



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高抵抗率半導体結晶の成長条件について
Author(s)	小島, 清明; Kojima, Kiyooki; 長谷川, 英機 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 100, 63-72
Issue Date	1980-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41637">https://hdl.handle.net/2115/41637</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	100_63-72.pdf



## 高抵抗率半導体結晶の成長条件について

小島 清明\* 長谷川英機\*  
(昭和55年6月30日受理)

### Growth Conditions of High-Resistivity Semiconductor Crystals

Kiyoaki KOJIMA and Hideki HASEGAWA  
(Received June 30, 1980)

#### Abstract

The doping conditions to grow high-resistivity semiconductor bulks and epitaxial materials by the deep-level compensation mechanism, were investigated both theoretically and experimentally. The carrier concentrations in semiconductor materials doped with deep-level impurities are numerically solved under various doping conditions, using a three-level model involving a shallow donor level, a shallow acceptor level, and a deep impurity level.

Presence of five different regions are pointed out, and approximate expressions for carrier concentrations are derived. Then, the model is extended to a four level case, including both deep acceptor level and deep donor level.

The presence of seven regions are shown. It is pointed out that the usual procedure of determining the energy position of deep level from the temperature dependence of resistivity or Hall coefficient, involves a rather serious difficulty.

Doping experiments are done in the liquid-phase-epitaxial growth of GaAs using iron and chromium as the dopants. High-resistivities are obtained in either doping. The behavior of the Fe-doped layer can be well characterized by the present threelevel model. On the other hand, the Cr-doped layer behaves in a complicated way, and auto-doping of deep donor is suggested on the basis of the four-level model.

#### 1. 緒 言

III-V 族半導体材料である GaAs や InP は Si に比してエネルギーギャップが広く, Cr, O, Fe などの不純物をドーブすることにより, 室温で抵抗率が  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  程度のいわゆる半絶縁性 (semi-insulating) の半導体基板が得られるという Si にはない特長をそなえている。最近, GaAs ショットキーゲート電界効果トランジスタ (FET) が Si では達成できない超高速ないし, 超高周波デバイスとしての地位を確立し, これを用いたデジタル回路およびアナログ回路のモノリシック集積化が注目されている。また, 将来的には, 電界効果トランジスタと光デバイスを組合わせた回路の集積化にも, 興味深い技術的課題となるものと期待される。こうした集積回路において, 半絶縁性基板の果す役割は極めて大きい。半絶縁性基板は, デバイスの分離, 寄生容量の低減に非常に有効である。ことに, 半絶縁性基板に直接イオン打込みを行ないデバイスを形

\* 電気工学科 電気物性工学講座

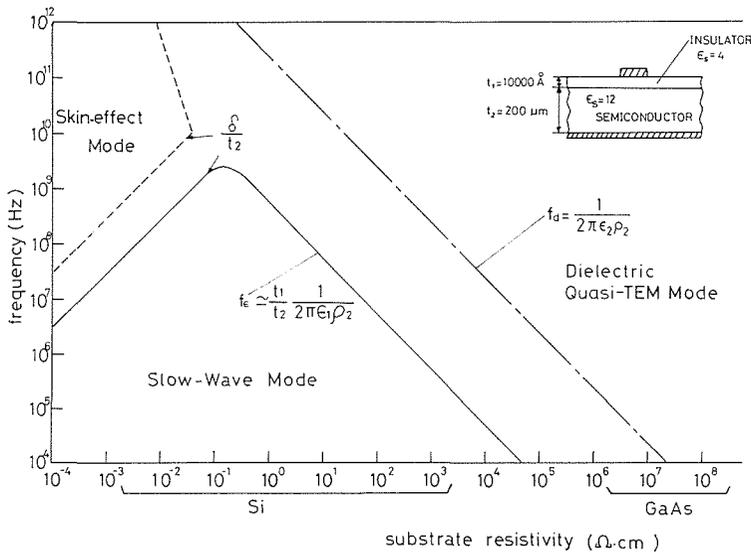


図1 基板の抵抗率とストリップラインの伝搬モードとの関係

成し集積化するアプローチは、LSI、VLSI レベルの集積度を達成する有力な手段である。また、配線設計の立場からいっても半絶縁性基板のはたす役割は大きい。図1に、Hasegawa ら<sup>1)</sup>の TEM モード解析の手法を用いて、Si-SiO<sub>2</sub> 系にはったマイクロストリップ線路と、GaAs-Insulator 系にはったマイクロストリップ線路の伝搬モードを比較した例を示す。抵抗率が低いので、Si 基板では遅波モードの伝搬やモード遷移に伴う大きな周波数分散が生じる。このため、伝搬遅延や、立上り時間の劣下が生じ、ナノ秒、ピコ秒領域の超高速パルス信号の伝送は不可能となる。一方、図からわかる様に、半絶縁性 GaAs では擬 TEM モードが伝搬し、このような問題は生じない。

