

# InGaAs/GaAs 歪超格子の原子層エピタキシーによる成長

## — 成長機構の研究 —

宮崎大学工学部教育研究技術センター

原口 智宏

### はじめに

集積回路(LSI)の基板となる半導体に求められることは、純度や完全な結晶構造である。結晶に原子が1個ない、配列が異なる部分がある等の欠陥が存在すると、LSIに電気的な悪影響を与えることとなる。そのため、ナノテクノロジーでは、原子レベルでの制御が求められており、それを実現するためには大変高度な技術が必要となる。私が研究支援を行っている研究室では、原子一層ずつを着実に制御しながら結晶成長を行うことにより、優れた超格子結晶作製や急峻なヘテロ界面作製が可能となる原子層エピタキシー法(Atomic Layer Epitaxy: ALE)を用い、新しい材料の開発及び評価を行っている。ALEは、結晶を一原子層ずつ制御して成長させるエピタキシャル結晶成長法であり、その特徴として、成長が原子一層で自動的に停止するメカニズム(セルフリミティング)を利用することである。本研究の目的は、このALE法を利用して、異種材料であるGaAsとInAsの超格子作製、及び良好なヘテロエピタキシーを実現するための基礎的なデータを取得することである。

**キーワード** : 原子層エピタキシー(ALE)、セルフリミティング、異種材料ヘテロ成長、超格子結晶

### 1. 原子層成長

ALEはMBE、MOVPEなどの従来エピタキシーに比べ、多くの特徴を有する。最も重要な特徴は、このエピタキシーが成長過程に自動停止機構(セルフリミティング)を持っていることであり、これにより結晶成長において、原子(分子)一層までの制御や原子層単位の不純物制御を可能にする。

原料分子(ラジカル、分子イオンなどを含む)の結晶表面での吸着、脱離、拡散、分解などの諸過程は、原料分子と表面との相互作用に強く影響されるが、成長表面は表面を構成する原子の種類、表面構造吸着分子(原子)の種類と構造、温度などにより、その物理的、化学的性質を大きく変える。

#### 1.1 セルフリミティング機構

ここでわれわれの研究室が研究を進めているIII-V族結晶におけるALE(図1参照)についてセルフリミティング、および、表面過程との関連を含めて考えてみる。

まず、III-V族結晶AB(A: III族原子、B: V族原子)の成長を考える。構成原子A、Bを含む原料分子をそれぞれ $A_0$ 、 $B_0$ とする。 $A_0$ 、 $B_0$ は構成原子A、Bのみを含む原子(分子)だけからなる場合もある。成長表面に原料分子 $A_0$ のみを供給し、 $A_0$ を吸着させる。この場合、吸着分子 $A_0$ が結晶表面で $A_0$ 分子のさらなる吸着を阻止する性質をもてば、結晶表面が $A_0$ で覆い尽くされることにより、2層以上の吸着はなく、セルフリミティング機構が実現できることになる。この型での吸着阻止機構は、吸着分子がメチル基や塩素基をもち、これらが新たな分子の接近を空間的に阻止するケースが理解しやすい。

一方、メチル基や塩素基といった吸着阻止基が

なくとも吸着、脱離過程を利用したセルフリミティング機構が実現できる。例えば、III-V族結晶ABの成長で、V族原子Bで終端している結晶表面にIII族原子を含む分子 $A_0$ を吸着させ、この分子が基板からの熱により原子Aに分解したとする。原子Aは結晶表面上である原子配位をとるが、このような表面に新たな原料分子 $A_0$ が吸着しても、その脱離速度が速ければ吸着は実効的に行われないと考えることができる。本研究室で行っている原子層エピタキシーは、主としてこの原理に基づくものである。

