



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MOVPE法によるInAsの原子層エピタキシと成長機構
Author(s)	松原, 義徳; Matsubara, Yoshinori; 後藤, 修 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 150, 81-89
Issue Date	1990-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42226
Type	departmental bulletin paper
File Information	150_81-90.pdf



MOVPE法によるInAsの原子層エピタキシと成長機構

松原 義徳 後藤 修 大塚 俊介 長谷川英機 大野 英男

(平成2年1月5日受理)

Atomic Layer Epitaxy of InAs by MOVPE and Growth Mechanism

Yoshinori MATSUBARA, Shu GOTO, Shunsuke OHTSUKA,
Hideki HASEGAWA, and Hideo OHNO

(Received Jan. 5, 1990)

Abstract

Atomic Layer Epitaxy (ALE) of InAs was investigated in a vertical atmospheric pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) system under alternate supply of trimethylindium (TMI) and Arsine (AsH_3). From TMI supply dependence of InAs growth rate, ALE growth was realized at 305°C. And ALE growth condition was confirmed from the study of the other growth conditions. All the layers were grown on GaAs substrates. Under ALE growth condition, surface morphology was mirror-like.

The growth mechanism of ALE of InAs is explained by a new model involves homogeneous decomposition of TMI in the vapor phase and subsequent segregation of excess indium onto the growth surface in addition to the GaAs ALE model after Doi et al.

1. 緒 言

今日の高度情報化社会の発展を担っているものは、主としてSiを材料とする半導体技術であるが、この技術は、Siそのものの物性による限界に到達しつつあるといわれる。原子・分子レベルの極限微細デバイスを可能とするものとして、III-V族化合物半導体が期待されている。化合物半導体は多元結晶であり、原料元素の組成を変化させたり、あるいは異種原料を接合することにより新たな性質を得ることができるため、Siに比べると材料設計上大きな自由度を備えている。

有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法は、化合物半導体結晶成長技術として、分子線エピタキシ (MBE) 法と並んで代表的な薄膜結晶成長技術である。本成長法は、膜厚を数十オングストロームの精度で制御することが可能であり、しかも、ヘテロ構造の界面の平坦性が優れている。しかし、膜厚を原子層レベルで制御するのは困難であり、超格子構造のように数原子層レベルでの微細構造を成長するためには、原料の供給量や成長温度を厳密に制御する必要がある。この欠点を補い、結晶成長を一原子層単位で制御することを可能にする技術として、原子層エピタキシが注目されている。

原子層エピタキシ (Atomic Layer Epitaxy: ALE) 法は、Suntola らが、II-VI族化合物結晶成長に対して原子層レベルでの膜厚制御を目的として提案した結晶成長技術であり¹⁾、成長の自動停止機構を利用し、膜厚の原子層レベルでの制御を可能とするものである。また、膜質の面内均一

性も優れている。これまで、MOVPE法での原子層エピタキシを実現するために、常圧MOVPEによる方法²⁾、減圧MOVPEシステムを用いる方法、レーザー照射による方法(レーザーALE)^{3), 4)}、多反応炉システムによる方法⁵⁾、原料の供給をジェット流で行う方法(PJE)⁶⁾、基板回転システムによる方法⁷⁾などが報告されている。

本報告では、TMI, AsH₃を原料に用いた常圧MOVPE法によるInAsの原子層エピタキシについて述べ、また成長機構について検討を加えた。

2. 成長システムおよび成長方法

2.1 成長システム

本研究で用いた成長システムの概略図を図1に示す。大別すると三つの部分からなり、それぞれガス制御系、反応炉部、排気系である。

ガス制御系は、使用するガスの流量と流路を制御する部分である。また、III族原料のボンベも納めている。ガス流量の制御は、制御性、再現性の優れたマスフローコントローラ(MFC)で行っている。ガスの流路制御は、空気圧制御バルブをON/OFFすることにより行っている。III族原料ボンベは電子恒温槽に入れられており、飽和蒸気圧をボンベ温度によって制御している。原料ガスの供給量は、飽和蒸気圧とキャリアガス流量とで制御している。ガスラインには、反応炉へつながるFurnaceラインと、直接排気系へつながるVentラインがある。原料ラインは、バルブのON/OFFによりFurnaceラインとVentラインへの接続の選択ができるようになっており、この結果、原料ガスの速やかな切り換えを行なうことができる。原子層エピタキシを行うにあたり、バルブの開閉制御をマイクロコンピュータで自動制御し、原料の交互供給を実現している。

