

表面不活性基板を利用した 有機・無機ナノ構造の形成

Fabrication of Organic and Inorganic Nanostructures
by Using Inactive Substrate Surfaces

上野啓司, 小間 篤 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

Keiji Ueno and Atsushi Koma

Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

(received for publication July 30, 2001)

New-type nanostructures of organic molecules and inorganic semiconductors have been successfully fabricated on ‘inactive’ substrate surfaces such as layered material surfaces and dangling-bond terminated semiconductor surfaces. In this article we introduce two examples of our methods. One is the fabrication of C₆₀ molecular nanostructures on a GaSe/MoS₂ heterostructure substrate by the selective growth method. The other is the fabrication of self-organized compound semiconductor quantum dots on a bilayer-GaSe terminated Si(111) substrate. The use of the inactive substrate surfaces opens a new way to fabricate position-controlled nanostructures, which have been difficult to form by conventional self-organization methods.

§1 はじめに

超薄膜成長技術や超微細加工技術の発展により、ナノメートル(nm)スケールで構造が制御された量子細線や量子ドットといった量子ナノ構造の作製が現実のものとなった。量子ナノ構造の研究は様々な物質に対して進められているが、特にガリウム砒素やシリコンなどの無機半導体の分野において盛んであり、量子細線/量子ドットレーザー、単電子トランジスタなどの量子ナノ構造素子の研究が精力的に行われている^{1,2)}。その一方、有機分子性結晶を次世代の機能性材料として用いる研究も活発に行われており、高い非線形光学性を利用した光学素子としての利用、あるいは高効率EL材料としての利用が進められており、さらに有機分子1個1個が持つ機能性を利用しようという極小素子の研究も始まっている。有機分子は、それが持つ官能基一つの違いで異なる特性を示しうる。このため単一分子を一機能単位として利用し、それらの機能分子を自由に配列・結合することができれば、現在の無機半導体デバイスを遥かに凌駕する超高密度デバイス、いわゆる「分子素子」の実現も期待できる^{3,4)}。実際、C₆₀分子を量子ドットとして用いた単電子トンネル素子や⁵⁾、カーボンナノチューブを導電性量子細線として用いた量子素子⁶⁾の研究も進められている。

我々は、これらの量子ナノ構造、あるいは分子

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~sschem/kei/WWW/index.html>

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Department of Chemistry, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

素子を形成するための物質系として、グラファイト、 MoS_2 のような2次元的な層状構造を持つ物質、およびフタロシアニン、フラーレンのような分子性結晶に着目して研究を進めている。これらの物質は、結晶を構成しているそれぞれの単位層あるいは分子が、ファンデルワールス力のような弱い相互作用で結合している。このような弱結合物質間での薄膜成長、たとえば層状物質基板上へ異なる種類の層状物質薄膜や有機分子性結晶の薄膜を成長する場合には、ほとんどの場合界面で反応が起きず、入射物質は共有結合のような強い結合ではなく、ファンデルワールス力のような弱い相互作用を介して基板上に堆積し、薄膜成長する。この場合、界面に強い相互作用が存在する通常のヘテロ成長とは異なり、薄膜に対する基板からの相互作用は弱く、薄膜の結晶格子はほとんど歪められないと考えられる。その結果、成長物質がそれ自身の結晶構造を保って自己組織化的にヘテロエピタキシャル成長する例が多数存在する。我々はこのようなヘテロ成長を「ファンデルワールス・エピタキシー」と名付けてこれまで研究を進めており、多くの実験例を報告してきている⁷⁻¹⁰⁾。本稿では、このような弱結合物質系の特異性を利用した薄膜成長法をさらに発展させ、新たなナノ構造形成手法を開発した結果について解説する。

まず§2では、「層状物質ヘテロ構造基板」を用いた有機分子性結晶ナノ構造形成手法について述べる。一般に有機分子性結晶はもろく、またレジストに類似した性質を持つ物質が多いため、電子線リソグラフィー法のような通常の微細加工技術を用いてナノ構造を形成することは困難である。§2で紹介する手法では、有機分子の固体表面における吸着エネルギーが基板物質依存性を持つことに注目し、前もって層状物質基板表面に形成したナノ構造を「テンプレート」として有機分子ナノ構造を作製することに成功している。

次に§3では、ダングリングボンドを終端して形成した表面不活性化シリコン基板上に、化合物半導体量子ドットを形成する手法について述べる。10 nmスケールの量子ドットを自己組織化的に形成する実験としては、格子不整合半導体間で

のStranski-Krastanov(S-K)成長を利用した手法の研究が活発に行われている^{11,12)}。しかしS-K成長法では、量子ドットのサイズと密度が用いる物質間の格子不整合度、および表面・界面エネルギーのバランスによってほぼ規定されてしまい、量子ドットを形成できる基板/成長物質の組合せが限定される。一方、本手法では、Si(111)表面を適当な異種原子により安定に終端・不活性化し、その表面上で量子ドットの自己組織化形成を行うことにより、多様な物質の量子ドットを任意のサイズ・密度で形成することを可能としている。

