

氏名	額 明 伯
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 56 年 5 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 47 年 3 月 東京農工大学工学部工業化学科卒業
学位論文題目	単一温度域法による GaAs 気相エピタキシャル成長 に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 西澤 潤一      東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 御子柴宣夫

## 論 文 内 容 要 旨

GaAs を中心とする III-V 族化合物半導体は超高周波素子，オプトエレクトロニクス素子などに用いられる重要な電子材料である。最近，GaAs を用いた半導体素子の多様化，量産化および集積化に伴ない，GaAs の結晶成長では高純度，高品質で高均一なエピタキシャル結晶を再現性よく成長させることが要求されている。

III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長法には気相法，液相法および分子線法がある。最近のエピタキシャル法について見ると，例えば液相法におけるスライドボート法による多層構造の製作，蒸気圧制御温度差法による高輝度発光素子の開発，さらに分子線法における精密構造素子の作製など著しい進歩が見られる。これに対し，ハロゲン系気相法では依然として研究初期の封管法で用いられた高低 2 つの温度域を用いる方法が続けられており，気相法の特長である量産性が十分に生かされていない。

現在，ハロゲン系気相法には Ga-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 系が広く用いられている。この方法の析出原理は温度差に基づく化学平衡のずれを利用したもので，AsCl<sub>3</sub> を輸送媒体として Ga 原料を高温部から低温部の基板結晶上に運ぶものである。この方法の特長は何といても高純度結晶が容易に得られることである。しかし，この方法では基板結晶が温度勾配下に置かれ，そこで成長が行われるために良好なエピタキシャル成長が可能な成長域が狭く，原理的にデバイスの要求するエピタキシャル層を多数の基板上に同時に，均一に，再現性よく成長させることは困難である。また，

この方法ではGa原料が高温部に置かれるため、石英反応管からのシリコン汚染が起り、AsCl<sub>3</sub>濃度の濃い場合でないと高純度結晶が得られない。本来、エピタキシャル成長は融点以下の低い温度で良質の結晶を作る方法であるから、このように基板結晶より高い温度を使用することはその目的に沿わないことである。

本研究は、このような従来のハロゲン系気相成長法の問題点を解決し、これに変わる単一温度域を用いる新しい気相エピタキシャル成長法を、Ⅲ-V族化合物半導体の中心材料であるGaAsについて研究したものである。本論文は、第1章(序論)から第8章(結論)よりなる。

第2章では、従来のハロゲン系気相法の問題点をまとめ、この問題点を解決すべく考案した単一温度域法(以後単一法と呼ぶ)の特長と反応方式について述べている。図1に従来法と単一法の温度分布を示す。温度分布(1)は従来法の温度分布で、800~900℃の高温部にGa原料が置かれ、これより100~200℃低温の温度勾配のある部分に基板結晶が置かれる。温度分布(2)は単一法の分布を示す。Ga原料部は温度が下げられ、基板部と同温に保たれる。従って、この方法は、

- 1) 原料部温度を従来法より100~200℃低温にできる。
- 2) 成長の起こる基板部に温度勾配がない。
- 3) 電気炉の操作性がよい。

などの特長がある。この新しい方法の目ざす所はGa原料部を低温にして石英反応容器からの汚染を防ぎ、基板部の温度勾配を除いて制御性、量産性を向上させることにある。この新しい方法はGa-As-HCl-H<sub>2</sub>系、Ga-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系、GaAs-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系およびGaAs-AsCl<sub>3</sub>-He-H<sub>2</sub>系の4つの反応系で可能である(図2)。

第3章から第6章では、この4つの単一法のそれぞれについて述べている。単一法の特徴は原料部温度を下げ基板結晶部と同温に保つ単一均熱ゾーンで成長を行うことにある。従って、単一法では従来法の温度差に基づく析出原理は利用できない。各章では、まず初めに、各系の析出原理を明らかにし、従来の析出原理を用いない新しい反応方式が可能なることを示した。続いて、この新方式による成長実験を行い、それぞれの単一法が可能なることを実験的に明らかにすると共に、成長パラメータの影響を調べた。次に、新方式による高純度結晶の成長の可能性を追求した。

第3章では第1の単一法であるGa-As-HCl-H<sub>2</sub>系について述べている。まず、熱力学的考察により、Ga原料との平衡で気相中に存在できるGa量が固相GaAsとの平衡で存在できるそれより多いことを示し、これに基づく単一法が熱力学的に可能なることを明らかにした。続いて、この方法による成長実験を行い、特に、この系では従来法に比べ、AsCl<sub>3</sub>モル分率(MF)の低い範囲で純度の高い結晶が得られ、また、得られる結晶の純度は使用するAs原料の純度に依存することを明らかにした。金属Asを原料とした成長により、最高 $n_{77K} = 7.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $\mu_{77K} = 127,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の結晶が得られた。なお、この値は従来法によるGa-As-HCl-H<sub>2</sub>系により現在までに報告されている最高値を凌ぐ値である。

