



HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|------------------|---|
| Title | 有機金属気相成長法によるGaAsのエピタキシャル成長 |
| Author(s) | 池田, 英治; Ikeda, Eiji; 赤津, 祐史 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 114, 25-32 |
| Issue Date | 1983-05-31 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41794 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 114_25-32.pdf |



有機金属気相成長法による GaAs のエピタキシャル成長

池田 英治 赤津 祐史
大野 英男 長谷川 英機
(昭和57年12月27日受理)

Epitaxial Growth of GaAs by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Eiji IKEDA, Yuhji AKATSU
Hideo OHNO, Hideki HASEGAWA
(Received December 27, 1982)

Abstract

Epitaxial growth of GaAs by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) was performed in an attempt to realize high quality epitaxial layers for high speed devices as well as for optical devices. Trimethylgallium (TMG) and arsine were used for the starting material. Growth was carried out in a quartz tube onto GaAs substrates placed on a graphite susceptor heated by rf-induction. The growth parameter dependence of the purity of the layers, growth rate, and surface morphology was studied. The highest mobility so far obtained is $34,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ for $n=2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at 77K.

1. 結 言

GaAs に代表される III-V 族化合物半導体は、超高速あるいは超高周波デバイス、レーザー・光検出器等のオプトエレクトロニクスデバイス用材料として注目を集め、さかんに研究が行われている。

これらのデバイスの作製には、液相エピタキシャル (LPE) 法、ハロゲン輸送 (CVD) 法、分子線エピタキシャル (MBE) 法などのエピタキシャル成長法が用いられているが、最近、III 族元素のアルキル化物と V 族元素の水素化物の熱分解反応を利用した有機金属気相成長法 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) が注目を浴びている。

MOCVD 法は、1968 年に開発されたエピタキシー技術で¹⁾ 次のような特徴を持っている。

(1) 成長膜厚、キャリア密度、混晶組成の制御性・再現性が優れている。

結晶の各成分元素およびドーパントをすべて気体状態で成長炉に導入でき、成長層の特性をバルブの切り換え・ガスの流量調節によって制御できる。

(2) 混晶組成分布や不純物濃度分布を急峻にできる。

成長温度が他の成長法（LPE，ハロゲン輸送法）に比べて低く，反応炉内のガスの流速もハロゲン輸送法の10倍程度あるため，混晶組成や不純物濃度を变化させた場合に炉内ガスの置換が速やかに行われ，結晶中の原子の拡散も小さい。

(3) 成長速度が非常に広い範囲（数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ～数 $\text{\AA}/\text{sec}$ ）にわたって制御可能

(4) 装置が簡単

結晶成長の行われる基板領域のみを一定温度に制御すればよく，装置の構成を簡単ができ，大面積基板を用いたエピタキシャル成長が可能である。

(5) ハロゲン輸送法では困難であったAlを含む混晶の成長が可能。

このような特徴をもつMOCVD法を用いた各種デバイスの試作は近年になって盛んとなり，DH (Double Heterostructure) レーザ²⁾，太陽電池³⁾，FET⁴⁾などが報告されている。また，MBEに匹敵する膜厚制御性・界面の急峻性に注目し，QWH(Quantum-Well Heterostructure)レーザ⁵⁾，数10 \AA 周期のGaAs/AlAs超格子⁶⁾なども試作されている。

本報告は，MOCVD装置を作製し，それを用いてGaAsのエピタキシャル成長を行い，成長層の評価結果よりMOCVD法によるGaAsエピタキシャル層の成長速度，残留キャリア濃度，移動度，表面状態がどのような成長条件依存性を持っているかを明らかにしたものである。

2. 成長システム

本講座で設計・製作したMOCVD成長システムの概略図を図-1に示す。成長システムはGaAsおよびGaAlAsの成長を目的としたものであり，大別すると原料部・反応系・排気系から成る。

