

TR-O-0100

29

MBE法によるSi(111)基板上GaAsヘテロ
エピタキシャル成長

藤田 和久

1996. 2. 5

ATR光電波通信研究所

MBE法によるSi(111)基板上GaAsへテロ
エピタキシャル成長

ATR光電波通信研究所
通信デバイス研究室

藤田 和久

目 次

第1章 緒言	1
第2章 Si基板上GaAs成長における問題点	3
2-1. 結晶成長技術	3
2-2. 格子不整合	8
2-3. アンチフェイズドメイン化	10
2-4. 熱膨張係数差	12
第3章 MBE法によるSi(111)基板上GaAs成長	13
3-1. 実験方法	13
3-2. GaAs結晶性	17
3-3. GaAs層の極性	20
3-4. まとめ	20
第4章 結言	22
謝辞	23
文献	24

概要

シリコン(Si)基板上にGaAsを成長させる(GaAs/Si)技術は、Siの材料としての良さをも合わせ持った安価で大面積のGaAs基板を提供できるだけでなく、Siの電子デバイスとGaAsの光デバイスとを組み合わせたOEIC作製可能な夢の技術として期待されている。ここでは、GaAs/Siを実現するための問題点およびこれまで検討されてきたその対策について紹介する。さらに、今回検討を行なったSi(111)基板上にGaAsをMBE成長する場合の基板前処理について、Si表面酸化膜除去のための熱処理を成長室とは別室で行ない、しかもGaAs成長前のAs照射を高温で行なうことにより、GaAs層の結晶性が著しく向上することについて報告する。

第1章 緒言

シリコン (Si) は現在のほとんどすべての半導体ICの構成材料であり、他の半導体材料の追随をまったく許さない領域に達している。ところが一方では、発光デバイスが作製できないことから半導体レーザー等の分野においては、これに代わるものとして化合物半導体、特にガリウムヒ素 (GaAs) が使われている。GaAsは、この他にSiより移動度が大きいことから高速デバイスとしても非常に注目されている材料である。さらに、GaAs ICを構成した場合の消費電力がSiに比べて、かなり低いだけでなく、動作温度範囲が $-200^{\circ}\text{C} \sim +200^{\circ}\text{C}$ と広く、耐放射性もあることから宇宙、高速コンピュータ等の分野での期待も大きい。

GaAs ICの世界市場は、\$ベースで平均20~40%の伸びを示し、1997年には500 M\$以上に達すると見込まれている[1]。この中でアナログ・マイクロ波ICにおいては、無線通信用、衛生放送などの民生用市場で大きな伸びが期待されている。いつでも、どこでも、誰とでもというのは電話だけではなく、パソコン通信にも必要になることから、今後無線通信技術とパーソナルコンピュータ技術の融合は確実に進められ、これに必要な無線LANなどのアプリケーションは、GaAs ICが最も得意とするマイクロ波とデジタル処理の共存という領域だけに需要が増大していくと考えられる。また、デジタルICの分野では半分以上が情報機器用で、想定される応用例はスーパーコンピュータのプロセッサ用LSI, EWSの画像処理用LSI, メモリーやハードディスク装置の制御IC用などであり、これらも大きな需要の伸びが期待できる。

このような状況の中で、GaAsにおける大きな問題点はコストがSiに比べて非常に高いということである。現在3インチGaAsウエハが約5万円であるのに対し、同じサイズのSiウエハは数千円にすぎない。さらに、現状ではGaAs結晶の大口径化が難しいという問題もある。以上のような理由から最終的にゲート単価でC-MOSと争う日を迎えるためには、GaAs基板もSiと必ずしも同価格である必要はないが、コスト差の圧縮は必須になると考えられる。そこで、大口径Si基板上にGaAsを結晶成長させる技術が、夢の技術として研究されている[2,3]。もしSi基板上にGaAsを薄く成長させることができれば、Siの材料としての良さをも合わせ持ったGaAsデバイス用の大面積基板を安価に作製することができるだけでなく、既存のSiラインを活用して種々のGaAsデバイスを製造することが可能になるので、コストダウンの効果は計り知れない。さらに、GaAs on Siの実現によって、図1-1に示すようなSiの電子デバイスとGaAsの光デバイスとを組み合わせたOEIC作製の可能性も出てくる[4]。

しかしながら、Si基板上にGaAsを成長させるにあたって、次の3つの問題点が存在する。

- (1) 格子不整合 (2) アンチフェイズドメイン化 (3) 熱膨張係数差

さらに、結晶成長においても非平衡での成長が要求されるために従来より広く用いられてきたLPE法が適用できないといった問題がある。そこで、本報告においては、まず2章でSi基板上GaAs成長を実現するための結晶成長技術を紹介した後、上記問題点および現在検討されているその対策について述べる。さらに、第3章においては、今回検討を行ったMBE法を用いたSi(111)基板上GaAs成長における基板前処理条件、特にAs照射条

件がGaAs結晶性に与える影響について述べる。そして、第4章においてまとめを行なう。なお、本文中に使用した略称の正式名称については最後にまとめて示してある。

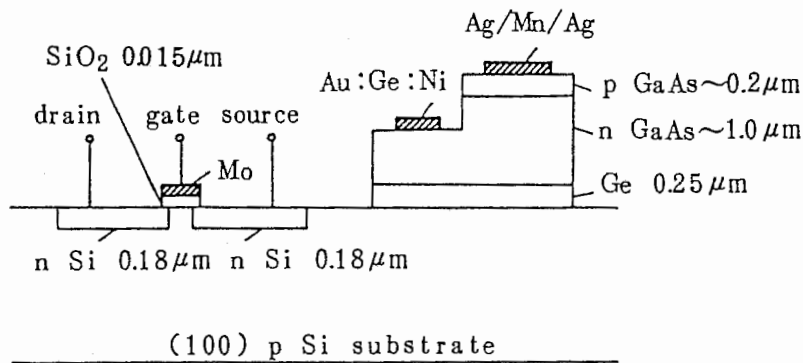


図1-1. GaAs/Si ウエハのデバイス応用例 [4]

第2章 Si基板上GaAs成長における問題点

表2-1に示されているように、GaAs基板はSi基板と比較して機械的強度が小さいために、プロセス上の取り扱いが困難である。また現状では大口径化が難しく、資源的問題等からもかなり高価なものになっている。これに対し、Si基板は機械的強度も大きく、サイズも8インチと大きいにもかかわらず結晶は均一である。さらに、熱伝導度もGaAsより大きく、放熱特性が良い。そして、何よりも安価である。以上のことを考えると、材料としてはSiの方が優れていることが分かる。ところが、物性の点では逆にGaAsの方が優れているのである。まず、GaAsは直接遷移型であるため発光デバイスの作製が可能である。これに対し、Siは間接遷移型であるため原理的に無理であり、これが最も大きな違いである。さらに、GaAsはSiに比べ移動度が約5倍大きいことから高速デバイスが、またAlGaAsとヘテロ接合が可能であることから半導体レーザー、HEMT（高移動度トランジスタ）などのヘテロ接合デバイスの作製が可能である。

そこで、もしGaAsをSi基板上に成長させることができれば、Siの材料としての良さをも合わせ持ったGaAsデバイス用の大面積基板を安価に作製することができる。ところが、GaAsをSi上に成長させるにあたって、次の3つの問題点が存在する。

(1) 格子不整合 (2) アンチフェイズドメイン化 (3) 熱膨張係数差

本章においては、まずGaAs on Siを実現するための結晶成長技術について紹介した後、それぞれの問題点に対して、どのような方法が研究開発されているかを述べる。

2-1. 結晶成長技術

GaAsの結晶成長法を大別すると、表2-2に示すように(1)液相エピタキシー(LPE)法、(2)気相エピタキシー(VPE)法、(3)有機金属気相成長(MOCVD)法、(4)分子線エピタキシー(MBE)法がある[5]。

(1) LPE

LPE法は基板とGaAs/Ga溶液との接触した状態から、結晶を成長させる方法であり、比較的簡単に質の良い成長層を得ることができる。このため半導体レーザーの室温連続発振の成功以来、レーザーの製造にはLPE法が主流になっていた。しかし、一方では市販の大きな基板を使えない、広い面積にわたる均一な成長を得にくいなどの欠点を持っている。その上、LPE法によりGaAs結晶をSi基板上に成長させることは難しい。これらの結晶は非平衡状態ではSi上には成長しにくいためである。LPE法は平衡に近い状態で成長させるため格子定数が異なる物質の成長を苦手とする。たとえば、GaAs基板上のAlGaAsの成長は制御しやすいが、Si上へのGaAsの成長は制御しにくい。

