

Title	III-V 族化合物半導体混晶系ヘテロ構造の結晶成長に 関する研究
Author(s)	小林, 直樹
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/691
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Ⅱ−V族化合物半導体混晶系 ヘテロ構造の結晶成長に関する研究

小林直樹

「Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体混晶系

ヘテロ構造の結晶成長に関する研究」

				目、次	
第	1	章	序	論	1
			参考	文献	5
第	2	章	液相	エピタキシャル成長法による波長 1.6μm 以上の発光波長を持つ	
			半導	体レーザの作製	6
	2.	1	はじ	めに	6
	2.	2	波長	1.6μ m 以上の発光波長を持つⅢ - V 族化合物半導体混晶系	6
	2.	3	液相	エピタキシャル成長(LPE)の成長装置と結晶評価	8
		2. 3.	1	成長装置	8
		2. 3.	2	成長用ボート	10
		2. 3.	3	結晶評価	11
	2.	4	InGa	AsSb4元混晶系のLPE成長	11
		2. 4.	1	GaSb基板上のIn _x Ga _{1-x} Asy Sb _{1-y} LPE 成長	12
		2. 4.	2	In*Gaı-* Asy Sbı-y / Al*'Gaı-*'Asy'Sbı-y'/GaSbダブルヘテロ	
			(Double Hetero;DH) 構造ウェハのLPE成長	17
		2. 4.	3	InAs基板上のIn _{1-x} Ga _x As _{1-y} Sb _y LPE成長	19
		2. 4.	4	Inı-* Ga* Ası-y Sby / InAs DH ウエハのLPE成長	22
	2.	5	InAs		23
		2. 5.	1	InAs基板上のInAs _{1-*-y} P _* Sby LPE成長	24
		2. 5.	2	InAs _{I-x-y} P _x Sb _y DHウエハのLPE成長	28
		2. 5.	3	InAs _{I-x-y} P _x Sby 連続グレーディング層を用いたInAsSbL P E 成長	29
	2.	6	InGa	AsSb4元混晶系およびInAsPSb 4元混晶系の正則溶液近似による	
			相図	の検討	31

2	2. 7	1.	6µm 以.	上の発力	光波長を	持つ半	導体レ	ーザ	••••••••••	••••••••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	36
	2. 7	. 1	素子作	製技術	および特	性測定	装置	• • • • • • • • •	••••••••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • •	•••••••••••••••	36
	2. 7	. 2	In _* Ga	I-X AS3	,Sbı-y /	'Al _ж ʻ	Gaı-×'	'Asy'	Sb _{1-y} '	DHレーサ	「の発振物	特性	37
	2. 7	. 3	InAs ₁₋ ,	_{н-у} Р _н	Sb,DH V	ーザの	発振特	性 …	•••••			••••	41
	2. 7	. 4	InAsSb	レーザ	••••		•••••••	•••••••	••••••	•••••••••••		•••	51
2	. 8	まと	.w	· • • • • • • • • • •		••••••	••••	•••••	••••••	•••••		••••	53
		参考	き文献・		· · · · · · · · · · · · · ·	••••••	••••		••••••••••			•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	54

第3章	液相エピタキシャル成長法の限界	55
3. 1	はじめに	55
3. 2	ヘテロ界面急峻性	55
3. 3	混晶内組成均一性	57
3. 4	溶解度ギャップの影響	57
3.5	まとめ	58
	参考文献	59

第4章	亡 有機	金属熱分解気相成長(MOCVD)法	60
4. 1	はじ	めに	60
4. 2	МC	C V D 法の成長原理	62
4. 3	MC	C V D 成長装置	64
4.4	МО	CVD成長工程	70
4.5	GaA	のMOCVD成長	72
4	. 5. 1	常圧成長と減圧成長の比較	73
4	. 5. 2	GaAsのMOCVD成長における不純物取り込み機構	75
4.6	AlGa	Asの M O C V D 成長	76
4	. 6. 1	メチル系有機金属を用いたAlGaAs成長	77
4	6.2	エチル系有機金属を用いたAlGaAs成長	79
4	. 6. 3	AlGaAs成長におけるメチル系およびエチル系有機金属の比較 {	81

4.	6.4 AlGaAs層へのSiドーピング	83
4. 7	GaAs/AlGaAsヘテロ界面急峻性の評価	87
4. 8	まとめ	88
	参考文献	88

第5章	選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長	91
5.1	はじめに	91
5. 2	メチル系有機金属を用いた選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長	93
5.3	エチル系有機金属を用いた選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長	96
5.4	エンハンスメントモードFETの試作と特性評価	97
5.5	まとめ	99
	参考文献	100

第	6	章	結	論	•••	•••	• • •		•••	•••	• • • •	•••	• • •	• • •	• • •	• • • •	•••	• • •	• • •	• • • •	• • •	•••	• • •	•••	•••	• • •		• • • •	•••	•••	•••	• • •	••••	••••	• • • •	10	01
			謝	辞	•••	•••	•••	•••	•••	•••	••••	•••	• • •	• • •	•••	• • • •	• • •	•••	•••	••••	•••		• • •	•••		• • •	• • •	• • •	•••	•••	•••	•••	••••	••••	• • • •	11	03
			主論	i文リ	ス	ŀ			•••	•••	••••	•••	• • •	•••	• • •	••••	•••	• • •	• • •	• • •	•••	• • •	•••	••		•••	• • •	•••	•••	•••	•••	•••	••••	••••	• • • •	1	04
			参考	論文	IJ	ス	ኑ		•••	••	••••	• • •	•••	• • •	•••	••••	• • •	•••	• • •	•••	•••	•••	•••	••	•••	•••		•••	•••	•••	•••	•••	••••		••••	1	05

第1章 序 論

化合物半導体混晶とは,二種類以上の化合物半導体が適当な比率で混じりあった結晶のこと である。Ⅲ-V族化合物半導体では,GaNのようにウルツ鉱型の結晶構造を持つものもあるが, ほとんどはせん亜鉛鉱型である。このために異なった複数種のⅢ-V族化合物半導体の間で任 意の組成比で混晶をつくることが可能な場合が多い。1種の元素を共通にする2種の2元系間 で混晶をつくると,エネルギギャップ,または格子定数をある範囲内で任意に変化させること ができる。

しかしながらこのような3元系混晶では,エネルギギャップと格子定数を独立に変化させる ことはできない。これに対し4元系混晶では,2つの自由度が存在し,エネルギギャップと格 子定数を独立に変化させることが可能である。

主な III - V族化合物半導体間の混晶系の格子定数とエネルギギャップ(または波長)の関係 をFig.1-1 に示す。実線および破線は3元系を示し,破線は間接遷移領域を示す。垂直に引か れた実線は,それぞれGaAs, InP, InAsおよびGaSbに格子整合した4元混晶系を示している。 ただし、この図に示した混晶系は、全域にわたって必ずしも完全固溶というわけではなく、In GaAsSb系, AlGaAsSb系などには、いわゆる溶解度ギャップが現れる。

このように、田-V族化合物半導体では、混晶系を含め広い波長領域をカバーでき、注入発 光効率が他の半導体と比べて比較にならないほど大きく、また電子移動度がSiに比べて大きい ことから半導体レーザ、発光ダイオード、光検出器等のオプトエレクトロニクス材料およびGa AsICなどの高速電子デバイス材料として実用的に重要な地位を占めるようになった。特にこれ ら混晶を用いた半導体へテロ構造デバイスは近年急速な研究開発が進み、田-V族化合物半導 体混晶およびそれを用いたヘテロ構造の研究開発は今後さらに発展していくと考えられる。田 -V族化合物半導体混晶およびそれを用いたヘテロ構造デバイスの研究開発の過程における歴 史的なトピックスをTable 1.1 に示した。これらのうちGaAs/AlGaAs, InGaAsP/InP 二重ヘテロ 構造(DH)レーザは、光通信用光源として現在使われているものである。

Table 1.1 からわかることは、二重ヘテロ構造のようなサブミクロンの活性層を持つものか 。 ら、100 Aを切る非常に薄い半導体層から構成された量子井戸構造、超格子構造などの極微細 ヘテロ構造デバイスへと研究開発対象が変化していることである。しかもそれらヘテロ構造成 長手段も、液相エピタキシャル法(Liquid Phase Epitaxy;LPE)から、分子線エピタキシー法

- 1 -

(Molecular Beam Epitaxy, MBE)へと微細構造作製に適した成長技術へと変化している。



semiconductor alloys.

この表には挙げなかったが、AlGaAs, InGaAsP 以外の他の混晶系の成長も試みられている。

Year	Heterostructure Device	Growth method	Result
1970 ')	GaAs/AlGaAs double	LPE	Room temperature
	heterostructure (DH) laser		CW operation(0.8μm)
1976 2)	InGaAsP/InP DH laser	LPE	Room temperature
			CW operation $(1, 3 \mu m)$
1975 ³⁾	GaAs/AlGaAs multi-quantum	MBE	Lasing operation
	well heterostructure(MQW) laser		between quantum states
1978 4)	Modulation doped GaAs/AlGaAs	MBE	High electron mobility
	superlattice		of two dimensional electron gas(2DEG)
1980 5)	Selectively doped GaAs/AlGaAs	MBE	Extremely high 2DEG mobility
	single heterostructure		and application to high speed FET

Table 1-1. III - V Compound semiconductor heterostructure devices.

本論文では,極低損失光ファイバー実現の可能性が指摘され,次世代の光通信方式として有 望視されている波長 1.6µm 以上のこれまでより長波長の半導体光源作製を目的に,これら長 波長に発光波長を持つ新しい混晶系 InGaAsSb,およびInAsPSb のLPE成長を試み,これら混 晶を用いたDHレーザの開発に初めて成功した経緯を述べている。このような長波長に発光波 長を持つ4元混晶には,溶解度ギャップという不安定固相領域が存在し,成長できる固相領域 が制限されること,なおかつ良質の4元混晶を得るためには,基板と格子整合した混晶を得る ための成長条件が要求される。さらにDH構造の作製においては,活性層にキャリア,光が十 分に閉じこめられるエネルギーギャップ差と屈折率差を持つ閉じこめ層の成長が要求される。 このような二重三重の制約条件の下で,良好な発振特性を持つ半導体レーザが得られたことは, 次世代の光通信方式開発に明るい見通しを与えた。

さらに,前述したように近年超格子などの微細へテロ構造作製技術の開発が望まれており, その場合へテロ界面急峻性,混晶内組成均一性などが要求されるが,LPE法にはこれらの要 求条件において,成長機構からくる原理的な限界があることを明らかにした。

従来より、これら微細ヘテロ構造作製は、超高真空中で原料元素を加熱蒸着するMBE法が 圧倒的に有利であると考えられ、Ⅲ族原料として有機金属を用いる有機金属熱分解気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)は、ヘテロ界面急峻性等においてMBE法に劣 ると言われ、実用的に重要な混晶であるAlGaAs層の高純度成長が困難であると考えられていた。

本論文では、MOCVD法において急峻なヘテロ界面およびAlGaAs3元混晶の高純度成長を 得るための成長技術を初めて開発し、特にこれらの条件が厳しく要求される選択ドープGaAs/n -AlGaAs ヘテロ構造において高移動度2次元電子ガスをMOCVD法で初めて達成した。この ことにより、MOCVD法が微細ヘテロ構造作製技術として優れた能力を持っていることを示 し、MOCVD法がMBE法に比べ量産性に優れていることとあいまって、次世代の超高速素 子の研究開発に大きなインパクトを与えた。

本論文は,以上の事柄について,第2章,第3章,第4章および第5章に論じたものである。 以下,各章について概略を示す。

第2章の「液相エピタキシャル成長法による 1.6µm 以上の発光波長を持つ半導体レーザの 作製」では、次世代の光通信技術において重要となることが予想される波長 1.6µm 以上の発 光波長を持つ新しいⅢ-V族化合物半導体混晶系と、それらを用いた二重ヘテロ構造半導体レ ーザのLPE成長条件およびレーザ発振特性について述べる。 第3章の「液相エピタキシャル成長法の限界」では、ヘテロ界面急峻性,混晶内組成均一性 等の観点から,微細ヘテロ構造作製技術として液相エピタキシャル成長法には原理的に限界が あることを示す。

第4章の「有機金属熱分解気相成長法」では、MOCVD法の成長原理および本論文で開発 したMOCVD装置の設計指針、特にヘテロ界面急峻化、AlGaAs3元混晶の高純度成長におけ る装置への要求条件を述べる。さらにGaAs、およびAlGaAsMOCVD成長工程ならびに成長層 の純度について述べる。

MOCVD装置のガス配管系の徹底した気密性の向上により,酸素不純物の少ないAlGaAsが 得られ,原料ガスの高速ガス切り換えにより、ヘテロ界面遷移層の厚さが3原子層以下である MOCVD法において,最も急峻なヘテロ接合界面が得られた。さらに、アルミニウム原料と してトリエチルアルミニウムを用いることにより、AlGaAsへの炭素混入が極度に抑えられるこ とを示す。

第5章の「選択ドープへテロ構造のMOCVD成長」では、次世代の超高速コンピュータ用 半導体素子として注目されているGaAs/AlGaAs選択ドープへテロ構造のMOCVD成長条件と ヘテロ接合界面にたまる2次元電子ガスの移動度について述べる。

これまで、このようなヘテロ界面の高移動度2次元電子ガスの作製は、超高真空で原料元素 を加熱蒸着する分子線エピタキシー(MBE)法に限られ、MOCVD法では高移動度2次元 電子ガスの作製は困難とされていた。その理由は、GaAsからAlGaAsへと組成が急峻に変化しな いことおよびAlGaAsへの酸素、炭素の不純物混入が著しいことであった。第4章で述べられる ように、ヘテロ界面急酸化およびAlGaAsへの炭素、酸素の混入を極度に減少させたことにより、 ヘテロ界面の2次元電子移動度は、液体窒素温度(77K)で15万 cml/V.sec,液体へリウム温度 (4.2K)で45万 cml/V.secを記録した。これらの値はこれまでに報告されたMOCVD法による 2次元電子ガス移動度の3倍と大幅に向上し、液体窒素温度での移動度は、MBE法で得られ たトップデータにせまるものである。さらに、1 μm のゲート長を持つエンハンスメントモー ドのFETを試作し、室温での相互コンタクダンスが 300mS/mm 以上という、この間隔のゲー ト長では最高の値を示した。

第6章の結論では,以上の成果をまとめるとともに,本研究が次世代の光通信方式ならびに 超高速素子の研究開発に占める大きい役割,さらには,これらの分野における今後の課題につ いて述べる。

- 4 -

<参考文献 >

- I. Hayashi, M. B. Panish, E. W. Foy and F. Sumski;
 Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 109.
- K. Oe and K. Sugiyama : Jpn. J. Appl. Phys.
 <u>15</u> (1976) 2003.
- 3) J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and
 W. A. Nordland, Jr : Appl. Phys. Lett. <u>26</u> (1975) 463.
- 4) R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard and W. Wiegmann: Appl. Phys. Lett. <u>33</u> (1978) 665.
- 5) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu : J. Appl. Phys. <u>19</u> (1980) L225.

第2章 液相エピタキシャル成長法による波長 1.6µm以上

の発光波長を持つ半導体レーザの作製

2.1 はじめに

光通信用レーザの開発の過程を振り返ると、レーザの研究は光ファイバの進歩に触発され てきた感がつよい。たとえばAlGaAs – GaAsレーザの研究が盛んな頃、GaAsの発光波長と当時 の光ファイバの低損失波長域の幸運な一致がしばしば話題になった。また損失が理論的に限 界に近づいたといわれる石英系ファイバの低損失波長域¹⁾を見ると、これまたInP に格子整 合したInGaAsP の発光波長域との間に絶妙な一致があり、これによってInGaAsP は、光通信 用レーザの材料としてまたたく間に重要な地位を築いてしまった。

これに対し,1.6 μ m 以上の長波長帯の半導体レーザは,光通信用光源としてほとんど問題にならず,高分解能スペクトロスコピィ²⁾ や汚染気体検出^{3,4)}など限られた分野への応用が進められてきた。最近石英系ファイバが材料的に完成の域に近づくにつれ,もっと長波長帯に透過域を持つ新しいファイバ材料の研究が散見されるようになった^{5,6)}長波長帯では,レーリ散乱が減少し,素材を選べば原理的に10⁻³dB/km以下という極低損失を実現できる可能性があると考えられており,これがこの研究の主たる動機になっている。もちろんこのような極低損失ファイバが実現するかどうかは現地点ではまったく不明である。しかしながらもし実現すれば2μm以上の長波長帯レーザの重要性は飛躍的に増加するであろう。

長波長帯レーザにはAlGaAs-GaAs, InGaAs-InP レーザに比較していくつかの本質的な問 題がある。たとえば活性領域の材料のバンドギャップエネルギーEg が小さいために,少数 キャリアの寿命に対するバンド間オージェ効果の寄与が大きくなり,内部量子効率は低いレ ベルに制限されてしまう。この効果を軽減するためには低温動作を覚悟しなければならない。 第2章では, Π-V族化合物半導体混晶系を用いた波長1.6μm以上の発光波長を持つ半 導体レーザの作製とその特性について述べる。

2.2 波長 1.6µm以上の発光波長を持つⅡ-V族化合物半導体混晶系

1.6~ 5µm帯の波長帯に相当する直接遷移のバンドギャップエネルギーEgを持つ材料 には、Ⅲ-V族,水銀を含むⅡ-Ⅳ族化合物半導体がある。これらのうち以下では、Ⅲ-V 族化合物半導体について,格子整合条件のもとで,ダブルヘテロ構造を構成しうる材料を中 心に概観する。 Ш-V族化合物半導体では、Ⅲ族元素としてA1、Ga、およびIn、V族元素としてP、 As およびSb を考慮に入れると、9種の2元化合物のほかにこれらの組合せにより、4元 混晶として9種のⅢ×Ⅲ'_{1-×} V_y V'_{1-y} 混晶系、6種のⅢ×Ⅲ'_y Ⅲ''_{1-×-y} V(また はⅢV× V'_y V''_{1-×-y}) 混晶系が存在する。これらの混晶系は特別な場合として18種の 3元混晶を含んでいる。 Fig. 2-1 はこれらの混晶系の直接遷移のEg に対応する波長範囲 を示したもので、太線部分は、この範囲のうち安定な2元化合物基板に格子整合する混晶領 域を表している。a、b、cおよびdは、それぞれGaAs、InP、GaSb およびInAs基板に対応 する。斜線部分は溶解度ギャップが存在する組成領域を示しており、この範囲では安定な固 相が得られない。ⅢV× V'_y V''_{1-×-y} の一種であるAlAsPSb は混晶の全領域で間接遷移 となるため Fig. 2-1 からは除いてある。影の部分は 1.6~ 5µm帯の波長帯を示している。 この図からわかるように、この波長帯に対応し、上記の2元結晶に格子整合しうる混晶系は、 2元結晶としてInAsまたはGaSbを用いた場合のAlInAsSb、InGaAsSb、InAsPSb の3種のみで ある。次節からは、これらのうちInGaAsSb、InAsPSb の2つの系における結晶成長条件、特 に良質の4元混晶を得るために、使用する基板と4元混晶層が格子整合する成長条件、レー ザ作製等について述べる。



Fig. 2-1. Possible emission wavelengths corresponding to the direct band gap energy of III - V quaternary semiconductor materials composed of Ga, In and Al for III group elements and P, As and Sb for V group elements. Hatched regions show the extent of miscibility gap. Black areas labeled a, b, c, and d represent emission wavelength ranges of quaternary alloys lattice-matched to GaAs, InP, GaSb and InAs substrates, respectively.

2.3 液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy ; LPE)の成長装置と結晶評価

2.3.1 成長装置

均一で良質なエピタキシャル層を得るためには、温度の均一性と制御性の良い電気炉および高純度のガス系が必要である。結晶成長に用いた装置の構成を Fig. 2-2 に示す。以下各コンポーネントについて簡単に述べる。

(1) 電気炉

実験に用いた電気炉は,東京エレクトロン社製のVF-100型電気炉で,構成は3ゾ ーンであり,それぞれのゾーンを調整すると 600~ 800℃の温度範囲で 0.1℃/ 100mm の均熱性が得られる。冷却速度は、 0.1℃~ 0.3℃/分の範囲で安定である。また炉体は、カンタルA-1を使用している。

(2) 排気装置

排気にはロータリーポンプおよびソープションポンプを用いた。ロータリーポンプと 成長系との間には、オイルの逆拡散を防ぐために液体チッ素トラップをもうけた。到達 真空度は約10⁻³Torrである。

(3) 成長管

成長管および内部に装塡するカーボンボートを操作するためのプッシュロッドは,高 純度石英を用いた。成長管とステンレスフランジの接続部はすべてパーフロン製0リン グを用いた。

- (4) ステンレスフランジ
 ステンレスフランジの接続部はすべてパーフロン製〇リングとスエジロックのステン
 レスコネクタを用いた。
- (5) 配管系

ステンレスチューブを用いて配管し,接続部およびコックもスエジロックのステンレ ス製のものを用いた。又,液体チッ素トラップもステンレスチューブをヘリカル状にし て用いた。水素は,パラジウム膜の水素透過原理を用いた純化器で純化した。この純化 器は,水素純度99.99999%以上,残留酸素 0.1ppm 以下,露点-70℃以下の値が保証さ れている。



Fig. 2-2. LPE Growth Apparatus.

