

2007 年度 修士論文

III/V 族化合物半導体 MOVPE における
界面急峻化に向けた表面 *in situ* 観察と速度過程解析

In situ surface observation and kinetic analysis for abrupt
hetero-interfaces in MOVPE of III/V compound semiconductors

2008 年 2 月 4 日

指導教員 中野 義昭 教授

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

37-066483 出浦 桃子

Contents

Chapter 1 Introduction	5
1-1. Background	5
1-2. Non-abruptness at interfaces of hetero-structure	6
1-3. Objective	7
1-4. Outline	7
Chapter 2 Experimental setup	8
2-1. Mechanism of MOVPE	8
2-1-1. Metal-organic sources	8
2-1-2. Mass flow	9
2-2. Surface observation	11
2-2-1. Surface reconstruction	11
2-2-2. Mechanism of RAS	12
2-3. Growth and observation conditions	14
Chapter 3 Surface adsorption layer model	15
3-1. Conventional growth model	15
3-2. Surface adsorption layer model	16
3-3. Relation between surface adsorption layer and surface reconstructions	17
Chapter 4 <i>In situ</i> observation of segregation by RAS	19
4-1. Interference of light	19
4-2. <i>In situ</i> observation of segregation	19
4-2-1. RA spectra measurement	19
4-2-2. RA spectra transients in stacking multiple layers	20
4-2-3. Time transients of RA	21
4-3. Investigation of content beginning of heterogeneous growth	22
4-3-1. InGaP interface on GaAs	23
4-3-2. GaAs interface on InGaP	25
4-4. Comparison of gas switching sequence	26
4-4-1. Switching sequence for InGaP interface on GaAs	26
4-4-2. Switching sequence for GaAs interface on InGaP	30
4-5. Summary	34

Chapter 5 Spectroscopic and kinetic analyses	36
5-1. Binary systems	36
5-1-1. Steady state RA spectra	37
5-1-2. RA transients for kinetic analysis	40
5-1-3. Time constants and gas phase phenomena	43
5-1-4. Extraction of time constants	43
5-1-5. Kinetic process of t_0	46
5-1-6. Kinetic process of t_1	47
5-1-7. Kinetic process of t_2	48
5-1-8. Possibility of other kinetic processes	49
5-2. Ternary systems	50
5-2-1. Steady state RA spectra	50
5-2-2. RA transients and time constants	51
5-3. Modeling of surface adsorption layer using extracted kinetic constants	52
5-4. Correspondence to actual segregation	56
5-5. Summary	57
Chapter 6 Integration of III/V semiconductors on Silicon	58
6-1. Various integration methods	58
6-2. Selective area growth (SAG) of InGaAs on Si	59
6-3. Growth condition	60
6-4. Nucleation and crystal shape	61
Chapter 7 Conclusion	66
References	68
Related publications	70
Acknowledgment	72

Chapter 1 Introduction

1-1. Background

近年の通信容量の増大はめざましい。一般家庭で光ファイバ通信（FTTH ; Fiber to the home）を行うことが可能となり、「ブロードバンド」という言葉に代表されるように、動画などの大容量通信をともなうコンテンツを携帯電話でも手軽に楽しむことができるようになった。また、「ユビキタス」が注目され、誰でもいつでもどこでも、それを意識することなくコンピュータやネットワークが人間を支える時代が来ようとしている。

これらの技術を支えているのは、光デバイス・高速電子デバイスである。現在の光通信では、発光部には半導体レーザーが、受光部にも半導体のダイオードが用いられている。情報の経路を定めるルーティングなどにはまだ電子デバイスが用いられているのが現状であるが、今後、全光システムが構築されていく可能性がある。一方、携帯電話などの高周波通信には、高周波に追従できるだけの高速動作が可能なトランジスタが不可欠である。

このようなデバイスを構成する材料として、化合物半導体、特に III/V 族化合物が用いられる。同じく半導体材料として広く用いられているシリコン（Si）と比較すると、化合物半導体には

- 1) Si が間接遷移型半導体であるのに対し直接遷移型であるため、キャリア（電子、正孔）と光の相互変換が容易なので、受発光デバイスに用いやすい
- 2) 組成の異なる構造を積層したヘテロ構造を作ることができる
- 3) Si より電子移動度が 1 桁程度大きい

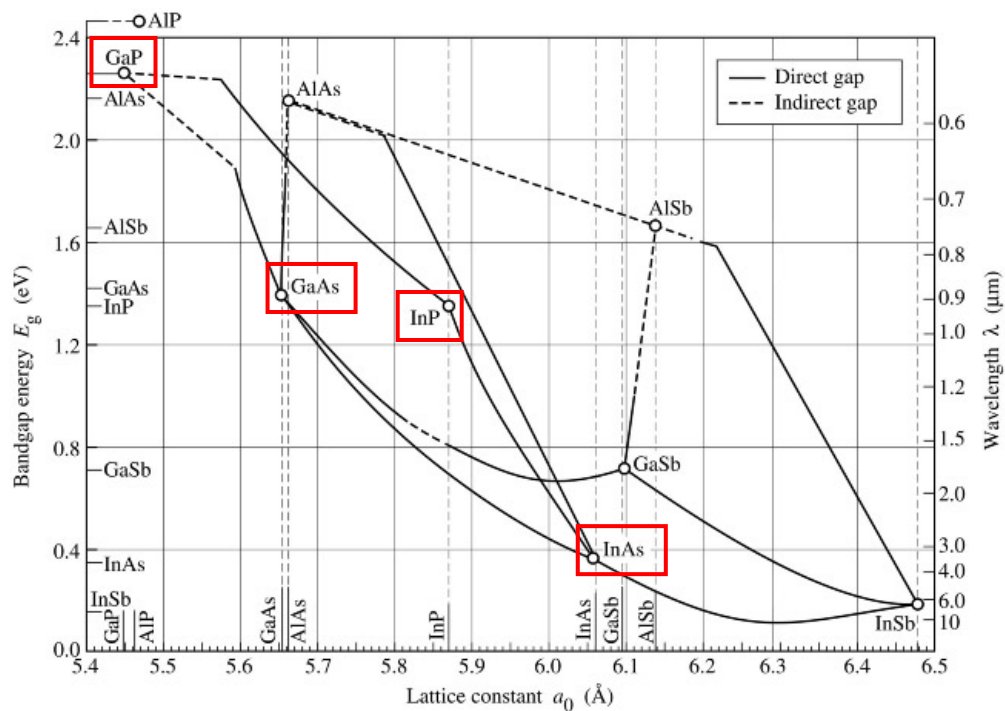
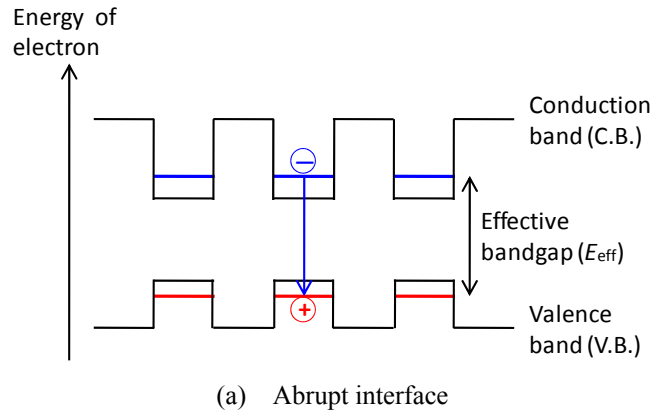


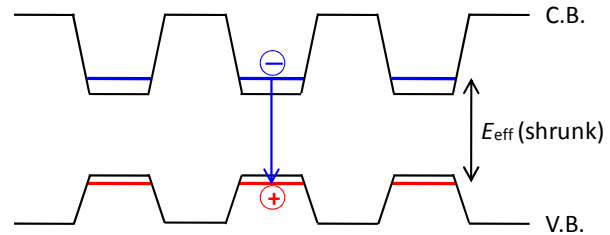
Fig. 1-1 Bandgap energy and lattice constant of III/V semiconductors (adopted from Tien, 1988).

といった特徴がある。2)については、組成を変化させることにより、格子定数やバンドギャップをある程度変調させることが可能であるから、格子定数の異なる材料の積層により生じる歪みも利用して、たとえば発光波長を変化させることができるのが大きなメリットである。Fig. 1-1 に化合物半導体の格子定数とバンドギャップの関係をまとめた例を示す。ここに示された2元系化合物を混合させることで、図に描かれた曲線にしたがって格子定数とバンドギャップが変化する。3)は化合物半導体が高速電子デバイスに利用される理由である。ただしSiには、機械的に丈夫である・熱伝導率が高い・(広く普及する材料であるため)各種加工プロセスが確立している、といったメリットがある。

上記の化合物半導体の特徴を活かして、MQW (Multiple Quantum Well; 多重量子井戸) やトランジスタのチャンネル層など、厚さ数nmの薄膜を積層した構造を作製することが多い。これは、ポテンシャルの変調により電子・正孔の結合効率を上げるとともに、量子井戸の膜厚によって量子準位を変調し、実効バンドギャップを変化させることができるためである。このとき発光波長などのデバイス特性を決めるのは組成や井戸幅であるが、それらを設計どおりに制御することが重要である。すなわち、ヘテロ界面で組成が急峻に変化しなければならない。ところが実際には、界面が絵で描いたように急峻に切り替わることはなく、界面付近で成長方向に組成がIII族・V族ともに変化する。そのため、Fig. 1-2 に示すように井戸幅が広がってしまったり、電子や正孔のキャリアが散乱されたりして、計算どおりの特性が出ないという重大な問題が発生している。



(a) Abrupt interface



(b) Non-abrupt interface

Fig. 1-2 Potential of MQW.

1-2. Non-abruptness at interfaces of hetero-structure

ヘテロ構造における界面の非急峻性は結晶成長において古くから問題視されてきた現象で、本研究で用いるMOVPE (Metal-organic Vapor Phase Epitaxy; 有機金属気相成長法) において特に顕著に見られる (MOVPEについてはChapter 2で説明する)。その原因として、これまで主にV族の影響が考えられてきた。HBT (Heterojunction Bipolar Transistor; ヘテロ接合バイポーラトランジスタ), HEMT (High Electron Mobility Transistor; 高電子移動度トランジスタ), 太陽電池に応用が期待されているInGaP/GaAsなどのV族原料が切り替わる系においては、その界面でAs/P置換が起こることが報告されてきた[1]。Pの蒸気圧が高く表面や結晶内部から脱離しやすいこと、Asは特にGaAs表面への吸着量が多く脱離が遅いことなどが原因である。分光エリプソメトリを用いた *in situ* (その場) 観察を用いてV族元素の振る舞いを調べることにより、原料ガス供給シーケンスを工夫することで置換を抑制

する手法が提案されて一定の効果を上げている[2,3]. 一方で, III 族元素の振る舞いはこれまであまり注目されてこなかった. 近年, 組成変化が起こることを示し, 定量的な解析を行った例はあるが[4,5], III 族元素がこのような成長方向への組成変化を起こす原因はまだ明らかにされていない.

III 族元素の組成変化を説明するため, Fukushima らは XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : X 線光電子分光法) を用いて InGaP/GaAs 系の界面測定を行い, InGaP 中で III 族組成が変化し最後に In 組成が増加する In 偏析が発生すること, GaAs 中に In が混入することを示し, 二準位モデル[6]を用いてこれを説明した[7]. また, Nakano らは表面吸着層モデル (サブサーフェスモデル) を提案し, より定量的なモデル化と原料ガス供給シーケンスの改良策を提示した[8]. この際, 解析に用いられたのは成長後にサンプルを取り出して行う *ex situ* 観察および分光エリプソメトリを用いた *in situ* 観察であった. ただし, 分光エリプソメトリは時間分解能が高くないこと, S/N 比 (Signal-to-Noise ratio ; 信号-雑音比) が高くないことなどから, 表面吸着層の詳細な挙動を調べるのが困難であったと考えられる.

1-3. Objective

上記のような背景を受け, 本研究でも表面吸着層が存在すると考える. そこで, 分光エリプソメトリよりも高い時間分解能と S/N 比を得ることのできる RAS (Reflectance Anisotropy Spectroscopy ; 反射率異方性分光法) を用いて, 成長中の結晶表面を *in situ* 観察することにより表面吸着層の存在を実証することが第一の目的である. さらに表面吸着層を含む結晶表面に存在する原子の速度過程を定量的に解析し, 表面吸着層モデルを構築することが第二の目的である. これにより, より急峻なヘテロ界面を得るための指針を得ることを目標とする. なお, 本研究で用いた材料系は Fig. 1-1 に赤線で囲った GaAs, InP, InAs, GaP およびそれらの混晶の InGaP, InGaAs である.

1-4. Outline

Chapter 1 では本研究の背景と目的について説明した. Chapter 2 では本研究で重要な実験装置である MOVPE および RAS の原理説明および実験条件について説明する. Chapter 3 では MOVPE における結晶成長の従来モデルと表面吸着層モデルの比較を行う. Chapter 4 では, まずヘテロ界面における組成変化が RAS で観察できるかどうかを調査し, 原料ガス供給シーケンスによって界面がどのように変化するかを観察したので, これについてまとめる. Chapter 5 ではヘテロ界面を急峻化するために適切な原料ガス供給シーケンスを考案することを目標とした, 表面吸着層の速度過程解析の結果および得られた速度定数を用いたモデル化について述べる. Chapter 6 では, 本研究とは別目的で始められたものであるが, 化合物半導体の応用として近年注目されている Si との集積化について, 表面吸着層との関連から予備的な結果を含めてまとめる. 最後に Chapter 7 でまとめを行う.

Chapter 2 Experimental setup

MOVPE および RAS は本研究において重要な実験装置であるため、本章でその装置構成と原理について説明する。実験条件についても述べる。

2-1. Mechanism of MOVPE

MOVPE (Metal-organic Vapor Phase Epitaxy ; 有機金属気相成長法) は、原料の化学反応をともなうため CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相堆積法) に分類される。有機金属を Organo-metallic (OM) と呼ぶ場合もあり、研究者によっては OMVPE, MOCVD などと呼ぶこともある。MBE (Molecular Beam Epitaxy ; 分子線成長) とならんで結晶成長に広く用いられる成長法の一つであり、原料に金属の有機化合物を用いる。特徴として

- 他の気相成長法よりも成長できる材料系が多く、MBE のように高真空にする必要もないため、装置を大型化でき大量生産に適している
- 成長速度、結晶組成、ドーパント濃度などをガス流量のみで制御できる
- 低温成長 (400 ~ 800°C 程度) が可能である
- 非平衡性の高い成長法であるため、熱平衡に近い条件下で行われる成長法では困難であった材料系も成長できる
- 気相および基板表面での原料の化学反応をともなうため、成長機構が複雑であるなどが挙げられる。

2-1-1. Metal-organic sources

有機金属原料は常温・常圧で液体のものが多く (固体の材料もある)、バブラと呼ばれるステンレス製容器に充填されているため、気相の形でリアクタに輸送するためのキャリアガスが必要である。一般にキャリアガスとして用いられるのは H₂ であるが、一部の窒化物半導体では H₂ がエッチング作用をもち結晶速度が落ちるなどの理由から N₂ を用いる場合がある。バブラにキャリアガスを吹き込む (バブラリング) と、有機金属が飽和蒸気圧に従って溶解する。飽和蒸気圧は温度に敏感であるため、バブラの温度管理は重要である。本装置でもバブラを恒温槽に入れ、0.1°C 単位で温度制御を行っている。有機金属の飽和蒸気圧と温度の間には

$$P [\text{Torr}] = \exp\left(A - \frac{B}{T [\text{K}]}\right) \quad (\text{Eq. 2-1})$$

の関係があり [9]、 A 、 B は物質固有の定数である。これらの値と、融点、沸点、本研究室におけるバブラ温度を Table 2-1 にまとめて示す。

本研究室に存在する MOVPE 装置には、III 族に TMIIn (Trimethylindium, (CH₃)₃In), TMGa (Trimethylgallium, (CH₃)₃Ga), TMAI (Trimethylaluminum, (CH₃)₃Al, 本研究では用いない) が、V 族に TBAs (Tertiarybutylarsine, (CH₃)₃CAsH₂), TBP (Tertiarybutylphosphine, (CH₃)₃CPH₂) が用意されている。また、ドーピング用に DMZn (Dimethylzinc, (CH₃)₂Zn) と H₂S (H₂S は気体のため通常のボンベ) がある。近年の傾向として、As や P の原料に AsH₃ や PH₃ を用いることが多い。これらの水素

Table 2-1 Properties of MO sources in our laboratory.

Source	M.P. [°C]	B.P. [°C]	A	B	T_{bubbler} [°C]
TMIn	88.4	136	10.52	3014	17.0
TMGa	-15.8	56	8.07	1703	0.0
TMAI	15.4	127	8.224	2135	17.0
TBAs	-1	68	7.243	1509	17.0
TBP	4.0	54	7.586	1539	17.0
DMZn	-42.5	45	7.802	1560	-10.0

化物と有機化合物を比較すると、

- AsH_3 や PH_3 は常温・常圧で気体であるのに対し、TBAs や TBP は液体である
- AsH_3 や PH_3 は TBAs や TBP よりも毒性が高い(人体への許容濃度は AsH_3 : 50 ppb, PH_3 : 300 ppb)
- TBAs や TBP は AsH_3 や PH_3 より V/III 比 (リアクタに供給する V 族と III 族の原料の分子数比ないしは分圧比) を下げることができる

などの理由から、有機化合物の方が好ましいといえる。

また、TMIn は常温・常圧で固体であるため、

- 溶解度がキャリアガスの流量に対し線型になりにくい (特に高流量の場合)
- 一度キャリアガスに溶解した TMIn 分子が固体表面に再び析出し、安定な多結晶膜を形成するため、使用中にバブリング効率が低下する

などの問題がある。これを解決するため、結晶成長に影響のない溶媒 (一般に N,N-ジメチルドデシルアミン) に溶解させた solution TMIn が用いられることがある。本研究室に設置されているのはこの solution TMIn である。

2-1-2. Mass flow

本研究室に設置されている MOVPE 装置の概要を Fig. 2-1 に示す。原料ガスが水平に流れるので水平型反応炉 (リアクタ) と呼ばれる。AIXTRON 社 (ドイツ) 製の研究汎用システム (AIX200/4) で、小型装置であるため設置できる基板は最大 4 inch が 1 枚である。商用には、基板が一度に何枚も入る Planetary 型と呼ばれる大型装置が用いられるのが普通である。

バブラ内・リアクタ内に導入されるガス流量が変化すると、リアクタ内の全圧・原料分圧が変化したりガスの流れが乱れたりして結晶成長に悪影響を与えるので、ガス流量が常に安定している必要がある。このための工夫がいくつか施されている。まず、ガスを導入・遮断するバルブにはすべて MFC (Mass flow controller; 流量調整器) が取り付けられている。また、バブラを出た原料はキャリアガスとともにリアクタに輸送されるが、この際の輸送ラインにはリアクタに導入される run ラインとリアクタをバイパスして流れる vent ラインの 2 本がある。バブリングして得られたガスを少しずつ vent ラインに捨てながら run ラインに導入することで流量を安定させている (リアクタに導入しないときはすべて vent ラインを通るようになってい)。さらに、リアクタに導入する原料ガスと同じ流量の dummy ライン (キャリアガスのみが流れている) が III 族・V 族それぞれに用意されており、組成の異なる材料を成長させるためにラインや流量を切り替える際にも、リアクタに導入されるガスの総流

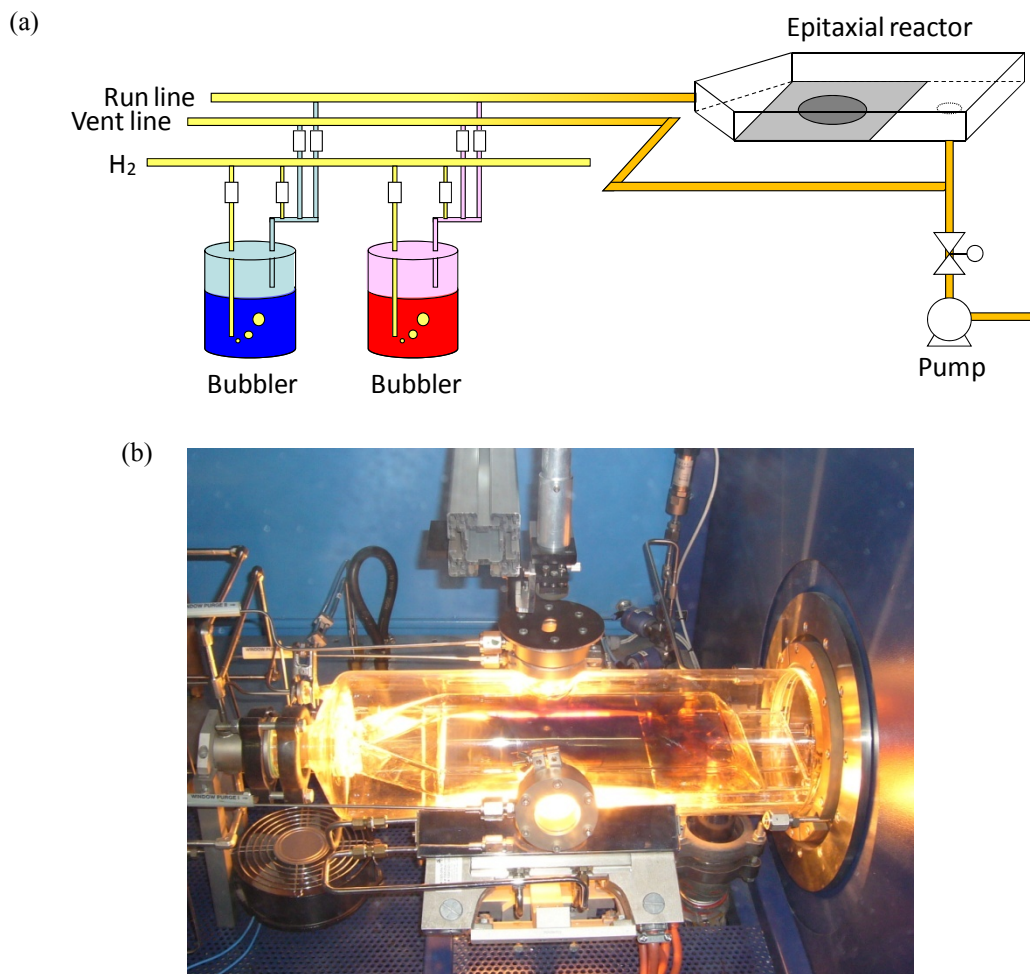


Fig. 2-1 (a) Mass flow of MOVPE system. (b) Horizontal reactor of AIX200/4 in our laboratory.

量が一定に保たれるようになっている。

リアクタは石英管の二重構造になっており、それぞれ外側をアウターチューブ、内側をライナーチューブと呼ぶ。ライナーチューブが実際のリアクタとなり、成長を重ねるとライナーチューブにも原料が吸着して汚れるため、取り外して交換できるようになっている。この中にサセプタと呼ばれるグラファイト製の台があり、この部分が外部に設置されたハロゲンランプによって加熱される。また、基板はサセプタの回転板上に置かれることにより、基板も同時に加熱される。回転板は下部からキャリアガスが吹きつけられることにより回転させることが可能で、通常の結晶成長においては基板面内均一性を確保するため回転させるが、本研究では RAS による観察の時間分解能を上げるために回転を止めている。

リアクタに導入された原料は、サセプタからの熱により熱分解し、化学的に不安定で反応性の高い製膜種を生成する。この製膜種は基板表面に到達すると吸着し結晶化する。このとき原料は、流れている管の中央部で流速が最も速く、壁面部分で 0 になる、層流を形成している。したがって基板表面（流れているガスにとっては基板も壁面の一部とみなせる）では流速は 0 であるため、基板に平行に流れている製膜種が基板表面に到達するのは気相拡散によるものである。基板表面付近の気相拡散が優勢な領域を境膜と呼び、Fig. 2-1 のリアクタにおいて境膜厚さは 1 μm 程度である。反応しなかった原料およびキャリアガスはリアクタを通過し、ポンプによって排気され、残留した原料および製膜種

は薬剤によって除害される。

2-2. Surface observation

表面観察には *ex situ* 測定, *in situ* 測定いずれも様々な手法があるが, 非破壊・非接触型の *in situ* 測定法では, プローブに用いるものが電子線か光かで大別される. 電子線を用いる手法は空間・時間分解能が高いという利点があるが, 高真空下でないとう電子が散乱されて正しい測定ができないという問題がある. MBE ではリアクタが高真空であるため, RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction; 反射高速電子線回折) が取り付けられ *in situ* 観察を行いながら結晶成長を行うことが多い. RHEED は電子線を基板に低角入射し回折像を得る手法で, 表面の凹凸に非常に敏感である. ある1つの回折像に注目すると, その強度振動1周期が1 ML (Monolayer; 原子層) 成長に対応するため, MBE での結晶成長において表面の凹凸および成長速度測定には欠かせない. しかし MOVPE は高真空ではないので電子線を用いることができず, したがって光学測定に頼らざるを得ない. そこで用いられるのが分光エリプソメトリと RAS である.

分光エリプソメトリは *in situ* 測定も可能な手法で, 古くから様々な物質の表面付近の解析に用いられている. この手法では直線偏光を基板に斜めに入射する. 物質の存在により一般に反射光は楕円偏光に変化する. このときの偏光の変化の仕方は物質固有の定数である屈折率 n と消衰係数 k によって決まるため, 偏光の変化の仕方を解析することで表面に存在する物質や組成が分かる.

2-2-1. Surface reconstruction

RAS を説明するにあたり, まず半導体結晶の表面状態について説明する. GaAs などの III/V 族化合物半導体は多くが閃亜鉛鉱構造と呼ばれる立方晶である. (001)面が表面になっている基板が多いが, この場合[001]方向から見るとバルク結晶は2回対称(180°回転するとともに同じ形状になる)となる. 一方, 結晶表面には未結合手をもつ原子が存在するため, 表面エネルギーを減少させるためにバルク

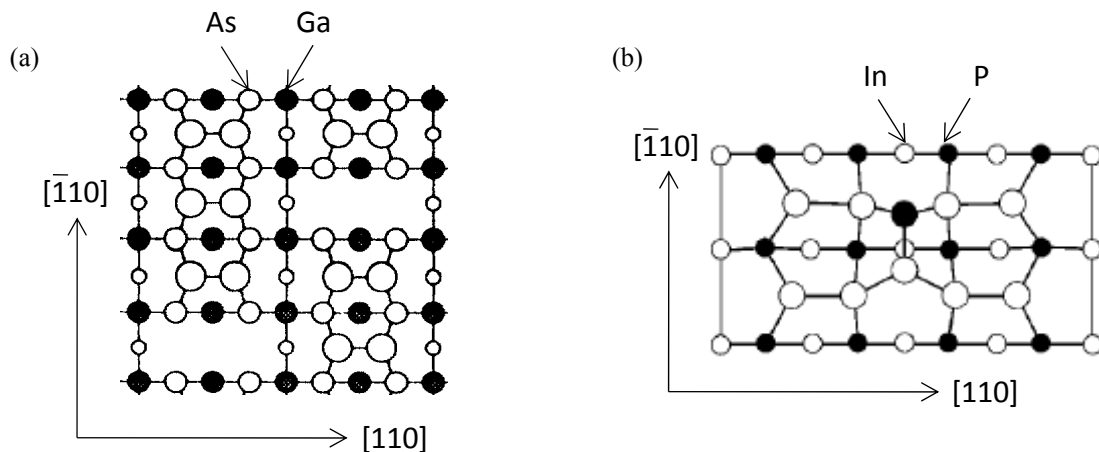


Fig. 2-2 Example of surface reconstructions. Large (small) circles indicate position in the first and second (third and fourth) atomic layers. (a) $c(4 \times 4)$ reconstruction on GaAs(001) surface[10]. (b) (2×4) reconstruction on InP(001) surface[11].

とは異なる特殊な結合をとる。これを表面再構成と呼ぶ。表面再構成は材料・表面温度・雰囲気（周囲にどのようなガスが流れているか）に大きく依存し、多種多様なものが存在する。ミクロな構造が周期的に繰り返されるので、その周期によって下地のバルク部分の格子数から(2×4)などと称する。具体的な表面再構成の構造を GaAs および InP を例にとって Fig. 2-2 に示す。4 回対称の(001)面上では [110] または $\bar{1}\bar{1}0$ 方向に結合したダイマー（2 原子で構成される結合，2 量体）が最表層に形成される再構成が多いが，近年ではより複雑な構造も計算や実測により提案されている。たとえば，STM（Scanning Tunnel Microscopy；走査型トンネル顕微鏡）を用いて表面原子像を観察したり，第一原理計算や ECM（Electron Counting Model）を用いて，表面エネルギーがもっとも安定になるような構造が計算されているが，これらはすべて *ex situ* 観察であったり平衡論に基づくものであり，本研究のように成長中の動的状態に対して答えを与えるものではない。

2-2-2. Mechanism of RAS

RAS（Reflectance Anisotropy Spectroscopy；反射率異方性分光法）は RDS（Reflectance Difference Spectroscopy；反射率差分分光法）とも呼ばれる光学測定の一つである。1985 年に Aspnes と Studna によって開発された比較的新しい手法で[12]，結晶成長中の表面を *in situ* 観察する手法として用いられるようになった。

2-2-1. で述べたように，(001)面の最表面には[110]または $\bar{1}\bar{1}0$ 方向の結合が形成されることが多い。この結合の存在により，光の電場の誘電応答が[110]方向と $\bar{1}\bar{1}0$ 方向とで異なってくる。一方，バルク部分は 4 回対称であるから，直交する 2 方向に対して対称である。したがって，表面近傍の誘電応答すなわち（複素）反射率がこの 2 方向で異なるので，その差を取れば表面の情報のみを抽出することが可能となる。そのため RAS は表面の異方性に非常に敏感な測定法である。(001)面上では[010]方向の直線偏光を基板に垂直入射する。このとき，複素反射率： r （添え字は電場方向を表す）に対し，RA 信号を

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_{\bar{1}\bar{1}0} - r_{110}}{(r_{\bar{1}\bar{1}0} + r_{110})/2} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

と定義する。異方性の存在する表面に直線偏光を入射すると，反射光は一般に楕円偏光となる。楕円の長軸と[010]のなす角から RA 信号の実部（反射率の振幅の異方性）が，楕円の短軸／長軸比から虚部（位相の異方性）が求められる。本研究では実部のみを用い，単に RA と呼ぶことにする。

本研究室の MOVPE 装置に設置されている RAS 装置は LayTec 社（ドイツ）製の EpiRAS TT で，AIXTRON 社の装置に取り付けやすい仕様になっている。本来 TT シリーズは，反射率信号から真の基板表面温度（True Temperature）を測定することが可能であるが，本研究室の MOVPE 装置のようにランプ加熱方式の場合は，ランプの輻射光の影響を受けるため正しい測定が難しい。本研究では TT 機能を用いず，MOVPE 装置のサセプタに挿入してある熱電対により測定した温度を利用している。

EpiRAS の測定機構を Fig. 2-3 に示す。基板設置部分直上の MOVPE リアクタ管体に孔を開け，光を導入するポートを設置してある（Fig. 2-2(b)内の上部に写っている銀色の筒）。XBO ランプ（Xe ショートアークランプ）から出た光は偏光子によって直線偏光となり，このポートを通して，アウターチューブに取り付けられた無歪みの石英窓から MOVPE リアクタに入射する。ライナーチューブには直径 6 mm の孔が開けてあるため，光はそのまま基板に到達し，反射した光は球面鏡によって集光され，再び基板で反射して戻ってくる。通常 RA の大きさは 10^{-4} ~ 10^{-2} と小さいため，S/N 比を上げるために

PEM (Photo Elastic Modulator ; 光弾性変調器) によって反射光を 50 kHz で位相変調し, [110]方向での変調成分をロックイン検出する. 最後に分光器で波長ごとの信号を取り出す.

