

氏名	本 昭 浩
生年月日	
本籍	石川県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第379号
学位授与の日付	平成13年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	全有機金属原料気相エピタキシー法によるⅢ-V族化合物半導体の成長技術に関する研究
論文審査委員(主査)	清水 立生(工学部・教授)
論文審査委員(副査)	久米田 稔(工学部・教授) 森本 章治(工学部・助教授) 高宮 三郎(工学部・教授) 長谷川誠一(自然科学研究科・教授)

## 学位論文要旨

### ABSTRACT

Metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) with all metalorganic sources was carried out for growth of III-V compound semiconductors as III-(As, P) systems and III-(As, N) systems. Tertiarybutylarsine (TBAs) and tertiarybutylphosphine (TBP), which are less toxic group V-precursors than hydrides of arsine ( $\text{AsH}_3$ ) and phosphine ( $\text{PH}_3$ ), are used. It is found that the crystalline purity of GaAs, AlGaAs, and InP grown with TBAs and TBP shows equivalent with those grown with hydrides. It is significant that molar flow ratio of group V to group III (V/III) is much lower with these metalorganics because of higher decomposition rate. This MOVPE method is found to be effective to grow GaInNAs alloys using dimethylhydrazine (DMHy) as an N precursor. The N concentration is simply controlled by the DMHy flow rate; however, the efficiency was found to be enhanced by decreasing growth temperature, increasing growth rate, and increasing (111)A step density of substrates. Post-growth annealing is considerably successful to improve optical properties.

In order to prove device quality, solar cells with III-(As, P) and long-wavelength range laser diodes (LD) with GaInNAs active layers were fabricated. For solar cell, GaAs and GaInAs cells show the highest conversion efficiency with a large cell area, which demonstrates the high quality of bulk and hetero-interface grown with TBAs and TBP. For GaInNAs LD, lasing at room temperature pulse operation is achieved at  $1.26 \mu\text{m}$  with a threshold current density of  $1.2 \text{ kA/cm}^2$ . The shift of lasing wavelength with change in operating temperature is less than conventional GaInAsP/InP LD, that is, GaInNAs has a huge potential in temperature performance.

## 第1章 序論

最近のインターネットと移動通信の急速な普及による通信需要の急増とあいまって、大容量光通信を目指した波長多重(WDM)システム用の GaInAsP 系長波長レーザダイオードや高速無線通信用の GaInP 系ヘテロ接合バイポーラトランジスタなどのデバイス成長は、有機金属気相エピタキシー法 (MOVPE) 主導で技術開発が行われている。さらに、短波長光デバイスやハイパワー電子デバイス用途の GaN 系デバイス作製など、MOVPE の役割はその重要度を増している。本研究では、原料に全て有機金属を用いた MOVPE による III-V 族化合物半導体成長技術の実用化を目的に、GaAs や InP などの III-(As, P)と新窒化物混晶体である III-(As, N)の結晶成長に関する検討を行った。

本章では、MOVPE の原理と現状について説明し、V 族原料に有機金属を用いる重要性について論じる。

さて、MOVPE で使用する V 族原料については、純度等品質が安定していることからアルシン ( $\text{AsH}_3$ ) やホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) などの水素化物原料を一般的に用いている。しかし、これらは非常に毒性が強く、かつ、高圧ガスの形態で扱うために危険性が高いことから、万が一の大気中への漏洩などに備えて設備上および取扱い上厳重な安全対策が必要不可欠となっている。さらに、これらの水素化物原料は一般に熱的に安定であり、良質の結晶を得るには莫大な供給量や高い成長温度が必要となる。これに対し、ターシャリブチルアルシン (TBAs) やターシャリブチルホスフィン (TBP) は、従来の水素化物原料より低毒性を示し、しかも室温で液体であることから、漏洩時の大気汚染の危険度も低く安全性に優れた材料となっている。原料分解効率も非常に高く、V 族原料消費量が抑制できることから昨今の環境問題にも即したものであるといえる。