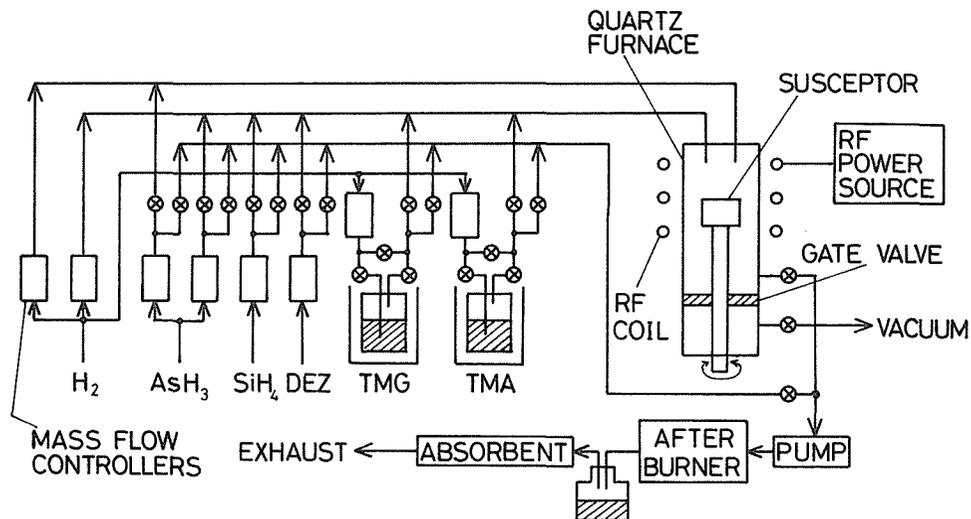


図-1 MOCVD 成長システム

2.1 出発原料

MOCVD法によるIII-V族化合物半導体の成長においては，一般にIII族元素のアルキル化物(有機金属)とV族元素の水素化物が出発原料として用いられる。現在，半導体成長用の高純度の材料として入手可能なものには次のようなものがある。

(i) III族 Ga(CH₃)₃ [Trimethylgallium: TMG]

- $\text{Ga} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [Triethylgallium : TEG]
 $\text{Al} (\text{CH}_3)_3$ [Trimethylaluminium : TMA]
 $\text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [Triethylaluminium : TEA]
- (ii) V 族 AsH_3 (アルシン)
- (iii) ドーパント
- n-type $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{SiH}_4$
 - p-type $\text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [Diethylzinc : DEZ]

III族元素の原料として用いられる有機金属は、いずれも常温で液体であり、水素をキャリアガスとしてバブル飽和することにより反応炉に導入される。III族元素の供給量のコントロールはキャリアガスの流量または有機金属の温度（有機金属の蒸気圧）を制御することにより行う。

GaAlAs 系の成長を考える場合、Ga の原料としては TMG、Al の原料として TMA を用いる組み合わせが一般的である。これは、まず TEA が他の有機金属に比べ蒸気圧が極端に低いため、原料を 80°C 程度に加熱する必要がある、その結果反応炉までの配管全体も同じ温度以上に保持しなければならないことから Al の原料としては TMA が有利であることによる。また、2 種類以上の有機金属を用いる場合、分解や反応の速度があまり異なると問題となり、実際 GaAlAs の成長において TEG と TMA を用いた場合にはあまり良い表面状態のものが得られないという報告もある⁷⁾。これらのことより、本研究においては III 族元素の原料としては解離エネルギーの同等な TMG と TMA を用いることにした。

一方、V 族元素の原料として用いられる AsH_3 は非常に毒性が強く、その取り扱いには注意を要するため、As の原料としては常温で液体である $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ のような有機金属を用いることも考えられる。しかし、現在の段階では純度的には水素化物を用いた方が有利であるため H_2 希釈の AsH_3 を用いた。

n 型ドーパントとしては、ドーピング効率、成長層のキャリア密度の制御性の良い SiH_4 を、p 型ドーパントとしては DEZ を用いた。DEZ は TMG、TMA と同じようにバブル飽和して用いると成長層の正孔密度が高くなり過ぎるため、 H_2 で希釈したボンベ入りのものを用いた。

2.2 原料部

原料部は結晶の各成分元素、ドーパントのボンベおよびガス制御部から成る。出発原料としては、TMG、TMA および AsH_3 (H_2 ベース 5%)、n 型ドーパントとして SiH_4 (H_2 ベース 220 ppm)、p 型ドーパントとして DEZ (H_2 ベース 100 ppm) を用いている。TMG、TMA は各々のボンベを電子恒温槽に入れて蒸気圧制御を行いながら、その中にキャリア H_2 ガスを導入してバブル飽和することにより反応炉に導入される。

