

## 第4章 表面拡散を考慮した MOVPE 選択成長モデル

前章で用いた拡散方程式による気層拡散モデルでは、特にマスクから影響を受けると一般的に言われている表面マイグレーション(表面拡散)の影響を考えていない。従って、マスク近傍では気層拡散モデルによる計算結果と実測値が異なることが予想される。第3章での成長領域幅が  $20\mu\text{m}$ 、マスク幅が広くなるにつれ計算結果と実測値が一致しなかったことも、マスク端の影響が中央領域(=マスクから  $10\mu\text{m}$ )に達しているのではないかと考えられる。

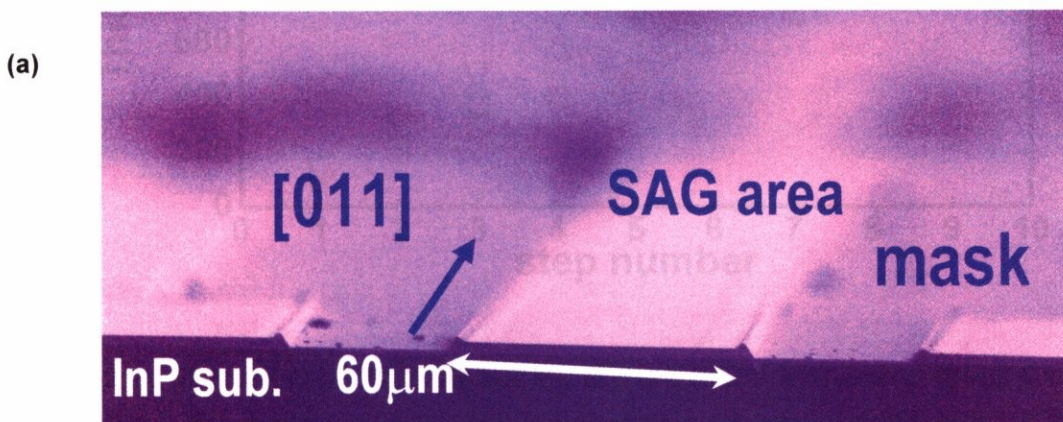
そこで、本章では特にマスク近傍での膜厚の時間変化に注目し、実験的な事実からモデルを導出した。一方、InGaAsP4元混晶に適用することも試みた。

### 4.1. InP 膜厚の時間発展変化

まず、現象を単純化するため、InGaAsPではなく、InP膜の  $1\text{-}2\mu\text{m}$  程度の厚膜成長を行った。この際、planar部での成長レートで  $100\text{nm}$  成長することに InGaAs を  $10\text{nm}$  成長させ、時間的な膜厚変化をわかるようにした。MOVPE成長後、劈開し、SBW ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ )で  $5^\circ\text{C}$ の下、10秒間エッチングすることにより(以下、ステンエッチと呼ぶ)、InGaAsがはっきりとしたコントラストで確認できる。

選択成長マスク  $30\mu\text{m}$  で挟まれた選択成長領域  $60\mu\text{m}$  の SEM 像を Fig. 4-1(a)に、その選択成長領域の右端を拡大したものを Fig. 4-1(b)に示す。

そして、選択成長領域や planar 部でのそれぞれの位置での時間的な膜厚変化を SEM 像から求めた。調べた位置としては4個所で、選択成長領域中央部(center)、選択成長領域のマスクから  $4\mu\text{m}$  程度はなれた部(near edge)、選択成長領域の端(edge)、選択成長マスクから十分に離れ、選択成長効果の無い部(planar)についてそれぞれ膜厚変化を調べた。その結果を Fig. 4-2 に示す。そして、成長膜厚の各段ごとの差分 (=成長レート) としたものを Fig. 4-3 に示す。



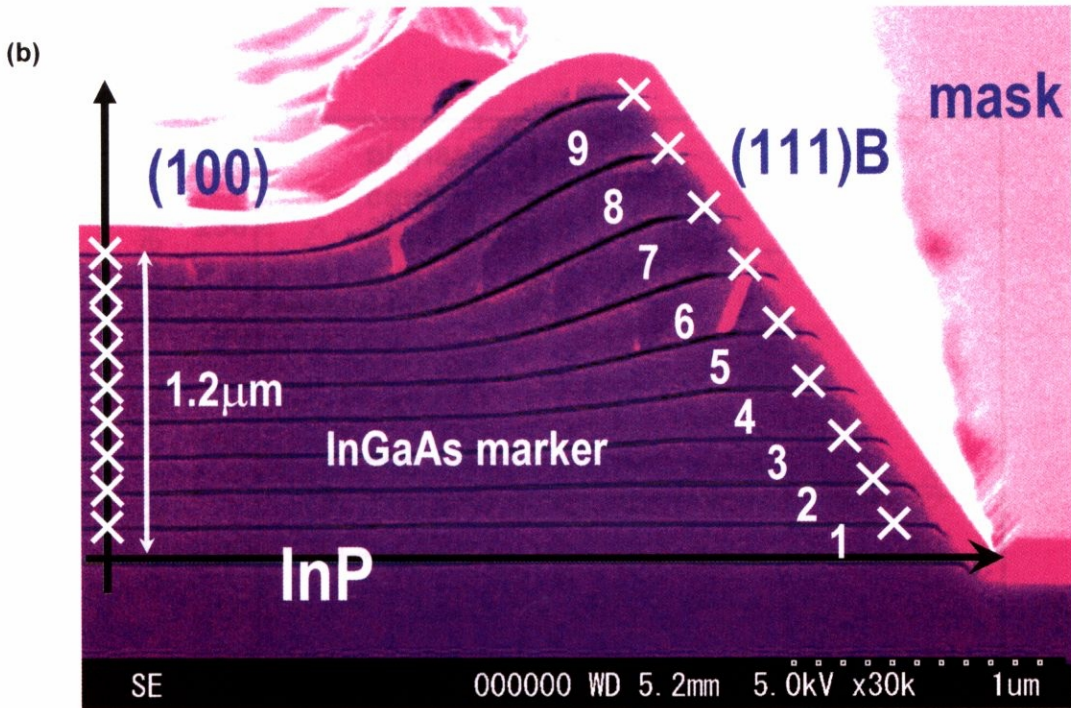


Figure 4-1: InP 年輪成長 SEM 象. (a)広域俯瞰図. (b)選択成長領域の右側のマスク近傍を拡大した SEM 図.

