

3. 「CBEを用いた化合物半導体の 結晶成長に関する研究」

第1章 序論

1.1 はじめに

エレクトロニクスは今世紀初頭に登場した比較的新しい分野であり、半導体デバイスが実用化されるようになった今世紀半ば以降からは特に急速な発展を遂げた。現在では社会を支える基幹産業の一つとして他の様々な分野と密接に関わり合いながらさらなる発展を続けている。このエレクトロニクスの発展の原動力となった半導体デバイスの役割は、高度情報・通信化時代を迎えた現代においてますます重要になりつつある。現在の半導体デバイスは集積回路に代表される Si デバイスと、光デバイスや超高速デバイスに代表される化合物半導体デバイスとに大別される。前者において Si はその優れた物理的・化学的な性質とそれに起因する生産性と加工性の高さが重視され、主にフォトリソグラフィを始めとするプロセス技術の進歩によって発展を続けてきた¹⁾。一方、後者ではそれぞれの材料が持つ電子的な性質がより重視され、バンドエンジニアリングに基づいて設計された多種多様なデバイスの開発が行われてきた²⁾。Si デバイスとは対照的に、複雑で繊細な構造を持つ化合物半導体デバイスの発展を支えてきたのは、主にエピタキシーに代表される結晶成長技術の進歩である。性格の異なるこれら2つのデバイスは電子という共通の要素によって深く結びついており、時には競合した時には補完し合いながら共に発展を続けている。おそらく 21 世紀に入ってからその流れが衰えることはないであろう。

本論文はこのうちの化合物半導体デバイスについて、主に結晶品質の改善という立場から取り扱ったものである。具体的にはエピタキシャル成長法の一つである CBE (化学線エピタキシー, chemical beam epitaxy) を用いて III-V 系化合物半導体結晶の成長を行い、その諸特性の評価とデバイスへの応用に関する検討を行った。CBE に関する説明は次章に譲ることにして、ここでは現状の成長法が抱える問題点についてもう少し詳しく見ていくことにする。

1.2 エピタキシャル成長法の現状と課題

現在、半導体デバイスの作製に用いられるエピタキシャル成長法は原料供給の仕方によって大きく3種類に分類される。一つは溶液に溶かし込んだ原料からの成長を行う LPE (液相エピタキシー, liquid phase epitaxy), そして常圧もしくは数百 Pa までの減圧下で気体原料からの成長を行う VPE (気相エピタキシー, vapor phase epitaxy), さらに真空中での分子線照射によって成長を行う MBE (分子線エピタキシー, molecular beam epitaxy) である。これらの成長法の特徴を table 1.1 に簡単にまとめた。実際にはこれらの成長法をベースとして原料や成長プロセスなどが工夫された亜流ともいえるべき成長法が数多く存在しており、本論文で取り上げた CBE も MBE から派生した成長法の一つである。各成長法にはそれぞれ得手不得手があり、成長に際してどの方法が選択されるかは堆積させる材料や目的とするデバイスの構造などによって決まる。VPE は現在良く知られている化合物半導体結晶のほとんどについて作成が可能で、また生産性も高いことから現在の半導体デバイス作製法の主流となっている。そのため AlGaAs/GaAs 系半導体レーザのように当初は他の成長法によって開発が進められたデバイスであっても、最終的には VPE での作製へと移っていくことが多い⁴⁾。MBE は VPE や LPE におけるキャリアガスや溶媒等の必要が無く成長材料の原料元素のみで成長が行えるため、高純度の結晶を得やすいという特徴がある。また成長時のその場観察が容易なことや装置規模が比較的小さくて済むことから、どちらかといえば物性などの基礎研究やデバイスの先行開発の用途に適している。また LPE は成長速度が大きく結晶の品質も良いものが得られるため、pn 接合型 LED (発光ダイオード, light emitting diode) のように界面の急峻性がそれほど必要とされないものに用いられるほか、ラテラル成長を利用したヘテロエピタキシーなども行われている⁵⁾。

さて、このように半導体デバイスの作製にはすでに欠かせない存在となっているエピタキシー技術であるが一つ大きな問題がある。エピタキシャル成長法は基板の持つ結晶情報を利用することで、基板材料と同じかもしくはそれに近い構造を持つ別の結晶を精度良く堆積させることのできる技術である。しかし、これは逆に成長材料に見合う基板が存在していなければ高品質な結晶の作成は難しいということでもある。現在エピタキシャル成長で作製することができる材料は3元、4元混晶も含めるとほぼ無限といってもいいほどのバリエーションを持っているが、これに対して基板となり得る良質なバルク結晶が得られる材料の種類はあまりにも少ない。そのため現在の化合物半導体デバイスは限られた基板しか使えないことによる設計上の制約を強いられている。このような背景から不整合基板上でも高品質な結晶の堆積を可能とするような新技術の開発が望まれてきた。この技術は HM (highly misfit) エピタキシーとも呼ばれ、様々な材料同士の組み合わせ

Table 1.1: LPE, VPE, MBE の特徴^{2,3)}

	LPE	VPE	MBE
主な成長材料	GaP, (Al)GaAs, GaInAsP	(Al)GaAs, GaInAsP, (Al)GaInP, GaN	(Al)GaAs, GaInAs, GaSb
応用デバイス	赤・橙色 LED	赤色 LD/LED, HEMT, HBT	LD, LED, HEMT
利点	比較的高品質な結晶が得られやすい。 成長速度が大きく、原料使用効率にも優れる。 横方向成長など特徴のある成長モード。	ほとんどの化合物材料の作製が可能。 組成と界面の制御性に優れる。 大面積基板にも対応でき生産性が高い。	界面制御性に優れ原子層レベルでの制御が可能。 RHEED 等その場観測機器が使用可能。 水素フリーな成長が可能。
弱点	他の成長法に比べて界面急峻性が劣る。 材料によっては成長不可	原料や除害設備などにかかるランニングコストが高い。 原料ガスの毒性の問題。	装置維持にかかる時間と労力が大きい。 原料の純度に左右されやすい。

