

半導体エピタキシャル成長における格子歪の補償

著者	李 耀 亭
号	596
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/9332

氏 名	李 耀 亭
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和52年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	半導体エピタキシャル成長における格子歪の補償
指 導 教 官	東北大学教授 西沢 潤一
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西沢 潤一 東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 高橋 正 東北大学助教授 宮本 信雄

論 文 内 容 要 旨

第一章 序 論

半導体装置の製作において、その特性をきめる要素として結晶成長、不純物拡散、酸化等のプロセス技術はいろいろの改善がなされ、ほぼ完全に近い状態にまで向上している。しかし装置として特性に影響を及ぼす点ではもっとも重要な結晶性及び結晶間の界面に関する研究は一部を除いて、ほとんど行われていなかったのが現状である。半導体に多量な不純物を添加する場合、半導体結晶と不純物元素との原子半径の違いによって結晶欠陥が導入される。これを解決する方法としてはシリコンに対して電気的に中性なIV族元素の錫とV族元素の隣との組み合わせにより格子歪補償を行う方法が提案されていた。しかし他の組み合わせ、たとえばゲルマニウムと硼素、炭素とアンチモンなどの組み合わせも格子歪補償を行うために重要なプロセスで、結晶欠陥のない半導体を製作する上では重要な研究である。この各組み合わせにおいてミスフィットのないエピタキシ

シャル成長が期待される。

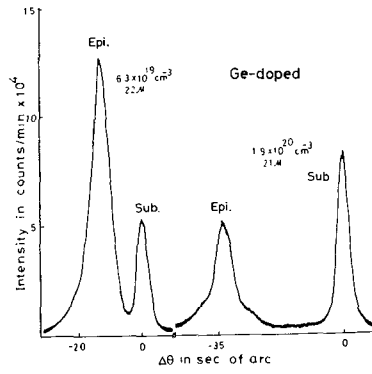
一方格子不整合の問題は素子製作に異種接合を用いることも多いⅢ-V化合物半導体の場合にも重要となる。特に半導体レーザにおいては多層ヘテロ接合構造を利用しているため、各結晶界面において格子定数の違いによるミスフィット転位の発生が予想され、動作寿命に及ぼす影響が極めて大きい。特に長寿命レーザの実現のために多層間の格子不整合を取ることが更に重要である。現在レーザダイオードに用いられているGaAlAs-GaAsヘテロ接合界面に存在する格子歪が小さい原子の隣をGaAlAs中に添加することによって補償できると考えられる。本研究では完全に格子整合を実現するために蒸気圧制御温度差法を用いて、各砒素圧、隣に対する各層の格子定数の依存性を詳細に検討し、その結果ミスフィットのないダブルヘテロ接合レーザの応用にも行った。

第二章 シリコンエピタキシャル成長及び測定

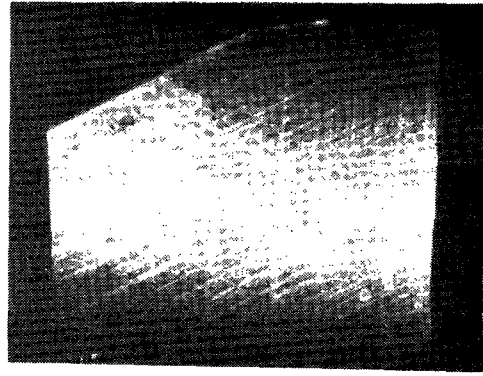
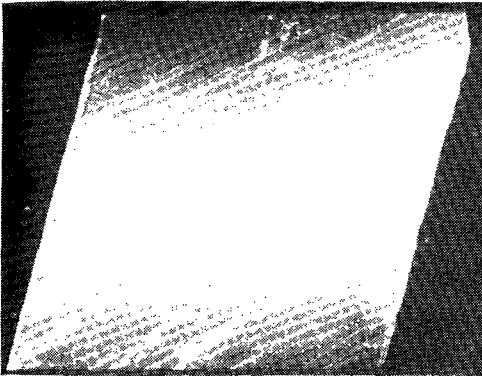
シリコンエピタキシャル成長はSiCl₄の水素還元法によって行った。ゲルマニウム、炭素などの不純物源としてはCCl₄、GeCl₄を利用した。不純物を添加した基板と成長層との格子定数の差はX線二結晶法を用い、そのロックンク曲線より計算した。Bragg条件を満足してシリコン中に入射するX線の回折から、成長層の格子定数と基板の格子定数a₀との間に微小な差Δa₀があるとすれば発生した格子歪εは $\epsilon = \frac{\Delta a_0}{a_0} = -\cot \theta_B \cdot \Delta \theta$ と得られる。更に格子歪εと不純物密度Cとの関係は理論的に計算することができる。それは $\epsilon = \frac{\Delta a_0}{a_0} = -\cot \theta_B \cdot \Delta \theta = \beta \cdot C = \frac{1}{3} \left[1 - \left(\frac{R_{sai}}{R_{si}} \right)^3 \right] N_i^{-1} \cdot C$ (Rsol: 不純物原子の四面体総合半径, Rsi: シリコン四面体結合半径, Ni: シリコンの原子密度5×10²² atoms/cm³)となる。この式から電気的に中性な不純物又は活性な不純物をシリコン中に添加した場合の不純物密度はX線二結晶法により求められる。不純物を添加した成長層に発生する欠陥や転位をLang CameraでX線写真を撮って調べた。

