

電子科学研究科館 GD

K

0002514370

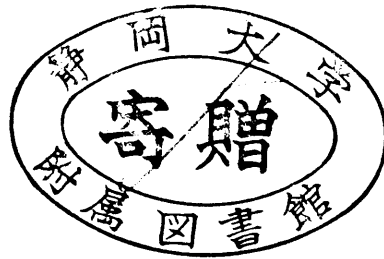
R

219

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

液相成長法による 高品質 InGaAs 横方向ブリッジ成長



2000年1月

大学院電子科学研究科
電子材料科学専攻

飯田 晋

概要

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 三元混晶半導体は、In 組成比 x を変化させることにより禁制帯幅を 1.42eV から 0.35eV まで、発光受光の波長を $0.87\mu\text{m}$ から $3.5\mu\text{m}$ まで制御できるため、中赤外光デバイスの重要な材料の一つである。しかし、現在 InGaAs 成長用基板材料として入手可能な材料は、GaAs、InP、InAs 等の二元化合物半導体に限られているため、基板と異なる格子定数をもつ良質な成長層を得る技術、つまりヘテロエピタキシャル成長技術の開発が重要な課題となっている。本研究では、溝を形成した GaAs 基板上に、液相成長法を用いて InGaAs 層をブリッジ状に横方向成長させる方法を開発した。InGaAs を溝壁面からブリッジ状にヘテロエピタキシャル成長させると、成長層が溝底面と接触しないため、転位密度の少ない良質な成長層を得ることができる。

本研究の目的は、液相成長法を用いて高品質な InGaAs ブリッジ層を成長させることである。

第 1 章は序論で、本研究の背景及び研究課題の問題点を明らかにすると共に、研究目的とその意義を述べている。第 2 章では実験装置及び実験方法と試料の評価方法について述べている。成長用基板には、 SiN_x 膜を堆積させた GaAs 基板上にフォトリソグラフィ技術を用いて円形、三角形、六角形などの形をした窓を形成した基板と、更に窓内部にウェットエッチにより溝を形成した基板を用いた。前者を溝なし基板、後者を溝付き基板と呼ぶ。

第 3 章では、GaAs(111)B 面基板上に InGaAs を成長させた結果を記述した。溝なし基板と溝付き基板上の InGaAs 成長層のモホロジー、組成分布、結晶性、光学的特性を比較すると共にブリッジ形成過程を調べた。溝の深さが $40\mu\text{m}$ 以上の場合、直径 1mm の円形の溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06, 0.1, 0.15)$ 層が、溝壁面からブリッジ状に横方向成長した。成長時間 5 分では溝の内側にジグザグ状に{111}A 面と B 面が現れ、30 分後{111}A 面から成る三角形と B 面から成る三角形が重なり合った星形が現れた。成長時間 1 時間では B 面だけからなる三角形が現れ、3 時間後、溝は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層で完全に覆われブリッジが完成した。溝の直径が $1.5\sim 0.5\text{mm}$ の溝付き基板上にブリッジ層が成長した。(111)B 成長表面の In 組成比は均一で、平坦な成長層であった。ブリッジ層は溝底面と接触せず基板の影響を受けなため、溝なし基板上への成長層と比べエッチピット密度 (EPD) は 4 桁以上小さくなり、フォトルミネッセンス (PL) 強度も強く半値幅も狭い良質な成長層であることが分かった。

第 4 章では成長用基板として GaAs(111)A 基板を用いた。溝の深さが $55\mu\text{m}$ 以上の溝付き基板(タイプ II)上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層がブリッジ成長した。しかし、溝底面からの成長層が非常に厚いため、溝の中央部分においてブリッジ層と接触した結果、基板からの貫通転位がブリッジ層へ伝搬し結晶性が劣化した。溝の底面にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板(タイプ III)上に成長させると、溝底面からの成長は完全に抑制され、溝内部において成長層は完全なブリッジを形成した。ブリッジ層中央部においても EPD は低くなり、PL 強度も強く半値幅の狭いスペクトルが得られ、結晶性が向上した。これらのことにより、溝底面からの成長を抑制し

完全なブリッジを形成すると、ブリッジ層の結晶性が向上することが分かった。 $\{111\}$ A 面と $\{111\}$ B 面の成長速度の違いは結晶学的相違による界面律速であること、横方向成長は鏡面で平坦な成長層を得るために非常に有利であることが分かった。

第5章ではブリッジ成長の形成メカニズムを調べるために、あらゆる角度から形成要因を考察し、様々な成長実験結果からメカニズムを解明した。溝底面付近において溶質供給が滞ることや、不安定な溶質密度勾配に起因する対流は、ブリッジ状の横方向成長速度に大きく影響を与えるが、ブリッジ形成の主要な原因ではなかった。InGaAs ブリッジ成長はベルグ効果によって説明でき、ブリッジ形成には (1) 横方向成長界面がシャープなエッジを持つこと、(2) 横方向成長層の縦方向の膜厚が $40\ \mu\text{m}$ 以上厚いことの二つの条件が必要であることが分かった。

第6章では三角形や六角形パターン基板上に InGaAs を成長させた。横方向成長界面のエッジが $54.7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲にある場合、InGaAs 層はブリッジ成長した。 $\{111\}$ A 面がブリッジを形成するためには、その周りに $\{111\}$ B 面が隣接していることが非常に重要であることが分かった。溝壁面の一部にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板を用いることにより、溝壁面付近の PL 強度が向上し結晶性が向上した。(100)GaAs 基板を用いた場合、成長層は $\{111\}$ 面 で囲まれたピラミッド状に成長した。溝付き基板を用いると、ピラミッド内部に空洞が現れブリッジ状に成長した。

第7章では本技術をデバイスへ応用するための基礎実験として多層膜構造を成長させた。溝付き GaAs(111)B 基板上に成長した1層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)ブリッジ成長層の上に、2層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)層がホモエピタキシャル成長できた。ブリッジ層の大部分の場所で EPD は0に近い値をり、非常に平坦で高品質な2層目の InGaAs 層を成長できた。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.55$)を成長させる場合、きれいな成長界面を得るためには、GaAs(111)A 基板が適していることが分かった。

第8章では本研究の結論を述べ、今後の展望についても考察した。

以上、本研究で開発した溝付き GaAs 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ブリッジ成長は、良質な結晶を得る有効な手段であり、デバイス応用に向けた任意の組成を持つ高品質 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長への指針を示したと言える。

目次

第1章	序論	1
1-1	本研究の背景.....	1
1-2	本研究の目的.....	6
1-3	本論文の構成.....	6
	参考文献.....	7
第2章	成長実験方法及び試料評価方法	14
2-1	実験装置.....	14
-1	電気炉.....	14
-2	成長用スライドポートと温度プロファイル.....	15
2-2	成長基板及び溶液の準備.....	17
-1	成長基板の成形.....	17
-2	パターン基板の作製手順.....	17
2-3	原料の準備.....	19
-1	溶液飽和用原料.....	19
-2	溶液の仕込み組成比の決定.....	19
2-4	成長結晶の評価方法.....	20
	参考文献.....	21
第3章	GaAs (111)B 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	22
3-1	基板形状.....	22
3-2	溝なし基板上への成長.....	22
3-3	溝付き基板上への成長.....	27
-1	成長時間を変化させた実験.....	27
-2	溝の深さを変化させた実験.....	31
-3	溝の直径を変化させた実験.....	31
-4	In 組成を変化させた実験.....	31
3-4	結晶性評価.....	35

- 1	EPMA 測定	35
- 2	エッチピット密度測定	41
- 3	フォトルミネッセンス測定	42
3 - 5	まとめ	49
	参考文献	50
第 4 章	GaAs (111)A 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	51
4 - 1	基板形状	51
4 - 2	溝なし基板 (タイプ I) 上への成長と結晶性評価	52
4 - 3	溝付き基板 (タイプ II) 上への成長と結晶性評価	55
4 - 4	溝付き基板 (タイプ III) 上への成長と結晶性評価	59
4 - 5	まとめ	61
	参考文献	62
第 5 章	ブリッジ成長層の形成メカニズムの検討	63
5 - 1	ブリッジ形成に影響を及ぼす要因	63
5 - 2	基板形状とポート模式図	65
5 - 3	SiN_x 膜なし溝付き基板上への成長	66
5 - 4	溶液上下に配置した基板上への成長	66
5 - 5	ラインシード基板上への成長	73
5 - 6	ブリッジ成長層の形成メカニズム	77
5 - 7	まとめ	77
	参考文献	78
第 6 章	様々なパターン基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	79
6 - 1	多角形パターン基板上への成長	79
- 1	基板形状	79
- 2	溝付き三角パターン基板上への成長	80
- 3	溝付き六角パターン基板上への成長	87
6 - 2	溝壁面上へ SiN_x 膜を堆積させた基板上への成長	88
- 1	パターン形状と成長モホロジー	88

- 2	フォトルミネッセンス測定	91
6 - 3	GaAs(100)基板上への成長	94
6 - 4	まとめ	98
	参考文献	98
第 7 章	多層膜成長	99
7 - 1	デバイス構造	99
7 - 2	ボート構造	99
7 - 3	GaAs 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 2 層成長	101
- 1	溝なし基板上への 2 層成長	101
- 2	溝付き基板上への 2 層成長	104
7 - 4	InGaP 3 層目成長	106
- 1	GaAs(111)B 基板上への 3 層目成長	106
- 2	GaAs(111)A 基板上への 3 層目成長	106
7 - 5	まとめ	110
	参考文献	111
第 8 章	結 論	113
8 - 1	GaAs (111)B 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	113
8 - 2	GaAs (111)A 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	113
8 - 3	ブリッジ成長層の形成メカニズムの検討	113
8 - 4	様々なパターン基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長	113
8 - 5	多層膜成長	114
8 - 6	今後の展望	114
	参考文献	116
	謝 辞	120
	研究業績	122

第1章 序論

1-1 本研究の背景

半導体結晶は電子工学の種々の分野、特に電子デバイス、集積回路、あるいは光デバイスなどの分野において不可欠な材料である。現在、Si 等の元素半導体や GaAs、InP 等の化合物半導体は広い分野で活用されており、これらの結晶成長技術はかなり精力的に研究され、飛躍的に進展している。しかし、図 1-1 に示す元素半導体とⅢ-V族及びⅡ-VI族二元化合物半導体の格子定数とバンドギャップの関係から明らかなように、これらの材料の格子定数や禁制帯幅は一義的に定まっているため、より広い波長範囲で動作するデバイス作成には、三元素またはそれ以上の多元素からなる混晶半導体の結晶成長技術の開発が重要である。混晶半導体材料は結晶を構成する元素の組成比を変化させることにより、格子定数や禁制帯幅のみならず、電子の有効質量などの物性値を連続的に変えることができる。本研究に用いた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 三元混晶半導体は、In 組成比 x を変化させることにより格子定数を 5.653Å から 6.058Å まで、禁制帯幅を 1.42eV から 0.35eV まで、波長に直すと 3.54 から $0.87\mu\text{m}$ まで制御できるため、中赤外光のデバイス材料として重要である。中赤外領域には H_2O 、 CO_2 、 O_3 、 NO_x 、 CH_4 、 CO 、 HDO など物質の吸収領域があるため、検知器の波長を選ぶことにより、それらの物質の大気中の濃度を測定することができる。図 1-2 に赤外線領域における H_2O 、 CO_2 、 O_3 の吸収率と波長領域の関係を示す。図に示すように、赤外線領域には「大気の窓」と言われる、大気の主成分である H_2O や CO_2 の吸収が少ない領域もあり、その領域の波長を選ぶことにより無線光通信や、自動車やロボットへの搭載に期待されている障害物探知などを行うことができる。また、最近では携帯用の電力源やコージェネレーションに期待されている熱光起電(Thermo-Photo-Voltaic ; TPV)発電への応用にも注目されている¹⁾。図 1-3 に TPV 発電の原理を示す。①熱源によって加熱された②エミッタと呼ばれる赤外線ラジエータから中赤外線が放射される。中赤外線は③フィルターを通して単色化された後、pn 接合を有した④PV セルに照射され発電が行われる。放射エネルギーのピーク(λ_m)は温度(T)に反比例して長波長側にシフトするため(ウィーンの変位則 ; $\lambda_m T = \text{const.}$)、比較的低温($1000\sim 2000\text{K}$)からの熱源からの放射スペクトルは中赤外領域にピークを持つ。このため、TPV 発電の起電部分(PV セル)にも InGaAs が有効である。

基板材料として任意の格子定数を有するバルク単結晶を成長させることができれば、基板と成長層との格子定数を合わせることができると、三元混晶半導体のバルク単結晶成長技術の開発が精力的に行われている。例えば、熊川、早川のグループでは組成的過冷却の減少²⁻³⁾を意図し、超音波振動回転引上法と回転振動引上法により InGaSb を、また回転ブリッジマン法により InGaSb、InGaAs、InSbBi、InGaSbBi 等の混晶半導体バルク結晶成長が行われている。超音波振動回転引上法⁴⁻¹⁴⁾は、坩堝の底から超音波を融液に導入することで、融液を攪拌させ、組成的過冷却の発生を抑制する方法であり、回転振動引上法¹⁵⁻¹⁶⁾は種結晶を時計方向と反時計

方向に交互に回転振動させながら結晶成長させる方法、回転ブリッジマン法¹⁷⁻²³⁾は成長用アンブル長軸を中心に高速回転させた状態で、結晶原料を仕込んだ成長用アンブルを電気抵抗炉の高温領域から低温領域へゆっくり移動させるか、又は電気抵抗炉全体の温度を降下させて結晶成長させる方法である。成長結晶中の組成成分比を一定にするために、溶液を種結晶と供給原料ではさんだ常時原料供給型の回転ブリッジマン法も開発している。また、助川、田中グループでは融液を上部成長融液部と下部溶質供給部に分けて、溶質を坩堝底から供給する方法、溶質供給チョクラルスキー法²⁴⁻²⁹⁾により、均一組成の InGaSb 三元混晶半導体の結晶成長が行われている。

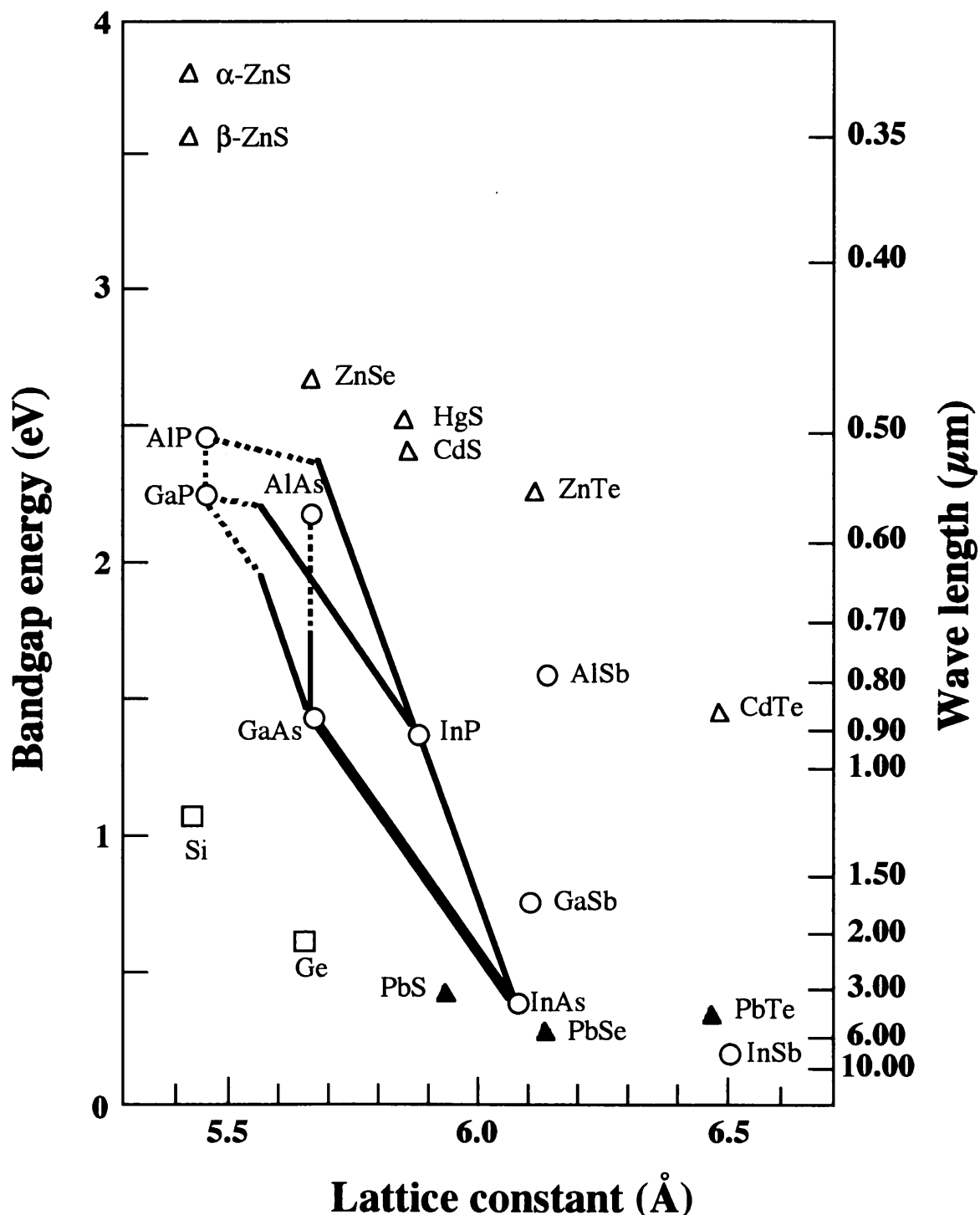


図 1-1 元素半導体と二元化合物半導体の格子定数とバンドギャップ

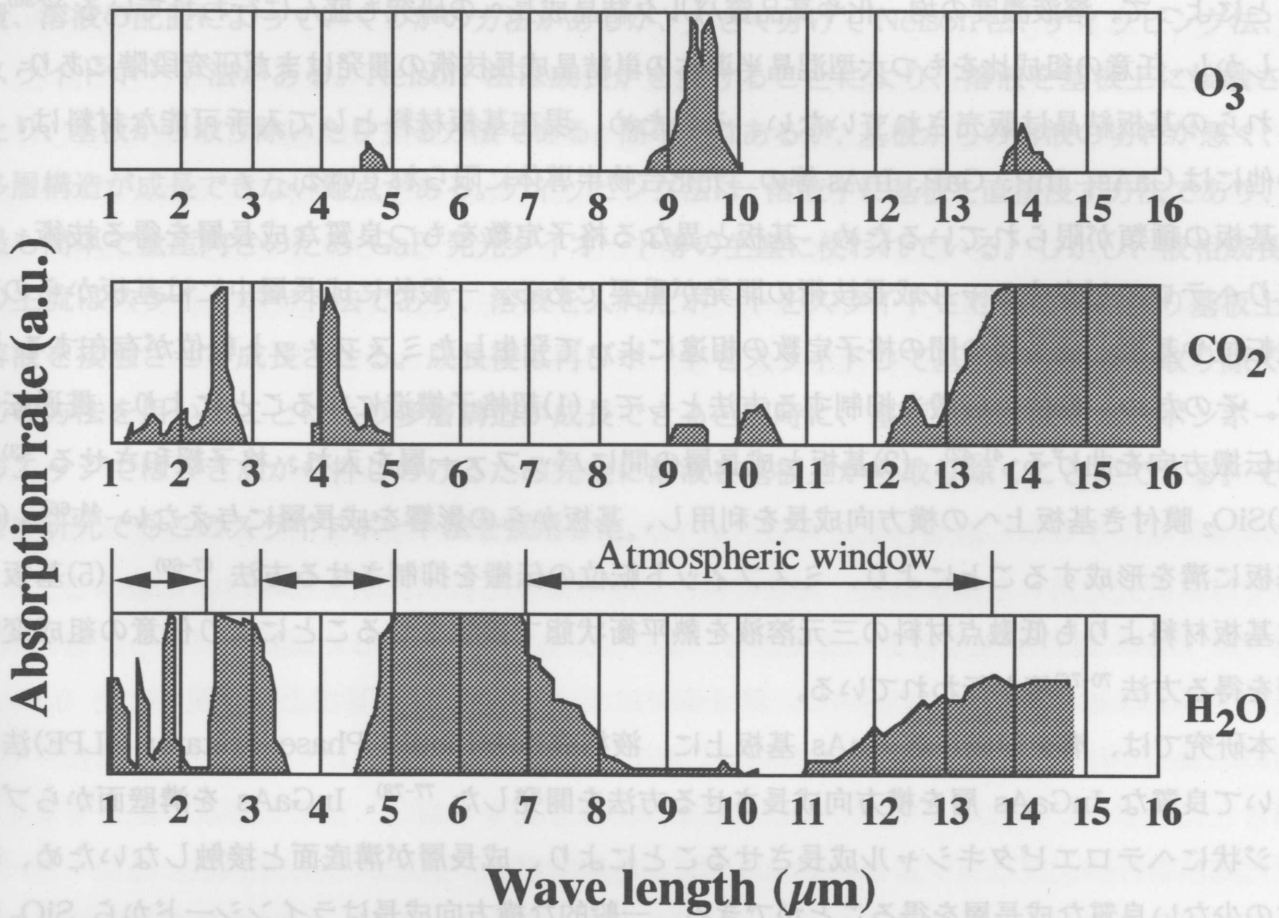


図 1-2 主要な大気成分の赤外線吸収帯

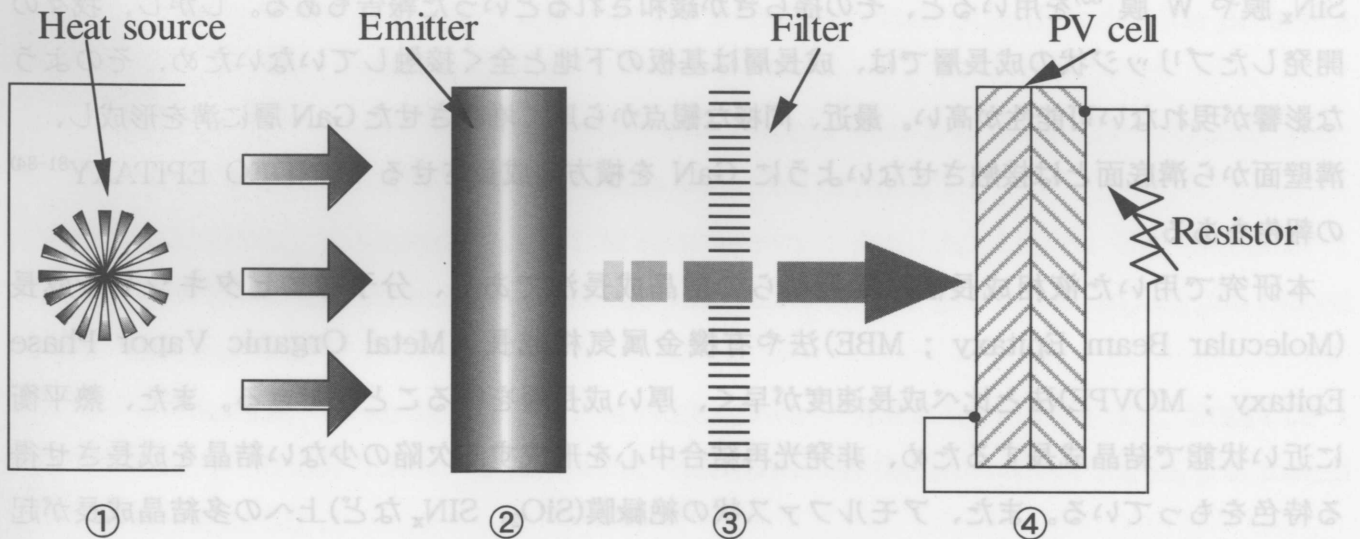


図 1-3 TPV 発電の原理

中島等のグループでは GaAs 原料棒を断続的に融液に浸すことで原料を供給する方法³⁰⁾や二つの融液溜をもつ坩堝を製作し、孔を通じて横方向に原料を供給しながら成長させる方法³¹⁾等も試みられている。また、近年微小重力下において溶液内の比重差の違いや熱対流を抑制する

ことによって、溶液濃度の均一化や高品質バルク結晶成長への研究も盛んに行われている³²⁻³⁶⁾。

しかし、任意の組成比をもつ大型混晶半導体の単結晶成長技術の開発はまだ研究段階にあり、これらの基板結晶は販売されていない。そのため、現在基板材料として入手可能な材料は、Siの他にはGaAs、InP、GaP、InAs等の二元化合物半導体に限られている。

基板の種類が限られているため、基板と異なる格子定数をもつ良質な成長層を得る技術、つまりヘテロエピタキシャル成長技術の開発が重要である。一般的に成長層中には基板からの貫通転位や基板と成長層の間の格子定数の相違によって発生したミスフィット転位が存在する³⁷⁻⁴⁰⁾。そのため、転位の伝搬を抑制する方法として、(1)超格子構造にすることにより、貫通転位の伝搬方向を曲げる⁴¹⁻⁴²⁾、(2)基板と成長層の間にバッファ層を入れ、格子緩和させる⁴³⁾、(3)SiO₂膜付き基板上への横方向成長を利用し、基板からの影響を成長層に与えない⁴⁴⁻⁶⁶⁾、(4)基板に溝を形成することにより、ミスフィット転位の伝搬を抑制させる方法⁶⁷⁻⁶⁹⁾、(5)基板上に基板材料よりも低融点材料の三元溶液を熱平衡状態で接触させることにより任意の組成変換層を得る方法⁷⁰⁻⁷⁶⁾等が行われている。

本研究では、溝を形成したGaAs基板上に、液相成長法(Liquid Phase Epitaxy ; LPE)法を用いて良質なInGaAs層を横方向成長させる方法を開発した⁷⁷⁻⁷⁸⁾。InGaAsを溝壁面からブリッジ状にヘテロエピタキシャル成長させることにより、成長層が溝底面と接触しないため、転位の少ない良質な成長層を得ることができる。一般的な横方向成長はラインシードからSiO₂膜上に横方向成長させるが、液相成長法を用いてSiを横方向成長させた場合、(111)軸が傾いたり⁶⁵⁻⁶⁶⁾、ハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy ; HVPE)法によりGaNを横方向成長させた場合、(0001)軸が傾く⁷⁹⁾といった報告がある。後者の場合、SiO₂膜の代わりにSiN_x膜やW膜⁸⁰⁾を用いると、その揺らぎが緩和されるといった報告もある。しかし、我々の開発したブリッジ状の成長層では、成長層は基板の下地と全く接触していないため、そのような影響が現れない可能性が高い。最近、同様な観点から厚く堆積させたGaN層に溝を形成し、溝壁面から溝底面とは接触させないようにGaNを横方向成長させるPENDEO EPITAXY⁸¹⁻⁸⁴⁾の報告もある。

本研究で用いた液相成長法は溶液からの結晶成長法であり、分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)法や有機金属気相成長(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE)法と比べ成長速度が早く、厚い成長層を得ることができる。また、熱平衡に近い状態で結晶成長するため、非発光再結合中心を形成する欠陥の少ない結晶を成長させ得る特色をもっている。また、アモルファス状の絶縁膜(SiO₂、SiN_xなど)上への多結晶成長が起り難いため横方向成長には非常に有利な成長法である⁴⁷⁾。液相成長法は、過飽和溶液からの溶質の析出を利用する方法である。過飽和状態の溶液を基板結晶に接触させることにより、析出する溶質分を基板上にエピタキシャル成長させることができる。溶媒を用いることにより成長結晶の融点より低い温度で成長を行うことができるので、融液成長より高品質な結晶を得られるという利点がある。

液相成長法は、基板上に溶液を接触させる方法、基板上から溶液を取り除く方法、基板の配

置、溶液の配置によっていくつかの方法があるが、大きく分けて Nelson 法、ディッピング法、スライドポート法がある。Nelson 法は成長炉を傾けることにより、溶液を基板上に接触させたり、基板から取り除いたりする方法である。簡単ではあるが、基板からの溶液の切れが悪く、多層構造が成長できない難点がある。ディッピング法は、溶液中に基板を直接浸す方法であり、最も簡単で量産向きのため GaP 発光ダイオード等の生産に使われている。しかし、液相成長法の主流はスライドポート法であり、溶液を入れたポートをスライドさせることにより基板上に溶液を接触させて成長させる。成長後は再びポートをスライドして基板から溶液を取り除く。この方法を用いることにより多層構造が成長できると同時に、基板上の溶液をカーボンポートのエッジではじきながら押しよけるため完全に溶液を基板上から取り除くことができる。そこで本研究でもこのスライドポート法を採用した。

1-2 本研究の目的

本研究の目的は、液相成長法を用いて高品質な InGaAs ブリッジ層を成長させることである。デバイスへの応用範囲を広げるために、成長用基板には GaAs(111)B 面、(111)A 面及び(100)面を用いる。InGaAs 成長層のモホロジー観察、組成分布、結晶性、光学的特性などを詳細に調べる。様々なパターンを施した基板に InGaAs を成長させ、ブリッジ成長の形成条件とメカニズムを解明する。また、ブリッジ層のデバイスへの応用に向けた基礎実験として、多層膜構造を作成し結晶性や光学的特性を測定する。

1-3 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 章では本研究に用いた実験装置、実験材料、実験手順及び試料評価方法について述べる。第 3 章では GaAs(111)B 面基板上へ成長させ、ブリッジ成長法を開発した経緯とブリッジ層の成長条件や詳細な結晶性について述べる。第 4 章では GaAs(111)A 面基板上へ成長させた InGaAs 層の成長モホロジーや成長条件、結晶性について記載し、GaAs(111)B 面基板上へ成長させた場合と比較する。第 5 章ではブリッジ成長層の形成要因を考察し、基板の形状や配置を変化させた実験を行い、ブリッジ層の成長メカニズムを解明する。第 6 章では InGaAs を様々なパターン基板上へ成長させ、成長条件の確立と更なる高品質化及び GaAs(100)面基板上へ成長について述べる。第 7 章ではデバイス応用への基礎段階として多層膜構造を成長させ、成長条件の最適化について述べる。第 8 章は結論である。

参考文献

- 1) T.J.Coutts, M.C.Fitzgerald : Scientific American, Sep. (1998),
"Thermophotovoltaics". (増田俊久訳 : 実用化に入った赤外光発電, 日経サイエンス
1999年1月号 p88-94)
- 2) R.Singh, A.F.Witt and H.C.Gatos: J.Electrochem.Soc. 121,[3] (1974) 380-386,
"Oscillatory interface instability during Czochralski growth of heavily doped
Germanium".
- 3) K.M.Kim : J.Cryst.Growth 44 (1978) 403-413, "Morphological instability under
constitutional supercooling during the crystal growth of InSb from the melt
under stabilizing thermal gradient".
- 4) M.Kumagawa, H.Oka, N.V.Quang and Y.Hayakawa : Jpn.J.Appl.Phys. 19 [4]
(1980) 753-754, "On the ultrasonic wave-introduced crystal pulling method".
- 5) Y.Hayakawa, Y.Sone, K.Tatsum and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 21[9]
(1982)1273-1277, "Effect of ultrasonic vibrations on InSb pulled crystals".
- 6) Y.Hayakawa, Y.Sone, F.Ishino and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 22 [1]
(1983) 206, "Liquid flow patterns under the existence of ultrasonic vibrations"
- 7) Y.Hayakawa and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 22 [6] (1983) 1069,
"Spreading resistance of InSb crystals pulled under ultrasonic vibrations".
- 8) Y.Hayakawa and M.Kumagawa : J.Cryst.Res.&Tech. 20 [1] (1985) 3-10,
"Changes of the growth morphology in InSb crystals pulled under the presence
of ultrasonic vibrations".
- 9) Y.Hayakawa and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 24, Suppl.24-1 (1985) 166-
168, "Effect of ultrasonic vibrations on pulled crystals".
- 10) T.Tsuruta, Y.Hayakawa and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 27, Suppl.27-1
(1988) 47-49, "Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ mixed
crystals".
- 11) T.Tsuruta, Y.Hayakawa and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. 28, Suppl.28-1
(1989) 36-38, "Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ mixed
crystals (II)".
- 12) T.Tsuruta, S.Adachi, Y.Hayakawa and M.Kumagawa : J.Ultrasonics (1991) 315-
318, "Melt temperature oscillations in the ultrasonic-vibrations-introduced
crystal growth technique".
- 13) T.Tsuruta, K.Yamashita, S.Adachi, Y.Hayakawa and M.Kumagawa :
Jpn.J.Appl.Phys. 31, Suppl.31-1 (1992) pp.23-25, "Effect of ultrasonic vibrations
on the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ mixed crystals (III)".

- 14) M.Kumagawa, T.Tsuruta, N.Nishida, J.Ohtsuki, K.Takahashi, S.Adachi and Y.Hayakawa : *J.Cryst.Res.&Tech.* **29** [8] (1994) 1032-1044, "On voids in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ crystals grown by an ultrasonic-vibration-introduced Czochralski method".
- 15) M.Kumagawa, M.Tamaki and Y.Hayakawa : *Jpn.J.Appl.Phys.* **26** [1] (1987) 180-181, "An Improved Czochralski technique for growing single crystals with high homogeneity".
- 16) Y.Hayakawa, M.Nagura and M.Kumagawa : *Semicond.Sic.Technol.* **4** (1988) 372-376, "Exclusion of rotational striations in pulled crystals by an improved Czochralski method".
- 17) M.Kumagawa, T.Ozawa and Y.Hayakawa : *Appl.Surface Sci.* **33/34** (1988) 611-618, "A new technique for the growth of III-V mixed crystal layers".
- 18) T.Ozawa, Y.Hayakawa and M.Kumagawa : *J.Cryst.Growth* **109** (1991) 212-217, "Growth of III-V ternary and quaternary mixed crystals by the rotary Bridgman method".
- 19) T.Ozawa, Y.Hayakawa and M.Kumagawa : *J.Cryst.Growth* **115** (1991) 728-732, "Interface instability in the growth of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ and thermodynamic considerations".
- 20) H.Yayakawa, M.Ando, T.Matsuyama, E.Hamakawa, T.Koyama, S.Adachi, K.Takahashi, V.G.Lifshits and M.Kumagawa : *J.Appl.Phys.* **76** [2] (1994) 858-864, "Diffusion of both Ga and Bi into InSb seeds during growth of InGaSbBi".
- 21) H.Yayakawa, T.Ozawa, M.Ando, T.Koyama, M.Masaki and M.Kumagawa : *J.Cryst.Res.&Tech.* **31** [8] (1996) 567-575, "Effect of ampoule rotation on growth of InGaAs ternary bulk crystals from solution".
- 22) T.Ozawa, M.Ando, Y.Yayakawa and M.Kumagawa : *J.Cryst.Growth* **166** (1996) 463-468, "InGaAs mixed crystals grown by the temperature difference method and the numerical analysis of solution convection".
- 23) T.Ozawa, Y. Yayakawa, N.Ishigami, T.Koyama and M.Kumagawa : *Modeling and Simulation Based Engineering 1* (Edited by S.N.Atluri and P.E.O 'Donoghue) Tech Science Press, (1998) 1007-1012 , "3-dimensional analysis of solution convection for InGaSb mixed semiconductors grown by rotational Bridgman method".
- 24) A.Watanabe, A.Tanaka and T.Sukegawa : *J.Cryst.Growth* **128** [1-4] (1993) 462-465, "GaSb solution growth by the solute feeding Czochralski method".
- 25) A.Watanabe, A.Tanaka and T.Sukegawa : *Jpn.J.Appl.Phys.* **32** (1993) L793-795, "Pulling technique of a homogeneous GaInSb alloy under solute-feeding conditions".

- 26) A.Watanabe, A.Tanaka and T.Sukegawa : Jpn.J.Appl.Phys. **32** Suppl.32-3 (1993) 737-738, "Homogeneous GaInSb bulk alloy pulling by solute-feeding CZ method".
- 27) A.Tanaka, A.Watanabe, M.Kimura and T.Sukegawa : J.Cryst.Growth **135** (1994) 269-272, "The solute-feeding Czochralski method for homogeneous GaInSb bulk alloy pulling".
- 28) A.Tanaka, A.Watanabe, M.Kimura and T.Sukegawa : J.Cryst.Growth **173** (1997) 297-301, "GaSb crystals pulled from non-stoichiometric solution at constant temperature".
- 29) A.Tanaka, T.Yoneyama, M.Kimura and T.Sukegawa : J.Cryst.Growth **186** (1998) 305-308, "Control of GaInSb alloy composition grown from ternary solution".
- 30) K.Nakajima, T.Kusunoki and C.Takenaka : J.Cryst.Growth **113** (1991) 485-490, "Growth of ternary $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bulk crystals with a uniform composition through supply of GaAs".
- 31) T.Kusunoki, C.Takenaka and K.Nakajima : J.Cryst.Growth **112** (1991) 33-38, "LEC growth of InGaAs bulk crystal fed with a GaAs source".
- 32) K.Okitsu, Y.Hayakawa, T.Yamaguchi, M.Kumagawa, A.Hirata, M.Tachibana and N.Imaishi : Trans.Mat.Res.Soc.Jpn. **16A** (1994) 691-694, "Preliminary experiment on the earth for InGaSb growth under microgravity and numerical analysis of nucleus generation".
- 33) K.Okitsu, Y.Hayakawa, A.Hirata, S.Fujiwara, Y.Okano, N.Imaishi, S.Yoda, T.Oida, T.Yamaguchi and M.Kumagawa : Cryst.Res.Technol. **31** (1996) 969-978, "Gravitational effects on mixing and growth morphology of an $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ system".
- 34) S.Yasuhiro, T.Sato, N.Imaishi, A.Hirata and M.Kumagawa : Microgravity Sci.Technol.IX/4, (1996) 237-244, "Numerical simulation of solutal marangoni convection during liquid mixing under microgravity".
- 35) K.Okitsu, Y.Hayakawa, T.Yamaguchi, A.Hirata, S.Fujiwara, Y.Okano, N.Imaishi, S.Yoda, T.Oida and M. Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 3613-3619, "Melt mixing of the 0.3In/0.7GaSb/0.3Sb solid combination by diffusion under microgravity"
- 36) T.Kimura, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, A.Hirata, M.Miyazawa, N.Imaishi, K.Arafune, T.Yamaguchi and M.Kumagawa : J.Jpn.Soc.Microgravity Appl. **15** (1998) Suppl.II 472-475, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations".

- 37) J.H.van der Merwe, *J.Appl.Phys.* **34** (1963) 123–127, "Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths".
- 38) J.W.Matthews and A.E.BlakesLee, *J.Cryst.Growth* **27** (1974) 118–125, "Defects in epitaxial multilayers – I. Misfit dislocations".
- 39) R.People and J.C.Bean, *Appl.Phys.Lett.* **47** (1985) 322–324, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures".
- 40) B.W.Dodson and P.A.Taylor, *Appl.Phys.Lett.* **49** (1986) 642–644, "Atomistic Monte Carlo calculation of critical layer thickness for coherently strained siliconlike structures".
- 41) C.Herbeaux, J.D.Persio and A.Lefebvre : *Appl.Phys.Lett.* **54** (1989) 1004–1006, "Misfit dislocations in $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices".
- 42) C.Herbeaux, J.D.Persio and A.Lefebvre : *Phil. Mag. Lett.* **59** (1989) 243–248, "On the determination of the nature of misfit dislocations in semiconductor strained-layer heterostructures".
- 43) M.Akiyama, Y.Kawarada and K.Kaminishi : *J.Cryst.Growth* **68** (1984) 21–26, "Growths of GaAs on Si by MOCVD: Growth behavior and mechanism".
- 44) Y.Suzuki and T.Nishinaga : *Jpn.J.Appl.Phys.* **28** [3] (1989) 440–445, "Epitaxial lateral overgrowth of Si by LPE with Sn solution and Its orientation dependence".
- 45) Y.Suzuki and T.Nishinaga : *Jpn.J.Appl.Phys.* **29** [12] (1990) 2685–2689, "Si LPE lateral overgrowth from a ridge seed".
- 46) S.Kinoshita, Y.Suzuki and T.Nishinaga : *J.Cryst.Growth* **115** (1991) 561–566, "Epitaxial lateral overgrowth of Si on non-planar substrate".
- 47) T.Nishinaga, T.Nakano and S.Zhang : *Jpn.J.Appl.Phys.* **27** [6] (1988) L964–L967, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs by LPE".
- 48) Y.Ujiie and T.Nishinaga : *Jpn.J.Appl.Phys.* **28** [3] (1989) L337–L339, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs on a Si substrate".
- 49) S.Zhang and T.Nishinaga : *J.Cryst.Growth* **99** (1990) 292–296, " Epitaxial lateral overgrowths of GaAs on (001) GaAs substrates by LPE: Growth behavior and mechanism".
- 50) S.Sakawa and T.Nishinaga : *J.Appl.Phys.* **115** (1991) 145–149, "Faceting of LPE GaAs grown on a misoriented Si(100) substrate".
- 51) S.Sakawa and T.Nishinaga : *Jpn.J.Appl.Phys.* **31** [2] (1992) L359–L361, "Effect of Si doping on epitaxial lateral overgrowth of GaAs on GaAs-coated Si substrate".

- 52) S.Zhang and T.Nishinaga : Jpn.J.Appl.Phys. **29** [3] (1990) 545–550, "LPE lateral overgrowth of GaP".
- 53) T.Nishinaga and W.Y.Uen : Control of Semiconductor Interfaces (1994) 87–92, "Towards high quality heteroepitaxy on mismatched substrate".
- 54) S.Naritsuka and T.Nishinaga :J.Cryst.Growth **146** (1995) 314–318, "Epitaxial lateral overgrowth of InP by liquid phase epitaxy".
- 55) S.Naritsuka, T.Nishinaga, M.Tachikawa and H.Mori : Jpn.J.Appl.Phys. **34** (1995) L1432–L1435, "InP layer grown on (001) Silicon substrate by epitaxial lateral overgrowth".
- 56) S.Naritsuka, T.Nishinaga : J.Cryst.Growth **174** (1997) 622–629, "Spatially resolved photoluminescence of laterally overgrown InP on InP-coated Si substrates."
- 57) Z.Yan, S.Naritsuka and T.Nishinaga : J.Cryst.Growth **192** (1998) 11–7, "Step sources in microchannel epitaxy of InP".
- 58) Z.Yan, S.Naritsuka and T.Nishinaga :J.Cryst.Growth **198/199** (1999) 1077–1081, "Interface supersaturation dependence of step velocity in liquid phase epitaxy of InP".
- 59) Z.Yan, S.Naritsuka and T.Nishinaga : J.Cryst.Growth **203** (1999) 25–30, "Interface supersaturation in microchannel epitaxy of InP".
- 60) S.Naritsuka, Z.Yan and T.Nishinaga : J.Cryst.Growth **198/199** (1999) 1082–1086, "2-dimensional nucleation at stacking fault during InP microchannel epitaxy".
- 61) S.Naritsuka and T.Nishinaga : J.Cryst.Growth **203** (1999) 459–463, "Liquid-phase epitaxy (LPE) microchannel epitaxy of InP with high reproducibility achieved by predeposition of In thin layer".
- 62) K.Kato, T.Kusunoki, C.Takenaka, T.Tanahashi and K.Nakajima : J.Cryst.Growth **115** (1991) 174–179, "Reduction of dislocations in InGaAs layer on GaAs using epitaxial lateral overgrowth".
- 63) K.J.Weber, K.Catchpole, A.W.Blakers : J.Cryst.Growth **186** (1998) 369–374, "Epitaxial lateral overgrowth of Si on (100)Si substrates by liquid-phase epitaxy".
- 64) K.J.Weber, K.Catchpole : J.Cryst.Growth **204** (1999) 453–461, "Surface morphology of Silicon layers grown on patterned Silicon substrates by liquid-phase epitaxy".
- 65) H.Raidt, R.Kohler, F.Banhart, B.Jenichen, A.Gutjahr, M.Konuma, I.Silier and E.Bauser : J.Appl.Phys. **80** [7] (1996) 4101–4107, "Adhesion in growth of

defect-free silicon over silicon oxide".

- 66) I.Silier, A.Gutjahr, N.Nagel, P.O.Hansson, E.Czech, M.Konuma, E.Bauser, F.Banhart, R.Kohler, H.Raidt, B.Jenichen : *J.Cryst.Growth* **166** (1996) 727-730, "Solution growth of epitaxial semiconductor-on-insulator layers".
- 67) E.A.Fitzgerald, G.P.Watson, R.E.Proano, D.G.Ast, P.D.KircG.D.Pettit and J.M.Woodall, *J.Appl.Phys.* **65** (1989) 2220-2237, "Nucleation mechanisms and the elimination of misfit dislocations at mismatched interfaces by reduction in growth area".
- 68) G.P.Watson, D.G.Ast, T.J.Anderson and Y.Hayakawa : *Appl.Phys.Lett.* **58** [22] (1991) 2517-2519, "Influence of trench depth on the misfit dislocation density at strained epitaxial layer interfaces grown on patterned GaAs substrates".
- 69) G.P.Watson, D.G.Ast, T.J.Anderson, Y.Hayakawa and B.Pathangey : *J.Electron.Mater.* **20** [10] (1991) 703-708, "The thermal stability of lattice mismatched InGaAs grown on patterned GaAs"
- 70) T.Sukegawa, H.Udono, M.Kimura, H.Katsuno and A.Tanaka : *Jpn.J.Appl.Phys.* **32** (1993) L.1164-1166, "Conversion from GaAs to GaAsP by annealing a GaAs layer".
- 71) H.Udono, H.Katsuno, A.Tanaka and T.Sukegawa : *Jpn.J.Appl.Phys.* **32** (1993) Suppl.32-3, 735-736, "Conversion of GaAs layer grown on GaP substrate to GaAsP in LPE system"
- 72) M. Kimura, S. Dost, H. Udono, A. Tanaka, T. Sukegawa and Z. Qin: : *J.Cryst.Growth* **169** (1996) 697-703, "A numerical analysis for the conversion phenomenon of GaAs to GaAsP on a GaP substrate in an LPE system".
- 73) M.Kimura, Z.Qin, H.Udono, S.Dost, A.Tanaka and T.Sukegawa : *Mat.Sci.Eng.* **B44** (1997) 16-19, "Conversion mechanism of GaAs to GaAsP on GaP substrate".
- 74) M. Kimura, Z. Qin, S. Dost, H. Udono, A. Tanaka, T. Sukegawa : *Appl.Surface Sci.* **113/114** (1997) 567-572, "Rapid diffusion of V elements during the conversion of GaAs to GaAsP on a GaP substrate".
- 75) T. Sukegawa, H. Katsuno, S. Kawaguchi, M. Kimura and A. Tanaka : *Appl.Surface Sci.* **117/118** (1997) 536-539, "Formation of zinc blende GaN using the conversion technique".
- 76) A.Motogaito, M.Kimura, S.Dost, H.Katsuno, A.Tanaka, T.Sukegawa : *J.Cryst.Growth* **182** (1997) 275-280, "Growth of alloy crystals by compositional conversion of InP layers grown on GaP substrates in an LPE system".
- 77) 桜井孝子 : 窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長, 静岡大学卒業論文(1995)

- 78) Y.Hayakawa, S.Iida, T.Sakurai, H.Yanagida, M.Kikuzawa, T.Koyama and M.Kumagawa : J.Cryst.Growth **169** (1996) 613-620, "Epitaxial lateral overgrowth of InGaAs grown on GaAs patterned substrates by liquid phase epitaxy".
- 79) A.Sakai, H.Sunakawa and A.Usui : Appl.Phys.Lett. **73** (1998) 481-483, "Transmission electron microscopy of defects in GaN films formed by epitaxial lateral overgrowth".
- 80) H.Sone, S.Nambu, Y.Kawaguchi, M.Yamaguchi, H.Miyake, K.Hiramatsu, Y.Iyechika, T.Maeda and N.Sawaki : Jpn.J.Appl.Phys. **38** (1999) L356-L359, "Optical and crystalline properties of epitaxial-lateral-overgrown-GaN using tungsten mask by hydride vapor phase epitaxy".
- 81) T.Gehrke, K.J.Linthicum, D.B.Thomson, P.Rajagopal, A.D.Batchelor, R.F.Davis : MRS Internet J.Semicond.Res.4S1,G3.2 (1999), "Pendeo-epitaxy of Gallium Nitride and Aluminum Nitride films and heterostructures on Silicon Carbide substrates".
- 82) D.B.Thomson, T.Gehrke, K.J.Linthicum, P.Rajagopal, A.D.Batchelor, R.F.Davis : MRS Internet J.Semicond.Res.4S1,G3.37 (1999), "Ranges of deposition temperatures applicable for metalorganic vapor phase epitaxy of GaN films via the technique of Pendeo-epitaxy".
- 83) T.S.Zheleva, S.A.Smith, D.B.Thomson, T.Gehrke, K.J.Linthicum, P.Rajagopal, E.P.Carlson, W.Ashmawi and R.F.Davis : MRS Internet J.Semicond.Res. 4S1,G3.38 (1999), "Pendeo-epitaxy - A new approach for lateral growth of Gallium Nitride substrates".
- 84) K.J.Linthicum, T.Gehrke, D.B.Thomson, K.M.Tracy, E.P.Carlson, S.A.Smith, T.S.Zheleva, C.A.Zorman, M.Mehrgeny and R.F.Davis : MRS Internet J.Semicond.Res. 4S1,G4.9 (1999), "Process routes for low defect-density GaN on various substrates employing Pendeo-epitaxial growth techniques".

