

半導体ホイスカーの成長、構造と物性

比留間健之・矢沢 正光・勝山 俊夫
小川 憲介・柿林 博司・高口 雅成

(株)日立製作所中央研究所 185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1993年9月24日受理)

Growth and Characterization of Semiconductor Whiskers

Kenji HIRUMA, Masamitsu YAZAWA, Toshio KATSUYAMA,
Kensuke OGAWA, Hiroshi KAKIBAYASHI and Masanari KOGUCHI

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.
1-280, Kokubunji, Tokyo 185

(Received September 24, 1993)

有機金属の熱分解を利用した気相化学成長法 (MOCVD 法) により, GaAs および InAs ホイスカーのエピタキシャル成長を検討した。成長温度 400~500°C の範囲を中心にホイスカーの太さ, 長さ, および成長方向に関する条件を調べた。ホイスカーは太さ 20~200 nm, 長さ 100~5000 nm の範囲でほぼ寸法制御でき, また, 成長方向は基板の結晶面方位により正確に制御できることがわかった。ホイスカーの成長は, 気相-液相-固相共存成長機構により説明できる。透過電子顕微鏡による結晶構造解析により, ホイスカーには, 閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型との2種類の構造が現れることがわかった。フォトルミネッセンスにより, GaAs ホイスカー中のキャリアの量子閉じ込め効果, また, イオウ処理による表面状態の変化を調べた。

1. はじめに

近年, 電子を 100 ナノメートル (nm) 以下の幅を有する線状あるいは, 箱状の領域に閉じ込め, この領域の中で電子の動きを制御する素子, いわゆる量子効果素子に対する関心が高まってきている。従来, 厚さ 100 nm 以下の薄膜中に電子を平面的に閉じこめる構造で半導体レーザーや電界効果トランジスタ (FET) を作製し, 量子サイズ効果により, 素子の性能向上が図られてきた。従来の半導体レーザーや, FET では, 電子は 2 次元に分布しているが, これを 1 次元の線状, さらに, 0 次元の点状と制限することにより, 素子特性が従来以上に向上することが理論的に予測されている^{1,2)}。

半導体材料としてたとえば, GaAs を考えた場合, 分子線エピタキシー法 (MBE) や, 有機金属の熱分解を利用した気相成長法 (MOCVD) により, すでに 1 分子層 (0.28 nm) のオーダーでの膜厚制御が可能になってきている。しかし, 幅 100 nm 以下の線状や箱状の領域に電子を閉じ込める構造を作製するには, 現状の半導体加工技術のみでは達成はきわめて困難である。そこで, 上記

MBE や MOCVD を用いて, たとえば, (1) (001) 面から 2 度前後の傾斜角度を付けた GaAs 基板を使い, 基板表面に自然に形成された周期的な原子の段差 (ステップ) を利用して GaAs/AlGaAs ヘテロ接合超格子を成長する方法^{3,4)}, (2) GaAs (111) B 面基板上に SiO₂ マスクパターンを形成し, マスクパターン開口部にのみ GaAs/AlGaAs ヘテロ接合構造を MOCVD で立体的に成長する方法⁵⁾, (3) GaAs 基板上にエッチングで V 字型の溝を等間隔の周期で形成し, つぎに, MOCVD で AlGaAs, GaAs, AlGaAs の順に成長し, V 字型溝の部分に GaAs を線状に成長する方法⁶⁾, などが検討されている。ところで, 筆者達は FET 製造工程において, MOCVD による GaAs, InAs の選択成長でホイスカーの成長に遭遇した。半導体素子製造工程では, ホイスカーは結晶欠陥であり, 本来, あって欲しくないものである。しかし, 筆者達が見出したホイスカーの中には, 太さが 100 nm のオーダーのものが多く, 上記の半導体細線としての物性を調べる有力な手がかりを得られるのではないかと考え研究に着手した^{7~12)}。

本報告では, 極細線としての GaAs および InAs ホ

イスカーの MOCVD による成長⁷⁻⁹⁾、結晶構造解析¹⁰⁾、および光学的特性¹¹⁾について述べる。ホイスカーを半導体細線として用いることの利点は、(1)細線の成長方向に不純物のドーピングレベルや結晶組成を変えることができる、(2)格子定数の差による結晶中の転位が膜構造よりも小さくなる、(3)結晶そのものを加工しないので、加工ダメージや加工に伴う結晶表面の汚れがない、ことにある。

