



Title	フォトルミネセンス法によるInGaAs細線の評価
Author(s)	岩穴, 忠義; Iwa-ana, Tadayoshi; 藤倉, 序章 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 170, 17-26
Issue Date	1994-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42431
Type	departmental bulletin paper
File Information	170_17-26.pdf



フォトルミネセンス法による InGaAs 細線の評価

岩 穴 忠 義 藤 倉 序 章 長 谷 川 英 機

(平成6年3月31日受理)

Characterization of InGaAs Wires by photoluminescence

Tadayoshi IWA-ANA, Hajime FUJIKURA and Hideki HASEGAWA

(Received March 31, 1994)

Abstract

InGaAs wire structures fabricated by preferential molecular beam epitaxy (MBE) growth on corrugated InP substrates were characterized by photoluminescence (PL) to optimize the growth conditions and assess the quality of wires. The growth conditions of the lower InAlAs barrier were also optimized by PL and scanning electron microscopy (SEM). Wire structures were grown on the InP substrates having V-grooves with (211)A or (111)A facets. In the case of growth on (211)A facets, a phase separation in the InGaAs wire was observed both by SEM and PL. No such separation was observed on (111)A facets. The quality of the InGaAs wires was found to be improved by using a double-layer structure for the lower InAlAs barrier where low temperature and high temperature growth were done successively. The temperature dependence of PL intensity indicated presence of the levels having the activation energy of 6meV and 20meV. Inducing of the low-temperature InGaAs buffer layer underneath the InAlAs barrier was found to greatly improve the band-edge PL intensity.

1. はじめに

今世紀半ばから今日にいたるまでの高度情報化社会においてハード面でシリコンを中心とした単元の半導体が果たしてきた役割は大きい。その間、このシリコンを用いた素子は様々な改良により高速化、低電力化、高集積化がはかられた。しかし、シリコンを用いたデバイスではその性質や機能に限界があるため、シリコンよりも本質的に優れた電気的特性を有するIII-V族を中心とした化合物半導体が注目を集めている。一般に化合物半導体は次のような特徴を持つ。シリコンに比べ電子移動度が大きく、電子のドリフト速度が速い。このため超高速デバイスに適している。直接遷移型のエネルギーバンド構造を有し、発光・受光効率が低い。このため、光デバイスを形成するのに有利である。禁制帯幅が大きく、半絶縁性基板が得られる。このため素子間分離が容易になり、また寄生容量が低減でき、高集積化が可能である。数種類の元素からなる混晶が得られ、三元以上の混晶の場合では、その混晶組成を変えることにより、格子定数を連続的に変

えることができ、それに応じて禁制帯幅も変えられる。

実際に化合物半導体によりデバイスを作製するには、なんらかの形により十分な移動度を持つ活性層を形成しなければならない。この方法の一つにエピタキシー法がある。主なエピタキシー法として、液相エピタキシー法(Liquid Phase Epitaxy; LPE)、気相エピタキシー法(Vapor Phase Epitaxy; VPE)、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy; MBE)などがある。

LPE法は、溶質を溶媒にある温度で溶かし一様な溶液としておき、これを基板上にのせてゆっくりと冷やしていくと飽和点(液相線)を過ぎて、固相が析出することを利用した結晶成長法である。この成長法は、優れた結晶性を持つ成長層を得やすいが、精密な膜厚コントロール、混晶の組成比の成長方向への制御、量産性に若干問題がある。しかし、半導体レーザのように結晶性の良い多層薄膜成長を用いる必要がある場合にはLPE法は大きな威力を発揮する。

VPE法は、化学反応を用いて気相から結晶を成長させる方法である。この成長法では、ソースの供給量を外部から制御しやすいので、3元系の結晶も成長させることができる。しかし、膜厚の精密制御は、反応系を伴うのでガスの供給源のバルブを操作してもバルブ位置から基板の表面に生成物が到達するのに時間がかかるためかなり難しい。

MBE法は、材料の供給源として方向のそろった分子の流れ、すなわち分子線を用いて薄膜結晶を成長させる方法である。この方法の特徴は、成長界面が原子レベルで平坦であること、合金組成および不純物分布の高度な制御とそれらの熱拡散を防ぐだけの低い基板温度、さらに最も大事なことは、十分長い電子の平均自由行程を持つ高品質の結晶および結晶界面が得られるということである。

これらの薄膜技術を発展させることにより、超微細構造である量子細線(1次元系電子)や量子箱(0次元系電子)構造が実現でき、新しい物理現象が現れることが期待できる。量子細線を実現するために現在試みられている方法としては、Si MOSFETのチャンネルに微細加工を加え、その幅を1000 Å以下にした構造、エッチングの違方向性を利用してあらかじめ成長した量子井戸を三角形の断面となるようにエッチングし、その頂点を量子細線とした構造、わずかに低結晶方位面からずれた表面の基板上に成長を行ない量子細線を形成する方法などがある。

