

①

Si 基板上化合物半導体の
高品質化に関する研究

1997

内田 秀雄

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 SiとⅢ-V族半導体	1
1.2 Si基板上化合物半導体の研究動向	2
1.2.1 結晶成長の問題点	2
1.2.2 逆位相領域(APD)	5
1.2.3 格子定数差	8
1.2.4 熱膨張係数差	15
1.2.5 Siの成長層に対する影響	23
1.2.6 Si上への化合物半導体の貼り合わせ	23
1.3 本論文の目的と構成	23
1.4 まとめ	26
参考文献	27
第 2 章 高真空結晶成長装置	35
2.1 結晶成長装置の開発動向	35
2.2 分子線エピタキシー(MBE)装置	38
2.2.1 MBE法	38
2.2.2 試料作成に用いたMBE装置	39
2.3 化学ビームエピタキシー(CBE)装置	39
2.3.1 CBE法	39
2.3.2 試料作成に用いたCBE装置	44
2.4 その場観察装置	47
2.4.1 反射高エネルギー電子回折(RHEED)	47
2.4.2 四重極型質量分析装置(QMS)	47
2.5 まとめ	47
参考文献	49

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	51
3.1	Si基板の処理	51
3.1.1	酸化被膜の形成処理	51
3.1.2	水素終端化処理	52
3.1.3	基板処理法の比較検討	52
3.2	Si基板上へのGaAsの成長	53
3.3	Si基板上へのGaSbとGaAsの成長	54
3.4	MBE成長試料の処理ならびに評価	58
3.4.1	エッチピット密度(EPT)法	58
3.4.2	MBE成長試料の評価	59
3.4.3	熱サイクル処理(TCA)	59
3.5	まとめ	64
	参考文献	69
第4章	GaSb中間層のYAGレーザー照射による応力緩和	71
4.1	GaAs/GaSb/Si構造	71
4.2	レーザー照射による応力緩和	71
4.3	レーザー照射実験	74
4.4	特性評価	74
4.4.1	フォトルミネッセンス(PL)法	74
4.4.2	試料評価	76
4.5	まとめ	83
	参考文献	83
第5章	化学ビームエピタキシー(CBE)法によるSi基板上 GaAsの結晶成長	85
5.1	原料および成長条件	85
5.2	GaAs基板上へのGaAs成長と評価	86
5.2.1	表面モロロジー	86

5.2.2	成長速度	86
5.2.3	電気的特性	86
5.2.4	フォトルミネッセンス(PL)測定	86
5.2.5	ホモ成長の結晶性	87
5.3	Si基板上へのGaAs成長と評価	87
5.3.1	表面モホロジー	87
5.3.2	結晶性	93
5.3.3	フォトルミネッセンス(PL)測定	93
5.4	熱サイクル処理(TCA)と評価	93
5.4.1	熱サイクル処理(TCA)	93
5.4.2	表面モホロジー	93
5.4.3	結晶性	93
5.5	まとめ	99
	参考文献	99
	第6章 総括	101
	謝辞	103
	発表論文リスト	105
1.	学術論文誌発表	105
2.	国際会議発表	105
3.	国内学会発表	106

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Ⅲ-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Ⅲ-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SiO₂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。

Ⅲ-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

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ッ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¹⁾。

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²⁻³⁸⁾。

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³⁹⁻⁵⁰⁾。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閃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の間では約4.1%という大きな格子不整合がある。こ

表1.1 物性定数

	結晶構造	格子定数 (nm)	ヤング率 $\times 10^{11}$ (dyn/cm ²)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	融点 (°C)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	遷移型	バンドギャップ (eV)	弾性スティフネス係数 ($\times 10^{11}$ dyn/cm ²) C ₁₁ C ₁₂	
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
AlP	Z.B	0.54625	10.059	2.40	0.9	~2000	4.2	Indirect	2.45	13.82	6.17
AlAs	Z.B	0.56611	8.353	3.598	0.91	1740	5.20	Indirect	2.13	12.20	5.70
AlSb	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

結晶構造 D:ダイヤモンド、Z.B:閃亜鉛鉱

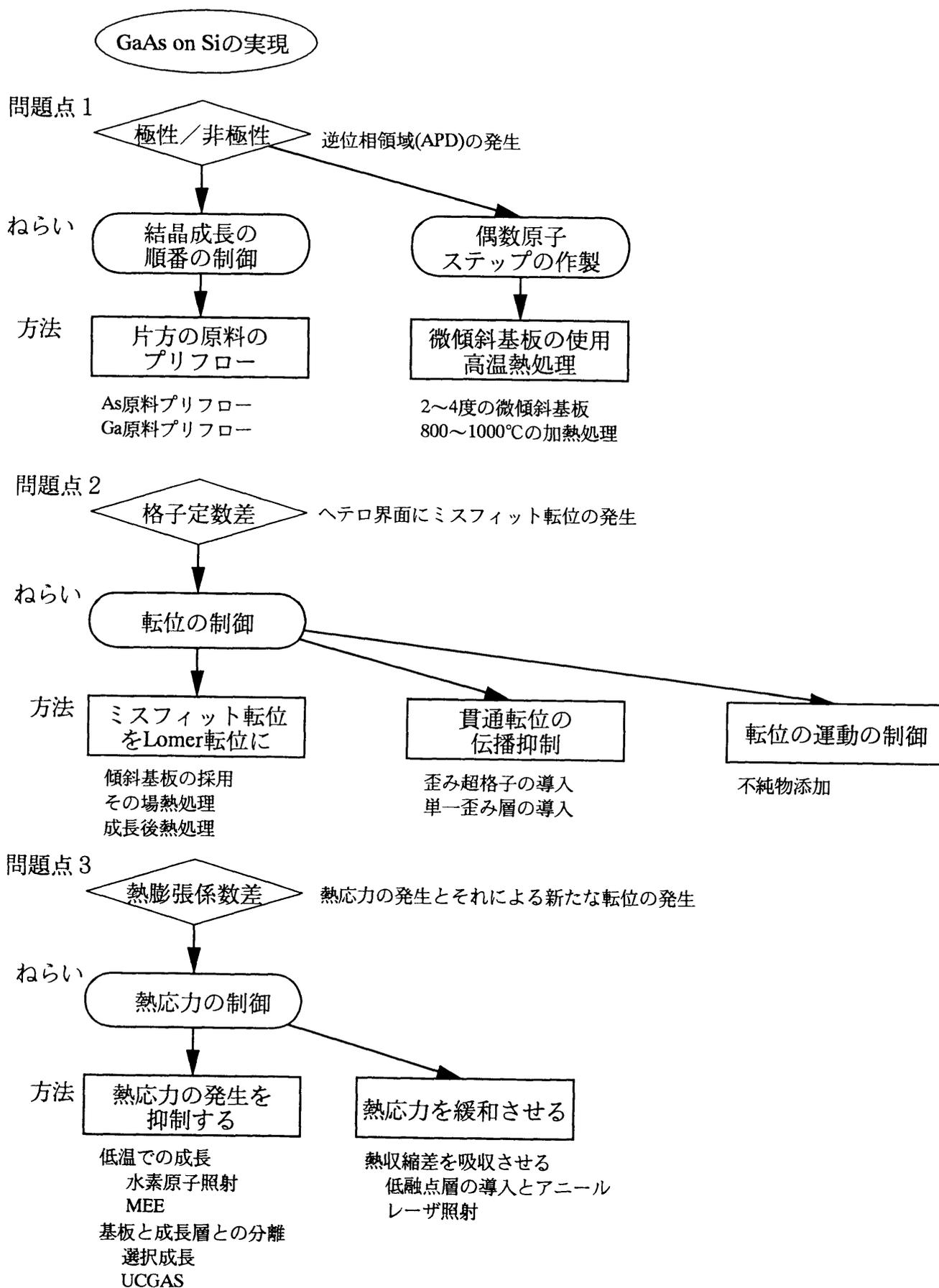


図 1.1 GaAs on Siの高品質化に対する問題点

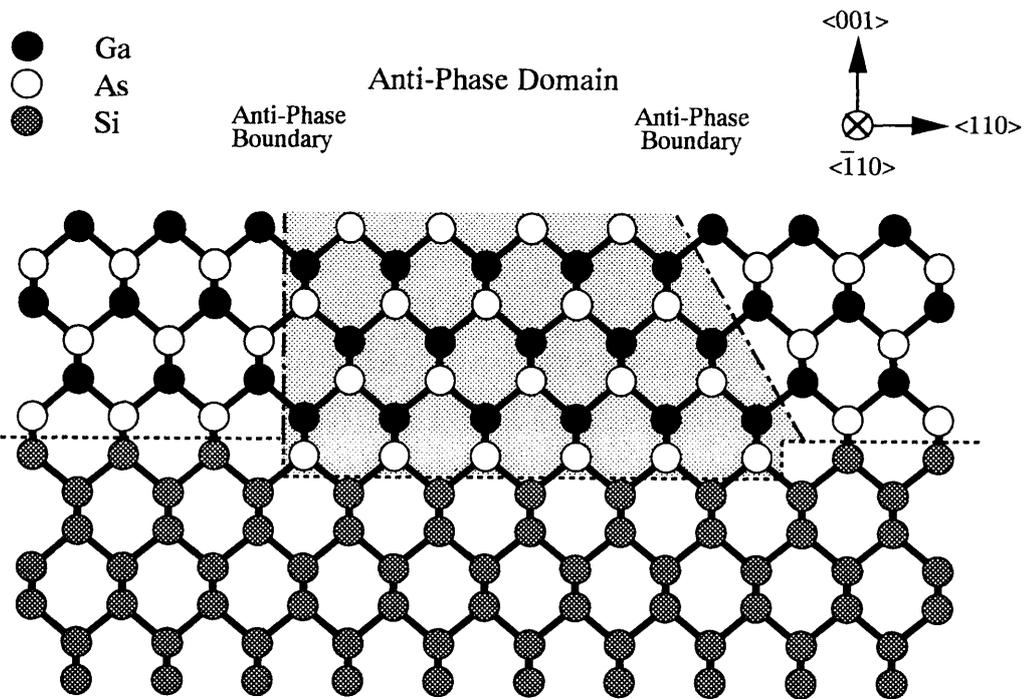
の格子定数差により、格子定数の大きなGaAs層には圧縮応力、格子定数の小さなSi層には引張り応力を生じる。成長層が臨界膜厚を越えることで、界面付近では多くの転位が発生することになる。

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。

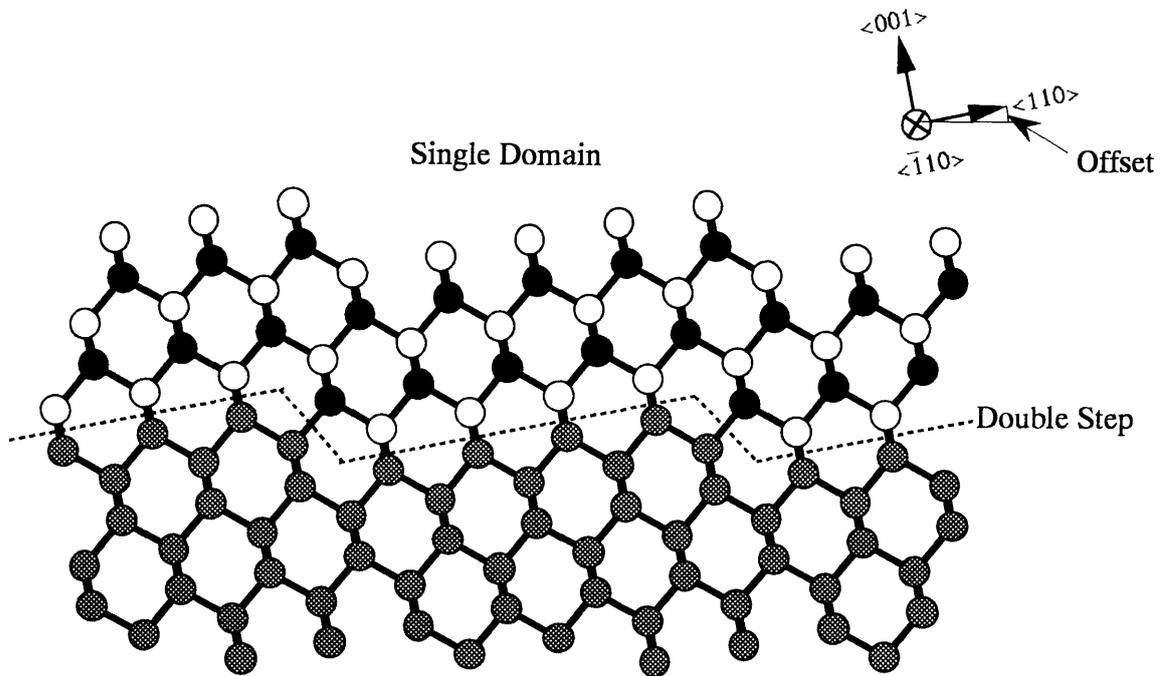
このような転位と応力はデバイス作製時の障害となる。発光素子などの少数キャリアデバイスの場合、転位など結晶欠陥の存在は素子の効率の低下、寿命の低下を招く。また応力は、半導体のエネルギーバンド構造を変化させ、デバイス特性を変化させる。さらに過大な応力は、ウエハを反らせ回路作製のプロセスに悪影響を与えるばかりでなく、場合によってはクラックを発生させ素子に大面積が必要な太陽電池などでは、製品性能や歩留まりに大きな影響を与える。したがって応力は、制御できる範囲であれば有効であるが、制御不可能なものやクラックの発生、ウエハの反りを生じる大きなものは不要であり、新たな転位の発生、伸張の原因にもなり得るので、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⁵¹⁾。

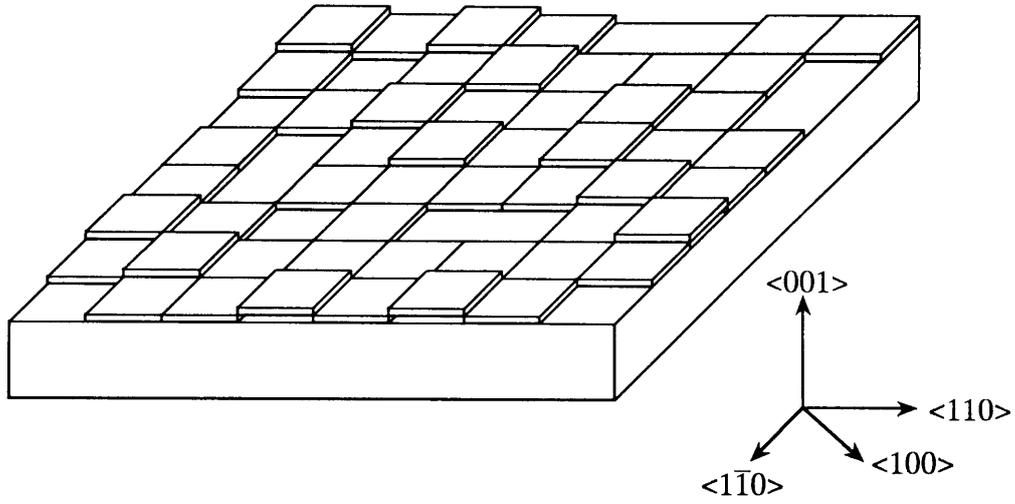


(a) ジャスト基板への成長
単原子層の凹凸が存在し、逆位相領域(APD)の発生を引き起こす。

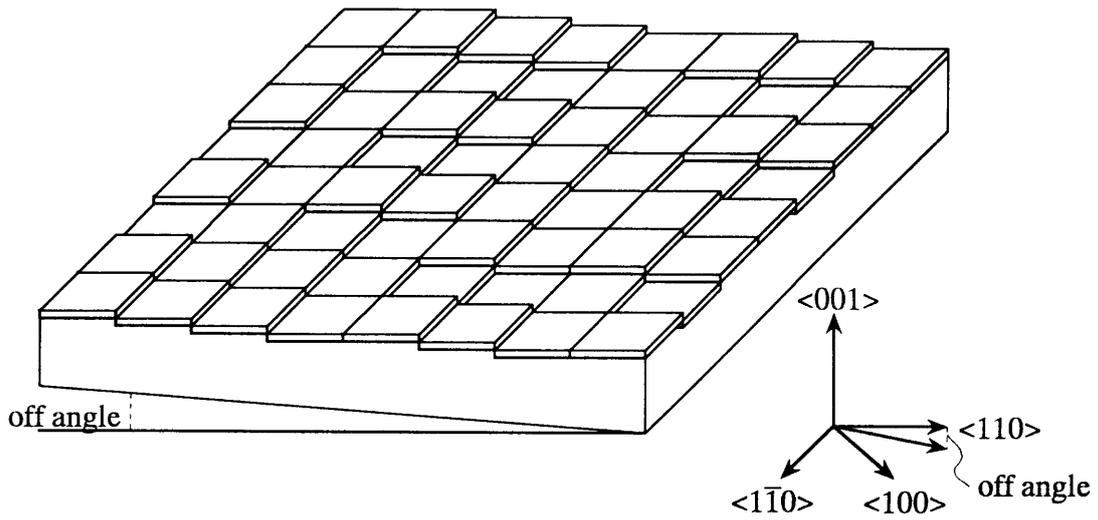


(b) オフ角度を持つ基板への成長
オフ角度を選ぶことで2原子層のステップを形成し逆位相領域(APD)の発生が抑制される。

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



(a) ジャスト基板では単原子の凹凸が不規則に並ぶ



(b) オフ角度を持つ基板は階段状のステップとなる

図 1.3 オフ角度を持つSi 基板

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 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 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。

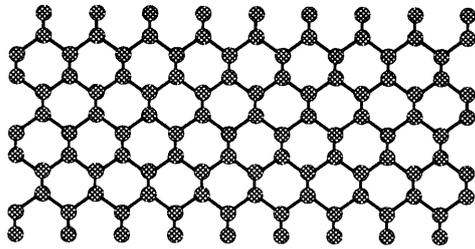
一つの方法は、Geバッファ層を用いる方法である⁵²⁾。GaAsとGeの格子不整合はほとんどないので、Geをバッファ層として挿入すると、GeとGaAsの界面に高密度のミスフィット転位が入ることを防ぐことができる。しかしこの方法には、SiとGeの界面での転位の発生およびGe表面を2原子ステップにすることが難しいことによるAPD発生という問題がある。

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。

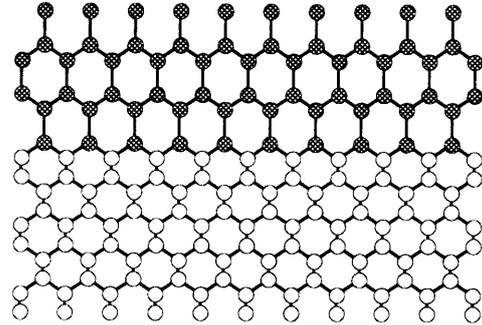
また、バッファ層の変形として図1.6(b)に示すような中間層の挿入による方法もある。この場合、転位のピン止め効果のある材料の層を用いることが効果的である。

1.2.3.2 二段階成長

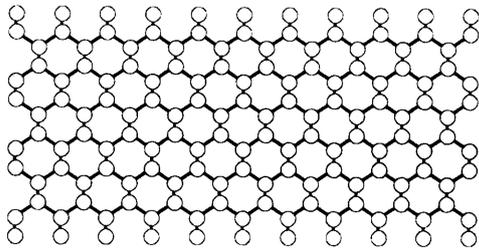
Si上にGaAsを高温で成長させると、その成長モードは図1.7(a)のように3次元(立体)的となる。また、材料によっては成長モードが図1.7(b)のような3



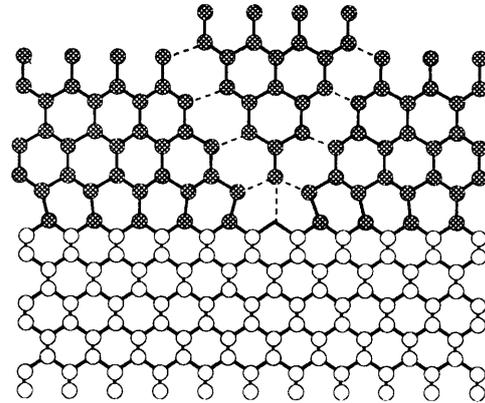
(a) 無歪みの場合のGaAs(成長層)



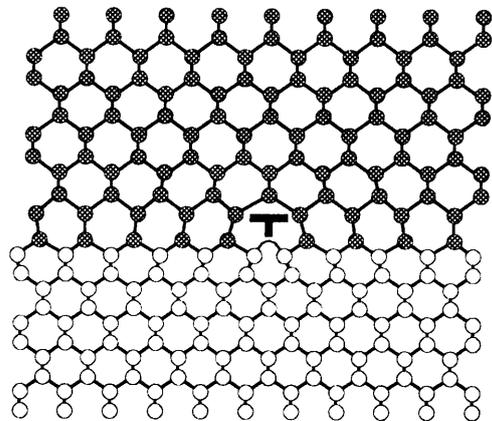
(c) 臨界膜厚以下の状態



(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

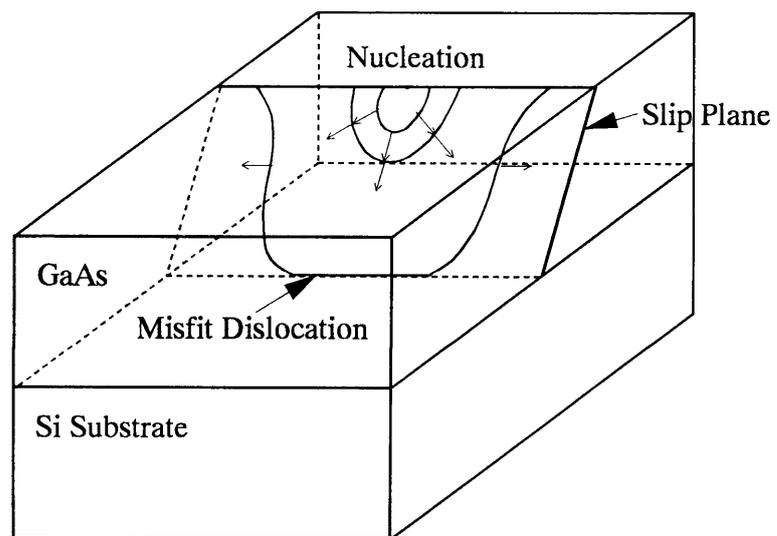
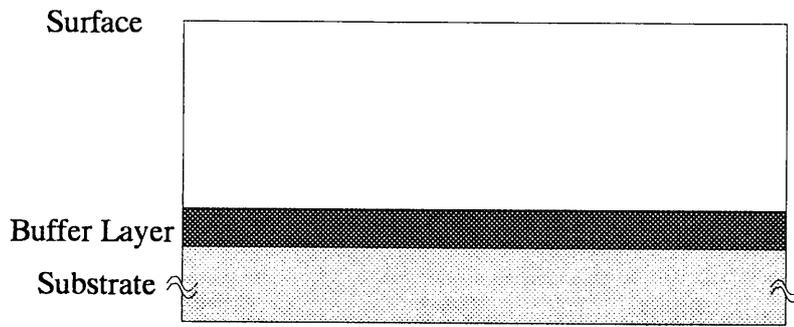
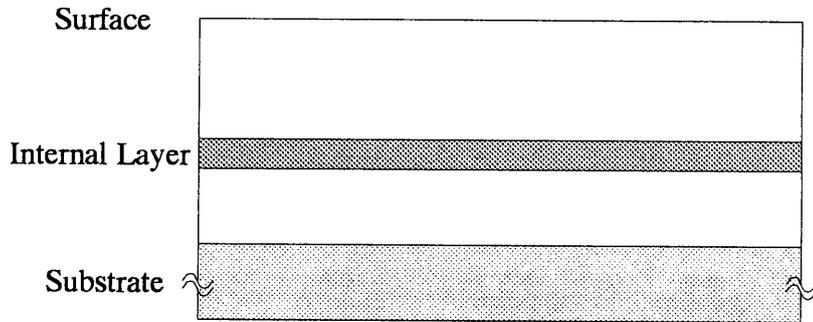


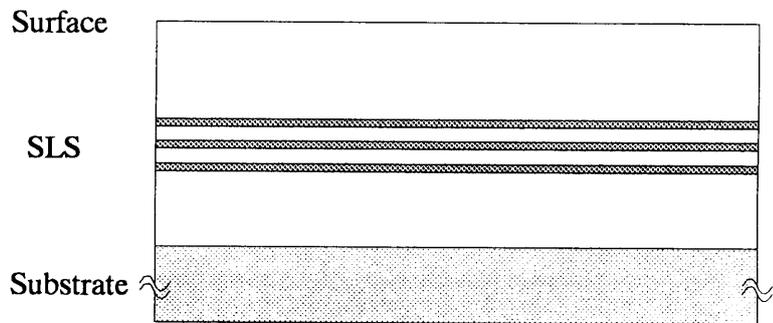
図 1.5 転位の発生の様子



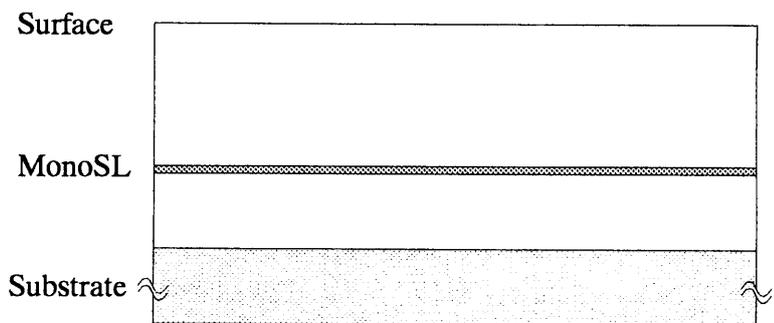
(a) with Buffer Layer



(b) with Internal Layer

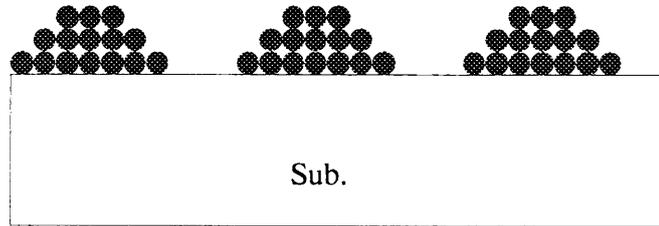


(c) with Strain Layers Superlattice

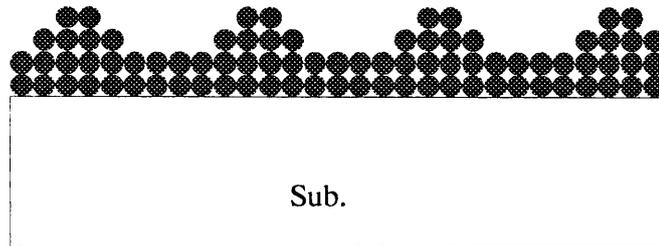


(d) with Mono Strain Layer

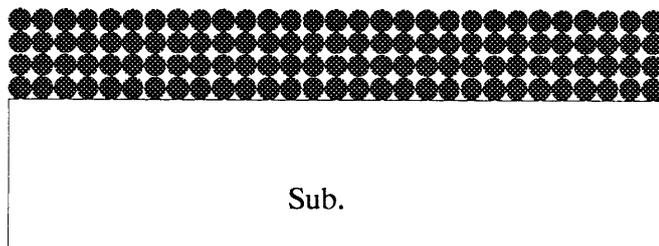
図 1.6 転位の伸張防止のための挿入層
これらによりデバイス作製層への貫通転位の侵入を防ぐ



