

GaAs(001)表面における塩素分子の動的振舞いの解析

尾関雅志¹⁾・清水雄一郎²⁾

Theoretical Analysis of Dynamical Behaviors of Cl₂ Molecule on GaAs(001) Surface

Masashi OZEKI, Yuichiro SHIMIZU

Abstract

Dynamical behaviors of Cl₂ on GaAs(001) surface were studied by a newly developed trajectory simulation. A 256-atom six-layer slab of GaAs surface, with periodic boundary conditions in two dimensions, is employed in the calculation. The simulations described the experimental result and provided some important insights into the energy exchange process at surface scattering, trapping/desorption process, and angle-resolved patterns of scattered Cl₂ molecule on GaAs surface.

Key Words:

Chlorine, GaAs, Etching, Simulation, Scattering

1. はじめに

ナノテクノロジーの基礎技術として半導体、絶縁体、金属材料にたいする原子オーダーのエッチング技術がある。この技術は原子層エピタキシーに代表される原子オーダーの結晶成長技術とならんでナノテクノロジーの基幹技術にあるにもかかわらず、必ずしもデバイステクノロジーなどの要請に応えていない。

この状態を打破すべく、我々の研究室では、ナノテクノロジーの基盤となるべき材料エッチング技術を hyperthermal-energy を持つ分子線を用いて研究している。この研究は、エッチングの基礎的過程、特に反応ダイナミクスを詳細に解析し、その研究結果を原子オーダーエッチング過程に応用してゆき革新的なナノオーダーエッチング技術を開発するというプログラムで進んでいる¹⁾。

本研究は、hyperthermal-energy を持つ各種エッチング分子が材料表面に入射した際にどのような動的な振る舞い（ダイナミクス）を示すかを、計算機シミュレーションを含む理論的側面から解析したものである。研究対象としては、GaAs(001)面にたいする塩素分子エッチング過程を選び、様々な塩素分子ビームの入射条件におけるトラジェクトリーシミュレーションを検討した。本研究で採用したシミュレーションプログラムは、入射エッチング分子の材料表面におけるエネルギー散逸メカニズムなど多くの重要な物理的な考え方をに入れて本研究において開発されたものであり、本テーマである GaAs 結晶表面上の塩素分子の反応システムの解析に極めて有用であることが明らかにされた²⁾。この新しいシミュレーション法を中心に塩素分子の GaAs 表面における理論解析を進め、実験で得られた hyperthermal-energy 分子の GaAs(001)表面でのダイナミクスを定量的に明らかにすることができた。

1) 電気電子工学科教授

2) 電気電子工学科教育補佐員

1. 反応システム

反応システムは、エッチング分子として塩素分子を、結晶表面は GaAs(001)を含んだものである。塩素分子は、半導体エッチング分子として最も一般的に用いられている材料である。また我々の hyperthermal-molecular beam によるナノオーダーエッチング技術の研究の最初のターゲットであり実験データに深い洞察を加えることが必要なシステムである。さらに2原子分子であるために比較的理论解析が容易であることなどの特徴を有する。

一方 GaAs(001)は、この結晶面が殆どの実用的な GaAs デバイスに用いられていること、表面原子構造がガリウム過剰構造から砒素過剰構造までいくつかの多彩な様相を示しその物理的性質の解明は学問的にも重要であること、安定な表面構造が分子線エピタキシー法や各種気相エピタキシー法で容易に作製できるといった特徴を持つ。さらにこの面は我々の hyperthermal molecular beam によるナノオーダーエッチング技術の研究の最も主要な面である。本報告では、GaAs(001)の示す数々の表面構造の中から砒素過剰安定化面 GaAs(001)-2x4 を対象として理論解析を行った結果について述べる。

GaAs(001)-2x4 構造の原子配列については、いくつかのモデルが提案されている³⁾。今回我々が用いた表面再構成表面構造は、図1に示すような構造を持つ、いわゆる GaAs(001)-2x4 β 構造である。

