

## 第2章 高真空結晶成長装置

本章<sup>1)</sup>では、半導体のエピタキシャル結晶成長装置の開発の現状とその分類をまとめ、つぎに高真空を用いる分子線エピタキシー-MBE法と化学ビームエピタキシー-CBE法について本研究に用いる有用性を議論する。そして本研究に使用した主実験装置であるMBE装置とCBE装置のシステム構成ならびに周辺機器装置について述べる。

### 2.1 結晶成長装置の開発動向

図2.1に結晶成長プロセスの概念図を示す。各方法装置の分類を図2.2に示す。半導体の結晶成長の方法は、その原料の供給法により2種類に分類される。その一つは液相による原料供給法であり、もう一つは気相による原料の供給法である。

まず最初に実用化されたのは液相による方法で、液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy, LPE)法と呼ばれている。LPE法は、溶液に溶かし込まれた原料を溶液の温度を下げることにより基板上に析出させ、結晶を成長させる。この方法では結晶の成長がほぼ熱平衡状態において進み、結晶の品質は良い。しかし、膜厚は必要量成長したら溶液を除去することにより、制御することになるので、次に述べる気相による原料供給法と比べると精密さにおいて劣っている。

成長させたい物質を気相により基板に供給する方法を、気相エピタキシー(Vapor Phase Epitaxy, VPE)法と呼ぶ。気相原料を基板上で熱分解・反応させ成長させる方法であるのでCVD(Chemical Vapor Deposition)法とも呼ぶ。気相の原料は蒸発・昇華により得る方法と、もともと気相の原料を用いる方法とがある。例えば、ハライドVPE法では、 $\text{AsCl}_3$ のようなハロゲン化物を用いて、分解生成物のClとGaを反応させGaClの形にして基板まで搬送しGaAs成長させる。また、有機金属VPE(Metal Organic VPE, MOVPE)法では、原料を $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  (TMGa)のような有機金属化合物と、 $\text{AsH}_3$ のような水素化物を原料として用いてGaAsを成長させる。VPE法では成長雰囲気圧力は760Torrから数Torr程度であり、気体分子は粘性流として基板に到達し、化

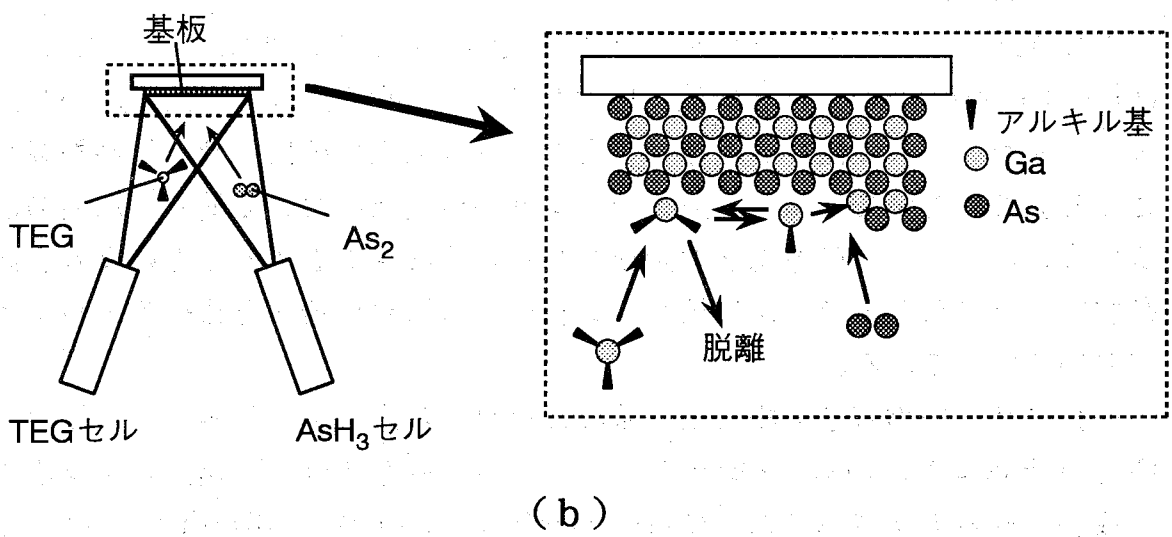
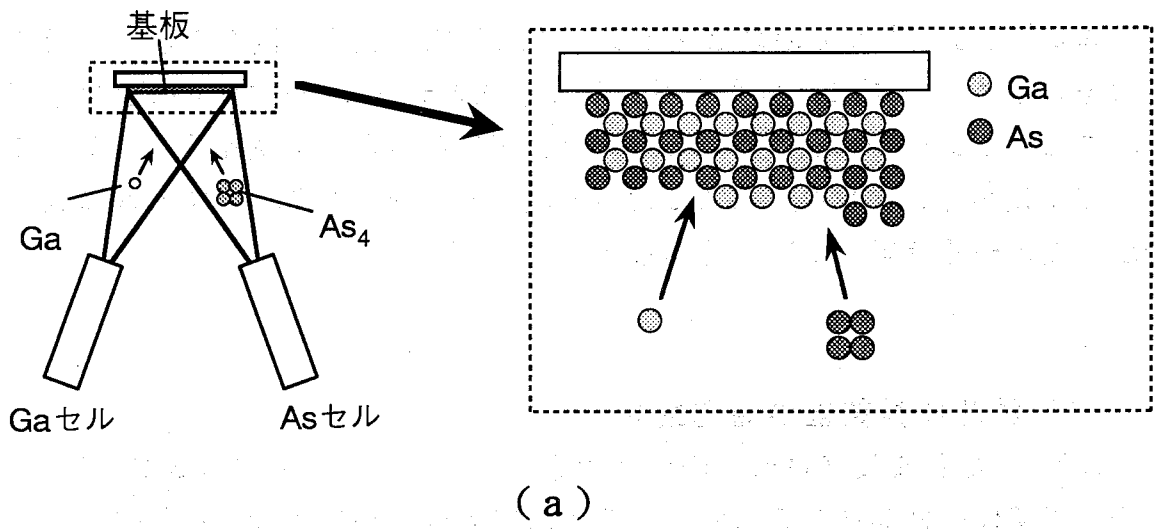


図 2.1 結晶成長プロセスの概念図  
 (a) MBE 成長, (b) CBE 成長

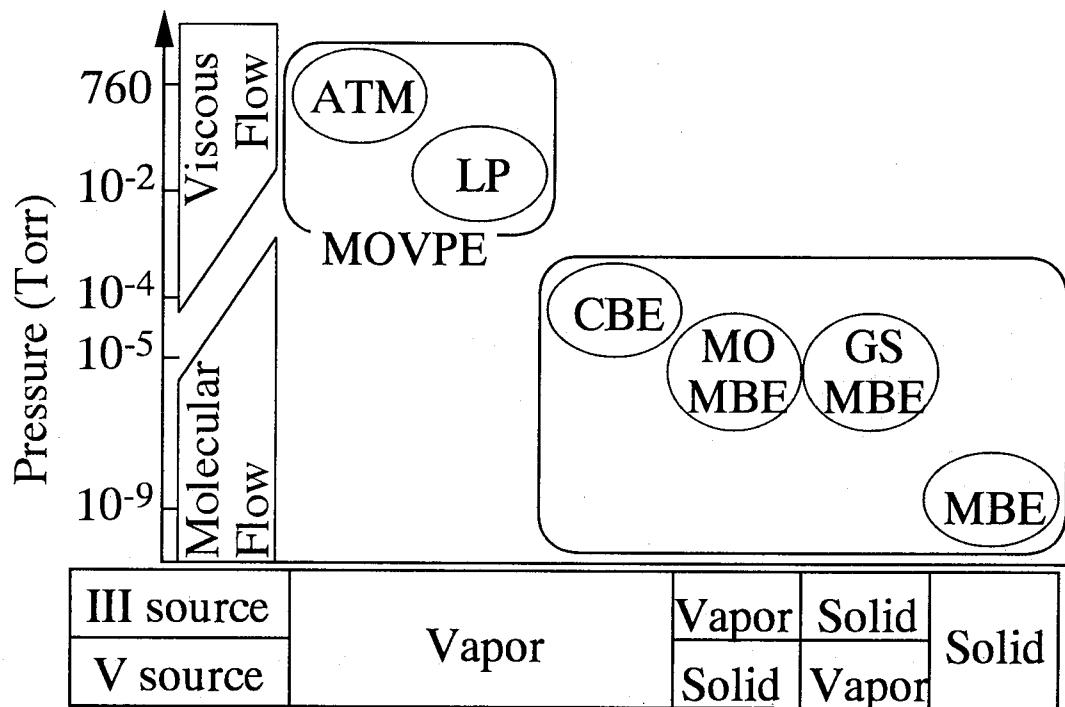


図2.2 結晶成長装置の分類

学反応を生じて成長が起こる。また、原料の供給は気体であるので、供給弁の開閉により急速に圧力を変化させることが可能であり、膜厚の精密制御が可能である。結晶成長は停滞層を介して分子の拡散により起こるので、熱平衡に近い状態で行われている。

また、成長雰囲気をも $10^{-7}$ Torr以下の超高真空にして、原料を蒸発・昇華により気相として供給する方法がある。このような超高真空中では分子の平均自由行程は非常に大きくなり、別々のK-Cellと呼ばれる容器に入れて加熱することで蒸発・昇華させた原料は互いに衝突することなくしかも進行方向の揃った分子の流れとなる。この分子の流れを分子線といい、この成長方法を分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, MBE)法とよぶ。この方法では、分子流をシャッターにより遮ることで原料の供給を変化させることが可能であり、超高真空中なので原料の停滞がなく膜厚の超精密制御が可能である。

## 2.2 分子線エピタキシー(MBE)装置

### 2.2.1 MBE法

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, MBE)法は、真空蒸着技術の応用で超高真空中で加熱された基板結晶上に原料を分子線の形で供給し、薄膜結晶をエピタキシャル成長させるものである。この方法では、ゆっくりとした成長速度で、基板温度を他の結晶成長法である液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy, LPE)法や有機金属気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)法に比べて低くできる。このことは成長中における原子の熱拡散が小さいことを示しており、急峻な界面をもつ多層膜構造を作り得ることを示している。また、ゆっくりとした成長速度でも超高真空のクリーンな環境下での成長であるので不純物の混入が少なく、高品質成長が可能となる。また、分子線の強度分布を均一化することで、面内分布を一樣に高均一成長とすることが出来る。最近では、先端半導体技術である量子構造素子の試作の半数以上は、このMBE法及びその改良型により行われている。

MBE法は、1969年に考案され、最近の真空技術の進歩と装置の改良によりLPE法やCVD法と同等かまたはこれらを上回る品質の結晶が得られるようになってきた。特徴としては、熱的非平衡成長であること、高真空状態を利用して反射電子線回折などのその場観察ができること、マスクを用いるなど

