



Title	レーザ照射 MOMBE法による III-V 族化合物半導体の選択成長に関する研究
Author(s)	伊賀, 龍三
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3106817
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

レーザー照射MOMBE法による
Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体の選択成長に関する研究

1995年 4月

伊賀龍三



①

レーザ照射MOMBE法による
Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体の選択成長に関する研究

1995年 4月

伊賀龍三

目 次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	5
1.3 本論文の構成	5
参考文献	8
第2章 レーザ照射MOMBE装置と選択成長法	10
2.1 緒言	10
2.2 レーザ照射MOMBE装置	10
2.2.1 MOMBE装置	10
2.2.2 レーザ照射用光学系	12
2.3 成長方法	13
2.3.1 基板の前処理	13
2.3.2 成長手順	14
2.4 MOMBE成長機構の概略とレーザ照射が及ぼす効果	14
2.5 選択成長膜の評価方法	16
2.6 まとめ	17
参考文献	18
第3章 レーザ照射MOMBE法による2元系膜の選択成長	19
3.1 緒言	19
3.2 GaAs膜の選択成長	20
3.2.1 はじめに	20
3.2.2 レーザ照射がGaAs成長速度に与える効果	20
3.2.3 選択成長メカニズムの検討	23
(1) レーザ照射による基板温度上昇の効果(熱効果)	23
(2) 基板の光吸収による自由キャリアの発生(触媒効果)	25
(3) レーザ照射による有機ガリウムの光分解の可能性	28

3. 2. 4 微細パターンの形成.	37
3. 3 InP膜の選択成長.	39
3. 4 レーザ照射領域の膜特性.	43
3. 4. 1 はじめに.	43
3. 4. 2 炭素不純物の混入.	43
(1) レーザ照射がGaAs膜中の炭素濃度に及ぼす効果.	43
(2) レーザ照射がInP膜中の炭素濃度に及ぼす効果.	50
3. 4. 3 光学特性.	54
3. 5 まとめ.	56
参考文献.	57

第4章 レーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長.	59
4. 1 緒言.	59
4. 2 レーザ照射がInGaAs成長速度と膜組成に与える効果.	59
4. 3 レーザ照射によるInGaAs成長抑制メカニズムの検討.	67
4. 3. 1 はじめに.	67
4. 3. 2 レーザ照射による基板温度上昇の効果.	67
4. 3. 3 成長抑制のAs供給量依存性.	71
4. 4 まとめ.	77
参考文献.	78

第5章 レーザ照射MOMBE法によるInGaAsP膜の選択成長.	79
5. 1 緒言.	79
5. 2 レーザ照射がInGaAsP成長速度と膜組成に与える効果.	79
5. 3 レーザ照射を用いた超格子構造の作製.	86
5. 3. 1 はじめに.	86
5. 3. 2 レーザ照射をオン、オフして成長した膜の層構造.	86
5. 3. 3 レーザ照射を用いて成長した超格子の光学特性.	88

5. 4 多重量子井戸構造を利用したバンドギャップ波長の制御と半導体素子への応用.	94
5. 4. 1 はじめに.	94
5. 4. 2 レーザ照射が多重量子井戸構造に与える効果.	95
5. 4. 3 レーザ照射による多重量子井戸のバンドギャップ波長の制御.	98
(1) バンドギャップ波長と井戸層の膜組成、膜厚との関係.	98
(2) 非対称量子井戸を利用したバンドギャップ波長の制御.	100
5. 4. 4 多波長レーザアレイへの応用.	103
5. 5 まとめ.	108
参考文献.	109

第6章 結論.	111
-----------------	-----

謝辞.	115
-------------	-----

研究業績.	116
---------------	-----

第1章 序論

1. 1. 本研究の背景

現在のエレクトロニクスの発展は、Siを材料とした半導体電子素子の大規模集積化技術の確立によるものである。しかし、将来の高度情報通信化社会のため、取り分け光情報通信網の構築のためにはSi材料では作製できない高性能、高機能な半導体素子が必要となっている。その材料として注目されて研究が進められているのがIII-V族化合物半導体である。このIII-V族化合物半導体の中で特に直接遷移型のエネルギーバンド構造を持つ材料は、高い発光効率を持つことから電子素子に加え光素子に盛んに応用されている¹。そして最近ではIII-V族化合物半導体を材料とした集積回路の小型軽量化、大規模容量化を目的として、電子素子と光素子、あるいは複数の異なった光素子を同一基板上にモノリシックに集積化する技術の研究が精力的に行われている²。その集積化に不可欠と考えられている技術の一つに、半導体結晶を基板の任意の場所だけに成長させる、いわゆる選択成長技術がある。選択成長させるために従来用いられている方法はマスクを利用したやり方で、半導体結晶を成長させる前に基板上に絶縁膜マスクを任意の場所に形成させ、マスクのない領域のみに半導体結晶を成長させる方法である³⁻⁵。しかしながらこのマスクを用いる方法では、マスクとなる絶縁膜のスパッタリングによる堆積工程と、マスクパターン形成のためのフォトリソグラフィ工程が必要で、さらに選択成長後に半導体結晶を再成長する場合には、一旦その選択成長した半導体結晶を成長装置から大気中に取り出し、エッチング工程によりマスクを除去した後に再び成長を行う必要がある。これらの選択成長の前後で行われる大気圧中でのプロセス工程は、複雑化しており、また半導体結晶にダメージを与えて結晶品質を劣化させるので、高機能な半導体素子を効率良く作製する上で問題であった。そのため、プロセス工程が簡単な選択成長技術が求められており、その方法の一つとして、最近、光を利用した選択成長法が盛んに検討されている。この方法は、気体原料を用いて半導体結晶を成長する場合に、光、たとえばレーザ光を基板の一部に照射することにより、原料の分解反応を促進させ、照射領域のみに選択的に結晶成長させるやり方である。図1. 1にマスクを用いる選択成長法の問題点とレーザ照射を用いた選択成長法

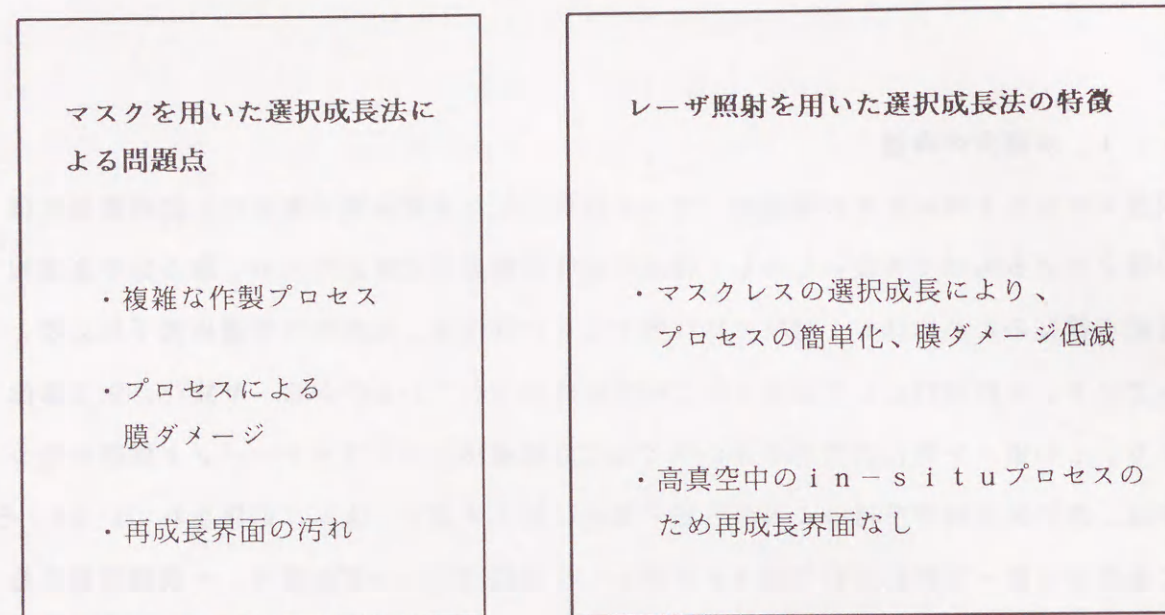


図1.1 マスクを用いた選択成長法による半導体素子の作製上における問題点とレーザー照射を用いた選択成長法の特徴との関係

の特徴との関係を示した。レーザー照射を用いた選択成長法の特徴は、マスクなしで半導体結晶のパターニングが可能であること、また成長装置内での *in-situ* プロセスであるので、選択成長した半導体結晶を大気中にさらすことなく連続して成長ができることである。選択成長する半導体結晶のパターンは、成長装置の外部でレーザー光を投影、またはスキャニングさせることで複雑なパターンでも多様に設定することができる。レーザー照射を用いた選択成長のこれら利点は、複雑な半導体素子の作製プロセスの簡略化とそれによる半導体結晶へのダメージの低減に非常に有効と考えられている。

光励起を半導体結晶の成長に応用する考えは、1961年にNishizawaにより光エピタキシーとして初めて提唱された^{6,7}。そして、1968年にはNishizawaらのグループにより原料に四塩化ケイ素 (SiCl_4) を用いた Si の気相成長において、成長中に高圧水銀ランプの光を照射する実験が初めて試みられた⁸。この実験では、光照射を行わない場合には成長しない低い成長温度で、光照射により Si が成長することが見いだされた。その後しばらくは、半導体結晶の光エピタキシーの研究に進展が見られなかったが、1980年後半から、 Si ^{9,10}、III-V族化合物半導体¹¹⁻¹⁸、II-VI族化合物半導体^{19,20}についての

研究が急速に活発化してきた。その理由は、III-V族半導体素子の集積化が進むにつれて、簡単に膜質の劣化を防ぐ作製プロセスが必要になってきたこと、また光照射を利用した結晶成長における新現象を用いて高性能な半導体素子を実現することに期待され始めたからであった。これらの最近の研究では、光源にレーザーを用いる場合が多く、その理由は、レーザー光の優れた特性である単色性、指向性、収束性により、原料ガスの光励起反応の選択性が大きくとれ、また照射領域の微細化に有利であるからであった。

レーザー照射を用いたIII-V族化合物半導体の選択成長についての研究例に注目すると、成長法には、III族原料に有機金属を、V族原料に水素化合物を用いた有機金属気相成長 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) 法²¹を用いた例が多く、レーザー照射用の光源にはエキシマレーザー^{12-14,18}、あるいはアルゴンイオンレーザー¹⁵⁻¹⁷ (以後アルゴンレーザーと略して呼ぶ) が主に用いられた。選択成長が検討された半導体材料は、 GaAs 膜、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜が中心であり¹²⁻¹⁷、光通信素子の作製に不可欠である InP 膜、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜については、 InP 膜についての研究¹⁸があるだけであった。これらの研究では、レーザー照射により半導体結晶の成長速度が増加することが報告されている。レーザー照射により成長速度が増加するのは、供給されたIII族有機金属原料がすべて分解しない低い基板温度で、レーザー照射が有機金属原料の分解を促進するためであった。レーザー照射による分解促進のメカニズムには、光分解反応²²、光を熱源として使用した熱分解反応²³、光の触媒効果による分解反応¹⁹が提案されているが、これまで十分議論された報告は少ない。また選択成長した膜のパターンサイズについては、これまでエキシマレーザー照射によるMOCVD法により形成された GaAs 膜の幅 $70\mu\text{m}$ が最小であった¹⁵。

MOCVD法は、レーザー照射による微細パターンの形成と選択成長メカニズムの検討において、最適な成長法ではないと考えられる。その理由は、MOCVD成長では、原料ガスの分解が基板近くの気相中で起こるため気相中で分解した原子が基板に到達するまでに拡散し、選択成長する領域がレーザー照射領域より拡大する可能性があること、またIII族原料の有機金属とV族原料の水素化合物の両方の分解が起こるため成長メカニズムが複雑なことである。

本研究で用いた有機金属分子線エピタキシー (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy; MOMBE) 法²⁴⁻²⁶は、III族原料には有機金属を用い、V族原料には水素化物、固体金属、有機金属のいずれかを用いて、 10^{-4}torr 台の高真空中で原料を分子線として基板に供

給する成長法であり、原料に固体元素を用いて超高真空中で成長が進む分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy; MBE) 法²⁷と有機金属原料を用いたMOCVD法の両方の利点を取入れた新しい成長技術である。MOMBE成長は基板表面に到達したⅢ族有機金属の分解によって進むため、レーザ照射領域だけに分解能良く微細な選択成長膜を形成することに期待が持て、またMOCVD法と違ってV族原料はV族分子として基板に供給することができるので基板表面でのV族原料ガスの分解反応を省くことができ、成長メカニズムが単純化され議論しやすくなる。また高真空成長であるのでヘテロ界面の制御性と急峻性をMOCVD法より向上させることが可能で、半導体素子の高機能化に必要な量子井戸構造²⁸の形成に有効である。

レーザ照射用の光源については、エキシマレーザのようなパルスレーザを用いた場合は、照射による基板温度上昇が100℃以上と大きくなるため、選択成長には適していない。その理由は、照射した領域の基板温度上昇が大きいと、熱歪により照射した膜の結晶性が劣化する可能性があること²⁹、基板の熱拡散によりレーザ照射した領域以外の場所でも基板温度が上昇し有機金属が熱分解して成長が起こるため、微細パターンを選択成長させる上で不利であること、またレーザ照射による光効果と熱効果の区別が困難であること²³である。ゆえに、レーザ照射による基板温度上昇が軽減できるアルゴンレーザが選択成長には有効と考えられる。MOMBE法を用いた選択成長の研究例には、光源にエキシマレーザを用いたGaAs膜³⁰、 $Al_{1-x}Ga_xAs$ 膜³¹の報告があるが、アルゴンレーザを光源に用いた報告例はなく、本研究が初めての試みである。

半導体結晶の成長にレーザ照射を応用する目的には、選択成長以外に低温成長、結晶品質の改善^{12, 32}、ドーピング量の制御³³、膜組成の制御¹⁷、原子層成長 (Atomic Layer Epitaxy; ALE)^{34, 35}が考えられて検討されている。結晶品質の改善については、原料に有機金属を用いるMOMBE法では、炭素不純物の混入が膜質劣化の原因となるため、レーザ照射して成長した膜の炭素濃度と結晶性を明らかにすることは重要と考えられる。また膜組成制御の点では、3元系、4元系混晶膜の膜組成を基板面内で選択的に制御する技術が高機能な半導体光素子を作製するために必須となっており⁵、レーザ照射が膜組成に与える効果を明らかにすることは、この選択成長技術を半導体素子の作製に応用するために必要である。

レーザ照射による選択成長を実際に電子素子、光素子の作製に応用した研究例は、これまで幾つか報告されているが^{17, 32, 35-38}、成長法にMOMBE法を用いた研究例はない。

レーザ照射MOCVD法を用いた素子作製の具体例としては、光源にアルゴンレーザを用いたGaAs膜の選択成長により、GaAs MESFET (Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor) を基板の任意の場所のみに選択的に作製した研究³⁶、また同じアルゴンレーザ照射により $Al_{1-x}Ga_xAs$ 膜のAl組成を変化させる成長技術を用いて、同一基板上に1回の成長で発光波長が815～840 nmの範囲で変化する多波長発光ダイオード (Light Emitting Diode; LED) アレイの作製が実現されている¹⁷。これらの素子は、マスクを利用した選択成長法では、成長の前後において複雑な作製プロセスが必要であるか、あるいは作製が困難であったが、レーザ照射を用いた選択成長法により作製プロセスが単純化された。しかしながら、光通信において重要な長波長用の半導体光素子の作製に、レーザ照射による選択成長法を応用する研究は、検討されていなかった。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、Ⅲ-V族化合物半導体を材料とする複雑な半導体素子の作製プロセスの単純化を可能とするレーザ照射を用いた選択成長技術を開発するため、選択成長に適すると考えられるMOMBE成長法を用いて、Ⅲ-V族化合物半導体の代表的な材料であるGaAs、InP、 $In_{1-x}Ga_xAs$ 、 $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Py$ 膜の選択成長を検討し、試みることである。具体的には、レーザ照射が膜成長速度や膜組成、また膜特性に与える効果を明らかにすることである。また選択成長におけるレーザ照射の作用と選択成長機構をそれぞれの半導体材料について検討し、知見を得る。特にこれまで $In_{1-x}Ga_xAs$ 、 $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Py$ 膜のレーザ照射による選択成長は試みられておらず、他の半導体材料とは違ったレーザ照射による新しい現象も探索する。

そしてレーザ照射による選択成長技術が半導体素子の作製に実用可能であることを示すため、これまで達成されていないサブミクロンサイズの微細パターンの形成、半導体光素子として代表的な半導体レーザの作製への応用を試みる。

1.3 本研究の構成

本論文は6章で構成されており、第2章ではレーザ照射MOMBE装置と選択成長方法について述べ、第3章から第5章は半導体結晶の材料別に選択成長の実験結果を述べる。第3章ではGaAs膜を中心とした2元系膜の選択成長と微細パターンの形成を、第4章

では3元系混晶膜である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長を、第5章では4元系混晶膜である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の選択成長と半導体レーザの作製への応用について述べる。以下に各章の概略を示す。

第2章 レーザ照射MOMBE装置と選択成長法

本章では、本研究で用いたレーザ照射MOMBE装置の構成、MOMBE成長手順とレーザ照射方法、レーザ照射を行って選択成長した膜の評価方法について述べる。また、MOMBE成長機構の概略とレーザ照射がMOMBE成長に及ぼすと考えられる効果について簡単に述べる。

第3章 レーザ照射MOMBE法による2元系膜の選択成長

本章の前半では、代表的な2元系Ⅲ-V族半導体膜である GaAs 膜、 InP 膜のレーザ照射による選択成長について述べる。 GaAs 、 InP 膜のレーザ照射による成長速度の変化を調べ、成長温度 500°C 以下の低温側で膜成長速度が増加することを明らかにするとともに、選択成長メカニズムを GaAs 膜について詳細に議論し、選択成長の主要原因が光効果によるⅢ族有機金属原料の分解促進であることを明らかにする。この結果を基に GaAs 膜成長中に微細な干渉縞状の光を照射することによりサブミクロンサイズの微細パターンの形成が実現可能であることを示す。本章の後半では、レーザ照射が膜特性に与える効果について述べる。原料に有機金属を用いるMOMBE成長では炭素不純物の混入が問題となる。そこで GaAs 膜と InP 膜についてレーザ照射による炭素不純物の混入量の変化を明らかにし、炭素混入メカニズムとレーザ照射効果について議論する。また、レーザ照射して成長した膜の光学特性を調べることにより、レーザ照射が膜の結晶性に与える効果を明らかにする。

第4章 レーザ照射MOMBE法による InGaAs 膜の選択成長

本章では、レーザ照射による膜成長速度と膜組成の両方の変化に期待が持てる3元系半導体混晶膜の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長について検討した結果を述べる。レーザ照射による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長と成長温度の関係を調べることにより、成長温度が 500°C 以下の低温側の成長では2元系膜と同様に成長速度が増加することを示し、成長温度が 500°C 以上の高温側の成長ではレーザ照射により成長速度が減少することを明ら

かにする。またオージェ分光分析を用いてレーザ照射による膜組成の変化を明らかにし、レーザ照射による膜成長速度の変化と膜組成変化の相関関係を明らかにする。成長温度が 500°C 以上においてレーザ照射が成長を抑制させる現象について、レーザ照射による基板温度上昇が原因であることを実験結果と計算結果を基に示し、基板温度上昇が成長表面の As 被覆状態を変化させるために成長速度が減少することで説明する。

第5章 レーザ照射MOMBE法による InGaAsP 膜の選択成長

本章では、長波長用半導体光素子の作製に不可欠な材料である4元系半導体混晶膜の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の選択成長を初めて検討し、レーザ照射により膜成長速度、膜組成が変化することを明らかにする。

レーザ照射による膜組成変化が膜厚 $100\text{\AA}$ 以下の超薄膜の成長に十分適用できることを示すため、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜成長中にレーザ照射をオン、オフすることで膜組成の異なる超薄膜が積層され、超格子構造が形成されることを明らかにする。

次に半導体光素子の高性能化に必須な量子井戸構造にレーザ照射による膜組成の変化を応用し、膜成長条件とレーザ照射条件により量子井戸のバンドギャップエネルギーが制御可能であることを明らかにする。そしてこの結果を基に同一基板上的複数の領域に異なったバンドギャップエネルギーを持つ量子井戸を1回の成長で形成し、多波長レーザアレイを作製することでこの選択成長技術が複雑な半導体光素子の作製に有効であることを明らかにする。

第6章 結論

本章では、本研究で得られた結果を要約する。

参考文献

- 1) 米津 宏雄著、光通信素子光学 (1984年、工学図書) p.24.
- 2) 末松 安晴編、半導体レーザと光集積回路 (1984年、オーム社) p369.
- 3) M.Gibbon, J.P.Stagg, C.G.Cureton, E.J.Thrush, C.J.Jones, R.E.Mallard, R.E.Pritchard, N.Collis and A.Chew, *Semicond. Sci. Technol.* **8**(1993)998.
- 4) H.Sugiura, R.Iga, Y.Yamada and T.Toriyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(1991) L1089.
- 5) M.Aoki, H.Sano, M.Suzuki, M.Takahashi, K.Uomi and A.Takai, *Electron. Lett.* **27**(1991)2138.
- 6) 西澤 潤一、モレクトロニクス (Moelectronics Program (I))、金属学会誌、Vol.25, No.6, (1961)A149.
- 7) 西澤 潤一、モレクトロニクス (Moelectronics Program (II))、金属学会誌、Vol.25, No.6, (1961)A177.
- 8) M.Kumagawa, H.Sunami and J.Nishizawa, *Jpn. J. Appl. Lett.* **7**(1968)1332.
- 9) T.Yamazaki, R.Sugino, T.Itoh and H.Ishikawa, Extended Abstract of 18th Conference on SSDM, Tokyo, (1986)213.
- 10) A.Ishitani, Y.Ohshita, K.Tanigaki, K.Takada and S.Itho, *J. Appl. Phys.* **61**(1987)2224.
- 11) J.Nishizawa, *Thin Solid Films*, **163**(1988)149.
- 12) H.Kukimoto, Y.Ban, H.Komatsu, M.Takeuchi and M.Ishizuka, *J. Cryst. Growth*, **77**(1986)223.
- 13) P.Balk, M.Fisher, D.Grundman, R.Luckerath, H.Luth and W.Richer, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**(1987)1453.
- 14) V.M.Donnely and J.A.McCaulley, *Appl. Phys. Lett.* **54**(1989)2458.
- 15) Y.Aoyagi, S.Masuda, S.Nanba and A.Doi, *Appl. Phys. Lett.* **47**(1985)95.
- 16) N.H.Karm, N.A.El-Masry and S.M.Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **49**(1986)880.
- 17) J.E.Epler, H.F.Chung, D.W.Treat and P.L.Paoli, *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988)1499.
- 18) J.Wisser, D.Grundmann, R.Luckerath, W.Richer and P.Balk, *Chemtronics* **4**(1989)181.
- 19) Sz.Fujita and Sg.Fujita, *J. Cryst. Growth*, **117**(1992)67.
- 20) A.Yoshikawa, A.Okamoto, T.Fujimoto, K.Onoue, S.Yamaga and H.Kasai, *Jpn. J. Appl. Lett.* **29**(1990)L225.
- 21) 河東田 隆著、半導体エピタキシー技術 (1982年、産業図書) p.37.
- 22) P.K.York, J.G.Eden, J.J.Coleman, G.E.Fernandez and K.J.Beernink, *J. Appl. Phys.* **66**(1989)5001.
- 23) J.A.McCaulley, V.R.McCrory and V.M.Donnely, *J. Phys. Chem.* **93**(1989)1148.
- 24) W.T.Tsang, *J. Cryst. Growth*, **105**(1990)1.
- 25) H.Asahi, T.Kaneko, Y.Okuno and S.Gonda, *J. Cryst. Growth* **107**(1991)1009.
- 26) G.J.Davies and D.A.Andrews, *Chemtronics*, **3**(1988)3.
- 27) 高橋 清編、分子線エピタキシー技術 (1984年、工業調査会) p.2.
- 28) 日本物理学会編、半導体超格子の物理と応用 (1984年、培風館) p.210.
- 29) U.Sudarsan, R.Devanathan and R.Solanki, *J. Mater. Sci.* **26**(1991)2309.
- 30) V.M.Donnelly, C.W.Tu, J.C.Beggy, V.R.McCrory, M.G.Lamont, T.D.Harris, F.A.Baiocchi and R.C.Farrow, *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988)1065.
- 31) E.Tokumitsu, T.Yamada, M.Konagai and K.Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**(1989)706.
- 32) Q.Chen, J.S.Osinski, and P.D.Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* **57**(1990)1437.
- 33) Y.Ban, M.Ishizuka, T.Asaka, Y.Koyama and H.Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(1989)L1899.
- 34) N.H.Karm, H.Liu, I.Yoshida and S.M.Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988)1144.
- 35) Y.Aoyagi, A.Doi, S.Iwai and S.Nanba, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**(1987)1460.
- 36) H.Liu, J.C.Roberts, J.Ramdani, and S.M.Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **58**(1991)1659.
- 37) H.Liu, J.C.Roberts, J.Ramdani, S.M.Bedair, J.Farari, J.P.Vilcot and D.Decoster, *Appl. Phys. Lett.* **58**(1991)388.
- 38) J.E.Epler, D.W.Treat, H.F.Chung, T.Tjoe and P.L.Paoli, *Appl. Phys. Lett.* **54**(1989)881.

第2章 レーザ照射MOMBE成長装置と 選択成長法

2.1 緒言

本章ではまずⅢ-Ⅴ族半導体結晶の成長に用いたMOMBE装置とレーザ照射を行うために用いた光学系の構成を示し、次に基板の前処理手順、成長手順とレーザ照射方法について説明する。そして最後にMOMBE成長機構の概略とレーザ照射がMOMBE成長に及ぼすと考えられる効果について簡単に述べる。

2.2 レーザ照射MOMBE装置

2.2.1 MOMBE成長装置

本研究で用いたMOMBE装置は従来のMBE装置に原料ガスの供給系を接続した構造である。用いたMOMBE装置とレーザ照射用の光学系の構成を図2.1に示す。

まず、原料の供給系について述べる。Ⅲ族原料としては、Ⅰn原料にトリメチルインジウム (trimethyl indium; TMIn) またはトリエチルインジウム (triethyl indium; TEIn) を、Ga原料にはトリエチルガリウム (triethyl gallium; TEGa) を用いた。Ⅴ族原料としてはAs原料にアルシン (AsH_3) または固体砒素、P原料にホスフィン (PH_3) を用いた。これらの原料ガスの供給量は主にマスフローコントローラ (mass flow controller; MFC) を用いた流量制御法により制御した。しかし、第5章で述べる $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長からは、膜組成の制御精度を高めるため、図2.2に示すようなコントロールバルブとバロトロン圧力計からなる圧力制御系により供給量を制御した¹。原料ガスはキャリアガスを用いずに成長室へ導入した。Ⅴ族原料に固体砒素を用いる場合は、クヌードセンセル (knudsen cell; Kセル) を用いて、Kセルの加熱温度によって供給量を制御した。Ⅲ族有機金属原料 (TMIn, TEGa) の入ったボトルとそこから成長室までの配管は約45℃に保温し、原料供給のために十分な蒸気圧が得られるようにした。TMIn、TEGaの45℃での蒸気圧は1.2 torr, 1.8 torrである。成長室内のⅢ族有機金属原料のセルの温度は、有機金属が付着したり、あるいは熱分解しないように100℃とした。Ⅴ族原料の AsH_3 と PH_3 はクラッキングセルを用いて900℃で熱

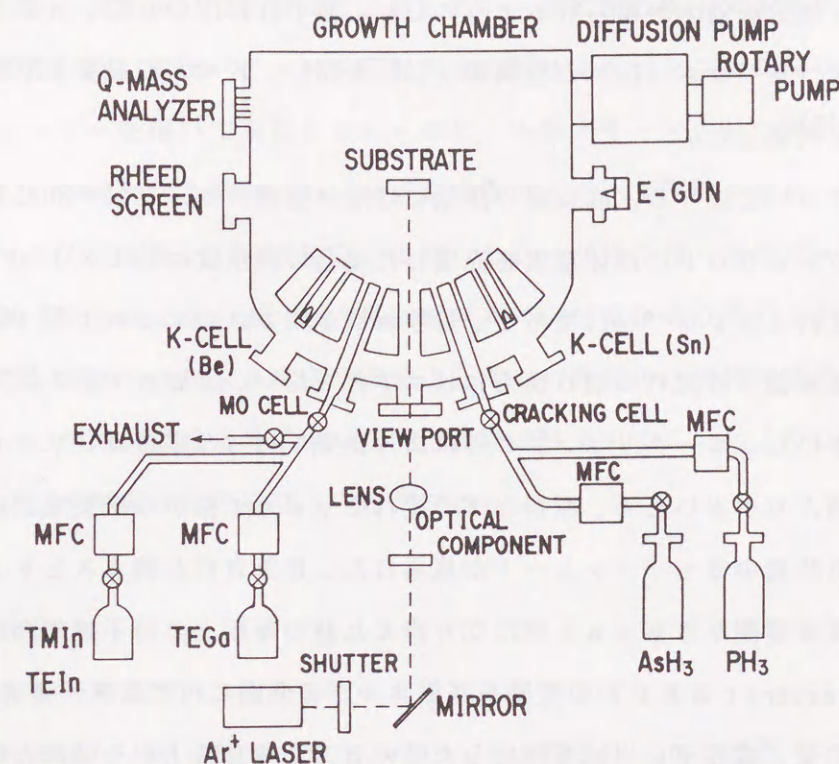


図2.1 レーザ照射MOMBE装置

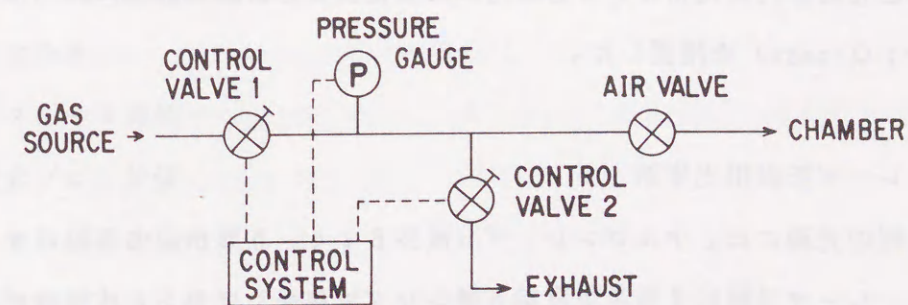


図2.2 原料ガス圧力制御系の配管図

分解させ、 As_2 、 P_2 として基板へ供給した。クラッキングセル内にはTa線とバッフルを入れ、十分な熱分解効率が得られるようにした。素子作製のp型、n型ドーパントにはそれぞれ金属ベリリウム(Be)と金属錫(Sn)を用い、Kセルの温度を制御することでドーピング量を制御した。

次に排気系について述べる。成長室の排気には液体窒素トラップ付き油拡散ポンプを用いた。成長室のシュラウドに液体窒素を充填した場合の真空度は約 1×10^{-9} torrで、成長中の真空度は約 1×10^{-4} torrである。Ⅲ族有機金属ガスのvent側(Exhaust側)への流れから成長室側への流れの切り換えにはエア弁を用い、vent側の排気にはターボ分子ポンプを用いた。ロータリポンプのみによる排気を行った場合は、vent側の排気速度が成長室側より小さいため、原料ガスの流れをvent側から成長室側に切り換えた時に原料ガス供給量のオーバーシュートが見られた。Ⅲ族有機金属ガスをvent側から成長室、また成長室側からvent側に切り換えた時の基板上の分子線相当圧力(beam equivalent pressure; BEP)の変動を基板ホルダの側面に付けたヌードイオンゲージにより測定した結果、成長室に供給を開始した時のBEPの立ち上がり時間と供給を停止した時の立ち下がり時間は、それぞれ0.5秒、1秒以下で早い応答が達成できた²。

成長室内で基板は垂直下向きの構造であり、基板温度は熱電対と赤外線放射温度計(検出素子PbS、測定波長 $2 \mu m$)で測定した。放射温度計に設定した放射率の校正は基板ホルダに張り付けたInSb基板が溶融する温度($525^\circ C$)を用いて行い、GaAs基板の場合は0.45を、InP基板の場合は0.35を用いた。成長中は放射温度計の指示温度が変わらぬように加熱出力を調整した。その他成長室には成長中の表面状態の観察用に反射高エネルギー電子線回折装置(reflection high energy electron diffraction; RHEED)と成長室内の残留ガスの分析用に四重極質量分析計(quadrupole mass spectrometer; Q-mass)を設置した。

2.2.2 レーザ照射用光学系

レーザ照射用の光源には、アルゴンレーザ(波長 $514.5 nm$ 、あるいはオールライン)を用いた。レーザ光は、ミラーで反射させレンズで集光してから、成長室に設置したビューポートを通して基板上に垂直に入射する構造とした。スポットビームを照射する場合は、静止したミラーで反射させ成長室に導入した。基板上でのビーム径は約 $400 \mu m$ とした。スポットビームのレーザ強度は、ミラー、ビューポートを経ることで約10%

減衰した。回折光を照射する場合は、光路途中にピンホールやスリットを置く方法、あるいはビームスプリッタを用いて2方向に分離したレーザ光を基板上で干渉させる方法(2光束干渉法)を用いた。線状パターンを照射させる時はミラーをコンピュータ制御したガルバノコントローラーを用いて振動させレーザビームをスキャンさせて照射した。また複数の線状パターンを照射する時は、レーザ光を2枚のミラーで反射させx-yの2軸方向にスキャンさせる方法を用いた。成長室に設置したレーザ光の導入用のビューポートは、成長回数の増加とともにビューポート内壁が原料ガスの付着により汚れ、レーザ強度の再現性が低下する。そこで成長室の真空を破ることなしに外部から操作できるワイパー状の治具を考案し、この治具で成長終了後に毎回付着物を除去することにより、ビューポートの汚れによるレーザ強度の低下を防ぐことができた。

2.3 成長方法

2.3.1 基板の前処理

成長に用いた基板は、面方位(100)のGaAs基板、InP基板で、伝導型は主にn型あるいは半絶縁性を用いた。

(a) GaAs基板の前処理

- 1) 脱脂処理(トリクレン、アセトンの順に超音波洗浄5分間)
- 2) 純水洗浄後、窒素ブロー乾燥
- 3) セミコクリーン液中に10分放置
- 4) 純水洗浄後、窒素ブロー乾燥
- 5) エッチング

エッチング液(硫酸:過酸化水素:水=5:1:1、液温 $50^\circ C$ 1分)

- 6) 純水洗浄
- 7) エタノール置換
- 8) 窒素ブロー乾燥

(b) InP基板の前処理

- 1) 脱脂処理(トリクレン、アセトンの順に超音波洗浄5分間)
- 2) 純水洗浄後、窒素ブロー乾燥
- 3) エッチング①

エッチング液(硫酸:過酸化水素:水=5:1:1、液温 $50^\circ C$ 1分)

4) 純水洗浄後、窒素ブロー乾燥

5) エッチング②

エッチング液 (3 v o 1 % ブロムメタノール 1 分)

6) メタノール洗浄

7) エタノール置換

8) 窒素ブロー乾燥

処理後、ホットプレートで加熱したモリブデン (Mo) ホルダー上に溶融したインジウムを用いて基板を張り付けた。

2. 3. 2 成長手順

基板を張り付けた Mo ホルダーを準備室へ入れ、ターボ分子ポンプを用いて 10^{-6} torr 台まで排気した後、成長室に搬送した。次に基板温度を上げ、 300°C になったところで基板表面の V 族原子の再蒸発を防ぐため、GaAs 基板の場合には As_2 を、InP 基板の場合には P_2 を照射し始めた。基板表面の酸化膜を除去するために、基板温度をさらに上げ、GaAs 基板の場合には 600°C で、InP 基板では 510°C で 5 ~ 10 分間維持した。表面酸化膜の除去は RHEED パターンが (2×4) 構造となることで確認した。その後、成長のための基板温度と V 族原料の供給量を設定し、予め供給量を設定し vent 側に流しておいた III 族原料を成長室側へ導入することによって成長を開始した。レーザー照射の開始は、レーザー光の光路途中に設置した機械的に開閉動作するシャッターを開くことによって行った。

2. 4 MOMBE 成長機構の概略とレーザー照射が及ぼす効果

レーザー照射による選択成長を検討するためには、MOMBE 成長機構を理解し、レーザー照射が成長過程に及ぼす効果を考えることが重要である。MOMBE 成長は、基板表面に供給された III 族有機金属原料と V 族分子の分解によりできた III 族原子と V 族原子の結晶化により起こるが、主な律速過程は III 族有機金属の分解反応である。

MOMBE 成長機構について最もよく理解されている成長は、TEGa を有機ガリウム原料に用いた GaAs 成長である。この成長を例として成長機構を簡単に述べる³⁻⁷。図 2. 3 に TEGa の分解反応を中心に表した成長過程の概略を示す。基板に到達した TEGa は拡散して As 表面に吸着し、熱分解によりエチル基が 1 つずつ解離して Ga 原子となって、結晶表面の III 族原子サイトに入る。しかしその分解反応は、成長の基板温度 500°C

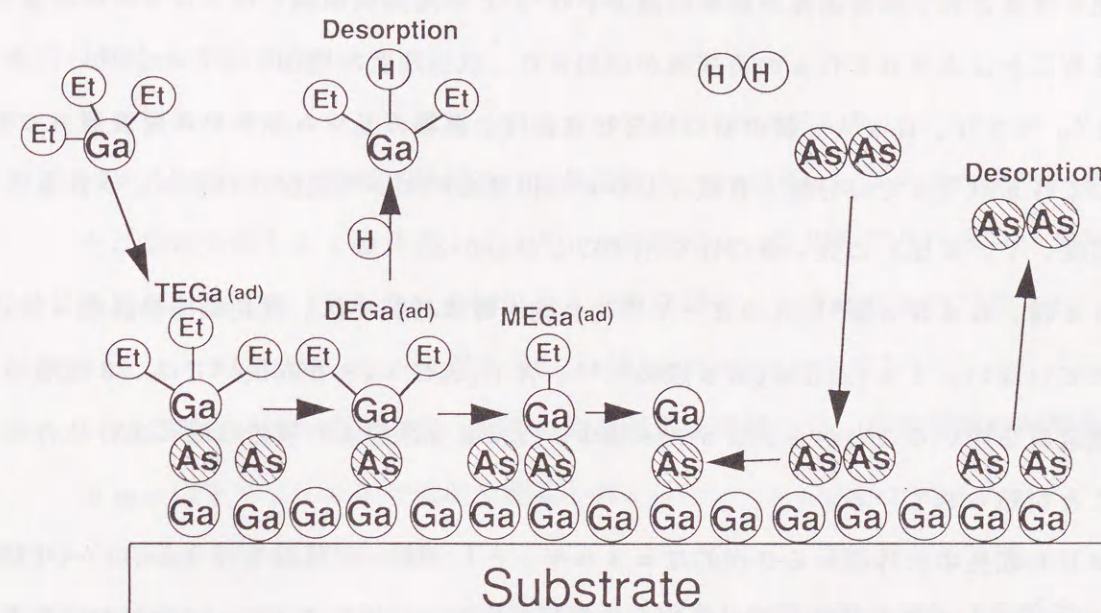


図 2. 3 MOMBE 成長過程の概略

付近を境として低温側と高温側で、基板温度の変化に対して異なった傾向を示すことが知られている³⁻⁷。まず基板温度が 500°C 以下の低温側の領域について述べる。基板温度が 350°C までは、基板に到達した TEGa は基板加熱によってエチル基が 1 つ解離したジエチルガリウム (diethyl gallium; DEGa) までは分解するが、Ga 原子まで分解しない³。そのため、基板温度 350°C 以下では GaAs 成長が起こらない。基板温度 350°C から 500°C の領域では、基板温度の上昇により Ga 原子まで分解する DEGa 分子が増加するため GaAs 成長速度が増加する。この温度領域での GaAs 成長の律速過程は、エチル基が 2 つ解離したモノエチルガリウム (monoethyl gallium; MEGa) が Ga 原子に分解する反応であることが、Asahi らにより実験結果と反応速度の計算結果の一致から説明されている⁵。またこの低温側の領域では、As 供給量を増加させると成長表面が As 過剰状態となるため、III 族サイトが As 原子によりブロッキングされて DEGa が MEGa に分解できずに再蒸発し成長速度が減少することが報告されている^{5,6}。一方、基板温度が 500°C 以上の高温側領域では、すべての DEGa が Ga 原子まで分解するに十分な基板

加熱が得られるため、GaAs成長速度は一度飽和して一定となるが、その後基板温度が増加するにつれて成長表面のAs原子の蒸発によりAsの表面被覆率が低下し、DEGaの再蒸発が促進され、成長速度が徐々に減少する⁷。この高温側領域では、Asの供給量を増加させることによりDEGaの再蒸発が抑制され、成長速度が増加することが見いだされている⁷。つまり、GaAs膜のMOMBE成長は、有機ガリウム原料の基板表面への吸着、そしてGa原子までの分解と有機ガリウムの再蒸発によって支配されるが、成長条件（基板温度、V/Ⅲ比）に強い依存性を示すことが分かる。

GaAs膜、GaSb膜⁸以外のⅢ-V族化合物半導体材料では、成長機構の詳細な検討はなされていない。In_{1-x}Ga_xAs成長⁹⁻¹¹、Al_{1-x}Ga_xSb成長¹²では、2種類のⅢ族有機金属を用いることから、GaAs膜のような2元系膜より複雑な成長条件依存性を示すことが知られている。

MOMBE成長中に外部から2次的なエネルギーとしてレーザ照射を行うと、レーザ照射をしない成長とは成長過程に差が生じると考えられる。たとえば、レーザ照射が成長表面のⅢ族有機金属を光分解する直接的な効果や、基板の光吸収による基板表面の温度上昇やキャリア密度の増加による触媒反応により間接的にⅢ族有機金属の分解や再蒸発に影響を及ぼすことが考えられる。またこれらのレーザ照射効果は有機金属原料の種類や半導体材料によって異なってくると考えられ興味深いところである。

2.5 選択成長膜の評価方法

選択成長させるために用いたレーザ光のビーム径は約400μmφであるので、選択成長した膜のサイズは、400μm以下である。そのため、選択成長膜の特性評価には微小領域の測定が可能な方法を用いた。以下でその評価方法を述べる。

(1) 触針式段差計

選択成長させた領域の膜厚と断面形状、また選択成長のない領域の膜厚を触針式段差計（DEKTA3030）を用いて測定した。

(2) 透過電子顕微鏡（transmission electron microscopy; TEM）

超格子構造における100Å程度の超薄膜の厚さとヘテロ界面の急峻性を断面TEM写真により調べた。

(3) 2次イオン質量分析（secondary ion mass spectroscopy; SIMS）

SIMS分析により膜中の不純物濃度（C, H）と膜組成（In, Ga, As, P）の変化量を

調べた。分析領域は、20μmφである。

(4) オージェ分析（Auger electron spectroscopy; AES）

オージェ分析により膜組成（In, Ga）の変化を調べた。分析領域は、20μm×20μm角である。

(5) フォトルミネッセンス測定（photoluminescence; PL）

PL測定により膜の光学特性（結晶品質とバンドギャップエネルギー）を評価した。励起光源として波長514.5nmで強度0.5Wのアルゴンレーザを用い、検出部に硫化鉛（PbS）を用いた。分析領域は、約200μmである。

(6) カソードルミネッセンス測定（cathodoluminescence; CL）

CL測定により選択成長した膜の結晶品質を評価した。測定領域の分解能は50μmφ以下で、15Kの低温で測定した。

(7) ホール（Hall）測定

Van der Pauw法により、レーザ照射せずに成長した膜の電気特性（伝導型、キャリア濃度）を調べた。

2.6 まとめ

本研究の選択成長において用いたMOMBE装置とレーザ照射用の光学系、成長方法、MOMBE成長過程の概略について述べた。また、選択成長膜の特性評価方法について簡単に述べた。

参考文献

- 1) T. Yamada, R. Iga, Y. Noguchi and H. Sugiura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**(1991)L1741.
- 2) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)475.
- 3) A. Robertson, Jr., T. H. Chiu, W. T. Tsang, and J. E. Cunningham, J. Appl. Phys. **64**(1988)877.
- 4) T. Martin, C. R. Whitehouse and P. A. Lane, J. Cryst. Growth **120**(1992)25.
- 5) H. Asahi, T. Kaneko, Y. Okuno and S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)2786.
- 6) T. Kaneko, H. Asahi and S. Gonda, J. Cryst. Growth **120**(1992)39.
- 7) M. Uneta, Y. Watanabe and Y. Omachi, Appl. Phys. Lett. **54**(1989)2327.
- 8) H. Asahi, T. Kaneko, Y. Okuno, Y. Itai, K. Asami and S. Gonda, J. Cryst. Growth **115**(1991)236.
- 9) Y. Kawaguchi, H. Asahi and H. Nagai, in: Extended Abstracts of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1986)p. 619.
- 10) N. K. Singh, J. S. Foord, P. J. Skevington and G. J. Davies, J. Cryst. Growth **120**(1992)33.
- 11) T. Martin and C. R. Whitehouse, J. Cryst. Growth **105**(1990)57.
- 12) Y. Okuno, H. Asahi, X. F. Liu, K. Inoue, Y. Itani, K. Asami and S. Gonda, J. Cryst. Growth **121**(1993)39.

