低温成長 InGaAs の固相エピタキシー技術の開拓
Development of solid-phase epitaxial growth technique for low-temperature-grown InGaAs

研究代表者　広島大学大学院先端物質科学研究科　助教　富永 依里子
Yoriko Tominaga

LTG-GaAs-based III-V compound semiconductors have been studied actively because they are candidate materials to realize photoconductive antennas (PCAs) activated by femtosecond fiber lasers with wavelengths of 1.5 μm for terahertz (THz) wave emission and detection. These lasers are less expensive and more compact than conventional optical sources, and therefore, THz time-domain spectroscopy systems with these PCAs will be put into widespread use. This study focused on solid-phase epitaxial growth technique for one of candidate materials, InGaAs, in order to achieve these PCAs. The author demonstrated that InGaAs can be grown on InP substrates by solid-phase epitaxy for the first time and amorphous InGaAs formed by ion implantation can also be transformed to single crystal by using thermal annealing. These layers included twins inside the crystal, and these were induced by surface and interface roughness of semiconductor substrates and layers being directly beneath the solid-phase epitaxial growth layers, respectively.

要旨

本研究は，低コストかつ省スペースなテラヘルツ(THz) 時間領域分光システムの開発を最終目的とし，光通信帯光源が利用可能な THz 波発生検出用光伝導アンテナ（PCA）の実現を目指したものである．その PCA 用材料の新しい結晶成長法として固相エピタキシー法に着目，提案した．研究助成期間内においては，三元混晶としては初めて InP 基板上に単結晶 InGaAs が固相成長することを明らかにした．また，イオン注入法で元素を注入した際にアモルファスになった InGaAs も熱処理によって結晶化することを確認した．いずれの場合にも固相成長層には双晶の形成が確認され，これらの結果から，固相成長法で高品質な単結晶薄膜を得るには，成長層の直下の基板や層の表面や界面の平坦性が鍵となるという知見を得た．

1．　まえがき

従来の半導体デバイス開発においては，欠陥を可能な限り排除した完全結晶を作ることによって，デバイスの性能向上が実現されてきた．今現在もこの方針を基本としてデバイス開発が行われている．その一方で，近年，結晶欠陥を意図的に導入することにより完全結晶には見られない特異な物性を示すことが明らかになってきている[(1)～(4)]．この結晶欠陥を活用する半導体デバイスの 1 つに，テラヘルツ時間領域分光（Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS）システムで用いられる光伝導アンテナ（Photoconductive Antenna, PCA）が挙げられる．従来，PCA の光源として 800 nm 帯に波長をもつ Ti:Sapphire レーザが用いられており，その際の PCA は 300 ℃以下の低温で成長した GaAs を材料として作製されてきた．これは，GaAs のバンドギャップが約 1.43 eV と，800 nm 帯での励起に適しており，低温で成長することによって導入されたアンチサイト As や Ga 空孔といった GaAs 内の結晶欠陥が PCA に必要な特性をもたらすためである．しかし，低温成長 GaAs を PCA に用いた際の光源として用いる Ti:Sapphire レーザは大型かつ高価であり，出力が不安定という問題を有しており，THz-TDS の普及に向けての障壁となっていた．近年，この Ti:Sapphire レーザを小型で比較的安価かつ出力が安定なフェムト秒パルスファイバーレーザに置き換え，省スペースかつ安価な THz-TDS システムを実現することが期待されている．市販されているファイバーレーザは Er または Yb をドープしたファイバーで構成されており，特に Er をドープしたファイバーレーザの光の波長は光通信帯の 1.5 μm 帯に位置する．当該レーザを使用した場合，光ファイバーなどの光通信技術と THz-TDS を組み合わせることも可能となり，系の設計がより柔軟になるため，この波長域で使用可能な PCA の開発が求められている．