§2 層状物質ヘテロ構造基板を用いた有機ナノ構造形成

2-1 有機薄膜成長様式の層状物質依存性

我々はこれまでに、有機分子性結晶の薄膜を様々な層状物質基板上に分子線エピタキシー(MBE)法によって成長する実験を進めている。これらの実験では、基板温度、あるいは入射分子線強度を様々に変化させ、結晶性の良い薄膜が成長できる条件を追求している。ここで層状物質基板上有機分子線を入射する場合には、基板表面が不活性なため、入射分子と表面との相互作用が弱い。そのため基板温度が高くなると入射分子の付着確率は低下し、ある温度以上ではほとんど吸着せずに再蒸発してしまう。これまでの研究から、入射分子が基板表面に吸着し、薄膜として成長することが可能な基板温度の上限値が、基板として用いる層状物質の種類に依存して大きく異なることが判明している¹³⁻²⁰⁾。この性質を利用してことで、有機分子のナノ構造を層状物質基板上に形成することが可能となる。

まず、ある有機分子に対して、薄膜成長が起こりうる基板温度の上限値が大きく異なる(その温度を T_A , T_B , $T_A < T_B$ とする)2種類の層状物質A, Bを選び、両方の層状物質表面が混在しているような基板を形成する。そしてその上に目的の有機分子を、基板温度 T_S が $T_A < T_S < T_B$ となる範囲で成長すれば、成長可能温度の上限が高い物質B上にだけ、選択的にその有機分子が成長すると期待できる。もし基板上で層状物質Bの範

囲を nm スケールで規定することができれば、その上へだけ有機分子を選択成長させることにより、ナノ構造を形成することが可能ではないか、と考えられる。本研究では基板とする層状物質として MoS₂ および GaSe を、一方成長する有機分子としては C₆₀ を用い、ナノ構造を選択成長法により形成する実験を行った。

まず、同一の基板温度で同じ量の C₆₀ 分子を入射したときに、2つの層状物質基板上で C₆₀ 薄膜がどのように形成されるかを原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察し、基板間での比較を行った¹⁸⁾。ここで MoS₂ は基板は天然のモリブデナイト単結晶から切り出したものを、GaSe は蒸気輸送法により人工的に成長したバルク単結晶を用いた²⁰⁾。5 mm × 5 mm × 0.1 mm 程度の大きさに切り出した両基板を、基板温度ムラをさけるため同一の Mo 板上に In ベーストを用いて接着し、粘着テープで劈開した後に MBE 装置に導入した。超高真空下、約 400°C で 30 分ほど加熱すると、物理吸着した不純物がとれて清浄表面が得られる。その後所定の基板温度に下げ、C₆₀ 分子をクヌッセン・セルから蒸発させ、所定量を基板上へ入射させた。次に試料を大気中に取り出して AFM 測定を行い、得られた AFM 像から基板上に吸着した C₆₀ 量を見積もり、入射した分子の量と比較して C₆₀ 分子の基板上への凝集率を求めた。なお、C₆₀ 分子線照射中の反射高速電子線回折 (RHEED) 像観察から、基板に吸着した C₆₀ 分子はどちらの基板上でも分子間隔 1.0 nm の六方密格子を形成してエピタキシャル成長していることが判明している。

AFM 観察の結果を Fig. 1 に示す。まず両基板上に 0.3 分子層相当の C₆₀ 分子を入射した試料について比較した場合、基板温度 90°C (a, b) では C₆₀ 分子はどちらの基板上でも 100% 凝集し、再蒸発せずにドメインを形成している。ところが基板温度 150°C では、MoS₂ 基板上 (d) では 100% 凝集するのに対し、GaSe 基板上 (c) では一部が再蒸発し、凝集率が 49% まで低下していることがわかる。さらに基板温度 170°C では、MoS₂ 基板上 (f) ではやはり入射 C₆₀ 分子は 100% 凝集するのに対し、GaSe 基板上 (e) ではほとんど凝集せずに再蒸

発し、ドメインが全く形成されないことが判明した。この結果は、GaSe 基板上での C₆₀ 分子の吸着エネルギーが MoS₂ 基板上よりも遙かに小さいことを示している。

2-2 GaSe/MoS₂ ヘテロ構造基板上での C₆₀ ナノ構造形成

以上の結果から、まず MoS₂ と GaSe の表面が混在している基板を作製し、さらに基板温度 180 °C 程度で C₆₀ 分子を入射すれば、MoS₂ 上にだけ C₆₀ 分子が選択成長すると期待される。Fig. 2 は、実際に GaSe と MoS₂ が混在する基板表面上