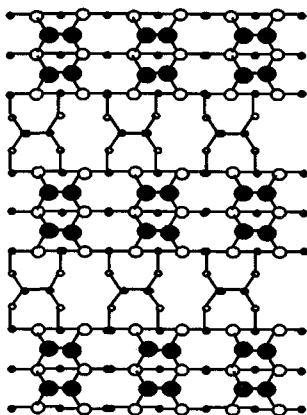


図1 本研究で用いた GaAs(001)表面構造

図で黒丸は砒素原子を、白丸はガリウム原子を表す。丸の大きいほど表面に近い原子層であることを示す。この構造は、最表面層は単位構造あたりふたつの砒素ダイマーから構成されており、missing-dimer と呼ばれる欠損列が $[110]$ 方向に走っているのが特徴である。この構造は大変安定で分子線エピタキシー法などで成長温度を 510°C 程度で砒素過剰条件の下で容易に作製できる。

2. アルゴリズム

理論解析に採用したシミュレーションは、原料分子内原子間、基板結晶内原子間、および原料分子内原子と基板結晶原子間に働くいくつかのペアポテンシャルにより記述する手法である。この方法は第一原理におけるシミュレーションと比較して化学反応の詳細に入りこむことはできないが、実験結果を解析する際に必要な膨大な反応過程を含む統計的な処理を可能にする。さらに現実の系で非常に大切な基板温度を取り入れることができる。なお本シミュレーションでは、ペアポテンシャルのいくつかのパラメータの設定には、第一原理による計算から得られた結果を用いる手法をとっている。

本シミュレーションで採用した塩素分子内原子間、基板 GaAs 結晶内原子間、および塩素分子内原子と GaAs 結晶原子間にのペアポテンシャルの形を表1に示す。塩素分子内ポテンシャルとして Morse ポテンシャルを、塩素分子内原子と GaAs 結晶原子間の交換斥力に対応するポテンシャルとして exp 型をまた引力ポテンシャルとして van-der-Waals 型を採用している。さらに結晶内原子間のポテンシャルとしては調和振動子型を用いた。このポテンシャル近似は、パラメータを最適に選ぶことができたいへん良い結果を得ることができる。

本トラジェクトリー計算では、最近接格子位置 (nearest neighbor pairwise) を占めるガリウム原子および砒素原子間の力の定数、および第2番目の格子位置 (second neighbor pairwise) のガリウム原子と砒素原子間の力の定数を Tubino 等が実験から求めたものを採用した⁴⁾。

表1 本研究で用いた原子間ポテンシャルの形

| | ペアポテンシャル |
|------------|--|
| 分子 - 表面原子間 | $V_{m-s}(r) = E_{m-s} \left\{ 2.9 \times 10^5 \exp\left(-12.5 \frac{r}{r_{m-s}}\right) - 2.25 \left(\frac{r_{m-s}}{r}\right)^6 \right\}$ |
| 分子内原子間 | $V_{m-m}(r) = E_{m-m} [1 - \exp(-\beta (r - r_e))]^2$ $\beta = 1.2178 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{E_{m-m}}}$ |
| 基板結晶原子間 | The nearest neighbour : $V_{s-s1}(r) = E_{s-s1} (r - r_{s-s1})^2$ The second neighbour : $V_{s-s2}(r) = E_{s-s2} (r - r_{s-s2})^2$ |

実際にこのモデルからGaAsのフォノンスペクトル(運動量k依存性)を計算し、中性子散乱などの実験から求めたフォノンスペクトルとたいへんよく一致することがわかり、この調和振動子近似の妥当性および用いたパラメータの適正なことを示すことができた。

