HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	InPをPソースとするInPのMBE成長
Author(s)	楊, 炳雄; 石井, 宏辰; 飯塚, 浩一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 150, 69-80
Issue Date	1990-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42228
Type	departmental bulletin paper
File Information	150_69-80.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第150号（平成2年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 150 (1990)

InPをPソースとするInPのMBE成長

楊　炳雄　石井　宏辰　飯塚　浩一　長谷川英機　大野　英男

（平成2年1月5日受理）

MBE Growth of InP Using Polycrystalline InP as the Phosphorus Source

Bing-Xiong YANG, Hirotatu ISHII, Kouichi IIZUKA,
Hideki HASEGAWA and Hideo OHNO

(Received Jan. 5, 1990)

Abstract

Molecular beam epitaxial (MBE) growth of InP on InP substrates was attempted, using polycrystalline InP as the P-source. Thermal cleaning of InP substrates either under As_4 pressure or under P_2 pressure was tried and their effects on quality of InP epilayers were investigated.

In both cleanig procedures, epilayers with good surface morphology were obtained at substrate temperatures ranging from 320 to 400°C, They were of n-type with a carrier concentration of 10^{16}-10^{17} cm^{-3} and a mobility of about 2000 cm^2/vs. No obvious difference in growth conditions and electrical properties resulted from the difference in thermal cleaning precedures. A detailed X-ray diffraction analysis and XPS analysis indicated inclusion of As in the epilayers obtained from As_4 cleaning, leading to the formation of $InP_{1-x}As_x$ with x being about 0.01 or below.

1. 緒　　言

化合物半導体であるInPは，ダブルヘテロ構造レーザなどの光デバイスおよびMISFETなどの電子デバイス用の有望な材料として，非常に注目されている。これらのデバイス構造を実現するためには，エピタキシャル法により，良質なInPを成長することが重要である。分子線エピタキシャル法（Molecular Beam Epitaxy：MBE）は原子層レベルでの膜厚制御性にすぐれており，化合物半導体のエピタキシャル成長によく用いられている。このため近年，MBE法によるInPの成長に関する研究が活発に行なわれようになった。

MBE法によるInPを成長する際，In分子線は通常，高純度のIn金属を加熱することにより容易に得られる。これに対して，P分子線においては，一般に，Pガスの処理が困難な問題となる[1),(2)]。すなわち，成長中に多量の残留Pガスが液体窒素に冷却されたシュラウドに付着する。成長後，成長室の温度が室温に上昇することにともなって，この大量のPが蒸発するため，成長室の真空度が著しく悪化し，通常のMBE装置のイオンポンプに過大な負荷がかかり，排気が困難となる。従って，燐化合物のMBE成長には，残留Pガスの排除が重要とされている。P分子線として，P_4とP_2の二種類の分子線が考えられるが，P_2の基板に対する付着係数はP_4のそれより高いため，P_2分子線を用いる方が効率が高い。

これまでP分子線は三つの方法，即ち，三種類のPソースより得られている。その一つは元素P（通常赤燐）ソースである。元素Pソースは純度が高いという利点があり，これを用いたMBEによるInPの成長に関する報告が数多く報告されている[1),(3)-(6)]。しかし，元素PによるPの蒸気圧が高いため，P分子線強度の制御が困難であり[2)]，また，その蒸気の成分が基板への付着係数のより低いP_4であるため，成長中に強度の高いP_4分子線を出す，あるいはP_4をP_2に分解する特別なセルを設ける必要がある[7)]。

もう一つのPソースはPH_3である[8)-(10)]。PH_3はガスであるため，これをもちいるMBE法はガスソースMBE法と呼ばれる。この場合，固体ソースを入れるセルのかわりに，PH_3を熱分解するクラッカを付ける必要がある。また，多量の生成ガス（例えばH_2）を排除するため，ポンプにも工夫が必要とされる。

三番目のPソースはここで検討した結晶InPである[11)]。InPの熱分解による生成物がほとんどP_2であり，普通のクヌーセン・セルに充填する。また，このP_2の蒸気圧が低いため，P_2分子線は制御しやすい。このPソースを用いると，通常の砒素化合物成長用MBE装置の排気系とセルを改造することなしにInPの成長が可能となる。このことは，InGaAsや(GaAs)/(InAs)超格子をInP基板上に成長する場合のバッファ層の成長や，或は燐化物と砒素化合物半導体のヘテロ構造および混晶をMBE成長する場合，装置上や取扱い上の大きな利点となる。一方，高い温度で，P_2分子線に少量のInが含まれていることはこのソースの欠点である。しかしながら，高い圧力のP_2分子線が必要で無ければ，InPが良いPソースであると言える。