せについて研究が行われている。その中でも特に注目されるのは Si 基板上への化合物半導体の成長である。Si はいうまでもなく現代エレクトロニクスにおける基幹的材料であり、その上に直接化合物半導体デバイスを作製することができればそのメリットは計り知れない。それは上で述べたようなデバイスの設計における自由度の向上ということだけでなく、光デバイスと電子デバイスの融合という新たな分野の開拓に繋がる可能性をも秘めているからである。もちろん Si 自体は機械的強度の強さや熱伝導性の高さなど単なる基板材料としても優れた特性を持っている。加えて大面積の基板が比較的安価に利用できるという利点もあることから、Si 基板を用いた低コストデバイス等への応用についても十分に期待が持てる。

しかしながら HM エピタキシーで発生する問題というのはエピタキシーの原理に起因するだけに解決が難しく、未だ実用の域には達していない。しかも半導体は産業界からの要求が特に強い分野でもあるため、このような開発に時間のかかる技術は敬遠される傾向にあるのが実状である。しかし半導体デバイスが発展を続けていく上で今後 HM エピタキシーが重要な技術となることは間違いなく、そのためにもより詳しい結晶成長機構の解明とそれに対応した成長技術の積み重ねを行っていくことが重要である。

1.3 本研究の目的

本研究の目的は比較的新しいエピタキシャル成長技術である CBE を用いて化合物半導体の成長を行い、その基本的な特性を明らかにするとともにその特徴を生かした新しい構造・材料のデバイスの可能性を追求することにある。続く第2章では CBE の原理について述べるとともに使用した装置の詳細について記した。第3章では III-V 族化合物半導体を代表する材料である GaAs の成長を行い、CBE 成長の場合の特性についてまとめた。第4章では Si 基板上に GaAs の堆積を行い、その特性について評価した。そして第5章では可視光デバイスの材料として使用される GaInP の成長を GaAs 基板と Si 基板を用いて行い、その特性について評価した。最後に第6章は総括として以上の結果をまとめた。

参考文献

- 1) 鳳紘一郎 編著, 半導体リソグラフィ技術, 産業図書 (1984).
- 2) 赤崎勇 編著, III-V 族化合物半導体, 培風館 (1994).
- 3) 権田俊一 編著, 分子線エピタキシー, 培風館 (1994).
- 4) R. D. Dupuis and P. D. Dupkus, Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 466.
- 5) T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L964.

第2章 CBE の概要

2.1 CBE の起源と特徴

CBE は 1984 年頃から研究が始まった比較的新しいエピタキシャル成長法である¹⁾。当初は MBE を使って GaAsP のような As と P を同時に含む混晶を成長する際の組成制御性の向上を目的として、V 族原料としてそれまでの固体ソースに代わりハイドライド系ガスソース (AsH_3 , PH_3) を用いたことから研究が始まった²⁾。その後 Tsang らによって III 族原料についても有機金属系ガスソースへの転換が行われ CBE としての研究が本格的にスタートした³⁾。これらの成長法の呼び方については V 族原料のみをガスソースとしたものを GSMBE (gas source MBE), III 族原料のみをガスソース (有機金属) としたものを MOMBE (metal-organic MBE), そして両方とも置き換えたものを CBE と呼ぶことが一般的な定義となっている。しかし、実際にはこれらの呼び方は研究者によってまちまちであり必ずしも統一されているわけではない。

CBE の特徴は MBE の成長法としての優位性を受け継ぎながら、同時に MOVPE の持つユーティリティの高さを備えていることにある。CBE 成長は MBE 成長と同様に真空中でのプロセスであるため、原料は分子線の状態直接基板に供給される。そのため原料のオン・オフは分子線の出射口に設けられたシャッターの開閉で行うことができる。この方式は原料の急速な切り替え、すなわち成長膜の界面制御の点において有利であり、これらの成長法の利点の一つとなっている。CBE と MBE が決定的に異なるのは先に述べたように原料の種類とその供給セルの構造である (Figure 2.1)。固体ソースを使用する MBE では分子線の発生源としてるつぼ (Knudsen cell) を用いる。これは原料の加熱による昇華現象を利用しているため、分子線強度はるつぼの温度によって決まる。またこのとき V 族原料は As_4 や P_4 のようなテトラマーの形で基板まで飛んでゆく⁹⁾。対して気体ソースを使用する CBE ではガスインジェクターを用いる。ガスインジェクターには一般に高温タイプと低温タイプがあり、前者は通常 1000°C 程度まで加熱され V 族原料のクラッキングに用いられる。クラッキング後の分解種は主として As_2 や P_2 のようなダイマーとなる^{5,6)}。また低温タイプのガスインジェクターは有機金属原料に対して使用される。