なお時間発展を計算するアルゴリズムとして、いわゆる拡張 Verlet アルゴリズム(蛙跳び法)を採用した。

3. GaAs 基板表面

基板表面は、 $16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$ の面積を持つGaAs(001)- $2 \times 4 \beta$ 構造を最表面とし、[100]方向にガリウム層と砒素層が8層からなるシステムである。この構造の表面数層からなるスラブの原子座標は、第一原理から selfconsistent Hartree-Fock (SCF)計算をすることにより決定した。このスラブは、表面に8個のダイマーを含み6層からなる。基本構造は、68個のガリウム原子および砒素原子の座標を含んでいる。このSCF計算は、ガリウム原子および砒素原子の基底関数系としてP.J.Hayらによって提案された *ab initio* effective core potentials (ECP) を⁹⁾、水素原子の基底関数としてSlater型関数STO-3GをSCFを用いて計算を行った。

さて表面に入射してくる塩素分子は、基板表面(x-y表面)のかなり広い領域からの力を受ける。このために上に述べた基本座標系をx方向、y方向に周期的境界条件を満足するように拡張す

ることにより大きなx, y基板表面を作成し、塩素分子は常に612個の基板原子とのポテンシャルを感じながら空間を進むように計算を進めた。

基板の原子を、熱振動させるために、揺動散逸定理(fluctuation-dissipation theorem)を満足するように、ランダム力と摩擦項を入れた運動方程式を作成した。この際GaAsのデバイ振動数

$$\omega_D = 4.58 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

を用いた。これはデバイ温度にして350 Kに対応する。計算の各時間ステップにおけるランダム力は、各時間ステップに全く関係がなく完全にランダムな値を揺動散逸定理を満足するように設定した分散を持つガウス分布を満足するように採用した。

4. 塩素分子

塩素分子は、

$$\begin{aligned} & (\sigma_{s1s})^2 (\sigma_{u1s})^2 (\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\sigma_{g2p})^2 \\ & (\pi_{u2p})^4 (\pi_{g2p})^4 (\sigma_{u2s})^2 (\sigma_{g3s})^2 (\sigma_{u3s})^2 \\ & (\sigma_{g3p})^2 (\pi_{u3p})^4 (\pi_{g3p})^4 \end{aligned}$$

なる電子構造を持つ34個の電子からなる分子である。このうち主として反応に寄与するのは最外殻の $(\pi_u 3p)^4 (\pi_g 3p)^4$ である。 $(\pi_u 3p)^4$ は、結合性ボンドを形成するが $(\pi_g 3p)^4$ は、反結合性ボンドを形成している。塩素分子の波動関数および定量的な電子構造についてSCF計算により計算を行った。計算の基底として6-31G関数を用い

て良好な計算結果を得た。

SCF 計算から塩素分子のフロンティア軌道は、 π_g 対称性 (HOMO) と σ_u 対称性 (LUMO) を持っており塩素が励起状態になると極めて活性な塩素原子に変換することがエネルギー的に予想される。これが塩素の強いエッチング作用の原因であろう。

5. 散乱過程

図2は、塩素分子の動的振る舞いの研究に用いた実験装置である。塩素ガスは4気圧程度の圧力でパルスバルブに供給される。パルスバルブは、電磁バルブであり0.1ミリ秒程度の時間パルスを開ける。この際に、塩素分子は断熱膨張してエネルギーのそろった分子になり、超音速ビームパルスを形成する。超音速ビームは、パルスバルブの傍に置かれた0.8mmの細孔(スキマー)を通してビームは細く絞られGaAs試料表面へ向けて進む。GaAs試料は、温度可変のマニピュレータにセットされており、試料表面にたいするビー

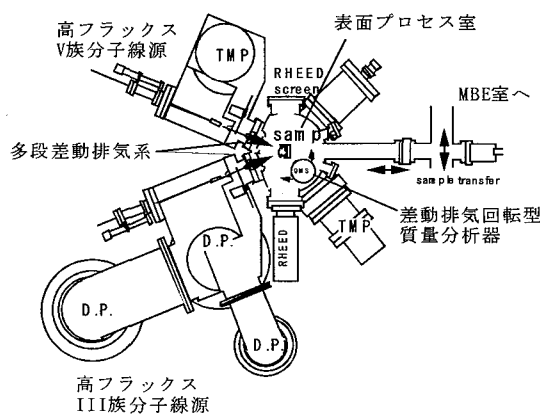


図2 散乱過程観測装置.

