要である。本研究では、MOMBE表面反応自体を直接検討するため、エビタキシャル成長により注意深く準備した表面を用いた。前節で、MOMBE表面反応は比較的複雑でないと述べたが、それでも、そこには多数の反応過程が含まれる。本研究では、MOMBEの表面反応を総合的に理解するための第一段階として、表面反応を決める最も重要な過程であると考えられるIII族有機金属原料ガスの表面反応、特に原料ガスの表面への吸着過程に焦点をあてて検討を行うことにした。ここで、検討する原料ガスとしては、現在MOMBE成長で広く用いられている原料ガスのうち、表面状態により最も影響を受けやすく、エビタキシャル成長を精密に制御する際に利用されるトリメチルガリウム(TMG)とした。

本研究では、MOMBE成長の表面反応の検討に際し、特に、次の2点に注目した。

(1) 表面反応の表面状態依存性に注目した。GaAsの表面は、比較的詳細に調べられている。とくに、STMの発達により原子スケールでの表面の性質の理解が進んでいる。すでにわかっているGaAs表面の性質と、その表面上での原料ガスの分解とを比較、検討することにより、反応を決めている本質に迫ることができるものと期待される。

(2) MOMBE成長の初期過程である有機金属原料ガスの表面への吸着過程が重要であると考えられる。ここでは、原料ガスが基板表面に衝突し、持っていた運動エネルギーを失うことで表面に吸着し、さらに、分解に至るという過程が含まれる。本研究ではこれらの過程を分離して理解するため、吸着過程の動的挙動に注目した。反応の動的挙動に関する情報は、パルスTMG分子線を基板表面に照射し、基板からの脱離種を時間分解により観測することで得ることができる[59,60]。

前節で述べたように、MOMBE法による成長制御は、表面状態により敏感に変化する表面反応を活用することにより実現できていたが、これまで、MOMBEにおける表面反応を理解するための系統的な検討はなされてこなかった。本研究において、



MOMBEにおける表面反応に関する初めての系統的な知見が得られるものである。ここで得られた情報によりMOMBE成長に対する理解が深まり、MOMBE成長を高精度に制御することが可能になると考えられる。

一方、化合物半導体の主なエピタキシャル成長法のひとつであるMOVPE成長の成長機構のうち気相反応については、かなり詳細に検討されている[61]。これに対し、その表面反応に関しては、適切な分析手段がないため、これまでほとんど調べられてこなかった。MOVPE成長における表面反応は、原料ガスの基板表面での分解という点に関しては、MOMBE成長のものと、本質的には同じであると考えられる。したがって、本研究で得られる結果は、MOVPE成長の表面反応を理解するためにも重要である。

本研究は、MOMBE成長の表面反応を分子線散乱を応用して検討したものである。以下の構成により、MOMBE表面反応に関する議論を進める。

続く第2章で、本研究に用いた実験装置(MOMBE装置、パルス分子線散乱装置)、及び実験方法について述べる。特に、パルス分子線散乱装置は本研究のために新たに作製したものであり、詳細に記述する。第3章以下では実験結果に基づき、MOMBE表面反応に関して議論する。

次の第3章では、連続分子線を用いて検討したGaAs(100)表面での表面ストイキオメトリ(表面再構成構造)依存性について述べる。(100)表面はエピタキシャル成長において最も一般的に用いられる面方位であるが、これまであまり注目されることのなかった表面構造の安定性というパラメータが、MOMBE成長において重要であることを明らかにする。

続く第4章では、第3章で観測されたGaAs(100)表面での特徴的な表面ストイキオメトリ依存性について、パルスTMG分子線散乱を用いて、より深く議論する。得られた結果は、吸着過程における前駆状態を考慮することで理解することができた。この章では、さらに単原子層成長の成長機構に関しても検討を加える。

次の第5章では、選択成長の成長機構について議論する。ここでは主に真空一貫プロセスに用いるための条件を満たしたGaAs酸化膜マスクによる選択成長について議

論する。このマスクには独特の性質があり、これが選択成長において重要であった。さらに、分子線散乱の手法を利用し、GaAs酸化膜マスクの性質と成長選択性の関係について議論し、選択成長の機構の本質に迫る。また、GaAs上に形成したGaNは単結晶でありながら、選択成長のマスクとして機能する。マスクとしてのGaNとGaAs酸化膜の比較を行う。

第6章では、GaAs上のTMGの表面反応をさらに深く理解するため、GaAs(110)、(111)B表面を用いて表面構造の異なる表面での表面反応を検討する。得られた表面構造依存性は吸着過程を決める本質を理解するために重要な手がかりを与えることになる。

続く第7章で、第6章までで得られた結果からMOMBE成長の表面化学反応過程を統一的に理解するためモデルを提案する。

最後に第8章で全体をまとめる。

## 第1章の参考文献

- [1] 日本物理学会編「半導体超格子の物理と応用」(1984) 培風館.
- [2] 小長井誠「半導体超格子入門」(1987) 培風館.
- [3] 榊裕之 著編「超格子ヘテロ構造デバイス」(1988) 工業調査会.
- [4] たとえば N. Yokoyama, K. Imamura, S. Muto, S. Hiyamizu, and H. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L853 (1985).
- [5] たとえば J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland Jr., Appl. Phys. Lett. **26**, 463 (1975).
- [6] Y. Arakawa, H. Sakaki, M. Nishioka, and N. Miura, IEEE J. Quantum Electron. **QE-18**, 10 (1983).
- [7] H. Watanabe and T. Inoshita, Optoelectronics Devices and Technologies **1**, 33 (1986).
- [8] K. Obermayer, G. Mahler, and H. Haken, Phys. Rev. Lett. **58**, 1792 (1987).
- [9] P. M. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **41**, 635



- (1982).
- [10] B. P. Van der Gaag and A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 481 (1990).
- [11] 石川知則、河西秀典、田中信幸、杉本喜正 応用物理 **62**, 102 (1993).
- [12] T. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka, and A. Arakawa, *J. Appl. Phys.* **71**, 533 (1992).
- [13] Y. Nomura, Y. Morishita, S. Goto, and Y. Katayama, *J. Electron. Mater.* **23**, 97 (1994).
- [14] M. Lopez, T. Ishikawa, I. Matuyama, N. Tanaka, and Y. Nomura, *Solid-State Electronics* **37**, 563 (1994).
- [15] T. Fukui, S. Ando, and Y. K. Fukai, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1209 (1990).
- [16] T. Fukui, A. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2018 (1991.)
- [17] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, F. Philipp, and M. Hohenstein, *Surf. Sci.* **267**, 204 (1992).
- [18] 高橋清編著「分子線エビタキシー技術」工業調査会 (1984).
- [19] J. J. Harris and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).
- [20] T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai, and T. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L657 (1984).
- [21] M. Ahonen, M. Pessa, and T. Suntola, *Thin Solid Films* **65**, 301 (1980).
- [22] J. Nishizawa, H. Abe, and T. Kurabayashi, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1197 (1985).
- [23] M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Komada, *Thin Solid Films* **174**, 63 (1989).
- [24] R. Azoulay, N. Bouadma, J. C. Bouley, and L. Dugrand, *J. Cryst. Growth* **55**, 229 (1981).
- [25] M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Komada, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1509 (1988).
- [26] K. Kamon, S. Takahashi, and H. Mori, *J. Cryst. Growth* **73**, 73 (1985).
- [27] E. Tokumitsu, Y. Kudou, M. Konagai, and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **55**, 3163 (1984).
- [28] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1234 (1984).
- [29] A. Watanabe, T. Isu, M. Hata, T. Kamijoh, and Y. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**,

- L1080 (1989).
- [30] Y. Hiratani, Y. Ohki, Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, and H. Hidaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1360 (1990).
- [31] S. Yoshida and M. Sasaki, *Proc 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds*, Karuizawa, Japan, 1992, eds T. Ikegami, H. Hasegawa, and Y. Takeda, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.129* p.49 (1993).
- [32] S. Yoshida and M. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **136**, 37 (1994).
- [33] W. Ranke and K. Jacobi, *Prog. Surf. Sci.* **10** (1981) 1.
- [34] D. E. Aspnes, I. Kamiya, H. Tanaka, and R. Bhat, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 1725.
- [35] R. Ludeke and A. Koma, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 241 (1977).
- [36] Y. Ohki, Y. Hiratani, and M. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2538 (1991).
- [37] W. T. Tsung, T. H. Chin, J. E. Cunningham, and A. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1376 (1987).
- [38] T. H. Chiu, J. E. Cunningham, and A. Robertson, *J. Cryst. Growth* **95**, 136 (1989).
- [39] T. Isu, M. Hata, and A. Watanabe, *J. Cryst. Growth* **105**, 209 (1990).
- [40] T. Kaneko, H. Asahi, and S. Gonda, *J. Cryst. Growth* **120**, 39 (1992).
- [41] T. Kaneko, O. Naji, T. S. Jones, and B. A. Joyce, *J. Cryst. Growth* **127**, 1059 (1993).
- [42] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1956 (1985).
- [43] D. E. Aspnes, J. P. Studna, and L. T. Florez, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1687 (1987).
- [44] D. E. Aspnes, I. Kamiya, H. Tanaka, and R. Bhat, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1725 (1992).
- [45] I. Kamiya, D. E. Aspnes, H. Tanaka, L. T. Florez, J. P. Harbison, and R. Bhat, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1716 (1992).
- [46] N. Kobayashi and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1880 (1989).
- [47] N. Kobayashi and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L319 (1991).
- [48] K. Kodama, M. Ozeki, K. Mochizuki, and N. Ohtsuka, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 656 (1989).
- [49] B. Y. Maa and P. D. Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1762 (1991).



- [50] H. Ohno, S. Goto, Y. Nomura, Y. Morishita, A. Watanabe, and Y. Katayama, Appl. Phys. Lett. **62**, 2248 (1993).
- [51] J. Nishizawa, T. Kurabayashi, H. Abe, and A. Nozoe, Surf. Sci. **185**, 249 (1987).
- [52] J. R. Creighton, K. Lykke, V. A. Shamamian, and B. D. Kay, Appl. Phys. Lett. **57**, 279 (1990).
- [53] J. R. Creighton, Surf. Sci. **234**, 287 (1990).
- [54] M. L. Yu, J. Appl. Phys. **73**, 716 (1993).
- [55] R. Souda and M. L. Yu, Surf. Sci. **280**, 115 (1993).
- [56] Y. Ohki, Y. Hiratani, and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1486 (1989).
- [57] Y. Ohki and Y. Hiratani, J. Cryst. Growth **105**, 77 (1990).
- [58] Y. Ohki and Y. Hiratani, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1036 (1990).
- [59] G. Scoles編 *Atomic and Molecular Beam Methods* (Oxford University Press, New York, 1988).
- [60] J. B. Hudson, *Surface Science, An Introduction* (Butterworth / Heinemann, Boston, 1992).
- [61] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice* (Academic Press, Inc., San Diego, 1989).

## 第2章 実験手法および実験装置

本研究では、MOMBE表面反応を理解するために、表面構造の制御されたGaAs表面に原料ガスの分子線等を照射し、表面から脱離する化学種を質量分析計を用いて分析した。この章では、本研究で用いた研究手法および実験装置について述べる。はじめに、質量分析計を用いた表面反応解析法の特徴を議論した後、連続あるいはバースの分子線を用いて行った実験の手法と装置について詳細に議論する。

### 2-1 質量分析による表面反応解析

従来より、MOMBE成長における表面反応、あるいは有機金属原料ガスの表面反応を理解する試みが行われてきたが、その多くは、成長速度の成長条件依存性を検討することから表面反応に関する情報を得ようとするものであった。その後、分析的な手法も用いられてきたが、表面に原料ガスを照射したときの表面状態の変化を観測するものが中心であった。前章で議論したように、分析的な方法として、これまで、光電子分光、RD法、SPA法が用いられたが、MOMBE表面反応の本質に関わる十分な情報は必ずしも得られていない。

これに対し、表面反応自体に関する情報は、おもに質量分析法を応用することで得られてきた。これは、質量分析器が、電子分光法ほどには使用できる環境の条件が厳しくなく、適当な保護の手段[1]を講ずることによりMOMBE成長の実時間での計測が可能であることによる。

質量分析計で表面反応を観測する時には、注目している試料表面以外から脱離する化学種によるバックグラウンドを低減することが重要である。そのために、質量分析計を液体窒素を循環させたシュラウドで囲むとともに、同じく液体窒素を循環させた筒状のアパーチャで保護した。本研究では、有機金属原料ガスの表面反応に注目



しているが、この有機金属原料ガスは凝縮性が高く、液体窒素の温度で容易に凝固する。この、液体窒素により質量分析計の周囲を冷却する方法は、有機金属ガスに対しては効果的であり、ほぼ完全にバックグラウンドの信号を取り除くことができた。

本研究では、質量分析計として、小型で取り扱いの容易な四重極型を用いた。図2.1に四重極質量分析計の構成を示す。四重極質量分析計を用いて質量分析するためには、まず、質量分析計に入射してきた化学種をイオン化する必要がある。ここでは電子衝撃法により化学種をイオン化した。四重極質量分析計では、直流と高周波の重畳した電圧を印可した4本の円柱ロッド電極の中心部に、生成されたイオンを通す。ここでは、直流、高周波の各電圧、高周波の周波数によって決まる特定の $m/e$ ( $m$ はイオンの質量、 $e$ はイオンの電荷)を有するイオンだけが四重極を通過することができる[2]。四重極を通過したイオンは二次電子増倍管等のイオン検出器により電気信号に変換される。通常、イオン化されたイオンのほとんどが1価であるので、これからイオンの質量を特定することができる。

ここで注意しなければならないことは、入射した化学種自体の質量を測定しているのではなく、その化学種がイオン化されて生成したイオンの質量(正確には質量と電荷の比)を測定しているという点である。電子衝撃でイオン化される際、もとの化学種のままイオン化されるものもあるが、多くは壊れていくつかのフラグメントのイ

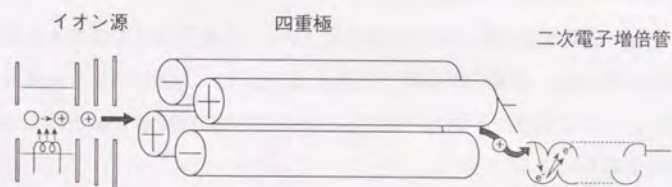


図2.1 四重極質量分析計の構成

オンになる。従って、観測された質量スペクトルは質量分析計に入射した化学種の質量スペクトルとは異なる。図2.2は、イオン化するために照射した電子の加速電圧が70Vのときに観測されるTMGの質量分析スペクトルである。TMG親分子に相当する信号( $m/e=114, 116$ )がほとんど観測されず、かわりに、TMGからメチル基が離れたジメチルガリウム( $m/e=99, 101$ )、モノメチルガリウム( $m/e=84, 86$ )、あるいはガリウム( $m/e=69, 71$ )の信号が強く観測される。(各ピークが2本ずつ並んでいるのは、ガリウムの同位体によるものである。)したがって、このピーク強度から、直接、定量的な情報を得ることができない。電子のエネルギーを下げることでクラッキングの割合を低減することが可能であるが、このとき、イオン化率が著しく低下する。表面からの脱離種を分析する場合、脱離種の量は限られているため、質量分析器には高い検出効率が求められる。したがって、表面反応を分析する場合、電子衝撃の加速電圧を下げることは有効ではない。本研究では、高いイオン化効率が得られる70Vに電子衝撃の加速電圧を固定した。

イオン化におけるフラグメンテーションの問題は、次の方法で考慮することができる。同一の分析計で同一の条件で測定する限り(同じエネルギーの電子でイオン化すれば)、イオン化される際の化学種の壊れ方は一定している。すなわち、化学種に対して観測されるフラグメントの強度比は一定である。したがって、

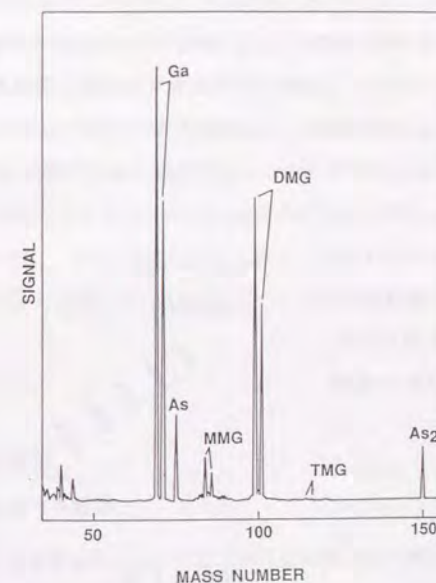


図2.2 四重極質量分析計で測定したTMGの質量スペクトル (70Vの電子衝撃でイオン化)



フラグメントの強度比をもとに、化学種の定量分析が可能となる。通常、いちばん強く現れる質量の信号強度に対する強度比(パターン係数)により議論されることが多い。TMGの場合、低質量側にメチル基( $m/e=15$ )の信号が強く現れるが、この位置には、液体窒素シュラウドで除きにくい炭化水素によるバックグラウンドの信号が強く現れる。バックグラウンドの信号が強く現れる場合には、有効な情報が得られないので、本研究ではこの信号は議論しないことにした。ここでは、おもに、メチル基の次に強く観測されるジメチルガリウム、モノメチルガリウム、あるいはガリウムの信号強度の比を検討した。

## 2-2 パルス分子線散乱による表面反応解析

質量分析計の特徴として、応答が速いことがあげられる。ただし、通常の質量分析計では、イオン検出器からの信号を電氣的に増幅する際に大きい時定数を持つことになる。この問題は、検出した一個一個のイオンによる信号をパルスのまま高速で処理する(パルスカウンティング法)ことにより解決できる。この速い応答性を生かし、パルス化した分

子線を表面に照射し、表面からの脱離種に対し時間分解で観測を行う。

一方、高圧のガスをノズルから真空中に噴出させることにより、ガスの並進速度が揃うこと

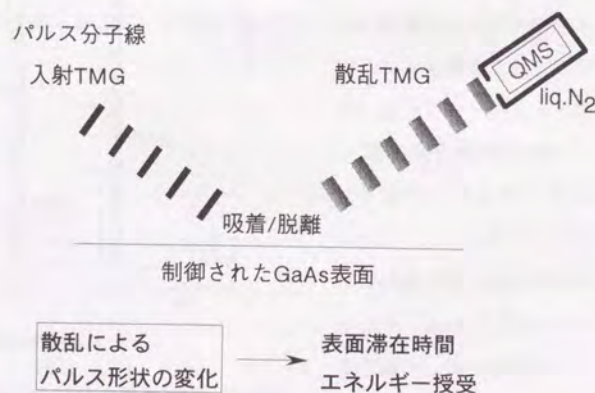


図2.3 パルス分子線散乱を用いた実験手法を示す図

が知られている[3]。このようにして生成した分子線を回転チョップ等によりパルス化すれば、速度の揃った狭い幅のパルス分子線を得ることができる。

本研究では、パルス分子線を表面に照射し、表面で散乱する分子を、質量分析計を用いて時間分解による観測を行った(図2.3)。分子が表面で散乱して質量分析計まで到達するまでの時間(飛行時間スペクトルあるいは到達時間スペクトル)を測定し、これから散乱(吸着/脱離)における動的な情報を得る。

分子が表面で散乱する際、分子と表面との間で運動エネルギーの緩和(授受)がおこる。緩和の度合いにより散乱分子の速度分布が異なる。散乱において熱平衡が成り立てば、散乱分子の速度は基板温度に相当するマクスウェル分布に従うようになると思われる。また、表面との間でエネルギーの緩和が起こらなければ、ノズルから噴出したときの速度分布を保存するはずである[4]。一方、表面で散乱する際、一旦準安定な状態に捉えられた後に脱離する可能性がある[5]。飛行時間スペクトルには、これらの、エネルギーの緩和、表面滞在の情報が含まれる。これらの要素は飛行時間スペクトルへの現れかたが異なるので、飛行時間スペクトルを解析することにより、これらの情報を分離して得ることができる(詳細は2-6節で議論する)。

MOMBE表面反応において、表面に照射された原料ガスは、まず、基板表面に衝突する。その際に、表面との相互作用によりエネルギーの授受が行われ、表面に吸着した後、分解し、表面での拡散を経て、成長に寄与すると考えられる。ここで観測している、散乱におけるエネルギーの緩和、あるいは表面での滞在は表面反応を決める重要な要素である。

## 2-3 本研究で用いた実験装置の構成

一般に、表面反応は表面状態に敏感である。MOMBE表面反応の本質を理解するために、制御された表面で実験を行う必要がある。表面が本来有している性質の現れる、原子スケールで平坦な表面を得るためには、エピタキシャル成長が最も適している。本研究においては、MOMBE成長により準備した表面で実験することを基本と



した。

図2.4に本研究で用いた実験装置の構成を示す。この装置は、表面反応を分析するための質量分析計を備えたMOMBE成長室、表面反応の動的な情報を得るためのパルス分子線散乱室、酸化膜等を形成する表面処理室、および、基板導入室、交換室からなる。これらの真空槽は互いにトンネルで接続している。これにより、超高真空内で、実験に関わる全ての処理を行うことができた。

赤外放射温度計を用いて基板の表面温度を正しくモニターするため、実験にはSiドープのn型のGaAsウェハを用いた[6]。化学処理にて清浄化した直径50mmのウェハを、直径52mmのモリブデン製のMOMBE成長室基板ホルダに、高純度インジウムを用いて接着させた。これを、基板導入室から実験装置内に導入する。交換室で300℃程度まで加熱して表面に吸着している水等を除去した後、MOMBE成長室でAsフラックス下で昇温することにより、GaAs表面の自然酸化膜を除去した。その後、原料ガスとしてTEGとAs<sub>4</sub>を用い基板温度約600℃で数百ÅのGaAsをエピタキシャル成長した。

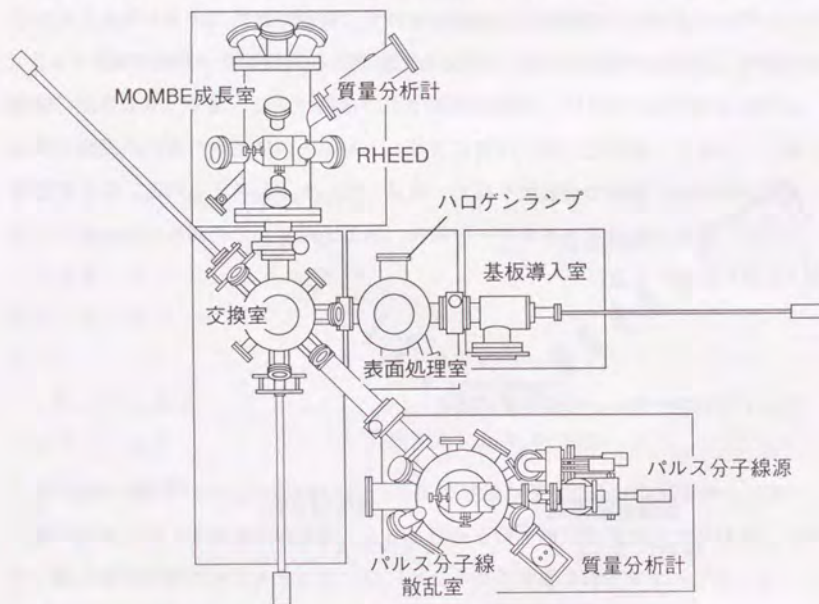


図2.4 本研究で用いた実験装置の全体構成

これにより、基準となる平坦で清浄なGaAs表面を得た。

この表面に対し適当な処理を行い、様々に制御された表面を形成する。表面ストイキオメトリ(As被覆率)の制御はMOMBE成長室で行ったが、表面酸化等の処理は表面処理室で行った。

実験で用いた表面は、再びGaAsをエピタキシャル成長することで清浄化し次の実験のために用いた。これにより、同じウェハを用いながら表面を変化させた一連の実験を行うことが可能となり、実験に関わる系統的な誤差を低減することができた。

このようにMOMBE成長室で形成した表面に対し、有機金属原料ガス等の分子線を照射した。表面から脱離する化学種をMOMBE装置内に備えた質量分析計を用いて分析し、表面反応の静的な挙動について情報を得るとともに、パルス分子線散乱室にてパルス分子線を用い表面反応の動的な情報を得た。

#### 2-4 MOMBE成長室

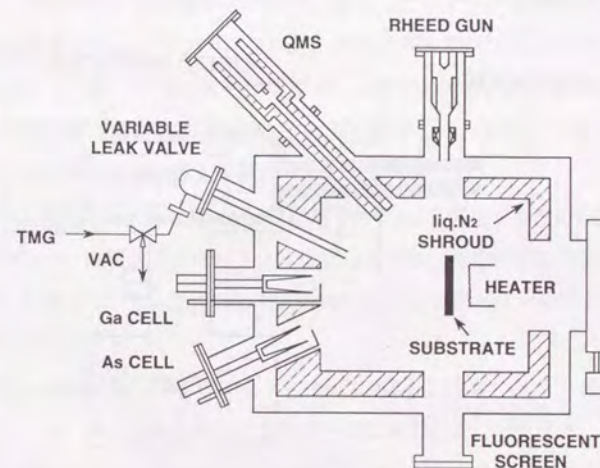


図2.5 MOMBE成長室。基板からの脱離種を観測するための質量分析計を備えている。



MOMBE成長室では、平坦で良く制御された表面を得るためにGaAsをエビタキシャル成長するとともに、質量分析計を用いた表面反応の観察を行った。このMOMBE成長室(図2.5)には、各種原料物質を供給するためのノズル、セル、基板ヒータ、表面状態をモニタするためのRHEED装置、基板からの脱離種を分析するための四重極質量分析計(QMS)(日電アネルバ製 AQA360)を備えている。

QMSの分析管は液体窒素で冷却したシュラウドおよび、同じく液体窒素で冷却したアパーチャを備えた容器に収め、イオンポンプにより独立に排気している。図2.6にQMS付近の拡大図を示す。このQMSは基板表面に対し約50度の位置に配置した。この配置では、QMS分析管(イオン化室)から基板表面の直径約3 cmの領域を見込む。有機金属原料ガスの場合、液体窒素温度で容易に凝縮する。したがって、この装置では、直径50mmの基板を用いれば、基板表面から脱離してくる分子以外のバックグラウンド信号を大幅に低減することができる。別の角度でも観測したが、得られる結果に対し有意な相異は観測されなかった。

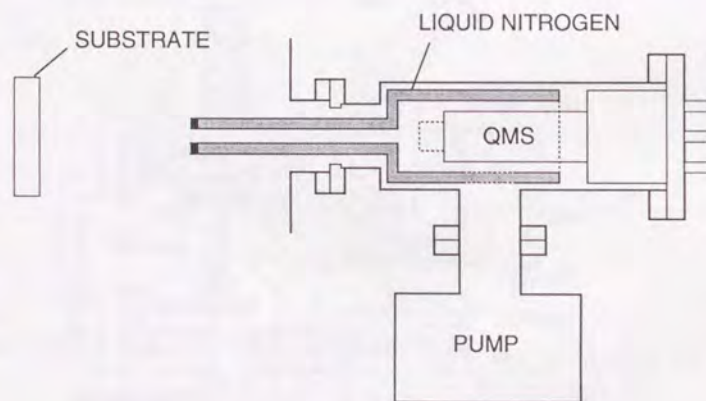


図2.6 MOMBE成長室に備えた質量分析計。液体窒素で冷却したシュラウドとアパーチャを持つ。これにより、基板からの脱離種だけを観測する。

このQMSはデジタルアナログ、アナログデジタル変換器を介してコンピュータにより制御した。独自のプログラムを用い、通常の質量スペクトルを測定するほか、特定の複数の質量(m/e)に対応する信号を連続的に測定することが可能である。このとき、各質量ピークの近傍を走査し最大となる信号強度をその質量に対応する信号強度とした。これにより、質量ピークのドリフトの影響をなくすことができた。さらに、この測定を何回か(典型的には5回)繰り返し平均値をとることで、測定の変動を低減した。以上の方法により、一点の信号強度は約0.15秒で得ることができた。

QMSにより得られた信号強度は直接コンピュータに取り込んだ。質量分析のデータを解析する際には信号強度比が重要である。コンピュータに取り込んだ後、バックグラウンドの信号強度を考慮しながら、信号強度比の時間変化を連続的に求めることができた。

トリメチルガリウム(TMG)、トリエチルガリウム(TEG)等の有機金属原料ガスは、キャリアガスなしで、バリアブルリークバルブを介して、直接、MOMBE成長室内に供給した。原料ガスの容器を恒温槽の中に置くことにより、有機金属原料ガスの蒸気圧を一定に保った。バリアブルバルブ、ガスノズル部を90℃に加熱することにより、安定して一定量の原料ガスを照射することが可能になった。また、原料ガスの供給開始、停止は2個のバルブを組み合わせで制御した。これにより、3秒程度の時間で原料ガスの供給開始、停止を制御することができた。

MOMBE成長室にはこのほかに、V族原料であるAs<sub>4</sub>を供給するための固体As用のクヌードセンセル、表面ストイキオメトリを変化させるための金属Gaを供給するクヌードセンセルを備えている。これら原料の供給、停止もコンピュータにより制御した。

表面状態はRHEEDによりモニタした。RHEED像をビデオカメラで撮影し、原料供給バルブ、シャッタの情報を加えてVTRテープに記録した。ビデオサンプリングにより、得られたRHEED像の一点の輝度を連続的に測定することができる。これを用いて、回折像強度の時間変化を得た。

基板温度は2μmの波長に感度を持つ赤外放射温度計でモニタした。これは、150℃



から800℃という広い温度範囲での測定が可能なるものである。n型( $n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )の基板を用いることにより基板温度を正しくモニタできることが報告されている[6]。この温度計は、あらかじめ、表面に接触させた熱電対で校正した。

## 2-5 パルス分子線散乱室

パルス分子線散乱室では、パルスTMG分子線をGaAs表面に照射し、表面で散乱(吸着/脱離)した化学種を、質量分析計を用いて観測する。散乱における分子線のパルス形状の変化から、散乱における動的挙動に関する情報を得る。図2.7にパルス分子線散乱室の構成を示す。この装置は、パルスTMG分子線を形成するパルス分子線源、散乱した化学種を観測する質量分析計、表面状態をモニタする低速電子線回折(LEED)装置等からなる。