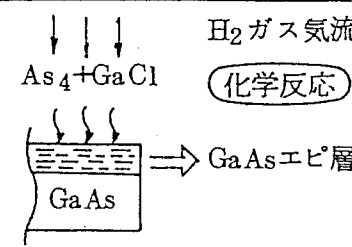
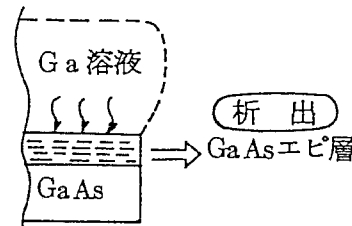
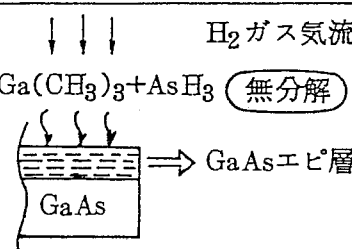
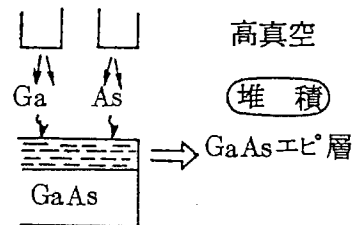
(2) VPE

VPE法は塩化物を利用した気相成長法であるが、品種に制限があり特にAlと塩化物を作りやすいことからAlGaAsの成長ができないという欠点がある。

表 2-1. Si, GaAsの比較 [3]

	Si	GaAs
機械的強度	丈夫	もろい
比重 (gr/cc)	2.33	5.32
ウエハ径 (インチ)	6 ~ 8	2 ~ 3
移動度 (cm ² /V·s)	1500	8600
到達速度 (cm/s)	1 x 10 ⁷	3 x 10 ⁷
遷移型	間接	直接
禁制帯幅 (eV)	1.11	1.43
熱伝導度 (W/K·cm)	1.45	0.46
結晶構造	ダイヤモンド	閃亜鉛鉱
格子定数 (Å)	5.431	5.653
熱膨張係数 (°C ⁻¹)	2.6 x 10 ⁻⁶	5.9 x 10 ⁻⁶
ヘテロ接合	困難	AlGaAs
価 格	安 価	高 価

表2-2. 各種エピタキシャル成長法の原理と特徴 [5]

製法	成長原理	特徴		現状
VPE (ハライド系)	 <p>H₂ガス気流 As₄+GaCl 化学反応 GaAsエピ層</p>	利点	量産性 高純度	量産 { GaAs GaAsP }
		欠点	品種制限 (GaAlAs 不可)	
LPE	 <p>Ga 溶液 析出 GaAsエピ層</p>	利点	簡単 高純度	量産 { GaAs GaAlAs }
		欠点	表面品質悪い 膜厚制御困難	
MOVPE (MOCVD)	 <p>H₂ガス気流 Ga(CH₃)₃+AsH₃ 無分解 GaAsエピ層</p>	利点	量産性	開発 { GaAlAs InGaAs }
		欠点	純度? 安全性	
MBE	 <p>高真空 堆積 GaAsエピ層</p>	利点	膜厚制御性 界面急峻性	研究・開発 { GaAlAs InGaAs }
		欠点	量産に不向き? (高真空)	

(3) MOCVD

III-V族化合物半導体のMOCVDに関する歴史は他の化合物半導体エピタキシー技術であるLPE, MBE法とほぼ同じほど古く、1968年にロックウェル社のManasevitら[6]によってGaAs成長の最初の報告がなされている。MOCVD法において、成長初期と異種層の切り替え時に固相・気相界面を均一にすることは容易であるため、LPE法に比べ均一性を得やすい。また、成長温度領域が広く量産向きである。以上のような特徴を有しながらも、当初LPEやVPEほどに注目されなかったのは、成長層の純度がデバイス応用に耐える程良好でなかったためであり、その後原料ガスの純度の向上と共にガンダイオードやホール素子の作製が可能となった。そして、1977年やはりロックウェル社のDupuisとDaphusによりAlGaAs/GaAs DH レーザーの室温発振が報告されるに及んでIII-V族化合物半導体の光・電子デバイスへの応用という観点からMOCVDの研究開発が一段と活発化した。

例としてAlGaAs系の場合のMOCVD装置を図2・1に示す。III族の供給源としては、トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA) でV族にはAsH₃ (アルシン) を用いている。メチル系以外にもエチル系のトリエチルガリウム (TEG) やトリエチルアルミニウム (TEA) を使った例がある。不純物ドーピング源にはジエチル亜鉛 (DEZ) やジメチル亜鉛 (DMZ) (p型ドーパントZnの供給源)、H₂S (n型ドーパントSの供給源)、H₂Se (n型ドーパントSeの供給源) を使用している。AsH₃とH₂S, H₂Seが高純度水素で希釈されたボンベ入りガスであるのに対し、他の原料は液体であり水素をキャリアにしてバブリングさせて反応室に供給する。各原料ラインは密封状態で配管されている。流量コントローラによって精密な流量制御が可能で、このガス流量の制御性がMOCVDの制御性の良さを生みだしている。III族、V族原料およびドーピング源は反応炉直前で混合し、一つの導入口より供給している。MOCVD法によってエピタキシャル膜を形成する条件としては砒素圧を過剰にし、成長温度を最適化し、成長系を清浄にする必要がある[7]。それでは、どのようなIII-V族化合物半導体薄膜の成長が可能であるかという点、1969年にManasevitらがサファイアやスピネルのような絶縁基板上に種々のIII-V族化合物半導体を成長させている。このことから、ほとんどすべての化合物の結晶成長が可能であることがわかる。このように、ほとんどすべてのIII-V族化合物半導体および混晶を作製できるという特徴を兼ねそなえていることがMOCVD法の研究開発を今日のように活発化させたと考えられる。

(4) MBE

MBE法は1種またはそれ以上の原料原子あるいは分子を基板成長面上に衝突、吸収させ、加熱された基板から与える熱エネルギーで適当な格子点に移動させる超高真空成長プロセスである。MBEの歴史としては1958年Güntherの複数の分子線を使用したIII-V族の成長に始まる[8]。彼の構成は、確かに最近のMBE成長プロセスと酷似しているが、ガラス基板上に成長させたもので多結晶であった。1968年には、DaveyとPankeyは高度に改良させた真空条件の下で、清浄な単結晶GaAs基板にGüntherの方法を適用して単結晶GaAsエピタキシャル膜を成長させた[9]。伝統的に、特定のエピタキシャル成長技術により製造された注入レーザーの品質は、エピタキシャル成長技術そのものの開発進捗の目安となる基準として使用されているが、LPE法で製造したものと同程度に低いしきい電流

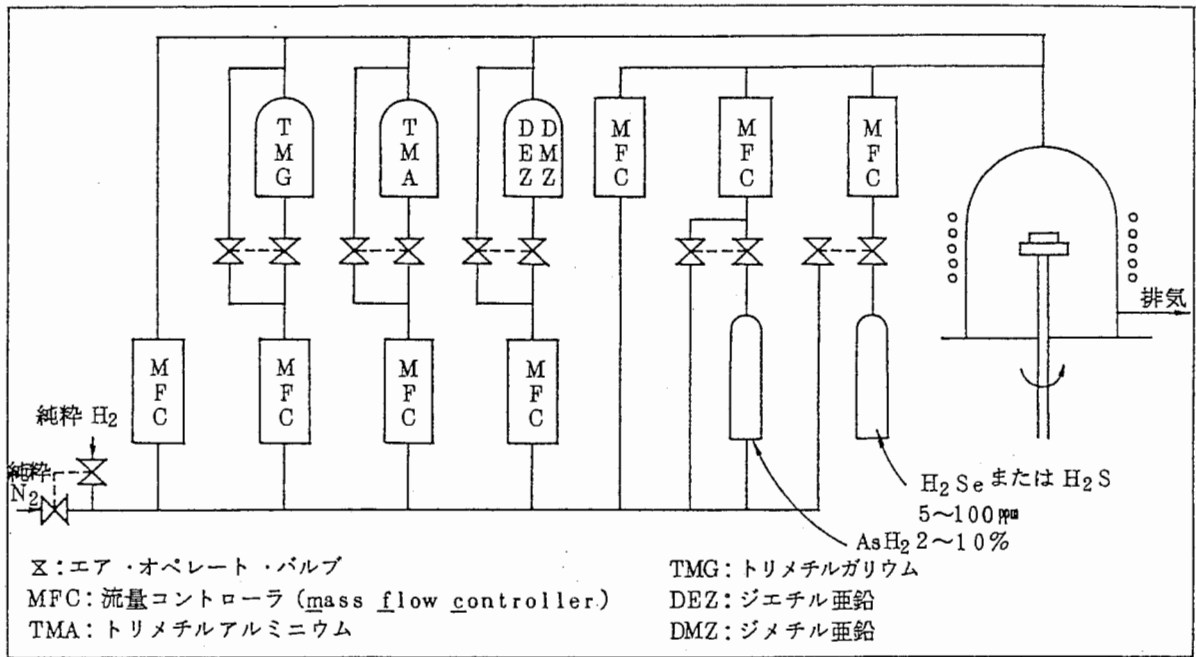


図 2-1. AlGaAs系MOCVD装置の配管模式図 [7]