EpiRAS の測定モードには 3 種類ある. 波長ごとの RA の値を 1 つにまとめたスペクトルを測定する spectroscopic モード, スペクトルを連続して測定することのできる colorplot モード (横軸に入射光エネルギーを, 縦軸に時間をとって RA 値を色を用いて 2 次的に表示させることが可能なため, このような名前がついている), 波長を 1 つに固定することによって時間分解能を稼ぎ, RA 値の時間変化を測定する time resolved モードである.

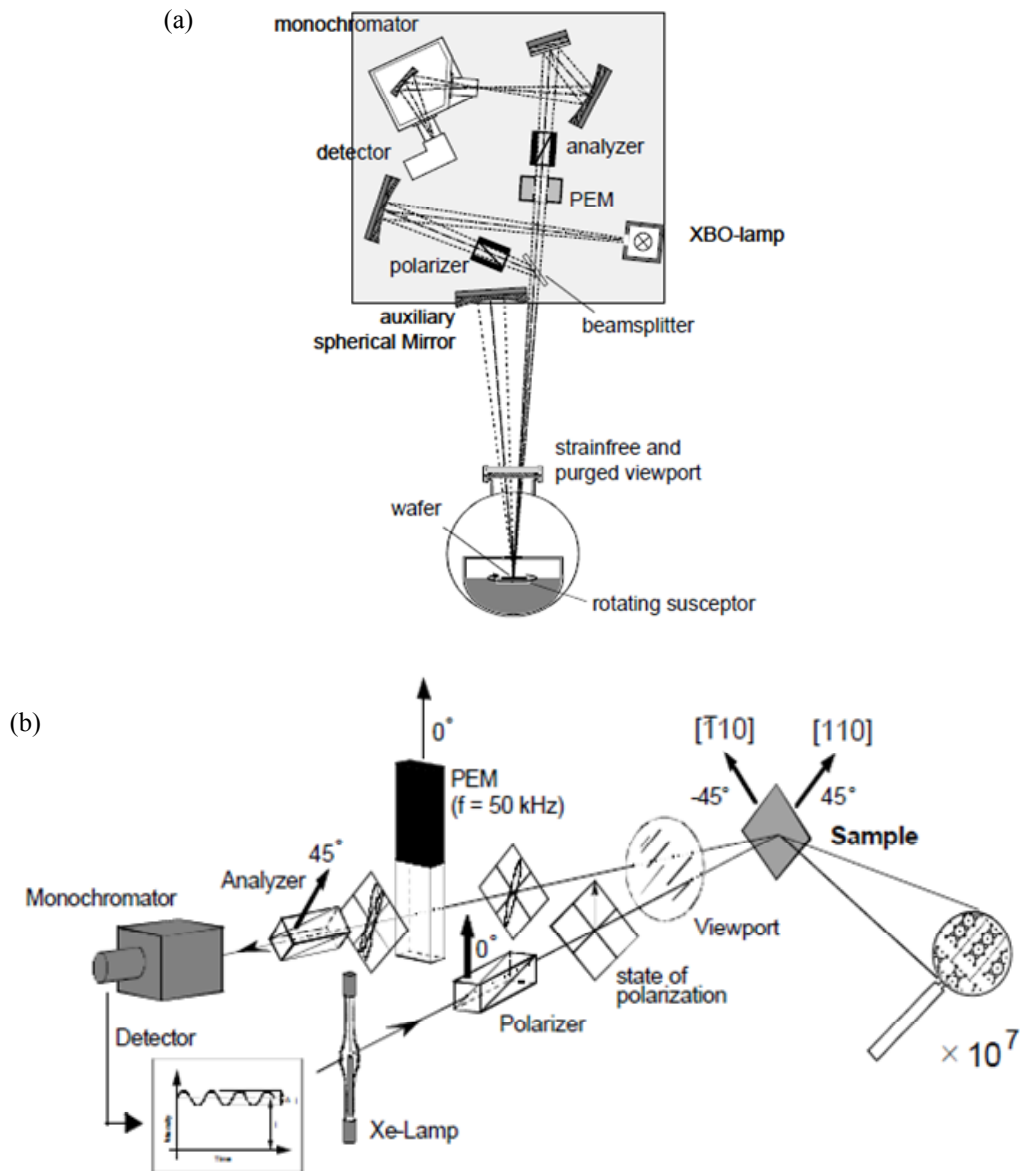


Fig. 2-3 Schematic of RAS[13].

(a) Physical relationship of RAS system and MOVPE reactor. (b) Optical path and polarization.

2-3. Growth and observation conditions

本研究では III/V 族化合物半導体として様々な用途に用いられている材料系である InGaAsP 系に焦点を当て、これらを構成する 2 元系および 3 元系の成長を行った。2 元系では GaAs, InP, InAs, GaP をそれぞれの(001)基板上にホモエピタキシャル成長した。GaAs および InP 基板はデバイス作製によく用いられる S ドープ n 型基板を使用した。InAs および GaP は真性キャリアの数が多くドーピングなしでも n 型になっている。3 元系では、InGaP は GaAs(001)基板上、InGaAs は InP(001)基板上に、格子整合条件をみだす原料分圧条件で成長を行った。格子整合をみたした場合の III 族組成はそれぞれ $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ である。いずれも成長層へのドーピングは行っていない。本研究における結晶成長では、長年の装置利用による結果から、最適化されたあるいはデバイス用成長において通常用いられている条件を利用している。

- リアクタ全圧：10 kPa (GaAs のみの成長では 9 kPa)
- ガス総流量：13,300 sccm (13 l/min)
 - III 族原料：7500 sccm
 - V 族原料：5500 sccm
- 成長温度：475~650°C
- 原料分圧 (2 元系の成長で基準とした分圧)
 - TMIn：0.59 Pa
 - TMGa：0.29 Pa (GaAs のみの成長では 0.26 Pa)
 - TBAs：4.0 Pa (GaAs のみの成長では 3.6 Pa)
 - TBP：18 Pa

原料はガス流量で制御を行っていること、装置の立ち上げ・立ち下げ、バブラ交換などの影響によりバブリング効率が常に一定とは限らないこと、などの理由から、計算により求めた上記の原料分圧は実際には多少のばらつきがあると考えられる。ライナーチューブやサセプタの汚れ具合などの影響も受けるため、3 元系の場合には数回成長を行い、XRD (X-ray Diffraction : X 線回折) により格子定数を測定し、基板との格子不整合度が土数百 ppm 以下になるガス流量を求めている。また、成長条件がライナーチューブやサセプタの汚れ具合の影響を受けることから、成長前に V 族原料のみを流しながら昇温する空焼きを行うことにより、不純物を除去した。

RA 測定の際に光が 4 回通過する石英窓は無歪みのものを用いているが、窓の影響を完全に無視できるわけではないので、最初に基板を設置する前に、直線偏光を[010]方向と[100]方向に入射させた際の RA 信号を測定した。両者は直交関係にあるため RA 値は絶対値が等しく正負逆になるはずであるから、平均をとれば理想的には 0 になるはずである。ところが実際には有限の値が得られるので、後で測定した RA からはすべてこの窓の影響を引き算している。ただし、基板設置は人間の手で行うため、正確に[010]方向に入射されている保証はなく、基板を交換するたびに RA 値は多少のばらつきが出てしまう。また、スペクトルは平衡状態下で測定できるため、雑音の影響を軽減するために数回測定を行って平均をとっている。

その他の詳細な実験条件は、各々の結果の節で述べる。

Chapter 3 Surface adsorption layer model

従来の MOVPE 成長モデルのもつ問題点を指摘し、新しい成長モデルである表面吸着層モデルについて説明する。

3-1. Conventional growth model

MOVPE においては、有機金属原料が気相で熱分解して反応性の高い製膜種を生成し、これが基板表面に気相拡散して吸着することにより結晶成長が起こる。ここで製膜種は、III 族については MMIn (Monomethylindium, CH_3In)、 MMGa 、V 族については AsH 、 PH が主要なもので、表面に吸着する際に残りの $-\text{CH}_3$ や $-\text{H}$ を切って原子になると考えられている。

従来の成長モデルでは、Fig. 3-1 のように、製膜種が基板表面に吸着するとただちに固相に取り込まれ結晶化するものと考えてきた。一般に V 族元素の方が蒸気圧が高く脱離しやすいので、通常 V 族原料を過剰供給する (V/III 比 : 10~100 程度)。すなわち、成長速度を決定するのは III 族原料であり、III 族製膜種が表面に到達するとただちに V 族製膜種を取り込んで結晶化すると考えるのである。この場合、ある材料の成長中に気相組成が一定であれば固相組成も変化するはずはなく、気相の供給を遮断すればただちに成長も停止するはずである。したがって、このモデルでは前述のような III 族組成変化を説明することができない。

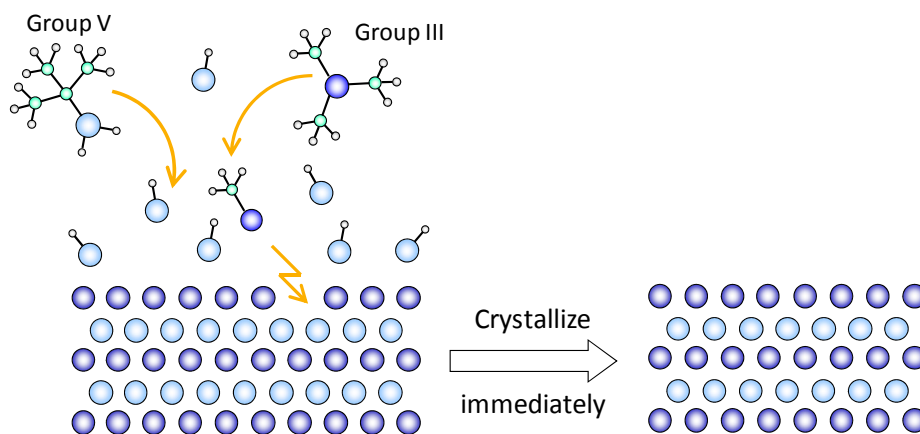


Fig. 3-1 Conventional growth model in MOVPE.

このような界面非急峻性をもたらす III 族組成変化の原因としては、

- 1) 格子定数の違いによる歪み
- 2) 気相での原料ガスの混合
- 3) 固相における原子の拡散

が考えられる。1)については、 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 系など、歪みに起因して組成変化が生じることが知られているが、今問題としているのは格子整合系における組成変化であるため、ここでは直接関係しない。2)については、結晶が 1 ML 成長する 1 s 程度と比較すると、①原料ガスの導入・遮断に要する時間は十分短く、気相におけるガスの切り替えは急峻である、②ガス流速は十分速いため、もしガスが混合

していても基板上部を速やかに通過する，と考えられるので，大きな問題にならないと考えられる。3)については，固相拡散は成長方向のみでなく結晶全体に等方的に起こるはずなので，これも成長方向のみに起こる組成変化を説明できない。

3-2. Surface adsorption layer model

以上から，成長方向における III 族組成変化を説明するためには，新しい成長モデルを構築する必要があることが分かる。新しいモデルとして Nakano は表面吸着層（サブサーフェス）モデルを提案した[8]。サブサーフェスの概念自体は，Si のドライエッチング[14]や MBE[15]においてすでに提案されているものである。

Fig. 3-2(a)に示すように，気相と固相の間に中間相の存在を仮定する。表面に吸着した III 族原子は V 族原子と結合して中間相を形成する。この中間相内ではある程度の結晶性を持ちながらも完全には固化しておらず，原子の入れ替わりなどを起こすことができると考える。ここで，原料の取り込み速度が，気相→中間相と中間相→固相とでは異なるを考える。例として GaAs/InGaP/GaAs を成長させた際の各相における In 組成を Fig. 3-2(b)に示す。II の領域のように中間相が安定に存在しているときは 2 つの取り込み速度は平衡に達しており従来モデルと同じ III 族組成が得られるが，I や III の領域のように材料切り替えの際は，気相で急峻に原料が切り替わっても取り込み速度の平衡がくずれするため，表面吸着層内の III 族組成およびそれにもなつて固相内の III 族組成が変化すると考える。この中間相を表面吸着層（またはサブサーフェス）と呼ぶ。In は気相から表面吸着層への取り込み速度が，表面吸着層から固相への取り込み速度よりも速いと仮定すると，In 原料を供給し始めた I の領域では表面吸着層が十分に形成されていない段階で，In 組成が徐々に増加していくことになる。表面吸着層内の In 組成の増加にもなつて，固相における In 組成も徐々に増加する。II の領域では表面吸着層厚さが平衡に達し，一定の組成で結晶化が起こる。In 原料を遮断した III の領域では，表面吸着層内に残留した In が結晶化を続けるので In 組成は次第に減少していくものの，この間に次の GaAs 層を成

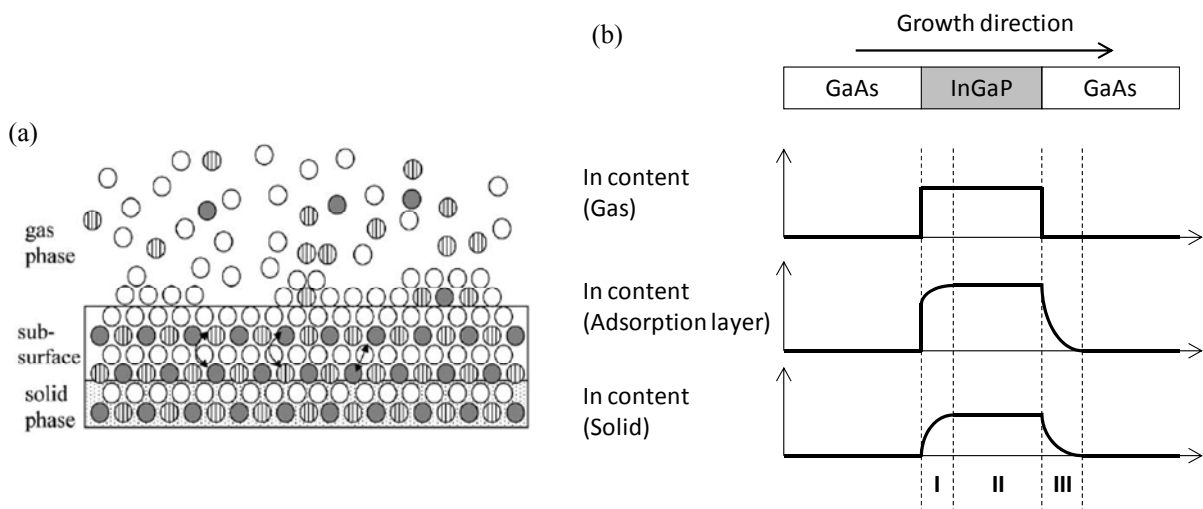


Fig. 3-2 Surface adsorption layer model. (a) Schematic of surface considering surface adsorption layer. (b) Indium content in each phase in growth of GaAs/InGaP/GaAs.

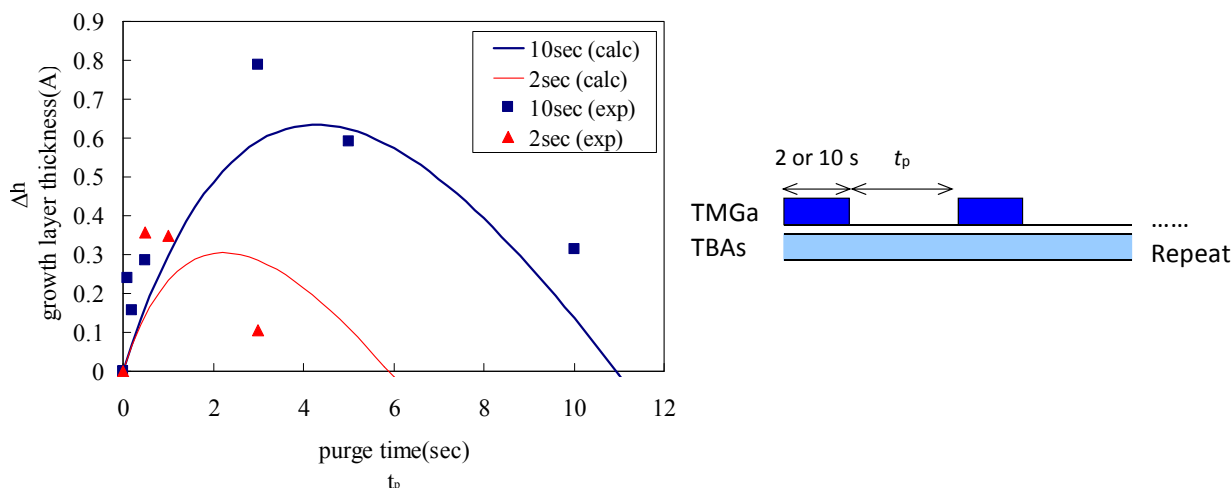


Fig. 3-3 Film thickness increase per cycle in intermittent supply of TMGa compared the thickness of continuous growth for GaAs. Points are measured data and solid lines are calculated values.

長すると In の混入が発生する. このようにして成長方向の III 族組成変化が説明できる.

このモデルの正当性の実証法として, III 族原料の間歇供給 (V 族原料は連続供給) がある. 成長中に形成された表面吸着層は原料が遮断された後もしばらく残留し, 表面吸着層内の原子によって結晶化が続くため, 気相における原料の供給量が同じであっても, 連続供給した場合よりも原料遮断中に成長が起こる分の膜厚が増加すると考えられる. 当然従来モデルであればそのような膜厚増加は起こらない. この研究において, 気相供給量を同じになるようにして供給時間・遮断時間を変化させた成長層の膜厚を触針式段差計により *ex situ* 測定を行い, モデルによるフィッティングから表面吸着層に関する速度定数を抽出した. GaAs における膜厚増加の結果をモデルによる計算値とともに Fig. 3-3 に示す. 遮断時間が短ければ膜厚が増加するが, 遮断時間が長くなるにつれて表面吸着層から気相へ原料が脱離する効果が大きくなり膜厚がかえって減少するということが分かる. このグラフの縦軸は膜厚増加を 1 サイクルあたりの増加量に換算したものであり, 実際の成長では 100 サイクル程度の供給が行われている. したがって膜厚増加は 1 nm のオーダーになるが, これを段差計測定で明確に区別することは困難で大きな誤差を含む. 実際 Fig. 3-3 のグラフにおいても, フィッティング曲線と実測値には大きなずれがあり, フィッティングパラメータである速度定数の誤差も 1 桁に及んでいる.

3-3. Relation between surface adsorption layer and surface reconstructions

本研究における表面吸着層モデルでは, 表面吸着層と表面再構成の関係を考える. RAS は 2-2-2. で述べたように, 原理的に等方的な構造を検知することができない. 表面吸着層は完全な結晶構造を持たない流動的な相であると考えているため等方的であり, *in situ* 観察でありながら RAS では直接観察することができない. しかし成長中にも異方性は観察されているので, このとき結晶表面には Fig. 3-3 のように表面吸着層と表面再構成が共存し, 互いに影響を及ぼしあっているものと考えられる. したがって, RAS で観察できる表面再構成の変化を観察することで, 同時に変化する等方的な表面吸着層を間接的に観察できると考える.

古くから行われてきた ALE (Atomic Layer Epitaxy ; 原子層成長法) や MBE での *in situ* 観察において、成長中であっても表面再構成が明確に観察されていたため、成長中の結晶表面は静的状態にあると考えられてきた。しかしヘテロ界面急峻化をはかるためには、原料切り替えの際の動的な表面状態の変化に関する速度過程を理解することが不可欠である。RAS を用いて表面状態の変化を速度論の見地から丹念に解析した先行例はなく、ここに本研究の新規性がある。

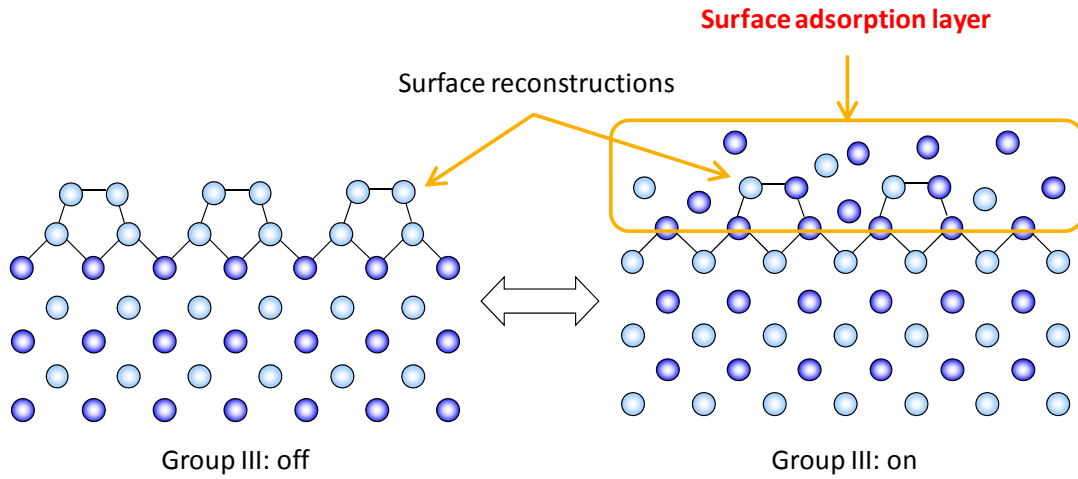


Fig. 3-4 Relation between surface adsorption layer and surface reconstructions.

Chapter 4 *In situ* observation of segregation by RAS

InGaP/GaAs について，ヘテロ界面における成長方向の組成変化を RAS により観察し，原料ガス供給シーケンスによって RA がどのように変化するかを調査した。

Chapter 3 までで述べてきた成長方向の組成変化（ここでは III 族・V 族ともに含む）が RAS によってどのように観察されるかをまず調査した。組成変化が RAS でも観察された場合，具体的に界面でどのような組成になっているかを検討することにより，新しい原料ガス供給シーケンスを提案するための指針となりうる。今回は材料として Fukushima や Nakano が検討してきた InGaP/GaAs を選定した。これは世間的にも広く組成変化が起こると認識されている材料でもある。ここでの成長温度はすべて 550°C である。

4-1. Interference of light

異種材料を成長する場合，RAS の測定には注意が必要である。RAS が表面に敏感な測定手法であるとはいえ，光学測定的一种であるから，侵入長の効果を考慮しなければならない。光には波長程度の侵入長が存在するため，反射光は表面から侵入長程度の情報をすべて含む。異種材料を成長させる際，最上層の膜厚が薄い間は侵入長の範囲に界面が存在するため，界面でも反射が起こる。したがって，最表面（気相-結晶の界面）と異種材料界面で反射した光どうしが干渉し，反射率が振動（Fabry-Pérot 振動）することになる。反射率が変動する間は RA の値も振動の影響を受けると考えられるため，異種材料成長において正しい RA を測定するためには，この振動がなくなるまで最上層を厚く成長させるか，振動の影響が出ないような短時間で測定するか whichever が求められる。

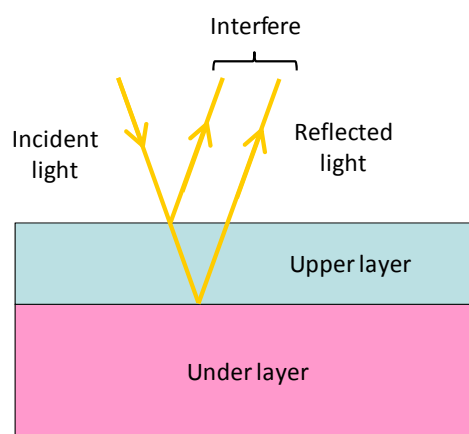


Fig. 4-1 Interference between reflected light from the topmost surface and that from the interface.

4-2. *In situ* observation of segregation

4-2-1. RA spectra measurement

まず，GaAs および InGaP が RAS でどのように観察されるのかを把握するため，RA スペクトルを測定した。n-GaAs 基板の上に i-GaAs バッファ層を 50~100 nm 程度成長し，その上の GaAs のスペクトルを測定した。その後 InGaP 層を 200~300 nm 程度成長して Fabry-Pérot 振動の影響がなくなったこと

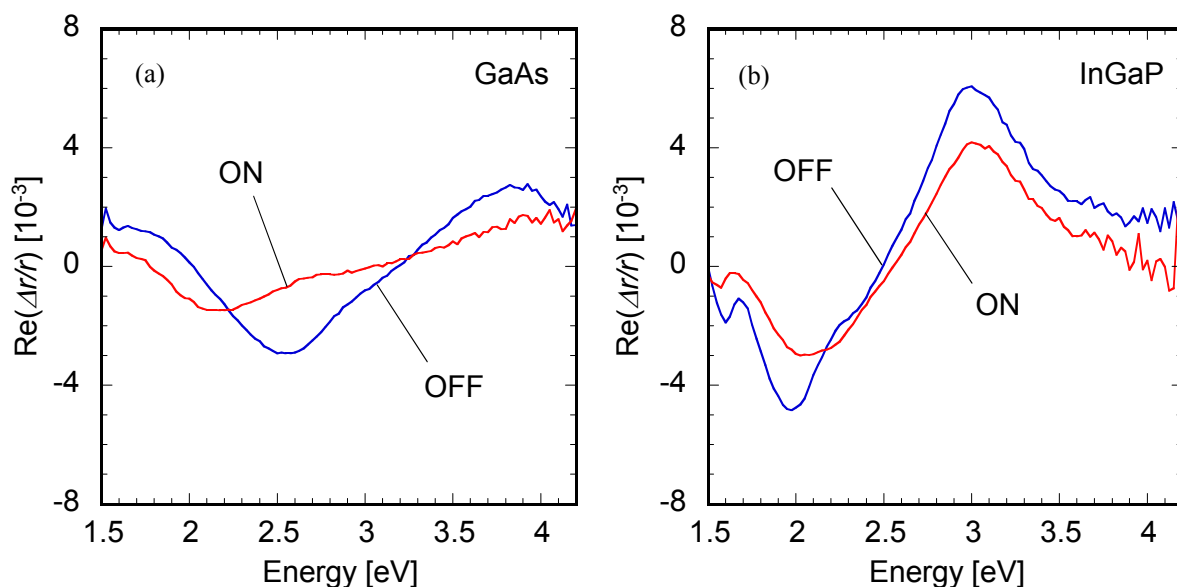


Fig. 4-2 RA spectra of OFF state (blue lines) and ON state (red lines) for (a) GaAs and (b) InGaP at 550°C.

を確認してから InGaP のスペクトルを測定した。以下、V 族原料は常に供給していることを前提とし、III 族原料が供給されず成長が起こっていない場合を OFF 状態、III 族原料が供給されて成長が起こっている場合を ON 状態と称することにする。

GaAs および InGaP の ON/OFF それぞれの状態のスペクトル（入射光エネルギー 0.025 eV ごとに 1.5~4.5 eV = 276~827 nm で測定）を Fig. 4-2 に示す。各スペクトルの表す表面再構成については Chapter 5 で詳述することとする。GaAs は、OFF 状態で 2.5 eV 付近に大きな負のピークを、ON 状態で 2.1 eV 付近に小さな負のピークを持つのが特徴である。InGaP は、OFF 状態では 2.0 eV 付近に負の、3.0 eV 付近に正のピークを持ち、ON 状態では 2.1 eV 付近に負の、3.0 eV 付近に正のピークを持つ。したがって、成長中の ON 状態においては 1.5~2.5 eV と 2.5~3.5 eV の間にそれぞれ特徴的なピークが見られることが分かる。

4-2-2. RA spectra transients in stacking multiple layers

次に、GaAs と InGaP を交互に積層した際の RA スペクトル変化を測定した。切り替えの際の原料ガス供給シーケンスは、Fig. 4-3(a)に示すような、本研究室で通常用いられているものを使用した。一般的な発想として、まず III 族原料を遮断してから V 族原料を遮断し、H₂のみを流す（パージ）時間を設けて表面に過剰吸着している V 族原子を脱離させる。その後、次の層の V 族→III 族と原料供給を開始する。V 族原料は蒸気圧が高く脱離しやすいため、V 族のみを流しても堆積は起こらないが、III 族原料のみを供給すると結晶構造を持たない金属層の堆積が起こる可能性があるため、III 族原料のみを流す時間を設けないようにする。また、As に比べて P は蒸気圧が高いため脱離時間を長くとりすぎると結晶層からも脱離が起こってしまうため、パージ時間を短く設定する。さらに、P は隣の層への侵入が起こりやすいため、P の先流し時間も短めに設定するのが普通である。おのおのの時間は、本研究室における過去の知見により、As/P 置換が起こりにくいとされてきたものである[2,3]。

RA 測定にあたり、スペクトル測定はピーク形状をとらえることができる利点があるが、1 スペクトル測定するのにガス切り替えよりも時間がかかる欠点がある。Fig. 4-2 から分かるように、特徴的

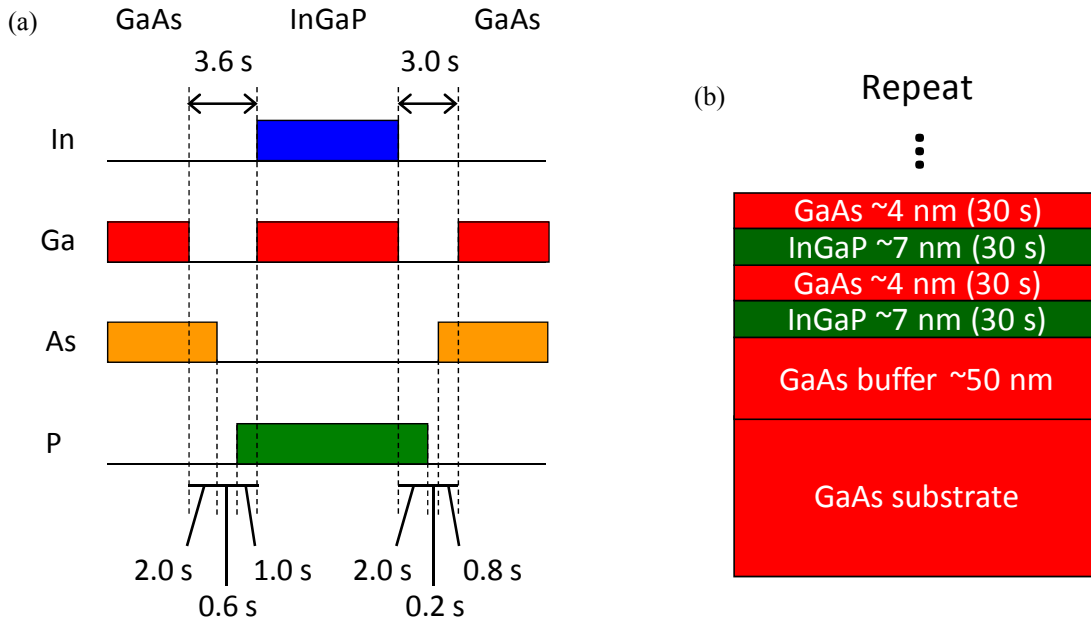


Fig. 4-3 (a) Conventional gas switching sequence in GaAs/InGaP/GaAs growth. (b) Structure for measurement of time transient of RA spectra.

