評論・雑録

ガリウム砒素の気相成長に関する諸問題

Some problems on the epitaxial vapor growth of GaAs

飯 田 進 也(Shin-ya Iida)*

1. は じ め に

半導体材料の単結晶成長法の1つとして、最近エビタキシャル気相成長法が注目されるようになってきている。ゲルマニウムやシリコンについてはすでに工業的にも利用されている。ごく最近では III-V 族化合物や II-VI 族化合物半導体にも適用されるようになり、意欲的な研究が国内外を問わず各所で行なわれている。

この気相成長法が急激に発展するようになった理由を考察する前に、この方法での考え得る利点を挙げて見よう。

- (1) 得ようとする物質の融点以下の低温で単結晶の成長が可能である。
- (2) ソース材料よりも高純度の成長層が得られる可能性がある。
- (3) ミクロン単位で成長層の厚さがコントロールできる。
- (4) pn 接合あるいは異種材料との接合ができる。また不純物導入も任意に変えられる。
- (5) マスク等を使用して所望の形に選択成長が可能である。

以上の点が長所として考えられる。とくに、III-V 族化合物の場合 V 族元素の蒸気圧が高く、融液から結晶を作ることは非常に面倒な操作を伴うので、この種の気相成長法が大きくクローズアップされてきたものと考えられる。また、ガリウム砒素のような III-V 族化合物半導体が、レーザー材料あるいはオプトエレクトロニクス材料として注目されはじめてから、これらの材料の必要性和あいまって、この種の成長法が発展する因をつくつたものと考えられる。

シリコン、ゲルマニウム等をも含めて気相成長法には開管および閉管法の2種類があつてハロゲンまたはハロゲン化物を輸送剤に用いる方法が最も多く用いられている。一般にエビタキシャル気相成長のメカニズムについては不明の点が多く、完全に自由制御ができない面もある。とくにガリウム砒素のような化合物の場合には、極性や化学当量の問題が入ってくるのでかなり複雑になつてくることが予測される。これらの方法で行なわれたガリウム砒素またはガリウム磷の成長の問題で、興味ある点をあげて見よう。以下本文中で

* 日立製作所中央研究所

(昭和 40 年 8 月 26 日受理)

ガリウム砒素は GaAs, ガリウム燐は GaP, ゲルマニウムおよびシリコンは Ge および Si と記し, エピタキシャル気相成長は単に気相成長と記す。

2. 成長と極性の関連

GaAs, GaP は閃亜鉛鉱型構造を持ち, {111} 面では極性がある。すなわち Ga のみが配列している (111) 面および As のみが配列している ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面がある。慣例にしたがつて前者を A 面, 後者を B 面と呼ぶ。成長させる種結晶の基板がどのような指数面であるかが成長の種々の特徴に影響してくることは当然である。ここで A 面および B 面上での成長を考察して見ると, 成長方法や供給されるガスの成分によつて異なつてくることが知られている。

現在最も多く行なわれているのは閉管法である。ヨードを輸送剤に用い GaAs 単結晶または多結晶をソース材料として, ソース温度より低温に保持された GaAs A 面および B 面上に同一条件の下で成長させると, A 面上には単結晶として成長するが, B 面上には多結晶しか成長しない。この事実は各研究者 (例えば Pizzarello, 1963) が指摘している。しかし, 同じ閉管法でもヨードの代りに塩化水素を封入した実験では, A 面, B 面いずれの場合にも単結晶が成長し, 成長速度の差は認められないことが報告されている (Moest and Shupp, 1962)。

開管法による成長の場合にも同様な現象が認められる。GaCl₃ と H₂ を輸送剤に用いて GaAs を成長させた Goldsmith ら (Goldsmith and Oshinsky, 1963) の例では, A 面と B 面の成長速度の比は 10 : 1 の値が報告されている。HCl と H₂ を用いた Newman と Goldsmith (Newman and Goldsmith, 1961) の結果では約 2 : 1 の比が求められている。その他の結果も含めて A 面と B 面での成長速度の比を成長方法と関連させたものを第 1 表に示す。このような結果を HX (X はハロゲン元素を示す) の濃度と関係づけて, Goldsmith (1963) は次のように説明している。表面に As が配列している B 面は