して二次元パターンを形成できること、膜厚・組成・不純物濃度を極めて均一にできること、また膜厚方向に対する制御性がよいので分子層オーダーでの界面急峻性が実現できることなどがあげられる。これらの特徴を生かすことで超格子をはじめとする色々な新しい機能を持つ結晶が作られ、またその機能を生かしたデバイスが考案されてきた。また、Si基板上へのGaSbヘテロエピタキシャル成長もこの方法により実現された<sup>2,3)</sup>。当初、Ⅲ-V族化合物半導体のエピタキシャル成長に対して考案されたこの方法も、現在ではⅡ-VI、Ⅳ-Ⅳ、Ⅳ-VI族化合物半導体をはじめ、元素半導体であるSiや、金属、絶縁体等のエピタキシャル成長にも応用されている。

分子線の供給方法やドーピングにイオンを用いたり、分子線の代わりにイオンビームを用いるなど各種改良や新考案が行われている。その原料供給法により、派生としてGSMBE(Gas Source MBE)、MOMBE(Metal Organic MBE)、CBE(Chemical Beam Epitaxy)、低圧CVDなどがあり、関連技術の開発が活発に行われている。

### 2.2.2 試料作成に用いたMBE装置

本研究の結晶成長に用いた方法は、Ⅲ族分子線源に有機金属ガスを用いるためのガスユニットを有するMOMBE法である。図2.3にチャンバ構成、図2.4及び表2.1に排気系とポンプの特性を示す。排気系は①成長室(Main Chamber)の荒引きと、ガスベントラインの排気用にはターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせ、②成長室のメインポンプには油拡散ポンプとロータリーポンプの組み合わせ、補助ポンプにチタンサブリメーションポンプ、③前処理室(Sub Chamber)の荒引きと、導入室(Load Lock Chamber)の排気用にはターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせ、④前処理室のメインポンプにイオンポンプがそれぞれ用意されている。Ⅲ族分子線源用のガスユニットは、4系統のソースが用意され、Gaソースの $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (TMGa)と $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  (TEGa)、Inソースの $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (TMIn)、Alソースの $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  (EDMAAl)が用意されている。ただし、本論文で用いた試料は、すべて固体ソースを用いて成長を行ったのでMBE成長といえる。

## 2.3 化学ビームエピタキシー(CBE)装置

### 2.3.1 CBE法

MBE法でのGaAsの成長はGa分子の基板への付着確率はほぼ1であるが、

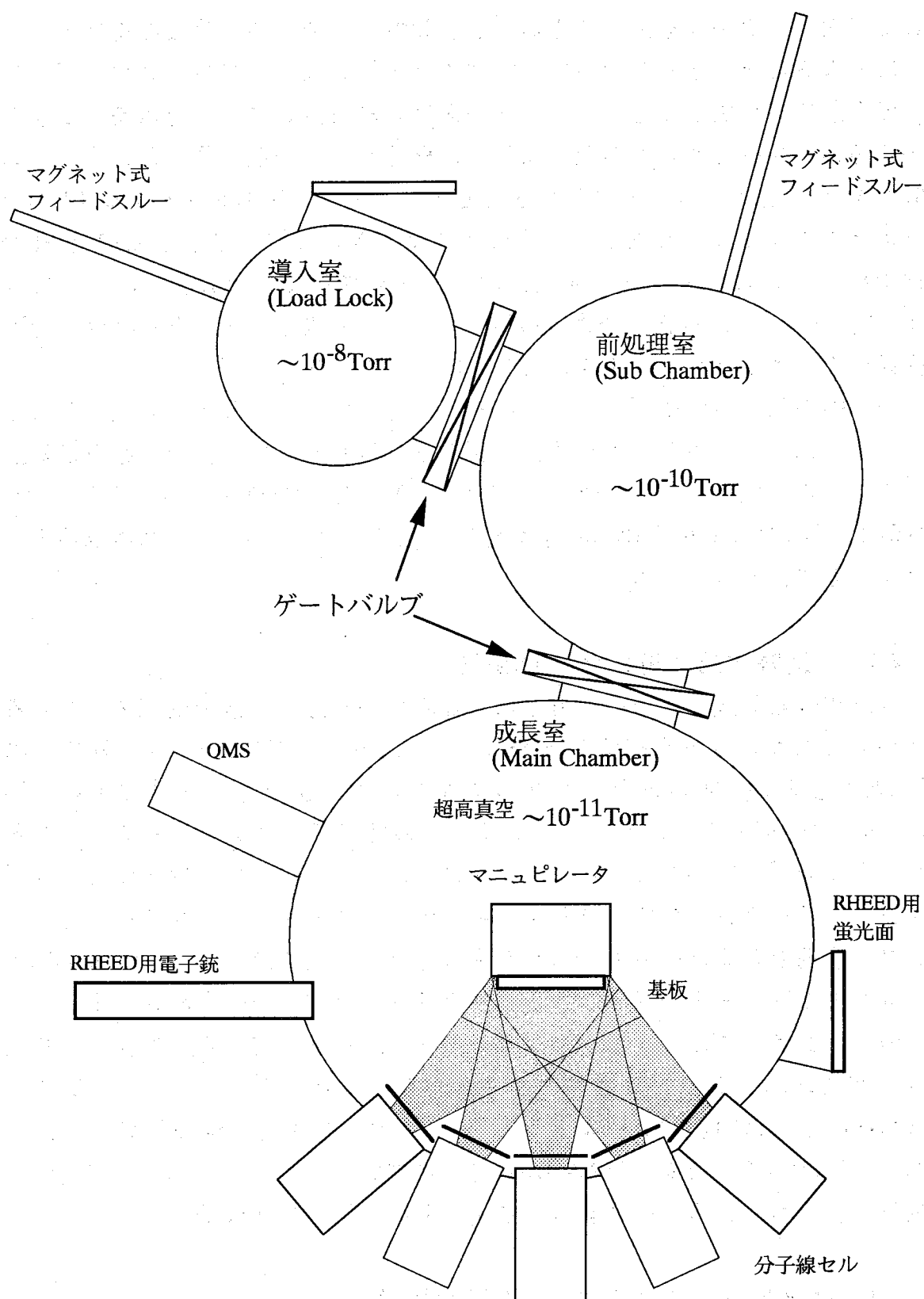


図 2.3 3室式MBE装置の概念図

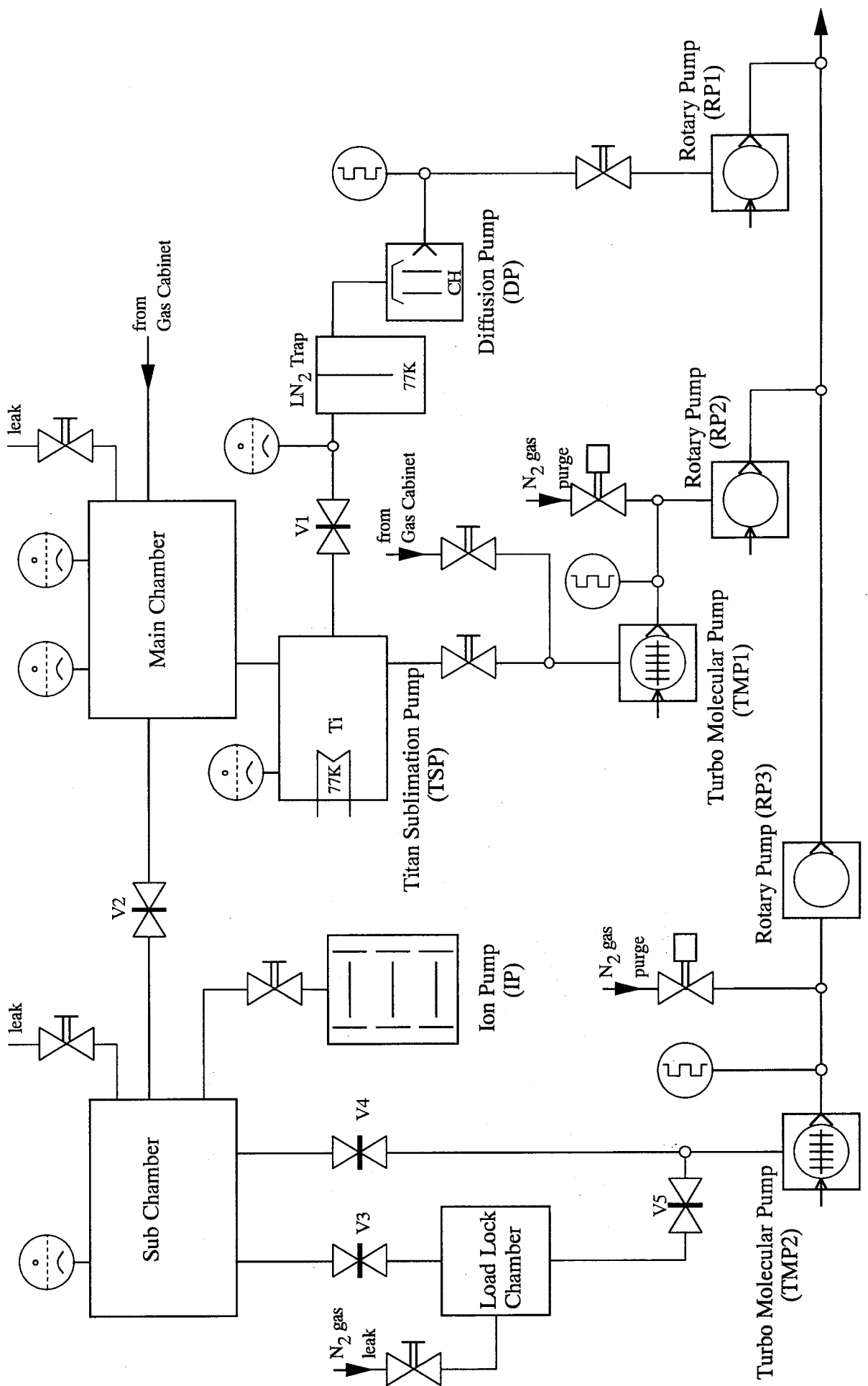


図 2.4 MBE装置の排気系

表2.1 MBE 装置のポンプ構成

1: 成長室 (Main Chamber)		TMP0 ターボ分子ポンプ 大阪真空機器製作所：TH163CA RP0 ロータリーポンプ エドワーズ：E2M18 DP 油拡散ポンプ エドワーズ：E06K RP1 ロータリーポンプ エドワーズ：E2M18
2: ガスベントライン		
3: 前処理室 (Sub Chamber)		TSP チタンサブリメーションポンプ 日電アネルバ：956-7015 IP イオンポンプ 日電アネルバ：912-7050
4: 導入室 (Load Lock Chamber)		TMP1 ターボ分子ポンプ 島津製作所：TMP-150CF RP2 ロータリーポンプ アルカテル：2012AC



