MBE 法, MOCVD 法による III-V 族化合物半導体の結晶成長

堀 越 佳 治

NTT 基礎研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

(1989 年 7 月 13 日 受理)

Growth of III-V Compound Semiconductors by MBE and MOCVD

Yoshiji HORIKOSHI

NTT Basic Research Laboratories
Musashino-shi, Tokyo 180

(Received July 13, 1989)

III-V 族化合物半導体の成長を念頭におき, MBE 法 MOCVD 法の, この 10 年間にわたるきわめて広範な発展の中で, 特に表面物理化学に密接に関係し, かつ近年の進展が著しい原子層制御成長技術に焦点を合わせ, その概略を述べる。この技術は, 単原子層の厚さの精度で成長層厚を制御し, かつ原子レベルで平坦な成長面, ヘテロ接合界面を得ることを目標としており, エピタキシャル成長法としては究極の技術と言える。その代表例として, 成長中断法, ALE 法, MEE 法等について, 成長プロセスの観察法も含めやや詳細に述べる。これらの方法のもう一つの特徴は, 従来の化合物半導体のエピタキシャル成長プロセスが, それぞれ素過程に分解されていることである。このため, これらの方法は各種エピタキシャル成長法における成長機構を解明する上でも大いに役立っている。本文ではこれまでの成長機構に関する理解の進展をまじえながら解説する。

1. はじめに

MBE 法 (Molecular Beam Epitaxy, 分子線法)¹⁾, MOCVD 法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, 有機金属熱分解気相法)²⁾ は共に極薄膜結晶成長技術として脚光を浴びている。これら 2 つの成長法では, 成長は表面近傍での局所的な熱平衡条件のみを満足させながら進行する。この意味で MBE 法, MOCVD 法は極めて似かよった技術であり, 原料系も含めた成長系全体での平衡関係を成長原理とする LPE 法 (Liquid Phase Epitaxy, 液相法) や VPE 法 (Vapor Phase Epitaxy, 気相法) と対照的である。さらに近年では MBE 法の原料として従来の金属材料ではなく, 水素化合物や有機金属を用いるいわゆるガスソース MBE 法³⁾ も開発され, MBE 法と MOCVD 法との差はますます縮まりつつある。

MBE 法, MOCVD 法は共に 1960 年代後半に本格的な研究が始まった比較的若い技術であるが, 特にここ 10 年間の進展には目覚ましいものがある。主なものを列挙す

ると

- i) 研究対象材料の拡大: III-V 族化合物半導体中心から III-V, II-IV, IV-VI, VI (Si, Ge) など多くの半導体材料, および金属, 絶縁体まで
- ii) 構造の拡張: 格子整合系中心から, 不整合系, 歪超格子系への拡大 (InGaAs/GaAs, Ge-Si, GaAs/Si etc.), さらに水平形超格子への拡大
- iii) 実用的量産装置の開発: MBE 法, MOCVD 法共に高いスループットを求めて装置開発が進展, 実用的市販デバイスの出現
- iv) 成長機構解明の進展: MBE 法に関しては RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction, 反射形高エネルギー電子回折) による成長機構の解明, MOCVD 法では原料ガス分解プロセスの解明の進展, MBE 法, MOCVD 法の両方に应用可能な光学的表面モニター技術, RDS (Reflectance-Difference Spectroscopy, 反射率差分分光法) の開発
- v) 超微細構造成長技術の進展: ALE (Atomic Layer Epitaxy, 原子層エピタキシー) に代表される原子層

制御成長技術、原子層ドーピング技術の開発、水平形超格子の製作技術の進展

これらの項目は現在も発展途上の技術であり、将来に期待のもてる分野である。MBE法、MOCVD 法そのものに関してはすでにすぐれた解説文献が多数出版されているので^{4,5,6)}、本報ではこれをくり返すことを避け、上記の項目のうち表面物理化学に密接に関係し、かつ近年の進展が特に著しい ALE に代表される原子層制御成長技術を中心に、成長機構に関する理解の進展をまじえながら解説する。この技術は成長膜厚の制御や添加不純物の分布の制御を1原子層の精度で行い、かつ成長表面を原子レベルで平坦にしようとするもので、実現すればこれらの材料を用いた各種デバイスの性能向上に役立つばかりでなく、例えば電子波の干渉効果を用いた新しいデバイスの開発に不可欠である。以下ではⅢ-V 族化合物半導体のうち、この分野で特に研究が進展している GaAs 基板上への GaAs-AlGaAs の成長を中心に話をすすめる。