以上は、バルク基板結晶に関して述べたものであるが、より低温でエピタキシャル法により抵抗率の高い半導体層を作製することも応用上重要である。バルク半絶縁性基板は、一般に多くのトラップを含むため、GaAs 電界効果トランジスタやガン効果論理デバイスにおいては、デバイスの活性層との界面で不安定現象をひき起こすことが知られ、これを防止するためよりトラップ密度の低い高抵抗バッファ層を挿入することが行なわれている。また、将来的には、このようなエピタキシャル高抵抗層は、イオン打込用の層や光デバイスと電界効果トランジスタとの集積化の際の素子分離層やデバイスの表面不活性化層として用いられる可能性が大きい。

高抵抗率半導体結晶は、このようにきわめて広い応用をもつものであるが、それを作製する方法は現状では半経験的であり、その成長の条件や高抵抗率が得られる機構、成長結晶の電気的ふるまいなどが、学問的によく理解されているとはいえない。本論文は、高抵抗層を成長するために必要とされる深い不純物のドーピング条件を3準位モデル、4準位モデルにもとづき数値計算により求め、抵抗率の値、その温度依存性を調べると共に、その結果を液相エピタキシャル法で成長した Fe ドープ GaAs や Cr ドープ GaAs で得られた実験結果と比較検討したものである。GaAs で高抵抗が得られる機構が深い不純物による補償効果であることを示したのは Blanc ら<sup>2)</sup>であるが、本論文はこのモデルを拡張し、実際の成長条件との対応を明確にしようとするものである。最近、Zucca<sup>3)</sup>は、Cr ドープバルク GaAs のふるまいを理解するために同様なモデルを用いた解析を行なっているが、高抵抗層を得るためのドーピング条件を明らかにしたもので

はない。

## 2. 解析の基本式

一般に、禁制帯中に複数個のアクセプタ準位、ドナ準位を有する半導体結晶について考えると、キャリア密度は次の (1), (2) 式を連立させて解くことにより求まる。

$$n + \sum_i \frac{N_{Ai}}{1 + p \sum_r \left( \frac{g_{Ai}^r}{p_i^r} \right)} = p + \sum_i \frac{N_{Di}}{1 + n \sum_r \left( \frac{g_{Di}^r}{n_i^r} \right)} \quad (1)$$

$$p \cdot n = n_i^3 \quad (2)$$

ただし、ここで、ドナ、アクセプタはすべて1価でかつ、互いに独立であると仮定している。 $E_{Ai}^r$ ,  $E_{Di}^r$ ,  $g_{Ai}^r$ ,  $g_{Di}^r$  は、それぞれ、 $i$  番目のアクセプタないしドナの  $r$  番目の励起準位 ( $r=0$  は基底準位) のエネルギーおよび縮重因子である。 $n_i$  は真性キャリア密度である。また、 $N_C$ ,  $N_V$  を、それぞれ伝導帯および価電子帯の実効状態密度とすると、 $n_i^r$ ,  $p_i^r$  は次式で定義される量である。

$$n_i^r = N_C \exp[-(E_C - E_{Di}^r)/kT] \quad (4a)$$

$$p_i^r = N_V \exp[-(E_{Ai}^r - E_V)/kT] \quad (4b)$$

すなわち、 $n_i^r$ ,  $p_i^r$  はそれぞれフェルミ準位が  $E_{Di}^r$  または  $E_{Ai}^r$  にきたときの電子密度ないし正孔密度である。

