3. 有機金属気相法による原子層成長

富士通研究所 尾関雅志

Masashi OZEKI: Atomic Layer Epitaxy of III-V Compounds by Organometallic Vapor Phase Epitaxy

Atomic layer epitaxy has been developed for III-V compounds using metalorganic and hydride sources. The growth rate was clearly self-limited under a wide range of growth conditions. Epitaxial layers of high purity without carbon contamination could be grown. The growth mechanism was studied and a model based on dissociative adsorption of group III source molecules was proposed. Strained-superlattices $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ were grown and exhibited an ideal self-limiting mechanism even for the monolayer superlattice case. The selective growth of fine patterns and good uniformity of the epitaxial thickness on a large-scale wafer showed that ALE is promising for a process technology.

1. はじめに

原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy: ALE) の概念は、フィンランドの Suntola により提唱され¹⁾、彼自身 II-VI 族結晶 ZnS の成長に ALE を適用している²⁾。それによれば、S で終端した ZnS 表面に Zn の塩化物 ZnCl_2 を供給すると、

なる反応が進み、表面は塩素基 Cl で覆われるが、更なる ZnCl_2 分子の吸着は阻止する。このため、成長反応は自動的に停止する。Zn 原子と Cl 原子の結合は強いために、吸着阻止基 Cl は、 ZnCl_2 原料の供給停止後も安定に存在するが、VI 族原料分子 H_2S の供給により、

なる反応が進み、塩素基は切れて、ちょうど分子 1 層分の ZnS の成長が完成する。

この ZnS に対する ALE の例は、一見極めて明快に見えるが、実は多くの複雑な化学反応が結晶成長過程に関わっている。原料分子の吸着、脱離、分解、立体障害 (Steric hindrance)、表面原子との反応等が ALE の諸過程にいつも都合よく作用

するとは限らない。これら物理的、化学的諸過程は、成長温度、原料ガス分圧、表面構造等の多くの成長条件に依存し、原料の種類、成長条件を最適化しても ALE の成長条件は、容易に得られない場合が多い。 ZnCl_2 ガスと H_2S ガスを交互に結晶基板に供給することにより ZnS の ALE が可能になったのは、かなりの幸運であったといえる。

III-V 族結晶の ALE が報告されたのは、Suntola の発表以来かなり経った 1984 年で、西澤らによる GaAs の ALE が最初であった³⁾。III-V 族結晶においても ALE が可能であることを実際に示した点、有機金属分子を用い ALE を可能にした点など、多くの意味でこの報告は重要であり、その後の III-V 族結晶の ALE の研究を活性化させることとなった。西澤らによる分子層エピタキシーについては、本誌にも詳しく紹介されているので参照されたい⁴⁾。

III-V 族結晶の ALE は、III 族原料として有機金属分子を用いる有機金属系 ALE と³⁻⁷⁾、塩化物分子を用いる塩化物系 ALE^{8,9)} が開発されている。塩化物系 ALE は、GaCl や InCl 等の塩化物を原料として用い、その成長機構は、上記 II-VI

族 ZnS の場合と同様に塩素基を吸着阻止基として用いるものである。この ALE については、碓井等による報告を参考にされたい¹⁰⁾。いずれの成長法も気相成長法であり、成長技術、成長装置から眺めると、有機金属系 ALE は、有機金属気相成長法 (MOVPE) を、塩化物系 ALE は、塩化物系気相法 (chloride CVD) をその出発点としている。

有機金属系 ALE は、Ⅲ族原料ガスとⅤ族原料ガスを、一本の小型の反応管を用いて容易に切り換えが可能で、多彩な有機金属原料が使用できること、MOVPE やガスソース MBE から得られた有機金属に関する豊富な情報や、そこで用いられている成長治具やノウハウが使用できるといった長所を持っている。反面、有機金属原料から来る炭素不純物の汚染点や、ALE を可能にする成長条件が狭いといった点が短所として指摘されてきた。しかし本文で述べるように、これらの短所は、最近の ALE 技術の進歩により大幅に改善されてきている^{7, 11)}。

