

氏 名	横 山 春 喜
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 15 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	平 成 元 年 3 月 広島大学大学院工学研究科材料工学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	GaAs および AlAs の原子層成長に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 八百 隆文 東北大学教授 梶谷 剛 東北大学教授 伊藤 正

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

次世代の超高速、機能デバイスとして量子効果を利用したデバイスが期待されている。この量子効果デバイスの実現には、広い面積に原子層精度で膜厚制御ができ、かつ、急峻なヘテロ界面を形成することができる成長技術が必要とされている。原子層成長法 (Atomic Layer Epitaxy : ALE) は、原料ガスを交互に供給する時に起きる成長の自己停止 (自己停止機構) を利用して、広い面積に原子層精度で制御された結晶を成長できる可能性を持つ成長法として、最近注目されている。量子構造の作製には、まず、ヘテロ接合の形成を可能にする必要がある。しかし、ALE 成長では、ヘテロ接合の形成に必要な材料の成長が困難であったり、成長が可能であってもその成長条件範囲 (主に基板温度範囲: ALE 窓) が狭いという問題点がある。結晶品質に関しても、高濃度の不純物炭素が混入する問題点があり、欠陥について評価した報告例はこれまでに無い。また、ALE 成長の自己停止についても原子レベルでは立証されていない。さらに、ALE 成長の素子応用例は少なく、ALE 成長がどのような素子の形成に適した成長法であるのが評価できていない。本研究は、ALE 成長の量子構造形成技術としての有望性を評価することを目的に行った。Ⅲ-V 族半導体のヘテロ接合の形成に一般的に用いられる GaAs と AlAs の ALE 成長の実現を行い、上述した問題点の解決を行う。さらに、ALE 成長で実際に量子構造を形成し、その素子特性の評価から量子構造の形成技術としての有望性を評価する。

第 2 章 GaAs の原子層成長

ALE 窓が狭い、また、ALE 成長が困難な理由は、表面分解によって、原料ガスが一原子層を形成する温度と気相中で分解が起こり、多層吸着が起きる温度に温度差がないことが原因していると考えられる。従来の ALE 成長では水素がキャリアガスに用いられる。しかし、一方では、この水素が原料ガスと反応し、分解を促進することが指摘されている。そこで、ALE 窓を高温側に拡大する方法として、原料ガスに対して不活性と考えられる窒素をキャリアガスに用いた成長法を提案し、これまで狭いとされてきた GaAs の ALE 窓の拡大を試みた。

水素をキャリアガスに用いた場合、ALE 窓は 490~500℃であった。一方、窒素キャリアガスを用いた場合、この温度範囲は 490~520℃であり、従来法と比較して ALE 窓が高温側に約 3 倍に拡大することが明らかになった。この ALE 窓の拡大理由を明らかにするため、四重極質量分析法 (QMS) を用いて、原料ガスであるトリメチルガリウム (TMG: Ga(CH₃)₃) の熱分解特性を評価した結果、TMG の気相中での分解が窒素キャリアガスではより高温で起きていることと、分解開始温度が ALE 窓の上限温度にそれぞれ一致していることが分かった。また、水素キャリアガスを用いた

場合、TMGの分解にともないメタンが生成した。TMGの気相中での分解反応を考慮した計算の結果、水素中ではTMGが分解することで生じたメチルラジカルが水素と反応して、メタンと水素ラジカルが生成することが分かった。この水素ラジカルがさらなるTMGの分解を起こすため、水素中では分解の促進が起きる。一方、窒素中ではTMGの分解促進効果がなく、より高温で熱分解するためにALE窓が高温側に拡大することが明らかになった。

第3章 AlAsの原子層成長

AlAsのALE成長はこれまで困難とされてきた。そこで、表面分解を促進するために原料ガスを予め熱分解し、表面分解し易い分子種にして供給する成長法（クラッキング法）を開発してAlAsのALE成長の実現を試みた。

原料ガスにトリメチルアルミニウム（TMA： $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ）を用いた成長では、クラッキングすることで、基板温度が460～480℃の範囲でALE窓を得た。一方、従来のクラッキングしない方法では、ALE窓を得ることができなかった。さらに、不純物炭素の低減が期待されるトリエチルアルミニウム（TEA： $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ）をクラッキングした成長を行い、基板温度が400℃付近で一分子層／サイクル、基板温度が490～540℃で二分子層／サイクルのALE窓を得た。二分子層／サイクルの成長速度が得られた基板温度（520℃）で、成長速度のTEA供給時間と供給量の依存性を評価した結果、AlAs成長には一分子層／サイクルと二分子層／サイクルの自己停止があることが明らかになった。TMAやTEAをクラッキングした時、アルキル基の一部が水素、または、他のアルキル基に置き替わった分子種になり供給されている可能性が高い。この分子種が表面で分解し易いため、AlAsのALE成長が実現したものと考えられる。

