ALE 成長とデバイス

笹岡 千秋*・碓井 彰*

(受付1991年12月19日, 掲載決定1992年2月8日)

Atomic Layer Epitaxy and Device Applications

Chiaki SASAOKA and Akira USUI

(34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki Fundamental Research Lab. NEC Corp.)

(Received December 12, 1991, Accepted February)

1. はじめに

Esaki¹⁾による超格子構造の発明以来, トンネル現象をはじめ量子効果に起因する数多くの現象が化合物半導体のヘテロ構造を用いて調べられてきた。そのうちのいくつかは HEMT のように実際のデバイスにも応用されている。現在ではさらに量子細線, 量子箱における物性が理論面だけでなく実験的にも研究され始めた。このような低次元系では2次元, 3次元系とも大きく異なる現象がおきると考えられる。たとえば1次元電子系では k 空間において散乱方向が制限されるため散乱確率が減り, 高易動度が得られると予測されている。これらの現象を利用することにより現在あるデバイスの性能向上が期待され, さらに新しい概念の量子効果デバイスが実現される可能性もある。

量子効果は, 構造のスケールが電子のドブロイ波長の程度, すなわち $\sim 100 \text{ \AA}$ 以下で顕著になる。化合物半導体の1原子層は $3 \text{ \AA}$ 程度であるから, 量子井戸では原子層レベルの界面の乱れがもはや無視できない。このような急峻なヘテロ界面の形成は MBE などエピタキシャル成長技術の発展があって初めて可能になった。量子細線, 量子箱では界面の平坦性, 急峻性が2次元系に比べより大きな影響を与える。当初集束イオンビームを用い結晶を局所的に高抵抗化して量子細線のチャンネルを形成する試みが多くなされた。この手法ではチャンネル-障壁間の界面が荒れ, これらが散乱中心となることが知られ

ている。したがって, より平坦な界面の形成を目的とし, エピタキシャル成長により細線またはドットを結晶中につくり込む試みが各所で行われている。この場合, エピタキシャル成長には急峻なヘテロ界面が形成できることは当然とし, 段差基板など平坦でない基板に対しても制御された成長が可能であることが求められる。原子層エピタキシャル成長 (Atomic Layer Epitaxy; ALE) はこのような要求を満たしうる成長法として期待される。本稿ではまずⅢ-V 族半導体の ALE 成長における自己停止機構について, そのメカニズムを検討する。さらに ALE を用いて作製されたデバイスを紹介し, ALE の可能性について述べる。

2. ALE 成長の特徴

Ⅲ-V 族半導体の ALE は GaCl や TMG などのⅢ族原料ガスと V 族原料ガスを交互に供給することにより行われる。基板表面におけるこれらのガスの吸着, 解離および脱離過程は, 表面状態, たとえばⅢ族安定化面なのか V 族安定化面なのかなどに大きく依存し, 適当な条件下では V 族安定化面上へのⅢ族分子 (原子) の吸着が被覆率1で飽和する現象がみられる。このような条件で原料ガスを交互に供給すれば供給サイクルごとの単原子層成長, すなわち ALE が実現される。ALE と似た成長法に Ga, Al などのⅢ族分子線と V 族分子線を交互に供給する MEE がある。Ⅲ族分子線の付着係数は1であることから, MEE ではⅢ族供給量を精密にコントロールすることにより成長速度の制御が行われる。これに対し ALE では原料ガスの飽和吸着を利用するためその必要

* 日本電気(株)基礎研究所 (〒305 つくば市御幸ヶ丘34)

がない。

化合物半導体の ALE は、原料とするガスにより大きく 2 つに分けられる。1 つは GaCl, InCl など III 族塩化物を原料とするクロライド ALE^{2~7)} もう 1 つは trimethylgallium ((CH₃)₃Ga; TMG) などの有機金属を原料とする MOALE である^{8~10)}。さらに diethylgallium-chloride ((C₂H₅)₂GaCl, DEGaCl) などの III 族と Cl の結合を持つ有機金属を用いた ALE も報告されているが^{11,12)}、この材料系による成長はクロライド ALE と非常によく似た挙動を示す。MOALE では III 族ガス供給時にレーザーを照射する Laser Asisted ALE も報告されている¹³⁾。

