

| | |
|--------------|---|
| 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 | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

III—V 族化合物半導体混晶系
へ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 1.6 μm 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 1.6 μm 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 成長用ポート | 10 |
| 2.3.3 結晶評価 | 11 |
| 2.4 InGaAsSb 4 元混晶系の LPE 成長 | 11 |
| 2.4.1 GaSb 基板上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ LPE 成長 | 12 |
| 2.4.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y} / \text{Al}_x'\text{Ga}_{1-x}'\text{As}_y'\text{Sb}_{1-y}' / \text{GaSb}$ ダブルヘテロ (Double Hetero; DH) 構造ウエハの LPE 成長 | 17 |
| 2.4.3 InAs 基板上的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ LPE 成長 | 19 |
| 2.4.4 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y / \text{InAs}$ DH ウエハの LPE 成長 | 22 |
| 2.5 $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ 4 元混晶系の LPE 成長 | 23 |
| 2.5.1 InAs 基板上的 $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ LPE 成長 | 24 |
| 2.5.2 $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ DH ウエハの LPE 成長 | 28 |
| 2.5.3 $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ 連続グレーディング層を用いた InAsSb LPE 成長 | 29 |
| 2.6 InGaAsSb 4 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 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.7 | 1.6 μ m以上の発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 _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 | 37 |
| 2.7.3 | InAs _{1-x-y} P _x Sb _y DHレーザの発振特性 | 41 |
| 2.7.4 | InAsSbレーザ | 51 |
| 2.8 | まとめ | 53 |
| | 参考文献 | 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 | 有機金属熱分解気相成長(MOCVD)法 | 60 |
| 4.1 | はじめに | 60 |
| 4.2 | MOCVD法の成長原理 | 62 |
| 4.3 | MOCVD成長装置 | 64 |
| 4.4 | MOCVD成長工程 | 70 |
| 4.5 | GaAs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 | AlGaAsのMOCVD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 | 選択ドーパヘテロ構造の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パヘテロ構造のMOCVD成長 | 93 |
| 5.3 | エチル系有機金属を用いた選択ドーパヘテロ構造の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 | 101 |
| | 謝 辞 | 103 |
| | 主論文リスト | 104 |
| | 参考論文リスト | 105 |

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の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と、エネルギーギャップ、または格子定数の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、エネルギー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、エネルギー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ーギャップ（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、InGaAsSb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、Ⅲ-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ー、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GaAsIC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ヘテロ構造デバイスは近年急速な研究開発が進み、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の研究開発は今後さらに発展していくと考えられる。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)レーザーは、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 Å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

(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。

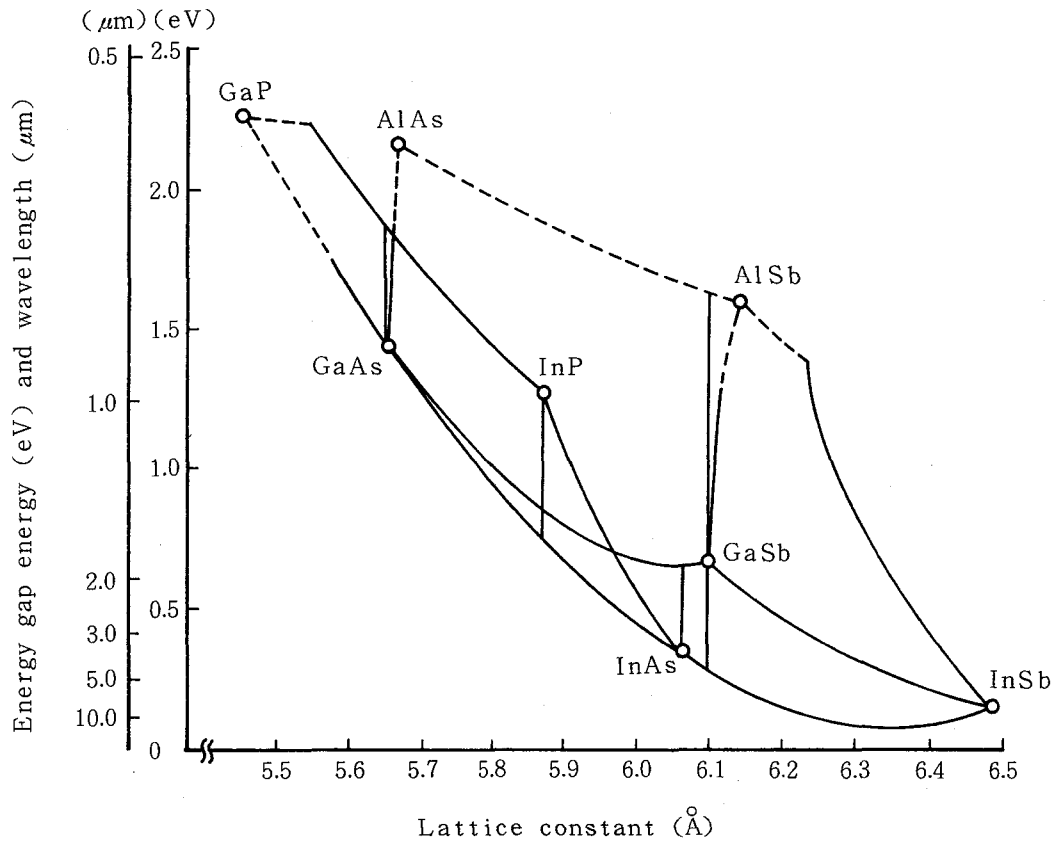


Fig.1-1. Energy gap energy and lattice constant for III - V semiconductor alloys.

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。

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

| Year | Heterostructure Device | Growth method | Result |
|--------------------|--|---------------|--|
| 1970 ¹⁾ | GaAs/AlGaAs double heterostructure (DH) laser | LPE | Room temperature CW operation (0.8 μm) |
| 1976 ²⁾ | InGaAsP/InP DH laser | LPE | Room temperature CW operation (1.3 μm) |
| 1975 ³⁾ | GaAs/AlGaAs multi-quantum well heterostructure (MQW) laser | MBE | Lasing operation between quantum states |
| 1978 ⁴⁾ | Modulation doped GaAs/AlGaAs superlattice | MBE | High electron mobility of two dimensional electron gas (2DEG) |
| 1980 ⁵⁾ | Selectively doped GaAs/AlGaAs single heterostructure | MBE | Extremely high 2DEG mobility and application to high speed FET |

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 $1.6\mu\text{m}$ 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 L P E 成長を試み、これら混晶を用いた D H 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 D H 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ヘテロ構造作製技術の開発が望まれており、その場合ヘテロ界面急峻性、混晶内組成均一性などが要求されるが、L P E 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 M B E 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 M B E 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、M O C V D 法において急峻なヘテロ界面および AlGaAs 3 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ピング $\text{GaAs}/n\text{-AlGaAs}$ ヘテロ構造において高移動度 2 次元電子ガスを M O C V D 法で初めて達成した。このことにより、M O C V D 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、M O C V D 法が M B E 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 $1.6\mu\text{m}$ 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 $1.6\mu\text{m}$ 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 L P E 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「選択ドーピングヘテロ構造の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選択ドーピングヘテロ構造の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、ヘテロ界面急峻化および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 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、液体ヘリウム温度(4.2K)で45万 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 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トダンスが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。

< 参考文献 >

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

第2章 液相エピタキシャル成長法による波長 1.6 μm 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 μm 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^{-3}dB/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2 μm 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 E_g 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⁷⁾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、III-V族化合物半導体混晶系を用いた波長1.6 μm 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 1.6 μm 以上の発光波長を持つIII-V族化合物半導体混晶系

1.6~5 μm 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 E_g 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。

III-V族化合物半導体では、III族元素としてAl, 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 $\text{III}_x \text{III}'_{1-x} \text{V}_y \text{V}'_{1-y}$ 混晶系、6種の $\text{III}_x \text{III}'_y \text{III}''_{1-x-y} \text{V}$ (または $\text{III} \text{V}_x \text{V}'_y \text{V}''_{1-x-y}$) 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 E_g 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。 $\text{III} \text{V}_x \text{V}'_y \text{V}''_{1-x-y}$ 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 から除いてある。影の部分は $1.6 \sim 5 \mu\text{m}$ 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。

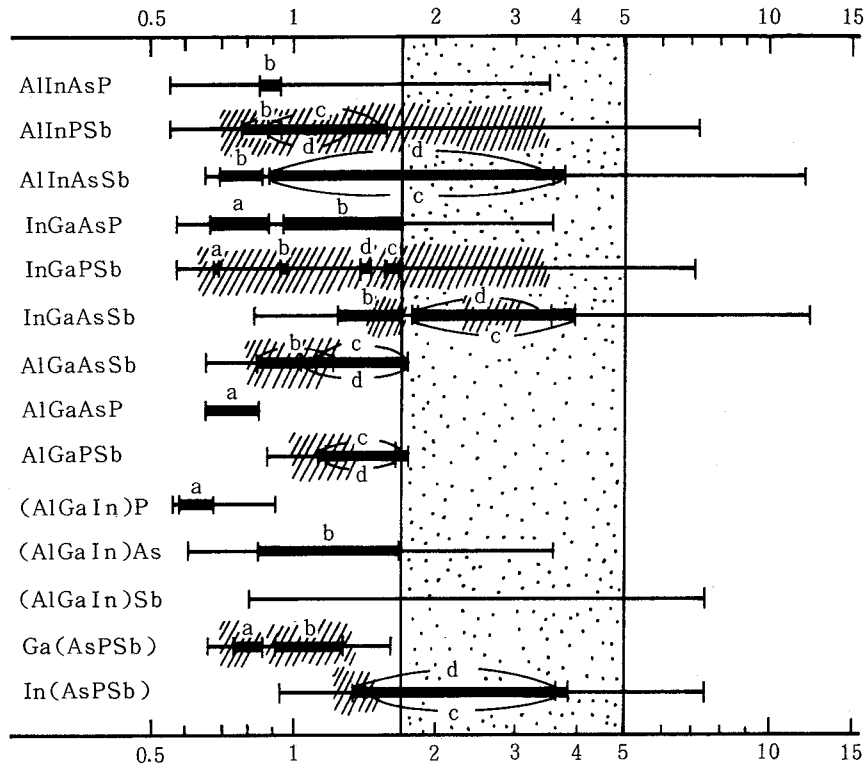


Fig. 2-1. Possible emission wavelengths corresponding to the direct band gap energy of III - V quaternary semiconductor materials composed of Ga, In and Al for III group elements and P, As and Sb for V group elements. Hatched regions show the extent of miscibility gap. Black areas labeled a, b, c, and 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、 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 0.3^{\circ}\text{C} / \text{分}$ 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^{-3}Torr である。

(3) 成長管

成長管および内部に装填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O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O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°C 以下の値が保証されている。

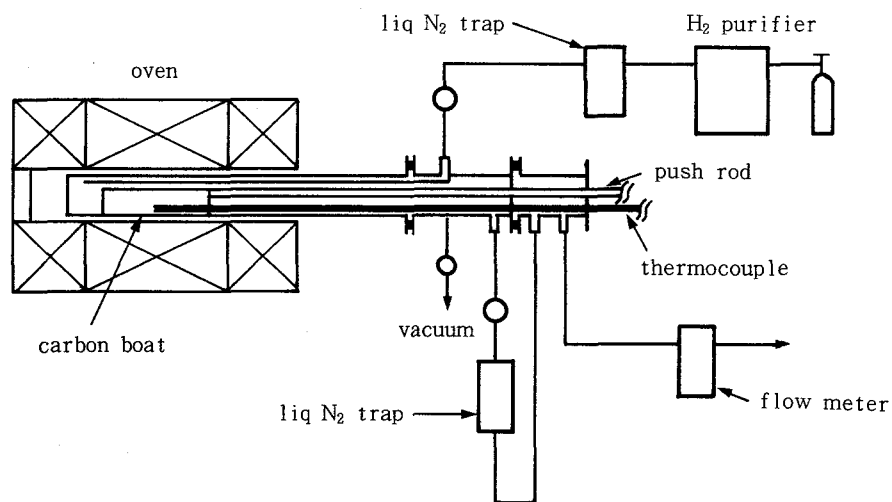


Fig. 2-2. LPE Growth Apparatus.

2.3.2 成長用ポート

実験に用いた2種類のポートを 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種のポートについて簡単に述べる。

(a) 相図決定用ポート (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，成長したエピタ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。

(b) 多層成長用ポート (Fig. 2-3 (b))

このポートは，上記(a)で述べた相図決定用ポ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ポートである。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。このポ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0.5mmφ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。

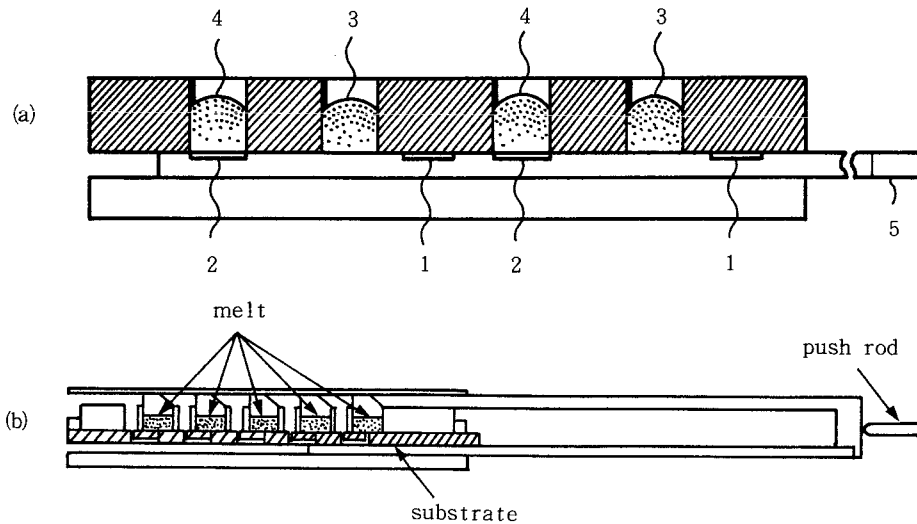


Fig. 2-3. Sliding Boats.

2.3.3 結晶評価

エピタキシャル層の格子定数は、Cu の $K\alpha_1$ 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、E P M A (Electron Probe Micro Analysis) で求めた。装置は日本電子製 J S M - 35 で、励起電圧 25keV、In - $L\alpha$ 、Ga - $K\alpha$ 、As - $K\alpha$ 、P - $K\alpha$ 、Sb - $L\alpha$ 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 InGaAsSb 4 元混晶系の L P E 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 E_g の変化を示したもので、実線は等 E_g 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 $y = 0.91x$ 、InAs 基板に対しては $y = 0.92x + 0.08$ 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⁷⁾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 $2\mu m$ 近傍の発光に適し、InAs に近い組成の混晶からは $3\sim 4\mu m$ の発光が期待できる。

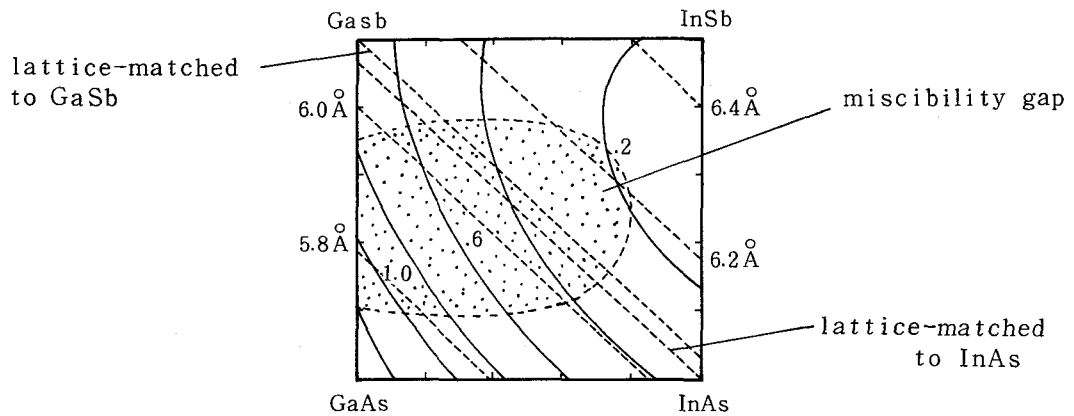


Fig. 2-4. Iso-band gap energy lines and iso-lattice constant lines in the InGaAsSb quaternary at room temperature.

2.4.1 GaSb基板上的 $In_x Ga_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ LPE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 $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、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 $\sim 6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、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 $2 \mu\text{m}$ 近傍の発光波長に対応する $In_x Ga_{1-x} As_y Sb_{1-y}$ 4元混晶の(100) GaSb基板上的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_{In}^{ℓ} を固定し、As 原子分率 X_{As}^{ℓ} を変化させる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線ロックアップカーブを測定することにより求めた。Fig. 2-5 に、 X_{In}^{ℓ} を固定した時の、エピ層と基板との格子不整合比 $\Delta a / a = (a_{EPI} - a_{GaSb}) / a_{GaSb}$ の X_{As}^{ℓ} 依存性を示した。ここで a は格子定数を示す。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 $|\Delta a / a|$ 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縞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線ロックアップカーブの1例を示す。このエピタキシャルウェハは、 $X_{In}^{\ell} = 0.12$ で成長させた比較的大きな格子不整合比を持つ ($\Delta a / a = -0.15\%$) 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 $CH_3COOH : HNO_3 : HF = 20 : 9 : 1$ のエッチング液で $4 \mu m$ 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_{In}^{ℓ} 、 X_{As}^{ℓ} 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き、偏析によるエピ層のロックアップカーブのひろがり観察された。Fig. 2-7 は $X_{In}^{\ell} = 0.48$ 、 $X_{Ga}^{\ell} = 0.333$ 、 $X_{As}^{\ell} = 0.00054$ 、 $X_{Sb}^{\ell} = 0.186$ で成長させたエピタキシャルウェハのX線ロックアップカーブである。ステップエッチング(エッチング液は $CH_3COOH : HNO_3 : HF = 20 : 9 : 1$)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。

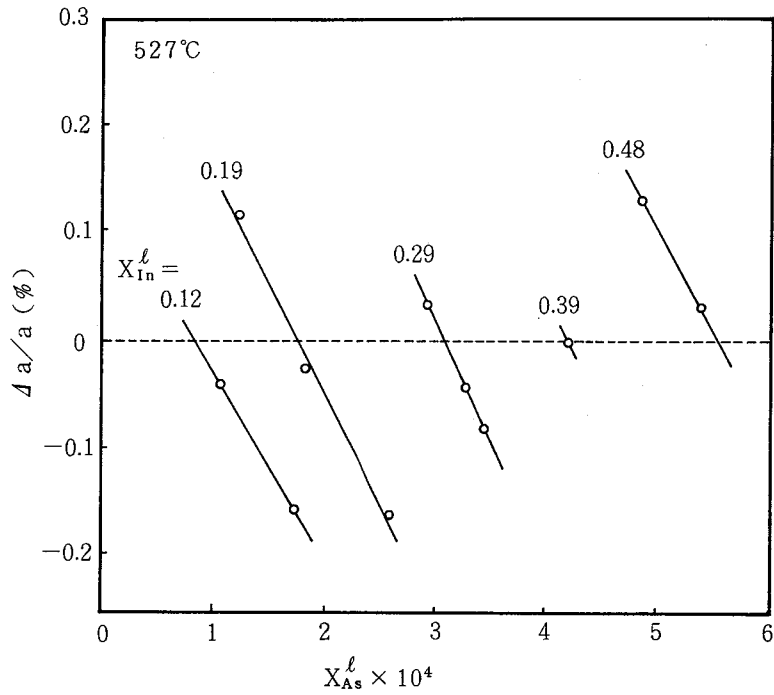


Fig. 2-5. The lattice mismatch ($\Delta a/a$) as a function of X_{As}^l at $X_{In}^l = 0.12, 0.19, 0.29, 0.39$ and 0.48 .

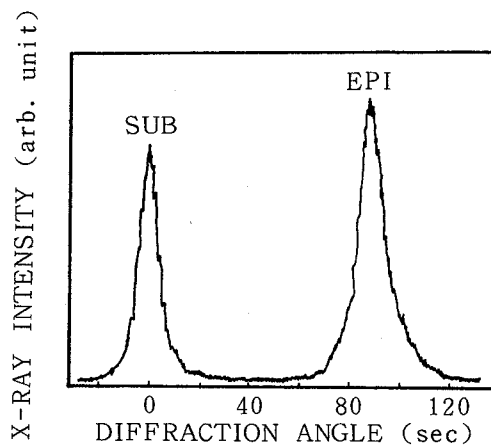


Fig. 2-6. An X-ray diffraction curve for the wafer with lattice mismatch ($\Delta a/a = -0.15\%$) grown at $X_{In}^l = 0.12$.