InPをPソースとして用いるInPのMBE成長はFarrowらによって初めて行なわれた[12)]。その後，成長条件と成長層の特性に関する検討結果がいくつか報告されているが[13),(14),(1)]，十分とはいえない。

本報告は多結晶InPをPソースとするInPのMBE成長において，成長条件と成長層の関連を解明したものである。ことにMBE成長においては，成長に先立って自然酸化膜を除去する熱清浄化過程が重要である。InPをPソースとする場合，得られるP_2分子線が弱いため，高温による熱処理では，Pの脱離が生じやすい。そこで，本報告では，As分子線とP分子線照射下での基板の熱清浄化がInP成長層に与える影響を比較検討している。

本報告では，第2節で基板の熱清浄化法およびInPの成長法について述べる。第3節でInP成長層の表面モホロジ，電気的特性および組成を評価する同時に，基板の熱清浄化法と成長層性質の関連を検討する。第4節はまとめである。

2. InPをPソースとするInPの成長法

実験に使用した装置は通常のAs系化合物半導体を成長するためのMBE装置である。イオンポンプとチタン・サブリメーションポンプを主排気系として用い，到達真空度は1×10^{-8}Torrである。図1にその概略図を示した。成長室に残留ガスと分子線強度のモニタに用いる四重極質量分析計（QMS），成長中に基板表面を観察するための反射型高速電子回折装置（RHEED）が付けられている。

Inソースは6NのIn金属である。また，Pソースはアンドープの多結晶のInP（キャリヤ密度$1\sim2\times10^{15}cm^{-3}$）である。ソースは成長室の下部のクヌーセン・セルに充填されている。成長に用いた基板はFeドープの半絶縁性InP基板で，面方位は（100）である。基板の前処理として，アセトンとメタノールで洗浄した後，H_2SO_4：H_2O_2：H_2O=7：1：1のエッチング液で1分間エッチングした。くわえてHF：CH_3OH（メタノール）=1：10のフッ酸系エッチング液で，3分間エ

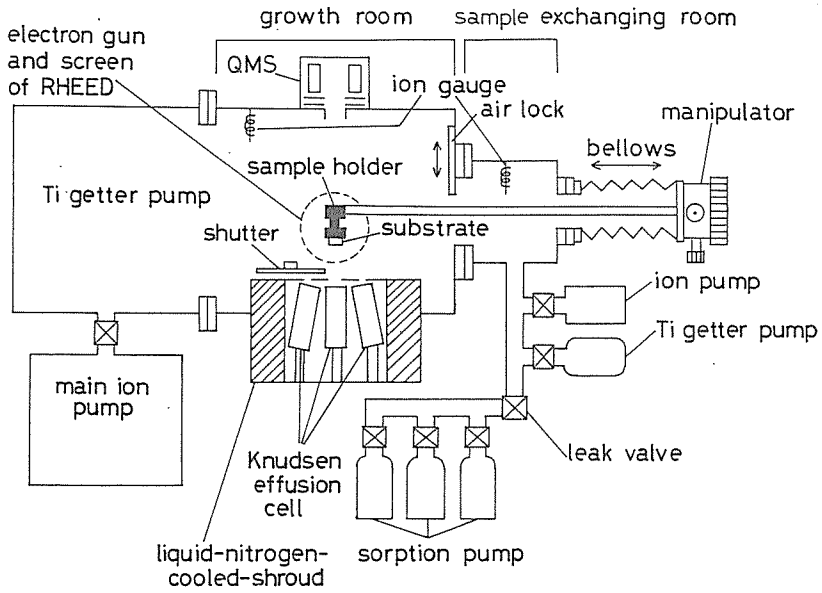


図1　MBE 装置の概略図

ッチングした。その後直ちに成長室に導入した。

成長する前に，エッチングされた基板表面の酸化膜を除去するために，基板の熱清浄化を行なう必要がある。基板表面の酸化膜を高温で除去する際，蒸気圧の高いV族元素の脱離を防ぐために，通常，成長するときより高い圧力のV族分子線を照射しながら昇温を行なう。InP を成長するための InP 基板の熱清浄化では，通常 P 分子線を照射するが，InP ソースを用いる場合，高い圧力の P 分子線を得にくいため，良質な基板表面を得ることが難しい。また，大量の P を清浄化に使用すると，原材料の InP のチャージを高い頻度で行なわなければならない。一方，InP 基板上に MBE による砒素化合物半導体（例えば InGaAs など）を成長する際，As 分子線照射下での基板の熱清浄化により，良質な基板表面が得られることがよく知られている。そこで，InP を成長する場合でも，As 照射下で InP 基板の熱清浄化をすることが考えられる。これらの観点から，本報告では，(a) P_2 分子線による基板の熱清浄化と (b) As_4 分子線による基板の熱清浄化の 2 つを比較検討し，それらの成長層への影響を検討した。