ALE の特徴をまとめると次のようになる。

1. 成長速度は原料供給サイクルあたり 1 原子層で、原料供給量に依存しない。したがって、極めて高い膜厚均一性を有す。
2. 選択成長が可能である。また、成長速度がマスク開口部面積に依存する local loading effect がない。
3. 異なる面方位の基板にたいしても単原子層成長が実現される。したがって、メサ型に加工された基板などに対しても 1 原子層スケールで制御された成長が可能である。

3. ALE における自己停止機構

GaAs ALE における自己停止機構については、III 族原料ガス供給後の表面が Ga 原子なのかそれとも Cl や -CH₃ で修飾されているのかに応じて図 1 に示した 2 つのモデルが提案されている。以下、クロライド ALE を例にとつて説明する。前者のモデル (site-selective reaction model) では表面での GaCl から Ga への解離と GaCl の As 原子への選択的な吸着を考える。As 面上に GaCl を供給する場合、GaCl は As 原子に吸着し、さらに GaCl から Ga へ解離する。表面が 1 ML の Ga 原子で覆われるとそれ以上の GaCl 吸着は起きない。これに対し後者のモデル (monolayer adsorption model) では表面吸着種は GaCl であると考え、表面が Cl により終端されるため吸着サイトがなくなり、それ以上の GaCl 吸着が生じない。このモデルでは As が供給されたときにはじめて Cl の脱離が生じることになる。Cl を -CH₃ に置き換えれば、同様の議論が MOALE でも成り立つ。これらのモデルを検証するには、表面吸着種が Ga なのか、それとも Ga-R_x (R=Cl, CH₃) なのかを明らかにする必要がある。

MOALE における表面吸着種に関しては、さまざまな手段により評価が行われてきた。XPS や UPS による評価^{14~17)}や TMG 分子線を用いた実験¹⁸⁾からは、表面

図 1 自己停止機構の模式図。(a) site-selective reaction model, (b) monolayer adsorption model.

には Ga 原子が現れており、-CH₃ による表面の終端はないと報告された。これに対し Ga 分子線と TMG 分子線を併用した成長実験¹⁹⁾や SPA (Surface Photo Absorption) で ALE 成長中の表面を *in situ* 観察した結果²⁰⁾では、TMG 供給直後の表面は -CH₃ で終端されている可能性が示唆された。これらの食い違いの原因の 1 つとして、MOALE の成長温度が有機金属の熱分解温度とほぼ一致し、単純な熱分解過程と表面が関与する分解過程を分離することが困難なことがあげられる。

一方クロライド ALE では成長中の吸着種について議論されることはほとんどなかった。この理由として GaCl の分子線源がないこと、反応性の高い Cl を用いることから超高真空中での評価が困難であったことがあげられる。筆者らは GaCl 分子線源を新たに開発し、GaAs 清浄面に吸着した GaCl の吸着状態を熱脱離 (Temperature Programmed Desorption: TPD) により調べた^{21, 22)}。

MBE で準備した GaAs(100)2×4 As 安定化面、および 4×6 Ga 安定化面に基板温度 100°C にて GaCl を 0–8 Langmuir (1L=10⁻⁶ Torr sec) 照射し、昇温速度 1.1°C/s で TPD 測定をおこなった。図 2 に示すように、これらの表面からは GaCl の脱離のみがみられ、Cl₂, GaCl_x (x=2, 3), AsCl_x (x=1–3) は観察されなかった。GaCl 脱離ピークの積分強度は GaCl の被覆率に対応するが、4L 以上の GaCl 暴露で図 2 に示すように積分強度は飽和する。脱離ピークの温度から Readhead の式²³⁾を用いて GaCl の吸着エネルギーを見積もったところ、As 面上で 38 kcal/mol, Ga 面上で 32 kcal/mol を得た。さらにこの吸着エネルギーから GaCl の表面滞在時間は As 安定化面上において基板温度 450°C で 0.1 s 以下と計算され

図2 GaCl 暴露 GaAs(100) 面からの TPD スペクトル. (a) 2×4 As 安定化面, (b) 4×6 Ga 安定化面. (c) GaCl ピーク積分強度の暴露量依存性.

