

| | |
|------------|---|
| 氏名 | くら ばやし とおる 倉 林 徹 |
| 授与学位 | 工 学 博 士 |
| 学位授与年月日 | 昭和 61 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 1 項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻 |
| 学位論文題目 | MO-CVD による GaAs の成長機構について |
| 指導教官 | 東北大学教授 西澤 潤一 |
| 論文審査委員 | 東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 水野 皓司 |

論 文 内 容 要 旨

本研究の目的は GaAs の化学気相成長の一つである MO-CVD の素過程の解明及び制御である。この素過程を解明することは完全結晶育成技術を確立する上で非常に重要である。また一般に化学気相成は多くの反応素過程から成り立っており、西澤により Si 及び GaAs の化学気相成長等でその多くが解明されてきた。西澤は赤外分光分析法によるガス分析や二次元成長の観察等により、Si の化学気相成長で吸着分子が SiCl_2 分子である可能性を示した。チュルノフはこの表面泳動のモデルを理論付けた。しかしこのような吸着過程・表面反応過程及び表面泳動過程は実験的な確証は成されておらず不明の点が多い。本論文では MO-CVD における気相反応過程・吸着過程及び表面反応過程を調べた。吸着過程及び吸着種の反応過程を調べる目的で、TMG 及び AsH_3 を交互に導入し一分子層ずつ GaAs 単結晶層を成長する分子層エピタキシを開発した。分子層エピタキシの開発は科学技術庁独創科学技術推進西澤完全結晶プロジェクトとの共同研究により行なった。

本研究では赤外分光分析法の一つであるサンプリング法により気相反応機構を調べた。図 1 に示したのは (TMG + H_2) 及び (TMG + N_2) システムで観察された赤外吸収ピークの温度依存性である。(AsH_3 + H_2) システムにおいても同様に温度特性を測定した。これを図 2 に示す。(AsH_3 + N_2) システムの測定も行なったが H_2 を用いた場合と差は見られなかった。(TMG + AsH_3 + H_2) システムの温度特性を図 3 に示す。ここでグラフの縦軸は吸光度である。この場合 2080 cm^{-1} に赤外吸収ピークをもつ反応の中間生成物と思われる物質が、 500°C 付近で生成されているのがわかる。図