第2章では、GaAs や InP など III-(As, P)の結晶成長と物性について述べる。特に、TBAs と TBP の原料純度や特徴を明らかにすることを念頭に置いた。第3章では、高品質で低コストの長波長光デバイスとして期待される新窒化物混晶体 III-(As, N)の成長について述べる。ここではアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) より分解効率の高いジメチルヒドラジン (DMHy) を N 原料として用いた。新規材料であることから、特に、成長機構を明らかにすることを念頭に置いた。第4章では、上記で得られた知見をもとに III-(As, P)材料を用いた太陽電池と GaInNAs 材料を活性層に用いたレーザダイオードの試作を行った結果について述べる。最後に第5章で、本研究のまとめを行う。

## 第2章 III-(As, P)の成長

全有機金属 MOVPE 開発を進めるにあたって、TBAs や TBP の原料純度を確

認し成長装置の制御性を把握することは重要である。本章では、TBAs や TBP を用いて III-(As,P) を成長した場合の結晶純度を評価し原料の品質を検討した。さらに、膜の分布均一性などを評価し成長装置としての基本性能を検討した。

アンドープ GaAs、InP を成長したところ、有機 V 族原料によるターシャリブチル基からのカーボン (C) の取り込みは確認されず、AsH<sub>3</sub> や PH<sub>3</sub> を用いて成長した結晶と遜色のない結晶純度を得た。成長条件に関して、

いずれの場合も V/III 比 (気相中での V 族原料と III 族原料のモル供給比) は水素化物原料と比較し一桁以下に低減できた。また、アンドープ Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 結晶を成長し、TBAs の残留酸素 (O) 濃度に対する考察を行ったところ、図 1 の SIMS プロファイルに示したように、AsH<sub>3</sub> を用いて成長したものと比較しても結晶内の O 濃度は等しく、TBAs 原料の残留 O 不純物が問題ないレベルであることが確認できた。さらにデバイス応用上重要となる GaInAs や GaInP 結晶についての分布均一性や As/P ヘテロ界面の急峻性が良好であることも把握できた。

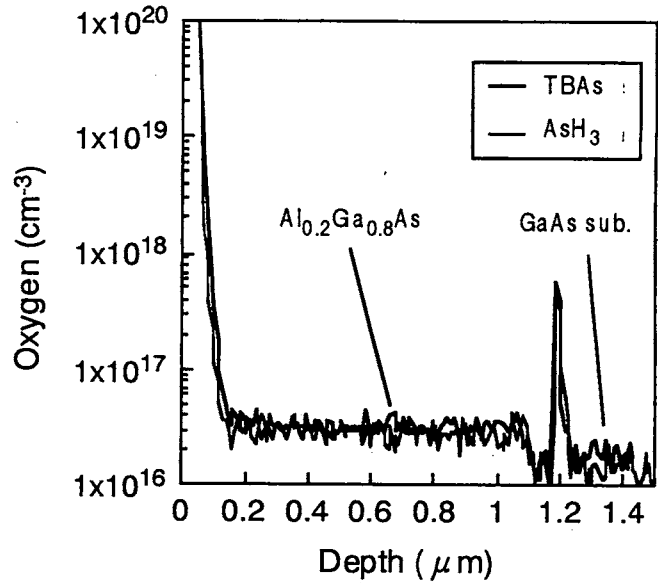


図1. アンドープAlGaAsのO不純物濃度

### 第3章 III-(As, N)の成長

図 2 に DMHy/V 比 (気相中の DMHy 原料と全 V 族原料のモル供給比) を変え GaNAs 結晶を成長したときの結晶中の N 濃度の成長温度依存性を示す。DMHy 供給量の増加、ならびに、成長温度の低下に従い N 濃度は増加する。Arrhenius 的なプロットから活性化エネルギー  $E_a$  は DMHy/V 比に依らず 30 kcal/mol と計算された。この  $E_a$  は成長表面からの N 分子の離脱速度に相関があると