$n$ ,  $p$  が求められると、 $\mu_n$ ,  $\mu_p$  をそれぞれ電子および正孔の移動度として抵抗率  $\rho$  は次式で計算される。

$$\rho = (q\mu_n n + q\mu_p p)^{-1} \quad (5)$$

## 3. 3準位モデルによるキャリア密度の計算

浅いアクセプタ、浅いドナ、そして1種類の深い不純物のみが存在する3準位モデルについて考える。今、浅いアクセプタ、浅いドナのイオン化エネルギーは無視できるものとし、その密度を  $N_A$ ,  $N_D$  とする。また、深い不純物は、便宜上、1価の深いアクセプタであるとし、その基底準位  $E_{AA}$  と励起準位は  $kT$  に比して十分はなれているため、励起準位の効果は無視できると仮定する。すると、 $N_{AA}$  を深いアクセプタ密度として前述の式 (1) は次のように簡単化される。

$$n + N_A + \frac{N_{AA}}{1 + p \frac{g_A}{p_i}} = p + N_D \quad (6)$$

図2および図3に、式 (2), (6) を数値計算し、多数キャリア密度を求めた結果の例を示す。共に半導体として GaAs を考え、図2では Fe ドープ図3では Cr ドープを想定している。図2に見られるように、5つの領域が存在し、式 (2), (6) よりキャリア密度は各領域について次のように近似できることがわかる。

$$\text{領域 ①} \quad p \simeq N_A - N_D \quad (7a)$$

$$\text{領域 ②} \quad p \simeq \sqrt{\frac{1}{g_A} N_{AA} N_V} \exp[-(E_{AA} - E_V)/2kT] \quad (7b)$$

$$\text{領域 ③} \quad p \simeq \frac{N_{AA} N_V}{g_A (N_D - N_A)} \exp[-(E_{AA} - E_V)/kT] \quad (7c)$$

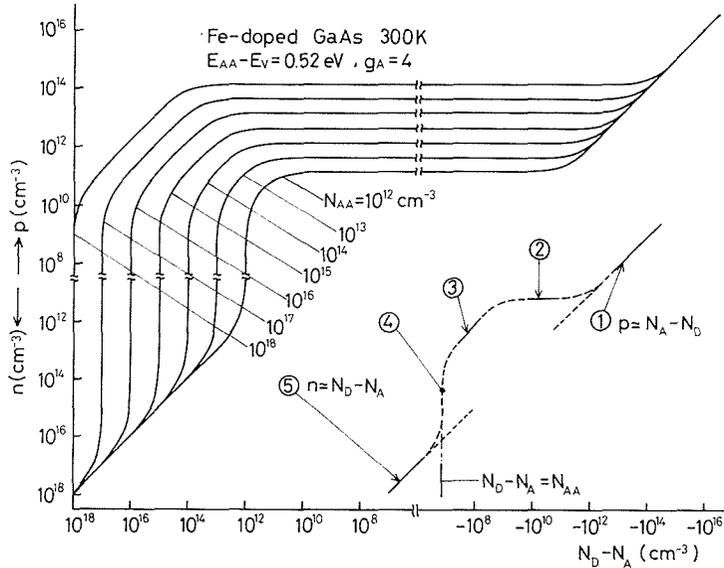


図2 Fe ドープ GaAs のキャリア密度の数値計算結果

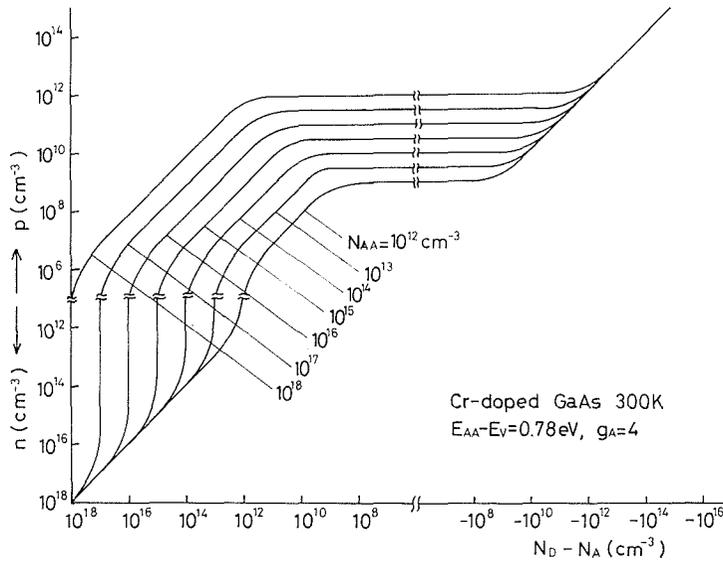


図3 Cr ドープ GaAs のキャリア密度の数値計算結果

$$\text{領域 ④} \quad n \simeq \sqrt{\frac{1}{g_A} N_{AA} N_C} \exp \left[ -\frac{(E_C - E_{AA})}{2kT} \right] \quad (7d)$$