EPITAXIAL LAYER THICKNESS

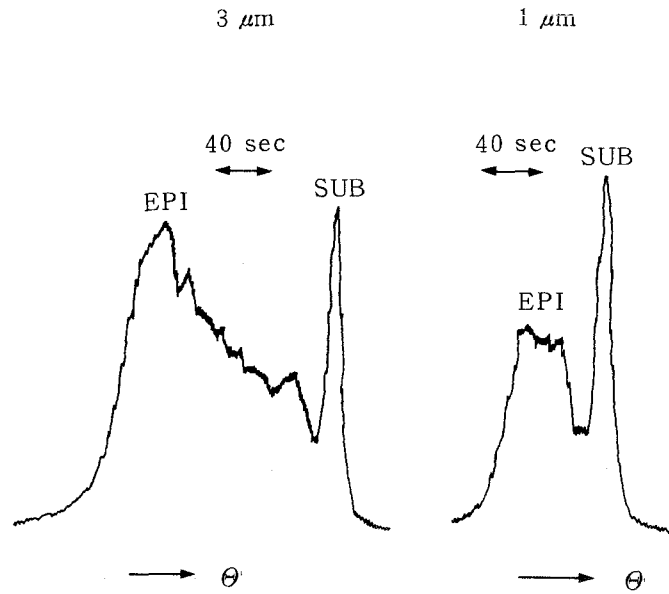


Fig. 2-7. X-ray diffraction curves.

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_{In}^l / X_{In}^s) は0.15から0.2 と小さく、As の分配係数 (y_{As}^l / X_{As}^s) は 130~ 150と大きい値を示した。

X_{In}^l を固定して、 X_{As}^l 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た。Fig. 2-9 の写真は、 $X_{In}^l = 0.39$, $X_{As}^l = 0.00058$ の成長溶液から成長したエピタキ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。

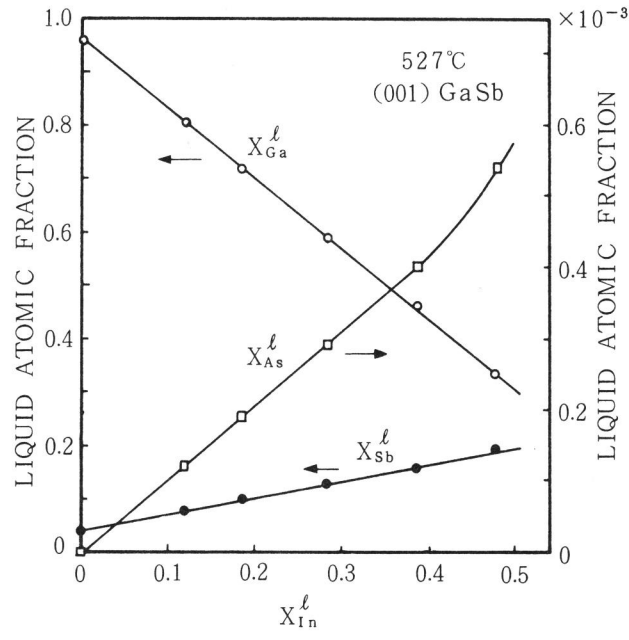
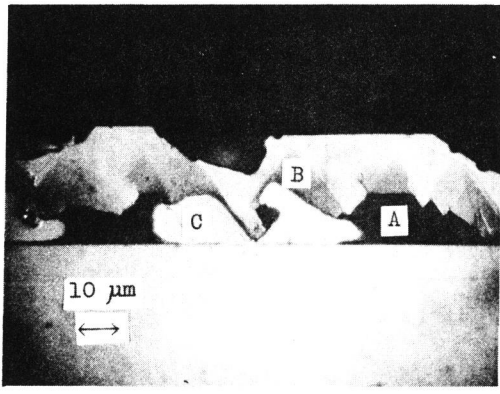


Fig. 2-8. The relation between X_{In}^l and the atomic fractions of the remaining three components (X_{Ga}^l , X_{As}^l , and X_{Sb}^l), which gives a lattice-matched condition to GaSb.

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

| Melt composition | | | | Solid composition | | | |
|------------------|-------|---------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| In | Ga | As | Sb | In | Ga | As | Sb |
| 0.12 | 0.805 | 0.00012 | 0.075 | In _{0.018} | Ga _{0.982} | As _{0.016} | Sb _{0.984} |
| 0.19 | 0.715 | 0.00019 | 0.095 | In _{0.031} | Ga _{0.969} | As _{0.027} | Sb _{0.973} |
| 0.29 | 0.586 | 0.00029 | 0.124 | In _{0.051} | Ga _{0.949} | As _{0.044} | Sb _{0.956} |
| 0.39 | 0.457 | 0.00040 | 0.153 | In _{0.072} | Ga _{0.928} | As _{0.063} | Sb _{0.937} |
| 0.48 | 0.333 | 0.00054 | 0.186 | In _{0.092} | Ga _{0.908} | As _{0.080} | Sb _{0.920} |



- 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.

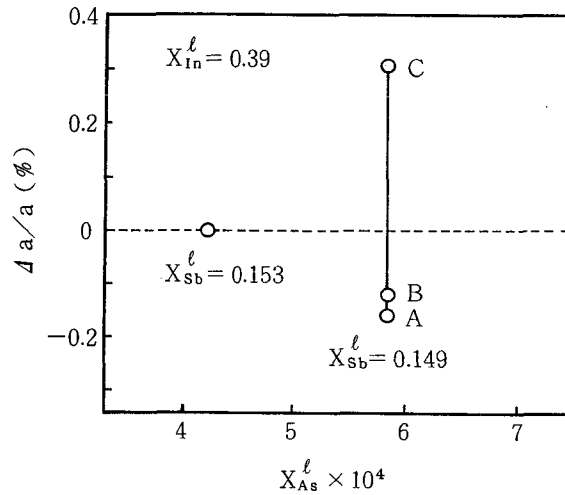


Fig. 2-10. The lattice mismatch ($\Delta a/a$) as a function of X_{As}^{ℓ} at $X_{In}^{\ell} = 0.39$.

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

InGaAsSb 4元系では、GaSbに近い組成の混晶は、波長 $2\mu m$ 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、 E_g の増加と共に屈折率も大きくなるため、閉込め層として E_g 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 $2\mu m$ 近傍の活性領域に対しては、閉込め層としてGaSbに格子整合した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。^{13, 14)}

閉込め層に用いたGaSbに格子整合した $Al_{0.2} Ga_{0.8} As_{0.02} Sb_{0.98}$ の成長条件は、 $Al_{0.2} Ga_{0.8} Sb$ 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 T_g 、成長時間を下に示す。すべての層とも、 $1^\circ C / 分$ の冷却速度で成長した。

$$\begin{aligned} \text{下部閉込め層: } X_{Al}^{\ell} &= 0.00835, & X_{Ga}^{\ell} &= 0.943, & X_{As}^{\ell} &= 0.00835, \\ X_{Sb}^{\ell} &= 0.04, & T_g &= 530^\circ C, & &= 5\text{分} \end{aligned}$$

活性層 : $X_{\text{In}}^{\ell} = 0.29$, $X_{\text{Ga}}^{\ell} = 0.586$, $X_{\text{As}}^{\ell} = 0.00029$,
 $X_{\text{Sb}}^{\ell} = 0.124$, $T_g = 525^{\circ}\text{C}$, 10秒
 上部閉込め層 : $X_{\text{Al}}^{\ell} = 0.008$, $X_{\text{Ga}}^{\ell} = 0.951$, $X_{\text{As}}^{\ell} = 0.004$,
 $X_{\text{Sb}}^{\ell} = 0.037$, $T_g = 525^{\circ}\text{C}$, 5分
 キャップ層 : $X_{\text{Ga}}^{\ell} = 0.955$, $X_{\text{Sb}}^{\ell} = 0.045$, $T_g = 520^{\circ}\text{C}$, 2分

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、Al、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Al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：H₂O₂：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。

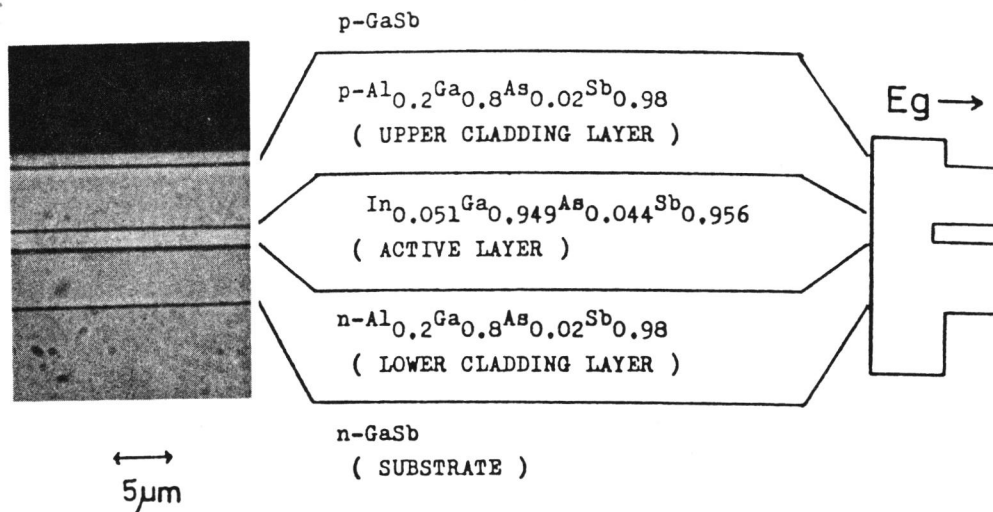


Fig.2-11. A view of the etched cleaved surface of DH wafers and a band gap profile.

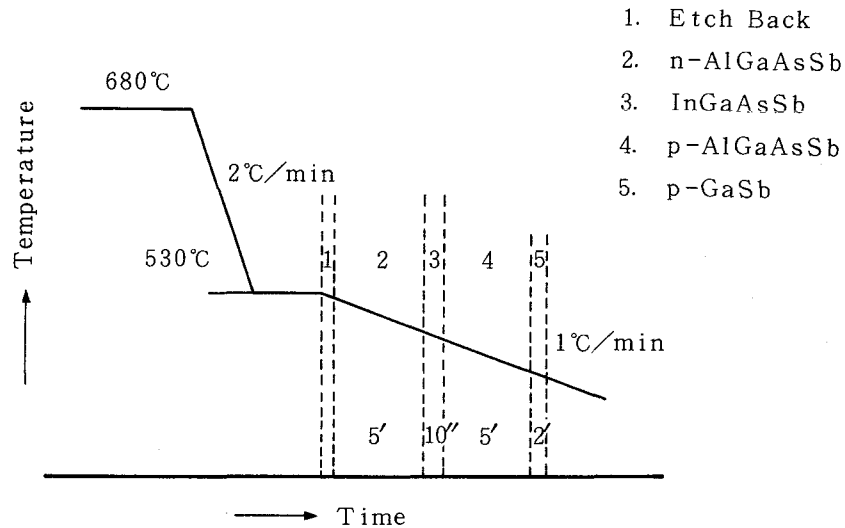


Fig. 2-12. Temperature program for multilayers epitaxial growth.

2.4.3 InAs 基板上の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ LPE 成長

波長 3~4 μm 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。

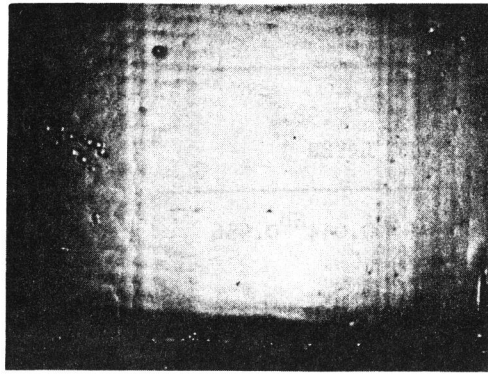
InAs 基板は、ソース用基板として面方位 (100) アンドープ n タイプ $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、エッチピット 10^4 以下、成長用基板として Sn ドープ n タイプ $3 \sim 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の 2 種を用いた。基板の研磨、エッチングは、GaSb 基板と同様の方法でおこなった。成長溶液用仕込み材料は、In, InAs, InSb, GaSb, Sb を用い、Sb (純度 6N) はエッチングせずに用いた。

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 $^{\circ}\text{C}$ 、647 $^{\circ}\text{C}$ および 1 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であった。Fig. 2-13 に InAs 基板とほぼ格子整合している ($\Delta a/a = 0.03\%$) エピタキ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 9 μm 成長し、その成長層の EPM 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 1 μm の厚さにまでエピ層をエッチング ($\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 20 : 9 :$

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

$\text{In}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{As}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$
on (001) InAs

X 24.5

Fig. 2-13. Photograph of $\text{In}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{As}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ epitaxial growth on (001) InAs substrate.

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

| Melt composition | | | | | | Solid composition | | | |
|------------------|---------|--------|--------|--------|-------|-------------------|----------|---------|-----------------|
| X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| In | Ga | As | Sb | Ga | In | Sb | In | Sb | In |
| 0.5 | 0.0 | 0.0407 | 0.4593 | 0.0 | 0.919 | 0.946 | InAs0.88 | Sb0.12 | |
| 0.4928 | 0.00719 | 0.0338 | 0.4662 | 0.0146 | 0.919 | 0.946 | In0.846 | Ga0.154 | As0.90 Sb0.10 |
| 0.3971 | 0.00593 | 0.0376 | 0.5594 | 0.0149 | 1.409 | 1.409 | In0.85 | Ga0.15 | As0.92 Sb0.08 |
| 0.3832 | 0.00314 | 0.0430 | 0.5701 | 0.0082 | 1.488 | 1.488 | In0.91 | Ga0.09 | As0.91 Sb0.09 |
| 0.3822 | 0.00386 | 0.0410 | 0.5730 | 0.0101 | 1.499 | 1.499 | In0.886 | Ga0.114 | As0.915 Sb0.085 |
| 0.3806 | 0.00562 | 0.0402 | 0.5736 | 0.0148 | 1.507 | 1.507 | In0.84 | Ga0.16 | As0.91 Sb0.09 |
| 0.2708 | 0.00369 | 0.0553 | 0.6701 | 0.0136 | 2.475 | 2.475 | In0.847 | Ga0.153 | As0.94 Sb0.06 |

Fig. 2-14, 2-15に X_{Ga} , X_{Sb} を変化させた時の固相組成の変化を示す。液相中の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。

Fig. 2-15で注目すべきことは、 $X_{\text{Sb}} / X_{\text{In}} = 0.946$ 以上に X_{Sb} を増やしていくと、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

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 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、InAsSb 3 元

3 元素でも観察されている⁸⁾。この系では、InAs-InSb 擬 2 元液相 ($X_{\text{In}} = 0.5, X_{\text{As}} + X_{\text{Sb}} = 0.5$)

がその成長温度での最大のSb組成を持つ固相を与え、InAsSbの融点は、固相のSb組成
 が増加するにつれ減少する。Fig. 2-15で、 $X_{Sb}^l / X_{In}^l = 0.946$ の実験点は擬4元液
 相すなわち $X_{In}^l + X_{Ga}^l = 0.5$ 、 $X_{As}^l + X_{Sb}^l = 0.5$ に対応し、最も高いSb組成の
 固相を与えていることから、InAsSb系と同様に、InGaAsSb系でも擬4元液相がその成長温
 度での最大のSb組成を与えることが予想される。

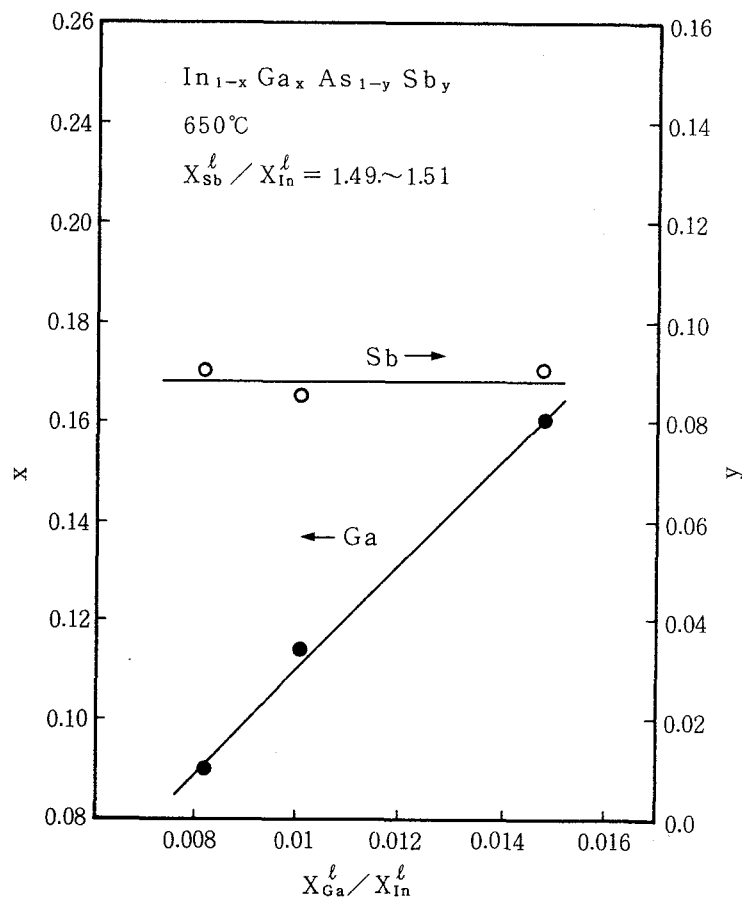


Fig. 2-14. The variation of solid compositions as a function

of X_{Ga}^l / X_{In}^l .

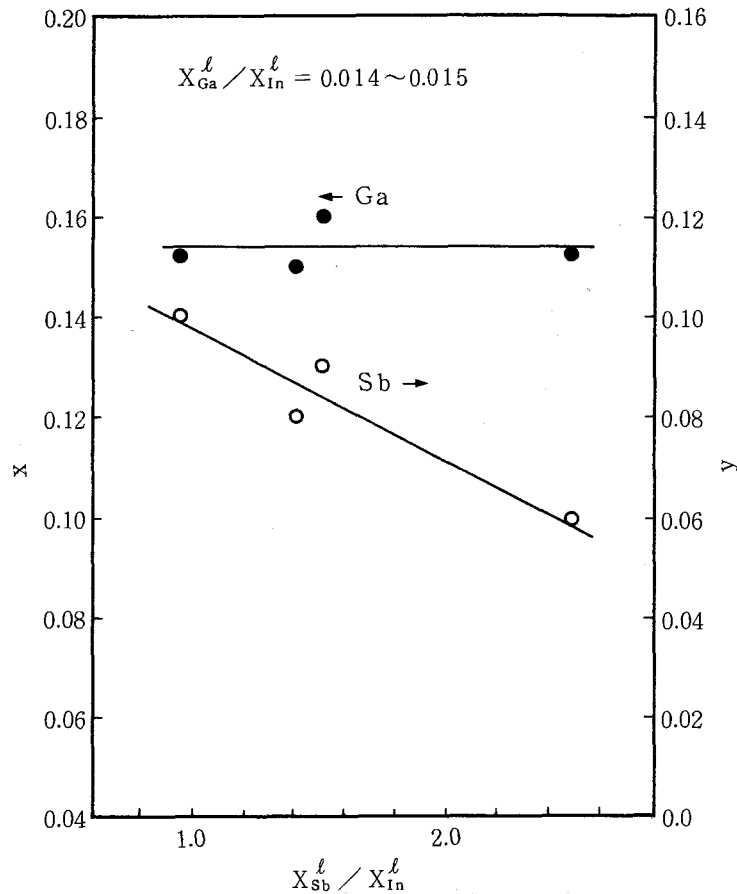


Fig. 2-15. The variation of solid compositions as a function

$$\text{of } \frac{X_{\text{Sb}}^l}{X_{\text{In}}^l}$$

2.4.4 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y / \text{InAs}$ DHウエハのLPE成長

波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 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 $\text{InGaAsSb} / \text{InAs}$ DH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 $\text{In}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{As}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ の上に InAs を成長させようとするとき、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°C 、冷却速度は $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 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ことがわかる。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。

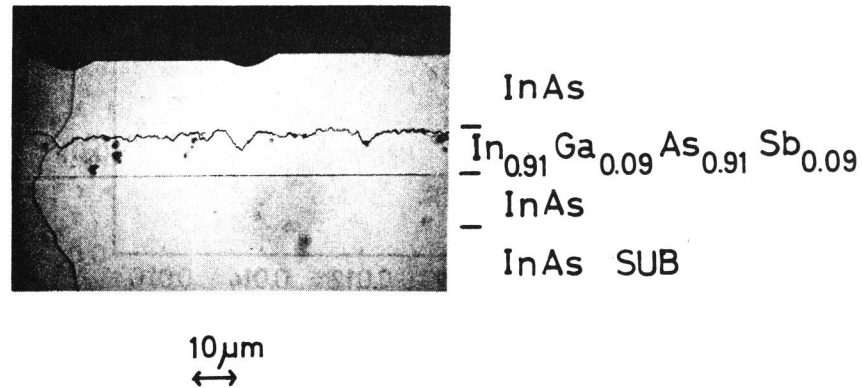


Fig. 2-16. A view of the etched cleaved surface of InGaAsSb/InAs double heterostructure epitaxial wafers.