なピークは 1.5~2.5 eV と 2.5~3.5 eV の間にあるため、1 スペクトルの測定時間を短くするために測定エネルギー範囲をこの 2 つに分けて別々に測定し、さらにエネルギー分解能を通常のスペクトル測定の半分の 0.05 eV にして、colorplot モードで連続的にスペクトル測定を行うこととした。さらに、Fabry-Pérot 振動の影響をできるだけ小さくするため、Fig. 4-3(b)に示すように 1 層の成長時間を 30 s (4~7 nm 程度) とした。Chapter 5 で後述するとおり、本成長での GaAs については 8.6 nm/min と成長速度が求められるが、InGaP については正確な成長速度を測定していないため、以下では、GaAs と InP から予測される成長速度である 15 nm/min を用いて目安の膜厚を記すこととする。

上記の条件で測定したスペクトル時間変化を Fig. 4-4 に示す。GaAs スペクトルを赤、InGaP を緑、測定中にガス切り替えが起こったスペクトルを黄色でそれぞれ表記した。Fig. 4-2 から分かるように、実際にはすべてのスペクトルが RA = 0 の付近に集中するため、複数のスペクトルを重ねていくと見にくくなる。そこで、2 回目以降に測定したスペクトルは RA 値を 1 ずつ上方向に平行移動して示した。したがって、上に行くほど時間が経過し成長が進んでいることを表す。1.5~2.5 eV と 2.5~3.5 eV の 2 つのスペクトル変化は別々に測定したため、成長層切り替えと測定のタイミングが一致していないが、いずれの入射光エネルギー領域においても、最初の InGaP 層以降、成長層が切り替わった後の最初のスペクトルのみピーク位置が通常と異なることが分かる。GaAs→InGaP と層が移ったときは、InGaP の正のピークが 2.6→2.9 eV 程度に変化しており、InGaP→GaAs と移ったときは、GaAs の負のピークが 1.9→2.3 eV 程度に変化している。1 つの層の成長中では反射率振動が無視できるので振動の影響はないと考えてよく、また振動の影響ならばこのような信号変化は連続的に起こるはずなので、最初の 1 スペクトルのみ形状が異なることを説明できない。したがって、これは何らかの組成変化を表していると考えられる。

4-2-3. Time transients of RA

InGaP/GaAs の組成変化を RAS でも観察できていると考えられるため、時間変化をより詳細にとら

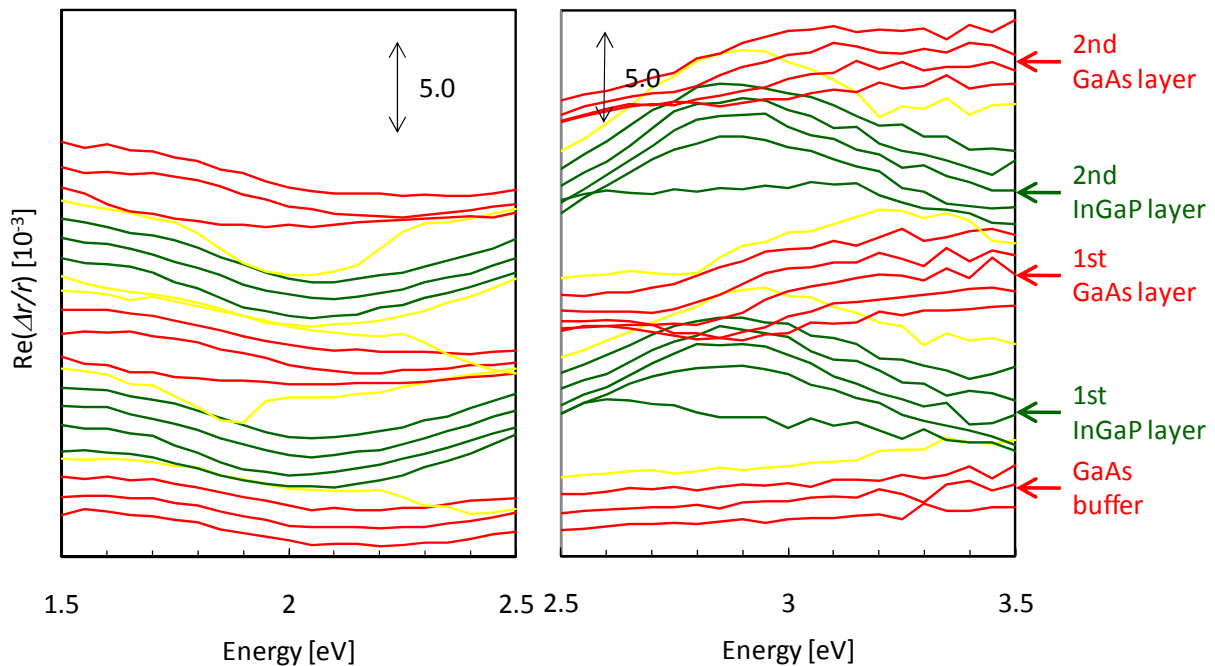


Fig. 4-4 Transients of RA spectra when GaAs and InGaP are stacked alternately at 550°C for 30 s intervals. Red lines indicate GaAs spectra, green lines are those of InGaP, and yellow spectra are measured during gas switching. Each spectrum was shifted by one upward as time elapses for visual assistance.

えることを目的として、入射光エネルギーを1つに固定し時間分解能 0.1 s で時間変化を測定した。ピーク位置が変化している部分のエネルギーが測定に妥当であると判断し、1.95 eV および 2.85 eV を選定した。4-1-2.と同様、30 s ごとに GaAs および InGaP を積層した際の時間変化を Fig. 4-5 に示す。切り替えの 3 s 程度の間 RA の値が著しく変化しているが、これは Fig. 4-3(a)に示すシーケンスの各段階におけるそれぞれの表面状態に対応しているものと考えられ、特に問題にはならない。ところが、InGaP や GaAs の成長が始まっているにもかかわらず、最初の 10 s 程度は RA の値が安定せず揺らいでいることが分かる。Fig. 4-5 では 3 周期の InGaP/GaAs 層の成長分を示しており、周期ごとに RA 値が少しずつずれていくのは反射率振動の影響と思われるが、これは成長初期の揺らぎの原因ではない。その理由は、反射率振動の周期は光の波長に依存し、光の波長程度である 100 nm のオーダーであるのに対し、揺らぎの時間が入射光エネルギーによらずほぼ一定であり、1 層の膜厚が 1 nm のオーダーであるためである。よって、成長初期の RA 変化はやはり組成変化が原因であると考えられる。

4-3. Investigation of content beginning of heterogeneous growth

ヘテロ成長初期に生じる組成変化は 4-2.での実験から RAS でも観察可能であることが分かった。変化している部分の組成を知ることは、組成変化を抑制するために具体的にどのようにガスシーケンスを変更すればよいのかを考えるにあたって、非常に有効である。実際に組成変化が起こっている瞬間のスペクトルを測定することができればよいが、それにはスペクトル測定に要する時間が長すぎて不可能である。代わりに組成を予想し、原料供給によって意図的に気相組成を変えて成長を行い、スペ

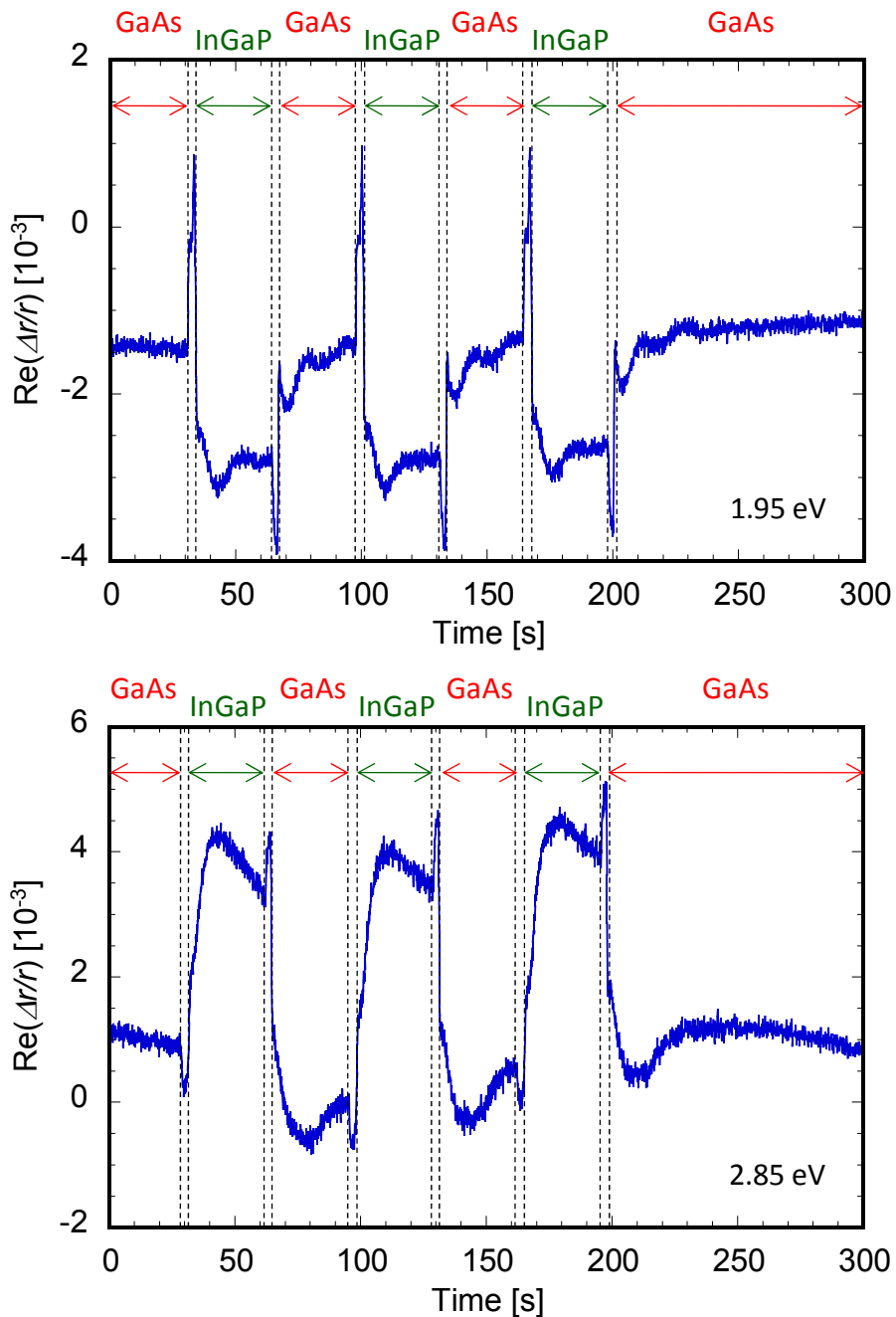


Fig. 4-5 Time transients of RA measured at 1.95 eV and 2.85 eV when GaAs and InGaP layers were stacked alternately at 550°C.

クトルを測定した。RA の絶対的な値自体を議論することは難しいが、相対的な値やピーク位置は同じ挙動を示すはずであるから、ヘテロ界面において変化している組成を予測することは可能である。

4-3-1. InGaP interface on GaAs

まず GaAs 上 InGaP (この部分を InGaP 下界面と呼ぶことにする) の成長に着目する。Fig. 4-5 で最初に GaAs から InGaP に切り替わる部分を拡大して Fig. 4-6 に示す。異なる入射光エネルギーにおいてほぼ同じ時間間隔で変化が起こっており、変化が 3 種類あることが分かる。それぞれの時間は InGaP 成長が開始してから、3 s, 9 s, 17 s (0.8 nm, 2.3 nm, 4.3 nm) であった。2.85 eV において 17 s を超

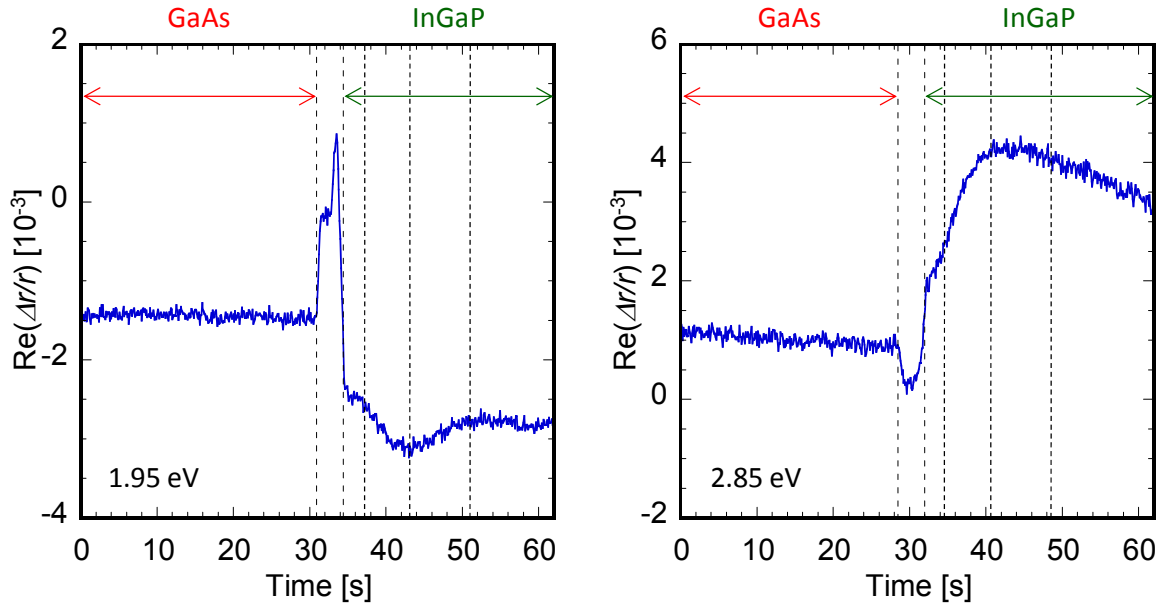


Fig. 4-6 Time transient of RA at 1.95 eV and 2.85 eV when InGaP growth was started on GaAs buffer . This is an enlarged view of Fig. 4-5.

えた後も変化が起こっているのは、1.95 eV よりも波長が短いため反射率振動の影響が現れ始めているものと考えられる。したがって、3 s の短い過程と 9 s の長い過程の 2 種類の組成変化があり、17 s かけて格子整合組成の InGaP に安定していくと考えられる。

InGaP 下界面において、ありうる組成変化は、主に以下の 2 通りが考えられる。

- 1) GaAs 上に過剰吸着した As が脱離しきれず、微量の As が InGaP に混入することにより生じる InGaAsP

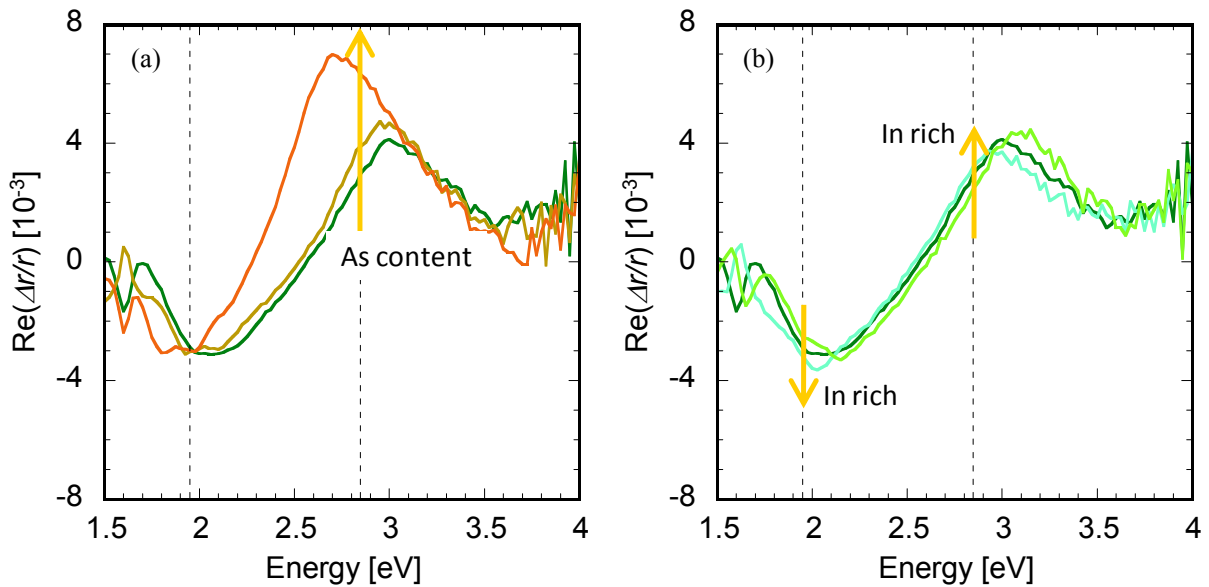


Fig. 4-7 RA spectra of ON state for various content InGaP. (a) InGaAsP with small amount of As. The partial pressure of TBAs was 0, 0.3 and 0.6 Pa, respectively. (b) InGaP changed the partial pressure of TMIn (0.30, 0.36, and 0.25 Pa, respectively).

2) III 族元素の吸着速度の違いにより生じる III 族組成変化, すなわち In rich または Ga rich の InGaP それぞれの影響を切り分けるため, それぞれ別個に十分厚く成長させた InGaP の上でスペクトル測定を行った. まず 1) の As 混入について, InGaP 成長中に TBAs を最大 0.6 Pa (GaAs 成長時の 15% 程度) 供給した際のスペクトルを Fig. 4-7(a) に示す. As 組成が増加するにつれて低エネルギー側では大きな変化はないが, 2.7~3.0 eV 付近に大きな正のピークを生じる. したがって, As が混入しているか確認するためには, 2.7~3.0 eV 付近の RA 値を調べればよいことが分かる. 次に 2) の III 族組成変化について, InGaP 成長中に TMIIn 分圧を格子整合条件から $\pm 20\%$ ずつ増減させた場合のスペクトルを Fig. 4-7(b) に示す. 2.1 eV 付近にあった負のピークおよび 3.0 eV 付近にあった正のピークは, いずれも In 組成が増加すると低エネルギー側にかつ RA 値が下がる方向に移動することが分かる. したがって, In 組成が増加すると, 時間変化を測定していた 1.95 eV 付近では RA 値が下がり, 2.85 eV 付近は RA 値が上がるということが分かった.

スペクトル測定の結果と時間変化の結果を比較する. 3 s までの短い過程は, 1.95 eV では RA 変化は平坦で, 2.85 eV では上昇していることから, InGaP 層に As が混入していると考えられる. 9 s までの長い過程では, 1.95 eV で低下, 2.85 eV で上昇していることから, Ga rich InGaP になっていると考えられる. ただし, 本来の InGaP における III 族組成で得られるべき RA 値を過ぎても変化が続くことから, 最初は Ga rich だったものが一度 In rich になってから本来の組成に安定すると見ることができる. すなわち, Ga 組成が上がり格子定数が小さくなったのを補償するように In 組成が上がって格子定数を大きくし, 膜厚約 1 nm ずつのマイクロな自然超格子のようになった後, 本来の格子整合状態になっていると考えることができる.

4-3-2. GaAs interface on InGaP

続いて, 4-3-1. と同様に InGaP 上 GaAs (こちらを InGaP 上界面と呼ぶことにする) で生じている組成変化に着目し, Fig. 4-5 で最初に InGaP から GaAs に切り替わる部分を拡大して Fig. 4-8 に示す. GaAs

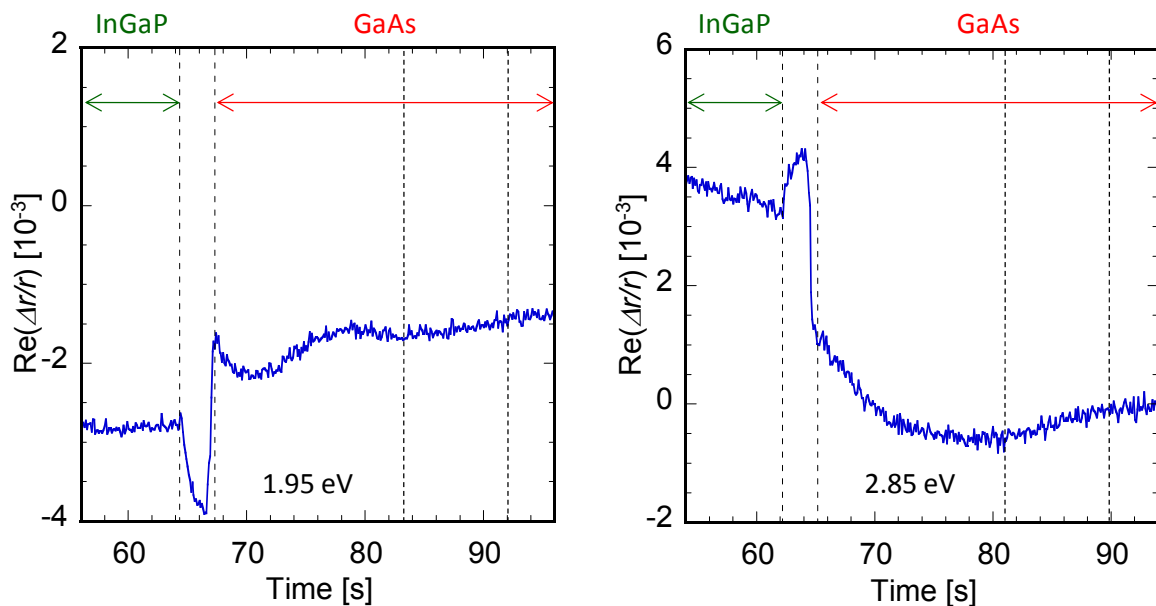


Fig. 4-8 Time transient of RA at 1.95 eV and 2.85 eV when GaAs growth was started on InGaP layer. This is an enlarged view of Fig. 4-5.

成長が開始してから 16 s および 25 s (2.3 nm および 3.6 nm) で変化が起こっていると見る事ができる。したがって、16 s までの組成変化が 1 種類あり、25 s かけて本来の GaAs に安定していくと考えられる。

InGaP 上界面においてありうる組成変化は、
 1) InGaP 層の In が完全に結晶化しておらず GaAs に混入することにより生じる InGaAs
 2) InGaP 上に過剰吸着した P が脱離しきれず GaAs に混入することにより生じる GaAsP が挙げられるが、2)は P の蒸気圧が高いことを考えるとさほど重大な問題ではないと考えられる。1)について、GaAs 上に TMIIn を最大 0.1 Pa (InGaP 成長時の 30%程度) 供給した際のスペクトルを Fig. 4-9 に示す。低エネルギー側のピークが 2.2→1.9 eV と変化し、2.5 eV 付近に新たなピークが生じ始める。2.85 eV では大きな変化は見られないが、1.95 eV では In 組成が増加すると RA 値が下がることが分かる。スペクトルと時間変化を比較して、InGaP 層と同様の揺らぎがあることと合わせると、InGaP 上界面では In 組成が変動した InGaAs 層が形成されていることが予想される。

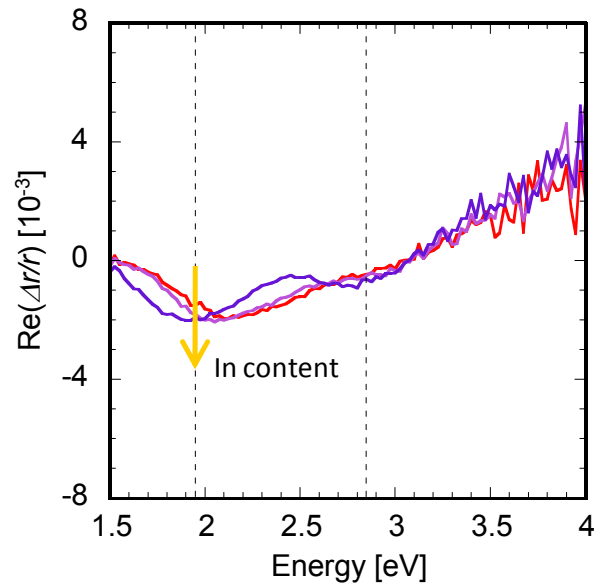


Fig. 4-9 RA spectra for GaAs with small amount of In at 550°C. The partial pressure of TMIIn was 0, 0.04 and 0.1 Pa, respectively.

4-4. Comparison of gas switching sequence

4-3.で組成変化が予想されたので、これを抑制するような原料ガス供給シーケンスをいくつか比較し、抑制効果を確認することにした。RA は時間変化を測定することとし、反射率変動の影響を受けにくい低エネルギー側の 1.95 eV のみで観察した。

4-4-1. Switching sequence for InGaP interface on GaAs

InGaP 下界面では As の混入および III 族組成の変動が問題となっていた。特に III 族組成は最初に Ga rich になっていたことから、以下のようにシーケンスを変更すればよいと考えられる。

- GaAs 成長後の H₂ のみでのパージ時間を長くにとって過剰吸着した As を完全に脱離させる、または、TBAs 遮断後 TMGa を追加供給することにより表面の As を結晶化させる
- InGaP 成長開始時に気相での In 組成を上げる、または、TMIIn を先に TMGa を後に供給し始めることにより、最初から本来の組成で結晶化させる
- InGaP 成長時に III 族原料を間歇供給し、少しずつ供給した原料をその都度結晶化させることにより、組成変動を起こさせない

過剰吸着した As の対策として TMGa の追加供給を行う方法は、成長時間を短くさせられる点で有

利であるが、追加供給の時間が長すぎた場合に Ga 単体が堆積し結晶性を失う可能性があり、最適化が難しい。TBAs を遮断して待つだけならば結晶性を著しく損なうこともなく、表面再構成の違いから RAS で精度よく観察することができるため、今回はパーズ時間を長くする方法をとることとした。一方、III 族組成揺らぎの対策にはいずれの方法がより有効か予測できないので、すべて検討した。

まずは Fig. 4-3(a)における通常シーケンスにおいて、原料を遮断した段階で長時間保持し、時間変化を測定した。GaAs 上で TMGa 遮断後 1 min, TBAs 遮断後保持し続けた際の RA 時間変化を Fig. 4-10 に示す。TMGa を遮断するとただちに ON 状態から OFF 状態に対応した RA 値に変化するが、TBAs を遮断した際には過剰吸着 As が脱離して表面が安定するまでには最低でも 3 min 必要であることが分かった。以下の成長では GaAs 表面も安定化し、As 脱離が十分安定したのを確認した後に次の段階に進むこととした。

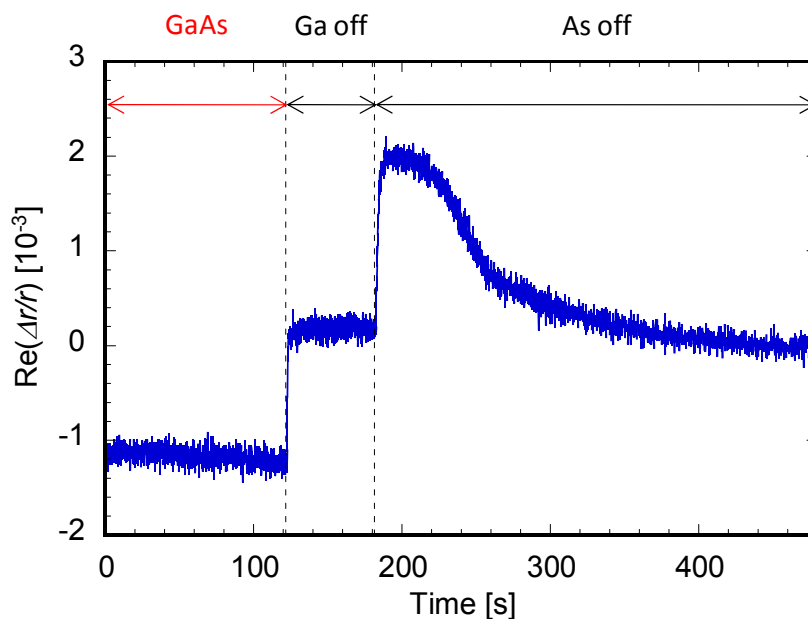


Fig. 4-10 Time transient of RA at 1.95 eV when TMGa was cut off for one minute and successively TBAs was cut off for five minutes after GaAs growth.

次に、InGaP における III 族組成変動を抑制するために、Fig. 4-11 に示すようなシーケンスで成長を行った。(a)は InGaP 成長開始時に、格子整合条件から TMIn は+15%、TMGa は-15%の流量から開始し、10 s かけて元に戻す流量変調操作で、その効果を確認するため、逆に TMIn を-15%、TMGa を+15%の流量から開始し、同じく 10 s かけて元に戻した変調操作が(b)である (いずれも TBP の先流し時間は 1.0 s のまま)。(c)は InGaP 成長開始時に TMIn を TMGa より 2 s 先に導入したもので、(d)では III 族原料の間歇供給 (V 族は連続供給)を行った。TMIn と TMGa の導入・遮断は同時に行い、ON 時間を 2 s、OFF 時間を 1 s とし、気相における III 族原料の総供給量は等しくした (2 s/cycle × 15 cycle = 30 s)。(c)および(d)のシーケンスで TBP の先流し時間を 0.5 s としたのは、TBP を先流ししてから III 族供給を開始した瞬間の RA 値が、Fig. 4-6 と比較して Fig. 4-12(a)(b)の方が低くなっているためである。すなわち、As が脱離し As の混入が抑制されたことに加え、今度は P が GaAs 層に侵入している可能性があるためである。

これらのシーケンス変化を行った際の RA 時間変化を Fig. 4-12 に示す。Fig. 4-11 と 4-12 の順は対応

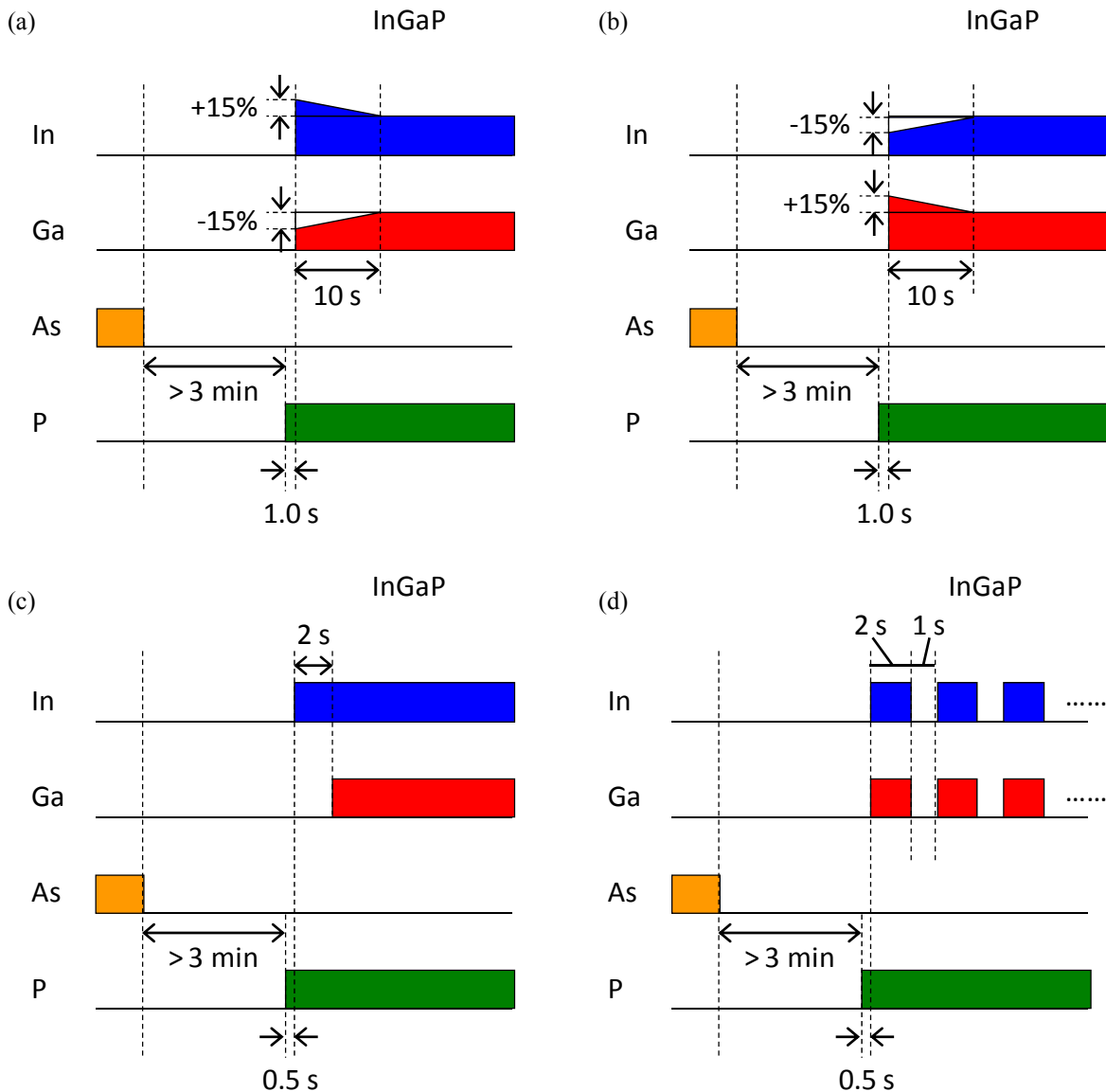


Fig. 4-11 Gas switching sequences to prevent the fluctuation of group III content in InGaP layer. (a) In rich flow modulation sequence of group III sources at the start of InGaP growth. (b) Ga rich flow modulation sequence of group III sources at the start of InGaP growth. (c) TMIn supply was started two seconds before TMGa supply. (d) Intermittent supply of group III sources (ON: 2 s, OFF: 1 s).