反応炉部は、反応管とサセプタ、および誘導加熱装置から成っている。反応管は石英ガラス製で、管壁における原料の分解反応を抑制するために、二重の管壁の間に冷却水を通して(コールドウォール方式)。基板をセットするサセプタは高抵抗カーボン製のものであり、基板付近でのガスの流れが均一になるように、ガスの流れの方向に対して30度の傾斜がつけてある。誘導加熱装置は、反応管外部に巻かれたコイルによって反応管内部に交番磁界を発生させ、サセプタに渦電流が流れることによりジュール損に起因した熱を発生させる装置である。

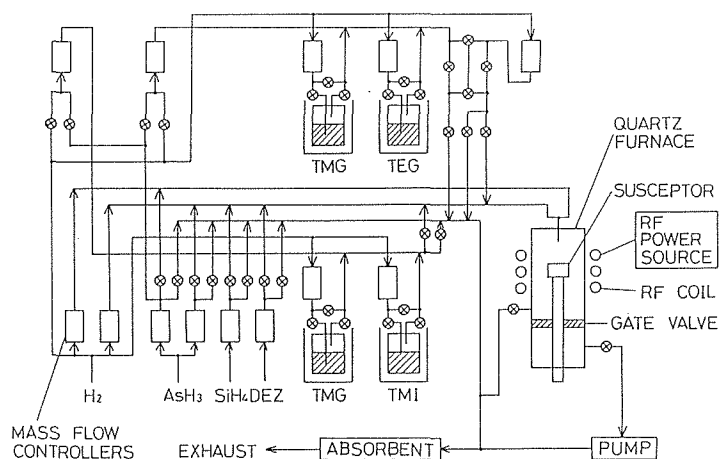


図1 成長システムの概略図

排気系は、ガスに含まれている微粒子を除去するための微粒子除去フィルタと、原料として毒性の高いガスを用いているので有毒ガスを除去する固体吸着剤が取り付けられている。

使用した原料およびガスは、次の通りである。III族原料としてTMI(トリメチルインジウム)を、また、V族原料として水素ベース10%希釈AsH₃(アルシン)を用いた。キャリアガスとしては水素を用いている。

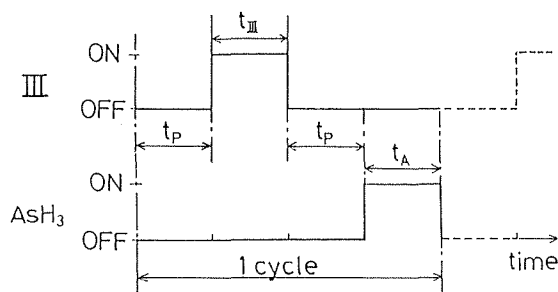
2.2 成長条件および成長方法

成長に用いた基板は、GaAs基板であり、面方位が(100)のものおよび(100)から(110)方向へ2°ずれたものを用いた。伝導形はn形または半絶縁性である。成長前の基板の前処理として、アセトン、メタノールによる脱脂を行い超純水で水洗する。その後にH₂SO₄:H₂O₂:H₂O=3:1:1(80°C)で1分間エッチングを行い、超純水で水洗してエッチングを停止した後、乾燥窒素中で乾燥し直ちに反応炉に基板をセットする。