(a) 3D growth



(b) 2D+3D growth



(c) 2D growth

図 1.7 成長モード

次元的と2次元的中間形態をとる。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⁵³⁾。

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^{54,55)}。

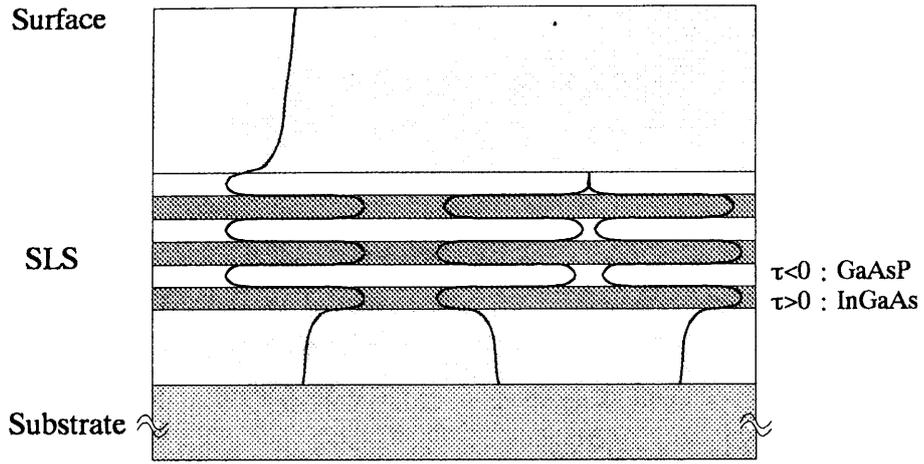
この方法は、成長表面から導入される転位に対しては全く効果を持たないので、単独ではなく他の方法と組み合わせて利用することが必要である。

1.2.3.4 歪超格子の導入

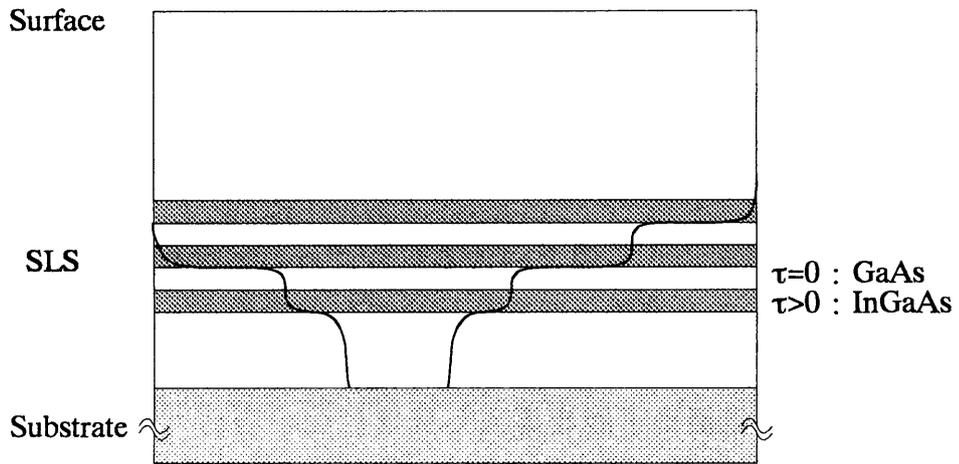
GaAs層の途中に歪超格子層を導入し貫通転位の表面への伝搬を抑制する方法⁴⁶⁾を図1.6(c)に示す。歪超格子層の界面には格子歪が蓄積されていて、界面に達した貫通転位がこの歪により湾曲し、他の湾曲した転位と相互作用を起こし、閉ループを形成し、超格子の上部へと伸展しなくなる。歪超格子中にはこのような効果を与える格子歪を持った界面が多数存在するので、転位の増殖抑制効果が期待できる。

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。

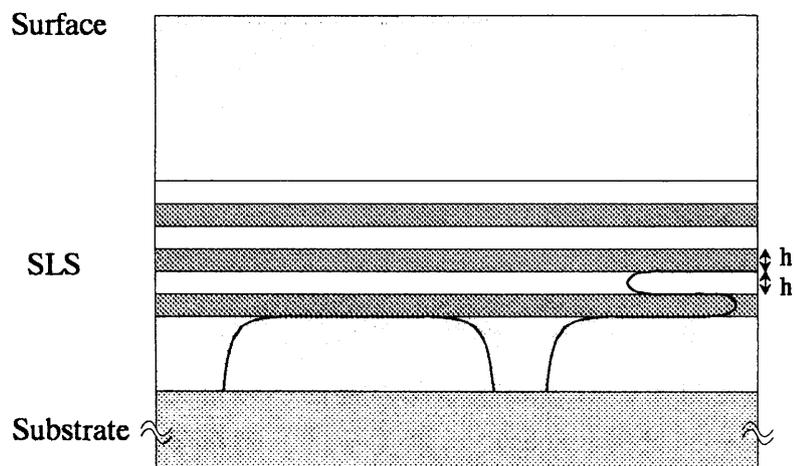
現在までに、多用されている歪超格子層は各層への応力の入り方により2種類に分けられる。一つは図1.8(a)に示すように、超格子内部の各層で逆方向の応力を受け、超格子全体の平均としては格子歪を与えないInGaAs/GaAsP構造のものである⁵⁶⁾。この構造では転位対消滅効果を利用する。他の一つは図1.8(b)に示すように、超格子内部の各層は応力を受ける層と受けな



(a) 転位対消滅効果(InGaAs/GaAsP)



(b) 掃き出し効果(InGaAs/GaAs)



(c) ブロッキング効果

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⁵⁷⁾。

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⁵⁸⁾。

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)⁵⁹⁾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)⁶⁰⁾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 10^5cm^{-2} 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⁶¹⁾。

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

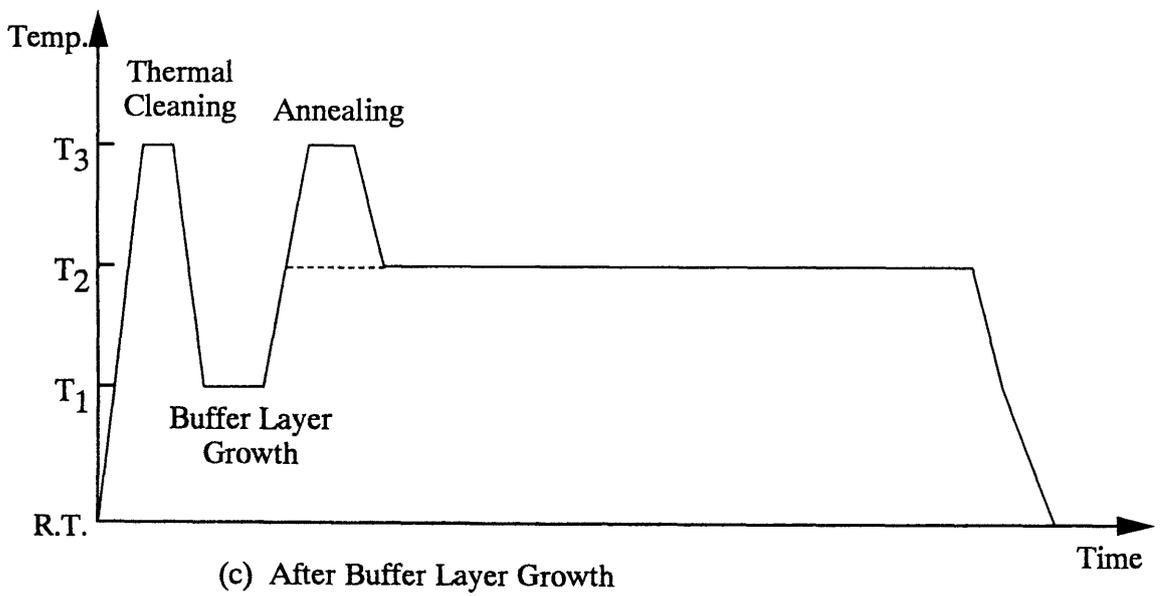
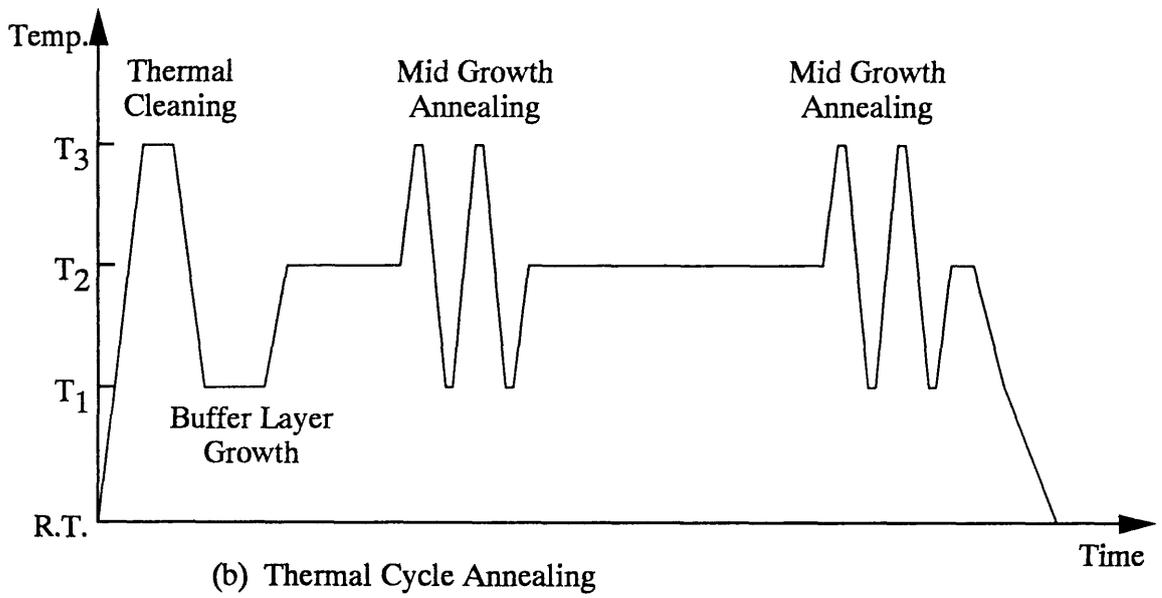
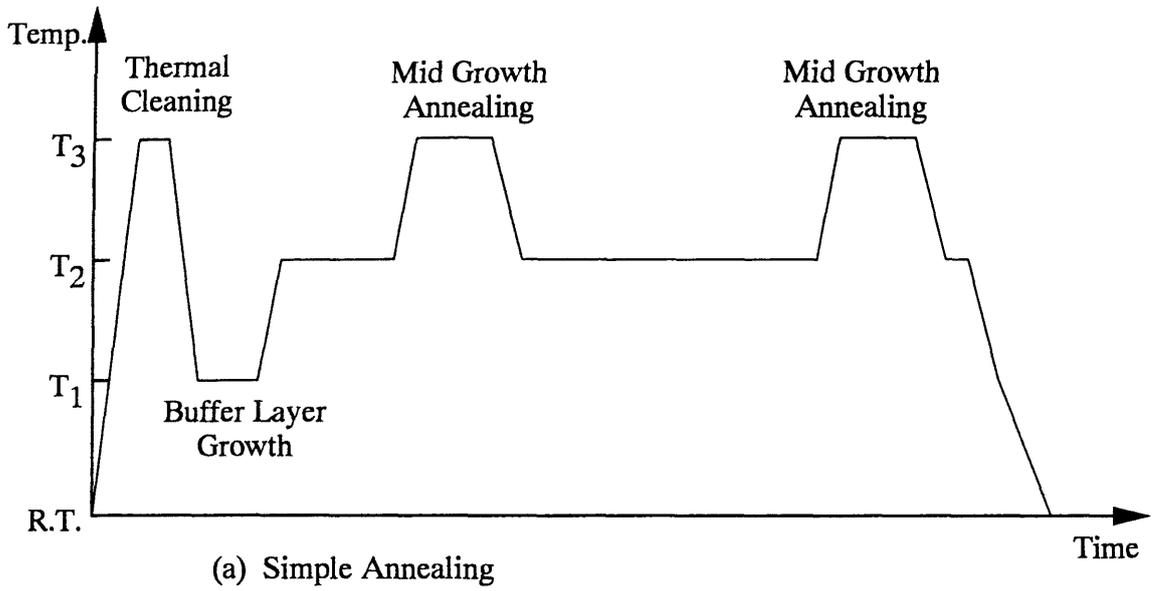


図 1.9 熱処理法

る。SiとGaAsの熱膨張係数は300K付近においてそれぞれ、 $2.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、 $6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 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°C程度の低温での成長が可能になっている。

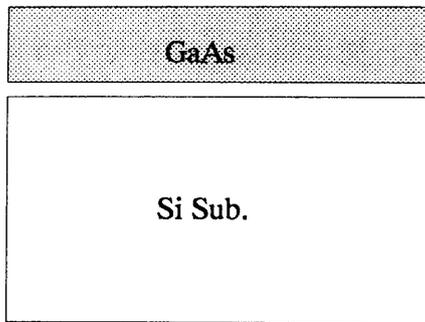
さらに、原子の表面移動を促進させた方法として、MEE(Migration Enhanced Epitaxy)法がある⁶²⁾。熱サイクル、歪超格子の導入により、 $7 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ の低転位密度の結晶が得られている。

他に、単原子層つつ成長させる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。

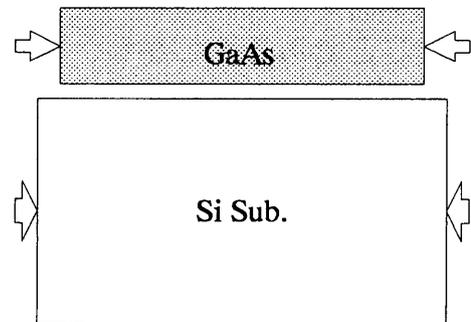
1.2.4.3 選択成長

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⁶³⁾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

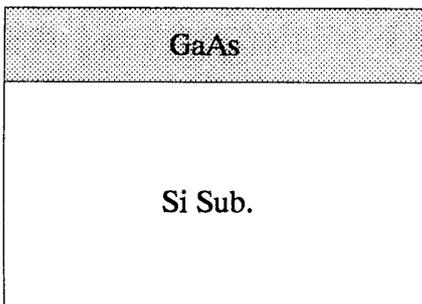


T=Growth Temp.

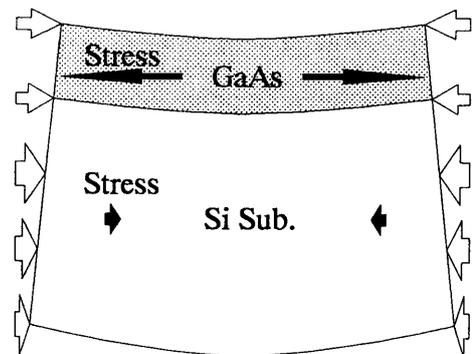


T=Room Temp.

(a) SiとGaAsの結合がない場合



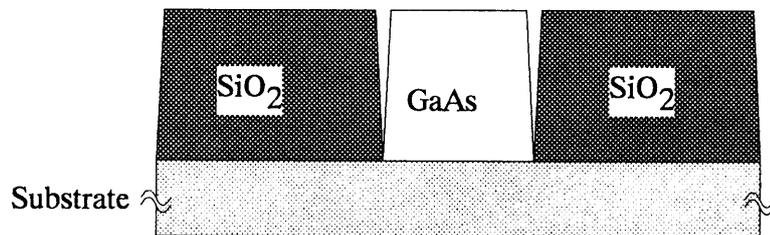
T=Growth Temp.



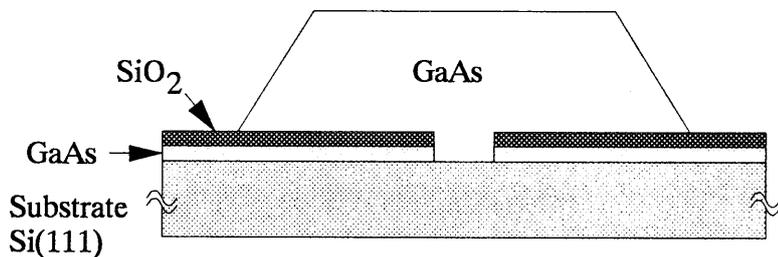
T=Room Temp.

(b) 実際のヘテロ成長場合

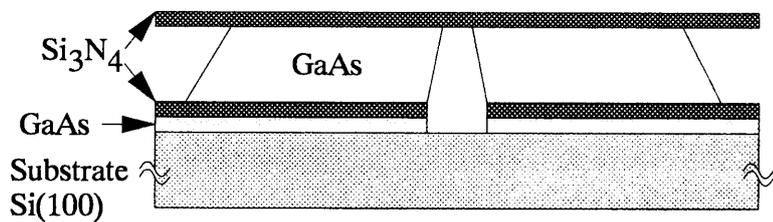
図 1.10 熱膨張係数による冷却過程での変形



(a) パターン内部への成長



(b) パターンを通したラテラル成長
(Epitaxial Layer Overgrowth)



(c) 酸化膜間へのラテラル成長
(Conformal Growth)

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SiO₂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⁶⁴⁾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⁶⁵⁾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 10^5cm^{-2} 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⁶⁶⁾。

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。

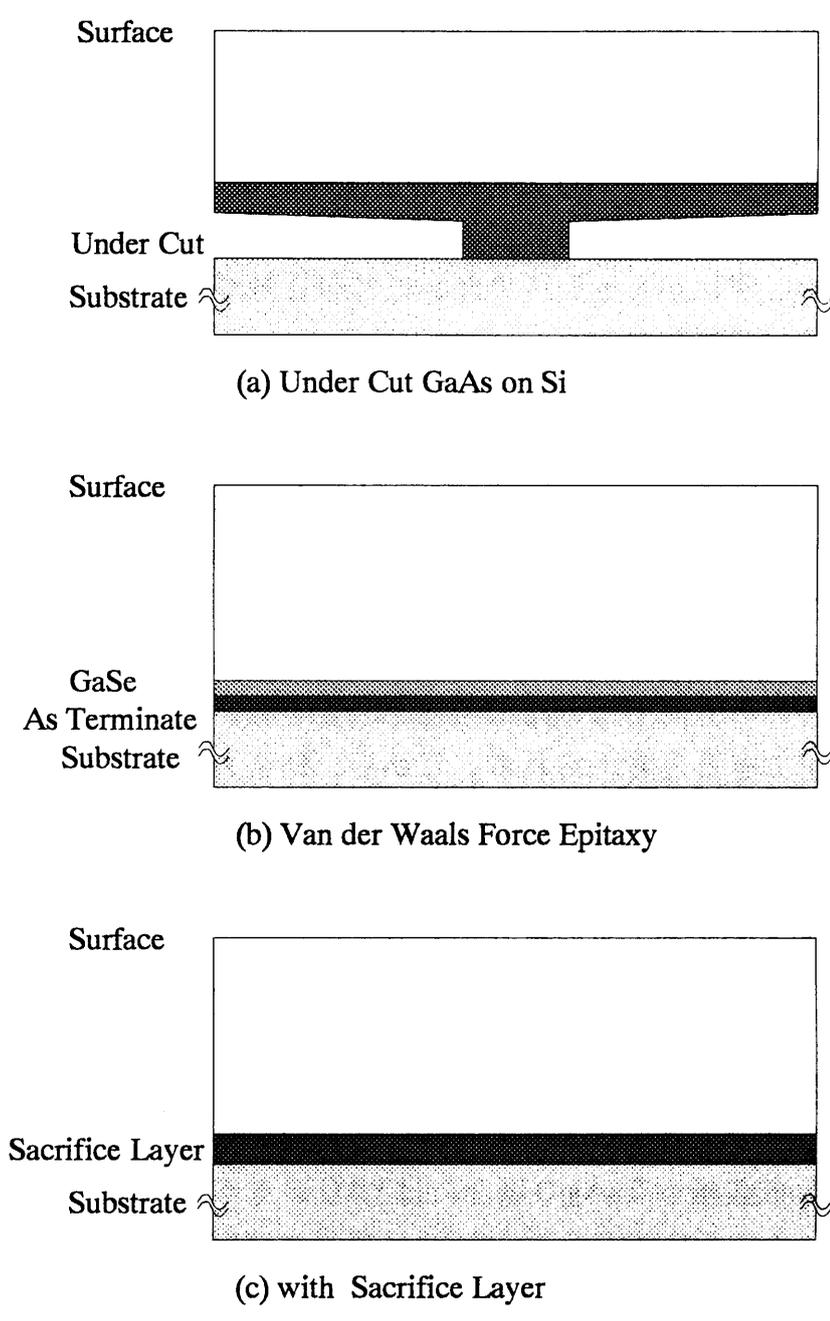


図 1.12 熱的不整合による熱応力を緩和する方法

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、基板と成長層が電氣的・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⁶⁷⁾。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⁶⁸⁾。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、1.064 μm 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氣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がドーピングされる。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の気相中への拡散には、基板の裏面、端面を十分な厚さのSiO₂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SiO₂で覆うことによりキャリア濃度を10¹⁶cm⁻³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⁶⁹⁾。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。

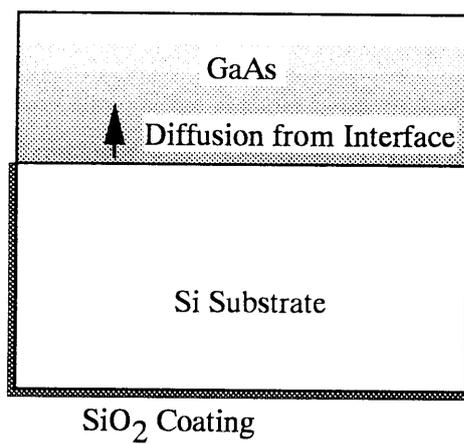
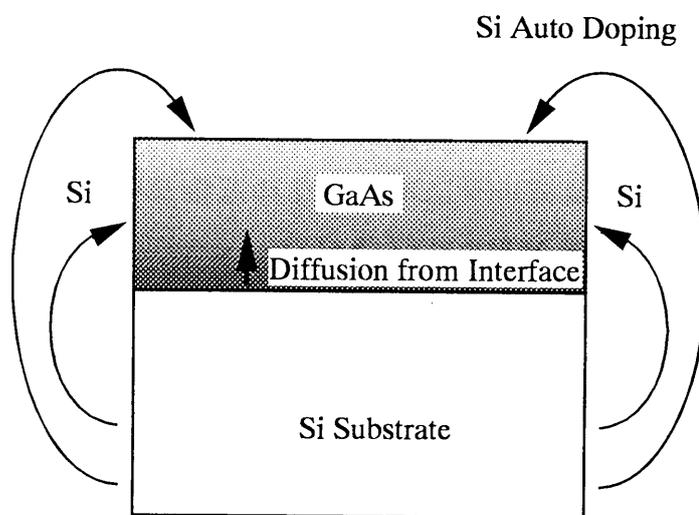


図 1.13 Si のオートドーピングと軽減策

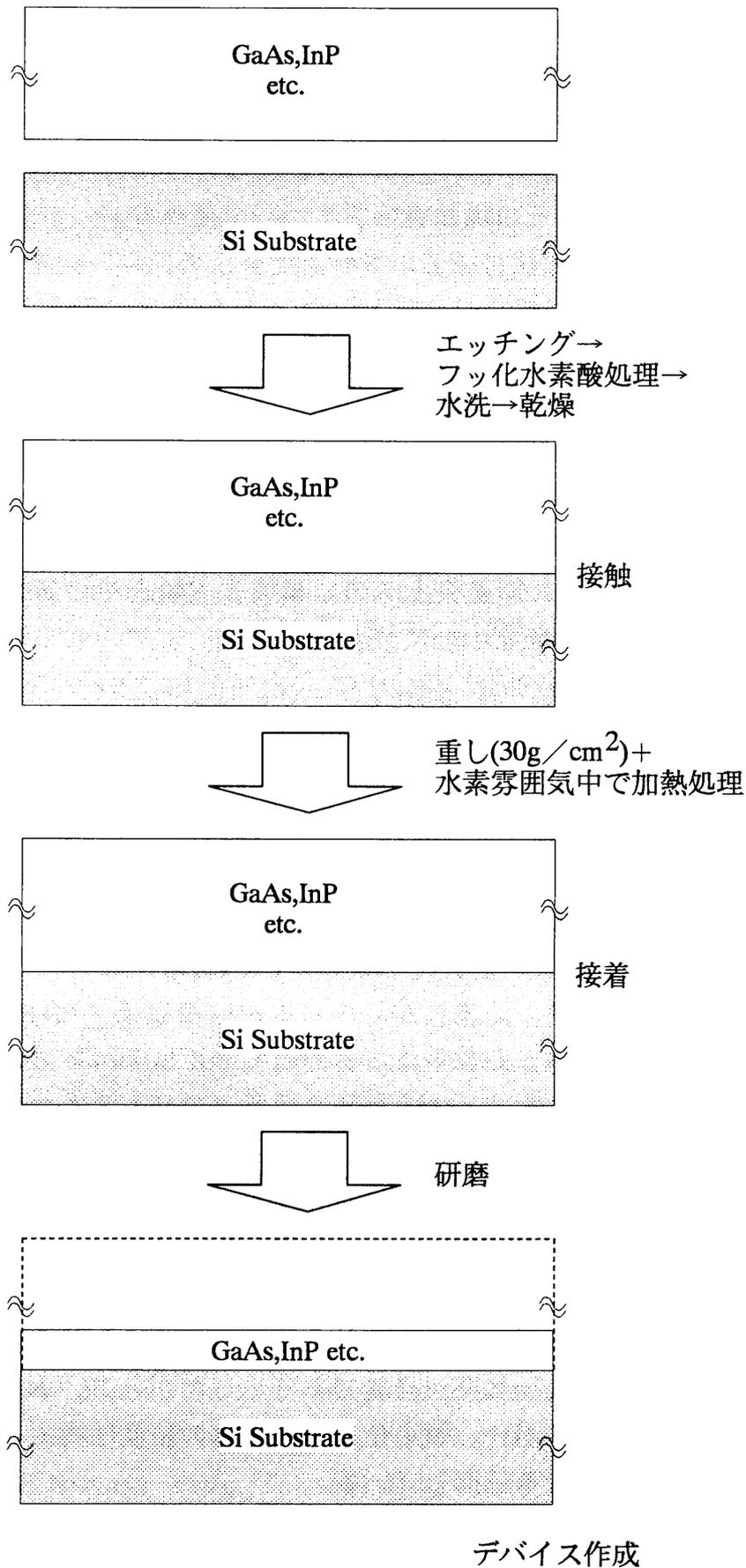


図 1.14 貼り合わせによるSi上化合物半導体の作製法

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レーザー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、レーザー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基板上へヘ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。

参考文献

- 1) 永井治男, 安達定雄, 福井孝志, 「Ⅲ-V族半導体混晶」, コロナ社 (1988).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 8) T.Soga, T.Kato, M.Umeno and T.Jimbo, "Photovoltaic properties of an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 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).
- 10) Y.Hasegawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "AlGaAs/GaAs light-emitting 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ー」, 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).
- 21) 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_xGa_{1-x}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, "High-quality 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 self-annihilation 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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ ", 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.Matyj, 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).