As<sub>4</sub>で供給されるAsは揮発性が高く結晶成長温度での付着確率が小さい。そのため、結晶成長の際にAs<sub>4</sub>はGaに比べて多くの分子を供給する必要がある。また平均自由行程が大きく、再蒸発した原料は基板へ戻ることはないので、熱平衡からはずれた成長である。そして、熱的につくられた分子線のエネルギーが小さいため分子は基板上に軟着陸し表面移動の後結晶サイトに取り込まれることで、成長が進行する。そのため、成長は1分子層ずつ行われると考えられる。この成長メカニズムのため、膜厚の制御を非常に精密に行うことができ、ヘテロ構造の界面も急峻な組成変化が得られる。

また、高真空中の成長であるので各種解析手法を用いてその場観察が可能であるのも特長である。例えば、反射高エネルギー電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)を用いて成長中の結晶表面の状態を反射強度や回折像により知ることが出来る。

MBE法では真空容器中の不純物を減少させ、高純度の原料を用いることで高純度、高品質の結晶成長が出来る。しかしながら、分子線源として真空容器におかれた固体の蒸発・昇華を用いるため、原料の補給は真空を破る必要があると共に、原料の形状の変化や加熱温度の変動などにより分子線の制御が十分に行えないことがある。

この欠点を克服する手法として、分子線源として液体や気体の原料を用いて真空容器の外部から必要量だけ供給するようにする方法がある。Ⅲ族の原料をMOVPEと同様の有機金属化合物に置き換えた有機金属分子線エピタキシー(Metal Organic MBE, MOMBE)法、V族原料を水素化物に置き換えたガスソース分子線エピタキシー(Gas Source MBE, GSMBE)法、さらにⅢ族V族をそれぞれ有機金属化合物、水素化物に置き換えた化学ビームエピタキシー(Cheical Beam Epitaxy, CBE)法がある。

MOMBE法やCBE法では、Ⅲ族原料に炭素化合物を用いるため炭素(Carbon)が結晶中に取り込まれることで、成長層はp型になりやすい。しかしながら固体分子線源では、非常に制御が困難な多元混晶の混晶比を段階的に変えることが容易に得られるという利点がある。

分子線源に固体のV族原料Asを用いると、通常As<sub>4</sub>の形で基板に到達し、基板表面での解離によりAs<sub>2</sub>に分解されてから取り込まれるため、付着率が0.5を越えることがない。一方、水素化物原料を高温のセルを通して供給することで基板へはAs<sub>2</sub>やAs単体で供給されるので、分解により生じた水素が炭素の取り込みを減少させる効果が期待できる。CBE法ではⅢ族原料は基板

にそのまま到達し、基板表面で分解が起こる。そのため基板表面での触媒効果により成長の違いが生じる。特に、絶縁体上には成長しないため、MBE法では出来なかった選択成長が可能である。Si基板上へのGaAsのヘテロエピタキシャル成長結果が報告されている<sup>4,5)</sup>。

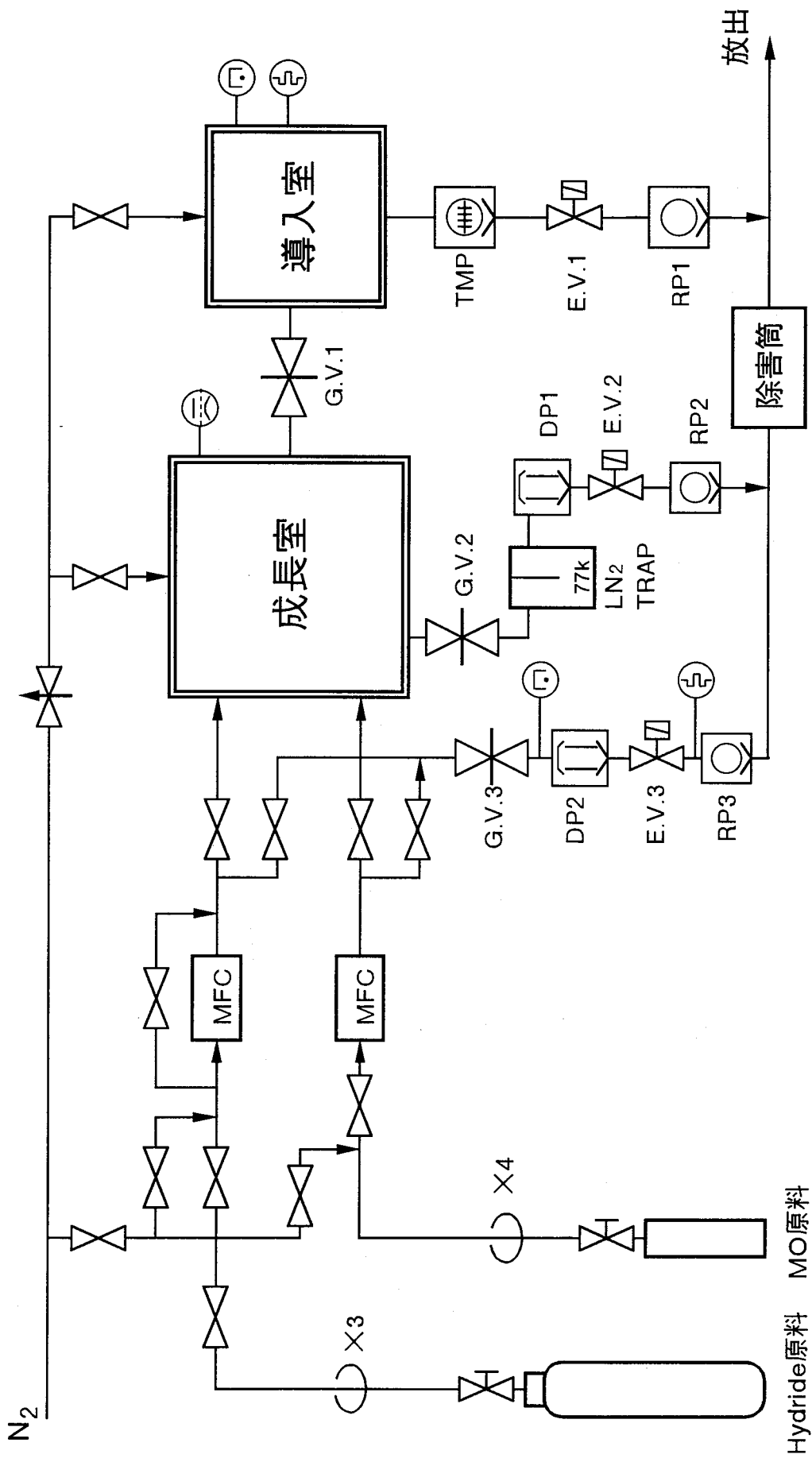
CBE法は図2.2に示すようにMOVPE法とMBE法の間で分類され、次のような特徴を持っている。まず、MOVPE法と比較した場合、成長中のその場観察が可能であること、成長膜厚の原子層制御が可能であることにより低温での結晶成長が可能であることなどがある。また、MBE法と比較した場合、原料の供給が真空槽の外部にあるので交換補充が容易であること、原料の流量コントロールが可能で多元混晶の結晶成長が容易であることなどがある。

一方欠点としては、結晶表面において有機金属化合物の分解が行われるため結晶中に炭素が取り込まれること、MOVPE法と同様、V族原料の毒性が強いため取り扱いに注意を要する点などがある。

そこで現在では、それらの欠点を解消するためにさらに新しい原料への取り組みも行われている。結晶中への炭素の取り込みを低減するために、Ⅲ族元素と炭素が窒素を介して結合しているアミン系化合物を利用することが研究されている。また、V族原料として、毒性が強く取り扱いに注意を要するAsH<sub>3</sub>やPH<sub>3</sub>にかえて、ターシャルブチルアルシン(TBAs)やターシャルブチルホスフィン(TBP)等のV族有機金属化合物を用いた成長も行われている。

### 2.3.2 試料作成に用いたCBE装置

結晶成長に用いた装置は、Ⅲ族分子線源を3系統、V族分子線源を2系統、ドーパント用分子線源をp型用とn型用に各1系統、さらにラジカル源を有している。図2.5及び表2.2に排気系とポンプの特性を示す。排気系は①成長室(Main Chamber)用に、ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせ及び油拡散ポンプとロータリーポンプの組み合わせ、②導入室(Load Lock Chamber)の排気用にはターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせ、③ベントラインには、油拡散ポンプとロータリーポンプの組み合わせがそれぞれ用意されている。Ⅲ族分子線源用のガスユニットは、3系統のソースが用意され、GaソースのGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TEGa)、InソースのIn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (TMIn)、AlソースのAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (TMAI)が用意されている。



G.V.: ゲートバルブ, E.V.: 電磁バルブ, MFC: マスフローコントローラ  
 DP: 拡散ポンプ, TMP: ターボ分子ポンプ, RP: ローターポンプ

図 2.5 CBE装置の原料供給・排気系統図

表2.2 CBE装置のポンプ構成

1:成長室 (Main Chamber)	TMP0	ターボ分子ポンプ	大阪真空機器製作所 : TH163CA
	RP0	ロータリーポンプ	エドワーズ : E2M18
	DP	油拡散ポンプ	エドワーズ : E06K
	RP1	ロータリーポンプ	エドワーズ : E2M18
2:導入室 (Load Lock Chamber)	TMP1	ターボ分子ポンプ	島津製作所 : TMP-150CF
	RP2	ロータリーポンプ	アルカテル : 2012AC
3:ガスベントライン	DP	油拡散ポンプ	エドワーズ : E06K
	RP1	ロータリーポンプ	エドワーズ : E2M18

## 2.4 その場観察装置

### 2.4.1 反射高エネルギー電子回折(RHEED)

RHEEDは図2.6に原理を示すように電子線を試料に入射させその回折線を観察、解析することによって試料の表面状態を観測する装置である。電子線は10keV以上のものを用い、結晶表面と約2°の角度で入射させ、二次元逆格子ロッドとエバルト球との交わるところが蛍光板にストリーク状となって現れる回折像を観測する。回折パターンにより、表面構造が推定できる。また基板表面の構造が大きな周期構造をもつことで、通常のストリークパターンの中にさらに周期に応じた本数のストリークが出現する。また、二次元的な成長の場合にはパターン強度の振動が見いだされる。そのことにより成長表面の様子を確認する<sup>2)</sup>とともに1原子(分子)層の成長制御に利用することができる。

### 2.4.2 四重極型質量分析装置(QMS)

四重極型質量分析装置(QMS)は、残留ガスの分析用である。残留ガスをイオン化し、電界により質量電荷比毎の強度を求めることで、その成分を分析する。初期のMBEでは分子線ビーム強度をQMSを用いてモニターし、コンピュータ制御で膜厚組成比をコントロールしていた。現在の装置では基板ホルダの大型化により、QMSによるビーム強度の直接測定は困難となっている。

