MOCVD による細線成長*

比留間健之**・矢沢 正光**・勝山 俊夫**

小川 憲介**・柿林 博司**・高口 雅成**

(受付1991年11月19日, 掲載決定1992年3月7日)

Quantum Size Wire Growth by MOCVD

Kenji HIRUMA, Masamitsu YAZAWA, Toshio KATSUYAMA
Kensuke OGAWA, Hiroji KAKIBAYASHI and Masanari KOGUCHI

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280, Kokubunji, Tokyo 185)

(Received November 19, 1991, Accepted March 7, 1992)

1. はじめに

近年, 電子を100ナノメートル (nm) 以下の幅を有する線状あるいは, 箱状の領域に閉じ込め, この領域の中で電子の動きを制御する素子, いわゆる量子効果素子に対する関心が高まってきている. 従来, 厚さ100 nm以下の薄膜中に電子を平面的に閉じこめる構造で半導体レーザや電界効果トランジスタ (FET) を作製し, 量子サイズ効果により, 素子の性能向上が計られてきた. 従来の半導体レーザやFETでは, 電子は2次元的に分布しているが, これを1次元の線状, 更には, 0次元の点状と制限することにより, 素子特性が従来以上に向上することが理論的に予測されている^{1, 2)}.

半導体材料として例えば, GaAsを考えた場合, 分子線エビタキシー法 (MBE) や, 有機金属の熱分解を利用した気相成長法 (MOCVD) により, すでに1分子層 (0.28 nm) のオーダーでの膜厚制御が可能になってきている. 幅100 nm以下の線状や箱状の領域に電子を閉じ込める構造を作製するために, 上記MBEやMOCVDを用いて, 例えば, (1)(001)面から2度前後の傾斜角度を付けたGaAs基板を使い, 基板表面に自然に形成された周期的な原子の段差 (ステップ) を利用して

GaAs/AlGaAsヘテロ接合超格子を成長する方法^{3), 4)}, (2) GaAs(111)B面基板上にSiO₂マスクパターンを形成し, マスクパターン開口部にのみGaAs/AlGaAsヘテロ接合構造をMOCVDで立体的に成長する方法⁵⁾, (3)GaAs基板上にエッチングでV字型の溝を等間隔の周期で形成し, 次に, MOCVDでAlGaAs, GaAs, AlGaAsの順に成長し, V字型溝の部分にGaAsを線状に成長する方法⁶⁾, 等が検討されている.

本報告では, 上記の構造とは異なる極細線状GaAs及びInAsのMOCVDによる成長, 結晶構造解析, 及び光学的特性について述べる. ここで述べる極細線とは, 太さ100 nm程度以下の針状結晶 (whisker) を利用したものであり, 従来の薄膜のように基板表面内に形成されたものではなく, 基板表面から成長方向に向かって伸びた針状の細線を言う. このような細線の利点は, (1)細線の成長方向に不純物のドーピングレベルや結晶組成を変えることができる, (2)格子定数の差による結晶中の転位が膜構造よりも小さくなる, (3)結晶そのものを加工しないので, 加工ダメージや加工に伴う結晶表面の汚れがない, ことにある.

SiやGeなどの元素半導体を用いた針状結晶⁷⁾, また, GaP⁸⁾, GaAs^{9, 10)}などの化合物半導体の針状結晶は, 従来から報告されている. これらは気相成長^{7, 8, 9)}や, MBE¹⁰⁾による成長で得られているが, 基板上の特定の領域にのみ選択的に, かつ, 寸法を制御して成長するま

