半 導 体 の 気 相 成 長

中 沼 尚*・羽 田 祐 一*

(昭和41年1月12日 受理)

Vapour Growth of Semiconductors

Sho NAKANUMA and Yuichi HANETA

(Nippon Electric Co., LTD. 1753, Shimonumabe, Kawasaki, Japan)

(Received January 12, 1966)

1. ま え が き

従来、ゲルマニウム (Ge), シリコン (Si) のような半導体の単結晶成長法としては液相からの成長法が主に利用され実用化された。例えば Ge に対しては粗製金属塊をゾーンメルティング法により精製した後ゾーンレベリング法又は引き上げ法により単結晶化され、Si に対してはフローティングゾーン法及び引き上げ法により単結晶化された。これらの方法により Ge, Si 単結晶の純度とか結晶の完全性は著しく発展し半導体工業に大きく貢献したが、半導体工業が発達するに従って高度の特性をもつ半導体製品へと開発が進み、それに伴って半導体薄膜結晶、均一な不純物を有する結晶の製造法が研究されここに述べる気相成長法を開発し実用化した。気相成長法には大別して真空蒸着法、熱分解法、水素還元法、輸送反応法の4つがあるが輸送反応法は主に化合物半導体に応用されている。一般に Ge, Si 化合物半導体に関しては気相成長というよりはむしろエピタキシャル成長 (epitaxial growth) と呼ばれているのが普通である。“epitaxial growth” という言葉は金属界では相当以前から用いられていたが半導体分野においては1960年 I. B. M 社の J. C. Marinace によって次のように説明されたのが最初であった。“成長した層の結晶配位が結晶基板又は種子の結晶配位と一致しながら成長する方法” 以後半導体の気相成長は epitaxial growth 法として急速に発展し、現在の半導体工業の主要な結晶成長法の1つとなった。

以下 Ge, Si, 化合物半導体に関する epitaxial growth 法を前述の分類に従って述べる。

2. 真 空 蒸 着 法

真空中で半導体蒸気を飛ばし結晶基板上に成長させる方法で相当以前から行われているが装置の複雑さとか操作の関係で生産的でなく、主に実験室的に研究されている。以下真空蒸着法による Ge, Si 化合物半導体の成長法についてのべる。

2.1 Ge の真空蒸着法

1939年¹⁾頃から研究されているが単結晶の成長に成功したのは1952年 L. E. Collins²⁾ らによる単結晶岩塩を基板としたGeの成長であり、基板温度が490°C以上にしたとき単結晶になることが解明した。その後数多くの研究者によって単結晶を得る方法が試みられ、S. A. Semiletov³⁾はGe結晶基板が900°C以下ではepitaxyにならないことを発表した。一方Segmüller⁴⁾は閃亜鉛鉱結晶上に250°Cという低い温度で結晶ゲルマニウム膜を成長し、Weinreich⁵⁾らは600°CでGe結晶基板上に非常によいepitaxyを得た。又J. E. Daney⁶⁾は成長の前に真空中で加熱清浄することにより300°Cぐらいの低温度でGe結晶基板上に単結晶を作ることが可能であることを見だした。以上のごとく単結晶が成長する限界温度 (critical temperature) は著しく成長条件に依存しG. A. Kurov⁷⁾は蒸着の際系の残留ガスと蒸着したGeとの反応が重要な因子で真空度を上げることによって限界温度を下げるのができた。C. W. Skaggs⁸⁾らは結晶岩塩上にGe結晶を真空蒸着した場合一般に“しわ状の結晶”が成長するが成長後熱処理することにより取り除くことができ格子欠陥の少ない良い結晶を作ることになった。着空蒸着によるepitaxial growthの1例としてDaveyが用いた装置を第1図に示す。真空度は

* 日本電気株式会社 (神奈川県川崎市下沼部 1753 番地)

第1図 Ge の真空蒸着装置

A) 反応加熱炉, B) 石英管, C) 結晶基板支持台
TC) 熱電対, D) Taシャッター, E) 蒸着シールド
F) フィラメント, G) W陽極

2×10^{-6} から 8×10^{-6} mmHg で蒸着温度は 1200°C から 1400°C , 蒸着速度は約 $300 \text{ \AA}/\text{min}$ 成長層の厚さは $2000 \text{ \AA}$ から $5000 \text{ \AA}$ のものを得た。一般に蒸着法で得られた結晶はかなりの不純物濃度を持っており、結晶の易動度も引き上げ法と比較して低い⁹⁾が装置の清浄に十分な注意をすればかなりよい結晶が得られる¹⁰⁾。又半導体製品を作るためには適当量の既知不純物を含んだ結晶を作る必要があり不純物の添加法が問題となる。真空蒸着法における不純物添加法はあらかじめ既知不純物を添加したGeを蒸発させて制御するのが普通である。

