

GaAsのエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of GaAs

飯田進也* 平尾元尚** 武田豊**
Shinya Iida Motohisa Hirao Yutaka Takeda

要 旨

GaAsのエピタキシャル成長をAsCl₃を用いた開管法により行なった。GaAsソースとGaソースの二通りの方法が用いられたが、前者を使用すれば、厚さと不純物濃度コントロールが容易である点からミリ波ダイオード用結晶の作成を行ない、ダイオード特性の良好な結晶の作成条件を確立した。後者によれば高純度、高移動度の成長層が得られる点から、ガン効果素子の作成に適し、好適な成長条件を見いだした。電気的特性の再現性の点ではまだ完全にコントロールされていない。

1. 緒 言

GaAsの気相エピタキシャル成長は最近急速に発展し、その性能向上もここ数年著しいものがある。GaAsは電子移動度がGeやSiと比較してかなり大きいこと、禁止帯幅が1.4 eVと大きいこと、エネルギー帯構造が直接遷移形であることなどの性質をもっているため、ミリ波ダイオード⁽¹⁾、電界効果形トランジスタ⁽²⁾、レーザーダイオード⁽³⁾、発光ダイオード⁽⁴⁾、ガン効果素子⁽⁵⁾およびそれを利用した論理素子などが考えられている。特に、ガン効果の発見以来、高純度のGaAs結晶の必要に迫られて、国内外を問わず本研究にかなりの力が注がれた結果、今日のような発展をもたらしたものである。

われわれも、ミリ波ダイオード用結晶およびガン効果素子用結晶を開管法でAsCl₃(三塩化ヒ素)を移送剤に用いミリ波用の場合はドーパされたGaAs結晶を、ガン効果素子用はGaをソースに用いて水素ふんい気中で成長を行なっている。ガリウムヒ素の気相成長法には種々の方法がある。移送剤として用いられるものにHCl⁽⁷⁾、AsCl₃⁽⁸⁾、GaCl₃⁽⁹⁾およびH₂O(水蒸気)⁽¹⁰⁾の4とおりがあり、ヒ素の供給源にAsH₃⁽¹¹⁾、AsCl₃およびヒ素そのままを用いる3とおりがあり、ガリウムの供給源にGaそのまま⁽⁸⁾、GaAs結晶⁽⁹⁾、GaCl₃⁽⁷⁾を用いる方法がある。いずれの場合も高純度水素をキャリアガスに用いているが、例外としてアルゴンガスを用いている例もある⁽²²⁾。

GaAsのエピタキシャル結晶はアメリカ・モンサント社のみで市販しているが、素子としての性能は必ずしもじゅうぶんではない。われわれはミリ波素子、ガン効果素子とも性能の高い結晶を作る条件を見いだすことに成功した。以下これらの点について現在得られている結果を報告する。

2. 装置および実験方法

ミリ波素子、ガン効果素子とも同じ装置が用いられたが、ソース材料としてGaAs結晶が用いられるかGaが用いられるかの相違がある。装置とガスシステムの概略と温度分布を図1に示す。反応管は超高純度の石英管が用いられているが、炉の入口が細くしてあるのは、管内の水素流量が少ないためAsCl₃の還元によって生じたAsが逆流して炉の入口の冷たい部分に析出するのを防ぐためである。また、基板GaAsがガスの流れに対して斜めに置かれているのは、基板が温度こう配を持つ領域にあるので、成長層の厚みを均一にするためである。AsCl₃容器、基板およびソース台には高純度石英が用いられている。水素精製装置後のガス配管には硬質ガラス、コックはテフロン製、継手にはパーフロン管が使用され、ガスの漏れが全くな

* 日立製作所中央研究所 理学博士

** 日立製作所中央研究所

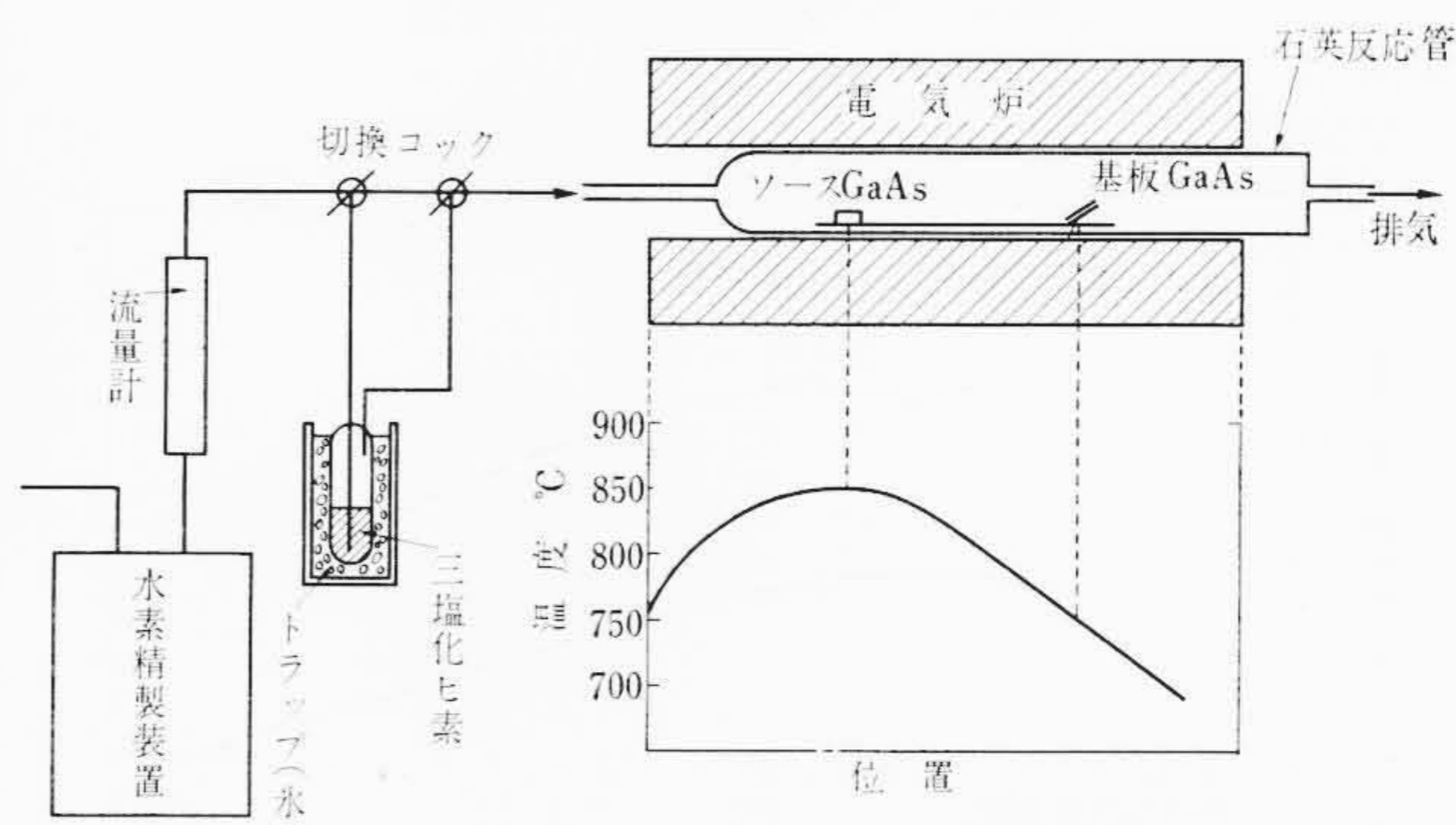


図1 エピタキシャル装置と温度分布

いようにしてある。

AsCl₃には6~9%の純度のものとさらに自家蒸溜したものを使用している。Gaには6~9%あるいは7~9%の市販品をそのまま使用している。基板用結晶は素子用につくる場合にはTeあるいはSeドーパn形 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の(100)面が用いられる。成長層の移動度や比抵抗の検討にはCrドーパの高抵抗結晶が用いられる場合もある。(100)面が使用されるのは、ほかのいずれの面より安定な成長層が得られることと、劈(へき)開によって素子をつくるうえに都合がよいなどの理由に基づいている。

基板は適当な厚みにスライスしたのち、全く傷のない鏡面に仕上げられる。研磨ひずみを除くため硫酸、過酸化水素、水の混液で約5分化学エッチし、脱イオン水、蒸溜水、高純度メタノールでじゅうぶん洗浄し乾燥する。ソースGaAs結晶も種々の不純物ドーパのものが用いられたが、基板結晶と同様の手続きで処理され、基板とともに一度から焼きした反応管の所定位置に置かれる。

n形基板上に成長させた場合の成長層の厚さは、日立製赤外分光計(EPI-S形)によって測定し、高抵抗基板に成長させた場合は斜め研磨法により求めた。成長層の電気特性は高抵抗層に成長させた場合はPauw氏⁽¹²⁾の方法により求められる。n⁺n接合の場合は表面に金を蒸着してショットキー接合をつくり、接合容量の測定から不純物濃度が求められる⁽¹³⁾。成長層の厚さ方向の濃度分布は、成長層を階段状にエッチして上記の方法で求められた。

3. GaAsソースによる成長

3.1 作成条件

GaAsをエピタキシャルに成長させる条件としては、ソース温度、基板温度、AsCl₃温度および水素流量がパラメータとして考えられる。へいたんで光沢ある成長層を得る好ましい成長条件は次の範囲である。