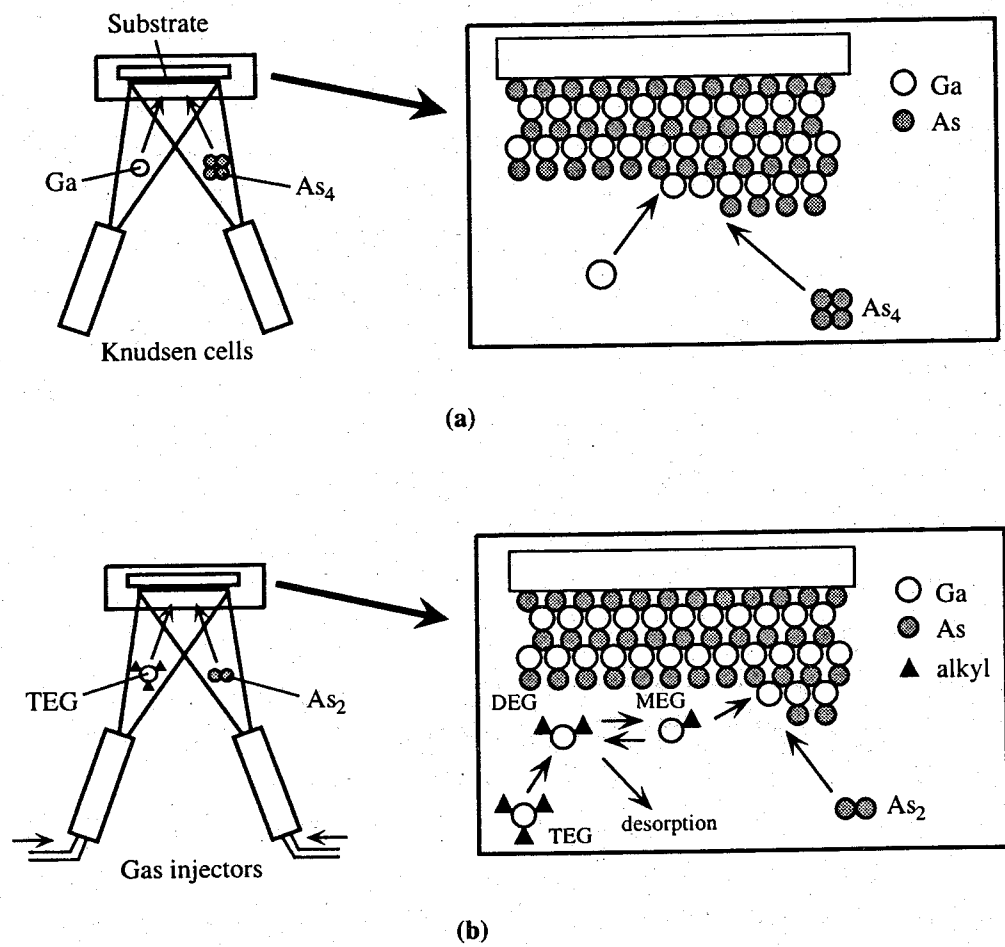


Figure 2.1: (a) MBE と (b) CBE の成長の違い

MBE の場合、分子線強度すなわち基板表面のフラックス制御を、るつぼの温度を調節することによって行う。この方式では即応性に乏しい温度をパラメータとしているため、るつぼの温度を変えてから分子線強度が安定するまでに時間がかかるという欠点がある。ゆえに成長の途中で分子線強度を変えるような場合、成長を一時中断し分子線の安定を待つ必要がある。これに対してガスソースを扱う CBE では MFC (mass flow controller) による原料供給量の制御を行うことができるため、分子線強度を瞬時に変えることができる。そのため、互いに組成の異なる同系材料によるヘテロ接合や急峻な変調ドープ構造などを作製する際の大きなアドバンテージとなっている。また MBE では使用する原料の種類の数だけるつぼを用意する必要があるのに対して、CBE では一つのインジェクターから複数の原料を同時に供給することが可能である。この特徴は組成や膜厚の均一性の向上に寄与するほか、装置のコスト低減や保守の簡略化の点においても有用である。反対に原料に化合物を用いているため、結晶の純度という点では MBE よりも劣る。例えば 2 次元電子ガス (2DEG) 構造のように、高純度の薄膜を必要とするデバイスについては MBE のほうが絶対的に有利である。また安全性についても MOVPE と同レベルの配慮が必要である。これは V 族原料に毒性の非常に強い水素化物を使用しているためであるが、有機金属原料についても空气中で容易に燃焼するなどその危険性は高い。ただし常圧付近で大量のガスを使って成長を行う MOVPE に比べれば、高真空中にて少ない原料で成長を行うことができる CBE は比較的安全なほうだといえるだろう。近年ではより毒性の低い原料への置き換えが進められており、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) のような有機化合物が候補に挙がっている。これらの原料を用いた実験ではアルシンやホスフィンを使用した場合と比べてほとんど変わらない結果が報告されており⁷⁾、今後はこちらが主流になっていくものと考えられる。

いまや CBE (あるいは MOMBE) は成長法の一つとして広く認知されるようになった。しかし GaAs/AlGaAs 系材料では MBE が、GaP/InP 系の材料では MOVPE がすでに大きな成果を上げている現在、CBE がこれらの成長法に取って代わるのは難しい。CBE による成長ではこれらの成長法と同等の結果が得られるとはいっても、決して大きく越えるものではないからである。今後は TMG を利用した C (炭素) の高濃度ドーピングのように他の成長法には見られない特徴を積極的に利用して、独自の地位を築いていく必要がある。

2.2 本研究で用いた装置

本研究で用いた装置は日本酸素株式会社製造の原子層エピタキシャル装置 NHV-2100A である。本装置は平成 6 年度から運用が開始された。Figure 2.2 に装置の

主要部の外観と名称を示す。装置はおもに超高真空槽，原料供給系，排気系およびこれらの制御装置から構成される。これらの中には成長サンプルの質やユーティリティ，安全性等を高める目的で，運用開始当時から改良を施した部分もある。これら改良の箇所やポイントなども含めて，次節でその詳細について述べる。

