$GaAs_{1-x}P_x$ の気相 成 長

Epitaxial Growth of $Ga As_{1-x} P_x$

楠	本		業*	倉	田		宏**	小坊	刀間	Æ	彦**	
Ha	Hajime Kusumoto				Kazuhiro Kurata				Masahiko Ogirima			
小	野	佑	**	本	間	孝	治**	下	条	哲	男***	
	Yuichi	Ôno			Koji H	onma			Tetsuo	Gejo		
皆	Л	重	旦** 里	町	高	\equiv	郎**	真	辺	俊	勝**	
Shig	Shigekazu Minagawa				Saburo Ataka				Toshikatsu Manabe			
宮	5	典	明****	関			寿****	•				
]	Noriaki	i Miya			Hisashi	i Seki						

要 旨

GaAs_{1-x}P_x混晶は基板結晶が比較的廉価であること、大形結晶を多数枚同時に気相成長させることができ る点で赤色注入形発光素子用結晶として適している。この混晶の気相成長には各種の方法が用いられているが、 コントロールの容易さ,原材料の純度,安定性などを考慮して Ga-PCl₃-As-H₂ 系と Ga-AsCl₃-PH₃-H₂ 系の二 方法によるエピタクシアル成長を試みた。混晶の組成比,表面状態,不純物濃度,成長速度をコントロールし 最適化を行なった結果,高い発光効率(外部量子効率にして平均0.1%ていど)を示す注入形発光素子用結晶 を成長することができた。



GaAs_{1-x}P_x系混晶は、気相エピタクシによって、一般にはヒ化ガ リウム基板結晶上に成長させることが行なわれている。気相成長は 最初封管法によって始められ(1)~(3),その結晶を用いて混晶比 x と *E*g, 格子定数などの関係が求められた。しかしながら, 量産性を考 慮して現在では開管法が一般に行なわれ、あとに述べるような2~3 の反応方式が知られている。 これらはいずれも Ga の輸送に GaCl を用いる反応法であるが、エピタクシに必要なこのガスが、必ず反 応管内で合成されながら成長反応を進行させる点が、シリコンなど のエピタクシとは根本的に異なった点である。このように、反応管 内で合成される GaCl ガスを反応のソースとした気相成長法でも, 輸送試薬である塩素の原料に何を用いるかによって、種々の方式が 考えられており、それぞれ一長一短がある。

言

1.1 Ga (Ga As) - As Cl₃-PCl₃-H₂ 系反応方式

1. 緒

この方式は最も初期に始められたものであるが、原料の AsCl₃, PCl₃として比較的高純度のものを入手しやすい利点がある。 この 方式では Finch⁽⁴⁾らによれば, 混晶比 x の値は, Ga ソースを用い た場合,気相中のX,すなわち送入する $PCl_3/(PCl_3+AsCl_2)$ 比と等 しく, xの値は0~1まで可変である。ところが, GaAs ソースを用 いると x/X=1 とならず, AsCl₃=0 としても xの値は 0.33 以上に はならない。

GaAs ソースの場合, AsCl₃=0ともると, 固相中のヒ素とリンの 比が2:1であることから、ソースのヒ化ガリウムの付近での反応は

 $4 \operatorname{GaAs} + [n \operatorname{AsCl}_3 + (1-n) \operatorname{PCl}_3] \rightarrow 3 \operatorname{GaCl}$