第4章 GaAsの不純物炭素と欠陥の低減

ALE成長したGaAs結晶の電気的特性を評価するため、ホール測定によって求めたホール濃度と移動度の関係性を評価した。窒素と水素、どちらのキャリアガスを用いて成長した結晶でもキャリアの補償は起きておらず、電気的特性が良好であることが明らかになった。また、同一のアルシンとTMGの供給条件であるにも関わらず、窒素キャリアガスを用いた成長では、従来の水素キャリアガスを用いた成長と比較して、不純物炭素が約一桁低減することが明らかになった。この不純物炭素の低減理由を明らかにするため、アルシンの気相中での熱分解特性をQMSを用いて評価した。この結果、不純物炭素の低減が窒素中でのアルシンの分解促進により起きていることを明らかにした。また、この分解促進を分解反応の平衡を考慮することで説明した。

点欠陥を反映する深い準位のフォトルミネッセンス（PL）測定を行うことで、これまで明らかでなかったALE結晶中の点欠陥を評価し、GaAsALE結晶中にはGaの空孔、アンチサイトのAsの点欠陥が存在することを明らかにした。また、これらの点欠陥が寄与したPLの発光強度は、TMGの流量を増大させることで減少することを明らかにした。さらに、これらのPL発光強度をTMGを十分に供給することで、通常の有機金属気相成長法（MOVPE）で成長したGaAs結晶より小さくした。この結果は、TMGを十分に供給することでALE結晶の点欠陥を通常のMOVPE成長結晶以下に低減できることを示している。

第5章 AlAs結晶の不純物炭素、水素の低減

TMAを用いて成長したAlAs結晶の電気的特性をホール測定と二次イオン質量分析法（SIMS）で評価した結果、不純物炭素の不活性化が起きていることを明らかにした。また、この時、結晶中には炭素と同程度の濃度で不純物水素の混入が認められた。この結晶中の不純物水素の濃度をアニールによって低減することで、ホール濃度は増加する。さらに、赤外吸収では $\text{C}_{\text{As}}\text{-H}$ に対応する吸収が観測された。これらの結果から不純物炭素の不活性化は、Asサイトの炭素（ C_{As} ）に水素が結合することで起きていることを明らかにした。このAlAs結晶への高濃度の不純物炭素と水素の混入をAlとアルキル基間の結合力が強いこと、アルキル基の状態で炭素と水素が同時に取り込まれるモデルで説明した。

アルシンの供給量を増大させることで結晶中の不純物炭素、水素の低減を試みたが、TMAを用いた成長では不純物の低減が困難であった。しかし、TMAよりAlとアルキル基間の結合力の弱いTEAを用いることで、AlAs中の不純物炭素と水素の濃度をTMAを用いた場合と比較して約二桁低減することに成功した。

第6章 GaAsの成長過程

ALE成長の自己停止を原子レベルで立証するとともに、これまで明かでなかった成長過程（一層の形成過程）を解明するため、ALE成長した表面を原子間力顕微鏡（AFM）で観察した。通常のMOVPE法でGaAsのバッファ層を成長することで形成した平坦な表面上にALE成長を行い、その表面をAFMで観察した。この結果、ALEの温度ではTMGの流量を増加させても表面モフォロジーが変化せず、ALE成長の自己停止がAFMの分解能であるナノメートルレベルで起きていることが分かった。また、ALE成長では二次元島成長とステップフロー成長が同時に起ることで一原子層を形成していることが明らかになった。

成長モードがステップフロー成長のみとなるテラス幅（臨界テラス幅）を比較した場合、ALE法の臨界テラス幅は同一温度の分子線エピタキシー法（MBE）やMOVPE法より二桁～三桁大きな値である。この結果は、低温成長にもかかわらず、ALEの拡散長が非常に大きいことを示している。この大きな拡張長をTMGが気相中では分解せず表面に到達し、As安定化表面を拡散するモデルで説明した。