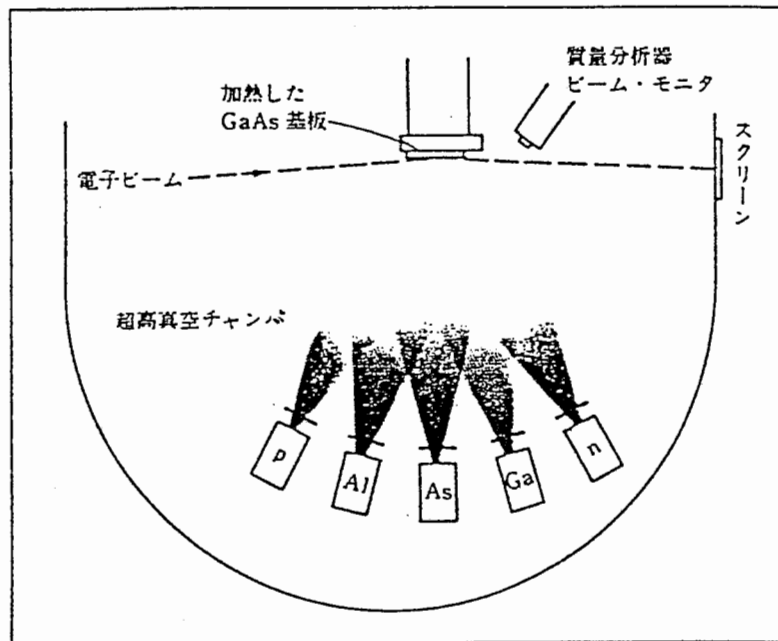


図 2-2. MBE成長プロセスを説明するための概略図 [7]

密度のMBE成長AlGaAsのDHレーザーは1979年Tsangが初めて作った[7]。MBEの特徴としては、成長層の厚さを正確に制御でき、非常に薄い層を成長させることができることがあげられるが、逆に量産性という点では問題がある。もう一つの重要かつユニークな特徴は結晶成長が超高真空中で行なわれることから、成長プロセスの最中に膜の表面を分析できることである。図2・2の構成で、数kVの電子ビームを成長中の表面に当てて得られる電子線回折像は成長中のその位置でモニタできるということで特に重要である。

以上4つの結晶成長技術の中でGaAs on Siの研究開発の目的では普及型のLPEは使えない。VPEにおいては一部MITのFanら[10]による太陽電池の研究に用いられた例があるが、現在ではほとんどMOCVDかMBEが主流である。

2-2. 格子不整合

GaAsをSi上に成長させるにあたって、前節で述べたように3つの問題点が存在するが、この中で最も大きなものは格子不整合である。表2・1からわかるようにGaAsとSiとの間に約4%の不整合がある。そこで、これを緩和するために両者の間に何らかのバッファ層を形成することが必要である。最初に提案されたバッファ層はGe(ゲルマニウム)である[10]。GeとGaAsは格子定数および熱膨張係数がほぼ同じで相性が良く、Ge上のGaAs成長は古くから研究されてきた。単結晶のGeを形成するために電子ビーム蒸着、クラスティオンビーム蒸着、CVD等が用いられる。この方法の欠点はGeを形成するための別の手段が必要であること、Geの結晶性が十分でないこと、およびGeの蒸気圧が高くGaAs中への拡散も大きいのでGaAs層がGeで汚染されることである。この方法によりFanら[10]が太陽電池を試作しているが、現在ではGeをバッファ層として用いている例はほとんどない。

次に報告された方法は図2・3(a)に示すように、低温で成長したアモルファスあるいは多結晶GaAsを中間層として用いるものである。この方法においては最初Si基板を高温で熱処理し表面をクリーニングした後、450°C~500°Cという低温で20nm程度のGaAsを成長させる。この状態ではGaAsは多結晶であるが、この層をAsガスの雰囲気中通常のGaAs成長温度650°C~750°Cで数分間処理すると多結晶GaAsは単結晶となり、その上にGaAsの成長を続行することができる。以上の方法は2段階に成長温度を変化させるので2段階成長法と呼ばれる。2段階成長法は歴史的に見ると1977年の大西ら[11]によるZnO/サファイアの成長にさかのぼる。さらに西野ら[12]はRFスパッタ法によりSi基板上に薄いSiCバッファ層を成長させ、高温でCVD成長を行ない良質のSiCエピタキシャル膜を得ることに成功している。その後、沖電気の秋山ら[13]によってGaAs/Si系に用いられ、大きな成功をみた。彼らの報告によると低温成長することによってSiと不整合あるいは整合した2つの領域ができ、その後の成長において、この中の整合領域がちょうど固相エピタキシャルのように種となって進行するため格子不整合が緩和されるとしている。

また、MOCVD法やMBE法を用い、容易に薄膜の制御ができることを利用して、図2・3(b)に示すようなバッファ層に超格子を用いた結晶成長技術が開発されている。超格子を用いると転位の伝播が抑えられ、その上に成長させたエピタキシャル層が無転位化することは、すでに1976年Matthewsら[14]が示している。この原理を利用し、Si基板上に転位の少ないGaAsを成長させようとする試みがある。Fischerら[15]はSi基板の上に

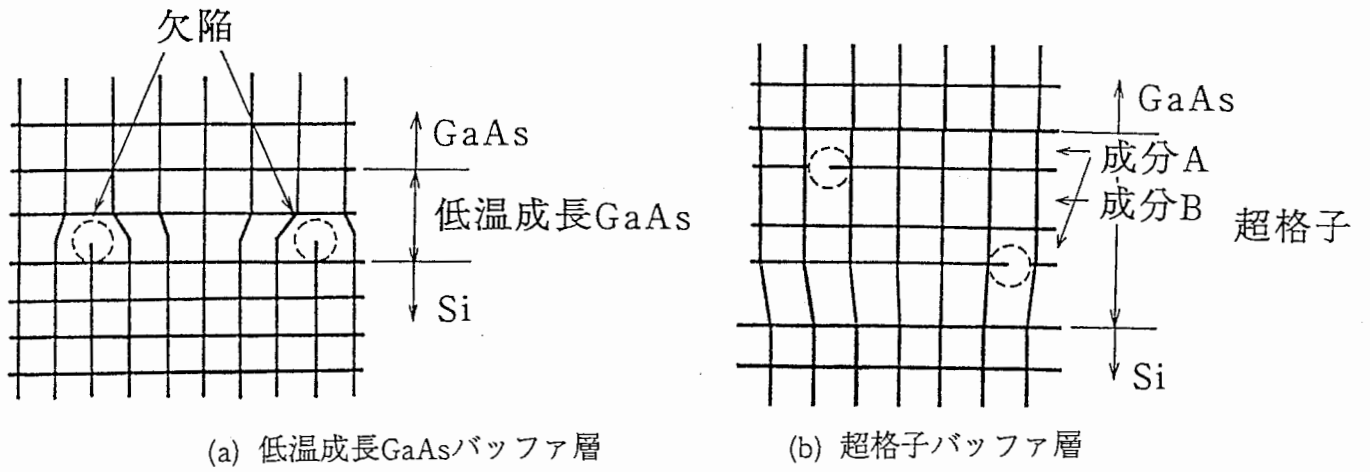


図2-3. GaAs/Si格子不整緩和のためのバッファ層

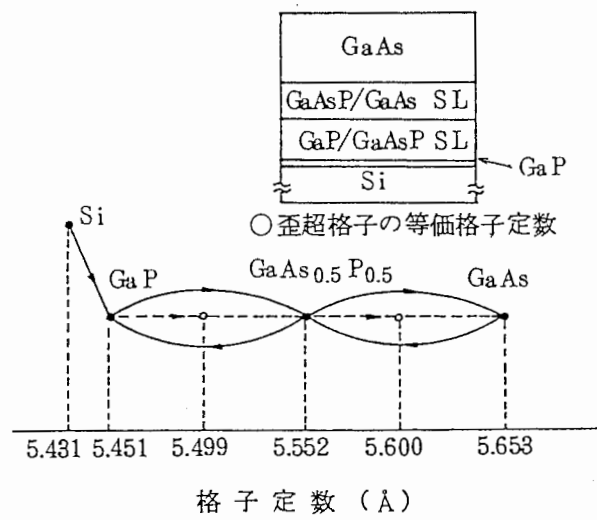


図2-4. 歪超格子を用いたバッファ層構造とその格子定数 [16]