第3章 レーザ照射MOMBE法による 2元系膜の選択成長

3.1 緒言

2元系のⅢ-V族化合物半導体結晶のMOMBE成長は、1種類のⅢ族有機金属原料の分解反応によって進むので、レーザ照射による成長速度の制御や選択成長機構の理解が3元系、4元系混晶よりも簡単であると考えられる。そこで、本研究ではまず2元系膜についてアルゴンレーザ照射MOMBE法による選択成長を試み、選択成長機構の検討と微細パターンの形成を行うことにした。

MOMBE法による2元系膜の選択成長の研究例は、本研究を開始した時点では、光源にエキシマレーザ(ArF、波長193nm)を用いたGaAs選択成長の研究だけであった¹。その後アルゴンレーザ照射MOMBE法を用いた研究では、GaP膜の選択成長²、GaAs成長中のRHEED観察の研究^{3,4}が報告されている。しかし、InP膜の選択成長についての報告例はなかった。また、レーザ照射により選択成長した膜のパターンサイズは、エキシマレーザ(XeF、波長351nm)照射MOCVD法による幅70μmのGaAs線状パターン⁵が最小で、サブミクロンサイズの微細な選択成長膜の形成は達成されていなかった。

レーザ照射により選択成長させた膜の特性を明らかにすることは、選択成長膜が素子作製に適用可能であるかを判断する上で重要である。特に有機金属原料を用いるMOMBE成長で問題となる炭素不純物の混入⁶と結晶品質に直接関与する光学特性についてレーザ照射が及ぼす効果を明らかにすることは必要と考えられる。

本章ではアルゴンレーザ照射MOMBE法による2元系膜(GaAs, InP)、特にGaAs膜を中心に選択成長を初めて検討し、レーザ照射が膜成長速度に与える効果を明らかにし、レーザ照射による選択成長メカニズムについて議論した。そしてこの選択成長技術を用いてサブミクロンサイズの微細パターンの形成を試みた。またレーザ照射して成長した2元系膜の特性を明らかにした。

3.2 GaAs膜の選択成長

3.2.1 はじめに

2元系膜として代表的なGaAs膜についてレーザ照射が膜成長速度に与える効果を明らかにし、その選択成長メカニズムを検討し議論した。そして微細パターンの成長を試みた。

3.2.2 レーザ照射がGaAs成長速度に与える効果

従来のレーザ照射を行わないGaAs膜のMOMBE成長では、成長速度を最も大きく左右する成長条件は成長中の基板温度である。そこでレーザ照射による成長速度の変化と基板温度の関係を調べ、選択成長に最適な基板温度を明らかにする。また選択成長した膜の断面形状を示す。

GaAs成長の原料には、トリエチルガリウム(TEGa)とアルシン(AsH₃)を用いた。原料供給量は、TEGaを1 sccm (standard cubic centimeters per minute), AsH₃を6 sccm一定とし、レーザ強度を500 mW一定とした条件で基板温度を350~600℃の範囲で変化させた。照射に用いたアルゴンレーザ光の波長は514.5 nm、スポット径は約400 μmとした。図3.1にGaAs膜成長中にレーザ照射を行った領域(照射領域)と照射を行わなかった領域(非照射領域)のGaAs成長速度の基板温度依存性を示す。照射領域のGaAs成長速度(●印)は基板温度400~600℃の範囲ではほぼ一定の約1.7 μm/hであるが、基板温度350℃で急激に減少した。一方、非照射領域の成長速度(○印)は500℃以上ではほぼ一定の約1.7 μm/hであるが、500℃以下で成長速度は基板温度の低下により指数関数的に減少した。つまり、照射領域と非照射領域の成長速度の基板温度依存性を比較すると、基板温度400~500℃の範囲で照射領域の成長速度は非照射領域より増加し、成長促進が見られることが分かった。図3.2に基板温度420℃で成長した照射領域の膜の写真と断面形状を示す。照射領域には直径約400 μmのスポット状の選択成長膜が形成されており、その断面形状はほぼ光強度分布と同じガウス分布型であった。

レーザ照射によるGaAs成長速度の増加は、基板加熱だけでは分解できない未分解の有機ガリウムの分解がレーザ照射により促進されたため起こると考えられる。基板温度が500℃以上でレーザ照射による成長速度の増加が見られないのは、供給したTEGaが基板加熱だけで完全にGa原子まで分解したことを示している。次にレーザ照射が分解促進する有機ガリウムの分子種について考えた。まず報告されているTEGaの分解反応過

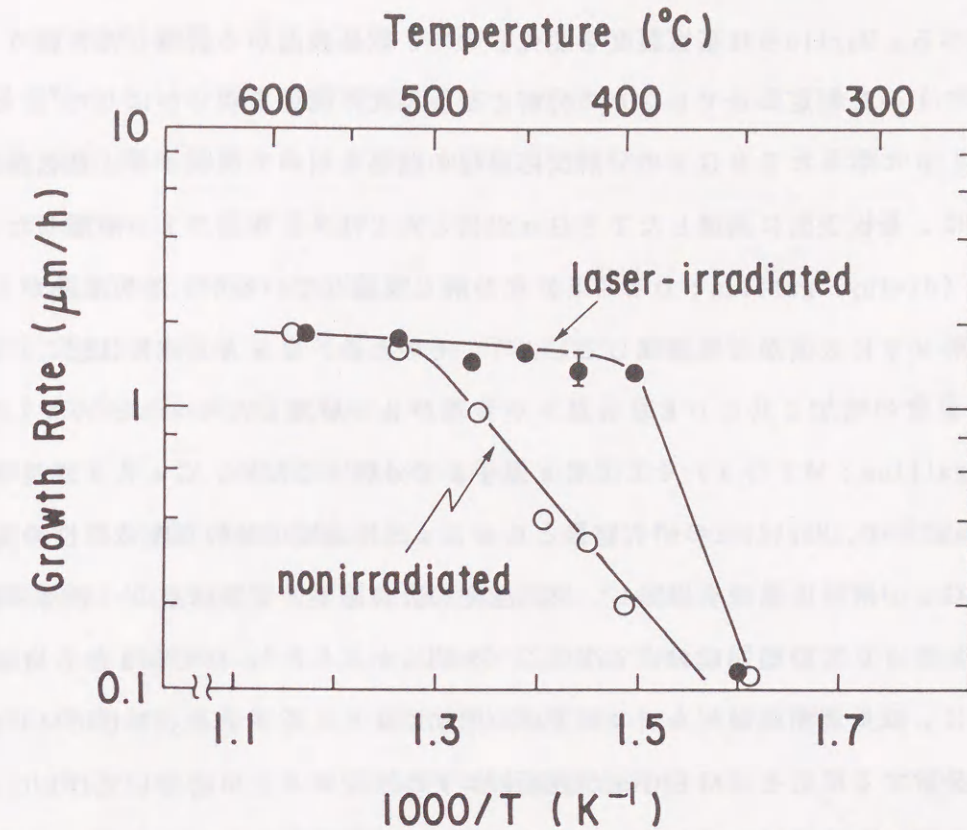


図3.1 レーザ照射領域と非照射領域におけるGaAs成長速度の基板温度依存性
(レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm)

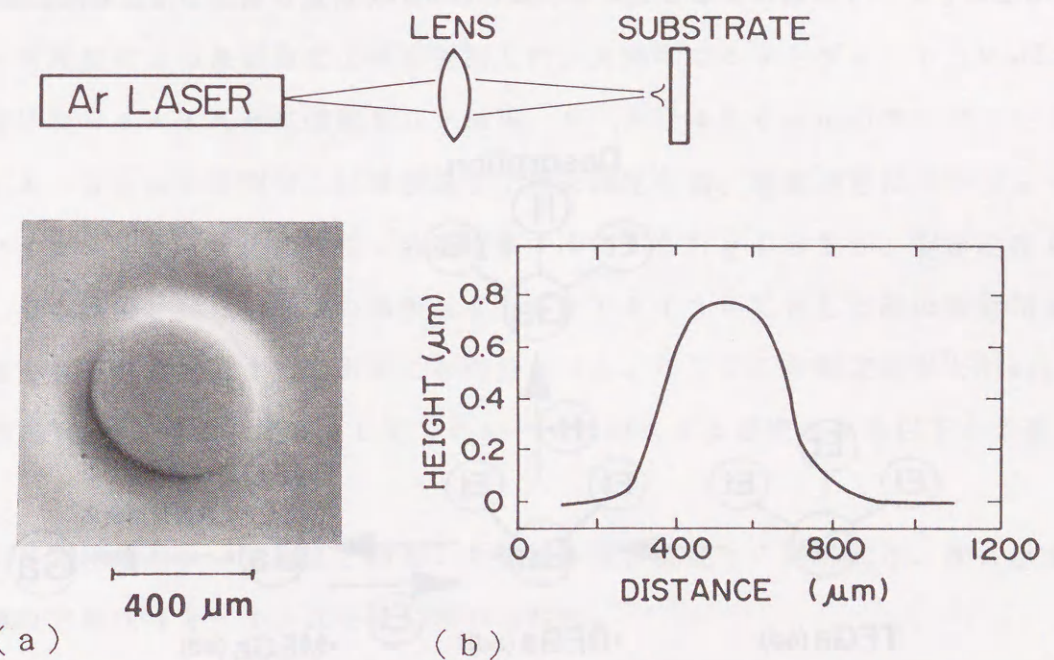


図3.2 レーザ照射領域におけるGaAs膜の写真(a)と断面形状(b)
(基板温度420℃、レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm)

程について述べる。Martinらは基板温度を変化させて、成長表面から脱離した有機ガリウムの質量スペクトルを測定し、TEGaの分解と基板温度の関係を明らかにした⁷。その研究結果を図3.3に示したTEGaの分解反応過程の概略を用いて説明する。基板温度が350℃までは、基板表面に到達したTEGaのほとんどはエチル基が1つ解離したジエチルガリウム (diethyl gallium; DEGa) に分解し吸着しているが、基板加熱が十分でないため、分解せずに表面から再蒸発してしまう。そのため、GaAs成長は起こらない。その後、基板温度の増加と共にDEGaはエチル基が2つ解離したモノエチルガリウム (monoethyl gallium; MEGa) そしてGa原子まで分解するため、GaAs成長速度は増加する。Asahiらは、Martinらの研究結果とGaAs成長速度の基板温度依存性の実験結果を基にTEGa分解反応過程を提案し、反応速度の計算結果と実験結果の一致から基板温度350から500℃の範囲において次のことを明らかにした⁸。DEGaからMEGaへの分解効率、成長表面の過剰Asの被覆率の増加によって低下する。そしてMEGaがGa原子に分解する反応と、MEGaが表面のエチルラジカルと再結合してDEGaとなり再蒸発する反応との競合状態が、Ga原子への分解量を支配する。これらのことから、レーザ照射を行わない成長の基板温度350℃から500℃の温度領域では、MEGaからGa原子への分解反応がGaAs成長の律速過程である⁸。ここで述べたGaAs成長機構を基にすると、基板温度400～500℃の範囲でのレーザ照射によるGaAs成長速度の増加は、レーザ照射によるDEGa、MEGaの分解量が増加したため起こると考えられる。

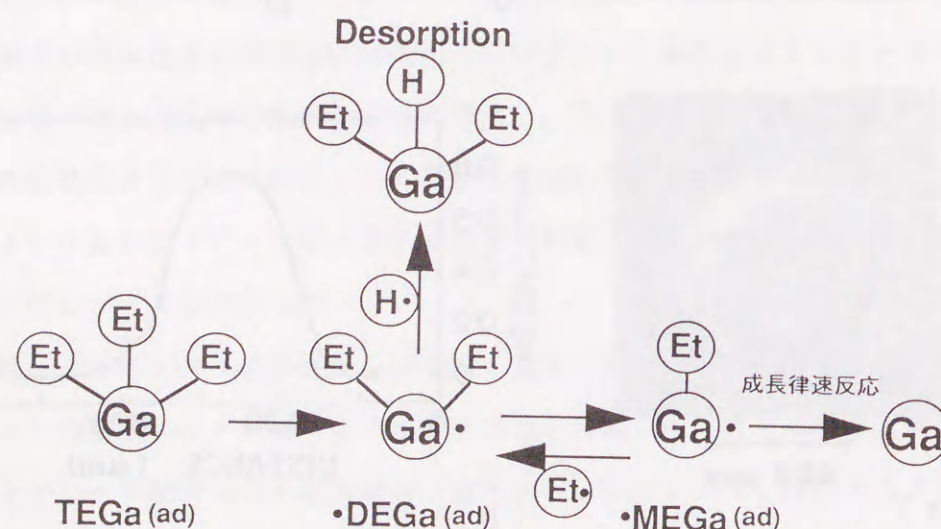


図3.3 TEGaの分解反応過程の概略

3.2.3 選択成長メカニズムの検討

基板温度400～500℃の範囲で、レーザ照射により有機ガリウム分子 (DEGa、MEGa) の分解が促進される原因を明らかにするため、レーザ照射が成長表面に及ぼすと考えられる次の3つの効果について検討した。

- (1) 基板の光吸収による温度上昇 (熱効果)
- (2) 基板の光吸収による自由キャリアの発生 (触媒効果)
- (3) 成長表面の有機ガリウムの光分解 (光効果)

(1) レーザ照射による基板温度上昇の効果 (熱効果)

ここでは、熱効果の影響を議論するために、まずレーザ照射による成長速度の増加量が、すべて熱効果に起因すると仮定した場合に必要な基板温度上昇を、図3.1で示した照射領域と非照射領域におけるGaAs成長速度の基板温度依存性の結果から見積った。そして次に実際の基板温度上昇を実測と計算により求め、比較した。

図3.1で示したGaAs成長速度の基板温度依存性の結果から、基板温度400℃に注目すると、照射領域の成長速度の1.6 μm/hは非照射領域の成長速度の0.2 μm/hより1.4 μm/hだけ大きい。非照射領域の成長速度が0.2 μm/hから1.6 μm/hになるためには、基板温度が400℃から500℃まで増加する必要がある。レーザ照射による成長速度の増加がすべて温度上昇の効果であると仮定すると、レーザ照射による基板温度上昇は100℃でなければならない。

次にレーザ照射による基板温度上昇を実測した。大気中でホットプレート上にインジウムで張り付けたGaAs基板に強度500 mW、ビーム径400 μmのアルゴンレーザ光 (波長514.5 nm) を照射し、基板温度上昇を測定した。温度測定はコンピュータ制御されたパイロメータ (受光検知部: 液体窒素で冷却したHgCdTe、測定波長8 μm) で行った。その結果、非照射領域の基板温度を20℃と120℃とした時の照射領域での温度上昇はそれぞれ4℃と7℃であることが分かった。そしてこの測定結果とNissimらが求めた理論式⁹により基板温度400℃でのレーザ照射による温度上昇を以下の手順で見積った。

Nissimらが算出したレーザ強度と照射した領域の基板温度との関係式は、次に示す一般的な熱伝導の方程式 (3-1) 式を基に求められた。

$$\partial T / \partial t - D \nabla^2 T = Q / C_p \quad (3-1)$$

ここで、Tは基板温度、Dは基板の熱拡散係数、Qは熱源、C_pは比熱を示す。

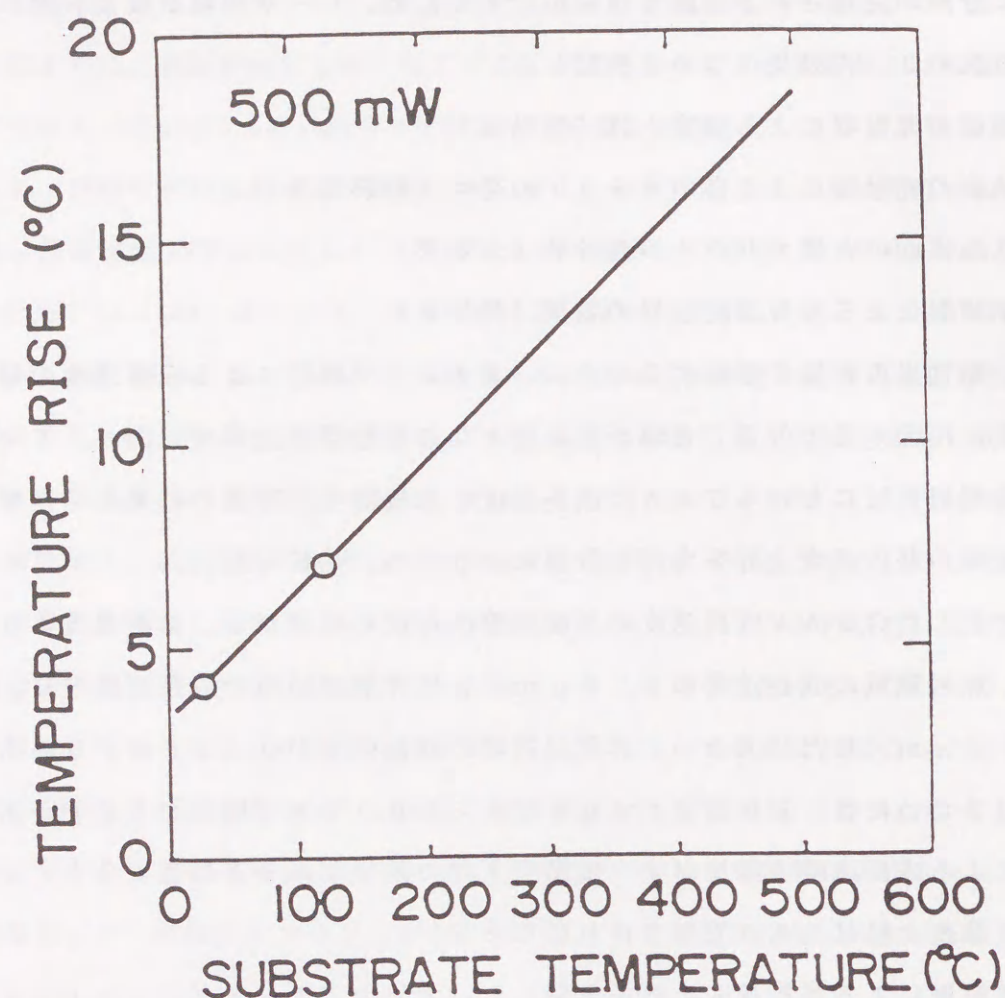


図3.4 レーザ照射による温度上昇の基板温度依存性
○印は実測値を示し、実線は実測値とNissimらの理論式 (Nissim et al. J.A.P. 51(1980)274) から見積った結果を示す。
(レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

そしてNissimらは、比熱 C_p と熱拡散係数 D の積で表される熱伝導率 K が、基板温度の変化により次のような近似式で表されるとした。

$$K(T) = C_p \cdot D(T) = A / (T - B) \quad (3-2)$$

ここで A 、 B は定数で、基板材料に依存する¹⁰。そして、(3-1)式と(3-2)式から基板表面に照射されたレーザースポットの中心における基板温度(T_L)を次式で表した。

$$T_L = B + (T_N - B) \exp \{ P(1 - R) / 2\sqrt{2\pi}AW \} \quad (\text{単位: K}), \quad \dots (3-3)$$

T_N はレーザー照射をしない領域の基板温度、 R は基板の反射率(GaAsでは0.38)

¹¹、 W はレーザー光のビーム半径、 P はレーザー強度である。

実測した基板温度上昇($T_N = 20^\circ\text{C}$ で 4°C 、 $T_N = 120^\circ\text{C}$ で 7°C)の結果と(3-3)式から、本実験系に適合する A 、 B の値を計算した結果、 $A = 59 \text{ (W/cm)}$ 、 $B = 160 \text{ (K)}$ を得た。そして求めた A と B の値を(3-3)式に代入して、レーザー強度を500 mW、ビーム半径を $200 \mu\text{m}$ として次式を算出した。

$$T_L = 1.03 T_N - 4.80 \quad (3-5)$$

$$T_L - T_N = 0.03 T_N - 4.80 \quad (\text{単位: K}) \quad (3-6)$$

(3-6)式の非照射領域の基板温度(T_N)と照射領域の温度上昇($T_L - T_N$)の関係を図3.4に示した。基板温度 400°C でのレーザー照射による温度上昇($T_L - T_N$)は、約 1.7°C と見積ることができる。また、Nissimらは、Maycockが実験的に求めたGaAs熱伝導率の温度依存性からの A (91 W/cm)と B (91 K)の値を用いて¹⁰、レーザー照射による基板温度上昇を計算しており、その場合の基板温度 400°C でのレーザー照射による温度上昇は、約 1.2°C と見積れ、本実験で求めた値(約 1.7°C)とはほぼ同等である。

これらの結果から、非照射領域の基板温度が 400°C の成長では、レーザー照射による基板温度上昇は照射領域の成長速度の増加に必要な温度上昇(約 100°C)の5分の1以下であり、レーザー照射による温度上昇が有機ガリウムの分解を促進し、成長速度を増加させる主要原因ではないことが分かった。

(2) 基板の光吸収による自由キャリアの発生(触媒効果)

基板のレーザー光吸収により発生した自由キャリアが有機金属原料の分解を促進することを述べた研究例には、Fujitaらによるアルゴンレーザー照射MOCVD法を用いたZnSe膜の選択成長がある¹²。Fujitaらは、照射光のフォトンエネルギーがZnSeのバンドギ

ギャップエネルギー (E_g) の 2.5 eV (バンドギャップ波長では 500 nm に相当) より小さいと、成長速度の増加がないことを明らかにし、ZnSe の光吸収により表面に発生した自由キャリアが成長表面に吸着した原料のジエチル亜鉛 (diethyl zinc; DEZn) の分解を促進するため、照射領域の ZnSe の成長速度が増加する成長機構を提案している。そこで本研究において成長表面に発生する自由キャリアの効果の有無を明らかにするため、アルゴンレーザー光 (波長 514.5 nm) に対し光吸収係数が 2 桁以上異なる GaAs 膜と GaP 膜の選択成長を行い、レーザー照射による成長速度の増加量を比較した。そして GaAs 膜と GaP 膜の中間のバンドギャップエネルギー (E_g) を持つ $\text{GaAs}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 膜についても合わせて比較した。

GaAs 膜と GaP 膜について、 E_g とアルゴンレーザー光 (514.5 nm) に対する吸収係数との関係を図 3.5 (a) に示す。直接遷移型の GaAs 膜の E_g は室温で 1.4 eV で、アルゴンレーザー光 (波長 514.5 nm) に対する吸収係数は $8.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ である¹²。一方、間接遷移型の GaP 膜の E_g は室温で 2.23 eV で、光吸収係数は GaAs 膜より 2 桁以上小さい 860 cm^{-1} である¹¹。基板温度 400 °C での GaAs 膜と GaP 膜の E_g はそれぞれ 1.24 eV、2.13 eV と見積られ¹³、室温の値と大きな差がないので、光吸収係数に大きな変化はないと考えられる。

レーザー光を照射することにより発生するキャリア密度 N は、Beer の法則により光吸収係数 α に対して次のように表されることが知られている¹⁴。

$$N = \alpha P \exp(-\alpha x) \quad (3-7)$$

ここで、 P はレーザー強度、 x は半導体の膜厚である。

(3-7) 式から、GaAs 膜と GaP 膜で発生するキャリア密度の比は、GaAs 膜の吸収係数を $8.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、GaP 膜を 860 cm^{-1} で計算すると表面からの深さが 0.1 μm までにおいて、GaAs 膜のキャリア密度は GaP 膜の約 50 倍である。GaAs_{0.58}P_{0.42} 膜のキャリア密度は GaAs 膜と GaP 膜の中間値であると考えられる。

次にレーザー照射による成長速度の増加量を比較した。GaAs 膜、GaAs_{0.58}P_{0.42} 膜の成長は GaAs 基板上で行い、GaP 膜は GaP 基板上で成長した。これら 3 種類の膜成長では、レーザー強度を 500 mW とし、TEGa の供給量を 1 sccm 一定とし、V 族原料のみを変えた。GaAs 成長では AsH_3 を 6 sccm とし、GaP 成長では PH_3 を 6 sccm とし、GaAs_{0.58}P_{0.42} 成長では AsH_3 を 2 sccm と PH_3 を 4 sccm とした。3 種類の膜

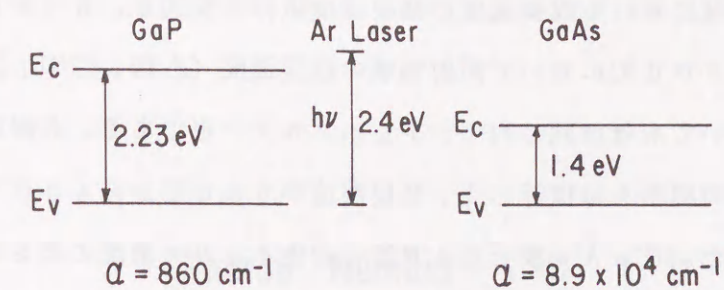


図 3.5 (a) GaAs 膜と GaP 膜におけるアルゴンレーザー光 (波長 514.5 nm) に対する吸収係数の比較

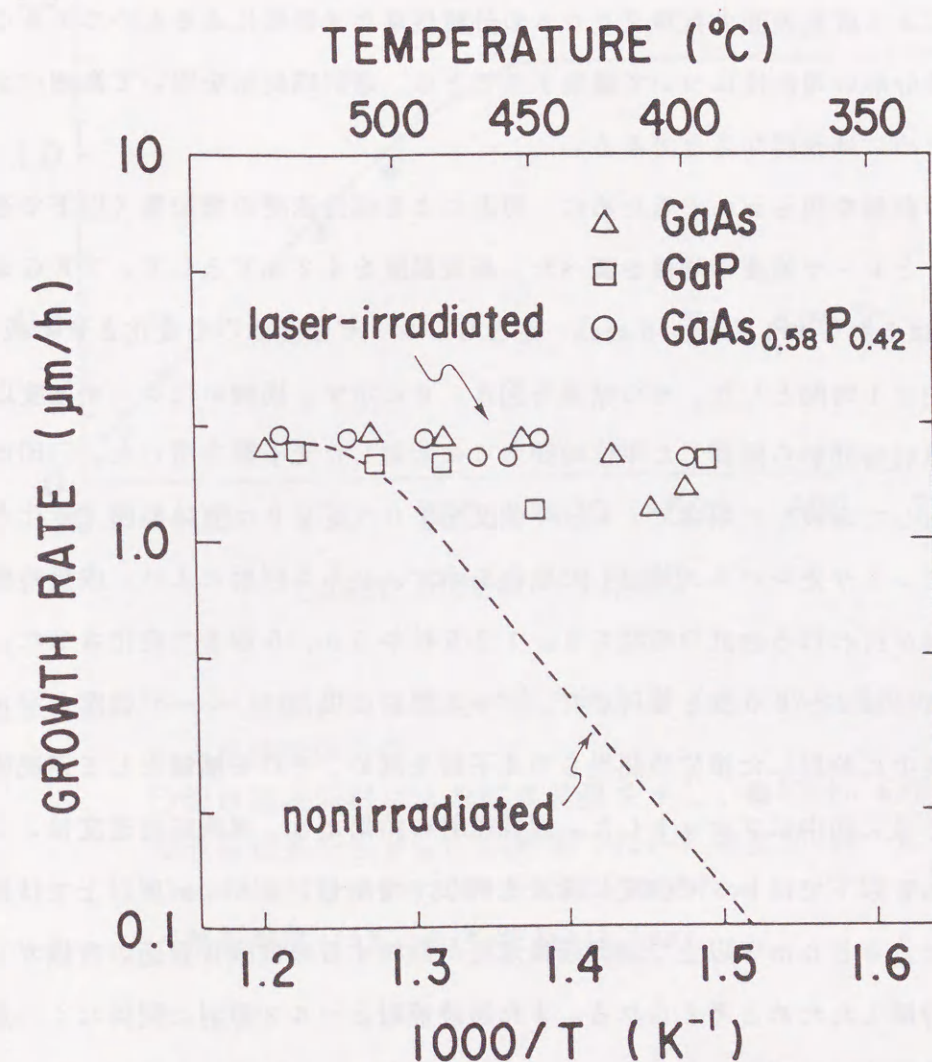


図 3.5 (b) GaAs、GaP、GaAs_{0.58}P_{0.42} 膜のレーザー照射領域と非照射領域における成長速度の基板温度依存性 (レーザー強度 500 mW、レーザー波長 514.5 nm)

の照射領域と非照射領域における成長速度の基板温度依存性を図3.5(b)に示す。基板温度が400℃から500℃において照射領域の成長速度(△印、□印、○印)の絶対値はいずれの場合においてもほぼ同じ約 $1.7 \mu\text{m/h}$ で一定である。非照射領域の成長速度(点線)もいずれの場合もほぼ等しく、基板温度が500℃から400℃に低下すると指数関数的に減少した。GaAs膜とGaP膜の自由キャリア密度の差を考慮すると、光吸収により発生した自由キャリアと有機ガリウムの分解促進とは無関係であることが明らかである。

(3) レーザ照射による有機ガリウムの光分解の可能性

レーザ照射による成長表面の有機ガリウムの分解促進が光効果によるものであることを明らかにし、光分解の可能性について議論することは、選択成長法を用いて微細パターンの形成を行うためには重要なことである。

まず光効果の有無を明らかにするために、照射による成長速度の増加量(以下で選択成長速度と呼ぶ)とレーザ強度の関係を調べた。基板温度を425℃として、TEGaとAsH₃の流量はそれぞれ1 sccm、6 sccm一定とし、レーザ強度のみを変化させて成長を行った。成長時間は1時間とした。その結果を図3.6に示す。横軸にはレーザ強度以外にレーザ強度と照射時間から換算した単位時間当りに照射した光子数を用いた。○印はレーザ光を連続照射して成長した場合で、レーザ強度を70～690 mWの範囲で変化させた。●印は成長中にレーザ光をパルス照射した場合を示す。パルス照射により、成長時間1秒中にレーザ照射が行われる合計の時間を0.125秒から0.5秒まで変化させた。パルス照射の周波数には2～80 Hzを用いた。パルス照射の場合は、レーザ強度とパルス照射時間から成長中に照射した単位時間当りの光子数を求め、それを横軸として連続照射した場合の結果と共に図中にプロットした。連続照射の結果より、選択成長速度は、レーザ強度が350 mW以下ではレーザ強度にほぼ比例して増加し、350 mW以上では飽和して一定となった。350 mW以上で選択成長速度が飽和するのは成長表面の有機ガリウムがほぼ完全に分解したためと考えられる。また連続照射とパルス照射に関係なく、選択成長速度は単位時間当りに照射した光子数にほぼ比例した。この結果は有機ガリウムの分解が成長表面の光反応が主で促進されたことを示唆すると思われる。

次に光効果が存在することを明確に示すため、面内方向にレーザ強度が複雑に変化する回折光を照射してGaAs成長膜のパターンを調べた。レーザ光を基板に照射する前にビ

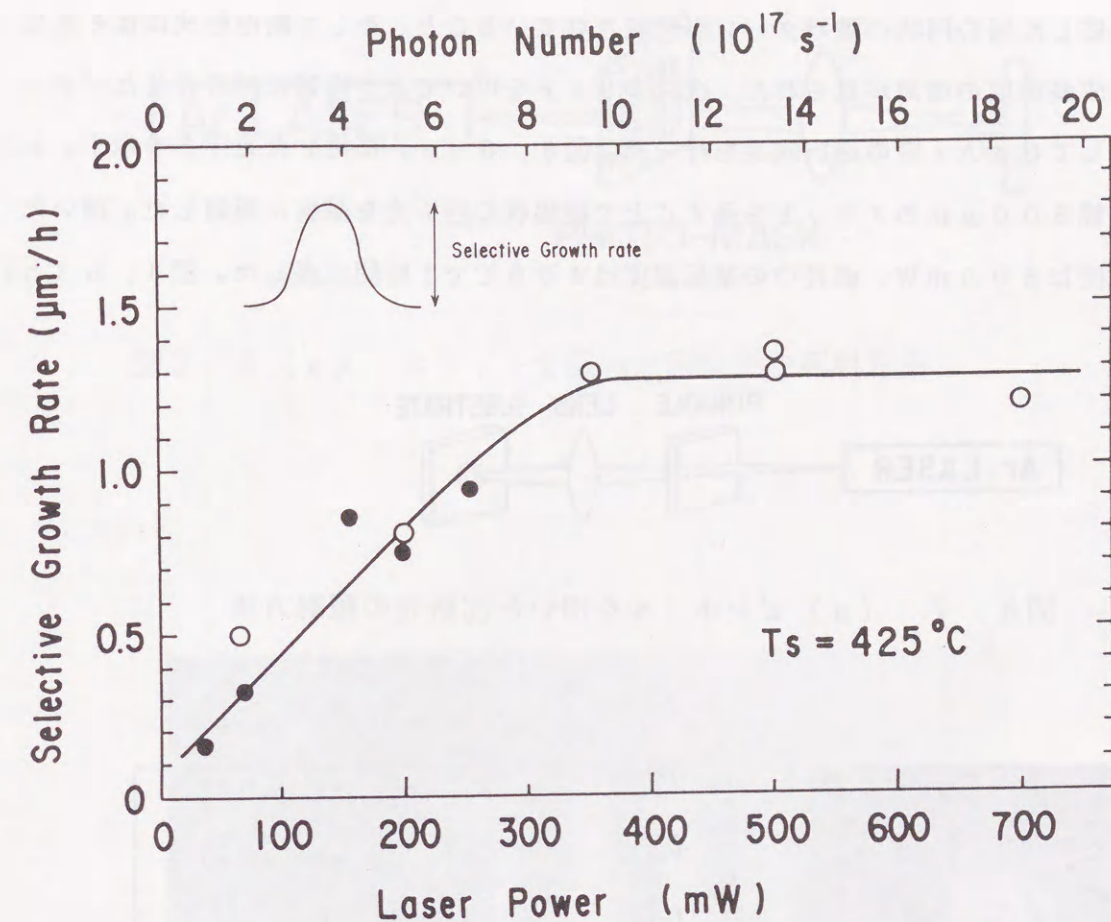


図3.6 レーザ照射による成長速度の増加量(選択成長速度)のレーザ強度依存性
○印は連続照射による成長結果を示し、●印はパルス照射の成長結果を示す。パルス照射ではレーザ強度500mW一定とし、パルスの周波数を2～80Hzまで変化させた。
(基板温度425℃、レーザ波長514.5nm)

