



Title	有機金属気相成長法によるInGaAsの成長
Author(s)	止境, 伸明; Tomesakai, Nobuaki; 大内, 敦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 136, 89-97
Issue Date	1987-07-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42040">https://hdl.handle.net/2115/42040</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	136_89-98.pdf



## 有機金属気相成長法による InGaAs の成長

止 境 伸 明    大 内        敦        大 塚 俊 介  
池 田 英 治    大 野 英 男    長 谷 川 英 機

(昭和62年3月31日受理)

### Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Growth of InGaAs

Nobuaki TOMESAKAI, Atushi OHUCHI, Shunsuke OHTSUKA

Eiji IKEDA, Hideo OHNO, Hideki HASEGAWA

(Received March 31, 1987)

#### Abstract

InGaAs layers are grown on InP substrates by metal-organic vapor phase epitaxy. From X-ray diffraction spectrum, Hall effect measurement, and surface morphology, it was shown that the intermittent bubbling of trimethylgallium, the source material of Ga, results in non-uniform composition of the growth direction of InGaAs.

To overcome this unwanted phenomena, a mixing cylinder is inserted in the supply line of group III material. It was shown that the surface morphology and electron mobility are dramatically improved by inserting the cylinder. The highest mobility so far obtained is 34,000 cm<sup>2</sup>/V. sec with an electron concentration  $n=3.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  at 77K.

#### 1. 緒 言

最近 Si に代わる半導体材料として、III-V 族化合物半導体への期待が高まっている。III-V 族化合物半導体は、三種類以上の元素から成る混晶半導体を成長することが可能という特長がある。混晶半導体の中で InP 基板に格子整合した In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As は以下の特長を有する。

(a) 禁制帯幅が 0.75 eV (波長 1.65 μm) である。

(b) Littlejohn らの理論計算<sup>1)</sup>によれば In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As は、GaAs, InP に比べ室温における電子移動度が大きく、電子のピーク速度も大きい。

(a)の特長は、光ファイバーの損失が最小となる波長が 1.55 μm 付近であることから、In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As が長距離光通信システム(波長 1.3~1.6 μm)における光検出器用材料として有用であることを示している<sup>2)</sup>。(b)の特長は In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As が超高速デバイス用材料としても有望であることを示している。

このようなすぐれた特長を持つ In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As の結晶成長が種々の方法を用いて行なわれている。その代表例として、液相エピタキシャル (LPE) 法、分子線エピタキシャル (MBE) 法などがあ

げられる。それらの方法に加え、最近、III族元素のアルキル化物とV族元素の水素化物の熱分解反応を利用した有機金属気相成長法 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) が注目を浴びている。MOVPE 法は次のような特長を持っている。

- (i) 成長膜厚, キャリア密度, 混晶組成の制御性・再現性が優れている。
- (ii) 混晶組成分布及び不純物濃度分布を急峻にできる。
- (iii) 成長速度が非常に広い範囲 (数 Å/sec~数 μm/min) にわたって制御可能である。
- (iv) 結晶成長の行われる基板領域のみを一定温度に制御すればよく, 装置の構成を簡単にでき, 大面積基板を用いたエピタキシャル成長が可能である。

本研究の目的は, 次のような特長をもつ MOVPE 法を用い, InP 基板上に高純度の InGaAs を制御性, 再現性によくエピタキシャル成長することである。

本研究で得られた主要な結果は次の2点である。

- (1) III族有機金属の間欠的な反応炉への流入が, 成長層の電気的特性及び表面モロロジに悪影響を及ぼすことを明らかにした。
- (2) III族有機金属の混合により, III族原料の定常的供給を可能とし, 高純度の InGaAs 成長層が得られることを示した。

InGaAs の MOVPE 成長には縦形常圧反応炉を用いた。また, 成長層の組成比の評価には X 線回折を用い, 電気的特性の評価は Van der Pauw 法による Hall 効果測定を行った。InGaAs/InP 界面の酸素の有無を判断するために XPS (X-ray Photo emission Spectroscopy) を用いた。表面モロロジの観察にはノマルスキー型干渉顕微鏡を用いた。

