

## 化学ビームエピタキシャル (CBE) 法とそれによる シリコン基板上化合物半導体の結晶成長

内田 秀雄, 邵 春林, 曾我 哲夫\*, 神保 孝志\*\*, 梅野 正義  
電気情報工学科  
(1996年9月6日受理)

### Chemical Beam Epitaxy and its Application to Crystal Growth of III-V Compound on Si

Hideo UCHIDA, Chunlin SHAO, Tetsuo SOGA\*,  
Takashi JIMBO\*\* and Masayoshi UMENO  
*Department of Electrical and Computer Engineering*  
(Received September 6, 1996)

The growth technique of chemical beam epitaxy (CBE) is compared with metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) and molecular beam epitaxy (MBE). It is undertaken using high vacuum conditions (down to  $<10^{-4}$  Torr), so the reactant transports become beams and in-situ observation is done. Here, we discuss the advantages and disadvantages of CBE. In explanation, heteroepitaxy of III-V compound semiconductors (like GaAs) on Si substrate makes Low cost and high-performance devices, which are composed of GaAs optical and Si electric devices. However, the GaAs on Si grown by conventional techniques involve high dislocation density and stress. We have shown that the crystallinity of GaAs on Si grown by CBE is superior to that grown by conventional techniques.

#### 1. はじめに

半導体素子は高性能化の要求により, より小さく精密に複雑な構造を作成する技術が必要となってきた。また, 従来のSi半導体の能力を越えるような素子の必要性も生じてきている。そのためには半導体の結晶成長技術の精密制御化, さらにヘテロ成長技術の確立が必要である。

#### 2. 化学ビームエピタキシャル法

##### 2.1 結晶成長法について

半導体の結晶成長はその原料の供給法により大きく2種に分類が可能である。その一つは液相による原料供給であり, もう一つは気相による原料の供給である。

まず最初に実用化されたのは液相によるもので, 液相エピタキシー (Liquid Phase Epitaxy, LPE) と呼ばれ

ている。LPE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, 結晶の品質も良い。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に行うことができない。

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) と呼ぶ。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が, 通常VPEは後者の原料を用いる。例えば,  $\text{AsCl}_3$ のようなハロゲン化合物を用いて, 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成長させるハライドVPEがある。また, 原料を $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (TMGa)のような有機金属化合物と,  $\text{AsH}_3$ のような水素化合物を原料として用いてGaAsを成長させる方法を, 有機金属VPE (Metal Organic VPE, MOVPE) という。VPE法では成長雰囲気気圧は760Torrから数Torr程度であり, 気体分子

\*計測分析センター, \*\*極微構造デバイス研究センター

は粘性流として基板に到達し、化学反応を生じて成長が起る。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。

ここで、成長雰囲気気を $10^{-7}$ Torr以下の超高真空中にして、原料を蒸発昇華により気相として供給する方法もある。この様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流となる。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)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。

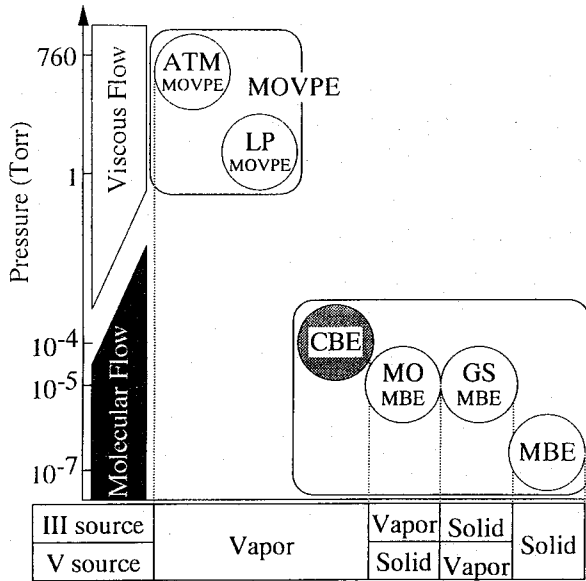


Fig. 1 The relationship between epitaxial techniques.