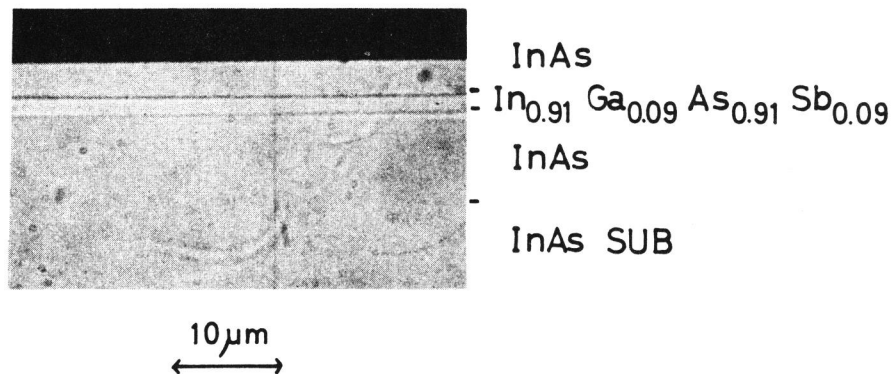


Fig. 2-17. A view of the etched cleaved surface of InGaAsSb/InAs double heterostructure wafers.

2.5 InAs_{1-x-y}P_xSb_y 4元混晶系のLPE成長

ⅢV V' V'' (またはⅢⅢ'Ⅲ''V) 混晶系が、カバーする波長領域は、ⅢⅢ' V V' 混晶系の場合とほぼ同じである。しかしながらマイ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_xⅢ'_{1-x}V_yV'_{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、 $x y, x(1-y)$

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、⁹⁾ 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ⅢV V' V'' (あるいはⅢⅢ' Ⅲ'' 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。ⅢV V' V'' 混晶系で 2~5 μm の範囲に発光波長を持つものは $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ だけである。Fig. 2-18に、MOCVD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 E_g ¹⁰⁾ と InAs基板との等格子数線を示した。InAsに格子整合する組成は $y = 0.47x$ (ただし $x + y \geq 1$) 上で得られる。InPSb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 E_g は増大し、この混晶系で 2~3.5 μm の波長領域がカバーされる。この系では、屈折率は E_g の増加とともに減少するため、 $y (=0.47x)$ 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ヘテロ構造を実現できる。

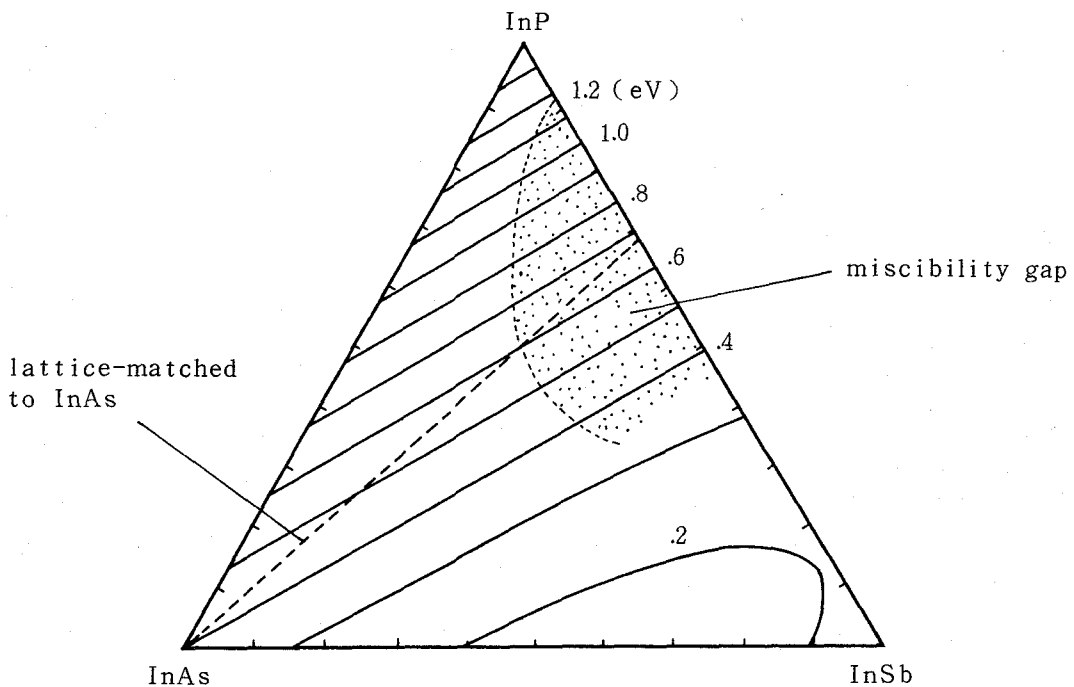


Fig. 2-18. Iso-band gap energy lines and iso-lattice constant lines in the InAsPSb quaternary at 77K.

2.5.1 InAs 基板上的 $\text{InAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{Sb}_y$ LPE 成長

面方位(100) InAs基板上的 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 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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線ロックアップカーブを示した。(a)は、エピ厚 $9\mu\text{m}$ の as-grown のプロファイルで、(b)、(c)は硫酸系エッチング液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:16:1$) で、エピ厚 $5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ までステップエッチングした時のプロファイルである。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°C から $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で6時間成長させたエピタキシャルウェハのへき開面を EPM A 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、成長方向に沿って徐々に減少する。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°C の過飽和度を持った成長用メルトから、 531°C 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線ロックアップカーブである。(a)はエピ厚 $8\mu\text{m}$ の as-grown のプロファイルである。(b)はエピ厚を $1\mu\text{m}$ 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。

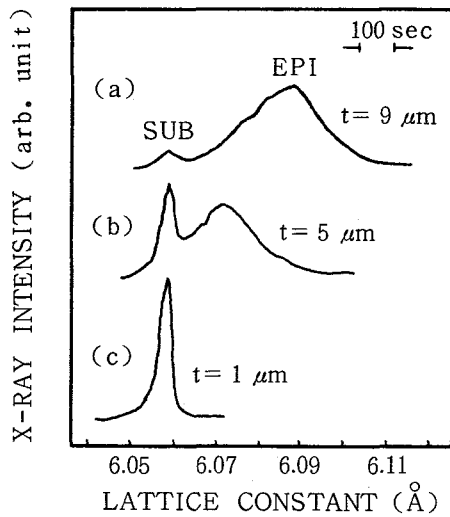


Fig. 2-19. (004) X-Ray diffraction patterns of the InAsPSb quaternary grown on the (001) InAs substrate by the equilibrium-cooling method with a cooling rate of 0.2 °C/min. (a) was obtained for 9 μm thick "as grown" layer, and (b) and (c) were obtained for step etched surfaces. SUB and EPI denote the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

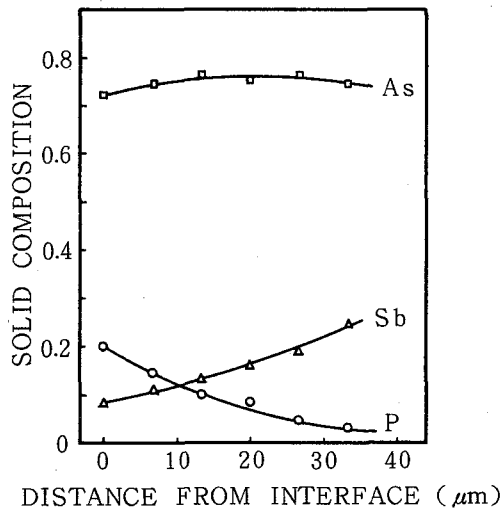


Fig. 2-20. Typical results of the compositional variation in epitaxial layer along the growth direction.

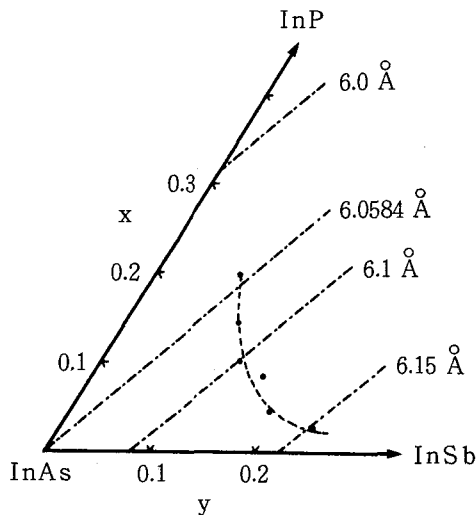


Fig. 2-21. Lattice constant variation along the growth direction in InAs-InP-InSb pseudoternary section.

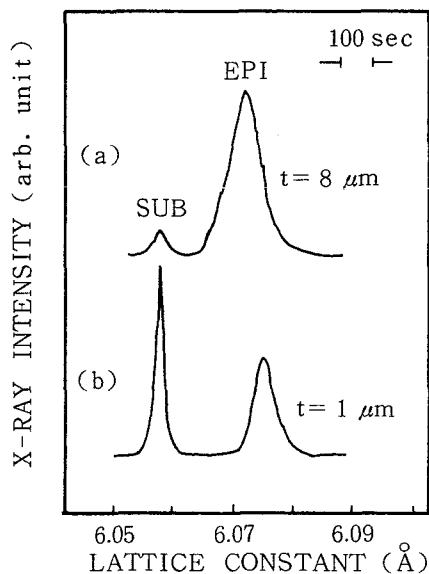


Fig. 2-22. (004) x-Ray diffraction patterns of the InAsSbP quaternary grown on the (001) InAs substrate by the step-cooling method with a temperature step of $\Delta T=5^\circ\text{C}$. (a) was obtained for $8\ \mu\text{m}$ thick "as grown" layer, and (b) was obtained for the step etched surface.

Fig. 2-23は、 536°C と 601°C の成長温度で、 X_{Sb}^{ℓ} を固定し、 X_{P}^{ℓ} を変化させた時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 $\Delta a/a$ を見積もり、プロットした図である。格子整合条件は $\Delta a/a = 0$ を与える液相組成から求まる。 536°C の方が 601°C に比べ、傾きが急であるのは、低温の方がPの分配係数(x_{P}^{ℓ})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の分配係数が異常に高い(200~300)ことが示されている。

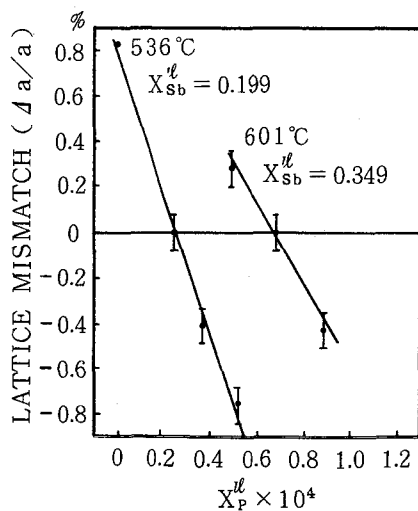


Fig. 2-23. Lattice mismatch ratio ($\Delta a/a$) as a function of X_{P}^{ℓ} .

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

| Wafer | Melt composition | | | | Saturation temperature (°C) | Solid composition |
|-------|------------------|---------|---------|---------|--------------------------------|---|
| | ℓ | ℓ | ℓ | ℓ | | |
| | X In | X As | X P | X Sb | | |
| A | 0.8742 | 0.0167 | 0.00013 | 0.109 | 526 | InAs _{0.94} P _{0.04} Sb _{0.02} |
| B | 0.7877 | 0.0131 | 0.00025 | 0.199 | 536 | InAs _{0.81} P _{0.12} Sb _{0.06} |
| C | 0.7638 | 0.0277 | 0.00047 | 0.208 | 601 | InAs _{0.88} P _{0.08} Sb _{0.04} |
| D | 0.6332 | 0.0171 | 0.00069 | 0.349 | 601 | InAs _{0.71} P _{0.20} Sb _{0.09} |
| E | 0.4883 | 0.0167 | 0.00096 | 0.494 | 607 | InAs _{0.69} P _{0.20} Sb _{0.11} |
| F | 0.3535 | 0.0211 | 0.00142 | 0.624 | 607 | InAs _{0.75} P _{0.18} Sb _{0.07} |
| G | 0.5 | 0.0407 | 0.0 | 0.459 | 650 | InAs _{0.88} P _{0.12} |

2.5.2 InAs_{1-x-y}P_xSb_y DHウエハの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ウエハを作製するために、一定の過飽和度を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ウエハのへき開断面写真を示す。Fig. 2-24は、(001) n-InAs基板上に、Teドーパのn-InAs_{0.82}P_{0.12}Sb_{0.06}（閉込め層）、ノンドープのn-InAs_{0.94}P_{0.04}Sb_{0.02}（活性層）、およびZnドーパのp-InAs_{0.82}P_{0.1}Sb_{0.08}（閉込め層）を530°C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ドーパのn-InAs_{0.71}P_{0.2}Sb_{0.09}（閉込め層）、ノンドープのn-InAs（活性層）、およびZnドーパのp-InAs_{0.71}P_{0.2}Sb_{0.09}（閉込め層）を593°C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。

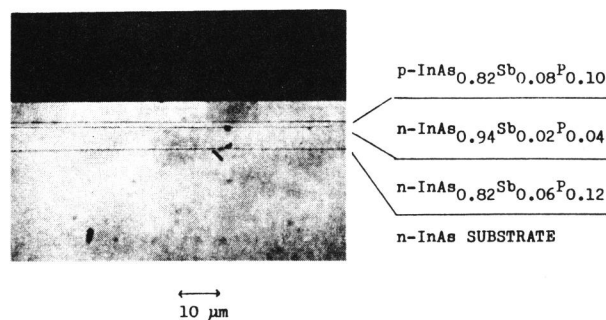


Fig.2-24. A view of the etched cleaved surface of InAsPSb DH wafers.

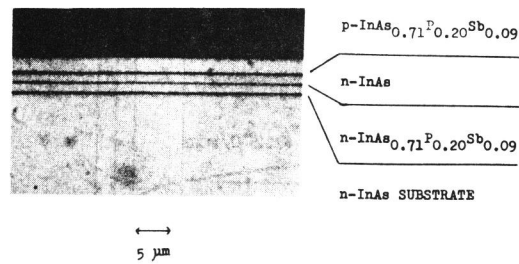
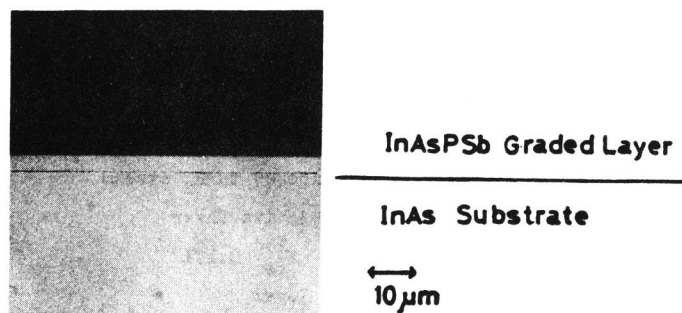


Fig. 2-25. A view of the etched cleaved surface of InAsPSb DH wafers.

2.5.3 InAs_{1-x-y}P_xSb_y 連続グレーディング層を用いたInAsSbLPE成長

InAsSb 3 元系は、波長 $10\mu\text{m}$ 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 InAsSb を成長することができる。Fig. 2-26 に、equilibrium-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 線ロックアップ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、 $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ の格子定数に対応し、この InAsPSb 連続グレーディング層の表面と $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ 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 $0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で成長し、続いてウェハを H_2 気流中にさらし、冷却速度を $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ 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 ($5\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$) と速い冷却速度 ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$) 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。



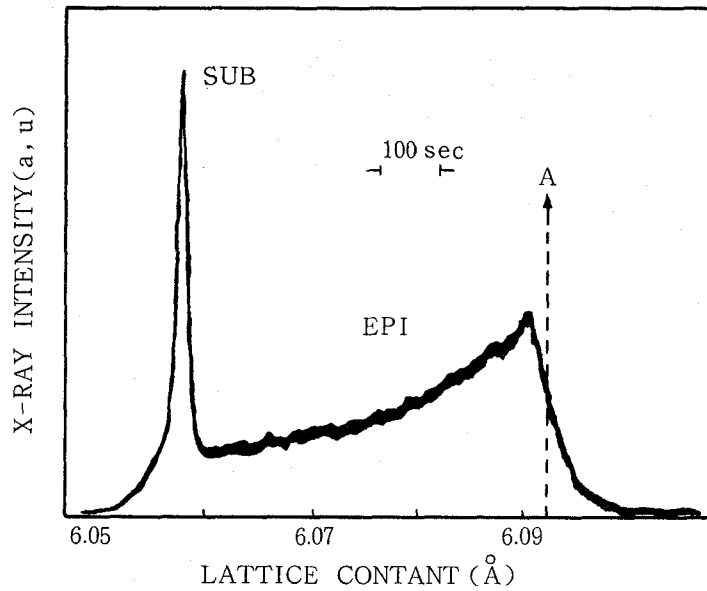


Fig. 2-26. (004) X-Ray diffraction pattern of the InAsPSb quaternary grown on the (001) InAs substrate by the equilibrium cooling method.

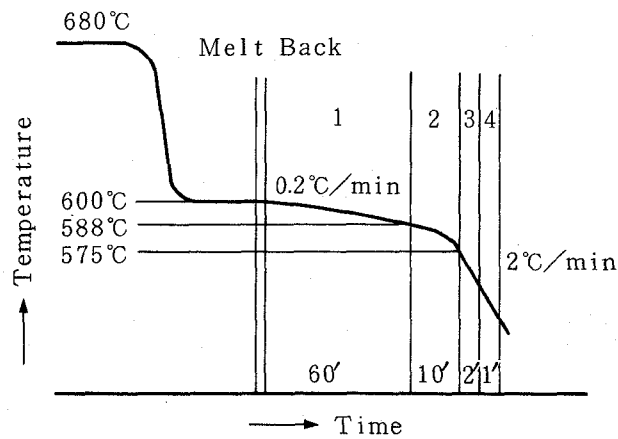


Fig 2-27. Temperature program.

1. Te Doped InAsPSb graded layer
 $x_{In}^I = 0.6332$ $x_{As}^I = 0.0171$ $x_P^I = 0.00069$
 $x_{Sb}^I = 0.349$
2. The wafer surface was exposed to H_2 stream.
3. Nondoped InAs_{0.92}Sb_{0.08} active layer
 $x_{In}^I = 0.798$ $x_{As}^I = 0.031$ $x_{Sb}^I = 0.171$
4. Zn Doped InAs_{0.92}Sb_{0.08} layer
 $x_{In}^I = 0.798$ $x_{As}^I = 0.031$ $x_{Sb}^I = 0.171$

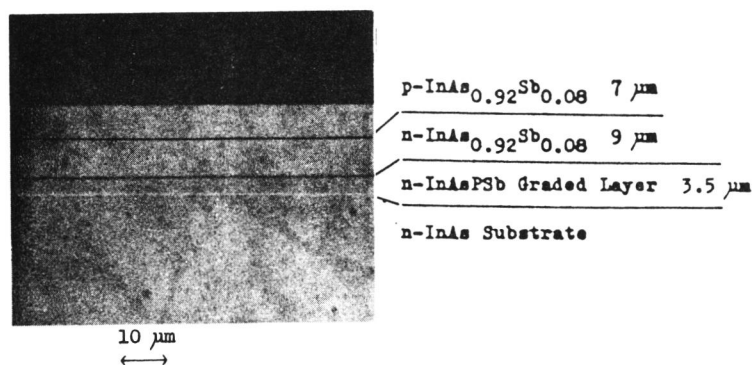


Fig.2-28. A view of the etched cleaved surface of InAsSb/InAsPSb/InAs epitaxial wafers.

2.6 InGaAsSb 4 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、PanishとIregemsのsimple solution法を用いた。すなわちInGaAsSb系では、液相は、InGa, 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。

InGaAsSb 4 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 $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Sb_y$ 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InGaAsSb 4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III-V-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¹²⁾ の $\alpha^s = 1.74 \times 10^6 \times (\Delta a / a)^{2.45}$ より α^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 P S b 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 ($X_{In}^l = 0.5$, $X_{As}^l + X_P^l + X_{Sb}^l = 0.5$) と考えてもよい組成である。実験点は、計算された液相線、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。¹⁰⁾ この図に示したように、InAs基板に格子整合した $InAs_{1-x-y}P_xSb_y$ の融点は、 x, y が増加するにつれ減少する。このため表2-3で示したウェハEの液相組成より X_P^l, X_{Sb}^l を増やしても x, y 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 data for the calculation of InAs-InSb-GaAs-GaSb pseudoquaternary phase diagram. T^F and ΔS^F are the temperature and entropy change of fusion, respectively. α^l is the interaction parameter in the liquid and α^s is the interaction parameter in the solid.

| | |
|--|--|
| $T_{GaAs}^F = 1511$ K | $T_{InAs}^F = 1215$ K |
| $T_{GaSb}^F = 983$ K | $T_{InSb}^F = 798$ K |
| $\Delta S_{GaAs}^F = 16.64$ cal/mole K | $\Delta S_{InAs}^F = 14.52$ cal/mole K |
| $\Delta S_{GaSb}^F = 15.8$ cal/mole K | $\Delta S_{InSb}^F = 14.32$ cal/mole K |
| $\alpha_{GaAs}^l = 5160 - 9.16 T$ cal/mole | $\alpha_{InAs}^l = 3860 - 10 T$ cal/mole |
| $\alpha_{GaSb}^l = 4700 - 6 T$ cal/mole | $\alpha_{InSb}^l = 3400 - 12 T$ cal/mole |
| $\alpha_{InGa}^l = 1060$ cal/mole | $\alpha_{AsSb}^l = 750$ cal/mole |
| $\alpha_{InAs-GaAs}^s = 2000$ cal/mole | $\alpha_{InSb-GaSb}^s = 1475$ cal/mole |
| $\alpha_{InAs-InSb}^s = 2900$ cal/mole | $\alpha_{GaAs-GaSb}^s = 4000$ cal/mole |

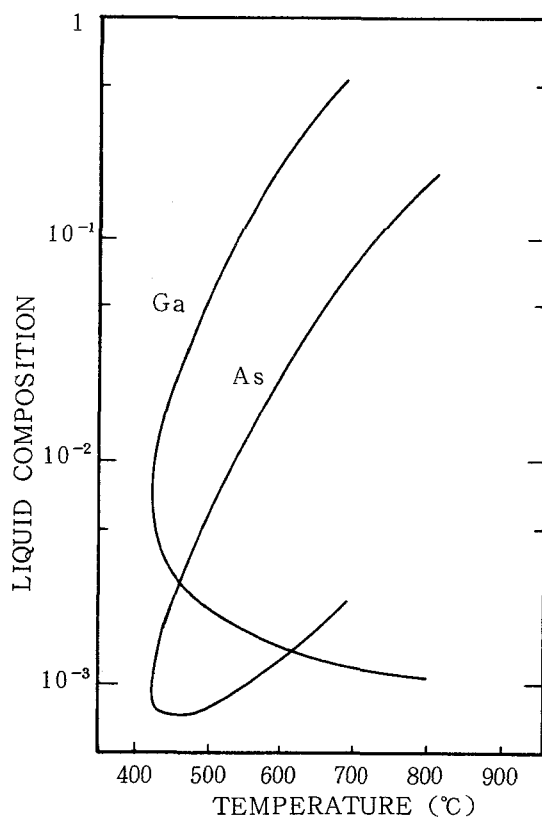


Fig. 2-29. The calculated pseudoquaternary liquidus curves of Ga and As from which the lattice-matched growth condition on InAs substrate can be obtained at a given temperature.