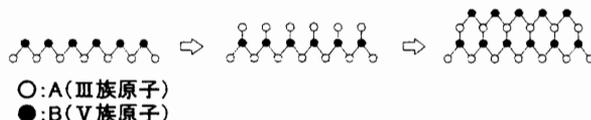


図 1. ALE 成長

### 2. ALE 装置

以下において、本研究室が行っているIII-V族結晶のALE装置及びALE成長機構について述べる。

#### 2.1 原料ガスの供給

ALEに用いられる成長装置は様々であるが、われわれが開発した成長装置はMOCVD法を発展させたALE装置である。反応管に至るガス供給系は、水素をキャリアガスとするシステムとなっている。成長反応管の構造はIII族とV族の原料ガスの切り換えを容易に素早く行うために、ガス切り換えバルブにベント&ラン方式を用いて、一本の反応管の中に交互にIII族ガスとV族ガスを導入する。この反応管は原料ガスを含む水素ガスパルスを経由してガス導入口から高

速に基板表面に噴射し、大容量ポンプを用いて高速排気するものである。反応管や基板サセプタはガスの乱流や渦流が生じないように設計されている。図 2-1 は原料ガス供給のパルスシーケンスである。Ⅲ族原料ガスとⅤ族原料ガスの混じりを防ぐために、水素ガスのみのパージパルスをもⅢ族パルスとⅤ族パルスの間に挿入している。

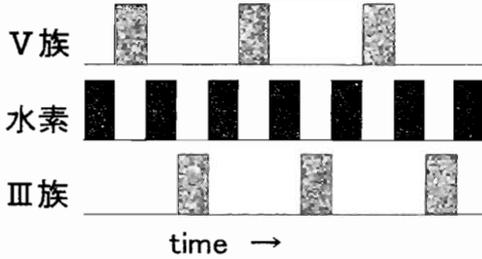


図 2-1. ALE のパルスシーケンス

## 2.2 高速ガス切り替え法

反応管内に供給される原料ガスは水素ガスをキャリアガスとし、Ⅴ族ガス→水素ガス→Ⅲ族ガス→水素ガス→・・・というパルスシーケンスであり、水素ガスによるパージをはさんでⅢ族ガスとⅤ族ガスが交互に供給される(図 2-1)。反応管内に流すガス流量は、反応管内の圧力安定のために同じである。また、反応管に供給されるガス(ラン側)と反応管に供給されないガス(ベント側)の流量も同じにする。これは、ラン側とベント側の圧力差によるガスの流入や逆流といった異常流を防ぐためである。ラインを流れるガスの流量はマスフローコントローラーを用いて精密に制御する(図 2-2)。

ここでTMGaとTDAAsを原料ガスとしたベント&ランガスシステムの例を示す。

ガスマニフォールドで4つの電磁バルブを制御することになるので、4バルブ制御と呼ぶ。このとき使用しない2つの原料ガスラインのバルブは全て閉じている。表 2-1 で各供給ガスバルブにおけるV1、V2、V3、V4の動作について示す。また、表 2-2 では反応管内に供給するガス流量について示す。

5バルブ制御、6バルブ制御時も同様にして考えることができる。

ガスマニフォールドの開閉はPCにて行う。ALE成長時はガスパルスの繰り返しであり、ガスパルスの供給時間、サイクル数を設定して開閉制御を行う。出力ボードの制御はMicrosoft Visual Basic 6.0によってプログラムを開発し、視覚的に操作できるようになっている。PCと装置のガス電磁バルブのインターフェースにはデジタル I/O ボードを用いて接続しており、これにより、ガスマニフォールドの空圧バルブ操作をミリ秒以下の時間遅れで制御する。以上のシステムによって、反応ガスを高速で制御することが可能となる。