AlGaAs/GaAs超格子を成長させ、その上にGaAsを成長させている。また、曾我ら[16]はIII-V族半導体の中でGaPがSiと同じ格子定数を持つことに着目し、まずGaPを成長させ、族いてGaP/GaAs_{0.5}P_{0.5}超格子, GaAs_{0.5}P_{0.5}/GaAs超格子をバッファ層としてSi基板上へのGaAsのヘテロエピタキシーに成功した。この場合、超格子を構成している各結晶は格子定数が異なっており、歪超格子となっている。歪超格子は格子定数の異なる2種類の半導体薄膜を交互に積み重ねたもので、各層の厚さが十分薄い場合には格子は歪みながらも連続的に接続され欠陥を発生しない。図2・4に示すように、GaAs, GaP間の格子不整合4%はGaP/GaAs超格子のみで緩和するには差が大きすぎるため、GaP/GaAs_{0.5}P_{0.5}超格子およびGaAs_{0.5}P_{0.5}/GaAs超格子の2段で緩和している。彼らはこの歪超格子をバッファ層として採用し、MOCVD法によりGaAsを成長させたSi基板を用いて、初めて室温で発振する半導体レーザーを試作している[17]。

2・3. アンチフェイズドメイン化

Siが単結晶であるのに対し、GaAsは2原子結晶の化合物半導体であるために、Si上へのGaAs結晶成長初期過程でGaが付着する部分とAsが付着する部分が発生し、その後図2・5(a)に示すように2領域に成長層が分離し、相が合わなくなるいわゆるアンチフェイズが発生する。特にSi(100)基板にみられるような $a_0/4$ の原子ステップのところで発生しやすい。このようなアンチフェイズドメインを防止するために、現状では次の2つが重要だと考えられている。

(1) 高温熱処理 (2) 基板の面方位の選択

まず、高温熱処理であるが、これはSi表面を高温で加熱することによって清浄化する効果がある。MBE法の場合は超高真空中で、MOCVD法の場合はAsH₃中でそれを900°C~1000°C程度の温度で行ない、基板表面の酸化物を除去する。この熱処理を行なわないと成長層がアンチフェイズドメイン構造になったり、表面が曇ったりすることから基板表面に残留している酸化物によって結晶成長が妨げられるのだと考えられる。また、坂本ら[18]はSi上にSiをMBEで成長した後1000°Cで20分間の熱処理後のRHEEDを測定することにより、原子ステップが $a_0/4$ (a_0 : 格子定数) から $a_0/2$ に変化することを報告しており、Ge上にGaAsを成長する場合、原子ステップが $a_0/4$ より $a_0/2$ の方がシングルドメインになりやすいことから[19]、Si上GaAs成長においても図2・5に示すようにSi基板の熱処理によって原子ステップが $a_0/4$ から $a_0/2$ に変化し、それによってGaAsがシングルドメインになるのではないかと考えられている。上記熱処理中MOCVD法においてAsH₃を添加している理由として、秋山ら[21]は次のように報告している。H₂のみの場合、加熱後Si表面上に小さなGaAsの粒子が見られることがあり、これがアンチフェイズの原因となる。これらは試料台等に付着した多結晶GaAsによるもので加熱時にAsH₃を加えることによって除去できる。

もう一つあげられるのは基板の面方位である。一般には(100)より2~3°オフした基板を用いることによってシングルドメイン構造が得られている。(100)ジャスト基板を用いるとアンチフェイズドメイン構造になる場合が多い。また、オフ角度の方向も結晶性に依存しているが、この点に関して、秋山ら[22]の球面上に研磨したSiウエハを用いた実験により、(001)方向あるいはこれと等価な方向ではアンチフェイズドメインが、また

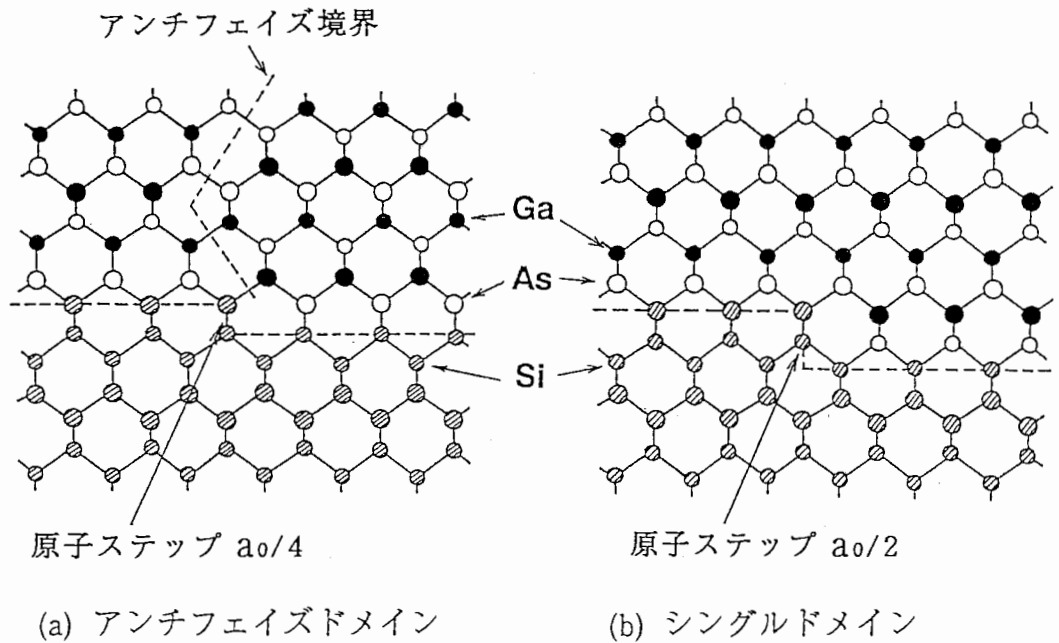


図 2-5. オフ基板に存在する原子ステップとその上に成長したGaAsのドメイン構造 [20]

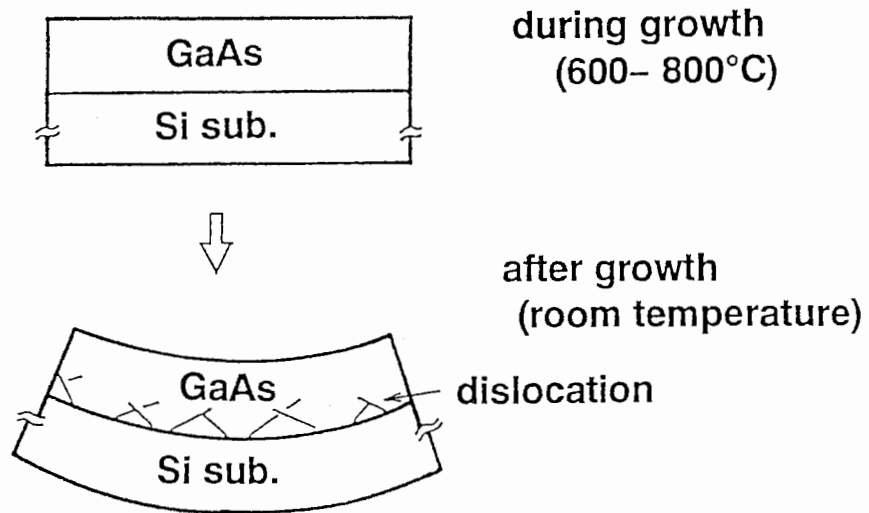


図 2-6. SiとGaAsの熱膨張係数差による歪み発生の模式図

(011)方向あるいはこれと等価な方向では良好なシングルドメインが得られると報告している。現状ではSi上にシングルドメインの結晶を得るためにオフ基板を用いることは一般的なことになっている。

2・4. 熱膨張係数差

SiとGaAsの熱膨張係数差による歪みもまた大きな問題である。図2-6に示すように成長後に熱膨張係数差による歪みが発生し、これが欠陥発生の原因となる。現状では、2段階成長法を用いた場合にはGaAs膜厚4～5 μm が限界で、歪み超格子を用いた場合でも8 μm ぐらいが限界だと言われている。ところがLEDなどは発光領域の厚さとして小数キャリアの拡散長程度の厚みを要求することから10 μm は必要である[23]。熱膨張係数差を緩和して膜厚を厚く積むこと、およびSi上GaAsデバイスの信頼性を上げることは今後の課題であると思われる。

第3章 MBE法によるSi(111)基板上GaAs成長

格子不整合や熱膨張係数差の問題にもかかわらず、Si基板上GaAs成長はかなりの進歩をとげてきた[3,4]。ところが、これまで行なわれてきた研究の大部分はSi(100)上についてであり、この大きな理由としてはSi(100)基板の成熟した技術がその背景にある。そういった状況の中で、Si(111)基板上のGaAs成長が、(100)面より低い原子密度を持つSi基板上への結晶成長に対する興味から注目されている[23-27]。