本研究では、AlGaAs/GaAs構造に比べてバンド不連続量 ΔE_c が大きく、電子密度を大きくでき、さらにより大きな移動度を持つなど多くの利点を有するInAlAs/InGaAs構造を用いた量子細線の製作をめざす。また、製作された量子細線を光学的な面からフォトルミネセンス(PL)法により、構造の面から電子走査顕微鏡(Scanning Electron Microscopy; SEM)を用いて評価することをめざす。細線作製の方法として、本研究ではInGaAsに格子整合するInP基板上的フォトレジストを干渉露光法により周期的に露光し、InP基板上に微細な周期構造を製作し、その上にMBE法によりInGaAs/InAlAs構造を成長する方法を用いた。

2. InGaAs 細線の作製方法

2.1 干渉露光による細線パターンの形成及び基板の加工法

干渉露光法とはいわゆる二光束干渉法を利用したものであり、入射単色光(波長 λ_0)をビーム・スプリッターで2方向に分離した後、試料台上で再び一致させ、その結果できる干渉縞を用いてレジストを周期的に露光し、半導体基板上に一定周期のマスクを製作する方法である。

本研究で用いた干渉露光法では、レーザの干渉を利用してフォトレジストを1 μm 以下の周期で周期的に感光させるので、露光時に基板表面にはほこりがついていると、ほこりによる散乱によりこのような微細構造が実現できなくなる。また、基板表面には自然酸化膜が存在しており、こ

れはレジストの密着性を悪くすると考えられる。これらの要因を取り除くため、プロセスにフッ酸処理を導入した。

干渉露光法では、線の間隔を光の波長の半分（本研究では2440 Å）より小さくすることは不可能である。しかし、量子効果は線の幅が数100 Å以下にならないと現れない。干渉露光法で、より細い線幅を得るためには、基板をV字型にエッチングを行い、その底の部分を利用しなければならない。このためエッチング液として、DFB レーザの回折格子の作製に通常用いられている、 $\text{HCl}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2:1$ (15°C) を用いた。エッチングする温度を高くするとエッチング時に気泡が現れ、均一な細線パターンが実現できないため、本実験ではエッチング時の温度を15°C とし、エッチング時間は40秒間行った。

2.2 MBE 選択成長による InGaAs 細線の作製

V溝 InP 基板上に下の障壁層である InAlAs 層をV溝に沿うよう低い成長温度で成長を行った。これは、成長温度を下げることによりIII族原子(Al)の表面拡散を抑制するためである。次に、III族原子の表面拡散を活発にするため、成長温度を比較的高温で成長を行うことで、InGaAs 層を溝の底に蓄積させることが可能となる。このように、成長温度を適当に選ぶことにより、InAlAs 層をV溝の表面に沿って、InGaAs 層をV溝の底に蓄積させることが可能となる。

InGaAs 細線の結晶性の最適化を図るため、様々な成長条件で InAlAs/InGaAs/InAlAs 構造の InGaAs 細線の成長を行った。また、InGaAs バッファ層の導入も試みた。

3. SEM と PL による InGaAs 細線構造の評価

3.1 SEM による InGaAs 細線の構造評価

2.1 節で述べた方法で、ウェットエッチングにより InP 基板をV溝形に加工し、その断面を観察した。図1(a)は(211)面からなるV溝基板で、図1(b)は(111)面からなるV溝基板である。両者の作製過程の違いはフッ酸処理だけであり、レジスト塗布前にフッ酸処理を行うことにより、図1(b)にある(111)面からなるV溝基板が得られる。次に、(211)V溝基板上に、InAlAs/InGaAs/InAlAs 構造の InGaAs 細線を作製し、その断面 SEM 写真とその模式図を図2に示す。この SEM 写真を見ると、InGaAs 細線部分が、下の障壁層である InAlAs 層の(111)面と(211)面の境界で、相分離が起きているように見える。次に、(211)V溝 InP 基板上に同じ構造で InGaAs 細線を作製し、その断面 SEM 写真と模式図を図3に示す。この断面 SEM 写真では、下の障壁層である InAlAs 層の(111)面に InGaAs 細線部分が接しており、InGaAs 細線部分に相分離が確認されなかった。次に、(111)V溝基板上に InGaAs 細線部を有しない上と下の障壁層のみからなる試料の断面 SEM 写真と模式図を図4に示す。この写真を見ると、白と黒の2つの部分に分かれており、InAlAs が組成の異なった2つの部分に分かれていると考えられる。これは、InAlAs 層を高温で成長したため、拡散距離の大きい In 原子が溝の底に蓄積し、写真の白い部分が InAs 組成の大きい InAlAs となっていると推測される。

