

電子科学研究科元

GD

K

179

静岡大学附属図書館

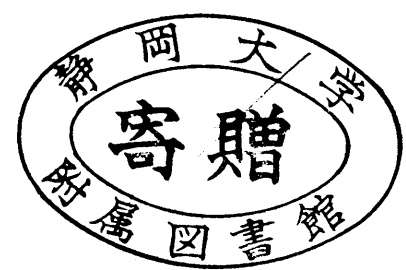
0002513976

R

静岡大学博士論文

組成変換法によるGaInPおよびGaInAs混晶の 液相ヘテロエピタキシーに関する研究

静岡大学図書



1998年1月

大学院電子科学研究科

電子応用工学専攻

元垣内敦司

本論文の概要

混晶は構成する化合物の組成比を変えることによって禁制帯幅や物性値を任意に制御できるため、デバイスの構成材料として有用である。この化合物半導体混晶のもつ特長を最大限に活かすためには、成長用の種子結晶基板との格子整合条件にとらわれないヘテロエピタキシー技術の開発および任意の格子定数を実現できる混晶基板の開発が必要不可欠である。こうした背景のもとに、所望の格子定数をもつ高品質の混晶層を成長することを目的に、格子不整合系の液相ヘテロエピタキシー技術について研究を行った。

従来の液相成長技術である徐冷法及び過冷却法で、例えばInPあるいはGaP基板上にInP-GaPの擬二元混晶を成長させる場合に、大きな格子不整合のために、中間組成領域での混晶の層状成長が困難である。その原因として、基板との格子不整合に起因して成長溶液が熱力学的に不安定になるためと考えられる。そこで、GaInSb on InSbのように基板材料より高融点の結晶を成長する際に、溶液と基板との熱力学的な非平衡によって生ずる基板側へのGaの異常拡散現象を利用し、組成変換法を開発し、これをIII-III-V族混晶であるGaInPおよびGaInAs混晶系に適用した。この組成変換法では低融点結晶となるInP (InAs) 領域にGa-In-P (Ga-In-As) 溶液からGaを供給し、Ga-In-P (Ga-In-As) 溶液組成に対応する固相組成の割合でInと置換することにより、高融点で安定なGaP (GaAs) 基板上に成長したInP (InAs) 層は基板面方位を保ったままGaInP (GaInAs) 混晶に変換できる。

この成長技術を確立するために、まず変換に用いるGaP基板上へのInP層およびGaAs基板上へのInAs層の成長を行った。基板と成長層の間には格子不整合が7.5%もあるため、良好な層状成長を得るための条件及び回転双晶の発生を抑えるための成長条件について究明した。そして、これらのInP及びInAs層を用いて、組成変換を行い、変換条件を実験的に明らかにした。さらに、組成変換の成長機構を解明するために、Solid-Liquid

Diffusion Modelによるシミュレーションを行い、実験結果との比較検討を行った。シミュレーションの結果と実験結果は大筋で一致し、組成変換の機構が拡散モデルで説明できることを示した。

また、組成変換層よりも良好な混晶層を得るために、組成変換層を種子結晶とした混晶のホモエピタキシャル成長を行った。組成変換層上に、同じ組成の混晶がホモ成長でき、組成変換層よりは結晶性がやや改善された混晶層を得ることができた。これにより、組成変換層は良好な混晶層を成長させるための基礎層として使用できることが明らかになった。

以上、本研究によって既存の化合物種子結晶基板上に任意組成の混晶層を成長させるための液相ヘテロエピタキシー技術が確立できた。

目次

概要	i
第1章 序論	1
1.1節 緒言	1
1.2節 GaInP混晶及びGaInAs混晶の特徴と本研究の背景	4
1.3節 本論文の構成	8
参考文献	10
第2章 組成変換技術と本研究における課題	15
2.1節 緒言	15
2.2節 組成変換法の概要	15
2.3節 応用できる成長系	17
2.4節 本研究の課題	19
参考文献	20
第3章 成長実験及び評価方法	21
3.1節 緒言	21
3.2節 実験装置	21
3.3節 成長基板および溶液の準備	24
3.3.1 成長基板	24
3.3.2 成長溶液	26
3.4節 実験手順と評価方法	30
3.4.1 実験手順	30
3.4.2 主な評価方法と評価装置	30
参考文献	37
第4章 GaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAs層の成長条件の検討	39
4.1節 緒言	39
4.2節 実験手順	40

4.3節	回転双晶の評価方法について	41
4.3.1	InP、InAs層中の双晶量の評価法	41
4.3.2	反射X線トポグラフの撮影方法	43
4.4節	実験結果および考察	44
4.4.1	実験結果	44
4.4.2	InP層及びInAs層のX線回折、E P M A、P Lによる評価	47
4.4.3	InPおよびInAs成長層中の回転双晶	52
4.4.4	エッチピットの観察	54
4.4.5	格子不整の大きなヘテロ成長と成長温度の関係	56
4.5節	まとめ	59
	参考文献	60
第5章	組成変換法によるGaInPおよびGaInAs混晶の成長	63
5.1節	緒言	63
5.2節	組成変換の手順	63
5.3節	実験結果	65
5.3.1	実験結果	65
5.3.2	X線、E P M Aによる評価	67
5.3.3	P Lによる測定結果	67
5.3.4	混晶の電気的特性	71
5.4節	変換条件の検討	72
5.4.1	変換温度	72
5.4.2	変換時間	74
5.4.3	InPおよびInAs層の厚さによる影響	76
5.4.4	組成制御	78
5.5節	組成変換におけるGaの拡散	80
5.6節	まとめ	82
	参考文献	84
第6章	Solid-Liquid Diffusion Modelによる組成変換機構の数値解析	87
6.1節	緒言	87
6.2節	混晶成長の数学的モデル	89
6.2.1	支配方程式	90
6.2.2	境界条件	92
6.2.3	初期条件	94

6.3節	数値解析法	95
6.4節	GaInP組成変換への応用	100
6.4.1	解析領域とパラメータ	100
6.4.2	解析結果	101
6.5節	まとめ	105
	参考文献	107
第7章	組成変換層上へのGaInP混晶のホモ成長	111
7.1節	緒言	111
7.2節	ホモ成長の手順	112
7.2.1	組成変換後の連続的な徐冷による成長	112
7.2.2	パターン付変換層を用いた成長	113
7.3節	組成変換後の一回徐冷による成長	116
7.3.1	実験結果	116
7.3.2	X線、EPMAによる評価	117
7.3.3	PLによる測定評価	117
7.4節	パターン付変換層上への成長	119
7.4.1	実験結果	119
7.4.2	X線、EPMAによる評価	120
7.4.3	PLによる測定評価	120
7.5節	まとめ	121
	参考文献	123
第8章	結論及び今後の課題	125
	参考文献	129
	謝辞	130
	研究業績目録	131

第1章 序論

1.1節 緒言

近年の半導体デバイス工学の発展はコンピュータネットワーク、衛星通信（放送）、移動体通信、光通信などヒューマンコミュニケーションをキーワードとした情報通信分野の発達を促し、新たなエレクトロニクスの需要を生み出した。高度情報化が急速に進展するなかで通信回線を通る情報量は増大の一途をたどっており、通信分野では伝送容量の拡大、情報処理の分野では処理速度の高速化、処理情報量の大容量化が社会的な要求となっている。今後さらに高度情報化を進めるために、半導体デバイス性能の向上及び多機能化が求められている。現在では、元素半導体であるSiやIII-V族化合物半導体であるGaAs、InPとの格子整合系混晶を中心とした光デバイスや超高速電子デバイスの開発に多くの力が注がれている。このように多様

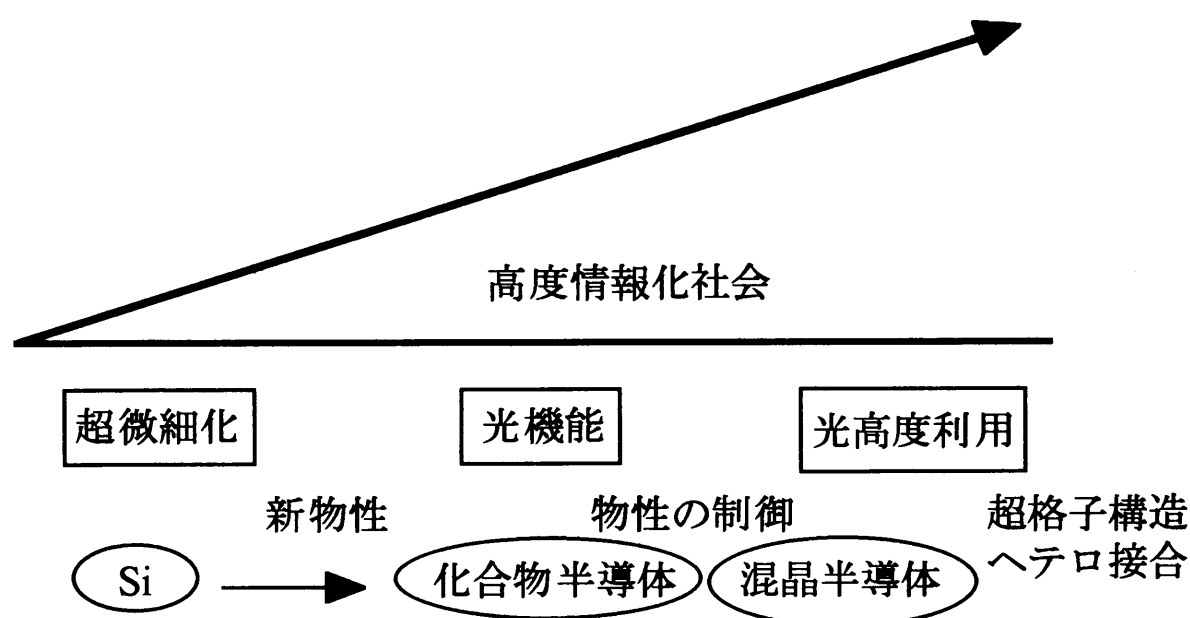


図1.1 材料の進展と情報化

化する半導体デバイスへの要求に対して、Siデバイスでは主として微細化と立体化によって対処してきている。また、一方ではIII-V族化合物半導体混晶を自由に組み合わせたヘテロ接合を作ることによって所望のバンド構造を持ったヘテロ構造デバイスを実現することが今後のエレクトロニクス発展に向けての重要課題となっている（図1.1参照）。

化合物半導体混晶は混晶を構成する元素の構成比を制御できることでバンド構造をはじめとする物性値を人工的に制御できるという優れた特長を持っており、必要なバンド構造をもつ化合物半導体（混晶）同士を組み合わせることで所望のデバイス特性を示すヘテロ構造を製作することが可能である。このため多くの混晶系の状態図が調べられ、混晶エレクトロニクスとして一世を風靡した。その代表として石英ファイバーに適合したGaInAsP混晶レーザの波長 $1.55\mu\text{m}$ の光を搬送波とし、周波数、位相、振幅などに莫大な情報をのせて、光信号が世界中を駆け巡っている。しかしながら定まった格子定数をもつ元素半導体基板もしくは化合物半導体基板しか実用的に存在していない現状では、成長技術の問題から任意の化合物半導体（混晶）同士を組み合わせたヘテロ構造デバイスを実現するには至っていない。

1970年代中期に液相成長法（Liquid Phase Epitaxy法、LPE法）および気相成長法（Vapor Phase Epitaxy法、VPE法）により組成勾配層（graded-layer）を導入してGaAs基板上に約1%の格子不整合をもつAlGaAsSb/GaAsSb[1]やGaInP/GaInAs[2]の半導体レーザの研究が行われた。これらによって室温での連続発振が実現されたが、格子不整合に起因する高密度の転位が活性層などのエピタキシャル層中に存在するため、急速なデバイスの劣化が起こり信頼性に影響を与えることが判明した。このために格子不整合系ヘテロ構造デバイスの研究は中断され格子整合系のデバイスの開発に研究が集中するようになった。近年になって有機金属

気相成長法（Metal Organic Vapor Phase Epitaxy法、MOVPE法）や分子線エピタキシー法（Molecular Beam Epitaxy法、MBE法）による成長技術が発達し、半導体レーザやHBT（Hetero Bipolar Transister）、HEMT（High Electron Mobility Transistor）などの超高速デバイスが多層薄膜の成長に有利なこれらの方法で成長されるようになり、多重量子井戸構造（Multi Quantum well、MQW）や歪み超格子（strined super lattice MQW、SSL-MQW）などの薄膜ヘテロ構造の研究[3, 4]が盛んになった。これにともないバッファ層としてアモルファス層や歪み超格子などを導入することで貫通転位密度を低減できることが明らかになったことおよび光電子集積回路の実現に不可欠な技術であることなどから、4～7%程度の大きな格子不整合を持つSi基板上へのGaAsおよびInP層の成長や格子不整合系の混晶のヘテロ接合による半導体レーザやMESFET、HEMTなどの格子不整合系ヘテロエピタキシーの研究がMOVPE法、MBE法等を用いて再び行われるようになった[5, 6]。しかしながら実用化に向けては格子不整合による高転位密度の問題が解決されずに残されている。

このように、現状の問題点を克服し格子不整合条件下でのヘテロエピタキシー技術、さらに基板として使用可能な厚膜混晶の成長技術が開発されれば、格子整合の条件下でこれまでに培われた半導体デバイスの成長技術を駆使することが可能となる。即ち、混晶の持つ特長を最大限に活かした光デバイス、電子デバイスそしてこれらの機能をワンチップ上に集約した光電子集積回路などの新機能デバイスが現実のものとなり、高度情報化に向かって急速に拡大している情報通信の分野を取り込んだエレクトロニクス発展に大きく貢献することができよう。

本研究ではこうした観点に基づき、基板との大きな格子不整合条件下での混晶のヘテロエピタキシー技術の確立を目的としてなされた新しいLPE成長技術の開発に

関するものである。LPE法は他の成長法と比べ非発光中心となる欠陥が少なく、またp型、n型いずれの伝導型に対してもドーピングが容易であるため半導体レーザや発光ダイオードなどの光デバイスの作製において重要な地位を占めている成長技術である。更に成長速度が速く厚膜層の成長が可能であるため、混晶基板として成長した厚膜層をそのまま良質なデバイス領域として使用できるようになる可能性がある。特に、本研究では組成勾配層を導入しないで任意組成の混晶層を成長できるヘテロエピタキシー技術の開発が重要であると考えて、既存の化合物半導体上に任意組成の混晶を直接成長することを試みた。基板と成長層の間に格子不整合がある場合、先に述べたように組成勾配層を導入するのが一般的となっている。しかしながら、この場合には組成勾配層から導入される高い密度のミスフィット転位によるクロスハッチパターンが表面に現れる[7]ために、発光ダイオードの製作には使用できるが、より高電流密度で動作する半導体レーザなどを作る基板としては実用的ではない。また、LPE法によって基板と成長層との格子不整合が大きいヘテロエピタキシーを行った場合、成長温度の変化にともなって成長溶液中の偏析係数が変動するため、結晶成長方向に組成勾配がついてしまうという問題がある[9]。この問題に対しては助川らによって先駆的な研究が行われており、yo-yo溶質供給法[10, 11]及び蒸気圧制御温度差法[12-14]によって一定組成の厚膜混晶が成長できることが示されているほか、熊川らによる成長溶液中に電流を流すことで一定温度での成長を可能にしたLPEE法[15]と溶質供給法を併用するなどにより、LPE法による格子不整合条件下でのヘテロエピタキシャル成長技術が開発できればこれらの成長技術の応用によって均一組成の混晶厚膜層の成長が可能になる。

1.2節 GaInP混晶及びGaInAs混晶の特徴と本研究の背景

本研究ではIII-V族化合物半導体混晶の中で、重要なIII-III-V族混晶であるGaInPおよびGaInAs混晶を取り扱う。これらのInP系化合物半導体は光デバイス、光電子集積回路、超高速電子デバイスの基本材料として、近年非常な進歩・発展を見せ、独自の地位を確保するに至っている。さらに21世紀に向け、マルチメディア高度情報化社会への展望が次第に明らかになるにつれて、これらのデバイスにより新しい展開の途が開かれている。そして、InP系光デバイスや電子デバイスが、これら新しいシステムの「キーデバイス」として活躍する可能性は極めて高い。

Ga_xIn_{1-x}P混晶はその組成xを0.7ととることによりAlやNを含まないIII-V族化合物半導体なかでは最大の直接遷移型のバンドギャップを実現でき高輝度で高速変調が可能な緑色発光デバイスの構成材料として注目されている。図1.2に77Kでの組成によるバンドギャップエネルギーの関係[16]を示す。直接遷移型であるInPの1.35eV(300K)から間接遷移型であるGaPの2.26eV(300K)まで組成によってバンドギャップが変化す

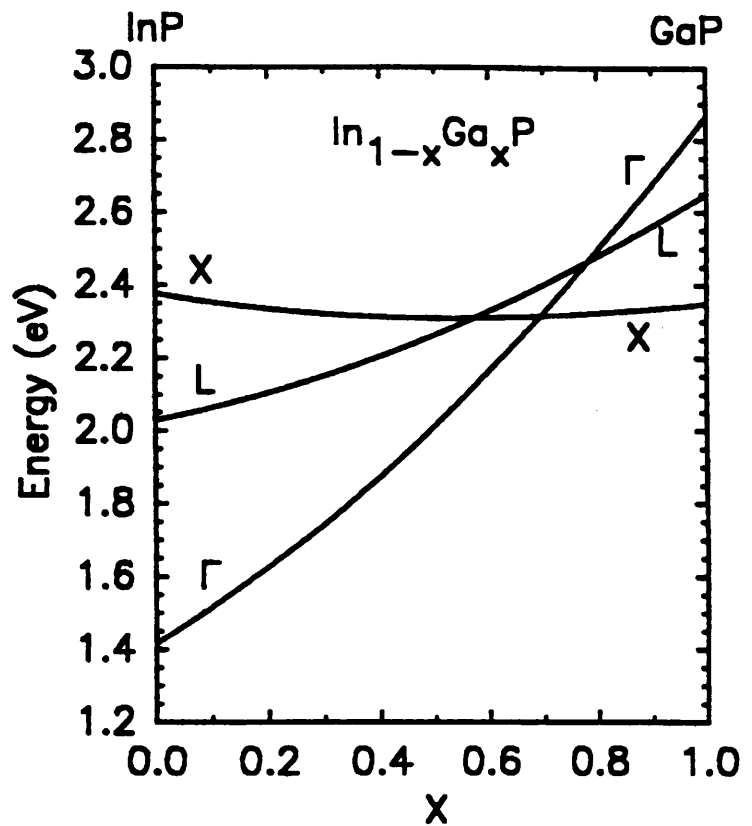


図1.2 GaInP混晶の77Kでのバンドギャップと混晶組成の関係 [16]

る。直接遷移型から間接遷移型へ変移組成はx=0.73である。これによって550～920nmの波長範囲で直接遷移型の高輝度発光が可能である。

Ga_xIn_{1-x}As混晶は直接遷移型で禁制帯幅が小さいことから光通信用の受光素子に

用いられているほか、電子移動度が非常に大きいことから、HEMTなどの電子デバイス用電子材料としても有望な材料である。

これらの混晶の格子定数とバンドギャップの関係を図1.3に示す。これを見ると、 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 混晶はGaAsと $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 混晶はInPと格子整合する。従って、これらのヘテロ接合を利用したデバイスの報告例は数多くある。前者の場合、AlGaInP系赤色レーザの活性層やHBTのワイドギャップ

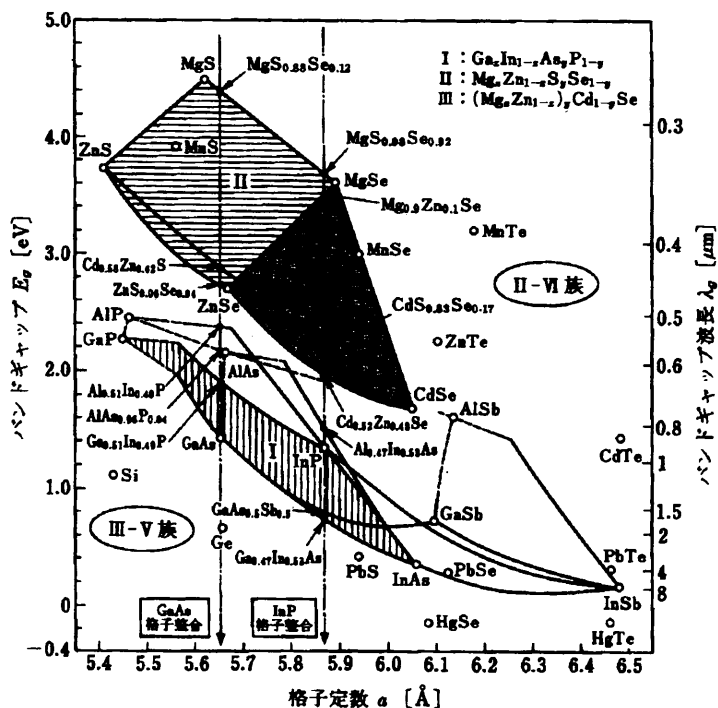


図1.3 格子定数とバンドギャップの関係

プエミッタ[17]などに使われている。また後者の場合、アバランシェフォトダイオードやHEMT、HBTなど[18]によく利用されている。

しかしながら、これらの混晶以外の組成範囲では格子整合する基板が存在しないため、結晶成長自体が困難で、デバイス応用への目処が立たなかった。もともと、格子定数差の大きなヘテロエピタキシーは界面における欠陥の発生が多くデバイス領域として使いにくいと考えられていた時期があった。近年になってSi基板上のGaAs、InPをはじめ格子定数差の大きなヘテロエピタキシーの研究は次第に活発化した。さらに最近ではサファイア上のGaN[19]の成長が一躍脚光を浴びるようになった。これらは基板と成長層の間に低温緩衝層を導入することで、結晶性の著しい向上が確認されている。

GaInPおよびGaInAs混晶の成長は、先程述べたようにGaAsまたはInP基板と格

子整合する組成の混晶のみが盛んに研究が行われ[20, 21]、それ以外の組成では報告例があまり多くない。LPE法は高品質な厚膜層の成長が可能であるほかに、不純物添加によるp, nの伝導型や導電率を容易に制御できるために光デバイスの作製には適した成長方法である。この方法によって、基板と格子整合する混晶を使ってAlInGaP系赤色レーザ、GaInAsP赤外レーザ、GaInAsアバランシェフォトダイオードなどがすでに市販されている。また、基板との格子不整合が大きい混晶でも、ヘテロエピタキシー技術が確立すれば、今までの実現できなかったデバイスの製作が可能となる。

LPE法ではMOVPE法やMBE法と比べると、成長界面での原子のマイグレーション距離が長いために成長初期に発生する核の密度が低く、このため格子不整合の大きな系での成長では均一な層状成長が困難であると言われている。しかしながら、核をスムーズに発生させることによってGaAs on GaP[22]やGaP on GaAs[23]等のように格子不整合が3.7%と大きいヘテロエピタキシーでも平坦な成長層を得られるという報告があり、成長条件を工夫することで、GaP基板上に直接GaInP混晶を成長することも可能であると考えられる。しかしながら、林らが行ったGaP基板上への $Ga_xIn_{1-x}P$ 混晶の直接成長の実験結果[24-27]によると、 $x \leq 0.15$ 、 $x \geq 0.85$ といったほとんどInPおよびGaPに近い混晶は層状に成長できるが、それ以外の中間組成領域では島状成長にしかならず、層状な成長層を得ることができなかった。格子不整合系の液相ヘテロエピタキシーとしてMoonら[28]によって溶液の飽和温度に対して基板を低温部にセットし接触することで大きな過冷却度をつけて成長を行う方法も提案されているが、同じボート内で温度分布をつけて制御することは困難であり、成長が安定して行えないなどの問題もあるため任意組成の混晶層をLPE法で得るためには新たな工夫をする必要がある。

これまでに、LPE法では助川らによるyo-yo溶質供給法を用いたGaInSb on InSbやGaInAs on InAsの成長や、Yu. B. BolkhovityanovによるInAsP on InAs[29]のように高融点を持つ半導体材料の結晶成長を行う際に、成長溶液と低融点の基板との間の非平衡により基板が不安定な状態になり[30, 31]、溶液中に含まれるGaやP原子が基板中に異常拡散し、本来InSbもしくはInAs基板であった部分にGaInSb、GaInAsおよびInAsPが成長するという現象があることが報告されている。この異常拡散現象とLPE法でGaP基板上に直接GaAs層が層状に成長できることを利用して組成変換法という全く新しいLPE成長技術を開発し、任意組成のGaAsP混晶の層状成長に成功している[32-35]。本研究ではIII-III-V族混晶であるGaInPおよびGaInAs混晶にこの方法を適用し、その成長条件の確立と組成変換機構の解明を行う。この組成変換の最大の特長は、これまで最大の難点とされてきた格子不整合下での混晶の液相エピタキシーが可能になる点である。これによってLPE成長技術の特長を活かした良質なヘテロエピタキシャル混晶層および混晶基板の実現が期待できる。

1.3節 本論文の構成

本論文は全8章から構成されている。第1章では本研究の背景と目的について述べる。第2章では組成変換法を開発した経緯と、その組成変換の成長技術の概要を述べ、組成変換を行うに当たって、解決すべき課題を明らかにする。第3章では本研究で用いた実験装置、実験材料、用いた相図、実験の進め方、主な結晶評価方法について述べる。第4章では組成変換の第1段階であるGaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAs層の成長について、特に溶液と基板を接触させる温度に着目し、

格子不整が7.5%と非常に大きくても良好な成長層が得られ、かつ回転双晶が抑制できる成長条件を示す。第5章では第4章で得られたInP層、InAs層を用い、組成変換法によるGaInPおよび混晶の成長について述べ、さらに変換に必要な温度、時間、InP層およびInAs層の膜厚といった変換条件の検討と組成変換における混晶組成の制御について述べる。第6章では第5章で行った組成変換実験を踏まえ、Solid-Liquid Diffusion Modelによる計算機シミュレーションを行い、組成変換機構を考察する。第7章では組成変換層を種子結晶として同一組成の混晶のホモエピタキシャル成長を行い、組成変換層よりは結晶性が改善された混晶層を得るための成長条件について検討を行う。第8章では今までの研究成果を総括して、本研究で得られた結論と今後の課題・展望について述べる。

参考文献

- [1]R. E. Nahory and M. A. Pollack : Low-threshold room temperature double-hetero structure $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ injection lasers at $1\ \mu\text{m}$ wavelength, *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975) 562
- [2]C. J. Nuse, G. H. Olsen, M. Ettenberg, J. J. Gannon and T. J. Zamerowski : cw room-temperature $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ $1.06\ \mu\text{m}$ lasers, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 807
- [3]J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and W. A. Nordland Jr. : Laser oscillation from quantum states in very thin $\text{GaAs-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ multilayer structures, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 463
- [4]R. D. Dupis, P. D. Dapkus, N. Holonyak Jr., E. A. Rezek and R. Chin : Room temperature laser operation of quantum well $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As-GaAs}$ laser diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 295
- [5]T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu : A new field-effect transistor with selectively doped $\text{GaAs/n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterojunctions, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) L225
- [6]T. Soga, S. Hattori, S. Seki, M. Takeyasu and M. Umeno : MOCVD growth of GaAs on Si substrates with AlGaP and strained superlattice layers, *Electron. Lett.* Vol.20-22 (1984) 916
- [7]S. Kisino, M. Ogirima and K. Kurata : A cross-hatch pattern in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ epitaxially grown on GaAs substrate, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1976) 617
- [8]H. Ijuin and S. Gonda : Variation of solid composition and thickness during LPE growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1109
- [9]H. Mariette, V. Thierry-mieg, A. Etcheberry, J. C. Guillaume, A. Marbeuf and M. Rommeluere : Composition profiles and growth kinetics of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ LPE layers :

- Experiments and theoretical approach, *J. Cryst. Growth* 53 (1981) 413
- [10]T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka : Gravity effect on dissolution and growth of silicon in the In-Si system, *J. Cryst. Growth* 92 (1988) 46
- [11]S. Watabe, K. Tadatomo, T. Sukegawa and A. Tanaka : Growth of GaInP thick layer by the modified yo-yo solute feeding method, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 479
- [12]助川徳三、原勝男、伊藤博之、田中昭 : 化合物混晶の成長、日本国特許第909553号 出願日昭和46年9月29日 出願番号昭46-76046
- [13]H. Itoh, K. Hara, A. Tanaka and T. sukegawa : Reproducible preparation of homogeneous $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ mixed crystals, *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971) 348
- [14]助川徳三、田中昭 : 蒸気圧制御温度差法による定組成 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ の液相成長、半導体研究 12 (工業調査会、1976.3) 339
- [15]M. Kumagawa, A. F. wit, M. Lichtensteiger and H. C. Gatos : Current-controlled growth and dopant modulation in liquid phase epitaxy, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 583
- [16]An-Ban Chen and Arden Sher : Semiconductor alloys, *Physics and material engineering* (Plenum Press, New York, 1995) 263
- [17]黒田滋、滝川正彦 : InGaP/GaAsへテロ構造の電子素子への応用、*応用物理* 第65巻 第2号 (1996) 132
- [18]長谷川英樹、和田修 : InP系化合物半導体材料およびデバイスの新展開、*応用物理* 第65巻 第2号 (1996) 108
- [19]K. Hiramatsu, T. Detchprom, H. Amano and I. Akasaki : Effects of buffer layers in heteroepitaxy of gallium nitride, *Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms* (1997) 399
- [20]H. Mariette, V. Thierry-Mieg, A. Etcheberry, J. C. Guillaume, A. Marbeuf and M.

- Rommeluer : Composition profiles and growth kinetics of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ LPE layers : experiments and theoretical approach, *J. Cryst. Growth* 53 (1981) 413
- [21]G. A. Antypas, Y. M. Houg, R. L. Moon, S. B. Hyder, J. S. Escher and P. E. Gregory : Gallium incorporation in LPE $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ grown on (100) and (111)B InP substrates at 600-650°C, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 45 (1979) 89
- [22]M. Ettenberg, S. H. Mcfarlane and S. L. Gilbert : Solution Growth and characterization of GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaP, *Proc. 4th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds* 17 (1972) 29
- [23]助川徳三、中野寿夫 : GaP on GaAs液相エピタキシャル成長 (第1報)、静岡大学電子工学研究所研究報告、第5巻、第2号 (1970) 57
- [24]林淳、只友一行、藤井元忠、田中昭、助川徳三 : GaAsPおよびGaP基板上へのGaInP混晶のLPE成長、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第9号 (1988) 9
- [25]林淳、田中昭、助川徳三 : yo-yo溶質供給法による $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}/\text{GaP}$ のための初期成長条件、第49回応用物理学会学術講演会講演予稿集第1分冊 7pG10 (1998)
- [26]林淳、鈴木光弘、田中昭、助川徳三 : GaP上への格子不整合GaInP混晶層のLPE成長、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第10号 (1988) 1
- [27]助川徳三、林淳、鈴木光弘、木村雅和、田中昭 : GaP上への格子不整合GaInP混晶層のLPE成長、電子情報通信学会技術研究報告 89 [50] (ED89-26) (1989) 35
- [28]R. L. Moon and H. A. Vanderplas : Transient-mode liquid phase epitaxy of GaAs on InP and AlGaAs on GaP, *J. Electronic Mater.* 7 (1978) 347
- [29]Yu. B. Bolkhovityanov : Isothermal contact of III-V saturated solutions with different III-V substrates : two mode of behavior, *Crystal Res. & Technol.* 18-5 (1983) 679
- [30]A. Usui, T. Matsumoto, M. Imai, I. Mito, K. Kobayashi and H. Watanabe : Low threshold

- current operation of vapor-grown 650nm-band InGaAsP/InGaP DH laser, *Electron. Lett.* 21-2 (1985) 54
- [31]A. Shima, S. Fujii, S. Sakai and M. Umeno : Visible InGaP/GaAsP dual wavelength light emitting diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L23
- [32]助川徳三、田中昭 : 混晶の製造方法、特許出願、出願番号 特願平5-105882、出願日 平成5年3月25日
- [33]T. Sukegawa, H. Udono, M. Kimura, H. Katsuno and A. Tanaka : Conversion from GaAs to GaAsP by annealing a GaAs layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1164
- [34]H. Udono, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa : Conversion of GaAs layer grown on GaP substrate to GaAsP in LPE system, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) Suppl. 32-3 735
- [35]H. Udono, A. Motogaito, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa : Growth of GaAsP on GaP by compositional conversion, *Proc. Int. Symp. on Surfaces and Thin Films of Electronic Materials, Bulletin of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University* 30 (3) (1995) 81

第2章 組成変換技術と本研究における課題

2.1節 緒言

第1章で述べたように、基板との格子不整合が大きな混晶のLPE成長を行うのに、従来の徐冷法や過冷却法では中間組成領域での混晶の層状成長は困難である。そこで、GaInSb on InSbのように基板材料より高融点の結晶を成長する際に、溶液と基板との熱力学的な非平衡によって生ずる基板側へのGaの異常拡散現象を利用し、組成変換法を開発した。本章では組成変換法の原理と本研究において解決すべき課題について述べる。

2.2節 組成変換法の概要

図2.1に組成変換法の概要を示す。組成変換法はGaP (GaAs) 基板上に成長したInP (InAs) 層をGa-In-P (Ga-In-As) 飽和溶液と接触させることによって、先に述べた異常拡散現象を利用し、Ga-In-P (Ga-In-As) 溶液からInP (InAs)

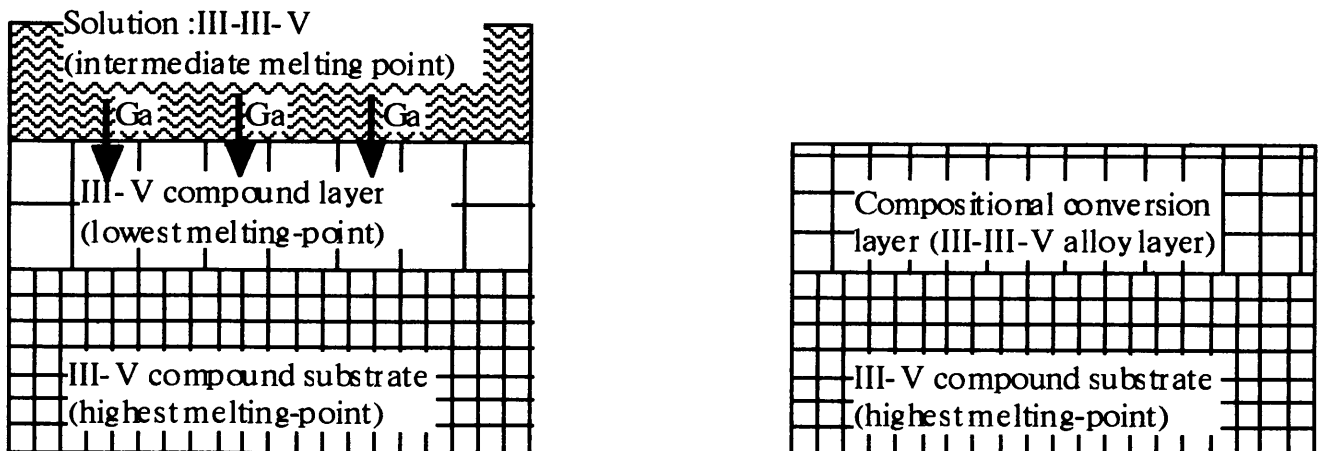


図2.1 組成変換の概念図

成長層中に結晶構造をほぼ保ったままGa原子を取り込み、In-P結合よりもGa-P結合のほうが結合力が強いいため、InとGaを交換することでInP (InAs) 層をGaInP (GaInAs) 混晶にする成長技術である。図2.2にGaP-InP および

GaAs-InAsの擬二元状態図

[1]を示すが、これらは全ての組成範囲においてGaPとInP、GaAsとInAsの中間の融点を持つことになる。このため、図2.1aの状態ではInP (InAs) 層に対してはInとGaの交換が生じることになる。ここで最も高融点で安定した結晶のGaP

(GaAs) 基板がInP

(InAs) 層の基板となっ

ているため、組成変換による

InとGaの置換はGaP (GaAs) 基板との界面で止まり、InP (InAs) 層は基板との面方位を保ったままGaInP (GaInAs) 混晶に変換されることになる。

実験では図3.2に示すようなスライドボートを用いて、InP (InAs) 層の成長

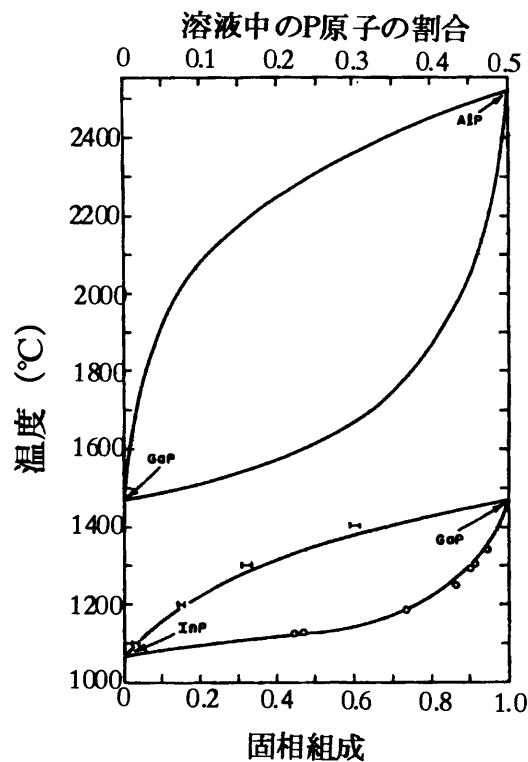
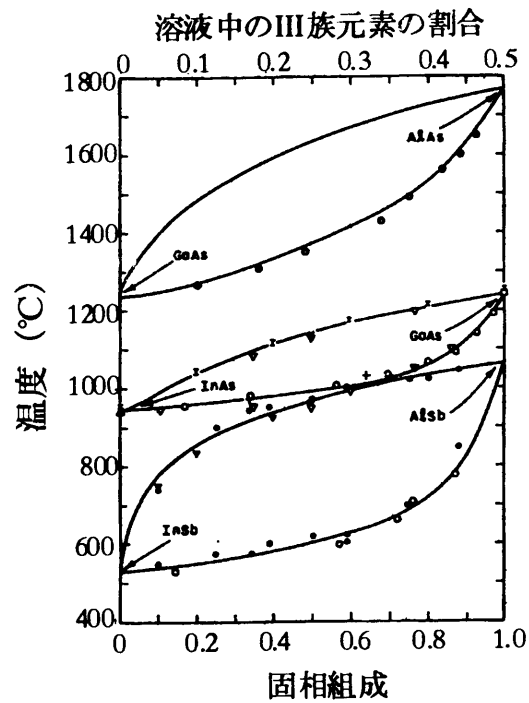


図2.2 GaP-InP, GaAs-InAs 擬二元状態図 [1]

を行った後、Ga-In-P (Ga-In-As) 飽和溶液と接触することで組成変換を行っている。

2.3節 応用できる成長系

2.2節に述べた考え方から組成変換法はIII-V族化合物半導体および三元混晶に限らず、他のさまざまなヘテロエピタキシーに応用が可能と考えられる。この組成変換法を用いて成長を行うには、先に述べた異常拡散の現象が生じるかどうか、またこの現象に対して安定な基板上に変換するための層を成長できるかを考える必要がある。組成変換が起こるかどうかを予測する場合に、ある溶液と成長結晶や基板結晶を接触した直後にどのような状態になるかを判断する必要がある。この問題についてSmallらの考案した熱力学モデル[2]を拡張した数値計算によって判断できることを木村ら

[3]が明らかにしているが、簡便な判断材料としては結晶材料の融点の一つの目安になり、成長させる混晶層に含まれ、最も低融点になる層と最も高融点である基板結晶との組み合わせを考えればよいことになる。窒素化合物を除くIII-V族化合物半導体の融点の関係をまとめて図2.3に示す。この図中

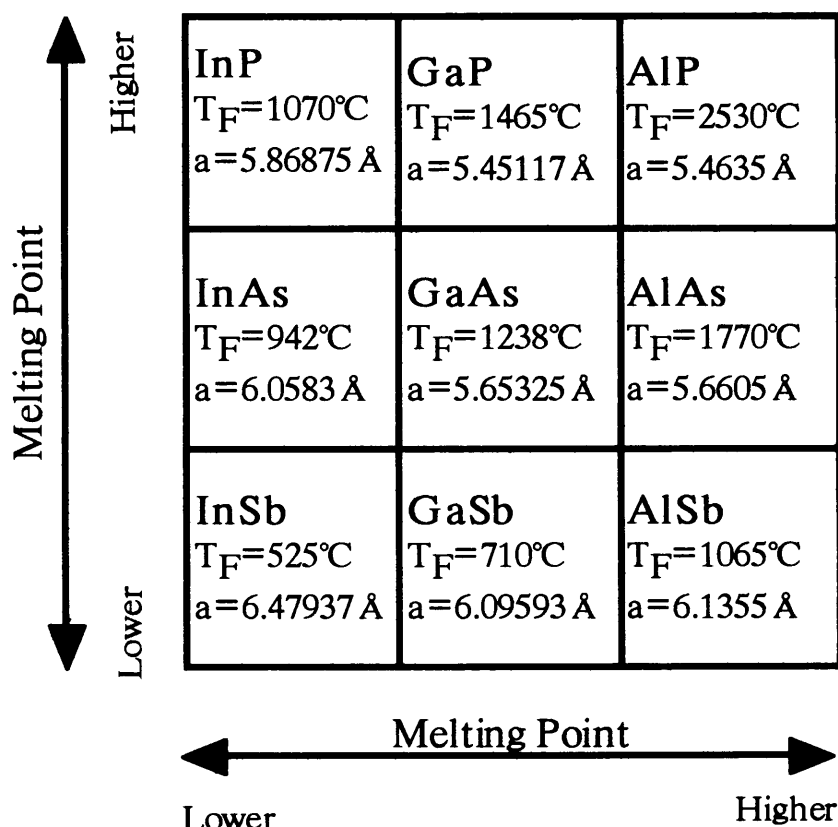


図2.3 III-V族化合物半導体の融点と格子定数（窒化物を除く）

表2.1 組成変換を用いて成長できる
と思われるIII-V族化合物半導体混晶

	変換前	変換後	格子不整合率
III III V	GaP/AlP	AlGaP/AlP	~0.2%
	InP/AlP	AlInP/AlP	~7.4%
	InP/GaP	GaInP/GaP	~7.7%
	GaAs/AlAs	AlGaAs/AlAs	~0.1%
	InAs/AlAs	AlInAs/AlAs	~7.0%
	InAs/GaAs	GaInAs/GaAs	~7.2%
	GaSb/AlSb	AlGaSb/AlSb	~0.6%
	InSb/AlSb	AlInSb/AlSb	~5.6%
	InSb/GaSb	GaInSb/GaSb	~6.3%
III V V	AlAs/AlP	AlAsP/AlP	~3.6%
	AlSb/AlP	AlSbP/AlP	~12.3%
	AlSb/AlAs	AlAsSb/AlAs	~8.4%
	GaAs/GaP	GaAsP/GaP	~3.7%
	GaSb/GaP	GaPSb/GaP	~11.8%
	GaSb/GaAs	GaAsSb/GaAs	~7.8%
	InAs/InP	InAsP/InP	~3.2%
	InSb/InP	InPSb/InP	~10.4%
	InSb/InAs	InAsSb/InAs	~7.0%