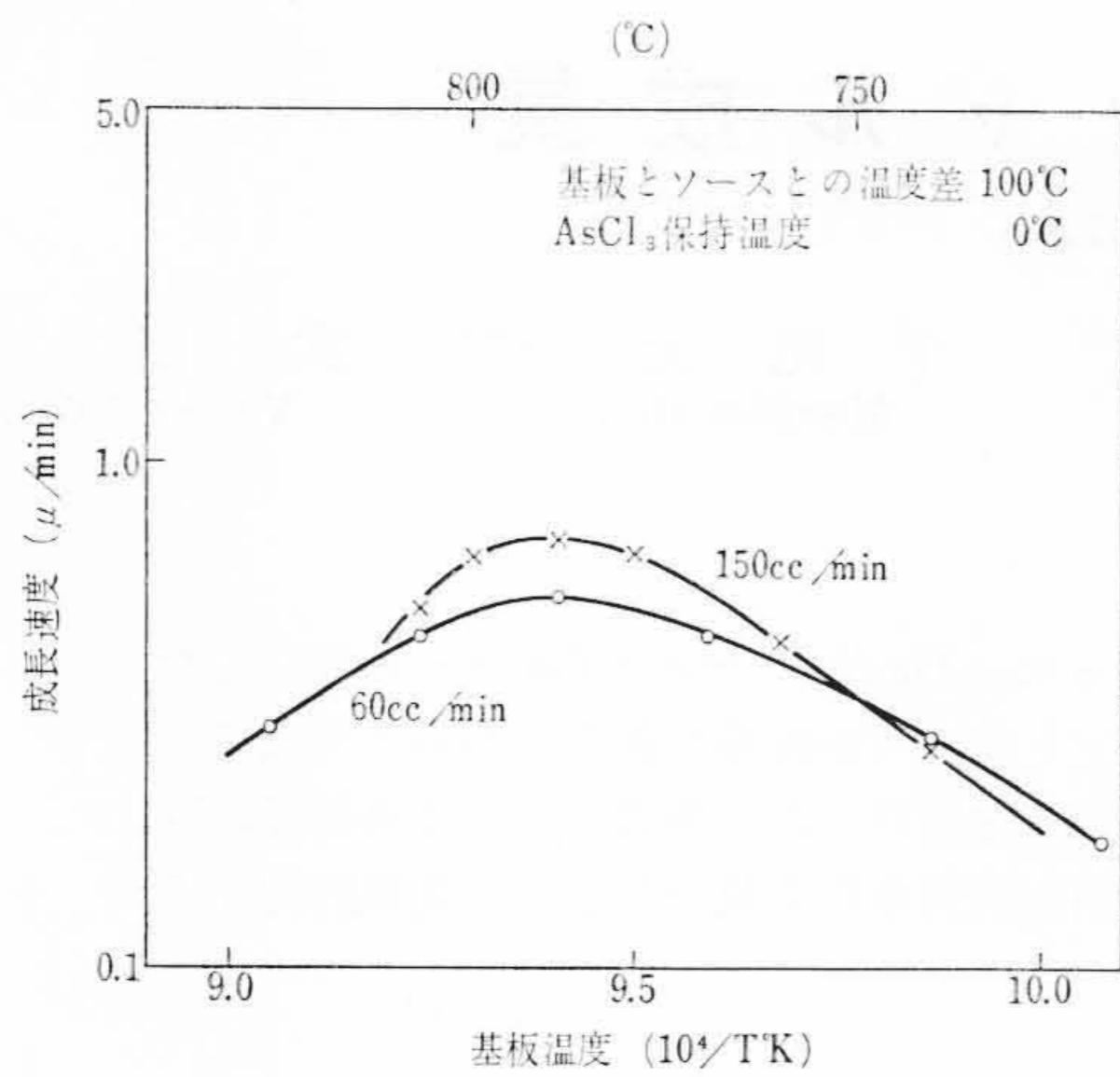


図2 成長速度の温度依存性

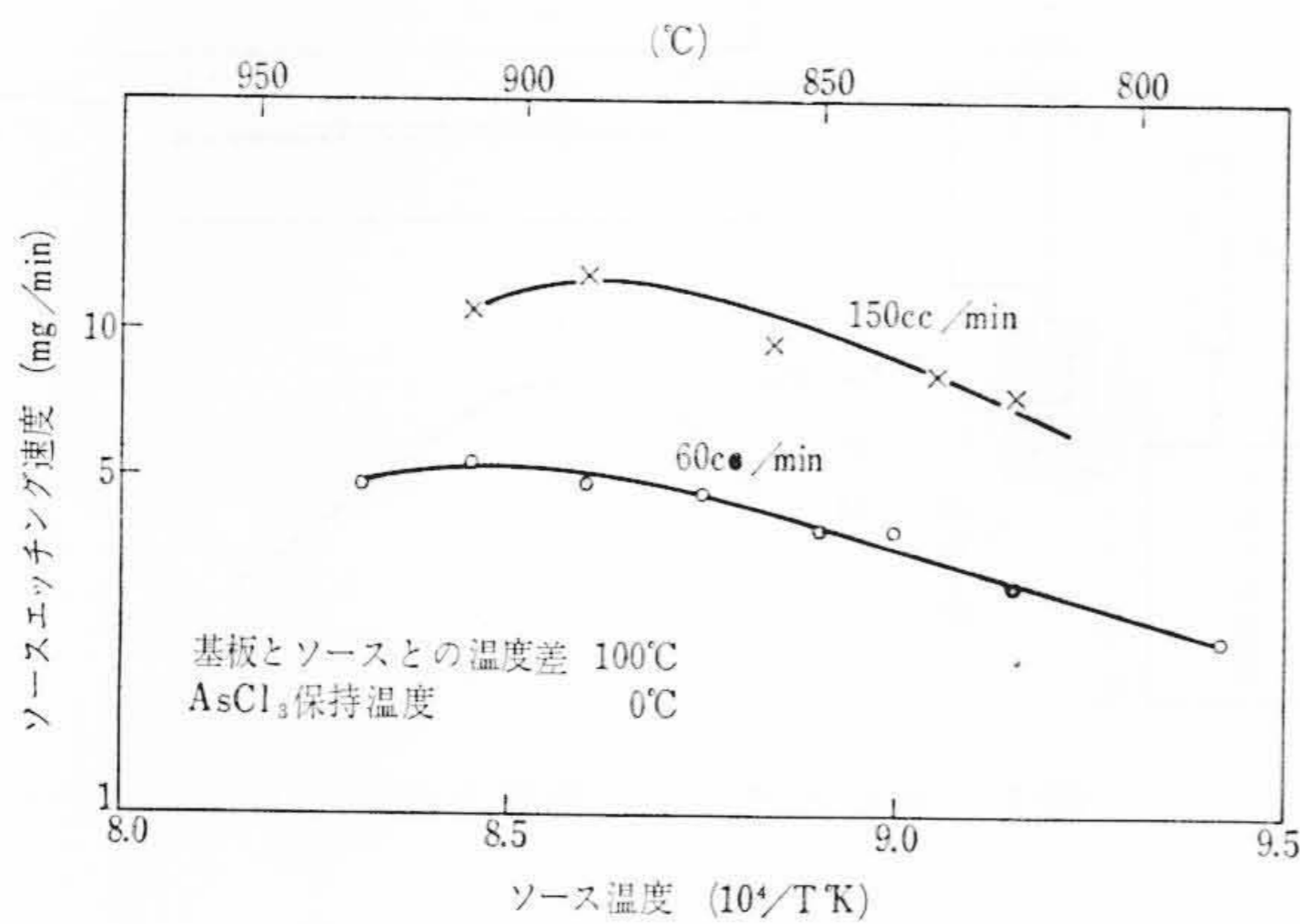


図3 ソースエッチング速度の温度依存性

基板温度 750~800°C ソースとの温度差 90~100°C
 水素流量 60~150 cc/min
 AsCl₃ 温度 -8°C~10°C

基板温度が低くなると表面にこぶ状の突起が現われ、温度の低下とともにその数を増す。780°Cを越えるようになると表面にやや凹凸を生ずるようになり、800°Cを越えると光沢を失い灰白色を呈するようになる。基板温度と成長速度の関係をプロットすると図2に示す結果が得られる。水素流量60 cc/minと150 cc/minでは直線部のこう配が異なる。このこう配から活性エネルギーを求めると前者では37, 後者では48 kcal/moleの値が得られる。この相違についてはのちに述べる。成長はソースのGaAs供給に密接な関連があるので、ソースのエッチング量の温度変化を図3に示す。ここでは流量によって直線部のこう配は変わらず、ピーク点の温度は150 cc/minのほうが約20°C低い。このピークの影響が成長のほうに現われているため、両者のピーク温度の差が成長において設定された約100°Cになっているものと考えられる。エッチングの場合約18 kcal/moleの活性化エネルギーが求められた。

水素流量の増加と成長速度の関係を、ソースエッチング量とともに図4に示す。成長速度は水素流量の増加に伴い、直線的に増加していくが、100 cc/minを越えると成長速度は一定になり飽和する。このときの成長速度は約0.7 μ/minあるいは40~42 μ/hである。60~150 cc/minの範囲内であれば、基板温度780°Cではへいたんな鏡面成長層が得られる。ソースのエッチング量は200 cc/minで飽和する傾向を示すが、流量の増加でソースのエッチ量は直線状に増加している。この図から、100 cc/min以内の流量ではソースの供給が成長速度律速段階になっているが、100 cc/minを越える領域では、表面現象が律速と考えられ、したがって前述の水素流量60 cc/

