

# 修士論文

Si(111)上 InGaAs エピタキシャルマイクロディスクに関する  
高均一成長法と電極形成プロセスの確立

**Highly-Uniform Growth and Wiring Process  
Development for the InGaAs  
Epitaxial Microdiscs on Si(111) Substrate**

平成 23 年 2 月 9 日提出

指導教員： 杉山 正和 准教授

工学系研究科 電気系工学専攻

学生証番号： 37-096458

提出者： 近藤 佳幸



# 目次

第一章 序論 .....	1
1.1 集積回路の発展と本研究の位置付け.....	1
1.2 III-V 族化合物半導体の集積.....	2
1.2.1 集積方法 .....	2
1.2.2 成長材料 .....	3
1.3 課題と対策.....	4
1.3.1 初期核発生 .....	4
1.3.2 形状均一化と薄膜形成.....	4
1.3.3 電気特性評価 .....	4
1.4 第一章のまとめ.....	5
第二章 結晶成長 .....	6
2.1 有機金属気相成長(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) .....	6
2.2 選択成長 .....	7
2.2.1. Micro Channel Epitaxy .....	7
2.2.2. 微小領域選択成長 (Micro-Channel Selective Area Growth) .....	9
2.3 多段階成長 .....	11
2.3.1. InAs 成長.....	11
2.3.2. InGaAs 成長 .....	12
第三章 実験と測定 .....	14
3.1 実験手順 .....	14
3.1.1. 基板加工および洗浄 .....	14
3.1.2. MOVPE 成長 .....	14
3.1.3. 結晶解析 .....	15
3.2 射入射光による初期核発生の <i>in situ</i> 観察.....	16
3.2.1. 誘導期 .....	16
3.2.2. <i>in situ</i> 観察装置.....	17
第四章 V 族原料先行供給処理 .....	19
4.1 InAs 結晶成長への影響.....	19
4.1.1. InAs 初期核発生への影響.....	19
4.1.2. InP 成長.....	21
4.2 基板表面状態への影響.....	22
4.2.1. Si 基板上の表面エネルギーと接触角測定.....	22
4.2.2. Si 基板上の被覆原子とその量 .....	23
4.3 第四章のまとめ.....	25
第五章 InAs 成長 .....	26
5.1 原料分圧依存性 .....	26

5.1.1.	TMIn 分圧依存性 .....	26
5.1.2.	TBAs 分圧依存性 .....	30
5.2	V/III 比依存性 .....	32
5.3	原料分圧変調成長 .....	34
5.4	SiO <sub>2</sub> マスク膜厚依存性 .....	38
5.5	成長領域径依存性 .....	39
5.5.1.	成膜種取り込み量のパターン径依存性 .....	39
5.5.2.	1 μm パターン基板を用いた原料分圧変調成長 .....	42
5.6	第五章のまとめ .....	46
第六章	InGaAs 成長 .....	48
6.1	InGaAs 結晶の高横/縦比成長 .....	48
6.1.1.	異なる初期 InAs 核形状における InGaAs 成長 .....	48
6.1.2.	高 V/III 比 InGaAs 成長 .....	50
6.2	Si 表面完全被覆 InAs 核からの InGaAs 成長 .....	52
6.3	InGaAs 島上での量子井戸成長 .....	56
6.3.1.	GaAs 障壁層 .....	57
6.3.2.	Ga-rich InGaAs 障壁層 .....	59
6.4	第六章のまとめ .....	62
第七章	電気特性評価サンプル作製プロセス .....	63
7.1	作製プロセス概要 .....	63
7.2	電極パターン .....	65
7.3	電極形成プロセス .....	66
7.3.1.	アライメントマーク加工 .....	66
7.3.2.	絶縁膜堆積 .....	66
7.3.3.	コンタクト窓開口 .....	67
7.3.4.	ウェットエッチング法による電極形成 .....	68
7.3.5.	ドライエッチングによる電極形成 .....	70
7.3.6.	リフトオフ法による電極形成 .....	71
7.4	第七章のまとめ .....	73
第八章	結論 .....	75
Appendix I	基板加工手法 .....	76
A1.1	Si 基板の熱酸化方法 .....	76
A1.2	リソグラフィ .....	76
A1.2.1.	フォトリソグラフィ .....	76
A1.2.2.	電子線リソグラフィ .....	77
Appendix II	核発生理論 .....	78
A2.1	液滴形成における過飽和度と原料分圧の関係 .....	78
A2.2	球状核発生の臨界核半径と臨界エネルギー .....	79
A2.3	平坦基板上での半球状核発生 .....	80

A2.4	接触角の導出.....	81
Appendix III	ホール測定理論 .....	82
A3.1	Hall Effect.....	82
A3.2	van der Pauw method.....	82
A3.3	測定手順 .....	84
A3.3.1.	抵抗測定 .....	84
A3.3.2.	ホール測定.....	84
参考文献	.....	85
本研究による学会発表等	.....	87
謝辞	.....	90



# 第一章 序論

## 1.1 集積回路の発展と本研究の位置付け

1947年に世界で最初のトランジスタがBell研のShockleyらによって発明されて以来、半導体製品は目覚ましい発展を遂げている。当初はGeを用いた点接触型のものであったが改良を重ねて接合型のバイポーラトランジスタが生み出された [1,2]。そして1960年代にSiを基板としたMOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)が登場するとその低消費電力、長寿命に加えて飛び抜けたスケーラビリティに注目が集まり、それまで真空管に頼ってきた整流素子、電流増幅回路等は次々と半導体トランジスタがその役目を取って代わった。さらにプロセス技術の発展に合わせてトランジスタの他にも抵抗やコンデンサを1つの基板にモノシック集積した集積回路(Integrated Circuit: IC)が発明された。技術の進歩とともに集積度は向上しICはLSI (Large Scale Integration)と呼ばれるようになり、今日では高い集積度を形容するためVeryやUltraを接頭につけてVLSI, ULSIなどと呼ばれている。

集積回路の性能向上はスケーリング則に従ってなされている[3]。これは表1-1に示す通りトランジスタのサイズを小さくだけで性能が向上するものであり、今日まで発展を遂げてきた礎となっている。1965年にインテル社のMooreが”24ヶ月で同面積に2倍のトランジスタを集積できる”[4]と宣言した通り、サイズの縮小化は今日も集積技術の発展に伴って加速度的に進んでいる。現在ではそのチャネル長が32nmと原子100個分程度のものが製品化されており[5]、16nm世代やそれ以下の世代の研究・開発も進んでいる。しかし素子サイズが原子数で数えられるオーダーになっているため短チャネル効果や性能のばらつき[6]といった問題が顕著になり、縮小化はより難しくなっている。最新の半導体ロードマップ[7]にも示されている通り次世代のトランジスタを作り出すためには三次元構造やhigh-k絶縁膜などのような新材料の導入を取り入れなければならない。その新材料方法の一つとして挙げられているのがIII-V族化合物半導体をn型MIS(MOS)FETのチャネル層に用いる手法である[8]。

トランジスタは小さなドレイン電圧でどれだけドレイン電流が得られるかで性能が決定する。MOSトランジスタの飽和領域でのドレイン電流は式(1)のように表すことができ[9]、スケーリング則はこれの中で $L_g$ を小さくすることでドレイン電流を大きくとってきた。

$$I = \frac{W_g}{L_g} \mu C_{ox} \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad (1)$$

本研究で着目するIII-V族化合物半導体は表1-2に示す通りSiに比べて電子移動度 $\mu_e$ が極めて大きいため、同じサイズの素子であっても遥かに高い性能を発揮できると期待される。実際にGaAs基板を用いたHigh Electron Mobility Transistor (HEMT)は高周波動作に優れており、既に携帯電話等に実用化されている[10]。しかしGaAs基板はSi基板のように大口径かつ低価格での供給ができない。更にIII-V族化合物半導体は一般に正孔移動度に関してSiと同程度、またはそれ以下のためp型素子においては高い性能が期待できず、ロジック回路として実用化される見込みはない。そこで高正孔移動度材料であるGeや歪みSiなどをp型FETに利用する方法が提案されており、本研究とは別に調査が進んでいる[11]。この”III-V族化合物半導体とGe、歪みSiの同時使用”方法ではn型領域、p型領域に異なる材料を使うことになるため異種基板上の集積が必須である[12]。そのため本研究では安価・大口径生産可能・現行のプロセス技術を継承といった利点が活かせるSi基板を採用し、図1-1:のようなMIS(Metal Insulator Semiconductor)FETの作製を目的としたSi上III-V族化合物半導体の集積

に関する調査を行う。

表 1-1 Dennard らのスケーリング則による素子性能の変化[3]

スケーリング項目	パラメータ	スケーリングファクター
デバイスサイズ	$t_{ox}, W_g, L_g$	$1/k$
ドーピング密度	$N$	$k$
電源電圧	$V_{DD}$	$1/k$
電流	$I$	$1/k$
ゲート容量	$C_{ox}$	$1/k$
1 素子あたりの遅延時間	$\tau$	$1/k$
1 素子あたりの消費電力	$P$	$1/k^2$

表 1-2: 各半導体における物性代表値 [13]

材料	電子移動度 $\mu_e$ [ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]	正孔移動度 $\mu_h$ [ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]	格子定数 $a$ [ $\text{\AA}$ ]	線熱膨張係数 [ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	バンドギャップ $E_g$ [eV]
Si	1880	450	5.43	2.4	1.11
Ge	4000	1500	5.66	5.5	0.66
GaAs	8500	420	5.65	6.0	1.43
InAs	33000	460	6.06	5.19	0.36
InSb	100000	1700	6.48	5.04	0.18

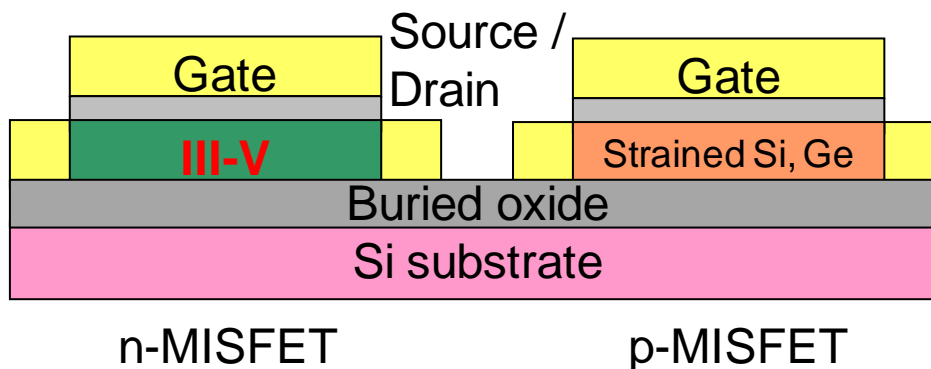


図 1-1: 本研究で目的とする n-MISFET と p-MISFET の概略図

## 1.2 III-V 族化合物半導体の集積

### 1.2.1 集積方法

集積方法として大きく分けて結晶成長と貼り合わせが挙げられるが、基板上で部分集積させたい点、III-V 族半導体には Si のような大口径基板が存在しない点を考慮して結晶成長を採用した。結晶成長方法としては主に分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)と有機金属気相成長法(Metal-Organic Vapor Phase



Epitaxy: MOVPE)が挙げられる. ここでは後者のほうが大面積・大量生産性に優れており, 特にヘテロ成長で重要とされる核発生制御に向いているため本研究では MOVPE 法によって結晶成長を行った. MOVPE 法の原理に関しては第 2 章で詳細を述べる.

Si 基板上の III-V 族化合物半導体の成長は 1980 年代から研究がなされているが未だ実用化までには至っていない. その問題点として挙げられるのが主に基板と格子定数の違い, 熱膨張係数の違い, 極性の有無である [14]. 電子移動度の高い代表的な材料として GaAs, InAs 等が挙げられるが, 不整合度は最低でも 5% と比較的高く格子整合させて集積することは難しい. さらに成長中は基板が数百度もの高温になるため, 適切に結晶が成長できたとしても室温まで冷えた際に熱膨張係数差によって結晶に応力がかかり, 欠陥や転位が発生してしまう. また Si は単一元素のため極性をもたないが化合物は複数元素から成るため, 結晶の(111)方向と(-1-1-1)方向において III 族の層(A 面)と V 族の層(B 面)という極性の区別がある. そのため基板表面に単一原子ステップが存在したまま成長させると A 面同士または B 面同士が隣接してしまう. これは Anti Phase Domain(APD)と呼ばれる欠陥であり, 上記の転位・欠陥と同様に結晶の性能を劣化させる原因となる [15]. これらの問題に対して本研究では図 1-2 のような SiO<sub>2</sub> マスクを Si (111)基板上に形成し, 選択成長及び横方向成長することによって転位密度の低減を行った. 詳細は第 2 章で取り扱う.

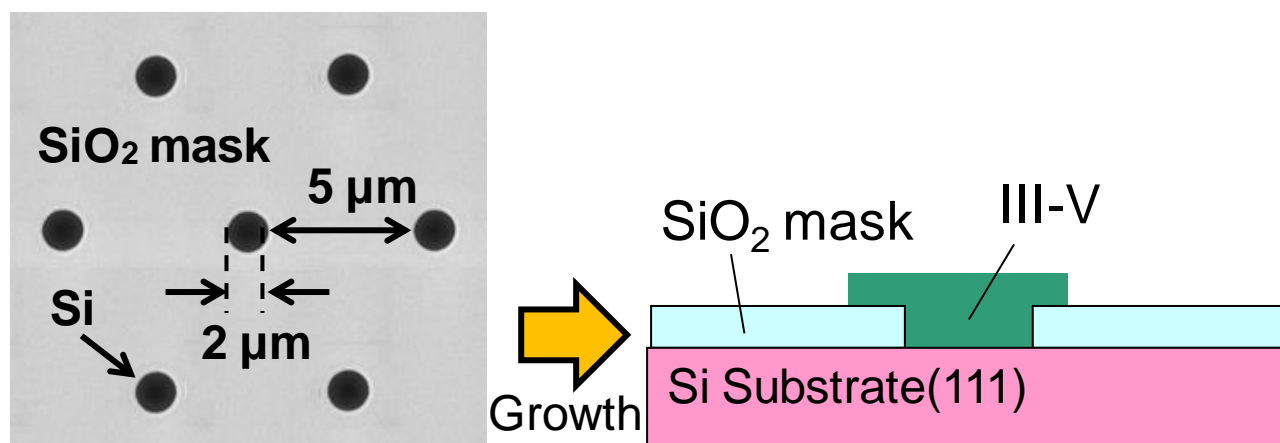


図 1-2: 本研究で扱う選択成長の SiO<sub>2</sub> マスクパターンと成長後の基板断面の概略図

### 1.2.2. 成長材料

本研究で Si (111)基板上に成長する材料は InGaAs である. 特に In 組成 53%の InGaAs は InP 基板と格子整合するため, InP 上 InGaAs 成長の研究が多くなされており特性がよく知られている. 表 1-2からも InGaAs は電子移動度が十分高いことが期待できる. InGaAs より電子移動度の高い材料は InAs や InSb などが挙げられるが, これらはバンドギャップが比較的小さく熱雑音に弱いためロジック回路には不向きであると考えられている. 一方 GaAs は Si より 0.3 eV だけ高い 1.4 eV という高さのバンドギャップをもっているため, InGaAs では Ga 組成を変えてバンドギャップを適切な大きさに調整できる. しかし前述のように InGaAs は Si (111)上での核発生制御が難しく, 高品位な結晶を成長させることは困難であることが過去の研究からも判明している. そこで本研究では核発生制御が InGaAs よりも容易な InAs を始めに成長させ, 後に InGaAs 成長へ移行する多段階成長法 [16]を採用した.

## 1.3 課題と対策

### 1.3.1. 初期核発生

Si 基板上での異種材料の成長は 1.2.1 節で挙げた通り基板と成長層で各物理量が異なるため非常に難しい。特に成長初期では格子定数の違いから初期核形成が起こるため、適切に処理しなければ核同士の合体によって転位密度は簡単に増大してしまう。そのため選択成長させる際に”全ての成長領域において発生させる核を一つだけにする”条件が必要である。また長時間成長後の結晶形状均一性を高めるために”全ての成長領域において同時に核発生を起こす”条件も必要と言える。これらに関わる要素は Si 基板表面の状態と成長環境(温度, 原料分圧, V/III 比等)であり, 本研究では特に基板表面の状態と原料分圧に焦点を当てて適切な成長条件を追求する。また適切な条件を探す際に必要となるのが核発生の *in situ* (その場) 観察である。本研究では基板に対して入射角約 20°の射入射光強度を観察することで成長中の基板表面状態の観察を行い, 成長初期における最適な条件の検討を行った。

### 1.3.2. 形状均一化と薄膜形成

前述の通り InGaAs は Si (111)表面で核発生制御が難しく, InAs に比べて同一成長領域内で複数個の核が発生し易い。そのため InAs で各成長領域内に単一の核を形成できたとしても, Si 表面の被覆が不十分なまま InGaAs 成長に移行すると新たに核発生が起きてしまう。そのため複数の島からの合体を防ぐためには InAs 成長段階で Si 表面を完全に覆わなくてはならない。

また課題は単一ドメイン結晶の形成だけではない。デバイス化を考慮した場合, 結晶の高さは後のプロセスに大きく影響する。例を挙げると結晶側面の絶縁性を確保するのが難しくなる点や, リソグラフィの際にパターンがぼやけてしまう点が挙げられる。また Si デバイスはイオン打ち込み等によって 100 nm 程度の Channel 層を形成している一方, 本研究では InGaAs 成長時に Di-Methyl-Zinc (DMZn)を供給することで p-InGaAs の成長を想定している。そのため InGaAs 島の高さが Channel 層の厚さとなり本研究前では 400 nm 程度となっていた。このように InGaAs 層厚が現状の Si デバイスの Channel 層厚より数倍以上大きいと現状のゲート電圧では電界密度が小さくなりやすく反転動作の制御が不安定となる。また InP 上に格子整合する In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As は Si よりもバンドギャップや誘電率が低いいため短チャネル効果が起きやすく S/D 間の絶縁性も保証できないと言われており [17,18], 本研究によって得られる InGaAs 結晶もその類である。そのため(111)方向の成長速度を可能な限り抑えなくてはならない。層厚として 100 nm を目標にすると得られる結晶の横/縦比は 50 より大きくするのが望ましい。しかし InAs はナノワイヤ状に成長しやすく本研究の目的に反した成長特性を持っているため InAs 成長量は可能な限り少ないほうがよい。そのためには MOVPE における成長条件の最適化だけでなくマスクパターンの再検討も必要と言える。

そこで InAs 成長に関して 1) Si 表面を完全に被覆する, 2) (111)方向の成長を抑える(高横/縦比成長) を実現するため成長条件と成長領域径の検討を行い更にそれに続く InGaAs 成長への影響を調べた。

### 1.3.3. 電気特性評価

本項目は前任者によって既に調査がなされている[15]。しかし電極形成プロセスにおいてリソグラフィのアライメント効率が非常に悪い点, 電極蒸着方法が確立できていない点, 特性評価が十分出来ていない点に課題が残っているため本研究で電極形成プロセスの再検討を行った。

リソグラフィ方法はアライメント精度を向上させるため, フォトリソグラフィから電子線リソグラフィに変更した。それに伴い DRIE(Deep Reactive Ion Etching)による Si ウェハ上のアライメントマーク作製をプロセス項目に追加した。

また電極形成については [19]にて混酸アルミ液で Al をエッチングしていたが, InGaAs 島も溶けてしまうためエッチャントを TMAH(tetra-methyl-ammonium hydroxide)に変更する方法や Cl<sub>2</sub>によるドライエッチング, リフトオフで配線する方法を行った.

#### 1.4 第一章のまとめ

以上を踏まえて本論文では Si 基板上の InGaAs 結晶の成長からその電気特性評価まで包括的に行った結果を報告する. まず第二章で MOVPE 法の原理と本研究において Si 上 InGaAs を高品位に成長させる方法である ”微小領域選択成長”, “多段階成長” について説明する. 第三章では実験手順と結晶解析装置の原理説明, 核発生の *in situ* 観察方法について説明する. 第四章から第七章ではそれぞれ V 族原料先行供給による成長前処理, InAs 成長, InGaAs 成長, 電気特性評価に関する実験結果とその考察を述べる. そして最後に第八章で本研究における結論をまとめる.

なお本論文で表す「初期核」とは便宜上用いているものであり, 第 3 章で説明する *in situ* 観察装置で観測可能な大きさになった島を指している. そのサイズは高さ, 幅ともに数十~数百 nm 程度であり, 他の文献で用いられている初期核とは必ずしも同意ではないことを明示しておく.

## 第二章 結晶成長

この章では Si 上における III-V 族化合物半導体を成長させる方法として本研究で採用した MOVPE 法についての原理と”微小領域選択成長”, ”多段階成長”について説明する. まず 2.1 節では結晶成長方法である MOVPE 法について説明する. 次に微小領域選択成長の元となった Nishinaga らの Micro Channel Epitaxy (MCE) 法[20] について触れ, 2.3 節で MCE の改良案である微小領域選択成長について説明する. その後 2.4 節では微小領域選択成長法を用いた InGaAs 成長において, 各成長段階で原料供給量を変調する多段階成長について説明する.

### 2.1 有機金属気相成長(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)

図 2-1 に装置の概略図を示す. MOVPE 法は MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) とも呼ばれるように気相で過飽和状態にある原料ガスを高温の反応炉に導入して化学反応を起こさせ, 基板上で結晶成長する手法である. 成長できる材料は主に GaAs や InAs, InP またはその混晶といった As, P 系の電子・光デバイス材料や, GaN のような LED 業界の躍進に貢献した窒化物半導体である. 原料は金属元素や V 族元素の有機化合物を使用しており, 例として本研究では Tri-methyl-gallium (TMGa:  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ), Tri-methyl-indium (TMIn:  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ ), Tertiary-butyl-arsine (TBAs:  $(\text{CH}_3)_3\text{CAsH}_2$ ), Tertiary-butyl-phosphine (TBP:  $(\text{CH}_3)_3\text{CPH}_2$ )を使用している. これら有機原料の多くは常温で液体であるため, 結晶成長するには恒温槽内に設置した専用の容器(バブラ)の中に入れ, 水素等のキャリアガスによるバブリングをすることで原料をキャリアガスに溶けこませて反応炉へ運ぶ. また常温で気体の原料は硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ ), シラン( $\text{SiH}_4$ ), アンモニア( $\text{NH}_3$ )等が挙げられるが, これらはガスボンベから装置内に導入し, キャリアガスによって希釈された後で反応炉に導入される. 高温の反応炉に導入された原料は熱分解反応を伴って気相拡散し, 基板表面に吸着する. 吸着した原料(成膜種)はさらに基板上を表面拡散して結晶に取り込まれるか, 取り込まれずに気相へ脱離する.

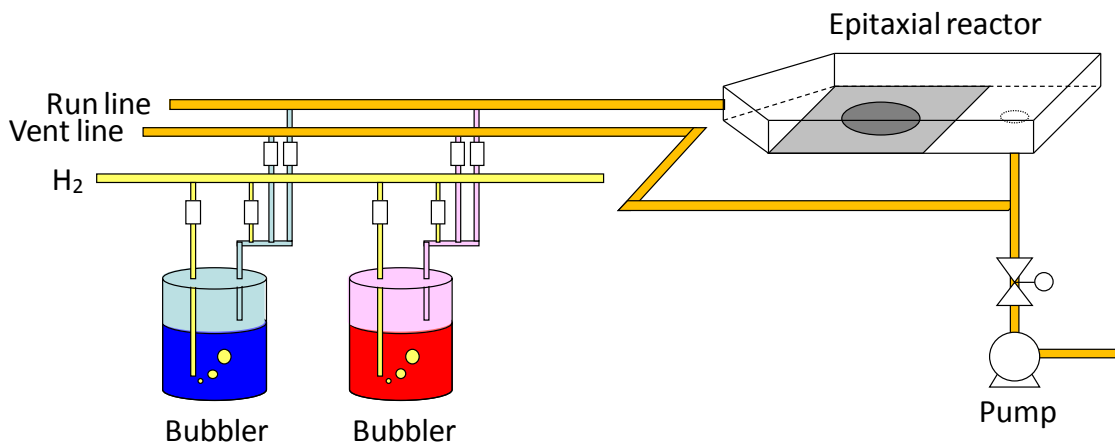


図 2-1: MOVPE 装置の概略図

本研究において使用した MOVPE 装置(AIXTRON 製 AIX200/4)は図 2-2 のように水平型サセプタを導入する

形になっており、最大で4インチのウェハを1枚分収容することができる。これは研究用に特化した形状であるが、この装置とは別に産業用には6インチウェハを6枚収容できるものや2インチウェハを49枚収容できる装置も存在する[21]。このような大型の装置も見られるように MOVPE 法は大面積・大量生産性に特化している。その理由として挙げられるのが、結晶成長に必要な原料の過飽和度が反応炉の大きさに左右されず容易に得られる点にある。特に MBE 法では原料となる分子の平均自由行程を大きくするため高真空環境が必要となるので、MOVPE 程の反応炉の大型化は原理上不可能である。また本研究では Si 基板上に異種材料である InGaAs をヘテロ成長するため、成長初期ではホモ成長のように層状成長でなく Straski-Krastanov 型(SK 型)[22]の成長が起こる。そのため核発生を制御することが高品位な結晶を得るための必須条件と言え、すなわち原料の過飽和度制御が重要となる。MOVPE 法はキャリアガスの流量を制御することで原料分圧の制御が容易にできるので過飽和度制御にも有効な手段であり、本研究に適した成長方法だと言える。

加熱部は 1200 kW の IR ランプを 6 本使用するようになっており、基板を乗せるサセプタ内部の熱電対によって温度制御を行っている。熱電対の位置上、成長中の基板温度は装置に表示される温度より低いと考えられるが、本論文では便宜上で装置に表示された温度を基板温度として扱う。

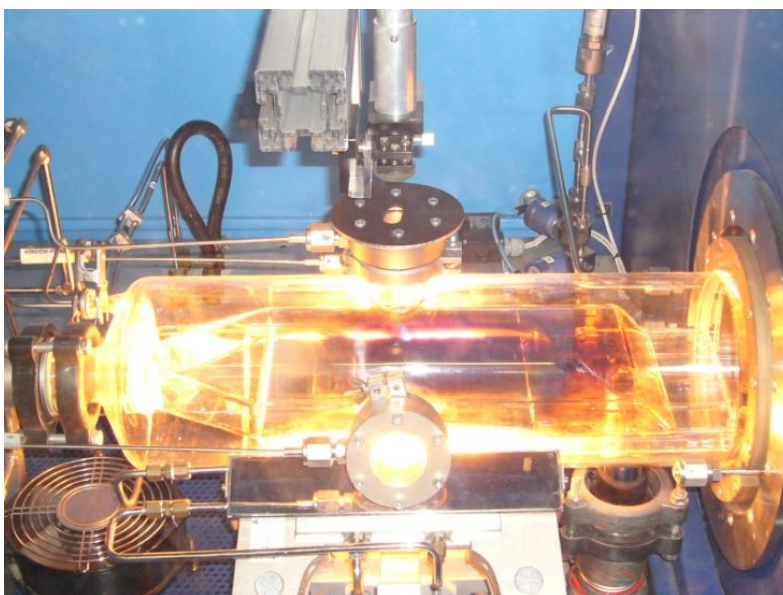


図 2-2: 本研究で使用した AIX200/4 のリアクタ外観図

## 2.2 選択成長

### 2.2.1. Micro Channel Epitaxy

異種基板上の成長方法においてよくある手法の一つとして低温バッファ層を始めに成膜する方法がある[15]。低温条件下では臨界核半径が小さいため、この方法を用いると成長初期に基板表面を核で覆うことができ、比較的早い段階で平坦膜成長モードへ以降することができる。更にこの層をアニールすることでバッファ層に発生した転位は移動・結合し、転位密度は減少するとともに欠陥も消滅させることができる。また初期核の大きさが小さいため APD サイズも小さく消滅させやすい。このバッファ層の上にエピタキシャル成長することで直接成長するよりも転位密度の小さな膜を得ることが可能である。しかしこの方法では熱膨張係数差を特に配慮していないため、降温過程での転位発生からは逃れることができない。これを解決できる可能性を持っているのが選択成長と横方

向成長である。

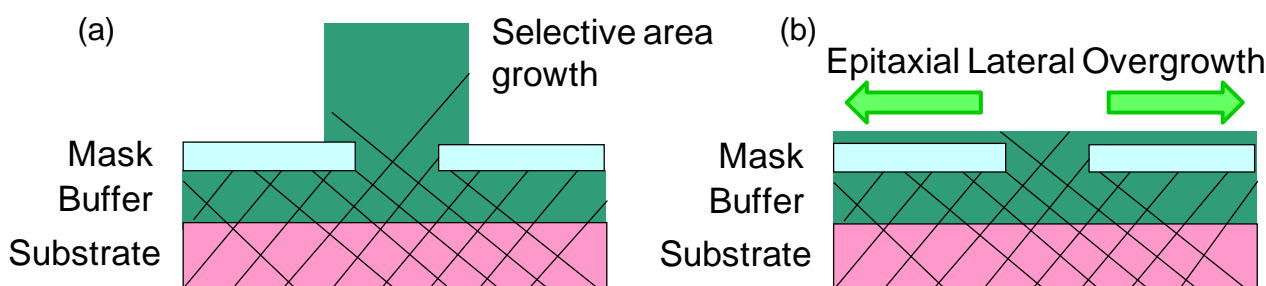


図 2-3: 選択成長における低転位結晶形成の仕組み

選択成長とは基板上に成長層と不活性の材料を形成させることで結晶成長させる領域を制限する手法である。図 2-3 (a)のように面方位に対して垂直ではない misfit 転位や APD は成長するにつれて結晶の側面に向かうため、結晶表面近傍では比較的転位密度が低いと考えられる。特に成長領域面積が小さいものは熱膨張係数の差による影響が少ないため、Wire 状に縦方向成長すると比較的高品位な結晶が得ることができる。また図 2-3 (b)のように基板面方位の成長を抑えて、マスク領域上で横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO)を促進させることで基板の格子情報を伝えつつ高品位な結晶の薄膜が得ることができる。これは縦方向の成長を(001)面や(111)面のような低指数面の形成によって抑え、横方向の成長は結晶側面に低指数面が出ないように成長領域を選ぶことによって実現できると言われている[15]。ここで言われる低指数面はステップやキンクの密度が非常に少なく、原料が結晶表面に取り込まれにくいことを意味する。

Nishinaga らは Si (111)基板上に MBE で GaAs アモルファスバッファ層を積んだ後、SiO<sub>2</sub> マスクを蒸着してラインシードと呼ばれるライン状の選択成長領域を形成した。その後 LPE 法によって GaAs を横方向成長させることで転位密度の低い GaAs 結晶を得ることに成功した[23]。この手法は当時 ELO 法と呼んでいたが、後に Micro Channel Epitaxy (MCE)と名付けられた。図 2-4 はその成長後に KOH で表面をエッチングした後の結晶の様子である。ラインシード領域のみ転位があり、ELO 領域には無転位であることが分かる。ラインシード上の転位は熱膨張係数の差による応力からできたものだと考えられているため、転位が視覚化されていない ELO 領域は熱膨張係数の差に影響されにくいと言える。また図 2-5 は MOVPE 法で Si(001)基板上 GaAs の MCE を行った結果の断面 TEM 像にあるとおり SiO<sub>2</sub> マスクが効果的にアモルファス層からの転位伝搬を防いでいることが分かる。

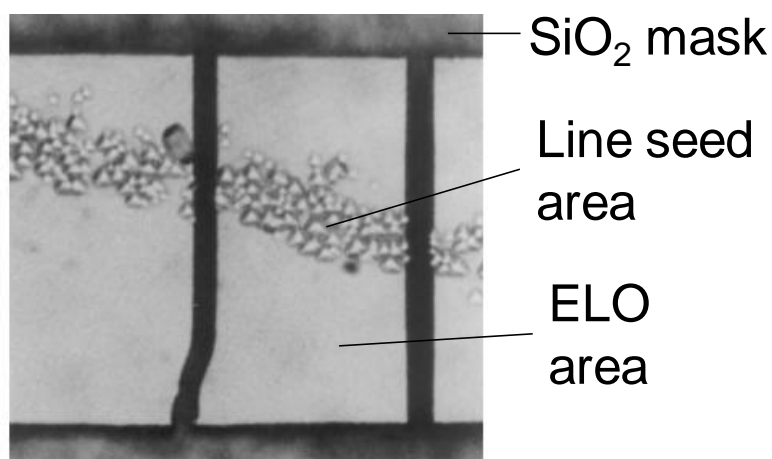


図 2-4: MCE 法によって GaAs 上に選択ホモ成長した GaAs 結晶の上から見た様子

以上のように異種基板上での MCE はヘテロエピタキシャル成長を行う上で非常に有力な成長方法であること

を示した. この方法は CVD 法によって成長できる結晶であればどんな材料でも応用できる点も利点があるため, 近年では GaAs 系以外の材料でも応用されている[24].

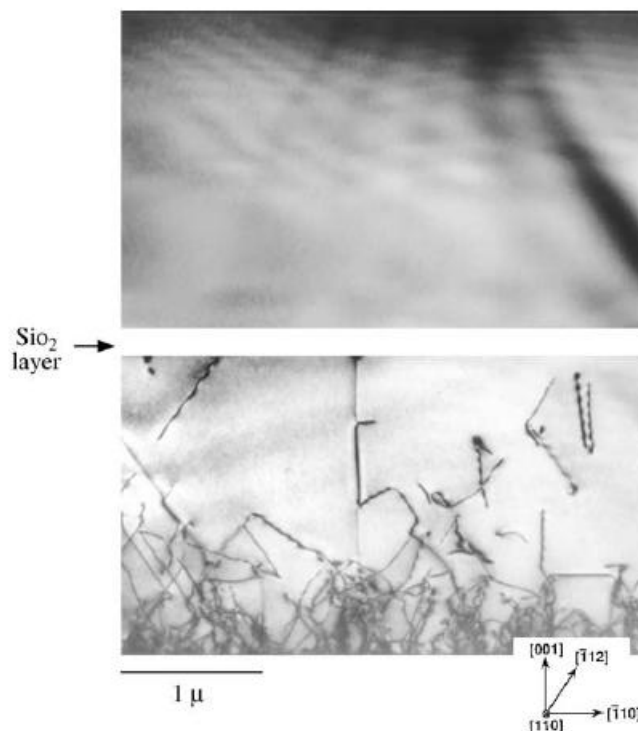


図 2-5: MCE 成長した GaAs 結晶の断面 TEM 観察像 (SiO<sub>2</sub> 層の上が GaAs 成長層, 下が GaAs 基板)

### 2.2.2. 微小領域選択成長 (Micro-Channel Selective Area Growth)

前節では MCE 法の利点について挙げたが, 本研究で成長方法として採用するには課題がいくつか挙げられる. まずバッファ層の成長と選択成長で二回結晶成長をしないといけないためプロセス効率が悪い点が考えられる. バッファ層を基板全面に積まなければならないため, 結晶成長に必要なコストが大きく安価な Si 基板を使う利点が損なわれてしまう. また成長領域がライン状のため同ライン内で発生した核同士のコア合体を避けることができない. そのためラインの面積分だけデバイスに無駄な領域を設けていると言える. そこで基板の上に SiO<sub>2</sub> マスク層を直接形成し, バッファ層を積むことなく選択成長を始める微小領域選択成長(Micro-Channel Selective Area Growth: MC-SAG)が提案された. パターンは図 1-2 で既に示されている通り, MCE ではライン状だった成長領域を MC-SAG では直径数  $\mu\text{m}$  程度の円状窓にしたのも大きな変更点である. この変更によって成長領域の周囲 360° 全方位の ELO 領域において高品位な結晶が得られると考えられている.

InGaAs 成長に最適な基板面方位と成長領域の直径, 窓間隔は本研究の前任者によって調査されている[25]. 図 2-は異なる面方位の基板を用いて InGaAs を成長した後の SEM 像である. (111)面を用いた場合で表面が平坦な結晶が得られた. (001)面や(110)面を用いた場合はヒロック状に成長したが一部(111)方向にロッド状で伸びている結晶が存在していた. これは As 過飽和状態で成長を行っているため As 吸着表面として安定な(111)B 面 [26, 27]が結晶表面に現れているためだと考えられる.

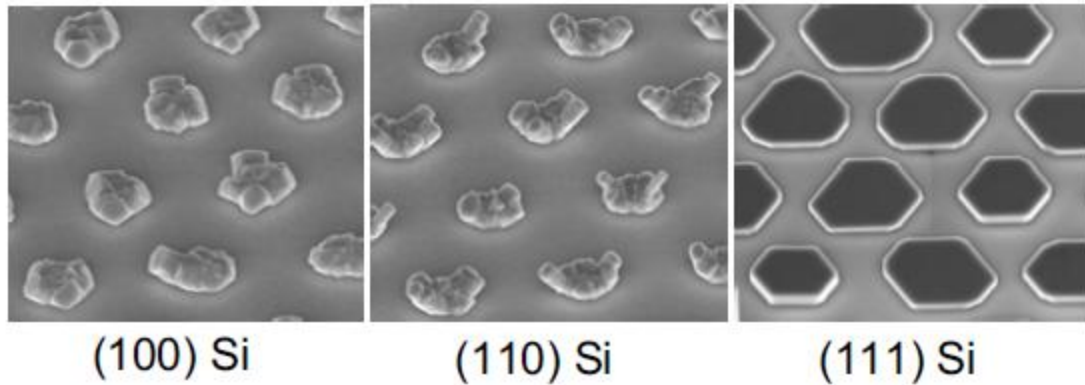


図 2-6: MC-SAG において面方位の違う Si 基板上で InGaAs を成長した後の様子[25]

窓の直径と間隔はそれぞれ  $2\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$  が最適であった。窓径が大きすぎると同じ成長領域内で核が複数個発生しやすくなってしまったため、小さいほうが有利であり  $2\ \mu\text{m}$  というサイズはこの調査の中では最小の大きさであった。InGaAs を横方向成長させる面積は大きいほうがよいため、窓の間隔は可能な限り大きいほうがよい。しかし  $\text{SiO}_2$  上での原料の表面拡散長以上に間隔を大きくするとマスク上で核発生・結晶成長(選択破れ)が起きてしまう可能性が高くなるため上記の値が最適だと判断された。

このパターンを用いた上で成長するための課題は次の点である。

- 全ての成長領域内で発生する核を単一に抑える
- 全ての結晶において横/縦比の大きな成長速度を得る

前者は成長領域をライン状から円状に変更する上での目的であったため非常に重要である。図 2-7 は同領域内に複数個の核が発生した場合の成長初期と長時間成長後の様子である。図 2-8 に示すように核同士の合体が起るとその界面で転位や欠陥が生じて図 2-7 のような結晶形状の不均一性が生じると考えられる。また表面は平坦であるが結晶の高さが SEM 像からも大きく違って見えることが分かる。これは複数個の核合体が起因している可能性も考えられるが、それ以前に核発生と横方向成長に最適な成長条件は必ずしも一致するとは言えない。そのため後者の条件は必須と考えられる。

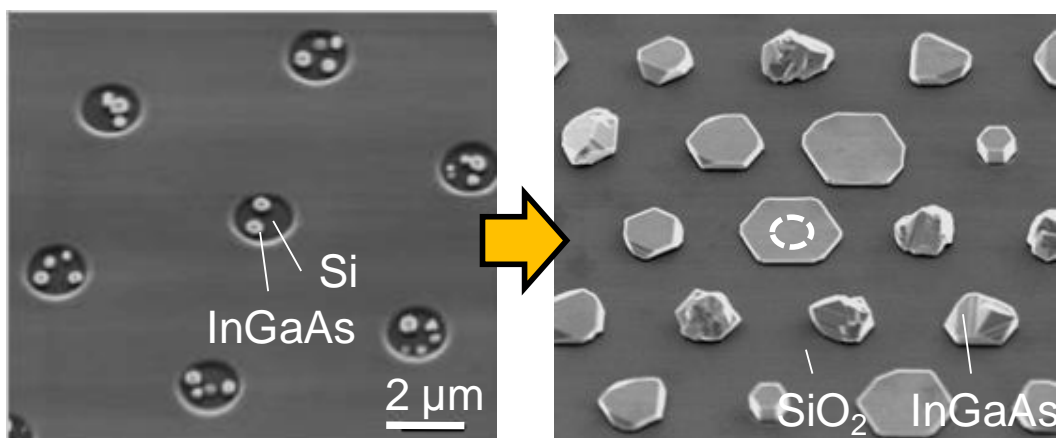


図 2-7: MC-SAG を用いた InGaAs 成長の成長 1 min 後と 20 min 後の結晶の様子



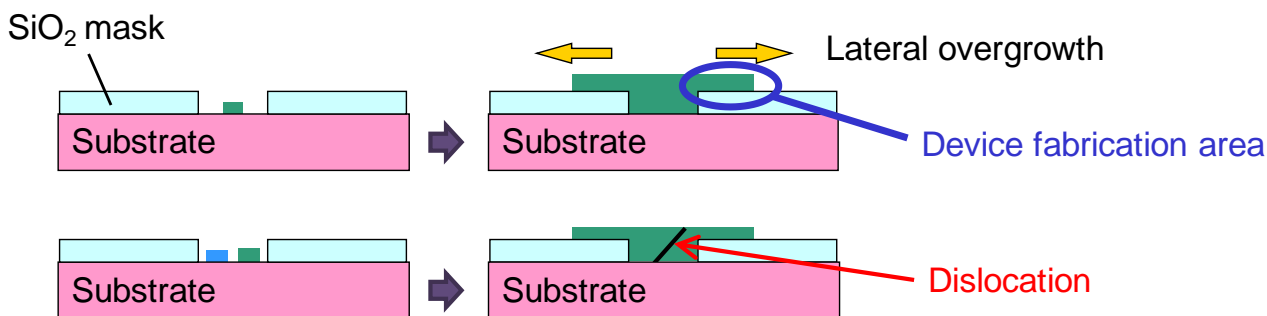


図 2-8: 低転位エリアの形成と島の合体における転位発生

## 2.3 多段階成長

### 2.3.1 InAs 成長

図 2-9 に MC-SAG を用いて成長した InAs の成長初期の様子を示す. 図 2-7 の成長初期とは違い, 成長領域内の核の個数が 1 つであることから分かるように InGaAs は InAs に比べて同一成長領域内で複数核が発生しやすい傾向がある. これは GaAs が InAs に比べて臨界エネルギーが小さいためだと考えられる[28]. また図 2-10 のように両者の結晶からの X 線回折結果は差異がほとんど見られず, ピーク位置から結晶はほぼ完全に緩和することが分かっている. これより InGaAs の成長初期段階では GaAs が初期核としてクラスター化したところに In 原料が主に取り込まれ, InAs 結晶として成長したものだと考えられるが, 本件に関する調査は研究の目的から逸脱するため行っていない.

図 2-11 に InAs 結晶を成長領域孔の容積と同程度の体積分を成長させてから Ga 原料を供給して得られた InGaAs 結晶の様子を示す. この結果と図 2-7 を比べると InAs 結晶から成長したほうが同一成長領域内で核が複数個発生するリスクを回避でき, 平坦な InGaAs 島を得やすいことは明らかである. これは共同研究者の調査によって統計的にも有利であることが示されている[16]. これより始めに InAs を成長, 新たな核が発生しないよう Si 表面を InAs で十分覆った後に InGaAs を成長させる方法が多段階成長の前半である.