$$\text{領域 ⑤} \quad n \simeq N_D - N_A \quad (7e)$$

領域 ①～③では  $p$  形伝導，領域 ④～⑤では  $n$  形伝導を示す。これらのうち，領域 ②では浅い不純物密度が小さく，深いアクセタのイオン化により正孔密度がきまっており，また領域 ③は浅いドナが深いアクセタにより補償されている領域である。再現性よく安定に高抵抗率を実現するためには，この領域 ③に入るようにドーピングを行う必要がある。このためのドーピング条件は，ほぼ次式で与えられる。

$$N_{AA} > N_D - N_A > \sqrt{\frac{N_{AA} N_V}{g_A}} \exp \left[ -\frac{E_{AA} - E_V}{2kT} \right] \quad (8)$$

式 (7) より領域 ③ では、正孔密度  $p$  と  $T^{-3/2}$  の積の活性化エネルギーは近似的に深いアクセプタ自身のイオン化エネルギーに等しいことがわかる。また深いアクセプタ密度 ( $N_{AA}$ ) が大きいほど領域 ③ の幅は広がる。図 3 によると Cr ドープの場合には、Fe ドープの場合と異なり、領域 ③ と ④ の間に  $n$  形の高抵抗領域が存在する。この領域の電子密度の近似式は次式のようになる。

$$n \simeq \frac{N_D - N_A}{N_{AA} - (N_D - N_A)} \frac{N_G}{g_A} \exp[-(E_C - E_{AA})/kT] \quad (9)$$

図 2, 図 3 より、一例として、GaAs の正孔移動度  $\mu_p$ , 電子移動度  $\mu_n$  を、 $\mu_p = 500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ,  $\mu_n = 5000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  とし、エピタキシャル成長層を想定し、 $N_{AA} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_D - N_A = 10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  のドープ条件を考えると、Fe の場合、 $\rho(300 \text{ K}) = 5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ , Cr の場合  $\rho(300 \text{ K}) = 1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  が期待できることになる。

#### 4. 4 準位モデルによるキャリア密度の計算

浅いアクセプタ, 浅いドナ, 深いアクセプタ, 深いドナが存在する 4 準位モデルについて考える。3 準位の場合と同様に、浅いアクセプタと浅いドナのイオン化エネルギーは零とし、深いアクセプタおよび深いドナは一価であると仮定すると、式 (1) は次のようになる。

$$n + N_A + \frac{N_{AA}}{1 + p \frac{g_A}{p_i}} = p + N_D + \frac{N_{DD}}{1 + n \frac{g_D}{n_i}} \quad (10)$$

式 (10), (2) を数値的に解き、キャリア密度を求めた例を図 4, 図 5 に示す。ここでは、深いドナ, 深いアクセプタが共存する効果を調べるため、伝導帯, 価電子帯が対称なパラメータをもつ仮想的な半導体について計算を行なっている。当然のことながら、深いアクセプタ, 深いドナの共存により、 $N_D - N_A$  の正負いずれの範囲でも高抵抗が得られる可能性がでてくる。図 4 に模式的に示したように、大まかに ①~⑤, ③', ④' の 7 つの領域が存在し、各番号は図 2 の番号に対応することは明らかである。各領域に対する近似式は前と同様に導出できるが、ドープの条件に