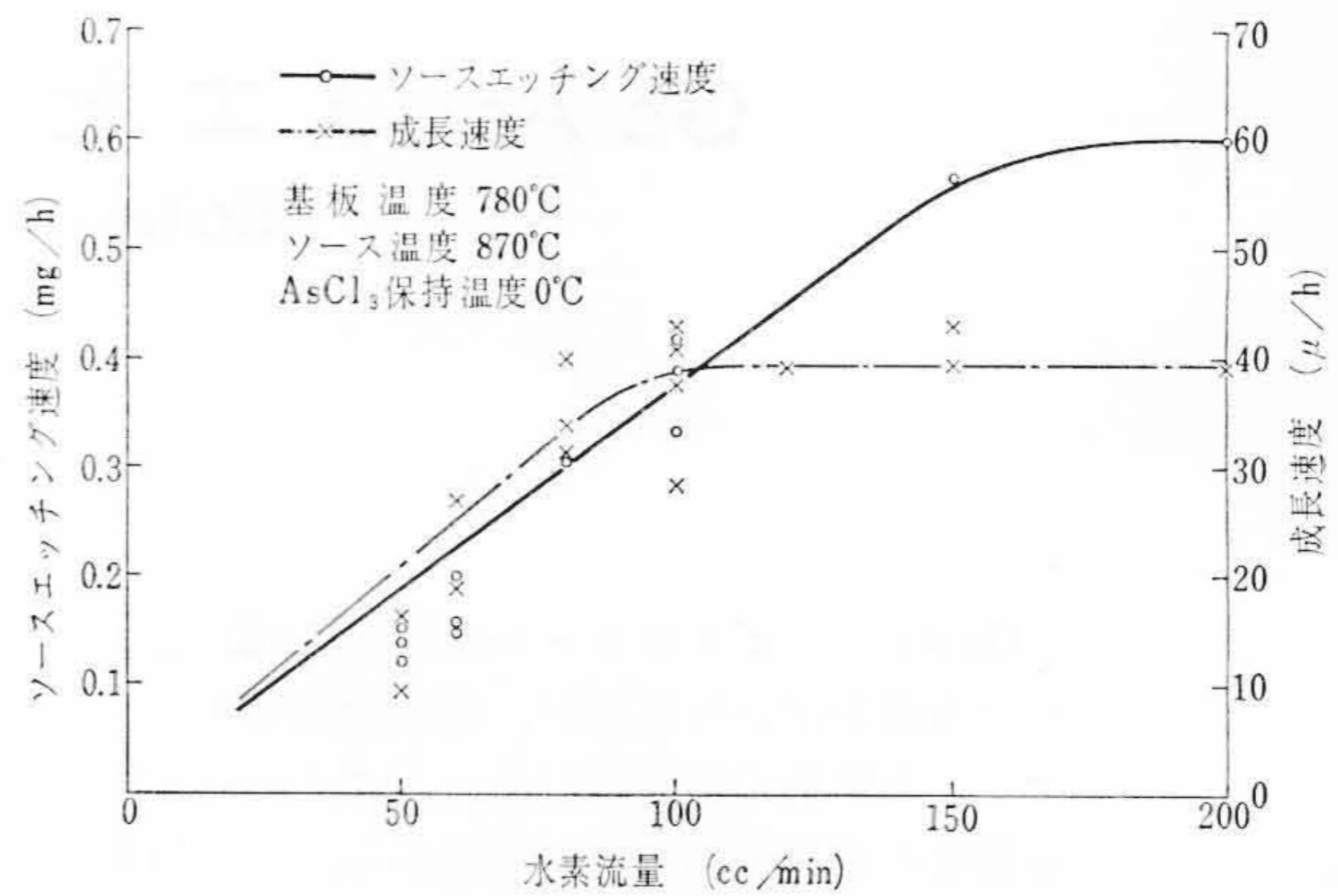


図4 ソースエッチングおよび成長速度の水素流量依存性

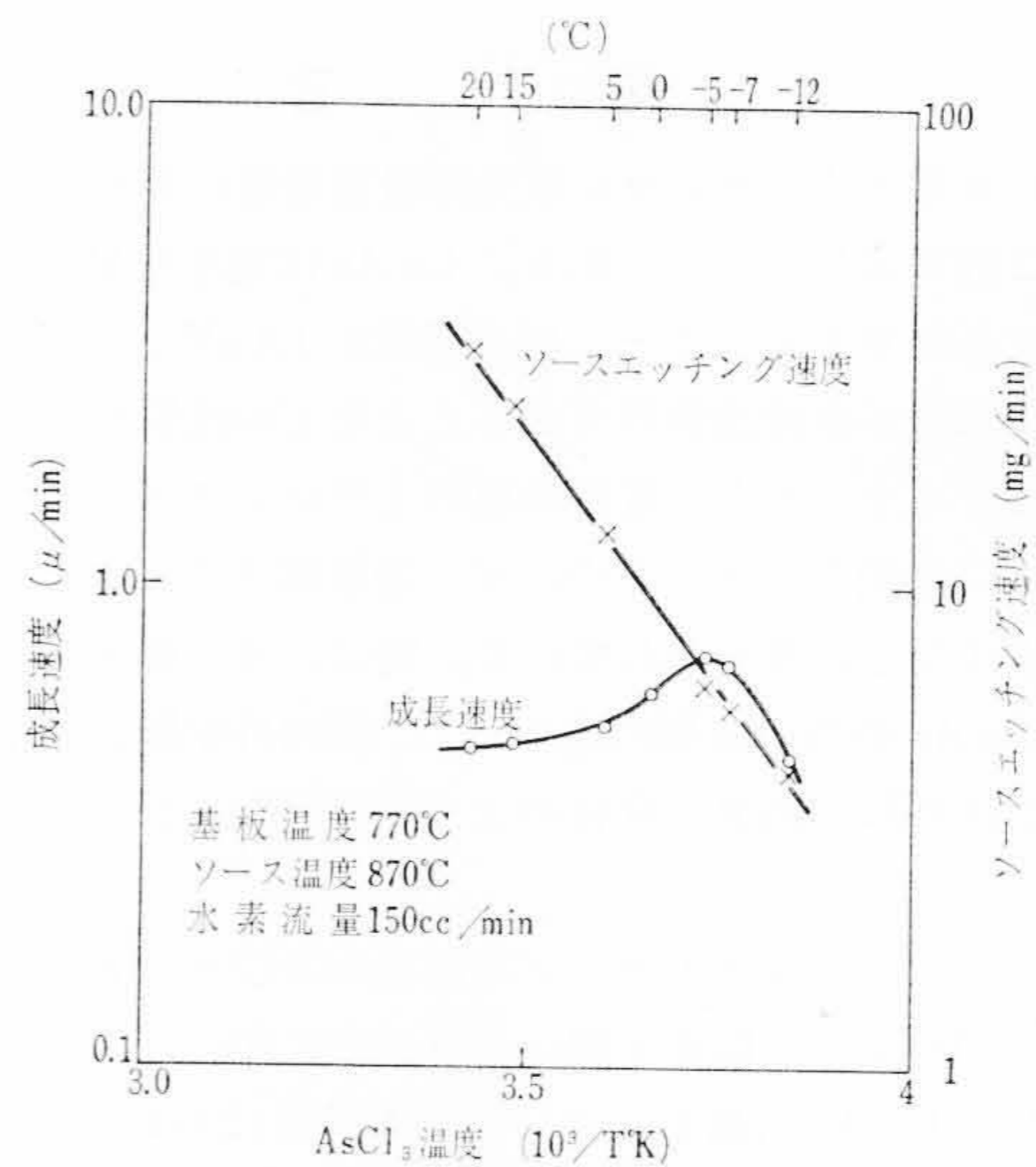


図5 ソースエッチング速度および成長速度のAsCl₃温度依存性

minと150 cc/minでの成長反応の活性化エネルギーに相違がでたものと考えられる。

AsCl₃の温度の影響について調べてみた。AsCl₃の温度を上げれば蒸気圧の上昇に伴い反応系へのAsCl₃の導入量が増加し、温度を下げれば減少するはずである。すなわち水素流量を一定にすれば、AsCl₃と水素のモル比が変わる。この温度変化にたいしてソースのエッチング量と成長速度とをプロットすると図5に示す結果となる。ソースのエッチング量は直線になるが、この直線はAsCl₃の蒸気圧の温度変化の直線と平行関係になっていることがわかった。したがって、AsCl₃の温度変化によるソースのエッチング量はAsCl₃の蒸発の潜熱によって支配されているといえる。成長速度のほうは-5°C付近まではソースの供給に影響されているが、それ以上の温度では全く異なったふるまいをして、ソースの供給は増加するにもかかわらず、逆に減少の傾向を示す。表面状態は-8~+10°Cの範囲で鏡面になるが、この温度範囲より低いときは灰白色を呈し、高いときは突起が生ずるようになる。この関係は、AsCl₃温度10°Cのときの、高温での成長と低温での成長と逆の関係になっているように思われる。すなわち、AsCl₃を高い温度に保持したときの鏡面成長条件はより高温度になり、AsCl₃をより低温に保つときの鏡面成長条件はより低い基板温度になることが推測される。

3.2 成長層の電気特性

成長層の不純物濃度を定める要素は、ソースに用いる結晶の不純物の種類と濃度である。ソース結晶から成長層中に移行する不純物の割合を不純物遷移率と呼んでいる。この遷移率は不純物の種類に

表1 GaAs エピタキシャル成長の不純物遷移率

試料番号	ソース不純物濃度 (cm ⁻³)	ソース不純物	成長層不純物濃度 (cm ⁻³)	遷移率
C-23 E-24	1×10 ¹⁷ 3×10 ¹⁶	Si	3.0×10 ¹⁵ 2.0×10 ¹⁵	0.03~0.07
M-132	1.7×10 ¹⁷ 4.0×10 ¹⁷	Sn	1.0×10 ¹⁷ 3.0×10 ¹⁷	0.6~0.7
M-160	5.2×10 ¹⁸	Se	5.0×10 ¹⁸	≒1
M-164 M-165	4.0×10 ¹⁸ 5.0×10 ¹⁷	S	2.5×10 ¹⁸ 3.0×10 ¹⁷	0.5~0.6
M-167 M-168	2.2×10 ¹⁷ 1.9×10 ¹⁷	Te	2.9×10 ¹⁷ 2.0×10 ¹⁷	≒1

表2 GaAs エピタキシャル成長層の電気特性

試料番号	不純物濃度 (cm ⁻³)	不純物	比抵抗 (Ωcm)	移動度 (cm ² /V·s)	成長層の厚さ (μ)
E-40	1.5×10 ¹⁶	Si	0.1	3,300	10.0
E-58	1.7×10 ¹⁵	Si	0.8	4,400	10.0
M-50	2.0×10 ¹⁷	Te	2.4×10 ⁻²	1,330	20.0
M-91	1.8×10 ¹⁸	S	8.6×10 ⁻³	1,800	1.3
M-132	1.0×10 ¹⁷	Sn	1.9×10 ⁻²	3,250	4.0
M-160A	5.0×10 ¹⁸	Se	9.7×10 ⁻⁴	1,300	15.0
M-160B	5.6×10 ¹⁸	Se	1.0×10 ⁻³	1,090	5.5
M-167	2.9×10 ¹⁷	Te	8.2×10 ⁻³	2,580	5.5
M-169	5.3×10 ¹⁷	S	3.8×10 ⁻³	3,040	6.0
V-50	1.0×10 ¹⁷	Sn	2.4×10 ⁻²	2,800	20.0

よって異なるが、この値を実験的に求めておけばソースの選択によって、所要の不純物濃度のエピタキシャル層が安定して作れる利点がある。各不純物の遷移率を表1に示す。Te, Seはほぼ1であるが、Snは0.6~0.7, S0.5~0.6などの値が得られている。これらの値はソース温度、基板温度あるいはガス組成によって変わる可能性もあるが、大幅な変化はないであろう。

成長層のキャリア濃度、比抵抗および移動度を高抵抗基板上に成長させ、Pauw 氏の方法で測定した。表2はその測定結果である。このデータからキャリア濃度と移動度の関係をグラフにすると図6に示す結果となる。ミリ波ダイオード用の濃度としての 10¹⁷ cm⁻³ 付近では $\mu_S > \mu_{Sn} > \mu_{Te}$ の傾向があることがわかった。この移動度の大小関係はソース結晶の移動度の大小とは相関がないので、エピタキシャル成長における特有の性質によるものと考えられる。

成長層の表面での濃度分布を測定すると、ごく周辺を除けばかなり一様な濃度の成長層ができていることがわかる。接合容量によって測定した表面の濃度分布の代表例を図7に示す。同様に、成長層の厚さ方向の濃度分布を示すと図8のようになる。基板に Te ドープ 7×10¹⁸ cm⁻³、成長層 Sn ドープ 2×10¹⁷ cm⁻³ の成長層をつけたものであるが、基板から 1~1.5μ 程度の濃度のだれが生じている。この原因は高濃度基板を用いるために起こっているもので、基板から蒸気相になった不純物が成長層に再び累積する、いわゆるオートドーピング効果によるものである。この効果の大小は前述の不純物遷移率の大きいものほど大きいことが確かめられている。

