レーザMOVPE法によるGaAsの 単原子層制御成長

岩井 荘八** 青柳 克信**

Atomic Layer Epitaxy of GaAs by Laser MOVPE / Sohachi IWAI and Yoshinobu AOYAGI

Key words: gallium arsenide, laser MOVPE, triethylgallium, photoassisted decomposition, atomic layer epitaxy, laser scanning, patterned growth

1. はじめに

量子効果を利用した半導体デバイスの開発に伴い、1原子層単位の膜厚制御性を持つ化合物半導体の成長技術が要求されるようになってきた。分子線エビタキシー(MBE)法、および有機金属エビタキシー(MOVPE)法の開発によって、原子層レベルでの膜厚制御が可能になっている。しかし、連続的に成長させる方法では原子層単位の成長を行うには原料供給量、成長時間、温度等の成長パラメータを厳密に制御する必要がある。

一方、結晶成長が1原子層単位で自動的に停止する機構を含んだ成長法として、単原子層制御成長法(ALE: Atomic Layer Epitaxy)が提案された¹⁾²⁾。ALE法では、1サイクルごとに1原子層を堆積させるもので、成長パラメータの厳密な制御を必要とせず1原子層単位での膜厚制御が可能な成長法として注目されている。我々は従来からMOVPE法にAr⁺レーザを用いて結晶成長を行ってきたが³⁾、本稿ではMOVPE法とレーザ照射を組み合わせたALE(レーザALE法)を中心に紹介する。

2. ALE法

ALE法では基板上での原料原子あるいは分子の堆積を1原子層で自動的に停止する機構が必要で、それを実現するために原料および成長条件の選定が重要である。化合物半導体をALE法成長させる場合、原料ガスを交互に供給する方法が用いられている。基板表

面が原料分子の吸着によって1分子層覆われた後、その上の吸着が無ければ表面の吸着は1分子層のみで停止する。続いて他方の原料ガスが供給されると吸着した分子と反応して1分子層の結晶が形成される。塩素基をもつGa原料等を用いてALEが実現されている⁴⁾。

MOVPE法でGaAsを成長させる場合、一般にはアルキルGaとアルシン(AsH₃)が用いられている。アルシンはGa面上でAsに容易に分解すること、およびAsの蒸気圧が高いためにAs単原子層が形成される。しかしGa原料としてのトリメチルガリウム(TMG)あるいはトリエチルガリウム(TEG)を用いた場合、吸着した有機GaがAsおよびGa上でも熱分解するためにAs面上でGa1原子層のみの堆積で停止させるのは困難である。また、分子サイズが格子間隔に比較して大きい場合には1原子層以下になる。このように原料の1分子層吸着が不可能な場合、結晶表面の原子種に対する選択的な吸着あるいは分解反応の利用が提案されている。

例えば、脱離速度の違いを利用するもので、As面に吸着したTMGは脱離速度が遅いために基板からの熱吸収によってGaに分解するが、Ga面上でのTMGは脱離速度が速いために熱分解できない。気相中での分解を抑え、表面での選択吸着を利用してAs面上のGaの堆積を自動的に1原子層で停止させるものである⁵⁾。

他の一つは、分解速度の違いを利用するものである。As面上での有機Gaの分解速度は大きく、Ga面上では分解しなければ、As面上でのGaの堆積を自動的に1原子層で停止させることが出来る。我々は、

* 原稿受付 平成2年4月28日

** 理化学研究所(和光市広沢2-1)

図1 レーザ MOVPE 法. レーザビームの走査によるパターン化成長

アルゴンイオンレーザの光を結晶表面に照射して有機 Ga の分解が As 面上でのみ選択的に促進されることを見だし、GaAs の ALE 成長を実現した⁶⁾。

3. レーザ ALE 法

レーザ ALE 法によって GaAs を成長させる場合、図1に示すように水素をキャリアガスとしてアルシン (AsH_3) と TEG とを1s間ずつ交互に基板上に導入する。また、原料ガスの混合を防ぐために1s間のバース時間を置いている。従って1サイクル4sで成長を行っている。反応炉の動作圧力は100 mbar、全ガスの流量は2800 sccmで行った。ガスのノズルと基板とを接近させることによって基板上でのガスの置換を速くしている。 Ar^+ レーザ (波長514.5 nm) の光はシャッターの開閉によって TEG の供給パルスと同期して基板に照射される。また、レーザビームをミラーで走査してパターン化結晶成長を行った。