Si や Ge などの元素半導体を用いたホイスカー¹²⁾、また、GaP¹⁴⁾、GaAs^{15,16)} などの化合物半導体のホイスカ

ーは、従来から報告されている。これらは気相成長¹³⁻¹⁵⁾や、MBE¹⁶⁾ による成長で得られているが、寸法を制御して成長するまでに至っていない。また、太さ 100 nm 程度以下のホイスカーの光学的特性についても実験的に研究された例がない。

2. ホイスカーの成長特性

当初、GaAs 選択成長の過程で筆者達が見出したホイスカーの走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 1 に示す。図 1 より、ホイスカーは根本の太さが 300 nm で先端部付近の太さが 30 nm の六角錐状であり、側面に筋状の縞模様があることがわかる。

そこで、基板温度 350~620°C の範囲でホイスカーの成長を調べた。GaAs ホイスカーの成長原料には、トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$: TMG) および、アルシン (AsH_3) を用い、また、InAs ホイスカーの成長には、In の原料にトリメチルインジウム ($(\text{CH}_3)_3\text{In}$: TMI) を用いた。これら原料ガスは、水素をキャリアガスとして MOCVD 成長室へ搬送した。成長室圧力は 2×10^{-4} Pa、すなわち、減圧 MOCVD の条件である。ホイスカーの太さおよび長さは成長条件に依存し、また、成長方向

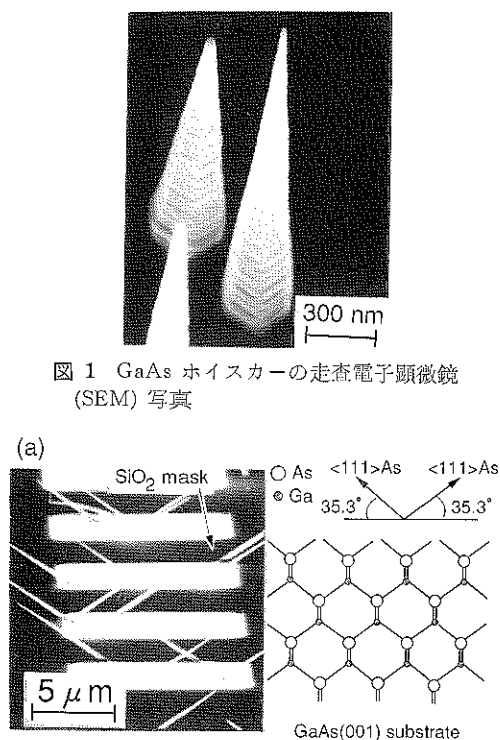


図 2 GaAs ホイスカーの SEM 写真と GaAs 基板の断面における原子の配列を示す模式図
基板の断面は $[1\bar{1}0]$ の方向から見た
(a) GaAs(001) 基板上的のホイスカー
(b) GaAs(411)As 基板上的のホイスカー

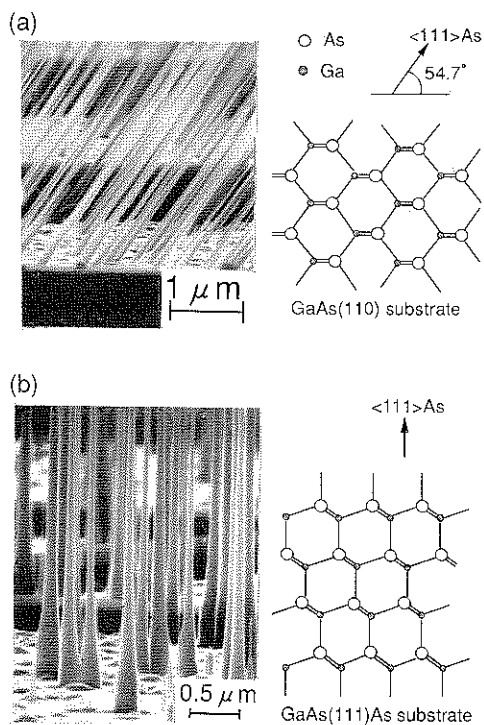


図 3 InAs ホイスカーの SEM 写真と GaAs 基板の断面における原子の配列を示す模式図
基板の断面は $[1\bar{1}0]$ 方向から見た
(a) GaAs(110) 基板上的のホイスカー
(b) GaAs(111)As 基板上的のホイスカー

