

有機金属気相選択成長による量子細線・量子ドットの作製とその光物性

Fabrication and Optical Properties of Quantum Wires and Quantum Dots by Metalorganic Chemical Vapor Selective Deposition

荒川 泰彦*・塚本 史郎*・永宗 靖**・西岡 政雄*
Yasuhiko ARAKAWA, Shiro TSUKAMOTO, Yasushi NAGAMUNE and Masao NISHIOKA

半導体微細加工技術の進歩に伴い、最近量子細線、量子ドット構造が広く注目を集めている。本報告では、有機金属気相選択成長法を用いた GaAs 量子細線の作製技術について議論する。われわれが作製した GaAs 量子細線は、SiO₂パターン上の選択成長により形成され、一辺10 nm 以下の三角形の断面を有す。キャリアの二次元的量子閉じ込め効果は、フォトルミネッセンスや磁気フォトルミネッセンスなどの測定によりその存在が確認された。さらに同様な手法を用いて GaAs 量子ドット構造の作製も行い横寸法25 nm の量子ドットを得ることができた。

1. はじめに

MBE や MOCVD の発展に伴い、半導体超薄膜作製技術は、この10年間大きな発展を遂げ、HEMT、共鳴トンネル効果トランジスタなどの電子デバイスや量子井戸レーザ、量子井戸光変調器などが実用化されつつある。一方、量子細線や量子箱構造を用い、電子の1次元化、0次元化をはかることにより、いっそうの特性の向上、新デバイスの概念の創成などが期待されている^{1),22)}。しかし、量子細線、量子箱構造の作製については、2次元、3次元にわたる成長制御が必要な為、現時点においてはまだ不十分な状況にある。これまでに、分数超格子³⁾、量子井戸構造のエンチング⁴⁾、レーザ ALE⁵⁾、ノンプレーナ基板上への成長⁶⁾、ファセット細線成長⁷⁾、マスクを用いる方法^{8),9)}など、多くの研究がなされているが、いまだ、その作製技術が確立されていないのが現状である。

本稿では、われわれが最近研究をすすめている有機金属相 (MOCVD) 選択成長法を用いた量子細線の作製技術とその光物性について述べる^{10)~20)}。まず量子細線構造を実現する上で作製技術に課せられる条件について議論する。その後、具体的な作製技術を述べ、幅10 nm 以下の GaAs 量子細線が得られたことを報告する。さらにフォトルミネッセンス (PL) や磁気 PL、時間分解 PL などの量子細線の光物性について、電子の二次元的量子閉じ込め効果の存在の検証という立場から論じる。また、GaAs 量子ドットの作製についても議論する。

2. 量子細線を実現するためにはいかなる条件を満たすべきか？

量子細線や量子箱を用いることにより電子デバイスや光デバイスやの性質の大幅な向上が期待されている。しかし、これらの性能を実現するためには、いくつかの条件を作製技術が満足しなくてはならない。

(1) 量子細線効果が現れるようなサイズであること

量子細線効果がきちんと現れるためには、動作温度においてキャリアが最低エネルギー準位に集中していることが必要である。すなわち第1準位と第2準位のエネルギーの差 ΔE に対して電子の熱的広がりが kT が十分小さいことである。室温においてこの条件が伝導帯で満足させるためには15 nm 以下のサイズでなければならない。これにより、量子細線中において電子波の単一モード化がはかられる。

(2) 量子細線の密度を十分高くすることができること

単一モードされた構造においては、そのフェルミ性により電子の数は (スピンも区別すれば) 1つである。したがって次段の回路を駆動できるような電流量を流すためには、多数の量子細線が必要となる。また、半導体レーザにおいても光との相互作用効果を強めるためには光閉じ込め係数をあげなくてはならない。これらの理由により高密度化を実現できる作製技術が要求される。