2.2 Si の真空蒸着法

真空蒸着法による Si の epitaxial growth は Si の蒸気圧が低い、Ge と比較して非常に困難で第1に問題となるのはルツボの材料である。ルツボとして石英ルツボ、ベリリヤ(BeO)などの耐熱ルツボが用いられてい

第2図 Si の真空蒸着装置

第3図 原料の熱処理時間と n 型基板上に成長した p 型成長層の比抵抗の関係、但し、原料結晶の比抵抗はボロン(B)を添加した $0.095 \sim 0.11 \Omega\text{-cm}$ のもの

るがいずれも高温で反応して SiO_{11} になり酸素を多量に含んだ結晶となり好ましくない。したがってルツボを用いない方法が研究開発され外部よりの高周波加熱による方法¹²⁾、電子線による加熱方法¹³⁾がそれである。第2図は E. T. Handelman らによって研究された高周波加熱による装置で真空度は 1×10^{-8} mmHg 以下にし、蒸着温度は $1350 \sim 1380^{\circ}\text{C}$ に、結晶基板の温度は約 1100°C にした。このときの成長速度は $0.3 \mu/\text{min}$ であり、(111)面の Si 結晶基板を使用した場合には正三角形とか線形の epitaxial growth 特有の欠陥である積層欠陥 (stacking fault) が観察されたが結晶基板表面を清浄にして無くすることができたことから結晶基板表面の損傷とか酸化被膜の痕跡によることがわかった。一方不純物の添加方法は原料中に適当量添加したものを使用し成長層の比抵抗を $\pm 5\%$ 以下制御することができたが原料

第4図 GeH_4 の熱分解による Ge の成長装置

第1表 蒸着法による III—V 化合物半導体の重要因子

化合物半導体	格子間隔 (Å)	Ge とのずれ (%)	T_1 °C _a	T_2 °C _b	T_3 °C _c	T_4 °C _d	蒸発温度 °C
GaP	5,450	-3.7	400	500	540	560	1500
GaAs	5,653	0	400	400	475	535	1300
				-475	-525	-550	-1800
GaSb	6,095	+7.7	400	450	500	550	-1650
InP	5,869	+3.7	100	200	300e	300	1400
				-250		-400	-1650
InAs	6,058	+7.1	350	450	500	500	1500
InSb	6,479	+14.5	200	250	300	450	1650
				-300	-400		
AlSb	6,135	+8.4	625	700	...		1400
			-650				-1600

T_1 —onset of oriented growth, T_2 —epitaxy with twinning,
 T_3 —untwinning epitaxy, T_4 —onset of re-evaporation of
group V element.

の加熱時間とともに成長層の比抵抗は変化し第3図のようになる。これは加熱時における原料中の不純物の外部拡散によるものである。その他 10^{-3} から 10^{-9}mmHg まで上げ、成長速度を落すことにより結晶基板温度が 830°C でも単結晶が得られるようになった¹⁴⁾。以上のように Si の真空蒸着法もいろいろ研究されたが装置の複雑さ、加熱方法に問題があり、量産化にはあまり適していないが半導体製品の電極の蒸着が同時にできる利点をもっている。

2.3 化合物半導体の真空蒸着法

ガリウム砒素 (GaAs)、インジウムアンチモン (InSb)、ガリウム燐 (GaP) 等の化合物半導体の真空蒸着は1948年 Siegel¹⁵⁾らによって "flash" 蒸着による技術が

発表され、以後数多くの研究者によって開発された¹⁶⁾。J. L. Richards¹⁷⁾は Ge, GaAs 及び CaF_2 の単結晶基板にいろいろな種類の化合物半導体を真空蒸着し、epitaxy の限界温度とか、欠陥を含むときの成長温度を実験的に求め第1表に示した結果を得た。このときの成長条件は真空度が 10^{-5}mm Hg, 成長速度は $10\text{\AA}$ から $106\text{\AA}/\text{min}$, 成長層は $2000\text{\AA}$ から 10μ であった。又 B. Molnar¹⁸⁾らは、陽極としてモリブデン (Mo) を、陰極に多結晶 GaAs を使用し、無定形石英、又は CaF_2 上にスパッターすることによって GaAs を epitaxy に成長させた。この場合陽極と陰極の距離は 1.5cm , 基板は陽極側に設置し真空度は精製 Ar を入