熱清浄化は次のように行なった。(a)，P_2 照射の場合，P_2 の圧力が1×10^{-7}Torr くらいで，RHEED のパターンを見ながら，基板を500°Cまで昇温する。このとき，2×4の P 安定化面の RHEED パターンが出現することから，酸化膜が除去されたことが分かった。その後，基板温度を成長温度に設定し，成長を行なう。(b)，As_4照射の場合，As_4の圧力を5×10^{-7}Torr とした。P_2 の場合と同じように，基板を520°Cまで昇温する。2×4安定化面が得られた後，基板の温度を下げる。基板温度が300°C以下になったら，As セルの加熱を停止し，残留 As を十分に除去した。次に，基板表面に付着した As が蒸発することを期待して，基板を300°Cで，1×10^{-8}Torr の高真空成長室に，さらに30分保持した。そして，P_2分子線の照射下，基板を成長温度にセットしてから，成長を行なう。

成長は700－1200 Å/h とやや低い成長速度で，基板温度300～450°Cの範囲で行なった。成長中の成長室の圧力は3×10^{-8}～1×10^{-7} Torr である。成長層は，成長中の RHEED パターン，顕微鏡による成長層の表面モホロジ，ホール測定による電気的特性およびX線回折による組成と結晶性

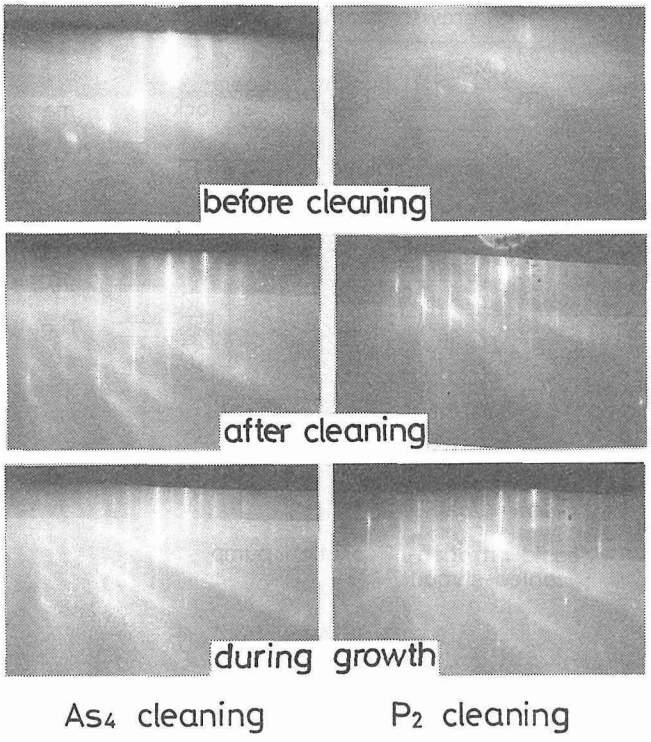


図2　熱清浄化前後および成長中の RHEED パターン

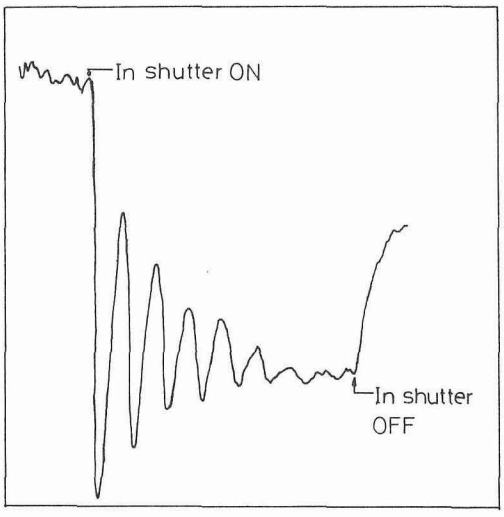


図3　成長中のRHEED輝度振動

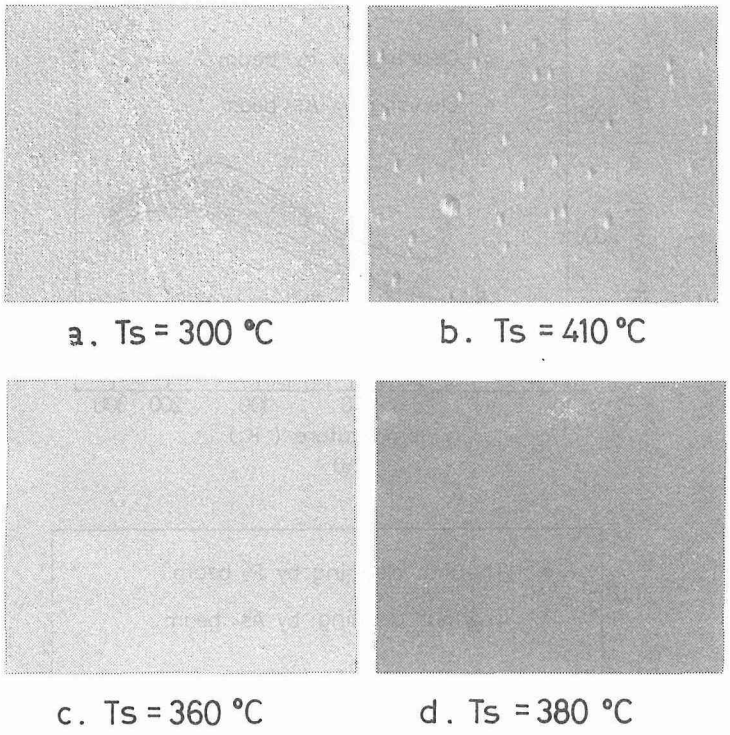