(3) 寸法の揺らぎを十分小さくすること

一様性を向上させることは電気伝導における局在効果の抑制、および半導体レーザにおける状態密度の“ばけ”の抑制の観点からきわめて重要である。寸法の揺ら

*東京大学生産技術研究所 第3部

**東京大学先端科学技術研究センター

ぎの振幅と周波数スペクトルに大きく依存するため一概にいえませんが、きちんとした量子細線効果をだすためには20%以下の寸法の揺らぎに抑えることが必要であろう。

3. MOCVD 選択成長法による GaAs 量子細線 (10 nm) の作製¹³⁾

この章では、MOCVD 選択成長技術を用いて、約10 nm の量子細線を実現した結果について述べる。次の4章において、作製した試料の光物性について論じる。

(1) 試料準備と成長条件

成長前の試料準備は然のように行った。まず、GaAs (100) 基板上にプラズマ CVD 法を用いて SiO₂ を約20 nm 形成する。続いて、PMMA レジストを用いて電子ビーム露光法で細線パターンを [011] に平行に描き、緩衝 (バッファード) フッ酸 (HF 6%) で酸化膜をエッチングして幅約60 nm の SiO₂ マスクを200 nm 周期で作製する。パターン面積は3×3 mm²である。そして、MOCVD 装置を用いて、選択成長を行う。

MOCVD 成長条件は次のとおりである。供給原料は、Ga(CH₃)₃ (以下 TMG と記す)、Al(CH₃)₃ (同 TMA)、AsH₃ (16% in H₂) である。TMG は-10℃、TMA は20℃に保たれている。TMG、TMA、AsH₃ の分圧は、それぞれ4.4×10⁻⁶ atm、1.5×10⁻⁶ atm、4.4×10⁻⁴ atm である。V 族と III 族の比は GaAs の場合、100、Al_{0.4}Ga_{0.6}As の場合、60 である。成長温度は700℃、成長圧力は100 torr である。キャリアガスは、H₂、流量6 ml/min であり、ガス流量はマスフローコントローラで制御されている。このような条件下でマスクのない通常の基板上への GaAs の成長速度は0.36 nm/sec である。成長開始直前に、サーマルエッチングを800℃で5分、行っている¹⁵⁾。

(2) MOCVD 選択成長過程

図1にしたがって作製法を述べよう。まず、GaAs (100) 基板上にプラズマ CVD 技術に電子ビーム描画技術を用いて、厚さ20 nm の SiO₂ パターンを (011) 方向に形成する。次に MOCVD 法により選択成長を行う。図に示すように、まず (111) A 面を側面とする GaAs 三角柱を形成する。さらに成長を続けることにより SiO₂ パターンの上に横方向成長を行い、隣同士の間隔を十分小さくする。その後三角状細線の尾根に (311) 面が生じないくらい AlGaAs を薄く成長させ、(111) A 面から鋭い周期的 V 溝構造を形成する。続いて GaAs を供給すると、溝の底にたまるようにして GaAs 量子細線の構造を形成することができる。類似の量子細線構造はすでに Kapon らにより、化学エッチングにより形成された V 溝上で実現されている¹⁰⁾。しかし、化