3.2 InGaAs 細線における PL の結果及び考察

図2にある相分離が認められる細線幅3000 Åの試料に対する9 Kにおける PL の結果、及び図3にある相分離が認められない細線幅900 Åの試料に対する9 Kにおける PL の結果をそれぞれ図5、図6に示す。2つの試料に対して共通のピークがみられ、1.4eV 付近にみられるピークが InP 基板からの発光であり、1.1eV 付近にみられるピークはキャップ層である InGaAs 層からの発光で

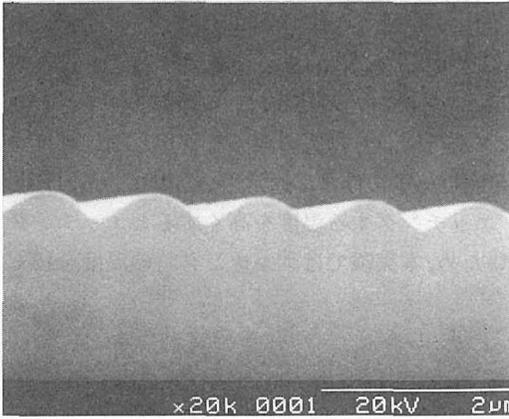


図1 (a) (211)A V 溝 Inp 基板

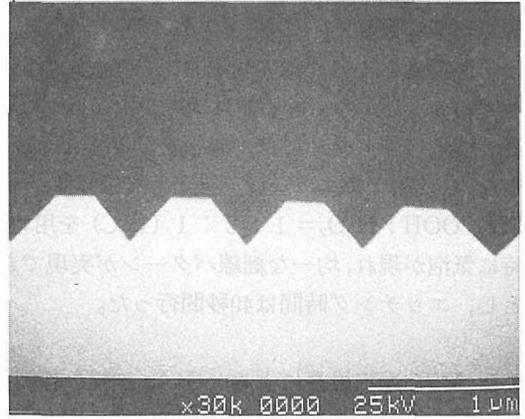


図1 (b) (111)A V 溝 Inp 基板

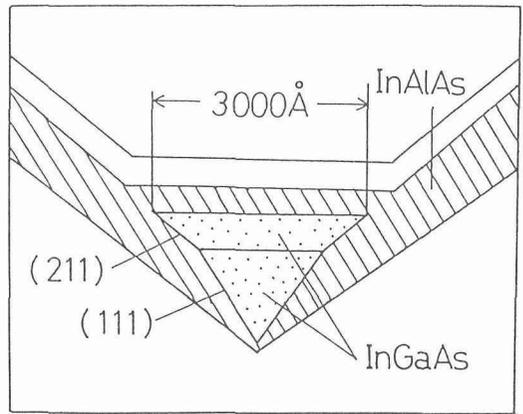
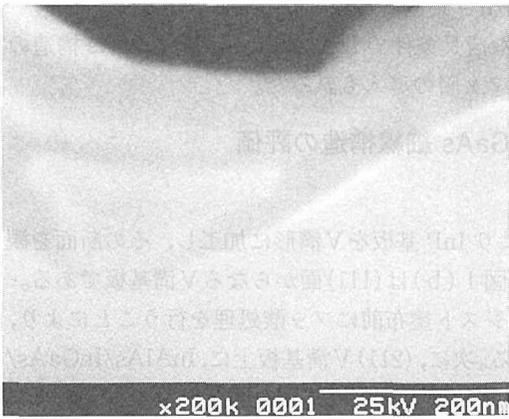


図2 InGaAs 細線の断面 SEM 写真と模式図

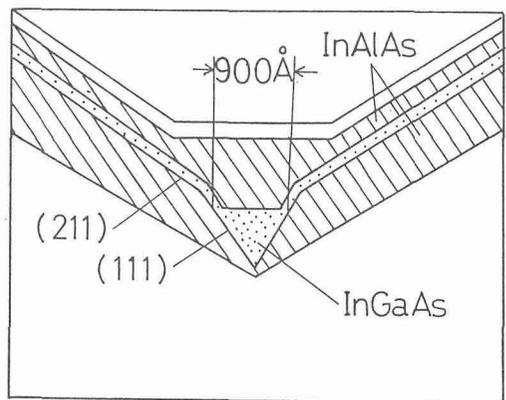
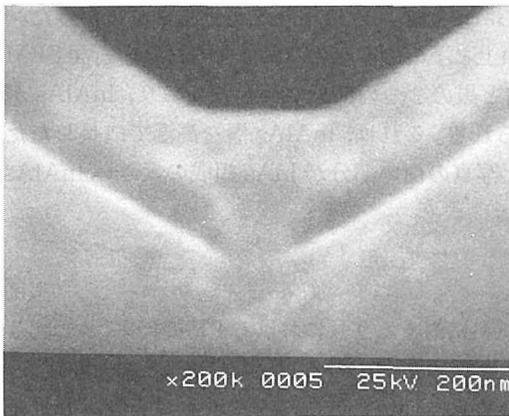