ムの入射角度を任意に変えることができる。表面から散乱や脱離してくる塩素分子(もしくは反応してできた分子)は、高感度の質量分析装置により測定される。質量分析装置は試料の周りを回転することができる構造になっており、表面から散

乱(脱離)してくる分子の散乱角度分布(脱離角度分布)を測定することができる。

以上の考察をもとに実験結果を解析する。図3の丸印は、塩素分子を入射エネルギー1.45eVで結晶表面垂直方位から60度の角度で入射させたときの表面から散乱脱離してくる塩素分子を回転質量分析器で測定した塩素分子のスペクトル強度の角度分布をプロットしたものである。入射塩素分子のエネルギーが比較的大きいため、入射塩素分子は表面に捕獲されることなくまた表面構成原子と直接反応することなくピコ秒以下の短時間の滞在後に表面から脱離する直接散乱であることが実験から予想されていた。

さて、実験と同様な条件の下で塩素分子を入射させたとき、表面から散乱される塩素分子の角度分布をシミュレーションした結果を図3の棒グラフで示す。図からシミュレーションは実験結果をよく再現していることがわかる。この一致からこの入射エネルギーでは、実験で観測される表面からの塩素分子の殆どすべては、trapping/desorptionによる脱離分子ではなく、表面で直接散乱した分子であることが明らかとなった。

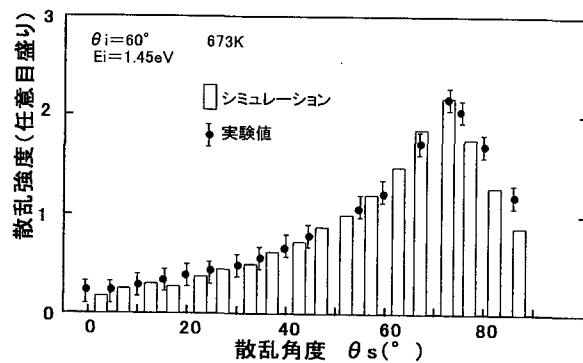


図3 散乱塩素分子の散乱角度依存性.

6. 表面捕獲確率

入射塩素分子はある割合で結晶表面に捕獲され、エッチングの前駆体として働くことになる。GaAs(001)-2x4 β 表面に入射する塩素分子の捕獲確率の入射エネルギー依存性は、図に示すように田中らによって詳しく研究が行われている¹⁾。

表面捕獲確率をトラジェクトリーシミュレーションにより計算するには、初期条件である分子の並進エネルギーを変化させ、表面ポテンシャル井戸に捕獲されるトラジェクトリーになる割合を統計処理すればよいであろう。

図4に田中らの実験で得られた塩素分子の表面捕獲確率と本報告のシミュレーションで得られた結果を比較するしたものを示す。たいへんよく実験とシミュレーションは一致していることがわかる。