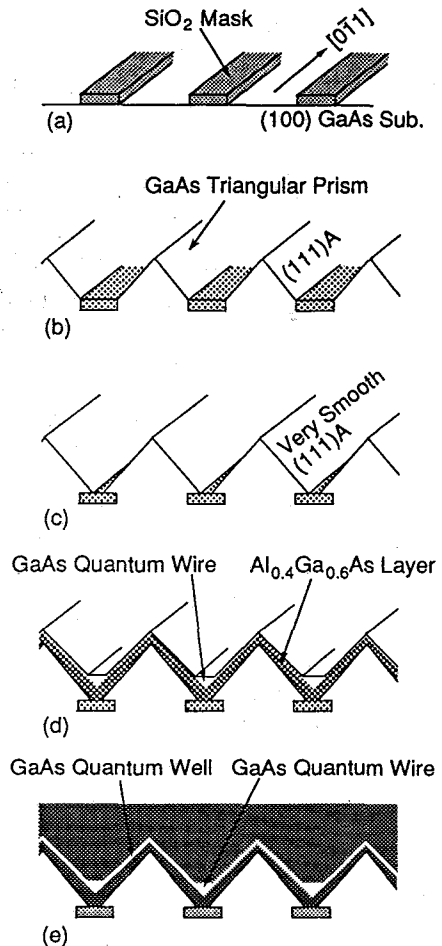


図1 成長過程

学エッチングにより方法ではパターン方向の揺らぎと溝の鈍角化が避けられず、細線方向の平坦性と細線幅に影響をあたえる。それに対して本方法では、V溝をエッチングではなく結晶成長そのもので形成しており、その結、鋭くかつ周期の短いV溝を実現することが可能になっている。これにより量子細線の断面の形状が、より三角形に近いものとなり、横方向閉じ込め効果が強くなっている。

図2に作製した試料断面の高解像度走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真とその概略図を示す。暗い部分が GaAs、明るい部分が AlGaAs 層である。量子細線の周期は200 nm 層である。細線間は量子井戸で滑らかにつながっている。図2より、SiO₂ マスクが約25%揺らいでいても、量子細線が均一に形成されていることがわかる。これは、ラテラル成長による揺らぎの緩和によるもので、この成長技術の一つの大きな特徴である。

他の条件を一定にし、GaAs 原料の供給時間 (図1 (d)) の増減により、量子細線のサイズを変化させた。図

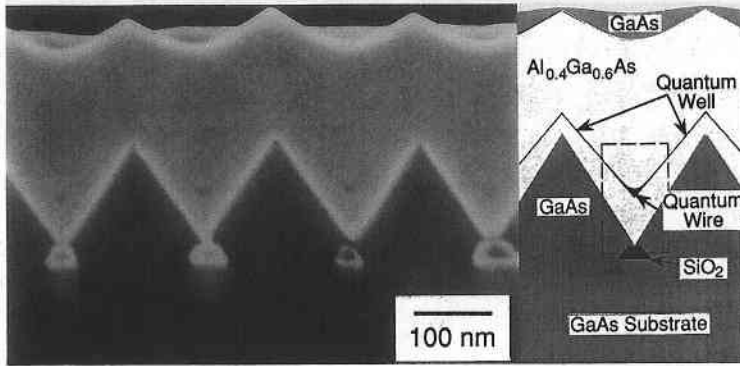


図2 埋め込み型 GaAs 量子細線群

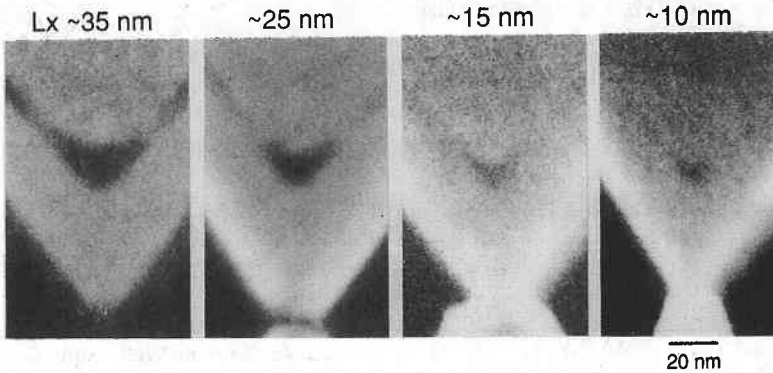


図3 さまざまなサイズの GaAs 量子細線

3にその結果を示す。SEMで確認した中で最も小さなサイズは $L_x \sim 10$ nm (L_x は、細線幅) である。

4. GaAs 量子細線の光物性

図4(a)に量子細線構造のPL測定結果を示す。PL測定の際起光は Ar レーザ、クライオスタットを使用し、20 K で測定した。 L_x が小さくなるにつれて、量子細線および量子細線と結合して量子井戸ピーク共に高エネルギー側にシフトしていくようすがわかる。 $L_x \sim 10$ nm の場合、量子細線ピークは 1.65 eV にあり、半値幅は約 30 meV である。その他のピークはそれぞれ GaAs エピ層 (1.51 eV, 1.49 eV), 量子細線と結合している厚さ約 1.6 nm の量子井戸 (1.7 eV), AlGaAs 層 (1.90 eV) に対応している。