## 2.5 まとめ

半導体のエピタキシャル結晶成長装置の開発の現状とその分類をまとめ、つぎに高真空を用いる分子線エピタキシー(MBE)法と化学ビームエピタキシー(CBE)法について本研究に用いる有用性を明らかにした。そして本研究に使用した主実験装置であるMBE装置とCBE装置のシステムならびに周辺機器装置の構成について述べた。

半導体のエピタキシャル結晶成長装置は、より均質に正確に成長できる方向で現在まで発達してきた。その最先端である結晶成長法が高真空を用いるMBE法であり、その派生系であるCBE法である。また、従来の結晶成長法であるMOCVD法との比較により、高真空中で行われるMBE法及びCBE法の結晶成長における利点は精密制御やその場観察が容易である点であるので、数原子層以下に制御された薄膜成長が可能である。また、欠点は成長速度が

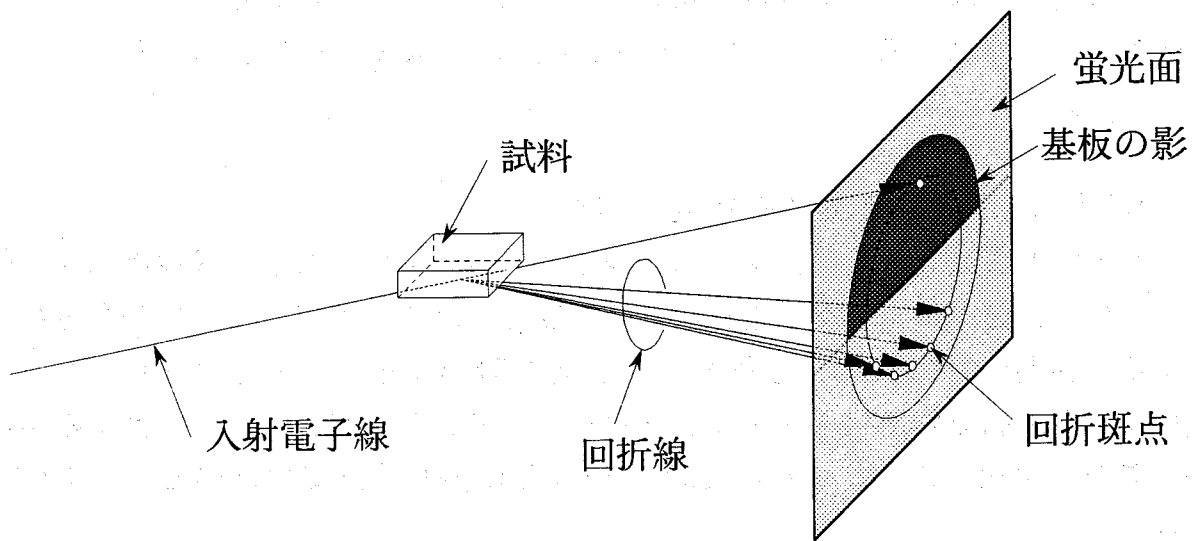


図 2.6 RHEEDの原理

小さいことやCBE法では炭素の取り込みが多い点である。

本論文では、MBE法の固体ソースであるのでSb系結晶の成長が可能である特長を用いた。また、CBE法のMOCVD法に比べて低温で成長できる特長を用いた。

#### 参考文献

- 1) 内田秀雄, 邵春林, 曾我哲夫, 神保孝志, 梅野正義, "化学ビームエピタキシャル(CBE)法とそれによるシリコン上化合物半導体の結晶成長", 名古屋工業大学紀要, 第48号, (1997) 印刷中.
- 2) 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).
- 3) R.J.Malik, J.P.van der Ziel, B.F.Levine, C.G.Bethea and J.Walker, "Molecular-beam epitaxy of GaSb/AlSb optical device layers on Si(100)", Journal of Applied Physics, Vol.59, pp.3909-3911 (1986).
- 4) 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).
- 5) 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).





## 第3章 分子線エピタキシー(MBE)法による Si基板上化合物半導体の結晶成長

本章<sup>1,2)</sup>では、Siを基板としてその上にGaAsを成長させる実験について議論する。基板の処理法については、酸化被膜形成処理と水素終端化処理とを実験的に比較検討する。つぎに中間層GaSbを含む三層構造を作製し、その際中間層の影響を熱サイクル処理により実験的に評価する。エッチピット密度(EPD)評価や透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察などで議論する。

### 3.1 Si基板の処理

基板にはインゴットから切り出され機械的に研磨されたときに歪が生じており、表面には空気中の酸素により酸化被膜が形成されている。表面の油脂など付着物の除去の有機洗浄処理と、成長前に酸化膜・歪の除去およびSi清浄面を得やすくするための化学研磨処理を行う。

成長前にSi基板に対してSi清浄面を得ることとAPDの発生を抑制するための2原子ステップを得ておくことが必要である。本研究の成長には、2原子ステップを得やすくするためと転位密度低減効果をねらって、Si基板に(100)から[011]方向に $4^\circ$ の微傾斜をもつものを用いた。

#### 3.1.1 酸化被膜の形成処理

Si基板の処理の手順を示す。基板有機洗浄では、トリクロロエタン、アセトン、メタノールで各5分間超音波洗浄を行い、純水で洗浄した。そして、酸化被膜形成処理を行う。この処理では、基板表面の機械処理による歪を除去するためのHFと $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ で化学処理と、酸化被膜形成の $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ による処理を行う。その後真空中に導入し、前処理室にて加熱し酸化膜除去を行いSi清浄面を出した上で成長室に移送し成長を行う。

2原子ステップのSi清浄面は成長室に取り付けられたRHEED装置により、 $2 \times 1$ 構造が観測されることで確認した。その手順をつぎに示す。基板温度を $400^\circ\text{C}$ 程度に上げることによりストリークがはっきりと現れだし、 $680^\circ\text{C}$ 付近で $2 \times 1$ の超構造が出現する。この超構造はSi基板表面にSi清浄面が出現し、

2原子層ステップになっていることを示している。更に昇温を続けると720°Cを越えた段階で2×2構造が出現する。この構造は単原子ステップが出現していることを示している。更に850°Cを越えるとSiより格子定数の小さいものが生成される。この昇温実験により、酸化被膜が取れSi清浄面になるのは680°C程度の加熱を必要とし、さらに、温度を高くし過ぎると2原子ステップ構造が崩れ、単原子ステップとなる。

### 3.1.2 水素終端化処理

Si清浄面を得るには基板表面のボンドが結合できるような状態にすることが必要である。酸化皮膜の形成の場合このボンドは酸素原子と結合している。この結合相手を水素原子とすることが水素終端化処理である<sup>3,4)</sup>。

付着物の有機洗浄による除去の後に基板表面の機械処理による歪を除去するための希HFとHCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により化学処理を行う。最後に希HF溶液で処理することで水素終端化する。この処理法では空気中の酸素などの酸化剤により表面酸化が起こりやすいので、速やかに真空中に導入することが必要である。この場合も前処理室にて加熱し、終端水素を除去しSi清浄面を出した上で成長室に移送し成長を行う。

この場合も2原子ステップのSi清浄面の確認は、酸化被膜の際と同様に成長室においてRHEEDで観察した。この場合、基板加熱前でもストリークがハッキリと観察され、基板温度を400°C程度に上げると2×1の超構造が出現する。昇温を続けると530°Cまではほとんど変化がなく2×1の超構造を保ち、700°Cを越えたところから2×1の超構造の強度が落ち、780°Cを越えたところでSiより格子定数の小さい結晶が生成されていることが観察された。この昇温実験により終端の水素を取り、Si清浄面を得るためには450°C程度の加熱でよいことがわかった。

また、同時にQMSにより成長室内の残留ガスの分析を行った。これによると、150°Cから水素の分圧が増加し、300°C前後でピークを示した。その後、650°Cから炭化水素によるピークが増加している。800°Cをこえると炭化水素が非常に多く検出された。基板温度の上昇により残留ガスと反応を起こし、表面にSiCとみられる生成物が生じているといえる。

### 3.1.3 基板処理法の比較検討

酸化物被膜処理と、水素終端化処理とは共に、適当な温度まで昇温するこ

とで、Si表面は清浄化され2原子ステップの $2\times 1$ 超構造を示す。さらに温度を上げるとSiより格子定数の小さいSiCが生成されると検討した。この物質の生成温度はどちらの処理の場合も $750^{\circ}\text{C}$ を越えるような温度である。Si清浄面が得られる温度は、水素終端処理の方が低く $400^{\circ}\text{C}$ 程度であり、酸化被膜処理の場合は $680^{\circ}\text{C}$ である。酸化被膜処理の場合、Si清浄面を得るために基板温度の精密な制御が必要である。一方、水素終端化処理の場合、比較的低温でSi清浄面が得られるので設定温度の制御が容易となる。また、処理時間の短縮にも効果がある。

このように水素終端化処理の方が優れているので本研究の実験はこの処理で行った。その際、低温で処理が可能であるということは、表面の反応性が高く、常温空气中で活性な気体と反応しやすい欠点を持つ。したがって、化学処理の後にすみやかに真空中に導入し、不要な反応を起こさないよう配慮する必要がある。

### 3.2 Si基板上へのGaAsの成長

Si基板上に成長したGaAs結晶にはその物理的性質の違いから逆位相領域や転位が発生してしまう<sup>5)</sup>。デバイス作成のためにはこの様な結晶の欠陥は素子特性や寿命に悪影響を及ぼしてしまうので、抑制する技術が必要となる。逆位相領域は、極性の違いにより生じるので抑制法が見出されている。すなわち、微傾斜基板を用いた2原子ステップの基板表面にⅢ族原料もしくはV族原料をプリフローさせることにより基板上の第1層をⅢ族もしくはV族の原子から成長するようにして発生を抑制する。しかし、転位は、格子不整合により必ず発生するので、デバイス作成層への貫通を防ぐことにより素子に対する影響を抑制する。