各原料のラインは、反応炉に導入されるラインとこれをバイパスして排気系に通じるラインを設けている。これは多層成長やドーピングの切り換え時にガスの置換を素早く行い、急峻な界面を得るためである。使用するガスは ON/OFF の空気圧制御バルブで切り換えを行っており、流量調節はマスフローコントローラーで行っている。

2.3 反応系

反応管は縦型で内径が 50 mm ϕ 、長さが 300 mm の石英管で、上下にはフランジ固定用のつばが付いている。サセプタは高純度カーボン製で直径 26 mm ϕ 、高さ 30 mm の円柱型であり、基板が落ちないようにサセプタの上部には外周に沿って縁が付いている。

基板加熱はサセプタを 450 kHz の高周波誘導加熱することにより行い、基板温度はサセプタ中

央に埋め込んだ熱電対により測定した。また、反応炉内の圧力はコンパウンドゲージにより測定した。

原料ガスの反応炉への導入は、基板に均一に原料ガスを到達させるため、ガス導入管をU字形に曲げて原料ガスをいったん基板とは逆方向へ吹き出させ、反応炉内のガスの流れが均一になるようにした。また、基板の交換を行う際に成長系が空気にさらされぬようにするためにゲートバルブを設けた。これは、サセプタを下げた後ゲートバルブを閉じ、反応炉を上下に分離し、下部をロータリーポンプにより N_2 でバージした後に基板の交換を行うものである。

2.4 排気系

排気ガスは圧縮空気と混合して石英製バーナーで燃焼させ、その後固体吸着剤に導き、有毒ガスを完全に除いてから大気中に放出した。また、安全のため実験装置を各ブロックごとに局所排気し、 AsH_3 の許容濃度 0.05 ppm まで検出可能なアルシンデテクターで AsH_3 のリークおよび固体吸着剤の排気ガスの AsH_3 濃度をモニターしている。

3. MOCVD 法による GaAs の成長および成長結果

製作した成長システムは GaAs および GaAlAs の成長およびそれらの n 型、p 型ドーピングが可能であるが、今回は MOCVD 法の成長機構および成長システムの特性・性能を調べるためにノンドーブ GaAs を成長し、得られたエピタキシャル層について評価を行った。

3.1 成長方法

成長に用いた基板は、面方位 (100) の半絶縁性 GaAs 基板 (抵抗率 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) で、トリクレン、アセトン、メタノールの順に各々数分間超音波洗浄し、 $H_2SO_4 \cdot H_2O_2$ 系のエッチング液で化学エッチングした後、窒素気流中で乾燥し、ただちに反応炉にセットした。次に水素流量を設定し、ヒ素の離脱による基板の熱劣化を防ぐため基板加熱開始前に AsH_3 を流し始め、基板温度が成長温度に達し、安定した後 TMG を流し始める。この際、TMG ガスはあらかじめ排気系に通じるバイパスラインに流して濃度の安定化を行っておき、成長開始時にバイパスラインから反応炉に通じるラインに切り換えるようにする。一定時間成長した後、TMG ガスを排気系に直接通じるラインに切り換え、30 sec 程度そのままの状態を維持し、反応炉内から TMG ガスがなくなるのを待った後、高周波電源を切る。 AsH_3 は基板温度が 300°C 以下になった所で止める。

今回の実験で用いた主な成長パラメータを次に示す。

- 成長温度 $T_g = 610 \sim 780^\circ\text{C}$
- 反応管圧 $P_f = 100 \sim 760 \text{ mmHg}$
- 水素流量 1.5 ~ 3.0 SLM
- AsH_3 流量 75 ~ 300 SCCM
- TMG 流量 $1.5 \sim 50 \times 10^{-6} \text{ mole/min}$

3.2 成長結果

得られた成長層の成長膜厚は、へき開面をフェリシアン化カリウムのアルカリ溶液でステインエッチして求め、キャリア密度および移動度は Van der Pauw 法により測定した。

(1) 表面状態

図-2 に得られた成長層の表面写真を示す。(a) のようなほぼ鏡面に近い表面状態の成長層が再現性よく得られたが、時折 (b) のような荒れた表面状態のものが見られた。(b) のような表面状態のものは、成長速度が大きい ($> 0.5 \mu\text{m/min}$) ときによく見られた。