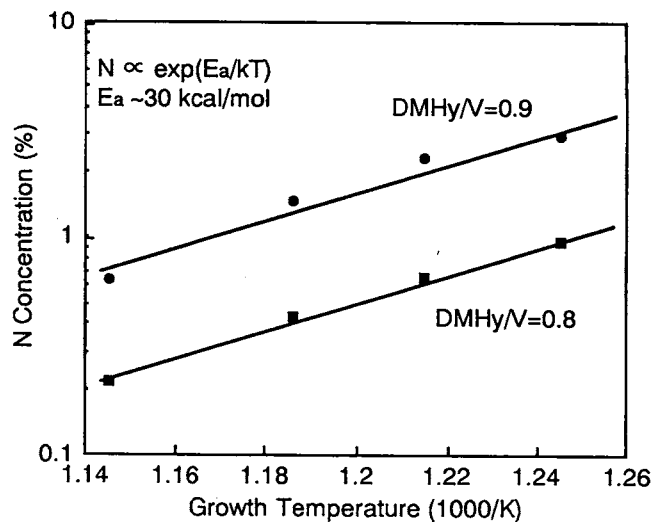


図2. GaNAsでのN組成の成長温度依存性

考えられる。図3に  $\text{Ga}_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{NAs}$  について成長速度を変えたときの N 濃度の成長温度依存性を示す。In を含んだ混晶体では、成長速度が増加すると N 取り込み効率が增加する現象が顕著になって現れる。図から得られた  $E_a$  は 63 kcal/mol となり、この値は結晶中の In 組成が増加すると増加する。すなわち、In の存在により表面での N 分子の離脱速度が増加することになる。分子線エピタキシー法 (MBE) を用いて結晶成長した場合と比較し、In 組成の増加に応じて N の取り込み効率が極端に低下することから、成長表面での In-N プリカーサの反応が MOVPE での成長機構を理解する上で重要であることが判明した。また、

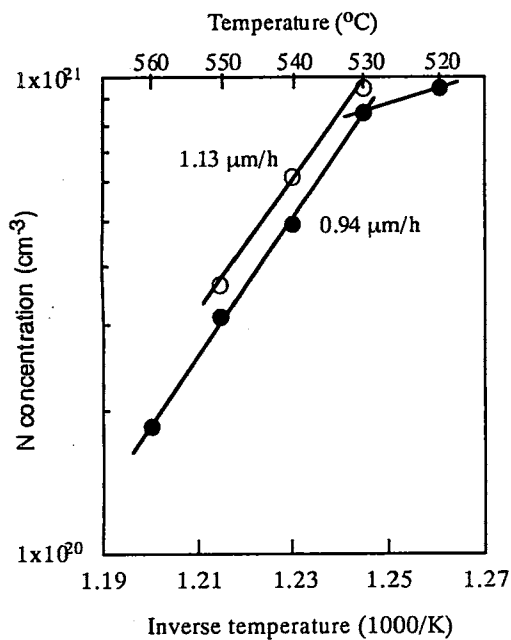


図3. GaInNAsでのN濃度の成長温度依存性

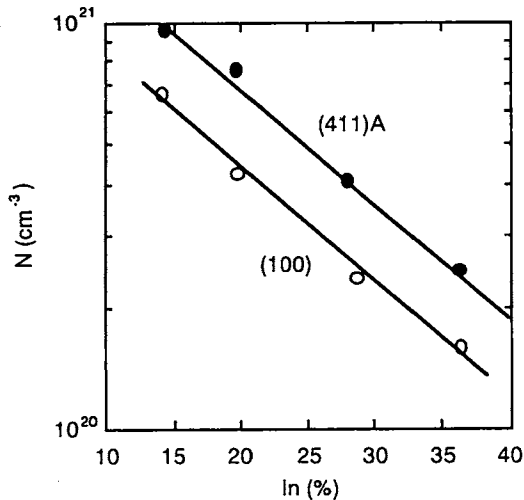


図4. 基板面方位を変えたときの N濃度のIn組成依存性

図4に基板面方位を変えたときの N 濃度の変化も示す。基板表面の(111)A ステップ密度を増加することで In 組成に依らず N 取り込み効率が改善できるのがわかった。