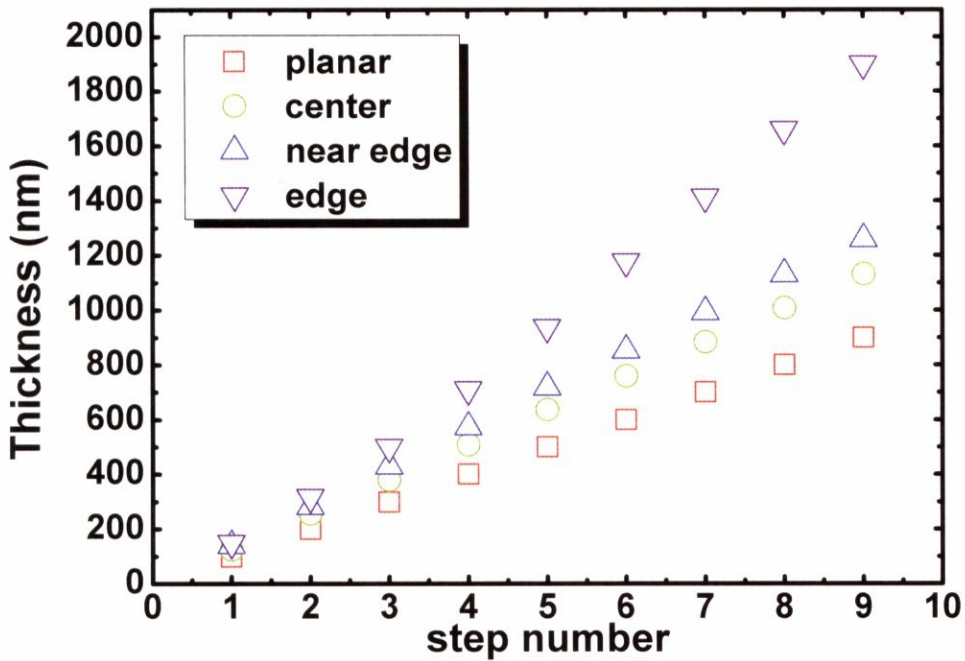


Figure 4-2: InP 年輪成長の各位置での膜厚変化. 選択成長領域中央部(center), 選択成長マスクから 4 $\mu$ m 程度離れた位置(near edge), マスクに接した部分(edge), マスクから十分離れ選択成長効果の無い部分(planar).

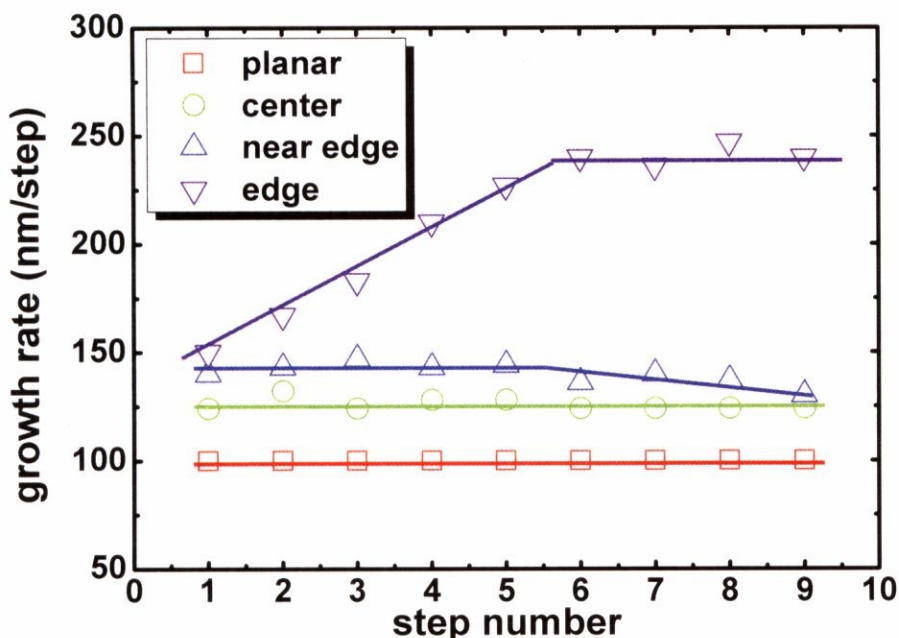


Figure 4-3: Fig. 4-2 の各段の膜厚増加分（成長レート）に直したもの。

この実験結果の特徴は、マスク近傍部(edge)以外では一定の成長レートを持っているのに対して、マスク近傍部でのみ、成長レートが非線形的な振る舞いをしていることである。Fig. 4-3 にはその特徴が如実に示されており、エッジ部以外は成長レートがほぼ一定であるのに対し、エッジ部では成長レートが時間に比例して増加していることがわかる。そしてある一定の時間（膜厚）に達すると、一定の成長レートを持つようになっている。それと同時に、エッジ近傍では若干の成長レート低下がみられるが、これも時間に比例して減衰している。次節でモデル化するために、要約すると、