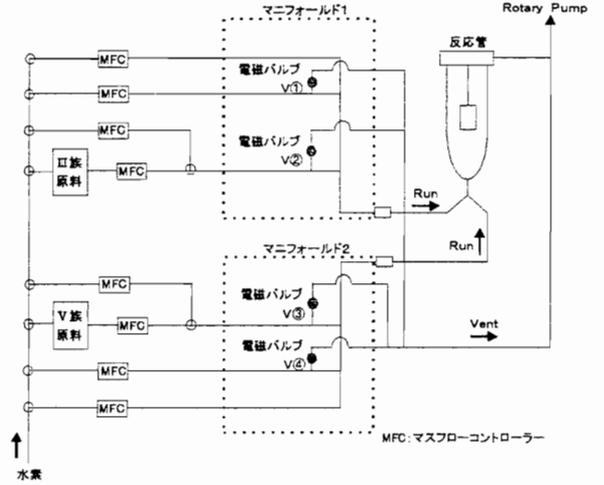


図 2-2. ベント&ランガスシステム (4バルブ制御)

	マニフォールド1		マニフォールド2	
	V① (水素)	V② (Ⅲ族)	V③ (水素)	V④ (Ⅴ族)
①. Ⅲ族パルス	Vent	Run	Vent	Run
②. 水素パルス	Run	Vent	Vent	Run
③. Ⅴ族パルス	Run	Vent	Run	Vent
④. 水素パルス	Run	Vent	Vent	Run

表 2-1. バルブ動作 (ベント&ラン 4バルブ制御)

	マニフォールド 1		マニフォールド 2		total
①. Ⅲ族パルス	H <sub>2</sub> 60ccs	TMGa 30ccs	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	180 ccs
②. 水素パルス	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	180 ccs
③. Ⅴ族パルス	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	H <sub>2</sub> 60ccs	TDAAs 30ccs	180 ccs
④. 水素パルス	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	H <sub>2</sub> 60ccs	H <sub>2</sub> 30ccs	180 ccs

表 2-2. 反応管へのガス流量 (ベント&ラン 4バルブ制御)

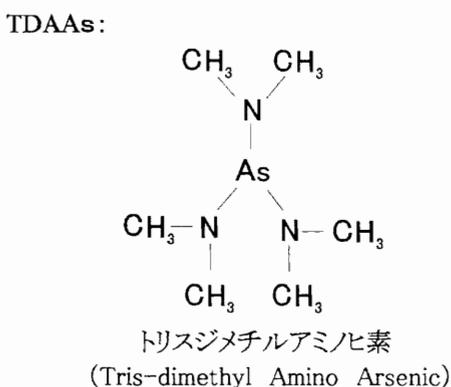
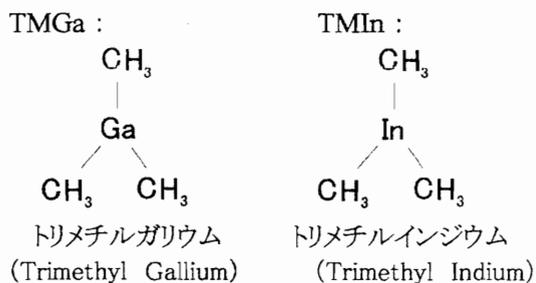
## 2.3 反応管の形状

成長反応管の形状は、パルスジェット型という縦型の高速度ジェット方式に対応する形状となっている。一本の反応管に2つの原料ガス導入口があり、上部から高速排気することにより下部からの原料ガスが基板表面に高速で噴出される。

## 2.4 原料系の検討

現在、Ⅲ-V族結晶のMOVPEで一般に使用されている原料は、Ⅲ族原料としてTMGa、TEGa、TMInなどのアルキル金属、V族原料としてAsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>などのヒドライドである。このうち、AsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>はその強い毒性ゆえに安全性の観点から代替原料が望まれている。

