「Si基板上化合物半導体の高品質化に関する研究」



# 第1章 序 論

本研究の目的は、Siを基板としてその上にGaAs等の化合物半導体を成長 させる技術を確立し、高品質化をはかることである。この技術が確立されれ ば、Siと化合物半導体の両方の特長を共に活用することが可能となること、 それぞれがもつ欠点を相互に補うことが可能となることが期待される。本章 では、Siと II-V族半導体の特徴をまとめ、本論文の目的であるSi基板上に GaAs等の化合物半導体を成長させる際の問題点とその必要性ならびに意義 について述べる。

#### 1.1 SiとII-V族半導体

Siの特徴は、第一にその資源量の豊富さである。地殻の構成元素の2番目 をSiが占めているので、人間が半導体で使用する量からすると無尽蔵といっ ても良いほどである。次に超高純度に精製することが可能であり、転位のな い結晶が得られることである。このことは、半導体素子を製造するときに不 良品の発生を減少させるために重要である。また、Siの酸化物は強度の強い 絶縁物となる。Si表面を酸化させることで表面保護と同時に電気的絶縁が可 能なSiO<sub>2</sub>膜が形成される。この膜の存在により、MOS型のデバイスが容易 に作製できる。これらの特徴により、集積化の技術が研究・開発され、大規 模集積回路が作られている。しかし、間接遷移型半導体であるので発光させ るのには特殊な技術を必要とする。

■-V族半導体の中心であるGaAsの特徴は、直接遷移型半導体であるので 発光素子の作製が可能なことである。また、キャリア移動度と飽和速度が大 きいため高速デバイスを作製することが可能である。これらの特徴は半導体 の性能としてはSiを凌ぐものであるが、次のような欠点がありその利用は広 がっていない。資源的に原料が少なく、高純度化技術が必要なことから高価 である。また、化合物であるので、地球の重力の影響が原子の質量により異 なり、結晶中の原子比が均一でなくなるため結晶性の向上に限界がある。さ らにSiに比べて、脆く壊れやすく熱伝導も悪い。また、Siのような安定な酸 化膜がないので素子表面の保護が必要となるなど、デバイスの利用に困難を

-1-

生じることがある。

Ⅲ-V族半導体の持つ特長には、バンドギャップがInSbの0.18eVからAlPの 2.48eVまで広範囲にわたり、それらの多元混晶を用いることで自由なバンド ギャプ値を持つ半導体を得ることが可能な面がある。各半導体の特性を表 1.1に示す<sup>1)</sup>。

つぎに、Si上化合物半導体の可能性について検討する。Siの安価で高品質 な基板を利用することで化合物半導体の欠点の脆く壊れやすい点、熱伝導の 悪い点を克服することができる。基板に用いるSiに素子を形成しておくこと でSiと化合物半導体の両方の特長を持つ集積回路の作製が可能となる。この ような例として、波長に応じた光電変換を行うことで高効率なタンデム形の 太陽電池や波長センサー、受光素子にSiを用いることで素子内部回路を光結 線とした集積回路、Siの安定な酸化膜を利用したMOS形素子と化合物半導体 の高性能受光素子の集積回路など考えられる。このようにSi基板上にGaAs をはじめとする化合物半導体をヘテロエピタキシャル成長させる研究は、基 礎と応用それぞれ精力的に進められている<sup>2-38</sup>。

このように魅力的な応用のあるSi上化合物半導体であるが、Si基板上に高 品質な化合物半導体を成長させるためには解決すべき問題点がまだ残ってい る。それらはSiと化合物半導体との間の多くの性質の違いに起因している。 様々な技法で解決がはかられている<sup>39-50)</sup>。本論文では、化合物半導体の内で GaAsを中心に議論を進める。

#### 1.2 Si基板上化合物半導体の研究動向

**1.2.1** 結晶成長の問題点

図1.1に、Si上にGaAs化合物半導体を成長させる際の問題点とその対応の フローチャートを示す。第一に、Siは単原子半導体で、ダイヤモンド構造の 全ての原子位置に同一のSi原子が位置するので無極性である。しかし、化合 物半導体のGaAsはその名の通り2種の元素を含み、原子構造はダイヤモンド 構造とほぼ同様の関亜鉛鉱構造であるが、原子の占める位置にⅢ族元素とV 族元素とが交互に配置され極性を持つ。そのため、Si上への成長では、Si表 面に化合物半導体のどちらの元素が着くかが大切であり、場所によってはⅢ 族元素の位置とV族元素の位置とがずれる場合がある。その際には成長層に 逆位相領域(Anti-Phase Domain, APD)が発生する。

第二に、SiとGaAsとの間では約4.1%という大きな格子不整合がある。こ

-2-

	結晶 構造	格子定数 (mm)	ヤング率 $\times 10^{11}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) (	熱伝導率 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	観()	熱膨張 係数 (10-6K-1)	遷移型	バンド ギャップ (eV)	單性 <i>Xティ 7</i> ; (×10 <sup>11</sup> dy C <sub>11</sub>	ネス係数 n/cm²) C₁っ
Si	D	0.5431	10.15	2.328	1.4	1420	2.4	Indirect	1.11	16.48	6.35
Ge	D	0.5658		5.3243	0.6	941	5.5	Indirect	0.66	12.85	4.83
AIP	Z.B	0.54625	10.059	2.40	0.9	~2000	4.2	Indirect	2.45	13.82	6.17
AIAs	Z.B	0.56611	8.353	3.598	0.91	1740	5.20	Indirect	2.13	12.20	5.70
AISb	Z.B	0.61355	6.006	4.26	0.56	1080	4.88	Indirect	1.62	8.939	4.425
GaP	Z.B	0.54495	10.282	4.129	1.1	1467	5.3-5.81	Indirect	2.26	14.12	6.253
GaAs	Z.B	0.5653	8.526	5.307	0.54	1238	6.0	Direct	1.428	11.88	5.82
GaSb	Z.B	0.6094	6.320	5.613	0.33	712	6.7	Direct	0.70	8.83	4.033
InP	Z.B	0.58694	6.068	4.787	0.7	1070	4.5	Direct	1.351	10.22	5.76
InAs	Z.B	0.6058	5.142	5.667	0.26	943	5.19	Direct	0.356	8.65	4.85
InSb	Z.B	0.6478	4.394	5.775	0.18	525	5.04	Direct	0.18	6.75	3.47
	粘晶構造	も D:ダイヤ	・モンド、Z.	B:閃亜鉛	鉱		- -				-