2. MBE 法における原子層レベルの成長制御

MBE 法では、成長速度を遅くできること ($\sim 1\text{\AA}/\text{s}$)、成長温度を低くできること (GaAs: $\sim 500^\circ\text{C}$)、成長開始・停止を瞬時にできること ($< 0.1\text{ s}$)、等がその特徴として従来から認識されており、このために単原子層厚の膜厚制御が可能であると考えられて来た。このような考えは実際に数原子層厚の周期を持つ AlAs-GaAs 超格子の製作によって実証された^{7,8)}。しかしこれは成長速度が遅いことを直接利用した結果であり、もっと正確な意味での原子層制御性が示されたのは、RHEED の回折ビーム強度の成長に伴う振動が発見されてからである^{9,10)}。RHEED の各ビームの強度は成長中顕著な振動を示す。GaAs 成長における直接反射ビーム (specular beam) 強度振動の一例を図1に示す。この振動は、当初不純物と

して添加した Sn 原子の表面蓄積によるものと考えられたが⁹⁾、その後のいろいろな実験から、この振動が成長表面の凹凸の程度が成長に伴って周期的に変化することによって生じており、周期は丁度単原子層成長に対応することが明らかにされた¹⁰⁾。

図のような振動は次のように説明される。MBE 法では成長中に Ga と As₄ (または As₂) が同時に成長表面に供給される。表面に到着した Ga 原子は基板温度や As 供給量によって決定される、ある有限な時間 $\tau(\text{s})$ だけ表面を自由に migrate し、その間に表面に存在する有効な step や kink (密度 $N_{\text{sk}}/\text{cm}^2$) に吸収されて成長が進行する。表面 Ga 原子の拡散係数を D_s とすると、 N_{sk} が $(D_s\tau)^{-1}$ に比べて著しく小さい場合、表面の Ga 原子の多くはその限られた寿命の間に step や kink に到達することができず、As₄ と結合して微小な多数の GaAs island を形成する。このため成長表面の凹凸は激しくなり、表面で反射、回折されるビームの強度は散乱を受けて弱くなる。

微小 island の多くはその周囲部分からの As の蒸発によって再び遊離した Ga 原子を生成し、成長に寄与するが、あるものは二次元核の臨界を超えて成長し、これらは次々に供給される Ga 原子に対し多くの kink や step を供給する。このため新たに island を形成する前にこれらの island に捕えられる Ga 原子の数が増加し、結果的に成長に伴って平坦化のプロセスが進行する。これに対応して specular beam 強度は増加する。図1のように時間の経過と共に specular beam 強度の振動が減衰するのは、層成長が完了する前に island の上に新たな island が形成されることにより、表面の平坦性が徐々に劣化していくためである。成長がすすむと成長表面に常に行われる island の供給と上記の平坦化機構が平衡に達し、ついに RHEED 強度の振動は消失してしまう。MBE 法はこのような成長プロセスに支配されているため、成長表面は原子レベルでは平坦ではなく、成長条件によって凹凸が生じる。例えば成長温度 600°C 、成長速度 $1\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の成長条件下では、成長表面には4～5原子層に及ぶ凹凸ができてしまう場合もある。

以上は RHEED から得られる知見であるが、最近、成長表面の光学的なモニター技術として次章でやや詳しく述べる RDS が開発された¹¹⁾。RDS は RHEED のように超高真空を必要とせず、従って MOCVD 法にも応用可能である。この方法ははじめ MBE 法に応用され、GaAs 上の Ga および Al 安定化面における RD 信号の波長依存性が明らかにされた¹²⁾(図2)。さらに GaAs および AlAs 成長時の RD 信号が RHEED 信

図1 GaAs(100) 基板上の GaAs MBE 成長時に観察される RHEED 反射強度の振動の例。

図2 偏光反射差信号の波長依存性¹²⁾。

図3 As 安定化 AlAs 面上の RHEED, RD (光反射率差), R (反射率) の各強度の比較¹³⁾。

号と同様な振動を示すことが明らかにされた¹³⁾。図3は AlAs 上への AlAs 成長に伴う振動の例を示す。Ga 供給時に RD 信号は増加するが、これは Ga-Ga dimer による反射信号であることが明らかにされた¹²⁾。この事実は重要で、RDS 法は単に RHEED の代用品という地位に留まらず、成長表面の chemistry について、RHEED では得られない情報を提供することを示している。MBE 法に関しては今後 RHEED と RDS の共用により成長表面の理解が一層深まるものと期待される。