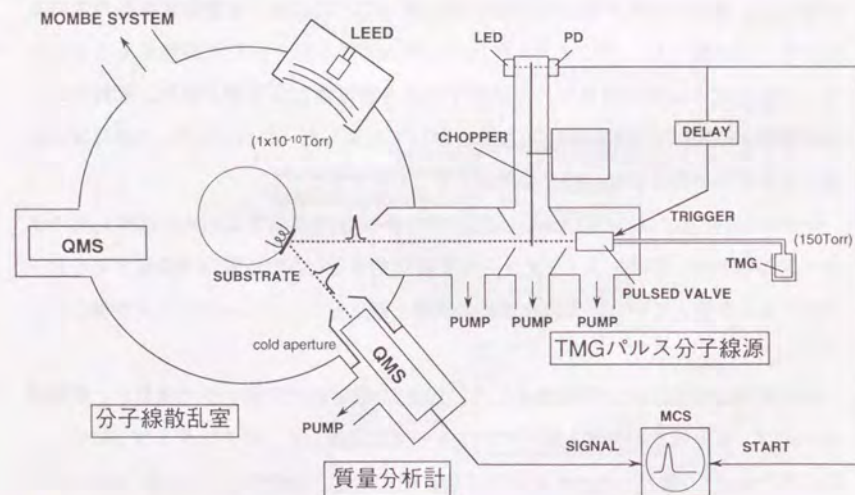


図2.7 パルス分子線散乱室の構成図

## (1) パルス分子線源

高圧のガスをノズルから真空中に噴出させる時、ガスの中心部分は断熱膨張し、実効的な温度が低下する。この時、もともと持っていたエンタルピーが噴出した分子の集団としての並進速度に変換される。これにより、噴出したガスの中心部分では、並進速度がそろった分子流となる。ノズルから噴出させたガスの中心部分をスキマーで切り出し、チョッパ等で変調することにより、並進速度がそろった短い幅のパルス分子線が得られる。本研究では、この方法により、TMGパルス分子線を得た。図2.8にパルス分子線源の模式図を示す。

速度が良く揃った分子線を得るためには、ノズルとスキマーの間に残留するガスを速やかに排気する必要がある。通常は、この部分を排気するために、高排気速度の真空ポンプを用いる。しかし、高排気速度の真空ポンプを用いた場合、装置全体が著しく大きくなるという問題がある。すでに稼働しているMOMBE装置に接続するため、パルス分子線散乱室を設置するスペースは限られていた。そこで、本装置では、ノズルでのガスの噴出をパルス化することにより、排気装置に対する負荷を低減した。これにより、比較的小さな排気速度の真空ポンプですむようになり、装置全体をコンパクトにまとめることができた。ガスの噴出をパルス化するため、ノズルとして、ソレノイドにより高速な開閉が可能なパルスバルブ(ゼネラル

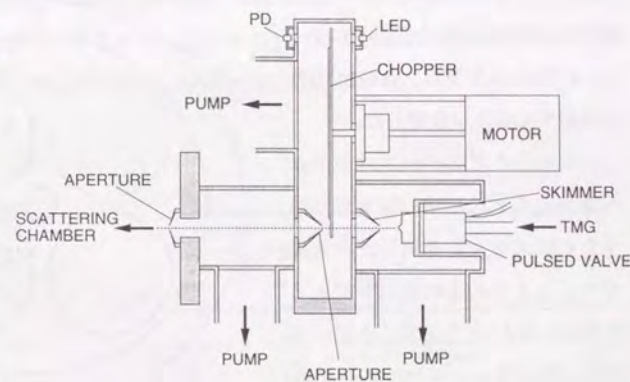


図2.8 TMGのパルス分子線源の構成図



バルブ社製 ノズル径0.5mm)を用いた。

一般に、分子の並進速度の単色性を高めるために、注目している分子をヘリウム等の軽い分子で希釈することが多い。しかし、これによって、分子の並進速度は高められる。実際のMOMBE成長では、原料ガスは熱拡散により基板表面に到達するため、並進速度は高くない。並進運動が高い場合、MOMBE成長におけるものとは異なる、別のモードの表面反応が起こる可能性があるため、本研究では並進速度をできるだけ高めない条件で実験を行うこととした。そのため、TMGは希釈せずに用いた。

TMG容器を恒温槽に収め、TMG容器の温度によりTMGの圧力を制御した。典型的には、TMG容器の温度を15℃に保った。このとき、TMGの圧力は約150 Torrとなる。TMGは、あらかじめ十分にベーキングしたステンレス配管を通してパルスバルブに導入した。先に述べたように、TMGは真空中に噴出する際、断熱膨張により冷却される。TMGは凝縮しやすいので、凝縮を避けるために、パルスバルブを加熱する必要がある。一方、TMGは高温になると分解し、分解生成物がパルスバルブ内に堆積する。これはパルスバルブの故障の原因となる。従って、パルスバルブの温度の設定が重要となる。パルスバルブを60℃に設定することで、凝縮あるいは分解がほとんど起こらずに、継続的な実験を行うことが可能になった。パルスバルブは、0.5 msの幅で開閉するように設定した。

ノズル(ここではパルスバルブ)から噴出したガスの中心部を取り出すためにスキマーを用いた。スキマーによるガス流の乱れを抑えるために、図2.8に示したように、スキマーは、先端に直径0.5 mmの小穴のあいたコーン状の形状にした。また、スキマーによってはじかれ

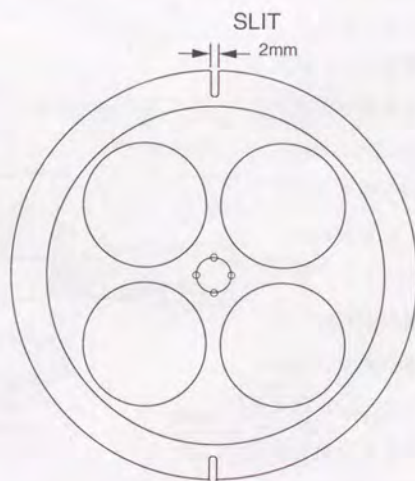


図2.9 回転チョッパの形状

たガスを排気する排気装置として、メカニカルブースターポンプを備えた、排気速度 340 l/sのターボ分子ポンプを用いた。通常は、この部分に大排気速度を有する排気装置を用いるが、先述した様にノズルとしてパルスバルブを用いたことによりこの排気速度で十分であった。Gaによる破損を避けるため、ターボ分子ポンプ内部には十分な厚さのコーティングを施している。

スキマーによって取り出された速度の揃ったパルス分子線は、回転チョッパによってさらに幅を狭めた。チョッパとしては、図2.9のような薄い(分子線の当たる部分の厚さ 0.5 mm)アルミ製の円盤に幅 2 mmのスリットを2カ所あけたものを用いた。この円盤の中心部分は局所的な排気速度の劣化を低減するため大きくくり抜かれている。このチョッパは大気側においた高精度サーボモータ(オリエンタルモータ製 BL230A-AMK)により磁性流体でシールした軸受け(理学計測製 RMS-F1-6)を介して駆動した。このチョッパとパルスバルブは同期させる必要がある。チョッパの動きは分子線が通る位置の反対側においた発光ダイオードとpinフォトダイオードによりモニタした。ここで得られるチョッパ開の信号が、分子線の代わりに用いたレーザー光がチョッパを通過するタイミングと一致するように、発光ダイオードとpinフォトダイオードの位置と、pinフォトダイオード信号の閾値を調整した。チョッパ開の信号を、パルス周期(チョッパ半回転に相当)からTMG分子がパルスバルブーチョッパ間を飛行する時間を差し引いた時間だけ遅延させて、パルスバルブの駆動信号とした(図2.10)。遅延回路として Stanford Research社製のDG535を用いた。パルスバルブとチョッパの動きを同期させる

ためには、駆動モータの高い安定性と高精度の遅延が求められるが、ここで用いた装置は求められる仕様を十分に満たすものであった。モータの回転速度を3000rpmとしたので分

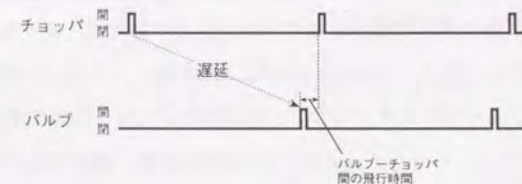


図2.10 チョッパとパルスバルブの動きの時間的な関係を示した図。遅延回路を用いて同期させた。



子線は100 Hzで出射する。このとき、チョッパが開いている時間は約70  $\mu$ sである。

以上述べた方法で形成したパルス分子線を、分子線散乱室においた表面に照射する。このとき、分子線散乱室は超高真空中に保つ必要がある。そのために、チョッパ室と分子線散乱室の間に2段の差動排気室を設け、それぞれ、直径0.8 mm、1.0 mmのオリフィスを備えている。これらの差動排気室はそれぞれ80 l/s、250 l/sの排気速度を持つターボ分子ポンプで排気した。

## (2) パルス形状[7]

パルス分子線散乱においては、散乱におけるパルス形状の変化が重要である。ここでは、まず、入射パルスの形状を正確に把握する必要がある。

図2.11にこの分子線源を用いて得られたTMG分子線のパルス形状を示す。これは、チョッパから

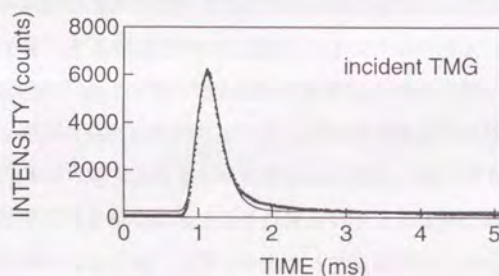


図2.11 生成したパルスTMG分子線の形状。有限の並進速度を中心としたマックスウェル分布に従う速度分布で再現することができる(図中実線)。

561 mm のところにおいた質量分析計で測定した飛行時間スペクトルである。

ノズルから真空中に噴出した分子線の速度分布は、近似的に並進速度 $v_{T0}$ を中心としたマックスウェル分布(shifted Maxwell-Boltzmann distribution)

$$f_{dM}^0(t) = \frac{a}{t^5} \exp\left(-\left(\frac{L/t - v_{T0}}{\sigma_{t/0}}\right)^2\right) \quad (2-1)$$

( $v_{T0}$ 、 $\sigma_{t/0}$ はそれぞれ並進速度、速度の拡がり、 $L$ は飛行距離である。)

で表わせることが知られている。このとき、観測にかかる飛行時間スペクトルは、

$$F_0(t) = A_0 t f_{dM}^0(t) \quad (A_0 \text{は定数}) \quad (2-2)$$

となる。分子をイオン化する際、イオン化効率は分子がイオン化室を通過する時間に比例する。すなわち、質量分析計は分子のフラックスではなく密度に比例した信号を出力する。そのため、検出効率は、分子の速度に反比例することになる。(2-2)式において $t$ がかけられているのはこのためである。図2.11中の実線はこの速度分布を仮定してカーブフィットさせた結果を示す。パルスの裾の部分でわずかであるが食い違いが見られる。この食い違いは、入射パルスの形状を測定する際の実験配置で、基板ホルダで散乱した分子まで含めて観測したためである。それは、基板表面で散乱したTMGを観測した場合に、このような裾が観測されないことからわかる。

(後述するように、表面滞のないGaAs酸化膜における散乱で確かめられた。)

ここで、形成した分子線の飛行時間スペクトルが(2-2)式で表すことができたということは、用いたパルス分子線源の条件で、スリットの幅(70 $\mu$ s)はパルス形状に影響を与えていないことを意味している。以下で、散乱した分子のパルス形状はこの(2-2)式を基準にして議論する。

このとき、照射した分子線パルスの形状は並進速度、速度の拡がりというふたつのパラメータによって決まる。カーブフィットによって得られた並進速度、速度の拡がりは、典型的には、それぞれ、457 m/s (並進運動エネルギー0.21eVに相当)、103 m/s (実効温度81Kに相当)であった。実際に表面で散乱した時のパルス形状の変化を議論する際には、散乱実験の直前に測定したパルス形状と比較した。

## (3) 質量分析計

表面で散乱した分子は質量分析計(Balzers社製 QMG420)で測定した。MOMBE成長室の場合と同様に、バックグラウンドを低減するために、質量分析計の回りを液体窒素で冷却したシュラウドで囲むとともに、先端部分に液体窒素で冷却したアパーチャを設けた(図2.12)。また、質量分析計の入った容器は独立した排気装置で排気している。

先に述べたように、質量分析計自体はここで測定しようとしている時間スケール(10 $\mu$ s程度)と比較して十分な高速応答性を有している。通常の質量分析計を用いた残留ガス分析等の測定では、質量分析計の信号を電氣的に増幅する際、長い時定数を



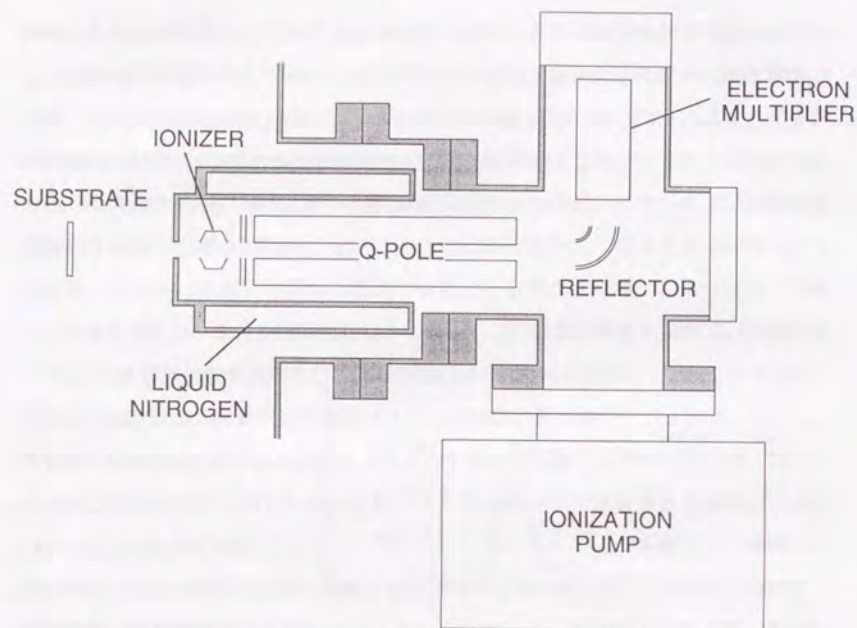


図2.12 基板表面で散乱したTMGを測定する質量分析計。バックグラウンドを低減するために液体窒素で冷却したシュラウドを備えている。

とるようになる。本研究では、高速応答性を損なうことなく信号を処理するために、パルスカウンティングによる計測を行った。イオン化された1個の化学種が四重極を通過し二次電子増倍管まで到達すると(化学種1個が質量分析計で検出されると)二次電子増倍管から1個の電気パルスが出力される。この電気パルスをひとつずつ数えることで質量分析計に入った化学種の量を測定するものである。(ここで用いられるパルス信号用の電気回路は十分に高速なものである。)

ここで用いた質量分析計は、質量選別において重要な高周波発振器の温度を能動的に安定化させているため質量設定の安定性が高い。この場合、質量設定は固定して用いた。

質量分析計からの信号を前置増幅器(EG&G ORTEC社製 9305)、主増幅器(EG&G ORTEC社製 9302)で増幅したあと、ディスクリミネータ(前述の主増幅器に内蔵)でノ

イズ信号を取り除いたものをマルチチャンネルスケーラ(SEIKO EG&G社製 7800)で積算する。マルチチャンネルスケーラは多数のスケーラを持ち、トリガー信号を基準として、あらかじめ設定した時間(dwel time)に入力された信号の数をそれぞれのスケーラに順番に加算していく。これにより、トリガー信号からの遅れ時間を横軸とした信号の数(入射分子数)のヒストグラムが得られる。ここでは、トリガーとしてチョッパ開の信号を用い、dwel timeを5  $\mu$ sと設定した。マルチチャンネルスケーラはスペクトルあたり1024 chとしたのでフルスケールは約5msに対応する。ただし、スペクトルの形状を議論する場合には、信号のばらつきを低減するために隣り合った2chずつ足しあわせた。(このとき、チャンネル当たり10  $\mu$ sとなる。)マルチチャンネルスケーラはGP-IBインターフェースを介して、パーソナルコンピュータにより制御し、得られたスペクトルは直接パーソナルコンピュータに取り込んだ。

このパーソナルコンピュータには高速スケーラ(Advantest社製 TR-5822)を併せて接続しており、基板温度(赤外放射温度計により計測)との同時測定を行うことができる。これにより、昇温脱離スペクトルの測定が可能となっている。

#### (4) その他

パルス分子線散乱室には、その他、表面の状態をモニタするための低速電子線回折(LEED)装置、基板温度をモニタするための赤外放射温度計を備えている。

通常、LEEDの回折像は暗いので明るい室内で見るのは困難である。ここでは、写真撮影用カメラのビューファイ

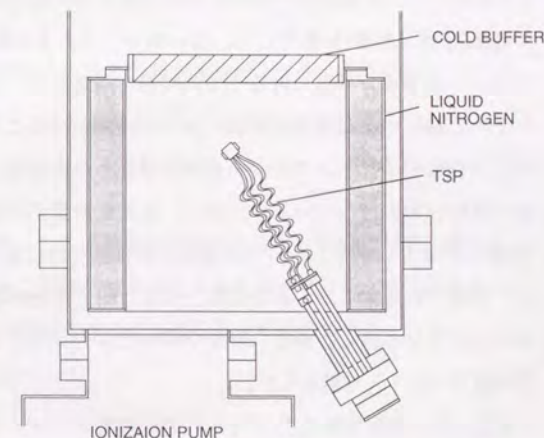


図2.13 パルス分子線散乱室の主排気装置



ンダをイメージ増倍器(浜松フォトニクス製 Night Viewer)を介してCCDカメラで撮影することにより、部屋を暗くすることなくモニタした。

また、赤外放射温度計はMOMBE成長室のものと同じものである。これは、あらかじめ表面に接触させた熱電対による測定で校正している。

また、パルス分子線散乱室では、分子線の照射時においても超高真空を保つことが望ましい。そこで、パルス分子線散乱室の排気速度をできるだけ高めた。図2.13に示すように、主排気装置はイオンポンプであるが、このポンプの前段に液体窒素で冷却した大型のバフファとチタンサブリーションポンプを配した。TMGは液体窒素温度で容易に凝縮するので、これは大きな排気速度を有する排気装置として機能する。これにより、TMGパルスの照射時においても  $1 \times 10^{-10}$  Torr の真空度を維持することができた。

## 2-6 飛行時間スペクトルの解析法[8]

本研究では、表面反応の動的な情報を得るためにパルスTMG分子線による表面での散乱(吸着/脱離)を観察した。短い幅のパルスを表面に照射し、表面で散乱したTMG分子が質量分析計に入るまでの時間を測定した。ここで得られる飛行時間スペクトル(正確に言えば到着時間スペクトル)を解析することで表面反応に関する情報を得る。TMG分子は、ノズルから真空中に噴出したときは、熱平衡に比べて著しく幅の狭い速度分布を持っている。しかし、表面で散乱する際の表面とのエネルギーの授受(緩和)により、散乱した分子の速度分布は熱平衡に近づくことが考えられる。さらに、表面で散乱する際、ある時間、表面に滞ることが考えられる。本研究では、これらのことを考慮し、最小二乗法を用いたカーブフィッティングを行うことにより飛行時間スペクトルを解析した。

ここでは、表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトルは、表面滞在を経た後脱離する成分と表面滞在を経ることなく脱離する成分の和であると仮定した。このなかで、入射分子線の速度分布、脱離した分子の速度分布を考慮した。すなわち、測定

された飛行時間スペクトルは

$$F(t) = F_d(t) + F_p(t) \quad (2-3)$$

と記述できる。ここで  $F_d(t)$ 、 $F_p(t)$  は、それぞれ、表面滞在を経た後脱離する成分と表面滞在を経ることなく脱離する成分である。表面滞在を経た後脱離する成分  $F_d(t)$  は入射分子線の速度分布、表面滞在、および脱離する分子の速度分布の畳積(convolution)となる。すなわち、

$$F_d(t) = A \int_0^t dt_2 f_d^s(t-t_2) \cdot (t-t_2) \int_0^{t_2} dt_1 \exp\left(-\frac{t_2-t_1}{\tau}\right) f_{dM}^i(t_1) \quad (2-4)$$

となる。ただし、 $f_{dM}^i(t)$  は入射分子線の速度分布で

$$f_{dM}^i(t) = \frac{a}{t^5} \exp\left(-\left(\frac{L/t-v_{T0}}{\sigma_{//0}}\right)^2\right) \quad (v_{T0}, \sigma_{//0} \text{ は既知})。 \quad (2-5)$$

また、 $f_d^s(t)$  は脱離した分子の速度分布で、表面滞在の間に十分に熱平衡になっていると考えられるので、基板温度のマックスウェル分布、すなわち、

$$f_d^s(t) = \frac{a'}{t^5} \exp\left(-\left(\frac{L_s/t}{\alpha_{//}}\right)^2\right) \quad \text{ただし、} \alpha_{//} = \sqrt{2kT_s/m} \quad (2-6)$$

と書ける。一方、表面滞在を経ることなく脱離する成分  $F_p(t)$  は同様にして、

$$F_p(t) = B \int_0^t dt_1 f_p^s(t-t_1) \cdot (t-t_1) f_{dM}^i(t_1) \quad (2-7)$$

となる。ただし、 $f_p^s(t)$  は脱離した分子の速度分布であるが、完全には熱平衡になっていない可能性があるため、ある並進速度を中心としたマックスウェル分布とした。このとき、実効温度は必ずしも基板温度と同じにならない。すなわち、

$$f_p^s(t) = \frac{a}{t^5} \exp\left(-\left(\frac{L/t-v_T}{\sigma_{//}}\right)^2\right) \quad (2-8)$$

となる。フィッティングのパラメータとしては表面滞在時間  $\tau$ 、表面滞在を伴わな



い成分の並進速度 $v_T$ 、分布の広がり $\sigma_{II}$ のほかに、各成分の大きさ $A, B$ となる。

以上の解析により、得られた飛行時間スペクトルはすべてカーブフィッティングにより再現することができた。ただし、スペクトルによっては表面滞在を経ずに脱離する成分だけで再現することができたものもある。これは、飛行時間スペクトルには表面滞在を経て脱離する成分がないことを意味する。

ここで行ったスペクトルの解析で用いた関数は、2重の積分を含み、複雑なものであるが、本研究では、パーソナルコンピュータ(Apple社製 Macintosh Quadra950またはPower Macintosh 6100/60)上で、IGOR PRO(Wave Metrics社製)という解析ソフトを用いて行った。この解析ソフトは、フィッティングに用いる関数を、C言語で記述し、コンパイルした形で自由に組み込むことが可能である。コンパイラとしては、Symantec社製 THINK C6.0 (Macintosh Quadra950用)およびMetrowerks社製Code Warrior 4.0 (Power Macintosh 6100/60用)を用いた。これにより、2重積分を実行する際、アルゴリズムの複雑さを問題にすることなく効率の良い方法で計算することが可能となった。ひとつの飛行時間スペクトルを解析するためにMacintosh Quadra950を用いたとき約10時間、Power Macintoshを用いたとき約3時間の計算時間を要した。

## 第2章の参考文献

- [1] Y. Ohki, Y. Hiratani, and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1486 (1989).
- [2] 不破敬一郎、藤井敏博編著「四重極質量分析計 原理と応用」講談社。
- [3] G. Scoles編 *Atomic and Molecular Beam Methods* (Oxford University Press, New York, 1988).
- [4] J. B. Hudson, *Surface Science, An Introduction* (Butterworth / Heinemann, Boston, 1992).
- [5] A. Hurkmans, E. G. Overbosch, and J. Los, Surf. Sci. **59**, 488 (1976).
- [6] T. Mizutani, J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1671 (1988).

[7] M. Sasaki and S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L884 (1994).

[8] M. Sasaki and S. Yoshida, Surf. Sci. **315**, L964 (1994).



### 第3章 連続分子線を用いたGaAs(100)上TMGの表面反応の検討

GaAs(100)表面は、通常のエピタキシャル成長において最も一般的に用いられている表面である。この表面上での有機金属原料ガスの反応については比較的よく調べられている。特に単原子層成長(ALE)の成長機構を理解するための試みはかなりなされてきた。しかし、多くの場合は、原料ガスを照射したときの表面の変化を観測するにとどまり、表面反応自体はあまり調べられてこなかった。これに対して、GaAs(100)の表面構造は、かなり詳細に調べられている。GaAs(100)表面は表面ストイキオメトリ(As被覆率)によって、様々の再構成構造をとることが知られており、STM観察や、理論的な考察により、原子スケールでの理解が進んでいる[1]。表面ストイキオメトリは、同一の基板を用いながら表面処理により制御することができる。従って、系統的な誤差を抑えながら、表面反応の表面ストイキオメトリ依存性を精度良く調べることができる。この章では、GaAs表面構造と比較しながら、GaAs(100)上TMGの反応の表面ストイキオメトリ依存性について議論する。

#### 3-1 GaAs(100)上におけるTMGの表面反応[2,3]

まずはじめに、MOMBE表面反応の表面構造依存性の大きな様子を把握する。ここでは、As被覆率の高い表面を形成しておき、TMGが十分に分解する基板温度に保ちながらTMGを照射し脱離種の観測を行った。TMGを単独で照射することにより、TMGの分解でGaが堆積し、表面の



図3.1 GaAs(100)-c(4×4)表面のRHEED像。電子線は[011]方向より入射した。



As被覆率は減少していく。TMGを照射しながら脱離種を連続的に観測することにより、表面反応のAs被覆率依存性について大まかな様子を把握することができる。

GaAs成長後、 $1.5 \times 10^{-6}$  Torrの $As_4$ フラックスを照射しながら、基板温度を465℃まで下げること、As過剰な表面である $c(4 \times 4)$ 表面を得た。図3.1にこの表面のRHEED像を示す。基板温度を465℃のまま、Asフラックスを止めた10秒後から、この表面に $1 \times 10^{-7}$  TorrのTMGを照射し、脱離する化学種を質量分析計を用いて観測した。図3.2は、このとき観測した $Ga^+$ 、 $GaCH_3^+$ 、 $Ga(CH_3)_2^+$ の信号強度及びこれらの強度比の時間変化を示したものである。TMGを照射し続けるうちにGaAs表面のAs被覆率は次第に減少するが、

これに伴い、RHEED像も $c(4 \times 4)$ から $(2 \times 4)$ 、 $(1 \times 1)$ を経て、 $(1 \times 8)$ に変化する。図3.2からわかるように、このとき、観測される信号強度は表面再構成構造の変化に伴い大きく変化した。

$c(4 \times 4)$ 、 $(2 \times 4)$ のRHEED像が観測されるTMG照射の初期において、脱離種の信号強度比は、TMGのクラッキングパターンに一致した。これは、観測されたQMSの信号が、未分解のTMGのみによるものであることを示している。ただしRHEED像が連続的に変化していることから、表面でTMGの分解は起こっているはずであ

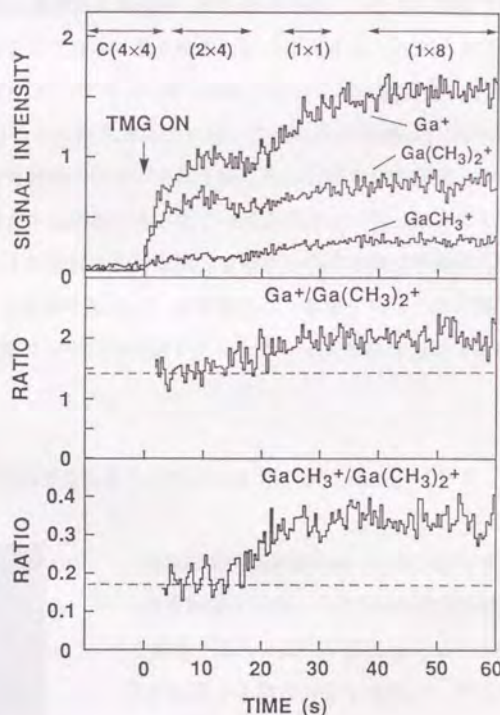


図3.2 GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ 表面にTMGを照射した時に観測した $Ga^+$ 、 $GaCH_3^+$ 、 $Ga(CH_3)_2^+$ の信号強度及びこれらの強度比の時間変化。基板温度は465℃。

る。得られた結果は、たとえTMGが分解したとしても、TMGが部分的に分解して生成したGaを含む生成物は脱離しないことを意味している。すなわち、表面に照射されたTMGのうち、部分的にでも表面で分解したものは表面に取り込まれ脱離しない。表面で分解せずに脱離したTMGだけが $Ga^+$ 、 $GaCH_3^+$ 、 $Ga(CH_3)_2^+$ イオンとして観測されていることになる。一般には、イオン化の際のクラッキングの問題があるため質量分析の結果から定量的な議論をすることは容易ではないが、この場合に限り、照射したTMGの量と脱離したTMGの量の差からTMGの分解率を見積ることができる(図3.3)。

このとき、大きい信号強度は分解率の低いことに、また小さい信号強度は分解率の高いことに対応する。TMGの照射初期において、表面As被覆率の減少に伴い各イオンの信号強度が変化しているが、これは、表面状態によりTMGの分解率が変化することを意味している。TMG照射直後は信号強度が低い、As被覆率の減少とともに増大し、あるAs被覆率のところで最大値をとった後減少することがわかる。すなわち、TMGの分解率はAs被覆率の高いときは大きい、As被覆率の減少に伴い増大し、あるAs被覆率のところで最小となった後、さらにAs被覆率が減少すると逆に大きくなっていく。得られた実験結果は、TMGの分解が最も抑制される表面が存在することを示している。

TMGの分解が最も抑制される表面を特定するために、質量分析計による脱離種の測定と同期させて、RHEEDの鏡面反射強度を測定した(図3.4)。電子線の入射角は、オフブラック角とした。これから分かるようにQMS信号強度が最大の時にRHEEDの

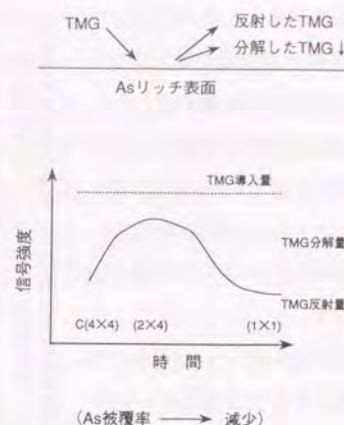


図3.3 TMGの分解率を見積もる方法を説明する図。表面で分解せずに脱離するTMGだけが観測されているので、照射したTMGの量との差が分解したTMGに対応する。



反射強度が最大となった。

RHEEDの反射強度が最大になったこの表面のAs被覆率は、RHEEDの系統的な観測から0.75と見積もられている[5]。この表面で、 $(2 \times 4)$ の再構成構造に対応するRHEEDパターンが最も明瞭になる。

図3.2において、As被覆率がさらに減少すると反応のモードが変化する。TMGの照射に伴い、RHEED像は $(1 \times 1)$ を経て $(1 \times 8)$