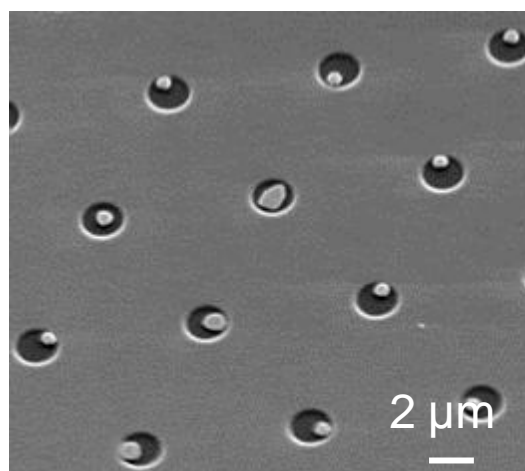


図 2-9: MC-SAG を用いた InAs 成長の成長 1 min 後の様子

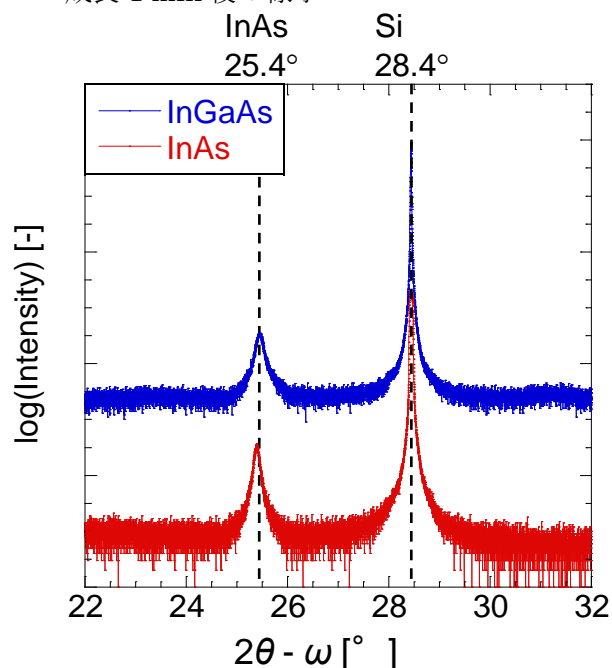


図 2-10: MC-SAG を用いて成長した InGaAs と InAs の成長 1 min 後の結晶からの X 線回折強度

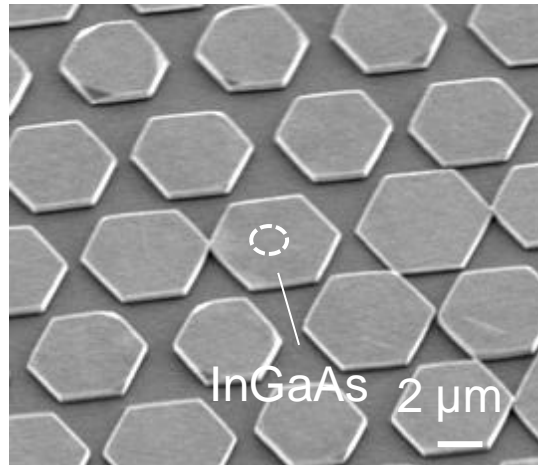


図 2-11: MC-SAG を用いて InAs を 5 min 成長した後に InGaAs を 40 min 成長した結晶の様子

### 2.3.2. InGaAs 成長

本論文では InGaAs 成長の多段階成長は行っていないため本節は参考として記す。共同研究者の調査より、InGaAs の横方向成長には Ga 原料分圧が大きく貢献していることが分かった[16]。本研究では As 過剰供給下で成長を行っているため InGaAs 結晶の(111)B 表面は非常に安定であると考えられる。そのため III 原料は(111)面よりも(1-10)面に取り込まれやすく結晶側面で二次元島成長する。しかし気相の Ga 原料濃度が過剰になると(111)表面でも二次元島成長が起こると考えられており、(1-10)側面に取りこまれる原料が減るため横方向成長が促進されなくなってしまう。逆に In 原料に対して Ga 原料の供給量が足りない場合も縦方向成長してしまう傾向が見られる。このように InGaAs の横方向成長にも適切な条件が存在すると言える。また結晶表面の状態で Ga 原料と In 原料の取り込み効率も変化する。そのため種結晶である InAs 上と十分横方向成長した InGaAs 上でも適切な条件は変化すると考えられる。そこで提案された多段階成長では図 2-12 のようなシーケンスで InGaAs の横方向成長を行っている。

Step 1 は前節で取り上げた InAs 成長である。Step 2 では高 Ga 原料分圧で InAs 結晶に Ga 原子を取り込ませ、適切な InGaAs 横方向成長に備える段階である。次の Step 3 で InGaAs の横方向成長を行う。Step 4 は以下で述べる回転双晶の消滅を狙った段階であり、Step 2 よりも高い Ga 原料分圧を用いている。

(111)面上の GaAs(InAs)成長では閃亜鉛鉱型結晶とウルツ鉱型結晶の両方を形成しやすく、多くの場合数層成長するたびに構造が変化しやすい。図 2-13 にその様子を示す。これは回転双晶と呼ばれる欠陥の一種であり、デバイス性能の劣化を引き起こす可能性を持っている。Step 4 はこのような回転双晶を消滅させる段階である。上記で述べたように過剰の Ga 原料下では横方向成長には不向きである。しかし高 Ga 原料分圧下で起こる(111)面上での層状成長が双晶消滅には有効であることが分かったため、十分に横方向成長した後に消滅段階を加えることで双方の利点を有した結晶を得ることができる。

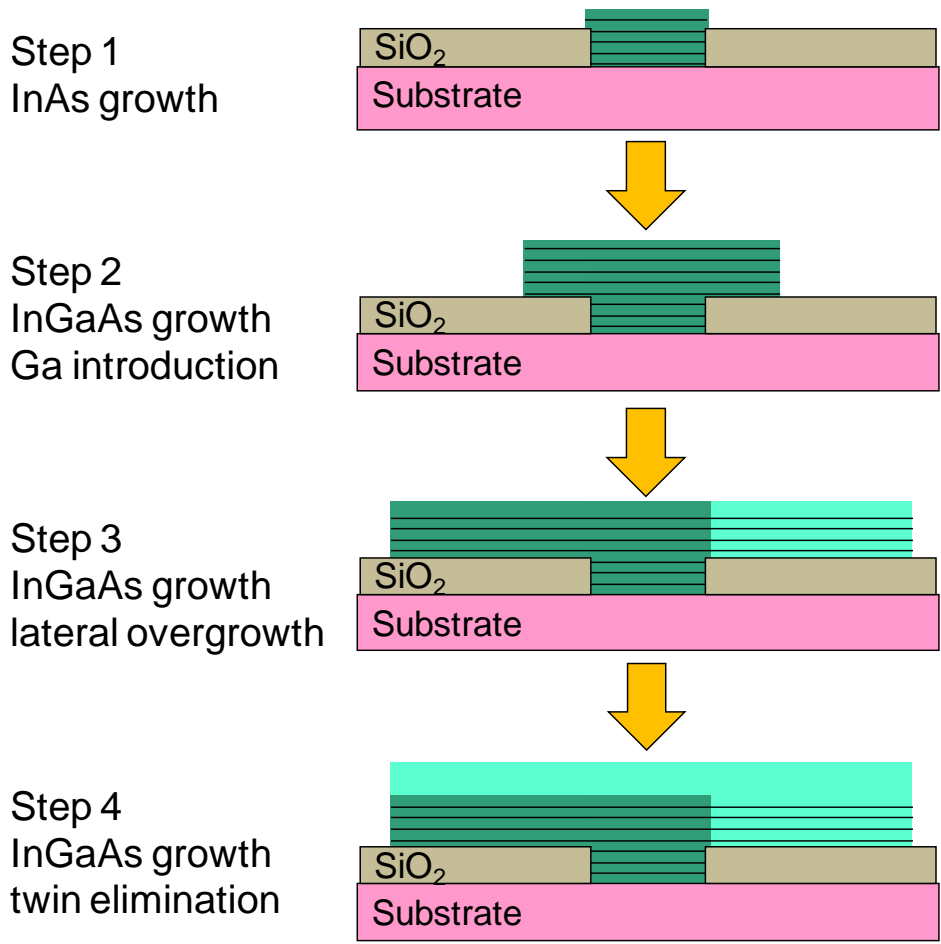


図 2-12: 本研究における Si(111)上 InGaAs 多段階成長の成長フロー

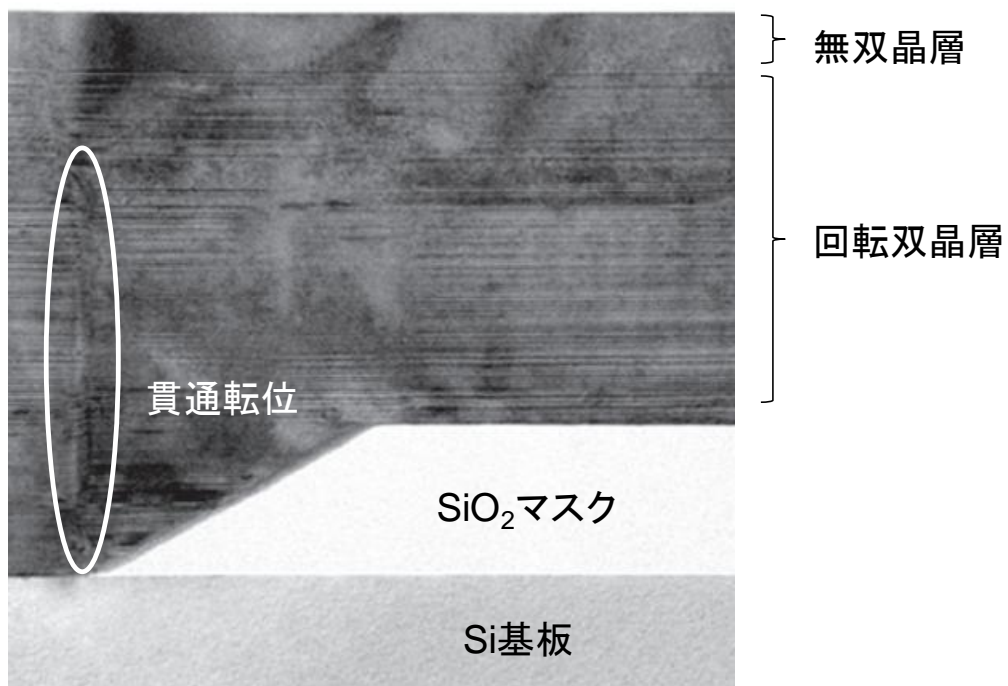


図 2-13: 多段階成長によって四段階成長した InGaAs 結晶の断面 TEM 観察像

## 第三章 実験と測定

### 3.1 実験手順

#### 3.1.1. 基板加工および洗浄

本研究で成長に用いた基板は 4 インチ Si ウェハを加工して用意した。面方位は(111)just 方向であり、不純物には P を  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  で程度の密度でドーピングされている。

Si 上に  $\text{SiO}_2$  層を形成するため武田先端知ビルのカリーンルーム CR2 にある酸化炉を用いて  $1080^\circ\text{C}$  で 1 時間、ドライ熱酸化を行った。次に成長窓を開けるため電子線リソグラフィを同様に武田 CR の CR1 にある ADVANTEST 製 F5112 を用いて行った。パターンは図 3-1 に示すようになっており、直径  $2 \mu\text{m}$  の窓と隣り合う窓の中心間隔がいずれも  $7 \mu\text{m}$  になるようにした。リソグラフィ後は MOVPE 反応炉に導入するためウェハを  $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  サイズにダイシングした。一部の  $2 \mu\text{m}$  窓基板は基板酸化後にダイシングを行い、フォトリソグラフィによって作製した。これはプロセス効率の点から開口方法をフォトリソグラフィから電子線リソグラフィに移行したためであるが、方法によって成長には影響がないことが確認されている。

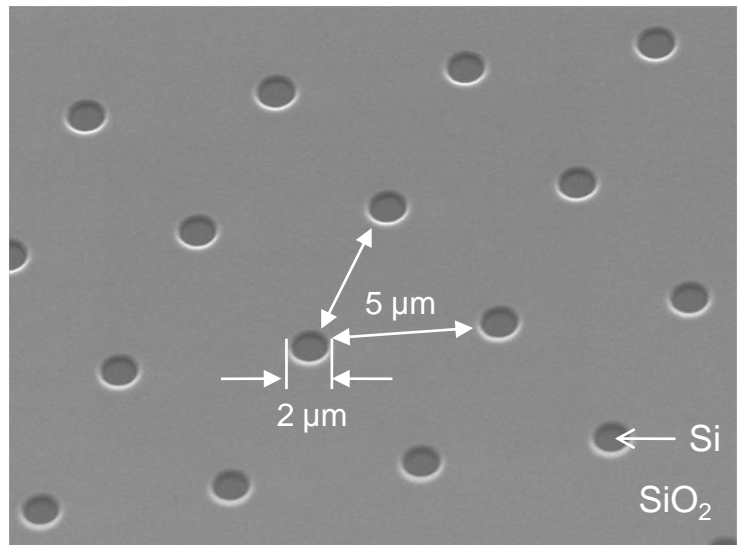


図 3-1: 本研究で使用した選択成長のマスクパターン

Si 基板は大気下において酸化されやすく上記のプロセス後では窓内の Si 表面には自然酸化膜が数 nm 存在する。また不純物(パーティクル, 金属, 有機物等)を表面に吸着しているため成長直前には洗浄が必要である。本研究では超音波洗浄器を用いて純水, アセトンの順に洗浄してパーティクルや可溶性の有機物を除去した後  $160^\circ\text{C}$  で保温された硫酸過水(95%硫酸:30%過酸化水素 = 1:1) に 10 min 浸けて金属不純物や残留有機物を取り除いた。その後純水リンスと流水洗浄によって硫酸を十分洗い流してから希フッ酸に 10 秒程度浸けて自然酸化膜を取り除いた。

#### 3.1.2. MOVPE 成長

洗浄後の基板は有機物等の汚染を避けるためガラス製のシャーレで MOVPE 装置のグローブボックスまで搬送した。グローブボックス内は  $\text{N}_2$  充填されており、 $\text{O}_2$  濃度は 5 ppm 程度である。 $\text{H}_2\text{O}$  濃度は計器が備わっていないため計測していない。そこから反応炉に基板を導入した。いずれの実験においても  $\text{SiO}_2$  マスクの有無による影響を比較するためパターン基板と共に同様の洗浄処理をした Si(111)無パターン基板も導入した。その後反応炉内を  $\text{H}_2$  で置換して全圧を 10 kPa に減圧し、昇温を開始した。成長温度である  $610^\circ\text{C}$  に達するまでは 15 分程度

必要とし、610°Cに達してから更に5分間は温度安定化のため成長開始待ちをしている。なおMOVPE法では均一に成膜するため成長中は基板を回転するのが通例であるが、本研究では次節で挙げる射入射光による *in situ* 観察を行うため回転させていない。結晶成長中のガス総流量は III 族側を 6.5 L/min, V 族側を 5.5 L/min で一定となるようにし、反応炉内での原料分圧は標準として TMIn: 0.13 Pa, TMGa: 0.08 Pa, TBAs: 5.4 Pa を採用した。以後、分圧に関して言及しない場合や”標準分圧”で成長を行った場合は全てこれらの値で成長したことを示す。また成長後では反応炉内温度が 400°C に下がるまでは TBAs を 4.8 Pa で供給した。これは高温環境下において結晶表面から As が脱離するのを防ぐためである。

実験に使用した水素は純度 99.999% のものをボンベから供給しており、装置に導入する前に 400°C に保った Pd セルに導入して純化した。純化後の純度は仕様上 99.9999999% であるが、露点測定をしていないため水蒸気濃度は成長ごとにばらつきが大きく 0.1~2 ppm 程度である。

### 3.1.3. 結晶解析

成長後の解析は主に電子顕微鏡と原子間力顕微鏡を使用した。電子顕微鏡は結晶の外観やその均一性を調べるため、原子間力顕微鏡は結晶の横幅と SiO<sub>2</sub> マスク表面からの高さを計測するために用いた。その他に第四章では基板表面に吸着した原子を調べるため X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を、第六章では InGaAs の組成や結晶性を調べるために XRD 測定を行った。

#### ・走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) [29, 30]

高真空下で基板表面に電子線を照射し、結晶から飛び出した二次電子を検出することで表面の様子を知ることができる方法である。二次電子の検出強度は材料や EB ガンからの距離で決まるため、基板を傾けて測定すれば結晶の立体的な形状も知ることができる。本研究では日立ハイテクノロジー製 S-4300 形電界放射形走査電子顕微鏡によって成長後の InAs 結晶, InGaAs 結晶の形状を調べた。

電界放射型の電子銃構造概略図を図 3-2 に示す。先端を尖らせたエミッターチップと第一アノード間に 4 kV 程度の引き出し電圧をかけて電子を取り出し、第一アノードを通過した電子を 5 kV の加速電圧をかけた第二アノードで加速させて外部に電子ビームを放出する仕組みである。エミッターチップから放出される電流をエミッション電流と呼び、電子像を鮮明に得るためにこのエミッション電流値は引き出し電圧を変化させることによって制御されている。本研究ではエミッション電流を 10 μA に設定した。

電子銃から放出された後の経路を図 3-3 に示す。電子ビームは電子レンズによって 2 段階で収束され、走査用のスキャンコイルによ

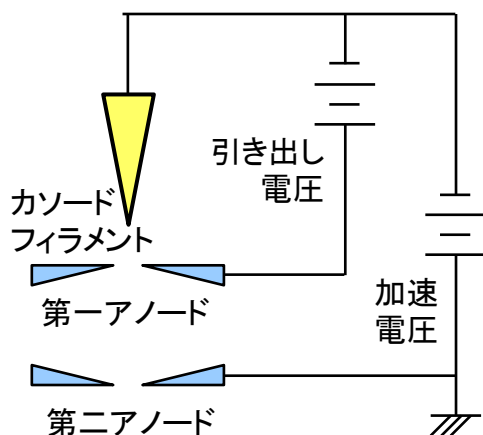


図 3-2: 電界放射型 SEM の電子銃構造

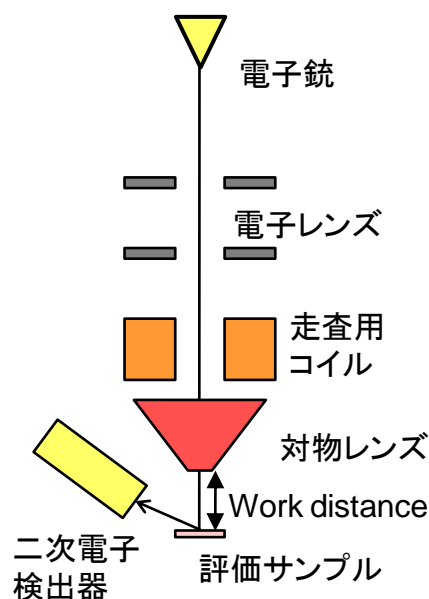


図 3-3: 電子放射から二次電子検出までの電子ビームの経路

て軌道を変えられ、対物レンズでさらに収束される。仕事関数よりも高いエネルギーを持つ電子線がサンプルに照射されると、サンプル表面付近の原子から二次電子が放出される。二次電子はサンプルの材料や表面の凹凸によって放出効率が異なるためこの二次電子を検出器で検知することでサンプル表面の像を得ることができる。

対物レンズからサンプルまでの距離を **Work distance** と呼び、短いほど高解像度の観測が可能である。本研究では倍率 5000 倍までの観測を **Work distance 10 mm** で行い、それ以上の観測を **5 mm** で行った。

#### ・原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)

走査型プローブ顕微鏡の一種であり、先端部直径が **10 μm** 程度の微小な探針を備えたカンチレバーで基板表面を走査することで基板表面の状態を調べる方法である。針先端と基板表面の原子間力によってプローブの位置が制御され、表面の凹凸を原子レベルで測ることができる。本研究で用いたのは **Pacific Nanotechnology** 製の **NANO-RJ** であり、非接触式の“**Close Contact Mode**”で測定を行っている。**InAs**, **InGaAs** 島の横幅と高さを統計的に調べるため走査範囲は **20 μm × 20 μm** である。**Resolution** は 256 周期、走査周期は **0.8~1.0 Hz** とした。

### 3.2 射入射光による初期核発生の *in situ* 観察

#### 3.2.1. 誘導期

結晶成長において原料を導入した時点から初期核が発生するまで条件に応じた時間が必要である。原料は熱分解されながら気相を拡散し、基板上に吸着した後も表面拡散によって動きまわってほとんどが脱離する。成膜種が結晶に取り込まれるためにはたまたま反応性の高い格子点にとどり着くか、たまたま他の成膜種達と出会ってクラスター化しなければならない。さらにクラスター化した後も原料を取り込んで臨界半径以上に成長することで初めて安定な核として存在できるようになる。その初期核を観測できるようになるための期間を“誘導期(**incubation period**)”と呼ぶ。

第二章で述べたように成長領域内で発生させる初期核は各成長領域内で一つだけでなくてはならない。さらに結晶形状の均一化を考慮すると全ての初期核は同じタイミングで発生する必要もある。理想的には全ての初期核における誘導期を一定する必要がある、そうでなくとも誘導期のばらつきを小さくしなければならない。これは図 3-4 に示すように誘導期が短いと均一性のよい結晶が得られ、誘導期が長い、若しくは成長窓ごとに不規則であった場合に均一性は悪くなると言える。そのため本研究において核発生の評価には誘導期の観測が不可欠であるため、成長中に *in situ* (その場)で観測できる方法を導入した。

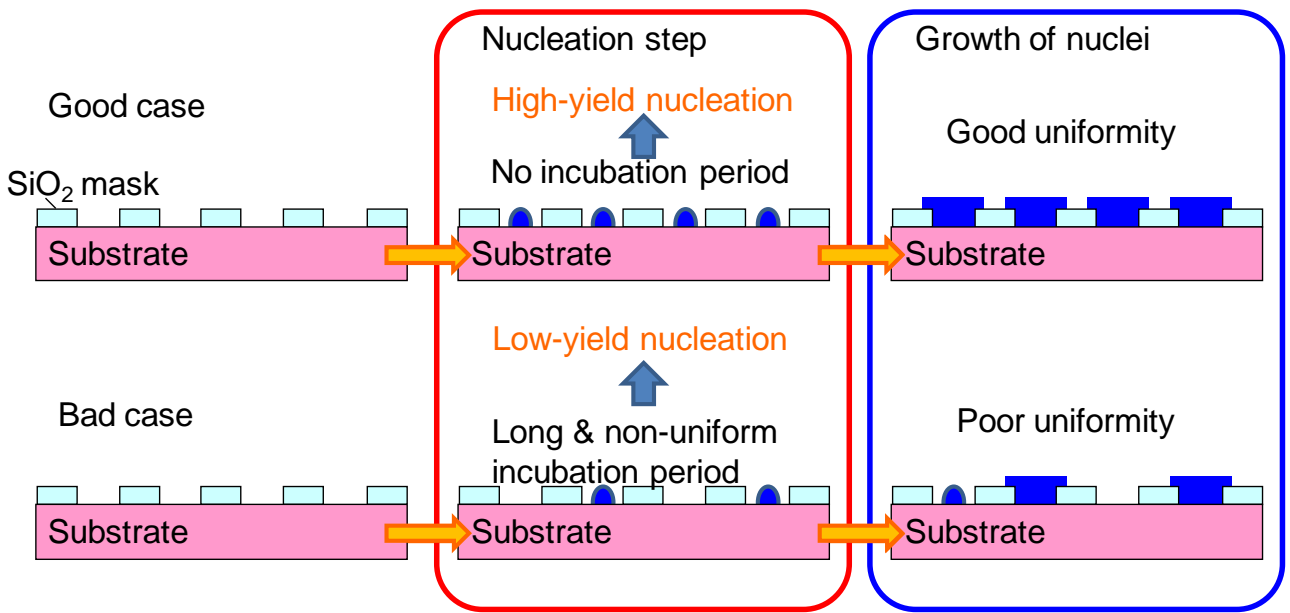


図 3-4: 形状均一性の高い核と不均一な核のできる工程と誘導期の関係

### 3.2.2. *in situ* 観察装置

誘導期の観測は成長前後で基板の重さを比べる方法や結晶の膜厚を測定する方法[31, 32]があるが、同一条件で成長時間のみを変えた成長を複数回行わなくてはならず、実験回数が膨大になってしまう。そこで成長中に基板表面の様子を *in situ*(その場)で観察できる装置が必要となる。MBE 法では電子線による RHEED が *in situ* 観察方法として使用できるが反応炉内が真空でない MOVPE 法では使用できない。また既設の実験装置に対して大掛かりな観測装置の導入もできない。そこで図 3-5 のように小型の半導体レーザーによって基板に射入射した反射光を観測する装置を組み立てた。

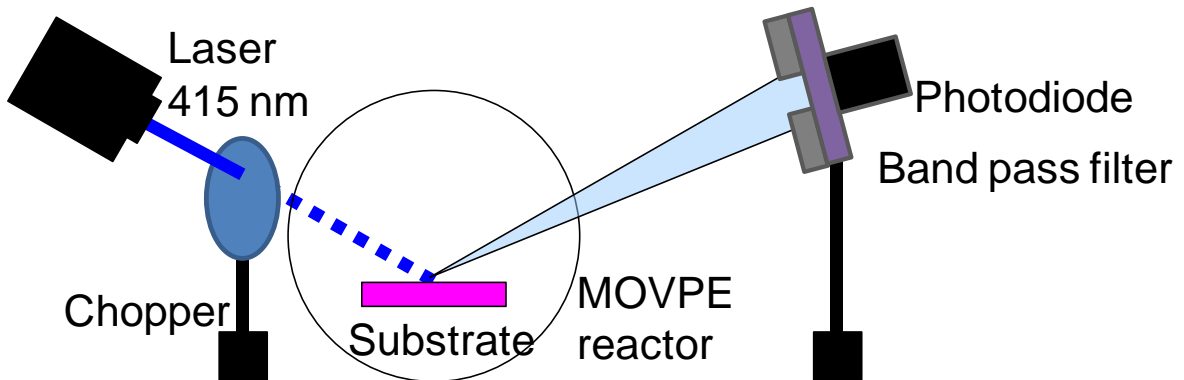


図 3-5: 誘導期観察のための射入射光 *in situ* 観察装置の概略図

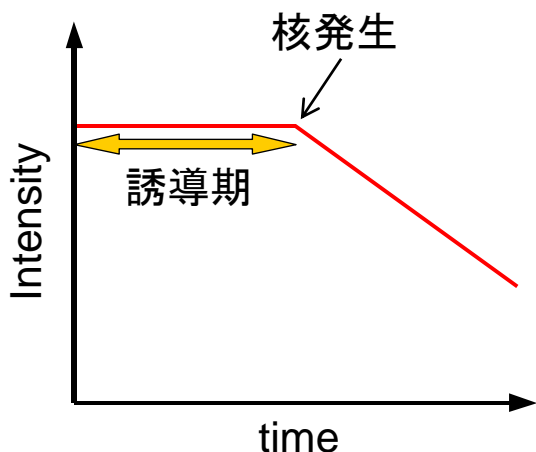


図 3-6: 射入射光 *in situ* 観察における観測信号の予想図

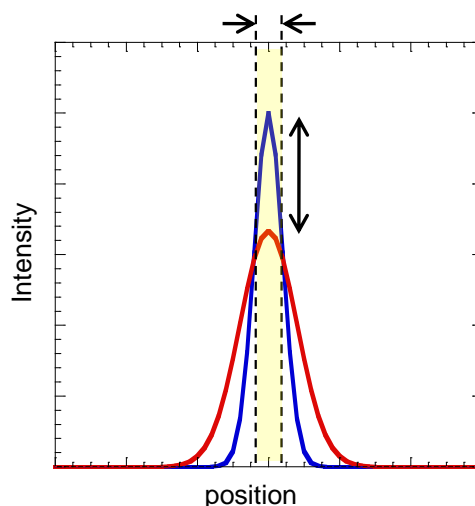


図 3-7: 核発生前と核発生後のレーザ反射光強度の観測場所依存性  
 青: 核発生前, 赤: 核発生後  
 黄色領域: アパーチャ開口部

光学系はレーザ、チョッパー、アパーチャ、バンドパスフィルタ(BPF)、フォトダイオード(PD)で構成されている。レーザの入射角は約  $20^\circ$  であり基板に到達する前にチョッパーをはさんでいる。基板からの反射光を直径 3 mm 厚さ 3 mm のアパーチャによってスポットを絞られ、BPF を通った後に PD で検知される。PD より先は BNC ケーブルによってフォトアンプ、ロックインアンプを通して電圧計で受光強度を測定する。電圧計からは GPIB-USB ケーブルでコンピュータと接続し、Labview ソフトによって記録を行った。時間分解能は電圧計の信号送信速度に依存し 0.5 s 程度である。また受光強度は成長直前で最大約 5 V になるようフォトダイオードの位置とレーザの強度を調整している。

誘導期の間は基板表面の反射率は変化しないが、核発生が起こって観測できる大きさまで成長すると核が光を散乱するため受光強度は小さくなる。その様子を表しているのが図 3-6 であり、成長開始から変曲点までの時間が誘導期、変曲点後の傾きが核密度や成長レートなどの情報を含んでいると考えられる。

半導体レーザの波長は 415 nm を選択したため検知できる InAs 初期核の大きさは最小で数百 nm に制限される。本来”初期核”とは臨界半径より大きく凝集したクラスターのことを指し、その大きさは数 nm 程度であるためこの装置では本当の”初期核”を観測するのは不可能であることを明示しておく。その中でも本研究で選択したレーザは安全面と MOVPE 装置の拡張性から用いることのできる最も短い波長域のものである。またこのレーザ先端には簡易的なコリメータがついており、光の焦点調節ができるようになっている。チョッパーはロックインアンプと組み合わせてレーザ以外の光信号情報を遮断するため設けられており、周波数は約  $310 \pm 10\text{Hz}$  に設定した。また基板加熱用ランプ光をそのまま受光すると受光強度が飽和してしまうため、バンドパスフィルタを用いてレーザの波長帯域のみを通すようにしている。レーザ光のスポット内強度は一般にガウス分布で表され[33]、核発生後は光散乱によってその半値幅が広がると考えられるが PD の受光部全体で反射光を受けると変化の感度は悪いと言える。そこで図 3-7 のようにスポット周囲部の光をアパーチャで遮ることにより感度の向上を行った。感度はアパーチャの径を小さくするほど上がると考えられるが、一方でアライメントが難しくなるデメリットが存在する。本研究では 3 mm 径の他に 1 mm 径も用意したが後者はアライメントが難しく非効率的なので実験には使用していない。



## 第四章 V 族原料先行供給処理

第三章の図 3-4 で示したように高品位な結晶を得るためには各成長領域に対して核発生が同時に起こる必要がある。そのためには成長条件を最適なものに設定しなければならない、その条件の一つとして基板の表面状態が含まれる。本章では結晶成長を行う前に基板表面を核発生に最適な状態にするための”成長前処理”について述べる。

InAs や GaAs の成長では一般に As 原料を成長前に供給する。これは高温領域において As の蒸気圧が高く III-V 族の基板を用いる場合は 400°C 程度で基板表面から As が蒸発(V 族抜け)してしまうので、気相を As 過飽和状態にして蒸発を防ぐためである。また Si(111)基板を用いる場合は V 族抜けすることはないが、GaAs 系の結晶は B 面を形成することで(111)面が平坦な結晶が得られやすく、成長前には As 原料を過飽和状態にしておくのがよいとされている。

このように As 原料の先行供給は InAs を成長する上で重要な役割を担っているが、我々の知見によると As 原料である TBAs よりも P 原料である TBP を先行供給したほうが InGaAs 結晶の形状均一性が良いという結果が得られている。これは上記のような As 供給下での状態よりも InAs 成長に最適な基板表面状態が存在する可能性を示唆している。そこで InAs 成長に対する先行供給ガス種類の依存性とその原因を調査した。

### 4.1 InAs 結晶成長への影響

#### 4.1.1. InAs 初期核発生への影響

InAs 成長の初期段階への影響を調べるため成長前に 1) H<sub>2</sub>のみ, 2) TBAs + H<sub>2</sub>, 3) TBP + H<sub>2</sub> の先行供給を行った後に InAs を成長する三通りの実験を行った。基板は全て 2 μm 径のパターンを用いた。V 族の供給は反応炉温度が 200°C を超えた時点から始まり、分圧は TBAs, TBP 共に 4.8 Pa である。610°C に達した時点で原料分圧を TBAs → 5.4 Pa, TBP → 9.0 Pa に 1 min かけて昇圧した。この分圧はそれぞれ MOVPE 装置で InAs 成長と InP 成長する際の標準分圧である。昇圧後は 5 min 間アニールをしてから InAs 成長を TMin 分圧 0.13 Pa, TBAs 分圧 5.4 Pa で成長した。成長時間は 1 min と 5 min の二通りを行った。また成長中には射入射光 *in situ* 観察を行い核発生の様子も観察した。

図 4-1 が成長後の InAs 結晶の様子である。成長時間 1 min の結果からは TBP 処理した基板のみ均一に核が得られており、H<sub>2</sub>のみや TBAs 処理をした基板上では核の収率が悪いことが分かった。また 5 min 成長した結果からは H<sub>2</sub>のみで処理した基板では主に縦方向成長しやすい点、TBAs 処理した基板では 1 min の結果と同様に核の収率が悪く、形状もばらつきが大きい点が分かった。この結果より TBP 処理が最も適切に結晶が得られているため誘導期が一番短いと考えられる。しかし図 4-2 の *in situ* 観察結果を見ると誘導期は TBAs 処理: 0 s, TBP 処理: 10 s, H<sub>2</sub> 処理: 15 s であり TBAs 処理が最も誘導期が短かった。また TBAs や TBP 処理をしたものより H<sub>2</sub> 処理したほうが核発生後の受光強度変化の傾きが大きいことも分かった。

TBAs 処理をしたものは Si 表面が As で覆われているため III 族供給とともに InAs 成長が始まっていると考えられる。また TBP 処理したものは Si 表面が P で覆われているため As 置換されるまでの間が誘導期として現れているように見える。しかし 10 s 程度で P→As 置換ができていたとすると TBAs 処理は成長前に 5 min も TBAs を供

給いたにもかかわらず TBP 処理より核収率がよくなかったことが説明できない. これは P が As 置換されるのではなく誘導機の中に InP クラスタが成長窓ごとに収率良く発生し, それを核として InAs が成長したと考えられる. そこで確認のため InP の成長を行った.

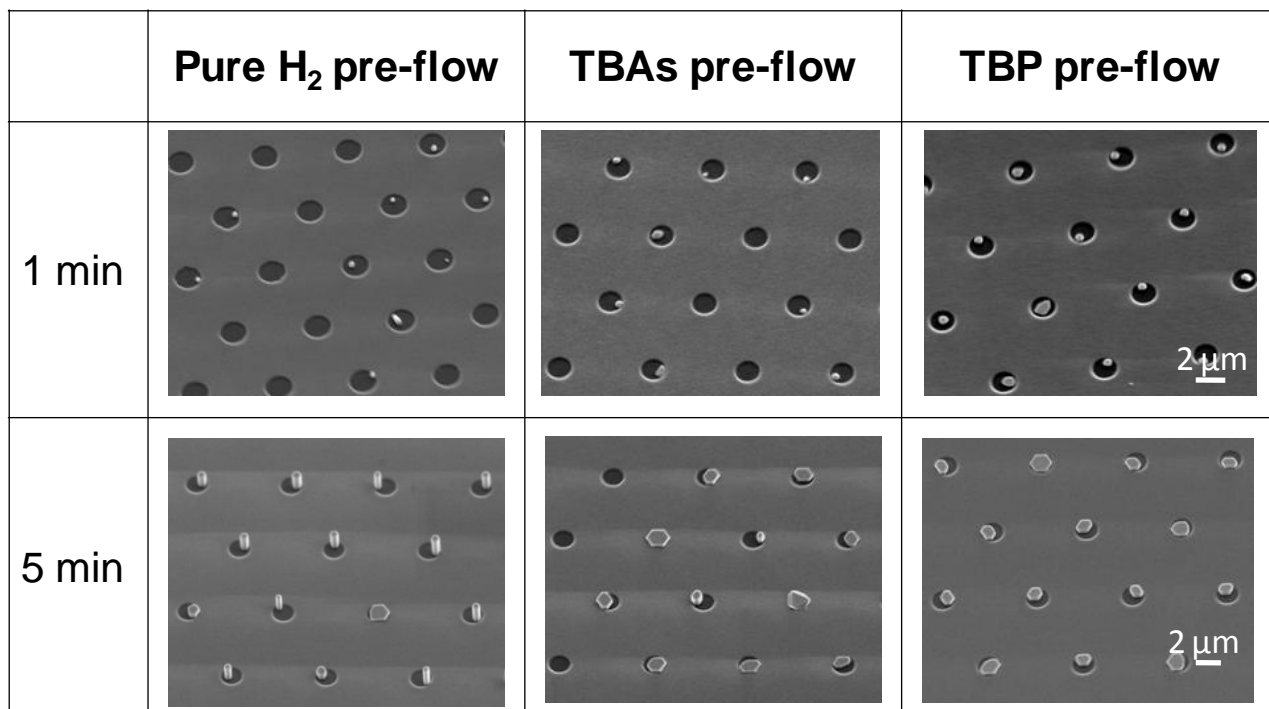


図 4-1: 先行供給ガスを変化させて成長した場合の InAs 核の様子

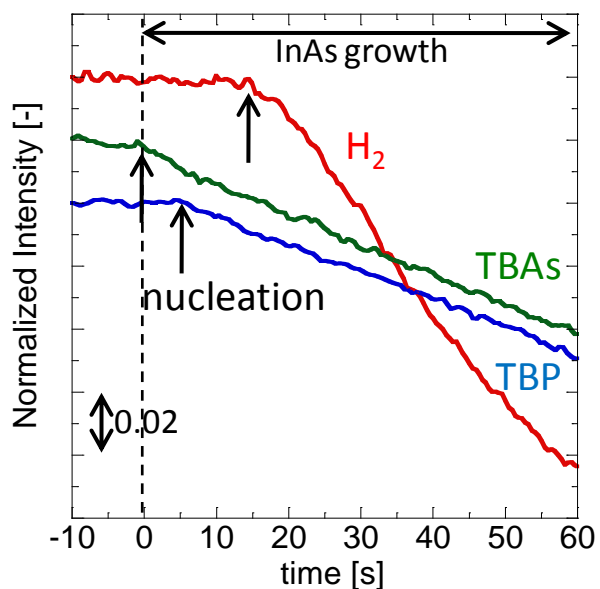


図 4-2: 先行供給ガスを変化させて成長した場合の射入射光 in situ 観察の光強度時間変化の様子  
矢印は核発生したと推定されるポイントを表す.

#### 4.1.2. InP 成長

前節と同様に  $2\ \mu\text{m}$  パターン基板を用いて TBP 処理した後, TMIIn 分圧  $0.13\ \text{Pa}$ , TBP 分圧  $9.0\ \text{Pa}$  で  $1\ \text{min}$  成長した. しかし図 4-3(a)に示す通り結晶は得られなかった. TMIIn 分圧を  $0.26\ \text{Pa}$  や  $0.39\ \text{Pa}$  に増加させて成長時間  $30\ \text{s}$  で成長した場合であっても図 4-3(b),(c)の通り InP 核はできなかった. TMIIn 分圧  $0.26\ \text{Pa}$  で  $5\ \text{min}$  成長した場合には図 4-3(d)のように全ての窓から成長することはなく, 面方位がランダムに現れるインコヒーレント成長した結晶のみ得られた.

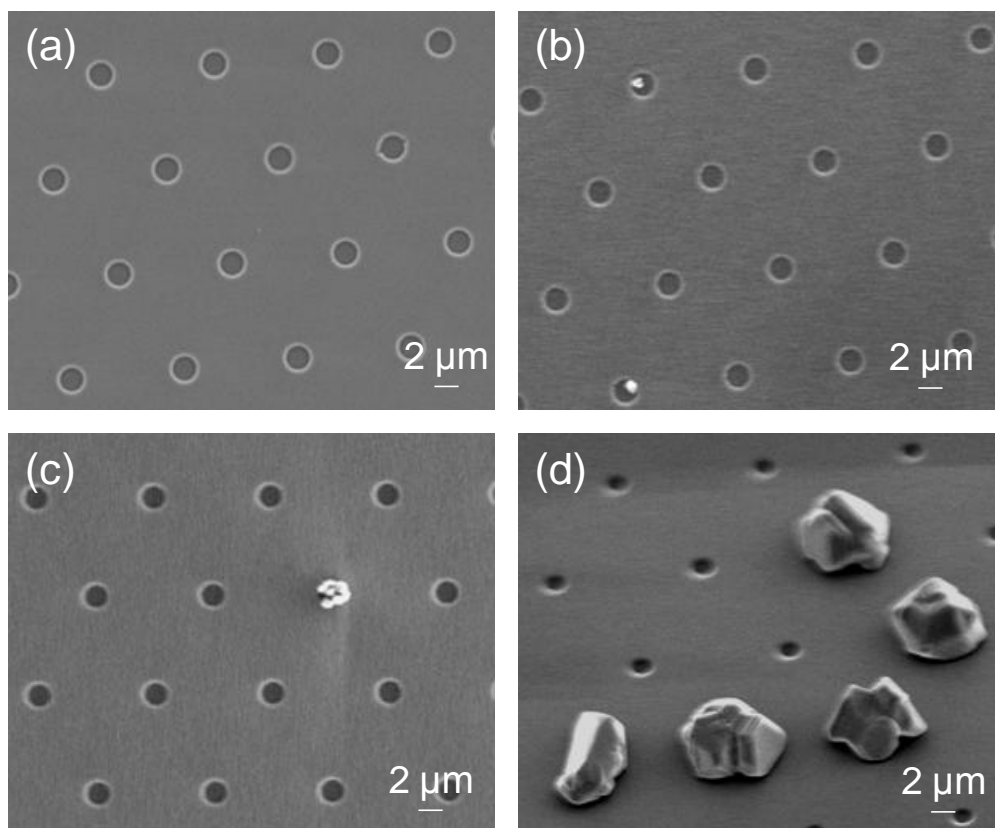


図 4-3: TMIIn 分圧と成長時間を変化させて InP 成長した後の基板表面の様子

(a)  $P_{\text{TMIIn}} = 0.13\ \text{Pa}$ , 成長時間  $1\ \text{min}$ ,      (b)  $P_{\text{TMIIn}} = 0.26\ \text{Pa}$ , 成長時間  $30\ \text{s}$ ,  
(c)  $P_{\text{TMIIn}} = 0.39\ \text{Pa}$ , 成長時間  $30\ \text{s}$ ,      (d)  $P_{\text{TMIIn}} = 0.26\ \text{Pa}$ , 成長時間  $5\ \text{min}$

Si(111)上の InP 成長は実例[34]があるため不可能ではない. また InP(111)A 面, (111)B 面基板を用いた選択成長も行われている[35]. そのため Si 表面の P 化の可否にかかわらず InP 核が安定に得られなかった理由はこの系では説明できない. 上記の結果は再現性があるため洗浄処理不足の可能性も低いと考えられる. しかしこの結果に従うと Si 上に InP クラスタは安定に存在することができず, InAs 結晶が窓ごとに均等に成長できる要因にはならないと言える.

そこで図 4-1 に示す成長  $5\ \text{min}$  後の結晶の形状に着目した.  $\text{H}_2$  処理をした基板上では InAs 結晶は縦方向成長しやすく, V 族原料を先行供給した基板上では横方向成長しやすい. この成長モードの違いは射入射光観察の強度変化率にも影響を与えていると考えられる. 結晶の高さと強度変化率の関係は本章以降の結果でも同様の傾向をもつため, 高さの大きな結晶は射入射光をより散乱させやすいことが言える. それが成長初期から見えていることから成長モードの違いは Si 表面の表面エネルギーが関係していると考えられる. そのため V 族処理した基板の表面エネルギー評価を次節で行った.