第 1 表 GaAs の A 面と B 面のエピタキシャル成長速度の比率。

方 法	HX 分圧 (Torr)	成長速度 A/B	文 献
GaAs+I ₂ (閉管法)	0	nonepitaxial on B face	Pizzarello (1963) Okada (1963)
GaAs+GaCl ₃ +H ₂ (開管法)	0	10 : 1	Newman and Goldsmith (1961)
Ga+GaCl ₃ +H ₂ +As (開管法)	0	10 : 1	Goldsmith and Oshinsky (1963)
GaAs+HCl+H ₂ (開管法)	1	2 : 1	Newman and Goldsmith (1961)
GaAs+HCl+H ₂ (開管法)	10	1.7 : 1	Williams (1964)
GaAs+HCl (閉管法)	50-200	1 : 1	Moest and Shupp (1962)
GaCl ₃ +AsCl ₃ +H ₂ (開管法)	~100	0.6 : 1	Taush and Longs (1962)

自由電子の対をもち basic な性質のためより高い成長速度が期待される。しかし A 面上での成長過程の第 1 段階は As の成層が考えられる。As は表面に単一の結合を持つのでより basic になる。HCl が存在するとき、HCl は成長に寄与する Ga 成分としての GaCl より強酸なので basic な表面は還元される。HCl の濃度が小さいうちは、より basic な性質を持つ A 面は完全に還元されずに残っているが、HCl 濃度が高くなると両面での差は消失し、むしろ B 面での成長が大きくなってくる。この傾向は開管法でとくに著しいように思われる。

GaAs は GaAs 以外の単結晶基板にも単結晶として成長させることができる。一般に用いられているのは Ge である。Ge はダイヤモンド構造を持ち {111} 面は極性はない。したがって Ge の {111} 面を基板に用いて極性を持つ GaAs 単結晶を成長させた場合に、成長方位が [111] であるか、または [111] であるかは、興味あることである。閉管法によつてヨードを用いた Ge {111} 面に GaAs を成長させた Okada (1963) の報告では、成長方向は [111] であり Ge と接しているのは GaAs の B 面であることが示されている。しかし基板表面に凹凸があつたり、酸化物等の不純物が存在するとき [111] 方向の成長が起ることがある。しかし成長速度が [111] より遅いため、ある厚さに成長すると完全に覆われ、見かけ上 A 面のみが成長面として観察される。このように Ge と接する面がおもに GaAs B 面であることは次のような理由によつてゐる。すなわち、成長するために As は元素のまま吸着するが、Ga は GaI の形で吸着したので化学反応によつて Ga になる。したがって後者の方が大きなエネルギーを必要とするため As が先に配列する。

一方、開管法については、Ga と As をソース材料に用い、 H_2 で稀釈した HCl ガスを用いて Ge の {111} 面の上に GaAs を成長させた Amick (1963) の報告でも、GaAs を H_2 と H_2O (水蒸気) で成長させた例 (Robinson, 1963) でも、Ge と接する面は A 面であり観察される成長面は常に B 面であることが報告されている。この理由として、Ge {111} 面での As と Ga の吸着の確率を考えると、As の方が Ga より蒸気圧が高いこと、Ge 中への拡散速度が大きいこと、固溶度が小さいことなどの理由から、安定度の高い Ga から配列し成長をはじめると Amick (1963) は説明している。閉管法と開管法で全く相反する方位が得られるのはどのような理由のみによるのであろうか。

3. 成長速度の結晶方位依存性

GaAs の {111} 面を含めた他の低指数面を基板に用いたときの GaAs の成長速度の結晶方位による相異を考察して見よう。Williams (1964) は HCl を用いた開管法で種々の低指数面の GaAs の上に GaAs を成長させ、その成長速度を検討している。それによると {100} 面への成長が最も大きく、つぎに {111} A 面で {110} および {111} B 面がそれに続いている。ヨードを用いた閉管法でも同様な実験が行なわれており (Pizzarello, 1963), {100}, {110}, {111} A 面の順に成長速度が小さくなり、{111} B 面では前述のごとく単結晶の成長は起らない。また HCl を用いた閉管法による GaAs の成長では GaAs 基板として {100}, {110}, {111} A, {111} B 面を用いたが、成長速度に差がなかったことが報告されている (Moest and Shupp, 1962)。このような成長速度の結晶方位による差は何によつて決定されるのであろうか。比較のために Ge 基板上への Ge の成長、

Ge 基板上への GaAs の成長, GaAs 基板上への GaAs あるいは $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の成長について, 種々の方位を用いた成長速度を第2表に示した。

Takabayashi (1962) はヨードを用いた閉管法による Ge の気相成長速度は, 各指数面上での step の密度とその kink の移動速度によつてきまると考え, 計算した step の密度と成長速度が極めて良く一致することを報告している。基板結晶の種類やソース材料の相異によつて, 各低指数面での成長速度が異なることは理解できるとしても, 同じ基