している。TMGa を増加させた変調操作では揺らぎが増長されるとともに揺らいでいる間の RA 値が上昇し、TMIn を増加させた変調操作では RA 値が少々低下している。したがって、III 族組成が Ga rich に寄ると RA 値は上昇し、In rich に寄ると降下すること、InGaP 成長初期は Ga rich→In rich→格子整合と組成変化すること、を確認できた。Fig. 4-12(a)での揺らぎは全体で 14 s (3.5 nm), (b)では 26 s (6.5 nm) となっており、通常シーケンスの 17 s (4.3 nm) と比較して(a)の条件は組成変化が改善されており、より最適な条件を用いることでさらなる改善が見込められると思われる。

TMIn を 2 s 先に供給し始めた(c)の場合の揺らぎは全体で 16 s (4.0 nm) となり、わずかながら通常シーケンスより改善されたと見られる。最初の 2 s では InP が成長されているはずであるが、RA は格子整合 InGaP とほぼ同じ値を示している。その原因として考えられるのは、

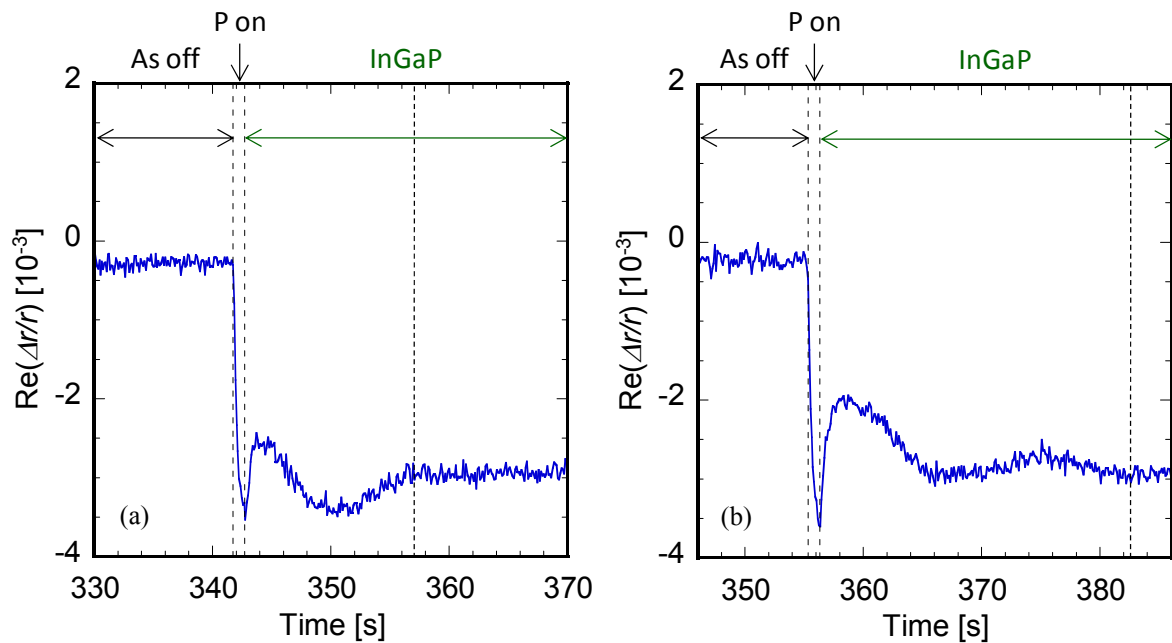


Fig. 4-12 Time transient of RA at 1.95 eV when InGaP growth was performed with flow modulation of group III sources for first 10 s. (a) Started the growth from the flow of TMIIn: +15% and that of TMGa: -15%. (b) Started from TMIIn: -15% and TMGa: +15%.

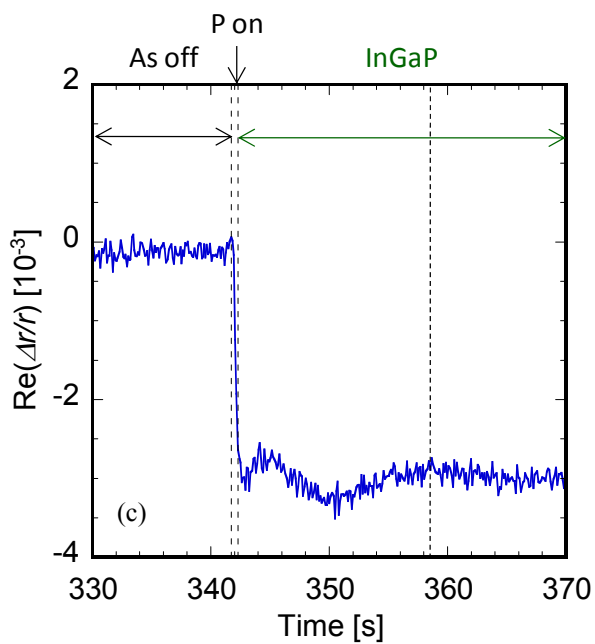


Fig. 4-12(c) Time transient of RA at 1.95 eV when TMIIn was switched on two seconds before the supply of TMGa in InGaP growth.

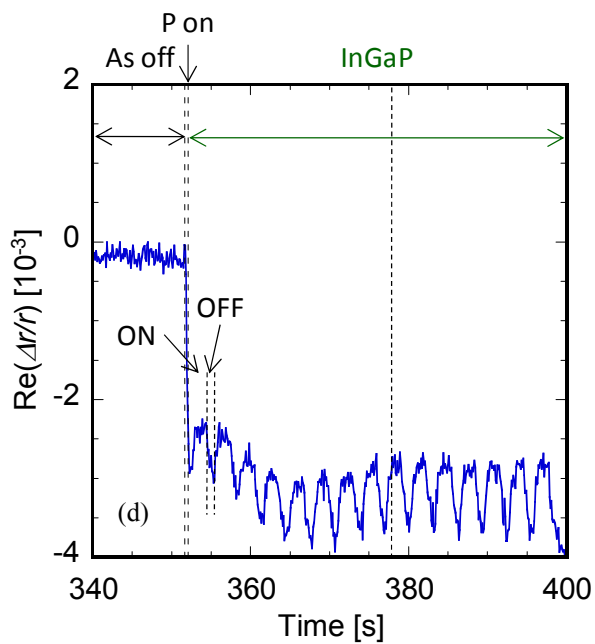


Fig. 4-12(d) Time transient of RA at 1.95 eV when group III sources were supplied intermittently (ON: 2 s, OFF: 1 s) while TBP was supplied continuously in InGaP growth.

- GaAs 上の As が十分脱離して Ga が最表面に露出した状態になっており、その後の P の吸着が完全ではなく、供給された In が GaAs 層の Ga の上に直接吸着することによって不完全な InGaP を

形成した

- In の吸着・結晶化速度が遅く、先流しが不十分な状態で Ga の供給が始まったため InP がほとんど形成されなかった

などであるが、現状では不明確である。

Fig. 4-12(d)の間歇供給の場合は、ON 状態と OFF 状態で RA 値 (RA スペクトル) が異なるため、RA 値が II 族原料の導入・遮断のタイミングにもなって振動しているが、ON 状態の RA 値のみを見ると、やはり Ga rich→In rich→格子整合と変動している。変動時間は全部で 26 s であった。間歇供給では OFF 時間が存在するため見かけの成長時間が長く見えるが、変動時間の中に OFF サイクルが 8 回含まれているので、理想的に 8 s を引くと実効的な変動時間は 17 s (4.0 nm) となり、通常シーケンスの場合と変わらないという結果になった。間歇供給の場合は ON 時間と OFF 時間の両方で最適化が必要であるため、最適条件を決定するのが難しい。最適条件で間歇供給を行えば組成変化が改善される可能性はあるが、変調操作や TMIIn 先流しの方が最適化が容易に抑制効果を得やすいといえる。

以上のシーケンス変化の結果を Table 4-1 にまとめておく。もっとも効果のあった In rich 流量変調でも 2 割程度の改善にとどまっている。

Table 4-1 Gas switching sequences and thickness with variation of content at the lower interface of InGaP.

Sequence	Time of fluctuation of RA value [s]	Thickness with variation of content [nm]
Conventional	17	4.3
As desorption + In rich flow modulation (TMIIn: +15%, 10 s)	14	3.5
As desorption + Ga rich flow modulation (TMIIn: -15%, 10 s)	26	6.5
As desorption + TMIIn preflow (2 s)	16	4.0
As desorption + intermittent supply (ON: 2 s, OFF: 1 s)	17	4.3

4-4-2. Switching sequence for GaAs interface on InGaP

InGaP 上界面では GaAs 層への In 混入を防ぐことが必要であった。したがって、以下のようなシーケンス変更が考えられる。

- InGaP 層の最初で Ga rich になっていたことから、In の方が Ga よりも吸着・結晶化速度が遅いと考えられるので、逆に InGaP 層の最後は In rich になっていると予想されるため、TMIIn を先に遮断して InGaP 表面の In 組成を減少させる
- GaAs 層の最初に TMGa を TBAs より先に流すことで、InGaP 層表面の In を埋め込む
- 同様の観点から、GaAs 層の最初に TBAs を長く先流しして十分表面に吸着させてから GaAs 層の成長を開始する

まずは下界面のときと同様、Fig. 4-3(a)における通常シーケンスにおいて原料を遮断した状態で長時間保持して RA 時間変化を測定した。P が GaAs 層に混入している可能性も完全に無視することができないためである。Fig. 4-13 に RA 時間変化を示す。III 族原料を遮断した際にはただちに RA 値が変化し 10 s 程度で定常状態に達しているのに対し、TBP を遮断した後は 1.5 min ほど RA 値が低下し続けている。したがって、通常シーケンスでは P の脱離が十分に行われていなかったことを示すものと考えられる。しかし TBP 遮断時間が 2 min を超えるとふたたび RA 値の上昇が見られる。これは表面

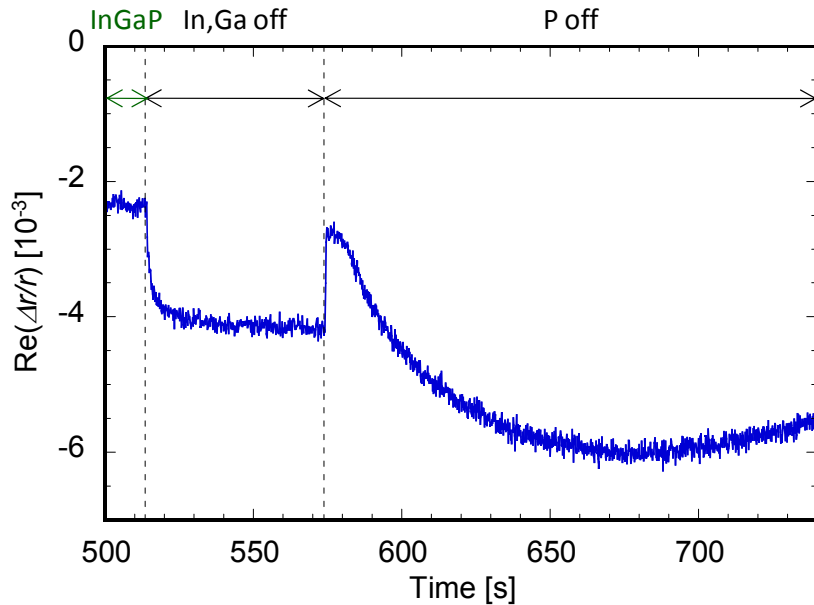


Fig. 4-13 Time transient of RA at 1.95 eV when group III sources were cut off for one minute and then TBP was switched off for three minutes after InGaP growth.

に過剰吸着した P の脱離がすべて完了し、今度は InGaP の結晶内から P が脱離し始めていることを示唆している。すなわち P は遮断しすぎるとかえって結晶性を損なう可能性があるため、以降の成長では RA 値が十分降下したと判断した時点で次のシーケンスに進むこととした。

P 脱離の効果を確かめるため、上述のとおり TBP 遮断時間を長くとった後に GaAs 成長を開始したときの RA 時間変化を Fig. 4-14 に示す。RA 値の変動時間が通常シーケンスの 25 s (3.6 nm) から 19 s (2.7 nm) に減少したことから、GaAs 層への P の混入が無視できなかつたことが分かった。

次に、In の混入を防ぐために Fig. 4-15 のような 3 種類のシーケンスでの成長を行った。(a) は InGaP 成長終了時に、TMIn を TMGa より 0.5 s だけ先に遮断するものである。(b)では InGaP 成長は通常どおり終了し、GaAs 成長開始時に TMGa を TBAs より 1.0 s だけ先に供給し始める。(c)は(b)とは逆に、GaAs 成長前に TBAs を 1 min 供給し続けるシーケンスである。

まず、Fig. 4-15(a)のシーケンスで成長した場合の RA 時間変化を Fig. 4-16 に示す。(a)は InGaP 層最後の部分であるが、TMIn を遮断した 0.5 s の間にわずかながら RA 値が上昇し、表面が Ga rich になったことが分かる。In rich の場合は RA 値が下がる方向に動き、InGaP における OFF 状態への移行も RA 値が下がる方向に動くため、InGaP 層の最後が In rich になってい

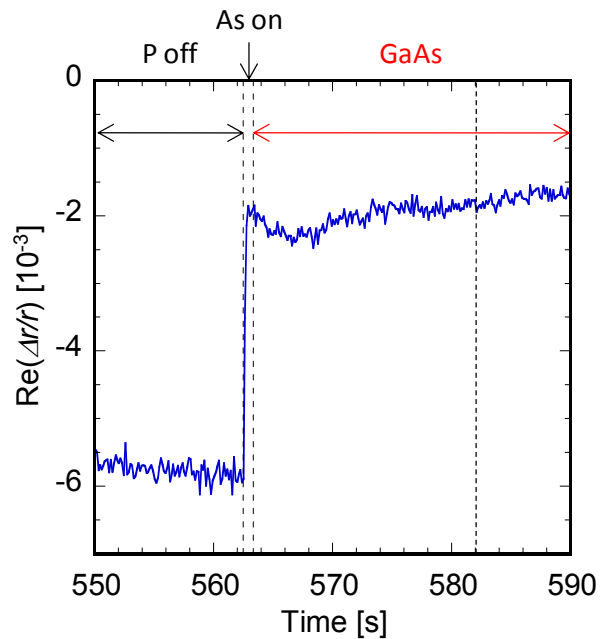


Fig. 4-14 Time transient of RA at 1.95 eV when GaAs growth was started one minute after TBP was cut off.

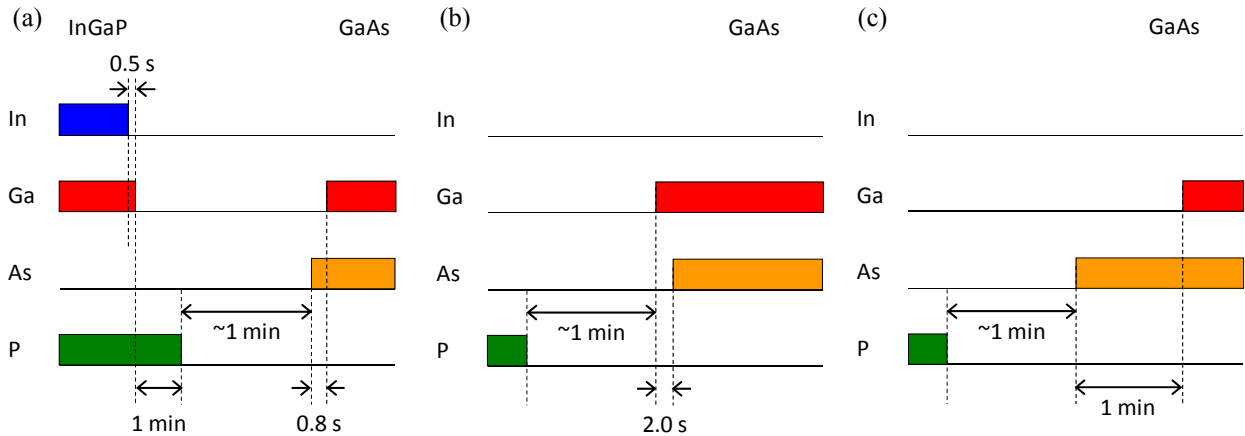


Fig. 4-15 Gas switching sequences to prevent the interdiffusion of In to GaAs layer. (a) Cut off TMIIn 0.5 s before TMGa cut off. (b) TMGa preflow 1 s before TBAs supply at the start of GaAs growth. (c) TBAs preflow for 1 min before GaAs growth.

るのかを RA 値変化から明確に知ることはできない。したがって通常シーケンスで TMIIn と TMGa を同時遮断した際に表面が In rich になっているのかどうかは判断できないが、0.5 s でも表面組成を Ga rich にする効果があることが確認できた。下界面において TMIIn を 2 s 先流しても格子整合条件より In rich とはならなかった (Fig. 4-12(c)参照) のとは対照的である。Fig. 4-16(b)から、このシーケンスにおける上界面の揺らぎ時間は 16 s (2.3 nm) となり、In を先に遮断することによる GaAs 層への In 混入抑制効果があるといえる。

一方、Fig. 4-15(b)に示した GaAs 成長の最初に 2 s だけ TMGa を先流したシーケンスの場合は、Fig. 4-17 に示すように変動時間は 11 s (1.6 nm) になったものの、RA 値の変動の大きさは大きくなった。TMGa のみを供給した際に RA 値が 1 s 程度で定常状態に達していることから、残りの 1 s では

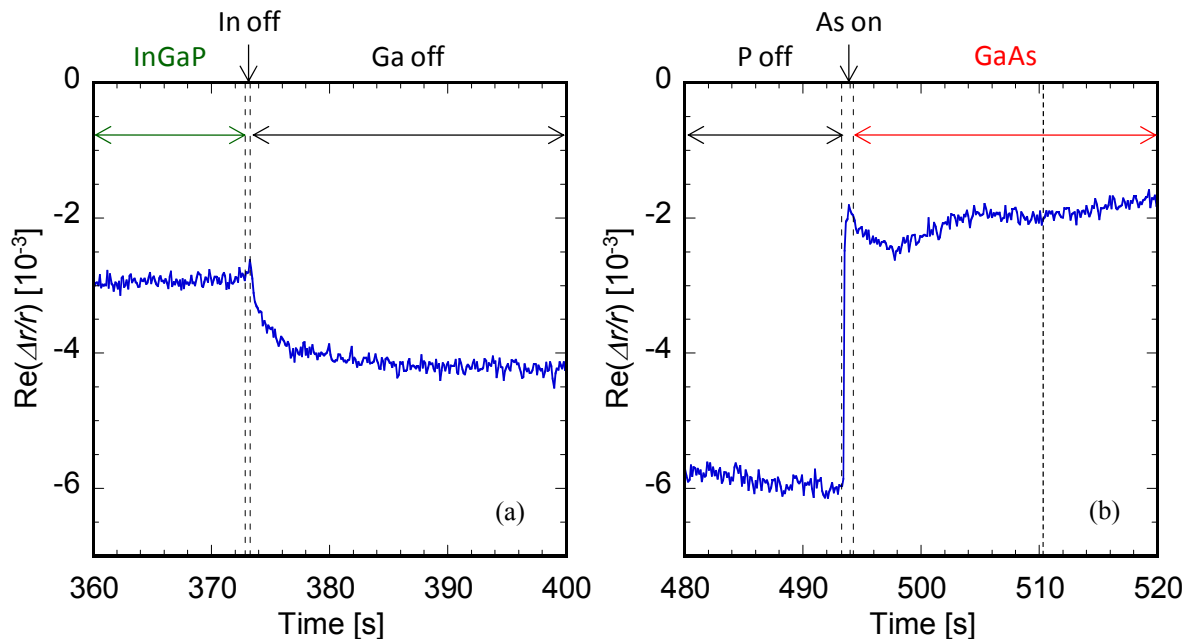


Fig. 4-16 Time transient of RA at 1.95 eV (a) when TMIIn was cut off for 0.5 s before TMGa was cut off at the end of InGaP growth and (b) when GaAs growth was started.

Ga 単体がある程度の結晶性を保ちながら堆積し、その後の TBAs 供給により As が埋め込まれて GaAs 結晶になった可能性がある。このように、III 族原料のみを供給することは結晶性を損なう危険性があり、最適な供給時間を見つける必要がある。

(c)のシーケンスである TBAs を先に 1 min 流してから GaAs 成長を開始した場合を Fig. 4-18 に示すが、TBAs 供給を開始するとただちに RA 値が定常状態に達しその状態が保たれることから、この程度の時間であれば InGaP 層への As 混入はないと考えられる。この場合も GaAs 成長開始時の RA 変動時間は 11 s (1.6 nm) となり、TMGa 先流しと同等の効果が示されたが、Ga 単体の堆積の危険性がないことから、TBAs の長時間先供給の方がより簡便で結晶性の観点からより安全であるといえる。

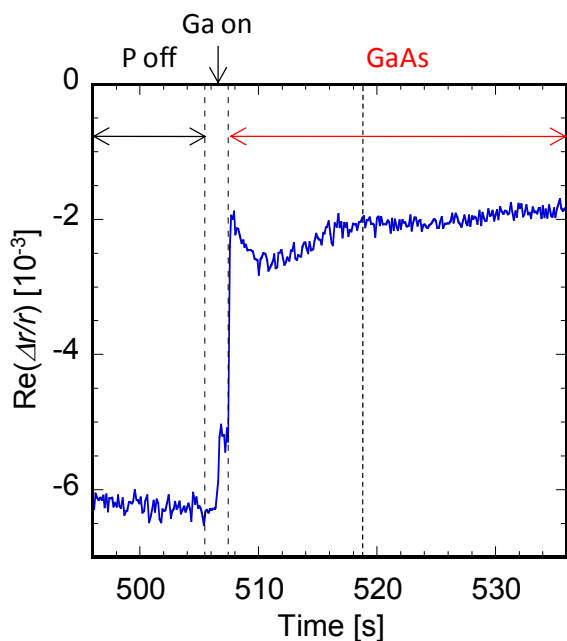


Fig. 4-17 Time transient of RA at 1.95 eV when TMGa was supplied two seconds before TBAs was switched on.

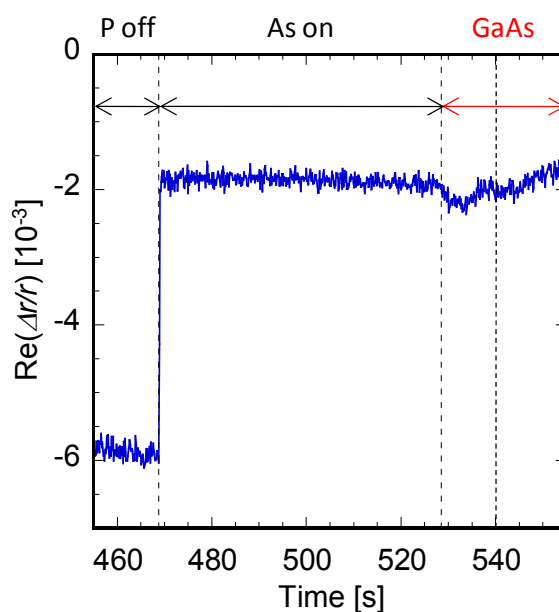


Fig. 4-18 Time transient of RA at 1.95 eV with the preflow of TBAs for one minute before GaAs growth was stated.

下界面の場合と同様に、以上の上界面に対して行ったシーケンス変化の結果を Table 4-2 にまとめておく。InGaP 結晶中からは P を脱離させず、表面の過剰吸着 P のみを脱離させるためには最適な時間があり、これが界面急峻化に大きな効果があることが分かった。GaAs 成長開始時にシーケンスを工夫することにより急峻性が半分以上改善された。

Table 4-2 Gas switching sequences and thickness with variation of content at the upper interface of InGaP.

Sequence	Time of fluctuation of RA value [s]	Thickness with variation of content [nm]
Conventional	25	3.6
P desorption (1 min)	19	2.7
P desorption + TMIIn pre-cuttoff (0.5 s, end of InGaP)	16	2.3
P desorption + TMGa preflow (2 s, start of GaAs)	11 (larger fluctuation)	1.6
P desorption + TBAs longtime preflow (1min, start of GaAs)	11	1.6

4-5. Summary

本章における、InGaP/GaAs 成長の際のヘテロ界面組成変化と原料ガス供給シーケンスについての検討結果をまとめる。

まず、通常シーケンスで成長した場合の界面において予測される組成は Fig. 4-19 のとおりである。InGaP 下界面 (InGaP 成長中) は、As 混入→Ga rich InGaP→In rich InGaP→Lattice-matched InGaP と組成が変化し、組成変化している部分全体の厚さは 4.3 nm である。InGaP 上界面 (GaAs 成長中) は、P 混入→In 混入→GaAs と変化し、組成変化部分全体の厚さは 3.6 nm と予測される。

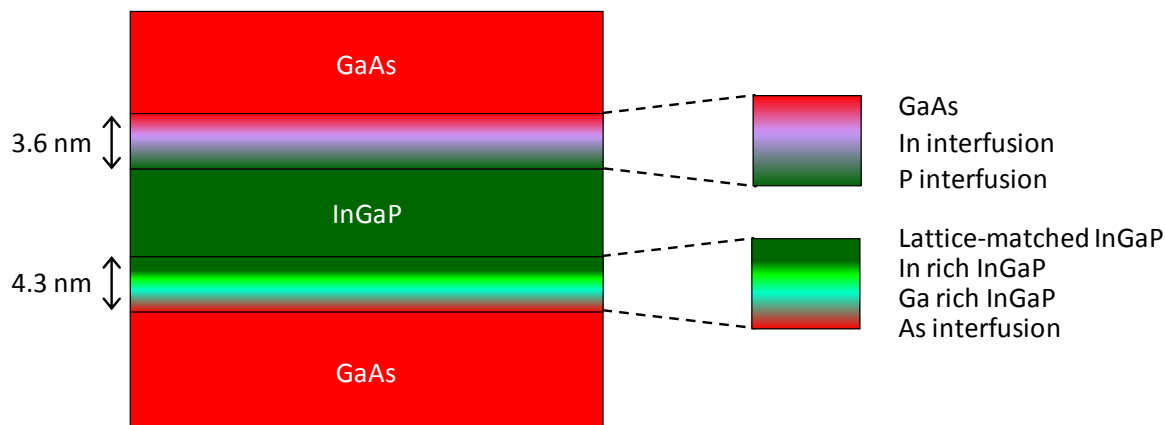


Fig. 4-19 Schematic of variation of content at the lower and upper interface of InGaP in GaAs/InGaP/GaAs growth with conventional gas switching sequence.

また、これらの組成変化対策として行った試行的な抑制シーケンスの結果から、InGaP 下界面の組成変化抑制について以下のようなことがいえる (具体的な数値は Table 4-1 参照)。

- GaAs 成長後に TBAs を遮断して 3 min 以上保持すると、表面に過剰吸着した As が脱離しその状態で表面は安定化し、InGaP 層への As 混入が抑止できる
- InGaP 成長開始時に TMIn 流量を上げる変調操作を行うと III 族組成変動の抑止に効果的である (ただし、どの程度流量を上げればよいか、変調時間をどのくらいにすればよいかについては最適化できていない)
- InGaP 成長開始時に TMIn を先流しすると、やはり III 族組成変動の抑止に効果的である
- III 族原料の間歇供給は上記 2 手法に比べ III 族組成変動抑止に効果を発揮しにくい (ただし、間歇供給サイクルを最適化することで効果が出る可能性がある)

InGaP 上界面については以下のとおりである (具体的な数値は Table 4-2 参照)。

- InGaP 成長後に TBP を遮断し 1 min 程度保持すると、表面に過剰吸着した P が脱離して GaAs 層への P 混入を抑止できるが、2 min 以上保持すると InGaP 結晶層からも P の脱離が行われ始めてしまうため、最適な保持時間が存在する
- InGaP 成長終了時に TMIn を TMGa より先に遮断することは、GaAs 層への In 混入抑止に効果的である
- GaAs 成長開始時に TMGa を TBAs より先に供給し始めることも In 混入抑止に効果があるが、先流し時間を最適化しないと Ga 単体の堆積が起こる可能性がある

- TBAs を長めに供給し As を十分に過剰吸着させてから GaAs 成長を始めることも In 混入抑止に効果的である

上下いずれの界面についても完全に組成変化を消すことはできていないが、RA スペクトルおよび RA 時間変化からヘテロ界面における組成変化が *in situ* 観察できること、スペクトル観察を用いて変化部分の組成の予測が立てられることが示された。したがって、RAS は新しい原料ガス供給シーケンスを提案するための指針を与えることが可能であることが示された。実際には成長温度や成長速度も界面急峻性に大きな影響を与えられとされる。また、どの程度界面急峻性が改善されたかどうかは、XRD による格子定数ピーク半値幅、PL (Photoluminescence) による発光ピーク半値幅を評価したり、TEM を用いて直接原子像を観察したりすることが有効であると考えられる。これらの検討は今後の課題としたい。

Chapter 5 Spectroscopic and kinetic analyses

ヘテロ界面急峻化のための原料ガス供給シーケンスを最適化するにあたり、表面吸着層に関する速度過程を把握することが重要な手がかりになる。2 元系および 3 元系における各材料について RAS を用いて速度過程を解析した。

Chapter 4 で InGaP/GaAs の成長を行い、界面における組成変化が RAS により *in situ* 観察可能であることを確認し、ガスシーケンスを変更することによる界面急峻化への効果を調査した。同時に III 族・V 族両方の効果が複雑に関係することから、シーケンスの最適化は容易ではないことも明らかになった。したがって、効率的なシーケンス最適化をはかるためには、成長中の結晶表面に形成されていると考えられる表面吸着層の挙動を含めた、吸着・結晶化などの速度過程を正しく把握し、それを手がかりとすることが重要である。このような速度過程を調査するにあたり、*in situ* 観察の利点は、成長中の様子を直接観察できること以外に、毎回基板を交換して成長・測定しなくても 1 回の成長で温度・分圧などの成長条件を変えて系統的なデータを一度に収集できる点にある。基板を設置し直すたび、成長回が異なるたびに表面状態や RA 値は微妙に変化するので、1 回の成長で測定できることは本測定手法の大きな強みとなる。

5-1. Binary systems

結晶成長における反応過程の速度は元素によって異なると考えるのが自然である。よって、III 族組成変化を説明するためには、In と Ga の反応速度をそれぞれ把握し各々の効果を切り分けることが大切である。そのためには III 族を 1 種類しか含まない 2 元系で成長を行い、その表面に形成される表面吸着層の挙動を調べることが有用であると考えられる。基板も容易に入手できるためホモエピタキシャル成長が可能であるから、成長および測定も行いやすい。ただし、V 族との組み合わせによりその挙動に違いがある可能性があるため、GaAs, GaP, InAs, InP についてすべて解析を行うこととした。成長・測定条件は 2-3. で述べたとおりである。

RAS で得られるスペクトルなどの値自体からは表面再構成を直接同定することはできないが、MBE などの高真空系結晶成長で行われてきた RHEED や LEED (Low Energy Electron Diffraction ; 低速電子線回折) 測定では、電子線回折パターンから、表面再構成の様子を直接知ることができる (原理についてはここでは触れない)。また、RAS も高真空系装置に設置することが可能であるから、電子線回折の結果と RA スペクトルを照合させることにより、スペクトルに対応する表面再構成を同定したデータベースを作成することができる。MOVPE での結晶成長において得られた RA スペクトルと高真空系でのスペクトルはほぼ同じ形状であることが確認されたことから、このデータベースを用いることによって、MOVPE における成長中の表面状態を把握することが可能となった。

ただし、材料によってデータベースの充実度に偏りがある。GaAs は古くから様々な結晶成長法により成長されてきた材料で、その開発当初から半導体レーザや高速トランジスタに用いられてきたことから、非常に多くの知見がある。InAs は、GaAs 上に成長させると、格子定数差が大きいため歪

み緩和して量子ドットを形成できるため、年々注目度が上がっている材料で研究も増加してきた。ただし、InAs 基板上的ホモエピタキシャル成長はデバイス応用上あまりメリットがなく研究例は少ない。InP は MBE において P の固体原料が入手しにくく成長も難しいことから GaAs ほどデータベースは充実していないが、特に光デバイスでの需要が多いため高品質結晶の成長が求められており、それにもなって表面観察の研究も盛んに行われている。GaP は間接遷移型半導体であることもあり、他の材料と比較して注目度が低い材料であるため、表面解析を行った先行研究が少ない。

5-1-1. Steady state RA spectra

最初に OFF 状態および ON 状態における RA スペクトルを測定し、その温度依存性を調査した。先に述べたように、先行研究が少なく得られたスペクトルに対応する表面再構成が明確に同定できないものもあったが、OFF 状態と ON 状態における RA 値の違いについてその傾向を知ることが目的であるため、詳細は追究していない。

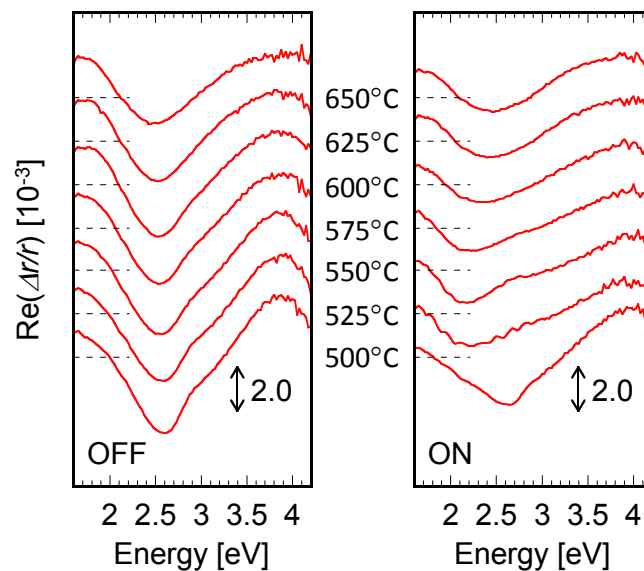


Fig. 5-1 RA spectra of OFF state and ON state for GaAs on different growth temperatures. Each spectrum was shifted by two in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum.