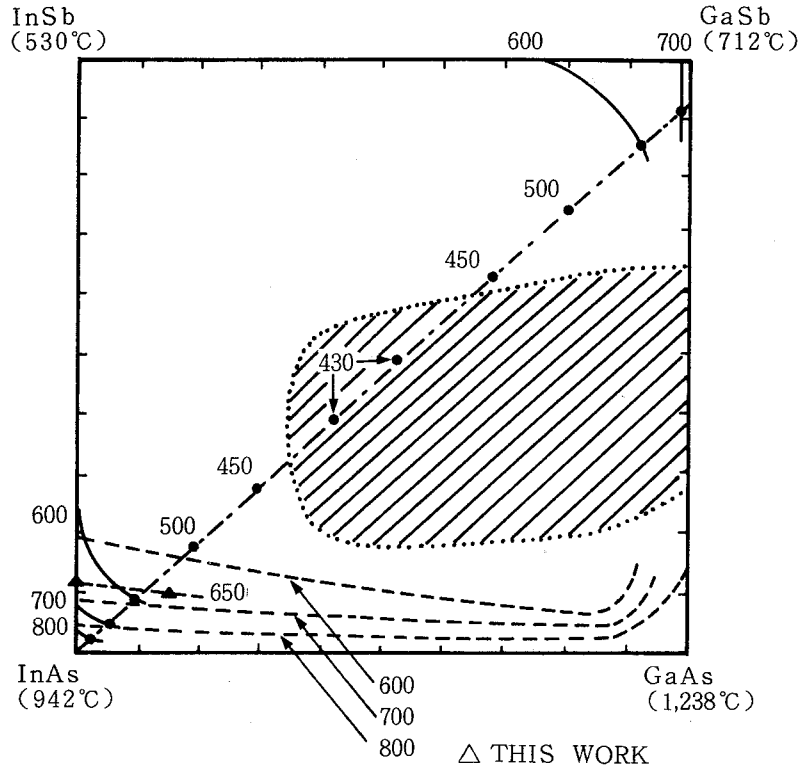


Fig. 2-30. The calculated solidus isotherms (—), calculated solidus (●), experimentally determined solidus isotherms (-----), our results (▲) and iso-lattice constant line (-·-·-) in InAs-InSb-GaAs-GaSb pseudoquaternary system. The hatched region represents a miscibility gap.

Table 2-5. Thermodynamic data used in calculating the InAs-InP-InSb pseudoternary phase diagram. T^F and ΔS^F are the temperature and entropy change of fusion, respectively. α^l is the interaction parameter in the liquid, and α^s is the interaction parameter in the solid.

| | | |
|--|--|--|
| $T_{InAs}^F = 1215 \text{ K}$ | $T_{InP}^F = 1343 \text{ K}$ | $T_{InSb}^F = 798 \text{ K}$ |
| $\Delta S_{InAs}^F = 14.52 \text{ cal/mole K}$ | $\Delta S_{InP}^F = 14.0 \text{ cal/mole K}$ | $\Delta S_{InSb}^F = 14.32 \text{ cal/mole K}$ |
| $\alpha_{InAs}^l = 3860 - 10 T \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{InP}^l = 4500 - 4 T \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{InSb}^l = 3400 - 12 T \text{ cal/mole}$ |
| $\alpha_{AsP}^l = 1500 \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{AsSb}^l = 750 \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{PSb}^l = 4300 \text{ cal/mole}$ |
| $\alpha_{InAs-InP}^s = 400 \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{InAs-InSb}^s = 2900 \text{ cal/mole}$ | $\alpha_{InP-InSb}^s = 6000 \text{ cal/mole}$ |

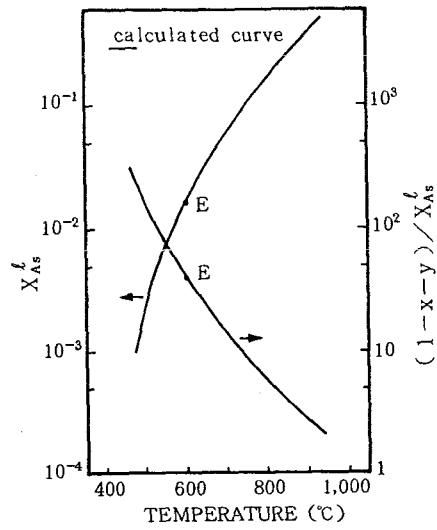


Fig. 2-31. Calculated liquidus curve and distribution coefficient curve of As in InAsPSb quaternary lattice-matched to InAs substrate. Solid point E corresponds to wafer E in Table 2-3.

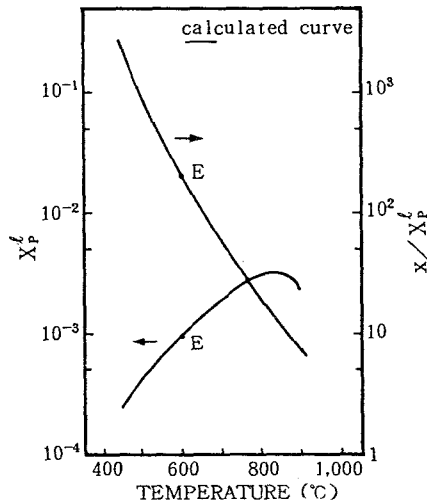


Fig. 2-32. Calculated liquidus curve and distribution coefficient curve of P in InAsPSb quaternary lattice-matched to InAs substrate. Solid point E corresponds to wafer E in Table 2-3.

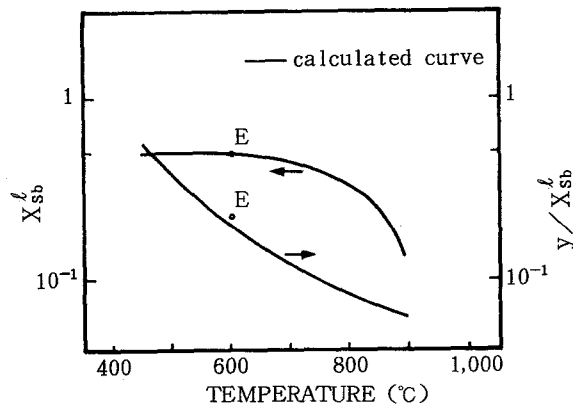


Fig. 2-33. Calculated liquidus curve and distribution coefficient curve of Sb in InAsPSb quaternary lattice-matched to InAs substrate. Solid point E corresponds to wafer E in Table 2-3.

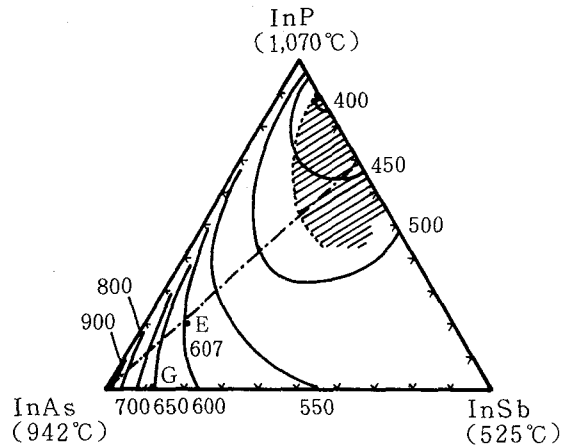


Fig.2-34. Calculated InAs-InP-InSb pseudoternary solidus isotherms and experimental points corresponding to wafer E and G in Table2-3.

2.7 1.6 μm 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、Zn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Si₃N₄膜を形成する。
- (4) ホトエッチング法で、幅10~20 μm 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 100 μm 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°C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 200~300 μm 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ドにマウントする。

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、InGaAsSb DHレーザの場合、Ge - APDで検出し、サンプリングオシロスコープで観察した。InAsPSb DHレーザの場合、77Kの温度に冷却した高速応答 (< 2 ns) 光起電力型HgCdTe検出器で検出し、低雑音広帯域 (3 GHz) 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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y} / \text{Al}_{x'}\text{Ga}_{1-x'}\text{As}_{y'}\text{Sb}_{1-y'}$ 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 $20\mu\text{m}$ 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 $2\mu\text{m}$ のノンドープp - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ からなり、ホール密度は、約 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。閉込め層は、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ で、活性層、閉込め層の E_g 差は約 0.26eV である。又屈折率差は、2元化合物^{13, 14)}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 $1.8\mu\text{m}$ 、しきい電流密度は $5\text{kA}/\text{cm}^2$ 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 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ と GaSb の E_g 差に対応し、その温度変化も E_g 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 $\log J_{\text{th}}$ と温度の関係を示した。測定温度範囲でよく直線にのり、 $T_0 = \Delta T / \Delta \ln J_{\text{th}}$ で表される特性温度 T_0 は、 112K の値を持ち、 $\text{InP} \cdot \text{InGaAsP}$ 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 η_d の相対値の温度依存性を示した。273Kの温度での η_d は、77Kの温度の時の約10分の1になっている。

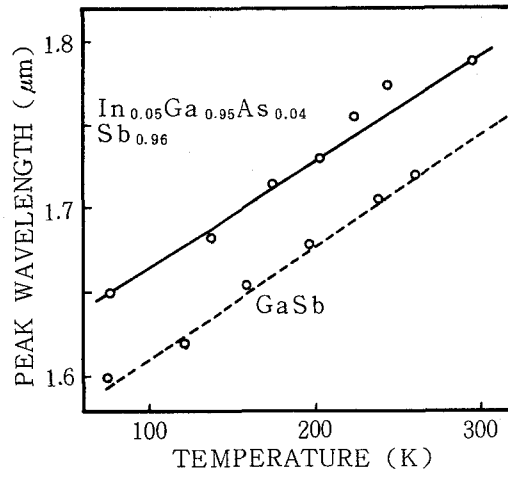


Fig.2-35. The temperature dependence of lasing wavelength for $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ and $\text{GaSb}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ DH lasers.

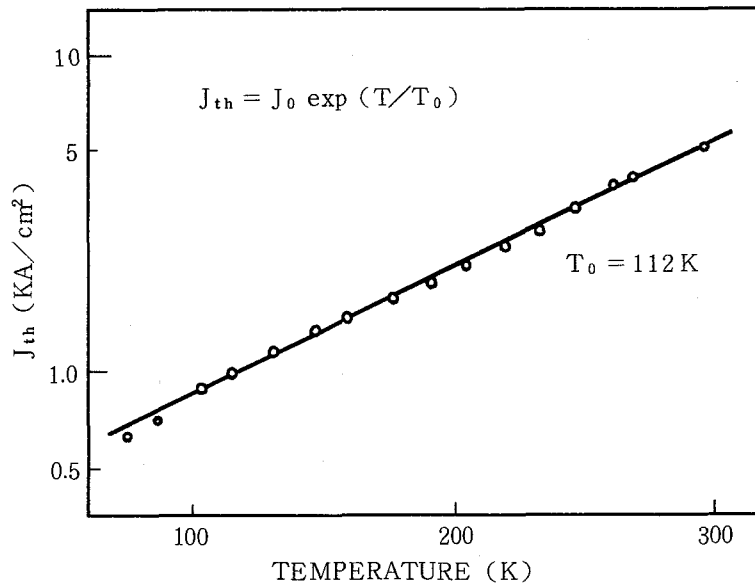


Fig.2-36. Log J_{th} vs. T for $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ DH laser.

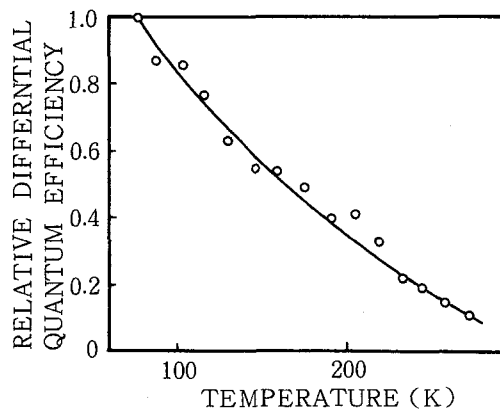


Fig.2-37. A relative η_d vs. T relation.

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。立ち上がり時間は約400psである。Fig. 2-39に、77Kと283Kの温度における $\log(I / (I - I_{th}))$ 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 τ_s の温度変化を示す。室温付近の τ_s は約3 nsで、InGaAsP/InPDHレーザ¹⁶⁾ とほぼ同じ値を示した。

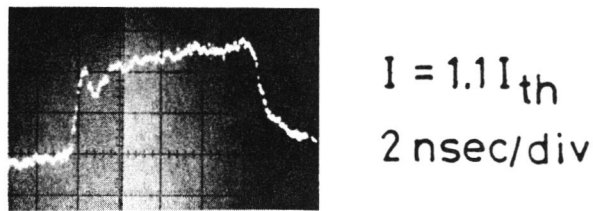


Fig. 2-38. Typical pulse response of $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.96}\text{Sb}_{0.04} / \text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ DH laser at room temperature.

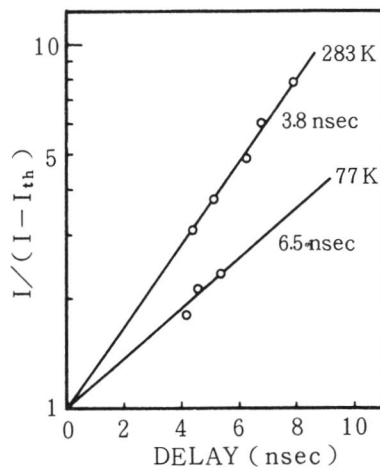


Fig. 2-39. $\log(I / (I - I_{th}))$ vs. T relations.

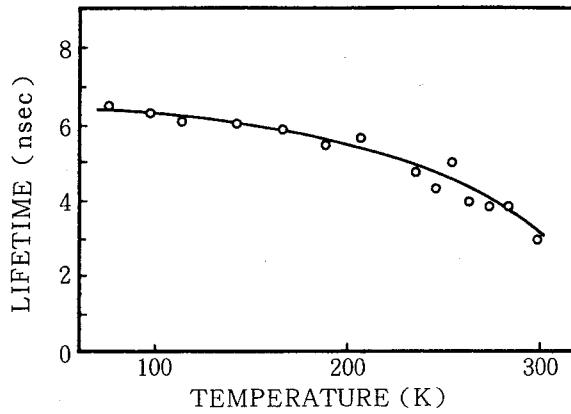


Fig. 2-40. Temperature dependence of the spontaneous carrier lifetime of $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ DH laser.

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_e は、 $n_e = J_{th} \cdot \tau_s / e d$ (J_{th} :しきい電流密度、 τ_s :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、 $n_e = 1.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、298Kの温度では 4.8×10^{17} であった。ホール密度 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaSbの吸収係数¹⁸⁾よりキャリアの吸収断面積を $5 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ とし、内部吸収ロス α_0 を見積もった。それによると、77Kの温度では 18cm^{-1} 、298Kの温度では 53cm^{-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。

$$\eta_d^{-1} = \eta_i^{-1} (1 + \alpha_0 L / I n (1/R))$$

η_d : 外部微分量子効率 η_i : 内部量子効率 α_0 : 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。

$$\eta_i = \tau_s / \tau_r = \tau_n / (\tau_r + \tau_n)$$

上式より τ_r , τ_n 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。

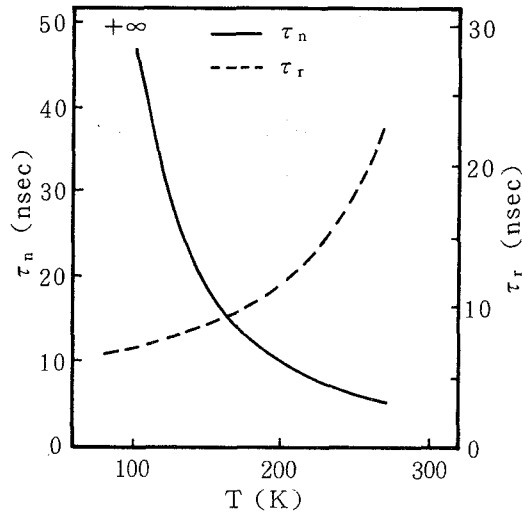


Fig. 2-41. Temperature dependences of τ_r and τ_n in the case of $\eta_i = 1$ (at 77K)

2.7.3 InAs_{1-x-y}P_xSb_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-InAs_{0.94}P_{0.04}Sb_{0.02}厚さ1 μ mである。77Kから145Kの温度範囲でパルス発振し, 77Kの温度での発振波長は3 μ m, 77K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 \times 350 μ m)で割って求めると, 3kA/cm²であった。

Fig. 2-42に77K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。T₀ = $\Delta T / \Delta \ln J_{th}$ で表わされる特性温度T₀は, 23Kで, 低温にもかかわらず低い値を示した。

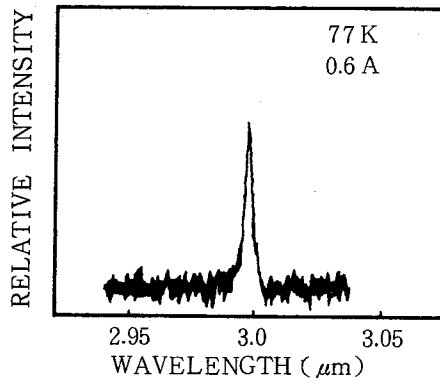


Fig. 2-42. A typical lasing spectrum of $\text{InAs}_{0.94}\text{P}_{0.04}\text{Sb}_{0.02}/\text{InAs}_{0.82}\text{P}_{0.12}\text{Sb}_{0.06}$ DH laser at 77K.

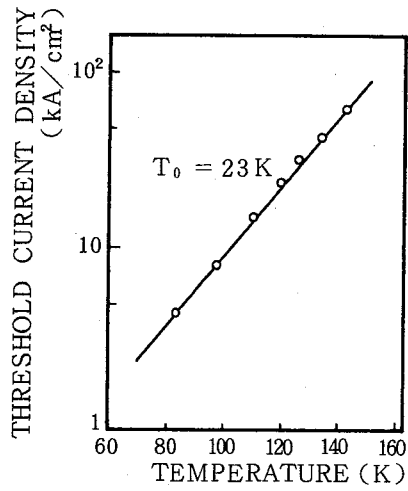


Fig. 2-43. Temperature dependence of the threshold current density J_{th} of $\text{InAs}_{0.94}\text{P}_{0.04}\text{Sb}_{0.02}/\text{InAs}_{0.82}\text{P}_{0.12}\text{Sb}_{0.06}$ DH laser.

活性層・閉込め層間の E_g 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 $n\text{-InAs}$ 、厚さ $1.5\mu\text{m}$ 、閉込め層が $\text{InAs}_{0.71}\text{P}_{0.2}\text{Sb}_{0.09}$ で、活性層・閉込め層間の E_g 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 46\AA 、キャビティ長 $270\mu\text{m}$ 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 T_0 は 27K という値を示した。このように $3\mu\text{m}$ 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_s 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、 $n\text{-InAs}$ (活性層) / $\text{InAs}_{0.71}\text{P}_{0.2}\text{Sb}_{0.09}$ (閉込め層) DH レーザと、 $n\text{-InAs} / p\text{-InAs}$ (Cd ドープ) ホモ接合レーザの2種である。いずれも $20\mu\text{m}$ 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 J_{th} 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。¹⁷⁾ 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_s 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_s は 40ns と DH レーザの 4.2ns に比べ著しく長い、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_s は徐々に減少する。

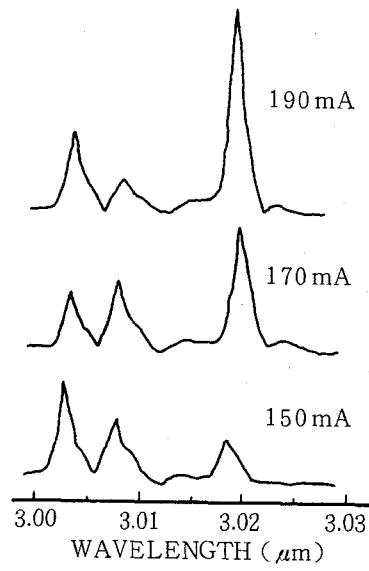


Fig. 2-44. Typical lasing spectra of InAs/InAs_{0.71}P_{0.2}Sb_{0.09}DH laser.