結晶純度に関しては、DMHy の分解に由来する H や C 不純物の取り込みが確認された。In を含まない GaNAs 成長では、基板の(111)A ステップ密度を増加するとこれらの不純物濃度に減少がみられるが、一般に DMHy 供給量の多い GaInNAs 成長では、不純物濃度は結晶中の N 濃度とともに増加することがわかった (図5)。光学特性については、成長温度が高いほど良好となる。さらに、成長後 700°C 程度で熱処理を

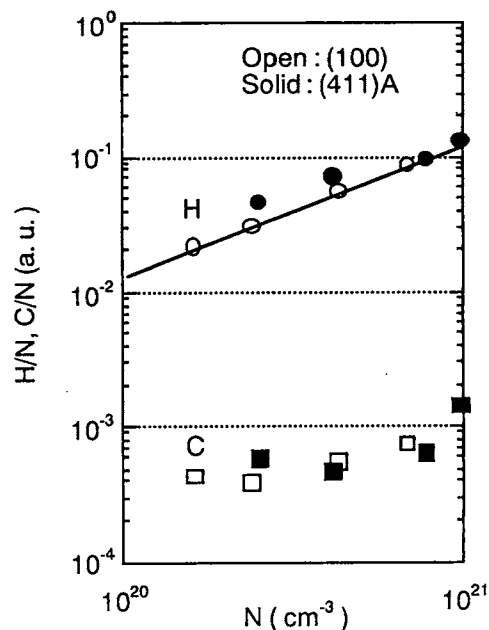


図5. HとC不純物濃度の N濃度依存性

施した場合でも、光学特性が大幅に改善できることを見出した。成長温度が高いと H 不純物量が減少するものの、成長後の熱処理プロセス前後ではその差は見られないことから、非発光再結合センタの形成については H 原子単体以外の要因が考えられる。

## 第4章 デバイス応用

全有機金属原料 MOVPE の実用化に向けて、デバイスの試作を行いその性能評価を行った。本章では、GaInP/GaAs/GaInAs 積層構造による高効率化を目指した太陽電池、ならびに、GaInNAs を活性層に用いた長波長レーザダイオードの試作を行った。その結果、太陽電池については、エアマス 1.5G、非集光の測定条件下で、 $25\text{ cm}^2$ という大面積の GaAs セルと GaInAs セルに対してそれぞれ変換効率 24.7%、10.6%と世界トップレベルの性能を得ており、成長に用いた TBAs と TBP の有効性が確認できた。GaInP セルについては変換効率 15.3% ( $0.25\text{ cm}^2$ ) を得ており、p 型 AlGaInP 窓層のキャリア濃度が低いことや結晶性が最適化されていない等の課題を克服することによりトップデータが得られる見込みを得た。また、GaInNAs レーザダイオードについては、波長  $1.26\text{ }\mu\text{m}$ 、しきい値電流密  $1.2\text{ kA/cm}^2$ にて室温でのパルス発振を達成しており、特性温度パラメータ  $T_0$ も 110K と従来の GaInAsP/InP 系より 2 倍程度大きな値であることから、材料としてのポテンシャルの高さを示すことができた。