3. MOCVD 法における原子層レベルの膜厚制御

MOCVD 法ではⅢ族原子は有機金属分子、例えばトリメチルガリウム (TMGa) やトリエチルガリウム (TEGa), V 族原子は水素化物、例えばアルシン (AsH₃) の形で基板表面に輸送される。このように基板表面への材料原(分)子の輸送手段に相違はあるものの、すでに述

べたように MOCVD 法と MBE 法は相互に類似した表面プロセスをもつ成長法である。例えば MOCVD 法におけるⅢ-V 族化合物半導体の成長速度は、MBE 法と同様Ⅲ族元素原料の輸送量に依存する。このため MOCVD 法においても成長速度を MBE 法のレベルまで遅くすることが可能であり、これを利用して量子井戸レーザーや超格子の製作が行われて来た¹⁴⁾。連続成長によって形成されるヘテロ接合界面の急峻性は、MBE 法によって製作されるものに比べやや劣ることが指摘されて来たが¹⁵⁾、この原因の多くは MOCVD 法特有の、しかし改善可能な技術的な問題、例えばガス切替速度、成長管の幾何学的形状、等によるものであり、最適化された装置ではきわめて急峻なヘテロ接合を形成することが可能である¹⁶⁾。

成長表面における平坦化のプロセスもすでに述べた MBE 法におけるものと同様な現象が生じているものと考えられる。しかしながら MOCVD 法では成長表面の直接観察手段を欠いていたため、成長表面における反応プロセスや migration 機構については間接的な測定とそれに基づく議論が行われてきたにすぎない。

この観点で最近の最大の朗報は光学的手法による成長表面モニター技術の開発であろう。従来の光学的な MOCVD 法のモニター技術としては、赤外吸収、ラマン散乱等によりガス相のモニターが行われて来た。これに対し成長表面自体の光学的なモニターは、バルク結晶からの強い寄与のために極めて困難なものと考えられて来た。新しい光学的手法 RDS は Aspnes らによって開発されたもので¹¹⁾、測定は以下の原理によって行われる。例えば (100) 面上に成長を行う場合、(100) 上の結晶の2つの主軸、すなわち [110] と $[\bar{1}10]$ 方向に偏波面をもつ2つの反射光の強度差、 $\Delta(R_{110} - R_{\bar{1}10})$ をとると、

図4 GaAs(100)As 面 (AsH₃ 吸着後の面) 上の TMGa 吸着プロセスの RD 強度の変化。測定光エネルギーは 2.5 eV¹⁷⁾。

図 5 GaAs MBE 成長における成長中断による平坦化プロセスの概念図。

バルクの寄与は等方性が強いために相殺され、表面の低い対称性の情報が得られる。このため成長表面に吸着した原子や分子の種類、対称性等についての知見が得られる。

RDS 法の MOCVD 法への応用は Aspnes ら¹⁷⁾によって行われた。GaAs(100)面上に AsH₃ を供給した後 TMGa を供給すると、TMGa 分子の吸着に応じて $\Delta(R_{110}-R_{\bar{1}\bar{1}0})$ に大きな変化が現れる。図 4 は基板温度 370°C の場合の吸着プロセスを TMGa の分圧を変えながら行ったもので、この結果から成長表面では Langmuir タイプの吸着が生じていることが明らかにされた。現在のところ RDS の通常の MOCVD 成長への応用の研究は、複雑なガス相中の反応の影響などのために進展していない。むしろあとで述べる ALE のように TMGa と AsH₃ を交互に基板表面に供給し、このプロセスを RDS で追うことによってその素過程を理解しようとする努力が続けられている¹⁸⁾。いずれにしても MOCVD 法は、成長表面の原子的なプロセスをモニターする手段を手に入れたことになり、今後成長機構の理解が深まると共に、膜厚制御性についても大きく進展することが期待される。

4. 成長中断法による平坦化

MBE 法における成長表面の凹凸を緩和する、簡便できわめて効果的な方法は成長中断法である^{19,20)}。MBE 成長中に Ga の供給を停止すると migration に寄与する新たな Ga 原子の供給は停止するが、同時に新たな island の供給もなくなる。すでに表面に存在する island の周囲部分では dangling bond のために表面エネルギーが増加しており、As 原子が再蒸発しやすい状態にある。このため小さい island 周辺では実際に As の再蒸発が生じ、遊離した Ga が生成される。これらの Ga