表1.1 物性定数

-3-



図 1.1 GaAs on Siの高品質化に対する問題点

-4-

の格子定数差により、格子定数の大きなGaAs層には圧縮応力、格子定数の 小さなSi層には引張り応力を生じる。成長層が臨界膜厚を越えることで、界 面付近では多くの転位が発生することになる。

第三に、熱膨張係数差により熱的不整合を生じる。GaAsの熱膨張係数は Siの約2.5倍であり、700℃の温度差で約2.5%の格子定数差に相当する。こ の差は、成長温度から室温までの冷却過程において、熱膨張係数の大きい GaAsに引張り応力を、熱膨張係数の小さいSiに圧縮応力を生じる。この応 力は、成長層内に多くの転位を生じる要因となる。

このような転位と応力はデバイス作製時の障害となる。発光素子などの少 数キャリアデバイスの場合、転位など結晶欠陥の存在は素子の効率の低下、 寿命の低下を招く。また応力は、半導体のエネルギーバンド構造を変化させ、 デバイス特性を変化させる。さらに過大な応力は、ウエハを反らせ回路作製 のプロセスに悪影響を与えるばかりでなく、場合によってはクラックを発生 させ素子に大面積が必要な太陽電池などでは、製品性能や歩留まりに大きな 影響を与える。したがって応力は、制御できる範囲であれば有効であるが、 制御不可能なものやクラックの発生、ウエハの反りを生じる大きなものは不 要であり、新たな転位の発生、伸張の原因にもなり得るので、極力下げるこ とが望ましい。

### 1.2.2 逆位相領域(APD)

Si基板上のGaAs等の化合物半導体の成長は、通常V族元素雰囲気中に基板を置きⅢ族元素を供給することで行われる。そのため、奇数原子(単原子) ステップが存在すると、ステップの両側で位相がずれることになり、図 1.2(a)のようにAPDが発生する。そこで、図1.2(b)のようにこの原子層の凹 凸が偶数原子(2原子)ステップとなるようにすればAPD発生という問題は解 決できる。通常入手出来るSi基板は±30分程度の傾きが許容されているため 結晶面が(001)just面として入手しても基板表面にはステップが形成され、熱 処理等を加えても図1.3(a)のように単原子層ステップとして残ってしまう。 このため、APDを抑制するためには基板表面のステップを2原子ステップと なるよう制御するとよい。例えば、図1.3(b)のようにSi基板に(001)面から [110]方向に微傾斜をもたせ、熱処理を加えることで基板表面のステップは2 原子ステップとなりAPDの発生を抑制できる<sup>51)</sup>。

-- 5 --



オフ角度を選ぶことで2原子層のステップを形成し逆位相領域(APD) の発生が抑制される。

図 1.2 逆位相領域の発生と基板のオフセットによる抑制



-7-

# 1.2.3 格子定数差

図1.4に結晶の格子配列の模式図を示す。図1.4(a,b)に示すように格子定数 の異なる半導体のヘテロエピタキシャル成長では、成長層膜厚が小さい場合 は図1.4(c)に示すように成長層内に歪みが生じるが、臨界膜厚を越えると図 1.4(d,e)に示すように転位が形成される。SiとGaAsの場合の4.2%の格子定数 差は計算上1×10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup>と高転位密度を生じることになる。またこの問題は 半導体材料の性質によるもので、避けることはできない。図1.5に示すよう に転位は滑り面上に生じるため表面まで伸張し、貫通転位と呼ばれる。この 転位が、デバイス作製の際に性能・寿命の低下を引き起こす原因となる。そ こで、図1.6に示すような各種層を挿入する方法や作製時のテクニックを用 いることで表面のデバイス作製層から離れた領域に転位を閉じこめること で、問題を解決する。

1.2.3.1 バッファ層の挿入

図1.6に転位の伸張を防止するために入れた挿入層の配置を示す。図1.6(a) に示すようにバッファ層を挿入することで、APDの発生界面とミスフィット 転位の発生界面を分離することになり結晶成長が容易になると考えられる。

一つの方法は、Geバッファ層を用いる方法である<sup>52)</sup>。GaAsとGeの格子不 整合はほとんどないので、Geをバッファ層として挿入すると、GeとGaAsの 界面に高密度のミスフィット転位が入ることを防ぐことができる。しかしこ の方法には、SiとGeの界面での転位の発生およびGe表面を2原子ステップに することが難しいことによるAPD発生という問題がある。

また、GaPバッファ層を用いる方法もある。Ⅲ-V族化合物半導体の内で GaPはSiとの格子不整合がほとんどない。そこで、GaPをバッファ層として 挿入すると、SiとGaPの界面にはミスフィット転位は発生しない。そして、 GaPとGaAsとはともにⅢ-V族の化合物半導体であるので、APDの発生がな い。またその界面では成長時の熱拡散で混合領域ができるため、Si上に直接 GaAsを成長させる場合より良質の結晶を得ることが見込まれる。

また、バッファ層の変形として図1.6(b)に示すような中間層の挿入による 方法もある。この場合、転位のピン止め効果のある材料の層を用いることが 効果的である。

1.2.3.2 二段階成長

Si上にGaAsを高温で成長させると、その成長モードは図1.7(a)のように3 次元(立体)的となる。また、材料によっては成長モードが図1.7(b)のような3



(a) 無歪みの場合のGaAs(成長層)



(c) 臨界膜厚以下の状態



(b) 無歪みのSi 基板

.



