日本結晶学会誌 29, 319 (1987)

〔最近の研究から〕

光励起による結晶成長の制御

理化学研究所 国際フロンティア研究システム

土 居 功 年, 岩 井 莊 八
青 柳 克 信, 難 波 進

Atsutoshi DOI, Souhachi IWAI, Yoshinobu AOYAGI and Susumu NAMBA : Control of Crystal Growth using an Excitation by Light Irradiation.

A growth model for atomic layer epitaxy (ALE) of GaAs by pulsed laser metal organic vapor phase epitaxy is reported. The physical processes of the model are surface reactions: the adsorption, desorption and decomposition of trimethylgallium (TMG) or triethylgallium (TEG). These surface processes are expressed in terms of time constants. Different decomposition time constants are assumed for TMG/TEG adsorbed on Ga and As terminated surfaces. It is found that an enhancement of the decomposition rate of TMG/TEG adsorbed on As compared to that on Ga terminated surfaces caused by laser irradiation is the main origin for the suspension of Ga deposition at 100% coverage.

1. はじめに

量子効果を利用した光, および電子デバイスの開発が進展するのに伴って, 結晶成長の制御精度に対する要求は1原子層単位となってきた. この要求に応じて, MBE法やMOVPE法の改良が進められ, 現在では1原子層の精度で成長層の厚さやヘテロ接合界面の急峻性を実現できる水準に達した. 上記の要求に応える他の方法として, フィンランドのT. Suntolaによって提案された原子層成長法(ALE: Atomic Layer Epitaxy)が挙げられる¹⁾. ALE法は, 1原子層ずつパルス状に堆積を繰り返してエピタキシャル成長をさせる方法である²⁻⁵⁾. もし1パルス当りの成長量を丁度1原子層にすることが可能であれば, ALE法は, 1原子層の精度で成長を制御する究極の技術として発展する可能性があるため, 最近注目を集めはじめた成長方法である. 成長の制御精度を1原子層とするためには, 母材原子や不純物原子の拡散を防ぐための成長温度の低温化が重要となる. 結晶成長における光励起の利用は, 成長温度の低温化を進める上で極めて有効である.

気相エピタキシャル成長における光励起の利用方法は, 気相中における原料の光化学反応の利用, 固体表面における吸着原料の光触媒反応の利用, 光照射による熱作用の利用, 等いくつかに分類される. 各利用方法にそれぞれの特徴が挙げられるが, 光励起を利用してALEを実現する為には, 光触媒反応を用いるのが最も有利と思われる. 本報告では, 有機金属を用いたGaAsの成長における各種の光励起効果のうち, 光触媒反応の利用を中心に述べる.

有機金属とアルシンとを混合して供給する従来の有機金属気相成長法(MOVPE法), お

よび、これらを分離して供給するパルス MOVPE 法による GaAs の成長において、アルゴンレーザー照射を行った場合、強い光表面化学反応が生じること^{6,7)}、その原因は、アルゴンレーザー照射により基板表面の As 原子上に吸着した有機金属の分解反応速度が選択的に増速される光触媒反応であることを見いだした⁸⁾。この現象の一つの応用として、分解反応の選択性とパルス MOVPE 技術を組み合わせることにより GaAs の ALE を実現した⁹⁾。

2. 成長方法

2.1 レーザー MOVPE 装置

実験に用いた MOVPE 成長装置の概略を第1図に示す。原料ガスはトリメチルガリウム (TMG) 又はトリエチルガリウム (TEG) とアルシンであり、キャリア水素ガスに混ぜて供給した。原料ガスを供給する方法には二つの方法がある。有機金属とアルシンを混ぜて供給する方法⁶⁾ (通常の MOVPE 法) と、これらを分離し交互に供給する方法⁷⁾ (パルス MOVPE 法) である。実験はこれらの二つの方法を用いて行ない、いずれの方法においても光照射による成長速度の増大効果が見られたが、本報告では成長機構の解明にとって有利となるパルス MOVPE⁷⁻⁹⁾ を中心にして述べる。ガスの切り替を行う為のバルブ操作はコンピュータ制御となっている。パルス MOVPE の実験ではガス供給パルス幅を1秒とし、さらに原料ガス相互の混合を防止するために、それぞれの供給パルスの間に水素ガスのみによる1秒間のパージング時間を設けた。有機金属に TMG を用いた場合の代表的なガス流量は、アルシン (20 %/水素) : 100 sccm, TMG (4 °C) : 2 sccm, およ