ALE は、MBE や MOVPE 等の従来エピタキシャルに比して多くの特徴を持っている。このうち、最も本質的なものは言うまでもなく ALE がその成長過程に成長自己停止機構 (self-limiting mechanism) を有することであり、これにより成長結晶膜厚の分子 (原子) 1 層までの完全な制御や原子層単位の不純物ドーピングを可能にする。化合物結晶の ALE では、結晶を構成する陽イオンと陰イオンをそれぞれ含む原料分子を、基板表面に交互に供給するのが一般的である。この交互供給は、成長過程を単純化するとともに、分子 (原子) やラジカルの表面拡散を容易にし、低温での結晶成長を可能にする。また ALE では成長が完全に layer-by-layer で進むために、あらかじめ基板、結晶表面の一部を、成長が生じないように SiO_2 などで覆っておき、裸の部分にのみ選択的に成長を行う際に、従来成長法でしばしば見られる保護膜との界面での異常成長や成長膜厚の不均一等は生じない。

2. GaAs の原子層エピタキシー

最初に、Ⅲ族原料に有機金属であるトリメチルガリウム (TMGa) もしくはトリエチルガリウム (TEGa) を、Ⅴ族原料にハイドライドガス AsH_3 を

第 1 図 原子層エピタキシーの原料ガス供給シーケンス

第 2 図 TMGa の表面反応

用いて行う GaAs の ALE について述べよう。

化合物結晶の ALE では、第 1 図に示すように cation を含む原料 (図では TMGa) と、anion を含む原料 (図では AsH_3) とを交互に基板表面に供給する。互の原料ガスが反応管内で混じらないように、通常両者の原料ガスパルスの際に、水素のような不活性ガスパルス (図の H_2 purge) を入れる。As で終端した GaAs 結晶表面に TMGa を供給した時の表面反応を考えてみよう。基板の温度が低く TMGa 分子が基板表面上でほとんど反応しない場合には、TMGa 分子は、ある時定数で吸着、脱離を繰り返すのみである。気相中の TMGa 分子が、単位時間にある表面吸着サイトに到達する頻度 r_{ad} は、基板表面付近に存在する TMGa の分圧 P_v に比例すると仮定すると

$$r_{ad} = K_{ad} P_v \quad (1)$$

と表すことができる。ここで K_{ad} は気体分子運動論から温度 T の $-1/2$ 乗に比例する量である。

吸着サイトに到達した TMGa 分子の脱離速度は、表面脱離エネルギー (desorption energy) E_{ds}

第3図 TMGa, AsH₃ 交互供給法における成長速度のTMGaパルス時間依存性

PJ reactor

第4図 パルスジェットエピタキシーに用いられる反応管の模式図

と吸着分子の持つ熱エネルギーとの大小関係でさまる。熱脱離速度 r_{ds} は、脱離エネルギー E_{ds} と吸着分子振動の振動数 ν を用いて

$$r_{ds} = K_{ds}(T) \nu \exp(-E_{ds}/kT) \quad (2)$$

と書くことができる¹²⁾。ここで $K_{ds}(T)$ は、吸着TMGa分子の回転等の内部運動に関係するパラメーターであり温度の関数である¹²⁾。温度上昇とともに ν も大きくなり、TMGa分子の表面脱離速度 r_{ds} は、増大する。

さて、400°C以下の基板温度では、TMGaとAsH₃の交互供給を行ってもGaAsの成長はほとんどおこらない。この理由として(1)AsH₃供給前にTMGaが表面から離脱してしまう(2)表面吸着TMGaとAsH₃との間で反応が生じないことが挙げられる。しかしながら、光をGaAs基板表面に照射することにより400°C以下の低温でもALE

成長が可能であることが、青柳らによって示された⁶⁾。これはレーザーALEもしくは光励起ALEと呼ばれている。それによれば、高輝度に集束したArイオンレーザを、TMGa(TEGa)供給時に同期させて照射することにより、分子1層で成長が停止するself-limiting機構を持つALEが、350°C付近を中心とするある温度範囲で可能になる。ここで興味深いのは、TMGa供給時以外にレーザー光を照射しても成長はおこらない点である。