4. 成長速度の温度依存性

レーザ照射の無い場合、成長速度は図2に示すように基板温度の低下に伴って単調に減少し、350°C 近傍では非常に小さい。しかし、レーザ照射によって成長速度は増加し、340~370°C の範囲で一定値を持つ。1サイクル当たりの成長速度は GaAs (100) 面上における GaAs 1分子層の厚み (2.83 Å) に等しい。このようにレーザ照射によってある温度範囲で ALE が実現される。しかし高温領域では光反応以上に熱による TEG の分解が増加するために成長速度は温度と共に増大し選択成長は見えなくなる。一方 340°C 以下の低温領域では成長速度が急激に減少する。

図3(a)は350°Cの基板上に1500回の成長サイクル数で成長させた GaAs 結晶の表面写真を示す。こ

TEG 供給量 = 5×10^{-7} mol/サイクル

AsH_3 供給量 = 3×10^{-5} mol/サイクル

図2 基板温度に対する成長速度

(a) GaAs の成長表面の写真, (b) 成長層の断面 (実線), およびレーザの強度分布 (点線)

図3

の写真において楕円状の平坦な領域が光照射によって選択的に結晶成長した部分である。レーザ光は、図3(b)の点線で示すように、一般にガウス型の光強度分布を持っているが、成長した結晶表面は実線で示したように平坦な面が得られる。これは成長速度がレーザ強度に依存していないことを示している。

5. レーザ ALE の成長機構

レーザパルスと TEG と同期させた場合には結晶成長が観測されたが、 AsH_3 のパルスと同期させた場合や、TEG の直前にレーザを照射した場合には成長が起らないことから、レーザ照射による残存の熱効果では TEG の分解は起きていない。また、レーザ照射

図4 レーザ ALE の成長モデル

は TEG の分解を促進しているが AsH_3 の分解には寄与しない。YAG レーザ (波長 $1.06 \mu\text{m}$) の赤外光を照射した場合には、基板温度の上昇によって TEG の熱分解が促進されるが成長速度の飽和は観測されない。従って、ALE の実現には熱効果以外に光効果による TEG の分解が重要であると考えられる。

我々は実験結果を説明するために図4に示ような成長モデルを提案した⁷⁾。基板上へ TEG を供給すると As 面あるいは Ga 面に有機 Ga が吸着する。光を照射しない場合には 350°C の基板温度では有機 Ga は分解されることなく時定数 τ_{ds} で脱離していく。光が照射された場合、As 面上での有機 Ga の分解時定数 τ_{As} は著しく短くなるが、Ga 面上の τ_{Ga} の値は小さく光照射によって変化しないと考えられる。従って、As 面上での有機 Ga が光照射によって Ga に分解して As 面をすべて覆ってしまうと Ga に吸着した有機 Ga は分解しないために Ga の堆積は1原子層で自動的に停止する。実際に、As 面上の TEG はレーザー照射によって分解速度が急激に増大することが、MOMBE での高速反射電子線回折 (RHEED) の観測から明らかになっている⁸⁾。

6. TEG の表面被覆率

TEG の供給量に対する成長速度の変化をレーザー強度が 120 W/cm^2 、および AsH_3 の供給量が $3 \times 10^{-5} \text{ mol/サイクル}$ の場合に測定した。図5の曲線 (a) は TEG の供給パルス直後にレーザー光を照射した場合の成長速度を示したものである。TEG パルスからのレーザーパルスの遅延時間に対する成長速度の関係から基板に吸着した TEG 等の有機 Ga の脱離定数を測定することができる⁹⁾。この時定数は約 0.6 s と求められたことから、TEG パルス直後では脱離する量を見捨てる事が出来るために、TEG パルス直後の照射による膜厚は基板表面に吸着した有機 Ga の割合に対応している。曲線 (a) において1サイクル当たりの

(a) TEG 供給直後にレーザー照射, (b) TEG 供給と同時にレーザー照射

AsH_3 供給量 $= 3 \times 10^{-5} \text{ mol/サイクル}$

図5 TEG 供給量に対する成長速度

成長速度が1分子層の厚みより小さいことは有機 Ga の表面被覆率が1分子層以下を意味している。この被覆率は供給量に比例して増加し、1分子層に近づくことを示している。このように分子サイズからくる立体障害の影響もなく1分子層に近い被覆率が実現されることから、吸着した TEG はエチル基が1個あるいは2個失われている可能性がある。

