



Title	選択成長によるGaAs及びAlGaAs立体構造の作製と評価
Author(s)	岸田, 基也; Kishida, Motoya; 熊倉, 一英 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 170, 27-33
Issue Date	1994-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42430
Type	departmental bulletin paper
File Information	170_27-34.pdf



選択成長による GaAs 及び AlGaAs 立体構造の作製と評価

岸田基也 熊倉一英 中越一彰 山崎高宏*
本久順一** 福井孝志** 長谷川英機
(平成6年3月31日受理)

Fabrication and Characterization of GaAs and AlGaAs Micro-Pyramids by Selective MOCVD

Motoya KISHIDA, Kazuhide KUMAKURA, Kazuaki NAKAKOSHI, Takahiro YAMAZAKI,
Junichi MOTOHISA, Takasi FUKUI and Hideki HASEGAWA
(Received March 31, 1994)

Abstract

Selective epitaxial growth on masked substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) has attracted much attention for the fabrication of quantum wires and dots.

It has the advantage of producing damage-free and contamination-free structures. GaAs and AlGaAs micro-pyramidal structures with {011} sidewall facets on SiO₂ masked GaAs (001) substrates were fabricated here, and the growth process was assessed by observation of the cross section which includes markers; AlGaAs thin layers to GaAs growth. It was revealed that the growth rate increases during crystal growth due to lateral diffusion of group III atoms from the masked area. Based on these characteristics, GaAs/AlGaAs Quantum Plates were fabricated near the top of the pyramidal structures and photoluminescence (PL) measurement was made. The growth rate enhancement was also observed in Quantum Plate structures and they showed excellent agreement with the growth rate data estimated from the cross sectional view.

1. はじめに

半導体の機能を支配する伝導電子は、微細な領域に注目すると量子力学に基づく波動性を備えており、その典型的な波長は10nmである。そして、素子構造の大きさが電子の波長程度になると、トンネル現象、エネルギーレベルの離散化、電子の波動性等の量子効果が顕著になってくる。これまでに、有機金属気相成長法(MOCVD)や分子線エピタキシー法(MBE)を代表とするエピタキシャル成長技術の膜厚制御が単原子層オーダーまで高められたことから、電子を2次元的に閉じ込めた量子井戸と呼ばれる構造が作製されてきた。更に、最近では電子を1次元、または0次

電気工学科 電気物性工学講座

* 大同ほくさん K. K.

**量子界面エレクトロニクス研究センター

元的に閉じ込めることによって、より強い量子効果が期待される量子細線・量子ドットが盛んに研究されている。その背景には、微細化が進む現在のシリコンテクノロジーが遭遇する現象の解明や、量子効果を利用した新しいデバイスの開発、更にナノオーダーの加工技術・材料技術・評価技術の開発等の目標がある。しかし、1次元または0次元的な閉じ込めは、現在のところ微細加工技術に依存しており、必要なサイズよりも1桁大きい寸法が、現状の技術の限界とされている。

これを克服する方法の一つとして、選択成長が挙げられる。選択成長は、半導体基板上に絶縁膜をマスクとしてその一部に形成し、選択的に結晶成長をさせる事によって3次元的な立体構造を作製する方法である。このため、実効的なサイズを減少させることが可能であると共に、電子の存在する領域への加工損傷や汚染が防止できるといった利点を有する。また、従来は2次元的なサイズ制御に用いられた膜厚の制御性が、1次元や0次元の閉じ込めサイズの制御に応用できるため、選択成長による様々な構造が提案され、盛んに研究されている¹⁾²⁾。だが、基板表面には結晶成長が起こらない選択マスクの領域が存在する、即ち気相状の原料からみれば不均一な状態であるため、従来の平坦な基板上に於ける成長機構とは異なる事が予想される。

以上のような背景の下、本研究では、(001)GaAs基板上で4回対称の{011}ファセット面に囲まれたピラミッド構造を作製する。この構造は、{011}面が対称性の良い格子面であり、成長条件による形状制御が容易であることと、エピタキシャル成長で広範囲に利用されている(001)基板を用いている事などに特徴がある。実験結果では、所望の構造が、選択マスクの方向と結晶方位を考慮する事によって得られることを示す。結晶成長は有機金属気相成長法(以後MOCVD法と略す)を利用し、GaAsとAlGaAsの立体構造を作製する。また、量子構造のサイズ制御を念頭において、選択成長に於けるGaAsピラミッド構造の成長速度を評価した。更にその結果を量子井戸に適用し、光学的評価によって算出された井戸幅との比較を行うことにより、成長速度の評価の有効性を検証した。