で T_F は融点、 a は格子定数である。この図を基に組成変換によって成長できると考えられる系を表2.1にまとめておく。GaInP on GaPやGaInAs on GaAsなどのようにIIIa-IIIb-Vの混晶系の場合は、IIIaとIIIb元素の交換であるが、GaAsP on GaP[4-6]のようにIII-V a-Vbの混晶系の場合はVaとVb元素の交換である。

2.4節 本研究の課題

組成変換法によってGaInP及びGaInAs混晶の成長を行うために解決すべき課題を以下に示す。

まずはじめに組成変換の第1段階となるGaP基板上のInP層及びGaAs基板上のInAs層の成長において良好な層状成長を得る必要がある。GaPとInP及びGaAsとInAsの間には格子不整合が7.5%もあり、LPE法による層状成長が困難とされてきた。そこで、層状成長を得るための成長条件の確立が最初の重要な課題となる。

次に第2段階として、第1段階で得られたInP層及びInAs層に組成変換に必要なGa-In-P及びGa-In-As溶液を一定温度で一定時間接触させて組成変換を行う。これを行うための変換条件の確立が2番目に解決すべき課題となる。さらに、組成変換機構を解明することが3番目の課題となる。

以上の課題を解決することで、組成変換法による任意組成のGaInP及びGaInAs混晶の成長ができるものと考えられる。さらに、高品質な混晶成長層を得るためには、この組成変換層を種子結晶とした、同じ組成の混晶のホモエピタキシャル成長を行う必要があるため、そのための成長条件の確立が、4番目の課題となる。以上の問題点について以下で検討する。

参考文献

- [1]M. B. Panish and M. Ilegems : Phase equilibria in ternary III- V system, Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press , New York, 7 (1972) 39
- [2]M. B. Small and R. Ghez : Growth and dissolution kinetics of III- V heterostructures formed by LPE II Comparisons between thermodynamic and kinetic models, J. Appl. Phys. 51 (1980) 1589
- [3]木村雅和、Zhong Qin、Sadik Dost、田中昭、助川徳三 : Solid-Liquid Diffusion ModelによるIII- V族化合物半導体混晶の成長及び溶解の解析、静岡大学電子工学研究所研究報告 第30巻 (1995) 105
- [4]T. Sukegawa, H. Udono, M. Kimura, H. Katsuno and A. Tanaka : Conversion from GaAs to GaAsP by annealing a GaAs layer, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1164
- [5]H. Udono, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa : Conversion of GaAs layer grown on GaP substrate to GaAsP in LPE system, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Suppl. 32-3 735
- [6]H. Udono, A. Motogaito, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa : Growth of GaAsP on GaP by compositional conversion, Proc. Int. Symp. on Surfaces and Thin Films of Electronic Materials, Bulletin of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University 30 (3) (1995) 81
- [7]III- V族化合物半導体結晶データブック、社団法人 日本電子工業振興協会編 (1981) 21、111、197、225
- [8]物理学辞典、培風館 (1994) 2371

第3章 成長実験及び評価方法

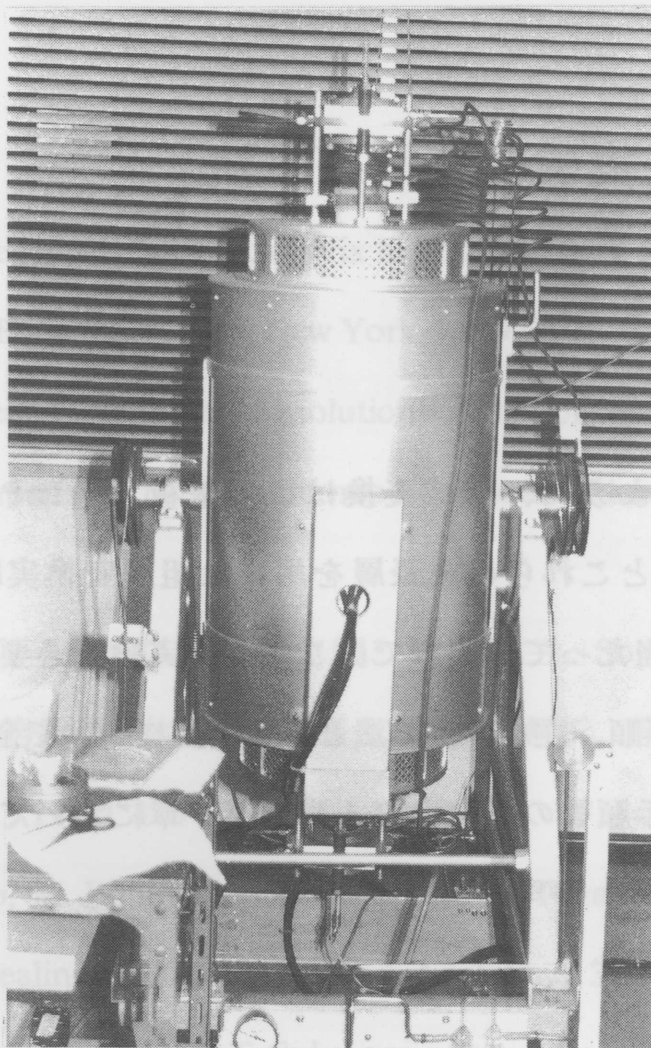
3.1節 緒言

第2章で述べたように、組成変換はGaP基板上のInP層及びGaAs基板上のInAs層の成長実験とこれらの成長層を用いた組成変換実験の2段階からなる。成長実験を行うに当たって、本章ではこれらの実験に必要な実験装置、成長用基板及び溶液、成長手順、主な評価方法と評価装置について全般的な事柄を述べる。各実験ごとの実験手順等の詳細は第4章、第5章において述べる。

3.2節 実験装置

成長実験は縦型の電気炉を使用した。図3.1にその写真および構造図を示す。使用した電気炉はシリコニット高熱工業株式会社製の管状形シリコニット電気炉である。本電気炉は1ゾーンのヒータを備えた抵抗加熱方式の電気炉である。通常のLPE成長では横型の電気炉を用いることが多いが、縦型電気炉が横型電気炉と比較して有利な点が挙げられる。それは、まず基板の水平がとりやすいこと、メルトの厚さが自由に変えられることなどが考えられる。本実験で用いた電気炉は成長温度のプログラムが可能であり、その温度制御性は良好である。また、この電気炉は垂直から水平まで90°傾けることができるため、横型炉として使うこともできる。成長時に雰囲気ガスとして、成長用ボートを挿入する石英管内に通常流している窒素ガスをソーブションポンプで排気した後、Pd合金膜を透過させて純化した高純度水素ガスに置換して、0.1~0.2 ℓ/minで水素ガスを反応管上部から流した。また、成長終了時には400℃以下に温度が下がった後、高純度水素ガスから窒素ガスに置換する。

(a)



(b)

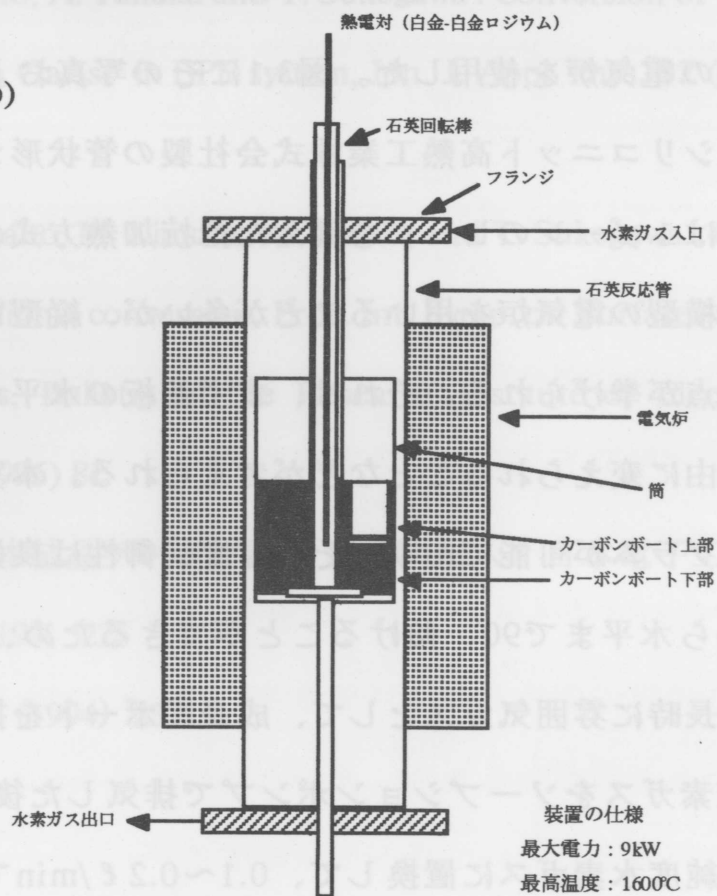


図3.1 装置の外観 (a) とその構造図 (b)

図3.2に成長実験に用いたボートの模式図とその動作概略図を示す。縦型電気炉中で、横型の水平式スライドポート[1]と同じような操作で組成変換を行うために、二つの溶液溜めを持つ回転式スライドポートを用いることにした。このポートはガス不浸透性の高純度グラファイトを用いて作製されており、ポートへのPやAsなどV族元素の吸着やポートの壁からの透過による漏れを防止している。また、構造的にも2つの溶液溜めを持つスライダー部分を一塊にすることで均熱を保つと同時に、ポートの擦り合わせ部分を減らし、成長時に溶液中から揮発により飛散しやすいV族元素蒸気が通り抜ける隙間をできるだけ少なくした。

ポートは上下二つの部分から成り立っている。上側の部分には溶液を、下側の部分には基板が仕込めるようになっている。ここではすべて、溶液に対して基板が下置きになるような配置になっている。また、原料用結晶を密度（比重）の大きな成長溶液の下側に配置して、溶解時に密度差によって短時間で均一組成の溶液が得られるように工夫してある。

この回転式スライドポートの中心には石英で作った回転棒が通してある。この回転棒は直径が6mmと10mmの石英管からなり、それぞれの先端には羽根がついている。この羽根はスライドポートにはまるようになっている。10mmの棒は上側の部分を固定し、6mmの棒を回転することで下側の部分のみが回転し、基板

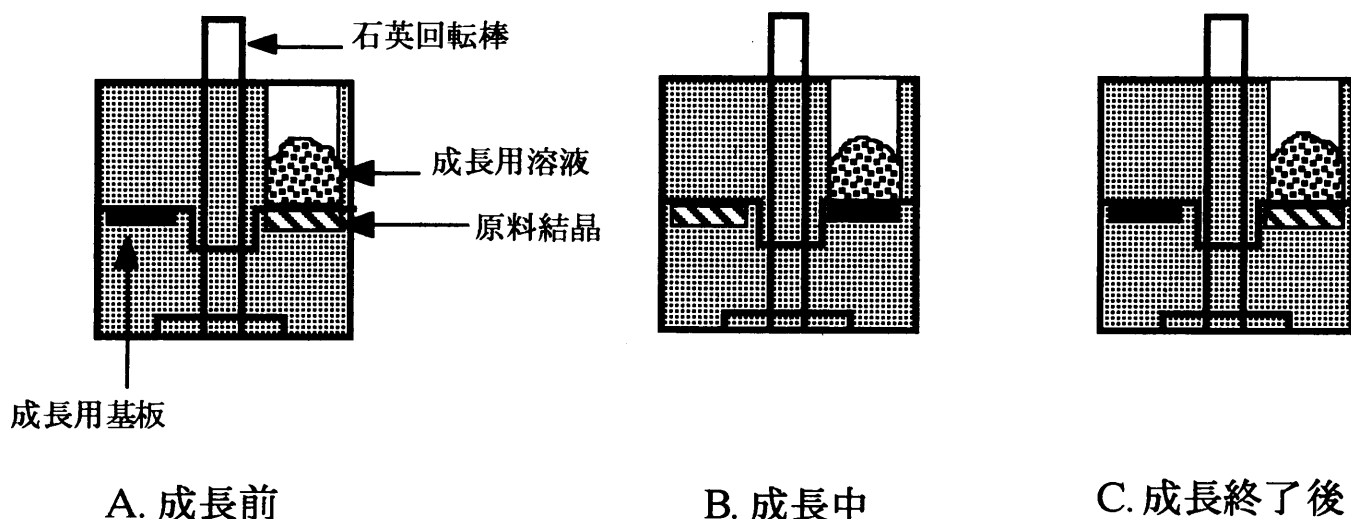


図3.2 回転式スライドポートの模式図と動作の概略

がスライドして、溶液と基板を接触させたり、切り離すことで成長を行う。また6mmの石英管には熱電対を挿入して溶液及び基板付近の温度を測定した。

これらのボートはカーボン製の筒の中に入れ、これを電気炉中に挿入して実験を行う。一般に縦型の電気炉は煙突状の構造のため、反応管内に含まれているガスの対流現象が起こり、横型の電気炉に比べ均熱をとるのが難しいが、しかしながら、この構造のボートを用いて実験を行う場合、縦方向の温度分布には依存しないので、長い均熱長を必要としない。また、 P_2 や P_4 は H_2 に比べて密度が大きいので、それらは反応管上部には流れにくく、横型炉に比べ結果的にP蒸気が抜けにくい構造となっている。

3.3節 成長基板および溶液の準備

3.3.1 成長基板

成長に用いた実験用基板はすべてLEC法によって引き上げられた鏡面研磨済みの2インチウェファを所定の大きさ(13mm×12mm)に切り出して使用した。各実験ごとに用いた基板の特性を表3.1に示す。GaP(111)B面はInPおよびGaInP混晶の成長に、GaAs(111)B面はInAsおよびGaInAs混晶の成長に使用した。

成長用基板はソルファイン、メタノールの順で各5分間の超音波による有機洗浄を行った後、GaP基板は $HNO_3:HCl:H_2O=1:1:1$ の混合液で3分間の化学エッチングを行った[1]。また、GaAs基板の場合は $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=4:1:1$ の混合液で60℃、30秒間のエッチングを行った[2]。エッチング後は純水で十分に洗浄後、メタノールで置換し、ボートに仕込むまでメタノール中に浸しておいた。ボートに溶液と共に仕込んだ後、そのボートを高純度 H_2 ガスを流した石英管内の所定の位置に設置して成長を開始した。

表3.1 実験に用いた基板の仕様

	GaP単結晶基板	GaAs単結晶基板	InP多結晶基板
結晶成長法	LEC		LEC
導電型	n型	半絶縁性	n型
ドーパント	Si	none	none
キャリア濃度	$3.3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$		$4 \times 10^{15}/\text{cm}^3$
抵抗率		$3.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	$3.5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$
移動度	$124 \text{cm}^2/\text{Vs}$		$4.2 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$
転位密度	$1.41 \times 10^5/\text{cm}^2$	$4.0 \times 10^4/\text{cm}^2$	
面方位	$(111) \pm 0.2^\circ$	$(111) \pm 0.1^\circ$	
オリエンテーションフラット	$\langle 110 \rangle \pm 0.2^\circ$ L=18mm	$\langle 011 \rangle \pm 0.5^\circ$ L=16mm	
厚さ	320 μm	450 μm	1000 μm
直径	52.0mm	50.0mm	
用途	InPおよびGaInPの成長	InAsおよびGaInAsの成長	InPおよびGaInPの成長におけるPの供給源

3.3.2 成長溶液

成長溶液の溶媒として用いた金属Inは純度99.9999% (6N) である。成長溶液の溶質はInP、InAs、Gaを用いた。InP多結晶はPの供給源として用いた。これは表3.1に示すような特性を持つ市販のnon-dopeの多結晶基板を用いた。InAs多結晶はAsの供給源として用いた。 1×10^{-6} Torrまで真空排気した石英封管内の高温部にIn、低温部にAsを配置し高温側をInAsの融点まで昇温して低温部で蒸発させたAs蒸気を送り込み、24時間定常状態にしてIn溶媒にAsを溶解させた化学量論的な割合のInAs溶液を作製した後、温度プログラマーで $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 800°C まで徐冷して、InAs多結晶を合成した[3]。混晶溶液のGaの供給源として用いたGaは純度6Nの金属Gaである。

LPE法では液相と固相、即ち溶液と基板との熱力学的な平衡関係を示した平衡状態図を基礎にして結晶成長が行われる。この平衡状態図は溶液-混晶の自由エネルギーを正則溶体モデル等によって近似することで化学ポテンシャルを求め、平衡状態では液相-固相各成分の化学ポテンシャルが等しいという関係を利用して理論的な計算がなされている。III-V族二元系についてはWagner[4]およびVieland[5]が、また三元系についてはIlegemsとPearson[6]が計算を行っており、これらの状態図はPanishとIlegems[7]によってまとめられている。また、In頂点付近のIn-Ga-Pの相図は杉浦ら[8]によって計算されまとめられている。InP、InAs等の二元化合物の液相線を図3.3に示す。In-P、In-Asの二元化合物の成長溶液は特に必要がない限り、この計算結果に基づいて必要十分量のInP、InAs多結晶を溶液下側に溶質供給源としてそれぞれ配置して準備した。GaInP、GaInAsの三元混晶の成長に用いた三元系状態図をそれぞれ図3.4A, Bに示す。これらの相図を基に秤量したInP、InAs、Gaをそれぞれ金属溶媒と共に希塩酸でエッチングし、メタノールで置換後ボートの溶液溜めに直接仕込んで成長溶液とした。なお今後本論文では相図上でGa-In-P及びGa-In-As溶液と平衡する

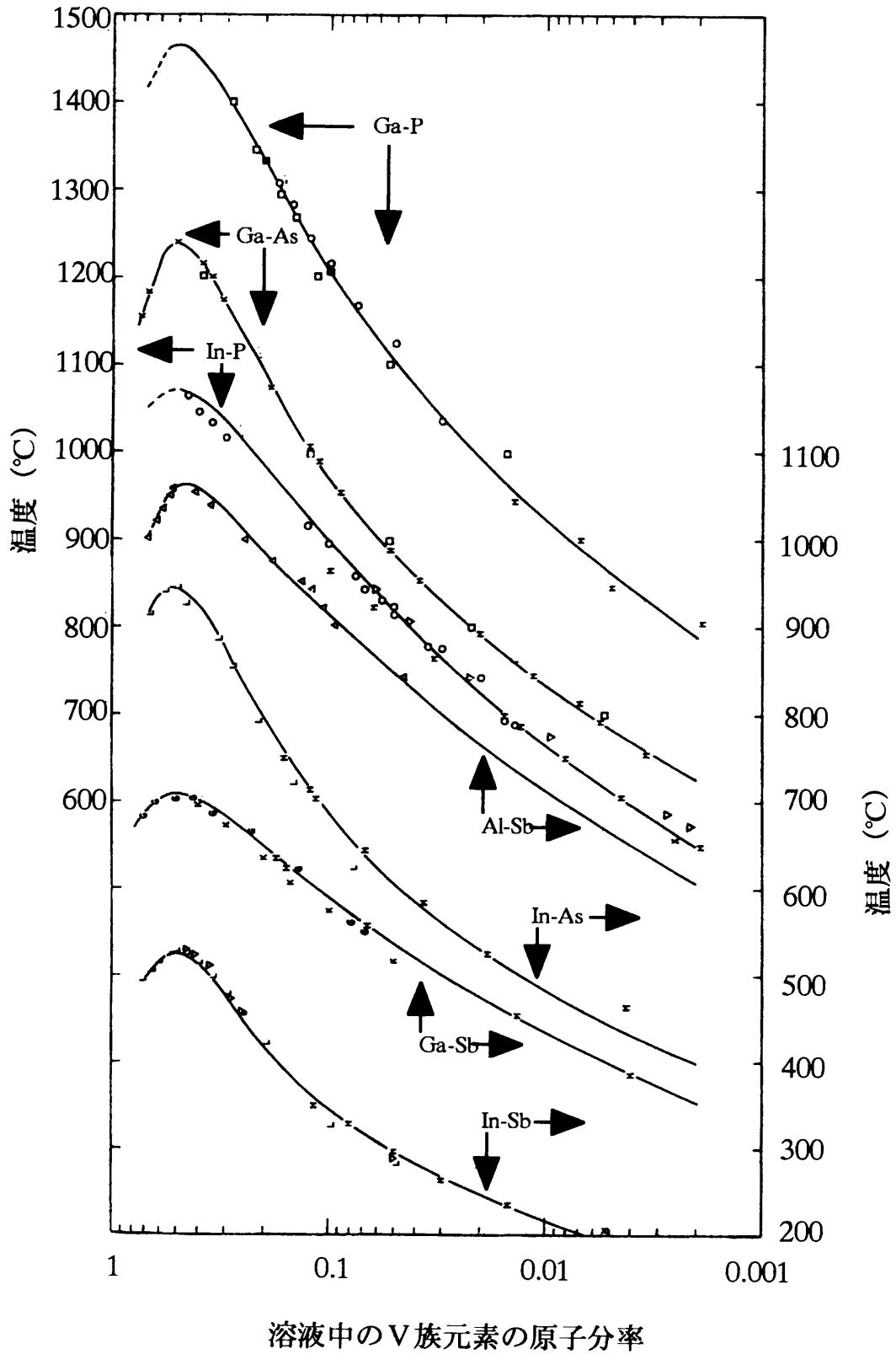
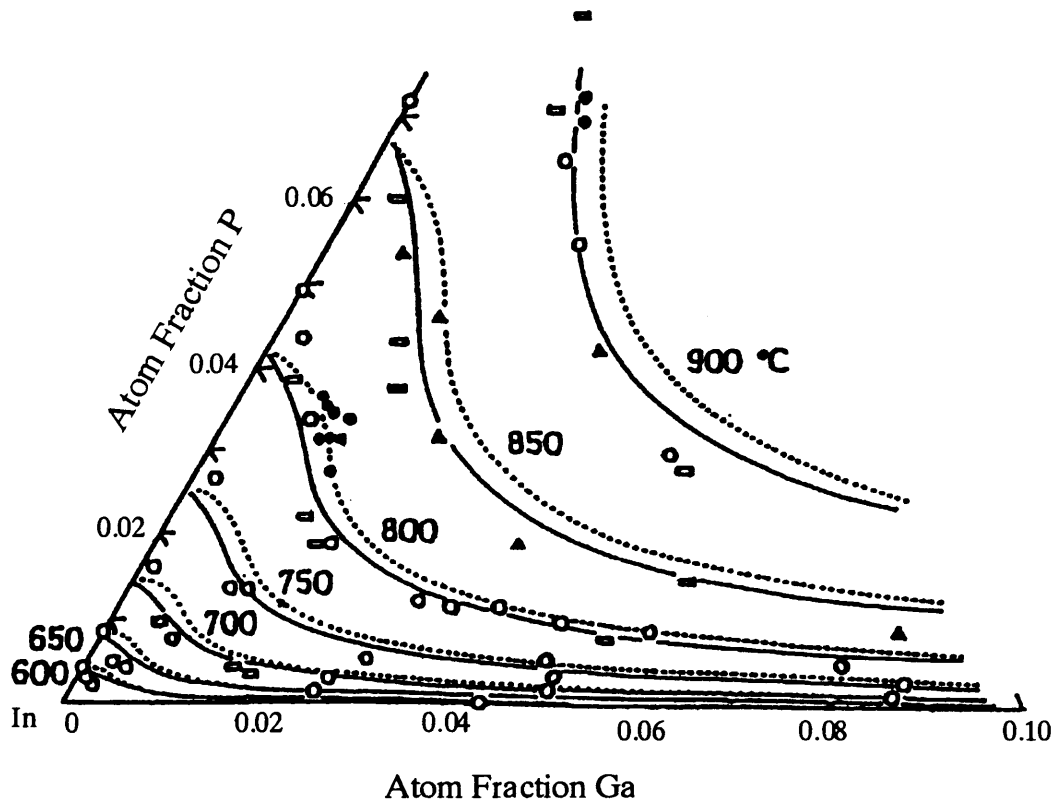
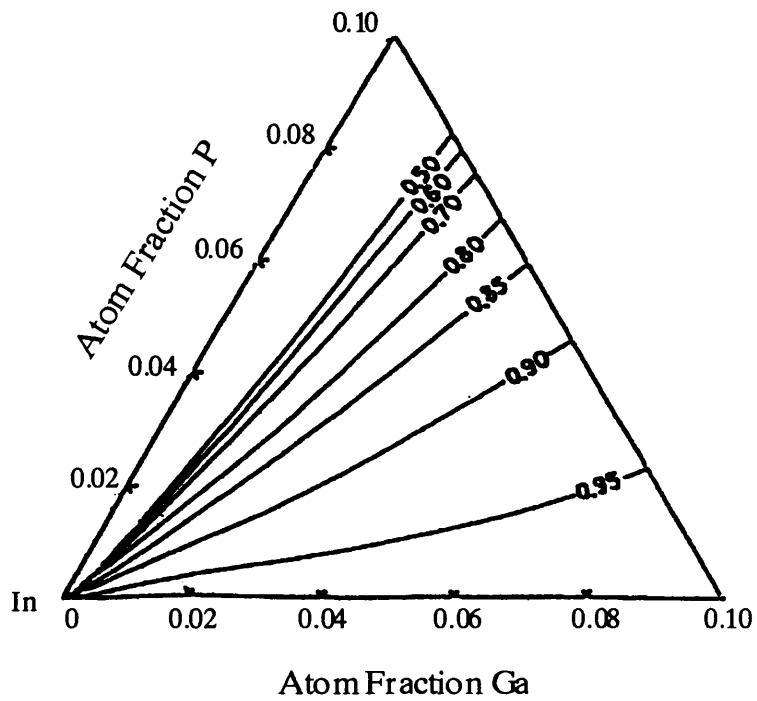


図3.3 Ga-P, Ga-As, In-P, Al-Sb, In-As, Ga-Sb, In-Sbの液相線[7]

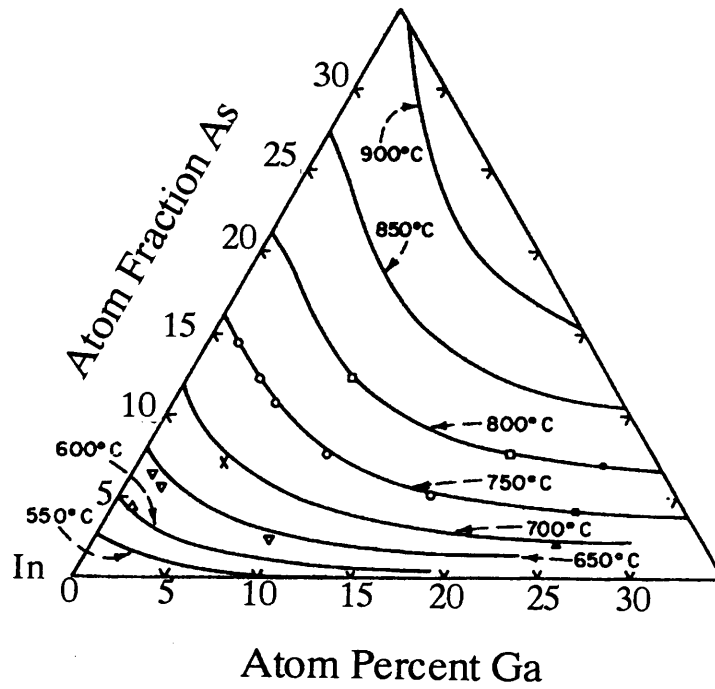


(a) Ga-In-P三元系のIn-rich領域の液相線
 —:計算値[8], ...:計算値[7], ○:測定値[8],
 □:測定値[9], ▲:測定値[10], ●:測定値[7]

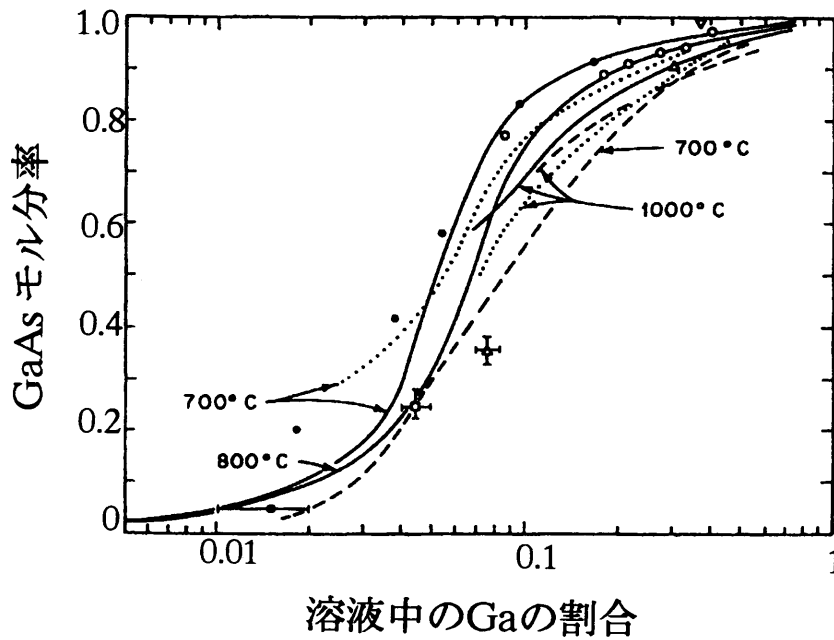


(b) 同領域における固相線

図3.4.A Ga-In-P系三元系状態図[8]



(a) Ga-In-As系三元系のIn-rich領域の液相線



(b) Ga-In-As系の等温固相線

図3.4. B Ga-In-As系三元系状態図

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 混晶の組成比 x を仕込み組成 x_1 と表記する。即ち、 $x_1=0.7$ のGa-In-P溶液からは $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 混晶が成長する。

3.4節 実験手順と評価方法

3.4.1 実験手順

今までに述べた装置、ボート、基板、溶液を用いて成長実験を行うための手順を以下に示す。なお、実際に使用する溶液の仕込み量や温度プログラム等はそれぞれの成長実験のところで説明する。ここでは共通的な事項のみを示す。

- (1)カーボンボートを電気炉中で成長温度より高い 900°C で、約5時間高純度水素雰囲気中でベーキングする。
- (2)電気炉の温度が室温まで下がったら、基板と溶液をセットする。
- (3)ボートを電気炉中にいれて、Oリングを締めて系内を封止して、ソープションポンプにより系内の窒素ガスを排気して、系内を一旦 $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 程度の真空状態にした後、高純度水素ガスを流し置換する。
- (4)成長温度プログラムに従い、昇温、降温を行う。
- (5)成長終了後、電気炉の温度を室温まで下げてから、基板を取り出す。

3.4.2 主な評価方法と評価装置

成長実験で得られた結晶は、光学顕微鏡、X線回折、電子プローブマイクロ分析器 (EPMA)、フォトルミネッセンス (PL) 等により、結晶表面及び断面の観察、結晶性、混晶組成等の評価を行った。以下では本研究で最もよく利用したX線回折、EPMA、PLの装置の概要について説明する。それ以外の評価法はそれぞれの項で説明する。

図3.5にX線回折装置の構成図を示す。装置は理学電機株式会社のRINT-1100

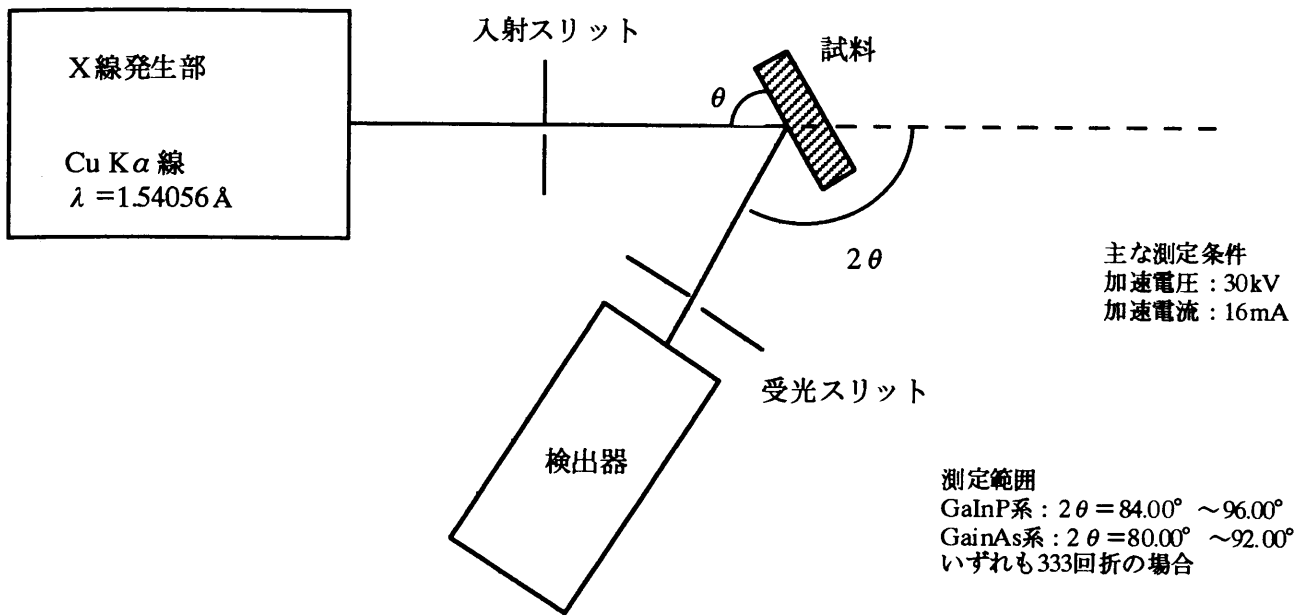


図3.5 X線回折装置構成図

表3.2 X線回折装置の仕様

X線発生装置	ターゲット負荷	封入型 2kW
	実焦点	$1 \times 10 \text{ mm}^2$
ゴニオメータ	半径	185mm
	スキャンモード	$2\theta/\theta$ 連動、 θ 単独、 2θ 単独
	設定再現性	$\pm 0.001^\circ$ (2θ)
	早送り速度	$1500^\circ / \text{min}$
	定速自動送り速度	$2\theta/\theta : 0.002^\circ \sim 100^\circ$ (2θ) θ 、 $2\theta : 0.001^\circ \sim 100^\circ$
	測角範囲 (2θ)	$-60^\circ \sim +158^\circ$
	自動セッティング	標準装備
X線管		耐圧60kV
シンチレーション検出器及び計数回路		シンチレータ：NaI (Tl) 計数率の直線範囲：500,000cps

を用いた。装置の仕様を表3.2に示す。この装置は通常のディフラクトメータで、大きく分けてX線を発生させるX線発生装置、角度 2θ を測るゴニオメータ、X線強度を測定する計数装置、これらを制御し、計数値の演算を行う制御装置の4つの部分からなる。X線発生部にはCuのターゲットがあり、電子線をターゲットに当てて発生する特性X線（Cu K α 線 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ）が入射X線となる。図3.5の様な θ と 2θ の関係を保ちながら試料面および検出器が回転する。X線がある角度で強く回折され、回折されたX線を検出器で検知する。GaP、GaAs、InP、InAsについてはASTMデータがあり、面方位、面間隔、回折角度が求められている。しかしながら、GaInP混晶およびGaInAs混晶についてはそれらに関する報告がない。そこで、測定において基板と成長層の両方のピーク位置を求め、それらの相対的な位置関係から、Vegard則[11, 12]により成長した混晶の平均的な組成 x 、格子定数 a 、(hkl)面の面間隔 d を次式から求めることができる。

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$x = 1 - \frac{d(\text{GaInP}) - d(\text{GaP})}{d(\text{InP}) - d(\text{GaP})}$$

また、CuK α 線にはK α 1線とK α 2線の2種類があるので、結晶性が良い成長層ほど、それらの分離がはっきりとする。

図3.6にE P M A装置の構成図を示す。装置は島津製作所EMX-SM7を用いた。電子線源となる電子銃、電子線を細く絞る電子レンズ、電子線で試料上の走査をする走査コイル、試料を動かす試料微動装置、電子やX線の検出器、そして真空ポンプによって構成される。なお、X線の検出器は波長分散型の検出器である。電子銃から出た電子線は試料に当たり、特性X線を放出する。用いる特性X線とそれらの波長は表3.3に示す。それぞれの特性X線の強度を測定し、補正計算をすることで試料の定量分析ができる。また、この特性X線の強度分布をポラロイ

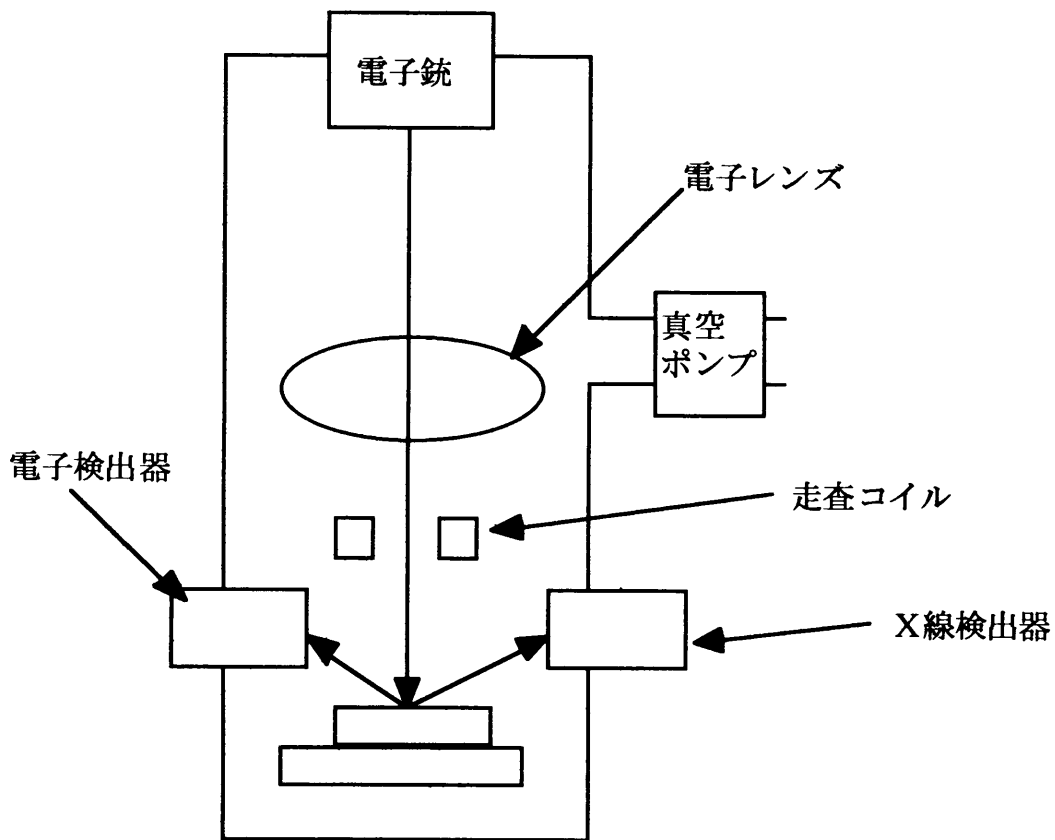


図3.6 EPMA基本構成図

表3.3 EPMA測定における特性X線の種類と波長

GaInP系	GaInAs系
PのK α 線 (6.155 Å)	InのL α 線 (3.772 Å)
InのL α 線 (3.772 Å)	GaのK α 線 (1.342 Å)
GaのL α 線 (11.313 Å)	AsのL α 線 (9.662 Å)