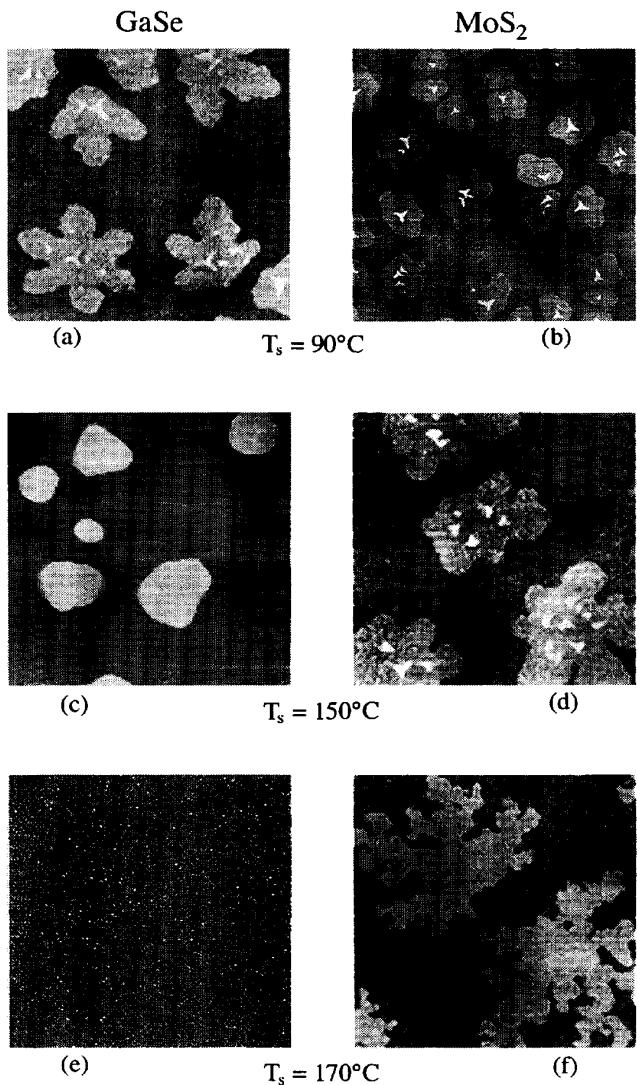


Fig. 1 AFM images of C₆₀ islands grown on GaSe and MoS₂ substrates at different substrate temperatures. Scan area is 10 μm × 10 μm. Islands were grown at 90°C (a, b), 150°C (b, c), 170°C (e, f). Amount of evaporated C₆₀ was 0.3 ML equivalent.

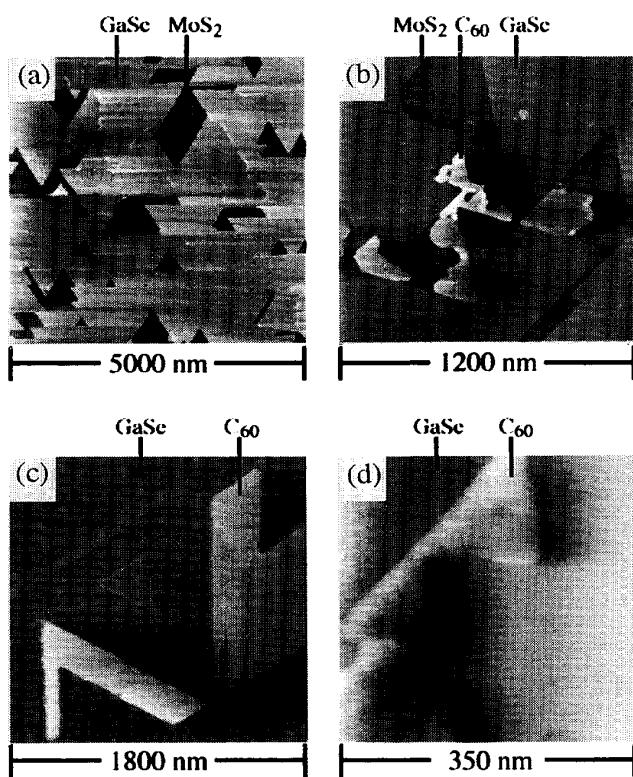


Fig. 2 (a) An AFM image of the submonolayer film of GaSe on the MoS₂ substrate. Darker regions correspond to the bare MoS₂ substrate and brighter regions correspond to the unitlayer GaSe film. (b-d) AFM images of C₆₀ nanostructures formed by the selective growth on MoS₂ substrates with GaSe masks. (b) After 1 min growth of C₆₀, (c) after 5 min growth of C₆₀, (d) one of the smallest structures of C₆₀.

でC₆₀分子の選択成長を試みた結果のAFM像である¹³⁾。GaSe, MoS₂は共に層状物質であるため、そのヘテロ界面にはダンギングボンドが介在せず、両物質は弱い力で結合する。このため結晶構造および格子定数が大きく異なるにもかかわらず、GaSe薄膜はそれ自身の結晶構造を持ってMoS₂基板上にエピタキシャル成長することができる^{19,21)}。そこでFig. 2(a)のAFM像に示すような、被覆率が1以下のGaSe単層膜をMoS₂基板上にMBE成長し、これを両物質表面が混在している「層状物質ヘテロ構造基板」として選択成長を試みた。GaSeはMoS₂基板上で正三角形のドメインを形成し、成長するにつれ各ドメインが融合していく²¹⁾。GaSeがMoS₂表面を完全に覆う前の表面には、GaSeドメインで囲まれた最小で

1辺が10 nm程度の正三角形の「穴」や、幅が10 nmで長さが数百nmに及ぶ「溝」などがある。その中にはMoS₂基板表面が露出している。

Fig. 2(b)-(d)は、このGaSe/MoS₂ヘテロ構造基板に、C₆₀を分子線強度 4×10^{-6} Pa、基板温度180°Cで照射した後のAFM像である。(b)は成長初期段階のAFM像で、C₆₀分子がGaSeドメインのステップ端から成長を開始し、MoS₂領域内に拡がり始める様子がわかる。(c)は5分間成長した後のAFM像で、明るい多角形の部分が成長したC₆₀の領域、残りの部分がGaSe単層膜の領域である。C₆₀分子はGaSeで覆われていない、露出したMoS₂だけを覆って成長し、GaSe単層膜上にはほとんど吸着していない。また(c)中のC₆₀ドメイン内にはステップが見られ、多層成長していることがわかる。実際C₆₀は4~5層程度MoS₂上に成長してもGaSe上に溢れ出ることはなく、成長の選択性は非常に高い。(d)はこの試料で観察された最小のC₆₀領域の一つであるが、幅が20 nm程度、C₆₀が20個並ぶ程度のC₆₀領域が選択成長により形成されていることがわかる。さらに、C₆₀照射中に観察されたRHEED像から、C₆₀分子はMoS₂領域上に、分子間隔1 nmの六方密格子を組んで選択成長していることが確認されている。