2.3.2 成長用ボート

実験に用いた2種類のボートを Fig. 2-3 に示す。いずれも高純度カーボンを用いてあ り、使用前に王水処理,脱イオン水洗浄, 900~1000℃での真空ベーキング, 900℃での 水素雰囲気中でのベーキングをほどこした。以下2種のボートについて簡単に述べる。 (a) 相図決定用ボート(Fig. 2-3 (a))

LPE成長では、液相線、固相線を実験により求めることが最も重要な作業である。 液相線は、成長溶液中の各原子の溶解度を調べることにより求まり、固相線は、その成 長溶液から成長した固相の組成分析から求まる。 Fig. 2-3 (a)で1 は成長用基板、2 は 未飽和の溶液をその上にのせて飽和をとるためのソース用基板、3 は熱ダメージを受け た成長用基板表面層を溶かし、(エッチバック)ぬぐい去ることによって清浄な表面を 得るための溶液、4 は未飽和の成長用溶液を示している。図では、一定温度に炉を保っ て、未飽和の成長用溶液をソース用基板で飽和をとっている時の様子を示しているが、 飽和に達した後、スライダー5を動かして、成長用基板を溶液3で軽くエッチバックし た後、成長用基板を飽和成長用溶液4の下にもちこみ適当な過飽和度、冷却速度のもと で成長をおこなう。液相線の一点は、初期に仕込んだ未飽和溶液4の組成と、ソース用 基板の減少量から求まり、この液相線上の一点に対応する固相線の一点は、成長したエ ビクキシャル層の組成分析より求めることができる。この方法をソースシード法とよぶ。

このボートは、上記(a)で述べた相図決定用ボートで求めた液相組成をもとに、ダブル ヘテロ構造などの多層エピタキシャル成長をおこなうためのボートである。その構造は、 上部の溶液だめの溶液を、下部の溶液だめに押し出した後、成長基板がスライドしてそ の下に入る構造になっている。又下部の溶液だめから押し出された溶液は、もう一つの 上部溶液だめにおさまる構造になっている。このボートの上部の溶液だめから下部の溶 液だめへの溶液の注入口は極めて狭く(0.5mmスリット又は0.5mm々の穴の列)形成さ れている。このため、溶液表面に生じやすい酸化物等、結晶の質、成長に悪影響を及ぼ すものは、下部の成長溶液だめに入りこみにくく、成長基板とは、中心部分の新鮮な成 長溶液を基板に接触させることができる。



Fig. 2-3. Sliding Boats.

2.3.3 結晶評価

エピタキシャル層の格子定数は、CuのKα」線をX線源とし、InP単結晶を第1結晶 とするX線2結晶法により求めた。又エピタキシャル層の固相組成は、EPMA

(Blectron Probe Micro Analysis)で求めた。装置は日本電子製JSM-35で,励起電 E25keV, In - Lα, Ga - Kα, As - Kα, P - Kα, Sb - Lα線を用い,標準 試料としては,混晶組成に応じて, GaAs, InP などの2元化合物を使った。測定結果には, 原子番号補正,吸収補正,ケイ光励起補正をおこない,その結果を固相組成とした。

2.4 InGaAsSb4元混晶系のLPE成長

この4元系は、GaSbおよびInAsに格子整合する組成を持つ。 Fig. 2-4 はInAs - InSb -- GaAs - GaSb擬4元系組成平面上での格子定数とEg の変化を示したもので、実線は等Eg 線,破線は等格子定数線を示す。この系では、GaSb基板に対しては、混晶をIn x Ga 1-x As y Sb 1-y と表わすと y = 0.91 x, In As 基板に対しては y = 0.92 x + 0.08上の混晶 組成が格子整合を与える。しかし、この系では、この組成平面上の中央部分からGaAsSb側に 向かって溶解度ギャップ¹⁰が存在し、安定な固相が得られない組成領域がある。このため利 用できる混晶組成はGaSbまたはInAsに近い組成に限られる。 Fig. 2-4 からわかるように、 GaSbに近い組成の混晶は 2 μ m 近傍の発光に適し、InAsに近い組成の混晶からは 3~ 4 μ m の発光が期待できる。



Fig. 2-4. Iso-band gap energy lines and iso-lattice costant

lines in the InGaAsSb quaternary at room temperature. 2.4.1 GaSb基板上のIn ĸ Ga ı-ĸ As y Sb ı-y L P E 成長

GaSb基板は、ソース用基板として、面方位(100)、アンドープpタイプ~10¹⁷cm⁻³、 エッチピット密度 100以下のものと、成長用基板として面方位(100)、Teドープnタイ プ~ 6×10¹⁷cm⁻³、エッチピット密度1000以下の2種を用いた。すべての基板は、アルミ ナで研磨し、10%ブロム・メタノールでエッチングした後、約 1%ブロム・メタノールで 研磨したものを、イソプロピルアルコールで洗浄して使用した。成長溶液用仕込み材料の 精製手順を以下に示す。

- In :エチルアルコール洗浄→塩酸:エチルアルコール(1:10)液でエッチング →エチルアルコール洗浄
- Ga :純度7Nのものをそのまま使用
- GaSb :エチルアルコール洗浄→10%ブロムメタノールでエッチング→イソプロピ ルアルコール洗浄
- InAs :エチルアルコール洗浄→10%ブロムメタノールでエッチング→エチルアル コール洗浄

GaSbに近い組成を持ち, 波長 2µm近傍の発光波長に対応する In x Ga 1-x

As, Sb, -, 4元混晶の(100) GaSb基板上のLPE成長条件は, ノンドープGaSb基板を ソース用基板とするソース・シード法により求めた。 Fig. 2-3 (a)のボートを使用し, 溶 液だめ3には, 成長基板のエッチバック用にGaSb, Ga を, 4には, In, Ga, GaSb, InAsを仕込んだ。まず成長用, ソース用基板とも仕込まずに, 750℃, 30分間, 溶かし込 みをおこない, 続いて両方の基板を仕込んで 527℃において30分間飽和をとり, 成長用基 板表面を未飽和のGa + Sb 溶液でエッチバックした後, 525℃から 1℃/分の冷却速度 で成長をおこなった。

格子整合条件は,液相中の In 原子分率 X を固定し, As 原子分率 X を変化させる Ιn As ことによって得られたエピタキシャルウェハの(004)面反射X線ロッキングカーブを測定 0 することにより求めた。 Fig. 2-5 に, X を固定した時の、エピ層と基板との格子不整 ln 合比Δ a / a (= (a E P I - a GaSb) / a GaSb)のX 依存性を示した。ここで a は格 As 子定数を示す。この図上の実験点は,いずれも鏡面が得られたものである。しかし | Δ a / a | が 0.2%程度以上になると、エピタキシャルウェハの表面に格子編のクロスハッチ が観察された。 Fig. 2-6 に,エピタキシャルウェハの(004) 面反射 X 線ロッキングカー ブの1例を示す。このエピタキシャルウェハは、X = 0.12で成長させた比較的大きな格 In 子不整合比を持つ($\Delta a / a = -0.15\%$)もので,エピ層と基板のピークを同一スキャン で観察するために,エピ層をCH₃COOH:HNOュ:HF=20:9:1 のエッチング液で 4μm厚にまで落して測定した。エピ層のピークの半値幅は、24秒とシャープであり、こ の組成では、成長方向の特定成分の偏析による影響はほとんどない。しかし、X ľn AS を増加して、よりInAsを含んだ混晶を成長させようとすると、偏析によるエピ層のロッキ ングカーブのひろがりが観察された。 Fig. 2-7 はX = 0.48, X = 0.333, Ga Ιn 0 X = 0.00054 , X = 0.186 で成長させたエピタキシャルウェハの X 線ロッキングカー As Sb ブである。ステップエッチング(エッチング液はCH₃COOH:HNO₃:HF=20:9 :1)により,エピ層のプロファイルから基板ピークより離れた部分が消失することから、 明らかに偏析が起こっている。



Fig. 2-5. The lattice mismatch ($\Delta a/a$) as a function of X at ℓ As X = 0.12, 0.19, 0.29, 0.39 and 0.48. In



Fig. 2-6. An X-ray diffraction curve for the wafer with ℓ lattice mismatch ($\Delta a/a=-0.15\%$) grown at X = 0.12. In

EPITAXIAL LAYER THICKNESS



Fig. 2-7. X-ray diffraction curves.

Q

 これは、Asの分配係数が大きいことによる成長方向のAsの濃度勾配のためである。
 Fig. 2-8 に、格子整合条件を与える液相組成間の関係を示した。表2-1 に、格子整合条件を与える液相組成ならびに対応する固相組成を示す。この表から、Inの分配係数(x
 イX)は0.15から0.2 と小さく、Asの分配係数(y/X)は 130~150と大きい値 In
 を示した。

 X を固定して,X を格子整合条件以上に過剰に加えた場合,固相の分離が観察され In As l
 た。 Fig. 2-9 の写真は,X =0.39,X =0.00058 の成長溶液から成長したエピタキ In As
 シャルウェハのへき開面をHF:H2O2:H2O=1:1:10のエッチング液でエッチン
 グして顕微鏡観察した写真である。色から判断して4相に分離している。一番上の相は、 ワイプされずに残った溶液が急冷されて成長した相である。その他A,B,Cのそれぞれ
 の固相組成を Fig. 2-10に示した。色の濃い程As が多く含まれている。

各組成についてVegardの法則から算出した格子不整合比は, Fig. 2-10のようになり分離の様子がよくわかる。この現象はこの混晶系で, As の固相組成が増え, 溶解度ギャッ プに近づいたことにより, 不安定な固相領域の成長を避けようとするために成長層が比較 的安定な層に分離したことによるものであると考えられる。



Fig. 2-8. The relation between X and the atomic fractions of In ℓ ℓ ℓ ℓ the remaining three components (X , X , and X), Ga As Sb which gives a lattice-matched condition to GaSb.

Table 2-1. Melt compositions and the corresponding solid compositions.

Melt o	compositi	on		Solid co	mposition	l.	
In	Ga	As	Sb	Å			
0.12 0.19 0.29 0.39 0.48	0.805 0.715 0.586 0.457 0.333	$\begin{array}{c} 0.\ 00012\\ 0.\ 00019\\ 0.\ 00029\\ 0.\ 00040\\ 0.\ 00054 \end{array}$	0.075 0.095 0.124 0.153 0.186	In0.018 In0.031 In0.051 In0.072 In0.092	GaO. 982 GaO. 969 GaO. 949 GaO. 928 GaO. 908	As0.016 As0.027 As0.044 As0.063 As0.080	Sb0.984 Sb0.973 Sb0.956 Sb0.937 Sb0.920



- A) In_{0.073}Ga_{0.927}As_{0.083}Sb_{0.917}
- B) In_{0.062}Ga_{0.938}As_{0.069}Sb_{0.931}
- C) In_{0.076}Ga_{0.924}As_{0.025}Sb_{0.975}

Fig. 2-9. A view of the etched cleaved surface of grown wafers.



Fig. 2-10. The lattice mismatch ($\Delta a/a$) as a function of X ℓ As at X = 0.39.

0

2.4.2 In x Ga 1-x As y Sb 1-y / Al x' Ga 1-x' As y' Sb 1-y' / GaSbダブルヘテロ (Double Hetero; DH) 構造ウェハのLPE成長

InGaAsSb4元系では、GaSbに近い組成の混晶は、波長 2μm 近傍の発光に適している。 しかしながら、この4元系では、格子整合条件のもとでは、Eg の増加と共に屈折率も大 きくなるため、閉込め層としてEg の大きい混晶を用いても光の閉込めは不可能である。 したがって、光とキャリアの閉込めを同時に実現するためには、別の混晶系を用いる必要 がある。GaSbに近い組成を持つ 2μm 近傍の活性領域に対しては、閉込め層としてGaSbに ^{13,14)} 格子整合したAlGaAsSbを用いることができる。この場合、屈折率差は2元化合物の直線近 似より見積もると、約 2.6% InGaAsSb層の方がAlGaAsSb層よりも高くなる。

閉込め層に用いたGaSbに格子整合したA1 0.2 Ga 0.8 AS 0.02Sb 0.98の成長条件は, A1 0.2 Ga 0.8 Sb の成長条件にAs を除々に加えることによって求めた。各層の成長 溶液組成,成長開始温度Tg,成長時間を下に示す。すべての層とも, 1℃/分の冷却速 度で成長した。

ド部閉込め層: X = 0.00835, X = 0.943, X = 0.00835, A1 Ga As ℓ X = 0.04, Tg = 530℃, 5分 Sb

-17 -

 ℓ = 0.586, X = 0.00029, l 活性層 : X = 0.29, Ιn l Х = 0.124, Tg = 525℃, 10秒 Sb 0 l X = 0.951, X 上部閉込め層:X = 0.008,= 0.004.Ga A 1 l Х = 0.037, Tg = 525℃, 5分 Sb l = 0.045, Tg = 520℃, 2分 キャップ層 = 0.955. Х : X Ga Sh

成長用ボートは、 Fig. 2-3 (b)に示した多層成長用ボートを使用した。成長の際注 意したことは、1回目の溶液の溶かし込みの際に、基板、A1、ドーパント(pタイプド ーピング用にZn, nタイプドーピング用にTe ドープのGaSb基板を用いた)を仕込まず に、 750℃で30分間溶かし込んだことである。これは、基板の熱ダメージを防ぐこと、な らびに基板を仕込む際にA1の酸化を防ぐこと、ならびにZn, Te の蒸発汚染を防ぐこ とのためである。得られたDHウェハのへき開面をエッチング(エッチング液HF:H₂ O₂:H₂O=1:1:10)して、顕微鏡観察した写真を Fig. 2-11に、成長に用いた温度 プログラムを Fig. 2-12に示した。



Fig. 2-11. A view of the etched cleaved surface of DH wafers and a band gap profile.



Fig. 2-12. Temperature program for multilayers epitaxial growth.

2.4.3 In As 基板上のIn I-x Ga x As I-y Sb y LPE成長

波長 3~ 4µmの発光が期待できるInAs近傍の組成を持つInGaAsSbをGaSb基板上に成長 させる場合,通常のLPE成長法では成長溶液が基板を溶かすというエッチバックがおこ る。したがってこの領域の混晶のLPE成長には、InAs基板を使用した。

InAs基板は、ソース用基板として面方位(100) アンドープ n タイプ 2×10¹⁶ cm⁻³、エッ チピット10⁴ 以下,成長用基板として Sn ドープ n タイプ 3~ 8×10¹⁷ cm⁻³の 2 種を用い た。基板の研磨、エッチングは、GaSb基板と同様の方法でおこなった。成長溶液用仕込み 材料は、In、InAs、InSb、GaSb、Sb を用い、Sb (純度 6 N)はエッチングせずに用 いた。

結晶成長条件は、ノンドープInAs基板をソース用基板とするソース・シード法を用いた。 飽和温度、成長開始温度および冷却速度は、それぞれ 650℃、 647℃および 1℃/分であ った。 Fig. 2-13にInAs基板とほぼ格子整合している(Δ a / a = 0.03%)エキタピシャ ルウェハの表面写真を示した。

ほとんど格子整合しているにもかかわらずas・grown 表面には,うろこ状のモホロジー が観察される。このモホロジーは,再現性よく観察された。成長速度は,10分間で約 9μ m成長し,その成長層のΕΡΜΑ線分析によると特定成分の偏析は観測されなかった。又 約 1μmの厚さにまでエピ層をエッチング(CH₃COOH:HNO₃:HF=20: 9: 1)したエピ層の(004)面反射X線ロッキングカーブの半値幅は約20秒であり,結晶学的 には良質の結晶であることがわかった。表2-2 に実験で求めた液相・固相間の関係を示す。



AS-GROWN SURFACE In_{0.91}Ga_{0.09}As_{0.91} Sb_{0.09} on (001)InAs



Fig. 2-13. Photograph of Ino. 91 Gao. 09 Aso. 91 Sbo. 09 epitaxial growth

on (001) InAs substrate.

Table2-2. Melt compositions and the corresponding solid compositions.

Melt L X In	compositi l l X X Ga A	on 2 L X s Sb	لا Ga/	/x ^l In	x /x Sb /X	Solid L In	compositi	o n	
0.5 0.492 0.397 0.383 0.382 0.380 0.380 0.270	0.0 8 0.00719 1 0.00593 2 0.00314 2 0.00386 6 0.00562 8 0.00369	$\begin{array}{c} 0.\ 0407\\ 0.\ 0338\\ 0.\ 0376\\ 0.\ 0430\\ 0.\ 0410\\ 0.\ 0402\\ 0.\ 0553 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0. \ 4593 \\ 0. \ 4662 \\ 0. \ 5594 \\ 0. \ 5701 \\ 0. \ 5730 \\ 0. \ 5736 \\ 0. \ 6701 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0. \ 0\\ 0. \ 0146\\ 0. \ 0149\\ 0. \ 0082\\ 0. \ 0101\\ 0. \ 0148\\ 0. \ 0136 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0. \ 919 \\ 946 \\ 1. \ 409 \\ 1. \ 488 \\ 1. \ 499 \\ 1. \ 507 \\ 2. \ 475 \end{array}$	InAs0.88 In0.846 In0.85 In0.91 In0.886 In0.84 In0.847	Sb0. 12 Ga0. 154 Ga0. 15 Ga0. 09 Ga0. 114 Ga0. 16 Ga0. 153	As0.90 As0.92 As0.91 As0.915 As0.91 As0.91 As0.94	Sb0.10 Sb0.08 Sb0.09 Sb0.085 Sb0.09 Sb0.09 Sb0.06

を変化させた時の固相組成の変化を示す。液相中の Fig. 2-14, 2-15 KX , X Sh Ga Ⅲ族元素(Ⅴ族)の濃度は、固相中のⅤ族(Ⅲ族)元素の組成に影響しないことがわかる。 0 /X = 0.946以上にX Fig. 2-15で注目すべきことは, X を増やしていくと, Sb In 固相中のSb が減少していることである。これは、後述するが、InAs近傍の組成を持つ In_{1-x} Ga x As_{1-y} Sb y の融点が、InAsからx, yが増加するにつれ、急激に減少 することと対応している。すなわち、この成長温度では、液相中のSb 濃度を増やしても 融点の制限があるため単純に固相中のSb 組成は増加しない。同様な現象は、InAsSb3元 3元素でも観察されている。この系では、InAs-InSb擬2元液相(X = 0.5, X + X = 0.5) As Sb Ιn









ℓℓ ofX/X SbIn

2.4.4 In 1-* Ga * As 1-* Sb * / In As DHウェハのLPE成長

波長3~4µmの発光が期待できるInAsに近い組成を持つInGaAsSbを活性領域とし て用いる場合、ダブルヘテロ構造の形成は困難である。その理由は、この領域の混晶は屈 折率が小さいため、閉込め層としてAlGaAsSbを用いても十分な光の閉込めが実現しそうに なく、加えてGaSbを多量に含む固相(閉込め層に対応)上にInAsを多量に含む活性層を成 長させることは、通常の液相エピタキシャル成長法では困難だからである。ここでは、わ ずかながら、光、キャリアの閉込めが期待できるInGaAsSb/InAsDH構造のLPE成長に ついて述べる。Fig.2-16に示したように、活性層Ino.91Gao.09Aso.91Sbo.09の 上にInAsを成長させようとすると、冷却速度、InAs成長溶液の過飽和度のいずれを上げて もエッチバックがおこる。この場合、InAs成長溶液の過飽和度は5℃、冷却速度は3℃/ 分であった。この様に、下地結晶に少しでもSbが入っていても、通常のLPE成長で、 InAsを多量に含む固相を成長させることは困難であるとがわかる。この問題を解決するた めに、InAsの成長温度を下げて結晶成長を試みた。 Fig. 2-17は, 650℃でInGaAsSbを成 長後、炉を 525℃に急冷し、 1℃/分の冷却速度でInAsを成長したものである。比較的平 坦なヘテロ界面が得られている。しかしこの系は、半導体レーザダイオードで重要となる pnヘテロ接合界面の質が悪いことが予想され、実際発振には致らなかった。



Fig. 2-16. A view of the etched cleaved susrface of InGaAsSb/InAs double heterostructure epitaxial wafers.



Fig. 2-17. A view of the etched cleaved surface of InGaAsSb/InAs double heterostructure wafers.

2.5 In As 1-x-y Px Sb y 4元混晶系のLPE成長

ⅢVV'V"(またはⅢⅡ'Ⅲ"V)混晶系が、カバーする波長領域は、ⅢⅢ'VV'混 晶系の場合とほぼ同じである。しかしながらミクロな結晶成長の機構には大きな相違がある ものと考えられ、結晶性、欠陥等の点で異なった質の結晶が得られる可能性がある。たとえ ば、Ⅲ×Ⅲ'1-×VyV'1-y混晶系では、4元固相中の2元化合物結合対ⅢV、Ⅲ'V、 ⅢV'、Ⅲ'V'の数分布が結合対の結合エネルギーの違いを反映して、×y、×(1-y) などのストイキオメトリーからずれていることが考えられ,実際の固相では微視的な組成の 乱れが存在することになる。一方 III V V V V (あるいは III II V) 混晶系では、この ような乱れは考えられず,結晶学的に素性が良いことが予想される。 III V V V 混晶系で 2~ 5 μ m の範囲に発光波長を持つものは I n As I-x-y P x S b y だけである。 Fig. 2-18に, M O C V D 成長法によって得られた結果をもとにして描いたこの混晶系の Eg 2 in As 基板との等格子数線を示した。 In As に格子整合する組成は y = 0.47 x (ただし x + y ≥ 1)上で得られる。 In PSb 側には溶解度ギャップがあり,安定な固溶体は得られない。 Fig. 2-18からわかるように,格子整合条件のもとで,x,yが増加すると Eg は増大し、この混 晶系で 2~ 3.5 μ m の波長領域がカバーされる。この系では,屈折率は Eg の増加とともに 減少するため、y (= 0.47 x)の異なる混晶を組合せることにより、十分な光およびキャリ アの閉込め効果を持つダブルへテロ構造を実現できる。



Fig. 2-18. Iso-band gap energy lines and iso-lattice constant lines in the InAsPSb quaternary at 77K.

