

氏 名	か いの せい けい じ 甲斐荘敬司
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成7年10月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭 和 59 年 3 月 筑波大学第三学群基礎工学類物理工学主専攻卒業
学 位 論 文 題 目	半絶縁性InPの高品質化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 一色 実 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 板垣乙未生

論 文 内 容 要 旨

InPは、GaPやGaAsと同様に、Ⅲ-V族化合物半導体の一つである。これらⅢ-V族化合物半導体はLED (Light-Emitting Diode) やLD (Laser Diode) などの発光素子、APD (Avalanche Photo Diode) などの受光素子として広く応用され、光通信分野では欠かせない材料となっている。また、FET (Field Effect Transistor) やHEMT (High Electron Mobility Transistor) など、高速・高周波素子としても開発が進められ、電子デバイス分野でもSiに代わる材料として応用されている。

InPの主な用途として発光・受光素子と高速・高周波素子があるが、その用途により特性の異なる基板が用いられる。前者にはSnドーパ、SドーパやZnドーパの導電性(抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ 以下)基板が、後者にはFeドーパ半絶縁性(抵抗率 $10^6\Omega\text{cm}$ 以上)基板が用いられる。近年、Feドーパ半絶縁性InP基板に対して、基板中のFeがエピタキシャル層中に拡散しデバイス特性を劣化させる原因となること、基板中のFeに起因したエピタキシャル層表面にスリップ状の欠陥が発生すること、Fe濃度が高いほどイオン注入後のSiイオンの活性化率が低くなることなど、種々の問題点が報告され、InPを用いた電子デバイス開発の障害のひとつとなっており、FeドーパInPの品質改善が望まれている。

Feドーパ半絶縁性InPの問題点を解決するためには、InP中のドナー型不純物を減らし、半絶縁性化に必要なFeのドーパ量を減少させなければならない。本研究の目的は、このようなFeドーパInPの問題点を解決するため、通常のFeドーパInP (Fe濃度 $\geq 10^{16}\text{cm}^{-3}$) に比べ、一桁低いFe濃度でInP単結晶を半絶縁性化されることにある。本研究の結果、高温・高リン蒸気圧アニール法(高圧アニール法)により 10^{15}cm^{-3} のFe濃度でInP単結晶を半絶縁性化させることができた。本論文は原料の純度の検討、高純度InP多結晶の合成、高純度InP単結晶の育成ならびにアニールによる結晶品質改善に関する研究結果についてまとめたものであり、各章における研究結果は次のように要約できる。

第一章は「序論」であり、InPの特性と用途、本研究の背景および本研究の目的について述べている。

第二章「半絶縁性InP単結晶の問題点」では、通常のFeドーパInPに比べ、一桁低いFe濃度でInP単結晶を半絶縁性化させる手段を明らかにするため、その半絶縁性化条件と半絶縁性化の機構について理解を深め、高純度InP単結晶の製造方法を検討した結果を述べている。

InP中で深いアクセプター準位を形成するFeが、キャリアを補償することによって、電気伝導に寄与する電子が減少し、InPは半絶縁性化する。つまり、アンドーパInPのキャリア濃度を低減すること(ドナー不純物を低減し、高純度結晶を得ること)によって、半絶縁性化に必要なFe濃度を低減させることができると考えられ、高純度InP単結晶を得

るために、その原料となるInP多結晶の合成工程および単結晶育成工程の見直しが必要であるという結論を得た。

第三章「高純度InP多結晶の合成」では3温度帯水平ブリッジマン法による高純度InP多結晶の合成について述べている。

種々の合成方法の中から、高純度InP多結晶合成の可能性について検討し、3温度帯水平ブリッジマン法が本研究の目的に合った方法であるという結論を得た。通常、InP多結晶のキャリア濃度は約 10^{16}cm^{-3} 、移動度は $10000\sim 30000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。この多結晶の不純物分析の結果、そのキャリア濃度を支配する不純物がSiであることが判り、さらに、その汚染源が石英部品（合成用容器）であることも明らかになった。そこで、合成用容器の材質をpBN製とし、Siなどの汚染を防止することにより、キャリア濃度が $(1\sim 3) \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、移動度が $50000\sim 80000\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高純度InP多結晶が合成できる。石英部品を用いる従来法で合成したInP多結晶のキャリア濃度が 10^{16}cm^{-3} 前後であるので、本研究で得られた高純度InP多結晶のキャリア濃度は、従来に比べ約一桁低い濃度であった。この高純度InP多結晶を原料として、InP単結晶を育成することで、本研究の目標である従来より一桁低いFe濃度で、InP単結晶を半絶縁性化できると期待される。

