

学位論文題名

Gas Source Molecular Beam Epitaxial Growth of Indium Gallium Phosphide Using Tertiarybutylphosphine

(ターシャリブチルホスフィンを用いたインジウムガリウムリンの
ガスソース分子線エピタキシャル成長)

学位論文内容の要旨

半導体デバイスは現代エレクトロニクスの中核であり、将来の産業を支える大きな柱の一つである。ことにIII-V族化合物半導体はその優れた光学的・電気的特性、および、高度な結晶成長技術によりヘテロ界面を形成できることから、光デバイス、高速電子デバイス、光集積回路などの次世代マルチメディア高度情報化社会におけるキーデバイス材料として非常に有望である。これらのデバイスの作製には、従来AlGaAs/GaAs系材料が最もよく用いられているが、障壁材料であるAlGaAsには、化学的に活性なAlを含み、また、結晶中に深い準位が存在し、これらがデバイスの動作の長期安定性および、雑音特性に対する問題となっている。一方、InGaP材料はAlを含まず、また、深い準位も少ないため、AlGaAsに替わる最も有望な材料として、近年活発に研究が行われており、これまでに、ホスフィン(PH₃)を燐ソースとしたガスソース分子線エピタキシー法(GSMBE)および有機金属気相エピタキシー法(MOVPE)を用いて、デバイス応用可能な高品質InGaP結晶が得られている。中でも、GSMBE法は、成長のその場観察が可能であり、各種の真空ベースの評価装置との接続が容易なため、高品質ウェハ成長のための有望な手法である。しかしながら、ホスフィン是非常に毒性が強いため、InGaP/GaAsウェハを工業的に大量生産するためには、より毒性の低い安全な燐ソースの使用が強く望まれている。これに対して、近年、毒性がPH₃の1/1000と低いターシャリブチルホスフィン(TBP)が、安全性の高い燐ソースとして注目されている。以上のようにTBPを用いたGSMBE法は高品質InGaPウェハの大量生産に有望な手法ではあるが、従来報告でのTBPを用いたGSMBE法より成長したInGaPの光学・電気特性はPH₃を用いたGSMBE法およびMOVPE法によるものと比べ、明らかに劣っているのが現状である。

本論文は、TBPを用いたGSMBE法により高品質なInGaP層およびInGaP/GaAsヘテロ構造を成長する目的で、成長のその場観察および各種の結晶性評価に基づき、GSMBE成長における結晶性劣化の原因の解明、および、これに基づく成長の最適化を試みるものである。具体的には、初期GaAs表面を過剰Asのない(2x4)再構成表面とし、十分な量の燐を供給し、かつ、狭い最適成長温度範囲に基板温度を設定することにより、TBPを用いたGSMBE法によるInGaPの成長としては初めて、良好な2次元成長に起因する反射高エネルギー電子線回折(RHEED)信号の持続的な振動を観測し、かつ、PH₃を用いたGSMBE法、MOVPE法によるInGaPと同等以上の光学・電気特性を持つInGaPの成長に初めて成功した。さらに、InGaP/GaAsヘテロ界面特性についても検討を加え、本方法によりデバイスへ適用可能な良好なInGaP/GaAs界面が得られることも示している。本論文は7章より構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の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、従来行われてきたInGaPの薄膜成長方法と、成長膜の評価法について概説した。

第3章では、まず、本研究で用いたGSMBE装置に関する説明を行っている、特に、TBPの熱分解によりP₂ソースを得るクラッキングセルについては、従来構造と本研究で新たに提案した2種類の異なるセル構造について検討し、それらの熱分解効率を比較している。新しいセル構造により、TBPの分解効率は2倍程度改善することが示された。また、本章では、TBPを用いたGSMBE法によるInGaP成長における、組成、成長速度の成長温度依存性についても述べている。低成長温度領域では、InGaPの組成・成長速度とも一定であるが、成長温度がある程度高くなると、温度とともにGa組成が増加し、成長速度が減少することが明らかとなった。低温領域では、III族の供給律速で成長が生じていたのが、高温になると隣の表面からの脱離が律速過程となり、このような温度依存性を示す事を明らかにしている。さらに、これらの2つの温度領域それぞれにおいて、GaAsに格子整合するInGaP結晶を成長する方法も提案している。