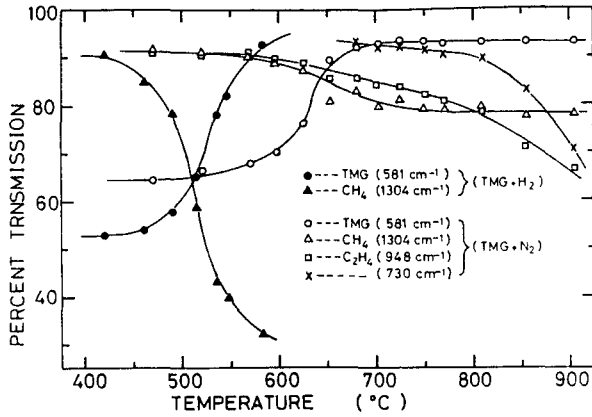


図1 (TMG + H₂) 及び (TMG + N₂) システムの温度依存性

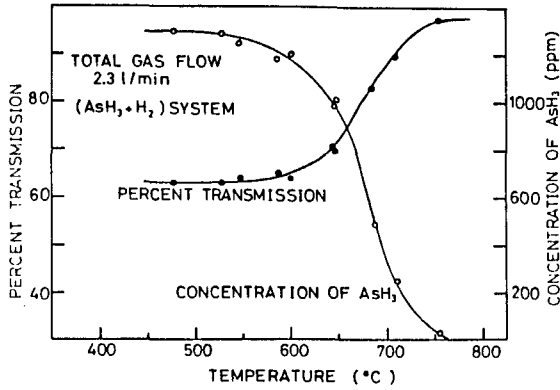


図2 (AsH₃ + H₂) システムの温度特性

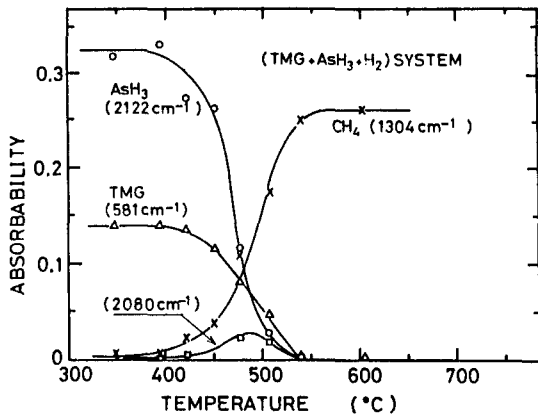
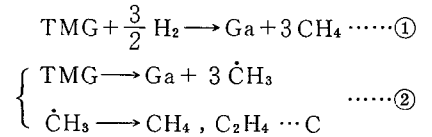


図3 (TMG + AsH₃ + H₂) システムの温度特性

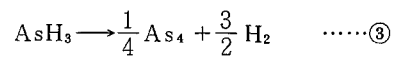
4 に 2080 cm⁻¹ の赤外吸収ピークを示す。

また Ga 及び GaAs の存在下で AsH₃ の熱分解が著しく促進されることを見出した。図 5 に示すように一定の濃度の AsH₃ が導入されている反応管中に TMG を導入すると TMG の供給を止めた後も AsH₃ の分解が促進された。Ga 及び GaAs が存在している系での (AsH₃ + H₂) システムの温度依存性を図 6 に示す。

これらにより以下のことが明らかになった。TMG は H₂ 存在下では①式に従い N₂ 存在下では②式のように熱分解反応を起こす。



ここで Ga 及び C の堆積は AES により検証した。AsH₃ は③式に従い熱分解反応する。



TMG と AsH₃ の反応は④～⑥の反応成分が考えられる。

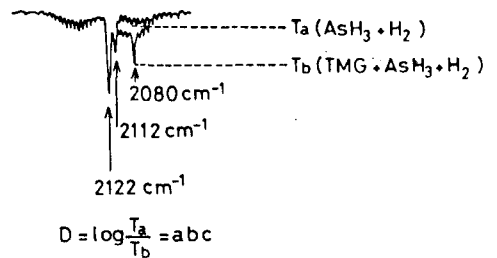


図4 2080 cm⁻¹ の赤外吸収ピーク

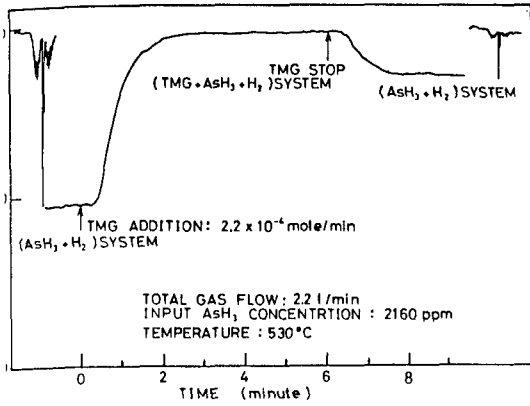


図5 TMG導入によるAsH₃の熱分解反応促進効果

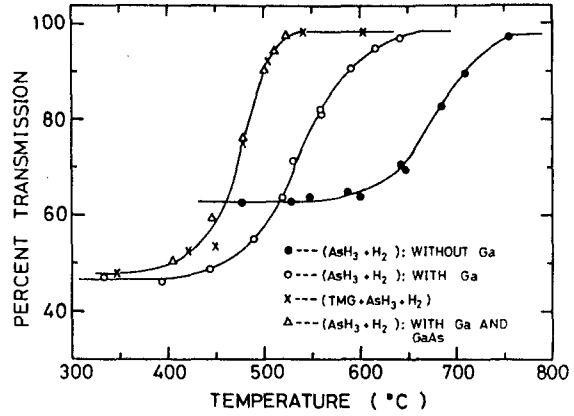
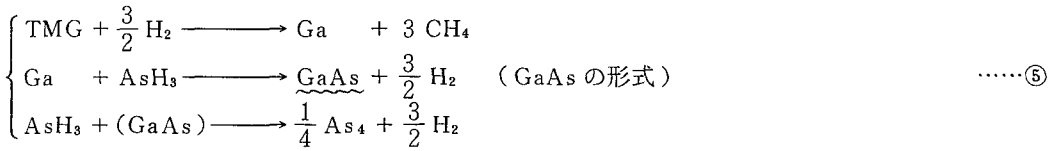
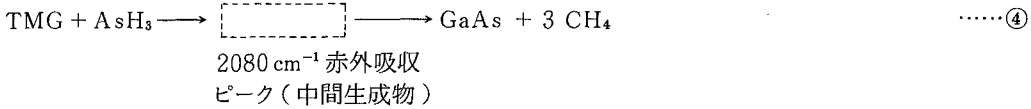
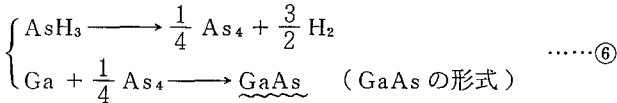