主な測定条件

加速電圧：25kV

試料電流：0.1 μ A

X線径：1.5~2.0 μ m ϕ

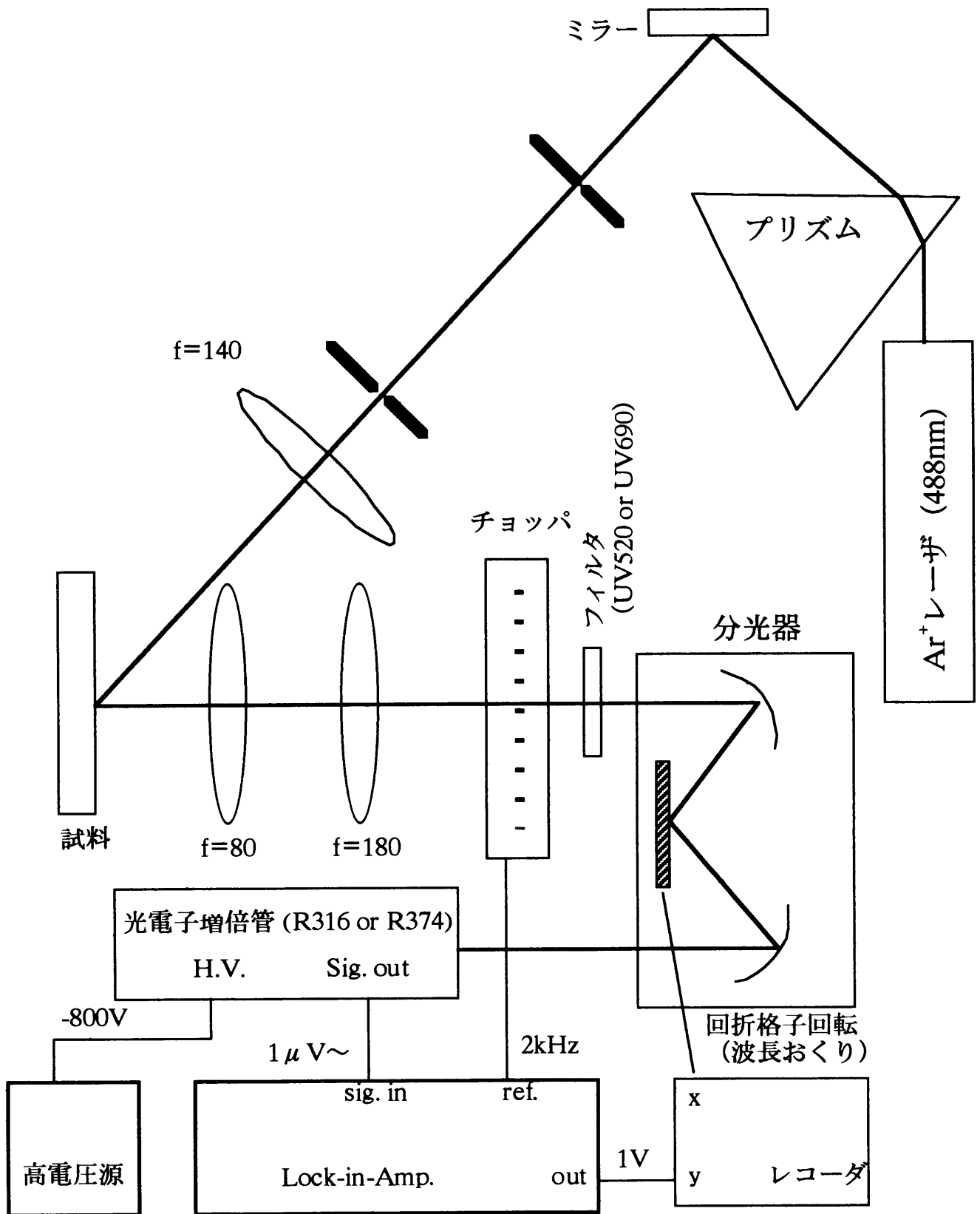


図3.7 PL測定装置の構成図

表3.4 PL測定装置の仕様

品名	仕様		メーカー
Ar ⁺ レーザー	発振波長及び出力	514.5nm, 800mW 501.7nm, 150mW 496.5nm, 300mW 488.0nm, 700mW 476.5nm, 330mW 472.7nm, 50mW 465.8nm, 30mW 457.9nm, 140mW	日本電気株式会社
	横モード	TEM00 (横方向単一)	
	ビーム径	1.5mmφ	
	ビーム広がり角	0.6mrad (全角)	
回折格子分光器	Grating	1200本/mm	日本分光工業株式会社
	Blaze	750nm	
	Region	400~1200nm	
ロックインアンプ	入力信号	100MΩ, 300pF 1μV~250mV 5~100kHz	Princeton Applied Research
	参照信号	1MΩ 100mV~5V	
	出力信号	1V	
	フィルタの時定数	1~30ms	
高電圧源	0~2kV		John fluke manufacturing co. inc
光電子増倍管 紫外~近赤外用 R374	光電面	マルチアルカリ	浜松テレビ (現浜松ホトニクス) 株式会社
	波長範囲	185~850nm	
	最高感度波長	420nm	
光電子増倍管 紫外~近赤外用 R316	光電面	Ag-O-Cs	
	波長範囲	400~1200nm	
	最高感度波長	800nm	

ドフィルムに撮影できるため、観察している面での各元素の分布も調べることができる。さらに、電子線を試料に照射すれば、二次電子や反射電子なども放出するため、それらを利用した電子像も撮影できる。

図3.7にP L測定装置の構成図を示す。各部品の仕様は表3.4に示す。励起光源としてAr⁺レーザの発振波長が488nmである光を用いた。試料で励起されたフォトルミネッセンス光はフィルタと2kHzのチョッパを通して分光器に入る。分光器を出た光は光電子増倍管で電気信号に変換される。光電子増倍管として次の2種類を用いた。800nm以上の赤外領域では浜松テレビ製（現浜松ホトニクス）R316（S1）を、800nm未満の近赤外から可視光領域では同社製R374（S20）を用いた。光電子増倍管には感度特性[13]があるので、本論文で示すP L測定結果はすべて感度補正をしたものを示してある。光電子増倍管を出た電気信号は微弱なのでロックインアンプを通して参照周波数で同期整流することによりノイズを除去してからペンレコーダに出力される。なお、分光器や光電子増倍管の波長範囲の関係上、PL測定はGaInP系のみで行った。GaInPに関しては図1.2に示すようなバンドギャップと混晶組成の関係[14]が報告されているので、バンド間遷移に基づく発光を測定することで、そのピーク位置から混晶組成を求めることができる。

参考文献

- [1] 鶴殿治彦：GaAsPを主体とした格子不整合系混晶の液相へテロエピタキシーに関する研究、静岡大学博士論文（1996）
- [2] S. Iida and K. Ito : Selective etching of gallium arsenide crystals in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 768
- [3] 水野正宣：InAs on GaAsへテロ成長とGaInAsへの変換に関する研究、静岡大学修士論文（1997）
- [4] C. Wagner : Thermodynamics of phase diagrams of binary systems involving compounds, Acta metall., 6 (1958) 309
- [5] L. J. Vieland : Phase equilibria of III-V compounds, Acta metall., 11 (1963) 137
- [6] M. Ilegems & G. L. Pearson : Derivation of the Ga-Al-As ternary phase diagram with application to liquid phase epitaxy, Proc. 2nd Intern. symp. on GaAs and Related Compounds, Conf. Ser. No.7, pp.3-17, Inst. Phys. (1969)
- [7] M. B. Panish and M. Ilegems : Phase equilibria in ternary III-V system, Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press, New York, 7 (1972) 39
- [8] T. Sugiura, H. Sugiura, A. Tanaka and T. Sukegawa : Low temperature phase diagram of In-Ga-P ternary system, J. Cryst. Growth 49 (1980) 559
- [9] J. P. McVitte and G. L. Pearson, private communication
- [10] 原勝男、伊藤博之、田中昭、助川徳三：定組成 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ の溶液成長法、静岡大学電子工学研究所研究報告、第6巻 第2号（1986）45
- [11] A. Onton, M. R. Lorentz, W. Reutter : Electronic structure and luminescence process in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ alloys, J. Appl. Phys. 42 (1971) 3420

- [12]E. F. Hockings, I. Kudman, T. E. Seidel, C. M. Schmatz and E. F. Steigmeier : Thermal and electrical transport in InAs-GaAs alloys, J. Appl. Phys. 37 (1966) 2879
- [13]浜松テレビ : 製品カタログ (1979)
- [14]R. J. Nelson and N. Holonyak Jr. : Exciton absorption, photoluminescence and band structure of N-free and N-doped $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 629

第4章 GaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAs層の成長条件の検討

4.1節 緒言

第2章で述べたように組成変換法によってGaInP、GaInAs混晶を成長させるには、GaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAs層を成長させてから組成変換を行う。従って均一なInPおよびInAs単結晶層を成長させる条件を明確にしておく必要がある。ところが、GaPとInPおよびGaAsとInAsの間には7.5%もの非常に大きな格子不整合がある。そのため、LPE法によるこれらの成長は非常に困難とされ、報告例が全くなかった。しかしながら、格子不整合が3.7%のGaP基板上のGaAs層のLPE成長についてはM. Ettenbergら[1]によって1972年に報告されている。また、1974年にT. G. V. van Oirschotら[2]及びEttenbergら[3]によって成長面には(111)面が適していること、基板表面をSiCまたはAl₂O₃微粉末研磨剤を用いて機械的に研磨した基板を化学エッチング処理を施さないで使用することで成長核をスムーズに発生させ、平坦な成長表面が得られやすくなることが報告されている。これらの実験結果を基にすれば、成長条件を選ぶことで格子不整合が7.5%と非常に大きくても、GaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAs層のLPE成長も可能であると考えられる。またInPやInAsの場合、GaAsに比べ融点が低く結合エネルギーも弱いので、成長温度が高すぎるとP抜けやAs抜けが起こり、これが欠陥になる可能性もある。さらに、成長基板として(111)面を使用した場合、基板面内(111面内)で基板面方位から180°結晶方位が回転した回転双晶が発生することが知られている[4, 5]。この双晶は組成変換後のGaInPおよびGaInAs混晶に引き継がれること

が予測できるため、双晶の発生を抑えた成長条件を探る必要がある。

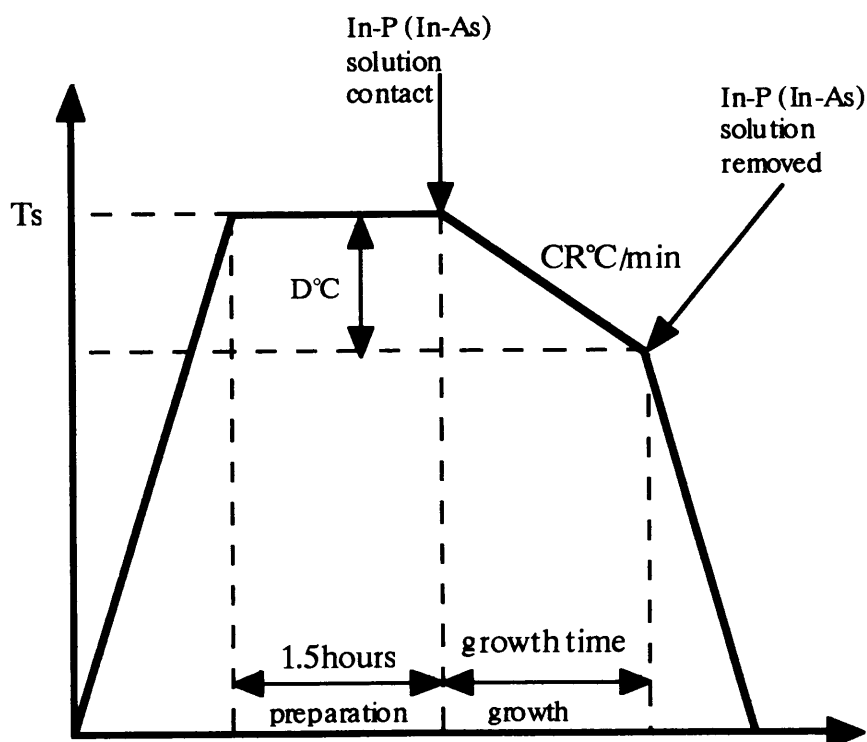
本章では組成変換用のInP層とInAs層を得るために、特に溶液と基板を接触させるときの温度に着目し、成長条件の検討を行った。

4.2節 実験手順

実験には図3.2に示したスライドポートを用いた。基板は表3.1に挙げたn型のGaP(111)B面just基板および半絶縁性のGaAs(111)B面just基板を使用した。溶液は図3.3に示したIn-PおよびIn-As二元系状態図を基に、溶媒のInを5gとし、成長開始温度に対して飽和に必要な量以上のInPおよびInAs多結晶を仕込んだ。また、基板及び溶液の前処理は全て3.3節で述べたとおりである。

成長実験は通常の平衡徐冷法で行った。図4.1に実験で用いた温度プログラムを示す。

これらの成長系に対する報告例が全くないため、飽和させ



T_s : 成長開始温度 (600~850°C)

CR : 徐冷速度 (0.1~0.2°C/min)

D : 成長温度幅 (=CR×growth time, 6~12°C)

図4.1 実験で用いた温度プログラム

る温度、即ち基板と溶液を接触させる温度を変えて成長を行い、高温と低温での成長の違いや結晶性などを評価した。基板及び溶液原料を仕込んだ後、電気炉を成長開始温度 T_s °Cまで昇温して1.5時間保持して溶液を十分に飽和させた。その後、ポートをスライドして基板と溶液を接触させる。接触と同時に、徐冷を開始しある温度幅だけ徐冷して成長を行い、再びポートをスライドして溶液と基板を切り離し成長を終了した。徐冷速度は0.1~0.2°C/minという非常に遅い速度で徐冷を行った。また成長温度幅は6~12°Cとした。

成長層の膜厚は光学顕微鏡で評価を行った。また、成長層の組成や結晶性などの評価はX線回折、EPMA、PLなどで行った。

4.3節 回転双晶の評価方法について

4.3.1 InP、InAs層中の双晶量の評価法

回転双晶とは図4.2aに示すように成長層の面方位が成長面内で基板面方位から180°回転した双晶のことであり、(111)面上での成長では構造的に生じやすいため、GaP基板上的GaAs層の成長のようなヘテロエピタキシーの場合にも発生することが報告されている[1, 4, 5]。(111)面では図4.3に示したステレオ投影

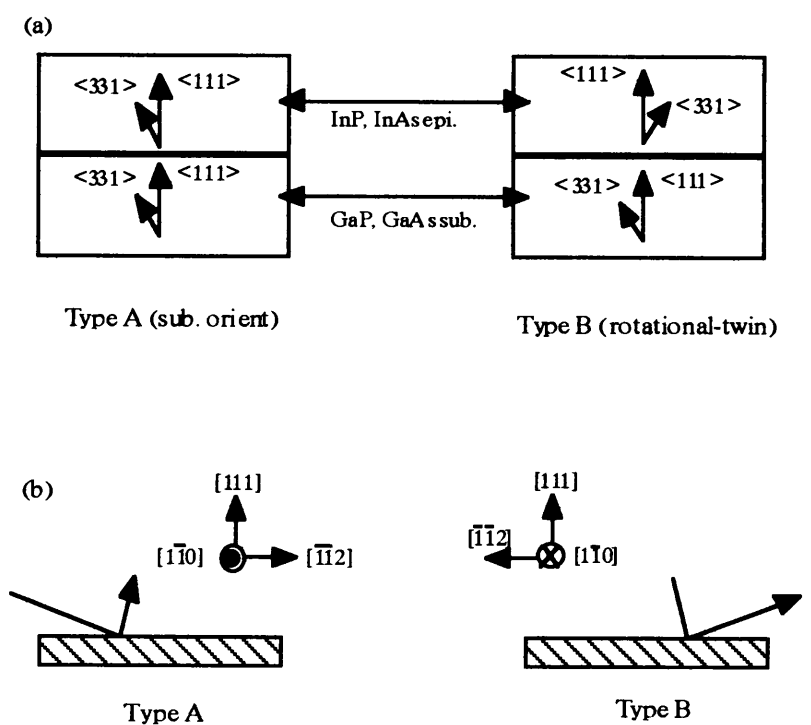


図4.2 双晶の測定方法

図からわかるように晶帯が3回対称になっているため、面方位が反転している回転双晶では440や331回折などの成長面に対して非対称となる回折面でX線回折測定を行うことで、X線の入射方向で基板と同じ面方位を持つ層からの回折ピーク（今後331Aと呼ぶ）と回転双晶領域からの回折ピーク（今後331Bと呼ぶ）を分離して測定することが可能である[6]。ここでX線の回折強度が回折結晶の体積に比例する

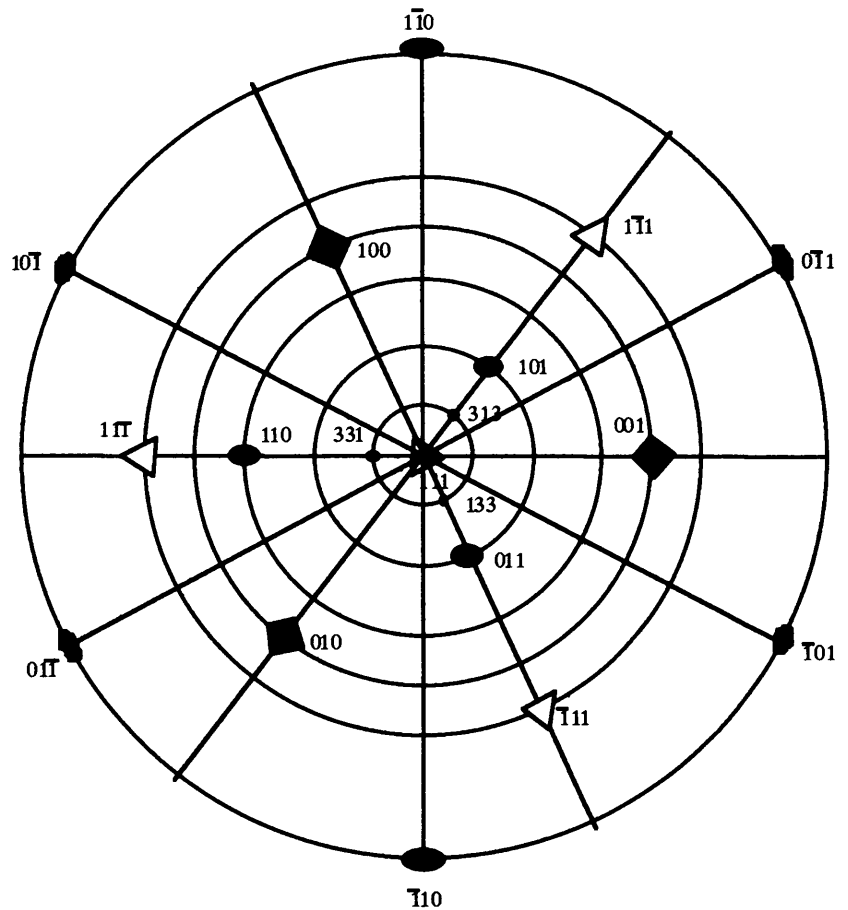


図4.3 (111)面のステレオグラム

ことを考えれば、それぞれの回折ピークの積分強度の比、即ち331Aと331Bの積分強度の合計に対して占める331Bの積分強度の割合を計算すれば、InPおよびInAs成長層中の双晶の割合を求めることができる。

図4.2bに331回折を用いて、成長層中に含まれる回転双晶の割合を測定する手順を示す。まず基板の331回折ピークを求め、 $\theta-2\theta$ 法により基板と同じ面方位を持つ成長層の331A回折ピークを測定する。その後、試料を 180° 回転させて同じ成長領域に含まれる双晶からの331B回折ピークを測定する。この時、測定領域が同じになるように試料サイズもしくは試料位置を調整すると共に、最大強度が得られるように基板のあおり角を調整する。そして得られたピークから331Aと331Bの積分強度を求め、2つの強度の合計に対して331Bの積分強度が占める割合を計算する

ことで成長層中に含まれる回転双晶体積比を求める。

4.3.2 反射X線トポグラフの撮影方法

反射X線トポグラフ像の撮影は図4.4に示したBerg-Barrett法[7, 8]を用いた。この方法は試料を作製する必要がなく簡単な装置で分解能を数 μm まで上げて結晶の構造的な欠陥を調べることができるため、エピタキシャル層の面内の欠陥の評価法として簡便な方法である。装置は東芝（株）製結晶欠陥格子構造解析装置（ADG-501）を用いた。試料表面に平行に近い角度でX線を入射し、試料表面に垂直に近い角度にブラッグの回折角がくるように結晶表面と非対称な回折面を選ぶ

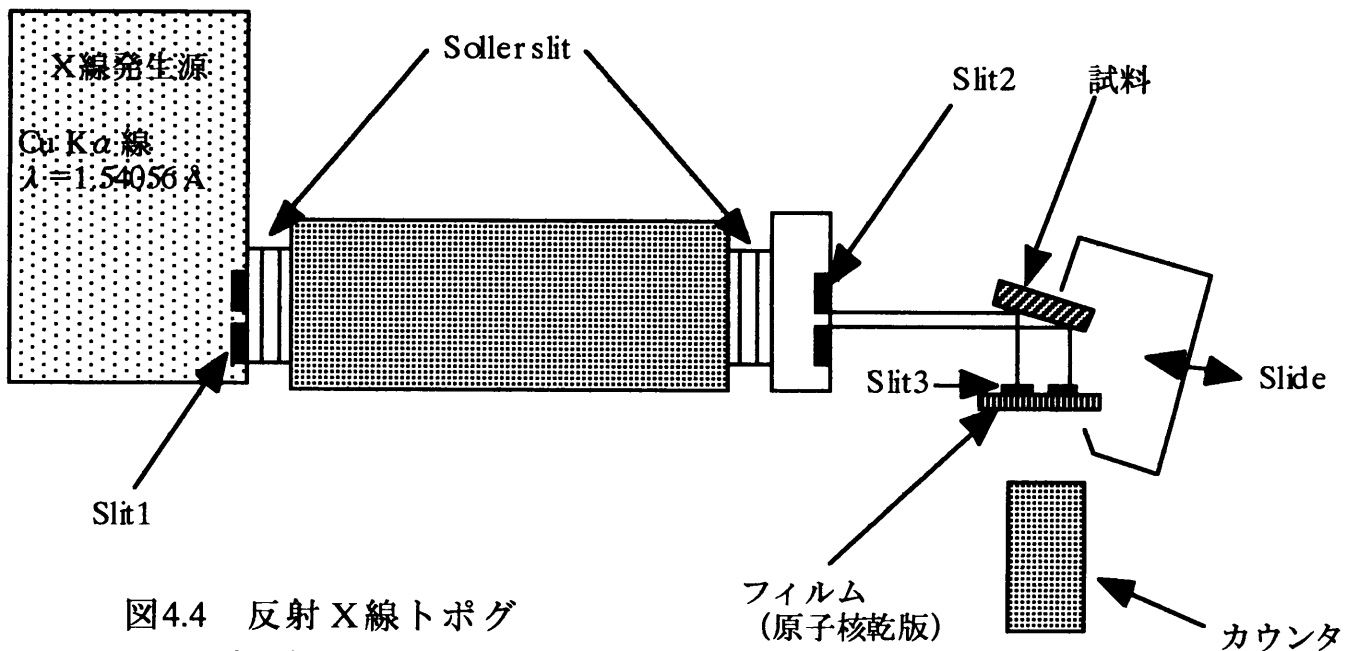


図4.4 反射X線トポグラフ像撮影装置

ことで広い範囲のトポグラフ像を歪みが少なく撮影できる。回折線と垂直に原子核乾版（富士フィルム社製）を置き、X線にはCuK α 線、入射X線サイズはスリット1で200~400 μm の幅に絞った。CuK α 2による回折線や乱反射が写って分解能を下げないように乾版の前にスリット2を入れ、試料の大きさによって撮影中に試料を動かしながら撮影した。本研究では、(111) B面基板上の成長層のトポグラ

フ像を撮影するため、成長面に対して非対称となる331回折を用いた。

4.4節 実験結果および考察

4.4.1 実験結果

図4.5に850°C((a),(b))および630°C((c),(d))から成長を行ったときのGaP基板上へのInP層の成長層の表面および断面の光学顕微鏡写真を示す。850°Cの試料の表面は鏡面で、ほぼ平坦な表面が得られた。また界面の凹凸が非常に少なく、ほとんど平坦な界面を持つ一様なInPの層状成長層が得られた。この試料の厚さは約50 μ mであった。一方、630°Cの試料では鏡面が得られず、三角形の部分 (A) とそれ以外の部分 (B) に分けられる。この (A) と (B) の部分をそれぞれEDS (Energy Dispersive Spectroscopy、エネルギー分散型分光器) で定量分析を行った結果を表4.1に示す。(A) の部分はInPの成長島である。ただし後で述べるが、基板をメルトバックしているため純粋なInPではなく、少しGaを含んだGaInP混晶になっている。一方、(B) の部分はInのインクルージョンである。また、断面を見ると850°Cの場合に比べ界面の凹凸が非常に激しい。そして、基板が凸状になっている部分 (C) と凹状になっている部分 (D) では表面と同様見え方が異なる。(C)、(D) の部分もEDSで定量分析を行うと表4.1に示すように、(C) の部分がInP成長島で表面の (A) の部分に相当する。一方、(D) の部分はInのインクルージョンになっており、これは表面の (B) の部分に対応する。

このように基板と溶液を接触させる温度を変えると、成長層が島状にも層状にもなる。そこで、さらに接触させる温度を変えて実験を行ったところ、700°C以下では島状成長になり、750°C以上では層状成長となった。

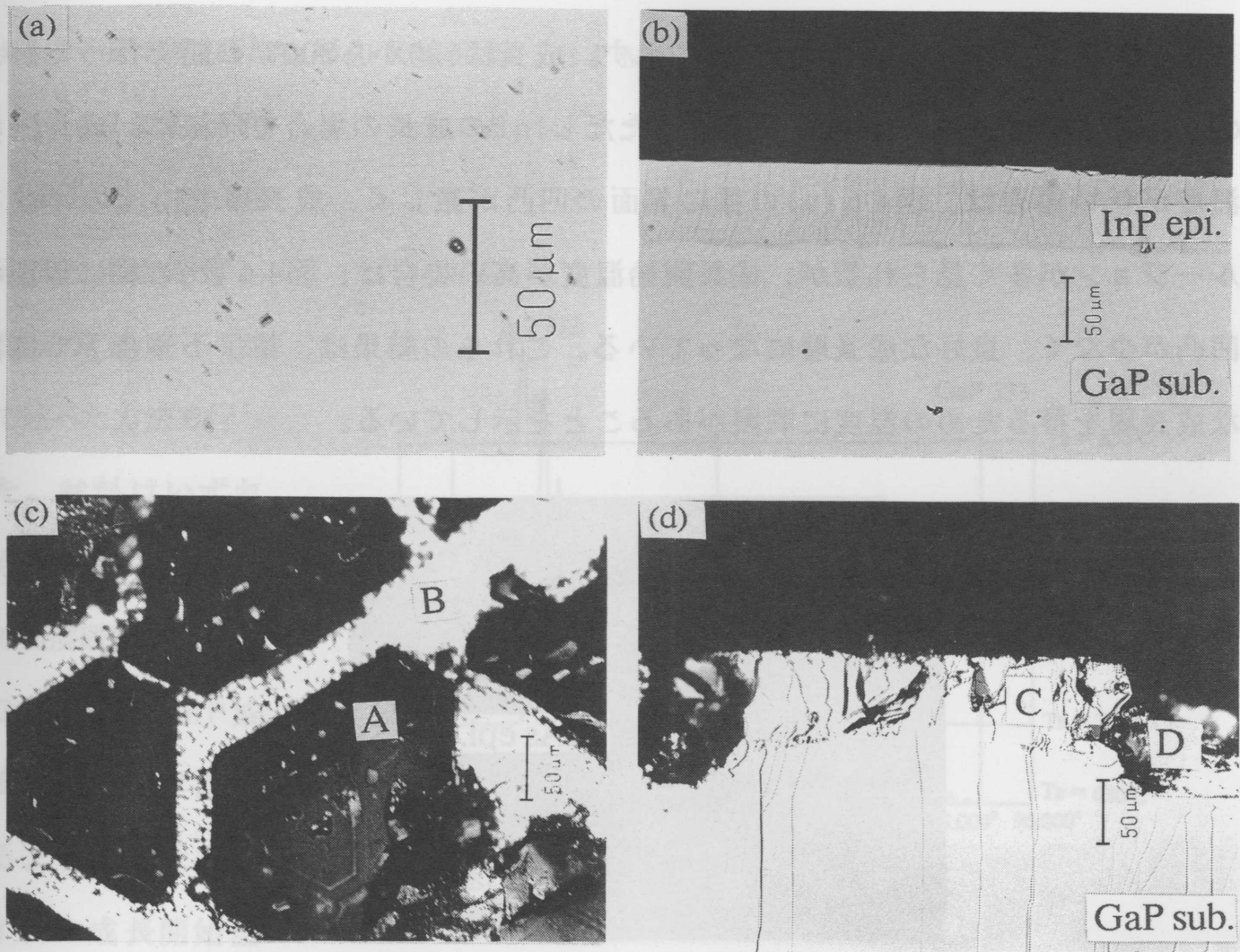


図4.5 InP成長層の光学顕微鏡写真

(a) 850°C表面、(b) 850°C断面
(c) 630°C表面、(d) 630°C断面

表4.1 630°C試料のEDS測定結果

	In	Ga	P
A	40.53at%	8.80at%	50.37at%
B	100.0 at%	0at%	0at%
C	34.87at%	14.15at%	50.98at%
D	100.0 at%	0at%	0at%

同様にInAsの成長例を図4.6に示す。成長は600から800°Cの間で行ったが、600から750°Cでは層状成長になった。ただしInPの成長の場合と同様に、成長開始温度が低い場合は、図4.6 (a)の様に界面の凹凸が激しく、成長層中にInのインクルージョンが多く見られるが、成長開始温度が高い場合は、図4.6 (b)の様に界面の凹凸が少なく、良好な成長層になっている。これらの結果は、格子不整合下で良好な成長層を得るための温度に制限があることを示している。

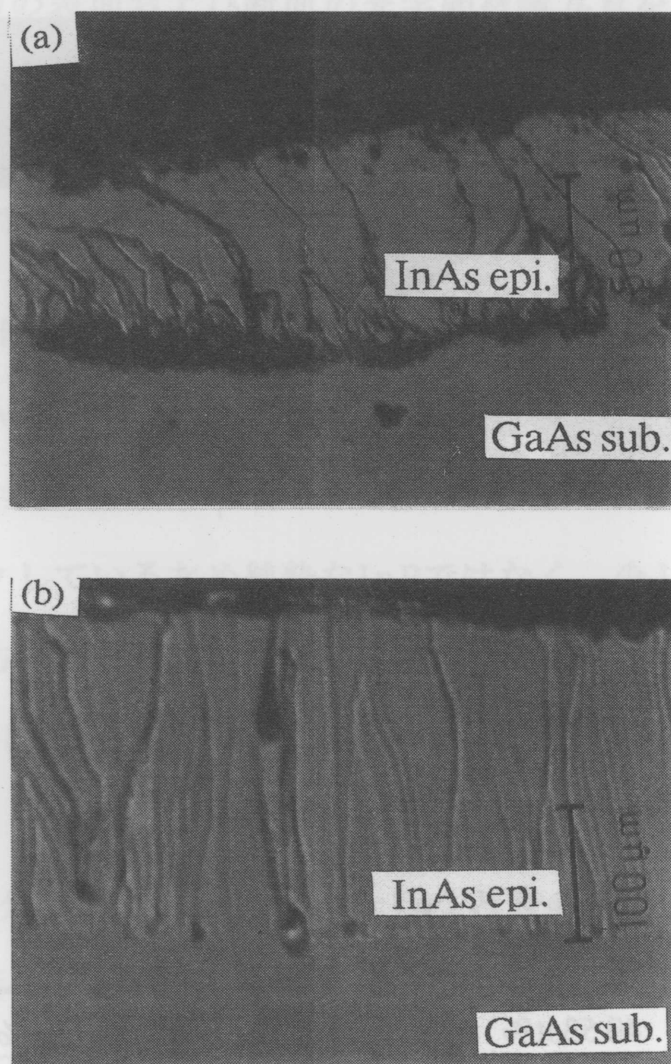


図4.6 InAs層の断面光学顕微鏡写真

(a) 600°C、(b) 700°C

4.4.2 InP及びInAs層のX線回折、EPMA、PLによる評価

図4.7にInP層

(島)のX線333

回折結果を示す。

測定方法は3.3節

で述べた方法で行っ

た。試料はいずれ

もあらかじめ 3°

の角度研磨を行い、

GaP基板とInP成

長層のピークが出

るようにした。い

ずれの成長開始温

度の場合も、GaP

基板の333回折の

ピークより低角度

側にInP層(島)

のピークが検出さ

れた。この結果を見ると、成長開始温度が低いほどInP層(島)のピークがGaP側にシフトして、成長開始温度が高くなるにつれてInP側にシフトした。ただしいずれの場合も基板をメルトバックして成長しているため、純粋なInPのピーク位置よりGaP側にシフトする。このことは、基板がメルトバックして溶液にGaPが溶け込み、若干のGaPを含んだGaInP混晶となっていることを示している。3.4節で述べ

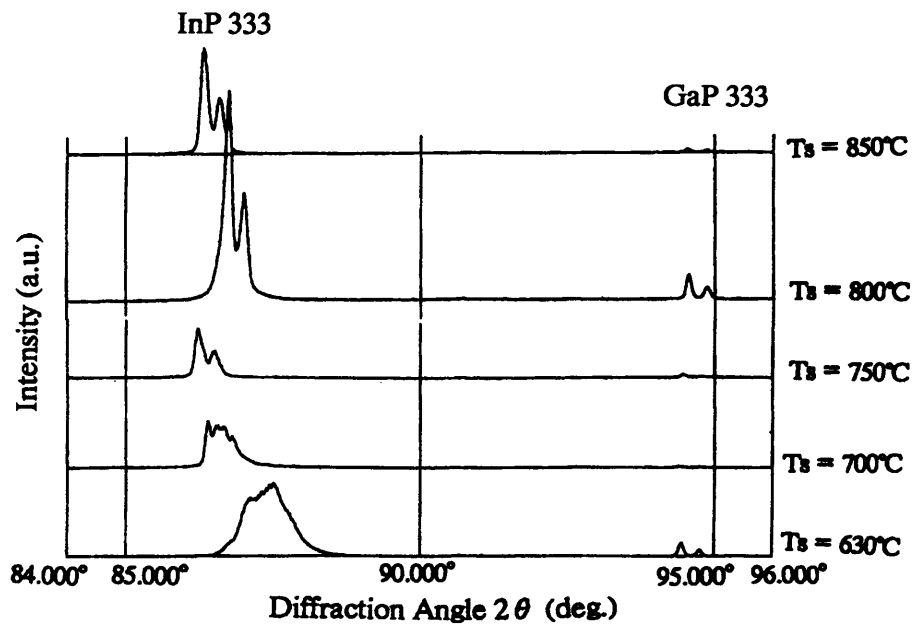


図4.7 InP成長層(島)のX線回折結果

た方法によって基板と成長層のピーク位置から、Vegard則により混晶の混晶組成を計算した結果を図4.8に示す。低温で成長を行った試料の方がGaPを多く含んだ混晶となっており、 $\text{Ga}_{0.20}\text{In}_{0.80}\text{P}$ 混晶となっている。

これは、低温になる程、Gaの偏析係数が大きくなるためである。

一方、高温で成長した試料はわずかにGaPを含んでいる混晶で $\text{Ga}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{P}$ となった。また、低温の場合は成長島の回折ピークが広がっているのに対して、高温で成長を行った試料の回折ピークは $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ の分離がはっきりと見られた。これは、高温で成長を行うと層状成長になり結晶性が改善されるためと考えられる。

同様の方法でGaAs基板上のInAs成長層に対する測定結果を図4.9に示す。こち

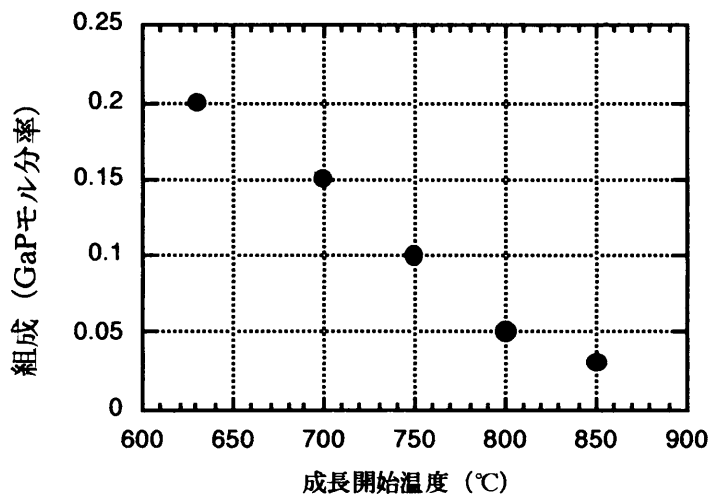


図4.8 X線から求めた(Ga)InP成長層の組成

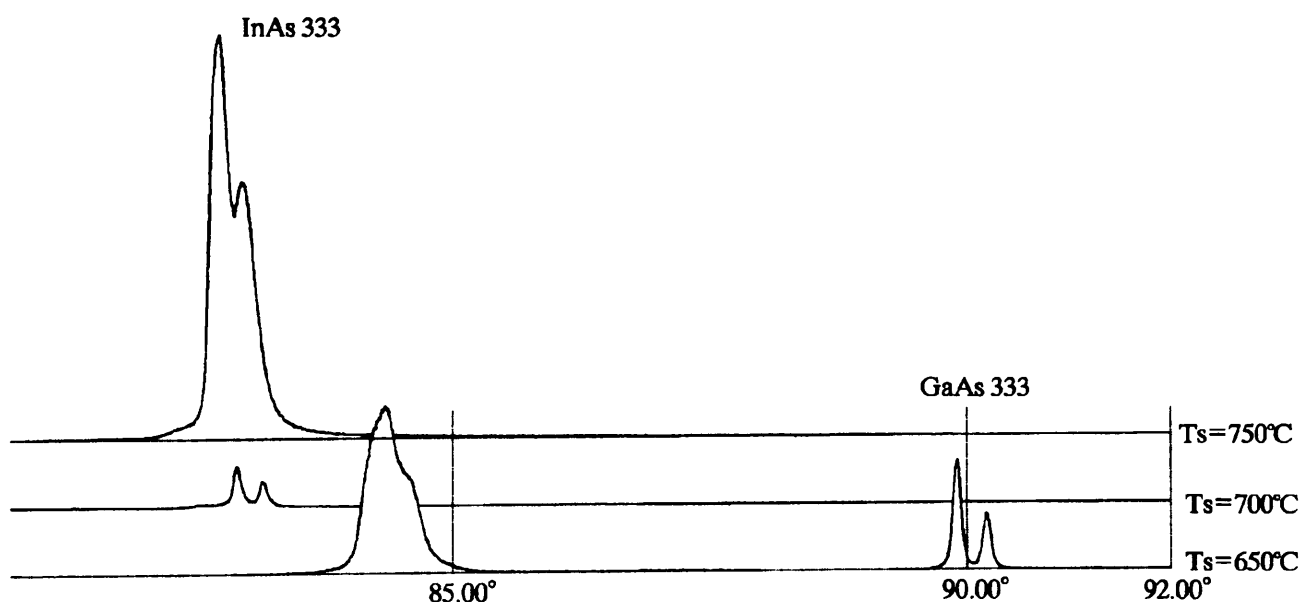


図4.9 InAs成長層のX線回折結果

らもInP層の測定結果と同様の結果が得られた。いずれの試料も純粋なInAsにはなっておらず、少しGaAsを含んだGaInAs混晶となっている。Vegard則により混晶組成を計算すると図4.10のようになる。高温になる程、Gaの偏析係数が減少するので、高温で成長させた試料ほど成長層に含まれるGaAsが少なく、結晶性も良好である。

次に、これらの試料のEPM Aによる定量分析結果を示す。

図4.11に850℃から成長を行っ

たInP層 (a) と750℃から成長を行ったInAs層 (b) の断面の定量分析結果を示す。界面近傍では大きな組成勾配があるが、それ以外の場所ではほぼ均一な組成分布となっている。この測定は線分析で行っているため、広い範囲での組成分布を把握することができない。そこで、図4.12に線分析を行った部分を含む広い領域でのP、