第2章 成長実験方法及び試料評価方法

本章では、実験装置、パターン基板や原料材料の作成方法や、成長試料の特性評価方法などの実験方法について記述する。

2-1 実験装置

2-1-1 電気炉

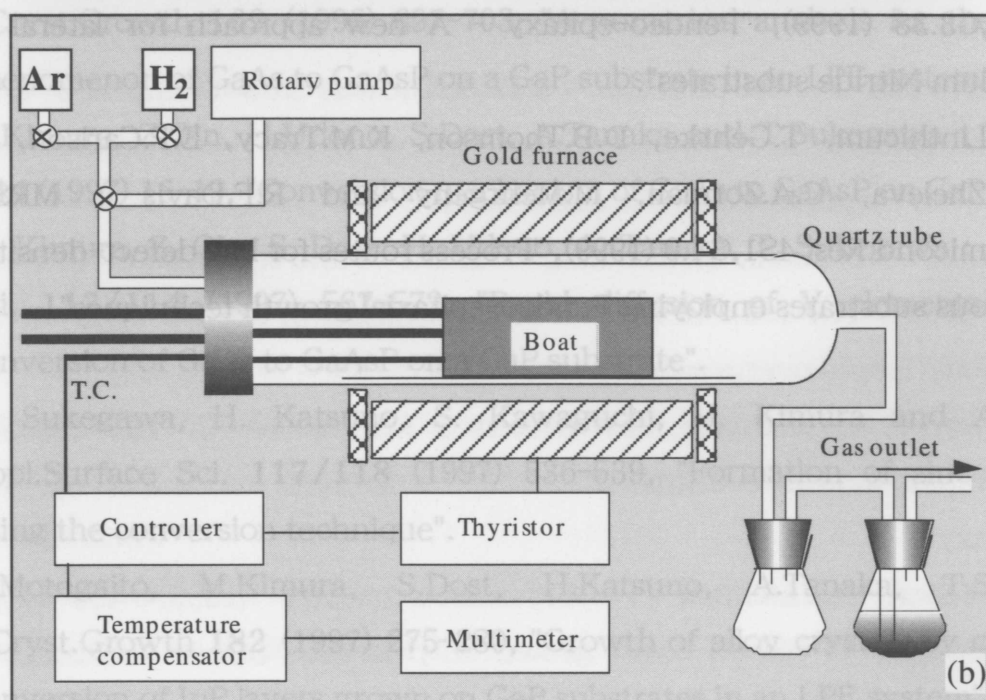
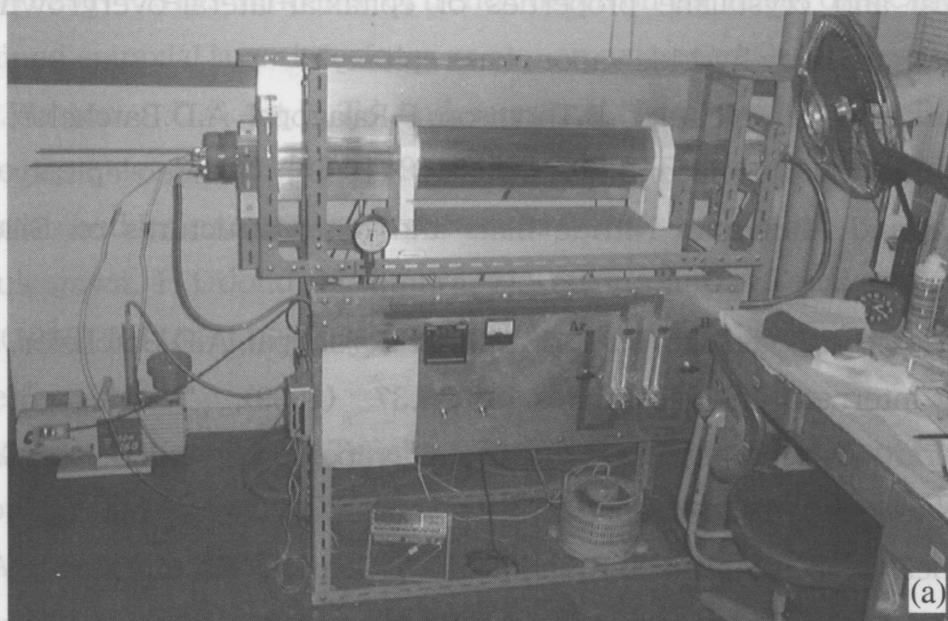


図2-1 電気炉実験装置

図 2-1 に成長実験に用いた実験装置の写真及び概略図を示す。電気炉はゴールドファーネスを使用した。本電気炉は3ゾーンのヒーターで温度制御しており、750~850℃の成長実験使用温度範囲で、30cmのボートの水平方向に実測±0.25℃以下の均一な温度分布が得られている¹⁾。透明石英管は外管と内管の二重構造にした。さらに全体をアルミ板で囲み、安全性ならびに保温性を確保した。炉内の温度はボート内に差し込んだクロメル-アルメル熱電対により制御した。その際 20℃の温度補償器で補正させ、温度変化をマルチメータで読み取った。電気炉には真空装置が付いており、試料を石英管内に挿入した後、ロータリーポンプで一度 10^{-2} ~ 10^{-3} torrまで排気することによって空気を除去することができる。そのため、管内を Ar ガスまたは H₂ ガスの雰囲気ガスに高速で高純度に置換することができる。雰囲気は成長溶液の酸化防止のため高純度水素を 200ml/min の流量で流した。外部排気口にて火をつけ水素を燃焼させることでガス置換の確認を行うとともに、排気口におけるガス圧を下げ水素ガスの排気を促進させた。成長終了後は扇風機により冷却し、100℃以下になったところで H₂ ガスから Ar ガスに置換した後、室温まで下げ試料を取り出した。

2-1-2 成長用スライドボートと温度プロファイル

図 2-2 は成長用グラファイトボートの模式図であり、(a)仕込み時(原料溶解時)、(b)溶液飽和時、(c)過冷却時、(d)成長時、(e)成長終了時の溶液の位置を示す。それぞれの溶液の位置は、図 2-3 に示す温度プロファイルのアルファベットに対応している。ボートは高純度グラファイト製で、スライド部分を挟んだ上下の部分をねじを用いて組み立てられている。また、溶液槽に蓋を配置し溶液の蒸発による漏れを防ぐとともに、成長溶液の急激な温度変化を防いだ。ボート全体をステンレス棒で固定し、もう一方のステンレス棒を用いてスライド部分を押し溶液の移動を行なった。また成長溶液を基板に接合させる前に完全に飽和させるための飽和用原料を配置した。様々な厚さの飽和用原料に対応できるように、下の部分には図のようなねじを切り高さを調節できるようにした。実験は(a)まず、完全に原料を溶解するために 850℃で3時間保持した。(b)溶液を完全に飽和させるために、溶液を溶液飽和用 GaAs 基板に接触させ、800℃で1時間保持した。(c)溶液を溶液飽和用 GaAs 基板から切り離し、1℃の過飽和をつけ過冷却状態にした。(d)溶液を成長用基板に接触させ、10℃/h で徐冷しながら成長を行った。(e)溶液を成長用基板から切り離し成長を終了した。

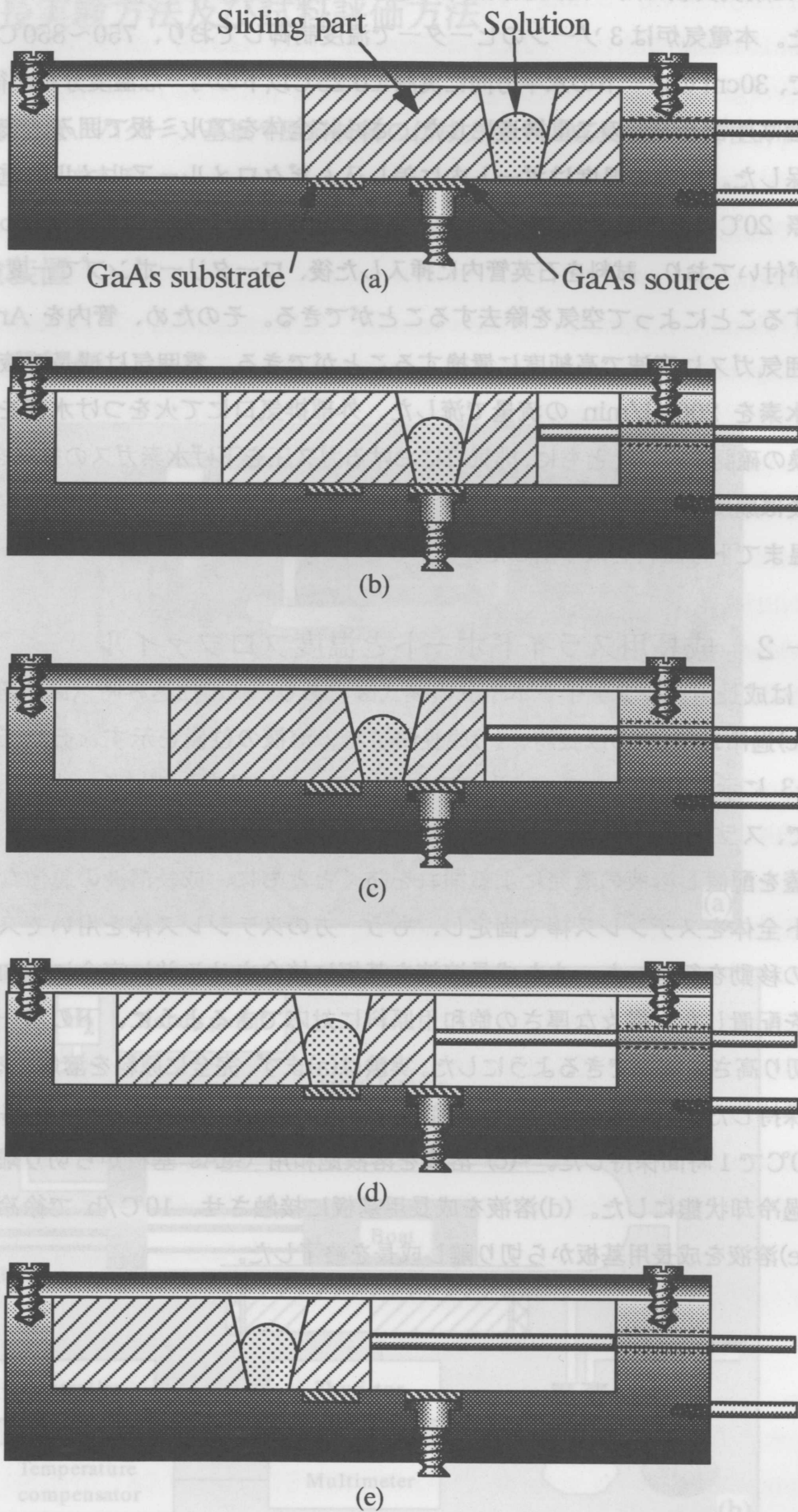


図 2-2 成長用グラファイトボートの断面模式図と成長実験各行程における溶液の位置
 (a)仕込み時(原料溶解時)、(b)溶液飽和時、(c)過冷却時、(d)成長時、(e)成長終了時。

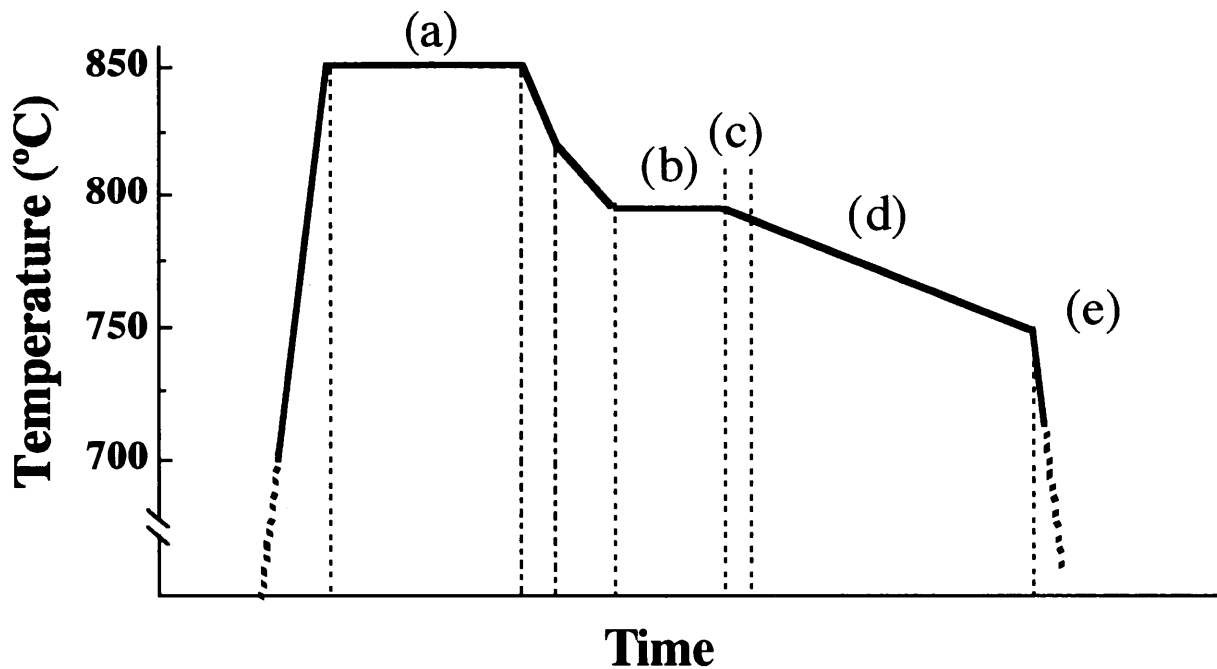


図 2-3 温度プロファイル

2-2 成長基板及び溶液の準備

2-2-1 成長基板の成形

本研究では基板として GaAs 単結晶ウエハー(111)B 面、(111)A 面及び(100)面を用いた。GaAs(111)B 基板は液体封止回転引き上げ(Liquid Encapsulated Czochralski ; LEC)法によって引き上げられた鏡面研磨済み 2 インチウエハーを、ダイシングソーで所定の大きさ (12mm × 12mm) に切り出して使用した。GaAs(111)A 面及び(100)面基板は、ウエハーを所定の大きさに切り出した後に粒度#2000、粒度#3000 さらに粒度#10000 (平均粒径はそれぞれ 6.7、4.0、0.05 μm) のアルミナ研磨剤を用い、ガラス板上及び研磨布上で鏡面研磨した。

2-2-2 パターン基板の作成手順

成形した GaAs 基板に以下の方法でパターンニングを行った。各段階における基板断面の模式図を図 2-4 に示す。

- (1) プラズマ蒸着 (Plasma Chemical Vapor Deposition ; PCVD) 装置により、GaAs 基板上に SiN_x 膜を厚さ約 200nm 堆積させた(a)。
- (2) フォトリソグラフィにより所望 (円形、三角形、六角形、ライン) のパターンを形成した(b、c)。
- (3) 反応型イオンエッチング(Reactive Ion Etching ; RIE)により、 SiN_x 膜だけをエッチした(d)。

ここまでの行程で溝なし基板及びラインシード基板が形成される。

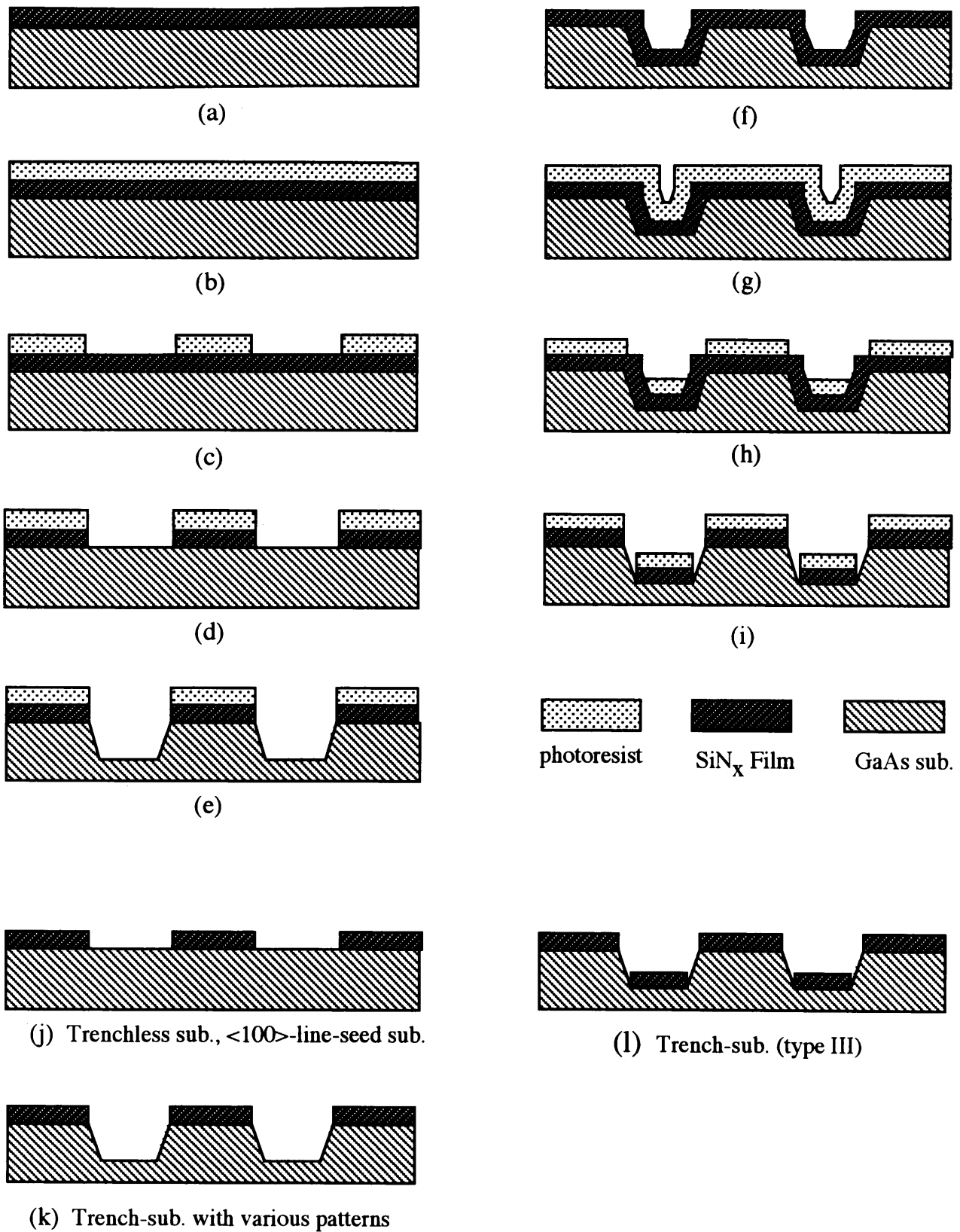


図 2-4 パターン基板の作成手順

溝付き基板の場合は以下の行程を続けて行った。

(4) エッチ液 ($H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$)により GaAs 基板をエッチし溝を形成した後、イオン交換水中で洗浄を行った。エッチング時間は溝の深さと基板方位によって変化させた(e)。

溝底面にも SiN_x 膜を堆積させる場合(タイプⅢ)は、更に以下の行程を続けて行った。

(5) 溝を形成した後に再び基板全体に SiN_x 膜を堆積させた(f)。

(6) フォトリソグラフィにより溝壁面のみレジストを取り除いた(g, h)。

(3) RIE により、溝壁面の SiN_x 膜だけをエッチした(i)。

最終的にアセトンでレジストを取り除き、パターン基板を作成した(j, k, l)。

PCVD 装置はサムコインターナショナル研究所(株)製 PD-2S を使用し、基板温度は 200°C 、 SiH_4 ガスと超高純度窒素を用いた。フォトリソグラフィに用いるマスクは、チャート作画システム (DPS-500/Model-K)、一次縮小カメラでマスク乾板 (Konica(株)製 HRP16SN-II) を使用した。また、レジストは硫酸に反応しにくくアセトンで簡単に除去できるポジ型の Hoechst Japan AZ1350J、ディベロッパは Hoechst Japan AZ デベロッパを使用した。RIE 装置はサムコインターナショナル研究所(株)製 RIE-10N を使用し、 CF_4 と O_2 ガスを用いた。

パターン基板はアセトン、エタノール中でそれぞれ約 15 分超音波洗浄し、有機物質を取り除いた後に N_2 ガンでエタノールを吹き飛ばし、ポートにセットした。

2-3 原料の準備

2-3-1 溶液飽和用原料

InGaAs 成長では、In-Ga-As 溶液を完全に飽和させるために溶液飽和用 GaAs 基板を用いる。溶液飽和用 GaAs 基板は、GaAs バルク多結晶を所定の大きさ ($12\text{mm} \times 12\text{mm}$) に成型し鏡面研磨した後、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ のエッチ液²⁾で表面を化学処理した。また原料は純度 6N の In および Ga を使用し、GaAs は多結晶を $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ の混合液でエッチ処理し粉碎したものを使用した。

InGaP 成長では、P の原料として多結晶 InP を 1~2% Br_2 in CH_3OH 混合液³⁾でエッチ処理し粉碎したものを使用した。

2-3-2 溶液の仕込組成比の決定

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 三元混晶の成長溶液仕込み組成比は、In-Ga-As 三元相図⁴⁾から決定した。図 2-5 に In-Ga-As 三元相図を示す。実線は液相の等温度線、破線は固相の等組成線である。成長開始温度を 800°C 、析出固相組成 $x=0.06, 0.1, 0.15$ を相図上に黒点でプロットすることにより、溶液仕込み組成比を $x=0.06$ の時は $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 66.0 : 25.5 : 8.5(\text{at}\%)$ 、 $x=0.1$ の時は $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 72.3 : 18.4 : 9.3(\text{at}\%)$ 、 $x=0.15$ の時は $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 75.6 : 13.5 : 10.9(\text{at}\%)$ と決定した。As は単体では危険で扱いにくいため、安定な GaAs の形で仕込んだ。そこで溶液仕込み組成比をそれぞれ $\text{In} : \text{Ga} : \text{GaAs} = 66.0 : 17.0 : 8.5(\text{at}\%)$ 、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{GaAs} = 72.3 : 9.1 : 9.3(\text{at}\%)$ 、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{GaAs} = 75.6 : 2.6 : 10.9(\text{at}\%)$ とし、重量比に変換し溶液槽の容積から全体の仕込量を決定した。また、成長開始温度を 770°C とした場合では、析出固相組成 $x=0.06$ の溶液仕込み組成比は $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 70.8 : 22.2 : 7.0(\text{at}\%)$ 、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{GaAs} = 70.8 : 15.2 : 7.0(\text{at}\%)$ と決定した⁵⁾。

In_xGa_{1-x}P 三元混晶の成長溶液仕込み組成比は、In-Ga-P 三元相図⁶⁾と関連文献⁷⁻⁸⁾を参考にして、成長開始温度 740℃における、析出固相組成 x=0.55 の溶液仕込み組成比を In : Ga : P=0.975 : 0.008 : 0.017(at.%)、In : Ga : InP=0.958 : 0.008 : 0.017(at.%)と決定した。

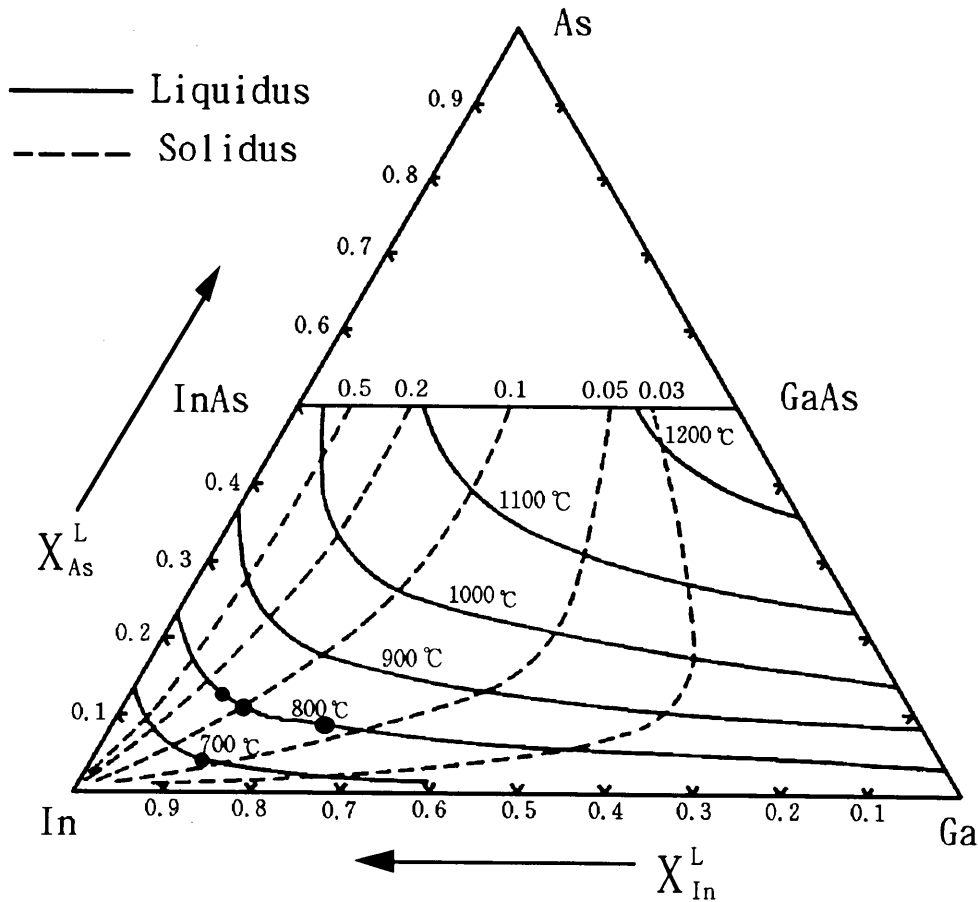


図 2-5 In-Ga-As 三元相図

2-4 成長結晶の評価方法

成長様様の観察には微分干渉顕微鏡 (オリンパス光学工業(株)製 VANOX model AHM) 及び、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) 装置 (日本電子(株)製/JSM-T330A) を用い、成長結晶の表面及び断面の連続写真を撮影した。溝付き基板試料には、ブリッジ層と溝底面の隙間に残留溶液が存在しているため、試料を劈開後塩酸にて残留溶液を除去した後、断面写真を撮影した。成長結晶の InGaAs は赤外線を透過するため、赤外線顕微鏡を用いることにより結晶内部の観察が可能である。装置は光学系に BHSM-IR (オリンパス光学工業(株)) を用い、CCD カメラで撮影した後、画像改善装置 DVS-1000 (浜松ホトニクス(株)) を用いて処理をした。成長結晶の組成比は、電子線マイクロプローブ X 線アナライザー (Electron Probe Micro-Analyzer ; EPMA)、島津製作所製/EMX-SM7 を用いて測定した。フォトルミネッセンス (Photoluminescence ; PL) 測定は、励起強度 100mW、励起波長 488nm の Ar レーザーを空間分解能が 10 μm となるように集光して行った。エッチピット密度 (Etch Pit Density ; EPD) 測定のためのエッチ液には 3HNO₃+2HF+5H₂O+AgNO₃ を用い、50℃で(111)B 面は約 30 秒間、(111)A 面は約 90 秒間エッチング処理した。EPD 分布は、面積 25 μm×100 μm

中のエッチピットの数えグラフに値をプロットした。

参考文献

- 1) 廣川裕美：液相成長法による InGaAsSb 系半導体の高品質結晶成長の研究，静岡大学卒業論文(1997).
- 2) S. Iida and K. Ito : J.Electrochem.Soc. **118** (1971) 768-771, "Selective etching of gallium arsenide crystals in $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ system".
- 3) C.S.Fuller and H.W.Alison : J.Electrochem.Soc. **109** (1962) 880, "A polishing etchant for III-V semiconductors".
- 4) K. Nakajima : J.Cryst.Growth **114** (1991) 633-639, "Calculation of the compositional variation-slope of $In_{1-x}Ga_xAs$ grown from In-Ga-As solution by ramp-cooling".
- 5) 會田哲也：GaAs 基板上への InGaAs 二層成長，静岡大学卒業論文(1999).
- 6) G.B.Stringfellow : J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1301-1305, "Calculation of the Ga-In-P ternary phase diagram using the quasi-chemical equilibrium model".
- 7) H. Asai and K. Oe : J.Cryst.Growth **62** (1983) 67-74, "GaInP liquid phase epitaxial growth on (001), (111)A, and (111)B GaAs substrates".
- 8) 田中 昭：III-V 族化合物混晶の液相成長と光半導体デバイスへの応用，東北大学博士論文(1983).

第3章 GaAs(111)B 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

InGaAsLPE 成長の基板材料として最も良く使用されている GaAs(111)B 面を用い、溝なし基板や溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を成長させる。成長時間、溝の深さ、溝の直径などを変化させて InGaAs 層を成長させ、成長モホロジーを詳細に観察する。さらに、成長結晶の組成比分布、光学的特性、結晶性を評価する。

3-1 基板形状

パターンの形状は、図 3-1 に示すような円形状にした。また基板の向きを $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向と $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向とし、円の直径 $W_\phi = 1 \text{ mm}$ 、隣り合う窓の間隔 $W_s = 1 \text{ mm}$ とした。

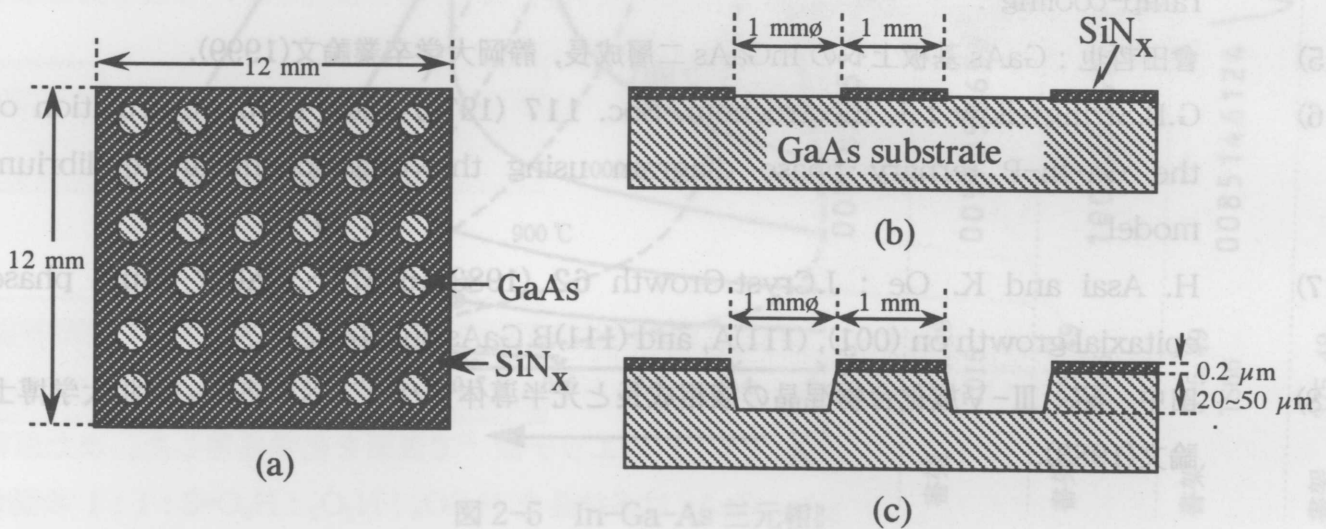


図 3-1 基板の(a)上面図と(b)溝なし基板と(c)溝付き基板の断面模式図

3-2 溝なし基板上への成長

図 3-2(a)~(d)に $W_\phi = 1 \text{ mm}$ とし、成長時間を 30 分とした試料の(111)B 面の赤外線顕微鏡写真を示す。ここで(a)は全体写真、(b)、(c)、(d)はそれぞれ $[\bar{2}11]$ 方向、 $[0\bar{1}1]$ 方向、 $[\bar{1}01]$ 方向の拡大写真である。黒い部分が SiN_x 膜、灰色に見える部分が窓の上の成長層、白く見えるところが SiN_x 膜上への横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth ; ELO)層である。成長層は円形の窓全体に広がって成長しており、拡大してみると SiN_x 膜上にも三角形の成長層が観察される。また、三角形の辺には $\langle 110 \rangle$ 方向に平行な面が現れている。

図 3-3 (a)に成長時間 1 時間、(b)に 3 時間の赤外顕微鏡写真を、また、(c)、(d)にその $(\bar{1}10)$ 劈開断面の SEM 写真をそれぞれ示す。1 時間経つと成長層は六角形に近い形となり、成長時間 3 時間で完全な六角形が現れた。平坦な成長が得られていることや、 $[2\bar{1}1]$ 方向への成長距離の方が、 $[\bar{2}11]$ 方向への成長距離より長いことが分かる。 $(\bar{1}10)$ 断面の成長層の形状から、 $[2\bar{1}1]$ 方向には基板に対して 70.5° の(111)A 面が現れており、 $[\bar{2}11]$ 方向には、同じく基板に対して 70.5° の $(\bar{1}11)$ B 面が現れていた。このことにより $\{111\}$ A 面の方が $\{111\}$ B 面よりも速く成長している

ことが分かった。その様子を図 3-4 に断面模式図として示す。横方向への成長距離は $90\ \mu\text{m}$ 、縦方向の成長距離は $20\ \mu\text{m}$ であり、横方向への成長距離と縦方向への成長距離の比 (ELO 比) は 4.5 となっており、縦方向の成長が抑えられ横方向に成長し易いことが分かる。横方向の結晶成長速度が縦方向の成長速度よりも大きい理由は、次のように考えられる。図 3-5 に拡散場の溶質濃度勾配、溶質の流れと核形成の様子を模式的に示す。溶質が全て拡散によって輸送されると考えると、溶質の流れは図の矢印のようになる。InGaAs 層に{111}ファセットが現れると拡散層が屈曲し、溶質の濃度勾配が面の中央部にあたる図中の α の領域でもっとも低く、稜にあたる β の領域で最も高くなる(ベルグ効果)¹⁾。このベルグ効果により面中心(α)よりも稜近傍(β)で二次元核形成が起こるため、成長層は稜から面の中心に向かって広がる。ここで面全域に一層が析出する時間はファセットの面積に比例してくるので、結晶上面の{111}面よりも結晶側面に現れる{111}面の方が速く成長すると考えられる。さらに、結晶成長に伴い成長界面近傍での溶質の枯渇が生じる。また SiN_x 膜上では溶質が消費されないため、溶質が SiN_x 膜から側面のファセットへと輸送される。そのため、 SiN_x 膜と側面のファセットの境界である図中の γ の領域への溶質の供給が増加し、結晶成長が促進される結果、側面の{111}ファセットの成長速度が大きくなると考えられる

図 3-6 に SiN_x 膜上への横方向成長距離と成長時間の関係を示す。横軸が成長時間、縦軸が横方向成長距離を表す。黒丸は成長端面が{111}A 面、白丸は成長端面が{111}B 面の結果である。成長距離は窓の壁面を 0 とし、面に対して垂直に測定したため、成長時間 30 分、1 時間では A、B 面ともに 0 となっている。成長時間とともに成長層は横方向に広がることや、また{111}A 面の方が{111}B 面よりも成長速度が速いことが分かった。

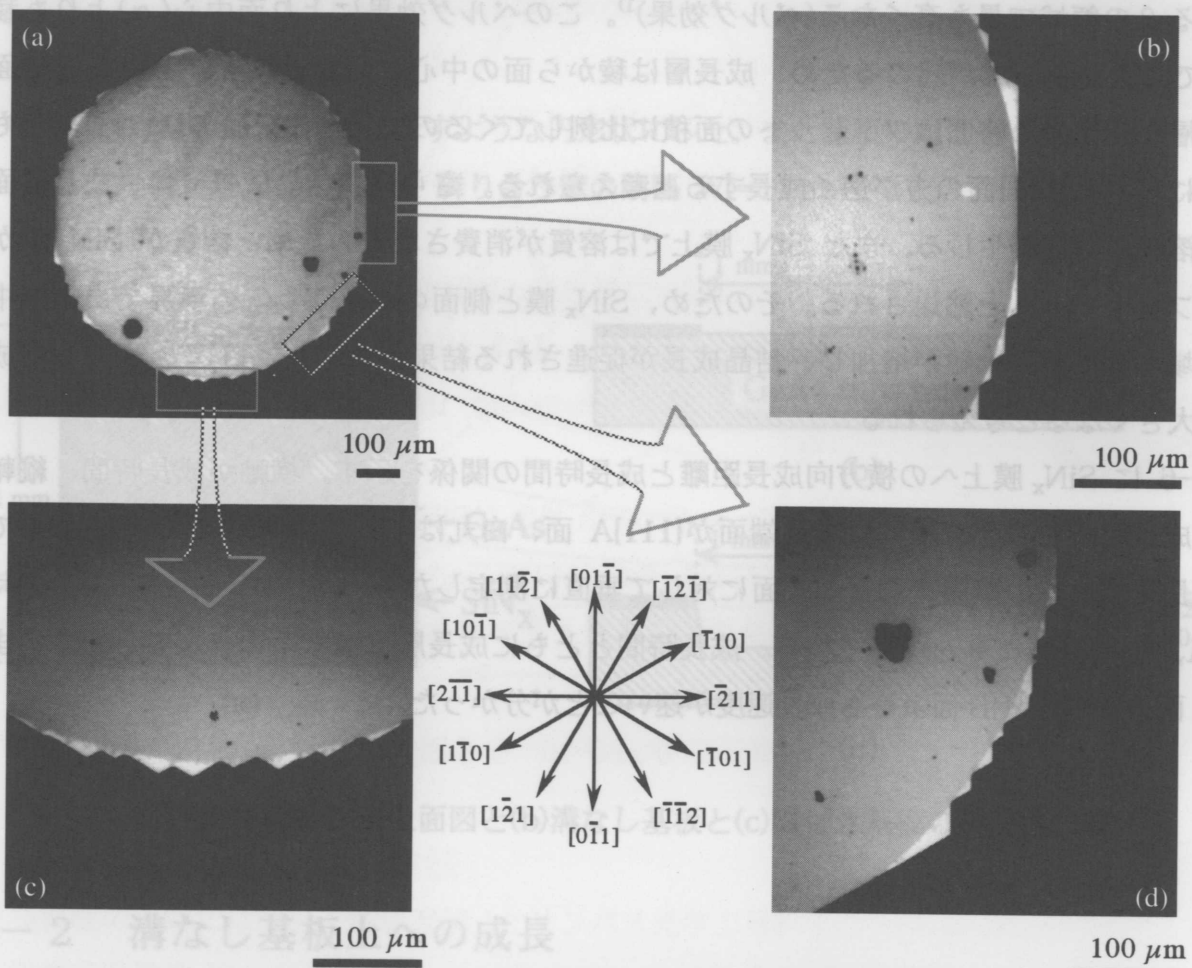


図 3-2 成長時間 30 分における成長層の赤外線顕微鏡写真及び拡大写真

図 3-2(a)~(d)に $W_0 = 1 \text{ mm}$ とし、成長時間を 30 分とした試料の(111)B 面の赤外線顕微鏡写真を示す。図 3-2(a)~(b)は成長層の赤外線顕微鏡写真、(c)~(d)は SEM 写真である。黒い部分が SiN_x 膜、灰色に見える部分が窓の上の成長層、白く見えるところが SiN_x 膜上への横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth; ELO)層である。成長層は円形の窓全体に広がって成長しており、拡大してみると SiN_x 膜上にも三角形の成長層が観察される。また、三角形の辺には $\langle 110 \rangle$ 方向に平行な面が現れている。

図 3-3 (a)に成長時間 1 時間、(b)に 3 時間の赤外線顕微鏡写真を、また、(c)、(d)にその(110)劈開断面の SEM 写真をそれぞれ示す。1 時間経つと成長層は六角形に近い形となり、成長時間 3 時間で完全な六角形が現れた。平坦な成長が得られていることや、 $[2\bar{1}1]$ 方向への成長距離の方が、 $[\bar{2}11]$ 方向への成長距離より長いことが分かる。(110)断面の成長層の形状から、 $[2\bar{1}1]$ 方向には基板に対して 70.5° の(111)A 面が現れており、 $[\bar{2}11]$ 方向には、同じく基板に対して 70.5° の(111)B 面が現れていた。このことにより(111)A 面の方が(111)B 面よりも速く成長している

3-3 溝付き基板上への成長

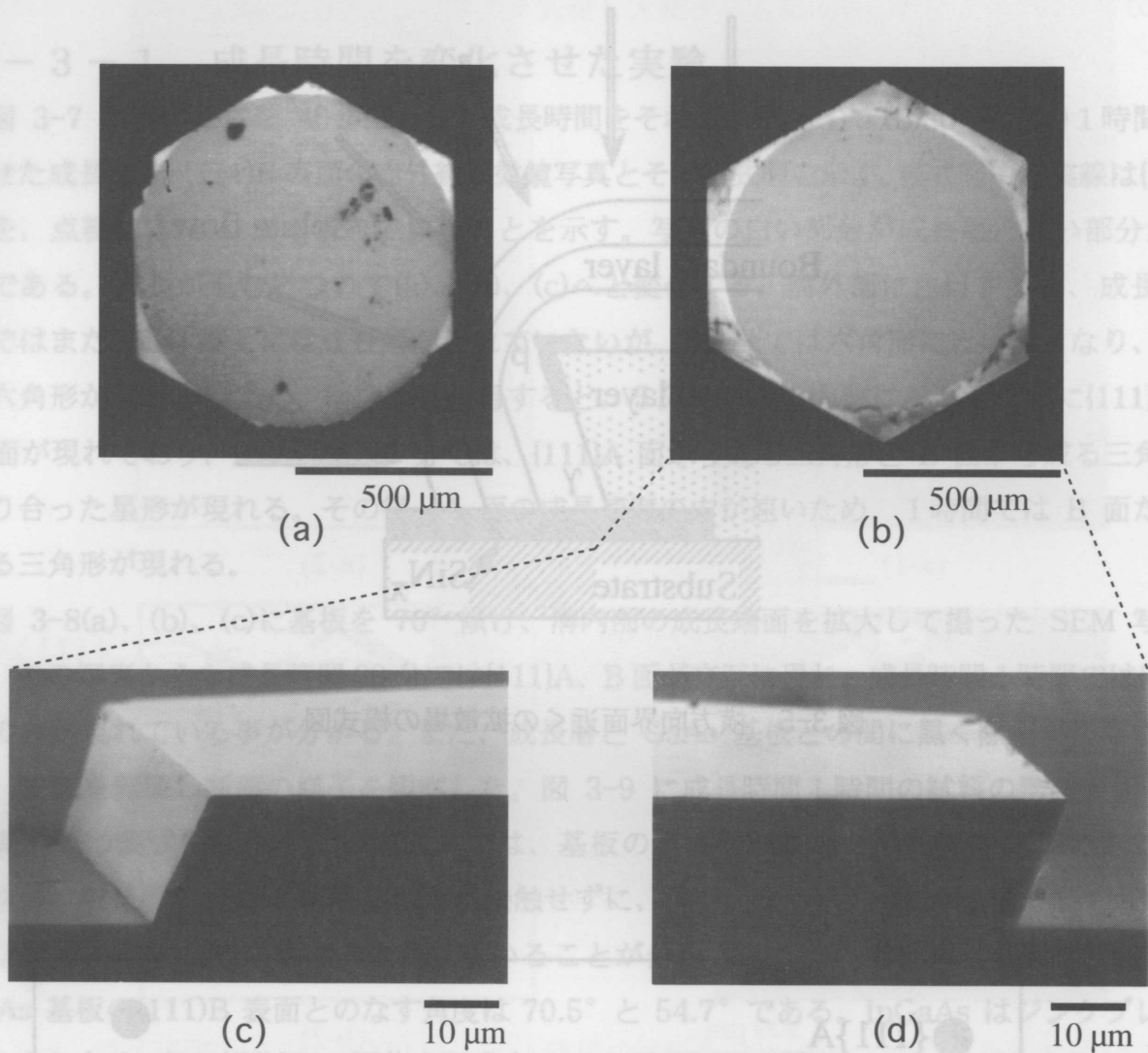


図 3-3 (a) 1 時間成長後の InGaAs 層の赤外線顕微鏡写真、3 時間成長後の InGaAs 層の (b) 赤外線顕微鏡写真、(c) $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向、(d) $\langle \bar{2}11 \rangle$ 方向の $(0\bar{1}1)$ 劈開断面 SEM 写真

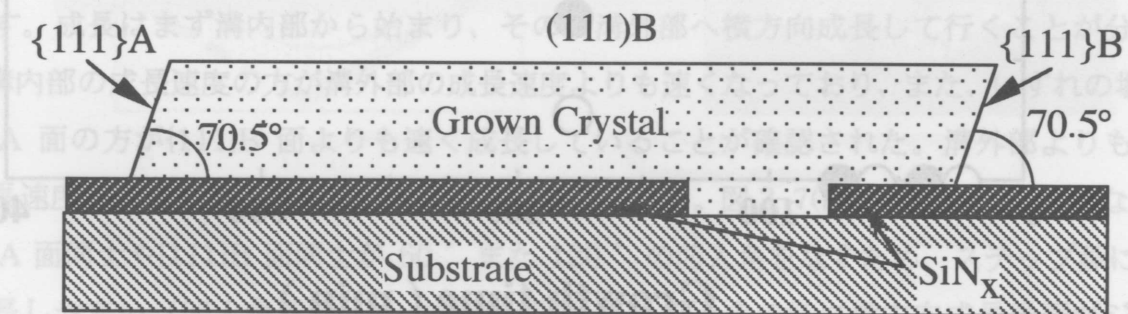


図 3-4 断面模式図

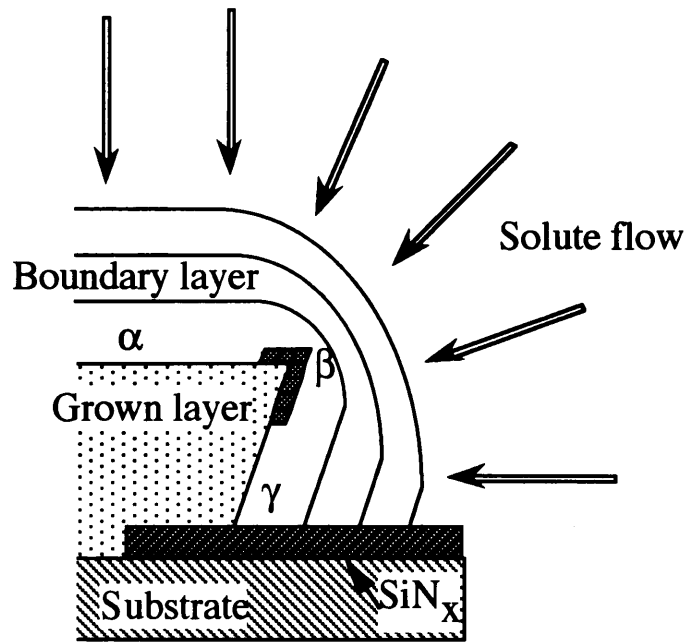


図 3-5 横方向界面近くの拡散場の模式図

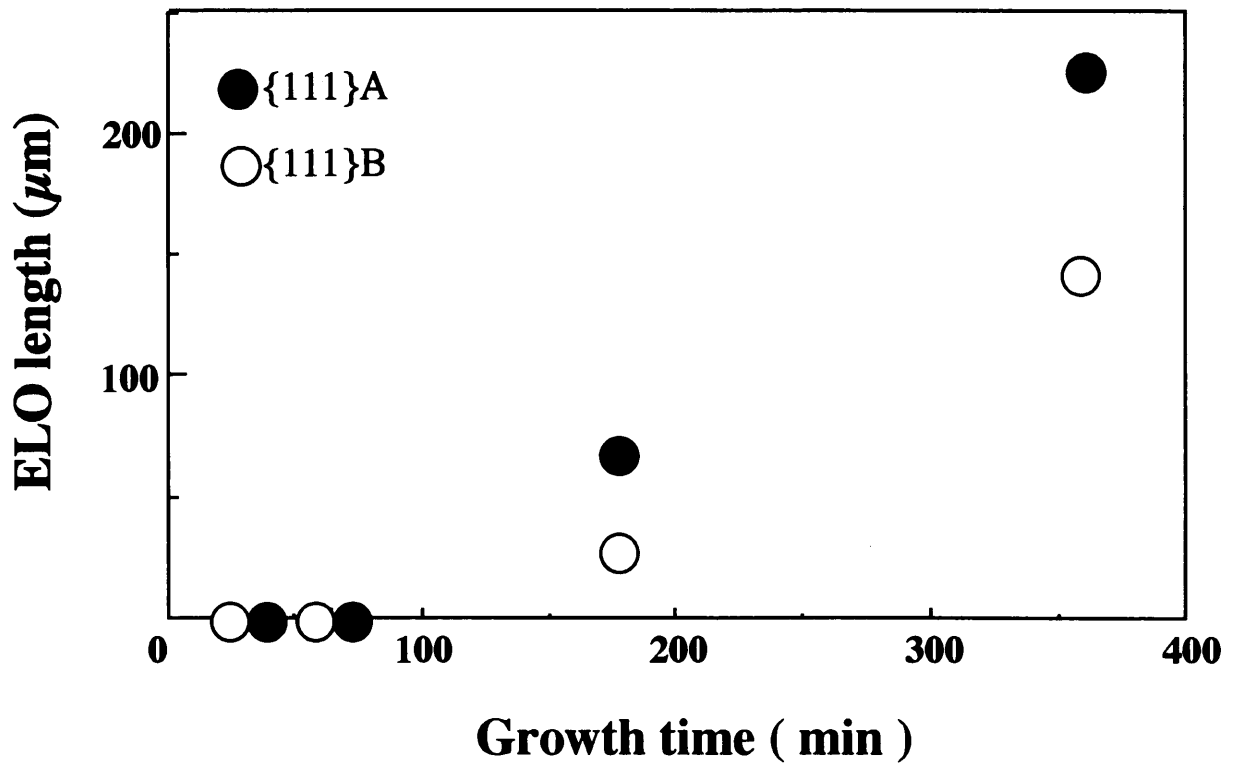


図 3-6 成長時間に対する SiN_x 膜上への横方向成長距離

3-3 溝付き基板上への成長

3-3-1 成長時間を変化させた実験

図 3-7 に溝の深さを $40\ \mu\text{m}$ とし、成長時間をそれぞれ(a) 5 分、(b) 30 分、(c) 1 時間と変化させた成長層の {111}B 表面の赤外線顕微鏡写真とその模式図を示す。模式図中で実線は {111}B 面を、点線は {111}A 面が現れていることを示す。写真の白い部分が成長層、黒い部分が SiN_x 膜である。成長が進むにつれて(a)、(b)、(c)へと変化する。溝外部に注目すると、成長時間 5 分ではまだ SiN_x 膜上には成長層が現れていないが、30 分では六角形に近い形となり、1 時間で六角形が現れる。また、溝内部に注目すると、5 分では溝の内側にジグザグ状に {111}A 面と B 面が現れており、成長時間 30 分では、{111}A 面から成る三角形と B 面から成る三角形が重なり合った星形が現れる。その後、A 面の成長速度の方が速いため、1 時間では B 面だけからなる三角形が現れる。

図 3-8(a)、(b)、(c)に基板を 70° 傾け、溝内部の成長端面を拡大して撮った SEM 写真を示す。この写真からも成長時間 30 分では {111}A、B 面が交互に現れ、成長時間 1 時間では {111}B 面のみが現れている事が分かる。また、成長層と GaAs 基板との間に黒く隙間が観察されたので、試料を劈開し断面の様子を観察した。図 3-9 に成長時間 1 時間の試料の劈開断面の SEM 写真とその模式図を示す。溝の内部では、基板の底面と成長層との間に空間ができています。InGaAs 成長層が GaAs 基板底面とは接触せずに、溝壁面から横方向成長界面に {111}B 面を保ちながらブリッジ状に横方向成長していることが分かる。この横方向成長界面の {111}B 面と GaAs 基板の {111}B 表面とのなす角度は 70.5° と 54.7° である。InGaAs はジंकブレンド構造であるため、{111}面は正四面体を形成する。 70.5° は正四面体の二つの面がなす角度であり、 54.7° は面と稜線がなす角度である²⁾。3 時間経つと溝内部は完全に成長層で覆われるが、溝の内部ではやはり基板の底面と成長層との間に、空間ができていたことが確認された。

図 3-10 は溝の内外における {111}A 面と B 面の成長速度の違いをグラフに表したものである。上部に位置する二本のグラフが溝内部への成長速度、下の二本が溝外部の SiN_x 膜上への横方向成長速度の結果である。また白四角と黒四角は {111}A 面、黒丸と白丸は {111}B 面の成長速度を表す。成長はまず溝内部から始まり、その後溝外部へ横方向成長して行くことが分かる。また、溝内部の成長速度の方が溝外部の成長速度よりも速くなっており、また、いずれの場合も、{111}A 面の方が {111}B 面よりも速く成長していることが確認された。溝外部よりも溝内部への成長速度が大きくなる理由は、次のように考えられる。図 3-7(b)に示した δ の様な場所は、{111}A 面同士や {111}B 面同士が 60° また 120° の凹入角をなすため、ステップ源にあたり結晶成長しやすい(凹入角理論)¹⁾。成長時間が 5 分のときの様に横方向成長界面がジグザグ状になっている場合には、凹入角が多く存在するため、溝内部への成長速度は非常に速くなる。成長時間を増していくと凹入角が徐々に少なくなるため、成長速度は徐々に遅くなっていく。一方、溝外部への成長ではその様な凹入角が存在しないため内部への成長よりも成長速度が遅いと考えられる。

図 3-11 は溝の内外における{111}A 面と B 面の ELO 比の違いをグラフに表したものである。溝内部の ELO 比の方が溝外部の値よりも最大 2 倍近く大きいことが分かる。

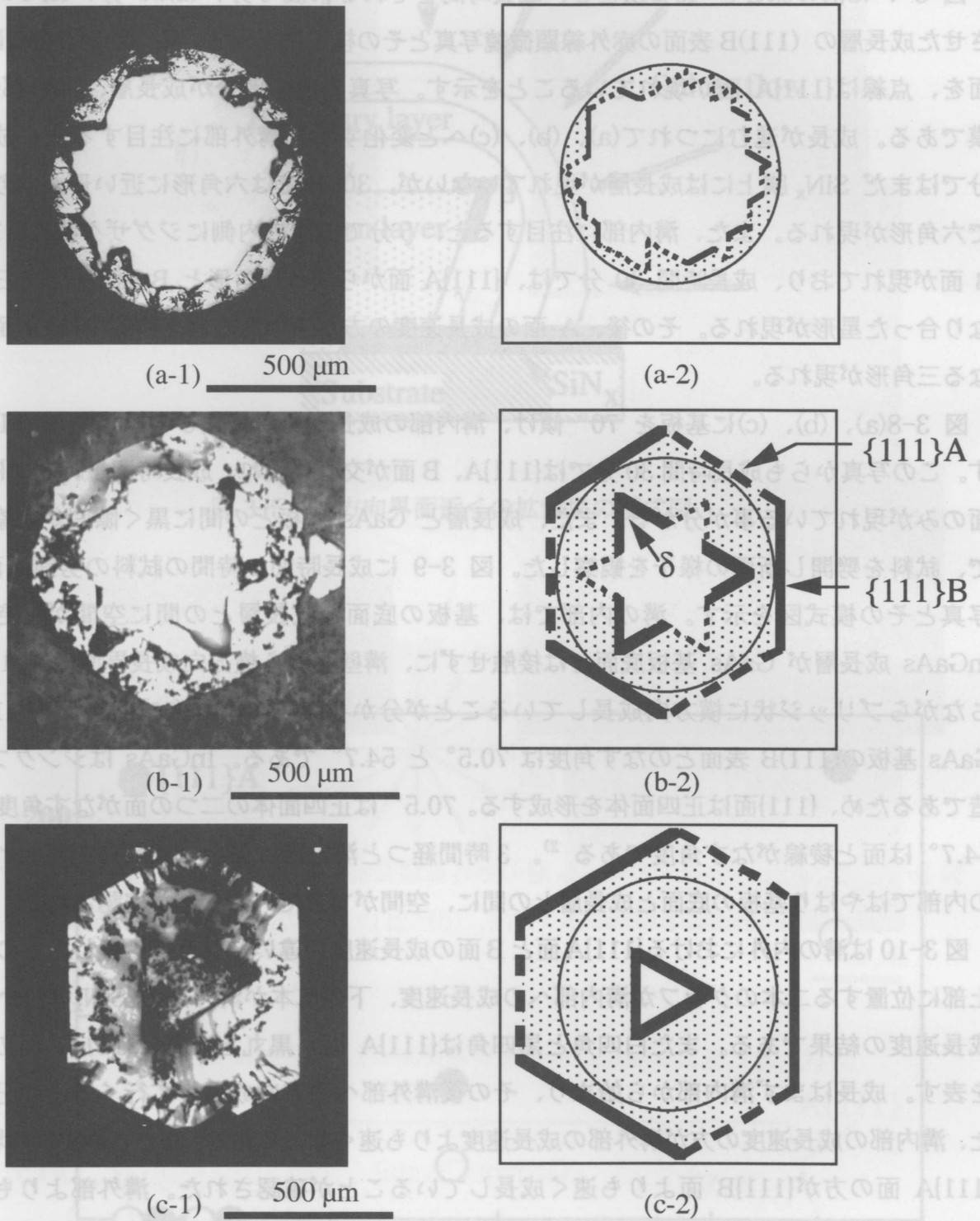
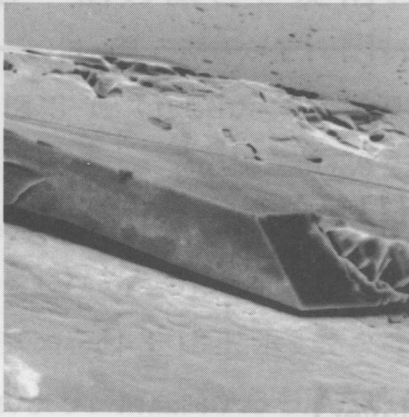


図 3-7 成長層表面の赤外線顕微鏡写真と表面模式図
成長時間(a) 5 分、(b)30 分、(c) 1 時間。

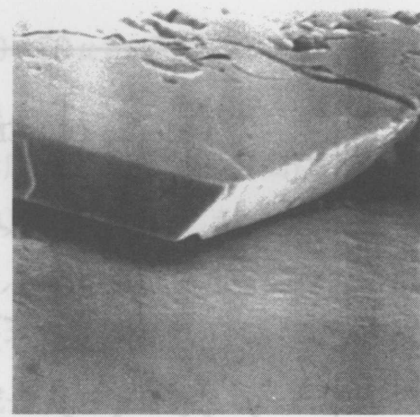
3-3-2 溝の深さを变化させた実験

図 3-12 (a) の SEM 写真を示す。溝の深さが 20 μm のとき、溝内部に成長層の様子が観察される。図 3-13 (a) より、成長層は溝壁面から底面



(a) 50 μm

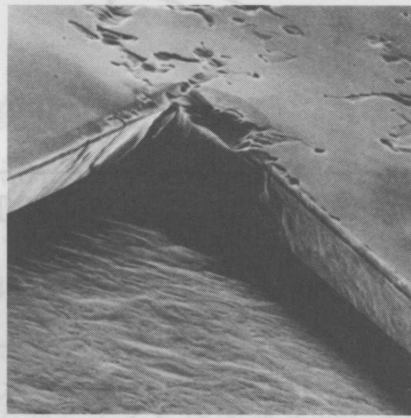
20、30、40 μm のとき、溝内部に成長層の様子が観察される。図 3-13 (b) より、成長層は溝壁面から底面



(b) 50 μm

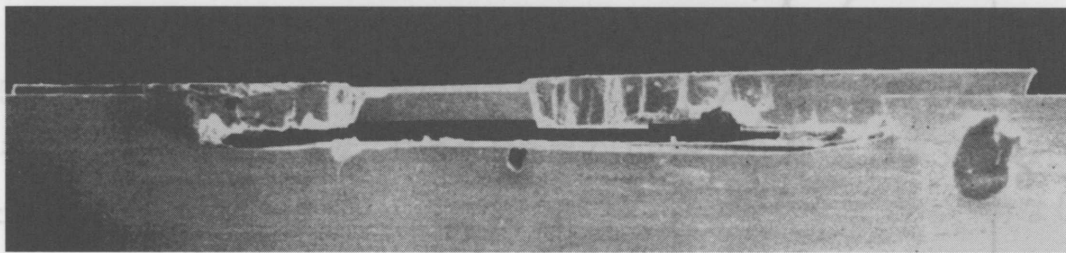
3-3-3 溝の直径を变化させた実験

図 3-14 (a) に、溝の深さを 20 μm と変化させた場合の成長層の断面が示されている。図 3-14 (b) に示すように、溝の直径を大きくすると、溝内部にブリッジ状の成長層が形成される。図 3-13 (b) より、ブリッジ層は溝壁面と約 50 μm の範囲で接触しているため、 $W_g = 100 \mu\text{m}$ 以下の溝にはブリッジは



(c) 50 μm

図 3-8 成長時間(a) 5 分、(b) 30 分、(c) 1 時間の試料を 70°C 傾けて観察した溝内部 SEM 写真



(a) 100 μm



(b)

— {111}B
 {111}A

図 3-9 成長時間 1 時間劈開断面の(a)SEM 写真及び(b)模式図

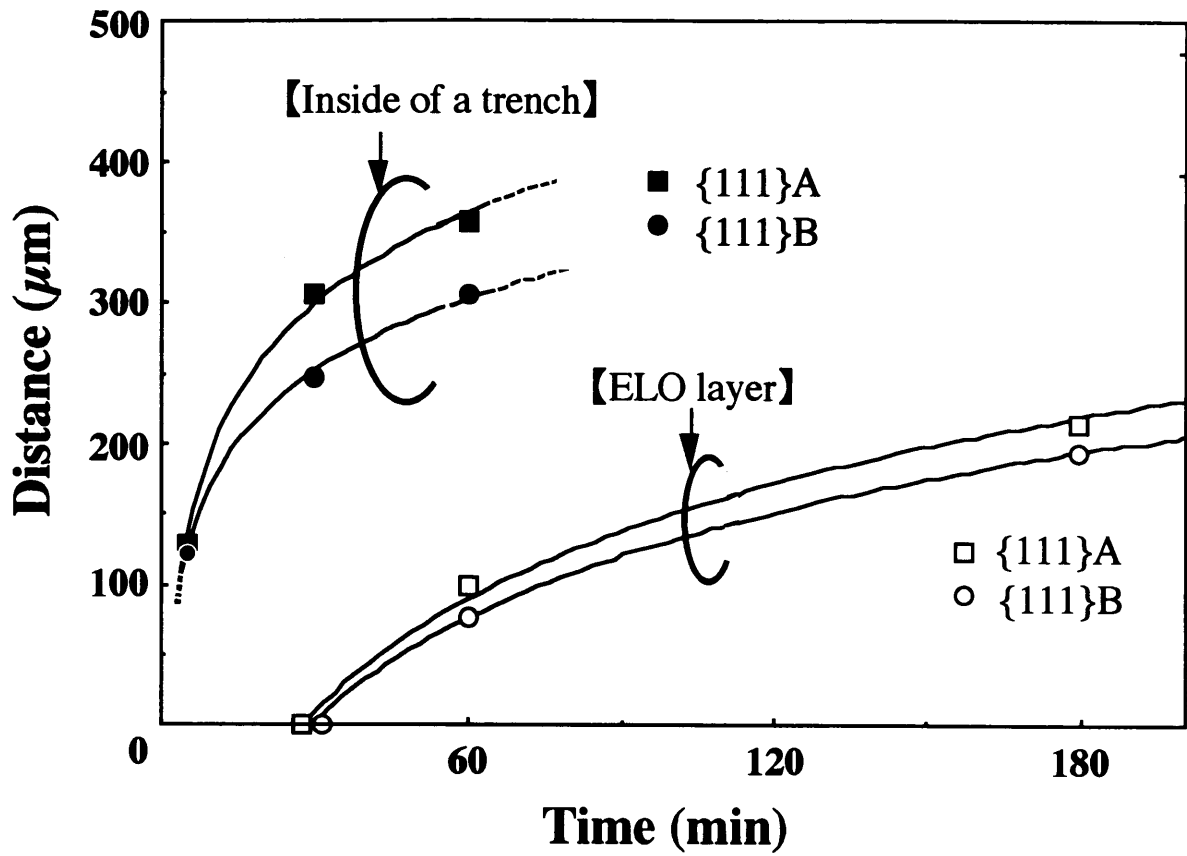


図 3-10 溝の内外における{111}A面とB面の横方向成長距離の時間依存性

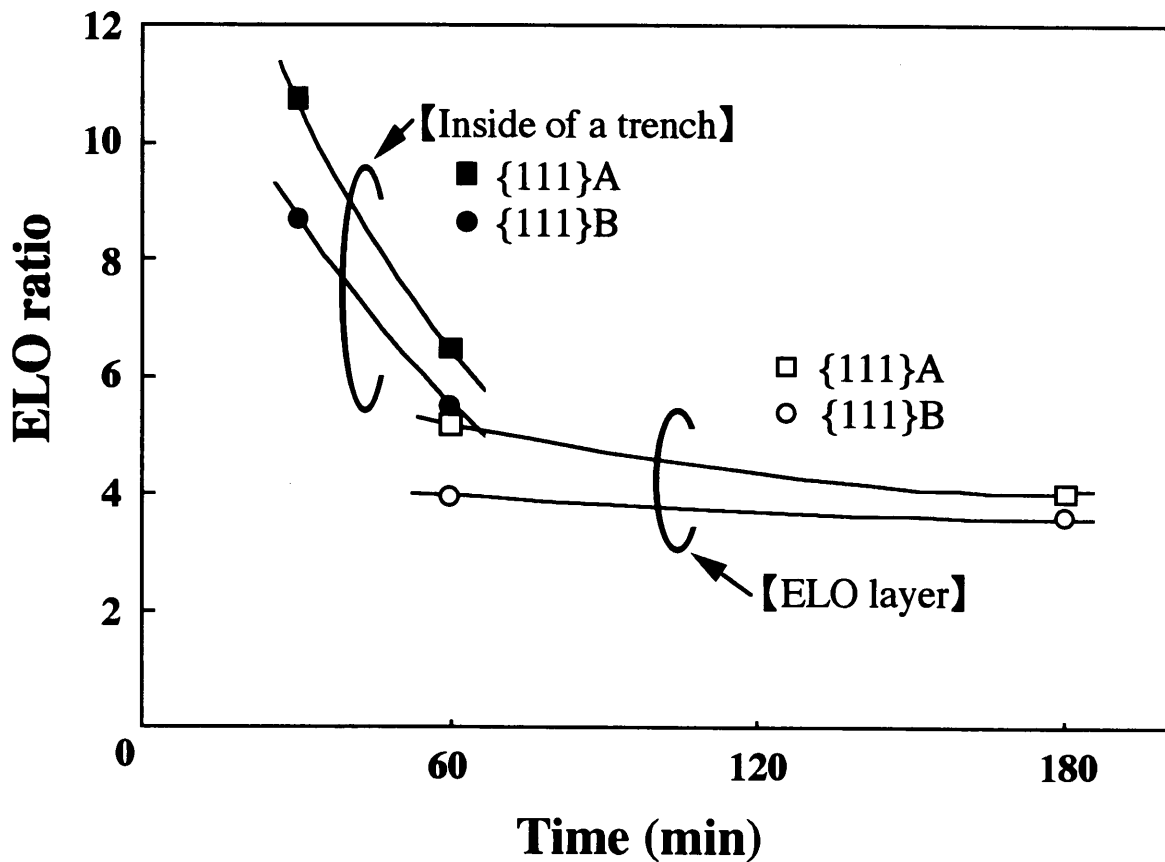


図 3-11 溝の内外における{111}A面とB面のELO比の違い

3-3-2 溝の深さを变化させた実験

図 3-12 (a)-(e)に、溝の深さがそれぞれ 0、20、30、40、50 μm の場合の成長層の断面 SEM 写真を示す。図 3-12 (a)、(b)より、溝の深さが 20 μm 以下では、InGaAs 成長層は溝を完全に埋めるように成長し、溝の深さが 30 μm のとき、溝底面と成長層との間に空隙が現れ(c)、溝の深さが 40 μm 以上になると、成長層は溝内部にブリッジを形成した(d、e)。さらに詳しく成長層の様子を調べるために、図 3-12 (e)中の A、B で示した溝中央部と溝壁面付近の拡大 SEM 写真とその模式図を図 3-13 に示す。ここで、(a)、(b)はそれぞれ図 3-12 (e)中 A、B に対応する。図 3-13(a)より、溝底面からも厚さ約 3 μm の薄い成長層が確認される。また、図 3-13(b)より、成長層は溝壁面から溝底面とは接触せずに、ブリッジ状に横方向成長していることがはっきりと見て取れる。また、これらのことにより成長開始時には、溝内部に溶液が完全に入り込んでいたと考えられる。