3.3 ダイオード特性との相関

濃度や厚さの仕様を満足した鏡面エピタキシャル層をダイオードに用いる場合、必ずしも 100% 良品ではなかった。特に、ボンド形ダイオードをつくる過程で、ボンディング電流制御抵抗を変えて、ボンディング電力を順次増大させたときの電圧-電流特性を取ることによってエピタキシャル結晶の良否が判定される⁽⁴⁾。この結果を結晶作成条件に対照すると、ボンド形ダイオードに適した良好なエピタキシャル結晶の作成条件はさらに狭くなり、不純物の種類や厚さ方向の濃度分布にも問題があることがわかった。

第1に、基板温度は表面状態が特に悪くならない限り高温のほうが望ましい。すなわち、鏡面になる条件は 750~800°C であったが、

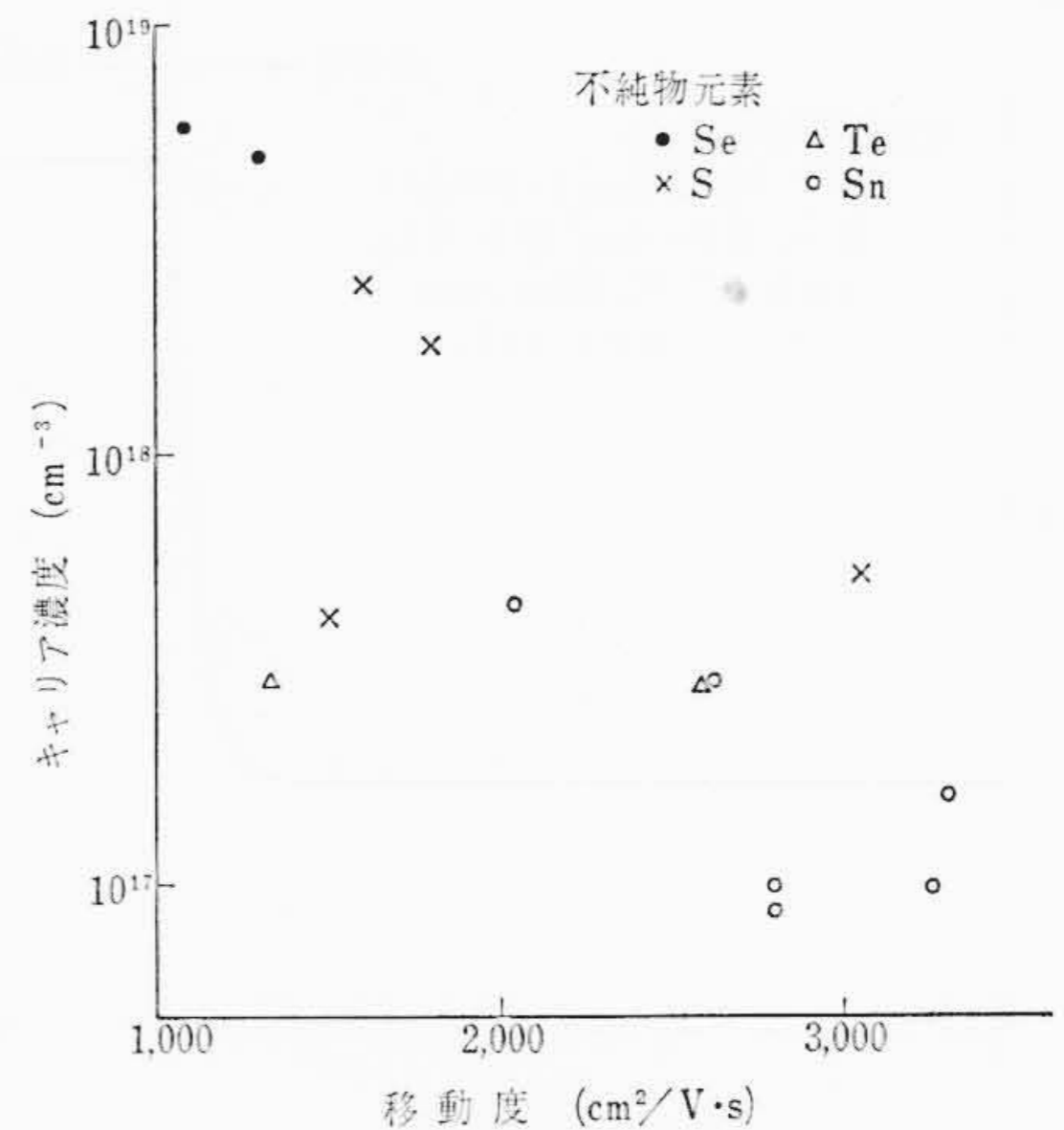


図6 GaAs エピタキシャル層のキャリア温度と移動度の関係

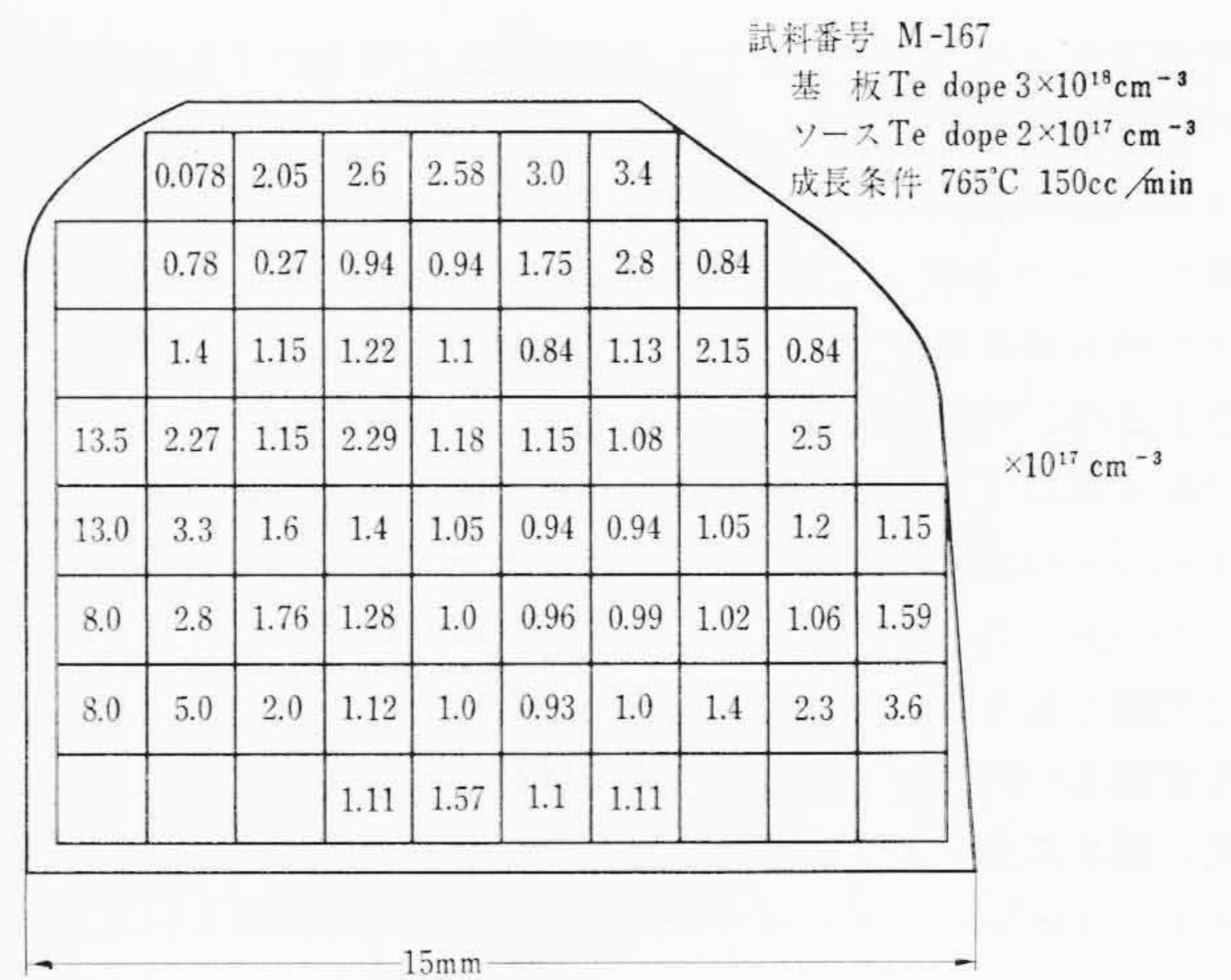


図7 成長表面の濃度分布

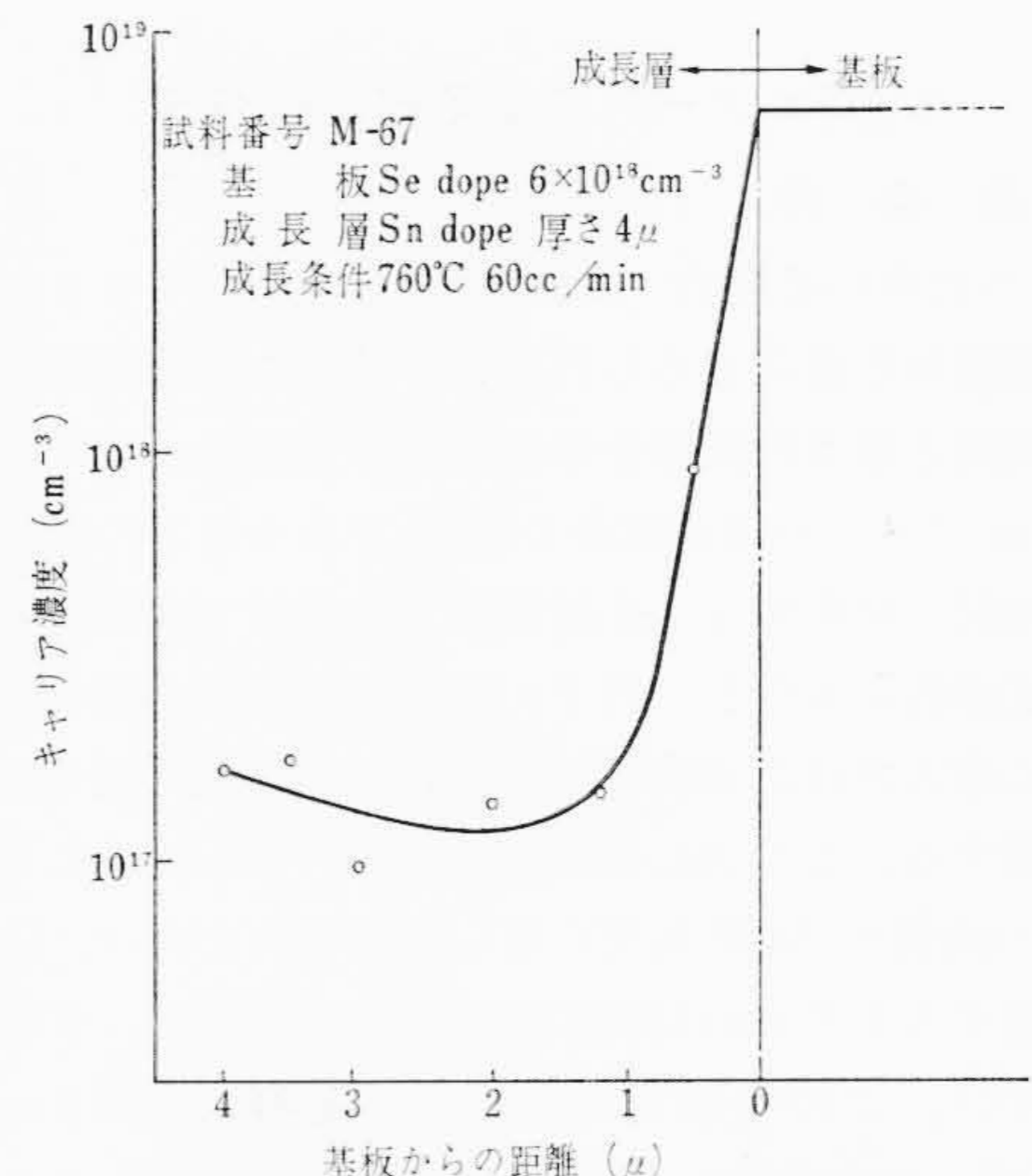


図8 成長層の厚さ方向の濃度分布

780~800°C 範囲がさらに望ましいことがわかった。水素量については、100~150 cc/min の範囲が良好で、60 cc/min の条件では不良である。AsCl₃ の保持温度も 0°C が最も良い結果を得ている。