図6 Ga及びGaAsによる(AsH₃+H₂)システムのAsH₃熱分解反応促進効果の温度依存性



⑤の第3式でGaAsはAsH₃の熱分解に対し触媒的な作用をする。高温の場合は、



分子層エピタキシーは、Gaの化合物ガスであるTMG及びTEGと、Asの化合物ガスであるAsH₃を交互に導入しGaAsを一分子層ずつ成長させる方法である。この方法では、真空中の加熱された基板にまず一方のガスを導入し分子層もしくはそれ以上の吸着種による化学吸着層を形成し、真空排気の後にもう一方のガスを導入し化学吸着及び表面反応により一分子層の成長層を得る。成長膜厚の測定は図7に示した選択成長を利用したプロセスを用いた。 (TMG-AsH₃)システムによる成長の結果を述べる。1サイクル当りの成長膜厚のP_{TMG}及びP_{AsH₃}依存性を調べた結果を図9, 10に示す。図8に示したのは成長層の電子

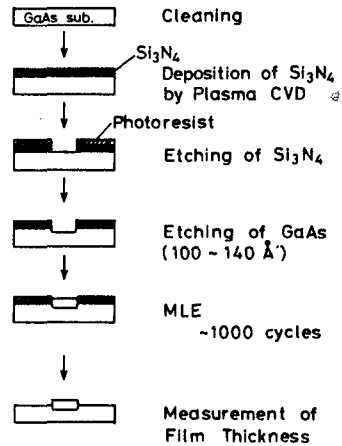
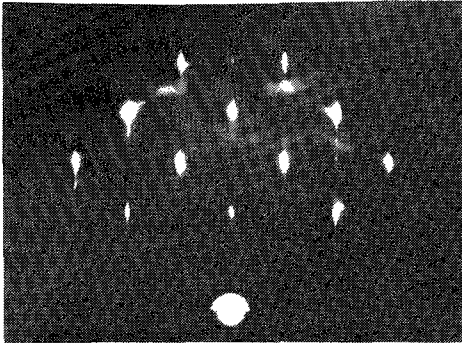


図7 選択成長を利用した膜厚測定のプロセス



Reflection electron beam diffraction pattern of epi-layer ($T_{\text{sub}} = 500\text{ °C}$)