第4章では、RHEEDを用いたInGaP成長のその場観察結果と、それに基づく成長条件の最適化について述べ、さらにInGaPの最適成長条件を決定するメカニズムについて考察を行っている。TBPを用いたInGaP成長において、2次元成長を実現するためには以下に示す様な精密な成長条件の制御が必要であることを示している。まず、初期GaAs表面を過剰Asのない(2x4)再構成表面とし、過剰Asによる成長初期段階における歪みをなくすこと、次に、新しい高効率セルを用いて十分な量の隣を供給しかつ、490℃近傍の狭い最適成長温度範囲に基板温度を設定することにより、十分高い成長温度でのIII族供給律速の成長を実現することが必要である。この条件により、TBPを用いたGSMBE法によるInGaPの成長としては初めて、良好な2次元成長に起因する反射高エネルギー電子線回折(RHEED)信号の持続的な振動を観測した。

第5章では、3章で提案した方法で成長したGaAsに格子整合するInGaP成長膜の電気・光学特性を比較している。その結果、4章で得られたRHEED観察に基づき最適化された条件で成長したアンドープInGaP層は、n型であり、室温および77Kで高い移動度(3,300、21,000cm²/Vs)および低いキャリア密度(1.2・5x10¹⁵cm⁻³)を示し、さらに、室温および77Kのフォトルミネッセンス測定において、強く半値幅の狭い(室温:32meV、77K:15.5meV)バンド端発光を示した。これらの特性は、PH₃を用いたGSMBE法、MOVPE法によるInGaPと同等以上である。また、Siのドーピングにより、n=2x10¹⁹cm⁻³という非常に高いキャリア濃度が実現可能であることも示している。

第6章では、TBPを用いたGSMBE法により形成したInGaP/GaAsヘテロ界面の評価を行った結果について述べている。InGaP/GaAs量子井戸構造を作製しフォトルミネッセンスによる評価を行った。その結果、量子井戸に起因する幅の細いフォトルミネッセンス発光が観測され、本方法によりデバイスへ適用可能な良好なInGaP/GaAs界面が得られることが示された。また、発光エネルギー位置の量子井戸幅依存性から、TBPを用いたGSMBE法により形成されたInGaP/GaAs界面では、従来法により形成される界面以上に、大きな伝導帯不連続が生じている可能性が示された。

第7章では、本論文の結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷川 英 機
副 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 教 授 酒 井 洋 輔
副 査 助教授 藤 倉 序 章

学 位 論 文 題 名

Gas Source Molecular Beam Epitaxial Growth of Indium Gallium Phosphide Using Tertiarybutylphosphine

(ターシャリブチルホスフィンを用いたインジウムガリウムリンの
ガスソース分子線エピタキシャル成長)

21世紀に本格化すると予想される高度情報化社会においては、光通信およびマイクロ波・ミリ波通信技術に新しい展開の道が開かれると考えられる。すなわち、F T T H (fiber to the home) 構想を含む光ネットワーク形成の核となる光技術の展開とともに、携帯電話・車載電話などの移動通信、自動車の衝突回避用ミリ波レーダーシステム、衛星を介するグローバルなネットワーク構成等の実用化に大きな期待が寄せられている。現在これらのシステムの中核をになっているのは、主としてガリウムヒ素/アルミニウムガリウムヒ素 (GaAs/AlGaAs) 系材料を用いたⅢ-V族化合物半導体高速光デバイス・電子デバイスである。しかしながら、デバイスの更なる高性能化・高信頼化の要請に伴い、インジウムガリウムリン/ガリウムヒ素 (InGaP/GaAs) 系等の新たな材料系の成長およびデバイス応用に関する研究が、近年、活発に行われている。