レーザー光を TEG の供給と同時に照射した場合、図5の曲線 (b) で示したように TEG の供給量が $1 \times 10^{-7} \text{ mol/サイクル}$ 以上で成長速度は飽和し、その値は1サイクル当たり1分子層の厚みに等しい。TEG の供給量を1けた以上増加させても成長速度は一定値に保たれている。曲線 (a) と (b) とを比較することによって有機 Ga の被覆率が1分子層以下にもかかわらず TEG の供給量が $1 \times 10^{-7} \text{ mol/サイクル}$ 以上でも ALE が実現されていることが分かる。従って、As 表面が有機 Ga によって完全に覆われなくても光照射のもとで TEG を連続して供給することによって有機 Ga の光分解が As 面上で次々に起こり、Ga 原子によって As 表面が覆われて行くと考えられる。そして As 面が Ga で覆われてしまうと Ga 上の有機 Ga は光照射されても分解しないために1原子層以上の堆積は起きないことを示している。

7. レーザ ALE によるパターン化成長

結晶成長時に光を照射することによって成長速度、組成、不純物の制御および結晶性の改善等が報告されている¹⁰⁾。更に、レーザー MOVPE 法はパターンの投影あるいは描画によって直接選択成長を行うことが出来るために基板上に SiO_2 等のマスクを必要としな

TEG 供給量 = 5×10^{-7} mol/サイクル

AsH₃ 供給量 = 3×10^{-5} mol/サイクル

図6 レーザ強度に対する成長速度

図7 レーザ走査による線条パターンの写真

い。従って、フォトエッチングの工程を簡略化できる。最近、エキシマレーザーの紫外光を使って原料ガスを分解する方法を用いて結晶成長および金属薄膜等の選択成長が盛んに行われている¹¹⁾。しかしながら、従来のレーザー MOVPE 法では成長速度が光強度に依存するために、均一な膜厚をもつ選択成長は困難であった。一方、ここで述べたレーザー ALE 法では成長速度がレーザー強度によらず一定であるために、レーザーの強度分布およびレーザービームの走査速度の変化にかかわらず均一な膜厚を持つ選択成長が期待できる。

光強度の低い場合にはレーザーの強度分布に対応した膜厚分布を持ち、その中央部の厚みは図6に示すように光強度にほぼ比例して増加する。しかしながら約 60 W/cm² の光強度以上では中心近傍の成長表面は平坦になり、成長膜厚は一樣になる。レーザー強度依存性は n 型、p 型基板とも同じであり、AlAs 基板上でも同様の結果が得られている。このように ALE が達成されるレーザー強度は基板の種類に依存しないことは平坦なヘテロ接合の選択成長にも都合が良い。

図7は長さ約 4 mm、幅約 0.1 mm の線条パターンの表面写真を示したもので、膜厚は 0.42 μm である。この場合、基板表面でのレーザー強度は約 130 W/cm²、走査周波数は 20 Hz で行った。図7の写真から

図8 走査周波数に対する成長速度

cm²、走査周波数は 20 Hz で行った。図7の写真から明らかなように、膜厚が均一で表面の平坦な線条パターンが得られた。この成長では TEG を供給している 1 s 間にレーザービームを基板上で 20 回走査するものであるが、Ga の堆積に自動停止機構が含まれているために成長層の膜厚は 1 サイクル当たりの走査回数によらず一定である。

走査周波数を増加した場合、1 サイクル当たりの全光量は一定でも各点での瞬間的照射時間は減少する。図8に示すように走査周波数が 30 Hz 程度から成長速度は 1 分子層/サイクルの値より緩やかに減少する。選択成長した線の長さは約 3 mm であるから 30 Hz での走査速度は約 9 cm/s になる。レーザーのスポット径は線の幅から約 0.1 mm と推定されるので各点での瞬間的な照射時間が 1 ms 程度以下になると有機 Ga の分解が減少してくることを示している。このように、基板上での有機金属の分解速度が比較的遅いのは光の効果以外に熱的な寄与も含まれていることが指摘されている¹²⁾。

この結果からレーザー ALE を用いたパターン化成長においては、走査速度がある程度変動していても成長層の膜厚は変化しないことを示している。更に、2 本の線が交差するようなパターンの場合でも TEG の供給の間に走査することによって一樣な膜厚を持つパターン化成長が得られている¹³⁾。

8. ま と め

As 面上に吸着した有機 Ga がレーザー照射によって分解し、Ga 面上では分解しないという選択分解反応によって Ga の堆積を 1 原子層で自動的に停止させる機構を利用して理想的な ALE が実現できた。このレーザー ALE を用いた選択成長ではレーザーの強度分布および走査速度の変動にかかわらず膜厚の均一なパ