GaAs(100)面およびB面上のGaAs MBE成長においてSiはn型ドーパントとして広く用いられているが、GaAs (n11)A ($n \leq 3$) 面上では両性不純物として働くという特徴を持っている[28-33]。繁田ら[34]はGaAs(111)A基板上のMBE成長において、SiドープGaAs層の伝導型がMBE成長条件によって制御できることを報告している。この技術は非常に魅力的である。というには、もしSi(111)基板上にGaAs(111)A面を成長することができれば、段差基板上にSiドープGaAs層の一回の成長で図3-1に示すように横方向のp-n接合を実現することができるからである[35,36]。また、この時GaAs(111)A面は3回対称性を持つので横方向p-n-p接合によるキャリア閉じ込め構造ができることになる。この構造を利用するデバイスは素子分離のプロセスが不要になるため、デバイスをアレー化する場合に有効になると考えられる。

Takanoら[37]はSi(111)基板に成長したGaAsの極性はAsをSi表面に照射する時の基板温度に依存し、200°Cと350°Cと低温で照射した時GaAs(111)A面に、580°Cと700°Cと高温で照射した時GaAs(111)B面になると報告している。この依存性はSi(111)上のGaAs層の極性を制御するのに有効である。ところが、Si(100)上GaAs成長において、得られたGaAs層の結晶性はAs照射温度が高温の時には低温時と比較して劣化するという報告がある[38]。そこで、本章において2チャンバのシステムを用いてSi(111)基板上にGaAsを成長する場合のAs照射効果、特にその温度のGaAs結晶性に与える影響について報告する。

3-1. 実験方法

サンプルとしては、Siドープn型Si(111)基板 ([110] 方向 3度オフ)を使用した。基板処理条件を表3-1に示す。有機洗浄後、硫酸系エッチング液で表面を酸化し、緩衝フッ酸によりその酸化膜を取り除いた後、ただちにMBE装置の試料室に導入した。さらに、表3-2に示すように予備室において、高真空中で1000°C, 5分間の熱処理により酸化膜を除去した。引き続き、基板を 8×10^{-8} Pa以下の雰囲気中で成長室に搬送した後、 1×10^{-3} Paの圧力で5分間のAs照射を行なった。この時、As照射効果を調べるため基板温度を250°Cから850°Cに変化させた。GaAs層は2段階成長法[21]により、まず250°Cで130 nmのバッファGaAs層を成長し、505°Cに昇温・結晶化した後、1.4 μ mの上層GaAs層を成長した。この時、フラックス ($V/III : J_{As}/(J_{Ga} + J_{Al})$) 比は2とし、As圧は 1×10^{-3} Pa一定とした。成長速度はバッファGaAs層, 上層GaAs層でそれぞれ0.5 μ m/h, 0.7 μ m/hであった。比較のため、1000°C, 5分間の熱処理を成長室においても行なった。

熱処理後のSi表面状態は図3-2に示すように、大気に出すことなくSTMにより評価した。また、成長層の表面モホロジーはノマルスキー顕微鏡、その結晶性はX線2結晶回折の半値幅 (FWHM) により評価した。さらに、SiとGaAsの界面の状態を2次イオン質量

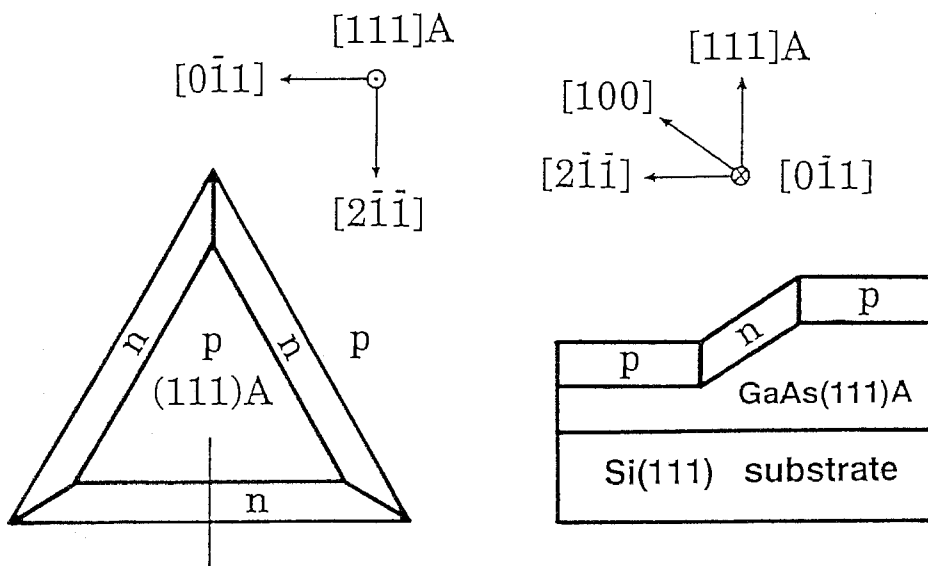


图 3-1. Si(111) 段差基板上 GaAs 横方向 p-n-p 构造 [35]

表 3-1. 基板処理条件

サンプル	
↑	
○	有機洗浄
	イソプロピルアルコール (超音波 5分)
	トリクロロエタン (超音波 5分)
	イソプロピルアルコール (超音波 5分)
○	表面エッチング
	$H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 4 : 1 : 1$
	40°C、1分
○	HFエッチング
	HF : $H_2O = 1 : 10$ 室温、1分
○	H ₂ O 洗浄
○	N ₂ ブロー
▽	

表 3-2. 実験条件

1. MBE 成長条件

(1) 基板

n-Si(111) 3° ㄉ [1 $\bar{1}$ 0]方向, n-Si(100) 3° ㄉ [011]方向

(2) 基板処理; 表 3-1 による

(3) サーマルクリーニング (予備室)

1000°C, 5分, 8×10^{-6} Pa以下

(4) GaAs成長 (成長室)

a. バッファGaAs層

250°C, V/III = 2, 130 nm

b. 上層GaAs層

505°C, V/III = 2, 1.4 μ m

2. 評価

(1) 熱処理後のSi表面

走査型トンネル顕微鏡 (STM)