に変化するが、このとき信号強度比  $\text{Ga}^+/\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{GaCH}_3^+/\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$ が増大していく。これ

は、表面でTMGが分解し、Gaを含む分解生成物が表面から脱離することを意味する。ここでは、上で述べた方法で信号強度からTMGの分解率を求めることができない。

TMGを、気相反応の抑制された条件で単独で照射し続けた場合、単原子層分以上のGaが堆積しないことが知られている(成長の自己停止)。これを利用することで単原子層成長(ALE)が実現できる[6]。図3.2で信号強度比が大きいことはTMGの分解率の高いことを意味する。ここで、TMGを照射し続けても信号強度比が減少する傾向は観測されなかった。これは、TMGを照射し続けても、TMGの分解率が減少しないことを意味している。図3.5はTMGを十分に照射したときに観測される $(1 \times$

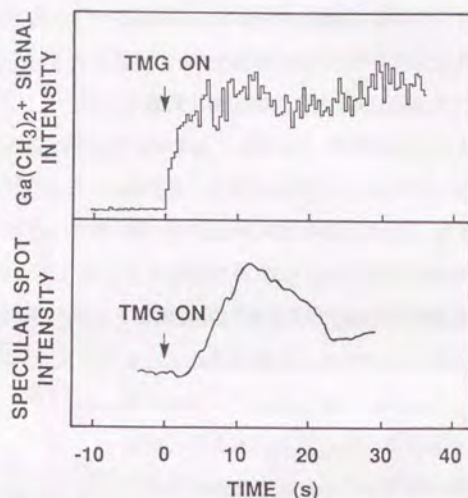


図3.4 質量分析計による脱離種の測定と同期させて測定したRHEED鏡面反射強度の時間変化。電子線の入射角はオフブラッグ角とした。



図3.5 Ga安定化表面にTMGを照射している最中に観測される $(1 \times 8)$ を示すRHEED像。電子線は $[011]$ 方向より入射した。

$8)$ の再構成に対応したRHEED像であるが、TMGを照射し続けてもRHEED像は $(1 \times 8)$ を示したまま変化しなかった。(TMGの照射を停止すると $(1 \times 6)$ になる。)これは、 $(1 \times 8)$ 表面上ではGaの堆積が起こっておらず、成長は停止していることを示唆するものである。すなわち、以上のことから、TMGの分解率が低下しないにもかかわらず、Gaの堆積が抑制される機構が存在すると考えられる。後で議論するが、このことはALE成長の機構を議論する上で重要な知見である。

### 3-2 表面ストイキオメトリ依存性

前節で述べたように、As被覆率がおおよそ0.5以上の場合に、分解せずに脱離するTMGだけが観測にかかるので、Gaを含む脱離種のQMS信号強度からTMGの分解率を定量的に議論することができた。そして、ある特定のAs被覆率の表面でTMGの分解が抑制されることを見いだした。この節では、この、TMGの分解率が定量的に議論できるAs被覆率の領域で、TMG分解率のAs被覆率依存性を詳細に検討する。TMGの分解率をAs被覆率の関数として求めるために、As被覆率の精密に制御された表面を準備し、TMGの分解を比較した。この実験では、再現性良く形成でき、As被覆率を見積ることができるGaAs表面を基準とし、この表面に金属Gaを堆積させることでAs被覆率を制御した。基板温度は同じく $465^\circ\text{C}$ とした。ここで、金属GaのフラックスはMBE成長におけるRHEED振動の周期から精度良く見積もることができる。

GaAs(100)基板上に $600^\circ\text{C}$ でTEGと $\text{As}_4$ によりGaAsを数十層成長させ、平坦で清浄な表面を得た後、基板温度を下げる途中、基板温度が $565^\circ\text{C}$ を経過した時に $\text{As}_4$ フラックスを止める。この手順により、 $(2 \times 4)$ の再配列構造が最も強く現われる表面(ここでは「 $2 \times 4$ 」表面と示すことにする)が再現性よく形成できることがわかった。前節で述べたように、この表面のAs被覆率は系統的なRHEED像の観察から0.75と見積もることができる。この表面のRHEED像を図3.6に示す。この「 $2 \times 4$ 」表面と前節の実験で用いた $c(4 \times 4)$ 表面を基準として、金属Gaを照射することで表面As被覆率を制御した。図3.7に、ここで用いたAs被覆率の制御方法を示した。金属Ga分子線のフラッ



クスは通常の条件で行ったMBE成長におけるRHEED振動の周期から求めた。ここでは、表面ストイキオメトリ制御の精度を上げるために、0.0089ML/sと低く抑えた。

図3.8、3.9に、「2×4」表面とc(4×4)表面を基準として表面As被覆率を制御した表面に、TMGを照射したときに観測した  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$  強度の



図3.6 再現性よく形成できる(2×4)表面におけるRHEED像。電子線は[011]方向より入射した。

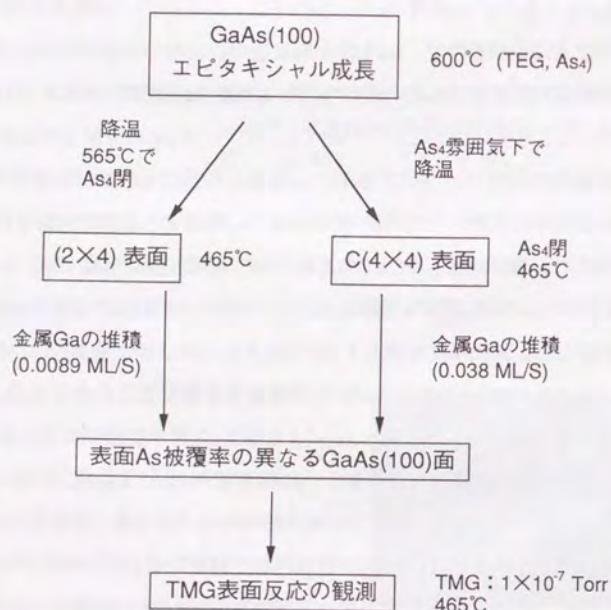


図3.7 As被覆率の制御させた表面を形成する手順を示した図。「2×4」表面とc(4×4)表面を基準として、金属Gaを照射することでAs被覆率を制御した。

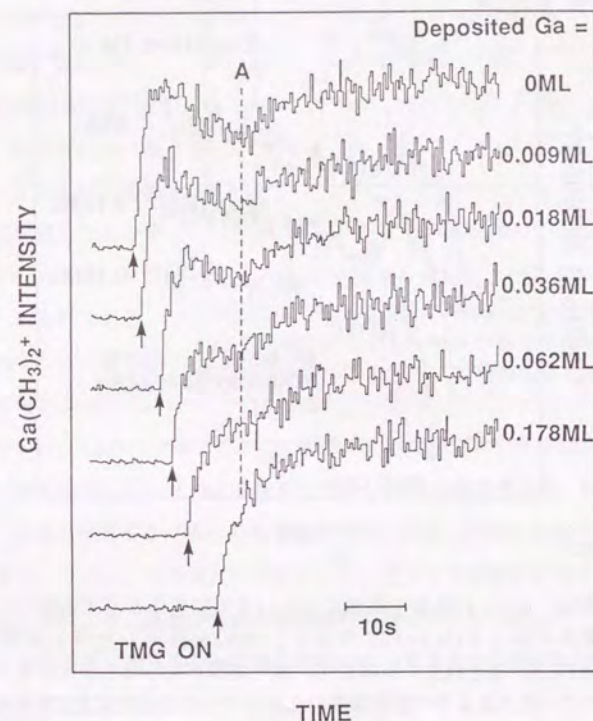


図3.8 「2×4」表面を基準としてGaを堆積することで形成したAs被覆率の異なるGaAs(100)表面に、TMGを照射した時に観測した  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$  信号強度の時間変化。信号強度が極小値をとる位置(図中のAの位置)が横軸上で一致するように信号強度の立ち上がりの位置を変えて配置した。

時間変化を示した。ここで、 $\text{Ga}^+$ 、 $\text{GaCH}_3^+$ についても測定したが、同様の時間変化を示した。得られた信号強度比がTMGのクラッキングパターンに一致することから、測定された信号強度は分解せずに脱離したTMGに対応する。図3.3に示した様に、測定した信号強度からTMGの分解率を見積もることができる。図3.8、3.9で、信号強度が極小値をとる位置(図3.8では中のAの位置)が横軸上で一致するように信号強度の



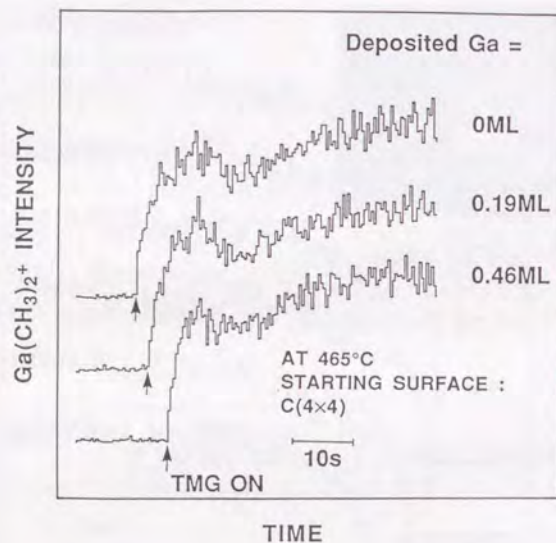


図3.9  $c(4 \times 4)$ 表面を基準としてGaを堆積することで形成したAs被覆率の異なるGaAs(100)表面に、TMGを照射した時に観測した $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$ 信号強度の時間変化。信号強度が極小値をとる位置が横軸上で一致するように信号強度の立ち上がりの位置を変えて配置した。

立ち上がりの位置を変えて配置した。これから、信号強度が立ち上がった後は、信号強度は全て同じ時間変化を経ていることがわかる。TMGの照射に伴い表面As被覆率は減少していくので、横軸をAs被覆率で読み替えることができる。このとき、横軸の信号強度の立ち上がり位置のずれは堆積させたGaの量に対応することになる。信号強度の時間変化が同じ振る舞いをしていることから、ここで観測した条件では、TMGの分解率は表面As被覆率だけの関数であることを意味している。

ここで、図3.8と図3.9から、 $c(4 \times 4)$ 表面にGaを0.46ML堆積した表面での信号強度の時間変化が「 $2 \times 4$ 」表面にGaを0.018ML堆積した表面での信号強度の時間変化に全く一致することがわかる。これから、これらの表面のAs被覆率は等しいといえる。「 $2 \times 4$ 」表面のAs被覆率は0.75であるから、ここで用いた $c(4 \times 4)$ 表面のAs被

覆率は $(0.75 - 0.018 +$

$0.46) = 1.19$ となる。

図3.10(a)は、図3.8で示した時間変化のうち2つを抜き出し、時間変化が一致するように、立ち上がり位置をずらして配置したものである。図3.10(b)はこれを模式的に表したものである。先に述べたように、信号強度の時間変化がほぼ完全に

重なることから、TMGの分解は表面のAs被覆率だけで決まることがわかる。このとき、立ち上がり位置のずれはTMGを照射し始める前のAs被覆率の違いに対応する。

ここで、表面で分解がない場合の信号強度がわかれば、TMGの分解率を見積もることができる。ただし、基板温度の変化により、表面から脱離する分子の並進速度が異なり、これにより、質量分析計の検出効率も異なる。したがって、分解が起こらない低い基板温度で測定を行っても、温度の高い表面での分解がない場合の信号強度を求めることはできない。

仮に、図3.10(b)の点線が、分解がない場合の信号強度であるとする。この時、点線と観測した信号強度の差が分解したTMGに対応する。斜線部分の積分は、ここで示した2つの表面のAs被覆率の差に対応したものになる。一方、ここで示した表面のAs被覆率の差は、表面を準備する時に実際に堆積させたGaの量からもわかる。以上2つの方法で、表面のAs被覆率の違いは見積もることができるが、もし、表面で分解がない場合の信号強度として図3.10(b)中の点線で示した値が正しければ、2つの方法で求めたAs被覆率の差は正比例するはずである。ここでは、2つの方法で求めたAs被覆率の差を縦軸、横軸としてプロットし、試行錯誤により、このプロットが最も直線に近づくように、分解が起こらないときの信号強度(図3.10(b)中の点線の位置)を決めた。図3.11に最も直線に近づいたときのプロットを示す。ここで、縦軸が

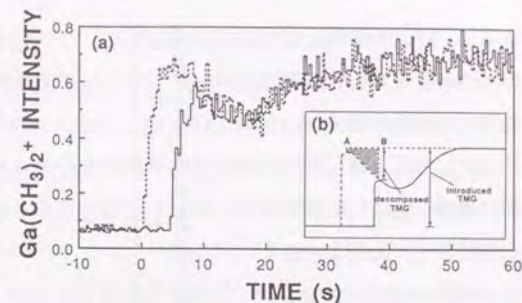


図3.10 (a)As被覆率の異なる2つの表面にTMGを照射したときの信号強度の時間変化と(b)その模式図。(b)中の破線が分解しない場合の信号強度とすると斜線の部分が2つの表面のAs被覆率の差に対応する。



「 $2 \times 4$ 」表面を基準にして分解せずに脱離したTMGの信号強度の時間変化(斜線部分)から求めた、分解堆積したTMGの量、横軸が表面を準備する際に堆積させた金属Gaの量を示す。プロットがほぼ一つの直線上に乗っていることがわかる。

図3.8と図3.9において、TMG照射開始直後の信号強度の立ち上がりは、Ga堆積により準備した表面でのTMGの分解率に対応したものである。図3.12にTMG照射開始直後の信号強度を、準備した表面のAs被覆率の関数として示した。

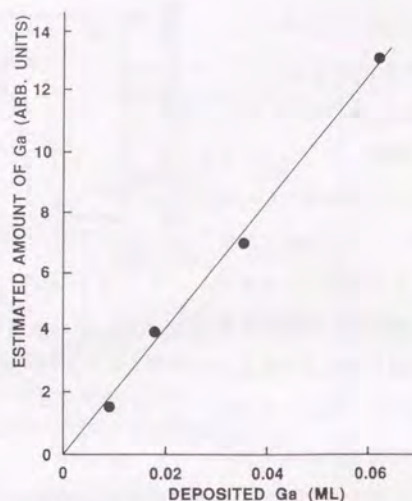


図3.11 表面で分解せずに脱離したTMGの時間変化から求めたAs被覆率の差(縦軸)とGa堆積量(横軸)のプロット。縦軸は分解のない場合の信号強度を仮定して得られる。プロットが直線上に乗れば、この仮定が正しいことを意味する。この図はプロットの直線性が最も良い場合について示した。

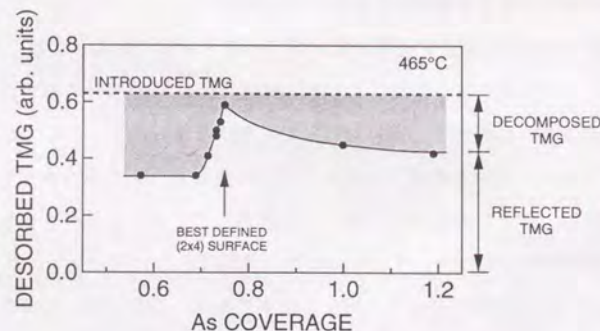


図3.12 表面で分解せずに脱離するTMGの量と表面As被覆率の関係。 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$ の信号強度で測定した。分解のない場合の信号強度(図中破線)は図3.11で用いたものである。

TMGの照射を開始してTMGのフラックスが定常値になるまで約3秒かかることがわかっていて、ここでは、TMG照射を開始して3秒後の信号強度を、照射開始直後の信号強度とした。また、図3.12の破線は、図3.11のプロットを得た場合の、表面で全く分解しない場合に観測されるTMGの信号強度を示している。前に述べた様に、この破線と測定した信号強度の間の距離(図中の影の部分)がTMGの分解した割合(分解率)を意味する。

このようにして、TMGの分解率をAs被覆率の関数として求めることができた。

図3.12から、TMGの分解率はAs被覆率に強く依存することがわかる。As被覆率が0.75のときにTMGの分解が特異的に抑制されるが、これよりAs被覆率が高い場合でも、低い場合でも、TMGの分解率は全般的に0.5程度に高くなるがわかる。

MOCVDの気相反応では、AsあるいはAs含有分子種はTMGの分解を促進させるといわれている[7]。また、GaAs上の酸素の場合には、As被覆率の低い方が吸着しやすいという報告がある[8]。これらの場合には、表面の化学的な反応性は、元素としての反応性で解釈することができる。しかし、本研究で得られた結果をみると、TMGの分解率はAs被覆率の単調関数になっておらず、TMGの表面反応においては、元素としての反応性で単純には理解できないことがわかる。

TMGの分解率が特異的に抑制され、 $(2 \times 4)$ の再配列構造が最も強く現われるAs被覆率0.75の表面は、3個のAsダイマと1個のAsダイマの欠けからなる単位胞によって構成された $(2 \times 4)\beta 1$ といわれる表面構造を取ると考えられる[9]。(As被覆率が0.75の表面の構造として他に $(2 \times 4)\beta 2$ といわれる構造が提案されている[10]が、この構造ではRHEED回折像において $2/4$ のスポットは現れないはずである。図3.6に示したように、実際には $2/4$ のスポットは明瞭に観測されているので、この実験で用いた表面は $(2 \times 4)\beta 1$ 構造をもつと考えられる。)この表面は、計算により、高い安定性を有するとされている[11,12]。また、この表面の安定性が高いことは、この表面が前に示した方法で再現性良く形成できることから理解することができる。従って、ここで得られた結果は、安定な構造を有する表面でTMGの分解が抑制される事を示唆している。



また、図3.12によると、TMG分解率は、完全な(2×4)表面からAs被覆率が減少することにより増大するが、分解率の増大量は(2×4)表面からのAs被覆率のずれに対して線形の依存性を示さないことがわかる。すなわち、As被覆率が0.75から1%程度離れた場合でもTMGの分解率が2倍以上に増大している。通常のラングミュア型の吸着では、化学種の吸着によって吸着できるサイトの数が増加すれば、吸着サイトの増加した分だけ、分子の吸着する割合が増加するはずである[13]。これは、表面As被覆率の変化により、わずかながら活性な場所ができたとしても、表面に吸着したTMG (あるいは分解生成物)が表面の広い範囲を拡散して、活性な場所に効率よく到達できる機構が存在していることを示唆している。

ここで観測したTMG分解率のAs被覆率依存性は、V族の原料ガスが存在するMOMBE成長の状況においても観測されている。図3.13は一定フラックスのTMGとAs<sub>4</sub>を基板に照射したときに測定した、表面からの脱離種の質量分析計信号強度の基板温度依存性と、その表面で観測されたRHEED像を示したものである。この時、As過剰の表面にTMGを照射した場合と同様に、Gaを含んだ脱離種の信号強度比はTMGのクラッキングパターンに一致した。従って、

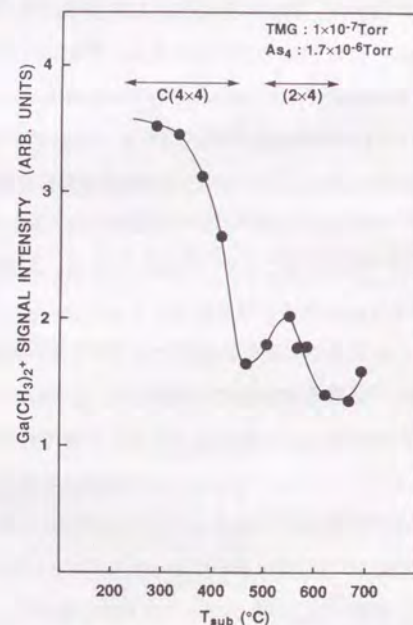


図3.13 一定フラックスのTMGとAs<sub>4</sub>を基板に照射したときに測定したGa(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>の基板温度依存性。これは、表面で分解せずに脱離したTMGの量に対応する。この時にRHEEDで観測した表面再構成も示した。

部分的にでも分解したTMGは脱離せずに取り込まれ、表面で分解しなかったTMGだけが脱離していることをしめす。図3.13で示しているジメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>)イオンの信号強度は表面で分解しなかったTMGの量に対応する。

基板温度が上昇するに従い、脱離種の飛行する速度が高まり、これに伴い質量分析計の検出効率が減少する。従って、図3.13において、基板温度の上昇とともに信号強度が減少しているが、この減少分のすべてがTMGの分解に対応するものでない。ここで、基板温度の上昇に伴う検出効率の減少量は、基板温度に対して単調な依存性を示すはずである。従って、

図3.13において、基板温度550℃付近で特異的に信号強度が増大しているのが観測されるが、これは、検出効率の変化によるものでなく、この温度でTMGの分解が特異的に抑制されていることを意味する。照射するIII族、V族の原料ガスのフラックスを一定にしたまま温度を高くすると、表面のAs被覆率は減少する。実際、図中に示した様に、As被覆率の減少に対応したRHEED像の変化を観測した。これは、As被覆率の減少に従い、特異的にTMGの分解率が抑制されるAs被覆率を経過したことを意味する。この表面が、図3.12でTMGの分解が特異的に抑制された、安定な表面構造を有するAs被覆率0.75の表面

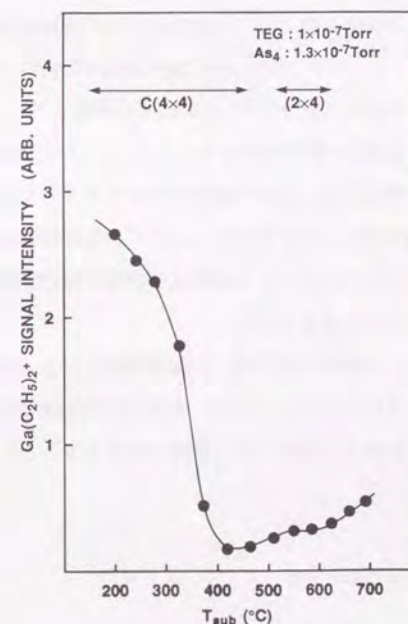


図3.14 一定フラックスのTEGとAs<sub>4</sub>を基板に照射したときに測定したGa(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>の基板温度依存性。これは、表面で分解せずに脱離したTMGの量に対応する。



であると考えられる。特定のAs被覆率で特異的にGaAsの成長速度が抑制される現象は、RHEED振動を用いて測定した成長速度の基板温度依存性においても観測されている[14]。

図3.14は、図3.13と同様の測定をTEGを用いて行ったものである。TEGの場合にも、ごくわずかであるが、550℃付近でTEGの分解が抑制されることを観測した。TEGは、TMGほどは表面状態に対して敏感ではないが、TMGと同様に表面の安定性の違いにより影響を受けることを示している。

### 3-3 まとめ

連続TMG分子線を用いてGaAs(100)表面上でのTMGの反応を、特に表面ストイキオメトリ(表面As被覆率)依存性に注目して詳細に検討した。その結果、 $(2 \times 4)$ の再構成構造が最も明瞭に現れる表面ストイキオメトリ(As被覆率0.75)でTMGの分解が特異的に抑制されることを見いだした。この表面は安定な構造を有することが知られている。すなわち、得られた結果は、表面構造が安定である場合にTMGの分解が抑制されることを示唆している。

また、TMGの分解率は、As被覆率が0.75からわずかに変化しても著しく増大することを見いだした。これは、表面上をTMGあるいは分解生成物が拡散して、活性な位置に効率よく到達できる機構が存在することを意味している。

### 第3章の参考文献

- [1] 総合報告として、たとえば、A. Kahn, *Surf. Sci.* **299/300**, 469 (1994).
- [2] M. Sasaki and S. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1720 (1992).
- [3] M. Sasaki, S. Yoshida, and Y. Ohki, *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 240 (1992).
- [4] Y. Ohki and Y. Hiratani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1036 (1990).

- [5] C. Deparis and J. Massies, *J. Cryst. Growth* **108**, 157 (1991).
- [6] 総合報告として、尾関雅志、*応用物理* **58**, 1291 (1989).
- [7] たとえば、M. Mashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 813 (1990).
- [8] R. Ludeke and A. Koma, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 241 (1977).
- [9] P. K. Larsen and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **37**, 8282 (1988).
- [10] T. Hashizume, Q. K. Xue, J. Zhou, A. Ichimiya, and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2208 (1994).
- [11] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 5**, 834 (1987).
- [12] J. E. Northrup and S. Froyen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2276 (1993).
- [13] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [14] T. Isu, M. Hata, and A. Watanabe, *J. Cryst. Growth* **105**, 209 (1990).



## 第4章 パルス分子線散乱によるGaAs(100)上TMGの表面反応の検討

GaAs(100)表面は、通常のエピタキシャル成長において最も一般的に用いられている表面である。第3章で、この表面上におけるTMGの分解率は特異なAs被覆率依存性を示すことを述べた。すなわち、ある特定のAs被覆率の表面でTMGの分解が大きく抑制され、ここからAs被覆率がわずかでも変化すればTMGの分解は促進すること、さらに、この分解が抑制された表面はAs被覆率が0.75で、構造の安定性が高いことがわかった。本章では、このAs被覆率依存性の詳細を理解するために、TMGのパルス分子線散乱を用いた検討を行った。また、併せて、単原子層成長の機構について考察する。

### 4-1 表面ストイキオメトリ依存性[1]

連続分子線を用いて観測された特異な表面ストイキオメトリ依存性をさらに詳細に理解するために、パルスTMG分子線散乱による検討を行った。ここでは、TMGの分解が抑制さ

c(4x4)  
85V



(2x4)  
109V



(1x6)  
109V



図4.1 ここで用いたGaAs(100)-c(4×4)表面、(2×4)表面、(1×6)表面のLEED像。入射電子のエネルギーを図中に示した。



れたGaAs(100)-(2×4)表面と、TMGが効率良く分解したAs過剰面であるc(4×4)表面、同じくTMGの分解率の高いGa過剰面である(1×6)表面に対し、パルスTMG分子線を照射し、表面で散乱したTMG分子の飛行時間スペクトルを測定した。

GaAs(100)-(2×4)表面( $\theta_{As}=0.75$ )は、第3章で述べた実験の場合と同じく、TEGとAs<sub>4</sub>を用いて、GaAs(100)基板上に600℃でGaAsを数十層成長させた後、基板温度を下げる途中の565℃を経過

した時にAs<sub>4</sub>を止めることで形成した。これにより、再現性良くこの面が得られた。また、c(4×4)表面は、MOMBEによるGaAs成長後、基板温度が250℃に冷却されるまで $1 \times 10^{-6}$  TorrのAs<sub>4</sub>フラックスを照射することで形成した。Ga堆積によるRHEED像の観察から、この表面のAs被覆率は、第3章のものと同程度( $\theta_{As} \sim 1.2$ )であった。さらに、(1×6)表面は、(2×4)表面を形成した後、分子線散乱室に搬送し、Asの全くない雰囲気では540℃までゆっくり(15℃/min)昇温することで形成した。この表面のAs被覆率は0.2と見積もられる。図4.1は実験に用いたこれらの表面のLEED像である。

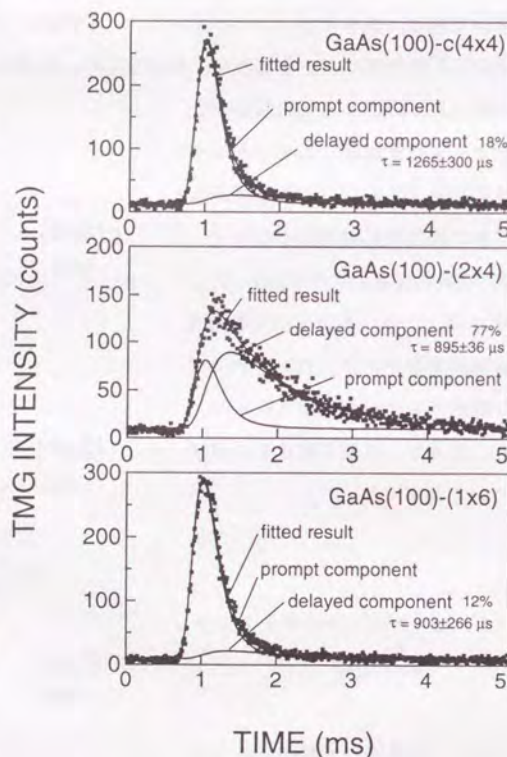


図4.2 表面構造の異なるGaAs(100)表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。表面滞在を伴う成分と伴わない成分の和であるとして解析した。図中の実線は解析結果を示す。

図4.2は、これらの表面において273℃(546K)で散乱したTMGの飛行時間スペクトルである。(2×4)表面の場合に特に顕著であるが、得られたスペクトルには長い裾が観測された。この長い裾は、散乱における表面とのエネルギーの緩和による速度分布の変化だけでは説明することができないものである。そこで、2-6節で述べたように、散乱における表面滞在を考慮した解析を行った。すなわち、飛行時間スペクトルが表面滞在を伴って脱離する成分と表面滞在を伴わずに脱離する成分との和になっているとして、最小二乗法によるカーブフィッティングを行った。このとき、散乱における速度分布の変化も考慮した。ここでは、表面滞在時間、表面滞在を伴わない成分の脱離TMGの速度分布の広がり、並進速度、および各成分の係数がフィッティングのパラメータとなる。図4.2中の実線はカーブフィッティングの結果を示す。図4.2から、観測された飛行時間スペクトルは、全て、表面滞在を伴う成分と伴わない成分の和で再現できることがわかる。表4.1にカーブフィッティングによって得られたパラメータの値を示す。ここで、表4.1中の、散乱したTMG分子に対する表面滞在を伴って散乱したTMGの割合 $R_d$ を、

$$R_d = \int F_d(t) dt / \int F(t) dt \quad (4.1)$$

と定義した。ここで、 $F_d(t)$ は飛行時間スペクトルにおける表面滞在を伴った成分で、 $F(t)$ は、表面滞在を伴った成分と伴わずに脱離した成分の和である。表4.1より、ここで示した3つの表面における飛行時間スペクトルでは、表面滞在時間、表面滞在を伴わずに脱離したTMGの速度分布には明確な相異は現れなかった。ここで観測された約0.9 msという表面滞在時間は分子散乱としては著しく長いものである。ま

表4.1 図4.2の飛行時間スペクトルの解析で得られたパラメータ。ここで、 $R_d$ は(4.1)式で与えられる表面滞在を伴う成分の割合、 $\tau$ は表面滞在時間、 $v_T$ 、 $\sigma_{||}$ は表面滞在を伴わずに脱離したTMGの速度分布の並進速度と広がりをそれぞれ示す。