- (1) エッジ部以外では一定の成長レートをもち、時間に比例した膜厚分布をとっている。
- (2) エッジ部では成長レートが時間に比例している。
- (3) エッジ部での成長レートはある一定の値で飽和する。

となる。

## 4.2. 表面マイグレーションのモデル化

前節での実験結果を定性的に説明し、モデル化する。前節(1)-(3)を対応する物理現象を考えると、次のように考えられる。

1. 時間に依存し、(100)面に製膜種を供給する機構を考えると、(111)B から(100)面に面間拡散する機構が考えられる。(111)B 面は結晶成長開始時には存在せず、膜厚増加するとともに(111)B 面が増加してゆく。(111)B 面に付着した製膜種量が(001)面に一部は脱着しながらも、(100)面に面間拡散するならば、その供給量は近似的に(111)B 面の面積と言え、実験事実と矛盾が無い。
2. また Fig. 4-1(b)の SEM 像を見る限り、(111)B 面への取り込みはほぼ無い。(111)B 面に付着した製膜種は(111)B 面に取り込まれるものがほとんどないまま、(100)面に面間拡散するか、脱着している。明確な(111)B 面以外のファセット形成は存在しない。実際にはむしろこのような結晶成長は珍しいと言えるが、表面拡散を端的に示す実験結果である。上の議論は(100)面と(111)B

面だけの面間拡散だけを考慮しているが、実際にはその間のファセット((311)B, (511)B...)形成があり、更には傾いている場合は off 基板と同様の効果で成長レートは厳密には変わり、(100)面の成長レートとして捉えるべきではない。

3. 更に、このマスク形状に対して気相拡散モデルを用いて膜厚分布を計算してみると、結晶成長開始時の成長レートはマスク近傍でも良く一致する。即ち、結晶成長開始時には表面拡散効果が無いのである。これは上記の説明を用いれば、成長初期には(111)B面からの供給機構がないからだと説明できる。更に、MOVPE 選択成長で従来言われていたマスクからの製膜種のマイグレーションはほぼないことを示している。マスクから面間拡散を通し、表面上をマイグレーションするのではなく、マスクに吸着した製膜種はマイグレーションせず脱着するか、そもそもマスクには吸着しないことが考えられ、これらは気相拡散の成分として計算されている。
4. そして、成長膜厚がある一定になるとエッジ部での成長レートが一定になるが、(111)B面でのマイグレーション長を超え、面間拡散での供給成分が飽和したと言える。この実験におけるその長さは  $1.44\mu\text{m}$  である。

これらを式で示すと Fig. 4-4 の通りになる。モデル化したものを Fig. 4-4(a)、模式図にしたものを Fig. 4-4(b)に示す。これら実験事実から導いたものは、素過程から導いた Greenspan のモデルと一致している[2-11]。

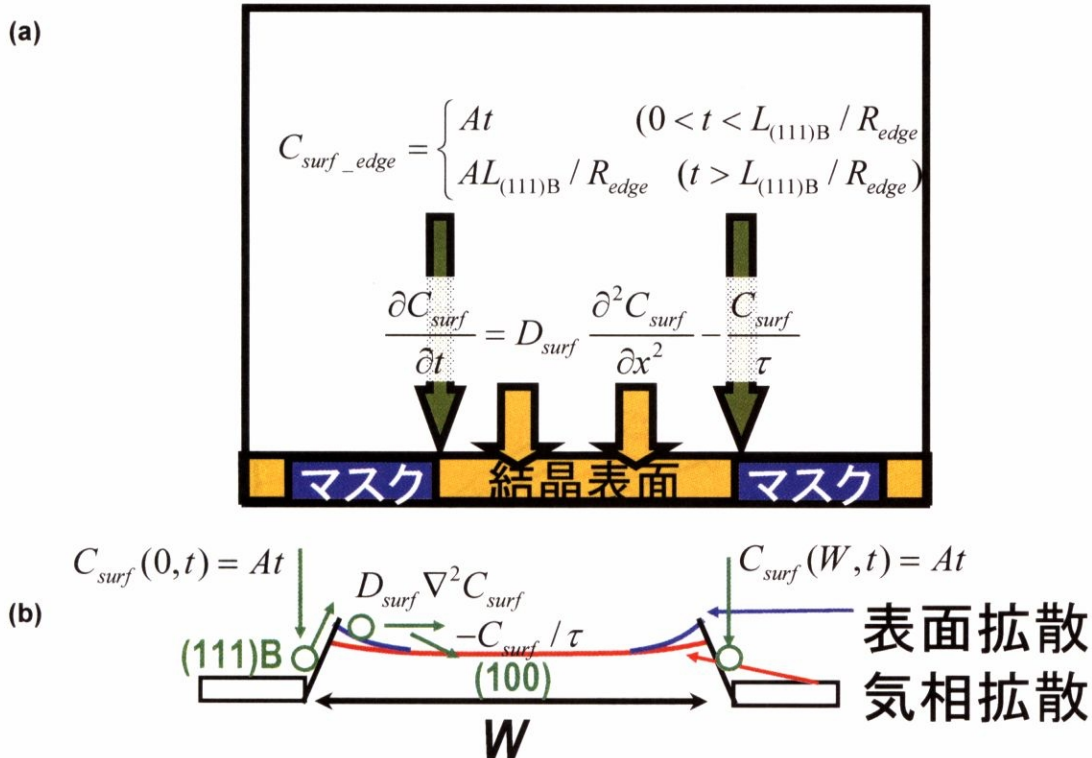


Figure 4-4: 表面拡散(a)モデル図, (b)模式図

### 4.3. 表面マイグレーションの InP 膜厚への適用

このモデルに用いるパラメータは、面間拡散の平衡定数  $A$  (m/sec)と、表面拡散長  $L$  である。(111)B面の拡散長を超えると(100)面への供給が飽和することを示すには、実験値  $L_{(111)B}$  が必要となる。本来なら、表面拡散と気相拡散は影響を及ぼしあい、連立して解くべきであるが、ここではまずそれぞれを独立で解いた。 $t \gg \tau$  の時、表面拡散モデルは選択成長領域で、

