

## GaAs単結晶における結晶欠陥の熱処理効果に関する研究

著者	前濱 剛廣
号	536
発行年	1980
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11485">http://hdl.handle.net/10097/11485</a>

氏名	前 濱 剛 廣
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 56 年 3 月 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 48 年 3 月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻修士課程修了
学位論文題目	<b>GaAs 単結晶における結晶欠陥の熱処理効果に関する研究</b>
論文審査委員	東北大学教授 西沢 潤一      東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 御子柴宣夫

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

Ⅲ-V族化合物半導体が、SiやGeでは得られない素子、たとえば発光ダイオード、ガンダイオード、半導体レーザ等の母材として注目され、SiやGeと同様重要な半導体材料として、結晶成長および素子製作技術等に関する研究が進められて来た。しかしながら、それらの技術の進歩は、元素半導体における技術と比較するとまだまだの感がする。それは、Ⅲ-V族化合物半導体においては、一般にV族元素の蒸気圧が高いので、元素半導体では見られない、非化学量論的組成が結晶欠陥と密接に関連して、結晶欠陥の制御を困難にしているからであろう。本論文は、GaAs単結晶において、熱処理により形成される転位と積層欠陥が、非化学量論的組成といかに関連しているか明らかにすることを主たるテーマとしている。

本章ではまず、GaAs単結晶における結晶欠陥研究の歴史的背景について述べ、本研究で取扱ったテーマの位置づけを行った。次に、本論文で扱う主な結晶欠陥である積層欠陥と転位についての概念を簡単に記述した。また、積層欠陥と転位の観測手段として用いたエッチング法とX線トポグラフ法の原理について簡単に記述した。

### 第 2 章 GaAs 単結晶のエッチング特性

本章では、本研究において転位や積層欠陥の主な観測手段であるエッチング法で用いるエッチ

ャントのエッチング特性について記述した。第2章で得られた結果の要約は次に示す通りである。

(1) エッチング法で欠陥を観測するとき結晶の表面を鏡面にしなければならない。そのプロセスで2 $\mu$ アルミナによる研磨を行うが、それにより約2 $\mu$ の加工層を生じる。この加工層は、約20秒以上のエッチング、(5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)で除去され、結晶表面を鏡面に仕上げることができる。

(2) GaAsに対して、構造欠陥を観測するのに有効な数種のエッチャントを示し、本研究で使用するエッチャントとしてその中からRC-1エッチャントを選択した。

(3) RC-1エッチャントの安定性について調べた結果、温度の変化や少々の組成の変化によっては、エッチング像はほとんど影響を受けないことがわかった。しかし、エッチング速度はそれらの変化に敏感である。

(4) RC-1エッチャントは、GaAs単結晶のGa(111)面に円すい状のエッチピットを、As( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )面に三角すい状のエッチピットを形成するが、四つの手法でこれらのエッチピットが転位に1:1で対応することを示した。

(5) RC-1エッチャントによってAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )面に形成される三角すい状のエッチピットの構成面は、{ $\bar{1}\bar{1}0$ }面である。

(6) 各低指数面に対するRC-1エッチャントのエッチング速度は{110}面>{100}面>As{111}面>Ga{111}面の関係になっている。

(7) RC-1エッチャントによる転位線に沿うエッチング速度を測定し、そのエッチング速度が転位線とエッチング面とのなす角に依存していることがわかった。

(8) RC-1エッチャントは、Ga, As両{111}面において、積層欠陥に対応する溝状エッチング像を形成する。この溝状エッチング像を観測することによって、円形積層欠陥の直径を決定することができた。

### 第3章 GaAs単結晶の熱処理による転位の発生

本章では、GaAs単結晶を熱処理すると転位が増殖されることを、エッチング法とX線トポグラフィを用いて明らかにした。さらに、転位密度のAs圧依存性や冷却速度依存性等を調べることによって、転位は主に熱処理中に形成されるものと、冷却時の熱応力が原因となって形成されるものの二種類に分けられることを推論した。第3章で得られた結果は次の通りである。

(1) 熱処理による転位の発生は、熱処理前から存在していた転位(源転位)の近傍に集中していることが、エッチング法とX線トポグラフィ法で認められた。

(2) as-grown結晶のエッチピット密度分布は一様であるが、熱処理後は試料中央部(厚さ方向)で最大となっており、その密度分布はAs圧に依存する。

(3) エッチピット密度(転位密度)はあるAs圧で極小となり、これよりAs圧が低くても高くてもエッチピット密度は増加する。これは、GaAs単結晶の熱処理において、格子定数やアクセプター密度のAs圧依存性に極小値のあることと類似している。しかし、これらの極小値を示すAs圧は必ずしも一致しているとはいえないようである。