図4　InP成長層の表面写真(Ts：基板温度，As_4照射(a, b, c)あるいはP_2照射(d))

の各観点から評価した。

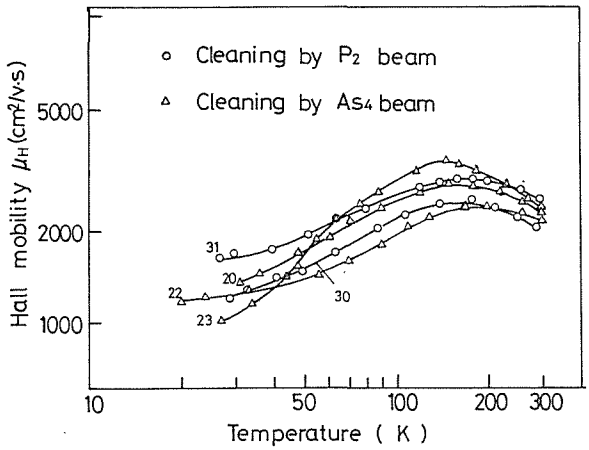
3. InP 成長層の評価と熱清浄化の効果の比較

3.1 RHEED パターンと成長表面のモホロジ

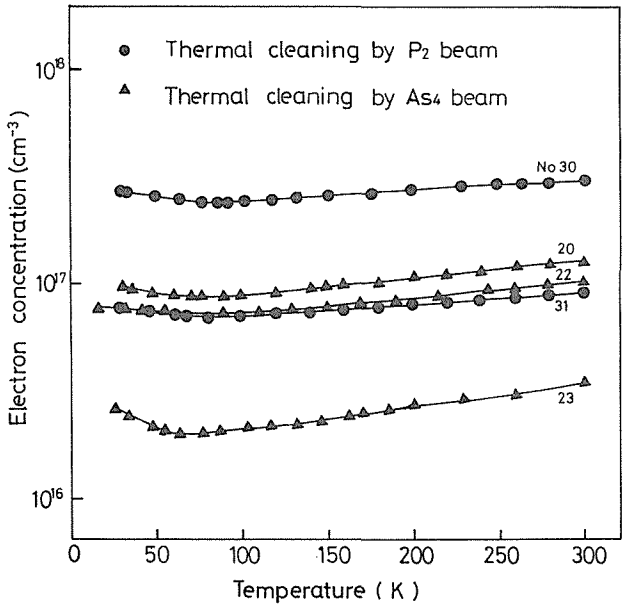
図2に，熱清浄化前後および成長中の RHEED パターンを比較して示す。As 照射および P 照射下での基板の熱清浄化のいずれの場合も，熱清浄化面および InP 膜の成長面に明らかな違いが認められず，両方とも2倍のストリーク状になっている。これは2×4構造のV族安定化面で，二次元の成長が行われていることを示している。このことから，As 照射下での基板の熱清浄化は成長過程に大きな影響を与えないと考えられる。

図3は成長中の RHEED 輝度振動を示している。この振動は2次元成長が行われていることを示し，振動の一周期が一分子層の成長に対応する。RHEED 振動から，成長速度が，さらに成長時間から，膜厚が求められる。

エピタキシャル成長の良否は成長時の基板温度に依存することが知られている。基板温度が低すぎると，基板に到達した In 原子が動き回りにくく，しかも P_2分子を P に分解しにくいため，エピタキシャル成長が行われない。一方，基板温度が高すぎると，P の脱離が起こり，良質の膜が得にくい。本実験では，基板温度300～450°Cで成長実験を行った結果，320～400°Cの範囲で，鏡面の InP 膜が得られた。図4に種々の成長温度で成長した膜の表面写真を示す。300°Cの場合，鏡面の成長層は得られなかった。一方，410°Cの場合，P の脱離に起因すると考えられる表面欠陥が観測