レーザーALEの成長機構は、Asで終端したGaAs表面に吸着したTMGaは光により分解するが、分解してできたGa表面ではTMGaは分解出来ないという「選択分解」により説明されている。レーザーALEの実験は、吸着TMGaが「分解」した状態にあれば、低温においてもAsH₃は表面で反応し、GaAs成長に寄与できることを示した点において重要である。また以上の結果は、400°C以上に上げて行くと光照射しない場合でもGaAs成長が観測されるようになる。しかしながら、TMGaとAsH₃原料ガスを交互にGaAs基板に供給するだけでは、一般にself-limiting特性を持ったALE成長は行われぬ。これは、TMGa分子が基板表面に到達する前に気相中で熱分解してGaとなってしまうからである。たとえば、基板温度を500°Cにして、原料の分子熱分解が進むMOVPE型反応管を用い成長を行うと、第3図のような結果を得る¹³⁾。成長速度は1層で飽和せず、供給時間につれて多くなり、self-limiting特性は観測されていない。

著者らは、以上述べた問題点に対して、原料ガス分子の気相中での熱分解を極力抑える構造を持つ反応管を用いることにより解決した。反応管の模式図を第4図に示すが、反応管では、原料ガスを含むガスパルスがガスノズルから高速に基板表面に噴射し、高速排気するもので反応管や基板リセプターはガスの乱流や対流が生じないように最適設計されている。この原理に基づくALEをパルスジェットエピタキシ(pulsed jet epitaxy: PJE)とよんでいる⁷⁾。

PJEでは、いくつかの成長パラメータを変化させて成長実験を行っても、成長速度に理想的なself-limiting特性が観測される。第5図は、460°Cから550°Cの基板温度領域で、成長速度のTMGaパルス時間依存性を示したものである。広

第5図 成長速度のTMGaパルス時間依存性 (PJE).

第6図 成長速度のTMGa流量依存性, パラメータは, TMGaパルス時間

い成長温度領域で成長速度にself-limitingが観測される。基板温度が低いと成長速度が1分子層/サイクルに達する時間は長い, 基板温度の上昇とともに成長速度の立ち上がりが速くなり, 550°Cでは1秒以下のTMGaパルス時間で, ほぼ1分子層/サイクルに達する。

同様な1分子層/サイクルに飽和するself-limiting特性は, AsH₃のパルス時間やガス分圧依存性実験からも観測される。

第5図の成長速度のTMGaのパルス時間依存性実験でTMGa分圧を下げていくと1分子層/サイクルに達するTMGaパルス時間は長くなるが最終的には必ず1分子層/サイクルの成長速度を持つようになる。ところが, 成長速度のTMGa分圧依存性では, TMGaパルス時間が短い場合, 分圧をあげても必ずしも成長速度は1分子層/サイクルに飽和しない。第6図は, 成長速度が水素希

Surface reaction of TMGa

第7図 TMGa分子の表面反応過程

釈したTMGaの流量によりどのように変化するかを, TMGaのパルス時間をパラメータにして示したものである。流量の変化は, 反応管内のTMGa分圧変化に対応する。TMGaパルス時間が短い場合には, TMGa流量を増しても成長速度は1分子層/サイクル以下で飽和する。飽和膜厚は, TMGaパルス時間を長くするとともに1分子層/サイクルに近づきTMGaパルス時間が6秒ではほぼ1分子層/サイクルの成長速度に飽和するようになる。より長いパルス時間では, 成長速度の流量に対する立ち上がりは, より早くなるが飽和膜厚は1分子層/サイクルに留まったままである。