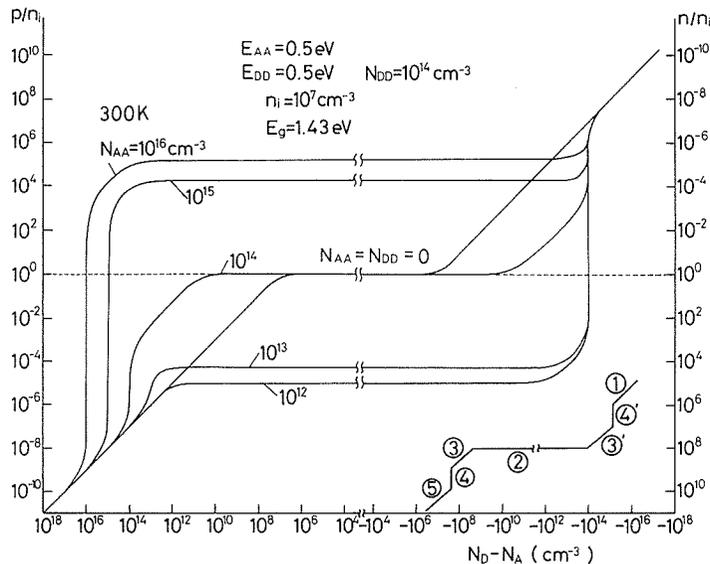


図 4 4 準位モデルによるキャリア密度の数値計算結果 ( $E_{AA} = E_{DD}$  の場合)

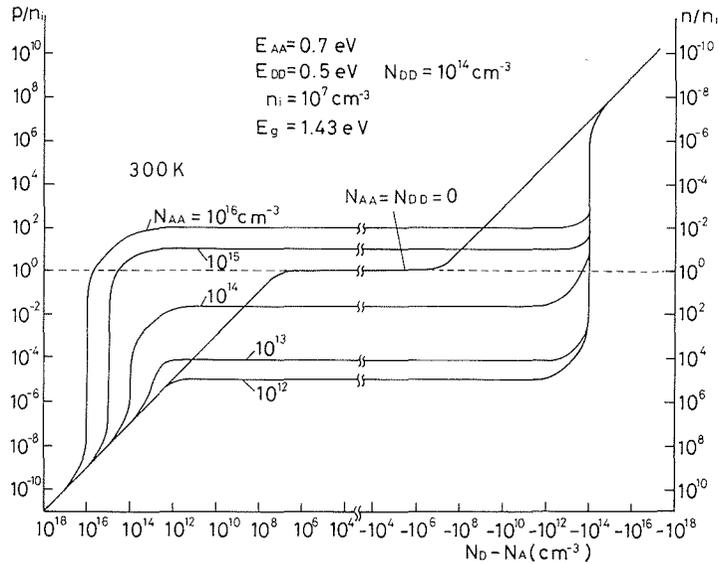


図5 4準位モデルによるキャリア密度の数値計算結果 ( $E_{AA} \neq E_{DD}$  の場合)

よってかわり、複雑となる。例えば、領域③のもつ活性化エネルギーは、条件によっては、 $(E_C - E_{AA})$ 、 $(E_{AA} - E_V)$ 、 $(E_C - E_{DD})$ 、 $(E_{DD} - E_V)$  のいずれにもなり得ることが判明する。すなわち、領域③が  $n > n_i^2 \cdot g_A / p_i$  をみたす  $n$  形なら、

$$n \simeq \frac{N_{DD} N_C}{g_D (N_{AA} + N_A - N_D)} \cdot \exp [-(E_C - E_{DD}) / kT] \quad (11)$$

$n > n_i^2 \cdot g_D / n_i$  をみたす  $p$  形なら

$$p \simeq \frac{N_{AA} N_V}{g_A (N_D + N_{DD} - N_A)} \cdot \exp [-(E_{AA} - E_V) / kT] \quad (12)$$

その中間では  $n_i / g_D$ 、 $p_i / g_A$  の大小関係により、活性化エネルギーは  $(E_{DD} - E_V)$ 、 $(E_C - E_{AA})$  のいずれかの値をとる。したがって、抵抗率やホール係数の温度依存性から深い不純物準位のエネルギー位置を推定する場合には、注意が必要であることが明らかである。

## 5. LPE 法による GaAs 高抵抗層作製実験と検討

以上の数値計算結果の妥当性を検討するために、液相エピタキシャル法 (LPE 法) により、GaAs 高抵抗層を作製する実験を行なった。ドーブする不純物としては、Fe および Cr をとり上げた。

### 5.1 試料作成法

LPE 成長にはスライディングボート法を用いた。ボート材料は高純度カーボンである。成長はパラジウム純化装置で純化した高純度水素気流 (1 l/min.) 中で行なった。炉としては温度分布が一樣で、かつ、温度制御が容易な金蒸着炉 (ゴールドファーネス) を用いた。炉の温度には PID 温度制御を行なった。