(d) 臨界膜厚を超え転位の形成



(e) ミスフィット転位

図 1.4 格子不整合によるミスフィット転位の形成



# 図 1.5 転位の発生の様子





(b) with Internal Layer





(d) with Mono Strain Layer

図 1.6 転位の伸張防止のための挿入層 これらによりデバイス作製層への貫通転位の侵入を防ぐ



(a) 3D growth



(b) 2D+3D growth



(c) 2D growth

図 1.7 成長モード

-12-

次元的と2次元的の中間形態をとる。これらのモードでの成長は表面の平坦 性が悪化する。一方、GaAsを低温で成長させると、図1.7(c)のように2次元 (平面)的な成長モードとなるが、アンチサイトや空孔の発生が起こりやすく その結晶性はあまりよくない。二段階成長法とは、Si上への初期成長に低温 成長を用いて2次元的に成長させ、その後高温において良質な成長を行う方 法である。また、高温成長初期でのミスフィット転位の導入による高温成長 層への転位低減が期待されたが、大幅な低減効果は得られていない。しかし、 この成長手法は平坦な成長面を得ることが出来るので、Si上GaAs成長の基 本的手法として定着している<sup>53)</sup>。

### 1.2.3.3 傾斜基板の利用

Si基板の傾斜角を大きくすると、ステップ端部が多く形成される。すると、 二種類のミスフィット転位の内、滑り運動を起こしにくいLomer転位が多く 形成される。この転位はSi層とGaAs層との界面に留まるため、効率的に格 子不整合を緩和する。したがって、表面への貫通転位を減少させることが可 能である<sup>54,55)</sup>。

この方法は、成長表面から導入される転位に対しては全く効果を持たないので、単独ではなく他の方法と組み合わせて利用することが必要である。

# 1.2.3.4 歪超格子の導入

GaAs層の途中に歪超格子層を導入し貫通転位の表面への伝搬を抑制する 方法<sup>46)</sup>を図1.6(c)に示す。歪超格子層の界面には格子歪が蓄積されていて、 界面に達した貫通転位がこの歪により湾曲し、他の湾曲した転位と相互作用 を起こし、閉ループを形成し、超格子の上部へと伸展しなくなる。歪超格子 中にはこのような効果を与える格子歪を持った界面が多数存在するので、転 位の増殖抑制効果が期待できる。

この方法では、超格子の歪量が問題となる。歪が小さいと、貫通転位は十 分湾曲せず超格子層を貫通して伸展してしまう。逆に歪が大きすぎると、超 格子の格子歪により新たなミスフィット転位を生じてしまう。そのため、歪 超格子層の使用材料と構造の最適化が重要である。

現在までに、多用されている歪超格子層は各層への応力の入り方により2 種類に分けられる。一つは図1.8(a)に示すように、超格子内部の各層で逆方 向の応力を受け、超格子全体の平均としては格子歪を与えないInGaAs/ GaAsP構造のものである<sup>56)</sup>。この構造では転位対消滅効果を利用する。他の 一つは図1.8(b)に示すように、超格子内部の各層は応力を受ける層と受けな



図 1.8 歪超格子(SLS)の転位密度低減効果

い層の繰り返しで、超格子全体として圧縮応力を受けるInGaAs/GaAs構造のものである。この構造は転位の掃き出し効果を利用し、転位密度低減効果があると報告されている<sup>57)</sup>。

高いになって

これらの超格子構造では、転位間の作用を利用するので、転位密度の減少 により限界に達する。さらに転位を減らすには、図1.8(c)のような転位のブ ロッキング効果を利用するなどの工夫が必要である。これを実現する方法と しては、超格子構造の格子歪のみではなく、剛性率変調の構造による効果を 利用する方法が提案されている<sup>58)</sup>。

さらに、歪み超格子の変形として図1.6(d)に示すような単一歪み層の挿入 もある。この場合転位の通過しにくい材料を用いることが効果的である。

## 1.2.3.5 熱処理

熱処理は、成長途中や成長終了直後に行うその場熱処理(In-situ Annealing)と成長済みのウエハを成長装置から取り出したのちに行う成長後 熱処理(Ex-situ Annealing)に分類できる。温度変化により生じる応力により、 転位の運動を促進させ、転位間相互作用による消滅や自由表面へと追い出す 効果、ならびにヘテロ界面の60°転位がLomer転位へと変換し、歪緩和が効 率的に行われる効果を用いて、転位の低減を図るものである。

その場熱処理の方法には、図1.9(a)に示すように単純に温度を上げ高温で 保持する方法(単純熱処理法)<sup>59)</sup>と、図1.9(b)に示すように加熱・冷却を繰り 返す方法(熱サイクル法, Thermal Cycle Annealing, TCA)<sup>60)</sup>がある。単純熱 処理法では、成長中や成長直後に行うことで最大40倍の低減効果が報告され ている。熱サイクル法では、高温側の設定温度と熱サイクル数により転位低 減特性が異なる。そして700℃、1000回の熱サイクルで10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>以下の転位密 度になると予想している。この方法は歪超格子との組み合わせで行われるこ とが多く両方の効果の相乗効果でより大きな転位低減効果がみられる。

成長後熱処理の方法には、単純熱処理法や急速熱処理法(Rapid Thermal Annealing, RTA)などがある。RTA法により、結晶性の向上が見られている<sup>61)</sup>。