2.5.1 In As 基板上の In As I-x-y Px Sb y LPE成長

面方位(100) InAs基板上のInAsPSb 結晶成長条件は、ノンドープInAs基板をソース用基板とするソース・シード法により求めた。 Fig. 2-19に、 536℃で飽和した後、過飽和0

で, さらに 0.2℃/分の冷却速度でもって成長させる equilibrium

cooling 法で60分間成長したエピタキシャルウェハの(004) 面反射X線ロッキングカーブ を示した。(a)は、エピ厚 9µmのas・grown のプロファイルで、(b)、(c)は硫酸系エッチン グ液(H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=1:16:1)で、エピ厚 5µm、 1µmまでステップ エッチングした時のプロファィルである。この図から、エピ層の格子定数は、成長方向に 連続的に増加していることがわかる。成長方向にどのような成分が変化しているかを観察 する為に、メルト厚 2mmで 601℃から 0.2℃/分の冷却速度で 6時間成長させたエピタキ シャルェハのへき開面をEPMA線分析した結果を Fig. 2-20に示す。Pは基板とエピ層 の界面で最大を示し、成長方向に沿って除々に減少する。一方Sb は逆に成長方向に沿っ て増加している。As はほとんど変化していない。この様子をInAs-InP-InSb擬三元系組 成平面上に描いたものが、 Fig. 2-21である。エピ層の成長方向に沿った格子定数の増加 の様子がよくわかる。

このように、この混晶をLPE成長法によってInAs基板上に成長させる場合の問題点は、 Pの偏析が著しく成長層の組成が連続的に変化することである。この問題を解決するため に、一定の過飽和度でもって、冷却しないステップ・クール法で成長を試みた。

Fig. 2-22は、 5℃の過飽和度を持った成長用メルトから、 531℃の成長温度で成長させ たエピタキシャルウェハの(004) 面反射 X線ロッキングカーブである。(a)はエピ厚 8μm のas・grown のプロファイルである。(b)はエピ厚を1 μm までステップエッチングした時の プロファイルである。エピ層に対応するピークは、ほぼ左右対称であり、成長方向に沿って 格子定数もほとんど変化していない。

-25-



Fig. 2-19. (004) X-Ray diffraction patterns of the InAsPSb quaternary grown on the (001) InAs substrate by the equilibrium-cooling method with a cooling rate of 0.2 ℃/min. (a) was obtained for 9 µm thick "as grown" layer, and (b) and (c) were obtained for step etched surfaces. SUB and EPI denote the peak of the diffraction by the substrate and the epitaxial layer, respectively. t is the thickness of the epitaxial layer.







Fig. 2-21. Lattice constant variation along the growth direction in InAs-InP-InSb pseudoternary section.



Fig. 2-22. (004) x-Ray diffraction patterns of the InAsSbP quaternary grown on the (001) InAs substrate by the step-cooling method with a temperature step of $\Delta T=5$ °C. (a) was obtained for 8 μ m thick "as grown" layer, and (b) was obtained for the step etched surface.

Fig. 2-23は、536℃と 601℃の成長温度で、X
 Fig. 2-23は、536℃と 601℃の成長温度で、X
 を固定し、X
 を変化させた時
 P
 に得られたエピタキシャルウェハの(004) 面反射 X線ロッキングカーブより△a / aを見
 積もり、プロットした図である。格子整合条件は△a / a = 0を与える液相組成から求ま
 る。536℃の方が 601℃に比べ、傾きが急であるのは、低温の方がPの分配係数(x /
 X
)が大きいことを示している。このようにして得られた格子整合条件を表2-3 に示す。
 P
 Pの分配係数が異常に高い(200~ 300) ことが示されている。





l

Wafer		Melt com	position		Saturation temperature	Solid composition
walti	l X I n	l X As	l X P	ℓ X Sb	(°C)	Solld composition
A B C D E F	0.8742 0.7877 0.7638 0.6332 0.4883 0.3535	0.0167 0.0131 0.0277 0.0171 0.0167 0.0211	$\begin{array}{c} 0. \ 00013\\ 0. \ 00025\\ 0. \ 00047\\ 0. \ 00069\\ 0. \ 00096\\ 0. \ 00142\\ \end{array}$	0. 109 0. 199 0. 208 0. 349 0. 494 0. 624	526 536 601 601 607 607	InAs0.94 P0.04 Sb0.02 InAs0.81 P0.12 Sb0.06 InAs0.88 P0.08 Sb0.04 InAs0.71 P0.20 Sb0.09 InAs0.69 P0.20 Sb0.11 InAs0.75 P0.18 Sb0.07

Table2-3. Melt compositions and the corresponding solid compositions.

2.5.2 In As I-x-y Px Sb y DHウェハのLPE成長

上述した格子整合条件をもとに、全層にわたって格子整合したDHウェハを作製するた めに、一定の過飽和度でもって冷却しないステップクール法で成長をおこなった。 Fig. 2-24、2-25に2種類の作製したDHウェハのへき開断面写真を示す。 Fig. 2-24は、 (001) n - InAs基板上に、Teドープのn-InAso.e2Po.12Sbo.os(閉込め層)、ノ ンドープのn - InAs o.94Po.04Sbo.02(活性層)、およびZnドープのp - InA so.82Po.1 Sbo.08(閉込め層)を 530℃の一定温度で連続成長したものである。 Fig. 2-25は、(001) n - InAs基板上に、Teドープのn - InAso.71Po.2 Sbo.09 (閉込め層)、ノンドープのn - InAs(活性層)、およびZnドープのp - InAso.71 Po.2 Sbo.09(閉込め層)を 593℃の一定温度で連続成長したものである。この系の特 徴は、混晶組成の差が大きい場合でも、成長溶液による下地結晶のエッチバックはほとん ど問題にならず、極めて平坦なヘテロ界面が得られる点である。



Fig. 2-24. A view of the etched cleaved surface of InAsPSb DH wafers.



Fig. 2-25. A view of the etched cleaved surface of InAsPSb DH wafers.

2.5.3 In As_{1-*-y} P_{*} Sb_y 連続グレーディング層を用いたInAsSbLPE成長

InAsSb3 元系は、波長10μmまでの発光が可能であるが、それに格子整合する適当な基 板がないため、LPE成長法によってミスフィット転位の少ない成長層を得ることはむず かしい。しかし2.5.1で述べたように、格子定数が成長方向に連続的に増加するInAsPSb 層を利用して、Sb 組成が 8%程度のInAaSbを成長することができる。Fig.2-26に、equi librium-cooling 法でInAsPSb 層のみを成長したエピタキシャルウェハのへき開断面写真 と、その(004) 面反射X線ロッキングカーブのプロファイルを示す。図中Aで示した点線 の位置が、In As o.s2Sb o.osの格子定数に対応し、このIn As PSb 連続グレーデ ィング層の表面とIn As o.s2Sb o.osの格子定数に対応し、このIn As PSb 連続グレーデ イング層の表面とIn As o.s2Sb o.osは格子整合することになる。Fig.2-27にLPE 成長に用いた温度プログラム、成長用溶液組成を示す。n - InAs基板上にInAsPSb 層を 0.2 ℃/分の冷却速度で成長し、続いてウェハをH2 気流中にさらし、冷却速度を 2℃/ 分に変える。InAsSb成長用メルトは、下地のInAsSb層を、連続成長した場合、著しくエッ チバックするので、十分な過飽和度(5~8℃)と速い冷却速度(2℃/分)でもって InAsSb層を成長した。Fig.2-28にこのエピタキシャルウェハのへき開断面写真を示す。 ヘテロ界面、およびホモ界面とも極めて平坦である。



InAsPSb Graded Layer InAs Substrate ↔ 10µm









```
1. Te Doped InAsPSb graded Layer
```

```
x_{In}^1 = 0.6332 x_{As}^1 = 0.0171 x_{p}^1 = 0.00069
x_{Sb}^2 = 0.349
```

- 2. The wafer surface was exposed to ${\rm H_2}$ stream.
- 3. Hondoped InAs_{0,92}Sb_{0.08} active Layer I¹_{In}= 0.798 I¹_{is}= 0.031 I¹_{Sb}= 0.171
- 4. Zn Doped Inis_{0.92}Sb_{0.08} (ayer In= 0.798 I₁₀ = 0.031 I₁₀ = 0.171



Fig. 2-28. A view of the etched cleaved surface of InAsSb/InAsPSb/InAs epitaxial wafers.

2.6 InGaAsSb4元混晶系およびInAsPSb 4元混晶系の正則溶液近似による相図の検討

4元以上の多元混晶系では、自由度が多いため相図計算は非常に複雑になる。しかし、成 長条件、特に成長温度、固液平衡の目安を得る意味で有意義である。ここでは、混晶全体の 固液平衡関係を眺め、相図計算を単純にするために、InGaAsSb混晶系を、InAs – InSb – GaAs - GaSbの擬4元、InAsPSb 混晶系をInAs – InP – InSbの擬3元として扱った。相図計算は、 InaishとIregems のsimple・solution法を用いた。すなわちInGaAsSb系では、液相は、In Ga, As およびSb の理想溶液、固相は、InGaAs、InGaSb、InAsSb、およびGaAsSbの正則 溶液として扱い、InAsPSb 系では、液相はIn, As, PおよびSb の理想溶液、固相は InAs, InP, InSbの正則溶液として扱った。

InGaAsSb4元混晶系の相図計算に用いたパラメータを表2-4 に示す。 Fig. 2-29は、InAs に格子整合した4元混晶を与えるGa およびAs の擬4元液相線の計算結果を示す。 Fig. 2-30に固相線の実験と計算結果との対応を示した。擬4元液相と平衡にある4元固相In ,-× Ga × As ,-> Sb 、の融点は、x、yが増加するにつれ急激に減少しており、計算結果 もこの傾向を示しているが、計算結果と実際とのずれは著しく大きい。このずれの大きな原 因は、計算に使用したモデルにあると思われる。すなわちこのモデルでは、2元化合物の結 合エネルギーの違いによって生じる4元混晶中のInAs、InSb、GaAs、およびGaSbの結合対の 数分布が考慮されていないからである。このInGaAsSb4元系では、GaAsとInSbの結合エネル ギーが著しく違うので、計算結果においてGaAs結合対の数が少なく見積もられ、実際よりも 低融点になるものと思われる。一方ⅢVV V V ″ 混晶系であるInAsPSb では、このようなこ
とは考慮しなくてよい。InAsPSb 系の相図計算に用いたパラメータを表2-5 に示した。ここ で固相中の相互作用パラメータの1つであるα^s InP-InSbは報告がないので delta lattice parameter モデル $\mathcal{O}\alpha^{s} = 1.74 \times 10^{6} \times (\Delta a / a)^{2.45} \mathcal{L} \mathcal{O}\alpha^{s}$ InP-Sb = 6000 cal /moleという値を用いた。 Fig. 2-31, 2-32, および2-33にInAs基板に格子整合したInAs PSb 4元混晶系の擬3元液相ならびにAs, Sb およびPの分配係数を示す。比較のため、 表2-3 のウェハEに対応する実験点も示した。この液相組成は擬3元液相(X = 0.5. In l =0.5)と考えてもよい組成である。実験点は、計算された液相線、 + X Х + X Sh As 固相線によく乗っており、InGaAsSb系と対照的である。この一致は偶然であるかもしれない が、上述したように、この系では結合対の数分布を考慮に入れる必要がなく、計算モデルが 正しくこの系を記述しているものと思われる。 Fig. 2-34にInAs - InP - InSb擬3元の固相 線の計算結果をInAs-InP-InSb擬3元組成平面上に示した。斜線で示した部分 は, MOCVD成長で明らかになった溶解度ギャップの領域である。 この図に示したよう に、InAs基板に格子整合したIn As I-x-y Px Sb y の融点は, x, yが増加するにつれ , X 減少する。このため表2-3 で示したウェハEの液相組成よりX を増やしても x. Sh vが増加せず逆に減少していることが、ウェハFを見ればわかる。したがって、InAsPSb 系 では、擬3元固相線とInAs等格子定数線の交点が、その成長温度で得られるInAsと格子整合 した最大の P, Sb 組成を示すものと思われ,より P, Sb 組成を持つ 4 元混晶を得るため には、より低温での成長が必要である。

simple・solutionモデルでは,明白な溶解度ギャップを示さない。しかし, Fig. 2-30, 2-34に示した溶解度ギャップ内の融点は著しく低い値を示している。これは,この領域内の 混晶が非常に大きな正の混合エンタルピーを持っていることを暗示し,実際は成長不可能で あることを示している。

Table 2-4. Thermodynamic date for the calculation of InAs-InSb-GaAs-GaSb peudoquaternary phase diagram. T^F and $\triangle S^F$ are the temperature and entropy change of tusion, respectively. α^{-1} is the interaction parameter in the liquid and α^{-s} is the interaction parameter in the solid.

$T_{\text{Gras}}^{\text{F}} = 1511 \text{ K}$	$T_{\text{InAs}}^{\text{F}} = 1215 \text{ K}$
$T_{GaSb}^{F} = 983 \text{ K}$	$T_{InSb}^{F} = 798 \text{ K}$
$\Delta S_{GaAs}^{F} = 16.64 \text{ cal/mole K}$	$\Delta S_{inAs}^{F} = 14.52 \text{ cal/mole K}$
$\Delta S_{G_{aSb}}^{F} = 15.8 \text{ cal/mole K}$	$\Delta S_{inSb}^{F} = 14.32 \text{ cal/mole K}$
$\alpha_{G_{8AS}}^{1} = 5160 - 9.16 T \text{ cal/mole}$	$\alpha_{l_{nAs}} = 3860 - 10 T \text{ cal/mole}$
$\alpha_{GaSb}^{I} = 4700 - 6 T \text{ cal/mole}$	$\alpha_{insb}^{l} = 3400 - 12 T \text{ cal/mole}$
$\alpha_{lnGa}^{l} = 1060 \text{ cal/mole}$	$\alpha^{1}_{AsSb} = 750 \text{ cal/mole}$
$\alpha_{lnAs-GaAs}^{s} = 2000 \text{ cal/mole}$	$\alpha_{lnSb-GaSb}^{s} = 1475 \text{ cal/mole}$
$\alpha_{\text{InAs-InSb}}^{s} = 2900 \text{ cal/mole}$	$\alpha_{GaAs-GaSb}^{s} = 4000 \text{ cal/mole}$



Fig. 2-29. The calculated pseudoquaternary liquidus curves of Ga and As from which the lattice-matched growth condition on InAs subtrate can be obtained at a given temperature.



Fig. 2-30. The calculated solidus isotherms (-----),

calculated solidus (●), experimentally
determined solidus isotherms (-----), our results
(▲) and iso-lattice constant line (----) in
InAs-InSb-GaAs-GaSb pseudoquaternary system.
The hatched region represents a miscibility gap.

Table 2-5. Themodynamic data used in calculating the InAs-InP-InSb pseudoternary phase diagram. T^{F} and $\triangle S^{F}$ are the temperature and entropy change of fusion, respectively. α^{-1} is the interaction parameter in the liguid, and α^{-s} is the interaction parameter in the liguid.

$T_{InAs}^{F} = 1215 \text{ K}$	$T_{10P}^{F} = 1343 \text{ K}$	$T_{lnsb}^{F} = 798 \text{ K}$
$\Delta S_{i_{RAS}}^{F} = 14.52 \text{ cal/mole K}$	$\Delta S_{inP}^{F} = 14.0 \text{ cal/mole K}$	$\Delta S_{insb}^{F} = 14.32 \text{ cal/mole K}$
$\alpha_{inAs}^1 = 3860 - 10 \text{ T cal/mole}$	$\alpha_{InP}^1 = 4500 - 4 \text{ T cal/mole}$	$\alpha_{inSb}^{i} = 3400 - 12 \text{ T cal/mole}$
$\alpha^{1}_{ASP} = 1500 \text{ cal/mole}$	$\alpha^{1}_{Assb} = 750 \text{ cal/mole}$	$\alpha_{PSb}^1 = 4300 \text{ cal/mole}$
$\alpha_{inAs-InP}^{s} = 400 \text{ cal/mole}$	$\alpha_{inAs-InSb}^{s} = 2900 \text{ cal/mole}$	$\alpha_{InP-InSb}^{s} = 6000 \text{ cal/mole}$



Fig.2-31. Calculated liquidus curve and distribution coefficient curve of As in InAsPSb quaternary lattice-matched to InAs substrate. Solid point E corresponds to wafer E in Table2-3.











Fig. 2-34. Calculated InAs-InP-InSb pseudoternary solidus isotherms and experimental points corresponding to wafer E kand G in Table2-3.

- 2.7
 1.6µm以上の発光波長を持つ半導体レーザ
- 2.7.1 素子作製技術および特性測定装置

ダイオードは,発振方向に沿ったストライプ状の電極だけに電流が流れる単純ストライ プ構造電極および全面電極にして特性を測定した。単純ストライプ構造電極を持つレーザ ・ダイオードの作製手順を以下に述べる。

- (1) エピタキシャルウェハを約 5mm角に切断する。
- (2) p側オーミック電極形成のために、乙nを拡散する。
- (3) p側に絶縁膜として、陽極酸化膜またはCVD法によりSi。NA膜を形成する。
- (4) ホトエッチング法で、幅10~20µmのストライプ部分の絶縁膜を露出し、この露出した絶縁膜をフッ酸で除去してエピタキシャル表面を露出させ、次に残りのレジストをはく離する。
- (5) n側である基板側をブロム・メタノールで約 100µm厚まで研磨する。
- (6) n側にAu Ge Ni, p側にAu Zn を蒸着し,約 300℃でシンタリングをお こなう。
- (7) ストライプに直角にウェハを 200~ 300µm幅のバー状にへき開し, さらにこのバー
 を折って1個1個の素子に分ける。
- (8) このレーザ・チップを基板を上にしてヘッダにマウントする。

全面電極型レーザ・ダイオードは、上記(3)、(4)の工程を省略して作製した。

光応答は、InGaAsSbDHレーザの場合、Ge - A P Dで検出し、サンプリングオシロス コープで観察した。InAsPSb D H レーザの場合、77Kの温度に冷却した高速応答(<2n s)光起電力型HgCdTe検出器で検出し、低雑音広帯域(3GHz)増幅器で増幅後サンプ リングオシロスコープで観察した。また発光スペクトルは、Jovin Yvon社製H25型分光器 を用い、光出力をBoxcar積分器にかけて観察した。

2.7.2 In x Ga 1-x As y Sb 1-y / Al x Ga 1-x As y Sb 1-y DHレーザの発振 特性

Fig. 2-11に示したDHウェハを,陽極酸化膜を用いた20μm幅の単純ストライプ構造および全面電極構造レーザ・ダイオードにして測定した。しきい電流密度の測定には全面電極構造のものを用いた。このレーザ・ダイオードは,活性層が厚さ 2μmのノンドープp – In 0.05Ga 0.95As 0.04Sb 0.96からなり,ホール密度は,約 1×10¹⁷ cm⁻³である。閉込め層は,A1 0.2 Ga 0.8 As 0.02Sb 0.98で,活性層,閉込め層のEg 差は約
0.26eVである。又屈折率差は、2元化合物の直線近似より求めた混晶の屈折率から見積もると、約 2.6%活性層の方が高くなっている。

このレーザ・ダイオードは、室温でパルス発振し、発振波長は 1.8μ m, しきい電流密 度は $5kA/cm^2$ であった。又90Kの温度でCW発振するものである。 Fig. 2-35に、発振 波長の温度依存性を示した。比較のため、GaSbを活性層に持つDHレーザも作製し、その 依存性も示した。これらのレーザの発振波長の差はIn o.osGa o.osAS o.o4Sbo.o6 と とGaSbのEg 差に対応し、その温度変化もEg の温度依存性と良く一致している。¹⁵⁾ Fig. 2-36に、パルス動作した時の、全面電極構造より見積もったlog Jthと温度の関係を示し た。測定温度範囲でよく直線にのり、To = $\Delta T / \Delta In$ Jthで表される特性温度To は、 112Kの値を持ち、InP・InGaAsP 系DHレーザの場合¹⁶⁾よりも、長波長であるにもかか わらず、大きい値を示した。 Fig. 2-37に、外部微分量子効率 γ dの相対値の温度依存性 を示した。 273Kの温度での γ dは、77Kの温度の時の約10分の1になっている。



Fig. 2-35. The temperature dependence of lasing wavelength for Ino. 05Gao. 95ASo. 04Sbo. 96/Alo. 2Gao. 8ASo. 02Sbo. 98













発振の内部プロセスを議論する上で注入キャリア密度を求めることは有意義である。そのために、77Kから 283Kの温度範囲におけるキャリア寿命時間を、パルス電流に対するレーザ発振遅れから求めた。¹⁷⁾ Fig. 2-38に、典型的なパルス光応答波形を示す。立ち上り時間は約 400psである。 Fig. 2-39に、77K と 283Kの温度における log(I/(I-Ith))対時間遅れのプロットを示す。 Fig. 2-40に、このようにして求めたキャリア寿命で、の温度変化を示す。室温付近ので、は約3 nsで、 InGaAsP/InPDH レーザ とほぼ ぼ同じ値を示した。



I = 1.1 I th 2 nsec/div

Fig. 2-38. Typical pulse response of Ino.osGao.osAso.sbo.os/ Alo.2Gao.8Aso.o2Sbo.98 DH laser at room temperature.



Fig. 2-39. Log (I/(I-Ith)) vs. T relations.



Fig. 2-40. Temperature dependence of the spontaneous carrier lifetime of In_{0.05}Ga_{0.95}As_{0.04}Sb_{0.96}/ Al_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.02}Sb_{0.98}DH laser.