次に、成長層の不純物の種類についても明りょうな差が見いだされた。Sn, S および Te の 3 種の不純物について調べた結果 Sn ドープが最良で S ドープは準良で Te ドープは全く不良であった。これ

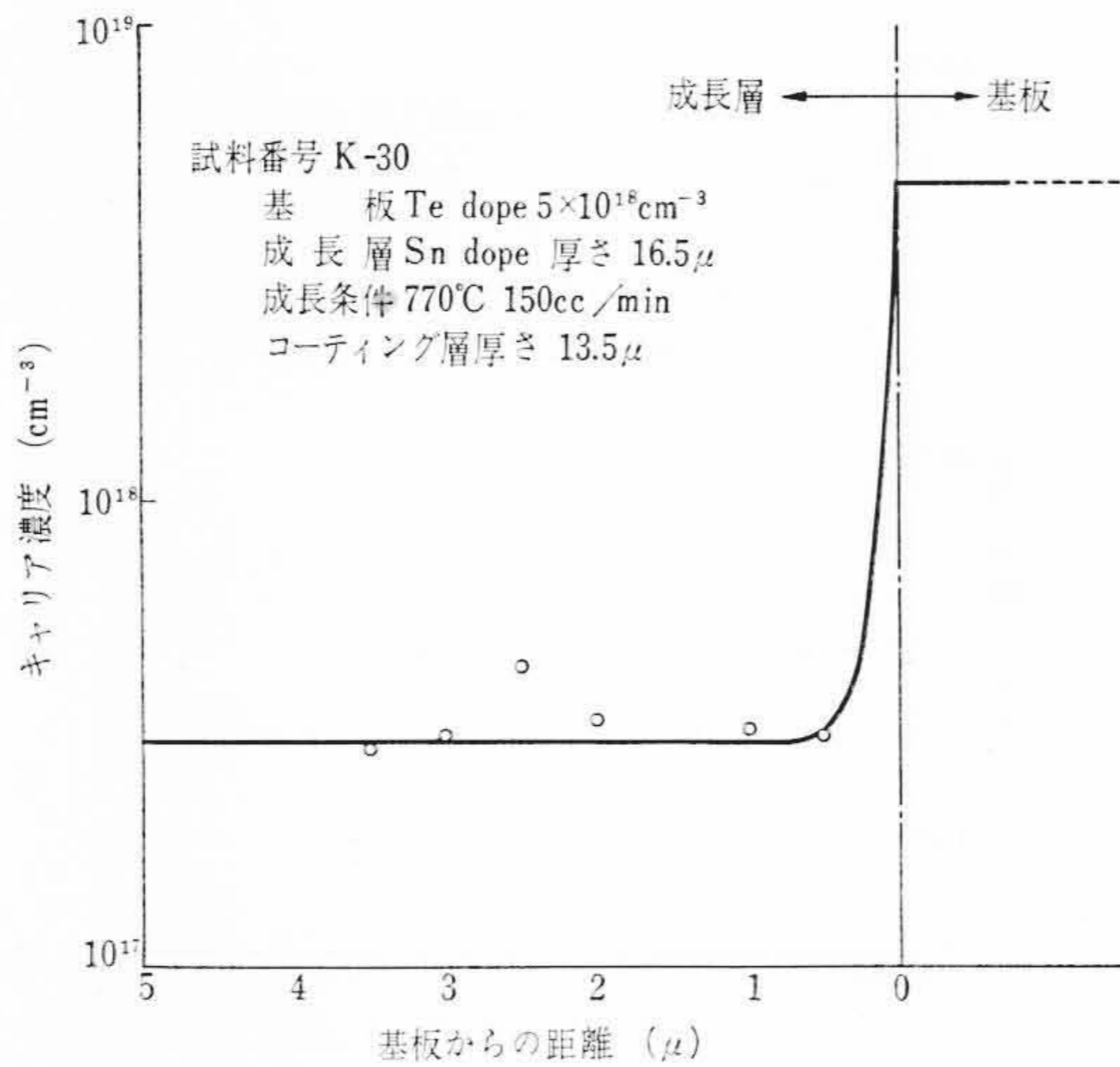


図9 成長層の厚さ方向の濃度分布

を電気特性と関連させて考えて見ると、Teの場合の不良の原因の一つに移動度の低さも関係しているであろう。

さらに基板濃度の影響について述べる。基板濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度で、その基板上に $2 \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のエピタキシャル層を成長させた場合濃度差が大きくないので濃度のだれは小さくダイオード特性上さほど問題にならない。ところが、基板結晶の比抵抗が $9 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 以下のものが使用されるようになると図8に示したように $1 \sim 1.5 \mu$ の濃度のだれを生じ、ダイオード特性として不良になることがわかった。オートドーピングは気相エピタキシャルには本質的な問題であるため、これを最小限に防ぐことが必要である。それを基板結晶の裏面および端面に被覆層をつけることを試みた。この結果、図9に示すような濃度のだれの少ない (0.5μ 以下) 成長層ができるようになり、ダイオード特性も良好なものが得られるようになった。

表3はダイオード特性と成長条件との関連をまとめて示したものである。

4. Gaソースによる結晶の作成

4.1 成長条件

Gaをソースに用いる場合、Gaの量を一定にすることができないので、成長速度は正確に求められないが、図10は基板温度 760°C の場合の成長時間と厚さの関係を示したものである。この図からわかるように、Gaソースの場合成長が開始されるまでの間に約1時間程度、潜伏時間が存在する。2時間以上の領域では成長量は時間にたいして、直線的に変化し、約 $7 \mu/\text{h}$ の成長速度が得られている。

反応管内に導入された AsCl_3 は高温部で(1)式の反応により HCl と As_4 に分解する。この As_4 蒸気は最初ソース Ga 中にとけこみ、Ga中のAsの活量がAs蒸気圧に等しくなるかまたは、Ga中のAsの固溶限に達するまでAsは低温部へ流れてこない。すなわち成長が開始されない。この過渡的時間は AsCl_3 導入量によって決まるが、GaAs基板上への成長が(2)、(3)式によって表わされることを考えると、成長の初期段階では(2)式の As_4 の濃度が低く逆反応を起こし、基板はエッチングされている可能性が強い。

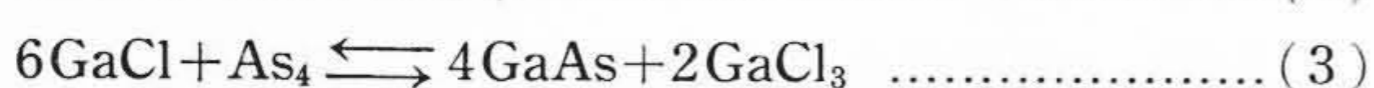
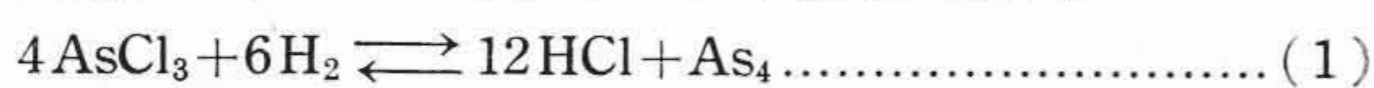


図11はソース温度 850°C 、 H_2 流量 80 cc/min の場合の成長温度と成長速度の関係を示したものである。 760°C の温度で成長速度が最大である。点線で石英板上に累積させた場合の例を示してある

表3 ダイオード特性に良好なエピタキシャル成長条件

	良 好	準 良	不 良
基板温度	$780 \sim 800^\circ\text{C}$	$750 \sim 780^\circ\text{C}$	800°C 以下 780°C 以下
水素流量	$100 \sim 150 \text{ cc/min}$	$80 \sim 100 \text{ cc/min}$	200 cc/min 以上 60 cc/min 以下
AsCl_3 流量	0°C		10°C 以上 -10°C 以下
ドーパント	Sn	S	Te
成長層濃度のだれ	0.5μ 以下		1μ 以上