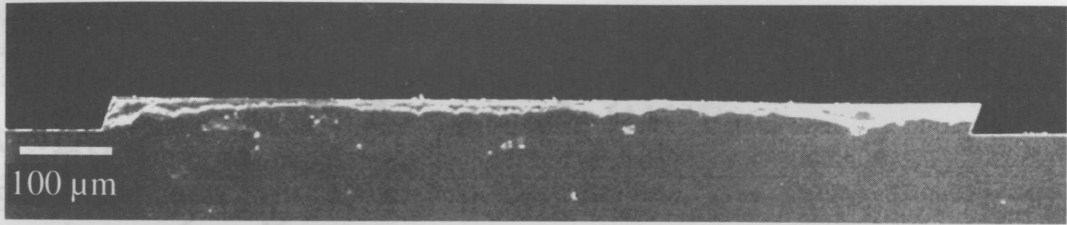
3-3-3 溝の直径を变化させた実験

図 3-14 (a)-(c)に、溝の深さを 50 μm とし、溝の直径 W_{ϕ} をそれぞれ 1.5、0.75、0.5 mm と变化させた場合の成長層の断面 SEM 写真を示す。いずれの場合も成長層はブリッジを形成していた。図 3-14 (a)に示すように $W_{\phi}=1.5\text{mm}$ の場合では、溝底面からの成長層が厚くなった(約 20 μm)。これ以上直径を大きくすると($W_{\phi}=2.0\text{mm}$)、溝底面からの成長層が更に厚くなりブリッジ層と接触するため、完全なブリッジにはならなかった。一方、直径を小さくした場合は、現在のところ $W_{\phi}=0.5\text{mm}$ までブリッジ層が得られている。図 3-13 (b)より、ブリッジ層は溝壁面と約 50 μm の範囲で接触しているため、 $W_{\phi}=100\mu\text{m}$ 以下の溝にはブリッジは成長できないと考えられる。

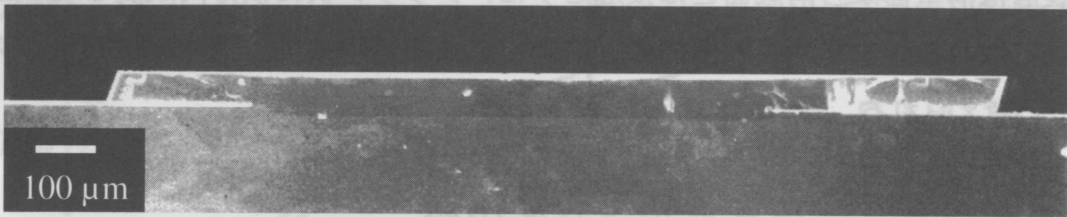
3-3-4 In 組成比を变化させた実験

図 3-15 は GaAs(111)B 基板上に溝の深さを 50 μm 、溝の直径 W_{ϕ} を 1 mm とし、In の初期組成比を 0.1、0.15 と変化させて成長させた層の(110)断面の SEM 写真である。いずれの場合も成長層は溝の内部でブリッジ状に成長していることが分かる。また、溝なし基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.15)$ を成長させると、格子不整合が大きいため島状成長になったが、溝付き基板上では平坦な成長層が得られている。このことから、溝を形成した基板を用いて成長開始領域を狭め、ブリッジ状に横方向成長させることにより広領域の単結晶を成長させることが可能であることが分かった。

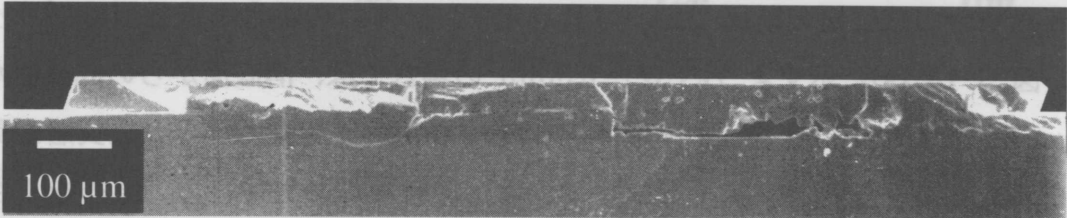
図 3-12 (a) (c) に、溝の深さがそれぞれ 0、20、30、40、50 μm の場合の成長層の SEM 写真を示す。図 3-12 (a)、(b) より、溝の深さが 20 μm 以下では、InGaAs 成長層は溝を完全



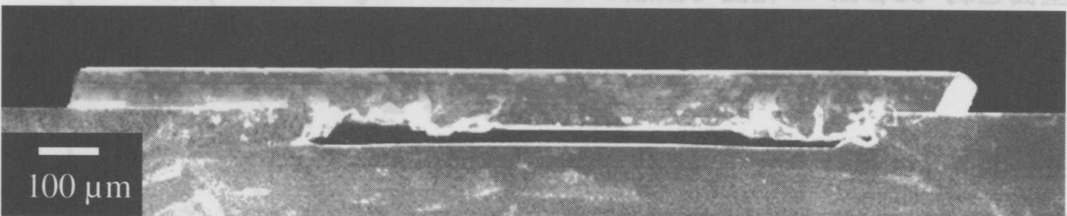
(a)



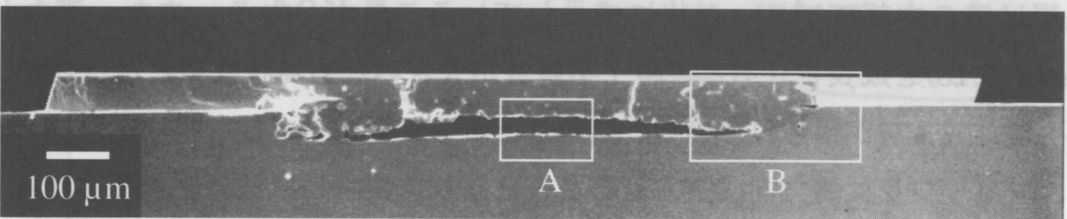
(b)



(c)



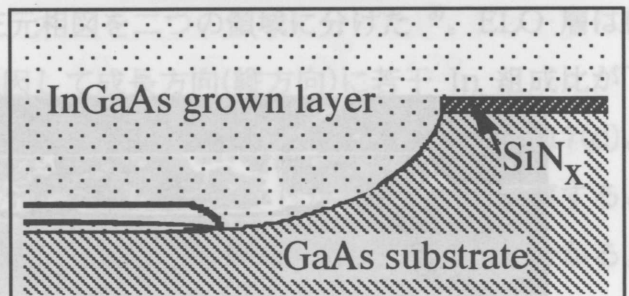
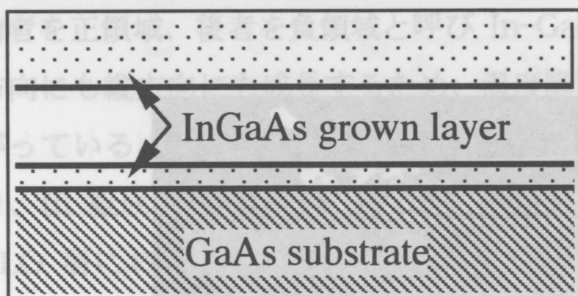
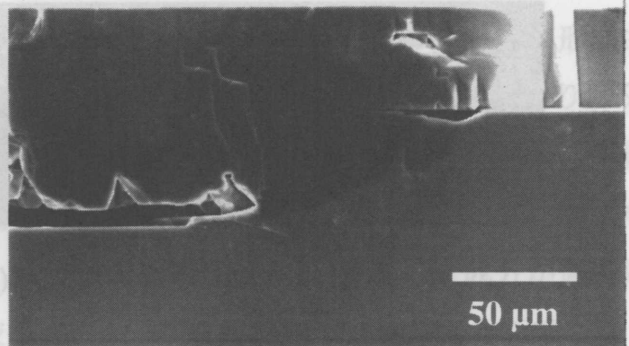
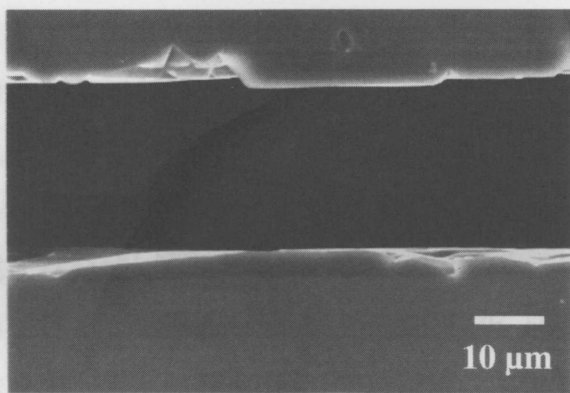
(d)



(e)

図 3-12 溝の深さ(a)0 μm、(b)20 μm、(c)30 μm、(d)40 μm、(e)50 μm。

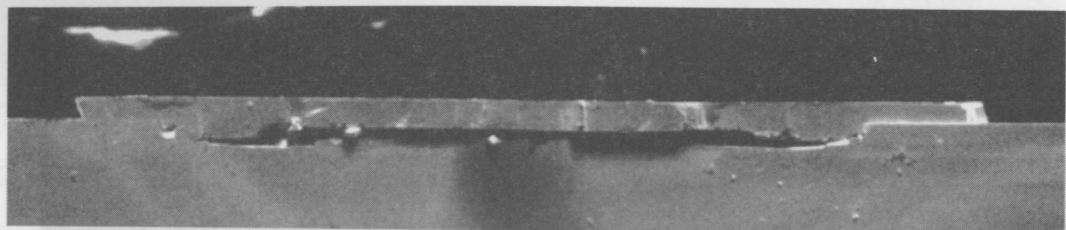
図 3-11 溝の内外における(111)A面とB面のELO比の違い



(a)

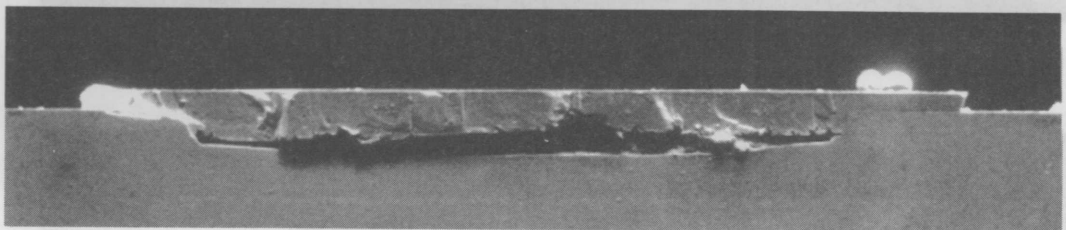
(b)

図 3-13 (a)溝中央部、(b)溝壁面付近の劈開断面拡大 SEM 写真とその模式図



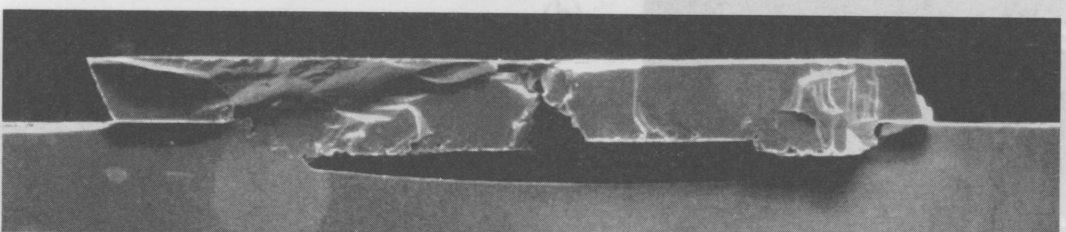
(a)

100 μm



(b)

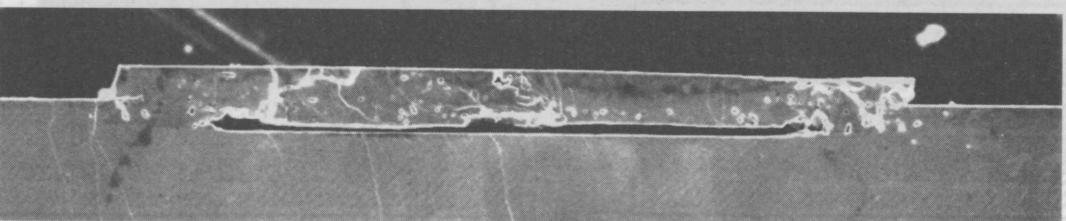
100 μm



(c)

100 μm

図 3-14 溝の直径 $W\phi =$ (a)1.5 mm、(b)0.75 mm、(c)0.5 mm。

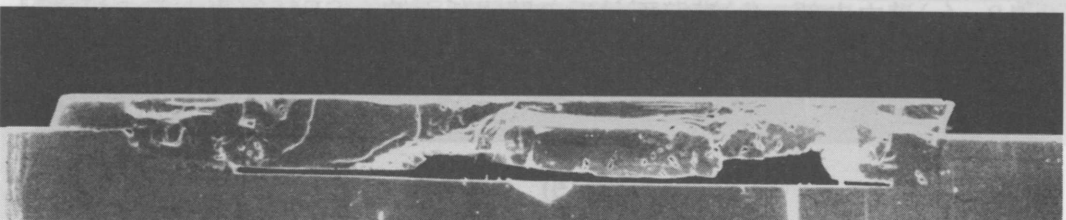


(d)

(a)

(a)

100 μm



(b)

100 μm

図 3-12 溝の深さ(a)0 μm、(b)20 μm、(c)30 μm、(d)40 μm、(e)50 μm。

図 3-15 $x =$ (a)0.1、(b)0.15 の In 組成比を持った $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の劈開断面の SEM 写真。

3-4 結晶性評価

3-4-1 EPMA 測定

図 3-16 は溝付き基板上への成長層の(111)B 表面の In 組成を<110>方向に沿って EPMA により測定した結果である。横軸が測定距離で縦軸が In 組成比を示す。In の組成比は全域ではほぼ均一であり、仕込み組成通り $x=0.06$ になっていた。このことにより組成比を制御できたことが確認された。

次に溝付き基板上への成長層についても、EPMA により組成比分布を調べた。図 3-17 に図 3-13 に示した試料の In 組成比 x の測定結果のグラフを示す。図 3-17(a)、(b)、(c)は{110}劈開断面上のブリッジ層中央部、溝壁面部、ELO 層を、それぞれ下から上（基板から[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]方向）に向かって測定したグラフであり、(d) は{110}劈開断面上を横切るように、(e) は(111)B 表面上を測定したグラフである。図 3-17(a)より、ブリッジ層の中央下部では、まず In 組成比が非常に低い組成が現れた後に In 組成比が 0.06 より多少低いおよそ $x=0.05$ の成長層が現れ、溝の深さである $50\mu\text{m}$ を過ぎた辺りから仕込み組成通り In 組成比 $x=0.06$ の成長層が形成される。図 3-17(b)からも同様に、溝の内部では In 組成比が非常に低い成長層が現れており、 $50\mu\text{m}$ を過ぎたあたりから $x=0.06$ の成長層が現れていることが分かる。図 3-17(c)では、In 組成比は全域にわたって $x=0.06$ に近い値になった。しかし、縦方向に向かって In 組成比が下がっている。徐冷法による InGaAsLPE 成長では、成長とともに成長結晶中の Ga 成分が偏析により増加または減少する。中嶋は成長開始時の溶液組成によってその増減が決定すると指摘し、前者を正領域、後者を負領域と呼び In-Ga-As 三元相図を二つの領域に分けた³⁾。ELO 層は横方向にも縦方向にも成長するため、温度降下に起因して成長方向(縦方向)に若干 In 組成比が下がっている。この結果は、中嶋による InGaAs 三元相図の計算結果と一致した。図 3-17(d)より、In 組成比はほぼ全域にわたって 0.06 に近い値を取っている。しかし、詳しく観察すると ELO 層において温度降下に起因して成長方向に若干 In 組成比が下がっていることが分かる。また、溝内部のブリッジ状の横方向成長層においても、溝壁面から中心に向かって同様の理由により若干 In 組成比が下がっている。更に同図上で溝壁面付近に相当する 400 、 $1200\mu\text{m}$ 付近において In 組成比が大きく下がっている。これらの領域は図 3-17(b)で見られた In 組成比の低い溝壁面付近の成長層に影響を受けていると考えられる。この様に、成長層断面には組成の揺らぎが多いにも関わらず、図 3-17(e)に示すように(111)B 表面は、一部の溝壁面付近を除いてほぼ全域にわたって $x=0.06$ で一定であり、均一組成の結晶が成長した事が分かる。このことにより、溝付き基板を用いた場合においても、非常に均一な成長層が得られることが分かった。ここで、以上のことに基づき、In 組成比分布と成長過程の関係を図 3-18 に示すように模式的に説明する。まず、溝壁面から In 組成比が非常に低い成長層が形成され(a)、その後 In 組成比が 0.06 より多少低い、およそ $x=0.05$ の成長層が現れる(b)。その後、基板表面よりも高いところから成長が始まると、仕込み組成通り In 組成比 $x=0.06$ の成長層が現れる(c)。この

様にして成長層はブリッジを形成してゆくが、温度降下に起因して成長方向に若干 In 組成比が下がっていく(d)、(e)。

In 組成比が 0.06 より低い成長層が現れる理由は、以下の二つの原因が考えられる。(1) 溝内部に溶液が接触した際、基板から溶液内に GaAs が一部溶解したため、溝内部周辺の溶液中の In 組成比が下がったこと、(2) 成長初期段階では InGaAs の格子定数が GaAs の格子定数に引っ張られるラッチング効果のために、格子定数の小さい低 In 組成の InGaAs が成長したこと。(1) の可能性について図 3-19 を用いて説明する。800℃において $x=0.02$ の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層が成長するための溶液組成は、三元相図から $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 0.26 : 0.69 : 0.05(\text{at}\%)$ であり、この値は仕込み組成 $\text{In} : \text{Ga} : \text{As} = 66.0 : 25.5 : 8.5(\text{at}\%)$ と極端にかけ離れている。また、三元相図上で、仕込み溶液組成と GaAs を結ぶ線上に 800℃の等温線は交わらない。さらに、GaAs は In よりも密度が小さいため、In-Ga-As 溶液内に GaAs が溶け込んだ溝内部の混合溶液の密度は小さくなる。この低密度混合溶液の上には密度の大きいバルクの In-Ga-As 溶液が存在するため、不安定な溶質密度勾配が存在し対流が起こる(本論文第 5-4 節参照)。この場合、溶液全体は混合され均一組成になるため、成長層全体の組成が下がるはずである。この様な点で、基板から GaAs が一部溶解したという可能性は低い。次に(2)の考え方において考察する。通常 InGaAs 系のラッチング現象は InP 基板上的 InGaAs 層に起こる⁴⁾。さらに、通常の InGaAs/GaAs 成長や溝なし GaAs 基板上への成長においては、この様な現象は起こらない。そのため、円形の溝という特殊な基板構造により成長層に歪みが生じ、In 成分の取り込みが抑えられラッチングが起こった可能性がある。しかし、この考え方にもシミュレーション解析などの更なる確証実験が必要となる。

図 3-15 に示した結晶の成長表面全域の In 組成比の分布を、図 3-20 に示す。In 組成比 x はそれぞれ $x=0.1$ 、 0.15 であり、GaAs 基板とこれらの成長層の格子不整合率をベガード則より計算すると、それぞれ 0.71%、1.07%であった。いずれの成長層もほぼ全域にわたって均一な成長層であった。

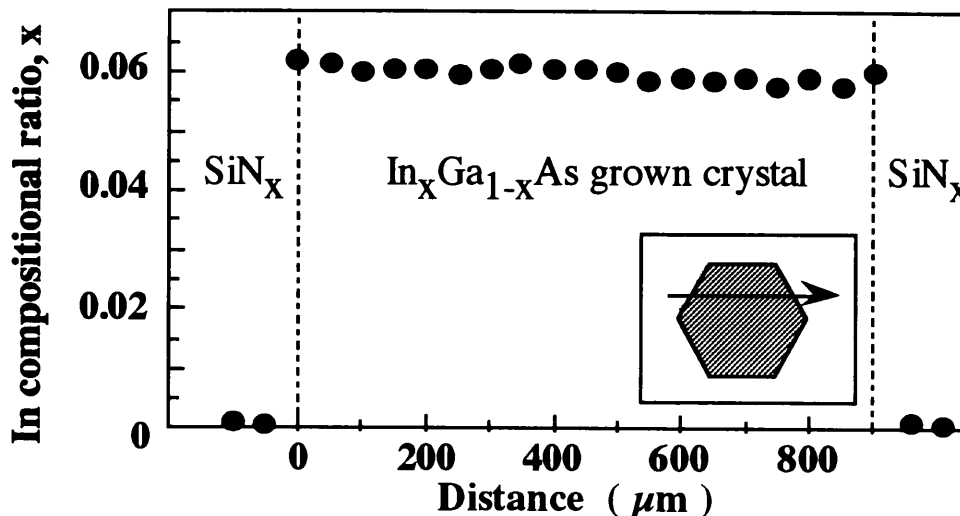
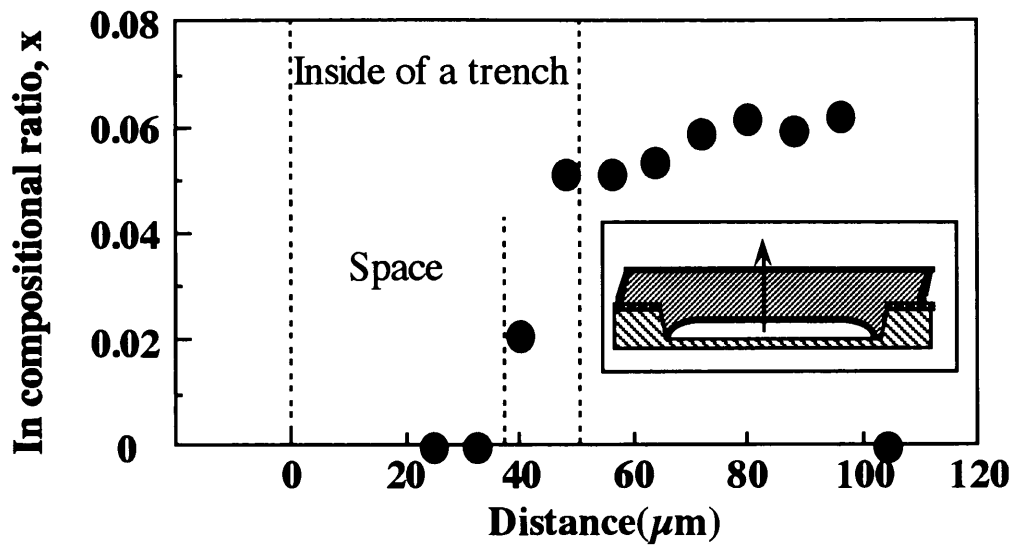
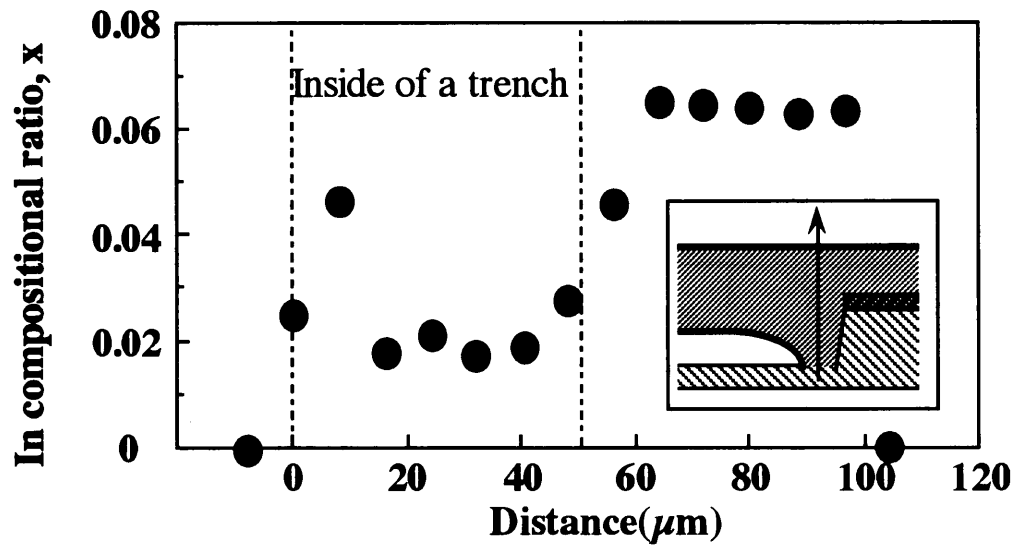


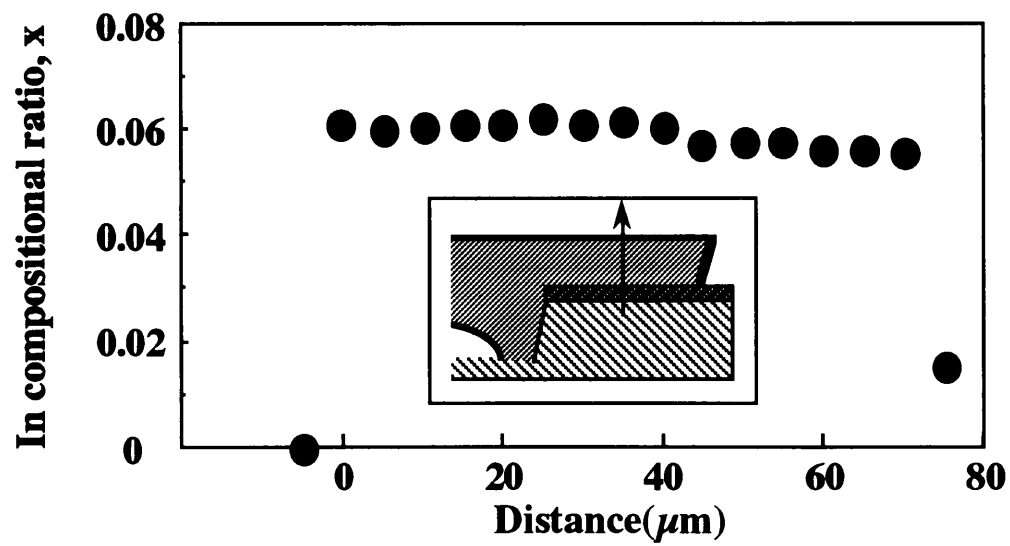
図 3-16 溝なし基板上への InGaAs 成長層の EPMA による In 組成比分析結果



(a)

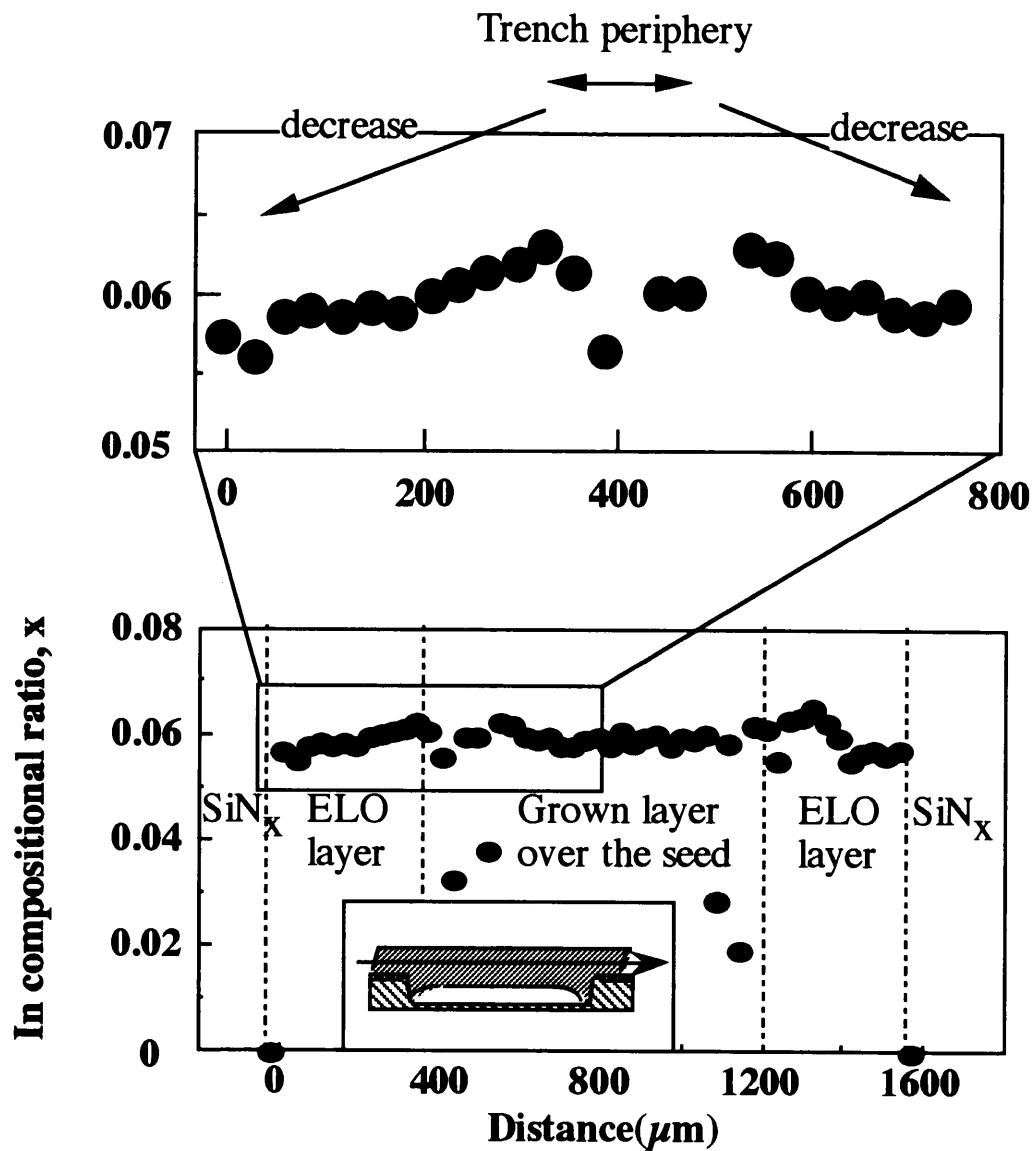


(b)

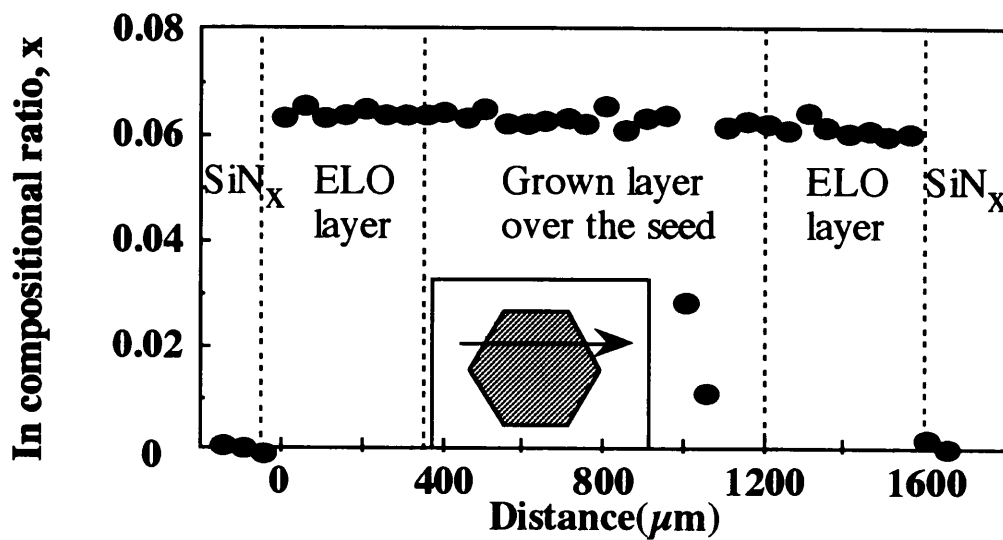


(c)

図 3-17 溝付き基板上への InGaAs 成長層の EPMA による In 組成比分析結果



(d)



(e)

図 3-17 溝付き基板上への InGaAs 成長層の EPMA による In 組成比分析結果

3-4-2 エッチピット密度測定

InGaAs 層を 3 時間成長させたときの結晶についてエッチピットを測定した。図 3-21 に (a) 滑なし基板、(b) 溝付き基板上への成長層のエッチ後の光学顕微鏡写真と断面模式図を示す。滑なし基板を用いた場合、膜内部の成長層にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、成長層と基板が接触しているため、GaAs 基板と In_xGa_{1-x}As(x=0.06) 成長層の間の格子不整合率が 0.43% であることに起因したミスフィット転位が発生したり、基板からの転位が成長層に現れるためである。それに対して、溝外部の SiN₂ 膜上の成長層のエッチピット密度は非常に少ない。これは、溝外部では成長層が基板と接触しておらず、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

次に (b) のように溝付き基板上に成長層を成長させた場合のエッチピット密度を測定した。図 3-22 に (a) 溝壁面、(b) 溝底面、(c) 溝外部のエッチ後の光学顕微鏡写真と断面模式図を示す。図 3-22(a) に示すように、溝壁面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝壁面に沿って成長層にエッチピットが観察された。これは、溝壁面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-22(b) に示すように、溝底面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝底面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-22(c) に示すように、溝外部にはエッチピットが非常に少ない。これは、溝外部では成長層が基板と接触しておらず、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(a) に示すように、溝壁面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝壁面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(b) に示すように、溝底面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝底面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(c) に示すように、溝外部にはエッチピットが非常に少ない。これは、溝外部では成長層が基板と接触しておらず、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(d) に示すように、溝壁面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝壁面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(e) に示すように、溝底面にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、溝底面では成長層が基板と接触しているため、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

図 3-23(f) に示すように、溝外部にはエッチピットが非常に少ない。これは、溝外部では成長層が基板と接触しておらず、また溝外部では滑なし基板と基板が SiN₂ 膜によって遮断されているため、転位の影響を受けにくいからである。

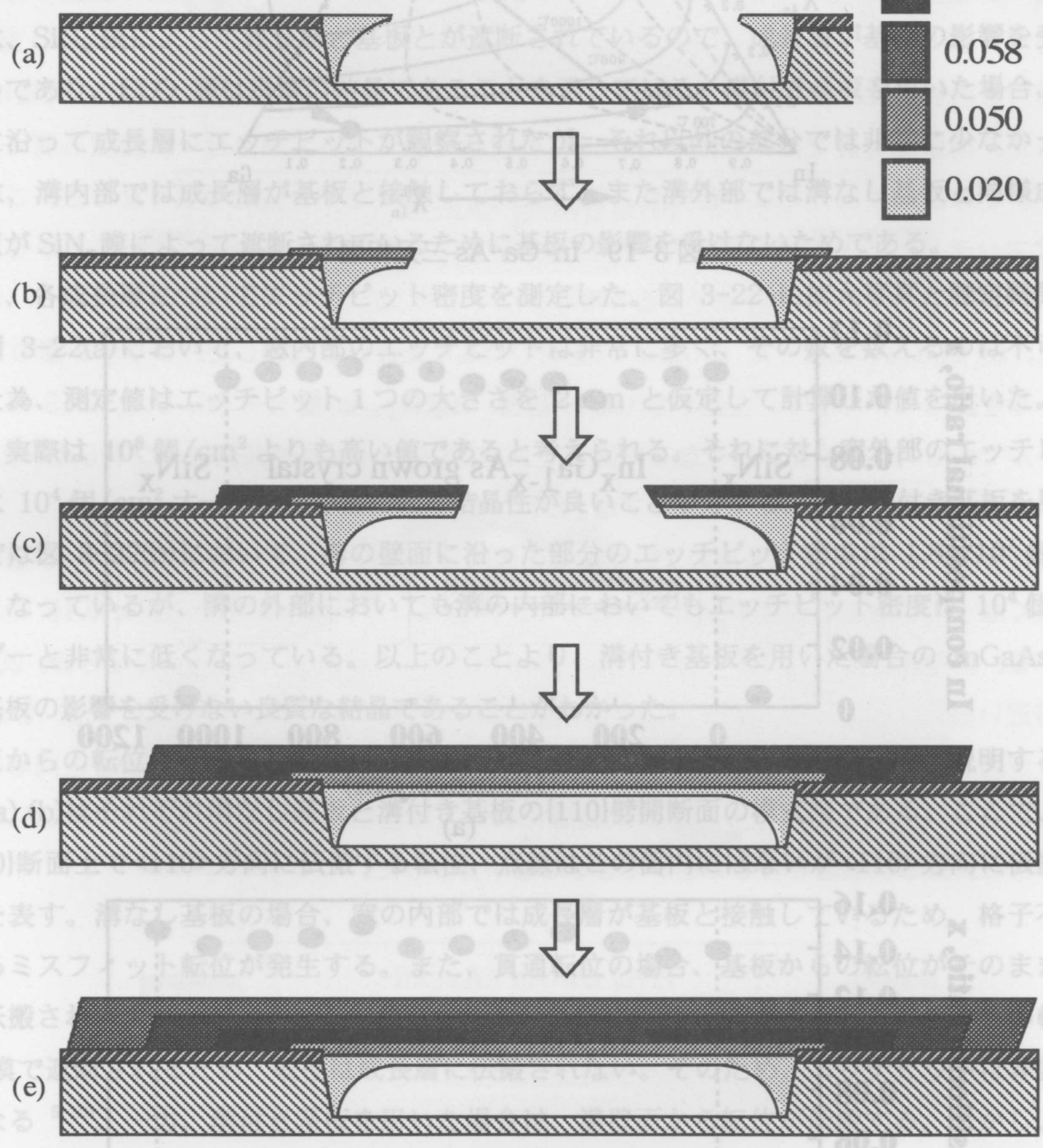
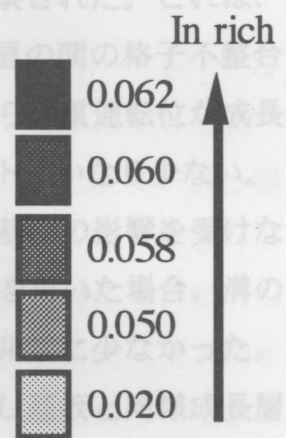


図 3-18 成長層の In 組成比分布と成長過程の関係

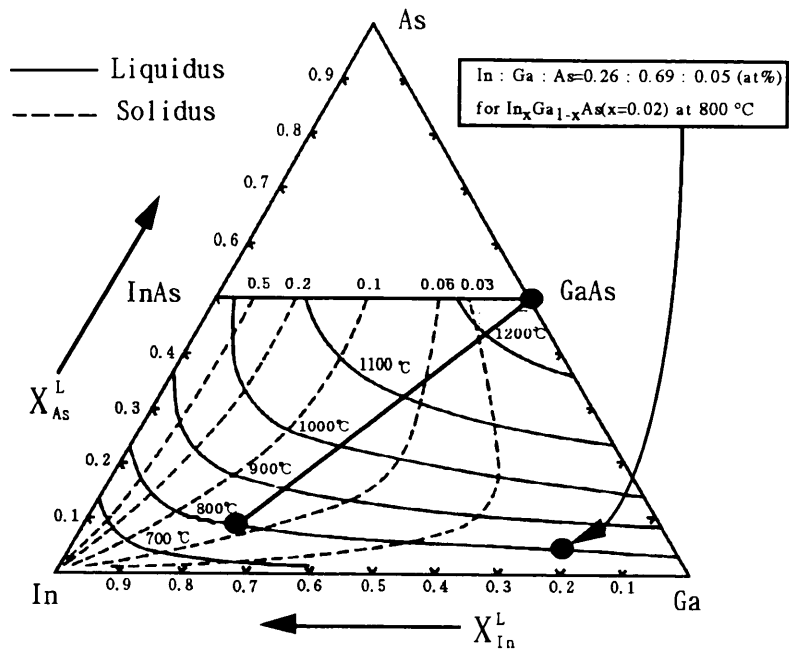
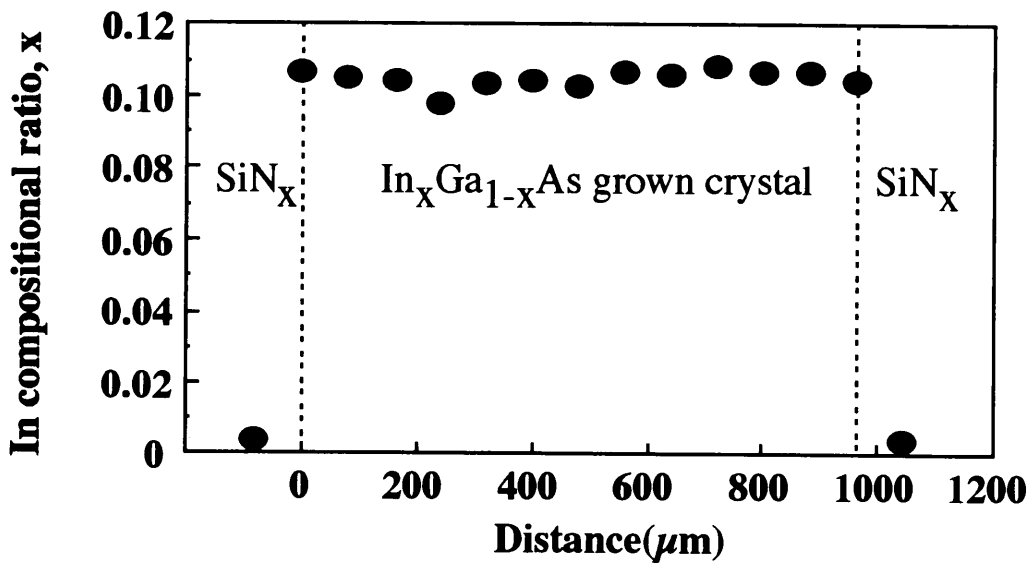
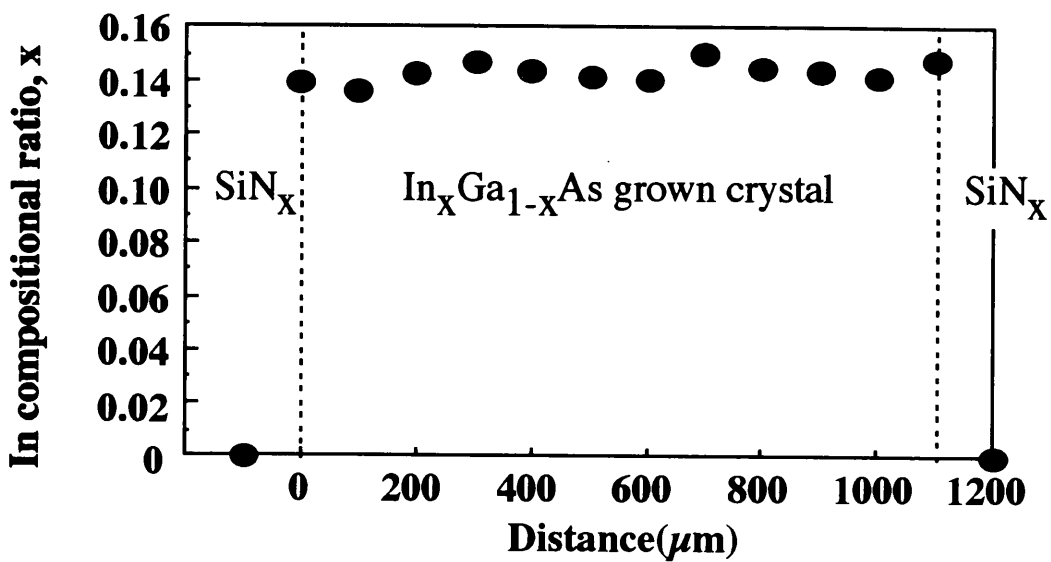


図 3-19 In-Ga-As 三元相図



(a)



(b)

図 3-20 $x = (a) 0.1$ 、 $(b) 0.15$ の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長層の In 組成比分布

3-4-2 エッチピット密度測定

InGaAs 層を3時間成長させたときの結晶についてエッチピットを測定した。図 3-21 に(a) 溝なし基板、(b)溝付き基板上への成長層のエッチ後の光学顕微鏡写真と断面模式図を示す。溝なし基板を用いた場合、窓内部の成長層にはエッチピットが非常に多く観察された。これは、成長層と基板が接触しているため、GaAs 基板と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 成長層の間の格子不整合率が 0.43%であることに起因したミスフィット転位が発生したり、基板からの貫通転位が成長層に現れるためである。それに対し窓外部の SiN_x 膜上の成長層のエッチピットはかなり少ない。これは、 SiN_x 膜によって成長層と基板とが遮断されているので、成長層が基板の影響を受けないためであり、ELO 層は良質の結晶であることを示している。溝付き基板を用いた場合、溝の壁面に沿って成長層にエッチピットが観察されたが、それ以外の部分では非常に少なかった。これは、溝内部では成長層が基板と接触しておらず、また溝外部では溝なし基板と同様成長層と基板が SiN_x 膜によって遮断されているために基板の影響を受けないためである。

次に、各成長層についてエッチピット密度を測定した。図 3-22 に拡大写真と測定結果を示す。図 3-22(a)において、窓内部のエッチピットは非常に多く、その数を数えるのは不可能であった為、測定値はエッチピット1つの大きさを $2\mu\text{m}$ と仮定して計算した値を用いた。そのため、実際は 10^8 個/ cm^2 よりも高い値であると考えられる。それに対し窓外部のエッチピット密度は 10^4 個/ cm^2 オーダーと非常に低く結晶性が良いことが分かる。一方溝付き基板を用いた場合では図 3-22(b)において、溝の壁面に沿った部分のエッチピット密度は 1.8×10^7 個/ cm^2 と高くなっているが、溝の外部においても溝の内部においてもエッチピット密度は 10^4 個/ cm^2 オーダーと非常に低くなっている。以上のことより、溝付き基板を用いた場合の InGaAs 成長層は基板の影響を受けない良質な結晶であることがわかった。

基板からの転位の伝搬や、転位が遮断される様子を図 3-23 を用いて模式的に説明する。図 3-23(a),(b)はそれぞれ溝なし基板と溝付き基板の{110}劈開断面の模式図である。ここで、実線が{110}断面上で $\langle 110 \rangle$ 方向に伝搬する転位、点線はこの面内にはないが $\langle 110 \rangle$ 方向に伝搬する転位を表す。溝なし基板の場合、窓の内部では成長層が基板と接触しているため、格子不整合によるミスフィット転位が発生する。また、貫通転位の場合、基板からの転位がそのまま成長層に伝搬され、エッチピットとして観察される。しかし、 SiN_x 膜があると、基板からの転位は SiN_x 膜で遮断されるため、転位は成長層に伝搬されない。そのため、エッチピットは非常に少なくなる⁵⁻¹⁰⁾。一方、溝付き基板を用いた場合は、溝壁面から転位が伝搬する。しかし、溝外部では SiN_x 膜が転位を遮断し、溝内部では基板底面と成長層が接触していないため、基板からの転位は成長層に伝搬されない。そのため、エッチピットは溝の外部においても溝の内部においても非常に少なくなる。

In 組成比を $x=0.15$ にした場合の成長層についてもエッチピットによる観察を行った。図 3-24(a)、(b)にエッチ後の拡大光学顕微鏡写真と測定結果を示す。エッチピット密度は溝壁面に沿って 10^6 個/ cm^2 オーダーと高くなっているが、溝外部の SiN_x 膜上の成長層においても溝内部のブリッジ状の成長層においてもエッチピット密度は 10^4 個/ cm^2 オーダーと非常に低くなっ

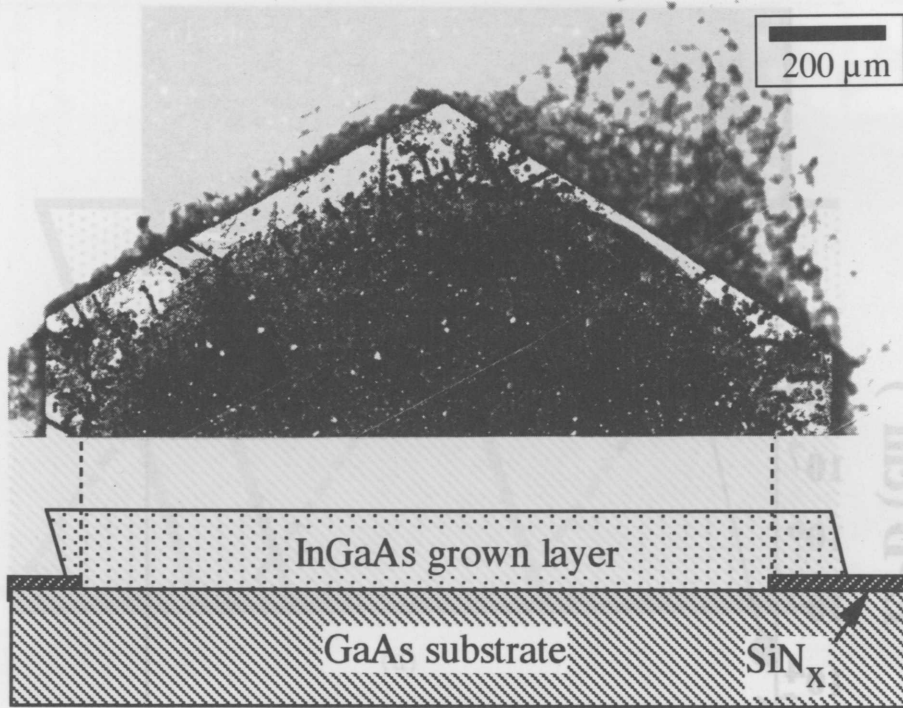
ていることが分かる。この値は $x=0.06$ の場合と同程度の値である。以上のことにより、In 組成比を $x=0.15$ と上げた場合においても、溝付き基板を用いることにより良質な結晶を得ることができたといえる。

3-4-3 フォトルミネッセンス測定

溝なし基板上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層について、室温で測定した顕微 PL スペクトルの半値幅とピーク強度の面内分布を図 3-25 に示す。窓内部の成長層は半値幅が広く強度も弱くなっているが、ELO 層では半値幅も狭く強度も強く結晶性が向上していることが分かる。図 3-26 に、溝付き基板の上に成長させた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層の顕微 PL 測定結果を示す。測定は 68K で行った。溝壁面付近では半値幅が 20meV 付近まで広がっておりピーク強度も弱くなっているが、そのほかの部分では半値幅も 17~18meV と狭くピーク強度も強くなった。これらの結果はエッチピット密度測定で得られた結果と非常によく対応していた。このことから、顕微 PL 測定は非破壊で結晶性を評価できる有用な方法であることが分かった¹¹⁻¹²⁾。

次に、In 組成比の異なった InGaAs 成長層の結晶性を評価し比較した。ブリッジ層の PL スペクトルを図 3-27 に示す。左側から GaAs 基板、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層 $x=0.06$ 、0.1、0.15 の PL スペクトルである。In 組成比が高くなるに従って PL スペクトルは長波長側にシフトした。また、いずれの場合もほぼ左右対称でシャープな PL スペクトルが得られた。

図 3-28 に、 $x=0.15$ の成長層の PL 半値幅の面内分布を示す。PL 半値幅もブリッジ層においては狭くなっていることが分かった。ここで PL 半値幅について、 $x=0.06$ と $x=0.15$ の場合を比較する。溝壁面付近の成長層では半値幅が約 37meV と $x=0.06$ の成長層の場合(約 20meV) の 2 倍近い値となっており、基板との格子不整合率の増加に伴い結晶性が悪くなった。しかし、ブリッジ層においては約 17meV の値が得られ、これは $x=0.06$ の成長層の場合と同等の値となった。このことによりブリッジ状の成長層においては基板との格子不整合率の増加に関わらず、非常に良質な成長層を得ることができることが分かった。



(a)



(b)

図 3-21 (a)溝なし基板、(b)溝付き基板上への InGaAs 層のエッチ後の光学顕微鏡写真と断面模式図。

ていることが分かる。この値は $x=0.06$ の場合と同程度の値である。以上のことにより、In 組成比を $x=0.15$ とした場合と比べて、より良質な結晶を得ることができたとい

3-4-3 ブリッジなし基板の上

幅とピーク強度の

ているが、ELO

に、溝付き基

で行った。溝

いるが、その

結果はエッチ

PL測定は非

次に、In 組成比の

ベクトルを

ベクトルである。In 組成比が高くなる

いずれの場合も

図 3-28 に、 $x=0.15$ の成長層の PL

では狭くなっ

比較する。溝

の 2 倍近い値

ブリッジ層に

なった。この

ず、非常に良

全層不

図 3-29 (a)