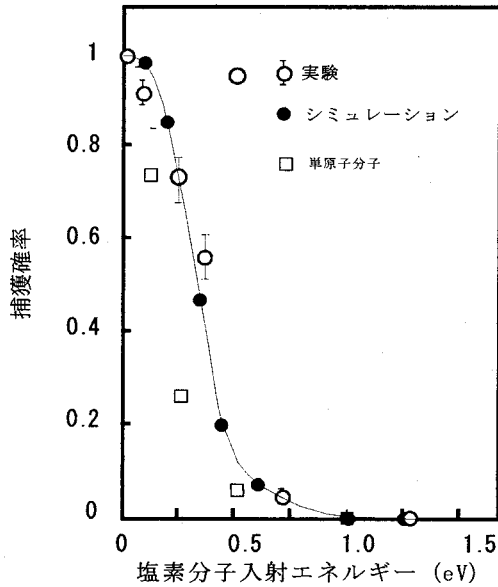


図4 捕獲確率の入射エネルギー依存性

塩素分子のエッチングメカニズムについて

(1) 直接反応型機構であるか (2) 前駆体介在型機構であるかしばしば議論になるが、シミュレーション結果は塩素分子のエッチング機構は前駆体介在型機構であることを明確に示している。入射エネルギーの大きな塩素分子は全くエッチング反応に寄与できないことがわかる。

この表面捕獲確率 $p_{trap}(E)$ のエネルギー依存性は経験的に以下に示すようなフェルミ分布型関数で表すことができることがわかっている⁶⁾。

$$p_{trap}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_{trap})/kT} + 1}$$

この式

を図4のプロットと比較することにより表面トラップの捕獲ポテンシャル井戸の深さを見積もることができ、次の値を得ることができた。

$$E_{trap} \{experimental\} = 0.38 eV$$

求めた捕獲ポテンシャル井戸の深さは、我々がシミュレーションで用いた塩素分子と表面原子との間のペアポテンシャルから予想される値

$$E_{trap} \{theoretical\} = 0.40 eV$$

と当然ながら良く一致していた。

7. エネルギー散逸過程

結晶表面に入射する塩素分子の並進エネルギーは、表面との衝突により大きく散逸することが実験から明らかにされている。このエネルギー散逸は、散乱角度により大きく異なる。図5は、表面垂直方向から 60° の角度で表面に入射した塩素分子の衝突により引き起こされた並進エネルギーの減少分 δE を散乱角度 α の関数として示したものである。実験データは、白丸でプロットしてある。なお立て軸は入射エネルギー E_i で規格化してあり $\delta E/E_i$ となっていることに注意して欲しい。衝突により完全に入射エネルギーを失った場合は1であり、入射エネルギーの変化がない場合は0となる。

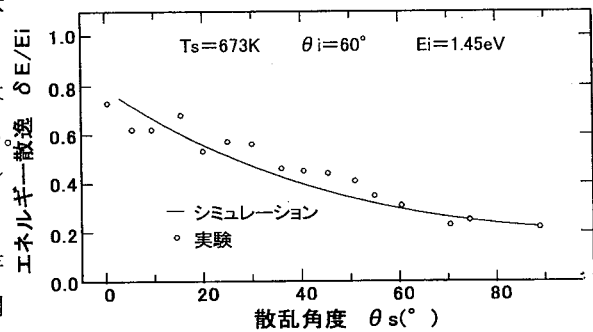


図5 エネルギー散逸の散乱角度依存性

図5から分子衝突により大きくその並進エネルギーを失うことがわかる。またこのエネルギー失

活は、表面垂直方向からの散乱角度が小さいほどつまり分子の角度が大きく曲げられるほど大きいことがわかる。図では表面垂直の時（散乱角度 0° ）の時が最も大きいエネルギー失活が観測されている。このような衝突によるエネルギー失活のメカニズムを解明することは、塩素分子の結晶表面での動的振る舞い（ダイナミクス）を理解する上で重要な問題である。

このような並進エネルギーの衝突によるエネルギー失活は、トラジェクトリーシミュレーションによっても見事に再現されることがわかった。図5で実線は、実験と同じ条件でシミュレーションした結果であり、実験を2ごとに再現していることがわかる。このシミュレーション結果を解析することにより衝突による並進エネルギー失活を明らかにすることができた。

結晶表面に入射する塩素分子は表面との複雑な相互作用により持っている並進エネルギーを様々なモードに散逸してゆく。その候補として次のようなプロセスが挙げられるであろう。