 $+GaCl_3+As_4+2[n/4As_4+(1-n)/4P_4]$

 $\rightarrow 6 \text{ Ga} \text{As}_{x} P_{1-4}$

ただし, x=(2+n)/3

であるとしている。

図1 Ga-PCl₃-As-H₂系による GaAs_{1-x}P_xの成長装置

スとして水素化物を用い、ガリウムの輸送試薬としては塩酸ガスを 送入する方式で、この最大の特長はヒ素,リン,ガリウムの輸送量を それぞれ独立に制御しうる点にある。前述の1.1の方式のように, リンやヒ素など VB 族元素の塩化物を用いる方法では,気相中の VB 族分圧とガリウム分圧との比率を任意に制御することが困難であ る。この点ではこの方式がすぐれているが、リン化水素やヒ化水素 の純度(水素で希釈されたものの純度)が問題となる。塩酸ガスは 塩化ヒ素の水素還元によって高純度のものが得られる。すなわち, 高純度塩化ヒ素のエバポレータを通過させて、この蒸気で飽和した 水素ガスを約800℃に加熱してAs4とHClとに分解し、冷却器中 でヒ素をコンデンスさせて塩酸だけを取り出し反応管に導入する。 なお,この方式の場合,VB族ガスをガリウムよりも下流に送入 することが可能なため, ガリウム中にこれらが溶解するいわゆる飽

- 1.2 Ga-AsH₃-PH₃-HCI-H₂ 系反応方式
- この方式は最初 Tietjen⁽⁵⁾らにより発表され、リン、ヒ素のソー
- * 日立製作所中央研究所 理学博士
- ** 日立製作所中央研究所 *** 日立製作所中央研究所 工学博士
- **** 日立製作所半導体事業部 ***** 東京農工大学 工学博士

- 和時間をなくすことができる。
- 1.3 Ga-AsCl₃-PH₃-H₂ 系反応方式
- この方法は次に述べる4.の方法とともにわれわれが採用したも のである。
- リン化水素の送入を停止すれば, Gunn ダイオード用高純度ヒ化 ガリウムの成長層を得るのに最も信頼性の高い方式と同様になる。 したがって、ヒ化ガリウムの成長層基板側から漸次リン化ガリウム

61

892 日 立 評 論

VOL. 53 NO. 9 1971



図2 外部量子効率と輝度 図3 GaAs_{0.6}P_{0.4}のドナー濃度とホール易動度の関係 図4 ドナー濃度による比抵抗の変化

の含有率 x を増加せしめることもきわめて容易であるし、ハロゲン ソースの純度なども Gunn ダイオードの場合にすでに実証済みであ る。この方法による Ga As_{0.6} P_{0.4} 成長層のキャリア濃度は、undope の場合 4×10^{14} /cm₈、300°K における易動度は、混晶比 x=0.42、N= 1×10^{16} /cm³ の場合、2,300 cm²/V.s に達している。

1.4 Ga-PCl₃-As(AsH₃)-H₂ 系反応方式

この方法は前述の1.1の方式の変形でわれわれが上記方法ととも に採用した。塩化ヒ素の代わりに金属ヒ素あるいはヒ化水素ガスを 用いるものであり, As や AsH₃を用いなければリン化ガリウムが 成長する。したがって1.2の方式におけるように,最初基板ヒ化ガ リウム上に純ヒ化ガリウムを成長させるには理論上の難点があるけ れども,実際上,気相中のヒ素分圧をかなり増加させることによっ て,混晶比*x*の漸増による結晶性の改善が可能である。むしろ成長 の初期にV族分圧としてのヒ素の圧力を,ガリウム分圧とは独立に 高められる利点も生する。 に行なわれる。

 $n \operatorname{As}=4P V/RT \pmod{\text{min}}$

 $P: T^{\circ}K \circ OAs_4 O 蒸気圧 (atm)$

V: 管内の総流量 (*l*/min)

図2はこのようにして混晶比を変化させた結晶における発光波長 と外部量子効率および輝度の関係を示したものである。発光波長の 減少(混晶比xの増加)に伴い,バンド構造が直接遷移から,間接 遷移形に移行するため,発光効率は6,200Å付近から急激に低下し ている。一方,長波長例では視感度が低下し,輝度は6,500Å付近 で最大となる。