第2表 エピタキシャル成長における成長速度の方位依存性

ソース	基 板	キャリヤ	方 法	成 長 速 度	文 献
GaAs	GaAs	HCl	開管法	(100) > (111) A > (110) > (III) B	Williams (1964)
GaAs	GaAs	I ₂	閉管法	(100) > (110) > (111) A	Pizzarello (1963)
GaAs	GaAs	HCl	閉管法	orientation による 差なし	Moest and Shupp (1962)
GaAs	GaAs	GaCl ₃ or HCl	開管法	(111) A > (100) > (III) B	Goldsmith and Oshinsky (1963)
GaAs	GaAs	HCl	開管法	(100) > (111) A > (III) B	Ewing and Greene (1964)
GaAs	GaAs	H ₂ , GaCl ₃	開管法	(110) > (111) A > (III) B > (100)	Rubenstein and Myers (1965)
GaAs, GaP	GaAs	I ₂	閉管法	(110) > (111) A (211) > (100)	San-Mei-Ku (1963) (1965)
GaAs	Ge	I ₂	閉管法	(110) > (211) > (100) > (111)	笠野・飯田 (1965)
Ge	Ge	I ₂	閉管法	(110) > (211) > (111) > (100)	Takabayashi (1962)
Ge	Ge	I ₂	閉管法	(211) > (110) > (111) > (100)	Mariance (1960)

板結晶の上に同じ材料を成長させるとき, 方法の相異だけで成長速度の比が異なるのは何に基因するのであろうか。その原因を探る1つの知見として, Ewing ら (Ewing and Greene, 1964) の実験結果を挙げることができる。すなわち, GaAs を成長させるために供給する Ga と As の原子比を変えることによつて, 各指面数での成長速度が変わる。詳細なデータは第1図に示す。Ga と As が等量供給されるときは, 成長速度は (100) > (111) > (III) の順になるが, Ga 成分が多くなると (100), (111) 面上での成長速度は小さくなってくるが, (III) 面では逆に大きくなつてきて (111) 面より大きな成長速度を持つ領域がある。一般に, III-V 族化合物の場合には (100) 面は核形成に好ましい性質を持ち, (111) 面は核形成は poor であることが報告されている (Sangster, 1962)。したがつて, GaAs の成長が GaAs 基板上に行なわれるときは (100) が大きな成長速度を持つようである。

しかし, 方法によつて異なつた結果が得られているのは, 成長の条件, 成長温度, ガス組成, ガス圧, 不純物, 基板結晶の表面状態などの要素が各々関連を持つて影響している

第1図 気相中の種々の Ga-As 比率での GaAs エピタキシャル層の成長速度

ものと考えられる。

4. 成長の過程およびメカニズム

気相成長の過程は次のような6つの段階に分けて考えることができる (Bylander, 1962)。

1. 反応物の物質移動
2. 反応物の基板表面への吸着
3. 表面で起る一連の反応
4. 反応生成分子の脱着
5. 生成分子のガス流への物質移動
6. 成長ステップへの原子付加

これらの段階のうち最も遅いものが成長を支配する。1および5の物質移動はキャリアガスの流速に影響され、2, 3, 4および6は表面で起るので表面でコントロールされ恐らく温度に依存すると考えられる。

GaAs の気相成長においてどの過程が律速段階となるであろうか。閉管法による GaAs の成長についてはこの種の検討がなされており、物質の輸送が律速段階であると考えられている。しかし物質の輸送はガスの拡散、対流、層流の3つの要素に分けられる。Pizzarello (1963) はヨードを用いた実験でこの3つがお互いに関連しているだろうと述べているが、Okada ら (1963) は同様な実験から主に拡散であることを強調している。また

Arizumi ら (1965) も Pizzarello の実験条件に層流と拡散を考慮に入れて成長速度を評価したところ実験結果とよく一致したことを報告している。

開管法による GaAs の気相成長過程の詳細な検討はまだ報告されていない。Si の気相成長については Steinmaier (1963) や Sedgwick (1964) の研究があり、化学反応が支配的であると考え、反応の熱力学的な立場から成長量の評価が行なえることが報告されている。