第4章では第2の単一法であるGa-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系について述べている。まず、第2および第3の2つの新しい反応方式による単一法が可能なることを見いだしたGaAsクラストの形成過程の観察結果を示した。観察は電気天秤および通常の原料ポートを使用するものの2つの方法で行っ

た。これらの結果から、次のような知見を得た。1) GaAs 形成直後の原料輸送速度の山型ピークの現われる原因は D.W. Shaw により説明されているクラスト形成に伴う結晶化熱に基づくものでなく、反応系が Ga から GaAs に変化すること、As の原料 Ga への溶け込みが一時的に起こらなくなることに基づいている。2) GaAs クラストの状態は反応温度、流量、AsCl<sub>3</sub> MF および温度勾配などにより微妙に変化し、常に動的で再現性に乏しい。従って、GaAs クラストを原料に用いる成長においては、GaAs クラストの状態をよく観察しながら進める必要がある。

3) 800℃以下の温度で原料 Ga の As による飽和中に GaAs の析出が起こる。この現象を利用した第 2 の単一法が可能である。4) 700℃以下の温度では原料 Ga がクラストにより完全に覆われた後に、GaAs-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 系による第 3 の単一法が可能である。

次に、第 2 の単一法の反応機構を考察し、この系における成長は 800℃以下の温度で原料 Ga 上を素通りした As と原料部で生成した GaCl との反応に基づいていることを明らかにした。この系でのエピタキシャル成長を調べ、従来法と同程度の成長速度で鏡面状結晶が得られることを示した。続いて、この系での高純度結晶の成長を検討し、反応温度 720℃、AsCl<sub>3</sub>MF 1.0×10<sup>-3</sup> の条件で  $n_{77K} = 2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{77K} = 173,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高純度結晶の成長に成功した。これは同程度の MF で従来法により得られる値より約 3 桁低いキャリア濃度である。また、この系で高純度結晶の成長が可能なことから、クラストによる純化作用は重要でないことを示した。

第 5 章は第 3 の単一法である GaAs-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 系について述べている。この系での反応機構を解析し、GaAs の析出は未還元 AsCl<sub>3</sub> と原料 GaAs との直接反応に基づくことを明らかにした。次に、エピタキシャル成長を調べ、次のような知見を得た。1) この単一法によれば、通常用いられる成長温度に比べ約 200℃低い 540℃という低温でもエピタキシャル成長が可能である。2) この系の成長は基板結晶のみに選択的に起こり、基板位置に依らず広い範囲に渡って均一な成長が得られる。

続いて、この系による高純度結晶の成長を追求し、電気物性は AsCl<sub>3</sub> MF に依存せず、低い MF の条件で再現性よく高純度 GaAs の成長が可能であるという結論を得た。また、従来法では高純度結晶の成長が困難な (311) B 面においても (100) 面に劣らない高純度結晶の成長に成功した。

第 6 章では第 4 の単一法である GaAs-AsCl<sub>3</sub>-He-H<sub>2</sub> 系について述べている。まず、不活性ガス-水素混合ガス系の熱力学的考察を行い、混合系での成長および気相エッチングに関する知見を与え、さらに、第 4 の単一法が熱力学的に可能なことを示した。続いて、成長パラメータと成長速度の関係を調べ、この系の成長が表面反応律速に支配されていることを示した。さらに、成長速度の基板位置依存性を調べ、広い範囲に渡り均一な成長が得られることを示した。この結果を踏まえて、大面積基板への成長を試みた。その結果、この方法によれば面積 4.5 cm<sup>2</sup> のウエハー内で、膜厚の均一性 ± 1.6% と高い均一成成長が可能であった。この系で従来法に見られない広い範囲に渡る均一な成長が得られる理由は第 1 に温度勾配がない単一温度域で成長が行われること、第 2 に成長が表面反応律速に支配され、基板結晶以外には殆ど GaAs の析出が起こらな

いこと、に基づくものと考察した。

次に、この系での高純度結晶の成長を検討し、低い  $AsCl_3$  MF の条件で再現性よく高純度 GaAs を得た。得られた最高物性値は、温度  $750^\circ C$ 、MF  $2.0 \times 10^{-3}$  の条件で、 $n_{77K} = 1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{77K} = 198,300 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。さらに、(311) B 面においても (100) 面に劣らない高純度結晶が得られ、しかも、(100) 面と同様、(311) B 面での電気物性に  $AsCl_3$  濃度依存性がないことを明らかにした。

第 7 章では、4 つの単一法で得られた電気物性をまとめ、従来法との比較検討を行っている。従来法の電気物性値はモル比効果としてよく知られているように、成長層の残留不純物濃度が送入する  $AsCl_3$  濃度に依存するため、高純度結晶の成長には高い  $AsCl_3$  濃度の成長条件を必要とする。これに対して、単一法ではいずれの系でも、

- 1) 得られる電気物性の値には  $AsCl_3$  濃度依存性がない。
- 2) 低い  $AsCl_3$  MF の範囲でも高純度 GaAs の成長が可能である。

という従来法とは著しく異なった特長を持つことを明らかにした。

次に、GaAs 成長層に対するシリコン汚染の熱力学的解析を行い、その計算結果と実験値との比較から、単一法による不純物レベルの減少は原料部温度を下げたことによるシリコン汚染の減少に基づくことを明らかにした。