(a)



(b)

図5 移動度(a)およびキャリア密度(b)の温度依存性

されている。P照射とAs照射の基板の熱清浄化の両方とも，以上のような温度範囲で鏡面の成長膜が得られたものの，P照射下で基板の熱清浄化を行なう時，基板表面のPの脱離を防ぐことが，As照射の場合より，より難しく，表面欠陥が発生する度合が高いことが分かった。

3.2 ホール測定による成長層の電気的特性の評価

基板の熱清浄化方法が成長層の電気的特性に与える効果を，ホール効果測定によって，検討した。約3×3mmの正方形の試料に対したVan der Pauw法による測定を行なった。電極はIn/Snである。

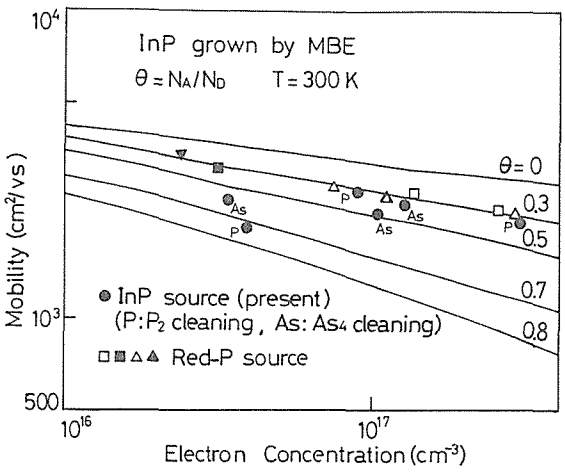


図6　移動度とキャリア密度の関係（△▲：文献(5)，▼：文献(7)，□■：文献(21)による）

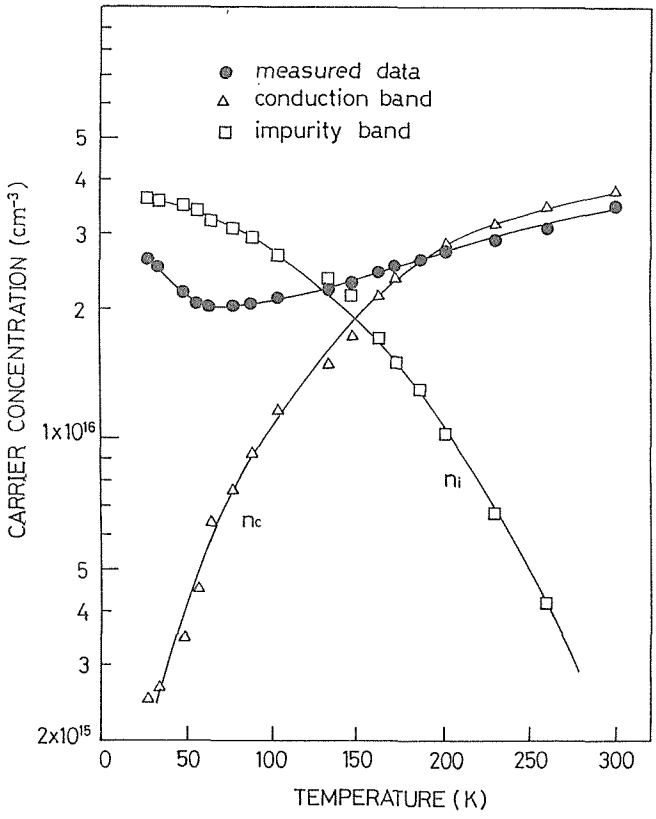


図7　2バンドモデルによるキャリア密度の温度依存性

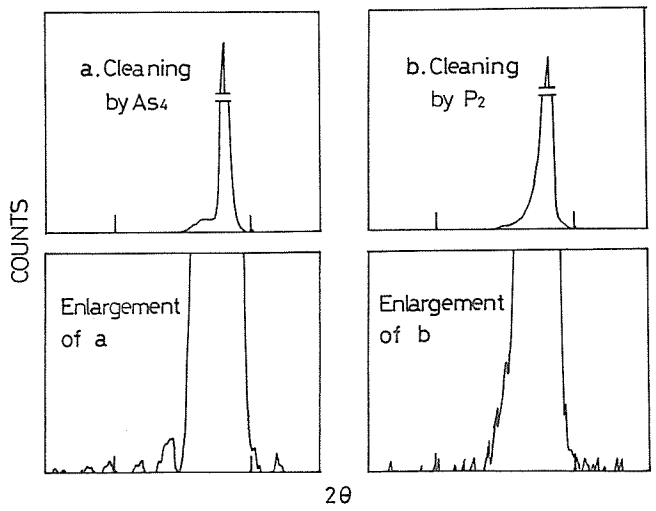


図8 X線回折パターンの比較

図5(a)は測定されたホール移動度の温度依存性，図5(b)はキャリア密度の温度依存性を示している。アンドープの試料はすべてn形であった。300Kの移動度は約2000cm²/vsで，移動度のピークが150Kぐらいで現われた。これは不純物散乱が強いことを示している。図6に移動度とキャリア密度の関係を示している。キャリア密度は10^{16}～10^{17}cm^{-3}で，Walukiewiczら[15]の理論計算結果と比較することより，補償比は約0.5であることが分かった。比較のために，図には赤燐ソースによるいくつかの結果も示している。成長した試料の補償比が赤燐のものより少し高い原因として，一つは成長層にアクセプタ不純物がより多く混入したことが考えられるが，この不純物が何であるかは不明である。本実験では，成長層の膜厚が約0.24μmと小さいので，表面と界面の影響が無視できないので，成長層表面および基板との界面にある欠陥の散乱により，実効的に移動度が低下することが考えられる。また，図5(a)，(b)と図6からわかるように，As照射とP照射の場合とも，移動度とキャリヤ密度の振舞いがよく似ている。従って，熱清浄化法によって，成長層の電気的特性にはあきらかな違いが生じないことが判明した。