* 1990年9月28日 第51回応用物理学会学術講演会にて講演

** 日立製作所・中央研究所 (〒185東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280)

図1 GaAs(111)B基板上に成長したGaAs細線の成長時の基板温度依存性
(a)460°C, (b)500°C, (c)520°C

でに至っていない。また、太さ100 nm程度以下の針状結晶の光学的特性についても実験的に研究された例がない。

2. GaAs 細線成長

GaAsの針状結晶から成る細線は基板温度350~620°Cの範囲で成長する。成長原料には、トリメチルガリウム($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$: TMG)および、アルシン(AsH_3)を用い、水素をキャリアガスとした。成長室圧力は 2×10^{-4} Pa、即ち、減圧MOCVDの条件である。細線の太さおよび長さは成長条件に依存し、また、成長方向は、基板面方位に依存する。GaAs基板上に成長したGaAs細線の成長時の基板温度依存性を図1の走査電子顕微鏡写真(SEM写真)にて示す。ここで、GaAs基板表面には SiO_2 パターンが形成してあり、基板が露出した SiO_2 パターンの開口部にもみ太さ50~150 nmの細線が成長している。図1より、基板温度が低い程、細線がより細くなることがわかる。図1(a)に示したGaAs細線は、細線の根本で太さ50 nm、先端付近で太さ20 nmである。

細線の成長方向と基板面方位との関係を図2に示す。図2では、細線のSEM写真と共に、GaAs基板の断面における原子の配列を模式的に示した。図2(a)及び(b)より、細線の成長方向は基板表面におけるヒ素原子の結合手の方向と一致することがわかる。即ち、基板の面方位を選ぶことにより、細線の成長方向を制御できる。

3. InAs 細線成長

InAsの成長には、Inの原料にトリメチルインジウム($(\text{CH}_3)_3\text{In}$: TMI)を用いた。また、基板はGaAs細線成長の場合と同じ SiO_2 パターンを形成したGaAsである。成長した細線の基板面方位依存性を図3に示す。InAs細線の場合にも、細線の成長は SiO_2 パターンの開口部にのみ限られ、かつ、成長方向は基板表面におけるAs原子の結合手の方向と一致することがわかる。また、細線の太さは40~120 nm程度である。InAsの場合には細線が成長する基板温度範囲がGaAs細線の場合より狭くはば、350~420°Cである。

4. 結晶構造

GaAs及び、InAs細線の化学組成をエネルギー分散型X線分光分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX)により、また、結晶構造を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)により調べた。

一本のGaAs細線のEDXスペクトル及び、TEM像を図4に示す。図4には特性X線の強度をエネルギーに対してプロットしてあり、Ga及び、AsのL線のピークが現われている。このスペクトルは図中に示したGaAs細線の電子線透過像の丸枠で囲んだ部分で測定したものである。Ga及び、AsからのX線のL線のピーク強度を細線の先端付近、及び根本部のピーク強度、及び、GaAs基板のピーク強度と比較することにより、細線の化学組成を知ることができる。本実験の場合、細線

図2 GaAs 細線の基板面方位依存性と基板の断面模式図. 基板の断面は $[1\bar{1}0]$ 方向から見た場合の Ga 原子と As 原子の配列を示す.

(a) GaAs(001) 基板, (b) GaAs(111)B 基板

図3 InAs 細線の基板面方位依存性と基板の断面模式図

(a) GaAs(001) 基板, (b) GaAs(110) 基板, (c) GaAs(111)B 基板

図4 GaAs 細線からの特性 X-線のエネルギースペクトルと電子線透過像. GaAs 細線 (Whisker) の電子線透過像で黒丸の部分を分析した.

図5 GaAs 細線 (成長温度460°C) の TEM による分析
(a) 電子線透過像, (b) 電子線回折パターン

図6 GaAs 細線 (成長温度500°C) の TEM による分析
(a) 電子線透過像, (b) 電子線回折パターン

の化学組成は Ga 対 As が 1 対 1 で, 誤差 $\pm 1.5\%$ である.

InAs 細線についても同様な分析から In 対 As が 1 対 1 であることがわかった.