成長開始前に、基板表面の酸化膜除去のためAsH₃圧下で5分間熱処理を行う。熱処理温度は650°Cで行った。熱処理の後に基板温度を成長温度に設定し、基板温度が一定になったら原料を供給し、成長を開始する。原料供給方法は、III族原料とV族原料を同時に供給する通常成長とは異なり、図2に示すようにIII族原料供給時間を t_{III} 、V族原料供給時間を t_A とし、各原料供給の間に一定のパージ時間 t_p を設けて原料の混合を避け、別々のタイミングで原料供給を行う。一周期で各原料供給を1回ずつ行うが、この原料供給のタイミングは、図2において1cycleとして示されている。パージ時間は5秒一定とした。成長膜厚は、通常成長では主に原料の供給量と供給時間で決定されるが、原子層エピタキシにおいては原料供給の周期で決定される。

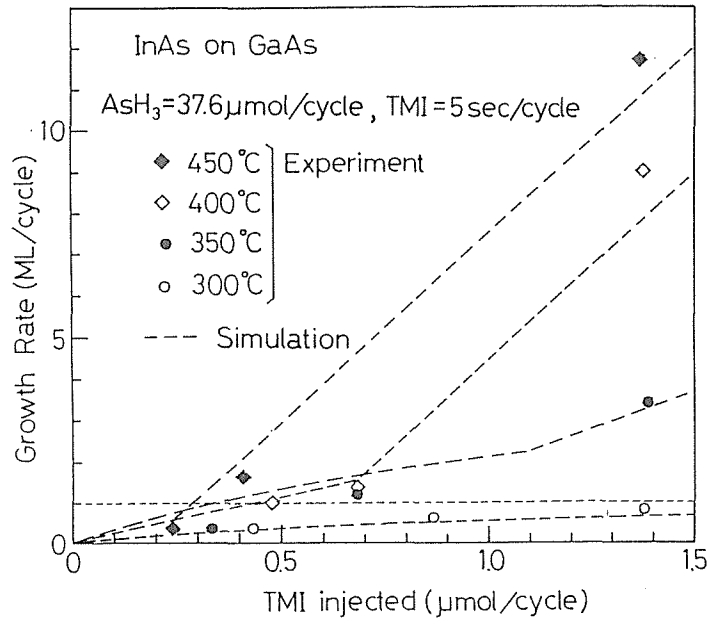
2.3 膜厚の評価方法

InAs/GaAsの膜厚評価は、選択エッチングにより形成された段差を、表面粗さ計を用いて測定することによって行った。選択エッチングに用いたエッチング液はHCl(20°C)である。成長速度は、試料成長時の全原料供給周期で成長層膜厚を割った値を用いる。成長に用いる基板の面方位が(100)なので、1周期当りの成長膜厚が格子定数の半分の値になると、原子層成長が実現されていると考える。