2. Ga-PCl₃-As-H₂ 系による成長

2.1 成長装置

成長装置は、図1に示すもので、流量計、配管類はすべてポリフ ッ化エチレン製であり、塩化リンは0℃に保たれている。リン化ガ リウム、GaAs_{1-x}P_xなどの成長では、反応管壁への折出物、特に基 板結晶の下流域付近に析出する混晶が石英と反応して固着するた め、管の洗浄(王水による)に長時間を要する。洗浄を容易にする ためと、管内のガスの混合を短い反応管でもじゅうぶん可能にする ことおよび電気沪の温度分布を簡単なものですませるために、反応 管として二段折返しのものを用いた。

電気沪の巻線は4ゾーンに分割されており,PID温度調節計によ り図中に示したような温度分布を設定する。 ヒ化ガリウム基板は 810~830℃付近に置かれるが、この部分の温度こう配は10~15 deg/ cm 必要である。 ヒ化ガリウムの場合も同様であるが、 Ⅲ-V 化合 物の気相成長においては、前にも述べたように、反応のソースとな る GaCl ガスを反応管内で合成しつつ成長反応を行なわなければな らず、送入ガスのレイノルズ数を高くとり得ない。このためガス成 分は温度変化に対して、直ちに化学平衡に達しやすく、エピタキシ

2.3 成長条件の制御

ドーパントにはテルルを用いる。テルルをドープしたヒ化ガリウ ムをガリウムソース中に混入することによってドープし, 混入量調 節でかなり精密なドナー濃度の制御ができる。図3はキャリヤ濃度 と易動度の関係を示すものである。

成長速度は主として塩化リンの供給量に依存するが,通常8×10⁻⁵ mol/min 程度が用いられ, 20~40 μ /h の成長速度が得られる。 総流量中に含まれる PCl₈ の割合が多すぎたり,あるいは基板結晶の 温度が低すぎたりして過飽和度が高くなると成長層表面には成長丘 が発生し,また逆に過飽和度が低すぎる状態では基板結晶がガスエ ッチングを受ける。また,気相中に酸素,水分などが含まれると多 くのピットが生ずる。 これらはあとで研摩などによって削除して も、その下部には,積層欠陥,双晶などの欠陥が残存しており,発 光特性を低下させる原因となる。また,このような状態の成長層は, Hall 易動度が鏡面状態に成長した場合の約1/2以下となる。 図3 に示すように,Hall 易動度はドナー濃度 N_d =10¹⁵/cm³ から徐々に 低下し, N_d >10¹⁷/cm³ ではその低下は急激となる。

図4は、ドナー濃度と比抵抗の関係を示したもので、その傾斜は ヒ素ガリウムで得られているもの⁽⁶⁾と等しい。

なお、このように、ソースガリウム中にドーピングの目的で T_e ドープヒ化ガリウムを添加することは、成長初期の飽和時間の減少 にも効果がある。

響を与	ャル成分に必要な適度の過飽和度(化学平衡度からのすれ)をガス
図 5	成分に与えるためには、ゆるやかな温度こう配が必要となる。
である	2.2 発光波長(混晶比)の制御
	混晶比xは,塩化リンの送入量を一定にした場合,ヒ素の置かれ
22	た部分の温度を変えて制御する。ヒ素の送られる量は、単純に理想
	気体の状態方程式をもとに次式で計算したものとほぼ一致し、成長
で表れ	中の混晶比の制御なども,この部分のプログラム制御によって容易

62

GaAs1-xPx の 気 相 成 長 893



 $GaAs_{1-x}P_x$ のドナー濃度による降伏電圧の変化 図 5

Ga-AsCl₃-PH₃法による GaAs_{1-x}P_xの成長装置 図 7

0.5

0.6



成長状態に及ぼす基板温度と塩化ヒ素流量の影響 図 8

 $10^{17}/cm^3$ で $V_B \simeq 24 V$ となるはすであるが,図5 では $V_B = 15 V$ で ある。これはp-n接合近傍における欠陥の存在によるものと考えら れ、良好な成長層を用いたものでは事実理論値に近い価を示す。

