

氏 名	お 尾 ざ さ せ 一 か ず な り 成
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 1100 号
学位授与の日付	平 成 元 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 気 工 学 第 二 専 攻
学位論文題目	METALORGANIC MOLECULAR BEAM EPITAXY OF PHOSPHORUS-BASED III-V TERNARY SEMICONDUCTORS (有機金属分子線エピタキシャル法による燐系 III-V 族三元半導体の成長)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 波 弘 之      教 授 佐 々 木 昭 夫      教 授 藤 田 茂 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機金属分子線エピタキシャル法 (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, MOMBE 法) を用いた燐系 III-V 族三元半導体の結晶成長に関する研究成果をまとめたもので、6 章から成っている。MOMBE 法は、III 族元素のアルキル化物である有機金属と V 族元素の水素化物を高真空中 ( $10^{-4}$  Torr 以下) で分子線として結晶基板上に噴出させ、基板上で起こる化学反応を利用して希望の薄膜単結晶を基板結晶と方位をそろえて製作する成長法である。

第 1 章は序論で、III-V 族半導体と MOMBE 法の研究の現状と問題点を論じ、本研究の目的と必要性を述べている。

第 2 章では、圧力 0.03 Torr の低真空下での GaAs 基板上への InGaP 薄膜の成長について述べている。基板温度を  $550^{\circ}\text{C}$  から  $670^{\circ}\text{C}$  へ上げていくと、多結晶から単結晶へと変化し結晶の質は向上するが、成長速度は低下していく。III 族原料の流量比と得られた薄膜の組成は比例せず、Ga 組成の大きい結晶が成長する。これらは、低真空下で基板上にガスの停滞層が存在して、そこで原料の熱分解や付加物形成が起こっていることに起因することを示している。また、InGaP の平坦な成長層中に別の組成の結晶粒ができる新しいタイプの結晶組成の分離を発見し、これが一種の非混和性成長であることを示すとともに、これを説明する成長モデルを提示して、成長界面が熱平衡に近いことを指摘している。

第 3 章では、成長時の圧力が  $10^{-5}$  Torr の分子線域となる領域での GaAs 上への InGaP 薄膜の MOMBE 成長において、組成と成長速度の基板温度依存性が、3 つの領域に明瞭に分かれることを見だしている。組成のデータを用いて InGaP の成長速度を InP と GaP の 2 つの成長速度に分割して薄膜形成機構を解明する方法を提案している。 $390^{\circ}\text{C}$  以下の低温域では Ga の原料であるトリエチルガリウムの分解が成長を律速し、その分解反応は表面触媒効果をほとんど受けない。中温域 ( $390\text{--}520^{\circ}\text{C}$ ) では、成長速度と組成が有機金属流量に比例して変化し、III 族原料の供給律速である。V 族原料は成長速度や組成

に影響を与えないが、供給量の増加は結晶性改善に有用である。520°C以上の高温域では、燐の離脱が結晶性の低下を引き起こし、表面荒れや、金属 In 粒ならびに非混和性結晶欠陥が発生する。デバイス応用に用いる薄膜の製作には、組成と成長速度の制御が容易な中温域が適している。この温度域で成長させた InGaP 層は比較的高抵抗で、キャリア濃度が小さく、なんらかの格子欠陥が電子をトラップしている可能性があることを、電気的性質の温度依存性や光伝導の測定結果から推察している。

第4章では、GaAs 上への InAlP と GaP 上への AlGaP について、薄膜組成と成長速度の基板温度依存性を用いて、成長機構の特徴を論じている。InGaP と同様に3つの温度域が認められるが、薄膜組成がⅢ族原料の供給比には比例せず、Al 組成の小さな成長層ができ易いことを見いだしている。成長速度の解析から、Al 原料のトリエチルアルミニウム (TEAl) の分解が、基板温度を高くしても不完全なうえ、他の有機金属が存在すると分解効率が上がるという特異なものであることを初めて見いだしている。これを説明するために、TEAl が他の有機金属と付加物を形成し、相手の有機金属の分解生成熱を受け取ることによって TEAl の分解が促進されるという仮説を提示している。また、AlGaP については高温域での燐の離脱がほとんど観測されないの、燐系Ⅲ-V 族三元半導体の高温における燐の離脱はもっぱら In-P の結合を切ることによって起こっていることを強調している。