#### 1.2.4 熱膨張係数差

SiとGaAsとの熱膨張係数の差による影響としては、高温の時には転位の 導入が盛んに起こり、成長層の転位密度の増加をもたらす。転位の運動が容 易に起こらない低温になるとその影響は熱応力となり基板内部に蓄積され



-16-

る。SiとGaAsの熱膨張係数は300K付近においてそれぞれ、2.4×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>、 6.0×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>である。

この熱的不整合により、格子定数差によるミスフィット転位を防止しても 新たな転位の発生、伸張が起こり、また図1.10に示すように応力が発生し、 基板の反りやクラックの発生が起こる。そのため、成長層の結晶性向上の妨 げとなっている。このことの根本的対策は成長温度を室温にできるだけ近づ けることである。しかし、低温での結晶成長は、従来の結晶成長法では結晶 性が悪くなってしまう。

#### 1.2.4.1 根本的対策

この問題を根本的に解決するには、成長温度をできるだけ低くする方法と、 SiとGaAsとを分離し熱膨張による相互の影響をなくす方法とが考えられる。 これらの方法に基づいて行われている成長実験を以下にまとめる。

#### 1.2.4.2 低温成長

成長温度を下げることにより、室温との温度差が小さくなり熱的不整合の 影響が出にくくなる。しかし、低温成長では基板表面に到達した原料に表面 移動を起こすエネルギーが十分に与えられないので、結晶性が悪くなる。し かし、真空中の成長である最近の分子線エピタキシー(MBE)法では、成長速 度が遅くても不純物の取り込みが小さくなるので、表面移動エネルギーの少 ない分を移動時間を長く取ることで結晶性の向上がはかれる。したがって、 200℃程度の低温での成長が可能になっている。

さらに、原子の表面移動を促進させた方法として、MEE(Migration Enhanced Epitaxy)法がある<sup>62)</sup>。熱サイクル、歪超格子の導入により、7×10<sup>4</sup>cm<sup>-2</sup>の低転位密度の結晶が得られている。

他に、単原子層づつ成長させるALE(Atomic Layer Epitaxy)法や光援用成 長(Photo Assisted Epitaxy)法などが試みられている。

# 1.2.4.3 選択成長

選択成長法は、GaAsを成長させる部分を酸化被膜などにより制限することにより高品質化を図る方法である。パターン内部への成長と、パターン内部から外へのラテラル成長に大別できる。

パターン内部への成長<sup>63)</sup>は図1.11(a)に示すように、酸化膜などのマスクに 開けられた開口部へ成長を行う。この方法では、成長する部分の幅を成長厚 さと同程度にすることにより、転位の運動はその移動領域が制限され、転位 間反応による固化は起こり難く、さらに表面から導入される半転位ループは



(a) SiとGaAsの結合がない場合

T=Room Temp.



T=Growth Temp.

(b) 実際のヘテロ成長場合

図 1.10 熱膨張係数による冷却過程での変形



# 図 1.11 選択成長

その両端が速やかに成長側面に達してしまい貫通転位を形成しにくくなる。 また、冷却過程では成長層の幅が狭いことにより、自由端からの距離を小さ くできるので、応力が生じ難くなる。

パターン内部からのラテラル成長はその成長法により二種類考案されている。これらの方法は共に、GaAsバッファ層を成長させた後、ストライプ窓状のパターンを持ったSiO<sub>2</sub>膜を形成し、窓部分からラテラル成長させる方法である。

その方法の一つは、Epitaxial Layer Overgrowth法<sup>64)</sup>と呼ばれるもので、 図1.11(b)に示すように酸化膜に開けられた窓から液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy, LPE)法などで成長を行う。この方法では成長は横方向と共に 上方へも進むため窓部分上方部分の膜厚が厚くなり、基板一面の均一な厚さ の薄膜は得にくい。

他の方法は、Conformal Growth法<sup>65)</sup>と呼ばれるもので、図1.11(c)に示す ように窓部分にシード層を作製しておきその部分からGaAsバッファ層上部 とシード層上方に形成された2層の絶縁膜の間に有機金属気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)法などでラテラル成長させる ものである。この方法ではラテラル成長層は2層の絶縁膜に挟まれた領域に 決まるため、薄いGaAs層を比較的均質に得られる。

これらのラテラル成長法の特徴としては、Si基板と成長層が絶縁されてい ることと、ストライプ外部において転位密度の低減が可能であることである。 転位密度としてConformal Growth法で10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>以下が得られている。しかし、 大面積になるとラテラル成長領域同士の合体時に欠陥が生じる、成長層と絶 縁膜との間の熱的不整合によるクラックなどが発生する、またバッファ層の 表面ラフネスが絶縁膜を介して伝搬し欠陥が生じるなどの問題がある。

1.2.4.4 アンダーカット

ラテラル成長の方法をさらに進めたのがアンダーカット法で、この方法は、 図1.12(a)に示すようにSi上に犠牲層を介しGaAsを成長させた後、犠牲層を エッチングにより除去しフリー状態となったGaAs上に再成長させることで、 熱的不整合の影響を受けないGaAs層を得るものである。この方法で、Si上 のGaAsによりLEDが試作されている<sup>66)</sup>。

この方法の難点は、GaAs層とSi層との間の熱伝導や電気伝導が基板とつ ながっている一部分のみでしか行われないので、GaAsの熱伝導性が悪い弱 点を克服しきれない点、及び無歪領域の大きさが制限される点である。