図8 成長層の電子線回折パターン

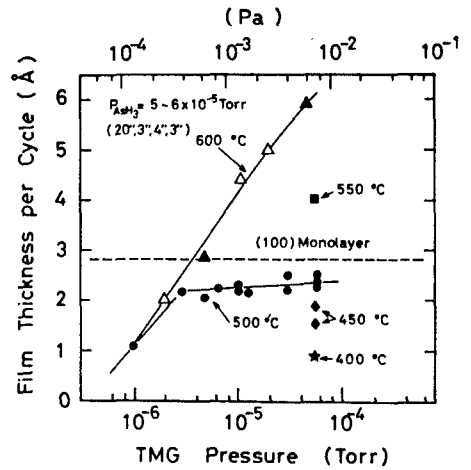


図9 1 サイクル当りの成長膜厚の P_{TMG} 依存性

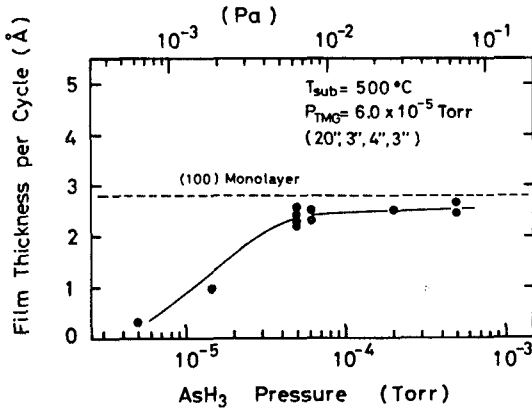


図10 1 サイクル当りの成長膜厚の P_{AsH_3} 依存性

線回折の結果であり単結晶が成長していることがわかる。基板温度が 500 °C のとき1 サイクル当りの成長膜厚が P_{TMG} に依存せず単分子層よりも少し小さい値で飽和することがわかった。また P_{TMG} がこの領域にあるとき1 サイクル当りの成長膜厚が P_{AsH_3} に依存せずやはり単分子層よりも少し小さい値で飽和することがわかった。1 サイクル当りの成長膜厚が飽和した領域では Ga の吸着種による一分子層が形成され AsH_3 の導入によりそれらが反応して Ga-As 一分子層を形成すると考えられる。図11にこの方法で得られた成長膜の表面観察結果を示す。