(2) 表面モホロジー

ノマルスキー顕微鏡

(3) 結晶性

X線 2 結晶回折; CuK α 1

(4) GaAs/Si界面

SIMS; Cs⁺, 14.5 keV

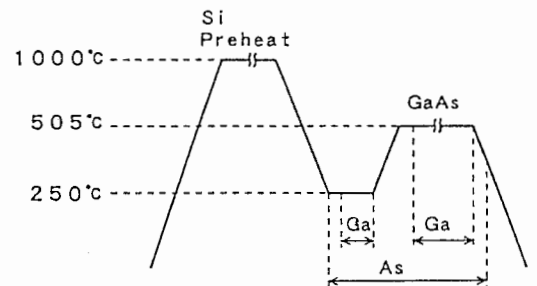


図. GaAs/Si 成長シーケンス

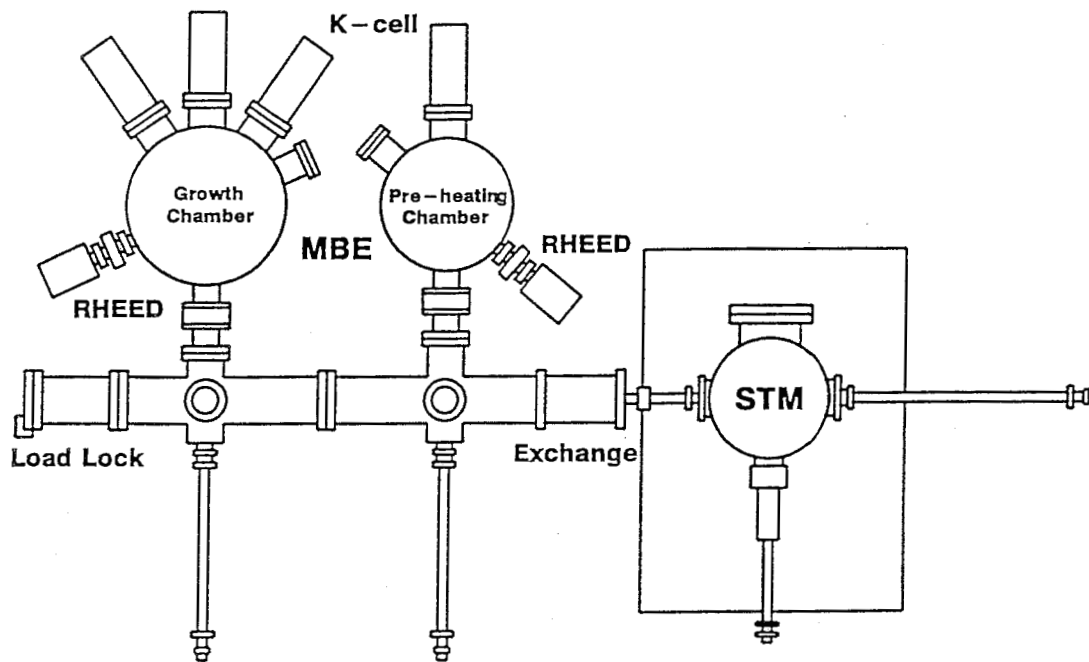


図3-2. STMを備えたMBE装置模式図

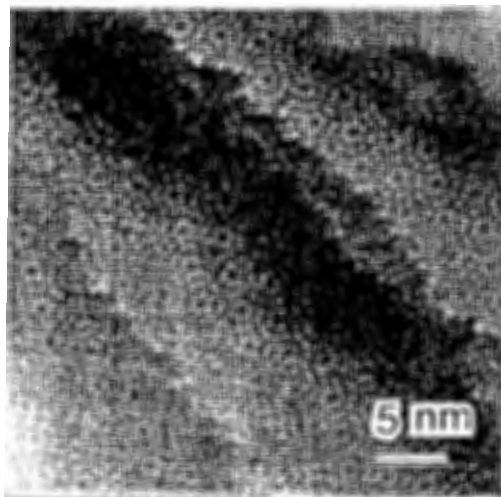


図3-3. 1000°Cで加熱後のSi(111)
表面STM像

分析 (SIMS) により調べた。Si(111)上に成長したGaAs層の極性は選択エッチング (エッチング液; HF : H₂O₂ : H₂O = 2 : 32 : 40) により評価した[39]。

3・2. GaAs結晶性

図3・3は予備室で熱処理した後のSi(111)表面のSTM像を示す。明らかに7x7構造を示しており、自然酸化膜が除去されていることが分かる。しかし、この上に成長したGaAs層の表面モホロジーは成長室でのAs照射温度の影響を強く受け、600°C以上の場合に滑らかになった。図3・4はAs照射温度が(a) 250°C, (b) 750°Cの場合のサンプルの表面モホロジーを示しており、(b)のものは著しく改善されていることが分かる。このことは高温でのAs照射がGaAs層の結晶性向上に有効であることを示している。

これに対して成長室で熱処理したサンプルは高温でのAs照射にもかかわらず、表面は荒れている。図3・5はAs照射温度が(a) 250°C, (b) 750°Cの場合のサンプルの表面モホロジーを示しており、モホロジーは両方の場合において荒れていることが分かる。この荒れは、成長室で熱処理中の圧力が予備室のものに比べて10倍高かったということから、熱処理中のSi表面のコンタミによると考えられる。これらの結果はSi(111)基板上のGaAs層の結晶性を向上させるためにはSi表面の品質および引き続いて行なう高温でのAs照射が重要な要因であることが分かる。

これらの結晶性をX線半値幅(FWHM)によって見積った。図3・6はSi(111)上に成長したGaAs層のX線半値幅とAs照射温度の関係を示している。予備室で熱処理したサンプルは成長室で熱処理したサンプルと比べて、半値幅は小さくなっており、600°C以上の場合にはさらに小さくなっている。この傾向は図3・4で見られた表面モホロジーの熱処理温度依存性と一致しており、GaAs結晶性向上のためには予備室での熱処理に加えて、As照射温度の制御が重要であることが分かる。

結晶性向上の原因を調べるために、GaAs/Si界面状態をSIMSにより評価した。図3・7は(a) 250°C および(b) 750°CでAs照射後成長したSi(111)上GaAs成長界面におけるGa, As, SiのSIMSプロファイルを示している。(b)のサンプルにおける界面におけるSiのプロファイルは(a)のサンプルと比較して急峻であることが分かる。このことは結晶性の改善がSi上GaAs成長初期に形成された安定なAs-Si結合によることを示している。

高温でのAs照射がSi(111)基板上に成長したGaAs層の結晶性を向上させるということは興味深い。Stolzら[39]はSi(100)上GaAsのMBE成長において高温でのAs照射がGaAs層の結晶性を悪くすると報告している。彼らはこの劣化が高温で形成された安定なAs-Si結合が極性を持つGaAsと非極性のSiとの間で電荷を中和させるために必要な再配列を阻害しているためだとしている。しかしながら、本報告における結晶性のAs照射温度依存性はこのSi(111)上に形成された安定なAs層と関係していると考えている。Si(111)表面は(100)表面より低い原子密度、すなわち1本のダングリングボンドのみを持っている。それゆえ、Si(111)上の安定なAs層は電荷を中和させるための再配列よりも付着したGa原子を格子位置に取り込むのに有効に働くと考えられる。その結果、高温でのAs照射が引き続いて成長したGaAs層の結晶性を向上させることになる。750°CでAs照射したサンプルの界面におけるSiのプロファイルが250°Cで照射したサンプルのものに比べて急峻であるという結果はこの考えと良くあっている。