GaSe/MoS₂ヘテロ構造基板上でのC₆₀選択成

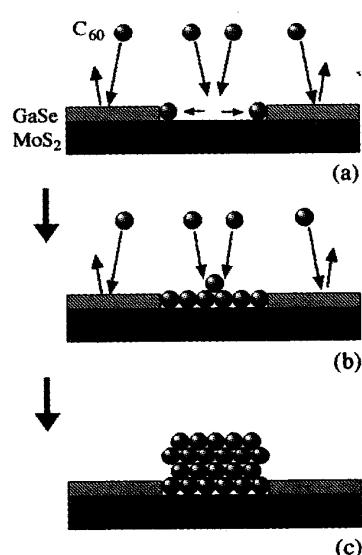


Fig. 3 Selective growth process of C₆₀ molecules on a GaSe/MoS₂ heterostructure substrate.

長の模式図を Fig. 3 に示す。§2-1で示した通り、 C_{60} 分子の吸着エネルギーは MoS_2 表面上よりも GaSe 表面上で非常に小さい。そのため、基板温度が $180^\circ C$ では、GaSe ドメイン上に入射する C_{60} 分子は速やかに脱離し、一方 MoS_2 表面上に入射した分子は基板表面に留まって拡散する、と考えられる (Fig. 3 (a))。 C_{60} 分子は MoS_2 表面上では長い距離を拡散することができ、一部はステップを超えて GaSe ドメイン上へ到達した後脱離し、一部が GaSe ドメインのステップ端で成長核を形成する。続いて入射する C_{60} 分子は既に形成されている C_{60} ドメインに取り込まれ、吸着エネルギーが大きい MoS_2 上へのみ C_{60} ドメインが拡大していく (Fig. 3 (b))。またこうして形成される C_{60} ドメインの表面上でも C_{60} 分子の吸着エネルギーは大きい。その結果、多層の C_{60} 領域が MoS_2 上を完全に覆い尽くして成長し、一方 GaSe 上には全く C_{60} は成長しない (Fig. 3 (c))、と考えられる。

本節では C_{60} 分子のナノ構造形成について述べたが、それ以外にも金属フタロシアニン類や多環芳香族系の有機分子についても吸着エネルギーの基板依存性が見られており、同様なナノ構造が形成できると考えている。

2-3 C_{60} ナノ構造の位置・形状制御

前項で述べた実験では、 C_{60} 分子を選択成長した領域は GaSe 単層膜の成長の際にたまたま被覆されなかった MoS_2 表面上であって、その位置や形状を自由に制御することは行っていない。パターンを切り抜いたマスク、あるいは通常の光/電子線リソグラフィー法を用いて任意の形状を持つ GaSe 被覆層を形成することも可能であるが、我々は更に微細な加工を実現できる走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いたリソグラフィーを試みた。層状物質表面を SPM 加工する試みは以前から数多く行われており、各単位層を 1 層 1 層はぎ取ったり^{22,23)}、さらには表面原子 1 個 1 個を除去して文字を描画するようなことも行われている²⁴⁾。ここでは AFM のカンチレバーにより MoS_2 基板上の GaSe 単層膜を切削して nm サイ

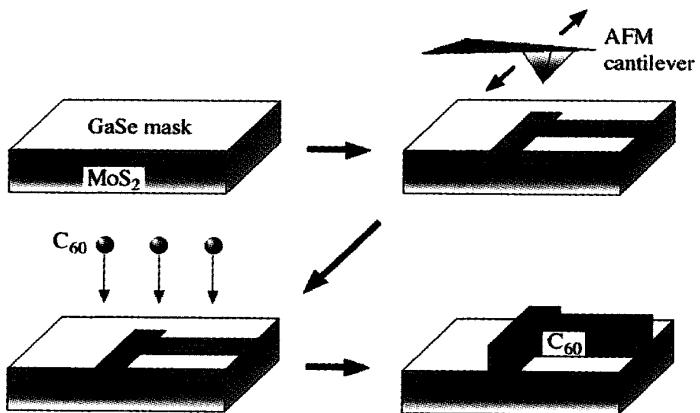


Fig. 4 A schematic view of the selective growth of C_{60} molecules on a nanoscale pattern formed on a GaSe/ MoS_2 heterostructure using AFM lithography.

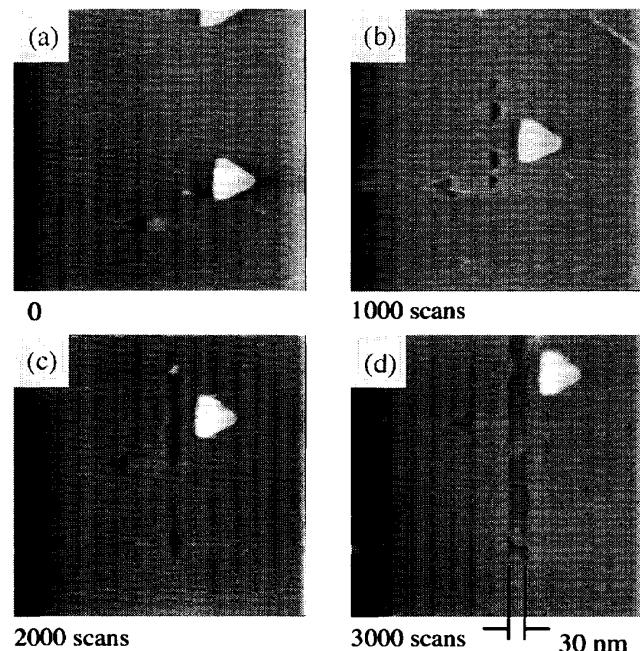


Fig. 5 AFM images showing the process of the nanoscale groove formation on masking GaSe using AFM lithography. Scan area is $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. (a) before lithography, (b) after 1000 scans of the cantilever, (c) after 2000 scans, (d) after 3000 scans.