図3 InGaAs 細線の面 SEM 写真と模式図

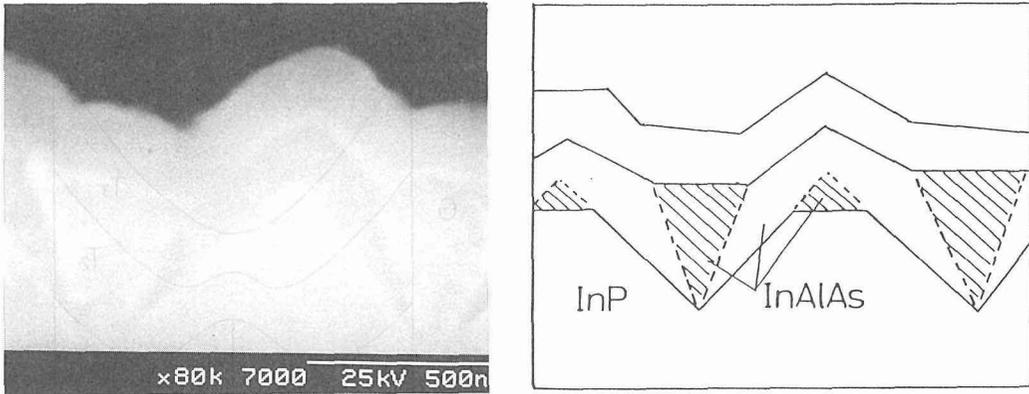


図4 InAlAs層のみの断面SEM写真と模式図

あるが、キャップ層が60 Åと薄いため、InPに格子整合するInGaAsのピーク位置より高エネルギー側にシフトしている。2つの試料に対して0.8eV付近にみられる共通のピークはそれぞれ、細線幅3000 Åの試料では細線下部、細線幅900 Åでは細線自体からの発光と考えられ、In-richとなっている。また、細線幅3000 Åの試料のみ存在する0.95eV付近のピークは細線上部からの発光と考えられ、Ga-rich (InAs組成が約0.42) となっている。このことから、細線幅900 Åの試料では、相分離が抑えられているため0.95eV付近のピークが消失していると考えられる。

相分離の起こる原因の1つとしてスピノーダル分解が考えられる。組成と自由エネルギーの関係を図7に示す。図7において $T_1 < T_2 < T_3$ であるが、もし温度 T_1 でAの組成で成長を行うと、B、Cの組成に分離してしまう。しかし、温度 T_3 で成長することにより分解は抑えられる。熱力学的計算によると、 T_3 は480°Cとなるが、実際に480°CでInGaAsを成長しても、相分離は抑えられなかった。したがって、相分離の原因はスピノーダル分解ではないということになる。次に相分離の起こる原因として考えられるのは下の障壁層であるInAlAsの面方位依存性である。図2の写真のように、V溝の下部で(111)面、上部で(211)面を形成している。図8に簡単なモデルを示す。(211)面ではボンドの数が多くIII族原子を多く取り込むがIn原子の方がGa原子に比べ拡散距離が大きいため、細線下部でIn-rich、上部でGa-richと考えられる。