研究代表者の所属グループや独・Fraunhofer の研究グループは，禁制帯幅が 1.5 μm 帯に位置する低温成長 InGaAs を用いた PCA で THz の発生検出を確認しており，その際の低温成長 InGaAs の成長温度は 180 ℃や 130 ℃と報告されている[(5),(6)]．従来の PCA に用いられていた低温成長 GaAs の最適な成長温度は 200-250 ℃とされており，低温成長 InGaAs の場合はそれよりもさらに低温であることがわかるが，なぜここまでの低温成長が必要なのかは明らかになっていない．そこで本研究では，180 ℃以下の成長温度に着眼し，半導体基板上で成長中に起きている現象ならびに成長後に熱処理を施した結晶性の回復現象を明らかにすることを目的とした．その中で，InGaAs の固相エピタキシャル成長が起きていることを明らかにし，当該成長法を用いて結晶欠陥の少ない比較的高品質な結晶を得る方法，逆に欠陥を意図的に導入する方法の方向性を見出すことに成功したので報告する．

2．実験方法

本研究では，分子線エピタキシャル（MBE）成長装置を用いて，InP(001) 基板上に 130-220 ℃で成長もしくは堆積した $In_xGa_{1-x}As$ を用いた．試料の組成は電子線マイクロアナライザを用いて算出した．成長後に結晶をアモルファスにしたい場合には，ある元素（ここでは元素 A と記述する）を加速電圧とドーズ量を調整して $In_xGa_{1-x}A$ 層に打ち込んだ．試料は水素雰囲気中で 1 時間，600 ℃で熱処理した．熱処理前後の試料の結晶性は，X 線回折（XRD）法と透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて評価した．

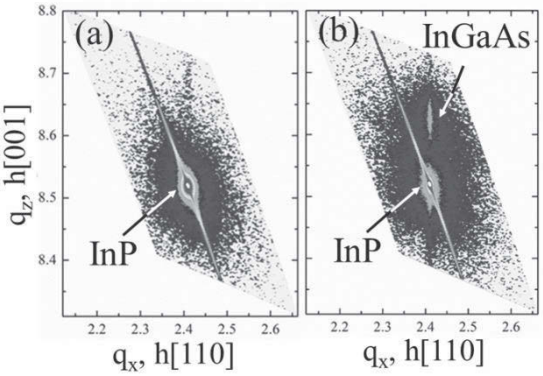

図 1　180 ℃で InP 基板上に堆積した InGaAs の XRD 逆格子マッピング[1]．(a) 熱処理前，(b) 400 ℃で熱処理後[1]~[3]．

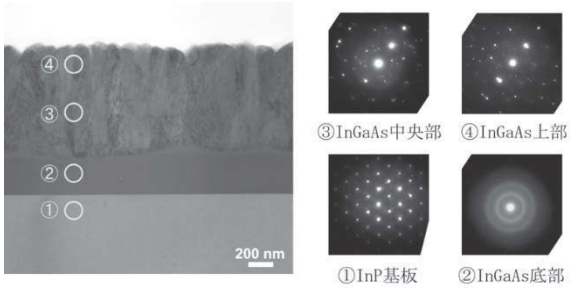

図 2　180 ℃で InP 基板上に堆積した熱処理前の $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ の断面 TEM 像および電子線回折図形[1]~[3]．

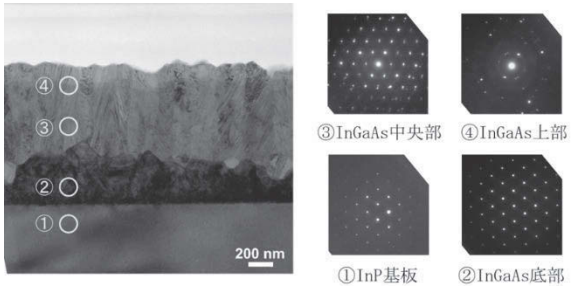

図 3　180 ℃で InP 基板上に堆積した 600 ℃で熱処理後の $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ の断面 TEM 像および電子線回折図形[1]~[3]．