第三章 ゲルマニウムの添加によるシリコン格子歪の補償

図1に示しているのはX線二結晶により成長面から回折したロックンク曲線である。ゲルマニウムの添加により発生したミスフィット転位はX線 topographは図2に示す。添加されたゲルマニウム密度を高くすればするほど転位密度が高くなる。格子歪を補償するため、電気的に中性である元素を利用することは本来シリコンの電気的特性に影響を与えないようにするためである。図3はゲルマニウムを添加した成長層の電気的特性を調べた結果である。ゲルマニウムを0.2 atomic %までシリコン中に添加してもシリコンの電気的特性が変わっていないことがわかった。



☒ 1



(a) Ge: 6.3×10^{19} atoms/cm³

(b) Ge: 1.6×10^{20} atoms/cm³

☒ 2

Sample Ge atoms% in Si	Electron Hall Mobility μ_n	Energy Gap (ev)
1×10^{19} Ge/cm ³ 0.02% in Si	1 4 4 0	1.1 2
6×10^{19} Ge/cm ³ 0.12% in Si	1 3 6 5	1.1 4
1×10^{20} Ge/cm ³ 0.2% in Si	1 3 9 0	1.0 9
Ge 0% in Si	1 4 0 0 * ²⁵	1.1 1 * ²⁵

☒ 3

第四章 炭素の添加によるシリコン格子歪の補償

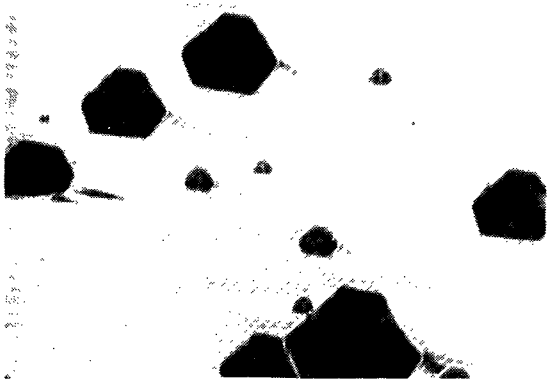
本実験の結果からシリコン中の炭素の固溶度は $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であることが他の報告と一致している。シリコン中への炭素の固溶度が小さいため格子歪補償の効果が少ないということ を心配した。 $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 近くで成長層に炭素を添加すると、図4のような欠陥が発生した。これは成長初期 β -SiC が部分的にシリコン表面にできて、成長を妨げるため生じた穴である。 β -SiC は電子線回折により同定した。しかし炭素の添加で格子定数の減少は見られ、ピークの2つでロックンク曲線が得られた。これは図5である。ところが SbCl_5 と CCl_4 で同時にシリコン成長層にアンチモンと炭素を添加すると炭素の固溶度を越えてもきれいな成長層が得られることがわかった。表面の写真を図6、ロックンク曲線を図7、Lang 写真を図8に示す。アンチモン $9.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ に対して、炭素 $7.6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ まで格子歪の補償が可能である。このことからアンチモンの固溶度 $6 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ を越えても、炭素での歪緩和が十分期待できる。