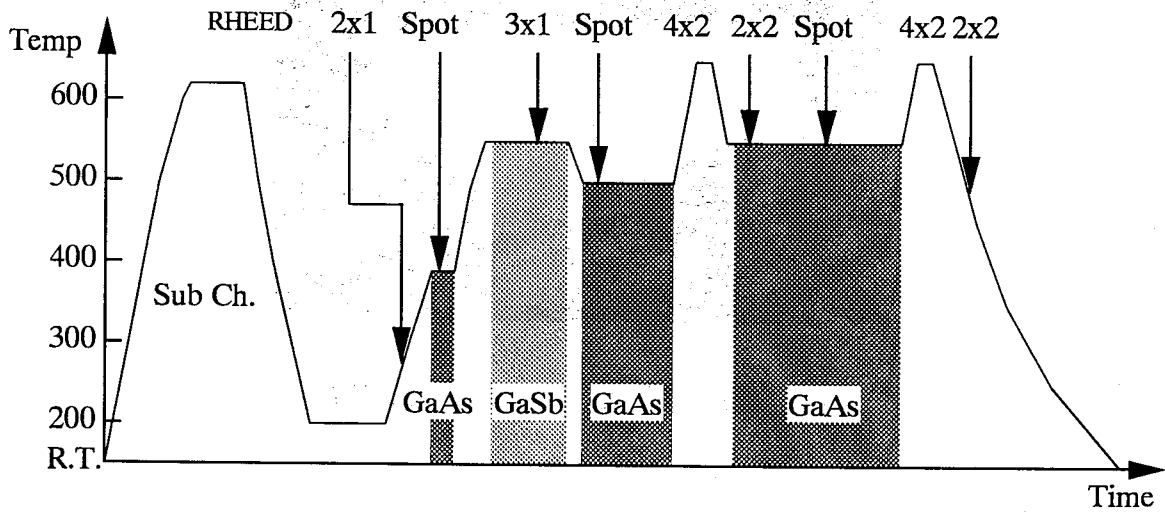
転位には、Si基板と成長層との間の格子不整合により生じるミスフィット転位と、熱不整合により生じた応力を緩和するために導入される緩和転位がある。ミスフィットの転位は成長時に成長界面から導入されるので、成長中に貫通しないような工夫を加えることで抑制可能である。例えば、GeやGaPのバッファ層、歪み超格子、InP中間層などが考案されていて成長時の貫通転位密度は $10^5\text{cm}^{-2}$ 台まで低減できることが確認されている。しかし、緩和転位は成長温度もしくは熱処理温度からの降温時における応力の発生に伴い導入されてしまう。そのため根本的には、成長温度を転位の導入や移動の起こらない約 $300^{\circ}\text{C}$ 以下の低温で行うことで解決される。しかし、この方法で

は全てのプロセスにおいて低温で行う必要があるため従来のデバイス作成技術の低温化も必要である。逆に、高温で成長させる際に生じる応力転位を低減させるのに基板と成長層との結合を切り放す方法など各種方法が試されている。例えば選択成長を利用して成長層を基板から切り放すUnder Cut GaAs on Si(UCGAS)法や、GaSb中間層にレーザー照射を行うことで中間層選択励起法が試されている。

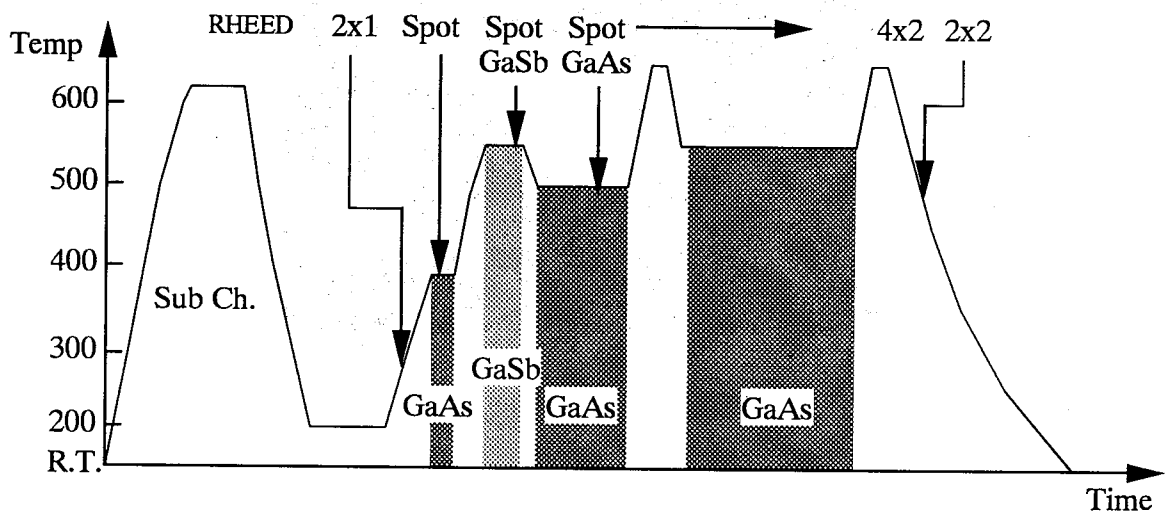
### 3.3 Si基板上へのGaSbとGaAsの成長

MBE法によるSi基板上へGaSbをヘテロエピタキシャル成長させた報告がある<sup>6)</sup>が、表1.1に示したように、SiとGaSbの格子定数差は約12%もあるので、その成長初期過程における条件の設定が重要となる。V族元素であるSbのSi基板への吸着状況が特に重要となる。本研究では、比較的成長条件の知られているGaAsをSi上に極薄く成長させ、その上にGaSbを成長させることでGaSb層をSi上に作製した。

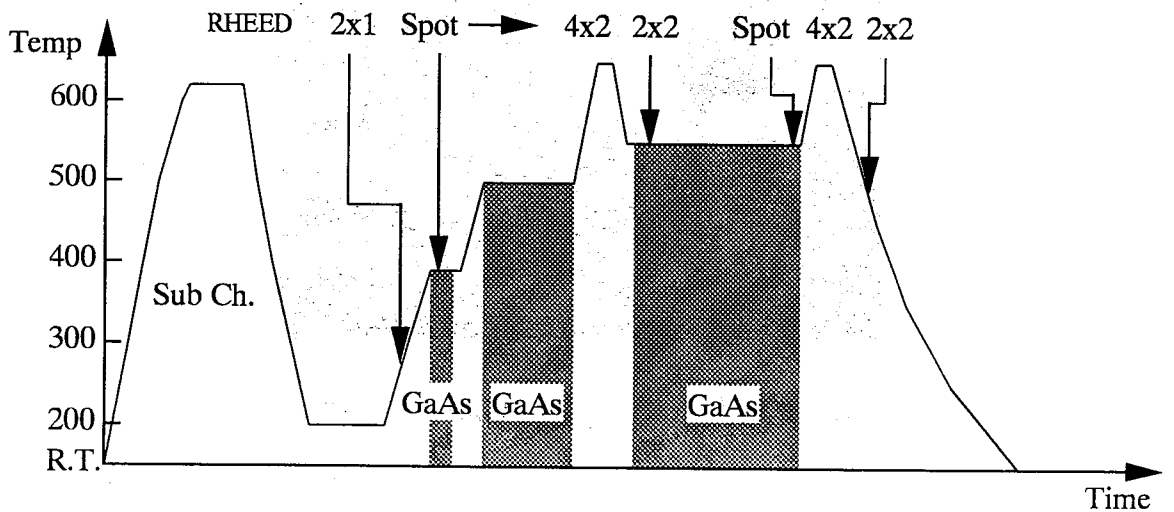
基板温度は、図3.1のように変化させながら成長実験を行った。成長条件と各段階でのRHEED観察結果を以下に示す。第一段目のSi上のGaAsは基板温度380℃で行い、RHEEDによる観察では、図3.2(a)に示すスポット状に観測されたので、成長は三次元的に行われていると考えられる。成長速度約5nm/minで6分間行い、約30nm成長させた。その後基板温度を500℃にし、V族原料をAsからSbへと変更し、第二段目のGaSbを同じ成長速度約5nm/minで60分間、約0.3 $\mu$ m成長させた。この時のRHEEDの観察ではGaSbのストリークが図3.2(b)に示す $\times 3$ の超構造と共に観測された。2次元的に成長し、表面が平坦になっていることが確認できた。そして、この上に第三段階目としてGaAsを成長させた。成長温度は500℃、成長速度は約10nm/minに増加させ、60分間行った。この時のRHEED観察は図3.2(c)に示すスポット状になった。次に中間アニールとして650℃まで基板温度を上昇させ、RHEED観察により $4 \times 2$ 構造のストリークが確認された後、550℃に温度を下げ、GaAsの成長を再開した。アニール後は成長速度約10nm/minで、120分間行い、この時のRHEED観察もスポット状になった。そして成長後650℃まで基板温度を上昇させ、RHEED観察により $4 \times 2$ 超構造のストリークが確認された後冷却を行い、成長室から取り出した。この成長では図3.3(a)のようなGaAs(1.7 $\mu$ m)/GaSb(0.3 $\mu$ m)/GaAs(30nm)/Siの構造が作製された。膜厚は断面SEM観察により確認された。試料No.1209の成長表面はやや曇っており、