第2章 高真空結晶成長装置

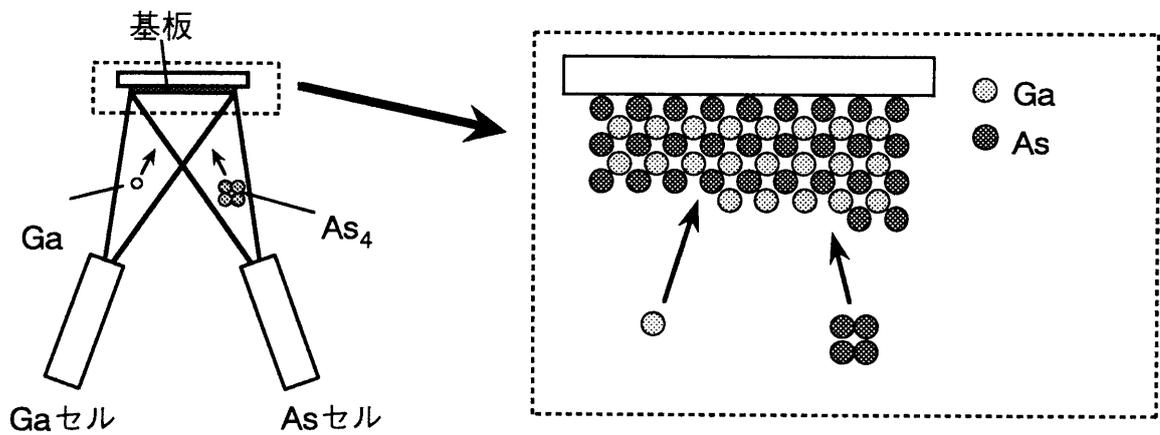
本章¹⁾では、半導体のエピタキシャル結晶成長装置の開発の現状とその分類をまとめ、つぎに高真空を用いる分子線エピタキシー-MBE法と化学ビームエピタキシー-CBE法について本研究に用いる有用性を議論する。そして本研究に使用した主実験装置であるMBE装置とCBE装置のシステム構成ならびに周辺機器装置について述べる。

2.1 結晶成長装置の開発動向

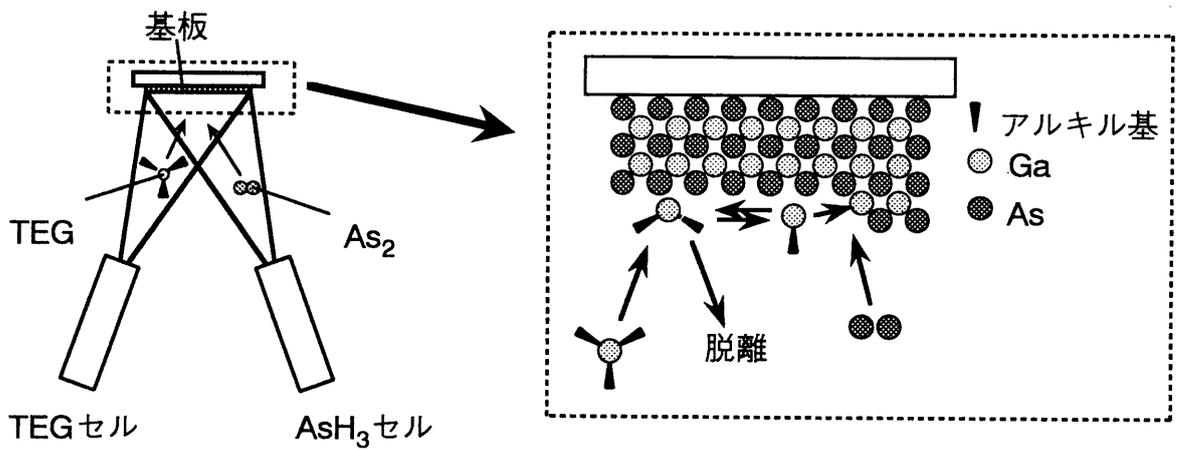
図2.1に結晶成長プロセスの概念図を示す。各方法装置の分類を図2.2に示す。半導体の結晶成長の方法は、その原料の供給法により2種類に分類される。その一つは液相による原料供給法であり、もう一つは気相による原料の供給法である。

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、 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、 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



(a)



(b)

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

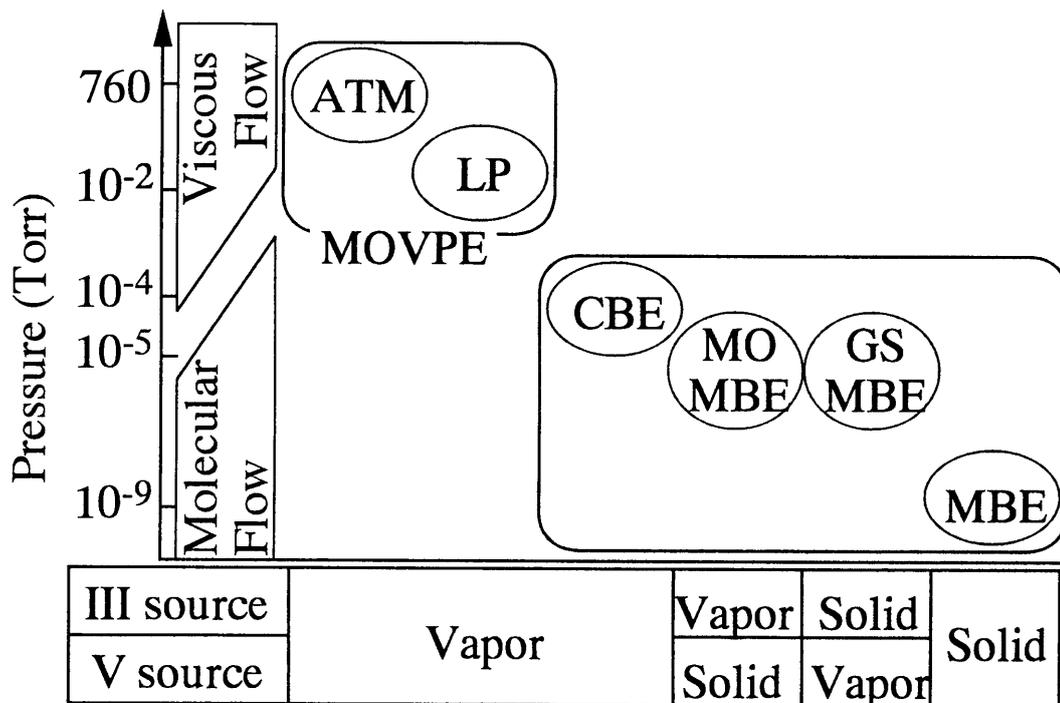


図2.2 結晶成長装置の分類

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 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^{2,3)}。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、

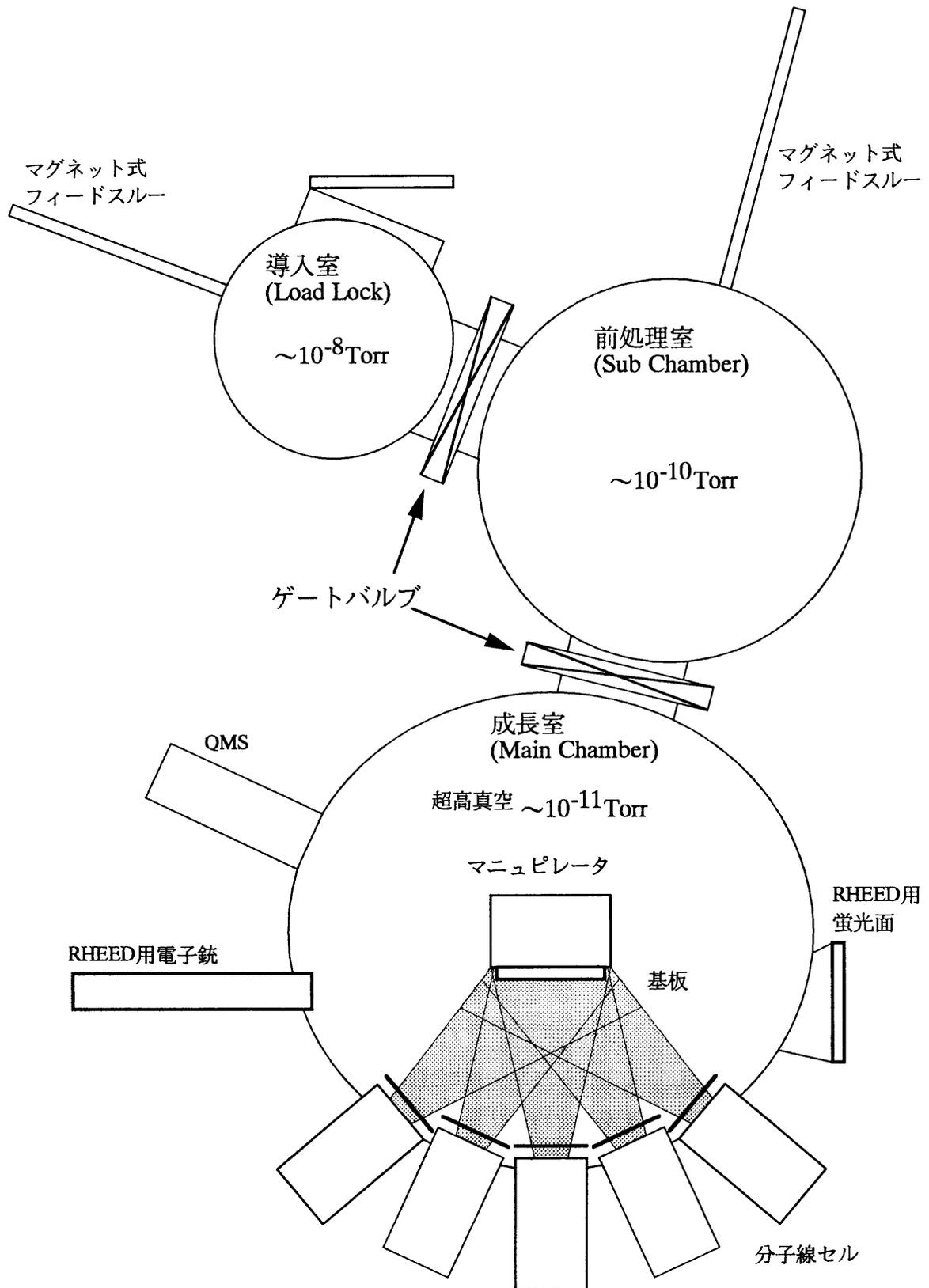


図 2.3 3室式MBE装置の概念図

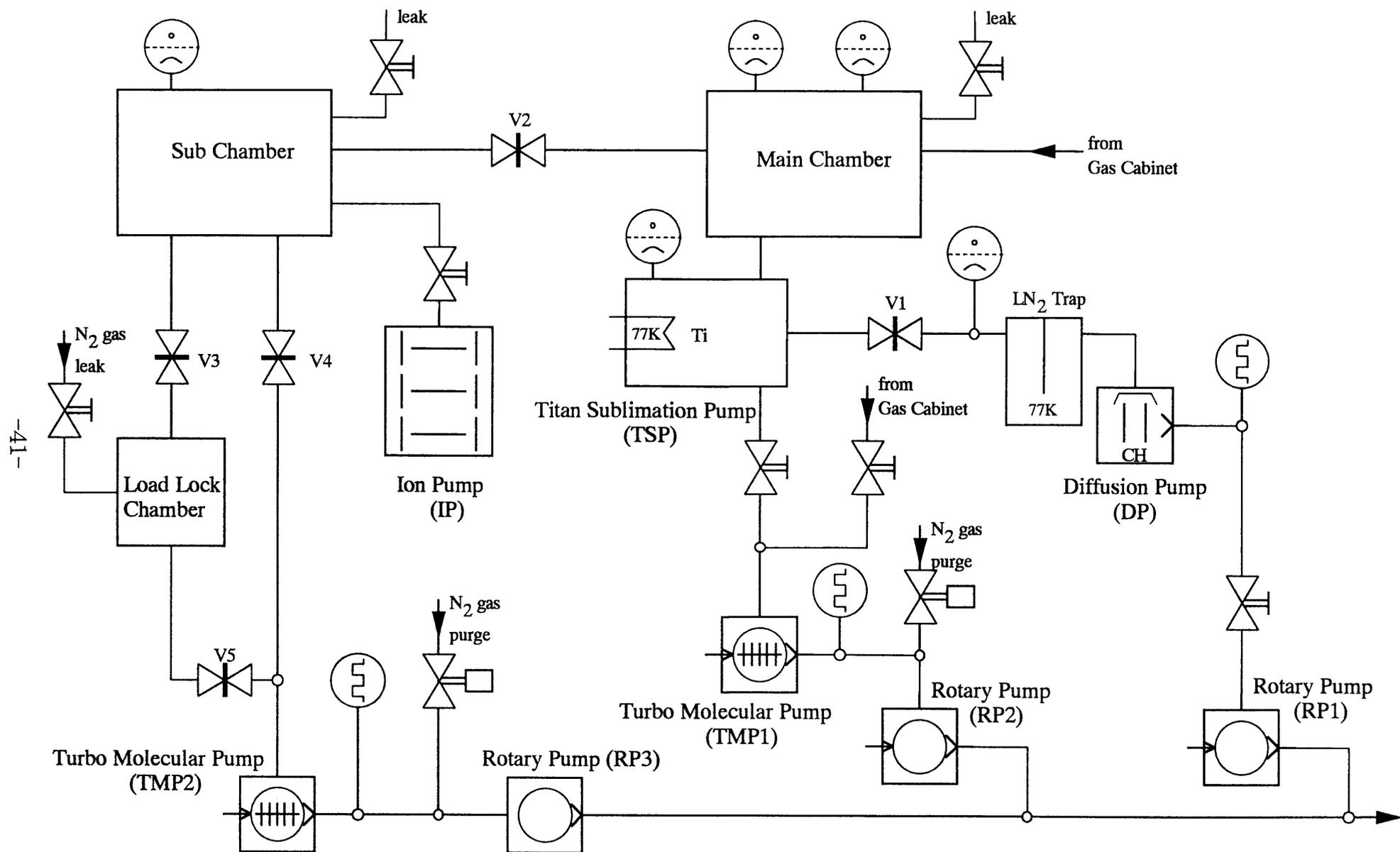
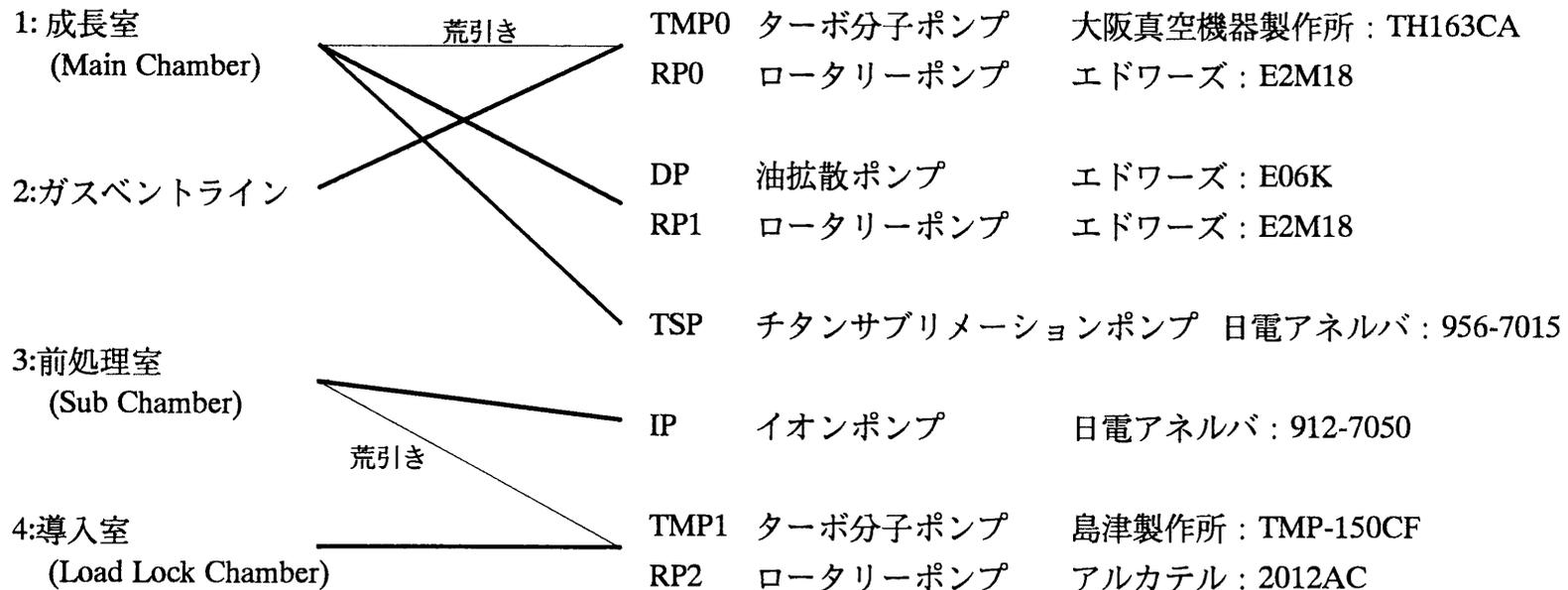


図 2.4 MBE装置の排気系

表2.1 MBE 装置のポンプ構成



As₄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As₄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As₄の形で基板に到達し、基板表面での解離によりAs₂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As₂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^{4,5)}。

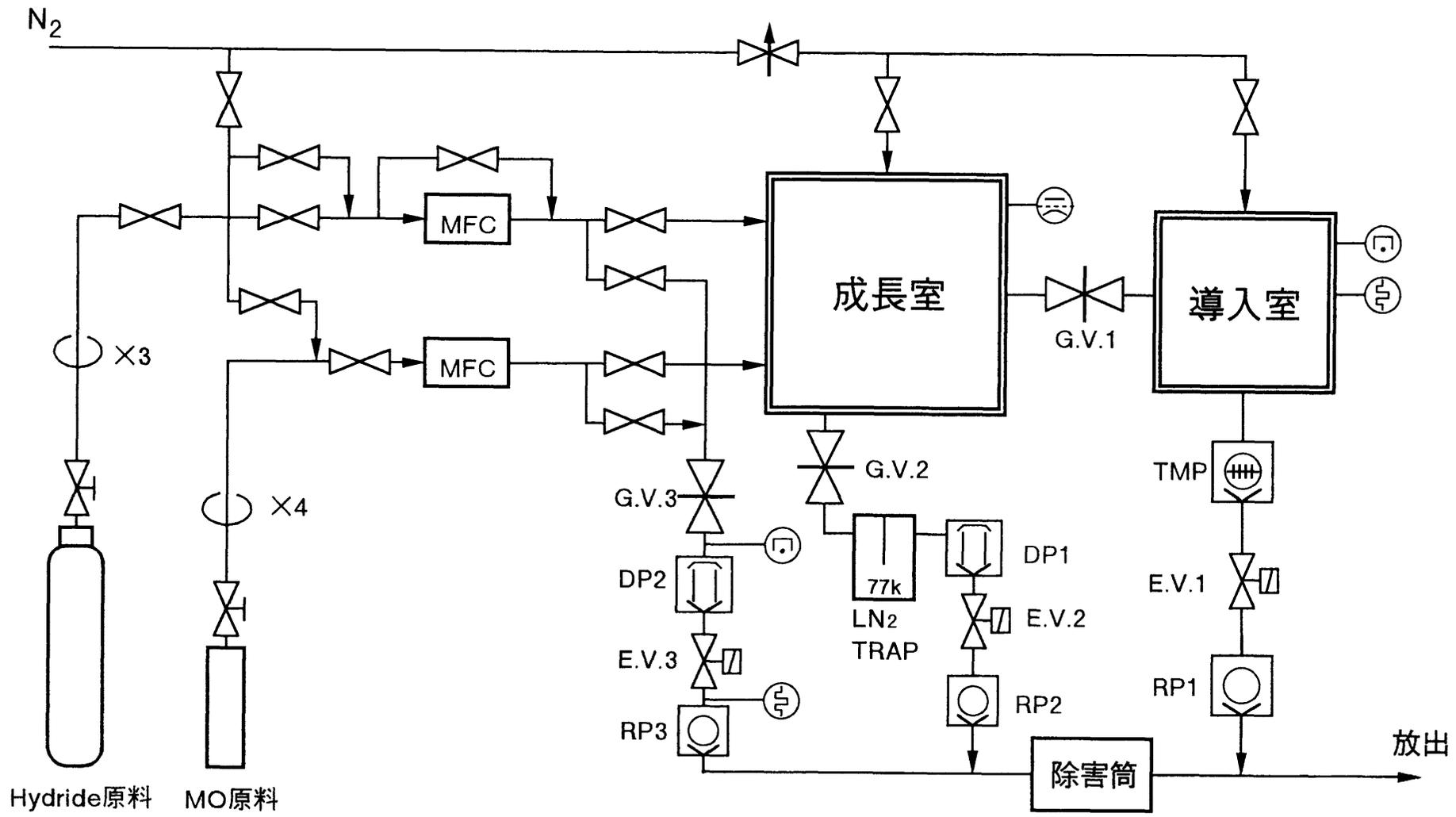
CBE法は図2.2に示すようにMOVPE法とMBE法の間で分類され、次のような特徴を持っている。まず、MOVPE法と比較した場合、成長中のその場観察が可能であること、成長膜厚の原子層制御が可能であることにより低温での結晶成長が可能であることなどがある。また、MBE法と比較した場合、原料の供給が真空槽の外部にあるので交換補充が容易であること、原料の流量コントロールが可能で多元混晶の結晶成長が容易であることなどがある。

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ので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AsH₃やPH₃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(CH₃)₃ (TEGa)、InソースのIn(C₂H₅)₃ (TMIn)、AlソースのAl(C₂H₅)₃ (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: ロータリーポンプ

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²⁾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

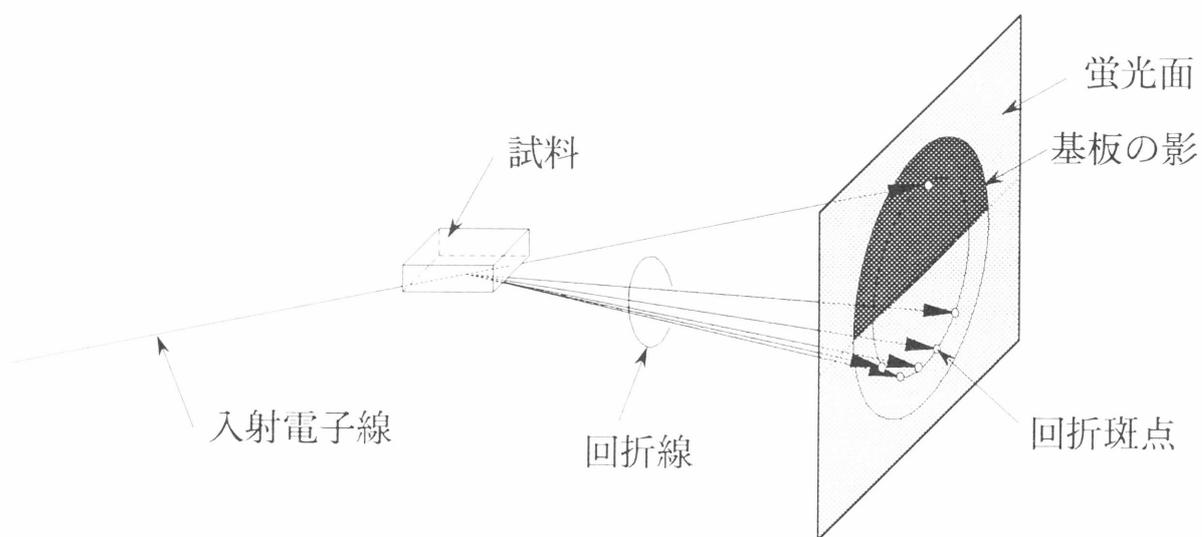


図 2.6 RHEEDの原理

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^{1,2)}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°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、 2×1 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℃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℃付近で 2×1 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℃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℃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℃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^{3,4)}。

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+H₂O₂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℃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℃まではほとんど変化がなく2×1の超構造を保ち、700℃を越えたところから2×1の超構造の強度が落ち、780℃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℃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℃から水素の分圧が増加し、300℃前後でピークを示した。その後、650℃から炭化水素によるピークが増加している。800℃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 2×1 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°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°C 程度であり、酸化被膜処理の場合は 680°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⁵⁾。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。

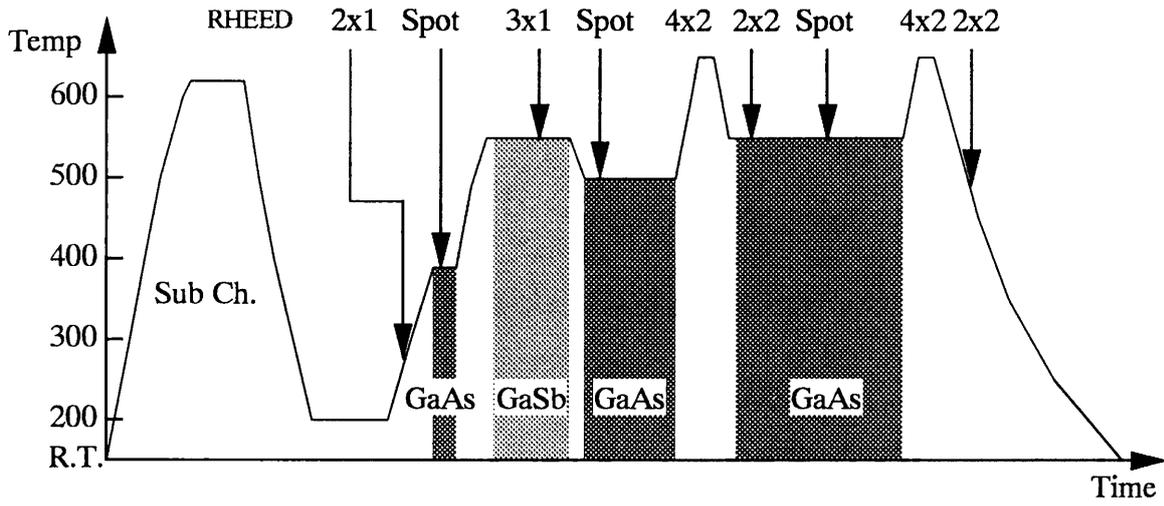
転位には、Si基板と成長層との間の格子不整合により生じるミスフィット転位と、熱不整合により生じた応力を緩和するために導入される緩和転位がある。ミスフィットの転位は成長時に成長界面から導入されるので、成長中に貫通しないような工夫を加えることで抑制可能である。例えば、GeやGaPのバッファ層、歪み超格子、InP中間層などが考案されていて成長時の貫通転位密度は 10^5cm^{-2} 台まで低減できることが確認されている。しかし、緩和転位は成長温度もしくは熱処理温度からの降温時における応力の発生に伴い導入されてしまう。そのため根本的には、成長温度を転位の導入や移動の起こらない約 300°C 以下の低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