77Kの温度で内部量子効率 η_i を1と仮定し,発振の内部プロセスを考察した。注入キ ャリア密度 n。は、 n。 = J th・ τ 、 / e d (J th:しきい電流密度, τ 、:キャリア寿 命, d:活性層の厚さ)より見積もり、77Kの温度では、 n。 = 1.3×10^{17} cm⁻³、 298Kの温度では 4.8×10^{17} であった。ホール密度 4×10^{17} cm⁻³の p - GaSbの吸収係数 よりキャリアの吸収断面積を 5×10^{-17} cm² とし、内部吸収ロスα。を見積もった。それ によると、77Kの温度では18 cm⁻¹、 298 Kの温度では53 cm⁻¹であった。 Fig. 2-37と次式 により、 η_i の温度変化が求まる。

 $\eta_{d}^{-1} = \eta_{i}^{-1} (1 + \alpha_{o} L / In (1 / R))$

 η_a :外部微分量子効率 η_i :内部量子効率 α_o :内部吸収ロス

L:キャビティ長 R:反射率(測定温度範囲で0.34とした)

又η_iとτ_s,放射再結合寿命τ_r,無放射再結合寿命τ_nの間には次のような関係が ある。

$$\eta_{i} = \tau_{s} / \tau_{r} = \tau_{h} / (\tau_{r} + \tau_{h})$$

上式よりて,,,,,,を見積もり,その温度依存性を Fig. 2-41に示した。高温になるにつれ,無放射再結合過程が主となることがわかる。現在のところこの過程が何によるか断定できないが,その一つとしてバンド間オージェ再結合過程が考えられる。



Fig. 2-41. Temperature dependences of τ_r and τ_p in the case of $\eta_i = 1$ (at 77K)

2.7.3 In As 1-x-y Px Sb y DHレーザの発振特性

Fig. 2-24に示した構造を持つDHウェハを、CVD法によるSi₃N₄ を絶縁膜とする 単純ストライプ構造電極とし、特性を測定した。このレーザは、活性層がノンドープn-In As 0.94 P 0.04 Sb 0.02 厚さ 1 μ mである。77 K から 145 K の温度範囲でパルス発振 し、77 K の温度での発振波長は 3 μ m, 77 K の温度でのしきい電流密度 J thは、しきい電 流をストライプ部分の面積(20 μ m× 350 μ m)で割って求めると、3kA/cm² であった。 Fig. 2-42に77 K の温度における発振スペクトルを、Fig. 2-43に、しきい電流密度の温 度変化を示す。To = Δ T / Δ In J thで表わされる特性温度To は、23 K で、低温にも かかわらず低い値を示した。



Fig. 2-42. A typical lasing spectrum of InAs_{0.94}Po.04Sbo.02/ InAs_{0.82}Po.12Sbo.06DH laser at 77K.



Fig. 2-43. Temperature dependence of the threshold current density Jth of InAs_{0.94}Po.04Sb_{0.02}/InAs_{0.82}Po.12Sb_{0.06} DH laser.

活性層・閉込め層間のEg 差を大きくとったDHウェハも作製した。 Fig. 2-35にその DHウェハのへき開断面写真を示した。この場合、活性層はノンドープのn-InAs、厚さ 1.5µm,閉込め層がIn As o. 71Po.2 Sb o. 09で,活性層・閉込め層間のEg 差は 0.08eVである。 Fig. 2-44に91Kの温度での発振スペクトルを示した。縦モード間隔46Å, キャビティ長 270μmより実効屈折率 3.6が得られた。 Fig. 2-45に91Kおよび 103Kの 温度における, CW発振時の電流 - 光出力特性を示す。 103Kの温度の方が微分効率が悪 くなっているが、これは活性層の発熱による影響であると思われる。 Fig. 2-46に 4.2Kから 140Kまでの温度範囲における J thの温度変化を示す。 log J thと温度 T の関 係は単純な直線関係にはならないが、 100K付近の温度でのTo は27Kという値を示した。 このように 3µm帯レーザの特徴は、低温にもかかわらず、しきい電流が、周囲温度に極 めて敏感であるということである。その原因として、(1)発振に必要な利得を与える電流の 温度依存性 (2) ヘテロ界面の非発光再結合中心 (3) 注入キャリアのヘテロ障壁を越えるオ ーバーフロー (4)バンド間オージェ効果 ⑤吸収による内部ロス などが考えられる。次 にこのようなしきい電流の上昇を決定している損失過程を調べるのに有益な情報を与える **キャリア寿命τ。の温度変化の測定結果について述べる。用いたダイオードは、n-In** As (活性層) / In As o. 71 Po. 2 Sb o. os (閉込め層) DHレーザと, n - InAs/p - InAs (C d ドープ) ホモ接合レーザの 2 種である。いずれも20μm幅の単純ストライプ 構造電極である。ホモ接合レーザは 60K の温度まで発振し,その Jthの温度依存性は, Fig. 2-46に、DHレーザといっしょに示した。キャリア寿命は、パルス電流に対するレ ーザ発振遅れから求めた。 Fig. 2-47に, 4.2Kの温度でのDHレーザ,ホモ接合レー ザの光出力レスポンスのトレースを、 Fig. 2-48に、両レーザの遅延時間と I / (I – I th)の関係を, Fig. 2-49に両レーザのτ。の温度変化を示す。ホモ接合レーザでは, 4.2Kの温度でのτ、は40nsとDHレーザの 4.2nsに比べ著しく長いが、温度上昇ととも に急激に減少し,60Kの温度では 5ns程度になる。一方DHレーザではτ。は除々に減少 する。

-43 -



Fig. 2-44. Typical lasing spectra of InAs/InAs_{0.71}Po.₂Sb_{0.05}DH laser.







Fig. 2-46. LogJth vs. T relations.



Fig. 2-47. Output wave forms.



Fig. 2-48. Log(1/(I-Ith)) vs. current relations.



Fig. 2-49. Spontaneous carrier lifetime and calculated Auger lifetime vs. T relation.

まず注入キャリアのオーバーフローの有無を考察した。しきい値における注入キャリア 密度をn。=Jthτ、/edより求め,n。の温度依存性を Fig. 2-50に示した。この関 係はDHレーザ発振上限温度付近の 140Kの温度まで直線で外そうし, 140Kの温度での n。を見積もり,この温度での注入キャリアの閉込めの様子をみた。注入キャリアが 100 %閉込められると仮定した場合のエネルギーEにおける伝導帯注入キャリア密度n(E-Ec),価電子帯注入キャリア密度k(Ev - E)は次式で与えられる。

$$n (E-Ec) = (1/2K^{2}) (2m \frac{\gamma}{n} / h^{2})^{\frac{3}{2}} (E-Ec)^{\frac{1}{2}} / (1+exp(E-Fc)/kT))$$

k (Ev-E) = (1/2K^{2}) (2mk / h^{2})^{\frac{3}{2}} (Ev-E)^{\frac{1}{2}} / (1+exp(Fv-E)/kT))

ア ここでEc は伝導帯の底エネルギー,Ev は価電子帯頂上のエネルギー,mⁿ は r 点に n なける電子の有効質量,m_k はホールの有効質量,Fc は注入時における伝導帯擬フェル ミレベル,Fv は,価電子帯擬フェルミレベルである。Fig. 2-51にDHレーザのバンド 図ならびに用いたパラメータを示した。電子はn - InAs/p - In As o. τ_1 Po. 2 Sb o. os ヘテロ接合によって閉込められるので,電子に対する障害は、 Δ Ec + Vd - Va となる。 ここで Δ Ec は、ヘテロ接合の伝導帯不連続エネルギー、Vd はこの接合の拡散ポテンシ ャル、Va はしきい値における印加電圧である。一方ホールは、n - In As /n - In Aso. τ_1 Po. 2 Sb o. os ヘテロ接合によって閉込められるので、ホールに 対する障壁は、 Δ Ev + Vd ′ - Va となる。ここで Δ Ev は価電子帯不連続エネルギー、 Vd ′ はこの接合の拡散ポテンシャルである。Fig. 2-52に、注入キャリアのエネルギー 分布およびとじこめの障壁エネルギーを示した。明らかに発振上限温度付近の 140Kの温 度まで、注入キャリアの閉込めは完全である。このことは、Fig. 2-46に示したように、 DHレーザの方がホモ接合レーザよりもJthが低いこととも対応している。



Fig. 2-50. Excess carrier concentrations at the threshold.



 $m_{Pl} = 0.025 \ m_o$



Fig. 2-51. Band structure diagrams of InAs/InAso. 71Po. 2Sbo. 09

DH structure at 140K.

パンド間オージェ効果による非発光再結合過程は、Eg が小さくなるほど、又キャリア 濃度が高くなるほどきいてくる。半導体発光素子では、パンド間オージェ効果が、発光量 子効率の理論限界を決める。ここでは、Fig. 2-50の注入キャリア密度を用いて、伝導帯 (C) - 重いホールの価電子帯(H) - 伝導帯(C) - 伝導帯(C)のCHCC過程によ るバンド間オージェ再結合寿命を計算した。¹³⁹ 重なり積分 | F₁ F₂ | として有効質量か ら見積もった 0.075 を用いた。計算したオージェ寿命 τ_{Auger} を Fig. 2-49に示す。こ の温度範囲で放射再結合寿命 τ_r は、80~90 n s のほぼ一定の値をとると考えられ、²¹¹ τ_s の測定結果は、 τ_n の温度変化に支配されているように思われる。したがって非発光 再結合プロセスがない場合の利得 - 電流関係の温度依存性が著しく低いTo の原因になっ ているとは考えにくい。 τ_{Auger} は、 τ_s の測定値よりも数倍大きいが、オージェ再結合 過程が、高温でのキャリア再結合過程を律速しているとしても矛盾のない結果を示してい る。極低温でホモ接合レーザの τ_s がDHレーザの τ_s よりも約10倍大きいのは、ヘテロ 接合に起因する非発光中心が働いているように思われ、Fig. 2-46に示したように、DH レーザは、極低温にいくにつれ、ホモ接合レーザに比べJthの低下がそれほど顕著でない ことと対応している。



Fig. 2-52. Electron distribution in the InAs conduction band and hole distribution in the InAs valence band.

-50-

Fig. 2-53に J thとキャビティ長の逆数 L⁻¹との関係を示した。内部吸収ロスα。は次 式から求められる。

 β J th = α_{o} + L⁻¹ I n (1 / R)

ここで β は利得係数,Lはキャビティ長,R:端面の反射率でIn (1/R) = 1.2を 用いた。88Kから 103Kの温度範囲で α は約42~58cm⁻¹程度であり, 204Kでの α o = 40 cm⁻¹ とあわせ考えると,内部吸収ロスの温度変化によるしきい電流の上昇も考えにくい ことがわかる。



Fig. 2-53. Jth vs. L⁻¹ relations.

2.7.4 InAsSbレーザ

3μmよりもさらに長波長での発振を得るために、InAs基板上に、InAsPSb 連続グレー ディング層を成長させ、この層の表面の格子定数に格子整合するInAsSbを活性層にしたホ モ接合レーザを作製した。そのエピタキシャルウェハのへき開断面写真は Fig. 2-28に示 した。 Fig. 2-54にストライプ幅20μm,キャビティ長 350μmのレーザダイオードの 4.2 Kの温度における発振スペクトルを示す。発振波長を3.56μmであり、これはⅢ-V 族半導体を用いた電流注入型半導体レーザとしては、これまで報告されているものの中で 最長波長である。 Fig. 2-55に同じダイオードのしきい電流の温度変化を示した。このレ ーザは、60Kの温度まで発振し、40K付近の特性温度To は20Kであり、InAsを活性層に もつ半導体レーザとほぼ同じ温度依存性を持つことがわかった。



Fig. 2-54. A typical lasing spectrum of InAs_{0.92}Sb_{0.08} homo junction laser at 4.2K.



Fig. 2-55. Temperature dependence of the threshold current for InAs_{0.92}Sb_{0.08} homo junction laser.

-52-

2.8 まとめ

次世代の,光通信方式で重要になると予想される波長 1.6µm以上の発光波長を持つⅢ-V族化合物半導体混晶系の成長と,これら新しい混晶系を用いた二重ヘテロ構造半導体レー ザの開発に初めて成功した。このような長波長域に発光波長を持つ4元混晶には,溶解度ギ ャップという不安定固相領域が存在し,成長できる固相領域が制限されること,なおかつ良 質の4元混晶を得るためには,基板と格子整合した混晶が得られる成長条件が要求される。 さらに二重ヘテロ構造の作製に当っては,活性層にキャリアおよび光が十分に閉じこめられ るような閉じ込め層の成長が要求される。このような二重三重の制約条件の下で,良好な発 振特性を持つ半導体レーザが初めて得られたことが,第2章での大きな研究成果となってい る。以下に第2章で示された主な成果を箇条書きで示す。

- (1) 1.6µmよりも長波長の光源材料として、GaSb基板に格子整合するInGaAsSbおよびInAs 基板に格子整合する4元混晶系について液相エピタキシャル成長条件を求め、二重ヘテロ 構造ウェハを作製した。
- (2) 波長 2µm付近の光源としては、GaSb近傍の組成を持つInGaAsSb(活性層)/AlGaAaSb (閉込め層)/Ga Sb 基板の二重ヘテロ構造が光およびキャリアの活性領域への閉じ込 めに有効であり、実際に波長 1.8µmでの室温パルス発振を得た。これは室温発振として は、これまで報告されている中で最長波長である。さらに活性層厚を最適化することによ り室温連続発振が可能となることが予想される。
- (3) 3~ 4µm帯光源としては、InAsPSb 系を用いた二重へテロ構造が有効であり、低温ではあるが、波長 3µm帯での連続発振を得た。又このレーザでは、高温になるにつれオージェ再結合過程が、キャリア損失過程を決定しているとしても矛盾のない結果を得た。したがってこの波長帯域では低温動作を覚悟しなければならない。
- (4) InAsPSb 連続グレーディング層を利用したInAsSbホモ接合レーザも作製し,Ⅲ-V族化合物半導体を使った電流注入型レーザとしては最長波長の発振を得た。

- 1) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka and T. Miyashita : Electron. Lett. 15 (1979) 106.
- 2) J.R.Aronson, P.C.von Thuna and J.F.Butler : Appl. Opt. 14 (1975) 1220.
- 3) 吉河満男, 篠原宏爾, 伊藤道春,小瀬戸勝, 植田隆一:応用電子物性分科会研究例会資料 (1977) No. 372, p. 53.
- 4) J. Reid, J. Shewehun, B. K. Garside and E. A. Ballik : Appl. Opt. 17 (1980) 300.
- 5) 森 英史, 伊沢達夫: 昭和55年度電子通信学会総合全国大会論文集 p.925.
- 6) 金森照寿,柴田修一,三田地成幸,真鍋豊孝:同 p.928.
- 7) K. Nakajima, K. Osamura, K. Yasuda and Y. Murakami : J. Cryst. Growth <u>41</u> (1977) 87.
- 8) G. B. Stringfellow and P. E. Greene : J. Electrochem. Soc. 118(1971) 805.
- 9) 尾鍋研太郎:昭和53年度秋季応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 p.238.
- 10) T.Fukui and Y.Horikoshi : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 587.
- 11) M. B. Panish and M. Iregems : Progress in Solid State Chemistry (Pergamon Press, Inc., New York, 1972) Vol.7.
- 12) G.B. Stringfellow : J. Cryst. Growth. 27 (1974) 21.
- 13) D.F.Edward and G.S.Hayne : J. Opt. Soc. Am. 49 (1959) 412.
- 14) B. O. Seraphin and H. E. Bennett : Semiconductors and Semimetals, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1966) Vol. 3.
- 15) H. N. Leifer and W. C. Dunlap : Phys. Rev. 95 (1954) 51.
- 16) Y.Horikoshi and Y.Furukawa : Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 809.
- 17) K. Konnerth and C. Lanza : Appl. Phys. lett. 4 (1964) 120.
- 18) W. M. Becker, A. K. Ramdas and H. Y. Fan : J. Appl. Phys., Suppl. to 32 (1961) 2094.
- 19) J. S. Blakemore : Semiconductor Statistics (Pergamon Press, 1962) p. 214.
- 20) E. Antoncik and P. T. Landsberg : Proc. Phys. Scot. 82 (1963) 337.
- 21) A. Sugimura : J. Appl. Phys., 51 (1980) 4405.
- 22) N. Patel and A. Yariv : IEEE J. Quantum. Electron. QE-6 (1970) 383.

第3章 液相エピタキシャル成長法の限界

3.1 はじめに

液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy,LPE)法は,GaAs/AlGaAs,InP/InGaAsP 二重ヘテロ構造半導体レーザー作製技術として,実用的にも重要な結晶成長技術である。 成長層の純度も,原料金属の純化によって改善でき,GaAs,InPおよびInGaAsにおいて他の成 長法を凌ぐ高純度層が得られている。又成長が熱平衡に近い状態で進行するため,結晶欠陥 等の深い不純物準位も少なく,このことが,半導体レーザなどの発光デバイス作製に適して いる理由の1つである。

近年,選択ドープヘテロ構造による高移動度トランジスタ,超格子素子および多量子井戸 構造半導体レーザなど,非常に薄い混晶層ならびに数多くのヘテロ接合界面から形成される 複雑で微細な構造を持つ化合物半導体デバイスの研究開発が活発化しつつある。このような 構造で設計どうりの特性を実現するためには、ヘテロ接合界面において組成が急峻に変化し ていること,および混晶層の組成が均一であることなどが厳しく要求される。この章では、 LPE法が、このような超微細ヘテロ構造作製技術として、ヘテロ接合界面急峻性,混晶内 組成均一性等の観点から、原理的に限界があることを述べる。

3.2 ヘテロ界面急峻性

LPE法でA×B_{1-×}CyD_{1-y}(A,B:Ⅲ族原子,C,D:V族原子)なる4元混晶 の成長条件,特にAC2元化合物基板上に格子整合する4元混晶を与える成長条件を調べる 場合,2.3.2で述べたように、ソース・シード法という方法が用いられる。これは、任意に 設定したA,B,C,D,4元素を含むメルトを、AC2元化合物基板で飽和を取り、AC 基板上に成長させるという方法である。この場合、成長用メルトは既にA,C2元素に関し ては飽和しているので、AC基板上にはスムーズに成長が進行する。もし、成長した4元混 晶がAC基板に格子整合し、なおかつ所望のバンドギャップエネルギーを持つものであれば、 その成長に用いた液相組成が、所望の4元混晶を与える唯一のものである。しかしこの成長 用メルトを、BDのような他の2元化合物基板、あるいは二重ヘテロ構造作製の場合に生じ る様に、AC基板に格子整合しているが違ったバンドギャップエネルギー(すなわち組成) を持つ混晶層の上にもってきて、成長を試みる場合下地の基板あるは混晶層を溶かすという 現象が観測される。Table.3-1 に,このような現象が観測される組み合わせの数例を挙げた。 この現象は,成長用メルトが下地結晶と平衡状態にないために起こり,成長用メルトの過 飽和度を上げること等によりある程度抑えることができるが,そのヘテロ界面には下地結晶 と成長層の組成が入り混った層がかなりの厚さにわたって存在し,空孔等の結晶欠陥も多い ことが予想される。

この様な下地結晶の著しい溶解と いう現象が観察されなくても, L P E 法でヘテロ接合を形成する場合, 微視的にはこのような下地結晶の溶 解が生じ, ヘテロ界面では組成のだ れが存在する。Fig. 3-1 には, InAs /InAso. 71Po. 20Sbo. 09二重ヘテロ構 造エピタキシャルウエハを5度の角 度で角度研磨した資料のP原子に関 する表面スキャンオージェ組成分析

lpper material	Lower material	
InP	InGaAs	
InAs	GaSb	
InAsSb	GaSb	
InAsPSb	GaSb	
InAs rich InGaAsSb	GaSb	
InAs	GaSb rich	
	InGaAsSb	

Table. 3-1. Dissolution problems.

プロファイルである。表面の凹凸がひどく、ノイズが多いが、InAs/InAso.71Po.20Sbo.09 テロ界面のだれは大きく、特に基板側の界面のだれが大きい。これは、InAs成長用メルトが 下地のInAso.71Po.20Sbo.09 層と平衡状態になく、下地の結晶を溶かしながら成長している ことを示している。一方、InAso.71Po.20Sbo.09 成長用メルトは、 InAs で飽和をとってあ るので、表面に近い方のヘテロ界面は、下の界面に比べ比較的急峻である。

この様にLPE法は,成長が固液平衡に近い状態で進行するので,原理的に急峻なヘテロ 接合界面を得ることは困難である。



5° angle lapped DH structure.