- (1) 分子回転の励起
- (2) 分子内振動励起
- (3) 基板結晶の各種フォノン励起
- (4) 基板結晶内電子励起

図6は、このシミュレーションで得られた典型的なトラジェクトリーのエネルギー変換の時間発

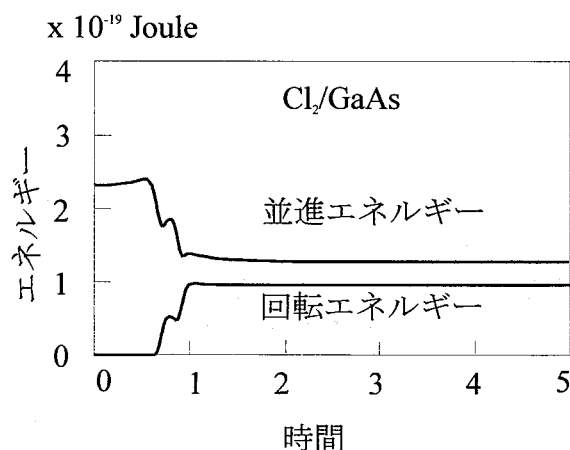


図7 エネルギー散逸の時間展開

展をプロットしたものである。衝突前の塩素分子の持つエネルギーは、殆ど分子の並進エネルギーである。分子内振動エネルギーや回転エネルギーは無視できるほど小さい。出発して0.5ピコ秒後に衝突が起こりエネルギーの大きな変化が生ずる。最も大きな変化は、並進エネルギーが減少し代わりに分子回転エネルギーが大きく増加していることである。分子内振動エネルギーは、殆ど増加せずやはり無視できるほど小さい。

以上の時間発展を考えると、入射塩素分子の最大のエネルギー失活の要因は

分子並進エネルギー \rightarrow 分子回転エネルギー
であると結論することができる。

なぜ分子内振動励起や基板結晶のフォノン励起を引き起こさないのであろうか？この理由は次のように考えることができる。2原子分子である塩素分子と表面原子との間の衝突の瞬間を考える。とりあえず簡単のため表面は rigid に固定され動かないと仮定しよう。塩素分子内振動の周期にたいして併進運動の速度が遅い時にはシステムは断熱的な振る舞いをする。すなわち併進エネルギーの振動エネルギーへの移動は起こりにくい。併進速度が大きくなって分子内振動の周期に近づいてくると、併進エネルギーの振動エネルギーへの変換は効率よく起こるようになる。すなわち、衝突によって塩素分子を構成する塩素原子のひとつは運動量をもらうが、衝突に要する時間が振動周期に近い場合には分子は衝突した表面原子からすぐに離れてしまい、表面原子にエネルギーをもどすことができない。この時得たエネルギーは、分子内振動に変換されることになり、効率よい非断熱的衝突が起こったことになる。

以上述べたことは、断熱パラメータ η

$$\eta = \frac{\tau_c}{t_v}$$

で見積もることができる。ここで τ_c は、衝突している時間であり、 t_v は塩素分子の振動周期である。 τ_c は表面上にできるポテンシャル井戸の幅 L_{well} と分子が表面に突入するときの速度 v_i とから

$$\tau_c = \frac{L_{well}}{v_i}$$

と考えることができる。塩素分子の振動周期 t_v は

$$t_v = 1180 \text{ cm}^{-1}$$

であり、ポテンシャル井戸の幅 L_{well} は

$$L_{well} = 6.0 \times 10^{-1} \text{ nm}$$

程度と見積もることができる。従って塩素分子の突入速度 v_i が $2.0 \times 10^3 \text{ m}$ の場合

$$\eta = 10.6$$

となり1より十分大きい。従ってこの場合の衝突は極めて断熱的であるといえる。

以上の考察から分子併進エネルギーは、分子内振動エネルギーへ変換しにくいことが理論的にも予想され、実験とシミュレーションの結果を説明することができた。一方この断熱性は、塩素分子を加速して結晶表面に衝突させても加速エネルギーだけでは、塩素分子を解離させることができないことを意味する。これは今後のエッチング技術の開発に極めて重大なことであり、直接解離を行うためには、 $\eta < 1$ を満足する原料分子の選択が必要とされる。