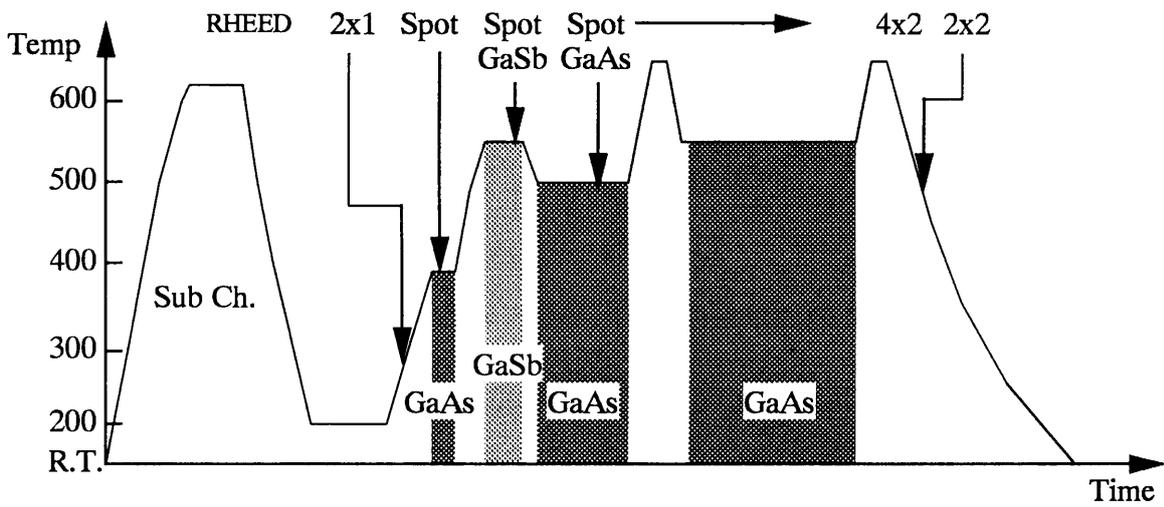
3.3 Si基板上へのGaSbとGaAsの成長

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⁶⁾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。

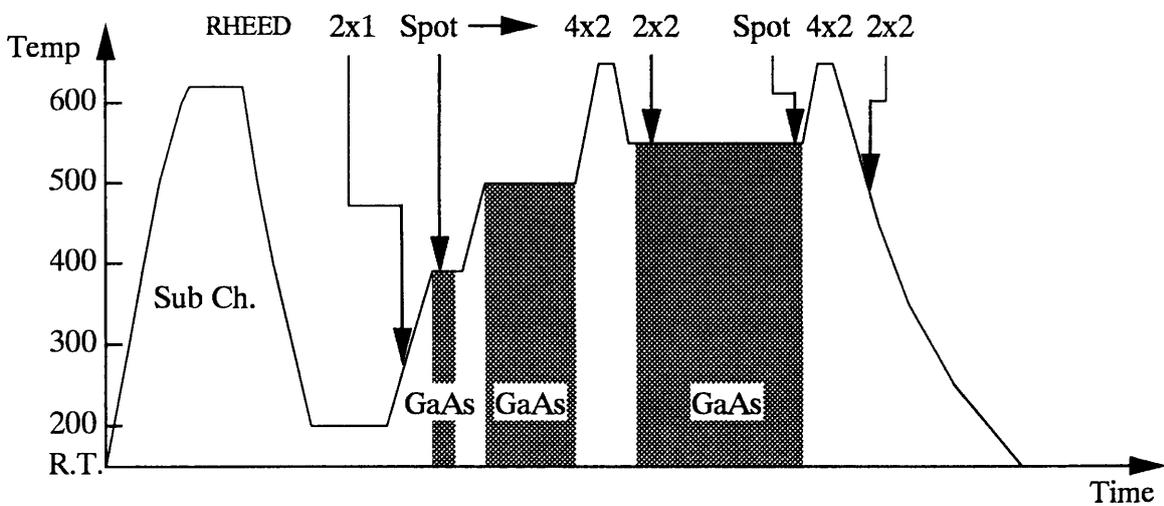
基板温度は、図3.1のように変化させながら成長実験を行った。成長条件と各段階でのRHEED観察結果を以下に示す。第一段目のSi上のGaAsは基板温度380℃で行い、RHEEDによる観察では、図3.2(a)に示すスポット状に観測されたので、成長は三次元的に行われていると考えられる。成長速度約5nm/minで6分間行い、約30nm成長させた。その後基板温度を500℃にし、V族原料をAsからSbへと変更し、第二段目のGaSbを同じ成長速度約5nm/minで60分間、約0.3 μ m成長させた。この時のRHEEDの観察ではGaSbのストリークが図3.2(b)に示す $\times 3$ の超構造と共に観測された。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 4×2 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 4×2 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 μ m)/GaSb(0.3 μ 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

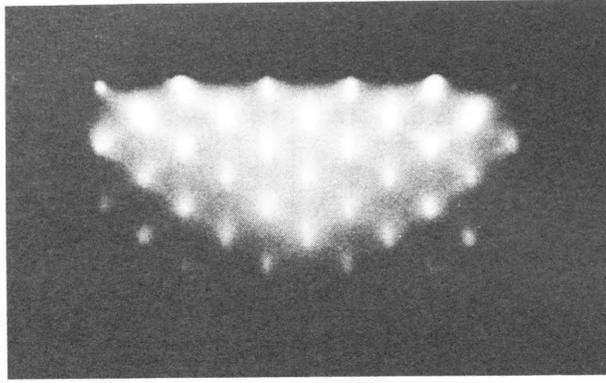


(b) Sample No.1220

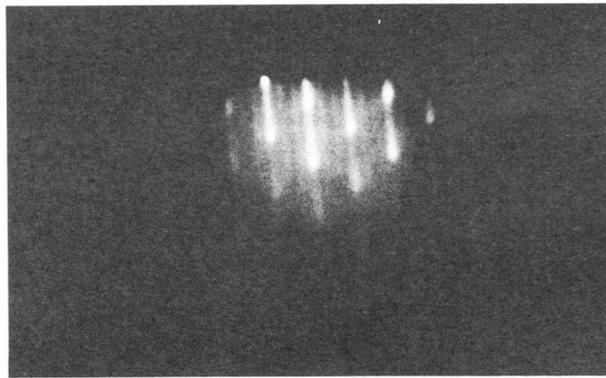


(c) Sample No.1222

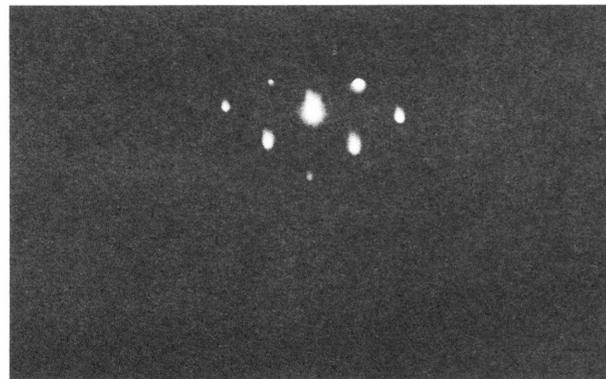
図 3.1 成長時の基板温度変化とRHEED観察結果



(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

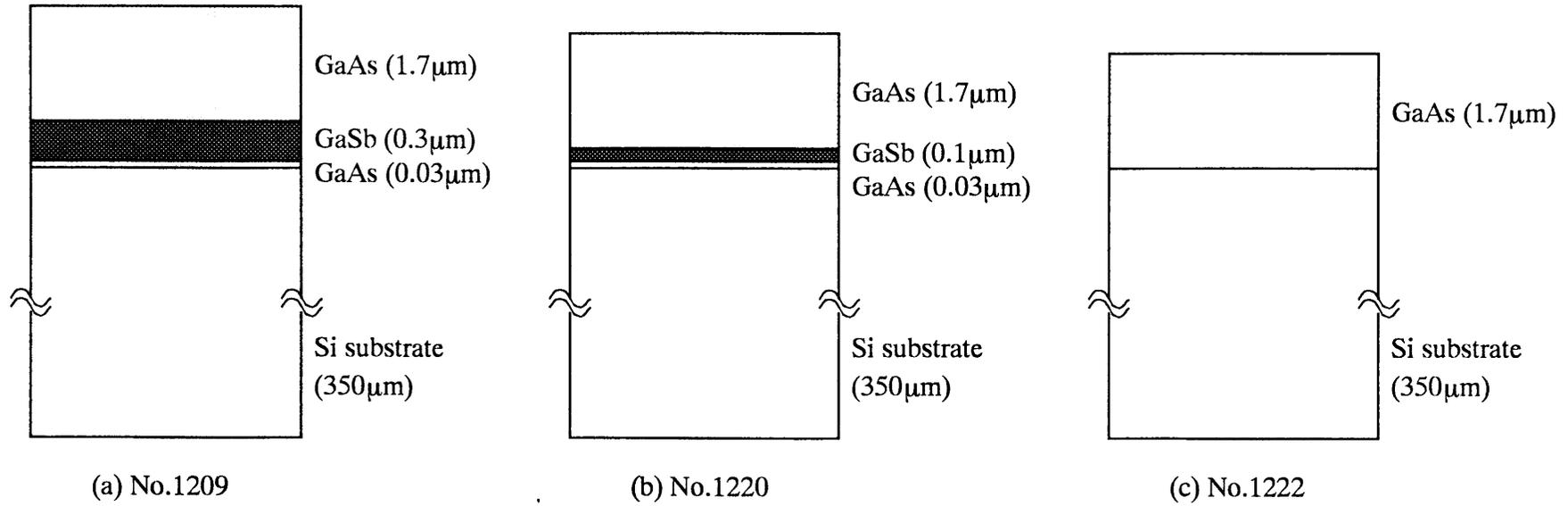


図 3.3 作製試料の構造

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 4×2 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⁷⁾。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

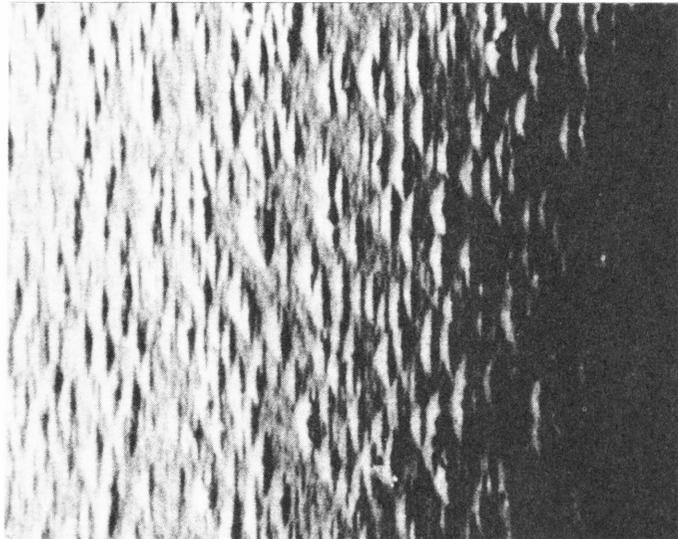
成長した試料についてエッチングを施した後のエッチピット表面観察結果を図3.4に示す。試料No.1209、No.1222については単結晶の成長が実現された。EPDはNo.1209で $3.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 、No.1222で $2.6 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ である。この二種類の試料の結晶成長はうまく行ったといえる。

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。

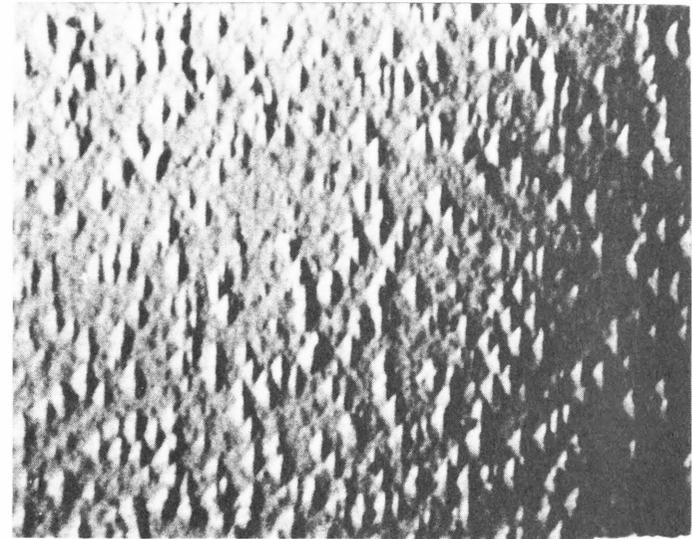
このことにより、GaSb上のGaAs成長は、GaSb表面が平坦であることが成長層の結晶性に大きく寄与しているといえる。また、No.1209の試料はGaSbとGaAsとの格子定数差により新たなミスフィット転位を生じていると考えられるが、転位低減のための対策を採っていないにも関わらず転位密度の大幅な増加がないのでNo.1222と同程度の品質を持っていると考えられる。

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)⁸⁾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

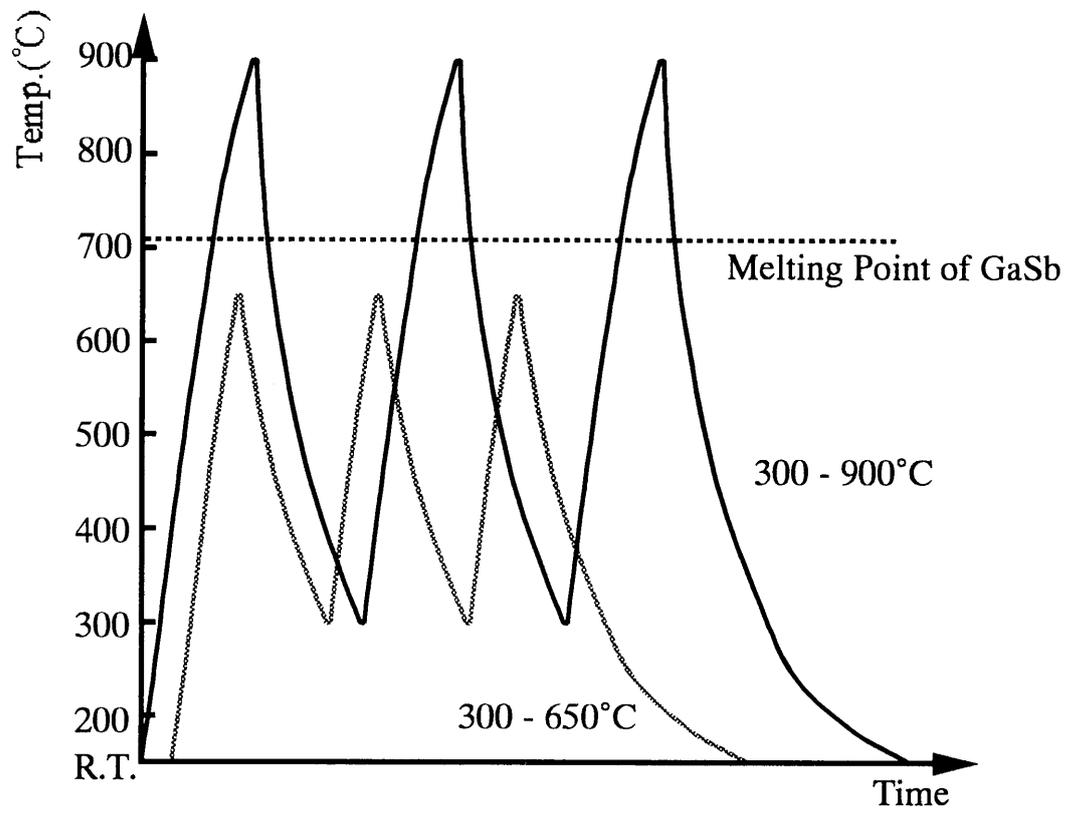
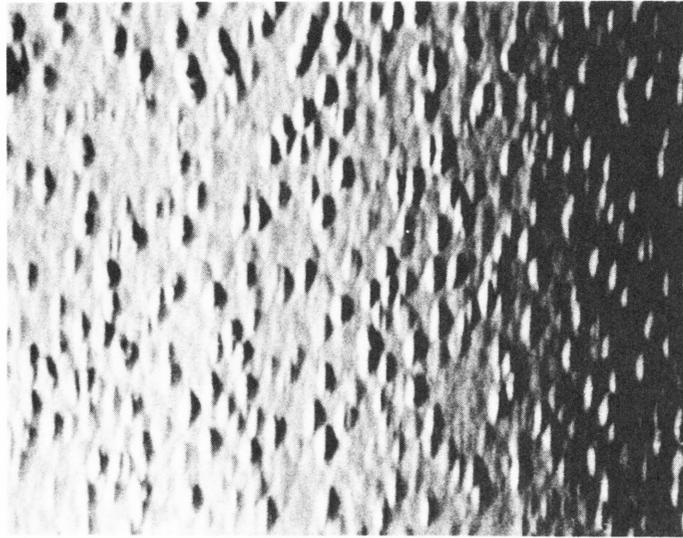
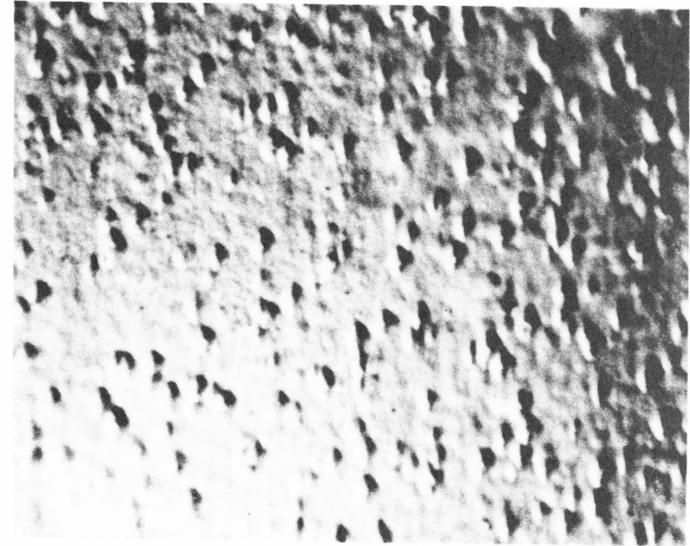


図3.5 熱サイクルアニール温度



10μm

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



10μm

(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 ⁻²)
GaAs/Si without TCA	3.0×10^7
GaAs/GaSb/Si without TCA	3.5×10^7
GaAs/GaSb/Si with TCA(300-650°C)	1.3×10^7
GaAs/GaSb/Si with TCA(300-900°C)	8.5×10^6

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

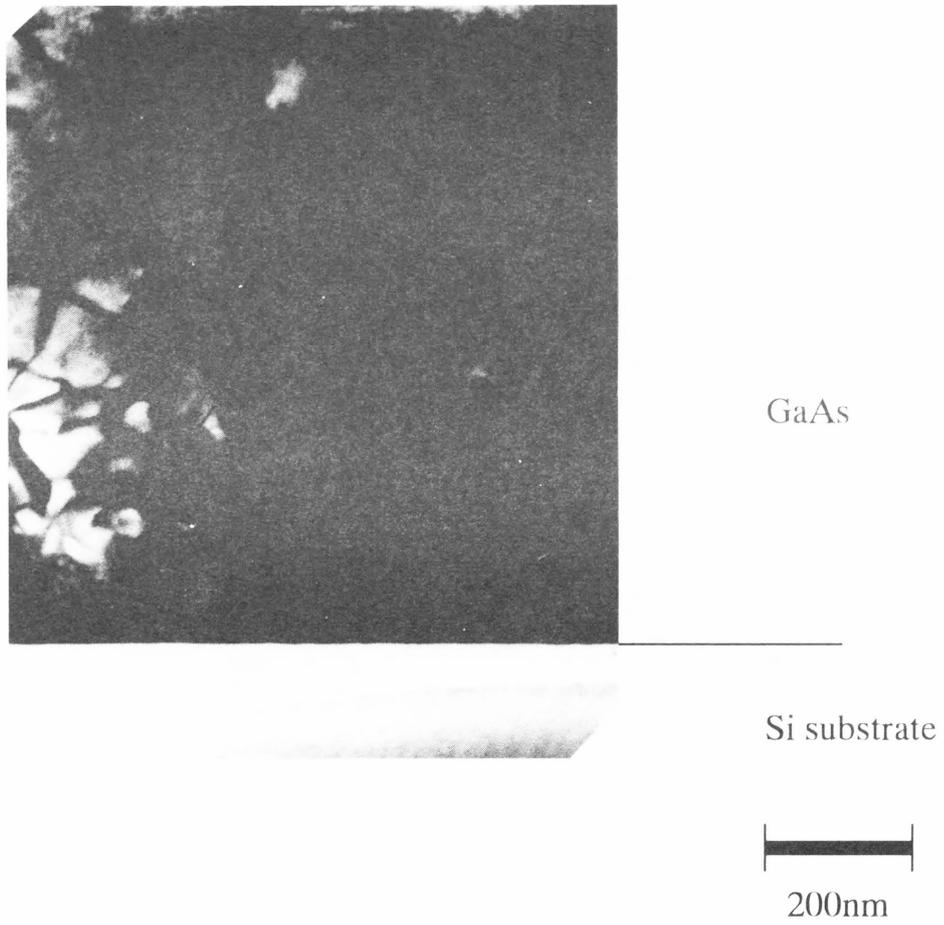


図3.7 断面TEM観察結果

(a)熱サイクル処理を行わない
GaAs/Si

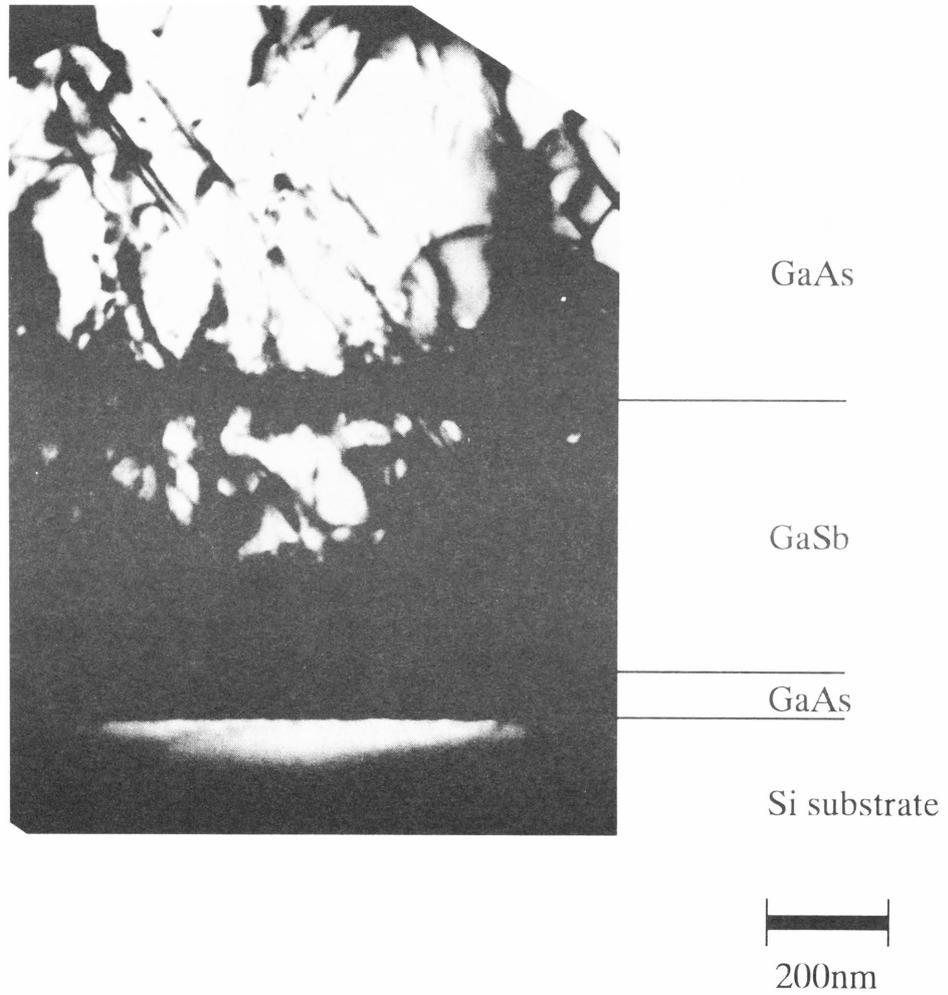


図3.7 断面TEM観察結果
(b)熱サイクル処理を行わない
GaAs/GaSb/Si

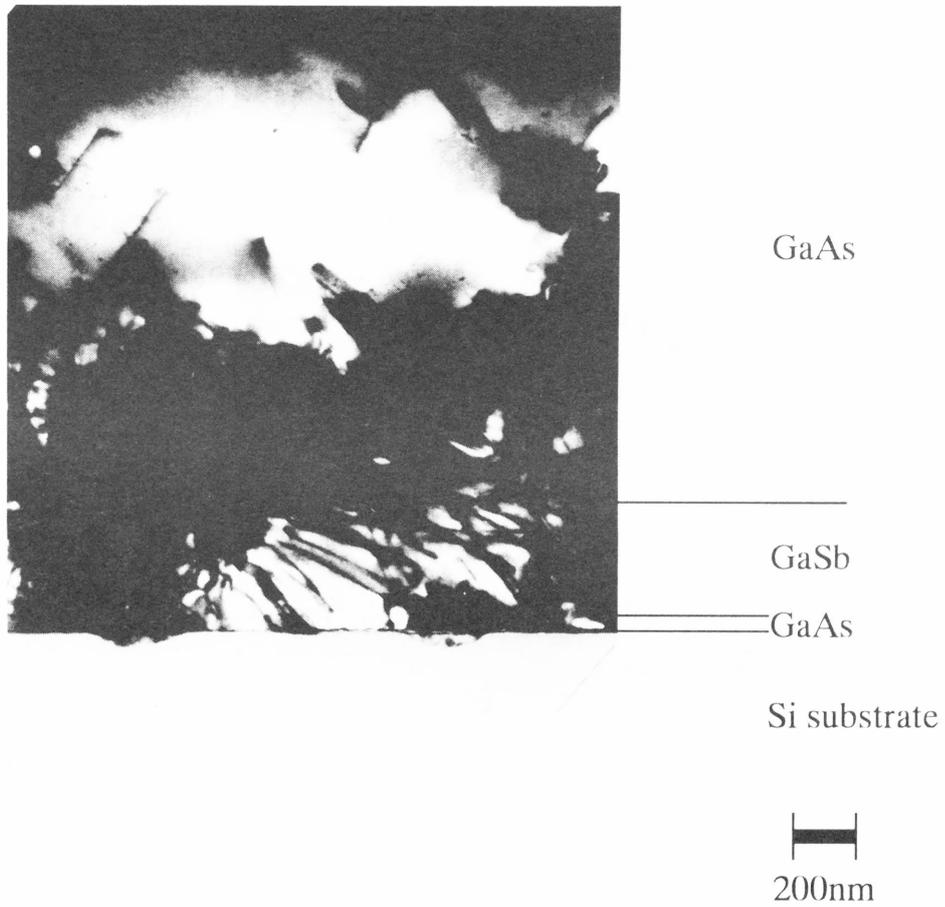


図3.7 断面TEM観察結果
(c)300°Cから650°Cの熱サイクル
処理を行ったGaAs/GaSb/Si

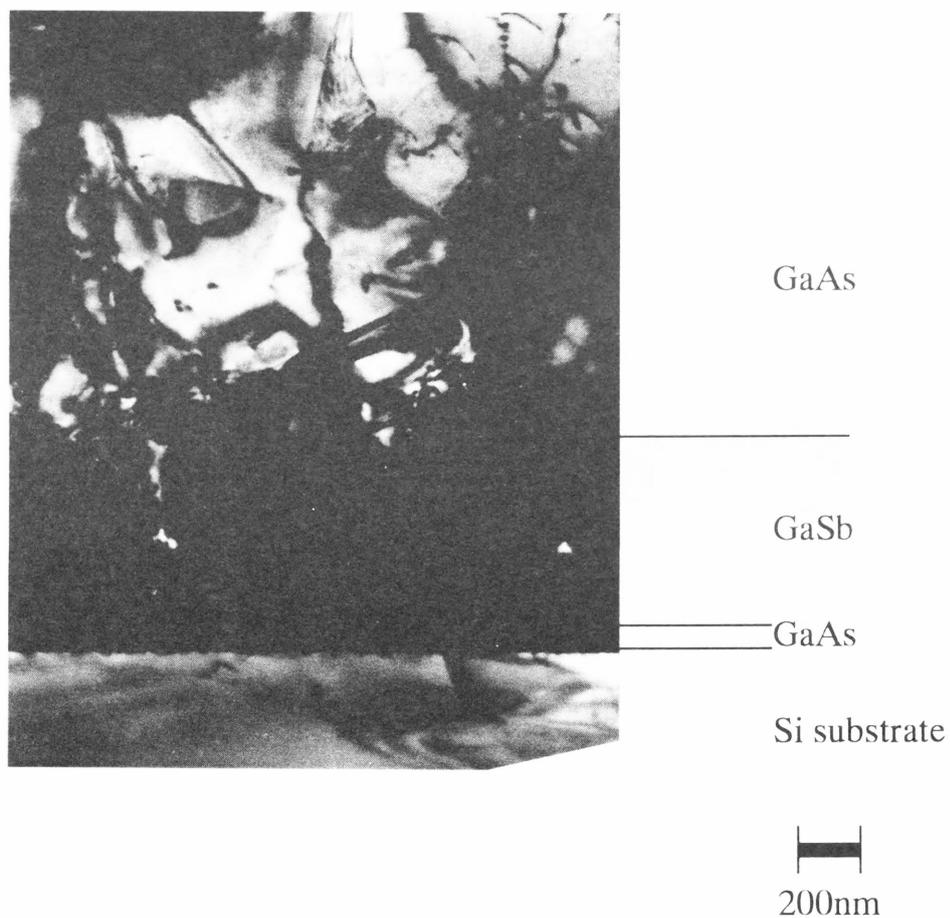


図3.7 断面TEM観察結果

(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の状態では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層が溶融し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ピタキシー」, 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).