GaAs の RA スペクトルを Fig. 5-1 に示す。MOVPE における GaAs の表面再構成は 3 種類に大別されることが知られており、Phase I, II, III などと呼ばれている[12,16,17]。Phase I は OFF 状態で安定して観察される $c(4 \times 4)$ あるいはその秩序がややくずれた $d(4 \times 4)$ で (Fig. 2-2(a)参照), As が 2 層にわたってダイマーを形成している As 被覆率の高い構造をしている。RA スペクトルは 2.5 eV 付近に大きな負のピークを、3.9 eV 付近に正のピークを持つのが特徴である。Fig. 5-1 でも OFF 状態では温度によらず Phase I が観察されている。高温になるとピークが小さくなっていくのは、表面の As が脱離しやすくなり、この構造がくずれていくためであると考えられる。Phase II は $d(4 \times 4)$ と $(n \times 6)$ の重ね合わせと考えられており、比較的高温の ON 状態で起こる表面再構成である。2.1 eV 付近に負のピークを持つのが特徴で、Fig. 5-1 では 525°C 以上で観察されている。600°C 以上では ON 状態でも Phase I に近いスペクトルが得られているが、これは温度が高いために Ga の脱離が起こりやすく表面の As 被覆率が相対的に増加しているためと考えられる。したがって、高温での成長は表面が不安定になってい

るものと思われる。Phase IIIは低温のON状態において得られる表面構造で、原料の分解が不完全であるために表面に $-CH_3$ が吸着したAs rich $(1 \times 2)-CH_3$ とされている[18]。Phase Iに似たスペクトル形状であるが、2.7 eV付近にPhase Iよりも鋭い負のピークを持つ。Fig. 5-1でも500°CのON状態に見られる。

続いてInPのRAスペクトルをFig. 5-2に示す。InPの場合は温度による形状変化の方が大きく、OFF状態とON状態の間では変化が小さい。575°C以下のスペクトルに見られる、1.7 eVに大きな負の、2.7 eV付近および3.6 eV付近に大きな正のピークを持つのが (2×1) で、600°C以上で現れる、2.5 eV付近に小さめの正のピークを持つのが (2×4) と考えられているが[19,20]、同じ (2×4) の周期性でも様々な

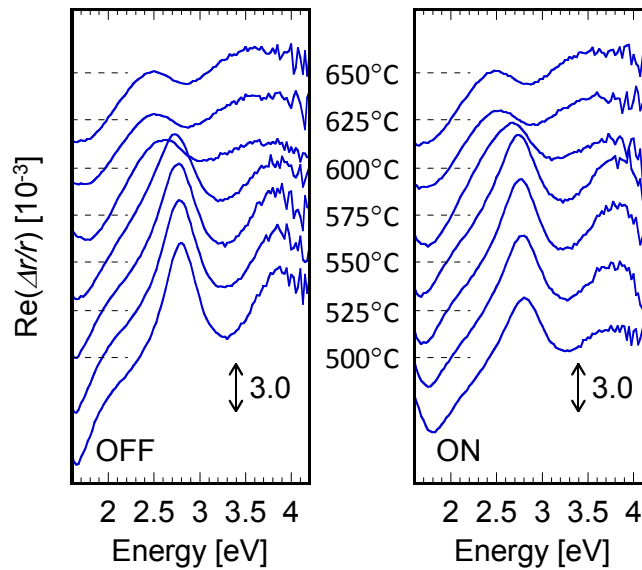


Fig. 5-2 RA spectra of OFF state and ON state for InP on different growth temperatures. Each spectrum was shifted by three in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum.

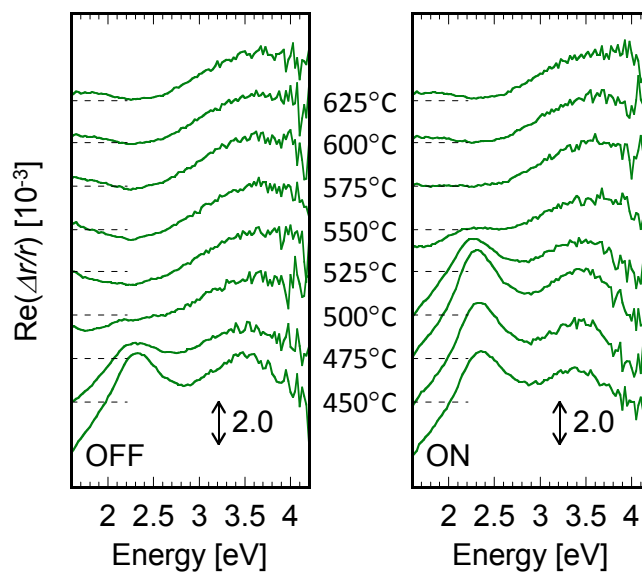


Fig. 5-3 RA spectra of OFF state and ON state for InAs on different growth temperatures. Each spectrum was shifted by two in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum.

再構成 (α , β など) が存在するため一概には同定できず, 実際には複数の表面再構成が共存していると思われる. ただし, (2×1) も (2×4) も, GaAs の Phase Iとは異なり, 最表面には V 族原子が 1 層以下存在する構造となっている.

Fig. 5-3 に示す InAs のスペクトルについては, InP と同様に温度の影響が大きい. $500\sim 550^\circ\text{C}$ は遷移領域になっており, それより低温での, 2.3 eV 付近に正のピークを持つスペクトルは (2×4) によるものとの文献があるが[21,22], 高温のスペクトルに関しては情報が得られなかった. 異方性が小さくなっていることから, 表面の安定性が損なわれている可能性がある.

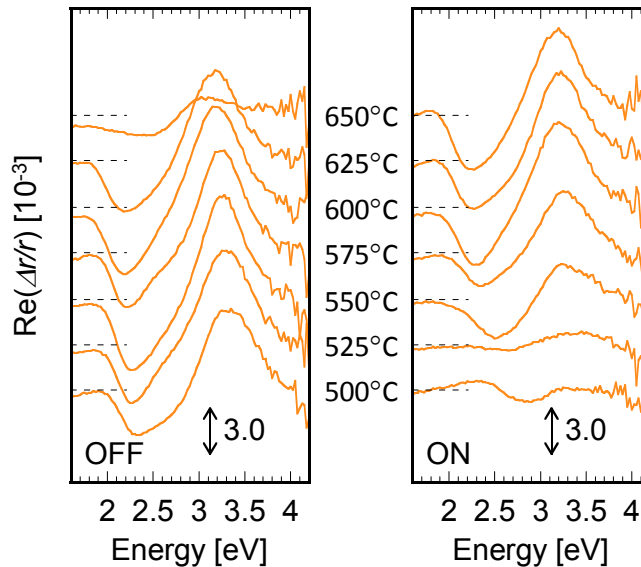


Fig. 5-4 RA spectra of OFF state and ON state for GaP on different growth temperatures. Each spectrum was shifted by three in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum.

最後に GaP のスペクトルを Fig. 5-4 に示す. ほぼすべての状態で観察されている 2.2 eV 付近に負の, 3.2 eV 付近に正のピークを持つスペクトルは (2×1) との文献がある[23,24]. 高温での OFF 状態および低温での ON 状態において見られる不規則なスペクトルはやはり文献では見られないが, 高温 OFF 状態では P 脱離による, 低温 ON 状態では TMGa の不完全な分解による表面の不安定性によるものと考えられる. GaP は成長自体が難しく, 成長を長時間続けていると表面の凹凸が激しくなることが多いため, 表面が不安定になりやすいものと思われる. TBP 分圧をより高くすれば安定する可能性があるが, ここでは検討していない.

表面再構成の同定は本研究において本質的な部分ではないので, これ以上は追究しないこととするが, GaAs のみ OFF 状態での V 族被覆率が高いことは興味深い. 重要なのは後述するように, OFF 状態と ON 状態の表面構造の違いに対して, どのエネルギー (波長) の入射光が敏感に反応するか, という点である.

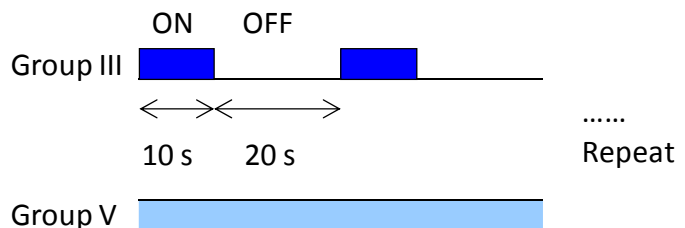


Fig. 5-5 Gas switching sequence in measurement of generation or extinction of surface adsorption layer.

5-1-2. RA transients for kinetic analysis

5-1-1.では、2元系各材料の平衡状態における表面再構成の温度依存性を観察した。これは Fig. 3-3 における左右それぞれの状態における表面再構成をとらえていることになる。本研究では表面吸着層を含む結晶表面における速度過程を解析したいのであるが、等方的な表面吸着層は異方的な構造をとらえる RAS で直接検知できないことから、平衡状態においてはその様子を観察することができない。であるとするならば、表面吸着層の形成過程・消滅過程において平衡状態がくずれ、いずれかの速度過程が優勢になる瞬間に、それにもなつて変化する表面再構成の様子を観察するしかない。すなわち、OFF 状態と ON 状態の切り替わりにおける過渡変化を観察すればよいというわけである。

Table 5-1 Incident energy in measurement of RA transients

Material	Incident energy [eV]	Corresponding wavelength [nm]
GaAs	2.7	459
InP	2.8	443
InAs	2.3	539
GaP	2.25	551

以上を根拠に、III 族原料の導入・遮断による RA の時間変化を、スペクトル測定と同様に温度を変えて観察した。スペクトル測定では複数回測定して平均値をとることにより再現性および S/N 比を確保していたが、時間変化測定では Fig. 5-5 のように、一度の測定において原料の切り替えを複数回繰

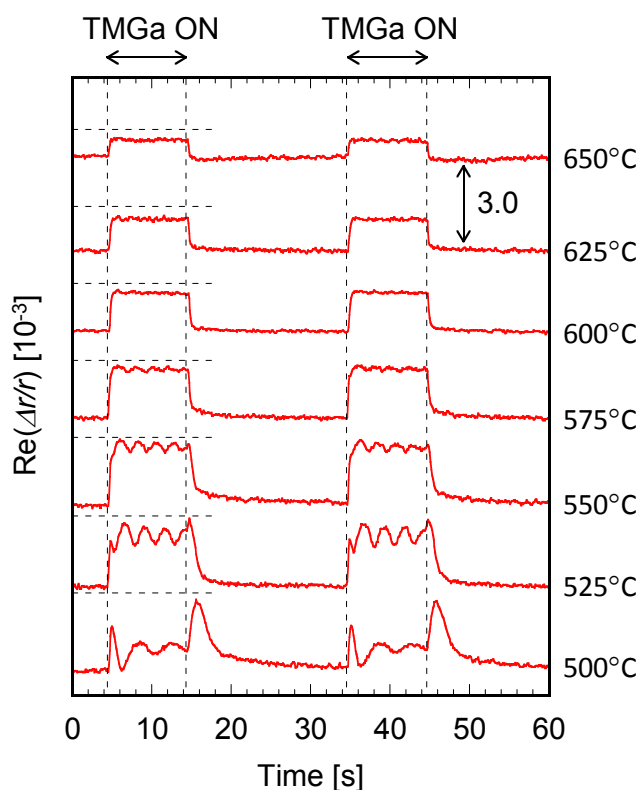


Fig. 5-6 RA transients of GaAs at 2.7 eV when TMGa was supplied intermittently on different growth temperatures. Each spectrum was shifted in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each transient.

り返すことにより再現性を確保することとした。また、S/N 比を確保する代わりに、各材料においてすべての温度領域で OFF 状態と ON 状態の間で RA 値の変化が大きい入射光エネルギーを 1 つ選定した。2 元系における入射光エネルギー（波長）は Table 5-1 のとおりである。

まず、GaAs について、Fig. 5-5 のように III 族原料を間歇供給した際の RA 過渡変化を Fig. 5-6 に示す。575°C 以下では成長中に RA が細かく振動しているのが見て取れる。これは monolayer 振動と呼ばれ、振動 1 周期が 1 ML の成長に対応することが知られている[25,26]。この温度領域では 2 次元島成長モードになっており、1 ML 高さの島が新たに成長すると、島の周辺部では表面再構成が変化するために、島の被覆率（正確には島周辺部の表面再構成の異なる部分の被覆率）に応じて RA 値が変化するために生じると考えられている。1 ML 成長して島が埋まり表面がすべて同じ原子層高さになると元の RA 値に戻る。同様の monolayer 周期は RHEED でも観察されるが原理が異なる。RHEED の場合は、島が成長したときに生じる物理的な段差によって電子線が散乱され、検出器に入射する電子の数が減少し、1 ML 成長して表面が平坦になると強度が最大になる。600°C 以上では成長様式がステップフローモードに移行し、もともと表面に存在する 1 原子層の段差部分（キンク）に製膜種が吸着し、段が平面方向（テラス）にのびるようにして成長が進むため、monolayer 振動が見えにくくなったと考えられる。Fig. 5-1 で 525°C における ON 状態の RA スペクトルが小さく振動しているように見えるのは、上記の monolayer 振動周期とスペクトル測定時間間隔が偶然同期したためであると思われる。また、525°C 以下では III 族原料の導入・遮断の瞬間に RA 値が一度大きく変化しているが、Phase I と Phase III の間を移行する際に中間 Phase として一度 Phase II に遷移しているためである[27]。

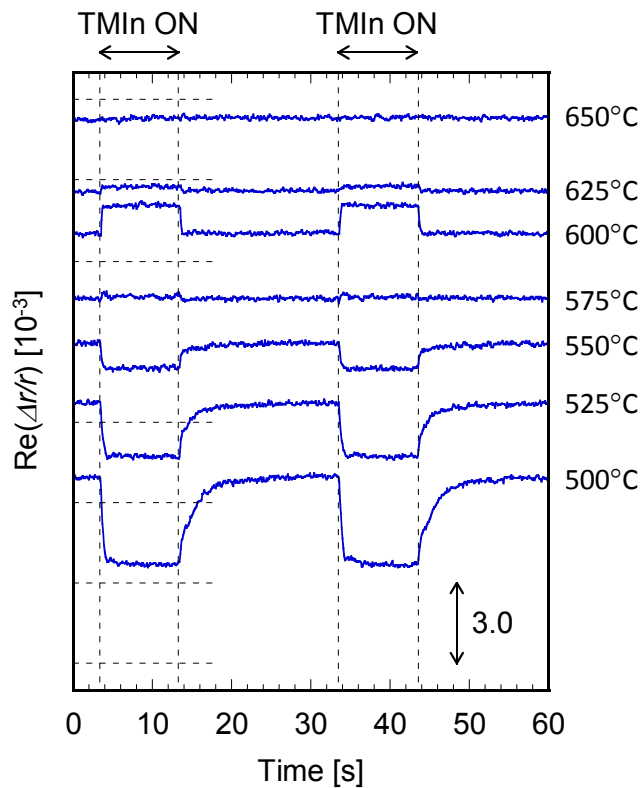


Fig. 5-7 RA transients of InP at 2.8 eV when TMIn was supplied intermittently on different growth temperatures. Each spectrum was shifted in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each transient.

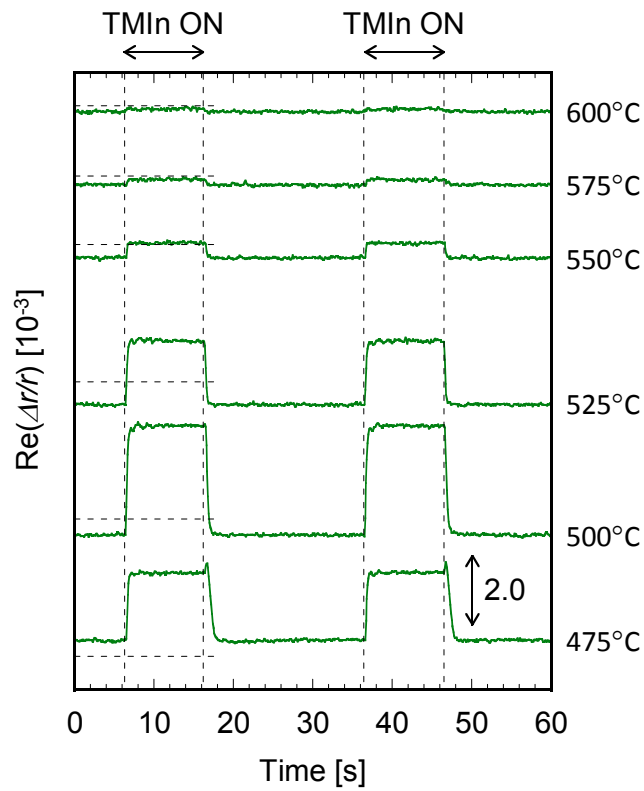


Fig. 5-8 RA transients of InAs at 2.3 eV when TMIn was supplied intermittently on different growth temperatures. Each spectrum was shifted in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each transient.

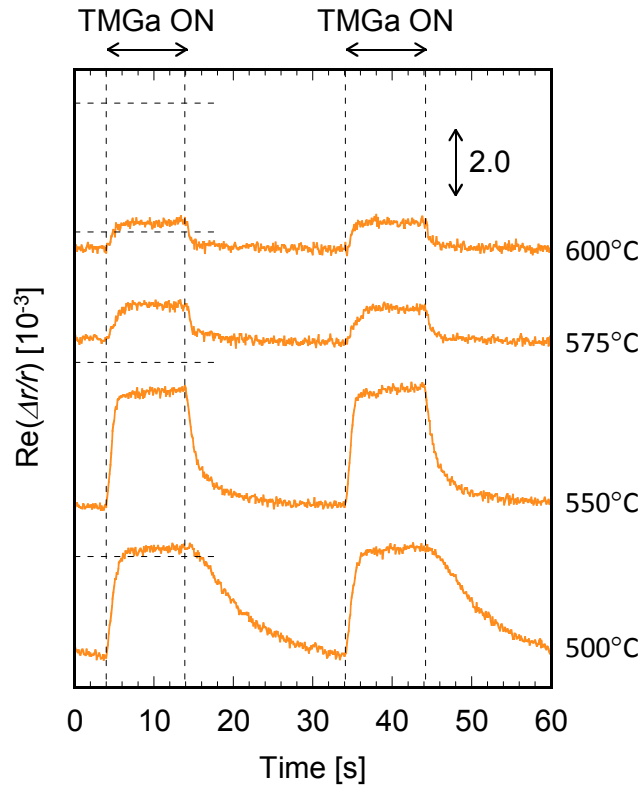


Fig. 5-9 RA transients of GaP at 2.25 eV when TMGa was supplied intermittently on different growth temperatures. Each spectrum was shifted in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each transient.

次に InP の RA 時間変化を Fig. 5-7 に示す. 575°C は(2×1)と(2×4)の遷移領域にあり, OFF スペクトルと ON スペクトルの形状がほぼ一致することから, III 族原料を導入・遮断しても RA が変化しない. 同様に 625°C 以上でもスペクトルが ON/OFF でほとんど変わらないため RA が変化していない. 525°C 以下では, III 族原料が遮断された際の変化が緩やかであるのが特徴的である. なお, InP においても MBE では monolayer 振動が見られるとの報告があるが[28,29], 本実験における成長条件ではいずれも観察されていない.

InAs の RA 時間変化が Fig. 5-8 である. 他の材料と比較して, いずれの温度領域でも III 族原料の供給・遮断に対する RA 変化の応答が非常に速いことが分かる. 475°C では遮断の際にのみ RA の飛び上がりが見られる. 低温であるため原料分解が不十分で, GaAs のときと同様, 表面に $-CH_3$ などが吸着している可能性を示唆している. GaP の場合は, 成長の難しさから他の材料ほど多くの温度で測定できていないが, Fig. 5-9 に示すとおり InAs とは逆に RA 応答が非常に遅く, 供給・遮断のいずれにおいても他の材料より遅い. ただし RA の飛び上がりなどは観察されなかった.

4 材料とも高温ほど OFF 状態と ON 状態の間の RA 差が小さくなっており, 高温では V 族の過剰吸着量が少なく, 秩序のある構造が不完全で不安定な状態になっていると考えられる.

前述したとおり, 本研究において重要なのは III 族原料の供給・遮断の際に生じる RA 過渡変化の部分である. いずれの材料についても, 過渡変化は急峻ではなく, ある程度の時定数をもって変化していることが分かる. この変化に要する時間こそが表面吸着層の形成・消滅に関係していると考えられる. したがって, これらの時定数を抽出することとした.

5-1-3. Time constants and gas phase phenomena

時定数を抽出する前に, これらの時定数が気相における現象によるものではないことを確認しておく必要がある. 気相現象とは, たとえば, III 族原料が供給・遮断される際に気相の製膜種が表面近傍を通過することなどを指す. 気相における製膜種の輸送が RA 過渡変化を引き起こしているのであれば, III 族原料が供給された瞬間と遮断された瞬間での RA 変化は対称になるはずであるが, Fig. 5-6 から Fig. 5-9 の RA 過渡変化を見れば明らかに異なることが分かる. また, 上記のような気相現象は, 物質移動律速の場合, 温度や III 族原料分圧に依存しない. (1 つの反応に複数の現象が直列に関係するとき, 一番遅い過程が反応全体の速度を決定する. その一番遅い過程のことを律速過程と呼ぶ. MOVPE 結晶成長の場合は, 当然ながら気相の原料輸送と表面反応が直列に関係する.) さらに, 原料ガスのバルブ開閉は RA 時間変化測定における時間分解能である 0.1 s よりも十分短いため, バルブが開閉している間に気相において原料が拡散し, 急峻なガス切り替えが阻害されるといった現象は無視できる. 一方で, ガス配管内壁での原料の吸着・脱離は急峻なガス切り替えを妨げる上, 定量的な評価も難しい. したがって, 本測定において得られたもっとも短い時定数を測定下限と考えるところ, 測定下限は 0.2 ± 0.1 s となった.

5-1-4. Extraction of time constants

5-1-3.での考察を考慮し, 時定数を抽出した. 抽出方法の模式図を Fig. 5-10 に示す. III 族原料導入時は直線的に変化したため, RA が変化し始めた点から初期の傾きをとり, 傾きを表す直線が最大値(すなわち ON 状態の RA 値)に達するまでの時間を時定数 t_0 とした. 575°C 以下の GaAs では ON

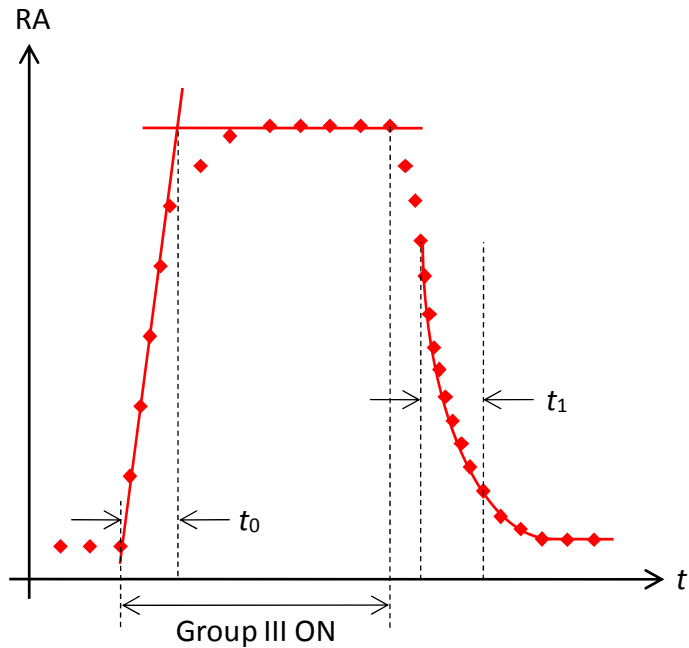


Fig. 5-10 Schematic of extraction procedure of time constants for RA transient. Diamonds are data points and solid lines are fitting curves.

状態で monolayer 振動が発生しているため、振動の平均値を ON 状態における RA 値と判断した。一方、遮断時は指数関数的に変化したため、

$$RA_{\text{fit}} = RA_{\text{initial}} + A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \right] \quad (\text{Eq. 5-1})$$

のような式を用いた最小二乗法フィッティングにより、材料によって 1 つまたは 2 つの時定数 t_1 , t_2 を抽出した。 A_1 および A_2 はフィッティングパラメータである。導入時後期や遮断時初期の変化は Eq. 5-1 に示す指数関数とは異なる変化をする場合があるため、抽出の際に考慮しないこととした。特に GaAs の場合は Phase I と Phase II の間で Phase 遷移を起こすため、Phase I の範囲内で抽出することとした（結果は掲載しないが、RA スペクトルの TMGa 分圧依存性を調査したところ、Phase I では RA 値が TMGa 分圧に比例することを確認している）。したがって、 t_1 は実際の時定数よりもフィッティングから除去した分の時間が短くなっている可能性がある。また、MOVPE 装置でのバルブ開閉信号を RAS 装置に送ることができないため、III 族原料の供給・遮断の瞬間を RA 時間変化から正確に把握することはできない。ただし、供給・遮断が起こった瞬間に RA が速やかに変化を始めることは、目視の精度で確認している。これらの理由から、抽出した時定数には 0.1 s のオーダーでの誤差が生じていることに注意が必要である。

各材料の 550°C における RA 時間変化の 1 周期を拡大したものを、時定数の抽出方法およびフィッティング曲線とともに Fig. 5-11 に示す。いずれの場合も Fig. 5-9 の模式図に示したような変化をしている。GaAs のみ、III 族原料遮断時に t_1 だけでなく t_2 も抽出された。

次節以降で、抽出した最大 3 つの時定数がそれぞれどのような速度過程に対応するのか考察していく。考察する上で、まず反応速度について考えておく必要がある[30]。一般に反応速度 r は原料濃度 C に依存し、単純な反応であれば

$$r = kC^n \quad (\text{Eq. 5-2})$$

などと書ける. $n=1$ であれば1次反応と呼ぶ. このとき, 定数 k を反応速度定数と呼び, 本測定で抽出した時定数の逆数がこの反応速度定数に対応する. ここで,

- 気体分子の並進速度がマックスウェルボルツマン分布 (温度が高いほど速度の大きな分子の数が增加する) に従う
- 活性化エネルギー以上の運動エネルギー (すなわち速度に依存) をもった分子だけが反応に寄与する

なる仮定をおくと, 反応速度定数 k は活性化エネルギー: E_a [kJ/mol], 気体定数: R [J/K·mol] (= 8.314), 絶対温度: T [K]を用いて

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 5-3})$$

と表される. このような温度依存性をアレニウス型と呼ぶ. したがって, 反応速度 r も Eq. 5-3 で表されるアレニウス型の温度依存性をもつことになる. ここで, 温度の逆数を横軸に, 反応速度定数の対数を縦軸にとったアレニウスプロットを描くと, 活性化エネルギーは0以上の値をとるため, 傾きが $-E_a/R$ となる直線が現れる. 逆に考えれば, 実験的に求めた反応速度定数についてアレニウスプロットを描いたときに直線が現ればアレニウス型の反応であることが示され, 傾きからその反応の活性化エネルギーが得られることになる.

今回得られた3つの時定数に対応する速度過程はアレニウス型の反応であると仮定し, まずアレニウスプロットを描いた.