## 4.2 基板表面状態への影響

### 4.2.1. Si 基板上の表面エネルギーと接触角測定

InAs 初期核の形状は Si 基板の表面エネルギーにも依存する。この依存性は Si 基板上的での液滴形成の仕方と同じ傾向を示す。すなわち表面エネルギーの違う二種類の同材質基板に同体積の液滴を置いたとき、液滴がより横に広がる基板のほうが InAs 初期核も横に伸びやすくなると言える。

液滴と気相の界面エネルギー(表面張力)を  $\gamma_s$ 、液滴と基板との界面エネルギーを  $\gamma_i$ 、基板と気相との界面エネルギー(表面エネルギー)を  $\gamma_{sub}$ 、液滴の接触角(contact angle)を  $\theta$  とすると以下の Young の式[22]が成り立つ。

$$\gamma_{sub} = \gamma_i + \gamma_s \cos\theta \quad (2)$$

これを図に表したのが図 4-4 であり、液滴の形状はこれら三種のエネルギーの釣り合いによって決まる。界面エネルギー  $\gamma_s$  と  $\gamma_i$  は固定値で変化しないため表面エネルギー  $\gamma_{sub}$  が大きくなると接触角  $\theta$  が小さくなると言える。すなわち表面エネルギーの大きな表面ほど濡れ性があり、液滴は基板表面をより覆うようになる。

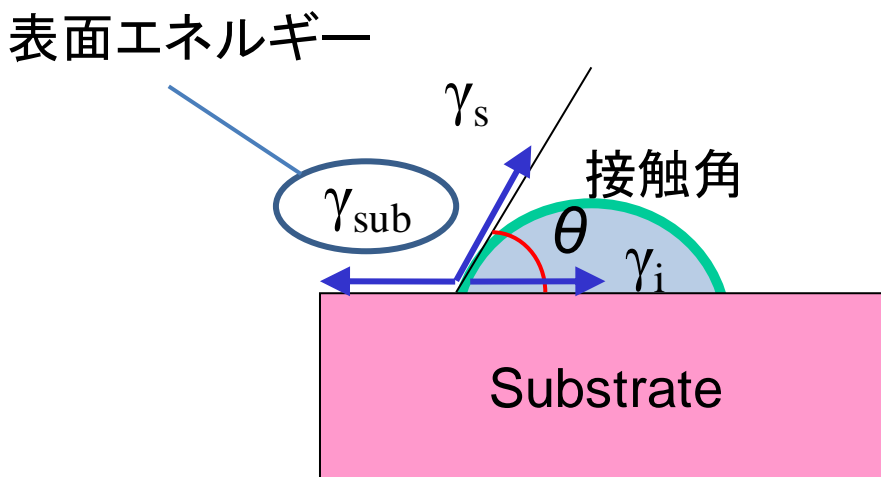


図 4-4: 基板上的での液滴形成に関わる界面エネルギーと接触角の関係

図 4-5 は無パターン基板を用いて 4.1.1 節と同条件で 1 min 成長した InAs の様子である。SiO<sub>2</sub> マスクの効果を考慮しない場合では明らかに H<sub>2</sub> 処理した基板上的 InAs 核の横幅は小さいため表面エネルギーも小さく、TBP, TBAs 処理の順に表面エネルギーが大きくなっていることが推測される。

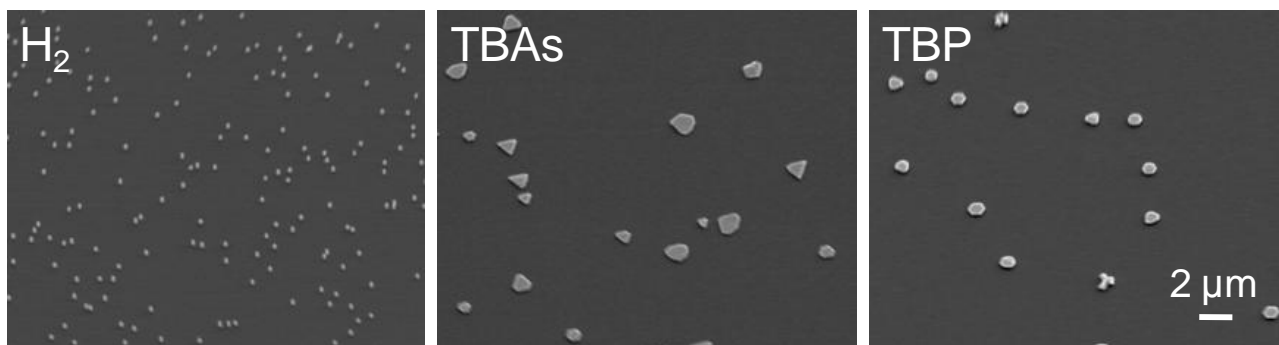


図 4-5: 先行供給ガスを変化して無パターン Si(111)基板上に成長した InAs の様子  
倍率は全て同一である。

その傾向を確かめるため成長直前まで同様の V 族先行供給処理をした Si 基板上にグローブボックス内で水滴を落として接触角の測定を行った。この場合においても SiO<sub>2</sub> マスクの影響を避けるため無パターンの Si (111) 基板を用いた。図 4-6 が基板に水滴を落とした直後に撮影した写真である。"Ref"は反応炉導入直前の参照用 (reference) 基板である。この液滴を完全な球の一部と仮定し、接触面半径  $r$  と水滴の高さ  $h$  の比から接触角を式 (3) で計算したのが表 4-1 である。式(3)の導出は Appendix II で行う。

$$\theta = 2\text{Arctan}\left(\frac{h}{r}\right) \quad (3)$$

接触角からも H<sub>2</sub> 処理した基板上では表面エネルギーが小さく、TBP, TBAs 処理の順に大きくなっていることが分かった。しかし TBAs 処理での InAs 核の核収率や形状のばらつきはここからでは説明できない。そこで基板表面の吸着原子とその吸着量を XPS によって V 族処理後の基板表面を調べた。

表 4-1: 異なる処理方法において図 4-1によって得られた接触角

処理方法	接触角[°]
Ref	70 ± 4
H <sub>2</sub>	64 ± 6
TBAs	55 ± 5
TBP	60 ± 6

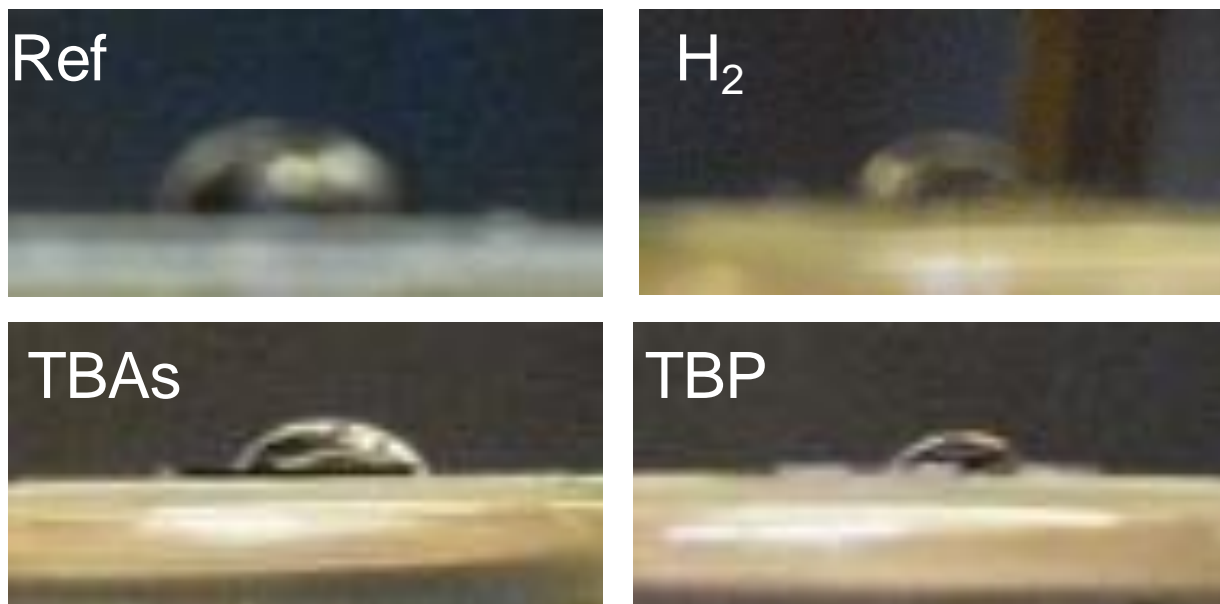


図 4-6: 接触角測定のために V 族ガスによって処理した基板上に落とした水滴の様子

#### 4.2.2. Si 基板上の被覆原子とその量

前節同様に V 族処理した基板と参照基板をグローブボックス内で密封ケースに入れて XPS 装置まで搬送した。その後、測定する基板のみを大気開放して装置に導入した。なお MOVPE による処理と XPS 観察には時間を要するため V 族処理直後の測定はできず、処理から測定までおよそ 10~15 時間程度経過している。X 線源は Al を使用しており、入射角は 45°で測定した。

図 4-7 が測定結果であり、TBAs 処理した基板からは As 3d ピークが、TBP 処理した基板からは P 2p ピークが観測されて As(P)被覆ができていることが確認された。しかし V 族処理した基板からは参照基板や H<sub>2</sub> 処理基板よりも Si-O ピークが出ており、基板が酸化されていることも分かった。また H<sub>2</sub> 処理した基板からも As が検出されたがこれはリアクタの中に堆積した As が拡散したためだと考えられる。P 処理基板から As が検出されなかったのは

P の過剰供給によって Si 基板表面が P 化されていたためだと考えられる. この結果から TBAs 処理や TBP 処理は H<sub>2</sub> 処理より確実に優れていることは言えないため, 基板表面上の Si 原子に対する他の原子の存在割合を計算した. 図 4-は処理方法ごとにどの原子が Si 基板表面にどれだけ存在するかを表したグラフである.

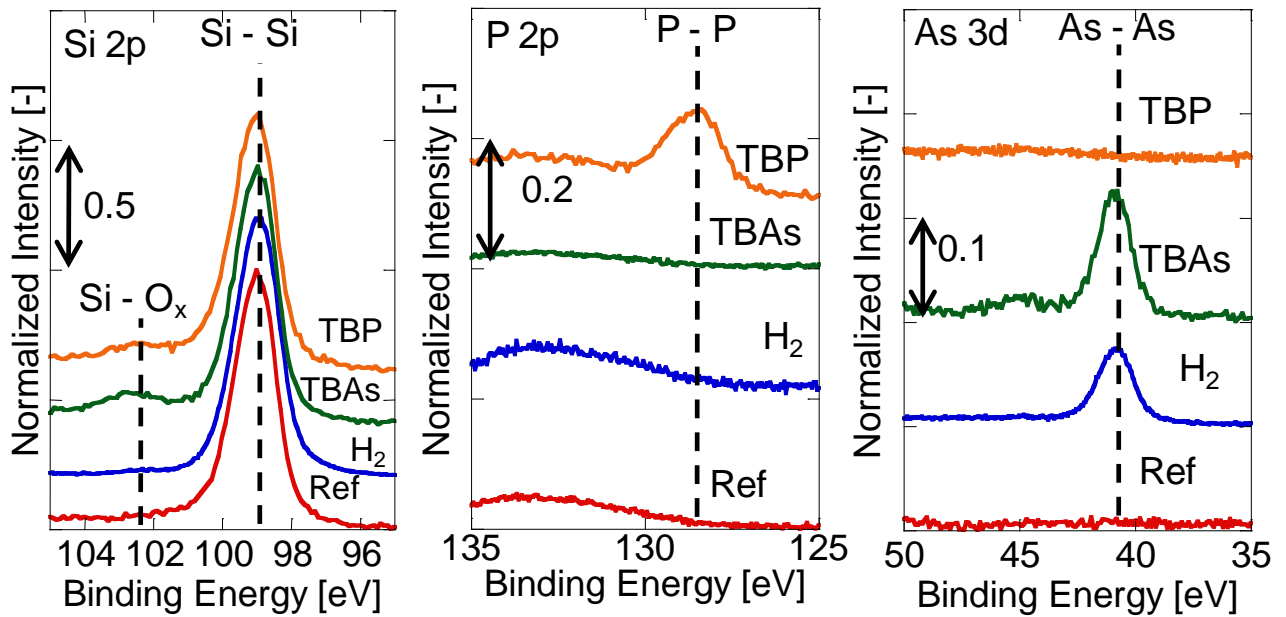


図 4-7: 先行供給ガスを変化させた場合の無パターン基板で XPS 測定したときの Si, P, As の観測ピーク

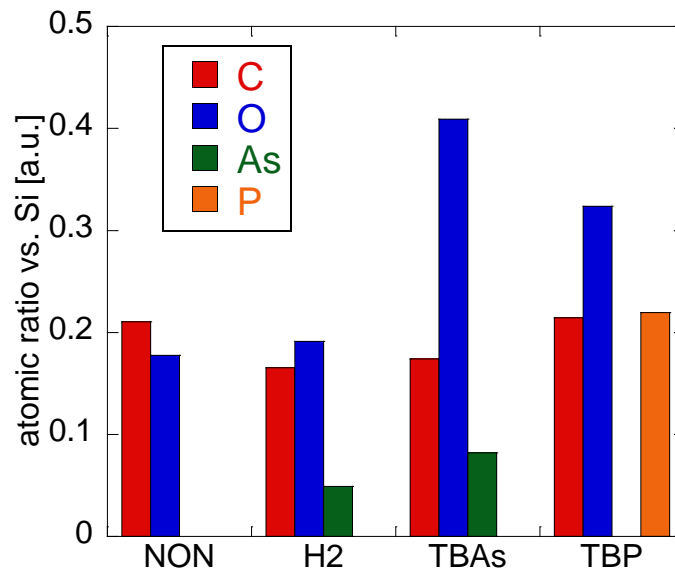


図 4-8: 図 4-において Si ピークエリアを 1 としたとき計算される各原子の Si 原子に対する存在比. 各元素の検出値は感度係数によって補正した後, 存在比を計算した.

どの基板にも C 原子がほぼ同量検出されているのは XPS 装置導入前に基板を大気開放したときに吸着したものだと考えられる. 一方 O 原子について Ref 基板と H<sub>2</sub> 処理基板は同程度の検出量だが V 族処理したものは 2 倍程度検出されており, Si 基板が酸化されていることを示している. H<sub>2</sub> 処理, TBAs 処理には As 原子が, TBP 処理には P 原子があるのは前述の通りだが TBAs 処理の As 数に比べて TBP 処理の P 数はその倍に近いことが分かる.

これより TBP 処理が H<sub>2</sub> 処理や TBAs 処理に比べて高い核収率を持っていたのは効率的に P 原子が被覆されていたからだと考えられる。

接触角測定の結果より TBAs 処理は高い表面エネルギーを形成していることが分かった。しかしそれは基板上でのマクロな視点に過ぎず、ミクロに見ると As 原子による被覆性には問題があったと言える。その傾向は InAs 成長結果にも現れており、As 被覆ができていない表面では短い誘導期で核発生が起きやすいが、被覆出来ていない表面では核発生が起きにくい。これが核収率の悪さや形状のばらつきに起因していると考えられる。一方で TBP 処理した基板上では P の被覆性が高いため各窓内で均等に InAs 核が発生できると考えられる。また H<sub>2</sub> 処理基板では表面エネルギーが小さいため InAs 核が効率的に発生できず、また早々に安定面である(-110)面を出して横方向成長を終了し、縦方向成長モードに移行したのだと考えられる。

### 4.3 第四章のまとめ

本章では InAs の核発生を均等に起こすため V 族原料の先行供給効果について調べた。調査原料は H<sub>2</sub> のみ、TBAs, TBP である。これらの中では TBP 処理が最も効果があり、TBP 処理を行った基板上では InAs 核の収率はほぼ 100% となり、縦方向成長に比べて横方向成長速度が大きい結果が得られた。この理由を調べるため水滴による接触角測定と XPS による表面解析を行った結果、TBAs 処理や TBP 処理を行った基板表面は表面エネルギーが高く、InAs 結晶の被覆性を向上させる効果があることが分かった。また TBAs 処理による As 被覆よりも TBP 処理による P 被覆のほうが被覆率はよいことが XPS 測定によって分かった。被覆が効率的でない TBAs 処理では逆に結晶形状のばらつきを大きくする要因になり兼ねないことも分かった。以上のことから TBP 処理は表面エネルギー制御と P 被覆性に関して TBAs 処理よりも長けており、InAs 核発生に良い影響を与える結果が得られた。

## 第五章 InAs 成長

この章では InGaAs 成長に向けて行う InAs の核発生と横方向成長の適切条件を調べた結果を述べる。目的とする条件は各成長領域において収率よく単一核を形成するもの、そして同一成長領域内に複数個の核が発生せずに横方向成長をするものである。これらの条件を探するため、まずは原料分圧の依存性とそれに伴って現れる V/III 比の依存性について調べた。また SiO<sub>2</sub> マスクの厚さや成長領域窓の直径のようなマスクによる影響を調べた。その結果 InAs の核発生と横方向成長にはそれぞれ適した条件が存在し、成長途中で条件を変化させたほうがよりよい結晶が得られることが分かった。そのため最後に条件変化方法である原料分圧変調成長について述べる。

なおこの章以降では InAs を成長する前に第四章で扱った TBP 処理を採用している。

### 5.1 原料分圧依存性

#### 5.1.1. TMIn 分圧依存性

III 族原料分圧は核密度や成長速度を決める重要な要素である。一般に III 族分圧が大きいと成膜種の表面拡散長が短くなるため核密度は大きくなり、成長速度は早くなる。また本研究で観測する誘導期も III 族分圧の増大につれて短くなることが予測される。これらの観点から核発生と横方向成長に関して TMIn 分圧の最適値を求めるため、分圧値を変化させて InAs 成長を行った。

核発生の様子を観察するため基板は開口率の大きい 2 μm パターンを用いた。成長条件は TMIn 分圧 0.13 Pa, TBAs 分圧 5.4 Pa, 成長時間 1 min を標準として TMIn 分圧を 0.07 Pa, 0.19 Pa, 0.26 Pa と変化させた成長を行った。なお成長条件を変化させると各面方位の成長速度が変化するので成長速度の比較もするために TMIn 総供給量を一定とした。また核発生の様子を観察するため射入射光 *in situ* 観察も行った。

図 5-1 が成長後の核の様子である。TMIn 分圧が最も低い 0.07 Pa の場合のみ核の収率が 70 % となり、他の条件では 100% であった。また分圧が高くなるにつれて同成長領域内で複数個の核が発生する確率が 0%, 2%, 10%, 27% と高くなっていった。このことだけでも TMIn 分圧が高くなるほど核発生しやすい、すなわち核密度が大きくなりやすいことが言える。この傾向は図 5-2 に示す *in situ* 観察結果からも読むことができる。TMIn 分圧が高い条件ほど誘導期は短く反射強度の変化率も大きいことから、核発生による光の散乱が起きやすくなっていると言える。本来光の散乱は結晶の横幅と密度にも依存するが後に示すように  $P_{\text{TMIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  以外の条件で結晶の横幅は変わらず、更に”選択成長”という特性上、核の密度  $\propto$  成長領域密度が成り立つため横幅と密度による影響は少ないと考えられる。よって反射強度変化率の大きさは縦方向成長速度に最も影響されると言え、TMIn 分圧が高いほど InAs 核の高さが大きくなり易いことが推測される。またこのグラフでは横軸が時間ではなく TMIn の総供給量であるため、核発生の誘導期は TMIn 供給量によって一意に決まるものではないことも分かる。

古典的な核発生理論では安定核が存在できるための臨界エネルギー  $\Delta G^*$  は以下のように表せる[36]。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_1^2}{\Delta\mu^2} \varphi(\theta) \quad (4)$$

$\sigma$  は核の表面エネルギー、 $v_1$  は核を構成する分子の体積、 $\Delta\mu$  は核構成分子の気相と固相での化学ポテンシャル



の差(過飽和度)である。また  $\varphi(\theta)$  は基板の濡れ性によって変化する関数である。この式の詳細は Appendix II で説明する。このように臨界エネルギーは成膜種の過飽和度  $\Delta\mu$  の二乗に反比例する形で表せるため TMIIn 分圧の分圧増加に従って成膜種の過飽和度も増加し、臨界エネルギーを超えやすくなり、誘導期が短くなったのだと考えられる。また同様に核密度も大きくなったことも言える。

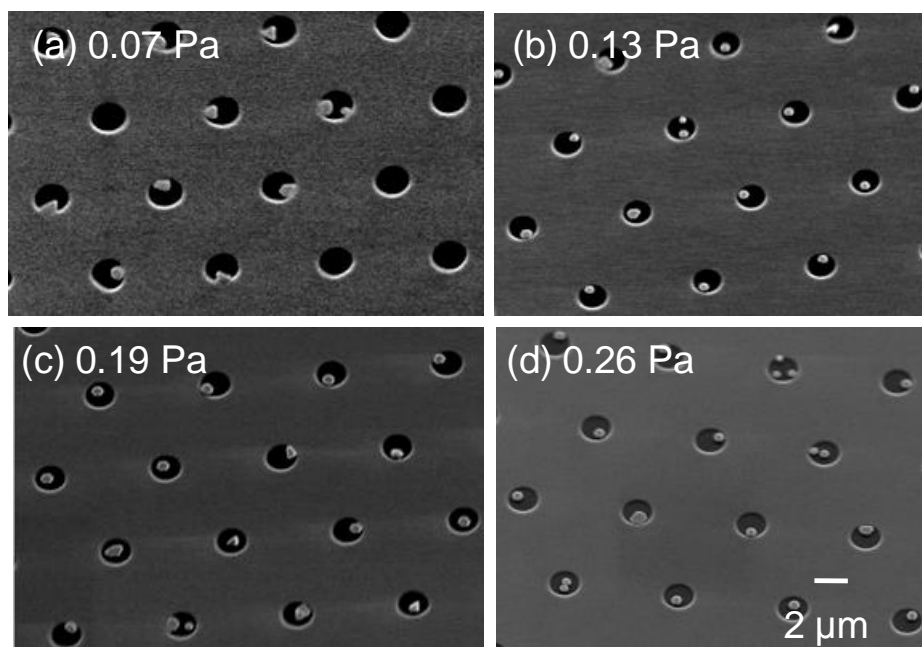


図 5-1: TMIIn 分圧を変化させて成長した場合の InAs 核の様子

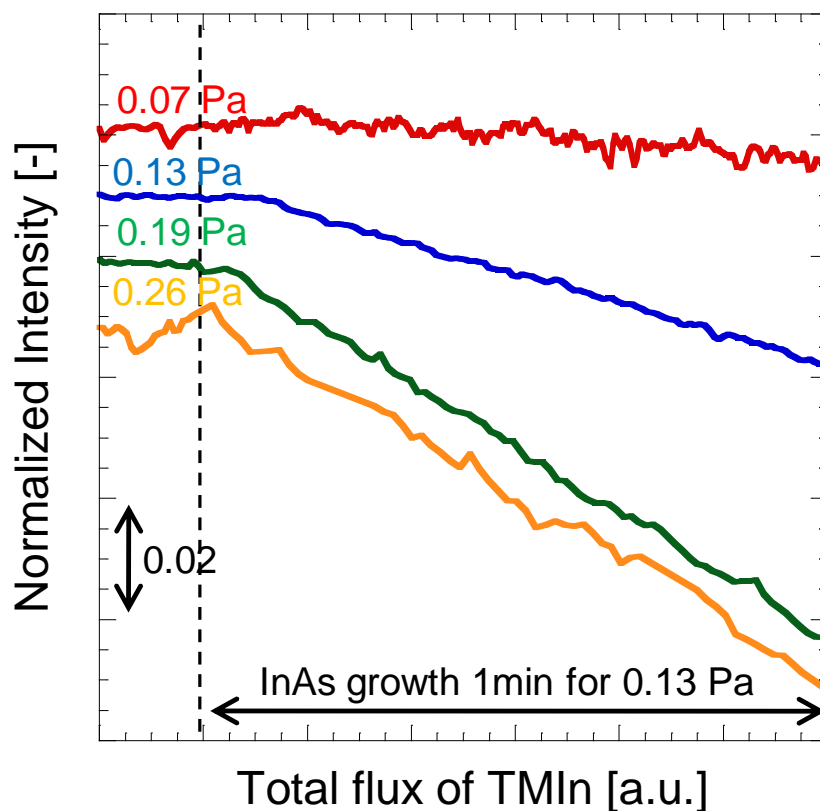


図 5-2: TMIIn 分圧を変化させて成長した場合の射入射光 *in situ* 観察の反射強度時間変化

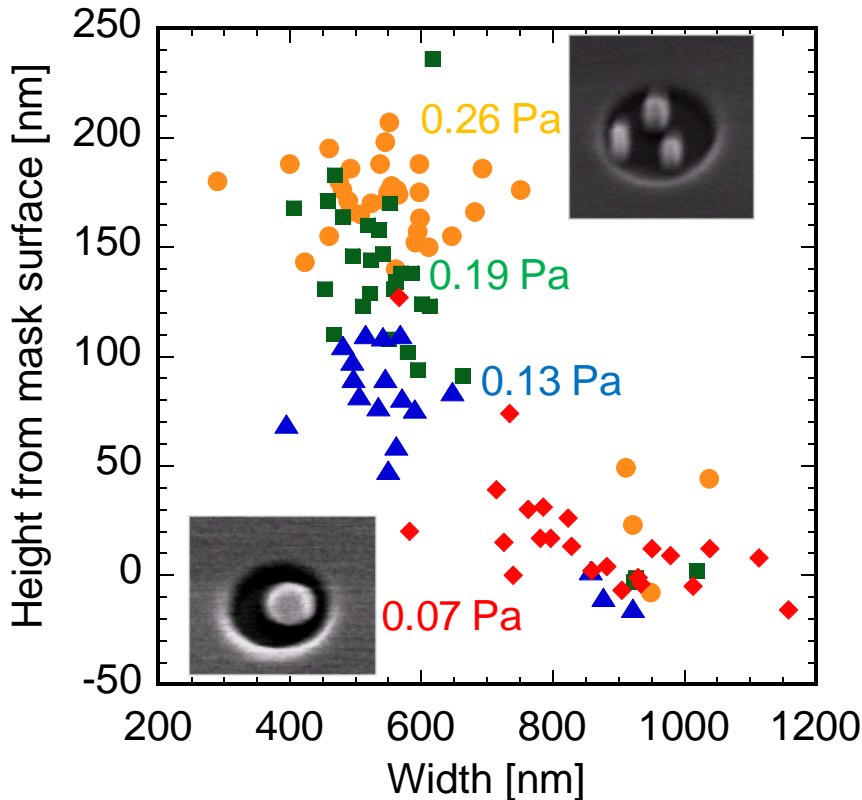


図 5-3: TMIIn 分圧を変化させて成長した場合の InAs 核の高さと横幅の分布

更に核形状の分圧依存性を解明するため、AFM によって結晶の最大横幅とマスク表面からの高さの分布を調べた。図 5-3 に示すように低分圧で成長した結晶ほど横方向成長して(111)方向の高さは抑えられていることが分かった。また 0.07 Pa 以外で成長した結晶の横幅は変わらなかったが高分圧になるほど高さが大きくなっていることが分かった。これは高分圧条件ほど誘導期が短いため、実効的な成長量が多くなったのが原因だと考えられる。同様に低分圧条件では成長窓ごとに誘導期のばらつきが大きいことが推定できるため、核ごとの成長量のばらつきが横幅のばらつきとして現れている。このように高分圧ほど誘導期が短いため核発生の高収率性に適しており、低分圧ほど横方向成長を促しやすく”Si 表面を InAs で被覆する”という InAs 横方向成長の目的に関して原料消費効率がよいことが分かった。

次に核発生において更に最適な分圧を見つけるため上記の各分圧値で成長し、核発生直後に成長を止める実験を行った。成長中は射入射光 *in situ* 観察を行い、平均受光強度が 1% 程度(約 0.5 V)下がった時点で核発生が起きたと判断して原料供給を手動で遮断した。これは機械ではなく人的な判断で行うため  $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  の場合は明確な変曲点が図 5-2 から見られないので核発生の判断が不可能であり、この実験は行っていない。

成長時間は  $P_{\text{TMIIn}} = 0.13 \text{ Pa}$ : 20 s,  $0.19 \text{ Pa}$ : 10 s,  $0.26 \text{ Pa}$ : 6 s であった。成長後の核の様子は図 5-4 に、また一つの成長領域内に発生する核の数の分布を図 5-5 に示す。この分布は基板中心付近を 1000 倍で写した SEM 像から見える約 250 個の成長領域で発生した核の統計をとったものである。これより  $P_{\text{TMIIn}} = 0.13 \text{ Pa}$  の場合、1 min 成長すると核の収率は 100% だったが核発生直後では 80% 程度であることが分かった。また  $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$ ,  $0.26 \text{ Pa}$  の場合は核の収率は 100% であったが、同一の成長領域内に複数個の核が発生してしまう確率がそれぞれ 10%, 30% 程度となっていた。よって今回の実験では  $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$  が核の収率と均一性において最も適切で

あることが分かった.

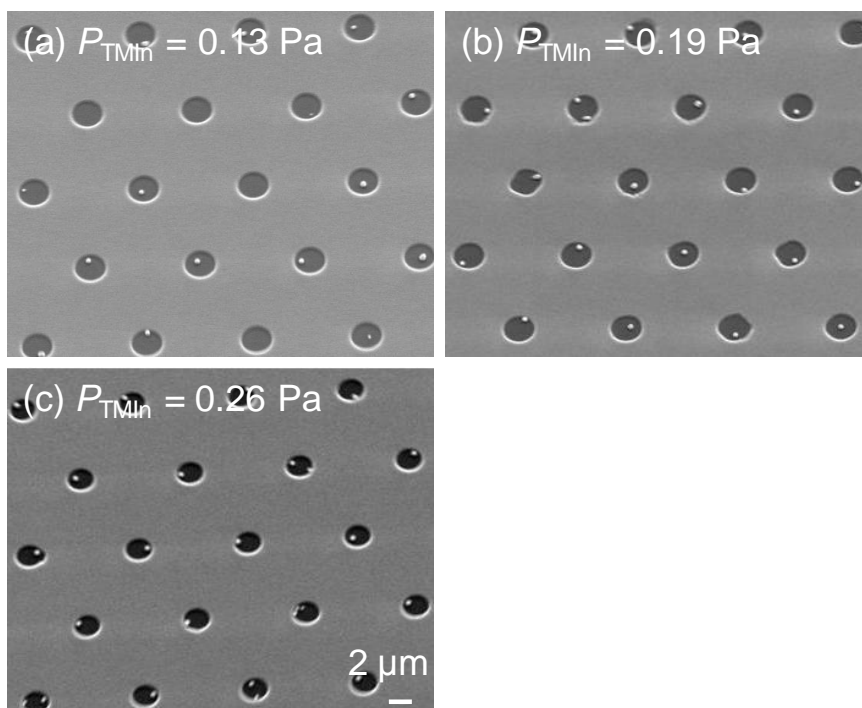


図 5-4: *in situ* 観察によって核発生が起きたと判断される時点で InAs 成長を止めた後の基板表面の様子

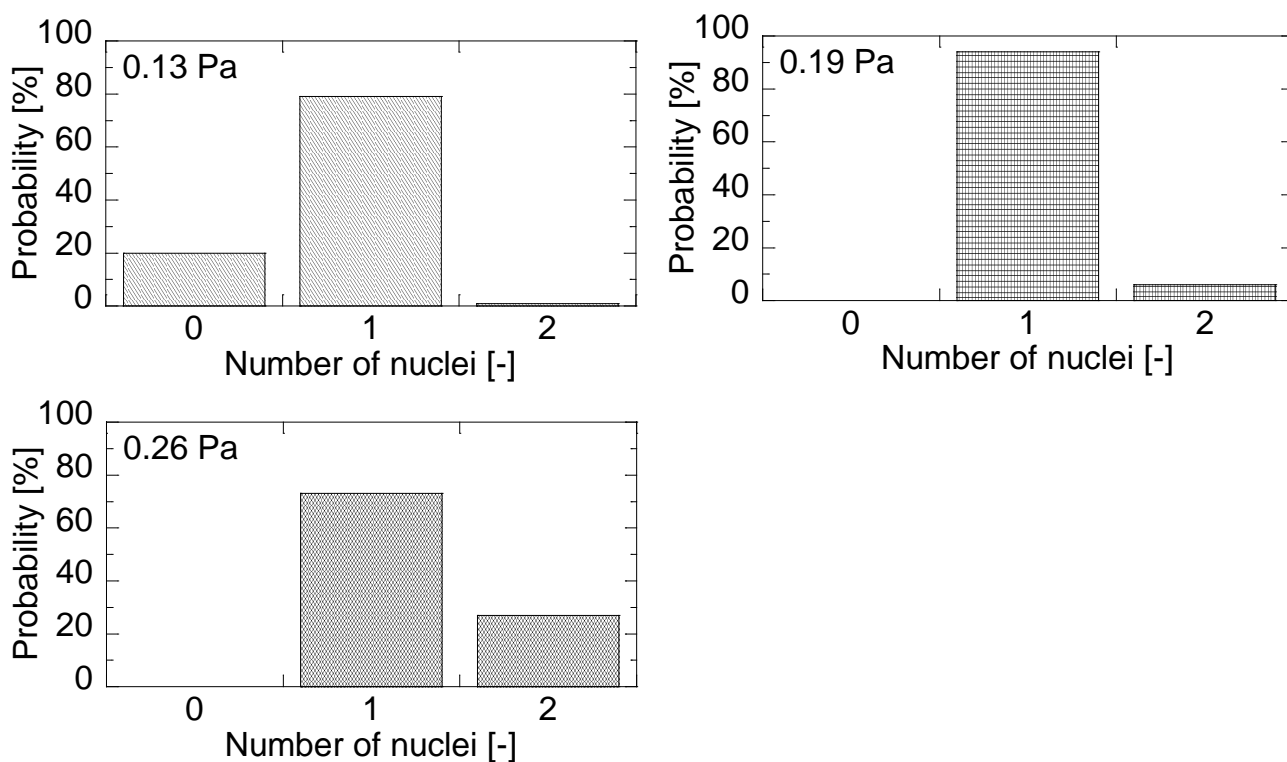


図 5-5: 核発生直後に一つの成長領域内にある核の数の分布

### 5.1.2. TBAs 分圧依存性

TBAs は TMIIn に比べて供給大過剰な状態で InAs 成長しているため核発生過程への影響は TMIIn ほどないと考えられる. しかし III 族原料の表面拡散長や V/III 比など成長条件の変化に繋がるため TBAs 分圧の依存性も少なからずあると予測される. そこで TMIIn 分圧の依存性と同様の手法で TBAs 分圧の依存性も調べた. TMIIn 分圧は 0.13 Pa で一定とし, TBAs 分圧は 2.7 Pa, 5.4 Pa, 10.8 Pa の三種類を調べた. なお  $P_{\text{TBAs}} = 5.4 \text{ Pa}$  の場合は前節における  $P_{\text{TMIIn}} = 0.13 \text{ Pa}$  のデータを再掲載している. 成長時間は 1 min である.

図 5-6 に成長後の核の様子を, 図 5-7 に射入射光 *in situ* 観察結果を示す. TBAs 分圧を変化させた場合では TMIIn 分圧を変化させた場合と違って核の収率や誘導期に明確な差はなかった. しかし低分圧では液滴状に, 高分圧では膜状になりやすい傾向が見えた. 図 5-7 において  $P_{\text{TBAs}} = 10.8 \text{ Pa}$  の場合のみ受光強度変化率が小さいのも結晶の高さが小さいことを示唆している. 実際に図 5-8 のサイズ分布を見ると高分圧ほど横方向成長し, 結晶の高さは低いことが分かる.

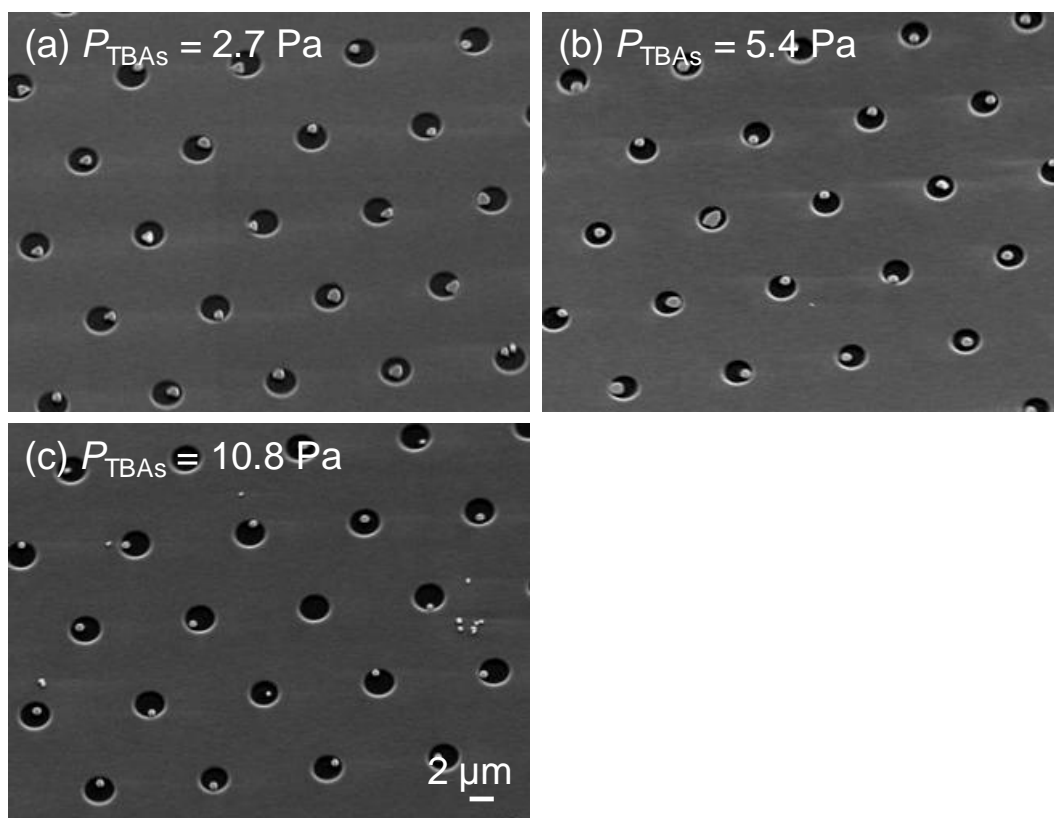


図 5-6: TBAs 分圧を変化させた場合における InAs 成長後での核の様子  
(a)  $P_{\text{TBAs}} = 2.7 \text{ Pa}$ , (b)  $P_{\text{TBAs}} = 5.4 \text{ Pa}$  (図 5-(b)と同条件), (c)  $P_{\text{TBAs}} = 10.8 \text{ Pa}$

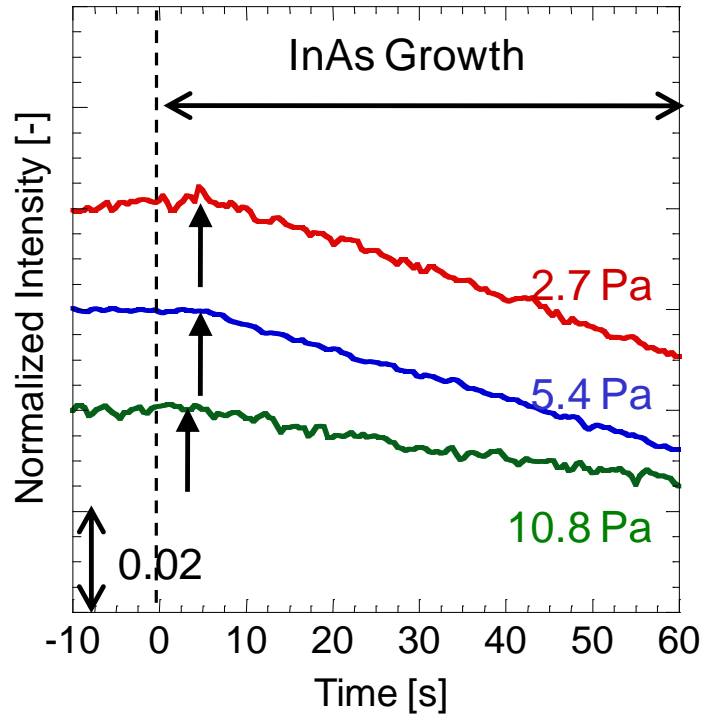


図 5-7: TBAs 分圧を変化した場合における射入射光 in situ 観察の受光強度時間変化の様子

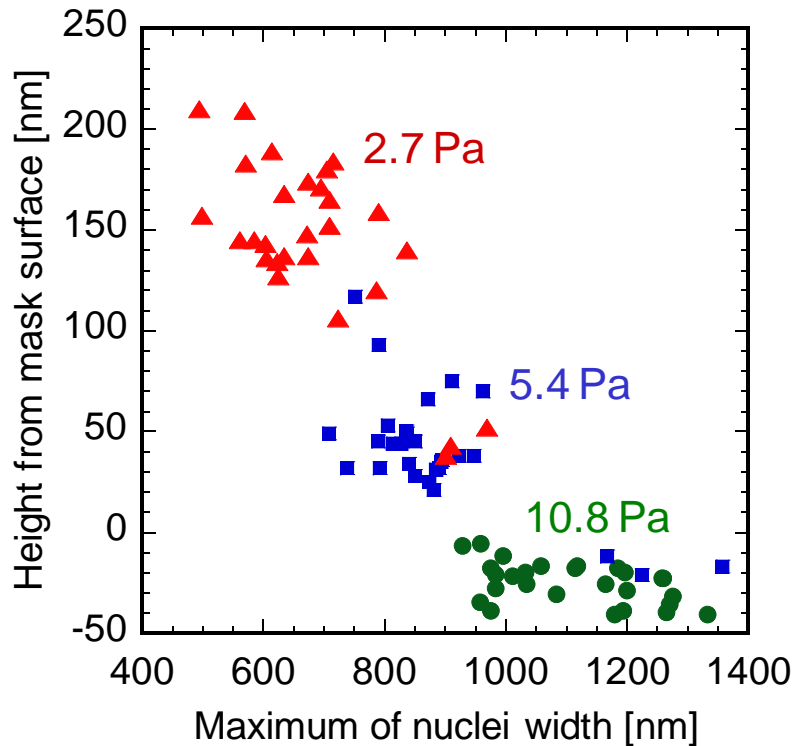


図 5-8: TBAs 分圧を変化して成長した InAs 核の最大横幅とマスク表面からの高さの分布

これらを見ると TBAs 分圧が大きいほど Si 表面を覆いやすくなると考えられる。第四章で述べたように TBAs 分圧の増大に伴って Si 表面の表面エネルギーが大きくなったことも関係していると考えられるが、一方で InAs 核の (111)面と(1-10)面の成長速度にも影響が出ていると考えられる。また  $P_{\text{TBAs}} = 10.8 \text{ Pa}$  の場合では Si 上だけでなく  $\text{SiO}_2$  マスク上で核発生したのが見られた。これは TBAs 分圧を高くし過ぎたことで選択破れが起きるほど In 原料

の表面拡散長が短くなったためだと考えられる. よって TBAs 分圧は選択破れが起きない程度で高い値を設定すればよいことが分かった.

## 5.2 V/III 比依存性

5.1 節より横方向成長を促すためには TMIn 分圧を低く, TBAs 分圧を高くすればよいことが分かった. この傾向はそれぞれの分圧の絶対値よりも V/III 比に依存している可能性が考えられる. そこで 5.1 節で成長した InAs 核のサイズ分布を図 5-9 にまとめた. どの条件も TMIn 総供給量は一定で V/III 比は 21, 42, 83 となっており, V/III = 21 の組み合わせと V/III = 83 の組み合わせの分布がほぼ一致した. V/III = 83 に関して  $P_{\text{TBAs}} = 10.8 \text{ Pa}$  の集団が  $P_{\text{TMIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  より横幅が大きいのは誘導期の違いによって成長量に差異があったためだと考えられる. 一方 V/III = 21 に関しても  $P_{\text{TMIn}} = 0.26 \text{ Pa}$  の集団に比べて  $P_{\text{TBAs}} = 2.7 \text{ Pa}$  の集団のほうが 30 nm ほど平均的な高さが大きいように見える. これは原料分圧に関して後者が前者の 1/2 倍になっているため成膜種の表面拡散長が大きくなって InAs 結晶の側面から(111)面へ拡散できる量が増加したためだと考えられる.