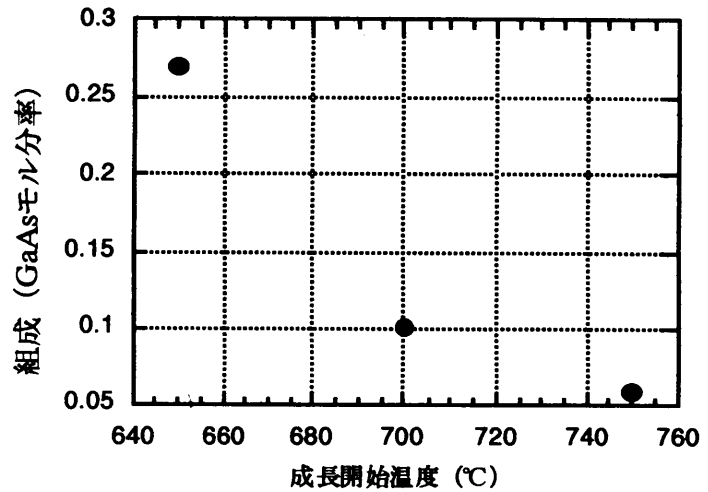


図4.10 X線回折から求めた(Ga)InAs層の組成

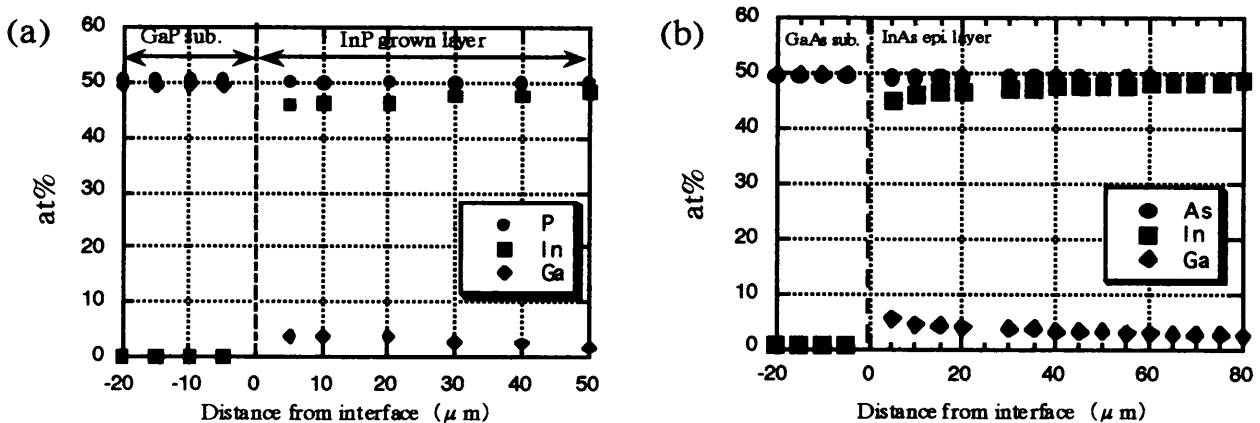


図4.11 InP層およびInAs層のEPMA定量分析結果

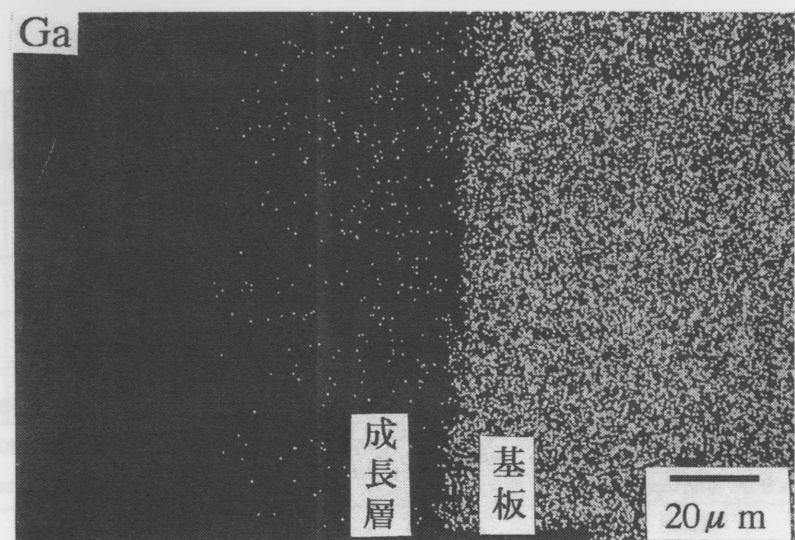
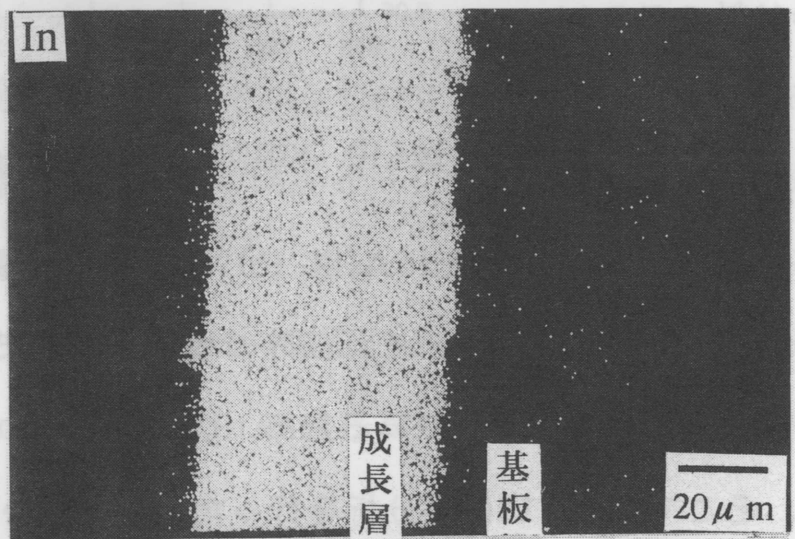
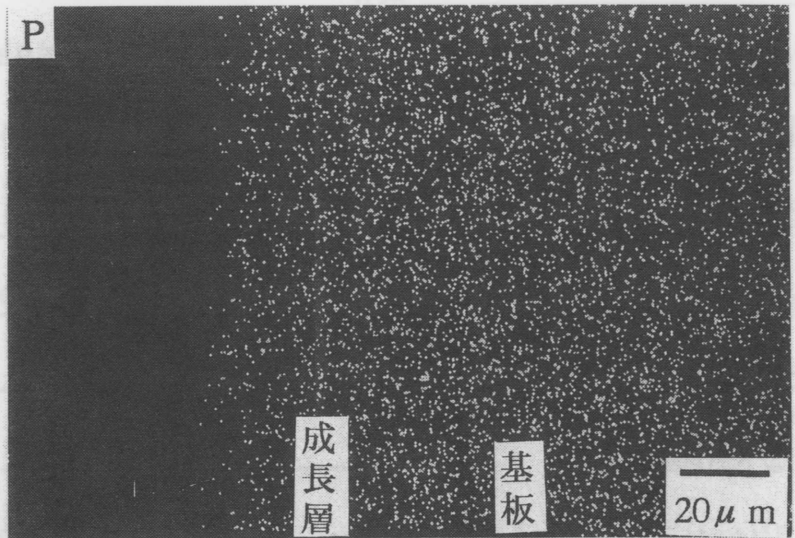


図4.12 InP層の特性X線強度像

In、Gaの特性X線強度像を示す。Pは基板と成長層に対して共通な元素であるため、それぞれに一様に分布している。成長層領域においてGaがわずかに含まれており、その分布は広い範囲にわたって一様である。界面近傍でGa濃度が少し高いのは以下の理由であるためと考えられる。溶液が僅かに未飽和であるか、あるいは基板と溶液が非平衡の接触であるかのどちらかにより、溶液と基板を接触させると基板のメルトバックが生じ、溶液がわずかにGaを含んだGa-In-P (As)溶液となる。これが基板と接触して成長が行われる。このときGaの偏析係数が大きいため、わずかにGaを含んだGaInP混晶となって析出する。なお、E P M Aで求めた混晶組成はX線回折で求めた混晶組成とほぼ一致した。

InP成長層（島）の試料

についてAr⁺レーザを用い室温でP L測定を行った。

図4.13に850°Cで成長を行ったInP成長層のP L測定結果を示す。900nm付近での発光が得られた。X線回折やE P M Aの測定結果から、

InP成長層はわずかにGaを含んだGaInP混晶になっている。

従って純粋なInPのバンド間遷移による発光ピーク（ピーク波長918nm）より短波長側にシフトする。それを考慮し、混晶組成 x とバンドギャップの関係[9]は次式で与えられる。

$$E_g = 1.351 + 1.429x + 0.786x(x - 1)$$

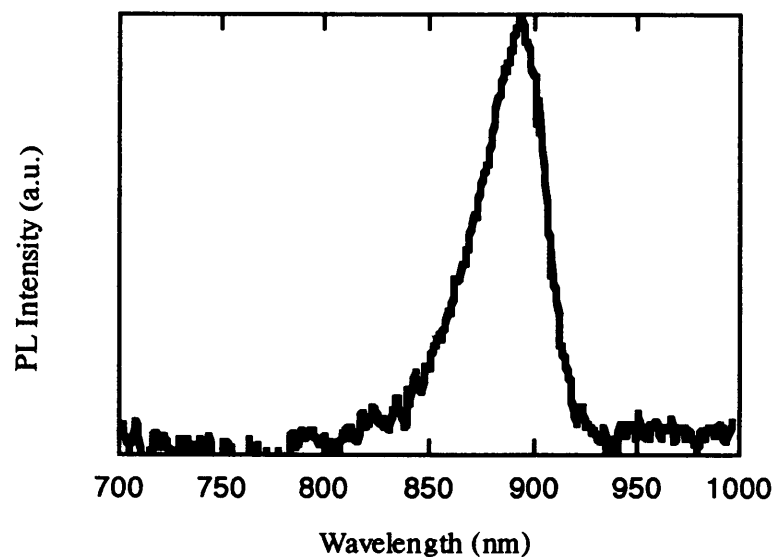


図4.13 850°Cから成長したInP層のPLスペクトル

この式で混晶組成を求めると $\text{Ga}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{P}$ となり、これは X 線や EPMA で求めた値とほぼ一致した。次にこの測定をさまざまな温度で成長した試料で行い、そのときのピークの半値幅とピーク位置から求まる混晶組成を図 4.14 に示す。X 線の測定

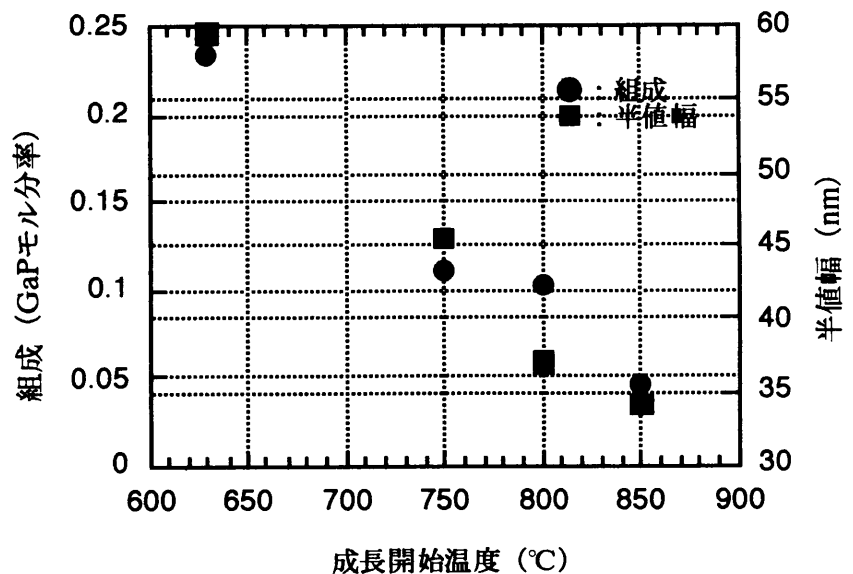


図4.14 PL測定における半値幅と混晶組成の成長開始温度に関する依存性

で成長開始温度が低いほど、混晶組成が GaP 側にシフトする結果を求めているが、この測定でも同様な結果が得られた。成長開始温度が低いほど PL のピーク位置は短波長側にシフトした。これは混晶組成が GaP 側にシフトしたことを示している。この測定で得られた混晶組成は X 線や EPMA で求めた混晶組成にほぼ一致した。また、半値幅は成長開始温度が高くなるほど狭くなった。X 線の結果と合わせて考えると、高い温度から成長を行えば、格子不整が大きくても結晶性が良好な成長層が得ることができる。

4.4.3 InP および InAs 成長層中の回転双晶

4.3 節で述べた方法に従って InP および InAs 層の回転双晶の評価を行った。図 4.15 に 850°C と 630°C で行った InP の X 線 331 回折の結果を示す。331A は基板と同一配向からの回折を、331B は試料を 180° 回転して得られた回転双晶からの回折である。どちらも縦軸のスケールは同じである。従ってこれらの比率は成長層中に含ま

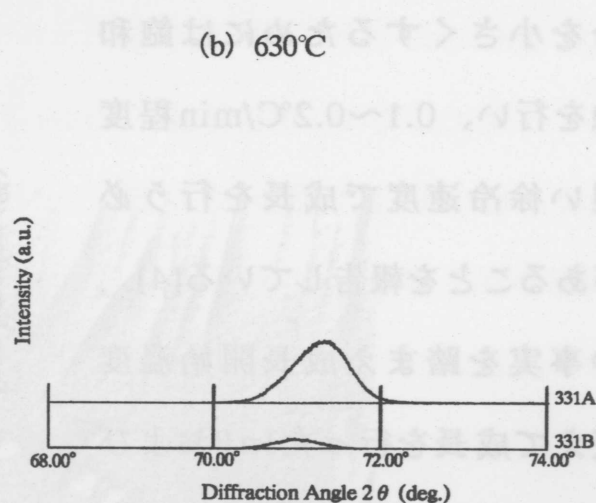
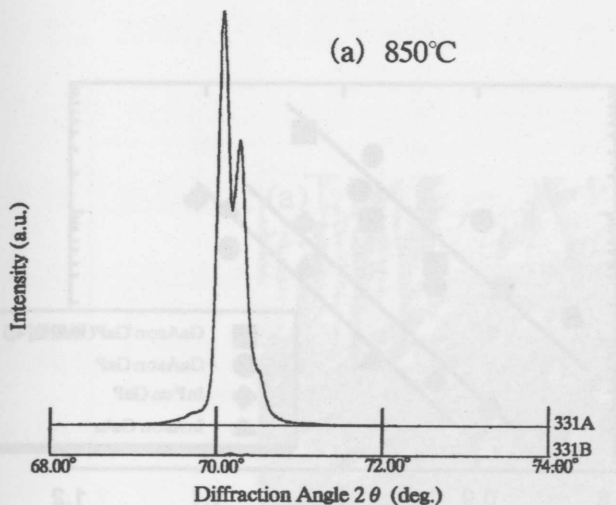


図4.15 X線331回折結果

れ回転双晶の割合に対応するものと考えられる。この結果から、成長開始温度が高いほど回転双晶の割合が少ないことを示している。図4.16にこれらの試料のX線トポグラフ像を示す。これらの写真で白い部分が基板と同一配向からの回折による像である。これを見ると図4.15でも示したように、850°Cの試料はほとんど白い部分で回転双晶に相当する部分がほとんど見当たらない。一方、630°Cの場合は白い部分と黒い部分があり、この黒い部分が回転双晶の領域に相当する。鶴殿らは双晶

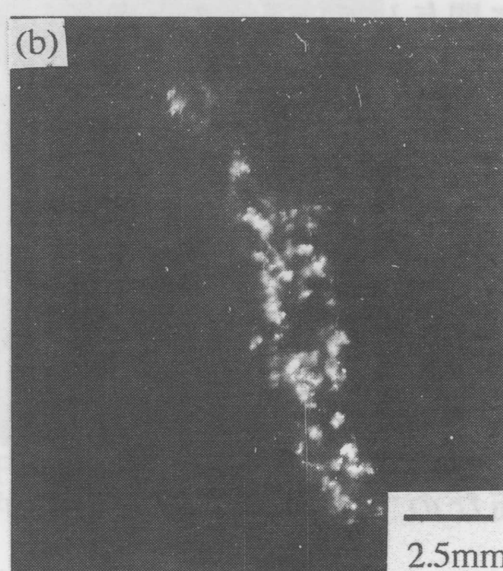
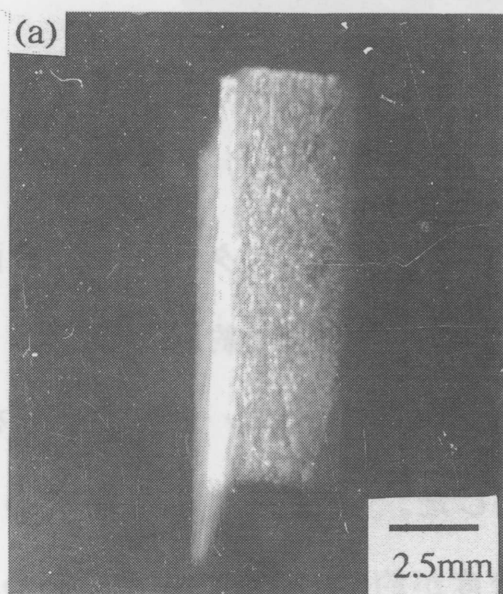


図4.16 X線トポグラフ像 (a) 850°C、(b) 630°C

割合を小さくするためには飽和接触を行い、0.1~0.2°C/min程度の遅い徐冷速度で成長を行う必要があることを報告している[4]。

この事実を踏まえ成長開始温度を変えて成長を行ったInPおよびInAsの双晶割合を測定した。図

4.17に成長開始温度と双晶割合の関係を示す。比較のために鶴殿

らが行ったGaAs on GaPの結果[4]も合わせて示す。InPもInAsもGaAsと同様に成長開始温度を高くすると、双晶割合が小さくなった。低温の成長において徐冷速度が遅くても双晶が多く発生するのは、溶質原子が安定位置に定着するための表面泳動速度が遅く、原子の積み重ねが正常に行われにくいためと考えられる。また、低温になる程、Gaの偏析係数が大きくなることや、接触したときのPの過飽和度も双晶発生に関与しているものと考えられる。

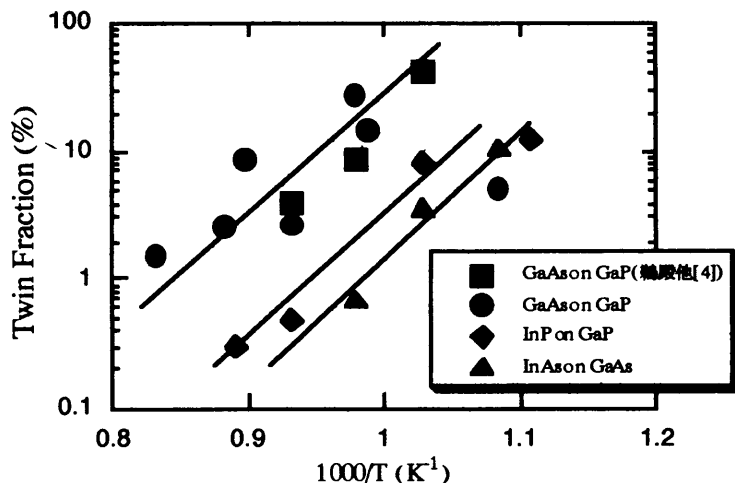


図4.17 成長開始温度と双晶割合の関係

4.4.4 エッチピットの観察

InP層のエッチピットは試料を鏡面研磨し、3%の臭素メタノールで鏡面エッチングを施した後[10]、HBr:HF = 1:5の混合液を用い室温で約20秒ほどエッチングして生成した[11]。図4.18 (a)にInP層表面に生成したエッチピットを示す。

(111) 面なので三角形上のピットが生成した。転位密度を測定すると約 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。これは市販の基板の転位密度が約 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 程度である[12]ことを考えると、ヘテロ成長しているにもかかわらず比較的少ないといえる。エッチピッ

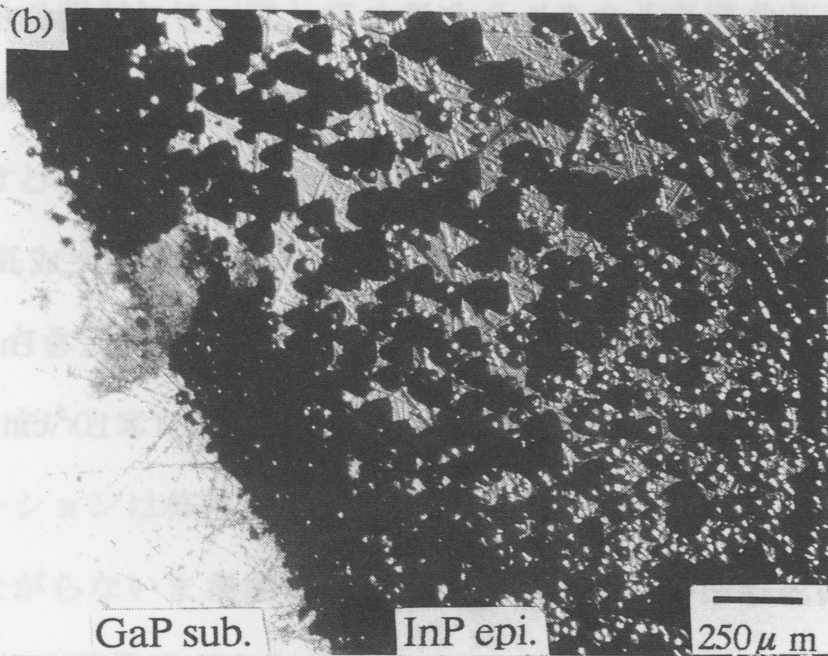


図4.18 InP層のエッチピット

(a) 成長層表面から、(b) 3° の角度研磨を施した表面から

トの成長層の厚さに対する分布を調べるため、厚いInP層に3°の角度研磨を施した試料に同様の方法でエッチピットを生成したものを図4.18 (b)に示す。界面近傍にピットが集中しており、表面付近は少なくなっている。

先程の測定で表面付近が約 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ なので、界面近傍では

それ以上の転位密度になっている。X線やPLなどの結果から成長層表面付近の結晶の品質は良好であることがわかる。また、図4.19に成長徐冷幅と膜厚の関係を示す。成長温度幅が0°C即ち溶液と基板を接触させた直後に急激に成長が始まり、ある程度の時間が経過するとゆっくりと成長する。これらの結果からこのような格子不整合の大きなヘテロ成長では基板と溶液が接触した直後の急激な成長によって、基板との格子不整合によるミスフィット転位が界面近傍に集中して入り、格子緩和が進む。その後はInP上のInPホモエピタキシャル成長に似た成長することによって、良好な成長層が得られるものと考えられる。同様の測定をInAs層でも行った[13]。こちらもInP層と同様に表面付近での転位密度は約 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と小さかった。

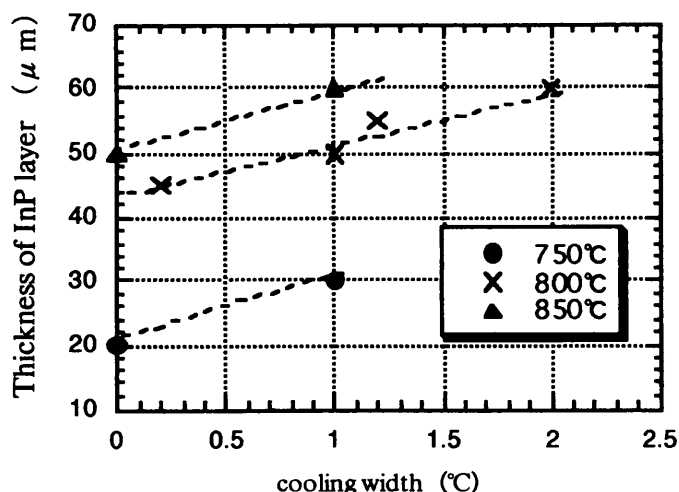


図4.19 成長徐冷幅と膜厚の関係

4.4.5 格子不整合の大きなヘテロ成長と成長温度の関係

今までの実験及び評価の結果から格子不整合が7.5%と非常に大きい二元化合物半導体の直接成長が可能であることを示してきた。ホモ成長と異なり、このようなヘテロ成長の場合基板と溶液を接触させる温度を変えることで成長の形態が大きく

変った。このような格子不整合の大きなヘテロLPE成長のメカニズムを考える。

Yu. B. BolkhovityanovはGaP基板上のGa-Asの等温接触において、基板と溶液を接触させる温度によって成長の様子が異なっていることを報告している[14]。基板の格子定数よりも成長層の格子定数が大きい場合、溶液と基板の非平衡を緩和するために、基板のメルトバックが起こり、それと同時に成長する。このとき、基板と溶液を接触させる温度が高いと短時間で基板全体を覆うことができるが、温度が低いと基板全体を覆うのに時間がかかり、完全に覆えない場合がある。本研究で得られた結果はこれによく似ている点がある。図4.20に実験結果から考えられる成長メカニズムの概念図を示す。溶液を接触させると溶液が僅かに未飽和であるか、非平衡の接触であるかのどちらかにより、基板のメルトバックが起きている。それと同時にメルトバックした基板表面に核が発生するが、高温の方がInPやInAsの溶解度が高く、供給される溶質原子が多いので核がたくさん発生する。そして、その核が横方向に広がって島となり、層となっていく。このとき横方向の広がりや高温の方が速いので、早く島がつながり層となって基板全体を覆うことができる。このとき、島の向きがほとんど揃うように配置されていくので回転双晶がほとんど発生しないで成長できる。これは成長温度が高い場合、格子振動によって溶質原子が最も安定な位置に配置されるように表面をマイグレーションするため、ミスオリエンテーションが修復しやすいと考えられる。一方、低温の場合、このような効果は少なく、ミスオリエンテーションは修復されにくい。また、島の横方向に広がる速度が遅いので島と島がつながらないまま溶質原子が供給され、縦方向に成長が進む。従って回転双晶を多く含んだ島状成長となる。島がない部分ではメルトバックだけが進み、凹凸の激しい界面となる。低温でメルトバックが起きやすいのは、非平衡の緩和の他に、飽和量以上の溶質を仕込んでいながらもかかわらず溶液中での溶質原子の拡散

が遅いため、溶質原子が均一に混ざらず、溶質原子が十分に混ざっていないところでは部分的に未飽和になり、メルトバックだけが進行したものと考えられる。また、低温で固相組成がGaP寄りにずれるのは低温になるほどGaの偏析係数が大きくなり、In-Ga-P溶液からGaP基板上への成長を行うと、成長混晶組成はGaP過剰側へ引き込まれる。その結果、GaP過剰の固相析出、つまり成長層側へGaPが取り込まれるため、溶液ではPが未飽和になりやすい。故に成長溶液に僅かにGaが溶けるだけで、その溶液から成長する結晶組成がGaPの高濃度側へ大きく組成がずれる。

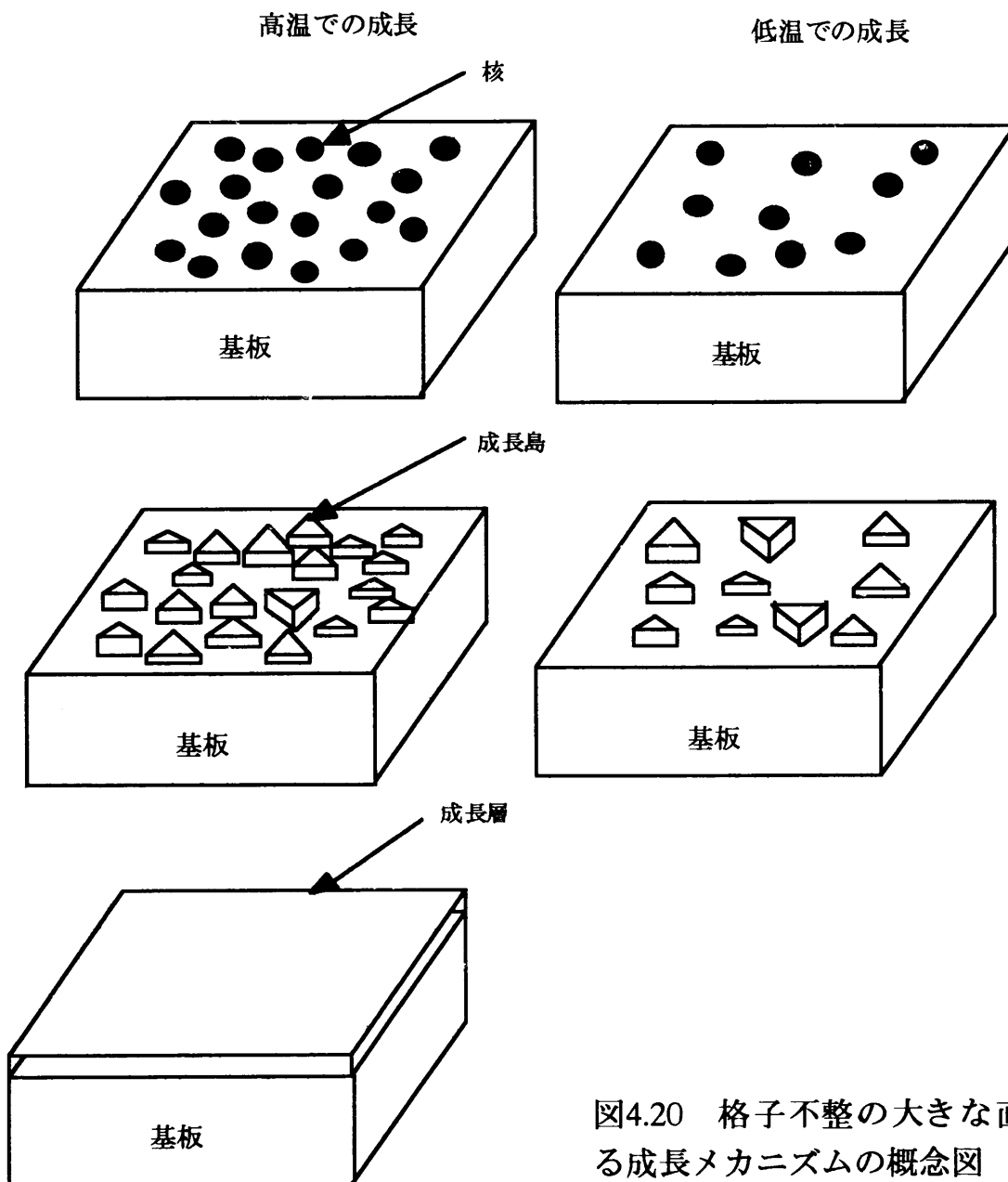


図4.20 格子不整の大きな直接成長における成長メカニズムの概念図

4.5節 まとめ

組成変換法の第1段階としてGaP基板上のInP層およびGaAs基板上のInAsの直接成長の成長実験を行った。従来、格子不整合が7.5%と非常に大きい場合のLPE成長は困難とされてきたが、成長条件を選ぶことで良好な成長層を得ることができた。本研究では成長条件の1つである溶液と基板を接触させる温度に着目して実験を行った結果、高い温度で成長を行うことで結晶性が良好で回転双晶が非常に少ない成長層を得ることができた。また、格子不整合が非常に大きいにもかかわらず比較的転位密度の少ない成長層を得ることができた。これらの成長層は次に行う組成変換用の基板として十分に用いることのできるものと考えられる。また、この実験を通してLPE法による格子不整合の大きな直接成長に関する知見が得られ、この方法を応用することで、第2章で述べたような他の混晶系に応用できるものと考えられる。

参考文献

- [1]M. Ettenberg, S. H. Mcfarlane and S. L. Gilbert : Solution growth and characterization of GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaP, Proc. 4th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, 17 (1972) 29
- [2]T. G. J. van Oirschot : Liquid phase epitaxial growth of (AlGa)As on polished and roughened GaP substrates for transmission photocathodes, Appl. Phys. Lett 24-5 (1974) 211
- [3]M. Ettenberg and S. H. Mcfarlane III : Effect of substrate preparation on the smoothness of liquid phase epitaxial (AlGa)As on GaP, J. Cryst. Growth 23 (1974) 233
- [4]H. Usono, A. Motogaito, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa : Suppression of twins in GaAs layers grown on a GaP(111)B substrate by liquid phase epitaxy, J. Cryst. Growth 169 (1996) 181
- [5]田中 昭、鶴殿治彦、木村雅和、助川徳三 : ヘテロLPE成長したGaP基板上GaAs層中の双晶発生の抑制、電子情報通信学会研究技術報告 ED96-19, CPM96-4 (1996) 21
- [6]筒井一生、大見俊一郎、川崎宏治、古川静二郎、N. S. ソコロフ : ヘテロ成長におけるローテーションツイン生成機構の解明とその制御、日本結晶成長学会誌 supplement Vol.21 No.5 (1994) S177
- [7]C. S. Barrett, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 161 (1945) 15
- [8]G. H. Schwuttke : Direct observation of imperfections in semiconductor crystals by anomalous transmission of X-rays, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2760
- [9]R. J. Nelson and N. Holonyak Jr. : Exciton absorption, photoluminescence and band structure of N-free and N-doped $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 629
- [10]C. S. Fuller and H. W. Allison : A polishing etchant for III- V semiconductors, J.

Electrochem. Soc., 109 (1962) 880

[11]K. Akita, T. Kusunoki, S. Komiya and T. Kotani : Observation of etch pits produced in InP by new etchants, J. Cryst. Growth 46 (1979) 783

[12]赤井慎一、多田紘二、森岡幹雄、龍見雅美、小谷敏弘、清水敦 : 大型InP単結晶、半導体研究第25巻 (1986) 119

[13]J. W. Faust, Jr. and A. Sagar : Effect of the polarity of the III- V intermetallic compounds on etching, J. Appl. Phys. 31 (1960) 331

[14]Yu. B. Bolkhovityanov : The peculiarities of isothermal contact of liquid and solid phase during the LPE of A^3B^5 compounds, J. Cryst. Growth 55 (1981) 591

第5章 組成変換法によるGaInPおよびGaInAs混晶の成長

5.1節 緒言

第1、2章で述べたように従来のLPE法では基板との格子定数差が大きい中間組成領域の混晶成長が困難であるため、組成変換法という新しい技術を考案した。さらに、第4章で述べたように、組成変換法の第1段階であるGaP基板上的InP層およびGaAs基板上的InAs層の成長条件が確立でき、良好な成長層が得られるようになった。次にここで得られたInP、InAs成長層にGa-In-PおよびGa-In-As飽和溶液を接触させることで、結晶構造を保ったままInとGaを置換してGaP基板上にGaInP混晶を、GaAs基板上にGaInAs混晶を成長させる。今後、この組成変換法を混晶のヘテロエピタキシーの成長技術として確立するためには、組成変換に必要な時間、変換するときの溶液と得られた混晶の組成の関係、InPおよびInAs層の膜厚の影響などを調べ最適な成長条件を探る必要がある。また、この成長過程はGaAsPの組成変換[1, 2]においては固相中への拡散によって生じていると考えている[3]。III-III-V族のGaInPおよびGaInAs混晶でもGaAsPと同様に拡散現象で説明できれば、Solid-Liquid Diffusion Model[4]によるシミュレーションが可能になり、成長条件に対する知見が得られる。本章では組成変換法を用いGaP (GaAs) 基板上に中間組成領域のGaInP (GaInAs) 混晶を成長させるための諸条件について検討する。

5.2節 組成変換の手順

実験には図3.2に示したスライドボートを用いた。基板はあらかじめ4章で述べ

表5.1 組成変換に用いた溶液の仕込み量

(a) Ga-In-P 850°C

x_{GaP}	In (g)	Ga (g)	InP (g)
0.7	5	0.060	0.320
0.6	5	0.051	0.361
0.5	5	0.045	0.391
0.4	5	0.040	0.418

(b) Ga-In-P 750°C

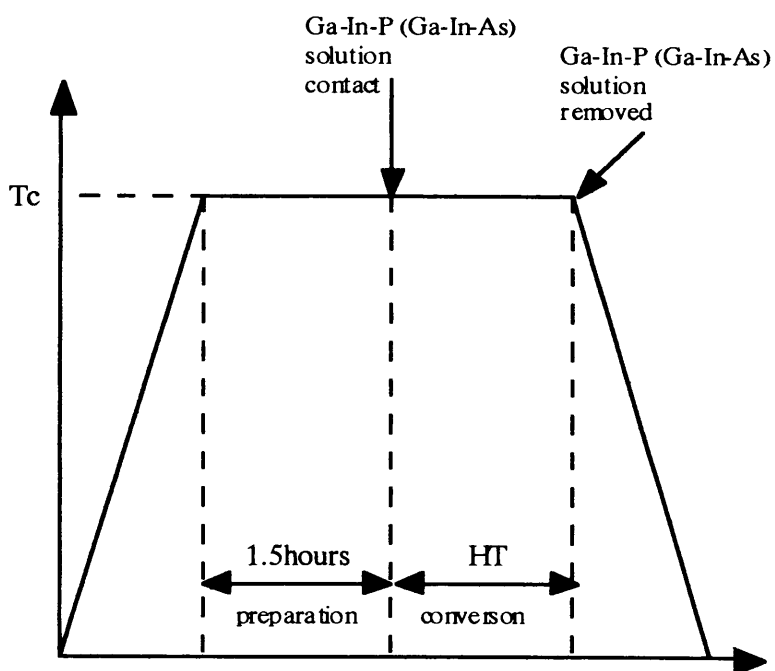
x_{GaP}	In (g)	Ga (g)	InP (g)
0.7	5	0.031	0.125
0.6	5	0.027	0.139
0.5	5	0.024	0.148
0.4	5	0.021	0.156

(c) Ga-In-As 750°C

x_{GaAs}	In (g)	Ga (g)	InAs (g)
0.8	5	1.242	0.446
0.5	5	0.264	1.577
0.2	5	0.157	1.747

た方法でGaP (GaAs) 基板の上にInP (InAs) 層の直接成長を行い、適当な厚さに鏡面研磨し、3%臭素メタノールを用いてエッチングを施し、機械的加工層を除去した。ここで用いたInPおよびInAs層はそれぞれ850°C、750°Cから成長した回転双晶が非常に少ない良好な成長層である。Ga-In-P

(Ga-In-As) 溶液は5 gのInに組成変換温度で飽和するよう図3.4のGa-In-P (Ga-In-As) 系三



Tc : 組成変換温度 (600~850°C)

HT : 組成変換時間 (30~180min)

図5.1 組成変換の温度プログラム

元系状態図に基づいてGa、InP (InAs) を秤量して溶液溜めに直接仕込んで準備した。代表的な仕込み量を表5.1に示す。この表は飽和温度750°Cおよび850°Cでの各固相組成に対応する溶液の仕込み量を表したものである。 x_{GaP} 、 x_{GaAs} はそれぞれ固相でのGaPおよびGaAsモル分率を表す。即ち3.3節で述べた仕込み組成 x_1 を意味する。

図5.1に組成変換の温度プログラムを示す。組成変換温度 (T_c) まで昇温後、一時間半そのまま保持して溶液を飽和させる。その後直ちにポートをスライドさせて基板と溶液を接触させて組成変換を開始する。そのままの温度で一定時間接触させて組成変換を行い、InP (InAs) 中のInと溶液中のGaが置換してGaInP (GaInAs) 混晶がGaP (GaAs) 基板上に成長する。

5.3節 実験結果

5.3.1 実験結果

図5.2に850°Cで3時間の組成変換を行ったときのGaInP変換層の断面の光学顕微鏡写真を示す。この試料はInP層の厚さを約25 μm で、仕込み組成は $x_1=0.7$ とした。写真には2層の成長層が見えるが、下側の層が組成変換によって得られたGaInP混晶層で、上側の層が組成変換後の急冷中に残ってしまった溶液によって成長した急冷層である。GaInP変換層とGaP基板との界面はほとんど平坦で、組成変換前の界面とほとんど変化がなかった。また、始めのInP層の厚さと比べてほとんど変化がなかった。

図5.3に750°Cで3時間の組成変換を行ったときのGaInAs変換層の断面の光学顕微鏡写真を示す。この試料はInAs層の厚さを約50 μm とし、仕込み組成は $x_1=0.5$ とした。こちらも表面付近に急冷層が残っているが、層状にGaInAs混晶が成長している。こちらも界面がほぼ平坦で、組成変換前と変化がない。また、

変換層の厚さもほぼ同じである。

また、図5.3において成長層中に黒い点状のものが見えるが、これは組成変換中にGaとInの置換によって発生したInがインクルージョンとなって成長層中に残ってしまったもので、後で述べるように、変換条件を選ぶことで図5.2のように成長層中から大幅にインクルージョンを減らすことが可能である。

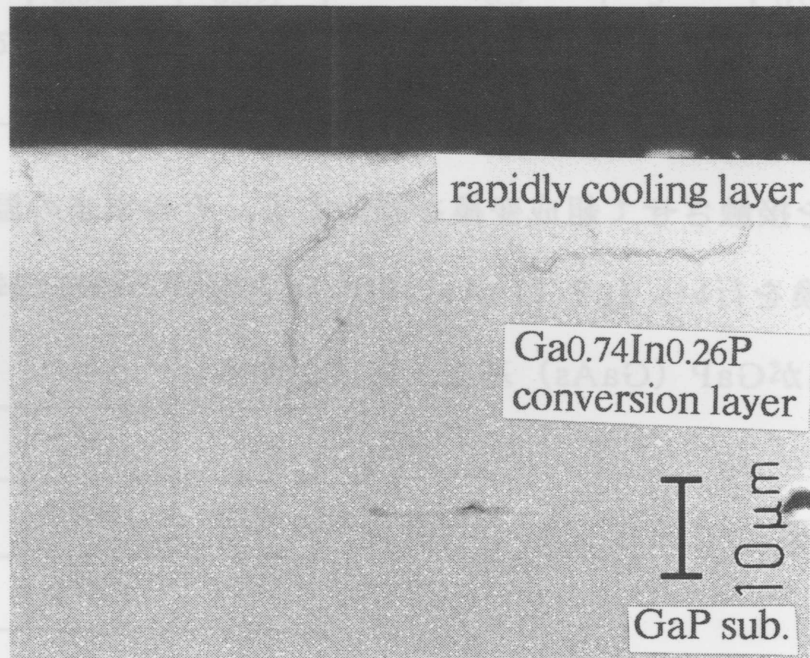


図5.2 GaInP組成変換層の断面光学顕微鏡写真

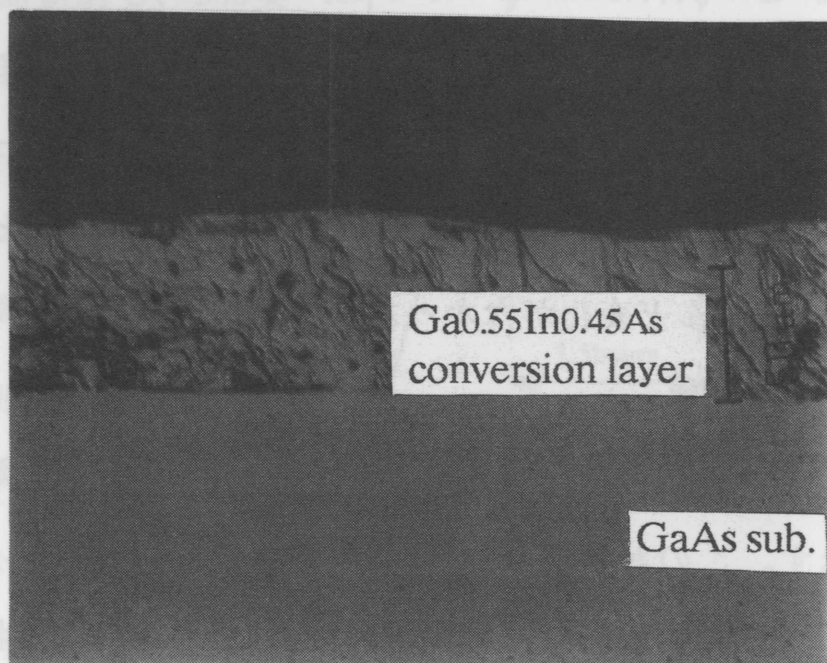


図5.3 GaInAs組成変換層の断面光学顕微鏡写真

5.3.2 X線、E P M Aによる評価

図5.2および図5.3の試料のX線、E P M Aによる評価を行った。図5.4 (a) に GaInP混晶層のX線回折曲線を示す。GaP基板333回折のピークの他にGaInP333回折のピークが得られた。92.5° 付近の小さな肩は急冷層によるピークである。このGaInP333回折のK α 1とK α 2の分離がはっきりと見られるが、InP層の回折ピークに比べるとやや広い。GaとInが置換して混晶を形成するときに格子が歪むため、InP成長層に比べ結晶性が若干劣化しているものと考えられる。これらのピーク位置から求めた混晶組成はGa_{0.74}In_{0.26}P混晶であった。同様にして図5.4 (b) にGaInAs混晶のX線回折曲線を示す。GaAs333回折のピークの他にGaInAs333回折のピークが得られた。GaInPの場合と同じ理由でK α 1とK α 2の分離は見られなかった。また、ピーク位置から求めた混晶組成はGa_{0.55}In_{0.45}Asであった。