3.3 混晶内組成均一性

LPE法で混晶を成長させる場合,液相中の成分元素の分配係数に大きな差があると,2. 4.1のInGaAsSb4元混晶におけるAs,2.5.1のInAsPSb4元混晶におけるPの様に成長方向 に組成の勾配が生じる。これは、このような特定元素が固相に取り込まれ易く、固相・液相 界面で枯渇するためである。このことを防ぐために、一定の過飽和度でもって冷却しないス テップクール法で成長を試みた。Fig.2-22に示すように、成長方向の特定元素の偏析はある 程度解決されるが、成長層のX線回折半値幅は、基板ピークに比べ、約2~3倍ブロードで あり、組成が不均一であることを示している。このような状態で多量子井戸構造を作製した 場合、ヘテロ接合界面が急峻であると仮定しても、量子井戸の深さにバラツキが生じ、量子 準位のぼやけにつながる。

3.4 溶解度ギャップの影響

Fig. 2-34で示した1nAsPSb 4元混晶における溶解度ギャップ領域は, 600℃のMOCVD 成長で得られた結果である。¹⁾ MOCVD法では, この組成範囲以外の4元混晶の成長が可能である。一方LPE法では, 600℃の固相線より高温の領域の成長が可能であるが, その

範囲はMOCVD法に比べ極端に狭い。LPE法で成長可能な領域を拡大しようとすれば, より低温での成長が要求され,その場合Fig.2-32で示されたようにPの分配係数は著しく大 きくなり一段と成長が困難になると予想される。

このような同一成長温度で成長可能な組成領域がLPE法とMOCVD法で極端に違う事 実は、定性的には次の様に説明される。MOCVD法では、成長界面である固相・気相界面 において、平衡は成り立たず、溶解度ギャップの組成領域は単に固相側の不安定性から決ま る。この固相側の不安定性は、InAs、InP, InSbというかなり格子定数の違った2元化合物 から結晶格子を組む時のひずみエネルギーから生じる。²⁾一方LPE法では、成長界面であ る固相・液相界面において平衡が成り立っており、固相側の不安定性に加えて液相側の不安 定性が加わるため成長可能な組成領域が狭くなる。

このように成長が平衡に近い状態で進行するLPE法では,溶解度ギャップの影響は大きく,成長可能な混晶組成領域も他の成長法(MBE,MOCVD)に比べ狭くなる。

3.5 まとめ

LPE法は,高純度で結晶欠陥の少ない良質の結晶を比較的簡単な成長装置で作製でき, 現在でも発光デバイス作製技術として実用的に重要な地位をしめている。しかし,LPE法 を混晶層を含む超微細へテロ構造に適用することを考えた場合,下記に示すように,成長が 平衡に近い状態で進行することから生じる原理的な限界が存在する。

- (1) ヘテロ接合を形成する場合,成長用メルトが下地結晶と平衡状態にないため、ヘテロ接合を形成する材料によって程度の差はあるが、下地結晶の溶解が生じヘテロ接合界面の急峻性が損なわれる。
- (2) 液相・固相間の分配係数に大きな差のある元素を含む混晶のLPE成長では、混晶内組成不均一が著しい。
- (3) 溶解度ギャップの存在する混晶系の成長では、同一成長温度で、成長の非平衡度が大きい他の成長方法と比べ成長可能な組成範囲が狭い。

本論文では, LPE法の原理的な限界を克服するため, 超微細ヘテロ構造作製手段として 有望な有機金属熱分解気相成長(MOCVD)法を取り上げ, 次章からは, MOCVD法に おける問題点と, その解決方法, 選択ドープヘテロ構造への適用について述べる。

<参考文献>

- 1) T. Fukui and Y. Horikoshi : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 587.
- 2) J. L. Meijering : Philips Res. Rep. <u>5</u>(1950) 333.

第4章 有機金属熱分解気相成長法

4.1 はじめに

近年,化合物半導体デバイスの分野では、GaAs集積回路、高移動度トランジスタ(High E lectron Mobility Transistor;HEMT),¹⁾超格子素子,²⁾多量子井戸構造半導体レーザ³⁾等, 複雑かつ超微細構造を持つ素子の研究開発が活発化している。田-V族化合物半導体結晶成 長技術も、第3章に述べたように、ヘテロ界面急峻性、および混晶内組成均一性に原理的に 限界のある液相エピタキシャル成長法から、有機金属熱分解気相成長法(Metal Organic Ch emical Vapor Deposition;MOCVD),分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy;MBE)へと、 時代の要求条件に応じて急速に変遷してきている。表4-1に、液相エピタキシャル成長法 (LPE),塩化物気相成長法(VPE),有機金属熱分気相成長法(MOCVD)および 分子線エピタキシー法(MBE)の各種成長技術の比較を挙げた。

複雑かつ超微細構造を持つ素子作成のための結晶成長技術として要求される条件としては, 以下の3点が考えられる。

(1) 数 100 A 以下の非常に薄い成長層の組成(混晶の場合)ならびに膜厚の精密制御

(2) 混晶を含む多層膜の形成

(3) 高均一,大面積成長

以上の3点を考えた場合,MOCVD法,MBE法がこれら要求条件に最も適した成長技術であると考えられる。しかしこれらの技術も完成されたものではなく,まだ解決すべき多くの問題を含んでいる。

MOCVD法に限って言えば、MBE法に比べ多種多様の混晶を、原料ガスの種類を変え るだけで比較的簡単に成長できるが、それら混晶同士、もしくは混晶と2元化合物からなる ヘテロ接合界面の急峻性に関しては、MBE法に劣ると言われていた。これは、MBE法が、 蒸着ビームのシャッターによる開閉だけで極めて急峻なヘテロ接合界面が形成できるのに対 し、MOCVD法では、原料ガスの切り換えにたよるため、ガス配管系の配置、反応管内の ガスの流れ等、装置構成上の要因が、ヘテロ界面急峻性に複雑に影響するためである。

さらにMOCVD法の問題点としては、アルミニウムを含む混晶たとえば実用上重要な3 元混晶であるAlGaAs層の酸素および炭素による汚染がある。AlGaAs層中の酸素は、深い不純 物準位を形成し、それが効率のよいキャリアトラップとなるため、発光効率の低下、ドーピ ングの再現性が得られないこと等、AlGaAs層の電気的,光学的特性を著しく劣化させていた。 酸素は,MOCVD装置のガス配管系のリーク,原料ガス中の不純物としての酸素から導入 される。一方AlGaAs層の炭素汚染は、アルミニウムの入っていないGaAs層では、

	液相成長	塩化物気相成長	有機金属気相成長	分子線エピタキシ
	LPE	VPE	MOCVD	МВЕ
最初の報告	1962年	1959年	1969年	1969年
成長機構	熱平衝	熱平衝	輸送律速	輸送律速
成長速度 o A / 秒	150	1 5	1	1
渥み制御			単原子層	単原子層
o (A)	500	250	(~5)	(~5)
GaAs 77K 電子移動度 cml/V.sec	2.8×10 ⁵	2. 2×10⁵	1. 4×10⁵	1.1×10 ⁵
				Ⅴ族二種の混晶
混晶の成長	AlinP	AlGaAs	最も広範囲に適用	困難
	成長不可	成長不可	म्	(例 InGaAsP)
大面積均一	「天海	海	- ` æ	9
成長			^低 精密制御の場合?	•
大量生産	不適	適	適	困難
			精密制御の場合?	
				・故障多発
保守	簡単	有毒ガス使用	有毒ガス使用	・Asの蓄積
				・液体窒素大量
				使用

Table 4-1 各種エピタキシャル成長技術の比較

問題にならなかったことから、有機アルミニウム化合物自体から導入されると考えられている。AlGaAs層中の炭素は、主としてアクセプターを形成し、炭素アクセプターの不純物散乱 により、AlGaAs層の電子移動度が低温でも増加しないこと等、AlGaAs層の電気的特性を著し く劣化させていた。

本研究では、上で述べたMOCVD法の最大の問題点を解決するため以下の事を行った。 (1) ヘテロ界面急峻性向上のため、主要部分の高速ガス切り換えおよび原料ガスを水素で希 釈することによる成長速度の低減化を追求した。

- (2) AlGaAsへの酸素不純物混入を減らすため、ガス配管系を全熔接として装置の気密性を追求した。
- (3) AlGaAsへの炭素不純物の混入を避けるために、アルミニウム原料としてトリエチルアル ミニウムを用いた。

この結果, GaAs/AlGaAsヘテロ接合界面遷移層幅を3原子層以下に,またAlGaAs層への酸素,炭素の混入を大幅に減少させることができ,量産性に優れたMOCVD法が, 微細ヘテロ構造作製技術としても優れた能力を持っていることを示した。

4.2 MOCVD法の成長原理

MOCVD法は、反応物質をすべて気体分子として、水素を含む輸送ガスによって反応管 に送り込み、熱分解反応により半導体薄膜を成長させる技術である。この技術はManasevit らにより 1968年サファイア等の絶縁体上のヘテロ成長法として登場した。⁴⁾しかし、当時 はまだ出発原料、特に有機金属の純化が進んでいなかったため、アンドープ層のキャリア濃 度が高く、電子移動度も低いということで1970年なかばには研究開発が一時下火になった。 再びMOCVD法が注目されるようになった契機は、米国、Rockwell社のグループによるGa As/AlGaAs二重ヘテロ構造半導体レーザの発振⁵⁾および多量子井戸構造半導体レーザ⁶⁾の発 表である。特に極めて薄い多層膜の形成は、MBE法のみが可能であろうと考えられていた が、MOCVD法もMBE法に匹敵する制御性を持つエピタキシャル成長技術であることが 示された。

MOCVD法の成長原理を、最も代表的で、実用上重要な $\Pi - V$ 族化合物半導体であるGa Asを例にとって説明する。まず Fig4 – 1にManasevit とSimpson⁵⁾ が用いた装置を示す。 出発原料のトリメチルガリウム ((CH₃)₃Ga, TMG)は、ステンレス製バブラに保持されて

-62 -

いる。このバブラは恒温槽により一定温度に保たれている。純化装置を通して水分,酸素な どの不純物を除去した水素ガスをバブラ内に所定量吹き込みTMGをバブルさせて飽和蒸気 をつくり,ステンレス配管を経由して反応炉内に導く。もう一方の出発原料であるアルシン (AsH₃)ガスは,通常5ないし10%程度に水素希釈して高圧容器に充塡した形で入手する が,この高圧容器から一定量のガスを反応炉内に導入する。以上のガスの濃度を希釈し,炉 内でのガス流速を一定の大きさに保つ目的で多量の水素ガスをキャリアガスとして使用する。 ガス類の流量を精密に制御するために、マスフローコントローラが使用される。

反応炉は、石英製で、内部にグラファイト製基板加熱台(サセプタ)が置かれている。サ セプタは通常外部から高周波加熱される。炉内に導入された原料ガスは、サセプタ上で高温 に加熱されたGaAs表面で反応し GaAsとして堆積する。高周波加熱により基板のみを加熱す

し, 基板表面でのみ反応を起こ させるためである。反応を終え たガスは, 反応炉下部から廃ガ ス処理装置に導かれ危険性, 毒 性副生成物が除去される。 Fig .4-1 は, 縦型成長装置の場合で あるが, ガスフローダイナミク

ス、成長メカニズムを研究する

るのは、ガス中での反応を抑制



Fig. 4-1. A schematic diagram of the CVD apparatus used in growth studies ⁵⁾

際には、ガスの流れが単純な横型反応炉を使用する方が都合が良い。又、反応炉の後部にロ ータリーポンプを取りつけた減圧MOCVD装置もよく使用される。

以上がGaAs成長用MOCVD装置の概略である。次にGaAs成長機構について現在まで明ら かにされている事を述べる。GaAs成長において,成長速度の成長温度依存性は,成長温度 600~780 ℃の範囲にわたって一定である。⁶⁾成長速度は供給するTMG濃度に正比例し, 成長反応が1次反応であることが示されている。⁷⁾このようにMOCVD法では,成長速度 。 を供給する有機金属ガスの濃度を変化させることにより,MBEに匹敵する10A/分からV PEと同程度の1µm/分まで自由に選択することができる。TMG濃度が一定であるなら ば,AsH。供給量を変化させても成長速度は変化しない。又,成長速度がガス流速の平方 根に比例して増加することが示されている。⁸⁾以上の実験結果からMOCVD法では,ガス 流の中に置かれた基板の表面近傍に形成される境界層中の,反応物質の拡散によって,成長 速度が律速されているというモデルが成立する。しかしその拡散種については定説がなく, TMGが分解して生成したGa原子が境界層を拡散し,AS4 で被覆された基板表面に到達しGa Asを折出するという説や,境界層より上層で錯体 (CH₈)x GaAsHxが生成され,境界層もしく は基板表面上でGaAsを折出するという説などがある。

4.3 MOCVD成長装置

本研究では、次世代の超高速コンピュータ用半導体素子の材料として注目されているGaAs およびAlGaAs3元混晶の高純度成長と、GaAs/AlGaAsヘテロ接合界面急峻化をねらいとして 成長装置の開発,試作を行った。まず酸素不純物の少ないAlGaAs層を得るための装置への要 求条件を述べ,続いて急峻なGaAs/AlGaAsヘテロ接合界面を得るための要求条件を述べる。 4.3.1 酸素不純物の少ないAlGaAs層を得るための装置への要求条件

アルミニウムは化学的に活性で,酸化されやすい性質を持っている。MOCVD法で気 相中に酸素,水分が存在すると,特にアルミニウムを含む混晶成長の場合,成長層に酸素 が取り込まれやすい。

AlGaAs 3 元混晶の M O C V D 成長の場合,気相中に 1 ppm の 0 2 が存在するとその気相か 9) ら成長した Alo.s Gao.s As 中には 3 × 10¹⁹ cm⁻³もの酸素が取り込まれると報告されている。

AlGaAs層に取り込まれた酸素は、深い不純物準位を形成し、キャリアのトラップとして 働き、発光効率およびドーピング効率の低下を招いて、AlGaAs層の電気的・光学的特性を 著しく劣化させる。

本研究では、このような酸素不純物の少ないAlGaAs層を得るための装置への要求条件として、以下の3点を挙げ、この要求条件を満たすようにMOCVD装置を試作した。

- (1) ガス配管系,反応管を通過する水素キャリアガス中の酸素濃度を0.01ppm 以下,露点を -76℃(水分濃度 0.1ppm に反応)以下にすること。
- (2) 基板交換時に、反応管、ガス配管内を大気にさらさないようにすること。
- (3) 原料ガスであるAsH。中に含まれる酸素,水分を抑える対策を施すこと。

(1)の要求条件を満たすために、水素キャリアガスとして、市販のボンベ水素をパラジウム透過膜方式で酸素、水分を除く水素高純度精製装置によって純化精製したものを用いた。 さらにガス配管系を構成する部品である、空気作動バルブ、マスフローコントローラおよ び圧力計等の個々の部品に対し、ヘリウムリークテストを行ない、リーク量として10⁻* atm ・cm³/sec 以下のものを使用した。ガス配管系はできるだけ1/4 インチステンレスパ イプの熔接接続で構成したが、バルブ、マスフローコントローラの故障時の対応を考え、 これら部品は、現在熔接に次いでリークの少ないメタルパッキングシールのコネクターで 接続した。

ガス配管系,および反応系組み立て後,再び系全体のヘリウムリークテストを行ない, リーク量として10-⁸atm ・cm³/sec 以下であることを確認した。酸素分析は,0.01ppm ま で測定が可能な酸素分析装置を用い,水素高純度精製装置からガス配管系を通って反応管 出口まで十分に水素を流し,系内をよく高純度水素にさらしてから酸素濃度を測定した。 全流量1ℓ/分のうち100cc/分を酸素分析計に導入して酸素濃度を測定した結果,酸素濃 度は,この分析計の検出限界である0.01ppm を切ることを確認した。なお,露点測定も並 行して行ない,露点-76℃以下であることを確認した。

(2)の要求条件を満たすために、基板交換は、希ガス精製装置で高純度化したアルゴンを 常時流してある基板交換室に、サセプタごと転送することにより行なった。Fig. 4-2 に本 研究で開発したMOCVD装置の反応系概略図を示す。Fig. 4-2 に示したように、サセプ タを下げ、反応管と基板交換室を隔絶するゲートバルブを開け、サセプタ引き出し棒によ り基板をサセプタごと基板交換室に転送する。高純度アルゴンを吹き出しながら基板の出 し入れを行ない、再びサセプタを反応管内に戻す。このことにより反応管内は、直接大気 にさらされることがなく、反応管内を大気にさらすことによる吸着酸素および水分の導入 を防ぐことができる。

(3)の要求条件を満足するために、AsH。配管ラインに酸素、水分を取り除きAsH。 には分解等悪影響を及ぼさないアルミニウム・ガリウム・インジウムの混合溶液¹⁰⁾ (重 量比 9:500:50,室温で液体)の入ったバブラを設けこの溶液中にAsH。をバブリン グすることにより原料AsH。ガス中の酸素、水分を取り除いた。室温におけるこれら溶 液の蒸気圧は極端に低く成長への影響は皆無である。

4.3.2 ヘテロ接合界面急峻化における装置への要求条件

MBE法では蒸着ビームのシャッタによる開閉だけでヘテロ接合を形成するが,MOC VD法では粘性流である原料ガスの切り換えでヘテロ接合を形成するため,MBE法に比 べ複雑な要因がからんでくる。 MOCVD法でヘテロ接合界面の急峻性を決める要因の第1は成長速度である。すなわ ち成長速度が低ければ低いほど良い。Aという層を成長後,Bという層を成長させる場合, 上流でいかに素早くA成長用の原料ガスからB成長用の原料ガスへ原料ガスの種類を切り 換えても,MOCVD法の成長原理から明らかなように,境界層中の原料ガスの置換には 有限の時間が必要となる。この時間は,原料ガス濃度が高ければ高い程長くなる。 MO CVD法では,原料有機金属供給量と成長速度は比例しており,原理的にはいくらでも供 給量を減らすことができるが,有機金属の輸送をバブリングに頼っているため,極端に低 いバブリング流量ではバブリングの安定性に問題が生じる。さらに極端に低い成長速度に おいては,気相中の原料有機金属濃度に対して,気相中の不純物(酸素,水分や他の不純 物分子)濃度が無視できなくなり,成長層の純度に問題が生じると考えられる。このよう な有機金属バブラのバブリング安定性および成長層の品質を考えると実際には,成長速度 の下限が存在する。

第2の要因は、ガス流速である。すなわちガス流速が層流の得られる範囲内で、できる だけ速いことが望ましい。これは、ある原料ガスを切った時に、できるだけ残留原料ガス を素早くパージすることに対応している。又ガス流速を上げることにより境界層の厚さも 減少し、境界層中の原料ガスの置換に要する時間も短縮される。

第3の要因は,原料ガスの切り換えの位置である。これら原料ガス切り換えバルブを-ヶ所にまとめ、それらを反応管の入口にできるだけ近づけること、並びに原料ガス切り換 えバルブの接続部分のdead・space をできるだけ小さくすることが挙げられる。Fig.4-3 に原料ガス切り換えバルブ集合状態の模式図を示した。たとえばAという原料ガスを流し それを切った瞬間,斜線部分には原料ガスAが残留している。それができるだけ早く流れ 去り,又配管内に吸着する原料ガス分子の量を少なくし次の成長に備えることが急峻なへ テロ接合界面を得るために必要である。したがってFig.4-3 で示した斜線部分の容積をで きるだけ小さくすることが重要である。dead・space には、切り換え後、高濃度の原料ガ スが滞留し、拡散によって主ラインに流れ出すので、この部分の容積も最小にしておく必 要がある。

第4の要因は,成長領域のガスの流れである。一般に縦型反応管の場合,基板に垂直に ガスの流れがぶつかる構造がとられているが,ガス流速が増加すると基板面によりガスの



Fig. 4 - 2 . Reactor system.
流れのはね返りが起こり乱流が生じやすい。

乱流が生じると原料ガス同士の混合および 熱分解生成物との混合がおこって好ましくな い。したがってFig.4-3 に示した様に基板を のせるサセプタ面を傾けることによって,き れいな層流下で成長を行なうことが重要であ る。

第5の要因は,原料ガス切り換えを定常的 に行なうことである。すなわちFig.4-3で原 料ガスAを主ラインに流し込む場合,閉じた バルブを介して主ライン側と原料ガスAのラ イン側に大きな圧力差があると,バルブを開 いた時に原料ガスAの突出あるいは遅延が生 じる。最悪の場合,バブラー内の有機金属の 逆流も起こりうる。原料ガスの突出,遅延は





成長速度の非定常,成長層の変成を招き,ヘテロ接合界面の質を劣化させる。したがって 圧力差が生じないようなくふうが必要となる。

以上まとめると急峻なヘテロ接合界面を得るためには,次の5点が装置に要求される。 (1) 成長速度の低減化をはかること。

(2) ガス流速をできるだけ上げること。

- (3) 原料ガスの切り換えの位置をできるだけ近づけ,バルブ接続部分のdead spaceをできる だけ小さくすること。
- (4) 成長を層流下で行なうこと。
- (5) 原料ガスの切り換えを定常的に行なうこと。

(1)の要求条件を満足するために,有機金属バブラの温度を融点近くまで下げ,バブリン グ流量を数cc/分まで抑えた。さらに要求条件(2)と関連して大流量の水素キャリアガスで 原料有機金属濃度が希釈されることにより成長速度は,最も蒸気圧の高い有機金属原料を の 用いた場合でも1A/秒の非常に低い成長速度まで精密に制御できることを確認した。

(2)の要求条件を満足すために、水素キャリアガス流量を通常のMOCVD法の2~3倍

である10ℓ/分(標準状態での値)とし,さらに減圧成長を採用した。このことにより基板のガス流速は60cm/秒となり,従来より20~30倍大きいガス流速下で成長を行なった。

(3)の要求条件を実現することにより,原料ガス切り換え時間,すなわち原料ガスを切った瞬間から,残留原料ガスが基板から下流に流れ去る時間は,0.1 秒以下となった。

(4)の要求条件を満たすために、サセプターは、ガスの流れに対し、約25°傾いた面を持つものを使用し、その面に基板をのせて成長を行なった。このサセプターの使用により、 成長中、反応管上部が熱分解生成物によって汚れるという現象は観測されなかった。この ことは乱流が生じていないことを示している。

(5)の要求条件を満たすために、原料ガスの切り換え部分を同時に動作するノーマリONと ノーマリOFF の一対の空気作動バルブで構成し、一方は反応管につながる主ラインに接続 し、他方は排気ラインに接続するようにした。主ラインと排気ラインにそれぞれ圧力計を 設け、それぞれの配管内圧力が等しくなるように排気ラインの水素キャリアガス流量を調 節した。この様子をFig 4-4 に示す。成長時には実線で示したように原料ガスが主ライン に流れ込み、成長しない場合にも原料ガスが破線に示したように排気ラインに流れ、主ラ イン、排気ラインとも圧力が等し

いので, 定常的な原料ガスの切り 換えが可能となった。

4.3.3 その他の装置上の工夫

本研究で開発したMOCVD装 置における重要な工夫の1つに, 混晶成長用有機金属バブラを設け たことがある。GaAs/AlGaAsヘテ ロ構造を作製する場合,有機ガリ ウム化合物を流してGaAsを成長さ せ,それに有機アルミニウム化合 物を流してAlGaAsを成長させると



いった連続成長でヘテロ構造を作製する方法が主流であった。この場合,連続成長である という利点はあるが、GaAsとAlGaAsの成長条件すなわちAsH。とⅢ族有機金属原料の濃 度比を両層で大きく変化させることは実際上不可能である。すなわちGaAs成長時とAlGaAs 成長時のアルシン流量を変化させることによって可能であると思われるが、粘性の高いA sH。の流量を成長中に変化させることは、配管内および反応管内の圧力変動を招き、成 長が非定常になる。GaAsとAlGaAsとで最適成長条件はかなり異なっており、この意味から GaAs成長用とAlGaAs成長用バブラに分けることが必要であると考えられる。Fig. 4-5 に本 研究で開発したMOCVD装置ガス配管系のフローシートを示す。

4.4 MOCVD成長工程

MOCVD成長工程は主として次の4つの工程から構成される。

- (1) 成長用基板の前処理
- (2) 流量設定と減圧操作
- (3) 昇温と成長
- (4) 基板取り出しと後処理

本研究では,基板としてHorizontal Bridgman 法で作製したCr-0ドープ(Cr量0.05~1ppm) の半絶縁GaAs基板を用いた。エッチピット密度は1×10⁴ cm⁻²以下,面方位は(100)で(110) 方向に向って2°オフのものである。

(1)に関しては、まず10%臭素・メタノール溶液の化学研磨で鏡面に仕上げ、続いて硫酸・ 過酸化水素・水(重量比3:1:1)エッチング液により、約1分間エッチングした後、脱 イオン水で水洗,窒素ガスで乾燥し、直ちに成長炉に入れる。成長炉に入れる手順は前述し たように基板交換室を通じて行なわれる。

(2)に関しては、まず各々のマスフローコントローラの流量を所望の値に設定する。この時 点では有機金属、AsH。、ドーピングガスはまだ流さず、バイパスラインを通じて所定の 流量の水素を流すのみである。続いて配管内を含め系全体を減圧にする。反応管内圧力は、 ロータリーポンプと反応系出口の間にある圧力調整用バルブによって所定の値に設定する。 次に主ラインと排気系ラインの圧力が等しくなるように排気系ラインを流れる水素キャリア ガスの流量を調節する。

(3)に関しては、サセプタの加熱は高周波誘導により行なった。本研究で使用した高周波数 発振機は周波数 300KHz,出力10KWのものである。まず基板をのせたサセプタを 800℃まで昇 温する、昇温の途中、 500℃を越えた時点でAsH。を流す。これは基板の熱ダメージを防 ぐためである。AsH。は前述したようにアルミニウム、ガリウム、インジウム バブラを



Fig. 4-5. A gas manifold system.