このように V/III 比が結晶の成長モードを変化させるのは基板や結晶の表面再構成が V/III 比によって変化し, In 成膜種の取り込み効率もそれに伴って変化するからであると考えられる. 高い V/III 比下では GaAs や InAs の(111)面は図 5-10 に示す(1×1)再構成や(2×2)再構成のような As 安定面を形成しやすいと言われている[37, 38]. また単なる As 面ではなく図 5-11 のように(2×2)再構成の上に As-trimer を形成したほうが安定であると第一原理計算結果によって言われている[39]. これらのような As 安定面では In 成膜種が二次元核を作りにくく[40], そのほとんどが側壁へ拡散するか気相へ脱離してしまう. そのため高い V/III 比ほど(111)面が安定な状態となり, 相対的に側壁の成長速度が高くなると考えられる. 図 5-12 は(111)面と(1-10)面の成長速度に関する V/III 依存性をプロットした図であり, 実線と破線は最小二乗法によって計算された成長速度である. これより V/III 比を高くするほど(111)面の成長速度は小さくなり, 側壁(1-10)面の成長速度は大きくなる傾向が容易に分かる.

symbol	TMIIn [Pa]	TBAs [Pa]	V/III
●	0.26	5.4	21
▲	0.13	2.7	21
■	0.13	5.4	42
▼	0.13	10.8	83
◆	0.07	5.4	83

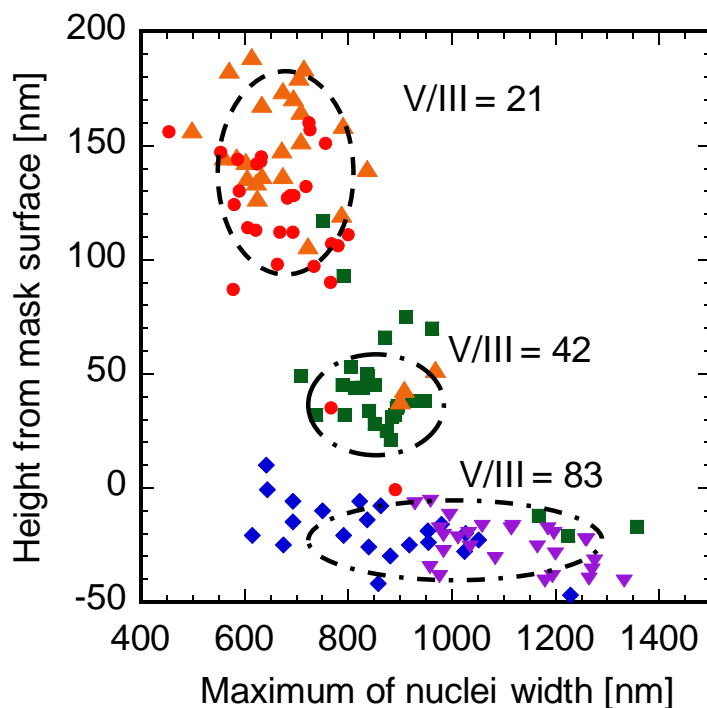


図 5-9: 図 5-と図 5-に示す InAs のサイズ分布を V/III 比ごとに区別して再プロットした分布

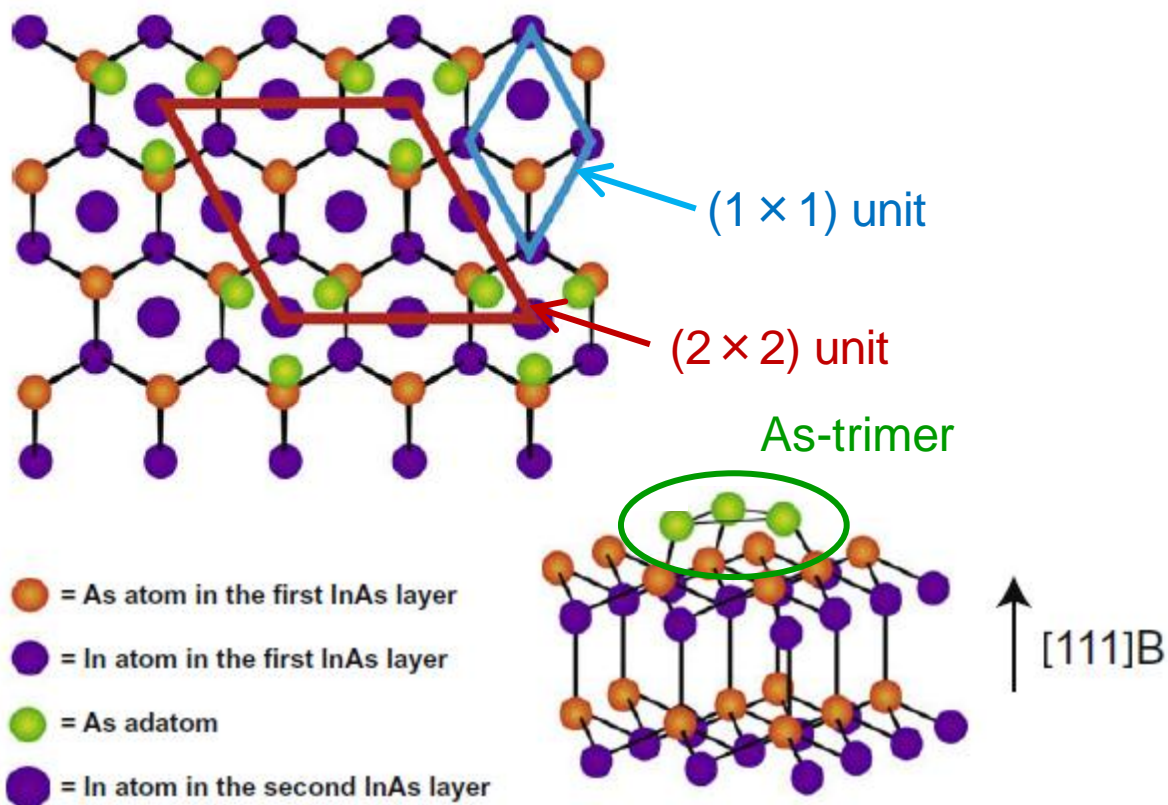


図 5-10: InAs (111) B 面の(1×1)再構成と(2×2)再構成の様子[41]

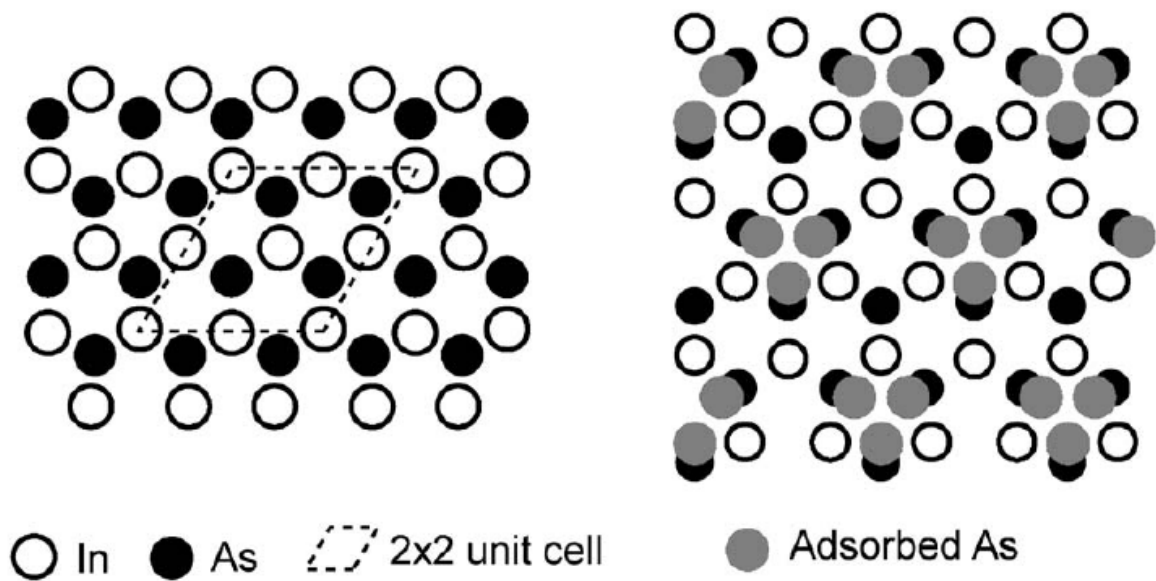


図 5-11: Taguchi の第一原理計算によって導かれた InAs(111)B 面の最安定表面最構造[39]

(a) (2×2)再構成 unit, (b) (2×2)再構成上の As-trimer

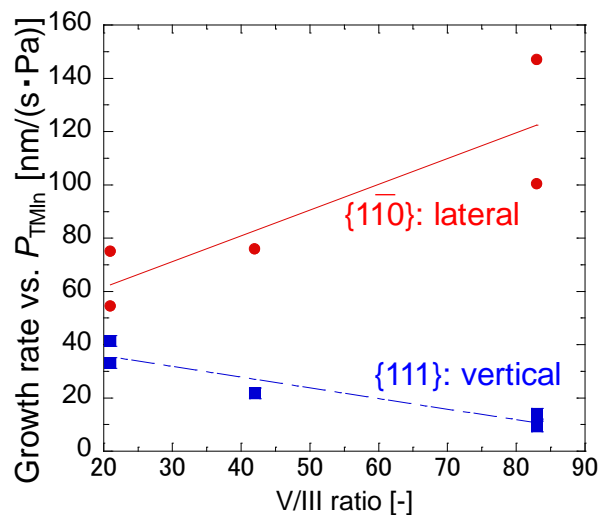


図 5-12: InAs 核の面方位成長速度と気相 V/III 比の関係

### 5.3 原料分圧変調成長

5.1 節より核発生には  $TMIn$  分圧を高く、横方向成長には V/III 比を大きくすればよいことが分かった。しかし双方を両立しようとするとき非常に大きな  $TBAs$  分圧が必要となり、成膜種の拡散長が短くなってしまふ。これは 5.1.2 節で示したように選択破れが起きてしまうため実際には双方の間にトレードオフの関係があることが言える。そこで核発生と横方向成長で段階的に成長条件を変化させ、収率のよい核発生と高横/縦比成長ができると考えられる。

まず予備実験として  $P_{TMIn} = 0.13 \text{ Pa}$ ,  $P_{TBAs} = 5.4 \text{ Pa}$  の標準分圧で成長を行い、平均的な核の体積が成長領域のくぼみの容積と同程度になるような成長時間を調べた。表 5-1 に核の平均的なサイズを示す。成長領域は直径



2  $\mu\text{m}$ , マスク膜厚 100 nm のため容積は  $3.1 \times 10^8 \text{ nm}^3$  であるから最も近いのは成長時間 2 min であった. そのため原料分圧変調成長は標準分圧で 2 min 分の成長と同量の TMIIn を供給するよう設定した.

表 5-1 標準条件で成長した InAs 核の平均的な大きさ(体積は核を円柱と仮定して計算した)

成長時間	1 min	2 min	5 min
最大横幅の平均	0.59 $\mu\text{m}$	1.0 $\mu\text{m}$	1.3 $\mu\text{m}$
マスクからの高さ平均	70 nm	140 nm	300 nm
体積平均	$0.44 \times 10^8 \text{ nm}^3$	$2.0 \times 10^8 \text{ nm}^3$	$4.8 \times 10^8 \text{ nm}^3$

5.1.1 節で導かれた核発生条件( $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{TBAAs}} = 5.4 \text{ Pa}$ )で 10 s 成長した後, 横方向成長のために TMIIn 分圧を 0.07 Pa ( $V/\text{III} = 78$ )と 0.03 Pa ( $V/\text{III} = 180$ )に下げた成長を行った. 成長時間はそれぞれ 225 s と 465 s である.

図 5-13 に成長後の核の様子を示す. 5.2 節で述べたように, 標準分圧で無変調成長するよりも分圧変調した場合のほうが横方向成長しやすい傾向が現れた. また無変調成長した場合では核の形状が六角形になりやすいが, 分圧変調成長をすると側壁に現れる面方位がランダムになり易く, 六角形になっていない核が多く見られた. 図 5-14 に示した核のサイズ分布を見ると無変調成長で得られた核は幅が約 1  $\mu\text{m}$  であったが分圧変調成長によって得られた核は 1 ~ 1.7  $\mu\text{m}$  まで分布していた. また核の高さ平均は無変調成長: 140 nm, 変調成長( $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$ ): 140 nm, 変調成長( $P_{\text{TMIIn}} = 0.03 \text{ Pa}$ ): 100 nm であり, 横/縦比はそれぞれ 7, 9, 15 であった.  $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  の場合は横伸びしやすいものの平均的な高さは変わらないため, 高さを抑えて横方向成長を促すにはそれより分圧の低い  $P_{\text{TMIIn}} = 0.03 \text{ Pa}$  で成長したほうがよいことが明らかとなった.

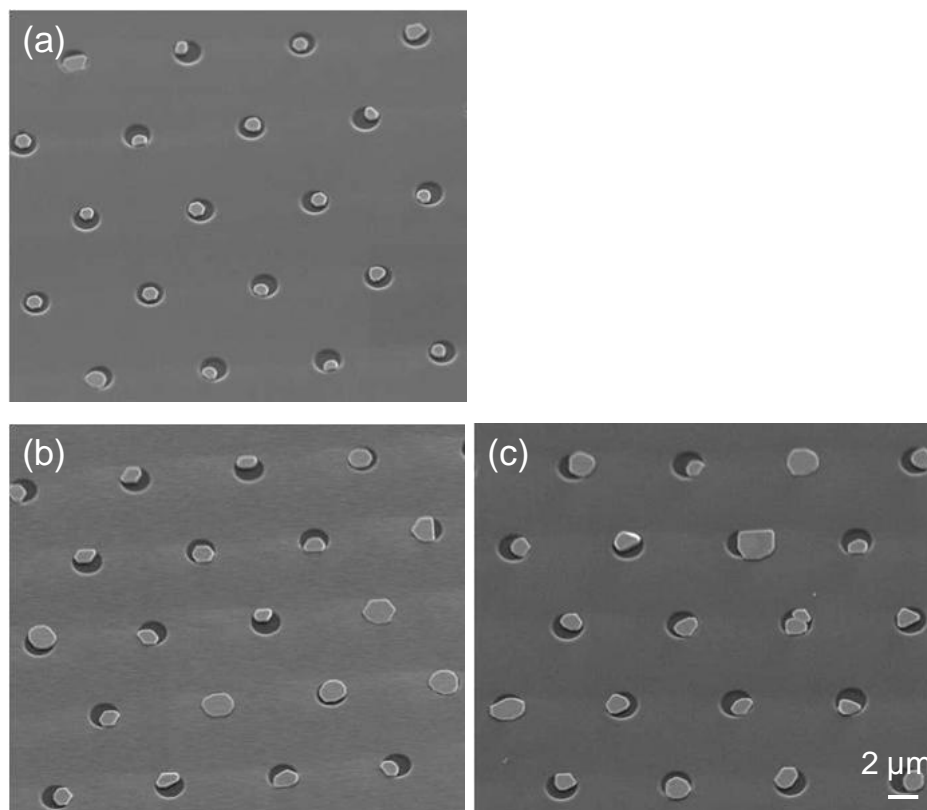


図 5-13: 下記の条件で成長した InAs 核の様子

(a) 標準分圧で 2 min, (b) TMIIn 分圧変調成長( $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$  で 15 s,  $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  で 225 s),

(c) TMIIn 分圧変調成長 ( $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$  で 15 s,  $P_{\text{TMIIn}} = 0.03 \text{ Pa}$  で 465 s)

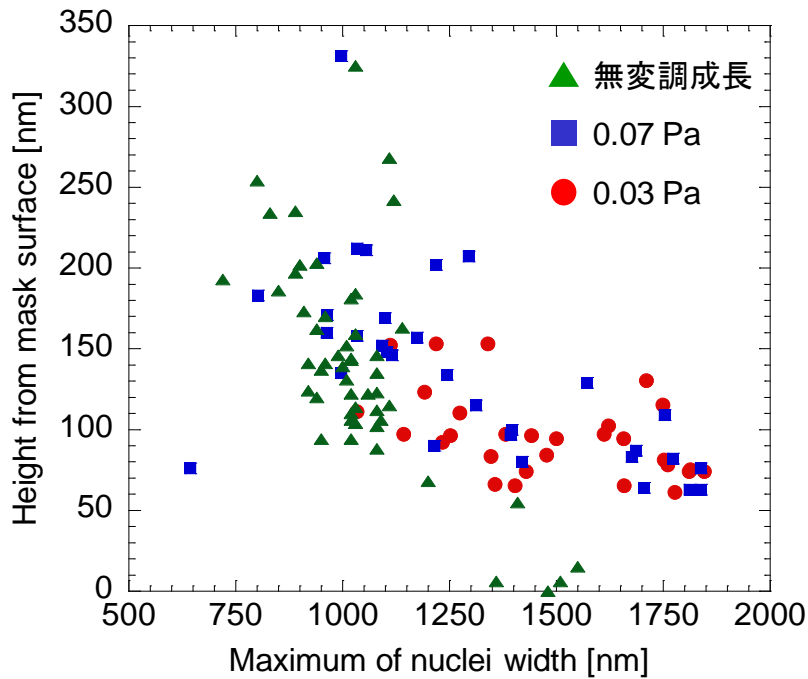


図 5-14: 図 5-13 に対応する InAs 核の最大横幅とマスク表面からの高さの分布

分圧の変化で核の形状が異なるのは、V/III 比の変化によって各面方位の成長速度が変化したためだと考えられる。比較的 V/III の小さな標準分圧成長では(1-10)面の成長速度が遅いため、六角形の側壁を形成しやすい。一方 V/III 比を高く設定した分圧変調成長では少なくとも(111)面と垂直な横方向の成長速度が大きいと言える。そのため(1-10)面が安定に形成されない条件になっており、形状が不均一な多角形になったと考えられる。

この傾向によると分圧変調成長では InAs 核の形状不均一性を促進してしまう可能性があると言える。そこで成長時間を延ばして標準分圧で 5 min に相当する成長を行ったところ、図 5-15(b)に示すように変調成長した核は 95%が六角形を形成して完全に Si 表面を被覆していた。これらはマスク上へ横方向成長していなかったが、4%程度の核は多角形を形成してマスク上で横方向成長していた。残り 1%は Si 表面を不完全被覆状態の核やインコヒーレント成長した核であった。

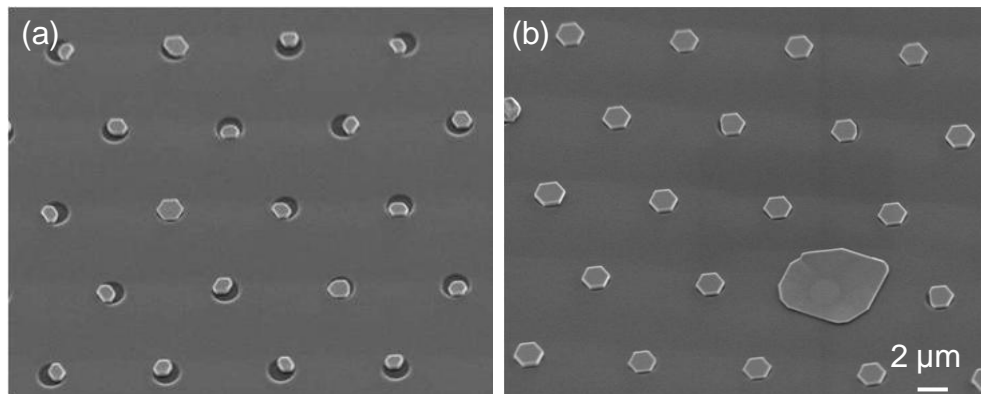


図 5-15: (a)  $P_{\text{TMIIn}} = 0.13 \text{ Pa}$  で 5 min 成長した InAs 核の様子, (b) TMIIn 分圧変調成長によって得られた InAs 核の様子

このように核形状の均一性が向上するのは InAs 横方向成長がマスク端で止まり, (111)方向にのみ成長し出すためだと考えられる. またその傾向は図 5-に示すサイズ分布に現れている. 横幅が 2  $\mu\text{m}$  付近に達した核は縦方向成長し始め, 横に広がっていた分布が縦に広がるようになった.

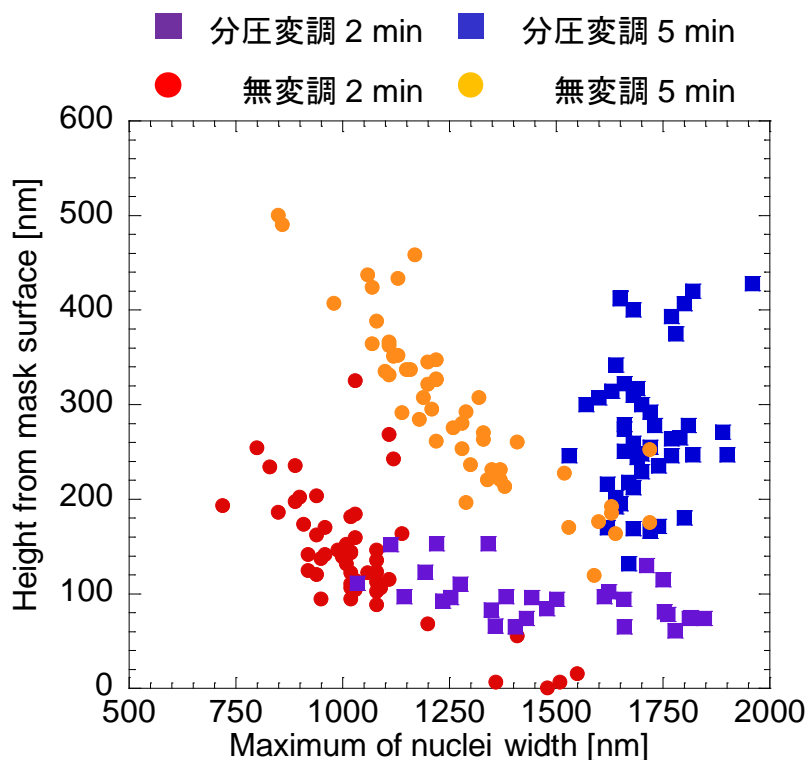


図 5-16: 標準分圧と TMIIn 分圧変調成長によって得られた InAs 核の横幅と高さの分布  
成長時間はすべて標準分圧( $P_{\text{TMIIn}} = 0.13 \text{ Pa}$ )換算であり, 成長時間が同じ条件は TMIIn の総供給量が同じであることを意味する.

この傾向から InAs が横方向成長するには Si 表面が露出していることが必要だと言える. Si と InAs 端面の境界は歪みのエネルギーが大きく原料を取り込みやすいと考えられる. しかし成長に不活性なマスク領域に InAs 結晶が乗り上げると側壁に(1-10)面を形成して安定化する. そのため標準分圧成長でも成長時間を延ばすと横方向成長は止まると推定されるが, 2  $\mu\text{m}$  パターン基板での検証実験は行っていない. ただし 5.5.2 に示す 1  $\mu\text{m}$  パターンの成長時間経過観察によってマスク端で横方向成長が止まり, 縦方向成長速度が急激に上昇する現象は確認されている.

以上より, 原料分圧変調成長は核の高収率と横方向成長を両立できる方法として有用であることが分かった. また Si 表面を完全被覆させると高 V/III 比下でも縦方向成長する傾向があるので, 段差の小さい島を得るためには不完全被覆段階で高横/縦比成長する必要があることが分かった. 無変調成長では 5 min より長い時間をかけないと Si 表面を被覆できない一方, 分圧変調成長では 5 min 相当以下の TMIIn 供給で Si を被覆できるため島の段差は確実に小さくすることができる方法だと言える. これらの点から原料分圧変調成長は InAs の高縦/横比成長において無変調成長より有利であると言える.

## 5.4 SiO<sub>2</sub> マスク膜厚依存性

前節までは主に気相の環境の依存性を調べたが、この節からは SiO<sub>2</sub> マスクの依存性について述べる。これまで SiO<sub>2</sub> マスクの厚さは 100 nm を使用していたが他に 50 nm と 200 nm を用いて InAs を成長した。TMIn 分圧と TBAs 分圧は標準分圧とし、成長時間は 5 min とした。図 5-17 が成長後の核の様子である。パターン基板は同一のフォトマスクを使ってフォトリソグラフィと HF ウェットエッチングで用意したため 50 nm 膜厚基板の成長領域は ~100 nm ほど小さくなっており、200 nm 膜厚基板の成長領域は ~100 nm ほど大きくなっている。しかし InAs 結晶の違いは SEM 像からは判断できない。そこで横幅と高さの分布をとったところ図 5-18(a) に示す通り横幅の分布は一致しており、SiO<sub>2</sub> マスク表面からの高さのみ違いが見られた。そこで各測定値にマスク膜厚値を足して Si 表面からの高さを算出し、分布をとりなおしたところ図 5-18(b) のとおり分布が一致した。これよりマスク膜厚が 50~200 nm の範囲では成長に特別な影響を与えることはないことが分かった。よって成長後の基板表面平坦化のためには成長量に応じてマスク膜厚を変化させることが有効であると示唆された。

成長に大きな影響がなかった要因としては SiO<sub>2</sub> マスク上での成膜種の拡散長より SiO<sub>2</sub> 膜厚が無視できる程度に小さかったためだと考えられる。一般に成膜種の拡散長は ~ $\mu\text{m}$  オーダーであるため、今回行った 0.1  $\mu\text{m}$  程度の段差距離の変化ではなく 1~10  $\mu\text{m}$  程度の変化をつけると影響があると推測される。

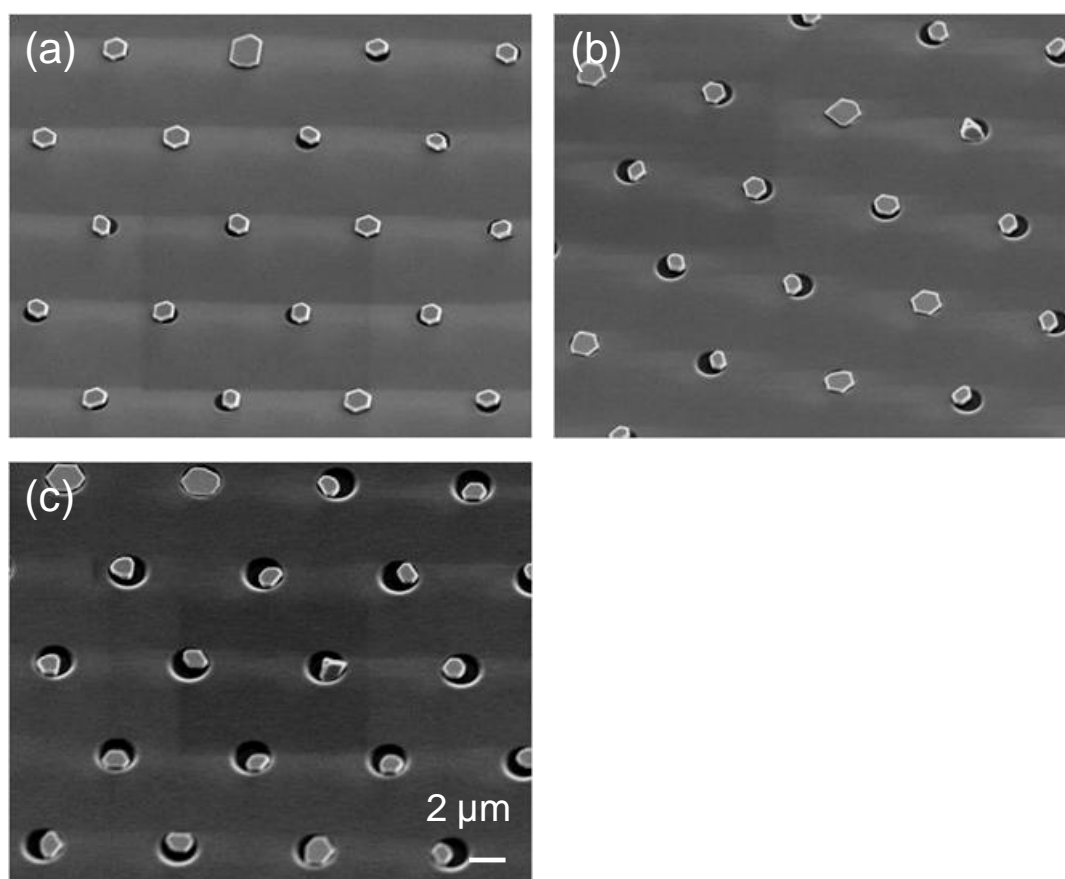


図 5-17: SiO<sub>2</sub> マスク膜厚を変化させた成長における InAs 核の様子  
膜厚は(a)50 nm, (b)膜厚 100 nm, (c)膜厚 200 nm である。

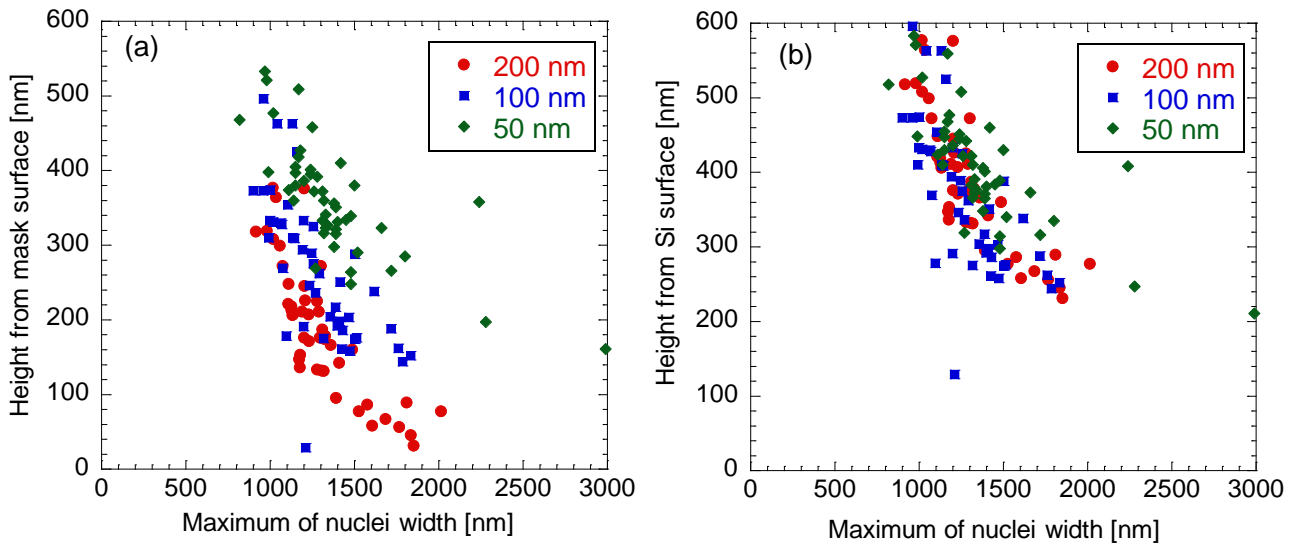


図 5-18: SiO<sub>2</sub>膜厚を変化させた成長における InAs 核のサイズ分布  
縦軸は(a)SiO<sub>2</sub>マスク表面からの InAs 核の高さ, (b)Si 表面からの InAs 核の高さとマスク膜厚となっている。

## 5.5 成長領域径依存性

### 5.5.1. 成膜種取り込み量のパターン径依存性

これまででは 2  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いてきた. 2  $\mu\text{m}$  という大きさは前任者の研究[25]によって与えられた最適値であるがこれは調査対象の中で最も小さな直径であったため, これより小さな直径での調査が不十分であった. また最終的に得られる InGaAs 結晶は可能なかぎり薄くしなければ第七章で行うような成長後のプロセスに影響が出てしまったため InAs 結晶の高さも可能な限り抑えなければならない. 多段階成長において一段階目に InAs 成長する目的は Si 表面を被覆することであるから, 被覆面積が小さいほうが有利であり, そのほうが成長領域を被覆するまでに行われる(111)方向の成長量も抑えられる. そこで 1  $\mu\text{m}$  パターン基板を用意して 2  $\mu\text{m}$  パターン基板と同一条件で成長し, 成長領域径の依存性について調べた.

成長条件は 5.1.1 と同様に TBAs 分圧は 5.4 Pa で一定とし, TMIIn 分圧は 0.13 Pa と 0.07 Pa の二種類を採用した. TMIIn の総供給量を一定にするため成長時間はそれぞれ 1 min と 2 min とした. 図 5-19 に成長後の核の様子を, 図 5-20 にサイズ分布を示す.

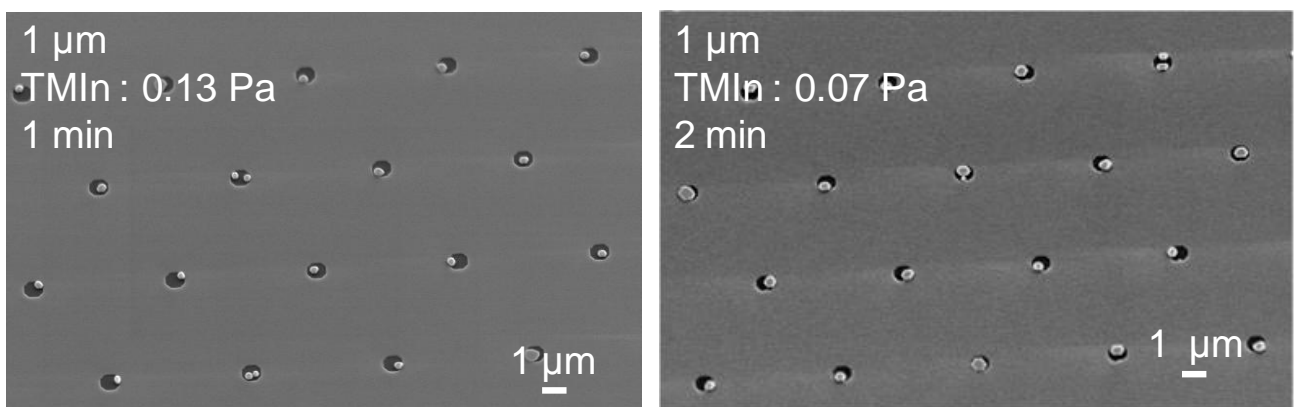


図 5-19: 1  $\mu\text{m}$  パターン基板上で TMIIn 分圧を変化させた成長における InAs 核の様子

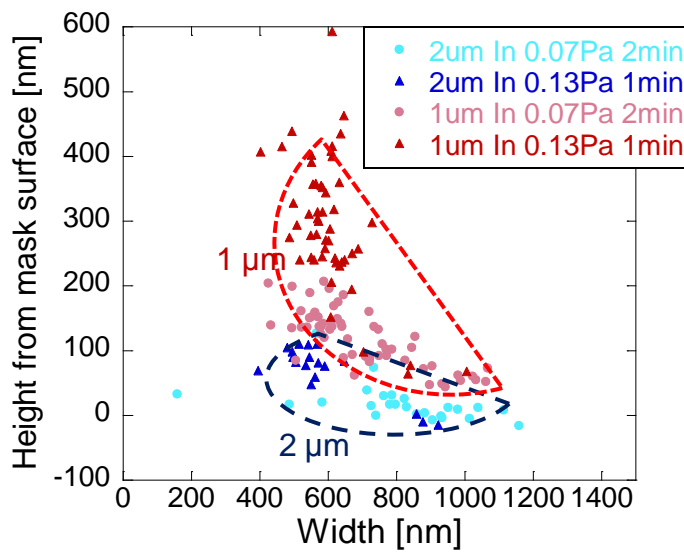


図 5-20 1  $\mu\text{m}$  パターンと 2  $\mu\text{m}$  パターン基板上で成長した InAs 核のサイズ分布

2  $\mu\text{m}$  パターン基板を使用した場合と明らかに違い,  $P_{\text{TMin}} = 0.07 \text{ Pa}$  の場合でも核の収率が 100%であった. また成長量が増加している傾向があった. 一方  $P_{\text{TMin}} = 0.13 \text{ Pa}$  の場合では成長量の増加と共に縦方向成長する傾向が見られた. 成長領域を完全に覆っていないにもかかわらず横幅が小さい理由として, 図 5-21 のように成長領域径が小さいパターンでは開口部の曲率が 2 倍になっているため InAs 核がマスク端に到達して横方向成長が止まる割合が大きいからだと考えられる.

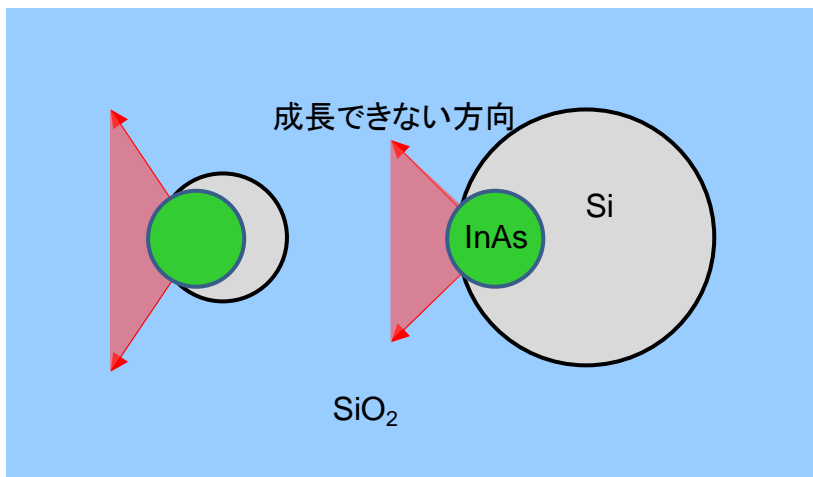


図 5-21: 成長領域径の違うパターン上で同様の大きさの InAs 核がマスク端に達した場合における横方向成長の不可能な範囲

この効果によって側壁に取り込まれなくなった原料が(111)面に拡散しやすくなり, 縦方向成長が促進されたと考えられる. また低い TMin 分圧で高い核収率が得られたことに対しては次のように解析的な説明ができる.