3．実験結果・考察

3．1　InGaAs の固相エピタキシャル成長

図 1 に，180 ℃で InP 基板上に堆積した低温成長 $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ の，InP(511) 面に着目した X 線逆格子マッピングの熱処理温度依存性を示す．熱処理前は InP 基板のみの回折ピークしか得られていないため，結晶の状態はアモルファスであると推測される．一方，熱処理アニール後には $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層由来と思われる回折ピークが確認できることから，熱処理によってアモルファス $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ が結晶化したことが考えられる．$In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層由来と思われるピークの横軸の値に着目すると，InP 基板と同じ値を示していることが確認できる．これは，InP 基板と $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ とで，基板面内方向の格子定数が一致していることを示しており，アニールによって $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ が InP 基板に格子整合しながら成長している可能性がある．

図 2 と図 3 に 180 ℃で堆積した $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ の熱処理前後の断面 TEM 像と電子線回折図形をそれぞれ示す．図 2 より，180 ℃で堆積した $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ は二層構造となっており，$In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の上部は柱が複数立っているような柱状構造であることが確認できる．また，InP 基板直上の $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の電子線回折図形はリング状のパターンとなっており，この

層の断面 TEM 像の拡大図と併せて InP 基板直上の $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ はアモルファスであることを確認した．この同一試料を 400 ℃で熱処理を行った後も $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の上部は柱状構造を維持していた．また，熱処理前にアモルファスであった層は，基板表面から約 50 nm の厚みを境に更に二層に分かれた．基板から約 50 nm 以上の膜厚の領域の電子線回折図形は回折スポットが同心円状に位置しており，多結晶であることが推測された．一方，InP 基板と $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の界面近傍は，単結晶である InP 基板と $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層とで格子の配列が揃っており，InP 基板表面から約 50 nm までの厚みの領域は熱処理によってアモルファスから単結晶へと変化したことを確認した．これは図 1 に示した XRD 逆格子マッピングの結果とも合致する．図 3 に示す通り，600 ℃で熱処理を行った後も $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の上部には柱状構造が存在している．また，400 ℃で熱処理後の試料とは異なり，結晶化した $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層は一層である．結晶化した $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層と単結晶である InP 基板とでは非常に類似した電子線回折図形が得られており(図 3)，基板と $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の界面の TEM 像の拡大図からは基板と $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ の格子の配列が揃っていた．アモルファス $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ が熱処理によって単結晶に変化したことを確認した．また，熱処理前のアモルファス層の厚みは約 370 nm であるのに対し，600 ℃で熱処理後は結晶化した $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層の膜厚が約 515 nm と増加した．アモルファス $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ 層が熱処理によって柱状構造層に食い込むように結晶化することも確認した．以上のことからアモルファス $In_{0.42}Ga_{0.58}As$ は熱処理によって InP 基板上で固相エピタキシャル成長すると結論付けた．

InP 基板上に 130 ℃で堆積した $In_xGa_{1-x}As$ の場合も上述の試料と同様，$In_xGa_{1-x}As$ 層の途中から柱状構造が成長することやアモルファス層が熱処理によって結晶化するという結果を得た．

これらの試料の，熱処理によって固相エピタキシャル成長した $In_xGa_{1-x}As$ 層には双晶が形成されていることを確認した(図 4)．これは，固相成長層とこの層の直下の層との界面の平坦性が鍵となる可能性を本研究では示すことができたが，それについては 3.3 節にて後述する．

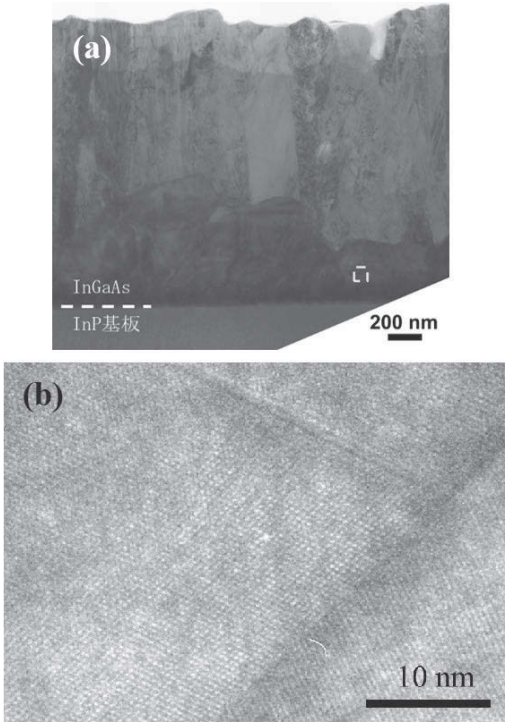

図 4　130 ℃で堆積した $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ の 600 ℃で熱処理後の断面 TEM 像[4], [5]．(a) 低倍率像，(b) 高倍率像（(a)の四角で囲った領域を拡大）．

