

理化学研究所

ニュース

No. 93

July 1987

レーザー単原子層制御結晶成長

現在、超 LSI や半導体レーザー等の半導体デバイスは基板結晶の上に組成や不純物の異なった非常にうすい単結晶薄膜を成長させるエピタキシャル結晶成長技術が基本となっている。最近この薄膜結晶成長技術の進歩は目ざましいものがあり、1 原子層ずつ制御して結晶を作ることが可能となってきた。この技術は従来の方法では作ることが不可能であった新しい材料創製を可能にする。例えば二つの異なる 2 元組成間の混晶例を図 1 に示す。いま仮にそれぞれの 2 元組成を GaAs と AlAs とすると GaAlAs 混晶において従来の混晶結晶成長技術では、Ga と Al は結晶の中で然るべき位置にランダムにしか存在できない(図 1-a)。これに反して単原子層制御によって混晶を作ったとすると図 1-b に示す通り、ある原子面は Ga 原子のみにしたり、又、別の原子面には Al 原子のみにすることができるため、巨視的には一定の組成比を持つ混晶としての性質を保ちながら、微視的には、規則性のある混晶を作ることが出来る。この様な材料はいままで自然界には存在しなかったものであり、単原子層制御により初めて製作が可能になったものである。この様な混晶はいわゆる“混晶化によるポテンシャル変動”

がなく電子の“混晶化による散乱”が抑えられ移動度の高い材料を期待することが出来る。又、不純物のドーピングにおいても、ある原子層のみに(図 1-c) 不純物をドーピングすることが出来、これを用いた新しい機能素子も期待される。

又、これらの原子層制御の結晶成長技術を用い、従来よりも更に精密な、即ち原子レベルで制御された量子井戸構造、超格子構造等を作ることも出来る。即ち、2 原子層或は、3 原子層と云ったように異なった材料からなる任意の原子層数を持つ超格子化合物材料をこの技術より作ることが出来、この材料は、いままで光学的に禁制であった遷移が禁制でなくなったり、又光学的に活性な新しい人工材料になる可能性がある。

単原子層制御の結晶成長技術には従来の分子ビームエピタキシー(MBE)法や有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いたものがある。これらの方法では、結晶成長は連続的に進行するため、時間或は原料供給量を精密に制御する方法で 1 原子層レベルの薄膜成長制御が行われている。従って温度や成長時間など結晶成長条件の厳密な制御がこの方法では重要である。一方、成長が連続的に進行せず、成長過程に単原子層の

堆積で自動的に堆積が停止する機構が組み込まれている結晶成長が可能となれば、時間や原料供給量の制御によらない、1原子層を単位とした薄膜生長制御が可能となる。

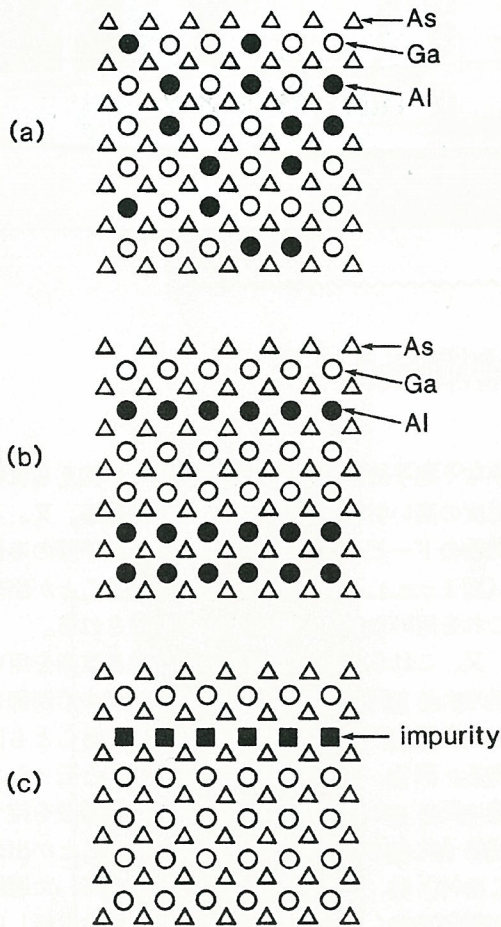


図1 (a) 通常の三元混晶の概念図
 (b) 単原子層制御の規則三元混晶の概念図
 (c) 不純物の単原子層ドーピング

従来の方法が時間に対して連続的に結晶を堆積させるという意味でアナログ成長法とすると、この結晶成長は一原子層ずつ結晶が成長する度でそこで結晶成長が止まり、原料ガスの供給パルスごとに厳密に1原子層ずつ成長していくと言う意味