図5.5にE P M Aによる定量分析結果を示す。図5.5 (a) はGa_{0.74}In_{0.26}P混晶の図5.5 (b) はGa_{0.55}In_{0.45}As混晶の結果を示す。混晶組成はX線回折で得られた結果とほぼ一致した。いずれもInP層、InAs層の場合と比較するとGaが成長層中に入るため、Gaの原子分率が上り、Inの原子分率が下がった。図5.5 (a) で急冷層となっているところは厚さとともに急激に組成がInP寄りにずれているが、変換層の部分ではほぼ均一の組成分布となった。一方、GaInAs混晶でも変換層の部分ではほぼ均一の組成分布であった。

5.3.3 P Lによる測定結果

図5.6に850°Cで組成変換を行ったGaInP混晶のP L測定結果を示す。測定試料はGa_{0.38}In_{0.62}P、Ga_{0.50}In_{0.50}P混晶で行った。各々の混晶は直接遷移型なのでバンド間遷移による発光ピークが得られた。また、同様の測定をGa_{0.7}In_{0.3}P混晶でも行ったが、この混晶では全く光らなかった。それは図1.2に示すように

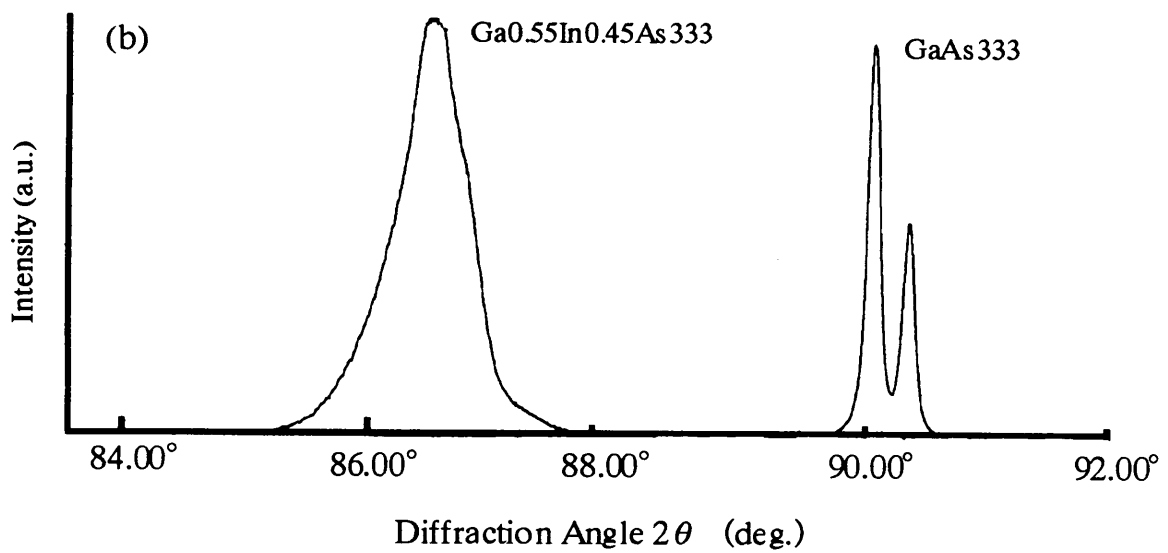
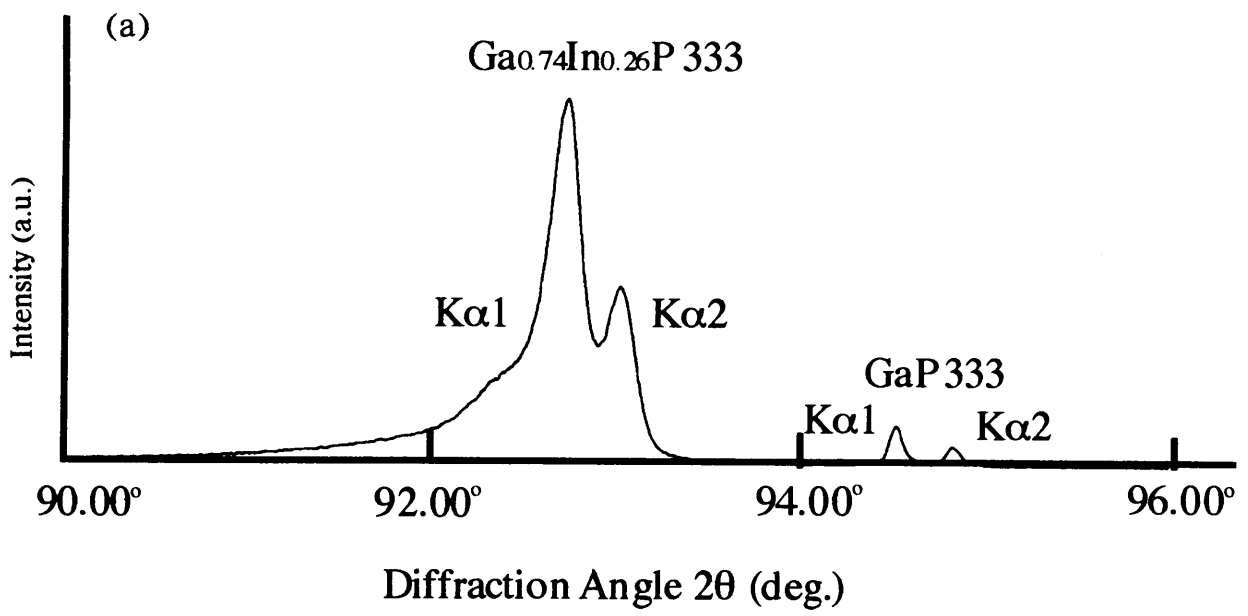


図5.4 X線回折結果 (a) GaInP混晶、(b) GaInAs混晶

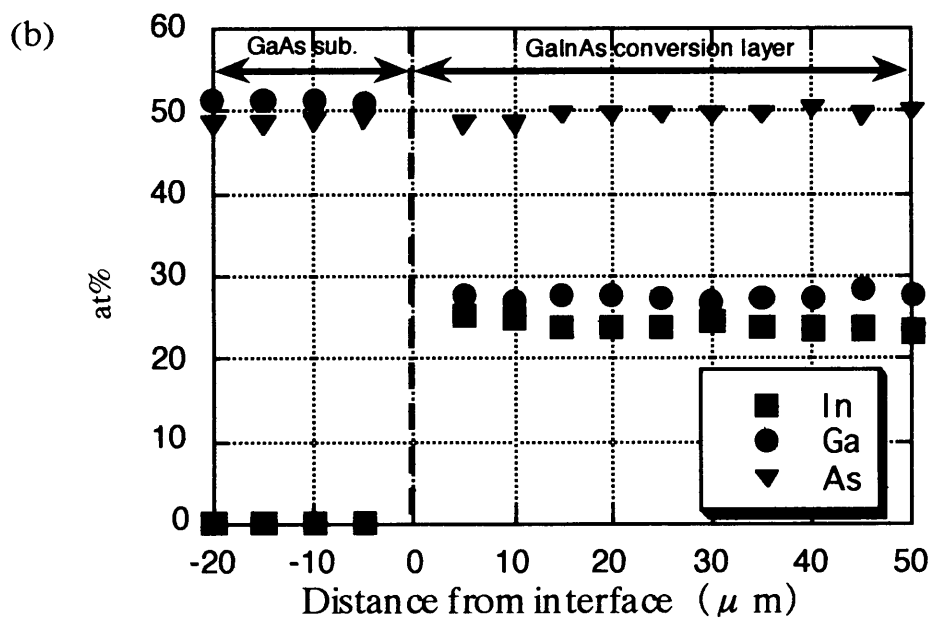
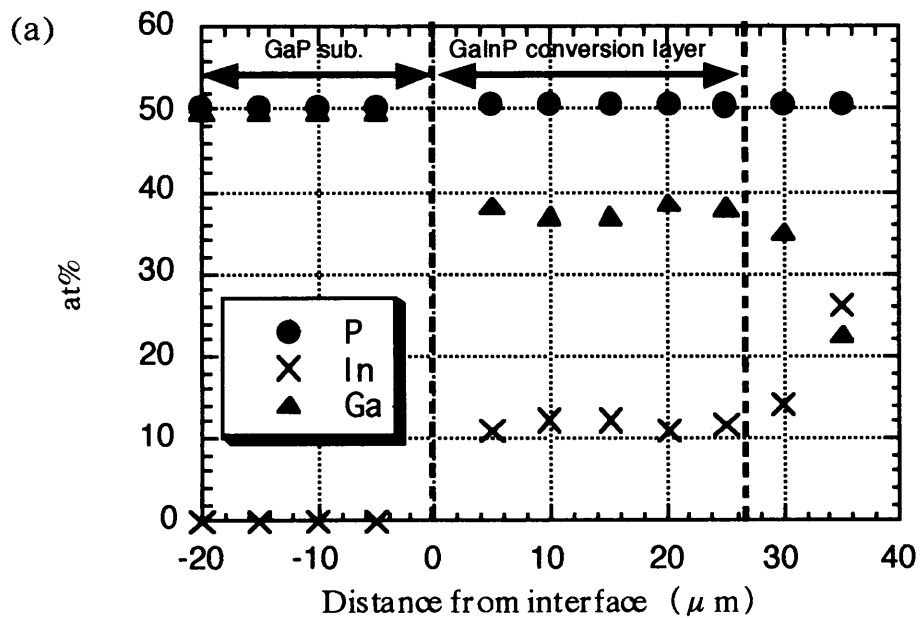


図5.5 EPMA定量分析結果 (a) GaInP混晶、(b) GaInAs混晶

$\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 混晶の場合直接遷移型と間接遷移型のバンドギャップが接近しているためである。また、 InP 寄りに近い組成の混晶ほど格子が歪みにくいので、発光強度が強く半値幅も狭いが、 GaP 寄りになるに従って混晶の格子が歪みやすくなるので発光強度が弱くなり、半値幅が広がるものと考えられる。

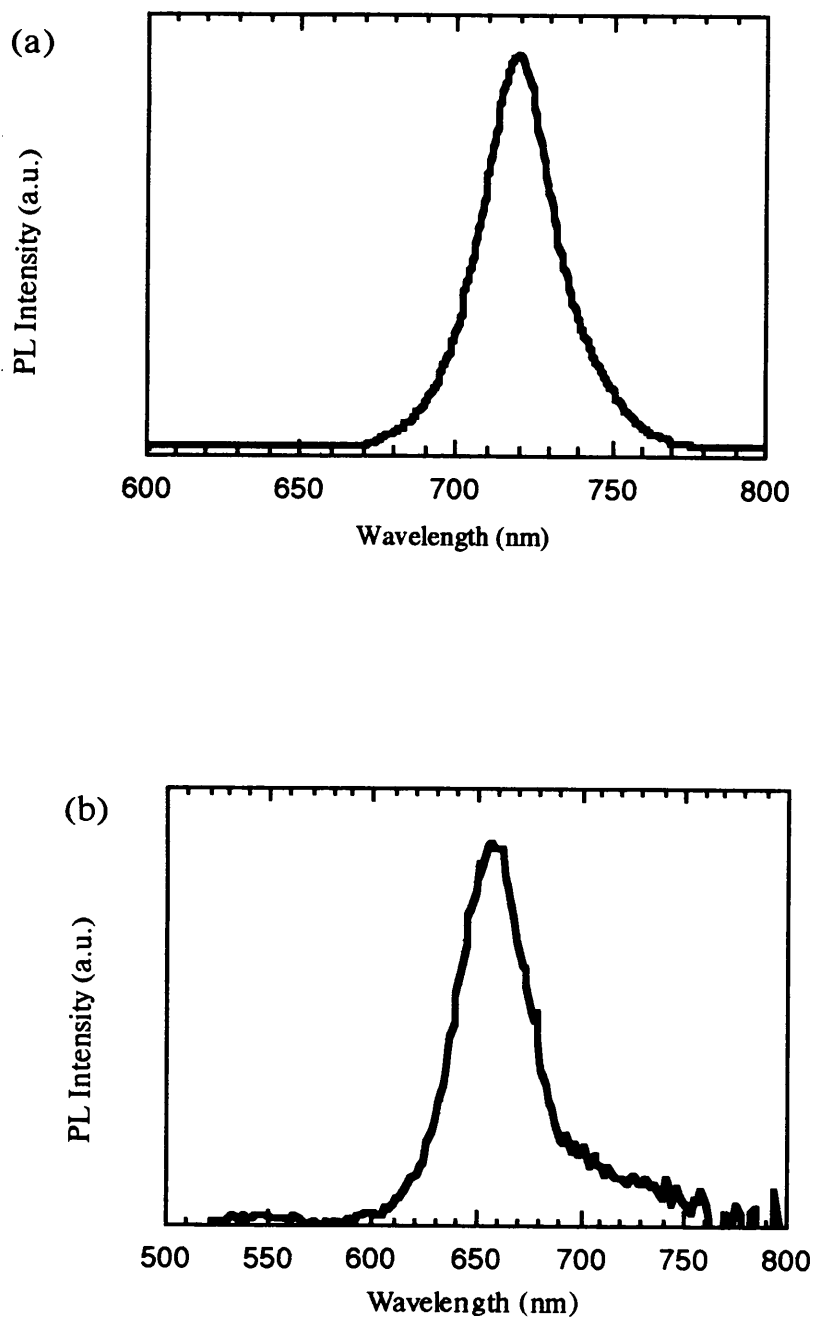


図5.6 GaInP混晶のPL測定結果
(a) $\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.62}\text{P}$, (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ($\times 100$)

5.3.4 混晶の電気的特性評価

Van der Pauw法による抵抗率及びHall効果の測定による伝導型、キャリア濃度、ホール移動度の測定を行った。

図5.7に試料作成方法の概略を示す。

InAs、GaInAsの場合は基板が半絶縁性の基板を用いているので試料表面に直接In電極をつけた。InPの場合は基板がn型のGaP基板なので、

スライドガラスに試料を接着し、研

磨によって基板を完全に削り取り、

その表面にIn電極

をつけた。代表的

な測定結果を表5.2

に示す。InAsと

GaInAsではInAs

の方が $Ga_{0.5}In_{0.5}As$

混晶よりも大きな

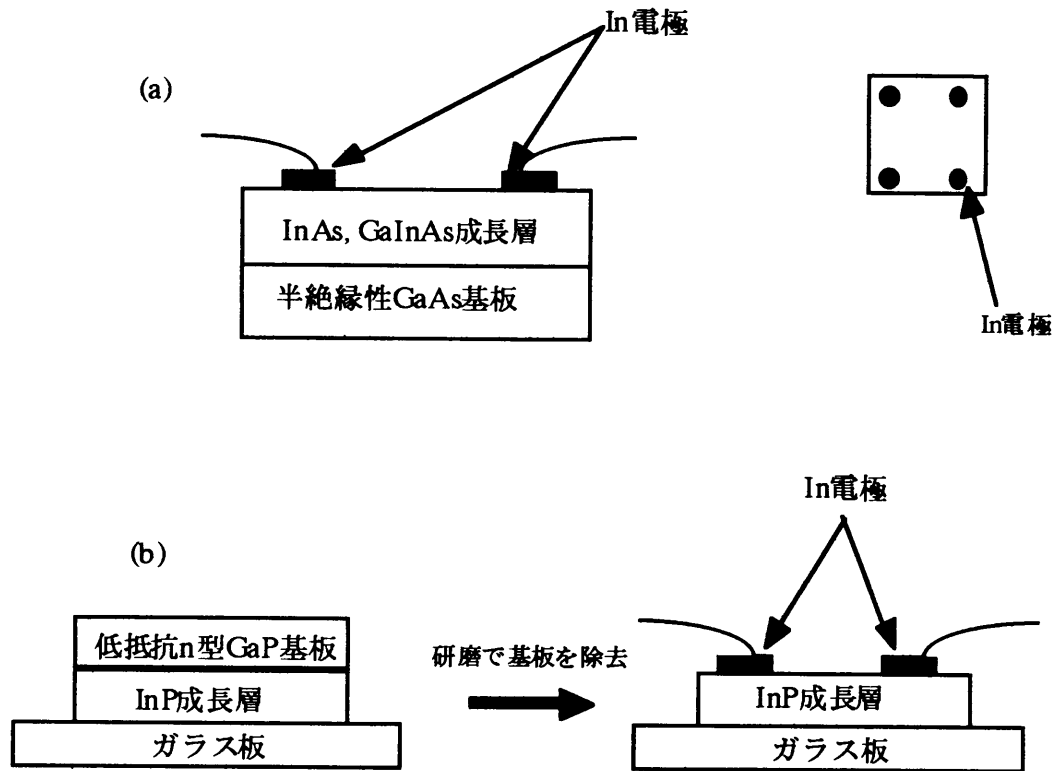


図5.7 Hall測定試料作成方法

(a)成長層がInAs及びGaInAsの場合

(b)成長層がInPの場合

表5.2 代表的なHall効果の測定による結果

	キャリア濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($cm^2/v \cdot s$)	抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	伝導型
InAs (In溶媒)	7.00×10^{17}	8500	1.08×10^3	n
InAs (Bi溶媒)	6.00×10^{17}	140	4.55×10^2	n
$Ga_{0.5}In_{0.5}As$ 変換層	5.00×10^{17}	4100	3.42×10^3	n
InP (In溶媒)	2.00×10^{16}	1300	0.291	n
InP (In溶媒 +Zn)	1.00×10^{15}	700	7.12	norp

移動度が得られた。ただし、キャリア濃度が大きく、抵抗率が小さいため、移動度は文献値[5]よりも小さい。ソースに用いるInAsの純度を上げたり、成長系の汚染をできるだけ抑えることで電気的特性の改善はできると考えられる。また、Bi溶媒でInAsの成長[6]を行うと、抵抗率が大きくなり、移動度が小さくなった。これはBiというV族の溶媒を用いたため、Biが不純物として入り、これによって電子が散乱を受けるためである。また、InPの方ではZnをIn-P溶液中に入れて成長を行うことで補償が起こっており、さらに加える亜鉛の量を増やせばp型の成長層を作ることが可能である。

5.4節 変換条件の検討

ここでは変換条件のうち、変換温度、変換時間、InP (InAs)層の膜厚、組成制御について最適と思われる条件の検討を行う。

5.4.1 変換温度

図5.8に600°Cで $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ 混晶に平衡する溶液で組成変換を行った場合のX線回折結果を示す。750°Cの場合は図5.4 (b)に示すようにほぼ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ 混晶に近い組成の混晶が得られたが、600°Cの場合はGaAs側に大きくずれた $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}$ 混晶が得られた。この結果を考察するために図5.9にGaInAs及びGaInPのミシビリティギャップを示す[7]。これらは700°C (GaInAs系) 及び725°C (GaInP系) 以下の温度では、ミシビリティギャップの内側にある中間組成の混晶が熱平衡状態で安定に成長できないことを示す。特に中間組成でのミシビリティギャップの温度が両端の組成に比べ高い。本実験の場合600°Cでは $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ 混晶はミシビリティギャップの中にあり、安定に存在することができないため、溶液を接触して変換をはじめるとミシビリティギャップを緩和して

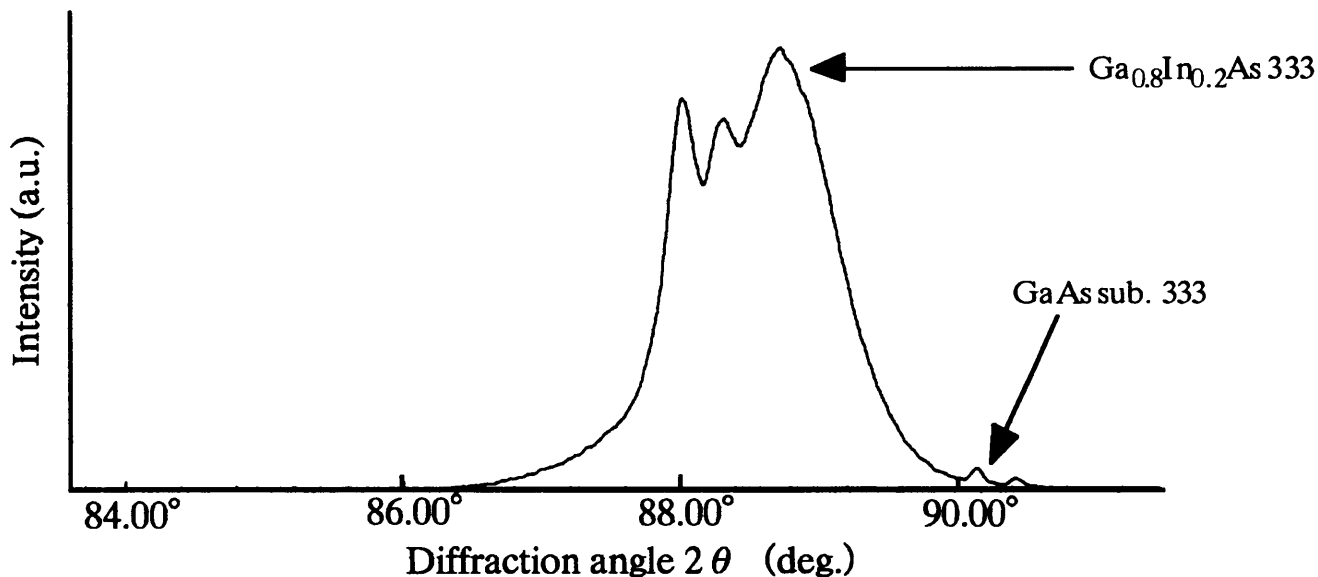


図5.8 600°CでGa_{0.5}In_{0.5}As混晶と平衡する溶液で組成変換を行ったときのX線回折結果

より安定な組成に移動するために基板の溶解が起こる。基板にはGaAs基板を用いているため、より安定なGa_{0.8}In_{0.2}As混晶まで組成が変化したものと考えられる。この結果から、全組成範囲で層状な成長層を得るためには、組成変換をミシビリティギャップを完全に越える温度で行う必要がある。本研究ではGaInAs系は750°Cで、GaInP系は750°Cと850°Cで行っているが、これらはミシビリティギャップとは無関係即ちその影響が全く生じない温度範囲である。

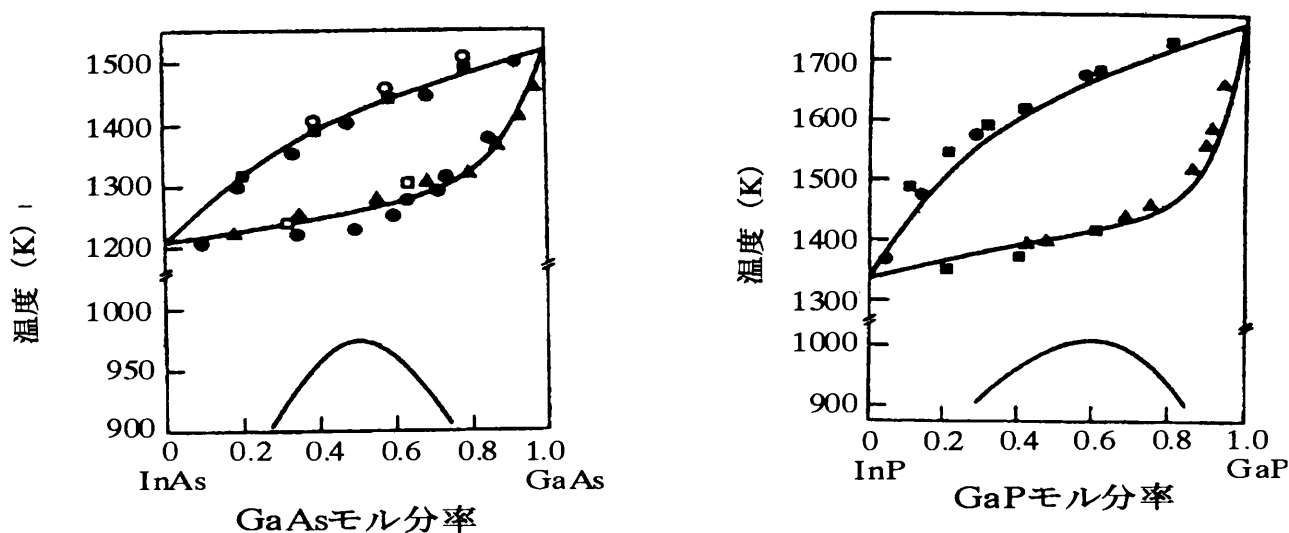


図5.9 GaInP及びGaInAsのミシビリティギャップ[7]

5.4.2 変換時間

図5.10に750°Cで30分、3時間、6時間で組成変換を行ったときのX線回折曲線を示す。いずれの場合も仕込み組成は $x_1=0.7$ で行った。いずれの場合も、仕込み組成に近い組成の混晶が得られている。これらの測定結果においてInP層のピークが全く検出されなかったことは、30分で組成変換が完全に完了してしまっていることを示している。

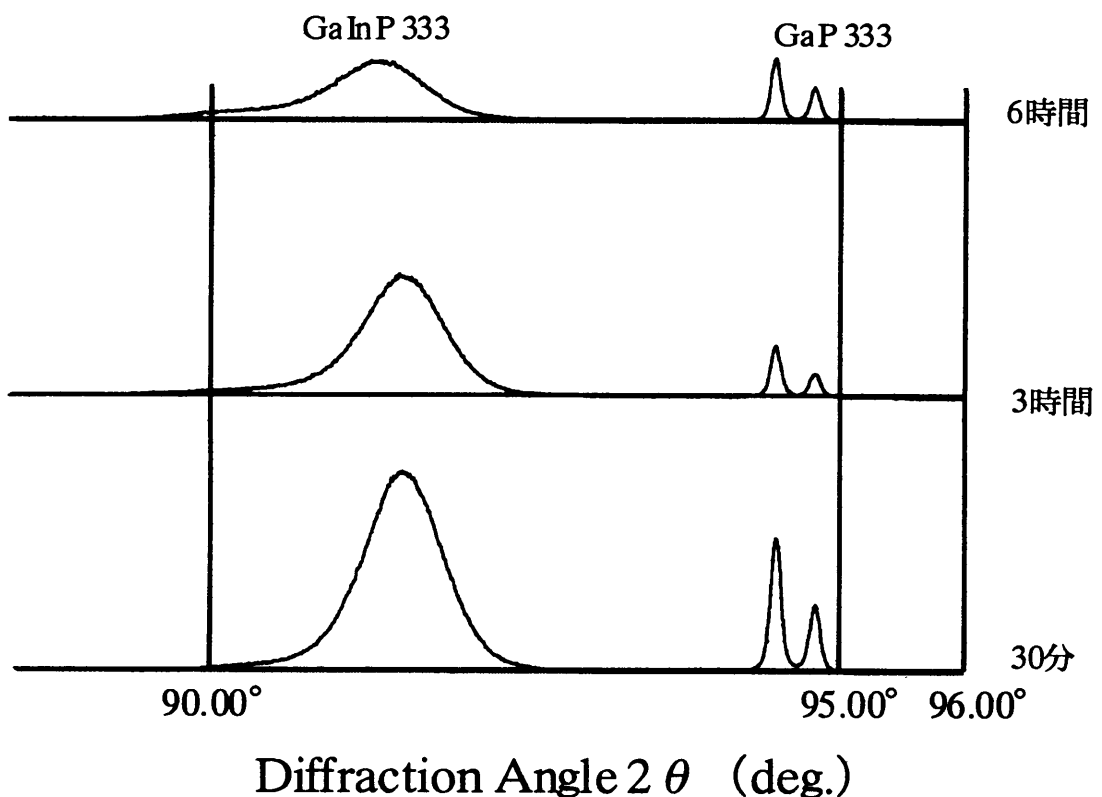


図5.10 750°Cで変換時間を変えて組成変換を行った試料のX線回折結果

溶液を接触させて組成変換を行うと、GaとInの置換によって余ったInがインクルージョンとなる。より良好な混晶層を得るためにはインクルージョンを成長層中から抜くことが必要である。図5.11に30分、3時間、6時間で組成変換を行った場合の断面のInの特性X線像を示す。白い点は全てInの特性X線が得られた場所であるが、所々にこの白い点が集中している場所がある。この部分がインクルージョンになっている場所である。試料の同じ部分でのPの特性X線像を撮影する

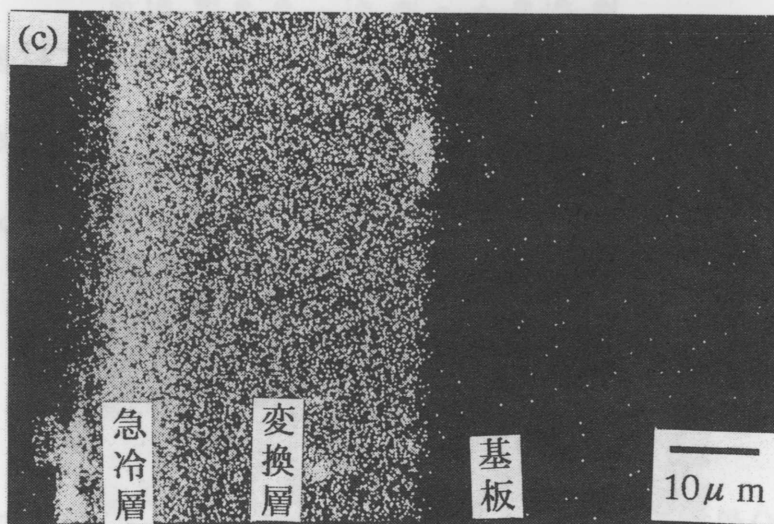
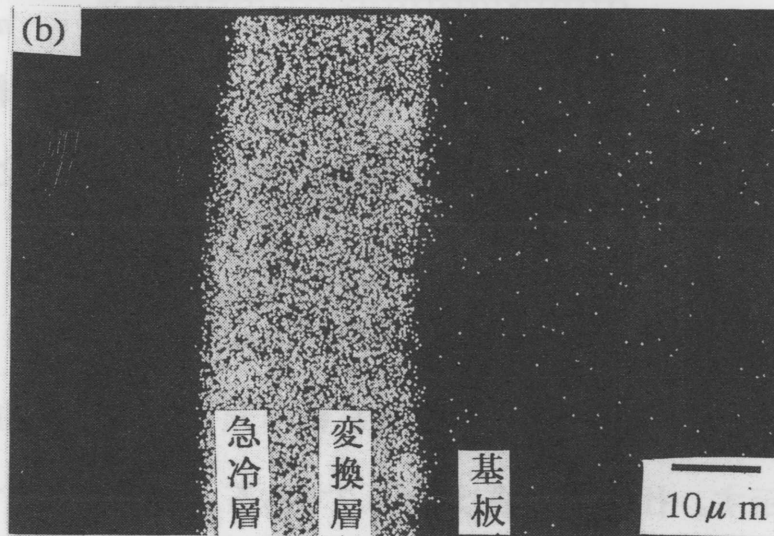
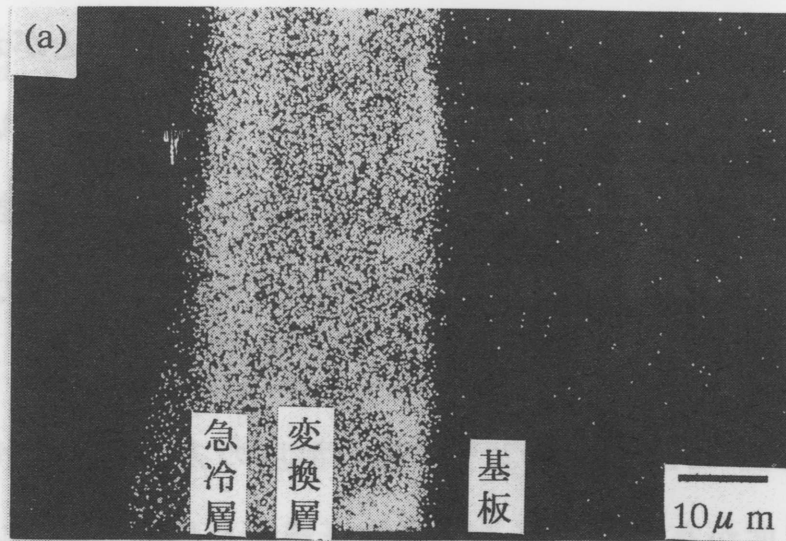


図5.11 Inの特性X線像 ((a)750°C, 30分、
(b)750°C, 3時間、(c)850°C, 3時間)

と、インクルージョンの場所ではPが検出されない。これらの写真を見ると、30分より3時間の方がインクルージョンが少なくなっていることがわかる。これは、組成変換中にInが移動して混晶成長用の溶液側に取り込まれていくためであると考えられる。また、3時間と6時間ではあまり変化がないが、変換時間を長くしすぎるとPやAsが抜ける原因となるので3時間以内の変換が妥当な条件である。勿論、この問題はPやAsの蒸気圧を加えることで防止できる。また、同じ3時間も温度を変えると図5.11 (c) のように高い温度の方がインクルージョンが少なくなる。これは温度が高いほうが、Inが成長層内を移動しやすいため、抜けやすくなる。

いままでの結果から、比較的高い温度で、30分以上の時間で組成変換を行うことでインクルージョンが少ない比較的良好な組成変換層を得ることができる。

5.4.3 InPおよびInAs層の膜厚による影響

図5.12に360 μ mのInP基板で組成変換を行ったときの、GaInP混晶層断面の光学顕微鏡写真を示す。仕込み組成は $x_1=0.7$ である。薄いInP層で組成変換を行った方がInのインクルージョンが少ない良好な変換層を得ることができた。図5.13にこれらの試料のEPMA定量分析結果を示す。薄い場合には変換層内部ではほぼ均一に、仕込んだ組成にほぼ近い混晶が得られるが、成長層が厚い場合は全体的に大きくInP寄りにずれた。さまざまな厚さで組成変換を行ったときの厚さと

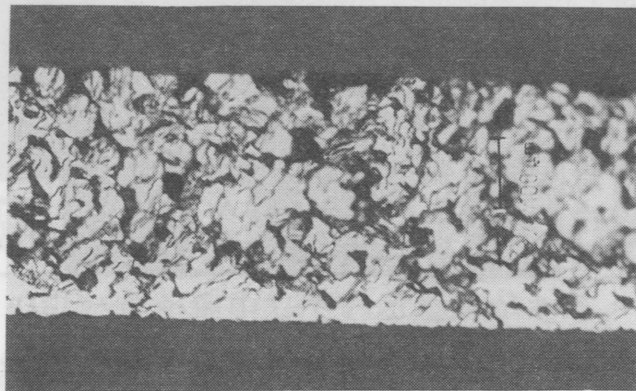


図5.12 厚いInP基板で組成変換を行ったときの断面の光学顕微鏡写真

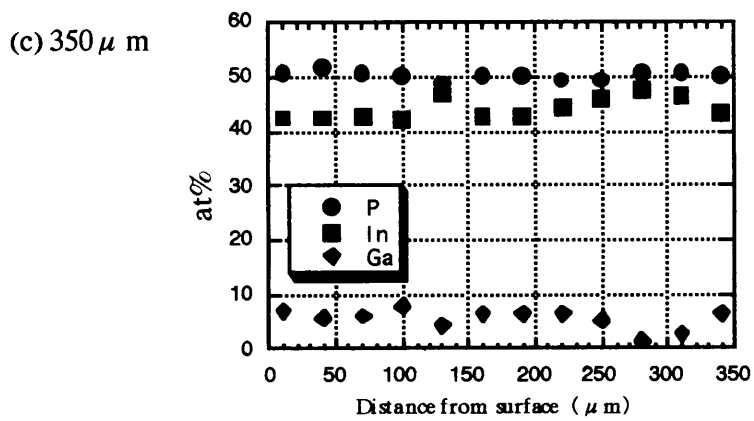
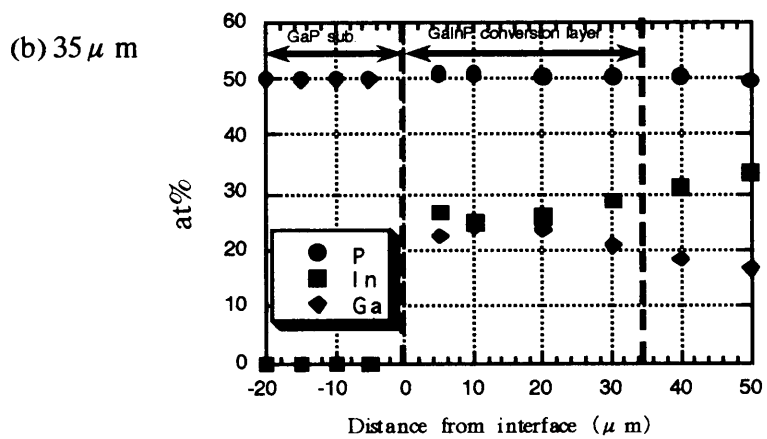
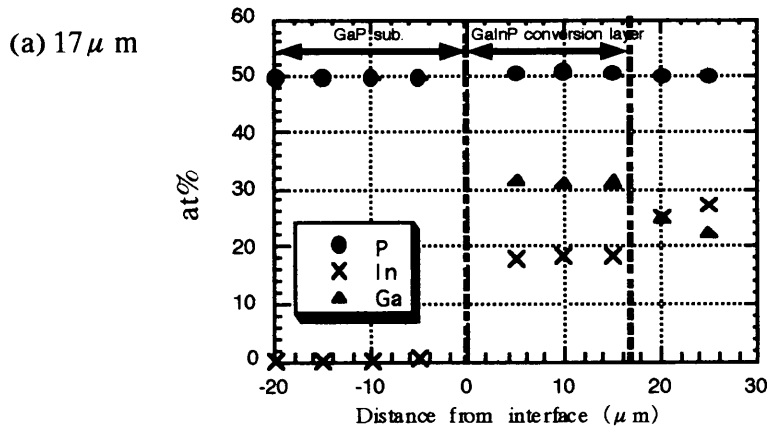


図5.13 厚さを変えて変換を行ったときのEPMA定量分析結果

最終的な固相組成の関係を図5.14に示す。変換すべきInP層の厚さが厚くなるほど、大きくInP側にずれる。この原因については、後ほど第6章のシミュレーション結果と合わせて考察するが、InPの厚さが厚くなればなるほど、置換すべきInの数が増えるため、薄い場合には仕込み組成に近い組成が得られるが、厚い場合には置換できないInも存在して、組成をInP側に引き込む原因になっていると考えられる。また、厚い場合は変換されるInの数が増えてインクルージョンも発生しやすく、抜けにくいので薄い場合に比べより多くのインクルージョンが成長層内に残ると考えられる。これらの結果から、InP層やInAs層は25 μm 以下の薄い成長層であることが望ましいことが明らかになった。

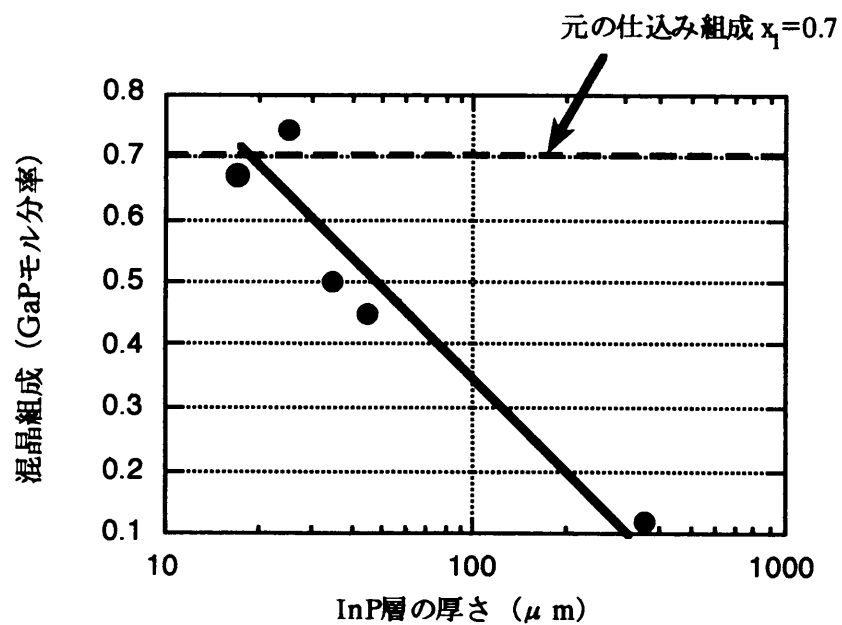


図5.14 InP層の厚さと固相組成の関係

5.4.4 組成制御

今まで検討した組成変換条件を考慮して組成変換を行ったとき、仕込み組成 x_1 を変えて組成変換を行ったときの仕込み組成と得られた混晶組成の関係を図5.15に示す。横軸は仕込み組成 x_1 を表し、縦軸は得られた混晶組成 x_2 を示す。中央の実線は平衡状態での仕込み組成と得られた混晶組成の関係を表す。即ちこれがGa-In-P (Ga-In-As) 三元系状態図上での液相線と固相線が交差するところである。この図を見ると多少のばらつきはあるものの、ほぼこの実線上に載った。このことは、混晶組成が三元相図上の溶液組成で制御できることを示している。