$$C_{surf} = At(e^{-x/L} + e^{-(W-x)/L}) \quad (4.1)$$

と近似できる。この近似を用い、実際に計算を行った。用いたパラメータは、 $A = 0.5 \times 10^{-9}$ ,  $L = 0.8 \mu\text{m}$  である。また、気相拡散のパラメータは、 $D/k_s(\text{In}) = 30 \mu\text{m}$  である。前章において  $D/k_s(\text{In})$  は  $20 \mu\text{m}$  を用いていたが、今回は異なる値を用いた。その理由としては、InP 年輪成長サンプルの成長レートが(In分圧が)、前章の InGaAsP のものと比較して約2倍になっていることが挙げられる。Fig. 4-2 に対応した計算結果と実測値の比較を Fig. 4-5 に示す。また SEM 像 Fig. 4-1 に対応した計算結果を Fig. 4-6 に示す。

パラメータの妥当性だが、表面でのマイグレーション長については MOVPE 成長したものでは例が少なく、評価が難しい。選択成長におけるマイグレーション長評価の方法は Sakata らが考案しており [1], Sakata らが  $2.2 \mu\text{m}$  ( $650^\circ\text{C}$ ) -  $0.7 \mu\text{m}$  ( $580^\circ\text{C}$ ) と導いており [2], 妥当な範囲といえる。

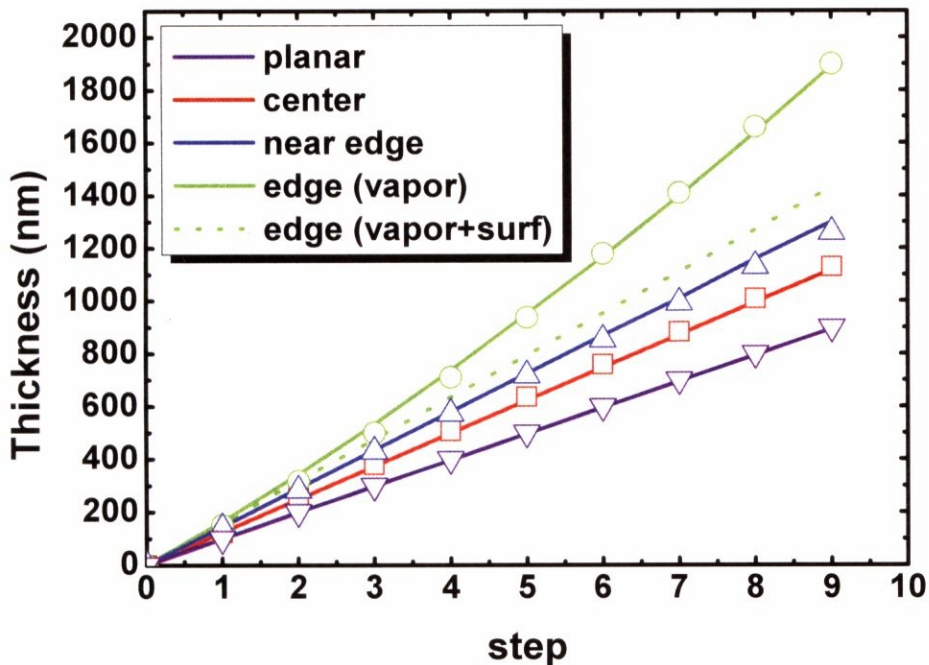


Figure 4-5: 表面拡散モデルを用いた各点の膜厚の時間的变化。

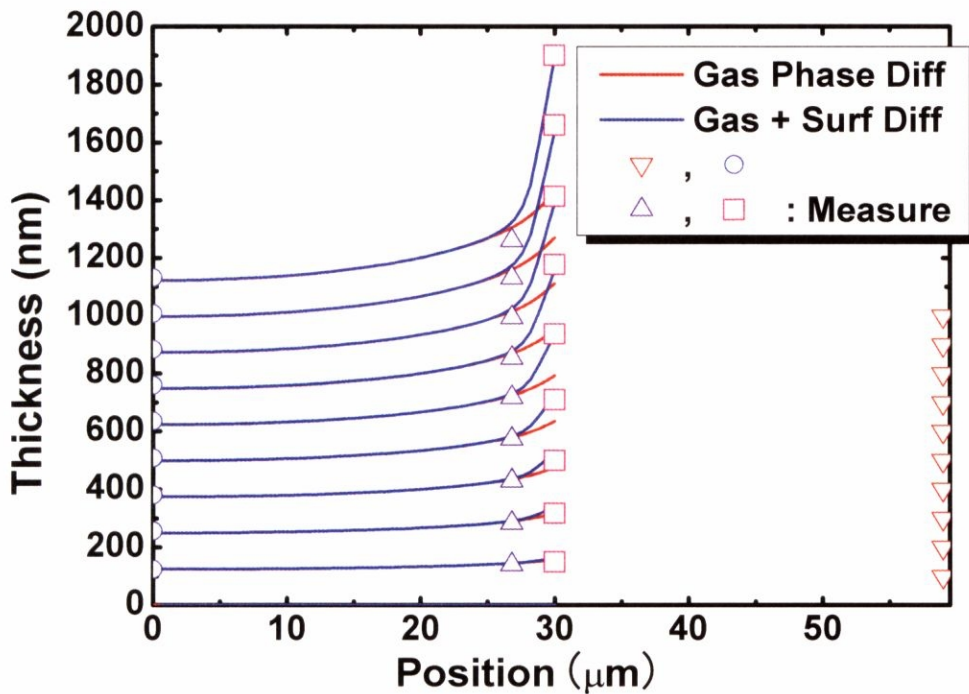


Figure 4-6: 表面拡散モデルを用いた膜厚変化の断面方向プロファイル. 点は実測値で, Figure 4-5 と対応している.