第4章 GaSb中間層のYAGレーザー照射による応力緩和

本章¹⁾では、GaAs/GaSb/Si構造にYAGレーザーを照射し中間層の選択的励起について議論する。結晶のバンドギャップエネルギーを調べ、レーザー照射効果をレーザーの基本特性との関係により調べた。フォトルミネッセンス(PL)法により発光スペクトルと歪み応力特性を調べ、結晶性の向上との関係でレーザー照射効果を評価議論する。

4.1 GaAs/GaSb/Si構造

Si上GaAs、GaSbのヘテロエピタキシャル成長結果^{2,3)}に対して、GaAs結晶性向上に対する現在最大の問題点は熱的不整合への対策である。ここで、GaSbには、融点が低い、柔らかい、バンドギャップが小さい(0.72eV)という特徴があり、バンドギャップが1.42eVであるGaAs層を通して図4.1のようにYAGレーザー(波長1.064 μm)による選択的励起が可能である。そのため、図4.2に示すようにGaAsとSiの間にGaSb層を挟み込み、レーザー光照射による選択的励起を行いGaSb層のみを柔らかかな状態とすることで、GaAs層に生じている熱的不整合に起因する応力を緩和されると考えられる。しかし、励起が十分に出来ずに強固な結合のままの部分が残ると、図4.2の右下に示すように応力緩和効果が生じない場合もある。

4.2 レーザー照射による応力緩和

レーザー照射を用いて熱的不整合により生じている応力を緩和することが可能である⁴⁾。そのため、応力が変化したことを評価する必要がある。この評価を行うにはフォトルミネッセンス(PL)を用いるのが簡便である。しかし、MBE法による成長試料では装置にドーピングを行うための原料が用意されていないので、成長層にはほとんど不純物が入っておらず、PL発光強度が小さく正しい評価が出来なかったので、発光を観測しやすいGaAs層をMOCVD法により更に成長させ、その試料に対してレーザー照射の実験を行い、照射前後でのPL発光の様子の変化を測定した。

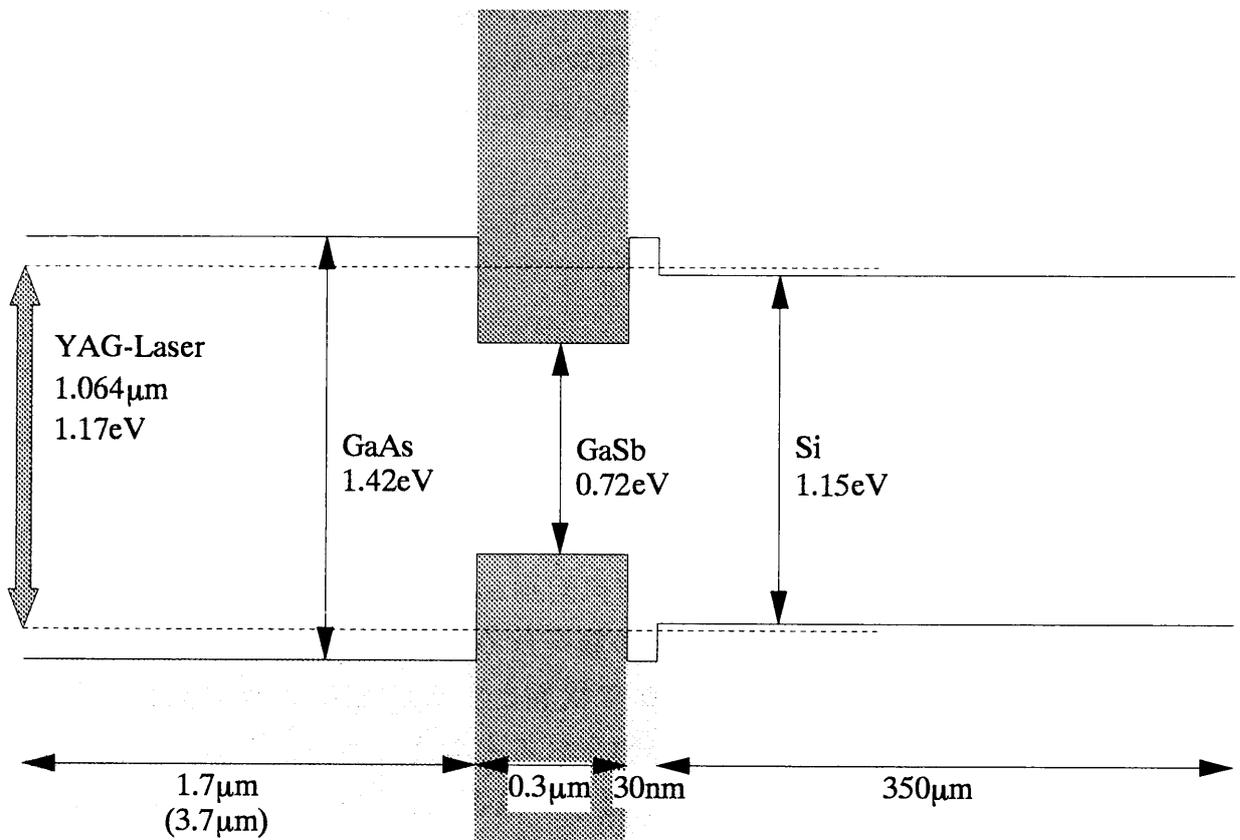


図 4.1 レーザ照射による選択的励起の概念

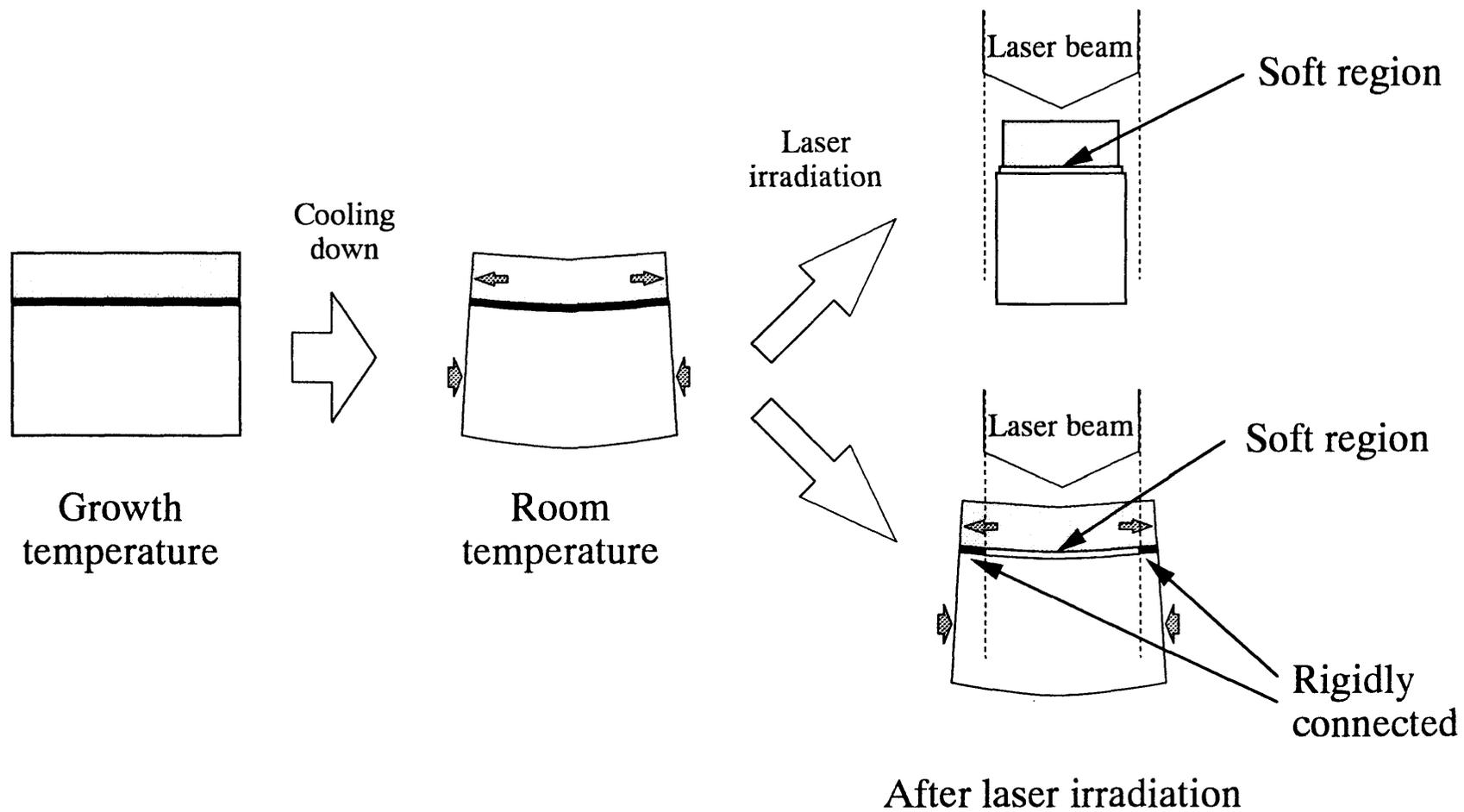


図4.2 GaSb中間層によるSi上GaAs応力緩和の概念

パルスレーザー光の照射による影響の深さ D [m]はそのパルスの幅 t [s]と結晶の熱拡散係数 k [m²/s]に依存し、式(4.1)で与えられる。

$$D = \sqrt{4kt} \quad (4.1)$$

本研究では、GaSb中間層を励起させるためにGaAsに対して透明であるYAGレーザーパルスの照射を行った。照射に用いたパルスレーザーのパルス幅は $t=140$ [ps]であるので、室温でのGaSbの熱拡散係数を $k=1 \times 10^{-4}$ [m²/s]と見積もるとその影響層深さは $D=0.3$ [μ m]程度である。このことは、レーザー光の影響がGaSb層とGaAs層の極一部に限られることを示しており、GaAs層に対するレーザー照射による悪影響は小さいといえる。

4.3 レーザ照射実験

図4.3に示すように、MOCVD装置を用いて、Seを 10^{16} cm⁻³程度ドープしたGaAs層を2 μ m再成長させた。この結果、十分な強度のPLの発光が得られ、この方法による応力変化の観測が可能となった。試料No.1209、No.1220、No.1222上にそれぞれ再成長したものを順にNo.0001、No.0002、No.0003と番号づけした。

レーザー照射には、波長1.064 μ mのYAGレーザー(YML-1000P:株ミワテック)を用いた。照射は約40mJ/パルス、1ppsで行い、照射回数を5回及び10回に、照射面積を14mm²のものと、レンズによる集光により8mm²として行った。ゆえに照射強度はそれぞれ、0.28J/cm²、0.50J/cm²である。また、照射試料の大きさは照射面積より大きな場合についても行った。

4.4 特性評価

4.4.1 フォトルミネッセンス(PL)法

フォトルミネッセンス(Photo Luminescence)法は、レーザー光により励起された電子・正孔が再結合する際の発光を分光し、解析する方法である。MBE法によるエピタキシャル成長膜の評価にも用いられている⁵⁾。発光は、バンドギャップなどのエネルギーによるもので、エネルギー E と波長 λ の関係は式(4.2)で与えられる。

$$E = \frac{hc}{n_a \lambda_a} = \frac{1239.854}{n_a \lambda_a} \quad (4.2)$$

ここで、 E :エネルギー(eV)、 λ_a :波長(nm)、 $n_a=1.0002749$:空気の屈折率で

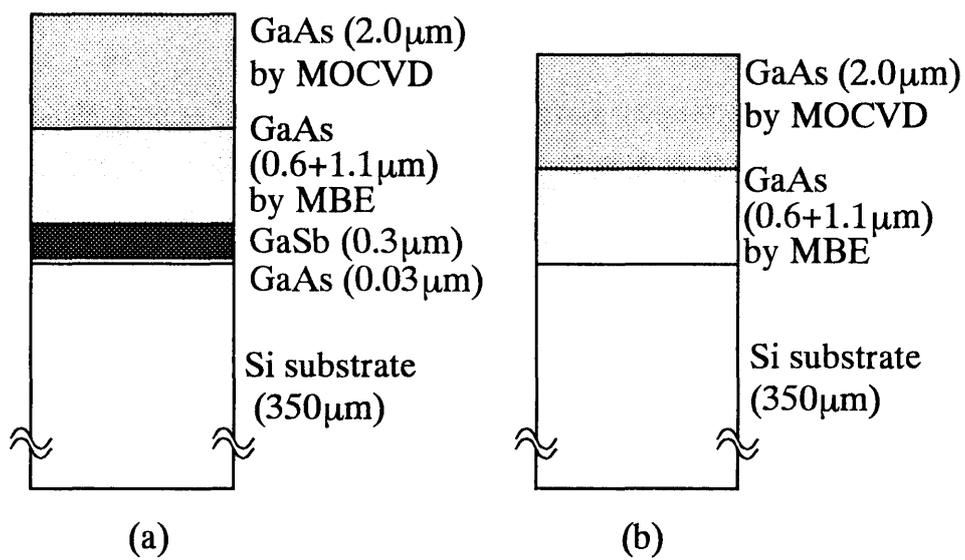


図 4.3 Si 基板上 GaAs の構造
GaSb 中間層有り (a) と GaSb 中間層無し (b).

ある。

バンドギャップエネルギーは歪により変化することから、PL発光波長の変位からバンドギャップエネルギー、そして歪を算出することが可能となる。歪とバンドギャップの関係は、式(4.3)(4.4)となる。

$$\Delta E_0(2) = \left[-2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \cdot \varepsilon \quad (4.3)$$

$$\Delta E_0(2) = E_0 - D_{hh}^0 \quad (4.4)$$

ここで、 E_0 はGaAs/GaAsにおけるPL発光ピークを得るエネルギーで、77Kにおいては波長 $\lambda_a = 823.2$ [nm]に相当するので、式(4.5)となる。

$$E_0 = \frac{1239.854}{1.0002749 \times 823.2} = 1.506(\text{eV}) \quad (4.5)$$

D_{hh}^0 は被測定GaAsのheavy holeに依存したPL発光ピークを得るエネルギーである。 C_{11} と C_{12} は弾性スティフネス係数である。また、係数 $a = -6.0$ [eV], $b = -2.0$ [eV]である。歪は式(4.6)で与えられる。

$$\varepsilon = \frac{(1.506 - D_{hh}^0)}{-14.3674} \quad (4.6)$$

応力 σ は歪 ε とヤング率 Y を用いて式(4.7)で表わされる。

$$\sigma = \varepsilon \cdot Y \quad (4.7)$$

したがって、応力による歪の変化が評価できる。

4.4.2 試料評価

試料に対してPLの測定を行い、その最大発光が得られる波長によりGaAs層の歪及び応力の評価を行った。レーザー照射の有無により、それらの変化が起こったかどうかによりレーザー照射の効果を判断した。Si上GaAsの応力として 10^9dyn/cm^2 の値が報告されている⁶⁾。

図4.4にレーザー無照射試料のPLスペクトルを示す。作製した試料はGaSb層の有無に依らずほぼ同じ結果を示した。最大の発光波長837.6nmでの、歪み量は0.211%となり、応力に換算すると $1.80 \times 10^9 \text{dyn/cm}^2$ に相当する。また、図中の標準はGaAs基板の上にMOCVD法により成長した試料の発光で、823.2nmに発光ピークを持ちこの値を無応力の状態であるとした。

試料No.0001では、図4.5(a)に示すようにレーザー照射により発光ピークが最も大きく変化し、波長が837.6nmから827.4nmとなった。このシフト量は、歪み量として表すと0.062%であり、応力に換算して $5.32 \times 10^8 \text{dyn/cm}^2$ とな

る。レーザを集光した場合、図4.5(b)に示すように発光ピークはほぼ同じ高さで2ヶ所に現われている。これは集光によりレーザの強度分布に大きな強弱ができ、応力の緩和に分布が生じたものと考えられる。レーザ光の照射強度、回数は歪の緩和現象に大きく影響しており、緩和を効果的に行うには条件の最適化を行う必要がある。応力値を図4.8に示す。レーザ出力 $0.28\text{J}/\text{cm}^2$ 、10パルスの条件で最も効果的に緩和されている。

試料No.0002では、図4.6に示したように照射による発光ピークの変化は 1.0nm と非常に小さい。この試料は照射前には発光ピークがいちばん短波長側 836.0nm であり、MBE法で作製したGaAs層、GaSb層の結晶性が悪いこととGaSb層厚が薄いためにレーザ光照射による応力減少の効果が出なかったものと考えられる。

試料No.0003では、図4.7に示したように10パルスの照射により発光スペクトルがブロードになると共に発光ピーク波長が短波長側へずれている。最も大きく変化した発光波長は 833.4nm になった。このシフト量は歪み量として表すと 0.150% であり、応力に換算して $1.28 \times 10^9 \text{dyn}/\text{cm}^2$ に相当する。この試料では、照射強度による大きな違いは観測されていない。この理由は、Si層で吸収されることによると考えられる。

また被照射試料が大きくレーザのスポット径よりも大きい場合には、図4.2で予想したとおり中央部分への照射で応力緩和効果は表れなかった。これは、中間層の励起されていない部分ではSi基板とGaAs層の強固な結合が残っているため、この部分の応力緩和が起こらないだけでなく、中間層の励起された部分が束縛されることになり、この部分での応力緩和の作用も阻害してしまう。しかも、中間層の加熱による拡散は起こるので全体として結晶性を悪くすることも考えられる。

以上のように、適当なレーザ照射条件の元ではGaSb層があることにより歪みは効果的に緩和される。また、そのメカニズムにはGaSb層の膜厚や結晶性も関係しているので、十分な膜厚、品質のGaSb層が必要である。一方、YAGレーザはSiにも吸収されるためGaSb層をはさまない場合にも応力緩和が若干見られたが、この場合はSiの表面近くの部分が犠牲層となっていると考えられる。GaSb中間層無しの場合には、光電子集積回路として応用する際には、Si素子とGaAs素子の配置を考慮してレーザ照射する方法が考えられる。

