

論文の内容の要旨

論文題目 MOCVD による GaAs 系化合物半導体の結晶成長における
ドーピング特性と機構に関する研究

氏 名 館 野 功 太

比較的短距離の光通信用光源として近年注目されている面発光レーザー (VCSEL: vertical-cavity surface-emitting laser) は GaAs 系化合物半導体の多層膜構造を有している。その結晶成長においては、(1) Al 組成の高い AlGaAs への高効率かつ急峻なドーピング、(2) 面方位の異なる基板上への成長、(3) メサの埋込成長の 3 項目を更なる特性向上のための検討課題として挙げる事ができる。

III-V 族半導体では p 型のドーパントとして II 族、n 型のドーパントとして VI 族を用いる場合と、両性である IV 族を用いる場合がある。GaAs の場合、C は As サイトに配位しアクセプタになりやすく、Si や Ge は Ga サイトに配位しドナーになりやすい。MOCVD 成長においては、p 型として Zn に代わり C が、結晶中の拡散が小さく急峻な p 型層が可能なこと、アクセプタとしての C 濃度の割合が大きく電気的な活性化率が高いこと等により盛んに用いられるようになってきている。VCSEL のような Al 組成の異なる AlGaAs を多層成長し、低抵抗で光吸収の小さいことが要求される構造では適したドーパントである。しかしながら Al 組成が 0.5 以上の AlGaAs を用いたデバイスは稀であるため、高 Al 組成 AlGaAs へのドーピング特性の詳細な報告は少ないのが現状である。ここでは先駆的に検討した C ドーピング材料のひとつである CBr_4 に関して AlGaAs に限らず GaInAsP、GaInP へのドーピング特性や付随して生じるエッチング特性、(311)面でのドーピング特性について得られた知見を明らかにした。また、Si は C 同様に結晶中の拡散が小さく n 型のドーパントとして知ら

れている。AlGaAs の Si ドーピングの Al 組成依存性や(311)面での AlAs の Si ドーピング特性について得られた知見を明らかにした。更に、高抵抗化を目的とした p/n-GaInP 埋込み成長において埋込み形状やキャリア分布状態を調べ、提案する埋込み型 VCSEL 構造の結晶成長についての検討を行った。本論文は VCSEL への適用を目的とした GaAs 系化合物半導体の MOCVD 結晶成長における C、Si、Zn のドーピングの基本特性及びドーピングに関連した反応や成長機構について述べたものである。

結晶成長は減圧横型の MOCVD 装置により行った。原料の化学物質は TMGa、TMAI、TMIn、AsH₃、PH₃、SiH₄、CBr₄、DEZn を用いた。図 1 は MOCVD の装置構成を示す。有機金属化合物は水素でバブリングし、水素の流量を変えることにより供給量を制御した。成長温度は成長速度が原料の供給律速である 600-800 °C で行った。基板は GaAs(100)面、(311)A 面、(311)B 面を用い、RF 加熱により水素雰囲気中 76 Torr で成長を行った。成長層は DCXD 測定、PL 測定、SEM、TEM 観察、SIMS 測定、ホール測定により主に評価した。

GaAs、AlAs の CBr₄ による C ドーピングでは、C 濃度は CBr₄ 流量に比例し、AsH₃ 流量に逆比例する。GaAs へのドーピングの活性化エネルギーは -1.4 eV、AlAs は -1.3 eV であり、絶対値は CBr₄ のギブス自由エネルギーの 1.3 eV に近い値である。CBr₄ は CBr₃ に解離しやすいことから C 濃度は CBr₃ の蒸気圧平衡で決まると考えられる。GaAs と AlAs の CBr₄ による成長速度減少特性では CBr₄ の流量にどちらも比例する。AsH₃ 依存性と温度依存性では異なり、GaAs では AsH₃ の -0.5 乗に比例するが AlAs では -1.0 乗に比例し、GaAs の活性化エネルギーは 1.2 eV であるのに対し AlAs では -1.5 eV である。GaAs の場合 HBr のエッチングと傾向が同じであることから、CBr₄ からの分解性生物である HBr の反応と考えられる。AlAs の場合、C ドーピングと傾向が似ている。成長速度減少度は Vegard 則から見積もられる高濃度 C による格子定数の変化では説明できず、ドーピング時の中間生成物である吸着種 CBr_x(a) のエッチング反応モデルが考えられる。図 2 に AlGaAs のドーピング特性を示す。C ドーピングでは AlAs と GaAs における特性を線形的に考えることができる。しかしながらエッチング効果は Al 組成が中間の領域付近で極大を取る非線形的な曲線を示し、合金の効果が反応性に影響していると考えられる。