Fig. 4-5 において実験結果と計算結果は精度よく一致しており, 時間的な膜厚変化をよく説明できている. Fig. 4-6 においては断面方向に対して, マスク端(成長領域端)での膜厚, near edge 部, center 部での膜厚がよく一致していることは Fig. 4-5 の対応される通りである. しかしながら, SEM 画像と比較すると, near edge から edge への膜厚プロファイルは単純に曲線で示されるものではない. 選択成長領域端では急激な膜厚勾配が見られ, ファセット形成や, オフ角における成長レートの変化のような効果が見られると考えられる.

Edge 部での膜厚の時間変化はパラメータ  $A$  で表され, Edge 部から near edge 部へ向かった膜厚プロファイルに(100)面での拡散長パラメータ  $L$  が支配している. 断面方向のプロファイルが上記の効果によって正しく得ることができないことから, パラメータ  $L$  は自由度が大きく, 妥当性には疑問が残る. しかしながら, このモデルの応用用途を考えると, パラメータ  $A$  には選択成長の問題点の一つである端面成長(異常成長)を抑制する鍵を握っている. パラメータ  $A$  の面方位, 成長条件, 組成比依存性を調べることにより端面成長を抑制した, 質の高い選択成長の展開が今後望まれる. Sun らは選択成長領域の方向を[110]方向から[1-10]まで変化させたときの形状の変化を調べ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  の場合は横方向への成長が大きくなり, 異常成長が抑制されている[3]. また, Sakata らは原料供給をパルス供給を繰り返すことにより, 異常成長のほとんど無い平坦面を得ている[4]ことから, 成長速度や V/III 比に依存したパラメータの挙動についても調べることにより, 端面部での異常成長を抑えた高品質な選択成長を実現できるかもしれない.

#### 4.4. 表面マイグレーションの InGaAsP 膜厚への適用

前節同様に、気相拡散モデルと表面拡散モデルの効果を足し合わせ、InGaAsP 膜厚の計算を行った。プレーナ部での組成は  $\text{In}_{0.762}\text{Ga}_{0.238}\text{As}_{0.498}\text{P}_{0.502}$  である。計算では、気相拡散モデルの時と同様に、Ga, In にそれぞれパラメータ  $A, L$  を与え、In との組成比で加重平均した。

ここで実際に与えたパラメータは  $A_{\text{Ga}} = 0.01 \times 10^{-9}$ ,  $L_{\text{Ga}} = 8 \mu\text{m}$ ,  $A_{\text{In}} = 0.05 \times 10^{-9}$ ,  $L_{\text{In}} = 0.8 \mu\text{m}$  であり、気相拡散のパラメータとして、 $D/k_s(\text{In}) = 20 \mu\text{m}$ ,  $D/k_s(\text{Ga}) = 190 \mu\text{m}$  と、前章と同様の成長条件であることから同じ値にした。ここでは、A)膜厚に対して、B)PL ピーク波長に対して、それぞれ計算と実測値の比較を行う。

##### A. 膜厚に対するモデル計算と実験値との比較

まずは、InGaAsP バルクを 5 分, 7.5 分, 15 分, 30 分, 45 分と成長時間を変えたサンプルを作成し、端面部(edge), 端面部付近(near edge), 中央部(center), プレーナ部(planar)の各点に対して膜厚変化を調べた。膜厚測定には段差計 Tencor-P6 を用い、断面方向の膜厚プロファイルを求めてから、各点での膜厚を評価した。結果を Fig. 4-7 に示す。