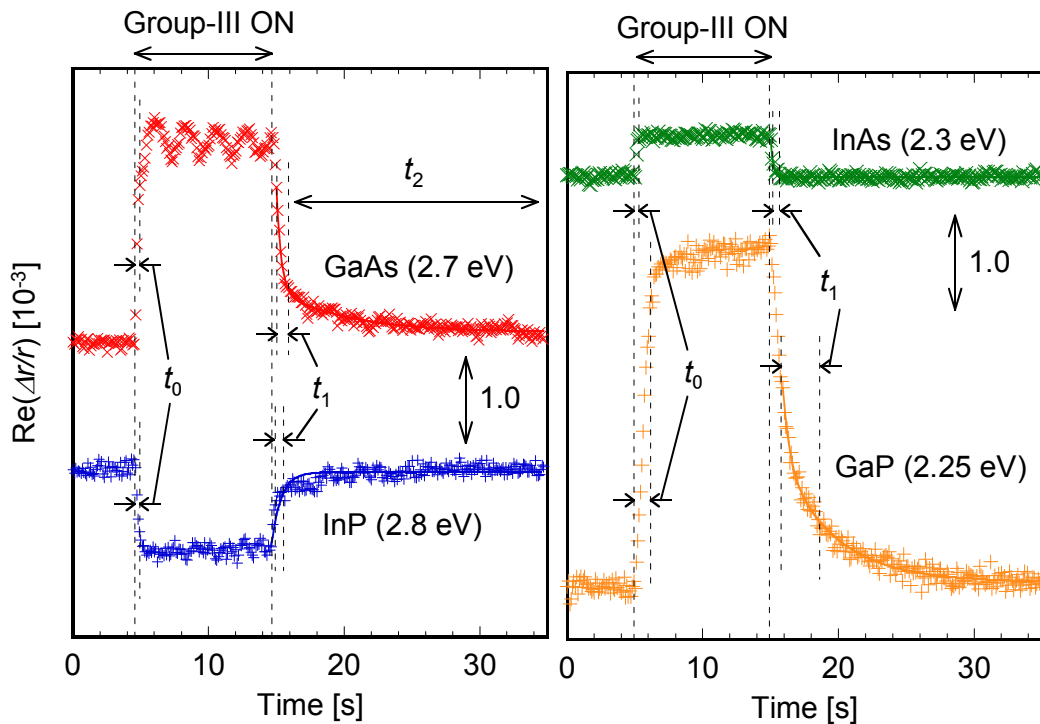


Fig. 5-11 Measured RA transients. Crossed are data points and solid lines are fitting curves. One time constant t_0 was extracted at the start of group III sources supply and one (two) time constants t_1 (and t_2) was (were) extracted at the end of the supply.

5-1-5. Kinetic process of t_0

まず III 族原料導入時の RA 過渡変化から抽出した t_0 について、アレニウスプロットを Fig. 5-12(a) に示す。原料供給開始時が正確に把握できないことや読み取り誤差を考慮し、 $\pm 0.1 \sim 0.2$ s の誤差があるものとした。いずれも 0.5 s 前後であるが、GaP のみやや遅い傾向にある。データのばらつきはあるが直線と近似することが可能で、アレニウス型の速度過程であると考えてよい。抽出したデータそのものから算出した活性化エネルギー： E_{a0} を [kJ/mol] と [eV] の 2 種類の単位で Table 5-2 に示す。

Table 5-2 Activation energy of the kinetic process which $1/t_0$ corresponding to.

Material	E_{a0} [kJ/mol]	E_{a0} [eV]
GaAs	4	0.04
InP	25	0.3
InAs	20	0.2
GaP	40	0.4

これらの値は、化学反応の活性化エネルギーのオーダーである 100 kJ/mol よりも小さいため、物理反応であると考えられる。原料供給時の物理反応として考えられるのは、製膜種の気相から表面吸着層への吸着である。表面吸着層に吸着した流動的な製膜種の分子状態を正確に把握することはできないが、反応性の高い製膜種が表面吸着する際にその他の原子や基 (H や有機鎖) を切り離し原子になる解離性吸着が主要であると考えられる。ただし低温の場合は、吸着した後もしばらく解離せず分子の状態を保つ製膜種も一部存在すると思われる。例として GaAs の場合を考えると、低温 (Fig. 5-1 に示す本測定では 500°C) の Phase III では $-\text{CH}_3$ が表面再構成に関係しているのに対し、それ以上の温度域で見られる Phase II では有機鎖は表面再構成に関係していない。したがって $-\text{CH}_3$ の有無により

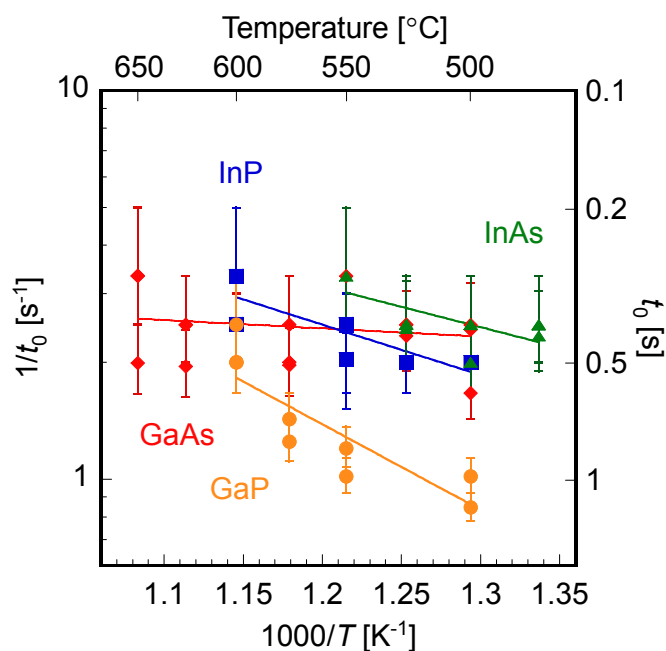


Fig. 5-12(a) Arrhenius plot of $1/t_0$ extracted from RA transients at the start of supply of group III sources for four binary materials. All activation energies are summarized in Table 5-2. This kinetic constant corresponds to adsorption of precursors from gas phase to the surface adsorption layer.

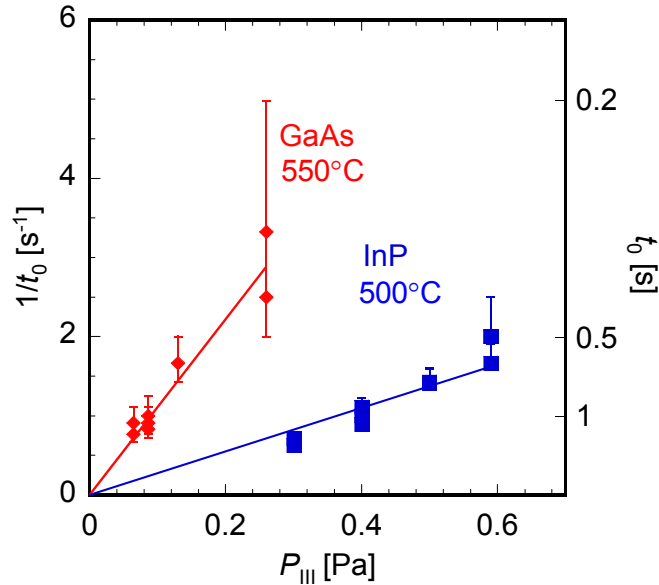


Fig. 5-12(b) Dependence of $1/t_0$ for GaAs and InP on partial pressure of group III sources. Growth temperature of GaAs was 550°C and that of InP was 500°C .

スペクトルが変化するのであるから、分子状の製膜種が吸着していれば RA でも何らかの違いが見られると予想される。以上より、少なくともある程度の温度以上では、この過程において有機鎖などの結晶に関係しない物質の挙動を見ている可能性は否定される。

ここで、吸着速度は製膜種のフラックス（単位時間あたり単位面積を通過する分子の個数）に比例する。フラックスは分圧に比例し、製膜種の方分圧はももとの原料分圧に比例する。したがって、吸着速度は III 族分圧に比例すると考えられる。GaAs と InP について $1/t_0$ の III 族分圧依存性を調べた。Fig. 5-12(b)から明らかなように、 $1/t_0$ は III 族分圧に対して比例しているの、 t_0 が吸着過程に対応する時定数であることが示されたといえる。

なお、GaP のみ時定数が遅い傾向にあり活性化エネルギーが大きいことについては原因を調査していないが、可能性として挙げられるのは原料の分解速度である。分解速度定数もアレニウス型の温度依存性をもち、TMIn と TMGa では TMGa の方が、TBAs と TBP では TBP の方が、同じ温度における分解速度定数が小さい[31]。GaP は分解速度定数の小さい原料どうしの組み合わせである。したがって、製膜種の実効的な分子数が少なくなるため、見かけ上吸着に時間がかかる。温度が高くなると分解速度定数が大きくなるため吸着速度も増加することになり、分解速度定数の温度依存性が見えてしまっている可能性がある。GaP の成長の難しさはこの製膜種の分解速度とも関係があると考えられる。

5-1-6. Kinetic process of t_1

次に III 族原料遮断時の時定数である t_1 について、同様にアレニウスプロットを Fig. 5-13 に示す。フィッティングにより得られた最小残差の+30%程度の残差までは、目視でも許容できると判断したため、これを誤差とした。算出された活性化エネルギー： E_{a1} を Table 5-3 にまとめる。Table 5-2 と同様、2 種類の単位で表記してある。いずれも 100 kJ/mol のオーダーとなっており、化学反応である結晶化、すなわち表面吸着層内の原子が下部の結晶と化学結合を形成して固体となり、もはや位置を移動することができなくなる過程に対応するものと考えられる。

Table 5-3 Activation energy of the kinetic process which $1/t_1$ corresponding to.

Material	E_{a1} [kJ/mol]	E_{a1} [eV]
GaAs	100	1.0
InP	170	1.8
InAs	71	0.74
GaP	150	1.6

同じ III 族どうしの材料 (GaAs と GaP, InAs と InP) で比較すると, いずれも As 系の方が速度定数が大きく, 同じ V 族どうしの材料 (GaAs と InAs, GaP と InP) ではいずれも In 系の方が速度定数が大きいという一貫した傾向が見られた. 格子定数を比較すると As 系ないし In 系の方が大きいため原子間距離が大きいことから, 結合エネルギーが小さく (GaAs : 71.4 kJ/mol, InAs : 58.8 kJ/mol など) 結合しやすいためと考えられる.

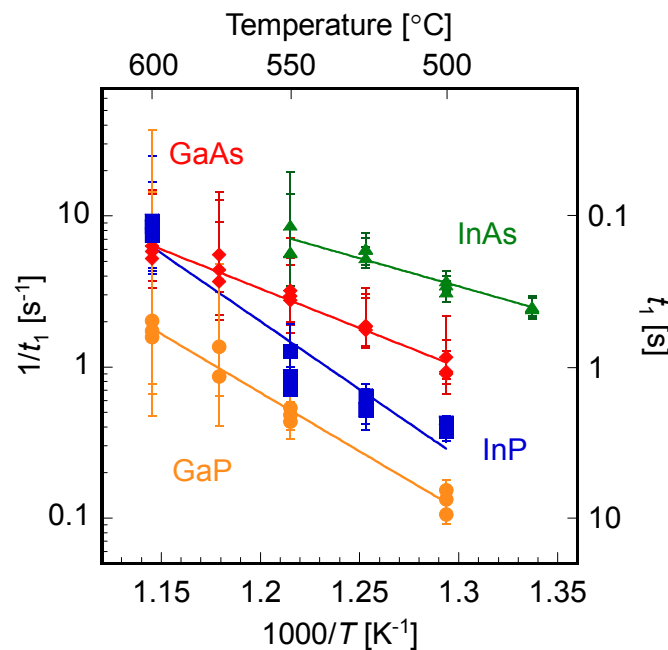


Fig. 5-13 Arrhenius plot of $1/t_1$ extracted from RA transients at the end of supply of group III sources for four binary materials. All activation energies are summarized in Table 5-3. This kinetic constant corresponds to incorporation from the surface adsorption layer to crystal.

5-1-7. Kinetic process corresponding to t_2

最後に GaAs のみから抽出された t_2 について考える. S/N 比やフィッティングパラメータの多さから誤差が非常に大きい, 活性化エネルギー: E_{a2} は 60 kJ/mol (0.6 eV) となった. GaAs と他の 3 材料との違いは, 5-1-1. で述べたとおり, V 族被覆率が高く As ダイマーが 2 層に形成されていることである. したがって, この過程は As の吸着により As ダイマーが形成され, 表面が $c(4 \times 4)$ 構造に復帰していく過程であると考えられる. 界面非急峻性の原因となる表面吸着層の挙動とは直接関係しないので, ここではこれ以上追究しないこととする.

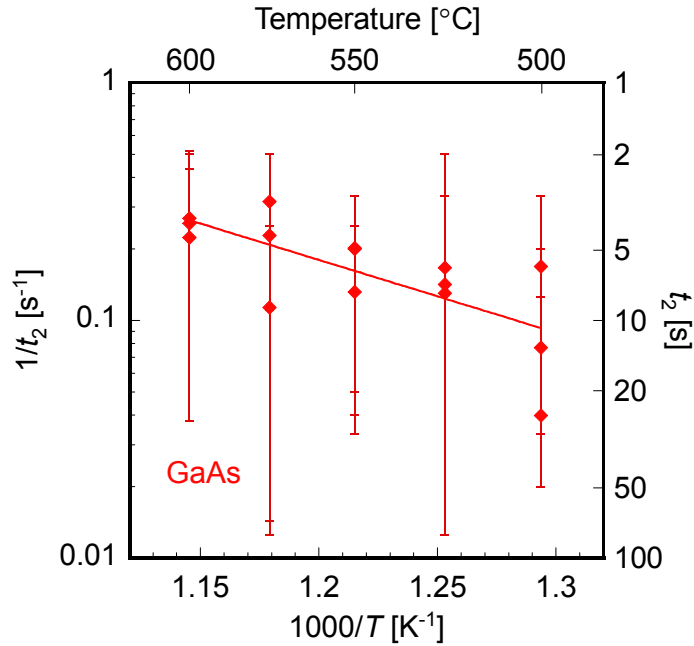


Fig. 5-14 Arrhenius plot of $1/t_2$ extracted from RA transients at the end of supply of TMGa for GaAs. This kinetic constant corresponds to perfect recovery to As-stabilized surface, that is c(4×4) reconstruction.

5-1-8. Possibility of other kinetic processes

RA 過渡変化から表面反応に関する速度定数を抽出し、それが気相から表面吸着層への吸着および表面吸着層から固相への結晶化に対応すると結論づけたが、それ以外の速度過程の可能性について考察しておく。可能性として考えられるのは、主に表面吸着層から気相への脱離・結晶から表面吸着層への再溶解である。

当研究室において、MOVPE リアクタ内での成長速度・組成均一性の確保を目的として、リアクタ内での原料および製膜種の分解や流れの様子を、計算により求めるリアクタスケールシミュレーションが精力的に行われており[32,33]、GaAs においては非常に精度よく求められている。リアクタスケールシミュレーションから求められる、550°C における GaAs の場合の、気相から表面に到達する MMGa のフラックス： J は 4.9×10^{-6} [mol/m²·s]である。一方 5-1-2.で前述したように、GaAs は低温領域で成長中に monolayer 振動が観察される。振動周期： t_{ML} [s]および表面再構成がない場合の III 族原子が吸着可能な原子数面密度(閃亜鉛鉱構造の(001)面の 1 ML に存在する V 族原子数密度)： C_{s0} [mol/m²]を用いて、定常状態における正味の結晶化のフラックス： J' は

$$J' = \frac{C_{s0}}{t_{ML}} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

と書ける。GaAs は格子定数 0.565 nm の閃亜鉛鉱構造であるから $C_{s0} = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/m²、550°C での $t_{ML} = 2.2$ s であるから、 $J' = 4.7 \times 10^{-6}$ mol/m²·s となる。定常状態の成長中では、正味の気相から表面吸着層への取り込み速度と正味の表面吸着層から固相への取り込み速度は等しくなるはずである。

以上より、気相から表面に到達するフラックス J と正味の結晶化フラックス J' がほぼ等しいので、脱離や再溶解といった速度過程はない、またはあっても無視できることが示された。

5-2. Ternary systems

2元系での速度過程解析に引き続き、3元系についても同様の解析を行った。材料はIII族を2種類含むInGaPとInGaAsである。InとGaが共存することによって相互作用を持たなければ、InGaPについてはInPとGaPの、InGaAsについてはInAsとGaAsの速度定数を線型結合することにより表されると予想される。

5-2-1. Steady state RA spectra

2元系の場合と同様、まずはRAスペクトルを測定した。TMInとTMGaの分解速度の温度依存性が異なるため、格子整合する気相のIII族原料分圧比が温度によって変化する。そのため、各温度において格子整合条件を求めて（すなわち気相のIII族分圧の合計値が成長温度によって若干異なる）から測定を行っている。

Fig. 5-15および5-16にInGaPおよびInGaAsのRAスペクトルを示す。InGaPはいずれの温度でも(2×1)であり[34,35]、この温度領域におけるInPおよびGaPの表面再構成と同じである。2 eV付近の負のピーク、3 eV付近の正のピークとも対応する温度におけるInPとGaPのピークのほぼ中間位置に存在している。格子整合条件で $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ であるから、ピーク位置がIII族組成に応じて変化することが分かる。これは気相におけるIII族組成を変化させたFig. 4-7(b)においても同様の傾向を示している。一方InGaAsはスペクトルの形状が温度変化も含めてInAsに近く、単純にInAsとGaAsを混合したような表面状態にはなっていないことが分かる。ただし、OFF状態とON状態間での形状差が比較的大きいことはGaAsに類似している。GaAsのPhase IIに形状が類似している600°Cのスペクトルは(2×4)であることが知られているが[36]、低温におけるスペクトルに対応する表面再構成は明らかではない。いずれの状態においても最表面のV族被覆率は1層以下であると考えられる。

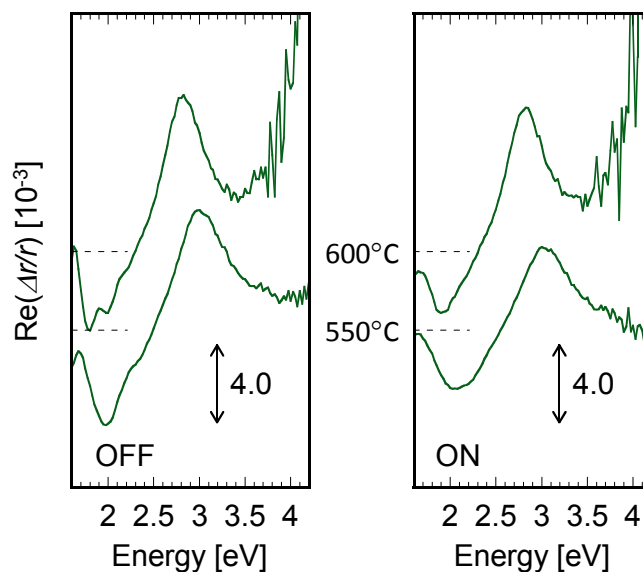


Fig. 5-15 RA spectra of OFF state and ON state for $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ (lattice-matched content on GaAs) on different growth temperatures. Spectra on 600°C were shifted by four in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum. Abnormal rising of RA value in higher energy region of both spectra on 600°C is due to the problem in measurements.

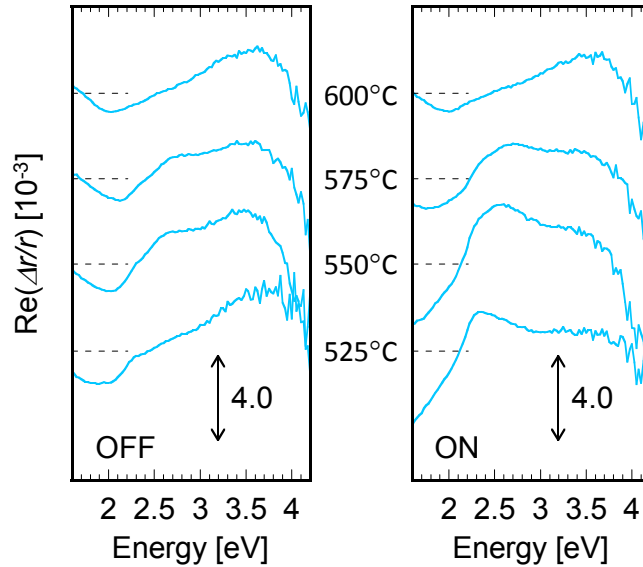


Fig. 5-16 RA spectra of OFF state and ON state for $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (lattice-matched content on InP) on different growth temperatures. Each spectrum was shifted by four in the vertical direction for visual assistance. Dashed lines indicate the zero level of each spectrum.

5-2-2. RA transients and time constants

2 元系と同様にして、III 族原料導入・遮断時の RA 過渡変化から時定数を抽出することにより速度過程を解析した。Fig. 5-5 に示す 2 元系における間歇供給では ON 時間：10 s，OFF 時間：20 s であったが、3 元系の場合は ON 時間も 20 s にして測定した。実際の過渡変化の様子はここでは示さないが、InGaP、InGaAs とともに t_0 および t_1 のみが抽出された。温度によっては III 族原料遮断時に t_1 よりも長い時定数 t_2 が抽出できそうな RA 過渡変化もあったが、V 族被覆率が低いことから、遮断時は t_1 のみと判断して抽出を行った。In と Ga の速度定数が異なるために供給時・遮断時のそれぞれで各元素に応じた速度定数が現れる可能性はあるが、少なくとも RAS の時間分解能・S/N 比では両者を別個に抽出することはできなかった。 $1/t_0$ および $1/t_1$ のアレニウスプロットを 2 元系のデータとともに Fig. 5-17 および 5-18 に示す。InGaP は t_0 、 t_1 のいずれも InP と GaP の中間の値を、InGaAs も InAs と GaAs の中間の値を示した。In と Ga の速度定数を同時に観察しているなら、混合した状態ではその間の値が観察されるはずであるから、この結果は妥当であるといえる。

ただし詳細を見てみると、InGaP は t_0 、 t_1 とともに遅い方の GaP に近い値を示しているのに対し、InGaAs では t_0 はいずれも同じ値であるが、 t_1 が低温では速い方の InAs に近く、温度が高くなるにつれて遅い方の GaAs に近い値に推移（したがって活性化エネルギーは InAs、GaAs いずれよりも小さい）していくことが分かる。いずれも誤差が大きいため誤差の範囲であると考えられることも可能であるが、InGaAs の t_1 に関しては、5-2-1.でも述べたように、InGaAs のスペクトル形状が特に ON 状態において低温では InAs に近く高温で GaAs に近いことと関係していると考えられる。

以上より、いずれの材料についても、その挙動は 2 元系の速度定数を単純な組成比で線型結合しただけではなく、In と Ga が相互作用しており、さらに V 族によってもその挙動が異なる可能性が示唆された。したがって、4 元系の InGaAsP の場合にはさらに速度定数が複雑になることが予想され、表

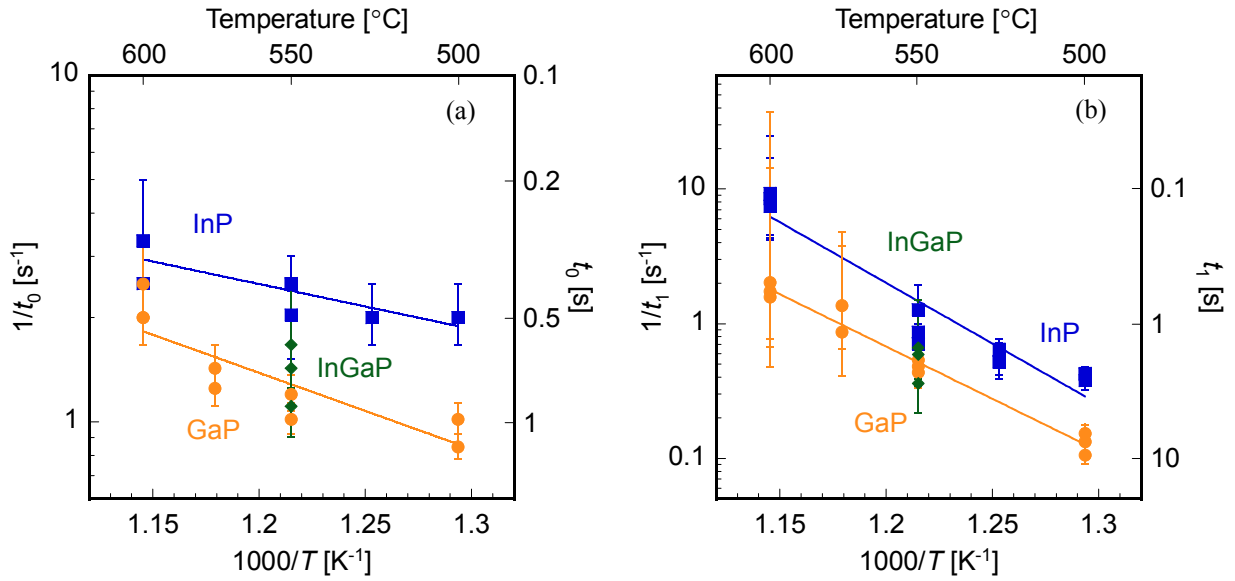


Fig. 5-17 Arrhenius plot of (a) $1/t_0$ and (b) $1/t_1$ for phosphorus compounds.

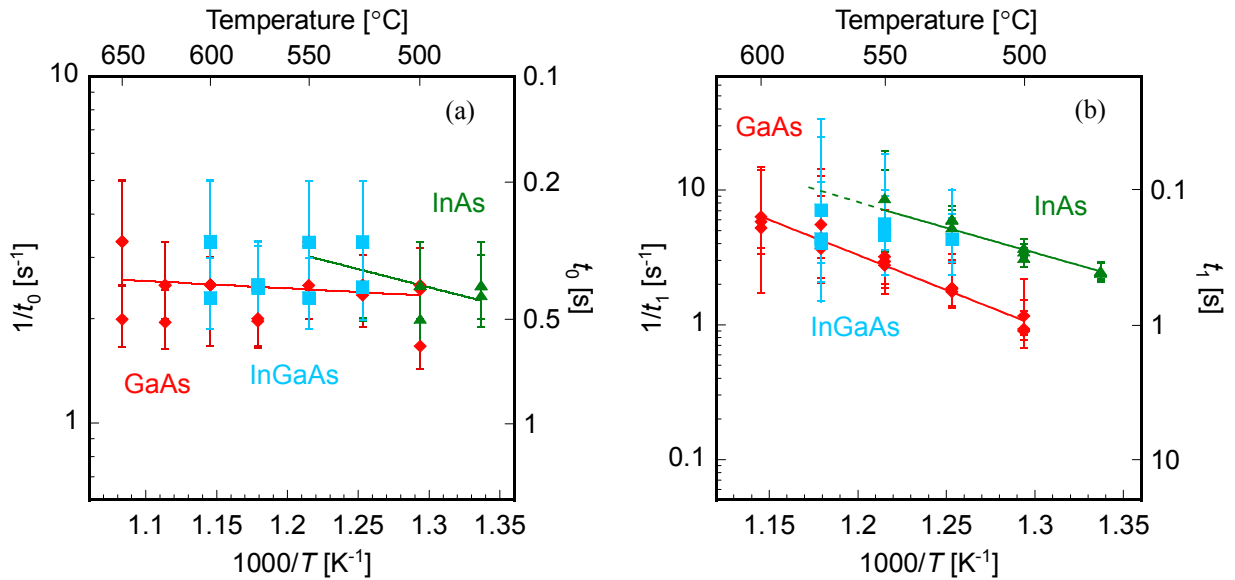


Fig. 5-18 Arrhenius plot of (a) $1/t_0$ and (b) $1/t_1$ for arsenic compounds.

面吸着層モデルを定量的に構築するにあたっては、III族どうし、V族どうし、III族とV族の相互作用をより詳細に調査する必要がある。

5-3. Modeling of surface adsorption layer using extracted kinetic constants

5-2.までで抽出・解析してきた速度定数を用いて、表面吸着層の挙動についてモデル化を行う。単純なモデルを考え、速度定数の測定データも多く、その他計算に必要なデータも揃えることのできるGaAsとInPについて計算する。成長速度はIII族律速であるため、このモデルではIII族原子の挙動のみを考慮する。

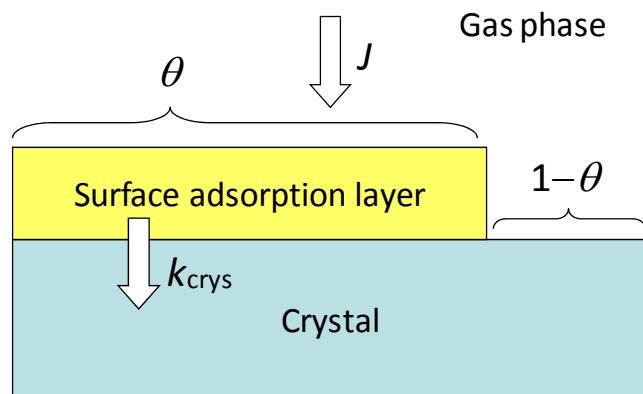


Fig. 5-19 Kinetic processes regarding surface adsorption layer in a simple model.

もっとも単純なモデルとして、Fig. 5-19 のように、

- 気相から結晶表面に到達した製膜種は、すべて分解して表面に吸着し表面吸着層を形成する
- 脱離や再溶解は無視し、吸着と結晶化のみを速度過程として考慮する
- 表面吸着層からのみ結晶化が起こり、気相から直接固相に取り込まれる製膜種はない

と仮定する。このとき、表面吸着層内の III 族原子の物質収支は

$$C_{s0} \frac{d\theta}{dt} = J - k_{\text{crys}} C_{s0} \theta \quad (\text{Eq. 5-5})$$

と表せる。ただし、 θ : 表面吸着層の表面被覆率 (表面吸着層の厚さ)、 $k_{\text{crys}} = 1/t_1$: 結晶化速度定数で、 C_{s0} および J については 5-1-8. で述べたとおり、表面原子数密度および気相からの製膜種のフラックスである。Eq. 5-5 は計算により解析解を求めることができ、

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{d\left(\theta - \frac{J}{k_{\text{crys}} C_{s0}}\right)}{dt} &= -k_{\text{crys}} \left(\theta - \frac{J}{k_{\text{crys}} C_{s0}}\right) \\ \rightarrow \theta &= \frac{J}{k_{\text{crys}} C_{s0}} (1 - e^{-k_{\text{crys}} t}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5-6})$$

となる。ただしこれは III 族原料が供給されている、すなわち J が有限の値の場合で、すなわち III 族原料が遮断されたときは、成長中の J を用いて

$$\theta = \frac{J}{k_{\text{crys}} C_{s0}} e^{-k_{\text{crys}} t} \quad (\text{Eq. 5-7})$$

と表せる。したがって、III 族原料を供給・遮断した際には対称的な変化を示すはずである。

Table 5-4 Values for calculation of surface adsorption layer at 550°C.