第五章 GaAlAsP-GaAs 液相エピタキシャル成長及び測定

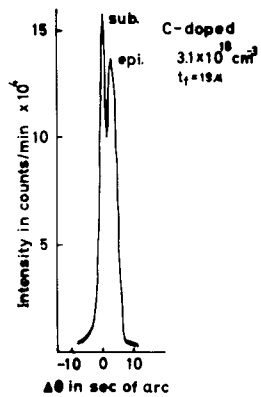
GaAs 基板の上に GaAlAsP を成長させる場合、成長層に組成の不均一性をもたらす Nelson 法の温度降下の問題及び化合物半導体に特に存在する化学量論的組成からのずれの問題を一挙に解決できる蒸気圧制御温度差成長法を用いた。成長は閉管法及び開管法で行った。成長する時の成長例の砒素及び磷の蒸気圧はそれぞれ $10^{-1} \sim 3 \times 10^2 \text{ Torr}$ 、 0.5 Torr であった。 $\text{Ga}_{1-x} \text{Al}_x \text{As}_{1-y} \text{P}_y$ 成長層の組成 Al_x 、 P_y の測定は電子線微量分析 (Electron Probe Microanalysis) により決定した。GaAs-GaAlAsP ヘテロ接合の格子歪は X 線二結晶法を用いて、基板と成長層との格子定数の差から求めた。

第六章 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 格子歪の補償

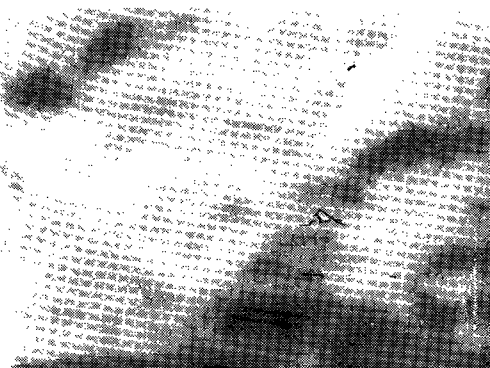
組成 Al_x は 0.3 にして、 P_y が 0.006, 0.009, 0.016, 0.02 まで変化させて成長した成長層と基板 (GaAs) との格子定数の絶対測定を測定して、格子歪 $|\frac{a-a_0}{a_0}| = |\frac{\Delta a}{a_0}|$ (a_0 : 基板の格子定数, a : $\text{Ga}_{1-x} \text{Al}_x \text{As}_{1-y} \text{P}_y$ の格子定数) を計算した。各組成における格子歪の砒素圧依存性を図9に示した。格子歪が最小となる砒素圧 (最適砒素圧 $P_{\text{GaAs opt.}}$) は各組成に対しほぼ同じ蒸気圧であり、 50 Torr であった。また組成 P_y は約 0.9% である。更に活性層 (二層目) GaAs と一層目 $\text{Ga}_{0.7} \text{Al}_{0.3} \text{As}_{0.99} \text{P}_{0.01}$ を GaAs 基板の上に成長して、活性層と一層目から回折された X 線のロックンク曲線は図10に示す。図10 (a) から活性層と一層目より回折された X 線のピークが一つになっていることから界面に格子不整合が完全に補償さ



⊗ 4

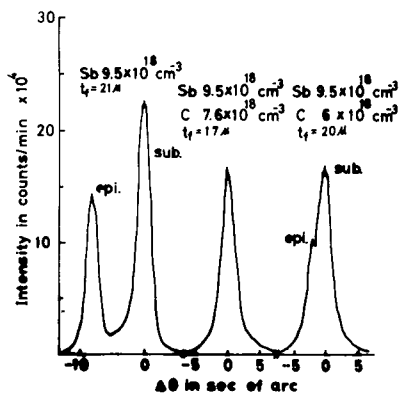


⊗ 5



C: 7.6×10^{18} atoms/cm³

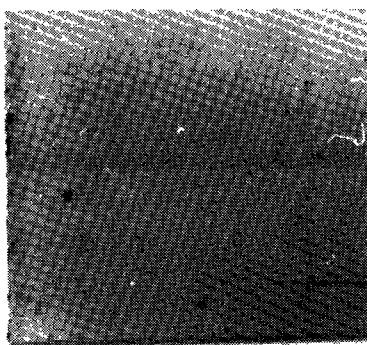
⊗ 6 Sb: 9.5×10^{18} atoms/cm³



⊗ 7



C 3.5×10^{18} atoms/cm³



C 7.6×10^{18} atoms/cm³
Sb 9.5×10^{18} atoms/cm³

⊗ 8

れていることがわかった。図 1 1 は格子歪が補償されていない及び完全に補償された場合の試料の X 線回折写真である。図 1 1 (a) ではミスフィット転位が観察された。図 9, 図 1 0 の結果からわかるように砒素圧の制御によって成長層の格子定数が大きく影響される。このように最適砒素圧より低砒素圧例での格子定数の変化が大きいのは砒素の空格子点できると最近接原子は極性の同じ 4 つの原子に囲まれるため、四つの原子が反発して膨張すると考えられる。同じように高砒素圧例では Ga の空格子点または格子間砒素原子によるものであると考えられる。結局、最適砒素圧の時、空格子や格子間原子が少ないので結晶は化学量論的組成に最も近いと考えられる。

