

# AFM Lithography and Its Application to II -VI Compound Nanostructures

(AFM リソグラフィと II - VI 族化合物ナノ構造への応用に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

これまで半導体成長技術の発展により、超格子、量子井戸などの半導体量子閉じこめ構造の研究が進み、高移動度トランジスタ(HEMT)や量子井戸レーザなどの電子デバイス、光デバイスへと応用が広がっている。これらの構造では電子系の量子閉じこめは 1 次元だけであるが、2次元、3次元とより高い次元の量子閉じこめを持つナノ構造では、レーザ特性のより一層の向上が期待されている。一方こうしたナノ構造では、その空間的な配置と制御も重要な研究課題となる。特に電子系ナノ構造を光場と強く相互作用するように配置することができれば、光学遷移レートの増強、発光量子効率の向上など、従来の 1 次元系では困難であった特性向上も期待される。

ナノ構造を作製する方法としては、ひずみによる自己形成や微細加工技術があるが、前者は空間的な配列が困難であり、後者は加工損傷によって光学特性が劣化することが知られている。このような観点からは表面に配置を考慮したマスクを作製し、自然な結晶面の形成を利用し、ナノ構造を開口部に選択的に形成する方法が有効である。しかしながら、このような微小半導体構造を選択的に作製する目的に合致した、微細なマスクの作製は従来困難であった。このような微小な構造を評価する方法としては、現在原子間力顕微鏡(AFM)、走査トンネル顕微鏡(STM)などの走査プローブ顕微鏡が有効であり、こうした表面構造評価方法とマスク作製技術を合体させることができれば、位置合わせ機能を用いた既存のリソグラフィ技術との複合化による新しい展開も期待される。

本論文では、走査電子顕微鏡(SEM)と AFM を用いた数十ナノメートルスケールの微細マスク作製が可能な SEM-AFM 複合マスク作製技術を提案し、その検討を進めている。具体的には、SEM 内で電子ビームにより GaAs 基板上に数ナノメートルの極めて薄いカーボン膜のパターンを作製し、さらに 40%以上の湿度雰囲気中で AFM のティップと基板に電界を与えることでカーボンマスクを酸化させ、パターニングを行う。このパターニング法を用いると約 20nm と高分解能なパターン作製が可能となる。またこの SEM-AFM 複合マスク作製技術は (1)SEM により 100 ナノメートル~ミリメートルオーダー、AFM によりナノメートル~マイクロメートルオーダーの広い範囲を相補的にカバーすることが可能、(2)ともにパターニングと表面計測が可能で、両者のナノメートルレベルの位置あわせも可能、という特徴を持つ。

次に有機金属分子線エピタキシー法(MOMBE 法)を用いて、II-VI 族化合物半導体混晶からなるナノ構造の低温選択成長について検討を行っている。特に本論文で提案した ZnMgCdS は 400°C 以下の低温で選択成長が可能であり、また組成を変化させることで GaAs に格子整合させたままバンドギャップを紫外から緑色領域までの広い波長領域で変化させることが可能であることを示している。これらの成果を用いて、II-VI 族化合物半導体ナノ構造の作製技術、微細な配列技術を開発するための指針について検討を行っている。

以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、序章として本研究の背景、目的、本論文の構成について述べている。

第 2 章では、AFM を用いた微細加工技術について述べている。まず、ポリマーソフトレジストを用いた SiO<sub>2</sub> マスクの AFM による微細加工について述べ、AFM ティップに加える力、掃引時間によるマスク分解能への影響について検討し、20nm 程度の高分解能が得られることを示した。しかし SiO<sub>2</sub> マスクのエッチングに際してマスク幅が広がり、分解能が~40nm 程度に劣化することを示している。そこで新たにカーボンマスクを用いた SEM-AFM 複合マスク作製技術を提案し、電界印可による陽極酸化によってマスクが作製できることを示し、AFM ティップ-マスク間の電界分布、湿度雰囲気中での AFM ティップ-マスク間の表面吸着水の形状が及ぼす電界分布の影響について検討している。さらに、静電界、パルス電界の印加方法とその分解能への影響について検討している。これらの結果より、選択成長可能なマスクの分解能として~20nm を得ることができると示している。

第 3 章では、第 2 章で議論した微細加工マスクを用いたナノ構造の選択成長を行うため、その材料として ZnMgCdS を提案し、そのバンドギャップ特性と MOMBE 低温選択成長について述べている。ZnMgCdS の組成を変化させることにより、GaAs に格子整合させたままバンドギャップ差 0.45eV 以上のヘテロ構造を作製することが可能であることを実験的に示している。更に室温でも良好な発光特性を示し、選択成長によりナノ構造を作製するための有用な半導体であることを示している。

第 4 章では以上で検討を行った結果を基にして、ナノ構造の選択成長について述べている。まずナノメートルスケールとマイクロメートルスケールの選択成長における初期の核形成の違いについて検討し、ナノメートルスケールでは選択成長の核形成が生じにくいこと、しかし低温で初期に S パージすることでこの問題が軽減されることを示している。この結果を基に、ナノ構造 ZnCdS/ZnMgCdS ヘテロ構造の選択成長を行い、ドットサイズ 26nm, ピッチ 100nm, 密度  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  の高密度ドット配列の作製が可能であることを示している。

第 5 章では、本研究における成果を総括し、今後の展望について述べている。

最後に、著者は AFM-SEM 複合微細加工技術の開発により、広い発光波長域を持つ半導体量子ドットの高密度配列を選択的に作製する可能性を示し、物質からの発光過程の制御、高効率発光素子への応用に関する有益な知見を得た。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 末 宗 幾 夫  
副 査 教 授 福 井 孝 志  
副 査 教 授 武 笠 幸 一  
副 査 教 授 笹 木 敬 司