ここで、 $L_x \sim 7$ nm と示されたスペクトルがあるが、この値は、細線の PL ピーク値及び成長条件より計算した値である、(このような小さな寸法を有する細線断面を見るためには、高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測が必要である)。以後の図において、三角形の点により区別する。他の L_x の値は、SEM 観測により、求めている。尚、 $L_x = 0$ nm は、細線無しを示す。

$L_x \sim 15, 25$ nm の場合、量子井戸ピークが二つの

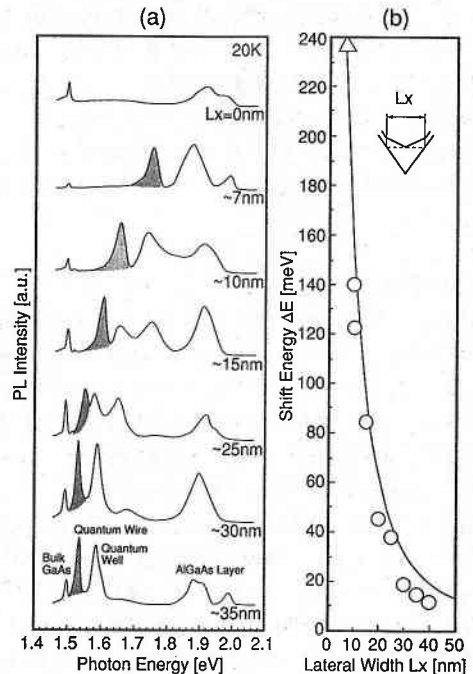


図4 (a)さまざまなサイズの GaAs 量子細線構造の PL スペクトラム
(b)細線幅 L_x とエネルギーシフト量 ΔE との関係

ピークに分離している。これは、Arrowhead 型量子細線¹⁶⁾が、GaAs 三角柱上部に形成されているためと考えられ、SEM 観測により、実際に Arrowhead 型量子細線を確認している。サイズの違いにより、二つのピークの内、それぞれ高エネルギー側が量子井戸、低エネルギー側が、Arrowhead 型量子細線からの発光と考えられる。

細線幅 L_x と量子細線のエネルギーシフト量 ΔE との関係を図 4 (b) に示す。尚、このエネルギーシフト量は、GaAs エピ層 PL ピーク値 (1.51 eV) から量子細線 PL ピーク値までのエネルギー量を言う。細線幅が狭くなるにつれ、エネルギーシフト量が増加している。これは、量子サイズ効果の現われである。実線は、三角形断面¹⁷⁾を有する量子細線の場合の計算値であり、実験値とよく一致している。これは、ほぼ全キャリアが二次元的に量子細線の三角柱領域に束縛されていることを示している。 $L_x \sim 10$ nm の場合、 $\Delta E \sim 140$ meV は、6 nm \times 6 nm の四角形断面を有する量子細線の第一サブバンドの閉じ込めエネルギーと良く一致している。

図 5 に細線幅 L_x と量子細線の PL 強度との関係を示す。細線幅が狭くなっても、PL 強度が弱くなっていないことがわかる。これは、量子細線の結晶性が優れていることを示している。本作製法の大きな特徴は、微細マスクパターンを seed として、通常の成長条件で、量子細線構造作製から埋め込みまでの行程を行う点にある¹²⁾。この方法は、成長前後に加工を行う方法に比べ、ダメージ低減させることができ、結晶性の優れた量子細線構造を作製することを可能とする、図 5 がそのことを良く示している。

量子細線において二次元閉じ込め効果が存在することをより明確に確認するために、磁気 PL 特性の磁場印加方向に関する異方性を初めて測定した。一般に磁場印加に伴い、PL のピークはランダウ準位の形成により高エネルギー側に移動する。しかし、磁場印加方向に垂直な

面内にポテンシャル障壁があるときには、サイクロトロン運動が妨げられるため、磁場による PL ピークの移動が抑えられる。したがって、磁場の印加方向を変えながら、PL ピークの移動を磁場の関数として観測すれば、二次元的量子閉じ込めの存在を確かめることができる。