ズの MoS_2 表面を露出させ、その部分へ C_{60} 分子の選択成長を試みた結果¹⁴⁾について述べる。

実験手順を Fig. 4 に示す。まず MoS_2 基板上に、表面をほぼ完全に覆う GaSe 単層膜を MBE 法により成長する。基板温度を GaSe 薄膜の成長可能温度の上限近く ($\approx 500^\circ C$) にすると、成長初期段階でのドメイン密度が Fig. 2(a) の場合よりもかなり減少する。その結果ドメイン境界が少な

く、2層目の成長もほとんど無いGaSe単層膜を成長することができる。次に試料を取り出してAFM加工を行う。GaSe単層膜の切削は、表面形状観察に用いるのと同一の Si_3N_4 カンチレバーを、基板表面に押しつけて往復運動することで行う。加工した試料は再びMBE装置に戻し、選択成長が可能な基板温度に設定して C_{60} 分子を照射する。その後試料を取り出し、選択成長の様子をAFM観察している。

Fig. 5は、GaSe単層膜の加工の経過を観察したAFM像である。この例ではカンチレバーを基板に対して斥力がかかるように押しつけ、上下方向に往復運動している。加工前の像(Fig. 5(a))で、中央下にある暗い正三角形はGaSeに覆われずに残った MoS_2 基板表面、右側の明るい正三角形は2層目のGaSeドメインである。このような場所はAFM加工した位置を C_{60} 照射後に再発見するための目印として利用できる。Fig. 5(b)–(d)は、それぞれカンチレバーを1000回、2000回、3000回往復した後のAFM像である。まずGaSe表面に小さな穴が多数形成され、それらが上下方向に広がって接続し、最終的に細長い溝が形成されることがわかる。この例では幅が約30 nmの溝が形成されている。**Fig. 6**は、加工した溝の断面プロファイルをAFM像から求めたものである。この溝はこれまでに加工した中で最小の幅を

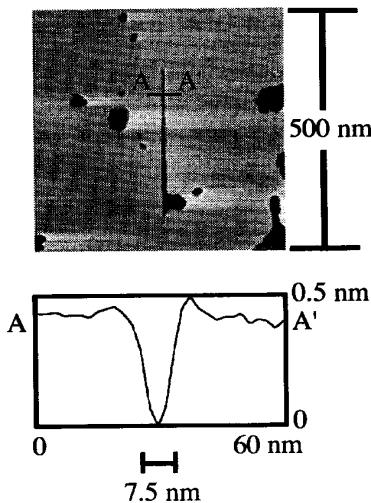


Fig. 6 An AFM image of the narrowest groove fabricated on the GaSe/ MoS_2 substrate, and its cross section at the position of an A-A' line.

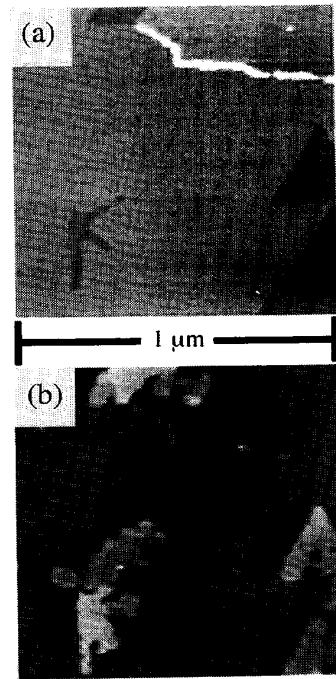


Fig. 7 AFM images before and after the growth of C_{60} on the nano-scale 'K' pattern created on the GaSe/ MoS_2 substrate.

持つものであり、幅はおよそ7.5 nmである。溝の深さは約0.5 nmと測定されており、GaSe単層膜の厚さにはほぼ一致している。GaSeが MoS_2 よりも柔らかく加工され易いために選択的に切削されたと考えられるが、それによって加工深さを一定に保つことが可能になっている。このような加工を繰り返すことによりし、さらに複雑なパターンを描画することも可能である。

Fig. 7は、AFM加工を施した基板上への C_{60} 分子の照射前後のAFM像である。(a)が照射前で、図中左下の部分に「K」の文字を切削し、 MoS_2 表面を露出させている。図中に幾つか見られる暗い正三角形の領域は、GaSe単層膜が最初から MoS_2 を覆っていない部分である。下は、基板温度を180°Cに設定して、分子線強度 4×10^{-6} Paの C_{60} 分子を2分間照射した後のAFM像である。照射後の「K」の文字の場所には、他の最初からGaSeが覆っていないかった MoS_2 領域と同様に、幾分溢れているものの、 C_{60} 分子が選択成長していることがわかる。この例では恐らく基板温度が予定より低かったか、あるいは C_{60} の照射量が多すぎたためにGaSe上へ溢れ出たものと思

われる。しかしそれ以外の最初に MoS_2 が露出していないなかった場所では、 C_{60} ドメインが全く形成されることは確かである。成長条件を最適に制御すれば加工した形状通りの C_{60} ナノ構造が形成できる、と考えている。