これまでの考察から併進エネルギーの回転エネルギーへの極めて効率的な変換が生じていることがわかった。従ってもしこの変換が生じないようなシステムたとえば塩素分子が構造をもたない単原子とするとエネルギーの散逸が起こりにくいために併進エネルギーは表面に突入前の値を維持したままである。したがって構造を持つ場合に比べて表面ポテンシャル井戸に捕獲されにくくなるはずである。この観点にたつて2原子分子である塩素分子を単原子分子と仮定してトラジェクトリーシミュレーションを行い、表面捕獲確率の入射エネルギー依存性を求めた。その結果を図4に示す。予想通り同じ入射エネルギーでは、構造のない粒子の場合のほうが塩素分子に比べて表面捕獲確率は小さくなっている。また当然ながらこのシミュレーション結果は、実験とは一致しない。

8. 表面拡散過程

ここで開発された塩素分子/GaAs(001)-2x4 β システムのトラジェクトリーシミュレーションは、これまで述べてきたように実験結果を見事に説明することがわかった。シミュレーションの重要な意味のひとつに実験では観測できない現象、特にダイナミクスについて詳細な情報をもたらしてくれることである。今後ここで開発したトラジェクトリーシミュレーションを用いて多くの詳細な検討を行う予定であるが、ここではその一例として表面に捕獲された塩素分子の表面マイグレーションについて検討を行った。

結晶表面に捕獲された塩素分子の表面マイグレーションの軌跡を計算してみると極めて長い時間大きな入射エネルギーを維持しており、なお早い速度で表面をマイグレーションしているということである。これは通常の塩素分子の表面拡散とは大きく異なる。また計算時間の打ち切りの関係で最終的に基板温度と等しくなるまでのトラジェクトリーは計算できないが、じょじょにその速度を落として行くのが観測された。この異常な高速マイグレーションは超音速塩素分子線を用いたエッチング過程の研究を進めるにあたり重要であり、この過程を活かした画期的なエッチング技術の開発が可能ではないかと考える。

9. おわりに

で超音速分子線を持ちて研究された実験結果を見事に再現することができた。

この解析から塩素分子の GaAs(001)-2x4 β 結晶表面での動的な振る舞い(ダイナミクス)を世界で初めて明らかにすることができた。また実験では得られない塩素分子の挙動に関する詳細な情報をも得ることができた。

10. 謝辞

本研究にあたり先駆的な塩素分子の GaAs 表面での動的過程の研究を行ってこられた技術研究組合

フェムト秒テクノロジー研究機構の田中有博士との長時間にわたる詳細な討論に深く感謝致します。本論文内容にあたり有意義なご意見を頂きました宮崎大学工学部電気電子工学科碓哲雄教授および前田幸治助教授に感謝いたします。さらに計算機システムの運転に関してご援助を賜りました宮崎大学工学部森圭史朗技官に感謝致します。

参考文献

1. Y.Tanaka and M.Ozeki, *J.Vac.Sci.Technol. B* **19(6)** 2089 (2001).
2. 尾関雅志, 清水雄一郎, 宮崎大学紀要第32号 (2002).
3. Q.K.Xue, J.Zhou, T.Hashizume, and T.Sakurai, *J.Appl.Phys.* **75**, 5021 (1994).
4. R.Tubino, L.Piseri, and Z.Zerbi, *J.Chem.Phys.* **56**, 1022 (1972).
5. P.J.Hay and W.R.Wadt, *J.Chem.Phys.* **82**, 270 (1985).
6. M.Ozeki, J.Cui, M.Ohashi, *Surface Science* **445**, 461 (2000).