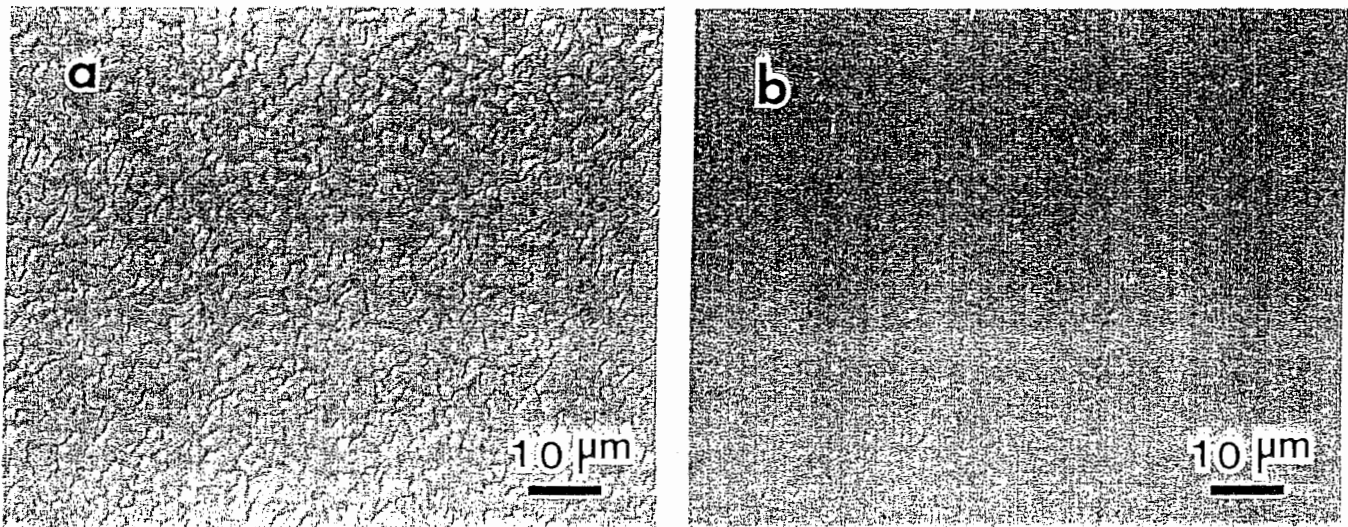


図3-4. 成長前熱処理を予備室で行なった後、(a) 250°Cおよび(b) 750°CでAs照射したSi(111)上GaAs層の表面モホロジー

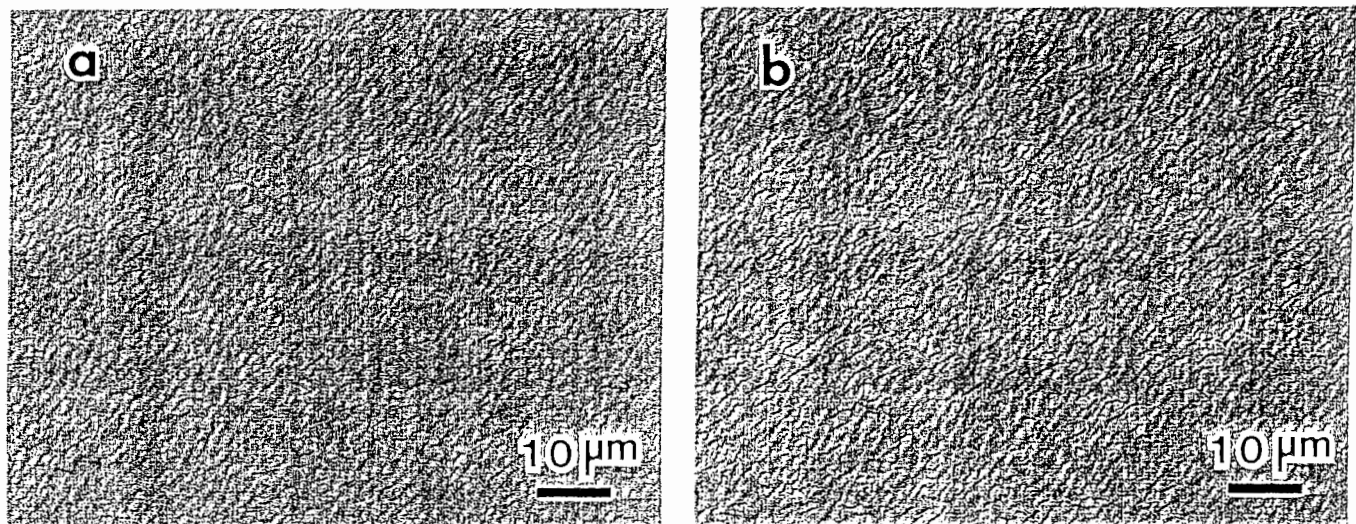


図3-5. 成長前熱処理を成長室で行なった後、(a) 250°Cおよび(b) 750°CでAs照射したSi(111)上GaAs層の表面モホロジー

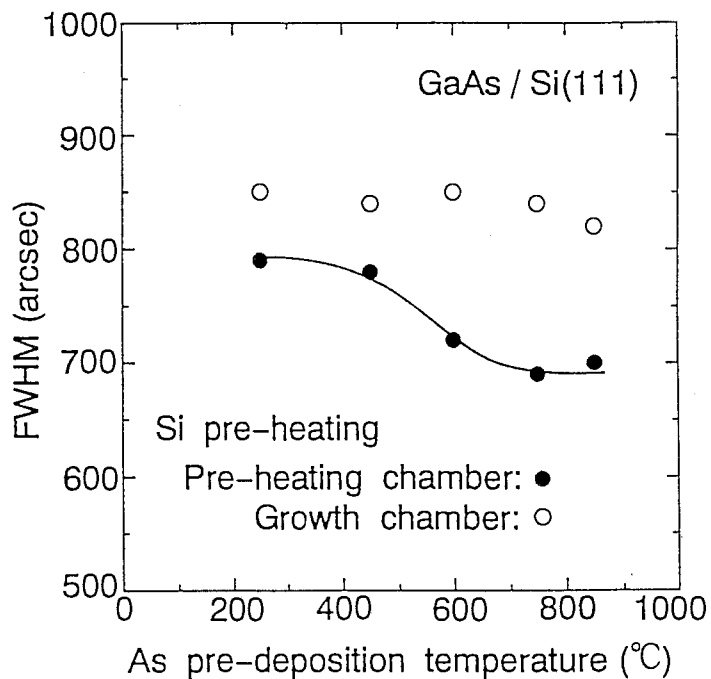


図3-6. Si(111)上GaAs層のX線半値幅とAs照射温度の関係

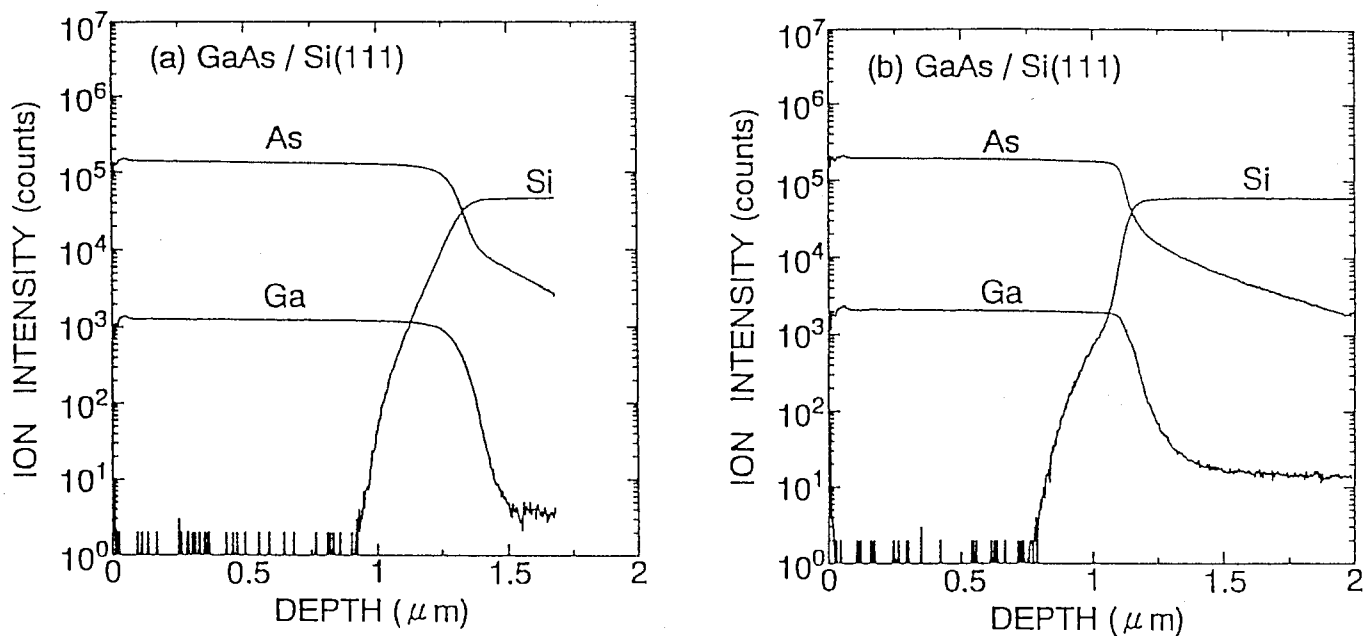


図3-7. 成長前熱処理を予備室で行なった後、(a) 250°Cおよび(b) 750°CでAs照射後成長したSi(111)上GaAs層成長界面におけるGa, As, SiのSIMSプロファイル

3-3. GaAs層の極性

Si(111)上GaAs層の極性を選択エッチング（エッチング液；HF : H₂O₂ : H₂O = 2 : 32 : 40）により評価した。GaAs(111)AおよびGaAs(111)Bに対するエッチング速度はそれぞれ1.72 μm/min, 4.46 μm/minである。今回の結果は高温および低温でAs照射したサンプルにおいて、それぞれ4.0 μm/min, 4.5 μm/minであり、両者ともB面であることを示している。この結果は低温のAs照射においてさえA面が得られないということを示している。これは、おそらく図3-7に見られたようにGaAsとSiの界面状態に起因していると考えられる。GaAs(111)A面を得るためにはSi上GaAs成長初期においてAsからGaに置き代わることが必要である。そのためには、初期層の成長条件依存性を詳細に調べる必要がある。

3-4. まとめ

Si(111)基板上GaAs成長において、GaAsの結晶性に与えるAs照射効果について調べた。2チャンバを持つシステムを用意し、予備室で熱処理することによりGaAsの結晶性は改善した。さらに、引き続き行なう成長室でのAs照射を600°C以上の高温で行なうことにより著しい改善が見られた。この原因としては成長初期にSi表面上に形成される安定なAs層に起因していると考えられる。