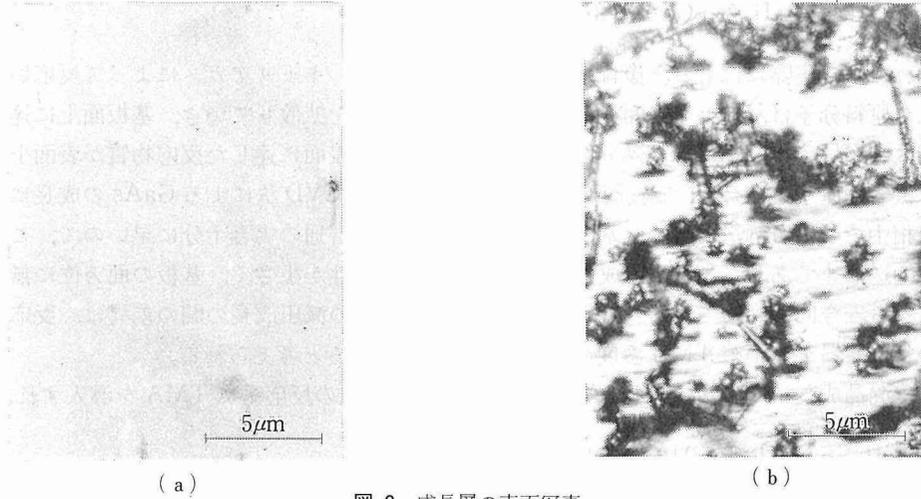


図-2 成長層の表面写真

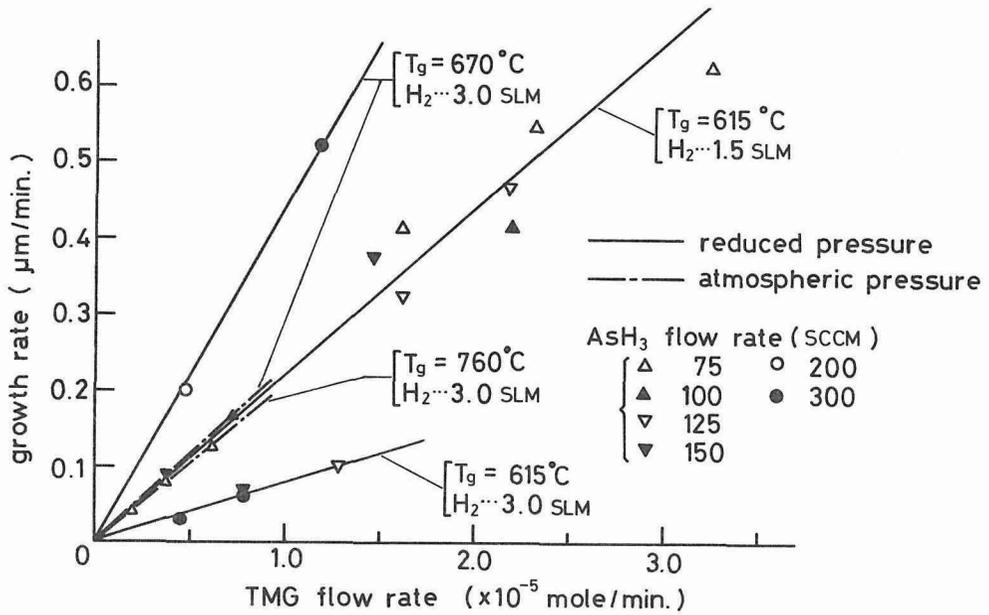
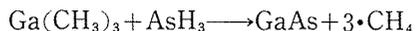


図-3 成長速度の TMG 供給量の依存性

(2) 成長速度の成長パラメータ依存性

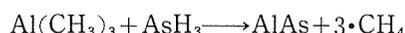
TMG の供給量を変えたときの成長速度の変化の様子を図-3 に示す。常圧、減圧成長のいずれにおいても、成長速度は TMG の供給量が増加すると共に直線的に大きくなり、AsH₃ の流量には依存していない。また $T_g = 670$ および 760°C における成長速度の TMG 供給量に対する依存性は、ほぼ同じである。これらのことは、成長速度が TMG の供給量によって律速されていることを示している。MOCVD 法における結晶成長の機構は、はっきりとは分っていないが大体次に述べるような過程で反応が起こっていると考えられ⁸⁾、今回得られた結果ともよく一致する。