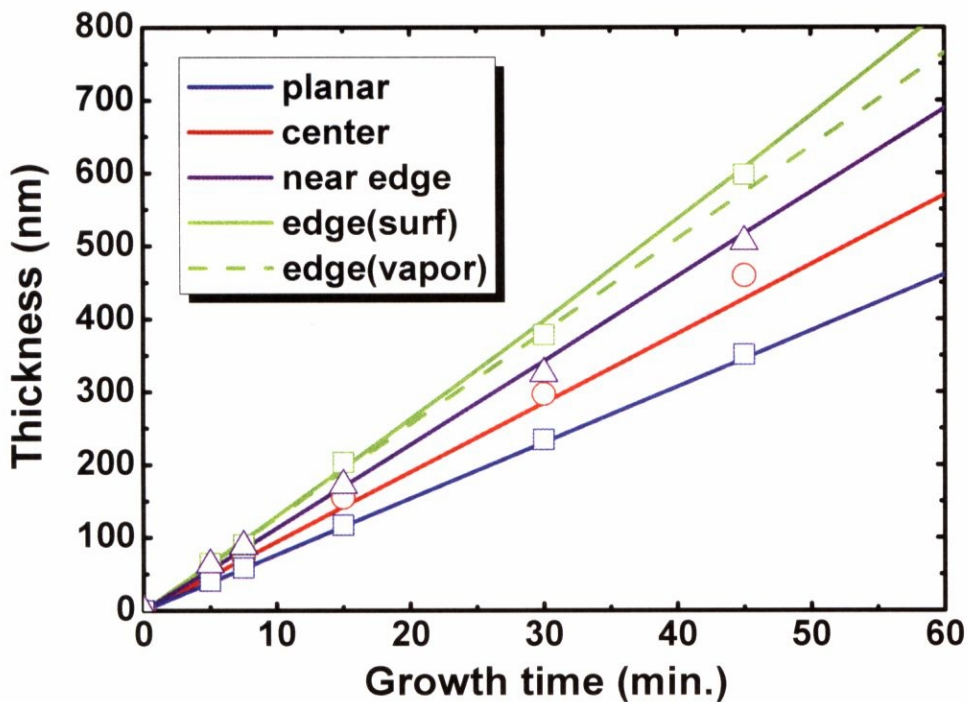


Figure 4-7: 表面拡散モデルを用いた InGaAsP 膜厚の時間変化プロファイル。

実験結果の特徴的な点は、InP 厚膜には見られた端面部での時間発展性膜厚増加がほとんど見られないことである。これらのサンプルには InP バッファ層・キャップ層が含まれており、それを考えると時間に依存した効果はほぼ無いといえる。この様な状況下でのパラメータには信頼性が無い。

時間に依存する成分が小さい原因として考えられるのは、Ga の表面拡散の性質が、(111)B 面から面

間拡散する成分が少ないこと、マイグレーション長が十分に長くて気相拡散の膜厚増加に埋もれている、などが考えられる。パラメータの視点からは、前者は面間拡散に関する係数  $A$  が小さい、後者は表面マイグレーション長  $L$  が十分長いと言い換えられる。

一方、InGaAsP の年輪成長も行った。マーカー層には InP を使い、断面のコントラストを強めるために劈開後に 20% HCl を 3 秒間つけた。一例を断面 SEM 図 Fig. 4-10 に示す。

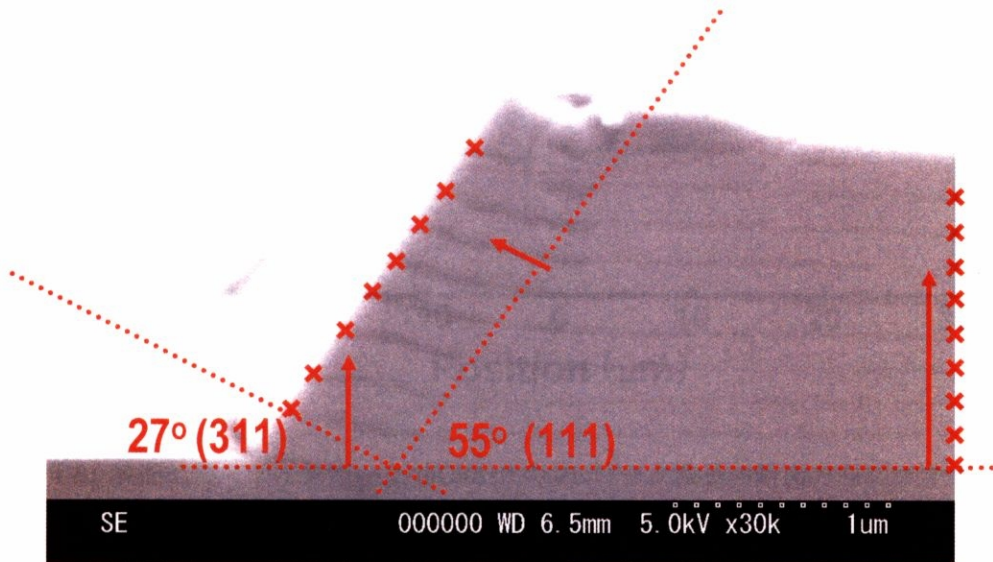


Figure 4-10: InGaAsP 年輪成長(マーカー層 : InP)

Fig. 4-10 の結果より、成長領域端での異常成長が非常に小さいことがよくわかる。一方、マスクから  $0.8\mu\text{m}$  程度離れたところでは、特定のファセットが出現しているように見える。その角度は約  $25^\circ$  で、(311)面を示す  $27^\circ$  に近い。このように、計算の想定外の事項として、2 面間以上の面間拡散が挙げられる。

また、InGaAsP/InP の MOVPE 選択成長では必ず歪みが分布してしまい、年輪成長のような厚膜成長を行うと大部分で歪みの緩和が起きてしまう。その結果、歪緩和したところから周囲にさらにモフォロジを悪化させたり、劈開時に転移を巻き込んでしまい評価できないほどに汚くなってしまいうという評価上の問題点がある。

### B. PL ピーク波長

本研究の目的である、InGaAsP の PL ピーク波長について、マスク近傍を含めて評価するために、階段型マスクの断面方向に PL プロファイルを測定した。結果を Fig. 4-8, その FWHM と PL 強度分布を Fig. 4-9 にそれぞれ示す。