Table 1 Compare with Epitaxial Technique

	MOVPE	MBE	CBE
Source	Vapor	Solid	Vapor
Source Control	Very Good	Good	Very Good
Growth Pressure (Torr)	760~1	$10^{-6}$	$10^{-4}$
Growth Temp. (°C)	700~800	1450~700	450~700
Interface Control	Good	Very Good	Very Good
In-Situ Observation	No	Yes	Yes

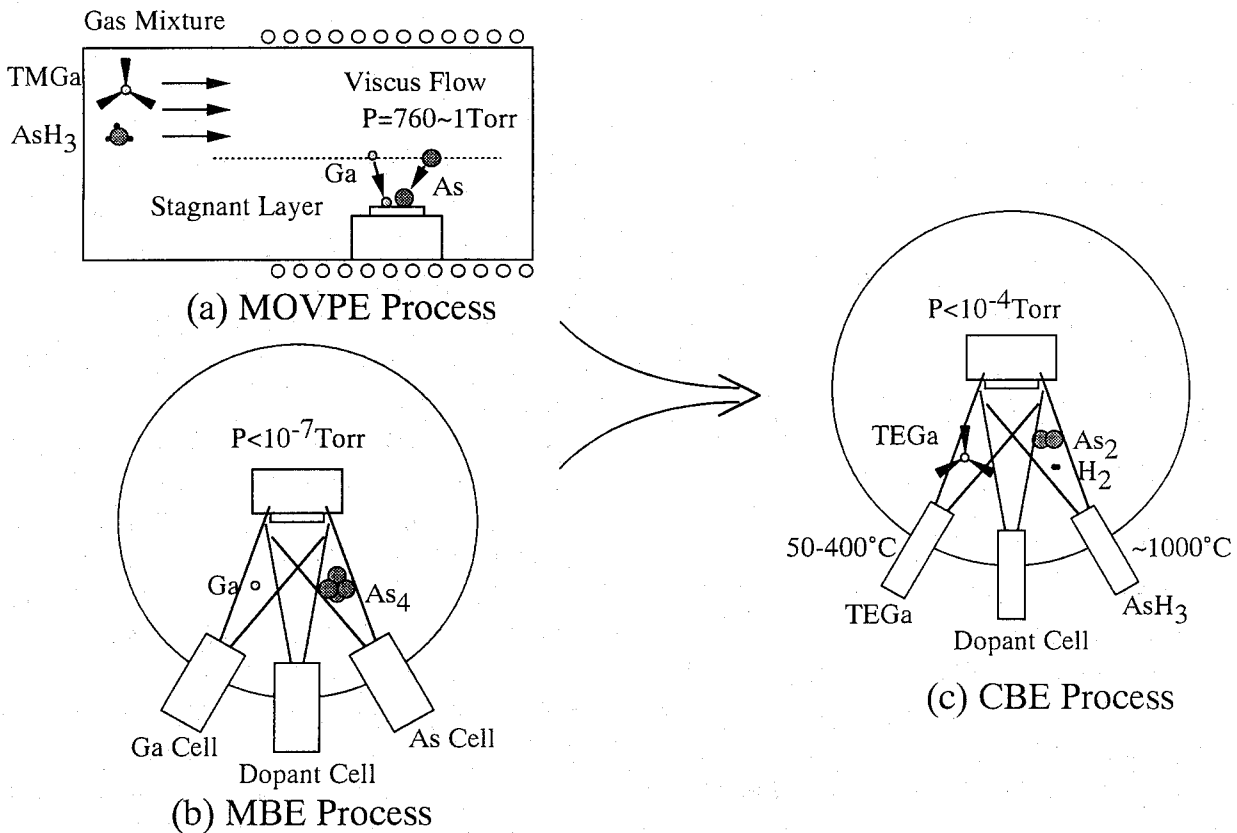


Fig. 2 The basic processes inside the growth chambers of (a) MOVPE, (b) MBE and (c) CBE.

## 2.2 分子線エピタキシーと化学ビームエピタキシー

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、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。結晶成長のためにはGaに比べてAsは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いので、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は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徴である。例えば、高エネルギー反射電子回折 (Refraction 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、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の減少させ、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中におかれた固体の蒸発昇華を用いるため、原料の補給は真空層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もある。

この欠点を克服する手段として分子線源を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物を有機金属分子線エピタキシー (Metal Organic MBE, MOMBE) と呼び、V族原料を水素化物に置き換えた物を、ガスソース分子線エピタキシー (Gas Source MBE, GSMBE) と呼ぶ。

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物を化学ビームエピタキシー (Chemical Beam Epitaxy, CBE) と呼ぶ<sup>1)</sup>。

MOMBEやCBE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、多元混晶の混晶比の段階的な変化を容易に得られる利点もある。

V族原料が固体の分子線源ではAsは通常As<sub>4</sub>の形で到達し、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単体で供給されると共に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。