また,発光スペクトルの半値幅は,図6に示すように,ドナー濃 度によって直線的に増加するが、これはバンド間遷移による発光ス ペクトルの主ピークの約100 Å (0.04 eV)長波長側に現われる副ピ ーク(伝導帯-Zn準位間遷移によるもの)が、ドナー濃度の増加に 伴う拡散接合部における Zn 準位の 増加によって強度を増すためと 推定される。

なお,この成長法によって,現在最も結晶性の良好なもので,輝 度の最高値は1,150 fL (アンコーテッド, 電流密度8 A/cm²) に達 している。

部からリン化水素,下部から塩化水素を送り込む。反応管入口まで 示し、かつ歩どまりもよく発光素子を組立てる GaAs1-xPxの成長 この二つを分離してあるのは、これらのガスが混合することにより 層を得ることができる。この方法の特長としては次の諸点をあげる 配管中にヒ素とリンが析出し,配管を汚すことを避けるためである。 ことができる。 以上のような反応系と反応装置を用いて GaAs_{1-x}P_xをエピタク (1) 原料の塩化物,水素化物の純度が良く,かつ化学的に安定 シアル成長するさいに考慮しなくてはならない因子は非常にたくさ であるので高純度の $GaAs_{1-x}P_x$ 結晶を安定に供給できる。 んある。列挙してみると、ガリウムおよび基板の温度,温度こう配、 (2) 塩化ヒ素をガリウム上に流すことにより、塩化ヒ素中の塩 反応ガスの分圧, ガスの流速, 反応管, ボート, 基板結晶マウント などの形状およびこれらの結果として生する成長速度, エピタクシ 素とガリウムが反応し、ガリウムとヒ素が同時に送られる

図10 気相組成と結晶組成の関係

63

のでまずヒ化ガリウムのみを成長させることができ、つい でリン化水素を少しずつ加えていくことにより成長層の組 成をGaAsからGaAs1-xPxにスムーズに変えることがで きる。これはひずみが少なく, 平滑な表面を持った成長層 を得るうえに重要である。

- (3) ヒ化水素―リン化水素―塩酸を用いる方法に比べてヒ素と 塩素が塩化ヒ素という形で同時に供給されるためプロセス のコントロールが容易で量産に適している。
- (4) ヒ化水素よりも塩化ヒ素のほうが取扱いが容易で危険も少 ない。

成長に用いられた反応装置は図7に示すようなものであり、多ゾ ーンからなる電気炉を用いて図に示すような温度分布を作る。高温 部にはガリウムをおき,温度こう配のついた低温部(約790~820℃) 3. Ga-As Cl₃-PH₃ 系による成長 にヒ化ガリウムの基板結晶をおく。反応管は二つの導入口を持ち上 ガリウムー塩化ヒ素ーリン化水素の系を用いても高い発光効率を

894 日 立 評 論

VOL. 53 NO. 9 1971





層の組成,表面状態などがあげられよう。さらにこれらと密接に関 連している重要な因子としては結晶の完全性(転位,空孔,内部応力) と不純物濃度(銅などの有害な不純物,いおう,セレン,テルルな どのドナー原子)がある。以下に Ga As_{1-x} P_x の成長状態と性質が これらの因子によってどのように変わるかをみる。

ます赤色発光素子として最も高い輝度を与える Ga As_{0.6} P_{0.4} なる 組成の結晶を鏡面成長させる範囲は図8のようになる。デバイス化 を考えるときには得られた結晶の表面が鏡面状態であることは以後 の工程に欠くべからざる条件であるから,結晶を成長させるにあた ってまず明らかにしておかなくてはならない事項である。次にたい せつなことは組成のコントロールであろう。この組成付近では発光 効率と発する光の視感度の組成依存性が大きいので⁽⁶⁾⁽⁷⁾組成をウェ ハ全面にわたって再現性よくコントロールする必要がある。他の条 件を一定にしておいて基板温度を変えると組成がどのように変わる かを塩化ヒ素の流量 2.1×10^{-5} moles/min, リン化水素の流量 0.84×10^{-5} moles/minのときに調べたのが図9 である。コンピュータを 用いた平衡状態の解析結果でも同様な傾向が得られており理論的に も支持される。これからわかるように組成の基板温度依存性はそれ ほど大きくなく,基板温度はおもに鏡面状の成長面を得て発光効率 の高い結晶を供給するという観点から選ばれるべきである。