また，図5(b)から見られるように，成長したすべての試料のキャリア密度が，低温領域で，温度の下降にともなって，上昇する現象が観測された。このようなキャリヤ密度の温度依存性が赤燐ソースのMBEのInP成長層[1]とバルクInP[16),(17]においてすでに観測されており，これは2バンドモデル，即ち通常の伝導帯と不純物バンドのモデルで解釈されている[18]。

この2バンドモデルによると，ホール係数Rは次のように表わされる[17),(18]。

$$R=\frac{1}{e}\frac{n_c\mu_c^2+n_i\mu_c^2}{(n_c\mu_c+n_i\mu_i)^2} \tag{1}$$

ここに，nとμはキャリア密度と移動度であり，添字のcとiはそれぞれ伝導帯と不純物バンドを示す。$1/R_{min}=e(n_i+n_c)$とすると，(1)式により，次の式が得られる。

$$\frac{R}{R_{min}}=\frac{(x+b^2)(x+1)}{(x+b)^2} \tag{2}$$

また

$$\frac{R_{max}}{R_{min}}=\frac{(b+1)^2}{4b} \tag{3}$$

ただし，$b=\mu_c/\mu_i$ で，温度に依存しないと仮定する。また，$x=n_i/n_c$ である。実験結果にこれらを適用するために，R_{max}は測定値とし，また，R_{min}は300°Cのホール係数の値を用いた。まず，(3)式から求めた b を(2)式に代入し，各温度下の x，即ち n_i/n_cを求める。また，n_i+n_c=定数と考え，この常数を300°Cのキャリア密度とすると，伝導帯のキャリヤ密度 n_cと不純物バンドのキャリア密度 n_iが分離決定できる。このようにして求めた結果を図7に示した。伝導帯のキャリア密度は温度の上昇にしたがって増加する一方，不純物バンドのキャリア密度は温度の上昇により減少する。これは電子が伝導帯に遷移するためと解釈できる。