図 6 は PL ピークが磁場の印加に伴い移動するようすを幅 20 nm の量子細線にしている。磁場の印加方向は、3 方向である。図が示すように GaAs バルクの場合には磁場印加方向に対して異方性がみられないのに対して、量子細線からと考えられる PL ピークは磁場印加方向に依存する。磁場印加方向と量子細線の方向が平行のとき移動が最も少ないのは二次元的量子閉じ込めが存在することを示している。一方、磁場印加方向と量子細線が垂直であっても PL ピークの移動のようすが異なるのは、

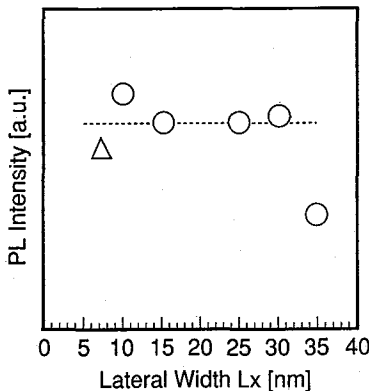


図 5 細線幅 L_x と量子細線の PL 強度との関係

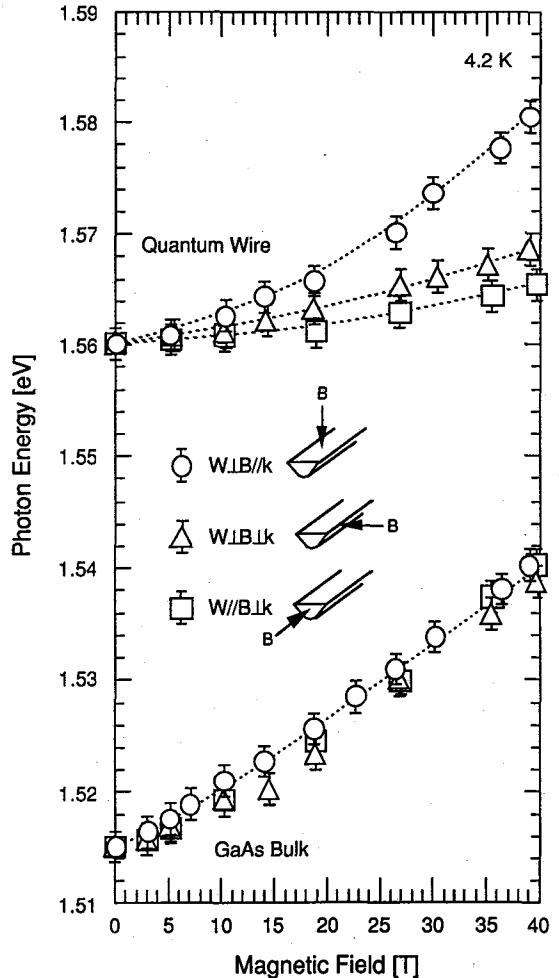


図 6 磁場印加に伴う量子細線からのフォトルミネッセンスのピークの移動。磁場の印加方向は三方向。比較のために、GaAs 層からのフォトルミネッセンスのピークの移動も示している。

量子細線の断面形状が正方形でないことによる。

さらに、ピコ分光法を行うことによりキャリア寿命の測定やスペクトルの時間分解測定もおこなった。その結果、量子細線の幅が狭くなるとキャリア寿命が長くなることが見い出された¹⁶⁾。これは、量子細線の幅が狭くなったことによる励起子ボア半径の減少と比べて、励起子のコヒーレント体積がさらに小さくなったことによるものも考えられる。また、高励起状態における時間分解スペクトルの観測により、量子細線におけるキャリアの冷却時間が量子井戸の場合と比べて長いことも観測されている。