れて 2.5×10^{-2} から $12 \times 10^{-2}\text{mmHg}$ にする。化合物半導体の真空蒸着法も Ge, 及び Si と同様に装置の複雑さ等から実験的に研究される程度である。

3. 熱分解法

半導体の結晶成長に応用されている熱分解法は主に水素化物の熱分解法と、ハロゲン化物の熱分解法の2種類である。熱分解法は真空蒸着法より装置が簡単で、成長速度も速く、特に水素化物の熱分解法は生産工程に相当利用されている。

3.1 Ge の熱分解法

一般に Ge の水素化物 (GeH_4) を加熱すると次の反

第5図 封管法による Ge の成長装置

応により Ge を遊離する。これを利用した方法が水素化物の熱分解法である。

以前は Ge の精製に利用されていたが Becker¹⁹⁾ らが GeH₄ を 600°C で石英基板上に多結晶の薄膜を得て電気的特性例えば易動度を測定したのが気相成長の最初であった。その後 Davis²⁰⁾ らは Ge 結晶基板上に成長温度 900°C で Ge 単結晶を epitaxy に成長することに成功した。最近では E. A. Both²¹⁾ らが結晶成長の直前に Ge 結晶基板を同じ装置内で無水塩酸で気相腐蝕して成長すると欠陥の非常に少ない表面の滑らかな成長層を得た。又不純物としてフォスフィン (PH₃)、デボラン (B₂H₆) が用いられ反応系中ガス状で GeH₄ と混合し、第4図に E. A. Both²¹⁾ らの GeH₄ の熱分解法による装置を示す。GeH₄ は精製水素によって反応爐に運ぶ。

次に Ge のハロゲン化物の熱分解法は加熱すると次の反応によって Ge を遊離する。

この反応は不均等化反応 (disproportionation reaction) と呼ばれ原子価の大きいものと小さいものに分解する。不均等化反応を利用した金属の精製法は古くから研究されているが Ge の epitaxial growth に応用したのは J. C. Marinace²²⁾ で序論にも述べたように半導体工業において epitaxial growth が話題になった最初のものである。この反応の特徴は遊離エネルギー変化の温度係数が負であり、低温になるにしたがって分解しやすくなる。この反応には封管法と開管法の2通りの成長方法があり第5図は封管法で2つの帯 (zone) から成っており一方の zone には Ge 原料をおき温度を 560°C に保ち他の zone には Ge の結晶基板をおき温度は 400°C 前後にする。反応管は一般に石英管から成っており洗浄

第6図 開管法における Ge の成長装置

第2表 封管法における添素の濃度と成長速度の関係

添素の濃度 (g/cm ³)	Ge の成長速度 (μ/day)
0.03	5—10
0.3	25—50
2.0	75—200
4.5	200
30*	24000

後清浄な Ge の原料、Ge の結晶基板及び高純度の沃素を適量入れて 10⁻⁴mmHg に排気して封止する。その後反応系に設置し所定の温度にすると最初高温側において原料 Ge と沃素が反応して 2 沃化ゲルマニウム (GeI₂) のガスになり、低温側に移動して分解し Ge と GeI₄ になる。分解した Ge は基板上に成長し GeI₄ は高温側に移行し原料 Ge と反応して GeI₂ になる。このように封管法においてはガスの循環により原料 Ge が無くなるまで Ge 基板上に成長する。成長速度は封管中の温度分布、沃素の濃度、Ge 基板の結晶配位などに左右され第5図の爐における沃素の濃度と成長速度の関係を第2表に示す。沃素の量を増して行くと成長速度は増加するがあまり多くなると GeI₂ が液状となるので温度を上げる必要がある。Ge 結晶基板の結晶配位による成長速度は次のようになる。

$$\{110\} > \{211\} > \{111\} > \{100\}$$

表面の成長状態は {111} 面上ではピラミッド状の成長をし {110} 又は {211} 面では平滑面の結晶が得られる。又成長温度を上げたり、<111> 方向を数度ずらすことによって {111} 面でも平滑度を上げることができる²³⁾。高純度 Ge を原料に使用した場合成長結晶の不純物濃度は 9×10¹¹/cm³ と非常によく又易動度は 4000 cm² / volt・sec で引き上げ法と同じくらいのものが得られた。不純物の制御方法は Ge 中に必要に応じた不純物を添加したものを原料として使用する。Ge 基板上に p-n 多層構造を