は、基板面方位に依存することがわかった。

ホイスカーの成長方向と基板面方位との関係を図2に示す。図2では、ホイスカーの SEM 写真と共に、GaAs 基板の断面における原子の配列を模式的に示した。図2(a), (b)より、ホイスカーの成長方向は基板表面におけるヒ素原子の結合手の方向と一致することがわかる。すなわち、基板の結晶面方位を選ぶことにより、ホイスカーの成長方向を制御できる。

InAs ホイスカー成長方向の基板面方位依存性を図3に示す。InAs の場合にも、成長方向は基板表面における As 原子の結合手の方向と一致することがわかる。また、ホイスカーの太さは 40~120nm 程度である。InAs の場合には、ホイスカーが成長する基板温度範囲が GaAs ホイスカーの場合より狭く、350~420°C である。

3. 結晶構造

GaAs および, InAs ホイスカーの化学組成をエネルギー分散型 X 線分光分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) により、また、結晶構造を透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) により調べた。

EDX 測定より、GaAs ホイスカーの化学組成は Ga 対 As が 1 対 1 で、誤差 $\pm 1.5\%$ であった。

InAs ホイスカーについても同様な分析から In 対 As がほぼ 1 対 1 であることがわかった。

つぎに、TEM による結晶構造解析について述べる。GaAs 基板上に成長した GaAs ホイスカーの TEM 像と電子線回折パターンを図4に示す。ここで、GaAs 基板に対する電子線の入射方向は $[1\bar{1}0]$ 方向にとった。図4に示すホイスカーの成長時基板温度は 520°C である。ホイスカーの TEM 像では、ホイスカーの長さ方向に 5~50 nm の間隔で黒白の濃淡縞が見える。電子線回折パターンは、ウルツ鉱型結晶構造における $[100]$ 方向からの回折スポットと一致する。また、TEM 像に見られる黒白の濃淡縞は双晶構造を反映したものであり、双晶面で結晶が 180 度回転するごとにコントラストが反転している。一方、ホイスカーの成長温度が 460°C 付近では、電子線回折パターンは閃亜鉛鉱型の結晶構造に見られるものと一致し、双晶構造をとることがわかった。

InAs ホイスカーについても TEM 観察による電子線回折パターンから結晶構造解析を行ったところ、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の結晶構造が混在した型や、ウルツ鉱型の結晶構造が支配的になった型が現れることがわかった。また、GaAs, InAs いずれのホイスカーにおいても、TEM 観察では、貫通転位は見られなかった。

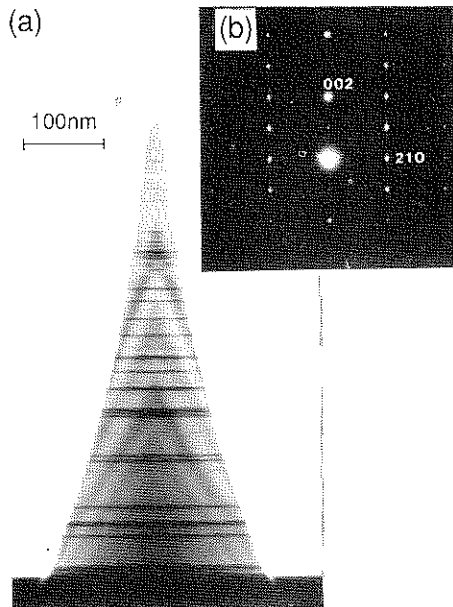


図4 GaAs ホイスカーの TEM による分析

(a) 透過電子顕微鏡像
(b) 電子線回折パターン

4. 成長機構と形状制御

従来、ホイスカーの成長機構として、(1)気相—液相—固相 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) 成長モデル¹⁷⁾、および、(2)中軸螺旋 (ラセン) 転位 (screw dislocation) による成長モデル¹⁸⁾が提案されている。

(1)のモデルは Si ホイスカーの成長機構として、Wagner と Ellis により提案された¹⁷⁾。このモデルでは、まず、Si(111) 基板上に Au の微粒子を付着させ、基板を 950°C に加熱すると、Au-Si 合金液滴が形成される。つぎに、 H_2 と $SiCl_4$ 混合ガスを供給すると Au-Si 合金液滴のあるところにホイスカーが成長する。成長後、ホイスカーを観察すると、その先端部には合金液滴 (の名残) ではないかと思われる球状の微粒子が見つかる。