(a) Sample No.1209

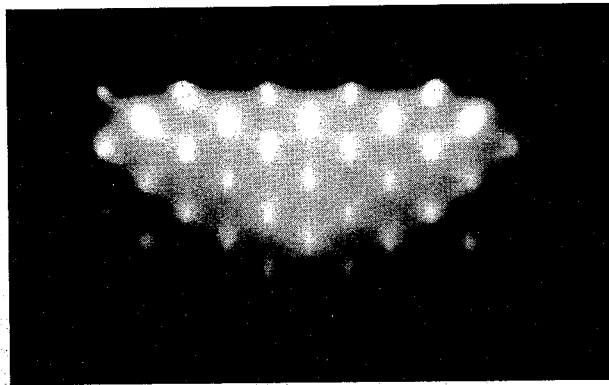


(b) Sample No.1220

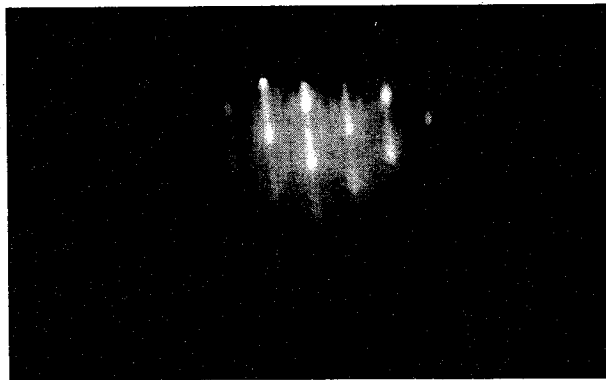


(c) Sample No.1222

図 3.1 成長時の基板温度変化とRHEED観察結果



(a) 低温(380°C)層のGaAs成長後

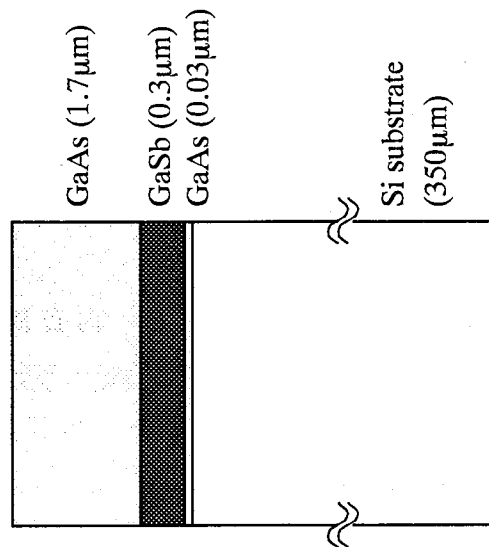


(b) 500°CでのGaSb成長後

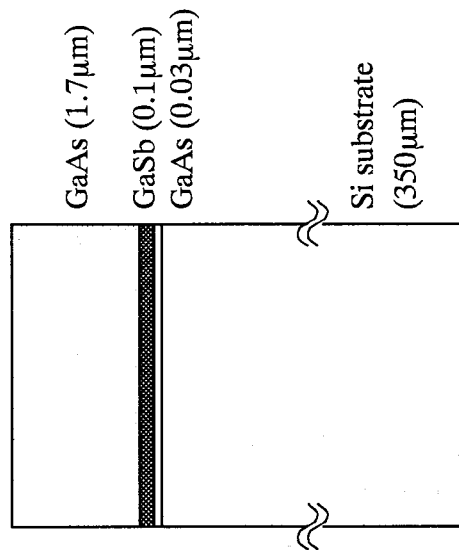


(c) 高温(500°C)でのGaAs成長後

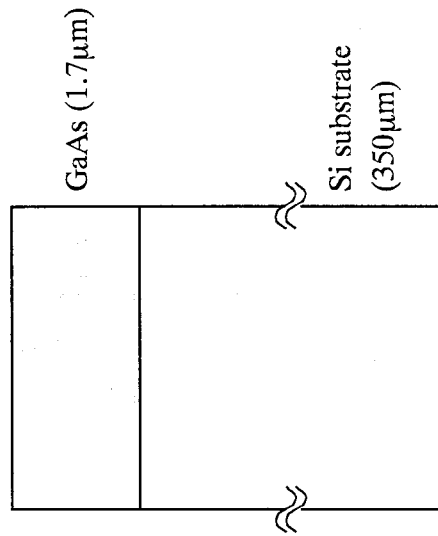
図3.2 GaAs/GaSb/GaAs/Si成長中のRHEED観察結果



(a) No.1209



(b) No.1220



(c) No.1222

図 3.3 作製試料の構造

表面の顕微鏡観察では微小表面欠陥（オーバルディフェクト）が観察された。この欠陥は転位に対応している。

この実験ではGaSb層の挿入によるGaAs層の改善を目的としているので、GaSb層の効果を確認するために図3.3(b,c)に示すようにGaSb層の膜厚を変化させた試料を作製した。GaSb層の厚さを $0.1\mu\text{m}$ 、即ちGaSb成長時間を20分とした試料No.1220とGaSb層を省略した試料No.1222を試料No.1209と同条件により作製した。No.1220では、GaSb層が薄いために中間アニールではストリークが観察されなかった。そのため、No.1209のときの3倍の時間が経過した段階で冷却を行い次のステップへと進んだ。この結果、試料No.1220では成長後の表面は荒れており、結晶成長の条件がかなり悪かったことを示している。このことは断面SEM写真にも表れている。また、No.1222ではGaSb層を含まないためか成長の進行によりアニール時においてRHEED観察により $4\times 2$ 構造のストリークがはっきりと確認された。これは、中間層による悪影響を受けなかったことによると考えられる。

この一連のGaAs成長でRHEEDがスポット状になるのは中間アニールによりストリークが観察されることからAs供給量が少なかったためであると考えられる。No.1220とNo.1222においても成長条件を揃えるためAs供給量をNo.1209の時と同じにして試料作製を行った。

### 3.4 MBE成長試料の処理ならびに評価

#### 3.4.1 エッチピット密度(EPD)法

成長を行った結晶はエッチピット密度(Etch Pit Density, EPD)法によりピット形状で結晶の状態を、ピットの数で転位密度を評価した。

エッチピット密度(EPD)法は結晶中の転位密度の評価法として多く行われている方法である<sup>7)</sup>。これは、転位の部分ではエッチング速度がその他の部分と異なることからピットとして現れるので、ピットの数进行を計数することで転位密度を算出することができる。また、ピットの形状と向きにより結晶性についてもある程度の評価することが可能である。

エッチングは溶融KOHにより行い、ノマルスキー顕微鏡により表面に現れたピットの観察を行い、単位面積当たりの数、形状、方向により評価した。溶融KOHによるピットの形状は、Si (001)面の場合にはほぼ正方形になり、GaAs (001)面の場合にはひし形に、GaSb (001)面の場合にはGaAsの場合より更につぶれたひし形で、線のようになる。また、GaAs (111)面の場合には



三角形になる。また、ひし形の向きは結晶の方向によるので、ピットの方向が全て揃っていると、単結晶であると判断できる。

### 3.4.2 MBE成長試料の評価

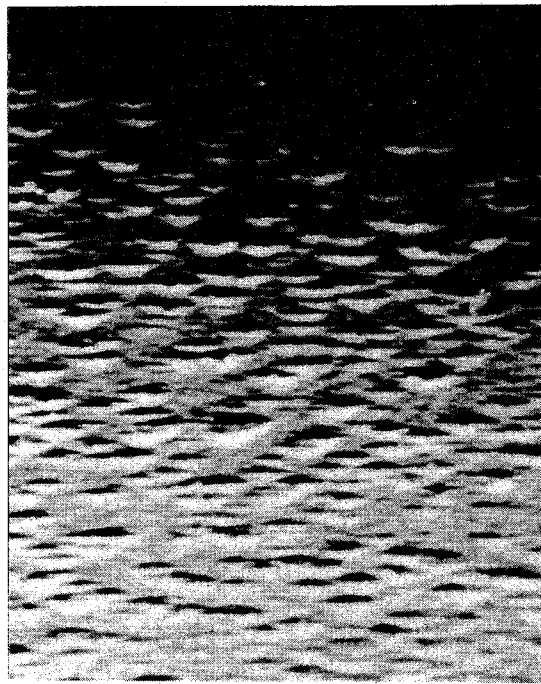
成長した試料についてエッチングを施した後のエッチピット表面観察結果を図3.4に示す。試料No.1209、No.1222については単結晶の成長が実現された。EPDはNo.1209で $3.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 、No.1222で $2.6 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ である。この二種類の試料の結晶成長はうまく行ったといえる。

一方、試料No.1220については高転位密度であるが、結晶方位の異なる部分から観察される三角形のピットも確認できるので、完全な単結晶の成長ではない。成長各層の表面状態をRHEED観察結果から検討する。Si基板上に最初に成長したGaAsは、3D成長しているため多くの凹凸が出来ている。次のGaSb層では $0.3 \mu\text{m}$ 成長させたとき観測結果がストリークを引いているため、表面はほとんど平坦になっている。しかし、No.1220の成長ではGaSb層が $0.1 \mu\text{m}$ と薄いため、表面が十分に平坦になる前にGaSb層の成長が終了している。そのため、凹凸のあるGaSb層の上へ格子定数差が7.26%もあるGaAsの成長を行うと、単結晶にならず各種方位が混じることになる。このことは途中のアニール時にRHEED観察でストリーク状を示さなかったことと一致する。しかし、成長後のアニール時のRHEED観察ではストリーク状を示したので、ごく表面は単結晶になっていると予想される。しかしながら、EPD観察は表面からある程度エッチングした状態での評価であるため、確認できない。

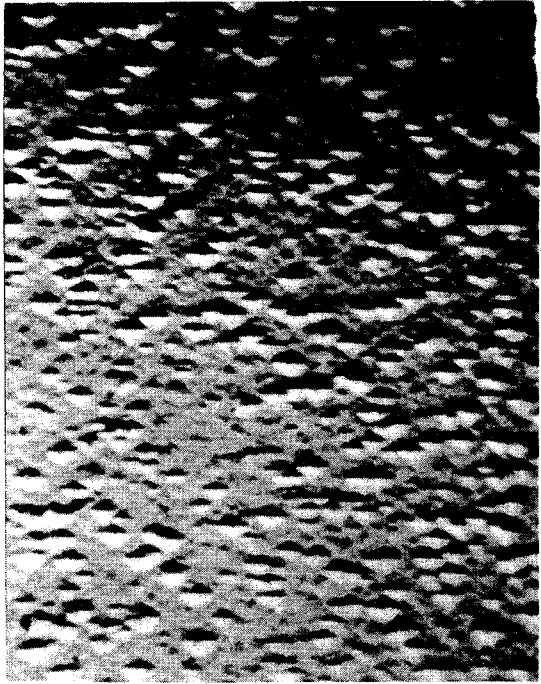
このことにより、GaSb上のGaAs成長は、GaSb表面が平坦であることが成長層の結晶性に大きく寄与しているといえる。また、No.1209の試料はGaSbとGaAsとの格子定数差により新たなミスフィット転位を生じていると考えられるが、転位低減のための対策を採っていないにも関わらず転位密度の大幅な増加がないのでNo.1222と同程度の品質を持っていると考えられる。

### 3.4.3 熱サイクル処理(TCA)

GaSb中間層を含むNo.1209の試料について成長後熱サイクル処理(Thermal Cycle Annealing, TCA)<sup>8)</sup>を行った。熱サイクル特性を図3.5に示す。エッチングを施した後の表面観察結果を図3.6に、ピット数の計数結果を表3.1に示す。熱サイクル処理はMOCVD装置により、As雰囲気中において行った。低