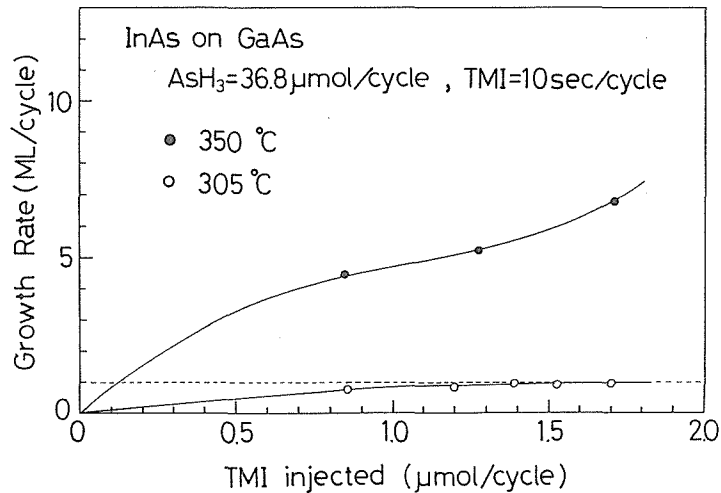


- t_{III} : III injected time
- t_A : AsH₃ injected time
- t_p : purge time

図2 原料供給のタイミング



(a) TMI 供給時間5秒一定



(b) TMI 供給時間10秒一定

図3 InAs 成長速度の TMI 供給量依存性

3. InAs の成長

図3(a)は、パージ時間5秒一定、TMI 供給時間5秒、 AsH_3 供給時間5秒一定とした場合のInAs 成長速度の TMI 供給量依存性の測定結果を示したものである。成長温度 300°C 以下では、TMI 供給量増加に対して、成長速度が飽和する結果が得られた。成長温度 350°C 以上では、TMI 供給量増加に対して、急速に成長速度が増加する結果が得られた。成長温度 300°C では、供給量を増加していくと成長速度が一定値に近づくが、その値は 0.7ML/cycle であり単原子層成長にはならない。そこで、成長温度 300°C において成長速度の TMI 供給時間と AsH_3 供給時間の依存性を調べたところ

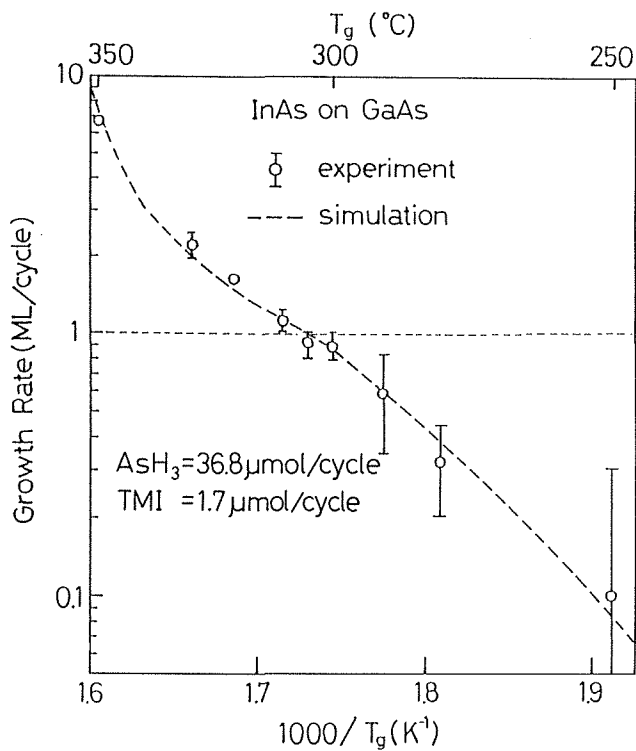
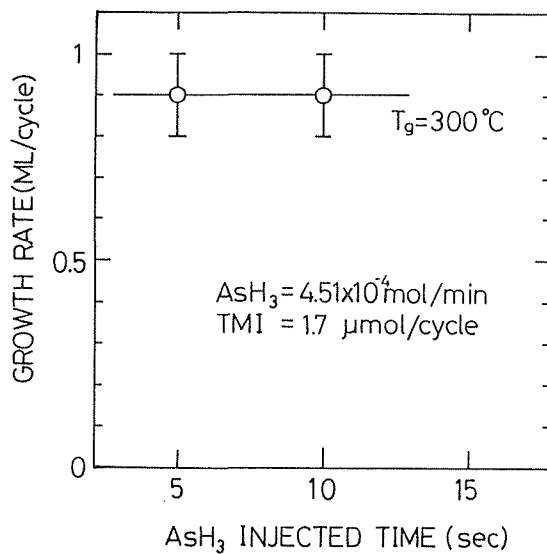


図4 InAs 成長速度の成長温度依存性

図5 InAs 成長速度の AsH₃ 供給時間依存性

ろ、TMI 供給時間を10秒としたときに成長速度が増加して、単原子層成長となることが判明した。

図3(b)は、TMI 供給時間を10秒としたときの、成長速度の TMI 供給量依存性の結果である。この結果、成長温度305°Cでは原子層成長になっていることが明らかになった。この場合も、成長温度350°Cでは、TMI 供給量増加に対して1.3 $\mu\text{mol}/\text{cycle}$ までは InAs 成長速度は飽和しているが、その量を越えると再び成長速度が増加する結果が得られている。

