半導体結晶成長の原子的モデル

——エピタキシャル成長を中心として——

西 永 頌*

1. はじめに

集積回路をはじめ発光ダイオード、レーザダイオード等現在の電子デバイスの多くは半導体単結晶をその素材とし作製されている。そこでは半導体単結晶に様々な加工をほどこすことにより、また単結晶成長時に特殊な構造を形成することにより新しい性能を持たせることが求められている。最近では、原子層レベルで成長を制御することにより量子井戸や量子細線を形成し、そこに現れる電子の量子効果を利用しようとする試みも活発化しており、このためには原子的レベルで結晶成長を理解することが重要になってきている。

結晶成長はもともと原子的プロセスであるが、原子そのものを見る手段が非常に限られていたため、実験的には成長速度や成長の異方性あるいは成長表面の形態のような巨視的な量と成長条件との対応に関する研究が主流であった。一方、結晶成長の理論に関しては、原子的モデルに立つ研究が古くから行なわれており、実験から得られる巨視的な量が原子モデルによる理論によりどのように説明されるかが興味の中心であったと言える。しかし、実験においては成長環境は極めて複雑である。律速過程について考えても成長点における原子的プロセスだけでなく様々な輸送過程が関与しており問題は簡単ではない。このような現実と単純化された原子プロセスを基本とする理論の間には大きな溝があり、現在においては極く限られ

た問題に対してのみ理解が進んでいるにすぎない。

Ⅳ族、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体は現在最も応用の進んでいる半導体であるが、これ等の材料は結晶成長の理解という点から見ても非常に良い素材である。先ず結晶構造が比較的単純でありかつ高純度材料が得られる点が挙げられるが、加えて最近の半導体技術の進歩により、超高真空中での成長や各種の表面分析手段が利用できるようになったことも重要である。このような意味で、半導体においては原子レベルでの成長の理解が実験的にも理論的にも可能になりつつあると言える。

成長法としては融液成長法と融点よりかなり低い温度で成長させるエピタキシャル成長法がある。ここでは、後者につき平衡に極く近い条件下での成長法である液相エピタキシャル成長法(Liquid Phase Epitaxy, LPE)と平衡からやや離れた条件下での成長法である分子線エピタキシン法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)における成長の原子的プロセスについて考える。

2. LPE 法における結晶成長の原子的プロセス

これを明らかにする目的で、不純物がどのように成長時結晶にとり込まれるかを調べた。不純物としては、平衡偏析が実験的にも理論的にも良く理解されている等原子価不純物を選んだ。具体的にはGaAsに対しAlを偏析係数が1より大きいものの例として選び、GaPに対しNを偏析係数が1より小さいものの例として選んだ。AlおよびNは不純物としてここではあつかうが、この不純物が加えられた結晶は各々(GaAl)AsおよびGa(PN)なる擬2元合金(半導体混晶)を構成していることは言うまでもない。

LPE成長時不純物がどのように不均一分布するかが成長の原子プロセスを理解する上で重要な

* 東京大学教授；工学部電子工学科

Atomical Processes in the Epitaxial Growth of Semiconductors; Tatau Nishinaga (Dept. Electronic Engr., Faculty of Engr., The Univ. Tokyo, Tokyo)

Keywords: growth mechanism, liquid phase epitaxy, molecular beam epitaxy, atomical process, spatially resolved photoluminescence, RHEED oscillation, surface diffusion, 2D nucleation, step flow mode

1989年8月9日受理

情報を与える．これを調べる目的で図1に示す空間分解フォトルミネッセンス装置(Spatially Resolved Photoluminescence, SRPL)を用いた⁽¹⁾．Nを添加したGaPをSRPLで調べ、次の二つのピークの強度を調べる．1つはA-lineと呼ばれるもので、単独のNにとらえられたエキシトンによる発光であり、もう1つはNN₁-lineと呼ばれ、最近接位置の窒素対に捕えられたエキシトンによる発光である．強励起下では前者の強度 I_A はNの濃度に、後者の強度 I_{NN_1} はN²に比例するので I_{NN_1}/I_A はしばしばレーザー光が照射されている部分のN濃度に比例する値を与える．