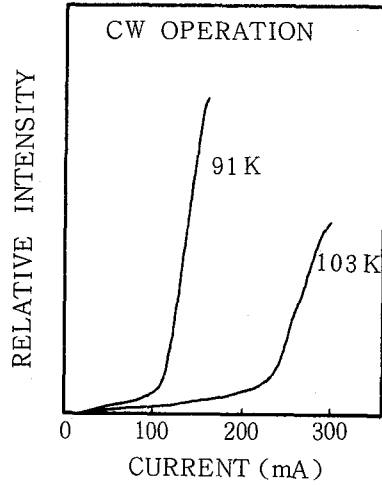


Fig. 2-45. Relative optical output power vs. current in the cw condition.

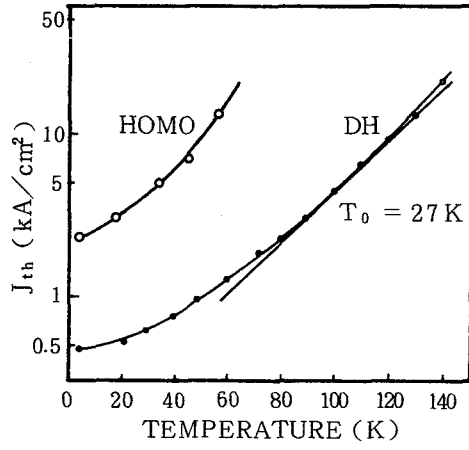


Fig. 2-46. $\text{Log} J_{th}$ vs. T relations.

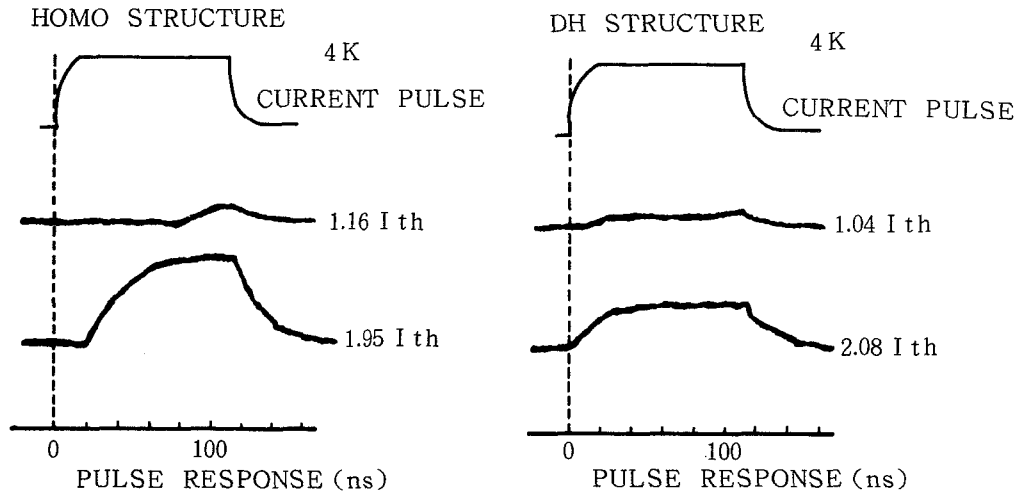


Fig. 2-47. Output wave forms.

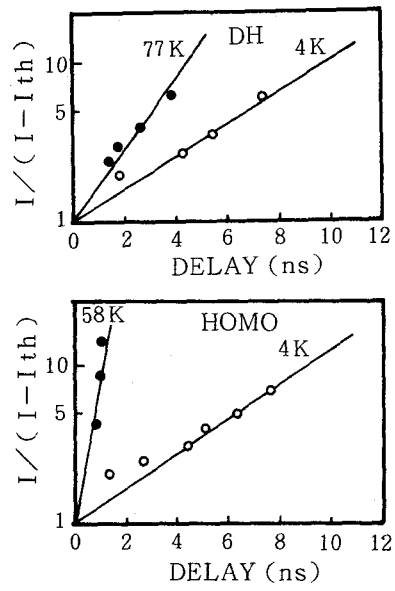


Fig. 2-48. $\text{Log}(I/(I-I_{th}))$ vs. current relations.

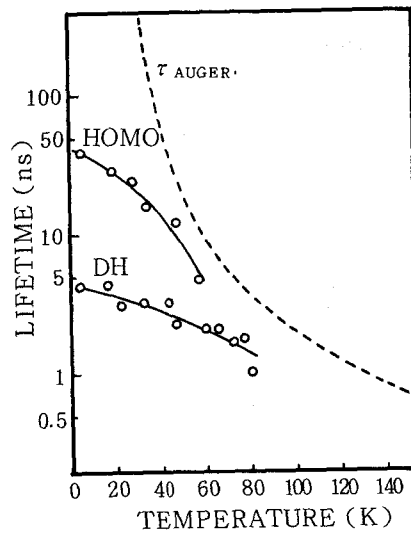


Fig. 2-49. Spontaneous carrier lifetime and calculated Auger lifetime vs. T relation.

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 $n_e = J_{th} \tau_s / e d$ より求め、 n_e 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 140 K の温度まで直線で外そうし、140 K の温度での n_e 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 $n(E - E_c)$ 、価電子帯注入キャリア密度 $k(E_v - E)$ は次式で与えられる。

$$n(E - E_c) = (1/2K^2) (2m_n^{\gamma} / h^2)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} / (1 + \exp((E - E_c) / kT))$$

$$k(E_v - E) = (1/2K^2) (2m_k / h^2)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} / (1 + \exp((E_v - E) / kT))$$

ここで E_c は伝導帯の底エネルギー、 E_v は価電子帯頂上のエネルギー、 m_n^{γ} は γ 点における電子の有効質量、 m_k はホールの有効質量、 E_c は注入時における伝導帯擬フェルミレベル、 E_v 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 $n - \text{InAs} / p - \text{InAs}_{0.71}\text{P}_{0.2}\text{Sb}_{0.09}$ ヘテロ接合によって閉込められるので、電子に対する障壁は、 $\Delta E_c + V_d - V_a$ となる。ここで ΔE_c は、ヘテロ接合の伝導帯不連続エネルギー、 V_d はこの接合の拡散ポテンシャル、 V_a はしきい値における印加電圧である。一方ホールは、 $n - \text{InAs} / p - \text{InAs}_{0.71}\text{P}_{0.2}\text{Sb}_{0.09}$ 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、 $\Delta E_v + V_d' - V_a$ となる。ここで ΔE_v は価電子帯不連続エネルギー、 V_d' 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 140 K 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 J_{th} が低いこととも対応している。

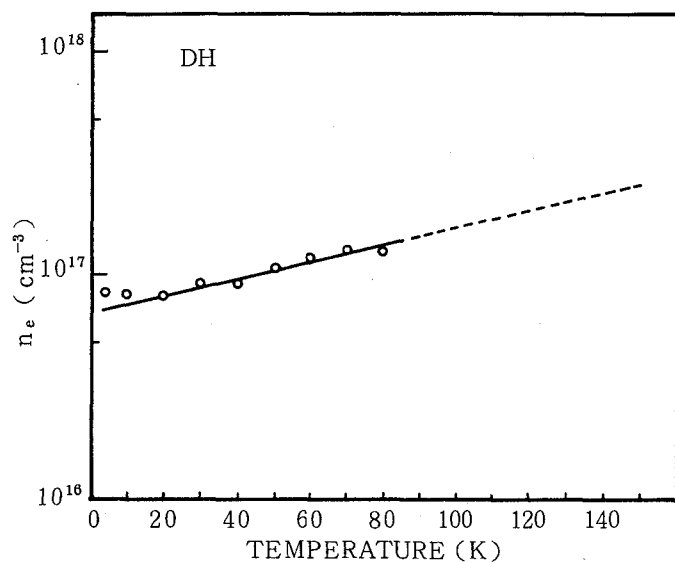
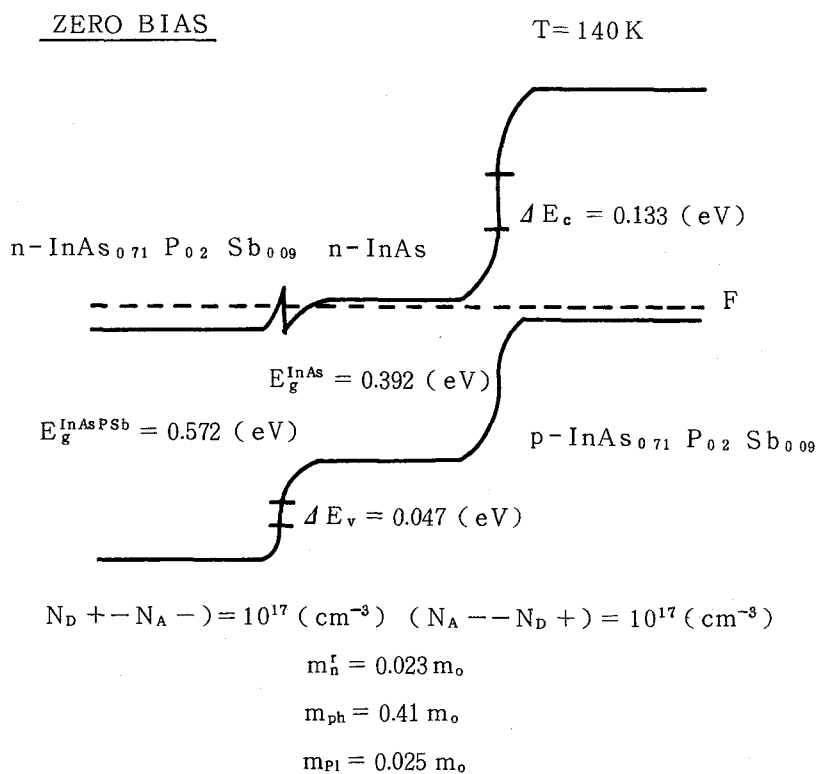


Fig. 2-50. Excess carrier concentrations at the threshold.



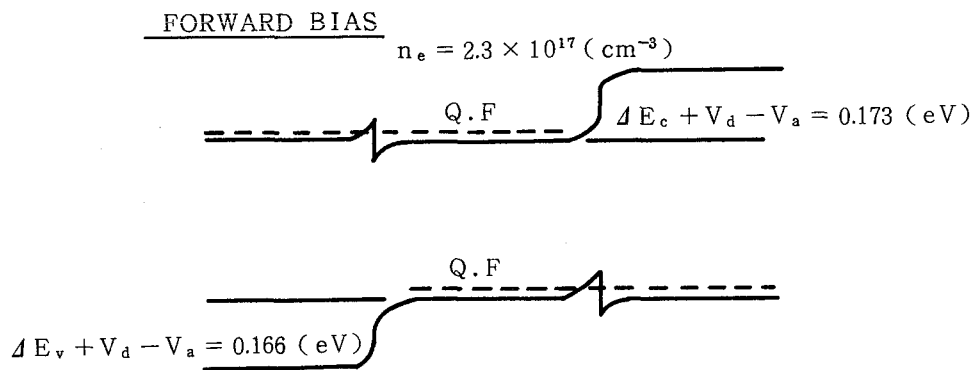


Fig. 2-51. Band structure diagrams of InAs/InAs_{0.71}P_{0.2}Sb_{0.09}
DH structure at 140K.

バンド間オージェ効果による非発光再結合過程は、 E_g 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、バ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。¹⁹⁾ 重なり積分 $|F_1 F_2|$ として有効質量から見積もった 0.075 ²⁰⁾ 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、 $80 \sim 90 \text{ ns}$ のほぼ一定の値をとると考えられ、²¹⁾ 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 T_0 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、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 J_{th} の低下がそれほど顕著でないことと対応している。

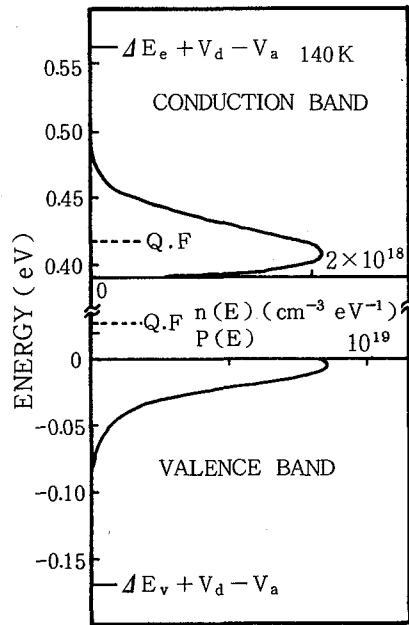


Fig. 2-52. Electron distribution in the InAs conduction band and hole distribution in the InAs valence band.

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_0 は次式から求められる。

$$\beta J_{th} = \alpha_0 + L^{-1} \ln(1/R)$$

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 $\ln(1/R) = 1.2$ を用いた。88K から 103K の温度範囲で α は約 $42 \sim 58 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、204K での $\alpha_0 = 40 \text{ cm}^{-1}$ 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。

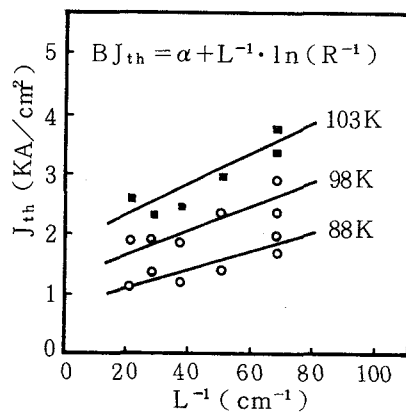


Fig. 2-53. J_{th} vs. L^{-1} relations.

2.7.4 InAsSbレーザ

$3 \mu\text{m}$ 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 $20 \mu\text{m}$ 、キャビティ長 $350 \mu\text{m}$ 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 $3.56 \mu\text{m}$ 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 T_0 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。

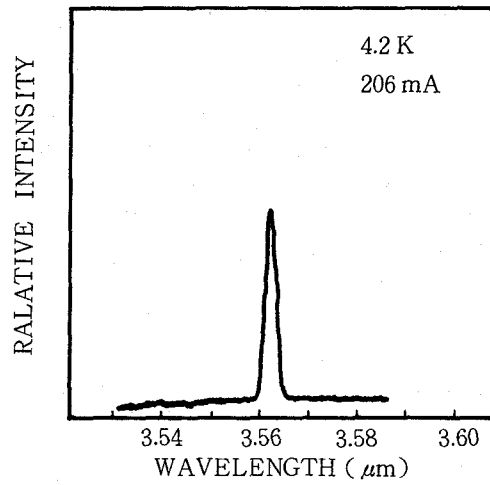


Fig. 2-54. A typical lasing spectrum of $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ homo junction laser at 4.2K.

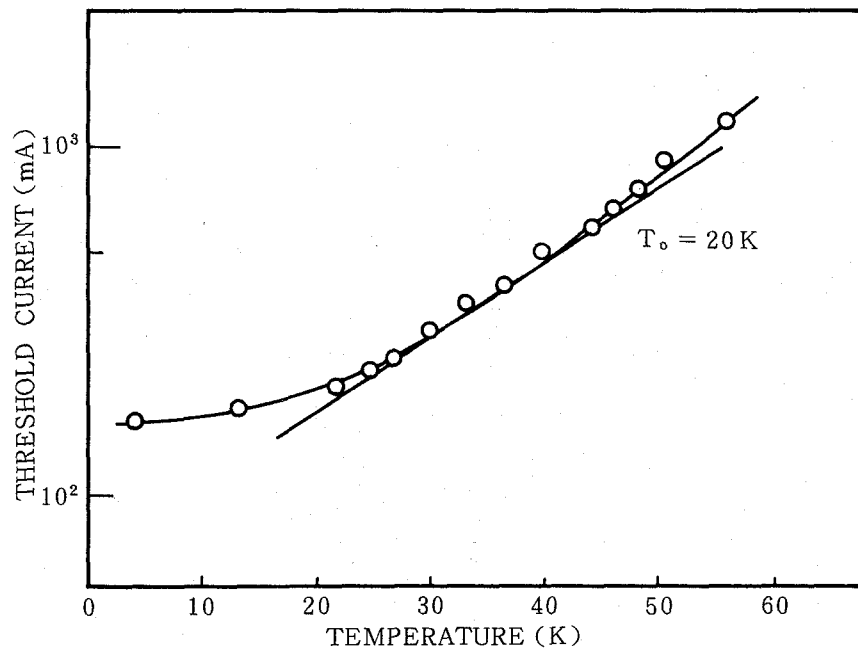


Fig. 2-55. Temperature dependence of the threshold current for $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ homo junction laser.

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 $1.6\mu\text{m}$ 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) $1.6\mu\text{m}$ 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 $2\mu\text{m}$ 付近の光源としては、GaSb 近傍の組成を持つ InGaAsSb (活性層) / AlGaAsSb (閉込め層) / GaSb 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 $1.8\mu\text{m}$ 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) $3\sim 4\mu\text{m}$ 帯光源としては、InAsPSb 系を用いた二重ヘテロ構造が有効であり、低温ではあるが、波長 $3\mu\text{m}$ 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。

<参考文献>

- 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 41 (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.

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, 選択ドーピング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お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 $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ (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AC二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, AC二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, C 2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い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。

Table. 3-1. Dissolution problems.

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、LPE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/InAs_{0.71}Po_{0.20}Sb_{0.09}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グエ組成分析

| Upper material | Lower material |
|-----------------------|-----------------------|
| InP | InGaAs |
| InAs | GaSb |
| InAsSb | GaSb |
| InAsPSb | GaSb |
| InAs rich InGaAsSb | GaSb |
| InAs | GaSb rich InGaAsSb |

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/InAs_{0.71}Po_{0.20}Sb_{0.09}ヘ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InAs_{0.71}Po_{0.20}Sb_{0.09}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、InAs_{0.71}Po_{0.20}Sb_{0.09}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。

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るれば、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ヘ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、選択ドーピング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. 5(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 Electron 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。Ⅲ-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 Chemical 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)、有機金属熱分解気相成長法 (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 Å 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層の電氣的, 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, アルミニウムが入っていないGaAs層では,

Table 4-1 各種エピタキシャル成長技術の比較

| | 液相成長 L P E | 塩化物気相成長 V P E | 有機金属気相成長 M O C V D | 分子線エピタキシ M B E |
|---|-------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 最初の報告 | 1962年 | 1959年 | 1969年 | 1969年 |
| 成長機構 | 熱平衡 | 熱平衡 | 輸送律速 | 輸送律速 |
| 成長速度 ○ A / 秒 | 150 | 15 | 1 | 1 |
| 渥み制御 ○ (A) | 500 | 250 | 単原子層 (~ 5) | 単原子層 (~ 5) |
| GaAs 77K 電子移動度 cm ² /V.sec | 2.8×10^5 | 2.2×10^5 | 1.4×10^5 | 1.1×10^5 |
| 混晶の成長 | AlInP 成長不可 | AlGaAs 成長不可 | 最も広範囲に適用 可 | V族二種の混晶 困難 (例 InGaAsP) |
| 大面積均一 成長 | 不適 | 適 | 適 精密制御の場合? | ? |
| 大量生産 | 不適 | 適 | 適 精密制御の場合? | 困難 |
| 保守 | 簡単 | 有毒ガス使用 | 有毒ガス使用 | ・故障多発 ・Asの蓄積 ・液体窒素大量 使用 |

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GaAs/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III-V族化合物半導体であるGaAs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($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, TMG)は、ステンレス製バブラに保持されて

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、ステンレス配管を經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 (AsH_3)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填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るのは、ガス中での反応を抑制し、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