学 位 論 文 題 名

## AFM Lithography and Its Application to II -VI Compound Nanostructures

(AFM リソグラフィと II - VI 族化合物ナノ構造への応用に関する研究)

これまで半導体成長技術の発展により、超格子、量子井戸などの半導体量子閉じこめ構造の研究が進み、高移動度トランジスタ(HEMT)や量子井戸レーザなどの電子デバイス、光デバイスへと応用が広がっている。これらの構造では電子系の量子閉じこめは 1 次元だけであるが、2次元、3次元とより高い次元の量子閉じこめを持つナノ構造では、レーザ特性のより一層の向上が期待されている。一方こうしたナノ構造では、その空間的な配置と制御も重要な研究課題となる。特に電子系ナノ構造を光場と強く相互作用するように配置することができれば、光学遷移レートの増強、発光量子効率の向上など、従来の 1 次元系では困難であった特性向上も期待される。

ナノ構造を作製する方法としては、ひずみによる自己形成や微細加工技術があるが、前者は空間的な配列が困難であり、後者は加工損傷によって光学特性が劣化することが知られている。このような観点からは表面に配置を考慮したマスクを作製し、自然な結晶面の形成を利用し、ナノ構造を開口部に選択的に形成する方法が有効である。しかしながら、このような微小半導体構造を選択的に作製する目的に合致した、微細なマスクの作製は従来困難であった。このような微小な構造を評価する方法としては、現在原子間力顕微鏡(AFM)、走査トンネル顕微鏡(STM)などの走査プローブ顕微鏡が有効であり、こうした表面構造評価方法とマスク作製技術を合体させることができれば、位置合わせ機能を用いた既存のリソグラフィ技術との複合化による新しい展開も期待される。

本論文では、走査電子顕微鏡(SEM)と AFM を用いた数十ナノメートルスケールの微細マスク作製が可能な SEM-AFM 複合マスク作製技術を提案し、その検討を進めている。具体的には、SEM 内で電子ビームにより GaAs 基板上に数ナノメートルの極めて薄いカーボン膜のパターンを作製し、さらに 40%以上の湿度雰囲気中で AFM のティップと基板に電界を与えることでカーボンマスクを酸化させ、パターニングを行う。このパターニング法を用いる

と約 20nm と高分解能なパターン作製が可能となる。またこの SEM-AFM 複合マスク作製技術は (1)SEM により 100 ナノメートル~ミリメートルオーダー、AFM によりナノメートル~マイクロメートルオーダーの広い範囲を相補的にカバーすることが可能、(2)ともにパターニングと表面計測が可能で、両者のナノメートルレベルの位置あわせも可能、という特徴を持つ。

次に有機金属分子線エピタキシー法を用いて、II-VI 族化合物半導体混晶からなるナノ構造の低温選択成長について検討を行っている。特に本論文で提案した ZnMgCdS は 400°C 以下の低温で選択成長が可能であり、また組成を変化させることで GaAs に格子整合させたままバンドギャップを紫外から緑色領域までの広い波長領域で変化させることが可能であることを示している。これらの成果を用いて、II-VI 族化合物半導体ナノ構造の作製技術、微細な配列技術を開発するための指針について検討を行っている。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、序章として本研究の背景、目的、本論文の構成について述べている。

第 2 章では、AFM を用いた微細加工技術について述べている。まず、ポリマーソフトレジストを用いた SiO<sub>2</sub> マスクの AFM による微細加工について述べ、20nm 程度の高分解能が得られることを示した。しかし SiO<sub>2</sub> マスクのエッチングに際してマスク幅が広がり、分解能が ~40nm 程度に劣化することを示している。そこで新たにカーボンマスクを用いた SEM-AFM 複合マスク作製技術を提案し、電界印可による陽極酸化によってマスクが作製できることを示し、AFM ティップ-マスク間の電界分布、湿度雰囲気中での AFM ティップ-マスク間の表面吸着水の形状が及ぼす電界分布の影響について検討している。さらに、静電界、パルス電界の印加方法とその分解能への影響について検討している。これらの結果より、選択成長可能なマスクの分解能として ~20nm を得ることができると示している。

第 3 章では、第 2 章で議論した微細加工マスクを用いたナノ構造の選択成長を行うため、その材料として ZnMgCdS を提案し、ZnMgCdS の組成を変化させることにより、GaAs に格子整合させたままバンドギャップ差 0.45eV 以上のヘテロ構造を作製することが可能であることを実験的に示している。更に室温でも良好な発光特性を示し、選択成長によりナノ構造を作製するための有用な半導体であることを示している。

第 4 章では以上で検討を行った結果を基にして、ナノ構造の選択成長について述べている。まずナノメートルスケールとマイクロメートルスケールの選択成長における初期の核形成の違いについて検討し、ナノメートルスケールでは選択成長の核形成が生じにくいこと、しかし低温で初期に S パージすることでこの問題が軽減されることを示している。この結果を基に、ナノ構造 ZnCdS/ZnMgCdS ヘテロ構造の選択成長を行い、ドットサイズ 26nm、ピッチ 100nm、密度  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  の高密度ドット配列の作製が可能であることを示している。

第 5 章では、本研究における成果を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、著者は、AFM-SEM 複合微細加工技術の開発により、広い発光波長域を持つ半導体量子ドットの高密度配列を選択的に作製する可能性を示し、物質からの発光過程の制御、高効率発光素子への応用に関する有益な知見を得たものであり、光エレクトロニクス分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。