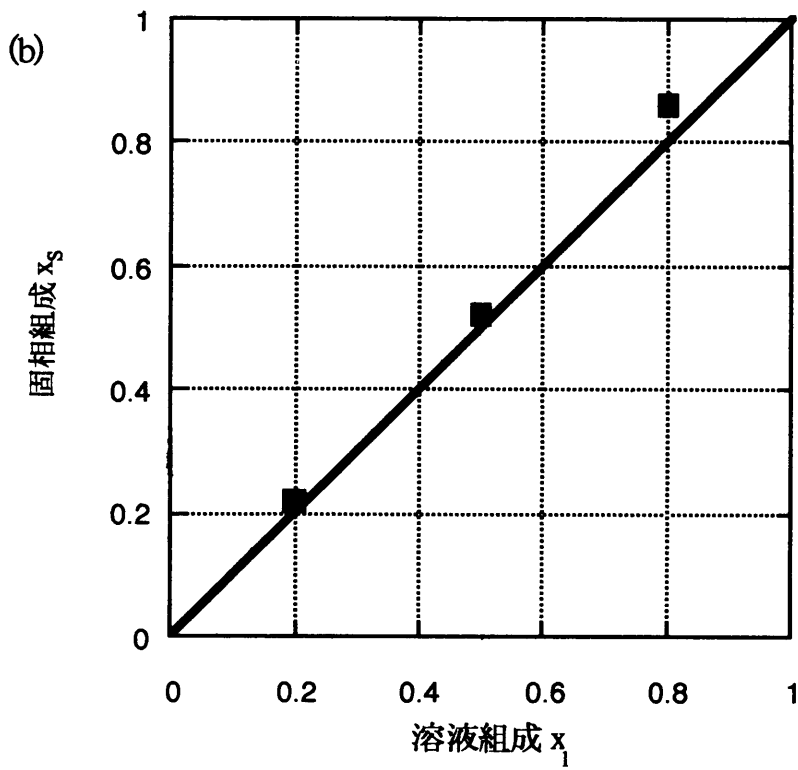
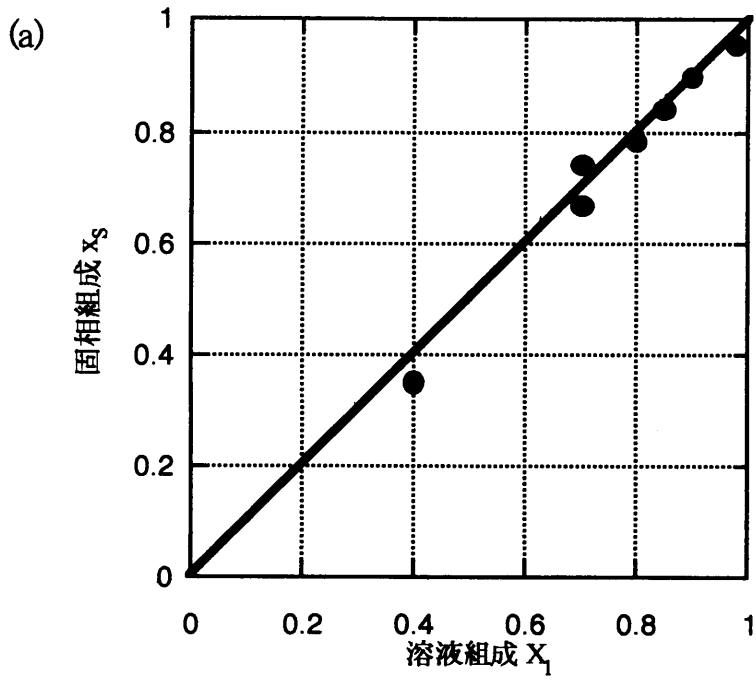


図5.15 仕込み組成と実験で得られた固相組成の関係
 (a) GaInP系、 (b) GaInAs系

5.5節 組成変換におけるGaの拡散

前節までに組成変換実験を行った結果、任意組成のGaInP混晶およびGaInAs混晶を得ることができ、そのための変換条件の検討を行った。次にこの組成変換のメカニズムに対して、何らかのモデル化を行う必要がある。

第2章で述べたように、組成変換法はInP (InAs) 層へのGaの異常拡散現象として捉えている。このとき、Gaの拡散源としてGa-In-P溶液とGaP基板の2つが考えられる。

GaP基板からの拡散を調べるために、あらかじめGaP基板上にInP層の成長を行った試料を水素雰囲気中で溶液を接触させないで熱処理を行った。熱処理前と後で同じ場所をEPMAにて組成分析を行った結果を図5.16に示す。熱処理前と後で

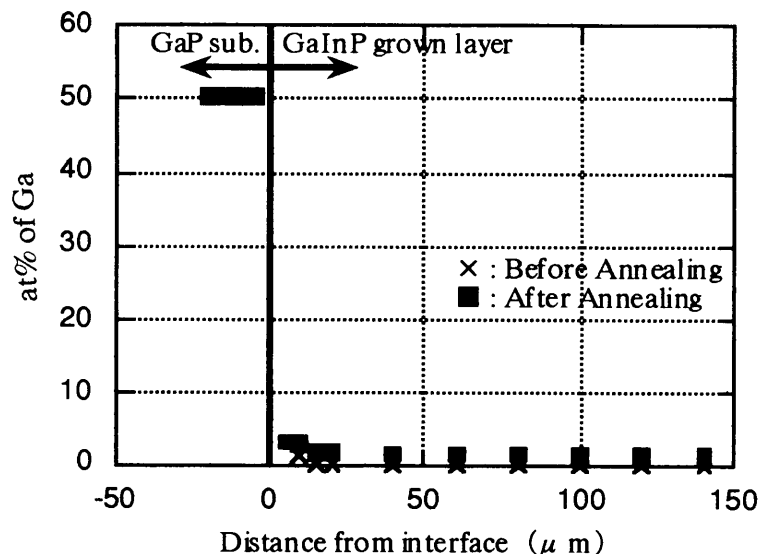


図5.16 750°Cでの水素雰囲気中で熱処理を行った試料の組成分布

は組成にほとんど変化が見られなかった。これは表5.3[8]に示すように、GaPの生成エネルギーがInPのそれと比べて低いため、Ga-P結合が切れにくいためである。従って、組成変換は主として、溶液側のGaの拡散で行われる。

InP中のGaの拡散係数に関する報告はないので、InP基板にGa-In-P溶液を750°Cで1分間接触させて、EPMAによりGaのプロファイルを求め、ガウス分布で近似して拡散係数を見積もった。図5.17に750°Cで溶液組成を変えて実験を行っ

た場合の拡散距離および拡散係数の関係を示す。溶液中のGa濃度によって拡散係数に多少の依存性が見られた。Ga濃度が9at%の溶液は750°Cで $\text{Ga}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{P}$ と平衡する溶液である。この溶液とInP基板が接触した場合は基板の表面付近にGaPが形成され、Gaが拡散しにくくなって拡散距離が短くなるものと考えられる。この実験で求めた拡

散係数の値は750°CでのInP中のInやPの自己拡散係数 ($10^{-15} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [9]) よりも大きく、溶液中のGaやPの拡散係数 ($2.0 \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [10]) より小さい。

同様の結果がInSb基板中のGaの拡散においても見られ、506°CでのGa

の拡散係数が $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であることが報告されている[11], [12]。この値はInSb中のInやSbの自己拡散係数 (475~517°Cで $10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度[13]) よりも大きい。このように、低融点の基板結晶にそれよりも融点が高い結晶の成長溶液を接触させると、溶質原子 (この場合はGa) が基板結晶中に高速拡散する。これは次のようなメカニズムで考察できる。

InP (InAs) 成長層中に溶液からGaが拡散すると、生成エネルギーの大小関係からIn-P (In-As) の結合が切れInの格子位置にGaが入って GaInP (GaInAs) 混晶を形成する。一度InとGaが置換されると、その近傍では格子が歪んで、Ga-P結合の周りのIn-P結合が弱くなって、Gaの拡散が促進される。

逆に、GaP基板にGa-In-P溶液を接触させる場合のように、融点の高い基板結

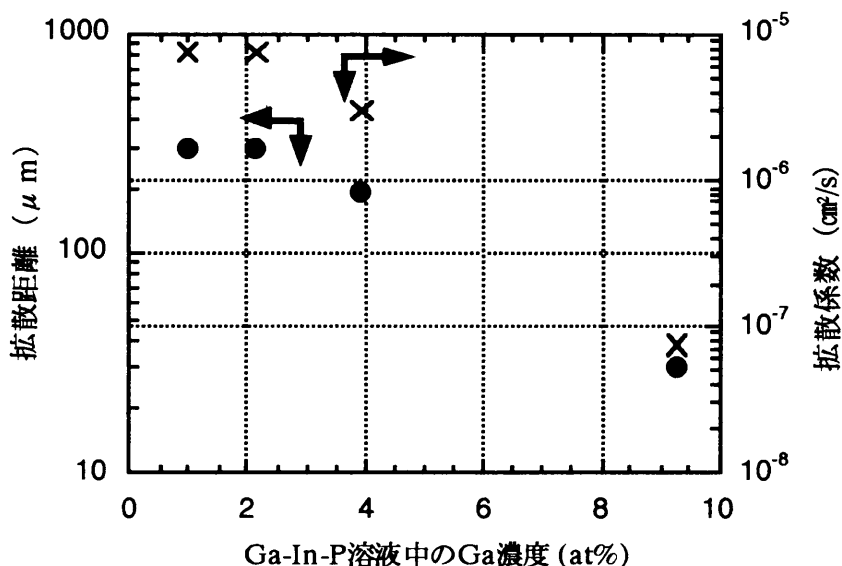


図5.17 溶液中のGa濃度と拡散係数

晶にそれよりも融点の低い結晶の成長溶液を接触させたときは、基板結晶の方が安定なので、高速拡散はできない。図5.2のような急冷層が成長している場合、急冷層の組成は組成変換層に比べInPよりの組成であることから、急冷層の方が融点が高い。よって急冷層側から組成変換層側へGaが高速拡散することはない。

表5.3 GaP, InP, GaAs, InAsの生成エネルギー [8]

	生成エネルギー H_{298} (kcal/mol)	融点 (°C)	格子定数 (Å)
GaP	-29.2	1465	5.65
InP	-18.0	1062	5.87
GaAs	-19.5	1238	5.65
InAs	-13.8	943	6.06

5.6節 まとめ

基板との格子不整合が大きい中間組成領域の混晶のLPE成長を行うために開発した組成変換法をGaInPおよびGaInAs混晶系に適用したところ、任意組成の混晶を得ることができた。組成変換を行う上で問題となるのは、変換層内部の組成分布が均一にならないことと、組成変換中に発生するInのインクルージョンが成長層中から抜け出ないことである。しかしながら、変換を行う温度、時間、変換されるInP (InAs) 層の厚さといった組成変換に必要な条件を検討することでこれらの問題点を解決できた。また、これらの条件を考慮して組成変換を行えば、仕込み組成 x_1 を変えるだけで得られる固相組成を制御でき任意組成の混晶を得ることができる。この章では議論をしなかったが、さらに条件の1つとしてV族元素の蒸気圧を制御についても検討することが今後の課題となる。混晶層の結晶性については、基板とのミスフィットによる転位が発生し、デバイスに利用できるほど十分な結晶性を有するとはまだ言い難い。これについては第7章で述べ

るように、組成変換層に同じ組成の混晶をホモ成長することで解決できる。最後に、この組成変換はGaが高速でInP (InAs) 中を拡散し、In-P (In-As) 結合を切ってInとGaが置き変わり、格子が歪むのでさらに溶液側からの拡散が促進されることで組成変換が進むというモデルを立てた。これを基に次章で組成変換機構の計算機シミュレーションを行い、成長条件や変換機構に関する知見を得る。

参考文献

- [1] T. Sukegawa, H. Udono, M. Kimura, H. Katsuno and A. Tanaka : Conversion from GaAs to GaAsP by annealing a GaAs layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1164
- [2] H. Udono, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa : Conversion of GaAs layer grown on GaP substrate to GaAsP in LPE system, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) Suppl. 32-3 735
- [3] M. Kimura, S. Dost, H. Udono, A. Tanaka, T. Sukegawa and Z. Qin : A numerical analysis for the conversion phenomenon of GaAs to GaAsP on a GaP substrate in an LPE system, *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 697
- [4] M. Kimura, Z. Qin and S. Dost : A solid-liquid diffusion model for growth and dissolution of ternary alloy by LPE, *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 231
- [5] D. Chattopadhyay, S. K. Sutradhar and B. R. Nag : Electron transport in direct-gap III - V ternary alloys, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 14 (1981) 891
- [6] 水野正宣 : InAs on GaAsへテロ成長とGaInAsへの変換に関する研究 静岡大学修士論文 (1997)
- [7] V. T. Bublik and V. N. Leikin : Calculation of the pseudobinary alloy semiconductor phase diagrams, *phys. stat. sol. (a)* 46 (1978) 365
- [8] O. Kubaschewski and C. B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, eds. G. V. Raynor Vol. 24 (Pergamon, Oxford, 1979) 286
- [9] B. Goldstein : Diffusion in compound semiconductors, *Phys. Rev.* 121 (1961) 1305
- [10] N. Pan, N. Tabatabaie and G. E. Stillman : LPE diffusion-limited growth of InGaAs, *J. Cryst. Growth* 78 (1986) 97
- [11] Y. Hayakawa, M. Ando, T. Matsuyama, T. Koyama, S. Adachi, K. Takahashi, V. G. Lifshits and M. Kumagawa : Diffusion of both Ga and Bi into InSb seeds during growth of InGaSbBi, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 858

- [12]Y. Hayakawa, E. Hamakawa, T. Koyama and M. Kumagawa : Rapid diffusion of Ga into InSb and precipitation of In, *J. Cryst. Growth* 163 (1996) 220
- [13]D. L. Kendal and R. A. Huggins : Self-diffusion in indium antimonide, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 2750

第6章 Solid-Liquid Diffusion Modelによる組成変換機構の数値解析

6.1節 緒言

第5章で述べたように組成変換法によってIII-III-V族系混晶であるGaInPおよびGaInAs混晶が成長できることが明らかになった。この組成変換機構をLPE法によるヘテロ成長の技術として確立するためには、基礎的な成長実験とともに、それに基づいた成長モデルを確立することが必要である。特にこの組成変換法は実験手順の単純さに比べ、変換中に起こっている現象は非常に複雑である。

本研究では、第5章で述べた理由により、組成変換をGa-In-P溶液側からのInP層へのGaの拡散として捉えたため、木村らが開発したSolid-Liquid Diffusion Model [1]による数値解析を行う。

GaAs等の二元系化合物においては拡散による溶質輸送を仮定した簡単な成長モデルが提案されており[2, 3, 4]、拡散律速の範囲では実験結果とのよい一致が得られている。また、拡散に加え、溶液中の自然対流や成長界面での反応過程を考慮に入れた二次元成長モデルも開発され、溶液中の対流の成長過程に及ぼす影響や表面反応過程の重要性が明らかにされている[5]。

多元混晶半導体の場合、構成要素が増えるために、自由度が増加し、液相中の複数の溶質原子の輸送、成長層中の混晶組成といった二元系には存在しない問題を考慮しなければならないため、液相成長機構の解析は極めて困難になる。最初の混晶成長の解析は固相組成の組成変動や成長速度の予測を目的としてCrossley and SmallによってAlGaAsの成長に対して行われた[6]。彼らは、相平衡条件式と液相での拡散方程式を解くことにより、拡散律速に基づいて液相成長を解析した。さらに同様の方法によりAlGaAs/GaAs系[7, 8]、InGaAsP/InP系[9-11]、

InGaP/GaAsP系[12]そしてInGaAsP/GaAs系[13]に対して混晶の液相成長機構の解析が行われている。これらの解析法においては、拡散方程式より成長界面に向かうそれぞれの溶質原子の拡散流速を求め、さらに相平衡条件より固相組成と液相組成との関係を求めることを基本としているが、成長速度や組成変動の実験値を比較的よく説明できることがわかっている。

しかしながら、これらの解析法では、成長が起こっている定常状態を仮定しているために、溶液と成長用基板を接触させた直後の成長初期の状態を予測することや混晶成長用の多元系溶液と二元系基板との接触による非平衡状態により生じる現象を説明することは不可能である。例えば、Ilegems and PearsonはAlGaAsと平衡するAl-Ga-As溶液とGaAs基板を接触することにより、二元系の固相と三元系溶液との間の非平衡の問題を議論しているが、彼らは溶解した基板上に非常に薄いAlGaAs層の存在を見いだした[14]。しかしながら、このような現象は上述の解析法では説明できない。Ilegemsらはこの現象に対して溶解により十分に飽和した溶液より再成長が起こると結論づけているが、Small and Ghezは独自の混晶成長機構の解析[15]により、この結論が正しくないことを明らかにした。彼らは液相に加え固相中における拡散も考慮した一次元成長モデル[15-19]を考案し、Ilegemsらの発見した現象が溶解、再成長によっているのではなく、溶解と同時に固相への拡散が生じていることによって起こっていることを明らかにした。さらに温度を変化させたり、対流によって局所的に溶質濃度が変化しない限り、溶解、再成長のような現象は起こらないことを示した。このようにSmallらの成長モデルでは、従来の解析法では説明できなかった成長あるいは溶解の初期過程をも解析可能であり、混晶成長機構の解析において画期的なものである。彼らは溶液および固相中でのmass balanceと局所的な平衡条件を境界条件として解くことにより混晶成長をモデル化しており、まず $t=0$ に近い成長初期の様子を解析的に求め、これを数値解析の初期条件として用いることによって

数値解析上、非常に困難である成長（溶解）初期の問題を克服している。しかしながら、解析的な解を求めるために多くの近似を導入する必要があることと、解析的手法と数値解析を組み合わせているために一般性は乏しく、二次元シミュレーションへの拡張ができないなどの問題点があった。

本研究で用いたSolid-Liquid Diffusion ModelはSmallらの解析法を発展させた二次元の混晶成長モデルである。このモデルにおいては有限要素法[20]を用いた完全な数値解析により成長過程を記述できるため、一般性があり、その解法においていかなる近似も必要とせず、ほとんどのIII-V族およびII-VI族混晶半導体の成長に応用することができる。また、二次元シミュレーションであるため、溶液中に生じる対流を考慮した解析も可能である。本章では、まず、Solid-Liquid Diffusion Modelの詳細について述べる。次にこのモデルをGaInPの組成変換に応用した結果について説明する。

6.2節 混晶成長の数学的モデル

このモデルはIII-V族およびII-VI族の多元混晶に応用できるが、ここではIII-III-V族の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 混晶の場合について図6.1に示すような解析領域を前提として説明する。以後 $A=\text{Ga}$ 、 $B=\text{In}$ 、 $C=\text{P}$ として説明する。一般に三元混晶 $A_xB_{1-x}C$ においては液相中において三つの元素が存在し、それぞれの元素の原子分率は必ず以下の式

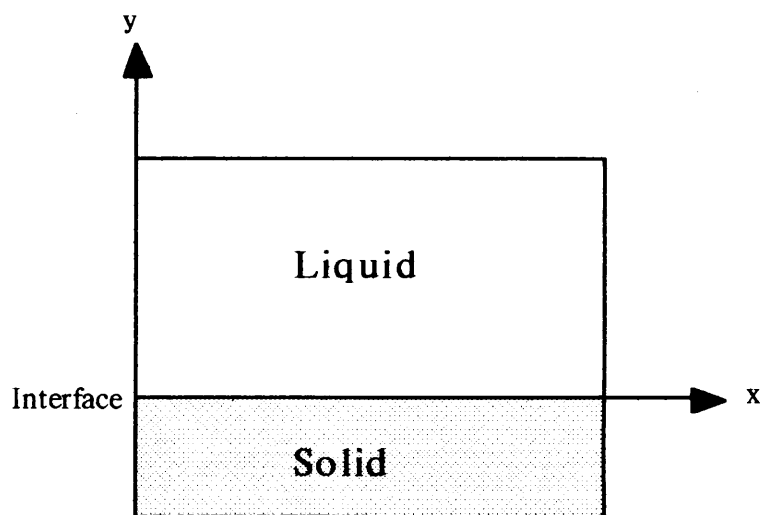


図 6.1 Solid-Liquid Diffusion Modelにおける解析領域

を満足しなければならない。

$$X_A^l + X_B^l + X_C^l = 1 \quad (1)$$

ここで X_A^l 、 X_B^l そして X_C^l はそれぞれ元素A、BそしてCの液相原子分率を示す。固相中においては混晶組成比 x が決まれば全ての元素の原子分率が決定できるので、それぞれ以下のように求めることができる。

$$x_A^s = 0.5x, x_B^s = 0.5(1-x), x_C^s = 0.5 \quad (2)$$

ここで x_A^s 、 x_B^s そして x_C^s は固相中の各元素の原子分率を示す。以下では、液相中においては X_A^l および X_C^l を固相中では x_A^s を独立変数に選んで議論を進める。残りの X_B^l および x_B^s 、 x_C^s は式(1)および(2)から随時求めることができる。勿論これらの変数は時間と位置の関数である。固相、液相および固液界面での質量保存の法則が支配方程式と界面での境界での境界条件を与えることになる。以下に具体的な支配方程式と境界条件の導出を示す。

6.2.1 支配方程式

C_i^l および C_i^s を液相および固相中の i 番目の元素のモル濃度とすると、全体のモル濃度および原子分率は

$$C^l = \sum C_i^l, C^s = \sum C_i^s \quad (3)$$

$$X_i^l = \frac{C_i^l}{C^l}, x_i^s = \frac{C_i^s}{C^s} \quad (4)$$

で表すことができる。ここで C^l 、 C^s は全モル濃度そして X_i^l 、 x_i^s は i 番目の元素の液相および固相中での原子分率である。また、液相および固相中でのモル平均速度は

$$v^l = \sum X_i^l v_i^l, v^s = \sum X_i^s v_i^s \quad (5)$$

のように表され、二次元においては

$$v^l = [u^l \ v^l]^T, v_i^l = [u_i^l \ v_i^l]^T \\ v^s = [u^s \ v^s]^T, v_i^s = [u_i^s \ v_i^s]^T$$

と書くことができる。ここで定義より、固相および液相における拡散流束は

$$j_i^l = C_i^l(v_i^l - v^l) = -C_i^l D_i^l \nabla X_i^l \quad (6)$$

$$j_i^s = C_i^s(v_i^s - v^s) = -C_i^s D_i^s \nabla X_i^s \quad (7)$$

で表される。注意しなければならないのは、それぞれの拡散流束が

$$\Sigma j_i^l = \Sigma j_i^s = 0$$

を満足することである。ここで、 D_i^l 、 D_i^s は*i*番目の元素の液相および固相における拡散係数である。この解析においては*i*番目の元素の拡散が他の*k*($\neq i$)番目の元素の濃度分布により誘発される相互作用項は無視している。以上の定義により、液相および固相における質量保存の法則は以下のように表すことができる。

$$\frac{\partial C_i^l}{\partial t} + \nabla(C_i^l v_i^l) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial t} + \nabla(C_i^s v_i^s) = 0 \quad (9)$$

ここでは、それぞれの相中での元素の生成および消滅はないと仮定している。式(8)および(9)をまとめ、さらに式(3)～(5)を用いることによって次の式を得る。

$$\frac{\partial C^l}{\partial t} + \nabla(C^l v^l) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C^s}{\partial t} + \nabla(C^s v^s) = 0 \quad (11)$$

次に式(10)と(11)および定義(6)、(7)を用いることにより、原子分率による次式を得る。

$$C^l \left(\frac{\partial X_i^l}{\partial t} + v^l \nabla X_i^l \right) + \nabla j_i^l = 0 \quad (12)$$

$$C^s \left(\frac{\partial x_i^s}{\partial t} + v^s \nabla x_i^s \right) + \nabla j_i^s = 0 \quad (13)$$

ここで、全モル濃度 C^l 、 C^s 、拡散係数 D_i^l 、 D_i^s を一定とすると次の最終的な物質輸送の方程式が得られる。

$$\frac{\partial X_i^l}{\partial t} + u^l \frac{\partial X_i^l}{\partial X} + v^l \frac{\partial Y_i^l}{\partial Y} = D_i^l \left(\frac{\partial^2 X_i^l}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 Y_i^l}{\partial Y^2} \right) \quad (14)$$

$$\frac{\partial x_i^s}{\partial t} + u^s \frac{\partial x_i^s}{\partial X} + v^s \frac{\partial x_i^s}{\partial Y} = D_i^s \left(\frac{\partial^2 x_i^s}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 x_i^s}{\partial Y^2} \right) \quad (15)$$

固相中においては平均速度は0なので、式(15)中の対流項は考慮する必要はな

い。さらに、ここでは液相中における対流がない場合を想定しているので、式

(14) においても対流項を無視する。独立変数として選んだ X_A^l 、 X_C^l そして x_A^s について式 (14)、(15) を書き直すと、以下に示す拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial X_A^l}{\partial t} = D_A^l \left(\frac{\partial^2 X_A^l}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 X_A^l}{\partial Y^2} \right) \quad (16)$$

$$\frac{\partial X_C^l}{\partial t} = D_C^l \left(\frac{\partial^2 X_C^l}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 X_C^l}{\partial Y^2} \right) \quad (17)$$

$$\frac{\partial x_A^s}{\partial t} = D_A^s \left(\frac{\partial^2 x_A^s}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 x_A^s}{\partial Y^2} \right) \quad (18)$$

計算の簡単化のために、固液界面での成長速度 f に対応して動く移動座標系を用いた。そのような移動座標系においては演算子 $\partial/\partial t$ は $\partial/\partial t - f \partial/\partial Y$ で置き換えられなければならない。さらに、計算の便宜上、以下に示す無次元パラメータを導入した。

$$\xi = \frac{X}{L}, \eta = \frac{Y}{L}, \tau = \frac{D_A^l t}{L^2}, \Delta_l = \frac{D_C^l}{D_A^l}, \Delta_s = \frac{D_A^s}{D_A^l}, \lambda = \frac{fL}{D_A^l}$$

ここで L は溶液の高さを示す。移動座標系および無次元パラメータの導入によって、最終的な支配方程式は次のような形を取る。

$$\frac{\partial X_A^l}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 X_A^l}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 X_A^l}{\partial \eta^2} + \lambda \frac{\partial X_A^l}{\partial \eta} \quad (19)$$

$$\frac{\partial X_C^l}{\partial \tau} = \Delta_l \left(\frac{\partial^2 X_C^l}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 X_C^l}{\partial \eta^2} \right) + \lambda \frac{\partial X_C^l}{\partial \eta} \quad (20)$$

$$\frac{\partial x_A^s}{\partial \tau} = \Delta_s \left(\frac{\partial^2 x_A^s}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 x_A^s}{\partial \eta^2} \right) + \lambda \frac{\partial x_A^s}{\partial \eta} \quad (21)$$

6.2.2 境界条件

固液界面においては、液相および固相の拡散流束が同じでなければならない。

すなわち

$$j_i^{lo} = j_i^{so} \quad (22)$$

ここで j_i^{lo} 、 j_i^{so} は液相および固相の固液界面での拡散流束を表す。固液界面での流束が界面に対して垂直であるとする、速度のX方向成分を無視することができ、簡単に

$$j_i^{lo} = j_i^{so} \quad (23)$$

と書くことができる。しかしながら界面は速度 f (成長あるいは溶解) で移動している、界面でのモル流束は速度 f に関して

$$j_i^{lo} = C_i^{lo}(v_i^{lo} - f) \quad (24)$$

$$j_i^{so} = C_i^{so}(v_i^{so} - f) \quad (25)$$

と表せる。故に式 (23) は

$$C_i^{lo}(v_i^{lo} - f) = C_i^{so}(v_i^{so} - f) \quad (26)$$

と書くことができる。ここで全ての元素について式 (26) の和をとると、

$$C^{lo}(v^{lo} - f) = C^{so}(v^{so} - f) \quad (27)$$

が得られる。式 (26) はまた、次のように書き換えることが可能である。

$$C^{lo} X_i^{lo}(v_i^{lo} - f) = C^{so} X_i^{so}(v_i^{so} - f) \quad (28)$$

今、式 (28) の左辺および右辺は

$$C^{lo} X_i^{lo}(v_i^{lo} - f) = X_i^{lo} \left[C^{lo}(v^{lo} - f) + C^{lo}(v_i^{lo} - v^{lo}) \right]$$

$$C^{so} X_i^{so}(v_i^{so} - f) = X_i^{so} \left[C^{so}(v^{so} - f) + C^{so}(v_i^{so} - v^{so}) \right]$$

と変形できるので、結局 (28) 式は

$$C^{so}(v^{so} - f)(X_i^{lo} - X_i^{so}) = C_i^{so}(v_i^{so} - v^{so}) - C_i^{lo}(v_i^{lo} - v^{lo}) \quad (29)$$

となる。式 (29) を式 (6) および式 (7) で表される拡散流束を用いて書き直すと、

$$C^{so}(v^{so} - f)(X_i^{lo} - X_i^{so}) = C^{lo} D_i^l \left[\frac{\partial X_i^l}{\partial Y} \right]_0 - C^{so} D_i^s \left[\frac{\partial x_i^s}{\partial Y} \right]_0 \quad (30)$$

となる。さらに、固相中のモル平均速度は0なので、式 (30) は簡単に次式で表せる。

$$C^{so} f(x_i^{so} - X_i^{lo}) = C^{lo} D_i^l \left[\frac{\partial X_i^l}{\partial Y} \right]_0 - C^{so} D_i^s \left[\frac{\partial x_i^s}{\partial Y} \right]_0 \quad (31)$$

今、式 (31) を元素AおよびCに適用すると

$$C^{so} f(x_A^{so} - X_A^{lo}) = C^{lo} D_A^l \left[\frac{\partial X_A^l}{\partial Y} \right]_0 - C^{so} D_A^s \left[\frac{\partial x_A^s}{\partial Y} \right]_0 \quad (32)$$

$$C^{so} f(x_C^{so} - X_C^{lo}) = C^{lo} D_C^l \left[\frac{\partial X_C^l}{\partial Y} \right]_0 - C^{so} D_C^s \left[\frac{\partial x_C^s}{\partial Y} \right]_0 \quad (33)$$

となる。さらに、式の簡単化のために $\Delta_c = C^{so}/C^{lo}$ と定義し、 $x_c^s = 0.5$ であることに注意して、上の2つの式を無次元パラメータを用いて書き直すと以下に示すような界面での境界条件が得られる。

$$\Delta_c \lambda (x_A^{so} - X_A^{lo}) = \left[\frac{\partial X_A^l}{\partial \eta} \right]_0 - \Delta_c \Delta_s \left[\frac{\partial x_A^s}{\partial \eta} \right]_0 \quad (34)$$

$$\Delta_c \lambda (0.5 - X_C^{lo}) = \Delta_l \left[\frac{\partial X_C^l}{\partial \eta} \right]_0 \quad (35)$$

上記の式が界面の質量保存則を意味する境界条件である。しかしながら、界面では局所的に液相組成および固相組成比は以下に示す相平衡条件を満たさなければならぬ。

$$\gamma_{AC}^s x = \frac{4\gamma_A^l \gamma_C^l X_A^l X_C^l}{\gamma_A^{s(AC)} \gamma_C^{s(AC)}} \exp \left(\frac{\Delta S_{AC}^F (T_{AC}^F - T)}{RT} \right) \quad (36)$$

$$\gamma_{BC}^s (1 - x) = \frac{4\gamma_B^l \gamma_C^l X_B^l X_C^l}{\gamma_B^{s(BC)} \gamma_C^{s(BC)}} \exp \left(\frac{\Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T)}{RT} \right) \quad (37)$$

ここで γ^s は活動度係数、 ΔS_i^F は混合のエントロピー、 T_i^F は二元化合物の融点、 R は気体定数、 T は温度を示す。以上の式 (34) ~ (37) がシミュレーションに用いられる最終的な界面での境界条件となる。支配方程式を解くことにより、界面での各元素の濃度勾配が求められれば、これらの四つの式を解くことにより X_A^{lo} 、 X_C^{lo} 、 x_A^{so} そして無次元成長速度 λ を求めることができる。

6.2.3 初期条件

解析を行う際に、解くべき問題は初期条件によって具体化される。固相の初期組成は成長に用いる二元化合物あるいは混晶基板の組成で決定される。それに対

して、本解析法においては液相の初期組成は解析の便宜上それと平衡する固相組成で定義されるようになっている。即ち、所望の固相組成を与えることによって、それに平衡する溶液組成を決定している。このように定義しておくことによって、後に所定の混晶組成と実際に成長した混晶の組成を比較するうえで非常に便利になる。この液相組成は式 (36)、(37) をNewton-Raphson法を用いて解くことにより求めた。

6.3節 数値解析法

前節で述べた支配方程式と境界条件は成長および溶解のプロセスを完全に記述できる。しかしながらこれらの方程式を解くのは、非常に複雑な境界条件や固相-液相間の非線形な相互作用により非常に困難である。例えば元素Aの液相中の拡散係数は固相中でのそれより10桁近く大きく、このような境界を挟んで拡散速度が大きく異なる問題は"stiff"であると言われる。このような拡散速度の大きな違いは、数値解析において最終的に得られる大次元のマトリクス方程式を不安定なものにし、解くのを困難にする。ここでは、拡散方程式を固相、液相で別々に解くことによってこの問題を解決した。さらに解析領域を固相および液相に分離することによって、それぞれで異なったメッシュサイズ、タイムスケジュールを用いることが可能になり、固相および液相は成長速度および境界条件によって結び付けられる。実際にそれぞれの相における各元素の濃度分布を計算する前に、境界条件を求めておく必要がある。シミュレーションは適当な仮想境界条件を用いることにより、開始され、それぞれの時間ステップにおいて固相、液相そして界面での収束解が得られるまで反復計算が行われる。

計算を開始する前に、適当な仮想的境界条件を用いることが本解析法によるシミュレーションにとって非常に重要である。不適切な初期境界条件では収束解は

得られない。例えば初期の溶液組成と成長用基板を設定すれば、それらの値から、境界条件は式 (34) および式 (35) より求められ、シミュレーションを開始することができるが、このような手法では、収束解は得られない。また、これらの境界条件の式より明らかのように、初期状態において液相、固相中において濃度分布が一定の場合には、式 (34) および式 (35) の右辺は自明となり、常に界面において全ての元素の液相と固相の原子分率が等しくなるといった矛盾が生じる。即ち、与えられた初期条件をそのまま境界条件に適用したのでは、収束解は得られない。このモデルにおいては、ある系において成長が起こるかあるいは溶解が起こるかを判定するためにSmallらによって考案された熱力学的モデル[15]を拡張することで、この問題を解決した。

今、混晶組成比 x_0 の基板が混晶組成比 x_e と平衡する飽和溶液と接触した場合を考え、その溶液の組成を X^l （実際にはそれぞれの元素についての原子分率を考えるが、ここでは代表して X^l と記す。）とする。ここで、実際にはそのようなプロセスは起こってはいないが、成長あるいは溶解の進行を考える上で非常に有効となる仮想的な溶解-再成長の過程を仮定する。図6.2に示すように、液相に対してモル分率 μ_0 の固相が液相中に輸送され、組成が x^m であるような過飽和混合物を生成するとする。次にこの混合物は平衡状態に戻る際に、固相組成が x_e である固相が析出し、溶液は組成が X^{l0} である飽和溶液になる。この仮想的なプロセスにおいては、液相中における輸送過程が固相中よりも数桁以上速いので、 μ_0 は非常に小さな値をとる。過飽和混合物が緩和される際に生成される新しい固相のモル分率 μ が $\mu > \mu_0$ であれば、系が平衡状態に近づくにつれて成長が進行し、逆に $\mu < \mu_0$ であれば、溶解する傾向があると考えられる。この仮想的なプロセスを応用することによって、初期の界面濃度を決定することができる。

$A_xB_{1-x}C$ において、界面での質量保存則を考慮すると固相と液相の過飽和混合物の組成（原子分率）は

$$x_A^m = X_A^l(1 - \mu) + \mu x_A^s = X_A^l(1 - \mu) + \frac{\mu x}{2} \quad (38)$$

$$x_C^m = X_C^l(1 - \mu) + \mu x_C^s = X_C^l(1 - \mu) + \frac{\mu}{2} \quad (39)$$

で与えられる。与えられた基板結晶の組成比 x_∞ と混晶組成比 x_e と平衡する液相組成 X_i^l を用いると混合物の組成は式 (38) と (39) より

$$x_A^m = X_A^l(1 - \mu_\infty) + \frac{\mu_\infty x_\infty}{2} \quad (40)$$

$$x_C^m = X_C^l(1 - \mu_\infty) + \frac{\mu_\infty}{2} \quad (41)$$

で求めることができる。次にこの混合物が平衡状態に緩和されるときも質量保存則より、新しく生成された相は式 (38) と (39) を満足しなければならない。即ち、

$$X_A^{l0}(1 - \mu) + \mu x_A^{s0} = x_A^m \quad (42)$$

$$X_C^{l0}(1 - \mu) + \frac{\mu}{2} = x_C^m \quad (43)$$

が成立する。この際に新しく生成された液相と固相は熱平衡状態にあるため、式 (36) および (37) の平衡条件式も満たす必要がある。結局、問題は式 (42)、(43) および式 (36)

および (37) を解き、 X_A^{l0} 、 X_C^{l0} 、 x_A^{s0} そして μ を求めることに帰着する。すでに述べたように $\mu - \mu_\infty$ は、基板と溶液が接触した際、成長が起こるか、あるいは溶解が起こるかの指標を与えると同時に、移動する界面の方向を与

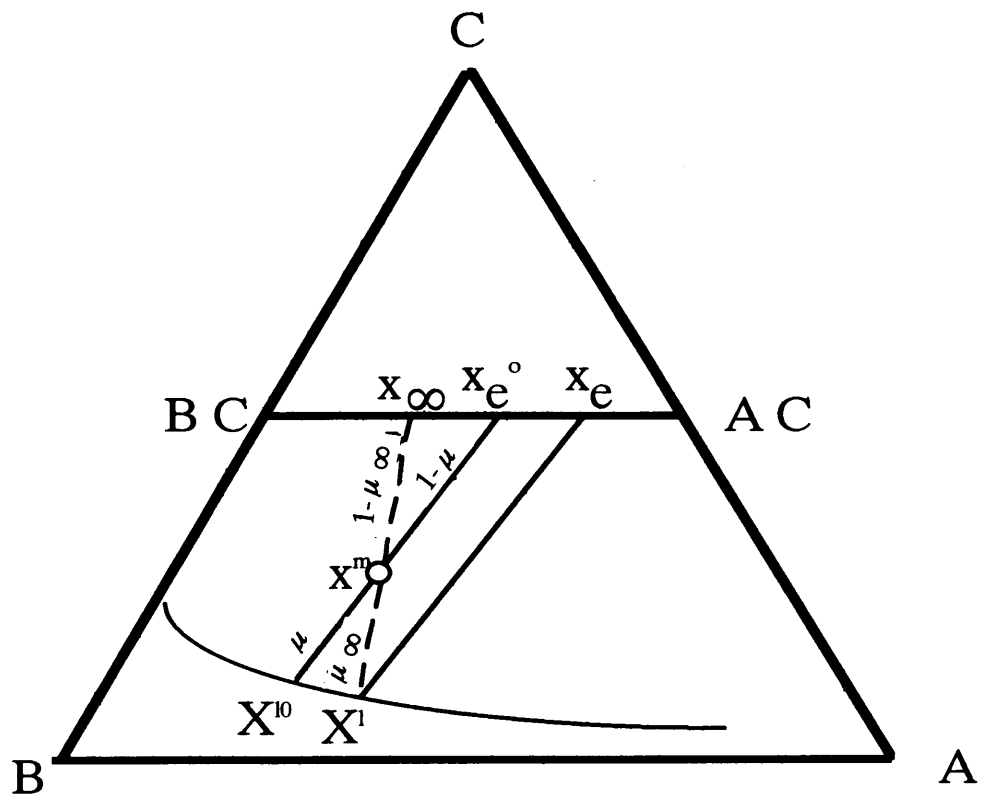


図6.2 初期境界条件を求めるための仮想的プロセス

える。この方法によって得られた界面での液相組成、固相組成および成長（溶解）速度は熱力学的に決定されるもので、実際の成長で問題となる物質移動の効果は全く含まれていないため真の初期状態を示すものではないが、コンタクト直後の初期状態はこの方法によりよく記述され、この方法で得られた値を仮想的初期条件として用いると、収束解を容易に得ることができる。式（38）、（39）より明らかのように、 μ_{∞} は未知数であり、最終的に式（42）、（43）より得られる結果に影響を与える。木村らの試行計算により収束解が得られる μ_{∞} の値が固相と液相の拡散係数の比 Δ_s と関係があることが見いだされている[21]。 Δ_s が 10^{-6} と 10^{-10} の間であれば、 $\Delta_s=10^{-n}$ に対して、 $\mu_{\infty}=10^{-n/2}$ を用いれば少ない反復回数で収束解を得ることができる。ただし、 μ_{∞} は X_A^{10} 、 X_C^{10} 、 x_A^{s0} そして μ に影響を与えるが、収束解が得られる範囲においては全く影響せず、同一解が得られる。

Smallらも報告しているように、界面での平衡条件と有限の過飽和（未飽和）を組み合わせた計算は、初期状態において無限大の組成勾配を意味するため、コンタクト直後の成長（溶解）速度は特異となる。このような数値的な問題を解決するためには非常に細かいメッシュを用いることが必要である。しかしながら、陽的解法による有限差分法[22]を用いた場合には、非常に小さな時間ステップが必要となり、丸め誤差の蓄積を生む原因となる。そこで、このモデルでは、収束解を得るために時間ステップに対して原理的には何ら制限のない完全陰解法による有限要素法（FEM）を用いている。さらに、液相と固相で別々に支配方程式を解くことにより、固相中のメッシュを特に細かくし、固相中の非常に大きな組成勾配をとらえることを可能にした。

実際のシミュレーションのフローチャートを図6.3に示す。まず、初期条件を相図によって求める。次にこれに基づき、前述した熱力学的モデルにより仮想的初期境界条件を求め、支配方程式を解く。それぞれの時間ステップにおいては、一つ前の時間ステップの解を試行値として得られた境界条件を用いて支配方程式