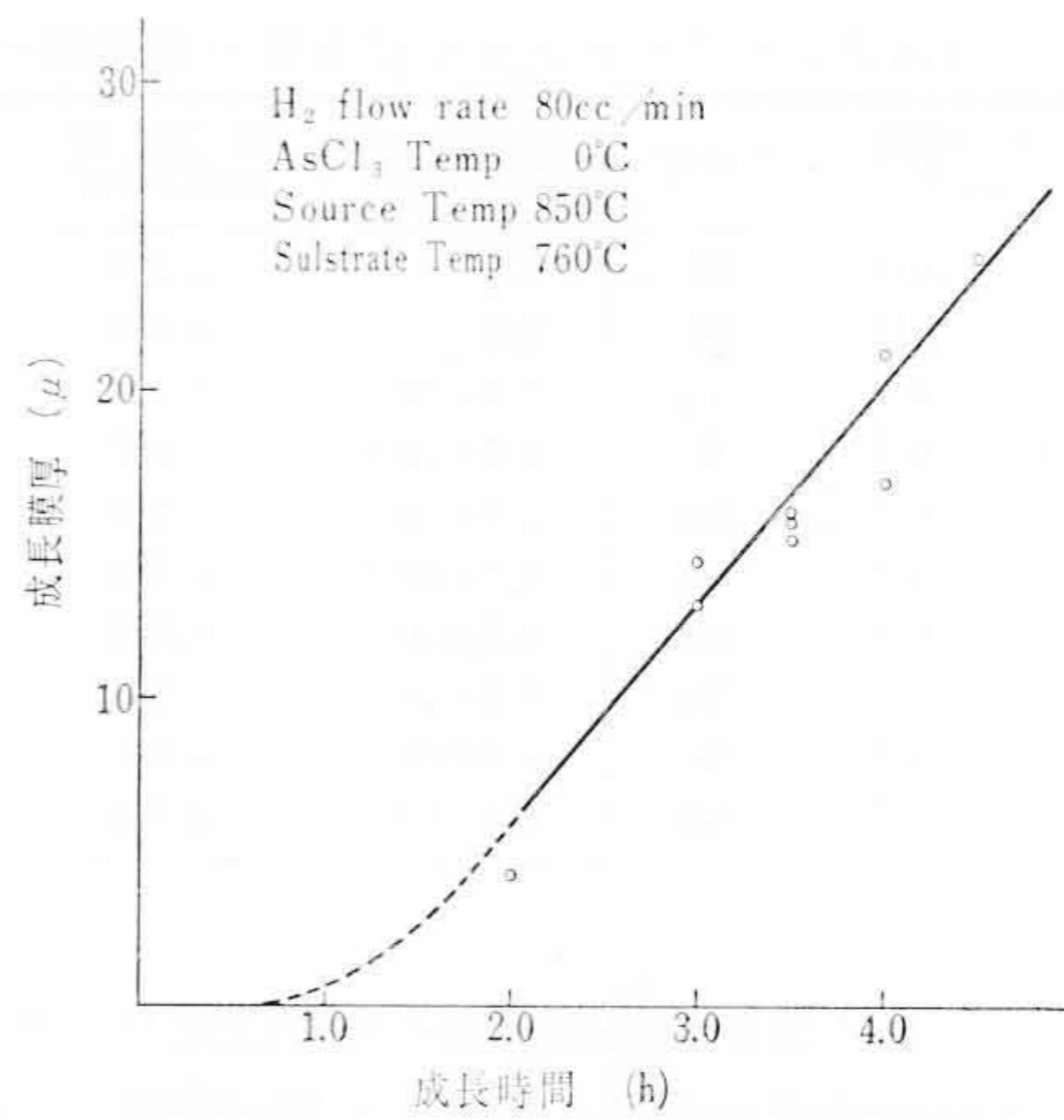


図10 Gaソースエピタキシャル成長の成長時間と膜厚の関係

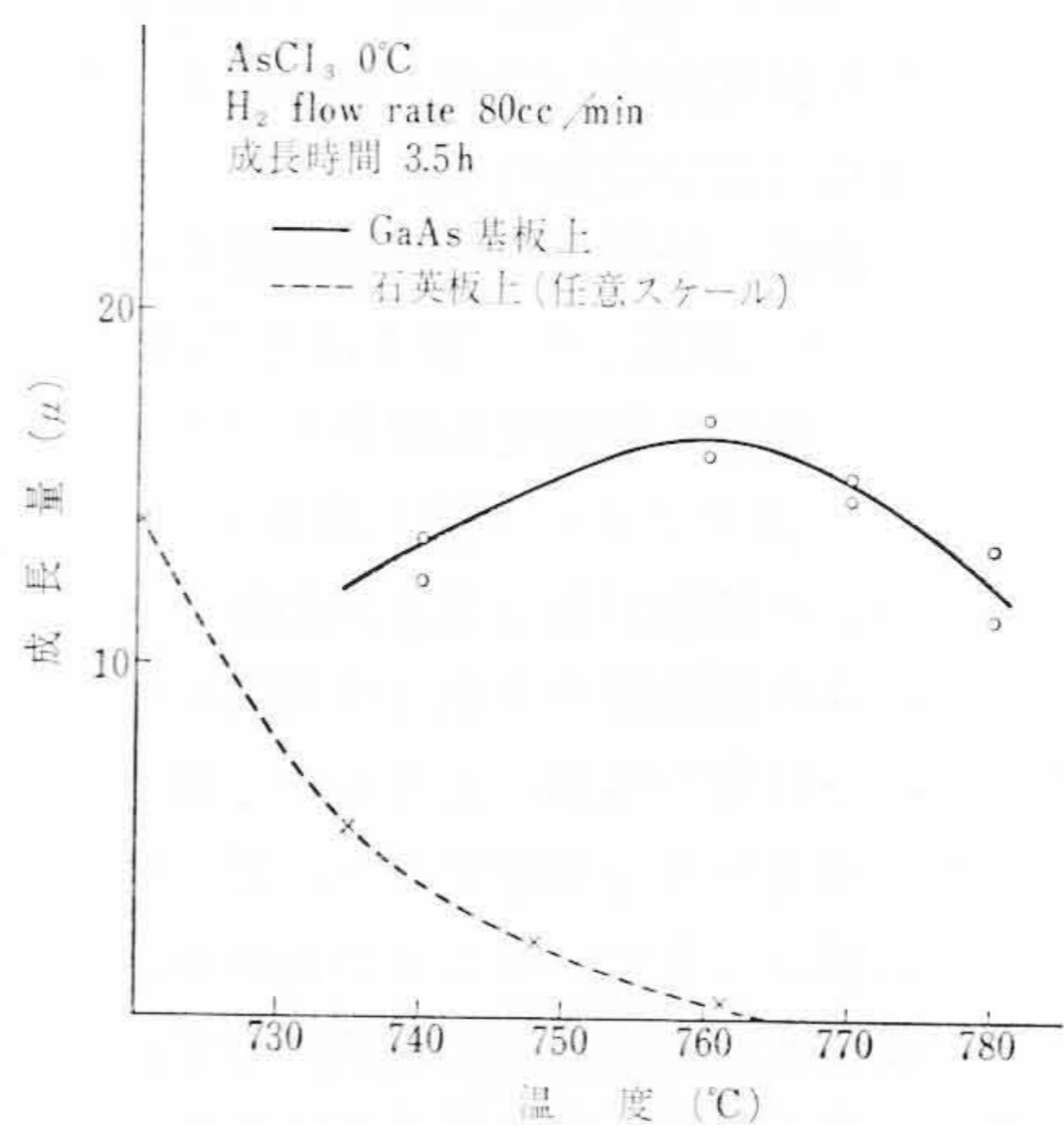


図11 成長温度と成長量の関係

が、 720°C 付近で最大になっている。 760°C ではやっと累積のはじまる温度である。このことはGaAsのエピタキシャル成長が基板との表面反応に依存する要素が大きいことを示している。

成長状態が最も良好な温度は、成長速度の最も大きい 760°C であり、GaAsソースの場合とよく一致している。成長状態はピーク的位置を境にして明らかに相違がある。より高温では波模様が現われ、より低温側では突起が現われ、鏡面の成長が可能な領域はその前後約 15°C の範囲である。 AsCl_3 濃度を増したり、水素流量を大きくするとピーク的位置は変わらないが、最適の温度領域が狭くなり鏡面状態の再現性が悪くなる。

4.2 電気的性質

成長層のキャリア濃度の成長温度変化による値を図12に示す。この図から明らかなように、温度の高いほうが高い濃度を示している。成長温度の差が約 10°C ではほぼ factor 2 程度不純物濃度の異なる成長層ができる。これは 10^{17} cm^{-3} 程度の不純物濃度のGaAsソ