2. 実験方法

2.1 結晶成長装置

本研究で用いた減圧横型MOCVD装置を図1に示す。III族材料には、Gaの原料としてTMGa(トリメチルガリウム)、Alの原料としてTEAl(トリエチルアルミニウム)を用いた。これらの有機金属ボンベは、電子恒温槽によってTMGaが -9°C 、TEAlは 35°C に保たれており、この時の飽和蒸気圧は前者が41.6Torr、後者は0.102Torrである。V族原料は水素で10%に希釈されたAsH₃(アルシン)を用いた。これらの原料は水素をキャリアガスとして反応管に送られる。全流量は3l/minである。石英ガラス製の反応管の中には成長試料を載せたカーボンサセプタがあり、それは高周波誘導加熱装置によって加熱される。成長圧力は0.1atmで行った。

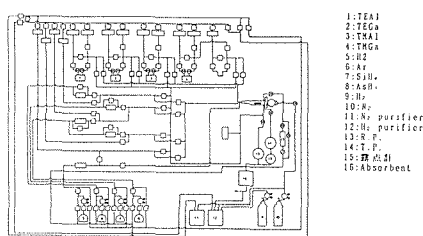


図1 減圧横型MOCVD装置の概要

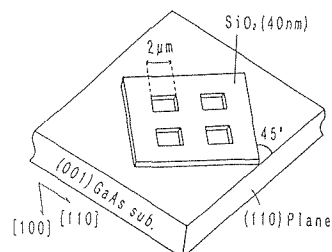


図2 成長に用いた基板

2.2 成長試料の作製方法

成長用試料は、次のようにして作製された。まず、(001)面の半絶縁性 GaAs 基板上に熱 CVD 法によって40nm の SiO₂ を堆積する。次に、フォトリソグラフィによって、一辺 2 μm の正方形パターンを形成する。その際、正方形の一辺は、基板の劈開面(110)から45度傾けた [100] または [010] 方向に合わせる (図2)。ここで選択マスクの方向を定める事により、{011} ファセット面を有するピラミッド構造が得られると予想される。尚、2 μm の正方形パターンは、基板の全面に形成されている訳ではなく、102μm 四方の SiO₂ の島の中に形成されており³⁾、この102μm のパターンは、102μm 間隔で並んでいる。次に、緩衝弗酸(BHF)を用いて、SiO₂ を部分的にエッチングし、フォトレジストを剝離する。最後に、ここで作製された試料を、半導体洗浄液セミコクリーン(フルウチ化学)：過酸化水素=20：1のエッチャントに15秒浸漬することにより、プロセスによって生じた基板表面に存在する損傷部を除去した。この試料は、有機洗浄した後、表面酸化膜の除去を行ってから、反応管に挿入される。

2.3 成長条件

反応管に試料を導入した後、成長前に As 圧を加えながら650°Cでサーマルクリーニングを行う。この処理は、基板表面の酸化膜を除去する役割を果たす。成長条件としては、III族原料の供給量を一定とし、V族原料の供給量を変化させた。TMGa の流量は1 cc/min であり、その分圧は 1.9×10^{-6} atm となる。また、TEAl の流量は100cc/min で、その分圧は 4.5×10^{-7} atm である。このとき、GaAs の成長速度は0.14nm/sec、AlGaAs の成長速度は0.17nm/sec となり、Al 組成比は33%である。尚、ここで言う成長速度とは、平坦な基板上に結晶成長を行った場合である。また、成長温度も750°Cと一定とした。一方、AsH₃ の流量は10~150cc/min の範囲で変化させた。

3. GaAs 及び AlGaAs ピラミッド構造の作製

3.1 GaAs ピラミッド構造の作製

図3は、成長温度が750°C、V/III比23の条件下で作製された GaAs ピラミッド構造の SEM 像である。(001)面に対して4回対称になっている {011} ファセット面が支配的に現れ、良好な形状を形成していることが分かる。ファセット面の平坦性も良好であり、選択成長で問題になる選択マスク上への多結晶の析出も見られない。一般に選択成長では成長速度の遅い低指数面が現れるため、ここでは{011}面の成長速度が遅くなる高温低 As 圧の条件⁴⁾を選んだ。図4に、ここで