を解き、それに基づき境界条件を修正し、さらに修正された境界条件により支配方程式を解く反復過程を液相、固相そして界面の全体において収束解が得られるまで反復する。

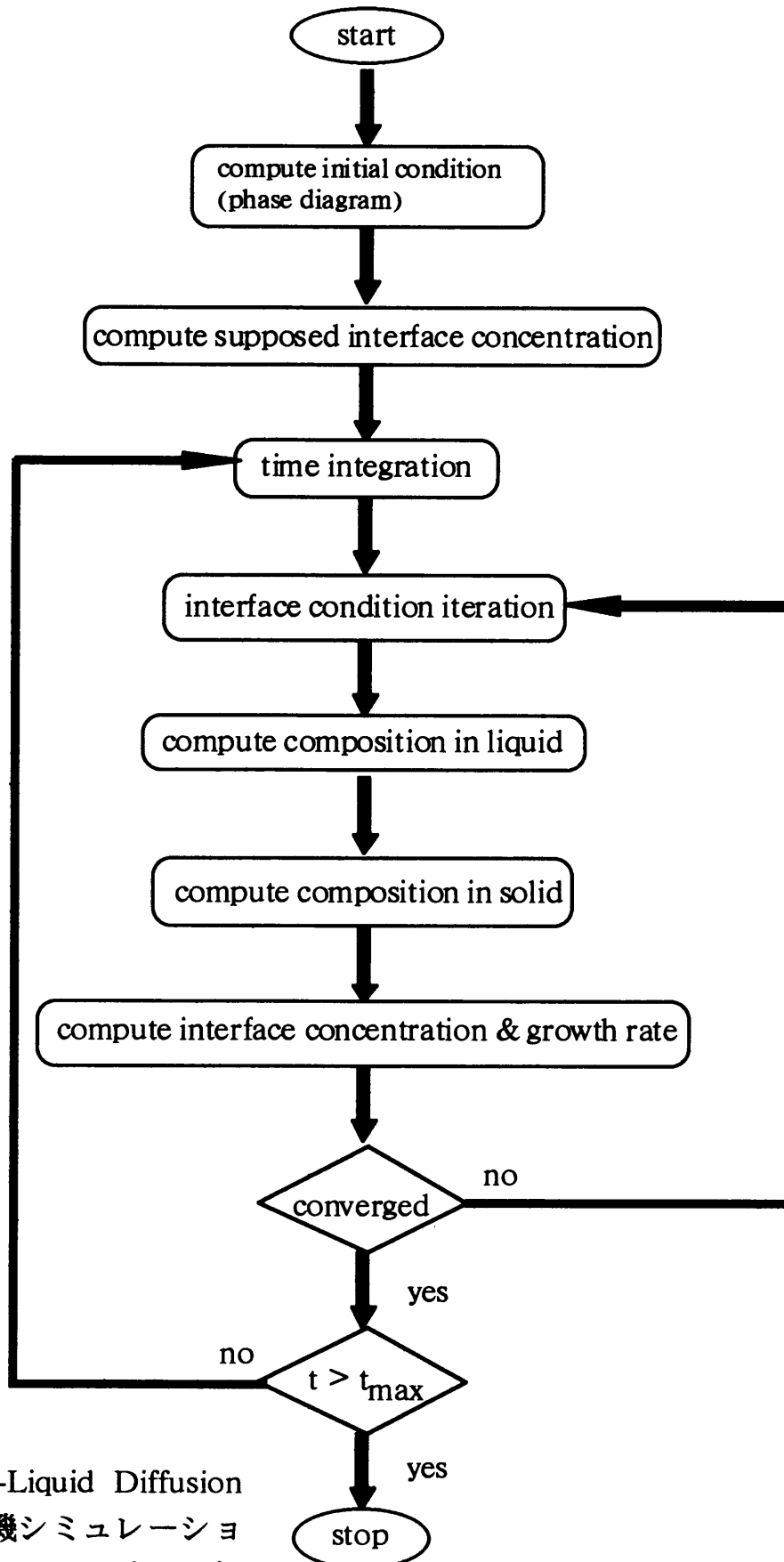


図 6.3 Solid-Liquid Diffusion Modelで計算機シミュレーションを行うためのフローチャート

6.4節 GaInP組成変換への応用

いままで述べたSolid-Liquid Diffusion Modelを使って、実際にGaInPの組成変換のシミュレーションを行った。

6.4.1 解析領域とパラメータ

図6.4に組成変換のシミュレーションを行う場合の解析領域を示す。液相領域は厚さ6mmのGa-In-P溶液である。これは実際の組成変換実験において溶液の厚さが6mmであるために、これと同じ厚さにした。また、固相領域は厚さ $24\mu\text{m}$ のInP層と $6\mu\text{m}$ のGaP基板を想定した。なお、第4章で説明したようにInPの成長を行うとき、基板のメルトバックによってわずかにGaを含んだ混晶となるので、シミュレーションに

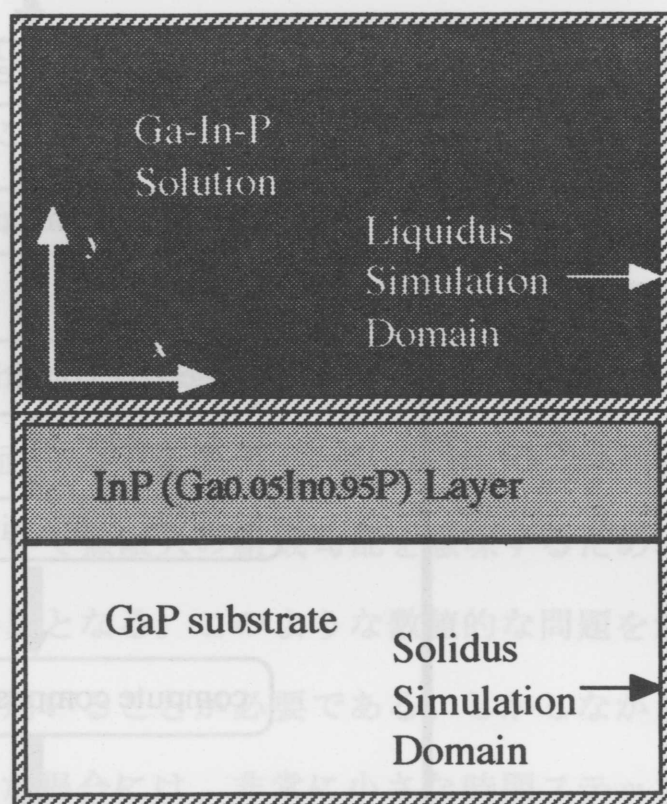


図6.4 実際のシミュレーションにおける解析領域

表6.1 シミュレーションに用いたパラメータ

においても、純粋なInP層ではなく、わずかにGaを含んだ $\text{Ga}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{P}$ 混晶で計算を行った。

シミュレーションに用いたパラメータを表6.1に示す。変換温度は750

Conversion Temperature	750°C
Thickness of InP Layer	$24\mu\text{m}$
Thickness of Solution (L)	6mm
$D^1_A(\text{Ga})$	$2.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ [23]
$D^1_C(\text{P})$	$2.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ [23]
$D^s_A(\text{Ga in InP})$	$1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$
$D^s_A(\text{Ga in GaP})$	$1.0 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$

℃で、 $24\mu\text{m}$ のInP層と6mmのGa-In-P溶液を想定したシミュレーションを最初に行った。溶液組成は $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.9$)と平衡する溶液である。次にInP層の厚さによる影響をシミュレーションするためにInP層の厚さを変えて解析した。

各種拡散係数は表6.1に示す通りで、溶液中でのGaおよびPの拡散係数はN. Panら[23]によって報告があり、それを利用した。

InP中のGaの拡散係数は図5.17に示すように溶液中のGa濃度による拡散係数の依存性が見られるが、ここでは拡散係数を $1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ として解析を行った。GaP中のGaの拡散係数はGaP中のGaの自己拡散係数程度として $1 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ とした[24]。このように、InP中とGaP中でのGaの拡散係数が大きく異なるため組成変換はInP層中でのみ行われる。

また、第5章で述べた理由から、GaP基板からのGaの拡散を無視できると考え、溶液側からのGaの拡散のみで解析を行った。

6.4.2 解析結果

図6.5に仕込み組成が $x_1=0.7$ である溶液とInP層を接触させたときの溶液中でのGaの濃度の時間変化を示す。溶液とInP層を接触させるとGaが固相側に拡散されて組成変換

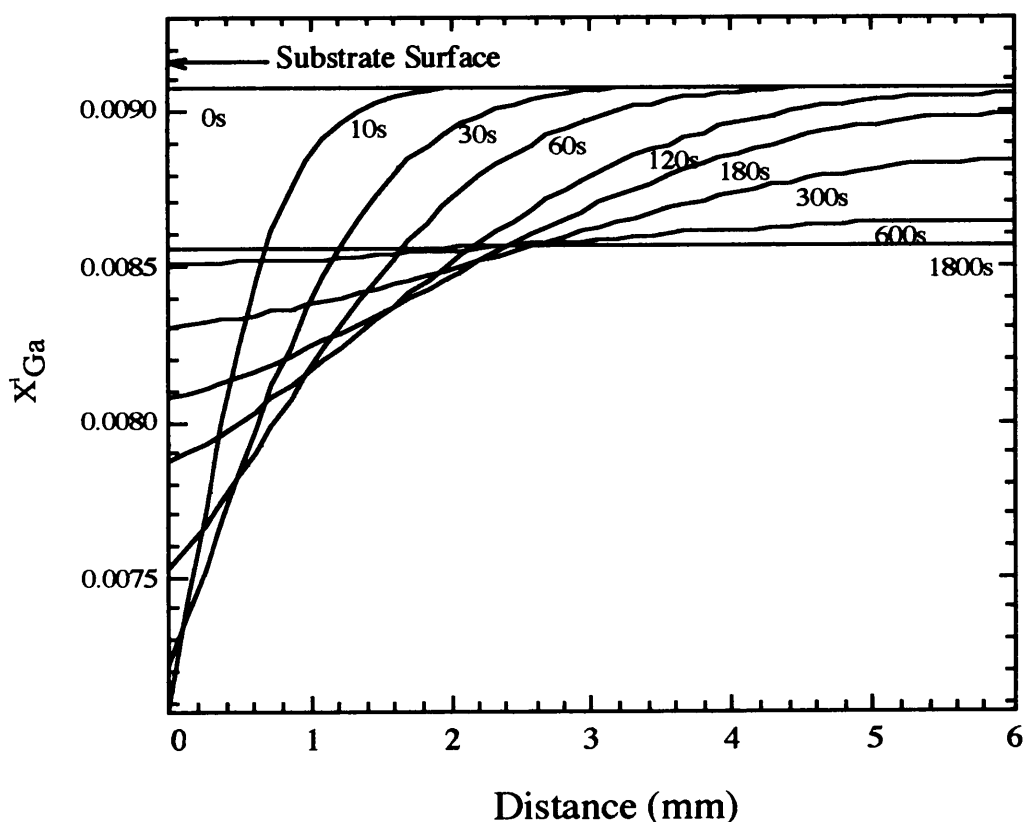


図6.5 液相中でのGa濃度の時間変化

が進む。300秒を過ぎたところから濃度分布は一様になり、1800秒でほぼ一定となる。これは系の状態が変化して、最終的にGaInP変換層とGa-In-P溶液が擬平衡状態になったことを示している。

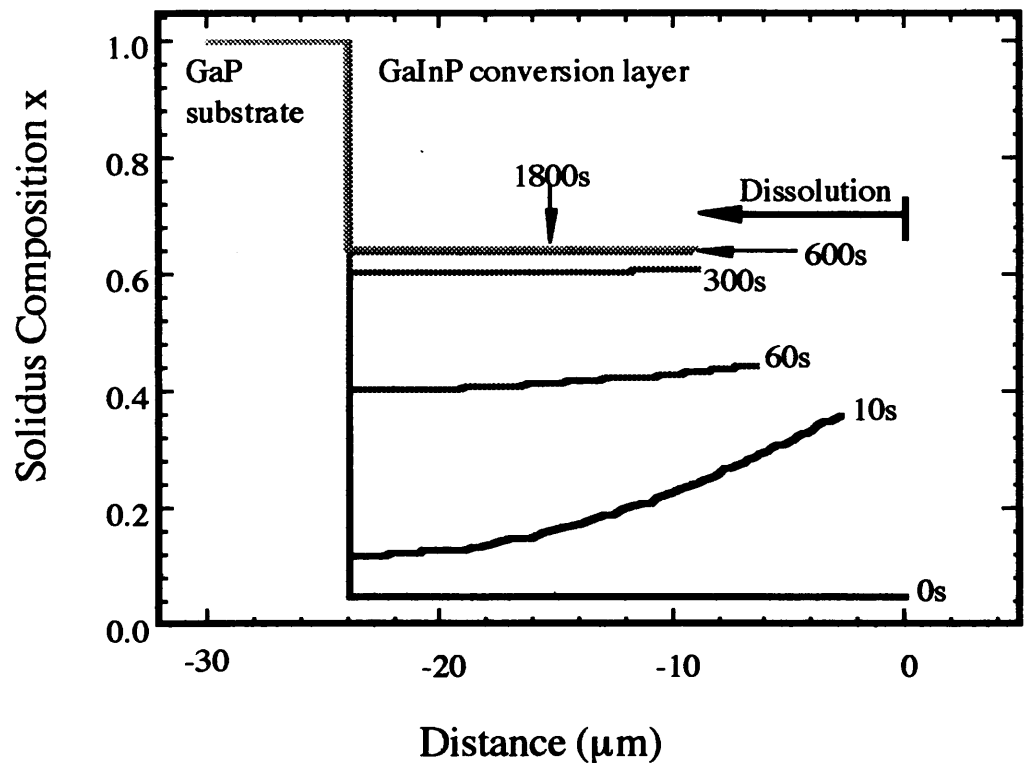


図6.6 固相中での組成の時間変化

この時、InP層が若干溶解するため、溶液内のGaの濃度が変化して、最終的なGa濃度は始めのそれより小さくなった。

図6.6に固相中での組成の時間変化を示す。溶液は先程と同じ $x_1=0.7$ の溶液の場合である。溶液を接触させた直後にInP層表面にGa濃度の高い領域が形成される。これによってGaの拡散が促進される。約30分程で混晶組成はほぼ一様となる。得られた混晶組成が仕込み組成 $x_1=0.7$ よりわずかにInPよりはずれるのは、Ga-In-P溶液とGaInP変換層が擬平衡状態になるまでに、InP層の溶解により溶液組成がInPよりはずれるためである。また、第5章において組成変換は30分で完了することを示したが、シミュレーションにおいても同様の結果が得られたことから、30分以上の変換時間が必要であることが明らかになった。なお、この変換はInP層内部のみで行われており、GaP基板では全く起きていない。

図6.7に成長速度と基板と溶液の接触後の時間の関係を示す。ここで初期段階に見られる負の成長速度は基板の溶解を意味している。約100秒ほどで正に転じ、500秒からはほぼ0となる。図6.8に溶解深さと基板と溶液の接触後の時間の関係

を示す。溶液を接触させた直後は急激に溶解が進み、500秒ほどで溶解が停止し、1500秒を過ぎてから、逆にわずかに成長が進む。もともと、InP成長層とGa-In-P溶液は非平衡であるため、非平衡を緩和するために基板の溶解が起こる。これと同時にInP層内部への拡散が生じ組成変換が進む。基板の溶解が生じて溶液内のGaの濃度が相対的に小さくなるので、図6.5および6.6に示したように最初の仕込み組成よりもInP側にわずかにずれた混晶組成となる。

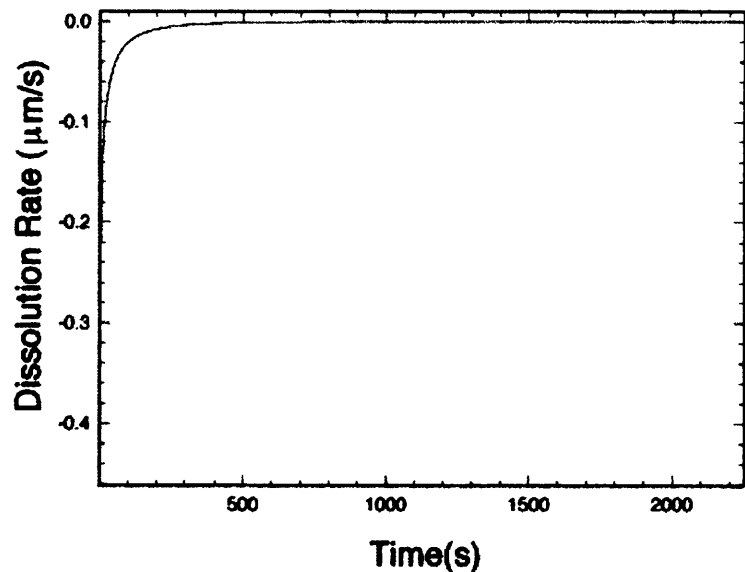


図6.7 成長速度と時間の関係

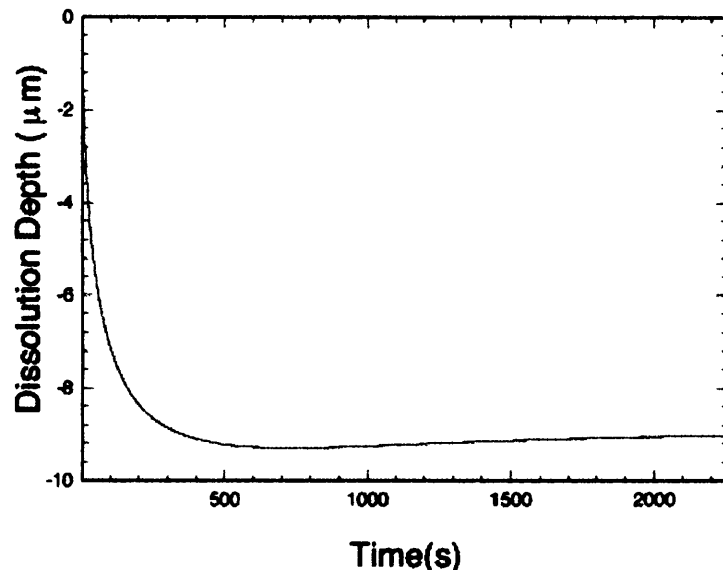


図6.8 溶解深さと時間の関係

図6.9に仕込み組成とシミュレーションおよび実験で得られた固相組成を示す。横軸は仕込んだGaの濃度を表し、縦軸はシミュレーションおよび実験で得られた混晶組成を表す。また、図中の理論値とはGa-In-P三元相図上で得られる混晶組成[25]である。実験とシミュレーションで得られた固相組成はほぼ一致し、先程の理由で理論値によって若干InPよりにずれるものの、ほぼ相図上で得られる混晶組成に近い値が得られた。中間組成での組成のずれが他に比べてやや大きい

のは、固相線の傾が急で、溶液中でのGa濃度のわずかなずれが、固相組成のずれに影響しているためである。いずれにせよ、最初に仕込む溶液の組成で最終的な固相組成を制御できることが明らかになった。

次に、InP層の厚さによる影響を調べるために、

InP層の厚さを変えてシミュレーションを行った。仕込み組成は $x_1=0.7$ である。図6.10にInP層の厚さを $12\mu\text{m}$ と $96\mu\text{m}$ にしたときの固相中の組成の時間変化を示す。これらを見ると、30分の組成変換によって、 $12\mu\text{m}$ の方はほぼ仕込み組成に近い組成の混晶を得ることができたが、 $96\mu\text{m}$ の方は仕込み組成から大きくInP側にずれた混晶しか得られなかった。また、溶解深さを比較すると、同じ30

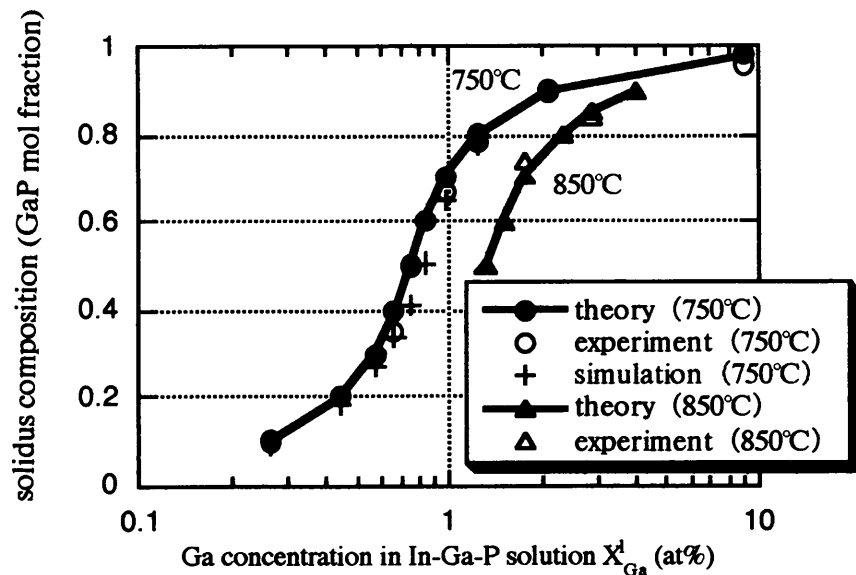


図6.9 仕込み組成とシミュレーション及び実験で得られた固相組成

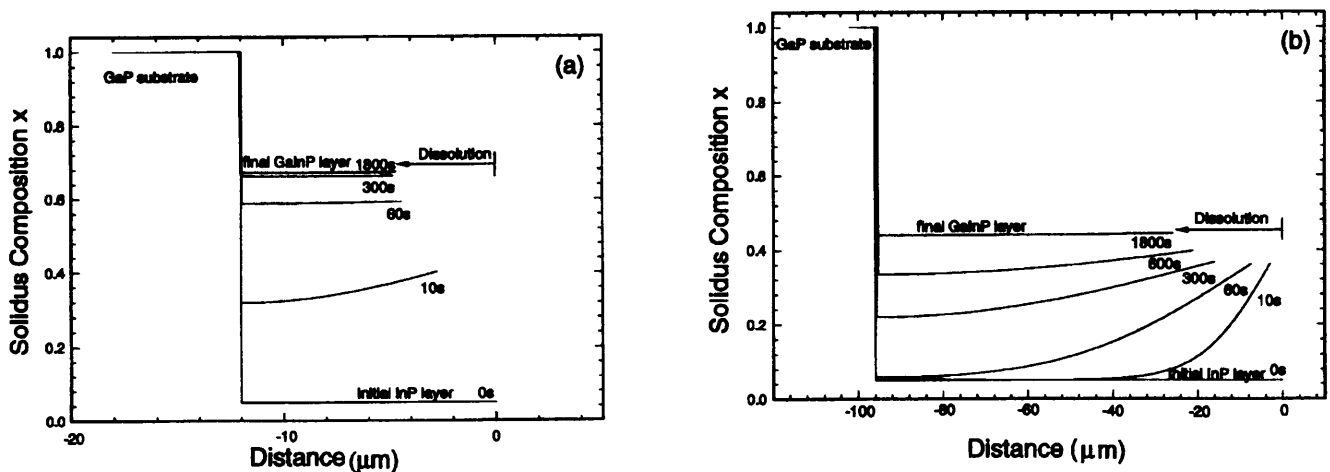


図6.10 InP層が $12\mu\text{m}$ と $96\mu\text{m}$ の場合の固相中の組成の時間変化 (a) $12\mu\text{m}$, (b) $96\mu\text{m}$

分の接触にもかかわらず96 μm の方が溶解量が多かった。これらのことから、InP層の厚さが厚いほどInP層の溶解量が増え溶液中のGa濃度がより小さくなる。そしてInP層が厚くなると、変換に必要となるInが多くなるため、InPよりも大きく組成がずれたところで変換

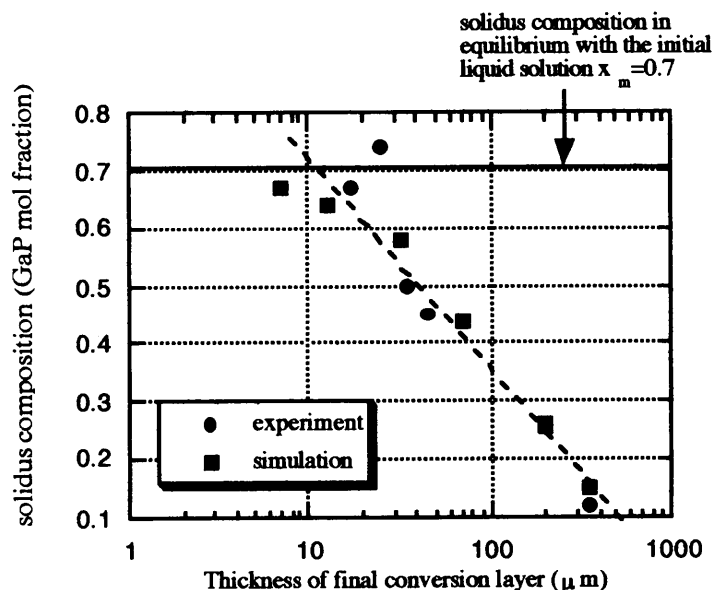


図6.11 混晶層の厚さと固相組成の関係

が終了してしまふ。さらに厚さを変えて実験およびシミュレーションを行ったときの最終的な混晶層の厚さと固相組成の関係を図6.11に示す。シミュレーションと実験では同様の傾向が得られ、薄いInP層ほど組成制御という点で有利であることがわかった。

6.5節 まとめ

半導体混晶の液相成長過程を理解するために考案された Solid-Liquid Diffusion Modelの詳細について述べた。このモデルは混晶成長過程を記述する支配方程式と境界条件を有限要素法およびNewton-Raphson法を用いた反復計算によって解くことを基礎としている。このモデルの数値解法は初期過程における解を得る上での困難さを克服し、混晶成長のシミュレーションに適用していることを説明した。次にGaInP混晶の組成変換法による成長にこのモデルを適用した結果、実験結果とよい一致が得られた。組成変換は30分で完了し、薄いInP層を用いることで、混晶組成を仕込んだ溶液組成で制御できることがわかった。これにより、Ga-In-P系の組成変換においても、このモデルの妥当性が証明された。

このモデルを用いると、初期段階で溶解が起こりながら、Gaが拡散していくような非常に複雑なプロセスも簡単にシミュレートでき、実際のデバイス作製のための混晶成長プロセスの制御や混晶成長の上で未だ明らかになっていない現象の究明などに大いに有効な方法であると考えられる。

参考文献

- [1]M. Kimura, Z. Qin and S. Dost : A solid-liquid diffusion model for growth and dissolution of ternary alloys by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 231
- [2]Crossley and M. B. Small : Computer simulation of liquid phase epitaxy of GaAs in Ga solution , *J. Cryst. Growth* 11 (1971) 157
- [3]D. L. Rode : Isothermal diffusion theory of LPE : GaAs, GaP, bubble garnet, *J. Cryst. Growth* 20 (1973) 13
- [4]J. J. Hsieh : Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, step-cooling, equilibrium-cooling and two-phase solution techniques, *J. Cryst. Growth* 27 (1974) 49
- [5]M. Kimura, N. Djilali and S. Dost : Convective transport and interface kinetics in liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 143 (1994) 334
- [6]I. Crossley and M. B. Small : The application of numerical methods to simulate the liquid phase epitaxial growth of $Ga_{1-x}Al_xAs$ from an unstirred solution, *J. Cryst. Growth* 15 (1972) 268
- [7]H. Ijuin and S. Gonnda : Computer simulations of liquid phase epitaxy of III-V ternary alloys, *J. Cryst. Growth* 33 (1976) 215
- [8]D. Dutartre : LPE growth rate in $Al_xGa_{1-x}As$ system; theoretical and experimental analysis, *J. Cryst. Growth* 64 (1983) 268
- [9]B. de Cremoux : The crystallization path : a way to the $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ phase diagram, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-17 (1981) 123
- [10]K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita : Calculation of III-III- V - V quaternary layer thickness grown by liquid phase epitaxy - application to InGaAsP, *J. Cryst. Growth* 56 (1982) 547
- [11]V. V. Kuznetsov, P. P. Moskvin and V. S. Sorokin : Growth kinetics in LPE of the

- Ga-In-P-As system, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 562
- [12]H. Mariette, V. Thierry-mieg, A. Etcheberry, J. C. Guillaume, A. Marbeuf and M. Rommeluere : Composition profile and growth kinetics of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ LPE layers : experiments and theoretical approach, *J. Cryst. Growth* 53 (1981) 413
- [13]赤崎勇、平松和政 : 液相成長における混晶の組成変動、半導体研究第27巻 (1987) 123
- [14]M. Ilegems and G. L. Pearson : Proc. 1968 Symp. on GaAs (Institute of Physics, London 1969) 3
- [15]M. B. Small and R. Ghez : Growth and dissolution kinetics of III- V heterostructures formed by LPE, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5322
- [16]M. B. Small and R. Ghez : Growth and dissolution kinetics of III- V heterostructures formed by LPE. II. comparisons between thermodynamic and kinetic models, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 1589
- [17]R. Ghez and M. B. Small : Growth and dissolution of ternary alloys of III - V compounds by liquid phase epitaxy and the formation of heterostructures, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 699
- [18]R. Ghez and M. B. Small : Growth and dissolution of ternary III-V heterostructures formed by LPE. III. effects of temperature programming, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 4907
- [19]M. B. Small and R. Ghez : Reversal in the growth or dissolution of III - V heterostructures by liquid phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 926
- [20]田中正隆 : 場の数値シミュレーション (III) —有限要素法入門—、電子情報通信学会誌 Vol.79 No.12 (1996) 1229
- [21]木村雅和、Zhong Qin、Sadik Dost、田中昭、助川徳三 : LPE法によるIII-V族化合物半導体混晶の成長および溶解に関するSolid-Liquid Diffusion Modelによる解析 I、

- [22]田中正隆：場の数値シミュレーション (II) —差分法入門—、電子情報通信学会誌
Vol.79 No.10 (1996) 1017
- [23]N. Pan, N. Tabatabaie and G. E. Stillman : LPE diffusion-limited growth of InGaAs, J.
Cryst. Growth 78 (1986) 97
- [24]M. Kimura, S. Dost, H. Udono, A. Tanaka and T. Sukegawa : A Numerical analysis for
the conversion phenomenon of GaAs to GaAsP on a GaP substrate in an LPE system,
J. Cryst. Growth 169 (1996) 697
- [25]M. B. Panish and M. Ilegems : Phase equilibria in ternary III-V system,
Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press, New York, 7 (1972)
39

第7章 組成変換層上へのGaInP混晶のホモ成長

7.1節 緒言

第2～6章において組成変換法による、GaInPおよびGaInAs混晶の成長を行った結果、任意組成の混晶層を得ることができた。そして、そのメカニズムを考察するために、計算機シミュレーションを行い、組成変換機構を明らかにすることができた。しかしながら組成変換法によって得られた混晶層には基板とのミスフィットによる転位が発生しており、デバイスに利用できるほど十分な結晶性を有していない。そこで、組成変換によって得られた混晶層を種子結晶にして、それと同じ組成の混晶層のホモエピタキシャル成長させることによって組成変換層よりさらに良好な混晶層を得ることを目的として成長実験を行った。ここで問題となるのは、InPやInAsのような二元化合物の場合と異なり、三元混晶の場合は構成元素が1つ増えるので自由度が増し、徐冷によって温度を下げながら成長を行うと混晶組成が変化する。そのため、温度が変化しても組成変動が少なくなるような成長条件を確立する必要がある。これが確立できればyo-yo溶質供給法[1-3]、蒸気圧制御温度差法[4]、Nakajimaらの均一組成 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バルク混晶の成長[5]などの方法により均一組成で結晶性の良好な混晶を成長できる可能性がある。本章では、組成変換層を種子結晶としたホモエピタキシャル成長の基礎的実験を行い、組成変換層がホモ成長用基板として使用できるか確認し、一回徐冷で組成変換層よりも良好な成長層が得られるかどうか検討した。

また、基板にパターンを作り、窒化膜上を横方向成長させると良好な成長層を得ることができるという報告がある[6]。これは(111)面の基板で成長を行った場合、窒化膜上で $\langle 112 \rangle$ 方向の成長が促進されて、基板と成長層の間のミスフィット転位が窒化膜で抑えられるためである。したがって、組成変換層にはInPおよ

びInAsの成長の段階で基板とのミスフィット転位が入るのでこれを絶ち切るためには組成変換層にパターンを作り、横方向成長を利用してホモ成長を行うことで組成変換層に含まれる転位を窒化膜で抑えながらホモ成長できるものと考えられる。そのための基礎的実験も合わせて行った。

7.2節 ホモ成長の手順

成長実験は2つの方法で行った。一つは、組成変換直後に続けてホモ成長を行う。もう一つは組成変換終了後、一度成長層を取りだし、フォトリソグラフィ技術によって組成変換層にパターンを作ってから窒化膜上に横方向成長を行う。以下にそれらの実験手順を示す。

7.2.1 組成変換後の連続的な徐冷による成長

図7.1にこの成長を行うための温度プログラムを示す。第5章で説明したように850°Cで3時間の組成変換を行った後、

0.1°C/minという遅い徐冷速度で1時間の成長を行った。溶液組成は仕込み組成 $x_1=0.7$ の溶液を用い、組成変換終了後、ポートをスライドさせないでそのままホモ成長を行った。

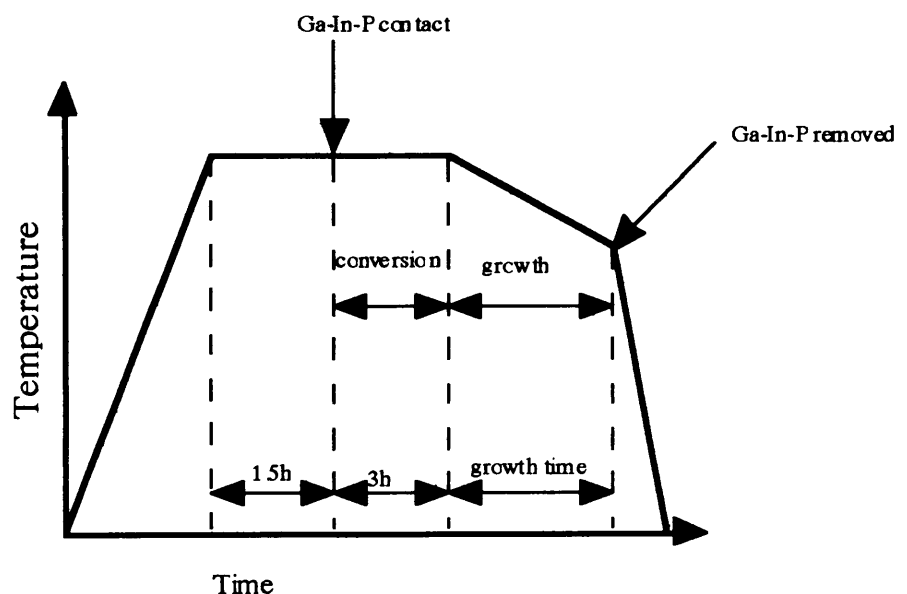


図7.1 組成変換とホモ成長を組み合わせるGaInP混晶層の成長の場合の温度プログラム

7.2.2 パターン付変換層を用いた成長

変換層にパターンを作るために、図7.2に示すような工程に従ってパターンを作成した。

(1)組成変換を行った試料を研磨し、急冷層を取り除く。

(2)プラズマCVDにて変換層表面全体にシリコン窒化膜 (SiN_x) を堆積させる (表7.1)。

(3)フォトリソグラフィによって窒化膜上にパターンを形成する。

(4)Reactive Ion Etching (RIE) 装置で窒化膜をエッチングする (表7.2)。

(5) $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2 : 1$ のエッチング液 (KKI121) [7]にて変換層をエッチングする。

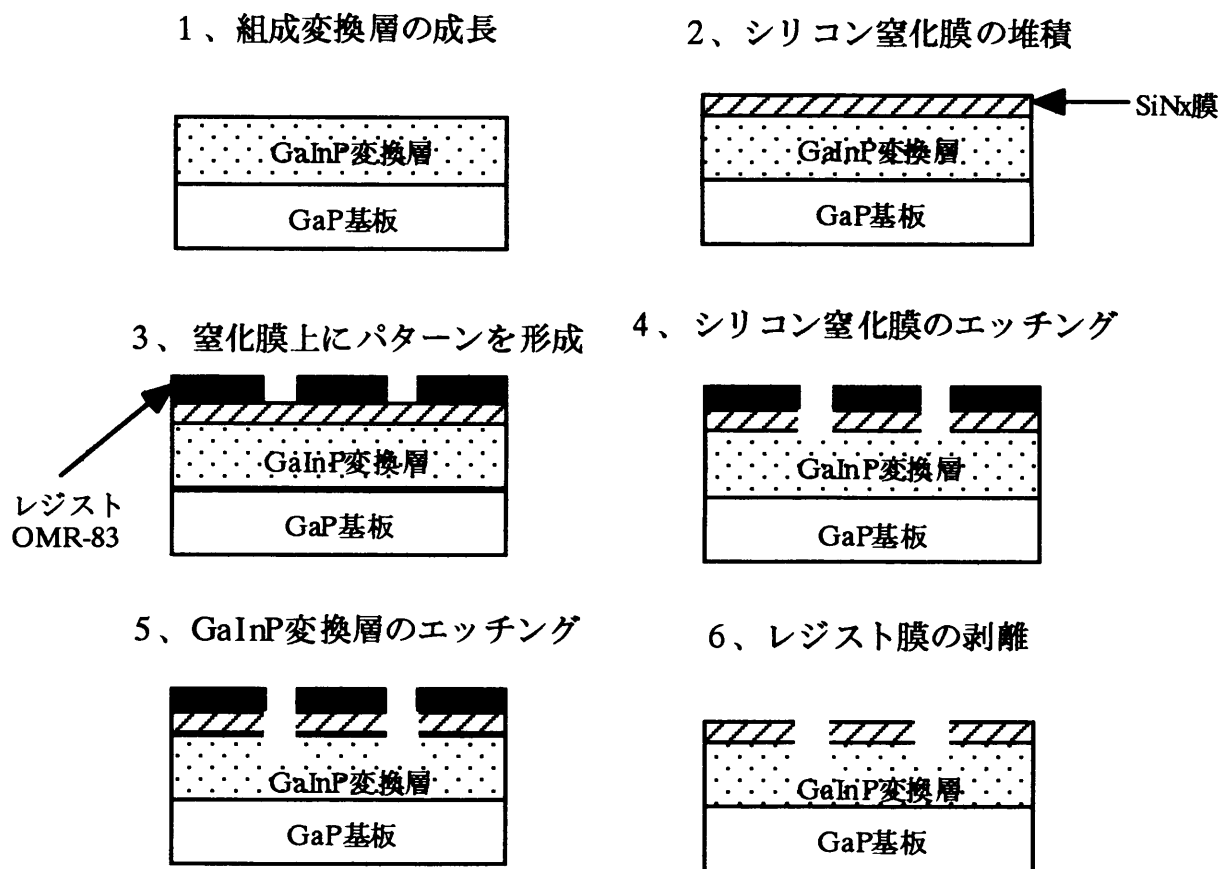


図7.2 パターン付き変換層の作成手順

表7.1 プラズマCVD法によるシリコン窒化膜の堆積条件

SiH ₄ (3% inAr)	15cc/min
N ₂	100cc/min
RF power	100W
圧力	70Pa
基板温度	200°C
堆積時間	15分間

表7.2 反応性イオンエッチングによるシリコン窒化膜のエッチング条件

CF ₄	20cc/min
O ₂	2cc/min
RF power	100W
圧力	6.65Pa
エッチング時間	2分間

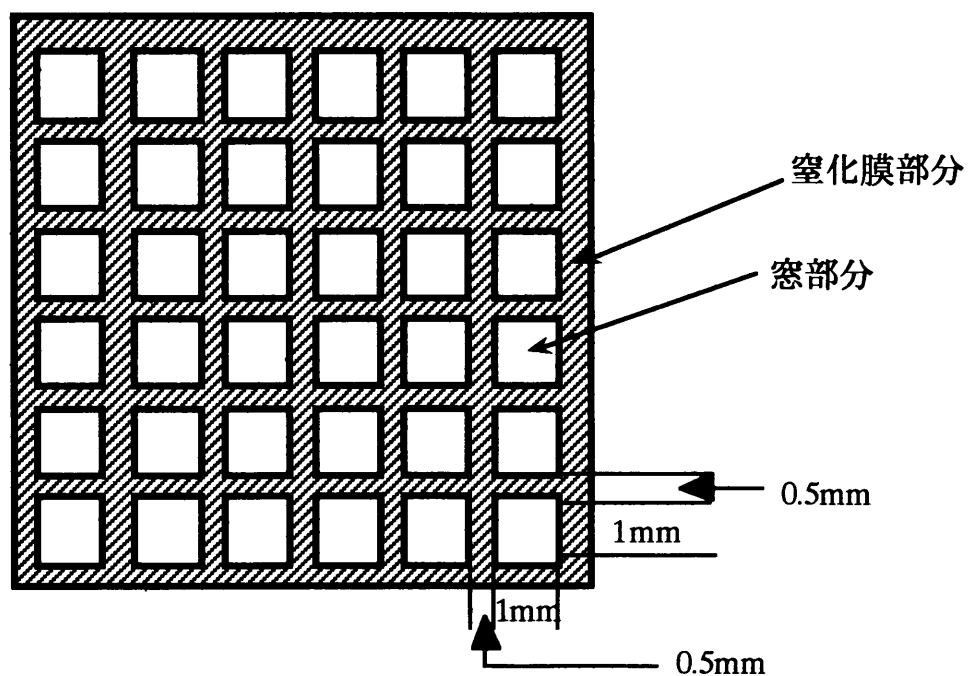


図7.3 パターン概略図

パターンは図7.3に示すパターンを用いた。また、レジストにはネガ型レジストOMR-83（東京応化）を用いた。

7.2.1の場合と異なり、一度変換層を取り出してから成長を行うので、組成変換の条件と無関係に成長条件を選ぶことができる。そこで、図7.4に示す考え方[8]で成長を行うことにした。図7.4にはGa-In-P系の三元系状態図の概略を示す。例えば $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ 混晶を得る場合について考える。固相線上のある点での平衡温度は等温液相線と重ね合わせることで知ることができる。Ga-In-P三元溶液の場合、自由度 $f=2$ であるから、ある温度に平衡する溶液組成は一義的には決まらない。故に、自由度の一つを温度に割り振ると、残る一つを何らかの方法で維持しなければならない。例えば、溶質を供給せずに混晶を成長させると成長に伴って溶液組成が変化し、同時に溶液の飽和温度も変化してしまう。成長温度を飽和温度に合わせて変えながらこのまま成長を続けたとしても均一組成の混晶は得られない。