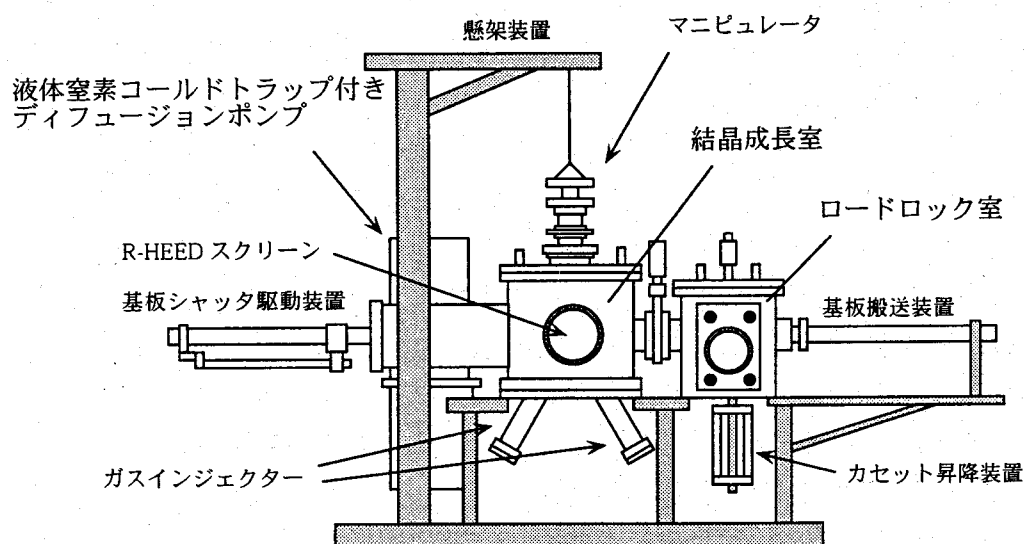


Figure 2.2: CBE 装置の外観

2.2.1 超高真空槽（結晶成長室，導入室）

結晶成長室は CBE 装置の中核をなす超高真空槽であり，構造的には MBE で使われている物と同じである。真空槽の材料には脱ガスの少ない SUS316L（オーステナイト系低炭素ステンレス鋼）が用いられている。本装置は 10 基のガス導入用ポートを備えており，研究用の装置としては比較的大型の部類に入る。コールドトラップ付き油拡散ポンプで排気した場合の到達圧力は 10^{-8} Torr 程度であるが，成長室内に設けられたシュラウド（いわゆるコールドトラップ）に液体窒素を導入することで 10^{-10} Torr 以下の超高真空が実現する。またシュラウドの役割は成長中においても重要である。メインポンプである拡散ポンプは水素などの軽い物質を排気するのには適しているが，有機金属のような重い物質を排気するのは得意ではない。このためシュラウドを使用せずに成長を行った場合，排気しきれない有機金属が時間の経過とともに成長室内に滞留し圧力の上昇を招く。これは特に混晶を成長する際に成長方向の組成変調の原因となるため好ましくない。シュラウドを使用した場合，一度シュラウドに吸着した有機金属分子が再び蒸発することはほとんどない。我々の測定では有機金属のみを成長室内に導入したときの

圧力は、シュラウド非使用時に 10^{-5} – 10^{-4} Torr であったものがシュラウド使用時に 10^{-8} – 10^{-7} Torr にまで減少したこと、また長時間原料を供給し続けても成長室内の圧力変動がないことを確認した。よって本研究ではシュラウドを常時使用して実験を行った。なおシュラウドは上下に分割されており、液体窒素の導入はそれぞれ独立して行うことができる。今回の実験では上部シュラウドのみを使用した。

マニピュレータは成長室の中央部に位置し、基板の保持、加熱、回転等を行う。基板の保持は4本の爪で支えるようにして行われ、機械的な固定はされない。ガスインジェクターは成長室下部からチャンバ中心に向かって取り付けられており、基板は face down となる向きにセットされる。基板加熱用のヒータはマニピュレータの最下部に位置し、基板の加熱方式はヒータからの輻射熱による方式を採用した。ヒータと基板との距離は約 15 mm である。またヒータの材質にはグラファイトを用いた。基板の最高加熱温度は当初 780°C (実測) であったが、電源容量やヒータとのマッチングを見直すことにより最終的に 950°C まで向上させた。理想的には基板とヒータの距離を数 mm 程度までに縮めたいところではあるが、マニピュレータの構造上それは困難であったために今回は見送った。通常時の温度測定にはヒータ中心にある熱電対を用いている。しかし熱電対による測定では誤差があることはよく知られていることであり、正確な基板温度を知るためには他の方法による較正が必要である。なおマニピュレータは一定の速度(可変)で回転できるようになっている。本装置はガスインジェクターが原料ごとに独立している構造をしているため、試料の面内均一性の向上を目的として成長中は常に 10 rpm で回転させた。

成長室内の全圧の測定には電離真空計を用いている。ただし真空計のコレクタ電極に反応生成物が堆積すると測定が不可能になるため、必要時以外は成長室の間に設けられたゲートバルブで空間的に切り放した。その他、観測装置としては RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) と QMS (Quadrupole Mass Spectroscopy) を設けた。また、メンテナンスなどで成長室を大気にさらした後のガス出しのため、最高 200°C までのベーキングをおこなうことができるようにチャンバ全体をヒーターで囲んである。本研究ではメンテナンス毎に 200°C で最低 48 時間以上のガス出しを行い、成長室の清浄度を維持した。