(2)のモデルは中軸ラセン転位によりホイスカーが成長するというもので、結晶の中心軸を一本の転位線 (中軸転位) が貫く。

筆者達が成長させた GaAs や InAs ホイスカーには、その先端に球状の粒子があり、EDX による化学分析からこの粒子には Au が含まれていることがわかった。つまり、EDX 分析を行って始めて、ホイスカー成長の原因を把握できた。また、TEM による結晶構造解析で説明したように、観察したホイスカーには、中心軸を貫く転位線はなかった。したがって、筆者達のホイスカー成長は(1)の VLS モデルに近いと考える。そこで Au

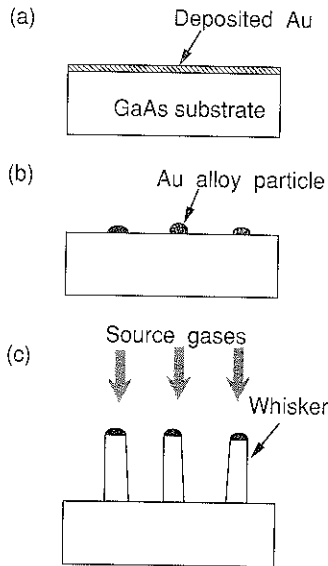


図 5 ホイスカーの成長過程を示す模式図
(a) 基板への Au の付着, (b) 基板加熱による Au 合金粒の形成, (c) ホイスカーの成長

を用いて GaAs や InAs のホイスカーを成長させる工程を採用した。これを図 5 に示す。まず, GaAs 基板の上に Au を真空蒸着する (図 5 (a))。つぎに, 基板を $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱すると, Au と GaAs との合金化反応により図 5 (b) に示すような Au 合金粒が基板表面に形成される。その後, MOCVD の原料ガスでたとえば, TMG と AsH_3 を供給すると, Au 合金粒のある場所から GaAs ホイスカーが成長する (図 5 (c))。図 5 に示した工程を用い, 初めに蒸着する Au の厚さやホイスカー成長時の基板温度を制御することにより, ホイスカーの形状を円錐形や, 円筒形にすることが可能となった。

5. 光学的特性

GaAs 基板上に成長した GaAs ホイスカーの 77 K におけるフォトルミネッセンススペクトルを測定した。また, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液を用いて GaAs ホイスカーの表面をイオウ処理し, 処理前後のルミネッセンススペクトルの変化を調べた。フォトルミネッセンスの励起光源には, モードロックした YAG レーザーでパルス同期励起した色素レーザーを用いた。色素レーザーのパルス幅は約 0.5 ps である。フォトルミネッセンスの過渡応答特性はストリークカメラにより調べた。試料表面へ入射するレーザー光は 1 パルス当たり約 $1\times 10^{-6}\text{ J/cm}^2$ であり, この光エネルギーにより $5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ のキャリアが励起される。GaAs ホイスカーからのフォトルミネッセンスについてイオウ処理あり (surface passivated) となし

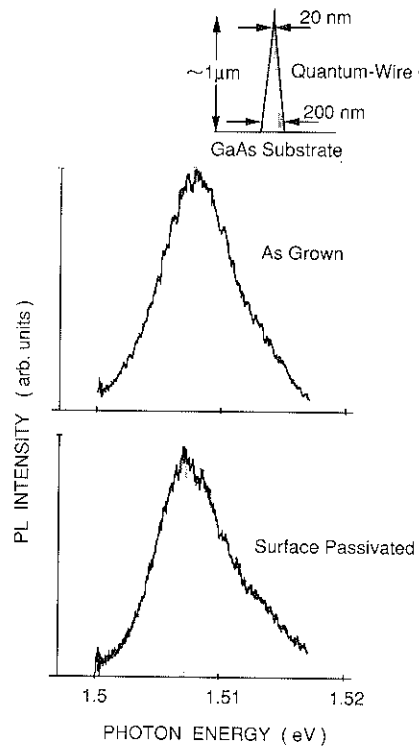


図 6 GaAs ホイスカーの 77 K におけるフォトルミネッセンススペクトル¹¹⁾

(as grown) のスペクトルを図 6 に示す。図中には, GaAs ホイスカーの形状を挿入図で示してある。図 6 で, イオウ処理なしのルミネッセンスピークエネルギーは, バルクの GaAs エピタキシャル膜に比べて 1.8 meV ブルーシフトしており, イオウ処理ありの場合は 0.4 meV のブルーシフトであった。この結果は, つぎのように解釈できる。すなわち, イオウ処理なしの GaAs ホイスカー中では, キャリヤの量子力学的閉じ込め効果 (量子効果) により, 伝導帯と価電子帯のエネルギーギャップがバルクよりも大きくなっている。一方, イオウ処理した試料で, ルミネッセンスにおけるブルーシフト量が小さくなったことは, イオウ処理で表面空乏層の厚みが減り, 実効的にキャリヤの量子閉じ込め幅を広げ, 量子効果を弱めたと解釈できる。