で、一種のデジタル結晶成長法と言える。現在の通信やその他情報交換がデジタル化されていていっているのはデジタル信号の方が外部擾乱、即ちノイズに強く情報が確実に伝達されるからにはほかならない。このことをデジタル結晶成長法に置き換えると、デジタル結晶成長法は外部パラメータの変化、例えば温度、供給量、或は成長時間等が少しぐらい変動しても再現性よく結晶成長が単原子層制御のもとで実現できることとなる。

我々はスイッチングレーザー有機金属結晶成長（スイッチングレーザー MOVPE）法を新たに開発し、完全な自動堆積停止機構を持つデジタル結晶成長法を GaAs で実現した。我々の開発したスイッチングレーザー MOVPE 法を図2に示す。この場合 GaAs の構成原子である Ga はトリメチルガリウム（TMG、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ）として、又 As は AsH_3 として交互に基板に供給される。この方法ではレーザーが TMG に同期して基板に照射される。基板の温度はレーザーの照射がないときは結晶成長は起こらない温度に設定されている。レーザーを AsH_3 ガスの供給に同期させても成長は起こらない。

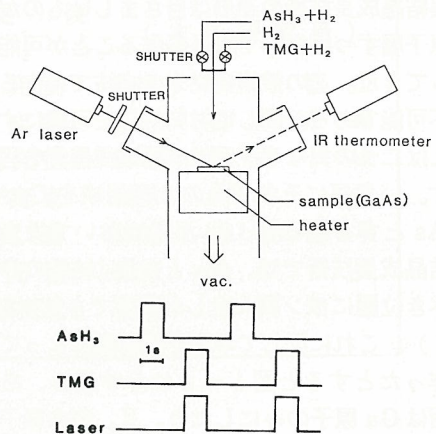


図2 スwitchングレーザー MOVPE 装置の概念図とガス供給及びレーザー照射のタイミング時系列。

GaAs は図1に示す通り結晶の(100)面では Ga 原子面と As 原子面が交互に堆積されて結晶を構成している。従って TMG 及び AsH_3 が

スはそれぞれ1パルスごとにそれぞれGa原子面、As原子面を作ることとなる。この様な結晶に於て完全な単原子層成長を可能にするためには、1原子層吸着を利用する方法もあるが、一般的には反応の選択性を利用できるのが望ましい。この場合、供給分子TMGのAs面での分解速度はGa面でのそれと大きく異なっていることが必要条件である。なぜなら、TMGのGa面での分解速度とAs面での分解速度がもし殆ど同じであったとすると、As面の上に形成されたGa面の上にも更に供給ガスであるTMGが吸着・分解しGaが堆積する。Gaの蒸気圧は大変低いため、GaがAs面を100%覆った後も再蒸発することはなく堆積は進み、原理的に一原子層ずつの結晶成長は不可能となる。一般的にTMGはGa原子面上とAs原子面上での分解速度はそれほど大きく変わらないが、光或は何等かの方法を用いてTMGの分解速度がAs面上で十分大きく、又Ga面上で十分小さくできれば、TMGは基板表面の原子がAs原子の場合のみ分解し、一度結晶表面がGa原子で覆われてしまうと、その後いくらTMGが飛んできて分解して結晶成長することはなくそこで成長は停止する。これはGaの1原子層成長を実現した事となる。一方As面に関しては、As原子の蒸気圧は十分高いため適当な温度範囲では一原子層の吸着条件が成立しAsH₃の供給により一原子面の成長が起こる。この繰り返しによりGaAsの結晶成長が一原子層ずつ制御されて可能となる。

我々は図2に示したごとくTMG供給時にアルゴンレーザーを基板に照射する事によりこのTMGの基板表面原子種の違いによる選択分解が起こることを見だし、単原子層制御の結晶成長を可能にした。ここでは詳しく述べないがこの選択分解反応はレーザー照射による熱効果ではなく光表面反応であるとして全ての実験結果がよく理解される。