	$R_d$	$\tau$	$v_T$	$\sigma_{  }$
	(%)	( $\mu$ s)	(m/s)	(m/s)
c(4x4)	18.3	$1265 \pm 300$	$-3 \pm 42$	$304 \pm 17$
(2x4)	76.7	$895 \pm 36$	$-166 \pm 137$	$334 \pm 41$
(1x6)	12.1	$903 \pm 266$	$-73 \pm 50$	$322 \pm 17$



た、脱離したTMGの速度分布は、誤差が大きいながら、ここで用いた表面に対し、熱平衡に対応する値に近いものであった。これに対し、表面滞在を伴う成分の割合を示す $R_d$ は、表面によって大きく異なっていた。(2×4)表面では、全体の77%のTMG分子が表面滞在を伴った後に脱離していたが、c(4×4)表面、(1×6)表面では、表面滞在を伴った成分は著しく小さかった。

次に、TMGの付着係数をTMGの照射量の関数として求めた。TMG分子線を6000パルスずつ照射し、それぞれの飛行時間スペクトルを時間に関して積分した。これにより、一定量のTMGを照射したときに、表面で付着することなく(飛行時間スペクトルのフルスケールである5 msの間に)脱離したTMGの量を求めることができる。図4.3は、得られた積分値( $I = \int F(t) dt$ )をTMGの照射量の関数として示したものである。各点を得るのに照射した6000パルスのTMG分子線は、照射したTMG全てが完全に分解し堆積した場合に、GaAs上の

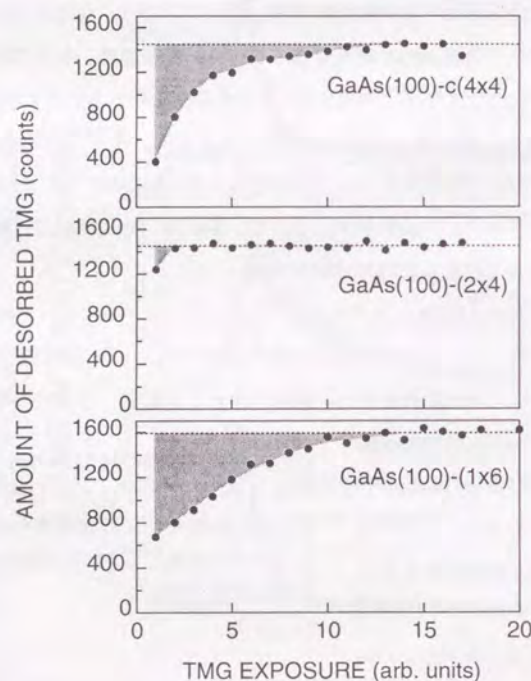


図4.3 273℃(546K)の構造の異なるGaAs(100)表面で付着せずに脱離するTMGの量とTMG照射量の関係。6000パルスのTMGを照射して得た飛行時間スペクトルを積分することで求めた。図中の影の領域は付着したTMGに対応する。

Gaとして約0.1ML堆積する量に相当する。(以降、TMGの照射量はこの方法で表すことにする。) 273℃(546K)というこの基板温度では、TMGは継続的な分解を起こさないことはわかっている[2]。また、この温度では、多層のTMGの物理吸着層は安定でないため、TMGの照射を続けるとTMGの付着はやがて飽和する。以上のことから、脱離するTMGの角分布がTMGの堆積によって変化しないとすると、付着係数は、飽和した時のTMGの脱離量からの差として、

$$s = 1 - I/I_{sat} \quad (4.2)$$

で見積もることができる。このとき、 $I_{sat}$ は脱離するTMGの飽和量を表す。付着したTMGは、図4.3中で影の部分に対応する。

図4.3より、c(4×4)表面、(1×6)表面では、TMGの照射初期で低い脱離量を示したが、これは、清浄なc(4×4)表面、(1×6)表面ではTMGの付着係数が高い(約0.7)ことを意味する。すなわち、清浄なc(4×4)表面、(1×6)表面は、TMGに対する反応性が高いといえる。

ここで、TMGの照射に伴い、脱離するTMGの量は次第に増大していくことが観測される。これは、TMGの付着係数はTMGの照射に伴い減少することを示している。約1 ML相当のTMGを照射したのち、TMGの付着係数はほぼ零となった。TMGの付着が飽和したc(4×4)表面および(1×6)表面を昇温してもTMGの脱離が全く観測されないことから、TMGはこれらの表面で解離吸着したものと考えられる。また、TMGの照射に伴い、飛行時間スペクトルにおける、表面滞在を伴う成分がさらに減少した。すなわち、TMGが付着するに伴い、TMGは表面滞在を経ることなく脱離する成分が増えていく。これは、TMGの照射に伴い表面がTMGに対し不活性になることを意味すると考えられる。ここで実験した様な低い基板温度では、質量分析計で観測できるほどのTMGの継続的な分解は起こらないことはわかっている。この基板温度でもGaAs表面でTMGは解離吸着し得るが、TMGの分解が継続的に起こらないのは、TMGの解離吸着により表面が不活性化されたためであると考えられる。TMGの解離吸着による表面の不活性化に関しては、4.4節でさらに議論する。

一方、図4.3において、(2×4)表面では、TMGの脱離量はTMG照射開始直後から大きく、清浄な表面であっても、TMGの付着量が小さいことがわかる。ここで、付着



係数に関して、 $(2 \times 4)$ 表面で小さく、 $c(4 \times 4)$ 表面、 $(1 \times 6)$ 表面で大きいという表面構造依存性が得られたが、これは、前章で述べたTMG分解率の表面ストイキオメトリ依存性に対応するものと考えられる。 $(2 \times 4)$ 表面でTMGが解離吸着しにくいことは、電子線エネルギー損失分光によっても観測されている[3]。

ただし、ここで注目すべきことは、図4.2からわかるように、 $(2 \times 4)$ 表面では、TMGが長時間にわたり表面に滞在したにもかかわらず、恒久的に付着することなく脱離したという点である。ここで、照射するTMGの密度を増しても飛行時間スペクトルの変化は観測されなかった。したがって、脱離したTMGは一旦解離吸着したものが、再結合して脱離したものでないといえる。すなわち、TMGは、TMG分子のまま表面の準安定な状態に捉えられたものと考えられる。通常、表面に長時間滞在した場合には、分解に至る機会が増え、効率よく反応が進行する。ここで観測した現象はこの表面の特異性を示すものであると思われる。

また、飛行時間スペクトルは、TMGの照射を続けても変化は観測されなかった。表面でTMGが解離吸着しないことから、TMGの照射によって表面の状態は変化しなかったためと考えられる。

図4.4は、基板温度を変えて測定したTMGの飛行時間スペクトルを示したものである。わずか $30^\circ\text{C}$ 足らず基板温度を上げただけで表面滞在時間が半以下になっていることがわかる。すなわち、表面滞在時間は強い基板温度依存性を

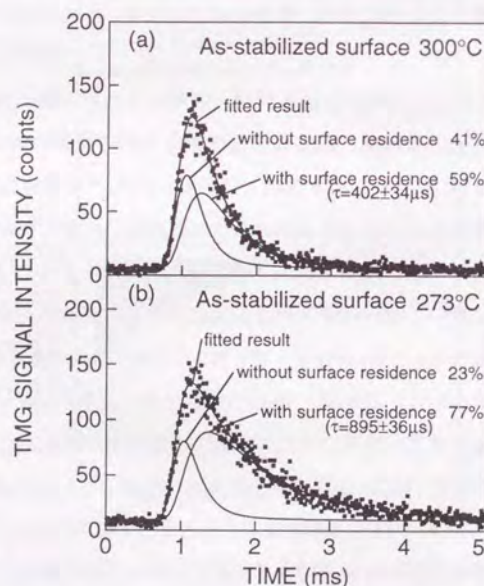


図4.4 基板温度の異なるGaAs(100)- $(2 \times 4)$ で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。解析結果と解析によって得られたパラメータを図中に示した。

持っている。ここで観測している表面滞在時間は、一旦表面に捉えられたTMGが真空中に脱離するまでの時間である。よって、その逆数は捉えられたTMGが束縛を逃れる率(Escape Rate)を意味する。従って、表面滞在時間の基板温度依存性から束縛の深さを見積もることができる。図4.5は表面滞在時間の逆数をアレニウスプロットしたものである。この傾きから活性化エネルギー(束縛の深さ)は $0.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ と見積もることができた。これは、分子散乱で観測される準安定な束縛状態としては大変に深いものである。

#### 4-2 吸着過程における前駆状態

表面にある吸着サイトが全く独立で、表面における分子の移動がない場合、吸着によりサイトが占拠されれば、その分だけ付着係数が減少していくはずである(ラングミュア吸着モデル)[4]。しかし、実際にはこのようにならず、付着係数が吸着によりそれほど急速には減少しないことが多い。吸着におけるこの挙動を理解するために、

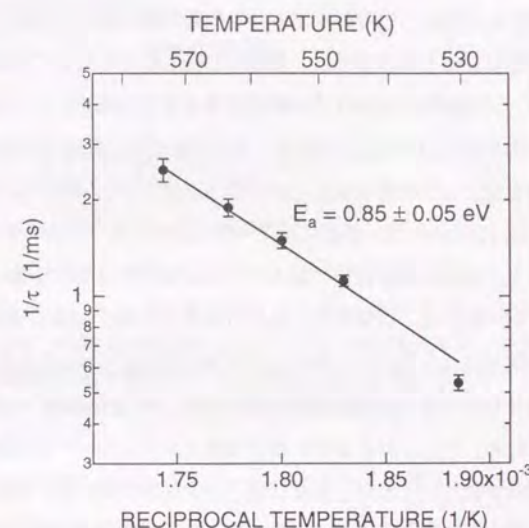


図4.5 GaAs(100)- $(2 \times 4)$ 表面で散乱するTMGの飛行時間スペクトルから求めた表面滞在時間の表面温度依存性。表面滞在時間の逆数をアレニウスプロットした。傾きから求めた活性化エネルギーは $0.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ である。



前駆状態(precursor state)という概念が提案された[5,6]。これは、分子が安定な吸着状態に入る前に、短時間ながら一旦前駆状態に捉えられるというモデルである。前駆状態に捉えられた分子は、表面を移動しながら空いている吸着サイトを探し回するため、付着係数は吸着サイトが減少するほどは減少しないと解釈される。

GaAs(100)上のTMGの吸着において本研究で観測した結果も、前駆状態を伴った解離吸着として理解することができる。図4.5のプロットから、GaAsの表面でTMGは0.85 eVという深い吸着状態に一旦捉えられることがわかる。通常、ここで観測されたように深い前駆状態に捉えられれば効率良く化学吸着に到ると考えられる。従って、一般には、前駆状態に捉えられた分子は、表面に付着し、散乱した分子の飛行時間スペクトルの中に現れることは少ない。しかし、(2×4)表面では、表面に照射されたTMGの多くは深い前駆状態に捉えられるものの、付着(解離吸着)することなく全て脱離した。これにより、飛行時間スペクトルの中に表面滞在を伴った成分として観測された。これは、前駆状態と化学吸着の間に高い障壁があるとして、前駆状態を伴った解離吸着の中で解釈することができる(図4.6)。

半導体表面では、一般に、安定化するために再構成構造を形成している。安定化した表面に分子が(解離)

化学吸着するためには、形成されている再構成構造を一旦壊す必要がある。高い障壁はこの再構成構造が壊しにくいこと、すなわち再構成した表面構造が安定であること[7,8]に対応すると考えられる。ここで用いているTMGは、化学的にはそれほど活性でないと考えられる。

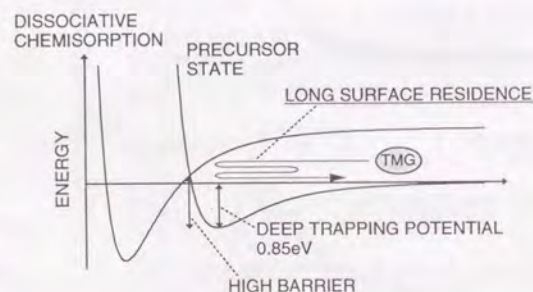


図4.6 パルス分子線散乱によるGaAs(100)-(2×4)表面での結果を解釈するための図。前駆状態を伴った解離吸着として解釈できる。TMGは深い前駆状態に捉えられるものの解離吸着に向かう障壁が高いため解離吸着に至らず脱離した。

TMGが持っている化学的な反応性だけでは、GaAs表面の安定化した表面構造を壊すことができないことを意味している。

一方、c(4×4)、(1×6)表面でも、TMG分子は一時的に前駆状態に捉えられたと予想される。ただし、これらの表面の再構成構造がそ

れほど安定でないために、前駆状態に捉えられたTMG分子がそのまま解離吸着まで到ったと考えることができる(図4.7)。前駆状態に捉えられたTMGは脱離しなかったために飛行時間スペクトルには現れなかった。従って、飛行時間スペクトルには、前駆状態に捉えられることなく脱離した成分だけが現れたと考えられる。

TMGが高い割合で解離吸着したこれらの表面では、TMGの照射に伴いTMGの付着係数が減少した。これは、TMGの照射(TMG解離種の蓄積)に伴い表面が不活化されたことを示すものである。

GaAs上のTMGの散乱で前駆状態が存在することはすでにYuらにより提案されている[9]。ただし、この提案のもとになった飛行時間スペクトルには、前駆状態はごく小さな裾として現れていたにすぎない。また、Yuらは、本研究で観測したような表面ストイキオメトリ依存性は観測できなかった。次の節で議論するが、Yuらの実験では、表面の形成方法が不完全であるために、表面本来の性質がマスクされたと考えられる。本研究で、初めて、十分に制御された表面での検討がなされ、前駆状態の深さを精度良く決めることができた。

連続分子線を用いた実験から、TMGの分解がAs被覆率のわずかな変化で著しく促進されることはすでに述べた。飛行時間スペクトルで観測された長い表面滞在の間

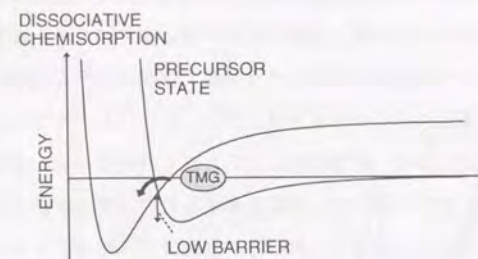


図4.7 パルス分子線散乱による(2×4)以外のGaAs(100)表面での結果を解釈するための図。前駆状態を伴った解離吸着として解釈できる。TMGは深い前駆状態に捉えられ、障壁が高くないのでそのまま解離吸着に至った。



に、TMG分子は表面の広い範囲を拡散できると考えられる。表面全体が安定な構造で覆われ、表面に解離吸着しやすいサイトがなければ、やがて、TMG分子はゆらぎのなかでエネルギーを得て前駆状態から真空中に脱出することになる。しかし、表面ストイキオメトリがずれ、たとえわずかであっても表面に安定でないサイトが現れれば、前駆状態に捉えられたTMG分子は、長時間滞在する間にそのサイトを探し当て、そこで、解離吸着するものと考えることができる。このような機構があるために、図3.12において、表面ストイキオメトリのわずかの違いで、TMGの分解が促進されるようになったものと解釈できる。

#### 4-3 表面形成法依存性

以上述べた様に、GaAs(100)-(2×4)( $\theta_{As}=0.75$ )表面で、TMGは長時間表面に滞在するが分解には至らないという特異な現象を見いだした。パルスTMG分子線を用いたTMG表面反応の検討はYuらによって行われた[9,10]が、本研究で観測したような特異な現象および表面構造依存性は観測されていない。Yuらによる実験と、本研究における実験とでは、用いる表面の形成方法が異なる。Yuらは、実験に用いたGaAs表面をアルゴンイオンによるスパッタとアニールを繰り返すことにより形成したが、本研究ではエピタキシャル成長により形成した。実験結果の相異は、表面の形成方法の違いによると予想される。表面形成方法により、TMGの吸着過程が異なるかどうかを確認するために、この節では、形成方法の異なるGaAs(100)表面でのTMGの吸着を比較する。

(2×4)の再構成を有する表面は、前節では、エピタキシャル成長の後の降温プロセスを制御することで得たが、As過剰な表面を昇温し余分なAsを脱離することによって得ることができる。同じ再構成構造を示したとしても、As過剰面からAsを脱離することで得た表面とエピタキシャル成長によって得た表面の性質が異なることは、表面の仕事関数の測定から指摘されている[11]。次に、これらの表面でのTMGの吸着を比較する。

図4.8はAs過剰面であるc(4×4)表面から脱離するAs<sub>2</sub>の昇温脱離スペクトルである。

昇温速度は0.1 K/sと低く設定した。この時に観測される再構成構造も図中に示した。Asが脱離し、As被覆率が低下するに伴い、図4.8に示したように再構成構造が変化していく。480℃付近で(2×4)の再構成構造が観測されるが、昇温脱離スペクトルの谷底の部分がこの方法で得られる最も安定な(2×4)表面に対応するものと考えられる。

この実験では、c(4×4)表面を異なる処理温度までゆっくり(0.1 K/s)昇温することで表面ストイキオメトリの異なるGaAs表面を得た。これらの表面にパルスTMG分子線を照射し、散乱したTMGの飛行時間スペクトルを測定した。図4.9は、カーブフィッティングにより求めた飛行時間スペクトルに含まれる表面滞在を伴う成分の割合( $R_d$ )を処理温度の関数で示したものである。

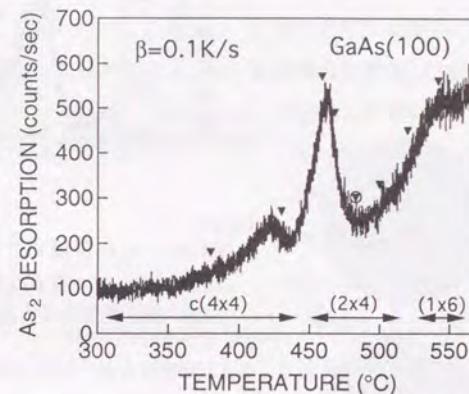


図4.8 GaAs(100)-c(4×4)表面から脱離するAs<sub>2</sub>の昇温脱離スペクトル。

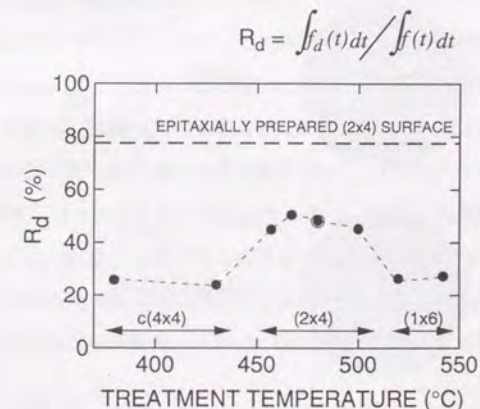


図4.9 GaAs(100)-c(4×4)表面からAsを脱離することで形成した表面で散乱したTMGの、飛行時間スペクトルに含まれる表面滞在を伴う成分の割合( $R_d$ )。



$R_d$ は、深い前駆状態にとられれたにもかかわらず解離吸着に至らずに脱離した成分の割合であるから、この値が大きいほど、表面構造の安定性が高いことを示す。図

4.9中で、破線はエビタキシャル成長により形成した(2×4) ( $\theta_{As}=0.75$ )表面における $R_d$ を示す。(2

×4)に再配列した表面で、 $R_d$ は比較的大きい値を示すが、昇温脱離スペクトルの谷の位置(図4.9中で二重丸の記号で示した)で特異的に増大する傾向は観測されなかった。図4.10にこの表面でのTMGの飛行時間スペクトルを示す。エビタキシャル成長によ

って形成した(2×4) ( $\theta_{As}=0.75$ )表面におけるスペクトルとは大きく異なることがわかる。得られた結果は、As過剰面からAsを脱離させることでは、電子線回折で見て同じ再構成構造を持っていたとしても、エビタキシャル成長により形成した様な安定な表面が得られないことを意味している。TMGはGaAs表面で一旦深い前駆状態に捉えられるが、この時TMGは表面上の広い範囲を拡散できると考えられる。表面を拡散するあいだに、TMGが表面構造の安定性が高くない場所に至れば、TMGはそこで解離吸着するが、そのような場所に至らなければ、解離せずに脱離する。したがって、TMGの表面化学は表面状態に対し著しく敏感になる。Asを脱離することで形成した表面は、RHEEDやLEEDで同じ再構成が観測されていたとしても、エビタキシャル成長により形成した表面に比べて、表面構造の安定でない場所の密度が多いことが考えられる。

スパッタとアニールを繰り返すことで形成した表面では、明瞭な表面ストイキオメトリ依存性は観測されなかったのは、用いた表面形成方法が不十分であったためであると考えられる。

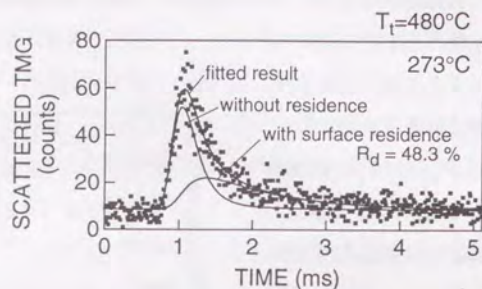


図4.10 Asの脱離によって得た最も安定と思われるGaAs(100)-(2×4)表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。表面滞在を伴う成分はそれほど大きくはない。

#### 4-4 単原子層成長における成長機構[12]

GaAs(100)表面にTMGだけを照射し続けた場合、1原子層分だけ成長したところで成長が停止するという現象が知られている。これを活用して、

TMGとV族の原料ガスを交互に供給することでGaAsを1原子層ずつ成長することが可能である(ALE成長)[13,14]。ALE成長の機構を解明するための検討はこれまで精力的に行われてきた。そのなかで、表面がGaで飽和するだけで成長が抑制できるかという観点で主に議論がなされていた[10,15-20]。本研究では、Gaで飽和したGaAs表面でのTMGの反応を詳細に検討するため、As被覆率(Ga被覆率)の異なるGa過剰GaAs表面に対してパルスTMG分子線の散乱を検討した。

ここでは、エビタキシャル成長と、これにつづく降温プロセスによって形成したGaAs(100)-(2×4)表面 ( $\theta_{As}=0.75$ ) を、真空中で様々な処理温度( $T_s$ )まで

As-stabilized surface

(2×4)



Ga-stabilized surfaces

$T_t = 560^\circ\text{C}$

(1×6)



$T_t = 585^\circ\text{C}$

(4×6)



$T_t = 615^\circ\text{C}$

(4×6) + c(8×2)



図4.11 (100)-(2×4)表面を様々の処理温度まで昇温することで得た表面ストイキオメトリの異なるGaの過剰なGaAs(100)表面のLEED像。図中に処理温度と再構成構造を示す。



昇温することで、表面ストイキオメトリ(Ga被覆率)の異なるGa過剰のGaAs表面を得た。図4.11は用いた表面のLEED像である。処理温度が高いほど表面はGa被覆率は高い。

これらのGa過剰表面にパルスTMG分子線を照射し、得られた飛行時間スペクトルを積分することで、表面で付着することなく脱離したTMGの量を求めた。これ

から、TMGの付着係数を求めることができる。図4.12の白ぬき記号( $\square\triangle\Diamond$ )は、基板温度273°C(546K)において、脱離TMG分子の量から求めた、表面ストイキオメトリの異なるGa過剰GaAs表面上のTMGの付着係数を、TMGの照射量の関数として示したものである。また、図4.12中の◆印は、比較のために示した、As安定化GaAs(100)-(2×4)表面における付着係数である。Ga過剰面では、TMG照射初期で付着係数が大きく、TMGの照射に伴い徐々に減少していることがわかる。図4.12において、各点の横軸の間隔は約0.1MLに相当する。これより、約1.5MLのTMGを照射した後ではTMGの付着係数はほとんど零となっていることがわかる。得られた結果は、清浄なGa過剰GaAs表面はTMGに対して反応性が高く、TMGの照射に伴い表面が不活性になることを示している。また、TMGの付着係数には出発表面のGa被覆率によって変化する傾向は観測されなかった。これは、表面がGa過剰になってもTMGの付着(解離吸着)は抑制されないことを示している。

また、図4.13は、処理温度615°Cで得たGa過剰表面を用い、TMG照射初期と十分な照射を行った後に測定した、散乱TMGの飛行時間スペクトルである。両者ともに表面滞在を伴って脱離する成分は大変小さかった。詳細に見ると、TMG照射初期に測

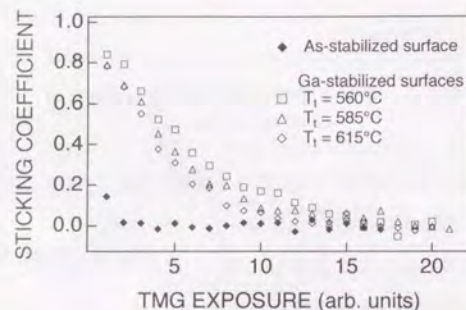


図4.12 273°C(546K)で測定した、表面ストイキオメトリの異なるGa過剰(100)表面とAs安定化(100)-(2×4)表面における、TMGの付着係数。図中の数字は表面を形成する際の処理温度を示す。

定した飛行時間スペクトルでわずかに現れていた表面滞在を伴う成分が、十分にTMGを照射した後では、完全になくなったことがわかる。(カーブフィッティングによる解析では7%の表面滞在を伴った成分が観測されるが、この成分を加味しなくても十分に観測された飛行時間スペクトルを再現することができる。)他のGa過剰表面においても同様の結果が得られた。TMGを十分に照射した後では、TMGは前駆状態に捉えられることなく全て脱離したといえる。

得られた結果は、清浄なGa過剰のGaAs表面では付着係数は大きいですが、TMGの照射に伴い付着係数は減少していくこと、また、表面滞在を伴う成分はもともと少ないが、TMGの照射により、さらに減少すること、さらに、現れた現象には出発表面でのGa被覆率による依存性がないことを示している。

結果は次のように解釈することができる。すなわち、Ga被覆率によらず、清浄なGa過剰表面は安定でない。TMGは表面反応の初期で表面の前駆状態に捉えられるが、それがそのまま化学(解離)吸着に移り、表面に蓄積していく。Ga被覆率依存性が観測されなかったことは、Ga被覆率を増しただけではTMGの分解(表面解離)は抑制されないことを示している。これに対し、TMGの照射により付着係数は減少し、十分にTMGを照射した後では、付着係数は零となり、TMGは前駆状態に捉えられることな

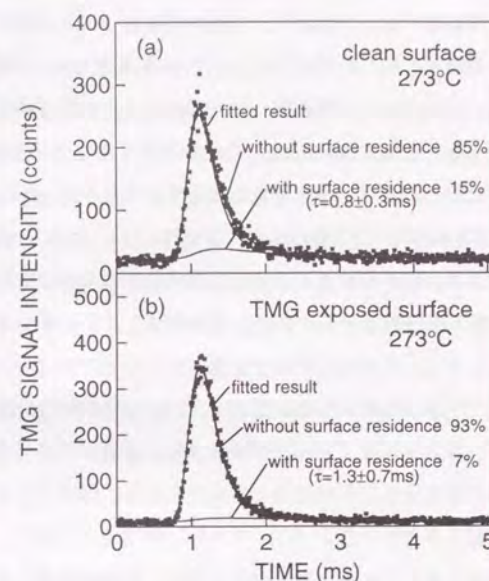


図4.13は、処理温度615°Cで得たGa過剰表面を用い、TMG照射初期と十分な照射を行った後に測定した、散乱TMGの飛行時間スペクトルである。



く全て脱離する。すなわち、TMGの照射により、表面が不活性になったといえる。

Ga被覆率を増しただけではTMGの分解(解離吸着)は抑制されないことから、TMGの解離によって生じた化学種、おそらくはメチル基が表面を不活性にしたと考えるべきである。表面は約1.5 MLのTMGを照射することで不活性になったが、このとき堆積したTMGの量は、付着係数を積分することから、0.5 MLと見積もることができる。1個のTMG分子は3個のメチル基を持っているが、1個のTMG分子から平均して2個のメチル基が供給されれば、表面全体を覆うことも可能である。しかしながら、表面が不活性化されるために、表面全体をメチル基で覆う必要があるということを、必ずしも、示しているわけではない。

ここで用いた低い基板温度では、TMGは連続的な分解を起こさないことは観測されている。それは、TMGの照射により、表面にメチル基が吸着し、これによって表面が不活性化したためであると考えられる。温度を高めることでTMGの分解が連続的に起こるようになるが[2]、これは、表面を不活性化したメチル基が脱離するためであると考えられる。以上のことから、Yuらが主張しているように[10]、TMGの分解が連続的に起こるにもかかわらず、成長の自己停止が生じ、ALEが実現するのは、脱離するメチル基とTMGが分解して堆積するメチル基の間で均衡がとれているためであると考えられる。ただし、このような機構で成長の自己停止が起こるとすると、表面反応における運動学的パラメータのなかに、その特徴が現れているはずである。この機構での成長自己停止を検証するためには、より詳細な分析により運動学的なパラメータを決める必要がある。

以上の結果から、Ga被覆率が増大しただけではTMGの分解(解離吸着)は抑制されないが、TMGの解離吸着に伴いメチル基が表面を覆い、TMGの分解を抑制するようになることがわかった。単原子層成長における成長の自己停止には表面に吸着したメチル基が重要な役割をしていると考えられる。

#### 4-5 まとめ

第3章で、GaAs(100)表面上のTMGの分解率の表面ストイキオメトリ依存性は、特徴的な挙動を示すことを述べたが、これは、パルスTMG分子線の散乱から、吸着における前駆状態を考慮することで説明できることがわかった。すなわち、GaAs(100)表面では、TMG分子は0.85eVという深い前駆状態に一旦捉えられる。表面に捉えられている間、TMG分子は表面の広い範囲を拡散でき、表面上で安定性の劣る場所を見つけるとTMG分子はそこで解離吸着する。一方、表面構造が十分に安定で、解離吸着できるサイトに表面滞在の間に至らなければ解離吸着せずに脱離する。

また、GaAs(100)表面は、Ga被覆率が増大するだけではTMGの分解は抑制されず、ALE実現のためには表面に吸着したメチル基が深く関わっていると考えられる。

#### 第4章の参考文献

- [1] M. Sasaki and S. Yoshida, *Surf. Sci.* **315**, L964 (1994).
- [2] Y. Ohki, Y. Hiratani, and M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1486 (1989).
- [3] A. Närmann and M. L. Yu, *Surf. Sci.* **269/270**, 1041 (1992).
- [4] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [5] たとえば、P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957).
- [6] L. Gonzalez, R. Miranda, and S. Ferrer, *Surf. Sci.* **119**, 61 (1982).
- [7] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 834 (1987).
- [8] J. E. Northrup and S. Froyen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2276 (1993).
- [9] R. Souda and M. L. Yu, *Surf. Sci.* **280**, 115 (1993).
- [10] M. L. Yu, *J. Appl. Phys.* **73**, 716 (1993).
- [11] R. Duszak, C. J. Palmström, L. T. Florez, Y. -N. Yang, and J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1891 (1992).
- [12] M. Sasaki and S. Yoshida, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 269 (1994).