(111)や(100)基板にLPE成長させたGaAsやGaPの表面には、原子ステップが集合して出来るマクロステップが形成されているのがしばしば観察される⁽²⁾．このマクロステップとは高さが0.1～数 μm 程度、幅が数～数10 μm 程度の巨大なステップで、拡散場と成長界面の相互作用による形態不安定により形成されると我々は考えている．このマクロステップに付随してNの不均一分布が形成される．これをSRPLで観察した例を図2に示す．同図の上部にフォトルミネッセンス像の模式図を示すが、LPE成長層をへき開し、その断面上を成長表面に沿ってマクロステップを横断し10 μm 間隔で I_{NN_1}/I_A を測定した．図から明らかなように、窒素濃度はマクロステップの段部(ライザ)で大きく減少している⁽¹⁾．

次にGaAsにAlを添加した成長層におけるAlの不均一分布について述べる⁽³⁾．GaAsにAlを加えて行くと、エネルギーバンドギャップが増加するのでSRPLスペクトルのエッジエミシ

図1 空間分解フォトルミネッセンス装置の模式図．分解能は対物レンズ40倍のとき約5 μm である．

図2 窒素をドーピングしたLPE成長GaPの(110)へき開面上でのSRPL測定結果．基板面方位は(100)．

ョン位置が高エネルギー側にシフトする．このことを利用することによりGaAs中のAl濃度分布を測定することができる．図3に人為的に形成した互いに逆方向をむく二つのマクロステップ近傍でのエッジエミッションピークエネルギーの不均一分布、すなわちAlの不均一分布を示す．この場合、GaP中でのNの不均一と逆に、マクロステップのライザ部でAlが多く導入されていることがわかる．すなわち、偏析係数が1より小さな窒素はライザ部で少なく、偏析係数が1より大きいAlはそこで多く導入されている．この現象は融液成長でしばしば観察されている不純物のファセット効果であり、これがエпитキシャル成長におけるマクロステップを通してあらわれたと言える．

ファセット効果は不純物導入が結晶方位依存性

図3 人為的に形成したマクロステップ周辺でのLPE成長GaAsにおけるAlの不均一分布．

を持つことを意味しており、熱平衡論では説明することができない。熱平衡では成長母相は固相バルクと平衡にならねばならず成長面方位依存性は現れ得ない。そこで、部分平衡モデルによりマクロステップにおける平坦部(テラス)とライザ部での不純物の不均一分布を以下に説明してみる。

固体を熱処理すると固体の表面近くの何層かが内部と異なる不純物濃度を持つことは表面偏析として良く知られている。Chernov⁽⁴⁾はこれが成長時においても起ると考えた。このモデルによると成長速度が早くなると、表面層の濃度が凍結されバルク濃度となるので偏析係数が1より小さな不純物は成長速度が大きくなると多くとり込まれることになる。しかしこのモデルでは不純物濃度は成長界面に垂直方向のマクロな成長速度のみに関係することになるのでここでのマクロステップに付随する不純物の不均一分布を説明することはできない。そこで我々は原子ステップ端での不純物濃度が成長表面層濃度とも固相内部の濃度とも異なるというモデルを立てた。これは表面偏析という概念をステップ端にまで拡張したもので、ステップ端偏析とも呼ぶべきものである。このモデルを用いるとステップ速度が固相の不純物濃度をきめているという結論が得られるため実験を無理なく説明できる。一方、このモデルをさらにステップにおけるキンクにまで拡張し、キンクにとらえられている不純物原子の濃度がステップ端、表面層およびバルク相内部における不純物濃度のいずれとも異なるとするキンク偏析の考え方もあり得る。しかし、キンクにおける不純物濃度がバルク相に凍結されるというモデルを採用するためにはテラス上でキンクと母相における不純物のやりとりが非平衡であると考えなければならない。しかし、LPE ではテラス上での過飽和度はたかだか0.1%程度であり⁽⁵⁾、このような低い過飽和度でキンクが非平衡になるとは考えられない。従ってライザ上ではステップ端での平衡が成立し、テラス上ではそれが平衡からはずれるとする考え方が最も適当であると言える。以上の考え方を GaP 中の N を例にとり図 4 に示す。すなわち、N はまずキンクに捕えられるがその一部はキンクにおける平衡を成立させるため母相に戻される。残った N は成長が進むとステップ端に移動する。ステップ端における N の平衡濃度はキンクにおけるそれより小さいはずなので N のある部分はさらに母相に戻って行く。以下同様に表面層からもバルク相からも N のある部分は母相へと戻されて行く。成長速度が無限に遅ければバルク相と母相が平衡になり、その関係から与えられる濃度がすなわち