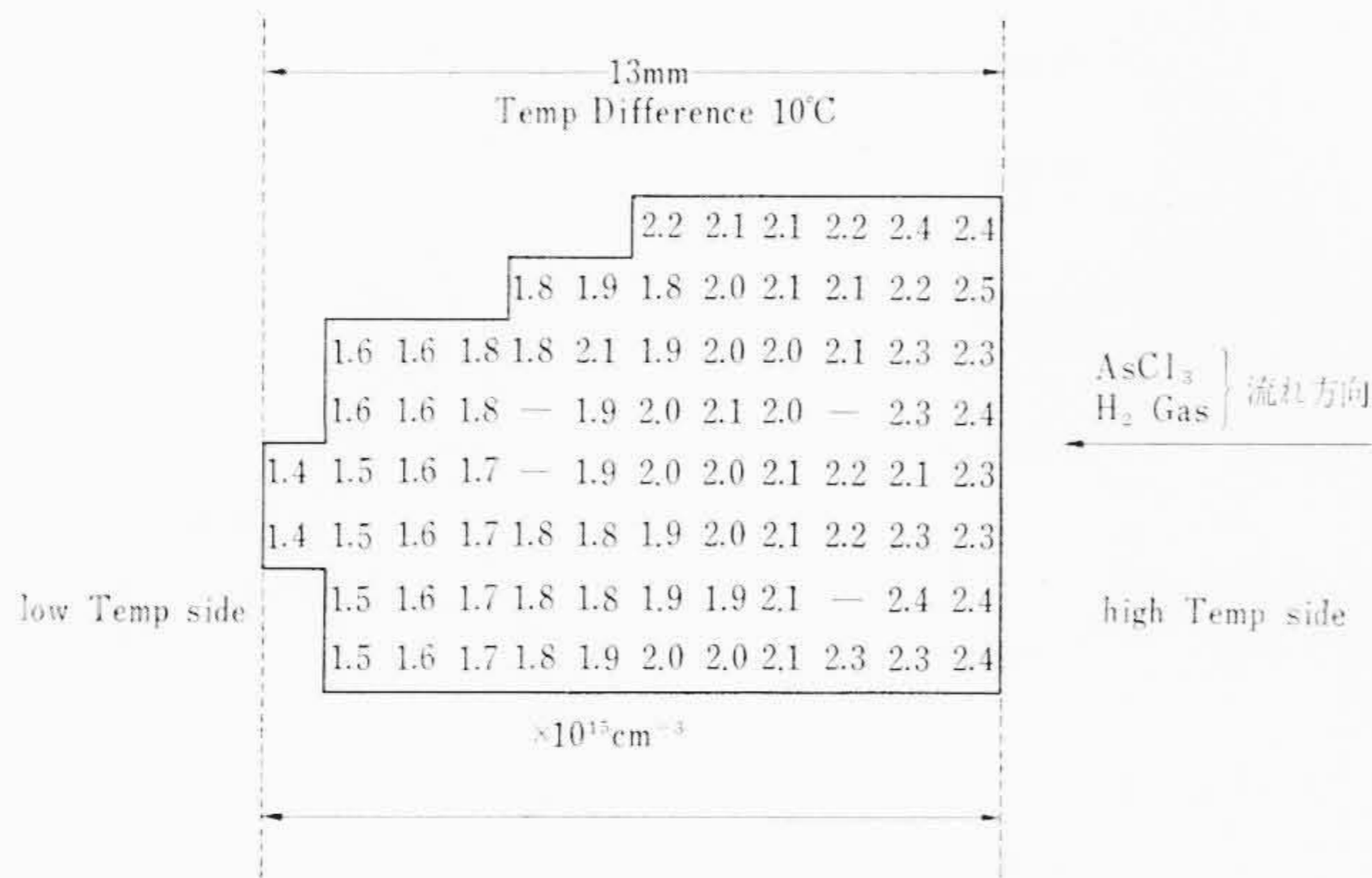


図12 成長表面上の不純物濃度分布

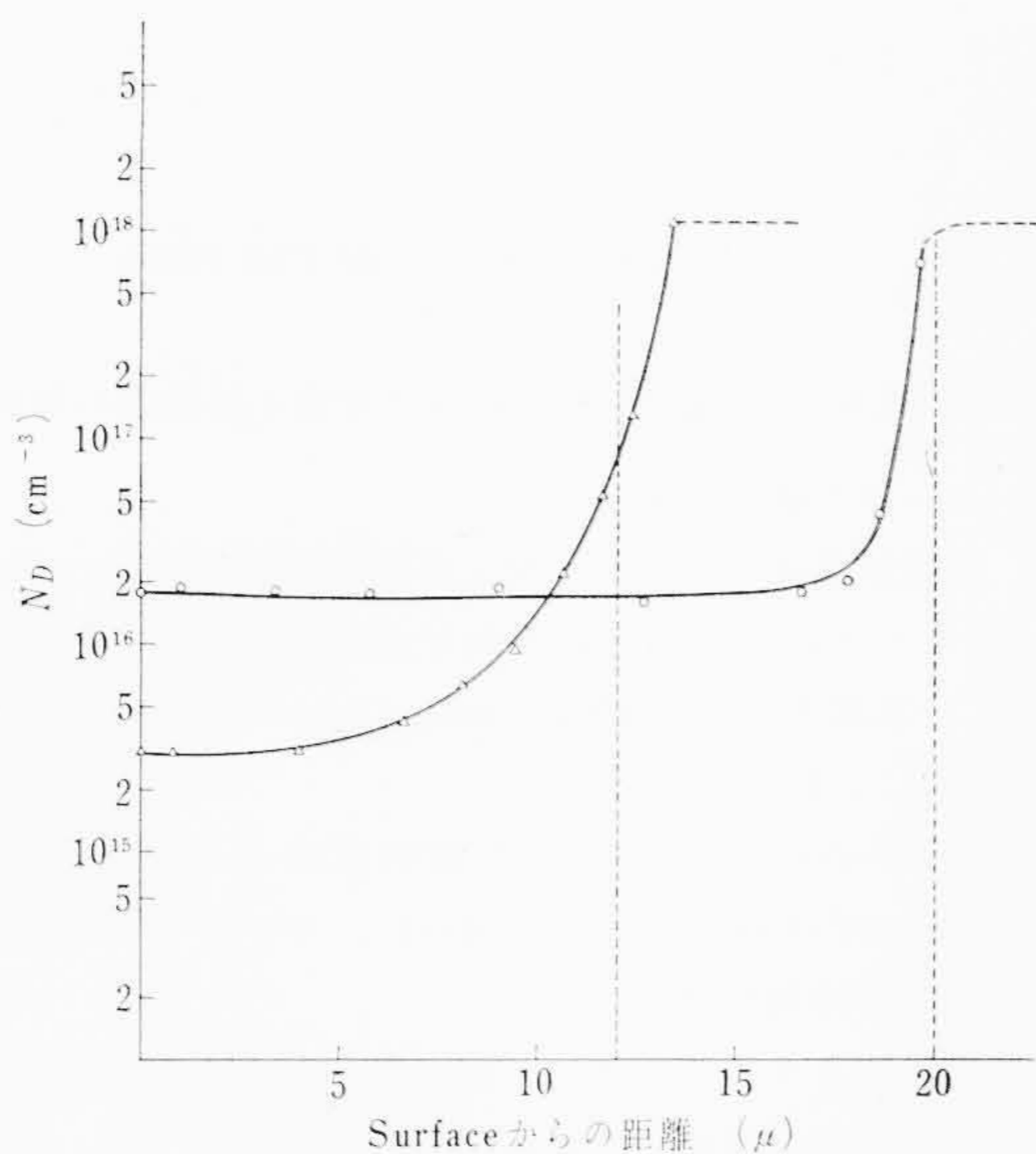


図13 成長方向への不純物分布

ースの成長に比較して大きな差を示している。成長層表面でのばらつきをできるだけ少なくするには成長領域の温度こう配を小さくすることが望ましいが、これは必然的に成長速度を小さくすることにつながる。成長表面上での許容される濃度のむらと成長速度のかね合いによって定める必要がある。

図13は成長層の厚さ方向の濃度分布を示したものである。この測定は20~30点の金蒸着を行なって測定した平均値を示しているため、エッチングをくり返して行なった回数が多い境界付近の値はエッチングむらの影響を受けて実際の値よりだれて表わされている可能性がある。それにしても、ガン効果素子として用いられる $1 \sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の不純物濃度では基板から 6μ の距離も濃度のだれが生じている。

成長層の電子移動度は高抵抗 GaAs 基板上に成長させて Pauw 氏の方法で測定したものと、ガン効果素子を作ると同じように成長させたものを磁気抵抗効果を用いて測定⁽¹⁵⁾したものと二とおりで行なわれた。高抵抗基板上に成長させたものと素子に用いる結果基板上に成長させたものとは異なっている可能性がある。表4に測定結果を示す。No.6~10までは同じ AsCl_3 を用いたものであるが、同程度の濃度でもばらつきがあり再現性とばしい。また、磁気抵抗効果を用いて測定したものはガン効果素子をそのまま用いており、微小部分の測定結果である。これらは素子製作の過程で熱処理を受けていること、成長層の一部が化学エッチされて除去されているなどのために濃度が変わっているおそれもある。

表4 エピタキシャル層の電子移動度

試料 No.	電子濃度 (cm^{-3}) 300°K	電子移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	
		300°K	77°K
1	5.0×10^{14}	6,350	17,500
2	8.0×10^{14}	4,320	7,500
3	8.4×10^{14}	4,080	8,400
4	1.0×10^{14}	6,900	
5	5.0×10^{14}	7,800	57,000
6	1.2×10^{14}	7,700	
*7	4.8×10^{14}	3,120	
8	2.5×10^{14}	5,500	
*9	2.4×10^{14}	4,170	
*10	2.6×10^{14}	6,360	

* は Pauw 氏の方法による。

表5 不純物遷移率と電気陰性度の関係

(a) IVb族		
元素	遷移率	電気陰性度
Si	0.03 ~ 0.07	1.8
Ge	—	1.8
Sn	0.6 ~ 0.7	1.7
(b) VIb族		
元素	遷移率	電気陰性度
S	0.5 ~ 0.6	2.5
Se	1.0	2.4
Te	≈ 1.0	2.1

5. 結果の検討

GaAs ソースによる成長において、不純物遷移率の Te, Sn および Si についてはすでに報告があり⁽²³⁾、われわれの結果はそれに類似している。Ge や Si において、不純物遷移率の大きさはその元素の電気陰性度に関係があるといわれている⁽¹⁶⁾。われわれの結果も整理してみると表5に示す結果となり、IVb族とVIb族の元素を分けて比較すると電気陰性度の大きいものほど遷移率が小さくなることが理解できる。

成長の活性化エネルギーが約 40 kcal/mole の値が得られているがこれは Ge や Si の塩化物の水素還元成長の活性化エネルギー⁽¹⁷⁾より大きい。これは成長が不均等化反応によるものと考えられる。エッチング反応の活性化エネルギーも 18 kcal/mole が得られているが、HCl を用いたエッチングの値 (30 kcal/mole)⁽¹⁸⁾より小さい。この差は前者のエッチングが多量のヒ素を含むため反応を制御する要素が異なるためと考えられる。

ダイオード特性の良好な成長が表面状態がエッチングの影響を受けて悪くならないかぎり、高温のほうが良いのは、付着し成長する原子にじゅうぶんなエネルギーを与えて欠陥の少ない成長層を得ることにつながるように思われる。また、流量が 100~150 cc/min の範囲で良好なのは、成長に直接寄与するガス成分をじゅうぶん与えてやること、上述の温度と合わせて、より完全性の高い成長層を作ることにつながるように思われる。

Ga ソースによる成長で得られる移動度にばらつきがあるのは、見かけ上のドナー濃度に関与するアクセプタのふるまいに関係があると考えられる。移動度の測定結果および AsCl_3 の不純物濃度の減少の様子から次のようなことが推論される。まず、図14はわれわれの作った結晶の移動度とこれまで文献に発表されている移動度⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾との比較である。図15は、われわれの結晶の室温と液体窒素温度での移動度を示している。図から $10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 領域での移動度では、7,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上の他社のデータと同様の値が得られているが $2 \times 10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の領域の不純物濃度での移動度は著しく劣っているものが多い。一方、図15から室温と液体窒素