も

下

下

下

下

下

下

下

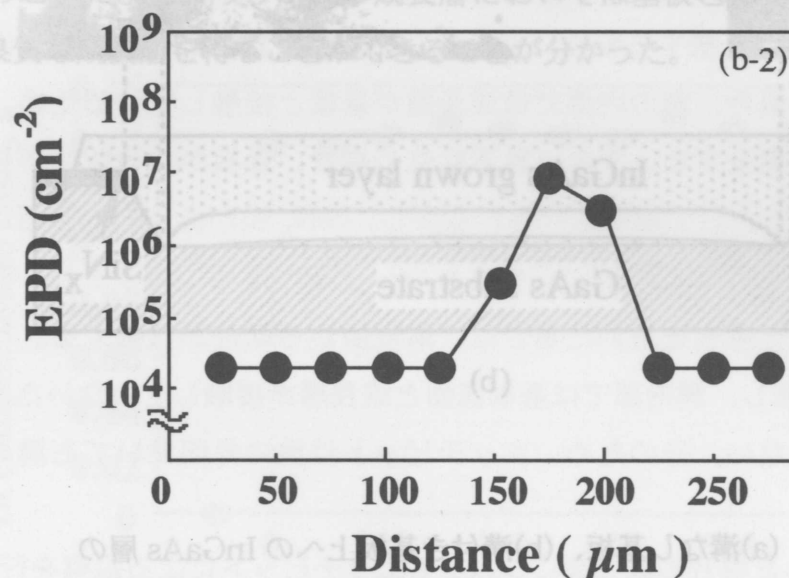
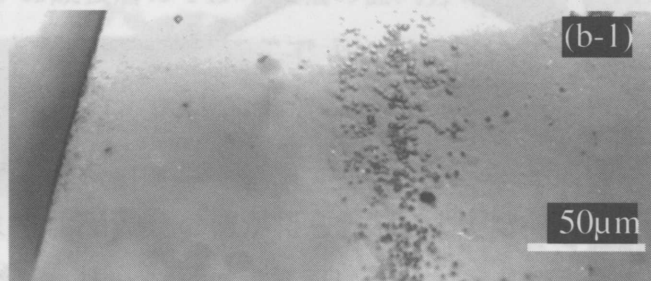
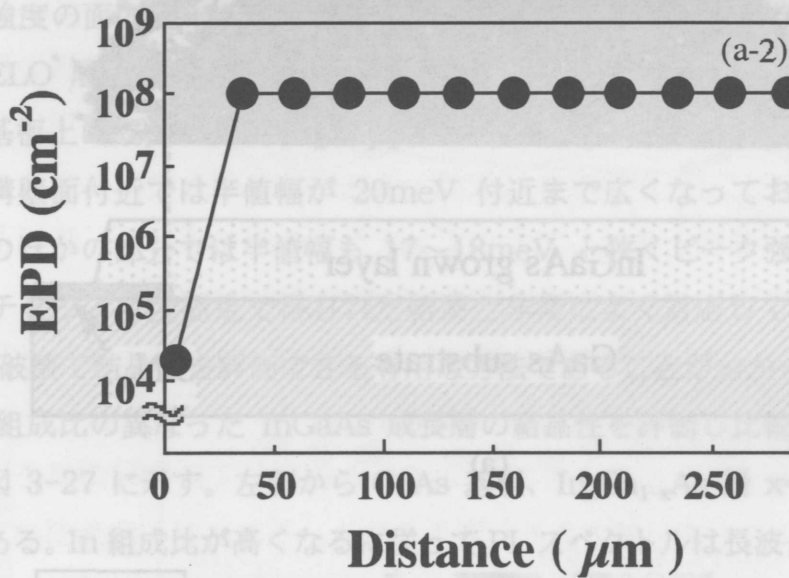
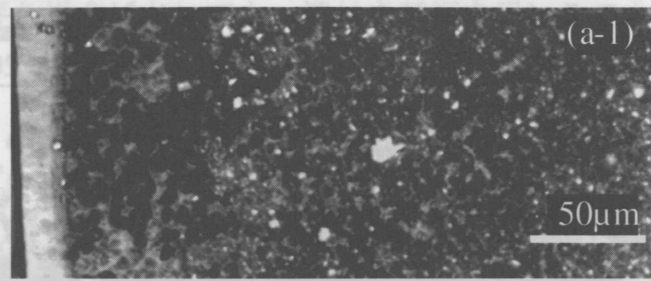
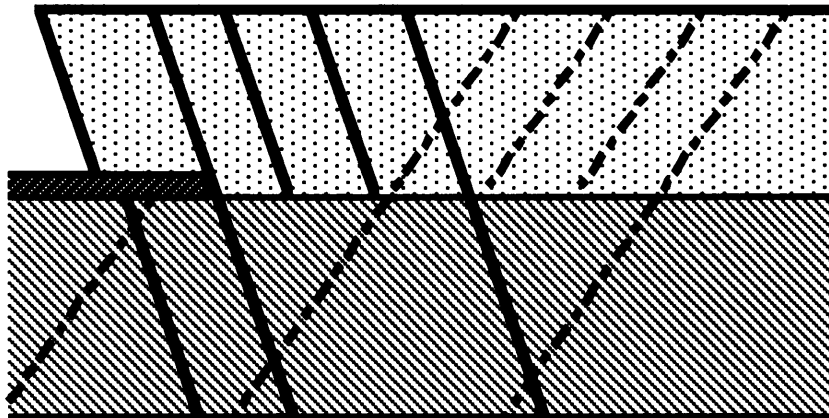
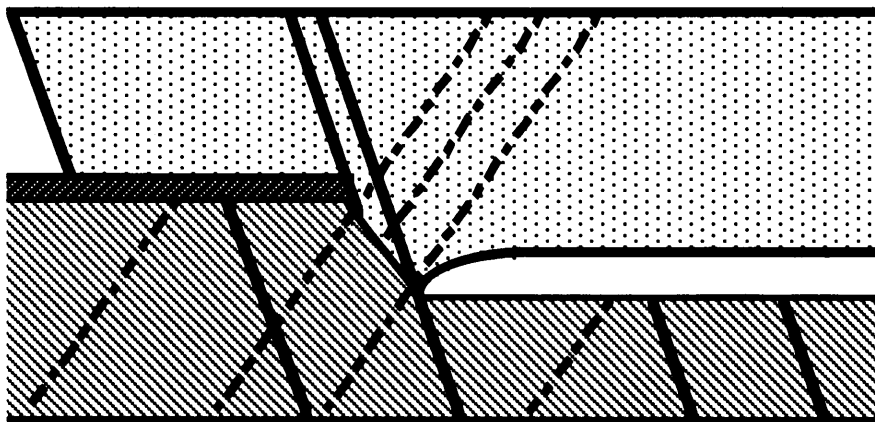


図 3-22 (a)溝なし基板、(b)溝付き基板上への InGaAs 層のエッチ後の光学顕微鏡拡大写真とエッチピット密度分布。



(a)



(b)

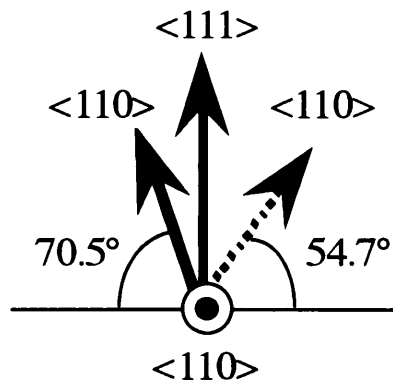
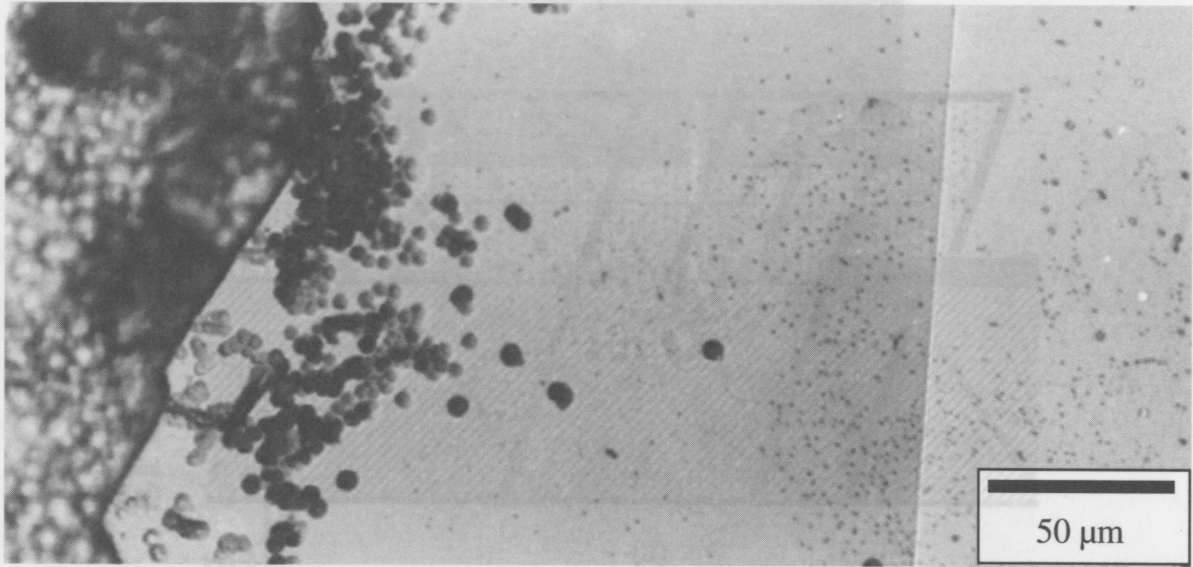
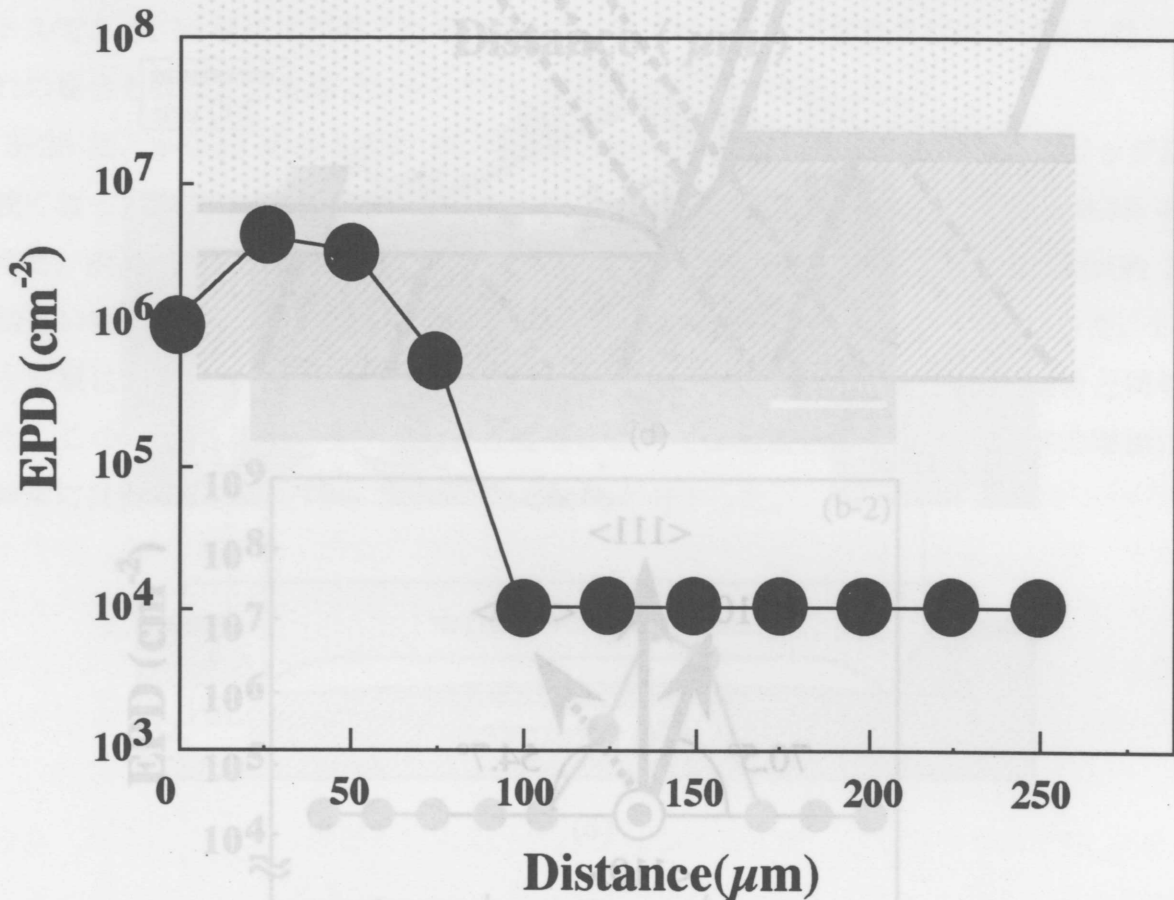


図 3-23 (a)溝なし基板、(b)溝付き基板上の成長層への転位の伝搬や遮断の模式図



(a)



(b)

図 3-24 (a)エッチ後の拡大光学顕微鏡写真と(b)EPD 分布。

図 3-22 (a)滑なし基板、(b)滑付き基板上への InGaAs 層のエッチ後の光学顕微鏡拡大写真とエッチピット密度分布。

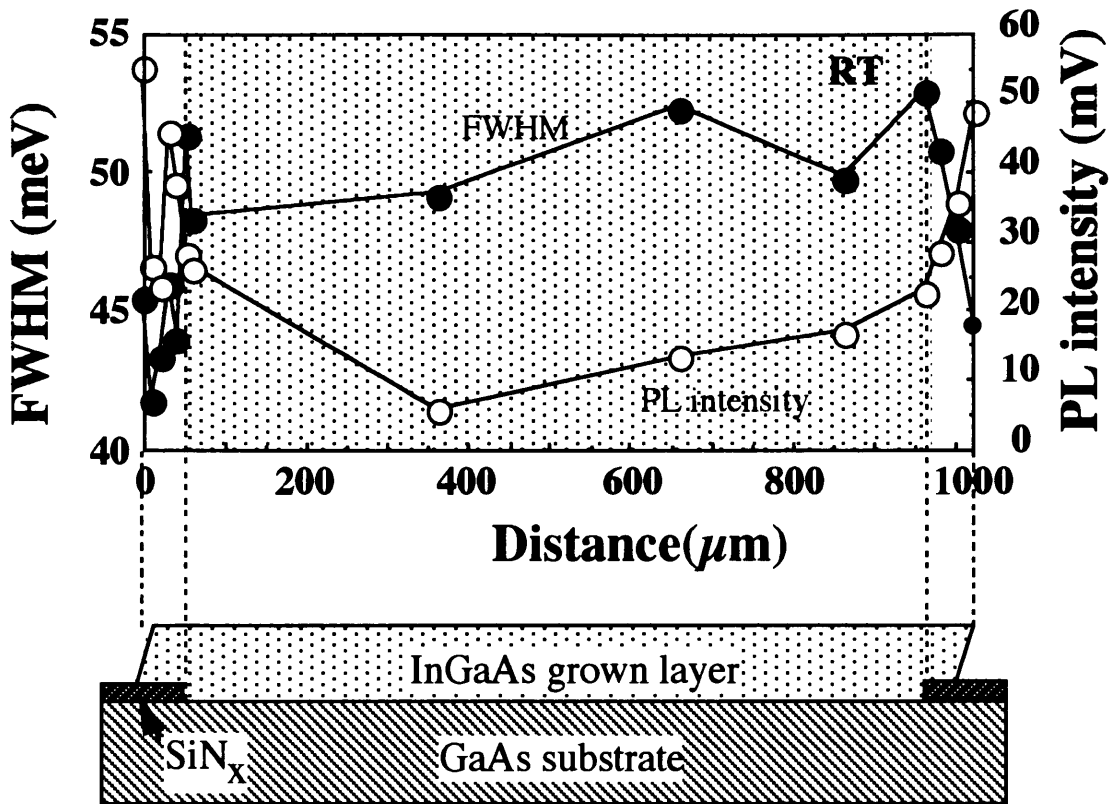


図 3-25 溝なし基板上への In_xGa_{1-x}As(x=0.06)のフォトルミネッセンス測定結果

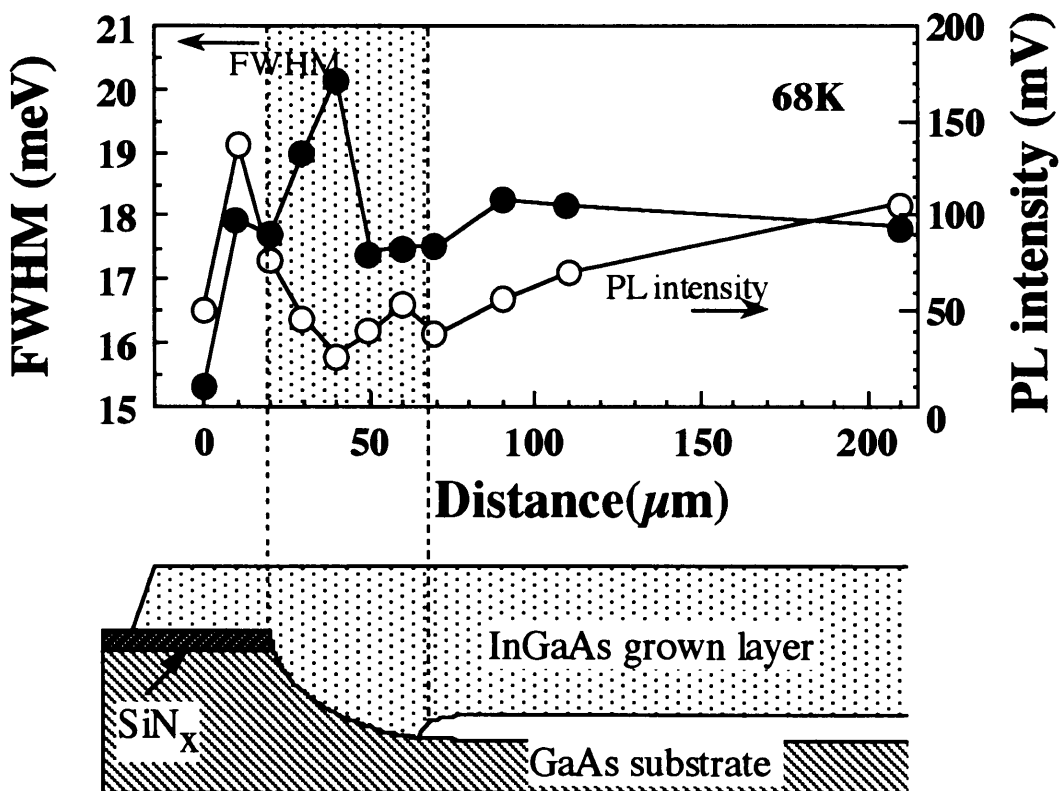


図 3-26 溝付き基板上への In_xGa_{1-x}As(x=0.06)のフォトルミネッセンス測定結果

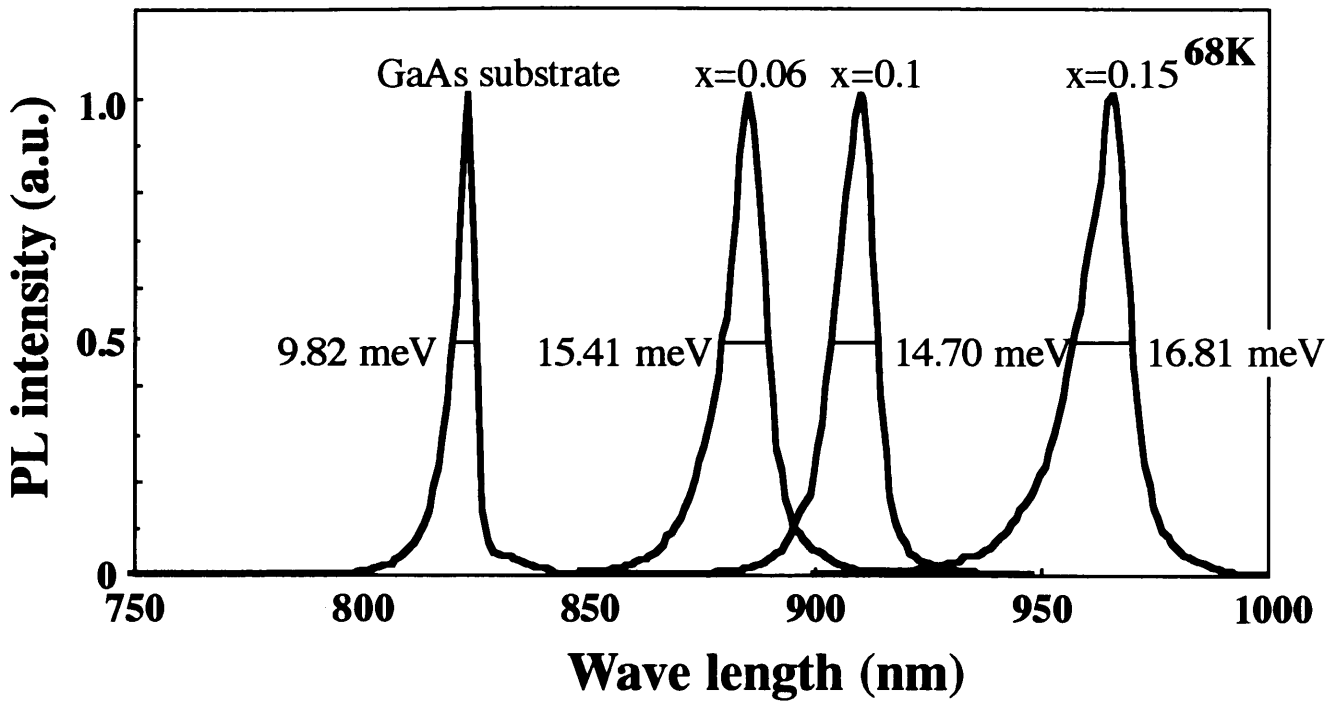


図 3-27 フォトルミネッセンススペクトル

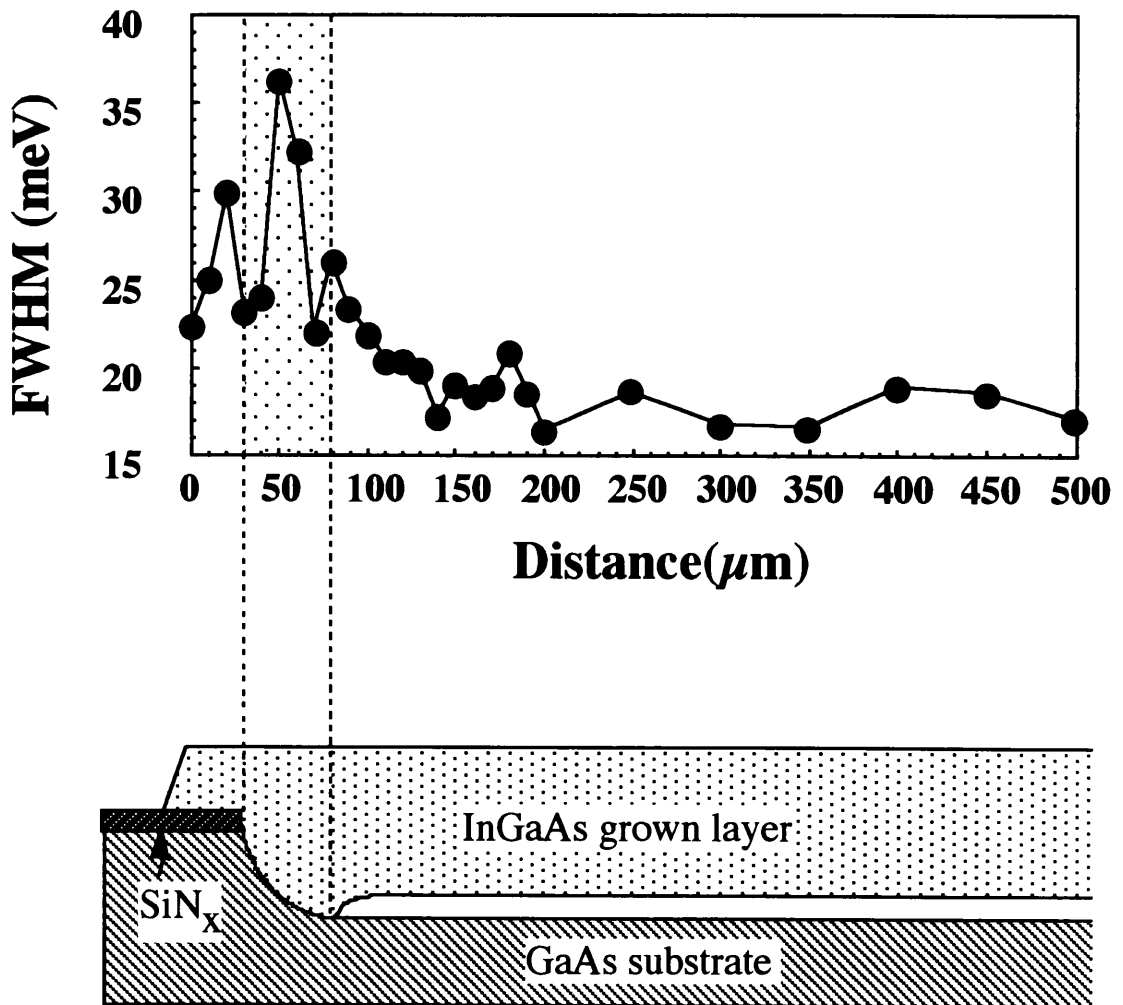


図 3-28 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.15)$ のフォトルミネッセンス測定の結果

3-5 まとめ

本章では GaAs(111)B 面を用い、溝なし基板や溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を成長させ、成長モホロジーを観察し、結晶性を評価した。

溝なし基板を用いた場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ は円形の窓から SiN_x 膜上に横方向成長してゆき、成長界面に {111}A 面と {111}B 面で囲まれた六角形状になった。成長表面は非常に平坦な成長層が得られた。{111}A 面の方が {111}B 面よりも速く成長していることが分かった。ELO 比は 4.5 となっており、縦方向の成長が抑えられ横方向に成長し易いことが分かった。成長表面の In 組成比は 0.06 で全域にわたってほぼ均一であった。ELO 層は窓上の成長層に比べ、EPD は 4 桁以上小さくなり、PL 強度も強く半値幅も狭い良質な成長層であることが分かった。

溝付き基板を用いた場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ は溝壁面からブリッジ状に成長した。成長時間 5 分では溝の内側にジグザグ状に {111}A 面と B 面が現れ、30 分後 {111}A 面から成る三角形と B 面から成る三角形が重なり合った星形が現れた。成長時間 1 時間では B 面だけからなる三角形が現れ、3 時間後、溝は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層で完全に覆われブリッジが完成した。溝の深さが 40 μm 以上になると成長層はブリッジを形成することが分かった。溝の直径が 1.5~0.5mm の溝付き基板上にブリッジ層が成長した。In 組成比を $x=0.1, 0.15$ と大きくしても $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層はブリッジを形成した。In 組成比は成長表面では均一であったが、成長断面では成長方向に向かって変化していることが分かった。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06, 0.1, 0.15)$ ブリッジ層は、基板の影響を全く受けないため EPD が小さく、PL 強度も強く半値幅も狭い非常に良質な結晶であることが分かった。

参考文献

- 1) 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会：「結晶成長ハンドブック」，共立出版(1995).
- 2) 高良和武，菊田惺志：「X線回折技術」，東京大学出版会.
- 3) K. Nakajima : J.Cryst.Growth 114 (1991) 633-639, "Calculation of the compositional variation-slope of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ grown from In-Ga-As solution by ramp-cooling".
- 4) Y. Takeda and A. Sasaki : J.Cryst.Growth 45 (1978) 257-261, "Composition latching phenomenon and lattice mismatch effects in LPE-grown $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ on InP substrate".
- 5) Y.Suzuki and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 28 [3] (1989) 440-445, "Epitaxial lateral overgrowth of Si by LPE with Sn solution and its orientation dependence".
- 6) T.Nisinaga, T.Nakano and S.Zhang : Jpn.J.Appl.Phys. 27 [6] (1988) L964-L967, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs by LPE".
- 7) Y.Ujiie and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 28 [3] (1989) L337-L339, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs on a Si substrate".
- 8) S.Zhang and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 29 [3] (1990) 545-550, "LPE lateral overgrowth of GaP".
- 9) S.Naritsuka and T.Nisinaga : J.Cryst.Growth 146 (1995) 314-318, "Epitaxial lateral overgrowth of InP by liquid phase epitaxy".
- 10) K.Kato, T.Kusunoki, C.Takenaka, T.Tanahashi and K.Nakajima : J.Cryst.Growth 115 (1991) 174-179, "Reduction of dislocations in InGaAs layer on GaAs using epitaxial lateral overgrowth".
- 11) S.Naritsuka, T.Nishinaga, M.Tachikawa and H.Mori : Jpn.J.Appl.Phys. 34 (1995) L1432-L1435, "InP layer grown on (001) Silicon substrate by epitaxial lateral overgrowth".
- 12) S.Naritsuka, T.Nishinaga : J.Cryst.Growth 174 (1997) 622-629, "Spatially resolved photoluminescence of laterally overgrown InP on InP-coated Si substrates."

第4章 GaAs(111)A 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

前章では、GaAs(111)B 面の溝付き基板上に非常に高品質なブリッジ状の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層が成長すること等を述べた。本章では、GaAs(111)A 面を用い、溝なし基板や溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を成長させ、その成長モロロジーや結晶性を GaAs(111)B 面を用いた場合と比較する。また、溝付き GaAs(111)A 基板の溝底面にも SiN_x 膜を堆積させることにより、高品質な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を成長させる。

4-1 基板形状

成長用基板は、図 4-1(a)、(b)、(c)に示す 3 種類の基板を用いた。(a)は溝なし基板(タイプ I)、(b)は通常の溝付き基板(タイプ II)、(c)は溝底面にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板(タイプ III)である。

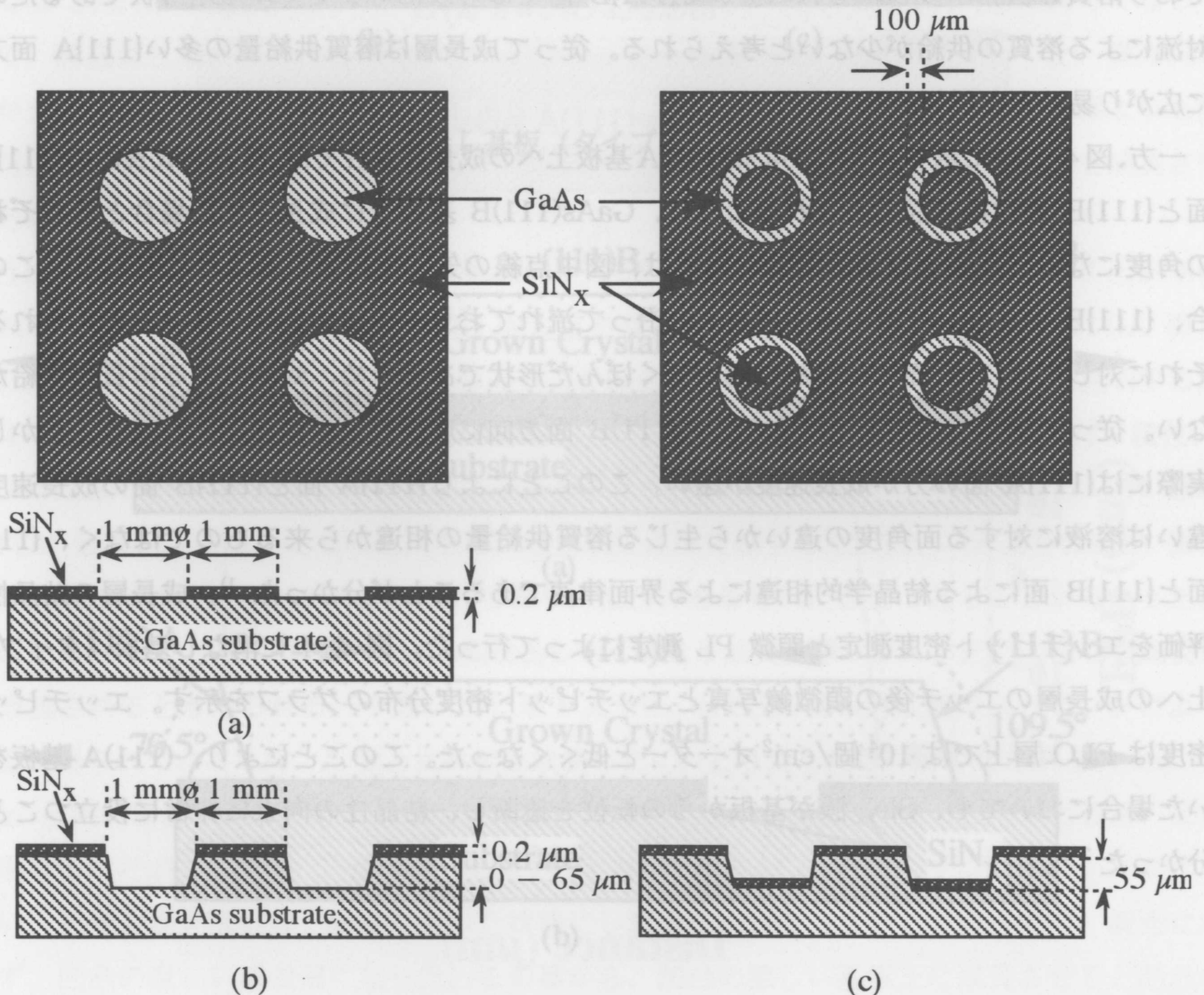


図 4-3 (a)GaAs(111)B 基板上、(b)GaAs(111)A 基板上への成長層断面と溶質の流れ模式図。

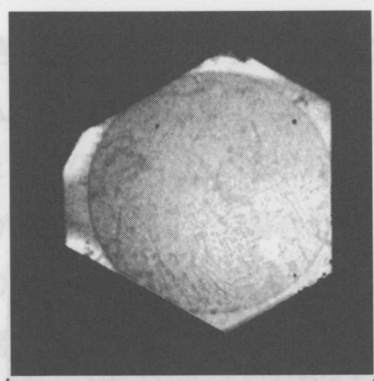
図 4-1 (a)溝なし基板(タイプ I)、(b)溝付き基板(タイプ II)、(c)は溝底面にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板(タイプ III)。

4-2 溝なし基板(タイプ I)上への成長と結晶性評価

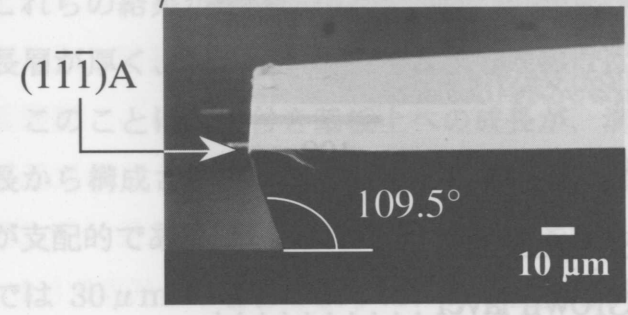
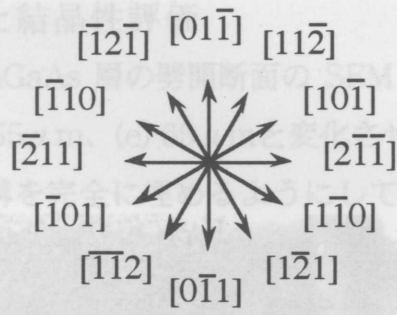
図4-2に溝なしGaAs(111)A基板上に3時間成長後のInGaAs(111)A表面の赤外顕微鏡写真、及び(0 $\bar{1}\bar{1}$)断面図のSEM写真を示す。GaAs(111)B面基板上に成長した場合と同様にInGaAsは六角形状に成長し、非常に平坦な成長層が得られた。また、この場合においても{111}A面の方が{111}B面よりも速く成長した。横方向への成長距離は120 μ m、縦方向の成長距離は40 μ mであり、ELO比は3となっており、縦方向の成長が抑えられ横方向に成長し易いことが分かる。

{111}A面と{111}B面の成長速度が異なる原因として、{111}A面と{111}B面による結晶学的相違と、溶液に対する面角度の違いから生じる溶質供給量の相違が考えられる。後者について、図4-3を用いて説明する。図4-3(a)に示すようにGaAs(111)B基板上に成長させた場合、横方向成長面の{111}A面と基板との角度は鈍角(基板に対して上向き)の109.5 $^{\circ}$ 、{111}B面の場合は鋭角(基板に対して下向き)の70.5 $^{\circ}$ になる。成長面近傍の溶液の対流は、図中点線の矢印で表されるような流れが考えられる。{111}A面においては溶液が成長面に沿って流れており溶質の供給が多い。それに対して{111}B面では溶液に対してくぼんだ形状であるため、対流による溶質の供給が少ないと考えられる。従って成長層は溶質供給量の多い{111}A面方向に広がり易いことが分かる。

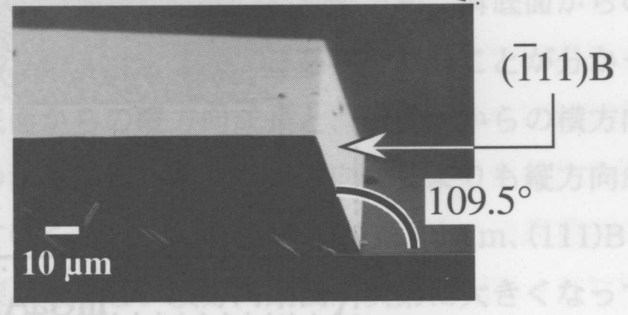
一方、図4-3(b)に示すように、GaAs(111)A基板上への成長の場合では、横方向成長面の{111}A面と{111}B面は模式図で表されるように、GaAs(111)B基板上に成長させた場合とそれぞれ逆の角度になる。成長面近傍の溶液の対流は、図中点線の矢印で表されるように流れる。この場合、{111}B面においては溶液が成長面に沿って流れており、溶質の供給が多いと考えられる。それに対して{111}A面では溶液に対してくぼんだ形状であるため、対流による溶質の供給が少ない。従って成長層は溶質供給量の多い{111}B面方向に広がりやすいと考えられる。しかし、実際には{111}A面の方が成長速度が速い。このことにより{111}A面と{111}B面の成長速度の違いは溶液に対する面角度の違いから生じる溶質供給量の相違から来るものではなく、{111}A面と{111}B面による結晶学的相違による界面律速であることが分かった¹⁾。成長層の結晶性の評価をエッチピット密度測定と顕微PL測定によって行った。図4-4に溝なし基板(タイプI)上への成長層のエッチ後の顕微鏡写真とエッチピット密度分布のグラフを示す。エッチピット密度はELO層上では10⁴個/cm²オーダーと低くなくなった。このことにより、(111)A基板を用いた場合においても、SiN_x膜が基板からの転位を遮断し、結晶性の向上に非常に役立つことが分かった²⁻⁸⁾。



(a) 500 μm

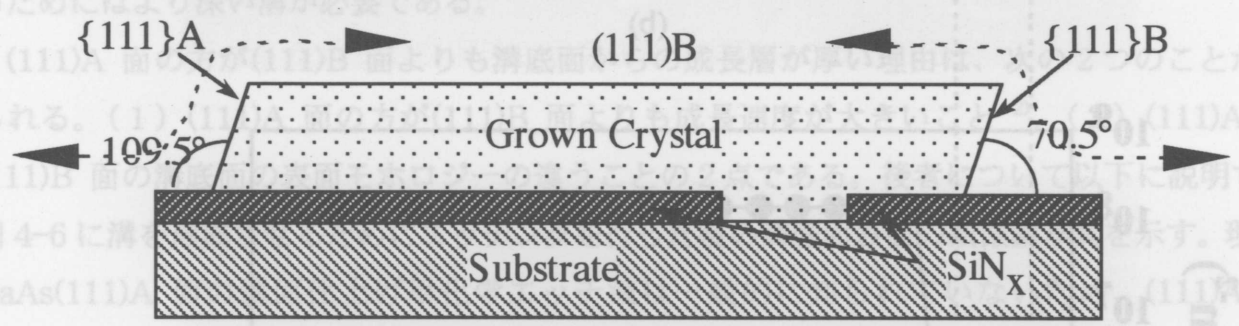


(b)

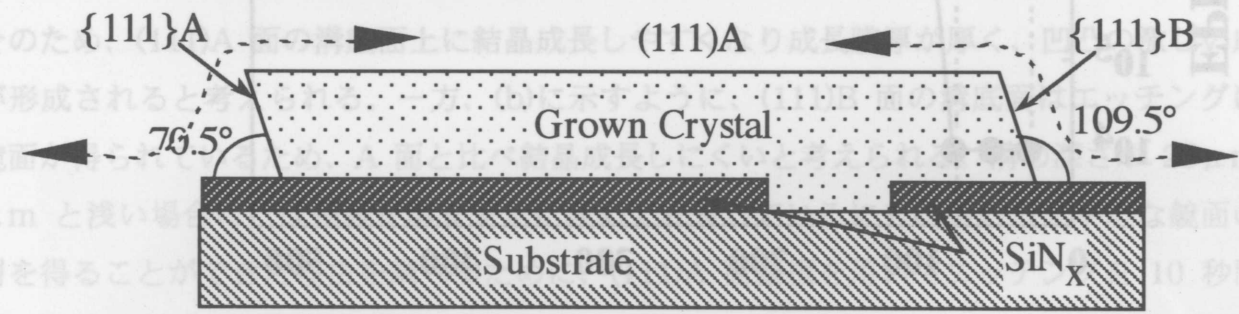


(c)

図 4-2 溝なし基板 (タイプ I) 上への成長層



(a)



(b)

図 4-3 (a)GaAs(111)B 基板上、(b)GaAs(111)A 基板上への成長層断面と溶質の流れ模式図。

4-2 溝なし基板(タイプI)上への

図4-2に溝なしGaAs(111)A基板上に3時間成長
及び(011)断面図のSEM写真を示す。GaAs(111)A
は六角形状に成長し、非常に粗な成長層が得られ
方が(111)B面
μmであり、
分かる。

(111)A面と

相違と、溶融

図4-3(右)

方向成長面

の場合は鋭

線の矢印で

ており溶質

対流による溶

に広がり易い

一方、図4-3(

面と(111)B面は

の角度になる

合、(111)B

それに対して

ない。従っ

実際(111)A

違いは(111)A

面と(111)B

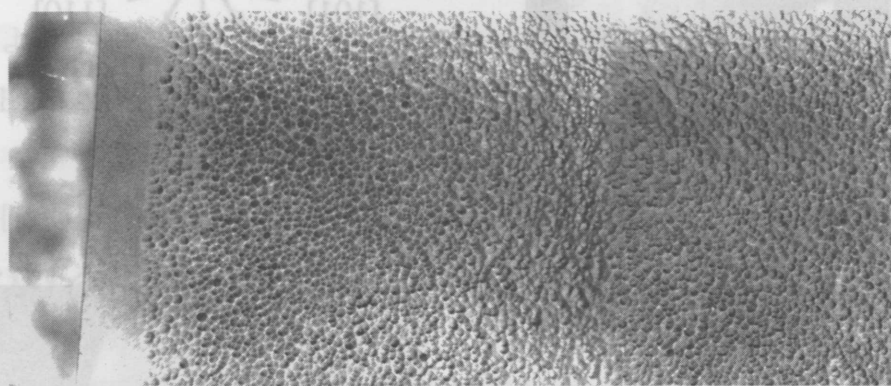
詳細を参照し

上への成長

密度は

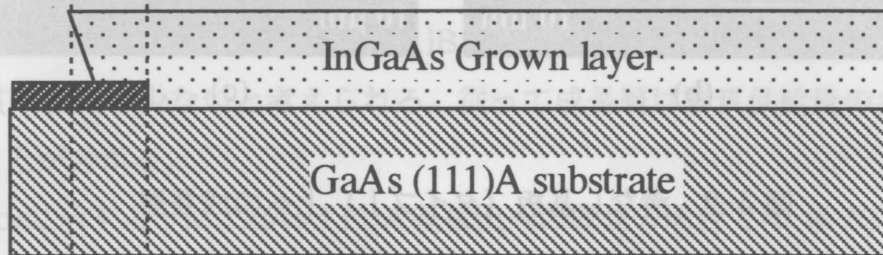
いた場合に

分かった

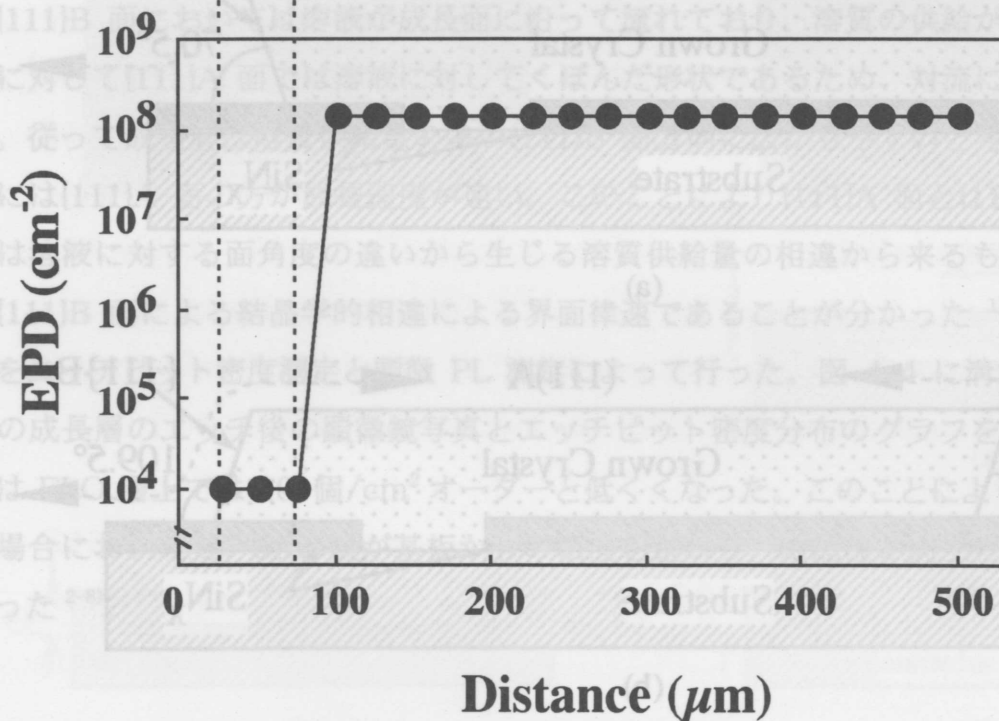


(a)

100 μm



(b)



(c)

図4-4 溝なし基板(タイプI)上への成長層の、(a)エッチ後の顕微鏡写真、
(b)試料断面模式図、(c)エッチピット密度分布。

4-3 溝付き基板(タイプⅡ)上への成長と結晶性評価

図 4-5 に GaAs(111)A 面基板上に成長させた InGaAs 層の劈開断面の SEM 写真を示す。溝の深さを、(a) $0\ \mu\text{m}$ 、(b) $25\ \mu\text{m}$ 、(c) $45\ \mu\text{m}$ 、(d) $55\ \mu\text{m}$ 、(e) $65\ \mu\text{m}$ と変化させた。(a)、(b)より、溝の深さが $25\ \mu\text{m}$ 以下の場合、成長層は溝を完全に埋めるようにして成長した。溝の深さが $45\ \mu\text{m}$ のとき、溝底面と成長層との間に空隙が現れており(c)、溝の深さが $55\ \mu\text{m}$ 以上になるとその空隙の大きさが広がり、成長層は溝内部においてブリッジを形成した(d、e)。しかし、この場合、溝底面からの成長層が非常に厚いため、溝の中央部分においてブリッジ層と接触した。さらに溝を深くし $65\ \mu\text{m}$ にすると、成長層は完全なブリッジを形成した。

これらの結果から、(111)B 面基板よりも(111)A 面基板を用いたときの方が、溝底面からの成長層が厚く、ブリッジ層を形成するためにはより深く溝を形成する必要があることが分かった。このことは、溝付き基板上への成長が、溝底面からの縦方向成長と、溝壁面からの横方向成長から構成されていることを示している。溝の深さが浅いとき、横方向成長よりも縦方向成長が支配的であり、成長層は完全に溝内部を埋めていく。しかし、(111)A 面では $45\ \mu\text{m}$ 、(111)B 面では $30\ \mu\text{m}$ の場合のように、ある程度溝が深くなると、横方向成長が次第に大きくなってきて、溝底面と成長層の間に空隙が現れ始める。さらに溝の深さを深くしていくと、横方向成長が支配的となり成長層はブリッジを形成する。しかし、(111)A 面の方が(111)B 面よりも溝底面からの成長層が厚いために、(111)A 面基板上に成長した場合の方がブリッジ層を成長させるためにはより深い溝が必要である。

(111)A 面の方が(111)B 面よりも溝底面からの成長層が厚い理由は、次の2つのことが挙げられる。(1) (111)A 面の方が(111)B 面よりも成長速度が大きいこと²⁾、(2) (111)A 面と(111)B 面の溝底面の表面モロロジーの違うことの2点である。後者について以下に説明する。図 4-6 に溝を形成させるためにエッチングを行った後の溝底面表面の顕微鏡写真を示す。現在、GaAs(111)A 面の鏡面仕上げ用化学エッチ液は一般的に知られていないため、(111)A 面は(111)B 面用として用いたものと同様のエッチ液によって溝を形成した。(a)より(111)A 面の溝底面はエッチピットパターンが現れており、凹凸のある荒れた表面であることが分かった。そのため、(111)A 面の溝底面上に結晶成長しやすくなり成長膜厚が厚く、凹凸の激しい成長層が形成されると考えられる。一方、(b)に示すように、(111)B 面の溝底面はエッチングにより鏡面が得られているため、A 面と比べ結晶成長しにくいと考えられる。溝の深さが $25\ \mu\text{m}$ 、 $45\ \mu\text{m}$ と浅い場合に、成長層が溝を完全に埋めて成長しているにもかかわらず平坦な鏡面の成長層を得ることができた理由を調べるために、(111)A 面基板を用いてエッチングを 10 秒間だけ行い、基板表面を溝底面と同様な荒れた状態にし成長を行った。このとき成長層は、鏡面にならず、凹凸の激しい成長層になった。この事から、凹凸の激しい基板上に成長させると凹凸の激しい成長層になるが、溝の深さを $25\ \mu\text{m}$ 、 $45\ \mu\text{m}$ と深くしていき、横方向成長を大きくすることにより、溝底面の形状や表面状態に関わらず、鏡面で平坦な成長層を得られることが分かった⁹⁾。

図 4-5(d)の成長層のエッチピット密度分布と PL 測定の結果を、図 4-7 に示す。図中の A、

B、C、D はそれぞれ ELO 層、溝壁面付近の成長層、ブリッジ層、ブリッジ層が溝底面からの成長層と接触しているブリッジ層中央部に対応している。エッチピット密度は、A と C の領域において 10^4 個/cm² と低かったが、B と D の領域において 10^6 個/cm² にまで高くなった。PL 強度と半値幅の分布においても同様のことが言える¹⁰⁻¹¹⁾。A から B の領域に向かって PL 強度は約 1/7 に減少した。C の領域では B 領域の 10 倍近い強い値を示したが、溝の中央部の D 領域において再び値が下がった。半値幅もこれに伴って A から B の領域に向かって 14meV から 18meV まで広がり、C の領域では約 14meV と狭い値を示したが、D 領域において再び 15.5meV まで広がった。これらの結果から ELO 層とブリッジ層では結晶性がよいが、溝壁面付近の成長層と溝中央部の成長層では結晶性が悪くなっていることが分かった。この理由は以下のように説明ができる。ELO 層では SiN_x 膜が転位の伝搬を遮断し、ブリッジ層では基板と成長層が接触していないために基板の影響を受けなく、その結果結晶性が良くなる。しかし、溝壁面付近の成長層は基板から直接成長するために格子不整合に起因した転位が発生し、さらに基板からの貫通転位も成長層に導入される。一方、溝の中央部では、溝底面から直接成長した成長層がブリッジ層と接触したため、基板からの貫通転位がブリッジ層へ伝搬し、結晶性が劣化した。

4-4

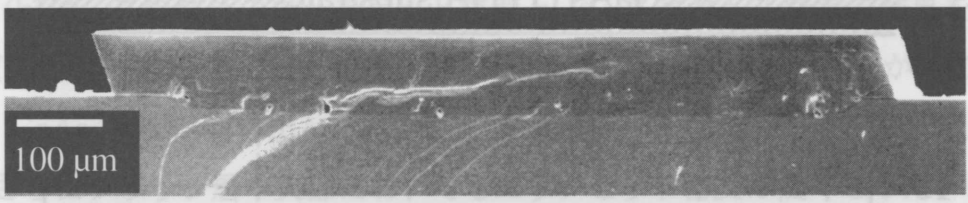
溝の底面が板を用い成長写真と断面模

タイプIIIの基
新面のSEM
の成長は完全



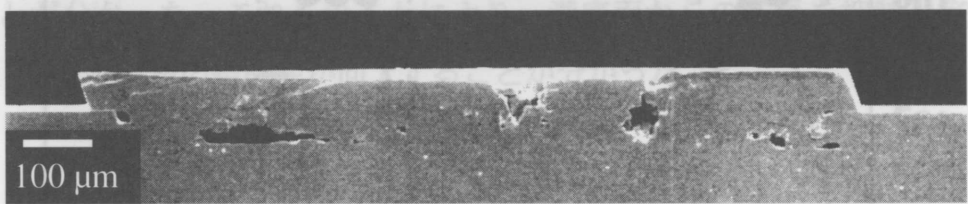
(a)

図4-9(a)、
付近の成長層
を堆積させず
においても、



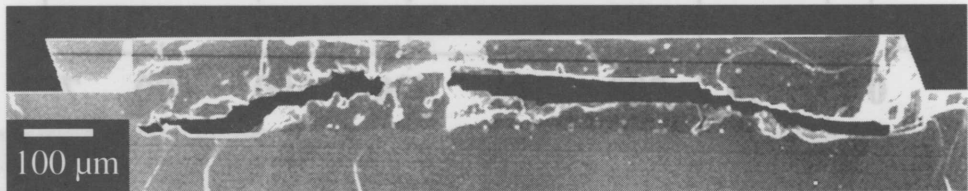
(b)

いても、ブリッジ層中央部において、PL強度も広く半直幅の狭いスペクトルが得られ、結晶性が向上したことを形成すると



(c)

溝底面が
成長層が
形成され、
溝底面に



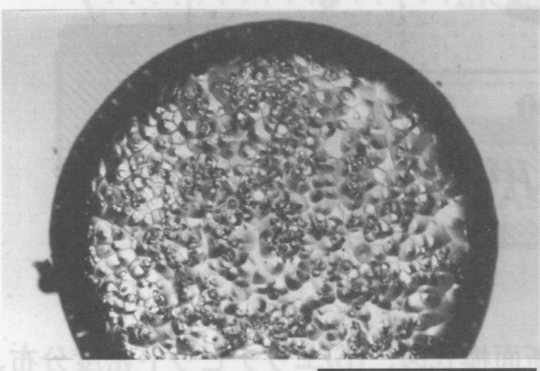
(d)

溝底面に
成長層が
形成され、
溝底面に

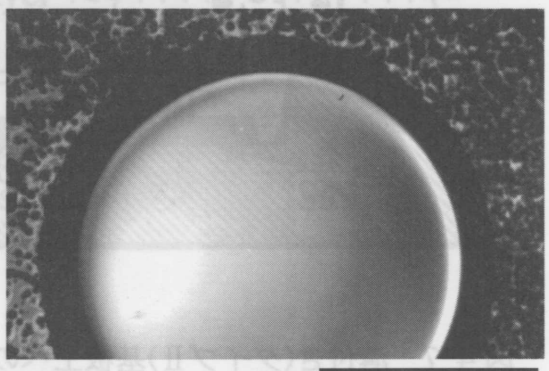


(e)

図4-5 溝の深さ(a)0 μm、(b)25 μm、(c)45 μm、(d)55 μm、(e)65 μm。



(a) 500 μm



(b) 500 μm

図4-6 (a)(111)A基板、(b)(111)B基板における、エッチ後の溝底面の光学顕微鏡写真。

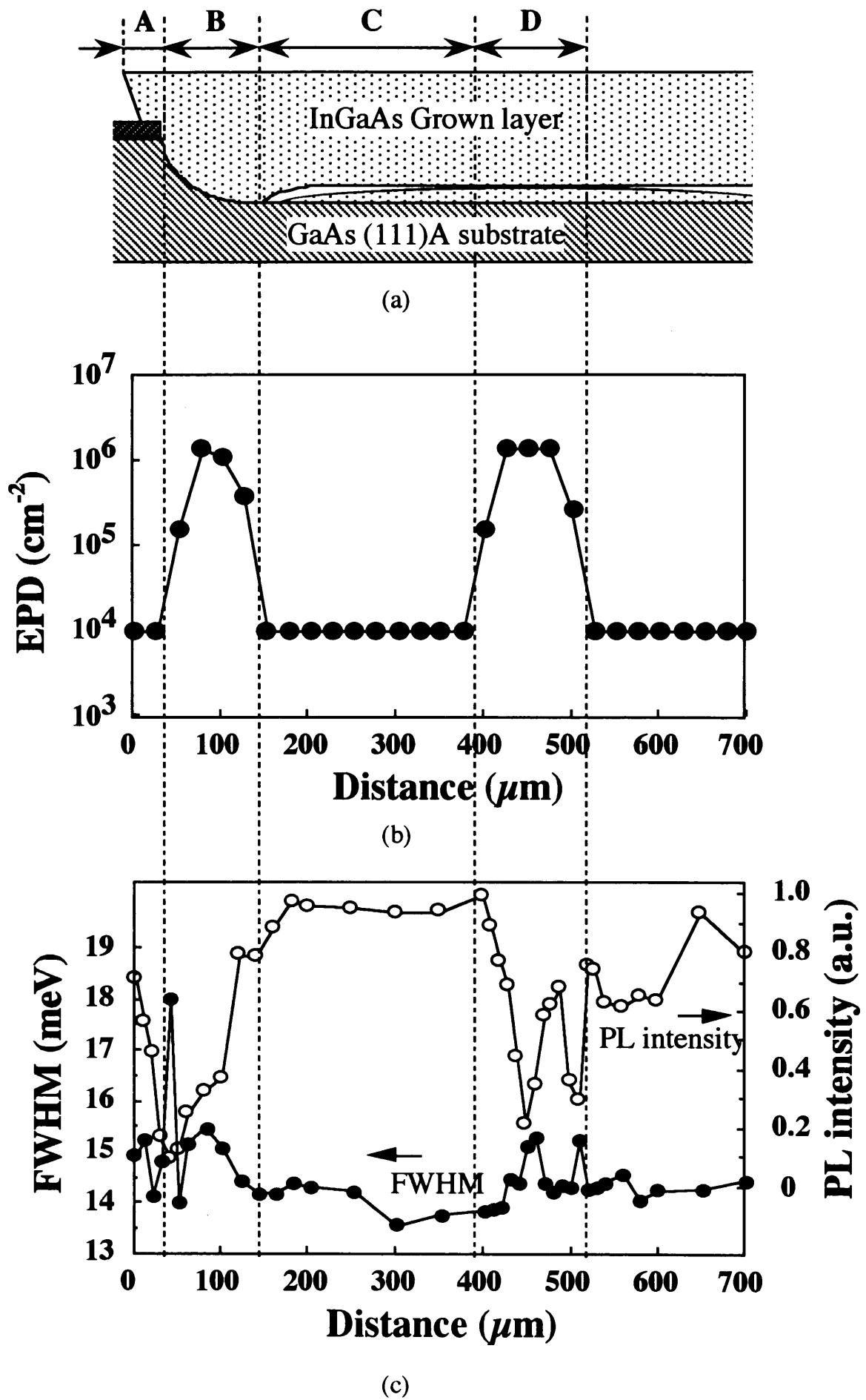
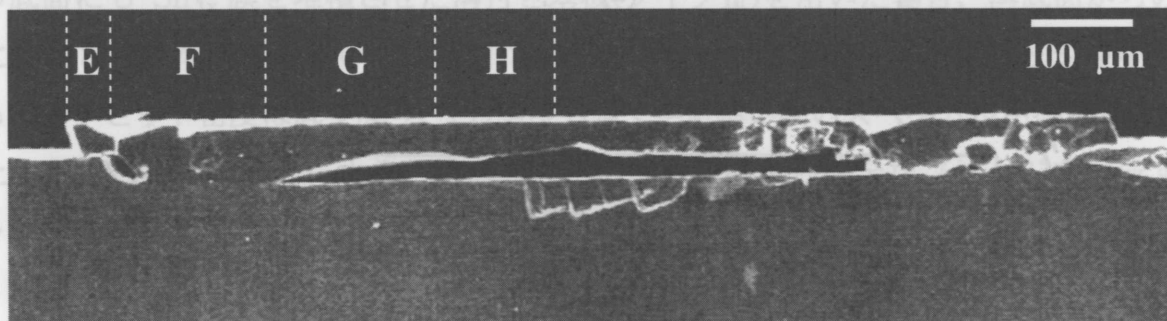