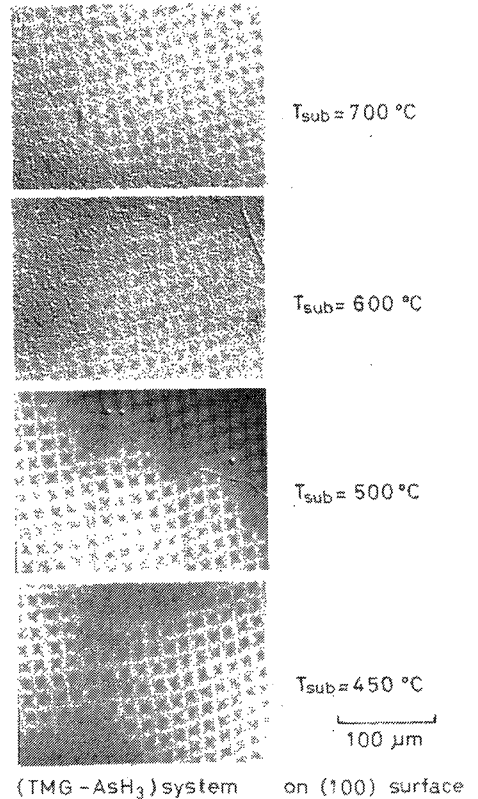


図11 成長表面の基板温度依存性

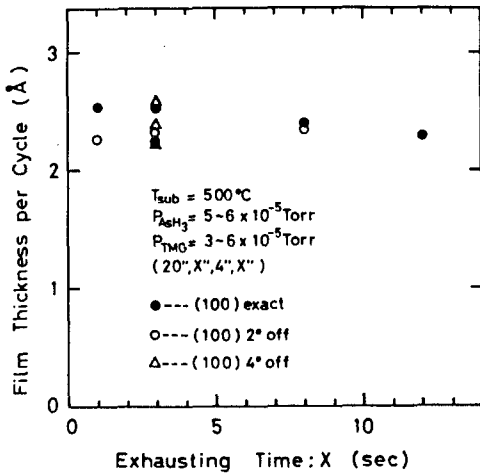


図12 真空排気時間に対する成長膜厚

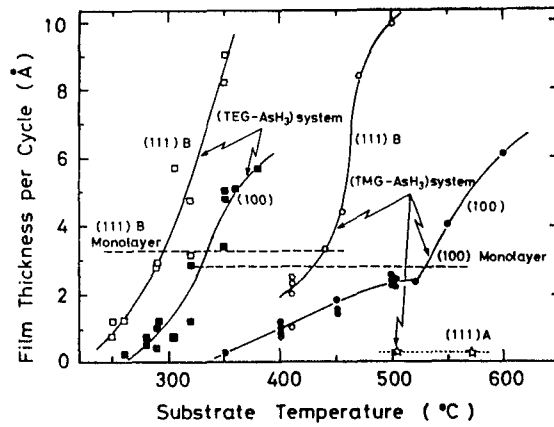
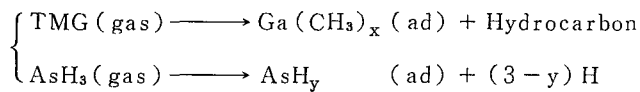


図13 1サイクル当りの成長膜厚の温度依存性

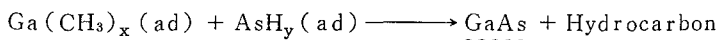
$T_{Sub} > 500^\circ\text{C}$ で表面に荒れが観察されるが、これはTMGを導入した際、基板表面でGa吸着種が熱分解しGaになるためGaの液滴が生じこれが荒れを生じる。このGaの液滴はSEM等で観察している。この理由から図9で、 $T_{Sub} > 500^\circ\text{C}$ の時1サイクル当りの成長膜厚が P_{TMG} に依存し単分子層以上の膜厚が得られることが説明できる。図12に単分子層成長の条件で真空排気時間及びオフアングルによる1サイクル当りの成長膜厚依存性を示す。これよりTMG導入により形成されたGa吸着種は真空排気により排気されず安定に表面に滞ること、及び成長がキンク及びステップ密度に支配されないことがわかった。図13に(TMG-AsH₃)及び(TEG-AsH₃)システムで得られる1サイクル当りの成長膜厚の温度依存性を示す。TEGを用いた場合は約300°Cで一分子層成長が可能であり低温化が実現された。また成長膜厚の面方位依存性を調べると、

$$(111)B > (100) > (111)A$$

という関係がありAs安定面ほどTMG導入によるGa着種の形成が起りやすいことがわかった。(TMG-AsH₃)システムによる反応は次式に従うことが考えられる。 $(T_{Sub} \leq 500^\circ\text{C})$



単分子層形成の反応は



質量分析装置を用いTMGの吸着過程・表面反応過程・副生成物脱離過程を観察した。TMG導入後真空排気の後AsH₃を導入するとCH₄のフラグメントもしくはメチル基と思われるAMU 15のスペクトルが図14に示すように一度立ち上がり後に徐々に排気された。また図15に示すように基板