## 2. 使用原料と成長システム

### 2.1 使用原料

本研究で用いたIII族有機金属とV族水素化合物を次に示す。

- (i) III族有機金属       $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  [Trimethylgallium: TMG]  
                          $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  [Trimethylindium: TMI]
- (ii) V族水素化合物     $\text{AsH}_3$       [Arsine]

TMG は,  $-11.5^\circ\text{C}$  (飽和蒸気圧 35 mmHg: 液体) で使用した。TMG は水素をキャリアガスとして, バブリング (3 SCCM) することにより, 水素に飽和した TMG を反応炉へ導入している。一方, In のソースとしては TMI を用いた。TMI は  $20^\circ\text{C}$  (飽和蒸気圧 1.36 mmHg: 固体) で使用した。TMI は TMG と異なり使用温度において固体であるため, 水素ガスのバブリングではなく, キャリア水素ガスに TMI を昇華させる方法により, 反応炉に TMI を送っている。(図-1)

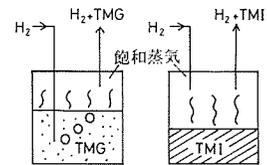


図-1 III族有機金属

MOVPE 法における In のソースとしては常温で液体である TEI [Triethylindium:  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ] が用いられた報告がある<sup>3)</sup>。しかし, TEI は V 族水素化合物と中間反応を起こすため組成制御が難しい。この中間反応を抑え高純度な成長層を得るために種々の工夫が施されているが, そのために装置の構成が複雑になるなどの欠点を生ずる。このため本研究では In のソースとして  $\text{AsH}_3$  との中間反応がないと考えられる TMI を用いた。

V 族原料として用いられる  $\text{AsH}_3$  は非常に毒性が強くその取り扱いには細心の注意を要するため, As の原料としては常温で液体の  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  のような有機金属を用いることも考えられる。し

かし、現在の段階では As の水素化合物の方が高純度であるため、本研究では  $A_3$  原料として  $H_2$  希釈の 10%  $AsH_3$  を用いた。

## 2.2 成長システム

本研究で使用した MOVPE 成長システムの概略図を図-2 に示す。大別すると、ガス制御系、反応系、排気系から成る。

ガス制御系は使用するガスの流量の制御及び切り換えを行う。また III 族ソースの有機金属バンプラを収納している。使用するガスは ON/OFF の空気圧制御バルブで切り換えを行っており、流量調節は主に、流量の制御性、再現性に優れたマスフローコントローラ (MFC) で行っている。III 族ソースの有機金属バンプラは、電子恒温槽に入れられており、バンプラの温度を制御することにより有機金属の飽和蒸気圧の制御を行っている。また各原料ラインは、反応炉に導入するラインと、それをバイパスとして排気系に通じるラインを設けてある。これは多層成長や、ドーピングの切り換え時にガスの置換を素早く行い、急峻な混晶組成及び不純物濃度分布を得るためのものである。

反応系は、反応炉と高周波誘導加熱装置から成っている。また反応炉は石英製の反応管と基板をセットするカーボン製のサセプタとに分けられる。反応炉は縦型であり反応管壁は二重になっている。その二重の管壁の間に冷却水を流して (コールドウォール方式) 管壁の内側での反応を抑制している。基板の加熱方法としてはサセプタのみを加熱でき反応管壁における反応を抑えられるという点から高周波誘導加熱を用いた。

排気系には、反応系からの排気ガスの微粒子を取り除くフィルタと、その後有毒ガスを完全に除去するため固体吸着剤が取り付けられている。また安全のため、成長装置を各ブロックごとに局所排気し、 $AsH_3$  の許容濃度 0.05 ppm まで検出可能なアルシンディテクターで  $AsH_3$  のリーク及び固体吸着剤の排気ガスの  $AsH_3$  濃度をモニターしている。