原子はより大きい island の安定な step や kink に吸収されて結晶化する。小さくなった island では表面エネルギーはますます増加するため、このプロセスは加速度的に進行して成長面の平坦化が進む。この様子を図 5 に示す。成長中断による平坦化の機構は概略上記のようなものである。

ヘテロ界面の凹凸はこれらのヘテロ界面によって囲まれた量子井戸の発光スペクトル幅に大きな影響を与えるため、この特徴はしばしばヘテロ界面の凹凸の評価に用いられる²¹⁾。図 6 は Tanaka および Sakaki ら²²⁾による GaAs-AlAs 量子井戸の励起子発光スペクトルの成長中断効果を示したもので、成長温度、中断時間はそれぞれ 580°C、90 秒である。type A は GaAs および AlAs 成長後中断した場合、B は GaAs 成長後のみ中断した場合、C は AlAs 成長後のみ中断した場合、D は全く中断しない場合に相当する。この実験から GaAs 成長後の成長中断により、GaAs 表面に存在した励起子サイズ (〜20 nm) に近い大きさの island がほとんど消滅し、もっと大きい island に集合してしまうこと、

図 6 GaAs(100)上の GaAs-AlAs 量子井戸構造成長における成長中断効果のフォトルミネッセンススペクトルによる評価²²⁾。

AlAs 表面には 4 nm 程度の細かい island が存在し、これらは成長中断によって改善されないことなどが明らかにされた。

この方法による成長面の平坦化は上記の機構によっているため、結合の強い化合物では効果が小さいこと、微小な island からの As の蒸発を可能にするため比較的高い成長温度が必要なこと等の制限はあるが、GaAs や AlGaAs については顕著な効果が得られている。

5. ALE 法の原理と特徴

成長層厚の制御性と表面の平坦性の問題を解決する一つの break through は ALE 法である。この技術は、当初 CdTe, ZnTe, ZnS などの II-VI 族化合物半導体薄膜成長のために開発されたもので、これらの材料の膜厚の均一性、発光効率の向上に著しい効果を発揮した^{23,24)}。この技術はその後 III-V 族化合物半導体、とくに GaAs に応用されることとなり、現在に至るまで活発な研究が続けられている²⁵⁻²⁷⁾。

ALE 法を他の成長法と区別する最も重要な特徴は、成長時間、材料供給量などの成長パラメータの増加に対し、成長膜厚がある特定の値、多くは 1 原子層厚で飽和することである。図 7 はこの特徴を概念的に示したもので、他の成長法における成長量が成長パラメータと共に直線的に増加するのに対し、ALE 法では顕著な飽和現象が見られる。この性質のために ALE 法では厳密な意味で原子層単位の層厚制御が可能になるわけである。GaAs を例にとって ALE 法の成長プロセスを考えよう。上記の成長量の飽和は基板表面における Ga の吸着プロセスが 1 原子層で飽和することによってもたらされる。このような吸着飽和は供給される材料原(分)子と基板結晶表面との間で選択的な反発または吸着が生じることによって出現する。

ところが金属 Ga 原子は蒸気圧が低く、通常の GaAs 成長温度ではこのような吸着飽和現象は期待できない。このため Ga 原料として、もっと蒸気圧の高い TMGa, TEGa などの有機金属や塩化物²⁷⁾(例えば GaCl) が用