第四章「LEC法によるInP単結晶の育成」では、高純度のInP多結晶を原料として、LEC法（液体封止チョクラルスキー法）によりInP単結晶を育成した結果について述べている。

InP単結晶を育成した結果、予想に反して高純度の多結晶を使用しても、InP単結晶のキャリア濃度は $(3\sim 5) \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ であり、従来法で合成したInP多結晶を用いた場合と大きな差を見出すことができなかった。従来法で合成したInP多結晶のキャリア濃度は、約 10^{16}cm^{-3} であったので、単結晶とすることでキャリア濃度が約 $1/2$ に低減され、高純度化していることが分った。一方、高純度多結晶のキャリア濃度は $(1\sim 3) \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ であるので、逆に単結晶育成工程で何らかの汚染があることが示唆された。しかし、不純物分析とフォトルミネッセンスによる結晶評価では、単結晶育成工程での汚染を確認することはできず、逆に、高純度化されている傾向にあった。つまり、従来から考えられてきた高純度多結晶を用いることで、半絶縁性化に必要なFe濃度を低減させる試みが、見かけ上、効果のないことが分った。InP単結晶のキャリア濃度が増加する原因として、単結晶育成工程での汚染の他、ドナー型の固有欠陥の存在が考えられる。不純物分析とフォトルミネッセンスによる結晶評価では、単結晶育成工程での汚染を確認することができなかったので、InP単結晶のキャリア濃度の増加は汚染ではなくドナー型の固有欠陥が関係している可能性があると考えられた。

第五章「ウェハーアニール法による結晶品質改善」では、アンドープInP単結晶のキャリア濃度がドナー型の固有欠陥に影響されていることを確かめるため、リン蒸気圧下のウェハーアニールによりそのキャリア濃度がどのように変化するかを実験的に明らかにした結果について述べている。

ウェハーアニール温度とキャリア濃度の関係を調べた結果、0.5気圧のリン蒸気圧下で 620°C 、5時間ウェハーアニールすると、アンドープInP単結晶のキャリア濃度は、 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ から約 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ まで急激に変化し、さらに高いアニール温度では徐々に高くなった。約 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度は、InPバルク結晶として報告されたものの中で、最も低いものであった。この電気特性の変化とフォトルミネッセンスの評価結果から、このキャリア濃度の変化はリン蒸気圧下のウェハーアニールで、InP単結晶中の固有欠陥（リンの空孔）が減少したことによるものと考えられた。また、ウェハーアニール法の別の効果として、通常のFeドープ半絶縁性InP基板の抵抗率のウェハー面内の均一性が向上することについても、今回初めて明らかとなった。FeドープInP基板のマイクロな抵抗率のばらつきはアズ・グロウンで15%前後であるのに対し、0.5気圧のリン蒸気圧下で、 520°C 、5時間ウェハーアニールすることにより、その抵抗率のばらつきを5%以下とすることができた。このアニールの効果はリンの空孔濃度の変化とFeの電気的な活性度が大きく影響していると考えられた。

第六章「高圧アニール法による結晶品質改善」では、アンドープ半絶縁性InPを得るため、ウェハーアニール法を発展させ、高温・高リン蒸気圧下でアニールした結果について述べている。

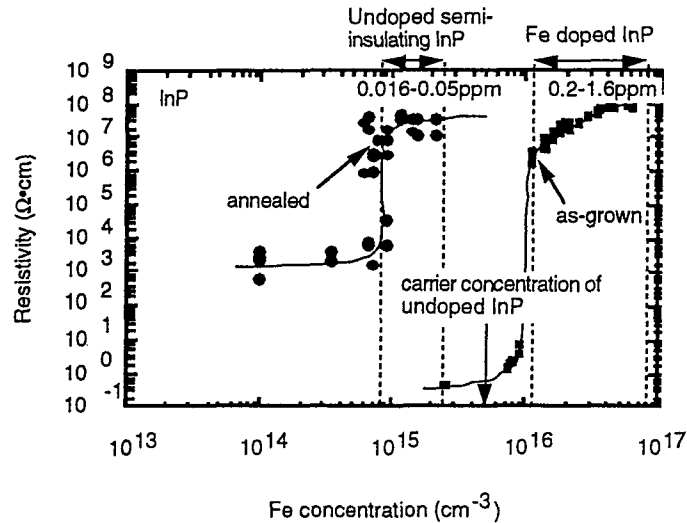


図1 InP中の残留Fe濃度と抵抗率の関係

25気圧のリン蒸気圧下で、900～985℃、40時間、高圧アニールすることにより、元来、導電性を示すアンドープInPが半絶縁性化することが分かった。その移動度は $4000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、今まで報告された半絶縁性InP単結晶の中で最も高い値であった。また、この高圧アニール時にInP中に 10^{15}cm^{-3} 程度のFeが混入すること、その汚染源が赤リンであることを明らかにした。