ンホールに通し、同心円状に回折した光を照射して、GaAs成長を行った。用いた光学系を図3.7(a)に示す。成長中の基板温度は420℃で、ピンホールに通す前のレーザー強度は500mWである。成長時間は1時間とした。図3.7の(b)と(c)に同心円状の回折光を照射して成長した膜の写真と断面形状を示す。写真より、照射領域には回折光に対応した同心円状の膜パターンが形成されていること、そして断面形状にはそれに対応した成長速度の増減が見られた。次にスリットを用いてより複雑に回折させたパターンを照射してGaAs膜の選択成長を行った。図3.8(a)に用いた光学系を示す。レーザー光を幅300μmのスリットを通すことで縦縞状の回折光を基板に照射した。用いたレーザー強度は300mW、成長中の基板温度は400℃で1時間成長した。図3.8(b)

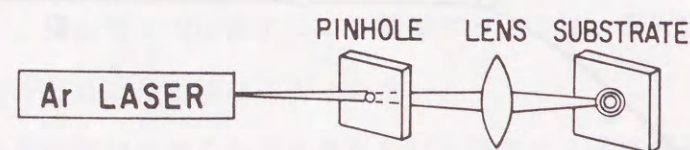
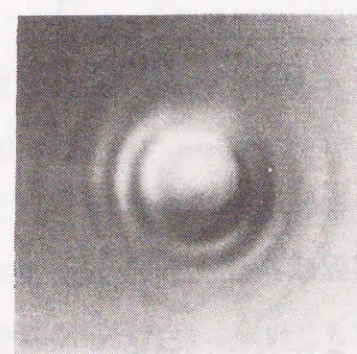
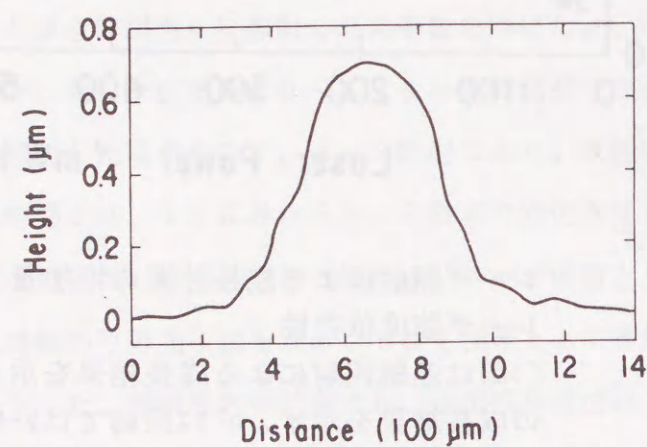


図3.7 (a) ピンホールを用いた回折光の照射方法



400 μm
(b)



(c)

図3.7 (b) ピンホールによる回折光を照射して成長した膜の写真

(c) ピンホールによる回折光を照射して成長した膜の断面形状

(基板温度420℃、レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

DIFFRACTION

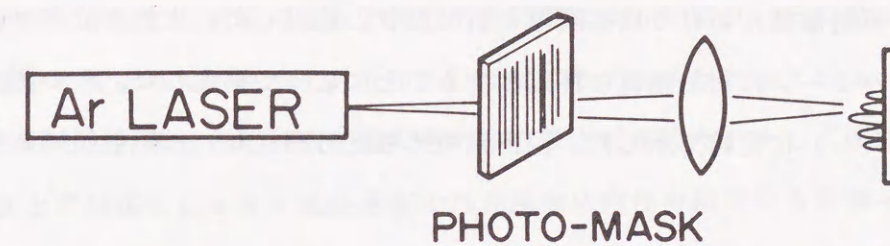
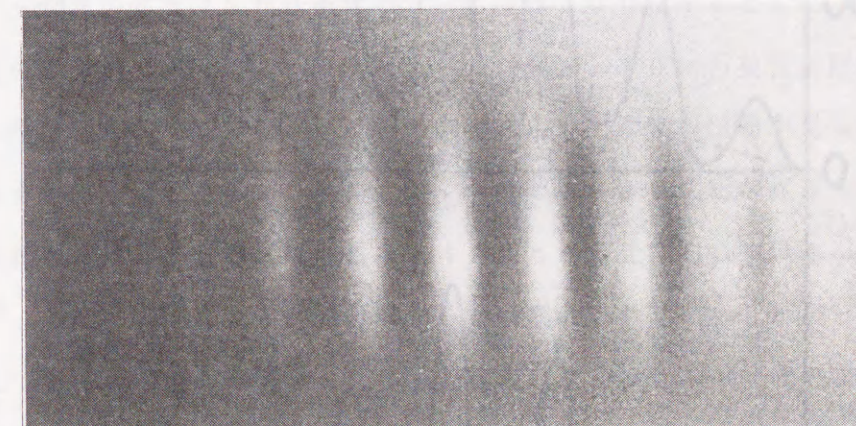


図3.8(a) スリットを用いた回折光の照射方法



100 μm

図3.8(b) スリットによる回折光を照射して成長した膜の写真

(基板温度400℃、レーザー強度300mW、レーザー波長514.5nm)

に照射領域に成長したGaAs膜パターンの写真を示す。照射領域には縦縞状の回折パターンに対応して、楕円形のスポットが7つ並んで成長した。これらのスポットの断面形状を図3.9の上図(a)に実線で示した。この断面形状から、回折光の光強度分布に起因したと考えられる成長膜厚の増減があることが分かった。そこで照射した回折光の光強度分布を測定し、照射領域における成長膜厚の断面形状と比較した。光強度分布は、パワーメータを入射光パターンに対し垂直に移動させることによって測定した。その測定結果を図3.9の下図(b)に実線で示した。回折光の光強度分布(b)と照射領域における成

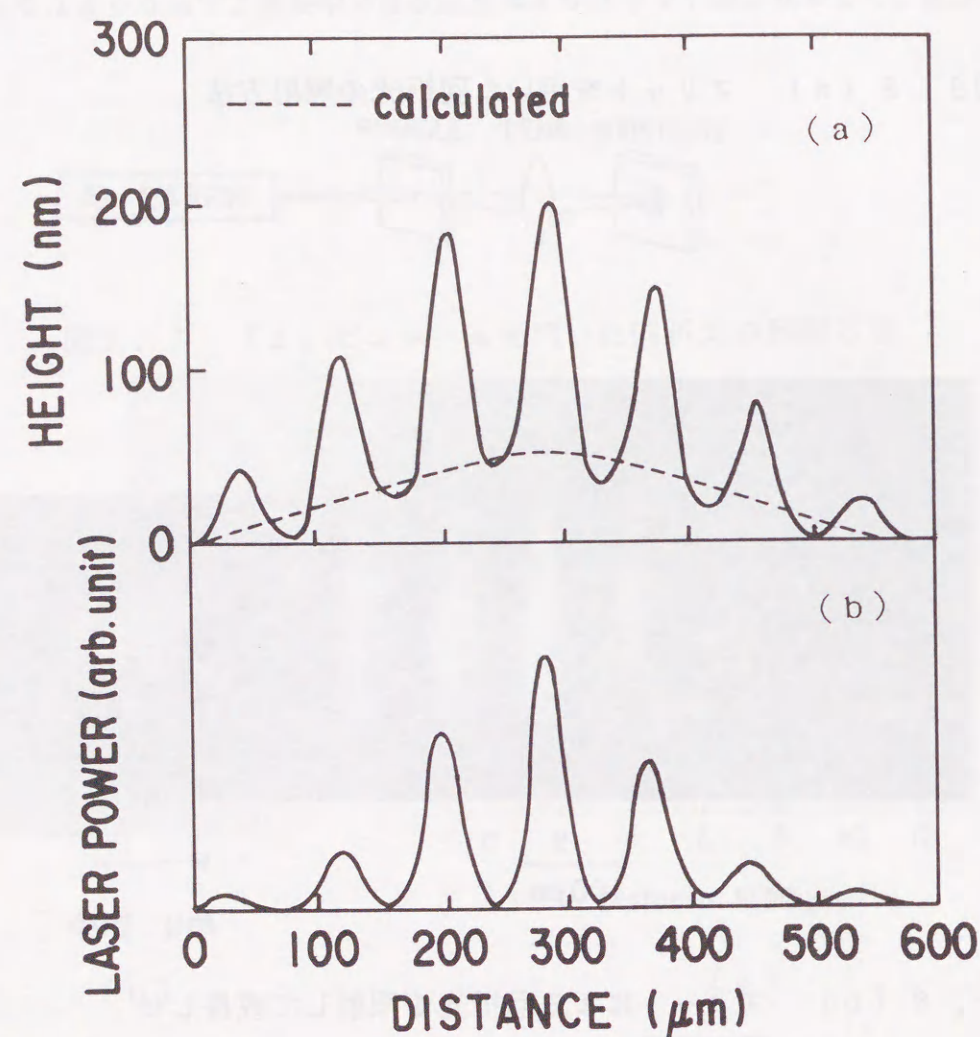


図3.9 スリットによる回折光を照射して成長した膜の断面形状(a)と回折光の光強度分布(b)との比較 上図(a)の点線は回折光照射した領域の基板温度上昇による膜厚増加分布を示す。

長膜厚の断面形状(a)と比較すると、そのプロファイルはほぼ同じであるが、光強度分布において各スポット間の谷部分の光強度はほぼ0であるにもかかわらず、断面形状の各スポット間の谷には膜成長が見られ、その膜厚はパターンを中心に近くなるほど増加していることが分かった。この谷部分の膜成長の原因をレーザ照射による基板の温度上昇と考えると、回折光を照射した領域の温度上昇分布を計算により見積り、その温度分布に起因する成長膜厚分布を求めた。温度上昇分布の計算では、7つのビームスポットによる温度上昇分布をそれぞれ計算し、それらを重ね合わせることで求めた。そして成長膜厚の分布は、求めた温度上昇分布とGaAs成長速度の基板温度依存性の結果から見積った。その成長膜厚分布を図3.9(a)に点線で示した。温度上昇分布に起因した成長膜厚の分布は、断面形状と光強度分布の差にほぼ相当することが分かった。これらの結果から、レーザ照射によるGaAs成長速度の増加は、光効果が主原因であることが明らかとなった。また、レーザ照射による熱効果も存在しているが光効果に比べ小さいことが分かった。

次に有機Gaがアルゴンレーザ光(波長514.5nm)の照射により反応することを確かめるため、石英管にTEGaのみを10torrの内圧で封入し、室温で照射を行った。照射したレーザ光の強度は500mWでビーム径は400μmφとした。レーザ照射は石英管の側壁の5箇所を1箇所ずつ1時間行った。図3.10に石英管に照射した部分の写真を示す。照射した5箇所では、石英管の内壁に白い反応物の付着が見られた。その反応物は何であるかは不明であるが、アルゴンレーザ照射により反応が起こったことは明らかである。気相におけるTEGaは波長514.5nmの光に対してほとんど光吸収を持たないので¹⁵、気相中のTEGaが光分解するとは考えられない。したがって石英管の内壁に吸着したTEGaの反応が考えられる。石英管はアルゴンレーザ光を吸収しないので、照射した石英表面の温度上昇が原因で、TEGaが熱分解することはないと考えられる。

Ritz-Froidevauxらは、ジメチルカドミウム(dimethyl cadmium; DMCd)は気相中において250nmより長波長側にはほとんど吸収を持たないが、石英板上に吸着させると750nmまで吸収端波長が伸びることを示した¹⁶。かれらは、DMCdの吸収端波長が長波長側へ伸びる原因が、石英板表面に残留した水分子にDMCdが吸着し分子内で分極したことにあると述べている。また有機金属が有機金属ラジカルに分解すると極性を有し、光吸収端が可視領域まで伸びることも知られている^{17,18}。したがって本実験においても石英管の内壁に吸着したTEGa分子がなんらかの分子状態の変化により吸収端が伸びて、514.5nmの光を吸収し、反応が起こった可能性がある。

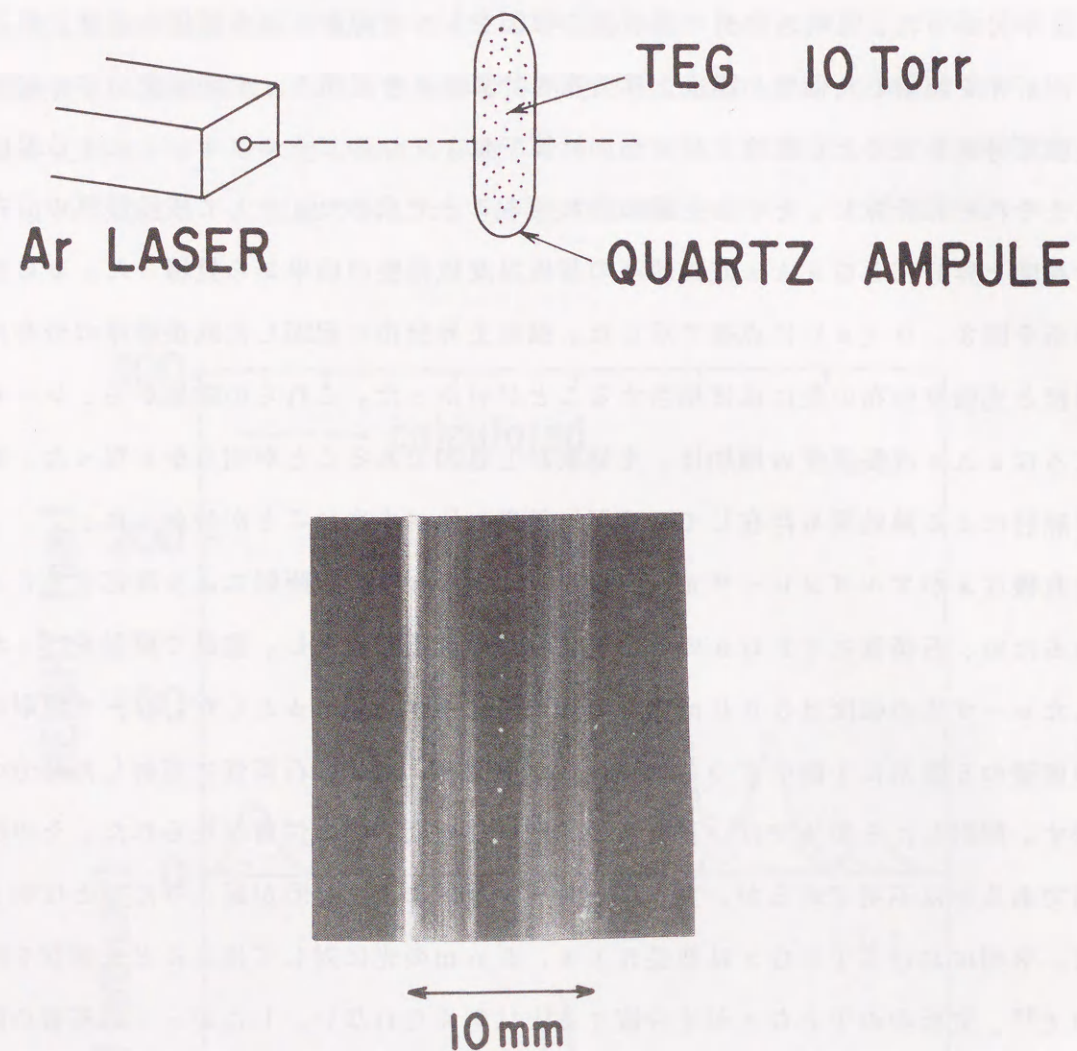


図3.10 TEGaを封入した石英管へのレーザー照射実験
(室温、レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm、TEGa圧力10torr)

GaAs膜のMOMBE成長中にアルゴンレーザー照射した場合には、次のような成長メカニズムを推測する。図3.11にレーザー照射によるTEGaの分解促進反応として推測される分解過程のモデルを示す。基板温度350℃以上のGaAs成長表面に到達したTEGaは、エチル基が1つ解離してDEGaラジカルに分解し極性を有した状態でAs表面に吸着する。そして分極状態で吸着したDEGaラジカルがアルゴンレーザー光(波長514.5nm)を吸収することで、分解しやすい励起状態となったために500℃以下の低い基板温度でも供給したTEGaの分解効率が増加したと推察する。レーザー照射により励起されたDEGaラジカルは、まずMEGaラジカルに分解し、次にGa原子に分解すると考えられる。図3.1のGaAs成長速度の基板温度依存性の結果において基板温度350℃以下でレーザー照射によるGaAs成長速度の増加が起こらないのは、DEGaラジカルがレーザー光で励起されても、基板温度が350℃以下と低いためにGa原子まで分解せずにDEGaの状態でも再蒸発してしまうことが推測される。つまり、350℃以上に加熱したGaAs基板上のDEGaラジカル、MEGaラジカルにレーザー照射を行うことによって分解が促進されGaAs成長速度が増加すると考えられる。

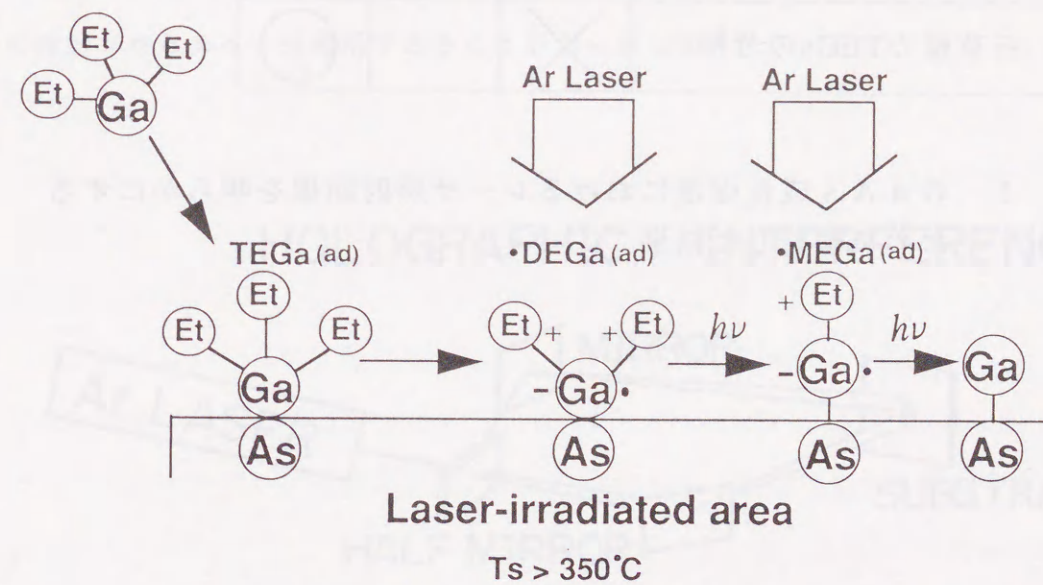


図3.11 レーザー照射によるTEGaの分解促進過程のメカニズム
(ad)は吸着、 $h\nu$ は光子を示す。

最後にレーザ照射によるGaAs成長促進の原因について検討した実験結果を表3.1にまとめた。レーザ照射による熱効果、触媒効果、光効果の区別を目的として実験を行った結果、GaAs成長促進の主原因が熱効果、触媒効果であることを示す結果は得られず、光効果であることを示唆する結果のみが得られた。つまり、レーザ照射による光効果が成長促進の主原因と結論できる。

照射効果 実験結果	熱	触媒	光
レーザ照射による 基板温度上昇 (約20℃)	×		
照射領域のGaAs, GaP, GaAsP成長速度がほぼ一致	×	×	
選択成長速度のレーザ 強度依存性 (比例関係)	×		○
回折パターンを選択成長	×		○
石英壁のTEGaの分解	×		○

表3.1 GaAs成長促進におけるレーザ照射効果を明らかにするために検討した結果

3.2.4 微細パターンの形成

前項の3.2.3において、GaAs成長速度の増加はレーザ照射の光効果が主原因であることを明らかにした。ここではその結果を基にして、レーザ照射MOMBE法によりサブミクロンパターンを有するGaAs膜を成長するため、サブミクロンピッチの干渉縞状の光をGaAs膜成長中に照射し、選択成長を行った。

干渉縞状の照射パターンは2光束干渉法によって図3.12に示す光学系を用いて基板に照射した。レーザ光をビームスプリッタにより2本に分割し、その2本をミラーで反射させ、入射角18°で基板上の同一点に照射することで干渉させた。この選択成長においては、排気ポンプ系から生じる成長室内の振動を最小限に抑えるため、成長装置をエアークッションにのせ、また基板ホルダーの固定を強化した。図3.13に干渉縞パターンを照射した領域の走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope; STM) による観察像 (a) と断面形状 (b) を示す。成長に用いたレーザ強度は2W, 成長中の基板温度は400℃とした。その結果、照射した領域には、ピッチ0.85μm、高さ50nmのコラゲーションパターンを持つ膜が形成できた。この結果は、従来のフォトリソグラフィ工程とエッチング工程により形成されるパターンサイズと同程度の微細パターンが、このレーザ照射を用いた選択成長技術により形成可能であることを示しており、半導体素子の作製プロセスへ十分適用できることが明らかとなった。

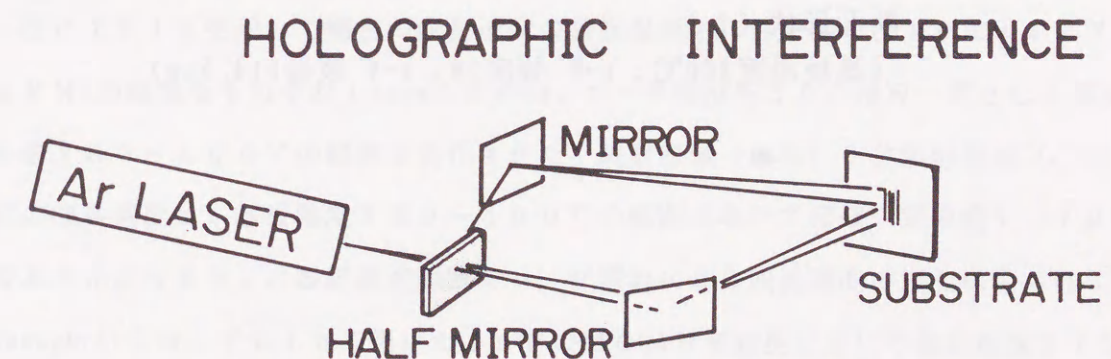
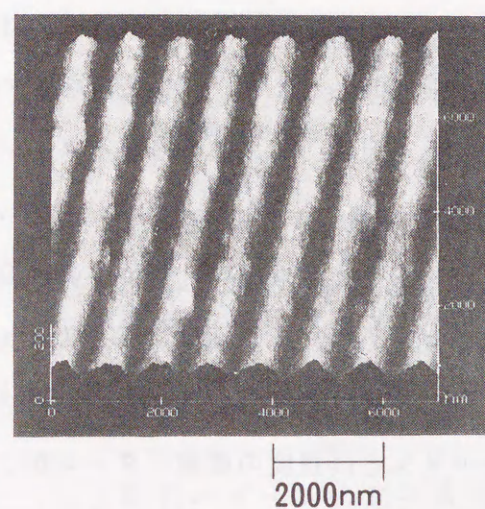
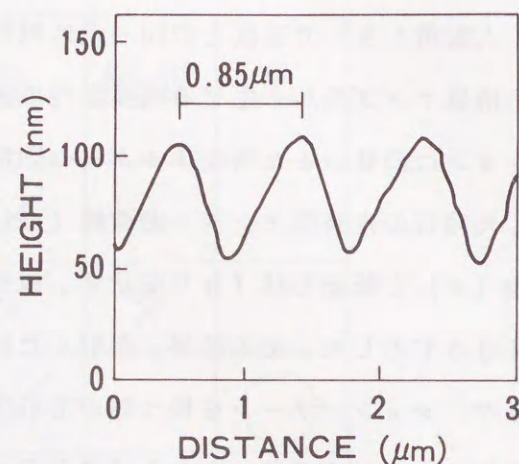


図3.12 二光束干渉法による縞状パターンの照射方法



(a)



(b)

図3.13 縞状パターンを照射した領域のSTM観察像(a)と断面形状(b)
(基板温度400℃、レーザー強度2W、レーザー波長514.5nm)

3.3 InP膜の選択成長

InP膜は長波長用半導体光素子の材料として不可欠であるが、これまでにレーザー照射による選択成長の研究は、エキシマレーザー照射MOVPE法による報告例¹⁹だけであり、MOMBE法では研究例がない。本研究では、MOMBE成長において初めてInP膜のレーザー照射による選択成長を検討し、選択成長に適する有機In原料の検討と選択成長が起こる成長条件を明らかにする。

有機In原料には、MOMBE成長で高品質のInP膜が得られているトリメチルインジウム(TMIn)²⁰とトリエチルインジウム(TEIn)²¹の2種類を用いて比較した。図3.14にTMInを用いた場合のレーザー照射領域と非照射領域におけるInP膜の成長速度の基板温度依存性を示す。成長のためのTMInとPH₃の流量はそれぞれ1sccmと6sccm一定として基板温度のみを350～525℃の範囲で変化させた。成長中はレーザー強度500mWでビーム径400μmφのスポットビームを照射した。照射領域の成長速度(●印)は基板温度が400～520℃の範囲ではほぼ一定の1.7μm/hであるが、400℃以下で減少し始める。一方、非照射領域の成長速度(○印)は基板温度480℃以下で基板温度の低下により指数関数的に減少する。つまり、レーザー照射による成長速度の増加は基板温度350～480℃の範囲で見られた。図3.15に基板温度410℃で成長した照射領域の膜の断面形状を示す。照射領域には直径約400μmのスポット状の選択成長膜が形成されており、その断面形状はGaAs膜を選択成長した場合とほぼ同じであった。

次にTEInを用いた場合の成長速度の基板温度依存性を図3.16に示す。TEInとPH₃の流量をそれぞれ1sccmと6sccm、レーザー強度を500mW一定として基板温度のみを380～490℃の範囲で変化させた。照射領域(●印)と非照射領域(○印)の両方の成長速度は、基板温度380～490℃の範囲においてはほぼ一定の約1.7μm/hであった。つまりこの基板温度範囲でレーザー照射による成長速度の増加は見られなかった。Kawaguchiらは、TEInを用いたInPのMOMBE成長において基板温度325℃以上で成長速度は飽和して一定となることを報告している²¹。成長速度が飽和するのは供給したTEInが完全に分解したためで、TMInを用いた場合より低い基板温度で成長速度が飽和するのは、In-C₂H₅結合の平均結合解離エネルギーがIn-CH₃結合(39kcal/mol)²²より小さいためと考えられる。TEInを用いた場合の選択成長は、325℃以下で起こると推測されるが、選択成長のための基板温度は結晶品質を考慮する

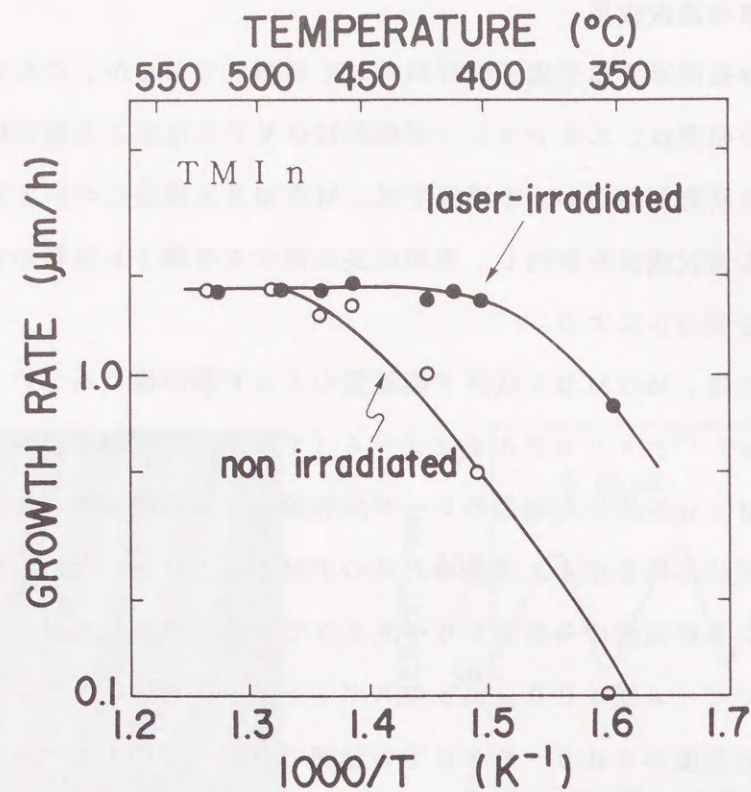


図3.14 TMI nを用いたInP成長におけるレーザ照射領域と非照射領域の成長速度の基板温度依存性
(レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm)

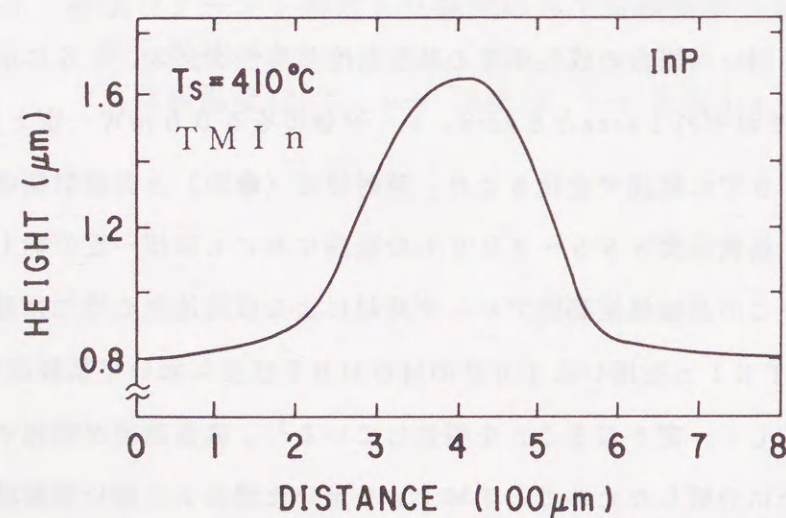


図3.15 TMI nを用いたInP成長におけるレーザ照射領域の膜の断面形状
(基板温度410°C、レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm)

と400°C以上である方が望ましい。したがってInPの選択成長用のIn原料としてはTEInよりTMI nが適していることが分かった。

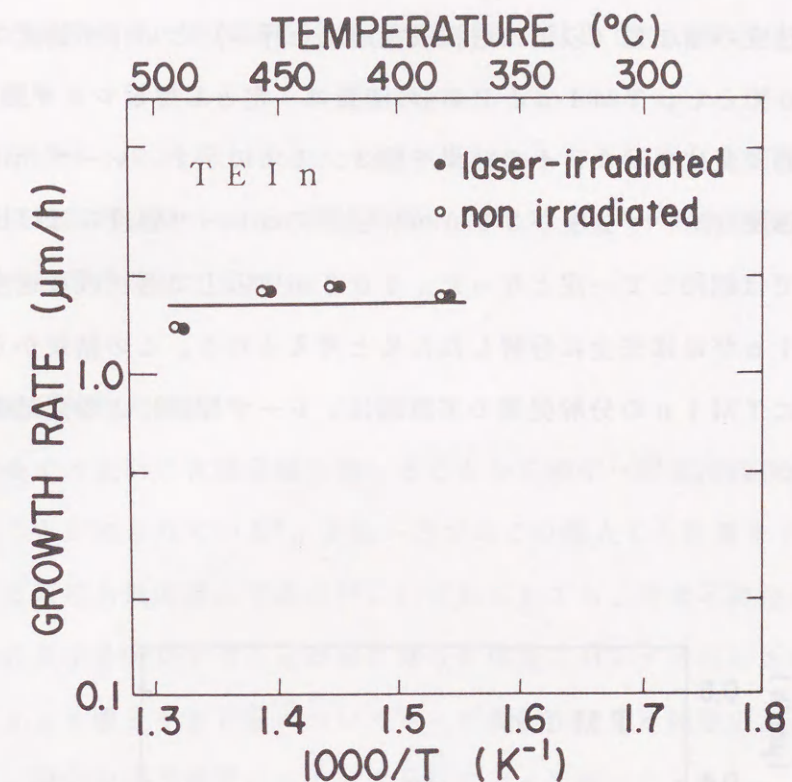


図3.16 TEInを用いたInP成長におけるレーザ照射領域と非照射領域の成長速度の基板温度依存性
(レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm)

TMI nを用いたInP成長において、レーザ照射が成長速度を増加させる原因について検討した。InP成長速度の増加は、レーザ照射による有機Inの分解促進が原因であると考えられる。そこでまず、レーザ照射による熱効果について明らかにするため、非照射領域の基板温度が400°Cの場合のレーザ照射によるInP膜の基板温度上昇をNissimらの理論式(3-3)から見積った。この計算には、Maycockが実験的に求めたInP熱伝導率の基板温度依存性の結果¹⁰から得た定数($A = 118 \text{ W/cm}$, $B = 118 \text{ K}$)を用いた。その結果、基板温度上昇は約16°Cと見積られた。図3.14に示したInP成長速度の基板温度依存性の結果から、基板温度400°Cにおけるレーザ照射によるInP成

長速度の増加量（約 $1.2 \mu\text{m/h}$ ）を、レーザ照射をしない成長で得るためには基板温度を 400°C から 480°C まで増加させる必要がある。ゆえに、レーザ照射による基板温度上昇（約 16°C ）だけではInP成長速度の増加は説明できない。つまり、熱効果は有機Inの分解促進の主原因とは考えられない。次に光効果の有無を検討するため、照射によるInP成長速度の増加量（以下で選択成長速度と呼ぶ）とレーザ強度の関係を調べた。基板温度を 410°C とし、TMInと PH_3 の流量は一定として、レーザ強度のみを $50 \sim 500 \text{ mW}$ の範囲で変化させた。その結果を図3.17に示す。レーザ光は連続照射した。InP選択成長速度はレーザ強度が 300 mW 以下ではレーザ強度にほぼ比例して増加し、 300 mW 以上では飽和して一定となった。 300 mW 以上で選択成長速度が飽和するのは供給したTMInがほぼ完全に分解したためと考えられる。この結果から、GaAsの選択成長と同様にTMInの分解促進の主原因は、レーザ照射による光効果である可能性が高いことが分かった。

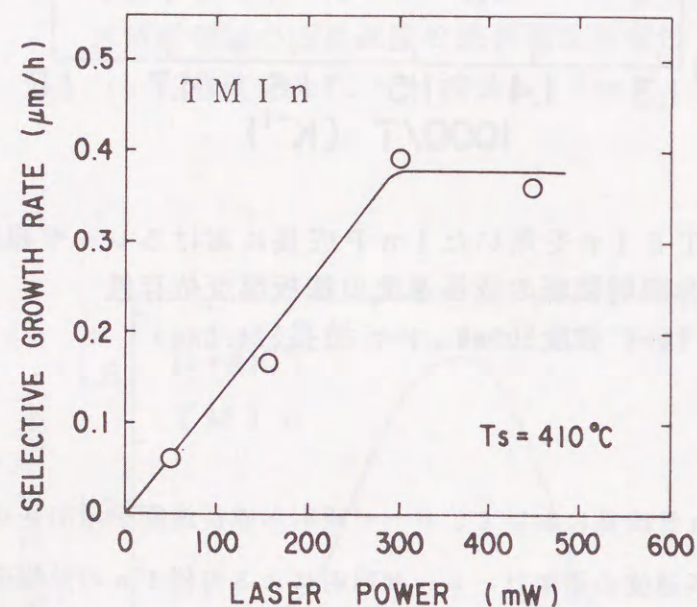


図3.17 レーザ照射によるInP成長速度の増加量（選択成長速度）のレーザ強度依存性
（原料TMIn、基板温度 410°C 、連続照射、レーザ波長 514.5 nm ）

3.4 レーザ照射領域の膜特性

3.4.1 はじめに

レーザ照射して成長した膜が半導体素子に適用可能であるかを評価するためには、その膜特性を明らかにし、レーザ照射効果を把握する必要がある。ここではレーザ照射して成長した膜の炭素不純物濃度と光学特性を調べた。評価方法として、微小な照射領域の分析が可能である二次イオン質量スペクトル（secondary ion mass spectroscopy; SIMS）分析とカソードルミネッセンス（cathodoluminescence; CL）測定を用いた。また非照射領域における膜の電気特性をHall測定を用いて調べ、レーザ照射が膜特性に与える効果を議論する上での手掛かりとした。

3.4.2 炭素不純物の混入

MOMBE成長では原料に有機金属を用いることから膜中へ炭素不純物が混入し、膜純度を低下させることが知られている⁶。また一方ではこの混入した炭素をドーパントとして利用しようとする研究も最近盛んである²³。いずれにしても、炭素不純物の混入を抑制あるいは制御する成長法を確立することはMOMBE成長においては注目されることである。そこで、GaAs膜とInP膜についてレーザ照射が炭素不純物の混入に与える効果を明らかにした。膜中の炭素濃度はSIMS分析によって調べた。

（1）レーザ照射がGaAs膜中の炭素濃度に及ぼす効果

GaAs膜への炭素の混入は基板温度の低下により増加する傾向があることが知られている⁶。そこでレーザ照射して成長した領域（照射領域）と照射せずに成長した領域（非照射領域）におけるGaAs膜中の炭素濃度の基板温度依存性を調べた。炭素濃度を測定したGaAs膜の成長条件は、TEGa流量を 1 sccm 、 AsH_3 流量を 6 sccm 一定とし、レーザ強度を 500 mW 一定で基板温度を $350^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。アルゴンレーザ光の波長は 514.5 nm 、スポット径は約 $400 \mu\text{m}$ とした。炭素濃度の検出限界は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。図3.18に得られた結果を示す。基板温度が 500°C から 400°C に低下すると、非照射領域の炭素濃度（○印）は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に2桁増加したが、照射領域の炭素濃度（●印）は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ へ約2倍に増加しただけであった。つまり、レーザ照射は炭素の混入を抑制することが分かった。