導入室は外界と超高真空との間を取り持つ窓口となる真空槽である。排気には小型 TMP を使用し、到達圧力は 10^{-8} Torr 程度である。基板は基板カセットに 2 インチウェハであればそのまま、それ以外の場合は基板ホルダを介してセットされ導入室内に納められる。基板カセットには最大 5 枚の基板をセットすることができる。これは真空系の状態維持に都合がよいだけでなく、大気解放時の N_2 リーク・再排気の手間を減らし実験の効率化に貢献する。基板の成長室への搬送は成長室の清浄度を維持するため、導入室内部の圧力が 10^{-7} Torr 台になるまで待った

後に行った。導入室にはプリベーク機構が備えられており、成長室へ搬入する前に基板のガス出しをおこなうことができるようになっている。本研究では導入室での基板のプリベークは基本的には行っていない。ただし基板ホルダに In solder を用いて基板を貼り付けた場合については、In 中に含まれる気泡からガスを追い出すために 300°C で 15 分程度のプリベークを行った。

2.2.2 ガス供給系とガスインジェクター

ガス供給系は原料容器、配管ヒータ、MFC、ガスインジェクター、そしてガスの流路を切り替えるエアバルブから構成される。有機金属原料は MFC が動作するために必要な蒸気圧が得られるよう原料容器を約 60°C 弱に加熱して使用した。ただし、p 型ドーパントである DEZ については常温でも蒸気圧が十分に高いことから 25°C に保たれたエチレングリコール入りの恒温槽の中に納めた。水素化物原料については毒性が非常に強いので負圧にされたキャビネット内に固定した。これらの原料は MFC で流量を正確に制御されてガスインジェクターに送られる。MFC の制御範囲は水素化物が 0–10 sccm、有機金属が 0–2 sccm で、ともに 0.1% ステップで制御することができる。また成長室にガスを導入する際の流量変動を押さえるため、必要ないときはベントと呼ばれるラインにガスを流しておき、必要なときに MFC の設定値を一定に保ったまま流路を切り替えることができるベント・ラン方式を採用した。

AsH_3 、 PH_3 は CBE が通常用いる成長温度では容易に分解しないため、低压タイプの高温ガスインジェクター (900–1200°C) を用いて分解し As_2 、 P_2 といったダイマーの形で供給した⁸⁾。対して有機金属原料は比較的低温で分解するので 100–300°C 程度の低温ガスセル (タンタル製) を用いた。ここでは特に高温ガスインジェクターのクラッキング特性が重要である。ガスインジェクターのクラッキング性能が悪いと、未分解のガスがシュラウドに吸着する。水素化物はシュラウドに吸着した状態でも比較的蒸気圧が高いため、結果として成長室の真空度の悪化を招くことになる。また安全性の観点からも分解効率は高い方が好ましい。本装置に当初取り付けられていたガスインジェクターはあまりクラッキング性能が高くない物ではなかった。Figure 2.3(a)(b) に QMS で測定した AsH_3 、 PH_3 のクラッキング特性を示す。 AsH^+ 、 PH^+ は未分解原料の量を示すイオンである。この図から分かるように最高加熱温度である 1100°C においてもその量は半分ほどにしかなくなっていない。また分解種である H_2 も右肩上がりで増加しており、飽和する気配がない。つまりこれはガスインジェクターを通過した原料のうち約半分は分解されていないということを示している。そこで分解効率を上げるためにインジェクターの内部部品を触媒効果があるといわれるタンタルに変更したが⁵⁾、全く効果は

得られなかった。結局、CBE 装置で定評のある Riber 社製のガスインジェクターを導入することで改善を図った。Figure 2.3(c)(d) がその結果である。旧セルと異なり H_2^+ が AsH_3 では $1000^\circ C$, PH_3 では $900^\circ C$ で飽和した。またそれぞれの原料による信号も 1/10 以下にまで減少しており、分解効率が著しく改善された。