成長基板は、Cr-0 ドープ半絶縁性 GaAs 基板 (抵抗率  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以上)、 $n^+$  基板 (Si ドープ、電子密度  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )、および  $p^+$  基板 (Zn ドープ、正孔密度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) を用い、すべて (100) 面上で成長を行なった。

Ga 融液は 7 ナインのものを用い、また Ga 中に溶解させるソース結晶としては、ノンドープ

$n$  形多結晶 GaAs (電子密度  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) を用いた。添加不純物の Fe は 99.998% の線状のもの、Cr は 5 ナインの塊状のものを用い、酸化を防ぐため真空中に保管した。また、成長前に Fe、Cr には特に処理をしなかった。

次に成長手順であるが、まず成長に先立ち、ソース結晶と添加不純物を含む Ga 融液の水素中熱処理を行なう。この熱処理は  $900^\circ\text{C}$  で 0~30 時間の範囲で行なった。次に、基板をボートに装着し、 $800^\circ\text{C}$  に 4 時間保持した後、成長を開始した。成長時の温度低下率  $\alpha$  は、 $\alpha=0.5 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ . であった。

## 5.2 Fe ドープ GaAs LPE 層

Fe ドープ層は、Ga 融液に 4 時間以上の水素中熱処理を加えることにより、再現性よく  $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗率を示した。この値は前に述べた数値計算結果によく対応している。

図 6 は Fe ドープ高抵抗層のオーム伝導領域の抵抗率を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。図の傾きから求められる活性化エネルギーは  $0.43 \sim 0.47 \text{ eV}$  の範囲の値をとった。図に見られるように、同じ成長条件では Fe のドープ量が少ない程、室温での抵抗率が高くなる傾向が見られたが、これは前述の三準位モデルによる数値計算結果を参照すると、残留ドナ密度が同じとした場合深いアクセタ密度が大きいほど、正孔密度が大きくなるから、移動度がほぼ一定であるとすれば、理論的にいっても Fe のドープ量が多いほど、抵抗率は低くなることになり、実験結果と一致する。

図 7 は、Van der Pauw 法により、Fe ドープ高抵抗層の抵抗率、正孔密度、移動度を分離して測定し、これらの温度依存性を示したものである。測定温度範囲では、不純物散乱の影響により、移動度は一定値をとっている。同様な結果が、Cr ドープバルク GaAs でも報告されている<sup>9)</sup>。3 準位モデルによるキャリア密度の計算結果で領域 ③ にあれば、 $p \cdot T^{-3/2}$  の活性化エネルギーは、深いアクセタ準位の位置 ( $E_{AA} - E_V$ ) を与えるはずである。図 7 の破線は  $p \cdot T^{-3/2}$  をプロットしたもので、これから求まる活性化エネルギーは、 $0.42 \text{ eV}$  となった。他の試料についての同様の測定ではこの活性化エネルギーは  $0.40 \sim 0.43 \text{ eV}$  の範囲で変化し、抵抗率が高い程、活性化エネルギーが大きくなることがわかった。この値は図 2 で仮定した Lang らによる値  $E_{AA} - E_V = 0.52 \text{ eV}$ <sup>5)</sup> よりかなり小さい。そこで、Fe ドープ低抵抗層について、光容量法および