- [13] M. Ahonen, M. Pessa, and T. Suntola, Thin Solid Films **65**, 301 (1980).
- [14] J. Nishizawa, H. Abe, and T. Kurabayashi, J. Electrochem. Soc. **132**, 1197 (1985).
- [15] J. Nishizawa, T. Kurabayashi, H. Abe, and A. Nozoe, Surf. Sci. **185**, 249 (1987).
- [16] M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Komada, Thin Solid Films **174**, 63 (1989).
- [17] J. R. Creighton, Surf. Sci. **234**, 287 (1990).
- [18] N. Kobayashi and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L319 (1991).
- [19] D. E. Aspnes, I. Kamiya, H. Tanaka, and R. Bhat, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1725 (1992).
- [20] H. Ohno, S. Goto, Y. Nomura, Y. Morishita, A. Watanabe, and Y. Katayama, Appl. Phys. Lett. **62**, 2248 (1993).

## 第5章 選択成長におけるTMGの表面反応

選択成長は、成長を抑制するマスク材で基板表面の一部を覆うことにより、所望の領域にエピタキシャル成長を行う技術である。MOMBE法における選択成長では、エピタキシャル成長が表面状態に敏感な表面化学反応で支配されているため、気相反応の寄与の大きいMOVPE法に比べ、成長選択性が大きいという特徴がある。

さらに、次世代の素子に求められる高機能を実現するためには、界面を汚染することなく高精度に制御された3次元構造を形成することが必要である。このため、全てのプロセスを超高真空装置内の制御された環境で行う真空一貫プロセスの実現が求められている[1]。超高真空装置で行うMOMBE成長は、真空一貫プロセスに適合しやすい成長法である。ただし、これまでに選択成長で用いられているマスク材では溶液中での処理が避けられないので、マスク材の検討から始める必要があった。

これまで、GaAs酸化膜[2,3]とごく薄いGaN[4,5]が真空一貫プロセスに使用できるマスク材であることが示されている。今後、選択成長における制御性を高めるため、あるいは、より優れたマスク材を開発するため、その選択成長の本質を理解する必要がある。

表面からの脱離種の質量分析から、原料ガスは基板表面では分解するが、マスク材の表面では分解しないという結果が得られている。これから、選択成長の本質は原料ガスの分解選択性にあるとされている[2-5]。一方、GaAs酸化膜は金属Gaによって蒸気圧の高い物質に還元されることが知られている。マスクとして用いているGaAs酸化膜はごく薄いにもかかわらず選択成長が実現しているが、ここにはなにか巧妙な機構が存在することが予想される。

本章では、Gaによって還元されやすいGaAs酸化膜マスクが、選択成長のマスクとして機能するための機構を見いだすため、GaAs酸化膜と金属Gaの反応について検討するとともに、パルスTMG分子線の散乱を観測することから、選択成長の本質である原料ガスの分解選択性の起源に関わる知見を得る。さらに、得られた結果をGaNマ



スクの場合と比較し、成長制御の可能性を追求する。

### 5-1 GaAs酸化膜マスクの特徴

選択成長のマスク材として、これまで、シリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜が用いられてきた[6-8]。しかし、これらのマスク材をパターニングするためには、溶液中での処理が不可欠である。真空一貫プロセスによる選択成長を実現するためには、新たなマスク材の開発が求められていた。

GaAs酸化膜が真空一貫プロセスによるエッチングのためのマスク材として利用できることは既に知られている[1,9]。この酸化膜は酸素雰囲気中で光を照射することによって形成したものである。この酸化膜は、塩素ガスと電子線を照射することによりパターニングが可能であり、As雰囲気中で昇温することによりマスク全体を除去することも可能であった。GaAs酸化膜がこのような性質を持っているため、真空一貫プロセスの中で用いることが可能となった。このGaAs酸化膜は、酸化する際に照射するランプ光強度を高めることで選択成長のマスクとしても有効に機能することが確認された[2]。

これにより、真空一貫プロセスにおける選択成長が実現す

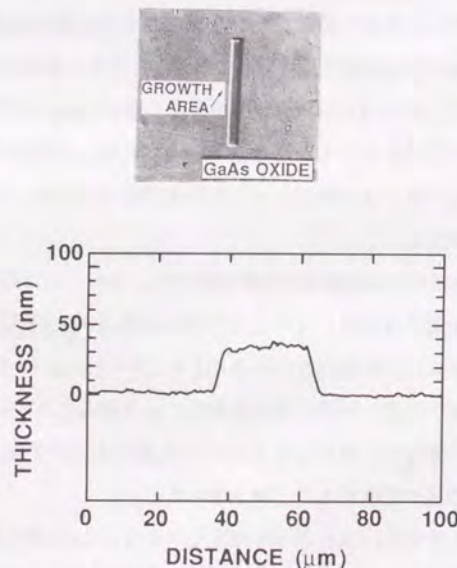


図5.1 GaAs酸化膜マスクを用いたGaAs選択成長の例。塩素と電子線を用いて酸化膜を除去した部分のみにGaAsが選択的に成長した[2]。

ることになる。図5.1にGaAs酸化膜を用いた選択成長の実例を示す[2]。

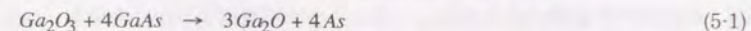
GaAs酸化膜の主成分は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ であるが、これは、Gaにより蒸気圧の高い $\text{Ga}_2\text{O}$ に還元されることは知られている。しかし、GaAs酸化膜は、Gaを含むガスの雰囲気中に長時間曝されながらGaAsの成長を抑制し、GaAsの選択成長が実現した。ここには、なにか特別の機構が働いていると考えられる。本節では、この現象の詳細を理解するために質量分析計を用いた検討を行った。

本研究では、2種類のGaAs酸化膜を用いた。まず、第3章と同じ方法でGaAs(100)-(2×4)表面を形成し、この表面を出発表面とする。この表面に $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ の強度のハロゲンランプ光を照射しながら、10Torrの純酸素に15分間さらすことで形成したGaAs酸化膜(光酸化膜)と、同じ条件で光を照射しないで形成した酸化膜(暗酸化膜)を用いた。このうち、光酸化膜は、真空一貫プロセスにおいて選択成長のマスクとして十分に機能するものである。一方、暗酸化膜では、一時的に原料ガスの分解を抑制するものの、その効果は持続せず、選択成長は実現できなかった。

まず、ここでは、金属Gaの堆積によるGaAs酸化膜の変化を調べるため、これらの酸化膜表面に少量の金属Gaを堆積させた後、昇温脱離スペクトルを測定した[10]。

図5.2は、光酸化膜に $200^\circ\text{C}$ で金属Gaを堆積させた後に測定した $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 、 $\text{As}_2^+$ の昇温脱離スペクトルである。この時、Gaの堆積量はGaAsを成長したときのRHEED振動の周期から求めた。

Gaを堆積させない酸化膜についてみると、 $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 、 $\text{As}_2^+$ ともに $655^\circ\text{C}$ に鋭い脱離ピークを観測した。ここでは、 $\text{Ga}_2\text{O}$ と $\text{As}_x$ が同時に脱離したと考えられる。ここで観測したピークは、通常の昇温脱離で現れるピークとしては極端に鋭いものである。Toneら[11]により、このピークは、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と基板のGaAsが反応し、



により、 $\text{Ga}_2\text{O}$ とAsが生成したものと考えられている。この反応では、時間とともに分解生成物の脱離量が増大するという特異な等温脱離スペクトルが観測されている。ここで観測した、著しく鋭い昇温脱離ピークはこの特異な等温脱離スペクトルに対応するものと考えられる。この昇温脱離の直後の表面では、表面が平坦でない場合



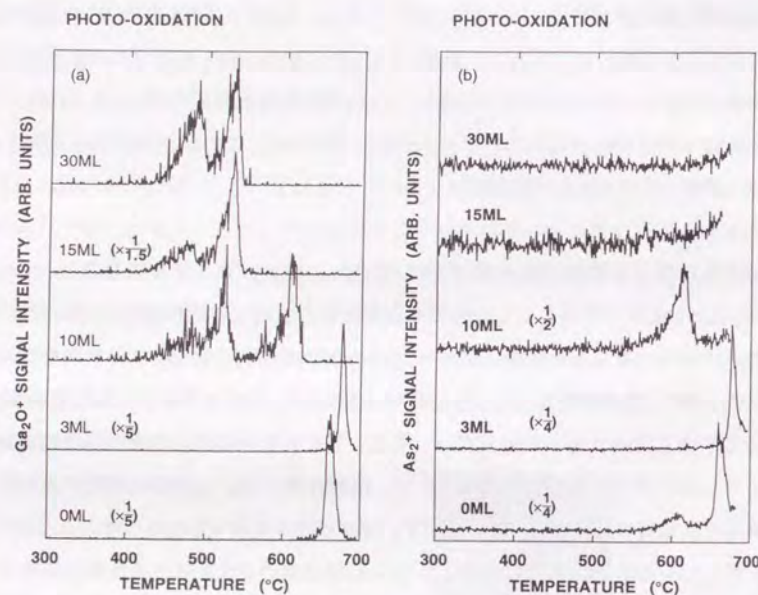


図5.2 あらかじめGaを堆積させたGaAs光酸化膜から脱離する(a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、(b)  $\text{As}_2\text{O}_3$ の昇温脱離スペクトル。昇温速度は $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ とした。Gaの堆積量は図中に示した。

に観測されるスポット状のRHEED像が観測された。これは、GaAs基板表面が、(5-1)式の反応により不均一に消費されたことを意味する[12,13]。また、 $610^\circ\text{C}$ 付近にAsだけの単独の脱離が観測されたが、これはもともとあった過剰のAsが脱離したことによると考えられる。

次に、3ML以下の少量のGaを堆積した場合について議論する。この場合、Gaを堆積しなかった場合と同様に、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{As}_2\text{O}_3$ が同時に脱離した。ただし、Gaの堆積によりピークは高温側にシフトし、これに伴いピーク形状もより鋭くなった。このとき、ピークを積分した量は変わらず、表面にある酸素の量は変わらないものと考えられる。ここで、図5.3に $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{As}_2\text{O}_3$ が同時に脱離するピークの位置をGaの堆積量の関数

としてプロットした。これより、Gaの堆積量が3MLのとき、ピーク位置が最も高温側にシフトした。これまでに、酸化膜の厚さが増すことで脱離ピークが高温側にシフトした観測例はある[12]。しかし、ピークの積分量は一定であるので、酸化膜の厚さに変化は無い。従って、Gaの堆積量が3ML程度の時に、ピーク

位置が高温側にシフトしたのは、酸化膜が熱的に安定化したことによると考えられる。ピークが高温側にシフトした場合には、 $610^\circ\text{C}$ 付近に現れたAs単独の脱離は観測されなかった。これより、酸化膜形成時に存在した過剰のAsが、堆積したGaと結合し、膜全体として安定化したものと考えられることができる。

Gaの堆積量が10ML以上の場合、 $450^\circ\text{C}$ から $550^\circ\text{C}$ の領域で、上で述べた脱離とは挙動の異なる $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の脱離を観測した。この脱離は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ の脱離を伴わない。この脱離成分は、Gaの堆積量とともに増大したが、この時、脱離温度のシフトは観測されなかった。これは、酸化膜が、堆積したGaによって還元される



の反応によるものと考えられる。ここで、この脱離は $480^\circ\text{C}$ 付近のピークと $530^\circ\text{C}$ 付近のピークの2つの成分からなることから、Gaで還元された酸化膜は2つの成分からなることを示している。また、Gaの堆積量が3ML以上の場合には、(5-1)式によるAsを伴った $\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離ピークの位置が、逆に、低温側にシフトした。これは、(5-2)式の堆積したGaとの反応により酸化膜の一部が脱離したことにより、(5-1)式のGaAs基板との反応が始まる時点での酸化膜の膜厚が薄くなっているためであると考

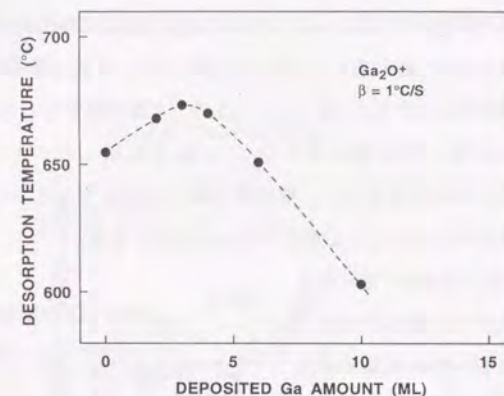


図5.3 昇温脱離スペクトルにおけるAsを伴った $\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離温度とGaの堆積量の関係。



えられる。(酸化膜が薄くなると脱離ピークは低温側にシフトする。)

Gaの堆積量を15ML以上にすると、(5-1)式に対応したAsを伴った脱離は観測されなくなった。すなわち、(5-2)式の反応により、形成した酸化膜全てが堆積したGaによって還元されたと考えられる。15MLのGaで酸化膜がちょうど全て還元されたとすると、これから、酸化膜にある $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の量を見積もることができる。最も安定な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [14]を仮定すると、酸化膜の厚さは13Åとなる。これほどに薄い酸化膜でも選択成長のマスクとして機能していたことになる。

次に、温度を一定に保った状態で金属Gaを堆積させ、この時に脱離する化学種を観測した[10]。図5.4は520℃に保った光酸化膜にパルス状の金属Gaを照射し、脱離する $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 強度の時間変化を測定したものである。パルス幅は約10秒、パルス当たりのGa量は0.5MLとした。図5.4(b)は実験全体の様子を示したものであり、図5.4(a)は前半部分を拡大したものである。照射したGaによって直接酸化膜が還元すると仮定した場合、照射したGaの量に相当する反応生成物が脱離し、酸化膜の減少にともない、反応生成物

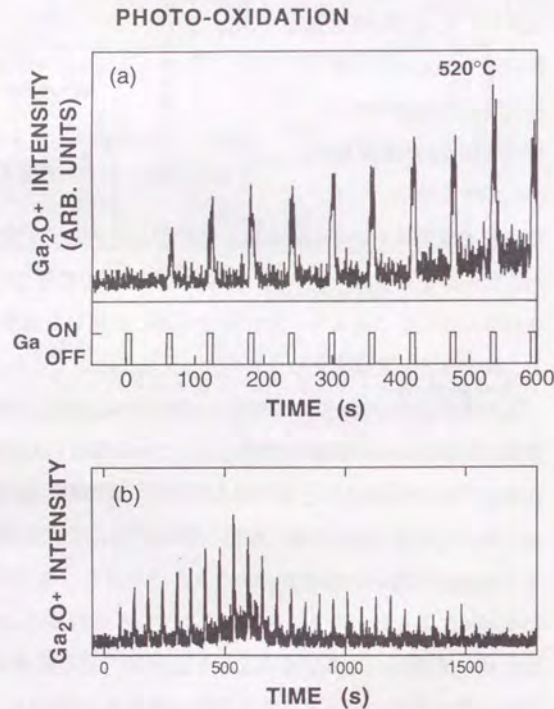


図5.4 520℃に保ったGaAs光酸化膜にパルス上のGaを照射したときに脱離した $\text{Ga}_2\text{O}$ の信号強度の時間変化。

の量が減少していくはずである。しかし、得られた結果はこのようにはならず、特異な挙動を示した。1回目のGa照射では $\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離はなく、その後10回のGa照射では、Gaの照射に伴い $\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離は増大していった。これは、少量のGaの堆積では、直接還元されないことを意味する。

これらの観測から、光酸化膜は金属Gaでは直接には還元されず、堆積したGaは、まず、酸化膜を改質するために消費されることを見いだした。このとき、昇温脱離スペクトルによれば、脱離ピークが高温側にシフトすることから、酸化膜はむしろ熱的に安定化していると考えられる。

次に、暗酸化膜に対し同様の実験を行った。図5.5は、200℃で10MLの金属Gaを堆積させた暗酸化膜と、金属Gaを堆積させなかった暗酸化膜について測定した $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 、 $\text{As}_2^+$ の昇温脱離スペクトルである。これから、Gaを堆積させなければ、620℃付近で $\text{Ga}_2\text{O}^+$ と $\text{As}_2^+$ の鋭い脱離ピークが観測され、GaAs基板との反応により

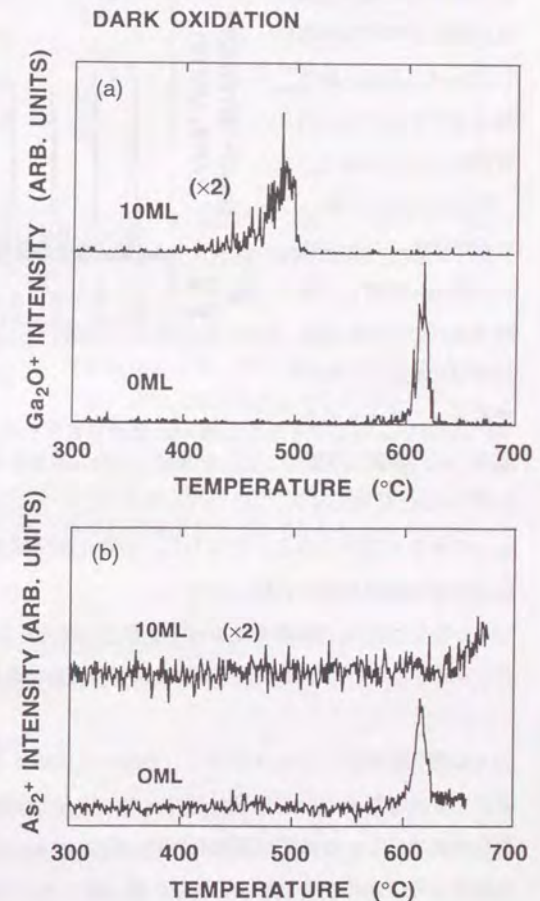


図5.5 10MLのGaを堆積させたGaAs暗酸化膜と堆積させないGaAs暗酸化膜から脱離する(a)  $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 、(b)  $\text{As}_2^+$ の昇温脱離スペクトル。



酸化膜が脱離したことを示している。これに対し、10MLのGaを堆積させると、 $\text{As}_2^+$ の脱離は観測されず、堆積したGaは、全て、酸化膜を還元するために消費されたことがわかる。

図5.6は520℃に保った暗酸化膜にパルス状の金属Gaを照射し、脱離する $\text{Ga}_2\text{O}^+$ 強度の時間変化を測定したものである。これからわかるように、金属Gaを照射開始した直後から

$\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離が観測される。すなわち、暗酸化膜では光酸化膜で観測されたような特異な挙動は観測されなかった。

以上のことから、金属Gaによって直接には還元されず、Gaの量が少なればむしろ安定化するという性質は光酸化膜に特有のものであることがわかった。

GaAs酸化膜表面にTMGを照射し、表面から脱離する化学種を質量分析計を用いて測定すると、表面で全く分解が起こらないにもかかわらず、基板温度の上昇に伴い信号強度が低下する傾向が観測されている[2,3,15]。これは、基板温度の上昇に伴い脱離種の飛行速度が高まり、質量分析計の検出効率(イオン化室でのイオン化効率)が低下したためであると考えられる。

GaAsの光酸化膜と暗酸化膜にTMGを照射し、表面で散乱したTMGに対応する質量分析計信号強度の基板温度依存性を求めた。両者ともに基板温度の上昇により信号

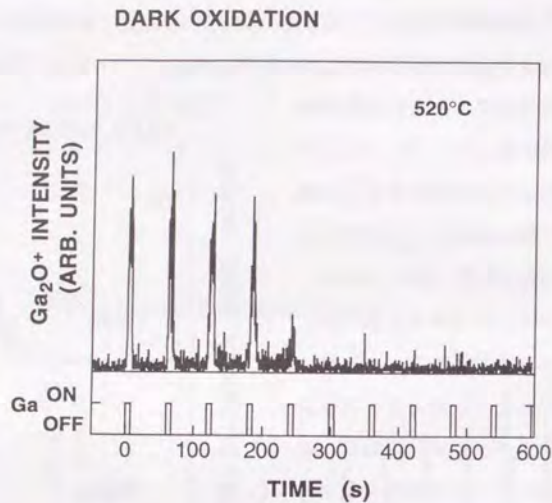


図5.6 520℃に保った暗酸化膜にパルス上の金属Gaを照射した時に脱離した $\text{Ga}_2\text{O}$ の信号強度の時間変化

強度は減少したが、暗酸化膜の場合に基板温度依存性は強く現れた[16]。これは、暗酸化膜において、脱離TMGの平均飛行速度が、基板温度に対し敏感に影響を受けるためであると考えられる。すなわち、暗酸化膜での散乱において、TMG分子と基板との間のエネルギー授受の量が多いことを示唆している。

この現象を定量化するために、エネルギー適応係数(energy accommodation coefficient,  $\alpha$ )を導入する。これは、

$$\alpha = \frac{T - T_i}{T_s - T_i} \quad (5.3)$$

で定義されるものである[17]。ここで、 $T$ 、 $T_i$ はそれぞれ表面で散乱したTMGと表面に入射したTMGの平均並進温度、 $T_s$ は基板温度を示す。散乱されるTMGのフラックスが一定であるとする、質量分析計による信号強度は $\alpha$ を用いて、

$$I \propto v^{-1} \propto T^{-\frac{1}{2}} \alpha (T_i + \alpha(T_s - T_i))^{-\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

で与えられる。一般に、 $\alpha$ は基板温度の関数である[18]が、ここでは基板温度に依らないと仮定して、観測された信号強度の基板温度依存性を解析した[16]。 $\alpha$ が温度に依らないとしたことで、 $\alpha$ の絶対値を物理量に結びつけることはできないが、エネルギー授受の大小の比較には用いることができると思われる。図5.7に、光酸化膜の場合に解析した結果を示す。最小二乗法より求めた $\alpha$ は、光酸化膜の $0.27 \pm 0.02$ に対して、暗酸化膜では $0.59 \pm 0.06$ であった。 $\alpha$ が大きいほど散乱におけるエネルギーの

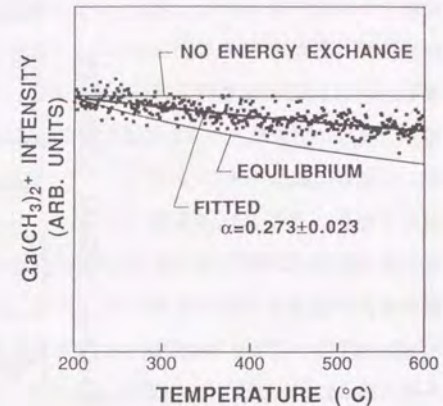


図5.7 光酸化膜で散乱したTMGの信号強度の基板温度依存性。信号強度の減少が散乱したTMGの飛行速度が増大したこと因るとすると、信号強度は(5.4)式で表される。 $\alpha$ は温度に依らないとして(5.4)式より最小二乗法により $\alpha$ をもとめた。(エネルギー授受がなければ $\alpha=0$ 、熱平行が成り立てば $\alpha=1$ となるはずである。)



授受が大きいといえるから、光酸化膜上での散乱でエネルギーの授受が小さいことを意味している。

次に、光酸化膜に予めGaを堆積させておき、そこにTMGを照射したときに基板温度に対する質量分析計信号強度の変化を調べた(図5.8)[19]。(Gaを15ML堆積させた場合に、500℃以上で信号強度が大きく減少したのは、酸化膜が脱離したためにTMGの分解が起こったことによる。)それぞれについて、式(5-4)を用い $\alpha$ を求めると図5.9のようになった。図5.9から、Gaの堆積よって、TMGの散乱における

エネルギーの授受の量が変化することがわかる。ここで、図5.9と図5.3を比較すると、昇温脱離ピークの位置とエネルギー緩和とは相関があり、昇温脱離ピークが高温側にある場合に、すなわち酸化膜の熱的安定性が高い場合

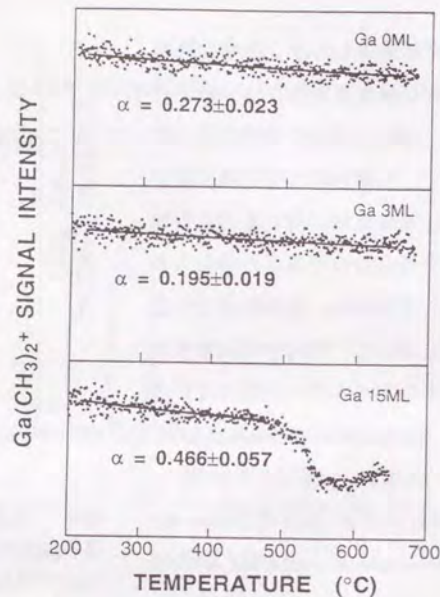


図5.8 Gaを堆積させた光酸化膜で散乱したTMGの信号強度の基板温度依存性。(5-4)式より最小二乗法により $\alpha$ をもとめた。

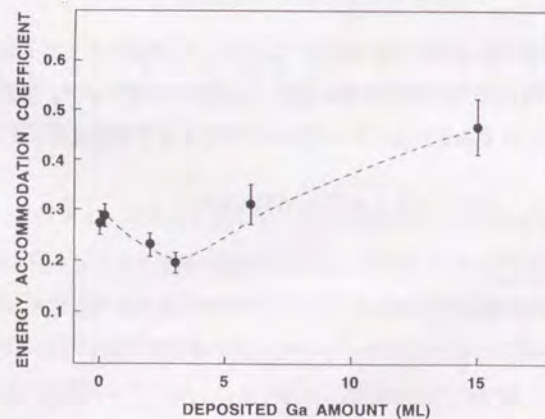


図5.9 (5-4)式より求めたTMGが光酸化膜上で散乱する時のエネルギー適応係数( $\alpha$ )とGaの堆積量の関係。

に、エネルギー緩和が少ないことを意味する。ここで、エネルギー緩和の少ない方が選択成長のマスクとして優れていると考えられる。得られた結果は、堆積量が少量であれば、Gaの堆積によりマスクとしての特性が向上することを示している。

光酸化膜で選択成長が実現できるのは、ここで観測された光酸化膜の性質によるものであると結論できる。

前述したように、昇温脱離の結果から、Gaが15ML以上堆積すれば、光酸化膜であっても全体が還元された。Gaを部分的に堆積させ540℃まで昇温すれば、Gaを堆積した部分は脱離するが、Gaを堆積させない部分はそのまま残る。これを用いて、酸化膜のパターニングが可能であると考えられる。実際、この方法を用いて酸化膜をパターニングし、選択成長が実現した[20]。

図5.10は、光酸化膜上に、金属板に穴をあけたシャドーマスクを用い30MLの金属Gaを部分的に堆積させることでパターニングを行い、選択成長を試みたものである。これにより、用いたシャドーマスクの開口部の形状通りにGaAsが選択成長することが確認できた。液体金属イオン源とSTM技術を組み合わせることで、低速のGaイオンを、ごく微少な領域に堆積する方法が提案されている[21]ので、この方法は照射損傷の少ないナノ構造作成技術としての可能性を有するものである。

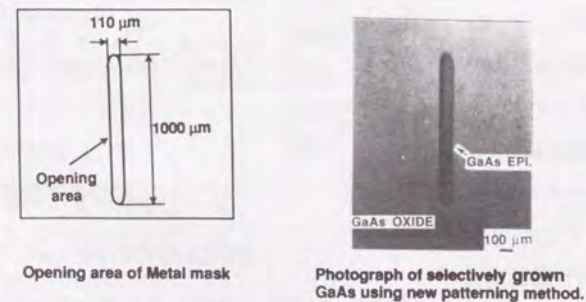


図5.10 シャドーマスク(左図)によりGaを選択的に堆積させ、昇温することでパターニングしたGaAs光酸化膜をマスクとして用いた、GaAs選択成長の結果を示す図。シャドーマスクの形状通りの選択成長が実現した。



先に述べたように、酸化膜を昇温により脱離させた場合、(5-1)式の反応により基板のGaAsが不均一に消費され、表面が平坦にならない。しかし、Gaを堆積することで酸化膜を還元、除去すれば、GaAs基板との反応がないので表面の平坦性が保たれると考えられる。実際、この方法で酸化膜を除去した表面では、エピタキシャル成長やアニールを行うことなく、平坦な表面であることを示す明瞭なストリーク状のRHEED回折像が観測され、表面の平坦性が保たれることを確認した。

### 5-2 GaAs酸化膜マスク上でのTMGの分解抑制機構[22,23]

前節で、GaAsの光酸化膜には、金属Gaによって直接には還元されないという性質があり、これによってマスクの機能が長時間にわたり維持されることを示した。これまでに、GaAs表面とGaAs酸化膜表面にTMGを照射したときの脱離種の観測から、GaAs表面上では分解する基板温度で、GaAs酸化膜表面ではTMGが分解しないことを確認している。このことから、選択成長の本質は、原料ガスがGaAs上で分解し、マスク上で分解しないという分解選択性にあると考えられている。本節では、選択成長の本質となる分解選択性を生じさせた機構の解明を試みる。

前節と同様に、GaAs(100)-(2×4)表面を強度 $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ のハロゲンランプ光照射有/無の条件下で10Torrの純酸素に15分間さらすことで、GaAs酸化膜(光酸化膜および暗酸化膜)を形成し、この表面上でのTMGの吸着脱離について検討する。

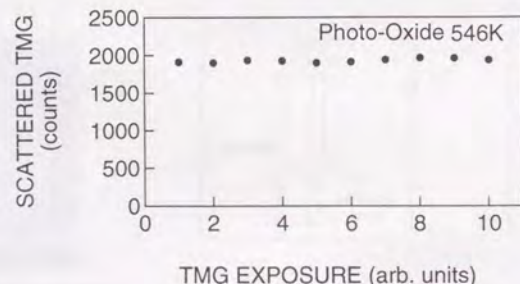


図5.11 273℃(546K)のGaAs光酸化膜で付着せずに脱離するTMGの量とTMG照射量の関係。6000パルスのTMGを照射して得た飛行時間スペクトルを積分すること求めた。

図5.11は、273℃(546K)の光酸化膜上にTMGを照射したときに、表面に付着せずに脱離したTMGの量をTMGの照射量の関数として表したものである。TMGの脱離量は、TMGの照射初期から一定の値を示した。すなわち、TMGの付着は全く起こっていないことがわかる。また、図5.12は、273℃(546K)の光酸化膜上で散乱したTMGの飛行時間スペクトルである。GaAs(100)表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトルには表面滞在に対応する長い裾が現れていたが、光酸化膜表面で散乱した場合、表面滞在に対応する長い裾は全く観測されなかった。このスペクトルは、脱離するTMG分子の速度分布が並進運動を伴っ