AlGaAs の SiH₄ による Si ドーピング特性では、SiH₄ が分解しにくいことから高温は

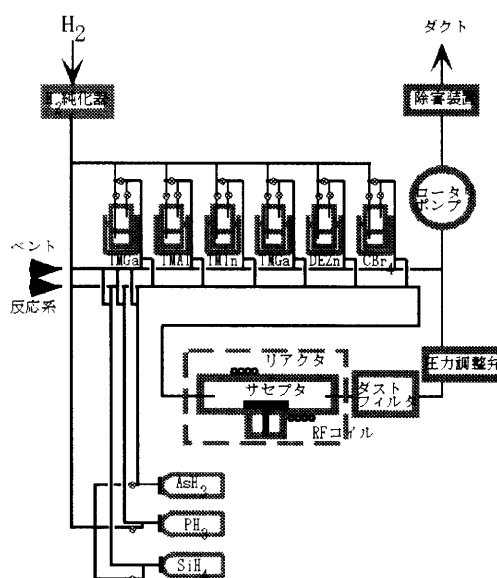


図 1 MOCVD 装置の概略図

どドーピング量が高い傾向を示す。図2に示すようにキャリア濃度のAl組成依存性では、同じ流量に対してAl組成0.4-0.5付近で極小値を示す。温度を上げることにより極小部のキャリア濃度は増加し、滑らかな曲線を示すようになる。この組成では欠陥あるいは酸素等によるキャリア補償の影響を受けやすいものと考えられる。AlGaAsではAlとCの結合が強いことからノンドープの状態でもp型を示す。SiH₄の流量を上げるにつれてp型からn型に変化し、Al組成の高いほどCが多く混入するためn型化に多くの流量を必要とする。抵抗に関してはAl組成が高いほどホールの有効質量も大きいことと、CとSiの濃度が高いためイオン散乱の影響が大きいことで移動度が小さく、高抵抗である。

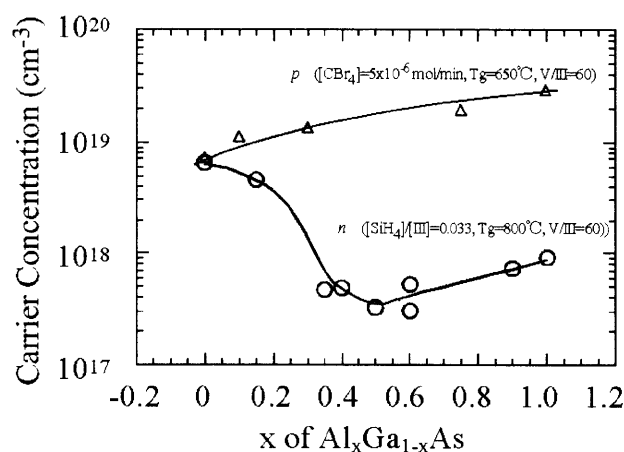


図2 CBr₄を用いたCドーピング及びSiH₄を用いたSiドーピングにおけるキャリア濃度のAl組成依存性

GaAsに格子整合するGa_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}のCBr₄によるCドーピングではAs組成yを低くする(Ga組成xを低くすることと同じ)につれてホール濃度は急激に減少し、y < 0.5からn型に反転する。0 < y < 0.6の範囲では表面モロロジが劣化し、キャリア補償の割合が高くなる。この組成領域はミシビリティギャップ内であり、微小欠陥等の影響であると考えられる。CBr₄によるエッチングではInAsP構成要素のエッチング速度がGaAsP構成要素よりも大きい。熱力学的な解析からGaBrとInBrの分圧の増加がエッチングに関与していると考えられる。