時間分解フォトルミネッセンス強度を図 7 に示す。図 7 で太い実線は測定値であり, 細い線はキャリヤの再結合に対するレート方程式から求めた計算値である。ルミネッセンス強度がピークに達してからの減衰曲線は時定数の小さい急勾配な部分と時定数の大きい緩やかな勾配の部分とからなる。イオウ処理によるホイスカー表面状態の変化は時定数の小さい部分に現れており, 計算曲線とのフィッティングから表面電荷密度はイオウ処理によ

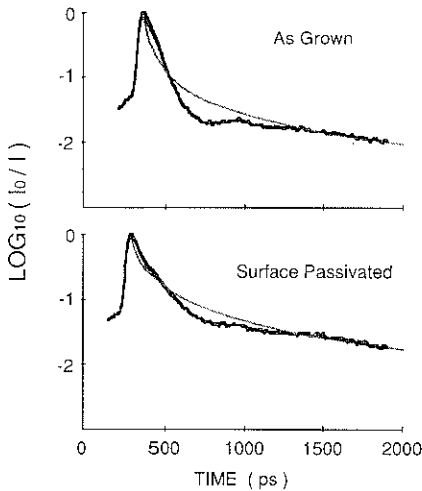


図 7 GaAs ホイスカーの 77 K における時間分解フォトルミネッセンス強度¹¹⁾

り約 3 分の 1 になり、 $8.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と見積もれる。

6. ま と め

GaAs および InAs ホイスカーの MOCVD による成長と結晶構造解析、光学的特性について述べた。現在までのところ、最小線幅 20 nm 程度のホイスカーは成長条件により太さの制御が可能である。

また、GaAs および InAs ホイスカーは結晶構造にウルツ鉱型のものが現れることもわかった。閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ通常の GaAs や InAs については、電気的、光学的性质は非常に広範に研究されてきているが、ウルツ鉱型の性質については報告がない。量子サイズ効果が顕著になる 100 nm 以下の極細線の領域における電気的、光学的特性に興味をもたれる。

謝 辞

本研究の大部分は、次世代産業基盤技術研究開発制度の一環として(財)新機能素子研究開発協会(FED)が、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委

託を受けて、実施したものである。

文 献

- 1) M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu: IEEE J. Quantum Electronics **QE-22**, 1915 (1986).
- 2) H. Sakaki: Jpn. J. Appl. Phys. **19**, L735 (1980).
- 3) P.M. Petroff, A.C. Gossard and W. Wiegmann: Appl. Phys. Lett. **45**, 620 (1984).
- 4) T. Fukui and H. Saito: J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 1373 (1988).
- 5) 福井孝志, 安藤精後: 真空 **34**(5), 499 (1991).
- 6) N.H. Karam, A. Mastrovito, V. Haven, K. Ismail, S. Pennycook and H. I. Smith: J. Cryst. Growth **107**, 591 (1991).
- 7) K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, G.P. Morgan, M. Koguchi and H. Kakibayashi: Appl. Phys. Lett. **59**, 431 (1991).
- 8) M. Yazawa, M. Koguchi and K. Hiruma: Appl. Phys. Lett. **58**, 1080 (1991).
- 9) M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa and K. Hiruma: Appl. Phys. Lett. **61**, 2051 (1992).
- 10) M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma and T. Katsuyama: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2061 (1992).
- 11) K. Ogawa, K. Haraguchi, K. Hiruma, Y. Fujisaki, T. Katsuyama and G. Fasol: J. Luminescence **53**, 387 (1992).
- 12) K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma and K. Ogawa: Appl. Phys. Lett. **60**, 745 (1992).
- 13) E.I. Givargizov: J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975).
- 14) M. Gershenzon and R.M. Mikulyak: J. Electrochem. Soc. **108**, 548 (1961).
- 15) J. Kasahara, K. Kajiwarra and T. Yamada: J. Cryst. Growth **38**, 23 (1977).
- 16) H. Morkoç, R. Stamborg and E. Krikorian: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L230 (1982).
- 17) R.S. Wagner and W.C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1965).
- 18) G.W. Sears: Acta Met. **3**, 361 (1955).