	GaAs	InP
P_{III} [Pa]	0.26	0.59
C_{s0} [mol/m ²]	1.0×10^{-5}	9.6×10^{-6}
J [mol/m ² ·s]	4.7×10^{-6}	6.0×10^{-6}
$k_{\text{crys}} = 1/t_1$ [s ⁻¹]	3.0	0.95

GaAs および InP について、計算に必要な 550°C における値を Table 5-4 にまとめる。GaAs についてはリアクタスケールシミュレーションおよび monolayer 振動周期からフラックスを決定することができ、脱離や再溶解がないことを確認できた。一方 InP の場合は、リアクタスケールシミュレーションの精度が GaAs ほどではなく、monolayer 振動も観察されないことから、フラックス J を計算することができない。そこで、脱離や再溶解がなく気相からのフラックス J と結晶化のフラックス J が等しいという仮定のもとで、成長膜厚を触針式段差計で測定し成長速度を計算することにより J を算出した。550°C での InP の成長速度は 10.5 nm/min である。

成長膜厚の測定法を簡単に述べておく。P 系材料と As 系材料では、ウェットエッチングにおいてエッチャント（エッチング溶液）が異なり、P 系材料では HCl (+ H₃PO₄)、As 系材料では H₂SO₄ + H₂O₂ が一般的に用いられる。ここで、一方のエッチャントは他方の材料を全くエッチングできないという選択性がある。したがって、InP 上に一度格子整合した InGaAs 層（薄くてよい）を成長させ、さらに InP を成長させると、最上層の InP をパターニングして HCl (+ H₃PO₄) でエッチングすれば、InP の膜厚の分だけ段差ができ、InP の成長膜厚が測定できる。

Table 5-4 に記した値を用いて計算した結果を Fig. 5-20 に示す。ここから、定常状態における表面吸着層の厚さは、GaAs で 0.15 ML (0.04 nm)、InP で 0.63 ML (0.18 nm) となった。また、III 族原料を ON/OFF したときに表面吸着層厚さが変化し定常状態に達するまでに GaAs で 2 s 程度、InP では 7 s 程度を要する。

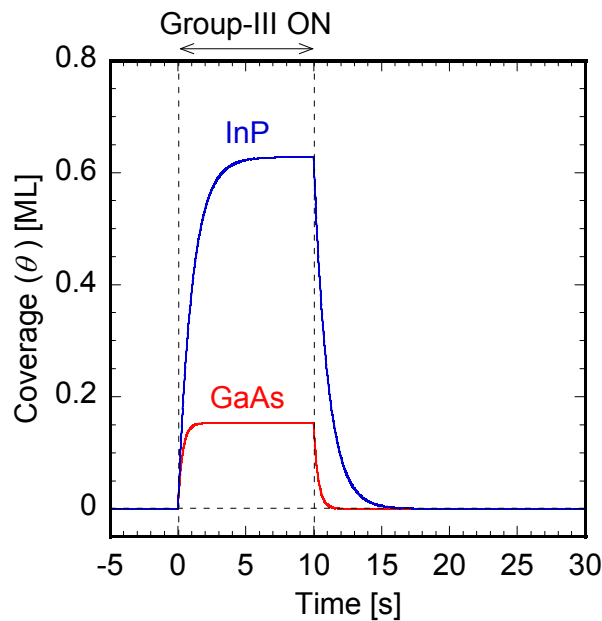


Fig. 5-20 Time transients of thickness of the surface adsorption layer on GaAs and InP at 550°C when group III sources were on/off. Thickness of the surface adsorption layer is calculated to be 0.15 ML (0.04 nm) for GaAs and 0.63 ML (0.18 nm) for InP.

Fig. 5-20 は表面吸着層の厚さであるが、実際の測定において我々が観察できるのは RA の値である。したがって、このモデルの正当性を確認するためには、表面吸着層厚さと RA 値の対応関係を知る必要がある。これは、RA 値の III 族原料分圧依存性を測定することにより知ることができる。Eq. 5-6 および 5-7 から、安定状態における表面吸着層厚さは気相からの製膜種のフラックス J に比例するこ

と分かるが、5-1-5においても述べたとおり、 J はIII族原料分圧に比例するためである。III族原料分圧を変化させてRAスペクトルを測定し、時間変化を測定した入射光エネルギーにおけるRA値を取り出したものがFig. 5-21である。Phase遷移を起こすGaAsでは当然と考えられるが、InPについても、III族原料分圧に対してRA値は線型に変化しないことが分かる。いくつかの数式によるフィッティングを試してみたが、このグラフをよく説明する数式を見つけることができなかったため、スムー

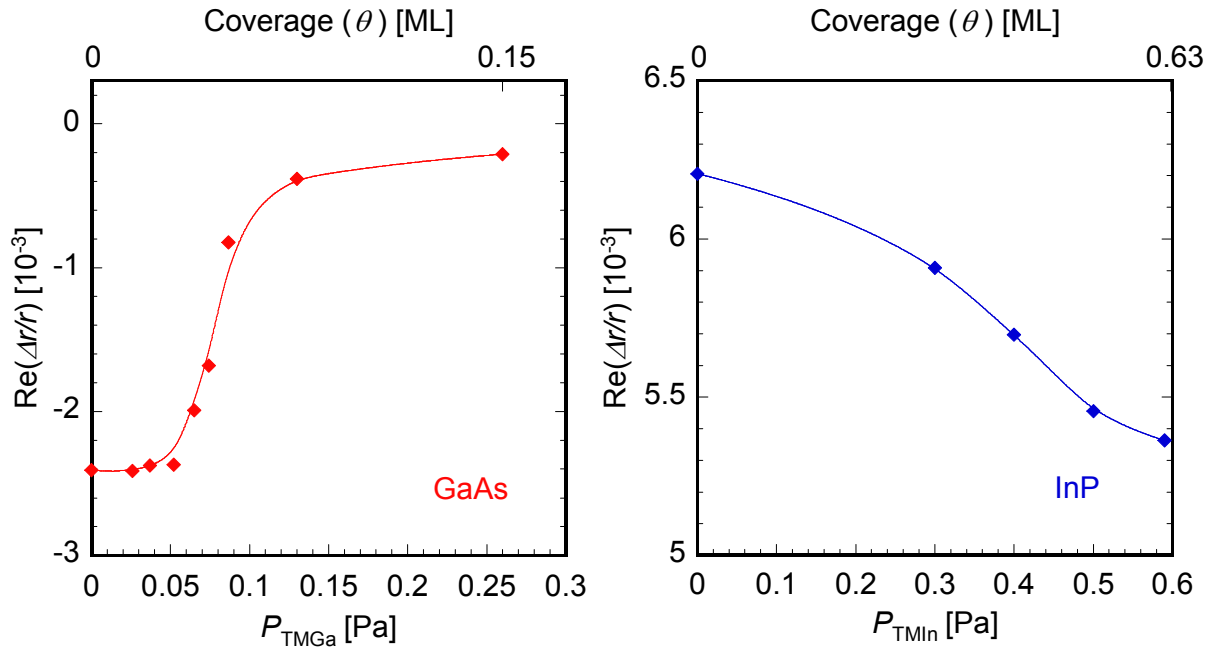


Fig. 5-21 Dependence of RA value for GaAs and InP on partial pressure of each group III source. Incident energy was 2.7 eV for GaAs and 2.8 eV for InP, the same energy as that in time transient measurements. Diamonds are measured data and solid lines are obtained by smoothing.

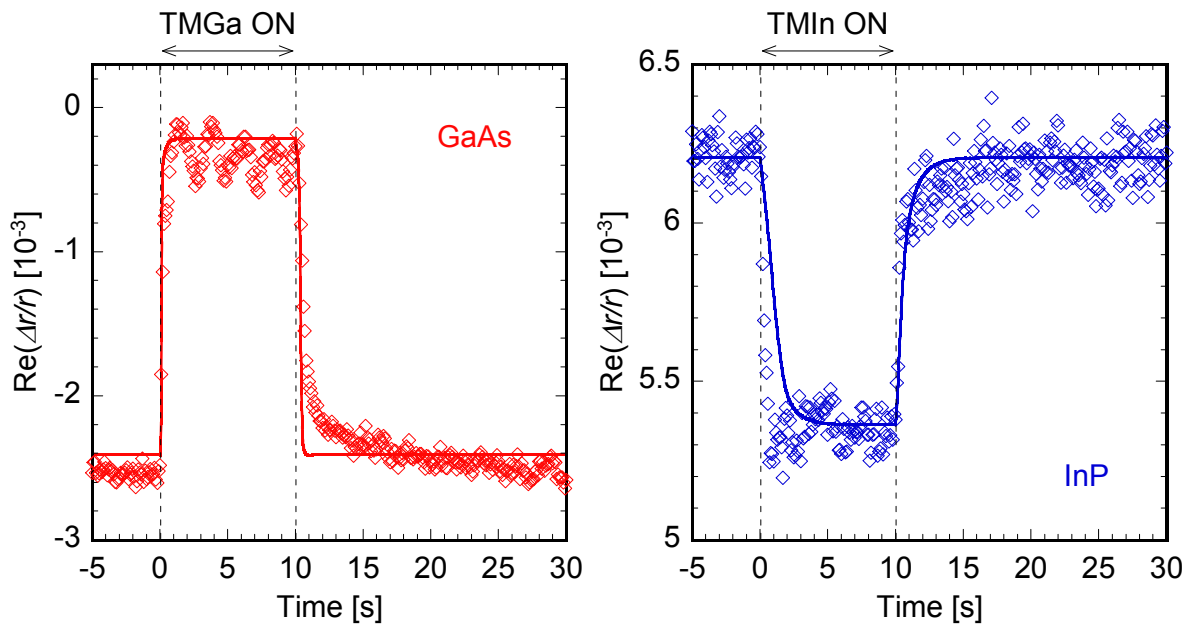


Fig. 5-22 Investigation of the simple model based on Eq. 5-5 for GaAs and InP. Diamonds are measured data and solid lines are obtained by calculation using the data of Fig. 5-20 and Fig. 5-21.

ジングにより補完を行った。この値を用いて表面吸着層厚さと RA 値の変換を行い、速度定数を抽出した RA 過渡変化と比較したものを Fig. 5-22 に示す。GaAs では、成長中は monolayer 振動が起こること、As 安定化面に復帰するための t_2 が存在すること、の 2 点についてモデルでは考慮していないことによるずれが生じているが、III 族原料を供給・遮断した瞬間の t_0 および t_1 に対応する部分の RA 変化が、実測値とモデル計算値で一致している。InP は、 t_1 に対応する部分の変化は一致しているが、 t_0 に対応する部分の変化はモデルの方が遅いという結果になった。Fig. 5-12(a) および 5-13 から t_0 と t_1 を比較してみると、GaAs ではどちらも 0.4~0.5 s であるのに対して、InP では t_0 は 0.5 s 程度、 t_1 は 1 s 程度で両者が 2 倍程度異なる。Eq. 5-5~5-7 には t_0 に関する項がないため、このような結果になったと考えられる。したがって、モデルには t_0 を含む項を加える必要があることが明らかになった。また、GaAs では考慮する必要のなかった脱離や再溶解などの速度過程を InP では考慮しなければならない可能性も否定できない。より複雑なモデルの考案については今後の課題としたい。

5-4. Correspondence to actual segregation

5-1.では2元系の、5-2.では3元系の速度過程について解析してきたが、この結果と Chapter 4 で観察してきた実際のヘテロ界面における組成変化との対応について考える。Fig. 4-19 に、通常シーケンスでの InGaP/GaAs 成長における界面の様子を示したとおり、

1)ヘテロ界面での組成変化層の厚さは上下界面とも約 4 nm

2)InGaP 層の最初は Ga rich

3)その他の効果を考慮し、InGaP 層成長後最大 3 min 待ってから GaAs 層の成長を始めても最初に In が混入する

という結果になっていた。

まず、1)について考える。5-1.で得られた GaAs, InP, GaP それぞれの速度データを用いて、GaAs/InGaP/GaAs のモデル計算を行ってみる。ここで以下の仮定をおく。

- GaP の場合の気相からの製膜種フラックス J は求められていないので、GaAs の場合のフラックスを適用する

- InGaP 層では、InP と GaP を同時に独立に成長したものとみなして成長速度・成長膜厚を計算し、両者の和をとる（すなわち相互作用を考えない）

このとき、組成変化層の厚さは約 1.5 nm になる。ただし、Chapter 4 で示した成長速度は推測値で膜厚は目安であること、単純に GaAs と InP での III 族原料分圧から計算されるフラックスを用いて計算すると固相組成が格子整合にならないこと・成長速度が Chapter 4 での値より小さくなること、などの問題がある。これは、5-3.で述べたように InP で III 族原料供給開始時での表面吸着層の挙動を正しくモデル化できていないことが原因の 1 つであると考えられる。ただし、ここでの計算は仮定も多く誤差が大きいことを考慮すると、このモデルでもオーダーを求める程度であれば現実とかけ離れた値を示しているわけではないといえる。ただし、特に GaAs について表面吸着層厚さが 0.04 nm であるという結果は、表面吸着層が薄すぎて存在を無視できてしまうと考えられるので、現実との対応が取れない。

次に2)について考える。最初に Ga rich になる (最後は In rich になると予想される) ということは、3-2.のモデル説明で仮定したように、吸着・結晶化の少なくともいずれかで In の方が Ga より遅くなければならない。ところが、今回抽出した吸着速度 $1/t_0$ および結晶化速度 t_1 を比較すると、Fig. 5-12(a) および 5-13 に示す結果から、 $1/t_0$ は In と Ga でほぼ同じで、 $1/t_1$ は In の方が Ga よりも速いという結果になっている。したがって、この速度定数を信じれば成長の最初は In rich に最後は Ga rich になることになり、実際の組成変化と逆の現象が起こることになってしまう。3)についても、今回抽出した速度過程を信じれば、III 族原料遮断後最大でも 10 s のオーダーで表面は平衡状態または安定状態に達するはずなので、これも実際の現象を説明することができない。

ここに、表面再構成の変化から表面吸着層の挙動を追究することに限界があることが示される。速度過程の解析は、解析したい材料が InGaP なら InGaP 表面上で測定するというようにホモエピタキシャル成長して行ったものであるから、実際のヘテロ材料成長の値と異なる可能性もある。また、表面再構成と表面吸着層は互いに影響を及ぼしあっているとしても、その変化に要する速度定数は一致しないという本質的な問題である可能性もある。その場合、表面再構成を含んだ表面で成長が起こるため、表面再構成を形成しやすい原子としにくい原子とがあり、表面再構成を形成しやすい原子すなわち RAS で検知される表面再構成に関する速度定数が大きい原子は、表面再構成を解いて結晶化するのに時間がかかり、かえって結晶化に時間がかかると考えると説明もつくが、これを定量的に評価するのは難しい。

5-5. Summary

本章では、2 元系の 4 材料と 3 元系の 2 材料について、表面吸着層に関わる速度定数を抽出し、ヘテロ界面で生じる III 族組成変化を説明することを試みた。その結果、吸着過程の t_0 : 0.3 ~ 1 s, 結晶化過程の t_1 : 0.2 ~ 10 s, As 安定化面復帰過程 (GaAs のみ) の t_2 : 5 ~ 20 s を抽出した。2 元系について、吸着速度はいずれの材料でもほぼ一定なのに対し、結晶化速度は In の方が Ga よりも速いという結果が得られた。3 元系については、InGaP は遅い GaP の速度定数に近く、InGaAs は低温で速い方の InAs に近く温度が高くなるにつれて遅い方の GaAs に近くなっていくことが分かり、2 元系の速度定数の線型結合では表せないことが示唆された。また、簡単な数式でモデル化を行ったところ、GaAs については RA 値と表面吸着層厚さの関連がつけられたのに対し、InP では III 族原料供給開始時の挙動を再現できなかった。InP に関しては今回抽出できなかった過程が存在するか、モデル数式の変更が必要であると考えられる。

本章で明らかになった問題は、今回抽出した速度定数が実際のヘテロ界面における組成変化を説明できないという点である。だが、RAS では表面吸着層の挙動を正確に把握することには限界があるものの、表面状態の過渡変化を速度論の見地から調査することが可能であるということはいえる。

Chapter 6 Integration of III/V semiconductors on Silicon

近年では化合物半導体を Si と集積しようとする動きが高まっている。その理由および、現在の動向などについてまとめ、我々が現在まで予備的に行ってきた実験について述べる。

6-1. Various integration methods

Si デバイスは半導体デバイスの 9 割以上を占めると言われている。特に CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) 半導体集積回路を構成する MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor ; 電界効果トランジスタ) の材料として圧倒的な地位を誇る。回路の性能を向上させるための 1 つの要素としてトランジスタの微細化があり、そのためにこれまで様々な加工技術が開発されてきた。ところが近年は、Si の物性的な制約のために微細化による性能向上に限界が出てきた。その解決策として、面方位を主に用いられる(001)面ではなく(011)面や(111)面を用いたり、結晶層に歪みを導入したりする手法が試みられている。別の解決策として、Si にこだわらず新材料を導入しようとする動きも多い。ただし、この場合も基板には技術の確立している Si を用いることに変わりはない。

MOSFET には、キャリアに電子を用いる n 型と正孔を用いる p 型とがある。このときトランジスタの性能を表す電気特性の中でチャンネル層に求められるものはキャリア移動度が高いことである。Table 6-1 にいくつかの材料の物性値を示すが、III/V 族化合物半導体は一般に Si よりも電子移動度が高いことが分かる。一方、Si と同じ IV 族の Ge は正孔移動度が高い。ここから、n 型 MOSFET のチャンネル層に III/V 族化合物半導体を、p 型 MOSFET には Ge を用いた Fig. 6-1 のような構造が考えられる。

Table 6-1 Properties of various semiconductors.

	Si	Ge	GaAs	InP	InAs
Electron mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	1600	3900	9200	5400	40000
Hole mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	0.19	0.082	0.067	0.082	0.023
Electron effective mass	430	1900	400	200	500
Bandgap energy [eV]	1.12	0.66	1.42	1.34	0.36
Relative permittivity	11.8	16	12	12.6	14.8

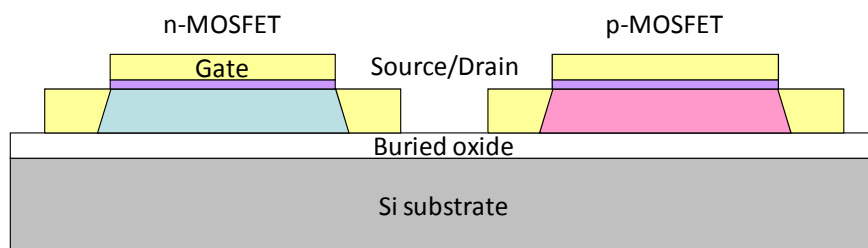


Fig. 6-1 Future CMOS structure using novel materials as channel layers.

Si 上 III/V 族化合物半導体の集積は古くから試みられてきた。集積技術には大別して張り合わせ法と直接成長法がある。張り合わせ法の一つである常温接合は、化合物半導体基板上に成長した（したがって結晶性が高い）化合物半導体層を用い、表面をプラズマ処理により未結合手を露出させて活性化し、接合させたい面どうしを接触させ外部から圧迫することにより密着させる手法で[37,38]、現在ではもっぱらこれが用いられている。これは単純に結晶層を張り合わせる場合もあるが、レーザーチップを Si 基板に集積する場合などのように、デバイスの実装技術としても用いられる。しかしこの手法では、張り合わせ強度を得るためには十分平坦な表面が必要となり大面積に対応しにくいこと、薄膜層を張り合わせたい場合にはプロセスの手間や制約がかかること、などから、将来的にはやはり直接成長させることが望ましい。

直接成長が難しい理由は、主に格子定数の違いと熱膨張係数の違いによる。Si は化合物半導体よりも格子定数が小さく、たとえば、Si と GaAs の格子定数差は 4%、InAs に至っては 12%である。これだけ大きな差があると歪みがすぐに緩和し、その際に転位が発生する。また、結晶成長は高温で行われるため、成長後に温度を下げていく際に熱膨張係数が異なると界面に応力がかかり、これも転位の原因となる。異種材料の上には均一な原料取り込みが起こりにくく、ランダムな位置で核発生が起こりやすいことも、平坦で低転位の膜を得るのが困難な一因である。

Si 上化合物半導体の成長技術として考えられた方法が、低温で核発生を促すことによりバッファ層を形成する、Si 基板に溝を掘って化合物半導体が成長しやすい面方位を出す[39]、SiO₂などの成長阻害マスクを基板の一部に形成し選択成長を行う[40,41]、などである。GaAs と Ge は格子定数が近く、Ge は Si と同じ IV 族元素で相性がよいため、GaAs/Ge/Si 構造を形成したり[42]、Si にもっとも格子定数の近い GaP にさらに微量の N を混合し、GaPN/Si を形成[43]しようとする試みも行われている。

6-2. Selective area growth (SAG) of InGaAs on Si

MOSFET の動作に重要なのが、チャンネル層－絶縁体界面にキャリア反転層が形成されることであるが、転位や自然酸化膜による界面準位が存在すると反転層形成を阻害する。In 系材料は、界面準位が他の材料より低く、伝導帯におけるΓ-L バレー間散乱が小さいため、チャンネル層に用いる材料として望ましい。特に InAs は電子移動度が高いが、バンドギャップが小さいため誤動作が起こりやすい欠点がある。一方、GaAs は Si 上の集積に関する研究が昔から盛んに行われてきたものの、界面準位が形成されやすい欠点がある。このことから、これらを合わせた InGaAs がチャンネル層として望ましいと考えられる。

InGaAs を Si 上に成長させる手法として選択成長を用いることとした。選択成長では基板の一部に成長阻害マスクを形成する。化合物半導体の場合は良質の酸化膜を得ることが難しいため SiO₂を蒸着するが、Si 上の SiO₂は熱酸化により高品質な絶縁膜を得ることができる。SiO₂はアモルファスで結晶構造を持たないため、マスク上では結晶成長が起こらない（成長条件が悪ければマスク上で核発生することもある）。一方、基板上の原料は基板に吸着し結晶化するため、基板上とマスク上の気相で原料の濃度勾配が発生する。この勾配に乗って、気相の原料は基板上に流れ込むため、選択成長領域では成長速度が増大する。ただし、今回の選択成長では成長速度の増大を利用するのではなく、成長領域を小さくすることに意義がある。成長領域およびその上方では、基板の結晶情報とともに基板に

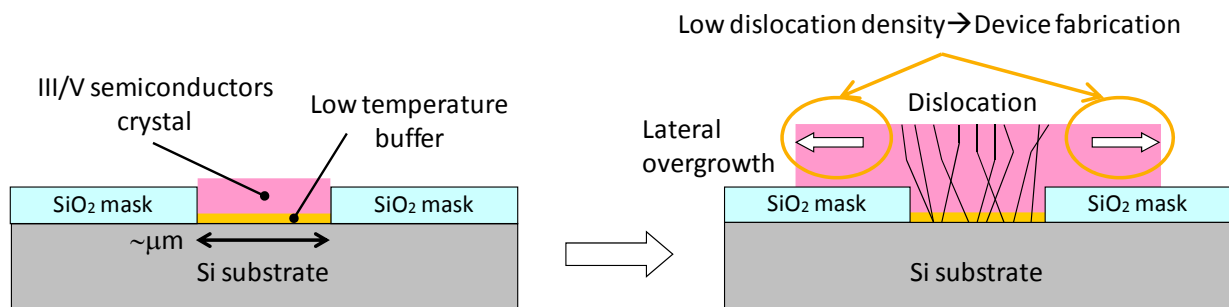


Fig. 6-2 Concept of epitaxial lateral overgrowth.

存在する転位も伝搬してしまうことと、成長の初期段階で歪みの影響などから新たな転位が発生することにより結晶品質は良くない。成長膜厚がマスクの厚さを超えると、Fig. 6-2 のように結晶はマスクに乗り上げて横方向成長（ELO ; Epitaxial Lateral Overgrowth）を始める。マスクによって基板の転位情報は遮断されているため、マスク上の結晶層は転位密度の低い高品質な膜になることが予想されるので、この部分をデバイス作製に用いる。熱酸化によって形成した Si 上の SiO₂ 膜は高品質であるため、マスクとして用いた SiO₂ 層をトランジスタの絶縁膜としても用いることが可能であり、好都合である。また、本研究室では、1 枚の基板に異なる組成を持つ構造を 1 回の成長で形成し光デバイスを作製することを目的として、化合物半導体の選択成長を研究している。そのため選択成長技術に関して多くの知見を持っていることも理由の 1 つである。また、本専攻の高木研究室は Si CMOS に関する深い知見を持っており、上記の Si デバイスの微細化限界を突破するための Ge チャネルおよび III/V 族化合物半導体チャネルデバイスに関する研究も精力的に行っていることから、共同研究を行っている。

6-3. Growth condition

異種材料の選択成長においては、成長領域は基板の結晶情報を得るためだけのものであり、利用上マスク上の低転位結晶が重要であるため、成長領域はできるだけ小さい方が好ましい。ただし、マスク領域が多くなると原料の気相濃度が高まり、マスク上でランダムに核発生して選択破れを起こし不都合であるから、選択性と横方向成長の度合いを考慮すると、基板における成長領域とマスク領域の割合（開口率）には適切な値があると考えられる。今回用いたマスクパターンは Fig. 6-3 に示すような円形の成長領域が等間隔に並んだもので、孔直径： $a = 2 \mu\text{m}$ 、孔間隔： $d = 5 \mu\text{m}$ である。用いた基板は Si(111) である。Si 基板でも(001)がよく用いられるが、(111)は表面に垂直に未結合手がのびているため、成長速度も大きく、上方向に平坦に成長しやすいという報告があり[39]、今回我々が予備的に行った成長でも、(111)面を用いるともっとも InGaAs 結晶表面が平坦に成長できるという結果が得られたためである。

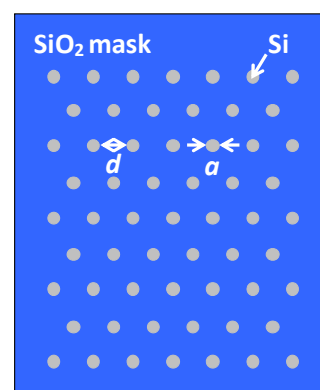


Fig. 6-3 Mask pattern for selective area growth.

Si 上 InGaAs の成長の際にも, Chapter 5 までで述べたような表面吸着層が形成されると考えられる. 化合物半導体どうしのヘテロ成長では表面吸着層の存在は界面急峻性を損ねるため好ましくない. 一方, Si 上では層状成長が保証されておらず, 成長初期段階で核発生が必要となるため, 表面吸着層を積極的に形成し過飽和度を上げる必要がある. 核発生しない成長領域があると均一性も確保できずデバイスに利用できる部分も減少する. 逆に, 1 つの成長領域に複数の核が発生すると, 核が成長して融合する際に境界で転位ができる可能性がある. したがって, 初期核発生の度合いを制御することが重要で, 1 つの成長領域に単一核が発生し, それがすべての成長領域で起こること (収率 100%) が必要となる.

核が発生すると表面に誘電率の異なる物質が存在することと凹凸ができることにより, 表面反射率に変化が起こると予想される. (111)面では原理的に RAS で異方性を観察することはできないが, 光を入射しているため単純な反射率を観察することは可能であるから, 反射率の *in situ* 観察により核発生の瞬間をとらえることができると考えられる. このとき, 成長領域は 1 μm オーダーであるのに対し, 光のスポットサイズは 1 mm オーダーであるから, 一度に多数の成長領域の情報を平均して取得することになる. したがって, Fig. 6-3 のような規則的なパターンを持つマスクを用いることは, 光学測定 of 均一性を確保する上でもメリットになる.

核発生制御のためのパラメータには, 原料分圧・成長温度・基板オフ角・基板前処理など様々なものがあるが, まずは原料分圧を変化させて核発生の様子および長時間成長した際の結晶形状について比較した. 成長条件は,

- リアクタ全圧 : 10 kPa
- 成長温度 : 610°C
- 原料分圧 (基準とした分圧)
 - TMIn : 0.13 Pa
 - TMGa : 0.08 Pa
 - TBAs : 5.4 Pa

である. TMIn と TMGa の気相混合比は, 通常行われる InP 基板上成長の際にはほぼ格子整合する条件になっている. この基準分圧に対し, III 族および V 族をそれぞれ 2 倍, 1 倍, 1/2 倍としたものを, 気相における III 族原料総供給量を等しくして (基準分圧で初期核発生 : 1 min, 長時間成長 : 40 min) 成長を行った. この際, EpiRAS を用いて反射率の挙動を *in situ* 観察した. 入射光エネルギーは 3.0 eV (波長 : 413 nm) である.

6-4. Nucleation and crystal shape

Fig. 6-4 に初期核発生の分圧依存について, SEM (Scanning Electron Microscopy; 走査型電子顕微鏡) 像を示す. (a)は複数の成長領域を, (b)は代表する 1 つの成長領域を撮影したものである. 黒っぽい円型に見える部分が Si 成長領域で, その中に白っぽく粒型に見えるものが InGaAs である. 近接する成長領域どうしても核発生の様子にばらつきがあるが, これに関してはさらに成長条件の最適化などにより改善が見込めると考えられる. 分圧依存性を比較すると, III 族分圧が高くなると 1 つの成長領域に発生した核の数が増えること, V 族分圧が高くなるとそれぞれの核の面積は大きく高さが低

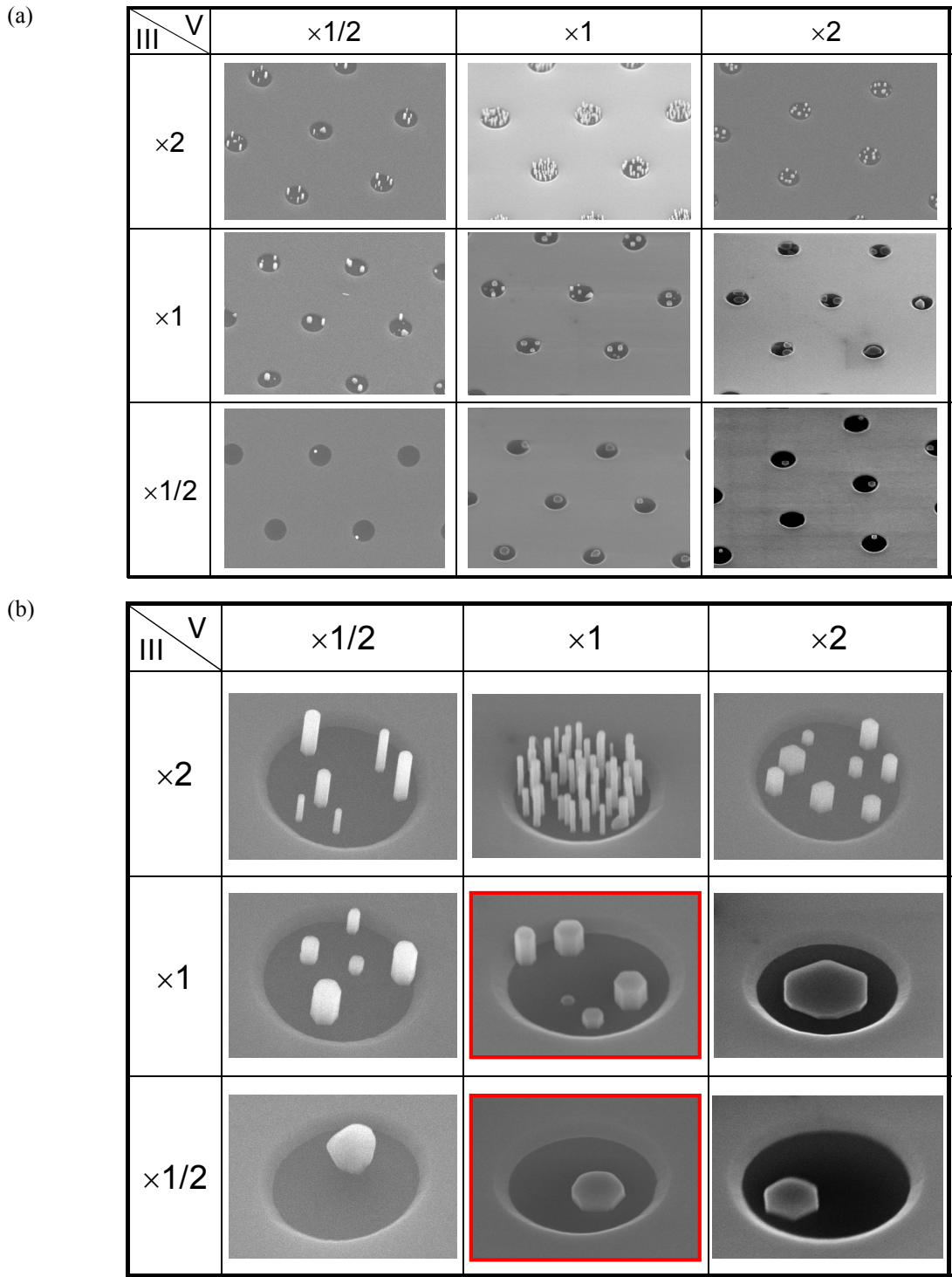


Fig. 6-4 Dependence of the initial nucleation on partial pressure of both group III and group V sources.
(b) is the close-up view of (a).