つまり、TMG と AsH₃ による GaAs の成長は、単純には



と書かれるが、実際にはもっと複雑な反応が起こっている。キャリアガスによって反応炉に送り込まれた原料分子は、サセプタ面上に形成される境界層中を拡散していき、基板面上に達する。この間に TMG および AsH_3 の熱分解反応が進行し、基板表面に達した反応物質が表面上を拡散して基板表面原子と結合し、成長層が形成されていく。MOCVD 法による GaAs の成長においては、気相中での物質輸送に比べ、基板表面における反応が普通の場合十分に早いので、この過程は物質輸送律速であり、このため成長速度は成長温度依存性が小さく、基板の面方位に無関係に一定となる。今回の実験で見られた水素流量の違う 2 通りの減圧成長の間の差異は、反応炉内に導入された原料ガス中の TMG 濃度の違いによるものと考えられる。

また、混晶成長——例えば $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ——の場合、上記の反応系に TMA を導入すれば



の反応により形成される AlAs を含む $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層が得られる。この場合の混晶の組成 x は TMG と TMA の供給量の比によって定まり、成長膜厚は TMG と TMA の濃度と成長時間に比例しているため TMA に関する反応も物質輸送律速であると考えられる。GaAlAs の成長の詳細に関しては稿を改めて発表する。

(3) 結晶の純度

図-4 に成長温度 670°C 、水素流量 3.0 SLM のときの AsH_3 と TMG のモル比に対する 77 K におけるキャリア密度と移動度の依存性を示す。MOCVD 法によるノンドープ GaAs の成長では $\text{AsH}_3/$

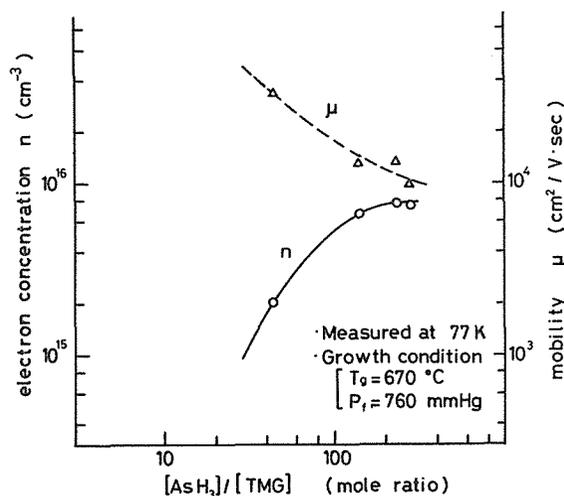


図-4 AsH_3/TMG モル比とキャリア密度・移動度の関係

TMG モル比によって結晶の伝導型が p 型から n 型へ反転することが知られており⁹⁾ p/n 反転する AsH_3 の TMG に対する過剰度はモル比で普通 10 前後あり、この付近で最も高純度の結晶が得られる。今回得られた結果でも同様の現象が観測された。

MOCVD 法による GaAs の成長では、その原料中に含まれる Si などの不純物や hidrocarb

ンの分解による C の汚染がノンドープ結晶の純度を左右していると考えられる。原子吸光法による測定例¹⁰⁾では、TMG 中の主要な不純物は GaAs 中で両性不純物となる Si であり、通常 30~40 ppm 含まれている。ノンドープ GaAs の成長を例にとると、主要なアクセプターは C、ドナーは Si であることが知られている。このため AsH₃/TMG モル比の変化によって結晶のストイキオメトリーからのずれ (Ga 空孔濃度および As 空孔濃度) が変わり、両性不純物である C および Si の取り込まれ方が違うため、p/n 反転が見られると考えられる。今回の実験でも、AsH₃/TMG モル比を増して行くと、結晶は p 型から p/n 反転し、更により強い n 型となる。この結果はモル比の増大とともに Ga 空孔が増加するために Ga 格子点に両性不純物がとりこまれる割合が増すという考えと定性的に一致する。実験では T_g=610°C 前後の減圧成長において、AsH₃/TMG モル比が 200 程度でも p 型の成長層が得られたが、これは、基板温度が低く、AsH₃ の熱分解効率が低いので、境界層中における As と Ga のモル比が小さかったためと考えられる。また、有機金属同様、AsH₃ の純度も重要であり、特にこれに含まれる O₂ および H₂O は活性な Al を含む混晶である GaAlAs の品質に決定的な影響を与える¹¹⁾ので問題である。