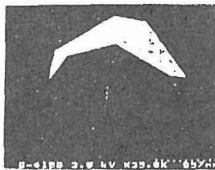


図3 GaAs ピラミッド構造の SEM 像

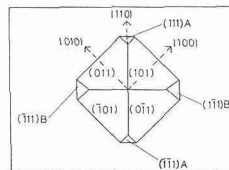


図4 立体構造を構成する結晶格子面



図5 AlGaAs ピラミッド構造

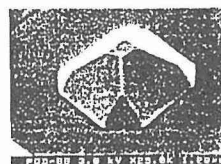


図6 GaAs バッファ層を用いた構造

得られた立体構造を構成する各々のファセット面を示す。 $\{011\}$ ファセット面以外に、 $\{111\}$ ファセット面が現れている事が分かる。但し、実際に量子ドットを作製する場合には、ピラミッド構造の頂上部を利用するため、 $\{111\}$ 面の存在は問題にならない。 $(111)A$ 面と $(111)B$ 面のファセット面の大きさが異なるのは、これらのファセット面の成長速度が遅いことを示唆すると同時に、Ga 面とAs 面の性質の相違を反映したものと考えることができる。

3.2 AlGaAs ピラミッド構造の作製

まず、成長温度 750°C 、 V/III 比11の条件下で作製された AlGaAs ピラミッド構造の SEM 像を図5に示す。GaAs の場合には充分良好な形状が得られた高温低 As 圧の成長条件を選択したにも関わらず、AlGaAs の選択成長では $\{011\}$ ファセット面の平坦性が失われており、頂上部にも窪みがみられる。GaAs の場合に層状成長していた $\{011\}$ ファセット面が、Al を加えた途端に層状成長が起こらないのは、Al の特性に起因すると考えられる。選択成長では、結晶成長が生じない選択マスクが基板上に存在するため、気相中の原料やマスク上の反応種は、マスク開口部に集まる事が充分予想される。ここで、反応種の拡散長が短い場合、反応種がピラミッド頂上部の (001) 面に到達する前に $\{011\}$ ファセット面で吸着され、頂上部の (001) 面が層状成長しなくなる。即ちここで得られた結果は、反応性が強く拡散長が短い Al の特性を、強く反映していると考えられる。本研究では、Al 組成比を変化させた実験は行わなかったが、 $\{111\}$ ファセット面に囲まれたピラミッド構造の形状に関する、Al 組成比の影響を Y. Arakawa らが報告している⁵⁾。それによると、AlGaAs の Al 組成比を徐々に増加させて行くと、立体構造が崩れていく様子が観察され、AlAs に至った場合にはファセット面が喪失し、立体構造が得られなくなる。このように、Al の存在が選択成長に与える影響は、決して無視することはできない。

しかし、SEM 像で見られたような形状では、サイズが制御された量子ドットの作製は困難である。今必要とされるのは、GaAs 中の電子を閉じ込める障壁層としての AlGaAs であり、ピラミッドの土台が全て AlGaAs である必要はない。そこで、我々は次のような構造を考案することにより、この問題を解決した。まず、GaAs を土台として成長する事によってピラミッド構造の形状を確保する。次に、それを薄く覆うように AlGaAs を成長する。こうして作製された試料の SEM 像を図6に示す。ここに示した試料は、GaAs を 400nm 成長した後、AlGaAs を 100nm 成長した。但しここで示した膜厚は、プレーナ基板上に成長した場合である。この場合は、良好な形状が保たれている事がわかる。実際にピラミッド構造の表面が AlGaAs で覆われており、障壁層としての役割を果たしている事は、次節で示す量子構造の光学的評価から確認することができる。