(a) GaAs/Si without TCA



(b) GaAs/GaSb/GaAs/Si without TCA

図3.4 成長試料のエッチピット観察結果

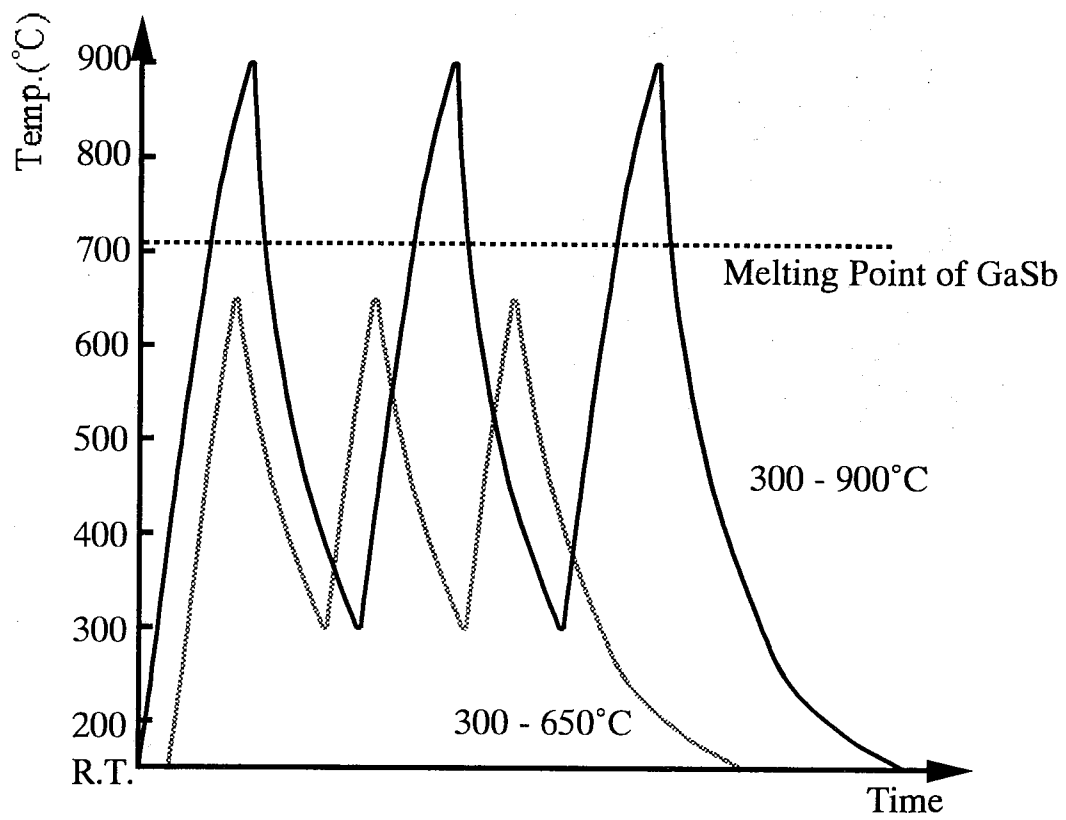
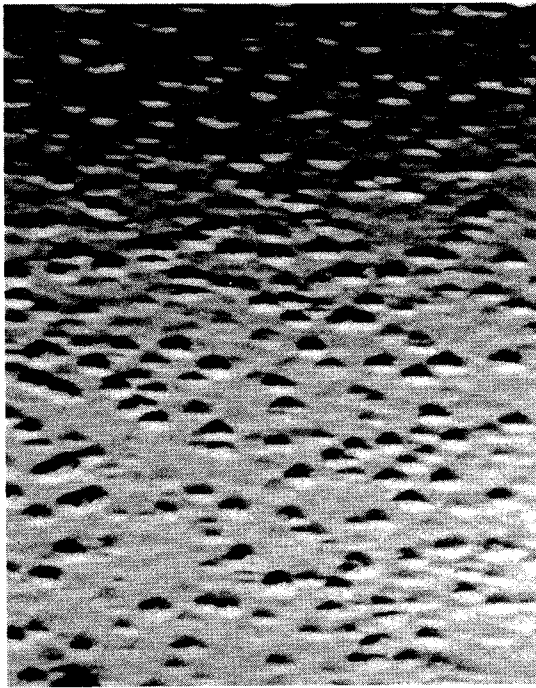
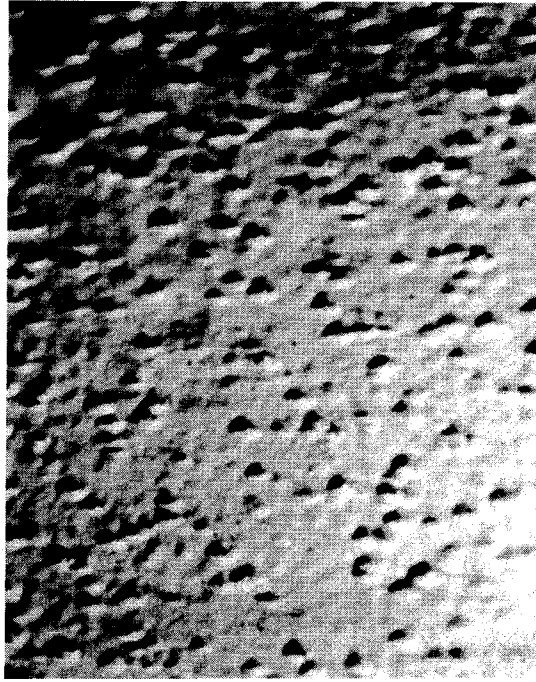


図3.5 熱サイクルアニール温度



(a) GaAs/GaSb/GaAs/Si with TCA  
between 300°C and 650°C



(b) GaAs/GaSb/GaAs/Si with TCA  
between 300°C and 900°C

図3.6 熱サイクル処理を行った場合のエッチピット観察結果

表3.1 Si上GaAsのエッチピット密度

Structure	EPD(cm <sup>-2</sup> )
GaAs/Si without TCA	$3.0 \times 10^7$
GaAs/GaSb/Si without TCA	$3.5 \times 10^7$
GaAs/GaSb/Si with TCA(300-650°C)	$1.3 \times 10^7$
GaAs/GaSb/Si with TCA(300-900°C)	$8.5 \times 10^6$

温側は300℃、サイクル回数は3回に固定し、高温側はGaSbの融点が712℃であることを考慮して650℃と900℃の2種類について行った。この実験はGaSb中間層を含む試料について行った。650℃のTCAを行った試料は番号の後にaを、900℃のTCAを行った試料は番号の後にbをつけて分類した。

表面観察において、900℃のTCAを行ったNo.1209bには表面には非常に小さいうねりを生じていた。GaAs層を薄くした試料では、うねりは大きくなったので、GaSb層の影響がGaAs層の厚さに対して異なると考えられる。しかし、No.1209bのEPDは $8.0 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ に低下していた。表面のGaAs層厚を薄くした試料において、エッチングをして観察したところピットの形状が針状に細長くなった。これはSbの拡散によりGaAsSb層の形成か、Sbの偏析が生じていると考えられる。また、No.1209bの試料についても同様に生じていると考えられ、GaAs層の結晶性向上にはSbの拡散防止用の中間層を導入するなどの対策をとる必要があるといえる。

さらに断面TEM観察を行った。図3.7(a)に示すように、Si上に直接GaAsを成長させた場合はGaAs層に多くの転位が貫通していることが確認できる。図3.7(b)に示すようにGaSb中間層を用いた場合、SiとGaSb界面だけでなくGaSbとGaAs界面からも転位が生じていることが確認できる。これは、GaAsとGaSbの格子定数が7.3%異なることから生じている。300℃から900℃の熱サイクルアニールを施すと図3.7(d)のように多くの転位がGaAsとGaSb界面で止まっている。しかし、図3.7(c)に示すように熱サイクルアニール温度が300℃から650℃の場合にはそれほど効果が見られない。GaSbの融点が712℃でGaAsの融点が1238℃である。ゆえに、アニールにおいてGaAs層からは転位が掃き出され、900℃から室温への冷却時にGaSb層の再結晶化がおこる。この過程において転位がGaSb層に集中する。これはGaAsとGaSbの収縮量の違いや、GaSbがGaAsに比べて機械的に弱いことによりおこる。しかしながら、GaSbの融点を超えるような熱サイクルアニールをおこなうと、GaSb層とGaAs層の境界がはっきりしなくなるほど相互拡散が起こることが問題となる。

### 3.5 まとめ

分子線エピタキシー(MBE)法によりSi基板上にGaAsを成長させた。基板の処理には、酸化被膜形成処理と水素終端化処理を比較検討し、水素終端化処理法の有用性を示した。つぎに中間層GaSbを含む三層構造を作製し、中