３．２　イオン注入 InGaAs の熱処理による結晶化

3.1 節で得た知見を基に，本研究では予め単結晶あるいはアモルファスであった $In_xGa_{1-x}As$ にイオン注入をすることによって得たアモルファス層を熱処理により結晶化することも試みた．図 5 にイオン注入後の低温成長 $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ の断面 TEM 像を示す．試料表面から約 160 nm の厚みの部分がアモルファスになっていることを図 5 と該当層の電子線回折図形から確認した．このアモルファス部の厚みは，イオン注入シミュレーションソフト SRIM (Stopping and

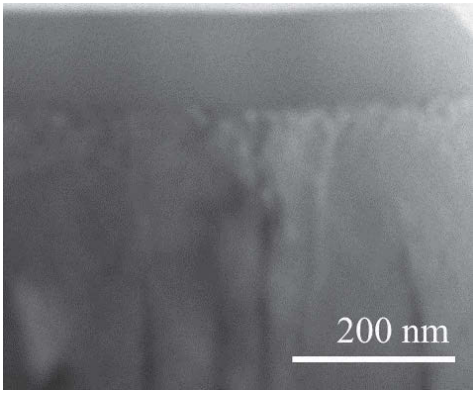

図 5　200 ℃で InP 基板上に成長した $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ のイオン注入後の断面 TEM 像．

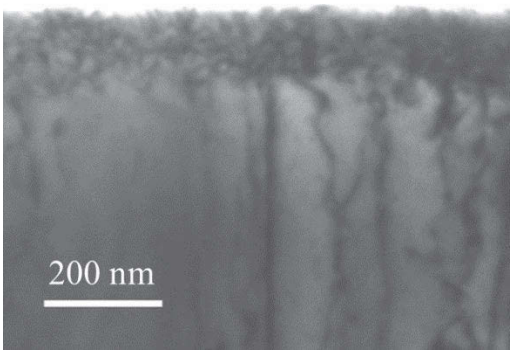

図6 200 ℃で InP 基板上に成長した $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ にイオン注入し，600 ℃で熱処理した後の断面 TEM 像.

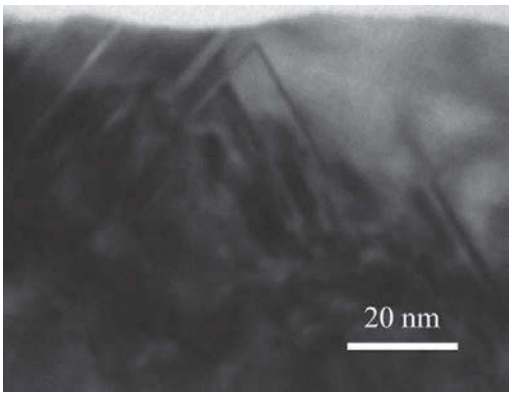

図7 図6に示した $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ 試料の再結晶化層の拡大図.

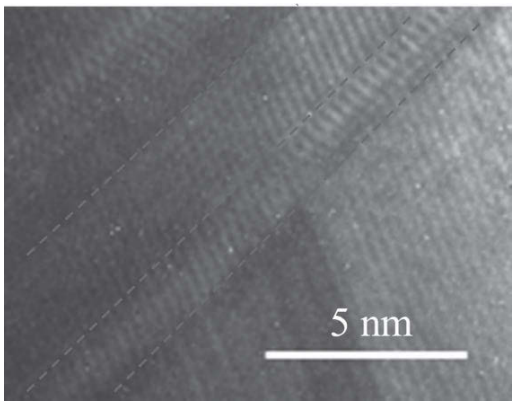

図8 図7に示した $In_{0.48}Ga_{0.52}As$ 試料の双晶粒界近傍の拡大図.