図 7 ALE 法と他の方法との相違の概念図。

図 8 ALE における吸着過程の飽和機構、i) 分子間の反発効果。

図 9 ALE における吸着過程の飽和機構、ii) 選択吸着効果。吸着分子の光による分解：レーザー ALE²⁶⁾，吸着分子の熱による分解：PJE-ALE³¹⁾。

いられる。これらの分子を用いた GaAs の ALE 成長における成長量の飽和現象は、成長条件に応じて以下の 2 つの機構によって説明されている。

i) 基板表面に吸着した分子と次に飛来する分子との反発効果

ii) Ga 面と As 面に対する分子の選択吸着効果

図 8, 9 はそれぞれ上記 2 つの ALE 成長機構における表面プロセスを概念的に示したものである。i) で有機金属材料、例えば TMGa を用いる場合、GaAs(100)面に吸着する分子はメチル基の一部を失ってラジカルの形態をとることが知られている²⁸⁾。基板温度 $T_s < 350^\circ\text{C}$ では、1 個のメチル基を失ってジメチル Ga の形で吸着する。これに対し $350 \leq T_s \leq 500^\circ\text{C}$ では 2 個のメチル基を失ってモノメチル Ga の形で吸着する。 $T_s > 500^\circ\text{C}$ では TMGa は Ga 原子が遊離するまで完全に分解してしまい、もはや ALE 成長は生じない。 $T_s < 500^\circ\text{C}$ の場合、表面に吸着したメチル Ga のメチル基が、その上にさらに新たなメチル Ga が吸着するのを妨げるため、吸着の飽和が生じる。続いて As 原料として供給されるアルシン (AsH_3) 分子がその上に吸着し、メチル Ga と反応して GaAs 1 分子層を形成する。塩化物原料の場合は GaCl や $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ が用いられるが、成長表面での吸着分子は共に GaCl である。この場合も吸着した GaCl 分子の塩素基が、新たな GaCl の吸着を妨げるため吸着飽和が生じる。GaCl 分子は熱的に比較的安定であるため、 $400^\circ\text{C} \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で ALE 成長が

可能である²⁷⁾。

ii) は GaAs(100) 面の As 原子面へのメチル Ga の吸着が Ga 原子面への吸着に比べて著しく強い現象を利用したものである。As 原子面に吸着したメチル Ga は下地の強い catalytic effect によって分解されやすい状態になる。これはメチル Ga が旺盛な電子受容体であるのに対し、基板上的 As 原子の dangling bond は lone pair または H との結合により終端しており²⁹⁾、電子の供給体として働くためである。これに対し基板上的 Ga は下地の As 原子と sp^2 結合を構成し、面と垂直な方向に強い電子受容性の bond を伸ばす³⁰⁾。このため、飛来するメチル Ga 分子は Ga 面と弱く結合するか、むしろ反発してしまう。As 面上に吸着したメチル Ga のメチル基は上記のように分解されやすい状態になっているため、光照射によって分解し、Ga 1 原子層吸着状態を実現することができる。続く AsH_3 の供給プロセスでは、 AsH_3 分子は Ga 面上で catalytic に分解して GaAs 1 分子層を形成する。As 面上では AsH_3 の吸着はほとんど無視できるから、以上のプロセスによって ALE 成長が進行する。これはいわゆるレーザー ALE と呼ばれるプロセスである²⁶⁾。この方法では光照射によって成長を制御することができるため、選択 ALE 成長が可能であることが示された。

$T_s > 460^\circ\text{C}$ では As 原子面に吸着したメチル Ga は分解して Ga 原子を生じる。従って光照射なしに ALE 成長を行うことができる³¹⁾。しかしこの温度領域で通常の MOCVD 装置を用いて、材料分子の交互供給を行っても吸着飽和や ALE 成長は得られない。この原因はメチル Ga が基板結晶表面に到達する前に、基板表面に形成される stagnant layer 内で完全に分解してしまい、過剰の Ga 原子が成長面に供給されるためである。基板表面以外の部分でメチル Ga の分解を防ぐため、原料ガスを高速で基板表面に輸送する方法が提案され (PJE, パルス・ジェット・エピタキシー)、 $T_s = 550^\circ\text{C}$ という高い

温度においてもきわめて顕著でかつ安定した吸着飽和現象が確認された³¹⁾。図 10 はこの方法による成長速度の TMGa 供給時間依存性を示したもので、 $460 \sim 550^\circ\text{C}$ までの温度範囲で成長量のはっきりした飽和が見られる。

6. MEE 法*の原理と特徴

前章で述べたように、MBE 法による GaAs 成長における表面 migration の担い手は、遊離した Ga 原子である。このような Ga 原子は、基板表面への新たな Ga 原子の供給 (寿命 τ) および微小 GaAs island の分解 (As_2 の再蒸発) によって供給される³²⁾が、このような Ga 原子の平均表面密度は毎秒供給される Ga 原子数に比べて著しく小さい。この理由は成長が一般に As 雰囲気で行われるため、Ga 原子が As との結合によって消費されてしまうためである。MBE 法 (MOCVD 法) の上記の限界は、このように遊離した Ga 原子の密度が小さく、表面 migration が制限されてしまうことから生じている。このような遊離した Ga 原子の表面密度を高くすることができれば、表面 migration は実効的に促進され、平坦な成長面の実現や不純物拡散を抑えるための低温成長が可能になるはずである。MEE 法はこのような考え方のもとに開発されたものである³³⁾。