PJEにおけるself-limiting機構について考えてみよう。反応管内に導入されたTMGaは, 熱分解されることなく基板表面に達する。GaAs表面がAsで終端しており, その吸着サイトをAs*で表そう(第7図参照)。表面に吸着したTMGa分子(もしくはその一部分解したもの)は, 何らかの表面拡散の後, 最終的に再び表面から脱離する過程と表面構成原子と反応しより安定な状態になる過程(熱分解過程も含める)に分けて考えることができる。後者の安定状態(サイト)をGa*と記す。このGa*は, AsH₃(AsH, AsH₂, As)と容易に反応することによりGaAs分子を表面で形成することができる。Ga*は, 基板原子と比較的強く結合し安定状態を形成するため表面からの再離脱を考えないこととする。TMGa分子の表面からの脱離エネルギーE_{ds}は, 吸着サイトがGa*であるか, As*であるかにより異なった値をとる。前者のGa*サイトにたいするE_{ds}(Ga*)が後者のAs*サイトにたいするE_{ds}(As*)より小さく, 実効的にTMGa分子はGa*サイトには吸着されないと仮定する。この仮定のもとに, 成長速度を計算する。TMGa分子が表面吸着サイトに到達する速度

を r_{da} , TMGa 分子が表面反応により Ga^* 状態に変化する速度を r_{cs} とする. また, 表面の TMGa 濃度, Ga^* 濃度, As^* 濃度をそれぞれ n_{TMGa} , n_{Ga^*} , n_{As^*} と表せば, これらにたいする TMGa パルス時間中の速度方程式は, 以下のようになる.

$$\frac{dn_{TMGa}}{dt} = r_{ad}(1 - n_{TMGa} - n_{Ga^*}) - (r_{cs} + r_{ds})n_{TMGa} \quad (3)$$

$$\frac{dn_{Ga^*}}{dt} = r_{cs}n_{TMGa} \quad (4)$$

TMGa パルスが終了した後に表面に存在する未反応の TMGa 分子は, それぞれ As^* サイトに吸着しているとしても短時間で再離脱する. これは Iwai 等の行ったレーザー ALE の実験結果からも示されている¹⁴⁾. 以上の点から, ガス供給 1 サイクルで成長する膜厚 (成長速度) は, n_{Ga^*} として良い. 第 3 図に示した一連の実線は, (1) 式と上記の速度方程式 (3), (4) 式から計算されたもので実験データと良く一致させることができる.

Ga^* サイトへの TMGa 分子の吸着をも含めたより複雑な速度方程式を用いても解析が行われたが, Ga^* サイトにおける TMGa の脱離速度 r_{ds} (Ga^*) が, As^* サイトにおける脱離速度 r_{ds} (As^*) に比して 10^3 以上であれば, 実験結果を説明できることがわかっている.

この一連の比較から, 表面 TMGa 分子が反応して Ga^* 状態になる変換速度 r_{cs} の逆数である寿命 $\tau_{cs} = r_{cs}^{-1}$ の基板温度依存性を第 8 図に示す. プロットから GaAs (100) 面上の As^* サイトで TMGa が Ga^* 状態に変わる反応の活性化エネルギーとして 42 kcal/mol が得られる. 津田等は, ainitio 分子軌道法を用いて TMGa が GaAs (100)

面上で Ga-As ボンドを形成する際の活性化エネルギーを計算し, 44 kcal/mol を得た²⁶⁾. これは, 上記値と良く一致する.

第 6 図の成長速度の TMGa 分圧依存性も, (1) 式を仮定して速度方程式から得られる計算結果と良く一致する. 第 6 図の実線は, やはり計算カーブであり実験との一致は大変良い. これより, TMGa パルス時間が短い時の 1 分子層 / サイクルへの膜厚未飽和は, 吸着 TMGa が Ga^* に変わるのに 500 °C では第 6 図から約 1.4 秒要することがわかるが, 未反応の表面 TMGa は TMGa パルス終了後にただちに脱離して成長に寄与できないことが原因であることがわかる.

さて Ga^* サイトは具体的に如何なる状態であろうか? 現在, いくつかのモデルが提案され, 必ずしも明らかになっているわけではない. ここでは, 著者の考えを記すに留めよう.