-71-

通過させ,酸素,水分を除去したものである。 800℃の温度で約5分間基板を熱処理し,基 板表面の酸化物等を除去する。続いて成長温度になるように発振機の出力を設定する。基板 温度が成長温度に落ち着くまでの間,有機金属バブラに水素を流し,有機金属ガスで飽和し た水素を排気系ラインに流す。ドーピングガスに関しても同様である。成長温度に落ちつい たことを確認して有機金属ガス,ドーピングガスの流れを排気系ラインから主ラインに切り 換え,成長を開始する。成長が終了すればAsH。以外の原料ガスの流れを主ラインから排 気系ラインに切り換え,有機金属バブラ,ドーピングガス系のバルブをすべて閉める。基板 温度が 500℃以下になればAsH。関係のすべてのバルブを閉じる。

(4)に関しては、反応管サセプタとも室温まで冷却し、反応系、配管系を常圧に戻す。基板 交換室を通じて基板を取り出した後、サセプタを再び反応管内に戻して約 800℃の温度でベ ーキングする。冷却後、水素の流れを止め、高純度アルゴンに切り換え、成長を行なわない 時でも流し続ける。

以上の工程に対し、毒性の極めて強いAsH。漏洩検知と検知時の緊急遮断,感震遮断, 装置の耐震対策等,できる限りの安全対策を施した。

4.5 GaAsのMOCVD成長

(CH₃)₃Ga (トリメチルガリウム, TMG) およびAsH₃ を用いたGaAs成長では,取り 込まれる不純物の種類と量が,GaAs成長時のAsH₃とTMGの濃度比〔AsH₃〕/〔T MG〕に大きく依存することが知られている。常圧MOCVD法では,成長温度でも若干違 うが〔AsH₃〕/〔TMG〕が10以下の低い領域ではp型,それ以上の高い領域ではn型 になると報告されている。^{11,12})極低温のフォトルミネッセンス測定および遠赤外光を用い た光伝導測定からp型領域の主たるアクセプタ不純物は炭素およびシリコン^{12,13)},n型領 域の主たるドナー不純物はシリコン^{12,14)}であると言われている。

一方減圧MOCVD法によるアンドープGaAs成長での不純物の取り込みに関しては、0.1 気圧程度の減圧成長では、常圧成長に比ペp型からn型への反転は〔AsHs〕/〔TMG〕 の高い値(=100)で起こると言われている。¹⁴⁾これは減圧成長にしたことにより、ガス 流速が増加しAsHsの分解効率が低下したことによると説明している。又常圧成長に比べ 高純度GaAsが得られると言われている。

本節では,超高速デバイス用半導体材料として実用的に重要なGaAsにおける,高純度GaAs

-72 -

を得るためのMOCVD成長条件、および不純物取り込みの機構について本研究で明らかに なったことを述べる。

4.5.1 常圧成長と減圧成長の比較

GaAsのMOCVD成長において,圧力が不純物の取り込みにどのように影響するのかを 調べることは,成長機構を探る上でも,高純度成長層を得る上でも重要なことである。し かし,常圧成長と減圧成長を比較する場合に,圧力以外の種々の成長パラメータを両者で 固定した比較はなされていない。本研究では,成長温度,ガス流速,および気相中のTM G濃度を一定にし,単に圧力だけを変化させて成長を行なった。Table 4-2 に常圧成長お よび 0.1気圧での減圧成長について,成長条件を示した。この場合有機金属バブラを含め た原料ガス供給系は,TMG濃度を一定にするため,反応管とガス系の間に入れられたニ ードルバルブにより1気圧に保たれている。0.1気圧での減圧成長の場合,反応管内での 平均流速は,1気圧に保たれた原料ガス供給系の10倍になる。したがってTable 4-2 は, 同一流速,同一TMG濃度,同一成長温度での常圧成長と減圧成長の比較を示している。

この表から明らかなように,成長速度は減圧成長の方が,常圧成長に比べ約 1.6倍大き い。これは,境界層中の反応物質の拡散速度が減圧にすることによって大きくなっている ことによると解釈される。

常圧および減圧成長で得られた成長層の電気的特性(キャリア濃度,移動度)の,As H。とTMGの濃度比[AsHs]/[TMG]依存性を Fig.4-6に示した。キャリア濃 度および移動度は Van der Pauw 法を用いたHall測定により求めた。それによると,常圧 法の場合[AsHs]/[TMG]<20でp型になり20~50の領域では高抵抗層が,50以 上の領域ではn型層が得られる。一方減圧法の場合,50以下の領域ではp型になり,50以

		Flow late						<u> </u>
Sample No.	Reactor pressure (Torr)	Total (1/min)	5.23% AsH ₃ /H ₂ (m1/min)	H2/TMG bubbler (ml/min)	TMG bubbler temp.(℃)	(AsH₃) (TMG)	Growth temp. (℃)	Growth rate (μm/h)
57-8-4	760	2.5	137	2.0	-12	80	628	4
57-8-4	76	0.25*	: 147*	2.0*	-12	86	628	6.5

Table 4-2 Typical growth conditions for atmospheric and reduced pressure GaAs MOCVD.

* Flow rate in the source gas supplying system maintained at atmospheric pressure.



-74-

1.494eV に対応する発光は、伝導帯、炭素アクセプター間の発光¹⁵⁾ であり、〔A s H ₃〕 /〔T M G〕 = 40の同じ条件で常圧と減圧成長を比較した場合、明らかに減圧法の方が炭 素アクセプターに関する発光が強い。又、減圧方で〔A s H ₃〕 /〔T M G〕を増加して いくと、炭素アクセプターに関する発光が減少する。このことから減圧法での主たるアク セプターは炭素であることがわかった。

以上の結果から、減圧成長では、〔A s H 。〕/〔T M G〕の低い領域で炭素アクセプ ターの取り込みが著しいが、〔A s H 。〕/〔T M G〕を増加して行くことにより、常圧 成長と変わりない高純度GaAs層が得られることがわかった。

4.5.2 GaAs・MOCVD成長における不純物取り込み機構

GaAs・MOCVD成長において,成長層の電気的特性が〔AsH。〕/〔TMG〕に大きく依存していることから,成長界面でのAs空孔,Ga空孔と不純物原子の反応が考えられる。〔AsH。〕/〔TMG〕の低い領域では,成長界面に,As空孔が生成し,炭素などのⅣ族不純物原子と反応してアクセプターを形成する。一方〔AsH。〕/〔TMG〕の高い領域では,Ga空孔が生成し,Ⅳ族不純物原子と反応してドナーを形成する。 不純物原子としては,他にⅡ族、Ⅵ族原子が考えられるが,MOCVD法では,有機金属 原料の純度が成長層の純度を決めると言われており,有機金属原料では原子吸光分析より Ⅳ族のシリコン不純物が主であると報告されている。¹²⁾したがって不純物種としては, 有機金属自体から導入されると予想される炭素,および不純物のシリコンのⅣ族原子が主 であると考えてよい。

p型領域における主たるアクセプター不純物の1つとして炭素が考えられることは、Fi g. 4-7 のフォトルミネッセンススペクトルから明らかである。しかし他のピーク(1,490, 1.487eV)については現在どのような不純物種によるものか明らかでない。炭素アクセプ ターに関しては、有機金属自体から導入されるという説を初めて裏づける実験結果が得ら れた。すなわち〔AsHs〕/〔TMG〕の低い領域で、常圧成長に比べ減圧下の方が炭 素が取り込まれやすいと言う事実である。この事実は次のように解釈される。TMGが熱 分解して生成した活性なメチルラジカルは水素と反応してメタンになるか、あるいは成長 表面のAs空孔と反応して結晶に取り込まれていくかの2つの過程が考えられる。減圧法 の場合、常圧法と比べ、メチルラジカルが水素と反応する確率が減少するので、As空孔 と反応してアクセプター不純物として結晶に取り込まれる確率が増加すると考えられる。 Fig. 4-8 に炭素取り込

み機構を示した。

n 型領域でも,メチ ルラジカルはG a 空孔 と反応してドナーを形 成し,滅圧法において その度合いが常圧法に



比べ大きくなることが Fig. 4-8. Carbon incorporation mechanism. 考えられるが、実際にはそうはなっていない。 これは、Fig. 4-6の減圧法におけるn型 領域のキャリア濃度が常圧法のそれと変わりなく、高濃度のn型層になっていないことか ら明らかである。この理由としては、メチルラジカルが過剰のAsH。によって還元され てメタンとなるか、あるいは炭素原子がGaサイトに入りにくいことなどが考えられる。

4.6 AlGaAsのMOCVD成長

A1GaAs 3 元混晶は,超高速デバイス,発光デバイス用として,GaAsと並んで実用的に重要 な材料である。GaAs層の純度に関しては,他の成長法と遜色ない高純度のGaAsがMOCVD 法でも得られているが,A1GaAsに関しては,酸素,炭素による成長層の汚染が最大の問題と なっていた。A1GaAs層への酸素不純物の混入は,MOCVD装置のリーク,原料ガス中の酸 素,水分不純物が原因であり,4.3.1の「酸素不純物の少ないA1GaAs層を得るための装置へ の要求条件」で述べたように,装置の徹底した気密性の追求により解決できる。しかし,A1 GaAs層への炭素不純物の混入に関しては,その機構がよくわかっておらず,その解決方法を 見い出すことは困難が予想される。本研究では,炭素混入の原因が,有機アルミニウム原料 であるトリメチルアルミニウムであると考え,アルミニウムー炭素結合がトリメチルアルミ ニウムより弱いトリエチルアルミニウムを用いた。Fig.4-9 に皿族およびV族有機金属化合 物の平均結合解離エネルギーを示した。¹⁶⁾トリエチルアルミニウムの平均結合解離エネル ギーは,58kcal/mole と,トリメチルアルミニウムの66kcal/mole に比べ約12%低く,トリ メチルガリウムと同程度である。しかもトリエチルアルミニウムの熱分解過程は,次式に示 すように進行すると言われており、¹⁷⁾

 $Et_3A1 \rightarrow Et_2A1H + C_2H_4$

アルミニウムカーバイトの副牛 は少ないと考えられる。しかもこ の反応は反応管壁で触媒作用を受 け,実験より求めた活性 化エネルギーは、29kcal/mole と、 平均結合解離エネルギーの約半分 となっており, MOCVD成長に おいて基板表面での触媒作用があ ればトリエチルアルミニウムの分 解は、アルミニウムカーバイトの 副生が少なく、しかも低い活性エ ネルギーで熱分解が進行すると考 えられる。又,副生するエチレン は,安定化合物であり,活性な炭 素ラジカルと違って、結晶表面に 強く結合して炭素取り込みの原因 になるとは考えにくい。後述する が、実際トリエチルアルミニウム



Fig. 4-9. Mean bond dissociation energy.

を用いたAlGaAsのMOCVD成長では、トリメチルアルミニウムに比べ著しく炭素の混入が 減少した。

本節では、従来よく用いられていたメチル系有機金属によるAlGaAs成長に加え、エチル系 有機金属を用いた成長を初めて試み、成長層の炭素汚染に関して両有機金属材料を比較した。 4.6.1 メチル系有機金属を用いたAlGaAs成長

成長層のA1組成は、GaAs基板上に成長したAlAsエピタキシャル層の x 線回折角度差 $\Delta \theta$ GaAs-AlAs (= 372秒)をもとに、Al組成 x とAl_x Ga_{1-x}Asエピタキシャル層の回折角度 差 $\Delta \theta$ GaAs-Al_x Ga_{1-x}Asが比例するとして求めた。¹⁸⁾

Table.4-3 にアンドープAlo.3 Gao.7 Asの成長条件を示した。

TMG (-12°C)	1.6 cc/min —
TMA (20℃)	1.1 cc/min
$AsH_3(20\%, H_2 \text{ base})$	120 cc/min
Total flow rate	10 1/min —
Growth temperature	650 C
Reactor pressure	80 Torr
(TMG)	4.8 \times 10 ⁻⁵ mole fraction
(TMA)	9.0 \times 10 ⁻⁶ mole fraction
(AsH ₃)	$2.3 imes 10^{-3}$ mole fraction
(TMA) / ((TMG) + (TM	MA)) 0.16
$[AsH_3] / ([TMG] + [T])$	MA)) 40
Al solid composition	0.30
Growth rate	5.0 A / sec

Table 4-3. Growth condition for Alo. 3 Gao. 7 As using TMG and TMA

この表でTMAの mole fractionは,TMAを単量体であると仮定して求めた。 Table.4-4 に, [AsH₃] / ([TMG] + [TMA]) = 15.40 および80で成長したアンドー プAlo.s Gao.r As 層の電気的特性を示した。 [AsH₃] / ([TMG] + [TMA])の低い 領域で高濃度のp型層になり, GaAsで観察されたように, [AsH₃] / ([TMG] + [TMA]) の高い領域でもn型に反転しない。GaAsに比べ, AlGaAs では,炭素アクセプターの取り 込みが著しいことを示唆している。

Table 4-4. Electrical characteristics for Alo. 3 Gao. 7 As

(AsH ₃) / ((TMG) +	(TMA)	Conduction) type	Carrier concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm²/V.sec)
	15		р	4.3×10 ¹⁸ (77 K)	105 (77 K)
	40		Semi-insulatin	1g	
	80		Semi-insulatir	ng	

4.6.2 エチル系有機金属を用いたAlGaAs成長

エチル系有機金属は、Table、4-5 に示すように不純物としてのシリコン濃度がメチル系 に比べ高い欠点がある。不純物シリコンは、有機金属合成時に、ガラス容器と反応試薬と が反応して取り込まれると考えられ19),後続の反応によってシリコンまで有機化合物化 されてしまう。有機ケイ素化合物は、Table, 4-6 に示すように幅広い沸点範囲に分布する

lmpurity	TMG	ТМА	TEG	TEA	
Si	< 1	< 1	4	5	
Fe	< 1	< 1	< 1	< 1	
Zn	< 1	< 1	< 1	< 1	
Cu	< 1	< 1	< 1	< 1	
Sn	< 1	< 1	< 1	< 1	

Table, 4-5. Impurities in organometallic compounds.

These data was obtained by flameless atomic absorption analysis.

種々の化合物からなる。しかも中にはトリエチルガリウム(TEG),トリエチルアルミ ニウム(TEA)と沸点の近いものも存在し蒸留によって精製することが困難である。 このこともエチル系有機金属の純度が悪いことの理由の1つであると考えられる。

エチル系有機金属は、メ

Table. 4-6. Boiling points of organosilicon and related compounds.

チル系に比べ蒸気圧が低い		
ため,高温でバブリングす	Compound	Boiling point (℃)
ることにより、供給量をか	(C ₂ H ₅) ₄ Si	154
せぐ方法が考えられる。	(C ₂ H ₅) ₃ SiH	107~109
しかしこの方法は,高純	(C ₂ H ₅) ₂ SiH ₂	$56 \sim 57$
度成長にとって好ましくな	(C ₂ H ₅) ₃ SiCl	$143 \sim 145$
い。すなわち,高温に保持	(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	129
された有機金属原料から,	(C ₂ H ₅)SiCl ₃	99
	TEA	187
合物も,いっしょに運ばれ -	1 E U	143

ることが考えられるからである。Table.4-7 にバブラーの温度を変化させた時のアンドー プ AlGaAs 層の電気的特性を示した。TEG, TEAともバブラーの温度を下げることに より、1ケタ近い純度の向上が観測された。これはバブラー温度を下げたことにより、有 機ケイ素化合物の輸送が抑制されたことによると考えられる。又,エチル系有機金属の場 合 [AsH₃] / ([TEG] + [TEA])の低い成長条件でもn層が得られており、メチル系 有機金属に比べアクセプター不純物の取り込みか抑制されていることを示唆している。

Table.4-8 に,エチル有機金属を用いたアンドープ AlGaAs の成長条件を示した。この 表でTEAの mole fractionは,TEAが単量体であることを仮定して求めた。

Table. 4-7. Electrical characteristics of undoped Al_x Ga_{1-x} As

Bubbler temp.	[AsH₃] / [Ⅲ]	x	Conduction type	Carrier conc. (cm ⁻³)	Mobility (cm²/V sec)
TEG (20℃) TEA (60℃) 10	0.28	n	2.15 x 10 ¹⁷	1706
	5	0.31	n	9.94 x 10 ¹⁷	1548
TEG(0℃)TEA (40℃) 23	0.53	n	1.58 x 10 ¹⁶	1502
TEG(-5℃)TEA(20℃) 23	0.32	n	3.57 x 10 ¹⁶	1840

Table. 4-8. Growth condition for Alo. 3 Gao. 7 As using TEG and TEA

TEG (-5°C)		45.7 cc/min —
TFA (20 m)		36 5 cc/min
100(200)		190 op/min standard condition
$ASH_3(ZU\%, H_2 DASE)$		120 CC/min Stanuard Condition
Total flow rate		10 1/min —
Growth temperature		650°C
Reactor pressure		80 Torr
(TEG)		3.49x10 ⁻⁵ mole fraction
(TEA)		1.36x10 ⁻⁵ mole fraction
[AsH ₃]		2.3×10^{-3} mole fraction
(TEA) / ((TEG) + ((TEA))	0.28
(AsH₃) / ((TEG) + ((TEA))	46
Al solid composition		0.30
		0
Growth rate		1.4 A / sec

4.6.3. AlGaAs成長におけるメチル系およびエチル系有機金属の比較

o 成長速度の比較

Fig. 4-10は、メチル系及びエチル系有機金属を用いたAlo. aGao. rAs成長においてⅢ族 有機金属原料モル分率と成長速度の関係を示した図である。実線はTMA、TEAとも単量体 と仮定した場合、破線は二量体と仮定した場合を示している。いずれの場合も、エチル 系の場合の成長速度は、メチル系の約3分の1になっている。このようなエチル系有機 金属の低成長速度は、成長速度制御性に優れていることを示し、超格子などの超微細構 造作製に有利であることを示している。

o Al組成の気相・固相関係の比較

Fig. 4-11にメチル系およ びエチル系有機金属を用い たAlGaAs成長におけるAl組 成の気相・固相関係を示し た。ここではTMA, TEAとも 単量体であることを仮定し た。

TMA, TEAとも溶液相, 蒸気 相で二量体であることが知 られている。²⁰⁾ Fig. 4-11 の結果は, 確かにTMA が二 量体で供給されていると考 えると納得がいく結果であ るが, TEAの場合は, 単量

0



Fig. 4-10. Growth rates.