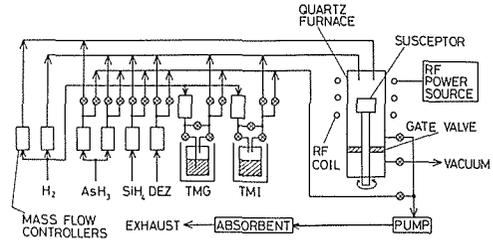


図-2 MOVPE 成長システム

## 3. InP 基板上への InGaAs の成長

### 3.1 基板前処理

成長に用いた基板は面方位 (100) から (110) 方向へ  $2^\circ$  ずれた半絶縁性基板 ( $Fe$  doped  $\rho > 1 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ ) を用いた。その基板を、アセトン、メタノールの順に各々数分間超音波洗浄し脱脂した後、超純水で水洗いをする。その後、 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$  のエッチング液 (約  $70^\circ C$ ) で 1 分間エッチングし、超純水でエッチングを停止した後、乾燥窒素中で乾燥後直ちに反応炉にセットする。

### 3.2 InP 基板の $AsH_3$ 中熱処理

InP 基板上に InGaAs を成長する際 InP 基板の酸化膜を取り除かなければならない。本研究では InP 基板を  $AsH_3$  中で 5 分間熱処理することにより InP 基板上の酸化膜を取り除いた。その場合、熱処理温度が高過ぎると基板から V 族元素の P が抜け熱劣化を生ずる。そのような表面に成長した成長層の電気的特性及び表面モロジは格段に悪化してしまう。したがって基板表面の酸化膜を取り除き、なおかつ熱劣化を起こさない基板温度を見つけ出さなければならない。その方法として、InP 基板を各温度で熱処理し表面モロジを観察する方法を用いて、基板が熱劣化する

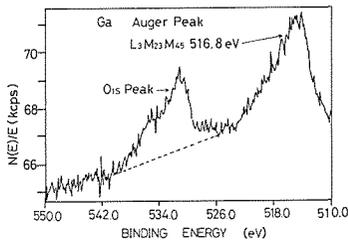


図-3(a) XPS による酸素測定  
(InGaAs 成長層中)

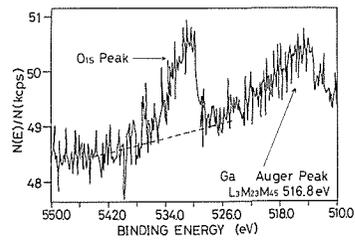


図-3(b) XPS による酸素測定  
(InGaAs/InP 界面)

下限の温度を求めた。基板温度 600℃ 以上では InP 基板に楕円形の熱劣化が見られたが、600℃ 以下ではそのような熱劣化は見られなかった。この結果から InP の  $\text{AsH}_3$  中熱処理の基板温度は 600℃ 以下でなければならないことが明らかになった。次に InP 基板の酸化膜が  $\text{AsH}_3$  中 5 分間の熱処理によって除去されているか否かを調べなくてはならない。その方法として、実際に InP 基板に InGaAs の結晶成長を行い、その試料を Ar スパッタエッチングを行いながら XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) 測定を行う方法を用い InGaAs/InP 界面の酸素の測定を行った。試料は 550℃ で InP 基板上に 500 Å の結晶成長を行ったものを用いた。図-3(a) に InGaAs 成長層中、(b) に InGaAs/InP 界面の XPS スペクトルを示す。図-3(b) に示すように InGaAs/InP 界面の酸素の量が InGaAs 成長層中に比べ少なくなっている。この原因として Ar スパッタエッチングが試料面内で均一でないためスパッタエッチングで取りきれなかった InGaAs 表面の酸素が検出されることが考えられる。図-4 に表面からの深さと酸素のピークの大きさを示す。仮に InP 基板の酸化膜が除去されなかったとすると InGaAs/InP 界面で酸素のピークの増加が認められると考えられるが、図-4 を見ると酸素のピークは単調に減少している。このことから酸素が InGaAs/InP 界面に局在しているとは考えられない。したがって基板温度 550℃ 以上の InP 基板の  $\text{AsH}_3$  中熱処理によって、InP 基板上の酸化膜が除去されていることが明らかになった。前述した InP の熱劣化が起こる基板温度と考え合わせると、InP 基板上の酸化膜を除去し、なおかつ熱劣化を起こさない基板温度は 550℃ 以上 600℃ 以下と考えられる。