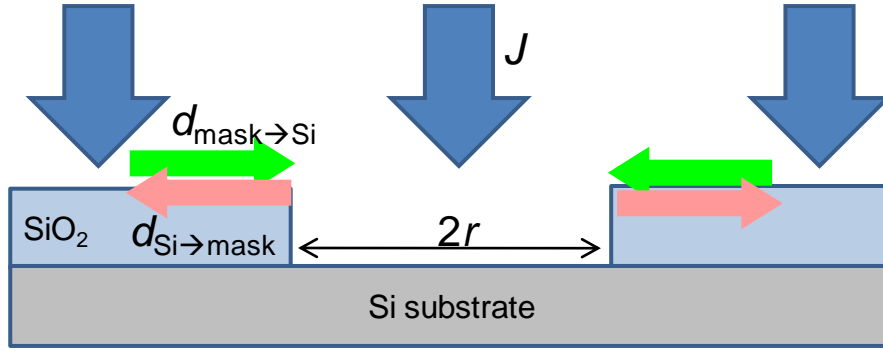


図 5-22: 核発生前に Si 表面の原料濃度を決定するパラメータ

図 5-22 に示すように成長領域の半径を  $r$  [cm], 気相からの原料フラックスを  $J$  [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ], マスク端の単位長さ当たりに  $x$  から  $y$  へ表面拡散する原料フラックスを  $d_{x \rightarrow y}$  [ $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] と定義する. 成長領域内 Si 上に吸着している原料の量は

$$\frac{dN}{dt} = \pi r^2 J + 2\pi r (d_{\text{mask} \rightarrow \text{Si}} - d_{\text{Si} \rightarrow \text{mask}}) \quad (5)$$

を解くことで得られる. 議論したいのは原料濃度なので開口面積  $\pi r^2$  で割ると

$$\frac{dC}{dt} = J + \frac{2}{r} (d_{\text{mask} \rightarrow \text{Si}} - d_{\text{Si} \rightarrow \text{mask}}) \quad (6)$$

このうち第二項の括弧内は  $\text{SiO}_2$  マスクから Si 表面に拡散する原料の実効的なフラックスを表し, これは Fick の第一法則[22]より濃度勾配に比例するため比例定数を  $D$  とすると

$$\frac{dC}{dt} = J + \frac{2}{r} D (C_{\text{mask}} - C) \quad (7)$$

今回の結果について, マスク面積に対して開口部の変化が十分無視できると考えた場合,  $C_{\text{mask}}$  は  $r$  に寄らず時間  $t$  のみに依存する関数となり, 指数関数的に 0 から一定の値に収束すると考えられるため

$$C_{\text{mask}} = C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \right] \quad (8)$$

と表せる.  $T$  は原料供給開始からマスク上に十分な量の原料が吸着されるまでの時間であり, 次の式を満たす.

$$C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} = JT \quad (9)$$

よって式(8)は次のように置ける

$$C_{\text{mask}} = C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}} t\right) \right] \quad (10)$$

式(10)を式(7)に代入すると

$$\frac{dC}{dt} = J + \frac{2}{r} D C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}} t\right) \right] - \frac{2}{r} DC \quad (11)$$

式(11)を解くと

$$C = \frac{rJ}{2D} + C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} + \frac{r^2 J^2}{2D(2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ)} \exp\left(-\frac{2D}{r} t\right) - \frac{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}^2}}{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ} \exp\left(-\frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}} t\right) \quad (12)$$

$C$  の時間  $t$  に関する変化率は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{rJ^2}{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ} \exp\left(-\frac{2D}{r}t\right) + \frac{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}}J}{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ} \exp\left(-\frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}}t\right) \quad (13)$$

今回の場合、 $t=0$  の近傍における  $C$  の上がりやすさを調べればよいので

$$\exp\left(-\frac{2D}{r}t\right) = 1 - \frac{2D}{r}t, \exp\left(-\frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}}t\right) = 1 - \frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}}t$$

とおき、さらに式(13)の  $r$  に関する変化率を調べれば原料供給初期での成長領域径の依存性について分かる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx -\frac{rJ^2}{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ} \left(1 - \frac{2D}{r}t\right) + \frac{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}}J}{2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ} \left(1 - \frac{J}{C_{\text{mask}}^{\text{MAX}}}t\right) \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) \approx -\frac{8D^2 C_{\text{mask}}^{\text{MAX}} J^2 t}{r(2DC_{\text{mask}}^{\text{MAX}} - rJ)^2} < 0 \quad (15)$$

式(15)より  $dC/dt$  の  $r$  に関する変化率は負であることが分かったため原料供給開始直後は径が小さいほうが原料濃度は溜まりやすい。そのため  $1 \mu\text{m}$  パターン基板のほうが小さな  $\text{TMIIn}$  分圧でも収率のよい核発生が起こったと考えられる。

### 5.5.2. $1 \mu\text{m}$ パターン基板を用いた原料分圧変調成長

前節で  $1 \mu\text{m}$  パターン基板を用いた成長では  $2 \mu\text{m}$  パターン基板を用いる場合よりも低い  $\text{TMIIn}$  分圧のほうが適切であることが分かった。そこで  $1 \mu\text{m}$  パターン基板に対しても 5.3 節で取り上げた原料分圧変調成長をするため核発生と横方向成長に適する条件の調査を行った。核発生の最適条件を得るためには  $2 \mu\text{m}$  パターンと同様に *in situ* 観察をして誘導期の特定が必要である。また横方向成長条件には誘導期を超えるために十分な時間(分単位)で成長をして核発生が起きにくいこと、そして核の横/縦比が大きいことを確認すればよい。

$\text{TMIIn}$  分圧を  $0.07 \text{ Pa}$  と  $0.09 \text{ Pa}$  でそれぞれ *in situ* 観察しながら成長したところ図 5-23 のような結果が得られた。 $0.09 \text{ Pa}$  のほうが誘導期は早い核発生に効果的だと考えられるが、時間軸ではそれぞれ  $7 \text{ s}$  と  $6 \text{ s}$  でほとんど変わらない値であった。これは分圧の規格化による影響が大きく出てしまったと考えられる。実際  $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  で  $20 \text{ s}$  成長した  $\text{InAs}$  核の様子(図 5-24)を見るとほぼ全ての成長領域で  $\text{InAs}$  核の数は単一であるため、核発生には  $0.07 \text{ Pa}$  で十分であることが言える。ここから更に分圧を上げてしまうと核密度の制御が難しくなる、また  $\text{InAs}$  核が縦方向成長しやすくなることが予想されるため核発生の最適分圧は  $0.07 \text{ Pa}$  とした。



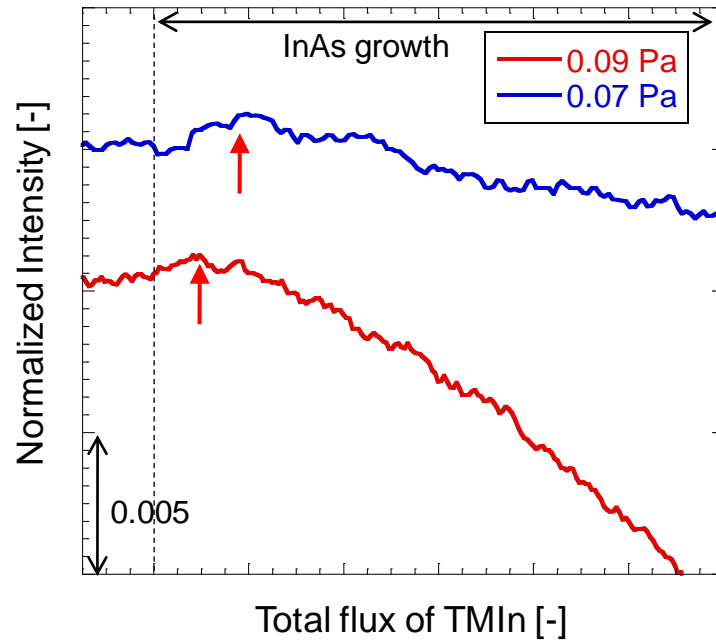


図 5-23 TMIn 分圧を変化させた場合の反射光強度変化  
赤い矢印は核発生と思われる時点を示す。

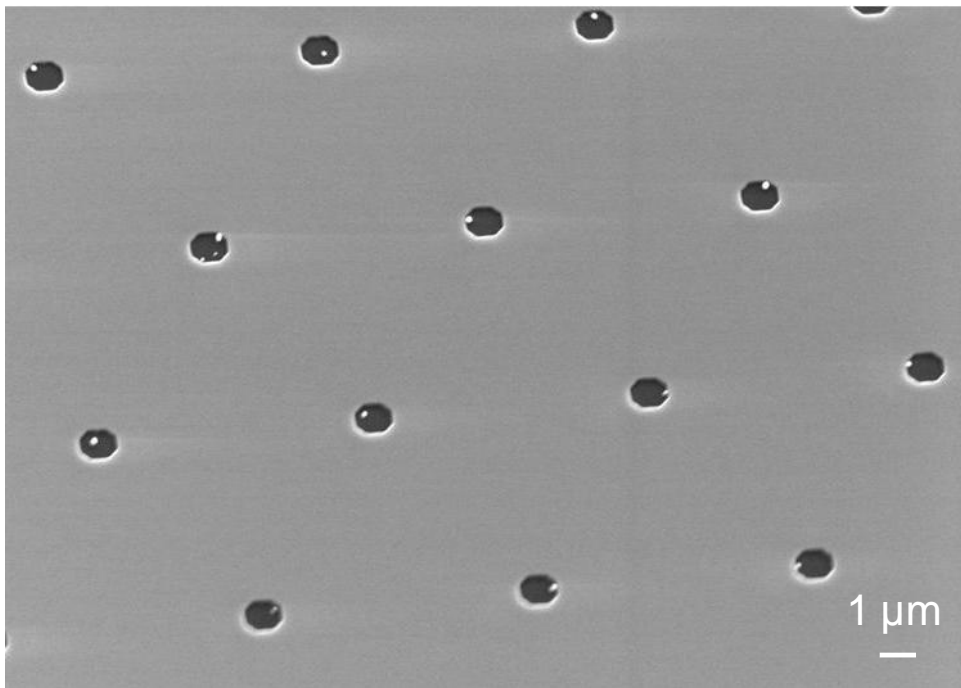


図 5-24: 1 μm パターン基板上に  $P_{\text{TMIn}} = 0.07 \text{ Pa}$  で 20 s 成長した InAs 核の様子

次に横方向成長の最適条件を探するため TMIn 分圧を 0.04 Pa で 2 min 成長したところ図 5-25 のように核が発生していない成長領域が多数見られた。またどの成長領域でも複数の核が発生している部分は確認されなかった。これより  $P_{\text{TMIn}} = 0.04 \text{ Pa}$  は核発生を起こしにくい条件として分類することができるため横方向成長に向いていると考えられる。

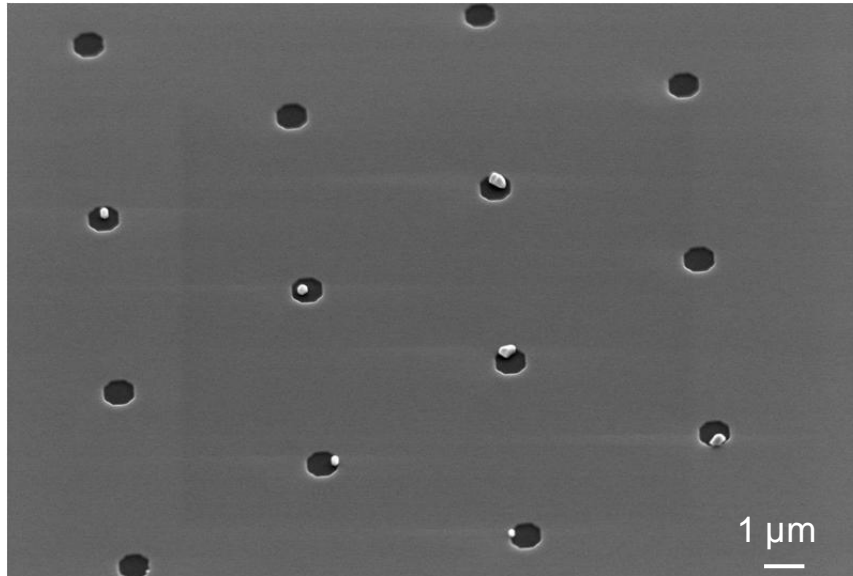


図 5-25: 1  $\mu\text{m}$  パターン基板上に  $P_{\text{TMin}} = 0.04 \text{ Pa}$  で 2 min 成長した InAs 核の様子

以上の結果から核発生には  $P_{\text{TMin}} = 0.07 \text{ Pa}$  で 20 s, 横方向成長には  $P_{\text{TMin}} = 0.04 \text{ Pa}$  で成長するがよいと推測できる. 次に分圧変調成長の横方向成長部分の成長時間を変化させて InAs 核が Si 表面を完全に被覆する時間を調べた. 成長時間として採用したのは 2 min 30 s, 5 min 30 s, 8 min 30 s, 14 min 30 s であり, 核発生段階で供給した TMin 量と合わせると総供給量は  $P_{\text{TMin}} = 0.13 \text{ Pa}$  で 1 min, 2 min, 3 min, 5 min 成長したものと等しい. また核発生段階では選択破れを確実に防ぐため TBAs 分圧を基準の半分である 2.7 Pa に落として供給した. ただし横方向成長段階では原料が核に取り込まれやすくなる傾向があるため, 選択敗れが起こる確率は未核発生時より低いと考えられる. そのため横方向成長段階では TBAs 分圧を 5.4 Pa に戻して成長した.

図 5-26 が成長後の InAs 核の様子である. 成長時間が短い(a), (b)の場合は Si 表面を被覆できていないが(c)ではほぼ全体の被覆が完了しており, そのまま成長を続けると縦方向成長が急激に促進されて(d)のような六角柱状の結晶が均一よく得られた. この縦方向成長は 5.3 節でも述べたように Si 表面が被覆されたことで(1-10)側壁面が安定化し, (111)方向の成長速度が飛躍的に上がったものと考えられる. この傾向を明確に表しているのが図 5-27 に示した横幅と高さの分布であり, この計測結果から計算した横幅と高さの平均値を表 5-2 に示した. 2  $\mu\text{m}$  パターン基板上での成長と同様に 1 min や 2 min 相当成長した InAs 核は体積一定の半比例曲線状に分布をとる傾向にあるが, 3 min 相当成長して成長領域を埋めた InAs は高さのバラつきを維持したまま横幅のバラつきのみ小さくなっていた. これより 1  $\mu\text{m}$  パターン基板でも Si 表面を完全被覆するまで成長することによって InAs 核の形状を均一化することが有効であると分かった.

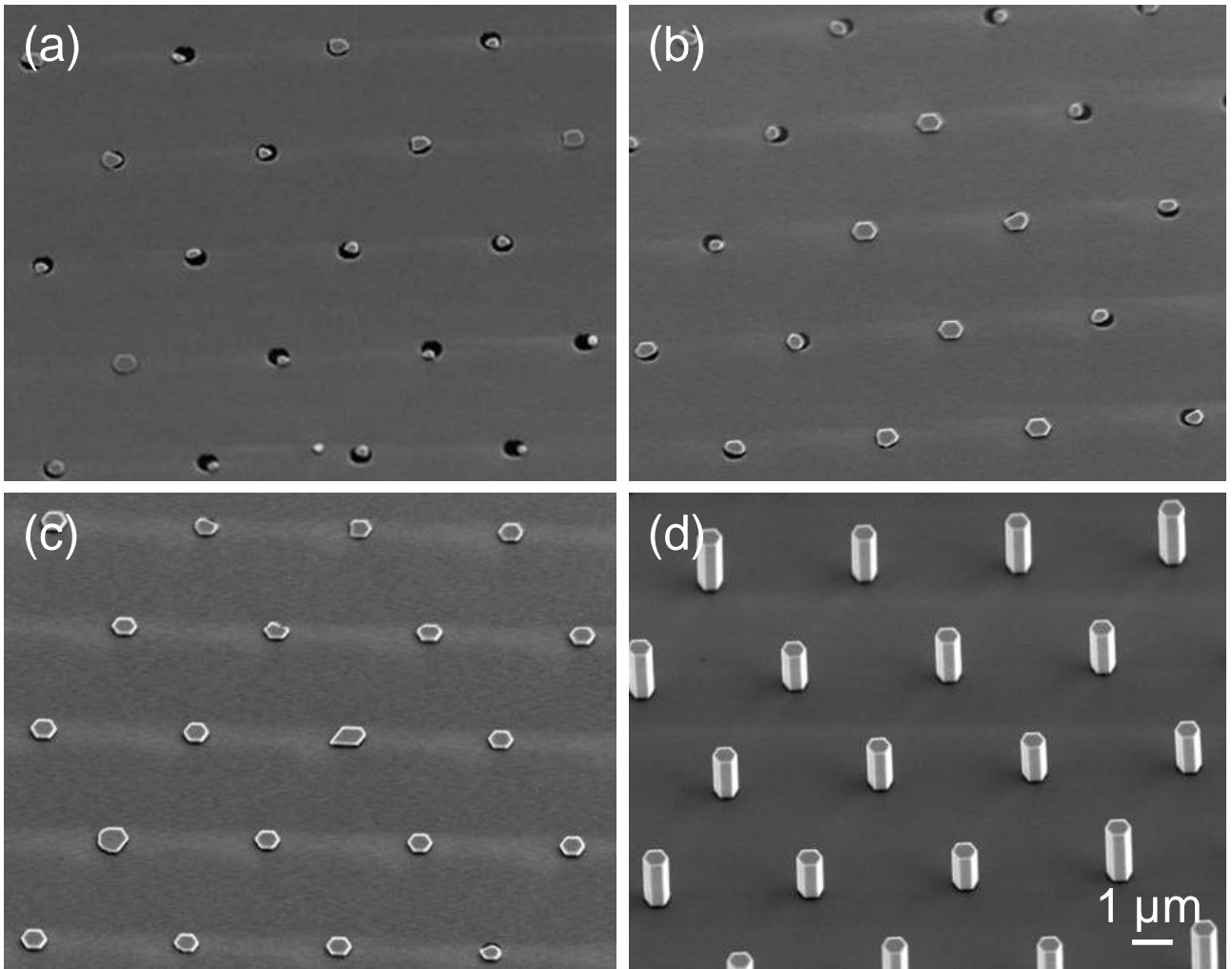


図 5-26: 原料分圧変調成長において横方向成長段階の成長時間を変化させた成長における InAs 結晶の様子. 横方向成長時間は  $P_{TMin} = 0.13 \text{ Pa}$  に換算して(a) 1 min 相当, (b) 2 min 相当, (c) 3 min 相当, (d) 5 min 相当である.

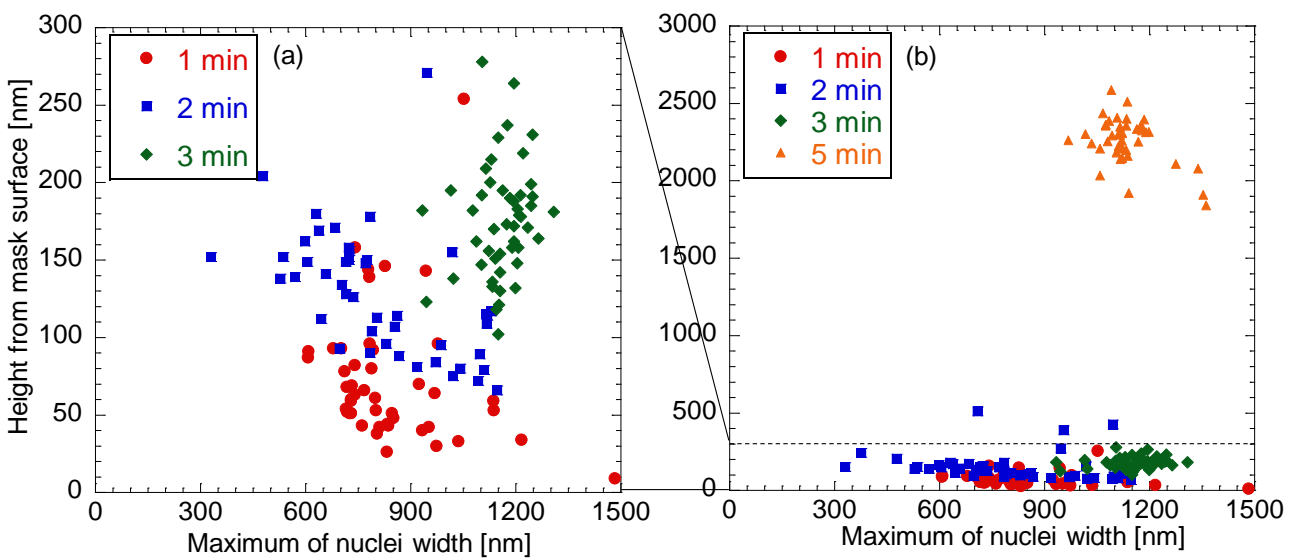


図 5-27: 原料分圧変調成長において横方向成長段階の成長時間を変化させた成長における InAs 結晶のサイズ分布. (a)縦軸最大値が 300 nm の場合, (b)縦軸最大値が 3000 nm の場合.

表 5-2: 図 5-26 に対応する InAs 核の高さと横幅の平均値

成長時間	1 min 相当	2 min 相当	3 min 相当	5 min 相当
横幅の平均値	0.8 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$	1.2 $\mu\text{m}$	1.2 $\mu\text{m}$
高さの平均値	70 nm	130 nm	180 nm	2200 nm

また 5.3 節で得られた 2  $\mu\text{m}$  パターン基板上での InAs 核と本節で得られた 1  $\mu\text{m}$  パターン基板上での InAs 核の高さ横幅の分布を図 5-28 に示す。1  $\mu\text{m}$  パターンの結晶分布は成長時間 3 min 相当のものである。これらは Si 表面をほぼ完全に被覆した状態での分布であるが、明らかに 1  $\mu\text{m}$  パターンのほうが結晶の高さが低いことが分かり、後に続く InGaAs の高横/縦比成長に有利であることが言える。

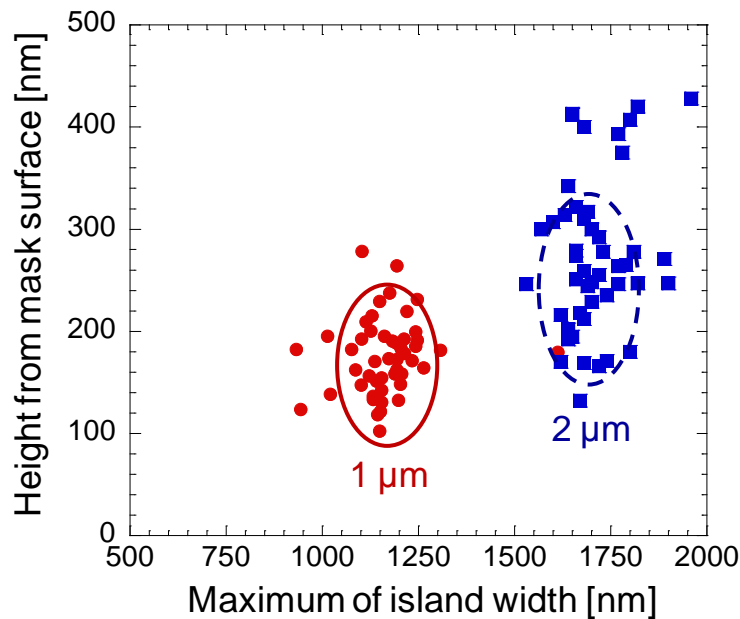


図 5-28: 1  $\mu\text{m}$  パターン基板と 2  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いて Si 表面を完全被覆するまで成長した InAs 結晶の高さと横幅の分布

## 5.6 第五章のまとめ

本章では Si 表面を InAs で被覆するため成長条件(原料分圧, 基板パターン)の最適化について述べてきた。まず原料分圧の依存性調査として TMIn と TBAs を変化させて核発生への影響を調べたところ, TMIn 分圧は誘導期や核密度を制御する要因であること, V/III 比が成長方向を制御する要因となっていることが分かった。また V/III を高く設定するために TBAs 分圧を過剰に高くすると成膜種の拡散長が短くなり, マスク上で選択破れを起こしてしまうことも分かった。以上のことから核発生には TMIn 分圧を高め、TBAs 分圧を低めに設定して成長領域での核発生確率を高くするのがよいと考えられる。また核発生後は同一成長領域内に新たな核が発生しないよう TMIn 分圧を下げ、選択破れが起きない程度に TBAs 分圧を上げるのがよいと考えられる。このように原料分圧変調成長を行ったところ 2  $\mu\text{m}$  パターン基板での成長において高い横/縦比をもつ InAs 核の成長に成功した。

また Si 表面を完全に被覆するまで成長するとマスク端で横方向成長が止まり, InAs 核の形状均一性が向上することを発見した.

SiO<sub>2</sub> マスク膜厚に関しては核発生過程や核形状に依存性は見られなかった. しかし Si 表面からの核の高さが変わらないため, SiO<sub>2</sub> マスク厚を変えることで核とマスク表面の高さを制御できることが分かった.

成長領域径 1 μm のパターンを使用して成長したところ 2 μm パターン基板を使用した場合よりも低い TMIn 分圧でも InAs 核の収率が高く, InAs 核の成長量も大きい結果が得られた. 核収率が高い理由として核発生時の Si 表面原料濃度を解析したところ成長領域半径が小さいほうが原料は溜まりやすく, 核発生に必要な過飽和度が得られやすいことを示した. また InAs 核の形状に関しては, 1 μm パターン基板の場合は成長領域の曲率が大きいいため横方向成長を阻害しやすくその分だけ In 原料が(111)面に拡散しやすいことで説明できることを示した.

このように 1 μm パターン基板では 2 μm パターン基板よりも低い TMIn 分圧で成長することができる. そのため 2 μm パターンで行った分圧変調成長についても再度条件出しを行い, 高い横/縦比をもって Si 表面を被覆する条件を探求した. また Si 表面を完全に被覆する条件によって得られた InAs 核は 2 μm パターン基板を用いて得られる InAs 核よりも高さが低いため縦方向のバラつきも相当分小さくなっており, 続く InGaAs 成長において形状均一性を向上させるのに有利であることを示した.

## 第六章 InGaAs 成長

本章では多段階成長の二段階目である InGaAs 成長について第 7 章で取り扱う電気特性評価用の InGaAs 島を成長することを目的として調査した内容を述べる。課題は主に二点存在し、一つが InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> 表面間の段差が小さい高横/縦比成長。もう一つが Channel 層形成のための InGaAs 島上量子井戸成長である。まず 6.1 節と 6.2 節で InGaAs 成長の条件出しについて述べ、6.3 節で量子井戸成長に関して GaAs 障壁層と Ga-rich InGaAs 障壁層の成長条件調査について述べる。

### 6.1 InGaAs 結晶の高横/縦比成長

#### 6.1.1. 異なる初期 InAs 核形状における InGaAs 成長

第 5 章では成長領域径を小さくしたほうが成長領域全体の Si 被覆効率がよく、成長終了時の InAs 核の高さを抑えられることが分かった。この InAs 核を用いることで InGaAs 島もより大きな横/縦比成長ができると考えられる。そこで成長領域径の違う二種類の基板の上に成長した InAs を使って InGaAs を同体積分成長し、横/縦比がどれだけ異なるかを調べた。

使用した InAs 核の成長条件は 2 μm パターン基板上で 5 min 標準分圧成長するものと、1 μm パターン基板上に  $P_{\text{TMin}} = 0.07 \text{ Pa}$  で 2 min 成長したものである。InGaAs 成長は両基板とも TMIn, TBAs は標準分圧で, TMGa は標準の 2 倍である 0.16 Pa で 20 min 成長した。

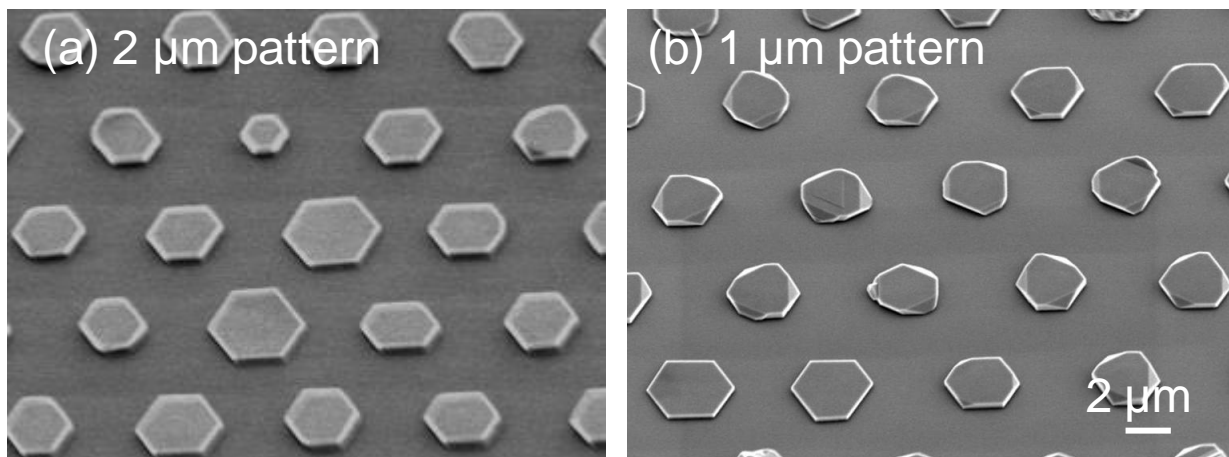


図 6-1: 成長領域径の違う基板を用いて InGaAs 二段階成長した後の結晶の様子

成長後の InGaAs 島の様子を図 6-1 に、横幅と高さの分布を図 6-2 に示す。結晶の平均横/縦比は 1 μm パターン基板を用いた場合が 8, 2 μm パターン基板を用いた場合が 11 となり、2 μm パターン基板を用いる場合のほうが有利な結果となった。この実験で用いた 1 μm パターン基板は SiO<sub>2</sub> 酸化膜の厚さが約 70 nm であるためその影響がでていていると考えられる。また上記二種類の実験は同時期に行ったのではないため、経年による反応炉内の実験条件の変化も考えられる。Growth rate を計算すると 1 μm パターン基板の場合は横方向が 0.13 μm/min, 縦方向が 22 nm/min であり、2 μm パターン基板の場合は横方向が 0.12 μm/min, 縦方向が 6.5 nm/min であった。こ

れより横方向の成長速度はほとんど変わらない一方で縦方向の成長速度は 1  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いた場合のほうが 2  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いた場合より 3 倍程度高いことが分かった。

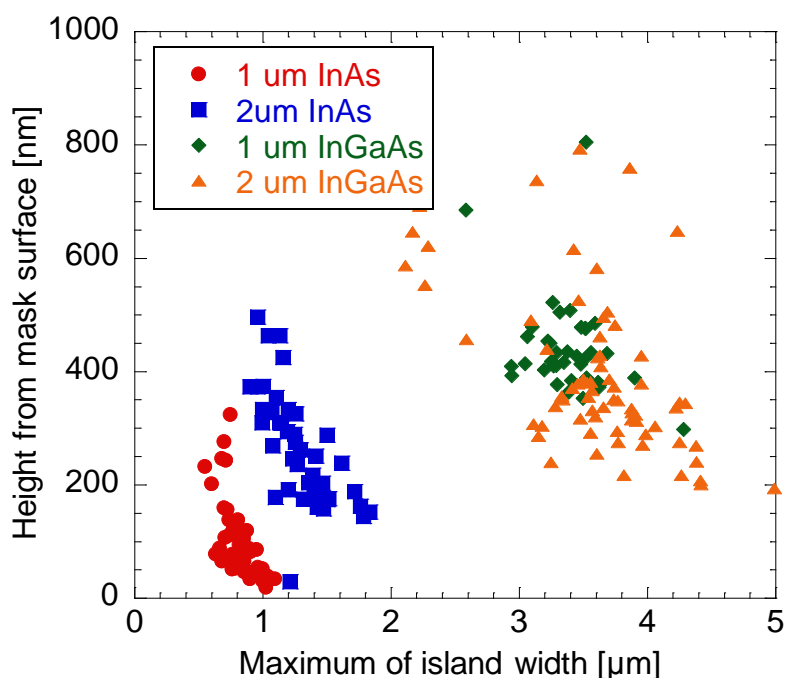


図 6-2: 成長領域径の違う基板を二段階成長した InGaAs 島の横幅と高さの分布

この傾向は同一条件下で十分長い時間成長した結晶は同様の形状に収束することを表している。InGaAs 成長初期で体積の小さかった 1  $\mu\text{m}$  パターン基板上的 InAs はマスクから拡散してくる成膜種量に対して結晶の表面積が小さいので表面原料濃度 2  $\mu\text{m}$  パターン基板上的 InAs より大きくなり、成長速度も早くなって体積の差が小さくなったと考えられる。そして 2  $\mu\text{m}$  パターン基板上的 InAs との体積差が小さくなるにつれて両者の成長速度が近づいていった。これより成長領域径を変化しても気相の原料条件を変えなければ最終的に得られる結晶は同じ分布を示すと言える。実際に XRD によって結晶性をしらべてみたところ図 6-3 に示す通り InGaAs を示すピーク位置に大きな違いは見られなかった。2  $\mu\text{m}$  パターン基板のほうが InAs ピークが強く現れているが、これは InAs 成長量が多いためであり、測定ソフトウェアから計算される組成比は Ga: 44%, In: 56%と変わりはない。よって 1  $\mu\text{m}$  パターン基板を使って高横/縦比成長をするためには二段階目の InGaAs 成長でも成長条件を従来のものから変えなければならない。

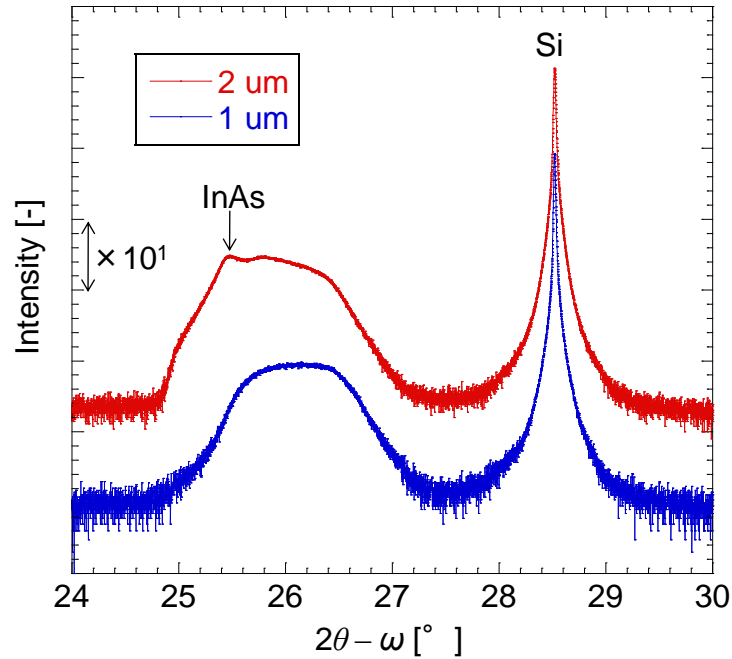


図 6-3: 成長領域径の違う基板を二段階成長した InGaAs 島からの X 線回折強度

#### 6.1.2. 高 V/III 比 InGaAs 成長

前節に引き続き横/縦比の大きな InGaAs 島を得るため、高 V/III 比下での成長を行った。InAs 成長条件は同様とし、InGaAs 成長段階で 1) III 族原料分圧を 1/2 倍(V/III = 36)にして 40 min 成長するものと、2) III 族分圧を 1/2 倍に加えてさらに TBAs 分圧を 1.5 倍(V/III = 54)にして 40 min 成長する実験を行った。

図 6-4 が得られた InGaAs 島の様子であり、図 6-5 がその横幅と高さの分布である。前節で得られた InGaAs 島 (V/III = 18) に比べて高 V/III 比下で成長した InGaAs 島は両方とも横/縦比が大きいことが確認された。しかし V/III = 54 での InGaAs 島の分布は V/III = 36 と比べて大差がなく、インコヒーレント成長した島が 2 倍多く見られた。

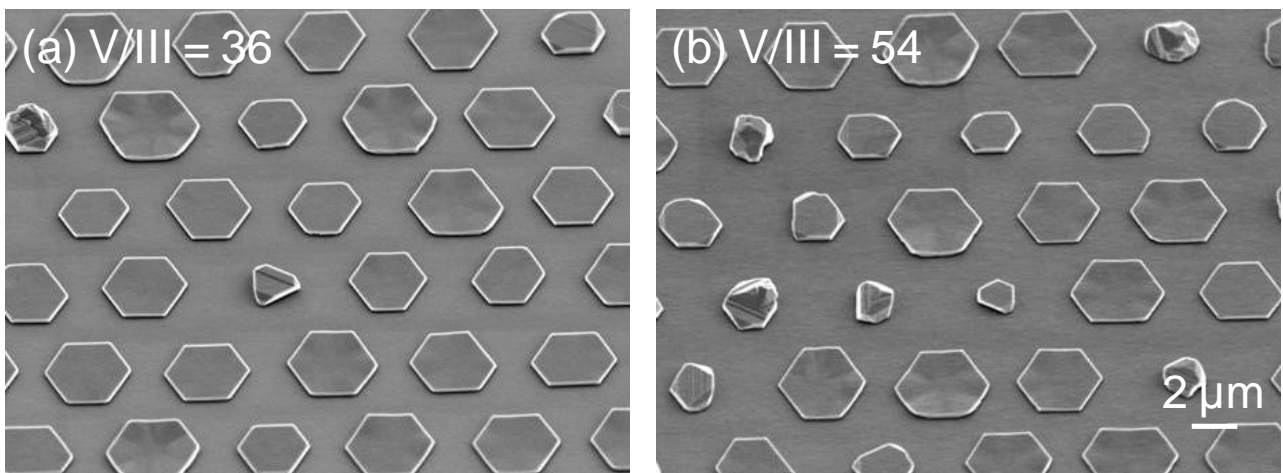


図 6-4: 二段階目の成長条件を下記のようにして成長した InGaAs 島の様子

(a)  $P_{\text{TMin}}$ : 0.07 Pa,  $P_{\text{TMGa}}$ : 0.08 Pa,  $P_{\text{TBAs}}$ : 5.4 Pa, InGaAs 成長時間: 40 min

(b)  $P_{\text{TMin}}$ : 0.07 Pa,  $P_{\text{TMGa}}$ : 0.08 Pa,  $P_{\text{TBAs}}$ : 8.1 Pa, InGaAs 成長時間: 40 min



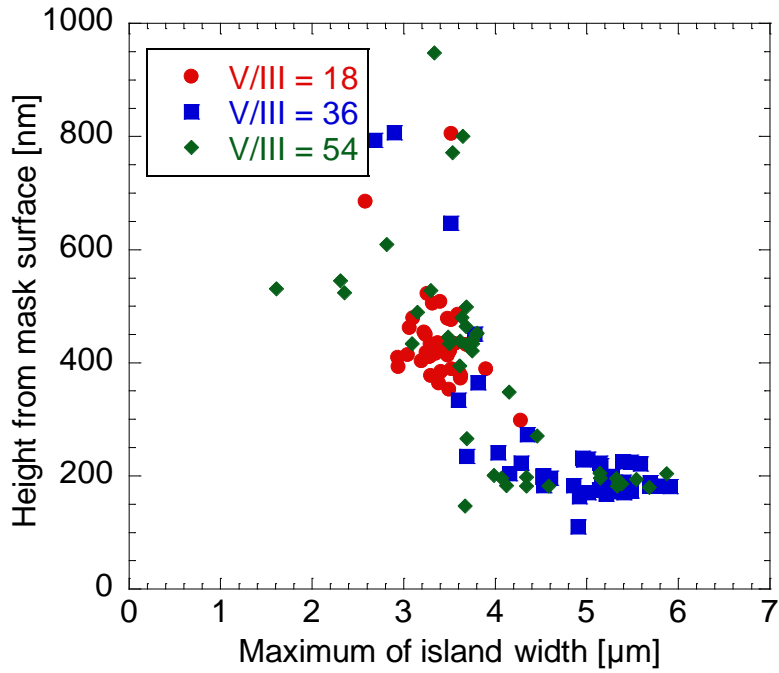


図 6-5: 図 6-1(b)と図 6-4 に対応する InGaAs 島の横幅と高さの分布

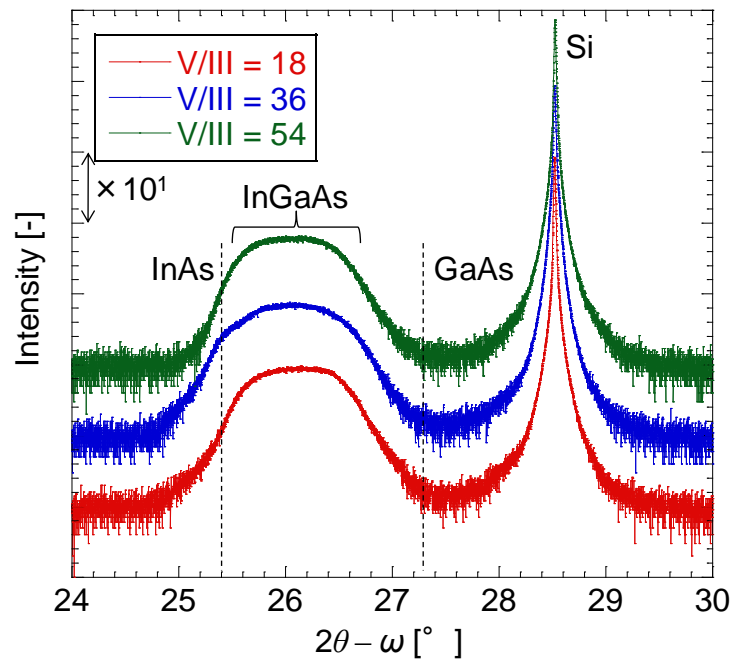


図 6-6: 図 6-1(b)と図 6-4 に対応する InGaAs 島からの X 線回折強度

図 6-6 は得られた InGaAs 島からの X 線回折強度である。InGaAs 島のピークに大きな変化は見られなかったが V/III = 36 では InAs ピーク側に裾を引いていることが分かった。この場合は InGaAs 島の高さが V/III = 18 の場合に比べて半分程度となっているため InGaAs 島内にある InAs 核の影響が大きかったと考えられる。V/III = 54 の場合でその傾向が見られなかったのは高さの大きい島が V/III = 36 の場合に比べて 3 倍程度多く InAs 核の影響を受けにくかったためである。

以上の結果から高横/縦比成長をするためには V/III 比を高くすることは有効であるが、それだけでは不十分で

あることも分かった。V/III = 54 の場合においてインコヒーレント成長が促進された理由として次のようなことが考えられる。前章で示したように高 V/III 比によって(111)B 面は安定化する。また一般に原料分圧を増大させると表面拡散長が低下するため、これらの効果によって成膜種が(111)表面に溜まりやすくなり InGaAs の 3D 核発生が起りやすくなったと言える。インコヒーレント成長した結晶の高さの最大値は 1  $\mu\text{m}$  程度で横幅は 2~4  $\mu\text{m}$  程度と等方的な成長をしている様子は見られない。また InGaAs 島の根本付近では(1-10)面が見られる島が散見されるため、この現象は InGaAs 成長初期だけでなく横方向成長中にランダムに起こったと推測される。よって V/III 比を大きくするために TBAs 分圧を大きくすることは InAs 成長初期と同様に避けるべき条件であると言える。

## 6.2 Si 表面完全被覆 InAs 核からの InGaAs 成長

前節までは InGaAs の高横/縦比成長について調査内容を述べてきたが、図 6-1 や図 6-4 の InGaAs 島の中には表面が平坦ではなくインコヒーレントに成長した島が全体の 10~20%程度存在していた。これらの原因となるのは 1) 基板表面に不純物が残っている、2) 同一成長領域内で複数個の島が発生して合体する、3) 局所的な原料分圧勾配が発生するなどが挙げられる。前節までの成長において InGaAs 成長段階では Si 被覆が不完全な状態の InAs 核を用いていたため、InAs 核の近傍の Si 表面で InGaAs の核発生が起きて InAs と合体した可能性が考えられる。

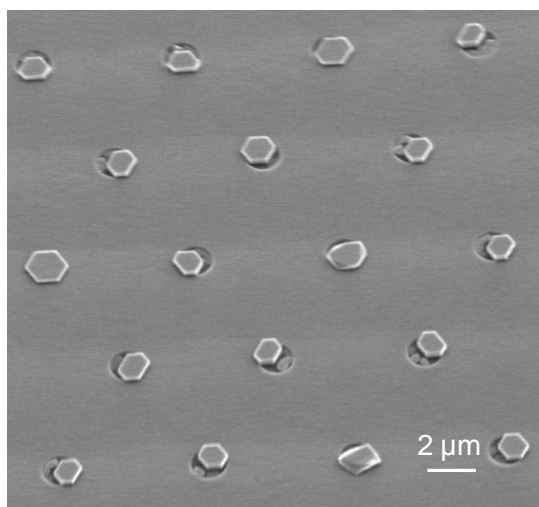


図 6-7: Si 不完全被覆状態の InAs を核にして InGaAs を 2 min 成長した時点での結晶の様子

図 6-7 は 2  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いて不完全被覆状態の InAs から InGaAs を 2 min 成長した後の結晶の様子であり、共同研究者の調査によって得られた[出浦 D 論]。これより InAs の近傍の Si 表面から InGaAs が成長していることは明白であり、インコヒーレント成長の大きな原因だと言える。そのため完全被覆と不完全被覆 InAs 核の InGaAs 成長への影響を調べた。

2  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いる場合は標準分圧で 5 min 成長する条件を不完全被覆条件、原料分圧変調 ( $P_{\text{TMIIn}} = 0.19 \text{ Pa}$  で 15 s,  $P_{\text{TMIIn}} = 0.03 \text{ Pa}$  で 19 min)の条件を完全被覆条件とした。また 1  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いる場合は原料分圧変調( $P_{\text{TMIIn}} = 0.07 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{TBAs}} = 2.7 \text{ Pa}$  で 20 s,  $P_{\text{TMIIn}} = 0.04 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{TBAs}} = 5.4 \text{ Pa}$  で 5 min 30 s)の場合を不完全被覆条件、後半の成長時間を 8 min 30 s にしたもの完全被覆条件とした。二段階目 InGaAs 成長条件は前節で高横/縦比成長した III 族分圧 1/2 倍条件を用いて 40 min 成長した。

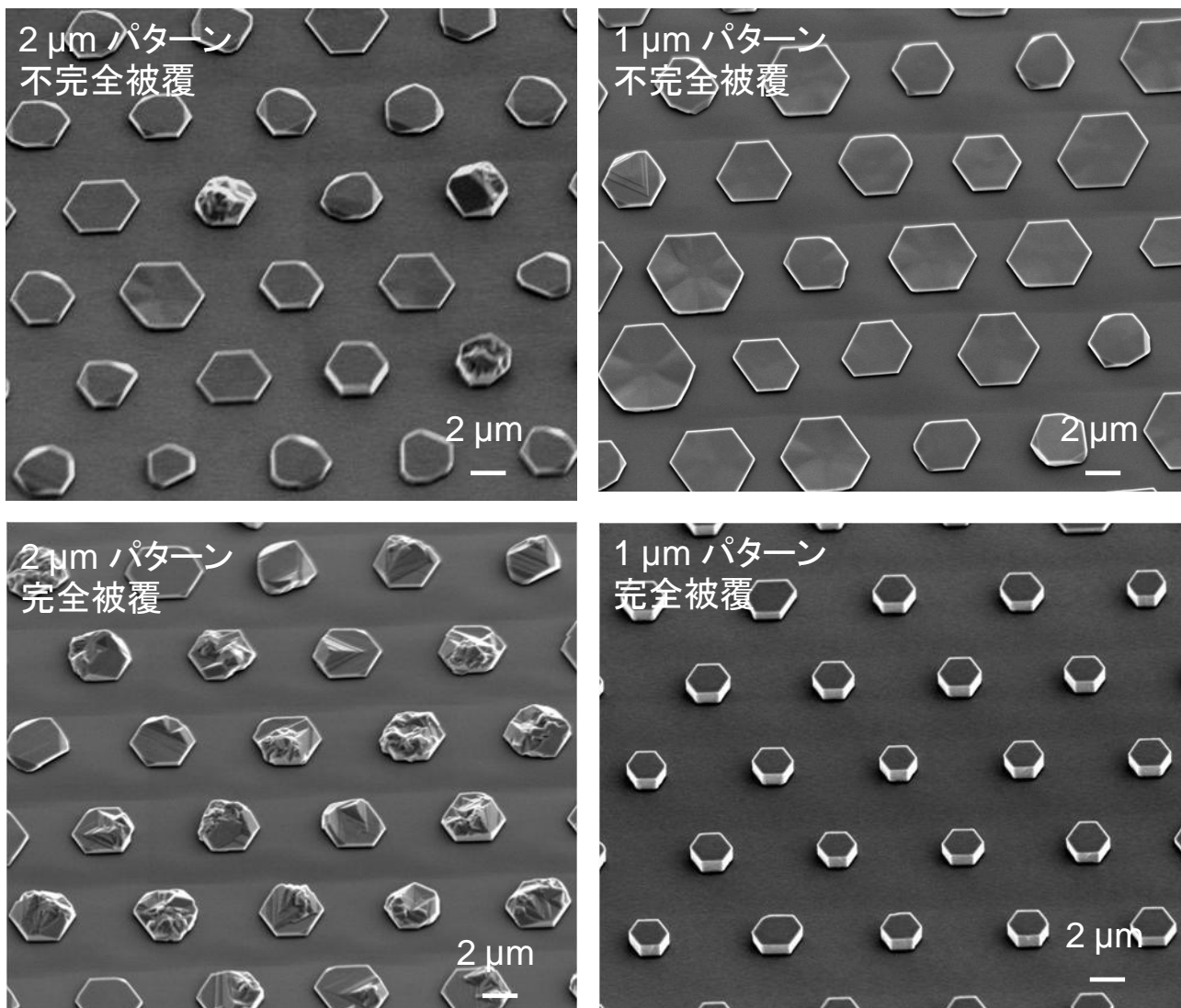


図 6-8: Si 表面不完全被覆 InAs と完全被覆 InAs から成長した InGaAs 結晶の様子

図 6-8 が成長後の結晶の様子である。不完全被覆状態の InAs から InGaAs を成長すると比較的表面が平坦に横方向成長する傾向にあったが、完全被覆 InAs からでは  $2 \mu\text{m}$  パターン基板の場合は 90% 程度がインコヒーレント成長となり、 $1 \mu\text{m}$  パターン基板の場合はほぼ 100% が縦方向成長した。しかし成長モードの違いはあるが InGaAs 結晶の形状均一性は不完全被覆の場合よりも完全被覆の場合のほうがよいと言える。また  $2 \mu\text{m}$  パターン基板上でインコヒーレント成長した島のほとんどが(1-10)面の側壁を形成しており、六角形の島を形成した上でインコヒーレント成長している傾向があった。

この傾向からインコヒーレント成長したほとんどの島は InGaAs/InAs のヘテロ成長界面、すなわち InAs (111) 表面で SK モード核発生が起きたためだと考えられる。一方 InAs 核の(1-10)側壁面は(111)面に比べて状態が安定で六角形を維持したまま横方向成長したと考えられ、不完全被覆 InAs からの InGaAs 成長で見られるインコヒーレント成長した結晶とは形成過程が違くと推測される。

このように径によって成長モードが変わる理由は InAs の(111)面上と(1-10)面上の Ga/In 比が局所的に異なるからだと推測される。InGaAs 成長の直前まで InAs 成長をしていたため結晶表面に吸着している In 原料と As 原料の濃度は径に寄らず一定であると仮定して Ga 原料濃度の上がりやすさに着目して(111)面と(1-10)面での Ga 原

料濃度と InAs 核形状の依存性について次のように解析した.

$$\frac{dC_{111}}{dt} = J + \frac{8}{\sqrt{3}r} (d_{1\bar{1}0 \rightarrow 111} - d_{111 \rightarrow 1\bar{1}0}) - a_{111} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{1\bar{1}0}}{dt} = \frac{S}{3rh} J + \frac{1}{h} (d_{\text{mask} \rightarrow 1\bar{1}0} - d_{1\bar{1}0 \rightarrow \text{mask}}) + \frac{1}{h} (d_{111 \rightarrow 1\bar{1}0} - d_{1\bar{1}0 \rightarrow 111}) - a_{1\bar{1}0} \quad (17)$$

図 6-9 に原料拡散の概略を示す. (111)面と(1-10)面上での Ga 原料濃度が  $C_{111}$  [ $\text{cm}^{-2}$ ]と  $C_{1-10}$  [ $\text{cm}^{-2}$ ]であり,  $J$  [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]が気相拡散によって供給される原料フラックス,  $d_{x \rightarrow y}$  [ $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]が x 面から y 面へ単位時間あたりに表面拡散する原料流量,  $a_x$  [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]が x 面で単位時間あたりに取り込まれる原料量,  $r$  が In(Ga)As 核の横幅で  $h$  が高さである. また  $S$  は(1-10)面への気相拡散に貢献する実効的なマスク面積である. この系では簡単のため  $J$ ,  $a_x$  を一定とし, 更に原料の拡散長よりも核サイズが小さいことを想定して InAs 核上での原料の脱離はないものとする.