本研究室では、Ⅲ族原料にTMGa、TMIn、V族原料に毒性の低いTDAAsを原料にして研究を行っている。



## 2.5 GaAsのセルフリミティンク

ここでパルスジェット型反応管を用いたALE成長の機構について、供給されるTMGaを中心にして考える。ALE成長では、予め反応管にTDAAsを供給しておき、基板表面にAs層を成長させる。このAs層はセルフリミティンクに近い1分子層であると考えられる。その後、水素ガスによるパージを経てTMGaが反応管に供給される。供給されたTMGaは気相中では分解せず、成長結晶の表面に到達し、表面に吸着する。表面に吸着したTMGaは再び気相中に脱離するか、基板の熱エネルギーにより熱分解し、Gaに分解する。このとき熱分解する確率は、表面にとどまる時間に比例すると考えられる。TMGa分子の表面滞在時間は、吸着サイトにおける安定性(ポテンシャルの深さ)に依存し、これはAs原子上に吸着するかGa原子上に吸着するかにより異なる。下記の議論により、TMGa分子はAs原子上への吸着がGa原子上への吸着よりも安定であり、したがって、As原子上への吸着滞在時間がより長いことが予想される。

TMGa分子は、本来ルイス酸、つまり、電子受容体としての性質を持つ。一方、GaAs(110)面上のAs

原子は、非共有電子対をもつルイス塩基、すなわち、電子供給体として考えることができる。したがって、TMGaが気相中で分解することなくAs原子で終端したGaAs(110)面上にくると、一種の中和状態より、TMGaとAs表面原子は比較的安定に結合する。一方、結晶表面を構成しているGa原子はルイス酸として働くため、ルイス酸であるTMGaとの結合は生じにくい。つまり、TMGaはAs表面上ではGa表面上に比べて長い時間表面に滞在していることになる(図2-3)。

以上の議論がTMGaのセルフリミティンクである。しかしながら、基板温度の上昇によるTMGa吸着分子の寿命の減少といった事象や供給するTMGaのパルス時間、モル濃度に依存するTMGaの結晶表面に対する吸着速度、脱離速度、分解速度の変化などにより、セルフリミティンクを実現するには、基板温度や原料ガス供給時間、原料ガスの濃度、流量を精密に制御する必要がある。

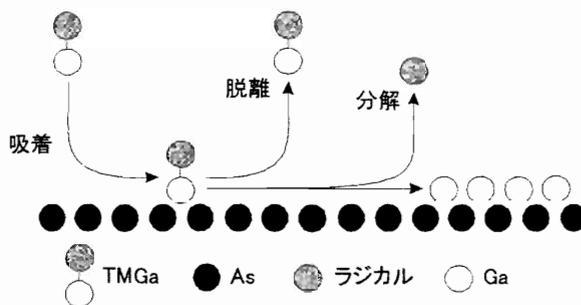


図 2-3. TMGa の吸着と脱離過程

## 2.6 蒸気圧制御及び流量制御

ALEにおいて安定したセルフリミティンクを実現するには、原料ガスの流量やモル濃度を一定にする必要がある。そのため、原料が液状で封入されているステンレス容器を恒温槽により-30~100℃の範囲で厳密に温度管理し、原料の蒸気圧を制御する。また、ベント&ラン方式によるバルブ制御時に反応管内へのガス流量は、全ての原料ガス供給ラインにマスフローコントローラーを取り付け、ガス流量の制御を行っている。

## 2.7 成長温度

ALE成長時、基板温度は450~600℃に加熱する。成長基板は加熱されたカーボンサセプタにより加熱され、カーボンサセプタは高周波誘導加熱方式により加熱を行う。

## 2.8 成長速度測定法

ALE成長の研究を進める上で成長速度を測定することは非常に重要である。成長速度とは、原料ガスの供給1サイクルごとに成長した分子層の層数と定義される。成長速度=分子層/サイクルである。この

成長速度を測定することにより、セルフリミティングを観測し、ALE 成長のための条件検索ができる。

成長速度は成長膜厚を測定することによって得られる。成長した膜厚を原料供給したサイクル数で割ると 1 サイクルごとの成長膜厚が求まり、それによって分子層数が求まる。分子層数 = (成長膜厚/サイクル数)/分子サイズである。なお、成長膜厚は機械接触法による段差測定によって測定する。測定方法の概略を図 2-4 に示す。