図 4-7 溝付き(タイプII)基板上への成長層の(a)断面模式図、(b)エッチピット密度分布、(c)PL測定の結果。

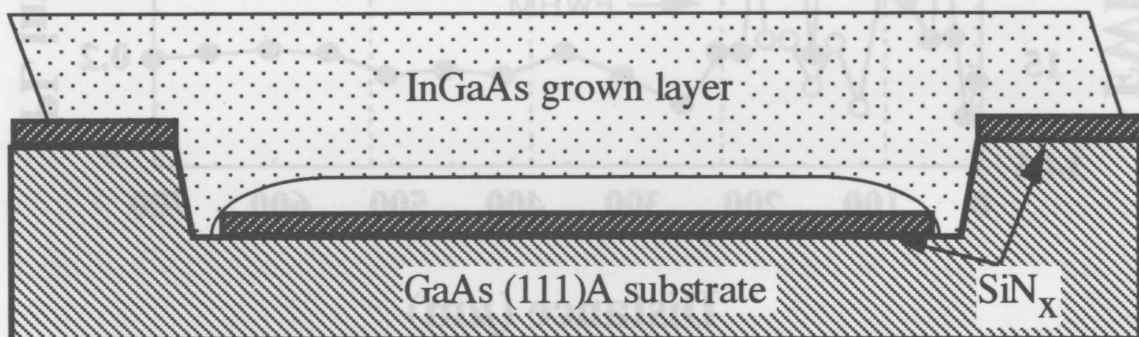
4-4 溝付き基板(タイプⅢ)上への成長と結晶性評価

溝の底面からの成長を完全に抑制するために溝の底面にも SiN_x 膜を堆積させたタイプⅢの基板を用い成長を行った。図 4-8 にタイプⅢの基板上に成長させた InGaAs 層の劈開断面の SEM 写真と断面模式図を示す。 SiN_x 膜を溝底面にも堆積させたことにより溝底面からの成長は完全に抑制され、溝内部において成長層は完全なブリッジを形成した。

図 4-9(a)、(b)に、この結晶のエッチピット密度と PL スペクトル測定の結果を示す。溝壁面付近の成長層(F)において約 $100\mu\text{m}$ の範囲でエッチピット密度が高かったが、これは SiN_x 膜を堆積させず GaAs 基板が剥き出しになっている領域に一致した¹²⁾。ブリッジ状の成長層(G)においても、さらにブリッジ層中央部においてもエッチピット密度は低くなった。PL 測定においても、ブリッジ層中央部において、PL 強度も強く半値幅の狭いスペクトルが得られ、結晶性が向上したことが分かった。これらのことにより、溝底面からの成長を抑制し完全なブリッジを形成すると、ブリッジ層の結晶性が向上することが分かった。

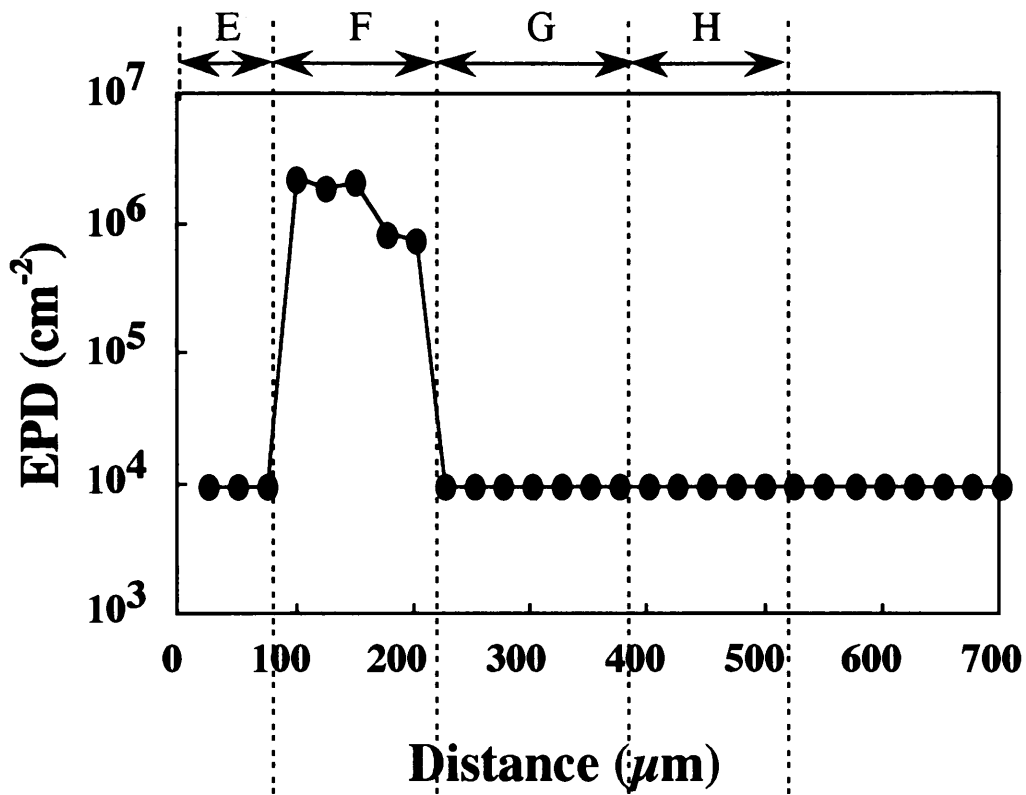


(a)

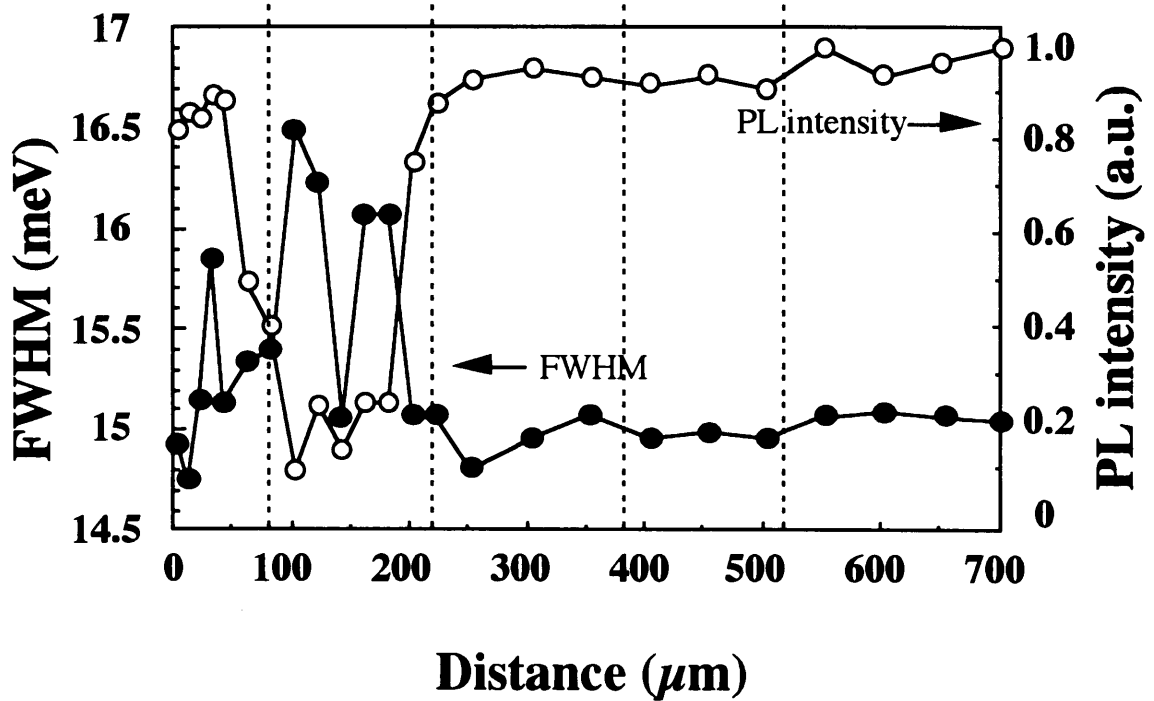


(b)

図 4-8 タイプⅢ基板上への成長層の(a)断面 SEM 写真、(b)模式図。



(a)



(b)

図 4-9 溝付き (タイプⅢ) 基板上への成長層の(a)エッチピット密度と(b)PL 測定の結果

4-5 まとめ

GaAs(111)A面を用い、溝なし基板や溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層を成長させ、成長モホロジーや結晶性を GaAs(111)B面を用いた場合と比較した。

溝なし基板(タイプⅠ)を用いた場合、InGaAsは六角形状に成長し非常に平坦な成長層が得られた。{111}A面の方が{111}B面よりも速く成長した。ELO比は3となり、縦方向の成長が抑えられ横方向に成長し易いことが分かった。{111}A面と{111}B面の成長速度の違いは溶液に対する面角度の違いから生じる溶質供給量の相違から来るものではなく、{111}A面と{111}B面による結晶学的相違による界面律速であることが分かった。ELO層上ではEPDが 10^4 個/cm²オーダーと低くなった。

溝付き基板(タイプⅡ)を用いた場合、溝の深さが $55\mu\text{m}$ 以上になると成長層は溝内部においてブリッジを形成した。しかし、この場合、溝底面からの成長層が非常に厚いため、溝の中央部分においてブリッジ層と接触した。(111)B面基板よりも(111)A面基板を用いたときの方が、溝底面からの成長層が厚く、ブリッジ層を形成するためにはより深く溝を形成する必要があることが分かった。横方向成長を大きくすることにより、溝底面の形状や表面状態に関わらず、鏡面で平坦な成長層を得られることが分かった。溝の中央部では、溝底面から直接成長した成長層がブリッジ層と接触したため、基板からの貫通転位がブリッジ層へ伝搬し、結晶性が劣化した。

溝の底面にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板(タイプⅢ)を用いた場合、溝底面からの成長は完全に抑制され、溝内部において成長層は完全なブリッジを形成した。ブリッジ層中央部においてもエッチピット密度は低くなり、PL強度も強く半値幅の狭いスペクトルが得られ、結晶性が向上した。これらのことにより、溝底面からの成長を抑制し完全なブリッジを形成すると、ブリッジ層の結晶性が向上することが分かった。

参考文献

- 1) 廣瀬大介：微少重力下における InGaSb 系半導体の溶解及び結晶成長の研究，静岡大学修士論文 (1998).
- 2) Y.Hayakawa, S.Iida, T.Sakurai, H.Yanagida, M.Kikuzawa, T.Koyama and M.Kumagawa : J.Cryst.Growth 169 (1996) 613-620, "Epitaxial lateral overgrowth of InGaAs grown on GaAs patterned substrates by liquid phase epitaxy".
- 3) Y.Suzuki and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 28 [3] (1989) 440-445, "Epitaxial lateral overgrowth of Si by LPE with Sn solution and its orientation dependence".
- 4) T.Nisinaga, T.Nakano and S.Zhang : Jpn.J.Appl.Phys. 27 [6] (1988) L964-L967, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs by LPE".
- 5) Y.Ujiie and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 28 [3] (1989) L337-L339, "Epitaxial lateral overgrowth of GaAs on a Si substrate".
- 6) S.Zhang and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 29 [3] (1990) 545-550, "LPE lateral overgrowth of GaP".
- 7) S.Naritsuka and T.Nisinaga : J.Cryst.Growth 146 (1995) 314-318, "Epitaxial lateral overgrowth of InP by liquid phase epitaxy".
- 8) K.Kato, T.Kusunoki, C.Takenaka, T.Tanahashi and K.Nakajima : J.Cryst.Growth 115 (1991) 174-179, "Reduction of dislocations in InGaAs layer on GaAs using epitaxial lateral overgrowth".
- 9) S.Kinoshita, Y.Suzuki and T.Nisinaga : J.Cryst.Growth 115 (1991) 561-566, "Epitaxial lateral overgrowth of Si on non-planar substrate".
- 10) S.Naritsuka, T.Nishinaga, M.Tachikawa and H.Mori : Jpn.J.Appl.Phys. 34 (1995) L1432-L1435, "InP layer grown on (001) Silicon substrate by epitaxial lateral overgrowth".
- 11) S.Naritsuka, T.Nishinaga : J.Cryst.Growth 174 (1997) 622-629, "Spatially resolved photoluminescence of laterally overgrown InP on InP-coated Si substrates."
- 12) Y.Suzuki and T.Nisinaga : Jpn.J.Appl.Phys. 29 [12] (1990) 2685-2689, "Si LPE lateral overgrowth from a ridge seed".

第 5 章 ブリッジ成長層の形成メカニズムの検討

前章までに溝付き GaAs(111)B 及び A 面基板上に高品質なブリッジ状の InGaAs 層が成長することを述べた。このブリッジ成長層の他の材料への応用や更なる結晶性の良質化のためには、ブリッジ成長の形成メカニズムを解明することが非常に重要である。この章では、ブリッジの形成メカニズムを明らかにするために、溝底面への溶質供給の影響や横方向成長界面の影響を調べる。

5-1 ブリッジ形成に影響を及ぼす要因

前章までに明らかになった InGaAs ブリッジ層の特徴として、(1) GaAs(111)A、B 基板を用いた場合、ブリッジ成長に必要な溝の深さがそれぞれ $55\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 必要であること、(2) ブリッジ状の横方向成長界面には必ず{111}A と{111}B ファセットが現れていることが挙げられる。これらのことから、ブリッジ層の成長メカニズムとして以下の二つのことが考えられる。

図 5-1 は模式的な説明図である。

(1) 溝底面へ溶質供給の影響

溝が浅い場合では、溝の上部と下部での溶質濃度の違いが少ないため、成長層は溝を完全に埋めながら成長して行く(a)。一方、溝が深い場合では、溝側面には溝底面に比べステップが多く存在しているため核形成がされ易く、溝側面からの成長が促進される。また、成長層近傍では成長に伴い溶質が枯渇するが、 SiN_x 膜上では成長が起こらないために溶質が枯渇せず溶質濃度が高くなる。 SiN_x 膜上の溶質は溝内部に向かって流れ込むため、結果的に溝壁面に溝上部から下部に向かっての溶質濃度の勾配が形成される(b)。そのため、溝上部の方が溝下部よりも溶質濃度が高くなる結果、溝の下の方からの成長距離よりも溝の上の方の成長距離の方が長くなる¹⁻³⁾(c)。その後、溝上部からの成長がさらに進むと、基板底面への溶質供給が妨げられ、上方向の成長速度は遅くなる(d)。結果として、横方向への成長速度はさらに速くなりブリッジが形成され始める。

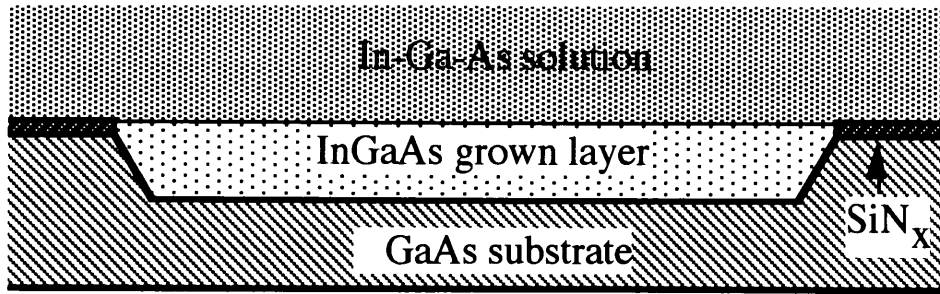
(2) 横方向成長界面の影響

ブリッジ状の横方向成長界面に現れる{111}A と{111}B ファセットの幾何学的性質により、成長層界面近傍での局所的な溶質供給が変化しエッジ成長をする。

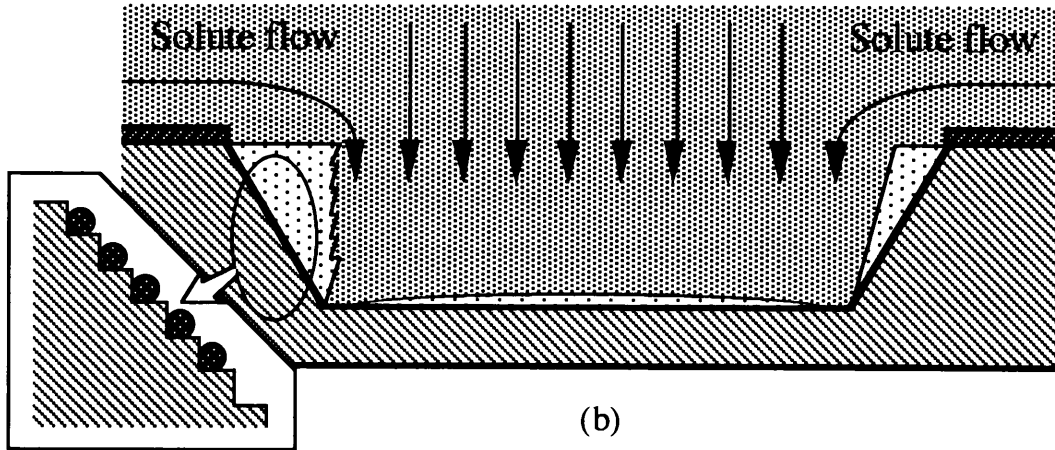
これらの影響を調べるために以下のような、3種類の実験を行った。

(i) SiN_x 膜なし溝付き基板上への成長

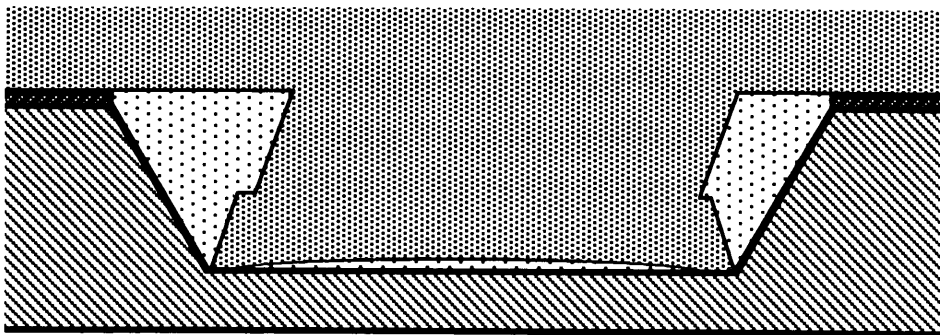
SiN_x 膜が基板表面に無い場合、基板表面においても結晶成長が起こるために溶質が枯渇する。そのため基板表面から溝底面への溶質の流れは抑えられ、溝壁面に形成される溶質濃度勾配は非常に小さくなると考えられる。これを利用して、溝上部と溝下部の溶質濃度の違いが少ない場合のブリッジ層への影響を調べることができる。



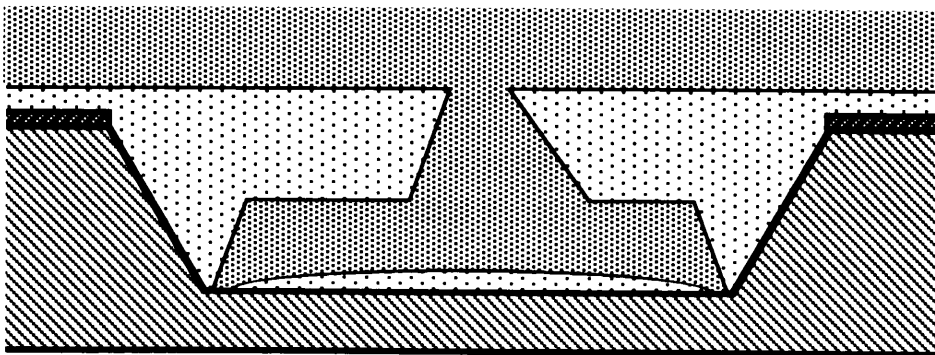
(a)



(b)



(c)



(d)

図 5-1 ブリッジ形成の模式的な説明 (a)溝が浅い場合、(b)溝が深い場合の成長初期、(c)5分成長後、(d)1時間成長後。

(ii) 溶液の上部と下部に基板を配置した基板上への成長

In-Ga-As 溶液中の成分密度差に起因して、溶液の上部に配置した基板（上基板）上への溶質供給は下部へ配置した基板（下基板）上への溶質供給よりも促進される。これを利用して、溝底面に多く溶質が供給されたときのブリッジ層への影響を調べる。

(iii) $\langle 110 \rangle$ ラインシード基板上への成長

$\langle 110 \rangle$ 方向にラインシード形成した基板に InGaAs を成長させる⁴⁾と、ELO 層界面に $\{111\}$ A ファセットまたは、 $\{111\}$ B ファセットだけが現れるように限定して成長を行うことができる。これを利用して、 $\{111\}$ A ファセットと $\{111\}$ B ファセットがブリッジ層に与える影響の違いを調べる事ができる。

5-2 基板形状とポート模式図

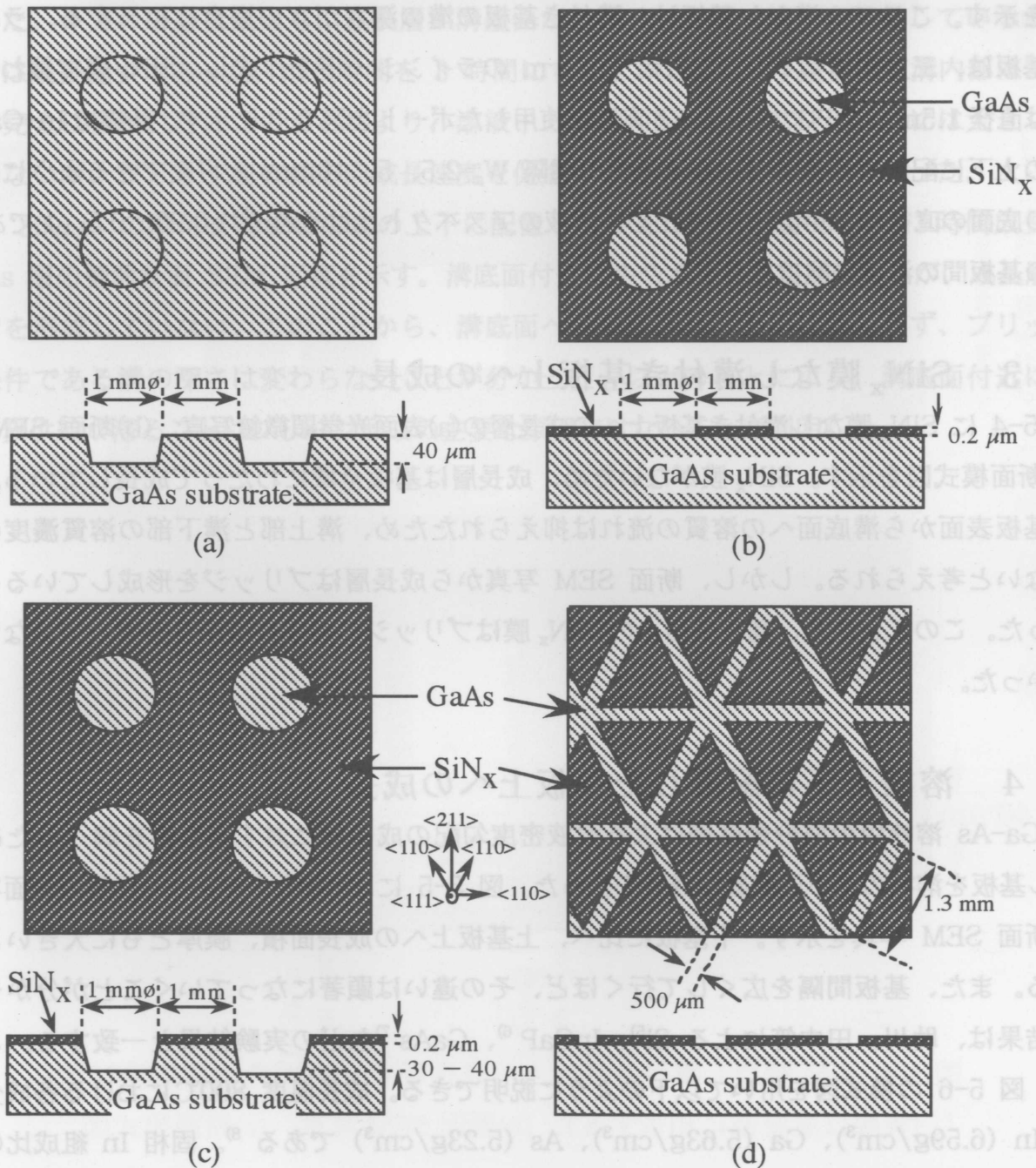


図 5-2 基板形状 (a)SiN_x膜なし溝付き基板、(b)SiN_x膜付き溝なし基板、(c)SiN_x膜付き溝付き基板、(d) $\langle 110 \rangle$ ラインシード基板

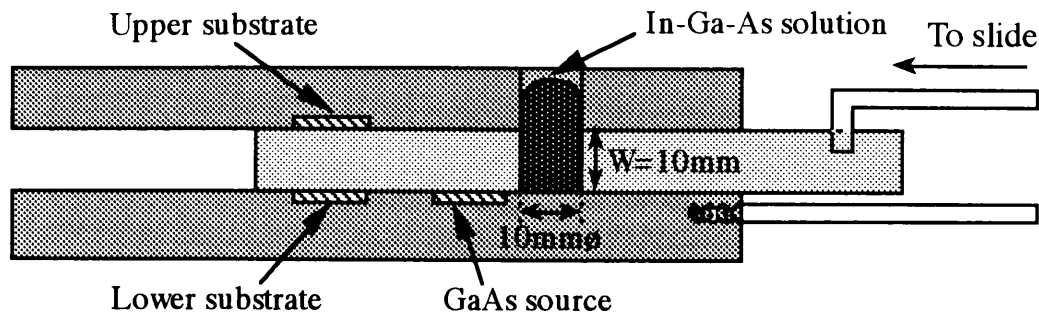


図 5-3 ポート断面模式図

成長用基板には GaAs(111)B 面を用い、 SiN_x 膜なし溝付き基板、 SiN_x 膜付き溝なし基板、溝付き基板、ラインシード基板の 4 種類を使用した。図 5-2 にそれぞれの基板の上面と断面の模式図を示す。ここで、溝なし基板は、溝付き基板の溝の深さが 0 の場合に相当する。ラインシード基板は、三方向の $\langle 110 \rangle$ 方向に幅 $500\mu\text{m}$ のラインシードを作成し、 SiN_x 膜で覆われた三角形は直径 1.5mm の円に内接する。実験に使用したポートを図 5-3 に示す。基板は In-Ga-As 溶液の上下に配置できるようにし、基板の間隔 $W_s=2.5, 5, 10\text{mm}$ と可変できるようにした。溶液の底面の直径は 10mm であるため、溶液のアスペクト比はそれぞれ $0.25, 0.5, 1$ である。上下の基板間の温度勾配はなかった。

5 - 3 SiN_x 膜なし溝付き基板上への成長

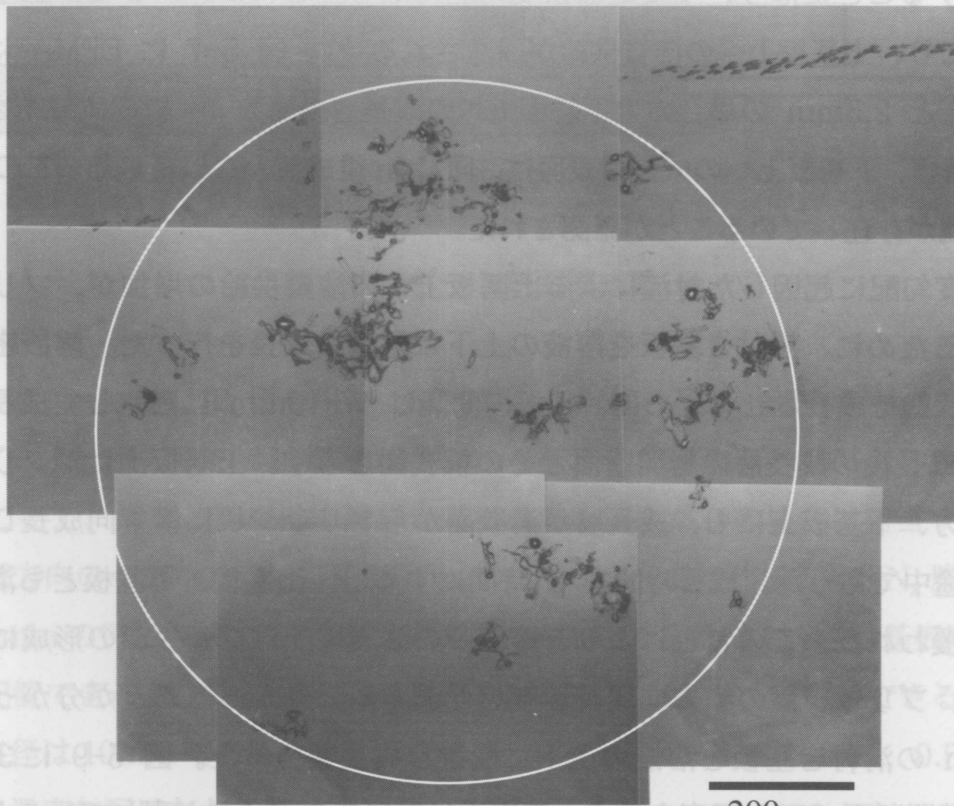
図 5-4 に SiN_x 膜なし溝付き基板上への成長層の(a)表面光学顕微鏡写真、(b)断面 SEM 写真と(c)断面模式図を示す。 SiN_x 膜がないため、成長層は基板全域にわたって成長している。そのため基板表面から溝底面への溶質の流れは抑えられたため、溝上部と溝下部の溶質濃度の違いは少ないと考えられる。しかし、断面 SEM 写真から成長層はブリッジを形成していることが分かった。このことから、基板表面上の SiN_x 膜はブリッジの形成には余り影響していないことが分かった。

5 - 4 溶液上下に配置した基板上への成長

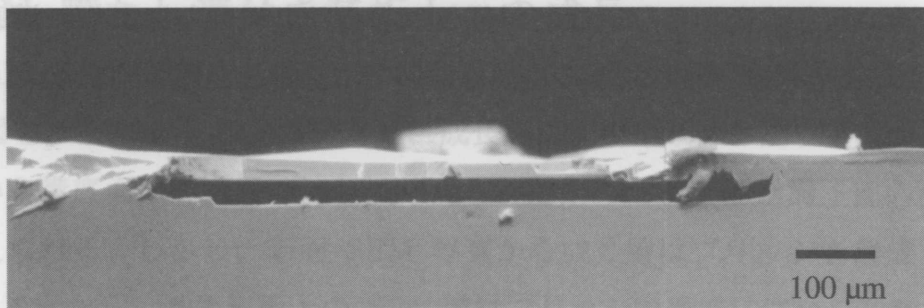
In-Ga-As 溶液中の成分密度差による溶液密度勾配の成長層に対する影響を調べるために、溝なし基板を溶液の上下に配置し成長を行った。図 5-5 に 3 時間成長後の成長層の表面写真と劈開断面 SEM 写真を示す。下基板に比べ、上基板上への成長面積、膜厚ともに大きいことが分かる。また、基板間隔を広くして行くほど、その違いは顕著になっていくことが分かった。この結果は、助川、田中等による $\text{Si}^{5)}$ 、 $\text{InGaP}^{6)}$ 、 $\text{GaAs}^{7)}$ などの実験結果と一致する。この理由は、図 5-6 の模式図を用いて以下のように説明できる。成長温度 800°C における各成分の密度は In ($6.59\text{g}/\text{cm}^3$)、Ga ($5.63\text{g}/\text{cm}^3$)、As ($5.23\text{g}/\text{cm}^3$) である⁸⁾。固相 In 組成比の低い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層を成長させると、成長層近傍において密度の小さな Ga、As 成分が消費されるために In 組成比が高くなる結果、拡散層の溶液密度が大きくなる。下基板近傍では、密

度の大きい拡散層の上に密度の小さいバルクの In-Ga-As 溶液が接触することになり、密度勾配は安定する。一方、上基板近傍では、密度の大きい拡散層が密度の小さいバルクの In-Ga-As 溶液上に接触することになり、不安定な密度勾配になる。これに起因して、上基板付近の溶液には対流が起り、上基板上への溶質供給が促進される^{1,5)}。図 5-7 に EPMA によって測定した、W=10mm と 2.5mm の場合の上下基板上への成長層表面の In 組成値分布を示す。いずれの場合も、上基板、下基板上への成長層表面は、同じ In 組成値となっている。このことから、溶液中には対流が存在していることが確認された。

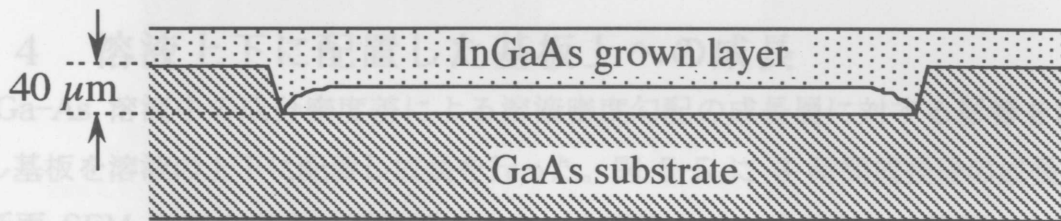
この溶液密度勾配に起因した対流による上基板上への溶質供給の増加が、ブリッジ層に及ぼす影響を調べるために、溝付き基板を溶液の上下に配置し成長を行った。溶液密度勾配の影響が最も大きい状態で成長させるために、基板の間隔は W=10mm に固定して成長を行った。図 5-8 に 1 時間成長後の成長層の劈開断面とその模式図を示す。上基板上にはブリッジ層が成長していた。一方、下基板上にも、成長層が溝壁面からブリッジ状に横方向成長しているが、ブリッジは成長途中であった。成長時間を 3 時間にすると、上基板、下基板とも溝内部はブリッジ層で完全に覆われた。このことにより、溶液中の濃度勾配はブリッジの形成には大きく関与していないが、ブリッジ層の横方向成長速度を促進する効果があることが分かった。次に、溝の深さ 30 μ m の溝付き基板を溶液の上下に配置し成長を行った。図 5-9 に 3 時間成長後の InGaAs 層の劈開断面 SEM 写真を示す。溝底面付近にややポイドが現れているが、成長層はブリッジを形成していない。このことから、溝底面への溶質供給の大小に関わらず、ブリッジの形成条件である溝の深さは変わらないことが分かった。以上のことにより、溝底面付近において、溶質供給が滞ることはブリッジ形成の主要な原因ではないことが判明した。



(a)



(b)



(c)

図 5-4 SiN_x 膜なし溝付き基板上へ成長層の(a)表面光学顕微鏡写真
(白実線は溝壁面に相当する)、(b)断面 SEM 写真、(c)断面模式図。

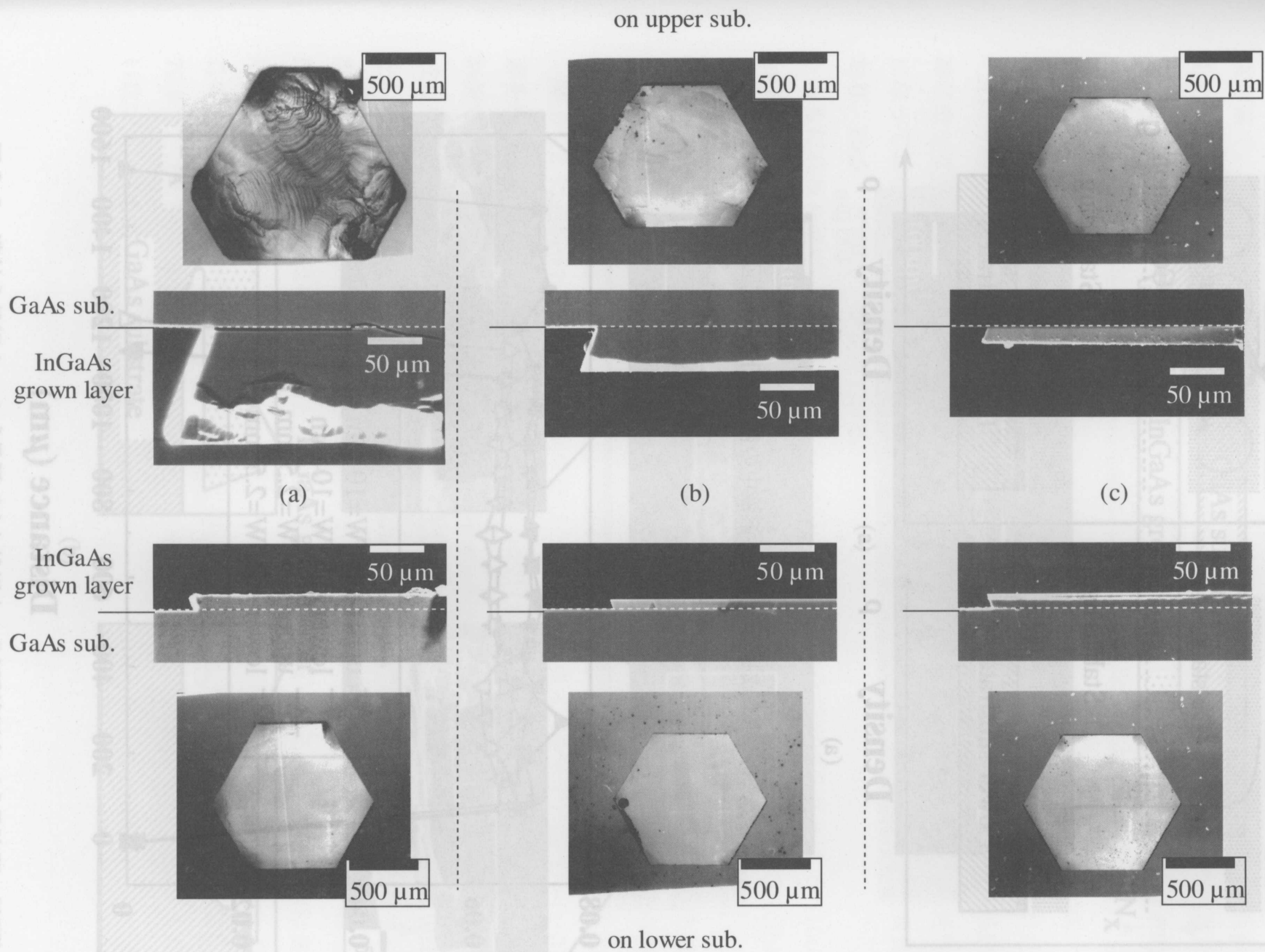


図5-5 溝なし基板上への成長層 (a)W=10 mm、(b)W= 5 mm、(c)W=2.5 mm。

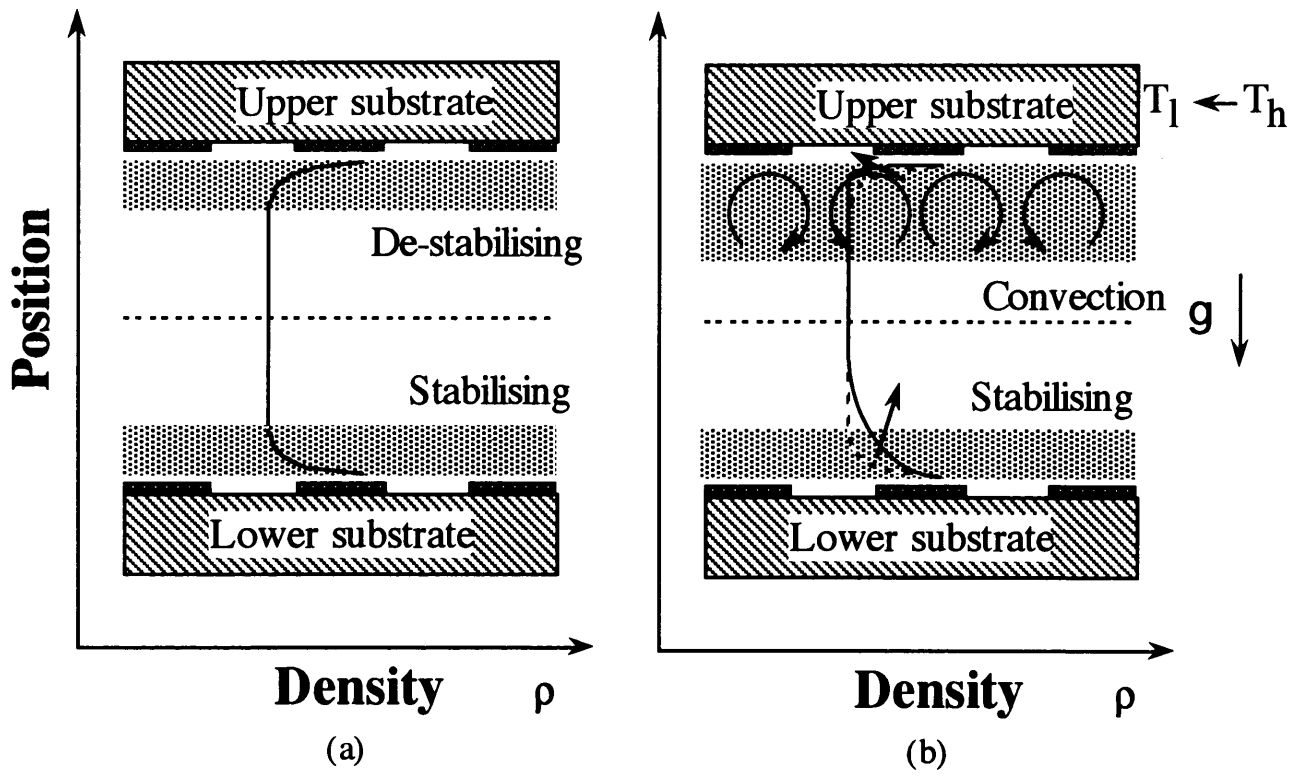


図 5-6 徐冷成長時における溶液中の密度変化の模式図

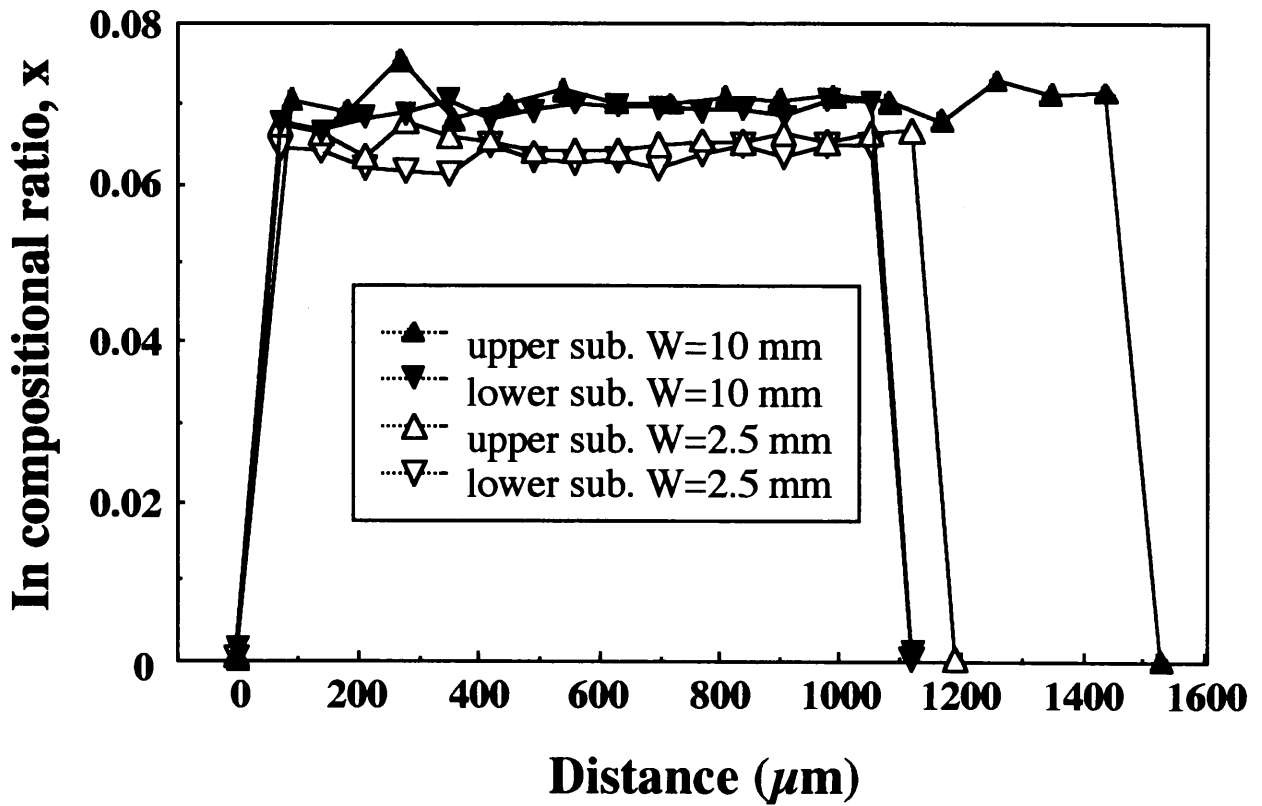
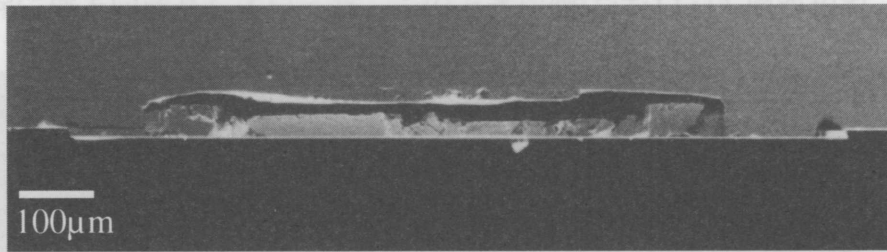
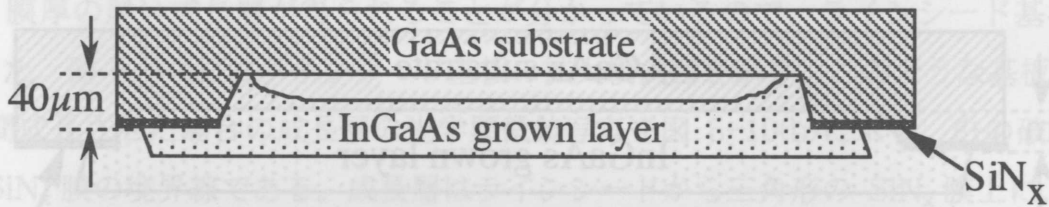


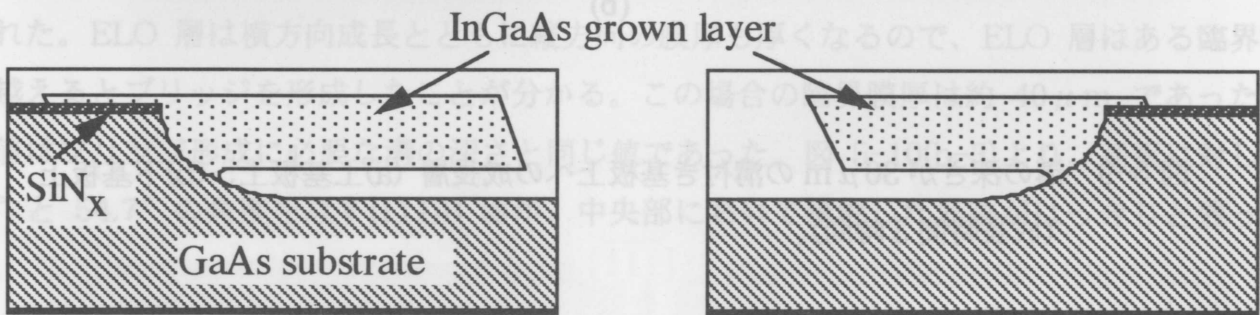
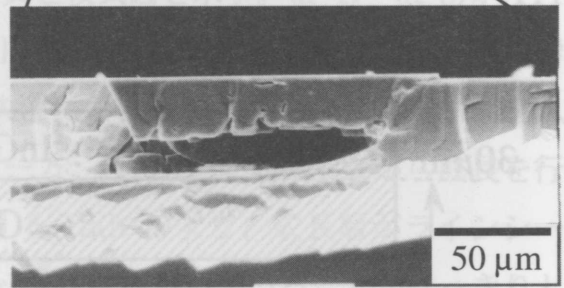
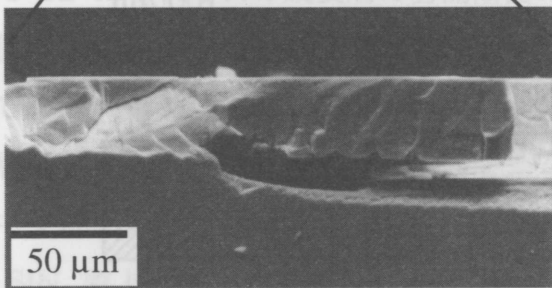
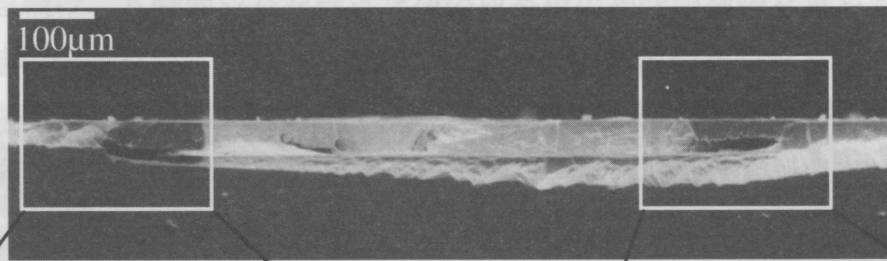
図 5-7 EPMA によって測定した成長層表面の In 組成値

5-5 ラインシード基板上への成長

横方向成長界面に現れるファセットがブリッジ形成に与える影響を調べるために、ラインシード基板を用いて成長を行った。前節の結果から、上基板にもブリッジ層が成長し、成長速度が速く、厚い層が形成される。図5-8(a)に示すように、上基板にはInGaAs層が成長し、その厚さは約40 μm である。また、上基板の側面には SiN_x 層が形成されている。



(a)



(b)

図5-8 溝付き基板上への成長層 (a)上基板上、(b)下基板上 (成長時間1時間)。

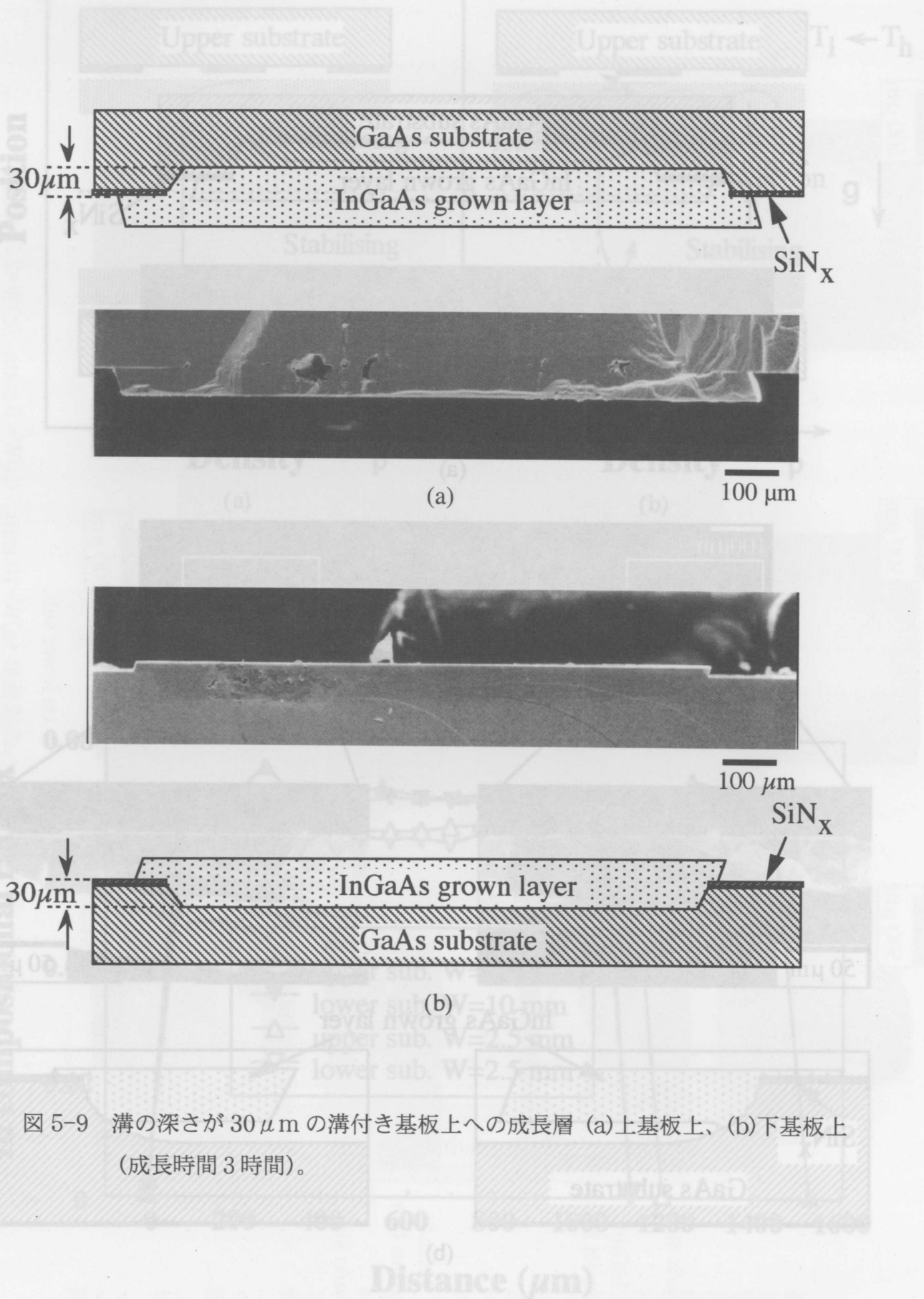


図 5-9 溝の深さが $30\mu\text{m}$ の溝付き基板上への成長層 (a)上基板上、(b)下基板上 (成長時間 3 時間)。

(間部 I 間部 II) 土対基下(d) .土対基上(a) 膜厚対のへ土対基上(a) 8-2 図

図 5-7 EPMA によって測定した成長層表面の In 組成値

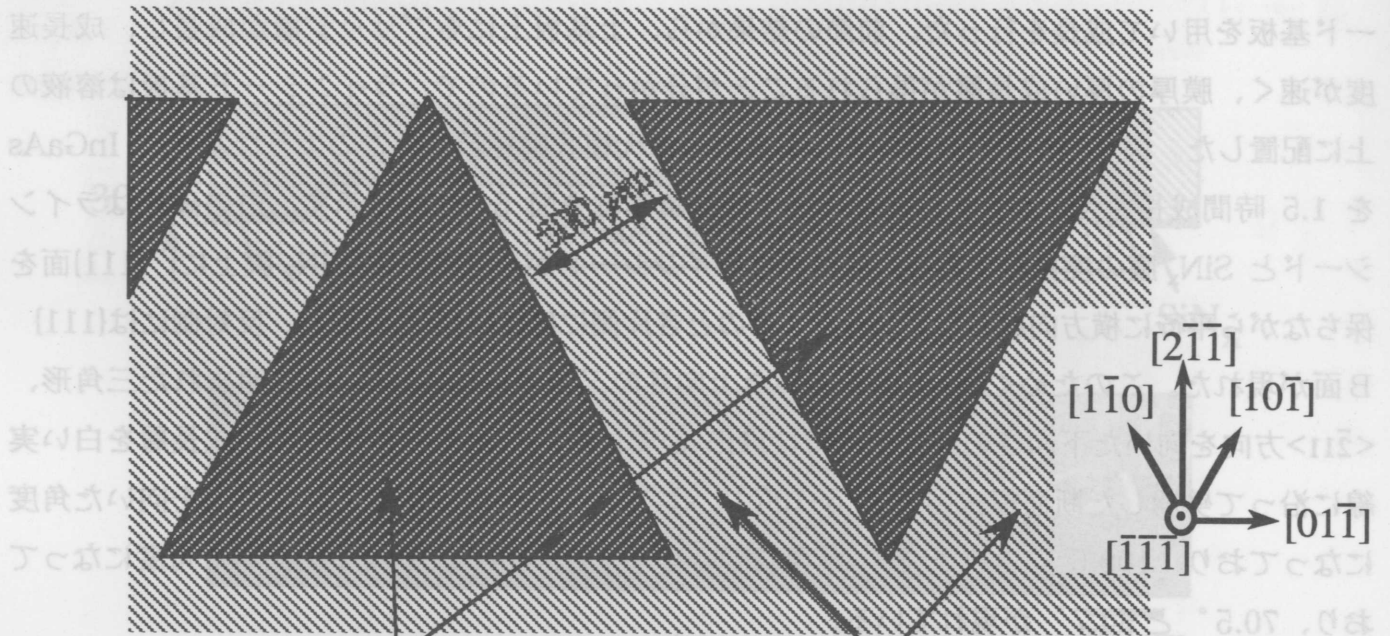
5-5 ラインシード基板上への成長

横方向成長界面に現れるファセットがブリッジ形成に与える影響を調べるために、ラインシード基板を用いて成長を行った。前節の結果から、上基板上にもブリッジ層が成長し、成長速度が速く、膜厚の厚い成長層が得られることが分かっているため、ラインシード基板は溶液の上に配置した。図 5-10(a)にラインシード基板の拡大模式図を示す。このような基板に InGaAs を 1.5 時間成長させた場合の成長層の光学顕微鏡写真を図 5-10(b)に示す。白の破線はラインシードと SiN_x 膜の境界線である。成長層はラインシードから三角形の SiN_x 膜上に、{111}面を保ちながら平行に横方向成長していった。このとき片側には{111}A 面が現れ、反対側には{111}B 面が現れた。このため $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ 方向を向いた上向き三角形には{111}A 面で囲まれた三角形、 $\langle 21\bar{1} \rangle$ 方向を向いた下向き三角形には{111}B 面で囲まれた三角形が現れた。成長層を白い実線に沿って劈開した断面模式図を図 5-10(c)に示す。{111}A 面は基板に対して上を向いた角度になっており、 109.5° と 125.3° が現れている。一方、{111}B 面は下を向いた角度になっており、 70.5° と 54.7° が現れている。