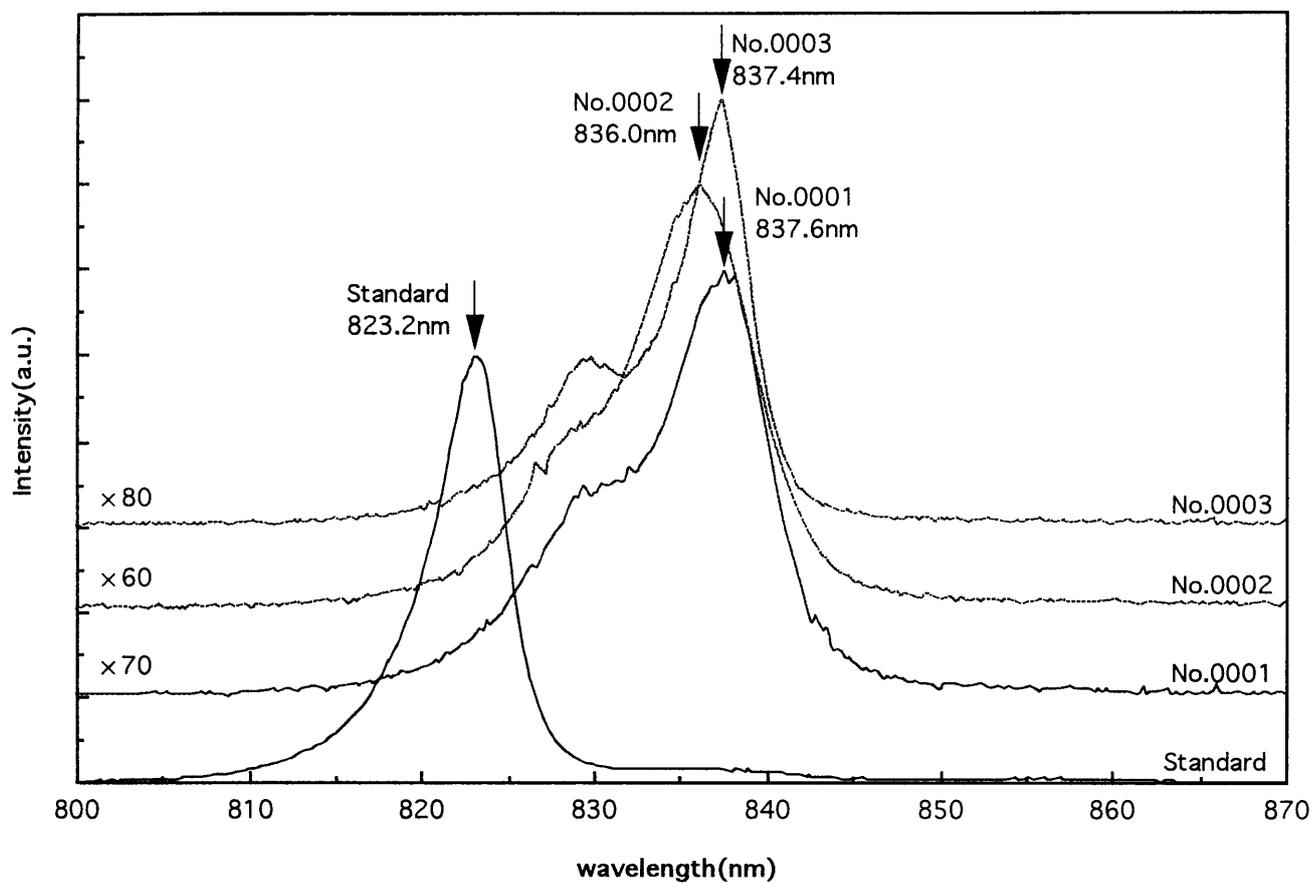
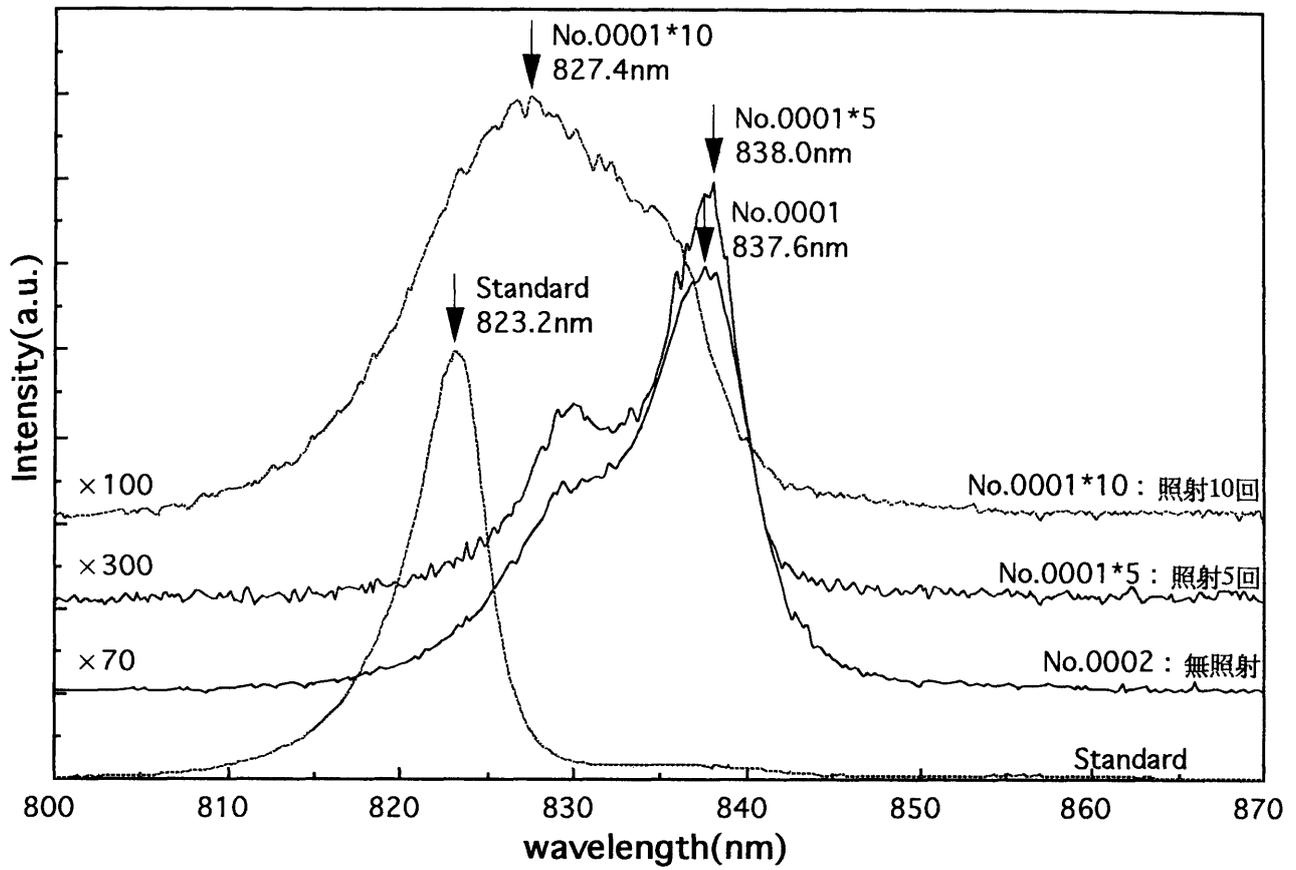
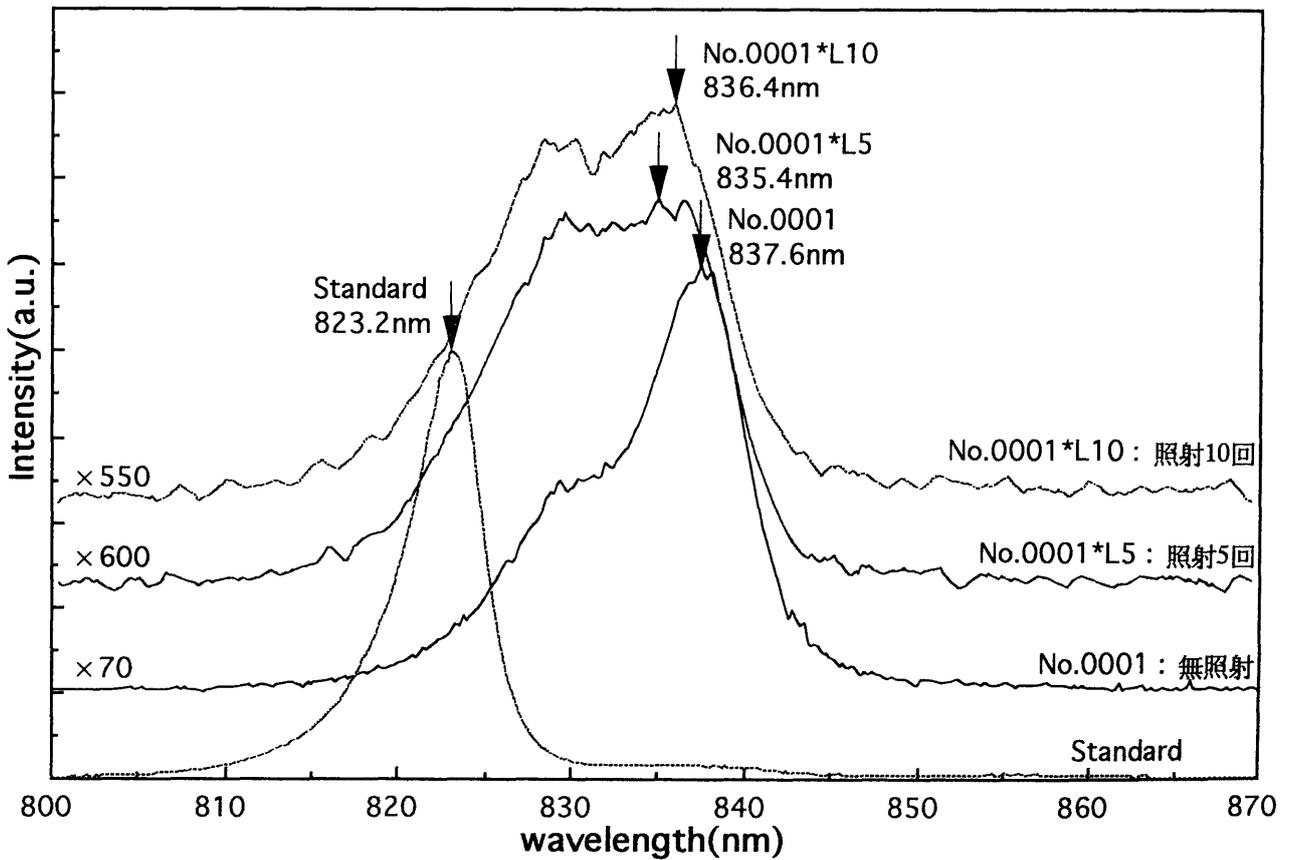


図4.4 成長した試料のPL発光の比較

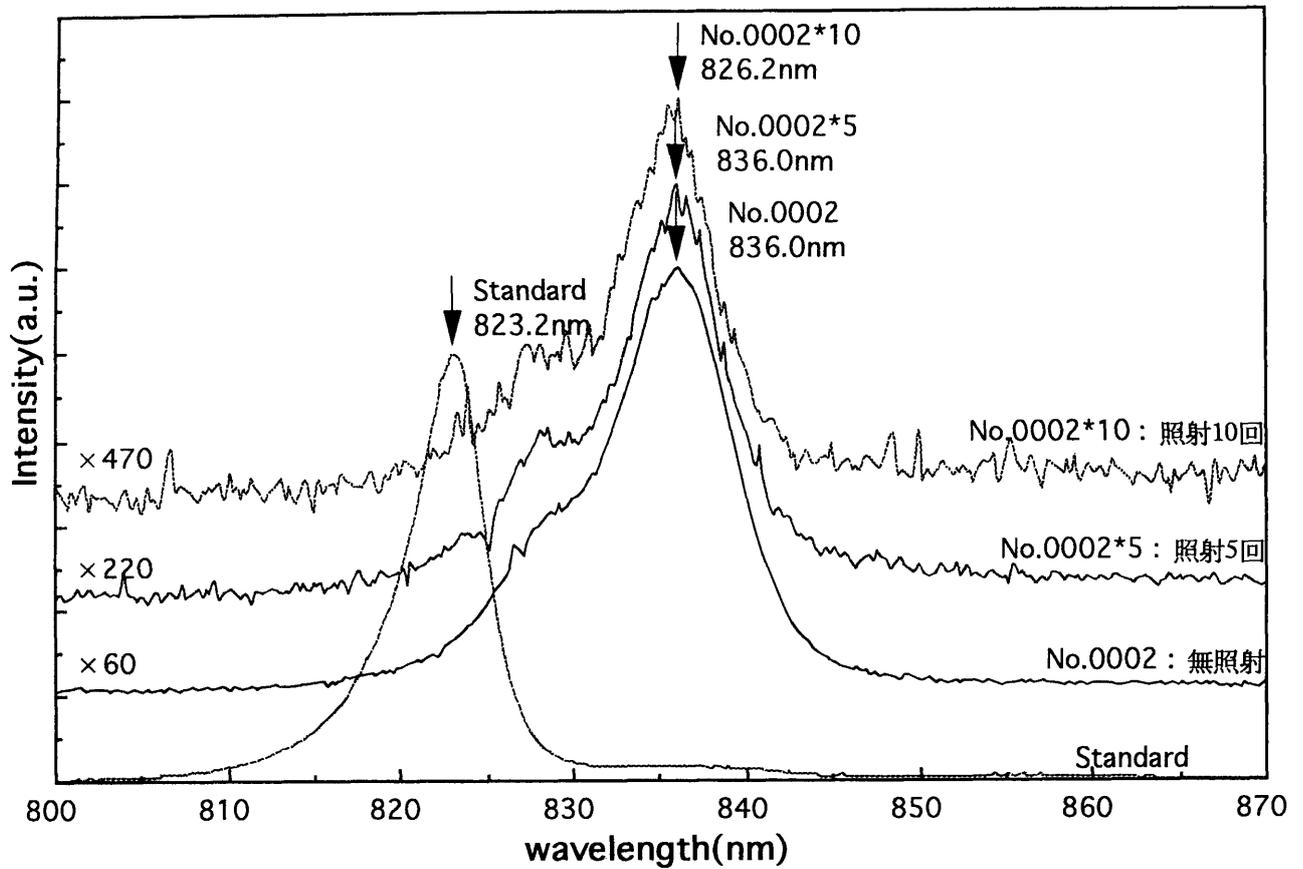


(a) 集光なし

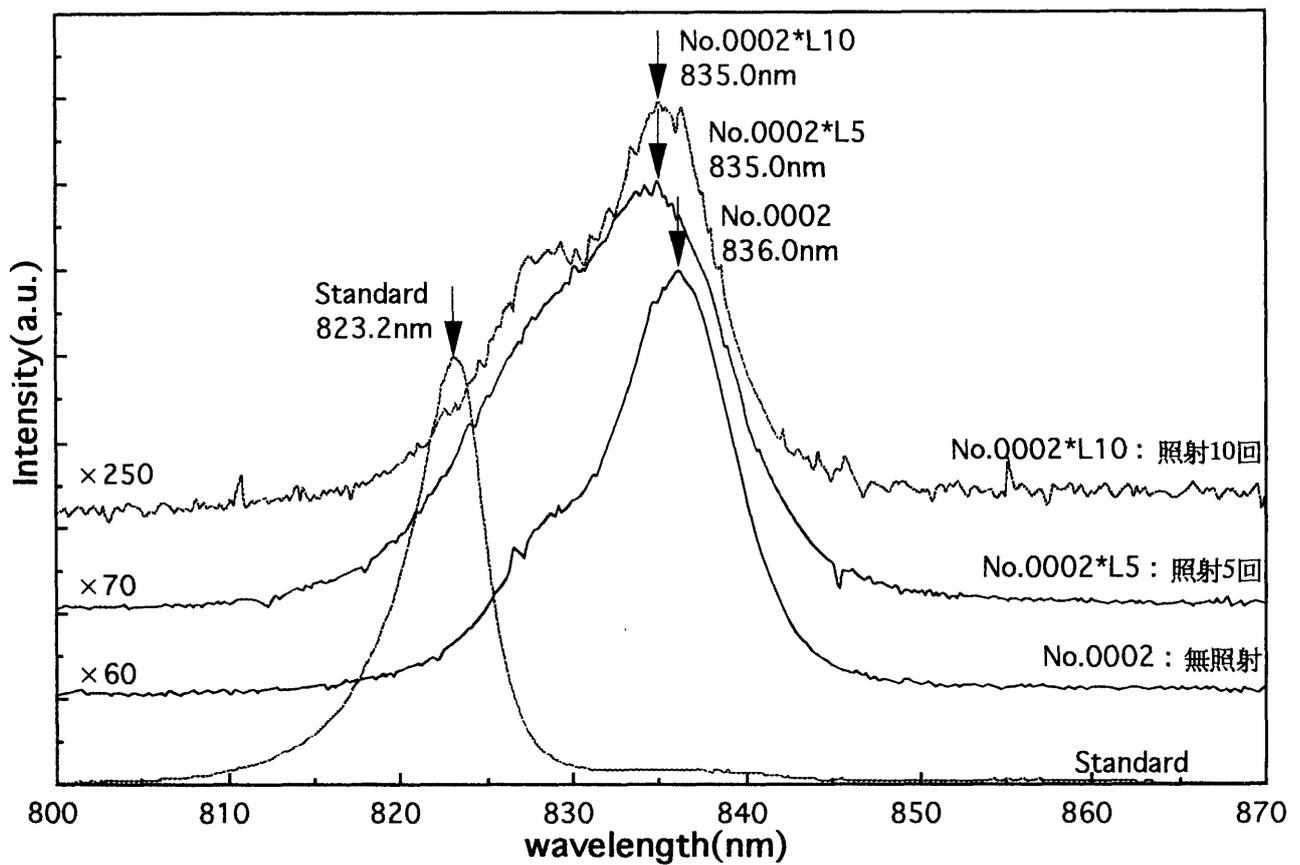


(b) 集光あり

図4.5 試料No.0001に対するレーザ照射によるPL発光の変化

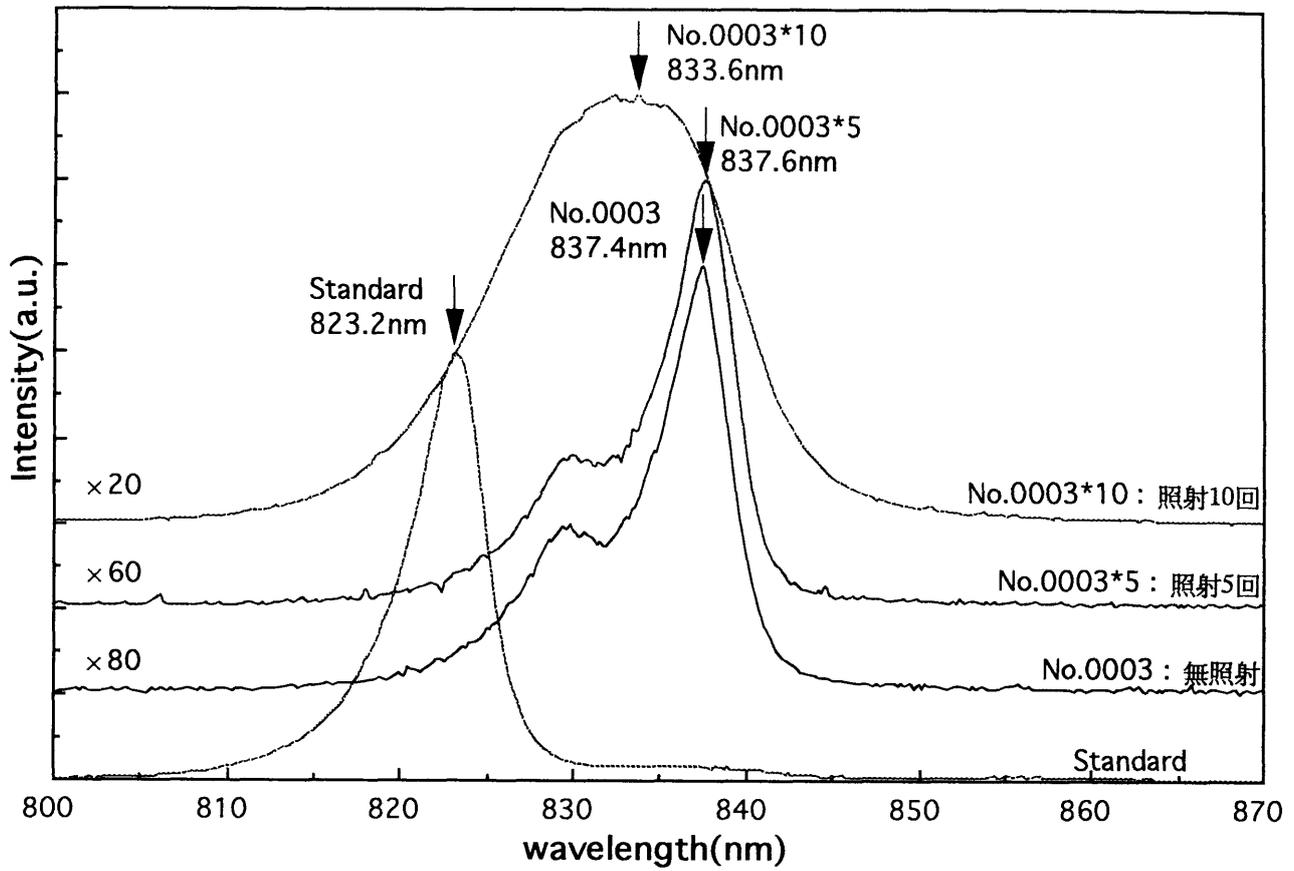


(a) 集光なし

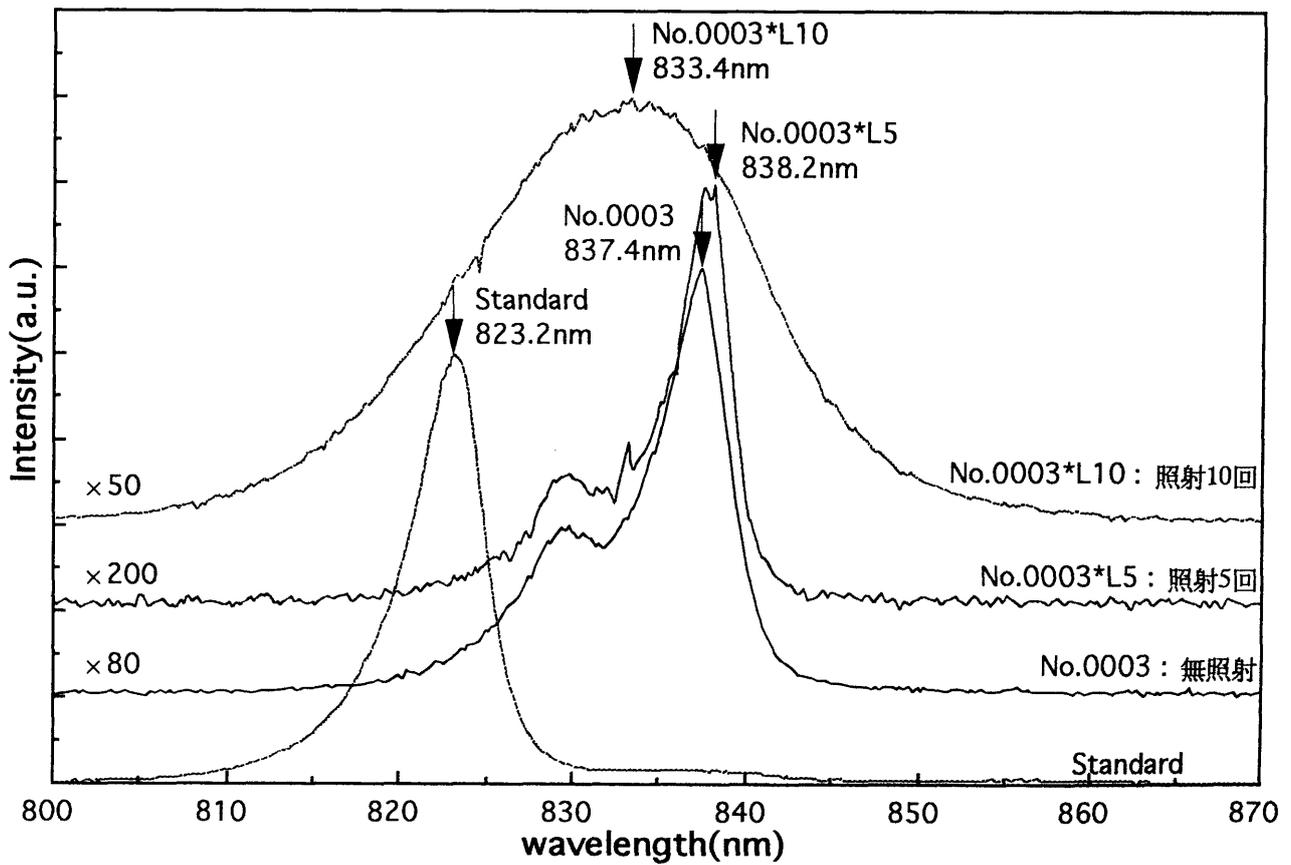


(b) 集光あり

図4.6 試料No.0002に対するレーザー照射によるPL発光の変化



(a) 集光なし



(b) 集光あり

図4.7 試料No.0003に対するレーザー照射によるPL発光の変化

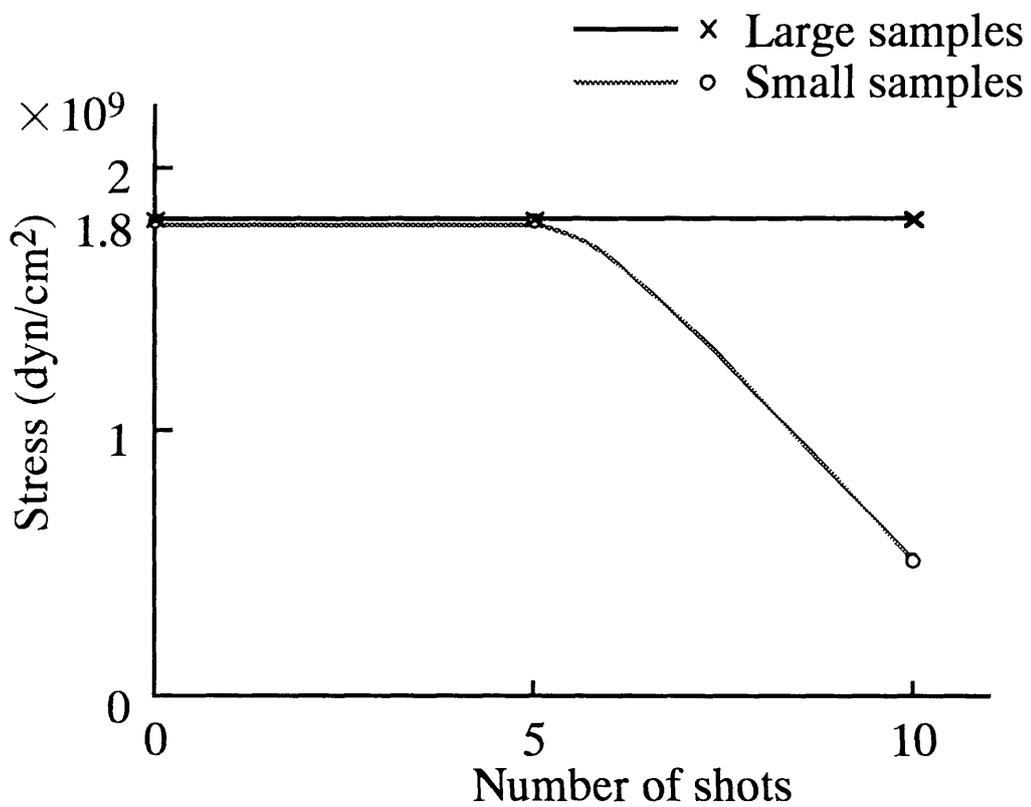


図4.8 レーザ照射回数に対する
Si上GaAsの応力の関係
(No.0001)

4.5 まとめ

GaSb中間層のYAGレーザー照射による選択的励起について述べた。GaSb中間層のバンドギャップエネルギーがGaAsよりも小さいことに着目し、GaAs層は透過しGaSb層に吸収されるYAGレーザー光を照射することにより選択的に中間層を励起し、GaAs層の応力低減を試みた。GaSb中間層と初期GaAs層をMBE法により成長し、MOCVD法によりGaAs層を成長させた。この試料に対して室温、大気中でYAGレーザー光を照射して応力の変化を測定した。

YAGレーザーによるGaSb中間層の励起により、応力の緩和効果がPL測定により確認された。条件の最適化を行うことで、結晶性の向上を達成することが可能であると思われる。

問題点としてはレーザー照射によりSbの拡散が起こる可能性がある。大面積の試料に対しては、大口径のレーザー光やビームを走査するなどの方法が考えられる。方法の確立と条件の最適化が今後の課題である。

参考文献

- 1) Hideo Uchida, Tetsuo Soga, Hironobu Nishikawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Stress Relaxation of GaAs on Si by Laser Pulse Irradiation", Extended Abstracts of The 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.22-24 (1994).
- 2) 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ピタキシー」, 応用物理, Vol.55, No.8, pp.791-794 (1986).
- 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) 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).
- 5) H.Kunzel and K.Ploog, "The effect of As_2 and As_4 molecular beam species on photoluminescence of molecular beam epitaxially grown GaAs", Applied Physics Letters, Vol.37, No.4, pp.416-418 (1980).
- 6) Tetsuo Soga, Shuzo Hattori, Shiro Sakai and Masayoshi Umeno, "Epitaxial Growth and Material Properties of GaAs on Si Grown by

MOCVD", Journal of Crystal Growth, Vol.77, pp.498-502 (1986).