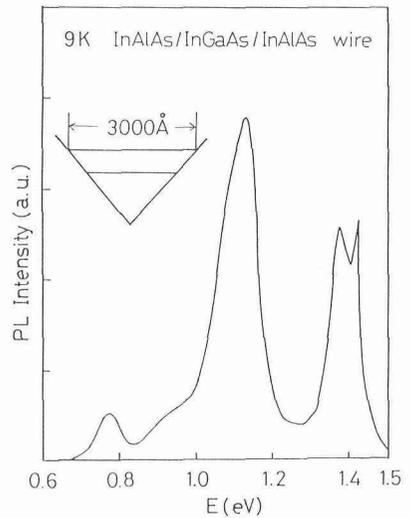


図5 InGaAs細線構造のPL結果

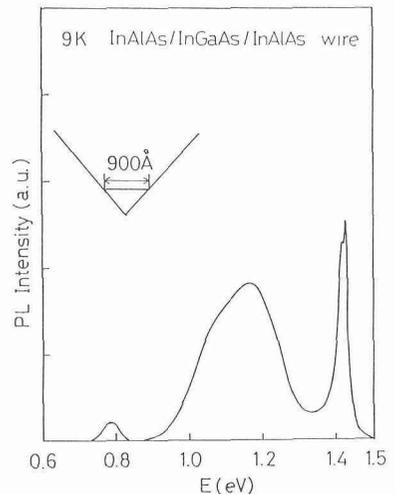


図6 InGaAs細線構造のPL結果

4. PL による InGaAs 細線の 成長条件の最適化と欠陥の評価

4.1 下の障壁層である InAlAs の成長条件の最適化

(111) V 溝 InP 基板の上に様々な条件で InAlAs を成長し、その構造を SEM 観察により評価した結果を表 1 に示す。表 1 において、A は基板に沿って InAlAs が成長していることを示し、C は InAlAs が溝の底に蓄積したことを示し、B は基板の形状によって異なり、(100) 面である頂上の平らな部分の幅が狭い場合、InAlAs が溝の底に蓄積してしまい、広い場合 InAlAs が基板に沿って成長することを意味している。基板の形状によって InAlAs の成長の仕方が異なる理由は、(100) 面の幅の違いにより溝の底に向かう III 族原子の量が異なるためである。この表の結果から、低温、高 As 圧で成長を行うと InAlAs が基板に沿って成長する傾向が分かる。

次に、(111) V 溝 InP 基板の上に InAlAs を成長した試料と、V 溝 InP 基板の PL の結果を図 9 に示す。図 9 にある①のスペクトルは InAlAs の成長条件が基板温度 350°C、As 圧 1×10^{-6} Torr という構造の PL スペクトルで、②は V 溝 InP 基板の PL スペクトルである。

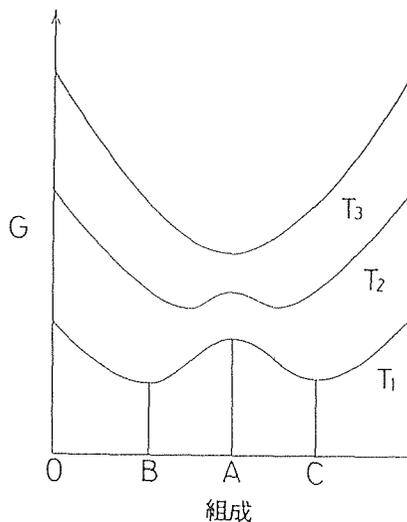


図 7 自由エネルギーと組成の関係

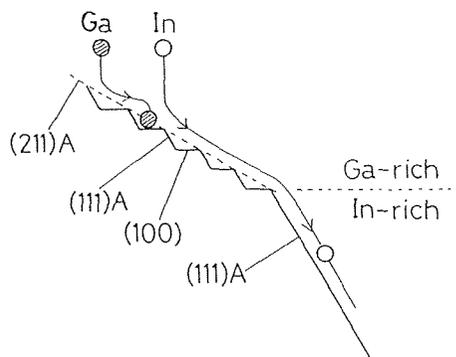
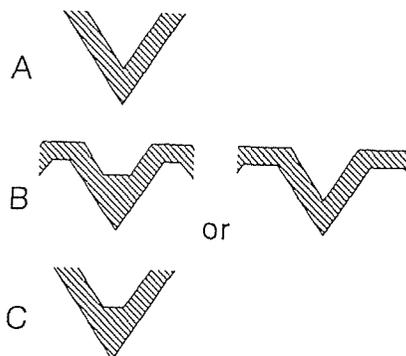


図 8 モデル

表 1 InAlAs の成長

T_{sub} (°C)		350	400	430	460	490
P_{As} (Torr)	1×10^{-6}	A	B	C	C	C
	5×10^{-6}	-	A	-	-	-
	1×10^{-5}	-	A	C	C	C



②に注目すると、1.4eV のピークは InP のバンド端発光であり、それ以外のピークはディープレベルからの発光と考えられる。①から②を差し引いた部分が斜線部分であり、これが InAlAs からの発光である。また、ピーク位置からバンド端発光ではなく、InAlAs の欠陥に起因する発光と考えられる。そして InAlAs を 490°C で成長を行った試料では、斜線部分の InAlAs の欠陥に起因するピークがほとんど消失することから、下の障壁層である InAlAs の成長条件はできるだけ高温でかつ InP 基板に沿う形で成長するのが最適であると分かった。