第 8 章は以上の結果の総括である。以上の本研究では、単一均熱ゾーンを用いる新しいハロゲン系気相法を提案し、この方法の幾多の基礎的知見を明らかにした。さらに、この方法が従来のハロゲン系気相法の問題点を克服し、気相成長法の目ざす理想に近づいた成長法であることを示した。

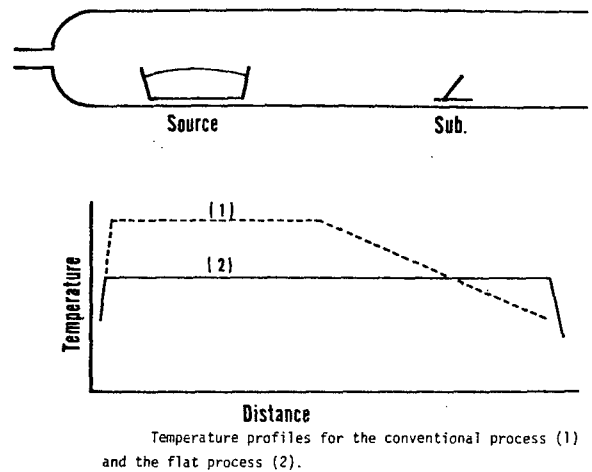


図 1 従来法と単一温度域法の温度分布

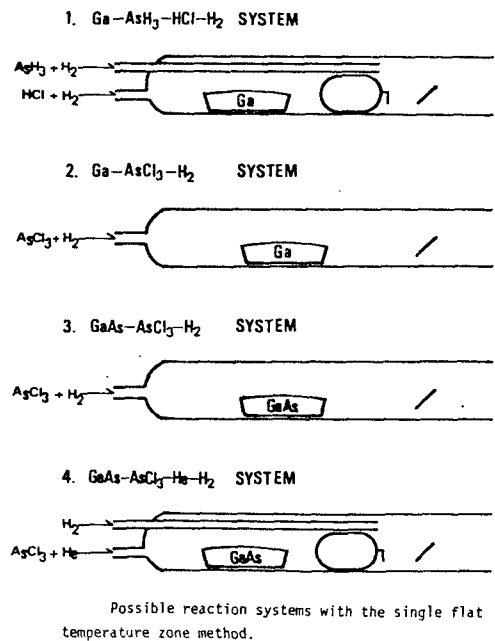


図 2 4 つの単一温度域法

## 審査結果の要旨

砒化ガリウム (GaAs) は、最近急速に重要視されてきた電子材料であるが、その品質は未だ充分でなくその研究開発が要望されている。特に素材結晶としては高純度・高品質・高均一でなければならない。しかるに、現在、気相成長法では、炉に不均一な温度分布或は均一な温度勾配を作ることによって結晶を育成しており、均一性や再現性を低下させている。

本論文は、電気炉内に均一な温度分布を作ったままで結晶を成長させる方法に注目してハロゲン法について研究開発を行った成果をまとめたもので、8章よりなる。

第1章は序論であって、III-V族間化合物の結晶成長の現状と、色々な方法の利害得失についてのべたものである。第2章より本論に入り、先ず、単一温度域法の原理とその具体的方法と考えられる四方法を示している。原理的には密度により反応が逆転する現象を使って析出させる方法と、均一温度で準備された成分気体をそのままの温度で合流させ反応析出させる方法である。

第3章では先ずGa-As-HCl-H<sub>2</sub>系についてのべ、熱力学的な考察により、Gaと平衡した気相中にはGaAsと平衡した気相中よりも多くのGaが含まれることによってGaAsが析出することを示し、AsCl<sub>3</sub>モル分率の低い範囲でもよい品位の結晶を得た。これは実用上重要な結論であり、電気的にも残留不純物密度が $7 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 、77°Kにおける移動度が $1.27 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という測定結果を得ている。

第4章ではGa-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系による研究結果についてのべている。先ず、ソースGaの減少量が反応初期に急速に変化する現象はGaAsの結晶化に基づく熱のためではなく、表面にGaAsが発生し、また全面を蔽ってからの現象であることを明らかにして、反応系のGaからGaAsへの変化とAsのGaへのとけ込みの変化のためとしている。これらは新しい現象の発見である。また、この結果に基づいてGaAs-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系が可能なことを見出して研究し、前章より若干良好な結晶を得ている。第5章は、GaAs-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の機構についてのべたものであり、第6章では、GaAs-AsCl<sub>3</sub>-He-H<sub>2</sub>系の機構について考察し、表面反応律速であると結論して大きな基板上に成長させることに成功している。

第7章は、以上の結果に基づいて従来法と比較検討し均一性が高くAsCl<sub>3</sub>を余り使わずに良質な結晶が得られることを示している。第8章は結論である。

以上要するに、本論文は従来のハロゲン化物を用いたGaAsの結晶成長系の改良を行って単一温度帯法を考案して高品位の結晶を得ると共にその機構を解明して、工学上重要な知見を加え、半導体工学に資するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。