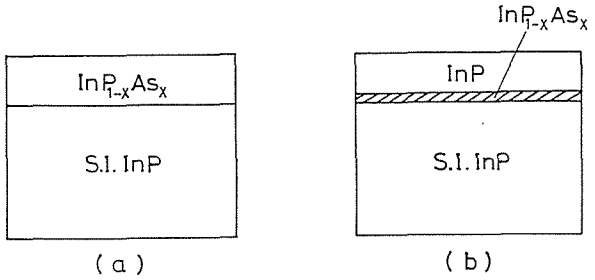


図9　2つのモデル

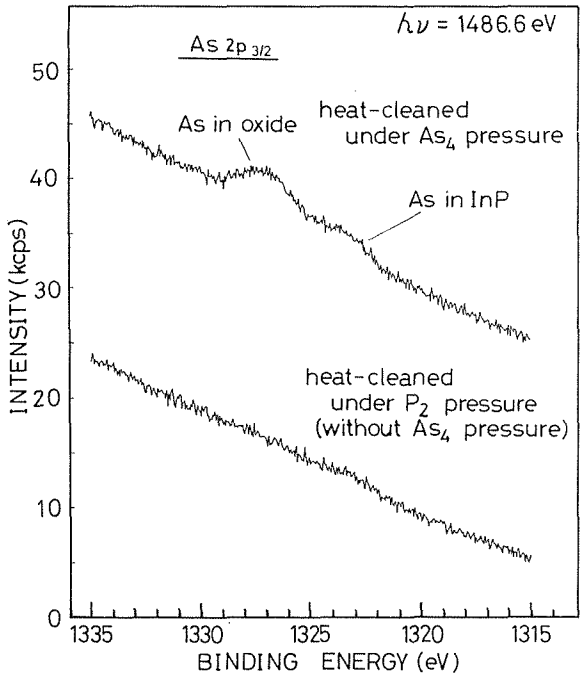


図10　XPS 測定の結果

3.3　X線回折による成長層の評価

成長層の組成および結晶性をX線回折により，評価した。面方位は，反射強度が最も強い(400)面を用いた。

図8に，それぞれAs照射とP照射下で基板の熱清浄化により成長したInP膜のX線回折パターンの代表例を示す。次の二つの特徴的な違いがある。

(a)　As処理の場合は，成長層の回折ピークが基板の回折ピークより低角度側にずれている。P処理の場合は，このようなずれが観測されてない。

(b)　As処理の場合，成長層の回折ピークには，主極大に加え，副極大が観測されている。P処理の場合，このような副極大が観測されてない。

同じInPであるので，成長層と基板は格子定数が当然同じである。したがって，面方位が整合していれば，回折ピークの分離がないと考えられる。P処理の場合は，この整合性が示されている。しかし，As処理の場合は，回折ピークのずれが成長層と基板の不整合性の存在を示唆している。この不整合性が起こる原因として二つ考えられる。一つは成長層と基板の組成が違うことより，格子定数が違うことであり，もう一つは成長層と基板の面方位がずれることである。図9にこれらの二つのモデルを示した。すなわち，図9のモデルAは，成長層全体に残留Asが混入し，InP成長層が$InP_{1-X}As_X$となる場合であり，一方，モデルBは，基板と成長層の界面に薄い$InP_{1-x}As_x$が形成され，その乱れによって，成長層と基板の面方位にわずかなずれが生じる場合である。

これらの2つのモデルのいずれが妥当であるかを検討するために，成長層の光電子分光(XPS)測定を行なった。図10はP処理とAs処理の基板上に成長したInP膜のXPS結果の比較である。P照射の試料には，Asのピークが観測されないのに対してAs照射の試料にはAsのピークが観測されている。さらに，Asピークの面積から推定したAsの量は約1%で，これは表1に示しているX線回折結果からモデルAにより求めたAsの量と一致している。このことから，回折ピークのずれはモデルAにより，説明できる。

試料	主極大のずれ Δθ (degree)	対応するXの値
No.1	0.016	0.014
No.2	0.034	0.030
No.3	0.031	0.027
No.4	0.005	0.004
No.5	0.022	0.019

表1　モデルAによるAsの量

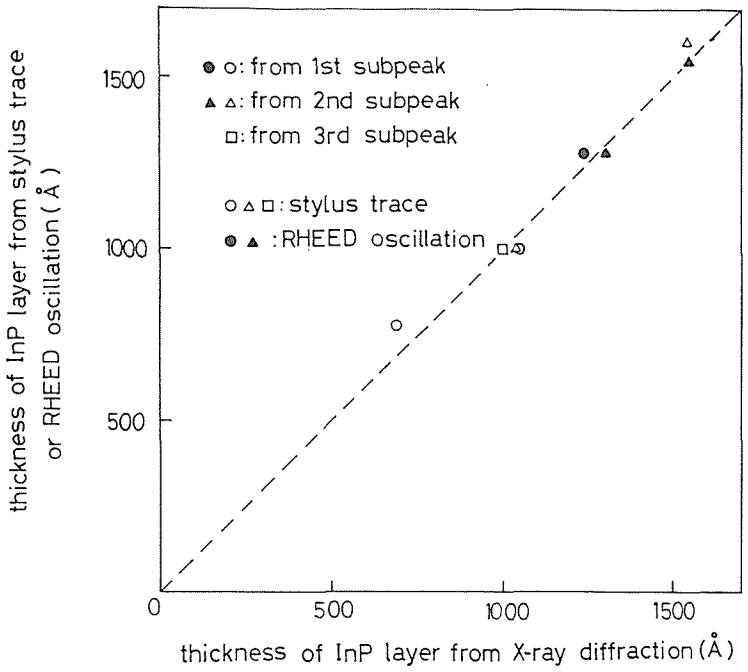


図11　回折測定と他の方法から求めた膜厚の比較

一方，As照射下での熱清浄化したInP基板表面にはAsが存在することも報告されている[19]。これは基板を熱清浄化するとき，Pが脱離する代わりにAsが入り込み，$InP_{1-x}As_x$が表面に形成されていると考えられる。これは，モデルBの可能性を示唆する。しかし，回折実験では，X線の入射方向を変えても，成長層のピークが基板のピークより，常に低角度側にずれていることが判明したので，モデルBだけでは，実験結果は説明できない。しかし，成長層の回折ピークの主極大の位置は副極大の位置から推定したものであるので，これには，約10%の誤差が含まれている。したがって，成長層と基板の回折ピークのずれがおもに成長層全体にAsが混入していることが原因であると考えられるが，モデルBのようなわずかな面方位のずれの存在は完全には否定できない。

