

論文内容の要旨

論文題目 「有機金属気相エピタキシー法による化合物半導体結晶成長機構の解析と精密界面構造制御」

氏名 中野 貴之

近年、高速電子デバイスや光機能デバイスなどにおいて、化合物半導体の重要性が高まっている。これらの化合物半導体デバイスを実現する重要な技術の一つとして、結晶成長技術が挙げられる。有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いた化合物半導体の結晶成長では、原子の組成比を制御することにより格子定数が同じでありながらもバンドギャップが異なる材料を積層させることが可能である。このようなヘテロ接合を利用したデバイスの高度化、高機能化を実現するには、ヘテロ界面の急峻性や薄膜組成制御性の確立が重要であり、転位などの欠陥低減と併せて結晶成長技術の主要課題である。

本研究では、特に急峻なヘテロ界面の作製が困難とされている GaAs/InGaP 系の材料に着目し検討を行った。GaAs/InGaP ヘテロ構造は、V 族原子 (As と P) の相互拡散によって界面の急峻性が損なわれる問題がある。このような課題に対して、MOVPE を用いた結晶成長において界面の精密構造制御や組成の制御性を確立すべく、分光エリプソメトリーを用いたその場観察や、変調操作による薄膜作製を行った。さらに、界面形成ガス切り替えシーケンスの論理的最適化、ならびに結晶成長機構の解明を試みた。また、InGaP 成長の詳細解析において従来の結晶成長モデルでは説明しにくい In 偏析現象を見出し、これを説明できる新しい結晶成長モデルを提案するとともに、これを基に表面/界面の偏析制御手法を構築した。

1、As-P置換制御による界面急峻性検討

MOVPE 法にて GaAs/InGaP や InP/InGaAs などの V 族原料が変化するヘテロ構造を作製する際には以下のようなシーケンスが用いられる。

族・ V 族原料ガスの同時供給による成長終了後に継続的に V 族原子ガスの供給を行う。

V 族ガスの供給も停止し、水素などのキャリアガスだけの供給を行う。

同時供給による成長を行う前に成長する原料の V 族原料ガスを供給し、その後、族原料を供給することにより成長を行なう。

まず、GaAs 上の InGaP 成長時におけるヘテロ界面制御について検討を行うために GaAs 上に V 族原料(TBAs・TBP)の供給と遮断を行い、その際の P や As の吸着脱離をエリプソメトリーを用いてその場観察した。その結果、表面に過剰に吸着した As の脱離には非常に時間がかかる事が確認できた。一方で GaAs 上に P 原子を吸着させた場合には、P が GaAs 内へ非常に早く拡散し GaAsP を形成することが確認できた。

このような実験結果を考慮し、過剰な As 原子の脱離と P 原子の急速な拡散抑制が重要と考え、以下のプロセスを構築した。まず、GaAs 表面に過剰に吸着した As 原子を Ga 原料 (TMGa) の追加供給によって反応させて GaAs とする。その後、InGa モノレイヤーを GaAs 上に形成してから TBP の供給を行なうことにより P 原子が不安定な状態で吸着している時間をなくし、GaAs 内への拡散を抑制する。このプロセスにおいて TMGa の追加供給による過剰 As 原子の GaAs への転化制御が重要となり必要な TMGa 供給量は約 0.6ML 相当であることを確認した。

InGaP 上への GaAs 成長を行う際にも上記と同様のガス切り替えシーケンスが用いられる。ここでもその場観察を用いて InGaP 表面への P 原子や As 原子の吸着・脱離・拡散を調べた。界面形成時に注意すべき重要なポイントは以下の 2 点である

InGaP 表面に吸着した P 原子はパージを行うと瞬時に蒸発するため、過剰なパージには注意する必要がある。

InGaP 最表面に吸着させた As 原子は InGaP 内への拡散が少ない。

これから InGaP 上に GaAs を成長させる際に最表面を As に置換した状態で Ga を流し込むプロセスが最適な界面を作製できると考え最表面の P が As 原料 (TBAs) の導入により As に入れ替わる時間を観察した。その場観察による表面の原子の置換時間の導出を行い、表面原子の置換には 0.8 秒間の時間が最適であることがわかった。