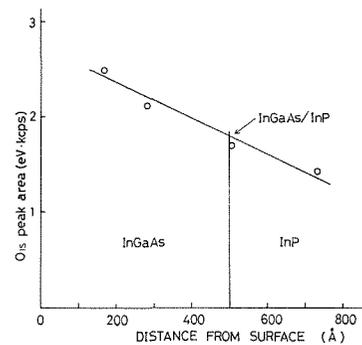


図-4 深さ方向の酸素量の変化

### 3.3 III族有機金属の混合

MOVPE 法により結晶成長を行う際に TMG などのような液体をバブリングして原料を供給する場合、キャリアガス流量が少ないと、バブリングが間欠的にしか行なわれないことが報告<sup>4)</sup>されている。図-5 は TMA バブラのバブリング音の時間変化である。スパイクがバブリングに対応しており、バブリングが起っていない休止期間があることが明らかであり、有機金属が有機金属バ

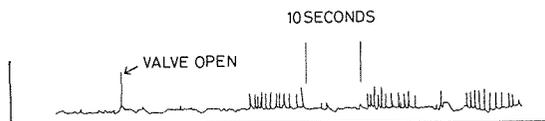


図-5 TMA バブラのバブリング音の時間変化

ブラから供給されない休止期間は 10 秒にもおよぶ。本研究において III 族有機金属として、液体の TMG を使用しているのも同様な現象が起ることが考えられる。一方 In ソースとして TMI を用いているが、TMI は使用温度において固体であり昇華した有機金属をキャリア水素ガスで運ぶので供給量の時間的変動はないと考えてよい。

本研究のように混晶半導体の結晶成長を行う際にこのような現象が発生した場合、組成比の変化が起きると考えられる。図-6 は反応炉内の気相組成比の変化を模式的に表した図である。

TMI は一定の濃度で反応炉に供給され、TMG はバブリング休止時間は設定値より少ない量しか反応炉に供給されず、バブリングが起きている時間帯は設定値よりも過剰の TMG が反応炉に供給されている。このような気相組成比の変化が生じると成長層は、InAs リッチの InGaAs と GaAs リッチの InGaAs が層状に成長する。このため、InGaAs 成長層の移動度が低く、表面モロロジが悪いことが予想される。

そこで液体で使用する有機金属の間欠的な供給を改善し、時間的に一定となるようにしなければならない。その方法として、TMG バブラに送る水素流量を多くする方法がある。つまり、TMG バブラに多量のキャリア水素を送り、TMG のバブリングの間隔を短くすることにより、TMG バブラからの間欠的な有機金属の供給を防ぐことが出来る。しかし InP に格子整合を取るため TMG, TMI の水素流量を設定し成長を行おうとすると、TMG の水素流量の増加に従い TMI の供給量を増加しなければならない。TMI の供給量を増加させる方法には次の 2 つの方法がある。

- (1) TMI シリンダに送る水素流量を増加する。
- (2) 水素流量を変えずに、TMI シリンダの温度を上げて飽和蒸気圧を上げる。

(1)の方法を用いる場合、水素流量と TMI の供給量が比例しなくなる危惧が生ずる。つまり、TMI は固体で使用し、昇華した TMI をキャリア水素によって反応炉に供給する方法を用いているが、その際、キャリア水素が非常に多くなると TMI の水素への昇華が不十分で、未飽和のまま反応炉に導入される。水素流量により水素に含まれる TMI の量が変化するという現象が生ずると、成長層の組成比の制御が複雑になる。(2)の方法は TMI シリンダに送るキャリア水素ガスの流量を変えずに TMI シリンダの温度を上げる方法である。本研究では TMI シリンダの温度は 20℃ において使用したが、シリンダの温度を 20℃ 以上にすると TMI の流れる配管系を TMI シリンダの