図 4 GaP 成長時窒素原子がどのように結晶から排除されつつ導入されていくかを示す模式図。白い箱が host 原子を、ハッチした箱が不純物原子を示す。

平衡相図における値がバルク相の濃度となる。しかし成長速度が増加するにつれてまずバルク相と母相の平衡が成立できなくなり、表面相と母相との平衡がバルク相の濃度をきめるようになる。以下同様に成長速度が増加するにつれステップ端濃度、キンク濃度が固相濃度として凍結されることになる。すなわち平衡が破れて行くには段階があり、最終的には母相がそのまま固化するという完全非平衡が実現することになる。この流れにあって、III-V 族化合物半導体の LPE ではステップ端における平衡濃度が最終的にバルク相濃度として観察されているというのが我々の結論である。

3. MBE 法における成長の原子的プロセス

MBE 法は原子層レベルで成長を制御できる技術として有機金属気相エピタキシャル成長法(MOCVD 法)とならび近代薄膜成長技術の双壁をなしている。ここでは MBE 成長の原子的プロセスについて述べる。

MBE 成長では成長物質は中性原子または分子の形で基板上に送られ、成長表面を拡散しステップのキンクに達したのち結晶にとり込まれる。MBE 成長ではこの表面拡散が主要な律速過程になっており成長を特徴づけている。

MBE における表面拡散は反射高速電子線回折(RHEED)強度が2次元核発生とその平坦化にとまって振動する現象の発見により証拠づけられたと言える。もし、核発生が起り、それが平面的に広がって行くことが事実ならそれは表面拡散の証拠である。さらに、Neave らによると、(100)面からわずかに傾いた基板を用い GaAs を MBE 成長させるとある成長温度以下では RHEED 振

動が現れるが、それ以上の温度では RHEED 振動があらわれない⁽⁶⁾。この現象は次のように説明されている。すなわち、低温では表面拡散係数が小さいので成長原子はステップとステップの間で核形成を行なう。このため RHEED 振動が現れる。一方、高温では成長原子はことごとくステップまで拡散して行くので核発生が行なわれず RHEED 振動は現れない。彼らは、この臨界条件が、基板のステップ間隔を λ_0 としたとき

$$\lambda_0 = \sqrt{D_S \tau} \quad (1)$$

で与えられると考えた。ここに D_S は表面拡散係数、 τ は一原子層成長時間である。すなわち、一層成長する時間に成長原子がステップ端まで拡散できれば 2 次元核発生は起らないと考えた。しかし、一層成長時間というものには意味がなく、この式で τ は核発生の平均時間とすべきである。すなわち、ステップ間で核発生が起る平均時間以内に成長原子がステップ端に達してしまえば核発生は起らない。