(311)面上のGaAs及びAlAsへのC及びSiドーピング特性ではA面とB面でドーピング特性が異なり、Cドーピングではホール濃度は(311)A > (100) > (311)Bの順に高い。ホール濃度はV/III比を上げることによりいずれも減少するが、成長温度を上げると(311)B面上のAlAsは増加し、それ以外は減少する傾向を示す。(311)B面上のAlAsは成長温度を上げ、V/III比を下げ、CBr₄の流量を上げることで2次元成長モードが促進される。(311)B面上のGaAsは750℃の高温、V/III比15の低AsH₃圧でディスク上の構造が現れる。Siドーピングでは電子濃度は(311)B > (100) > (311)Aの順に高く、(311)A面上のAlAsはp型を示す。AlAsとGaAsではAlAsの方が高い成長条件依存性を示す。AlAsと他の化合物との反応性の高さによるものと考えられる。(311)面上の量子井戸構造は理論的に予測されるように光学利得の面方位依存性を示し、[233]方向のPL強度が[011]方向のよりも8.4%大

きいことを実験的に確認している。レーザ発振時では $[2\bar{3}3]$ 方向に揃った安定した偏波を確認している。

p/n-GaInP による埋込み成長では、Zn 及び Si によりドーピングされた 10^{18} cm^{-3} のキャリア濃度の 200 nm 繰り返し層により、 SiO_2 のマスクで覆われた p 型 GaAs メサを埋込み成長し、埋込み形状や電気的特性を調べた。埋込み層の平坦性は成長温度を $625 \text{ }^\circ\text{C}$ から $700 \text{ }^\circ\text{C}$ に上げるにより改善され、更に V/III 比を 60 から 7 に下げることにより改善される。しかしながら、V/III 比を 7 に下げた場合はメサ近傍で溝が形成される。GaAs の VPE 成長と MOCVD 成長の成長速度の面方位依存性によるデータを元に埋込み層の形状を解析すると VPE によるプロファイルが

温度 $625 \text{ }^\circ\text{C}$ 、V/III 比 60 の GaInP のプロファイルに類似する。これより温度を上げるか、V/III 比を下げることで (111)A 方向の成長速度が減少し GaAs の MOCVD 成長に近づくことが考えられる。 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で埋込み成長した V/III 比 60 と 7 のサンプルを用いて SiO_2 のマスクを除去した後に n-AlGaAs をメサ上に成長し p-n ダイオードを形成すると、電流-電圧測定でどちらも類似のダイオード曲線を示す。これより埋込み形状は異なっても高抵抗の層がメサ周辺に形成されていると考えられる。これらの結果を元に成長を行った埋込み型の VCSEL 構造の断面写真を図 3 に示す。この VCSEL はフォトリソグラフィを行うために埋込み層と n 層の 2 回再成長を行っている。この VCSEL はこの形態では初めて室温 CW に成功した。

以上のように、本論文では MOCVD による GaAs 系化合物半導体結晶成長におけるドーピング特性及びドーピングに関連した反応や成長機構について記述した。 CBr_4 によるドーピングでは付随するエッチング特性が顕著であり、また、IV 族の C、Si は化合物の種類や成長条件、基板の面方位でアクセプタとドナーの両性を示すことを明らかにした。また、p/n-GaInP 埋込み成長では埋込み形状の成長条件依存性を明らかにし、埋込み型 VCSEL へ適用することを可能とした。

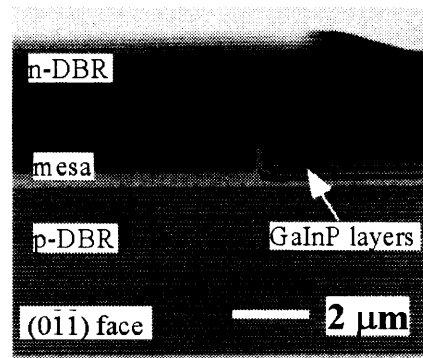


図 3 埋込み型 VCSEL の断面 SEM 写真