次に, TEM による結晶構造解析について述べる. GaAs 細線の TEM 像と電子線回折パターンを図5及び6に示す. ここで, GaAs 基板に対する電子線の入射方向は $[1\bar{1}0]$ 方向にとった. 図5に示す GaAs 細線の成長時の基板温度は460°Cであり, 図6に示す細線の基板温度は500°Cである. 図5及び6に示す GaAs 細線の TEM 像では, 細線の長さ方向に10~50 nm の間隔で黒

図7 InAs 細線（成長温度350℃）の TEM による分析
(a)電子線透過像, (b)電子線回折パターン

白の濃淡縞が見える。また、細線の先端には直径5~10 nm 程度の球状の粒子が見える。電子線回折パターンは、図5の場合、閃亜鉛鉱型の結晶構造に見られるパターンと一致する。また、 $[1\bar{1}0]$ からの基本スポットに加え、衛星スポット（図5(b)でtwinと表示）が現われている。一方、図6では、ウルツ鉱型での $[100]$ からの基本スポットとその衛星スポットに加え、閃亜鉛鉱型での回折スポットもわずかに重畳している。これらの衛星スポットは $[111]$ 軸（細線の成長軸）周りに180度回転すると基本スポットと重なるものが多い。これは、細線が $[111]$ 面を双晶面とする双晶構造となっていることを示す。また、細線の TEM 像に見られる黒白の濃淡縞は双晶構造を反映したものであり、双晶面で結晶が180度回転する毎にコントラストが反転している。

InAs 細線についても同様な結晶構造解析を行った。基板温度350℃で成長した InAs 細線の TEM 像と電子線回折パターンを図7に示す。GaAs 細線の場合と同様、InAs 細線の TEM 像においても、 $[111]$ 成長軸方向に1~2 nm 程度の間隔で黒白の濃淡縞が見える。また、電子線回折パターンは閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型のパターンが混在したパターンを示す。一方、基板温度を400℃にすると電子線回折パターンはウルツ鉱型のパターン強度が強くでることがわかった。

GaAs, InAs いずれの細線においても、TEM 観察では、貫通転位は見られなかった。

5. 成長機構

従来、針状結晶、あるいは whisker の成長機構として (1)気相-液相-固相 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) 成長モデル¹¹⁾、及び、(2)中軸螺旋（ラセン）転位（screw dislocation）による成長モデル¹²⁾が提案されている。

図8 細線成長のモデル図

(1)のモデルはSiの針状結晶の成長機構として、Wagner と Ellis により提案された¹¹⁾。このモデルでは、まず、Si(111)基板の上にAuの微粒子を付着させ、950℃に加熱すると、Au-Si合金液滴が形成される。次に、 H_2 と $SiCl_4$ 混合ガスを供給するとAu-Si合金液滴のあるところに針状結晶が成長する。成長後、針状結晶を観察すると、その先端部には合金液滴（の名残）ではないかと思われる球状の微粒子が見つかる。

図9 GaAs 細線及びエピタキシャル膜のフォトルミネッセンススペクトル

(2)のモデルは中軸ラセン転位により針状結晶が成長するというもので、結晶の中心軸を一本の転位線(中軸転位)が貫く。

筆者達が成長したGaAsやInAsの細線には、その先端に球状の粒子があることがわかった。また、TEMによる細線の構造解析で説明したように、観察した細線には、中心軸を貫く転位線は無かった。従って、筆者達の細線成長は(1)のVLSモデルに近いと考える。このモデルを図8に示す。SiO₂パターンを形成したGaAs基板表面にMOCVDで原料ガスを供給する。この過程で、SiO₂及びGaAs表面に形成された成長種は基板表面を移動する。SiO₂上では成長種の付着係数がGaAs上よりも小さいため、ほとんどの成長種はGaAsの露出したパターン開口部に集まる。パターン開口部のGaAs上で成長種がある程度の寸法に大きくなると、そこから細線の成長が始まる。ここで、VLSモデルによれば、細線が成長する際、成長種の中にはGaAsと合金液滴を形成しうる元素(物質)が存在するはずである。しかし、現在までのところ、まだ、この物質を同定するに至っておらず、分析中である。我々は細線が成長する要因として、次のように考えている。細線の成長にはSiO₂パターンを形成したGaAs基板を使用している。ここで、SiO₂