MEE 法によって GaAs の成長を行う場合最も重要なことは、As のない雰囲気中で Ga 原子を供給することである。これを実現するには Ga 原子と As 分子を基板上に交互に輸送すればよい。このような単純な原理に基づいているため、MEE 法は基本的にはどのような成長法にも応用が可能である。この方法はこれまでに MBE 法および MOCVD 法に応用され、平坦なヘテロ接合の形成、急峻な不純物分布の形成、低温成長等に顕著な効果があることが示された^{33,34)}。以下では RHEED によって表面プロセスの観察が可能な MBE 法に応用した場合を中心に述べる。表面に供給された Ga 原子は基板結晶の As 面上を自由に migrate して Ga 面を形成する。1 周期に供給される原子数 N_{Ga} を表面 site の密度 N_s に等しくすると Ga 原子は 1 原子面を形成し、続く As_4 供給時に As_4 と反応して平坦な GaAs 1 分子層を生じる。ここで GaAs(100) 面の場合 $N_s \sim 6.4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ である。 $N_{Ga} = N_s$ の条件下では、成長の全過程にわたってはほぼ一定振幅の RHEED specular beam 強度の振動が観察される (図 11(a))。

このように $N_{Ga} = N_s$ の条件が成立していれば island の形成はなく、いつでも平坦な原子面が得られるはずであるが、実際には ALE のような吸着飽和現象がないた

図 10 PJE-ALE による成長速度の飽和特性³¹⁾。

* Migration-Enhanced Epitaxy, マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー

図 11 MEE 法による GaAs 成長における RHEED 強度振動の Ga 供給量依存性。(a) $N_{Ga} = N_s$, (b) $N_{Ga} = 0.8 N_s$.

め、厳密な整合は不可能である。成長表面の Ga 原子数に過不足が生じた場合、続く As 供給後に、表面には island が発生する。ところがこれらの island は多くの step や kink を供給するため、新たに供給される Ga 原子は成長表面を平坦化するように分布する³⁵⁾。図 11 は $N_{Ga} = N_s$ と $N_{Ga} = 0.8 N_s$ の場合の成長中の RHEED 強度の変化を比較したもので、 $N_{Ga} = 0.8 N_s$ の場合、5 周期ごとに変調された振動が見られ、この周期ごとに、すなわち 4 分子層の成長完了ごとに成長面の平坦性が回復していることを示している。この性質の重要な点は、成長表面に 1 原子層厚の island が存在する場合、これらの island による凹凸が補償されるまで次の層の成長が始まらないという点で、このために MEE 法によって成長した AlGaAs-GaAs ヘテロ界面は極めて平坦である。図 11 は成長温度 580°C の場合であるが、同様な結果は 300°C でも得られ、このような低温においても遊離した Ga の migration が活発に生じることを示している。

さて MEE 成長の過程はどのようなものであろうか？ (100)GaAs 表面の As 原子は隣接する As 原子と結合して安定な dimer を形成する。供給される Ga 原子はこの dimer を分解し、2 本の sp^2 bond によって As と結合する³⁰⁾。Ga 原子から垂直方向に伸びた bond は半分だけ電子で満たされた、電子受容性の強い bond であるため、エネルギー的には不安定である。このため [110] 方向に隣接した Ga 原子と dimer 構造を形成すると考えられている。

図 12 は Ga 供給時に行った RDS の測定結果である。縦軸 $\Delta R = R_{110} - R_{\bar{1}\bar{1}0}$ は Ga dimer の密度に対応している¹²⁾。図からわかるように Ga dimer の密度は Ga の供給量にほぼ比例しており、表面密度が小さい ($< N_s$)

図 12 MEE 法における Ga 供給時の RD 信号強度の変化。測定光エネルギーは 2.5 eV。

場合でも Ga は dimer を形成していることがわかる。Ga 供給量が 0.2 N_s に達するまでは ΔR が一時減少するが、この減少は基板温度が 400°C と低いために As の過剰吸着が生じているためと思われる。Ga dimer の密度の増加は Ga の供給量が N_s に達するまで続きそれ以上の増加はなくなる。この理由は過剰の Ga 原子は Ga 面上でドロップレットを形成し、もはや dimer の増加には寄与しないためである。続く As 供給周期に成長表面に到達した As_4 分子は、この Ga dimer を分解し、活性な Ga bond と反応して GaAs を生成する。低温における MEE 成長の As_4 分子数の最適値が $1/2 N_{Ga}$ に等しいという実験結果³⁶⁾や Foxon, Joyce らの MBE 成長の結果³⁷⁾を考慮すれば、As 原子の具体的な取り込まれ方はほぼ図 13 に示されるようなものであろう。