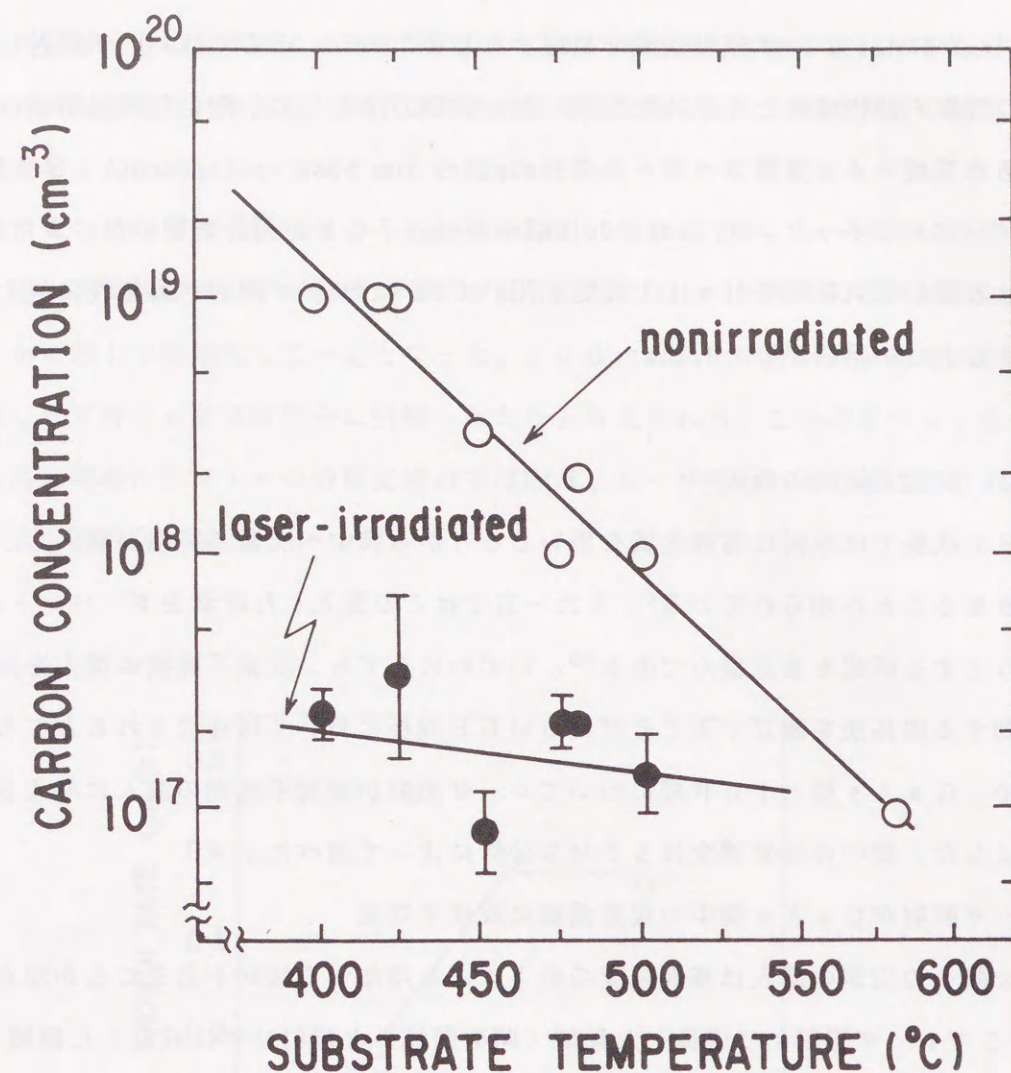


図3.18 レーザ照射領域と非照射領域におけるGaAs膜中の炭素濃度の基板温度依存性 (レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

このレーザー照射による炭素混入の抑制機構について考えるためには、非照射領域において炭素がGaAs膜に混入する原因を把握する必要がある。混入した炭素の起源としては、Ga原料であるTEGaの分解に伴って生じる炭化水素からの炭素が考えられる。そこで、GaAs膜への炭素の混入に炭化水素がどのように関与するかを検討した。まず炭素が炭化水素の形で膜に混入するかどうかを明らかにするため、GaAs膜中の炭素濃度と水素濃度を比較した。図3.19はレーザー照射せずに基板温度400℃で成長したGaAs膜中のSIMS分析による炭素と水素のイオン強度の深さ方向プロファイルである。

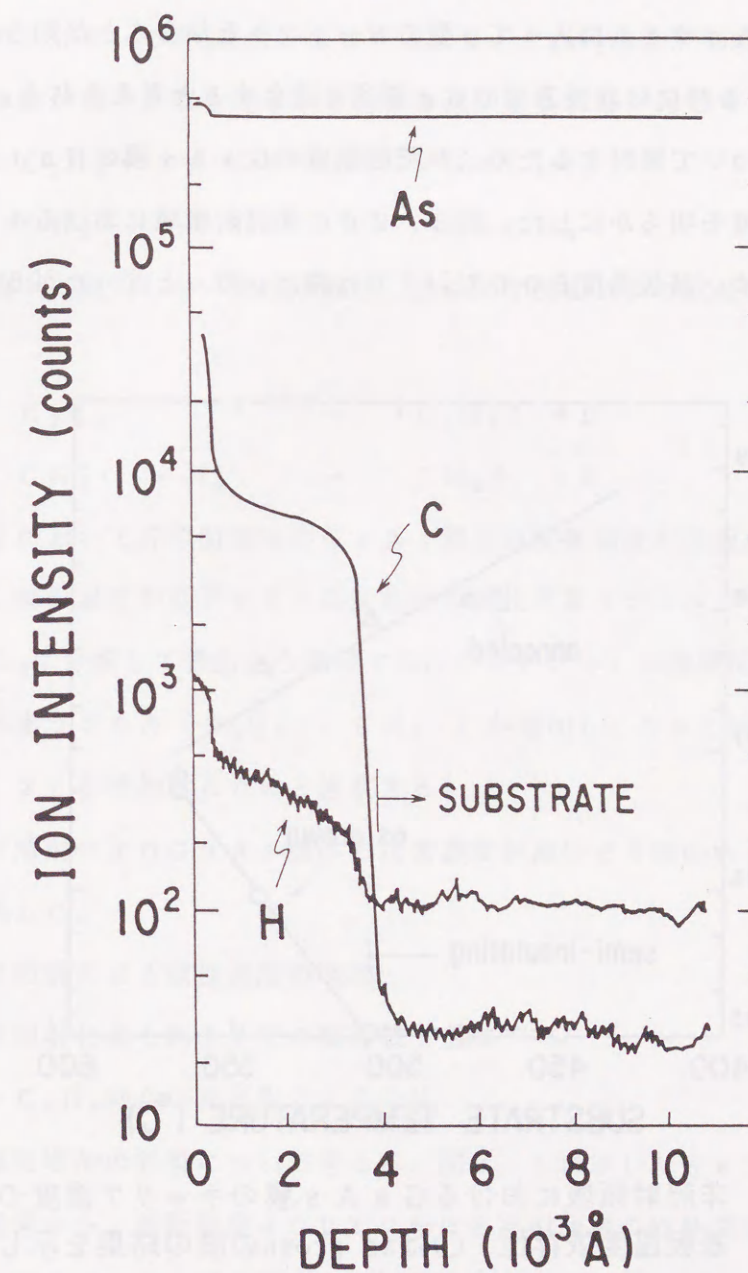


図3.19 SIMS分析による非照射領域におけるGaAs膜中の炭素イオン強度と水素イオン強度の深さ方向プロファイルの比較 (基板温度400℃) 炭素のイオン収率は、水素の約10倍。

GaAs 膜中での両者の深さ方向プロファイルはほぼ同じで、炭素のイオン強度は水素の約10倍である。SIMS 分析における炭素のイオン収率は水素の約10倍であるので、GaAs 膜中の炭素濃度と水素濃度はほぼ同程度である。この結果から、炭素はGaAs 膜に混入する際には、炭化水素の形 (C_xH_y) である可能性が高いことが分かった。この炭化水素は、TEGa が分解してできたエチルラジカル ($C_2H_5\cdot$)、あるいはエチルラジカルがさらに分解してできるメチルラジカル ($CH_3\cdot$) であると考えられる。

次に炭化水素ラジカルがGaAs 膜中への混入する際の反応過程について議論する。炭素はGaAs 膜中ではAs サイトに入ってp 型のドーパントとなることが知られていることから⁶、膜中に混入する時には成長表面のGa 原子と結合すると考えられる。この炭素とGa との結合の存在について検討するため、非照射領域のGaAs 膜のHall 測定により伝導型とキャリア濃度を明らかにした。図3. 20 に非照射領域におけるキャリア濃度の基板温度依存性を示す。基板温度500℃以上では膜はp 型となったが500℃以下

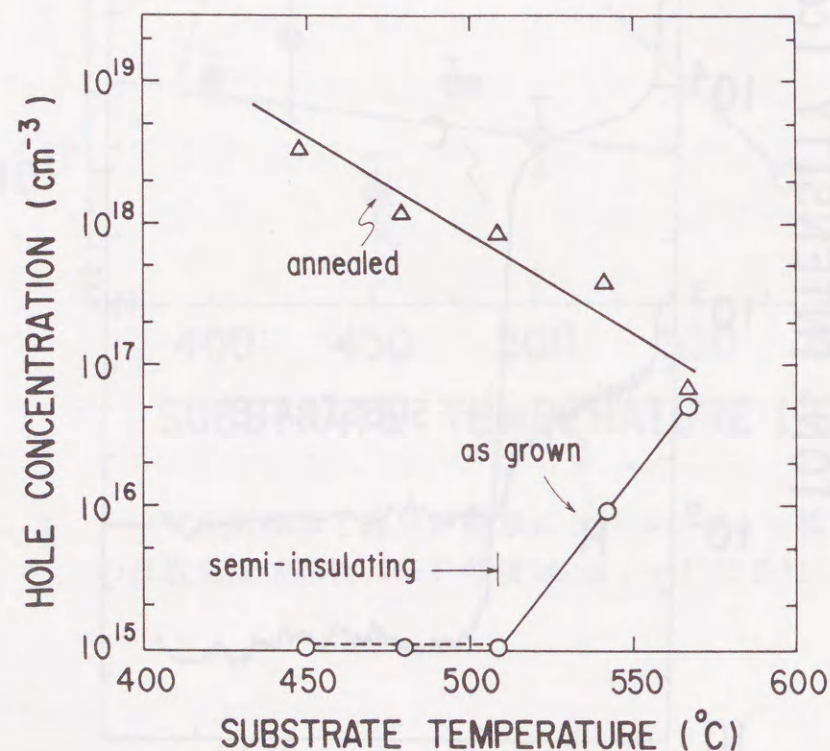


図3. 20 非照射領域におけるGaAs 膜のキャリア濃度の基板温度依存性 ○はas grownの膜の結果を示し、△は800℃で30秒アニールした膜の結果を示す。

では半絶縁性となった。半絶縁性の膜を800℃で30秒アニールしたところ、500℃以下で成長した膜はp 型となった。アニール後のキャリア濃度は、基板温度の低下に伴って増加する傾向を示した。この傾向は図3. 18 で示した非照射領域における炭素濃度の基板温度依存性と一致することからp 型キャリアは炭素であると考えられる。アニールによってGaAs 膜がp 型となったのは、GaAs 膜中で炭素が活性化されたためと考えられる。これらの結果から、炭素はAs サイトに入るの炭素がGaAs 膜中へ混入する時にはGa-C 結合を形成すると考えられる。また炭素は混入時に炭化水素の形であると考えられるので、Ga-CH₃結合、あるいはGa-C₂H₅結合が形成されると推測する。ゆえに、炭化水素が膜中に取り込まれる時には次に示す反応が起こると考えられる。



GaAs 膜中に混入しない炭化水素は、次に示す反応により成長表面から蒸発すると考えられる。



図3. 18 において非照射領域のGaAs 膜中の炭素濃度が基板温度の低下によって増加するのは、基板温度が低下すると成長表面の炭化水素ラジカル ($C_2H_5\cdot$ 、 $CH_3\cdot$) が、 C_2H_4 、 CH_4 に分解して表面から蒸発する反応3)、4) が指数関数的に減少するので、表面の炭化水素ラジカル ($C_2H_5\cdot$ 、 $CH_3\cdot$) が増加し、Ga と結合し膜中へ取り込まれる反応1)、2) が増加するためと推察する。

次にレーザ照射によりGaAs 膜中の炭素濃度が減少する理由として以下の3つの効果について議論した。

- ① レーザ照射による成長速度の増加
- ② レーザ照射による約17℃の基板温度上昇
- ③ Ga-C_xH_y結合の光効果による分解

まず成長速度増加の効果について考える。図3. 1 に示したGaAs 成長速度の基板温度依存性の結果から、基板温度400℃における照射領域の成長速度は非照射領域の約8倍であるが、図3. 18 の炭素濃度の基板温度依存性では基板温度400℃において照射領域の炭素濃度は非照射領域の約50分の1であるので成長速度増加の効果は主原因とは考えられない。次にレーザ照射による基板温度上昇(約17℃)の効果について考える。

図3. 18の基板温度400℃において非照射領域のGaAs膜の炭素濃度が約50分の1となるためには基板温度が120℃上昇し、520℃となる必要がある。ゆえにレーザー照射による基板温度上昇の効果では説明できない。また3. 2. 3項においてレーザー照射による光効果が有機ガリウムの分解促進の主原因であることが分かっているので、炭素混入の抑制においても光効果が原因である可能性が高い。したがって、図3. 21の非照射領域と照射領域における炭素混入と抑制過程の概念図に示すように、炭化水素の混入時に形成されるGa-CH₃結合、あるいはGa-C₂H₅結合が光効果により分解するため、炭素混入が抑制されると推測する。

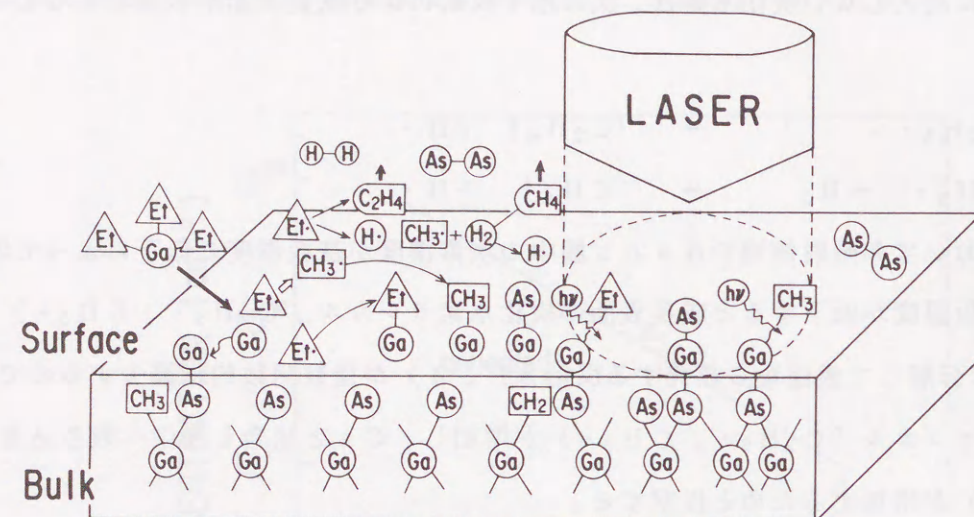


図3. 21 GaAs膜中への炭素混入過程とレーザー照射による炭素混入抑制機構

次にGaAs膜中でp型ドーパントとなる炭素の混入量を、レーザー照射を用いた成長により制御可能であるかを調べるため、レーザー強度と炭素混入量の関係を明らかにした。図3. 22にSIMS分析で調べたGaAs膜中の炭素濃度のレーザー強度依存性を示す。基板温度を425℃とし、TEGaとAsH₃の流量はそれぞれ1 sccm, 6 sccm一定とし、レーザー強度のみを変化させた。成長時間は1時間とした。レーザー強度は100~500 mWの範囲で変化させた。照射したArレーザー光の波長は514.5 nmで、連続照射を行った。レーザー強度が100 mWから350 mWに増加すると、GaAs膜中の炭素濃度は、 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ にほぼ指数関数的に減少し、500 mWで $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり飽和する傾向を示した。この結果から、成長中に照射するレーザー光の強度によりGaAs膜中の炭素濃度が $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲で制御可能であることが明らかとなった。

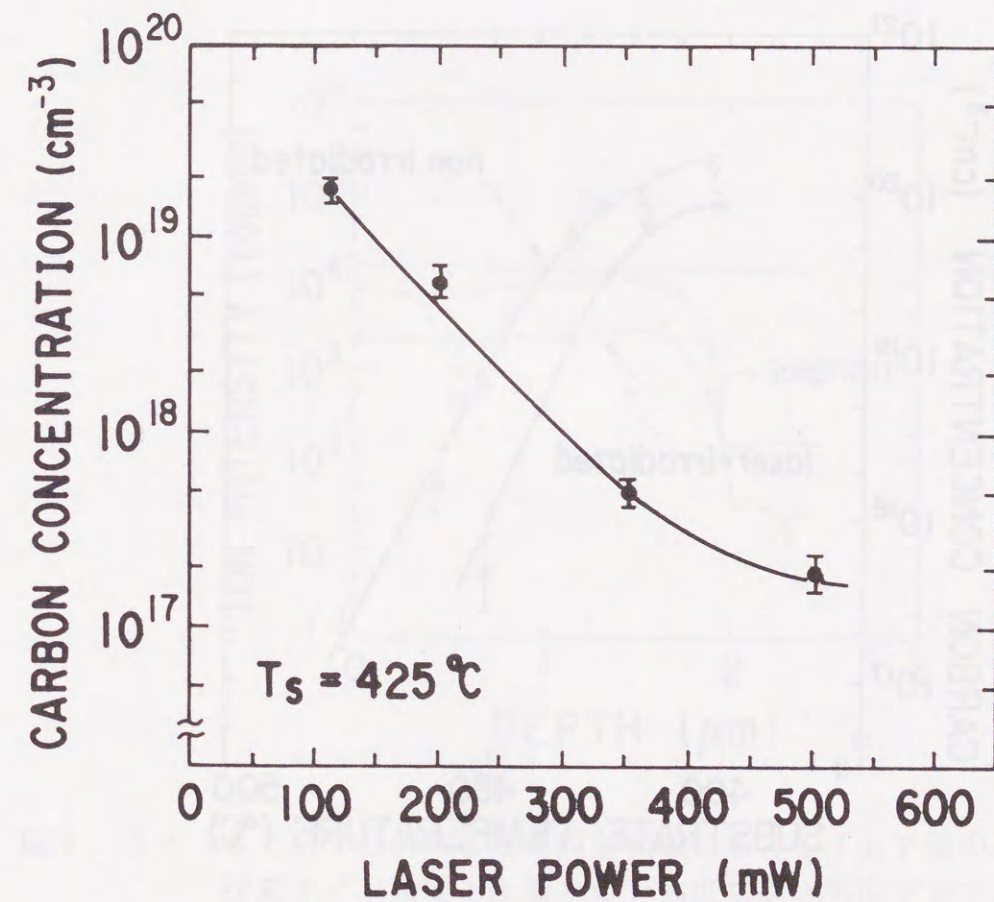


図3. 22 レーザー照射領域におけるGaAs膜中の炭素濃度のレーザー強度依存性
(基板温度425℃、レーザー波長514.5nm)

(2) レーザ照射が I n P 膜中の炭素濃度に及ぼす効果

T M I n を用いて成長した I n P 膜について、レーザ照射が炭素混入に与える効果を明らかにするため、S I M S 分析により照射領域と非照射領域における炭素濃度の基板温度依存性を調べた。炭素濃度を調べた I n P 膜の成長条件は、図 3 . 1 4 に示した I n P 成長速度の基板温度依存性を調べた場合と同じで、T M I n 流量を 1 s c c m , P H ₃ 流量を 6 s c c m 一定とし、レーザ強度を 5 0 0 m W 一定とした条件で基板温度を 4 0 0 ~ 4 8 0 ° C の範囲で変化させた。照射したアルゴンレーザ光の波長は 5 1 4 . 5 n m 、スポット径は約 4 0 0 μ m φ とした。その結果を図 3 . 2 3 に示す。非照射領域 (○印) は、基板温度が 4 8 0 ° C から 4 0 0 ° C に下がると、炭素濃度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ へ 2 桁以上増加する。照射領域 (●印) における炭素濃度の基板温度依存性

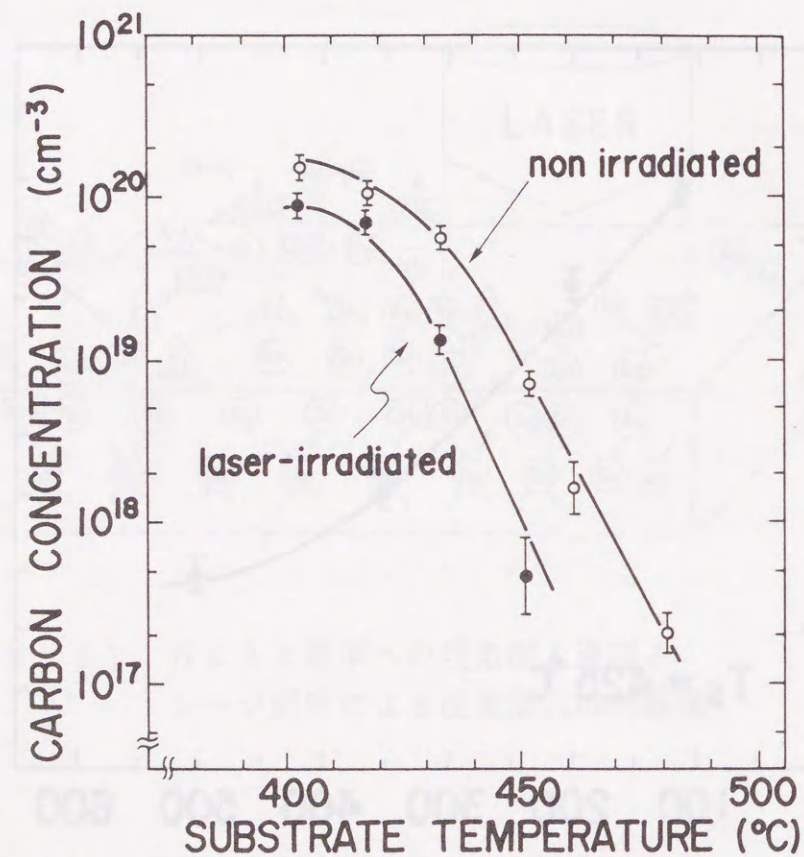


図 3 . 2 3 レーザ照射領域と非照射領域における I n P 膜中の炭素濃度の基板温度依存性
(原料 T M I n 、レーザ強度 500 m W 、レーザ波長 514.5 n m)

のプロファイルは非照射領域とほぼ同じであるが、炭素濃度は非照射領域に比べ約 1 / 5 から 1 / 3 に減少した。つまり、I n P 膜においてもレーザ照射による炭素濃度の低減が見られることが分かった。しかし、その減少の程度は G a A s 膜と比べると 1 桁以上小さい。この違いについて検討するため、I n P 膜についても炭素の混入過程について考えた。

まず炭素混入への炭化水素の関与を明らかにするため、S I M S 分析で I n P 膜中の炭素イオン強度と水素イオン強度の深さ方向プロファイル調べた。その結果を図 3 . 2 4 に示す。分析した試料には、基板温度 4 0 0 ° C でレーザ照射せずに成長した I n P 膜を用いた。図より、水素イオン強度の深さ方向のプロファイルは、炭素のプロファイルと一致した。そして炭素のイオン強度は水素の 5 倍であるが、炭素のイオン収率は水素の約 1 0 倍であるので、炭素と水素の濃度比は、およそ 1 : 2 である。つまり I n P 膜では炭素が G a A s 膜と同様に炭化水素の形 (C_xH_y) で取り込まれていると考えられる。この炭化

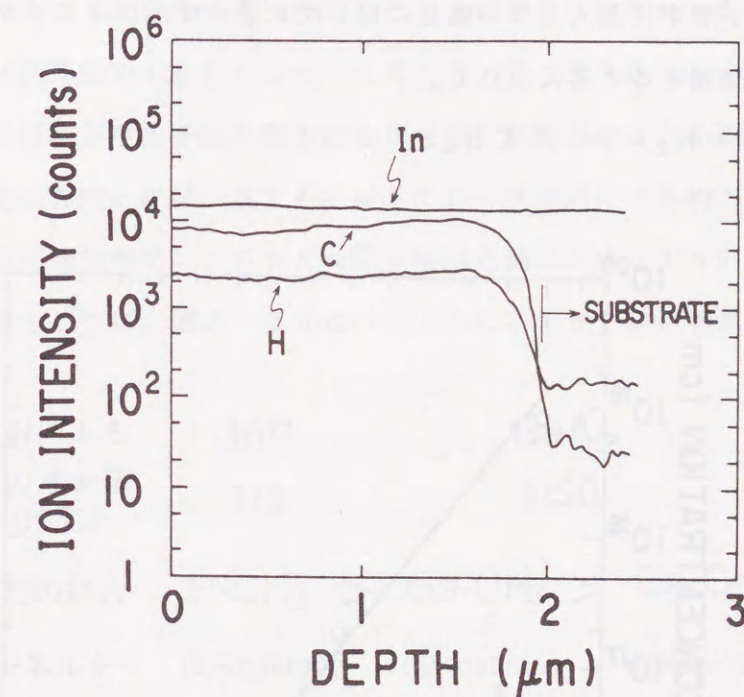
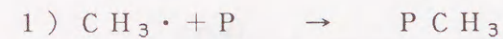


図 3 . 2 4 S I M S 分析による非照射領域における I n P 膜中の炭素イオン強度と水素イオン強度の深さ方向プロファイルの比較 (原料 T M I n 、基板温度 400 ° C)

水素はTMInを用いていることからメチルラジカル($\text{CH}_3\cdot$)が主であると考えられる。

次に炭素がInP膜中に入るサイトを明らかにするため、InP膜のHall測定を行い、膜の伝導型を調べた。図3.25に非照射領域に成長したInP膜中のキャリア濃度の基板温度依存性を示す。膜はすべてn型であった。基板温度が480℃から400℃に低下すると、キャリア濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に2桁以上増加した。このn型キャリア濃度の基板温度依存性は、InP膜中の炭素濃度の基板温度依存性とはほぼ一致することから、n型ドーパントは炭素と考えられる。したがって、InP膜の場合には、GaAs膜とは異なって炭素は膜中のIII族原子(In)サイトに入る。ゆえに炭素がInP膜に混入する時には成長表面のV族原子のPと結合し、 $\text{P}-\text{CH}_3$ 結合を形成するはずである。ゆえに炭化水素が膜中に取り込まれる時には次に示す反応が起こると推測する。



メチルラジカルが膜中に混入しない場合には、次に示す反応によりメタン(CH_4)となり成長表面から再蒸発すると考えられる。

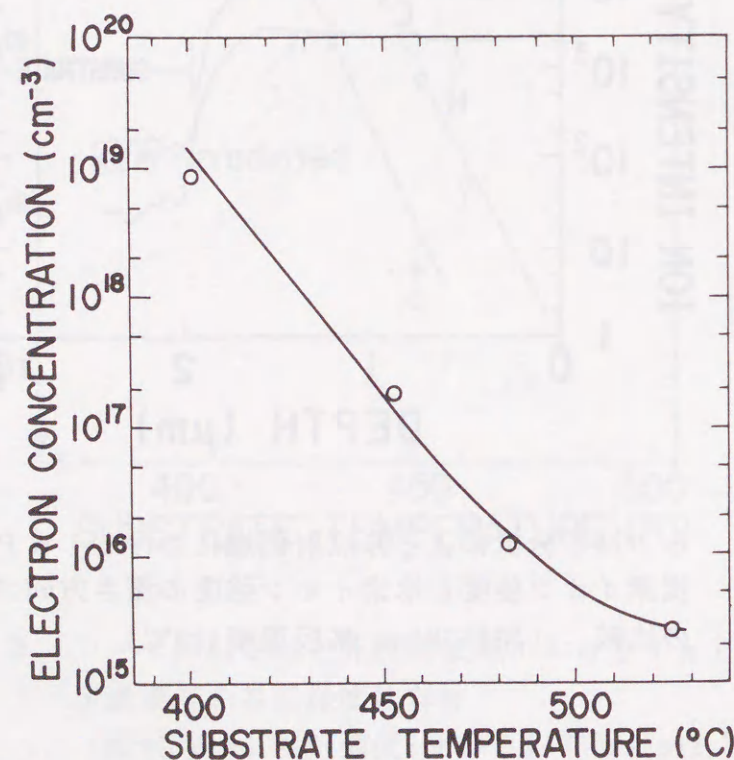
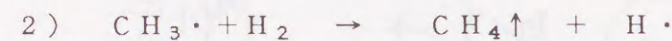


図3.25 非照射領域におけるInP膜のキャリア濃度の基板温度依存性 (原料TMIn、膜はas grown)

非照射領域において、InP膜中の炭素濃度が基板温度の低下によって増加するのは、GaAs膜の場合と同様に基板温度が低下するとメチルラジカルがメタン(CH_4)となり成長表面から再蒸発する反応2)が指数関数的に減少し、成長表面のメチルラジカル濃度が増加するため、Pと結合し膜中へ取り込まれる反応1)が増加するためと推察する。

次に非照射領域に比べて照射領域でInP膜中の炭素濃度が減少する理由をGaAs膜の場合と同様にレーザー照射が及ぼす以下の3つの効果について考えた。

- ① レーザ照射による成長速度の増加
- ② レーザ照射による約16℃の基板温度上昇
- ③ $\text{P}-\text{CH}_3$ 結合の光効果による分解

まず成長速度増加の効果について考える。図3.14に示したInP成長速度の基板温度依存性において、基板温度450℃では照射領域の成長速度は非照射領域の約1.2倍であるが、図3.23では基板温度450℃の照射領域の炭素濃度は非照射領域の5分の1以下になっているので成長速度増加の効果が主とは考えられない。次にレーザー照射による基板温度上昇(計算値約16℃)について考える。図3.23において照射領域における炭素濃度の基板温度依存性を高温側へ約20℃平行移動させると非照射領域における炭素濃度の基板温度依存性とはほぼ一致する。ゆえにレーザー照射による約20℃の基板温度上昇が主原因である可能性が高い。GaAs膜の場合と異なって、InP膜において光効果が見られない理由としては、図3.26に示すように、InP膜の炭素混入の原因となる

	InP	GaAs
レーザー照射による炭素濃度の減少量 ($T_s=400^\circ\text{C}$)	1/3	1/50
炭素混入時の結合	$\text{P}-\text{CH}_3$	$\text{Ga}-\text{CH}_3 > \text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5$
結合解離エネルギー	66Kcal/mol	59Kcal/mol 48Kcal/mol

↑

Ar Laser photon energy (57Kcal/mol)

図3.26 $\text{P}-\text{CH}_3$ 結合、 $\text{Ga}-\text{CH}_3$ 結合、 $\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5$ 結合の解離エネルギーとレーザー照射によるGaAs膜、InP膜中の炭素濃度の減少量との関係

P-CH₃結合の解離エネルギーは65.8 kcal/mol²⁴で、GaAs膜の場合のGa-CH₃結合とGa-C₂H₅結合の解離エネルギーの59 kcal/mol²⁴, 48 kcal/mol²⁵より大きく、またアルゴンレーザーの光子エネルギー(57 kcal/mol)を大きく上回っていることが考えられる。つまり、InP成長において光効果によりP-CH₃結合の分解が起こらないためGaAs膜よりもレーザー照射による炭素濃度の減少の程度が1桁以上小さいと結論する。

3.4.3 光学特性

レーザー照射が膜の光学特性に与える効果を明らかにするため、GaAs膜について低温でカソードルミネッセンス(CL)測定を行った。図3.27に照射領域と非照射領域におけるGaAs膜の15KでのCLスペクトルを示す。測定したGaAs膜の成長条件は、基板温度が540℃で、照射したArレーザー光(波長514.5nm)の強度は500mWとした。照射領域のCLスペクトル(実線)には、発光ピークが見られたが、非照射領域ではCL強度が照射領域の10分の1以下で発光ピークが見られなかった。照射領域のCLスペクトルにおいて821nmのピークは励起子-中性アクセプタ遷移(A°X)に、830nmのピークは伝導帯-炭素遷移(e, C°)によるもので共に炭素に起因した発光のピークである²⁶。照射領域において非照射領域より膜中の炭素濃度が減少する傾向にあることを考慮すると、照射領域において炭素に起因した発光のCL強度が増加するということは、レーザー照射によりGaAs膜の結晶性が向上したと考えられる。その原因としては、レーザー照射による成長表面での有機GaまたはGa原子のマイグレーションの促進、あるいは約17℃の基板温度上昇が考えられる。レーザー照射による基板温度上昇の効果について議論するため、照射して成長したGaAs膜のCL強度の基板温度依存性を調べた。基板温度が480~540℃の範囲で成長したGaAs膜のCLスペクトルの比較を図3.28に示す。照射領域のCL強度は成長中の基板温度を540℃から60℃下げて480℃としても、540℃で成長した非照射領域の膜のCL強度まで減少していない。つまり、レーザー照射による約17℃の基板温度上昇はGaAs膜の結晶性の向上の主原因ではないことが分かった。NagataらはGaAs膜のMOMBE成長中にアルゴンレーザー光を照射するとRHEED振動が長く維持できることを見だし、その理由は成長表面でTEGaあるいはGa原子のマイグレーションの促進が行われるためと述べている³。また成長表面での原料原子のマイグレーションの促進は、特に500℃以下の低温成長において結晶性を

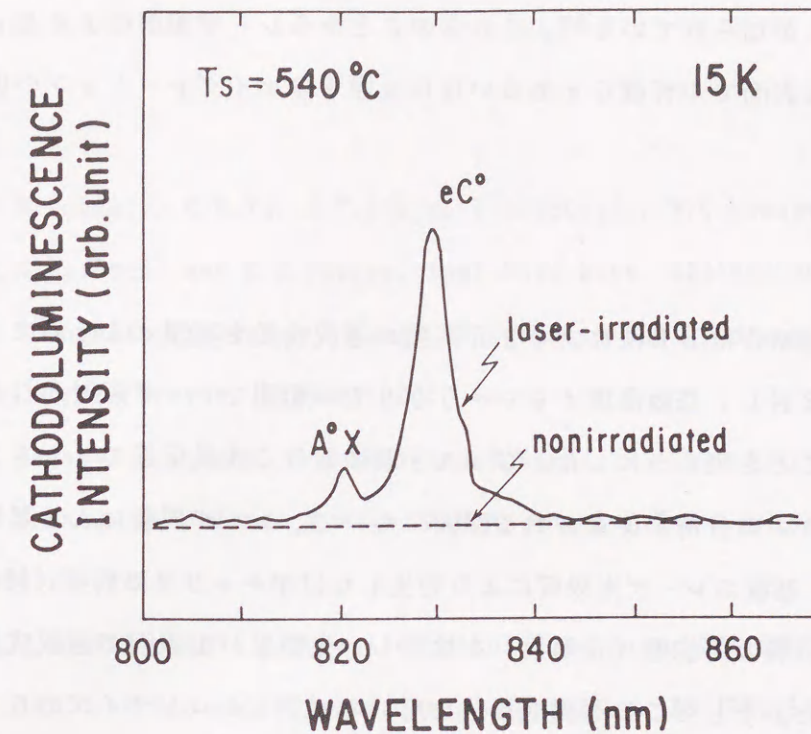


図3.27 レーザ照射領域と非照射領域におけるGaAs膜のCLスペクトル
(基板温度540℃、レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

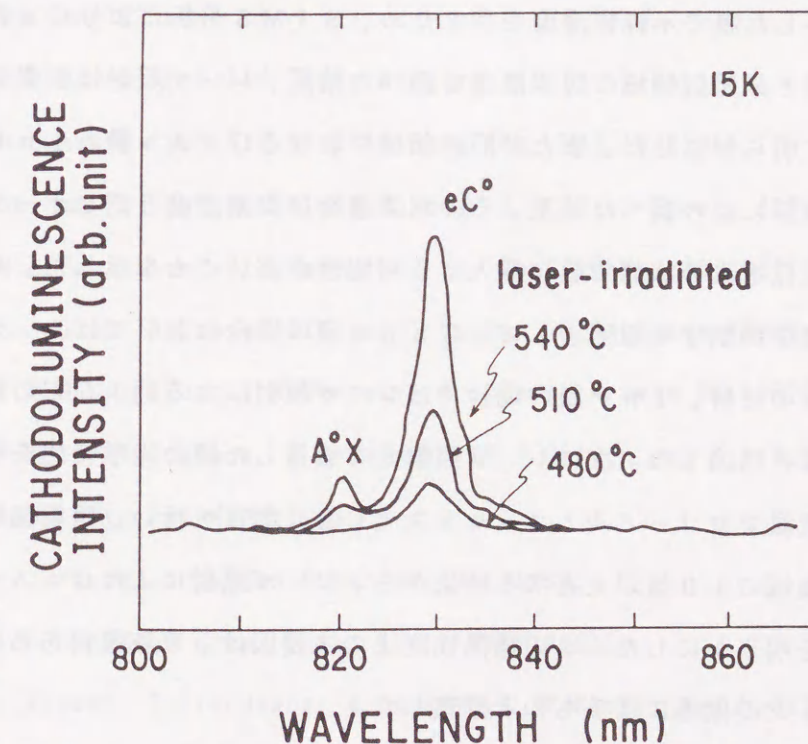


図3.28 レーザ照射領域におけるGaAs膜のCLスペクトルの基板温度依存性(レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

顕著に向上させることが知られている²⁷。これらのことからレーザ照射によるGaAs膜の結晶性の向上は成長表面での有機GaあるいはGa原子のマイグレーションの促進によるものと推察する。

3.5 まとめ

アルゴンレーザ照射MOMBE法により2元系膜の選択成長を実現するために、まず、GaAs膜について検討し、基板温度400～500℃の範囲でレーザ照射がGaAs成長速度を増加させることを明らかにした。GaAs膜における成長促進のメカニズムを示すために、有機ガリウムの分解が促進される原因について、レーザ照射による基板温度上昇の効果（熱効果）、基板のレーザ光吸収により発生した自由キャリアの効果（触媒効果）、レーザ照射による光分解の可能性（光効果）を検討し、光効果が主要原因で選択成長が起ることを明らかにした。そしてこの選択成長法を用いてサブミクロンサイズのGaAs微細パターンの形成に初めて成功した。

またⅢ族原料にトリメチルインジウム（TMIn）を用いたInP成長においても、GaAs膜の場合と同様に、基板温度350～480℃の範囲でレーザ照射が成長速度を増加させることを見いだした。

レーザ照射して成長した膜の不純物濃度を示すため、SIMS分析によりGaAs膜とInP膜中の照射領域と非照射領域の炭素濃度を調べた結果、レーザ照射は炭素の混入を抑制することを初めて明らかにした。また非照射領域におけるGaAs膜とInP膜中の水素濃度をSIMS分析により調べた結果、その水素濃度は炭素濃度と同じオーダーであることから、炭素は炭化水素の状態で膜に混入する可能性が高いことを示した。そして、レーザ照射が炭素混入を抑制する原因として、GaAs膜の場合においてはレーザ照射によるGa-C_xH_y結合の分解、InP膜の場合ではレーザ照射による約16℃の基板温度上昇で説明可能であると結論した。次にレーザ照射して成長した膜の光学特性を示すため、GaAs膜について低温でカソードルミネッセンス（CL）測定を行い、照射領域におけるCL強度が非照射領域の10倍以上となる結果から、レーザ照射によりGaAs膜の結晶性が向上することを明らかにした。この結晶性向上の主要因は、Ⅲ族原料あるいはⅢ族原子のマイグレーションの促進によるものと推察した。

参考文献

- 1) V.M. Donnelly, C.W. Tu, J.C. Beggy, V.R. McCrary, M.G. Lamont, T.D. Harris, F.A. Baiocchi and R.C. Farrow, Appl. Phys. Lett. **52**(1988)1065.
- 2) M. Yoshimoto, K. Ozasa, T. Tsuji, A. Kajimoto and H. Matsunami, J. Cryst. Growth, **115**(1991)265.
- 3) K. Nagata, Y. Iimura, Y. Aoyagi and S. Nanba, J. Cryst. Growth, **105**(1990)52.
- 4) H.K. Dong, B.W. Liang, M.C. Ho, S. Hung and C.W. Tu, J. Cryst. Growth, **124**(1992)181.
- 5) V.M. Donnelly and J.A. McCaulley, Appl. Phys. Lett. **54**(1989)2458.
- 6) J. Saito, K. Ono and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L738.
- 7) T. Martin, C.R. Whitehouse and P.A. Lane, J. Cryst. Growth **120**(1992)25.
- 8) H. Asahi, T. Kaneko, Y. Okuno and S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)2786.
- 9) Y.I. Nissim, A. Lietoila, R.B. Gold and J.F. Gibbons, J. Appl. Phys. **51**(1980)274.
- 10) P.D. Maycock, Solid-State Electron **18**(1967)161.
- 11) D.E. Aspnes and A.A. Studna, Phys. Rev. **B27**(1983)985.
- 12) Shizuo Fujita and Shigeo Fujita, J. Cryst. Growth **117**(1992)67.
- 13) M.B. Panish and H.C. Casey, Jr., J. Appl. Phys. **40**(1969)163.
- 14) S. Kojima, A. Yamaguchi, and I. Umebu, Solid-State Electron **29**(1986)235.
- 15) V.R. McCrary and V.M. Donnelly, J. Cryst. Growth **84**(1987)253.
- 16) Y. Ritz-Froidevaux, R.P. Salathe, H.H. Gilgen and H.P. Weber, Appl. Phys. **A27**(1982)133.
- 17) P.J. Young, J. Chem. Phys. **58**(1973)5280.
- 18) R.L. Jackson, Chem. Phys. Lett. **174**(1990)53.
- 19) J. Wisser, D. Grundmann, R. Luckeath, W. Richer and P. Balk, Chemtronics **4**(1989)181.
- 20) G.J. Davies and D.A. Andrews, Chemtronics, **3**(1988)3.