パターン形成にドライエッチング法を用いた場合、最も高密度に細線が発生することがわかった。この工程で、例えば基板表面へ付着した金属やその他の汚染物質、あるいは、ドライエッチングにより形成された基板表面の結晶欠陥が細線の成長種を形成する核になると考えている。

6. 光学的特性

GaAs基板上に選択成長したGaAs細線のフォトルミネッセンススペクトルを測定した。また、これを通常のGaAsエピタキシャル膜と比較した。フォトルミネッセンスの励起光源には、波長514.5 nmのアルゴンイオンレーザを用いた。GaAs細線、及び、GaAsエピタキシャル膜の77 Kにおけるフォトルミネッセンススペクトルを図9に示す。測定に用いた細線は、半絶縁性GaAs(111)B基板上に460°Cで成長したもので、その大まかなサイズを図中に示した。また、GaAsエピタキシャル膜は、MOCVDにて半絶縁性GaAs(001)基板上に成長した厚さ10 μmのノンドープの膜である。図9より、細線及び、エピタキシャル膜共に光子エネルギーが1.5 eVの付近にバンド端発光に対応するピークを持つことがわかる。ここで細線の発光ピークエネルギーは、エピタキシャル膜のものに比べて、約1~2 meV高エネルギー側にシフト(blue shift)していることがわかる。即ち、細線のスペクトルには、微量ながら、キャリアの量子力学的閉じ込め効果(量子効果)が現れていると解釈できる。

我々は4.2 Kにおいても同様な測定を行ない、そのスペクトルを調べた。この場合にも77 Kと同様、バンド端における励起子再結合発光に関するピークエネルギーが、エピタキシャル膜のものより約1~2 meV高エネルギー側にシフトしていることが確認できた。更に線幅の小さい細線についても、量子効果及び、ルミネッセンスの偏光特性を調べるため、現在フォトルミネッセンス測定を検討中である。

7. ま と め

GaAs及びInAs極微細線のMOCVDによる成長と結晶構造解析、光学的特性について述べた。現在までのところ、最小線幅20 nm程度の細線は成長条件により太さの制御が可能である。しかし、細線の成長する位置を正確に制御するに至っていない。素子応用のためには、成長機構の解明と共に、位置制御が最も重要な課題である。

また、GaAs及びInAsは100 nm程度の細線では、結晶構造にウルツ鉱型のものが現れることもわかった。閃

亜鉛鋅型の結晶構造を持つ通常の GaAs や InAs については、電氣的、光學的性質は非常に広範に研究されているが、ウルツ鋅型の性質については報告が無い。量子サイズ効果が顕著になる 100 nm 以下の極細線の領域における電氣的、光學的特性に興味が持たれる。

〔文 献〕

- 1) M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electronics **QE-22** (1986) 1915.
- 2) H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L735.
- 3) P. M. Petroff, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 620.
- 4) T. Fukui and H. Saito, J. Vac. Sci. Technol. **B6** (1988) 1373.
- 5) 福井, 安藤, 真空 第34巻, 第5号 (1991) 499.
- 6) N. H. Karam, A. Mastrovito, V. Haven, K. Ismail, S. Pennycook and H. I. Smith, J. Cryst. Growth **107** (1991) 591.
- 7) E. I. Givargizov, J. Cryst. Growth **31** (1975) 20.
- 8) M. Gershenzon and R. M. Mikulyak, J. Electrochem. Soc. **108** (1961) 548.
- 9) J. Kasahara, K. Kajiwarra and T. Yamada, J. Cryst. Growth **38** (1977) 23.
- 10) H. Morkoç, R. Stamberg and E. Krikorian, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L230.
- 11) R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4** (1965) 89.
- 12) G. W. Sears, Acta Met. **3** (1955) 361.