体で供給されていると考えた方がよさそうである。現在までのところ,エチル系有機金属の低成長速度,Al組成の気相・固相関係について,明確な結論は出せない状態にある。 不純物の取り込みの比較

メチル系およびエチル系有機金属を用いたアンドープのAlo.₃Gao.₇As層中の炭素およびSi不純物濃度を,スパッタリングを併用した二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) で調べた。一次イオンとして 14.5KeVCs⁺, 検出イオンと

して¹²C⁻,^{2*}Si⁻ を用い,AlGaAs中 と,GaAs中で二次 イオン収率が等し いと仮定して求め た。測定試料は, GaAs基板上に異な る〔AsH₃〕/〔Ⅲ〕 濃度比で(Ⅲ= TMG + TMA あるいはTEG + TEA)順次成長 させた2000~3000 AのAlo.3Gao.7As からなる多層構造



Fig. 4-11. Al solid-vapor phase distribution relations

Fig. 4-12に、メチル系およびエチル系有
機金属を用いたアンドープAlo. 3Gao. 7層中
の炭素濃度の〔AsH3〕/〔Ⅲ〕依存性を示
した。
メチル系有機金属を用いた場合、〔AsH3〕
/〔Ⅲ〕(Ⅲ= TMG + TMA)が10~20の低

を持ったエピタキシャルウェハである。

い領域では10¹⁸ cm⁻³近く炭素が取り込まれ, [AsH₈] / 〔Ⅲ〕が増すにつれ炭素濃度は, 10¹⁷ cm⁻³以下に減少する。一方エチル系有 機金属を用いた場合, [AsH₈] / 〔Ⅲ〕 (Ⅲ= TEG + TEA) に依らず炭素濃度は約 10¹⁶ cm⁻³と一定で,メチル系の場合に比べ, 炭素の取り込みは著しく抑えられることが わかった。



Fig. 4-12. Carbon concentrations in Alg. 3Gao. 7As.

同様の実験をTMG, TEGを用いたGaAs層についても行ったが,炭素濃度はSIMSの検出限 界以下であった。以上のことから、メチル系有機金属を用いたAlGaAs層への高濃度の炭 素取り込みは、トリメチルアルミニウムが原因であり、トリエチルアルミニウムを用い ることにより炭素の取り込みを、著しく減少させることができた。

メチル系とエチル系の炭素の取り込みの差は,前述したようにアルミニウム炭素結合 の平均結合解離エネルギーの差と,トリエチルアルミニウムの熱分解がエチレンを副生 しながら進行し,アルミニウムカーバイトの生成が少ないことに起因すると考えられる。 又副生するエチレンは安定化合物であり,活性なメチルラジカルのような炭素ラジカル と違って結晶の表面と強く結合することが少ないと考えられる。メチル系の場合でも, [AsH₃]/[II]を増加することにより,炭素濃度が減少したが,これは,炭素の入る As空孔が減少することおよび,炭素ラジカルがAsH₃によって還元されることが考えられ る。

AlGaAs中のシリコン不純物に関しては、メチル系、エチル系いずれの場合も、有意な [AsH₃] / [Ⅲ]による依存性は、観測されなかった。しかし、Table 4-5.で示した 様に、エチル系有機金属の純度を反映して、エチル系の場合シリコン濃度は、4~5× 10¹⁶cm⁻³とメチル系の場合(1~2×10¹⁶cm⁻³)よりも高い値を示した。

4.6.4 AlGaAs層へのSiドーピング

n型ドーピングガスとして広く用いられている水素化セレンは、ステンレス表面に吸着 する性質があり、成長中、急峻なキャリア濃度プロファイルをつくることが難しいが、シ ラン(SiH₄)は、ステンレスに吸着する性質は水素化セレンに比べ少ないと言われている。 ²¹⁾本研究ではSiH₄によるAlGaAs層へのSiドーピングを試みた。

o メチル系有機金属を用いたAlGaAs層へのSiドーピング

4.3.1 で述べたように、MOCVD 装置のリーク,原料ガス中の不純物としての酸素,水 分から、A1GaAs層へ酸素不純物が導入され,深い不純物準位を形成する。それが効率の よいキャリアトラップとなるため、ドーピングの再現性が得られないこと等の問題が生 じる。本研究で開発したMOCVD 装置は,水素キャリアガス中の酸素濃度が0.01ppm 以下 であり,原料AsH₃ガス中の酸素・水分を取り除くくふうもなされている。本当にこの装 置でドーピングの再現性,ドーピングガス濃度とキャリア濃度との直線性があるかどう かを調べておくことは,気密性に優れた装置かどうかの証明になる。 Fig. 4-13は,成長温度650 ℃,〔AsH₃〕/ {〔TMG〕 + 〔TMA〕 } = 40で,半絶縁性 GaAs基板上に,アンドープAl_x Ga_{1-x} As(x=0.27~0.30),続いて,SiドープAl_x Ga $_{1-x}$ As(x=0.27~0.30)を成長させた場合のSiH₄モル分率〔SiH₄〕と室温におけるキ $_{x}$ リア濃度の関係を示した図である。アンドープAlGaAs層は,半絶縁層であり,この層 は,Siドープ層から基板への電子移動を防いでいる。図からわかるようにキャリア濃度 5.0×10^{16} cm⁻³から1.05×10¹⁸ cm⁻³の範囲でキャリア濃度と〔SiH₄〕の関係はほぼ比例 関係にあり,5×10¹⁶ cm⁻³からドーピングされていることから,酸素による深い不純物 準位の濃度も,この値以下であることがわかる。

Alo. 27Gao. 73Asのエピタキシャルウェハのキャリア濃度の温度変化より, Siドナーの

イオン化の活性化エネルギーは、33
 meV と深く、MBE 法で得られたSiド
 ープAlGaAsと同様の挙動を示した。²²⁾
 エチル系有機金属を用いたAlGaAs
 層へのSiドーピング

メチル系有機金属の場合と同様, エチル系を用いたAlGaAs層へのSiド ーピングに関しても, $10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ cm⁻³のキャリア濃度範囲で,キャリ ア濃度と、〔SiH4〕との比例関係が 観測された。

Fig. 4-14は,有機金属濃度,SiH4 濃度を一定にした時の,Siドーピン グ効率の [AsH₃] 依存性を示したも のである。 [AsH₃] が増加するにつ れSiドーピング効率は低下する。

Fig. 4-15には, AsH₃濃度, SiH₄濃 度を一定にした時のSiドーピング効 率の有機金属濃度依存性を示した。 〔Ⅲ〕(Ⅲ= TEG + TEA)が増加す



-84 -

るにつれSiドーピング効率は低下する。

〔AsH₃〕が増加すると、Ⅲ族原子 空孔が増え、Siドーピングが増加す ると考えられるが実際にはそうはな っていない。これはSiH₄の熱分解効 率が〔AsH₃〕の増加とともに減少す るためと考えられる。すなわちSiH₄ が熱分解しても、AsH₃によって再び 還元される過程があると考えられる。 一方〔Ⅲ〕が増加すると逆に成長表 面でのⅢ族空孔は減少するので、Si



doping

はⅢ族空孔に入りにくくなり、ドーピング効率が低下するものと考えられる。

(cm⁻³)

Concent ration

Carrier

o ドーピングプロファイル

デバイス構造作製上,ドーピングプロファイルの立ち上りと立ち下りは,急峻である ことが望ましい。ドーピングプロファイルの急峻性向上のためのMOCVD 装置への要求条 件は,ヘテロ接合界面急峻化への要求条件と同じである。本研究で開発したMOCVD 装置 が,ドーピングプロファイル急峻性に関してどのような特性を持っているかを調べるた めに,エチル系有機金属を用いて,A1o.3Gao.7AS層中にSiを原子層ドーピングした。す なわち,n型GaAsにアンドープA1o.3Gao.7AS層を2500A成長させ,続いて有機金属の供 給を止めて,AsH3とSiH3のみを流す,次にSiH4を止めて再びアンドープA1o.3Gao.7AS層 を2500A成長させた。この様子をFig.4-16に模式的に示した。







Distance from Distance from surface (Å)

Fig. 4-17. C-V Profile

Fig. 4-17は, Fig. 4-16の試料のCapacitance-Voltage 測定により得られたキャリア濃 の 度プロファイルである。半値幅は,140 Åであり,これはアンドープAlo.3Gao.7As層に おける電子のデバイ長²³⁾ にほぼ等しい。また,Fig. 4-17のプロファイルはほぼ左右対 称であり,急峻なドーピングファイルが得られている事を示している。MOCVD 法でこの ようなドーピングファイルが得られたのは初めてであり,本研究で開発したMOCVD 装置 が非常に優れた能力を持っている事を示した。

4.7 GaAs/AlGaAsヘテロ界面急峻性の評価

ヘテロ界面急峻性の評価

としてイオンスパッタリン グを併用したオージェ電子 分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)によ る深さ方向の組成プロファ イルの測定を行なった。オ ージェ電子の脱出深さは, そのエネルギーが低い程浅 いので,できるだけエネル ギーの低いオージェ信号を 使う必要がある。²⁴⁾



Fig. 4-18

Composition depth profile of GaAs/AlGaAs heterostructure using AES measurement.

アルミニウムについては、A1-LVV線を用いると脱出深さは5Aである。²⁵⁾ Fig. 4-18にメチ の ル系有機金属で作製したA1o.sGao.7AS(500A)/GaAS(5000A)/GaAS基板の層構造を持 つエピタキシャルウェハの深さ方向の組成プロファイルを示した。測定条件は、加速電圧5 KeV、Arイオン加速電圧0.5KeV、平均エツチング速度6A/分、である。比較のためGaLMM線 (脱出深さ~15A)も用いた。測定の分解能をも含めて、実測の界面急峻度はA1-LVV線では、 0 10.5A、Ga-LMM線では20.5Aとなった。この差は、A1-LVV線とGa-LMM線脱出深さの差に相当 0 し、真のGaAS/A1GaAsヘテロ接合界面急峻性は、6A以下すなわち3原子層以下という、M0 CVD 法では、これまで報告されているもののうち、最も急峻なヘテロ界面が得られた。なお エチル系有機金属を用いた場合でも、同程度の非常に急峻なヘテロ界面が得られている。 4.8 まとめ

MOCVD 法は,超微細ヘテロ構造作製手段として,有望視されていたが,ヘテロ接合界面急 峻性および,アルミニウムを含む混晶,特に実用的に重要であるAlGaAs3元混晶の純度に問 題があった。本研究では,これらMOCVD 法の最大の欠点を解決するために,以下に示す事を 行った。

- (1) ヘテロ界面急峻性向上のため,原料ガスの高速切り換えおよび成長速度の低減化を追求した。
- (2) AlGaAs層への酸素不純物混入を減らすため、ガス配管系を全熔接とし、又基板交換室を 設けるなど、装置の気密性を追求した。
- (3) AlGaAs層への炭素不純物の混入を避けるために、アルミニウム原料としてトリエチルア ルミニウムを用いた。

このことにより,従来のMOCVD 法と比較して改善された点をTable, 4-9 に示した。 Table. 4-9. Typical characteristics in MOCVD apparatus used in this study.

	MOCVD apparatus used in this study	Conventionally used MOCVD
0 ₂	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
in carrier gas	< 0.01 ppm	$0.5 \sim 1.0$ ppm
Oxygen conc. in AlGaAs	< 10 ¹⁶ cm ⁻³	10 ¹⁸ ~10 ¹⁹ cm ⁻³
Carbon conc		
in AlGaAs	$< 10^{16}$ cm $^{-3}$	$10^{17} \sim 10^{18}$ cm $^{-3}$
Gas flow velocity	60 cm / sec	2~3 cm/sec
Gas exchange	< 0.1 sec	10 sec
	0	0
Growth rate	1.0 A / sec	15 ~30 A / sec
Abruptness	0	ο
in heterointerface	< 6 A	$50 \sim 100$ A

<参考文献>

T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu : Jpn. J. Appl. Phys. <u>19</u> (1980) L225
 L.L. Chang, L. Esaki, W. E. Woward and R. Ludeke:

J. Vac. Sci. & Technol. <u>10</u> (1973) 11

- 3) N. Holonyak, Jr., R. M. Kolbas, R. D. Dupuis, and P. D. Dapkus : IEEE J. Quantum. Electron, QE-16 (1980) 170.
- 4) H. M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156
- 5) H. M. Manasvit and W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc.

<u>116</u>(1966) 1725

- 6) V. Gottschlach, W. H. Petzke and E. Butter : Kristall and Technik 9(1974) 209.
- 7) H. M. Manasevit and W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1725.
- 8) M. R. Leys and H. Veenvliet : J. Cryst. Growth 55 (1981) 145.
- 9) J. P. Andre, C. Schiller, A Mitonneau, A. Briere and J. Y. Aupied : Int. Symp. GaAs
 & Related Compounds 1982, Inst. Phys. Conf. Ser. 65 (1983) 117.
- 10) J. R. Shealy and J. M. Woodall : Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 88.
- 11) S. Ito, T. Shinohara and Y. Seki : J. Electrochem. Soc. <u>120</u>(1973) 1419.
- 12) T. Nakanishi, T. Udagawa, A. Tanaka and K. Kamei : J. Cryst. Growth 55 (1981) 255.
- 13) R. Bhat, P. O'Connor, H. Temkin, T. Dingle and V. G. Keramidas : Int. Symp. GaAs & Related Compounds 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63 (1982) 101.
- 14) R. D. Dapkus, H. M. Manasevit and K. L. Hess :
 - J. Cryst. Growth <u>55</u> (1981) 10.
- 15) D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, T. B. Mullin,
 A. M. White and P. D. Greene : J. Phys. Chem. Sol. 36 (1975) 1041.
- 16) F. G. A. Stone, and R. West : Advances in Organometallic Chemistry,
 Vol. 2 (Academic Press, New York, 1964) p. 98.
- 17) W. L. Smith and T. Wartik : J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 629.
- 18) R. D. Dupuis, L. A. Moudy and P. D. Dapkus : Int. Symp. GaAs & Related compounds 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. 45 (1979) 1.
- 19) 堀切尚三:応用電子物性分科会 381 (1979) 13
- 20) A. W. Lauabengayer and W. F. Gilliam : J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 477.
- 21) C. R. Lewis, M. J. Ludowise and W. T. Dietze :

J. Electron. Mater. 13 (1984) 477

- 22) T. Ishibashi, S. Tarucha and H. Okamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L476.
- 23) H. Kroemer and W. Y. Chien : Solid State Electronics 24 (1981) 655.
- 24) R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, C. M. Garner, C. Y. Su and W. E. Spicer : Appl. Phys. Lett. <u>34</u> (1979) 335.
- 25) C. M. Garner, C. Y. Su, Y. D. Shen, C. S. Lee, G. L. Pearson, W. E. Spicer, D. D. Edwall, D. Miller, and J. S. Harris : J. Appl. Phys. 50 (1979) 3383.

第5章 選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長

5.1 はじめに

高速の大型計算機への応用をめざして、Si超LSI の研究が目覚しい勢いで進められている。 しかしこの素子の高性能化(高速化・低消費電力化)にもSiそのものの物理的特性からくる 限界が見えはじめてきた。そこでこのような、限界を越えるために、GaAsICやJosephson 接 合の研究開発が盛んに行なわれるようになってきた。通常集積回路で用いられるGaAsは、1 ×10¹⁷ cm⁻³程度の電子濃度を持っている。この場合、GaAs中には、電子と同程度の濃度でイ オン化したn型不純物が存在し、この高濃度イオン化不純物の散乱により、GaAs中の電子移 動度は室温の約5000cm/ v ・sec から約7000cm/ v ・sec (120K)へと、ほんのわずかしか のびるにすぎない。そこで、電界効果トランジスタ(Filed Effect Transistor;FET)を作 るのに十分高い電子濃度を持ち、なおかつ低温で高純度GaAsで得られるような高い電子移動 度を得ることが、さらに高速のFET を作製するカギとなっていた。この問題をあざやかに解 決したのがGaAs/AlGaAsへテロ構造におけるAlGaAs層への選択ドーピングである。

1979年に、高純度GaAsとSiドーピングしたn型Alo. aGao. rAsからなる選択ドープへテロ構造において、そのヘテロ界面のGaAs側に2次元電子ガス(Two dimensional electron gas, 2DEG)が存在することが、Shubnikov-de Hass 効果の観測により実証され、¹⁾この2次元電子ガスが低温でGaAsをはるかに凌ぐ高い電子移動度を持つことが示された。²⁾Fig. 5-1 にこのヘテロ構造のヘテロ界面付近のエネルギーバンド構造を示す。Siドープn-Alo. aGao. rAsから出た電子の一部は、AlGaAsの表面準位にトラップされ、残りの電子の一部は電子親和力の

大きいGaAs層に移る。これら電子の移動によ りバンドの曲がりを生じ,ヘテロ界面には近 似的に逆三角形のエネルギーポテンシャルの 井戸ができる。電子は,この井戸に溜り,2 次元電子ガス層を形成する。この電子ガス層 の厚さは 100 A 前後であると考えられる,Ga As層には不純物がドープされていないので, 高純度GaAs(不純物濃度10¹⁴~10¹⁵ cm⁻³)中 に10¹⁷ cm⁻³も高濃度の電子を溜めるというこ とが実現されている。これらの電子はヘテロ



Fig. 5-1 Energy band diagram of selectivery doped GaAs/n-AlGaAs heterostructure.

界面に平行な方向に沿って動くことができるという意味から2次元電子ガスと呼ばれている。 この2次元電子ガスは、高純度GaAsでも見られなかった低温での劇的な移動度の増加を示し、 この原因は、ドープした不純物と電子とが空間的に分離されているため、電子に対するイオ ン化した不純物による散乱が著しく弱められたためである。

選択ドープへテロ構造は,主として分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE) 法で作製され,高い2次元電子ガス移動度が得られている。一方,MOCVD法に関しては 報告も少なく,移動度は低い値にとどまっていた。Table.5-1に各所で得られた2次元電 子ガス移動度および,MBE法で得られたトップデータを示す。

MOCVD法により得られた2次元電子ガス移動度が,MBE法のそれと比べて低いことの原因として次の2点が考えられる。

(1) GaAs/AlGaAsヘテロ界面急峻性がMBE法に比べ劣る。

(2) AlGaAs層の純度が悪い。

本研究では,第4章で述べたように,これら2点の問題をMOCVD装置の改良,アルミ ニウム原料の選択によって解決し,2次元電子移動度として,77Kの温度で15万cm//V.sec, 4.2Kの温度で45万cm//V.sec というMOCVD法では最高のしかもMBE法のトップデー タに近い値を記録した。さらに,1µmのゲート長を持つエンハンスメントモードのFET を試作し,室温での相互コンダクタが 300ms/mm以上という,この間隔のゲート長では最も 高い値を示した。

このように量産性に優れた M O C V D 法により高移動度 2 次元電子ガス,高移動度トラン ジスタが得られたことにより次世代の超高速素子の研究開発に大きなインパクトを与え, M O C V D 法が原子オーダの層構造成長に優れた能力を持っていることを初めて示した。

Research institute	Year	Growth method	Mobility at 77 K (cm²/V ·sec)	Mobility at 4.2 K (cm²/V ·sec)
Rockwe1	1981 ³⁾	MOCVD	45,000	
Thomson	19824)	MOCVD		162,000
CSF				
NEC	19835)	MOCVD	34,000	
E. C. L	19836)	MOCVD	56,000	
Hitachi	19837)	MOCVD	45,000	
Fujitsu	19832)	MBE	180,000	2, 120, 000

Table. 5 - 1 2DEG mobility.

5.2 メチル系有機金属を用いた選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長

作製した選択ドープ(Selectively doped; SD) ヘテロ構造の層構造は、Fig.5-2 に示した構造の ものである。このような構造において高移動2次 元電子ガス移動度を得るための最適結晶成長条件 を調べた。

o アンドープGaAs層の純度の影響

Table.5-2 に

[AsH₃] / [TMG]

= 10,28,56および

80で成長したアン

ドープGaAs層の電

気的特性を示した。

(AsH₃) / (TMG)

= 80で,77Kの温

度での電子移動度

として, 106,000cm²/V · sec の非常に高い値が得られている。

2次元電子ガスは、アンドープGaAs層を走行するので、この層の全不純物量を最小にす る成長条件が、高い2次元電子移動度を得る上で重要である。MOCVD法で成長したGa Asでは、半絶縁領域からn型層へ変化する〔AsH₃〕/〔TMG〕の値付近で全不純物量が最 小になると言われており⁸⁾この場合〔AsH₃〕/〔TMG〕=56付近で最小になると考えられ る。

Fig. 5-3,5-4に, アンドープGaAs層を成長させる時の〔AsH₃〕/〔TMG〕をそれぞれ28, 56とした時の選択ドープテヘロ構造におけるシートキャリア密度(Ns)と2次元電子ガス 移動度の関係を示した。この場合,AlGaAs成長時の〔AsH₃〕/〔Ⅲ〕は40と固定してある。 図で●は暗所での観測結果を示し、○は77Kの温度で白色光照射によりNsが飽和した状態 での測定結果を示している。77Kの温度での最高2次元電子移動度は両者とも50,000~55, 000cm²/V・sec であり、〔AsH₃〕/〔TMG〕を28から56に変化させることにより、アンド ープGaAs層の全不純物量を減少させたことによる効果は、ほとんど観測されない。同様に

Si-Doped	Alo. 3 G	a _{0.7} As	
	500 A		
		0	
Undoped	AlGaAs	100 A	
Undoped	GaAs	0.7 ~ 3 µ r	n
(100) - 01	iented		
Semi-Insu	lating		
GaAs Subs	strate		

Fig. 5-2 Schematic diagram of SD GaAs/ n-AlGaAs heterostructure.

Table.5-2. Conduction type, carrier concentration, and mobility for undoped GaAs layers.