ターン化結晶成長が得られた。

参 考 文 献

- 1) T. Suntola: Atomic Layer Epitaxy, Ext. Abstr. 16th Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe, (1984) 647.
- 2) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: Molecular Layer Epitaxy, Electrochem. Soc., **139**, (1985) 1197.
- 3) Y. Aoyagi, S. Masuda, S. Namba and A. Doi: Laser Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition Crystal Growth in GaAs, Appl. Phys. Lett., **47**, (1986) 95.
- 4) A. Usui and H. Sunakawa: GaAs Atomic Layer Epitaxy by Hydride VPE, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, (1986) L 212.
- 5) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama: New Approach to the Atomic Layer Epitaxy of GaAs Using a Fast Gas Stream, Appl. Phys. Lett., **53**, (1988) 1509.
- 6) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Stepwise Monolayer Growth of GaAs by Switched Laser Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Appl. Phys. Lett., **49**, (1986) 785.
- 7) T. Meguro, T. Suzuki, K. Ozaki, Y. Okano, A. Hirata, Y. Yamamoto, S. Iwai, Y. Aoyagi and S. Namba: Surface Processes in Laser-atomic Layer Epitaxy (Laser-ALE) of GaAs, J. Cryst. Growth, **93**, (1988) 193.
- 8) K. Nagata, Y. Iimura, Y. Aoyagi and S. Namba: Photo-assisted Chemical Beam Epitaxy of GaAs, J. Cryst. Growth, **95**, (1989) 142.
- 9) S. Iwai, A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Monolayer Growth of GaAs by Switched Laser MOVPE, Proc. Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Greece, (1987) 191.
- 10) Y. Ban, M. Takechi, M. Ishizaki, H. Murata and H. Kukimoto: Laser-irradiation Effects on the Incorporation of Impurities in GaAs during MOVPE Growth, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, (1986) L 967.
- 11) V. M. Donnelly and J. A. McCaulley: Selected Area Growth of GaAs by Laser-induced Pyrolysis of Adsorbed Triethylgallium, Appl. Phys. Lett., **54**, (1989) 2458.
- 12) H. Sugiura, T. Yamada and R. Iga: Mechanism of GaAs Selective Growth in Ar⁺ Laser-assisted Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, (1990) L 1.
- 13) S. Iwai, T. Meguro, Y. Aoyagi and S. Namba: Patterned Crystal Growth of GaAs by Laser Assisted Atomic Layer Epitaxy, MRS Symp. Proc., **129**, (1989) 171.

89年のロボット生産額、急増大

日本産業用ロボット工業会は、89年(1~12月)のロボットマニピュレータと応用システムの受注、生産、出荷統計をまとめた。

それによると人手不足の追い風をうけて、生産台数は前年比20.0%増の6万7104台、金額で同19.0%増の4376億円と大きく伸びた。これにより今年度は5000億円(前年比14.3%増)の大会に達するようである。

また、受注は台数で前年比18.8%増、金額で同13.1%増である。出荷は台数で22.2%増、金額で22.0%増となり、いずれも過去最高となった。とくに出荷のうち、輸出金額が同34.6%増と大幅アップを記録したのが注目される。

出荷の国内需要分野別内訳では、トップが自動車の879億円(前年比6.5%増)、次いで電気機械790億円(同11.0%増)、ラジオ、テレビ、通信装置373億円(同14.8%増)、プラスチック製品223億円(同21.0%増)となり、5番目に入った電子計算機が同12.8倍の193億円と急成長した。製造業全体では3579億円(同19.8%増)である。

89年(1~12月)の産業用ロボットの受注・生産・出荷実績

	受 注	生 産	出 荷	うち輸出
台 数(台)	68 866	67 104	70 449	11 920
(前年比伸び率)	(18.8%)	(20.0%)	(22.2%)	(21.2%)
金 額(百万円)	460 600	437 613	465 930	101 183
(前年比伸び率)	(13.1%)	(19.0%)	(22.0%)	(34.6%)

※ロボットマニピュレータおよび応用システムを含む

用途別内訳では、マウンティングが1048億円(同32.3%増)とトップで、以下、スポット溶接487億円(同16.8%増)、アーク溶接461億円(同44.9%増)、インサート446億円(同7.9倍)、一般組立342億円(同2.9倍)などとなっている。

一方、システム受注金額は全体の57.5%となっており、今後着実に増加する方向にある。またタイプ別では、知能ロボットの生産金額が全体の16%に達しており、95年には30%になると予測されている。

(服部 敏夫)