第1図 MOVPE 成長装置の概略図。
パルス MOVPE では有機金属とアルシンを交互に供給する。レーザー照射は有機金属パルスと同時にを行った。

び、水素 : 2800 sccm である。有機金属に TEG を用いた場合¹⁰⁾の代表的なガス流量は、アルシン : 50 sccm, TEG (40 °C) : 10 sccm, 及び、水素 : 2800 sccm である。

本実験で用いた励起光の光源はアルゴンレーザーである。レーザー照射を操作するためのシャッターもコンピュータ制御となっており、パルス MOVPE では有機金属の供給と同時にパルス状のレーザー照射を行った。可視光は紫外線のように有機金属を気相中で分解することがないため、固体表面における光化学反応を利用するのに適している。

表面反応を利用するためには、原料ガスを未分解のまま基板結晶の表面まで輸送する必要がある。この要請を満足させるために、ガスノズルは水冷し、ノズルと基板結晶とは接近して配置し、炉を減圧 (100 mb) で運転し、キャリアガス流量を実効容積に対して充分大きくした。

成長に用いた基板結晶は (100) - GaAs である。従って理想的 ALE が実現できれば、1 サイクル当りの成長量は、(100) 面の GaAs 1 分子層の厚さ (0.283 nm) に等しくなる。

2.2 ALE 法

GaAs の ALE では, 1 原子層ずつ堆積を繰り返してエピタキシャル成長させるため, Ga および As の原料ガスを交互に供給する必要がある. 原料の交互供給により, 成長はパルス状に進行する. 1 パルス当りの成長量を 1 原子層に調節する方法は大きく分けて 2 つある. 人為的に行う成長条件の精密な制御により成長量の調節をする方法と, 堆積量が 1 原子層になると自動的に堆積が停止する機構を成長メカニズムのなかに組み込んでしまう方法とである. 本質的に成長が連続的に進行する方法を用いている場合には, 精密な成長制御により 1 パルス当りの成長量を調節する必要がある. 通常の MOVPE 法や分子線エピタキシー (MBE) 法では, 精密な供給量制御とパルス幅制御が併用されて, 1 原子層単位の制御精度が実現されている. 一方, 自動的な堆積停止機構が組み込まれた成長方法が実現できれば, パルス巾や原料供給速度, 成長温度などを精密に制御することなく ALE が実現できる. 本報告では, パルス状に成長が進行するものを『ALE』, ALE のうち成長メカニズムに自動堆積停止機能が備わったものを『理想的 ALE』と区別して呼ぶ. 吸着と反応を繰り返す方法 (T. Suntola によって提案された方法) は, 吸着過程に自動堆積停止機構を組み込むことを狙ったものであり, 理想的な ALE を実現可能とする一つの方法である. しかし, 代表的な有機金属である TMG や TEG をもちいて Suntola の方法で理想的な ALE を実現できなかった. TMG や TEG を用いた GaAs の ALE はアルゴンレーザーを用いたパルス MOVPE によって実現され, 以下に述べる新たなメカニズムが A. Doi⁸⁾ によって提案された.

3. パルス MOVPE の成長モデル

パルス MOVPE では, 有機金属とアルシンが交互に供給されるが, 本モデルではアルシンと Ga との反応は充分速く, さらに有機金属よりアルシンが充分多量に供給されると仮定し, アルシンのパルス幅を有機金属のパルス幅と同じにしておけばアルシンの反応過程が律速過程になることはないとした. 更に, As の堆積は Ga と 1 : 1 で起こり, 過剰の As が堆積することはないとした. 従って本モデルでは, 基板上に吸着した有機金属の Ga への分解量を取り扱う. 本成長モデルの概略を第 2 図に示す. 有機金属の吸着は, Santola の提案と同様に, 基板表面上でのみ起こり, 有機金属が積み重なって吸着することはないとした.

第2図 MOVPE 成長モデル.

R は CH₃ または C₂H₅ を示す. n は 1-3 の値を取る. 吸着種の分解速度は下地原子の種類によって違っている.

また、簡単のために、吸着種間で立体障害を起こさないとした。しかし、吸着有機金属が再離脱することを許容し、更に、吸着有機金属の分解を許容した点が、Suntola のモデルと異なっている。再離脱を許容したことにより、表面被覆率が1原子層未満に成り得、また、分解を許容したことにより、表面被覆率が1原子層以上となり得る。即ち、再離脱や分解の許容は、Suntola のモデルと相入れない。本成長モデルの最大の特徴は、吸着種の分解反応速度が下地原子の種類に依存するとし、一種の触媒効果を導入した点にある。GaAs 表面に吸着した有機金属は、表面 Ga 原子に吸着したものと、表面 As 原子に吸着したものとに分けられるが、これらは異なった分解速度をもつものとした。光照射の効果は、これらの分解速度を変化させるものとして取り入れた。