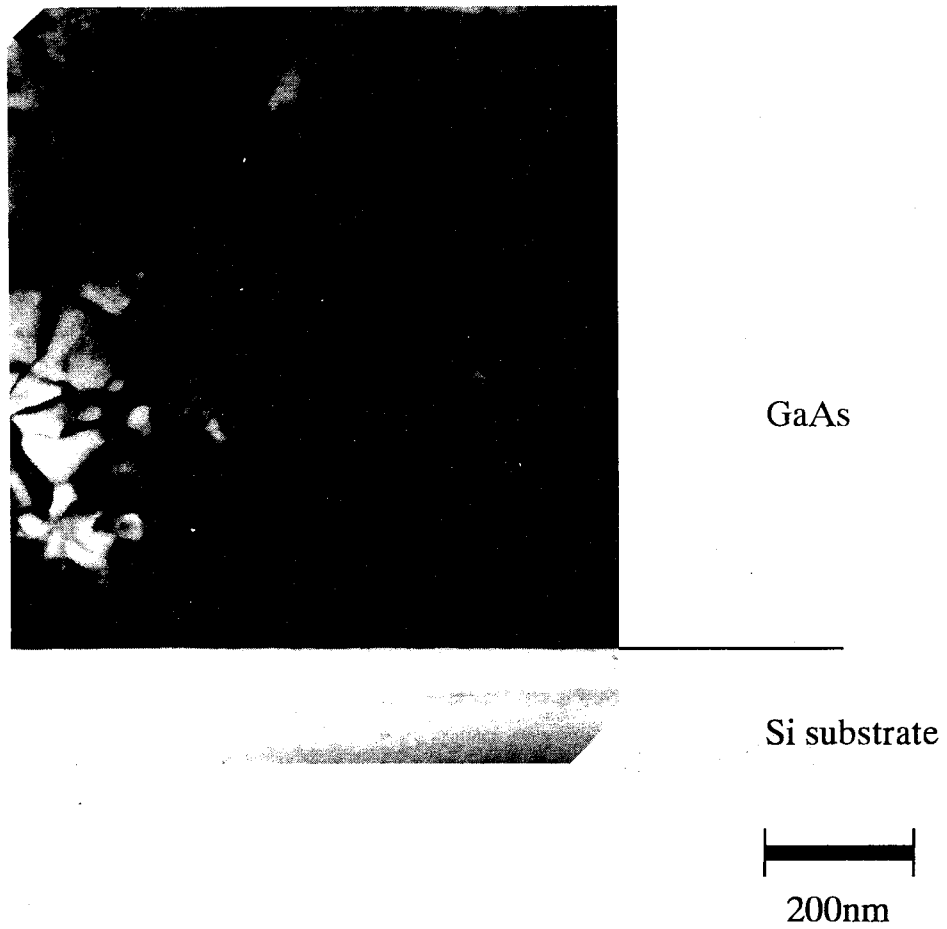


図3.7 断面TEM観察結果

(a)熱サイクル処理を行わない  
GaAs/Si

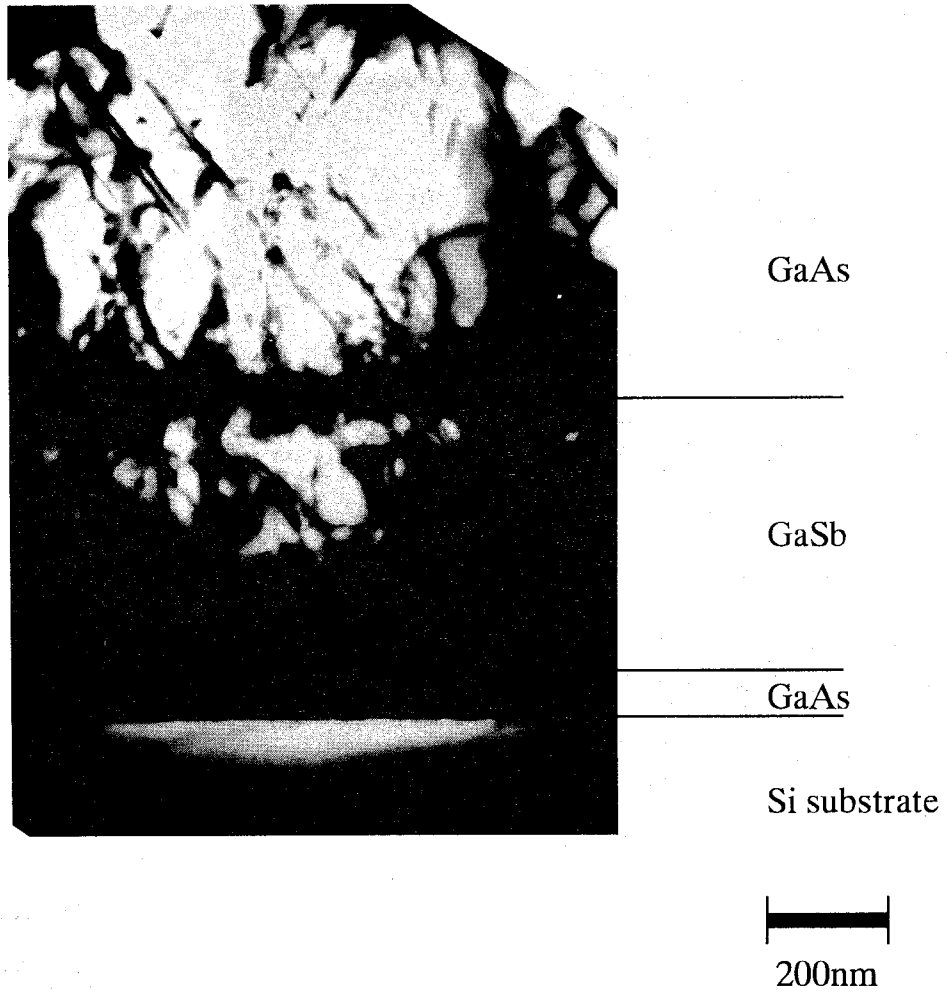


図3.7 断面TEM観察結果

(b)熱サイクル処理を行わない  
GaAs/GaSb/Si



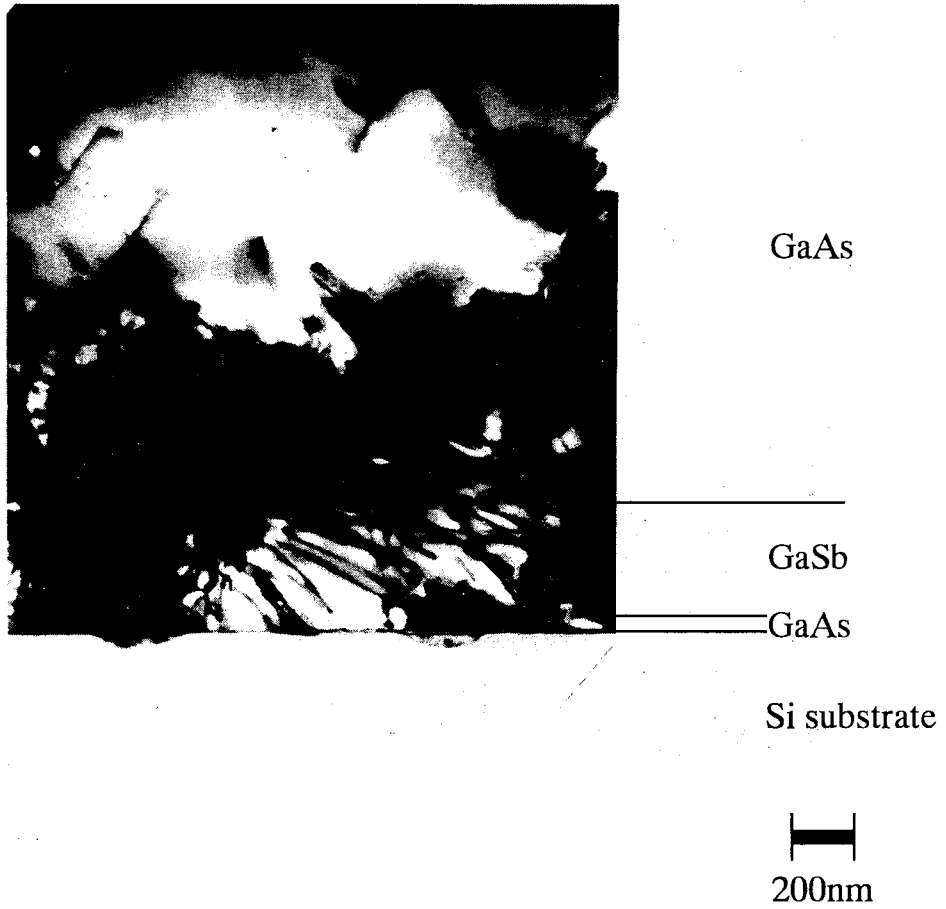


図3.7 断面TEM観察結果

(c)300°Cから650°Cの熱サイクル  
処理を行ったGaAs/GaSb/Si

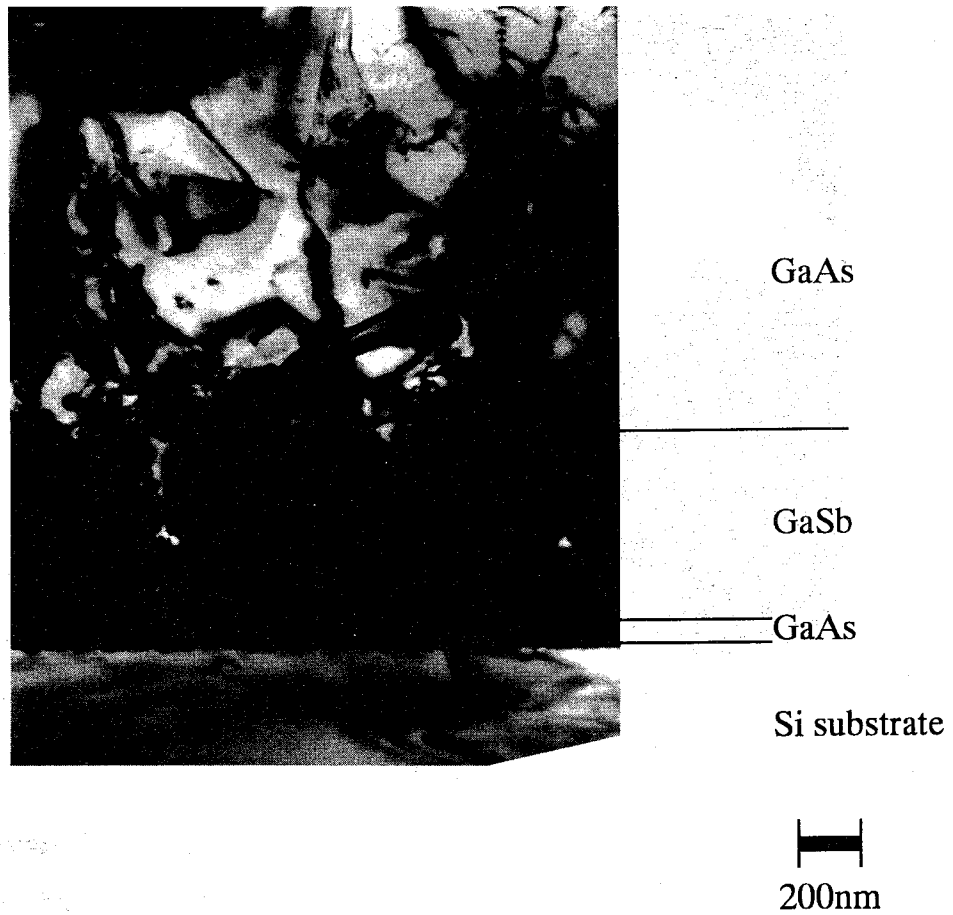


図3.7 断面TEM観察結果

(d)300°Cから900°Cの熱サイクル  
処理を行ったGaAs/GaSb/Si

間層の影響を熱サイクル処理により実験的に調べた。反射高エネルギー電子回折(RHEED)やエッチピット密度(EPD)法などで評価した。

GaSbはその物理特性として格子定数のミスマッチがGaAsに対してSiよりも大きいにも関わらず、弾性定数や融点の違いによりAs Grownの状態で中間層を挟まない場合と比較して転位密度の点で遜色無い結晶が成長すると共に、高温熱サイクル処理を施すと転位がGaSb層とその近傍のGaAs層の混晶部分に集中することが確認された。これにより、熱サイクル処理はGaSb中間層を有する場合、GaAs表面層の転位減少により大きな効果をもたらすことを示した。

この場合の問題点は、GaSb層が熔融しSbの熱拡散が起こることにある。表面付近までSbの拡散することはデバイス作成上好ましくない。したがってSbの拡散を抑える中間層をGaAs層に導入することが今後必要となる。

#### 参考文献

- 1) H.Uchida, T.Soga, H.Nishikawa, T.Jimbo and M.Umeno, "Reduction of Dislocation Density by Thermal Annealing for GaAs/GaSb/Si Heterostructure", Workbook of Eighth International Conference on Molecular Beam Epitaxy, pp.256-257 (1994).
- 2) 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).
- 3) Y.R.Xing, Z.Jamal, T.B.Joyce, T.J.Bullough, C.J.Kiely and P.J.Goodhew, "Growth of high quality gallium arsenide on HF-etched silicon (001) by chemical beam epitaxy", Applied Physics Letters, Vol.62, No.14, pp.1653-1655 (1993).
- 4) T.Takahagi, I.Nagai, A.Ishitani, H.Kuroda and Y.Nagasawa, "The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching", Journal of Applied Physics, Vol.64, No.7, pp.3516-3521 (1988).
- 5) 梅野正義, 曾我哲夫, 「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).

- 6) R.J.Malik, J.P.van der Ziel, B.F.Levine, C.G.Bethea and J.Walker, "Molecular-beam epitaxy of GaSb/AlSb optical device layers on Si(100)", Journal of Applied Physics, Vol.59, pp.3909-3911 (1986).
- 7) 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).
- 8) 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).