500 °C で GaAs 成長を行った後, TMGa を吸着させた後, 水素気流中で降温し分析室に移動し XPS 測定を行ってみると, 結晶表面には炭素 C が観測されない¹⁵⁻¹⁸⁾. この実験結果は, Ga^* には炭素原子が含まれていないか, 試料が成長炉から分析室に搬送される間 (最短で約 2 分) に, 表面から脱離してしまうかのいずれかであることを示す. TMGa 供給パルス後のバージ時間を 120 秒まで延長しても成長速度に変化がないという実験結果から, Ga^* の搬送中の表面からの脱離は, 生じないと考えられる.

最近 Memmert 等は, 時間分解質量分析法を用いて TMGa を吸着させた後の GaAs (100) 面からの脱離ラジカルを測定した¹⁹⁾. その結果, 430 ~ 510 °C の基板温度領域で 2 種類の活性化エネルギーを持つメチル基の表面からの脱離を観測した. 彼等によれば, 一つは As-rich GaAs 表面からのメチル基の脱離であり, 今一つは $GaCH_3$ のメチル基の脱離であるという. いずれの脱離速度も 500 °C 付近では速く 10^2 秒⁻¹ かそれ以上である. つまり, 成長温度付近では, 10 ms 以下でメチル基は表面から脱離することになる.

第 9 図は, GaAs (100) 面に吸着した TMGa 分子が吸着し表面反応により Ga 原子に変化して行く過程にたいして, 現在著者が考えているポテンシャル図である. 状態 I は TMGa が分子の形で吸着している物理吸着に近い状態, 状態 II は TMGa

第 8 図 分解の時定数のアウレニウスプロット

第9図 GaAs(100) 面におけるTMGaの反応ポテンシャル

第10図 ALE成長GaAsのフォトルミネッセンススペクトル

が表面 As^* と反応して Ga-As ボンドが形成された状態でおメチル基を残している状態、状態Ⅲはメチル基が完全に取れて Ga 原子になっている状態を表す。状態Ⅱから状態Ⅲへは、短時間で遷移する。Ga* は状態Ⅲを表す。基板温度が高いと状態Ⅱからの脱離が考えられるが、実際多くの実験から $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ 、 GaCH_3 の脱離が観測されている。

3. 炭素不純物の低減化¹¹⁾

有機金属原料を用いる原子層エピタキシで成長させた GaAs 結晶では、残留不純物として炭素原子が支配的である。炭素は GaAs 中で As 格子を置換することにより、浅いアクセプタ単位を形成し p 型不純物となる。不純物低減化を図らない通常の成長条件で ALE 成長した GaAs は 10^{18} cm^{-3} 以上の正孔濃度をもつ p⁺ 型結晶であり、第10図の B で示されるようなフォトルミネッセンス・スペクトルを示す。830 nm 付近の広い半値幅をもつ

第11図 正孔濃度のTMGaパルス時間依存性

ペクトルは、炭素アクセプタに關与した発光によるものである。

炭素の GaAs 中への混入を低減するために、ALE 成長条件と炭素濃度との關連が研究された。第11図は、TMGa のパルス時間の変化に対する正孔濃度依存性を示したものである。TMGa パルス時間の減少とともに正孔濃度が急速に減少していくのが観測される。同様な傾向は、TMGa の分圧依存性にたいしても観測される。一方、 AsH_3 パルス時間もしくはガス分圧を上げていくと、正孔濃度の減少が観測される。

炭素の結晶中への取り込みは、表面に吸着したメチル基等の炭化水素の炭素原子と表面 As 原子の交換反応によると考えられる。また、TMGa パルス後の H_2 パージパルスの時間を大きく変化させても炭素アクセプタ濃度に全く変化が認められないことから、炭素の取り込みは TMGa パルス時間中に生じていることがわかる。 AsH_3 の供給時間、分圧を増すことによる炭素濃度の減少は、 AsH_3 が分解して発生するラジカルが、表面から炭化水素を除去するためである。