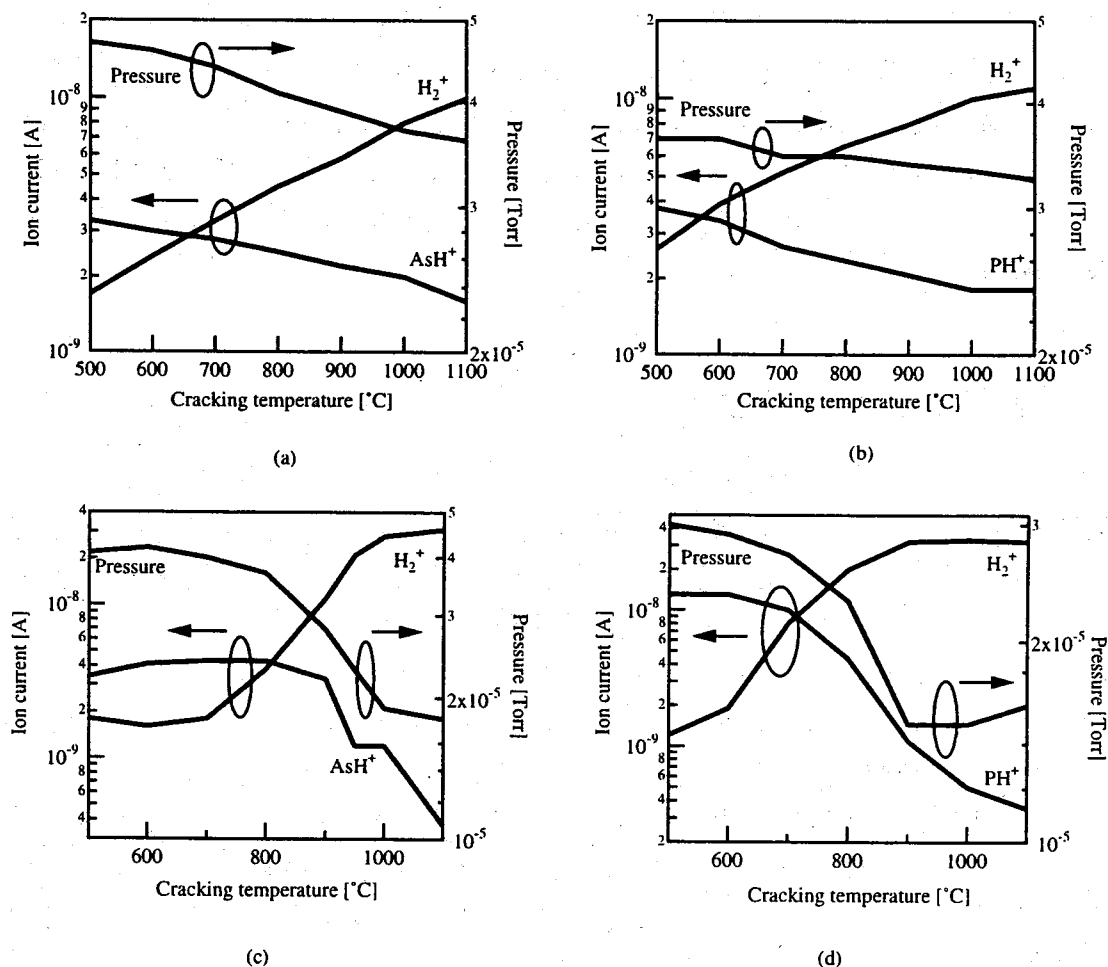


Figure 2.3: QMS を用いて測定した、標準装備ガスインジェクターの (a) AsH_3 , (b) PH_3 クラッキング特性と Riber 製ガスインジェクターの (c) AsH_3 , (d) PH_3 クラッキング特性の違い

これらの分解効率の違いを決めるものについてはインジェクターの材質による触媒効果も考えられるが、今回試した2つのインジェクターは標準仕様の物が PBN 製、交換した物が Mo 製であり、触媒効果があると言われているのは前者である。またタンタルについても触媒効果があると言われているが前述の通り実際には効果がなかった。2つのインジェクターで大きく異なるのは、クラッキングゾーンの容量である。交換したインジェクターは前のタイプと比較して、3倍以上の容

量を持っていた。Riber 社とおなじくガスインジェクターで定評のある VG 社のインジェクターも、大容量のクラッキングゾーンを持っている。つまり、高温ガスインジェクターにおいて重要なのは、材質ではなく構造、特にクラッキングゾーンの容量であるといえる。

なお、当初は AsH_3 、 PH_3 はそれぞれ独立したインジェクターから供給されていたが、この改造を機に一つのインジェクターから同時に供給できるようにした。また初期においては、インジェクター先端部から基板までの距離は約 28 cm あった。この距離では基板に到達するまでにかなりの量が拡散してしまい、特にシュラウドを使用する場合に成長レートが大きく低下してしまうという問題があった。このためインジェクターの改造を行い距離を 12 cm にまで縮めた結果、この問題はかなり軽減された。

2.2.3 排気系とガス処理系

Figure 2.4 に本装置の原料の排気系統図（供給系も含む）を示す。CBE では超高真空を実現するため、油拡散ポンプ（DP）、ターボ分子ポンプ（TMP）を組み合わせ用いている。MBE でよく用いられるイオンポンプは過剰な原料や分解生成物（ H_2 、炭化水素など）を排気する用途には向いていないため使用していない。また当初はチタンサブリメーションポンプが取り付けられていたが、大量排気には向いていないため後に撤去した。本装置の成長時のメインポンプは DP である。これは成長時の排気ガスのほとんどが水素であり TMP よりも DP の方が排気しやすいことと比較的安価に高排気レートのもので得られるためである。しかし DP は一般に高圧に弱く成長室の圧力が高い状態では成長室へオイルの逆流を起こす。今回のようにシュラウドを使用した場合、定期的にシュラウドに吸着したガスを脱ガスしてやる必要があり、このとき成長室内の圧力は著しく上昇する。本装置では当初、成長室のポンプとして DP（ LN_2 コールドトラップ付き）だけが装備されていたが、この問題のため後に TMP を増設し、脱ガス時にはこれを用いた。なお有機金属ガリウムは温度上昇したポンプ内で分解し、アルミ合金と反応してポンプを破壊する危険があるため、アルミ合金製の回転翼を用いた通常の TMP を使用することはできない。このため本装置では TMP の回転翼をステンレス製とした。

これらの真空ポンプの後段にはそれぞれロータリーポンプが取り付けられている。これらのポンプは排気ガスによるオイルの劣化による排気能力の低下や、シール部分の劣化によるオイルリークをしばしば起こした。これは窒素を導入したガスバラストの使用によってある程度軽減することができたが、完全には解決できなかった。