次に、障壁層の様子を調べるため、下の障壁層を基板に沿う条件で形成し、上の障壁層は、成長温度 490°C、As 圧 1×10^{-6} Torr という通常の成長条件で InAlAs を成長した試料の断面 SEM 写真を図 4 に示した。

3.1 節でも述べたが、図 4 を見ると、InAlAs が 2 つの部分に分かれており、この 2 つの部分は InAlAs の組成が異なっていると考えられ、成長温度 490°C で成長したため、表面拡散長の大きい In 原子が溝の底に蓄積し、白い部分が In-rich となっていると推測される。この試料に対する PL の結果を図 10 に示す。図 9 と図 10 の 2 つの PL の結果を比較すると、0.85eV に共通のピークがみられ、これは下の障壁層からの発光であり、InP 基板の欠陥に起因するピークも確認できる。そして 1.25eV 付近のピークは図 9 には見られないことから、上の障壁層からの発光と考えられ、ピーク位置から In-rich な InAlAs となっていると考えられる。この結果は図 4 にある SEM 写真の白い部分が In-rich となっているという推測と一致する。

次に、InGaAs 細線の PL の結果を図 11, 12 に示す。図 11 は下の障壁層の成長条件が成長温度 430°C、As 圧 1×10^{-5} Torr、膜厚 500 Å で、InGaAs 細線部分の成長条件が成長温度 490°C、As 圧 9.7×10^{-7} Torr、膜厚 300 Å で、上の障壁層の成長条件が、成長温度 490°C、As 圧 1×10^{-6} Torr という構造の試料に対する PL の結果である。今までの議論から、1.25eV 付近のピークが上の障壁層からの発光であり、0.93eV 付近のピークが InP 基板の欠陥に起因するピークで、0.85eV 付近のピークが下の障壁層である InAlAs の欠陥に起因するピークである。また、InP に格子整合する InGaAs のピークは 0.81eV であることから、InGaAs からの発光は 0.85eV 付近のピークに隠されてしまっていると考えられる。一方、図 12 は下の障壁層が二層から形成されている試料に対する PL の結果である。第

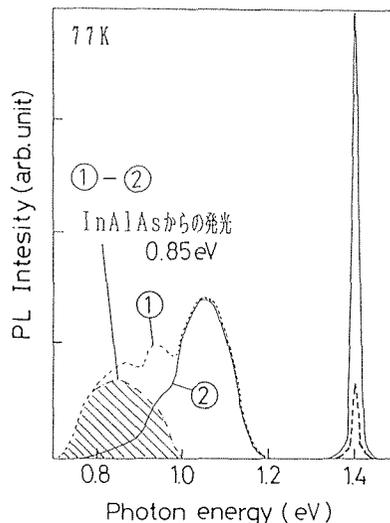


図9 V溝InP基板とInAlAs層のPL結果

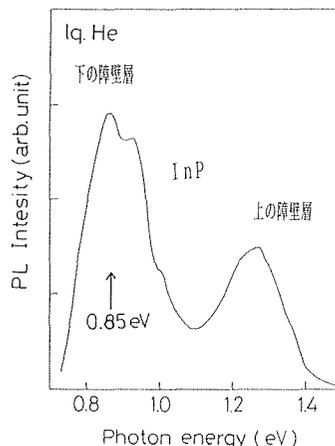


図10 InAlAs層のみのPL結果

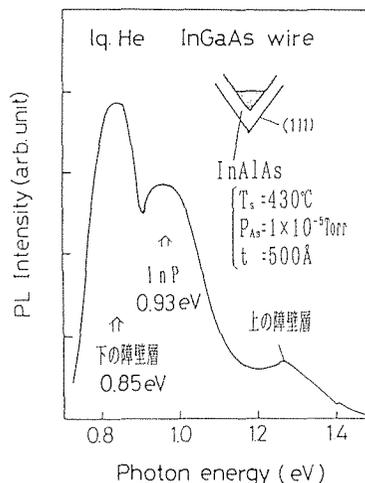


図11 InGaAs細線構造のPL結果

1層目は基板に沿う条件でInAlAsを成長し、InGaAs細線部分に接する第2層目は成長温度490°Cと高温で成長を行った。第2層目を490°Cで成長した理由は、InAlAs/InGaAs界面を良好にするためである。下の障壁層をこのような構造にすることにより、図12に示すようにシャープなInGaAs細線の発光が得られた。このピーク位置からInGaAsのInAs組成は0.58とIn-richとなっていることから、細線部分からの発光と考えられる。