る. クロライド ALE では 450°C で GaCl 供給後 20 s のページ時間をおいても単原子成長が実現される²⁾. したがって, GaCl 供給後の表面吸着種が GaCl とは考えにくく, Cl がはずれた状態で表面に存在すると考えられる. Cl が外れる過程は明らかでないが, ALE 成長系では雰囲気ガスとして系内に大量の H_2 が存在しており, H_2 が Cl を引き抜く過程が考えられる.

基板表面で $\text{GaCl} \rightarrow \text{Ga}$ の反応がおきる場合, GaCl の表面滞在時間が長いほど反応速度が高くなる. Ga 面と As 面における GaCl 滞在時間の比は吸着エネルギーから見積もると 0.01 以下であった. したがって, 実際の成長系において As 安定化面に GaCl を供給した場合, $\text{GaCl} \rightarrow \text{Ga}$ の反応により表面が Ga で覆われるとそれ以上の反応は急激に進行しにくくなる. 以上の過程により自己停止機構が実現されると考えられる.

図3 LALE による QW レーザーの発振スペクトル.

4. デバイス作製と ALE の問題点

ALE のメカニズムについては活発に研究されているが, 実際のデバイスとなると報告例は少ない. 現在までに FET, HBT およびレーザーの作製がいくつか報告されている.

Usui らはクロライド ALE により GaAs 中に Se の δ ドープ層を形成し FET を作製した²⁴⁾. この δ ドープ FET はゲート長 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ で g_m 215 mS/mm を示し, MBE などで形成したものと比較して遜色ない. Bedair らも同様の δ ドープ FET を MOALE で作製した²⁵⁾.

Bhat らはベース層厚の精密な制御, およびドーピングの面内均一性の向上をねらいとし AlGaAs/GaAs HBT のカーボンドープベース層の形成に MOALE を用いた²⁶⁾. しかし, 作製された HBT のエミッタ・ベース間の注入効率特性は通常のものに比べて劣る. エミッタおよびコレクタは通常の MOCVD で形成したため, エミッタを 700°C で形成した後 550°C に降温して ALE 成長を行い, 再び 750°C に昇温してコレクタを形成する工程を経ている. 彼らはベース形成後の待機が注入効率の特性劣化につながったものと推定している.

Denbaars らは AlGaAs/GaAs QW レーザーの活性層を ALE で形成した²⁷⁾. レーザー照射部のみ成長が起きるレーザー ALE を用いてストライプ状の活性層を形成し AlGaAs/GaAs QW レーザーを作製した報告もある (図 3)²⁸⁾. これらの報告ではいずれも Bhat らの HBT 同様, クラッドの AlGaAs 層は MOCVD により形成された. 両レーザーともしきい値電流などの特性は, ALE を使わずに作製した同一構造のものに比べて劣る.

HBT やレーザーの試作報告例からわかるように, ALE の問題点の 1 つは混晶の成長である. 特に MOALE で混晶の ALE を実現することは非常に困難な

図4 DMAIH/TMAを原料としたAlAs ALEにおける成長速度の原料ガス供給量依存性。

のが実状である。GaAsをベースとしたデバイスではAlGaAsが障壁層に用いられることが多いが、trimethylaluminum ($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$; TMA)を原料としたAlAsのALE成長ではGaAsの時のような明確な自己停止機構が観察されない。また成長層へのカーボン取り込みが多いためデバイスクオリティの結晶が得られないという問題もある。最近 dimethylaluminumhydride ($(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$)とTMAの混合物を原料ガスとすることにより自己停止機構が観察されることが報告された²⁹⁾。図4にAlAs ALE成長における成長速度の原料供給量依存性を示す。サイクルあたりの成長速度は、GaAsと異なり、2 MLで飽和する。この系ではTMAにくらべカーボン取り込みも減少すると予想され、今後の発展が期待される。