ALE で高純度 GaAs 結晶を得るためには、成長表面が Ga 原子で覆われている時間をできるだけ短かくし、素早く As 原子で覆うことが重要である。PJE では、高濃度の TMGa を短いパルスで送り込み、かつ GaAs 基板を高温にすることにより TMGa を成長表面で素早く反応させる条件で 1 分子層 / サイクルの成長速度を達成することが可能である。

第10図のスペクトル A は、以上のような考察から得られた成長条件で成長した GaAs のスペクトル

ルである。バンド端エネルギー付近に、浅い準位に関与した束縛エキシトン等による鋭い発光線が観測されるのみで、炭素アクセプターに関与した発光は、観測されない。試料はn型で、電子濃度 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $8.3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (いずれも 77 K) と高純度であった。

4. 選択成長，膜厚均一性²⁰⁾

ALEでは、成長が二次元的に進むことから理想的な選択成長が可能になる。第12図は、 SiO_2 マスクと GaAs 結晶の界面付近の膜厚分布である。MOVPE 結晶では、マスク端で成長速度の変化やファセット成長が観測されるが、ALE 結晶では、マスク端から完全に平坦な成長が行われ、マスク上にも何らの堆積も生じない。 SiO_2 マスクで囲まれた幅 $1 \mu\text{m}$ 以下の狭いストライプ中にも平坦な成長が行われている。

第12図 SiO_2 マスク付近の GaAs 膜厚分布

第13図 2 インチ GaAs 基板上の GaAs エピタキシャル膜厚分布

ALEでは極めて均一な膜厚分布を持った結晶が容易に成長できる。第13図は、2 インチ径の基板に ALE で GaAs 成長を行った時の膜厚分布である。MOVPE などで均一性を上げるために行われる基板の回転等は全く行っていない。基板の縁を除き膜厚は高い面内均一性を持ち、膜厚変化は、膜厚測定誤差内であった。図中に、同じ反応管を用いて減圧 MOVPE により成長した GaAs 結晶の膜厚分布を示したが、成長条件の最適化や基板回転を行っていないために、その膜厚分布は良くない。

5. 他の III-V 族結晶の ALE^{21, 22)}

GaAs 以外のいくつかの III-V 結晶にたいしても ALE が成功している。第14図は、そのうち GaAs, InAs, GaP の成長速度の基板温度依存性である。なお、これらの成長では、Ga, In 原料にはそれぞれ TMGa, TMIIn を、As, P 原料にはそれぞれ AsH_3 , PH_3 を用いている。いずれの結晶に於いても 1 分子層/サイクルに飽和する特性が広い温度領域で達成されている。InAs, GaP 結晶の ALE 成長機構についても詳しく検討されたが、ほぼ GaAs の場合と同じ機構により説明されることが明らかとなった。なお基板温度を上げて行くと成長速度は 1 分子層/サイクルから外れ減少して行くのが観測されるが、これは TMGa, TMIIn 分子さらには $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}$, CH_3Ga 等の成長表面からの脱離速度の増大によるものである。

一方、InP や AlAs の場合、我々の実験では、成長速度の飽和値が 1 分子層/サイクルではなく、前者では約 0.5 分子層/サイクル、後者では 2 分子層/サイクル (いずれも (100) 基板上) であるという結果が得られた。ただし、これらの成長速度飽和値は、研究機関によって必ずしも一致していないのが現状である。成長速度の飽和値は、いくつかの要因で決まり必ずしも明確になっていないが、結晶表面の原子配列は重要な要因のひとつであろう。たとえば、GaAs 上の Al 堆積時の AES 測定から、Al 原子は GaAs (AlAs) 格子の面内密度換算でちょうど 2 原子層分に達するまでは二次元的な成長をするが、それ以上の Al 堆積では島状成長が開始することが明らかになっている²³⁾。また理論計算から、GaAs (100) 面上の Al 原子は、ちょうど 2 原子層分の安定原子配列が可能である