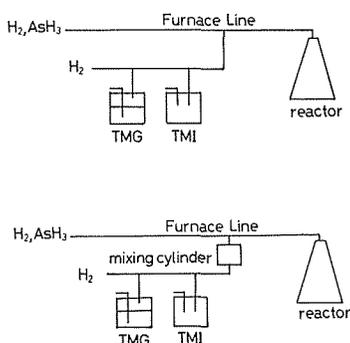


図-7 MOVPE 配管図

温度以上に加熱しなければならない。したがって配管系のシステムが複雑になることに加え、配管の加熱によって、リークが生ずることも考えられる。また、TMG, TMI へ送る水素流量を多くすることにより、反応炉へ供給される単位時間当りの有機金属の量が多くなり、成長速度が大きくなる。数原子層程度の膜厚を得たい場合、結晶成長速度を小さくして、膜厚の制御性を高める必要があるが、この手法では成長速度を小さく出来ないため、薄膜の膜厚の制御性が失われる。

このように TMG バブラに送る水素流量を増加する方法は数々の問題を生ずる。以上述べたことから、成長速度に関係なく、気相での組成比の時間変動を防ぐ方法が必要となる。

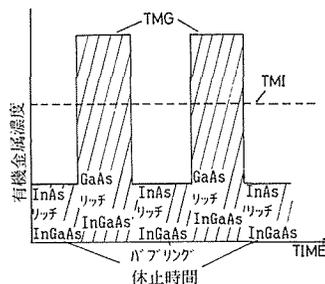


図-6 気相組成比の変化

本報告では、III族有機金属供給系に 300 ccの混合部を取り付けた。(図-7)有機金属に導入されている水素は約 100 SCCM であるので 300 ccの混合部を取り付けたことにより、3分間有機金属が混合部に滞在する。その3分間の間に有機金属が混合し、3分間の平均の気相組成比として反応炉に有機金属が導入される。また有機金属の流量を下げて膜厚の制御性を高めようとする、有機金属が混合部に滞在する時間が長くなり、より充分に有機金属の混合が行なわれるため、より均一な気相での組成比が確保される。

4章で詳しく述べるが、実際混合部をとりつけずに成長した場合にはX線の回折スペクトルの半値幅は広く、また移動度も低い成長層しか得られなかったのに対し、混合部をつけた場合、半値幅の減少、移動度の飛躍的向上が見られた。

### 3.4 InGaAsの成長条件

InGaAsの成長温度がInP基板の熱劣化の温度(600℃)より低い場合には、InP基板のAsH<sub>3</sub>中熱処理温度(550~590℃)のまま有機金属を反応炉へ送り成長を開始する。しかしInGaAsの成長温度をInPの熱劣化の温度より高い温度に設定した場合、InP基板からPが抜け基板表面が劣化する。その熱劣化により成長層の格子定数が乱され成長層の電気的特性などに悪影響を与える。したがって前述の方法では、高純度の成長層は得られない。そこでInP基板の熱劣化を抑え、InP基板の熱劣化の温度よりも高い成長温度での成長を行う方法として、2段階成長温度法<sup>5)</sup>を用いた。つまり、InP基板上に約1,000 AほどInP基板が熱劣化を起こさない温度(590℃)でInGaAsの成長を行い、その後V/III比、全水素流量などの成長条件を変えないまま、成長温度のみを高温にし結晶成長を行う方法である。

InP基板上に約1,000 A、InGaAsを成長することにより、InP基板のPの脱離を防ぐことができる。そして、InGaAsのAsH<sub>3</sub>中での熱劣化の温度はInPの熱劣化の温度よりも高いので、第一成長層成長後、基板温度をInGaAsの成長温度に設定することができる。この方法を用いることにより、InGaAsの成長温度をInP基板の熱劣化の温度に関係なく設定することができる。(図-8)