第5章 化学ビームエピタキシー(CBE)法によるSi基板上GaAsの結晶成長

本章¹⁻³⁾では、化学ビームエピタキシーCBE法によるGaAsの結晶を成長させる実験について議論する。まず、GaAs基板上への結晶成長条件を調べ、そしてSi基板上への結晶成長条件を調べる。また、熱サイクル処理の効果について評価議論する。

5.1 原料および成長条件

Ⅲ族原料に有機金属のTEGa（トリエチルガリウム）及びTEAl（トリエチルアルミニウム）を、Ⅴ族原料に水素化物の100% AsH₃（アルシン）を用いた。n型ドーパントには水素希釈にされた1%Si₂H₆(ジシラン)を用いた。TEGa及びTEAlは低温セルにおいて200℃に加熱し、AsH₃はクラッキングセルにおいて1000~1200℃で加熱分解し成長容器内に供給した。

GaAs基板の処理は有機洗浄の後、HCl, H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=4:1:1（体積比）、HClの順に室温でのエッチングを行い水洗の後、速やかに導入室へセットした。導入室を真空引きし、成長室とほぼ同じ真空度(10⁻⁷Torr)になった後、成長室に搬送をおこなう。その後、AsH₃照射雰囲気中で700℃10分間のプリベークにより清浄表面を得た後、エピタキシャル成長を行った。

Si基板の処理は有機洗浄の後、5%HF溶液、H₂SO₄:H₂O₂=4:1（体積比）、5%HF溶液の順にエッチングを室温にて行い水洗の後、速やかに導入室へセットした。同様に真空引きの後搬送し、真空中で800~900℃20分間の加熱処理により自然酸化膜層を除去した後、二段階成長法を用いてGaAs層を成長させた。

GaAs基板上への結晶成長において、基板温度、TEGa流量、AsH₃流量を変化させて成長を行った。比較基準値には基板温度569℃、TEGa流量0.30sccm、AsH₃流量3.00sccmを用いた。成長時の基板温度は563~591℃に、TEGa流量は0.10,0.20,0.30sccmと変化させ、AsH₃流量はTEGa流量に対して5,7.5,10,12.5倍に変化させた。また、十分な成長レートを得るために比較用以外は基本的に成長室シュラウドには液体窒素を注入せずに成長を行った。

5.2 GaAs基板上へのGaAs成長と評価

5.2.1 表面モホロジー

ノマルスキー顕微鏡により表面モホロジーの観察を行った。基板温度変化に対しても、AsH₃/TEGa流量比を7.5,10,12.5倍と変化させた場合にも顕著な違いは見られなかった。

5.2.2 成長速度

成長速度は基板上にAlGaAs層を成長させた後にGaAsを成長させその断面をSEM観察することで計測した。基本とした成長条件である原料流量TEGa 0.30sccm, AsH₃ 3.00sccm基板温度569℃の場合約2.0μm/hourであった。成長速度はTEGa流量にほぼ比例し、AsH₃流量がTEGa流量に対して7.5,10,12.5倍の場合は影響が見られなかった。また、基板温度に対しては低温の方が成長速度が早くなる傾向が見られた。

また成長室シュラウドに液体窒素を注入した場合の成長速度は注入しない場合に比べて約1/6の約0.3μm/hourであった。

5.2.3 電気的特性

Van der Pauw法によりキャリア濃度、移動度、抵抗率を求めた。成長層の伝導型は成長温度によらず全てp型を示した。これは、Ⅲ族原料のTEGaに含まれるCが成長層に残留不純物として取り込まれるためにp型となると考えられる。キャリア濃度は300Kにおいて $3\sim 10\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、77Kにおいて $0.9\sim 5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ の値で得られた。移動度は300Kにおいて $3\times 10^2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、77Kにおいて $1\times 10^3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値が得られた。77Kにおけるキャリア濃度と移動度の関係は一般的なGaAsの値⁴⁾とほぼ一致している。

5.2.4 フォトルミネッセンス(PL)測定

励起光源に波長514.5nmのArレーザを用い、出力100mWで試料に対してビームを斜め入射させ、発光検出には光電子倍增管を用いて行った。819nm付近にGaAsの励起子発光が見られる。また、830nm付近に残留不純物のCに起因する2つの大きなピークが見られる。これらは、伝導帯電子とCアクセプタ及びSiによる浅いドナーとCアクセプタに起因する。このピークの出現がCBE成長によるGaAsの特徴にもなっている。さらに長波長側にはSiアクセプタに起因するピーク⁵⁾が見られる。

V/Ⅲ流量比を変化させてPLスペクトルを測定する。流量比の増加に伴い成長層へのSiドーパ量が増加し、SiドナーとCアクセプタの発光が強くなる。また、半値幅の増加はC及びSiの大量ドーパによる結晶性の悪化によると考えられる。

次に成長室シュラウドに液体窒素を注入して実験した。SiドナーとCアクセプタの発光が伝導帯電子とCアクセプタ発光に隠れている。これはSiの取り込み量が減少したためであるといえる。

5.2.5 ホモ成長の結晶性

作製したGaAsには炭素Cの取り込み量が多い。そのため、PL測定における励起子発光が弱く、この点を改善する必要がある。成長室シュラウドへの液体窒素を注入する方法では、成長時の圧力低下により改善されるといえる。成長速度と結晶性の関係からの検討が必要である。

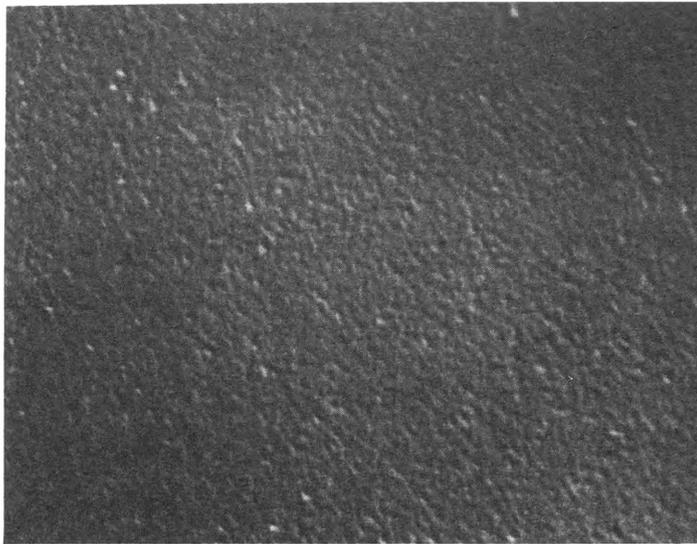
5.3 Si基板上へのGaAs成長と評価

ホモ成長ではGaAsの高品質成長がすでに行われている。そこで新たにSi基板上に高品質のGaAsの成長を試みた。二段階成長法を用いて結晶を作製した。低温バッファ層は400～450℃で厚み20～80nmの成長を、高温層は500～650℃で2.0μm成長させた。

5.3.1 表面モホロジー

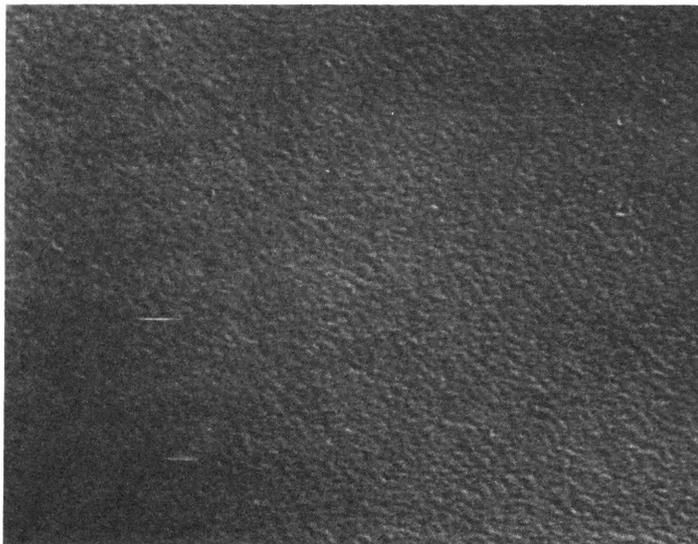
成長温度が低温バッファ層を450℃、高温層を650℃の条件の元で低温バッファ層の膜厚を変化させた場合の表面モホロジーのノマルスキー干渉顕微鏡による結果を図5.1(a)に示す。低温バッファ層膜厚40nmの時最も平坦な表面を得た。

次に、成長温度の組み合わせを高温層/低温バッファ層それぞれ650/450℃、550/400℃、500/400℃に変化させたときの表面モホロジーのノマルスキー干渉顕微鏡による結果を図5.1(b)に示す。また、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)による表面観察結果を図5.2に示す。500/400℃の組み合わせで最適の表面モホロジーが観察された。AFMの測定結果より面平均粗さは、500/400℃において3.9nmであり、550/400℃において4.6nmであった。



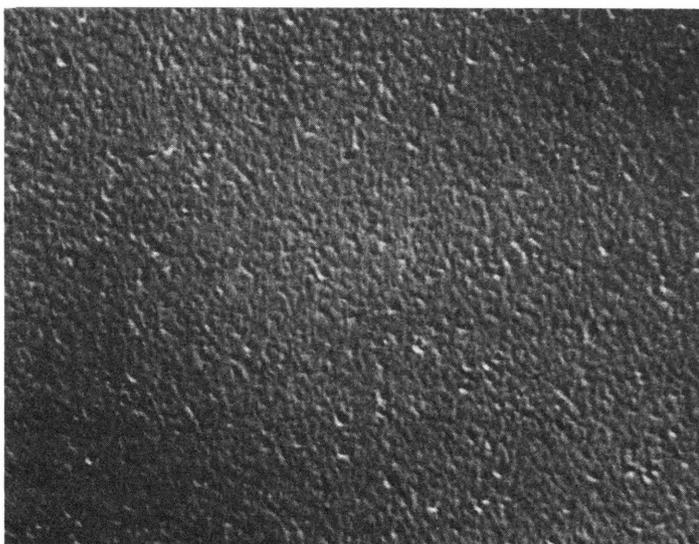
20μm

The nucleation layer thickness were 20nm



20μm

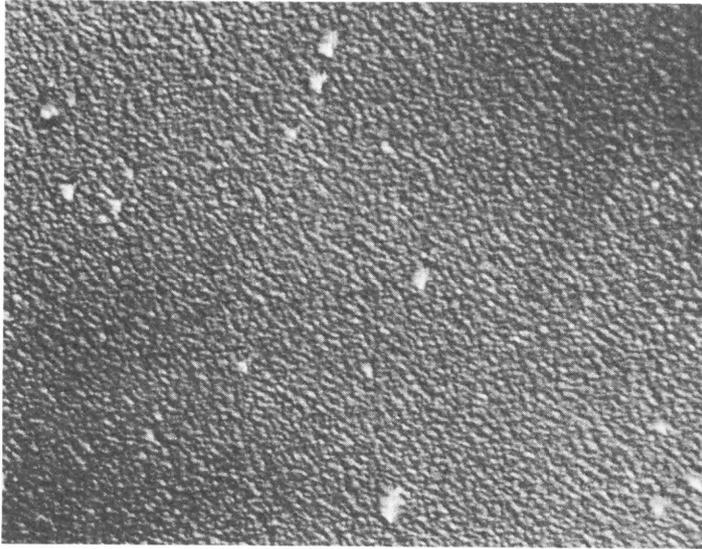
The nucleation layer thickness were 40nm



20μm

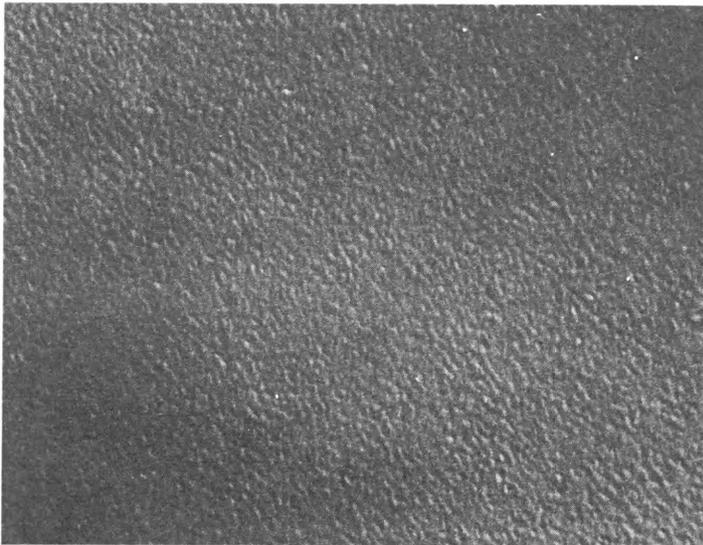
The nucleation layer thickness were 80nm

図5.1 CBE法により成長したGaAs/Siの表面顕微鏡写真
(a)低温バッファ層の膜厚による違い
(650/450°C成長)



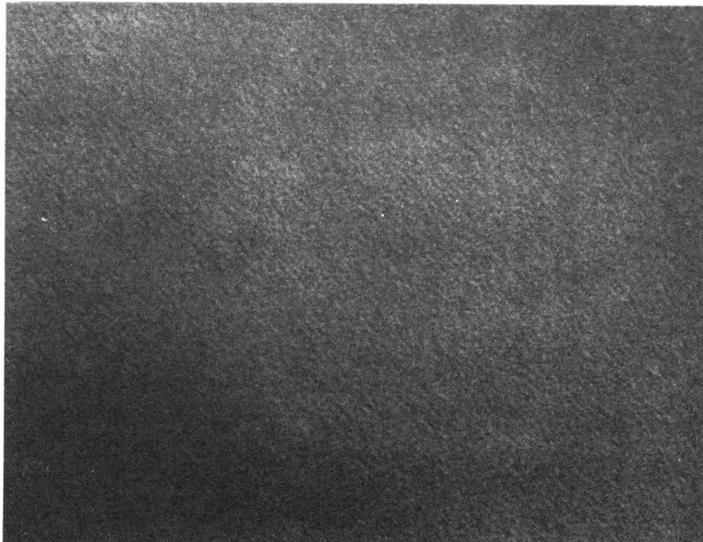
20 μ m

The top GaAs and nucleation layers were grown at 650 and 450 °C, respectively.



20 μ m

The top GaAs and nucleation layers were grown at 550 and 400 °C, respectively.



20 μ m

The top GaAs and nucleation layers were grown at 500 and 400 °C, respectively.

図5.1 CBE法により成長したGaAs/Siの表面顕微鏡写真
(b)成長温度による違い

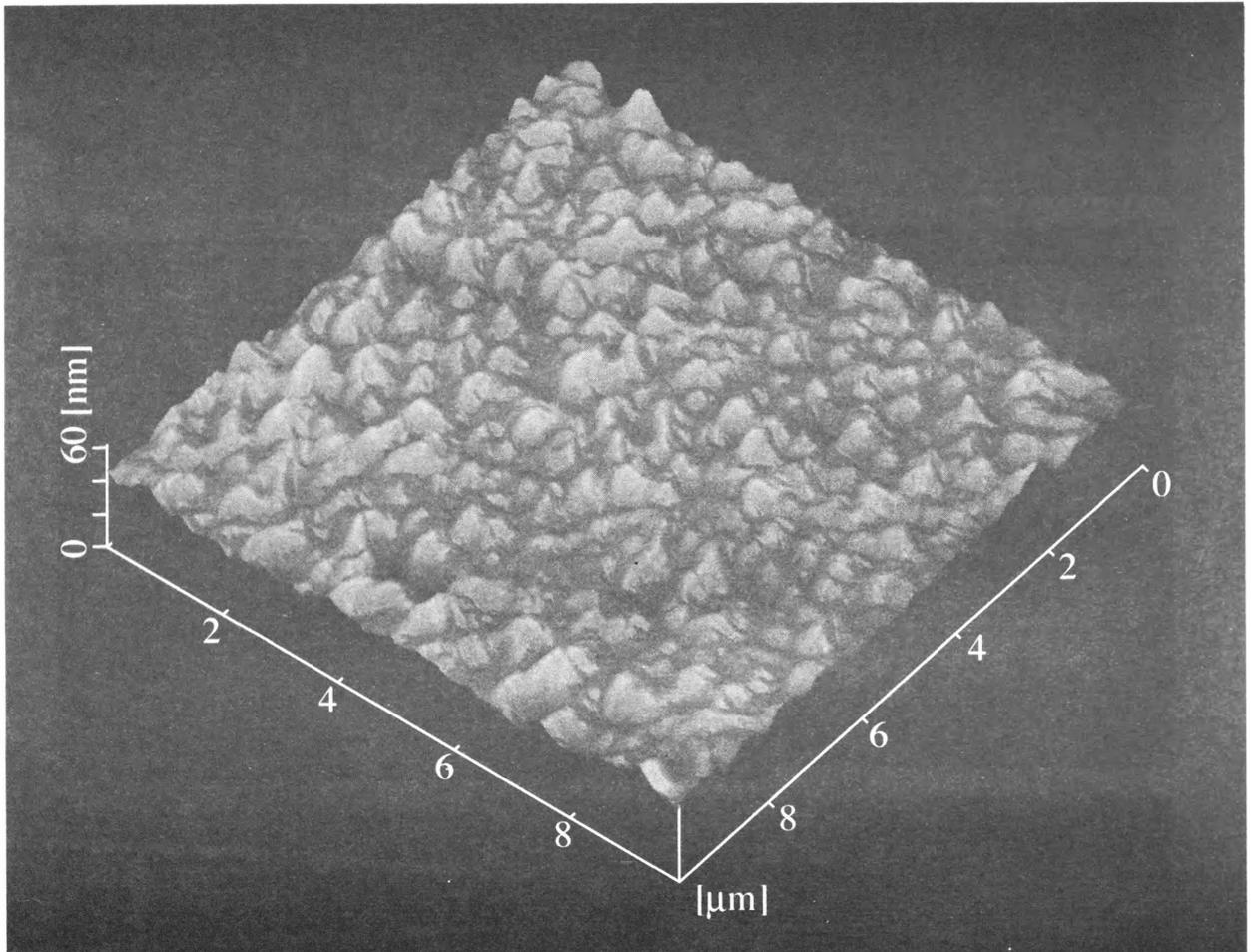


図5.2 AFMによる表面観察結果

(a)高温層成長温度 500°C
低温バッファ層成長温度 400°C

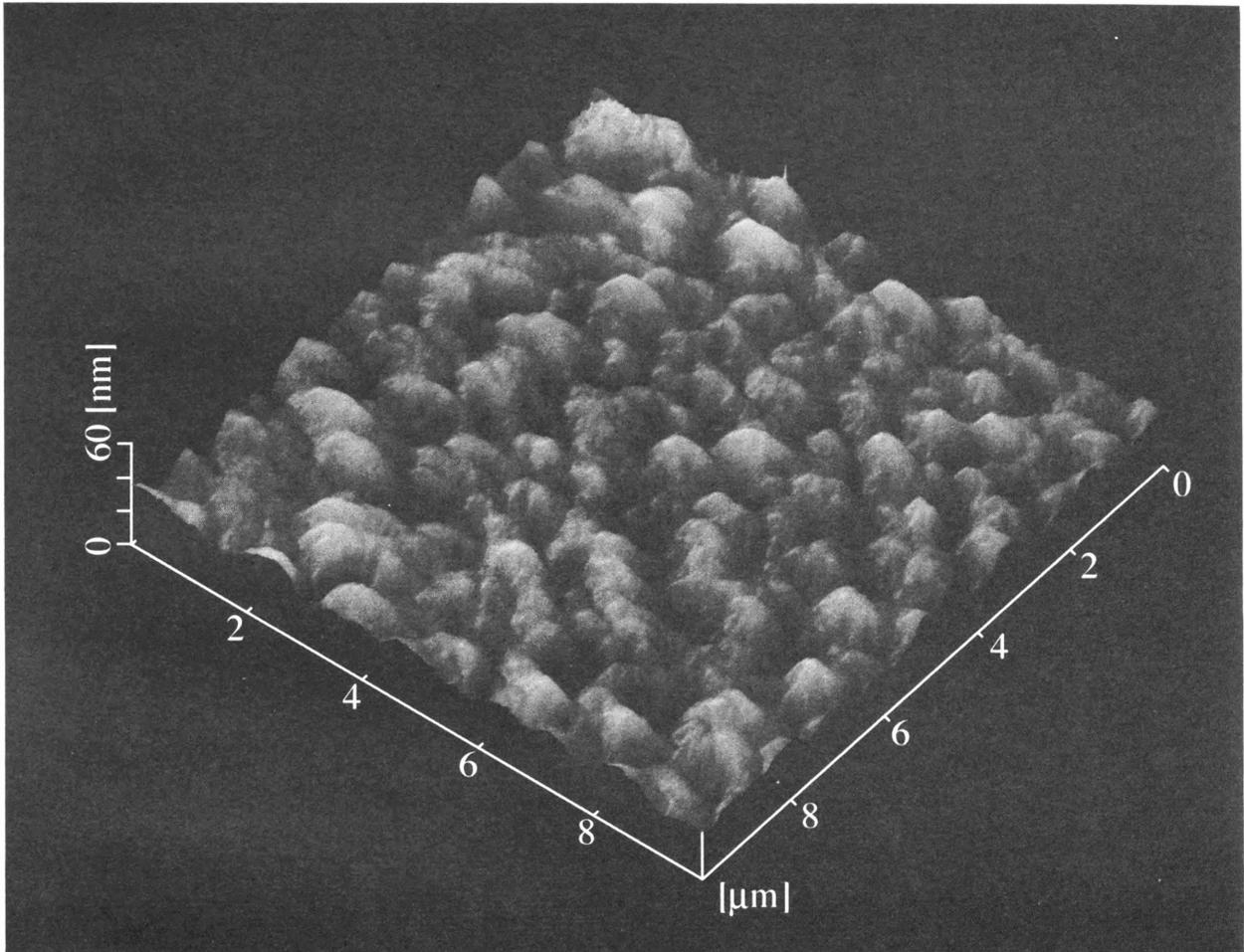


図5.2 AFMによる表面観察結果

(b)高温層成長温度550℃
低温バッファ層成長温度400℃

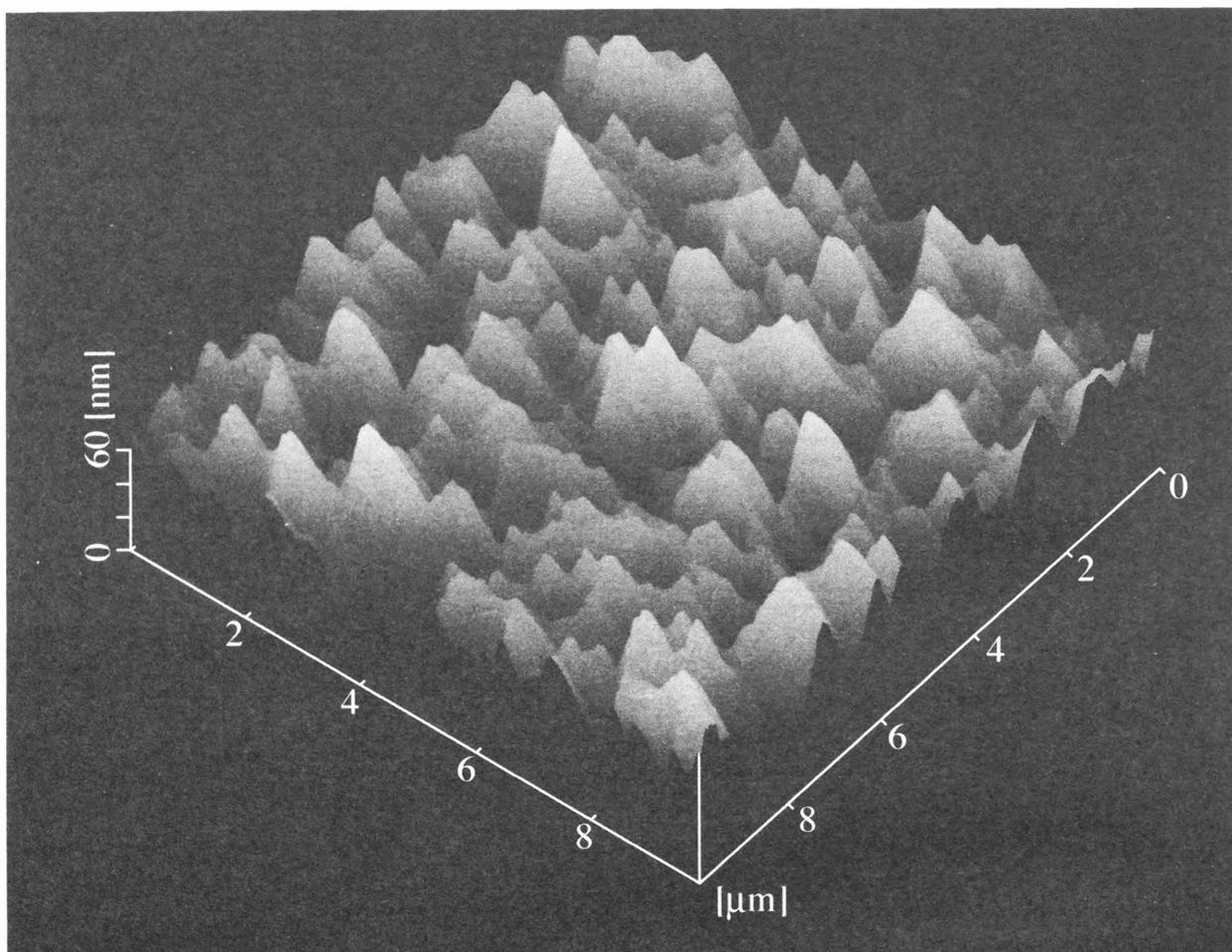


図5.2 AFMによる表面観察結果

(c)高温層成長温度650°C
低温バッファ層成長温度450°C

5.3.2 結晶性

二結晶X線回折法によりGaAs層の格子定数を測定した。格子定数は0.5646nmで、半値幅は図5.3に示すように最も小さかったものが244arcsecであった。MOCVD法で高温層を750℃で3.0 μ m成長した結晶の半値幅が350arcsecであるので、CBE法による成長はMOCVD法による成長と比べてより均一な結晶を得ることができる。

次に、エッチピット密度(EPD)法により転位密度を測定した。MOCVD法で作製した結晶とほぼ同じ値の約 $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ で、図5.3に示すように低温バッファ層の膜厚による優位差は見られなかった。

5.3.3 フォトルミネッセンス(PL)測定

PL測定結果は、発光位置が長波長側にシフトし応力が働いていることを示している。ホモ成長により作製した結晶とスペクトル形状が類似していたが、強度は弱いので発光効率は低い。

5.4 熱サイクル処理(TCA)と評価

5.4.1 熱サイクル処理(TCA)

Si基板上への成長では熱サイクル処理(TCA)を行うことで結晶性が改善されることが報告されている⁶⁾。そこで、主成長層を2分割し中間に熱サイクル処理を加えた。高温側が700℃、低温側が400℃に設定し、熱電対による指示温度により制御を行った。サイクル回数は1回から7回まで変化させ最後に高温に上昇させたときのみ5分間の保持を行った。

5.4.2 表面モホロジー

図5.4(a)に低温バッファ層を400℃、高温層を500℃の条件で成長し、TCA回数を0,1,5回と変化させた場合の表面モホロジーのノマルスキー干渉顕微鏡による結果を示す。また、図5.4(b)に低温バッファ層を400℃、高温層を500℃の条件で成長し、TCA回数を0,1,5回と変化させた場合の表面モホロジーのノマルスキー干渉顕微鏡による結果を示す。共に熱サイクル処理による表面モホロジーの向上は見られなかった。