第14図 GaP, InAs, GaAsの成長速度の飽和値の基板温度依存性

ことが報告されている²⁴⁾。このような二次元的な原子配列をとって終端しているAl層の上に、原料分子TMAIが来て有効に表面に吸着、分解することにより更なるAl原子を表面に供給する過程が、As終端面の上の同様な過程にくらべ遅いとすればAlAs ALEで観測されたAlAsの2分子層/サイクルが説明できる。

6. ヘテロ結晶成長²⁵⁾

一般にヘテロエピタキシャルのALEは、これまで述べてきたホモエピタキシャルのALEにくらべ複雑な成長過程を考える必要がある。化合物A'B'の上に化合物ABを成長させる際、ABの最初の1原子層をALE成長させる過程は、AB上に成長させる過程とは異なる。また格子定数の違いによる界面ストレスは、エピタキシャルの成長様式に強い影響を与え、時にはALE成長のself-limiting特性をも破綻させる。

歪み超格子をALEにより作製することにより、界面ストレスの成長過程に及ぼす影響を知ることが出来るだけでなく、ALEの可能性をも明らかにすることが出来る。ここでは、これまで述べてきたPJEにより $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 歪み超格子をGaAs基板上に成長させた結果を述べる。

第14図に示したように、GaAsとGaPはほぼ同じ基板温度で良好なself-limiting特性を有する。超格子作製の成長条件の詳細は紙面の関係で割愛するが、そのポイントは、GaAsとGaPの成長条件を基礎にして、結晶表面がP原子で終端している時にはほぼGaPの成長条件でTMGaを供給し、結局表面がAsで終端している時にはほぼGaAs成長の条件でTMGaを表面に供給することである。

33.3-26

第15図 $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1$ 歪超格子の成長速度のTMGaパルス時間依存性

第16図 $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 歪超格子の1周期毎の膜厚

第15図は、単原子層超格子 $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1$ の成長で、 AsH_3 パルス供給後のTMGaパルスのパルス時間を変化させた場合の成長速度の変化を示す。図では $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1$ 一周期の層厚を成長速度の単位としている。成長速度が1層/サイクルに飽和し、良好なself-limiting特性が得られている。 PH_3 パルス後のTMGaパルスの時間変化に対する成長速度変化も、同様なself-limiting特性が得られる。

数々の $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 歪み超格子を作製しその1周期あたりの成長膜厚を計算値と比較したものを第16図に示す。実験と計算との一致は、膜厚の測定誤差内で良い。

超格子の構造解析をX線回折とラマン散乱分光を用いて行くと、期待通りの良好な超格子構造を

第17図 $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 歪超格子のX線回折スペクトル。

持っていることがわかる。第17図は $m=n=1, 2, 3$ の試料に対して行ったX線ロックアップカーブであるが、超格子周期に対応する回折ピークが、期待される回折角と回折強度で観測される。またラマン分光からは、超格子の周期構造によるk空間のフォノンスペクトルの分散カーブの折り返しに対応するフォノンスペクトルが $m=n=1$ の超格子をも含めて予想通りの波数（エネルギー）位置に観測される。

現在 $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 超格子結晶の物性評価が進んでおり、いくつかの興味ある新しい物性が観測されている。特に単原子層超格子 $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1$ は、人工物質ともいえるべきものでその物性解明は、大変興味あるところである。

7. おわりに

有機金属をⅢ族原料としてハイドライドをⅤ族原料として用いるALEについて、GaAs成長に対する筆者らの実験結果を中心に述べてきた。未だ幾つかの実験結果には不一致があり、また成長過程の解釈も確定したものではない。これらについては、今後の研究に期待したい。

ALEは、完全に単原子層単位で成長膜厚を制御するという本来の特徴の他に、低温成長、選択成長、高均一成膜、原子層ドーピング、高濃度ドーピング等多くの優れた特徴を持っている。近い将来、ALEの特徴を活かすプロセス技術として実用化されていくであろう。