図4は、InAs 成長速度の成長温度依存性の結果を示したものである。この場合も、TMI 供給時間を10秒一定としている。この結果から、1ML/cycle を境にして、成長速度の成長温度に対する活性化エネルギーが異なるということが明らかになった。活性化エネルギーはそれぞれ、1ML/cycle を境にしてそれ以下では1.3eV であり、それ以上では1.1eV である。これは、As 上と Ga 上とでは基板表面での TMI の分解時定数が異なることを示唆している。成長温度320°C以上で成長速度が急激に増加するのは、成長速度の TMI 供給量依存性において、TMI 供給量増加に対して成長速度が急激に増加する結果が現われたものである。

図5は、InAs 成長速度の AsH₃供給時間依存性を示したものである。この結果は、成長温度300°Cにおける InAs 成長速度の TMI 供給量依存性の曲線が TMI 供給量増加に対して飽和するという原因が、AsH₃供給律速によるものではないことを示している。よって、TMI 供給時間を10秒としたときの成長温度305°Cでの成長が、単原子層成長であることを裏付けている。

以上の結果は、パージ時間を5秒一定として得られたものであるが、このパージ時間が、実際に原料をパージするのに十分であるかどうかを確認した結果を示す。図6に、成長速度のパージ時間依存性の結果を示す。図6(a)は、AsH₃供給後のパージ時間依存性の測定結果である。パージ時間を3秒から10秒まで変化させた結果、この範囲では成長速度がパージ時間に依存しないことが明らかになった。図6(b)は、TMI 供給後のパージ時間を3秒から7秒まで変化させた結果を示している。この場合も、成長速度はパージ時間に依存していないという結果が得られている。これらのパージ時間依存性の測定結果から、パージ時間5秒という値が妥当であるということが確認された。

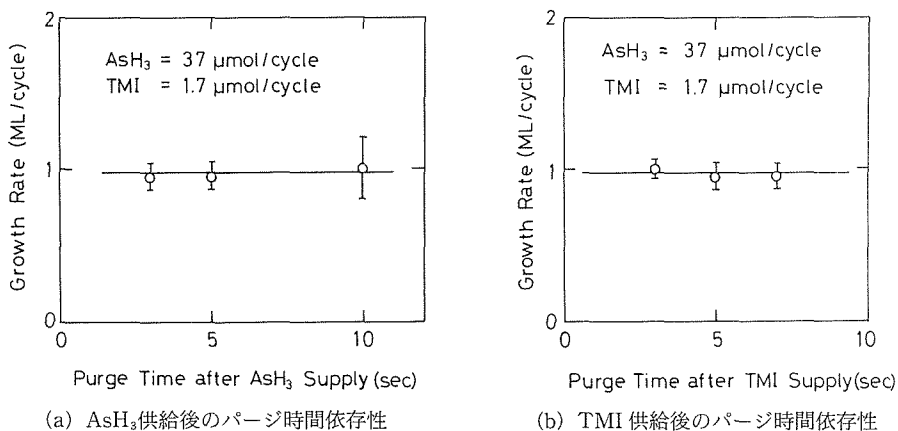


図6 InAs 成長速度のパージ時間依存性

表面については、成長温度350°C以上で成長速度が約5ML/cycleを越えるものは白濁し、基板温度300°C以下では再現性よく鏡面が得られた。電気的特性については、半絶縁性 GaAs 基板上に成長した InAs 成長層をホール測定で評価した。膜厚1000 Åの試料について評価した結果、伝導型は n 型、移動度とキャリア密度はそれぞれ300K で2100cm²/V・s, 4.0×10¹⁸cm⁻³, 77K で2200cm²/V・

s, $3.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。キャリア密度が大きい原因としては、InAs 成長層はその表面でフェルミ準位が伝導帯内部にピンニングされる傾向があるため、エネルギーバンドが表面で蓄積側に曲がり、電子が表面に蓄積するためと考えられる。これについては量子ホール効果の測定の結果、二次元電子ガスの存在を確認しており⁸⁾、この解釈を裏付ける結果が得られている。二次元電子ガスを観測できたことは、GaAs 上の InAs の膜質が良好であることを示している。