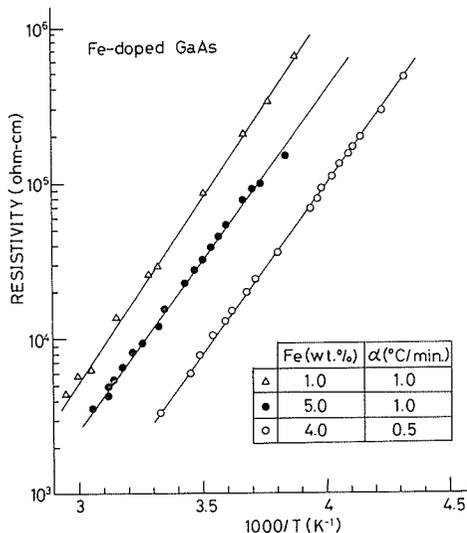


図 6 Fe ドープ LPE 層の抵抗率の温度依存性

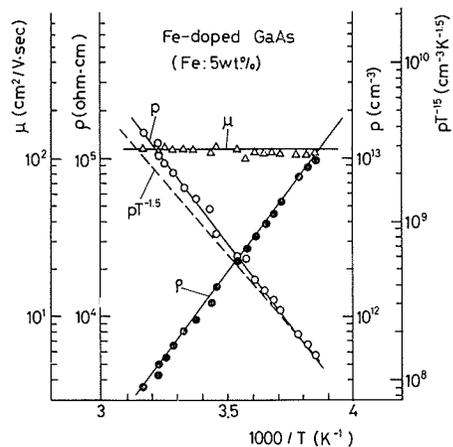


図 7 Fe ドープ層の正孔密度、抵抗率、移動度の温度依存性

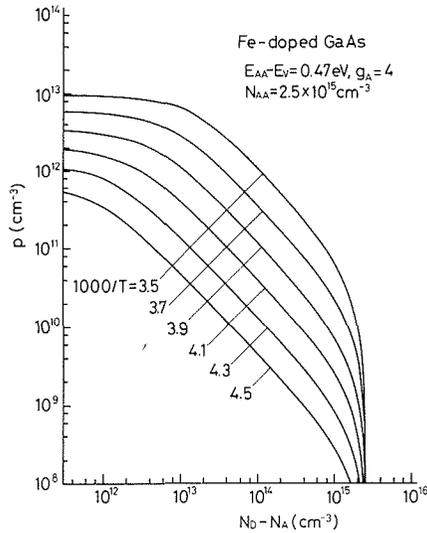


図8 Fe ドープ層の正孔密度の数値計算結果

DLTS 法により Fe の形成する正孔トラップを検出したところ、Fe が価電子帯上端上 0.47 eV にアクセプタ準位を形成することが明らかとなった。

次に、この  $E_{AA} - E_V = 0.47$  eV を用いた、3 準位モデルによる正孔密度の温度依存性をより詳細に数値計算した。その結果を図8に示す。この結果より、 $p \cdot T^{-3/2}$  の活性化エネルギーを求めると、 $N_D - N_A = 10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で変えると、0.39~0.44 eV となり、実測された、 $p \cdot T^{-3/2}$  の活性化エネルギーの変化範囲 0.40~0.43 eV ときわめて近い値が得られた。このように3準位モデルの計算の領域③が狭い場合には、式(7c)の近似度が悪くなり、キャリア密度測定から求まる  $p \cdot T^{-3/2}$  の活性化エネルギーは  $(E_{AA} - E_V)$  より若干低い値をとることがわかる。結論として Fe ドープ GaAs LPE 層のふるまいは、3 準位モデルで非常によく説明できることが判明した。

### 5.3 Cr ドープ GaAs LPE 層

Cr ドープの場合は、高抵抗層を得るのが困難で、Fe ドープと同じ成長条件下では、すべて  $n$  形低抵抗層となった。そこで、900°C 水素中熱処理時間を30時間とし、かつ、成長中に As 分圧をかけて成長したところ  $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  の  $n$  形高抵抗層が得られたが、再現性は依然として悪く、同じ条件下でも  $n$  形低抵抗層となったものもある。

図9に Cr ドープ層の抵抗率の温度依存性の測定結果を Otsubo ら<sup>6)</sup>、Houng ら<sup>7)</sup>の結果とともに示した。Fe ドープ層の場合とくらべ、抵抗率の温度に対するふるまいは非常に複雑であり、活性化エネルギーが試料により非常に異なる値をとると共に、同一試料でも、折れまがりを生じ、温度範囲で異なった活性化エネルギーを示すものもある。このような複雑なふるまいは、3 準位モデルでは説明困難である。というのは、試料が  $p$  形とならず  $n$  形となることは、式(9)で説明できるように、その場合の活性化エネルギーはほぼ  $(E_C - E_{AA})$  の一定値をとるべきであるからである。

このように、Cr による単一の深いアクセプタ準位を仮定したのでは実験結果が説明できないので一つの可能性として、これと共に深いドナも存在するとした4準位モデルの検討を行なった。その一例を図10に示す。深いドナに対しては  $E_C - E_{DD} = 0.75$  eV を用いたが、これはバルク中の酸素の準位である<sup>5)</sup>。図10から判るように、深いドナがかなりの量深いアクセプタと共存