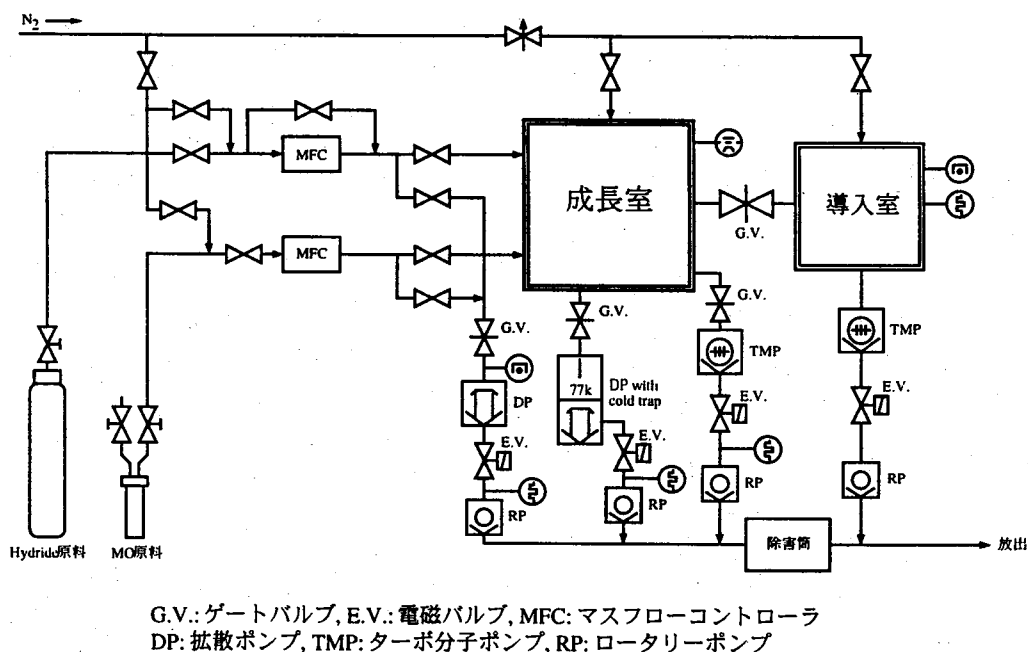


Figure 2.4: CBE 装置のガス系統図

成長室及びベントラインからの排気ガスには有害な物質（有機金属化合物、水素化合物及びそれらの反応生成物）が含まれるため、これをそのまま大気中に放出することはできない。そこで本装置では排気ガスを GP 材を封入した除害塔に通して、人体や環境に影響のないレベルまで低減・処理を行ってから大気に排出した。

2.3 本研究で用いた成長パラメータについて

2.3.1 基板温度の校正

エピタキシャル成長において基板温度は試料の結晶性を左右する最も重要なパラメータの1つである。またこれは結晶性の評価や他の文献との比較などの際に非常に有益な情報となる。そのため基板温度を常に正確に把握しておくことが重要である。

本装置では基板の温度を測定・制御するための熱電対が基板ヒータの中心部に設置されている。しかし、前節で述べたように熱電対と基板の間には約 15 mm の空間があるため、熱電対が示す温度と実際の基板温度との間には相当の誤差が生じていると考えられる。したがって正確な基板温度を把握するために何らかの方法によって熱電対が示す温度を校正しなければならない。校正の方法にはたとえば

1. 外部からパイロメータを用いて基板温度を測定する方法
2. 基板もしくはホルダにあらかじめ融点のわかっている物質を貼り付けて加熱し、実際に融け出したときの温度指示値との差を利用する方法
3. 温度依存性のある基板表面構造の変化を、RHEED を用いて確認する方法

等がある。これらの方法にはどれも一長一短である。特に我々の装置の場合、較正を行うに当たり以下のことに留意する必要があった。

1. ガスインジェクターと測定窓の位置の関係から、V 族用高温インジェクターから発せられる赤外線が基板表面で反射し、パイロメータに入射する。その結果、パイロメータの示す値の信頼性が著しく低下する。
2. シリコン基板に GaSb のようなバンドギャップのせまい融材を貼り付けた場合、基板を透過した赤外線が融材を直接加熱し、実際よりも低い温度で融け出してしまう。

そこではじめにガスインジェクターの加熱をすべて切った状態で、パイロメータにて測定し基本となる較正曲線を得た。その後赤外線を通さないよう Mo ホルダに直接融材を張り付け、先ほどの結果と照らし合わせた。また GaAs 基板を入れて加熱し、酸化膜が取れるタイミングを RHEED で測定することでも較正を試みた。Figure 2.5 に今回得られた較正曲線を示す。熱電対指示値と較正温度の関係はよい線形を示した。本論文ではこの較正曲線を用いて、温度を決定している。

2.3.2 フラックス量について

基板表面近傍の原料フラックス量は基板温度と並ぶ重要なパラメータである。フラックス量とは一定の面積をある時間中に通過する分子の量のことである。MBE では基板に入射する分子線の量を表す。温度をパラメータとして分子線量を制御する MBE ではフラックスモニタによって基板付近のフラックス量を算出する。フラックスモニタによる測定は再現性やデータの客観性を高めるためにも重要である。しかしながら CBE では同様の方法を用いることは難しい。フラックスモニタは真空計であるため雰囲気圧力が高い CBE ではフラックスを測定しているのか、雰囲気ガスを測定しているのかの区別が付きにくいからである。Figure 2.6 はガスセルから照射された分子線が基板へ到達するまでにどのくらい減衰するかについて計算を行った結果である。図中の点線は成長室内を満たす雰囲気分子密度、破線はそのうち成長に寄与する分子を示す。図から分かるように実際に成長に用いられる