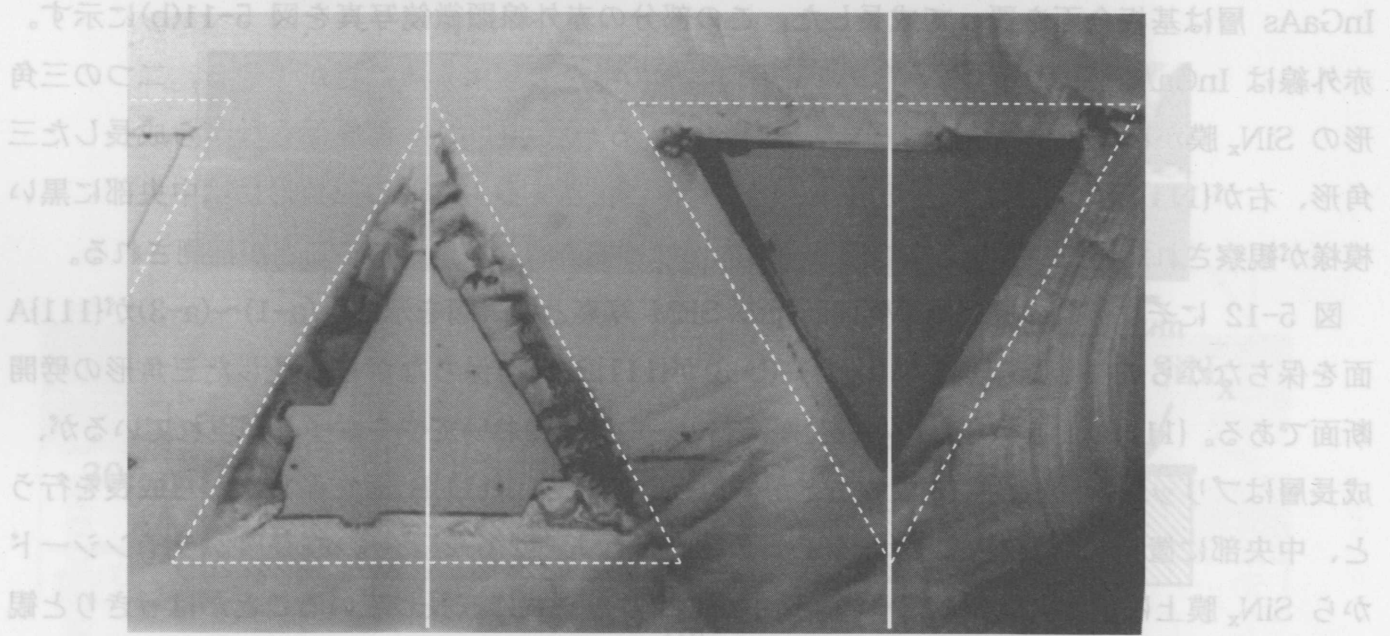
さらに成長を続け、6 時間成長を行った後の成長層の光学顕微鏡写真を図 5-11(a)に示す。InGaAs 層は基板全面を覆って成長した。この部分の赤外線顕微鏡写真を図 5-11(b)に示す。赤外線は InGaAs を透過するため、成長層の内部の様子を観察することができる。二つの三角形の SiN_x 膜が白い部分としてはっきりと観察できる。左が{111}A 面を保ちながら成長した三角形、右が{111}B 面を保ちながら成長した三角形に相当する。右側の三角形には中央部に黒い模様が観察された。このことから二つの三角形内部には構造的な違いがあることが推測される。

図 5-12 にそれぞれの成長層の劈開断面の SEM 写真と模式図を示す。(a-1)~(a-3)が{111}A 面を保ちながら成長した三角形、(b-1)~(b-3)が{111}B 面を保ちながら成長した三角形の劈開断面である。{111}A 面を保ちながら成長が進むと、中央部においてややボイドが現れているが、成長層はブリッジを形成していないことが分かった。一方、{111}B 面を保ちながら成長を行うと、中央部に置いて成長層がブリッジを形成した。図 5-12(b-2)より、成長層がラインシードから SiN_x 膜上に横方向成長してゆき、途中からブリッジ状に成長していることがはっきりと観察された。ELO 層は横方向成長とともに縦方向の膜厚も厚くなるので、ELO 層はある臨界膜厚を越えるとブリッジを形成したことが分かる。この場合の臨界膜厚は約 $40 \mu\text{m}$ であった。この値はブリッジ形成に必要な溝の深さと同じ値であった。図 5-10(b-3)より、基板に対して 70.5° と 54.7° の角度をなす{111}B 面が、中央部において接触した形跡がはっきりと残っていた。

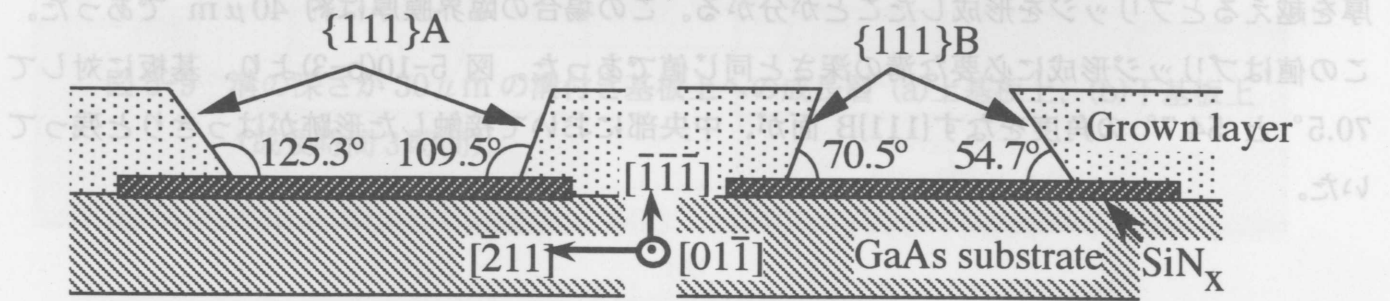
成長方向は、成長層の成長速度が異なるため、成長層の成長方向は異なる。



SiN_x film (a) GaAs line seed



(b) $500 \mu\text{m}$



(c)

図5-10 ラインシード基板上へ1.5時間成長後のInGaAs層

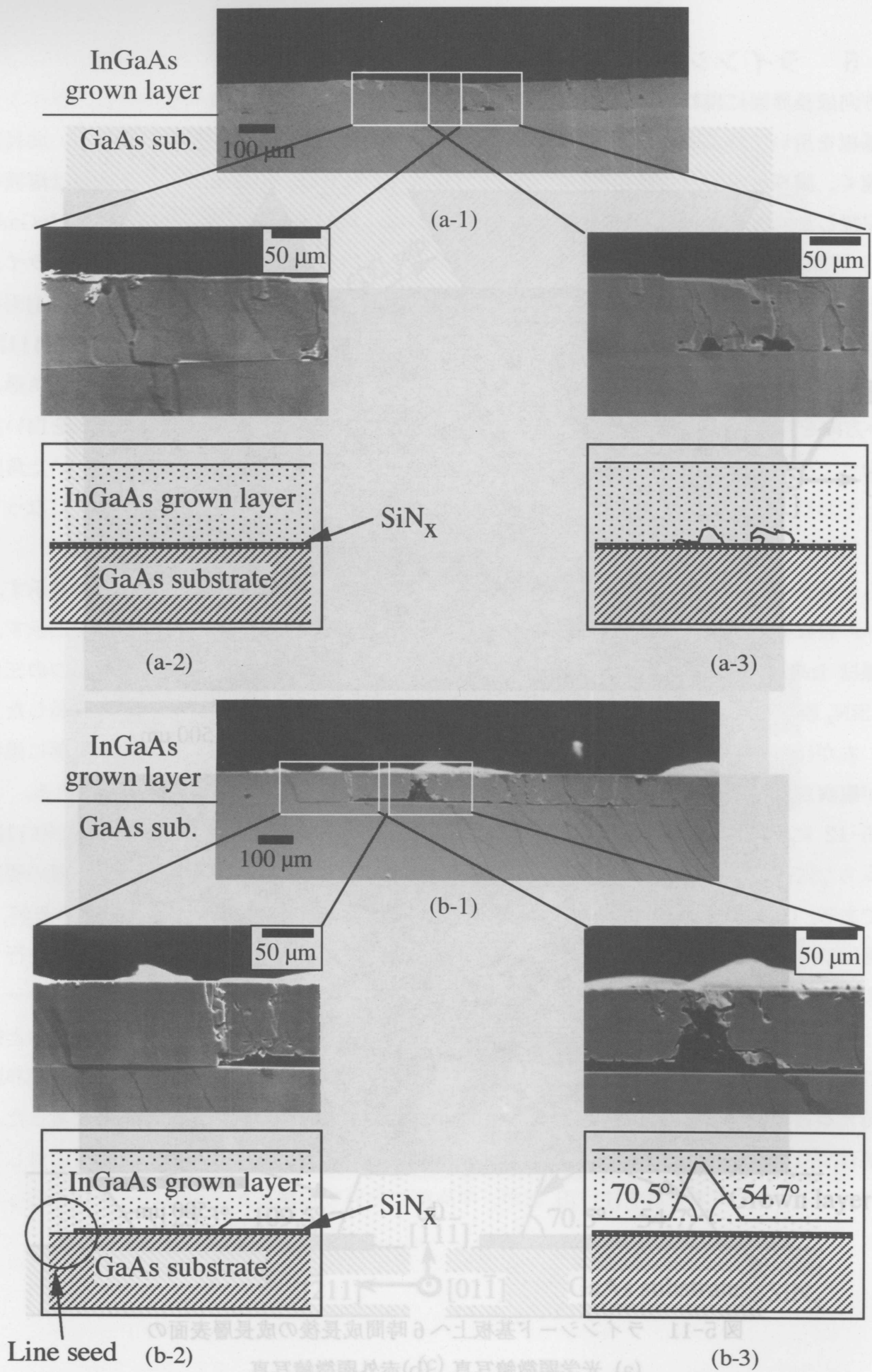


図 5-12 ラインシード基板上へ横方向成長界面に(a){111}A面、(b){111}B面を保ちながら6時間成長させたInGaAs層の断面SEM写真と模式図。

5-6 ブリッジ成長層の形成メカニズム

これらの結果から判断できるブリッジの成長過程を図 5-13 に模式的に示す。{111}B 面が現れると、拡散層が激しく屈曲され、先端部分近傍の局所的な溶質濃度勾配が急峻になる。成長層の縦方向の膜厚が厚くなると、拡散層は更に強く屈曲を受け、先端部分への溶質供給が多くなり先端部が速く成長し、やがてブリッジを形成していく。これはベルグ効果⁹⁾によって説明できる。しかし、成長界面に{111}A 面が現れたとき、このファセットによって拡散層は屈曲されるが、その度合は強くない。このことから、ブリッジの形成要因には次の二つの条件が必要であることが分かる。

- (1) 横方向成長界面がシャープなエッジを持つこと、
- (2) 膜厚 $40\mu\text{m}$ 以上厚いことの 2 点である。

円形の溝付き基板上への成長では、成長初期段階において InGaAs 層は{111}A と{111}B が交互に現れたジグザグ上に成長する¹⁰⁾ (図 3-7 参照)。このことから、多くの{111}B 面が現れており、条件 (1) が満たされている。{111}A 面はその周りの{111}B 面がブリッジ状に成長しようとするため、全体がブリッジ状に成長すると考えられる。また、溝の深さを深くすることによって、溝壁面から成長する横方向成長層の膜厚が厚くなるため、条件 (2) を満足させることができる。このようにして、溝付き基板上への InGaAs ブリッジ層はベルグ効果によって説明することができる。

5-7 まとめ

ブリッジ成長層の形成メカニズムを解明した。

SiN_x 膜なし溝付き基板上を用いた場合、成長層はブリッジを形成した。

溶液の上部と下部に基板を配置し成長を行った場合、上基板上への成長層は下基板上への成長層よりも成長速度が速いことが分かった。また、溝の深さが $40\mu\text{m}$ 以上の場合、いずれの基板上にも成長層はブリッジを形成した。これらのことから溝底面付近において、溶質供給が滞ることはブリッジ形成の主要な原因ではな

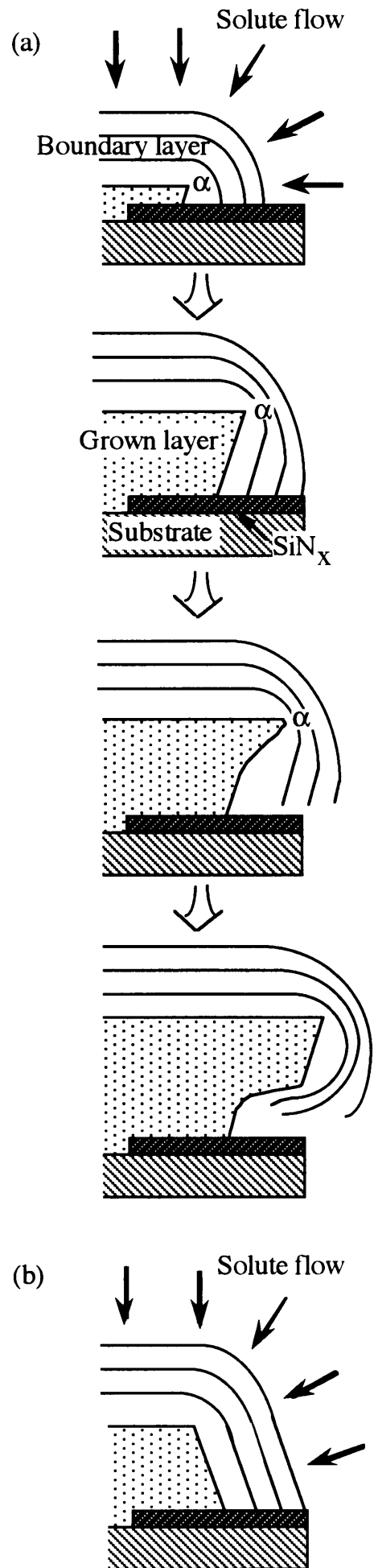


図 5-13 ベルグ効果

いことが分かった。

ラインシード基板を用いた場合、横方向成長界面に{111}A 面を保ちながら成長が進むと成長層はブリッジを形成していないが、{111}B 面を保ちながら成長を行うと、中央部に置いて成長層がブリッジを形成した。これらのことから InGaAs ブリッジ成長はベルグ効果によって説明でき、(1) 横方向成長界面がシャープなエッジを持つこと、(2) 膜厚が $40\mu\text{m}$ 以上厚いことの二つの条件が必要であることが分かった。

参考文献

- 1) M. B. Small and I. Crossley : J.Cryst.Growth 27 (1974) 35-48, "The physical processes occurring during liquid phase epitaxial growth".
- 2) K. Asakawa, T. Torimoto, Y. Hayakawa and M. Kumagawa : J.Cryst.Growth 99 (1990) 1291-1294, "Influence of solution convection on LPE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ".
- 3) Y. Hayakawa, K. Asakawa, Y. Torimoto, K. Ymashita, A. Nakayama and M.Kumagawa : J.Cryst.Growth 128 (1993) 159-162, "Influence of the solute convection on InGaSb LPE layers grown on vertically mounted GaSb substrates".
- 4) K.Kato, T.Kusunoki, C.Takenaka, T.Tanahashi and K.Nakajima : J.Cryst.Growth 115 (1991) 174-179, "Reduction of dislocations in InGaAs layer on GaAs using epitaxial lateral overgrowth".
- 5) T. Sukegawa, M. Kimura, A. Tanaka : J.Cryst.Growth 92 (1988) 46-52, "Gravity effect on dissolution and growth of silicon in the In-Si system".
- 6) S. Watabe, K. Tadamoto, T. Sukegawa, A. Tanaka : J.Cryst.Growth 128 (1993) 479-482, "LPE growth of InGaP by yo-yo solute feeding method".
- 7) H. Kanai, M. Kimura, A. Tanaka, T. Sukegawa : J.Cryst.Growth 160 (1996) 229, "Growth of GaAs thick layers by the modified yo-yo solute feeding method".
- 8) C. J. Smithells, Metals reference book, 7th ed. (Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992) p.14-6
- 9) 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会：「結晶成長ハンドブック」，共立出版(1995).
- 10) Y.Hayakawa, S.Iida, T.Sakurai, H.Yanagida, M.Kikuzawa, T.Koyama and M.Kumagawa : J.Cryst.Growth 169 (1996) 613-620, "Epitaxial lateral overgrowth of InGaAs grown on GaAs patterned substrates by liquid phase epitaxy".

第6章 様々なパターン基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

本章では、様々な溝付きパターン基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層を成長させ、モホロジーの違いや結晶性への影響を調べる。前章で明らかにしたラインシード基板上へのブリッジ形成メカニズムが、円形の溝付き基板上へのブリッジ形成にも適応できるかを明らかにするために、三角形や六角形の多角形パターンを形成した溝付き基板上に InGaAs 層を成長させ、詳細なブリッジの形成条件を検討する。また、溝壁面付近の結晶性を向上させるため、溝の壁面にも SiN_x 膜を堆積させたパターン基板を用いる。更に、デバイス応用を加味した場合、劈開などの点で最も応用範囲の高い GaAs (100)面を基板として用い、ブリッジ成長の可能性を述べる。

6-1 多角形パターン基板上への成長

ブリッジ成長の形成条件とメカニズムを確立するために、様々な多角形溝付き基板上へ成長を行った¹⁾。成長結晶の SEM 写真は、ファセットの角度関係が分かりやすいように 60° 傾けて撮影した。

6-1-1 基板形状

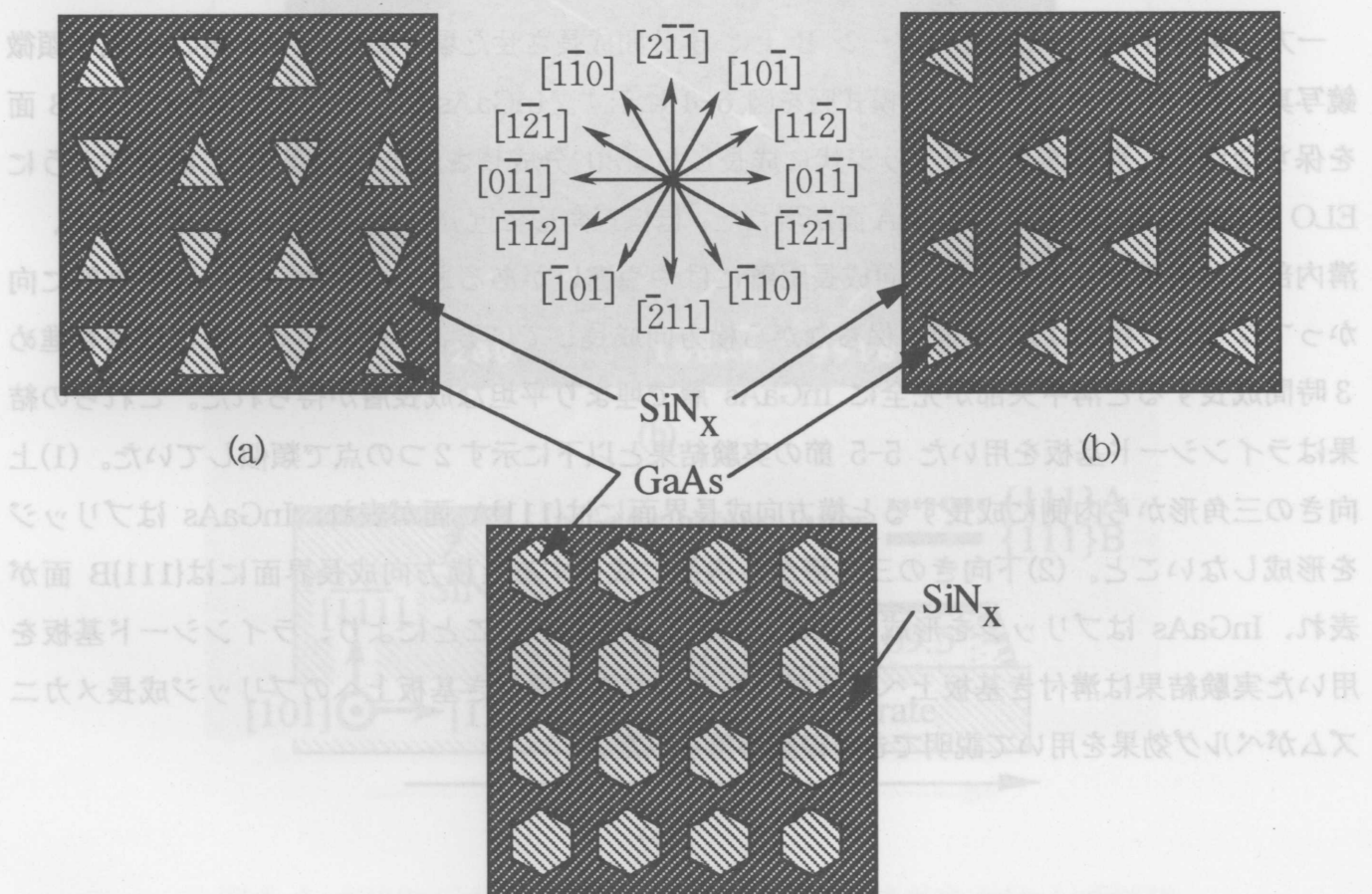


図 6-2 $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン (c) 上へ 5 分成長させた InGaAs 層の

図 6-1(a) $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン、(b) $\langle 211 \rangle$ 三角形パターン、(c) 六角形パターン。

成長に用いたパターン基板を図 6-1 に示す。図 6-1(a)は 3 辺が $\langle 110 \rangle$ 方向に平行な正三角形、(b)は $\langle 211 \rangle$ 方向に平行な正三角形、(c)は $\langle 211 \rangle$ 方向に平行な正六角形を持ったパターンである。以後、(a)の上向きの三角形を $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン A、下向きの三角形を $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン B、(b)を $\langle 211 \rangle$ 三角形パターン、(c)を六角形パターン呼ぶ。三角形の面積が、前章までに用いた円形のパターン基板の面積とおおよそ等しくなるように、三角形の外接円の直径を $W_{\phi} = 1.5\text{mm}$ となるような三角形にし、また六角形の外接円の直径は $W_{\phi} = 1\text{mm}$ となるような六角形にした。それぞれのパターンに深さ $W_d = 50\mu\text{m}$ の溝を形成した。

6-1-2 溝付き三角形パターン基板上への成長

図 6-2 は溝付き $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン A 上に 5 分間成長させた場合の代表的な InGaAs 層の (a)光学顕微鏡写真、(b) SEM 写真、(c)断面模式図である。InGaAs は溝壁面から成長した。しかし、SEM 写真から、InGaAs は溝壁面の下部から溝底面と接触しながら台地上に成長していることがはっきりと見て取れる。また、横方向成長界面には $\{111\}$ A 面が支配的に現れていることが分かった。1 時間成長させると図 6-3 に示すように三角形窓の外側に ELO 層が現れた。ELO 層は横方向成長界面に $\{111\}$ B 面で囲まれたほぼ三角形に近い六角形状に成長した。また、溝中央部の拡大写真から InGaAs は中央部に向かって横方向成長しているが溝底面と接触しておりブリッジは現れてないことが分かる。更に成長を進め 3 時間成長すると溝中央部が完全に InGaAs 層で埋まり平坦な成長層が得られた。

一方、溝付き $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン B 上に 5 分間成長させた場合の InGaAs 層の (a)光学顕微鏡写真と (b) SEM 写真、(c)断面模式図を図 6-4 に示す。InGaAs は横方向成長界面に $\{111\}$ B 面を保ちながら、溝壁面からブリッジ状に成長した。30 分成長させると、図 6-5 に示すように ELO 層の横方向成長界面に $\{111\}$ A 面が現れた、ほぼ三角形に近い六角形状に成長した。また、溝内部では各溝壁面からの横方向成長距離にはやや違いがあるものの、InGaAs は中央部に向かってブリッジ状に $\{111\}$ B 面を保ちながら横方向成長していることが分かる。更に成長を進め 3 時間成長すると溝中央部が完全に InGaAs 層で埋まり平坦な成長層が得られた。これらの結果はラインシード基板を用いた 5-5 節の実験結果と以下に示す 2 つの点で類似していた。(1)上向きの三角形から内側に成長すると横方向成長界面には $\{111\}$ A 面が表れ、InGaAs はブリッジを形成しないこと。(2)下向きの三角形から内側に成長すると横方向成長界面には $\{111\}$ B 面が表れ、InGaAs はブリッジを形成したことである。これらのことにより、ラインシード基板を用いた実験結果は溝付き基板上への成長へも適応でき、溝付き基板上へのブリッジ成長メカニズムがベルグ効果を用いて説明できる確証が得られた。

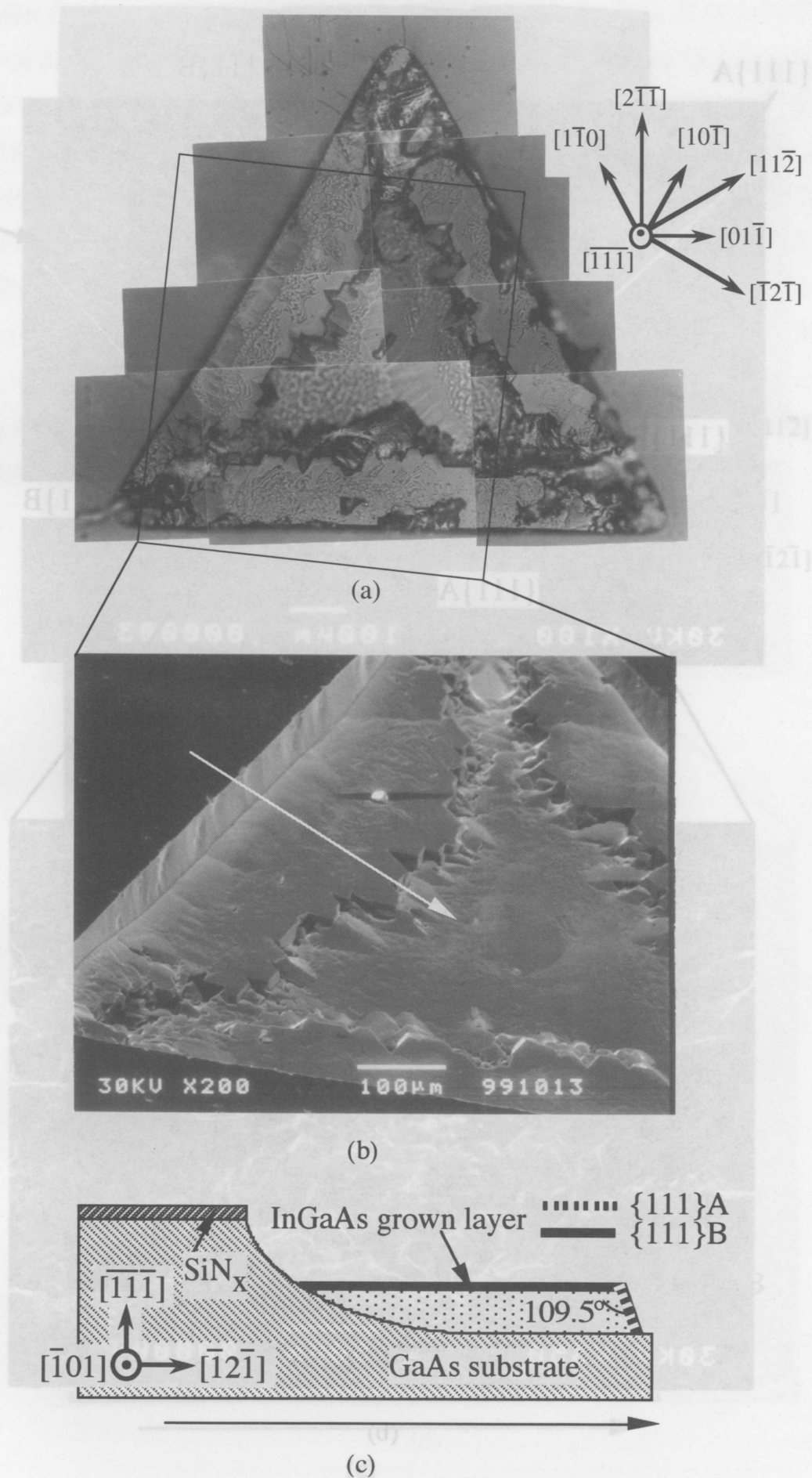


図 6-2 $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン A 上へ 5 分成長させた InGaAs 層の
 (a) 光学顕微鏡写真、(b) 60° 傾けて撮った SEM 写真、(c) 断面模式図。

図 6-6 は溝付き InGaAs 層の (a) 光学顕微鏡写真、(b) $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向の SEM 写真である。InGaAs 層は $\{111\}$ 面方向に平面が現れている。この面は $\{111\}$ 面であることが分かる。リッジを形成し、 $\theta \leq 90^\circ$ の範囲で観察された。拡大 (d) はリッジになるようすが観察され、面が重要な役割を

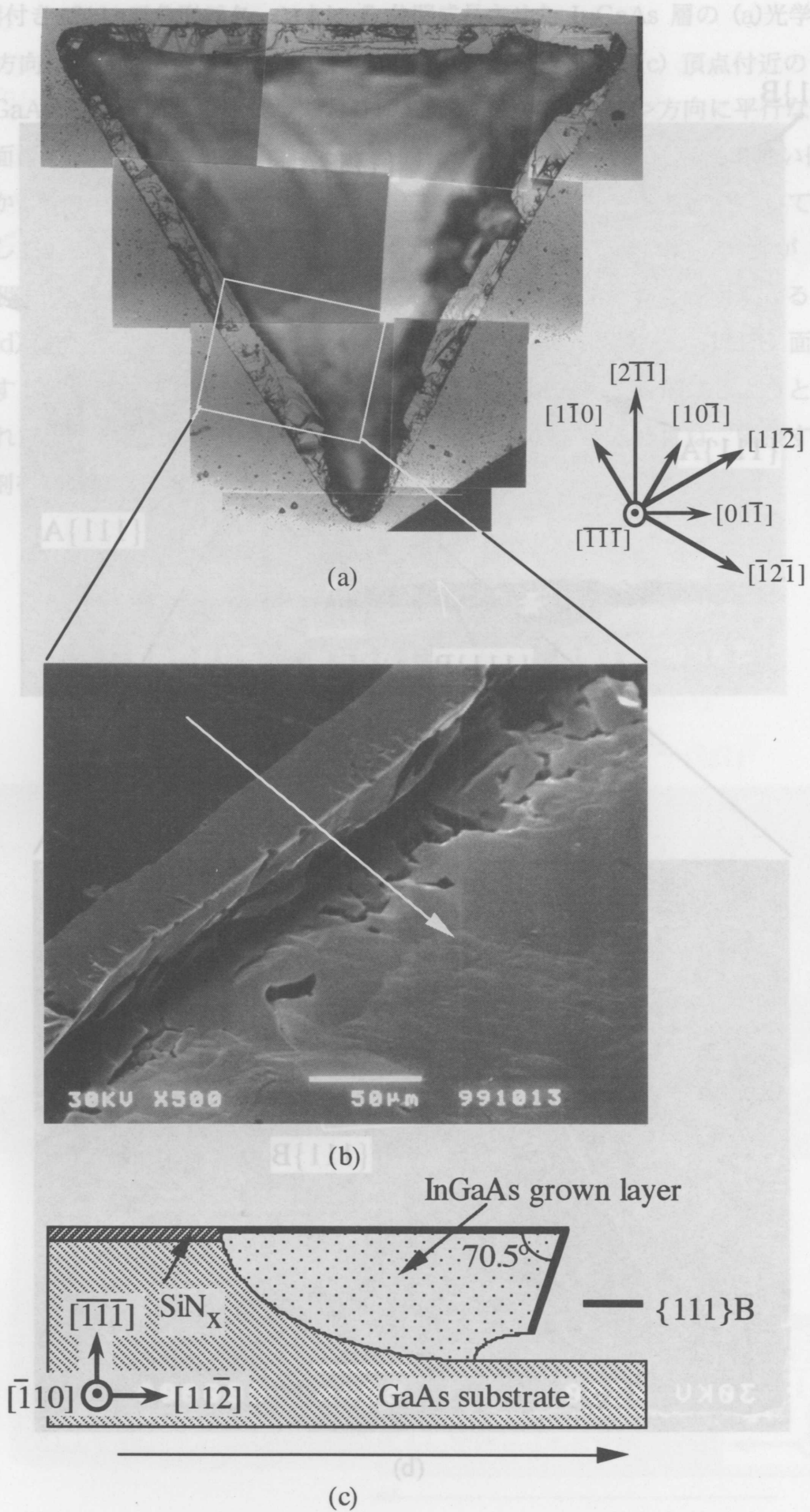
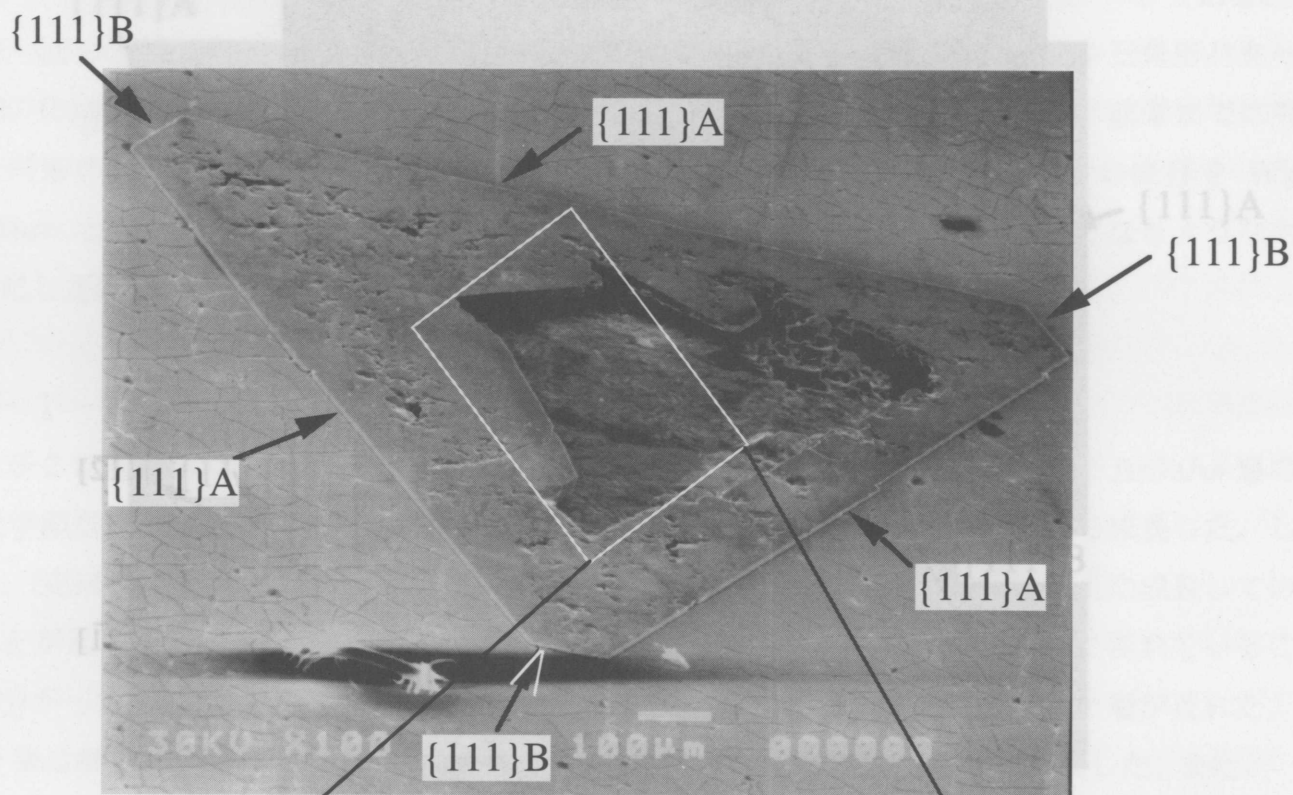
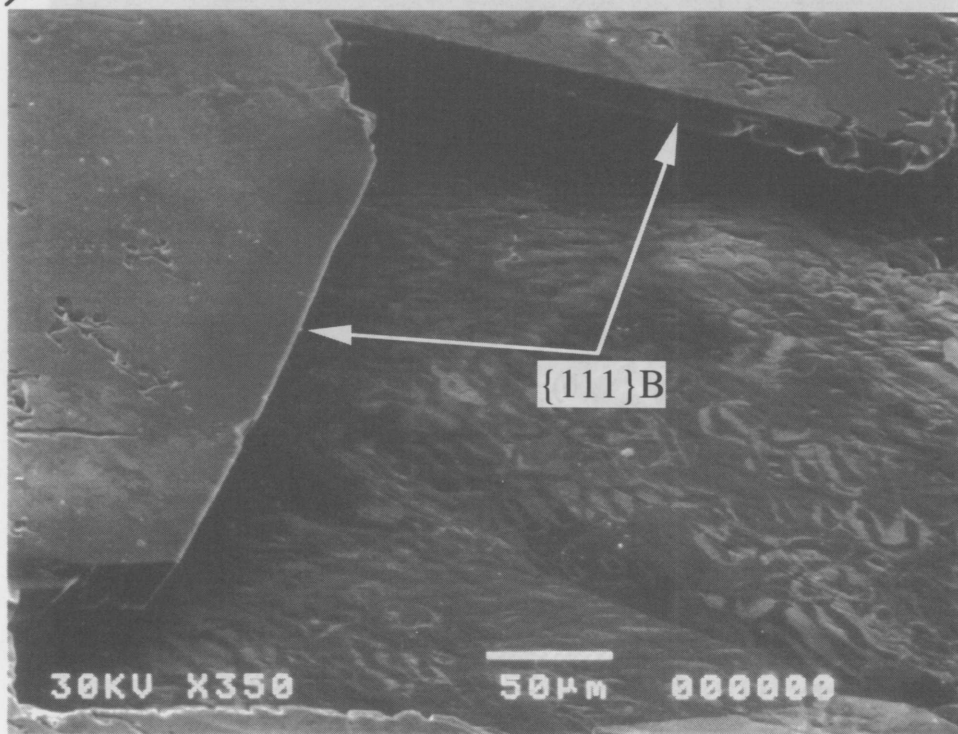


図 6-4 $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン B 上へ 5 分成長させた InGaAs 層の (a) 光学顕微鏡写真、(b) 60° 傾けて撮った SEM 写真、(c) 断面模式図。



(a)



(b)

図 6-5 $\langle 110 \rangle$ 三角形パターン B 上への 30 分成長後の InGaAs 層

図 6-6 は溝付き $\langle 211 \rangle$ 三角形パターン上に 5 分間成長させた InGaAs 層の (a)光学顕微鏡写真、(b) $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に平行な辺の周りの SEM 写真と(b-2)断面模式図、(c) 頂点付近の SEM 写真である。InGaAs は溝壁面から成長しており、拡大(c)部分には $\langle 211 \rangle$ 方向に平行な面が現れている。この面はその角度から LPE による通常 InGaAs 成長では現れることのない $\{110\}$ 面であることが分かった。 $\{110\}$ 面は縦方向表面にあたる $(111)B$ 面と 90° の角度をなしており、ブリッジを形成している。このことから、横方向成長界面と縦方向表面とのなす角度が $54.7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲にある場合、InGaAs ブリッジ成長はベルグ効果を用いて説明できることが分かった。拡大(d)部分では、 $\{111\}A$ 面と $\{111\}B$ 面が隣り合っており、 $\{111\}B$ 面がブリッジになろうとするのに助けられ、隣接した $\{111\}A$ 面までもがブリッジを形成しようとしていることが観察された。このことから、 $\{111\}A$ 面がブリッジを形成するためには、隣接する $\{111\}B$ 面が重要な役割を果たしていると考えられる。

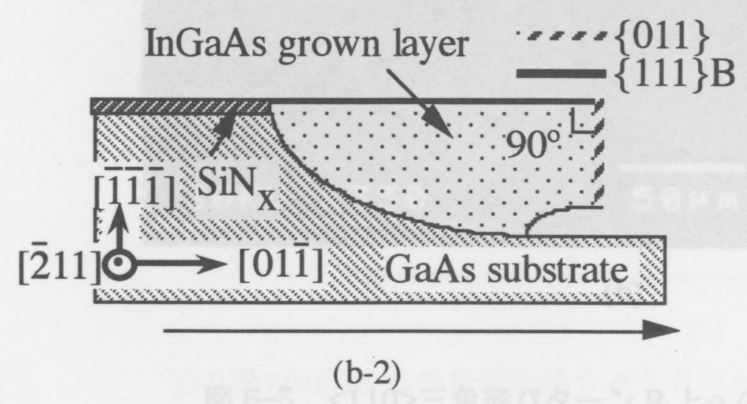
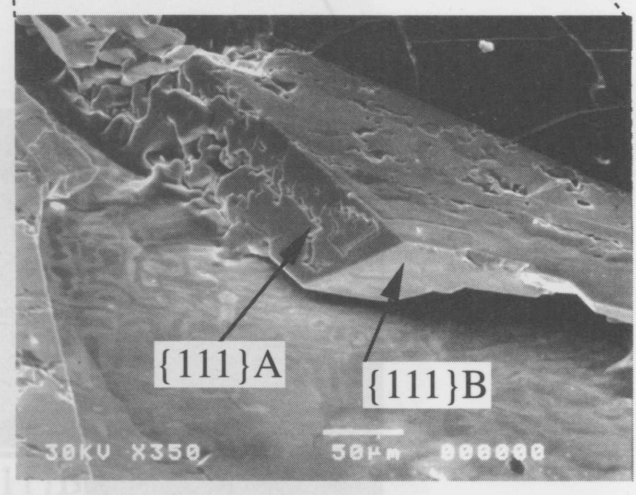
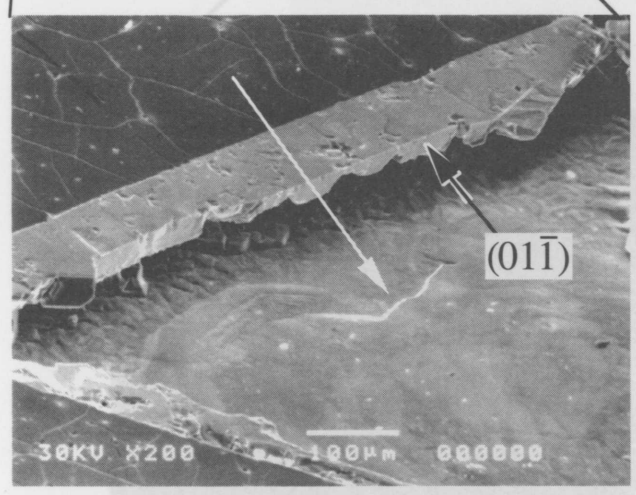
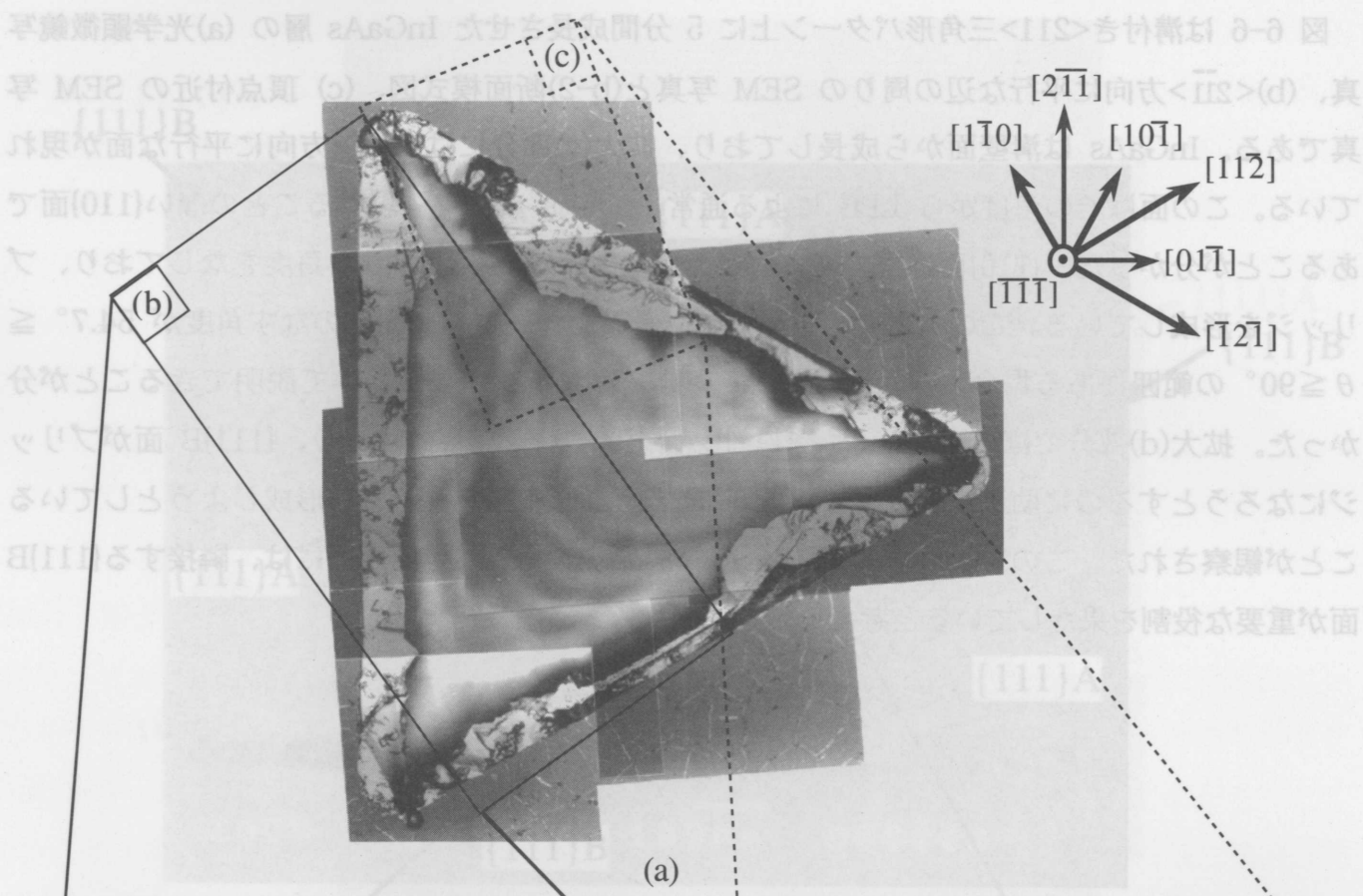


図 6-6 <110>三角形パターンB上への30分成長後のInGaAs層

図 6-6 <211>三角形パターン上への5分成長後のInGaAs層

6-1-3 溝付き六角形パターン基板上への成長

{111}B 面が隣接する{111}A 面に対する影響について更に確信的な所見を得るために、溝付き六角形パターン上へ成長を行った。図 6-7 に溝付き六角形パターン上に 5 分間成長させた InGaAs 層の頂点付近の SEM 写真を示す。InGaAs 層は溝壁面から{111}A 面が B 面に囲まれるように成長し、ブリッジを形成していた。このことにより、{111}A 面がブリッジを形成するためには、その周りに{111}B 面が隣接していることが非常に重要であることが分かった。

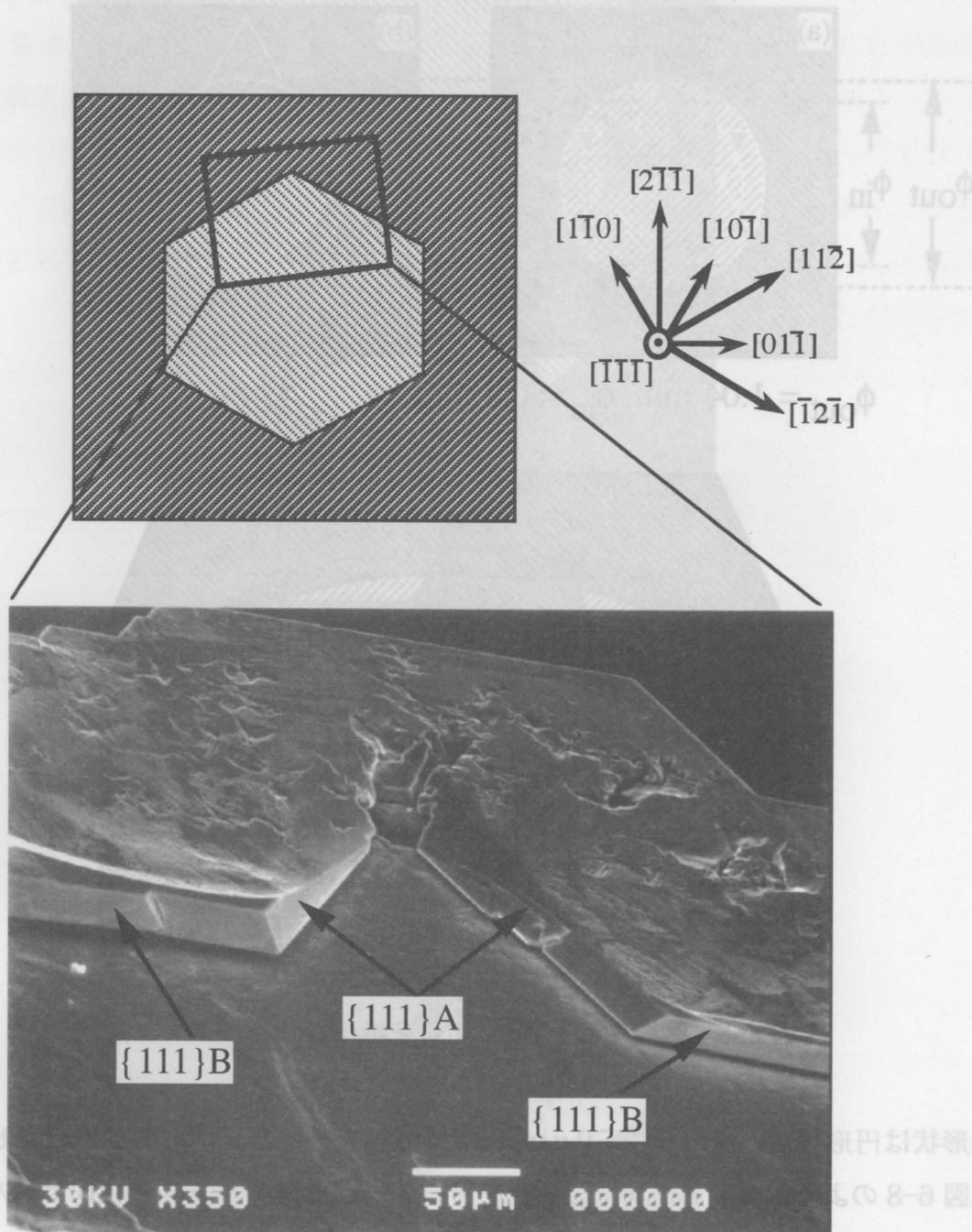


図 6-7 溝付き六角形パターン上への成長層

6-2 溝壁面上へ SiN_x 膜を堆積させた基板上へ成長

ブリッジ層を更に高品質な結晶にするために、溝付き GaAs(111)B 面基板の溝壁面の領域の一部にも SiN_x 膜を堆積させ、溝壁面からの転位の伝搬を少なくすることを試みた。このため、溝壁面に堆積させた SiN_x 膜の面積を変化させた基板上に InGaAs を成長させ、モホロジーを観察し PL 測定により結晶性を評価した²⁾。

6-2-1 パターン形状と成長モホロジー

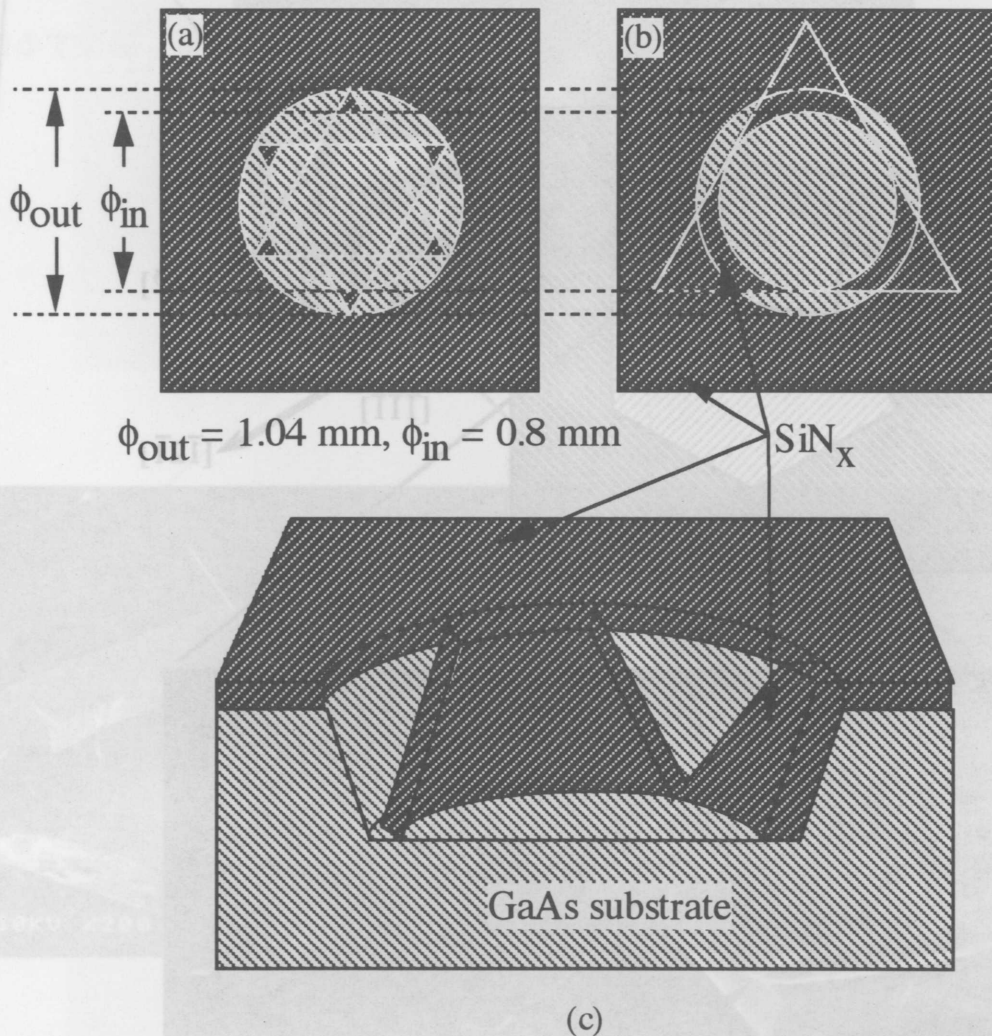
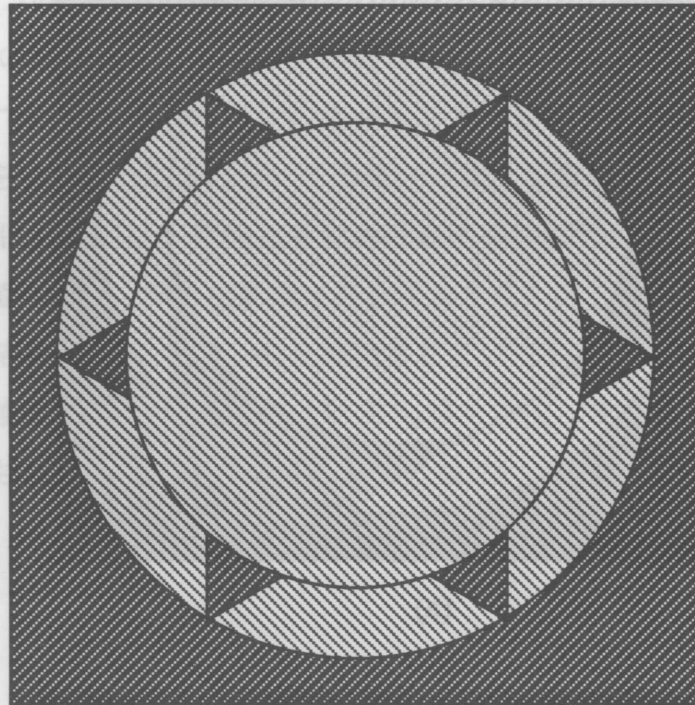