- 21) Y. Kawaguchi, H. Asahi and H. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985)L221.
- 22) M. J. Jacko, and S. J. W. Price, Can. J. Chem. **42**(1964)1198.
- 23) C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, W. S. Hobson, T. R. Fullowan, A. Kats, A. S. Jordan and J. Kovalchick, J. Cryst. Growth **105**(1990)375.
- 24) H. A. Skinner, Adv. Organometal. Chem. **2**(1964)49.
- 25) G. P. Smith and R. Patrick, In. J. Chem. Kinetics **15**(1983)167.
- 26) J. Saitoh, K. Ono, K. Nanbu, T. Ishikawa and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L1144.
- 27) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **25**(1986)L868.

第4章 レーザ照射MOMBE法による InGaAs膜の選択成長

4.1 緒言

In_{1-x}Ga_xAs膜は、長波長用光素子や超高速電子素子の材料として重要であるが¹、レーザ照射を用いた選択成長についての研究はなされていなかった。

MOMBE法によりIn_{1-x}Ga_xAs膜を成長させるには、有機Inと有機Gaの2種類のⅢ族有機金属原料を用いるため、In_{1-x}Ga_xAs成長速度と膜組成はこれらのⅢ族有機金属の分解量によって決定される。In_{1-x}Ga_xAs成長表面における有機Inと有機Gaの反応性は、成長条件（基板温度、V/Ⅲ比）によって違いが生じるので、成長速度と膜組成は成長条件によって複雑に変化することが知られている^{2,3}。このような成長特性を持つIn_{1-x}Ga_xAs膜の成長中にレーザ照射を行うことで、照射領域における2種類のⅢ族有機金属原料の反応性が制御できれば、レーザ照射による成長速度の制御に加え、膜組成の制御が実現可能である。また2元系膜の選択成長とは全く異なった新しい現象も期待できる。これまでは、2種類のⅢ族元素と1種類のV族元素からなる3元系混晶半導体のレーザ照射による選択成長の研究例は、MOCVD法あるいはMOMBE法を用いたAl_{1-x}Ga_xAs膜についてのみであった^{4,5}。

本章ではIn_{1-x}Ga_xAs膜のMOMBE成長中にレーザ照射することによって選択成長を試み、レーザ照射による膜成長速度、膜組成の変化を初めて明らかにする。また選択成長メカニズムについて議論する。

4.2 レーザ照射がInGaAs成長速度と膜組成に与える効果

In_{1-x}Ga_xAs膜のMOMBE成長では、成長中の基板温度が有機Inと有機Gaの分解反応に与える効果が大きいため、成長速度と膜組成は基板温度に強く依存すると考えられる^{2,3,6}。そこでまずIn_{1-x}Ga_xAs成長速度と膜組成のレーザ照射による変化と基板温度との関係を明らかにする。レーザ照射領域と非照射領域におけるIn_{1-x}Ga_xAs成長速度の基板温度依存性を図4.1に示す。レーザ照射条件はGaAs、InP成長の

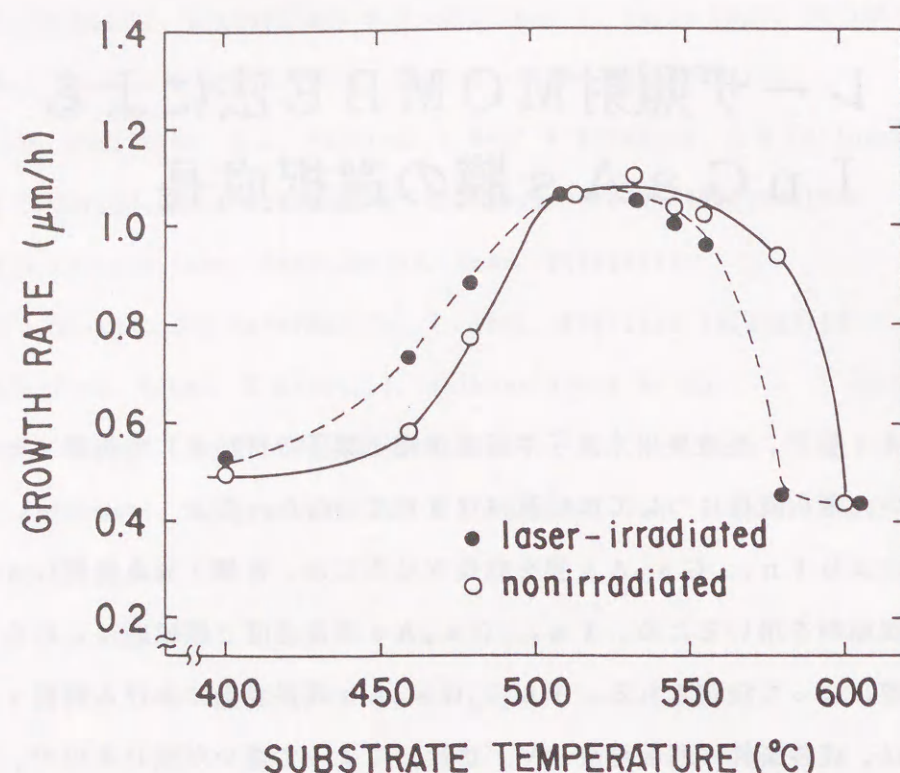


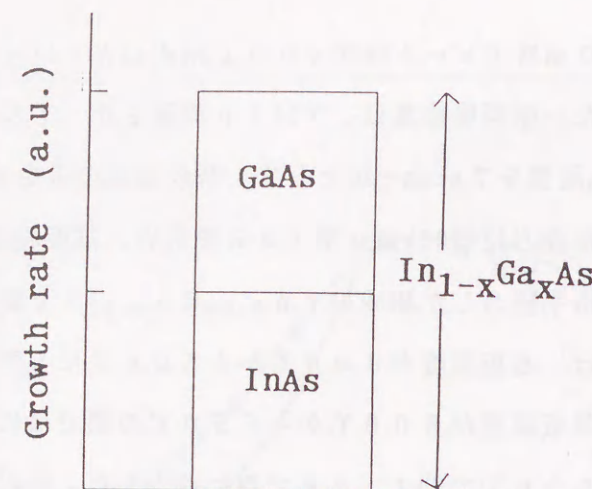
図4.1 レーザ照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性 (レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

効果	基板温度	
	$T_s < 500^\circ\text{C}$	$T_s > 500^\circ\text{C}$
レーザー照射効果	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度増加	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度減少

表4.1 レーザ照射が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度に与える効果と基板温度の関係

場合と同様で、強度が500mWでビーム径が400 μm のArレーザー(波長514.5nm)のスポットビームを照射した。原料供給量は、TMIn流量を0.18sccm、TEGa流量を0.45sccm、AsH₃流量を7sccm一定として、基板温度のみを400~600°Cの範囲で変化させた。基板には面方位(100)のn型InPを用い、基板温度550°Cにおいて非照射領域にInP基板に格子整合した組成の $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 膜が成長する。非照射領域の成長速度(○印)は、基板温度が400°Cから500°Cに上昇すると0.5から1.1 $\mu\text{m/h}$ に増加し、基板温度が500°Cから550°Cの間ではほぼ一定であるが、580°Cで減少しはじめて600°Cで約1/2まで急に減少した。照射領域における成長速度(●印)の基板温度依存性は非照射領域とはほぼ同じ傾向を示すが、両者の成長速度を比較すると、基板温度500°C以下では照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度は非照射領域より増加し、500°C以上では逆に減少する。つまり表4.1に示すようにレーザー照射は、基板温度500°C以下では $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度を増加させ、500°C以上では減少させる。特に基板温度580°Cではレーザー照射により成長速度が約1/2に激減する。基板温度500°C以上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長においてレーザー照射により成長抑制現象が起こることを見いだしたのは本研究が初めてである。

次にレーザー照射による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の変化と組成の関係を明らかにするため、照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜組成の基板温度依存性を調べた。まず図4.2に示すように $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度をGaAs成分とInAs成分の成長速度に分けて考えた。そして $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分とInAs成分の成長速度は以下のようにして求めた。オージェ分析で $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜のIn組成(1-X)を求める。次に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の成長速度にIn組成(1-X)をかけることでInAs成分の成長速度を求める。GaAs成分の成長速度は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の成長速度からInAs成分の成長速度を差し引いた残りに相当する。図4.3に照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性をGaAs成分とInAs成分に分けて表した結果を示す。図中の●印、○印は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の照射領域と非照射領域の成長速度を示し、▲印、△印は照射領域と非照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のInAs成分の成長速度を示す。照射領域と非照射領域のInAs成分の成長速度(▲印、△印)はほぼ等しく、基板温度に対してほとんど一定であることから、レーザー照射や基板温度の変化によりInAs成分の成長速度は変化しないことが分かった。これに対し $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度は、基板温度500°C以下ではレーザー照射により増加し、



InAs 成分の成長速度 =
 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度 $\times$ In 組成 $(1 - X)$

図4.2 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分とInAs成分の成長速度の算出方法

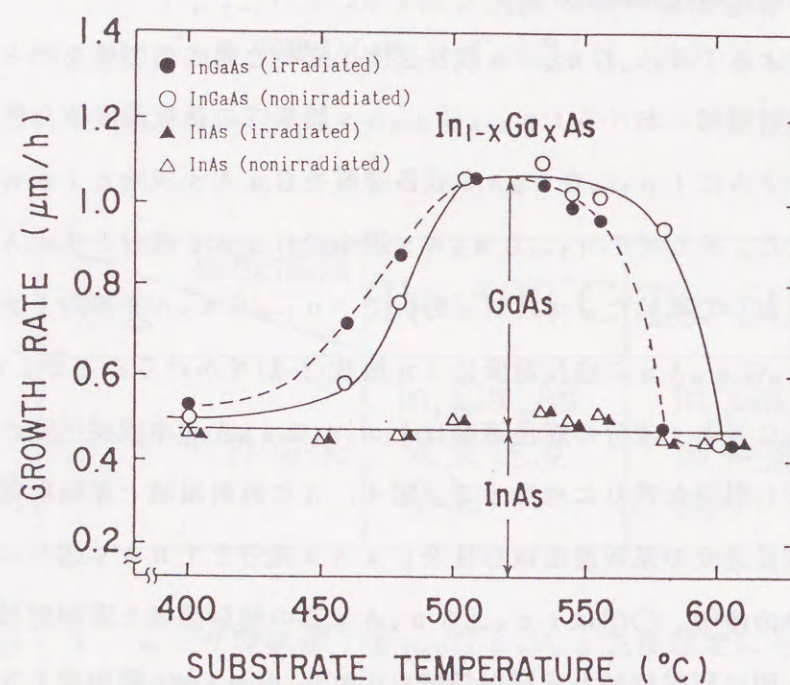


図4.3 レーザ照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分とInAs成分の成長速度の基板温度依存性 (レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)

500℃以上では減少した。またレーザー照射を行わない成長においても $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度は、基板温度の増加により、基板温度500℃以下では増加し、500℃以上では減少した。以上の結果を表4.2にまとめた。これらの結果は、次の2つのことを示している。1つは、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度のレーザー照射による増減はすべて、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 中のGaAs成分の成長速度の増減に起因すること、もう1つは、基板温度変化による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の増減もまたGaAs成分の成長速度の増減に起因することである。

基板温度 効果	$T_s < 500^\circ\text{C}$	$T_s > 500^\circ\text{C}$
レーザー照射 効果	GaAs成分の 成長速度増加	GaAs成分の 成長速度減少
	InAs成分の 成長速度変化 なし	InAs成分の 成長速度変化 なし
基板温度 増加の効果	GaAs成分の 成長速度増加	GaAs成分の 成長速度減少
	InAs成分の 成長速度変化 なし	InAs成分の 成長速度変化 なし

表4.2 レーザ照射と基板温度の増加が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の組成に与える効果と基板温度の関係

次に選択成長領域における断面形状と基板温度との関係を明らかにした。図4.4は、基板温度460℃(a)と580℃(b)で選択成長させた膜の断面形状である。基板温度460℃では成長速度が増加し選択成長膜は凸状であった。一方、基板温度580℃では成長速度が減少し、膜は急峻な側壁と平な底面を持つ凹状であり、これまでのレーザー照射による選択成長では得られていない新しい形状であった。この基板温度580℃にお

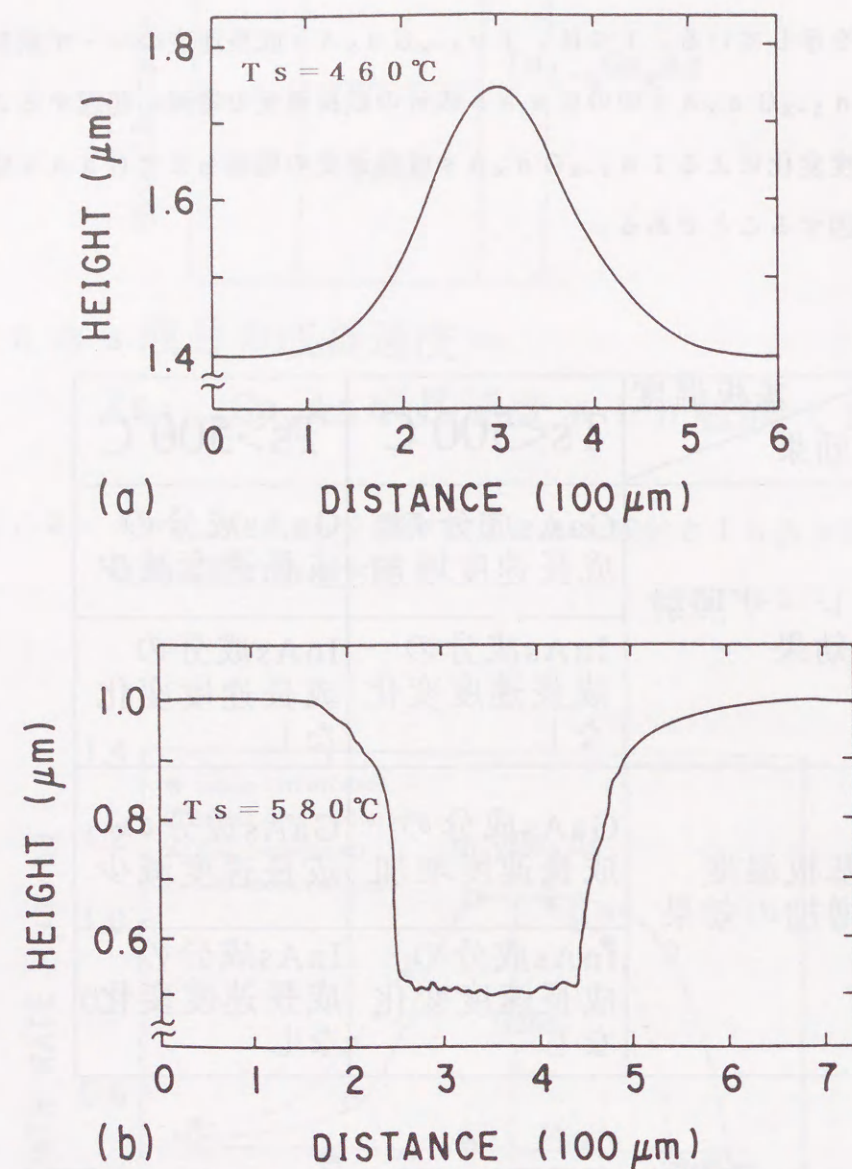


図4.4 レーザ照射領域の断面形状

- (a) 基板温度 460°C (成長促進)
- (b) 基板温度 580°C (成長抑制)
- (レーザー強度 500mW 、レーザー波長 514.5nm)

る成長抑制領域の断面形状と膜組成分布の関係を明らかにするため、オージェ分析により成長抑制領域における膜表面のGa組成を調べた。その結果を、図4.5に示す。成長抑制領域におけるGaのオージェ強度の断面プロファイルは断面形状とはほぼ等しく、成長速度が減少した領域では、Gaオージェ強度は非照射領域の $1/10$ 以下であった。ゆえに、成長抑制領域の断面形状は、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度の減少に起因することが確認できた。

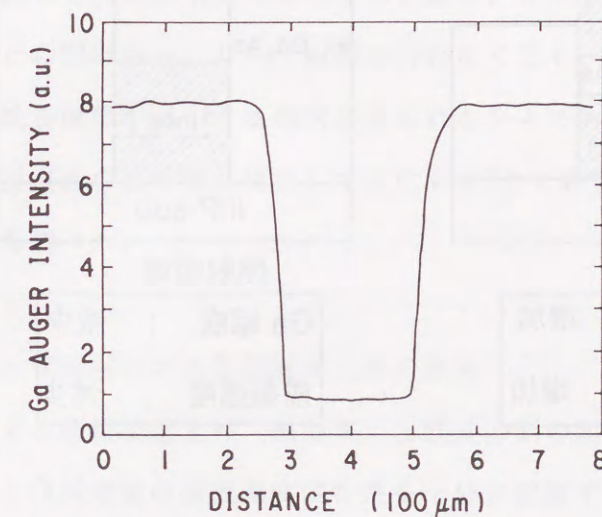


図4.5 成長抑制領域におけるGaオージェ強度の面内分布
(基板温度 580°C 、レーザー強度 500mW 、レーザー波長 514.5nm)

以上、レーザー照射が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の成長速度と膜組成に与える効果として得られた結果を、選択成長領域の断面形状の模式図として図4.6に表した。この模式図より、成長の基板温度の差により照射領域の断面形状と膜組成変化が全く異なっているが、この違いは、選択成長のメカニズムが異なるため生じると考えられる。基板温度 500°C 以下の成長促進は、供給したTEGaの分解促進が原因で起こることは2元系膜で得られた結果から推測できる。一方、基板温度 500°C 以上での成長抑制は新しい現象であるため、成長メカニズムが不明である。そこで成長抑制メカニズムを次項で検討した。

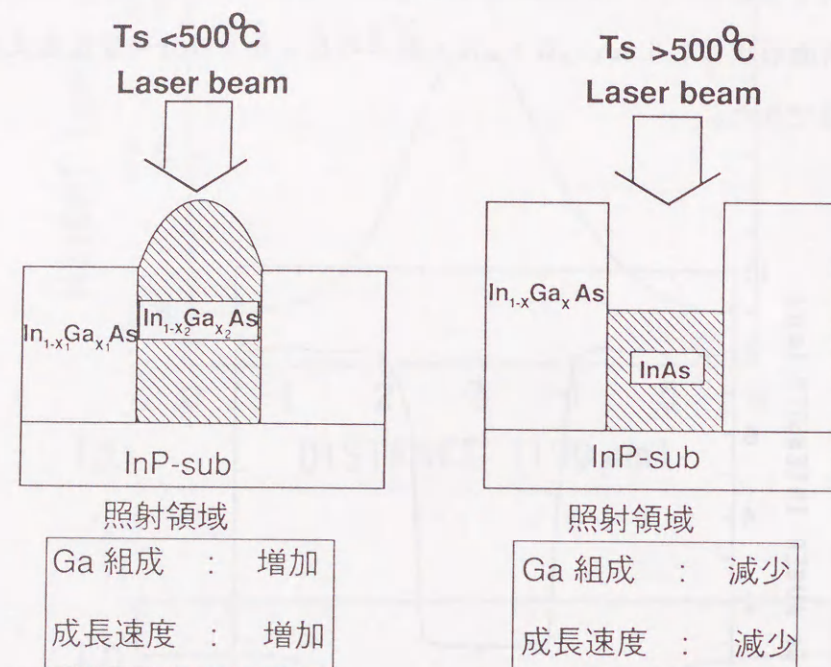


図4.6 レーザ照射が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の成長速度と組成に与える効果を膜断面構造で表した模式図

4.3 レーザ照射による InGaAs 成長抑制メカニズムの検討

4.3.1 はじめに

基板温度 500°C 以上の高温側の領域において、レーザ照射により $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中の GaAs 成分の成長速度が減少し成長抑制が起こる原因を明らかにするため、以下の2点に注目して議論した。

(1) レーザ照射による基板温度上昇 (熱効果)

(2) 成長抑制の As 供給量依存性 (As 表面状態の効果)

成長抑制の原因として熱効果を考えたのは、表4.2に示した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 組成の変化と基板温度との関係から、レーザ照射を行わなくても、基板温度を増加させることで GaAs 成分の成長速度が減少する傾向が見られたからである。また、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度は、成長表面の As 量に依存して変化する²との報告があるので、成長抑制と As 供給量との関係を調べた。

4.3.2 レーザ照射による基板温度上昇の効果

レーザ照射による基板温度上昇 (熱効果) と成長抑制の関係を明らかにするためには、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性を十分に把握する必要がある。そこで、基板温度 500°C 以上について照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性を詳細に調べた。成長の原料供給量は、 TMIIn を 0.18 sccm 、 TEGa を 0.45 sccm 、 AsH_3 を 3 sccm 一定とし、基板温度のみを $510 \sim 580^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。成長中はレーザ強度が 500 mW で、ビーム径が $400\text{ }\mu\text{m}$ の Ar レーザ (波長 514.5 nm) のスポットビームを照射した。その結果を図4.7に示す。照射領域と非照射領域における成長速度の基板温度依存性を比較すると両者のプロファイルはほぼ同じであり、基板温度の増加により成長速度は急に減少して約 $1/2$ になる。そして非照射領域の成長速度の基板温度依存性を低温側へ約 17°C 平行移動させると照射領域の成長速度の基板温度依存性にはほぼ一致する。つまり、成長抑制の原因がレーザ照射による約 17°C の基板温度上昇である可能性が高い。Nissimらの計算式から見積ったレーザ照射による基板温度上昇の値 (約 20°C) にもほぼ一致する⁶。

次にレーザ照射による基板温度上昇が成長抑制の原因であることを裏付ける2つの検討を行った。まず、成長抑制とレーザ強度の関係を明らかにすることで、光効果より熱効果の可能性が高いことを示す。そのため、照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度のレ

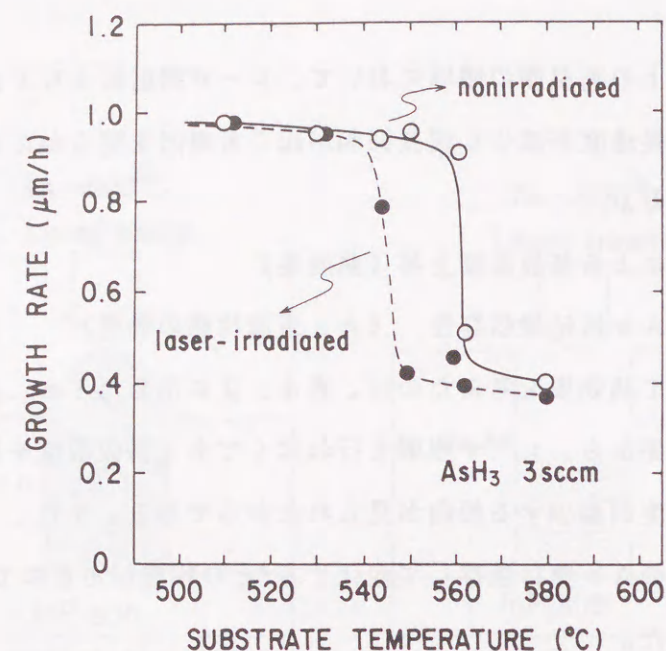


図4.7 基板温度500℃以上におけるレーザ照射領域と非照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性（レーザ強度500mW、レーザ波長514.5nm）

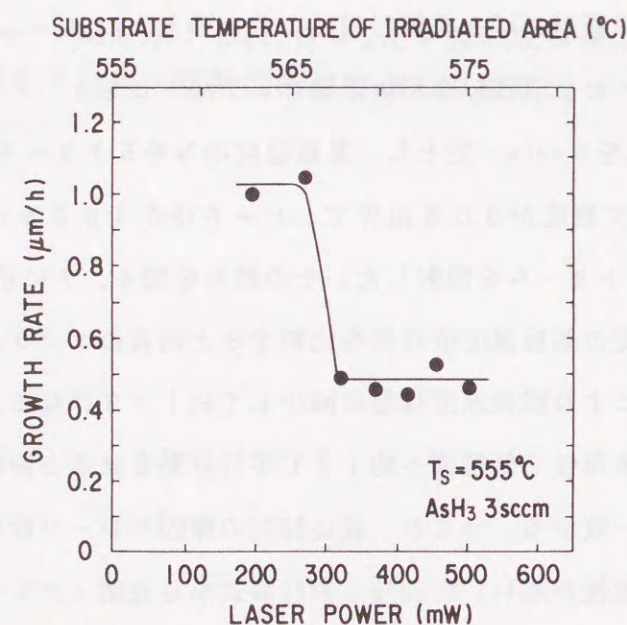


図4.8 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度のレーザ強度依存性（基板温度555℃、レーザ波長514.5nm、連続照射）
図上の横軸は、照射領域におけるレーザ強度に起因した温度上昇を含む基板温度（計算値）を示す。

レーザ強度依存性を調べた。基板温度を555℃、 AsH_3 流量を3 sccm一定としてレーザ強度のみを180 mWから500 mWまで変化させて成長を行った。その結果を図4.8に示す。横軸には、図の下にレーザ強度を図の上にレーザ強度に起因する温度上昇を含む基板温度（計算値）を示した。レーザ強度を増加させていくと、320 mW以上で照射領域の成長速度は約1/2に急に減少し成長抑制が見られた。そして照射領域の成長速度はレーザ強度が500 mWまではほぼ一定となった。レーザ強度が320 mW以上で成長速度が約1/2に減少するのは、照射領域の基板温度が成長抑制の起こる基板温度（約565℃以上）に達するためと考えられる。この成長速度のレーザ強度依存性と図4.7における成長速度の基板温度依存性はほぼ同じ傾向を示しており、レーザ強度の増加と基板温度の増加は成長抑制に同じ効果を与えることを示唆している。

次に熱効果が原因であれば、成長抑制領域の断面形状はレーザ照射による基板温度上昇の分布に起因すると考えられる。そこで、成長抑制領域の急峻な側壁と平坦な底面を持つ断面形状が、照射領域の基板温度上昇の分布によって発生した成長速度の分布で説明できるかどうかを検討した。図4.9（a）の上图に、強度500 mWでビーム径400 μm φのレーザスポットを照射した領域に発生する基板温度の分布を計算により求めた結果を示す。照射しない領域の基板温度は550℃とした。この結果と図4.9（a）の下图に示した成長抑制領域の断面形状より、照射領域内の成長速度（ R_g ）とその位置の基板温度（ T ）を対応させ、 T に対して R_g をプロットした。その結果が、図4.9（b）に示した実線である。実線で示した計算結果は、実験より求めた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性（○印）とほぼ一致した。ゆえに照射領域の断面形状はレーザ照射による基板温度上昇の分布に起因して形成されたと結論できる。

これらの結果より、レーザ照射による基板温度上昇が原因となって成長抑制が起こることが明らかとなった。

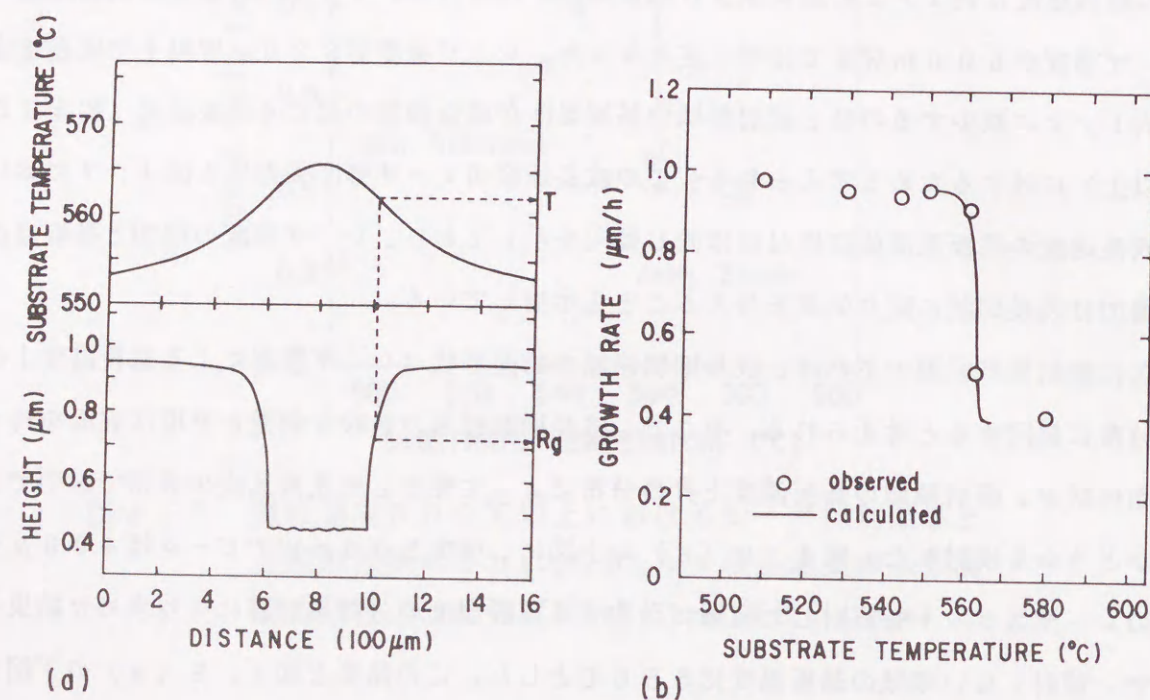


図4.9 レーザ照射による基板加熱が成長抑制領域の断面形状に与える効果
 (基板温度550°C、レーザー強度500mW、レーザー波長514.5nm)
 (a) 照射領域の基板温度分布 (上)
 成長抑制領域の断面形状 (下)
 (b) 成長速度の基板温度依存性の計算値と実験値の比較

4.3.3 成長抑制のAs供給量依存性

ここでは、レーザー照射による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長抑制とAs供給量との関係を明らかにするため、まず始めにレーザー照射を行わない成長においてAs供給量が成長速度と膜組成に与える効果を把握し、次にレーザー照射を行った成長においてAs供給量変化の効果を調べた。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長においてAs供給量を変化させると、成長表面におけるV族原子(As)とIII族原子(In, Ga)の数の比率(V/III比)が変化し、成長表面の状態が変わると考えられる。そして、その表面状態の変化がIII族有機金属原料の表面反応に影響を及ぼし膜組成が変化する可能性がある。Kawaguchiらは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜のMOMBE成長において、基板温度の増加による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度の減少は、成長表面のAs量の不足が原因で起こると報告しているが、詳細な実験結果は示されていない²。そこで、レーザー照射を行わない成長において $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性とAs供給量の関係を明らかにした。TMInの流量(0.18 sccm)とTEGaの流量(0.45 sccm)は変えずに、AsH₃流量が7 sccmと3 sccmの場合について $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性を調べて比較した。その結果を図4.10に示す。7 sccmと3 sccmの両方の場合において、基板温度の増加によって成長速度が急に減少しほぼ1/2となったが、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度が減少しはじめる基板温度は、AsH₃流量が7 sccmの成長(実線)では580°Cであり、AsH₃流量が3 sccm(破線)の場合では560°Cであった。成長速度が1/2に減少した膜の組成をX線回折で調べた結果、膜はほぼInAs膜となっていた。これらの結果から、AsH₃流量の増加によりGaAs成分の成長速度が減少しはじめる基板温度が高温側へシフトすることが分かった。つまりAsH₃流量の増加はGaAs成分の成長速度の減少を抑制した。また別の見方をすると、基板温度が560°Cから580°Cの範囲では、基板温度を一定としてAsH₃流量を7 sccmから3 sccmに減少させると、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度は約1/2に減少する。したがって、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長においてAsH₃流量を減少させることは、基板温度の増加、あるいはレーザー照射することと同じ効果を持つことが分かった。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長中にAsH₃流量を減少させた場合の成長表面の状態変化を明らかにするため、成長中のRHEEDパターン観察を行った。成長条件は、基板温度が580°Cで、TMInの流量(0.18 sccm)とTEGaの流量(0.45 sccm)は変えずに、AsH₃流量のみを7 sccmから3 sccmに減少させた。AsH₃流量が7 sccmの成長において、

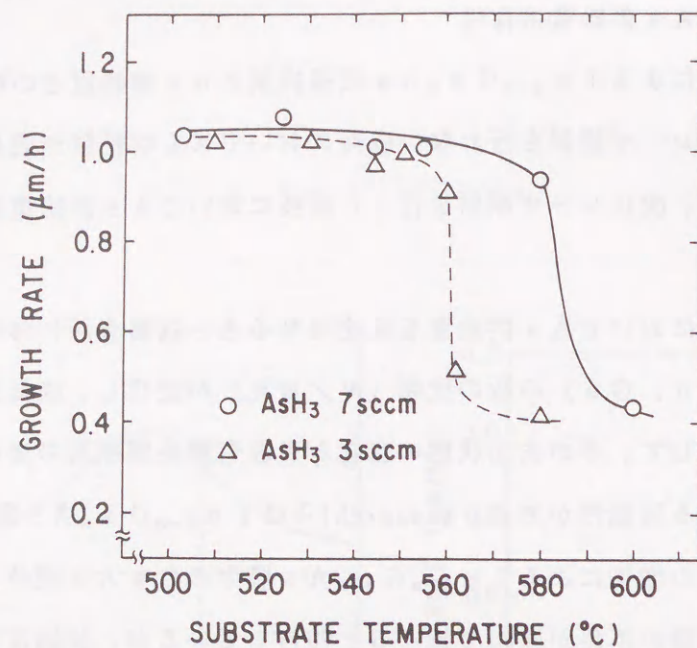


図4.10 非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性と AsH_3 供給量との関係

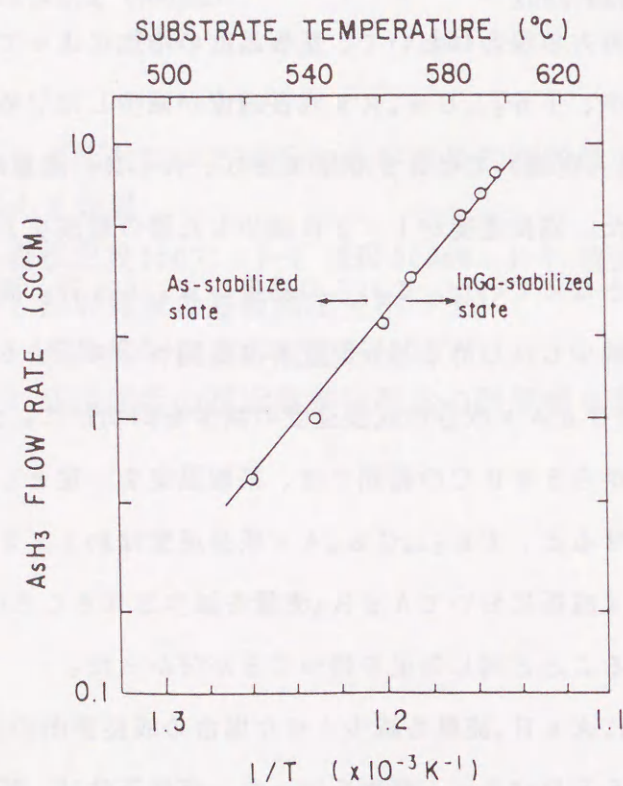


図4.11 As 安定化状態を維持する最小の AsH_3 供給量の基板温度依存性

RHEEDパターンは As 安定化状態を示す (2×1) 構造であった。これに対して、 AsH_3 流量が3 sccmでのRHEEDパターンは As 欠乏状態を示す (4×2) 構造であった。この As 欠乏状態は、成長表面におけるⅢ族原子(In , Ga)に対するⅤ族原子(As)の数の比率が1以下であることを示している。この結果から、 AsH_3 流量の減少により GaAs 成分の成長速度の減少が起こる原因は、成長表面が As 欠乏状態になるためと考えられる。また逆に成長表面が As 欠乏状態になれば、 GaAs 成分の成長速度が減少すると考えられる。

次に基板温度の増加による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の減少が、成長表面の As 被覆状態の変化によるものであるかを明らかにするため、成長表面のRHEEDパターン観察を行った。成長は、 TMIn の流量(0.18 sccm)、 TEGa の流量(0.45 sccm)、 AsH_3 流量(3 sccm)を一定とし、基板温度のみを560°Cから580°Cに増加させた。この基板温度の増加により成長速度は約1/2に減少した。基板温度が560°CにおけるRHEEDパターンは、 As 安定化状態を示す (2×1) 構造であった。一方、580°Cでは As 欠乏状態を示す (4×2) 構造であった。この結果から、基板温度の増加により GaAs 成分の成長速度が減少するのは、成長表面の As 原子が減少し、 As 欠乏状態になるためと考えられる。

基板温度の増加で表面の As 量が減少する原因としては、 As の蒸発が考えられる。このことを確かめるため、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長で As 安定化状態を示す (2×1) 構造を維持する最小の AsH_3 流量の基板温度依存性を調べた。その結果を図4.11に示す。 As 安定化状態を保つ最小の AsH_3 流量は基板温度の増加にともない指数関数的に増加した。この基板温度に対する As 減少の活性化エネルギーは1.9 eVでHancockらの報告した InAs のMBE成長における As の蒸発の活性化エネルギーの値(1.6 eV)とほぼ一致する⁸。ゆえに As 原子の成長表面からの蒸発が As 欠乏の原因である。

次にレーザ照射による基板温度上昇が成長表面の As 原子を欠乏させて、 GaAs 成分の成長速度を減少させることを明らかにするため、レーザ照射領域と非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の AsH_3 流量依存性を調べた。その結果を図4.12に示す。レーザ強度を500 mW、基板温度を560°C一定として AsH_3 流量を変化させた。非照射領域の成長速度(○印)は AsH_3 流量が10 sccmから3 sccmまで約1 μm/hと一定であるが、それ以後1 sccmになると約1/2に減少した。一方照射領域(●印)では7 sccmまで一定で6 sccmになると減少する。ゆえに、成長速度が減少し始める AsH_3 流量は照射