第5章では、薄膜デバイスへの応用の見地から、InGaP/GaAs ヘテロ構造での格子不整合の影響を調べている。基板結晶と成長層の格子定数の差がある臨界値以上になると、InGaP 成長層の格子歪が大きくなりすぎて、転位が発生し歪み応力が緩和されるが、この様子を X 線回折の半値幅の変化として明瞭に観測している。また歪が緩和されない場合の格子変形や禁制帯幅の変化を X 線回折とホトルミネセンス測定によって調べ、変形や変化の量が理論計算とよく一致することを確認している。X 線回折とホトルミネセンス発光の半値幅の変化は伸張性の歪に対しては傾向が一致するものの、圧縮性の歪に対して傾向が一致しないことを見いだしている。また、電気的特性には歪の顕著な影響が現れにくいことも明かにしている。

第6章は結論で、本研究で得られた結果をまとめるとともに、今後の研究方向の指針を示している。

## 論文審査の結果の要旨

InGaP, InAlP, GaAlP など燐系Ⅲ-V 族三元半導体は、将来のオプトエレクトロニクスにおける光デバイス用材料として大きく期待されているが、その製作方法は確立しているとはいえ、その物性も明確になっていない。有機金属分子線エピタキシャル法 (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, MOMBE 法) は、Ⅲ族元素のアルキル化物である有機金属と V 族元素の水素化物を高真空 ( $10^{-4}$  Torr 以下) 中で分子線として結晶基板上に噴出させ、基板上での化学反応を利用して希望の薄膜単結晶を基板結晶と方位をそろえて製作する、新しい結晶成長法である。本論文は、MOMBE 法による燐系Ⅲ-V 族三元半導体の結晶成長と物性解明の研究をまとめたもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 圧力が  $10^{-5}$  Torr での InGaP の MOMBE 成長において、薄膜の組成と成長速度の基板温度依存性が3つの領域に明確に分かれることを見いだした。成長速度を構成成分である InP と GaP の2つの成長速度に分割して薄膜形成機構を解明する方法を提案し、低温域では Ga の原料であるトリエチルガリウム

の分解が成長を律速していることを明らかにした。さらに、中温域では成長速度と組成が有機金属流量に比例して変化し、Ⅲ族原料の供給律速であること、Ⅴ族原料は成長速度や組成に影響を与えないものの、供給量増大が結晶性の改善に有用であることなどを見いだした。高温域では、燐の離脱が結晶性の低下を引き起こして、表面荒れや、金属 In 粒、ならびに非混和性結晶欠陥が発生することを見だし、それが In-P の弱い結合に基づくことを明らかにした。

2. InAlP と GaAlP においても、組成と成長速度の温度依存性が3つの領域に分かれることを見いだした。組成がⅢ族原料の供給比に比例せず、Al 組成の小さな層が成長し易いこと、Al 原料のトリエチルアルミニウム (TEAl) の分解が基板温度を高くしても不完全なうえ、他の有機金属が存在すると分解効率が上がるという特異なものであることを初めて見いだした。これを説明するために、TEAl が他の有機金属と付加物を形成し、相手の有機金属の分解生成熱を受けて TEAl の分解が促進されるという仮説を提示した。

3. デバイスへの応用の見地から、InGaP/GaAs ヘテロ構造において、成長層と基板結晶の格子定数に差がある場合、それが成長層の物性に及ぼす影響を調べた。格子定数の差が臨界値を越えると InGaP 成長層内の格子の歪が大きくなりすぎて転位が発生し、歪み応力が緩和される様子を X 線回折線の半値幅の変化として明瞭に観測している。歪が緩和されない場合の格子の変形や禁制帯幅の変化を X 線回折とホトルミネセンス測定によって調べ、変形や変化の量が理論計算とよく合うことを確認した。X 線回折とホトルミネセンス発光の半値幅の変わり方は伸張性の歪みに対しては傾向が一致するが、圧縮性の歪みに対しては傾向が一致しないことを見いだした。電気的、光学的特性の解析を行って、歪を含むヘテロ構造が薄膜デバイスへの応用に有用であることを指摘した。

以上要するに、本論文は、新しい結晶製法である MOMBE 法を用いて今後が期待されている燐系Ⅲ-V 族三元半導体の薄膜単結晶製作を行って、薄膜形成機構を明らかにするとともに、得られた成長層の電気的、光学的物性を解明して、実用に供する際の指針を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成元年7月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。