くなる事が分かる。したがって、6-3.で述べたような、1つの成長領域に平坦な単一核を発生させるためには、III族分圧を低めに、V族分圧を高めに設定すればよいことが分かる。

また、このとき予想される反射率の挙動を Fig. 6-5(a)に、実際の反射率変化を(b)に示す。もともと成長領域の開口率が低い上に核の占める面積はさらに小さいことから、反射率変化もS/N比が良くないが、以下の傾向が見える。

Step 1 : 表面吸着層は形成されるものの核発生は発生していない状態 (誘導期). 反射率は変化しない. 誘導期が長いほど核発生は起こりにくいことを示す.

Step 2 : 原料の過飽和度が上がり核発生が開始した状態. 反射率が変化を始める. 反射率変化が大きいほど収率を含む発生核の数が多いことを示す. 核が多すぎても少なすぎてもいけないので, ある程度の反射率変化が必要と考えられる.

Step 3 : 核の成長ならびにさらなる核発生が同時進行している状態. すでに発生した核に優先的に原料が取り込まれるため, 新たな核発生は抑制されるので, 反射率変化に変曲点ができると考えられる. このとき反射率変化が小さいほど新たな核発生が起こっていないことを表し, 望ましい状態である.

予想される挙動と実際の挙動を比較してみても, やはり III 族分圧は低めに V 族分圧は高めに設定することが望ましいといえる.

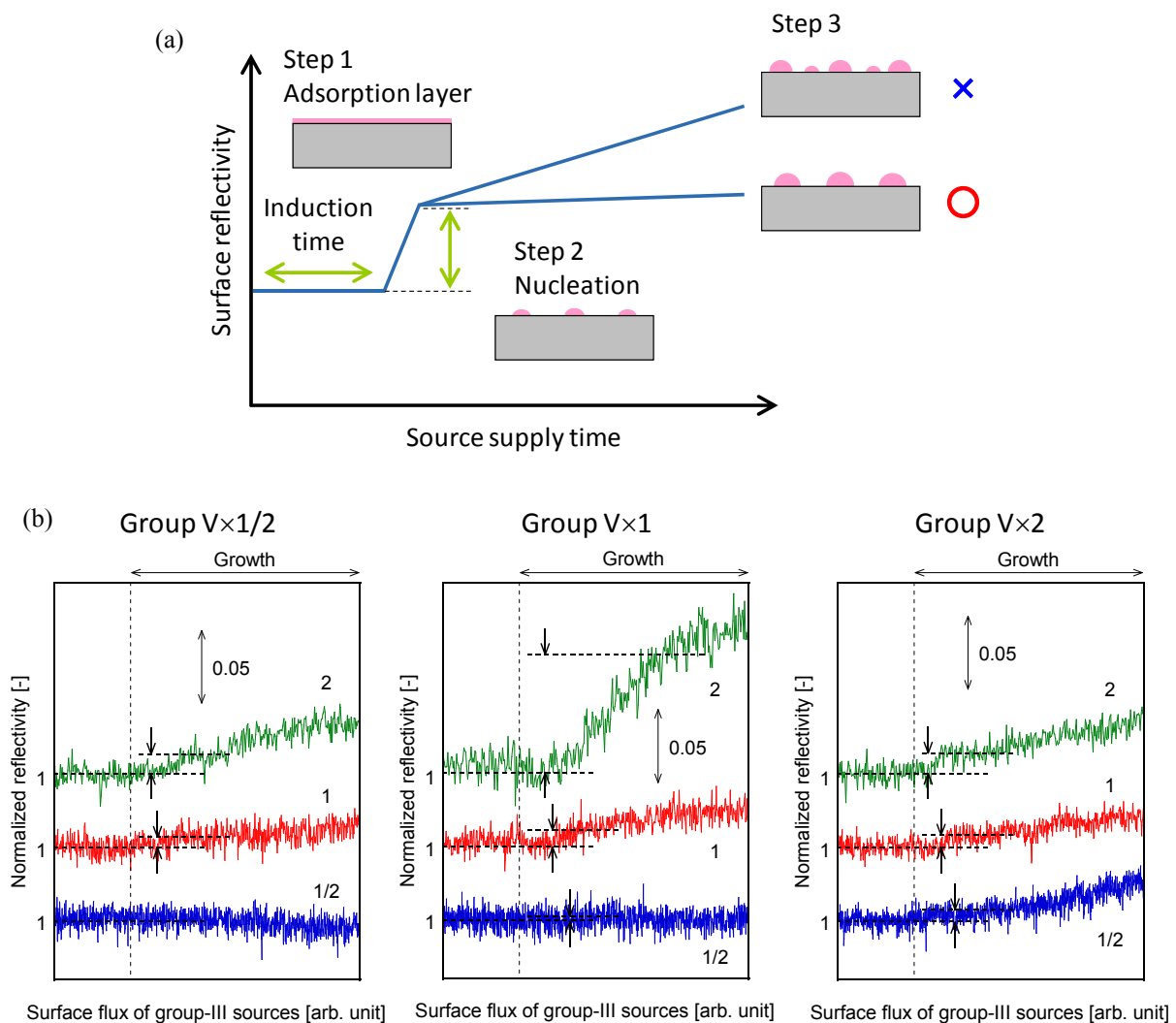


Fig. 6-5 Dependence of time transients of the reflectivity on partial pressure of group III sources.

(a) Expected behavior of reflectivity. (b) Observed reflectivity.

次に, 長時間成長した際の結晶形状の分圧依存性を Fig. 6-6 に示す. 横方向成長する場合, 縦方向成長して(111)面が上に{110}面が側壁に出た六角柱状 (ピラー) になる場合, 特定の面方位が出ない3

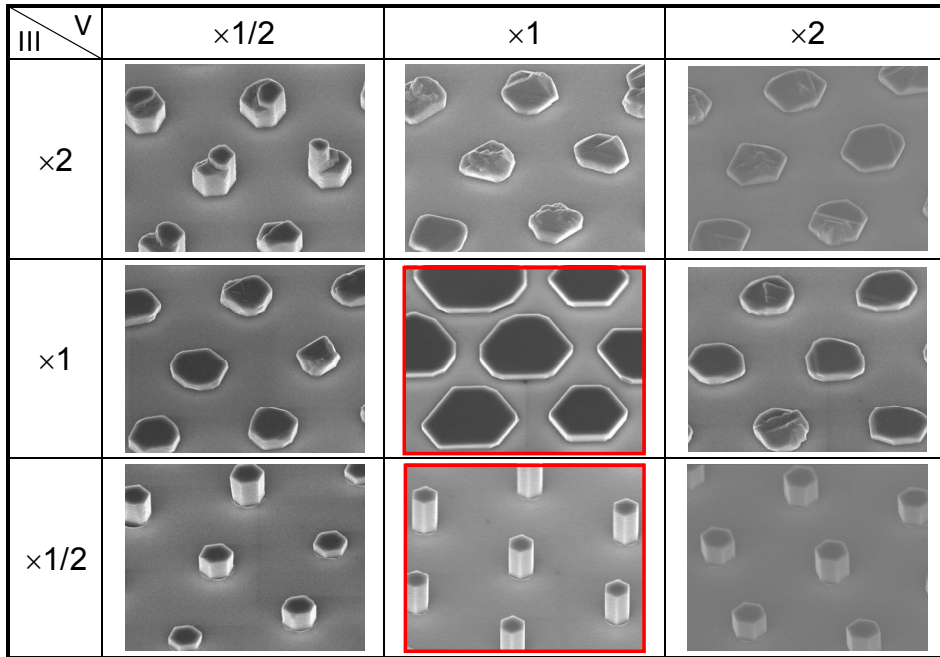


Fig. 6-6 Dependence of the crystal shape on partial pressure of both group III and group V sources.

次元成長を起こす場合、と3通りに大別される。期待されるような横方向成長を起こす分圧条件は範囲が狭く、初期核が複数形成された後、それらが融合していることが予想される。また、平坦な単一核が発生した場合は柱状成長になりやすい。ここから、柱状成長した InGaAs 層の方が高い結晶性を持つ可能性があることが示唆される。

Fig. 6-4(b)および Fig. 6-6 において赤線で囲ったもの、すなわち横方向成長および縦方向成長が得られた条件での初期核および長時間成長したものを、XRD により Si 基板との格子定数差を測定した結果が Fig. 6-7 である (1 min : 初期核, 40 min : 長時間成長に対応)。点線はそれぞれ Si, GaAs, InAs 単結晶を測定した場合この部分にピークが得られることを表しており、ピークの半値幅が小さいほど格子定数のばらつきが小さくしたがって結晶性が良いことを表す。結晶形状の違いにより InGaAs の III 族組成が異なるが、初期核発生の際にはいずれも InAs に近い結晶が歪み緩和して成長していることが分かる。(a)の横方向成長の場合、次第に Ga 組成が上がっていく。(b)の縦方向成長では終始 InAs に近い組成になっており、こちらの方がピークの半値幅が小さく結晶性が高いことが分かる。SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ; エネルギー分散型 X 線分光法) により結晶組成を調査したところ、横方向成長の場合、成長領域中央部で $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$, 周辺部で $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ になっており、縦方向成長では $\text{In}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{As}$ になっていることが分かった。これにより、GaAs より InAs の方が Si 上で初期核発生しやすい

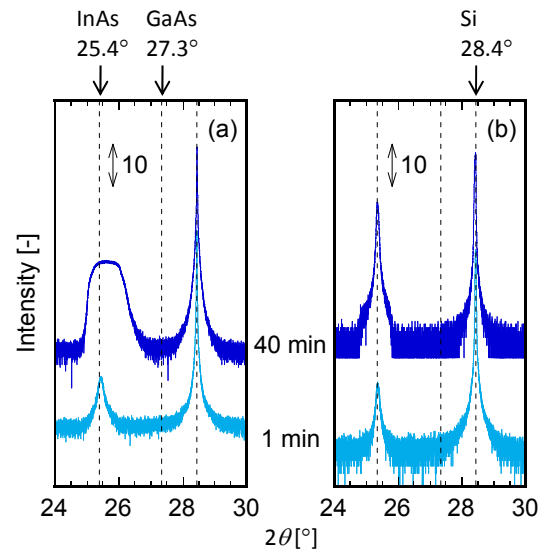


Fig. 6-7 Time transients of X-ray diffraction peaks from InGaAs layer and Si substrate. (a) Lateral growth. (b) Vertical growth.

く、連続成長において[111]方向に成長しやすいこと、気相で TMGa 分圧を増やすことで Ga をより多く結晶に取り込むと、横方向成長が促進されることが示唆された。

よって、Ga 組成の影響を調べるため、気相における TMIIn 分圧を固定し、TMGa 分圧を変化させることによって固相の III 族組成を変化させて結晶形状を比較した。Fig. 6-8 に示すように、InAs のみでは縦方向に、GaAs のみでは 3 次元に成長し、InGaAs の Ga 組成を増加させると縦方向成長から横方向成長を経て 3 次元成長へと連続的に変化していくことが分かった。したがって、成長初期に InAs が核発生した後、この核に Ga が少しずつ取り込まれていき横方向成長を促進するためと考えられる。

なぜ InAs の方が優先的に核発生するのか、InAs と GaAs で成長速度の大きい面方位が異なるのか、横方向成長した InGaAs 層の Ga 組成は中心部から周辺部に向かって連続的に変化しているのかどうか、などは現時点では不明確である。Chapter 5 までで述べてきた速度過程との関連も含め、成長温度やマスクパターン（孔直径： a および孔間隔： d ）の依存性も調査することにより、理論的に解明していくことを今後の目標としたい。

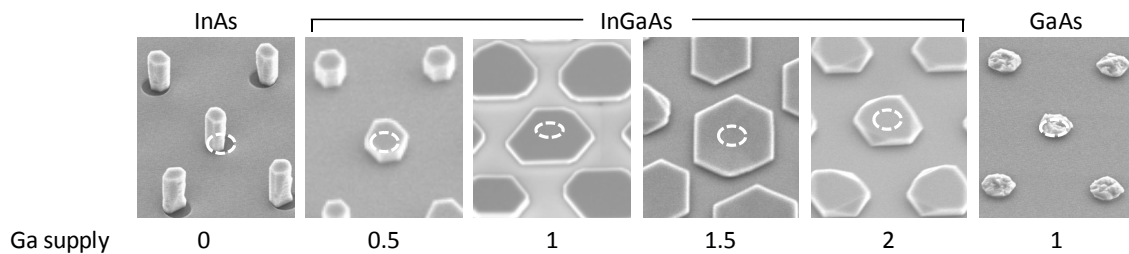


Fig. 6-8 Dependence of crystal shape on Ga content in InGaAs layer. Dotted circles in figures indicate growth area that Si is exposed.

Chapter 7 Conclusion

本研究では、III/V 族化合物半導体におけるヘテロ界面急峻化を目指し、MOVPE における新規成長モデルである表面吸着層モデルを構築することを目的として、RAS を用いた *in situ* 表面観察および速度過程解析を行った。このとき、表面吸着層は RAS では直接検知できないため、これと共存する表面再構成の挙動を調査した。

まず Chapter 4 では、InGaP/GaAs 成長において、問題とされているヘテロ界面における組成変化を観察できるかを調査し、原料ガス供給シーケンスの違いにより組成変化がどのように変化するかを RAS によって *in situ* 観察した。その結果、GaAs→InGaP に成長が移る InGaP 下界面においては、組成変化層厚さが 4.3 nm 程度であること・InGaP 層に As が混入すること・III 族組成が Ga rich→In rich→格子整合組成と変動していくこと、InGaP→GaAs に成長が移る InGaP 上界面では、組成変化層が 3.6 nm 程度であること・GaAs 層に P および In が混入すること、を明らかにした。これらの組成変化を抑制するためには、まず表面に過剰吸着した V 族元素を脱離させることが重要であり、さらに下界面については III 族流量変調が、上界面については As 先流し時間を長くとることが有効であることが分かった。したがって、RA スペクトルおよび RA 時間変化からヘテロ界面における組成変化が *in situ* 観察できること、スペクトル観察を用いて変化部分の組成の予測が立てられることを明らかにし、RAS は新しい原料ガス供給シーケンスを提案するための指針を与えることが可能であることを示した。

ただし、Chapter 4 ではガスシーケンスを最適化し組成変化を 0 にすることはできなかったため、ガスシーケンスの効率的な最適化を行うためには、表面吸着層を含む成長中の結晶表面で起こっている速度過程について元素ごとの反応速度を正しく把握することが重要であることが明らかになった。これを受けて Chapter 5 では、2 元系材料の GaAs, InP, InAs, GaP および、3 元系の InGaP, InGaAs について、ホモエピタキシャル成長中の速度過程の解析を行った。気相から表面吸着層への吸着過程、表面吸着層から固相への結晶化過程、GaAs のみ As 安定化表面への復帰過程に対応する速度定数を抽出した。これにより、InGaP の結晶化速度定数が GaP に近いこと、InGaAs の結晶化速度定数が低温域で InAs に近く高温域で GaAs に近いことを示した。したがって 3 元系の成長では表面反応の速度定数を単純な線型結合では表せない可能性があることを明らかにした。また、抽出した速度定数を用いて、簡単なモデル計算により GaAs については実測値を再現できた。

一方で、Chapter 4 で得られた組成変化が起こっている成長時間（膜厚）と Chapter 5 で抽出した速度定数（表面吸着層厚さ）には大きさに違いがあること、抽出した速度定数では In の方が Ga よりも速く結晶化するという結果になり、実際の InGaP 下界面で最初に Ga rich になることを説明できないことが明らかになった。したがって、表面吸着層と表面再構成は互いに影響をおよびあっているとしても、その速度定数は必ずしも一致しないことが分かった。

Chapter 6 では、表面吸着層の積極的な利用方法として、異種材料集積化という観点から、微小成長

領域からの選択成長を用いた Si 基板上への InGaAs の成長を試みた。原料分圧を変化させることにより成長方向を横方向・縦方向と制御することが可能であること、III 族組成が成長方向によって異なり、初期核発生の段階では InAs に近い組成になっていること、よって Ga 組成を増加させることで縦方向→横方向→3次元成長と成長様式が変化することを明らかにした。

本研究の優位性・意義は以下の点である。

- 1)これまで静的環境にあると考えられてきた MOVPE における成長中の結晶表面に速度論を適用し、成長メカニズムを明らかにしようとした点
- 2)速度過程を調査するにあたり、*in situ* 観察することにより、成長中の様子を直接観察できること、毎回基板を交換して成長・測定しなくても 1 回の成長で温度・分圧などの成長条件を変えて系統的なデータを一度に収集できる点
- 3)表面再構成の状態も成長の速度過程やその結果成長された膜質にも影響を与えられられるため、安定して高品質な膜の成長を行うために必要な表面再構成の速度過程を明らかにした点

References

- [1] X. S. Jiang, A. R. Clawson, P. K. L. Yu: *J. Cryst. Growth* **124** (1992) 547.
- [2] S. Sudo, Y. Nakano, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, H. Komiyama, K. Tada: *Thin Solid Films* **313-314** (1998) 604.
- [3] T. Nakano, Y. Nakano, Y. Shimogaki: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 136.
- [4] M. Tabuchi, R. Takahashi, M. Araki, K. Hirayama, N. Futakuchi, Y. Shimogaki, Y. Nakano, Y. Takeda: *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) 250.
- [5] M. Tabuchi, H. Kyozu, M. Takemi, Y. Takeda: *Appl. Surf. Sci.* **216** (2003) 526.
- [6] J. J. Harris, D. E. Ashenford, C. T. Foxon, P. J. Dobson, B. A. Joyce: *Appl. Phys. A* **33** (1984) 87.
- [7] 福島 康之 : 修士論文, マテリアル工学専攻 (2002)
- [8] T. Nakano, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki: *J. Cryst. Growth* **272** (2004) 15.
- [9] I. V. Markov: *Crystal Growth for Beginners 2nd Edition* (World Scientific, 2004).
- [10] I. Kamiya, D. E. Aspnes, L. T. Florez, J. P. Harbison: *Phys. Rev. B* **46**, 24 (1992) 15894.
- [11] W. G. Schmidt, N. Esser, A. M. Frisch, and P. Vogt, J. Bernholc, F. Bechstedt, M. Zorn, Th. Hannappel, S. Visbeck, and F. Willig, W. Richter: *Phys. Rev. B* **61**, 24 (2000) R16335.
- [12] D. E. Aspnes, A. A. Studna: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 17 (1985) 1956.
- [13] LayTec: EpiRAS users manual
- [14] D. B. Graves, D. Humbird: *Appl. Surf. Sci.* **192** (2002) 72.
- [15] A. Strass, W. Hansch, F. Kaesen, G. Fehlauer, P. Bieringer, A. Fischer, I. Eisele: *Thin Solid Films* **321** (1998) 261.
- [16] I. Kamiya, L. Mantese, D. E. Aspnes, D. W. Kisker, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, S. Brennan: *J. Cryst. Growth* **163** (1996) 67.
- [17] M. Pristovsek, M. Zorn, M. Weyers: *J. Cryst. Growth* **262** (2004) 78.
- [18] J. R. Creighton, K. C. Baucom: *Surf. Sci.* **409** (1998) 372.
- [19] M. Zorn, T. Trepk, J. -T. Zettler, B. Junno, C. Meyne, K. Knorr, T. Wethkamp, M. Klein, M. Miller, W. Richter, L. Samuelson: *Appl. Phys. A* **65** (1997) 333.
- [20] T. Hannappel, S. Visbeck, M. Zorn, J. -T. Zettler, F. Willig: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 224.
- [21] F. Arciprete, C. Goletti, S. Almaviva, P. Chiaradia: *Surf. Sci.* **515** (2002) 281.
- [22] O. E. Tereshchenko, E. Placidi, D. Paget, P. Chiaradia, A. Balzarotti: *Surf. Sci.* **570** (2004) 237.
- [23] N. Esser, W. G. Schmidt, J. Bernholc, A. M. Frisch, P. Vogt, M. Zorn, M. Pristovsek, W. Richter, F. Bechstedt, Th. Hannappel, S. Visbeck: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 4 (1999) 1691.
- [24] M. Zorn, B. Junno, T. Trepk, S. Bose, L. Samuelson, J. -T. Zettler, W. Richter: *Phys. Rev. B* **60**, 16 (1999) 11557.
- [25] F. Reinhardt, J. Jönsson, M. Zorn, W. Richter, K. Ploska, J. Rumberg, K. Kurpas: *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 4 (1994) 2541.
- [26] K. Ploska, J. -Th. Zettler, W. Richter, J. Jönsson, F. Reinhardt, J. Rumberg, M. Pristovsek, M. Zorn, D. Westwood, R. H. Williams: *J. Cryst. Growth* **145** (1994) 44.

- [27] C. Kaspari, M. Pristovsek, W. Richter: *phys. stat. sol. (b)* **242**, 13 (2005) 2561.
- [28] P. J. Parbrook, K. B. Ozanyan, M. Hopkinson, C. R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, D. I. Westwood: *Appl. Surf. Sci.* **123/124** (1998) 313.
- [29] P. J. Parbrook, K. B. Ozanyan, M. Hopkinson, C. R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, D. I. Westwood: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3 (1998) 345.
- [30] 小宮山 宏 : 速度論 (朝倉書店, 1990)
- [31] M. Sugiyama, K. Kusunoki, Y. Shimogaki, S. Sudo, Y. Nakano, H. Nagamoto, K. Sugawara, K. Tada, H. Komiyama: *Appl. Surf. Sci.* **117/118** (1997) 746.
- [32] M. Sugiyama, O. Feron, S. Sudo, Y. Nakano, K. Tada, H. Komiyama, Y. Shimogaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 1642.
- [33] I. T. Im, H. J. Oh, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki: *J. Cryst. Growth* **261** (2004) 214.
- [34] M. Zorn, P. Kurpas, A. I. Shkrebtii, B. Junno, A. Bhattacharya, K. Knorr, M. Weyers, L. Samuelson, J. T. Zettler, W. Richter: *Phys. Rev. B* **60**, 11 (1999) 8185.
- [35] P. Vogt, K. Lüdge, M. Zorn, M. Pristovsek, W. Braun, W. Richter, N. Esser: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 4 (2000) 2210.
- [36] P. Wolfram, E. Steimetz, W. Ebert, N. Grote, J. -T. Zettler: *J. Cryst. Growth* **272** (2004) 118.
- [37] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, T. Suga: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2222.
- [38] T. R. Chung, L. Yang, N. Hosoda, H. Takagi, T. Suga: *Appl. Surf. Sci.* **117-118** (1997) 808.
- [39] A. Krost, R. F. Schnabel, F. Heinrichsdorff, U. Rossow, D. Bimberg, H. Cerva: *J. Cryst. Growth* **145** (1994) 314.
- [40] T. Nishinaga: *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 1410.
- [41] D. Zubia, S. H. Zaidi, S. D. Hersee, and S. R. J. Brueck: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 3514.
- [42] R. Ginige, B. Corbett, M. Modreanu, C. Barrett, J. Hilgarth, G Isella, D Chrastina, H. von Känel: *Semicond. Sci. Technol.* **21** (2006) 775.
- [43] Y. Furukawa, H. Yonezu, K. Ojima, K. Samonji, Y. Fujimoto, K. Momose, K. Aiki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 528.

Related publications

Journals

Surface adsorption layer

- [1] M. Deura, M. Sugiyama, T. Nakano, Y. Nakano, Y. Shimogaki: “Kinetic Analysis of Surface Adsorption Layer in GaAs(001) Metalorganic Vapor Phase Epitaxy by *In situ* Reflectance Anisotropy Spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 10A (2007) 6519.
- [2] M. Sugiyama, H. Z. Song, M. Deura, Y. Nakano, Y. Shimogaki: “Impact of Atomistic Surface Structure on Macroscopic Surface Reaction Rate in MOVPE of GaAs”, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**(4) (2007) H123.

III/V on Si

- [3] T. Hoshii, M. Deura, M. Sugiyama, R. Nakane, S. Sugahara, M. Takenaka, Y. Nakano, S. Takagi: “Epitaxial lateral over growth of InGaAs on SiO₂ from (111) Si micro channel areas”, *Phys. Stat. Sol. (a)* (accepted).

International conferences

Surface adsorption layer

- [4] M. Deura, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, Y. Nakano: “Kinetics of surface adsorption layer on GaAs and InP studied with *in situ* RAS”, 12th European Workshop on MOVPE, G9 (2007).
- [5] M. Sugiyama, M. Deura, H. Z. Song, Y. P. Wang, Y. Shimogaki, Y. Nakano: “Effect of atomistic surface structure on the macroscopic surface reaction rate constants for GaAs and InP”, 12th European Workshop on MOVPE, D8 (2007).

III/V on Si

- [6] T. Hoshii, M. Deura, M. Sugiyama, R. Nakane, S. Sugahara, M. Takenaka, Y. Nakano, S. Takagi: “Control of Lateral and Vertical Selective Area Growth of InGaAs on (111) Si Substrates using MOVPE for III-V FET Applications”, 2007 International symposium on Compound Semiconductor, TuB LN-3 (2007).
- [7] T. Hoshii, M. Deura, M. Shichijo, M. Sugiyama, S. Sugahara, M. Takenaka, Y. Nakano, S. Takagi: “Formation of InGaAs-On-Insulator Structures by Epitaxial Lateral Over Growth from (111) Si”, 2007 International Solid State Devices and Materials, F-1-5 (2007).

Domestic conferences

Surface adsorption layer

- [8] 出浦 桃子, 杉山 正和, 霜垣 幸浩, 中野 義昭: 「GaAs および InP の MOVPE における表面吸着層の速度過程比較」第 39 回化学工学会秋季大会, L303 (2007)
- [9] 杉山 正和, 出浦 桃子, 宋 海政, 王 云鵬, 霜垣 幸浩, 中野 義昭: 「MOVPE における表面反応速度と表面原子構造の関係」第 39 回化学工学会秋季大会, L306 (2007)
- [10] 出浦 桃子, 杉山 正和, 霜垣 幸浩, 中野 義昭: 「MOVPE における表面吸着層モデルに基づく GaAs

および InP の表面反応解析」第 68 回応用物理学会学術講演会, 8a-H-4 (2007)

- [11] 出浦 桃子, 杉山 正和, 霜垣 幸浩, 中野 義昭:「GaAs および InP MOVPE における表面吸着層の速度論的解析」第 26 回電子材料シンポジウム, J7 (2007)
- [12] 杉山 正和, 出浦 桃子, 宋 海政, 王 云鵬, 霜垣 幸浩, 中野 義昭:「巨視的な表面反応速度定数と原子論的な表面構造の対応」第 26 回電子材料シンポジウム, J8 (2007)
- [13] 出浦 桃子, 杉山 正和, 中野 貴之, 霜垣 幸浩, 中野 義昭:「*In situ* RAS を用いた GaAs-MOVPE におけるサブサーフェスの速度論的解析」第 54 回応用物理学関係連合講演会, 30a-Q-1 (2007)
- [14] 出浦 桃子, 杉山 正和, 中野 貴之, 中野 義昭, 霜垣 幸浩:「GaAs-MOVPE における表面吸着層の *in situ* 観察および解析」化学工学会第 72 年会, R120 (2007)
- [15] 出浦 桃子, 杉山 正和, 中野 貴之, 霜垣 幸浩, 中野 義昭:「*In situ* RAS を用いた GaAs-MOVPE におけるサブサーフェスの観察」第 67 回応用物理学会学術講演会, 29a-B-1 (2006)

III/V on Si

- [16] 出浦 桃子, 星井 拓也, 杉山 正和, 中根 了昌, 竹中 充, 菅原 聡, 高木 信一, 中野 義昭:「微小領域選択 MOVPE における Si 上 InGaAs の横方向成長に対する Ga 組成の影響」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008)
- [17] 星井 拓也, 出浦 桃子, 杉山 正和, 中根 了昌, 菅原 聡, 竹中 充, 中野 義昭, 高木 信一:「微小領域選択成長による Si(111)基板上への InAs ピラーの形成」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008)
- [18] 杉山 正和, 出浦 桃子, 星井 拓也, 山本 剛久, 幾原 雄一, 田尻 寛男, 坂田 修身, 木村 滋, 中根 了昌, 竹中 充, 菅原 聡, 高木 信一, 中野 義昭:「微小領域選択 MOVPE により作製した Si (111)面上 InGaAs の構造解析」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008)
- [19] 出浦 桃子, 星井 拓也, 杉山 正和, 中根 了昌, 菅原 聡, 竹中 充, 高木 信一, 中野 義昭:「微小領域選択成長による Si 上 III/V 化合物半導体層の形成」化学工学会第 73 年会 (2008)
- [20] 出浦 桃子, 杉山 正和, 星井 拓也, 中根 了昌, 竹中 充, 菅原 聡, 高木 信一, 中野 義昭:「Si 上 III/V 族化合物半導体の選択 MOVPE における初期核発生過程の観察と制御」第 68 回応用物理学会学術講演会, 7p-E-14 (2007)
- [21] 星井 拓也, 出浦 桃子, 杉山 正和, 中根 了昌, 菅原 聡, 竹中 充, 中野 義昭, 高木 信一:「微小孔を介した Si 基板上 InGaAs 成長におけるモフォロジー向上」第 68 回応用物理学会学術講演会, 7p-E-13 (2007)
- [22] 出浦 桃子, 杉山 正和, 星井 拓也, 菅原 聡, 高木 信一, 中野 義昭:「Si 上高品質 III/V 族化合物半導体薄膜形成に向けた MOVPE バッファ層の初期成長過程観察」第 54 回応用物理学関係連合講演会, 30p-Q-3 (2007)

他, 本研究に直接関係しない共著 4 件.

Acknowledgment

本研究の遂行にあたり、多くの方にお世話になりましたので、ここでお礼申し上げます。

指導教員である中野 義昭 教授は、日常生活において温かく見守って励ましてくださり、打ち合わせの機会には的確なご指摘とご意見をくださいました。

杉山 正和 准教授は、ご自身がお忙しい中、その合間を縫って夜遅くまで、実験や装置メンテナンスに付き合ったり相談に乗ったりしてくださいました。また、本研究において理論的に根幹をなす、反応工学・速度論などの化学工学の知識を惜しみなく丁寧に与えてくださいました。初めての論文執筆や学会発表においても、文章添削や資料の作り方のこつなども教えていただきました。

霜垣 幸浩 准教授は、本研究の前任者である中野 貴之 氏の指導教員でいらっしゃる、他専攻ながら結晶成長に関する打ち合わせで様々なご意見をいただき、研究に対する姿勢も含めて大変勉強になりました。

種村 拓夫 講師、肥後 昭男 助教、久保田 雅則 助教からは、それぞれ結晶成長とは異なる専門分野の見地から、本質的なご質問やご意見をいただきました。久保田助教には、Si 上 InGaAs 成長での微小成長領域パターン作製に必要なフォトリソグラフィのためのマスクを作ってくださいました。

その他、中野・杉山・種村研究室メンバーの皆様には、装置メンテナンスにご協力いただいたり、有意義な議論を交わしていただいたりしました。1日の大半をともに過ごす仲間としても親しくしてくださいました。

Si 上 InGaAs 成長に関しては、高木 信一 教授、竹中 充 講師、星井 拓也 氏とともに仕事をさせていただき、Si と化合物の違いを目の当たりにして貴重な経験ができました。特に星井氏とはこのテーマに関して常に共同作業を行い、結晶成長の難しさを共感しました。

他にも、家族や友人をはじめ多くの方々にお世話になりました。2年間健やかに研究に励めたのは皆様のおかげであると実感しております。心より感謝申し上げます。

本研究にはまだ多くの課題や目標が残っております。今後これらの課題を少しでも解決することができればと思います。