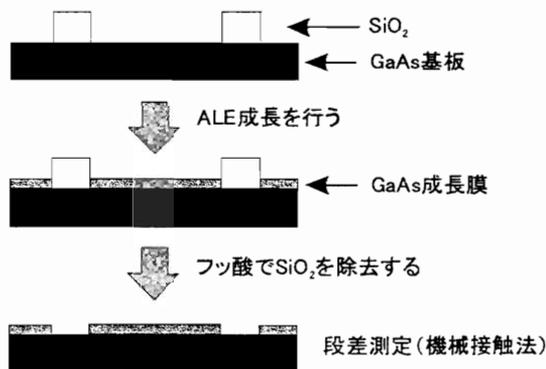


図 2-4. 成長膜厚測定方法

### 3. ホモエピタキシー

#### 3.1 GaAs の ALE 成長実験

ここでは、われわれの研究室が行っている TMGa を III 族原料、TDAAs を V 族原料として用いる GaAs の ALE 研究成果について述べる。

図 3-1 は TMGa の原料供給量と供給時間、及び TDAAs の原料供給量と供給時間をそれぞれ一定に設定したときの成長温度依存性を示した実験結果である。ここで TMGa と TDAAs の供給時間は成長するのに十分長い時間をとっている。よって、原料供給時間の最適化を行っていないため、成長速度が 1.4 程度あるが、GaAs の ALE において、基板温度 = 500°C ~ 550°C が最も効率のよい成長が行われると考えられる。

以上のことを踏まえ、図 3-2 は成長温度 = 500°C にて TMGa パルス時間を変えたときの成長速度の変化を示している。これを見て明らかであるように、成長速度は TMGa 供給量の変化に対して理想的なセルフリミティングが観測された。また、図 3-3 は TDDAs パルス時間を変えたときの成長速度の変化を示している。こちらの結果についても成長速度は TDDAs 供給量の変化に対して理想的なセルフリミティングが観測された。以上より、GaAs の ALE 成長は、1 分子層に達した後の成長速度の増加はなく、成長速度 = 分子一層で完全に飽和するという明確なセルフリミティングが働くことがいえる。

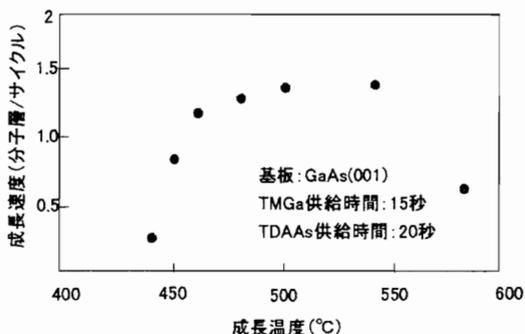


図 3-1. GaAs の成長温度依存性

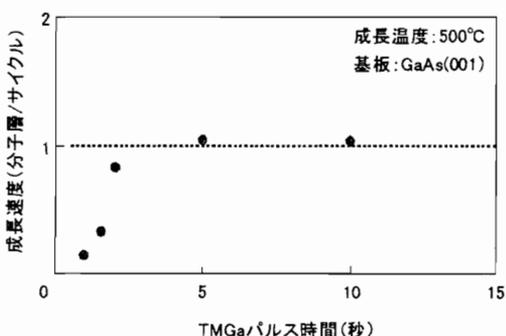


図 3-2. GaAs のセルフリミティング効果 (TMGa 供給時間時間依存性)

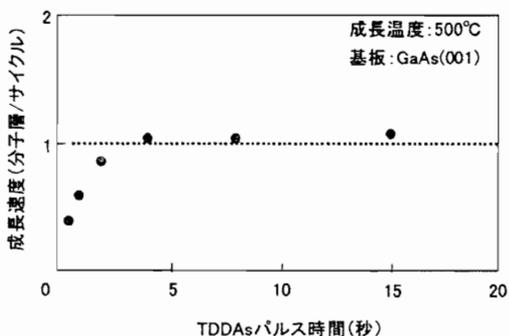


図 3-3. GaAs のセルフリミティング効果 (TDDAs 供給時間時間依存性)