たマックスウェル分布と仮定し、カーブフィッティングによる解析を行った。ここで、並進速度と、速度分布の広がりをパラメータとした。図5.12中の実線がカーブフィッティングの結果を示す。これより、測定された飛行時間スペクトルは、ほぼ、完全に再現することができた。すなわち、光酸化膜表面では、TMGは表面に滞在することなく全て脱離した。この挙動は、光を照射せずに形成した暗酸化膜でも全く同じであった。これらの表面にはGaAs(100)表面のような深い前駆状態がないといえる。

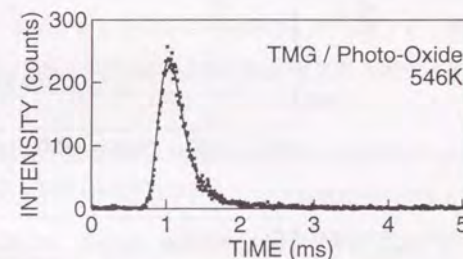


図5.12 GaAs光酸化膜表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。表面滞在がないとして再現できた。図中の実線は解析結果を示す。

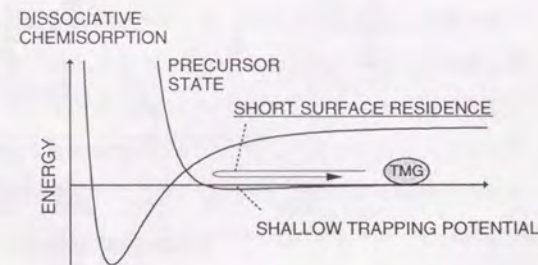


図5.13 GaAs酸化膜上でのパルスTMG散乱の結果を解釈する図。深い前駆状態はない。



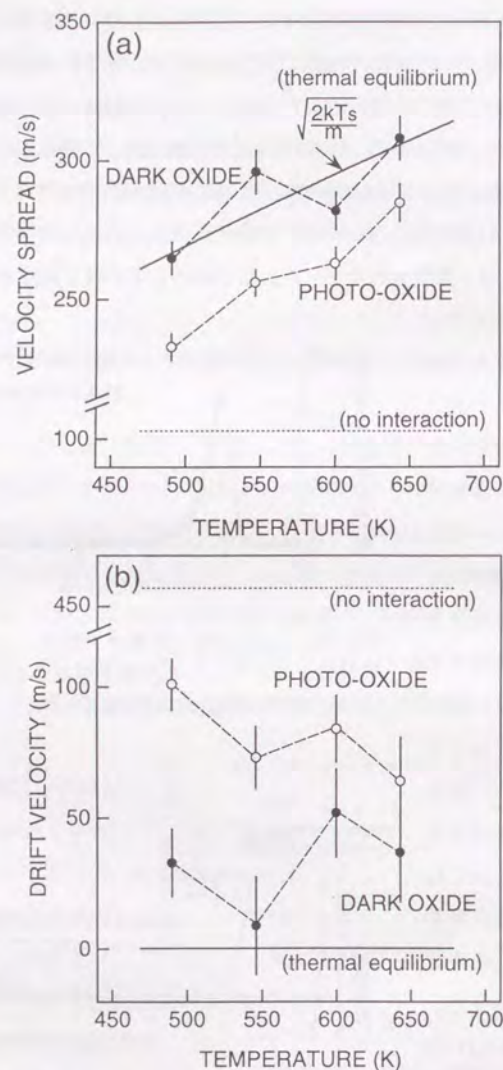


図5.14 光酸化膜、暗酸化膜で散乱したTMGの速度分布の(a)拡がり ( $\sigma_v$ )と(b)並進速度( $v_T$ )。飛行時間スペクトルの解析により求めた。熱平衡が成り立てば実線、エネルギーの授受がなければ点線の値を示す。

GaAs酸化膜マスク上でのTMGの散乱は、図5.13の描像で理解することができる。すなわち、表面に深い前駆状態がないので、表面で散乱するTMG分子は表面に捉えられことなく全て脱離する。これに対し、GaAs(100)表面では、TMG分子は表面散乱の初期で一旦前駆状態にとらえられ、As被覆率0.75の場合を除き、高い確率で解離吸着した。GaAs酸化膜表面上でのTMGの吸着過程はGaAs表面上と大きく異なることが明らかになった。

飛行時間スペクトルを詳細に見ると、飛行時間スペクトルは照射したパルス形状と比較してブロードになっていることがわかる。これは、散乱における酸化膜表面との相互作用によりTMGの速度分布が変化していることを示す。カーブフィッティングによる解析を行うことにより、散乱したTMGの速度分布(並進速度と速度分布の広がり)を求める事ができる。

基板温度の異なる光酸化膜、暗酸化膜で散乱したTMGの速度分布の拡がり $\sigma_v$ と並進速度 $v_T$ を図5.14に示す。速度分布の拡がり温度とともに系統的に変化するが、並進速度はあまり温度によって変化しないこと、光酸化膜、暗酸化膜で傾向が異なることがわかる。

散乱において完全な熱平衡が成り立っていれば速度分布は基板温度のマックスウェル分布になるはずである。すなわち、速度分布の拡がり $\sigma_v$ は図5.14中の実線の値になり、並進速度は零になるはずである。一方、散乱において全くエネルギーの授受がなければ、入射TMGの速度分布が保存されるはずである(図中点線)。実験結果を見ると、暗酸化膜の場合にはほとんど熱平衡が成り立っているのに対し、光酸化膜の場合には入射TMGの速度分布を一部保存していることがわかる。ただし、光酸化膜の場合でも、散乱したTMGの速度分布は入射した分子線のものと大きく異なることから、散乱において相当量のエネルギーの授受が行われているといえる。分子の並進運動と分子の内部エネルギーは必ずしも一致しないが、光酸化膜と暗酸化膜における散乱TMG分子の速度分布の比較から、光酸化膜の場合にエネルギーの緩和が少なくことは確かである。このことは、前節で述べたエネルギー適応係数 $\alpha$ を用いた議論とも良く対応する。

GaAs酸化膜上でのTMGの散乱において、TMGは前駆状態に捉えられることなく脱



離したという結果から、図5.13の機構を想定した。しかし、その飛行時間スペクトルの形状を詳細に分析した結果、TMG分子と表面との間で相当量のエネルギーの授受があることがわかった。この結果は、図5.13において、TMG分子は剛体として固いポテンシャル面を弾性的に散乱するのではないことを示している。むしろ、TMG分子は、散乱の途中で、表面との相互作用により、エネルギーの緩和が大いに進行すると予想される。このような現象は、軽い分子における散乱ではあまり観察されないが、TMGの内部自由度の大きいことによって生じていると考えられる。

暗酸化膜では成長抑制効果が長時間保てないとはいえ、TMGの照射初期ではTMGの分解が起こらないことは確認されている。これは、散乱において熱平衡が成立するほどのエネルギーの授受があっても、TMGが分解しないことを示している。すなわち、TMGの分解が起こるかどうかは、必ずしも、散乱におけるエネルギーの授受の量だけでは決まらないことを意味する。TMGの散乱において観測された、暗酸化膜とGaAs表面との顕著な違いは、深い前駆状態の有無である。従って、GaAs酸化膜表面とGaAs表面の分解選択性には、むしろ、深い前駆状態の有無が関係していると考えべきである。長く前駆状態に捉えられることで解離吸着に向かう確率が増す、あるいは、深い前駆状態に捉えられることでTMG分子は変形をうけ分解が容易になっていると考えられる。GaAs上でTMGが高い確率で分解するのは、この前駆状態のあることが本質であると思われる。

実際の選択成長ではTMGの分解を完全に抑制することが求められる。すなわち、観測にかからないようなごくわずかな分解が問題になる。パルスTMG分子線の散乱から、光酸化膜上での散乱でエネルギーの授受が少ないことが明らかになった。エネルギーの授受が少ない方がTMGが分解する確率が低いはずである。暗酸化膜では、質量分析計で観測できないほどわずかな量ながら、TMGの分解によってGaが生じると考えられる。これによって酸化膜は直接還元され、酸化膜が消失していく。そのため、暗酸化膜はマスクとして有効に機能しないと考えられる。これに対し、光酸化膜でのTMGの散乱では、エネルギーの授受が少ないことから、TMGの分解する確率も大幅に低下すると考えられる。さらに、光酸化膜には、たとえTMGが分解しGaが堆積しても直接には還元されないという特異な性質がある。堆積量が少なければ、

Gaの堆積により、むしろ、表面の反応性が低下する傾向があり、TMGの分解はさらに抑制される。このような機構があるために、光酸化膜は実用上の選択成長のマスクとして優れていると言える。

### 5-3 GaNマスク上でのTMGの分解抑制機構[4,5]

これまで、GaAs酸化膜をマスクとした選択成長について議論してきた。このGaAs酸化膜を含め、これまで用いられてきたマスク材はすべてアモルファスの絶縁体であった。しかし、最近、単結晶の半導体であるGaNも、選択成長のマスクになりうることを見いだした。

GaNマスクは次の方法で形成した。基板温度640℃で、窒素原料であるジメチルヒドラジン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>; DMHy)を導入するとともに、As<sub>4</sub>フラックスを止めた。この温度ではAs<sub>4</sub>フラックスを止めると表面からAsが脱離し、徐々にGaNが形成されていく。この時、RHEED像はGaAsのスポットとGaNのスポットが混在するようになる。通常、GaNは六方晶が安定であるが、ここで形成したGaNは立方晶であった(図5.15)。この、GaAs基板からの電子線が透過し回折像が現れる程度のごく薄い立方晶のGaNが選択成長のマスクとして機能する。430℃に保ったこの表面にTMGとAs<sub>4</sub>を3時間以上照射し続けてもRHEED像は変化せず、GaAs成長が十分に抑制されて、選択成長のマスクとして機能することがわかった。

このGaNに対し電子線を照射することによりパターンニングが



図5.15 GaN選択成長マスクのRHEED像。立方晶の単結晶であることを示す。GaNは薄いので、GaAs基板からのRHEED像が残っている。



可能である。GaNマスクの一部に、電子線( $1\text{keV}$ 、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ )を照射した後、 $420^\circ\text{C}$ でTMGと $\text{As}_2$ に曝した。この時、電子線照射部のみにGaAsが成長した。図5.16に結果を示す。また、GaNは、 $\text{As}$ 雰囲気で基板温度を $680^\circ\text{C}$ までに上げることで除去でき、真空一貫プロセスの中で使うための条件を満たすことが確認された。



図5.16 GaNマスクを用いたGaAs選択成長の例。GaNマスクは電子線を照射することでパターニングした。

TMGを照射した時の脱離種を質量分析器を用いて分析したところ、GaNマスク上ではTMGが分解しないことがわかった。酸化膜の場合と同様、マスク上で成長が抑制されたのは、TMGが分解しないことによる。

以上分析した範囲では、GaNとGaAs酸化膜では同様の性質が観測され、同じように選択成長のマスクとして用いることができることがわかる。

次に、TMG分解抑制機構を解明するため、GaAs酸化膜の場合と同様に、パルスTMG分子線散乱を検討した。図5.17はGaAs上に形成した薄いGaN

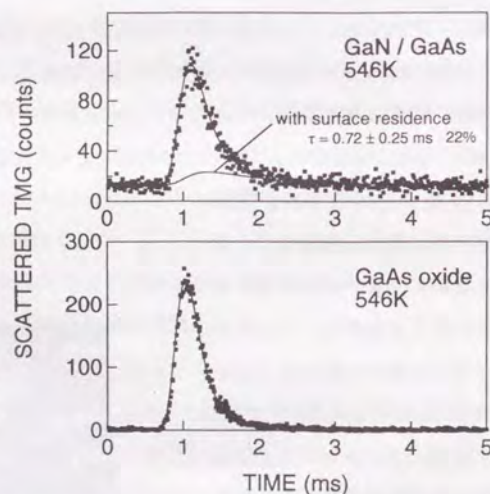


図5.17  $273^\circ\text{C}$  (546K)のGaNマスクとGaAs光酸化膜で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。GaNマスクに対する飛行時間スペクトルは表面滞在を考慮することによって再現することができた。

表面上で散乱したTMGの飛行時間(到達時間)スペクトルを、GaAs酸化膜上で散乱したTMGのものと比較したものである。基板温度は $273^\circ\text{C}$  (546K)である。

これから明かなように、GaNで散乱した場合には、表面滞在に対応した長い裾が観測された。すなわち、TMG分子は、散乱において、GaAs(100)表面の場合と同様に、前駆状態に一旦捉えられながら、それにもかかわらず、解離吸着には至らずに脱離していることがわかる。したがって、GaN上でTMGの分解が抑制されるのは、GaAs酸化膜の様に前駆状態がないためではない。GaAs表面での結果から類推すると、GaN表面でTMGの分解が抑制されたのは、表面構造が安定であるためであると考えられる。GaAs(100)-(2×4)表面の場合と同様、たとえ表面の前駆状態に一旦捉えられたとしても、表面が安定であるために解離吸着に至らなかったものと予想される。

GaAs表面に形成した薄いGaNは、形成する際の基板温度、成長速度によって異なるRHEED像を示す。この、RHEED像の異なるGaN表面に $\text{As}$ とTMGを同時に照射し、GaAsの堆積によるRHEED像の変化し始めるまでの時間(GaAs成長の抑制時間)を測定したところ、このマスクとしての有効性はGaNの形成条件に強く依存することがわかった[24]。すなわち、GaNのRHEED像が明瞭なストリーク状になった時にかぎり、成長抑制時間は3時間以上となった。十分に成長を抑制しうるマスクを得るためには、表面構造まで詳細に制御する必要があることを示している。

GaNは電子線を照射することにより、照射部分での成長抑制効果が低減し、電子線によるパターニングが実現した。パターニングの機構として電子線によるGaNマスクの脱離も考えられるが、電子線により表面構造の安定性が低下した可能性がある。

GaNマスクにより選択成長が実現したことは、表面構造の安定性を高めることによっても、選択成長のマスクとして機能するほどの成長抑制効果が得られることを示している。



## 5-4 まとめ

MOMBEにおける選択成長の表面反応について総合的に議論した。真空一貫プロセスにおける選択成長のマスクとして、これまで、ごく薄いGaAs酸化膜とGaNが有効に機能することを見いだしている。両者ともに、表面においてTMGの分解は抑制されるがその抑制機構は異なっていた。GaAs酸化膜の場合は、GaAs表面で観測された前駆状態が無いことが重要であったが、GaNの場合は、むしろ、表面構造の高い安定性に因ると考えられる。

また、GaAs酸化膜はGaにより還元されることが知られているが、光を照射しながらGaAs表面を酸化することで形成した酸化膜では、Gaのある環境でありながら還元されずに選択成長マスクとして機能した。これは、光酸化膜では、TMGの散乱におけるエネルギーの授受(緩和)が少ないことと、少量のGaでは直接には還元されず、むしろ、熱的な安定性が向上するとともに、散乱におけるエネルギーの緩和がさらに低下したためであると考えられる。

本研究により、優れた選択成長マスクを得るための条件が明確になった。

## 第5章の参考文献

- [1] 石川知則、河西秀典、田中信幸、杉本喜正 応用物理 62, 102 (1993).
- [2] Y. Hiratani, Y. Ohki, Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, and H. Hidaka, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1360 (1990).
- [3] Y. Hiratani, Y. Ohki, and M. Sasaki, J. Cryst. Growth **115**, 74 (1991).
- [4] S. Yoshida and M. Sasaki, Proc 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, 1992, eds T. Ikegami, H. Hasegawa, and Y. Takeda, Inst. Phys. Conf. Ser. No.129 p.49 (1993).
- [5] S. Yoshida and M. Sasaki, J. Cryst. Growth **136**, 37 (1994).
- [6] K. Kamon, S. Takahashi, and H. Mori, J. Cryst. Growth **73**, 73 (1985).

- [7] E. Tokumitsu, Y. Kudou, M. Konagai, and K. Takahashi, J. Appl. Phys. **55**, 3163 (1984).
- [8] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **45**, 1234 (1984).
- [9] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, K. Akita, N. Tanaka, and T. Ishikawa, Nanotechnology **3**, 54 (1992).
- [10] M. Sasaki and S. Yoshida, J. Appl. Phys. **75**, 4214 (1994).
- [11] K. Tone, Y. Ide, and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 5661 (1993).
- [12] T. V. Buuren, M. K. Weilmeier, I. Athwal, K. M. Colbow, J. A. Mackenzie, T. Tiedje, P.C. Wong, and K. A. R. Mitchell, Appl. Phys. Lett. **59**, 464 (1991).
- [13] G. W. Smith, A. J. Pidduck, C. R. Whitehouse, J. L. Glasper, A. M. Keir, and C. Pickering, Appl. Phys. Lett. **59**, 3282 (1991).
- [14] O. R. Monteino and J. W. Evans, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 49 (1989).
- [15] Y. Ohki and Y. Hiratani, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1036 (1990).
- [16] M. Sasaki, S. Yoshida, and C. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1458 (1993).
- [17] J. B. Hudson, *Surface Science, An Introduction* (Butterworth / Heinemann, Boston, 1992).
- [18] H. J. Kreuzer and Z. W. Gortel, *Physisorption Kinetics* (Springer-Verlag, Boston, 1986).
- [19] M. Sasaki and S. Yoshida, J. Cryst. Growth **136**, 241 (1994).
- [20] S. Yoshida and M. Sasaki, J. Cryst. Growth **133**, 201 (1993).
- [21] O. Kayser, J. Cryst. Growth **107**, 989 (1991).
- [22] M. Sasaki and S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L884 (1994).
- [23] M. Sasaki and S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1113 (1995).
- [24] S. Yoshida and M. Sasaki, Appl. Surf. Sci. **82/83**, 28 (1995).



## 第6章 TMG表面反応の面方位依存性

第4章で議論したように、GaAs(100)表面における連続あるいはパルスTMG分子線を用いた実験から次の結論が得られた。TMG分子は準安定な前駆状態に一旦捉えられ、表面の安定性がそれほど高くなければ捉えられたTMG分子は解離吸着するが、表面構造の安定性が高ければ、解離吸着に至ることなく脱離する。すなわち、TMGの表面反応において表面構造の安定性が重要であるというものである。これまで、MOMBE成長において、表面構造の安定性は全く議論されることはなかった。ここで得られた結論を検証するために、(100)面以外の面について、系統的な検討が必要である。本章では(110)、(111)B表面について議論する。

GaAs(110)面はGaAsのへき開面であり、清浄な表面を容易に得ることができるので、これまで、多くの研究がなされてきた。その結果、この表面の構造、性質については十分に理解されている[1,2]。また、GaAs(111)B面は(100)面と同様に、表面ストイキオメトリにより異なる再構成構造をとることが知られている[3]。このうち、As過剰面である(2×2)表面ではMO原料ガスが分解せずに脱離するが、As被覆率が減少するのに伴いTMGの分解が促進するという特異な性質をもつ[4]。これを利用することでGaAsのラテラル成長が実現している[5]。

## 6-1 GaAs(110)表面におけるTMGの吸着脱離[6]

GaAs(110)表面はGaAsの劈開面であるが、バルク結晶から切り出した基板を用い、MOMBE成長によって平坦な表面を得ることは難しい。ここでは、MOMBE成長室内で、トリスジメチルアミノアルシン(TDMAAs)で処理することにより平坦で清浄な表面を得た。TDMAAsは酸化物を還元し、炭素を含んだ汚れを除去するとともに、GaAs自体をゆっくりエッチングすることが知られている[7-10]。



有機洗浄したGaAs(110)ウェハをインジウムを用いてモリブデン製のホルダに貼り付けMOMBE成長室に導入した。この基板を500℃に保ちながら、 $1 \times 10^{-7}$  TorrのTDMAAsフラックスに30分曝した。この結果、RHEED、およびLEEDにより明瞭な(1×1)像が観測される(110)表面を得

た。図6.1にこの表面のLEED像を示す。これから、ここで用いた(110)表面が十分に清浄で平坦であると考えられる。

図6.2(a)は491K(218℃)の(110)表面から付着せずに脱離したTMGの量をTMGの照射量の関数として示したものである。これは、(100)表面の場合と同様に、表面で散乱した飛行時間スペクトルを時間に対して積分することにより求めた。図中の各点を得るために6000パルスのTMGを照射し、積



図6.1 GaAs(110)表面のLEED像

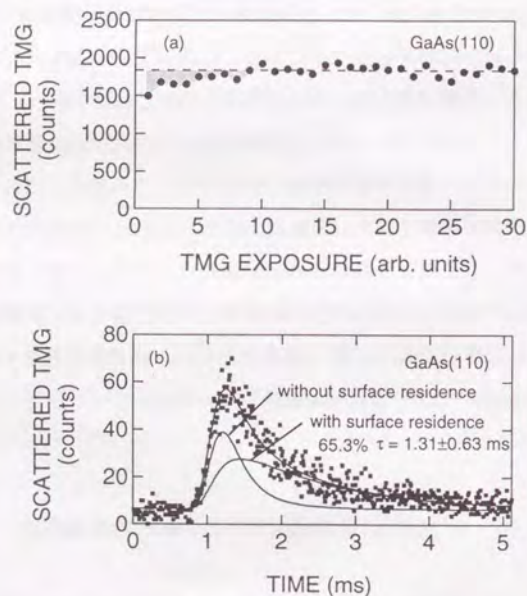


図6.2 491K(218℃)のGaAs(110)表面で散乱したTMGの(a)量と(b)飛行時間スペクトル。図(a)中の影の部分が付着したTMGに対応する。図(b)の飛行時間スペクトルは表面滞在を考慮して解析した。実線は解析結果を示す。

算した。これは、GaAs上Gaの約0.1MLに対応する。第4章で述べたように、図中の影の部分が付着したTMGの量に対応する。これからTMGの付着係数を求めることができる。安定な表面構造を持たないc(4×4)、(1×6)表面の場合に付着係数は約0.7であったが、この表面では0.18であった。この表面の付着係数はc(4×4)、(1×6)表面に比べて十分に小さいといえる。

図6.2(b)は491K(218℃)の(110)表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトルである。GaAs(100)-(2×4)表面で散乱した場合と同様に非常に長い裾を引いていることがわかる。この飛行時間スペクトルは、表面滞在を伴う成分と伴わない成分の和であるとし、カーブフィッティングにより解析した。図中の実線は解析結果を示す。

(100)表面の場合と同様、得られた飛行時間スペクトルは表面滞在を伴う成分と伴わない成分の和で良く再現することができた。この解析から、散乱したTMG分子のうち65%が $1.31 \pm 0.63$  msの表面滞在を経た後脱離していることがわかる。この長い表面滞在は、(110)表面でのTMGの散乱において、(100)表面の場合と同様に、前駆状態が存在することを意味する。この表面においても、TMGは一旦深い前駆状態に捉えられるが、ほとんどが解離吸着に至らずに脱離した。この挙動は、安定な表面構造を持っているAs被覆率0.75の(100)-(2×4)表面と同じである。(110)表面では、わずかながらTMGの付着が観測されたが、これはTDMAAsで形成した表面の平坦性が十分でないためであると考えられる。TMG分子が表面反応の初期で深い前駆状態に捉えられるものの、解離吸着に至らずに脱離するという挙動は、高い安定性を持った表面の場合に共通のものであると考えられる。

(110)面ではMOMBE成長により平坦な表面を得ることが難しいことはすでに述べたが、これは、ここで観測した結果から、次のように解釈することができる。TMGはこの表面の前駆状態に一旦捉えられるが、前駆状態に捉えられた後は表面上の広い範囲を拡散するものと考えられる。このとき、表面が全て完全な(110)表面で覆われていれば、表面構造の安定性が高いので、解離吸着に至らずに脱離すると考えられる。これに対し、実際の表面では、表面平坦性が完全でなく、表面のなかに別の面方位の面が現れていると考えられる。この(110)以外の面方位の表面は(110)表面のような高い安定性は持っていないので、TMGは拡散によりその場所に到達し、そこで



容易に解離する。したがって、(110)表面以外の面で選択的に成長が進み、表面の凹凸がさらに助長されると考えられる。

到達時間スペクトルで観測した表面滞在時間の基板温度依存性から前駆状態の深さを見積もることができる。図6.3に表面滞在時間の逆数(前駆状態に捉えられたTMGが脱離する率)のアレニウスプロットを示す。プロットは一つの直線上に乗り、活性

化型の温度依存性をとることがわかる。この図から、深さ(活性化エネルギー)を求めると、 $0.38 \pm 0.05$  eV となる。これは、(100)-(2×4)表面と比較するとかなり浅いが、分子散乱における前駆状態としてはきわめて深いものである。

安定性の高い表面構造をとることが確立している(110)表面で、(100)-(2×4)表面と同様の結論が得られた。(100)-(2×4)表面における実験結果を解釈するため、MOMBE表面反応において表面構造の安定性が重要であるという結論に至ったが、この結論には一般性があることを示している。

#### 6-2 GaAs(111)B表面におけるTMGの吸着脱離[6]

この節では、GaAs(111)B表面で観測されるAs過剰の(2×2)、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ 、

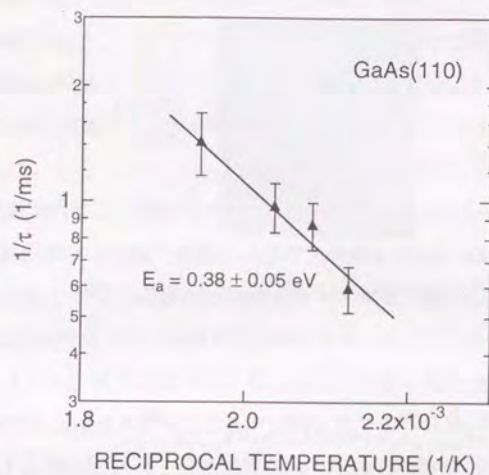


図6.3 GaAs(110)表面で散乱する際の表面滞在時間の基板温度依存性。表面滞在時間をアレニウスプロットした。活性化エネルギーは $0.38 \pm 0.05$  eVである。

Ga過剰の(1×1)の3種類の表面について検討する。これらの表面は(100)表面の場合と同様、エビタキシャル成長とその後の処理を制御することによって形成した。

それぞれの実験に先立ちTMGとAs<sub>4</sub>を用いてMOMBE法によりGaAsを成長しておく。基板温度は580℃とした。MOMBE成長後、(2×2)表面は、自然冷却する際270℃になるまで $2 \times 10^{-6}$  TorrのAs<sub>4</sub>フラックスを照射することで形成した。また、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面は、同じくMOMBE成長後、自然冷却の途中530℃を経過するときにAs<sub>4</sub>フラックスを停止することで形成した。このAsフラックスを停止する温度は、 $\sqrt{19} \times$

$\sqrt{19}$ 表面を形成する上であまり図6.4 (2×2)、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ 、(1×1)に再構成したGaAs(111)B表面のLEED像。図中に入射電子線のエネルギーを示した。敏感ではなかった。Asフラックスを停止する温度が20℃程度異なっても同じ再構成構造が得られた。さらに、Ga過剰の(1×1)表面は、先の手順で形成した(2×2)表面を、As雰囲気のない環境で0.1℃/sというゆっくりした昇温速度で490℃まで昇温することで形成した。図6.4に実験に用いた3種類の表面のLEED像を示す。

図6.5は、491K(218℃)で、表面再構成構造の異なる(111)B表面から付着せずに脱離したTMGの量を、TMGの照射量の関数として示したものである。図中の各点は、これまでのものと同様に、6000パルスのTMGを照射して得たTMGの飛行時間スペクト

(2×2)  
69V

$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$   
44V

(1×1)  
50V



図6.4 (2×2)、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ 、(1×1)に再構成したGaAs(111)B表面のLEED像。図中に入射電子線のエネルギーを示した。



ルを、時間に対して積分することにより求めた。これは、GaAs中Gaの約0.1MLに対応する。図6.5中の影の部分TMGの付着に対応する。これからTMGの付着係数を求めることができる。

これより、 $(2 \times 2)$ 表面、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面において、TMGの付着係数がほとんど零であることがわかる。これに対して、Gaの過剰な $(1 \times 1)$ 表面では $c(4 \times 4)$ 、 $(1 \times 6)$ 表面と同程度の高い(約0.6)付着係数を観測した。この付着係数の表面構造依存性は、As被覆率が減少するに伴い増大すると

いう、TMG分解率の表面ストイキオメトリ依存性に対応するものである。成長速度がこのような表面ストイキオメトリ依存性を示すのは、この $(111)\text{B}$ 表面特有のものである。GaAs $(111)\text{B}$ 基板上に $(111)\text{B}$ 以外の面方位の側面をもった溝を形成しておき、高いAsフラックスの条件でMOMBE成長を行うと、 $(111)\text{B}$ 表面でのTMGの分解が抑制

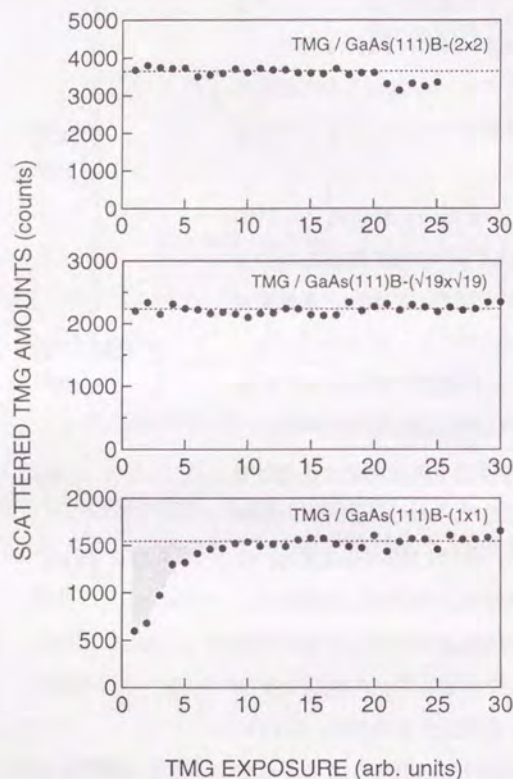


図6.5 表面構造の異なるGaAs $(111)\text{B}$ 表面で付着せずに脱離したTMGの量のTMG照射量依存性。影の部分が付着したTMGに対応する。

され、TMGは溝の側面でのみ選択的に分解する。これを活用することにより、側面上で横方向に成長が進行し、GaAsのラテラル成長が実現した[5]。

図6.6は、491K(218℃)の表面再構成構造の異なる $(111)\text{B}$ 表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトルである。 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面で散乱した場合に限り、散乱における表面滞在に対応する長い裾を観測した。このスペクトルについては、GaAs $(100)$ 面、 $(111)\text{B}$ 面の場合と同じく、表面滞在を伴う成分と伴わない成分の和になっているとしてカーブフィッティングにより解析した。