一原子層成長を示す実験例として図3に成長した結晶面の写真を示す。写真では中央の台形の部分がレーザー照射した部分で、照射レーザービームの強度分布が強いガウス型の分布を持っているにも関わらず平らな面となっているが、これは

レーザーに強度分布があってもある一定強度以上の所では一原子層成長したところで成長が止まるため、平らな成長面が出ると考えられ単原子層制御結晶成長の特長をよく表している。この成長厚みはパルス数と原子間距離の積で与えられる厚みに完全に一致する。

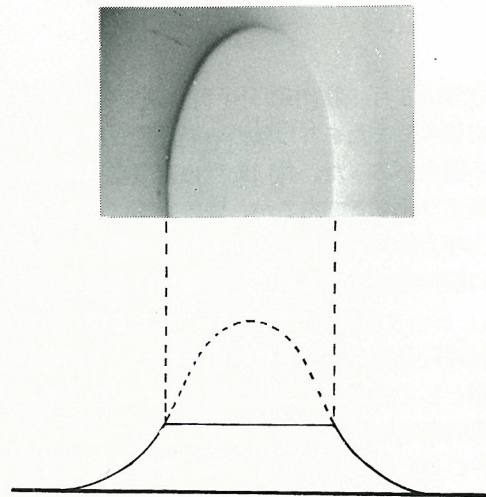


図3 レーザー単原子層成長させたGaAs結晶の写真例。中央の楕円の部分がレーザー照射部。下図の破線は照射レーザー強度分布でガウス型となっているが成長した結晶はレーザー照射部全体にわたって均一の厚みになっている。実験例は1800サイクルの場合で厚みは1度一サイクル当り、原子間距離の2.83Åである。

最近結晶成長速度の温度依存性、ガス供給量依存性、更に光強度依存性等は一原子層成長の所で飽和特性を明確に示し、これらの実験結果は上に述べた反応の基板原子種依存性を考慮にいれたモデルで理論的にもよく説明できることが分かってきた。この様なデジタル結晶成長法はまだ研究が始まったばかりで不明なところが多いが、一原子層制御の結晶成長は結晶成長の究極の形態であり、今後の発展が期待される。

レーザー科学研究グループ

レーザー分子加工研究グループ

研究リーダー、副主任研究員

青柳克信



研究を支える技術

本年の3月、岡崎市の分子科学研究所(分子研)へ出張中たまたま井口教授の退任記念講演を拝聴する機会があった。井口先生は有機半導体の発見で有名な化学者であるが、戦争直後に東大の理学部化学科に入学された。何も無いに等しい状態の時に研究生活に進まれ、「有機物は電気を通さない。」という当時の常識を破り、「ある種の有機物は電気を通す」ことを見出された。この発見を契機として成長して来た学問の流れの中で最近の高温超伝導物質も開発されたと考えてよいだろう。

井口先生は30代の若さで学士院賞を授与される栄誉を得られ、その後、東大物性研と分子研で教授を歴任され、本年の4月からは分子研の所長に就任されている。先生はお若い時から、日本の化学界では中心的な役割をはたして来られた。

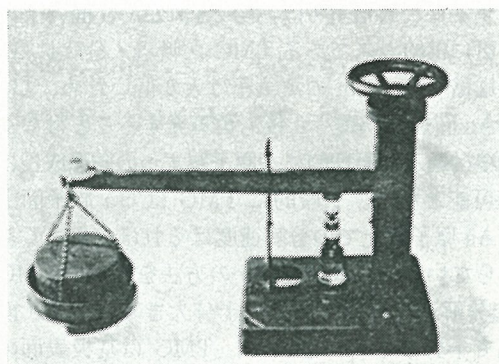
さて、井口先生のご講演に話題を戻すと、約一時間のお話の冒頭のかかなりの部分、ある装置のお話をされた。井口先生のご講演の要旨は分子研レターズ(1987年 No. 16)に収録されているが、編集委員長の北川教授の許可を得て、その装置に関する文章と写真を以下に再録する。

粉末試料電気抵抗測定器：昭和23年末、「どうすれば、炭素粉末の電気抵抗がうまく測定できるか」とグラフ用紙にポンチ絵を書いた。そして理研の工作室の池田武夫さんに相談を持込んだ。超一流の技術者池田さんが、一学生のポンチ絵を眺めて、「よし」と引受けて下さった。そして、このすばらしい測定器が出来上がった。架台は戦災を受けた理化学機器の転用であったが、荷重(分銅)の10倍の圧力が試料にかかる機構をハンドル一個で簡単に且つ丈夫につくられた。圧力最高値150 kg/cm²。更に粉末試料を入れるセルの絶縁性