本論文は、このような背景のもとで、毒性が低く、工業的なウェハの大量生産に適したリンソースであるターシャリブチルホスフィン (TBP) を用いて、高品質なInGaPおよびInGaP/GaAsヘテロ構造ウェハを、ガスソース分子線エピタキシャル成長法 (GSMBE法) により成長する目的で行った一連の研究結果をまとめたものである。本論文は7章より構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景と目的を述べるとともに、各章の概要を述べている。

第2章では、従来行われてきたInGaPの薄膜成長方法と、成長膜の評価法について概説している。

第3章では、本研究で用いたGSMBE装置とそれを用いた成長法について述べている。ことに、TBPの熱分解によりP₂ソースを得るクラッキングセルについて、本研究で新たに提案したセル構造と従来構造とを比較検討し、新しいセル構造により、TBPの分解効率が2倍程度増大

できることを示している。次に、TBPを用いたGSMBE法による従来のInGaP成長における問題点として、組成、成長速度の成長温度依存性について考察している。すなわち、低成長温度領域では、InGaPの組成と成長速度はともに一定であるが、成長温度をある程度高くすると、温度とともにGa組成が増加し、成長速度が減少することを明らかにしている。このような温度依存性が現れる機構として、低温領域では、III族の供給律速で成長が生じていたのが、高温になると隣の表面からの脱離が律速過程となるという説明を与えている。最後に、この考察にもとづき、これらの2つの温度領域それぞれにおいて、GaAsに格子整合するInGaP結晶を成長する方法を提案している。

第4章では、反射高エネルギー電子線回折（RHEED）を用いたInGaP成長のその場観察結果と、それに基づく成長条件の最適化について述べ、さらにInGaPの最適成長条件を決定する要因について考察を行っている。TBPを用いたInGaP成長において、2次元成長を実現するためには、まず、初期GaAs表面を過剰Asのない(2x4)再構成表面とし、過剰Asによる成長初期段階における歪みをなくすこと、次に、新しい高効率セルを用いて十分な量の隣を供給し、かつ、490℃近傍の狭い最適成長温度範囲に基板温度を設定することにより、十分高い成長温度でのIII族供給律速の成長を実現することが必要であることを示している。この条件により、TBPを用いたGSMBE法によるInGaPの成長としては初めて、良好な2次元成長に起因する持続的なRHEED輝度振動を観測することに成功している。

第5章では、3章で提案した方法で成長したGaAsに格子整合するInGaP成長膜の電気・光学特性を比較している。その結果、4章で得られたRHEED観察に基づき最適化された条件で成長したアンドープInGaP層は、n型であり、室温および77 Kで高い移動度(3,300、21,000cm²/Vs) および低いキャリア密度(1.2・5x10¹⁵cm⁻³)を示し、さらに、室温および77 Kのフォトルミネッセンス測定において、強く半値幅の狭い(室温：32meV、77 K：15.5meV)バンド端発光を示した。これらの特性は従来広く用いられてきた、PH₃を用いたGSMBE法、MOVPE法によるInGaPと同等以上である。また、Siのドーピングにより、n=2x10¹⁹cm⁻³という非常に高いキャリア濃度が実現可能であることも示している。

第6章では、TBPを用いたGSMBE法により形成したInGaP/GaAsヘテロ界面の評価を行った結果について述べている。InGaP/GaAs量子井戸構造を作製しフォトルミネッセンスによる評価を行った。その結果、量子井戸に起因する幅の狭いフォトルミネッセンス発光が観測され、本方法によりデバイスへ適用可能な良好なInGaP/GaAs界面が得られることが示された。また、発光エネルギー位置の量子井戸幅依存性から、TBPを用いたGSMBE法により形成されたInGaP/GaAs界面では、従来法により形成される界面より、大きな伝導帯不連続が実現されている可能性が示されている。

第7章では、本論文の結論を述べている。

これを要するに、著者は、詳細な成長のその場観察および成長機構に関する考察と成長の最適化を試み、TBPを用いたGSMBE法により高品質InGaPを成長するための方法・条件を明らかにしており、半導体工学の進歩に寄与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。