

学位論文題名

Alkyl-Desorption Limited Epitaxy of
Gallium Arsenide and Related Compounds

(ガリウム砒素および関連化合物のアルキル基脱離律速エピタキシー)

学位論文内容の要旨

ガリウム砒素(GaAs)に代表されるⅢ-V族化合物半導体は、シリコン(Si)半導体に比べて、高い電子移動度と優れた光学的特性を有するため、超高速電子デバイス、高効率光デバイスの製作に欠かせない材料である。21世紀の高度情報化社会においては、情報処理の高度化と多様化が求められる結果、処理すべき情報量が飛躍的に増大することが予想され、これを支えるハードウェアの構成要素である電子デバイスに関しても、超高速および高機能素子の開発努力が、これまで以上に必要になると考えられる。近年、デバイスのさらなる高性能化、多様化を目指して、化合物半導体を用いた量子化機能素子が提案されている。量子化機能素子は、電子波干渉、トンネル効果、エネルギーレベルの離散化などの量子効果を制御することにより実現される。量子効果は、電子をド・ブロイ波長($\sim 100 \text{ \AA}$)程度のポテンシャル井戸の中に閉じ込めることにより初めて現われる。したがって、量子化機能素子を実現するためには、超微細加工技術と優れたエピタキシャル成長技術が要求される。

原子層エピタキシ(ALE)法は、原子(分子)を一層づつ着実に制御しながら成長を行なう有機金属気相成長(MOVPE)法の新しい成長手法である。成長は、Ⅲ族とV族原料ガスを交互に反応管に供給することにより進められる。この時、条件を適切に設定すると、成長が各サイクルで分子層一層(1 ML)で自動的に停止する(成長の自動停止機構)という特徴が得られる。この結果、成長膜厚が原料ガスの切り換えの回数で決められるため膜厚を決定する際に誤差がなく、さらに、成長が低温でなされるため原子の相互拡散の程度も小さくなる。したがって、ヘテロ界面の急峻性やドーピングした不純物の位置が原子レベルで保証される、局所的な高濃度ドーピングおよび大口径基板上への均一成成長が可能になる、等の利点がある。しかしながら、ALE法の最大の欠点は、ALEの成長温度領域が各々の化合物半導体結晶により異なるため、限られたヘテロ構造(AlAs/GaAs, GaAs/GaP, InAs/InP)しか形成できない点にある。これまで、ALE法によりGaAsとInAsを同じ成長温度で成長した報告はない。

さて、Ⅲ-V族化合物半導体結晶の中で、InGaAsは移動度が大きく、また、バンドギャップが光通信に適した材料であることから、非常に注目されてきた。この三元混晶半導体結晶をInAs/GaAs短周期超格子にした場合、合金散乱が抑えられさらに大きな移動度が得られるという報告がなされてから、さらに注目を集めるようになった。しかし、この材料系は7%もの格子不整合を有し、また、分子線エピタキシ(MBE)法をベースとする成長方法では、成長中にInとGaの置換現象が生じることから、良質の結晶を得ることが困難であった。

このような背景のもとに、本論文は、GaAs/InAsヘテロ構造をALE法により同じ成長温度で形成するために、ALE法を改良した新しいエピタキシャル成長法であるアルキル基脱離律速エピタキシ(ADLE)法を開発し、成長メカニズムおよびヘテロ構造の物性を研究したものである。論文は8章からなる。各章の要旨を以下に示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べるとともに、各章の概要を記した。

第2章では、ALEおよびADLE法のベースとなるMOVPE法の原理と本研究で用いた装置の構

成について説明した。また、成長の方法(基板の準備、成長の手順等)についても記した。

第3章では、ALE, ADLEおよびMOVPE法により形成したエピタキシャル層の膜厚測定法、結晶性、光学的特性および電気的特性を評価するための方法、さらに表面モホロジを観察し定量的に評価するための方法について説明した。具体的には、評価法の原理、評価装置の構成と性能、さらに評価の目的と手法を述べている。

第4章では、ALE成長のための特別な工夫を施さない通常のMOVPE装置によるトリメチルインジウム(TMIn)とアルシン(AsH₃)を用いたInAsおよびトリメチルガリウム(TMGa)とAsH₃を用いたGaAsのALE成長条件を明らかにし、これによりInAs/GaAsヘテロ構造を形成、評価した結果について述べている。InAsでは成長温度 $305 \pm 4^\circ\text{C}$ 、GaAsでは成長温度 $450 \pm 5^\circ\text{C}$ で成長速度がⅢ族原料の導入量に対して1 ML/cycleで飽和することを明らかにした。GaAs基板上に成長したInAs薄膜の電気的特性は膜厚に強く依存する。これは、InAsの膜厚が臨界値($\sim 20 \text{ \AA}$)を越えると界面に大量のミスフィット転位が発生し、結晶性が劣化するためである。ホール効果および量子ホール効果の測定から、格子不整合による影響は400 Å程度から既に緩和されていることが明らかになった。従来の成長手法により同一の構造を形成した場合、InAsを数 μm 成長しても結晶性が改善されないことが報告されている。したがって、ALE法はヘテロ界面の平坦化に有効であることが示された。ALE法によりGaAs/InAs/GaAs単一歪量子井戸構造を形成し、フォトルミネッセンス(PL)法により評価した結果、InAsの臨界膜厚は3 MLであることを明らかにした。