## 第5章 結論

本章では、第2章から第4章で得られた結果を要約した。

(1) 安全性に優れた V 族原料として期待されるターシャリブチルアルシン (TBAs) やターシャリブチルホスフィン (TBP) を用いて、GaAs、AlGaAs、InP の結晶成長を行ったところ、従来の水素化物原料のアルシン ( $\text{AsH}_3$ ) やホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を用いて作製した場合と遜色ない結晶純度を得ることができた。原料分解効率の高い有機 V 族を用いた MOVPE の特長として、低い V/III 比 (気相中の V 族原料と III 族原料のモル供給比) でも良好な結晶性を得ることが可能であり、V 族原料の消費量を従来の 1/10 以下に削減できることが明らかとなった。また、本研究のデバイスの試作に重要となる GaInAs や GaInP 結晶成長の基礎検討を行ったところ、膜厚や組成分布の均一性も良好であることが確認できた。さらに、低温成長により As/P ヘテロ界面の急峻制御に優れていることもわかった。

(2) N 原料にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) より分解効率の高いジメチルヒドラジン

(DMHy) を用いた全有機金属原料 MOVPE により、GaInNAs 窒化物混晶体の成長が可能であることを見出した。N 混晶比は、基本的に DMHy の供給量により制御できるが、その N 取り込み効率は、成長温度の低下、成長速度の増加、基板表面 (111)A ステップ密度の増加などで向上できる。TBAs との組み合わせによる低温成長は N 取り込み効率の改善に効果的ではあるが、光学特性は成長温度が高いほど良好となる。一方で、成長後 700℃ 程度の熱処理により光学特性が大幅に改善できることから、本 MOVPE と熱処理の組み合わせが高品質 GaInNAs 結晶作製に有効であることもわかった。結晶純度に関しては、DMHy の分解に由来する H や C 不純物の取り込みが確認され、GaInNAs 成長では不純物濃度が結晶中の N 濃度とともに増加することがわかった。

(3) III-(As, P)材料を用いた高効率太陽電池と GaInNAs 材料を活性層に用いた長波長レーザダイオードの試作を行った。その結果、太陽電池については、GaAs セルと GaInAs セルにおいて世界トップレベルの性能を得ており、成長に用いた TBAs と TBP の有効性が確認できた。また、GaInNAs レーザダイオードについては、波長 1.26  $\mu\text{m}$ 、しきい値電流密 1.2  $\text{kA}/\text{cm}^2$  にて室温でのパルス発振に成功しており、特性温度パラメータ  $T_0$  も 110K と従来の GaInAsP/InP 系より 2 倍程度大きな値であることから、材料としてのポテンシャルの高さを示すことができた。

以上、本研究では、TBAs や TBP を原料に用いた MOVPE により、V 族原料の消費量を抑制したまま高品位 III-V 族化合物半導体が成長できることを実証した。また、DMHy を原料に用いて作製した GaInNAs 窒化物混晶体が、温度特性の優れたレーザダイオードとして適用可能であり、今後の半導体レーザの高性能化・低コスト化に大きく貢献することが期待される。

## 学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって提出学位論文に関して個別に審査を行うと共に、平成 13 年 2 月 1 日の口頭発表の結果を踏まえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。III-V 族化合物半導体を用いたデバイス成長には有機金属エピタキシー法 (MOVPE) が広く用いられている。本論文では、成長手法の安全性向上を図り、高毒性かつ高圧ガス形態の水素化物 V 族原料を使用しない全有機金属原料 MOVPE の確立を目的としている。具体的には、(1) As, P 原料にターシャリブチルアルシンとターシャリブチルホスフィンを用いて GaAs や InP などの結晶成長を行い、原料純度や特徴を調べ、(2) N 原料にジメチルヒドラジンを用いた新窒化物混晶体 GaInNAs について、成長機構と光学特性を調べており、(3) これらの材料を用いて太陽電池とレーザダイオードの試作を行い、有機 V 族原料の有意性を評価している。これらの結果を基に、有機 V 族原料を用いた MOVPE の成長条件と結晶性の相関を明らかにし、その成長機構を解明している。以上の研究成果は、基礎研究面のみならず、V 族原料の消費量を削減できるなど対環境面でも重要な指針を与えると共に、高品位デバイスの発展に寄与するものと思われる。従って、本論文は、博士 (工学) の学位に値するものと判断する。