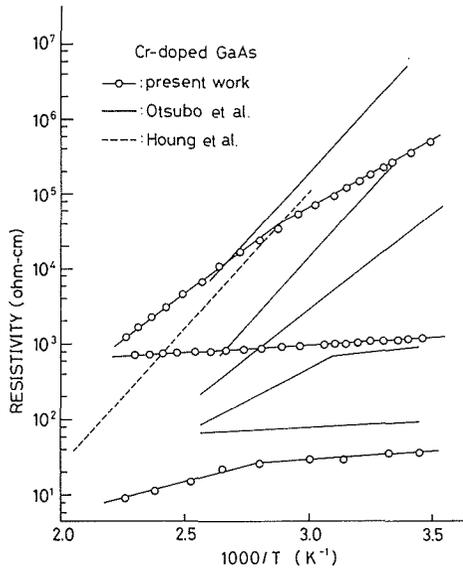


図9 Cr ドープ LPE 層の抵抗率の温度依存性

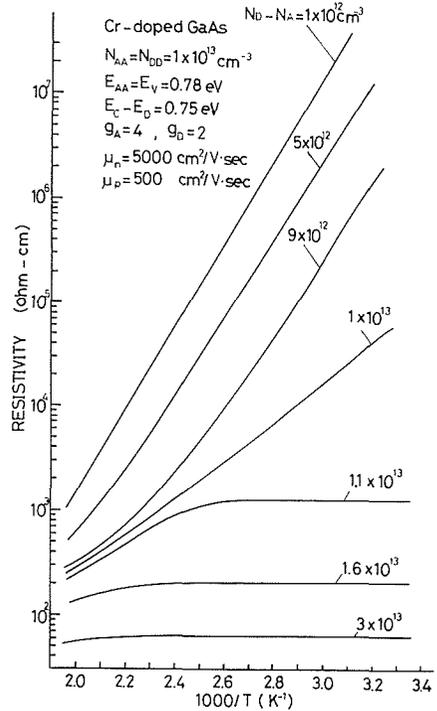


図10 4準位モデルによる抵抗率の数値計算例

していると仮定すれば、実験結果をかなり良く説明できる。しかし、LPE 層中では酸素は浅いドナとして働く<sup>8)</sup>ことが報告されており、上で仮定したドナが実在するのか、そしてそれが何に起因するかについては将来の詳細な検討が必要であることはいうまでもない。

## 6. 結 論

不純物ドーピングにより、高抵抗率をもつ半導体結晶を作製するための条件を明らかにするため、3準位モデル、4準位モデルにもとづく数値計算を行なった。ドーピング条件により、活性化エネルギーの異なる種々の領域があらわれることを示し、各領域に対するキャリア密度の近似的表現式を与えた。通常よく行なわれる抵抗率ないしキャリア密度の温度依存性から深い不純物のつくるエネルギー準位の位置を推定するやり方には色々問題があることが明らかとなった。

LPE 法により、GaAs 高抵抗層を作製する実験を Fe ドープおよび Cr ドープの場合について行なった。この結果、Fe ドープの場合、3準位モデルによって非常に良く実験結果が説明されること、一方、Cr ドープの場合には、故意にドーピングしないにもかかわらず、深いドナも深いアクセプタと共にドーピングされているとする4準位モデルでないことと実験結果が説明できないことが判明した。

## 参 考 文 献

- 1) Hasegawa, H.; Furukawa, M. and Yanai, H.; IEEE, Trans., MTT-19 (1971), p. 869-881.
- 2) Blanc, J.; and Weisberg, L. R.; Nature, 192 (1961), p. 155-156.
- 3) Zucca, R.; J. Appl. Phys., 48 (1977), p. 1987-1994.
- 4) Look, D. C.; J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975), p. 1311-1315.

- 5) Lang, D. V. and Logan, R. A.; J. Electrochem. Mat., 4 (1975), p. 1053-1066.
- 6) Otsubo, M. and Miki, H.; J. Electrochem. Soc., 124 (1977), p. 441-447.
- 7) Houg, Y. M. and Pearson, G. L.; J. Electrochem. Soc., 125 (1978), p. 2058-2061.
- 8) Otsubo, M., Segawa, K. and Miki, H.; Jap. J. Appl. Phys., 12 (1973), p. 797-803.