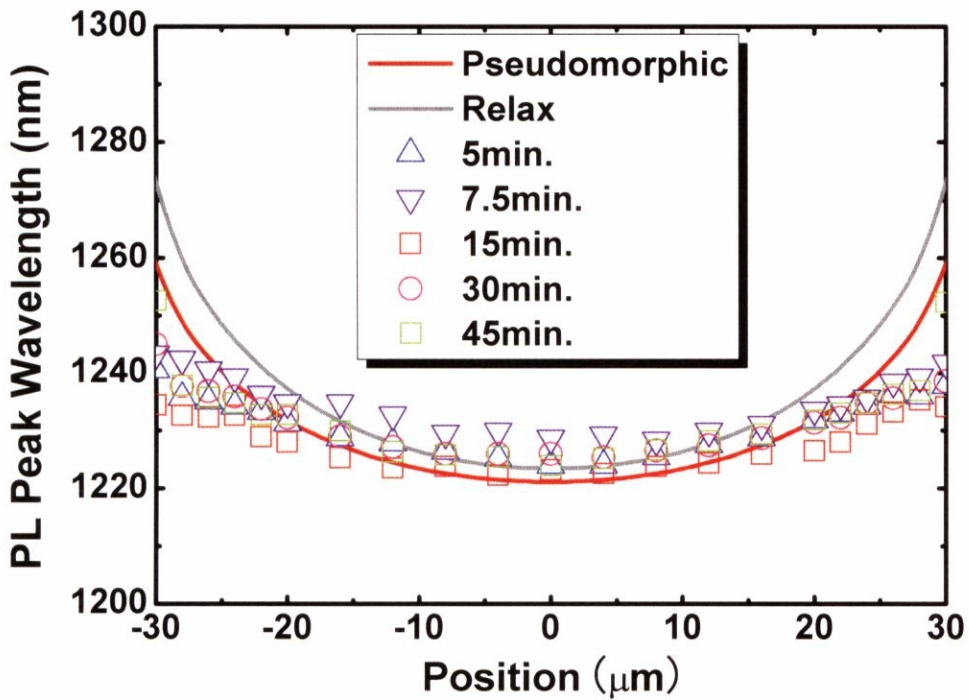


Figure 4-8: 表面拡散モデルを用いた InGaAsP の PL ピーク波長の断面方向プロファイル。Position-30, 30 がマスクと近接する座標である。

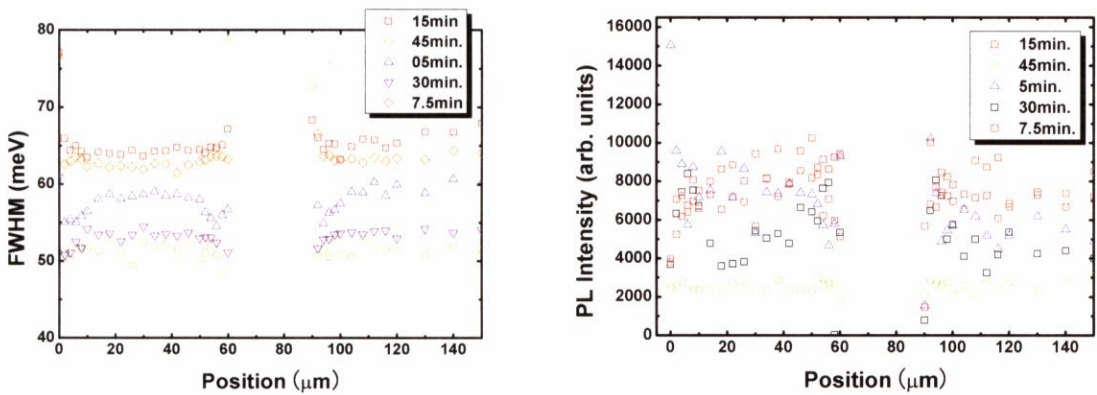


Figure 4-9: Figure 4-8 と同じ測定のア)全半値幅, (b)PL 強度。

Fig. 4-8 における実線は気相拡散モデルに基づいて計算したものである。表面拡散モデルを取り入れると、マスク近傍では時間共に組成が変わってしまうことになる。言い換えれば、膜厚方向で組成が傾斜することになる。そういった場合、PL ピーク波長が最表面の組成になるのか、あるいは組成の膜厚加重平均をとったものになるのか、計算から導くことは難しい。

Fig. 4-8 の測定結果と計算結果を比較することより、マスク近傍 10 $\mu$ m では確かに気相拡散とのずれが生じているとともに、Fig. 4-9 から全半値幅がマスク近傍では大きくなる、もしくは小さくなること

がわかる。表面拡散モデルの立場からは、この現象は(111)B面からの時間に依存した製膜種の供給による組成傾斜が原因として矛盾が無い。しかしながら、実際に組成が傾斜しているかどうかを確認する方法が無く、断定はできない。

上記で用いたパラメータと同様のものを用い、マスク近傍での組成比の時間変化を計算した。Fig. 4-10に示す。組成が傾斜した場合、PLピーク波長がどのようになるのかわからない。計算しやすい例として、最表面の組成と、組成の膜厚加重平均をとったものが挙げられる。Fig. 4-10は組成の膜厚加重平均をとったものである。