図中の実線は解析結果を示す。これによれば、散乱したTMG分子の約50%

が $0.85 \pm 0.12$  msの表面滞在を経た後脱離している。これに対し、 $(2 \times 2)$ 、 $(1 \times 1)$ 表面で散乱したスペクトルについては、表面滞在を伴わない成分だけで良く再現することができた。

図6.5、6.6の結果をあわせると、 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面での散乱においては、照射した

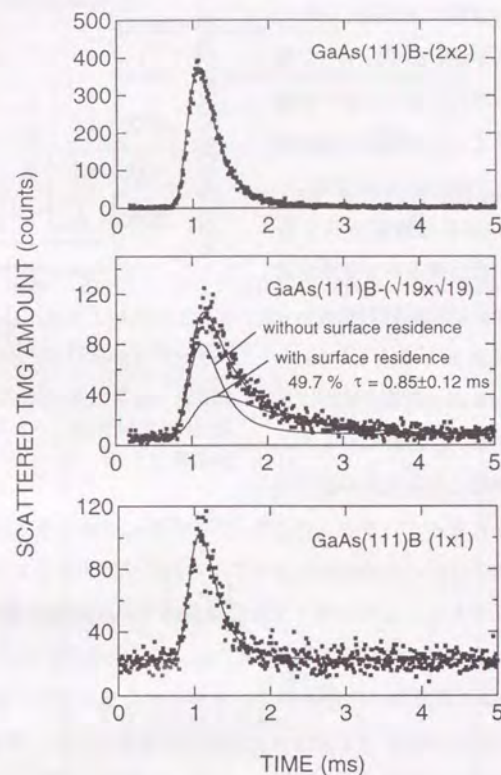


図6.6 表面構造の異なるGaAs $(111)\text{B}$ 表面で散乱したTMGの飛行時間スペクトル。 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面については表面滞在を考慮して解析した。図中の実線は解析結果を示す。



TMG分子の約半分が一旦深い前駆状態に捉えられたにもかかわらず、すべて解離吸着に至ることなく脱離したことになる。この挙動は、(100)-(2×4)表面、(110)表面で観測されており、表面構造の安定性が高い場合に共通して現れるものであると考えている。

( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )表面の検討はまだ十分になされておらず、表面構造の安定性もまだ明

らかになっていない。そこで、この表面についてさらに検討を加えた。図6.7はAs過剰の(111)B-(2×2)表面を0.1℃/sの昇温速度で昇温した場合のAs<sub>2</sub>の昇温脱離スペクトルである。このスペクトルには( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )表面が現れる温度領域で深い谷が観測される。この深い谷は表面構造の高い安定性を示すものであると考えられる。また、MOMBE成長後の冷却過程でAsを停止する温度が多少異なっても、TMGの散乱において同じ挙動を示す( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )表面が形成された。間接的ではあるが、これらの結果から、この表面の安定性は高いものと判断できる。

また、Ga過剰の(111)B-(1×1)表面については、TMGの付着確率は高く、また飛行時間スペクトルには表面滞在を伴う成分は観測されなかった。この挙動は、表面構造の安定性が劣る(100)-(4×4)表面、(1×6)表面と同じである。すなわち、TMG分子の大半が散乱の初期過程で一旦前駆状態に捉えられ、脱離することなく解離吸着に至ったため飛行時間スペクトルには現れなかったものと考えられることできる。

一方、As過剰な(111)B-(2×2)表面については、また別の挙動を観測した。照射したTMG分子は表面で滞在することなく全て脱離した。これは、選択成長のマスクであるGaAs酸化膜において観測された挙動であり、吸着における前駆状態がないことを

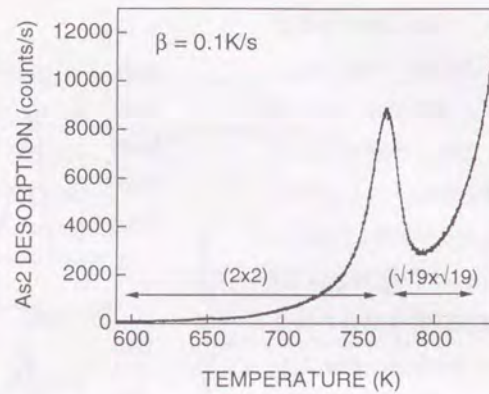


図6.7 AsリッチGaAs(111)B-(2×2)表面から脱離するAs<sub>2</sub>の昇温脱離スペクトル。図中には昇温途中の再構成構造を示した。

示している。GaAs酸化膜をマスクに用いた選択成長で、マスク上でTMGの分解が抑制されるのは、前駆状態がないことに帰因することは既に述べた。同じく、(111)B-(2×2)表面でTMGの分解が抑制される(これによりGaAsのラテラル成長が実現した)のも、前駆状態がないことに帰因すると考えられる。この表面でのTMG散乱の挙動に関して、図6.8の様な描像で理解することができる。

飛行時間スペクトルの中に表面滞在に対応する長い裾が観測された( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )表面での散乱については、表面滞在時間の基板温度依存性から、前駆状態の深さを求めることができる。図6.9は、飛行時間スペクトルを解析して

得た表面滞在時間の逆数をアレニウスプロットしたものである。この傾きから、こ

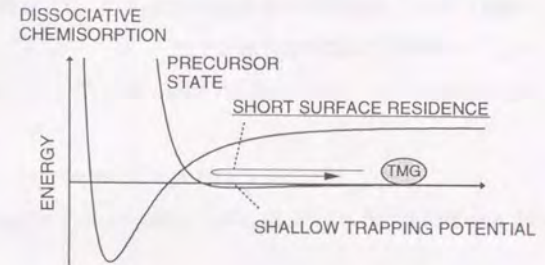


図6.8 GaAs(111)B-(2×2)表面におけるパルスTMG散乱の結果を解釈するための図。TMGは深い前駆状態に捉えられることなく脱離する。

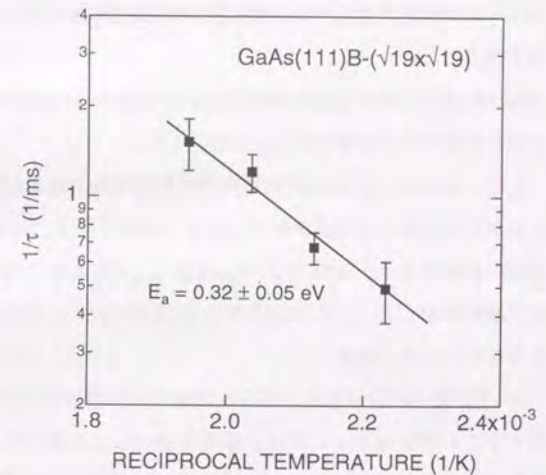


図6.9 GaAs(111)-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )表面で散乱する際の表面滞在時間の基板温度依存性。表面滞在時間の逆数をアレニウスプロットした。活性化エネルギーは0.32±0.05 eVである。



の表面における前駆状態の深さは、 $0.32 \pm 0.05$  eVと見積もることができる。この深さは、(110)表面とほぼ同じであった。

### 6-3 まとめ

GaAs(100)表面で得られた結果は前駆状態を伴う吸着のモデルによって説明できることを見いだした。このモデルによれば、表面に到達したTMGは一旦前駆状態に捉えられるが、表面構造の安定性によって異なる挙動を示す。表面構造が十分に安定であれば恒久的な付着をせずに脱離するが、そうでなければ解離吸着に至る。このモデルの正当性を検証するために、(100)表面以外の面方位のGaAs表面上でTMGの散乱を検討した。

高い安定性を有することが確立しているGaAs(110)表面では、前駆状態に捉えられながら付着せずに脱離することを観測した。

また、GaAs(111)B表面は表面ストイキオメトリによってさまざまな再構成構造をとるが、安定な表面構造を持つと考えられる $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面では、GaAs(110)表面と同様の挙動を示し、安定でないGa過剰な $(1 \times 1)$ 表面については、TMG分子は高い確率で解離吸着した。これに対して、As過剰な $(2 \times 2)$ 表面では、TMGは前駆状態に捉えられることなく脱離した。

$(2 \times 2)$ 表面の結果を除き、得られた結果は前駆状態を伴う吸着のモデルによって理解することができた。これは、前駆状態の伴った吸着のモデルの正しさを示しているものと考えられる。一方、 $(2 \times 2)$ 表面では深い前駆状態は観測されなかったが、この結果は、GaAs表面でのTMGの分解において重要な前駆状態の起源を理解するための有力な知見である。

前駆状態の起源については第7章で議論する。

### 第6章の参考文献

- [1] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987).
- [2] C. B. Duke, J. Vac. Sci. Technol. **A 10**, 2032 (1992).
- [3] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. -E. Swartz, Phys. Rev. Lett. **65**, 452 (1990).
- [4] Y. Ohki, Y. Hiratani and M. Sasaki, Appl. Phys. Lett. **59**, 2538 (1991).
- [5] Y. Nomura, Y. Morishita, S. Goto, and Y. Katayama, J. Electron. Mater. **23**, 97 (1994).
- [6] M. Sasaki and S. Yoshida, Surf. Sci. (to be published).
- [7] Y. Nomura, S. Goto, and Y. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1744 (1994).
- [8] H. Asahi, X. F. Liu, K. Inoue, D. Marx, K. Miki, K. Yamamoto, and S. Gonda, J. Cryst. Growth **145**, 668 (1994).
- [9] C. R. Abernathy, P. W. Wisk, D. A. Bohling, and G. T. Muhr, Appl. Phys. Lett. **60**, 2421 (1992).
- [10] S. Yoshida and M. Sasaki, J. Cryst. Growth **150**, 557 (1995).



## 第7章 TMG表面反応過程の統一的理解

GaAs(100)、(110)、(111)B表面におけるパルスTMG分子線の散乱から、TMGの散乱(吸着/脱離)は表面構造によって大きく異なることが明らかになった。本章では、これらの結果を整理し、統一的理解を試みる。これにより、MOMBE表面反応の本質にかかわる情報が得られる。

## 7-1 前駆状態の表面依存性

これまで、様々な系で、分子の吸着における前駆状態が観測されている[1]。ただし、本研究で観測された様な深い前駆状態に捉えられれば、分子は高い確率で化学(解離)吸着に至り、飛行時間スペクトルには観測されないのが一般的である。しかし、表面構造の安定性が高いGaAs表面上のTMGの場合には、たとえ深い前駆状態に捉えられたとしても、化学(解離)吸着に至ることなく脱離することを見いだした。この場合、前駆状態が飛行時間スペクトルの中に長く伸びた裾として観測され、表面滞在時間の基板温度依存性から前駆状態の深さを直接見積もることができた。そこで、前駆状態の表面構造依存性から前駆状態の起源に関わる情報が得られると期待される。

図4.5、図6.3、図6.7で既に示したように、深い前駆状態に捉えられたTMGが飛行時間スペクトルのなかに強く現れた、GaAs(100)-(2×4)表面、GaAs(110)表面、GaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面上での散乱について、飛行時間スペクトルから表面滞在時間の基板温度依存性を求めた。飛行時間スペクトルは、表面滞在を伴った成分と伴わない成分からなるとして最小二乗法によるカーブフィッティングにより解析した。ただし、表面滞在時間が短すぎて、基板に照射したTMGパルスの幅と分離できない場合、あるいは、表面滞在時間が長すぎてTMGパルスの照射間隔程度になった場合には、得られる表面滞在時間には大きい誤差を含むことになる。この測



定では、表面滞在時間が0.5msから2msの場合に表面滞在時間を精度よく決めることができた。

図7.1に得られた表面滞在時間の基板温度依存性を示す。この図は、縦軸を表面滞在時間の逆数としたアレニウスプロットである。表面滞在時間の逆数は、前駆状態に捉えられたTMG分子が真空中に逃げる率を意味する。図7.1に行ったプロット

は、それぞれ、ほぼ単一の直線に乗っており、前駆状態から逃れる過程は通常の活性化型を示すことがわかる。この時、この傾きは、前駆状態から真空中に逃れる際の活性化エネルギー、すなわち前駆状態の深さに対応する。図7.1には、表面滞在時間が0.5msから2msの場合について示したが、基板温度依存性が単一の活性化型を示したことから、他の機構の反応は起こっておらず、ここで示した温度範囲の外でも同様の機構で反応が進んでいることが予想される。

図7.1のプロットの傾きから各表面における前駆状態の深さを求めると、GaAs(100)-(2×4)表面で $0.85 \pm 0.05$  eV、GaAs(110)表面で $0.38 \pm 0.05$  eV、GaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面で $0.32 \pm 0.05$  eVとなった。これより、GaAs(110)表面とGaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面では前駆状態の深さは同程度であるが、GaAs(100)-(2×4)表面ではさらに深い前駆状態が存在することがわかる。また、さきに述べたように、GaAs(111)B-(2×2)表面では他の表面で観測されたような深い前駆

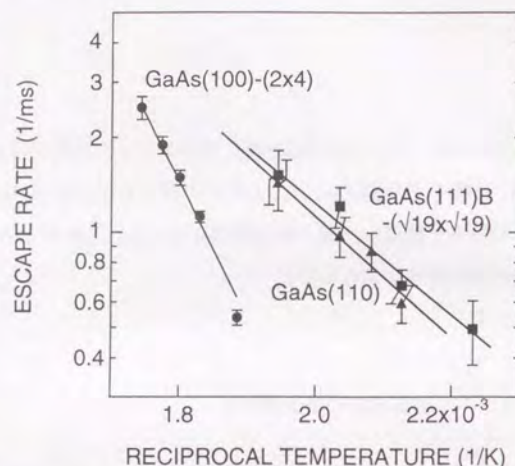


図7.1 表面滞在時間の基板温度依存性。滞在時間の逆数をアレニウスプロットした。傾きからこれら表面での前駆状態の深さを見積もる。

状態は観測されなかった。ここで得られた前駆状態の表面構造依存性は、前駆状態の起源に関する手がかりを与えるものと考えられる。

## 7-2 前駆状態の起源[2]

前節で、前駆状態の深さが表面の構造により異なることをみたが、本節では、この前駆状態の深さの表面構造依存性から前駆状態の起源について考察する。

ここで観測された前駆状態は、いわゆる物理吸着であると考えられる。通常、物理吸着はファンデアワールス型の一時的な双極子同士によって生じる相互作用として理解されているが、本研究で観測された前駆状態は深く、この相互作用だけでは説明できない。また、照射するTMGの密度を変化させた場合でも飛行時間スペクトルは変化しなかったことから、表面で一旦解離したTMGが、再び結合してTMGを形成し脱離したものを観測しているのではない。

そこで、この節では、単純なモデルとして、TMG分子と表面との間に電荷の移動を伴わないとして、表面の静的な電荷の分布で生じる相互作用での説明を試みる。

### (1) GaAs(110)表面

はじめに、GaAsの劈開面であり、最もよく調べられているGaAs(110)表面について検討を行う。

GaAs(110)表面は、バルク結晶を切断したままの状態では、同一平面上にGa原子とAs原子が並ぶため電氣的に中性である。したがって、強い静電的な相互作用は期待できない。しかし、実際の表面がこのような表面と異なっていることは、光電子分光から予想されていた。バルク結晶を切断しただけでは、Gaの未結合準位が残るはずであるが、光電子分光ではそのような準位が観測されなかった。その後、電子線回折を詳細に解析した結果から、As原子は外側にGa原子は内側に移動した緩和した構造が提案された[3]。この緩和した構造の場合、光電子分光スペクトルは矛盾なく理解することができる。最近になり、STMの観測から、(110)表面構造は、実際に、



こうした緩和した構造を有していることが確認された[4]。図7.2にこの構造の模式図を示す。

この構造は次の様に解釈される[3]。GaAsにおいて、Gaの未結合準位(dangling state)はバンドギャップより高い位置にあり、Asの未結合準位はバンドギャップより低い位置にある。GaAs表面が安定化するために、表面のGa原子の未結合準位の電子がAs原子に移動する必要がある。このとき、Ga原子の

価電子は $sp^2$ に近い混成軌道を取り、平面的な配置をとろうとする。一方、As原子の方はs準位に対をつくり、残りの電子が $p^3$ に近い軌道をとる。これにより、As原子は $sp^3$ 混成軌道の配置よりさらにとがった三角錐の配置をとろうとする。その結果、As原子が外側に、Ga原子が内側に移動したと解釈されている。この機構により、バンドギャップ内に準位はできず、表面の半導体的な性質が保たれる。したがって、光電子分光スペクトルは矛盾なく理解することができる。これまでの観測結果から、この表面構造の緩和ではAs-Ga結合の長さは保持され、As原子面とGa原子面のずれは0.69 Åであるとされる。

ここで、この表面構造における、それぞれの原子位置での電荷を見積もる。このとき、先に述べた様に、Ga原子の未結合準位にある電子がAs原子へ完全に移動しているとす。また、結合軌道モデルでは、GaとAsの共有結合の場合、結合に関わる2個の電子がAsとGaの間で1.5個と0.5個に分配される[5,6]。以上の仮定から、図7.2中に示した様に、Asの位置での価電子の数は、未結合準位からのものが2個、3本あ

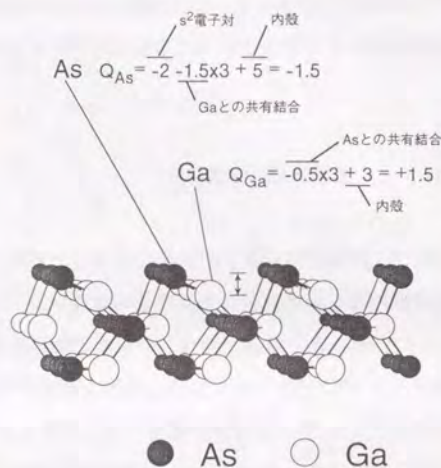


図7.2 GaAs(110)表面の構造。Asが外側に、Gaが内側に移動することで安定化している。それぞれの原子位置での電荷を見積もった。

るGaとの共有結合からのものはあわせて4.5個、合計6.5個となる。内殻の部分の電荷は+5であるから、As原子位置での電荷は-1.5となる。同様に、Ga位置での価電子の数は、3本あるAsとの共有結合のものだけであるから、あわせて1.5個となる。内殻の部分の電荷は+3であるから、Ga原子位置での電荷は+1.5となる。As原子面とGa原子面が0.69 Åずれていることから、表面に強い電気双極子モーメントが生じる。この垂直成分は、As-Ga対当たり $1.7 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ となる。この電気双極子モーメントにより表面近傍に電場ができる。

次に、この表面に生じた電気双極子モーメントで、TMG分子との間にどの程度の引力が生じうるか検討する。TMGは、通常、分極を持たない等方的な分子であるが、電場の中では、分極し相互作用が生じる。(110)表面でのAs原子の間隔が4.0 Åであるのに対して、TMG分子におけるGa-C間、C-H間の距離がそれぞれ2.0 Å、1.1 Å[7]であるから、正確に相互作用を見積もるためには、TMG分子の大きさまで考慮する必要がある。しかし、ここでは、相互作用の強さの程度を議論することが重要であるので、簡単のため、TMG分子を電気双極子分極率(electric dipole polarizability)を持つ点とみなすことにする。この時、束縛エネルギーは $1/2 \alpha E^2$ で与えられる[8]。ここで、 $\alpha$ はTMGの電気双極子感受率、 $E$ は電場を示す。TMGの電気双極子分極率は、これまでのところ報告例はない。しかし、おおまかには、分子の体積を用いて、 $4\pi\epsilon_0 \times$  (分子の体積)で見積もることができるとされる[8]。これから、TMG分子の電気双極子分極率は $5.7 \times 10^{-39} \text{ J}/(\text{V}/\text{m})^2$ と仮定した。

TMG分子は、表面にある全As-Ga対の作る電場を重ね合わせた電場を受けることになる。しかし、距離が離れるに従い急激に寄与がなくなるので、ここでは、構造緩和した(110)表面の、それぞれ縦20×横20個のAs、Ga原子位置においた点電荷によって生じる電場を見積もった。このとき、表面近傍に生じる電場の表面垂直成分は

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z} \sum_n \frac{e_n}{r_n} \quad (7-1)$$

で求められる。ここで、 $r_n$ は各電荷 $e_n$ からの距離、 $z$ は表面に垂直な座標を示す。図7.3に得られた結果を示す。電気双極子モーメントによって生じる電場は、電気双極子に近づくほど強くなる。分子は電子雲が重なり合って強い斥力が生じるまで、表



面に近づくことができる  
と考えられる。従って、  
本研究で観測された前駆  
状態の深さは、最も表面  
に近づいた時のTMGと  
表面の間の束縛エネルギー  
に相当する。図7.3より、  
表面から3.8 Å離れたと  
ころで、飛行時間スペク  
トルから求めた 0.38 eV

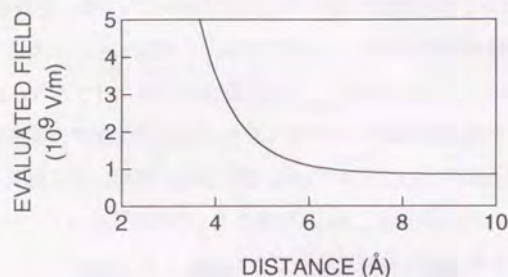


図7.3 点電荷の分布から見積もったGaAs(110)表面  
の近傍に生じる電場。横軸は表面からの距離を示す。

の束縛エネルギーを与えることがわかる。この3.8 Åという表面とTMG分子の距離は  
TMG分子の大きさを考えたときに矛盾のないものである。

構造の緩和したGaAs(110)表面では、Ga原子の未結合単位の電子が完全にAs原子に  
移動しているので、表面上の自由電子による影響は少ないものと考えられる。

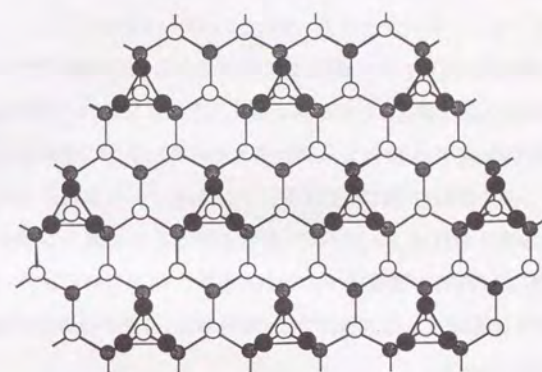
以上、いくつかの仮定に基づくものであるが、概算した結果から、0.38 eVという  
前駆状態の束縛エネルギーは、物理吸着としては著しく大きなものであるが、構造  
緩和した表面に生じる電気双極子モーメント(電荷の分布)に由来するものと考えるこ  
とで理解できる。

## (2) GaAs(111)B-(2×2)表面

GaAs(111)B-(2×2)表面では、他の表面とは異なり、深い前駆状態は観測されなかつ  
た。従って、GaAs(111)B-(2×2)表面を検討することは前駆状態の起源を考察する際  
に重要な手がかりを与えられられる。

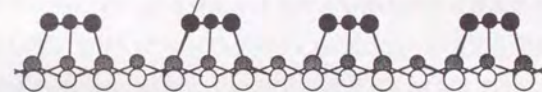
STM観察から、この表面の構造は、図7.4に示した様に、GaAs(111)BのAs面上のAs  
の三量体からなるという報告がある[9]。この構造をもとに、GaAs(110)表面の場合と  
同様に、表面の電荷の分布を検討する。

表面の電子状態の概要を把握するために電子数評価モデル(electron counting model)  
による方法が提案されている[10]。前節で述べたように、Gaの未結合単位がGaAsの



$$Q_{As} = -2 - 1.0 \times 3 + 5 = 0$$

s<sup>2</sup>電子対      Asとの共有結合      内殻



● As trimer    ● As in second layer    ○ Ga in third layer

図7.4 GaAs(111)B-(2×2)表面の構造。As面の上にAs三量体が形成されて  
いる。それぞれの原子位置での電荷を見積もった。

伝導帯の中に、Asの未結合単位が価電子帯の中にあるため、Gaの未結合単位が完全  
に空で、Asの未結合単位が完全に満たされた状態が安定であると考えられる。ここ  
で、表面原子に関わる価電子の数と表面にある価電子帯の中にある単位の数と比較  
する。この時、価電子帯にある単位の数、As-Gaの共有結合で2個、Asの未結合手  
で2個、Gaの未結合手で0個とする。GaAs表面の原子について、価電子の数の和と  
価電子帯の単位の数とが一致すれば、表面は安定化しており、半導体的になって



いると考えられる。一方、過不足があれば、表面は金属的で不安定であると考えられる。

電子数評価モデルによれば、この表面ではGa原子の未結合準位は完全に空で、As原子の未結合準位は完全に満たされていると考えられる。また、この表面構造では、最表面にある三量体を成すAs原子は、As原子とそれぞれ3本の共有結合を持っている。同種原子同士の共有結合では電子は等分されるので、3本の共有結合によってAs原子位置にある電子の数は $1 \times 3 = 3$ となる。従って、As原子位置にある電子の数は合計5個である。内殻の電荷は+5であるから、As三量体の位置の電荷は零となる。したがって、(111)B-(2×2)表面のAs三量体は(110)表面の場合のような強い電場は作らないと考えられる。

ただし、下地を見ると、(110)表面と同様に、AsとGaの間に電荷の分布があり、As原子面とGa原子面の高さは0.82 Å異なる。従って、(111)B表面の下地では(110)表面と同程度の電場が生じることがわかる。

ここで、(111)B表面構造とTMG分子の大きさを比較する。図7.5は、ファンデアワール

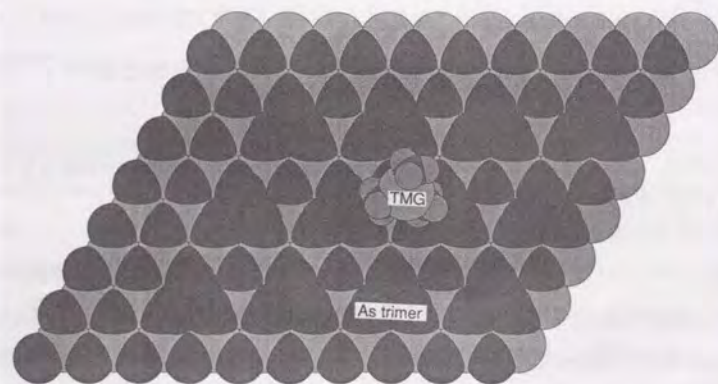


図7.5 ファンデアワールス半径で比較したGaAs(111)B-(2×2)構造とTMG分子。TMG分子が大きいのでAs三量体の間には入り込めない。

ルス半径で表示した(111)B表面構造とTMG分子である。ここで、ファンデアワールス半径は、この位置まで電子-電子間の強い斥力を受けることなく分子が近づくことができることを意味する。これから、この表面ではAs三量体が密に配置しているために、TMG分子がAs三量体の間に入り込めないことがわかる。ここで考察している相互作用は、表面の電気双極子で生じた電場により分子が分極することによって生じているものであるから、距離に対して急激に減少する。As三量体は下地の(111)BのAs面から、約2.45 Å上に配置している。すなわち、TMG分子は下地の(111)BのAs面から高々6 Å程度までしか近づけない。従って、表面に照射されたTMG分子は、下地の原子から生じる強い電場を感じることなく脱離したものと考えられる。

### (3) As面上のAsによるTMGの分解抑制

As過剰面であるGaAs(111)B-(2×2)表面では、As原子とだけ結合している最表面のAs原子の電荷は零になり、これがTMG分子の前駆状態への吸着を阻害すると考えられることを述べた。これに対して、4-2節で、同じくAs過剰表面である(100)-c(4×4)表面ではTMGは深い前駆状態に捉えられ、表面構造が安定でないためにそのまま解離吸着に向かうことを述べた。この(100)-c(4×4)表面は、最表面にあるAs原子が、As原子とだけ結合しているという点では、GaAs(111)B-(2×2)表面と同じである。この相異は、次の様に解釈することができる。

本研究で用いた(100)-c(4×4)表面のAs被覆率は、金属Gaを堆積させたときのRHEED像の変化から約1.2であることがわかっている。(MBE成長の途中で観測されるc(4×4)に再構成した表面のAs被覆率は1.75である[11]が、この実験で用いた表面とは異なる。As被覆率が1.75の表面は、As雰囲気のない場合、パルスTMG分子線散乱の実験を行った温度では不安定である。) As被覆率が1.25で、c(4×4)に再構成した表面に関して提案された構造がある[12]。図7.6は、この表面構造をファンデアワールス半径で示した模式図である。この図からわかるように、最表面のAs二量体の密度はあまり高くなく、As二量体の回りの領域に、TMG分子が吸着できる空間は十分



にある。他の表面と同様、下地のAsとGaのあいだに電荷の分布があると考えられ、大きい電場が生じるうる。TMG分子は下地に近づき、この電場を感じて前駆状態に捉えられると予想される。また、この表面では電子数評価モデルの条件を満たしておらず、表面構造は不安定性である。したがって、前駆状態に捉えられたTMG分子はにそのまま解離吸着に至ったと考えられる。

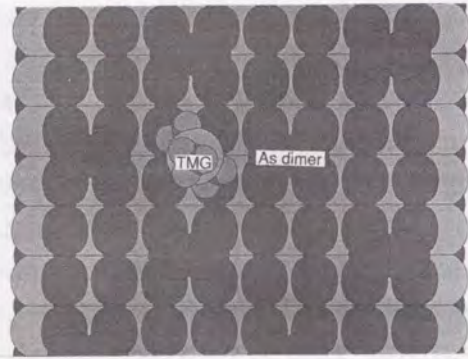


図7.6 ファンデアワールス半径で比較したGaAs(100)-c(4×4)(As被覆率1.25)表面の構造とTMG分子。TMG分子はAs二量体の間に入りうる。

原子位置での電荷が零になることから、As面上に配置した過剰なAs二量体、三量体はTMG分子の前駆状態への吸着、付着を抑制する効果があると予想される。このことを確認するために、先に議論したAs被覆率が1.2の(100)-c(4×4)表面よりさらにAs被覆率の高いGaAs(100)表面を形成し、TMGの散乱を比較した。この、さらにAs過剰な表面は、850K(580℃)でエピタキシャル成長した後、 $2 \times 10^{-6}$  TorrのAsフラックスを照射しながら420K(150℃)まで自然に冷却することで形成した。この表面では弱いc(4×4)の回折が観測された。この表面のAs被覆率は特定することはできないが、1.2から1.75の間であるのは確かである。この表面では表面のAsが脱離するため、これまでよりも低い基板温度でパルスTMG分子線の散乱を比較した。