4. InAs 成長機構の考察

原子層エピタキシの成長機構としては、GaAs の成長機構として、メチルガリウム分解脱離説^{6), 9)}とメチルガリウム吸着説^{10), 11)}がある。我々のグループは、GaAs 基板の原料ガスによる表面処理の結果から、メチルガリウム分解脱離説を支持する結果を得ている^{12), 13), 14)}。図7にメチルガリウム分解脱離説のモデルを示す。図において、(1)から(4)までのステップは次の通りである。(1)TMG 供給前、(2)、(3)TMG 供給中、(4)TMG 供給後のパージ中である。この説では、Ga 面上における成長反応が、結晶成長速度を律速していると考えている。すなわち、As 面形成は AsH_3 供給中に起こり、過剰に吸着した As は As の蒸気圧が高いためパージ中に脱離して As 単原子層になると考える。従って、結晶成長の速度は、TMG の供給速度、基板表面に吸着したメチルガリウムの分解速度、基板表面からのメチルガリウムの脱離速度の以上3つの速度で記述されるものである。この説では、原子層エピタキシは図7で示したように、基板表面に到達した TMG はメチルガリウムという形で基板表面に吸着するが、As 面上への吸着は脱離よりも十分に速く、Ga 面上への吸着は脱離よりも十分に遅いという条件が成立するとき起こる。As 面上および Ga 面上でのメチルガリウムの分解速度は、温度に依存している。Doi らは、このモデルを提唱するとともに、具体的なシミュレーション手法を示している。

TMI の分解過程については TMG の分解と似ており、低温でモノメチルインジウムにまで分解する¹⁵⁾。そこで、InAs の成長についても、このモデルから検討を試みた。しかし、図3(a)に示されている InAs 成長速度の成長温度依存性の結果は、GaAs の場合とは異なる特徴を持っている。GaAs 成長では、III族原料供給量依存性の場合、III族原料増加に対して成長速度が飽和する結果が得られており、Doi らのシミュレーション手法ではこの結果をよく説明することができる。しかし、InAs 成長の場合は、成長温度300°C以下では TMG を用いた GaAs 成長と同じモデルで説明できるが、350°C以上においては、TMI 供給量がある量以上になると InAs 成長速度が急速に増加する

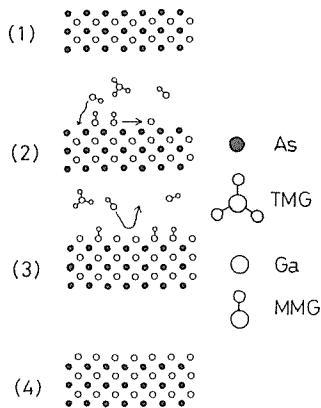


図7 ALE成長のモデル

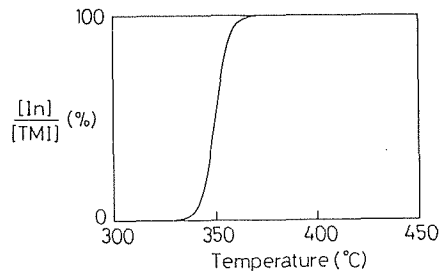


図8 TMI の気相での分解量を表現する関数

結果が得られている。そこで、この結果を説明するために、GaAsの成長についてのDoiらのモデルに対して、新たに次に述べる過程を加えて考察した。すなわち、①ある成長温度以上になると、TMIは気相で分解するようになり、基板表面にInとして供給されることになる。②Inは、ある濃度以上になると基板表面に析出する。①の過程については、シミュレーションを行うにあたって、図8に示すような関数を当てはめた。この関数については、TMGの分解に関する結果¹⁶⁾を参考にした。②の過程については(3)式に示したように、析出の臨界濃度を越えると、供給されて分解してできたInのほとんどが成長に寄与すると考える。以下にシミュレーションに用いた式を示す。