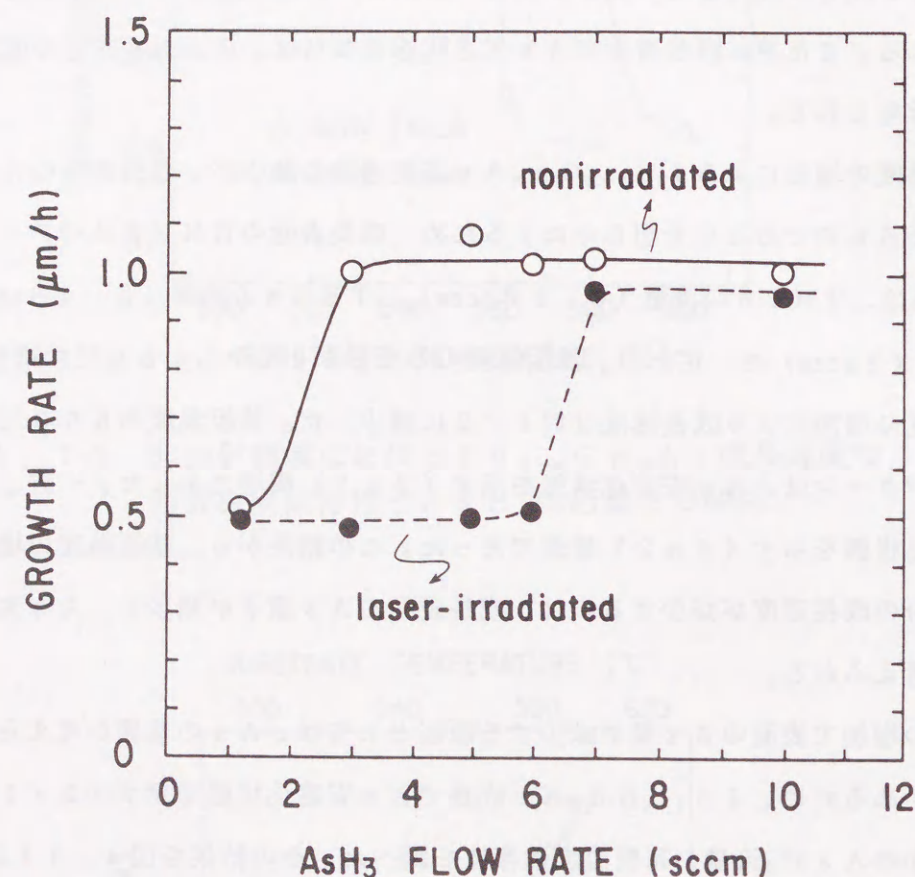


図4.12 レーザ照射領域と非照射領域における
 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の AsH_3 供給量依存性
 (基板温度 560°C 、レーザー強度 500mW 、レーザー波長 514.5nm)

領域の方が、非照射領域より約 4 sccm 多い。このことからレーザー照射による基板温度上昇で AsH_3 流量 4 sccm に相当する成長表面の As 量が欠乏すると考えられる。図4.11において、基板温度 560°C で As 安定化状態を維持する最小の AsH_3 流量は約 3 sccm であり、それより 20°C 高い基板温度の 580°C では約 7 sccm であることは、約 20°C のレーザー照射による基板温度上昇が原因で、 AsH_3 流量 4 sccm に相当する As が欠乏することを裏付けている。

最後に基板温度上昇による As 欠乏によって $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中の GaAs 成分の成長速度が減少する理由について考察する。 GaAs 成分の成長速度の減少は、成長表面からの有機ガリウム你再蒸発が原因であると考えられる。その理由は、基板温度の増加による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 組成変化のⅢ族原料依存性により理解することができる。表4.3に In 原料と Ga 原料に固体金属、あるいは有機金属を用いて $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長した場合の基板温度増加による組成変化を示す。原料に固体金属の In と Ga を用いた場合の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の MBE 成長では、基板温度の増加により InAs 成分が減少する⁸。これは、 In が Ga より蒸気圧が高いために In が優先的に表面から再蒸発したからである。固体 In と TEGa を原料とした $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長においては、基板温度の増加により GaAs 成分の成長速度が減少し⁹、固体の In と Ga を用いた成長とは逆の結果である。この成長において、 GaAs 成分の成長速度が減少するのは、 Ga ではなく揮発性の高い有機ガリウムが再蒸発するためと考えられる。原料に TMIIn と TEGa を用いた場合の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の MOMBE 成長では GaAs 成分の成長速度が減少するので、この場合も有機ガリウムの再蒸発が原因と考えられる。またこの結果から Ga 原料に TEGa を用いた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長では、 In 原料に固体 In あるいは TMIIn のいずれを用いても、有機ガリウムの再蒸発が優先的に起こっている。このことは成長表面における In 原子の存在が有機ガリウムの再蒸発を促進することを示している。図4.13にレーザー照射による基板温度上昇により As が欠乏し、有機ガリウムが表面から再蒸発する過程の概念図を示した。Kobayashiらは表面での In の偏析が有機ガリウム (TEGa 、 DEGa) の再蒸発を促進すると述べている⁹。この In の表面偏析は、基板温度の上昇による As の欠乏が表面での In の拡散を促進するため、起こりやすくなると考えられる。有機ガリウムに比べ有機インジウムが再蒸発しないのは、 In 表面における有機インジウムの吸着係数が有機ガリウムより著しく大きいと推察される。その原因として、 $\text{In}-\text{CH}_3$ 結合の結合解離エネルギー (39 kcal/mol)¹⁰ が $\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5$ 結合の結合解離エネルギー

In原料	Ga原料	基板温度上昇の影響
金属In	金属Ga	In組成減少 (In蒸発)
金属In	TEGa	Ga組成減少 (TEGa蒸発)
TMIn	TEGa	Ga組成減少 (TEGa蒸発)

表4.3 III族原料に固体金属あるいは有機金属を用いた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長における基板温度増加による膜組成の変化の比較

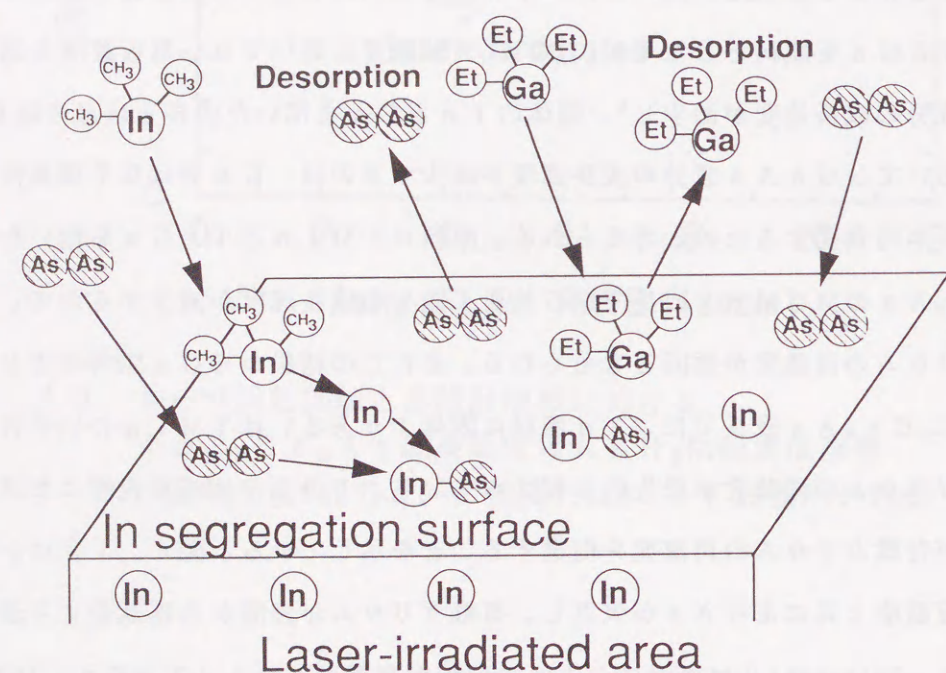


図4.13 レーザ照射による基板温度上昇で成長表面のAsが欠乏し、TEGaの再蒸発が促進される状態を表した成長抑制機構の概念図

ギー (48 kcal/mol)¹¹より小さいので、TMInはすぐに分解して表面に化学吸着することが考えられる。

これらの結果から、レーザ照射による基板温度上昇が成長表面のAs原子を蒸発させ、Asの表面被覆率が減少したため成長表面から有機ガリウム (TEGa, DEGa) が再蒸発し、GaAs成分の成長速度が減少すると結論した。

4.4 まとめ

レーザ照射MOMBE法により、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長を初めて試み、基板温度 500°C 以下でレーザ照射は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度を増加させ、 500°C 以上では逆に約 $1/2$ まで激減させることを明らかにした。膜組成分析により、レーザ照射による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の増減は、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度の増減に起因することを明らかにした。レーザ照射により成長速度が減少した領域の断面形状は、急峻な側壁と平坦な底面を持つ凹状であり、これまでのレーザ照射による選択成長では得られていない新しい形状であることを見いだした。

基板温度 500°C 以上でレーザ照射により $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のGaAs成分の成長速度が減少する原因を明らかにするため、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長速度の基板温度依存性、レーザ強度依存性を詳細に調べ、照射領域の断面形状がレーザ照射による基板温度上昇の分布に起因することを示すことにより、レーザ照射による基板温度上昇が原因となって成長抑制が起こることを明らかにした。また、成長抑制とAs供給量の間係を明らかにすることで、レーザ照射による基板温度上昇が成長表面のAs原子を蒸発させ、As欠乏状態となるため成長表面から有機ガリウム (TEGa, DEGa) が再蒸発し、GaAs成分の成長速度が減少すると結論した。

参考文献

- 1) 米津 宏雄著、光通信素子工学 (1984年、工学図書) p.371.
- 2) Y.Kawaguchi, H.Asahi and H.Nagai, Inst. Phys. Conf. Ser. (1985) Ch.2 No.79.
- 3) D.A.Andrews and G.J.Davies, J. Appl. Phys. **67**(1990)3187.
- 4) J.E.Epler, H.F.Chung, D.W.Treat and T.L.Paoli, Appl.Phys.Lett. **52**(1988)1499.
- 5) E.Tokumitsu, T.Yamada, M.Konagi and K.Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. **A7**(1989)706.
- 6) Y.I.Nissim, A.Lietoila, R.B.Gold, and J.F.Gibbons, J. Appl. Phys. **51**(1980)274.
- 7) B.R.Hancock and H.Kroemer, J. Appl. Phys. **55**(1984)4239.
- 8) C.T.Foxon and B.A. Joyce, J. Cryst. Growth. **44**(1978)75.
- 9) N.Kobayashi, J.L.Benchimol, F.Alexandre and Y.Gao, Appl.Phys. Lett. **51**(1987)1907.
- 10) M.J.Jacko, and S.J.W. Price, Can. J. Chem. **42**(1964)1198.
- 11) G.P.Smith and R.Patrick, In. J. Chem. Kinetics **15**(1983)167.

第5章 レーザ照射MOMBE法による InGaAsP膜の選択成長

5.1 緒言

In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜は、Ⅲ族元素とⅤ族元素の両方の組成を変化させることによって、結晶の格子定数とバンドギャップエネルギー(E_g)が独立に制御可能であるため、InP基板に格子整合させながらE_gを0.75 eVから1.35 eV(バンドギャップ波長で1.65から0.92 μm)の広い範囲で変えることができる特徴がある。それ故、長波長用の半導体光素子の材料として最も重要とされている¹。しかしこれまでレーザ照射によるIn_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜の選択成長についての研究は全くなされていなかった。

第4章では、基板温度500℃以上の高温でIn_{1-x}Ga_xAs成長中にレーザ照射を行うと膜中のGaAs成分の成長速度が減少し、ほぼInAs膜となることを明らかにした。したがって、In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y成長においてもレーザ照射による膜組成の変化が期待される。また4元系混晶のIn_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜は3元系混晶のIn_{1-x}Ga_xAs膜より組成制御の自由度が増えるので、半導体素子への応用に有効と考えられる。

本章では、レーザ照射MOMBE法によるIn_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜の選択成長を初めて試み、レーザ照射がIn_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜の成長速度、組成に与える効果を明らかにする。次にこのレーザ照射による選択成長技術が100 Å以下の超薄膜の成長においても適用可能であることを示すため、レーザ照射のオン、オフを用いた超格子構造の作製を検討する。そしてこの選択成長技術が複雑な半導体光素子の作製に応用できることを示すため、レーザ照射と多重量子井戸構造を利用したバンドギャップ波長の制御方法を検討し、その成長方法を用いて多波長レーザアレイの作製を試みる。

5.2 レーザ照射がInGaAsP成長速度と膜組成に与える効果

レーザ照射がIn_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y膜の成長速度と膜組成に及ぼす効果を明らかにするため、成長中にレーザ照射を行った領域(照射領域)の断面形状と膜組成を調べた。レーザ照射により成長抑制が起こり膜組成が変化することを期待して、成長中の基板温度は

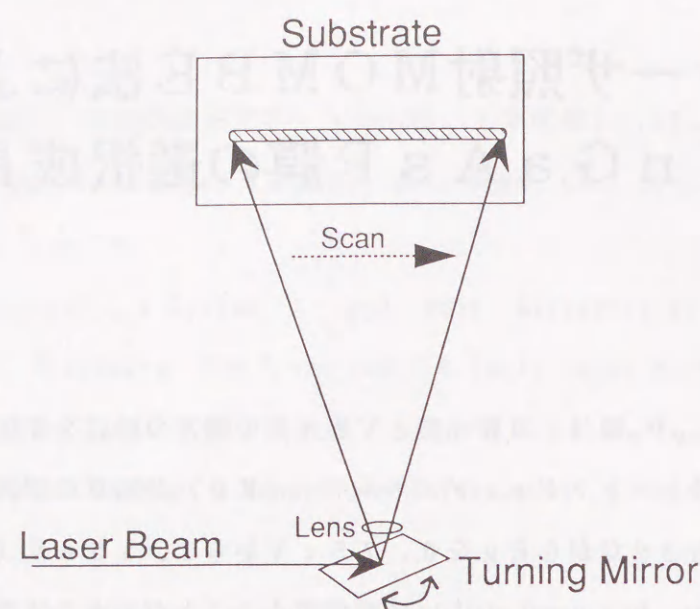


図5.1 レーザビームスキャン法による線状パターンの照射方法

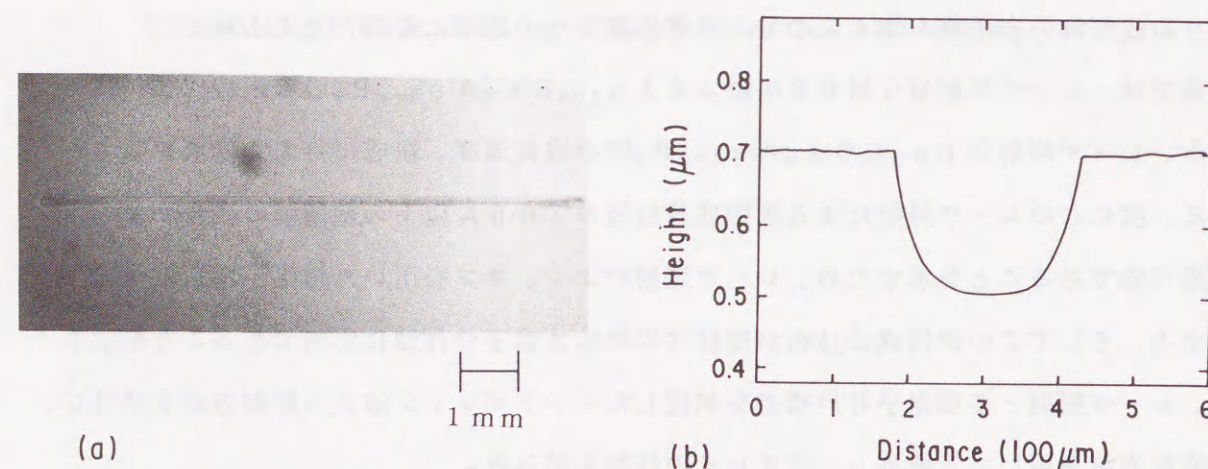


図5.2 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長中にレーザ照射した領域の膜の写真 (a) と断面形状 (b) (基板温度 510°C 、レーザ強度 5W 、レーザ波長オールライン、スキャン速度 20cm/sec)

510°C とした。Ⅲ族原料には TMI n と TEGa を用い、Ⅴ族原料には AsH_3 と PH_3 を用いた。原料供給量は、非照射領域にバンドギャップ波長が $1.3\mu\text{m}$ で InP に格子整合する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.4$) が成長する値に設定した。照射したパターンは、後で半導体素子の作製に应用することを考慮し、幅 $400\mu\text{m}$ で長さ 10mm の線状パターンとした。線状パターンは、図5.1に示すようにアルゴンレーザ光(波長オールライン、ビーム径 $400\mu\text{m}\phi$)を振動させたミラーで反射させ、スキャンさせることで基板に照射した。スキャン速度は 20cm/sec でレーザ強度は 5W とした。

図5.2(a)にレーザ照射領域の膜の写真を示す。写真より、照射した線状パターンに対応した選択成長膜が形成された。図5.2(b)はレーザ照射領域の断面形状を触針式段差計により調べた結果である。測定した断面は、レーザのスキャン方向に対して垂直な面である。レーザ照射領域では、膜厚が非照射領域の約30%減少し、凹状の断面形状が形成された。つまり、レーザ照射は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長速度を減少させることが分かった。またこの断面形状は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長によって得られた形状とほぼ同じである。

次にレーザ照射が膜組成に与える効果を明らかにするため、図5.2(b)に示した断面形状を持つ選択成長膜の表面の組成変化をSIMS分析により評価した。その結果を図5.3に示す。レーザ照射により成長速度が減少した領域では、Gaのイオン強度は非照射領域の約1/10に減少した。Inのイオン強度は、Gaのイオン強度の減少により約30%増加した。照射領域と非照射領域におけるAs、PのSIMSのイオン強度には、ほとんど変化が見られなかった。SIMS分析におけるイオン強度は膜中の原子濃度の相対値を示すので、レーザ照射は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜のGa原子濃度を非照射領域の約1/10に減少させたことになる。非照射領域に成長した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜のGa組成Xは0.28であるので、照射領域におけるGa組成は0.03以下となり、照射領域の膜はほぼ $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 膜 ($y=0.6$) である。この結果から、レーザ照射によって起こる $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長速度の減少(約30%)は、Ga組成の減少により説明できる。つまり、レーザ照射は図5.4の模式図に示すように $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の成長速度とGa組成を減少させることが明らかになった。SIMS分析以外の組成分析法としては、X線回折から求める格子定数とPL測定で求めるバンドギャップエネルギーから膜組成を決定する方法が一般に用いられる。しかし、レーザ照射領域は長さ 1mm 、幅 $400\mu\text{m}$ と微小であることからX線回折測定が困難である。また照射領域に成長した

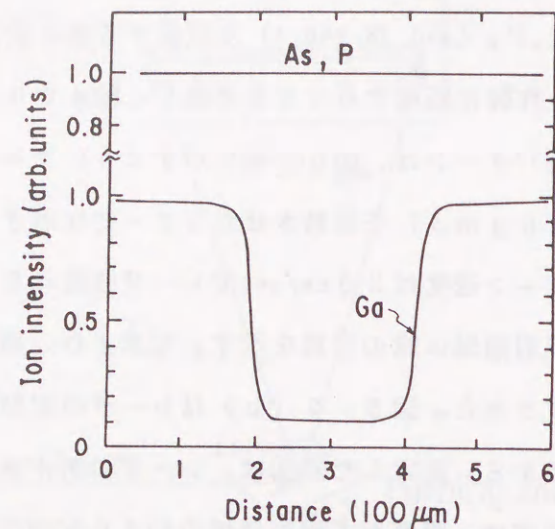


図5.3 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長中にレーザ照射した膜表面の組成のSIMS分析による評価
(基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長オールライン)

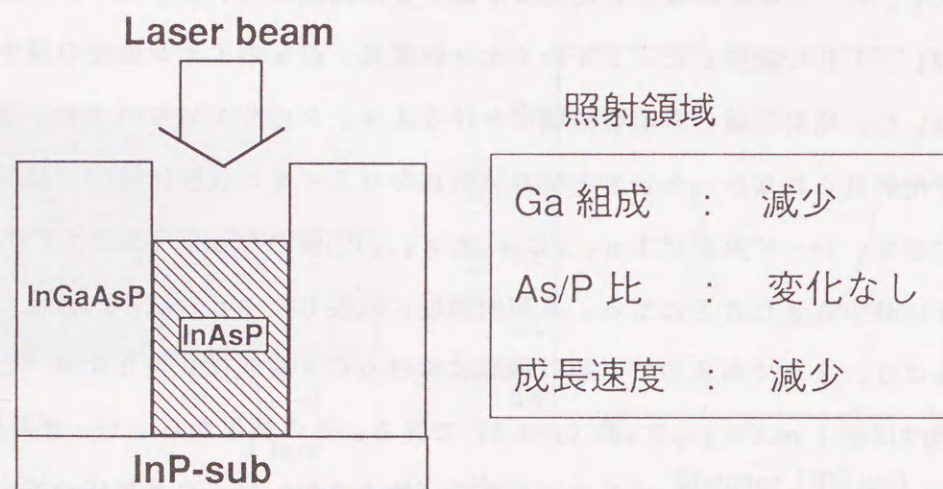


図5.4 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長中のレーザ照射が膜成長速度と組成に与える効果を表した断面構造の模式図

膜は、 InP 基板に対して約1.9%の圧縮歪を有し、かつ膜厚が0.5 μm で転位が発生する臨界膜厚を大きく上回っているために結晶性は劣化し、PL測定では発光がみられず、バンドギャップ波長が決定困難であった。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長において、Ga組成の減少により成長速度が減少する原因は、その傾向が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜の選択成長の場合と同様であるので、レーザ照射による基板温度上昇である可能性が高い。レーザ照射による基板温度上昇が原因であるならば、レーザ照射を行わなくても基板温度を増加させるだけで同じ結果が得られるはずである。そこで、レーザ照射せずに成長した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の成長速度と膜組成の基板温度依存性を調べた。その結果を図5.5に示す。Ⅲ族原料とⅤ族原料の供給量を一定とし、基板温度だけを510℃から535℃まで変化させて成長を行った。膜組成変化は、SIMS分析で調べたイオン強度の変化で評価した。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長速度(○印)は基板温度が510℃から525℃に増加すると1.2 $\mu\text{m/h}$ から1.4 $\mu\text{m/h}$ に増加する。しかし525℃以上になると成長速度は急に減少し、535℃での成長速度は0.9 $\mu\text{m/h}$ となり、510℃の成長速度に比べ約30%減少した。膜中のGaイオン強度(●印)は成長速度とはほぼ同じ傾向の基板温度依存性を示し、535℃におけるGaイオン強度は510℃の約1/10となった。膜中のAs, Pのイオン強度(■印、▲印)は基板温度が510～535℃の範囲ではほとんど変化しなかった。これらの結果は基板温度を510℃から535℃へ25℃だけ増加させると、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長速度は約30%減少し、Gaイオン強度は1/10以下に減少することを示している。したがって図5.2(b)と図5.3で見られたレーザ照射による成長速度とGa組成の減少は、レーザ照射による基板温度上昇(約25℃)によるものと推測される。

図5.5において基板温度が510℃から525℃に上昇すると成長速度とGaイオン強度が増加するのは、供給されたTEGaの分解が促進されるためであると考えられる^{2,3}。基板温度が525℃から535℃に増加すると成長速度とGaイオン強度が減少する理由としては以下に述べる事が推測される。基板温度525℃と535℃での成長中の表面状態をRHEEDパターン観察により調べた結果、525℃でのRHEEDパターンはⅤ族原子の安定化状態を示す(2×1)構造であり、535℃ではⅤ族原子の欠乏状態を示す(4×2)構造であることが分かった。それ故、基板温度が525℃を越えるとⅤ族原子の蒸発により成長表面のⅤ族原子が欠乏する。したがって、成長速度とGa組成が減少するのは、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 成長と同様にⅤ族原子の欠乏によって、表面からの有機ガ

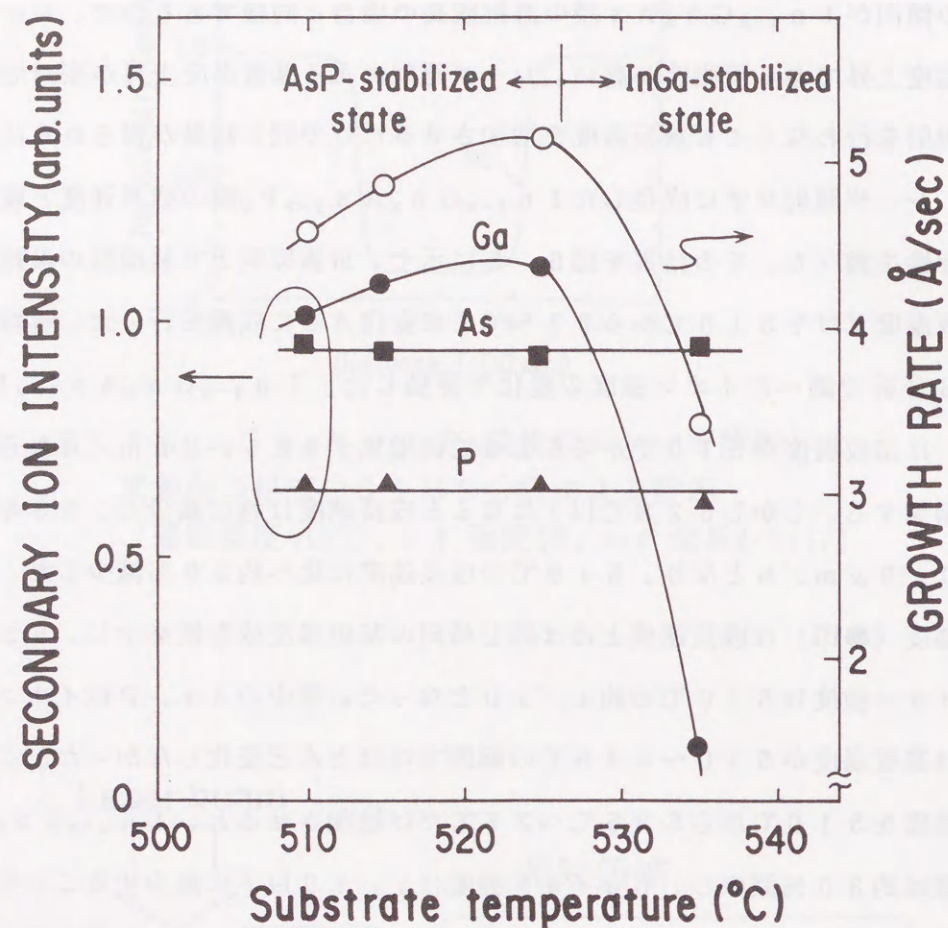


図5.5 非照射領域における $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長速度とSIMS分析によるGa、As、Pイオン強度の基板温度依存性

リウム (TEGa、DEGa) の再蒸発が促進されたためと考えられる。また基板温度が 525°C から 535°C に増加しても、V族原子であるAsとPのイオン強度がほぼ一定であることから、基板温度の増加により、成長表面のAsとPの両方の蒸発が顕著に起こり、AsとPの膜への取り込み比がほとんど変化しないことが推測される。MOMBE法による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.4$) 成長では、BenchimolらもSIMS分析によりV族原子のイオン強度が基板温度の増加によってほとんど変化しないことを示しており³、本研究と同じ結果を報告している。Gondaらによると、固体原料を用いた $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ のMBE成長では基板温度の増加によりP組成が減少することが見いだされている⁴。この原因は、基板温度の増加により成長表面のAsの付着係数はほとんど一定で、Pの付着係数のみが減少するためであった。一方、Ⅲ族原料に固体Gaを、V族原料に AsH_3 と PH_3 を用いた $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ 膜のガスソースMBE成長では、基板温度の増加によりP組成が増加することが報告されている⁵。このV族原料によるV族組成変化の違いは、V族原料が固体原料の場合は As_4 、 P_4 で成長表面に供給され、ガス原料の場合は As_2 、 P_2 で供給されるため、表面での付着係数が異なることが原因で起こると推測される。一方Ⅲ族原料に固体のInとGaを用い、V族原料に AsH_3 と PH_3 を用いた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.6$) のガスソースMBE成長では、基板温度の増加によりV族組成がほとんど変化しないことが報告されている⁶。したがって、V族原料に AsH_3 と PH_3 を用いる $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.6$) のMBE成長では、AsとPの組成比制御が容易であることが分かった。またこれらのことから、基板温度によるV族元素組成の変化は、用いる原料や成長膜の組成に強く依存すると考えられる。

5.3 レーザ照射を用いた超格子構造の作製

5.3.1 はじめに

超格子構造は、膜組成の異なる超薄膜（膜厚100Å程度）が交互に積層した構造で、従来は原料または原料供給量を変化させることで膜組成の異なる層を交互に成長させている⁷。ここでは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 成長中のレーザ照射が膜のGa組成を減少させることを利用して、成長中にレーザ照射をオン、オフするだけで超格子構造を作製することを試みた。このレーザ照射を用いた方法で超格子構造の作製が達成できれば、膜厚が100Å程度の超薄膜の選択成長が可能であることが分かり、量子サイズ効果を用いた半導体素子の作製に適用できることを示すことができる。またこれまでレーザ照射を利用した超格子の作製は実現されていなかった。その理由はレーザ照射により大きく組成の変わる選択成長技術が確立されなかったためで、実現すれば新しい超格子構造の形成技術となる。以下ではレーザ照射を用いて超格子構造が形成できることを明らかにするために、レーザ照射をオン、オフして成長した膜の断面構造と光学特性を調べた結果を示す。

5.3.2 レーザ照射をオン、オフして成長した膜の層構造

はじめにレーザ照射を用いた超格子の成長方法を述べる。レーザ照射をしない場合にはInPに格子整合した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.4$)膜が成長する条件で、成長中にレーザ照射をオン、オフした。図5.6にレーザ照射のオン、オフによって成長することが期待される膜の断面構造を示す。レーザ照射のオン、オフを行うことにより、照射して成長した層（照射層）と照射なしで成長した層（非照射層）が交互に積層されると考えられる。レーザ照射して成長した層はほぼ $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y=0.4$)膜になることから、 $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y / \text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.4$)の超格子が成長することが期待できる。

図5.7に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.6$)膜成長中にレーザ照射をオン、オフした領域の断面TEM写真を示す。基板温度は510℃とし、成長中にレーザ照射のオン、オフは15回行った。照射したArレーザ光（波長0.488μm）の強度は5Wとした。照射して成長した層（照射層）の成長時間と照射なしで成長した層（非照射層）の成長時間は、それぞれ34秒、26秒とした。断面TEM写真から、レーザ照射のオン、オフに起因した周期的な層構造の形成が見られた。照射層と非照射層の膜厚は共に約100Åであり、界面の急峻性は10Å以下であるので、レーザ照射のオン、オフにより良好な超格子

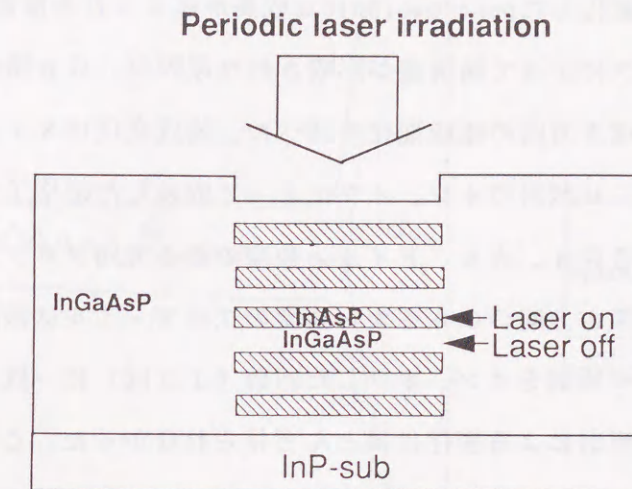


図5.6 レーザ照射を用いた超格子の成長方法

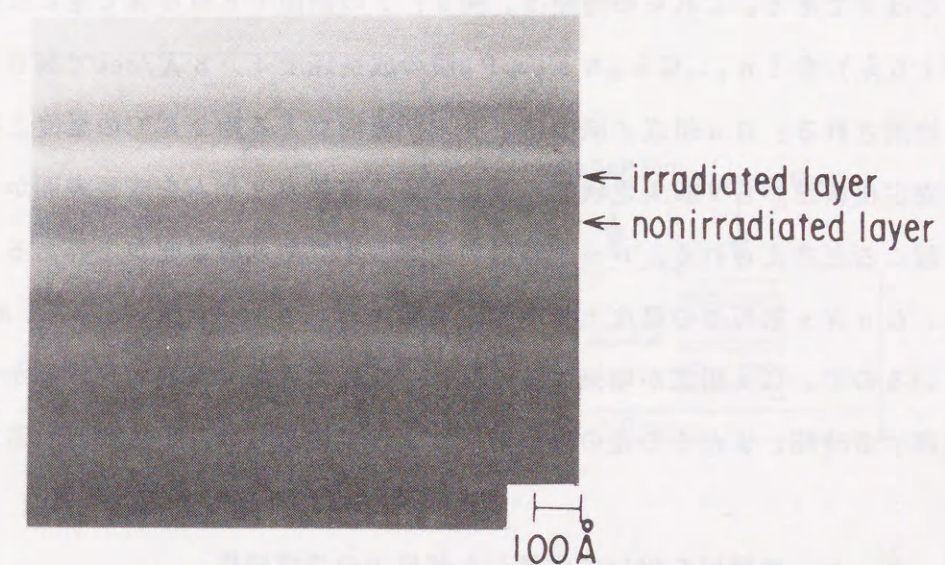


図5.7 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜成長中にレーザ照射をオン、オフした領域の断面TEM写真
(基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長0.488μm)

構造が形成されたことが明らかである。また断面写真から欠陥、転位は見られず、レーザ照射により膜組成だけが変化したpseudomorphicな成長が起こったと推測される。

レーザ照射のオン、オフによって層構造が形成された原因が、Ga組成の変動であることを明らかにするため、深さ方向の組成変化を調べた。組成変化はSIMS分析によって評価した。図5. 8はレーザ照射のオン、オフによって成長した超格子（以下でレーザ照射超格子と呼ぶ）におけるGa、As、Pイオン強度の深さ方向プロファイルの比較を示す。レーザ照射超格子の深さ方向のGaイオン強度のプロファイルは振動し、このGa組成の振動の周期数はレーザ照射をオン、オフした回数（15回）に一致した。膜中のAs、Pのイオン強度のレーザ照射による変化はほとんど見られなかった。この結果はレーザ照射のオン、オフに対応してGa組成が変動したことを明確に示している。図5. 3ではレーザ照射により膜中のGaイオン強度は約1/10に減少することを示したが、図5. 8のGaイオン強度の減少量はその値より小さい。その理由としては、分析した膜の層厚（約100Å）が薄いのでSIMS分析の分解能が低下したためと考えられる。

ここでレーザ照射超格子の照射層と非照射層の界面の急峻性、つまり組成の揺らぎについて議論する。この界面における組成の揺らぎは、レーザ照射のオンによりGa組成が減少するまでの時間、あるいはレーザ照射のオフによりGa組成が増加する時間によって決定されるはずである。これらの時間は、図5. 7の断面TEM写真で見られた界面の急峻性（約10Å）を $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の成長速度4.8Å/secで割ることで約2秒程度と推測される。Ga組成の減少は、レーザ照射による約25℃の温度上昇が基板表面をV族安定化状態からV族欠乏状態へ遷移させ、有機ガリウムを成長表面から再蒸発させるため起こると考えられる。レーザ照射のオン、オフで基板温度が上昇あるいは減少する時間は、GaAs基板での温度上昇の測定実験において100msec以下であることが確認できているので、Ga組成が増減する時間は、成長表面がV族安定化状態からV族欠乏状態へ遷移する時間、またその逆の遷移時間によって占められると推測される。

5. 3. 3 レーザ照射を用いて成長した超格子の光学特性

レーザ照射により形成された超格子（レーザ照射超格子）の光学特性を明らかにするため、レーザ照射超格子と非照射領域に成長した膜（ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜）の室温のPLスペクトルを比較した。図5. 9にその結果を示す。レーザ照射超格子の照射層と非照射層の膜厚は共に100Åで周期を15とした。非照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$

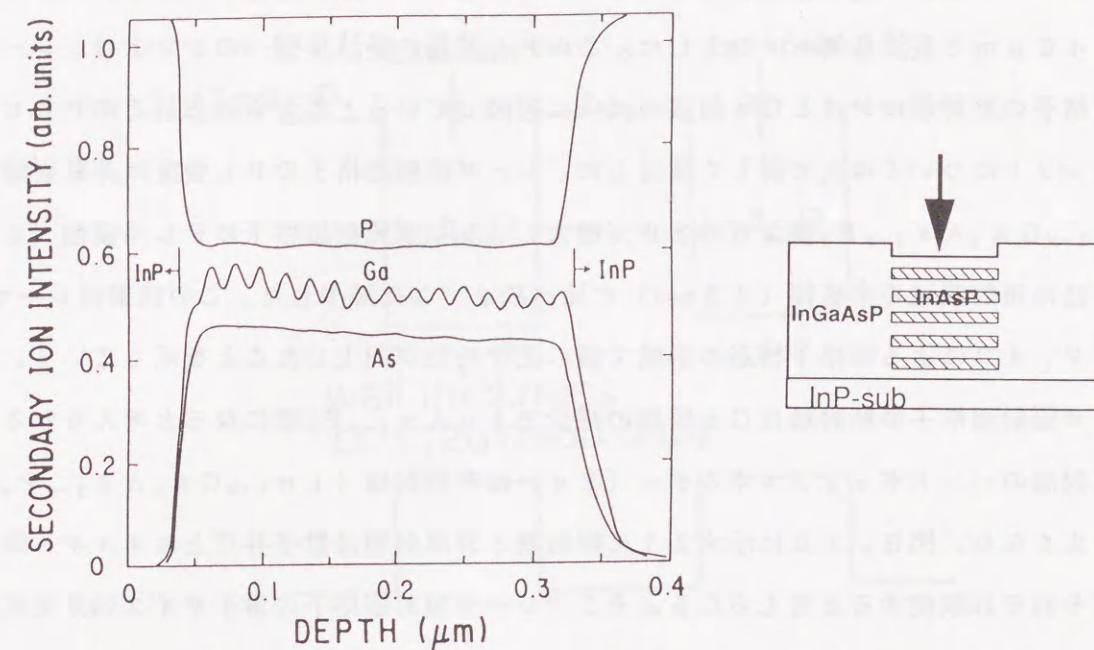


図5. 8 レーザ照射のオン、オフによって成長した超格子中のGa、As、Pイオン強度の深さ方向プロファイルをSIMS分析で調べた結果
(基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長0.7μm)

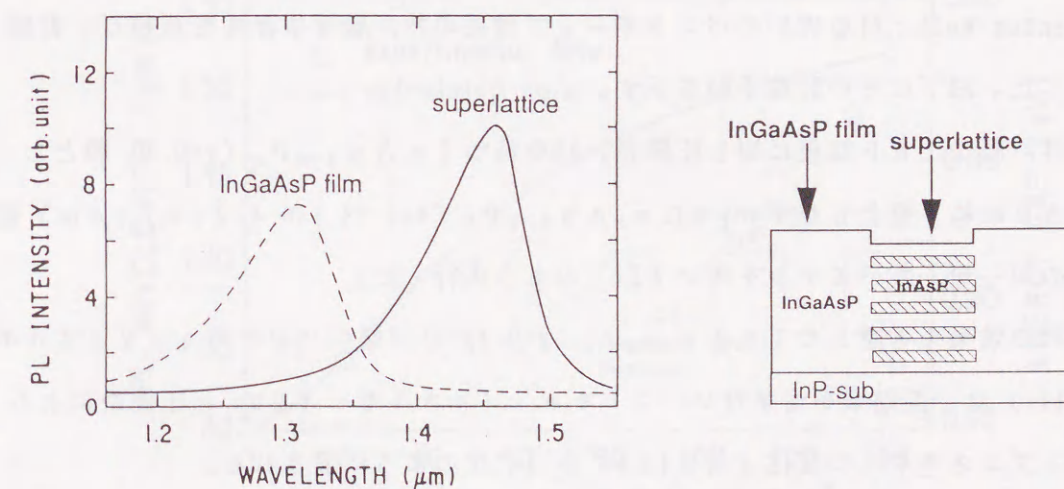


図5. 9 レーザ照射のオン、オフを用いて成長した超格子と非照射領域に成長した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の室温のPLスペクトル
(基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長0.7μm)