-20-



# 図 1.12 熱的不整合による熱応力を緩和する方法

## 1.2.4.5 結合力低下対策

低温成長したものはその後のプロセスも一貫して低温で行わなければ、熱 的不整合の影響が生じてしまう。結晶成長後にも素子作製時に熱処理がある ので、低温成長には素子作製の技術を新たに開発しなければならない問題点 がある。また、選択成長では、Si基板上に酸化膜を介してGaAsが接してい るため酸化膜の表面ラフネスなどの影響を受けるし、アンダーカットでは、 空間的に分離されるので成長層の変形が起こり素子特性の変化が生じたり放 熱や通電に対する問題がある。そのため、基板と成長層が電気的・熱的に結 合していることが必要である。

#### 1.2.4.6 弱結合力化

SiとGaAsの通常のヘテロエピタキシャル成長では界面の結合は共有結合 によるので、結合が強い。そこで、この結合を弱いものに変えてしまう方法 として弱結合力化の方法がある。Van der Waals力は弱い結合の一つである。 図1.12(b)に示すような構造でSi基板表面をAs終端化させ、GaSeの層を成長 させることで弱い結合の部分を作り出し、その上層へGaAsを成長させるこ とができる<sup>67)</sup>。この方法では、冷却過程での歪を弱い結合部分が動くことで 緩和することができると考えられる。しかし、結合力が弱いだけであるので 応力の完全緩和は難しい点が問題である。

#### 1.2.4.7 中間層励起

図1.12(c)に示すようにSiと必要な化合物半導体との間に犠牲となる中間層 を導入しておき、冷却過程において中間層を効果的に励起して、柔らかくす ると、冷却により生じる歪を中間層に閉じこめ、成長層に応力がかかること と転位の伸張を防ぐことが可能となる。中間層にバンドギャップの小さく融 点の低い材料を選ぶことで、外部よりレーザ光などの方法で励起することが 可能である<sup>68)</sup>。成長層がGaAsの場合にはYAGレーザを励起に用いることが 可能で、1.064µmの光を吸収できるGaSbは犠牲中間層として本論文で検討す る。また、成長層がGaPの場合にはArレーザを励起に用いてGaAsを犠牲中 間層とすることが出来る。

この方法での問題点は、励起時に中間層物質の拡散による成長層の特性変 化や中間層の結晶破壊による電気的特性の劣化が起こることがある点が問題 である。

#### 1.2.4.8 熱的不整合の解決

冷却過程での熱的不整合による応力、転位の導入はこれから解決すべき問

題である。加熱処理は、成長時のみでなく素子作製時にも行うため、ここで も高温状態にさらされることとなる。このため成長段階で低温化を行っても その後のプロセスにおける熱処理により熱的不整合の影響が発生してしま う。そのため、すべてのプロセスで低温処理化するか、低温成長以外の方法 で問題を解決する必要がある。

# 1.2.5 Siの成長層に対する影響

Si基板上への成長では図1.13に示すように基板から成長層へのSiの熱的な 拡散が起こり、成長層にSiがドープされる。さらに、高温の成長温度では、 Siが基板裏面や基板端面から気相へ出てきて、GaAs成長層に取り込まれる。 不純物が制御外に生じるために精密な不純物濃度の制御ができないことにな る。Siの成長層への拡散を防ぐには、そのような組成、構造の中間層を用い ることで低減する。Siの気層中への拡散には、基板の裏面、端面を十分な厚 さのSiO<sub>2</sub>によりコートすることにより拡散を防止し成長層に取り込まれる量 を低減する。例えば、Si基板の側面、裏面を750nmのSiO<sub>2</sub>で覆うことにより キャリア濃度を10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>前半にすることが可能である。

# 1.2.6 Si上への化合物半導体の貼り合わせ

Si基板上への化合物半導体のヘテロエピタキシャル成長について検討して きた。Siと化合物半導体の特性を合わせ持つ半導体の実現方法には、図1.14 のように貼り合わせ法が可能である<sup>69)</sup>。Si半導体と化合物半導体を化学処理 を行った後、加圧、加熱処理により接着する。この方法の利点として、Siと 化合物半導体層がそれぞれ高品質な単結晶になっているものを用いることが 出来るため、結晶成長時の熱拡散の問題を考えなくても良いことにある。こ の方法の欠点には、次のようなことがある。接着面の処理や密着性が不十分 であれば中間に空洞が出来てしまう。接着時に強度が必要となるので、化合 物半導体層は素子作製のための厚さよりもかなり厚くする必要があり、高価 な化合物半導体に対して不要部分の研磨作業が必要となり、新たな加工歪が 導入されることになる。

# 1.3 本論文の目的と構成

本論文の目的は、Siを基板としてその上にGaAs等の化合物半導体を成長 させる技術を確立し、高品質化をはかることである。



化化学 化合理学 化合理学 化合理学 化合理学 化合理学 化合理学

승규는 학교 상품이 있는 것 같은 중 전값 것 것 못 할

Si Auto Doping



an geografia de la companya. Mininge esta esta esta companya

図 1.13 Si のオートドープと軽減策

-24-



デバイス作成

図 1.14 貼り合わせによるSi上化合物半導体の作製法

第1章は序論を述べている。

第2章では、高真空結晶成長装置の開発動向を述べる。つぎに試料作成に 使用した分子線エピタキシー(MBE)装置ならびに化学ビームエピタキシー (CBE)装置、さらにその場観察装置について述べる。

第3章では、MBE法によるSi基板上化合物半導体の結晶成長実験について 述べる。Si基板の処理、Si基板上へのGaAsならびにGaSbの結晶成長実験と 作成した試料の熱処理ならびに評価について述べる。

第4章では、GaSb中間層のYAGレーザ照射による応力緩和の実験について述べる。GaAs/GaSb/Si構造の特徴、レーザ照射実験ならびにフォトルミネッセンス(PL)法等による評価について述べる。

第5章では、CBE法によるSi基板上GaAsの結晶成長実験について述べる。 GaAs基板上ならびにSi基板上への結晶成長実験とその評価ならびに熱サイ クル処理(TCA)と評価について述べる。