4. GaAs ピラミッド構造の成長速度の評価

4.1 断面 SEM 観察による評価

立体構造の成長速度を評価する方法の一つとして、GaAs の成長途中に AlGaAs 層を挿入し、GaAs の単位時間当たりの成長量を見積る方法がある。本節では、数百 nm オーダーを単位とする GaAs/AlGaAs の多層構造を成長したピラミッド構造の断面を観察することにより、GaAs 層の膜厚を算出した。尚、成長後の試料は、壁開した後、 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 100 : 3$ のエッチャントに数秒浸漬することにより、ステインエッチを施してある。図7は、GaAs (80nm)/AlGaAs (20nm) を6周期成長したプレーナ基板に対して、同時に成長したピラミッド構造の断面 SEM 像である。これらは、成長温度が 750°C 、 V/III 比35の条件下で成長された。両者は等倍率で撮影されており、白く見える層が AlGaAs、黒い層が GaAs になっている。まず、プレーナ基板と比較すると、ピラ

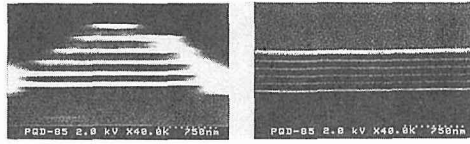


図7 GaAs ピラミッド構造（左側）と参照基板（右側）の断面 SEM 像

ミッド構造の場合は明らかに GaAs の膜厚が厚くなっている。即ち、ピラミッド構造の成長速度が増加していることが分かる。また、ピラミッド構造に注目すると、上層部に進むにつれて、GaAs の膜厚が徐々に厚くなっている事が分かる。これは、ピラミッド構造の成長速度に経時変化が存在することを示唆している。この結果から得られたピラミッド構造の成長速度を、その As 圧依存性と共に示したのが図 8 である。但し、ここで言う成長速度とは、プレーナ基板上で 100nm に相当する成長が行われた間の、平均の速度である。先の図 7 で見られた成長速度の増加、及びその経時変化の傾向を示していると共に、

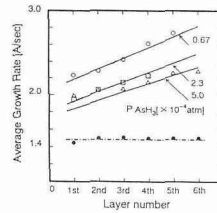


図8 ピラミッド構造の成長速度

As 圧の増加に伴って、平均の成長速度が相対的に減少している事が分かる。一般に、MOCVD 成長では、(001)面に於ける成長速度の As 圧依存性は見られないが、{011}面の成長速度には、高 As 圧になる程増加するという As 圧依存性が報告されている。従ってここで得られた結果は、ピラミッド構造の側面である {011} ファセット面の As 圧依存性に起因すると推察される。

4.2 量子井戸による評価

前節で得られた成長速度の結果は、数百 nm オーダーの膜厚から算出されたものである。これが、数 nm オーダーの成長膜厚に外挿できることを示すために、ここでは、ピラミッド構造の頂上部に量子井戸を作製し、光学的評価を行うことによって井戸幅を算出する。光学的評価は、フォトルミネッセンス(以後 PL と略す)法を利用した。まず、プレーナ基板上の膜厚を基準として 400nm GaAs を成長した後、AlGaAs (20nm)/GaAs (5 nm) が 5 層からなる多重量子井戸を成長する。同時に成長したピラミッド構造の GaAs の土台は、図 8 から算出すると約 500nm である。両者の試料の測定温度 16K に於ける PL スペクトルを図 9 に示す。プレーナ基板と比較した場合、ピラミッド構造中の量子井戸からの発光スペクトルは、明らかに低エネルギー側に現れており、井戸幅の増加を示している。ピラミッド構造中の量子井戸からの発光ピーク値は 1.568eV であり、8.8nm の井戸幅に相当する。図 8 から見積った GaAs 閉じ込め層の膜厚は 8.4nm である。次にプレーナ基板上の井戸幅が 2.5nm, 3.5nm, 5 nm に相当するピラミッド構造中の多重量子井戸からの発光スペクトルのピーク値と、図 9 から見積もった井戸幅の値とを対応させて、理論値と共に示したのが図 10 である。予想されたピーク値よりもやや低エネルギー側に現れている傾向がみられるものの、両者は良い対応を示している。