§3 表面不活性化シリコン基板上への量子ドット形成

GaAs や InAs など化合物半導体の量子ドットを形成する手法としては、格子不整合ヘテロ系における S-K 薄膜成長様式を用いた自己組織化法による研究が数多く報告されているが、その他に「液滴エピタキシー」と呼ばれる手法も研究が行われている²⁵⁻²⁸⁾。硫黄で表面が終端された GaAs 基板は低い表面エネルギーを持つため、この表面に Ga 分子線を入射すると、Ga 原子は反応せずに自由に拡散し、2 次元核形成によって表面にサイズの揃った多数の Ga 液滴を形成する。この液滴を As 霧囲気下で加熱することで、数十 nm サイズの GaAs 微結晶を多数形成する、という手法である。ところが、発光特性などに優れた GaAs 微結晶を形成するには As 霧囲気下での十分なアーニールが必要であるが、硫黄終端 GaAs 表面は加熱に対してそれほど安定ではない。そのため量子ドット内に硫黄がドープされたり、あるいは量子ドットと基板との反応が起きて量子ドットが崩れたりしてしまうため、高品位な量子ドットを得るのは難しい。最近では、硫黄終端をせずに高密度な液滴を形成し、高品位な量子ドットを形成する手法も考案されている²⁹⁾。一方、硫黄終端 GaAs 基板の低い表面エネルギーを利用して磁性化合物

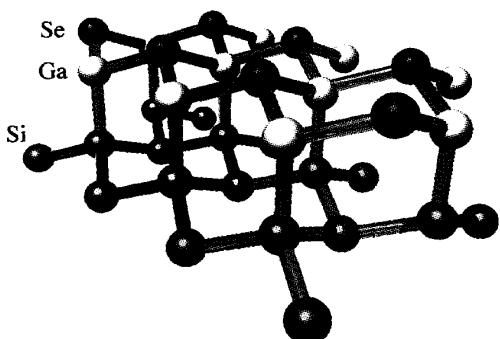


Fig. 8 Structure of a BGS surface.

のグラニュラー薄膜を形成し、新奇な磁性素子を開発するという試みも報告されている³⁰⁾。

我々が考案した手法では、量子ドットを形成するための基板として、Si(111)面を bilayer-GaSe で終端し不活性化した表面(以下 BGS 表面と略)を用いる³¹⁾。この表面は Fig. 8 のように、Si(111) 清浄表面の最上層および第 2 層がセレン、ガリウムでそれぞれ置換された構造を持つ^{32,33)}。この表面は単結晶 GaSe の劈開面と同様に不活性であり、 10^{-3} Pa 台の酸素あるいはヒ素霧囲気下で 450°C に加熱しても反応しない³⁴⁾。また大気中に 1 ヶ月放置しても酸化しないことも報告されており³⁵⁾、水素終端された Si(111) 表面と比較しても遙かに安定である。このため、上述の液滴エピタキシーの基板として適していると考えられる。

まず BGS 表面の形成手順は以下の通りである。超高真空中で十分に脱ガスした Si(111) 基板表面を、直流通電により 1200°C にフラッシュ加熱して清浄化し、 850°C まで急冷した後徐々に冷却($1\sim2^{\circ}\text{C}/\text{分}$)して均一な 7×7 再配列構造を示す清浄表面を得る。次に Ga 分子線を照射しながら基板温度を 520°C とし、1 ML 相当(約 7.8×10^{14} atoms/cm²)の Ga を堆積させる。この際、表面構造は $7\times7\rightarrow\sqrt{3}\times\sqrt{3}\rightarrow6.3\times6.3$ 再配列構造の順に変化する。さらに同じ基板温度で Se 分子線を照射し、 1×1 構造を示す BGS 表面を形成する。

次に BGS 表面上への GaAs 量子ドットの形成は、まず基板温度を目的の温度に設定し、Ga 分子線を再び照射する。入射した分子は基板表面を拡散した後、多数の液滴を形成する。後述するようにその大きさと密度は基板温度、入射 Ga 分子線強度および入射量を調節することで自由に制御できる。この Ga 液滴に As 分子線を照射して反応させ、 GaAs 量子ドットを形成する。

Fig. 9 に、 GaAs 量子ドット形成過程での RHEED 像変化を示す³¹⁾。電子線入射方向は、(a, c, e) では Si(111) 基板の $[10\bar{1}]$ 軸に、(b, d, f) では 30° 回転した $[11\bar{2}]$ 軸に平行である。BGS 表面の回折像(a, b)は表面構造に対応した 6 回対称のシャープなストリーク像を示し、終端表面がかなり平坦で均一性が高いことがわかる。この表