### 4. ヘテロエピタキシー

これまで述べてきた実験は、同種の材料による結晶成長、いわゆるホモエピタキシーによるものであり、ホモエピタキシーでは見事にセルフリミティング機構が働くことがわかった。しかし、異種材料 (InAs/GaAs) によるヘテロエピタキシーではセルフリミティング機構の働きについて詳しくわかっていない。よって、われわれは InAs/GaAs において、良好な結晶成長が得られるかについての検証を行った。

#### 4.1 InAs/GaAs の成長プロセス

一般にヘテロエピタキシーでは、ホモエピタキシーと比較して表面プロセスが複雑となる。例えば、GaAs ホモエピタキシーの表面プロセスは、As 終端

した GaAs 上の Ga 原子層成長、Ga 終端した GaAs 上の As 原子層成長の2つしかプロセスが存在しない。しかし、ヘテロエピタキシーである InAs/GaAs では、As 終端した GaAs 上の Ga 原子層成長、Ga 終端した GaAs 上の As 原子層成長、As 終端した GaAs 上の In 原子層成長、In 終端した InAs 上の As 原子層成長など非常に複雑なプロセスが必要となる(図 4-1)。

これら複雑なプロセスを考慮に入れ、ホモエピタキシー成長させたデータをもとに、GaAs と InAs による異種材料ヘテロエピタキシーの実験を行った。

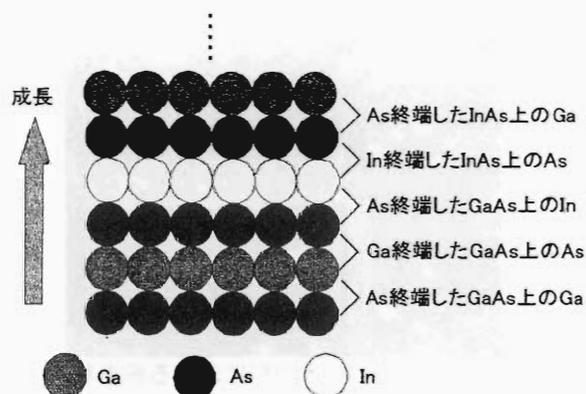


図 4-1. InAs/GaAs の成長プロセス  
基板: GaAs(001)

#### 4.2 (InAs)<sub>1</sub>/(GaAs)<sub>1</sub> の成長

図 4-2 は、InAs と GaAs を一層ずつ交互に結晶成長させた結果である。成長条件としては、Ga の供給時間を 3 秒、As の供給時間を 8 秒、成長温度を 500°C とし、In の供給時間を変化させている。

この結果より、TMIn の供給時間が約 0.5~3 秒において、成長速度が 1 分子層を達成できたことが明らかとなった。しかし、TMIn の供給時間をとりすぎると、ALE 成長条件から外れ、異常な成長が始まっている。この原因としては、TMIn の供給時間が長すぎるため、TMIn の供給量が過大となり、InAs の成長が異常になることが考えられる。

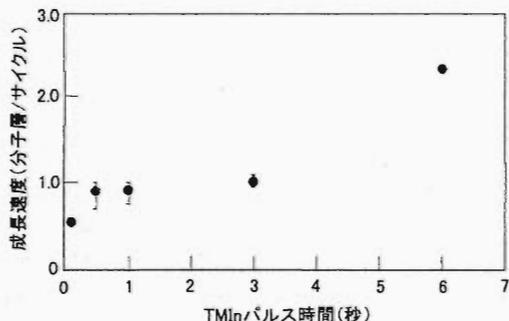


図 4-2. InAs/GaAs 成長  
(TMIn 供給時間依存性)

#### 4.3 (InAs)<sub>n</sub>/(GaAs)<sub>m</sub> の成長

4.2 項の結果より、InAs を一層、GaAs を一層ずつ交互に成長させたときにおいて、セルフリミティング機構の働きを確認することができた。よって、ここでは InAs を複数層、GaAs を複数層ずつ交互に成長させた結果について述べる。