Range In Matter)[7]を用いた元素 A の InGaAs に対する注入深さと概ね一致しており，このアモルファス領域はイオン注入によって形成されたと考えられる.

この試料を 600 ℃で熱処理した後の断面 TEM 像を図 6 に示す．図 5 ではアモルファスであった試料表層が変化していることがみてとれる．この該当部の電子線回折図形はスポット状であり，単結晶 InGaAs 層と同一の形状であったことから，アモルファス部分が熱処理によって単結晶化・再結晶化したことを確認した．この再結晶化層の断面 TEM 像を拡大したものを図 7 に示す．多数の転位線のようなものが確認できる．この線の近傍を更に拡大すると，格子縞から双晶が形成されていることが確認でき（図 8），また，その該当部の電子線回折図形の主回折点の間に双晶由来のサテライトスポットが確認できたことから，図 7 に示した TEM 像内の線は双晶粒界であると結論付けた.

３．３　固相成長による結晶欠陥制御に向けて

本節では，3.1 節と 3.2 節で述べた結果を比較することで得た固相成長による結晶欠陥制御に関する知見を述べる．図 4 と図 7 を比較すると，固相成長によって形成された双晶の数は図 7 に示したイオン注入後の試料の方が多いことがわかる．この要因を固相成長層とその直下の層との界面の平坦性に着目して考察した．図 9，図 10 に，固相成長層とその直下の層との界面が平坦な場合と荒れている場合の模式図をそれぞれ示す．図 9 が示す通り，界面が平坦な場合にはその直上の層は原子の配列の乱れの少ない結晶が成長すると考えられるが，図 10 のように界面が荒れた箇所が存在すると，その上に荒れを反映した原子配列の乱れが存在し，結果としてその部分が双晶になることが考えられる．このことは InGaAs 以外の他の材料でも既に報告されている[8]．3.2 節で

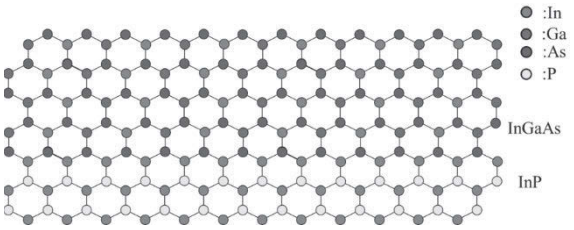

図 9 平坦な InP 表面上の InGaAs の成長に関する模式図.

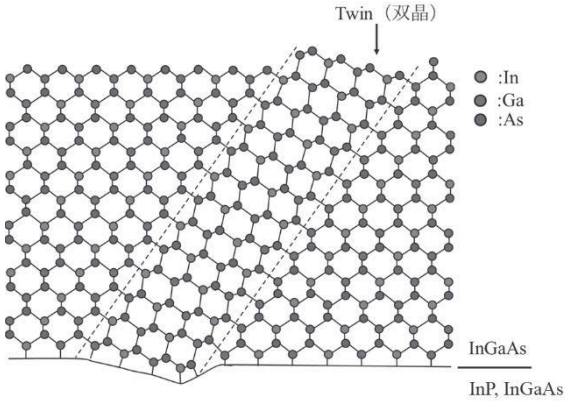

図１０ 荒れた界面状の InGaAs の成長に関する模式図.

述べたイオン注入後の InGaAs の場合，元素 A が注入されなかった直下の InGaAs 層には多数の貫通転位が存在している(図 5，6)．よって，イオン注入層，すなわち熱処理後は結晶化した層と直下の InGaAs 層との界面には多数の荒れが存在し，結晶化はその荒れた界面上で起こったことになる．この界面の平坦性の違いが，今回の固相エピタキシャル成長層内に含まれる双晶の数の差となって表れたものと推測される．よって，高品質な InGaAs を固相エピタキシー法によって得るためには，成長前の半導体基板や層の表面を平坦にしておくことが求められ，これは一般的なエピタキシャル成長において注意すべき点と同じであることが明らかになった．