また，一般に薄膜のX線回折パターンにおいては，主極大のほかにその両側に副極大と呼ばれる小さなピークが生じる。これはラウエ関数で記述され[20]，副極大と主極大の角度差が膜厚に関係している。すなわち，ラウエ関数により，主極大と第n副極大の角度差が$\triangle\ \theta_n$の場合，膜厚tは

$$t=\frac{(2n+1)\lambda}{4\triangle\ \theta_n \cdot \cos\theta_0} \tag{4}$$

と表わされる。λはX線の波長，θ_0は主極大の位置である。そこで，この副極大と主極大の位置からInP成長層の膜厚を求め，RHEED輝度振動または表面粗さ計を用いて求めた膜厚とを比較した。

図11にこのようにして膜厚を比較した結果を示す。これらはよい一致を示しており，これによって観測された副極大がInP成長層によることが確かめられた。

4. 結　　論

本実験で得られた結果をまとめると，次のとおりである。

(1) InP を P ソースとして用いた MBE による InP の成長を行ない，320～400°Cの基板温度で，よい表面モホロジの InP が得られた。このことから，InP が有用な P ソースであることが分かった。

(2) As 分子線と P 分子線照射下での InP 基板の熱清浄化が InP 成長層に与える効果を詳しく検討した。熱清浄化の方法の違いは，膜の成長過程と電気的特性におよぼす影響に明かな違いが見られない。As 照射の方が良好な表面モホロジが得やすい。

(3) InP 成長層のキャリア密度が低温領域に温度の下降にともなって増加する現象が観測され，これは2バンドモデルにより説明される。

(4) As 分子線で熱清浄化した成長層のX線回折ピークには，ピーク位置のずれと副極大が観測された。これは成長層にわずかな As が混入することが原因と考えられる。この副極大の位置から成長層の膜厚を求めたところ，その値が RHEED 輝度振動や表面粗さ計から求めた膜厚とよく一致する。

参考文献

(1) H. Asahi, Y. Kawamura, M. Ikeda and H. Okamoto: J. Appl. Phys., 52 (1981), 2852.
(2) S. L. Wright and H. Kroemer: J. Vac. Sci. Techno., 20 (1982), 143.
(3) J. H. Mcfee, B. I. Miller and K. J. Bachmann: J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 259.
(4) W. T. Tsang, R. C. Miller, F. Capasso and W. A. Bonner: Appl. Phys. Lett., 41 (1982), 467.
(5) A. Iliadis, K. A. Prior, C. R. Stanley, T. Martin and G. J. Davies: J. Appl. Phys., 60 (1986), 213.
(6) J. S. Roberts, P. A. Claxton, J. P. R. David and J. H. Marsh: Electronics Lett., 22 (1986), 506.
(7) T. Martin, C. R. Stanley and A. Iliadis: Appl. Phys. Lett., 46 (1985), 994.
(8) R. Chow and Y. G. Chai: Appl. Phys. Lett., 42 (1983), 383.
(9) M. B. Panish and H. Temkin: Appl. Phys. Lett., 44 (1984), 785.
(10) Y. Kawaguchi, H. Asahi and H. Nagai: Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985), L221.
(11) R. F. C. Farrow: J. Phys. D: Appl. Phys., 7 (1974), 2436.
(12) R. F. C. Farrow: J. Phys. D: Appl. Phys., 7 (1974), L121.
(13) M. T. Norris and C. R. Stanley: Appl. Phys. Lett., 35 (1979), 617.
(14) R. M. Park and C. R. Stanley: Electronics Lett., 17 (1981), 669.
(15) W. Walukiewics et al: J. Appl. Phys., 51 (1980), 2659.
(16) J. Leloup, H. Djerassi and J. H. Albany: J. Appl. Phys., 49 (1978), 3359.
(17) O. V. Emel'yanenko et al: Sov. Phys., Solid State, 7 (1965), 1063.
(18) G. G. Kovalevskaya, Yu. G. Popov and N. V. Siukaev: Sov. Phys. Semicond., 1 (1967), 178.
(19) G. J. Davis et al: Appl. Phys. Lett. 37 (1980), 290.
(20) 高良他：X線回折技術（東京大学出版社）.
(21) Y. Kawamura et al: Appl. Phys. Lett. 43 (1985), 780