そこで、成長温度を固定し、成長結晶組成と同一組成の原料の供給を行えば、固相が析出して溶液組成が変化しようとしても、その温度での平衡組成を保とうとし、溶液組成を一定にすることができるため、

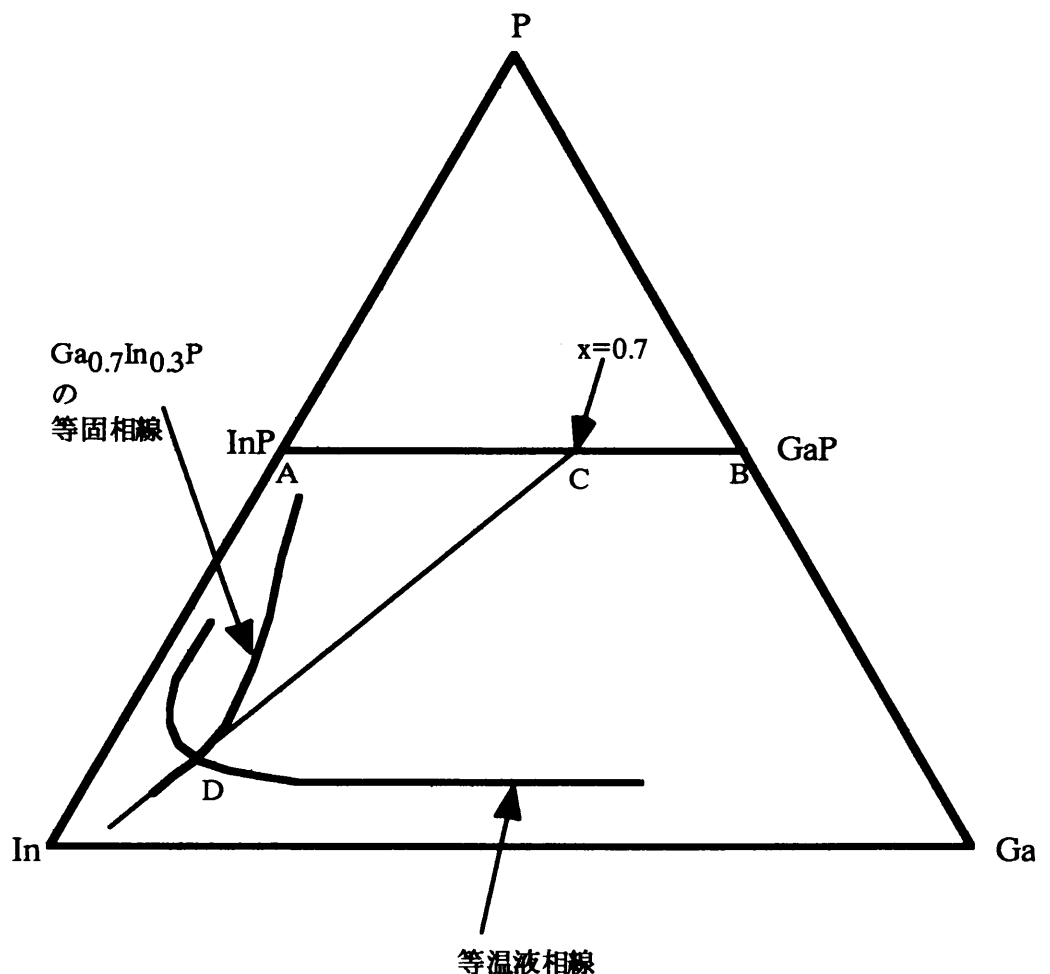


図7.4 ホモ成長の際の温度の選び方を考えるための相図

原理的に均一組成の混晶を成長させることが可能である。このように、自由度が2であっても成長温度を固定し、成長結晶組成と同一組成の原料を供給することで成長溶液の各成分比率を自動的に決定すれば、成長混晶組成が一義的に決定できる。

しかしながら、図3.4の相図から明らかのように、固相線の間隔が狭いため、成長温度の微小変動による溶液組成の僅かな変化が析出する固相組成に大きな影響を与えるため混晶の組成制御が難しい。そこで、この問題を解決するために、固相線の性質に注目した。

図の三角形の midpoint と midpoint を結ぶ線ABはGaInPの擬二元系を表す。この線分AB上で $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ となる点Cを取り、そこから $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}$ の等固相線に向かって接線を引く。この接点Dの近傍で成長を行えば温度変化に対する組成変動を最小限にして成長を行うことができる。実験では750°Cから成長を行った。

7.3節 組成変換後の一回徐冷による成長

7.3.1 実験結果

図7.5に850°Cで3時間の組成変換を行った後、0.1°C/minで60分間の成長を行ったときのGaInP混晶層の断面の光学顕微鏡写真を示す。この試料はInP層の厚さを約25 μm 、仕込み組成は $x_1=0.7$ で組成変換を行った後、そのままの状態ですべて徐冷を行い成長したものである。写真には2層の成長層が見えるが、下側の層が組成変換およびその後のホモ成長で得られたGaInP混晶層で、上側

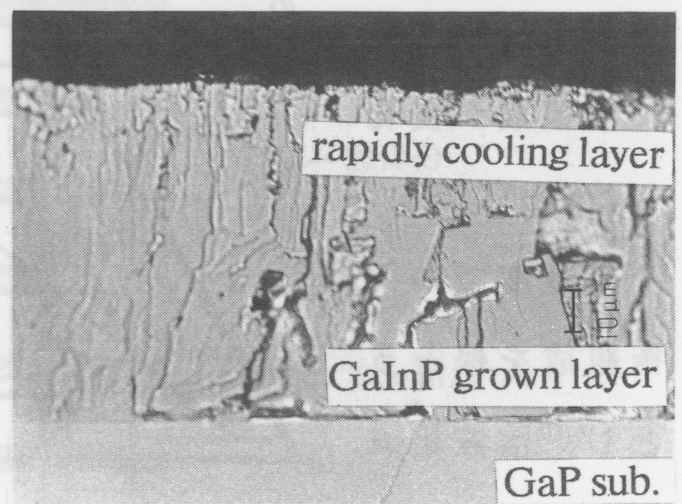


図7.5 組成変換後の1回徐冷によるGaInP成長層断面写真

の層が成長終了後の急冷中に残ってしまった溶液によって成長した急冷層である。GaInP混晶層とGaP基板との界面はほとんど平坦で、組成変換前の界面とほとんど変化がなかった。

7.3.2 X線、EPMAによる評価

図7.6にGaInP混晶層のX線回折曲線を示す。GaP基板333回折のピークの他にGaInP333回折のピークと急冷層によるピークが得られた。このGaInP333回折の $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ の分離がはっきりと見られなかった。これは徐冷による組成の変動が影響しているものと考えられる。これらのピーク位置から求めた混晶組成は $Ga_{0.66}In_{0.34}P$ 混晶であった。

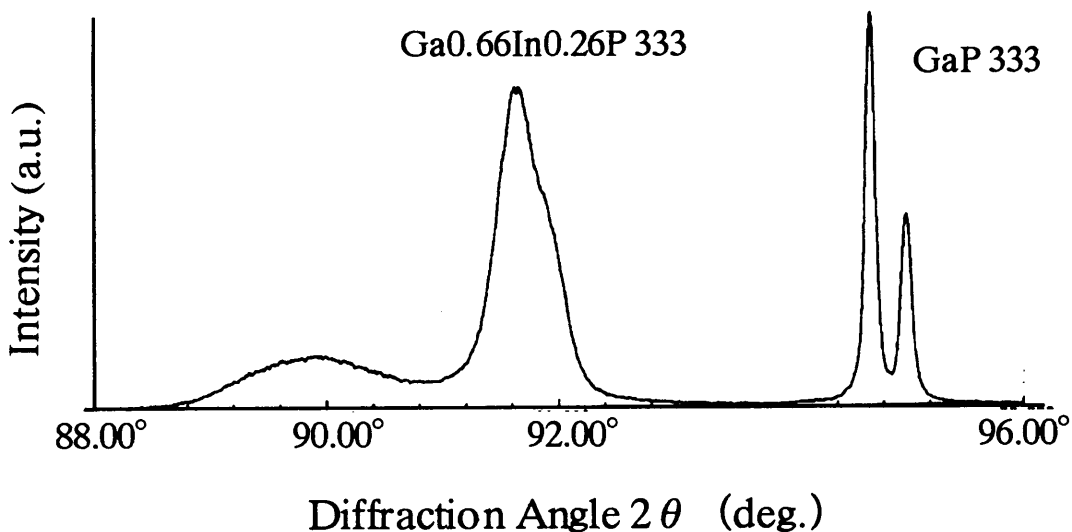


図7.6 X線回折結果

図7.7にEPMAによる定量分析結果を示す。ホモ成長層のうち変換層に近い側の組成は変換層の組成とほぼ同じであったが、急冷層側に近づくにつれて組成がInP寄りにずれている。これは温度幅が $6^{\circ}C$ と非常に小さいが、徐冷によって組成変動が起きているためにこのような結果が得られたものと考えられる。

7.3.3 PLによる測定結果

図7.8にPL測定結果を示す。585nm付近でピークを検出した。これはGa_{0.66}In_{0.34}P混晶のバンド間発光である。第5章で述べたように組成変換のみではこの波長領域での発光は得られなかったことを考慮すると、ホモ成長によって組成変換層よりも若干は結晶性の良好な成長層が得られたものと考えられる。

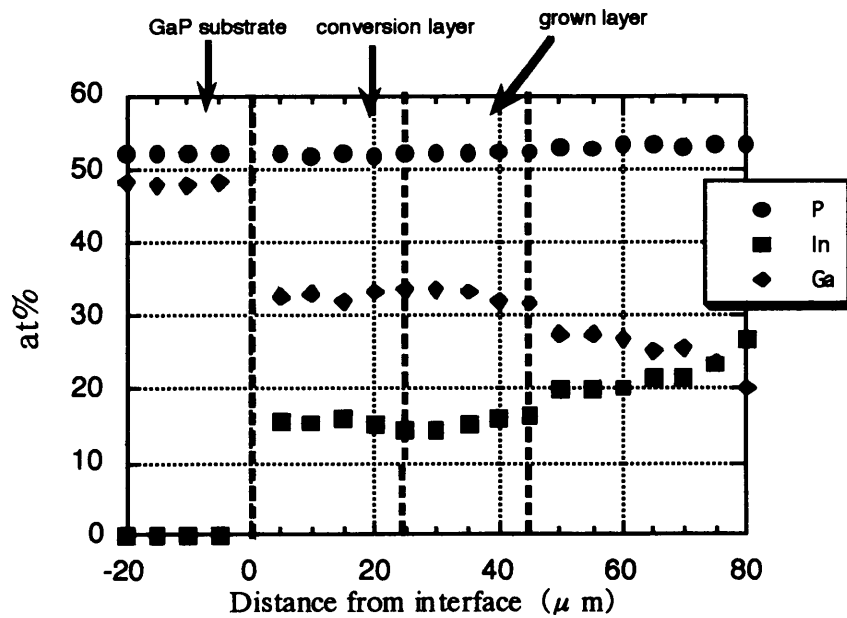


図7.7 EPMA定量分析結果

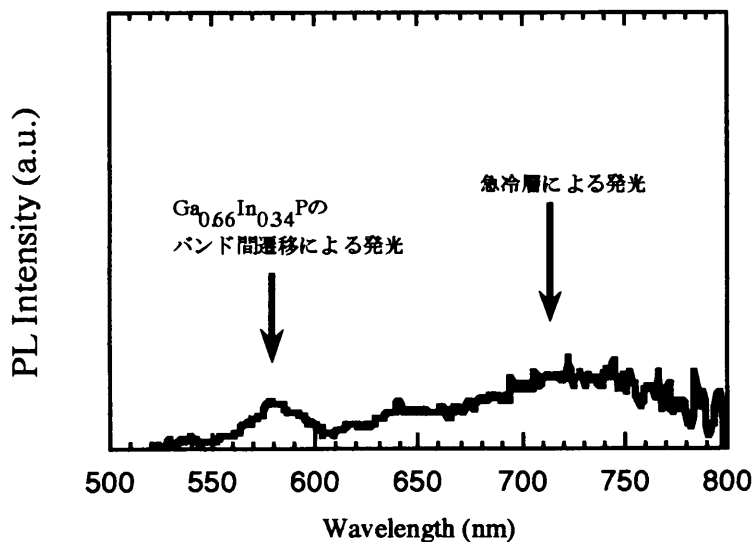


図7.8 PL測定結果

7.4節 パターン付き変換層上への成長

7.4.1 実験結果

図7.9に750°Cから0.1°C/minで60分 (a) と3時間 (b) の成長を行ったときの成長層の断面の光学顕微鏡写真を示す。3時間の成長を行った試料は窒化膜をすべて覆い、良好な成長層が得られているのに対し、60分では(A)の部分のように、溝を埋めることができたものの、(B)の部分のように、窒化膜がついている部分では窒化膜を完全に覆うことができなかった。また、成長時間が同じ3時間でも温度を下げた650°Cで成長を行うと、窒化膜を覆うことができなかった。これは650°Cではミシビリティギャップの影響で混晶が安定に成長しないからである。このように、窒化膜上に横方向成長を行うには成長温度がミシビリティギャップを越えるだけでなく、ゆっくりとした徐冷速度で、比較的長い時間成長を行うことが必要である。

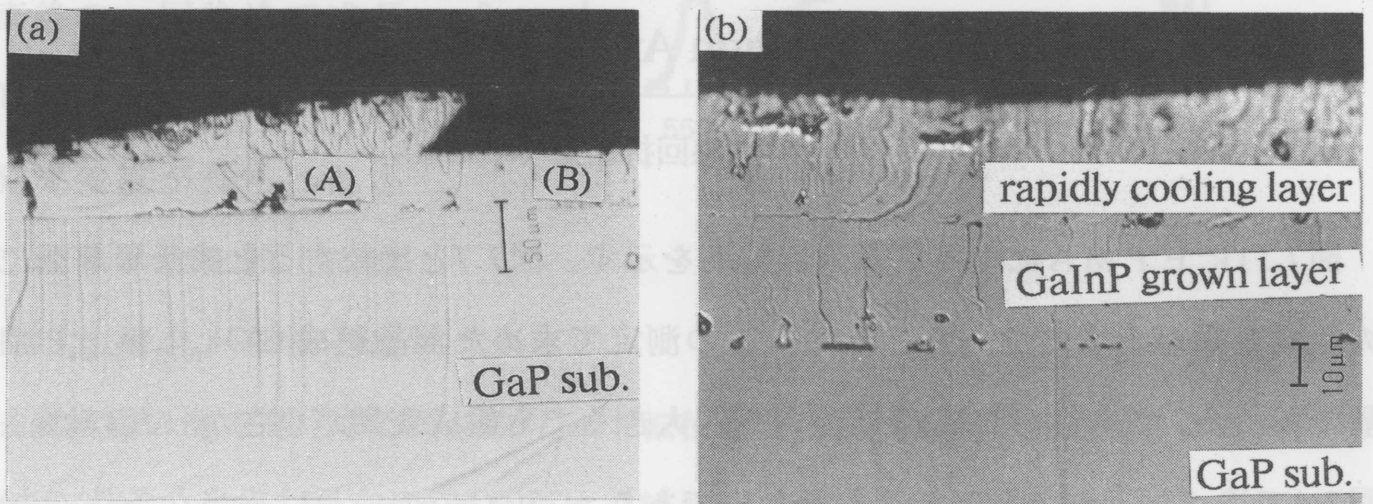


図7.9 パターン付き変換層でホモ成長を行ったときの断面写真 (a)60分、(b)3時間

7.4.2 X線、EPMAによる評価

図7.10に750°Cで3時間の成長を行ったときのGaInP混晶層のX線回折曲線を示す。GaP基板333回折のピークの外にGaInP333回折のピークと急冷層によるピークが得られた。このGaInP333回折の $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ の分離は図7.6の場合と比較するとややはっきりと見られた。これは徐冷による組成の変動が影響が小さくなり、結晶性もやや改善されたためと考えられる。これらのピーク位置から求めた混晶組成は $Ga_{0.72}In_{0.28}P$ 混晶であった。

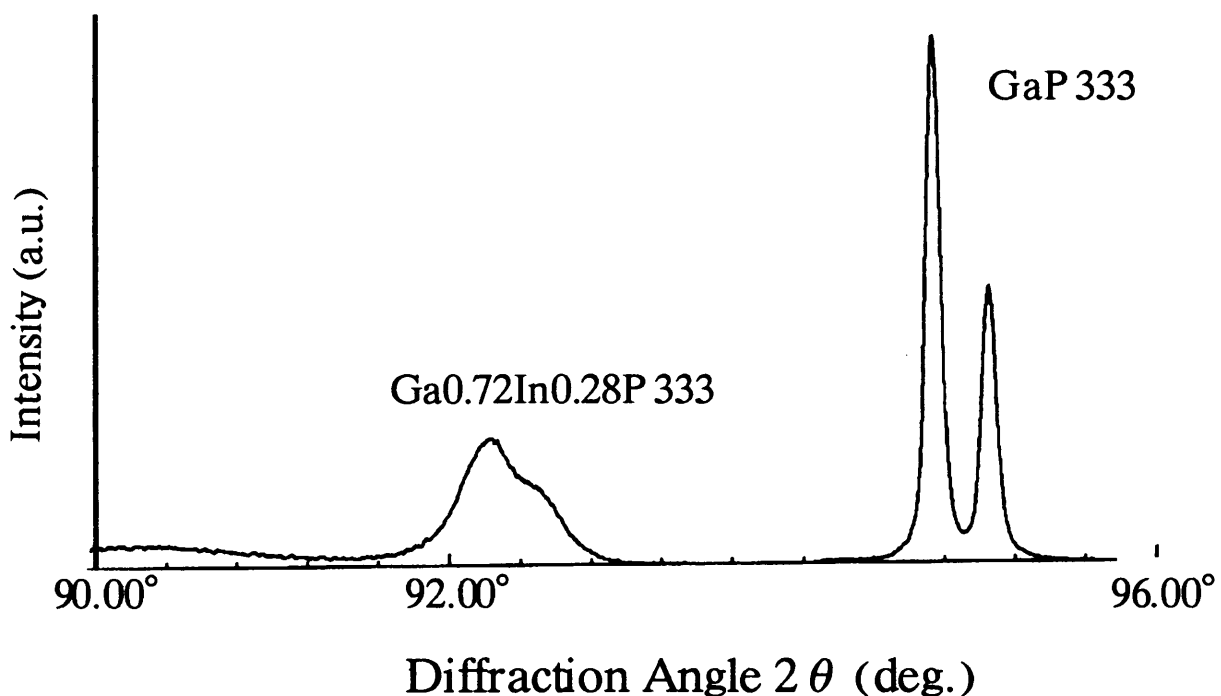


図7.10 X線回折結果

図7.11にEPMAによる定量分析結果を示す。図7.7と比較すると成長層部分の組成変動が小さくなった。そしてこの測定で求めた混晶組成も $Ga_{0.72}In_{0.28}P$ 混晶であった。このように徐冷幅が18°Cと大きくても組成変動が小さかったのは、図7.4で述べたような温度を選んだためであり、750°Cでの成長は妥当な条件である。

7.4.3 PLによる測定結果

図7.12にGa_{0.72}In_{0.28}P混晶のPL測定結果を示す。555nmでの緑色発光を得ることができた。組成変換のみの場合と比較しても明らかなように、この波長領域も組成変換のみでは得ることができない波長であるため、ホモ成長によって組成変換層よりは良好な成長層を得ることができたと考えられる。さらに図7.8と比較しても明らかなように、組成変換した直後の一回徐冷で成長した場合よりも、強い発光強度が得られた。

これは、窒化膜上に成長した場合、基板と組

成変換層の間で発生するミスフィット転位を窒化膜の部分で抑制できるため、変換層全面にホモ成長させる場合に比べ結晶性が改善されたと考えられる。

7.5節 まとめ

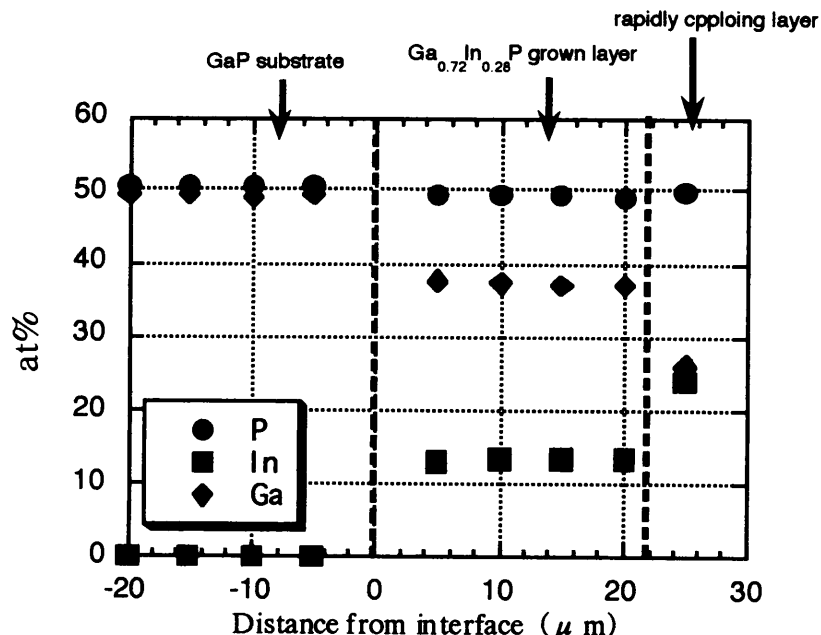


図7.11 EPMA定量分析結果

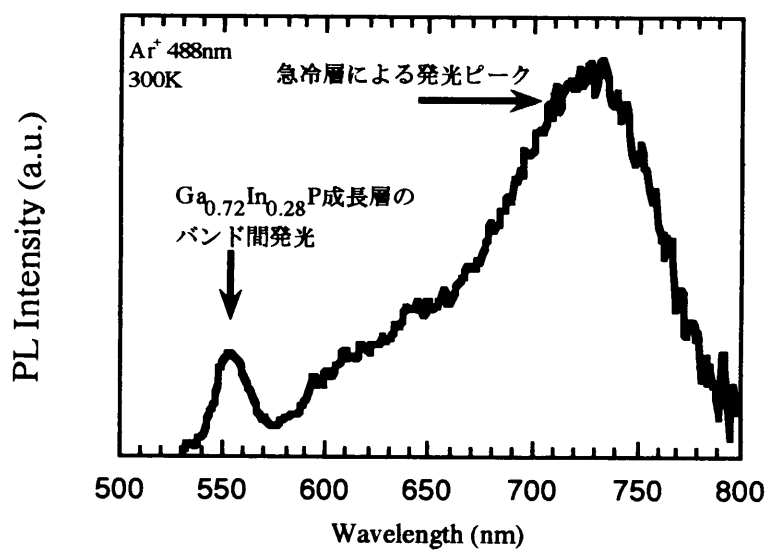


図7.12 PL測定結果

組成変換層を種子結晶にして同じ組成のGaInP混晶のホモ成長を行った。その結果、組成変換層よりは結晶性がやや改善した混晶層を得ることができた。このことは、組成変換層がホモ成長用の基板として用いることができることを示している。また、GaInP三元相図を見直すことにより、徐冷を行っても組成変動を最小限に抑えながら成長させることができた。さらに、変換層にパターンを作り窒化膜上に横方向成長させることで、より結晶性のよい成長層を得ることができた。

今後は、これらの実験事実を踏まえ、ホモ成長を行うのに適したパターン選びを含めた成長条件の確立を行って行く必要がある。また、yo-yo法等を組み合わせることで、デバイスに使用できるのに十分な結晶性を有した混晶層を得ることができるものと考えられる。

参考文献

- [1] T. Sukegawa, M. Izawa, H. Katsuno, A. Tanaka and M. Kimura : Growth of GeSi thick alloy layer by yo-yo solute feeding method, ICCG-9 Proceedings, J. Cryst. Growth 99 (1990) 274
- [2] S. Watabe, K. Tadatomo, T. Sukegawa and A. Tanaka : Growth of GaInP thick layers by the modified yo-yo solute feeding method, J. Cryst. Growth 128 (1993) 479
- [3] S. Watabe, K. Tadatomo, T. Sukegawa and A. Tanaka : The effect of indium-bismuth solvent on the composition of InGaP grown by the yo-yo solute feeding method, J. Cryst. Growth 137 (1994) 245
- [4] 助川徳三、田中昭 : 蒸気圧制御温度差法による定組成 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ の液相成長、半導体研究12 (工業調査会、1976、3) 339
- [5] K. Nakajima, T. Kusunoki and C. Takenaka : Growth of ternary $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ bulk crystals with a uniform composition through supply of GaAs, J. Cryst. Growth 113 (1991) 485
- [6] Y. Hayakawa, S. Iida, T. Sakurai, H. Yanagida, M. Kikuzawa, T. Koyama and M. Kumagawa : Epitaxial lateral overgrowth of InGaAs on patterned GaAs substrates by liquid phase epitaxy, J. Cryst. Growth 169 (1996) 613
- [7] T. Kambayash, C. Kitahara and K. Iga : Chemical Etching of InP and GaInAsP for fabricating laser diodes and integrated optical circuits, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 79
- [8] 米山剛 : 三元溶液からの均一組成GaInSbバルク混晶の引き上げ成長の研究、静岡大学修士論文 (1997)

第8章 結論及び今後の課題

化合物混晶半導体はその組成比を変えることで、任意のバンドギャップエネルギーが得られる半導体材料である。この特徴を最大限に活かしたデバイスを作成するために、LPE法による格子不整合条件下で混晶ヘテロエピタキシー技術の開発を目指し本研究を行った。従来のLPE成長技術である徐冷法及び過冷却法によって混晶の成長を行うと、析出組成に自由度があるため格子不整合が1%を越えた混晶の層状成長が困難である[1, 2]。任意組成のGaInPおよびGaInAs混晶の成長に対して、GaP基板上にGaAsP混晶を成長させるために開発した組成変換法[3, 4]という新しいLPE成長技術を適用した[5, 6]。これらの系での組成変換法の確立のためにInPおよびInAsの成長条件と変換条件の確立、組成変換機構の解明、組成変換後のホモ成長について研究を行い、組成変換法が格子不整合の大きな混晶LPE成長技術として利用できることを明らかにした。本論文で明らかになったことは各章ごとに次のように要約できる。

第1章では現在の半導体デバイスを取り巻く状況と、格子不整合系混晶ヘテロ接合デバイスの開発の研究開発や歴史的背景について述べ、本研究を行うに至った経緯及び本研究の意義を明らかにした。

第2章ではGaP (GaAs) 基板上に成長したInP (InAs) 層をGa-In-P (Ga-In-As) 飽和溶液と接触させることで、基板面方位を保ったままInP (InAs) 層中にGaを取り込み、GaInP (GaInAs) 混晶に変換し、GaP (GaAs) 基板上にGaInP (GaInAs) 混晶を成長するという組成変換法の概要及び開発の経緯について述べると共に組成変換法によって成長が行えるIII-V族化合物混晶系について各結晶材料のもつ融点を基に推察した。また、組成変換を行うに当たって、本研究で解決すべき課題を示した。

第3章では実験に用いた装置、スライドボートなどの成長系、成長用基板と材

料、使用した溶液組成の決定法、実験手順、評価装置および評価方法について述べた。

第4章では組成変換に用いるInP (InAs) 層の均一な成長層を得るための成長条件と回転双晶を抑えるための成長条件について、特に基板と溶液を接触させる温度に着目して実験を行い、次の結果を得た。

(1) GaP基板上に格子不整が7.5%もあるInP層の層状成長を行う場合、700℃以下で成長を行うと、島状成長になり、結晶性も悪い。逆に750℃以上で成長を行うことにより良好な層状成長を得ることができた[7]。

(2) (111) 基板に発生しやすい回転双晶は基板と溶液を接触させる温度を高くすることで発生を抑制できる。

(3) GaP基板上のInP層と同様に、GaAs基板上へのInAs層の成長においても同様な結果が得られ、700~750℃の高い温度から成長を始めると、良好な成長層が得られ、回転双晶も抑制できる。

第5章では組成変換法によるGaP (GaAs) 基板上にGaInP (GaInAs) 混晶の成長実験を行い、変換温度、変換時間、InP (InAs) 層の膜厚などの組成変換条件の検討と組成制御について考察し、次の結果を得た。

(1) III-III-V族混晶であるGaInPおよびGaInAs混晶にも組成変換が適用可能である[5, 6]。

(2) 全組成範囲で組成変換を行うための温度として、ミシビリティギャップが生じる温度をよりも高くすることが必要である[8]。

(3) 組成変換を完全に行うために、最低30分の時間が必要である[9]。

(4) 組成変換を行うためには25 μ m以下の薄いInP (InAs) 層が必要である[9]。

(5) (2) ~ (4) の条件を考慮して組成変換を行うと、混晶組成は相図上の仕込み組成で制御できる[9]。

第6章では組成変換機構の解明を目的として、Solid-Liquid Diffusion Model

によって計算機シミュレーションを行い[5]、次の結論を得た。

- (1) InP層中をGaが高速で拡散する。
- (2) 30分で組成変換は完了する。これは実験結果と一致する。
- (3) 溶液を接触後、溶液と基板の非平衡のためInP層が溶解し、混晶組成が仕込み組成より若干InP寄りにずれた混晶が得られる。シミュレーションおよび実験で得られた混晶組成はほぼ一致した。第5章で示したように、混晶組成は溶液の仕込み組成で制御できる。
- (4) InP層の厚さを変えた場合、InP層の厚さが厚くなるほど混晶組成が大きくInP寄りにずれた。これも実験結果と同様な傾向が得られた。

このように、大筋で解析結果が実験結果とよく一致した結果を得た。これにより計算モデルの妥当性を示した。

第7章では組成変換層を種子結晶としたGaInP混晶のホモエピタキシャル成長を行い、次の結果を得た。

- (1) 組成変換層上に同じ組成の混晶のホモ成長を行うことで、組成変換層よりは結晶性が良好なGaInP混晶層を得ることができた。
- (2) 組成変換層にパターンを作って成長を行うと、パターンがない場合より良好な成長層が得られた。
- (3) 基板と溶液を接触させる温度を検討することで、徐冷による組成変動を抑制することができた。

このように、組成変換層が混晶のホモエピタキシャル成長用の基板として用いることができることを明らかにした。

以上述べたように、本研究により、任意組成のIII-III-V族混晶を成長できる液相ヘテロエピタキシー技術が開発され、混晶基板の成長技術確立に向けての展望が開けると共に新しいLPE成長技術である組成変換法の基礎的な知見が得られた。本研究で得られた結果に基づいて種々の組み合わせの混晶ヘテロエピタキシーが

可能となる。さらに、本研究で得られた知見は新機能デバイスの開発に大きく寄与できると期待される。

最後に、本研究によって開発された組成変換法を用いて実用レベルの高品質な混晶層を得るために必要な今後の課題を以下にまとめる。

本研究ではV族元素の蒸気圧を加えないで組成変換を行った。蒸気圧制御を行いつつ組成変換をすることで、GaやInの拡散を制御しながら組成変換ができると考えられる。さらに、第7章で組成変換層を用いたホモ成長が可能であることを示したので、yo-yo-溶質供給法を組み合わせることで高品質で低転位の厚膜混晶が得られるものと考えられる。さらにドーピング条件を確立して伝導型や電気的特性が制御できれば、新機能デバイスの開発も容易になると考えられる。

参考文献

- [1] 鶴殿治彦 : GaP基板上への格子不整合GaP系混晶のLPE成長、静岡大学修士論文 (1993)
- [2] 鶴殿治彦 : GaAsPを主体とした格子不整合系混晶の液相へテロエピタキシーに関する研究、静岡大学博士論文 (1996)
- [3] T. Sukegawa, H. Udono, M. Kimura, H. Katsuno and A. Tanaka : Conversion from GaAs to GaAsP by annealing a GaAs layer, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1164
- [4] H. Udono, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa : Conversion of GaAs layer grown on GaP substrate to GaAsP in LPE system, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Suppl. 32-3 735
- [5] A. Motogaito, M. Kimura, S. Dost, H. Katsuno, A. Tanaka and T. Sukegawa : Growth of alloy GaInP crystals by compositional conversion of InP layers on GaP substrates in an LPE system, J. Cryst. Growth 182 (1997) 275
- [6] 元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、田中昭、助川徳三 : LPE InAs on GaAsのGaInAsへの変換 (II)、第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊 (1997) 327
- [7] 元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三 : GaP基板上へのInP液相成長 (III)、第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊 (1996) 341
- [8] 水野正宣 : InAs on GaAsへテロ成長とGaInAsへの変換に関する研究、静岡大学修士論文 (1997)
- [9] 元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、田中昭、助川徳三 : LPE InP on GaPのGaInPへの変換 (III)、第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊 (1997) 327

謝辞

本研究を行うにあたり終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜るとともに、本論文の提出にあたって種々の御高配を賜った静岡大学電子工学研究所・助川徳三教授に心からの感謝の意を表します。先生には、研究の心構えから結果に対する考察の進め方に至るまで、終始丁寧な御教授を頂きました。時として本研究の本質を見失いがちであった私に対しまして、先生の適切な御助言は常に研究の指針を明確にして下さいました。今日、このような意義ある成果が得られましたのは、ひとえに先生の御指導の賜物であります。さらに、同研究所・田中 昭助教授には実験技術から実験に対する細かい心配りについて懇切に御教授して頂きました。ここに深く感謝いたします。

また、本論文をまとめるにあたり、数多くの御助言と御指導を賜った静岡大学工学部電気電子工学科・柴原 弘教授、静岡大学電子工学研究所・熊川征司教授、静岡大学工学部電気電子工学科・福家俊郎教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、有益な御助言及び御検討を頂いた静岡大学電子工学研究所・木村雅和助手、ならびに実験技術やEPMA測定など主に技術的側面から多大なる御協力を頂いた同研究所・勝野廣宣文部技官に深く感謝するとともに、両氏の御力添えがなければこのような成果が得られなかったことを付記します。

また、投稿論文を提出するにあたり御協力を頂いたヴィクトリア大学機械工学科・Sadik Dost教授、本研究に着手した当初より丁寧に御指導頂いた工学博士・鶴殿治彦氏（現茨城大学工学部助手）、成長実験および結晶評価の一部を担当して頂いた静岡大学大学院工学研究科修了生・水野正宣氏（現㈱小糸製作所）、卒業研究生・中村紀元氏に深く感謝いたします。

さらに、快適な研究環境を提供して下さいました静岡大学電子工学研究所の皆様、ならびに有益な御討論と御協力をくださった同研究所・光デバイス分野の皆様にご心から感謝いたします。

最後に、健康を授け、常に温かく見守ってくれた父に感謝いたします。

研究業績目録

A. 論文

Haruhiko Udono, Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Growth of GaAsP on GaP by compositional conversion" Proceedings of International Symposium on Surfaces and Thin Films of Electronic Materials, Bulltein of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University 30 3 pp.81-84 (1996.7)

Haruhiko Udono, Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Suppression of twins in GaAs layers grown on a GaP(111)B substrate by liquid phase epitaxy" : J. Cryst. Growth 169 1 pp.181-184 (1996.11)

Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Sadik Dost, Hironobu Katsuno, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Growth of alloy GaInP crystals by compositional conversion of InP layers grown on GaP substrates in an LPE system" : J. Cryst. Growth 182 3/4 pp.275-280 (1997.12)

元垣内敦司、木村雅和、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：”組成変換法によるGaInPおよびGaInAs混晶の成長” 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第19号 (印刷中)

B. 研究会報告

鶴殿治彦、元垣内敦司、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：”LPE GaAs on GaPのGaAsPへの変換 (II)” 電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED94-25, CPM94-26, 電子情報通信学会技術研究報告 94 47 pp.63-68 (1994.5)

Haruhiko Udono, Atsushi Motogaito, Hironobu Katsuno, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Compositional conversion of GaAs layers on a GaP substrate to GaAs_yP_{1-y} alloy layers" 13th Symposium on Alloy Semiconductor Physics and Electronics C-5, Symposium Record pp.67-68 (1994.7)

元垣内敦司、鶴殿治彦、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：”InPおよびGaInP混晶のGaP基板上へのLPE成長” 電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED95-28, CPM95-10, 電子情報通信学会技術研究報告 95 38 pp.19-24 (1995.5)

Haruhiko Udono, Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Twins in a GaAs layer grown on a GaP(111)B substrate by liquid phase

epitaxy" 14th Electronic Materials Symposium E-9, Advance Program pp.127-128 (1995.7)

Haruhiko Uono, Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Growth of GaAsP on GaP by compositional conversion" International Symposium on Surface and Thin Films of Electronic Materials E-21, Program and Abstracts (1995.10)

元垣内敦司、木村雅和、勝野廣宣、田中昭、助川徳三 : ” 組成変換法によるGaInP混晶のGaP基板上へのLPE成長と数値解析” 電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED97-34, CPM97-22, 電子情報通信学会技術研究報告 97 59 pp.53-58 (1997.5)

Atsushi Motogaito, Masakazu Kimura, Hironobu Katsuno, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : "Compositional conversion of InP layers on GaP substrates to $Ga_xIn_{1-x}P$ alloy layers" 16th Electronic Materials Symposium E-21 , Record of the 16th Electronic Materials Symposium pp.115-116 (1997.7)

C. 学会発表

勝野廣宣、元垣内敦司、鶴殿治彦、木村雅和、田中昭、助川徳三 : ” LPE InP on GaP のGaInPへの変換” 第54回応用物理学会学術講演会 27a-SZS-34, 講演予稿集第1分冊 p.197 (1993.9)

鶴殿治彦、元垣内敦司、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三 : ” LPE GaAs on GaPのGaAsPへの変換 (III) ” 第41回応用物理学関係連合講演会 30p-Y-14, 講演予稿集第1分冊 p.296 (1994.3)

元垣内敦司、鶴殿治彦、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三 : ” LPE InP on GaP のGaInPへの変換 (II) ” 第41回応用物理学関係連合講演会 30p-Y-15, 講演予稿集第1分冊 p.296 (1994.3)

鶴殿治彦、元垣内敦司、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三 : ” LPE GaAs on GaPのGaAsnPへの変換 (IV) ” 第55回応用物理学会学術講演会 19a-MF-3, 講演予稿集第1分冊 p.172 (1994.9)

元垣内敦司、鶴殿治彦、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三 : ” GaP基板上へのInP液相成長 (II) ” 第42回応用物理学関係連合講演会 28a-ZH-4, 講演予稿集第1分冊 p.182 (1995.3)

鵜殿治彦、元垣内敦司、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：” GaP基板(111)B
基板上にLPE成長させたGaAs層中の双晶” 第42回応用物理学関係連合講演会
28a-ZH-5, 講演予稿集第1分冊 p.183 (1995.3)

鵜殿治彦、元垣内敦司、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：” GaP (111) 基板
上にLPE成長したGaAs層における双晶発生条件” 第26回結晶成長国内会議 9aA1, 日
本結晶成長学会誌 22 3 p.73 (1995.8)

元垣内敦司、鵜殿治彦、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：” GaP基板上への
InPおよびGaInP混晶の液相成長” 第26回結晶成長国内会議 10aA7, 日本結晶成長学
会誌 22 3 p.123 (1995.8)

鵜殿治彦、元垣内敦司、田中昭、助川徳三：” GaAs on GaP LPE成長層中の双晶”
第56回応用物理学学会学術講演会 27a-ZF-2, 講演予稿集第1分冊 p.247 (1995.8)

元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：” GaP基板上への
InP液相成長 (III) ” 第43回応用物理学関係連合講演会 29p-ZC-2, 講演予稿集第1分
冊 p.341 (1996.3)

鵜殿治彦、元垣内敦司、木村雅和、田中昭、助川徳三：” 組成変換法とyo-yo法による
GaP基板上GaAsPの厚膜成長” 第43回応用物理学関係連合講演会 29p-ZC-3, 講演予
稿集第1分冊 p.341 (1996.3)

鵜殿治彦、元垣内敦司、木村雅和、田中昭、助川徳三：” GaAs on GaP LPE成長層中
の双晶 (II) ” 第43回応用物理学関係連合講演会 29p-ZC-4, 講演予稿集第1分冊
p.342 (1996.3)

元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：” In-Bi溶媒を用いたGaP基板
上へのGaInP混晶の成長” 第57回応用物理学学会学術講演会 9p-ZE-12, 講演予稿集第
1分冊 p.249 (1996.9)

元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：” LPE InAs on GaAsの
GaInAsへの変換 (II) ” 第44回応用物理学関係連合講演会 30p-M-15, 講演予稿集第
1分冊 p.327 (1997.3)

元垣内敦司、水野正宣、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：” LPE InP on GaPのGaInPへ
の変換 (III) ” 第44回応用物理学関係連合講演会 30p-M-16, 講演予稿集第1分冊
p.327 (1997.3)

元垣内敦司、木村雅和、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：” GaP基板上へのGaInP混晶のLPE成長と計算機シミュレーション” 第28回結晶成長国内会議 24aB12, 日本結晶成長学会誌 24 2 p.151 (1997.7)

元垣内敦司、中村紀元、勝野廣宣、木村雅和、田中昭、助川徳三：” 組成変換上へのGaInP混晶層のLPE成長” 第58回応用物理学会学術講演会 3p-T-9, 講演予稿集第1分冊 p.331 (1997.10)

元垣内敦司、木村雅和、勝野廣宣、田中昭、助川徳三：” GaP基板上へのInP層のGaInPへの組成変換機構の解析” 第58回応用物理学会学術講演会 3p-T-10, 講演予稿集第1分冊 p.332 (1997.10)