先に述べたように、理想的な ALE には自動堆積停止機構が成長メカニズムのなかに組み込まれている必要がある。本モデルでは、吸着種の再離脱と分解を許容したために、吸着過程に自動堆積停止機能を求めることは出来ない。しかし本モデルでは、反応過程を利用して自動堆積停止機能を実現することが可能となる。即ち、もし基板表面の As 原子に吸着した有機金属の分解速度を表面 Ga 原子に吸着した有機金属の分解速度よりも十分に速く出来れば、有機金属の分解を実効的に表面 As 原子の上でのみ起こさせることが可能となり、成長メカニズムの中に自動的な堆積停止機能を持てることとなる。なお本モデルには、吸着種の立体障害がないことなど、計算の簡易化のために吸着過程にも制限が加えられているが、本モデルのキーポイントは反応過程にあるため、これらの制限は ALE の実現可否に本質的な影響を与えるものではない。

先に述べた表面反応を時定数で表現すると、基板表面に吸着した有機金属に対するレート方程式は次式ようになる。

$$dX/dt = (1-X)/\tau_s - X/\tau_{dep} - X/\tau_{dsp} \quad (1)$$

但し、 $X(\text{cm}^{-2})$ は吸着有機金属の密度、 τ_{dep} および τ_{dsp} は吸着有機金属の分解時定数及び再離脱時定数である。また τ_s は吸着有機金属の供給時定数であり、有機金属の供給速度および供給された有機金属のうち基板表面に吸着するものの割合で決る。後者は、成長装置や全ガス流量に依存し流体力学的な取扱いを要するところとなるが、ここでは同一の成長装置を用い全流量を一定に保って実験をすることとした。従って τ_s は有機金属の供給速度のみの関数となり、供給速度に逆比例する。(1) 式は新しく時定数 τ_s を定義して、次のように簡単にあらわされる。

$$dX/dt = 1/\tau_s - X/\tau_o \quad (2)$$

$$1/\tau_o = 1/\tau_s + 1/\tau_{dep} + 1/\tau_{dsp} \quad (3)$$

吸着有機金属の分解反応速度は、下地原子によって異なり、表面 As 原子上と Ga 原子上での分解速度を τ_{As} および τ_{Ga} で表す。このとき分解速度 ($1/\tau_{dep}$) は

$$1/\tau_{dep} = S/\tau_{Ga} + (1-S)/\tau_{As} \quad (4)$$

で与えられると仮定した。但し、 S は分解して出来た Ga による表面被覆率である。このように分解速度が時間の関数となるため、数値解析により (2) 式から X を求める。1 サイクル当りの成長速度 R 、即ち 1 サイクル当りの成長膜厚は次式から求めた。

$$R = \int X/\tau_{dep} dt \quad (5)$$

アルゴンレーザ照射による分解速度の増大効果は、光触媒効果を考慮し、次式で表されると仮定した。

$$1/\tau_{Ga} = 1/\tau_{Ga}^0 + 1/\tau_{Ga}^1 \quad (6)$$

$$1/\tau_{As} = 1/\tau_{As}^i + 1/\tau_{As}^l \quad (7)$$

但し, τ^i は熱分解時定数, τ^l は光分解時定数を示す. 以上のパラメータは実験値とのフィッティングから決定した⁸⁾.

4. TMGの光励起 ALE

まず最初に, III族原料に TMG を用いた場合の実験結果⁹⁾及び, 解析結果について述べる. 第3図は, TMG 供給速度を 6.3×10^{-7} モル/サイクル, レーザー強度を 160 W/cm^2 とした場合の成長速度の成長温度依存性を示す. 白丸及び破線はレーザー照射を行わないとき, 又, 黒丸及び実線はレーザー照射を行った場合の実験値と計算値である. なおレーザー照射時の計算値は, 表面 As 上の吸着種および表面 Ga 上の吸着種に対する分解速度の比 (τ_{Ga}/τ_{As}) をパラメータとした. GaAs 表面における TMG の熱分解反応には反応の自動停止機能がないため, 熱分解のみでは成長速度が1サイクル当たり1原子層で飽和する特性が得られていない. 一方レーザー照射時の実験値は, 成長速度が基板温度の低下とともに減少していくが,

基板温度が $365\text{--}430^\circ\text{C}$ の範囲では, 成長速度が温度に依らず一定となり, その値は理想的 ALE の成長速度に等しくなっている. また計算値は, 分解速度の比が約25以上に大きくなると, 成長速度が温度に依らず一定となる範囲が現れ

はじめ, 理想的 ALE が可能となってくることを示している. 実験値と計算値との比較から, As 上に吸着した TMG は, Ga 上に吸着した TMG より100倍以上速く分解されることが解る.