図 6-8 溝壁面の一部に SiN_x を堆積させたパターン形状

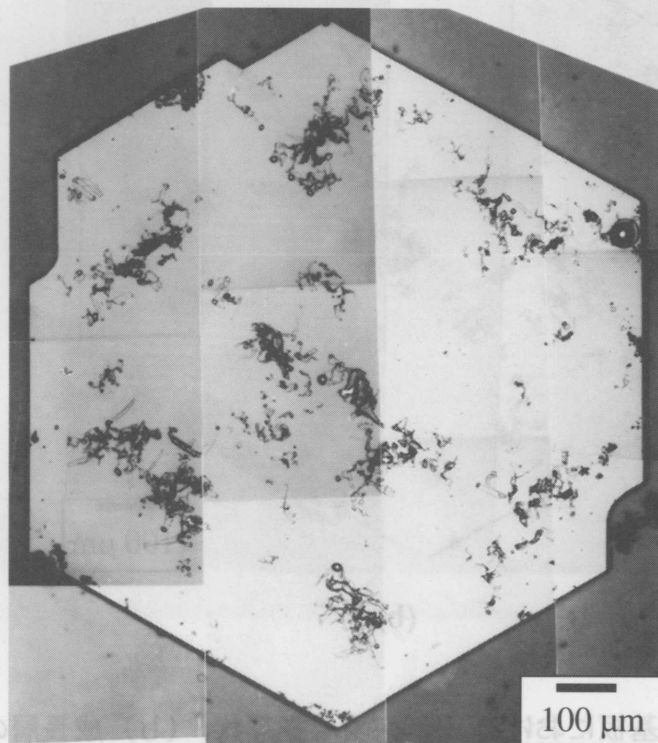
溝の形状は円形状に、溝の深さ $50 \mu\text{m}$ として成長を行った。溝壁面に堆積させる SiN_x 膜の形状は図 6-8 のような 2 種類の溝パターンを用いた。(a)は溝パターン I、(b)は溝パターン II、(c)は溝パターン基板の断面鳥瞰図である。溝パターン I は外円直径 1.04 mm 、内円直径 0.8 mm 、外円に内接する上向きと下向きの正三角形を要素とし、三角形と内円を囲む部分 6ヶ所に SiN_x 膜を堆積させた。溝パターン II は内円に外接する正三角形を要素として壁面を覆った。溝形成のためのウェットエッチ時に、溝の直径が 1 mm よりわずかに大きくなることを考慮に入れ、

外円直径は1.04mmとした²⁾。ミネッセンス(PL)測定

図 6-9、図 6-10 にそれぞれ溝パターンI、溝パターンIIの基板における (a) パターン形状、(b) 成長層の表面モホロジー写真を示す。InGaAs は六角形状に成長したが、溝パターンII上の成長層では、溝壁面に SiN_x 膜を堆積してある部分において未成長の部分があった。



(a)



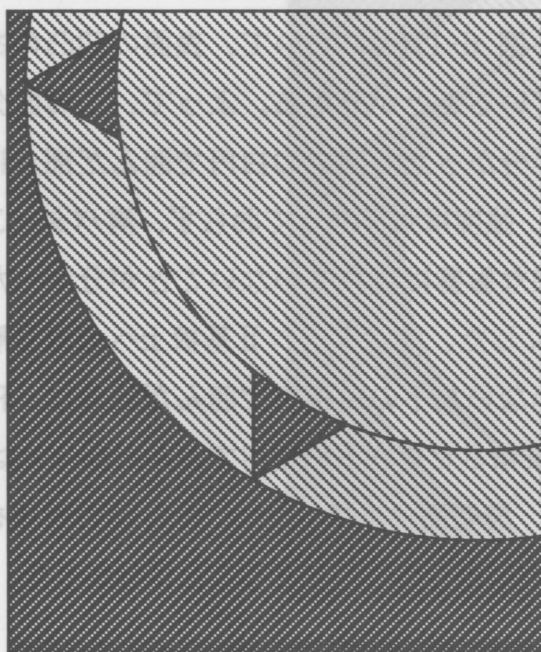
(b)

図 6-9 溝パターンIの基板における(a)パターン形状、(b)成長層の光学顕微鏡写真。

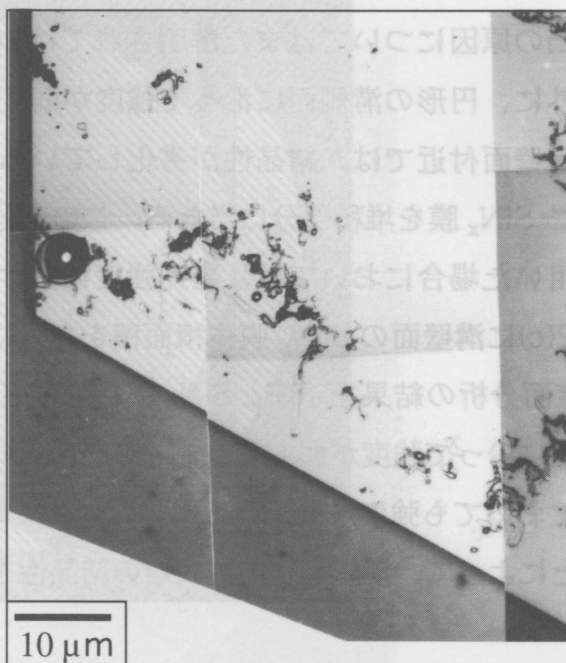
6-2-2 フォトルミネッセンス(PL)測定

PL測定は特定波長の入射による励起発光強度の面分析を行った。測定は間隔 $10\mu\text{m}$ 毎で行い、色が明るいほど結晶の励起発光強度が強いことを示す。図 6-11、図 6-12 に、それぞれ溝パターン I、溝パターン II 基板上の成長層の PL 強度面分析の結果を示す。PL 強度は、表面の凹凸に強く依存しており、凹凸がある部分においては発光スペクトルは検知できなかった。この凹凸の原因についてはまだ解明されてはいない。図 6-11(c)において、表面の凹凸のある場所以外に、円形の溝側面に沿って強度が弱くなっていることが分かる。よって、この面分析からも溝壁面付近では、結晶性が劣化していることが分かった。図中の白円で囲んだ部分は、溝壁面に SiN_x 膜を堆積部分に当たる。この部分の PL 強度は強くなっておらず、溝パターン I 基板を用いた場合においては、発光強度における明確な影響は現れていないことが分かった。図 6-12(c)に溝壁面の SiN_x 膜体積面積をさらに大きくした、溝パターン II 基板への成長層の PL 強度面分析の結果を示す。 SiN_x 膜を堆積させていない左下の白楕円で囲んだ部分は、円形の溝壁面に沿って強度が弱くなっているが、 SiN_x 膜を堆積させた右下白楕円で囲んだ部分では、溝壁面においても強度が弱くなっていない。この様に、溝壁面に堆積させる SiN_x 膜の面積を広げることによって、溝壁面上の成長層の結晶性をも向上させることができることが分かった。

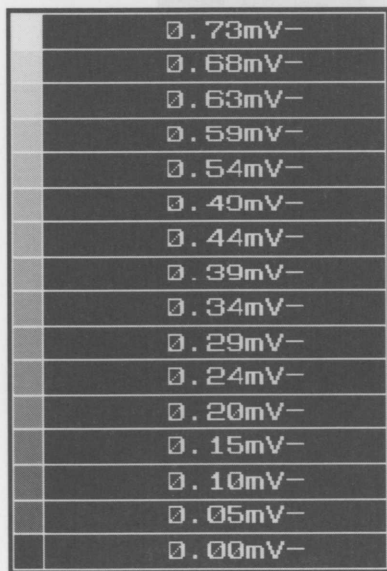
PL強度の面分析は、図6-11(a)に示すように、溝パターンI基板の成長層のPL強度を測定した結果を示している。図6-11(b)は、成長層の拡大写真であり、10μmのスケールバーが示されている。図6-11(c)は、成長層のPL強度の面分析の結果を示している。図6-11(c)の強度スケールは、0.00mVから0.73mVまでである。



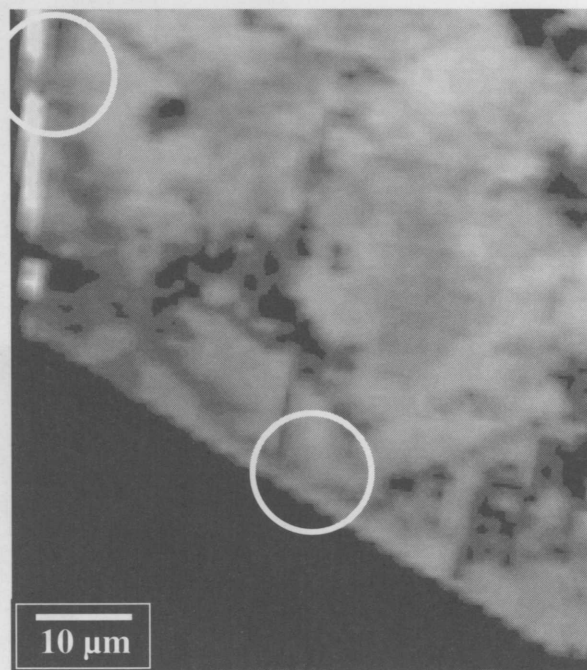
(a)



(b)



Intensity

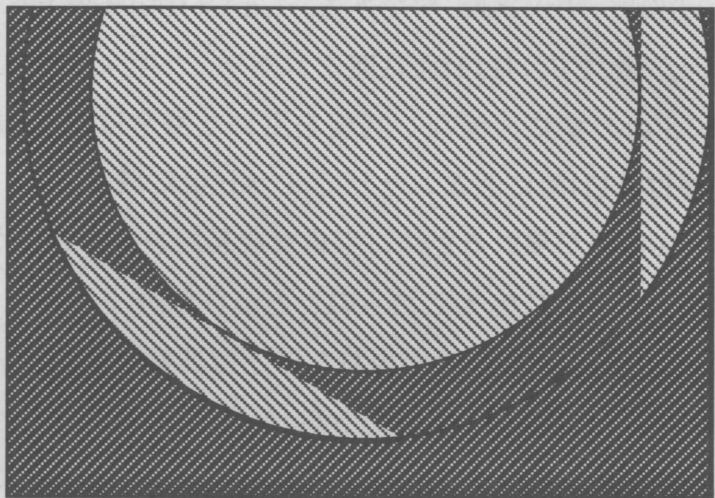


(c)

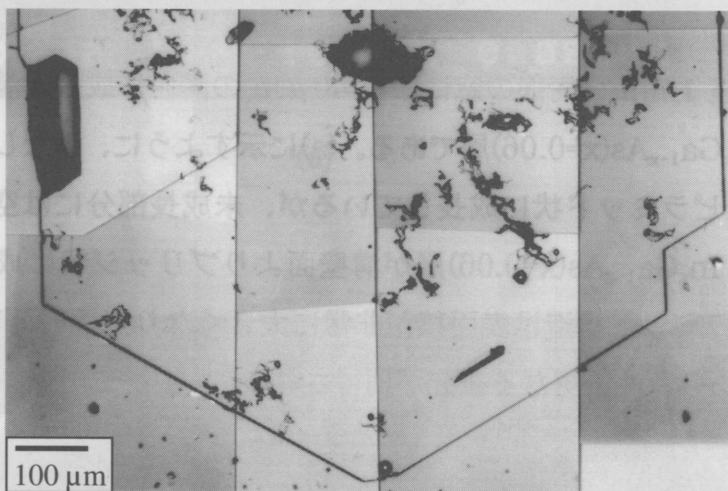
図6-10 溝パターンIIの基板における (a)パターン形状 (b)成長層の光学顕微鏡写真

図6-11 溝パターンI基板上への成長層の拡大写真とPL強度の面分析

図 6-13 は、溝なし GaAs(100)基板上に直径 0.5mm の円形に成長層を形成させた GaAs(100)基板上への成長層の拡大写真と PL 強度の面分析の結果を示している。図 6-13(a) は、成長層の拡大写真であり、成長層は (111) 面と (110) 面から構成されている。図 6-13(b) は、成長層の PL 強度の面分析の結果であり、成長層の PL 強度は (111) 面と (110) 面から構成されている。



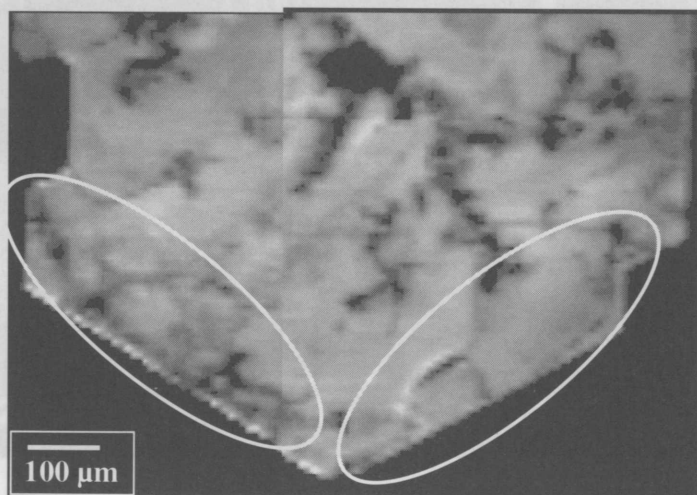
(a)



(b)

0.94mV-
0.88mV-
0.81mV-
0.75mV-
0.69mV-
0.63mV-
0.56mV-
0.50mV-
0.44mV-
0.38mV-
0.31mV-
0.25mV-
0.19mV-
0.13mV-
0.06mV-
0.00mV-

Intensity



(c)

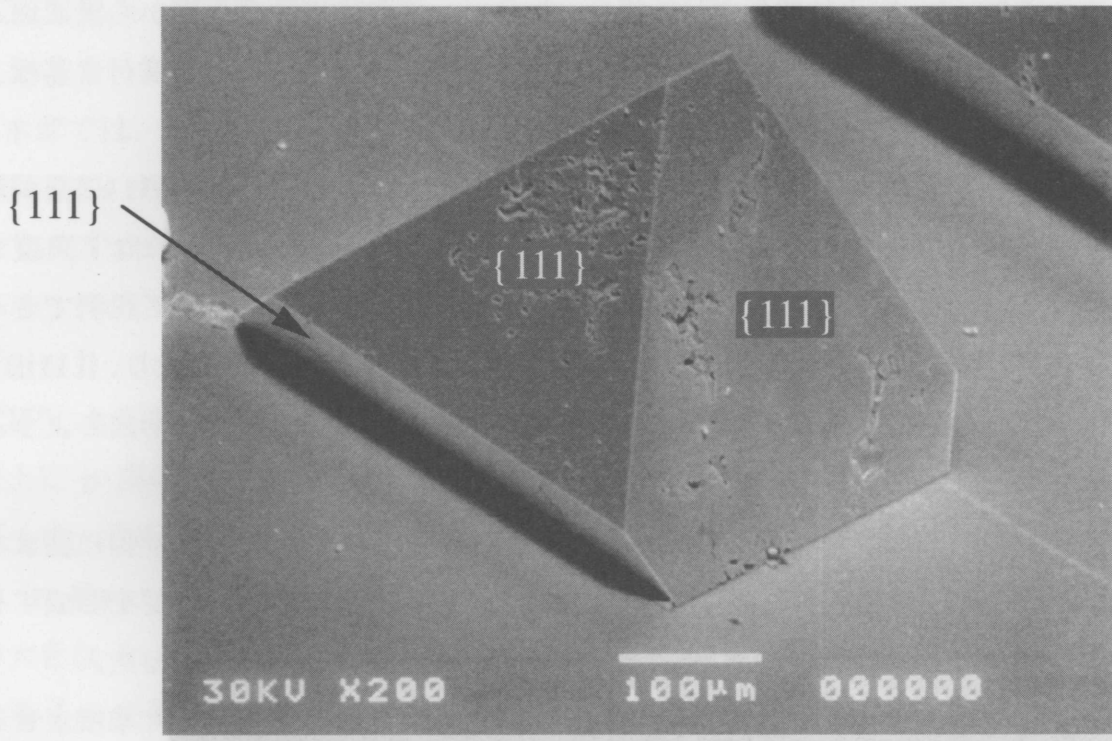
図 6-13 溝なし GaAs(100)基板上へ 3 時間成長後の

図 6-12 溝パターン II 基板上への成長層の拡大写真と PL 強度の面分析

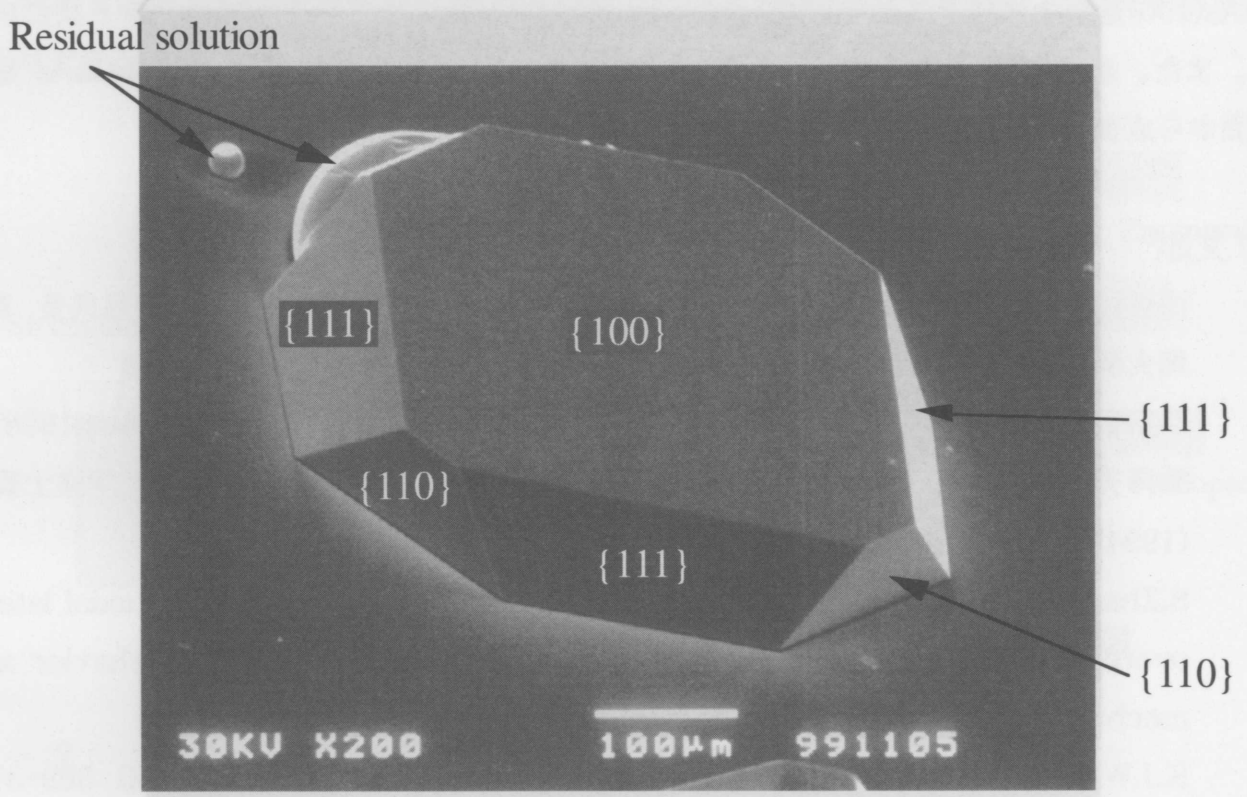
6-3 GaAs(100)基板上への成長

図 6-13 は、GaAs(100)面上に直径 0.5mm の円形の窓を形成させた基板上へ 3 時間成長後の(a)In_xGa_{1-x}As(x=0.06)層、(b)GaAs 層である。GaAs(100)基板上への In_xGa_{1-x}AsLPE 成長では結晶表面に(100)面が現れず、{111}面に囲まれたテント状に成長し平坦な成長を得ることができない³⁾。図 6-13(a)の様に、溝なし基板を用いた場合は成長領域が制約されるために、In_xGa_{1-x}As(x=0.06)層は{111}面に囲まれたピラミッド状に成長した。一方、GaAs 層では結晶表面には基板と同じ(100)面が現れるため、平坦な成長層を得ることができる。また、横方向成長界面に{110}面や{111}面が現れた⁴⁾。これらのことから、6-1-2 節において溝付き<211>三角パターン基板から InGaAs{110}面が現れたことは非常に興味深い。図 6-14 は直径 1mm の円形の溝なし基板上へ、1 時間成長させた InGaAs 層である。円周に{111}面で囲まれた ELO 層が現れているが、窓内部からもテント状の成長層が現れている。このことから、GaAs(100)溝なし基板を用いた場合では、完全な空洞を持ったピラミッド構造は得られないことが分かった。

図 6-15 は、直径 1mm の円形の窓に深さ 40 μm の溝を形成した溝付き GaAs(100)基板上へ 3 時間成長後の In_xGa_{1-x}As(x=0.06)層である。(a)に示すように、溝なし基板上への成長層同様、{111}面で囲まれたピラミッド状に成長しているが、未成長部分には空洞が現れているように見える。(b)からは、In_xGa_{1-x}As(x=0.06)層が溝壁面よりブリッジ状に成長していることが観察される。このようなピラミッド構造は表面積が非常に大きくなり光照射面積が増すため、TPV セルには非常に有効であり、今後更なる研究が期待される⁵⁻⁶⁾。



(a)

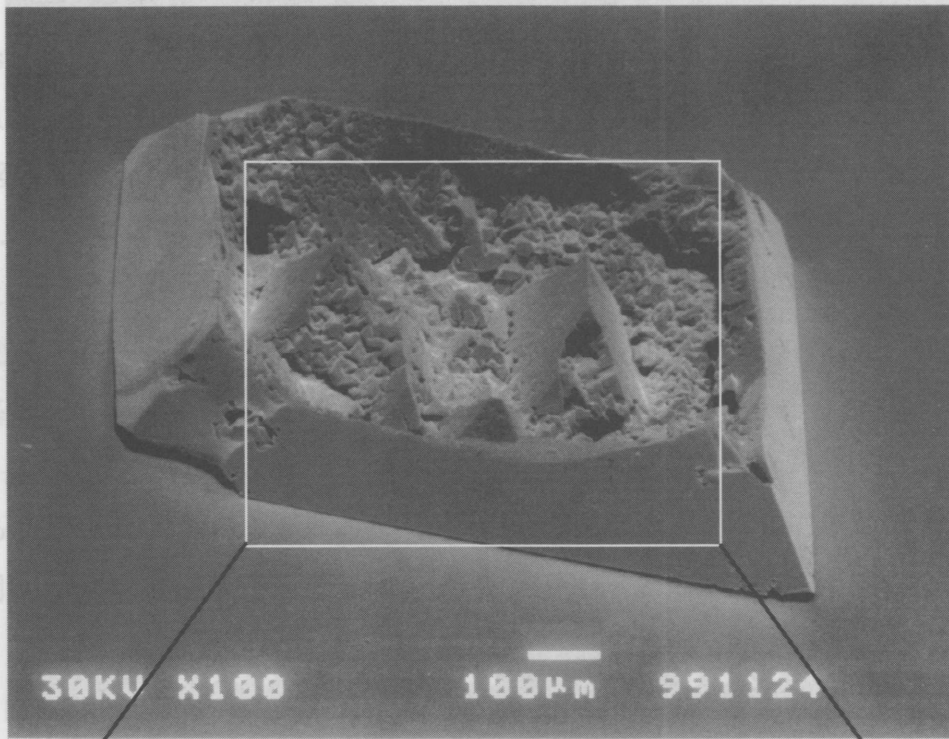


(b)

図 6-13 溝なし GaAs(100)基板上へ 3 時間成長後の
 (a) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)、(b) GaAs 成長層 (窓直径 0.5mm)。

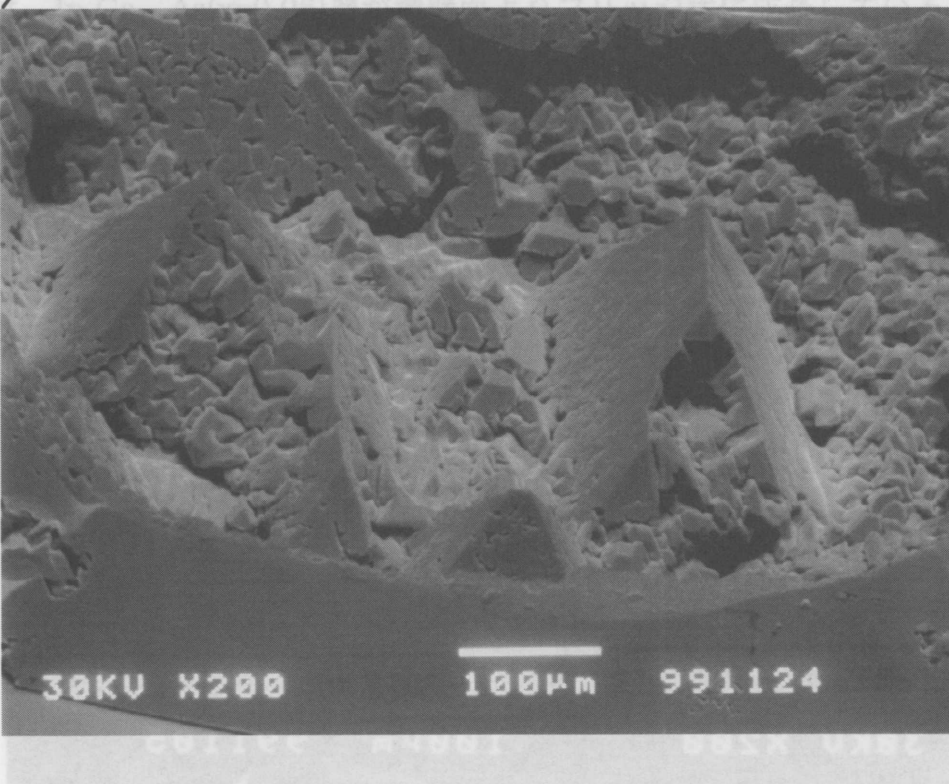
6-3 GaAs(100)基板上への成長

図 6-13 は、
 の(a) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
 は結晶表面に(111)面が露出していることが観察されることが分かった。
 できない。図 6-13(a)に示すように、
 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層では結晶成長が進行していることが観察されることが分かった。
 表面には基板と成長層との界面が観察されることが分かった。
 長方向に(110)面が露出していることが観察されることが分かった。
 三角パターン基板上に成長した層の表面には(111)面が露出していることが観察されることが分かった。
 の円形の溝なし層が現れていることが観察されることが分かった。
 溝なし基板を用いた。



3時間成長後の
 LPE 成長で
 得ることが
 するために
 (111)面では結晶
 成長が進行し、
 横方向成長が
 付き<211>面
 は直径 1 mm
 された ELO
 $\text{GaAs}(100)$
 が分かった

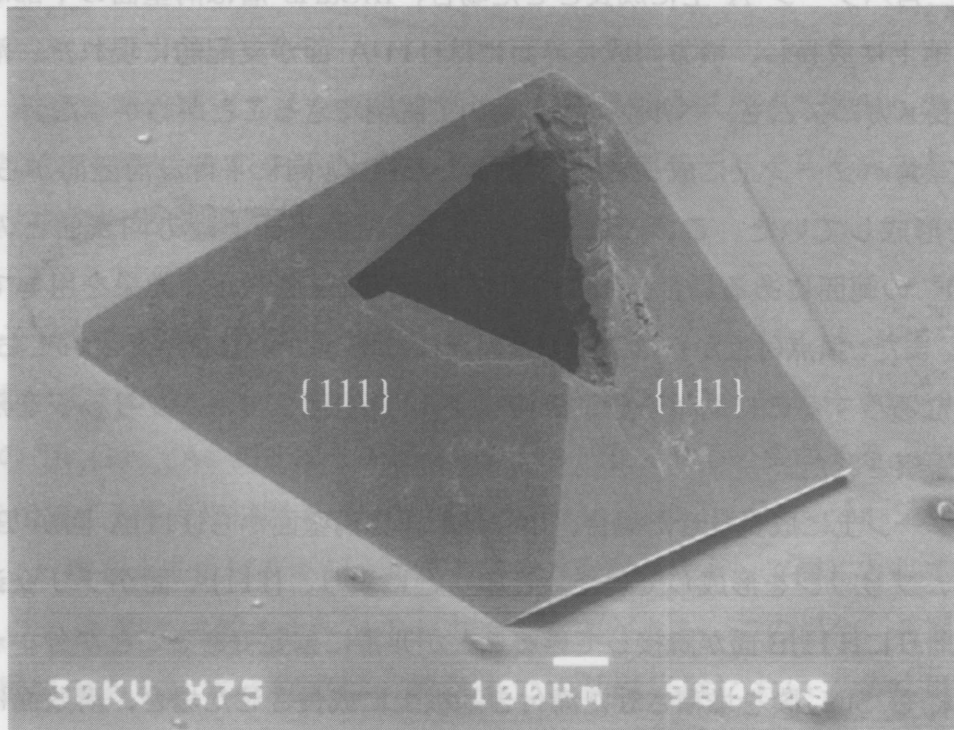
図 6-15 は、
 3時間成長後の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層である。(a)に示すように、溝なし基板への成長層同様、
 (111)面で囲まれたピラミッド状に成長しているが、未成長部分には空洞が現れているように見
 える。(b)から観察される。この様な成長層は、
 れる。この様な成長層は、
 には非常に有効



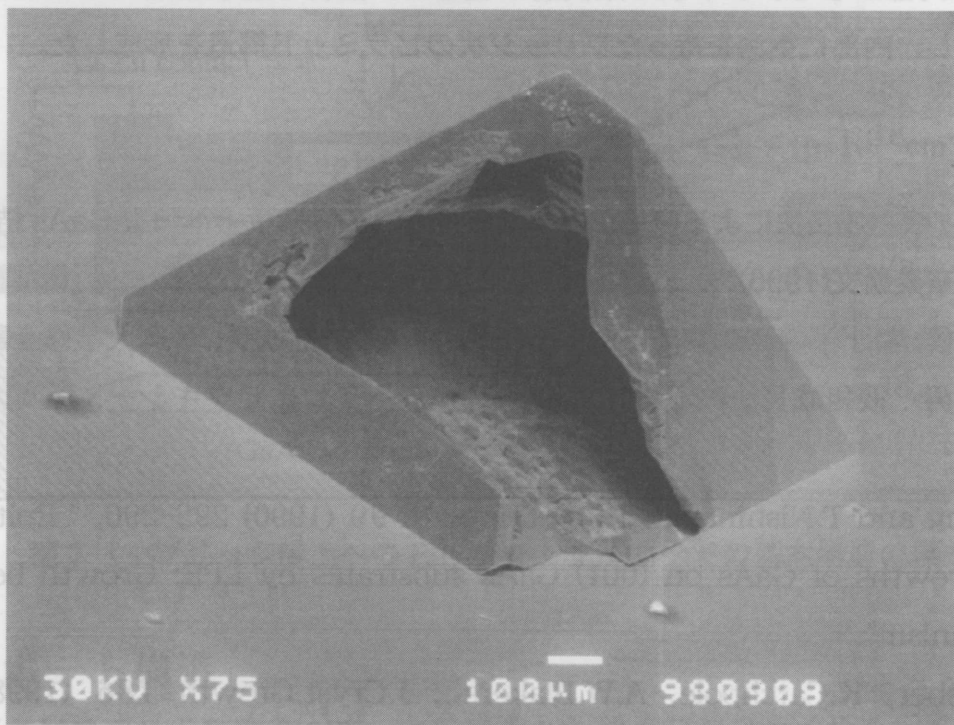
00)基板上へ
 (a)に示すように、
 (111)面で囲まれ
 られたピラミッド
 状に成長している
 が、未成長部分
 には空洞が現れ
 ているように見
 える。(b)から
 観察される。こ
 の様な成長層
 は、非常に有効
 なものである。

図 6-14 溝なし GaAs(100)基板上への 1 時間成長後の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層 (窓直径 1 mm)

図 6-13 溝なし GaAs(100)基板上への 3 時間成長後の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層 (窓直径 0.5 mm) (a) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 層 (b) GaAs 成長層 (窓直径 0.5 mm)



(a)



(b)

図 6-15 溝付き GaAs(100)基板上へ 3 時間成長後の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 層 (窓直径 1 mm)

6-4 まとめ

溝付き<110>三角パターン A 上に成長させた場合、InGaAs 層は溝壁面の下部から溝底面と接触しながら台地上に成長し、横方向成長界面には{111}A 面が支配的に現れた。溝付き基板上へのブリッジ成長メカニズムも、ベルグ効果を用いて説明できることがわかった。

溝付き<211>三角パターン上に成長させた場合、<211>方向に平行な溝壁面から{110}面が現れ、ブリッジを形成していた。このことから、横方向成長界面と縦方向表面とのなす角度が $54.7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲にある場合、InGaAs ブリッジ成長はベルグ効果を用いて説明できることが分かった。また、頂点付近からは、{111}A 面と{111}B 面が隣り合って現れており、{111}B 面がブリッジになろうするのに助けられ、隣接した{111}A 面までもがブリッジを形成しようとしていることが観察された。

溝付き六角パターン上に成長させた場合、InGaAs 層は溝壁面から{111}A 面が B 面に囲まれるように成長し、ブリッジを形成していた。このことにより、{111}A 面がブリッジを形成するためには、その周りに{111}B 面が隣接していることが非常に重要であることが分かった。

溝壁面の一部にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板上に成長させた場合、溝壁面に堆積させる SiN_x 膜の面積を広げることによって、溝壁面付近の成長層の PL 強度が向上し結晶性を向上させることができた。

GaAs(100)基板上に成長させた場合、InGaAs 層は{111}面に囲まれるたピラミッド状に成長した。また、窓内部からもテント状の成長層が現れた。溝付き基板を用いると、InGaAs 層は溝壁面から成長し、内部に空洞を持ったブリッジ状のピラミッド構造を形成した。

参考文献

- 1) 南里江：液相成長法による窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 結晶成長，静岡大学卒業論文(1996)。
- 2) 柴田幸信：溝付き GaAs 基板上への InGaAs 高品質結晶成長，静岡大学修士論文(1998)。
- 3) 菊澤充男：液相成長法による InGaAs/GaAs ヘテロエピタキシー，静岡大学修士論文(1994)。
- 4) S.Zhang and T.Nishinaga : J.Cryst.Growth 99 (1990) 292-296, " Epitaxial lateral overgrowths of GaAs on (001) GaAs substrates by LPE: Growth behavior and mechanism".
- 5) K.J.Weber, K.Catchpole, A.W.Blakers : J.Cryst.Growth 186 (1998) 369-374, "Epitaxial lateral overgrowth of Si on (100)Si substrates by liquid-phase epitaxy".
- 6) K.J.Weber, K.Catchpole : J.Cryst.Growth 204 (1999) 453-461, "Surface morphology of Silicon layers grown on patterned Silicon substrates by liquid-phase epitaxy".

第7章 多層膜成長

本章では、前章までに述べてきた高品質ブリッジ成長層のデバイス応用への可能性について考察する。そこで、TPV セルや PIN フォトダイオード等のデバイス作成のための基礎研究として、ブリッジ層上への多層膜成長を行う。

7-1 デバイス構造

TPV セルを作成する場合、p-n 接合が必要があり、その為には n 型の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ブリッジ層上に p 型の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層をホモエピタキシャル成長させる必要がある。また、PIN フォトダイオードを作成する場合には図 7-1 に示すように、n 型の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ブリッジ層上に i 型の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層をホモエピタキシャル成長させ、窓層（キャップ層）としてバンドギャップの大きな $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 層を成長させた p-i-n 接合が必要がある。この場合、3層が格子整合系であることが重要である。本研究では、前章までの基礎実験において多く用いた、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ ブリッジ層上に多層膜を成長させた。これに格子整合するため $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 層の x 値は $x=0.55$ とした。この系でフォトダイオードを作成すると $0.94\sim 0.67\mu\text{m}$ の範囲の波長域の光を検出できる。これはチタンサファイアレーザー（波長域 $0.7\sim 0.9\mu\text{m}$ ）の高速検出器として利用できる¹⁾。

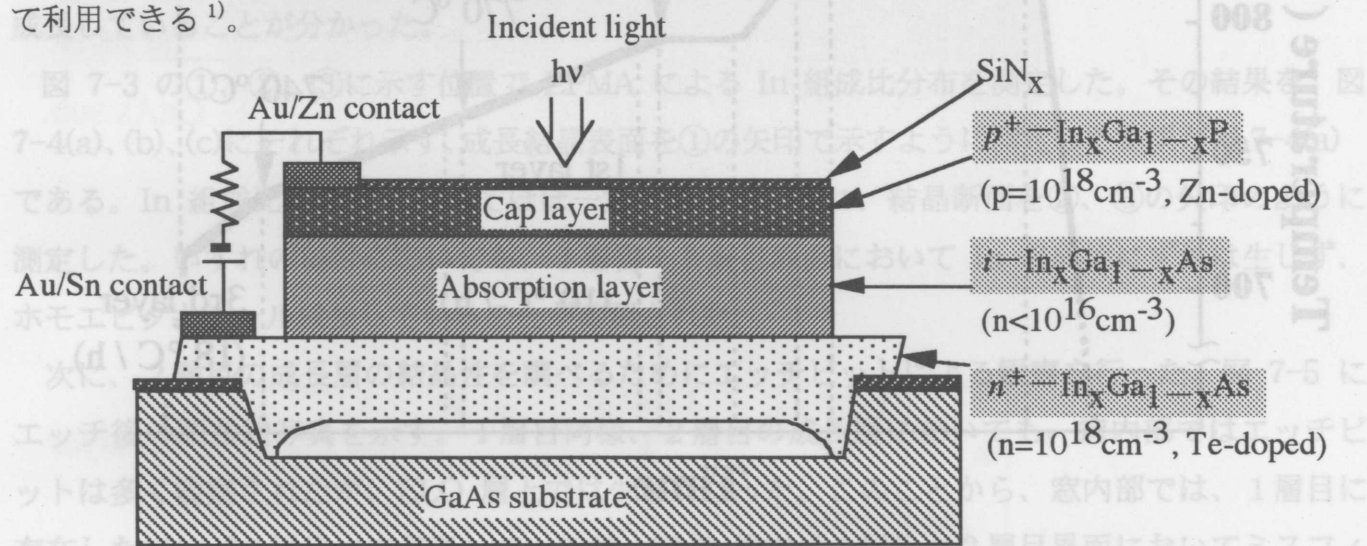
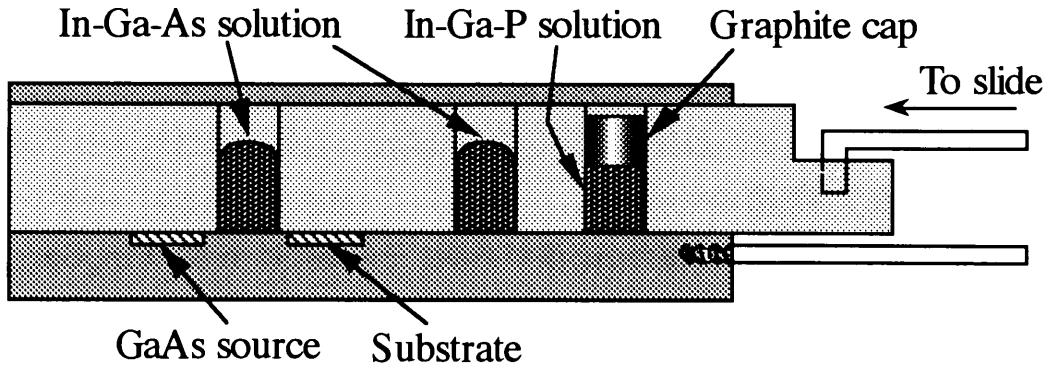


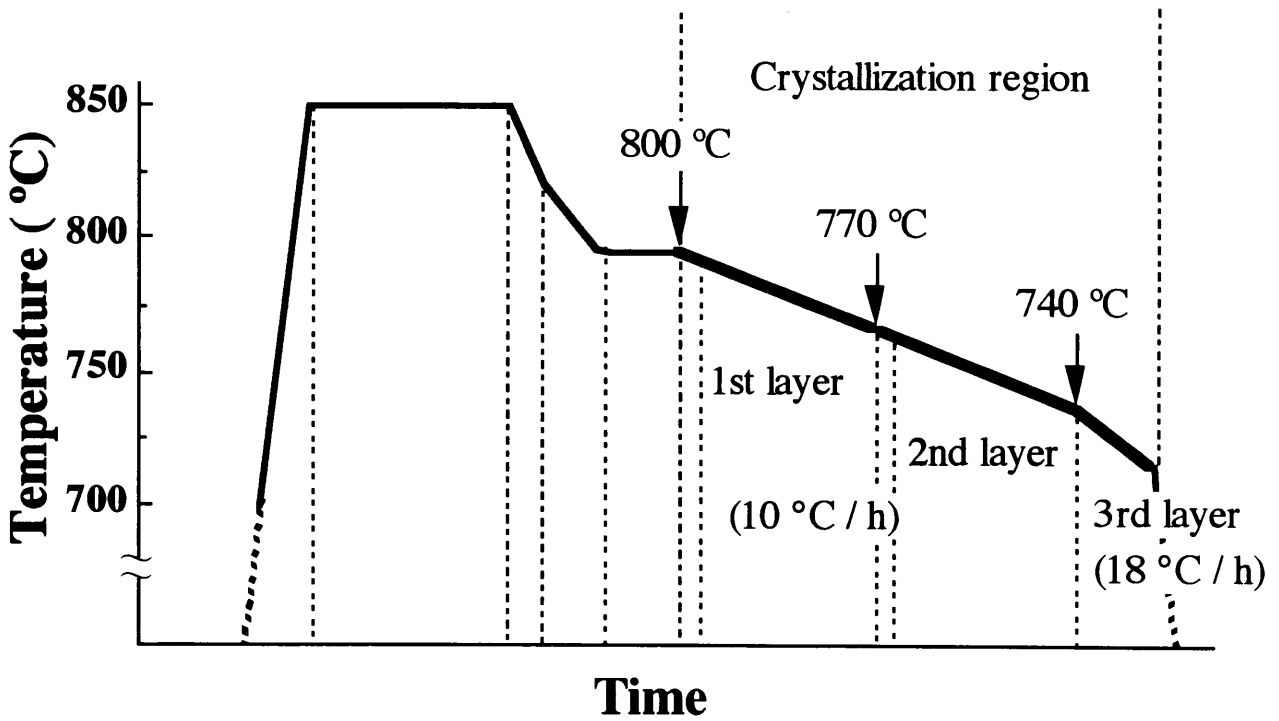
図 7-1 ブリッジ層上への PIN フォトダイオードの基本構造の模式図

7-2 ポート構造

図 7-2 に多層膜成長のための(a)ポートの構造と(b)温度プロファイルを示す。ポートには3層分の溶液溜を用意し、2つの溶液溜は In-Ga-As 溶液用、3つ目の溶液溜は In-Ga-P 溶液専用とした。In-Ga-P 溶液の上にはグラファイトのキャップを浮かばせて蒸発を抑えることができるように工夫した。3層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}(x=0.55)$ は 740°C から $18^\circ\text{C}/\text{h}$ で成長した。成長開始温度である 740°C は過冷却 5°C 分に相当する²⁾。



(a)



(b)

図 7-2 多層膜成長用の(a)グラファイトボートと(b)温度プロファイル

7-3 GaAs 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 2層成長

円形の溝なし及び溝付き GaAs(111)B 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)成長させた後、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)層をホモエピタキシャル成長させた。成長モホロジーや In 組成比分布、EPD 分布について述べる³⁾。

7-3-1 溝なし基板上への 2層成長

溝なし GaAs(111)B 基板上に 2層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)層を成長させた。図 7-3(a)、(b)、(c)に結晶表面写真、劈開断面写真、劈開断面模式図を示す。図 7-3(a)に示すように、結晶表面は(111)面で囲まれた六角形状に成長し、結晶表面は鏡面となった。InGaAs 成長層が 2層構造となっていることを確認するために、結晶を(110)面で劈開し、微分干渉顕微鏡によって断面を撮影した。1層目-2層目界面は劈開直後の状態では観察することができなかつたため、化学エッチングをした。エッチング液には $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$ (vol%) を用い、300W 電球で光照射した状態で 120 秒間、室温でエッチングを行った。このエッチング液は成長結晶中の歪みや成長界面に対して敏感に反応するため結晶表面に凹凸が生じる。よって、第 1層目と第 2層目の界面を明確にすることができる。図 7-3(b)から分かるように、結晶表面は非常に平坦であり、図 7-2(c)の模式図で示すように、1層目成長層の上に、縦方向、横方向に 2層目が成長していることが分かる。また、横方向(30 μm)へは縦方向(13 μm)よりも 2倍以上速く成長していることが分かった。

図 7-3 の①、②、③に示す位置で EPMA による In 組成比分布を測定した。その結果を、図 7-4(a)、(b)、(c)にそれぞれ示す。成長結晶表面を①の矢印で示すように測定した結果が図 7-4(a)である。In 組成比は全域に渡ってほぼ一定であった。次に、結晶断面を②、③の矢印のように測定した。いずれの場合においても、1層目-2層目界面において In 組成比にずれは生じず、ホモエピタキシャル成長していることが確認された。

次に、2層目の成長層の結晶性を調べるためにエッチピットによる観察を行った。図 7-5 にエッチ後の顕微鏡写真を示す。1層目同様、2層目の成長層においても、窓内部ではエッチピットは多く観察されたが、ELO 層上では少なくなった。このことから、窓内部では、1層目に存在した転位が 2層目まで貫通しているが、ELO 層では 1層目と 2層目界面においてミスフィット転位は発生しなかつたことがわかった。

7-3 GaAs 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 2層成長

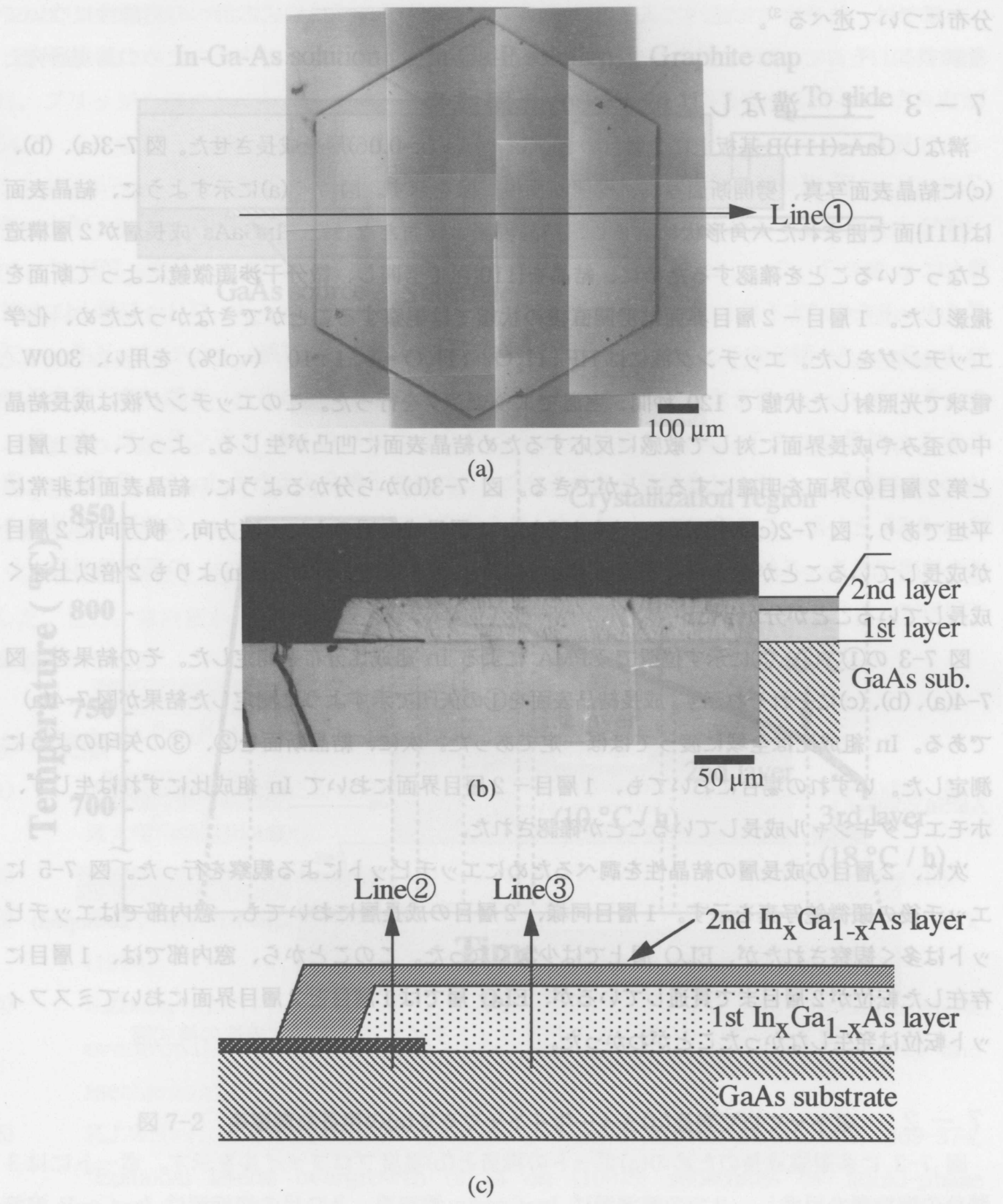
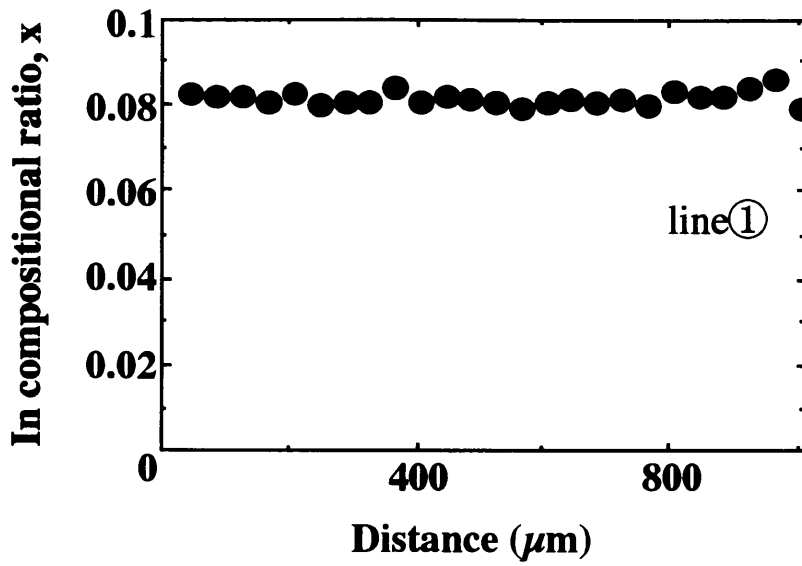
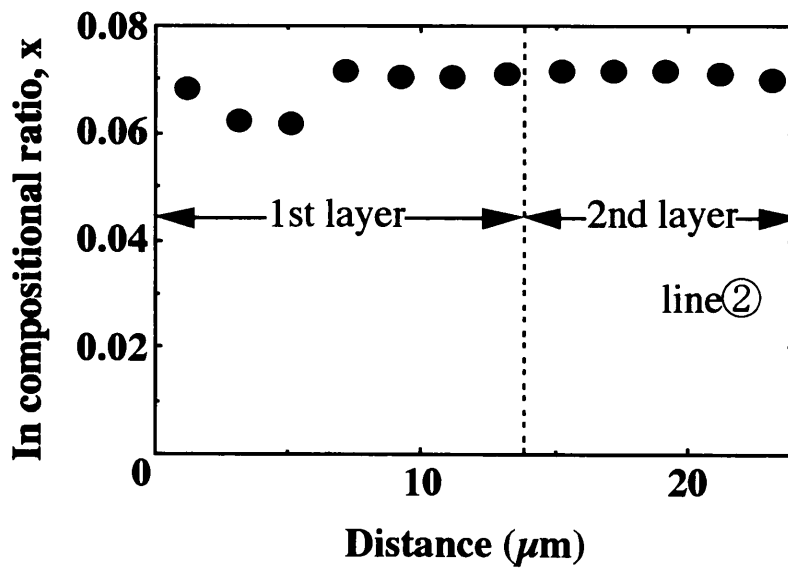


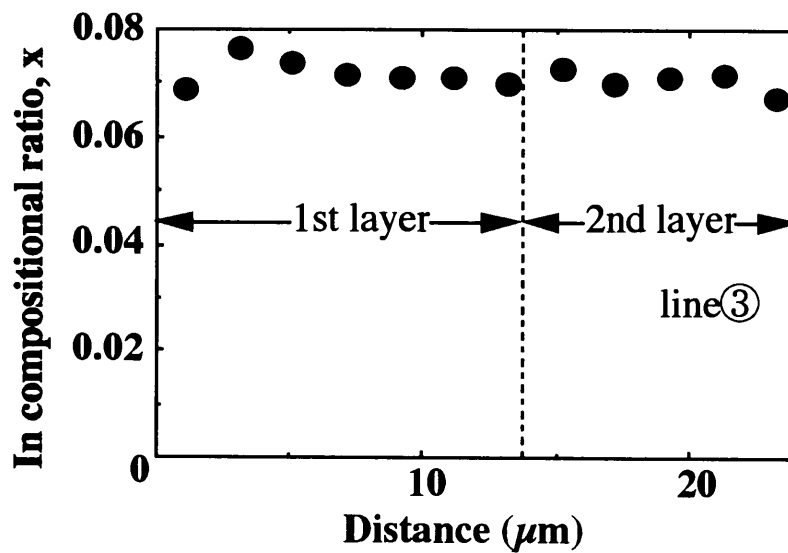
図 7-3 溝なし基板上への 2 層目の成長層



(a)



(b)



(c)

図 7-4 EPMA による In 組成比の測定

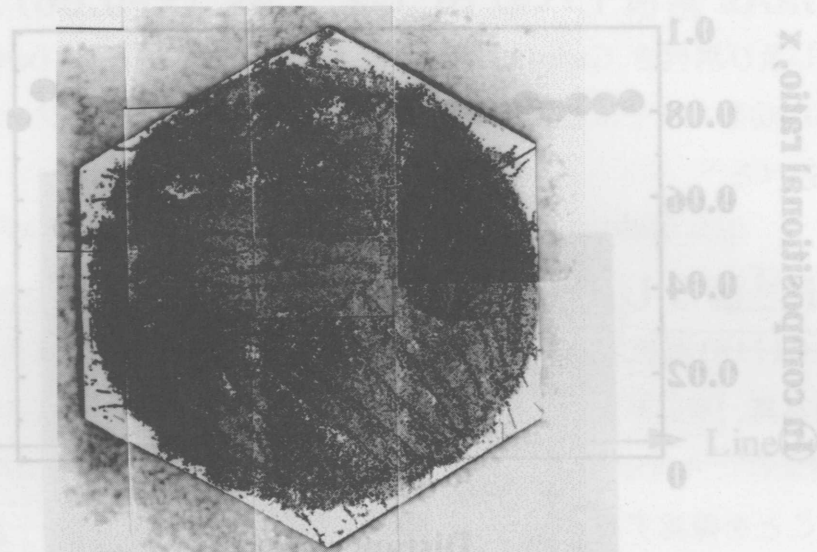


図 7-5 溝なし基板上への 2 層目の成長層のエッチ後の顕微鏡写真

7-3-2 溝付き基板上への 2 層成長

溝付き GaAs(111)B 基板上にも同様に 2 層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 層を成長させた。成長層は溝なし基板の場合同様、1 層目成長層の上に 2 層目成長層が覆うように縦方向、横方向に成長し、表面は鏡面が得られた。図 7-6(a) にエッチ後の結晶表面写真、(b) にエッチピット密度分布、(c) に転位の発生、伝搬、遮断の模式図を示す。円形の溝壁面に沿ってエッチピットが多く観察された。しかし、ELO 層及びブリッジ層ではエッチピットは非常に少なくなった。エッチピット密度は 10^4 個/cm² オーダーから、大部分の場所で 0 に近い値をとった。これは、図 7-6(c) に示すように、溝内部では基板溝底面と成長層とが接触していないため、基板からの影響を受けず、1 層目のブリッジ層と 2 層目の界面において転位が発生していないからである。以上のことにより、InGaAs ブリッジ層上には、高品質な 2 層目の InGaAs 層を成長させることができることが分かった。