図 4-3 は (InAs)<sub>n</sub>/(GaAs)<sub>m</sub> の成長において、実験によって得られた値と計算によって得られる理論値を比較したものである。理想的なセルフリミティングが働いたときはグラフ上の斜線と一致することになる。結果より、InAs と GaAs を複数層 (n, m) ずつ交互に成長させたときは、理論値より 1.5 倍程度大きく成長する結果が得られ、成長速度が一層であるセルフリミティングから外れていることが判明した。この異常成長が発生する最も可能性が高い理由として、InAs と GaAs の格子定数の違いによることが考えられる。実際に InAs と GaAs の格子定数を比較すると、InAs が GaAs よりも約 7% 格子定数が大きい。複数層ずつ交互に成長させる場合、格子定数の差によるずれが生じ、そこが核となり異常成長が始まる。しかし、一層ずつ成長させる場合であれば、格子定数の差による異常な成長は見られない。これは、成長が一層ずつであるため、異常成長の核となる部分ができる前に次の成長分子が送り込まれ、セルフリミティングが働いているという理論で説明ができる。

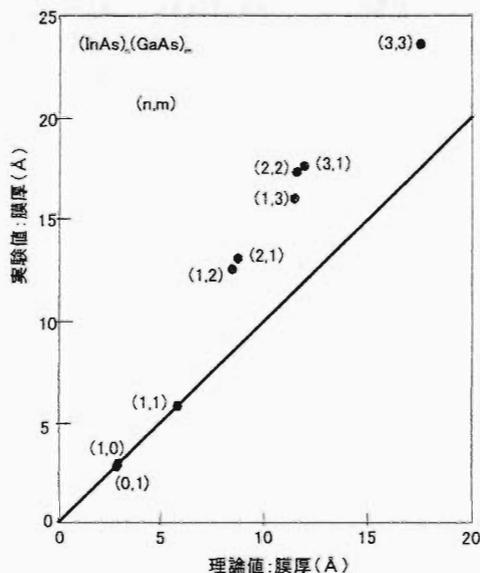


図 4-3. (InAs)<sub>n</sub>/(GaAs)<sub>m</sub> の成長  
(理論値と実験値による比較)

#### 4.4 InAs/GaAs の表面モロロジー

図 4-4 は異常成長をしている試料の表面を段差計にて観測したときの画像である。また、図 4-5 は成長を行う前の基板の表面状態である。比較すると成長前の基板は非常にフラットであるのに対し、成長後では表面上にかなりの凹凸が多数でき、明らかに ALE 成長をしていないことがわかる。

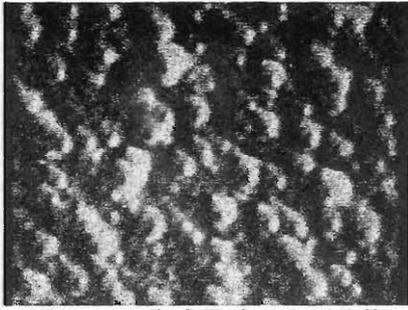


図 4-4. 異常成長時の表面状態  
(InAs:3 層、GaAs:3 層)

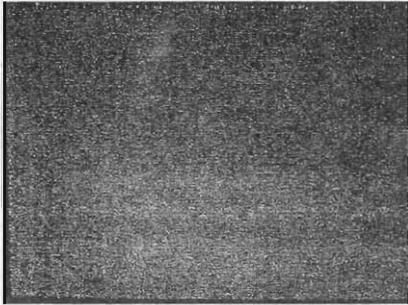


図 4-5. 成長前の表面状態  
基板:GaAs(001)