作するには第5図にもう1つの zone を作り両側に反対の伝導型をもつ原料をおき左右交互に温度を上げて成長すればよく²⁴⁾又1つの原料に反対の伝導型を有する不純物を同時に添加したものを使用してもできる²⁵⁾。次に開管法は封管法と比較して封止する必要がなく比較的簡単に行うことができる。第6図は開管法²⁶⁾による成長装置で3つの zone から成り、第1のzoneには高純度沃素をおき温度は50°C から70°C に加熱、第2のzoneは原料 Geをおき温度を450°C から525°Cにする。第3のzoneには Ge 基板をおき325°Cから400°Cにする。運搬ガス(carrier gas)として高純度水素を用いる。成長速度はガス流量、ガス中の沃素の濃度、成長温度に依存する。

3.2 Si の熱分解法

Ge と同様、水素化物の熱分解とハロゲン化物の熱分解が主に利用され、水素化物(SiH_4)は高温で次の反応によりSiを遊離する。

この反応はGeと同様高純度 Si の製法²⁷⁾の1つとして利用していたが最近 epitaxial growth に応用されるようになった。この成長法の特徴は化学的に活性なハロゲン化物を含んでいないため成長のとき基板の腐蝕効果がなく不純物を多量に添加した p^+ , n^+ の Si 基上に成長させても成長層は基板の不純物の影響をほとんど受けないこと、又成長温度が比較的低いことの利点があり積極的に研究されている²⁸⁻³¹⁾。第7図に S. E. Mayer³¹⁾ らの装置を示すが成長機構は熱力学的にのみ決定され、分解は主に触媒作用によるものと説明した。 SiH_4 は高温で微量の酸素と反応して SiO_2 になるために反応系の清浄には特に注意する必要があり成長する前にあらかじめ真空にし、有害ガスを完全に除去した後精製した水素を流入し、この中に SiH_4 を送り込む。S. E. Mayer らは水素精製に特に気をつけ電解水素を液体窒素で冷却したモレキュラーシーブトラップを通し、更にデオキソパラジウム触媒を通して精製した水素を使用している。成長速度は成長温度、ガス流量、ガス中の SiH_4 の濃度、等に影響される。第8図は2種のガス流量において成長速度と成長温度の関係を示したもので成長温度を上げて行くと1210°Cで成長速度は最大になり SiHCl_3 の水素還元反応^{32),33)}による epitaxial growth と同じ結果になる。この現象は基板表面近くの Si 蒸気により表面遺跡(surface sites)の数が減少し表面が急激に変化するためである。成長層への不純物添加方法は PH_3 , B_2H_6 のガスを系に送ることによって制御することができる。

第7図 SiH_4 の熱分解による Si の成長装置

第8図 成長速度と成長温度の関係

- △— SiH_4 : 33 cc/min, H_2 : 13 l/min
- SiH_4 : 19 cc/min, H_2 : 17 l/min

第9図 封管法における Si の成長装置

PH_3 は n 型伝導度を有する成長層を B_2H_6 は p 型伝導度を有する成長層を作るために使用される。

次にハロゲン化合物の熱分解においては 1953 年頃 H. Schäfer³⁴⁾ らによって高純度 Si を得る方法として研究されたが epitaxial growth として注目を集めたのは Ge の場合と同様 IBM の E. S. Wajda³⁵⁾ らの発表である。

反応方程式は Ge と同様

で示され封管法と開管法の 2 種類で研究されている。第 9 図に封管法の装置及び成長温度分布を示す。この方法は成長温度が 800°C と低いために Si 基板の清浄には特に注意しなければならない。又成長速度は Ge の場合と同様成長温度、沃素の濃度、に依存し (111) 基板上に成長させるとピラミッド型の結晶が成長する。開管法においては成長温度はやや高く、原料温度は 1200°C 、Si 基板の温度は 1000°C 前後で行っている³⁶⁾。その他 SiHCl_2 の熱分解も研究され成長温度は³⁷⁾ 600°C から 900°C と比較的低い温度で可能である。以上のごとく熱分解法は比較的低い成長温度で成長可能であり、特に水素化合物の熱分解は量産化に適しているがハロゲン化合物の熱分解法は実験室的に研究されているのみで量産化されていない。

4. 水素還元法

水素還元法は半導体のハロゲン化合物を利用しており、高純度ハロゲン化合物が安い価格で容易に入手できること、操作方法が比較的容易であることから実験室的ばかりでなく工業的にも量産化され数多くの研究者によって多角的に研究開発された。

4.1 Ge の水素還元法

主な原料は 4 塩化ゲルマニウム (GeCl_4) の水素還元反応で一般には次のような反応により Si を遊離する。

しかし実際には非常に複雑な反応が同時に起っている。例えば

などの反応が考えられる³⁸⁾。これらの反応は成長温度、水素中の GeCl_4 の濃度、反応爐の形状によって反応方程式(6)が支配的になったり、方程式(5)が支配的になったりする。成長機構を正確に解明するためには反応方程式