第6章は総括を述べる。

#### 1.4 まとめ

代表的なⅢ-V族化合物半導体のGaAsをSi基板上へへテロエピタキシャル 成長させる必要性ならびに意義について述べた。その際の問題点と現在まで の解決策について述べた。そして、本論文の目的と構成を明らかにした。

Si上に化合物半導体を成長させるときの問題点は徐々に解決されつつあ る。現段階では極性/非極性から生じる逆位相領域(APD)発生の問題はほぼ 解決されている。格子定数差による問題も多くはデバイス作製層の部分から 取り除くだけの解決法ではあるが結晶性悪化の最も大きな問題ではなくなっ ている。しかし、熱膨張係数差による問題はまだ未解決の問題が山積してい る。そのため、ヘテロ半導体であるSi上化合物半導体へのデバイス素子は、 同一基板の成長によるホモ半導体に作製された素子に対して、素子単体で上 回る性能のものの作製は困難を伴うと考えられる。しかし、Si基板を使うこ との利点は低価格、高密度集積化などあるので、その特長を最大限生かした デバイス作製への技術展開が必要である。したがって、本研究では超高真空 系の結晶成長装置を用い、Si上化合物半導体の結晶性向上を主として熱膨張 係数の問題解決により目指している。

-26-

参考文献

- 1) 永井治男,安達定雄,福井孝志,「Ш-V族半導体混晶」,コロナ社 (1988).
- 2) 梅野正義, 曽我哲夫, 「Si基板上へのⅢ-V化合物半導体のヘテロエキタキシー」, 応用物理, Vol.55, No.8, pp.791-794 (1986).
- S.F.Fang, K.Adomi, S.Iyer, H.Morkoc, H.Zabel, C.Choi and N.Otsuka, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon", Journal of Applied Physics, Vol.68, No.7, pp.R31-R58 (1990).
- 4) Yoshihiko Murata, Naoki Nakanishi, Takashi Egawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "GaAs-Based Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser on Si Substrate by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, No.12B, pp.L1631-1633 (1996).
- 5) Maosheng Hao, Yutian Wang, Chunlin Shao, Tetsuo Soga, Junwu Liang, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Assessment of the Structural Properties of GaAs/Si Epilayers Using X-Ray (004) and (220) Reflections", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, No.12A, pp.6017-6018 (1996).
- 6) Yoshiaki Hasegawa, Takashi Egawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Suppression of <100> Dark-Line Defect Growth in AlGaAs/InGaAs Single Quantum Well Lasers Grown on Si Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, No.11, pp.5637-5641 (1996).
- 7) Maosheng Hao, Chunlin Shao, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, Masayoshi Umeno, Junwu Liang, Lianxi Zheng, Zhibo Xiao and Jianfei Xiao, "Characterization and Improvement of GaAs Layers Grown on Si Using an Ultrathin a-Si Film as a Buffer Layer", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, No.8A, pp.L960-L963 (1996).
- T.Soga, T.Kato, M.Umeno and T.Jimbo, "Photovoltaic properties of an Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As solar cell (x=0-0.22) grown on Si substrate by metalorganic chemical vapor deposition and thermal cycle annealing", Journal of Applied Physics, Vol.79, No.12, pp.9375-9378 (1996).
- 9) Tetsuo Soga, Mingju Yang, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno,
  "High-Efficiency Monolithic Three-Terminal GaAs/Si Tandem Solar Cells Fabricated by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese

Journal of Applied Physics, Vol.35, No.2B, pp.1401-1404 (1996),

- Y.Hasegawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "AlGaAs/GaAs lightemitting diode on a Si substrate with a self-formed GaAs islands active region grown by droplet epitaxy", Applied Physics Letters, Vol.68, No.4, pp.523-525 (1996).
- 11) T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, "Initial stage of GaP/Si heteroepitaxial growth by metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol.163, No.1/2, pp.165-170 (1996).
- 12) H.Uchida, M.Adachi, H.Nishikawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "CBE-grown high-quality GaAs on Si substrate", Applied Surface Science, Vols.100/101, pp.399-402 (1996).
- 13) T.Egawa, T.Jimbo, J.Dong, K.Matsumoto and M.Umeno, "2000 h stable operation in 0.87 μm light-emitting diode using stress-free InGaP/GaAs/Si", Applied Physics Letters, Vol.67, No.24, pp.3605-3607 (1995).
- 14) T.Egawa, Y.Hasegawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Degradation mechanism of AlGaAs/GaAs laser diodes grown on Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.67, No.20, pp.2995-2997 (1995).
- 15) T.Egawa, J.Dong, K.Matsumoto, T.Jimbo and M.Umeno, "Stable Operation in 0.87-μm Light-Emitting Diode on Si Substrate Using Al-Free Materials", IEEE Photonics Technology Letters, Vol.7, No.11, pp.1264-1266 (1995).
- 16) T.Soga, T.Kato, M.Yang, M.Umeno and T.Jimbo, "High efficiency AlGaAs/Si monolithic tandem solar cell grown by metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics, Vol.78, No.6, pp.4196-4199 (1995).
- 17) 長谷川義晃, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, 「ヘテロエピタキシャル成長 技術を用いたSi基板上半導体レーザ」, レーザー研究, Vol.23, No.7, pp.506-514 (1995).
- 18) Yoshiaki Hasegawa, Takashi Egawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Influences of Dark Line Defects on Characteristics of AlGaAs/GaAs Quantum Well Lasers Grown on Si Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.34, No.6A, pp.2994-2999 (1995).