この考え方に立ち、われわれは RHEED 振動が発生・消滅する臨界条件では、ステップ面における成長原子の表面過飽和比が 2 次元核発生の臨界値と等しくなると考えた⁽⁷⁾。すなわち図 5 に示すように、成長原子の過飽和比はステップ間の中央で最大値をとり、これが核発生の臨界値 α_c を越すと 2 次元核が形成されると考えたのである。勿論、臨界過飽和比は無限平面で定義されているのでこのように放物線の変化をするステップ間であてはめるのには多少の問題がある。しかし、大まかに考えてこのような条件を採用した。

例を GaAs にとり、Ga 分子線にくらべ As 分子線が圧倒的に多いと考えるとこの系は Ga の表面拡散が成長を支配するいわゆる単原子系と考え

て良い。この仮定のもとで、Ga の過飽和比はステップ間中央で

$$\alpha_{Ga}^{max} = 1 + \frac{\tau_S^{Ga} \gamma_0}{n_e^{Ga} \tau} \frac{\lambda_0}{2\lambda_S^{Ga}} \tanh \frac{\lambda_0}{4\lambda_S^{Ga}} \quad (2)$$

となる⁽⁸⁾。ここに n_e^{Ga} , τ_S^{Ga} , n_0 , τ , λ_S^{Ga} は各々 Ga の表面平衡濃度、両蒸発時間、表面原子位置の数、一層成長時間、表面拡散距離である。これが核発生の臨界過飽和比⁽⁹⁾

$$\alpha_{crit} = \exp \left(\frac{\Omega \pi h \sigma^2}{(65 - \ln 10^{12}) k^2 T^2} \right) \quad (3)$$

に等しいと置くと RHEED の発生・消滅の臨界条件が与えられる。ここに Ω , h , σ は各々 Ga の原子容、2 次元核の高さ、核の側面を形成する自由エネルギーである。実験から臨界温度を求め、化学平衡式から n_e^{Ga} を求めると λ_S^{Ga} が計算できる。従って、 τ_S^{Ga} が与えられれば D_S が計算できる。しかしながら τ_S^{Ga} はわかっておらずそれ故、現在の所 λ_S^{Ga} を求める所までしか成功していない。 λ_S^{Ga} を求めることについても σ の値を必要とする。現実問題としてこれを求めることも容易ではない。2 次元核を構成する原子がどのように再構成配置をとっているか不明であるし、どのようにダングリグボンドが形成され結合されているかも不明である。そこで σ としては GaAs のボンドエネルギー 0.22 aJ (1.4 eV) を用いて $\sigma = n_0 \times 0.11$ aJ (0.7 eV) により計算した。しかし、これには十分な根拠はない。

(001) 面を $[\bar{1}10]$ 方向に off した場合、RHEED 振動から求めた λ_S^{Ga} の結果を図 6 に示す。 λ_S^{Ga} は

$$\lambda_S^{Ga} [\text{cm}] = 4 \times 10^{-8} \exp [(E_{des} - E_{diff}) / 2kT] \quad (4)$$

で与えられるので実験から $E_{des} > E_{diff}$ であることがわかる。ここに E_{des} , E_{diff} は各々 Ga の離着お

図 5 ステップ面上での過飽和比と核発生。

図 6 (001) GaAs 基板を $[\bar{1}10]$ 方向に off した場合の実験から求めた Ga の表面拡散距離。

よび拡散のための活性化エネルギーである。同図には我々の実験値とともに Ohta らのデータから求めた λ_s^{Ga} もともに表示してある⁽¹⁰⁾。いずれにしても、両データは良い一致を示しており、 λ_s^{Ga} が 20~70 nm の値をとることを示している。

4. む す び

化合物半導体のエピタキシャル成長に関し、LPE 法および MBE 法を例にとり成長の原子的プロセスにつき述べた。このいずれの方法においても、成長の素過程には原子ステップが深く関与していることがわかった。LPE 法では成長は原子ステップの前進によって起り、不純物原子はステップ端で交換を行ないつつ導入されるというモデルが実験を最も良く説明することを述べた。また、MBE 法では成長を律速する過程は表面拡散であり、ステップ面での成長の場合、成長条件により核発生モードとステップの前進のみによる成長モードがあること、この移り変りの臨界条件から表面拡散距離が速まること等を示した。