第5章は、トリエチルガリウム(TEGa)とAsH₃を用いたADLE法について検討した章である。従来、TEGaとAsH₃を用いたGaAsをALE法により成長することは、極めて困難であることが報告されている。この原料を用いた場合、成長速度はTEGaの導入時間に対しては1 ML/cycleで飽和しない。しかし、成長温度 300°C (TEGaの分解温度)近傍で、TEGaの導入時間を成長速度が1 ML/cycleになるように固定すると、成長速度はTEGaの導入量に対してこの値で飽和することが明らかになった。この結果は、アルキル基の飽和吸着により成長の自動停止機構が生じるモデルで説明されるALE法とは異なり、TEGaのアルキル基の脱離が成長速度を律速するモデルで定性的に説明される。このモデルを定量的に説明するために、アルキル基の脱離に基づく反応速度方程式を提案してシミュレーションを行なった結果、実験結果と極めてよく一致した。InAsにもADLE法が適用できることが理解されたため、ALE法をベースとする成長モードにより初めてGaAs/InAs短周期超格子を同じ温度で成長することができた。X線回折法により評価した結果、超格子構造特有のサテライトピークが現われた。

第6章では、MOVPE法により微傾斜基板上にGaAsを成長した場合に、GaAs表面に観察される多段原子ステップ(ステップ)の形成過程について述べている。基板の傾斜角度とテラス幅との関係を調べた結果から、テラス幅は基板の傾斜角度に依存せずほぼ一定の値をとることを見出した。成長の前後で基板の傾斜角度は変化しないため、この結果は、テラス幅が基板表面でのGa原子のマイグレーション長に依存することを示している。したがって、MOVPE法では、基板の傾斜角度を変えなければ、ステップの高さを制御することが困難であることが明らかになった。

第7章は、ADLE法の成長メカニズムをより明確に理解するために、GaAsを微傾斜基板上に成長した場合の振舞いについて検討した章である。ADLE法によりステップを有する初期表面上にGaAsを成長した場合、ステップの高さが成長膜厚の増大とともに減少してゆくことを明らかにした。ステップが存在する場合、ステップ端でのアルキル基の脱離速度がテラス上に比べ大きいいため、TEGa導入時にステップ端にGaのドロップレットが形成される。このGaドロップレットがGaの供給源となり、次のAsH₃導入時にGaAsとなってテラス上に拡散するが、成長温度が低いため十分にマイグレーションすることができず、より小さなステップに変化する。このようにして、成長サイクルを繰り返すたびに、ステップ高さが減少してゆくと考えられ、ADLE法では、ステップの高さを制御できることを示唆している。

第8章は、本論文の結論である。

学位論文審査の要旨

主査 教授 福井 孝志
副査 教授 長谷川 英機
副査 教授 澤田 孝幸
副査 教授 末宗 幾夫

学位論文題名

Alkyl-Desorption Limited Epitaxy of Gallium Arsenide and Related Compounds

(ガリウム砒素および関連化合物のアルキル基脱離律速エピタキシー)

近年、デバイスのさらなる高性能化、多様化を目指して、化合物半導体を用いた量子化機能素子が提案されている。量子化機能素子は、電子波干渉、トンネル効果、エネルギーレベルの離散化などの量子効果を制御することにより実現される。量子効果は、電子をド・ブロイ波長($\sim 100 \text{ \AA}$)程度のポテンシャル井戸の中に閉じ込めることにより初めて現われる。したがって、量子化機能素子を実現するためには、超微細加工技術と優れたエピタキシャル成長技術が要求される。

本論文は、GaAs/InAsヘテロ構造を形成するために、従来の原子層エピタキシャル成長法(ALE法)を改良した新しいエピタキシャル成長法であるアルキル基脱離律速エピタキシー(ADLE)法を開発し、成長メカニズムおよびヘテロ構造の物性を研究したものである。主要な成果は、以下の点に要約される。

- ① トリメチルインジウム(TMIn)とアルシン(AsH_3)を用いたInAsおよびトリメチルガリウム(TMGa)と AsH_3 を用いたGaAsのALE成長条件を明らかにし、これによりInAs/GaAsヘテロ構造を形成、評価した結果について述べている。InAsでは成長温度 $305 \pm 4^\circ\text{C}$ 、GaAsでは成長温度 $450 \pm 5^\circ\text{C}$ で成長速度がⅢ族原料の導入量に対して1 ML/cycleで飽和することを明らかにしている。ホール効果および量子ホール効果の測定から、格子不整合による影響は400 \AA 程度から既に緩和されていることを明らかにしている。
- ② 成長温度 300°C (トリエチルガリウム、TEGaの分解温度)近傍で、TEGaの導入時間を成長速度が1 ML/cycleになるように固定すると、成長速度はTEGaの導入量に対してこの値で飽和することを明らかにしている。この結果を、従来のALE法の成長モデルと異なる、TEGaのアルキル基の脱離が成長速度を律速するモデルで定性的に説明している。このモデルを定量的に説明するために、アルキル基の脱離に基づく反応速度方程式を提案してシミュレーションを行ない、実験結果と極めてよい一致を得ている。次に、ADLE法により初めてGaAs/InAs短周期超格子を同一温度で成長して、X線回折法により評価した結果、超格子構造特有のサテライトピークを得ている。
- ③ ADLE法の成長メカニズムをより明確に理解するために、GaAsを微傾斜基板上に成長した場合の振舞いについて検討している。ステップが存在する場合、ステップ端でのアルキル基の脱離速度がテラス上に比べ大きいため、TEGa導入時にステップ端にGaのドロップレットが形成され、次の AsH_3 導入時にGaAsとなってテラス上に拡散し、より小さなステ

ップに変化する。このようにして、ADLE法によりステップを有する初期表面上にGaAsを成長した場合、ステップの高さが成長膜厚の増大とともに減少してゆくことを明らかにしている。

これを要するに、本論文は、新しいエピタキシャル成長法であるアルキル基脱離律速エピタキシ(ADLE)法を開発し、成長メカニズムおよびヘテロ構造の物性を研究したものであり、半導体プロセス工学の進展に寄与するところ大である。

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。