GaAs 気相成長メカニズムについての報告はまだない。しかし、開管法による Si の気相成長については Revetz ら (1964) の報告がある。それによると、Si の成長は核形成によつて作られた step の流れで起り、(111) 層が [211] 方向へ進み、それが垂直方向への伸びによつて厚さを増していくという layer growth のメカニズムを主張している。Charig ら (1962) は同じシリコンの気相成長の初期を電子顕微鏡で観察し 3 次元の核形成の過程で成長がはじまることを報告している。

5. お わ り に

以上述べてきたように、GaAs や GaP の単結晶を気相から成長させることに関連して、解決しなければならない点が多く残っている。半導体の分野では、電気的特性の良好な単結晶を得ることが最終の目的である。しかし、そのような単結晶を任意にまた再現性よく製作するためには、成長過程の詳細な理解が必要である。このような過程の中から、さらに新しい飛躍と発展を産む可能性が十分あり得るものと考えられる。

引 用 文 献

- Amick, J. A. (1963), The growth of single-crystal gallium arsenide layers on gallium and metallic substrates, RCA. Rev., **24**, 555.
- Arizumi, T. and T. Nishinaga (1965), Transport reaction in closed tube process, Japan. J. Appl. Phys., **4**, 165.
- Bylander, E. G. (1962), Kinetics of silicon crystal growth from SiCl_4 decomposition, J. Electrochem. Soc., **109**, 1171.
- Charig, J. M., B. A. Joyce, D. J. Stirland and R. W. Bicknell (1962), Growth mechanism and defect structure in epitaxial silicon, Philosophical Magazine **7**, 1847.
- Ewing, R. E. and P. E. Greene. (1964), Influence of vapor composition on the growth rate and morphology of gallium arsenide epitaxial films, J. Electrochem. Soc., **111**, 1266.
- Goldsmith, N. (1963), Growth rates of epitaxial gallium arsenide, J. Electrochem. Soc., **110**, 588.
- , and W. Oshinsky (1963), Vapor phase synthesis and epitaxial growth of gallium arsenide, RCA Rev., **24**, 546.
- 笠野・飯田 (1965), GaAs-Ge ヘトロ接合の電気的特性, 第 12 回応物関係講演会発表.
- Marinace, J. C. (1960), Epitaxial growth of Ge single crystals in a closed-cycle process, I.B.M. Journal. **4**, 248.

- Moest, R. R. and B. R. Shupp (1962), Preparation of epitaxial GaAs and GaP films by vapor phase reaction, J. Electrochem. Soc., 109, 1061.
- Newman, R. L. and N. Goldsmith (1961), Vapor growth of gallium arsenide, J. Electrochem. Soc., 108, 1127.
- Okada, T. (1963), Vapor growth of GaAs in the polar direction, Japan J. Appl. Phys., 2, 206.
- , T. Kano and S. Kikuchi (1963), Kinetics of vapor growth in the system GaAs- I_2 , Japan. J. Appl. Phys., 2, 780.
- Pizzarello, F. A. (1963), Chemical transport and epitaxial deposition of gallium arsenide, J. Electrochem. Soc., 110, 1059.
- Revetz, A. G. and R. J. Evans (1964), The topography and growth mechanism of silicon overgrowths, Transaction of the Metal. Soc. of AIME, 230, 581.
- Robinson, P. H. (1963), Transport of gallium arsenide by a close-spaced technique, RCA Rev., 24, 574.
- Rubenstein, M. and E. Myers. (1965), Epitaxial synthesis of GaAs using a flow system, J. Electrochem. Soc., 112, 68C.
- Sangster, R. C. (1962), Model studies of crystal growth phenomena in the III-V semiconducting compounds, R. K. Willardson and H. L. Goering, Editors, I, 241-253, Reinhold Publishing Corp., New York.
- San-Mei-Ku (1963), The preparation and properties of vapor-grown GaAs-GaP alloys, J. Electrochem. Soc., 110, 991.
- Sedgwick, T. O. (1964), Analysis of the hydrogen reduction of silicon tetrachloride process, on the basis of a quasi-equilibrium model, J. Electrochem. Soc., 111, 1381.
- Steinmaier, W. (1963), Thermodynamical approach to the growth rate of epitaxial silicon from $SiCl_4$, Philips Res. Repts 18, 75.
- Takabayashi, M. : (1962), Epitaxial vapor growth of single crystal Ge, Japan J. Appl. Phys., 1, 22.
- Taush, F. W. and T. A. Longo (1962), Paper No. 77, Los Angeles Meeting of the Electrochem. Soc., May.
- Williams, F. V. (1964), The effect of orientation on the electrical properties of epitaxial gallium arsenide, J. Electrochem. Soc., 111, 886.