エピタキシャル成長法には LPE, MBE 法以外にハロゲンをを用いた気相成長、有機金属を用いた気相成長法(MOCVD)等がある。これ等も膜厚制御性に優れ工業的に重要な方法であるが、化学反応が関与する点で解析がやや複雑となり詳細はまだ完全には明らかではない。しかし、この方面の研究も勢力的に行なわれているので近い将来全容

が明らかにされるものと期待している。

最後に本研究の一部は文部省科学研究費特定研究「混晶エレクトロニクス」62104002によって行なわれたこと、また一部は三菱財団の援助によって行なわれたことを記し謝意を表したい。

文 献

- (1) T. Nishinaga, C. Sasaoka and K. Pak: Japan. J. Appl. Phys., **28**(1989), 836.
- (2) A. A. Chernov and T. Nishinaga: *Morphology of Crystals*, Ed. by I. Sunagawa, Terra Science Publ., (1989).
- (3) T. Nishinaga, K. Mochizuki, H. Yoshinaga, C. Sasaoka and M. Washiyama: J. Crystal Growth, to be published.
- (4) A. A. Chernov: *Modern Crystallography III Crystal Growth*, Ed. by A. A. Chernov, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1984), 187.
- (5) T. Nishinaga, K. Tsukamoto, H. Komatsu, C. Sasaoka and K. Mochizuki: J. Crystal Growth, **79**(1986), 806.
- (6) J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce and Jing Zhang: Appl. Phys. Lett., **47**(1985), 100.
- (7) T. Nishinaga and K. I. Cho: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), 12.
- (8) T. Shitara and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1212.
- (9) J. P. Hirth and G. M. Pound: *CONDENSATION AND EVAPORATION, Nucleation and Growth Kinetics*, Pergamon Press, Oxford, London, Paris, Frankfurt, (1963).
- (10) K. Ohta, T. Kojima and T. Nakagawa: J. Cryst. Growth, **95**(1988), 71.

掲 示 板 (1)

研究奨励金の交付と研究計画の募集について

(社)新化学発展協会

(社)新化学発展協会においては、基礎研究の推進と研究者の育成を通じて新化学の発展を図るため、新化学の発展に資する若手研究者の研究に対し、下記の通り、研究奨励金を交付いたします。研究奨励金の交付を希望される方は、下記の課題の中から1つを選んで研究計画を作成し、略歴、既発表論文の一覧表とともに協会事務局まで提出して下さい。(詳細は、新化学発展協会まで問合わせ下さい。)

1. 研究課題：①蛋白質の新機能に関する研究、②植物における光エネルギー利用機構の解明と応用、③エレクトロニクス・オプトエレクトロニクスにおける界面技術の研究、④高感度センサーの基礎研究、⑤天然鉱物をモデルとした新素材の研究、⑥繊維強化複合材における界面、界相の微細構造と挙動に関する研究、⑦化学物質設計支援のための新しい知識ベースシステム、⑧無機材料をベースとした高機能分離膜。

る研究、⑦化学物質設計支援のための新しい知識ベースシステム、⑧無機材料をベースとした高機能分離膜。

2. 応募資格：大学等における研究者であって、39歳以下の者(昭和25年4月1日以降に出生した者)。
3. 件数および金額：原則として各課題毎に1件、1件につき150万円。
4. 条件：1~2年以内に協会の研究会等で研究成果を報告する。
5. 応募の締切り：平成2年2月末日。奨励金の交付：平成2年6月頃。
6. 応募および問合わせ先：

〒102 東京都千代田区麹町3-5-1

泉屋東京店ビル2号館
(社)新化学発展協会係
(電話 03-239-3341)