今回の実験で用いた主な成長パラメータを次に示す。

- 成長温度  $T_g = 590^\circ\text{C}$  (第1成長層)  $650^\circ\text{C}$  (第2成長層)
- 反応管圧  $P_r = 760 \text{ mmHg}$  (常圧成長)
- 全水素流量 6 SLM
- AsH<sub>3</sub>流量 600 SCCM
- TMG 3 SCCM ( $-11.5^\circ\text{C}$ , 35 mmHg)
- TMI 100 SCCM ( $20.0^\circ\text{C}$ , 1.36 mmHg)
- V/III比  $\approx 200$  (V族原料とIII族原料のモル比)

## 4. InGaAs 成長層の評価

本章ではInGaAs成長層の評価として、2結晶法X線回折測定、ホール効果による電子移動度とキャリア濃度の測定、および表面モホロジ観察を行い、III族有機金属混合部を取り付けた場合と取り付けない場合とのInGaAs成長層の比較を行った。

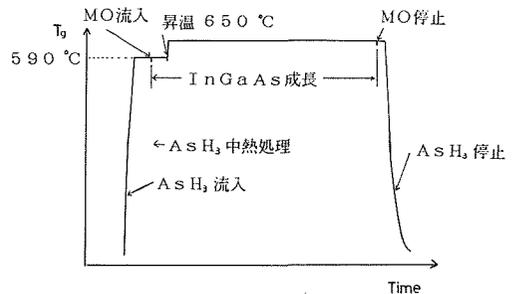


図-8 InGaAsの成長温度

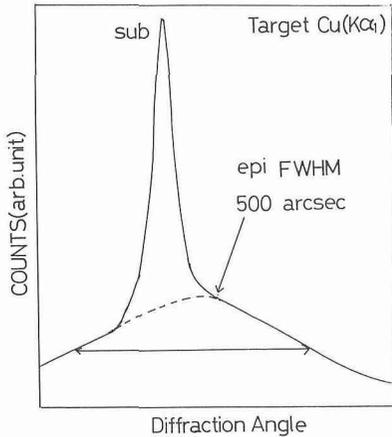


図-9 InP 基板に成長した InGaAs の X 線回折スペクトル (III族原料混合無し)

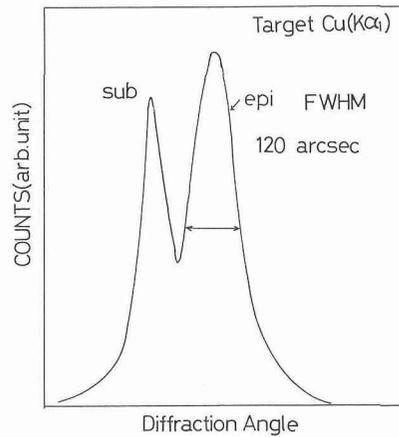


図-10 InP 基板に成長した InGaAs の X 線回折スペクトル (III族原料混合有り)

X 線回折装置の線源は Cu を用い、X 線出力は約 50 kV, 30 mA である。Si (111) 面をモノクロメータとして使用した。図-9 に III 族有機金属混合部がない時、InP 基板上に成長した InGaAs 層の X 線回折スペクトルを示す。図中の鋭いピークは、InP 基板からの回折であり半値幅は約 70 秒である。またブロードなピークは InGaAs 成長層からのものであり半値幅は 500 秒ほどある。成長層のピークの半値幅が広い理由として成長層面内の組成分布が考えられるが、本測定では試料に当たる X 線照射面積を  $80 \times 800 \mu\text{m}^2$  と小さくしているため、試料面内の組成の分布は X 線回折スペクトルの半値幅に影響を与えていない。このことから、成長層の X 線回折スペクトルの半値幅が広いのは、深さ方向に組成の異なる InGaAs が混在していることを示していると判断される。次に III 族有機金属の混合部を取り付けた場合の X 線回折スペクトルを図-10 に示す。図-10 中の鋭いピークは InP 基板のピークであり、やや広いピークは InGaAs 成長層のピークである。図-9 の成長層のピークと比べると半値幅は 1/4 以下に減少している。このことは成長層の組成の均一性が高いことを示している。つまり、III 族有機金属の混合部を取り付けることにより気相での組成比の時間的な変動がなくなり、気相での組成比が均一になったため、成長層の組成が均一になったことを反映していると解釈される。