3．4　電気的特性や光学的特性への影響について

ここまでで述べてきた固相エピタキシャル成長した $In_xGa_{1-x}As$ 試料について，イオン注入前後での基礎特性の変化の有無をホール効果測定やホトルミネセンス測定，光吸収測定を用いて調べようとした．現時点では，これらの測定結果に対するイオン注入による影響は確認できず，固相成長によってどの程度高品質な $In_xGa_{1-x}As$ 層が得られるのかを詳細に明らかにすることはできなかった．これは，イオン注入層の膜厚が $In_xGa_{1-x}As$ 層全体の厚みに対して薄すぎることにより，イオン注入層より下部の層の特性が測定結果に反映されたためと考えられる．今後，$In_xGa_{1-x}As$ 以外の GaAs 系混晶の固相エピタキシャル成長を試みる際には，イオン注入法ではなく MBE 装置内で混晶の構成元素を半導体基板上に堆積できるようにし，十分な膜厚を得られるようにする必要がある．また，3.3 節で述べた基板の表面・界面の平坦性にも注意し，InP 基板以外の半導体基板上で高品質固相エピタキシャル成長層が得られるように当該成長法を開拓していく必要がある．

4．まとめ

本研究では，光通信帯光源が利用可能な THz 波発生検出用光伝導アンテナ用材料の新しい結晶成長法として固相エピタキシー法に着目した．三元混晶としては初めて，InP 基板上に単結晶 InGaAs が固相成長することを明らかにした．また，イオン注入法で，ある元素を注入した際にアモルファスになった InGaAs も熱処理によって結晶化することを確認した．いずれの場合にも固相成長層には双晶の形成が確認され，これらの結果から，固相成長で高品質な単結晶薄膜を得るには，成長基板表面の平坦性が鍵となるという知見を得ることができた．今後は，$In_xGa_{1-x}As$ 以外の GaAs 系混晶の固相エピタキシャル成長を試みると共に，基板の表面・界面の平坦性に留意しながら InP 基板以外の半導体基板上で高品質固相エピタキシャル成長層が得られるように当該成長法を更に開拓する計画である．

発表論文

[1] Y. Tominaga, Y. Kadoya, H. Morioka, and O. Ueda, Japanese Journal of Applied Physics, **55**, 110313 (2016).

[2] (Invited) Y. Tominaga, and Y. Kadoya, presentation in 2018Materials Research Society Spring meeting, EP04.09.03, Phoenix, AZ, USA, April 2018.

[3] (招待講演) 富永依里子，日本学術振興会 第 161 委員会　第 105 回研究会プログラム「2025 年結晶産業の未来 ～光デバイス編～」，16:40，東京都，2018 年 5 月．[講演決定済み]

[4] 平山賢太郎，富永依里子，角屋豊，森岡仁，池永訓昭，上田修，第 64 回応用物理学会春季学術講演会，17a-B5-8，神奈川県横浜市，2017 年 3 月．

[5] 平山賢太郎，富永依里子，角屋豊，森岡仁，池永訓昭，上田修，第 36 回電子材料シンポジウム，Fr1-15，滋賀県長浜市，2017 年 11 月．

参考文献

(1) Y. Ohno, N. Yamamoto, K. Shoda, and S. Takeda, Japanese Journal of Applied Physics, **46**, 35 (2007).

(2) M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **98**, 172901 (2011).

(3) M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Deleney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. L. Hollenberg, Phys. Rep. **528**, 1-45 (2013).

(4) Presentations in the session of TC07: *Design, Control and Advanced Characterization of Functional Defects in Materials*, 2017 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA, November 2017.

(5) A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa, and Y. Kadoya, Applied Physics Letters, **91**, 011102 (2007).

(6) R. J. B. Dietz, B. Globisch, H. Roehle, D. Stanze, T. Göbel, and M. Schell1, Opt. Express, **22**, 16, 19411 (2014).

(7) http://www.srim.org/

(8) 日本電子顕微鏡学会関東支部編「先端材料評価のための電子顕微鏡法」，朝倉書店，1991 年．