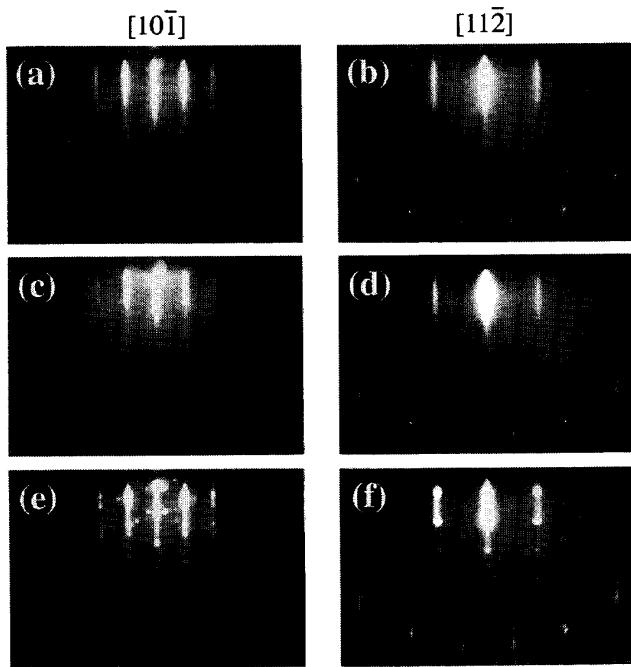


Fig. 9 Evolution of RHEED images during the fabrication of GaAs QDs: a clean BGS surface (a, b), after the deposition of 1.5 ML equivalent Ga (c, d), and after annealing in the As flux (e, f). RHEED images were observed along $[10\bar{1}]$ azimuth (a, c, e), and along $[11\bar{2}]$ azimuth (b, d, f) of the Si(111) substrate, respectively.

面に基板温度 250°C , Ga蒸着速度約0.25ML/分で1.5ML相当のGaを供給し, Ga液滴を形成した後の回折像(c, d)では, 基板表面からのストリーク像に重畳してリングパターンが現れている。これは終端表面上に, 多結晶Ga液滴が分散して形成されていることを示している。この表面に同じ基板温度で強度 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ のAs分子線を照射すると, 回折像中のリングはほぼ瞬時にスポットに変化する。アニールした後の回折像(e, f)には基板からのストリーク像に加えて量子ドットからのスポット像が現れていることから, 終端表面はそのまま変化せずに保たれ, 濡れ層が形成されずにGaAs量子ドットが分散していると考えられる。このスポット像はGaAsの閃亜鉛鉱型構造に対応したもので, 双晶スポットも見られている。また, (f)から基板を 60° 回転した際にも同じパターンが現れることから, 表面に垂直な3回対称軸を持ち, 基板表面と面内方向のエピタキシャル関係を持ったGaAs量子ドットが形成されていると考えられる。

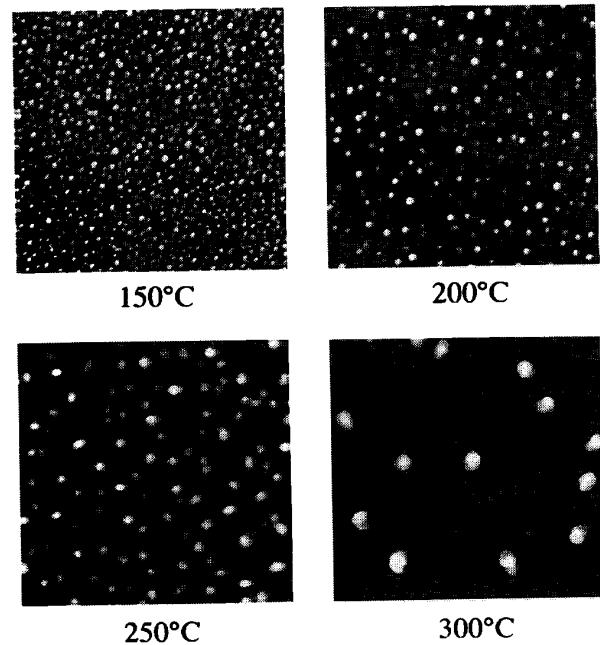


Fig. 10 AFM images of GaAs QDs fabricated on BGS surfaces at different substrate temperatures with the Ga depositon rate of 0.25 ML/min. Deposited amount of Ga atoms was 1.5 ML equivalent. Scan area is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

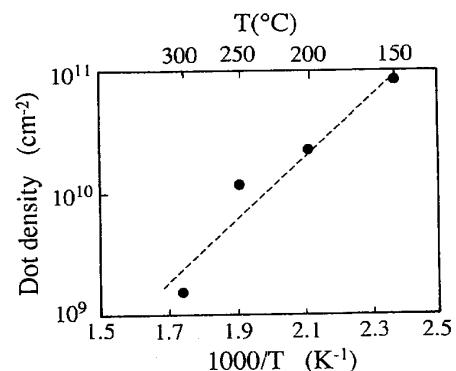


Fig. 11 A plot of the average dot density vs. the substrate temperature.

Fig. 10は、 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で基板温度を変え、Ga蒸着速度約0.25ML/分でGa液滴を形成した後、As雰囲気下アニュールによってGaAs量子ドットを作製した表面の大気中AFM像である³¹⁾。球形ではなく、ファセットを持ったGaAs量子ドットが形成されていることが確認できる。なお、Ga供給直後のAFM像では、ほぼ球形のGa液滴の形成が観察されている。これらのAFM像から、Ga供給時の基板温度が変わることによって核形成密度が大きく変わっていることがわかる。**Fig. 11**のグラフは、このGa液滴形成

時の基板温度と最終的に形成された GaAs 量子ドット密度の関係を示しているが、基板温度を上げるにつれてドット密度が低下し、この温度範囲内では密度に下限が見られていない。また、Ga 液滴形成時に基板温度を変えずに入射 Ga 分子線強度を低くした場合にも、GaAs 量子ドット密度が 10^9 cm^{-2} 台まで低下することが確認されている。これらのことから、入射した Ga は表面欠陥やステップにトラップされて液滴を形成しているのではなく、BGS 表面上を自由に長距離拡散し、その後 2 次元核形成によってランダムな位置に液滴を形成している、と考えられる。このように、GaAs 量子ドット密度は Ga 液滴形成時の基板温度および入射 Ga 分子線強度によって制御可能で、しかも Ga 液滴の大きさはいったん成長核が形成された後、基板温度を上げて Ga を供給することで自由に調節することができる。つまり、任意の密度と大きさを持つ GaAs 量子ドットを形成することが可能である。これは S-K 成長法では困難であり、本手法の特徴の一つである。ただし現在のところ、BGS 表面上に形成される GaAs 量子ドットはサイズのばらつきがまだ大きく、成長条件の最適化が今後も必要である。