膜のPLピーク波長は約 $1.3\mu\text{m}$ であるのに対し、レーザ照射超格子のPLピーク波長は $1.46\mu\text{m}$ と長波長側へシフトした。このPL波長の長波長側へのシフトは、レーザ照射超格子の照射層におけるGa組成の減少に起因していると考えられる。このPLピーク波長シフトについては次で詳しく検討した。レーザ照射超格子のPL強度は非照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜より約30%増大し、レーザ照射超格子のPL半値幅(50 meV)は非照射領域の半値幅(75 meV)に比べ約2/3に減少した。この結果はレーザ照射のオン、オフによる超格子構造の形成で膜の光学特性が向上したことを示している。

レーザ照射超格子の照射層はGa組成の減少で $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 膜になると考えられるため、照射層のバンドギャップエネルギー(E_g)は非照射層($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層)より小さくなり、図5.10に示すように照射層と非照射層は量子井戸とエネルギー障壁としてそれぞれ機能すると考えられる。そこでレーザ照射超格子の量子サイズ効果を明らかにするため、レーザ照射超格子のPLピーク波長の照射層(井戸層)膜厚依存性を調べ、計算値と比較した。その結果を図5.11に示す。照射層厚は、レーザ照射のオン時間を6秒から38秒に変化させることで $25\sim 140\text{\AA}$ に増加させた。非照射層の膜厚は、レーザ照射のオフ時間を一定とすることで $100\text{\AA}$ 一定とした。照射層厚が25から $140\text{\AA}$ に増加するとPLピーク波長(○印)は $1.3\mu\text{m}$ から $1.48\mu\text{m}$ へ徐々に長波長側へシフトした。次に計算により $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y/\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ の多重量子井戸(Multi-Quantum Well; MQW)のバンドギャップ波長の井戸層厚依存性を見積り、実験結果と比較した。以下にその計算手順を示す。

計算は、井戸層をInP基板に対し圧縮歪1.9%を持つ $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y=0.4$)膜とし、障壁層をInPに格子整合した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($X=0.28, Y=0.4, \lambda_g=1.3\mu\text{m}$)膜とし、有限の単一量子井戸モデルを用いて以下のように行った。

圧縮歪1.9%の効果を考慮した $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y=0.4$)井戸層のバンドギャップエネルギー($E_g(\text{well})$)は、歪効果を含まないバンドギャップエネルギー(E_0)と圧縮歪によるバンドギャップエネルギーの変化($\Delta E(\varepsilon)$)から、次のように表される。

$$E_g(\text{well}) = E_0 + \Delta E(\varepsilon)$$

歪効果を含まないバンドギャップエネルギー(E_0)はP膜組成 y から次式で表される⁸。

$$E_0(y) = 1.35 + 1.083y + 0.091y^2$$

また圧縮歪によるバンドギャップエネルギーの変化($\Delta E(\varepsilon)$)は、次のように表される⁹。

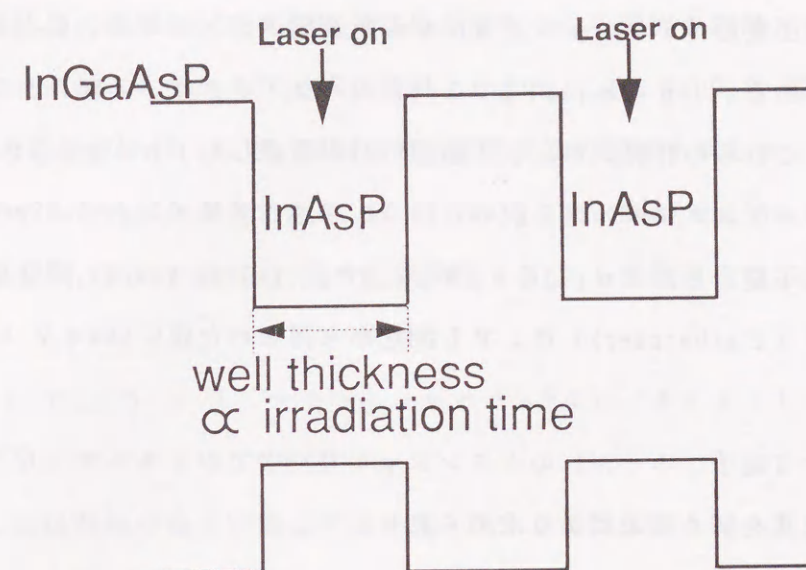


図5.10 レーザ照射のオン、オフを用いて成長した超格子の量子井戸ポテンシャル構造の概念図

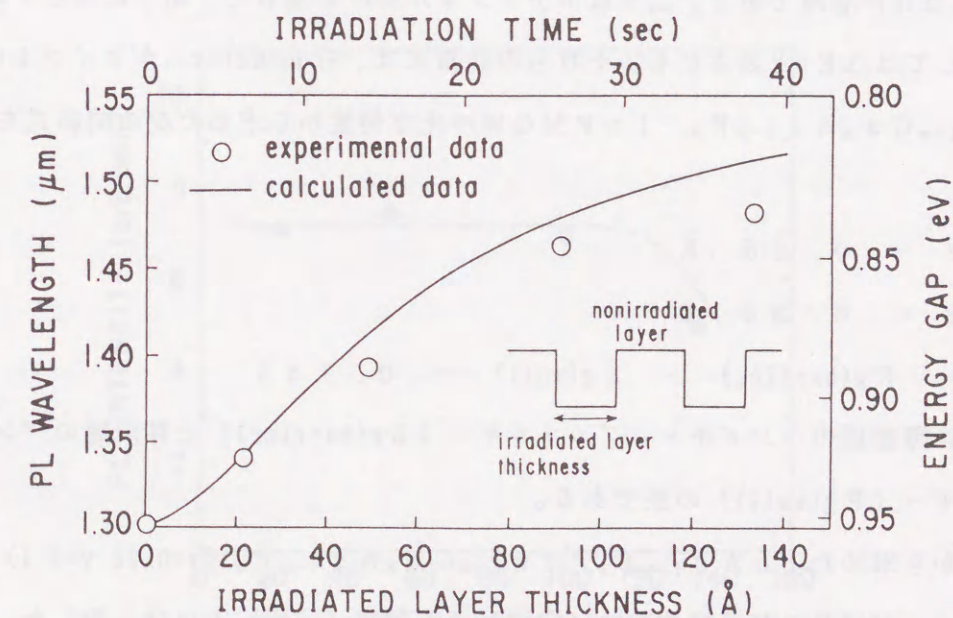


図5.11 レーザ照射のオン、オフを用いて成長した超格子のPLピーク波長の照射時間依存性(基板温度 510°C 、レーザ強度5W、レーザ波長 $0.7\mu\text{m}$)

$$\Delta E(\varepsilon) = [-2a(C_{11}-C_{12})/C_{11} + b(C_{11}+2C_{12})/C_{11}] \cdot \varepsilon$$

ここで、 a は静水圧変形ポテンシャル、 b はせん断変形ポテンシャル、 C_{11} と C_{12} は弾性定数、 ε は歪量である。 $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ のこれらのパラメータは、 InP と InAs の値から見積もった。これらの計算式から、圧縮歪1.9%を考慮した $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ ($y=0.4$) 井戸層のバンドギャップエネルギー ($E_g(\text{well})$) は、 0.816 eV ($\lambda_g=1.52 \mu\text{m}$) と見積られた。 InP に格子整合した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ ($x=0.28, y=0.4$) 障壁層のバンドギャップエネルギー ($E_g(\text{barrier})$) は、PL測定から得られた値 0.954 eV ($\lambda_g=1.3 \mu\text{m}$) を用いた。

そしてキャリア (電子、ホール) のポテンシャル井戸中でのエネルギーレベル (E_n) は、以下の固有値方程式を解くことにより求められる。

$$\tan(k_1 L_z / 2) = (k_2 m_w) / (k_1 m_b)$$

$$k_1^2 = 2m_w E_n / \hbar^2$$

$$k_2^2 = 2m_b (\Delta E - E_n) / \hbar^2$$

ここで、 m_w と m_b はキャリアの井戸層、障壁層での有効質量であり、 $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ 、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ の有効質量は、 GaAs 、 GaP 、 InP と InAs の値から見積もった。 L_z は井戸層厚である。 ΔE はポテンシャル井戸の高さで、電子に対しては ΔE_c 、ホールに対しては ΔE_v と表される。それらの計算には、BrunemeierらがタイプIの超格子である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py} / \text{InPMQW}$ の光学特性から求めた次の関係式を用いた¹⁰。

$$\Delta E_c = 0.65 E$$

$$\Delta E_v = 0.35 E$$

$$E = E_g(\text{barrier}) - E_g(\text{well}) = 0.138$$

ここで、 E は障壁層のバンドギャップエネルギー ($E_g(\text{barrier})$) と井戸層のバンドギャップエネルギー ($E_g(\text{well})$) の差である。

以上の計算から求めた $\text{InAs}_{1-y}\text{Py} / \text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ ($x=0.28, y=0.4$) MQW のバンドギャップ波長の井戸幅依存性 (実線) は実験値 (○印) とほぼ一致した。計算値と実験値との僅かな差は、照射層に約3%程度のGa組成が残留していることが原因と考えられる。この結果から、レーザ照射のオン、オフで形成された超格子では、エネルギーバンド構造が、タイプIでありタイプIIにはならないこと、 $\Delta E_c = 0.65 E$ の関係で説明できることを明らかにした。したがって、このレーザ照射を用いた選択成長法は量子井

戸構造のような超薄膜の選択成長にも適用可能であることが明らかとなった。

歪を有する結晶の膜厚が、臨界膜厚 (転位が発生しない限界の層厚) を越えると結晶性が劣化することが知られている¹¹。照射層の $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ ($y=0.4$) 膜は、 InP 基板に対して1.9%の圧縮歪を持つので、照射層厚と結晶品質の関係を明らかにすることは、半導体素子へ応用するためには重要である。そこでまず、Matthews and Blakesleeらの理論式¹¹により $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ ($y=0.4$) 膜の臨界膜厚 (h_c) を見積もった。次にその理論式を示す。

$$h_c = (1 + h_c/b + 1) \cdot b(1 - \nu \cos^2 \alpha) / 4\pi \varepsilon (1 + \nu) \cos \lambda$$

$$b = a / \sqrt{2}$$

ここで、 a 、 ν は基板の格子定数とポアッソン比、 α は転位線とバーガーズベクトルのなす角、 λ は転位の滑り面と界面の交線に対して垂直である面とのなす角である。 InP の a 、 ν はそれぞれ $5.8688 \text{ \AA}$ 、 0.36 で、 60° 転位を仮定して計算した。その結果、臨界膜厚は $65 \text{ \AA}$ と見積られた。次にレーザ照射超格子のPL強度と照射層厚の関係を図5.12に示す。非照射層は $100 \text{ \AA}$ 一定とした。レーザ照射超格子のPL強度は、照射層厚が $20 \sim 100 \text{ \AA}$ の範囲ではほぼ一定で、 $140 \text{ \AA}$ で約30%減少する傾向を示した。

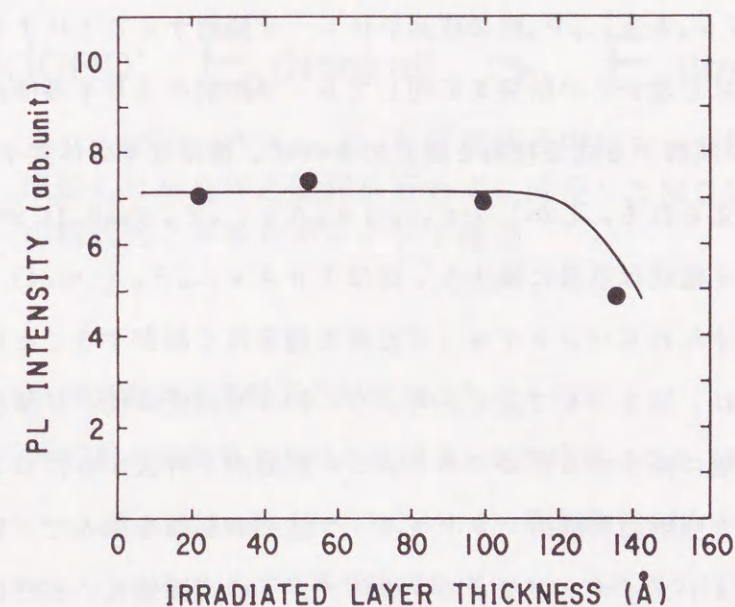


図5.12 レーザ照射のオン、オフを用いて成長した超格子のPL強度の照射層厚依存性 (基板温度 510°C 、レーザ強度 5W 、レーザ波長 670nm)

照射層厚が $100\text{ \AA}$ では臨界膜厚の計算値($65\text{ \AA}$)を上回っているが、断面TEM写真では転位は見られず、PL強度の低下もなかった。Nishikataらは、InP基板上に成長した歪 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (歪量1%) / $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 量子井戸の断面TEM写真と光学特性評価により転位の発生する臨界膜厚と成長温度の関係を調べ、成長温度が 530°C から 500°C に低下すると実際の臨界膜厚は約1.5倍に増加し、Matthews and Blakesleeらの理論値を上回ることを報告した¹²。この報告より、Matthews and Blakesleeらの理論式は成長温度 750°C で形成された $\text{GaAs}/\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ の多層構造の実験結果に整合したものであり、臨界膜厚を検討するためには成長温度依存性を考慮する必要があると考えられる。またMukaiらは、歪 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (歪量1.6%) / InP量子井戸において、計算と実験により、歪による応力緩和は成長温度が 600°C から 500°C に低下すると約1/10に減少することを示した¹³。これらの結果から、成長温度の低いMOMBE成長(510°C)における臨界膜厚は、Matthews and Blakesleeらの理論値を上回る傾向を示すと考えられる。

5.4 多重量子井戸構造を利用したバンドギャップ波長の制御と半導体素子への応用

5.4.1 はじめに

5.2項で $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜の成長中にレーザ照射することによりGa組成が減少することを明らかにした。この結果を応用してレーザ照射により半導体結晶のバンドギャップ波長(λ_g)を制御する成長技術を確立できれば、複雑な半導体素子の作製プロセスの簡単化に有効と考えられる。しかし $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x=0.28, y=0.4$) 成長中にレーザ照射するとGa組成は急激に減少し、ほぼ $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y=0.4$) 膜となるため、この方法では膜組成、すなわちバンドギャップ波長を精度良く制御することは困難である。組成制御が困難な理由は、図5.5で見られたように約 5°C 程度の僅かな基板温度の増加に対し、Ga組成が急峻に減少するためである。この問題点を解決するため、量子井戸構造の特徴を用いてレーザ照射した膜のバンドギャップ波長の制御を試みた。量子井戸構造は、半導体レーザやフォトダイオードなどの半導体光素子の高機能化、高性能化には欠かせない要素¹⁴で、井戸層の膜組成あるいは井戸層の膜厚を変えることでバンドギャップ波長の制御が可能な特徴を持つ。また井戸層の膜厚は $100\text{ \AA}$ 以下で用いることができるため、5.3項で明らかにしたようにInP膜に対し圧縮歪を持つ $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜厚を結晶性が劣化しない臨界膜厚以下に設定できる。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成

長中にレーザ照射したMQWと照射なしで成長したMQWの層構造の模式図とエネルギーバンド構造を図5.13に示す。MQWの井戸層は、レーザ照射によるGa組成の減少で $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 膜となるはずで、そのMQWのバンドギャップエネルギーは、照射なしで成長したMQWより小さくなりバンドギャップ波長は長波長側へシフトすることが期待される。

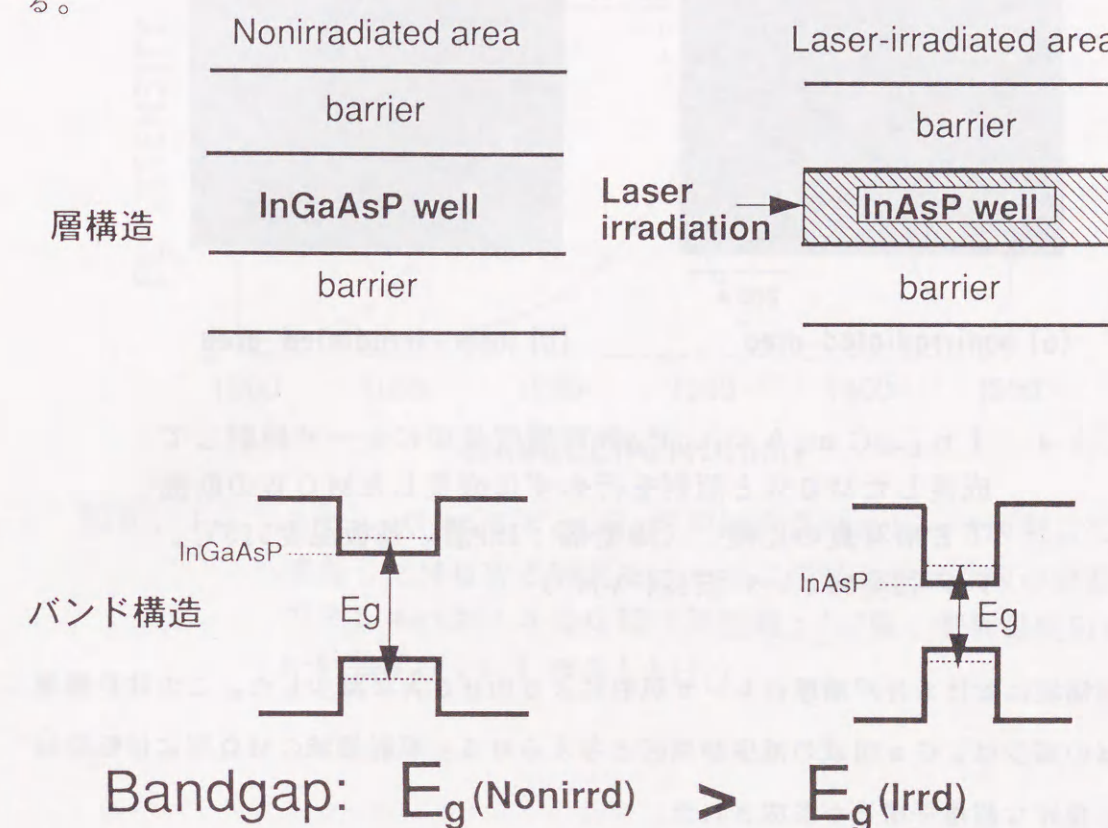


図5.13 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にレーザ照射して成長したMQWと照射を行わずに成長したMQWの層構造の模式図とエネルギーバンド構造

5.4.2 レーザ照射が多重量子井戸構造に与える効果

はじめにレーザ照射が多重量子井戸の層構造と光学特性に与える効果を明らかにするため、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y/\text{InP}$ ($x=0.28, y=0.4$) 多重量子井戸 (Multi-Quantum Well; MQW) の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にレーザ照射を行い、その層構造とバンドギャップ波長の変化を調べた。図5.14に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y/\text{InP}$ ($x=0.28, y=0.4$) MQWの照射領域と非照射領域における断面TEM写真を示す。成長の基板温度は 510°C とした。レーザ照射は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にだけ行った。非照射領域の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層厚は $120\text{ \AA}$ 、InP障壁層厚は $110\text{ \AA}$ である。

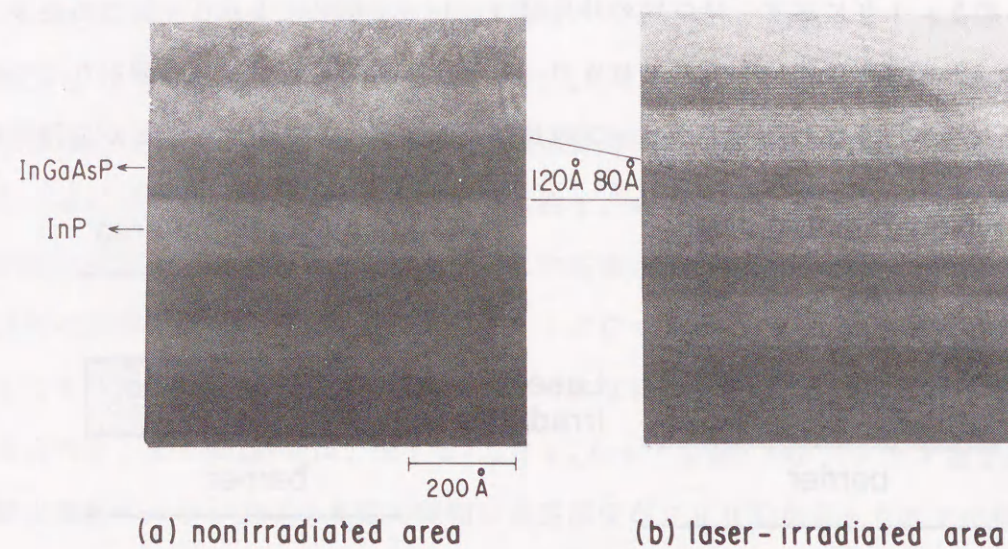


図5.14 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にレーザ照射して成長したMQWと照射を行わずに成長したMQWの断面TEM写真の比較（障壁層：InP膜、基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長0.7μm）

一方、照射領域における井戸層厚はレーザ照射により約80 Åに減少した。この井戸層厚の約30%の減少は、Ga組成の減少が原因と考えられる。照射領域のMQWには転位は見られず、良好な超格子構造が形成された。

次に照射領域のMQWの光学特性を明らかにするため、PL測定を行った。図5.15は図5.14のTEM写真で示した照射領域と非照射領域におけるMQWの室温のPLスペクトルである。破線は非照射領域のMQWのPLスペクトルを示し、PLピーク波長は約1.25 μmである。これに対して、実線で示した照射領域のMQWのPLピーク波長は1.38 μmである。PL強度は、照射領域と非照射領域ではほぼ同等であった。つまり、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中のレーザ照射により、MQWのPL波長は長波長側へシフトした。このレーザ照射によるPL波長シフトの要因を計算により詳細に調べた。レーザ照射による井戸層の変化は、約30%の井戸層厚の減少、圧縮歪（1.9%）とGa組成の減少の3つである。これらの井戸層の変化が、照射領域におけるMQWのバンドギャップエネルギー（ E_g ）の変化量に与える影響をそれぞれ計算した結果が図5.16である。 E_g の計算方法は、5.3.3項で述べた方法と同じである。照射領域のMQWのバンドギャップ波長は測定したPLピーク波長とほぼ一致した。計算結果より、レーザ照射

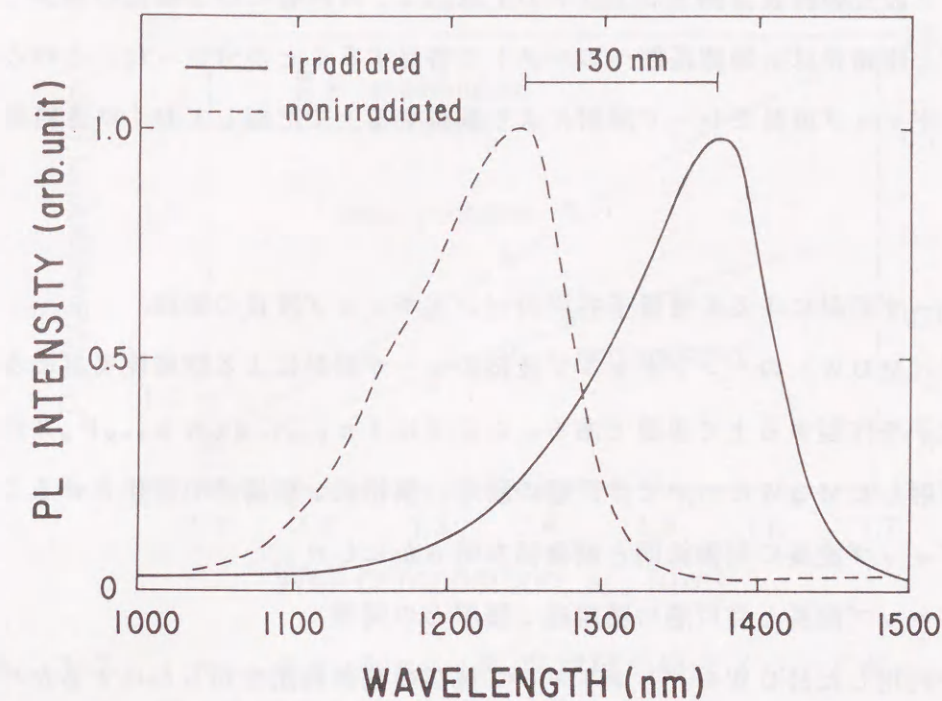


図5.15 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にレーザ照射して成長したMQWと照射を行わずに成長したMQWの室温のPLスペクトルの比較（障壁層：InP膜、基板温度510℃、レーザ強度5W、レーザ波長0.7μm）

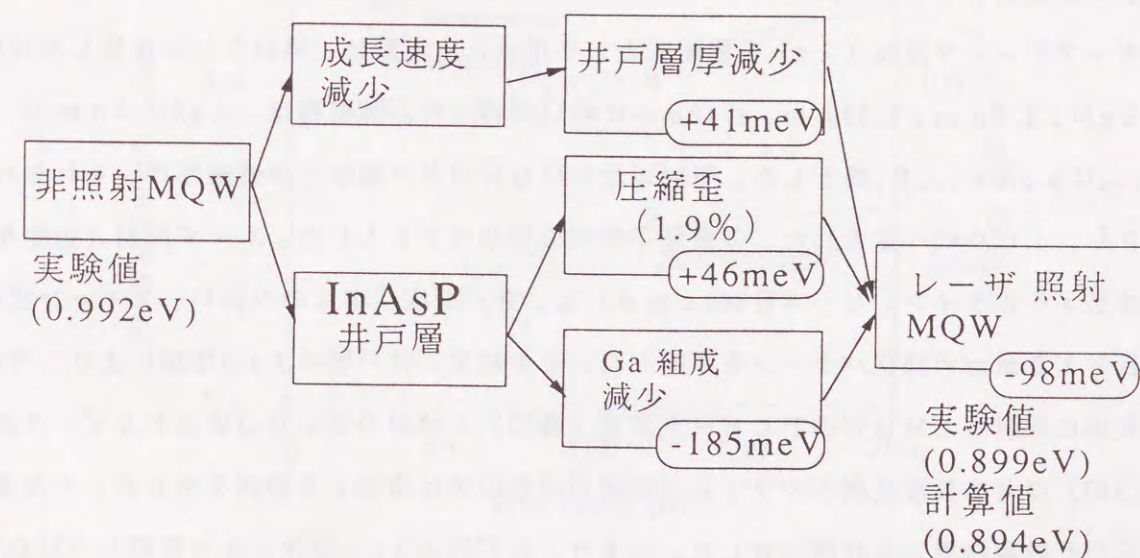


図5.16 レーザ照射による井戸層の変化（層厚減少、圧縮歪、Ga組成減少）がMQWのバンドギャップエネルギーに与える効果（障壁層：InP膜）

によるPLピーク波長の長波長側へのシフトの主要原因は、井戸層のGa組成の減少であり、井戸層厚の減少と圧縮歪は、短波長側へのシフトに寄与することが分かった。このことは、MQWのバンドギャップ波長をレーザ照射により制御する上で把握しておくべき結果である。

5. 4. 3 レーザ照射による多重量子井戸のバンドギャップ波長の制御

多重量子井戸(MQW)のバンドギャップ波長のレーザ照射による制御性を高めることは、半導体光素子を作製する上で重要である。ここでは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中にレーザ照射したMQWについて井戸層の膜厚、膜組成、膜構造を変化させることにより、バンドギャップ波長の制御範囲と制御幅を明らかにした。

(1) バンドギャップ波長と井戸層の膜組成、膜厚との関係

レーザ照射を利用したMQWのバンドギャップ波長の制御範囲を明らかにするために、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜組成を変化させた場合と、井戸層の膜厚を変化させた場合のPLピーク波長変化を実験と計算により調べた。

レーザ光を照射する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜組成を変化させた場合に、レーザ照射したMQWのPLピーク波長とレーザ照射による波長のシフト量がどのように変化するかを調べた結果を図5. 17に示す。横軸はレーザ照射する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜組成、すなわち照射なしで成長した場合の井戸層の膜組成を示し、ここではバンドギャップ波長(λ_g)を膜組成として用いた。実験は、照射なしで成長した井戸層の λ_g が、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.37\mu\text{m}$ 、 $1.42\mu\text{m}$ について行った。障壁層は、 λ_g が $1.0\mu\text{m}$ の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜とした。照射のないMQWの井戸層厚と障壁層厚は、それぞれ $120\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$ 一定とした。多重量子井戸の周期は20とした。レーザ照射(強度5W、波長オールライン、ビーム径 $400\mu\text{m}\phi$)は、井戸層成長中にのみ行い、スキャン法により長さ10mmの線状パターンを照射した。その結果、井戸層の λ_g の増加により、井戸層成長中に照射したMQWのPLピーク波長(●印)と照射のないMQWのPLピーク波長(○印)は共に長波長側へシフトし、両者の波長の差は増加する傾向を示した。また実線で示した計算結果ともほぼ一致した。つまり、井戸層の λ_g の変化により照射したMQWのバンドギャップ波長の波長領域が制御可能であることが明らかとなった。

次にレーザ光を照射する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜厚を変化させた場合に、レーザ照射したMQWのPLピーク波長とレーザ照射による波長のシフト量を調べた結果を

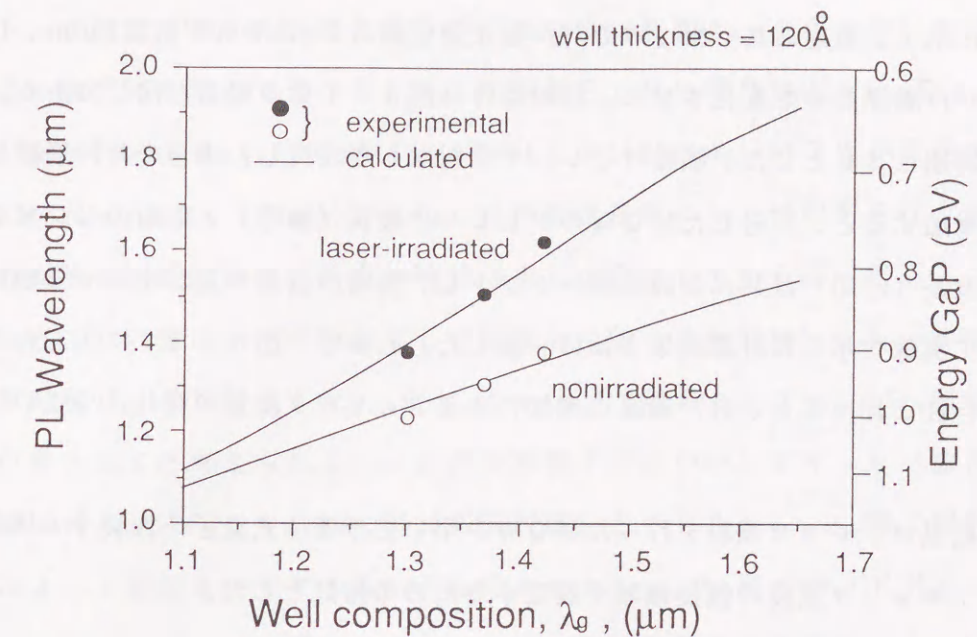


図5. 17 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の組成(バンドギャップ波長)を変えた場合のMQWのPLピーク波長
上は井戸層にレーザ照射した場合、下は照射せずに成長した場合。
障壁層： $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$)
(基板温度 520°C 、レーザ強度5W、レーザ波長オールライン)

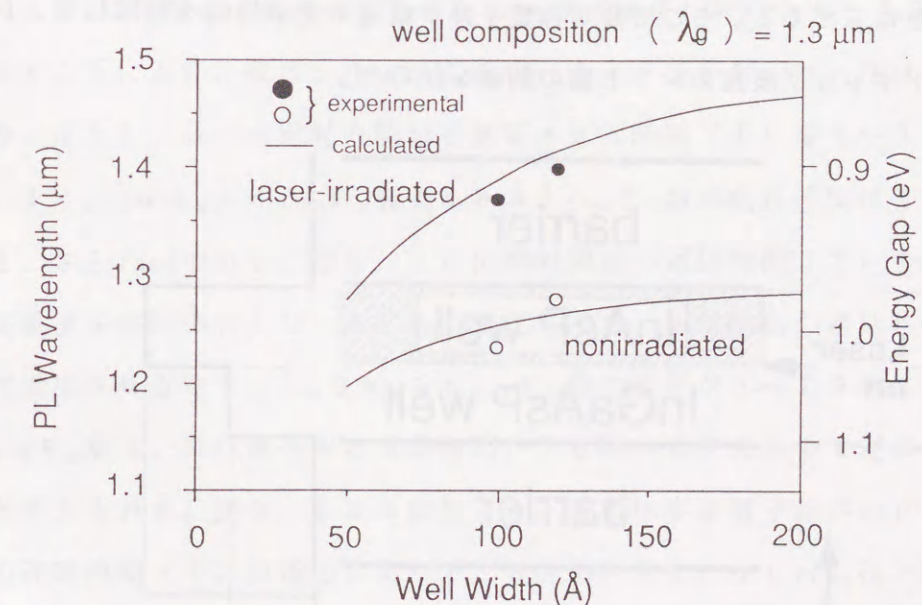


図5. 18 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層の膜厚を変えた場合のMQWのPLピーク波長
上は井戸層にレーザ照射した場合、下は照射せずに成長した場合。
障壁層： $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.0\mu\text{m}$)
(基板温度 520°C 、レーザ強度5W、レーザ波長オールライン)

図5. 18に示す。照射のないMQWの井戸層と障壁層の λ_g はそれぞれ $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 一定とし、井戸層厚のみを変化させた。照射条件は図5. 17の場合と同じである。多重量子井戸の周期は20とした。横軸は、レーザ照射なしで成長した場合の井戸層厚とした。井戸層厚が増加すると、照射したMQWのPLピーク波長(●印)と照射のないMQWのPLピーク波長(○印)は共に長波長側へシフトし、両者の波長の差が増加する傾向を示した。そして実線で示した計算結果とはほぼ一致した。しかし、図5. 17に示した井戸層の膜組成依存性と比べると、井戸層厚の増加によるPLピーク波長の変化は小さいことが分かった。

これらの結果は、レーザ照射を行ったMQWを用いて半導体光素子を作製する場合において、バンドギャップ波長の波長領域を設定するための指針とした。

(2) 非対称量子井戸を利用したバンドギャップ波長の制御

図5. 17で示した結果によると、レーザ照射なしで成長したMQWのバンドギャップ波長が $1.3\mu\text{m}$ であれば、井戸層にレーザ照射することによりMQWのバンドギャップ波長は、 $1.5\mu\text{m}$ まで大きくシフトすることが分かる。しかし、半導体素子の作製に幅広く対応するためには、レーザ照射によるバンドギャップ波長のシフト量を細かく制御する技術が必要となってくる。そこで非対称量子井戸構造の光学特性を利用して、レーザ照射によるバンドギャップ波長のシフト量の制御を試みた。

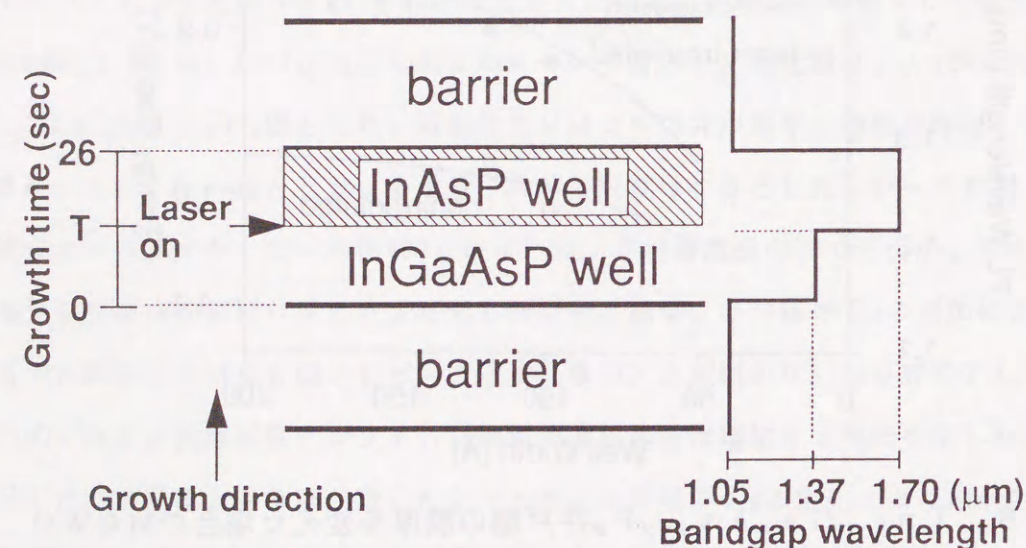


図5. 19 レーザ照射を用いて成長した非対称量子井戸の層構造の模式図

以下にレーザ照射を用いた非対称量子井戸の成長法を図5. 19に示した非対称量子井戸の層構造の模式図を用いて述べる。レーザ照射をしない場合は $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$) / $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$) MQWが成長する条件で、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$) 井戸層成長中にレーザ照射を行う際に、レーザ照射を、井戸層の成長開始後、任意の時間(T)が経過してから行った。ここで述べた成長手順により、井戸層はレーザ照射なしで成長した層(非照射層)とレーザ照射して成長した層(照射層)、すなわち $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層と $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層で形成される非対称井戸層となると考えられる。この非対称量子井戸のバンドギャップ波長は、非対称井戸層中の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層(非照射層)と $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層(照射層)の層厚比の変化によって変わるはずである。そして $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層のバンドギャップエネルギーは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層より小さいので、非対称量子井戸層中の $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層の層厚が増加すると非対称量子井戸層のバンドギャップエネルギーは減少し、バンドギャップ波長は徐々に長波長側へシフトすることが期待される。この考えを明らかにするために以下の実験を行った。

井戸層成長中にレーザ照射しない場合には、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$) / $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$) MQW 20周期が成長する条件で、井戸層($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$)成長中に、強度5WのArレーザ(波長 488nm 、ビーム径 $400\mu\text{m}$)をスキャンさせることにより、長さ10mmの線状パターンを照射した。井戸層全体の成長時間は26秒一定とし、レーザ照射の開始を遅延させる時間(T)を1~22秒の範囲で変化させた。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層と $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層の成長速度はそれぞれ約 $3.9\text{\AA}/\text{sec}$ 、 $2.8\text{\AA}/\text{sec}$ である。図5. 20に照射開始の遅延時間(T)を変えることによる非対称多重量子井戸のPLピーク波長の変化を示す。照射開始の遅延時間(T)を1~22秒まで増加させると $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層の膜厚が $3\sim 75\text{\AA}$ に増加する。一方、 $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層は、井戸層全体の成長時間が26秒一定であるので逆に $70\sim 10\text{\AA}$ に減少すると考えられる。図5. 20の結果より、非対称多重量子井戸のPLピーク波長は照射開始の遅延時間(T)の増加により $1.5\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ に徐々にシフトした。照射開始の遅延時間(T)に対するPLピーク波長のシフト量の変化率は、約 $10\text{nm}/\text{sec}$ である。この結果から照射開始の遅延時間(T)によって、非対称多重量子井戸のバンドギャップ波長を連続的に変化させることが可能であることが分かった。