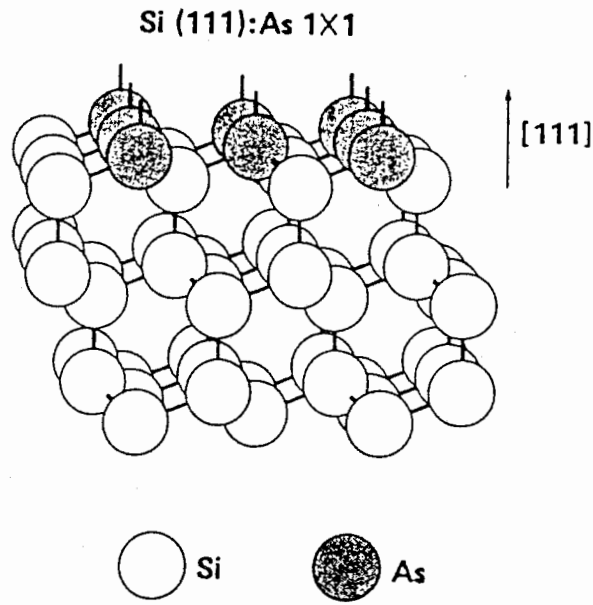


図 3-8. Si(111)基板上As層の1x1表面模式図

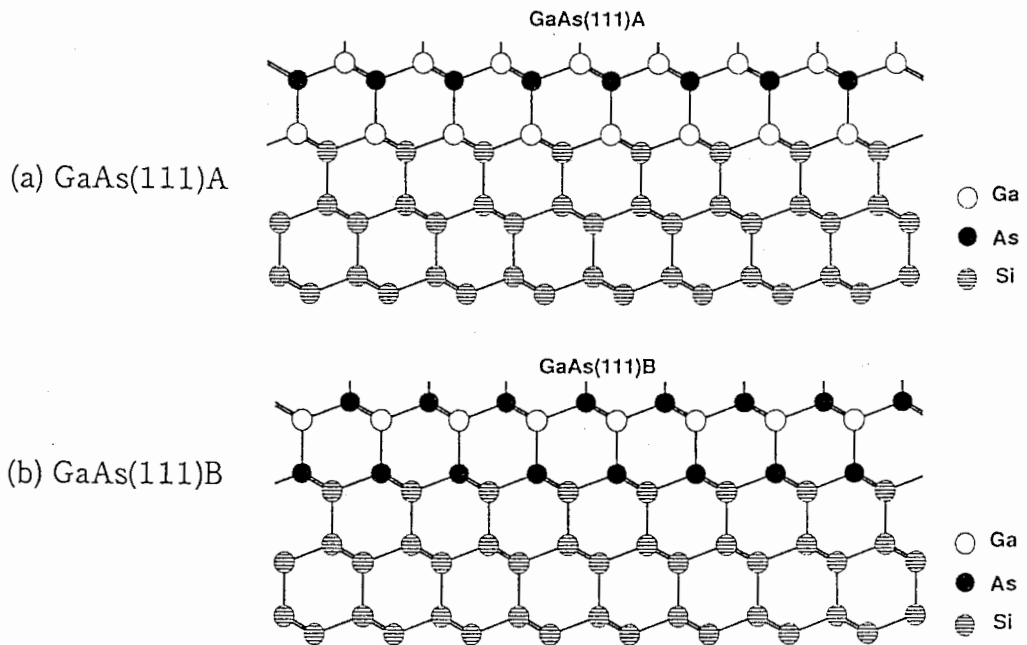


図 3-9. Si(111)基板上に形成されたGaAs(111)A面およびGaAs(111)B面の模式図

第4章 結言

第1章では、GaAs IC市場の動向およびSi基板上にGaAsを成長する技術の利点について述べた。

第2章では、Si基板上GaAs成長を実現するための結晶成長技術として非平衡状態での結晶成長が可能なMOCVD法あるいはMBE法が用いられていること、さらにその問題点として次の3つが存在することについて述べた。

- (1) 格子不整合 (2) アンチフェイズドメイン化 (3) 熱膨張係数差

それぞれの対策として、現状では以下の方法が検討されている。(1) GaAsとSiの間に適当なバッファ層を形成する。(2) オフ基板を用いる。(3) 低温で成長する。

第3章では、Si(111)基板上にGaAsをMBE成長する場合の、GaAsの結晶性に与える基板前処理条件について述べた。特にSi表面の自然酸化膜を除去するための熱処理の影響を調べるために、2チャンバを持つシステムを用意した。その結果、予備室で熱処理すること、さらに引き続いて行なう成長室でのAs照射を600°C以上の高温で行なうことによりGaAsの結晶性が著しく改善することが分かった。この原因として、成長初期にSi表面上に形成される安定なAs層に起因していると考えられる。

以上述べたように、Si基板上にGaAsを成長する技術は安価で大面積のGaAs基板が得られるだけでなく、Siの電子デバイスとGaAsの光デバイスを組み合わせたOEIC作製技術としても期待されている。さらに、得られたGaAsの特性は半導体の表面、界面の物性に影響されるので、本例のようにSi(100)面以外の結晶面上にGaAsを成長させることにより結晶面方位の違いによる物性を活用することができ、デバイス特性の改善や新しい特性のデバイスの実現が期待できる。今後、このような高指数Si基板上に成長したGaAs面を用いて発光デバイス等を作製することにより、高機能のOEICが出来ると考えられる。

謝辞

本研究の推進にあたり常に御指導を賜りました、ATR光電波通信研究所 猪股英行社長、古濱洋治前社長（現郵政省通信総合研究所）、渡辺敏英室長、小林規矩男前室長（現NHK技研）に感謝いたします。また、有意義な議論をして頂いた武部敏彦主任研究員（現住友電気工業）、実験の遂行におきまして多大の協力を頂きました山本悌二研究員、稲井誠研究員、篠田明典研究員（以上現村田製作所）、並びに通信デバイス研究室の皆様感謝致します。

文 献

- [1] 福田 益美, 応用物理 62 (8) (1993) p.779.
- [2] 月刊 Semiconductor World 2月号 (1986) p.1.
- [3] S. F. Fang, K. Adomi, S. Layer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi and N. Otsuka: J. Appl. Phys. 68 (1990) R31.
- [4] R. N. Ghosh et al. : Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 370.
- [5] 電子材料 4月号 (1984) p.70.
- [6] H. M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156.
- [7] 日経エレクトロニクス 1.17号 (1983) p.163.
- [8] K. G. Günther: U.S. patent No.2 938 (1956) 816.
- [9] J. E. Davey and T. Pankey: J. Appl. Phys. 39 (1968) 1941.
- [10] J. C. C. Fan: 16th Conf. Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984) 115.
- [11] S. Ohnishi et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 773.
- [12] S. Nishino et al. : J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2674.
- [13] M. Akiyama et al. : J. Cryst. Growth. 68 (1984) 3566.
- [14] J. W. Matthews et al. : Thin. Solid Films 33 (1976) 253.
- [15] R. Fischer et al. : Electron. Lett. 20 (1984) 945.
- [16] T. Soga et al. : J. Appl. Phys. 57 (1985) 4578.
- [17] S. Sakai et al. : Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 413.
- [18] T. Sakamoto et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L78.
- [19] H. Kroemer et al. : Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 763.
- [20] 応用物理 55(8) (1985) p.791.
- [21] M. Akiyama et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1978) L843.
- [22] M. Akiyama et al. : J. Cryst. Growth 77 (1986) 490.
- [23] 左久田昌明: 電子材料 2月号 (1987) p.66.
- [24] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg and R. Z. Bachrach: Phys. Rev. B 36 (1987) 9569.
- [25] G. Radhakrishnan, J. Liu, F. Grunthner, J. Katz, H. Morkoç and J. Mazur: J. Appl. Phys. 64 (1988) 1596.
- [26] K. Maehashi, S. Hasegawa, M. Sato and Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L13.
- [27] Z. Sobiesierski, D. A. Woolf, D. I. Westwood and R. H. Williams: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 628.
- [28] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 947.
- [29] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan and L. Esaki: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 826.
- [30] S. Subbanna, H. Kroemer and J. L. Merz: J. Appl. Phys. 59 (1986) 488.
- [31] T. Takamori, T. Fukunaga, J. Kobayashi, K. Ishida and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1097.
- [32] H. P. Meier, R. F. Broom, P. W. Epperlein, E. van Gieson, Ch. Harder, H. Jackel, W. Walter and D. J. Webb: J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 692.

- [33] Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano and H. Sakaki: J. Cryst. Growth 111 (1991) 280.
- [34] M. Shigeta, Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine and K. Kobayashi: J. Cryst. Growth 111 (1991) 248.
- [35] M. Fujii, T. Yamamoto, M. Shigeta, T. Takebe, K. Kobayashi, S. Hiyamizu and I. Fujimoto: Surf. Sci. 267 (1992) 26.
- [36] T. Takebe, M. Fujii, T. Yamamoto, K. Fujita and K. Kobayashi: J. Cryst. Growth 127 (1993) 937.
- [37] Y. Takano, Y. Kanaya, T. Kawai, T. Torihata, K. Pak and H. Yonezu: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1664.
- [38] W. Stolz, M. Naganuma and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L283.
- [39] T. Takebe, T. Yamamoto, M. Fujii and K. Kobayashi: J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1169.

本報告に関する発表論文

- [1] K. Fujita, A. Shinoda, T. Yamamoto, T. Takebe and T. Watanabe: 'GaAs growth on Si(111) using a two-chamber MBE system', in Proc. 20th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Freiburg, 1993, Inst. Phys. Conf. Ser. 136, Ed. H. S. Rupprecht and G. Weimann (Inst. Phys., Bristol, 1994) p.565.

略語一覧

- (1) EBIC --- Electron Beam Induced Current
- (2) FWHM --- Full Width at Half-Maximum
- (3) LPE --- Liquid Phase Epitaxy
- (4) MBE --- Molecular Beam Epitaxy
- (5) MOCVD --- Metal Organic Chemical Vapor Deposition
- (6) OEIC --- Opto Electronics Integrated Circuit
- (7) SEM --- Scanning Electron Microscopy
- (8) SIMS --- Secondary Ion Mass Spectroscopy
- (9) STM --- Scanning Tunneling Microscope
- (10) VPE --- Vapor Phase Epitaxy