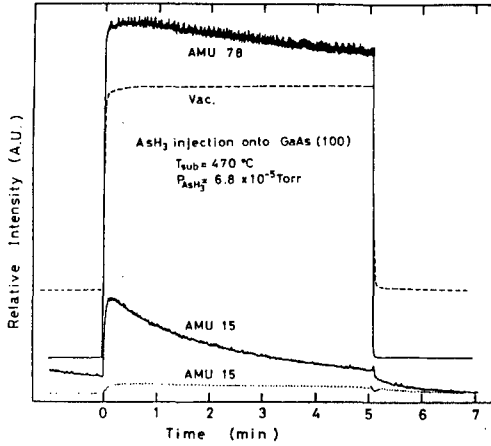


図14 TMG導入後AsH₃を導入（点線はTMGを導入せずAsH₃を導入した場合、破線はAsH₃導入による真空度の変化を表わす。）

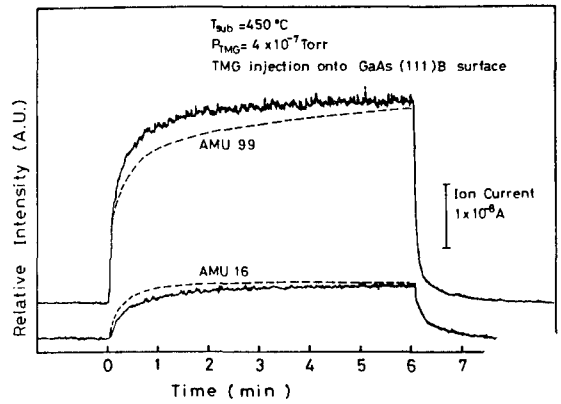


図15 AsH₃導入後（破線）と、TMGを十分に導入した後（実線）のTMG導入

にTMG導入によるGa吸着種がある場合と、ない場合でTMG導入時のAMU 99と16の立ち上がりに差が見られた。これよりGa吸着種が形成される際にはメタンもしくはメチル基が放出されることが考えられる。以上から分子層エピタキシの成長機構は図16のようになることが考えられる。TMGの導入によりTMGが半ば分解した形のGa吸着種が一分子層吸着する。真空排気に引き続きAsH₃が導入されるとそのままもしくは半ば分解したAsH₃とGa吸着種が反応し一分子層成長が起こる。このガス導入サイクルを繰り返すことにより原子精度で膜厚が制御されたGaAs成長層が得られる。

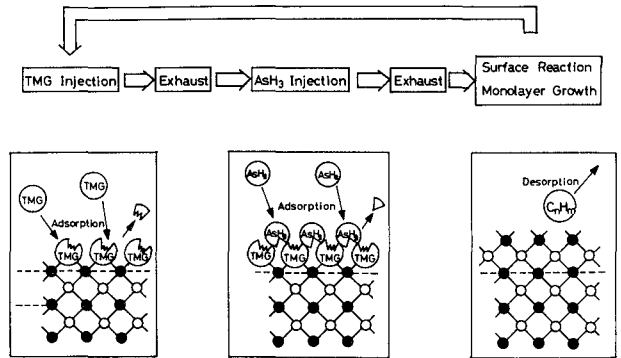


図16 分子層エピタキシ成長機構の模式図

審査結果の要旨

砒化ガリウムの気相成長は今後の半導体工学の重要問題と考えられているが、その機構の解明も殆ど行われておらず、分解に当たって炭素のとけ込みが大きく、その解決も迫られている。

本論文は、先ず機構の解明を行って、それに基づいて析出結晶の特性改善の足掛かりを得ようとするもので、7章よりなる。

第1章は序論で、本論文が他の研究と如何なる相対関係にあるかについてのべたものである。第2章より本論に入り、研究に用いた測定法である赤外線吸収による気相を構成する分子の種類について略述すると共にトリメチルガリウムが如何に分解するかを測定し、従来輸送用ガスと考えられていた水素は輸送中に反応を起こしており、メタンと考えられる分子を生じながらガリウムを析出させているが、窒素ガスを使用して輸送した時には水素の場合に比べて100℃程温度の高い600℃以上でなければ分解は起こらず、しかも C_2H_4 らしきものが発生することを見出して新しい知見を加えている。同様にアルシンの分解も測定し、共に水素が分離して砒素を析出するが窒素ガスの場合数十度高温側にずれることと基板として砒化ガリウム、ガリウムが存在することが反応を促進することを見出している。

第3章では、アルシンを予め流入させている電気炉中にトリメチルガリウムを導入したときの測定を行って、更に低い温度で分解が起こることをのべている。

第4章は表面吸着層に関する知見をまとめたもので、トリメチルガリウムとアルシンを交互に砒化ガリウム基板上に導入して測定した結果をのべている。比較的高温では先ずガリウムが析出して、これにアルシンが反応して砒化ガリウム結晶になることを示している。

第5章は、そのときに結晶層が成長する現象と窒化シリコンマスクを用いたときの結晶成長の選択性、表面泳動粒子の存在、光照射効果などについての広範な測定と考察についてまとめたものである。

第6章は、第5章の条件の下で、吸着・反応と同時に放出される粒子を質量分析器によって分析した結果についてまとめたもので、ガリウムの析出する程温度の高くない範囲では先ずトリメチルガリウムがメチル基かメタンを放出しながら吸着し、アルシン導入と共に再びメチル基或いはメタンが放出されることを見出したのは大きな成果である。すなわち表面泳動粒子はモノメチルかダイメチルガリウムと考えられる。第7章は結論である。

以上要するに本論文は、半導体材料・結晶成長に関して大きな知見を加えたもので、半導体材料学に資するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。