さて MEE 法において、migration は確かに促進されているであろうか？ これを確認する一つの方法は傾斜した基板上での migration 過程を調べることである³⁸⁾。図 14 は GaAs(100) 面、および (100) 面から (110) 方向に 2° および 0.5° 傾けた基板結晶上への GaAs の MEE

図 13 (001)GaAs 成長表面における As 原子の取り込み過程の概念図。吸着後の As 原子は $[\bar{1}10]$ 方向に隣接した As 原子と dimer を形成する。

図 14 $N_{Ga}=1/2 N_s$ の条件下での GaAs の MEE 成長における RHEED 強度振動。(a) (100)GaAs 面上, (b) [110] 方向に 2° 傾斜させた (100) 面上, (c) [110] 方向に 0.5° 傾斜させた (100) 面上。

成長に伴う RHEED 強度の変化を示したものである。成長は基板温度 580°C , $N_{Ga}=1/2 N_s$ の条件下で行われた。GaAs(100) 面上への成長では、図 14(a) に示すように強度は 1 周期ごとに強弱を繰り返す。この理由は最初の周期には表面の 50% が GaAs 微小 island で被われ、凹凸の激しい表面が形成されるが、次の周期にその凹凸が補償されて平坦化するためである。すなわちこの変調振動は二次元核成長が生じていることを示している。

これに対し図 14(b) は [110] 方向に 2° 傾斜させた基板上的結果で、図 14(a) の場合と異なり変調は全く見られない。この事実は $N_{Ga}=1/2 N_s$ の成長条件にもかかわらず、1 周期の成長の前後で表面の状態に変化が生じていないことを示している。すなわち 2° 傾斜基板ではもはや二次元核の発生はなく、表面に供給される原子はすべて step に吸収されること、換言すれば、MEE 成長中の Ga 原子の migration の距離が、この場合の平均 step 間隔 (約 10 nm) よりも長いことを示している。このような結果は [110] 方向に 2° 傾けた基板においても観察された。傾斜角を 0.5° にして step の平均間隔を約 32 nm に増加させても [110] 方向に傾斜した基板では同様に step flow モードの成長しか観察されなかった。

これに対し [110] 方向に 0.5° 傾斜させた基板では図 14(c) のように二次元核生成による RHEED 変調振動が観察された。この結果は (100) 面上での Ga 原子の拡散係数の異方性³⁹⁾を暗示している。しかしこの測定結果は migration プロセスと step への吸着プロセスの両方を含んだ結果であり、拡散係数を議論する場合に

図 15 $N_{Ga}=1/2 N_s$ 供給後の 2s アニールおよび As_4 供給後の 2s アニールの RHEED 振動に及ぼす効果。

は、[110] に沿った step と $[\bar{1}10]$ に沿った step の間に、化学的に著しい性質の違いがあること⁴⁰⁾を考慮しなければならない。

さて図 14(c) のように [110] 方向に 0.5° 傾斜させた基板では上記のように二次元核成長が生じる。そこで Ga の migration の効果を調べるために下記の 2 つの供給プログラムによって GaAs の成長を行い、相互比較を行った。1 つは $N_{Ga}=1/2 N_s$ の供給後、 As_4 の供給を開始する前に一定のアニール時間を設けるプロセス、他の一つは As_4 の供給後にアニール時間を設けるプロセスである。前者のアニール時間には Ga の migration が生じるのに対し、後者では通常の MBE と同様 GaAs 微小 island の migration が生じるであろう。図 15 はアニール時間を 2s とした場合に観測された RHEED 強度振動である。Ga 供給後にアニールした場合、RHEED 振動の変調が著しく減少するのに対し、 As_4 供給後のアニールでは変調は全く減少しないことがわかる。この結果は、[110] 方向 0.5° 傾斜の基板においても、Ga の migration の時間を設けることにより、step-flow モードの成長が生じることを示している。換言すればアニール時間を設けることにより migration が促進され、実効的にその距離を長くすることが可能であることがわかる。

7. おわりに

以上、MBE 法、MOCVD 法のこの 10 年間におけるきわめて広範な発展の中のごく一部である原子層制御成長技術に焦点をあわせ、その概略を述べて来た。この技術は、単原子層の厚さの精度で成長層厚を制御し、かつ原子レベルで平坦な成長面、ヘテロ接合界面を得ることを目標としており、エピタキシャル成長法としては究極の技術と言える。現在のところ成長プロセスの複雑さ、