- (4) 低 As 圧処理と高 As 圧処理で転位の発生機構の異なることが推論された。低 As 圧処理では、熱処理中に点欠陥の析出による転位ループの形成または源転位の上昇運動による転位の形成が主に起っていると考えられる。一方高 As 圧処理では、冷却過程の熱応力による源転位の部分的なすべりによる転位の形成が主なものと考えられる。
- (5) 転位ループの形成や転位の上昇運動に寄与すると考えられる点欠陥は、エッチピット密度の熱処理時間依存性から、as-grown 中にもともと存在しているものと、熱処理中に形成されるものがあると推論される。
- (6) 高 As 圧処理で形成される  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  方向に伸びる転位線は、 $\langle 10\bar{1} \rangle$  方向に平行なバーガースベクトルをもつ正負の刃状転位双極子と考えられる。
- (7) 高温 (1150 °C) で熱処理すると転位の形成の起らないことがわかった。
- (8) 繰返しエッチング法によるエッチピット対の追跡により、 $\{110\}$  面上における平行四辺形の辺の方向が  $\langle 112 \rangle$  方向に平行である形状のプリズマテック転位ループに対応すると考えられるエッチピット対が数多く観測された。
- (9) 無転位 GaAs 単結晶の熱処理においては、X線トポグラフで確認できるような大きな転位の形成はほとんど起らなかった。

#### 第 4 章 GaAs 単結晶の熱処理による積層欠陥の発生

本章では、GaAs 単結晶を熱処理すると、第 3 章で述べた転位の形成とともに、条件によっては積層欠陥も形成されることについて述べ、その構造や欠陥の大きさの As 圧依存性等について検討した。以下に第 4 章で得られた結果の要約を示す。

- (1) 熱処理によって形成される積層欠陥は、 $\{111\}$  面上にあってほとんど円形をしている。
- (2) この積層欠陥を囲む部分転位ループは、Frank 型である。
- (3) この積層欠陥は、結晶表面ではほとんど観測されず結晶内部に多く観測される。
- (4) この積層欠陥は、転位の近傍によく観測されるので、デコレートされた転位もその積層欠陥の発生核の 1 つと考えられる。
- (5) 1150 °C で熱処理された試料には、積層欠陥が全く観測されない。
- (6) 積層欠陥の成長は、As 圧依存性を示す。一般に、低 As 圧では成長が抑えられ、高 As 圧ではやや成長し易く、最適 As 圧近傍で最も大きく成長する。
- (7) 添加不純物 (Si) が増大すると、積層欠陥の直径も増大する。
- (8) 積層欠陥の直径の As 圧依存性および添加不純物密度依存性より、積層欠陥の構成は、As 原子と Si 原子が対となり (111) 面間に板状に析出した extrinsic 型であろうと推論した。
- (9) この推論を基に、積層欠陥の成長は、Si 原子の拡散によって律速されると考え、ドーナツ状の拡散場を仮定し、積層欠陥の直径が熱処理時間の 2/3 乗に比例することを示した。

#### 第 5 章 結 論

本章においては、第 1 章から第 4 章までのまとめと本研究の成果ならびに今後の課題について述べた。

本研究の結論として、GaAs 単結晶における転位および積層欠陥の非化学量論的組成との関連についてある程度情報を得ることができその結果、デバイス化における熱処理過程で今後 As 圧を積極的に考慮する必要があると述べている。

## 審査結果の要旨

砒化ガリウムはシリコンより高性能の集積回路やオプトエレクトロニクス材料として重要視されている材料であるが、シリコン結晶に比較すれば品位もかなり低く、プロセス技術の研究も未だ充分でない。本研究は、熱処理過程で導入される結晶欠陥、特にその砒素蒸気圧の影響について調べたもので、全文5章よりなる。

第1章は緒論であって、従来行われた砒化ガリウム結晶の欠陥に関する研究を略述し、本研究が行われた背景をのべたものである。更に、本研究に用いた欠陥の観察法として、エッチング法とX線トポグラフ法を説明している。

第2章は、エッチング法と、それによって得られる蝕像及びその基礎についてのべたものである。その結果、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  砒素面に三角すい状、 $(111)$  Ga面に円すい状のエッチピットを形成する水・弗酸・硝酸の5:2:3溶液に $2.4 \times 10^{-3}$ モルの硝酸銀を加えたRC-1と称せられるエッチ液が、温度や液組成のずれによってエッチ速度が変化するにも拘らず、ほぼ一定のかたちのピットを形成することを確かめ、その根拠を測定によって基礎付けし、また、このエッチ法を採用して行った二・三のピット観察による成果をのべている。

第3章では、前章で選択したRC-1液を用いたエッチ法とX線トポグラフ法を用いて、熱処理中に増殖する転位についてその挙動を観察した結果についてのべている。熱処理によって新しく現われる転位は、既に存在した転位の近くに限られること、砒素蒸気圧に依存してその密度が極少となる蒸気圧が存在すること、新しく現われる転位の密度は結晶の両表面からの中央が最も多いこと、など重要な知見を得ている。これらの知見に基づいて転位の増殖が、結晶に加わる応力による歪と点欠陥とが転位に作用して起こるものであるとしている。

第4章は、同様の条件下で生ずる積層欠陥についてまとめたものである。熱処理によって、フランク型部分転位ループによって囲まれた $\{111\}$ 面内ではほぼ円形の積層欠陥が内部に形成されること、添加不純物と砒素蒸気圧によって変化的こと、など重要な知見を得るとともに、その機構について論じている。第5章は結論である。

以上要するに、本論文は砒化ガリウム結晶に生ずる結晶欠陥について砒素蒸気圧による変化を見出すと共に、はじめて系統的な測定を行ったもので、半導体工学に資するところが少なくない。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。