5. 埋め込み型 GaAs 量子ドット構造の作製

SiO₂マスク基板上的選択成長により GaAs 量子ドット構造の作製も試みている。これまで (111) B 面を用いた GaAs ドット構造の作製などが試みているが⁹⁾、われわれは最近、(100) 面上にも GaAs 量子ドット構造が作製可能であることを示し¹⁸⁾、良好なフォトルミネッセンス特性を得ることに成功した¹⁹⁾。特に本研究において作製された GaAs 量子ドット構造は AlGaAs に完全に埋め込まれた構造をとっているため理想的な 3 次元閉じ込め効果が実現可能である。

ここで、試料は以下のようなプロセスで作製される。まず GaAs (100) 基板上に SiO₂膜をプラズマ CVD 法により約 30 nm 堆積させ、電子ビーム描画法と化学エッチングにより SiO₂膜に直径 100 nm の円形の窓を周期 140 nm で形成する。そして、このマスク基板上に減圧 MOCVD 法により選択成長を行う。図 7 に作製した GaAs ドット構造の SEM 写真を示す。まだ若干大きさにばらつきがあるが、ナノメートルサイズの GaAs ドット構造がかなりの高密度で作製されているのが分かる。また、図 8 (a) にこの試料の高解像度 SEM 写真を示す。直径 100 nm と非常に小さい窓であるにもかかわらず、その内側に明瞭な (110) ファセット構造を有する GaAs ドット構造が形成されているのが分かる。

一方、図 8 (b) に、GaAs ドットのかわりに AlGaAs ドットを台座として成長させ、引き続き上部に GaAs を成長させた後、さらに AlGaAs で完全に埋め尽くした試料の断面 SEM 写真を示す。ここで黒い部分が GaAs であり、灰色の部分が AlGaAs である。この写真から 25×25×15 nm 程度のナノメートルサイズのピラミッド型 GaAs 量子ドット構造が形成されているのが分かる。また、この試料のフォトルミネッセンス特性を測定した結果、フォトルミネッセンスピークの高エネルギー側への大きなシフトを観測し、3 次元閉じ込め効果が実現されていることを確認した¹⁹⁾。

ところで、本研究ではドット間の周期 140 nm と非常に高密度な形成を可能にしているが、先に述べたように

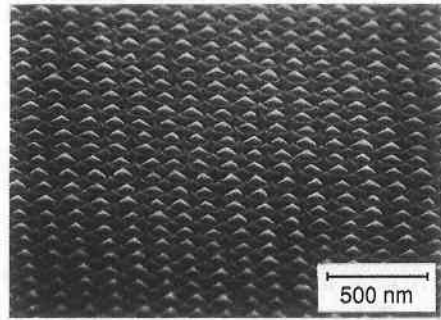


図 7 GaAs ドット構造の SEM 写真

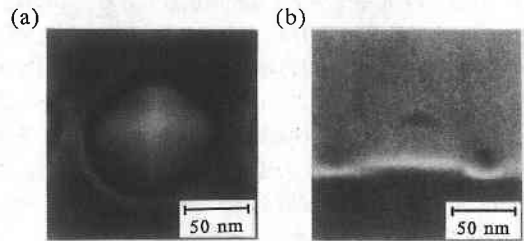


図 8 (a) GaAs ドット構造の高解像度 SEM 写真

(b) AlGaAs で 3 次元的に閉じ込められた GaAs ドット構造の高解像度断面 SEM 写真

量子ドットレーザーなどの量子機能デバイスを達成するためには、構造の極小化や一様性の他このような高密度化を実現する作製技術を確立することも不可欠な要素である。

6. む す び

本論では MOCVD 選択成長法により、GaAs 量子細線、および量子ドットを作製した結果について述べた。光学的性質の測定から、かなり良質な量子ナノ構造が得られたと考えている。

すなわち細線幅 10 nm 以下の量子細線の実現に成功するとともに、このように細線幅を狭くしてもなお PL 強度が殆ど劣化しないことを見い出した。また磁気 PL の測定により電子の二次元的閉じ込め効果が存在することを確認した。さらに量子細線の幅を系統的に変えながらキャリア寿命が長くなることを示した。一方、量子ドットについても横寸法 25 nm という世界最小の埋め込み構造を実現することに成功した。これらの結果は、MOCVD 選択成長の有効性を示すものである。なお、本稿では述べなかったが、最近 MOCVD 選択成長を用いた InGaAs ひずみ量子細線の作製にも成功している²⁰⁾。これは InGaAs の成長モードが GaAs にかなり似ていることによる。