このようにして最適化したシーケンスを用いて作製したサンプルを評価するにあたり、界面での 1 原子層 (ML) での評価が必要となり、ML 単位での評価手法の検討と解析を行った。検討方法として XRD 測定および TEM 観察により、材料の変化による構造上での急峻性の評価を行い、PL 測定を用いて電気特性としてのバンドギャップの変化により急峻性の評価を行った。これらを用いて観測した結果、界面急峻性の飛躍的改善を確認することができた。

2、InGaP成長におけるIn偏析現象解析

従来 MOVPE 成長において 族原子は表面で 族原子と反応すると結晶として存在し、特殊な場合にのみしか 族原子の置換は起こらないと考えられていた。しかし、GaAs/InGaP 構造において TEM 観察を行なった結果 GaAs 内に In 原子が偏析している状況を確認した。このようなことから InGaP 成長において In の表面偏析が起こっている可能性を考慮し、In の偏析現象を定量的かつ系統的に解析を行った。

その結果、InGaP 成長中において In 原子は表面偏析しており、表面の数 nm の範囲で In 過剰な InGaP 層を形成している。また、このように偏析した In 原子は InGaP 上に GaAs を成長した際に、GaAs 内に In 原子が偏析して InGaAs 層を形成することもわかった。このように MOVPE における InGaP 成長において In 原子が表面偏析し、更に GaAs を成長した際には GaAs 内に取り込まれて InGaAs を形成するといった現象を確認した。

3、サブサーフェスモデルの提案と解析

上記で示した In の表面偏析現象は従来の結晶成長モデルでは説明が不可能である。そこで本論文においては、成長表面は原子の置換が可能な遷移層が存在しているというサブサーフェスモデルを提案し解析を行った。

通常モデルでは気相からの取り込みによって吸着した原子は最表面で結晶となり気相からの FLUX がそのまま固相の組成となる。一方で、表面近傍で遷移層となるサブサーフェスを中間層に加えたモデルでは気相からの FLUX によりサブサーフェスが形成され、形成されたサブサーフェスからの取り込みで固相の組成が決まる。このようなモデルであれば、サブサーフェス中の In 濃度が多く Ga の取り込みが早いと成長終了後に In 組成の多い層が表面に形成されると考えられる。

このようなサブサーフェスを解析するため、サブサーフェスの形成時間と結晶化時間といった通常の成長においては十分無視のできる成長初期と成長後の非定常状態を検討するために変調操作手法による解析を導入した。すなわち、成長時に原料の供給と遮断を繰り返し通常の成長膜厚と比較することによりパージ時間中で変化する膜厚量を検討した。

GaAs や InP 成長において、検討したところ、パージ直後にはサブサーフェスが結晶化されるため膜厚が増加している。その後、パージを続けるとサブサーフェスの蒸発が起こるため、増加膜厚が減少している。また、供給時間を変化させた際には、供給時間が短いとサブサーフェスが十分に形成されていないため供給時間の増加と共に膜厚が増加する。十分にサブサーフェスが形成され飽和すると増加膜厚は供給時間によらず一定となる。これらの結果からサブサーフェスの存在は確実なものと判断した。また、飽和吸着モデルを元にした物理数学モデルを構築し解析を行った。これにより、GaAs・InP 成長時におけるサブサーフェスはそれぞれで 2~3 nm と 1~2 nm 程度存在していることがわかった。

同様に InGaP 成長についてもサブサーフェス解析を行った。パージ時間と供給時間に関する増加膜厚の変化は GaAs・InP と同様の振る舞いを示した。InGaP 組成の変化を調べたところ、供給時間変化に対して、供給時間が短くなる場合に格子定数が小さくなっていることが確認できた。供給時間変化に対して膜厚は増加したため、InGaP 膜厚が増加して格子定数が小さくなったという現象は Ga が多く取り込まれたことを示している。このようなことから InGaP 成長においては、サブサーフェスから結晶への Ga の取り込み速度が速いということが示唆される。

この結果をモデルに取り込み計算を行なったところ、各種測定にて示された深さ方向の組成変化と同様の結果を示すことが可能となった。

以上述べたように本論文は MOVPE 法による化合物半導体結晶成長メカニズムについて検討を行い、ヘテロ界面形成における As-P 置換制御方法や InGaP 成長における In 偏析の制御手法を開発し、これらを基にヘテロ界面急峻性向上を実現するガス切り替えシーケンスを構築した。これにより、ヘテロ接合を活用したデバイスの性能向上に大いに寄与したものと評価できる。