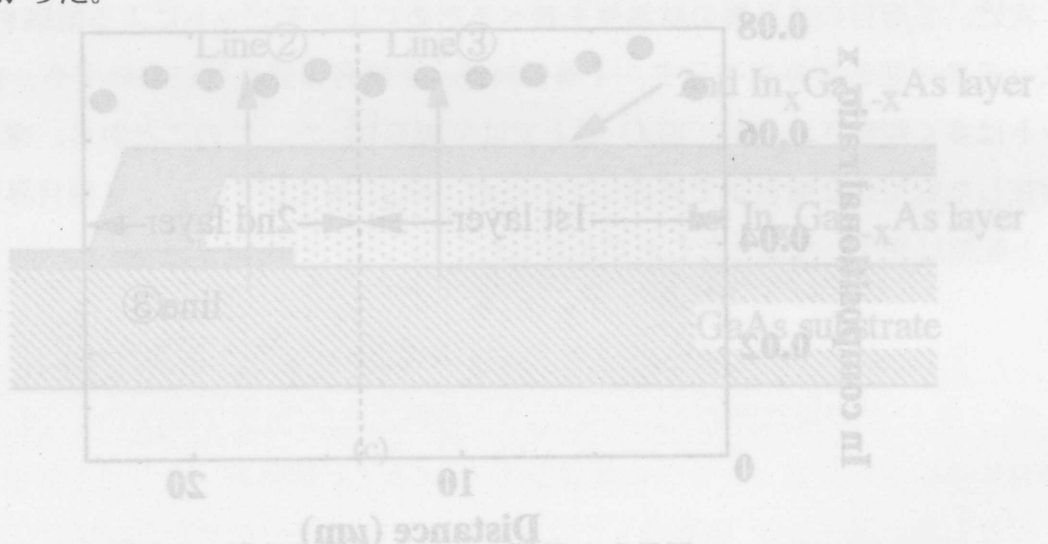
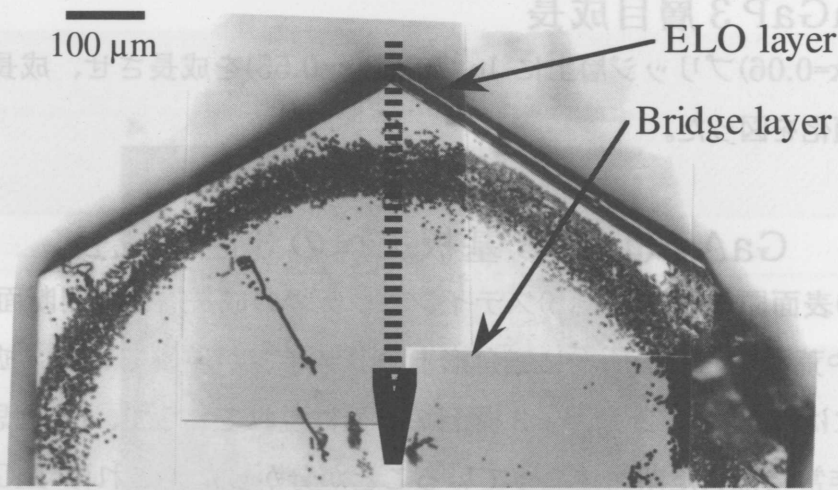
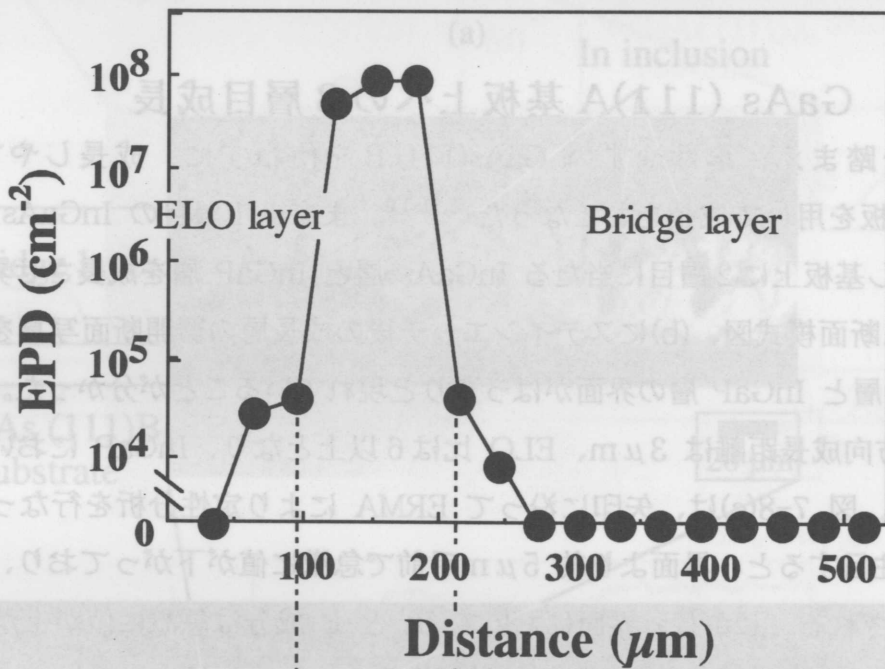


図 7-3 溝なし基板上への 2 層目の成長層 (c)

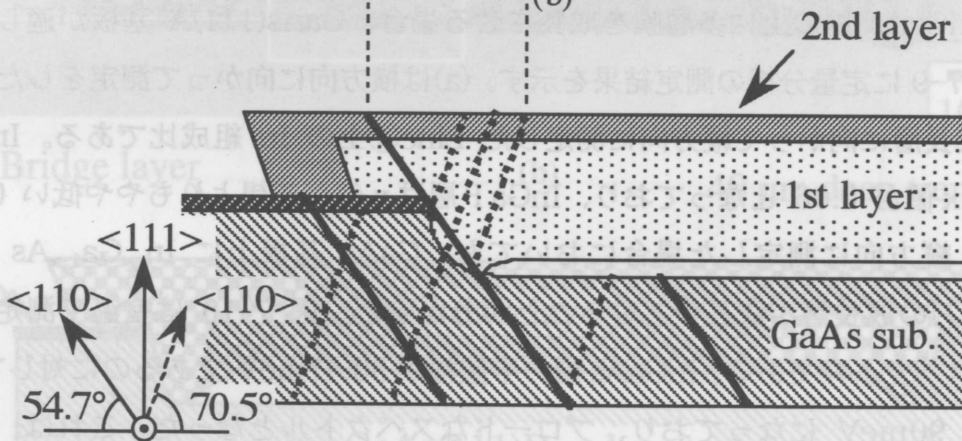
図 7-4 EPMMA に与る In 組成比の測定



(a)



(b)



(c)

図 7-6 溝付き基板上への InGaAs 2 層成長

7-4 InGaP 3層目成長

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ ブリッジ層上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}(x=0.55)$ を成長させ、成長モホロジーを観察し成長条件の最適化を図った。

7-4-1 GaAs (111)B 基板上への3層目成長

図 7-7 に(a)表面顕微鏡写真、(b)ステインエッチ後の成長層の劈開断面写真と(c)模式図を示す。表面はやや荒れており、所々に三角形上のドメインが現れている。拡大断面写真からも、ブリッジ層中には1層目、2層目、3層目の界面は現れておらず、Inと思われるインクルージョンが現れ、非常に荒れた断面になっていることが分かった。これは InGaAs 層の上に高融点物質である InGaP 溶液が接触した際に InGaAs 層が溶液中に溶けだしたことや、溶液中の成分が成長層中に拡散していったためだと考えられる⁴⁻¹⁰⁾。

7-4-2 GaAs (111)A 基板上への3層目成長

前節の結果を踏まえ、溶けやすい GaAs(111)B を使わずに、成長しやすく溶けにくい GaAs(111)A 基板を用いて成長をおこなった^{2,11-14)}。まず、1層目の InGaAs ブリッジ層は成長させず、溝なし基板上に2層目に当たる InGaAs 層と InGaP 層を成長させ界面の様子を調べた。図 7-8(a)に断面模式図、(b)にステインエッチ後の成長層の劈開断面写真を示す。拡大写真からも InGaAs 層と InGaP 層の界面がはっきりと現れていることが分かった。横方向成長距離は $20\mu\text{m}$ 、縦方向成長距離は $3\mu\text{m}$ 、ELO 比は6以上となり、InGaP においても横方向成長速度が速かった。図 7-8(c)は、矢印に沿って ERMA により定性分析を行なった測定結果である。As 成分に注目すると、界面より約 $5\mu\text{m}$ 手前で急激に値が下がっており、中間層が現れていることが示唆される。しかし、界面において In と P 成分は急激に値が上がっており、B 面基板を用いた場合に比べ、界面での溶解や拡散が抑えられたことが分かった。このことにより、ブリッジ状の InGaAs 層の上に多層膜を成長させる場合、GaAs(111)A 基板が適していることが分かった。図 7-9 に定量分析の測定結果を示す。(a)は横方向に向かって測定をした Line①、(b)は基板から成長層に向かって縦方向に測定した Line②上の In 組成比である。InGaAs 層は仕込み組成通り x 値が 0.06 となっており、InGaP 層は x 値が予想よりもやや低い 0.47 となっていた。また、縦方向に測定した場合においても、GaAs 基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}(x=0.47)$ の成長層が成長していることが分かった。図 7-10 は室温で測定したこれらの成長層の PL スペクトルである。InGaAs 層の半値幅が 30.47meV であるのに対して、InGaP 層の半値幅は約 90meV になっており、ブロードなスペクトルとなった。これは、x 値が予想よりも高くなってしまったため、InGaAs 層と格子整合がとれずに結晶性が劣化したためだと考えられる。今後、溶液組成を調整し、2層目に格子整合するような $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 層を成長させることが必要である。

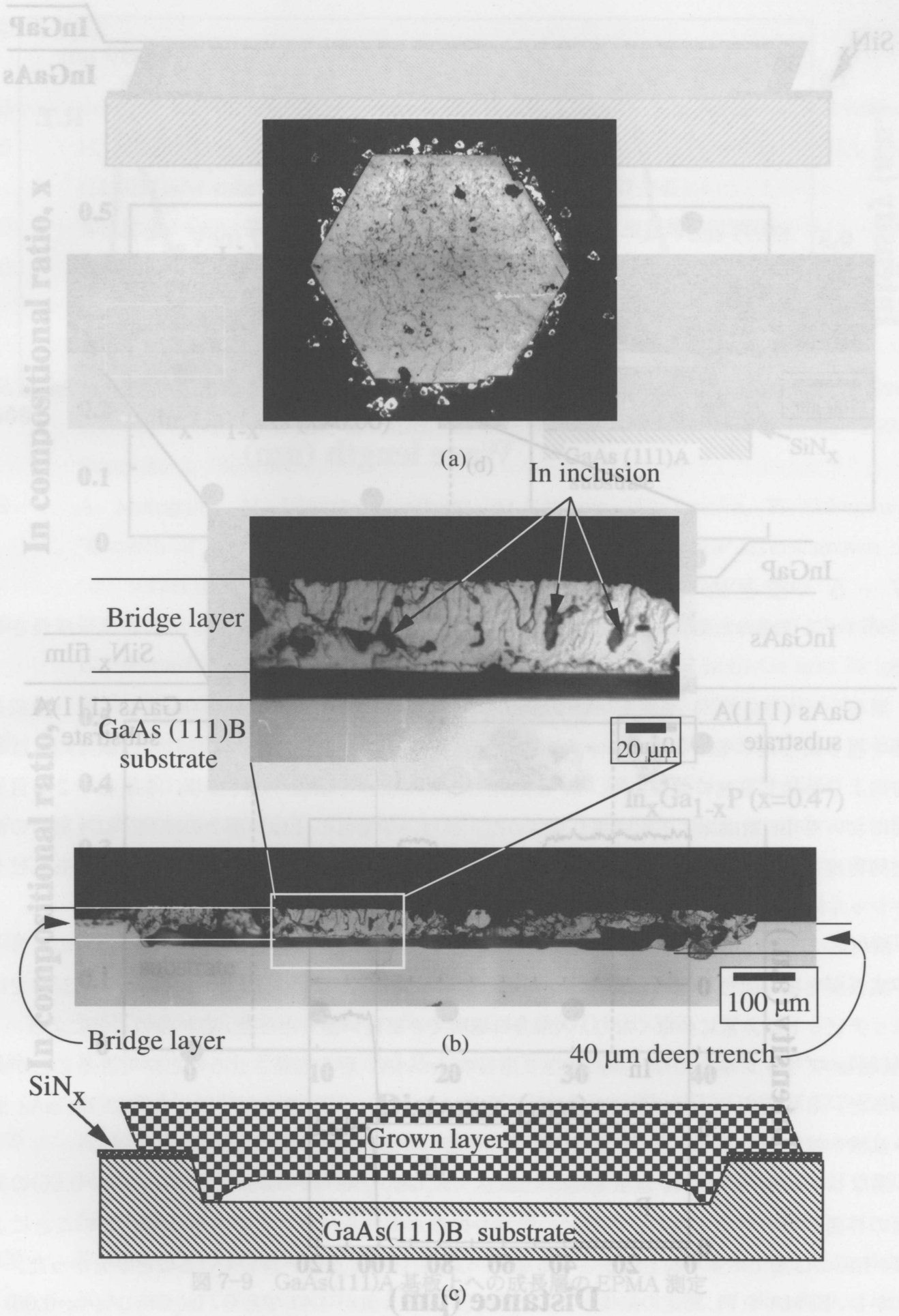


図 7-7 GaAs (111)B 基板上の 3 層構造

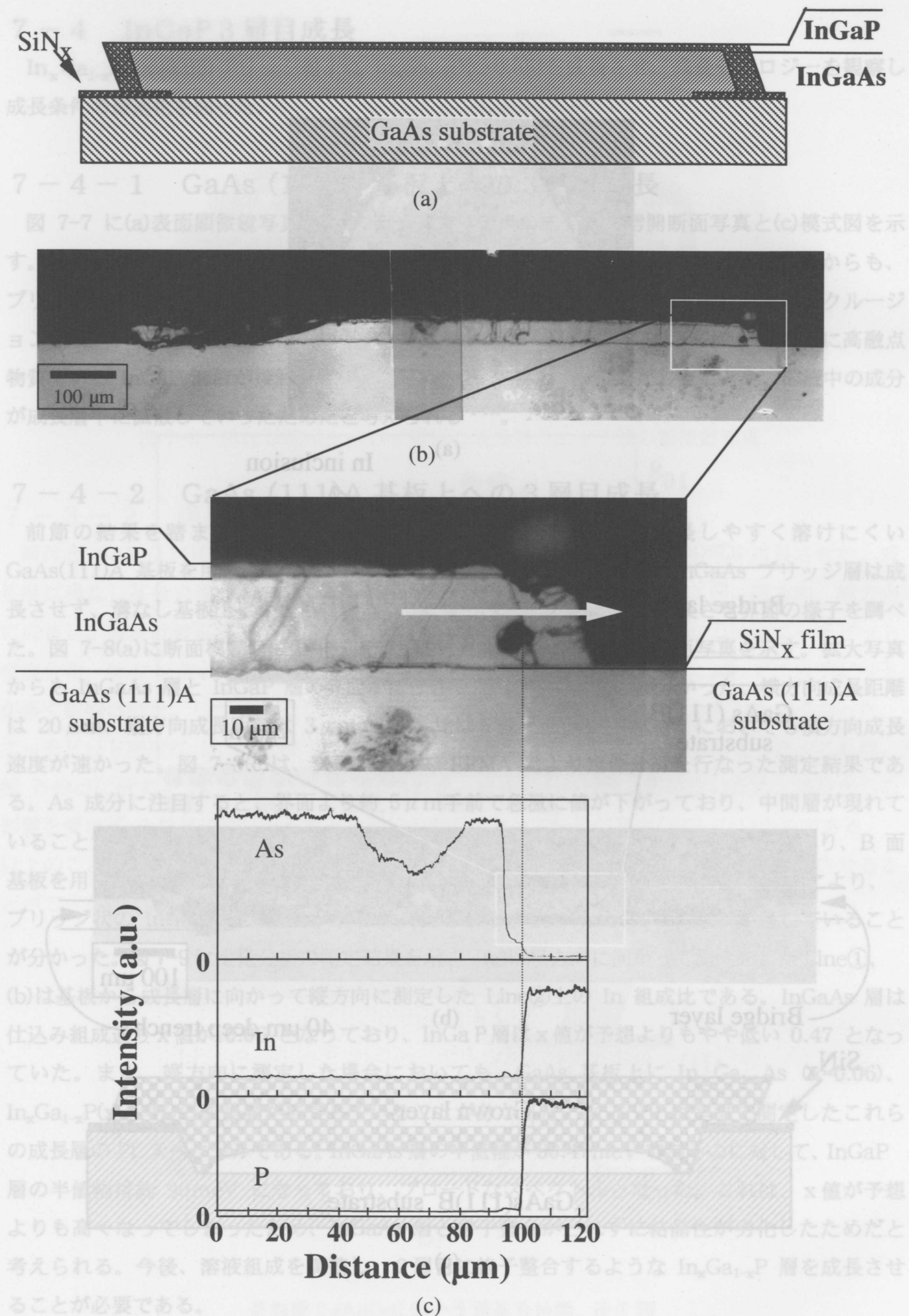
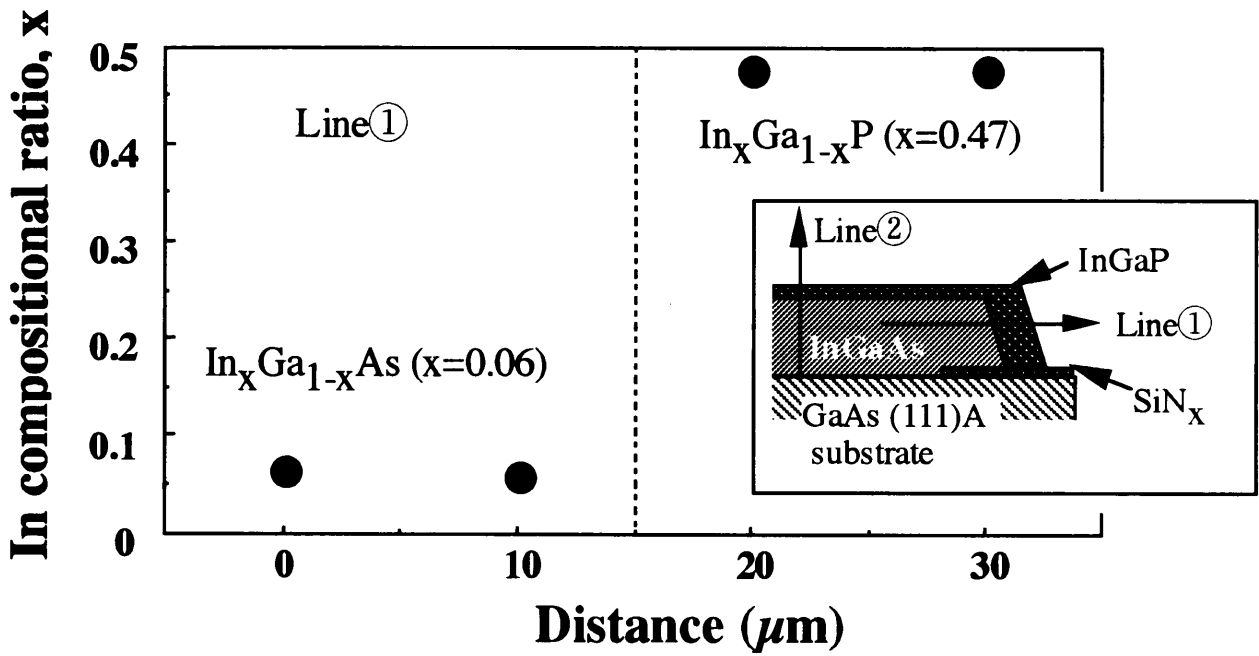
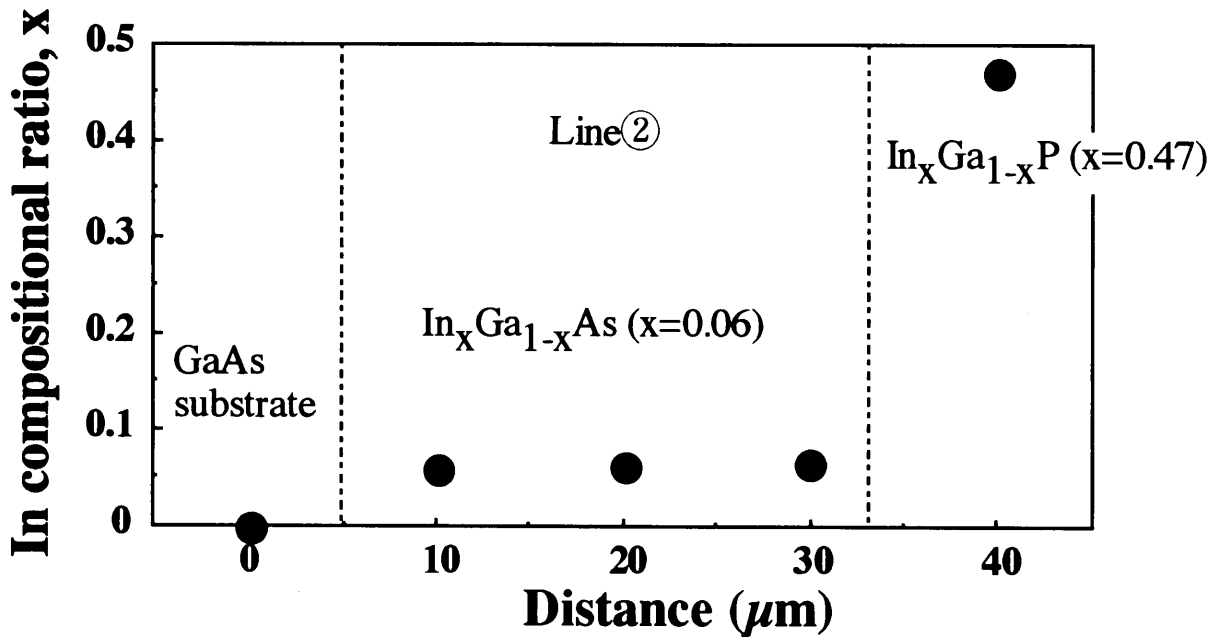


図 7-8 溝なし GaAs(111)A 面上への InGaP/InGaAs 2 層成長と断面組成定性分析



(a)



(b)

図 7-9 GaAs(111)A 基板上への成長層の EPMA 測定

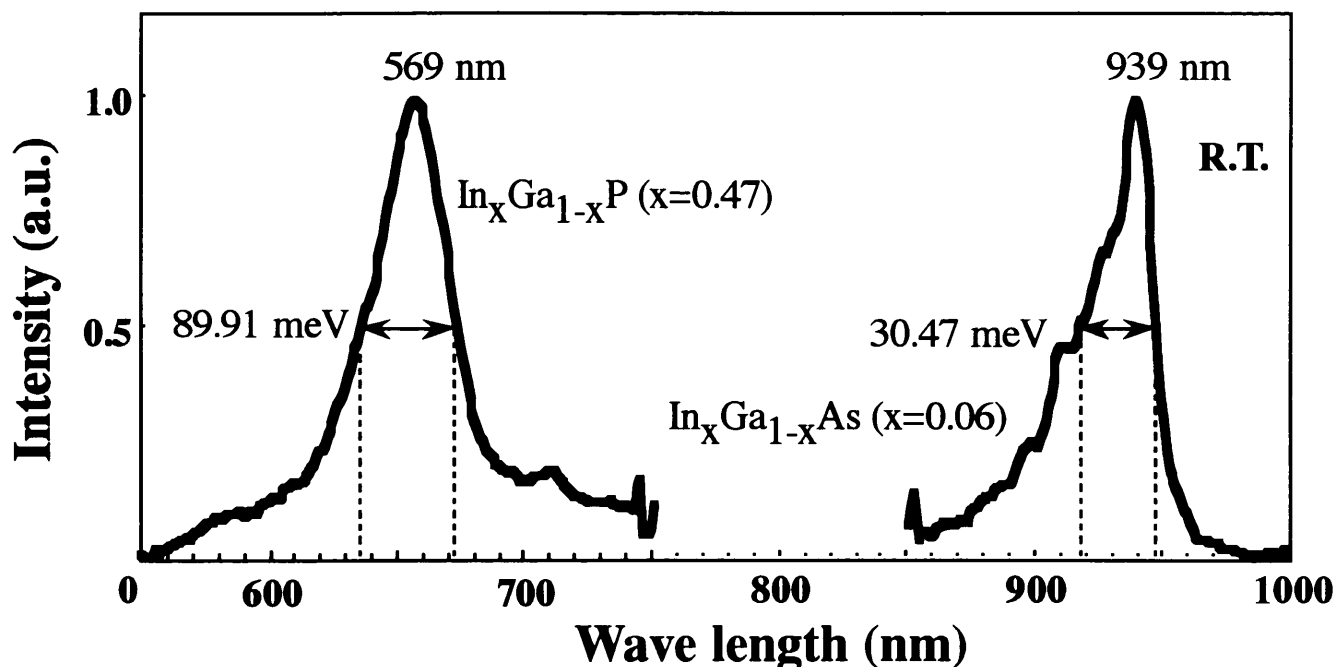


図 7-10 PL スペクトル

7-5 まとめ

デバイス作成のための基礎研究として、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 層を利用して多層膜を成長させた。

溝なし GaAs(111)B 基板を用いた場合、2層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 層は1層目の成長層を覆うようにホモエピタキシャル成長し、非常に平坦な2層構造が得られた。横方向へは縦方向よりも約2倍速く成長した。In 組成比は全域に渡ってほぼ一定であり、1層目-2層目界面において In 組成比にずれは生じなかった。また、2層目の ELO 層上の EPD は1層目の値と同程度だったので、1層目と2層目界面においてミスフィット転位は発生せず、ホモエピタキシャル成長していることが確認された。

溝付き GaAs(111)B 基板を用いた場合、2層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) 層は1層目のブリッジ成長層を覆うように成長し、非常に平坦な2層構造が得られた。ELO 層及びブリッジ層ではエッチピットは非常に少なくなり、大部分の場所で0に近い値をとった。これらのことにより、InGaAs ブリッジ層上には、高品質な2層目の InGaAs 層を成長させることができることが分かった。3層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.55$) を成長させると、InGaP 溶液が接触した際に InGaAs 層へ拡散や溶解が起こったため、試料断面には3層の界面が現れず荒れた断面になった。

溝なし GaAs (111) A 基板を用いた場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.55$) の界面の界面がはっきりと現れ、界面での溶解や拡散が抑えられたことが分かった。このことにより、InGaAs 層上に多層膜を成長させる場合、GaAs(111)A 基板が適していることが分かった。しかし、EPMA や PL 測定の結果から、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 層は x 値が 0.47 であり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$) と格子整合がとれず結晶性が劣化したことが分かった。今後、溶液組成を調整し、2層目に格子整合するような $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 層を成長させることが必要である。

参考文献

- 1) 小林洋平：高次高調波を用いた超短パルス極端紫外光発生，東京大学博士論文(1998).
- 2) H. Asai and K. Oe, "GaInP liquid phase epitaxial growth on (001), (111)A, and (111)B GaAs substrates" : J.Cryst.Growth 62 (1983) 67-74.
- 3) 會田哲也：GaAs 基板上への InGaAs 二層成長，静岡大学卒業論文(1999).
- 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) L.1164-1166.
- 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, 735-736.
- 6) A. Motogaito, M. Kimura, S. Dost, H. Katsuno, A. Tanaka, T. Sukegawa, "Growth of alloy crystals by compositional conversion of InP layers grown on GaP substrates in an LPE system" : J.Cryst.Growth 182 (1997) 275-280.
- 7) H.Yayakawa, M.Ando, T.Matsuyama, E.Hmakawa, T.Koyama, S.Adashi, 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 [2] (1994) 858-864..
- 8) Y. Yayakawa,E. Hmakawa,T. Koyama and M. Kumagawa, "Rapid diffusion of Ga into InSb and precipitation of In " : J.Cryst.Growth 163 (1996) p.220-225.
- 9) M. Kumagawa and Y. Yayakawa "Growth of InGaSbBi bulk crystals on InSb seeds and rapid permeation of Ga into InSb during growth" : Advances in the Understanding of Crystal Growth mechanism (Elsevier) (1997) 575-591.
- 10) M. Kumagawa, H.Ohstu, E. Hmakawa, T. Koyama, M.Masaki, K. Takahashi, V.G. Lifshits and Y. Yayakawa, "Rapid and high concentrated permeation of Ga into InSb": Material Science and Engineerin B44 (1997) 301-303.
- 11) K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita, "Direct LPE growth of InP on (111)A oriented $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ without dissolution" : Jpn.J.Appl.Phys 21 (1982) L237-239.
- 12) K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita, "Direct liquid phase epitaxial growth of high-quality InP on (111)A oriented $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ " : J.Cryst.Growth 61 (1983) 535-545.
- 13) T.Kimura, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, A.Hirata, M.Miyazawa, N.Imaishi, K.Arafune, T.Yamaguchi and M.Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations" : J.Jpn.Soc.Microgravity Appl. 15 (1998) Suppl.II 472-475

- 14) T.Kimura, Y.Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, N.Shibata, D.Hirose, T.Yamaguchi, J.Shimizu, Y.Enomoto, T.Ozawa, K.Arafune, N.Imaishi, M.Miyazawa, Y.Kumagiri, X.Zhong, X.Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M.Kumagawa, "Dissolution and growth processes of GaSb/InSb/GaSb combination" : Proc. of 49th International Astronautical Congress (Melbourne, Australia, 1998)

第 8 章 結論

本研究で得られた結果をまとめる。

8-1 GaAs(111)B 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

- ①溝の深さが $40\mu\text{m}$ 以上の場合、溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06, 0.1, 0.15$)層が、溝壁面からブリッジ状に横方向成長した。
- ②成長時間 5 分では溝の内側にジグザグ状に{111}A 面と B 面が現れ、30 分後{111}A 面から成る三角形と B 面から成る三角形が重なり合った星形が現れた。成長時間 1 時間では B 面だけからなる三角形が現れ、3 時間後、溝は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層で完全に覆われブリッジが完成した。
- ③{111}B 成長表面の In 組成比は均一で、平坦な成長層であった。
- ④ブリッジ層は溝底面と接触せず基板の影響を受けないため、溝なし基板上への成長層に比べ EPD は 4 桁以上小さくなり、PL 強度も強く半値幅も狭い良質な成長層であることが分かった。

8-2 GaAs(111)A 基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

- ①溝の深さが $55\mu\text{m}$ 以上の場合、溝付き基板(タイプ II)上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)層がブリッジ成長した。しかし、溝底面からの成長層が非常に厚いため、溝の中央部分においてブリッジ層と接触し、基板からの貫通転位がブリッジ層へ伝搬し結晶性が劣化した。
- ②溝の底面にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板(タイプ III)上に成長させると、溝底面からの成長は完全に抑制され、溝内部において成長層は完全なブリッジを形成した。ブリッジ層中央部においても EPD は低くなり、PL 強度も強く半値幅の狭いスペクトルが得られ、結晶性が向上した。これらのことにより、溝底面からの成長を抑制し完全なブリッジを形成すると、ブリッジ層の結晶性が向上することが分かった。
- ③{111}A 面と{111}B 面の成長速度の違いは結晶学的相違による界面律速であること、横方向成長は鏡面で平坦な成長層を得るために非常に有利であることが分かった。

8-3 ブリッジ成長層の形成メカニズムの検討

- ①溝底面付近において溶質供給が滞ることや、不安定な溶質密度勾配に起因する対流は、ブリッジ状の横方向成長速度に大きく影響を与えるが、ブリッジ形成の主要な原因ではなかった。
- ②InGaAs ブリッジ成長はベルグ効果によって説明でき、ブリッジ形成には (1) 横方向成長界面がシャープなエッジを持つこと、(2) 横方向成長層の膜厚が $40\mu\text{m}$ 以上厚いことの二つの条件が必要であることが分かった。

8-4 様々なパターン基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長

- ①溝付き基板上へのブリッジ成長も、ベルグ効果を用いて説明できることがわかった。横方向成長界面のエッジが $54.7^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲にある場合、InGaAs 層はブリッジ成長した。

{111}A 面がブリッジを形成するためには、その周りに{111}B 面が隣接していることが非常に重要であることが分かった。

②溝壁面の一部にも SiN_x 膜を堆積させた溝付き基板を用いることにより、溝壁面付近の PL 強度が向上し結晶性が向上した。

③GaAs(100)基板上に成長させた場合、InGaAs 層は{111}面に囲まれるたピラミッド状に成長した。溝付き基板を用いると、InGaAs 層は溝壁面から成長し、内部に空洞を持ったブリッジ状のピラミッド構造を形成した。

8 - 5 多層膜成長

①溝付き GaAs(111)B 基板上に成長した 1 層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)ブリッジ成長層の上に、2 層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)層がホモエピタキシャル成長できた。非常に平坦な 2 層構造が得られた。

②ブリッジ層の大部分の場所で EPD は 0 に近い値をとり、非常に高品質な 2 層目の InGaAs 層を成長できた。

③ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$)上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.55$)を多層膜成長させる場合、平坦な成長界面を得るためには、GaAs(111)A 基板が適していることが分かった。

8 - 6 今後の展望

今後の展望としては、次の二つの事が挙げられる。(1)他材料への応用と(2)デバイスへの応用である。ブリッジ成長の特徴として、(A)基板や下地の影響を全く受けず、基板よりも高品質な成長層が得られる、(B)基板と接触している成長領域が狭く、通常の液相成長よりも格子不整合率の大きな系においても平坦な成長層が得られる、(C)横方向成長速度が速いため広領域成長が容易である、(D)厚膜化が容易であるなどの点が挙げられる。

(A)や(B)の特徴は、他材料への応用に非常に有利である。三元又は四元系のバルク単結晶成長はまだ発展段階にあるが、小さな径の三元又は四元系のバルク単結晶を用いて、基板よりも高品質なヘテロエピタキシャル層をブリッジ成長させることが可能であると考えられる。現在、GaAs 基板上からの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ヘテロエピタキシャルブリッジ成長は $x=0.15$ (格子不整合率 1.07%) までが限界である。しかし、様々な方法で開発中の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バルク結晶¹⁻³⁾から、更に高い x 値(0.2~0.3)を持った $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ブリッジ層が LPE 成長可能である。また、InP 基板を用いることによって $x=0.53$ 付近の値を持った $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ブリッジ層の成長⁴⁻⁷⁾も考えられる。更に通常の LPE 成長では層状成長が困難な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.55-0.75$) 辺りの結晶が、組成変換法によって任意の組成を比較的容易に得ることができる⁸⁻⁹⁾。この組成変換層を基板として使い、ホモエピタキシャル成長させることによって $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.55-0.75$) 辺りのブリッジ層も LPE 成長可能であると考えられる。以上の観点から、 $\text{InGaP}^{10-11)}$ 、 $\text{InGaSb}^{12)}$ 、 $\text{InAsSb}^{13-18)}$ など三元混晶、さらには $\text{InGaAsP}^{19-22)}$ 、 $\text{InGaAsSb}^{23-27)}$ 、 $\text{InAsSbP}^{28-30)}$ などの四元混晶の材料にも応用が可能である。特に TPV セルや中赤外線領域のセンサには高品質な

InGaSb や InAsSb が非常に待ち望まれている。ここで、本研究の第5、6章で明らかになったブリッジ成長メカニズムを考慮に入れ、基板材料や面方位、パターン形状、エッチャントなどを適切に選択することが非常に重要になってくる³¹⁾。

次に(C)や(D)の特徴は、デバイスへの応用に非常に有利である。広領域に高品質な結晶が得ることができれば、その上に高効率高密度なデバイスを作製できる。現在までに円形パターンの直径が 0.5~1.5mm までの溝付き基板上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(x=0.06)$ がブリッジ成長している。溝の底面にも SiN_x 膜を堆積させた (タイプⅢ) 基板を用いるなどの工夫により、更に広領域なブリッジ層が成長可能である。また、 SiO_2 や SiN_x などの絶縁膜を用いたパターン基板を用いた場合、試料の裏面への電極付けが困難という欠点があるが³²⁾、LPE によるブリッジ層は厚膜化が容易なため、基板を研磨やエッチングによって除去するフリースタANDING型のデバイス³³⁻³⁴⁾にすることでこの問題が解決できる。デバイス作製のためには原子レベルでの界面フラットネスと薄膜化が非常に重要である³⁵⁾。しかし、本研究の第7章でも述べたように、LPE 成長では原子レベルの制御や薄膜化は困難なため、分子線エピタキシー(MBE)法³⁶⁻³⁷⁾や、有機金属気相成長(MOVPE)法³⁸⁾などの気相成長法と複合的に用いることが重要になるとと思われる。

以上のように、本研究で得られた技術を用いることで三元または四元混晶半導体を用いたデバイスの実用化が大きく進展するに違いない。

参考文献

- 1) T.Kusunoki, C.Takenaka and K.Nakajima : J.Cryst.Growth 115 (1991) 723-727, "Growth of ternary $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bulk crystal with uniform composition at constant temperature through GaAs supply".
- 2) K.Nakajima, T.Kusunoki, K.Otsubo : J.Cryst.Growth 173 (1997) 42-50, "Bridgeman growth of compositionally graded $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.05-0.30$) single crystals for use as seeds for $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ crystal growth".
- 3) Y.Nishijima, K.Nakajima, T.Kusunoki, K.Otsubo, H.Ishikawa : J.Cryst.Growth 197 (1999) 769-776, "InGaAs single crystal using a GaAs seed grown with the virtual gradient freeze technique".
- 4) Y. Takeda and A. Sasaki : J.Cryst.Growth 45 (1978) 257-261, "Composition latching phenomenon and lattice mismatch effects in LPE-grown $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ on InP substrate".
- 5) K. Nakajima, T.Tanahashi, K. Akita and T.Yamaoka : J.Appl.Phys 50 (1979) 4975-4981, "Determination of In-Ga-As phase diagram at 650°C and LPE growth of lattice-matched $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ on InP".
- 6) K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita : Jpn.J.Appl.Phys 21 (1982) L237-239, "Direct LPE growth of InP on (111)A oriented $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ without dissolution".
- 7) K. Nakajima, S. Yamazaki and K. Akita : J.Cryst.Growth 61 (1983) 535-545, "Direct liquid phase epitaxial growth of high-quality InP on (111)A oriented $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ".
- 8) 鶴殿治彦 : GaAsP を主体とした格子不整合系混晶の液晶ヘテロエピタキシーに関する研究, 静岡大学博士論文(1996)
- 9) 元垣内敦司 : 組成変換法による GaInP 及び GaInAs 混晶の混晶ヘテロエピタキシーに関する研究, 静岡大学博士論文(1998)
- 10) G.B.Stringfellow : J.Appl.Phys. 43 (1972) 3455-3460, "The importance of lattice mismatch in the growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ epitaxial crystals".
- 11) A.Bensaada, A.Channouf, R.W.Cochrane, J.T.Graham, R.Leonelli and R.A.Masut : J.Appl.Phys. 75 (1994) 2360-2363, "Misfit strain, relaxation, and band-gap shift in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ epitaxial layers".
- 12) C.Jenner, E.Corbin, B.M.Adderley and M.Jaros : Semicond.Sci.Techol. 13 (1998) 359-375, "InAs/ $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ and InAs/ $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ superlattices for infrared applications".
- 13) A.Giani, J.Pdlecki, F.Pascal-Delannoy, G.Bougnot, L.Gouskov, C.Catinaud : J.Cryst.Growth 148 (1995) 25-30, "Elaboration and characterization of InAsSb grown on GaSb and GaAs substrates".

- 14) G.Xiuying, K.OKitsu, Y.Hayakawa, T.Yamaguchi and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. **31** [4] (1992) 1016-1017, "LPE Ga_{1-x}In_xSb multigrading layers with cut-off wavelength up to 4.71 μ m (x=0.75)".
- 15) G.Xiuying, K.OKitsu, T.OZawa, Y.Hayakawa, T.Yamaguchi and M.Kumagawa : Cryst.Res.Technol. **27** [5] (1992) 609-616, "LPE growth of Ga_{1-x}In_xSb multigrading layers".
- 16) G.Xiuying, H.Kan, T.Yamaguchi, T.Yamada, M.Aoyama, N.Saito, Y.Hayakawa and M.Kumagawa, "Liquid phase epitaxial growth of high-quality GaInAsSb/InAs" : Jpn.J.Appl.Phys. **32** [2] (1993) 711-715
- 17) X.Y.Gong, H.Kan, T.Makino, T.Yamaguchi, T.Nakatukawa, M.Kumagawa, N.L.Rowell, A.Wang and R.Rinfret, "High quality InAs_{1-y}Sb_y/InAs multilayers for mid-IR detectors" : Cryst.Res.Technol. **30** (1995) 603-612.
- 18) X.Y.Gong, T.Yamaguchi, H.Kan, T.Makino, N.L.Rowell, Y.Lacroix, A.Mangyou, M.Aoyama and M.Kumagawa : Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 250-254, " Mid-IR photoluminescence from liquid phase epitaxial InAs_{1-y}Sb_y/InAs multilayers".
- 19) C.Charreaux, G.Guillot, A.Nouailhat, D.Huet, M.Lambert : J. Physica. **129B** (1985) 413-416, "Photoluminescence studies of Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} lattice-matched to InP".
- 20) S.Tanaka, K.Hiramatsu, Y.Habu, N.Sawaki and I.Akasaki : J.Cryst.Growth **78** (1986) 978-983, "The Initial stage of LPE growth of InGaAsP on GaAs in the region of immiscibility".
- 21) M.C.Wu and E.H.Chen : J.Cryst.Growth **139** (1994) 251-258, "Investigation of Er-doped 1.55 μ m InGaAsP single-heterostructure light-emitting diodes".
- 22) J.Novotny, L.Vyhnalik, J.Zelinka : Cryst.Res.Technol. **28** (1993) 19-27, "Preparation of high-quality InGaAsP/InP heterostructures for 1.55 μ m LEDs".
- 23) M.Mebarki, D.Boukredimi, S Sadik and J.L.Lazzari : J.Appl.Phys. **73** (1993) 3024-3029, "Electrical determination of band offsets in a *p*-Ga_{0.77}In_{0.23}As_{0.20}Sb_{0.80}/*n*-GaSb type-II heterojunction".
- 24) N.M.Kolchanova, A.A.Povov, G.A.Sukach and A.B.Bogoslovskaya : Semicond. **28** (1994) 1137-1140, " Thermal processes in GaInAsSb-based light emitting diode (LED) heterostructures".
- 25) A.A.Povov : Semicond. **28** (1994) 704-707, " Radiative recombination in heterostructure LEDs based on limiting-composition GaInAsSb".
- 26) A.A.Povov, V.V.Sherstnev, Y.P.Yakovlev, A.N.Baranov and C.Alibert : Electro.Lett. **33** (1997) 86-88, "Powerful mid-infrared light emitting diodes for pollution monitoring".

- 27) A.A.Povov, V.V.Sherstnev and Y.P.Yakovlev : *Tech.Phys.Lett.* **23** (1997) 701–703, "Power characteristics of 2.2 μ m LEDs for spectroscopic applications".
- 28) M.Aydaraliev, M.S.Bresler, O.B.Gusev, S.A.Karandashov, B.A.Matveev, M.N.Stus', G.N.Talalakin and N.V.Zotova : *Semicond.Sci.Techol.* **10** (1995) 151–156, "Radiation recombination in InAsSb/InAsSbP double heterostructures".
- 29) A.Povov, V.Sherstnev, Y.Yakovlev, R.Mucke and P.Werle : *Appl.Phys.Lett.* **68** (1996) 2790–2792, "High power InAsSb/InAsSbP double heterostructure laser for continuous wave operation at 3.6 μ m".
- 30) A.Povov, B.Scheumann, R.Mucke, A.Baranov, V.Sherstnev, Y.Yakovlev, and P.Werle : *Infrared Phys.Tech.* **37** (1996) 117–121, "Investigation of the mode structure of InAsSb/InAsSbP laser with respect to spectroscopic applications".
- 31) J.W.Faust, Jr., and A.Sagar : *J.Appl.Phys.* **31** (1960) 331–333, "Effect of polarity of the III–V intermetallic compounds on etching".
- 32) S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwata, T.Ymada, T.Matsushita, H.Kiyoku, Y.Sugimoto, T.Kozaki, H.Umemoto, M.Sano and K.Chocho : *Jpn.J.Appl.Phys.* **36** (1997) L1568–1571, "InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doping strained-layer superlattices".
- 33) Y.V.Melnik, K.V.Vassilevski, I.P.Nikitina, A.I.Babanin, V.A.Davydov and V.A.Dmitriev : *MRS Internet J.Nitride Semicond.Res.* **2** article19 (1997), "Physical properties of bulk GaN crystal grown by HVPE".
- 34) S.T.Kim, D.C.Moon and C.H.Hong : *Proc. 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Tu-05* (1998) 26–29 "Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates".
- 35) T.Akaseka, T.Nishida, S.Ando and N.Kobayashi : *Jpn.J.Appl.Phys.* **37** (1998) L842–844, "Surface flattening of GaN by selective area metalorganic vapor phase epitaxy".
- 36) B.R.Bennett, B.V.Shanabrook, R.J.Wagner, J.L.Davis and J.R.Waterman : *Appl.Phys.Lett.* **63** (1993) 949–951, "Control of interface stoichiometry in InAs/GaSb superlattices grown by molecular beam epitaxy".
- 37) J.H.Roslund, O.Zebok, G.Swenson, T.G.Andersson : *J.Cryst.Growth* **175/176** (1997) 883–887, "Molecular-beam-epitaxial growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaAs}$ substrates".
- 38) T.Sasaki, M.Kitamura and I.Mito : *J.Cryst.Growth* **132** (1993) 435–443, "Selective metalorganic vapor phase epitaxial growth of InGaAsP/InP layers with bandgap energy control in InGaAs/InGaAsP multiple-quantum well

structures".

謝辞

本論文は静岡大学電子工学研究所電子材料部門完全バルク結晶分野・熊川・早川研究室で行われた研究をまとめたものです。

本論文を結ぶにあたり、一方ならぬ御指導と御鞭達を賜り、終始御親切に激励を下さいました静岡大学電子工学研究所・早川泰弘助教授に謹んで感謝の意を表します。何よりも科学と研究活動の楽しさを私に教えて下さり、研究に対する情熱と探求心は私が常に目標とするところでありました。セミナーや授業など通して結晶成長学や熱力学の基礎を御教授頂き、半導体研究のいろは、科学者としての心構えから文章作成方法、就職活動に至るまで、終始懇切丁寧に御指導下さいましたことを心より感謝いたします。

また、本論文を結ぶにあたり、多大なる御指導と御鞭達を賜り、厳しくも終始御親切に激励を下さいました静岡大学電子工学研究所所長・熊川征司教授に謹んで感謝の意を表します。5年間充実した研究生活を行うことができたのも、セミナーや検討会における的確な御指摘や御助言から日常の生活態度に至るまで、厳しく御指導頂いたお陰でございます。心より深く感謝いたします。

また本論文を審査して頂き、様々な御指導と御助言を下さりました静岡大学工学部電気電子工学科・桑原弘教授、福家俊郎教授、及び静岡大学電子工学研究所・田中昭助教授に厚く御礼申し上げます。桑原弘教授には光学について、福家俊郎教授には電子工学の基礎から結晶成長とりわけ気相成長について、田中昭助教授には液相成長について、私の度重なる突然の質問責めに一つ一つ懇切丁寧にお答え頂けたことは、本研究へのどれ程の有益な御助言になったことか計り知れません。この場をお借りして深く御礼申し上げます。

静岡大学電子工学研究所完全バルク結晶分野・K.Balakrishnan 助手には、本研究への有益な御助言と御指導を下さったばかりではなく、本研究の今後の発展への多大なる御助力を頂きました。また、同分野・小山忠信技官には EPMA 測定を始めとする様々な御助力を戴きました。さらに、同分野・柳田浩行氏には、基板の研磨方法、ポート作成方法から LPE 成長方法に至る基本的な実験方法を懇切丁寧に教えて頂きました。本当に有り難うございました。

本研究を行うにあたり PCVD、RIE では静岡大学電子工学研究所・助川徳三教授、田中昭助教授、勝野廣宣技官、フォトリソグラフィーでは同・安藤隆男教授、田部道晴教授、水野武志技官、SEM では同・村上健司助教授、顕微 PL 測定では同大学工学部電気電子工学科・福家俊郎教授、桑原憲弘技官、伊藤孝浩博士に大変お世話になりました。心から厚く御礼を申し上げます。

静岡大学電子工学研究所完全バルク結晶分野・桜井孝子氏は、その屈強とも言える男勝りの根性と持ち前の明るさで、私の初代共同研究者として InGaAs ブリッジ成長の発見と開発に尊大なる御協力を頂きました。南里江氏は、その誠実な人柄と負けん気で、試行錯誤の繰り返しであったブリッジ成長メカニズム解明の基礎となる研究の発展に大きく協力して頂きました。廣川裕美氏は、その天真爛漫な明るさと気さくさで、顕微 PL 測定、及び最も大きな難関であ

った他材料への応用の基礎研究に非常に貢献して頂きました。柴田幸信氏は、その真面目な人柄と辛抱強い研究姿勢で、最も緻密さと辛抱強さを必要とする顕微 PL 測定とフォトリソグラフィ技術の確立に絶大なる貢献をして頂きました。會田哲也氏は、その利発さと学問に対する貪欲な学習姿勢によって、私に痛烈なる刺激を与えて頂き、多層膜構造の開発に大きく貢献して頂きました。油井梨江氏は、そのひたむきな人柄と旺盛な学習意欲によって、デバイス作成の先駆けとなる電気的特性の測定に大きく貢献して頂きました。高橋博信氏は、その従順な態度とは裏腹なお茶目な人柄で、多層膜構造の確立とデバイスへの応用の基礎研究に大きく貢献し、またこれからも発展させて行ってくれることでしょう。以上、私と共に本研究を共同研究して頂いた完全バルク結晶分野の学生諸氏に心より深く感謝の意を表します。

また、本研究期間に本研究室に在籍されたインド国ハーバ原子研究センター・D.K.Aswal 博士は、本研究を通じて有益で活発な論議を繰り広げ、また結晶成長に対する知識と英文の書き方を御教授頂き、同じく東ウクライナ大学・G.N.Kozhemyakin 教授は本研究に関する様々な御助言や、結晶成長の楽しさと科学の未来に対して厚く語って頂きました。本当に有り難うございました。

さらに、東京大学大学院工学系研究科・成塚重弥助手及び巖崢博士には、学会などにおいて、横方向成長に関する有意義な御助言と様々な御助力を頂き、また、横方向成長に関する貴重な博士論文までも送って頂きました。また、理化学研究所・曾根逸人博士、学習院大学計算機センター・松本喜以子氏、東京理科大学大学院基礎工学研究科・城貞晴博士、同大学院理工学研究科・伊藤由賀氏を始めとする、日本結晶成長学会若手の会のみなさんには、有益な情報交換と相互啓発の場を提供して頂きました。心から感謝致します。また、本研究を通し学会等の研究活動のみならず、私生活においても科学の本質を大いに議論し、研究者としての心構えなどについても深く私を啓蒙して頂き、本研究に関する貴重な御助言を下さった、電子技術総合科学研究所・小林洋平博士、(株)昭和電線情報通信研究開発部・大登正敬博士に厚く感謝の意を表します。

公私渡り様々にお世話になりました興津和彦博士、佐野信博士、木村忠氏を始めとする静岡大学電子工学研究所完全バルク結晶分野を去来したすべての皆様と、幅広い結晶成長現象について教えて頂いた電子工学研究所のすべての先生方に心から御礼を申し上げます。

また、学生生活を通じ英会話ばかりではなく外国人との接し方に至るまで、大変御親切に教えて頂いたクリスティー榎本氏、ペトリ本田氏に心から感謝の意を表します。さらに 10 年間にも及ぶ長い学生時代において、非常に有意義で刺激的な楽しい学生生活を過ごすことができたのは、紛れもなく静岡大学の先輩、後輩、友人を初めとする私の全ての知人と恩師のお陰であります。この場をお借りして感謝の意を表したいと思います。

最後ではありますが、精神的にも財政的にもいつも遠くから私を温かく見守って頂き、叱咤激励して下さった、私の両親と家族に心から厚く御礼を申し上げます。

研究業績目録

(A). 研究論文

(1) Y. Hayakawa, S. Iida, T. Sakurai, Y. Yanagida, M. Kikuzawa, T. Koyama and M. Kumagawa :

J.Cryst.Growth **169**, pp.613-620 (1996.12)

"Epitaxial Lateral Overgrowth of InGaAs on Patterned GaAs Substrates by Liquid Phase Epitaxy".

(第3章)

(2) 飯田 晋、小山忠信、早川泰弘、熊川征司:

静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, Vol.20, pp.59-67 (1999.4)

"溝付き GaAs 基板上への InGaAs ブリッジ成長と評価".

(第3、4章)

(3) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

J.Cryst.Growth **200**, pp.368-374 (1999.5)

"Effect of Trench Structure on the Quality of InGaAs Layers Grown on Patterned GaAs (111)A Substrate".

(第4章)

(4) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

Material Science and Engineering B66 pp.75-78 (1999.12)

"InGaAs Layers of High Quality Grown on Patterned GaAs Substrate with Trenches".

(第3章)

(5) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

J.Cryst.Growth **210**, pp.496-504 (2000.3)

" Formation Mechanism of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Bridge Layers on Patterned GaAs Substrates".

(第5章)

(6) 飯田 晋、早川泰弘、南 里江、小山忠信、熊川征司:

静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, (2000.4) 印刷中.

"溝付き GaAs 基板上への InGaAs ブリッジ成長層の形成メカニズム".

(第5、6章)

(7) S. Iida, Y. Hayakawa, S. Minami, T. Koyama and M. Kumagawa:

J.Cryst.Growth letter to editors accepted.

" Role of Lateral Growth Front in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Bridge Layer Grown on Trench Substrates".

(第6章)

(8) S. Iida, K. Balakrishnan, T. Koyama, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

J.Cryst.Growth letter to editors accepted.

" Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Layers with Pyramidal Morphology on (100) GaAs Patterned Substrates by Liquid Phase Epitaxy ".

(第 6 章)

(B). 関連研究論文

(1) 飯田 晋、桜井孝子、小山忠信、早川泰弘、熊川征司 :

静岡大学電子工学研究所研究報告, Vol.31, pp.1-8 (1997.3)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長".

(第 3 章)

(2) S. Iida, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

Proc.16th Canadian Congress of Applied Mechanics 1, pp. 361-362

(1997.6) .

"LPE Growth of InGaAs on Patterned GaAs Substrates with Trenches".

(第 3 章)

(3) S. Iida, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology (Hangzhou, Republic of China, 1997) pp.91-94 (1997.8)

"Reduction of Dislocations in InGaAs Layers Grown on Patterned GaAs Substrates".

(第 3 章)

(4) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST 98) and Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) pp.109-112 (1998.8)

"Quality Evaluation of InGaAs Bridge Layers on Patterned GaAs Substrate with Trenches".

(第 3、4 章)

(5) S. Iida, K.Balakrishnan, T. Koyama, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology (Hangzhou, Republic of China, 1999) pp.209-212 (1999.9)

"Formation of InGaAs Bridge Layers on Patterned GaAs Substrate by LPE".

(第 5 章)

研究会及び学術講演発表

(A). 国際会議及び海外での講演会

(1) S. Iida, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

16th Canadian Congress of Applied Mechanics , (Quebec, Canada, 1997) (1997.6)

"LPE Growth of InGaAs on Patterned GaAs Substrates with Trenches".

(2) S. Iida, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST 97)

(Hangzhou, Republic of China, 1997) SC-TA2 (1997.8)

"Reduction of Dislocations in InGaAs Layers Grown on Patterned GaAs Substrates".

(3) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

Fourth International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies (Cardiff, Wales, United Kingdom, 1998)

(1998.6)

"InGaAs Layers of High Quality Grown on Patterned GaAs Substrate with Trenches".

(4) S. Iida, Y. Hayakawa, T. Koyama and M. Kumagawa:

Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST 98) and

Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) SEM1-P1 (1998.8)

"Quality Evaluation of InGaAs Bridge Layers on Patterned GaAs Substrate with Trenches".

(5) S. Iida, K. Balakrishnan, T. Koyama, Y. Hayakawa and M. Kumagawa:

Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST 99)

(Hangzhou, Republic of China, 1999) (1999.9)

"Formation of InGaAs Bridge Layers on Patterned GaAs Substrate by LPE".

(B). 国内会議

(1) 熊川征司、菊澤充男、柳田浩行、飯田 晋、小山忠信、早川泰弘：

第 26 回日本結晶成長国内会議、10aA2 (1995 年 8 月)

"液相成長法による溝付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長".

(2) 柳田浩行、飯田 晋、菊澤充男、小山忠信、早川泰弘、熊川征司：

第 56 回応用物理学会学術講演会、27aZF1 (1995 年 8 月)

"溝付き基板を用いた液相成長(II)".

(3) 飯田 晋、桜井孝子、柳田浩行、小山忠信、早川泰弘、熊川征司：

第 43 回応用物理学関係連合講演会、29pZC6 (1996 年 3 月).

"溝付き基板を用いた液相成長(III)".

(4) 飯田 晋、桜井孝子、柳田浩行、小山忠信、早川泰弘、熊川征司：

電子情報通信学会,電子デバイス研究会、信学技報 96 [66]、ED96-18、p.13-19

(1996 年 5 月)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長".

(5) 飯田 晋、早川泰弘、桜井孝子、柳田浩行、小山忠信、熊川征司：

第 57 回応用物理学会学術講演会、9pZE9 (1996 年 9 月)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長".

(6) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司：

第 44 回応用物理学関係連合講演会、30pM17 (1997 年 3 月)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長(II)".

(7) 飯田 晋、南 里江、小山忠信、早川泰弘、熊川征司：

電子情報通信学会,電子デバイス研究会、信学技報 97[59]、ED97-38、p.79-86

(1997 年 5 月)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長(II)".

(8) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司：

第 28 回結晶成長国内会議、NCCG-28、24aB9 (1997 年 7 月)

"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長".

- (9) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
第 45 回応用物理学関係連合講演会、28pZL15 (1998 年 3 月)
"溝付き基板を用いた InGaAs 横方向成長層の顕微 PL 測定".
- (10) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
電子情報通信学会,電子デバイス研究会、信学技報、ED98-17、p.15-22
(1998 年 5 月)
"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長(Ⅲ)".
- (11) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
第 29 回結晶成長国内会議、NCCG-29、15aC8 (1998 年 7 月)
"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs 横方向成長(Ⅱ)".
- (12) 飯田 晋、柴田幸信、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
第 59 回応用物理学学会学術講演会、15pYE12 (1998 年 9 月)
"溝付き GaAs(111)A 基板上への InGaAs 横方向成長".
- (13) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
第 46 回応用物理学関係連合講演会、28pP12 (1999 年 3 月)
"InGaAs ブリッジ成長における溶質濃度勾配の影響".
- (14) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
電子情報通信学会,電子デバイス研究会、信学技報、ED99-49、CPM99-23,SDM99-23、p.55-62
(1999 年 5 月)
"窒化シリコン膜付き GaAs 基板上への InGaAs ブリッジ成長".
- (15) 飯田 晋、早川泰弘、小山忠信、熊川征司:
第 30 回結晶成長国内会議、NCCG-30、(1999 年 7 月)
"InGaAs/GaAs のブリッジ成長機構の検討"
- (16) 飯田 晋、早川泰弘、曾田哲也、高橋博信、小山忠信、熊川征司:
第 60 回応用物理学学会学術講演会、3pT6 (1999 年 9 月)
"InGaAs ブリッジ層を利用した高品質多層膜成長".

(17) 飯田 晋、K.Balakrishnan、南 里江、小山忠信、早川泰弘、熊川征司:
第 47 回応用物理学関係連合講演会、31aP20-1 (2000 年 3 月)
"InGaAs ブリッジ成長における横方向成長界面の役割".