次に表面モロジジの変化を示す。混合部を取り付けない場合の成長層の表面モロジジ(写真(a))は荒れており凹凸が激しい。この原因は、TMG バブラから有機金属が間欠的に供給されるため InGaAs



写真(a) InGaAs 表面モロジジ (III族原料混合無し)



写真(b) InGaAs 表面モロジジ (III族原料混合有り)

組成が成長方向に不均一であるためと考えられる。混合部を取り付けた場合の表面モロジ(写真(b))を見ると、表面の荒れは見られなくなり、その代わりに、表面にクロスハッチパターンが見られる。このパターンはInP基板とInGaAsの格子定数が0.1%程度異なる場合に生じ、InP基板とInGaAs成長層の格子定数が一致すると消えることが知られている。以上の表面モロジの変化から、混合部を取り付けることにより、成長層の組成が均一になり、表面モロジが改善されたことが明らかになった。

最後に、電子移動度の温度依存性を図-11に示す。混合部を取り付けない場合の電子移動度は、常温で $2,900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (電子濃度  $n=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )、77 Kで $1,800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ( $n=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )と小さな値になっている。しかし混合部を取り付けた場合、常温で $5,700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ( $n=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )、77 Kで $27,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ( $n=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )と飛躍的に向上した。現在、本研究で得られている電子移動度の最高値は、常温で $8,900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ( $n=4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )、77 Kで $34,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ( $n=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )である。

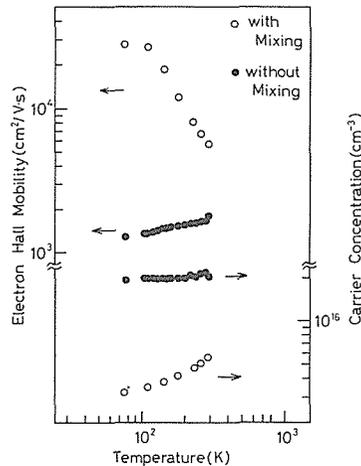


図-11 電子移動度の温度依存性

## 5. 結 論

1. InP基板における酸化膜除去の基板温度をXPSおよび表面モロジの変化から求め、酸化膜除去後、2段階成長温度法を用いてMOVPE法によりInGaAsを成長した。
2. 気相での組成比の時間変動を除くため、有機金属供給系に300 ccの混合部を取りつけた。この方法は、有機金属バブラに送るキャリア水素の量に関係なく均一な気相での組成比が得られるため、成長速度が小さい場合でも有効である。
3. 混合部を取り付けた場合と取り付けなかった場合の成長層の特性を比べると、X線回折スペクトルの半値幅は1/4以下に減少し、それと共に表面モロジが改善され、電子移動度も飛躍的に向上した。これは混合部を取り付けることにより気相での組成比の時間的変動が抑制され成長層の組成が均一となったためであると解釈される。

## 参 考 文 献

- 1) Littlejohn, M. A., Glisson, T. H., and Hauser, J. R.,: GaInAsP Alloy Semiconductors, ed,

- Pearsall, T. P., (1982), p. 243, John Wiley and Sons Ltd
- 2) Matsushima, Y., and Sakai, K., : GaInAsP Alloy Semiconductors, ed, Pearsall, T. P., (1982), p. 413, John Wiley and Sons Ltd
  - 3) Jayant Baliga, B., and Gandhi, Sorab K., : J. Electrochem. Soc., Vol. **122**, (1975), No. 5, p. 683
  - 4) Thrush, E. J., Whiteaway, J. E. A., Wale-Evans, G., Wight, D. R., and Cullis, A. G., : J. Crystal. Growth., **68**, (1984), p. 412
  - 5) Kuo, C. P., Yuan, J. S., Cohen, R. M., Munn, J., and Stringfellow, G. B., : Appl. Phys. Lett., **44**(5), March (1984), p. 550