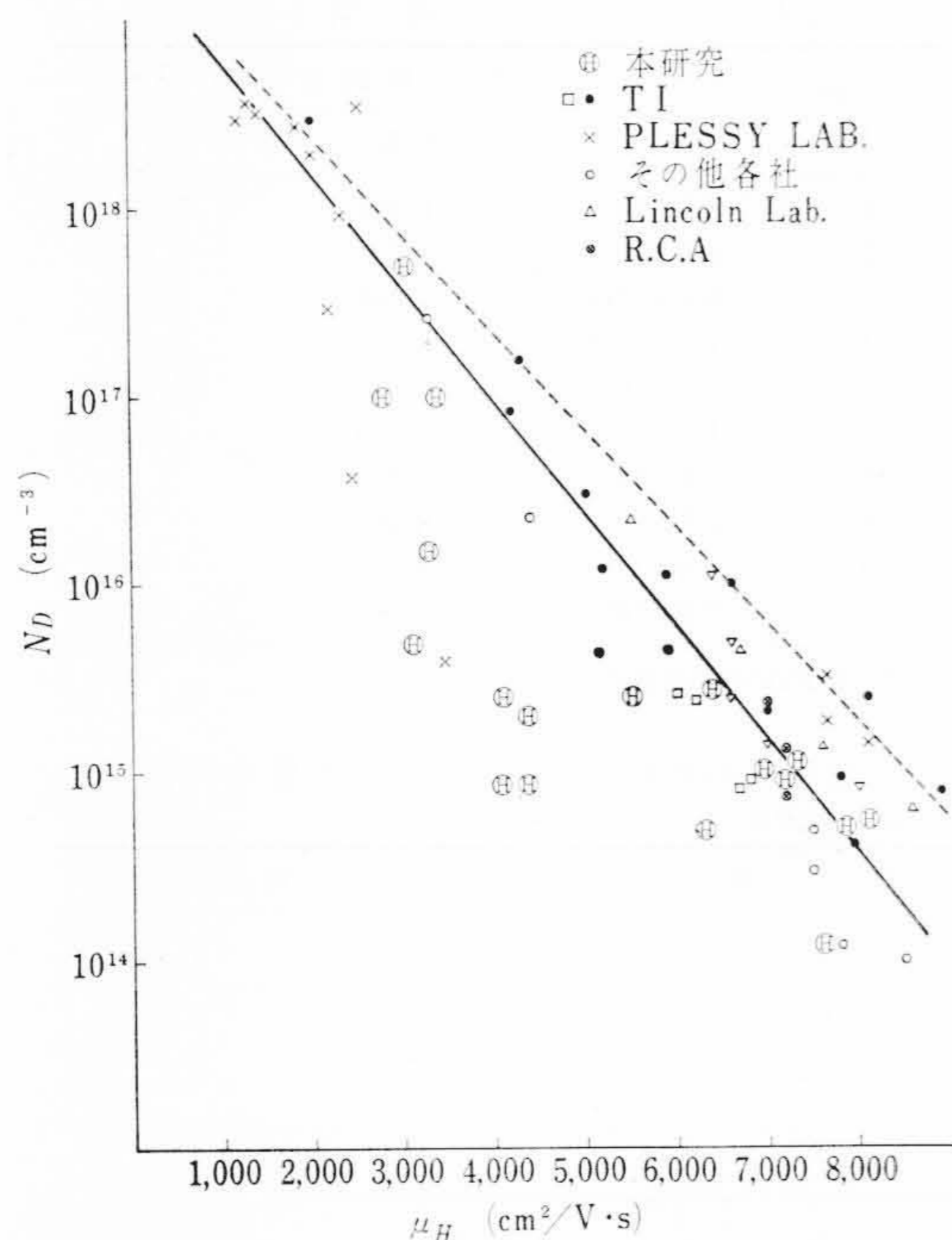


図14 電子移動度と不純物濃度の関係

の移動度の関係は他所のデータと良く一致している。液体窒素温度では不純物散乱の効果が著しく現われてくるため、イオン化した不純物の量は、見かけ上の不純物の量によらず、われわれの場合も、他所の場合も室温の移動度に対してほぼ一定であることを示している。このことから、図14に示した 10^{15}cm^{-3} 領域で移動度の低い成長層はドナーとアクセプタの補償を起こして見かけ上の不純物濃度 $N_D - N_A$ の値が低下していることが主要な原因になっていると推定される。一方見かけ上の不純物濃度が 10^{14}cm^{-3} の領域で移動度が、他所のデータと一致することは、この領域でのドナーとアクセプタの補償の程度が小さく、 AsCl_3 中のアクセプタ不純物の減少が小さいことを示している。しかし、同じく 10^{14}cm^{-3} 以上の不純物濃度では著しく移動度の小さい成長層しか得られないことは、この領域で再びドナーとアクセプタの補償が起こっていることを示し、 AsCl_3 中に含まれるアクセプタには2種類あり、一方はドナーに比べ減少しやすく、他方は減少しにくいものと推定される。

しかし、ガン効果素子を作るさいに問題となる基板と成長層の境界面での非ホーム性には、以上述べてきたような原因が直接関与しているとは考えられない。このような非ホーム性は基板と成長層の境界面付近にのみ見られるもので図5に示したように通常の成長層では、境界付近は基板からのオートドーピングの効果により、むしろ不純物濃度が高くなる傾向にあること、Gaソースの場合には、成長が始まるまでかなりの時間 AsCl_3 が流れており境界面にのみ、非ホーム性を生ずる原因は考えにくいためである。むしろこの問題に関しては、基板の表面処理、基板に多量に含まれる不純物と成長層中の不純物または欠陥との相互作用によるものと考えられる。

6. 結 言

(1) GaAsソースによるエピタキシャル成長がミリ波ダイオード用結晶作成に適しており、次のような条件で良好なダイオード用結晶が得られる。これらの条件は鏡面エピタキシャルの範囲と異なっている。

- (a) 基板温度 750~800°C
- (b) 水素流量 100~150 cc/min
- (c) AsCl_3 0°C

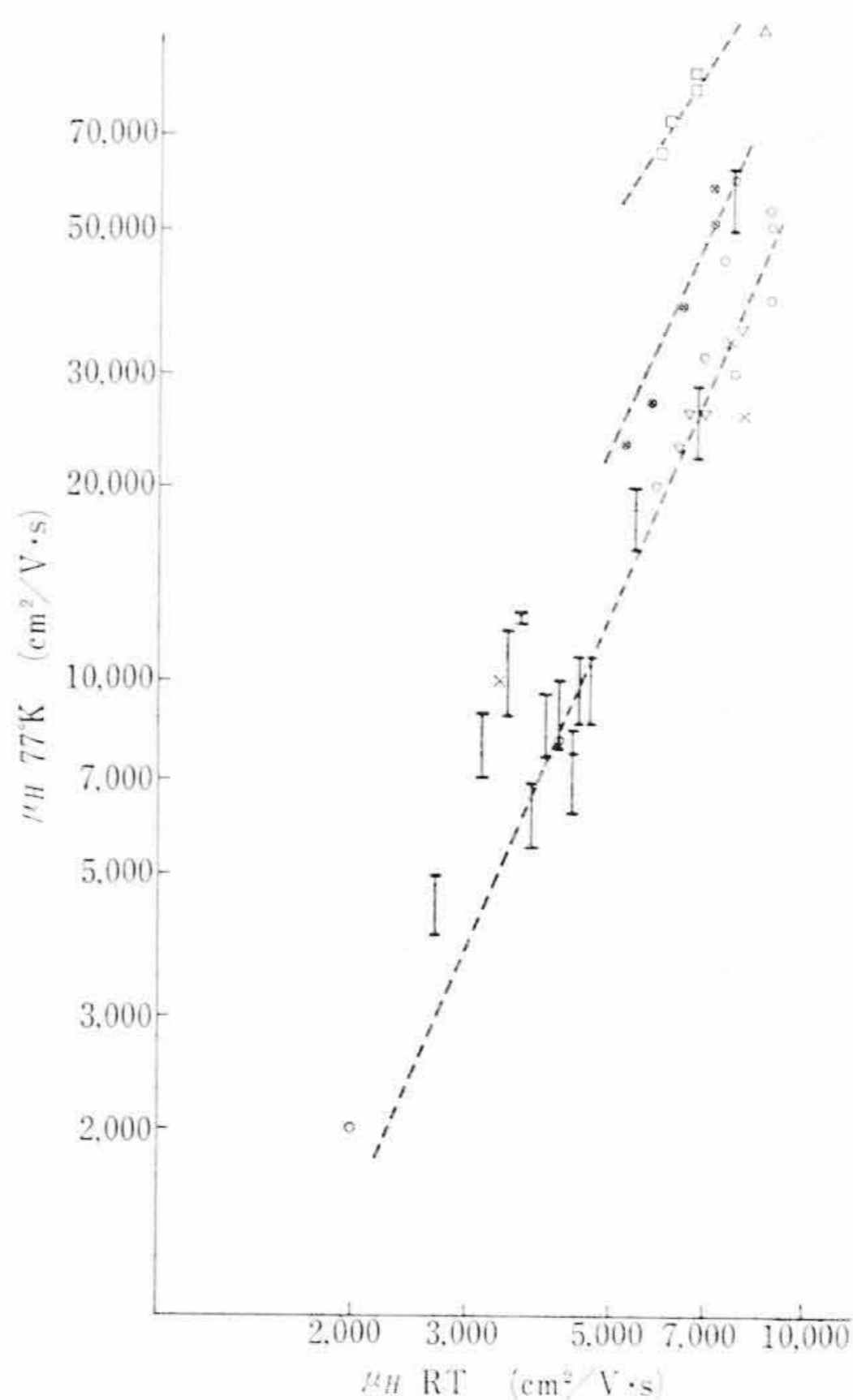


図15 室温および液N₂温度における電子移動度の関係

(d) ソース不純物 Sn ドープ

(e) 低抵抗基板結晶の裏面および端面に被覆層をつける。

(2) Gaソースによるガン素子用結晶では鏡面の成長条件は AsCl_3 0°C, 水素流量 60~100 cc/min, ソース温度 850°C, 基板温度 740~770°Cである。

(3) $3 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ の不純物濃度領域で電子移動度 3,000~8,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の成長層が得られ、ガン素子に用いられているが移動度の再現性はよくない。

終わりに臨み、ミリ波ダイオード用結晶作成は日本電信電話公社電気通信研究所との共同研究のもとに進められたもので、今井半導体部品研究室はじめ、古川、石井、山口の各氏に絶大な協力をいただいたことを深く感謝している。日立製作所中央研究所においては、貴重なご討論をいただいた関技師長、関口部長はじめ、素子の立場でご助言くださった右高、古寺、佐藤各氏に、結晶の一部を供試いただいた倉田氏に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) L. H. Gibbons: RCA Rev. 24, 199 (1963)
- (2) W. G. Mattei: Microwave J. 9, 39 (1966)
- (3) M. I. Nathanほか3名: Phys. Rev. 132, 1482 (1963)
- (4) D. Effer: Industrial Electronics 6 (1968)
- (5) J. B. Gunn: IBM J. Res. Develop. 8, 141 (1964)
- (6) M. Shoji: Proc. IEEE 55, 720 (1967)
- (7) F. V. Williams: J. Electrochem. Soc. 111, 886 (1964)
- (8) J. R. Knightほか2名: Solid State Electron. 8, 178 (1965)
- (9) N. Goldsmithほか1名: RCA Rev. 24, 546 (1963)
- (10) G. E. Gottliebほか1名: RCA Rev. 24, 585 (1963)
- (11) J. J. Tietjenほか1名: J. Electrochem. Soc. 113, 724 (1966)
- (12) L. J. van der Pauw: Phillips Res. Rept. 13, 1 (1958)
- (13) C. M. Wolfeほか2名: Electrochem. Tech. 6, 208 (1968)
- (14) 石井ほか4名: 電子通信学会(昭43年度)発表予定
- (15) 右高ほか4名: 電子通信学会全国大会講演(昭42年度)
- (16) J. C. Marinace: IBM J. 4, 3, 248 (1960)
- (17) K. J. Millerほか1名: J. Electrochem. Soc. 110, 1252 (1963)
- (18) S. Iidaほか1名: Japan. J. appl. Phys. 4, 1025 (1965)
- (19) E. W. Mehalほか1名: Electrochem. Tech. 4, 540 (1966)
- (20) D. Efferほか2名: J. Electrochem. Soc. 112, 1020 (1966)
- (21) R. W. Conradほか2名: Solid State Electron. 10, 507 (1967)
- (22) R. C. Taylor: J. Electrochem. Soc. 114, 410 (1967)
- (23) 岡田ほか2名: 半導体材料に関する諸問題(電子材料委員会) 3, 41 (1966)