Ⅲ-Ⅴ族結晶に対するホモエピタキシャルのALEは、技術的にはかなりの進歩を見ている。一方、ヘテロ系のALE技術は、前節で述べたようなGaAs/GaP系など一部のヘテロ系を除き、未だ幾つかの技術課題を残している。しかしながら、ALEが本当にその実力を発揮できるのはこのヘテロ系の成長であり、ALE技術の開発をよりヘテロ界面の制御に集中していく必要がある。特に人工物質ともいえるべき単原子層超格子の成長は、新しい材料分野を開く鍵であり、またALE技術がその真価を発揮できる分野でもある。

本稿は、(株)富士通研究所の児玉邦彦、佐久間芳樹、大塚信幸各研究員と著者の共同研究によるところが大きい。また、常に励ましを頂いている同研究所の大槻修部門長代理に心より感謝致します。

文 献

- 1) T. Suntola and M.J. Antson: U.S. Patent No. 4, 058, 430 (1977).
- 2) T. Suntola, A. Pakkala and S. Lindfors: U.S. Patent No. 4, 413, 033 (1983).
- 3) 西澤潤一, 阿部仁志, 倉林徹: 電子通信学会半導体トランジスタ研究会資料SSD 84-55, pp. 73 (1984); J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. **132**, 1197 (1985).
- 4) 西澤潤一, 倉林徹: 日本結晶学会誌 **28**, 133 (1986).
- 5) S.M. Bedair, M.A. Tischler, T. Katsuyama and N.A. ElMasry: Appl. Phys. Lett. **47**, 51 (1985).
- 6) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **49**, 785 (1986).
- 7) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama: Appl. Phys. Lett. **53**, 1509 (1988).
- 8) A. Usui and H. Sunakawa: Japan. J. Appl. Phys. **24**, L962 (1985).
- 9) 関 寿, 瀬瀬明伯, 中井英雄, 三枝明彦: 第90回結晶工学分科会研究会, JSAP Catalog Number: AP 882202, pp. 59 (1988).
- 10) 碓井彰, 砂川晴夫, 加藤芳健: 応用物理 **59**, 41 (1990).
- 11) K. Mochizuki, M. Ozeki, K. Kodama and N.

- Ohtsuka: J. Crystal Growth **93**, 557 (1988).
- 12) A. Redondo, Y. Zeiri and W.A. Goddard: J. Vac. Sci. Technol. **B2**, 550 (1984).
 - 13) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama: J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 184 (1987).
 - 14) S. Iwai, A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Heraklion, Greece, Int. Conf. Ser. No. 91*, pp. 191 (1987).
 - 15) K. Kodama, M. Ozeki, K. Mochizuki and N. Ohtsuka: Appl. Phys. Lett. **54**, 656 (1989).
 - 16) H. Ishii, H. Ohno, K. Matsuzaki and H. Hasegawa: J. Crystal Growth **95**, 132 (1989).
 - 17) M.L. Yu, U. Memmert and T.F. Keuch: Appl. Phys. Lett. **54**, 656 (1989).
 - 18) B. Maa and P.D. Dapkus: J. Crystal Growth, to be published.
 - 19) U. Memmert and M.L. Yu: Appl. Phys. Lett. **56**, 1883 (1990).
 - 20) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama: Thin Solic Films **174**, 63 (1989).
 - 21) Y. Sakuma, K. Kodama and M. Ozeki: Appl. Phys. Lett. **56**, 827 (1990).
 - 22) Y. Sakuma, K. Kodama and M. Ozeki: Japan. J. Appl. Phys. **27**, L2189 (1988).
 - 23) G. Landgren, S.P. Svensson and T.G. Anderson: Surface Sci. **122**, 55 (1982).
 - 24) J.C. Duran, G. Patero and F. Flores: Phys. Rev. **B 34**, 2389 (1986).
 - 25) M. Ozeki, K. Kodama, Y. Sakuma, N. Ohtsuka and T. Takanohashi: J. Vac. Sci. and Technol. B. Vol. **8**, No. 4 (July/Aug.) (1990).
 - 26) M. Tsuda, S. Oikawa and M. Morishita: J. Crystal Growth **99**, 545 (1990).