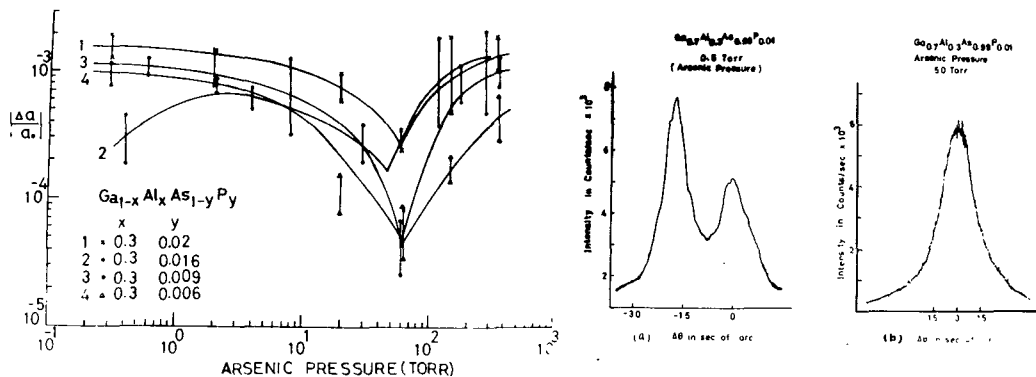
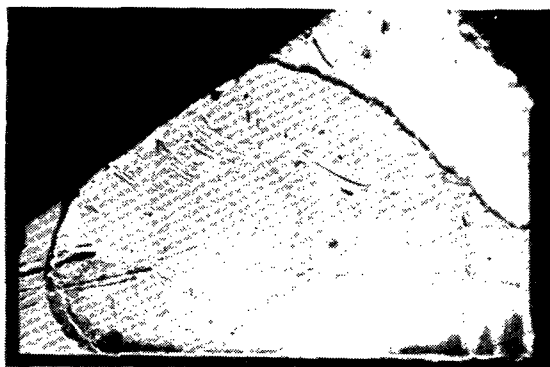
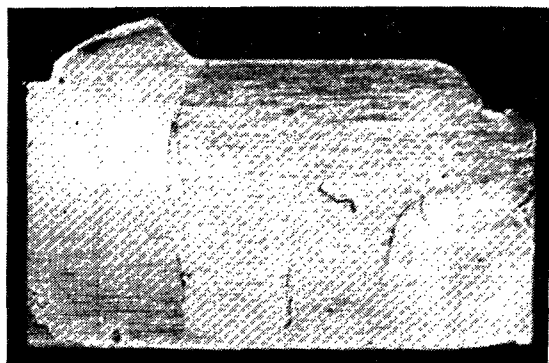


図 1 0



第七章 GaAs-Ga_{0.7}Al_{0.3}AsPダブルヘテロ構造レーザダイオードの試作

第六章で求めたGaAs-Ga_{0.7}Al_{0.3}As_{0.99}P_{0.01}ヘテロ接合界面に格子不整合による格子歪を完全に補償できる最適条件を利用して、GaAs-Ga_{0.7}Al_{0.3}As_{0.99}P_{0.01}DHレーザダイオードを試作した。N型GaAs基板の上に数μN型のGa_{0.7}Al_{0.3}As_{0.99}P_{0.01}を成長した後、GaAs活性層を成長させ、さらにP型Ga_{0.7}Al_{0.3}As_{0.99}P_{0.01}を成長させ、最後にP型又はN型GaAsを成長させた。ダイオードの構造は全面電極及びストライプの二種類がある。成長後、亜鉛拡散及び電極づけを終えて、レーザの発振実験を行った。その発光強度及び電流との関係及び発光スペクトルは図12である。現在得られた最低しきい値電流密度は1100A/cm²で、発振波長は約8670Åである。