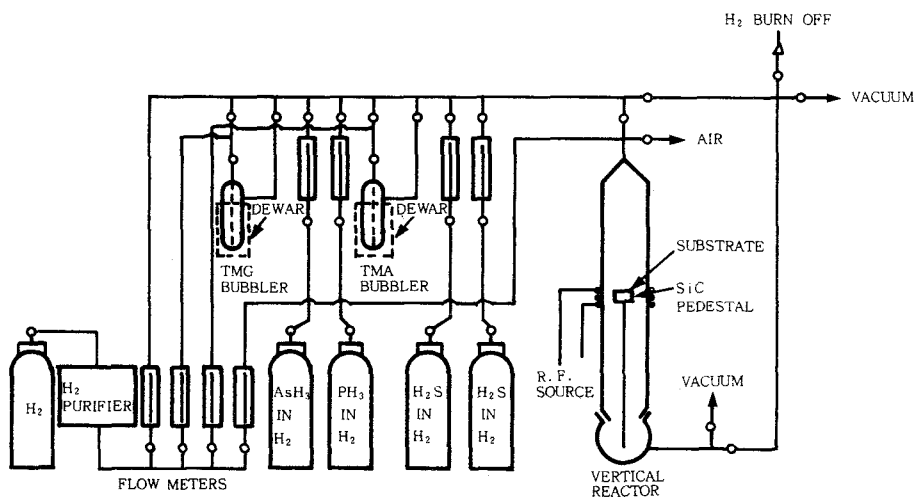


Fig.4-1. A schematic diagram of the CVD apparatus used in growth studies ⁵⁾

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10Å/分からVPE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_3 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GaAsを析出するという説や、境界層より上層で錯体(CH₃)_xGaAsH_xが生成され、境界層もしくは基板表面上でGaAsを析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AlGaAs三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三元混晶のMOCVD成長の場合、気相中に1ppmのO₂が存在するとその気相から成長したAl_{0.5}Ga_{0.5}As⁹⁾中には $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 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層の電氣的・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AsH₃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^{-8} 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^{-8} atm · 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し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 1 ℓ / 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 M O C V D 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、A s H₃ 配管ラインに酸素、水分を取り除き A s H₃ 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 A s H₃ をバブリングすることにより原料 A s H₃ 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

M B E 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、M O C V D 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、M B E 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。MOCVD法では、原料有機金属供給量と成長速度は比例しており、原理的にはいくらか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一ヶ所にまとめ、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ヘ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

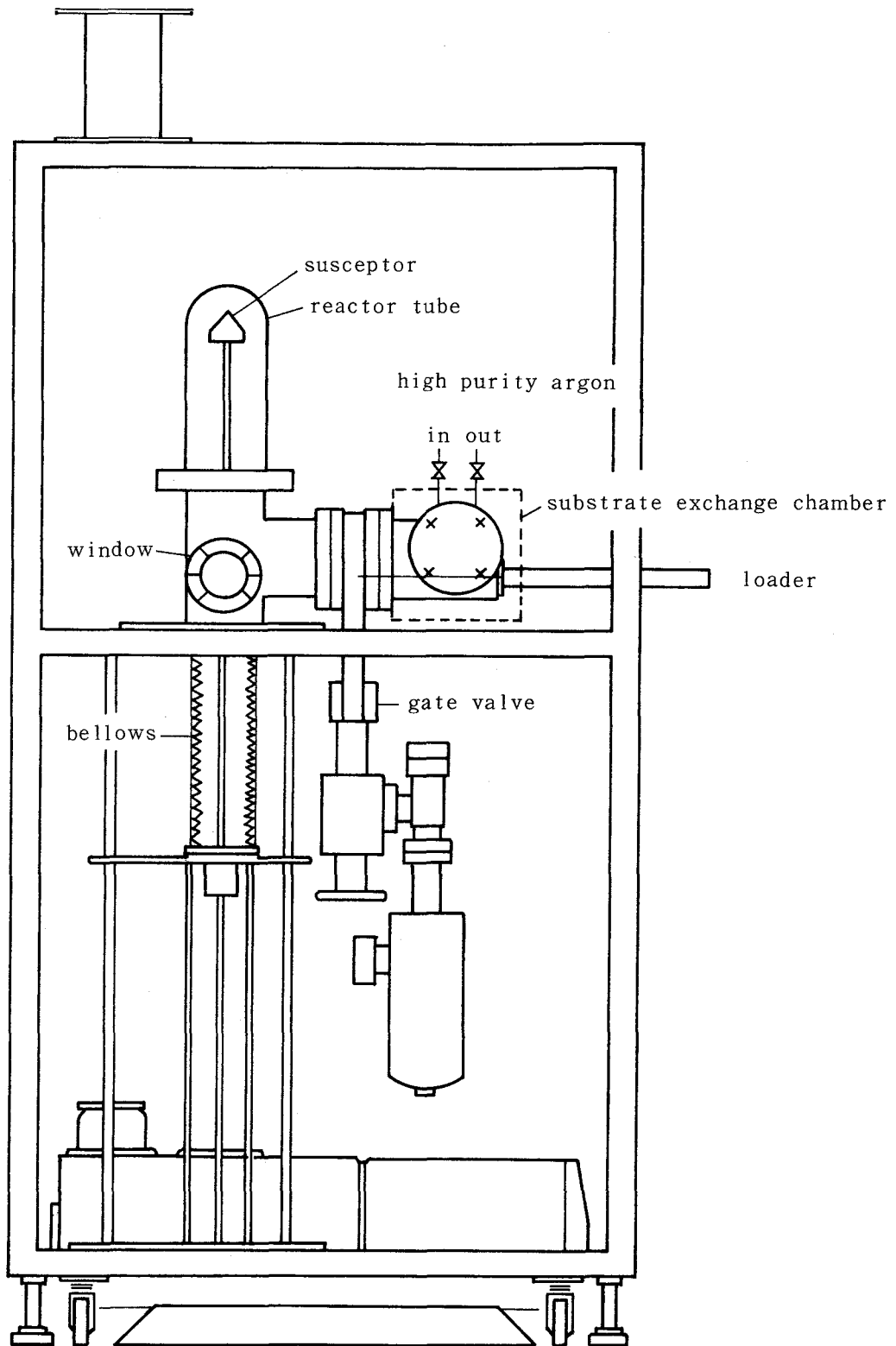


Fig. 4 - 2 . Reactor system.

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期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にふうが必要となる。

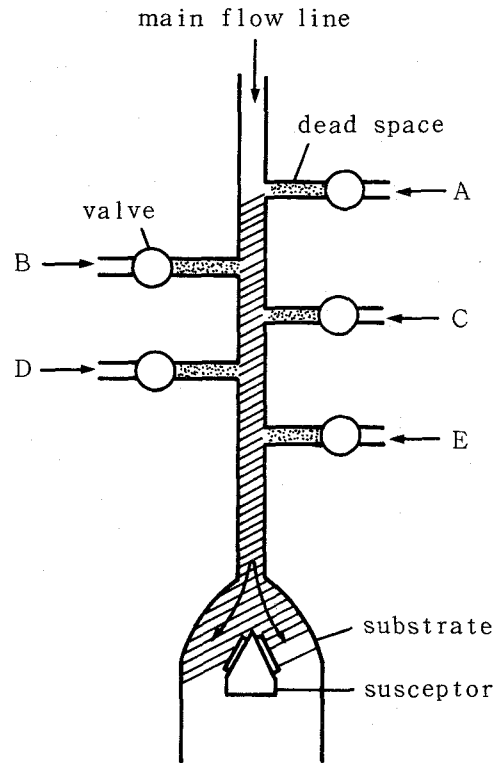


Fig. 4-3. A gas exchange system.

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期的に行なうこと。

(1)の要求条件を満足するために、有機金属バブラー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用いた場合でも1Å/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るために、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の一对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で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

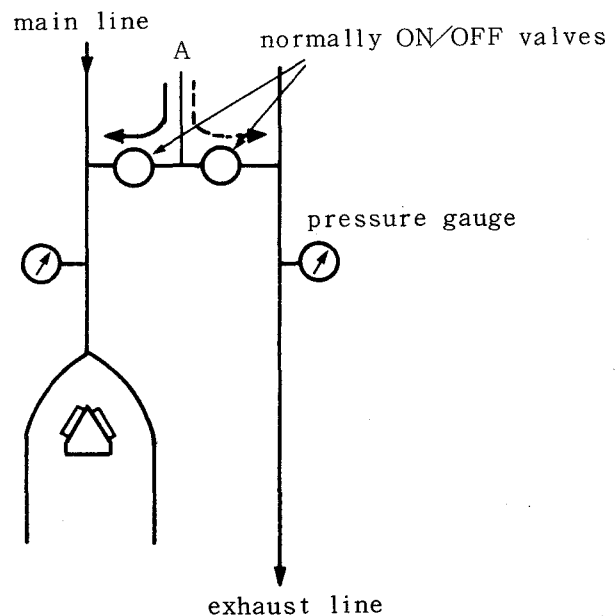


Fig. 4-4.

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AsH₃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 AsH_3 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ドーパ（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 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下、面方位は(100)で(110)方向に向かって 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_3 、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_3 を流す。これは基板の熱ダメージを防ぐためである。 AsH_3 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

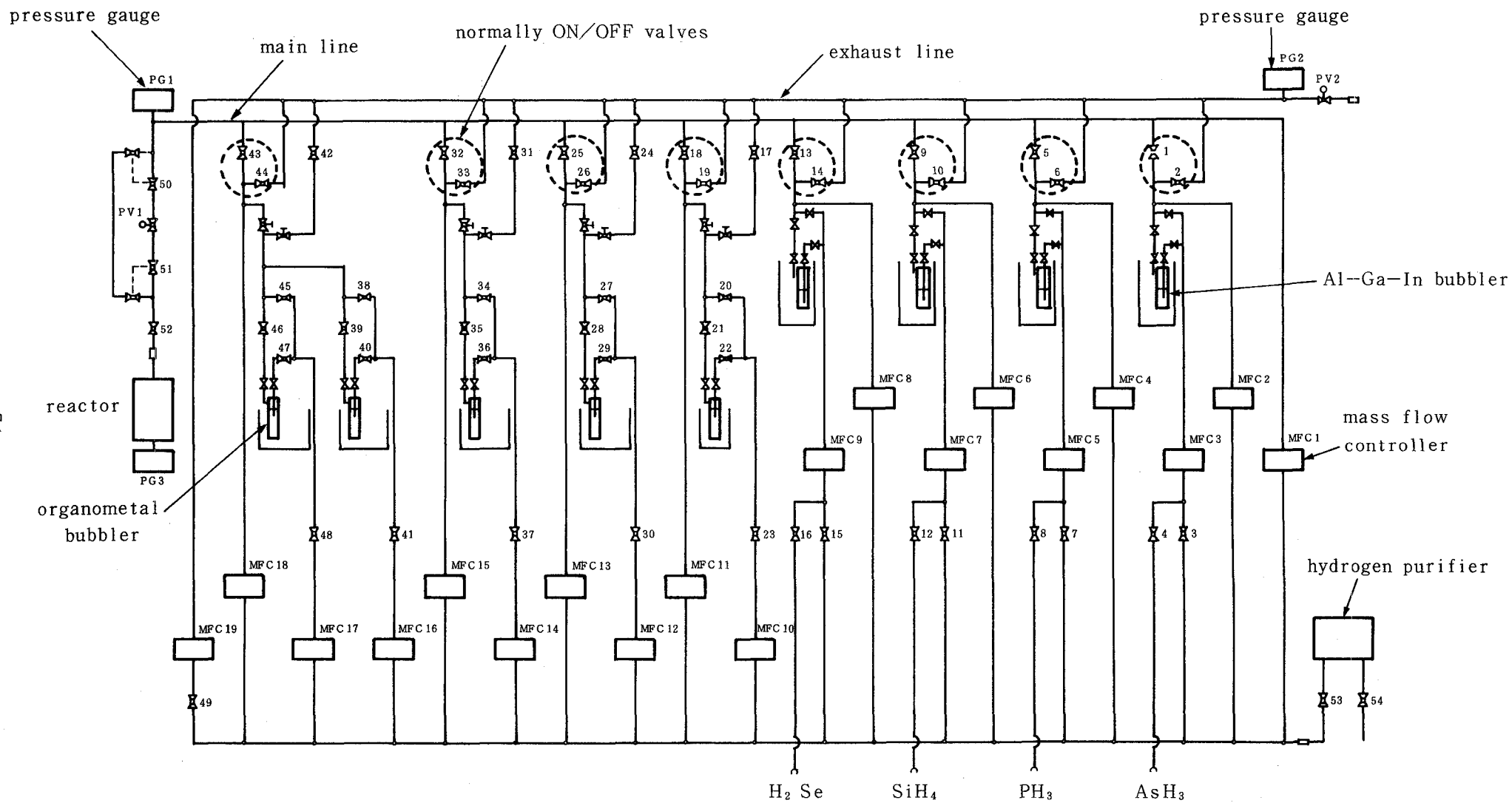


Fig.4-5. A gas manifold system.

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AsH₃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AsH₃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AsH₃、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〕/〔TMG〕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、常圧成長に比べp型からn型への反転は〔AsH₃〕/〔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、ガスの流速が増加しAsH₃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

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TMG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, AsH_3 とTMGの濃度比 $[AsH_3] / [TMG]$ 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 $[AsH_3] / [TMG] < 20$ 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

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

| Sample No. | Reactor pressure (Torr) | Flow rate | | | TMG bubbler temp. (°C) | $\frac{[AsH_3]}{[TMG]}$ | Growth temp. (°C) | Growth rate ($\mu m/h$) |
|------------|-------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|
| | | Total (l/min) | 5.23% AsH_3/H_2 (ml/min) | H_2/TMG bubbler (ml/min) | | | | |
| 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 |

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

上ですぐn型に反転する。両成長法とも最高の電子移動度 ($95,000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$) は $[\text{AsH}_3] / [\text{TMG}] = 80$ 付近で得られた。この場合、特徴的なことは、減圧法の方がp領域が高 $[\text{AsH}_3] / [\text{TMG}]$ 側にシフトし、しかも高濃度になること、およびn領域の電気的特性の $[\text{AsH}_3] / [\text{TMG}]$ 依存性は、両成長法においてほとんど同じであるということである。

特に減圧法においてp型領域高濃度化の原因を探るために、4.2Kの温度での成長層のフォトルミネッセンス測定を行なった。励起光源はKr⁺レーザーで励起波長は、6471Åである。結果をFig. 4-7に示した。

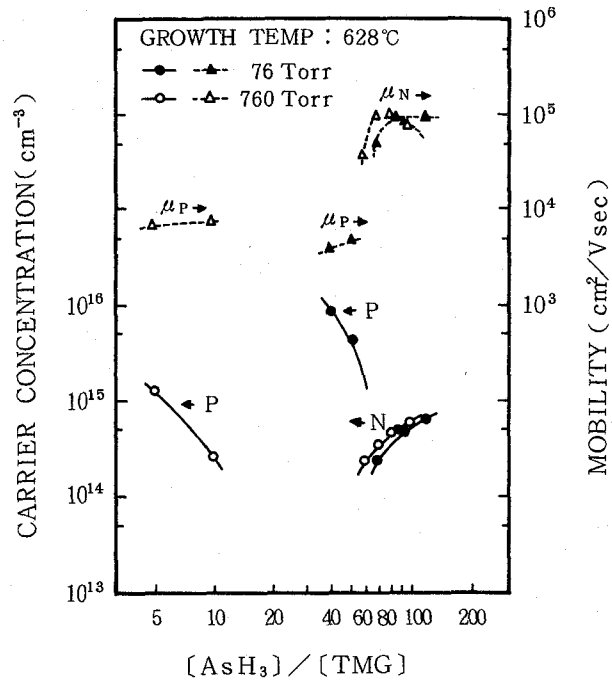


Fig. 4-6 Net carrier concentration and Hall mobility at 77 K versus $[\text{AsH}_3] / [\text{TMG}]$ for atmospheric and reduced pressure GaAs MOCVD.

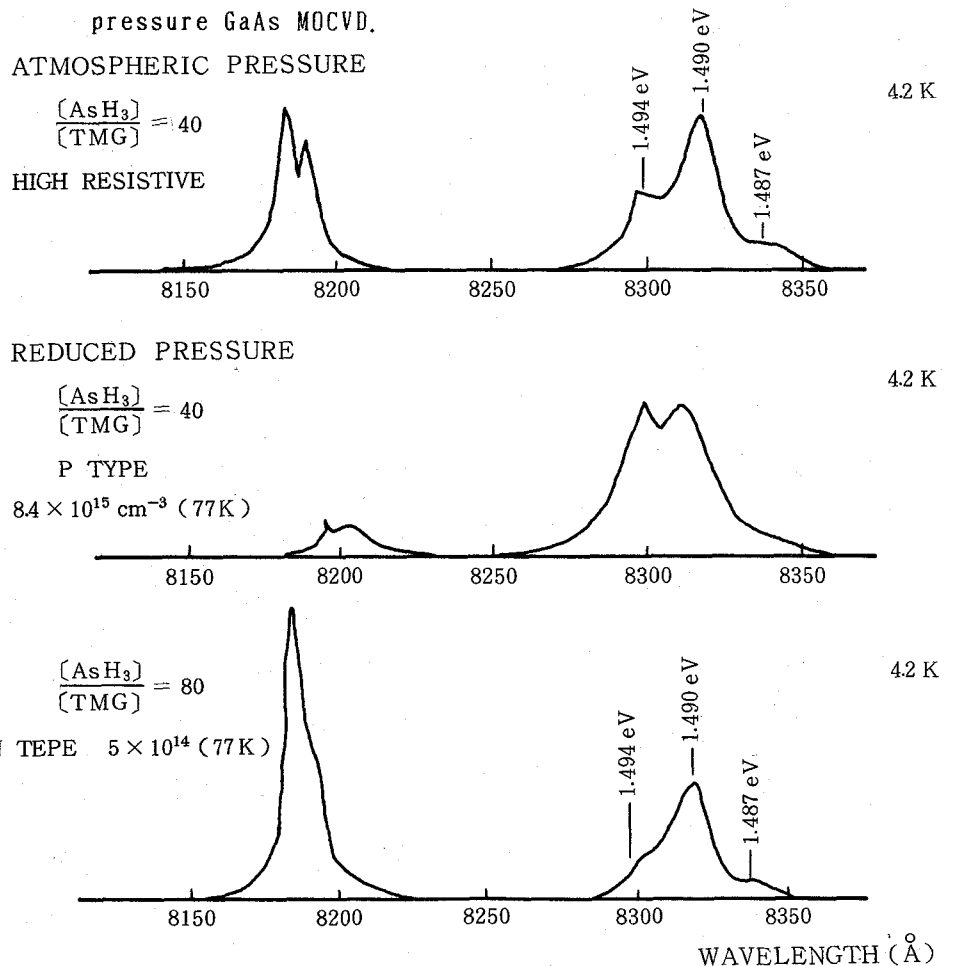


Fig. 4-7. Photoluminescence spectra.

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、 $[AsH_3] / [TMG] = 40$ 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 $[AsH_3] / [TMG]$ 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、 $[AsH_3] / [TMG]$ の低い領域で炭素アクセプターの取り込みが著しいが、 $[AsH_3] / [TMG]$ を増加して行くことにより、常圧成長と変わらない高純度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 $[AsH_3] / [TMG]$ 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。 $[AsH_3] / [TMG]$ 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 $[AsH_3] / [TMG]$ 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定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る。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、Fig. 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 $[AsH_3] / [TMG]$ 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Ga空孔と反応してドナーを形成し，減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

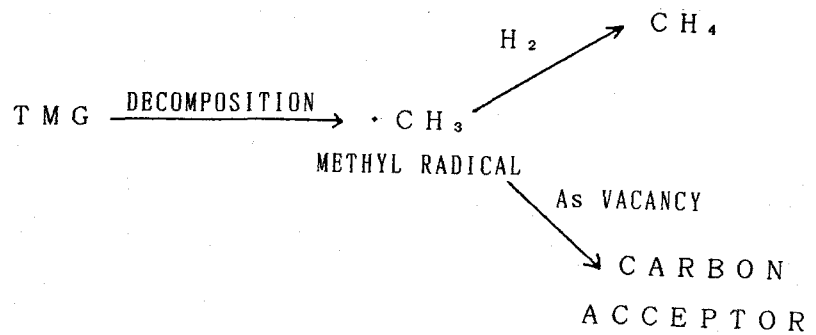
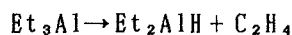


Fig. 4-8. Carbon incorporation mechanism.

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AsH₃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

AlGaAs 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，AlGaAs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。AlGaAs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AlGaAs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，AlGaAs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-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Ⅲ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⁾



アルミニウムカーバイトの副生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、しかも低い活性化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Al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 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ エピタキシャル層の回折角度差 $\Delta\theta$ GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ が比例するとして求めた。¹⁸⁾

Table. 4-3 にアンドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の成長条件を示した。

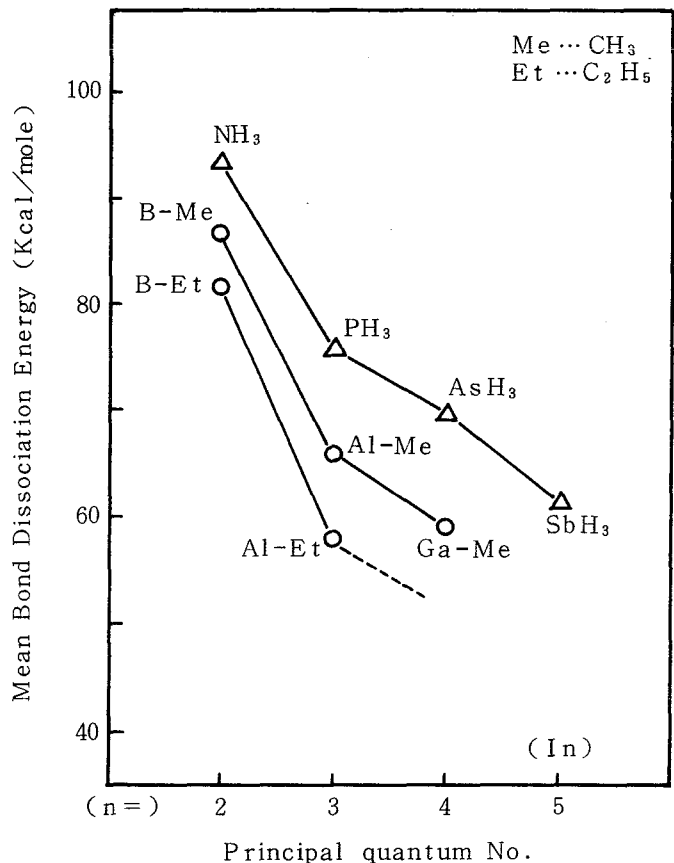


Fig.4-9. Mean bond dissociation energy.