図7.7は、448K(175℃)で、このAs過剰な表面と、As被覆率が1.2のc(4×4)表面に、一定量のTMGパルス分子線を照射したときに脱離したTMG分子の量をTMG照射量の関数として示したものである。この図において、脱離量の飽和値との差が、付着したTMGの量に対応し、これからTMGの付着係数を求めることができる。これによれば、As被覆率が1.2のc(4×4)表面でのTMGの付着係数が0.8であるのに対し、As過剰

な表面でのTMGの付着係数は0.4であった。これは、As被覆率が増すに伴い、As二量体の回りにある、TMGが捉えられ得る下地部分の面積が減少するためと考えられる。得られた結果は、As被覆率が増すに伴いTMGの付着が減少するという予測を裏付けたものである。

GaAs表面は、低温でAsを照射することで、十分な量のAsを堆積させた場合には不活性になることが知られている

[13,14]。これは、As不活性化技術(As passivation)と称されており、大気中を搬送する際に基板表面の汚染を防ぐためにしばしば用いられる。このAs不活性化の機構は、As面上に吸着した過剰なAsによる表面の不活性化で説明できるものと考えられる。

#### (4) GaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面

パルスTMG分子線の散乱から、GaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面では、GaAs(110)表面と同程度の深さの前駆状態が存在することがわかった。この表面の構造がSTM観察に基づき提案されている[9]。この表面の原子構造を図7.8に示す。この表面は、(111)BのAs面上に、AsとGaからなる六角形の鎖が乗った構造をしているとされている。

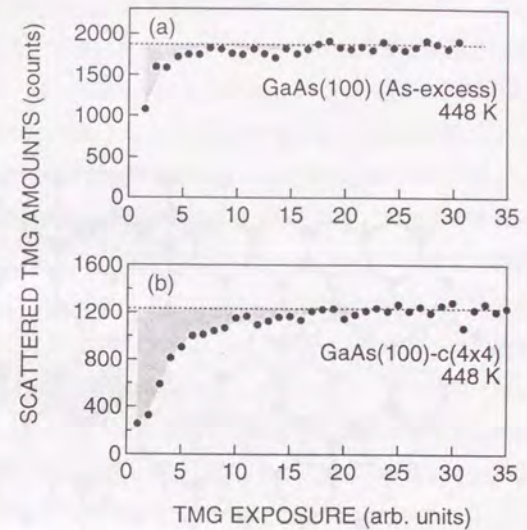
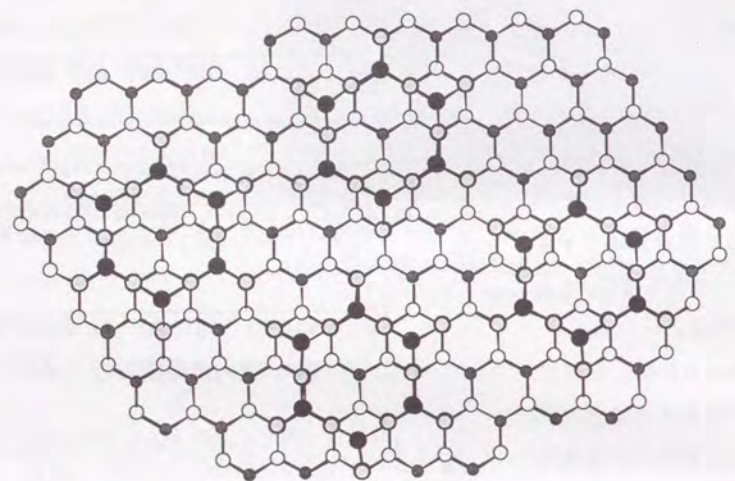


図7.7 448K(175℃)でAs過剰なGaAs(100)表面とAs被覆率が1.2のGaAs(100)-c(4×4)表面から脱離したTM量のTMG照射量依存性。影の部分が付着したTMGに対応する。





- |             |                          |
|-------------|--------------------------|
| ● As adatom | ● As in underlying layer |
| ○ Ga adatom | ○ Ga in underlying layer |

図7.8 GaAs(111)B-( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°表面の構造。GaAs(111)BのAs面上にAsとGaからなるチェーンが形成されている。GaAs(110)表面と同程度の電場を生じると予想される。

この表面でも、GaAs(110)表面や(111)B-(2×2)表面と同様に、外側にAs原子、内側にGa原子が配置している。また、表面にある六角形の鎖の中のAs原子とGa原子の位置での電荷を見積もると、それぞれ-1.5、+1.5となった。したがって、この表面構造でGaAs(110)表面と同程度の電気双極子モーメントが存在すると考えられる。

ただし、ここで提案された表面構造は電子数評価モデルの条件を満たしていない。このことは、Ga原子の未結合準位が完全には空になっていおらず、表面は金属的で不安定であることに対応する。一方、この表面について光電子分光スペクトルが測定されている。これによれば、Gaの未結合準位の電子による信号が観測されず、表面は半導体的で、安定化していることを示している[15]。今回、パルス分子線の散乱から、この表面の安定性が高いという結論が得られた。したがって、この表面では、単純に電子数評価モデルの条件を満たさずに表面を安定化する機構が存在する可能性がある。この場合、先に見積もった電荷分布に対し、多少の修正が必要になるが、生じる電気双極子モーメントとしては大きな変更はないと考えられる。

以上のことから、この表面で、GaAs(110)表面と同程度の深さの前駆状態が観測されたが、この表面における前駆状態も表面にある電荷の分布に帰因するとして矛盾はないと考えられる。

#### (5) GaAs(100)-(2×4)表面

次に、GaAs(100)-(2×4)表面について考察する。この表面では、他に比べて深い前駆状態が観測されている。他の表面と同様に、表面の原子構造からの説明を試みる。

この表面についても比較的良く調べられている。しかし、この表面の構造に関してはさまざまな報告例があり、現在のところ、まだ十分に確立していない。ただし、本研究で用いた表面に関しては、 $[0\bar{1}1]$ 方向から電子線を入射したときのRHEED像で、2/4スポットがそれほど弱くなっておらず、いわゆる(2×4) $\beta$ 1構造をしている可能性が高い。すなわち、(100)As面の表面のAs原子が2個ずつ二量体を形成し、その二量体の4個のうちの1個が抜けた構造をしていると考えられる[16,17]。



この表面の構造を図7.9に示す。

この表面は、電子数評価モデルの条件を満たしており、Ga原子の未結合準位の電子は最表面の二量体を形成しているAs原子の位置に完全に移動していると考えられる。これから、表面にある二量体を形成するAs原子の位置での電荷を見積もる。このAs原子はGa原子との結合を2本、As原子との結合を1本、孤立電子対を1対有しているので、このAs原子の位置にある電子の数は $(2 \times 1.5 + 1 \times 1 + 2) = 6$ となる。この原子の内殻の電荷は+5であるから、このAs原子の位置での電荷は-1となる。同様にGa原子の位置での電荷を求めるが、Ga原子の場所により2種類ある。3個のAs二量体の両端にあるGa原子の位置での電荷は+1.5、3個のAs二量体の内側にあるGa原子の位置での電荷は+1.0となる。これから、それぞれのAs-Ga対の作る電気双極子モーメントはGaAs(110)表面とはそれほど大きな違いはない。しかし、この表面の場合、最表面のAs原子は二量体を形成しており、As-Ga対の作る電気双極子モーメントが2個ずつ隣り合って並んでいる。さらに、この二量体が3個ずつ並んでいるので、この表面では、(110)表面や(111)B- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面と比較して、電気双極子モーメントを生じるAs-Ga対の密度が高いことがわかる。これにより、(100)-(2×4)表面では、

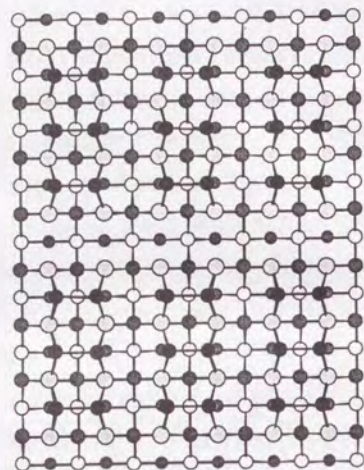


図7.9 GaAs(100)-(2×4)β1表面の構造。最表面はAs二量体から成るが4個のうち1個が抜けている。

前駆状態が他の表面に比べかなり深くなったものと予想される。

前駆状態が他の表面に比べかなり深くなったものと予想される。

GaAs(100)-(2×4)表面に関しては、室温で物理吸着したTMG分子のSTM像が報告されている[18]。STM像によれば、TMG分子は、表面の単位胞を構成する2個あるいは3個ある二量体の群の中心の位置に吸着する。電荷の分布により生じる電場は、二量体の群の中心の位置で最も強くなるので、STM観察による結果は、本研究で提案した前駆状態の機構で説明できるものである。

#### (6) 選択成長マスク表面

以上述べたように、GaAs上TMGの吸着/脱離で観測された前駆状態は、全て表面にある電荷の分布によって説明することができた。GaAs酸化膜ではTMGの散乱には深い前駆状態は観測されず、深い前駆状態のないことがGaAs酸化膜表面でTMGの分解が抑制された原因であるとの結論を得ている。また、表面構造の異なるGaAs表面でのTMGの散乱から、前駆状態の起源は表面にある電荷の分布で説明できることがわかった。これを拡張すると、GaAs酸化膜表面で前駆状態のないことは、酸化膜表面にはGaAs表面のような電荷の分布がないことを示すと考えられる。

一方、同様に選択成長のマスクとなったGaNについてパルスTMG分子線の散乱を試みた。第5章の図5.13に示したように、GaN表面の場合には、GaAs酸化膜では観測されなかった長い裾を観測した。これは、GaN表面に、TMGが一旦捉えられるような深い前駆状態が存在することを意味する。共有結合で構成されているGaN表面もGaAs表面と同様に電荷の分布あると考えられる。これにより、TMGとの間に深い前駆状態が生じたものと考えられる。それに関わらず、表面でTMGが分解されないのは、GaAs(100)-(2×4)表面、GaAs(110)表面、GaAs(111)B- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23.4°表面と同様に、表面構造の安定性が高いことによると考えられる。

以上述べたように、本研究で観測した前駆状態の深さは、各表面に対しこれまでに提案されている原子構造をもとに求めた電荷の分布により系統的に説明することができた。したがって、TMGの吸着脱離で観測された前駆状態の起源は、表面の電荷分布で生じる静電的な相互作用であると結論できると考えられる。



## 7-3 TMG表面反応を理解するためのモデル

GaAs表面でのパルスTMG分子線の散乱を系統的に検討した結果、GaAs表面へのTMGの吸着、脱離過程は、前駆状態を考慮することによって、統一的に記述することが可能になった。その結果をまとめると図7.10のようになる。

すなわち、前駆状態を考慮した吸着、脱離過程は、前駆状態の深さと、前駆状態と解離吸着の間の障壁の高さで決まる。ここで、前駆状態の深さは緩和あるいは再構成したGaAs表面での電荷の分布で説明できる。一方、障壁の高さは緩和あるいは再構成したGaAs表面構造の安定性で解釈することができる。

前節の考察から、GaAs表面構造において大きな電荷の分布があれば、表面近傍に強い電場を生じる。ここに近づいたTMG分子は電場を受けて分極し、表面との間に引力を生じることになる。ただし、この引力だけでは、TMG分子は表面で弾性散乱するのみで表面に捉えられることはない。したがって、TMG分子が表面に近づくとき、TMG分子と表面との間にエネルギーの授受(緩和)が起こっているものと考えられる。たとえば、TMG分子は表面に近づくと、表面から相互作用をうけて変形する

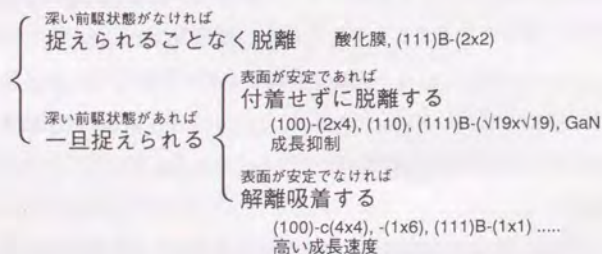


図7.10 TMGの吸着過程(MOMBE表面反応の初期過程)のまとめ。TMGの表面反応はこの図のように分類することができる。

ことが考えられるが、散乱に際しそのまま弾性的に復元せず、フォノンあるいは熱としてエネルギーが散逸すると解釈される。

散乱において、持っていた運動エネルギーが十分に散逸された分子は、表面で前駆状態に捉えられることになるが、運動エネルギーの散逸が十分でないTMG分子は前駆状態に捉えられることなく脱離(散乱)することになる。これが、飛行時間スペクトルにおいて、表面滞在を経ることなく脱離した成分として観測された。カーブフィッティングを用いた解析から、表面滞在を伴わずに脱離した成分に関し、脱離TMGの速度分布が、照射したTMGの速度分布とは大きく異なり、基板温度のマックスウェル分布に近いという結果が得られた。このことは、深い前駆状態への表面滞在を伴わずに脱離したTMG分子も基板とのエネルギーの授受(緩和)を経ていることを意味するものである。

前駆状態に捉えられたTMG分子は、化学(解離)吸着との間の障壁が十分に高ければ、言い換えると、表面構造の安定性が十分に高ければ、化学(解離)吸着に向かうことができず、前駆状態にとどまることになる。前駆状態に留まるうちに、熱的な揺らぎにより十分な運動エネルギーを得た分子が、前駆状態を逃れ、TMGのまま脱離することができる。これが、長い表面滞在を伴った成分として、飛行時間スペクトルにおいて観測された。

TMGの化学(解離)吸着は、表面構造の安定性によって抑制されたが、これは、TMG分子の持っている化学的な反応性が低いことによると考えられる。これにより、TMGの表面反応は表面状態によって敏感に変化することになる。反応性の高い金属GaあるいはTEGの場合には、表面構造が高い安定性を持っていたとしても、表面構造を容易に壊し、そこに化学吸着すると考えられる。

また、長い表面滞在の間に、TMG分子は表面上の広い範囲を拡散していることが予想される。それにもかかわらず、化学(解離)吸着に向かうことなく脱離したということは、本研究で用いた(エピタキシャル成長により注意深く形成した)GaAs表面では、広い範囲にわたって構造の安定性が保たれていることを意味する。

実際の成長における成長速度には、ここで観測したほどの強い表面構造依存性が観測されない[19]。表面のストイキオメトリが変化してから新たな表面再構成が完了す



るには、長い時間を要することが報告されている[20]。成長中の表面では、化学種が表面に付着しただけで再構成が済んでおらず、十分に安定化していない場所が多いと考えられる。実際の成長速度に本研究で観測したほどの表面構造依存性が観測されないのは、表面に捉えられたTMG分子が、拡散により、安定化していない場所に至るためであると考えられる。

GaAs酸化膜上でのパルスTMG分子線を用いた検討から、通常の成長温度の基板から熱を受けただけでは、TMGは高い確率で分解しないことがわかった。MOMBE成長において、TMG分子はGaAs表面上で一回の吸着、脱離過程で分解し、高い確率で成長に寄与していく。この過程では、前駆状態の存在が重要であると考えられる。前駆状態に長時間滞在することにより、解離吸着に向かう機会が増える、あるいは、TMG分子自身が変形を受け、解離されやすくなるものと予想される。

パルス分子線散乱に関しては、実際のMOMBE成長の場合に比べてかなり低い温度で行った実験結果について議論してきた。本研究では、吸着における前駆状態は飛行時間スペクトルに現れた表面滞在として観測したが、前駆状態は深いため、表面滞在時間は強い温度依存性を持つ。本研究で用いた装置では、精度良く決められる表面滞在時間の範囲が限られているため、定量的に議論できる温度範囲は限られる。しかし、ここで議論した温度範囲の外でも、同じ現象が起こっているとして矛盾のない基板温度依存性が観測されている。また、図7.1から、表面滞在時間のアレニウスプロットがそれぞれ単一の直線に乗っていることがわかる。これらのことから、本研究で示した描像がここで実際に観測した温度範囲外でも成り立つものと考えられる。ただし、基板温度が350℃以上の場合、メチル基の脱離が起こり始めるため、メチル基によって付着が阻害されず、TMGは連続的に分解するようになる。そのため、(100)-c(4×4)表面、-(1×6)表面、(111)B-(1×1)表面で観測された、TMG付着の飽和はない。

ここで、実際のMOMBEの成長温度において、本論文で提案した描像がそのまま成り立つことを検証するためには、パルス幅を狭めたパルスTMG分子線源を開発し、

実際に検討することが望まれる。

#### 7-4 まとめ

MOMBE成長の表面反応において、表面反応の初期で原料ガスが一旦捉えられる前駆状態が重要であることがわかった。この前駆状態があるためにTMGはGaAs表面で効率よく分解したのと考えられる。この章では、この前駆状態の表面構造依存性から、前駆状態の起源を考察した。その結果、前駆状態は、緩和あるいは再構成したGaAs表面構造における電荷の分布を考慮することで矛盾なく説明できることがわかった。これによれば、As面上にあるAs原子はTMGの吸着を阻害する効果があり、これが、ラテラル成長、As不活性化技術の本質であると考えられる。また、この議論を拡張することで、選択成長の機構も理解できそうである。

すなわち、前駆状態を考慮することで、MOMBEの表面反応を統一的に理解することが可能となった。

#### 第6章の参考文献

- [1] たとえば、A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [2] M. Sasaki and S. Yoshida, *Surf. Sci.* (to be published).
- [3] 総合報告として、C. B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 2032 (1992).
- [4] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192 (1987).
- [5] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1492 (1979).
- [6] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), p.68.



- [7] Gmelin handbook Ga-Organic, pp5.
- [8] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1985).
- [9] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. -E. Swartz, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 452 (1990).
- [10] M. D. Pashley, *Phys. Rev.* **B 40**, 10481 (1989).
- [11] C. Deparis and J. Massies, *J. Cryst. Growth* **108**, 157 (1991).
- [12] P. K. Larsen, J. H. Neave, J. F. van der Veen, P. J. Dobson, and B. A. Joyce, *Phys. Rev.* **B 27**, 4966 (1983).
- [13] S. P. Kowalczyk, D. L. Miller, J. R. Waldrop, P. G. Newman, and R. W. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 255 (1981).
- [14] D. L. Miller, R. T. Chen, K. Elliot, and S. P. Kowalczyk, *J. Appl. Phys.* **57**, 1922 (1985).
- [15] R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L. -E. Swartz, and J. E. Northrup, in *The Structure of Surfaces III*, Eds. S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi, and X. D. Xie (Springer, Berlin, 1991) p.555.
- [16] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 5**, 1482 (1987).
- [17] M. D. Pashley, K. W. Habernern, W. Friday, J. M. Woodall, and P. D. Kirchner, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2176 (1988).
- [18] A. R. Avery, A. J. Mayne, C. M. Goringe, J. H. G. Owen, C. W. Smith, M. O. Schweitzer, T. S. Jones, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **312**, 219 (1993).
- [19] T. Isu, M. Hata, and A. Watanabe, *J. Cryst. Growth* **105**, 209 (1990).
- [20] C. Yamada and T. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1102 (1995).

## 第8章 結論

MOMBE法は、化合物半導体において精密に制御された構造を形成するための有力なエピタキシャル成長法である。MOMBE法による構造制御は、表面状態に敏感な表面反応を活用することにより実現できるが、この表面反応は、これまでほとんど検討されてこなかった。本研究は、この表面反応を決めている本質を理解するために行ったものである。

MOMBE法の表面反応において、III族有機金属原料の表面反応、特に、その初期過程である原料ガスの吸着過程が重要であると考え、ここに焦点を当て検討を行った。III族有機金属原料としては、表面状態に対して敏感なTMGを選んだ。本研究では、TMGの吸着過程を検討するため、予め準備した、構造の制御されたGaAs基板表面に、TMG分子線を照射したときに表面から脱離する化学種を、質量分析計を用いて観測した。ここで、照射する分子線をパルス化し時間分解の測定を行うことにより、表面反応の動的な挙動を直接観測することが可能となった。この動的挙動に関する情報は、表面反応の本質を理解する上で大いに役立つものであった。

MOMBE法における表面反応に関してこれまであまり検討されてこなかった。しかし、基板となるGaAs表面に関しては十分な研究の蓄積がある。この研究を土台とし、面方位、表面ストイキオメトリを変えた様々のGaAs表面でのTMG分子の挙動を系統的に検討し、表面反応と表面の性質との関係を明らかにした。これにより、表面反応の統一的な理解が可能となった。

また、MOMBE法による成長制御において、選択成長が重要な技術であると考えられる。ここでは、真空一貫プロセスにおける選択成長のマスク材であるGaAs酸化膜と薄いGaN膜上での反応を検討し、マスク表面上での成長抑制効果についても議論を行った。

以上の検討を行った結果、MOMBE法における表面反応の初期段階である、GaAs表



面へのTMG分子の吸着過程は、前駆状態を伴った解離吸着のモデルで統一的に理解することが可能となった。このモデルでは、吸着に際し、TMG分子は一旦深い前駆状態に捉えられ、その後、解離吸着に至るというものである。

GaAs表面は、面方位、表面ストイキオメトリで決まる、緩和あるいは再構成による様々な構造をとるが、TMGの表面反応においてはこの表面構造が重要であった。

まず、この表面構造において大きな電荷の分布があれば、表面近傍に強い電場が生じる。電場におかれたTMG分子は分極し、強い引力を受けることになる。これを前駆状態の起源とすることで、前駆状態の表面構造依存性を説明することができた。TMG自体の反応性が低いにもかかわらず、いくつかの例外を除いて観測されるGaAs表面上でのTMGの高い分解率は、この前駆状態によるものと考えられる。

TMGがGaAs表面に衝突する際、TMGの持っていた運動エネルギーが基板との相互作用により緩和される。十分に緩和されたTMG分子は前駆状態に捉えられることになるが、不十分であればTMG分子はそのまま脱離する。GaAs表面の場合、50%以上のTMG分子が前駆状態に捉えられることがわかった。

TMGの表面反応において、表面構造の安定性も重要である。GaAs表面は与えられた面方位、表面ストイキオメトリにおいて最も安定な構造をとる。ここで、TMGが解離吸着するためには、安定化した構造を壊す必要があると考えられる。表面構造の安定性が十分に高ければ、TMGは解離吸着できないことになる。

前駆状態に捉えられたTMG分子は表面上を拡散する。拡散するうち、安定でないサイトに到達すれば、TMG分子はそこで解離吸着し、成長に寄与する。これに対し、表面の広い範囲にわたり表面構造が安定であれば、拡散の間に解離吸着できるサイトに到達できず、やがて熱的なゆらぎによりエネルギーを得て脱離する。TMGの反応が表面構造の安定性により強く影響を受けるのは、TMG自身のもつ反応性の低さによる。

本研究では、必ずしも、実際のMOMBE成長における基板温度で実験を行っているわけではないが、実験結果の基板温度依存性から、ここで提案した機構は、実際のMOMBE成長における基板温度でも同様に成り立つものと予想される。

ラテラル成長で用いられるGaAs(111)B-(2×2)表面でTMGの分解が抑制されるのは、表面を構成する、電気的に中性なAs三量体により、TMGの前駆状態への捕捉が妨げられるためであった。パルス分子線散乱によれば、おなじ挙動が、TMGの付着が飽和したGaAs表面、選択成長のマスクであるGaAs酸化膜表面においても観測された。GaAs表面上に、TMGの付着(解離吸着)によって生じたメチル基が存在することが、ALE成長における成長自己停止の本質であると考えられるが、GaAs(111)B-(2×2)表面の場合のAs三量体と同様に、メチル基がTMGの前駆状態への捕捉を抑制すると考えられる。また、GaAs酸化膜については、表面の電荷分布は調べられていないが、表面に大きな電荷の分布は無いと考えられ、これがTMGの分解を抑制する要因であると予想される。さらに、Asを多層に吸着させることで表面を不活性化するAs不活性化技術も、同様の機構に基づくものと考えられる。これに対し、ここで検討したもう一つの選択成長マスクであるGaNの場合には、TMGの分解抑制機構は異なっていた。GaN表面には、吸着における前駆状態が存在し、TMGは一旦そこに捉えられるが、表面構造の安定性が高いために分解が抑制されると考えられる。

本研究で得られた結果によれば、MOMBEの表面反応は、前駆状態の起源となっている表面の電荷分布と、表面構造の安定性により制御できる。

選択成長においてはマスク上での成長を完全に抑制することが求められる。GaAs酸化膜の場合、前駆状態の無いことが成長抑制の本質であった。しかし、マスクとしての有効性はこれだけでは決まらない。TMGの散乱においてともに前駆状態を生じない光酸化膜と暗酸化膜において、マスクとしての性能は異なっていた。分解抑制効果が長時間にわたり維持された光酸化膜で、TMGの散乱におけるエネルギー授受(緩和)が少ないという結果が得られた。さらに、通常、GaAs酸化膜はGaにより還元されるが、光酸化膜では、直接には還元されず、むしろGaの堆積により熱的に安定化する傾向が観測された。このとき、TMGの散乱におけるエネルギー授受(緩和)はさらに減少した。これら光酸化膜がもつ特異な性質により、マスクとして有効に機能したと考えられる。

一般に、散乱においてエネルギーの授受(緩和)が少ないときに、TMGの分解抑制効



果が大きいと考えられるが、このエネルギーの授受(緩和)を決めている要因は現在のところ明らかになってはいない。この研究の中で、表面の熱的な安定性が高いほど、TMGの散乱におけるエネルギーの緩和も少ないという傾向が観測されたが、エネルギーの授受(緩和)を決めている要因を考える上で重要な知見であると考えられる。

本研究においては、表面反応の表面状態依存性に焦点を絞った検討を行うことで、MOMBE法における表面反応を系統的に理解することができた。しかし、パルス分子線散乱を用いた表面反応分析において、入射分子線の並進速度依存性、角度分布は、表面反応の詳細を理解し、他の系と比較するために重要な情報を与える。今後、MOMBEにおける表面反応を深く議論するために、この本研究はさらに発展、継続されるべきである。

最後に、本研究では、表面反応解析における質量分析、とくにパルス分子線を用いた分子線散乱法の有効性がいかに示された。この手法は、本研究で取り扱ったMOMBEの表面反応以外の反応解析においても、重要な知見を与えるものと期待される。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、並々ならぬご配慮とご指導を賜りました東京大学先端科学技術研究センター 白木靖寛 教授に深甚なる感謝の意を表します。また、有益なるご助言とご指導を賜りました同大学工学部物理工学科 伊藤良一教授、河津 璋 教授、尾鍋研太郎 教授、化学システム工学科 小宮山宏 教授に、深く感謝申し上げます。

本論文は、著者が株式会社 東芝より光技術研究開発株式会社 つくば研究所に出向していた平成2年7月から平成7年6月の間に行った研究をまとめたものであります。

本研究を遂行するにあたり多大なるご指導とご鞭撻を賜りました光技術研究開発株式会社 つくば研究所 林 巖雄 前所長、片山良史 所長、田村誠男プロセス研究部長、山田千樫 主幹研究員に心より感謝申し上げます。また、光技術研究開発株式会社における研究の機会を与えていただき、さらには格別のご配慮をいただいた株式会社 東芝 研究開発センター 笠見昭信 取締役所長、(旧)総合研究所 (旧)電子部品研究所 北條顕道 前所長、植松豊 研究主幹、同社 研究開発センター 材料デバイス研究所 東 実 所長をはじめ同社の方々に感謝申し上げます。

光技術研究開発株式会社 つくば研究所において、終始研究活動をともにするなかで多岐にわたりご協力、ご指導いただいた吉田清輝 研究員(現 古河電気工業株式会社)には格別の感謝の意を表します。また、同研究所において、質量分析を応用したMOMBE表面反応解析の基礎を築かれた大木芳正 研究員(現 新技術事業団吉村プロジェクト)、平谷雄二 研究員(現 古河電気工業株式会社)、種々の問題で有益な討論をしていただいた山田正理 研究員ほか、光技術研究開発株式会社 つくば研究所の方々に感謝申し上げます。

最後に、株式会社 東芝 研究開発センター 材料デバイス研究所 真下正夫 主任研究員には、GaAs上での表面化学反応の重要性、表面反応解析における質量分析法の有用性を指摘していただき、本研究にとりかかるきっかけを与えていただきました。ここに、深く感謝申し上げます。



## 発表論文リスト

1. Masahiro Sasaki, Seikoh Yoshida and Yoshimasa Ohki  
Appl. Surf. Sci. **60/61**, 240 (1992)  
"Trimethylgallium reaction on variously prepared GaAs(100) surfaces studied by mass spectrometry"
2. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
J. Vac. Sci. Technol. **B 10**, 1720 (1992)  
"Stoichiometry- and bond-structure-dependent decomposition of trimethylgallium on As-rich GaAs(100) surface"
3. Masahiro Sasaki, Seikoh Yoshida and Chikashi Tamada  
Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1458 (1993)  
"Temperature-programmed scattering (TPS) study on reactivity difference of GaAs and GaAs oxide surfaces"
4. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
J. Appl. Phys. **75**, 4214 (1994)  
"Mass spectrometric study of the reaction of photo-oxidized GaAs with Ga"
5. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
J. Cryst. Growth. **136**, 241 (1994)  
"Surface reactivity and stability of Ga-deposited GaAs oxide mask for selective area growth of GaAs"
6. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L884 (1994)  
"Scattering of pulsed trimethylgallium beam from clean and oxidized GaAs surfaces"
7. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Surf. Sci. **315**, L964 (1994)  
"Stoichiometry-dependent scattering of trimethylgallium from GaAs(100) surface"



8. Seikoh Yoshida and Masahiro Sasaki  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **334**, 513 (1994)  
"New damageless patterning method of a GaAs oxide mask and its application to selective growth by MOMBE"
9. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Appl. Surf. Sci. **82/83**, 269 (1995)  
"Pulsed trimethylgallium scattering from As-stabilized and Ga-stabilized surfaces"
10. Seikoh Yoshida and Masahiro Sasaki  
Appl. Surf. Sci. **82/83**, 28 (1995)  
"Investigation of a GaN surface structure for the mask of GaAs selective growth using MOMBE"
11. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1113 (1995)  
"In situ mass spectrometric analysis of surface chemistry in MOMBE growth"
12. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Surf. Sci. (to be published)  
"Pulsed trimethylgallium beam scattering from variously reconstructed GaAs surfaces"
13. Masahiro Sasaki and Seikoh Yoshida  
Surf. Sci. (to be published)  
"Scattering of pulsed trimethylgallium beam from GaAs (100), (110), and (111)B surfaces"