4.2 InGaAs 細線の PL の温度依存性

次に、InGaAs細線構造におけるPLの温度依存性を図13に示す。図13を見ると、温度が上昇するにつれてピーク位置が高エネルギー側にシフトしていき、ピーク強度が減少している。もしこのピークがバンド端発光だけに起因するピークだとするとバンドギャップの特性としては逆方向にシフトしている。従って、このピークは二成分以上から形成されていると考えられる。一つは欠陥に起因するピークで強く現れており、もう一つはバンド端発光のピークであると考えられる。また、7Kにおけるピーク位置とバンドギャップの差は40 meVである。次に、PL強度の温度依存性を図14に示す。この結果から活性化エネルギー6 meV、20meVという単位が存在することが分かる。図13に示す7Kにおけるピーク位置と図14に示す20meVの活性化エネルギーという結果から、 $E_c - E_b = 40$ meVと考えられる。また、図14にある6 meVの活性化エネルギーを持つ単位を介する発光は非発光遷移と考えられる。

5. PL による InGaAs バッファ層を有する InGaAs 細線の評価

(111) V溝基板上に成長したInGaAsバッファ層を有する構造のInGaAs細線の断面SEM写真と模式図を図15に示す。この断面SEM写真から細線構造が実現されているのが確認できる。InGaAsバッファ層を有しない試料と、InGaAsバッファ層を5000Å挿入した試料のPLスペクトルを比較したものを図16に示す。実線がInGaAsバッファ層を5000Å挿入した試料のPLスペクトルであり、点線

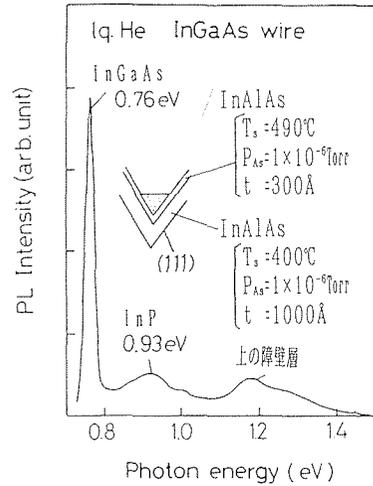


図12 InGaAs 細線構造の PL 結果
InGaAs wire without buffer layer

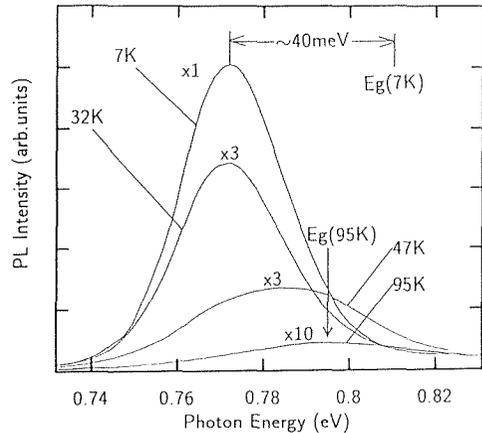


図13 PL スペクトルの温度依存性

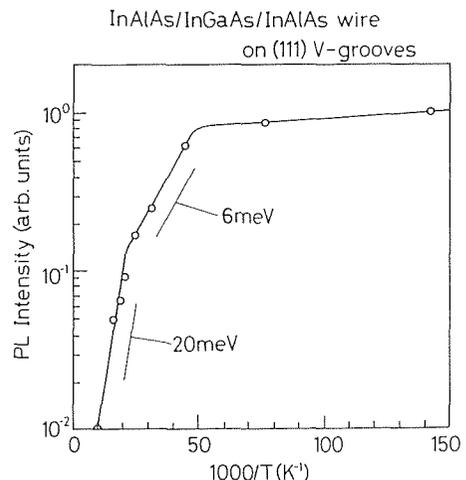


図14 PL 強度の温度依存性

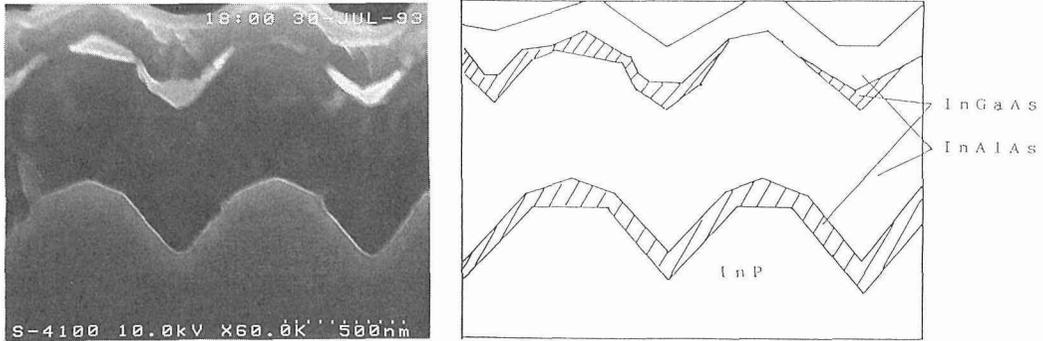


図15 InGaAs 細線構造の断面 SEM 写真と模式図

が、バッファ層を有しない試料に対する結果である。

次に、細線及び平らな試料の PL 強度を InGaAs バッファ層の膜厚に対してプロットした図を図17に示す。強度はそれぞれ InGaAs バッファ層を有しない試料の PL 強度を 1 として規格化を行っている。