Table.4-3. Growth condition for $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ using TMG and TMA

| | | |
|---|------------------------------------|----------------------|
| TMG (-12℃) | 1.6 cc/min | } Standard condition |
| TMA (20℃) | 1.1 cc/min | |
| AsH ₃ (20%, H ₂ base) | 120 cc/min | |
| Total flow rate | 10 l/min | |
| Growth temperature | 650℃ | |
| Reactor pressure | 80 Torr | |
| [TMG] | 4.8×10^{-5} mole fraction | |
| [TMA] | 9.0×10^{-6} mole fraction | |
| [AsH ₃] | 2.3×10^{-3} mole fraction | |
| [TMA] / ([TMG] + [TMA]) | 0.16 | |
| [AsH ₃] / ([TMG] + [TMA]) | 40 | |
| Al solid composition | 0.30 | |
| Growth rate | 5.0 Å / sec | |

この表で T M A の mole fractionは，T M A を単量体であると仮定して求めた。

Table.4-4 に， $[\text{AsH}_3] / ([\text{TMG}] + [\text{TMA}]) = 15, 40$ および 80 で成長したアンドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の電気的特性を示した。 $[\text{AsH}_3] / ([\text{TMG}] + [\text{TMA}])$ 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， $[\text{AsH}_3] / ([\text{TMG}] + [\text{TMA}])$ 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 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

| $[\text{AsH}_3] / ([\text{TMG}] + [\text{TMA}])$ | Conduction type | Carrier concentration (cm^{-3}) | Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) |
|--|-----------------|--|--|
| 15 | p | 4.3×10^{18} (77 K) | 105 (77 K) |
| 40 | Semi-insulating | ————— | ————— |
| 80 | Semi-insulating | ————— | ————— |

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

Table, 4-5. Impurities in organometallic compounds.

| Impurity | TMG | TMA | TEG | TBA |
|----------|-----|-----|-----|-----|
| 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 |

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、メチル系に比べ蒸気圧が低い

ため、高温でバブリングすることにより、供給量をかせぐ方法が考えられる。

しかしこの方法は、高純度成長にとって好ましくない。すなわち、高温に保持された有機金属原料から、不純物である有機ケイ素化合物も、いっしょに運ばれ

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

| Compound | Boiling point (°C) |
|--------------------|--------------------|
| $(C_2H_5)_4Si$ | 154 |
| $(C_2H_5)_3SiH$ | 107~109 |
| $(C_2H_5)_2SiH_2$ | 56~57 |
| $(C_2H_5)_3SiCl$ | 143~145 |
| $(C_2H_5)_2SiCl_2$ | 129 |
| $(C_2H_5)SiCl_3$ | 99 |
| TEA | 187 |
| TEG | 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が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. | [AsH ₃] / [III] | x | Conduction type | Carrier conc. (cm ⁻³) | Mobility (cm ² /V sec) |
|------------------|-----------------------------|------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| TEG(20℃)TEA(60℃) | 10 | 0.28 | n | 2.15 × 10 ¹⁷ | 1706 |
| | 5 | 0.31 | n | 9.94 × 10 ¹⁷ | 1548 |
| TEG(0℃)TEA(40℃) | 23 | 0.53 | n | 1.58 × 10 ¹⁶ | 1502 |
| TEG(-5℃)TEA(20℃) | 23 | 0.32 | n | 3.57 × 10 ¹⁶ | 1840 |

Table. 4-8. Growth condition for Al_{0.3} Ga_{0.7} As using TEG and TEA

| | | |
|---|---------------------------------------|----------------------|
| TEG(-5℃) | 45.7 cc/min | } standard condition |
| TEA(20℃) | 36.5 cc/min | |
| AsH ₃ (20%, H ₂ base) | 120 cc/min | |
| Total flow rate | 10 l/min | |
| Growth temperature | 650℃ | |
| Reactor pressure | 80 Torr | |
| [TEG] | 3.49 × 10 ⁻⁵ mole fraction | |
| [TEA] | 1.36 × 10 ⁻⁵ mole fraction | |
| [AsH ₃] | 2.3 × 10 ⁻³ mole fraction | |
| [TEA] / ([TEG] + [TEA]) | 0.28 | |
| [AsH ₃] / ([TEG] + [TEA]) | 46 | |
| Al solid composition | 0.30 | |
| | o | |
| Growth rate | 1.4 Å / 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

○ 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 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 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。

○ 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

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 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 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

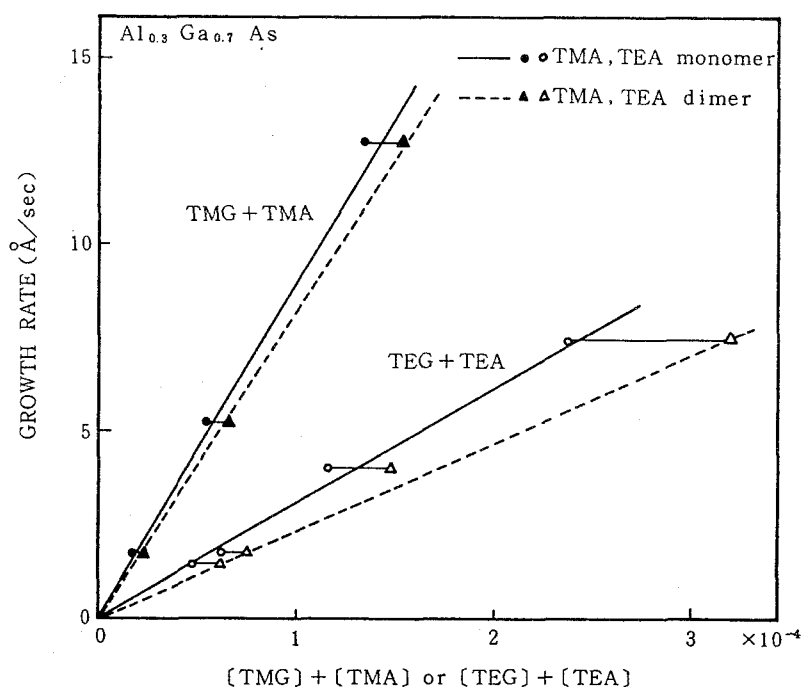


Fig. 4-10. Growth rates.

して ^{12}C 、 ^{28}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 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ 濃度比で(III = $\text{TMG} + \text{TMA}$ あるいは $\text{TEG} + \text{TEA}$)順次成長させた2000~3000Åの $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

からなる多層構造を持ったエピタキシャルウェハである。

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 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層中の炭素濃度の $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ 依存性を示した。

メチル系有機金属を用いた場合、 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ (III = $\text{TMG} + \text{TMA}$)が10~20の低い領域では 10^{18}cm^{-3} 近く炭素が取り込まれ、 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ が増すにつれ炭素濃度は、 10^{17}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、 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ (III = $\text{TEG} + \text{TEA}$)に依らず炭素濃度は約 10^{16}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。

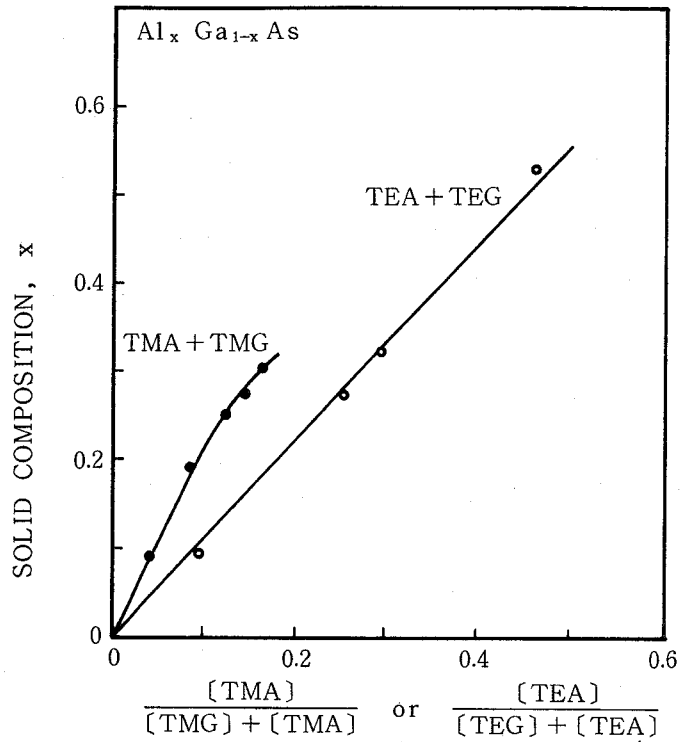


Fig. 4-11. Al solid-vapor phase distribution relations

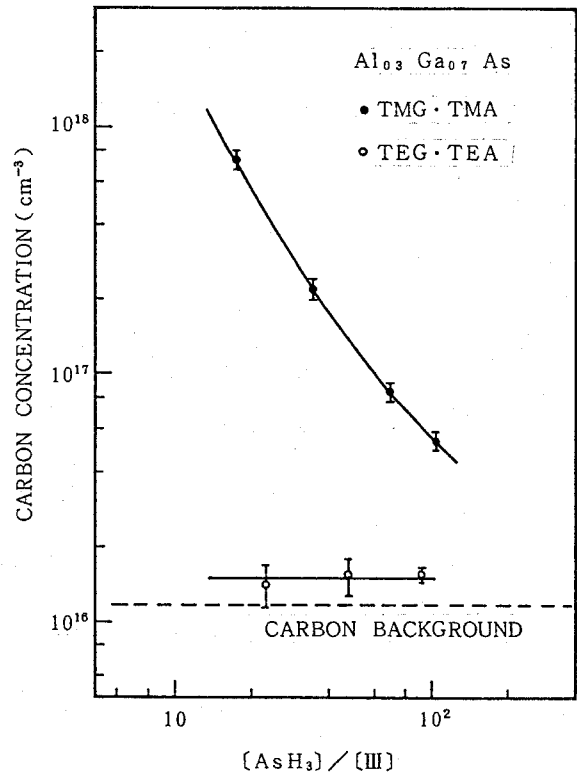


Fig. 4-12. Carbon concentrations in $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

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ド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、 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ 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 AsH_3 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 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ 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、 $4 \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ とメチル系の場合($1 \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)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のが難しいが、シラン(SiH_4)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 SiH_4 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、AlGaAs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 AsH_3 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℃、 $[AsH_3] / \{ [TMG] + [TMA] \} = 40$ で、半絶縁性GaAs基板の上に、アンドープ $Al_x Ga_{1-x} As$ ($x = 0.27 \sim 0.30$)、続いて、Siドープ $Al_x Ga_{1-x} As$ ($x = 0.27 \sim 0.30$)を成長させた場合の SiH_4 モル分率 $[SiH_4]$ と室温におけるキャ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 $5.0 \times 10^{16} cm^{-3}$ から $1.05 \times 10^{18} cm^{-3}$ の範囲でキャリア濃度と $[SiH_4]$ の関係はほぼ比例関係にあり、 $5 \times 10^{16} cm^{-3}$ 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。

$Al_{0.27}Ga_{0.73}As$ 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⁾

o 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、 $[SiH_4]$ との比例関係が観測された。

Fig. 4-14は、有機金属濃度、 SiH_4 濃度を一定にした時の、Siドーピング効率の $[AsH_3]$ 依存性を示したものである。 $[AsH_3]$ 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、 AsH_3 濃度、 SiH_4 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

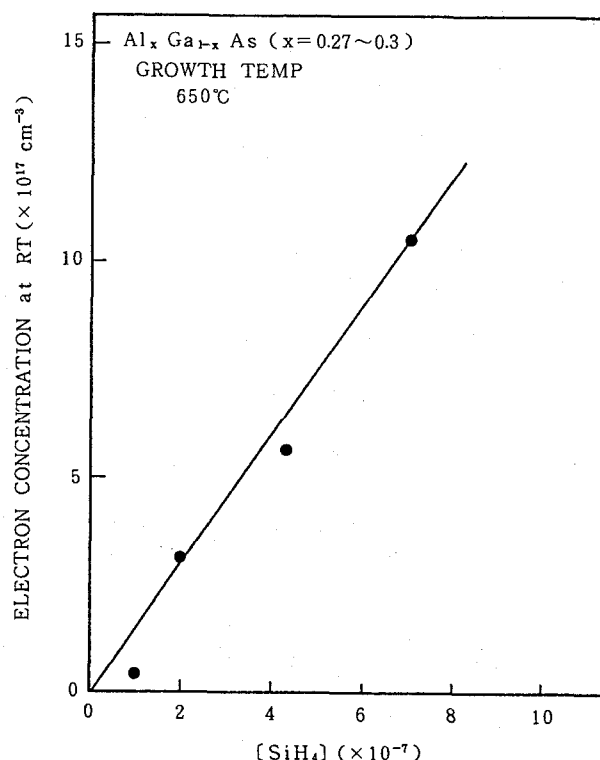


Fig. 4-13. Si doping in AlGaAs

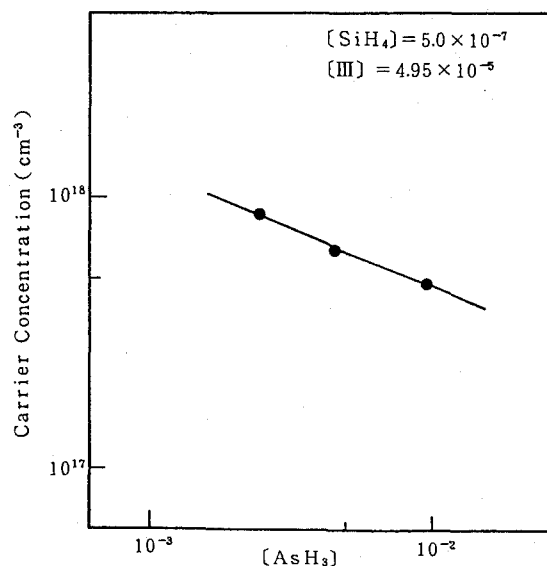


Fig. 4-14. The effect of $[AsH_3]$ on Si doping.

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。

○ 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、Al_{0.3}Ga_{0.7}As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Al_{0.3}Ga_{0.7}As層を2500Å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Al_{0.3}Ga_{0.7}As層を2500Å成長させた。この様子をFig. 4-16に模式的に示した。

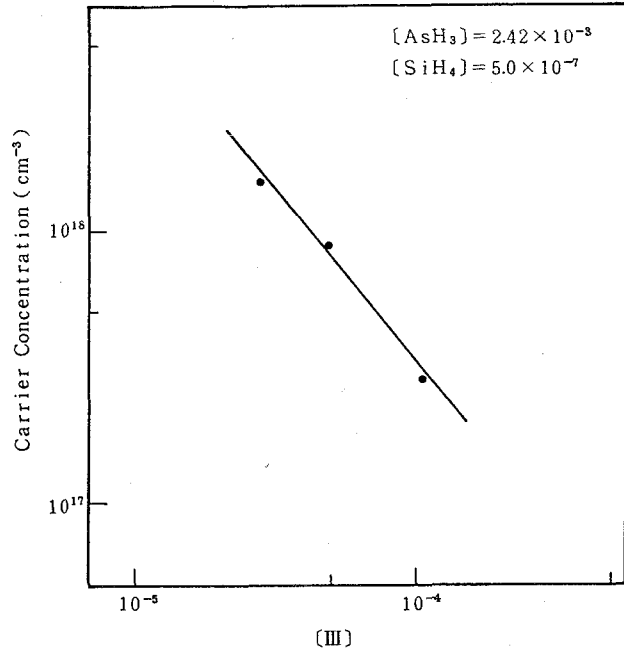


Fig. 4-15. The effect of [Ⅲ] on Si doping

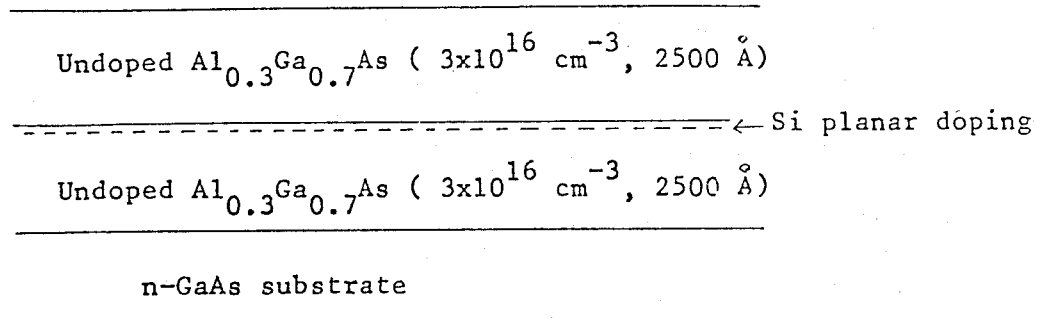


Fig. 4-16. Si planar doping.

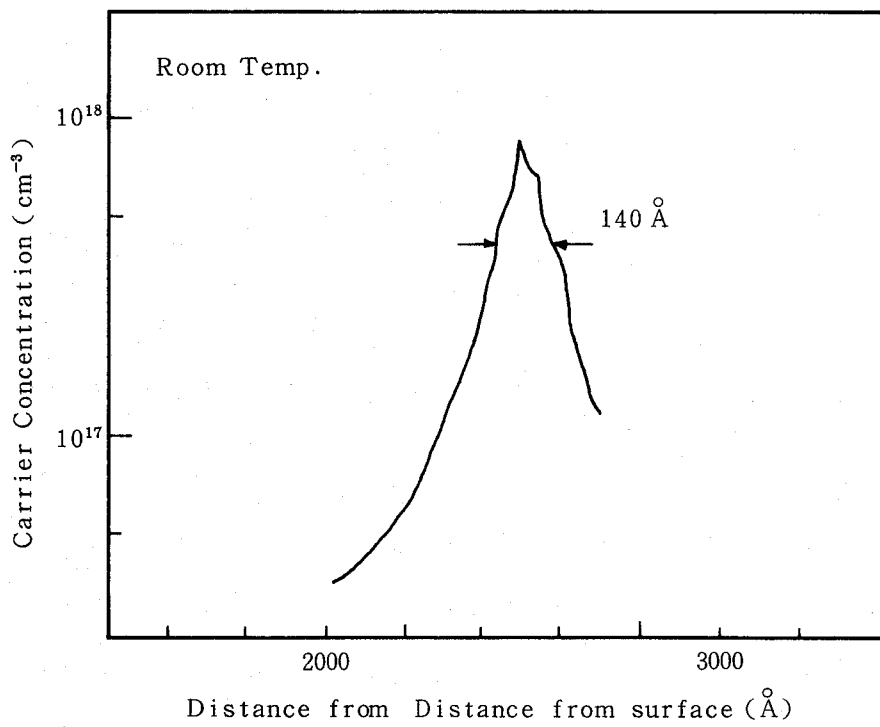


Fig. 4-17. C-V Profile

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 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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⁾

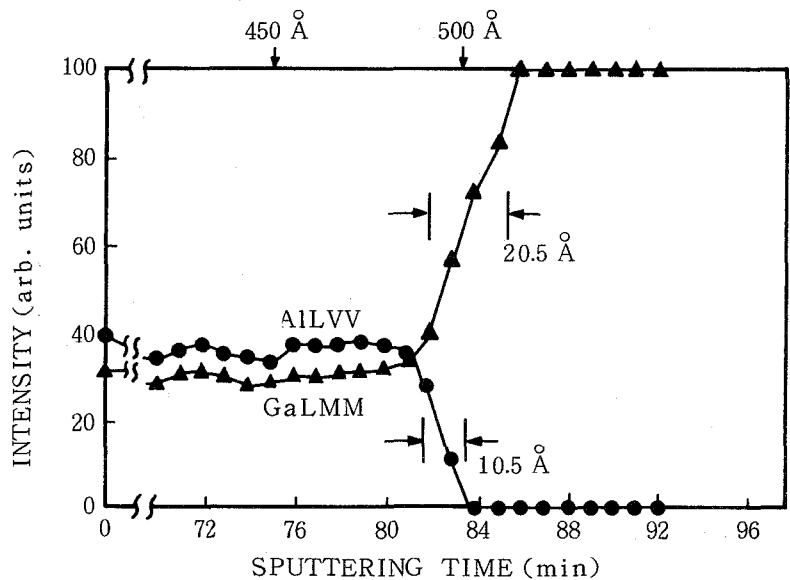


Fig. 4-18 Composition depth profile of GaAs/AlGaAs heterostructure using AES measurement.