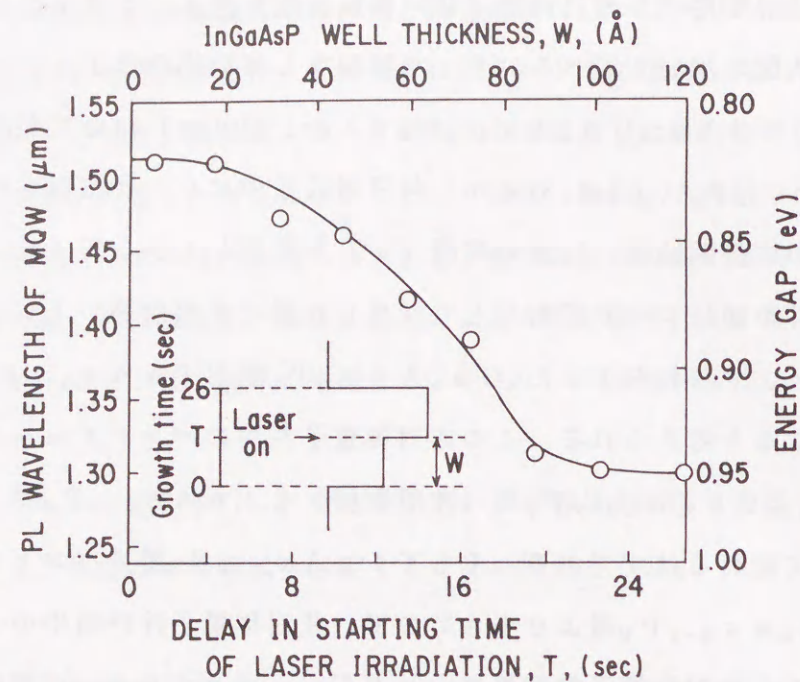


図5.20 レーザ照射を用いて成長した非対称量子井戸におけるバンドギャップ波長と照射開始の遅延時間(T)との関係(基板温度520℃、レーザー強度5W、レーザー波長オールライン)

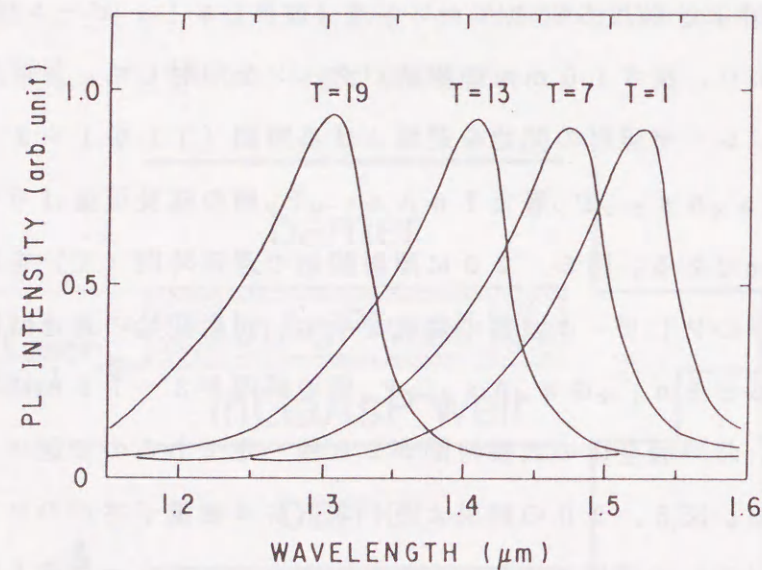


図5.21 レーザ照射を用いて成長した非対称量子井戸のPLスペクトルと照射開始の遅延時間(T)との関係(基板温度520℃、レーザー強度5W、レーザー波長オールライン)

次に照射開始の遅延時間(T)が非対称多重量子井戸の結晶品質に与える影響を明らかにするため、Tを1、7、13、19秒として成長した非対称多重量子井戸のPLスペクトルを比較した。その結果を図5.21に示す。照射の遅延時間(T)の減少により、非対称MQWのPLピーク波長は1.3μmから1.51μmにシフトするが、PL強度はほぼ同等である。この結果は、照射開始の遅延時間(T)の変化、つまり非対称井戸層中の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層と $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層の膜厚の変化によって結晶品質がほとんど変化しないことを示している。このことから、照射開始の遅延時間(T)を変えても均一な素子特性を得ることが可能であると考えられる。

5.4.4 多波長レーザアレイへの応用

レーザ照射を用いてMQWのバンドギャップ波長を制御する成長技術が、複雑な半導体素子の作製に応用できることを示すため、多波長レーザアレイの作製を試みた。

多波長レーザアレイとは同一基板上に複数の発振波長の異なる半導体レーザが数百μm間隔で並んだ構造であり、光通信における伝送方式である波長分割多重方式用の光部品として有望と考えられている。多波長レーザアレイを作製するためには、同一基板上の複数の領域に異なったバンドギャップ波長を持つ半導体結晶を成長する必要がある。レーザ照射を用いない従来の成長では、成長前に二酸化ケイ素(SiO_2)などの絶縁膜のストライプマスクを形成した基板上にMOCVD成長させる方法が良く用いられる¹⁵。具体的に説明すると、ストライプマスクパターンを持つ基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜のMOCVD成長では、III族原料である有機インジウムは有機ガリウムに比べ、マスクのある領域からマスクのない領域にマイグレーションする距離が長いので、マスク幅が広くなるにつれてマスクのない領域に成長する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜のIn組成が増加する。ゆえにマスク幅によってバンドギャップ波長の制御が可能となる。MOMBE法ではマスクのある領域からの有機金属原料のマイグレーションがないため、このマスクを用いた選択成長法による膜組成の制御は、MOCVDに比べ困難である¹⁶。

レーザ照射を用いた選択成長法によりIII-V族半導体結晶のバンドギャップ波長を制御し半導体素子の作製に応用した研究例は、これまで $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜¹⁷についてのみであった。Eplerらは $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜のMOCVD成長中にアルゴンレーザ(波長514.5nm)を照射することにより、用いた有機Al原料(trimethyl aluminum; TMAI)の分解を促進させ、その分解量を変えることで $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 膜中のAl組成を0.04か

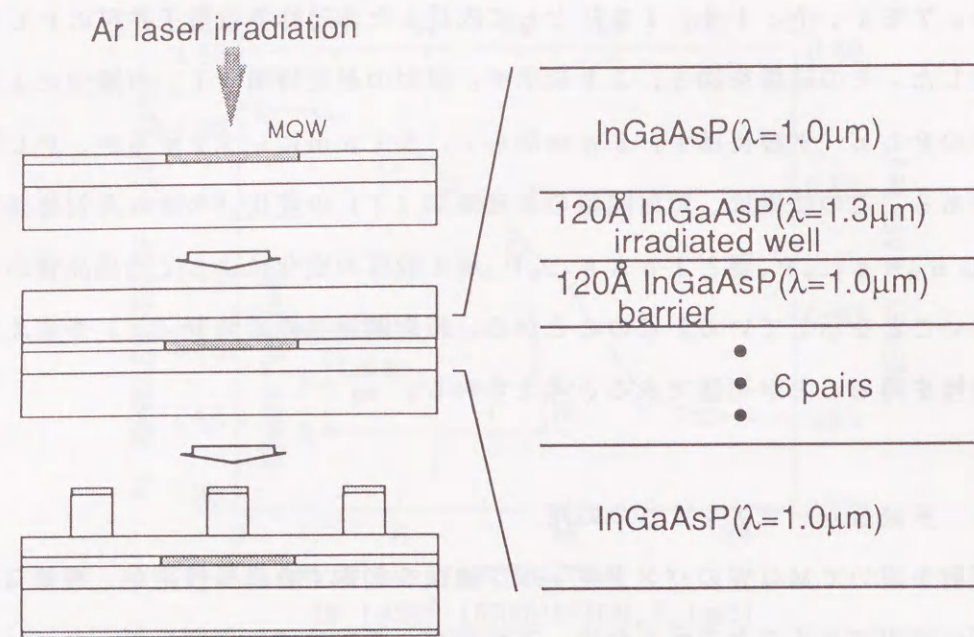


図5.22 リッジ型2波長レーザアレイの作製方法

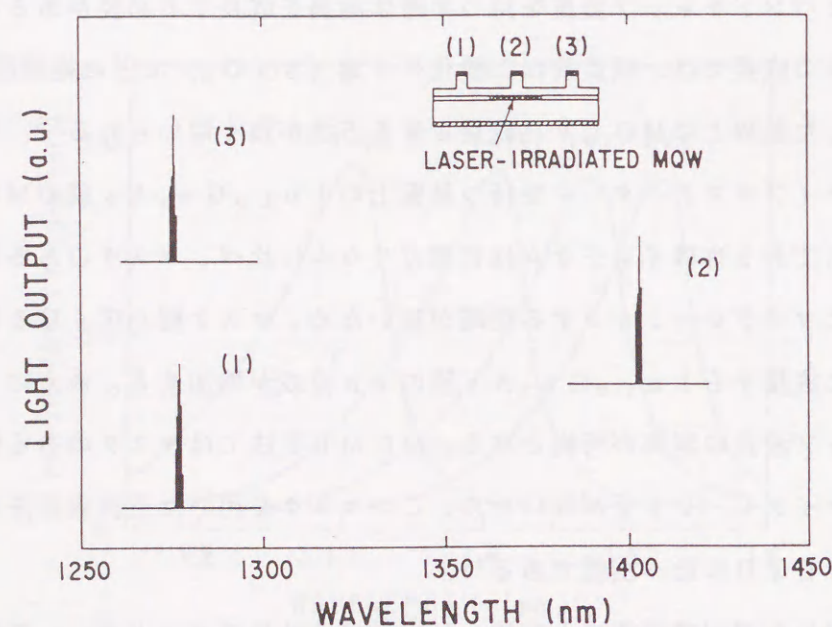


図5.23 リッジ型2波長レーザアレイの発振スペクトル
(室温、パルス電流注入による測定)

ら0.08の範囲で変化させた¹⁷。そして、その成長技術を用いて815nmから842nmの波長で発光する多波長発光ダイオード(Light-Emitting Diode; LED)アレイを一回の成長で作製した。

本研究では、レーザ照射による $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 膜のGa組成変化を用いて、まず2波長レーザアレイの作製を試みた。その作製方法を図5.22の模式図を用いて以下に述べる。n型InP基板上に次の順序でレーザ構造を成長した。n型InPクラッド層(Snドープ量: $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)を厚さ $0.5\mu\text{m}$ 、n型 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ガイド層($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$)を厚さ $0.1\mu\text{m}$ 、次にMQW活性層を成長した。レーザ照射なしで成長した領域の活性層は6周期の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.3\mu\text{m}$) / $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.0\mu\text{m}$) MQWとした。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.3\mu\text{m}$)井戸層の膜厚は120Åで、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.0\mu\text{m}$)障壁層厚は110Åとした。照射領域では、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中に基板面内の任意の場所にレーザ照射し、照射領域の井戸層を $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ ($y=0.4$)膜とした。MQW活性層の成長後、続けてn型 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ガイド層($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$)を厚さ $0.1\mu\text{m}$ 、p型InPクラッド層(Beドープ量: $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)を厚さ $1.5\mu\text{m}$ 、p型 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ コンタクト層(Beドープ量: $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)を厚さ $0.2\mu\text{m}$ を成長した。成長した膜はストライプ幅 $5\mu\text{m}$ で $300\mu\text{m}$ ピッチのリッジ型半導体レーザにプロセスした。半導体レーザの反射端面にはコーティングのない劈開面をそのまま用いた。図5.23にレーザ照射領域と非照射領域に作製されたリッジ型MQWレーザの発振スペクトルを示す。測定は、室温でのパルス電流注入で行った。その結果、非照射領域のMQWレーザの発振波長は $1.23\mu\text{m}$ で照射領域では $1.40\mu\text{m}$ であった。この結果から、絶縁膜マスクを用いずに、1回の成長で2波長レーザアレイの作製が実現できた。

次にレーザ照射を用いて成長した非対称量子井戸によるバンドギャップ波長の制御法を基に、図5.24の模式図に示すような4波長レーザアレイを作製した。MQW活性層以外は2波長レーザアレイと同じ膜構造である。レーザ照射なしで成長した領域の活性層は、6周期の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$) / $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$) MQWとした。井戸層($\lambda_g=1.37\mu\text{m}$)と障壁層($\lambda_g=1.05\mu\text{m}$)の膜厚は、共に120Åとした。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 井戸層成長中に基板面内の4箇所に、異なった照射開始の遅延時間($T=4, 10, 16, 22$ 秒)でレーザ照射することで、井戸層中の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層(非照射層)と $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ 層(照射層)の層厚比の異な

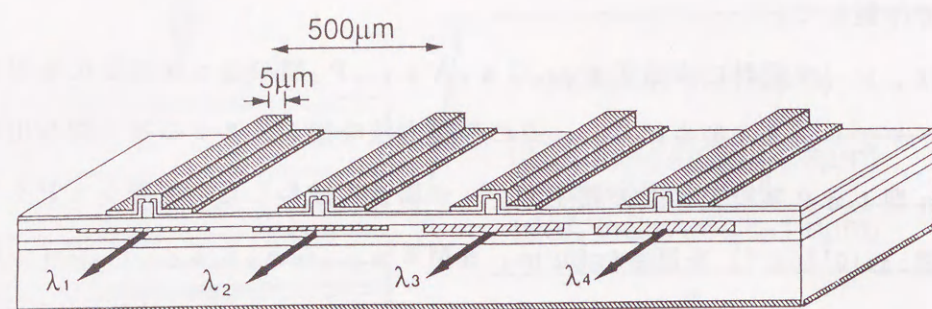


図5.24 リッジ型多波長レーザアレイの概念図

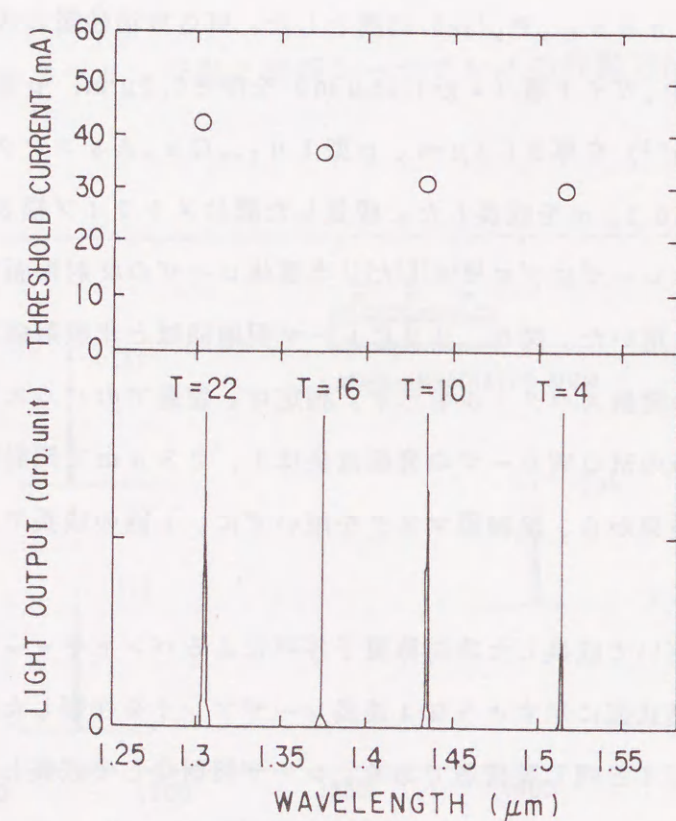


図5.25 リッジ型4波長レーザアレイの発振スペクトルと発振しきい電流値
(室温、パルス電流注入による測定)

った非対称MQWを成長した。照射開始の遅延時間(T)が4、10、16、22秒では、非対称井戸層中の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層厚(非照射層)は、16、39、63、88 Åとなる。成長したレーザ構造は、ストライプ幅5 μmで500 μmピッチのリッジ型半導体レーザにプロセスした。レーザの反射端面にはコーティングのない劈開面をそのまま用いた。図5.25に室温でパルス電流注入して測定した多波長レーザアレイの発振スペクトルと発振しきい電流値を示す。照射開始の遅延時間(T)を変えてレーザ照射を行った4箇所の領域で作製されたリッジレーザの発振波長は、1.31、1.37、1.44、1.51 μmと異なり、4波長レーザアレイが実現できた。レーザアレイの発振閾値電流は30~43 mAであった。図5.26に4波長レーザアレイの注入電流と光出力の関係を示す。4つのレーザの光出力効率は、0.20~0.28 mW/mAでほぼそろっており、外部量子効率も42~65%の範囲内であった。つまり、ほぼ均一なレーザ特性を持つ多波長レーザアレイが作製できた。この結果から、絶縁膜マスクを用いずに1回

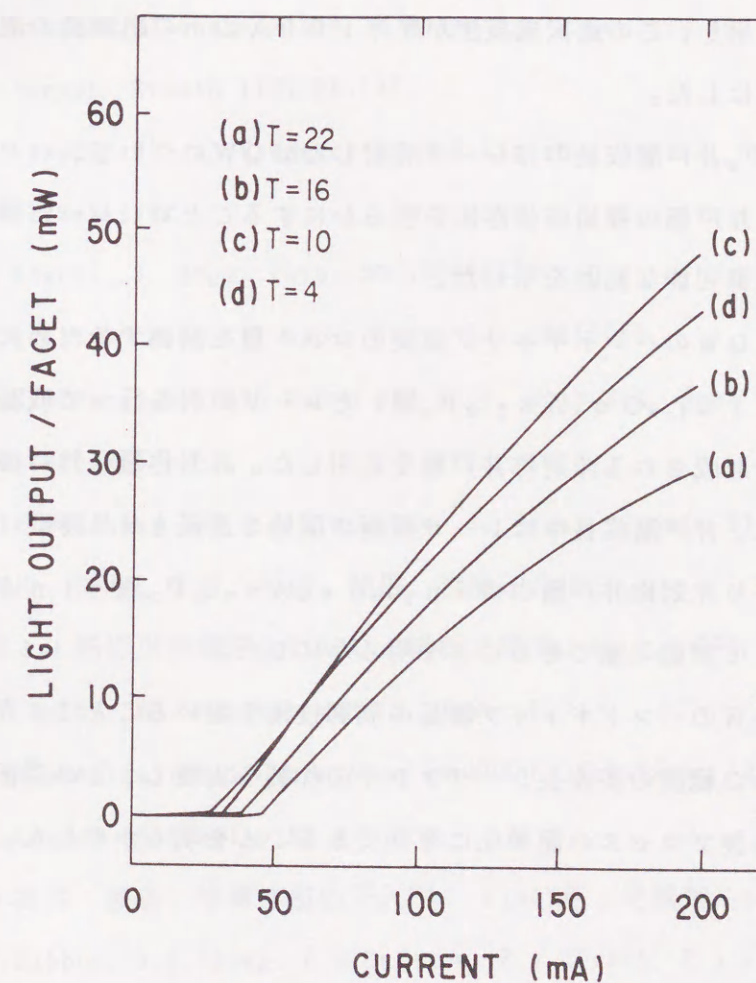


図5.26 リッジ型4波長レーザアレイの注入電流値と光出力の関係
(室温、パルス電流注入による測定)

の成長で多波長レーザアレイの作製が実現できた。このレーザ照射によるバンドギャップ波長の制御技術は、半導体レーザだけでなく、フォトダイオードや光変調器等の半導体光素子の作製にも応用可能と考えられ、複雑な半導体光素子の作製プロセスを簡単化する有力な成長技術であることが明らかとなった。

5.5 まとめ

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 成長中にレーザ照射することにより、Ga組成と成長速度が減少し、ほぼ $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ 膜となることを初めて明らかにした。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 成長速度とGa組成の基板温度依存性を明らかにすることで、レーザ照射による基板温度上昇(約25℃)が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 成長速度とGa組成を減少させることを示した。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 成長中にレーザ照射をオン、オフすることにより超格子構造が作製できることを初めて示し、この選択成長法が膜厚100Å以下の超薄膜の選択成長に適用できることを明らかにした。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 井戸層成長中にレーザ照射したMQWについて、バンドギャップ波長の井戸層厚依存性と井戸層の膜組成依存性を明らかにすることで、レーザ照射によるバンドギャップ波長の制御可能な範囲を示した。

レーザ照射を用いてMQWのバンドギャップ波長のシフト量を制御するために、レーザ照射なしで成長した層($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 層)とレーザ照射を行って成長した層($\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ 層)で形成される非対称井戸層を応用した。非対称量子井戸のバンドギャップ波長のシフト量は、井戸層成長中にレーザ照射の開始を遅延させる時間(T)を変えることによって、つまり非対称井戸層中の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$ 層と $\text{InAs}_{1-y}\text{Py}$ 層の層厚比の変化によって制御可能であることを明らかにした。

レーザ照射によるMQWのバンドギャップ波長の制御技術を用いることで、発振波長が1.31~1.51μmの範囲の多波長レーザアレイの作製を実現し、この選択成長法が複雑な半導体光素子の作製プロセスの簡単化に有効であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 永井 治男、安達 定雄、福井 孝志著、Ⅲ-V族半導体混晶 (1988年、コロナ社) p.4.
- 2) R.A.Hamm, D.Ritter, H.Temkin, M.B.Panish, J.M.Vandenberg and R.D.Yadvish, Appl. Phys. Lett. **59**(1991)1893.
- 3) J.L.Benchimol, G.Le Roux, H.Thibierge, C.Daguet, F.Alexandre and F.Brillouet, J. Cryst. Growth **107**(1991)978.
- 4) S.Gonda and Y.Matsushima, J. Appl. Phys. **47**(1976)4198.
- 5) B.W.Liang and C.W.Tu, J. Appl. Phys. **74**(1993)255.
- 6) K.Tappura, T.Hakkarainen, K.Rakennus, M.Hovinen and H.Asonen, J. Cryst. Growth **112**(1991)27.
- 7) T.Yamada, R.Iga, Y.Noguchi and H.Sugiura, Jpn. J. Appl. Lett. **30**(1991)L1741.
- 8) S.Adachi, J. Appl. Phys. **53**(1982)8775.
- 9) H.Asai and K.Oe, J. Appl. Phys. **54**(1983)2055.
- 10) P.E.Brunemeier, D.G.Deppe and N.Jr. Holonyak, Appl. Phys. Lett. **46**(1985)755.
- 11) J.W.Matthews and A.E.Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**(1974)118.
- 12) 西片、清水、平岩、松田、関根、岩瀬、入川、第41回応用物理学会(1994)、講演予稿集、No.1, p.239.
- 13) K. Mukai, M. Sugawara and S. Yamazaki, 7th International Conference on MOVPE, Yokohama, 1994, Extended Abstract p.94.
- 14) 小長井 誠著、半導体超格子入門 (1987年、培風館) p.190.
- 15) M.Gibbon, J.P.Stagg, C.G.Cureton, E.J.Thrush, C.J.Jones, R.E.Mallard, R.E.Pritcard, N.Collis and A.Chew, Semicond. Sci. Technol. **8**(1993)998.

16) H. Sugiura, R. Iga, T. Yamada and T. Toriyama, Jpn. J. Appl. Phys.

30(1991)L1089.

17) J. E. Epler, H. F. Chung, D. W. Treat and T. L. Paoli, Appl. Phys. Lett.

52(1991)1499.

第6章 結論

本論文はレーザ照射MOMBE法によるⅢ-V族化合物半導体の選択成長に関する研究の結果について述べたものである。

以下に研究結果の概略をまとめる。

第2章 レーザ照射MOMBE装置と選択成長方法

選択成長に用いたレーザ照射MOMBE装置について成長装置とレーザ照射用の光学系との構成、成長手順を示し、GaAs膜を例としたMOMBE成長過程の概略とレーザ照射が成長過程に及ぼすと考えられる効果について簡単に述べた。

第3章 レーザ照射MOMBE法による2元系膜の選択成長

MOMBE成長において成長特性が最も良く理解されているGaAs膜について、レーザ照射が成長速度に与える効果を明らかにし、選択成長メカニズムについて検討し議論した。基板温度400～500℃の低温側の成長において、レーザ照射によりGaAs成長速度は増加することを明らかにした。このGaAs成長速度の増加の原因をレーザ照射による有機ガリウム(DEGa、MEGa)の分解促進と考え、そのメカニズムとして、レーザ照射によるGaAs基板の温度上昇の効果(熱効果)、GaAs基板の光吸収における自由キャリア発生の効果(触媒効果)、光分解の可能性(光効果)を検討し、実験結果から光効果が主であると結論した。この結果を基に、レーザ照射によりサブミクロンパターンを有する膜を成長するため、2光束干渉法により干渉縞状の光をGaAs膜成長中に照射し、ピッチ0.85μm、高さ50nmのコラゲーションパターンを持つ微細な選択成長膜が形成できることを明らかにした。

Ⅲ族原料にTMInを用いたInPの選択成長においてもGaAs膜の場合と同様にレーザ照射により成長速度が増加し、その成長速度の増加量がレーザ強度にほぼ比例することを明らかにした。

次に、レーザ照射により選択成長したGaAs膜とInP膜の特性を明らかにした。

SIMS分析により、基板温度400℃の成長においてレーザ照射はGaAs膜中への炭素混入量を約1/50に減少させ、InP膜では約1/3に減少させることを見いだした。GaAs膜とInP膜において非照射領域の膜中の水素濃度が炭素濃度と同じオーダーであり、かつ深さ方向のプロファイルも一致したことから、炭素は炭化水素(C_xH_y)の状態で混入すると推察した。炭素混入をレーザ照射が抑制する現象は、GaAs膜の場合は光効果によるGa-C $_xH_y$ (CH_3 , C_2H_5)結合の分解で、InP膜では約16℃の基板温度上昇による熱効果で説明可能であるとした。低温のカソードルミネッセンス(CL)測定により、レーザ照射して成長したGaAs膜の光学特性の評価を行い、照射領域におけるCL強度が非照射領域の10倍以上であり、レーザ照射によりGaAs膜の光学特性が向上することを明らかにした。

第4章 レーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長

In $_{1-x}$ Ga $_x$ As膜について、レーザ照射による成長速度、膜組成の変化を初めて明らかにした。基板温度500℃以下でレーザ照射はIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長速度を増加させ、基板温度500℃以上では逆に減少させることを見いだした。その成長抑制された領域の断面形状はほぼ矩形にちかい凹状で、2元系膜で得られてない新しい形状であった。膜の組成分析によりレーザ照射によるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長速度の増減はGaAs成分の成長速度の増減に起因することを明らかにした。

次にレーザ照射によるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As膜の成長抑制メカニズムについて議論した。成長抑制された領域の断面形状がレーザ照射による基板温度上昇分布に起因することを計算により示すことで、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長速度の減少の原因がレーザ照射による基板温度上昇(熱効果)であることを明らかにした。

レーザ照射のないIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長において、成長速度と成長表面のAs被覆状態のAs供給量依存性を調べることで、As欠乏状態がIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長速度を減少させることを明らかにした。また基板温度の増加が成長表面のAs原子を蒸発させ、表面をAs欠乏状態とすることを明らかにした。そしてレーザ照射領域と非照射領域におけるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As成長速度のAsH $_3$ 流量依存性を比較し、レーザ照射が成長表面のAs量を減少させることを明らかにした。これらの結果から、レーザ照射による基板温度上昇が成長表面のAs原子を蒸発させ、As欠乏状態となったため有機ガリウム(TEGa, DEGa)が再蒸発し、GaAs成分の成長速度が減少すると結論した。

第5章 レーザ照射MOMBE法によるInGaAsP膜の選択成長

レーザ照射によるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 膜の選択成長を初めて検討した。基板温度が500℃以上の高温側の成長において、レーザ照射が成長速度とGa組成を減少させることを明らかにした。As、Pの組成はレーザ照射により変化せず、照射領域の膜はほぼInAs $_{1-y}$ P $_y$ ($y=0.4$)となった。また、非照射領域におけるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 成長速度とSIMSのイオン強度(Ga, As, P)の基板温度依存性の結果から、成長速度の減少の原因はIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As膜と同様にレーザ照射による基板温度上昇であると結論した。

In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 膜成長中にレーザ照射をオン、オフするだけで、良好な超格子構造が形成できることを初めて明らかにした。また成長中のレーザ照射のオン、オフによりInAs $_{1-y}$ P $_y$ /In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 超格子が形成されたことを光学特性から明らかにした。この結果からレーザ照射によるIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 膜の選択成長が100Å以下の超薄膜の成長に適用できることを明らかにした。

多重量子井戸(MQW)のIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 井戸層成長中にレーザ照射することにより、照射領域にはInAs $_{1-y}$ P $_y$ 井戸層を持つMQWを成長させ、非照射領域にはIn $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 井戸層を持つMQWを成長させることにより、同一基板上にバンドギャップ波長の異なるMQWが成長できることを示した。In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 井戸層の成長開始よりレーザ照射の開始を遅らせることにより、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 層とInAs $_{1-y}$ P $_y$ 層からなる非対称MQWの作製を試み、照射開始の遅延時間の変化により非対称MQWのバンドギャップ波長を1.3μmから1.5μmまで制御できることを明らかにした。この結果を用いて発振波長1.31、1.37、1.44、1.51μmの4波長レーザアレイの作製を実現し、レーザ照射による選択成長が複雑な半導体光素子の作製に応用できることを示した。

以上述べたように、代表的なⅢ-V族化合物半導体結晶であるGaAs膜、InP膜、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As膜、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 膜においてレーザ照射を用いた選択成長を行い、それぞれの膜材料においてMOMBE成長中のレーザ照射が、膜成長速度、膜組成、膜特性に与える効果のほぼ全貌を明らかにした。特に、InP膜、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As膜、In $_{1-x}$ Ga $_x$ As $_{1-y}$ P $_y$ 膜のMOMBE成長では、本研究が初めての報告であり、成長抑制という新しい現象の発見もあり、重要な知見を与えたと考える。また今後他の膜材料に

ついてレーザ照射による選択成長を研究する上で少なからず指針を与えると思われる。

レーザ照射による選択成長メカニズムの考察では、詳細な反応過程まで完全に解明するには至らなかったが、これまでの研究例では不明瞭であったレーザ照射による光効果と熱効果の区別について詳しく議論して明確にすることができ、その後に選択成長技術を微細パターン形成や半導体レーザの作製に応用する上で重要な情報となった。またここでの実験からは、従来のレーザ照射を行わないMOMBE成長のメカニズムの理解においても興味深い結果が得られ、知見を与えたと思われる。

このレーザ照射を用いた選択成長技術により微細な膜パターンの形成と多波長レーザアレイといった複雑な半導体素子の作製を実証することにより、この選択成長技術の有用性を示すとともに、半導体素子の作製に応用する上での指針を示すことができたと思われる。

これらの結果から、今後レーザ照射MOMBE法による選択成長技術は、従来の成長技術では作製が困難な光電子集積回路(OEIC)等の複雑な半導体素子の作製の実現と作製プロセスの単純化に貢献することに大きな期待が持てる。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なるご指導とご助言を賜りました大阪大学産業科学研究所 権田俊一教授に謹んで感謝の意を表します。また、貴重なご教示とご討論を頂きました同大産業科学研究所 朝日一助教授に厚くお礼申し上げます。

本論文作成にあたり、ご指導とご教示を頂きました大阪大学 井澤靖和教授、西川雅弘教授に感謝いたします。本論文に対し御助言、御教示頂きました大阪大学 中井貞雄教授、三間圀興教授、青木亮三教授、中塚正大教授、西原功修教授に感謝いたします。

本論文は、日本電信電話(株)光エレクトロニクス研究所において行った研究をまとめたものであり、本研究を行う機会を最初に与えて頂いた基礎技術総合研究所長 池上徹取締役役に深く感謝いたします。

本研究を行う機会を与えて頂き、さらに本論文をまとめる機会を与えて頂いた光エレクトロニクス研究所 杉浦英雄主幹研究員には入社以来から研究遂行の全般において直接ご指導を頂き、結晶成長技術を基礎からご教示頂きました、この場を借りて心から感謝致します。また研究の当初より有益なご教示とご助言を頂きました光エレクトロニクス研究所 山田武主幹研究員に心から感謝致します。

また本研究を行う機会を与えて頂いた菅田孝之 元光素子研究部長(現、NATC(株) 厚木営業所長)、今村義宏 前光素子研究部長(現、LSI研究所量子デバイス研究部長)、土屋治彦 前集積光エレクトロニクス研究部長(現、通信網総合技術研究所主席研究員)、吉田淳一 集積光エレクトロニクス研究部長に深く感謝いたします。

本研究を遂行する上でご指導とご配慮を頂きました山本瑗夫 集積光エレクトロニクス研究部結晶グループリーダー、森英史 光素子研究部光晶グループリーダー、山口真史 元光素子研究部光能グループリーダー(現、豊田工業大学教授)に深く感謝いたします。また有益な御討論とご協力を頂いた光エレクトロニクス研究所 伊藤義夫主幹研究員、天野主税主任研究員、川口悦弘主任研究員、太刀川正美主任研究員、須郷満主任研究員、松本信一主任研究員、八坂洋主任研究員、曲克明主任研究員、満原学研究員、他ご協力、御討論頂いた光素子研究部ならびに集積光エレクトロニクス研究部の皆様に感謝致します。また膜特性の分析において御協力いただきました機能材料研究部の方々に感謝いたします。

本研究に関する発表論文

I. 学術論文

- 1) H. Sugiura, R. Iga, T. Yamada and M. Yamaguchi,
" Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy of GaAs "
Applied Physics Letters, **54**(1989)335.
- 2) R. Iga, H. Sugiura, T. Yamada and K. Wada,
" Carbon Reduction in GaAs Films Grown by Laser-Assisted Metalorganic
Molecular Beam Epitaxy " Applied Physics Letters, **55**(1989)451.
- 3) H. Sugiura, T. Yamada and R. Iga,
" Mechanism of GaAs Selective Growth in Ar+ Laser-Assisted Metalorganic Molecular
Beam Epitaxy " Japanese Journal of Applied Physics, **29**(1990)L1.
- 4) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada,
" Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy of InP "
Japanese Journal of Applied Physics, **29**(1990)475.
- 5) T. Yamada, R. Iga and H. Sugiura,
" GaAs Corrugation Pattern with Submicron Pitch Grown by Ar Ion Laser-Assisted
Metalorganic Molecular Beam Epitaxy " Applied Physics Letters, **59**(1991)958.
- 6) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada,
" Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy of InGaAs "
Japanese Journal of Applied Physics, **30**(1991)L4.
- 7) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada,
" Growth Rate Suppression of InGaAs Film Grown by Laser-Assisted Chemical Beam
Epitaxy " Applied Physics Letters, **62**(1992)1423.
- 8) H. Sugiura, R. Iga, and T. Yamada,
" Laser-Assisted Chemical Beam Epitaxy for Selective Growth "
Journal of Crystal Growth, **120**(1992)389.
- 9) T. Yamada, R. Iga and H. Sugiura,
" Double-Wavelength Laser Array with InGaAsP/InGaAsP Multiple Quantum Well Grown by
Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy "
Applied Physics Letters, **61**(1992)2449.

- 10) R. Iga, T. Yamada and H. Sugiura,
" Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy of InGaAsP "
Japanese Journal of Applied Physics, **32**(1993)L473.
- 11) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada,
" Selective Growth of III-V Semiconductor Compounds by Laser-Assisted Epitaxy "
Semiconductor Science and Technology, **8**(1993)1101.
- 12) R. Iga, T. Yamada and H. Sugiura,
" A New Technique for Fabricating InGaAsP Superlattice by Laser-Assisted
Metalorganic Molecular Beam Epitaxy "
Journal of Crystal Growth **136**(1994)273.
- 13) R. Iga, T. Yamada and H. Sugiura,
" Lateral Bandgap Control of InGaAsP MQW by Laser-Assisted MOMBE for
Multi-Wavelength Laser Array "
Applied Physics Letters **64**(1994)983.

II. 国際会議発表

- 1) H. Sugiura, R. Iga and T. Yamada,
" Selective Growth of GaAs Films by Ar Ion Laser-Assisted Metalorganic Molecular Beam
Epitaxy "
31th Electronic Materials Conference, June, 1989
- 2) T. Yamada, R. Iga and H. Sugiura,
" Laser-Assisted MOMBE Growth of GaAs Striped Pattern with 4 μ m Pitch "
16th International Symposium on GaAs and Related Compounds,
Karuizawa, September, 1989
- 3) R. Iga, H. Sugiura and T. Yamada,
" Ar Ion Laser-Assisted MOMBE and Selective Growth of InGaAs "
22nd Conference on Solid State Devices and Materials,
Sendai, August, 1990
- 4) H. Sugiura, R. Iga and T. Yamada,
" Laser-Assisted CBE for Selective Growth "
3th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques,
Oxford, September, 1991

- 5) T. Yamada, R. Iga and H. Sugiura,
" Laser-Assisted CBE Growth of Double-Wavelength Laser Array "
34th Electronic Materials Conference, June, 1992
- 6) R. Iga, T. Yamada and H. Sugiura,
" In-situ Bandgap Engineering of InGaAsP MQW by Laser-Assisted MOMBE and its
Application to Multi-Wavelength Laser Array "
35th Electronic Materials Conference, Santa barbara, June, 1993
- 7) R. Iga, T. Yamada and H. Sugiura,
" A New Technique for Fabricating InGaAsP Superlattice by Laser-Assisted
Metalorganic Molecular Beam Epitaxy "
4th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques,
Nara, August, 1993
- 8) H. Sugiura, R. Iga, and T. Yamada,
" Electroabsorption and Modulator Characteristics of InGaAsP MQW Laser Structure
grown by Laser-Assisted MOMBE "
4th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques,
Nara, August, 1993

Ⅲ. 国内学会発表

応用物理学会

- 1) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、3月、1989年、千葉大学
" レーザ照射MOMBE法によるGaAs膜の選択成長(I): 基板温度依存性"
- 2) 杉浦英雄、伊賀龍三、山田武、3月、1989年、千葉大学
" レーザ照射MOMBE法によるGaAs膜の選択成長(II): メカニズムの検討"
- 3) 山田武、杉浦英雄、伊賀龍三、3月、1989年、千葉大学
" レーザ照射MOMBE法によるGaAs膜の選択成長(III): Raw materials"
- 4) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、10月、1989年、福岡工業大学
" レーザ照射MOMBE法によるGaAs膜の選択成長(IV): レーザ照射による炭素混入
の低減効果"
- 5) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、10月、1989年、福岡工業大学
" レーザ照射MOMBE法によるInP膜の選択成長"
- 6) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、3月、1990年、東洋大学
" レーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長"

- 7) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、10月、1990年、岩手大学
" レーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長(II): 成長抑制現象"
- 8) 山田武、杉浦英雄、伊賀龍三、10月、1990年、岩手大学
" レーザ照射MOMBE法によるGaAs膜の選択成長(V): サブミクロンパターン"
- 9) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、3月、1991年、東海大学
" レーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長(III): 成長抑制メカニズム"
- 10) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、10月、1991年、岡山大学
" 圧力制御による原料供給法を用いたInGaAs膜のCBE成長"
- 11) 伊賀龍三、山田武、杉浦英雄、3月、1992年、日本大学
" レーザ照射CBE法による2波長レーザアレイの作製(I): レーザ照射による
膜特性の変化"
- 12) 山田武、伊賀龍三、杉浦英雄、3月、1992年、日本大学
" レーザ照射CBE法による2波長レーザアレイの作製(II): レーザ特性"
- 13) 山田武、伊賀龍三、杉浦英雄、10月、1992年、関西大学
" レーザ照射CBE法による2波長レーザアレイの作製(III): 1.5 μ m/1.3 μ mレーザ"
- 14) 伊賀龍三、山田武、杉浦英雄、3月、1993年、青山学院大学
" レーザ照射MOMBE法による超格子構造の作製"
- 15) 山田武、伊賀龍三、杉浦英雄、3月、1993年、青山学院大学
" レーザ照射MOMBE法による多波長レーザアレイの作製"

その他の研究会

- 16) 伊賀龍三、杉浦英雄、山田武、
" Arレーザ照射MOMBE法によるInGaAs膜の選択成長"
混晶エレクトロニクスシンポジウム、伊豆長岡、7月、1989年
- 17) 山田武、伊賀龍三、杉浦英雄、
" レーザ照射MOMBE法によるIII-V族化合物半導体の選択成長"
応用電子物性分科会、研究報告、東京、10月、1992年