今後、さらに完全な量子細線、および、量子ドット構造を実現することにより、新しい物理現象の発見や高性能新デバイスの発展に寄与していきたいと考えている。

謝 辞

本研究を行うに当たり、日頃ご指導いただく東京大学生産技術研究所藤井陽一教授、生駒俊明教授、榊裕之教授、同物性研究所三浦登教授に深謝する。また、試料の高解像度電子顕微鏡写真を撮影していただいた科学技術庁金属研究所、小口信行室長、高橋聡主任研究官に御礼申し上げます。最後に、実験に御協力いただいた大学院生の荒川太郎氏、河野隆司氏に感謝する。

(1992年12月10日受理)

参 考 文 献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., **40**, 939 (1982).
- 2) Y. Arakawa, K. Vahala, and A. Yariv, Appl. Phys. Lett., **45**, 950 (1984).
- 3) P. M. Petroff, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett., **45**, 620 (1984).
- 4) H. Temkin, G. L. Dolan, M. B. Panish, and S. N. G. Chu, Appl. Phys. Lett., **50**, 413 (1987).
- 5) Y. Aoyagi, S. Masuda, S. Namba, and A. Doi, Appl. Phys. Lett., **47**, 95 (1985).
- 6) E. Kapon, S. Simhony, R. Bhat, and D. M. Hwang, Appl. Phys. Lett., **55**, 2715 (1989).
- 7) S. Ando and T. Fukui, J. Cryst. Growth, **98**, 646 (1989).
- 8) J. A. Lebens, C. S. Tsai and K. J. Vahala, Appl. Phys. Lett., **56**, 2642 (1990).
- 9) T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama, Appl. Phys. Lett., **58**, 2018 (1991).
- 10) S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa, SSDM'91 Yokohama, August 27-29, 1971, pp. 441-416; J. Appl. Phys., **71**, 533 (1992).
- 11) Y. Nagamune, Y. Arakawa, S. Tsukamoto, M. Nishioka, S. Sasaki and N. Miura, IIAS'92, Nara, November 6-8, 1991: Phys. Rev. Lett., **69**, 2963 (1992).
- 12) 荒川泰彦: 応用物理, 第61巻, 第8号, 800 (1992).
- 13) S. Tsukamoto, Y. Nishioka, T. Arakawa, T. Kono, and Y. Arakawa, GaAs Symposium'92, Karuizawa, September 28-October 2, 1992, PL-1.
- 14) S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa, SSDM'92, Tsukuba, August 26-28, 1992, pp. 744-746; to be published in Appl. Phys. Lett. (Jan. 4, 1993).
- 15) 田中琢爾, 山内忠昭, 荒川泰彦: 秋季応用物理学会, 岡山, 1991年10月, 9p-K-5.
- 16) 河野隆司, 十川文夫, 塚本史郎, 永宗 靖, 西岡政雄, 荒川泰彦: 春季応用物理学会, 1993年3月
- 17) Y. Nagamune, S. Tsukamoto, M. Nishioka and Y. Arakawa, SSDM'92, Yokohama, August 27-29, 1991, pp. 689-691.
- 18) Y. Nagamune, S. Tsukamoto, M. Nishioka and Y. Arakawa, to be published in J. Cryst. Growth (1992).
- 19) Y. Nagamune, M. Nishioka, S. Tsukamoto, and Y. Arakawa, GaAs Symposium'92, Karuizawa, September 28-October 2, 1992.
- 20) M. Nishioka, T. Tsukamoto, Y. Nagamune, T. Tanaka and Y. Arakawa: J. Cryst. Growth (1992) (to be published): 荒川太郎, 塚本史郎, 永宗 靖, 西岡政雄, 荒川泰彦: 春季応用物理学会 1993年3月