第7章 量子構造の作製

ALE成長で井戸層を形成したGaAs/AlGaAsの量子井戸構造を作製して、PL測定で層数の制御性を評価した。実験で得られた発光波長は設計の井戸層数を考慮した理論計算値とほぼ一致した。また、発光の半値幅は通常のMBE、MOVPE法で形成した量子井戸や、他の研究機関がALE法で形成した量子井戸の報告値よりも狭い。本研究で形成した量子井戸の層数制御性とヘテロ界面での急峻性が良好であることを裏付けている。

GaAsとAlAsのALE成長を用いてGaAs/AlAsの共鳴トンネル構造を形成した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察で、設計通りの構造が広い面積で均一に形成できることを確認した。さらに、電流電圧（I-V）測定では、ALE法で作製したGaAs/AlAsの共鳴トンネルダイオードでは初めて負性抵抗を観測した。また、I-V測定で観測した負性抵抗のピーク電圧と電流密度が、設計層数を用いて理論計算したピーク電圧、電流密度にほぼ一致することを明らかにした。

第8章 総括

本研究において開発した窒素キリアガスを用いた成長とクラッキング法によって、これまで狭かったGaAsのALE窓の拡大を行うとともに、困難とされてきたAlAsのALE成長を実現し、ALE法でヘテロ接合の形成を可能にした。また、ALE結晶の不純物、点欠陥の低減を行い、その自己停止がナノメートルレベルで起きていることを立証した。さらに、ALE法で実際に量子構造の作製を行い、その特性を電氣的、光学的に評価した結果、ALE法が層数の制御性と均一性に極めて優れた技術であることが立証できた。以上のことからALE成長が量子構造の形成に適した成長法であることが明らかになった。

審査結果の要旨

次世代の超高速、機能デバイスとして期待されている量子効果デバイスの実現には、広い面積に原子層精度の膜厚制御が可能で、かつ、急峻なヘテロ界面を形成できる成長技術が必要となる。原子層成長法（ALE）はその特徴である自己停止機構によって、この要求を実現できる可能性を持つ成長技術として注目されている。本論文はこのALEの量子構造の形成技術としての有望性を評価した結果についてまとめたものである。全編は8章よりなっている。

第1章は序論である。

第2章はGaAsのALE成長について述べている。従来のGaAsのALEは非常に狭い基板温度範囲で実現していた。本研究では窒素をキャリアガスに用いた成長法を開発することで、この温度範囲を従来法と比較して約3倍に拡大することに成功している。また、原料の熱分解特性の実測と分解反応を考慮した計算からこの基板温度の拡大の機構を定量的に説明している。

第3章ではAlAsのALE成長について述べている。AlAsのALE成長はこれまで困難とされてきた。本研究では原料を予め熱分解して供給する成長法を開発することでこの問題の解決を図っている。この結果は、デバイスを形成するのに不可欠なヘテロ接合の形成をALEで実現可能としているので、その意味は大きい。

第4章ではGaAsの不純物炭素と点欠陥の低減について述べている。窒素キャリアガスによる不純物炭素の低減の機構を解明すると共に、これまで明らかでなかった点欠陥に着目した評価も行い、その低減を実現している。

第5章ではAlAsの不純物炭素、水素の低減について述べている。不純物炭素の不活性化の原因究明を糸口に、結晶中への不純物の混入機構を解明している。さらに、この機構をもとに不純物炭素と水素濃度を従来の報告値より二桁以上低減することに成功している。

第6章ではGaAsの成長過程の解明について述べている。原子レベルの分解能を持つ原子間力顕微鏡を用いた観察でALEの自己停止機構を実証すると共に、一層が形成する過程を詳細に観察している。原料の表面拡散に関しても、脱離と相関関係があることを見出す等興味深い考察を行っている。

第7章では量子構造の作製について述べている。ALEを用いて量子井戸と共鳴トンネル構造の作製を行い、その素子特性を電氣的、光学的に評価することで、ALEが膜厚制御性とヘテロ界面の急峻性に極めて優れた成長技術であることを実証した。

第8章は総括である。

以上、本研究はALEにおいてこれまで発展の妨げとなっていた諸問題を独創的な技術の開発によって解決したものであり、工業的なインパクトが大きい。また、各々の機構解明から得られた知見も今後の結晶工学の発展に寄与する部分が多い。

よって、本論文を博士（工学）の学位論文として合格と認める。