これまでの研究から、In でも Ga の場合と同様に BGS 表面上で液滴を形成することができ、As 霧囲気下アーナーによって InAs 量子ドットへ変換できることを確認している。また、室温の BGS 表面に、 10^{-3} Pa 台の酸素霧囲気下で Zn を供給し、続いて同じ酸素霧囲気下、 400°C でアーナーすることにより、 10^{11} cm^{-2} 台の高密度 ZnO 量子ドットを形成することにも成功している³⁴⁾。

ところで本手法の最大の特徴は、表面が均一に不活性な基板を用いているということであり、これは逆に基板の表面活性度を局所的に変調できる余地がある、と言うことでもある。すなわち、たとえば §2 で述べたような SPM による加工を BGS 表面に施し、2 次元核形成頻度を局所的に変えることで、GaAs 量子ドットの形成位置を制御できる可能性がある。現在 STM 探針による電界蒸発加工や、導電性 AFM カンチレバーを用いた陽極酸化法によるナノ加工を試みており、最終的には 10 nm 以下の精度で量子ドットの位置決め

を実現したいと考えている。

§4 終わりに

本稿では「表面不活性基板」を用いた新奇なナノ構造形成について、我々の 2 つの研究例を紹介した。両方の研究とも、基板と成長物質間に強い結合が存在しないことを利用して、ナノ構造を自己組織化的に形成することに成功している。

これまで MoS₂ や GaSe といった層状物質の単結晶基板は、多くが入手・作製困難で研究上の制約もあったが、BGS 基板のように安定かつ平坦な不活性表面基板が得られたことにより、ナノ構造形成に関する研究を更に進展させられると考えている。BGS 基板を真空プロセス無しに、溶液処理によって容易に形成する手法についても検討中であり、今後は従来の Si 系半導体デバイスと量子ナノデバイス、あるいは分子素子を融合したような新奇素子についても研究を進めていきたい。

〔参考文献〕

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki: *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 939.
- 2) H. Sakaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L314.
- 3) F. L. Carter: *Molecular Electronic Devices* (Marcel Dekker, New York, 1982).
- 4) G. J. Ashwell: *Molecular Electronics* (Research Studies Press, Somerset, 1992).
- 5) D. Porath and O. Millo: *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2241.
- 6) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs and C. Dekker: *Nature*, **386** (1997) 474.
- 7) A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3** (1985) 724.
- 8) 小間 篤: *応用物理*, **62** (1993) 758.
- 9) 多田博一, 小間 篤: *化学と工業*, **44** (1991) 2109.
- 10) 多田博一, 小間 篤: *表面科学*, **14** (1993) 452.
- 11) B. A. Joyce and D. D. Vvedensky: *Thin Films: Heteroepitaxial Systems* (World Scientific Publishing, Singapore, 1999) Chap. 8, p. 368.
- 12) D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars and P. M. Petroff: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3203.
- 13) K. Ueno, K. Sasaki, N. Takeda, K. Saiki and A. Koma: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1104.
- 14) K. Sasaki, K. Ueno and A. Koma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 4061.
- 15) K. Ueno, K. Sasaki, T. Nakahara and A. Koma: *Appl. Surf. Sci.*, **130-132** (1998) 670.
- 16) 上野啓司, 島田敏宏, 小間 篤: *表面科学*, **19** (1998) 14.
- 17) 上野啓司: *パリティ*, **13**(11) (1998) 47.
- 18) K. Ueno, K. Sasaki, K. Saiki and A. Koma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 511.

- 19) 上野啓司 : 信学技報, **100** (2000) 51.
- 20) 上野啓司, 小間 篤 : 表面科学, **21** (2000) 716.
- 21) K. Ueno, N. Takeda, K. Sasaki and A. Koma: Appl. Surf. Sci., **113-114** (1997) 38.
- 22) B. Parkinson: J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 7498.
- 23) Ed Delawski and B. Parkinson: J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 1661.
- 24) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa: Appl. Surf. Sci., **60-61** (1992) 643.
- 25) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: J. Cryst. Growth, **111** (1991) 688.
- 26) N. Koguchi and K. Ishige: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 2052.
- 27) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi: J. Vac. Sci. & Technol., **B11** (1993) 787.
- 28) Y. Watanabe, T. Scimeca, F. Maeda and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 698.
- 29) T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L1009.
- 30) 秋永広幸, 水口将輝, 小野寛太, 尾嶋正治 : 応用物理, **70** (2001) 313.
- 31) K. Ueno, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 1888.
- 32) A. Koebel, Y. Zheng, J. F. Petroff, M. Eddrief, L. T. Vinh and C. Sebenne: J. Cryst. Growth, **154** (1995) 269.
- 33) S. Meng, B. R. Schroeder and M. A. Olmstead: Phys. Rev. B **61** (2000) 7215.
- 34) K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K. Saiki and A. Koma: to be published in Appl. Surf. Sci.
- 35) R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein and W. Jaegermann: Appl. Surf. Sci., **167** (2000) 122.