- 19) T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Structure of AlAs/GaAs distributed Bragg reflector grown on Si substrate by metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics, Vol.77, No.8, pp.3836-3838 (1995).
- 20) Guolin Yu, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Characterization of Strained GaP/Si Heterostructure by Spectroscopic Ellipsometry", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.34, No.2A, pp.530-533 (1995).
- Y.Hasegawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Novel technique for reliable AlGaAs/GaAs light emitting diodes on Si using GaAs islands active regions", Materials Science Forum, Vols.196/201, pp.1933-1937 (1995).
- 22) H.Nishikawa, T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, "Room temperature defect etching of Ⅲ-V compounds and alloys grown on Si substrate using hydrogen fluoride and nitric acid", Materials Science Forum, Vols.196/201, pp.1923-1926 (1995).
- 23) T.Soga, T.Yang, T.Kato, T.Jimbo and M.Umeno, "Dislocation reduction of GaAs and AlGaAs on Si substrate for high efficiency solar cell", Materials Science Forum, Vols.196/201, pp.1779-1783 (1995).
- 24) Hideo Uchida, Mitsuhiro Adachi, Takashi Egawa, Hironobu Nishikawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "High Quality GaAs on Si grown by CBE", Materials Science Forum, Vols.196/201, pp.535-538 (1995).
- 25) H.Uchida, T.Soga, H.Nishikawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Reduction of dislocation density by thermal annealing for GaAs/GaSb/Si heterostructure", Journal of Crystal Growth, Vol.150, No.1/4, pp.681-684 (1995).
- 26) 長谷川義晃, 梅野正義, 江川孝志, 神保孝志,「歪量子井戸構造を用いたSi 上GaAs系レーザーの寿命改善」, レーザー研究, Vol.22, No.12, pp.977-984 (1994).
- 27) Hironobu Nishikawa, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Etch Pit Observation of GaP Grown on Si Substrate by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.33, No.12A, pp.6654-6655 (1994).

- 28) Mingju Yang, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/Si (x=0-0.22) Tandem Solar Cells Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.33, No.12A, pp.6605-6610 (1994).
- 29) T.Egawa, Y.Hasegawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Room-Temperature Pulsed Operation of AlGaAs/GaAs Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Diode on Si Substrate", IEEE Photonics Technology Letters, Vol.6, No.6, pp.681-683 (1994).
- 30) Mingju Yang, Tetsuo Soga, Takashi Egawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "High Efficiency GaAs/Si Monolithic Three-Terminal Cascade Solar Cells Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.33, No.5B, pp.L712-L714 (1994).
- 31) Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Minority Carrier Properties of GaAs on Si Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.33, No.3A, pp.1494-1498 (1994).
- 32) T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, "Epitaxial growth of a two-dimensional structure of GaP on a Si substrate by metalorganic chemical vapor deposition", Applied Surface Science, Vols.82/83, pp.64-69 (1994).
- 33) T.Egawa, T.George, T.Jimbo and M.Umeno, "Characterization of Single Quantum Wells on GaAs/Si Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", IEEE Photonics Technology Letters, Vol.6, No.2, pp.150-152 (1994).
- 34) M.Yang, M.Umeno, T.Jimbo, H.Shimizu, T.Soga, T.Egawa, Y.Azuma,
  "Integrated wavelength-division photosensor using GaAs on Si", Sensors and Actuators, Vol.40, No.2, pp.121-123 (1994).
- 35) Y.Hasegawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Vertical-stacked GaAs quantum wires grown on Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol.145, No.1/4, pp.728-733 (1994).
- 36) T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, "High-resolution transmission electron microscopy characterization of Ⅲ-V compounds on Si grown by

metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol.145, No.1/4, pp.358-362 (1994).

- 37) Takashi Egawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Monolithic Integration of AlGaAs/GaAs MQW Laser Diode and GaAs MESFET Grown on Si Using Selective Regrowth", IEEE Photonics Technology Letters, Vol.4, No.6, pp.612-614 (1992).
- 38) Hong K.Choi, George W.Turner, Thomas H.Windhorn and Bor-Yeu Tsaur, "Monolithic Integration of GaAs/AlGaAs Double-Heterostructure LED's and Si MOSFET's", IEEE Electron Device Letters, Vol.EDL-7, No.9, pp.500-502 (1986).
- 39) T.Egawa, T.Jimbo, Y.Hasegawa and M.Umeno, "Optical and electrical degradations of GaAs-based laser diodes grown on Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.64, No.11, pp.1401-1403 (1994).
- 40) Joyce E.Palmer, Tohru Saitoh, Tokuo Yodo and Masao Tamura, "Growth and Characterization of GaAs/GaSe/Si Heterostructures", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.32, No.8B, pp.L1126-L1129 (1993).
- 41) Kenzo Maehashi, Shigehiko Hasegawa and Hisao Nakashima, "Charge-Balanced Heteroepitaxial Growth of GaAs on Si", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.32, No.1B, pp.642-645 (1993).
- 42) Takashi Egawa, Yoshiaki Hasegawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Effects of Dislocation and Stress on Characteristics of GaAs-Based Laser Grown on Si by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.31, No.3, pp.791-797 (1992).
- 43) H.K.Choi, C.A.Wang and N.H.Karam, "GaAs-based diode lasers on Si with increased lifetime obtained by using strained InGaAs active layer", Applied Physics Letters, Vol.59, No.21, pp.2634-2635 (1991).
- 44) K.Ismail, F.Legoues, N.H.Karam, J.Carter and Henry I.Smith, "Highquality GaAs on sawtooth-patterned Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.59, No.19, pp.2418-2420 (1991).
- 45) Masami Tachikawa and Hidefumi Mori, "Dislocation generation of GaAs on Si in the cooling stage", Applied Physics Letters, Vol.56, No.22, pp.2225-2227 (1990).
- 46) Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Low etch pit

density GaAs on Si grown by metalorganic chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, Vol.56, No.15, pp.1433-1435 (1990).