In, Ga 混晶については原料ガス (TMG, TMI) の分解温度が異なるため、In と Ga で ALE が実現される温度域が異なるという問題点がある。Ohno らは GaAs ALE の下限温度である 350°C では InAs の ALE は実現されないことを報告している³⁰⁾。このように MOALE で In と Ga を含む結晶を同時に ALE 成長させることは困難であり、今後材料系を含め break through が必要であろう。

一方クロライド ALE では、ホットウォールの石英反応管を用いるため Al を含む混晶の成長は難しいものの、In に関しては InP, InAs の ALE 成長が実現され²⁾、急峻な界面を持つ InGaP/GaAs ヘテロ構造の成長も報告されている³¹⁾。

5. ALE の可能性

先ほど取り上げたデバイス試作例は、ALE の原子層

図5 GaP/GaAs 短周期超格子の X 線回折。

図6 ヘキ解面上に形成した T 型量子細線。

レベルの膜厚制御性を利用し、従来からあるデバイスの特性改善をねらいとしている。しかし、MBE や MOCVD の生産技術の進歩とともに、これらの手法でもかなりのレベルで膜厚制御が可能となっている。したがって縦方向のみの積層構造を持つ HBT などのデバイスに対して ALE を用いるメリットは少ないと考えられる。ここでは ALE の特徴を生かした構造について考えてみる。

Ozeki らは MOALE により GaAs/GaP の短周期歪超格子構造を形成し、図5に示すように、周期に対応する回折を確認した³²⁾。GaP と GaAs は 4% 近い格子歪持

図7 EBEPによるデジタルエッチング。(a) EBEP装置、(b)エッチング量の Cl_2 流量依存性。

ち、通常の成長法ではヒロック等の形成により表面が荒れる。一方 ALE では原理的に 2 次元核成長が起きないため、鏡面成長が比較的容易に得られる。またきわめて低い温度で成長が可能なおことから、熱膨張係数の違いによるストレスの影響も少ない。同様に InAs/InP 短周期歪超格子の作製も報告されている³³⁾。MOALE ではさきに触れたように III 族の異なる混晶の成長が困難であるが、V 族を変化させた混晶については問題なく実現される。

ほかの成長法にない ALE の特徴として、面方位によらず単原子層成長が可能ながあげられる。このことを利用して Usui らは VPE で形成されたサブミクロントレンチに InGaP/GaAs/InGaP 超格子構造を形成し

(b) SiH_2Cl_2 Pressure (Pa)

図8 Si の ALE 成長。(a) ガス導入シーケンス、(b) 成長速度の原料分圧依存性。

た³⁴⁾。通常の成長法では成長速度の面方位依存性や local loading effect などの影響で、井戸幅が場所やトレンチ間隔により変化し、制御性の点で難がある。ALE ではトレンチ上でも均一な量子井戸構造が実現されており、またファセット等も形成されない。さらにこの特徴を生かし量子細線を作製する試みも行われている³⁵⁾。図 6 はへき解面上の ALE 成長により作製した T 型量子細線の SEM 写真である。この構造では T 型の交差部分に電子および正孔が蓄積され、量子細線となることが報告

されている³⁶⁾、構造の作製は InGaP/GaAs MQW がつくり込まれた基板をへき開し、へき開面上へ InGaP と GaAs を ALE 成長することによりおこなわれた。