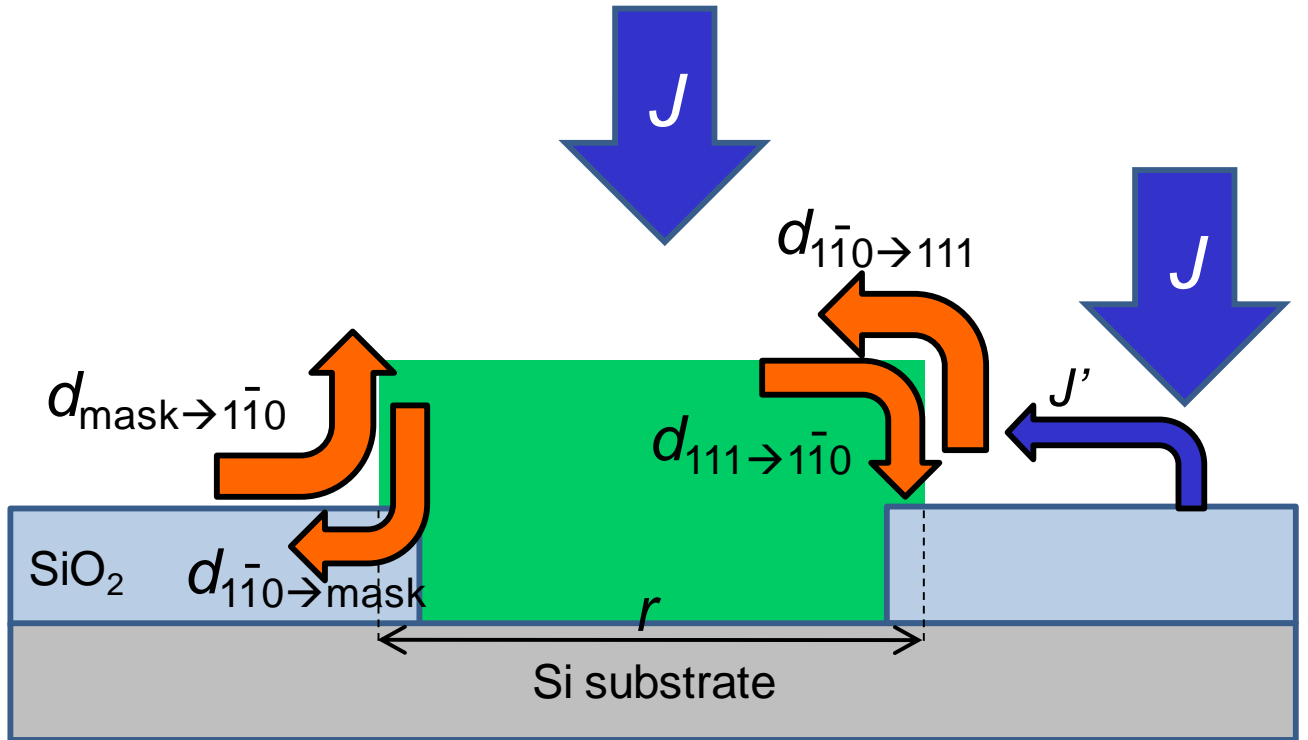


図 6-9: In(Ga)As 島径の依存性解析に使用したモデルの原料拡散概略図

定常状態を想定すると式(16), (17)共に(右辺) = 0 の場合を考えればよい. Fick の法則により

$$d_{1\bar{1}0 \rightarrow 111} - d_{111 \rightarrow 1\bar{1}0} = D(C_{1\bar{1}0} - C_{111}) \quad (18)$$

$$d_{\text{mask} \rightarrow 1\bar{1}0} - d_{1\bar{1}0 \rightarrow \text{mask}} = D'(C_{\text{mask}} - C_{1\bar{1}0}) \quad (19)$$

とおけるため式(16), (17)は以下のように表せる.

$$J + \frac{8}{\sqrt{3}r} D(C_{1\bar{1}0} - C_{111}) - a_{111} = 0 \quad (20)$$

$$\frac{S}{3rh} J + \frac{1}{h} D'(C_{\text{mask}} - C_{1\bar{1}0}) - \frac{1}{h} D(C_{1\bar{1}0} - C_{111}) - a_{1\bar{1}0} = 0 \quad (21)$$

式(20), (21)を  $C_{111}$ ,  $C_{1-10}$  について解くと

$$C_{111} = \frac{\sqrt{3}r}{8} \left( \frac{1}{D} + \frac{1}{D'} \right) (J - a_{111}) + \frac{SJ}{3rD'} + C_{\text{mask}} - \frac{h}{D'} a_{1\bar{1}0} \quad (22)$$

$$C_{1\bar{1}0} = \frac{\sqrt{3}r}{8D'} (J - a_{111}) + \frac{SJ}{3rD'} + C_{\text{mask}} - \frac{h}{D'} a_{1\bar{1}0} \quad (23)$$

となり, 両式とも  $r$  に比例する項を導くことができた.

以上のことから成長領域径を大きくすると(111)面上, (1-10)面上ともに Ga 原料濃度が大きくなると考えられるため,  $1 \mu\text{m}$  パターン基板を用いた成長では TMGa 分圧を高く,  $2 \mu\text{m}$  パターン基板を用いた成長では TMGa 分圧を低く設定すればよいと言える.

そこで  $1 \mu\text{m}$  パターン基板の場合では図 6-8 の条件から二倍に増加させた  $P_{\text{TMGa}} = 0.16 \text{ Pa}$  で 40 min,  $2 \mu\text{m}$  パターン基板の場合では 1/2 倍, 1/4 倍の  $P_{\text{TMGa}} = 0.08 \text{ Pa}$ ,  $0.04 \text{ Pa}$  の二種類で InGaAs 成長を 20 min 行った.

図 6-10 に成長後の InGaAs 島の様子を示す.  $1 \mu\text{m}$  パターン基板では TMGa 分圧を大きくしたことによって横方向成長が促進された. しかし  $2 \mu\text{m}$  パターン基板上ではインコヒーレント成長を抑えることができず, 平坦成長できる状態まで TMGa 分圧を下げると横方向成長できない環境となっていた.

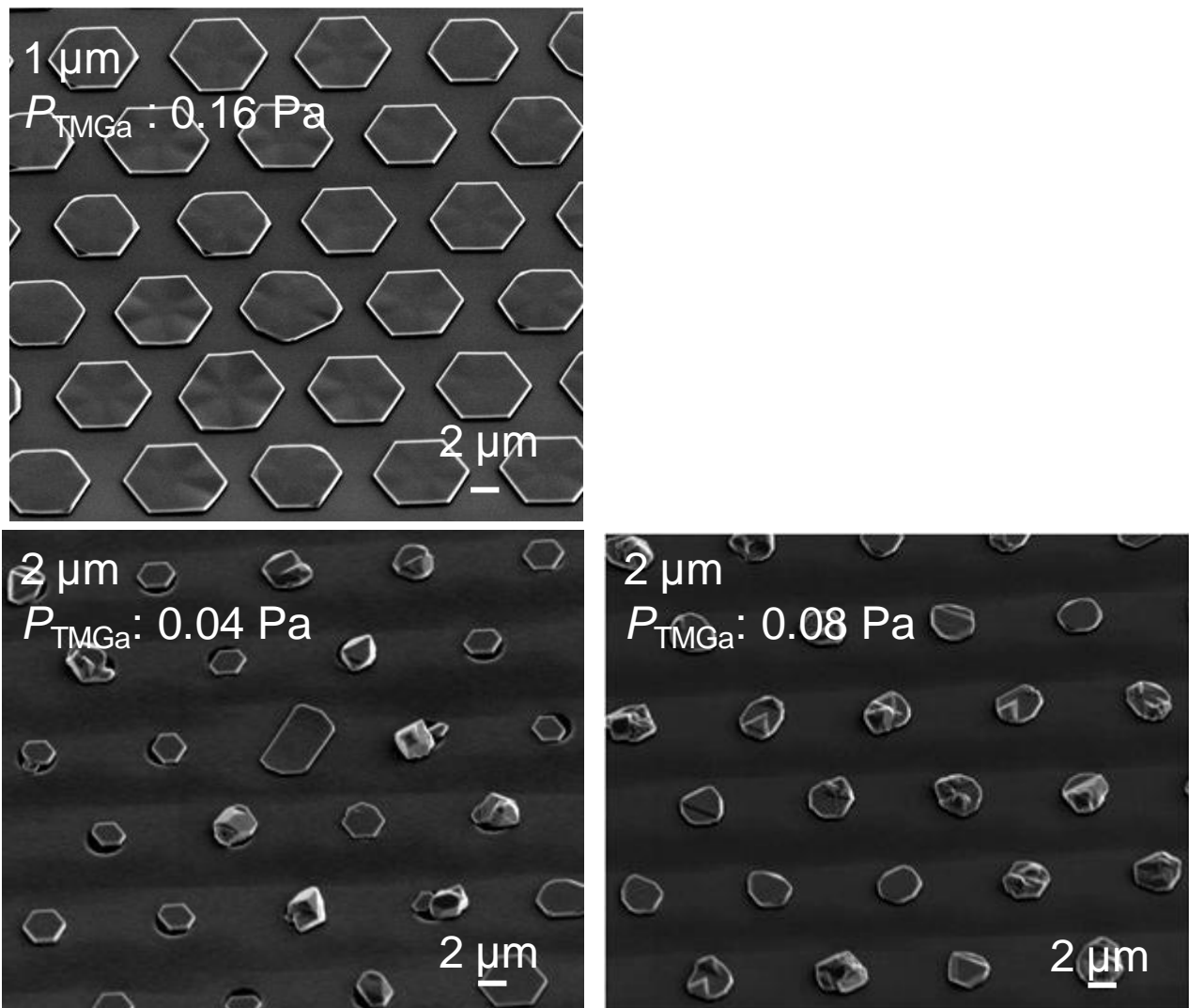


図 6-10: 完全被覆 InAs を核とした InGaAs 成長において TMGa 分圧を変化させて成長した InGaAs

## 島の様子

この成長によって1  $\mu\text{m}$  パターン基板上ではSi上をInAsによって完全被覆することでインコヒーレント成長を抑制することができる。しかし2  $\mu\text{m}$  パターンのようにInAs径が大きすぎるとInAs上でInGaAs核発生が頻繁に起きてしまい、島融合において生じた欠陥がインコヒーレント成長を引き起こしてしまうと考えられる。そのため結晶の形状均一性を向上させるためには小さな成長領域径が有利であると言える。

本研究前に二段階成長によって得られたInGaAs結晶と図6-10における1  $\mu\text{m}$  パターン基板上でのInGaAs結晶の高さと横幅の分布を図6-11に示す。最終的に得られた結晶の高さ平均値は210 nmで、横幅は5.0  $\mu\text{m}$ であった。研究開始前の値(高さ: 420 nm, 横幅: 3.6  $\mu\text{m}$ )と比べると大きく改善できたと言え、その横/縦比は8.6から24.5と3倍になった。しかし目標値である50には満たないため今後も1)高V/III比成長, 2)狭Si領域によって横/縦比を上げることが必要だと言える。

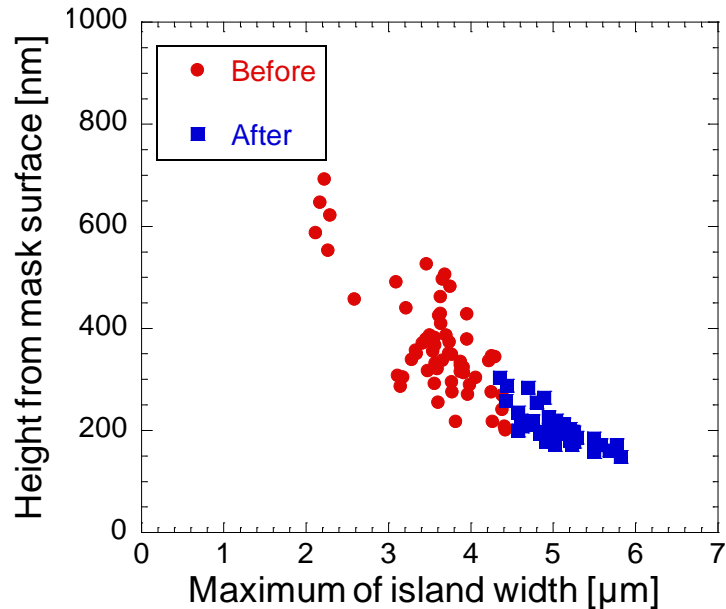


図 6-11: 本研究前後における二段階成長 InGaAs 島の横幅と高さの分布図

### 6.3 InGaAs 島上での量子井戸成長

電気特性を評価するにはInGaAs島の中で電流の流れる経路が明らかでなければ正確な特性の評価にはならない。特に本研究ではInGaAs成長前にバンドギャップの小さなInAsを成長しているためInAs核にキャリアをトラップされる可能性がある。そのため図6-12のようにInGaAs島の上にバンドギャップの大きな(In)GaAsをエネルギー障壁層として10 nm程度積み、その上にchannel層となるInGaAsを再成長する必要がある。また解析用にPL(Photo Luminescence)で光学特性を調べるためchannel層の上には更に障壁層(In)GaAs cap層を成膜する必要がある。そのため島表面はGaAs/InGaAs/GaAs/InGaAsの量子井戸構造となる。本節ではこの単層量子井戸を堆積するための調査結果について述べる。

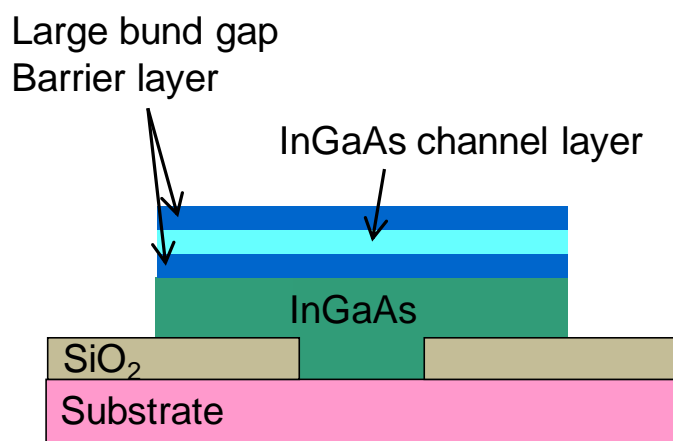


図 6-12: 本節で目的とする InGaAs 島上量子井戸構造

### 6.3.1. GaAs 障壁層

まず障壁層として GaAs を採用し, (111)面が平坦に成膜できるか調べた. 6.1 節で行ったように  $1 \mu\text{m}$  パターン基板上で InGaAs を二段階成長した後, TMGa 分圧  $0.08 \text{ Pa}$ , TBAs 分圧  $5.4 \text{ Pa}$  で  $2 \text{ min}$  成長した. その後 TMIIn を  $0.07 \text{ Pa}$  で追加して InGaAs を  $4 \text{ min}$  成長した. cap 層は障壁層と同じ条件で  $2 \text{ min}$  成長した. 成長時間は障壁層厚が  $10 \text{ nm}$ , channel 層厚が  $20 \text{ nm}$  になるよう設定しており, 成長速度として InGaAs 二段階成長における成長時間  $40 \text{ min}$  と  $60 \text{ min}$  の島の平均的な高さから算出したもの ( $5 \text{ nm/min}$ ) を採用した.

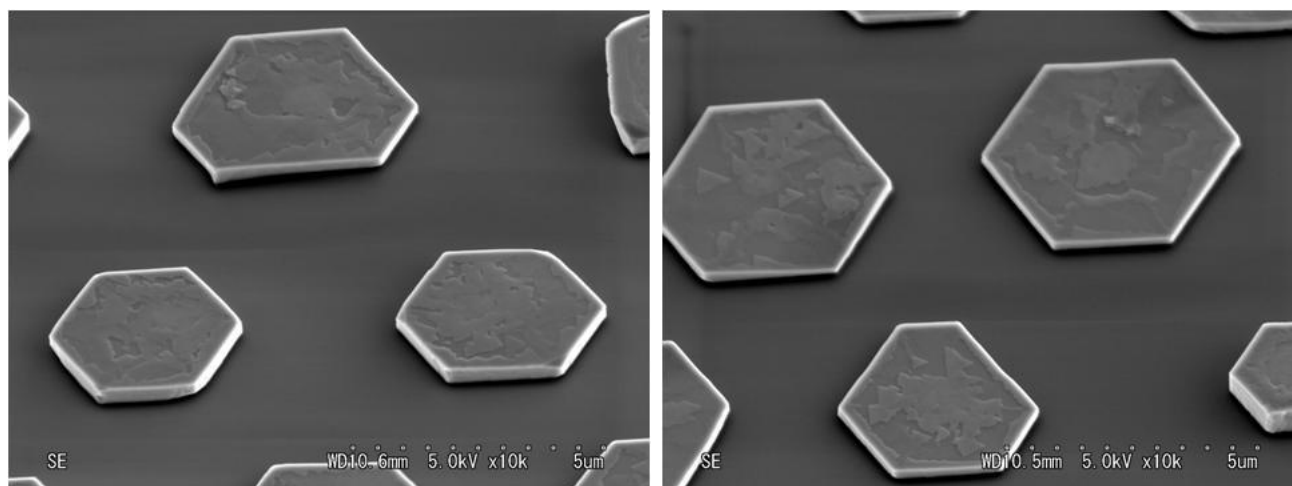


図 6-13: InGaAs 島上に GaAs 障壁層/InGaAs Channel 層/GaAs cap 層の量子井戸を成長した結晶の様子

(a)成長時間  $2 \text{ min} / 4 \text{ min} / 2 \text{ min}$  の場合, (b)成長時間  $1 \text{ min } 20 \text{ s} / 2 \text{ min } 40 \text{ s} / 1 \text{ min } 20 \text{ s}$  の場合

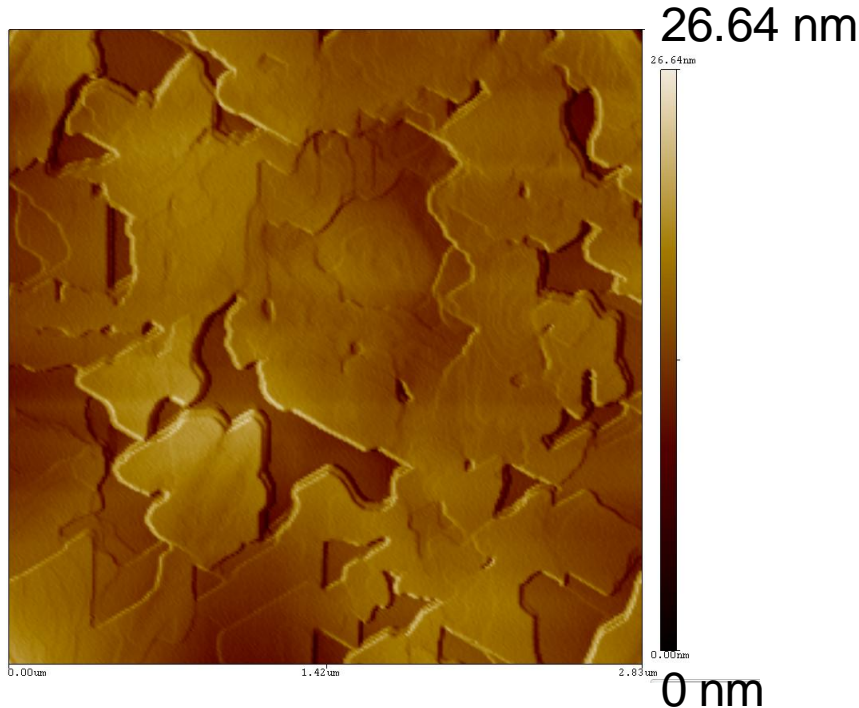


図 6-14: AFM 測定によって得られた図 6-(a)に対応する InGaAs 島表面の様子

しかし図 6-13(a)に示すように成長後の(111)表面は荒れてしまい、平坦膜成長できている島はなかった。AFM によって得られた島の表面状態が図 6-14 であり、不規則な方向にステップが現れていることが分かる。これは InGaAs 上で GaAs が層状成長をせずに核発生してしまい、島ごとに 2D 成長していったためだと考えられる。

また量子井戸を成長する前後の島の高さ平均の差は 60 nm と設定値の 1.5 倍であったため、量子井戸の成長時間を 2/3 倍にして再度成長を行ったところ量子井戸層の総膜厚は 45 nm (GaAs 11 nm/ InGaAs 23 nm/ GaAs 11 nm)となった。しかし図 6-13(b)に示す通りこの場合でも 3D 成長が起こっており平坦膜の成長は見られなかった。

以上より InGaAs 島上に GaAs を障壁層とした量子井戸構造の成長は本研究では実現できなかった。その理由として InGaAs(111)B 面上での GaAs の臨界膜厚が要求膜厚よりも十分小さいことが考えられる。図 6-15 は Ananらによって得られた GaAs 基板上での  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$  の臨界膜厚の計算値と実測値である[42]。(111)B 面上での成長は破線 B 上の白丸でプロットされており、その膜厚は 20~60 Å となっている。本研究では基板と成長する材料が逆になっているが臨界膜厚は主に格子定数差で決まるため、臨界膜厚値に大きな変化はないと考えられる。そのため InGaAs 上で GaAs 障壁層を積むためには成長時間をさらに半分程度にする必要があるが、膜厚が数 nm のオーダーになってしまうため障壁層と InGaAs 島間のトンネリングが無視できなくなり、GaAs 層はエネルギー障壁として効果があるとは言えなくなってしまう。よって InGaAs 島上での GaAs の障壁層成長は不可能であると言える。そこで障壁層の成長のためには GaAs よりも InGaAs 島の格子定数に近い高バンドギャップ材料の成長が必要である。次節では気相の Ga 組成を大きくして高 Ga 組成 InGaAs 障壁層を取り入れた量子井戸成長について述べる。



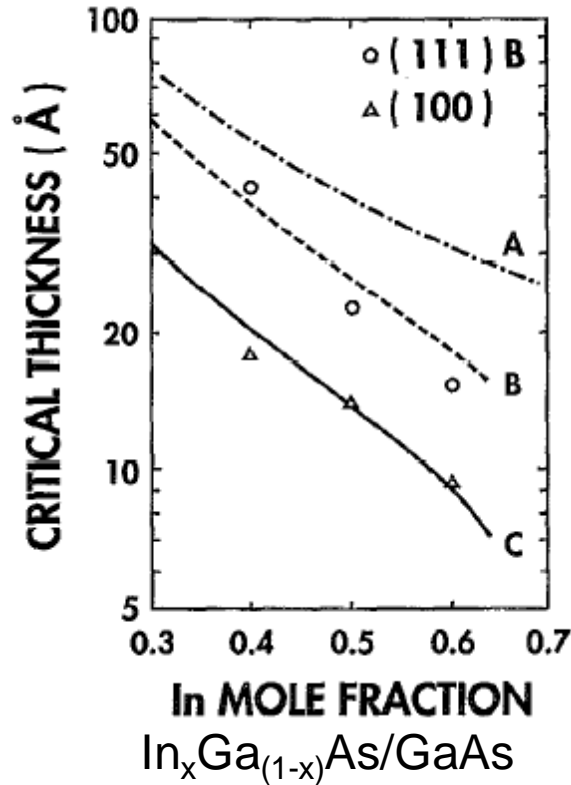


図 6-15: GaAs 基板上  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$  の臨界膜厚の計算値と実測値[42]  
 A, B は(111)B 面上での成長においてそれぞれ基板表面エネルギーが  $0.5, 2.0 \text{ J/m}^2$  の場合  
 C は(100) 面上で基板表面エネルギーが  $0.5 \text{ J/m}^2$  の場合

### 6.3.2. Ga-rich InGaAs 障壁層

本節では障壁層として高 Ga 組成 InGaAs を採用した調査結果を述べる. まず InGaAs 島を前節同様に成長し, TMGa 分圧を変化させて InGaAs 障壁層成長を 50 s 行った. 次に InGaAs 島成長時と同条件で Channel 層成長を 50 s 行い, 最後に cap 層として障壁層と同様の成長条件で 25 s 成長した. 障壁層成長時の TMGa 分圧は 0.3 Pa, 0.4 Pa, 0.5 Pa の三通りを採用した.

成長後の InGaAs 島表面の様子を図 6-16 に示す. 図中の白い曲線で囲まれた島は表面上で 3D 成長している島であり, TMGa 分圧を大きくするほどその島数が多くなっていくことが確認された. また 3D 成長している島の側壁は(1-10)面以外の面が出ている傾向にあり, 六角形になっていない島が多く見られる. これは気相の V/III 比が変化したため(1-10)面以外の安定面が出現したためだと考えられる.

TMGa 分圧 0.3 Pa の条件では SEM 観測状で 3D 成長している島はほとんどなかった. そこで量子井戸構造が作られていることを確認するために InGaAs 島の断面 TEM 観測を行ったが図 6-17 からは量子井戸と思われるコントラストが確認できなかった. InGaAs 島部分を含めて島全体を平行に通っている線は第 2 章で述べた回転双晶欠陥によるものである. この TEM 観測結果からでは気相中の Ga/In 比を変えても固相中の比は明確には変わらずに成長する傾向が見える. そこで III 族組成を調べるために X 線回折光測定をしたところ図 6-18(b)に示すように微量の GaAs ピークを観測した. また Photo Luminescence (PL)を調べたところ量子井戸を積んだ試料は InGaAs 島からの発光強度が大きくなっていることが確認された. これより TEM で観測できない程度の組成変化が

結晶表面で起きていると言えるが、障壁層としての働くかどうかは判別できない。障壁層が想定以上に厚い場合や Ga 組成が高い場合ではオーミックコンタクトを形成しにくくなる原因にも成り得るため、次章の電気特性評価で取り扱う結晶は量子井戸を成長していない InGaAs 島のほうがよいと言える。

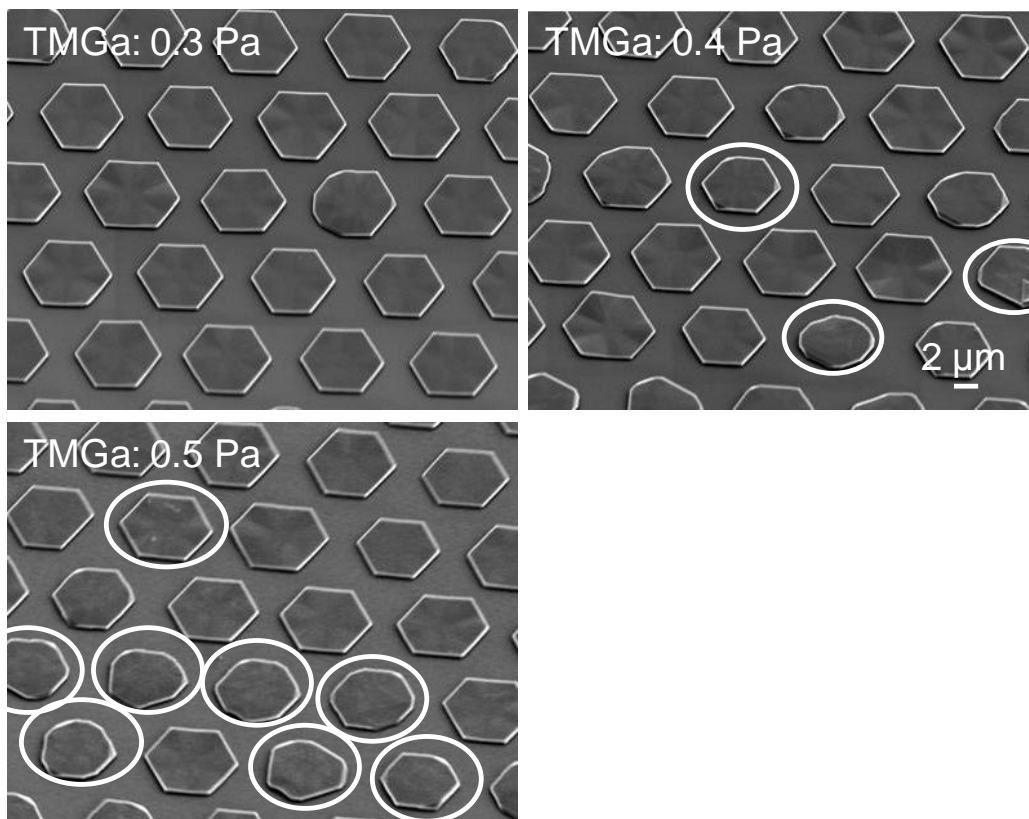


図 6-16: InGaAs 障壁層成長時の TMGa 分圧を変化させた場合の InGaAs 島の様子  
白線で囲まれた島は InGaAs 表面で 3D 成長した島を示す。

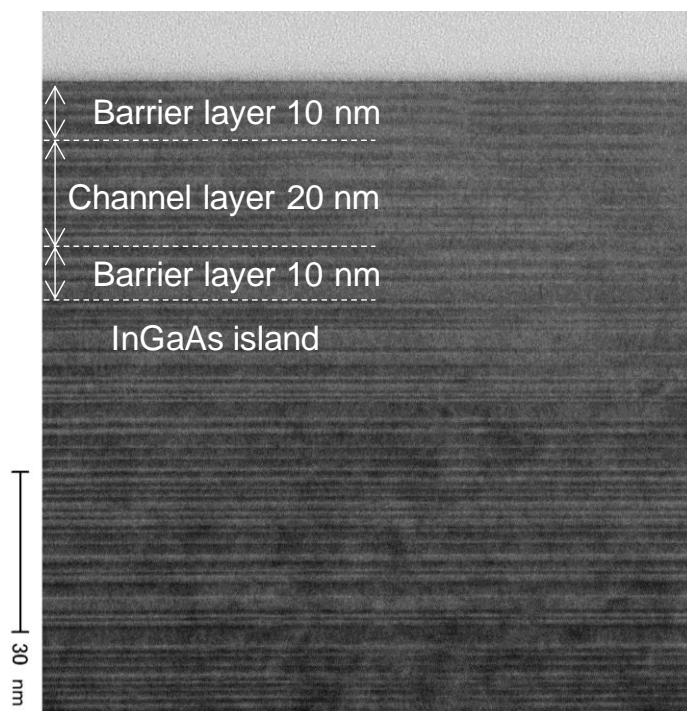


図 6-17: TMGa 分圧 0.3 Pa で障壁層を積んだ量子井戸付 InGaAs 島の断面 TEM 観測像

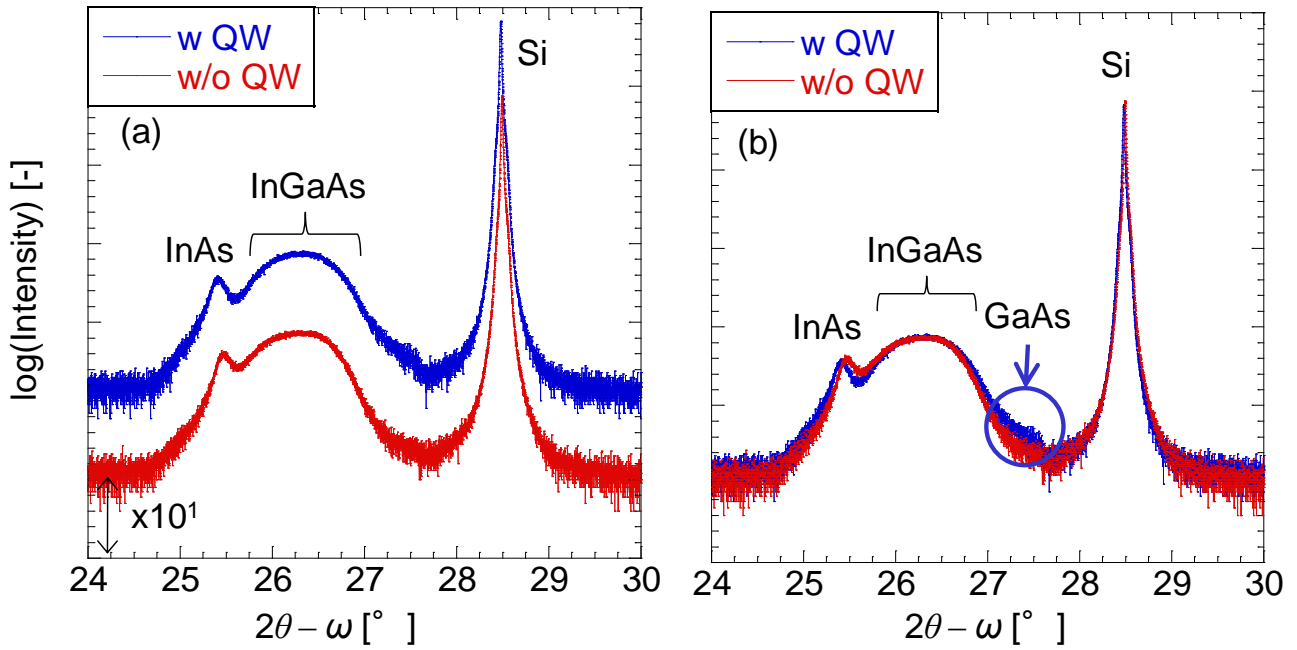


図 6-18: 量子井戸を積む前の InGaAs 島と TMGa 分圧 0.3 Pa で障壁層を積んだ量子井戸付 InGaAs 島からの X 線回折強度

(a)強度を重ねずに表示した場合, (b)強度を重ねて GaAs ピーク部分を比べた場合

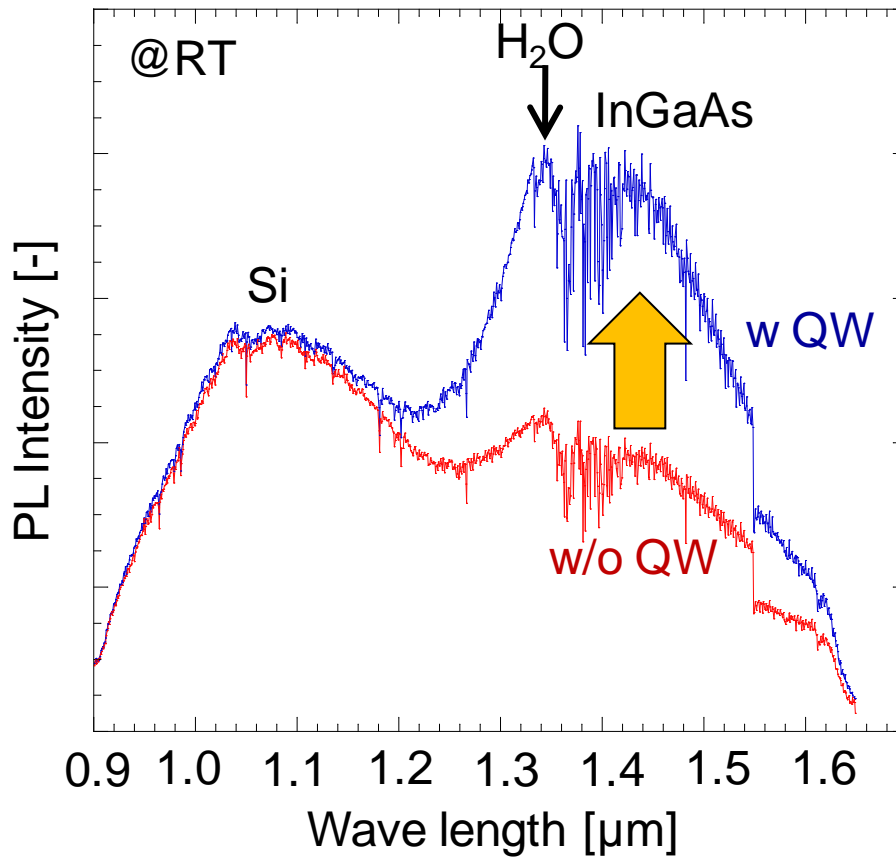


図 6-19: InGaAs 島上に量子井戸を積む前後での PL 測定結果

## 6.4 第六章のまとめ

本章では電気特性評価のためのサンプル作製に適した InGaAs 島を成長する条件調査の結果を述べた。評価サンプル作製のためには InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> マスク間の段差は小さいほうがよい。そのため横/縦比の大きな InGaAs 島を得る必要があり、それは InAs 成長量と V/III 比を制御することで実現できることが分かった。InAs 成長量の削減は成長条件の改善だけでなく成長領域の面積を小さくすることが効果的であった。また成長領域を小さくすることで InAs(111)面上での InGaAs 核発生を抑制できることも実験と解析の両面で実証した。形状均一性に関しては Si 表面を完全に InAs で被覆することでインコヒーレント成長を効果的に抑制できることを証明した。

更に Channel 層形成のために InGaAs 島上の量子井戸成長について調査したが、障壁層の有効的な成長方法を見つけることはできなかった。本研究では Ga 分圧を上げることのみしか調査を行っていないので、今後の課題として TmIn 分圧を下げる方法や、格子整合しやすい他の高バンドギャップ材料(InP, InAlP)を成長する等が挙げられる。

## 第七章 電気特性評価サンプル作製プロセス

この章では第六章で成長した InGaAs 島を四端子法で電気特性評価するためのプロセスについて述べる。全工程についての概要を 7.1 節で触れ、7.2 節で電極パターン、7.3 節で成長以外のプロセス結果について述べる。

### 7.1 作製プロセス概要

表 7-1 にプロセスの全工程を、図 7-1 にプロセスの各段階に対応した概略図を示す。

表 7-1: InGaAs 島の電気特性評価用サンプル作製工程。()内は主な使用薬品

01. ウェハ洗浄 (硫酸過水)	
02. アライメントマーク用 EB リソグラフィ	
03. ICP エッチング	
04. レジスト剥離, ウェハ洗浄 (IPA, 硫酸過水)	
05. 熱酸化	
06. 成長領域形成用 EB リソグラフィ	
07. BHF エッチング (BHF63)	
08. レジスト剥離 (はくり 104)	
09. ダイシングカット	
10. 基板洗浄 (アセトン, 硫酸過水, DHF)	
11. MOVPE 成長	
12. 基板洗浄 (純水, アセトン)	
13. ALD パッシベーション	
14. 基板洗浄 (純水, アセトン)	
15. プラズマ CVD	
16. コンタクト窓開口用 EB リソグラフィ	
17. BHF エッチング (BHF63)	
18. レジスト剥離, 基板洗浄 (はくり 104, IPA)	
	エッチング配線
19. Al リフトオフ用 EB リソグラフィ	19. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 処理
20. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 処理	20. Al スパッタリング成膜
21. Al 蒸着	21. Al エッチング用 EB リソグラフィ
22. リフトオフ (IPA)	22. TMAH エッチング
	23. レジスト剥離 (はくり 104)

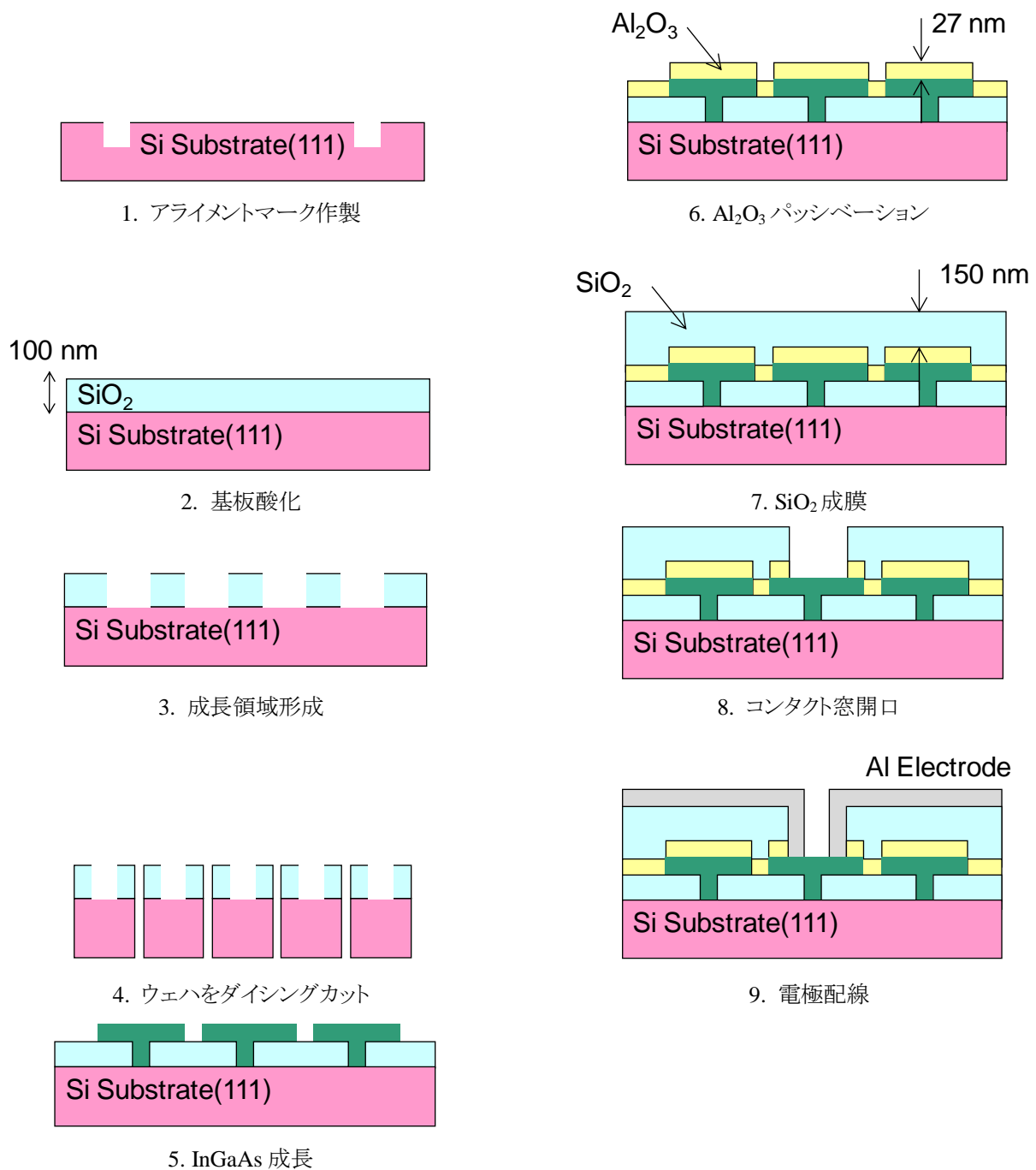


図 7-1: InGaAs 島電気特性評価用サンプルのプロセスフロー

これまでは n 型 Si(111)基板を用いて成長をおこなってきた. しかしドーパント供給なしで成長した InGaAs 島は n 型になりやすいことが分かっているため n-n<sup>+</sup>接合となり, 基板への電流リークが要因となってしまう. そこで基板/結晶間で pn 接合にしてエネルギー障壁を高くすればリークは起こらないと考えられるため本章の評価用基板には p 型の 4 インチ Si(111)ウェハ(B ドープ, 密度: 10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)を用いることにした.