図16に示す0.8eV 付近のピークは InGaAs 細線部からの発光と考えられる。このことは InGaAs バッファ層を有し、そして細線部の InGaAs を有しない構造を作製して、PL 測定を行ったが、0.8eV 付近にはピークがみられなかったことから裏付けられる。そして、バッファ層を有する試料において、InGaAs 細線からの発光が、InGaAs バッファ層を有しないものに比べはるかに大きくなっていることが分かる。また、1.1eV 付近の InAlAs のディープレベルのピークの強度が減少し、そのかわり、InAlAs のバンド端からの発光が現れている。これらのことから、InGaAs バッファ層の挿入により、InGaAs 細線部及び InAlAs 障壁層の結晶性が大幅に向上していることが分かる。

次に、図17を見ると、細線試料において5000 Å の InGaAs バッファ層の挿入により、PL 強度が約60倍増大し、大幅な結晶性の改善が成されているが、一方、平らな基板に対しては、これほどのバッファ層の挿入の効果はなかった。これは以下に述べる原因と考えられる。InGaAs バッファ層には、その上に成長する InAlAs の酸化を抑える働きがあり、また(111) A 面上の Al 原子は(100)面上の Al 原子より酸素と結びつきやすいと考えられることによる。これらのことから、InGaAs バッファ層は、(111) A 面上への

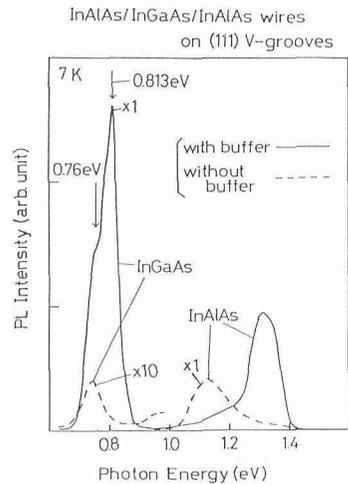


図16 InGaAs バッファ層を有する InGaAs 細線構造の PL 結果

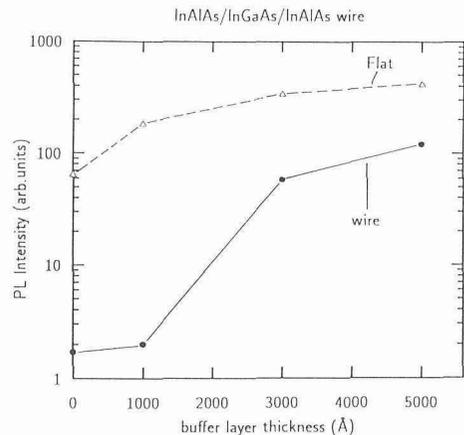


図17 InGaAs バッファ層の膜厚と PL 強度

InAlAs 成長に対してより効果的であり、つまり(111) V溝基板上への成長により有効であると考えられる。

6. ま と め

干渉露光法、ケミカルエッチングにより V溝基板を有する InP 基板が得られた。V溝基板作製過程でフッ酸処理の有無により基板の形状に違いが現れ、フッ酸処理を施さないと(211) A面を有する V溝基板が得られ、フッ酸処理を施すことにより(111) A面を有する V溝基板が得られた。また、InGaAs 細線部分の相分離の原因は、下の障壁層である InAlAs の面方位の違いにより、III族原子の取り込まれ方が異なるためと考えられる。下の障壁層である InAlAs の成長条件は PL の結果より高温、低 As 圧で成長することにより、結晶性の良い InAlAs が得られることが分かった。しかし、V溝に沿って成長させることを考慮に入れると、成長条件は膜厚1000 Å で成長温度400°C、As 圧 1×10^{-6} Torr という最適条件を得た。また、InGaAs 細線部分に接する下の障壁層である InAlAs を膜厚300 Å、成長温度490°Cで成長を行うことにより、InGaAs 細線の結晶性が良くなった。さらに、InGaAs バッファ層を挿入することにより、InGaAs 細線部分及び下の障壁層である InAlAs に大きな結晶性の改善が見られた。