## 2.3 CBE法の利点・欠点

CBE法はMOVPE法とMBE法の欠点を補ったところに位置しており、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、成長膜厚の原子層制御が可能である、より低温での結晶成長が可能である。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、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。

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の取り込みが発生してしまう。MOVPEと同様、V族原料の毒性が強い

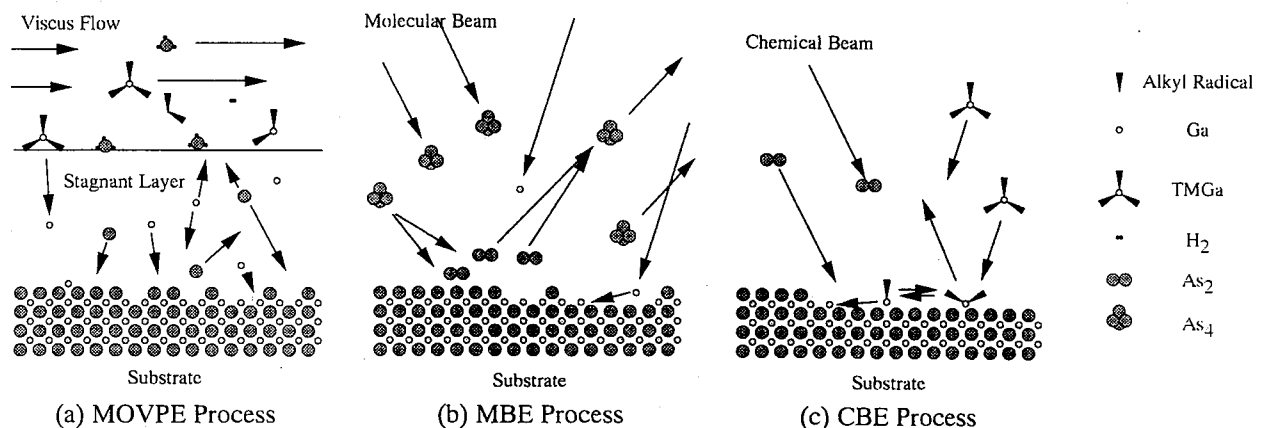


Fig. 3 The conceptual chart of growth progress by (a) MOVPE, (b) MBE and (c) CBE.

で取り扱いに注意を要する点がある。

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も研究されている。また、V族原料は毒性が強く取り扱いに注意を要する  $\text{AsH}_3$  や  $\text{PH}_3$  にかえてターシャルプチルアルシン (TBAs) やターシャルプチルホスフィン (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。

### 3. シリコン基板上化合物半導体の結晶成長

#### 3.1 シリコン基板上化合物半導体の利点・欠点

シリコン (Si) は現在の半導体の中心であり、純度が高く高品質の結晶が得られていると共に、高密度集積化の技術も確立している。また、その結晶が丈夫で熱伝導が良い等の特徴がある。しかしながら、その物性上間接遷移であるので発光素子の実現には困難を伴う。一方、化合物半導体の多くは直接遷移であり、容易に発光素子を作製することが可能であり、また移動度が大きいため高速素子に向く利点がある。Si 基板上化合物半導体ではこれらの材料の特徴を生かした新しい高機能素子の実現が可能となる<sup>20)</sup>。そのバンドギャップの差を利用して波長分割型の受光素子、例えば超高効率太陽電池やカラー受光器や、化合物半導体上の発光素子と Si 上の電子回路を用いた光電子集積回路の実現が期待できる。

しかしながら、Si と化合物半導体の間には各種物理定数の差異があり、Si を基板とした化合物半導体結晶の高品質化には解決すべき問題がある。まず、大きな問題としては結晶の極性/非極性の問題、格子定数の差異、熱膨張係数の違いがある。ここでは化合物半導体の代表としてガリウム砒素 (GaAs) を用いる。

#### 3.2 シリコン上ガリウム砒素の成長

Si 基板上に成長した GaAs 結晶にはその物理的性質

の違いから逆位相粒や転位が発生してしまう。デバイス作成のためにはこのような結晶の欠陥は素子特性や寿命に大きく影響してしまうので、抑制する技術が必要となる。前者は極性の違いにより生じてしまうが現在までに、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で基板上の第1層をⅢ族もしくはV族の原子から成長するように制御することで抑制することができる。しかし、後者は格子不整合により必ず発生するので、その抑制はデバイス作成層への貫通を防ぐことにより行われる。