지수에서 그렇게 잘 했는데 집에 가지 않는 것은 것은 것은 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없다. 것이 없다. 것이 없다. 않아, 것이 없다. 않아, 것이 없다. 않아, 것이 없다. 것이 없 않다. 않이 없다. 것이 없다.

に出る。気相中のリンとヒ素の全濃度や,基板温度によってもこの直線の位置はほぼ平行に移動することもわかった。このようにして組成比におよぼす各種の因子が明らかになってくると混晶の組成をかなり精密にコントロールすることが可能となる。通常 Ga As_{0.60} P_{0.40} が成長する場合の再現性はリンの含有率にして 0.40 ± 0.01 は容易に達せられ、 0.40 ± 0.005 以内に収めることもそれほど困難ではない。また1枚のウエハ内の組成分布も良好であってほとんど変動を考えないでよいことが図 11 の例でわかる。 したがってこの方法で Ga As_{1-x}P_xを成長させた場合に希望する組成の鏡面状のエピタクシ層が再現性よく得られることがわかる。

鏡面成長条件や組成のコントロールほど明瞭(めいりょう)ではな いがあきらかに成長した結晶の性質に影響している因子として結晶 成長速度があげられる。成長速度が遅いと希望する厚さの結晶が適 当な成長時間内に得られず,かつ基板結晶と成長層界面のひずみな どの影響があって発光素子とした場合に良い結果が得られないこと が多いが,他方成長速度が速すぎても結晶の完全性が悪くなって発 光効率が下がるほかに,表面も平滑でなくなってきて凹凸(おうと つ)が発生するようになり,はなはだしいときには成長丘の発生もみ る。こうなると素子の製造工程に種々の不都合が出てくるのは明ら かである。したがってこれらの影響を勘案して適当な成長速度を決

組成に最も大きな影響を与えるのは気相中のヒ素とリンの比であ
る。図10は他の条件を一定にして気相中の組成を変えて行なった
場合に得られるエピタクシ層の組成がどう変わるかを $GaAs_{1-x}P_x$
における x を用いて示したものである。 x のかなり広い範囲にわた
って気相中のリンの比率と成長した混晶中のそれとは直線関係にあ
る。GaAsPを成長させる温度領域ではリンよりもヒ素が析出しや
すいのでこの直線は一般に原点を通るこう配45度の直線よりも上

めてやる必要がある。 成長速度に大きな影響のある変数としては基板結晶の温度,反応 ガスの分圧のほかにいままであまり留意されていなかったものとし ては基板結晶の面積があることを見い出した。反応ガスの分圧の影 響は図12に,基板結晶の面積の影響は図13に示すとおりである。 成長速度のコントロールは組成比のコントロールほど再現性は良く ないが,図6,7ともに塩化ヒ素の流量,基板結晶の面積とかなり良

64



図18 1枚のウェハにおける輝度の分析

く光るが悪い結晶ではすべり面 {110} に沿って発光しない暗いしま が走っているのが見られる。電子線は光よりも照射スポットを小さ くできるので結晶の細部にわたる評価が可能である。最後にこの方 法で成長した結晶が発光素子製作に好適であることを図18,19に よって示すことにする。 図18は1枚のウエハ上に拡散とエッチン グによりメサ形ダイオードを作り各ダイオードの輝度を測定したヒ ストグラムの一例であり、図19は図18の結晶が電極付け、配線、 レンズ付けなどの工程を経て最終製品になったものの特性を示して いる。最近は最高1,000 fLの輝度を示す例も少なくない。