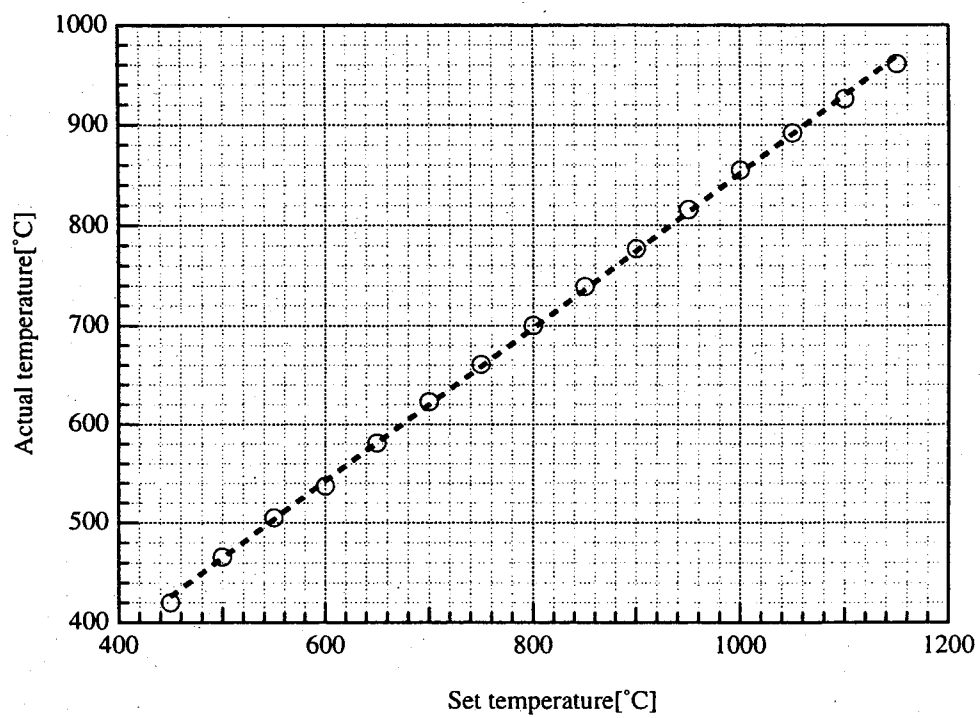


Figure 2.5: 熱電対温度指示値と実際の基板温度との関係

のはセルから発射された分子よりも成長室内を満たす雰囲気分子の方が圧倒的に多い。このような状況では本来の定義としてのフラックスは MBE においてほどの意味をなさない。そのため CBE 関連の報告ではフラックスの代わりに MFC で設定された原料供給速度 (SCCM) が用いられている場合がほとんどである。そこで本論文でもフラックス量として MFC の設定値をそのまま用いることとした。

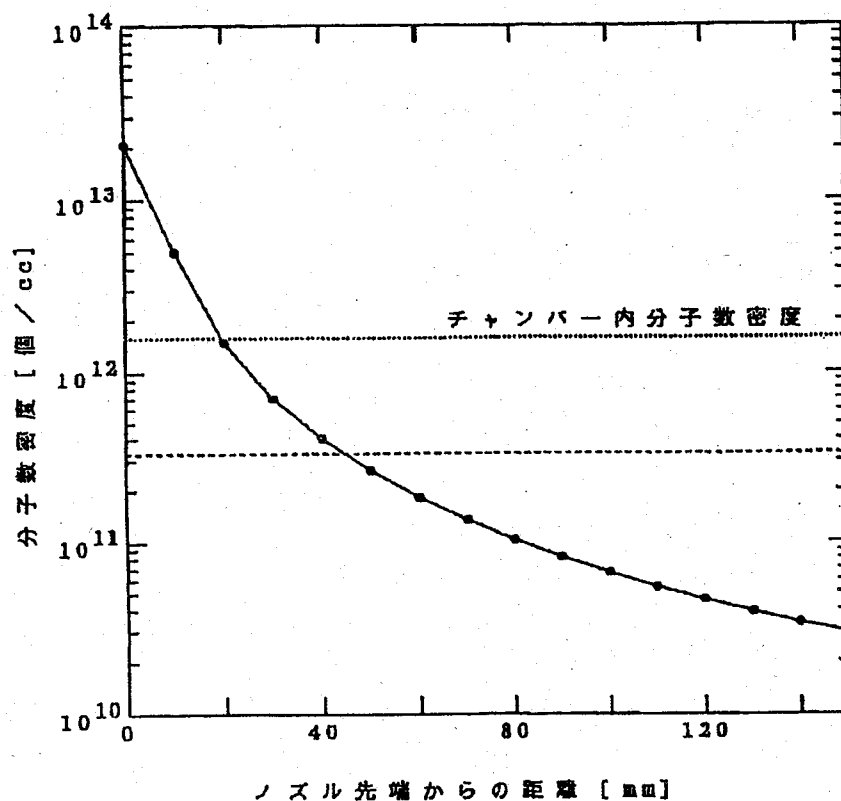


Figure 2.6: セルからの距離と分子線強度の関係

参考文献

- 1) J. S. Foord, G. J. Davies and W. T. Tsang, Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques, John Wiley and Sons (1997).
- 2) M. B. Panish, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 2730.
- 3) W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1234.
- 4) G. Davies and D. Williams, The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, Plenum Press (1985).
- 5) M. B. Panish and S. Sumuski, J. Appl. Phys. **55** (1984) 3571.
- 6) M. B. Panish and R. A. Hamm, J. Cryst. Growth **78** (1986) 455.
- 7) E. A. Beam III, T. S. Henderson, A. C. Seabaugh and J. Y. Yang, J. Cryst. Growth **116** (1992) 433.
- 8) D. Huet, M. Lambert, D. Bonnevie and D. Dufresne, J. Vac. Sci. Technol. **B3** (1985) 823.