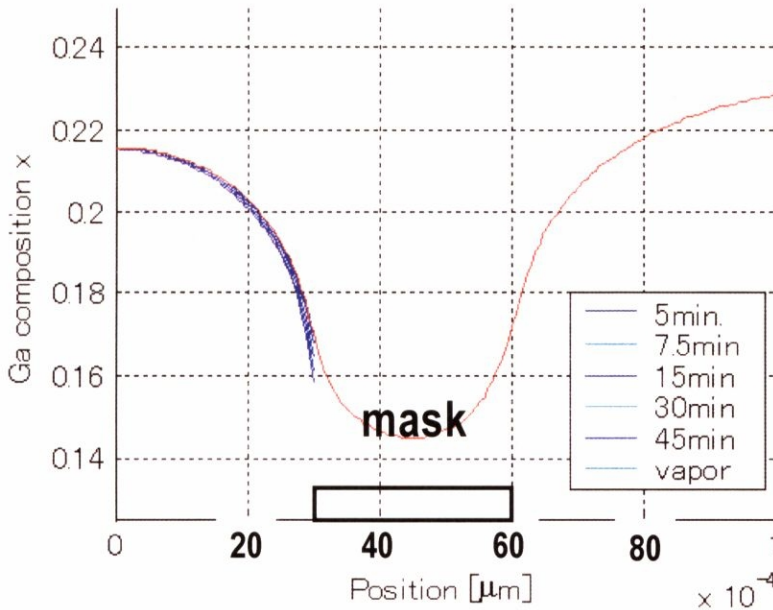


Figure 4-10: Figure 4-8 と同じ測定の(a)全半値幅, (b)PL強度。

組成の膜厚加重平均の場合、マスク近傍で時間の経過とともに組成比が1%程度変化することが見込まれる。この場合、マスク近傍の発光波長は時間とともに長波長化するが、Fig. 4-8にはそのような時間依存性は見られない。時間発展の表面拡散モデルの限界ともとれるが、InGaAsPの成長条件として今回の実験では成長レートが通常より遅いという問題点もあり、今後更に議論が必要などである。

#### 4.5. 表面マイグレーションの供給源に対する議論

従来のモデルでは、異常成長の原因はSiO<sub>2</sub>からの製膜種の表面マイグレーションとしている論文が多い。それらの論文での根拠をまとめると、次のようになる。

Sakataらは、成長領域を1.5μmに固定し、マスク幅を変化させた時の成長領域の変化を調べている[5, 6]。その結果、5-10μm程度のある一定のマスク幅を超えると選択成長の効果が変化することを発見し、そのマスク幅を臨界マスク幅と呼んでいる。その解釈として、臨界マスク幅の半分の値がIII族製膜種のマスク上での表面マイグレーション長(In, Ga合わせている)を持っており、そのマスク幅を超えると表面マイグレーション効果が一定となり、その後のマスク幅増大に対して振る舞いが変わっているのだという。この現象は、気相拡散を前提として考えれば、気相の拡散長が作用していると考えられる。D/k<sub>s</sub>(In)の値は20μmであるので、選択成長領域の両側に10μm程度のマスク長があったときに、気相拡散長を超えたマスクができ、製膜種濃度の蓄積効果が大きくなるといえる。

Himuraらはマスク幅を増大させていくと、一定のマスク幅を超えると選択成長効果の増大が飽和され、

それ以上の距離のマスク領域では多結晶が形成されていることを示し、その距離をマスクでのマイグレーション長としている[7]。この長さが、Ga の場合数 100 $\mu\text{m}$  – 数 10 $\mu\text{m}$  (温度に依存) であることを示している。これに対しては、Sugiyama らの結果を考慮すると、多結晶を生じるのはある一定の製膜種濃度を超えた場合で[8]、温度に製膜種濃度が依存していて、多結晶の形成に温度依存性が見えていと理論上は説明できる。これらの説明を示す実験的事実が今後望まれる。

## 4. 6. まとめと本章の結論

本章では膜厚の時間発展性に着目し、時間に依存した表面拡散モデルを提案した。従来のマスクから製膜種からマイグレーションしてくるモデルとは異なり、(111)B 面から(100)面への面間拡散が異常成長への供給源になっているとした。また、マスクに付着した製膜種はすぐ、または移動しないまま脱着し、気相の成分として計算できるものであることを示した。モデルによる計算を行い、InP の選択成長領域端での異常成長の時間発展形成過程について精度良く一致させることができた。

一方、InGaAsP に適用した場合、異常成長部がほとんどみられなかった。断面 SEM 像によると、選択成長端ではファセットが形成されており、(111)B 面と(100)面での面間拡散だけでは計算できないと考えられ、今後の課題である。

---

### Reference

- [1] Y. Sakata, K. Komatsu, “Migration Effect on Semiconductor Surface for Narrow-Stripe Selective MOVPE”, vol. **29**, No. 1 (2000), pp. 37-.
- [2] Y. Sakata, K. Komatsu, “Narrow-stripe selective MOVPE technology for high-quality strained InGaAsP MQW structures”, *Proc. of 11th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*(IPRM'99), 16-20 May (1999), Davos, Switzerland, MoB1-1.
- [3] Y.T. Sun, E. Rodriguez Messmer, D. Soderstrom, D. Jahan, S. Lourduoss, “Temporally resolved selective area growth of InP in the openings off-oriented from [110] direction”, *J. Crystal Growth*, vol. **225** (2001), pp. 9-15.
- [4] Y. Sakata, K. Komatsu, “Pulse-mode selective MOVPE method for high-quality strained InGaAsP MQW structure”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **38** (1999), pp. 1334-1338.
- [5] Y. Sakata, Y. Inomoto, and K. Komatsu, “Surface migration effect and lateral vapor-phase diffusion effect for InGaAsP/InP narrow-stripe selective metal-organic vapor-phase Epitaxy”, *J. Crystal Growth*, vol. **208** (2000), pp. 130-136.
- [6] Y. Sakata, Y. Inomoto, “Migration Effect from a Masked Region for InGaAsP-Selective MOVPE”, *Proc. of Indium Phosphide and Related Materials* (IPRM'97), ThB4 (1997), pp. 602-605.
- [7] K. Hiruma, T. Haga, M. Miyazaki, “Surface Migration and Reaction Mechanism During Selective Growth of GaAs and AlAs by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *J. Crystal Growth*, vol. **102** (1990), pp. 717-724.
- [8] M. Sugiyama, H.-J. Oh, Y. Nakano, Y. Shimogaki, “Polycrystals growth on dielectric masks during InP/GaAs selective MOVPE”, *J. Crystal Growth*, vol. **261** (2004), pp. 411-418.