5.4.3 結晶性

二結晶X線回折法によりGaAs層の格子定数を測定した。半値幅は図5.5に

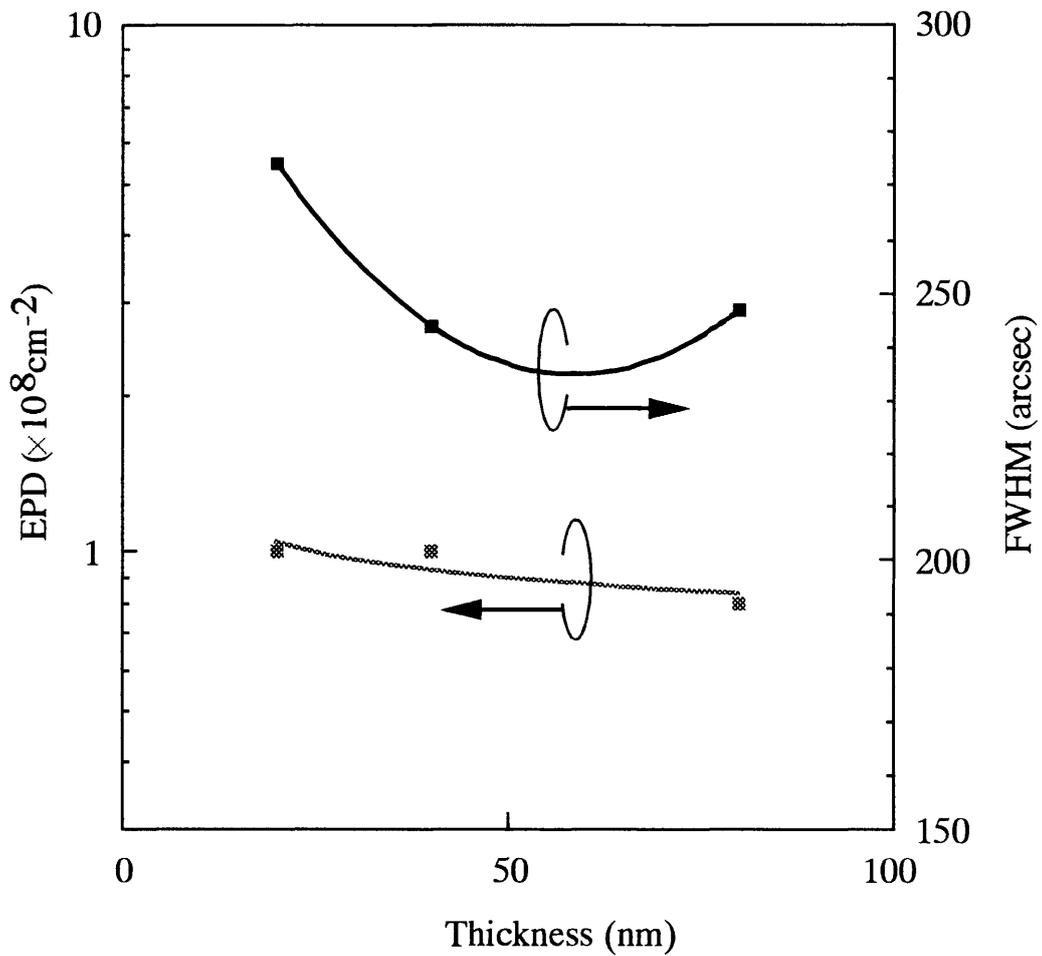
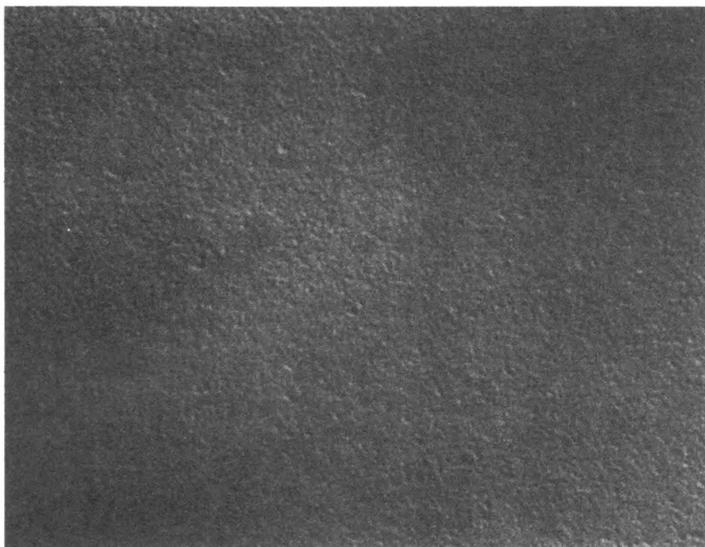
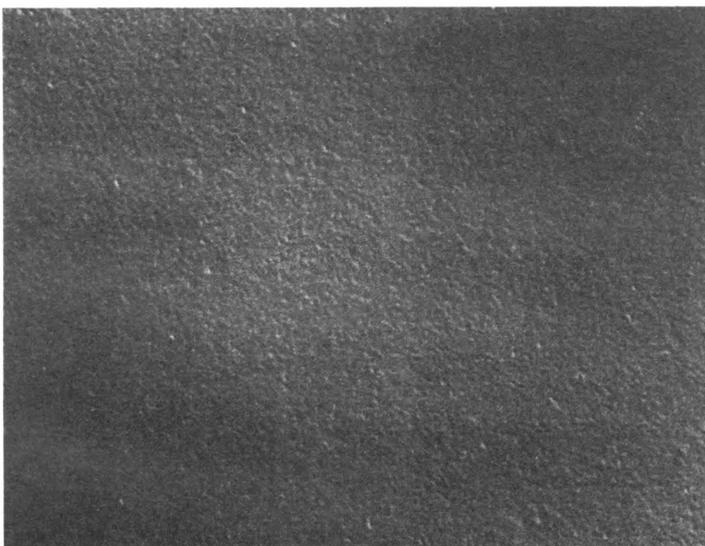


図5.3 X線回折の半値幅およびエッチピット密度と低温バッファ層膜厚との関係
 高温層650°C低温バッファ層450°C



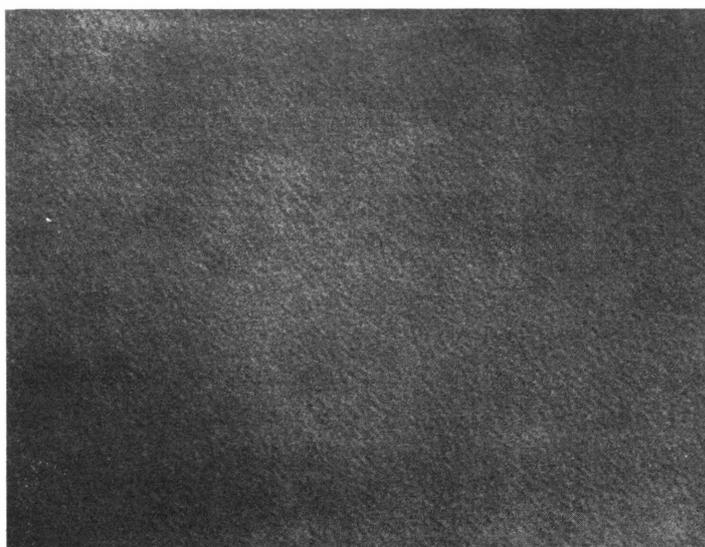
20μm

With in-situ thermal cycle annealing 5 times.



20μm

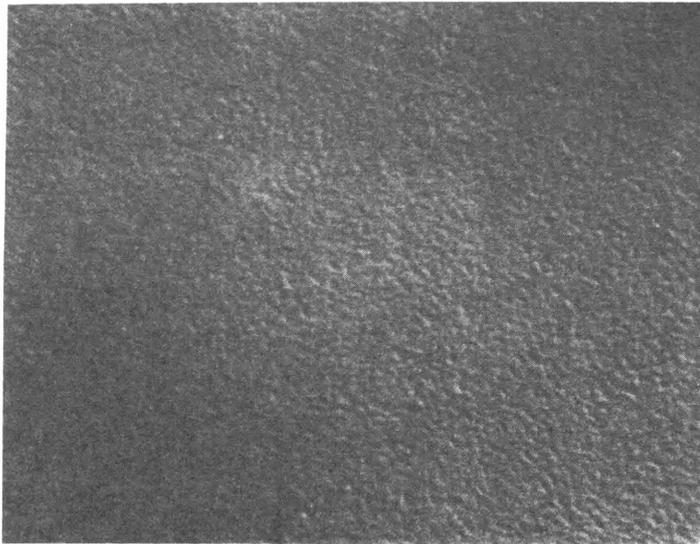
With in-situ thermal cycle annealing 1 times.



20μm

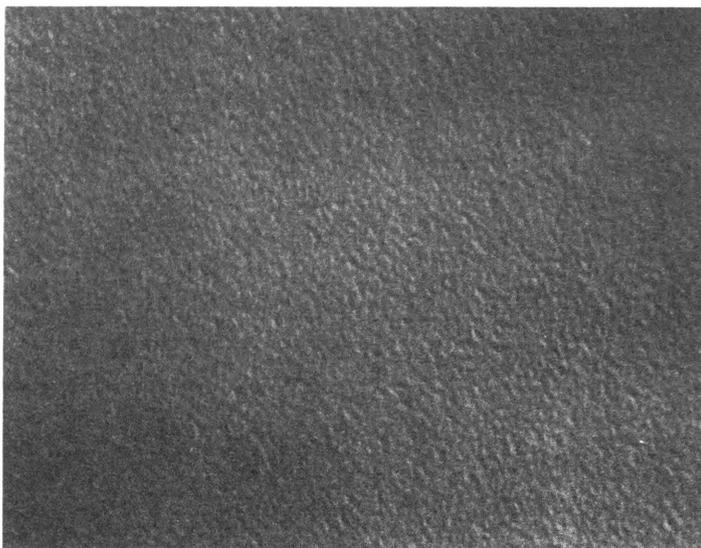
Without thermal cycle annealing.

図5.4 CBE法により成長し、熱サイクル処理を行ったGaAs/Siの表面顕微鏡写真
(a)500/400°C成長



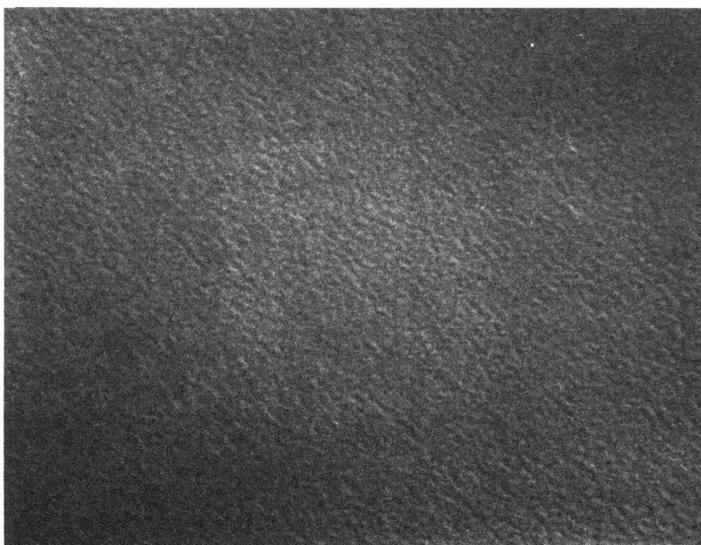
20 μ m

With in-situ thermal
cycle annealing 7 times.



20 μ m

With in-situ thermal
cycle annealing 4 times.



20 μ m

With in-situ thermal
cycle annealing 1 times.

図5.4 CBE法により成長し、熱サイクル処理を行った
GaAs/Siの表面顕微鏡写真
(b)550/400 $^{\circ}$ C成長

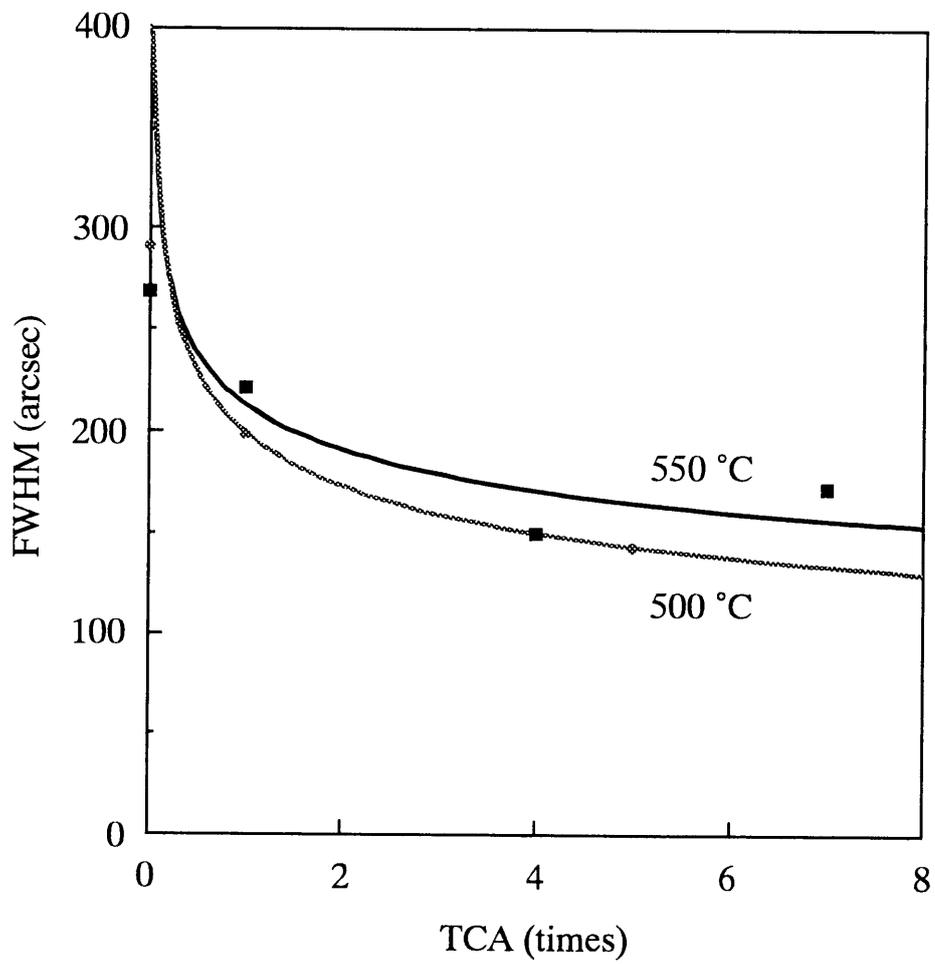


図5.5 X線回折の半値幅とその場熱サイクル処理との関係
 高温層500/550°C低温バッファ層400°C

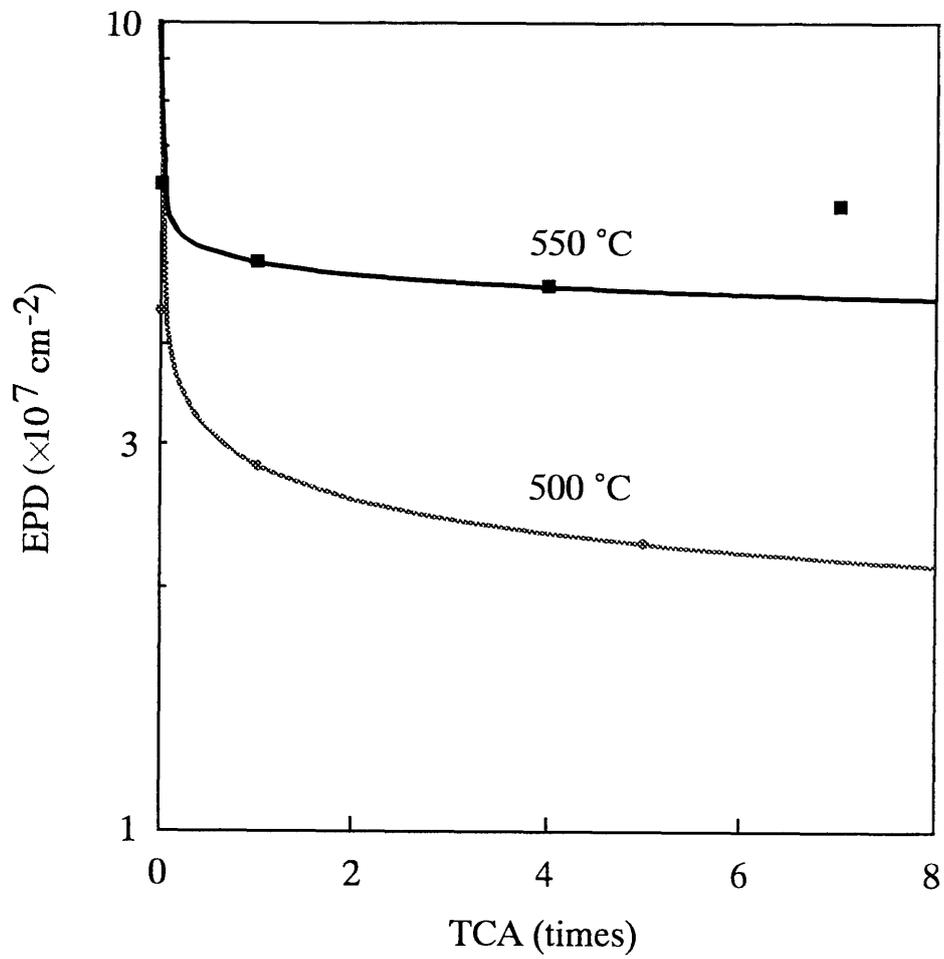


図5.6 エッチピット密度とその場熱処理回数との関係
 高温層500/550°C低温バッファ層400°C

示すようにTCAを行うことで約半分の値となった。次に、エッチピット密度(EPD)法により転位密度を測定した。図5.6に示すように半値幅の場合と同様の傾向が見られた。半値幅の結果EPD共にTCAによる結晶性向上の効果が見られたが、MOCVD法におけるTCAの効果に比べて小さい。この原因には、高温側の温度の違いと基板の保持部分の熱容量の違いが考えられる。

5.5 まとめ

化学ビームエピタキシー(CBE)法によりSi基板上GaAsを結晶成長させた。MOCVD法により成長させた結晶と特性を比較し、CBE法の利点を示した。また、熱サイクル処理により高品質化を実現した。

CBE法によるGaAs成長では炭素の取り込みが多くなる。基板温度、原料流量の最適化を行い、さらにRFプラズマの利用など炭素の取込低減や除去に対する検討が必要である。一方、Si基板上への成長ではX線回折による結果からMOCVD法に比べて適していることが考えられる。ホモ成長の最適成長条件、及び歪み超格子などの転位低減技術の導入によりSi基板上高品質GaAs結晶が得られると考えられる。また、その場観察が可能である点を有効に利用し、in-situにおけるレーザの照射による中間層の選択励起での応力低減など、高品質化に対する新しい技術の利用が見込まれる。

参考文献

- 1) 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).
- 2) H.Uchida, M.Adachi, H.Nishikawa, T.Egawa, T.Jimbo and M.Umeno, "CBE-grown high-quality GaAs on Si substrate", Extended Abstracts of 13th International Vacuum Congress and 9th International Conference on Solid Surface, p.94 (1995).
- 3) 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).
- 4) M.Weyers, N.Puetz, H.Heinecke, M.Heyen, H.Lueth, P.Balk, "International p-type doping by carbon in metalorganic MBE of GaAs",

Journal of Electronic Materials, Vol.15, No.2, pp.57-59 (1986).

- 5) H.Kunzel and K.Ploog, "The effect of As₂ and As₄ molecular beam species on photoluminescence of molecular beam epitaxially grown GaAs", Applied Physics Letters, Vol.37, No.4, pp.416-418 (1980).
- 6) 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).

第 6 章 総 括

第 1 章の「序論」では、本論文の目的を述べた。代表的な III-V 族化合物半導体の GaAs を Si 基板上へヘテロエピタキシャル成長させる場合における問題点と現在までの解決策について示した。

第 2 章では、「高真空結晶成長装置」について論じた。結晶成長装置の開発の状況とその分類をまとめた。また、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と欠点について従来の結晶成長法である MOCVD 法との比較を行うことで明らかにした。そして MBE 法と CBE 法による結晶成長が本研究に有効であることを示した。

第 3 章では、「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」について論じた。GaSb 中間層と GaAs 層を MBE 法により成長させた。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、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、GaSb 中間層を用いることで GaAs 表面層の転位減少に対して熱サイクル処理がより大きな効果をもたらすことを示した。

第 4 章では、「GaSb 中間層の YAG レーザ照射による応力緩和」について論じた。GaSb 中間層のバンドギャップが GaAs よりも小さいことに着目し、GaAs 層は透過し GaSb 層に吸収される YAG レーザ光を照射することにより選択的に中間層を励起し、GaAs 層の応力低減を試みた。GaSb 中間層と初期 GaAs 層を MBE 法により成長し、MOCVD 法により GaAs 層を成長させた。この試料に対して室温、大気中で YAG レーザ光を照射して応力の変化を測定した。適当な条件の下での照射により応力が減少することを示した。

第 5 章では、「化学ビームエピタキシー(CBE)法による Si 基板上 GaAs の結晶成長」について論じた。Si 基板上へ GaAs を CBE 法を用いて成長させた。従来多く行われている MOCVD 法により成長させたものとの比較を行い、CBE 法を用いた場合の利点を示した。また、熱サイクル処理を取り入れた場合での振る舞いの違いを示し、CBE 法ならではの高品質化の提案を行った。

第6章では、各章の要約と以下のような将来展望を述べる。

Siの高密度集積回路と化合物半導体の高速デバイスや発光デバイスを組み合わせた集積デバイスを、Si基板上に高品質の化合物半導体として成長積層させる構造で実現する研究は、注目期待されている研究である。基板として高価な化合物半導体を用いることなくこの高性能素子を成長積層させるヘテロエピタキシャル技術は、次世代半導体デバイスのキーテクノロジーとなるべきものである。しかしながら、Si基板上に成長させた化合物半導体層には、これらの結晶の物理的性質である格子定数や熱膨張係数の違いに起因して高密度転位が発生したり残留応力が結晶中に存在したりする。現在これらの問題点が、化合物半導体層に作製するデバイスの性能を向上させる際の足かせとなっている。本論文の結論として、高真空を用いる分子線エピタキシーMBE法ならびに化学ビームエピタキシーCBE法により、Si基板上に化合物半導体を結晶成長させ、さらに熱サイクル処理やレーザー照射処理などの技術適用により高品質化を実現できるという展望を得たといえる。

謝 辞

指導教授として、本研究の機会を賜わり、研究への適切なお指導を賜りました名古屋工業大学副学長（電気情報工学科教授）工学博士 梅野正義先生に深く感謝いたします。研究を進めるにあたりご教示とご激励をいただき、また本論文を査読いただきました極微構造デバイス研究センター教授（センター長）工学博士 神保孝志先生に深く感謝いたします。本論文を査読いただき、ご教示いただきました電気情報工学科教授工学博士 荒井英輔先生に深く感謝いたします。

研究グループを組まれてご指導いただいた極微構造デバイス研究センター助教授工学博士 江川孝志先生、計測分析センター助教授工学博士 曾我哲夫先生、電気情報工学科助教授工学博士 邵春林先生、物理学教室助教授工学博士 西川廣信先生に深く感謝いたします。実験を進めるにあたり便宜を図っていただいた電気情報工学科梅野研究室技官 安形保則氏に深く感謝いたします。

実験を進めるに当たり結晶成長・各種評価において多大なる協力を頂いた夏目健一氏（平成5年度博士前期課程修了）、藤井健一氏（平成5年度卒業）、加藤賢治氏（平成6年度卒業）、安達充治氏（博士前期課程2年）、伊藤 猛氏、島崎晃治氏、吉田有希氏（博士前期課程1年）の皆様にお礼申し上げます。

最後になりましたが、卒業研究から大学院にわたる研究生活においてお世話になりました平成3年度～8年度の梅野研究室・神保研究室の皆様感謝いたします。

発表論文リスト

1. 学術論文誌発表

- (1) 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).
- (2) 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).
- (3) 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.
- (4) M. Hao, H. Uchida, C. Shao, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, "Porous GaAs formed by a novel electrochemical anodization process and their optical characteristics", *Japanese Journal of Applied Physics*, (submitted)

2. 国際会議発表

- (1) Hideo Uchida, Tetsuo Soga, Hironobu Nishikawa, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "Stress Relaxation of GaAs on Si by Laser Pulse Irradiation", *The 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials*, No.S-I-2-3, (Yokohama, Japan), *Extended Abstracts*, pp.22-24 (1994.8).
- (2) H. Uchida, T. Soga, H. Nishikawa, T. Jimbo and M. Umeno, "Reduction of Dislocation Density by Thermal Annealing for GaAs/GaSb/Si Heterostructure", *Eighth International Conference on Molecular Beam Epitaxy*, No.A10-17, (Osaka, Japan), *Workbook*, pp.256-257 (1994.8).
- (3) Hideo Uchida, Mitsuhiro Adachi, Takashi Egawa, Hironobu Nishikawa,

Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, "High Quality GaAs on Si grown by CBE", 18th International Conference on Defects in Semiconductors, No.PMo-85, (Sendai, Japan), Abstracts, p.194 (1995.7).

Materials Science Forum, Vols.196-201, pp.535-538 (1996).

- (4) H. Uchida, M. Adachi, H. Nishikawa, T. Egawa, T. Jimbo and M. Umeno, "CBE-grown high-quality GaAs on Si substrate", 13th International Vacuum Congress and 9th International Conference on Solid Surfaces, No.EM1-MoA-5, (Yokohama, Japan), Journal of The Vacuum Society of Japan, Vol.38, supplement, p.94 (1995.9).

3.国内学会発表

- (1) 内田秀雄, 夏目賢一, 曾我哲夫, 神保孝志, 梅野正義, "GaAs-on-Si結晶のレーザ光照射による応力低減", 平成4年度電気関係学会東海支部連合大会, No.270, 講演論文集, p.135 (1992.10).
- (2) 内田秀雄, 夏目賢一, 曾我哲夫, 神保孝志, 梅野正義, "レーザパルス照射によるSi上GaAsの応力緩和", 第40回応用物理学関係連合講演会, No.31aSZM20, 講演予稿集, No.1, p.287 (1993.3).
- (3) 内田秀雄, 藤井健一, 曾我哲夫, 西川廣信, 神保孝志, 梅野正義, "GaSb中間層によるGaAs/Siの転位低減", 第41回応用物理学関係連合講演会, No.28aZB6, 講演予稿集, No.1, p.208 (1994.3).
- (4) 内田秀雄, 曾我哲夫, 西川廣信, 神保孝志, 梅野正義, "YAGレーザー照射によるGaAs/Siの応力低減", 第55回応用物理学会学術講演会, No.20pMF9, 講演予稿集, No.1, p.230 (1994.9).
- (5) 加藤賢治, 内田秀雄, 曾我哲夫, 西川廣信, 神保孝志, 梅野正義, "GaSbを中間層に用いたGaAs/Siの転位低減", 第42回応用物理学関係連合講演会, No.28pTB5, 講演予稿集, No.1, p.227 (1995.3).
- (6) 安達充治, 内田秀雄, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, "CBE法を用いたSi基板上へのGaAs層の結晶成長", 第56回応用物理学会学術講演会, No.27pZD7, 講演予稿集, No.1, p.234 (1995.8).
- (7) 島崎晃治, 安達充治, 内田秀雄, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, "CBE法を用いたSi基板上GaAsの結晶成長", 平成7年度電気関係学会東海支部連合

大会, No.293, 講演論文集, p.147 (1995.9).

- (8) 伊藤 猛, 吉田有希, 島崎晃治, 安達充治, 内田秀雄, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, "大気中での原子間力顕微鏡による結晶評価", 電子情報通信学会研究会, 信学技報, No.ED96-41, No.CPM96-26, pp.75-80 (1996.5).
- (9) 島崎晃治, 安達充治, 内田秀雄, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, "CBEによるGaAs/GaAs、GaAs/Siの電気的特性", 第57回応用物理学会学術講演会, No.10aZE7, 講演予稿集, No.1, p.292 (1996.9).
- (10) 伊藤 猛, 吉田有希, 島崎晃治, 安達充治, 内田秀雄, 江川孝志, 神保孝志, 梅野正義, "原子間力顕微鏡(AFM)によるGaAs/Si成長層の観察", 第57回応用物理学会学術講演会, No.10pZE1, 講演予稿集, No.1, p.294 (1996.9).