結晶の純度を考える際、キャリア密度はもちろんのことイオン化した不純物の量 ($N_{\text{D}}^{\text{+}} + N_{\text{A}}^{-}$; $N_{\text{D}}^{\text{+}}$: イオン化したドナー密度, N_{A}^{-} : イオン化したアクセプター密度) が重要な問題となってくる。Walukiewicz らの n 型 GaAs におけるイオン化不純物の補償比 ($N_{\text{A}}^{-}/N_{\text{D}}^{\text{+}}$) と電子濃度 ($N_{\text{D}}^{\text{+}} - N_{\text{A}}^{-}$) に対する 77 K の移動度の計算結果¹²⁾と今回得られた実験結果を比較することにより補償比を知ることができ、その結果不純物の総量を推定することができる。それによれば、今回得られた成長層は $N_{\text{A}}^{-}/N_{\text{D}}^{\text{+}} = 0.4 \sim 0.6$ 程度である。今迄に得られた最高の移動度は 300 K で $6700 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ($n = 2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 77 K で $34000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ($n = 2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) である。従って、電気的に活性な不純物の総量 $N_{\text{D}}^{\text{+}} + N_{\text{A}}^{-}$ は最適な成長条件においては $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と推察される。

4. 結 論

MOCVD 法による GaAs の成長において、成長速度の TMG 供給量依存性、AsH₃/TMG モル比に対するキャリア密度および移動度の変化の様子を明らかにした。更にそれらの依存性を支配している結晶の成長機構に関し考察を加えた。また、かなり純度の良い結晶が得られ、その成長膜厚の制御性の良さと合わせて、MOCVD 法がデバイス作製のための結晶成長技術として優れたものであることが判明した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、有意義かつ適切な御指導、御討論をしていただいた本講座の下妻光夫助手、沢田孝幸助手に心から感謝いたします。成長システムの設計・製作にあたっては、ほくさん研究所の八木橋伸一氏、大沢利治氏に多大なる御協力をしていただき深く感謝いたします。尚、本研究の一部は文部省科学研究費、放送文化基金、服部報公会の援助により行われました。

参 考 文 献

- 1) Manasevit, H. M.: Appl. Phys. Lett., **12** (1968), p. 156
- 2) Dupuis, R. D. and Dapkus, P. D.: Appl. Phys. Lett., **31** (1977), p. 466
- 3) Nelson, N. J., Johnson, K. K., Moon, R. L., Vander Plas, H. A. and James, L. W.: Appl. Phys. Lett., **33** (1978), p. 26

- 4) Kamei, K., Kawasaki, H., Chigira, T., Nakanisi, T., Kawabuchi, K. and Yoshimi, M.: *Electron. Lett.*, **17** (1981), p. 450
- 5) Holonyak, Jr. N., Kolbas, R. M., Laidig, W. D., Vojak, B. A., Dupuis, R. D. and Dapkus, P. D.: *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), p. 737
- 6) Coleman, J. J., Dapkus, P. D., Thomson, D. E. and Clarke, D. R.: *J. Cryst. Growth*, **55** (1981), p. 207
- 7) Bhat, R., O'Connor, P., Temkin, H., Dingle, R. and Keramidas, V. G.: *International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compound*, Oiso, 1981
- 8) Leys, M. R. and Veenvliet, H.: *J. Cryst. Growth*, **55** (1981), p. 145
- 9) Ito, S., Shinohara, T. and Seki, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), p. 1419
- 10) Nakanisi, T., Udagawa, T., Tanaka, A. and Kamei, K.: *J. Cryst. Growth*, **55** (1981), p. 255
- 11) Stringfellow, G. B. and Hom, G.: *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979), p. 794
- 12) Walukiewicz, W., Lagowski, J. and Gatos, H. C.: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), p. 769