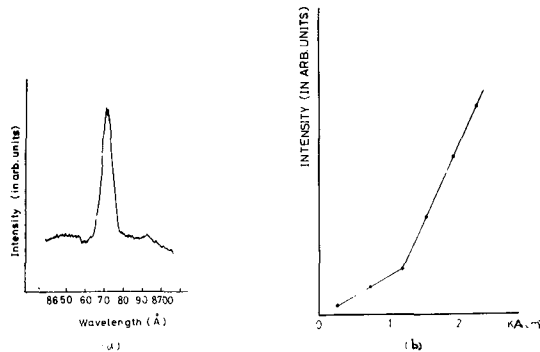


図 1 2

第八章 結 論

第三章のシリコン中にゲルマニウムを添加した結果から見ると、ゲルマニウム-硼素又はゲルマニウム-燐の組合わせで良い格子歪の補償が得られると考えられる。シリコン中のゲルマニウムの固溶度は錫のそれより2桁高く、なお半導体材料としての特性も錫よりシリコンに近いので、高密度の燐又は硼素による格子歪の補償するため非常に有効な中性不純物である。

第四章ではシリコン中の炭素の固溶度が低い (3×10^{18} atoms/cm³) にもかかわらずアンチモンと同時に添加することにより、炭素の固溶度を越えても良い格子歪の補償ができることがわかった。本実験では 7.6×10^{18} atoms/cm³ の高密度の炭素がシリコンに入っていると推測でき、この値は一般的にいわれている炭素の固溶度の2.5倍である。この現象を考えると炭素の固溶度の2.5倍である。この現象を考えると炭素の固溶度は内部に発生する strain と関係がある

と思われる。strainが緩和されたら、固溶度が大きくなると考えられる。

$\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ の格子歪補償については、蒸気圧制御温度法により成長層の厚み方向に対して均一な Al_x 及び P_y の組成を持った $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ のエピタキシャル層を得ることができた。最適格子歪補償条件としては Al_x 組成が 0.3 の時、 P_y は 0.9 ~ 1% で、最適砒素圧は 50 Torr である。なお、蒸気圧制御により化学量論的組成に最も近い GaAl-AsP のエピタキシャル成長層が得られ、したがって、蒸気圧制御温度差成長法により良い効率、長寿命を持つ半導体ヘテロ接合レーザの製作が期待できる。

審 査 結 果 の 要 旨

半導体中の結晶格子不整合による欠陥は最近になって漸く各処で取り上げられるようになって来たが、低損失、高信頼性の半導体デバイスの製造のためにも、また格子欠陥の基礎的研究の面から言っても甚だ重要な分野である。

本論文は、エピタキシャル技術を駆使して、シリコンに意識的に不整合を与えたときの測定から出発して2種類の不純物を適当な混合比で混入させることによって不整合を防ぎ、完全性を高め、更に、以上の結果をⅢ・V族間化合物混晶を用いた多層構造結晶の育成に応用した結果をまとめたもので、全文8章よりなる。

第1章は序論であって、本研究の計画されるに至った経緯と背景及び意義についてのべたものである。

第2章は、実験装置と方法についての説明及び使用した材料についての性質について概略のべたものである。

第3章より主題に入り、先ず、シリコン基板結晶上にシリコンより原子半径の大きいゲルマニウムをシリコン中に混入した層を成長させたとき実効格子定数が短くなって遂には不整合によって転位の発生する状況を測定によって示している。

次いで第4章では、逆に原子半径の小さい炭素を混入して成長させたときについて同様の測定と観察を行った結果についてのべている。特に、原子半径の大きなアンチモン原子と共存させたとき、補償効果が現われると同時に炭素の固溶限が倍以上増加することを見出したのは特に新しい知見である。

第5章からⅢ・V族間化合物混晶ヘテロ接合に関する実験結果に移り、先ず、GaAlAsP-GaAs 2層構造の場合について、液相成長法を用いて結晶を成長させるとき、V族元素の成長中の蒸気圧平衡を保ちつつ、成分比を変えて格子定数の変化を測定し、整合条件を見出している。

第6章は、多層構造の場合について実験した結果についてのべたもので、3層構造でも不整合のかなり少ないものを作れる条件を見出している。

第7章では、前章の結果を応用して半導体レーザダイオードを試作した結果についてのべている。試作したレーザダイオードの光学的構造が不十分なため、世界記録とはならないが、 1100 A/cm^2 の電流で発振を起こしたことを確かめている。第8章は結論である。

以上要するに、本研究は、半導体デバイス製作で格子定数補償による完全結晶技術の応用を可能にしたもので、半導体工学に資するところ少なくない。

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。