- 47) Tetsuo Soga, Shinji Nozaki, Nobuhiko Noto, Hironobu Nishikawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Defect Characterization of GaAs on Si Grown by MOCVD", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.28, No.12, pp.2441-2445 (1989).
- 48) Kazuhiko Nozawa and Yoshiji Horikoshi, "Impurity Doping Effect on the Dislocation Density in GaAs on Si (100) Grown by Migration-Enhanced Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.28, No.11, pp.L1877-L1879 (1989).
- 49) C.Choi, N.Otsuka, G.Munns, R.Houdre, H.Morkoc, S.L.Zhang, D.Levi and M.V.Klein, "Effect of in situ and ex situ annealing on dislocations in GaAs on Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.50, No.15, pp.992-994 (1987).
- 50) W.I.Wang, "Molecular beam epitaxial growth and material properties GaAs and AlGaAs on Si (100)", Applied Physics Letters, Vol.44, No.12, pp.1149-1151 (1984).
- 51) O.Ueda, T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, "Direct evidence for selfannihilation of antiphase domains in GaAs/Si heterostructures", Applied Physics Letters, Vol.55, No.5, pp.445-447 (1989).
- 52) R.P.Gale, J.C.C.Fan, B-Y.Tsaur, G.W.Turner and F.M.Davis, "GaAs Shallow-Homojunction Solar Cells on Ge-Coated Si Substrates", IEEE Electron Device Letters, Vol.EDL-2, No.7, pp.169-171 (1981).
- 53) Masahiro Akiyama, Yoshihiro Kawarada and Katsuzo Kaminishi, "Growth of Single Domain GaAs Layer on (100)-Oriented Si Substrate by MOCVD", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.23, No.11, pp.L843-L845 (1984).
- 54) R.Fischer, H.Morkoc, D.A.Neumann, H.Zabel, C.Choi, N.Otsuka, M.Longerbone and L.P.Erickson, "Material properties of high-quality GaAs epitaxial layers grown on Si substrates", Journal of Applied Physics, Vol.60, No.5, pp.1640-1647 (1986).
- 55) Y.H.Lo, M.C.Wu, H.Lee and S.Wang, "Dislocation microstructures on flat and stepped Si surfaces: Guidance for growing high-quality GaAs on

(100) Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.52, No.17, pp.1386-1388 (1988).

- 56) Masafumi Yamaguchi, Takahashi Nishioka and Mitsuru Sugo, "Analysis of strained-layer superlattice effects on dislocation density reduction in GaAs on Si substrates", Applied Physics Letters, Vol.54, No.1, pp.24-26 (1989).
- 57) Takashi Nishimura, Kazuo Mizuguchi, Norio Hayafuji and Toshio Murotani, "Reduction of Dislocation Density in GaAs/Si by Strained-Layer Superlattice of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-GaAs<sub>y</sub>P<sub>1-Y</sub>", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.26, No.7, pp.L1141-L1143 (1987).
- 58) 前田康二,山下善文,「剛性率変調多層膜による転位フィルター効果」,日本金属学会会報, Vol.31, No.9, pp.820-822 (1992).
- 59) H.L.Tsai and J.W.Lee, "Defect structures at the GaAs/Si interface after annealing", Applied Physics Letters, Vol.51, No.2, pp.130-132 (1987).
- 60) Masafumi Yamaguchi, Akio Yamamoto, Masami Tachikawa, Yoshio Itoh and Mitsuru Sugo, "Defect reduction effects in GaAs on Si substrates by thermal annealing", Applied Physics Letters, Vol.53, No.23, pp.2293-2295 (1988).
- 61) N.Chand, J.Allam, J.M.Gibson, F.Capasso, F.Beltram, A.T.Macrander, A.L.Hutchinson, L.C.Hopkins, C.G.Bethea, B.F.Levine and Y.Cho, "GaAs avalanche photodiodes and the effect of rapid thermal annealing on crystalline quality of GaAs grown on Si by molecular-beam epitaxy", Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.B5, No.3, pp.822-826 (1987).
- 62) Kazuhiko Nozawa and Yoshiji Horikoshi, "Low Threading Dislocation Density GaAs on Si(100) with InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattice Grown by Migration-Enhanced Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30, No.4B, pp.L668-L671 (1991).
- 63) R.J.Matyi, H.Shichijo, T.M.Moore and H-L.Tsai, "Microstructural characterization of patterned gallium arsenide grown on <001> silicon substrates", Applied Physics Letters, Vol.51, No.1, pp.18-20 (1987).
- 64) Yoshinori Ujiie and Tatau Nishinaga, "Epitaxial Lateral Overgrowth of GaAs on a Si Substrate", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.28,

No.3, pp.L337-L339 (1989).

- 65) D.Pribat, V.Provendier, M.Dupuy, P.Legagneux and C.Collet,"Defect Filtering in GaAs on Si by Conformal Growth", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30, No.3B, pp.L431-L434 (1991).
- 66) Shiro Sakai, Chun Lin Shao, Naoki Wada, Takayuki Yuasa and Masayoshi Umeno, "Dislocation reduction in the annealed undercut GaAs on Si", Applied Physics Letters, Vol.60, No.12, pp.1480-1482 (1992).
- 67) J.E.Palmer, T.Saitoh and M.Tamura, "Layered structure GaSe as a thermal lattice mismatch buffer layer in the GaAs/Si heteroepitaxial system", Extended Abstracts of the 1992 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.302-303 (1992).
- 68) Masayoshi Umeno, Tetsuo Soga and Takashi Jimbo, "Stress-Free GaAs on Si by Laser Pulse Irradiation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.31, No.4, pp.1189-1190 (1992).
- 69) 和田浩, 上條 健, 「異種半導体基板の直接接着と光デバイスへの応用」, 応用物理, Vol.63, No.1, pp.53-56 (1994).