転位は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転位がある。前者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<sup>4)</sup>。しかし、後者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。そのため根本的解決は、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可能である<sup>9)</sup>。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、高温での成長を行った場合での応力転位の低減法も基板と成長層との結合を切り放すことにより可能であり、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<sup>9)</sup> 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<sup>7)</sup> が試されている。

#### 3.3 CBE 法によるシリコン上化合物半導体の結晶成長

CBE法を用いた場合、従来多く行われているMOVPE法による結晶成長に比べて成長温度を低くすることが可能である。基本となる2段階成長法によるSi基板上

Table 2 Physical Constants

	Lattice constants (nm)	Young's modulus $\times 10^{11}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	Thermal expansion coefficient ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	Melting point ( $^\circ\text{C}$ )	Band gap (eV)
Si	0.543	10.2	2.62	1685	1.15
GaP	0.545	10.28	5.91	1740	2.26
GaAs	0.565	8.53	6.40	1513	1.42
GaSb	0.609	6.32	6.36	985	0.72
InP	0.587	6.07	4.53	1333	1.35
InAs	0.606	5.14	5.16	1210	0.36

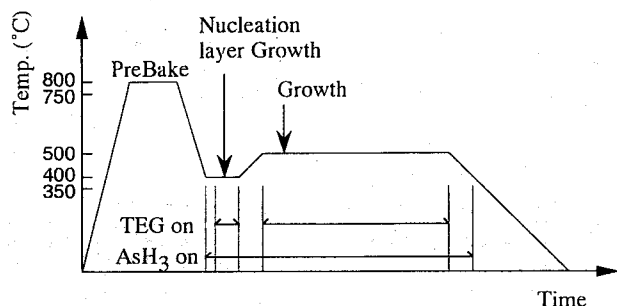


Fig. 4 Growth sequence of the GaAs on Si.

GaAs 成長を行い MOVPE 法による結晶との比較を行った。[110]方向へ2度 off した (001) 面の Si 基板上に、TMGa と AsH<sub>3</sub> を用いて GaAs を成長させた。成長は図 4 に示すような手順で、高温クリーニング、400℃で低温バッファ層、500℃にて3μmの順に行った。比較用には MOVPE 法により750℃にて成長した物を用意した。結晶の評価は、表面観察にノマルスキー干渉顕微鏡と原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、結晶性は2結晶X線回折法による格子間隔測定値の半値幅 (FWHM) と溶解 KOH によるエッチピット密度 (EPD) により行った。

CBE 法による成長表面はミラーライクを示し、鱗状の凹凸が見られた。しかし、MOVPE 法に見られるような面内の分布は確認されなかった。FWHM と EPD は CBE 法による成長の場合、それぞれ291arcsec と  $9 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  であった。MOVPE 法の場合はそれぞれ350 arcsec と  $9 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  であった。このことから CBE 法で MOVPE 法と同等の結晶性での成長が可能であるといえる。

#### 3.4 CBE 法によるシリコン上化合物半導体の高品質化

CBE 法での Si 基板上 GaAs の成長は従来の MOVPE 法による物と同等以上の膜質が得られることが示された。今後、転位低減、結晶欠陥低減のためのバッファ層導入

を含めた各種テクニック<sup>8)</sup>を用いて高品質化をはかっていく必要がある。さらに、CBE 法の特徴の一つである MOVPE 法では出来ない結晶膜の精密コントロールを用いてバッファ層の薄膜化、原子層多層膜バッファなどを試みていく必要がある。

#### 文 献

- 1) W. T. TSANG: J. Cryst. Growth, 95(1989) 121
- 2) T. Egawa, T. Jimbo and M. Umeno: IEEE Photon. Technol. Lett., 4(1992) 612
- 3) H. K. Choi, G. W. Turner, T. H. Windhorn and B. Y. Tsaur: IEEE Electron Dev. Lett., 7(1986) 500
- 4) M. Tachikawa and H. Mori: Appl. Phys. Lett., 56(1990) 2225
- 5) K. Nozawa and Y. Horikoshi: Jap. J. Appl. Phys., 30(1991) L668
- 6) S. Sakai et al.: Appl. Phys. Lett. 60(1992)1480
- 7) H. Uchida, T. Soga, H. Nishikawa, T. Jimbo and M. Umeno: J. Cryst. Growth, 150(1995) 681
- 8) T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno: Appl. Phys. Lett., 56(1990) 1433