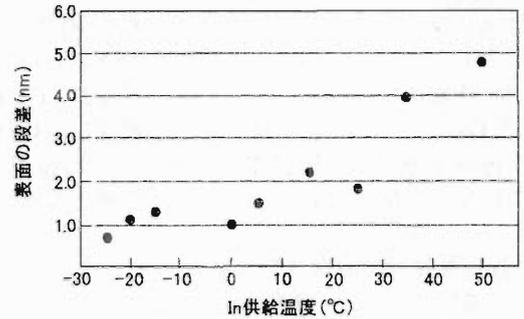


図 4-6. In 供給量変化による表面状態



図 4-7. In 供給温度=50°Cにおける表面状態

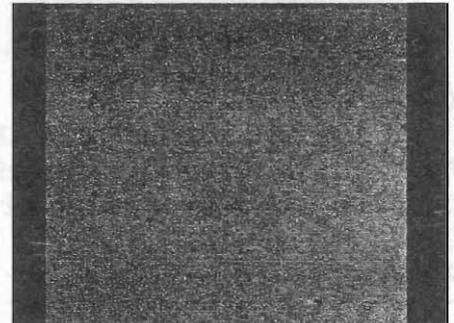


図 4-8. In 供給温度=0°Cにおける表面状態

#### 4.5 InGaAs/GaAs の ALE

ここまでの実験により、InAs/GaAs の ALE は一層ずつでは機能するが、複数層では格子定数の差により機能していない。よって、ここでの実験は格子定数の差をなくすために In を供給すると同時に Ga を供給し、InAs 結晶ではなく、InGaAs の結晶をつくり、ALE 実験を行った。

実験の概要としては、4.3 項で述べたとおり、複数層の実験で異常な成長が見られたため、ここでは、まず基板の上に GaAs を 40 層成長させ、その次に InGaAs を 2 層、そして、最後に GaAs を 20 層成長させる。そして、そのときの表面状態を確認し、異常成長が始まらない InGaAs の条件をみつける。なお、変化させるパラメータは In の供給量(蒸気圧)とし、Ga の供給量は一定とした。

上記の実験の結果は図 4-6 に示す。In の蒸気圧は 50°C で約 5.3Torr、16°C で 0.53Torr、-7°C で 0.053Torr であり、50°C のときの供給量を基準とすれば、16°C で 1/10 の供給量、-7°C で 1/100 の供給量となる。結果より、In の供給量(温度)が 5°C 以上になると徐々に表面状態の悪化が目立つようになり、50°C ではかなりの表面荒れが観測された(図 4-7、図 4-8 参照)。よって、InGaAs/GaAs の良好なヘテロエピタキシーを実現するためには、In の供給量(温度)を 0°C 以下で行うことが重要になる。

#### 5. むすび

III-V 族化合物半導体の ALE について、GaAs におけるホモエピタキシー、InAs/GaAs、InGaAs/GaAs におけるヘテロエピタキシーの研究について、実験結果を中心に述べてきた。異なる材料によるヘテロエピタキシーの実現には、格子定数の差という問題があり、これを解消する方法として、今回は InGaAs/GaAs 結晶で実験を行った。この研究により、InGaAs/GaAs 成長において、InGaAs 結晶を含む In の供給量の条件が求まった。この結果をもとに今後は InGaAs/GaAs の成長膜厚をさらに大きくした実験や InAs に近い格子定数をもつ材料での ALE 実験等を行い、ヘテロエピタキシーの実現に向けて研究を重ねていきたい。

## 6. 謝辞

最後に本研究を行うにあたり、懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました宮崎大学工学部 電気電子工学科 尾関雅志教授に厚く御礼申し上げます。また、共同研究者としてご協力頂いた宮崎大学大学院工学研究科 電気電子工学専攻 武内健氏、坂本徹氏に心より感謝致します。

## 参考文献

尾関 雅志 : “Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体のMOVPE と ALE の最近の発展”, 応用物理学会 (1989)

坂本 徹 : 平成 14 年度宮崎大学大学院工学研究科 博士前期過程修士論文 “原子層成長技術の開発”