さてこれらの微細構造を形成する際は成長だけでなく、エッチングにも高い制御性が要求される。すわなち、原子層レベルでの平坦性を保ったままかつ均一性よくエッチングできる技術が必要となる。ALE からはやや外れるが、ここで Atomic Layer Etching についてもふれてみたい。Meguro らは EBEP (Electron Beam Excited Plasma) を用い、GaAs のデジタルエッチングを実現した³⁷⁾。エッチングプロセスは、Cl₂ 供給→バージ→Ar⁺ または電子線照射→バージ、の 4 つからなる。図 7 に示すように、エッチング量はサイクル数のみに依存し、Cl₂ 流量によらない。ただし、1 サイクルあたりのエッチング量は 1/3 ML であった。デジタル性は供給された Cl₂ が基板上に飽和吸着することより説明された。

以上化合物半導体の ALE について述べてきたが、Si や Ge などの元素半導体の ALE 成長も試みられている。化合物半導体の場合、たとえば GaAs では Ga 安定化面と As 安定化面における chemical reactivity の違いから自己停止機構が生じる。これに対し元素半導体は単一の原子からなるため、表面を他の分子 (原子) で修飾し積極的に reactivity の差を作り出す必要がある。Nishizawa らは SiCl₂H₂ と H₂ の交互供給により Si の ALE 成長を試みた³⁸⁾。SiCl₂H₂ 供給により Cl 終端表面を形成し、H₂ 導入により Cl を離脱させる。この手法により図 8 に示すように SiCl₂H₂ 圧 $2-7 \times 10^{-4}$ Torr の範囲で自己停止機構を得た。Takahashi らは同様の系で H₂ 導入時に SOR 光により光励起を行い低温で ALE 成長を行った³⁹⁾。彼らは Ge に関しても GeR₂H₂ (R=C₂H₅, CH₃) を原料ガスとして ALE 成長を行っている⁴⁰⁾。

6. おわりに

クロライド ALE を中心に、その成長機構、デバイス応用について述べた。気相成長は、原料分子種の輸送過程、表面での吸着、解離過程などさまざまなプロセスが複雑に絡み合っている。ALE の自己停止機構は表面における吸着、解離過程が直接反映されており、気相成長のメカニズムを追う上で非常に興味深い系である。また応用の点からもデバイス作製プロセスとして魅力的な特徴を持っている。量子細線や量子箱では構造の自由度が増えるため、必要なところに必要なだけエピタキシャル成長させる技術が要求されるようになろう。ALE は大面積高均一成成長という点で注目されることが多かった。今後は面方位や基板形状によらずに単原子層成長が可能であることを生かし、原子層エッチング等と併せてこれ

らの微細デバイス実現に大きく役立つものと期待される。一方デバイスの微細化、基板の大口径化が急速に進む Si デバイスでは、大面積基板に低温で高均一成成長できる ALE は結晶成長プロセスとして重要になるものと考えられる。解決すべき問題点はまだまだ多いが、今後の発展に期待したい。