アルミニウムについては、Al-LVV線を用いると脱出深さは5 Åである。²⁵⁾ Fig. 4-18にメチル系有機金属で作製した $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (500 Å) / GaAs (5000 Å) / 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0.5 KeV, 平均エッチング速度6 Å / 分, である。比較のためGaLMM線 (脱出深さ~15 Å) も用いた。測定の分解能をも含めて、実測の界面急峻度はAl-LVV線では、10.5 Å, Ga-LMM線では20.5 Åとなった。この差は、Al-LVV線とGa-LMM線脱出深さの差に相当し、真のGaAs/AlGaAsヘテロ接合界面急峻性は、6 Å以下すなわち3原子層以下という、MOCVD 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AlGaAs 3元混晶の純度に関題があった。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、ガス配管系を全溶接とし、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 |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| O ₂ in carrier gas | < 0.01 ppm | 0.5~1.0 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 ~ 10 ¹⁸ cm ⁻³ |
| Gas flow velocity | 60 cm / sec | 2 ~ 3 cm/sec |
| Gas exchange | < 0.1 sec | 10 sec |
| Growth rate | 1.0 Å / sec | 15 ~ 30 Å / sec |
| Abruptness in heterointerface | < 6 Å | 50 ~ 100 Å |

<参考文献>

- 1) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L225
- 2) L.L. Chang, L. Esaki, W. E. Woward and R. Ludeke:
J. Vac. Sci. & Technol. 10 (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.
116(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. 120(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 55 (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. 34 (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.

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の研究が目覚ま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、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 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 $5000 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ から約 $7000 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ （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（Field 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ヘテロ構造における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 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ からなる選択ドーピングヘテロ構造において、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ドーピング $\text{n-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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100Å前後であると考えられる、GaAs層には不純物がドーピングされていないので、高純度GaAs（不純物濃度 $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ）中に 10^{17}cm^{-3} も高濃度の電子を溜めるといことが実現されている。これらの電子はヘテロ

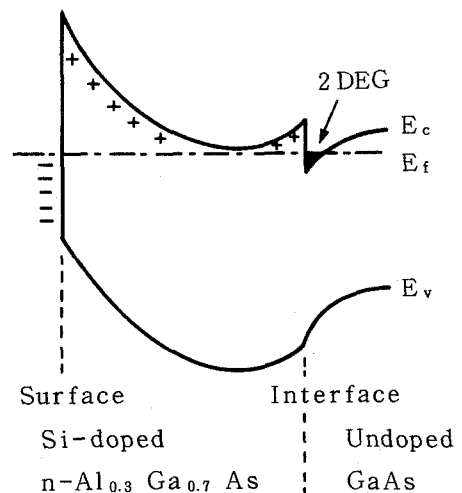


Fig. 5-1 Energy band diagram of selectively doped GaAs/n-AlGaAs heterostructure.

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、ドーピング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。

選択ドーピングヘテロ構造は、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 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、4.2Kの温度で45万 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 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、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、室温での相互コンダクタが300 ms/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MOCVD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、MOCVD法が原子オーダー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。

Table. 5-1 2DEG mobility.

| Research institute | Year | Growth method | Mobility at 77 K ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) | Mobility at 4.2 K ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) |
|--------------------|--------------------|---------------|--|---|
| Rockwell | 1981 ³⁾ | MOCVD | 45,000 | |
| Thomson | 1982 ⁴⁾ | MOCVD | | 162,000 |
| CSP | | | | |
| NEC | 1983 ⁵⁾ | MOCVD | 34,000 | |
| E. C. L | 1983 ⁶⁾ | MOCVD | 56,000 | |
| Hitachi | 1983 ⁷⁾ | MOCVD | 45,000 | |
| Fujitsu | 1983 ²⁾ | MBE | 180,000 | 2,120,000 |

5.2 メチル系有機金属を用いた選択ドーピングヘテロ構造のMOCVD成長

作製した選択ドーピング (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 アンダードーピングGaAs層の純度の影響

Table. 5-2 に
 $[AsH_3] / [TMG]$
 = 10, 28, 56および
 80で成長したアン
 ダードーピングGaAs層の電
 気的特性を示した。

$[AsH_3] / [TMG]$
 = 80で, 77Kの温
 度での電子移動度

として, $106,000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ の非常に高い値が得られている。

2次元電子ガスは, アンダードーピング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GaAsでは, 半絶縁領域からn型層へ変化する $[AsH_3] / [TMG]$ 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 $[AsH_3] / [TMG] = 56$ 付近で最小になると考えられる。

Fig. 5-3, 5-4に, アンダードーピングGaAs層を成長させる時の $[AsH_3] / [TMG]$ をそれぞれ28, 56とした時の選択ドーピングヘテロ構造におけるシートキャリア密度(N_s)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 $[AsH_3] / [TMG]$ 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 N_s 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 $50,000 \sim 55,000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であり, $[AsH_3] / [TMG]$ を28から56に変化させることにより, アンダードーピング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

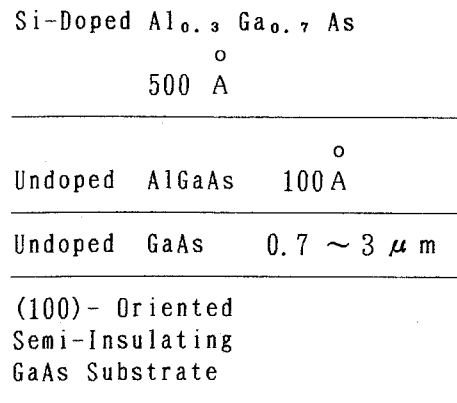


Fig. 5-2 Schematic diagram of SD GaAs/ n-AlGaAs heterostructure.

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 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$) |
|-----------------------------|-----------------|---|---|
| 10 | P Type | 1.22×10^{15} | 6730 |
| 28 | Semi-insulating | — | — |
| 56 | Semi-insulating | — | — |
| 80 | N Type | 9.88×10^{13} | 106400 |

$[\text{AsH}_3] / [\text{TMG}] = 80$ の場合も、 $N_s = 7.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 、 $\mu = 52,000 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と二次元電子ガス移動度の改善は見られなかった。

o アンダープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ スペーサ層の純度の影響

アンダープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ スペーサ層は、Siドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ スペーサ層中のイオン化不純物により二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、直接二次元電子ガスと接触するため、この層の純度も二次元電子ガス移動度に影響を与えると考え

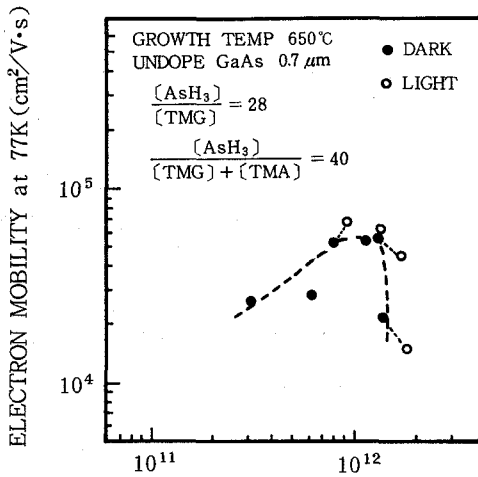


Fig. 5-3. 2DEC mobility vs. N_s at 77K

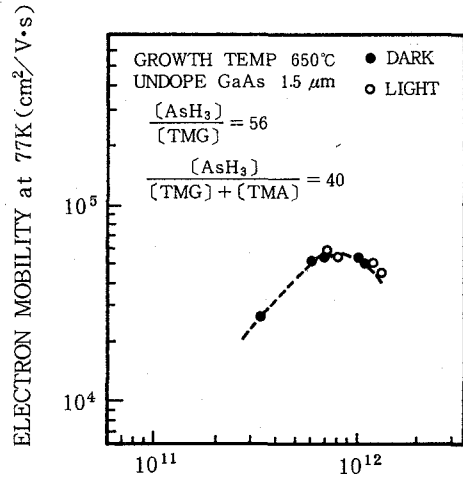


Fig. 5-4. 2DEC mobility vs. N_s at 77K

られる。特にメチル系有機金属を用いて成長した AlGaAs 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 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ ($\text{III} = \text{TMG} + \text{TMA}$) が低い程大きい。Fig. 5-5 はアンダープ

$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 成長時の $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ を80と Fig. 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 N_s と二次元電子

ガス移動度の関係を示した。 $N_s = 8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ で80,000 ~ 90,000 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と大幅な二次元電子移動度の改善が見られた。Fig. 5-6 は、二次元電子移動度のスペーサ層成長時の $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ 依存性を示した。 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ を増加して行くにつれ、二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ダー

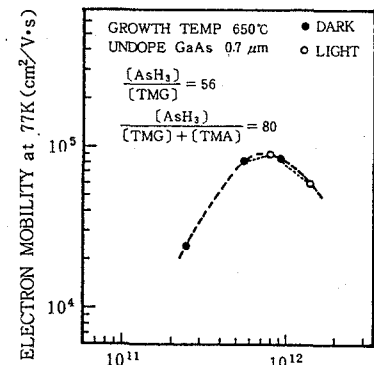


Fig. 5-5. 2DEC mobility vs. N_s at 77K

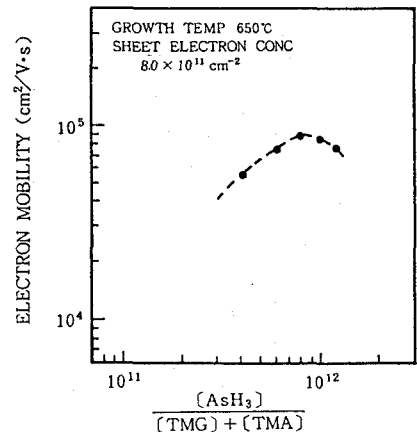


Fig. 5-6. 2DEC mobility vs. $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ for AlGaAs growth.

ブ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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 N_s の温度変化を示した。室温, 77K, 4.2Kの温度での N_s , 電子移動度はそれぞれ $1.1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$, $6,800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (室温) $7.2 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, $83,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (77K) $6.9 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, $150,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (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、50K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 N_s 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、 $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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 ($= 6.9 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$) と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、 N_s 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。 $N_s = 7.8 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ で $180,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の最大の2次元電子ガス移動度を示し、それ以上 N_s 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

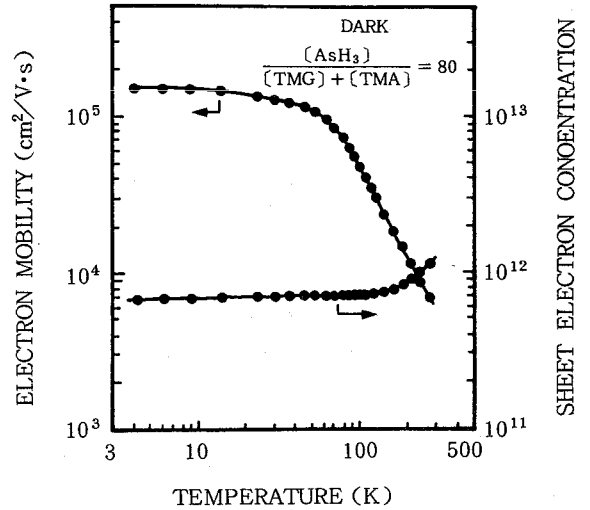


Fig. 5-7. Temperature dependence of both N_s and 2DEG mobility.

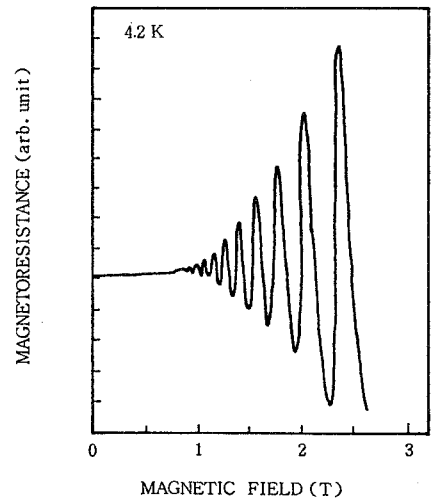


Fig. 5-8. Schubnikov de Hass oscillation.

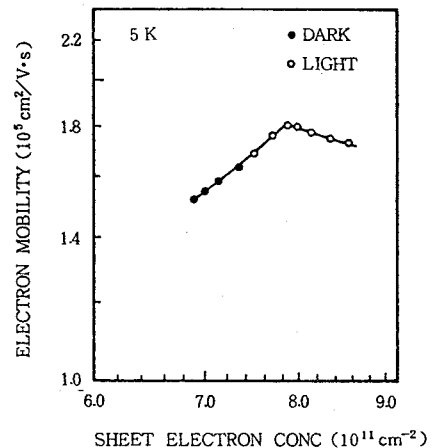


Fig. 5-9. 2DEG mobility vs. N_s at 5K.

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ピングヘテロ構造における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ピングヘ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ピングヘテロ構造のMOCVD成長

TMGを用いたアンドーピング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、アンドーピングGaAs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 N_s を $8.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ と固定して、アンドーピング $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ スペーサ層を成長させる時の $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ ($\text{III} = \text{TEG} + \text{TEA}$)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、 $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ が40以下の低い領域でも2次元電子ガス移動度として $100,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 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ピング $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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 Åから200 Å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、 N_s と2次元電子ガス移動度の温度変化を示している。 $N_s = 5.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ で、2次元電子ガス移動度として77Kの温度で $154,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、2Kの温度で $445,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の値が得られた。さらに光照射によって $N_s = 8.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ で $510,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 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。

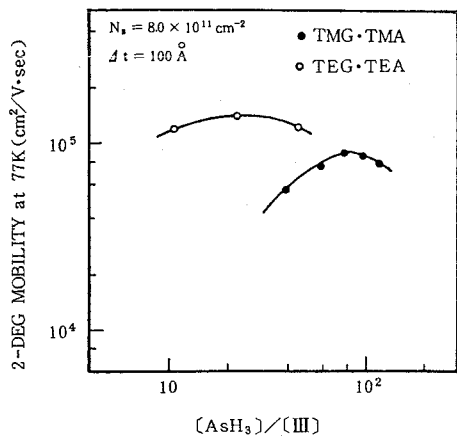


Fig. 5-10. 2DEG mobility at 77K vs. $[\text{AsH}_3] / [\text{III}]$ for AlGaAs growth.

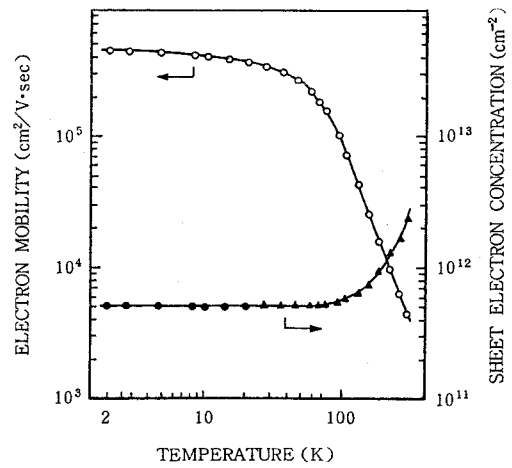


Fig. 5-11. Temperature dependence of both N_s and mobility.

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。

選択ドーピングヘテロ構造において、Siのドーピング量が一定の時、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、アンドーピング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Fig. 5-12に示した。

試作したエンハンスモードのFET構造をFig. 5-13に示す。ゲート長は $1\mu\text{m}$ 、ゲート幅は $50\mu\text{m}$ 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-

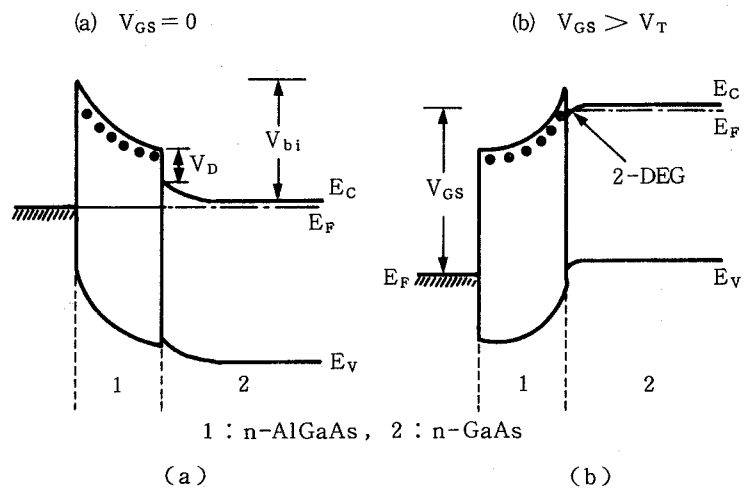


Fig. 5-12. Energy band diagrams of enhancement-mode FET.

ト (Au/Ti/Ni) は、
 N-Al_{0.3}Ga_{0.7}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
 0.3Ga0.7As層の
 厚さが調整されて
 いる。

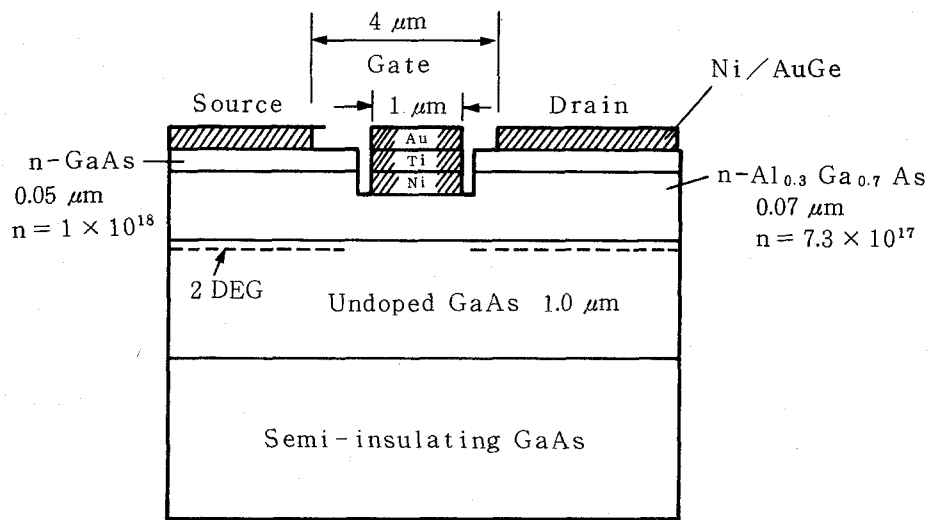


Fig.5-13. A schematic cross section of enhancement-mode FET.

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2mA/div, ドレ
 イン電圧は1V/
 div, ゲート電圧
 は、0.2V/step
 である。この図か

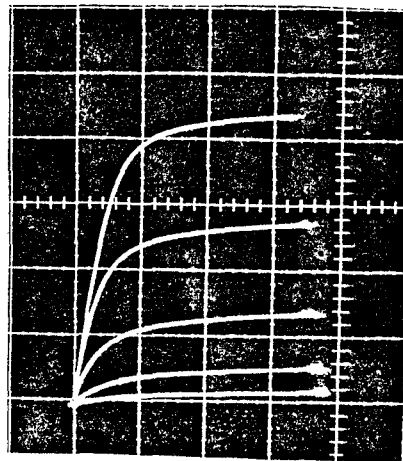


Fig.5-14. Drain characteristics of an enhancement-mode FET.
 Scale: Drain current, 2mA/div, Drain voltage, 1V/Div, Gate
 voltage, 0.2V/step.

ら、ゲート電圧 V_{GS} を増加した時のドレイン電流 I_{DS} の増加から、相互コンダクタンス g_m ($= dI_{DS} / dV_{GS}$) 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 L_g , 1μm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MOCVD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MOCVD法が，
微細ヘ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。

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

| L_G (μm) | g_m (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. |

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 $15\text{万 cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ，

液体ヘリウム温度(4.2K)で45万 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 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MBE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1 μm での相互コンダクタンス g_m 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、原子オーダー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. 29 (1979) 705.
- 2) S. Hiyamizu, J. Saito, K. Nanbu and T. Ishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. 22
(1983) L609.
- 3) J. J. Coleman, P. O. Dapkus and J. J. J. Yang :
Electron. Lett. 17 (1981) 606.
- 4) S. D. Hersee, J. P. Hirtz, M. Baldy and J. P. Duchemin :
Electron. Lett. 18 (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. 21 (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 $1.6\ \mu\text{m}$ 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、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(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、特に選択ドーピング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 $1.6\ \mu\text{m}$ 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、AlGaAs 3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 10^{16}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 $15\text{万cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (77K), $45\text{万cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (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 $1\mu\text{m}$ での相互コンダクタンスが室温で 330ms/mm 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、量産性に優れた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法が原子オーダー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、F E T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、S I M S分析およびA E S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齊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. 19 (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. 19 (1980) L641 (第2章関連)
- 4) N. Kobayashi and Y. Horikoshi
Semiconductor Materials for 2 ~ 4 μ m Region Optial Sources and Room
Tempertature Operation of InGaAsSb/AlGaAsSb DH Lasers
Proceedings 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_xAs_{1-y}Sb_y 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_xSb_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_xAs_{1-y}Sb_y
Quaternary System
Jpn. J. Appl. Phys. 21 (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 Abstracts of 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. 20 (1984) 887 (第4章および第5章関連)

11) N. Kobayashi and T. Fukui

MOCVD Growth of $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ Lattice-Matched to GaAs and $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ -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 μm InGaAsP/InP DH Laser with Optical Waveguide Structure

Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1005