をあげて、ビオラントロン、イソビオラントロンの有機結晶粉末の測定にも用いた。

装置が出来上り、上富士の理研から本郷まで自転車で帰るときの「心はずむ気持」はいまでも忘れられない。

この装置は現在、東大物性研木下研究室で現役で活躍して居り、齢40才、人間になおすと200才か。



井口先生には数多くの業績があるが、とりわけ当所の工作室で作ったこの装置に多くの時間を割かれた事から、井口先生のご研究を進展させる上で、この装置が重要な役割をはたしたものと拝察することができる。井口先生のご装置のお話を伺った時、私は「ここにも一つ理研の技術が日本の科学に貢献した例があった。」と理研の職員の一員として強い感動を覚えた。

これは戦争直後の困難な時代の話であるが、現在の豊かな日本でも研究を支える技術の重要性は変わらないと思う。分子研レターズの同じ号に、昨年度、分子研に3ヶ月半滞在了された李遠哲教授(カリフォルニア大学、バークレー校)に関する記事も収録されている。李先生は日本から帰られた直後にノーベル化学賞を受賞されたが、「研究がここまで発展できたことの裏に、バークレーの工作室の優れた技術と献身的な協力があった。」と云われたそうである。

理論有機化学研究室

主任研究員 林 久 治

昭和62年度理研シンポジウム（63年1，2，3月分）

開催予定一覧

下記のように、理研シンポジウムを開催いたします。
所外の皆様のご参加をお待ちしております。

	テ ー マ	担当研究室	共催・協賛 (交渉中を含む)	開 催 予 定 日
23	バイオプロセスの自動化と智能化	化 学 工 学	化学工学協会 精密工学会 計測自動制御学会	1/22
24	理研リングサイクロトロンによる軽重 イオン核物理	サイクロトロン		1月
25	第3回「生命現象のダイナミクス」	微 生 物 学	未 定	1月
26	第6回「関数プログラミング」	情 報 科 学	ソフトウェア科学会	2/25
27	第5回「代数的計算法と数式処理」	情 報 科 学	ソフトウェア科学会	2/28
28	第3回「重イオンと物質の相互作用」	放 射 線 化 学	日本放射線科学会 応用物理学会	2月中旬
29	第19回「イオン注入とサブミクロン加工」	半 導 体 工 学	応用物理学会応用電子物性分科会、日本学術振興会「荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会」	3/10
30	加速器成果発表会	加速器運営委員会 成果発表委員会		3/10
31	第5回「ジョセフソン・エレクトロニクス」	情 報 科 学		3/18

連絡先：理化学研究所 図書発表課

電話 0484-62-1111 内線2392、2393

講演会のお知らせ

1. 理化学研究所第10回科学講演会

- 先端科学技術を求めて -

日時：昭和62年10月27日（火） 13:00～17:00

場所：名古屋駅前 毎日ビル9階国際サロン

※ 詳細については、次号（62年9月発行予定）にてお知らせいたします。

2. フロンティア講演会

- 脳研究の展望（仮題） -

日時：昭和62年9月25日（金） 14:00～17:00

場所：東京プリンスホテル

研究室名称変更のお知らせ

昭和62年5月21日付にて次のとおり研究室の名称が変更となりましたのでお知らせいたします。

変 更 前	変 更 後 (主任研究員)
農薬化学第1研究室	細胞制御化学研究室 農博 小川 智也
農薬化学第2研究室	制御分子設計研究室 農博 吉岡 宏輔
農薬化学第3研究室	植物生活環制御研究室 農博 桜井 成
昆虫薬理研究室	昆虫生態制御研究室 農博 満井 喬
植物薬理研究室	薬剤作用研究室 農博 高橋 信孝
微生物薬理研究室	微生物制御研究室 農博 山口 勇
動物薬理研究室	動物・細胞システム研究室 農博 光岡 知足

理化学研究所ニュース No. 93, July 1987

発行日・昭和62年7月31日

編集責任者・佐田 登志夫

編集発行・理化学研究所

問合せ先・開発調査室（内線 2303）

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号

電話 (0484) -62-1111 (代表)