プロセスではリソグラフィを精度よく行うために各工程で EB 描画によるアライメントを行った. そのためアライメントマークの作製が必要であり, 本研究では工程の初めにドライエッチングによってマーク作製を行った. 次に熱酸化によって 100 nm の酸化膜を形成し, EB リソグラフィで成長領域を形成した. この工程は前章で用いたウェハと同じであるが, 成長領域はアライメントマークに従って設定通りの正確な位置に描画されている.

次に4インチウェハをチップサイズにダイシングした。サイズは横20 mm 縦15 mmとなっており、横幅はアライメントマークの仕様上で最小のサイズである。

MOVPE 成長では最も InGaAs 島の形状均一性が高かった Si 完全被覆 InAs 上での InGaAs 40 min 成長の条件を適用した。なおアライメントマーク作製プロセスを行っていることや基板極性が反転していることで基板の条件変化があったが、InGaAs 成長には影響ないことが確認された。

ホール測定のためには一つの InGaAs 島上に四端子配線が必要である。測定のために落とすプローバの先端は 10  $\mu\text{m}$  以上あるので、プローバを置くためのパッドも測定用 InGaAs 島の近くに必要となる。しかし成長条件を前章までの条件と同一にするため成長領域の間隔は 7  $\mu\text{m}$  を維持したままであり、パッドの下に InGaAs 島が存在することになる。そのため測定用 InGaAs 島周囲の InGaAs 島を絶縁膜で覆う必要がある。そこで InGaAs channel 層のゲート絶縁膜として有望な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [43] を ALD (Atomic Layer Deposition) によって成膜した。その後、プラズマ CVD によって更に  $\text{SiO}_2$  膜を成膜した。

これらの絶縁膜を十分堆積した後、評価用の InGaAs 島上のみ絶縁膜を BHF で取り除いて電極配線を行った。配線方法はエッチングとリフトオフが挙げられるが本研究では両方行い、どちらがより優れているか調べた。InGaAs 成長はドーピング無しで行っているが過去の知見によると C ドープされた n 型を示す傾向があるため[44]、 $\text{n}^+$ -InGaAs 結晶とオーミック性を取ることができると確認されている Al[45] を電極材料として用いた。

## 7.2 電極パターン

図 7-2 に作製した配線パターンの概略図を示す。評価用の InGaAs 島は約  $210 \times 210 \mu\text{m}$  四方の領域に一つだけだが、成長条件を同一にするため第六章まで使用した 1  $\mu\text{m}$  パターン基板と同様の成長領域パターンニングを行った。測定用プローバを乗せるパッドのサイズは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  四方とし、配線幅はエッチング、リフトオフともに 1.4  $\mu\text{m}$  で島への配線を行った。これは実際に残る配線幅が 1  $\mu\text{m}$  程度となるよう設定した。配線パターンは前任者から引き継いだ形状となっており、二回 90°カーブがあるのは周囲の InGaAs 島上を避けた配線構造になっているからである。

電極コンタクト用の窓は InGaAs 島中心部と端部の特性を調べるため円状窓と半円状窓を用意した。円状窓パターンは中心は成長領域窓と同心にして直径 3  $\mu\text{m}$ 、3.5  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$  の三種類を用意した。また半円状パターンは弦の中点を成長領域窓の中心におき、直径 3  $\mu\text{m}$  の半円とした。

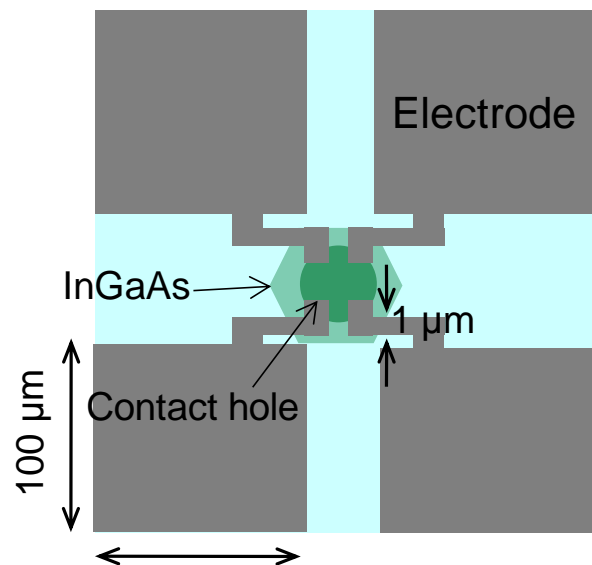


図 7-2: 本研究で作製した電気特性評価用配線パターンの概略図

### 7.3 電極形成プロセス

#### 7.3.1. アライメントマーク加工

アライメントが必要な段階は二ヶ所あり、一つはコンタクト窓開口、もう一つが電極形成過程である。両段階とも基板一面に存在する  $5\ \mu\text{m}$  程度の幅しかない InGaAs 島を扱うため、大きくても  $200\sim 300\ \text{nm}$  程度の誤差しか許さないアライメント精度が必要である。前任者のプロセスではフォトリソグラフィによって手動でアライメントしていたため、誤差が大きくプロセス効率が非常に悪い点が問題であった。そこで武田先端知の EB リソグラフィ装置 ADVANCE 製 F5112B を用いて電子線によるアライメントを行った。F5112B のアライメントはマークの光学自動認識による粗調整と電子線による段差測定によって微調整を行っている。粗調整では基板(ウェハ)の左右二ヶ所に、微調整では基板(ウェハ)の四隅にアライメントマークが必要であり、特に微調整用マークは  $500\ \text{nm}$  以上の段差が必要である。しかしアライメントマークは成長領域形成より前か同時に作らなくてはならないため、成長や酸化膜堆積過程によって結晶がマークを潰す可能性を持っている。本研究ではドライエッチングによって Si ウェハを約  $1\ \mu\text{m}$  深彫りし、 $500\ \text{nm}$  程度まではマークが埋まってもアライメントが可能な状態を作ることにした。

図 7-3 がアライメントマークである。粗調整では十字模様の溝を、微調整では正四角形の窪みを使用した。エッチングは武田クリーンルームにある ULVAC 製 ICP(Inductively Coupled Plasma)装置を用いて APC press:  $0.5\ \text{Pa}$ , Triggaeer press:  $2.0\ \text{Pa}$ , PFC press:  $400\ \text{Pa}$ , Antenna RF Power:  $400\ \text{W}$ , Bias RF Power:  $150\ \text{W}$ ,  $\text{CHF}_3$   $20\ \text{sccm}$  で  $8\ \text{min}$  エッチングした。この条件における Si のエッチングレートは  $120\ \text{nm}/\text{min}$  である。

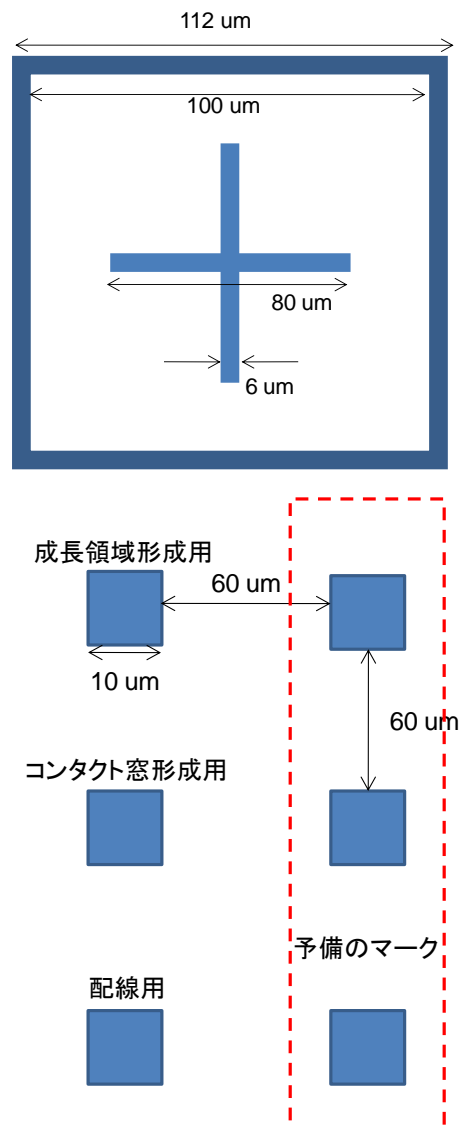


図 7-3: アライメントマーク  
上) 粗調整用, 下) 微調整用

#### 7.3.2. 絶縁膜堆積

結晶成長後、基板をアセトンと純水で洗浄した。洗浄方法として超音波洗浄機を用いると InGaAs 島が基板から剥離してしまうことが前任者の調査[19]により分かっているため、本研究でも成長後の基板洗浄は洗浄液に浸して手動で攪拌するのみとした。洗浄後に 10 号館共通クリーンルームの ALD (Atomic Layer Deposition) 装置に導入して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  パッシベーションを行った。チャンバ温度  $200^\circ\text{C}$  で原料は TMAI (Tetra-Methyl-Aluminum) と純水を用いており、これらの供給を 250 サイクル行った。この条件は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚さ  $27\ \text{nm}$  に相当する供給量である。その後プラズマ CVD 装置で  $\text{SiO}_2$  膜を  $150\ \text{nm}$  堆積した。チャンバ温度  $350^\circ\text{C}$  で原料に  $5\%\text{SiH}_4/\text{N}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  を用いており、供給流量はそれぞれ  $170\ \text{sccm}$  と  $710\ \text{scc}$ , 全圧は  $133.3\ \text{Pa}$ , RF 出力  $20\ \text{W}$  で成膜時間は  $2\ \text{min}$  であった。また一部の基板はプラズマ CVD 装置ではなく駒場キャンパスにある中野研所有のマグネトロンスパッタ装置 (ANELVA 製 E-200S) で  $\text{SiO}_2$  成膜を行った。この場合はチャンバ内圧力  $0.50\ \text{Pa}$ , 高周波プラズマ出力  $100\ \text{W}$  で



28.5 min 成膜した。

InGaAs 島同士を絶縁するためであれば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27 nm のみでも十分可能である。これは同様の ALD 装置を用いた上で、InGaAs 基板上へのゲート酸化膜としては 11 nm で十分であった実例が存在する[46]からである。その上に  $\text{SiO}_2$  膜を堆積する理由として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のフッ酸耐性が弱いことが挙げられる。後述になるがコンタクト窓を開くために BHF63 を用いたウェットエッチングをしており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみ堆積した基板ではエッチングを行ったところレジストが残っていても図 7-4 のように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が削れた部分があった。そのため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみではコンタクト用 InGaAs 島のみ絶縁膜を除去するのが難しいため  $\text{SiO}_2$  を成膜した。また直接 InGaAs の上に  $\text{SiO}_2$  を成膜するとプラズマによって結晶にダメージを与える可能性が高いため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  パッシベーションは継続して行っている。なお  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の厚膜堆積は未実験であり、 $\text{SiO}_2$  の CVD 成膜を使用しない方法として将来の課題となっている。

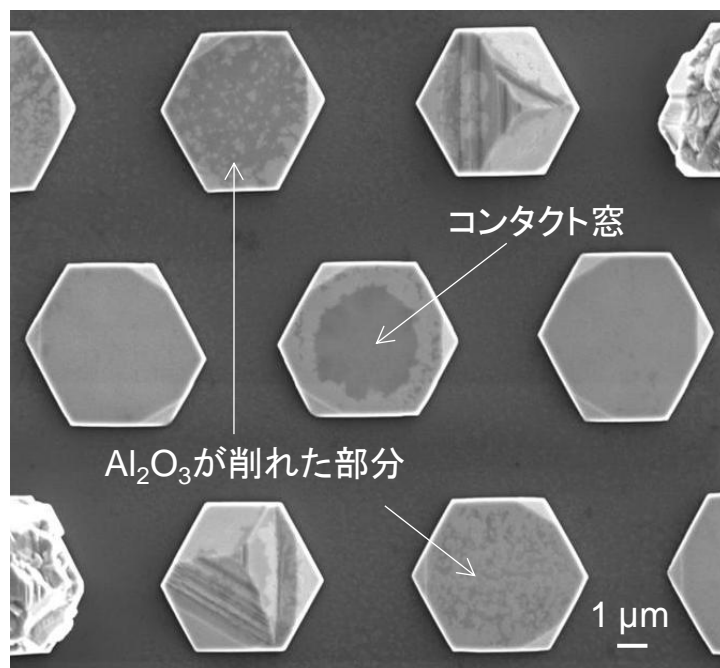


図 7-4:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみを成膜した基板を用いてコンタクト窓開口のための BHF エッチングを行った後の結晶の様子

### 7.3.3. コンタクト窓開口

$\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  を積んだ後に成長領域形成と同様の手順で EB リソグラフィをしてコンタクト窓を開いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  も含めてエッチングは BHF63 を用いており、エッチング時間は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみだと 16 s、 $\text{SiO}_2$  も含むと 70 s だった。EB レジストとして ZEP520A と FEP171 の二種類を使用したところ、FEP171 を用いた場合は図 7-2 のように開口部以外の酸化膜も削れてしまった。FEP171 は膜厚が 200 nm 程度と島よりも薄いため段差部分が被覆できずに BHF が入り込んでしまったと考えられる。しかし  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみを積んだ基板では ZEP520A を用いても図 7-6 のようにマスク上に斑な模様が現れた。また島の周囲では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が積まれていないような円状の形跡が見えた。これはレジストが段差をカバーしきれていないか、ALD で成膜する際にシャドウイング効果によって段差周辺部の成膜ができていなかったと考えられる。これより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27 nm のみの成膜ではコンタクト窓を開けることは難しく完全に絶縁できるとは言えない。そのため本研究では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27 nm 成膜した後、 $\text{SiO}_2$  150 nm 成膜した方法を採用した。

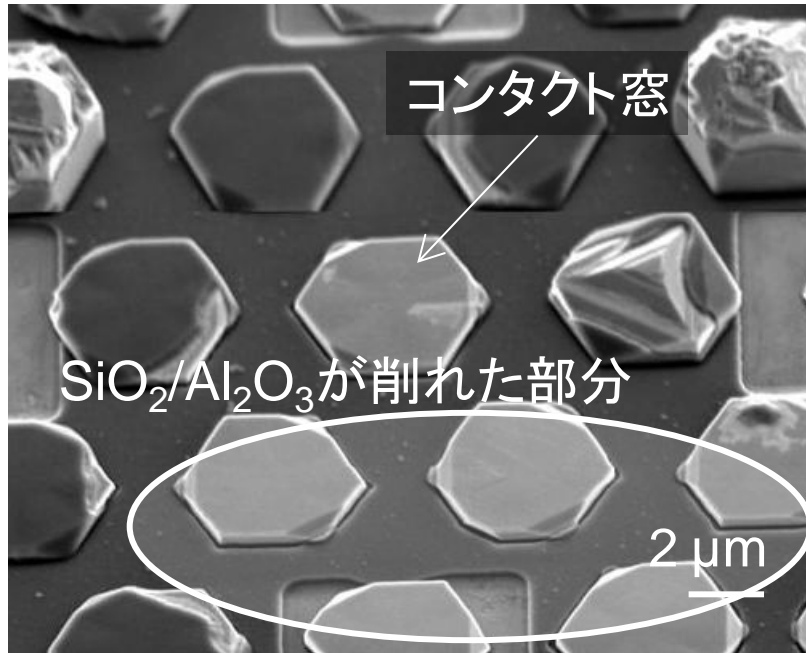


図 7-5: FEP171 を用いて  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のエッチングを行なった後のコンタクト窓付近の様子

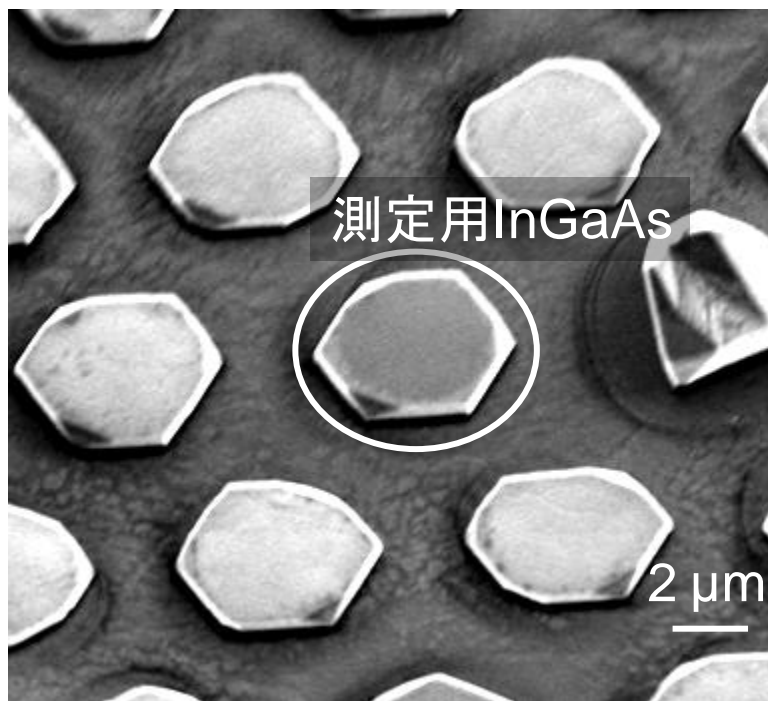


図 7-6: ZEP520A を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみの絶縁膜をエッチングした後のコンタクト窓付近の様子

#### 7.3.4. ウェットエッチング法による電極形成

電極配線方法としてエッチング法とリフトオフ法が挙げられる。本節ではまずウェットエッチング法について述べ、次節でドライエッチング法、その次にリフトオフ法について述べる。エッチング法のメリットとして挙げられるのは電極金属の厚積みが可能な点である。InGaAs 島表面と  $\text{SiO}_2$  マスク表面の間には 200~300 nm の段差があるため相当分金属を厚く堆積しなければ InGaAs 島 top 表面へアクセスできない。リフトオフ法では厚く積むほどレジストの剥離が困難になるためエッチング法は段差が大きな基板に対して優位であると考えられる。

Alのエッチャントとして硫酸過水や混酸アルミ(酢酸,リン酸,硝酸の混合液)が挙げられるがこれらはInGaAsも溶かしてしまうため本研究には好ましくない.そこでAlのみを溶解するTMAH(Tetra-Methyl- Ammonium Hydroxide) 2.38%水溶液を用いることにした.まずInGaAs表面の酸化膜を除去するため濃度5%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S水溶液に室温で10 min 処理[47]した後,スパッタによってAlを成膜した.チャンバ内の全圧は0.5 Pa,プラズマ源はAr, DC 出力100W,堆積時間は30 minである.これより得られた膜厚は約250 nmであった.

成膜後ZEP520Aを用いてEBリソグラフィでパターンニングし,TMAH原液でエッチングしたところ,図7-7のようにサイドエッチが過剰に入って配線が途切れてしまった.赤のラインがマスク端を表しており,主に段差がある島の周囲とコンタクト窓周囲,それに配線の曲がり角部分で大きく削られているような結果となった.

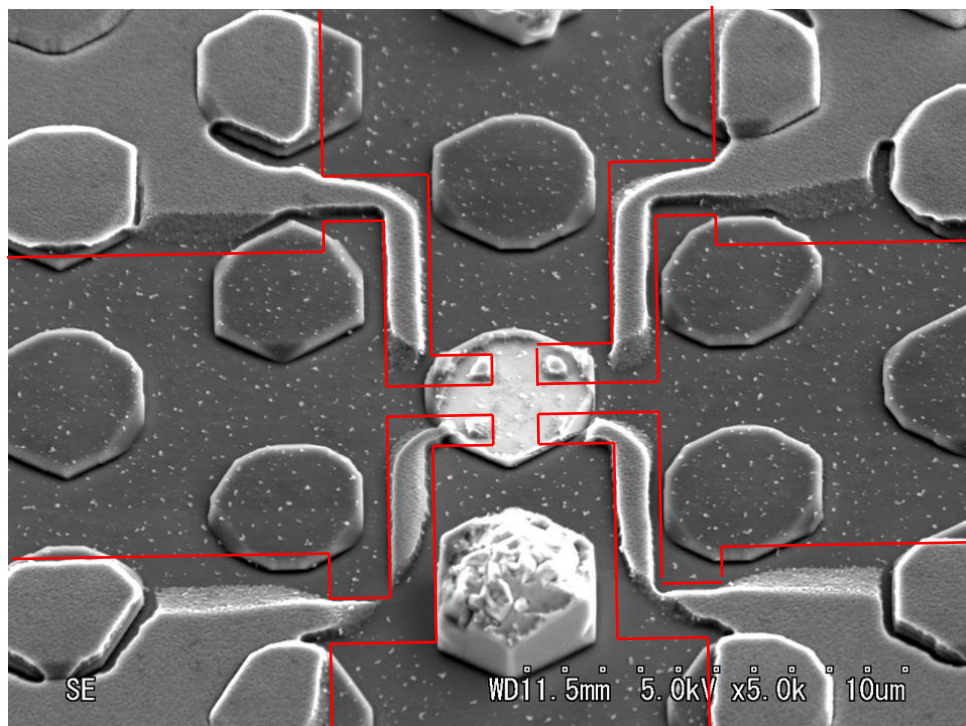


図 7-7: Al 成膜して TMAH によるウェットエッチングを行った後の InGaAs 島と Al 配線の様子  
赤線は配線パターンレジスト端の位置を示す.

このようなエッチングレートエンハンスメント効果は選択成長と同様の原理で起きていると考えられる.マスクから十分離れた位置,この場合だと Al 上での TMAH の表面拡散長以上離れた位置ならばエッチングに寄与する TMAH は液相から供給される.しかしマスク端付近ではマスク上から表面拡散してくるエッチャントが追加されるため部分的に濃度が大きくなり,エッチングレートが増大することになる.特に角部は二方向から削れるため残りにくいと考えられる.また段差部も立体的な構造になっているため平面部よりも削られる方向が増え,エッチングレートが増大したと考えられる.

またエッチング中には Al 表面で気体の発生が見られた.使用した TMAH 水溶液は強塩基性であるため Al は Al(OH)<sub>3</sub> として溶ける.これは酸化反応であるため水が還元反応を起こし,水素が発生していると考えられる.よって以下のような反応が起きている.



この気泡が Al 表面に付着したままだと溶液の供給を阻害するためマスクとして働き,Al 表面のエッチングレート

は低下する。さらにレジストマスク端や段差がある部分では平坦な部分に比べてレジストの密着性が悪く、TMAH が侵入しやすいと考えられる。その結果マスク下の水素が十分発生していない Al 部分では平面部に比べてエッチングレートが高く、サイドエッチングが促進されたと考えられる。

そこで電極成膜時間を 40 min にして Al をより厚く積み、2.38% TMAH 水溶液:純水 = 1:10 で十分薄めた溶液を 5°C まで冷やしてエッチングしたが、気泡が生じることに変わりはなかった。目視の範囲で気泡を発見した直後に純水でリンスし、再度エッチングの操作を繰り返してサイドエッチの発生を防ぐ試みをしたが、効果は現れなかった。さらに反応速度を下げ気泡が生じない範囲でエッチングを行うのがよいが、上記の方法でエッチング時間は 20 min を要しているため効率的な方法ではないと言える。

以上の結果から本研究に関して TMAH 水溶液による Al のエッチング配線は不可能であるという結論に至った。改善のためには InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> マスク表面の段差を限りなく低減して基板表面を平坦化しなければならない。そのためには初期 InAs 核の高さを更に低減する必要があり SiO<sub>2</sub> マスク厚を 200 nm 以上に設定する方法、成長領域を 1 μm 以下に狭窄化する方法、成長中の V/III 比を上げて InGaAs 島の(111)方向の成長を抑制すること等が挙げられる。

### 7.3.5. ドライエッチングによる電極形成

ウェットエッチングでは 3D 構造などの影響によりサイドエッチングの効果が大きいことが分かった。そのためパターン通りにエッチングするには直進性のあるドライエッチングが有効であると考えられる。そこで Al 電極を Cl 系プラズマでドライエッチングすることで InGaAs 島上への配線を試みた。

Al は前節と同様にスパッタによって 450 nm 成膜した。この場合の成膜時間は 50 min である。またパターンニング用のレジストはプラズマに曝すため十分厚い OEPR CAP112 を採用した。エッチング装置には武田クリーンルーム内の ANELVA 製 DEA-507L を用いて、チャンバ圧力 5.0 Pa、高周波プラズマ出力 300 W、Cl<sub>2</sub> 流量 10 sccm、BCl<sub>3</sub> 流量 40 sccm で 1 min, 2 min, 3 min の三種類でエッチングを行った。またプラズマに晒した後のレジスト剥離は有機溶剤では難しいため中野研所有の samco 製 UV+O<sub>3</sub> 洗浄装置 UV-1 によって行った。洗浄条件はチャンバ温度 300°C、O<sub>2</sub> 流量 0.8 L/min、洗浄時間 30 min とした。

エッチング時間で最も短い 1 min では Al を削れるまでには至らなかった。2 min 以上削った場合の InGaAs 島と Al 配線の様子を 図 7-8(a),(b) に示す。2 min, 3 min とともに InGaAs 島端の段差も越えることができたが、2 min の場合は Al を完全に削るまでには至っておらず隣り合う配線が繋がっていた。3 min 削った場合は InGaAs 島までエッチングが進行していた。今回使用した条件と同程度の条件下(圧力 0.04 Torr, パワー密度 0.42 W/cm<sup>2</sup>, BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 比率 0.2)での GaAs のエッチングレートは 0.45 μm/min[48] と 1 min エッチングするだけで InGaAs 島を十分に削るレートであった。そのため InGaAs 表面の Al 膜はエッチング時間 2 min の時点ではほぼ完全に削られていたと考えられ、描画パターンの改善によって配線分離も可能だと考えられる。

しかしこれ以上ドライエッチングのみで Al ラインを形成しようとしても InGaAs 島に全くダメージを与えない方法の確立は難しい。そこでドライエッチングで 1 min 削った後に TMAH によるウェットエッチングを行った。TMAH 2.38% 原液:H<sub>2</sub>O = 1:3 の溶液を用いて基板上の Al 金属光沢が消えた時点でエッチング終了とし、その時間は 3 min 37 s であった。図 7-8 (c) にエッチング後の様子を示す。この場合もドライエッチング時間 2 min の場合と同様に配線は繋がっていたがそれ以外の描画部分の Al は完全に削られていた。また段差部分も乗り越えている様子が確認できた。従ってこの方法では近接する配線間隔を大きくすれば電極形成が可能と言える。

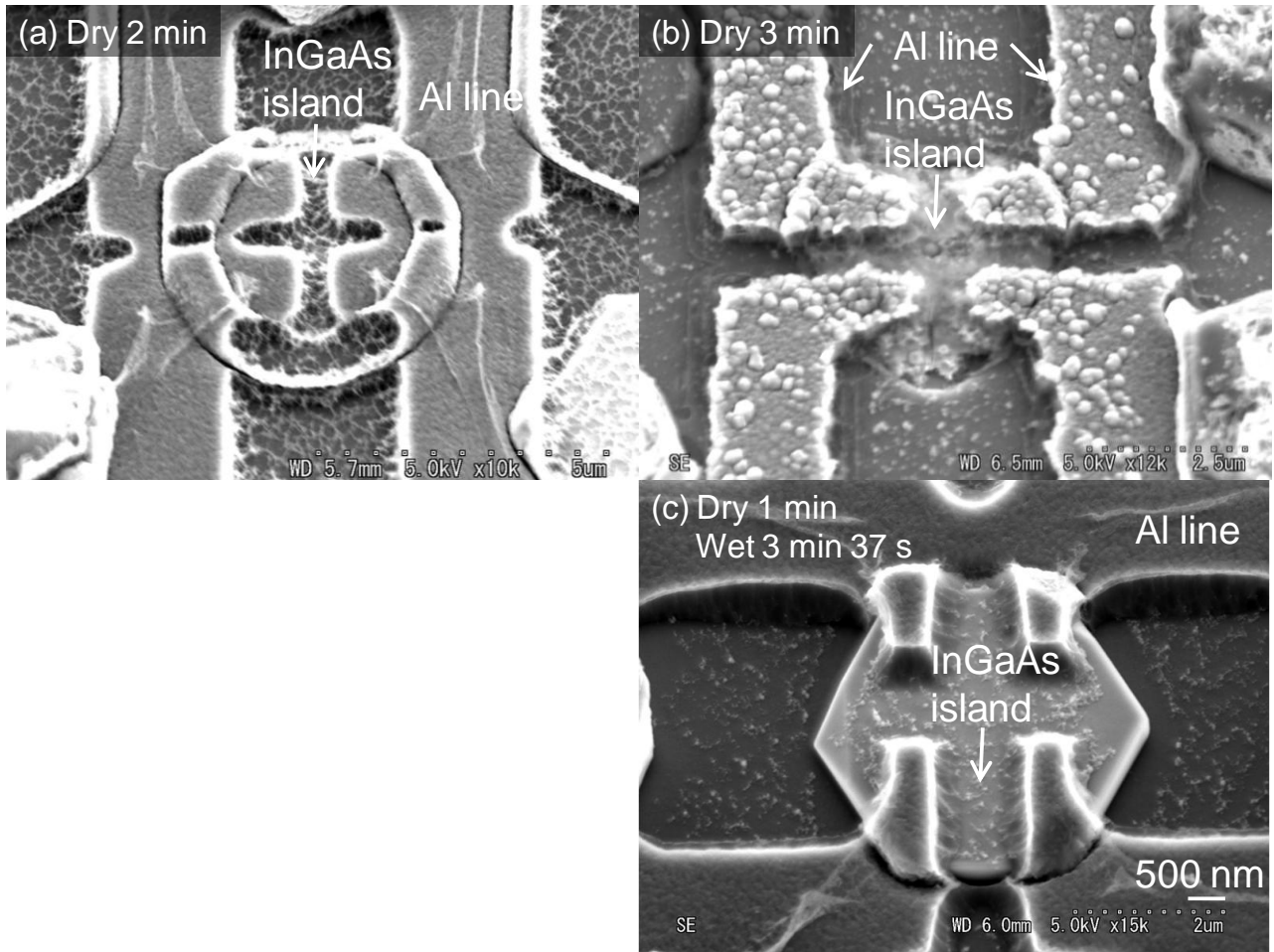


図 7-8: Al エッチングを行った後の InGaAs 島と Al 配線の様子  
 (a) ドライエッチング時間 2 min, (b) ドライエッチング時間 3 min,  
 (c) ドライエッチング時間 1 min + ウェットエッチング時間 3 min 37 s

### 7.3.6. リフトオフ法による電極形成

本節ではリフトオフ法によって行った配線について述べる。リフトオフ法は金属を蒸着する前にレジストを塗布してパターンニングしてしまう方法であり、蒸着後にレジストを剥離するだけでパターン通りの配線ができる手法である。そのため前節のようなエッチングの条件出しの必要がなく、パターン通りに金属を残しやすい方法と言える。しかし金属を厚く積むとレジストの剥離が難しくなるため蒸着面での条件出しが必要と言える。また本研究では 200~300 nm の段差をカバーしなければならないためレジストも相当分厚くなくてはならない。そのためリフトオフ用のレジストとして OEBR CAP112 を用いた。このレジストは EB 用にもかかわらず 1  $\mu\text{m}$  程度の厚さがあるためリフトオフに向けたレジストと言える。更に化学増幅型レジストであるため解像度も高くアスペクト比 1 での現像が可能である。

金属成膜には基板や InGaAs 島と電極金属との十分な密着性が必要であるため、反応炉内の真空度が高い EB 蒸着法を採用した。EB 蒸着機は中野研所有の ULVAC 製 UEP-2000 を用いた。全圧  $10^{-5}$  Pa 台から EB を Al ハースに照射し、十分 Al が蒸発している段階で蒸着を開始した。この時の全圧は  $10^{-4}$  Pa 台であった。レートは 0.1 nm/s として 200 nm 成膜した。リフトオフはイソプロピルアルコール(IPA)を用いて手動攪拌によって行った。

図 7-9 にリフトオフ後の様子を示す。配線は角を含めてパターン通りの形状が維持されたが、InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> マスク表面の段差で配線が分断されていることが分かった。これは真空蒸着の段差被覆性が悪いため起こったと言える。図 7-10(a)のように成膜種が基板に対して垂直に飛来してくるため、本研究で扱うような島の側壁が基板に対してほぼ 90°の段差ではカバーすることが難しい。

そこで次に図 7-10(b)のように基板を斜めに傾けて段差部を被覆する方法でリフトオフを行った。成膜条件は前述した成膜と同様に設定し、+30°傾けて 50 nm 成膜、-30°傾けて 50 nm 成膜、そしてパッド領域の厚みを確保するため 0°で 100 nm 成膜した。

図 7-11 にリフトオフ後の配線部の様子を示す。斜め蒸着をしたにもかかわらず段差部では配線が分断されていた。これは段差部の蒸着量が少ないため InGaAs 側壁との密着性が悪く、周囲のレジストが剥離された際に同時に剥がれてしまったと考えられる。

そこで更に成膜量を上げるため、基板の傾きを±60°に設定してそれぞれ膜厚 100 nm 成膜した。しかしレジストをリリースしたところ、配線部分全てが剥離されてしまった。これは成膜量が多すぎてレジストと同時に上層の Al 膜全てが剥がれてしまったためである。

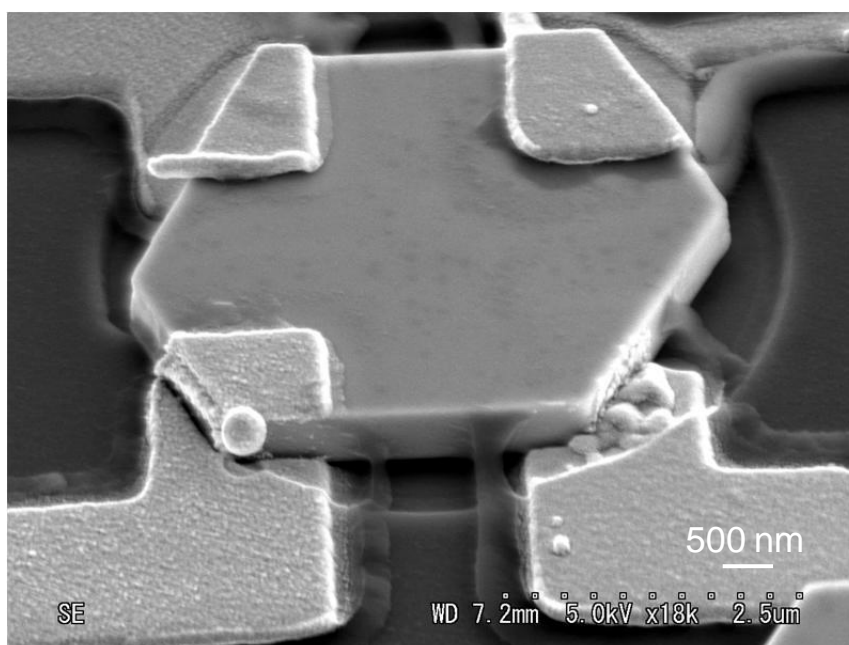


図 7-9: リフトオフによって金属配線した InGaAs 島の様子

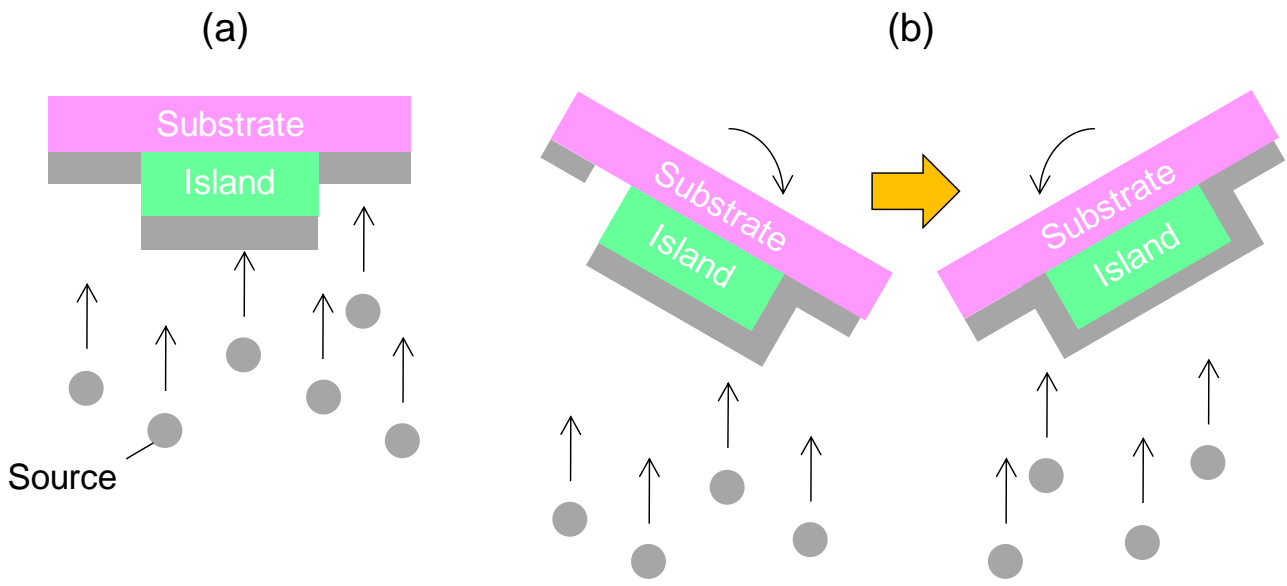


図 7-10: 真空蒸着の概略図

(a)基板を水平にする通常の方法, (b)段差被覆のため基板を斜めに傾ける方法

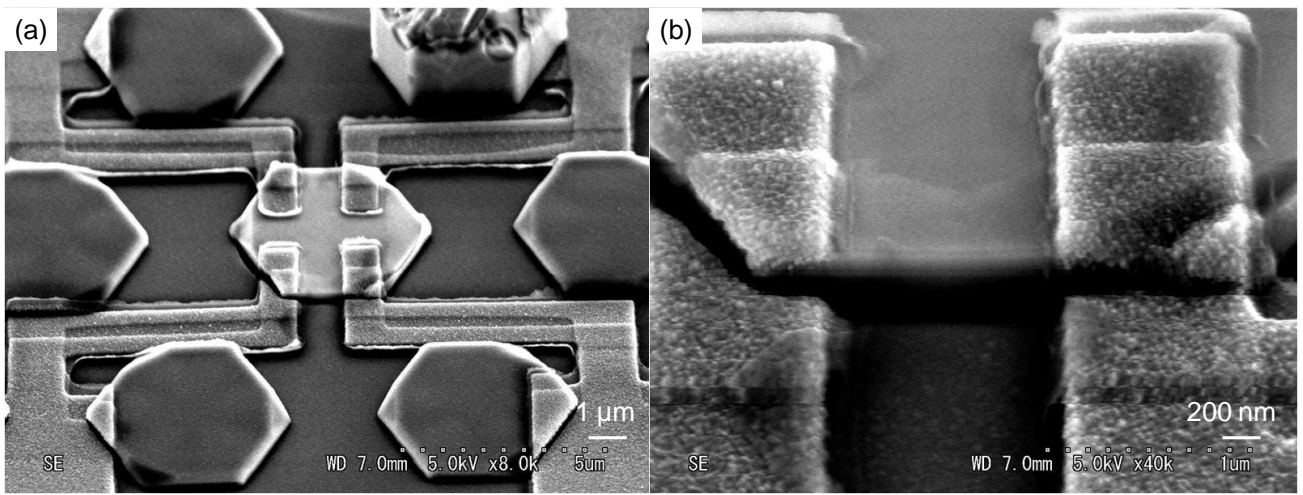


図 7-11: 斜め蒸着法によって配線を行った InGaAs 島の様子

(a)配線全体の様子, (b)InGaAs 島の段差付近の様子

以上のことからリフトオフ法でも InGaAs 側壁の段差をカバーすることはできず, Al 配線をすることはできなかった. 対策としてウェットエッチングと同様に InGaAs 島の段差を小さくする必要がある.