図19 1枚のウェハから作られたダイオードの輝度分布

い直線性を示している。塩化ヒ素流量の増加とともに成長速度が増 加するのは容易に理解できるが, 基板結晶の面積が増大するにした がって成長速度が減少することは定性的にはわかっても具体的な理 由やモデルはまだ明らかになっておらずこれから解決すべき問題で ある。しかしながら基板の面積が化合物半導体の成長速度に大きな 影響を持つことはこれまで報告されておらず、工学的な意義は大 きい。

成長速度が結晶の性質に影響を与える例として、発光効率の成長 速度依存性を図14に示した。おおざっぱにいって外部発光効率は成 長速度が10~40 µ/h. くらいまではほぼ一定であるが、それ以上の 成長速度では下がってくるし、表面状態も悪くなる。図15には成長 時間によって発光効率が変わる様子を示してある。このように成長 速度ひとつとってみてもさまざまな原因により変わり, 種々な影響 を与えることがわかり,組成のコントロール,ドーピングレベルなど とからんで最適化には綿密なデータの蓄積が要求される。ドーピン グレベルによる発光効率の変化については若干のずれはあるものの すでに調べられており最適条件が見い出されているが⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾,われ われはドーパントの種類が発光効率にどのように影響するかを調べ てみた。図16はことなったドナー原子(いおう,セレン,テルル)を 用いたときの発光効率と順電流の関係を示したものである。テルル をドープしたダイオードの発光効率は低電流領域で高いが高電流領 域ではセレンドープのものが高効率となり、テルルドープのもので はかえって効率の下がることがわかる。成長した結晶についての常

4. 結 言

直接遷移形のエネルギ帯構造を持った注入形可視発光材料とし て、GaAs_{1-x}P_xをとりあげ、これをGaAs 基板結晶上に気相成長 させる研究を行なった。

反応方式は、Ga-PCl₃-As および Ga-AsCl₃-PH₃系の2つを実験 し、いずれの方法でも高輝度の発光を示す結晶の作製が可能である ことが示され、これに必要な諸条件が明らにされた。これらのエピ タキシャル成長技術は、多数の結晶を同時に成長させる多数枚ウェ ハ用縦形成長法開発の基礎データとなるものである。

注入形発光の性能は、結晶中の不純物状態ならびに転位や空格子 点などの欠陥によって, 著しく影響を受けることが知られており, これらはまた成長条件に対して著しく敏感である。今後はこれらの 間の関係についてもじゅうぶん基礎的に検討を進め、素子の性能を 更に向上すべく努力する予定である。

終わりに常々ご指導をいただいた関係各位に深く感謝の意を表 する。

考 参 文 献

- (1) F.A. Pizzarello: J. Electrochem. Soc., 109, 226 (1962)
- S. M. Ku: J. Electrochem. Soc., 110, 991 (1963) (2)
- M. Rubenstein: J. Electrochem. Soc., 112, 426 (1965) (3)
- W.F. Finch, etal.: J. Electrochem. Soc., 111, 814 (1964) (4)
- J. J. Tietjen and J. A. Amick: J. Electrochem. Soc., 113, (5) 724 (1966)
- S. M. Sze and J. C. Irvin: Solid-State Electronics, 11, 599 (6) (1968)

套手段による評価(たとえばキャリア濃度,キャリアの易動度,格 子欠陥など)については省略して陰極線ルミネッセンスによる評価 について触れておこう。 図17は良質なエピタクシ層と欠陥の多い エピタクシ層の発光状態の写真である。良い結晶は結晶全面が明る

- S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New (7)York, 1969)
- (8) C. J. Neuse et al: J. Electrochem. Soc., 116, (2) 248-53 (1969)

65

A. H. Herzog et al.: J. Appl. Phys., 40 (4) 1830–38(1969) (9)