つぎに成長速度の TMG 供給速度依存性を第4図に示す. 成長温度は 400°C , レーザー強度は 160 W/cm^2 である. 図中で黒丸は実験値, 実線は成長速度比をパラメータとした計算値を示す. 実験値から, TMG の供給速度が 1×10^{-7} モル/サイクル以上となると, 成長速度は TMG 供給速度に依らず1原子層/サイクルで一定となり, 理想的 ALE が実現できていることが解る. また計算値からは, As 上と Ga 上との TMG の分解速度比が約25以上となり, 自動堆積停止機能が有効に働きはじめると, ある臨界値以上の TMG 供給速度で理想的 ALE が可能となり, 更に, この臨界値は TMG の分解速度比が大きくなるほど, 減少することが解る.

成長速度のレーザー強度依存性を第5図に示す. 成長温度は 400°C , TMG の供給速度は 6.3×10^{-7} モル/サイクルであり, また, 黒丸は実験値, 実線は計算値を示す. この図から, レーザ強度が $150\text{--}230 \text{ W/cm}^2$ の範囲で GaAs の理想的 ALE が実現できていることが解る.

レーザー強度が 230 W/cm^2 以上の場合の成長速度の増大は, レーザー照射による局所的な温度上昇と Ga 上での吸着 TMG の光分解反応の二つが原因となっている.

第3図 成長速度の成長温度依存性 (TMG). 白丸はレーザー照射をしない場合, 黒丸はレーザー照射 (160 W/cm^2) を行った場合の実験値である.

第4図 成長速度 TMG 供給速度依存性

5. TEG の光励起 ALE

原料ガスに TEG を用いた場合の ALE¹⁰⁾ も, TMG の場合と本質的には同じである. 第6図は TEG 供給速度を一定 (5×10^{-7} モル/サイクル) とした場合の成長速度の温度依存性を示している. 黒丸はレーザー照射をしない場合, 白丸は 120 W/cm^2 の強度でレーザー照射をした場合の実験値である. TMG を用いた場合よりも約 50°C 低温側で理想的 ALE が実現できたことが解る.

第7図は, 成長速度の TEG 供給速度依存性を示す. 成長温度は 350°C , レーザー強度は, 120 W/cm^2 である. TMG の場合とほぼ同じ臨界供給量で理想的 ALE が実現できたことが解る.

第8図は, 成長速度のレーザー強度依存性を示す. 成長温度は 350°C , TEG 供給速度は 5×10^{-7} モル/サイクルで一定とした. TMG の場合と比べて, 低いレーザー強度で理想的 ALE が実現できることが解る. また本図で白丸は n 型基板, 黒丸は p 型基板を用いた場合の実験値であり, これらの間で大きな成長速度の差はみとめられなかった.

第5図 成長速度のレーザー強度依存性 (TMG)

第6図 成長速度の成長温度依存性 (TEG)

第7図 成長速度のTEG供給速度依存性

第8図 成長速度のレーザー強度依存性 (TEG)

6. まとめ

パルス MOVPE に対する新しい成長モデルを提案した。このモデルと実験との比較により, As 原子上に吸着した TMG の分解反応速度が, アルゴンレーザーの照射により, Ga 原子上に吸着した TMG の分解反応速度より 100 倍以上速くなることが示された。この TMG / TEG に対する選択的光励起反応を利用して理想的 ALE を実現した。

文 献

- 1) T. Suntola: in Extended Abstract of Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Kobe, 1984, p.647, Jpn. Soc. Appl. Phys., Tokyo.
- 2) J. Nishizawa, H. Abe and Y. Kokubun: J. Electrochem. Soc. **132**, 1197 (1985).
- 3) S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Katsuyama and N. A. El-Masry: Appl. Phys. Lett. **47**, 51 (1985).
- 4) N. Kobayashi, T. Makimoto and Y. Horikoshi: in 12th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985, p. 737, Adam Hilger, Bristol.
- 5) A. Usui and H. Sunakawa: in 12th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985, p. 753, Adam Hilger, Bristol.
- 6) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: in 12th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1985, p. 331, Adam Hilger, Bristol.
- 7) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **48**, 1787, (1986).
- 8) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: J. Appl. Phys. to be published.
- 9) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **49**, 785, (1986).
- 10) A. Doi, Y. Aoyagi, S. Iwai and S. Namba: in Extended Abstract of Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1986, p. 739, Jpn. Soc. Appl. Phys., Tokyo.