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\tau_s}(1-\chi)(1-y) - \frac{\chi}{\tau_{dcp}} - \frac{\chi}{\tau_{dsp}} \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\chi}{\tau_{dcp}} + \frac{1}{\tau_s}(1-\chi) \cdot y \cdot f(T, [TMI]) \quad (2)$$

$$f(T, [TMI]) = \begin{cases} k & ([TMI] < [TMI]_c) \\ \frac{[TMI] - [TMI]_c}{[TMI]} + k \frac{[TMI]_c}{[TMI]} & ([TMI] \geq [TMI]_c) \end{cases} \quad (3)$$

χ : 表面に吸着したメチルインジウム

y : 気相で分解したメチルインジウム

τ_s : メチルインジウムの吸着時定数

τ_{dcp} : 表面に吸着しているメチルインジウムの分解時定数

τ_{dsp} : メチルインジウムの脱離時定数

θ : 表面に吸着したインジウム

$[TMI]$: TMI濃度

$[TMI]_c$: Inの析出が始まる[TMI]臨界濃度

(1)式は表面に吸着したメチルインジウムを χ としたレート方程式、(2)式は表面に吸着したInを θ としたレート方程式、(3)式は析出の過程を表現している。また、 y は図8に示されている関数である。成長速度は、(2)式の両辺を時間で積分することにより求めることができる。TMIの気相での分解は、(1)式の第一項目と(2)式の第二項目に考慮されている。すなわち、TMIの吸着としては、気相で分解した量が基板表面に吸着するTMI量の減少として記述される。そして、気相で分解してInになるとInが成長に寄与することを、(2)式の第二項目が表現している。

以上のモデルを用いてシミュレーションを行いフィッティングした結果が、図3(a)と図4において破線で示されている曲線である。ほぼ実験結果の曲線の特徴を持った結果が得られている。従って、TMIの気相での分解とInの析出という2つの仮定が妥当であると考えられる。この成長モデルによると、原子層成長を実現するにあたっては、原料ガスを気相中で分解する前に基板表面に到達させてやる必要のあることが示唆される。

5. 結 論

常圧縦型反応炉を持つMOVPEシステムを用いて、特別に工夫を凝らすことなく熱分解のみによる原子層エピタキシを検討した。主要な結果をまとめると以下ようになる。

- (1) TMI, AsH₃を原料として、成長条件を工夫するとInAsの原子層エピタキシを実現できる。
- (2) InAs成長機構については、気相での原料の分解とInの析出について考慮したIII族原料の分解脱離速度説で説明できることを示した。

参考文献

- 1) T. Suntola and M. J. Antson, US Patent No. 4-058-430 (1977).
- 2) S. P. Denbaars et al.: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1530
- 3) A. Doi et al.: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 785
- 4) H. Ishikawa et al.: Extended Abstracts of the 21st Conference on Solid State Devices and Materials (1989) 241
- 5) K. Mori et al.: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 27
- 6) M. Ozeki et al.: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1509
- 7) M. A. Tishler and S. M. Bedair: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 274
- 8) 後藤修他: 第50回応用物理学会講演会予稿集28aY7
- 9) A. Doi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 795
- 10) S. M. Bedair: A Topical Conference on Compound Semiconductor Growth Processing (1987) 139
- 11) J. Nishizawa et al.: J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 706
- 12) H. Ishii et al.: J. Cryst. Growth 95 (1989) 132
- 13) H. Ohno et al.: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2000
- 14) 大塚俊介他: 電子情報通信学会研究技術研究報告 Vol. 88 (1988) 15
- 15) M. G. Jacko and S. J. W. Price: Canadian J. Chem. 42 (1964) 1198
- 16) S. P. Denbaars et al.: J. Cryst. Growth 77 (1986) 188