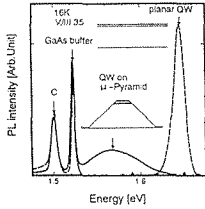


図9 ピラミッド構造中に作製した量子井戸の PL スペクトル

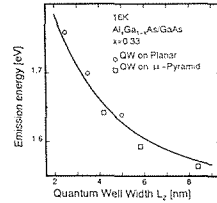


図10 量子井戸の幅に対する発光ピークエネルギーの関係

5. 成長機構と考察

選択成長に於ける成長機構のモデルとしては、次の二つが考えられる。一つは、選択マスクやファセット面上の反応種が拡散してくる事によって、ピラミッド構造の成長速度が増加するという「表面拡散モデル」(図11)である。選択マスク上に於ける反応種の存在は、選択成長の黎明期に問題となっていたマスク上への多結晶の析出から充分予想される。従って、選択マスクやファセット面上の、結晶成長に寄与できない反応種が、比較的成長速度の速いピラミッド頂上部の(001)面に拡散してくることが考えられる。二つめは、気相中の原料の濃度勾配による拡散から成長速度が増加するという「気相拡散モデル」(図12)である。MOCVD法では、原料にガスを使用しているため、試料表面には境界層と呼ばれる淀み層が存在する。この境界層の中を原料が拡散してくるのだが、通常のプレーナ基板ではその濃度は表面で零となる。しかし、選択マスクが存在するために、マスク上では原料の濃度は零にならず、面内分布が生じることになる。従って気相中に濃度勾配が生じ、最も成長速度の速いピラミッド頂上部の(001)面に原料が拡散してくる。ここでは、原料の供給方法によって二つのモデルを考えたが、実際の系では両方の機構が混在すると考えられる。本研究で行われた実験では、これらのモデルを立証することはできないが、これまでに得られた結果に関する考察を行う事は可能である。

GaAsとAlGaAsのピラミッド構造のSEM像(図3と図5)を比較した場合、3.2節でも触れたように、AlGaAsの{011}ファセット面が平坦になっていないことから、Al原子が{011}面に吸着し易いといえる。従って、先に示したモデルを考慮すると、ピラミッド構造の(001)面には、層状成長する為に必要な原料(Al)が十分に供給されず、拡散長が短いことも手伝って、(001)面の窪みが生じる。選択成長ではマスク開口部に原料が集まってくることを述べたが、GaとAlでは成長機構に関する性質が異なるため、必然的に立体構造のAl組成は、プレーナ基板よりも減少している事が推察される。現在の評価技術では、微細な領域の混晶組成を測定することはできないが、これは制御可能な範囲に留まっていると思われる。一方、選択成長で作製された立体構造の結晶性は、現状では評価が困難である。選択成長では、常にこのような問題が生じていることに留意すべきである。

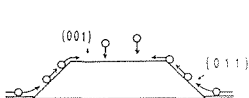


図11 表面拡散モデル

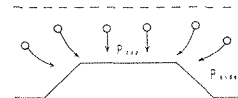


図12 気相拡散モデル

6. ま と め

本研究では、MOCVD 選択成長を利用することにより、GaAs 及び AlGaAs の立体構造を作製した。まず、(001)GaAs 基板上の正方形パターンを、基板の劈開面(110)から45度傾けた [100] または [010] 方向に合わせることにより、基板に対して4回対称になっている {011} ファセット面を有する GaAs ピラミッド構造を作製することができた。一方、量子構造の障壁層として必要な AlGaAs のピラミッド構造は、GaAs の土台で形状を維持し、その表面を被服するように AlGaAs を成長する事によって作製が可能である事が示された。また、本研究では、量子ドットのサイズを制御するために必要な情報である、ピラミッド構造の成長速度に関する評価を行った。その結果、ピラミッド構造の成長速度は、上層部に進むにつれて増加している事が、断面 SEM 観察から明らかになった。ここで得られた結果は、ピラミッド構造中に作製された量子井戸の光学的評価から算出された井戸幅と良い対応を示したことから、量子構造のサイズ制御に有益な情報であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) T. Fukui et.al. ; Extended Abstract of the 22nd Conf. on Solid State Devices and Materials, Sendai (1990) 99
- 2) S. Tukamoto et.al. ; Extended Abstract 1991 Conf. on Solid State Devices and Materials, Yokohama (1991) 414
- 3) S. Ando et.al.;Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)L104
- 4) S. Ando, T. Fukui; J. Crystal Growth 98 (1989) 646
- 5) Y. Nagamune et. al. ; J. Crystal Growth 126 (1993) 707