次に、高圧アニール法によるInP単結晶の半絶縁性化の機構について、本研究で得られた実験事実をもとにショックレー図を用いて考察した。その結果、高圧アニール法によるアンドープInP単結晶の半絶縁性化は、アニールにより混入した微量Fe (10^{15}cm^{-3} 程度)が、減少したキャリア濃度 (10^{14}cm^{-3} 程度)を補償することによるものであることが推察できた。この高圧アニール法により 10^{15}cm^{-3} のFe濃度でInPを半絶縁性化させることができ、図1に示すように本研究の目標を達成することができた。

第七章「結論」では、第六章までの研究で得られた結果を総括している。

半絶縁性InPは、電子デバイス用の基板として用いられ、その応用研究が盛んに進められている。特に、高周波用InP系HEMTは、GaAs系HEMTでは実現が難しいとされる60GHz以上の周波数帯での実用化が有望視され、自動車用障害物検地システム（自動車衝突防止用レーダー）の開発が進められている。また、高速・大容量（40Gb/s）のレーザー用ドライバーとして、InP系HBTの研究も盛んに進められている。本研究で得られたアンドープ半絶縁性InPは、現状のFeドープ半絶縁性InPの問題点を解決できる可能性があり、これら電子デバイスの開発や高品質化に寄与すると考えられる。

審査結果の要旨

InP系高速電子デバイス用半絶縁性InP基板は、Feを 10^{15}cm^{-3} 以上ドーピングしドナーを補償することで作製されている。しかしながら、高濃度に添加されたFeがエピタキシャル層中に拡散するなど種々の問題がありInP系電子デバイス開発の障害となっている。本研究ではFe濃度の低い半絶縁性InP基板の開発を目的として、InPの高純度化ならびにP蒸気圧下のアニールによって、ドナー性不純物および固有欠陥濃度の低減を図り、従来に比べ一桁低いFe濃度の半絶縁性InPを開発した経緯を纏めたものであり、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、半絶縁性化の機構と条件について考察し、Fe濃度の低減には高純度化が不可欠であることを示し、InP単結晶の製造工程の検討から高純度化の指針を得ている。

第3章では、素材の選択と3温度帯水平ブリッジマン法による高純度InP多結晶の合成について述べている。従来法で合成した多結晶の主要不純物がSiであること、さらにその汚染源が石英製ボートであることを明らかにし、pBNボートを使用することでキャリア濃度が $(1\sim 3) \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ と従来より一桁低い高純度InP多結晶の合成を可能とした。

第4章では、LEC法によりInP単結晶を育成した結果について述べている。高純度多結晶を使用しても単結晶のキャリア濃度は $(3\sim 5) \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ であり、従来法で合成した多結晶を用いた場合と変化がないことを明らかにし、その原因として結晶成長時に導入され得るドナー性固有欠陥を考えた。

第5章では、高純度多結晶を用いて成長させた単結晶をウエハに加工後、0.5気圧のP蒸気圧中でアニールを試み、特性の変化を調べた結果について述べている。キャリア濃度は、アニール温度に依存し、 620°C で5時間アニールすることにより、約 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ まで急激に減少することから、高純度化の有効性と単結晶成長後の優勢なドナー種がP空孔であることを明らかにした。

第6章では、P空孔濃度の更なる低減を目的として、高温・高P蒸気圧下でアニールした結果について述べている。 25 気圧のリン蒸気圧下、 985°C で40時間アニールすることにより、アンドープInPを半絶縁性化させることに成功した。また、このアニールは電気特性の均質化にも有効であることを示すと共に、半絶縁性化の機構についても考察を加えている。

第7章結論は総括である。

以上要するに、本論文は高純度化ならびにP蒸気圧下のアニールにより固有欠陥濃度を減少させ、従来に比べ一桁低いFe濃度の高品位半絶縁性InPを開発したものであり、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。