成長時間の長さ、結晶純度の問題等のため、実用的なレベルには到達していない。しかしこれらの問題はそれぞれ解決される方向にあり、この技術は、近い将来具体的なデバイスの製作を通じてその真価を発揮するものと期待される。

最後に本稿作成にあたりご指導いただいた NTT 基礎研究所木村達也部長に感謝する。

文 献

- 1) J. R. Arthur: *Proceedings of Conference on Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. by G. A. Somorjai (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969) p. 46.
- 2) H. M. Manasevit: *Appl. Phys. Lett.* **12**, 156 (1968).
- 3) M. B. Panish: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2729 (1980).
- 4) K. Ploog: "Molecular Beam Epitaxy of III-V compound" (Springer Verlag, 1980) p. 73.
- 5) 高橋 清: "分子線エピタキシ" (工業調査会, 1984).
- 6) G. B. Stringfellow: "Semiconductors and Semimetals", Vol. 22 A, ed. by W. T. Tsang (Academic Press, New York, 1985) p. 209.
- 7) A. C. Gossard: *Thin Solid Films* **57**, 3 (1979).
- 8) P. M. Petroff, A. C. Gossard, W. Wiegmann and A. Savage: *J. Cryst. Growth* **44**, 5 (1978).
- 9) J. J. Harris and B. A. Joyce: *Surf. Sci.* **103**, 190 (1981).
- 10) J. H. Neave and B. A. Joyce: *Appl. Phys.* **A 31**, 1 (1983).
- 11) D. E. Aspnes and A. A. Studna: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1956 (1985).
- 12) D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna and L. T. Florez: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1687 (1987).
- 13) J. P. Harbison, D. E. Aspnes, A. A. Studna, L. T. Florez and M. K. Kelly: *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2046 (1988).
- 14) P. M. Frijlink and J. Maluenda: *J. de Physique C* **512**, 185 (1982).
- 15) R. D. Dupuis, L. A. Moudy and P. D. Dapkus: *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 45*, 1 (1979).
- 16) H. Kawai, K. Kaneko and N. Watanabe: *J. Appl. Phys.* **56**, 463 (1984).
- 17) D. E. Aspnes, E. Colas, A. A. Studna, R. Bhat, M. A. Koza and V. G. Keramidas: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2782 (1988).
- 18) E. Colas, D. E. Aspnes, R. Bhat, A. A. Studna, M. A. Koza and V. G. Keramidas: *J. Cryst. Growth* **94**, 613 (1989).
- 19) H. Sakaki, M. Tanaka and J. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L 417 (1985).
- 20) T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L 510 (1985).
- 21) L. Goldstein, Y. Horikoshi, S. Tarucha and H. Okamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L 1489 (1983).
- 22) M. Tanaka and H. Sakaki: *J. Cryst. Growth* **81**, 153 (1987).
- 23) T. Suntola, J. Antson, A. Pakkala and S. Lindfors: *SID Digest*, 108 (1980).
- 24) T. Suntola: *Extended Abstracts 16th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials*, Kobe, 1984, p. 647.
- 25) J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi and N. Sakurai: *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 706 (1986).
- 26) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1787 (1986).
- 27) A. Usui and H. Sunakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L 212 (1986).
- 28) J. Nishizawa and T. Kurabayashi: *J. Cryst. Growth* **93**, 98 (1988).
- 29) M. Tsuda, M. Morishita, S. Oikawa and M. Mashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 960 (1988).
- 30) R. J. Field and S. K. Ghandhi: *J. Cryst. Growth* **74**, 551 (1986).
- 31) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama: 日本学術振興会極限構造電子物性第151委員会第11研究会資料 (1988) p. 52.
- 32) T. Nishinaga and K.-I. Cho: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 12 (1988).
- 33) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L 868 (1986).
- 34) N. Kobayashi, T. Makimoto and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L 962 (1985).
- 35) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 169 (1988).
- 36) Y. Horikoshi and M. Kawashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 200 (1989).
- 37) C. T. Foxon and B. A. Joyce: *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977).
- 38) J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce and J. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
- 39) K. Ohta, T. Kojima and T. Nakagawa: *J. Cryst. Growth* **95**, 71 (1989).
- 40) P. R. Pukite, G. S. Petrich, S. Batrer and P. I. Cohen: *J. Cryst. Growth* **95**, 269 (1988).