#### 7.4 第七章のまとめ

本章では第六章で成長した InGaAs 島の電気特性を調べるための評価サンプル作製方法を確立することを目指してプロセスを行った結果を述べた. EB 描画による高精度のアライメントが必須であるため, 成長前にドライエッチングで Si ウェハに 1 μm の深さのアライメントマークを作り込むことに成功した. またこのアライメントマークは InGaAs 成長後に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27 nm, SiO<sub>2</sub> 150 nm, そして Al 350 nm を成膜した後でも使用できることが確認され, 高

精度アライメント方法としてサンプル作製プロセスに取り込めたことを実証した。しかし電極配線はウェットエッチング法、リフトオフ法ともに InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> マスク表面間の段差によって断線しやすく、側壁を Al カバーするのは非常に難しいと言える。唯一 Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> によるドライエッチングと TMAH によるウェットエッチングを組み合わせた方法が有望であり、描画パターンの改善とエッチング時間の改善によって配線ができると期待される。またドライエッチングのみで電極形成する場合、図 7-12 のように InGaAs 島一つにつき四窓用意して窓全面を Al で被覆すれば窓以外の部分を分離することで四端子を形成することが可能である。

また今後の課題としてなお段差を減少させることが望ましい。そのためにはマスク膜厚を大きくすること、成長領域のさらなる狭窄化、また成長方法の改善によって横/縦比をより大きくすることが必要である。

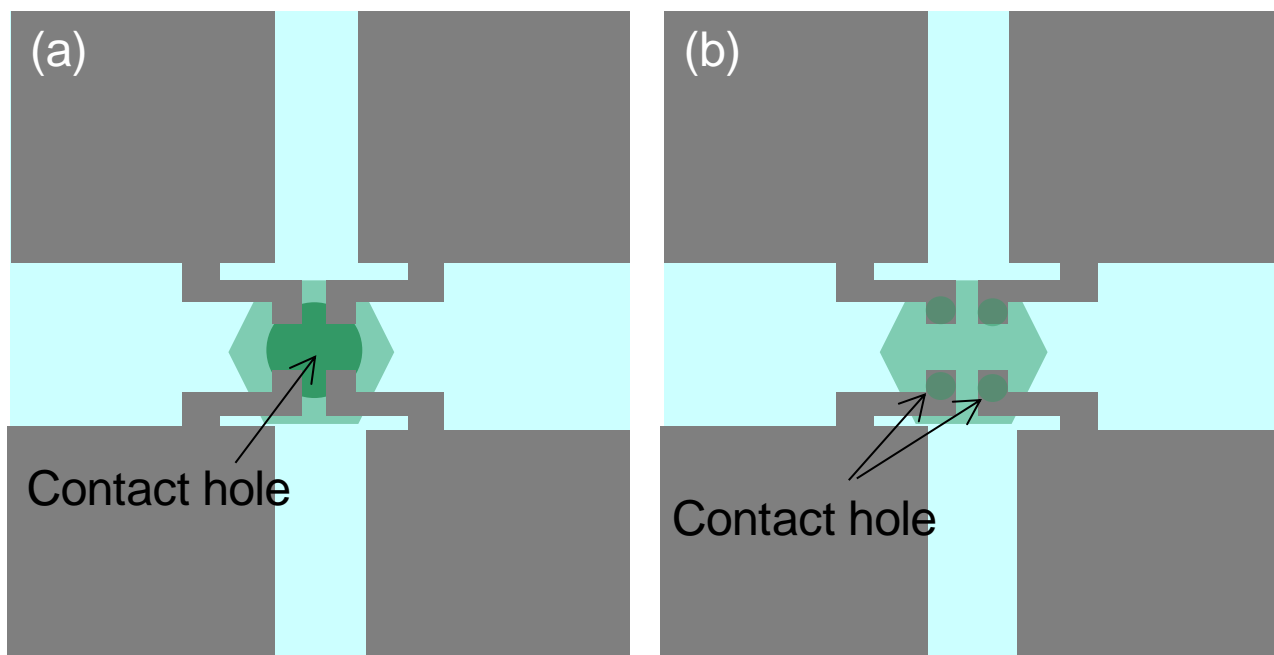


図 7-12: ドライエッチングのみで Al 電極を形成するためのコンタクト窓パターン  
(a) 本研究で用いた一窓パターン, (b) 有望視される四窓パターン(窓上は Al 被覆されている)



## 第八章 結論

Si 上高品位 InGaAs の集積と電気特性評価のためのプロセスを目的として本研究では成長前処理, 高横/縦比成長と島形状均一化のための InAs 成長と InGaAs 成長, 電極配線までのプロセス確立を行なってきた。

第四章では V 族先行供給に対する InAs 成長への影響について調査した。TBP を先行供給することで TBAs よりも効率よく Si 上に P を被覆させることができ, 表面エネルギーを増加できることを発見した。この TBP 先行供給処理によって Si(111)上で InAs の核発生が効率的に起こり, 全ての成長領域内で同時に InAs 核を得ることができるようになった。

第五章では InAs 成長に関して成長条件の依存性について調査した。InAs の核発生では核密度と誘導期を制御する TMIn 分圧が特に重要であり, 一定の高い TMIn 分圧を誘導期の間だけ維持することで効率的に核発生を起こし, TMIn 分圧を下げて核発生を止め, 基板上に残った核を成長させる原料分圧変調成長が単一ドメイン結晶を得る手段として有効であることを示した。また結晶形状は V/III 比によって変化することを発見し, 原料分圧変調成長によってその制御が可能であることを証明した。更に成長領域径について InAs 成長への依存性を調べたところ径が小さくなるほど低 TMIn 分圧で Si 表面を被覆できることを発見した。

第六章では電気特性評価プロセスに適合できる InGaAs 成長に関して調査を行った。1  $\mu\text{m}$  パターン基板を用いた上で高 V/III 比下で成長することによって従来の横/縦比 8.6 から 24.5 まで向上させることができた。結晶の高さ平均は 210 nm であり, 今後の調査によってさらに低くできる可能性があると言える。また Si 表面を InAs で完全に被覆した後に InGaAs 成長へ移ることで形状均一性が劇的に向上することを証明した。InGaAs 上量子井戸構造の成長について障壁層の成長が適切にできず今後の課題となった。

第 7 章では電気特性評価に向けたサンプル作製プロセスの調査結果について述べた。従来のフォトリソグラフィ方式から電子線リソグラフィ方式に替えることで効率的なアライメント手段を確立し, MOVPE 後の絶縁膜堆積後でもアライメントができることを実証した。また Al 電極形成の点に関してはウェットエッチング, ドライエッチング, リフトオフについて調査したところ, InGaAs 島と SiO<sub>2</sub> マスク間の段差部分が原因で配線が断線しやすい問題を発見した。この問題はドライエッチングによって Al を 80~90% 程削った後, ウェットエッチングによって完了させる方法が解決法として非常に有望であることを実証した。しかし配線を完全に形成することはできなかったため目的の一つである電気特性評価を行うことはできなかった。

以上を総括すると本研究によって得られた成果は次の三点である。

- InAs 核の完全被覆による InGaAs 結晶形状の均一化
- 成長条件の改善(原料分圧変調成長, 成長領域径の狭窄化)による横/縦比の向上と将来の展望
- 電極形成プロセスの確立への指針

電極形成方法にも関連して今後も結晶の横/縦比を更に上げるべく成長条件の改善する必要がある。改善方法として挙げられるのは 1) SiO<sub>2</sub> マスクの厚膜化, 2) 成長領域の狭窄化, 3) 成長温度の依存性調査である。2) に関しては InAs を 850°C で成長すると横/縦比が向上する結果が共同研究者によって発見されているため[49] InGaAs 成長についても高温で成長するとより横/縦比を向上させることができると考えられる。また電極形成方法としてコンタクト窓を一つの島につき一つではなく四つ設けることで InGaAs 島にダメージを与えることなくドライエッチングのみ形成できると考えられ, 工程数を減らす上でも有望である。

## Appendix I 基板加工手法

### A1.1 Si 基板の熱酸化方法

この方法は武田先端知ビルの地下クリーンルーム”CR1”と”CR2”で行う方法である。なお基板洗浄はCR1で行い、熱酸化はCR2で行った。

1. SPM 洗浄( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ ) 160°Cで 10 min.
2. 3 回純水リンスした後、流水洗浄 10min.
3. SC2 洗浄( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$ ) 120°Cで 10 min.
4. 3 回純水リンスする。
5. DHF( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:40$ )洗浄によって酸化膜を取り除く。※BHF ではなく純フッ酸を用いること
6. 基板を酸化炉に導入、酸素流量 1 L/min, 温度 1080°Cに設定して 1 時間ドライ酸化させる。

### A1.2 リソグラフィ

#### A1.2.1. フトリソグラフィ

ここでは工学部 10 号館 140 号室で行ったフトリソグラフィの手順を記す。使用したマスクアライナはユニオン光学製の PEM-800 であり、当機は 2011 年 2 月現在武田クリーンルームで稼動している。アライナの性能上 2  $\mu\text{m}$  の円状窓の開口はメーカー保証外の範囲なので成功率は装置の状態とプロセス者の腕によって大きく異なることを留意すること。

1. Si 基板を超音波洗浄器で 1 min 純水で洗浄する
2. 同様にアセトンで超音波洗浄する
3. 窒素ブローに加えて 120°Cのホットプレート上に置いてアセトンを蒸発させる
4. フォトレジスト(OFPR20CP)を塗布, 5000 rpm 30 s でスピコートする
5. 基板周囲のレジストをアセトンつき綿棒で除去する
6. 120°Cで 5 min プリベイクする
7. 20  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  程度の照度で 3 秒間露光する( $\text{N}_2$  吹上有り)
8. NMD-3 (2.38% TMAH)で 45 秒現像する
9. 120°Cで 5 min ポストベイクする
10. BHF63 (20.5% $\text{NH}_4\text{F}$ , 21% $\text{NH}_4\text{HF}_2$ )で 1 min 45 s エッチングする
11. 純水で 3 回リンスした後、アセトンでレジストを除去する

### A1.2.2. 電子線リソグラフィ

ここでは武田クリーンルーム CR1 で行った ADVANTEST 製 F5112 による電子線リソグラフィの手順を記す。本研究で扱った 2 μm パターンを 4 インチウェハ全面に露光すると FEP171 で 2~3 時間, ZEP520A で約 16 時間かかるため特に後者では休日を含めた時間外利用が望ましい。ZEP520A と FEP171 のプロセス条件は表 A1-1 に記す。

0. FEP171 を用いる場合, 照明をイエローライトにする
1. ウェハを 160°C で 5 min SPM 洗浄する (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1)
2. 3 回純水リンスした後, 10 min 流水洗浄する
3. OAP を塗布する
4. 下記の設定温度でベイクする
5. EB レジストを塗布
6. 4 と同様にプリベイクする
7. 露光装置に基板を搬送した後, 露光
8. (FEP のみ) Post exposure bake: 110°C で 1 min 30 s
9. 現像 (ZEP の場合は有機ドラフト, FEP の場合はアルカリ現像ドラフトを用いる)
10. 下記条件でポストベイクする
11. BHF63 で 1 min 30 s エッチング (SiO<sub>2</sub> 膜厚 100 nm の場合)
12. はくり 104 でレジストを除去

表 A1-1 EB リソグラフィで成長窓開けに用いたレジストの条件

EB レジスト	スピコート	OAP ベイク	プリベイク	ドーズ量	現像	ポストベイク
ZEP520A	4000 rpm	180°C	180°C	114 μC/cm <sup>2</sup>	ZED-N50	130°C
	1 min	5 min	15 min		2 min	15 min
FEP171	2000 rpm	110°C	120°C	6 μC/cm <sup>2</sup>	ZTMA(NMD-3)	120°C
	30 s	1 min	1 min 30 s		1 min	15 min

## Appendix II 核発生理論

### A2.1 液滴形成における過飽和度と原料分圧の関係

体積  $V$  と温度  $T$  が一定の空間を考慮する. 空間内には半径  $r$  の球体液滴が一つ存在すると仮定し, 気相分圧  $P_v$ , 液相の内圧が  $P_l$  とする. また液滴の表面エネルギーを  $\sigma$  とし, 表面積を  $S(= 4\pi r^2)$  で表すとす. 等温等積過程において自由エネルギーはヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  を用いるため, 全微分  $dF = 0$  の状態(平衡状態)を想定すると,

$$dF = -P_v dV_v - P_l dV_l + \sigma dS = 0 \quad (26)$$

であり, 全体積一定:  $V = V_v + V_l = \text{const}$ ,  $dV_v + dV_l = 0$  の条件を加えると

$$P_l - P_v = \frac{\sigma dS}{dV_l} \quad (27)$$

$V_l$  は液滴の体積であるため  $4\pi r^3/3$  とおけるので

$$\frac{dS}{dV_l} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(4\pi r^3/3)} = \frac{2}{r} \quad (28)$$

すなわち

$$P_l - P_v = \frac{2\sigma}{r} \quad (29)$$

一方圧力  $P$  と温度  $T$  が一定の空間を考慮する. 同様に半径  $r$  の球体液滴が一つ存在すると仮定し, 気相にある分子の数を  $n_v$ , 化学ポテンシャルを  $\mu_v$ , 液滴を構成する分子の数を  $n_l$ , 化学ポテンシャルを  $\mu_l$  とする. 等圧等温過程ではギブスの自由エネルギー  $G$  を用いるため  $dG = 0$  の状態(平衡状態)を想定すると

$$dG = \mu_v dn_v + \mu_l dn_l + \sigma dS = 0 \quad (30)$$

であり, 全分子数一定:  $n = n_v + n_l = \text{const}$ ,  $dn_v + dn_l = 0$  の条件を加えると

$$\mu_v - \mu_l = \frac{\sigma dS}{dn_l} \quad (31)$$

液滴構成分子の数 = 液滴の体積/分子一個分の体積( $v_l$ )であるから

$$n_l = \frac{4\pi r^3}{3v_l} \quad (32)$$

$$\frac{dS}{dn_l} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(4\pi r^3/3v_l)} = \frac{2v_l}{r} \quad (33)$$

すなわち

$$\mu_v - \mu_l = \frac{2\sigma v_l}{r} \quad (34)$$

従って(29)式と(34)式から次の式を導くことができる。

$$\mu_v - \mu_l = (P_l - P_v)v_l \quad (35)$$

このように化学ポテンシャルと原料分圧の関係は「気相の化学ポテンシャルが液滴の化学ポテンシャルより大きい」場合において成り立つとされる。特に左辺  $\Delta\mu = \mu_v - \mu_l$  を過飽和度(supersaturation)と呼び、核形成において重要な要素となっている。

## A2.2 球状核発生の臨界核半径と臨界エネルギー

等圧等温過程で  $\mu_v$  の化学ポテンシャルを持つ  $n_v$  個の分子集団を考えるとギブスの自由エネルギーは

$$G_1 = n_v \mu_v \quad (36)$$

と表せる。その空間に  $n$  個の分子が凝集して半径  $r$  の球体液滴を形成したとすると自由エネルギーは

$$G_2 = (n_v - n) \mu_v + n \mu_l + 4\pi r^2 \sigma \quad (37)$$

に変化する。 $4\pi r^2 \sigma$  は液滴の表面エネルギーである。 $G_2 - G_1$  によって液滴を形成するためのエネルギー差は

$$\Delta G = -n(\mu_v - \mu_l) + 4\pi r^2 \sigma = -n\Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad (38)$$

となり、液滴構成分子の体積を  $v_l$  とすると

$$n = \frac{4\pi r^3 / 3}{v_l} \quad (39)$$

であるため

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} \frac{\Delta\mu}{v_l} + 4\pi r^2 \sigma \quad (40)$$

これを  $r$  の三次式として解くと

$$r = \frac{2\sigma v_l}{\Delta\mu} \quad (41)$$

に極大値をとる。これが臨界核半径  $r^*$  である。

このとき自由エネルギー変化は極大値

$$\Delta G = \frac{16\pi \sigma^3 v_l^2}{3 \Delta\mu^2} \quad (42)$$

をとる。これが臨界エネルギー  $\Delta G^*$  であり、この分だけのエネルギー障壁を超えることのできた核のみ安定して存在できるようになる。なお式(41)、(42)は前節と同じく  $\mu_v > \mu_l$  という条件をもつ。 $\mu_v \leq \mu_l$  の場合、自由エネルギー変化は  $r$  に関して単調増加関数となるためエネルギー的に安定な核が発生することはない。

また式(35)より過飽和度と原料分圧は  $\Delta\mu = \mu_v - \mu_l = (P_l - P_v) v_l$  の関係をもつので

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma^3}{3 (P_v - P_l)^2} \quad (43)$$

と表すこともできる。これより臨界エネルギーは気相の原料分圧の二乗にほぼ反比例する。

式(42)を  $r^*$  を用いて表すと

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} 4\pi r^{*2} \sigma \quad (44)$$

となり、液滴の表面エネルギーの 1/3 であることが導ける。これは任意の液滴が  $n$  個できる一般的な場合に拡張す

ると

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \sum_n \sigma_n S_n \quad (45)$$

と表すことができる。\$S\_n\$ は \$n\$ 番目の臨界核の表面積である。

### A2.3 平坦基板上での半球状核発生

CVD 法では基板上に成膜するため核は球状ではなく図 A2-1 のような半球状の形状をとる。そのため前節で導いた臨界エネルギーに補正関数を加える必要がある。図 A2-1 は第 4 章でも用いた接触角に関する図である。

#### 表面エネルギー

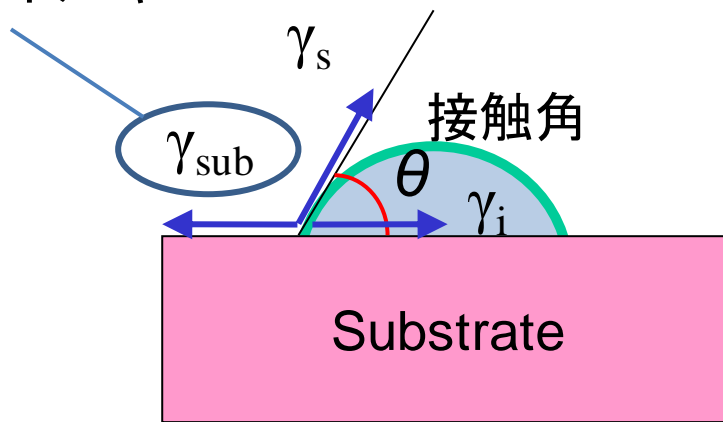


図 A2-1: 平面基板上での核発生と接触角の関係

式(40)の第一項は核の体積成分、第二項は表面積成分であるため接触角 \$\theta\$ で補正すると

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v_l} \Delta\mu \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} + 2\pi r^2 \sigma (1 - \cos \theta) - \pi r^2 \sigma \sin^2 \theta \cos \theta \quad (46)$$

となるが、臨界半径 \$r^\*\$ は接触角に寄らず式(41)で表せる。なお \$\sigma = \gamma\_s\$ である。よって臨界エネルギーは臨界半径を用いて以下のように表せる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_l^2}{\Delta\mu^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (47)$$

式(47)より基板上での核発生は気相内よりも臨界エネルギーが低いということが分かる。

## A2.4 接触角の導出

本節では第4章4.2.1節で用いた接触角計算方法について説明する。

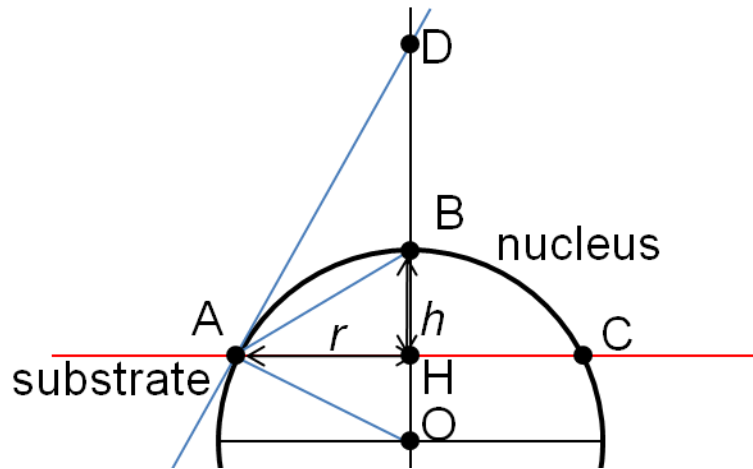


図 A2-2: 接触角の幾何学的解法のための断面図

図 A2-2 の赤い線が基板表面、弧 AC が核表面とすると求めたい接触角は  $\angle CAD$  である。ここで  $\angle CAD = 2\angle CAB$  であることを証明する。  $\angle AOB$  は弧 AB の中心角であるため弧 AB の円周角の 2 倍の大きさを持っている。  $AH \perp BH$  であるため弧 AB の長さと同様に弧 BC の長さは等しい。 よって弧 AB の円周角は弧 BC の円周角と等しいため  $2\angle CAB = \angle AOB$  である。 また三角形 AHD と三角形 OHA を比べると共に直角三角形であり、  $\angle OAH + \angle HAD = 90^\circ$  であるから  $\angle HAD = \angle HOA (= \angle AOB)$  である。

よって  $\angle HAD = \angle CAD = \angle AOB = 2\angle CAB$  であるため  $\angle CAD$  を求めるには  $r$  と  $h$  の比が分かればよく、

$$\angle CAD = 2 \operatorname{Arctan} \left( \frac{h}{r} \right) \quad (48)$$

であることが導ける。

## Appendix III ホール測定理論

### A3.1 Hall Effect

図 A3-1 にホール測定時の回路図を示す.  $z$  軸方向に磁束密度  $B$  の磁界をかけ,  $x$  軸方向に電流  $I$  を流すと電子は  $y$  軸方向にローレンツ力が働き試料端に寄せられる. この電荷の偏りにより試料端の間に電界が生じる. ローレンツ力と電界による力が平衡したところでキャリアは  $x$  軸と平行に輸送されるようになり, このとき生じた電界  $E$  はキャリアの輸送速度  $v$  を用いて

$$E = vB \quad (49)$$

と表せる. 試料中のキャリア密度を  $n$ , 電荷素量を  $e$  とすると試料中の電流密度は  $J = env$  と表せるので式(49)は次のように表せる.

$$E = \frac{J}{en} B = R_H JB \quad (50)$$

この現象をホール効果(Hall effect)と呼び, このとき現れる電位差をホール電圧,  $R_H$  をホール抵抗と呼ぶ. ホール抵抗は既に示したように  $I$  や  $B$  だけでなく試料中のキャリア密度に依存するため, ホール測定を行うことによって試料のキャリア密度やキャリア移動度を計算することができる. そのホール測定方法の一つとして本研究では薄膜半導体の測定に有効な van der Pauw 法を採用し, 次節にその原理を述べる.

### A3.2 van der Pauw method

Pauw が 1958 年に提案したホール測定方法は複素関数論を用いて解析的に行われており, 理論上で次の条件を満たしていれば測定対象の形状を問わずに評価できる.

- 表面が平坦であること
- コンタクト金属が測定対象と十分密着していること
- コンタクト面積が十分小さいこと
- コンタクト抵抗がオーミック性であること
- 測定対象の膜厚が均一であること
- 電流経路が直線であること(測定対象範囲に pin hole などが開いていないこと)

ただし実際にはある程度均衡のとれた形状のほうが電圧不均衡による誤差を小さくすることができる. 図 A3-2 に示す正方形型の試料は最も

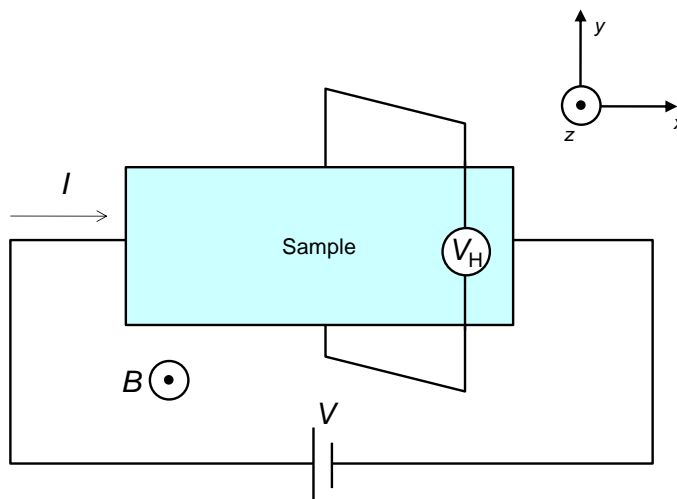


図 A3-1: ホール測定をするための回路図

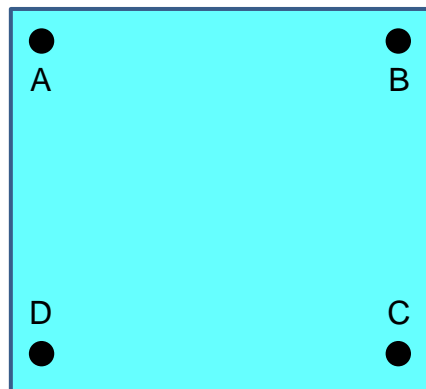


図 A3-2: ホール測定用試料と測定点の概略図



簡易的に作製することができ、上記の理由で誤差を小さくできるのでホール測定に適していると言われている。以後、この試料上に作成した電極 A~D を用いてホール測定し、移動度の計算方法について説明する。

AB 間に電流  $I_{AB}$  を流したときの CD 間の電位差  $V_{CD}$  から抵抗  $R_{AB,CD}$  を定義する。また同様に BC 間に電流  $I_{BC}$  を流したときの DA 間の電位差  $V_{DA}$  から抵抗  $R_{BC,DA}$  を定義する。試料の膜厚を  $d$ 、抵抗率を  $\rho$  とすると

$$\exp\left(-\pi R_{AB,CD} \frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi R_{BC,DA} \frac{d}{\rho}\right) = 1 \quad (51)$$

が成り立つ。 $R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$  と仮定すると抵抗率  $\rho$  は以下のように導くことができる。

$$\rho = \frac{\pi d (R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{\ln 2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (52)$$

$f$  は試料の形状や電極の位置から生じる不均一性を補正する項であり、次の式で与えられる。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (53)$$

式(53)は解析的に解くことができないため数値計算によって求めた数表を用いる。本論文では[29]の数表を用いる。

次に AC 間に電流  $I_{AC}$  を流し、試料表面と垂直に磁界  $B$  [ $\text{Wb/m}^2$ ] を与える。この時生じたホール電圧  $V_{BD}$  を測定することでホール定数  $R_H$  を求めることができる。前節で導いたように

$$V_{BD} = \frac{I_{AC} R_H B}{d} \quad (54)$$

とおけ、本研究では磁束密度  $B$  を変化させるため、測定によって得られるグラフの傾きは次の式で表せる。

$$\frac{dV_{BD}}{dB} = \frac{I_{AC} R_H}{d} \quad (55)$$

この傾きが正であった場合は多数キャリアは正孔であり、負であった場合は電子となる。Pauw の計算によるとキャリア密度とキャリア移動度は

$$n = \left| \frac{1}{e R_H} \right| \quad (56)$$

$$\mu = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (57)$$

と置けるので式(55)の値で置き換えると

$$n = \left| \frac{I_{AC}}{e d \frac{dV_{BD}}{dB}} \right| \quad (58)$$

$$\mu = \left| \frac{d}{\rho I_{AC}} \frac{dV_{BD}}{dB} \right| = \frac{2 \ln 2}{\pi (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) I_{AC}} \left| \frac{dV_{BD}}{dB} \right| \quad (59)$$

となり、キャリア密度と移動度を計算することができる。

### A3.3 測定手順

本研究では電気特性評価は行っていないが、測定の際には次のような条件で行う想定であった。

#### A3.3.1. 抵抗測定

測定は Agilent の半導体パラメータアナライザ 4155C を用いて行う。ステージに試料を乗せてプローブをコンタクトさせた後、AB 間に電流を流して  $V_C$  と  $V_D$  を測定し、次に BC 間に電流を流して  $V_D$  と  $V_A$  を測定する。電流 sweep 条件は  $-80 \mu\text{A}$  から  $80 \mu\text{A}$  まで  $5 \mu\text{A}$  間隔程度で流すが、抵抗が大きすぎた場合のために印加電圧の compliance を  $10 \text{ V}$  に設定しておく。逆に電圧 sweep する場合は  $-10 \text{ V}$  から  $10 \text{ V}$  まで  $0.2 \text{ V}$  間隔で電流 compliance を  $100 \mu\text{A}$  程度に設定しておく。

得られた  $I$ - $\Delta V$  カーブがオーミック性でないならばプローブのコンタクトをやり直して測定を繰り返す。なお不純物濃度が低い場合は Al 電極がオーミックコンタクトを形成しない可能性がある。オーミック性のカーブが得られた場合は複数回測定を繰り返し、得られた  $(I, \Delta V)$  データから最小二乗法によって抵抗  $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$  を導出する。そして抵抗比  $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$  が求めて  $f$  パラメータを書物等で調べる。

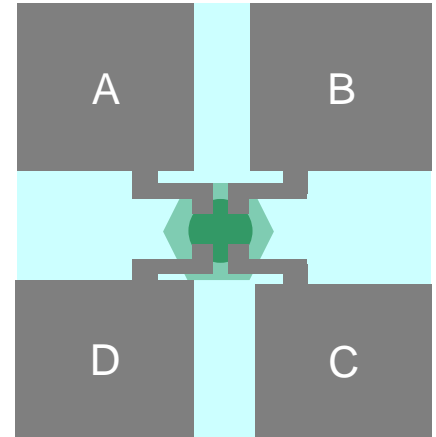


図 A3-3: Al 電極の参照記号

#### A3.3.2. ホール測定

ホール測定は  $10^{-3} \text{ Pa}$  程度の真空環境で行う。また温度依存性を調べるため同一試料を用いて  $20 \text{ K}$  程度 ~  $RT$  まで複数種類の温度で測定する。

AC 間に流す電流は  $40 \mu\text{A}$  とし、印加電圧の compliance は前節と同様に  $10 \text{ V}$  とする。また印加磁束密度は  $0 \sim 3000 \text{ G}$  ( $= 0.3 \text{ Wb/m}^2$ ) の間で sweep する。まず Fine step として  $100 \text{ G}$  間隔で  $1.5 \text{ s}$  毎に上げ、 $600 \text{ G}$  以降は Normal step として  $200 \text{ G}$  間隔に設定する。また積算時間は  $200 \text{ ms}$  にする。ホール測定ではヒステリシスが現れやすいので Single sweep ではなく Double sweep にしたほうが不適切な評価を避けることができるため推奨される。

測定後は抵抗測定と同様に電圧差  $\Delta V = V_{BD} = |V_B - V_D|$  と磁束密度  $B$  に関して最小二乗法で傾きを求め、式 (58), (59) によってキャリア濃度と移動度を計算する。なお磁束密度の単位は  $\text{G}$  が用いられることがあるためその場合は  $10^{-4}$  を乗じて  $\text{T} = \text{Wb/m}^2$  に換算して計算に用いる。

## 参考文献

- [1] 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和, 表面科学入門.: 丸善.
- [2] 前田和夫, はじめての半導体プロセス.: 工業調査会.
- [3] Robert H. Dennard, Fritz H. Gaensslen, Hwa-Nien Yu, V. Leo Rideout, Ernest Bassous, and Andre R. LeBlanc, IEEE Journal of Solid-State Circuits, p. 256.
- [4] Intel Corporation, "Excepts from A Conversation with Gordon Moore: Moore's Law," 2005.
- [5] <http://ark.intel.com/Product.aspx?id=47932>
- [6] 竹内潔, 応用物理, vol. 78, no. 9, Sep. 2009.
- [7] "ITRS 2009 Edition," 2009.
- [8] S. Takagi, T. Tezuka, T. Irisawa, S. Nakaharai, T. Numata, K. Usuda, N. Sugiyama, M. Shichijo, R. Nakane, and S. Sugahara, Solid-State Electronics 51, p. 526, 2007.
- [9] S. M. Sze, SEMICONDUCTOR DEVICES Physics and Technology, 2nd ed.: John Wiley & Sons Inc.
- [10] 林 秀樹, "化合物半導体デバイス," SEI テクニカルレビュー, no. 173, p. 14, July 2008.
- [11] Kihito Morii, Takashi Iwasaki, Ryosho Nakane, Mitsuru Takenaka, and Shinichi Takagi, in IEEE International Electron Devices Meeting, 2009, p. 29.3.1.
- [12] Shinichi Takagi and Mitsuru Takaenaka, in Symposium on VLSI Technology, 2010, p. 147.
- [13] 赤坂勇, III-V 族化合物半導体.: 培風館.
- [14] 米津宏雄, 応用物理, vol. 78, no. 5, May 2009.
- [15] 西永 頌, 結晶成長の基礎.: 培風館.
- [16] Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano and Masakazu Sugiyama, J. Cryst. Growth 312, no. 8, p. 1353, 2010.
- [17] Saeroonter Oh, and H.-S. Philip Wong, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 56, no. 12, p. 2917, 2009.
- [18] Y.Q. Wu, J.J. Gu, and P.D. Ye, in 22nd International Conference on IPRM, Kagawa, Japan, 2010, p. 31.
- [19] 杳木知宏, "(111)Si 基板上に成長させた InGaAs 結晶の電気特性評価 ," 東京大学工学部電子工学科 2009 年度学位号論文.
- [20] Tatau Nishinaga, Tsuyoshi Nakano, and Suian Zhang, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, no. 6, p. L964, 1988.
- [21] [http://www.marubun.co.jp/product/thinfilm/mocvd/mocvd\\_top.html?q=MOVPE](http://www.marubun.co.jp/product/thinfilm/mocvd/mocvd_top.html?q=MOVPE)
- [22] 近藤英一, 機械・材料系のためのマイクロ・ナノ加工の原理.: 共立出版.
- [23] Tatau Nishinaga, "Microchannel epitaxy: an overview," J. Cryst. Growth 237-239, p. 1410, 2002.
- [24] Chia-Hung Lin, Ryota Abe, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, J. Cryst. Growth, in press, 2010.
- [25] Takuya Hoshii, Momoko Deura, Masakazu Sugiyama, Ryosho Nakane, Satoshi Sugahara, Mitsuru Takenaka, Yoshiaki Nakano, and Shinichi Takagi, phys. stat. sol. (c) 5, no. 9, p. 2733, 2008.
- [26] Koichi Sugiyama, J. Cryst. Growth, 75, p. 435, 1986.
- [27] Lars-Erik Wernersson, Erik Lind, Jonas Lembke, Bo Martinsson, and Werner Seifert, J. Cryst. Growth, 280, p. 81, 2005.
- [28] 出浦桃子, 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 2010 年度博士号論文.

- [29] 河東田 隆, 半導体評価技術.: 産業図書.
- [30] <http://www.remus.dti.ne.jp/~kkkkwing/>
- [31] L. S. Hong, and M. G. Jeng, Appl. Surf. Sci. 161, p. 149, 2000.
- [32] J. B. Rem, J. Holleman, and J. F. Verweij, J. Electrochem. Soc. 144, p. 2101, 1997.
- [33] 平尾一之, 機能性ナノガラス技術と応用.: シーエムシー出版.
- [34] A. Krost, F. Heinrichsdorff, and D. Bimberg, Appl. Phys. Lett., vol. 64, no. 6, p. 769, 1994.
- [35] Shinji HASHIMOTO, Junichiro TAKEDA, Akihiro TARUMI, Shinjiro HARA, Junichi MOTOHISA, and Takashi FUKUI, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 47, no. 5, p. 3354, 2008.
- [36] I. V. Markov, Crystal Growth for Beginners. Singapore: World Scientific, 2003.
- [37] W. A. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. 16, p. 1492, 1979.
- [38] S. mankefor, P. O. Nilsson and J. Kanski, Surf. Sci. Lett. 443, p. 1049, 1999.
- [39] A. Taguchi, J. Cryst. Growth 278, p. 468, 2005.
- [40] B. Elsner, R. Weastphalen, K. Heime, and P. Balk, J. Cryst. Growth 124, p. 326, 1992.
- [41] E. Hilner, E. Lundgren, and A. Mikkelsen, Surf. Sci. 604, p. 354, 2010.
- [42] Takayoshi Anan, Kenichi Nishi, and Sigeo Sugou, Appl. Phys. Lett., vol. 60, no. 25, p. 3159, 1992.
- [43] Yun-Chi Wu, Edward Yi Chang, Yueh-Chin Lin, Chi-Chung Kei, Mantu K. Hudait, Marko Radosavljevic, Yuen-Yee Wong, Chia-Ta Chang, Jui-Chien Huang, and Shih-Hsuan Tang, Solid-State Electronics 54, p. 37, 2010.
- [44] M. Jeppsson, D. Wheeler, M. Keplinger, B. Mandl, J. Stangl, A. Seabaugh, G. Bauer, and L.-E. Wernersson P. Caroff1, Journal of Physics: Conference Series 100, p. 042017, 2008.
- [45] S. Kuroda, N. Harada, T. Katami, T. Mimura, and M. Abe, in IEEE International Electron Device Meeting, San Francisco, 1988, p. 680.
- [46] M. Yokoyama, Y. Urabe, T. Yasuda, H. Takagi, H. Ishii, N. Miyata, H. Yamada, N. Fukuhara, M. Hata, M. Sugiyama, Y. Nakano, M. Takenaka, and S. Takagi, in Symposium on VLSI Technology, Honolulu, Hawaii, 2010, p. 235.
- [47] Po-Hsien Lai, Ssu-I Fu, Yan-Ying Tsai, Chih-Hung Yen, Hung-Ming Chuang, Shiou-Ying Cheng, and Wen-Chau Liu, IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, v6, n1, p. 52, 2006.
- [48] Hideo Tamura, and Haruki Kurihara, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 23, no. 9, p. L731, 1984.
- [49] Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. submitted, 2011.

## 本研究による学会発表等

### 国際学会

- 1) “Initial growth of InAs on P-terminated Si(111) surface to promote uniform lateral growth of InGaAs micro-discs on patterned Si”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Yuki Terada, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2009.8.12, 14th U.S. Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (Wisconsin, USA).
- 2) “Highly lateral growth of InGaAs on Si(111) with reduced size of selective growth window”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2010.5.24, International Conference of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (Lake Tahoe, USA).
- 3) “Twin-free InGaAs thin layer on Si by multi-step micro-channel selective-area MOVPE”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Takuya Hoshii, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2009.8.12, 14th U.S. Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (Wisconsin, USA).
- 4) “*In Situ* Monitoring of the Initial Nucleation for the Formation of Uniform InGaAs Micro-discs on Si”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Takuya Hoshii, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2009.10.4-9, EuroCVD – 17 & CVD XVII (Vienna, Austria) poster.
- 5) “High-temperature phosphorous passivation of Si surface for improved heteroepitaxial growth of InAs as an initial step of III-As MOVPE on Si” Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2010.9.24, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (University of Tokyo, Japan), K-6-5.

### 国内学会

- 1) “微小領域選択 MOVPE における Si 上 InAs 核発生の成長条件依存性”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2009.4.2, 第 56 回応用物理学関係連合講演会(筑波大学), 2a-J-6.
- 2) “Effect of initial nucleation on growth conditions of InAs on Si by micro-channel selective-area MOVPE”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2009.7.9, 第 28 回電子材料シンポジウム(滋賀), E-4.
- 3) “微小領域選択 MOVPE における表面 P 終端 Si からの InAs 均一核発生”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2009.9.11, 第 70 回応用物理学学会学術講演会(富山大学), 11p-C-4.
- 4) “MOVPE 微小領域選択成長における Si 上 InAs 核発生の成長条件依存性”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2009.9.16, 化学工学会第 41 回秋季大会(広島大学), A120.
- 5) “選択 MOVPE による Si 上 InGaAs 成長の成長領域狭窄化による横方向成長促進”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.3.19, 第 57 回応用物理学関係連合講演会(東海大学), 19a-TW-8.
- 6) “Enhanced width/height ratio of InGaAs islands on Si by reduced growth area in micro-channel selective area MOVPE”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2010.7.15, 第 29 回電子材料シンポジウム(修善寺), Th3-1.

- 7) ”成長領域狭窄化選択 MOVPE による Si 上 InGaAs の高横/縦比成長”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.9.6, 化学工学会第 41 回秋季大会 (同志社大学), N321.
- 8) “微小領域選択 MOVPE における Si(111) 選択成長領域の InAs による完全被覆 と InGaAs 横方向成長への影響”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.9.16, 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学), 16a-ZV-7.
- 9) “選択 MOVPE における Si(111)上完全被覆 InAs からの InGaAs 島の形状均一化”, 近藤佳幸, 出浦桃子, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.12.17, 応用物理学会結晶光学分科会平成 22 年度年末講演会 (学習院大学), poster 25.
- 10) “多段階成長を用いた微小領域選択 MOVPE における Si 上 InGaAs の面内均一化”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和 2009.4.2, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学), 2a-J-7.
- 11) “Improvement in uniformity of InGaAs micro-discs on Si using multi-step growth in micro-channel selective-area MOVPE”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Takuya Hoshii, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2009.7.9, 第 28 回電子材料シンポジウム (滋賀), E-2.
- 12) “微小領域選択 MOVPE による Si 上 InGaAs 結晶最表部における双晶消滅層の形成と評価”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2009.9.11, 第 70 回応用物理学会学術講演会 (富山大学), 11p-C-5.
- 13) “微小領域選択 MOVPE における Si 上 InGaAs の原子構造と光学特性解析”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2009.9.16, 化学工学会第 41 回秋季大会 (広島大学), A105.
- 14) “微小領域選択 MOVPE を用いた Si 上 InGaAs 多段階成長の時間発展”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.3.19, 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学), 19a-TW-9.
- 15) “Surface protection effect of group-V atoms on Si(111) prior to heteroepitaxy of In(Ga)As in MOVPE”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, 2010.7.15, 第 29 回電子材料シンポジウム (修善寺), Th3-2.
- 16) “微小領域選択 MOVPE を用いた Si 上 InAs 成長の基板表面処理条件依存性”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, 2010.9.16, 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学), 16a-ZV-8.
- 17) “微小領域選択 MOVPE を用いた Si 上 InGaAs の形状均一化に向けた Si 表面状態と InAs 成長の関係”, 出浦桃子, 近藤佳幸, 竹中充, 高木信一, 霜垣幸浩, 中野義昭, 杉山正和, 2010.9.6, 化学工学会第 42 回秋季大会 (同志社大学), N320.

#### 論文投稿

- 1) “Initial growth of InAs on P-terminated Si(111) surface to promote uniform lateral growth of InGaAs micro-discs on patterned Si”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Takuya Hoshii, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama. J. Cryst. Growth 312 (2010) 1348.
- 2) “Dependence of Initial Nucleation on Growth Condition of InAs on Si by Micro-Channel Selective Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy”, Yoshiyuki Kondo, Momoko Deura, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama. Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 125601.

- 3) “Twin-free InGaAs thin layer on Si by multi-step growth using micro-channel selective-area MOVPE”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 1353.
- 4) “High-Temperature Annealing Effect of Si in Group-V Ambient Prior to Heteroepitaxy of InAs in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy”, Momoko Deura, Yoshiyuki Kondo, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* submitted.

## 謝辞

本論文の製作につきまして多くの方にご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

指導教員である杉山正和准教授からは学部卒業研究時から3年間、研究方針だけでなく実験装置の使用法・原理から論文の添削、学会発表の補助等に関して数々の助言やご指導を絶えず頂きました。

また中野義昭教授、高木信一教授、竹中充准教授、種村拓夫講師の方々からも本研究に関して大いにご助言やご協力をして頂きました。

マテリアル工学の霜垣幸浩教授からは本研究に関するご指導、並びに XPS 測定にご協力頂きました。

久保田雅則助教からは電極作製プロセスに関してプラズマ CVD 装置の使用法、EB 装置の使用法、レジストの特性そして ICP エッチング方法等多くの装置使用に関してご教授下さいました。同様に肥後昭男助教、渡辺健太郎助教からも電極形成過程で多大なご協力を頂きました。

出浦桃子氏からは学部卒業研究に引き続き3年間、研究内容だけでなく研究室生活面や MOVPE 装置管理等で本当に多くのご指導・ご協力を頂きました。

昨年当研究室を卒業した寺田雄紀氏からは AFM 測定や XPS 測定に関してご指導・ご協力頂きました。また研究室に所属してから昨年までの2年間、研究室生活面でも大いにお世話になりました。

同期生である財津優氏からは電極形成に関してプロセス方針とスパッタや EB 蒸着機等の装置使用法についてご協力頂きました。

産業技術総合研究所の安田哲二氏からは *in situ* 観察に関して半導体レーザをご提供して頂きました。

高木・竹中研究室の星井拓也氏や現・平本研究室の杓木知宏氏からは電気特性評価のためのプロセスに関してご指導・ご協力頂きました。また ALD 装置の使用法についてもご指導頂きました。

武田 CR 管理室の古谷茂氏からは AI のドライエッチングに関して装置の使用法をご教授下さいました。

王云鵬氏からは MOVPE 装置のメンテナンス時に対して何度もご協力頂きました。

最後にこの3年間で中野・杉山・種村研究室に関わった全ての方々と生活を支えて下さった両親、友人に感謝申し上げます。