$r = \frac{(AsH_3)}{(TMG)}$	Conduction Type	Carrier Concentration at 77K(cm ⁻³)	Mobility at 77K (cm²/V・sec)
10	Р Туре	1. 22 × 10 ¹⁵	6730
28	Semi-insulating		
56	Semi-insulating		
80	N Туре	9.88 \times 10 ¹³	106400

〔AsH_s〕 / 〔TMG 〕 = 80の場合も, Ns = 7.5 × 10¹¹ cm⁻², μ = 52,000 cm² /V・sec と二次 元電子ガス移動度の改善は見られなかった。

o アンドープAlo.3 Gao.7 Asスペーサ層の純度の影響

アンドープAlo.3 Gao.7 Asスペーサ層は、SiドープAlo.3 Gao.7 Asスペーサ層中のイオン化不純物により2次元電子ガスの散乱を弱めるために導入される。この層は、直接2次元電子ガスと接触するため、この層の純度も2次元電子ガス移動度に影響を与えると考え



SHEET ELECTRON CONC.at 77K(cm⁻²) Fig. 5-3. 2DEC mobility vs. Ns at 77K

> られる。特にメチル系有機金属を用いて成長したA1 GaAsでは、4.6.3で述べた様に炭素不純物の取り込 みが著しく、その程度は〔AsH₈〕/〔Ⅲ〕(Ⅲ=TM G + TMA)が低い程大きい。Fig.5-5 はアンドープ A1o.aGao.rAs成長時の〔AsH₈〕/〔Ⅲ〕を80とFi g.5-3、5-4 の場合の2倍の値で成長した選択ドー プヘテロ構造の77K の温度におけるNsと2次元電子 ガス移動度の関係を示した。Ns=8×10¹¹ cm⁻²で80、 000 ~90、000 cm²/V ・sec と大幅な2次元電子移動 度の改善が見られた。Fig.5-6 は、2次元電子移動 度のスペーサ層成長時の〔AsH₈〕/〔Ⅲ〕依存性を 示した。〔AsH₈〕/〔Ⅲ〕を増加して行くにつれ、 2次元電子移動度は著しく増加しており、これはFig. 4-12でしめしたメチル系有機金属を用いたアンドー



SHEET ELECTRON CONC.at 77K (cm⁻²) Fig. 5-4. 2DEG mobility vs. Ns at 77K



-94-

プAlo.s Gao.7 Asスペーサ層中の炭素アクセプタの 減少により, 2次元電子ガスのイオン化炭素アクセ プタによる散乱が減少したためである。

Fig. 5-7 に 2 次元電子ガス移動度とNSの温度変化 を示した。室温, 77K, 4.2Kの温度でのNS,電子移 動度はそれぞれ1.1 × 10¹² cm⁻², 6,800 cm²/V・sec (室温) 7.2 × 10¹¹ cm⁻², 83,000 cm²/V・sec(77K) 6.9×10¹¹ cm⁻², 150,000 cm²/V・sec(4.2K) であっ た。電子移動度は,室温から温度を下げて行くと急 激に増加し, 50 K付近で飽和する。それ以下でもわ ずかながら移動度はのびていく。一方NSは温度の低 下とともに減少し,100K以下では一定値となる。こ の値がヘテロ界面に溜まっている2次元電子ガス濃 度に対応し,100K以上の領域での電子濃度の増加は, n-A1o.s Gao.7 As中のSiドナー準位から熱的に励起 された自由電子が電気伝導に寄与するために生じる。

Fig. 5-8 は、ヘテロ界面に垂直に印加した磁場の 下での、磁気抵抗を測定した時に観測された、 Schubnikov de Hass振動である。この振動が観測さ れたことから、電子が2次元状態に局在しているこ とが証明された。この周期から計算された2次元電 子ガス濃度は、Hall測定から求められた値(=6.9 ×10¹¹cm⁻²)ときわめて良い一致を得た。

Fig. 5-9 は、5 Kの温度で白色光照射により、Ns
を変化させた時の、2次元電子ガス移動度の変化を示した図である。Ns = 7.8 × 10 cm⁻²で180,000 cm² /
V ・sec の最大の2次元電子ガス移動度を示し、それ以上Nsが増えると2次元電子ガス移動度は減少する。これは、ヘテロ界面に形成される逆三角形ポテ



Fig. 5-7. Temperature dependence of both Ns and 2DEG mobility.





ンシャル内の第2量子準位に電子が入り始めることによる、2次元電子ガスのサブバンド 間散乱によるものである。¹⁾

以上の結果から、MOCVD法で作製した選択ドープへテロ構造における2次元電子ガ ス移動度は、AlGaAs層の純度、特に炭素アクセプタ不純物の量に敏感であることが判った。 エチル系有機金属を用いたAlGaAs層では、さらに炭素アクセプタの取り込みが少ないこと が判っており、エチル系有機金属を用いた選択ドープへテロ構造においては、さらに高い 2次元電子ガス移動度が得られるものと予想される。

5.3 エチル系有機金属を用いた選択ドープヘテロ構造のMOCVD成長

TMGを用いたアンドープGaAs層は極めて高純度であり、メチル系およびエチル系有機金属で成長したAlGaAs層の2次元電子ガス移動度への影響のみを観測するため、アンドープGa As層は、従来通りTMGを用いて成長した。

Fig. 5-10に77Kの温度でのNsを8.0 ×10⁺¹cm⁻²と固定して, アンドープAlo.s Gao. 7 Asス ペーサ層を成長させる時の〔AsHs〕/〔Ⅲ〕(Ⅲ=TEG + TEA)を変化させた時の, 2次元 電子ガス移動度の変化を示した。この図では比較のためメチル系有機金属を用いた場合もプ ロットした。エチル系有機金属の場合,〔AsHs〕/〔Ⅲ〕が40以下の低い領域でも2次元電 子ガス移動度として100,000cm²/V・sec を越える値が得られている。この事実もFig. 4-12に 示した, エチル系有機金属を用いて成長したアンドープAlo.s Gao. 7 As中の低い炭素濃度に 対応している。

スペーサ層の厚さをこれまでの100 Aから200 Aに厚くすることにより, さらに高い2次 元電子ガス移動度が得られた。Fig.5-11は, その場合の, Nsと2次元電子ガス移動度の温度 変化を示している。Ns=5.1 ×10¹¹ cm⁻²で, 2次元電子ガス移動度として77Kの温度で154, 000 cm²/V・sec 2Kの温度で 445,000 cm²/V・sec の値が得られた。さらに光照射によってNs = 8.0 ×10¹¹ cm⁻² で510,000 cm²/V・sec の値が得られた。この値はMOCVD法で得られて いる2次元電子ガス移動度としては最も高いものであり, MBE法で得られている値と比べて も遜色のないものである。

-96-





Fig. 5-10. 2DEG mobility at 77K vs. [AsH₃] / [III] for AlGaAs growth.

Fig. 5-11. Temperature dependence of both Ns and mobility.

5.4 エンハンスメントモードFETの試作と特性評価

エンハンスモードFETは、回路構成を簡単にし、単位ゲートあたりの消費電力を小さく することができるため、大規模集積回路にする上で重要なものである。

選択ドープへテロ構造において、Siのドープ量が一定の時,n-AlGaAs層の厚さを薄くして いくと、ある厚さ以下になると、この層だけからAlGaAsの表面準位を満たすに足る電子を供 給できなくなり、空間電荷領域が、アンドープGaAs層まで伸びてきて、ヘテロ界面にあった 2次元電子ガス層は消滅する。このような状況の下で、ゲートにしきい値電圧V_Tよりも高 い、プラスの電界を印加すると、ヘテロ界面に2次元電子ガスが誘起される。この様子をFi 8.5-12に示した。

ンスモードのFE T構造をFig. 5-13 に示す。ゲート長 は1μm,ゲート 幅は50μmである。 最上層のn-GaAsは, オーミック電極を つけやすいために 設けられている。 ショットキーゲー

試作したエンハ



Fig. 5-12. Energy band diagrams of enhancement-mode FET.

ト (Au/Ti/Ni) は,

N-Alo.3 Gao.7 As 層の上に付けられ

ており,ゲートに

バイアスがかかっ

ていない時は、ゲ

ートの下には,2

次元電子ガスが存

在しないように、

ゲートの下のN-Al

o. 3 Gao. 7 As層の

厚さが調整されている。

Fig. 5-14は,室 温におけるこのF ETのドレイン電 流・電圧特性であ る。ドレイン電流 は 2 mA/div,ドレ イン電圧は1 V /

div , ゲート電圧



Fig. 5-13. A schematic cross section of enhancement-mode FET.

は、0.2 V/step Fig. 5-14. Drain characteristics of an enhancement-mode FET. Scale: Drain current, 2mA/div, Drain voltage, 1 V/Div, Gate voltage, 0.2 V/step.

ら,ゲート電圧V esを増加した時のドレイン電流 I psの増加から,相互コンダクタンスgm (=d I ps/d V es)を求めると,最大値として16mSである。単位ゲート幅あたりに直すと, 約330ms/mmである。Table5-3にこれまでにMBE,MOCVDで得られた代表的データを示 すが,ゲート長Le,1 μ mのFETではここで得られた値はトップデータである。この理 由としては,界面急峻性の向上による,2次元電子ガスの電子速度の増大,AlGaAs層への炭 素・酸素不純物混入の低減化による,Siドーピング効率が向上し,このことによって,ソー ス・ドレイン間の抵抗の減少,ゲートチャンネル内のコンダクタンスが向上したことによる と考えられる。

このようにエチル系有機金属を用いた MOC V D 法で作製した, エンハンスメントモード のFETで, 増幅率が世界最高の値を示したことにより, 量産性に優れる MOC V D 法が, 徴細へテロ構造デバイス作製技術としても優れた能力を持つことを実証し, 超高速素子の開 発に非常に大きなインパクトを与えた。

L _c (um)	Em	(ms/mm)	Growth method	Literature
0.7	173	N-off	MBE	Thomson-CSF Appl. Phys. Lett. <u>40</u> (1982) 530.
1.0	250	N-off	MBE	Illinois Univ. 1982 IEDM
1.0	140	N-off	MBE	Bell Lab. 1982 IEDM
1.0	193	N-off	MBE	Fujitsu IEEE ED-29 (1983) 1088.
6.0	42	N-on	MOCVD	Hitachi 15th Conf. Solid State Devices & Materials (1983) 287.

Table, 5-3. Enhancement-mode GaAs/n-AlGaAs FET characteristics.

5.5 まとめ

GaAsとAlGaAsとのヘテロ接合界面にたまる高移動度の2次元電子ガスを用いたFETは, 次世代の超高速コンピュータ用半導体材料として注目されている。しかし,このようなヘテ ロ接合界面の高移動2次元電子ガスの作製は,これまで超高真空中で原料元素を加熱蒸着す る分子線エピタキシー(MBE)法に限られていた。アルミニウム・ガリウムの原料として 有機金属を用いるMOCVD法では高移動度2次元電子ガスの作製は困難とされていた。そ の理由は,GaAsからAlGaAsへと組成が急峻に遷移しないこと,およびAlGaAsへの酸素・炭素 の不純物の混入が著しいことであった。本論文では第4章に述べたように,これらの問題を 装置の改良,原料有機金属の選択によって解決し,ヘテロ界面遷移動層の厚さを3原子層以 下に,又AlGaAsへの酸素・炭素の混入を大幅に減少させることに初めて成功した。このこと により,ヘテロ界面の2次元電子ガス移動度は液体窒素温度(77K)で15万cm²/V・sec, 液体ヘリウム温度(4.2K)で45万cm²/V ・sec を記録した。これらの値は,これまで報告さ れたMOCVD法による2次元電子ガス移動度の3倍と大幅に向上し,77Kでの移動度はM BE法で得られたトップデータとほぼ等しい。又,エンハンスメントモードのGaAs/n-AlGaAs FET を試作し,ゲート長1μmでの相互コンダクタンスgmが,室温で330ms/mmと世界最高 の増幅率を示した。

MBE法は超高真空を必要とし,生産手段として大きな問題を残しているのに対し,量産 性に優れたMOCVD法により高移動度2次元電子ガスが得られ,高い増幅率を持つFET が試作できたことにより,次世代の超高速素子の研究開発に大きなインパクトを与えること が予想される。さらに,MOCVD法が,原子オーダの層構造成長に優れた能力を持ってい ることを実証したことになる。

<参考文献>

- 1) H. L. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann and M. D. Sturge : Solid State Commun. <u>29</u> (1979) 705.
- 2) S. Hiyamizu, J. Saito, K. Nanbu and T. Ishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. <u>22</u> (1983) L609.
- 3) J. J. Coleman, P. O. Dapkus and J. J. J. Yang : Electron. Lett. <u>17</u> (1981) 606.
- 4) S. D. Hersee, J. P. Hirtz, M. Baldy and J. P. Duchemin : Blectron. Lett. <u>18</u> (1982) 1076.
- 5) 寺尾博,砂川春夫,渡辺久恒:第43回秋季応物学会講演予稿集 28P-Z-15, (1982) 538
- 6)小林直樹,福井孝志:第30回春季応物学会講演予稿集 7a-S-5,(1983)646
- 7) T. Usagawa, Y. Ono, S. Kawase, Y. Katayama and S. Takahashi : Extended Abstracts of the 15th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo. 1983, p. 289.
- 8) T. Ohyama, E. Otsuka, O. Matsuda, Y. Mori and K. Kaneko : Jpn. J. Appl. Phys. <u>21</u> (1982) L583

第6章 結 論

Ⅲ-V族化合物半導体混晶およびそれを用いたヘテロ構造は、光電子デバイス用として電気通信の分野で、実用的に重要な地位を占め、新たな光電子デバイス開発のため、多種多様の混晶およびそれらを用いたヘテロ構造の成長技術の開発が要求されている。

本論文では,液相エピタキシャル成長法を用いて,次世代の光通信方式で重要になると予想さ れる波長1.6 μm以上の発光波長を持つ新しい III - V族化合物半導体混晶系の成長と,これら新 しい混晶系を用いた二重ヘテロ構造半導体レーザの開発に初めて成功した。さらに近年,超格子 などの微細ヘテロ構造作製技術の開発が望まれているが,これらの構造作製技術として液相エピ タキシャル法は原理的に限界があることを明らかにした。従来より,これら微細ヘテロ構造作製 は,超高真空中で原料元素を加熱蒸着するMBE法が圧倒的に有利であると考えられ,II族原料 として有機金属を用いる有機金属熱分解気相成長(MOCVD)法は,ヘテロ界面急峻性等にお いてMBE法に劣ると言われていた。また,MOCVD法では実用的に重要な混晶であるAlGaAs 層の高純度成長が困難であると言われていた。

本論文では、MOCVD法において急峻なヘテロ接合界面およびAlGaAs層の高純度成長を得る ための成長技術を初めて開発し、特に選択ドープGaAs/n-AlGaAs ヘテロ構造において高移動度2 次元電子ガスをMOCVD法で初めて達成した。このことにより、MOCVD法が微細ヘテロ構 造作製技術として優れた能力を持っていることを示し、次世代の超高速素子の研究開発に大きな インパクトを与えた。

以下、本論文で得られた成果を要約すると以下のようになる。

- (1) 次世代の光通信方式で重要になると予想される波長1.6 µm以上の発光波長を持つ Ш-V族 化合物半導体混晶系の成長と、これら新しい混晶系を用いた二重ヘテロ構造半導体レーザの開 発に初めて成功した。このような長波長域に発光波長を持つ4元混晶には、溶解度ギャップと いう不安定固相領域が存在し、成長できる固相領域が制限されること、なおかつ良質の4元混 晶を得るためには、基板と格子整合した混晶が得られる成長条件が要求される。さらに二重ヘ テロ構造の作製に当っては、活性層にキャリアおよび光が十分に閉じこめられるような閉じ込 め層の成長が要求される。このような二重・三重の制約条件の下で、良好な発振特性を持つ半 導体レーザが得られた。(第2章)
- (2) 液相エピタキシャル(LPE)法は、成長が平衡に近い状態で進行するため、微細ヘテロ構

造作製に適用する際,原理的な限界がある。この限界としては,下地結晶が溶解することによ るヘテロ界面の急峻性が損なわれること,特定元素の偏析による混晶内組成不均一が著しいこ と,さらには,溶解度ギャップの存在する混晶系では,成長可能な組成範囲が他の非平衡度の 大きい成長方法に比べ著しく狭いことなどが挙げられる。(第3章)

- (3) MOCVD法の最大の問題点であったヘテロ界面急峻化、AlGaAs3元混晶の高純度成長に対し、原料ガスの高速ガス切り換え、成長速度の低減化、装置の気密性の徹底追求およびアルミニウム原料としてトリエチルアルミニウムを用いることにより、従来のMOCVD法に比べ、ヘテロ界面遷移層の幅が3原子層以下で、AlGaAs層中の酸素および炭素不純物濃度がともに10¹⁶ cm⁻³以下という極めて急峻なヘテロ界面、および高純度AlGaAs層が得られた。(第4章)
- (4) これらのMOCVD法における問題点の解決により,選択ドープGaAs/n-AlGaAs ヘテロ構造において高移動度2次元電子ガス(移動度15万cm² / V ・sec(77K),45万cm²/V ・sec(4.2K)) を,MOCVD法で初めて実現した。さらにエンハンスメントモードFETを試作し、ゲート 長1µmでの相互コンダクタンスが室温で330ms/nmと、世界最高の増幅率が得られた。MBE 法が超高真空を必要とし、生産手段として大きな課題を残しているのに対し、量産性に優れる MOCVD法により高移動2次元電子ガスが得られ、高い増幅率を持つFETが試作できたこ とにより、次世代の超高速素子の研究開発に大きなインパクトを与えるとともに、MOCVD 法が原子オーダの層構造成長に優れた能力を持っていることを初めて実証した。(第5章) 今後の課題としては、ヘテロ接合界面の形成を原料ガスのガス切り換えにたよるMOCVD法

により急峻なヘテロ界面作製の限界を追求するために,単原子層状結晶(AlAs)」(GaAs)」の 成長等を試みることである。さらに原料ガスの吸着,反応生成物の脱離で結晶成長が進行する新 しい原理に基づいた結晶成長法の研究に着手し,一段と成長速度の制御性に優れた成長法の確立 をめざすことも重要であると考えられる。 謝辞

本論文を作製するに当たって,終始懇切なるご指導,ご教示を賜った大阪大学工学部, 田中敏夫教授に謹んで感謝の意を表します。またご指導,ご討論をいただいた大阪大学工学部, 小山次郎教授,三川礼教授に感謝いたします。

本研究の機会を与えていただき,ご指導とご鞭撻をいただきました武蔵野電気通信研究所 野田健一前基礎研究部長(現東京農工大学教授),畔柳功芳前基礎研究部長(現情報通信基礎研 究部長),加藤嘉則材料物性基礎研究部長,材料物性基礎研究部 木村達也総括調査役,古川特 別研究室 古川吉孝室長,ならびに第二研究室 隈部建治室長に深謝いたします。

本論文は,筆者が,昭和53年5月に武蔵野電気通信研究所基礎研究部第七研究室に配属されて 以来,59年10月ごろまでに行った研究の成果をまとめたもので,その間上司であった古川吉孝室 長,隈部建治室長,武蔵野電気通信研究所 堀越佳治主管担当調査役,武蔵野電気通信研究所 福井孝志研究専門調査員の絶えざるご指導とご教示によって初めて本論文をまとめることができ ました。ここに重ねて厚くお礼申し上げます。

また,FETの試作等種々ご指導,ご討論いただいた武蔵野電気通信研究所 高梨良文研究専 門調査員,SIMS分析およびAES分析をしていただき,ご討論をいただきました武蔵野電気 通信研究所,本間芳和研究主任,岡本浜夫研究主任,本論文を通じて低温測定等種々ご指導,ご 討論をいただきました椿光太郎研究主任,レーザダイオード作製等種々ご指導,ご討論をいただ きました斉藤久夫研究主任および第二研究室の諸氏に深く感謝いたします。
本論文リスト

1) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

Liquid-Phase Epitaxial Growth of InGaAsSb/GaSb and InGaAsSb/AlGaAsb DH Wafers Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 2169 (第2章関連)

2) N. Kobayashi, Y. Horikoshi and C. Uemura

Room Temperature Operation of the InGaAsSb/AlGaAsSb DH Laser at 1.8 μ m Wavelength

Jpn. J. Appl. Phys. <u>19</u> (1980) L30 (第2章関連)

3) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

DH Lasers Fabricated by New Ⅲ-V Semiconductor Material InAsPSb

Jpn. J. Appl. Phys. <u>19</u> (1980) L641 (第2章関連)

4) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

Semiconductor Materials for $2\sim4~\mu$ m Region Optial Sources and Room

Tempertature Operation of InGaAsSb/AlGaAsSb DH Lasers

Proceeedings of the 4th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Tokyo, 1980

Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) Supplement 19-3, 333 (第2章関連)

5) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

Liquid Phase Epitaxial Growth of In_{1-x} Ga x As $_{1-y}$ Sby with InAs Enriched

Composition on InAs Substrate

Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2253 (第3章関連)

6) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

Liquid Phase Epitaxial Growth of $InAs_{1-x-y}$ P_x Sb_y on InAs Substrate

Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2301 (第3章関連)

7) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

Pseudoquaternary Phase Diagram Calculation of In_{1-x} Ga _x As_{1-y} Sb _y

Quaternary System

Jpn. J. Appl. Phys. <u>21</u> (1982) 201 (第3章関連)

8) N. Kobayashi, T. Fukui and Y. Horikoshi

Comparison between Atmospheric and Reduced Pressure GaAs MOCVD

Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1982) L705 (第4章関連)

9) N. Kobayashi and T. Fukui

Selectively Doped GaAs/n-AlGaAs Heterostructures Grown by MOCVD Extended Abstractsof the 16th (1984 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe 1984, pp. 671 ~674 (第4章および第5章関連) N. Kobayashi, T. Fukui and K. Tsubaki

Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1176

10) N. Kobayashi and T. Fukui

Improved 2DEG Mobility in Selectively Doped GaAs/n-AlGaAs Grown by MOCVD Using

Triethyl Organometallic Compounds

Electron. Lett. <u>20</u> (1984) 887 (第4章および第5章関連)

11) N. Kobayashi and T. Fukui

MOCVD Growth of AlAs_{1-x} P_x Lattice-Matched to GaAs and AlAs_{1-x} P_x -GaAs Supperlattices

J. Cryst, Growth 67 (1984) 513 (第4章関連)

参考論文リスト

1) N. Kobayashi and Y. Horikoshi

1.5 μ m InGaAsP/InP DH Laser with Optical Waveguide Structure

Jpn. J. Appl. Phys. <u>18</u> (1979) 1005