〔文 献〕

- 1) L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).
- 2) A. Usui and H. Sunakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L212 (1986).
- 3) H. Watanabe and A. Usui, Proc. Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, Las Vegas, 1986, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 83, p.1 (1987).
- 4) A. Usui and H. Sunakawa, Proc. Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, Las Vegas, 1986, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 83, p. 129 (1987).
- 5) A. Usui and H. Sunakawa, Extended Abstract of 20th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1988, p. 379 (1988).
- 6) A. Koukitsu, H. Nakai, A. Saegusa, T. Suzuki, O. Nomura and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L744 (1988).
- 7) J. Ahopelto, H. P. Kattelus and I. Suni, Abstract of 9th International Conf. Crystal Growth, Sendai, 1989, p. 424 (1989).
- 8) k. Mori, A. Ogura, M. Yoshida and H. Terao, Extended Abstract of 18th Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1986, p. 743 (1986).
- 9) S. M. Bedair, M. A. Tishler, T. Katsuyama and N. A. El-Masry, Appl. Phys. Lett. **47**, 51 (1985).
- 10) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka and K. Kodama, Appl. Phys. Lett. **53**, 1509 (1988).
- 11) K. Mori, M. Yoshida, A. Usui and H. Terao, Appl. Phys. Lett. **52**, 27 (1988).
- 12) C. Sasaoka, M. Yoshida and A. Usui, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L490 (1988).
- 13) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba, Appl. Phys. Lett. **49**, 785 (1986).
- 14) H. Ishii, H. Ohno, K. Matsuzaki and H. Hasegawa, J. Cryst. Growth **95**, 132 (1989).
- 15) V. M. Donnelly and J. A. McCauley, Surf. Sci. **238**, 34 (1990).
- 16) M. L. Yu, U. Memmert and T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. **55**, 1011 (1989).
- 17) K. Kodama, M. Ozeki, K. Mochizuki and N. Ohtsuka, Appl. Phys. Lett. **54**, 656 (1989).
- 18) U. Memmert and M. L. Yu, Appl. Phys. Lett. **56**, 1883 (1990).
- 19) A. Watanabe, T. Isu, M. Hata, T. Kamijoh and Y. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1080 (1989).
- 20) N. Kobayashi, T. Makimoto, Y. Yamauchi and Y. Horikoshi, J. Cryst. Growth **107**, 62 (1991).
- 21) C. Sasaoka, Y. Kato and A. Usui, Jpn. J. Appl.

- Phys. **30**, L1756 (1991).
- 22) C. Sasaoka, Y. Kato and A. Usui, to be published in J. Cryst. Growth.
 - 23) P. A. Readhead, Vacuum, **12**, 203 (1962).
 - 24) A. Usui, *Extended Abstracts of the 19th Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1987*, p. 471 (1987).
 - 25) M. Hashemi, J. Ramdani, B. T. McDermott, K. Reid and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **56**, 964 (1990).
 - 26) R. Bhat, J. R. Hayes, E. Colas and R. Esagui, IEEE Electron Device Letters **9**, 442 (1988).
 - 27) P. Denbaars, C. A. Beyler, A. Hariz and P. D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. **51**, 1530 (1987).
 - 28) Q. Chen, J. S. Osinski and P. D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. **57**, 1437 (1990).
 - 29) M. Ishizaki, N. Kano, J. Yoshino and H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L428 (1991).
 - 30) H. Ohno, S. Ohtsuka, A. Ohuchi, T. Matsubara and H. Hasegawa, J. Cryst. Growth **93**, 342 (1988).
 - 31) 石田, 北島, 五十嵐, 砂川, 碓井, 第49回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 6p-X-5 (1988).
 - 32) M. Ozeki, K. Kodama, Y. Sakuma, N. Ohtsuka and T. Takanohashi, J. Vac. Sci. Technol. **B8**, 741 (1990).
 - 33) Y. Sakuma, M. Ozeki, K. Kodama and N. Ohtsuka, *Abstracts of the 7th International Conference on Vapour Growth and Epitaxy, Nagoya*, 116 (1991).
 - 34) A. Usui, H. Sunakawa, F. J. Stutzler and K. Ishida, Appl. Phys. Lett. **56**, 289 (1990).
 - 35) 砂川, 家近, 山口, 碓井, 榑, 第52回応用物理学会学術講演会講演予稿集 9p-W-11 (1991).
 - 36) Y. C. Chang, L. L. Chang and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. **47**, 1324 (1985).
 - 37) T. Meguro, M. Hanagaki, T. Hara, S. Modaresi, M. Ishii, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, Appl. Phys. Lett. **56**, 1552 (1990).
 - 38) J. Nishizawa, K. Aoki, S. Suzuki and K. Kikuchi, J. Electrochem. Soc. **137**, 1898 (1990).
 - 39) Y. Takahashi and T. Urisu, *Extended Abstracts of the 22nd Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1990*, p. 917 (1990).
 - 40) Y. Takahashi, H. Ishii and K. Fujinaga, J. Electrochem. Soc. **136**, 1826 (1989).