第10図 成長速度と成長時間の関係

第11図 Ge の成長速度と GeH_4/H_2 のモル比、成長温度 880°C

(5)から(10)を全て考慮して熱力学的に解く必要があるが非常に複雑であるため一般に主反応と副反応にわけ主反応のみを考えて解いている。例えば、E. Matorich³⁹⁾ らは Ge 基板が腐蝕される反応と成長する反応の主反応のみを考え熱力学的解明を試みた。即ち

の腐蝕反応と、

第12図 SiCl_4 の水素還元反応による Si の成長装置

の成長反応を考え熱力学的に解くと成長の初期段階においては Ge 基板が腐蝕され成長時間がたつにつれて Ge が成長してくる。J. J. Grossman⁴⁰⁾も同様な結果を出し第10図に成長時間と成長速度の関係を示す。成長装置及び操作方は GeH_4 の場合と全く同じであり GeH_4 の容器と GeCl_4 を入れた容器を交換すればよいので図は省略する。成長温度は 800°C 以上で水素ガス中の GeCl_4 の濃度を増して行くとき気相腐蝕が起ることもわかった⁴¹⁾。これは反応式(6)が支配的になり成長温度 880°C の場合は GeCl_4 の濃度が 0.66 mol% で成長速度は最高になり、これ以上濃度を増して行くと第11図に示すように活性化エネルギー $\Delta G = -37 \text{ Kcal/mole}$ の割合で減少する。以上のように成長速度は GeCl_4 の濃度に著しく依存するが成長温度、反応系の形状等にも依存することは勿論である。その他 Ge 以外の結晶基板例えば Mo 基板上等にも epitaxial 成長している⁴²⁾。又 GeCl_4 の他 GeI_4 , GeBr_4 ⁴³⁾の原料を用いて水素還元反応した epitaxial growth も研究されている。

4.2 Si の水素還元法

Ge と同様、現在半導体工業において生産されている大部分の epitaxial Si は 4 塩化シリコン (SiCl_4) の水素還元反応を利用したもので総合的にかつ精力的に研究された。高純度 SiCl_4 が比較的安く容易に入手できること、取り扱いが比較的簡単であること等からこの方法が量産化に最も適しているからである。 SiCl_4 , トリクロロラン (SiHCl_3) を利用した高純度 Si の生産は、Siemens (ドイツ), B. T. L. で相当以前⁴⁴⁾ から研究開発されていたが epitaxial growth に応用されたのは H. C. Theuerer⁴⁵⁾が最初であった。第12図は SiCl_4 の水素還元法に用いられた実験装置⁴⁵⁾で SiCl_4 の蒸発器、

第13図 成長速度と SiCl_4 のモル比の関係
 $\triangle$ —Bylander (1523°K), $\circ$ —Theuere(1543°K)
 ---計算値(1550°K), $\square$ —Steinmaier (1423°K)
 ...—計算値 (1450°K)

第15図 成長速度と成長温度の関係
 $\triangle$ — Bylander, ∇ — Bylander,
 $\circ$ — Theuere, ...— 計算値
 $\square$ — Steinmaier

還元炉から成っていて結晶基板は高周波誘導加熱による縦型炉である。操作方は最初反応系に水素を通し完全に置換する。その後高周波に電流を通して基板を加熱し

第15図 添加用不純物の濃度との蒸発比の関係

成長可能温度にし、 SiCl_4 のバルブを開けて反応炉に導入し成長させる。

成長機構は GeCl_4 の場合と同様に簡単ではなくいろいろな反応を考慮し実験結果に基づいて多くの研究者によって研究された。例えば E. A. Bylander⁴⁶⁾ は $\text{SiHCl}(\text{SiCl}_2)_n$ が反応生成物に含まれていることから

の反応を考え、又 J. J. Rohan⁴⁷⁾ は

の主反応と

の2次反応を考え、主反応のみを考慮しての成長機構を論じた。O. Alstrup⁴⁸⁾ はヘリウム (He) の carrier gas を用いて反応方程式(14)の腐蝕反応を熱力学的に考察した。Lever⁴⁹⁾ は H_2 , HCl , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiCl_2 , SiHCl_2 , SiH_3Cl , SiCl , SiH_4 の分圧を全圧、 Cl/H 、温度の函数として計算することにより $\text{Si}-\text{Cl}-\text{H}$ 系の反応を熱力学的に解いた。T. O. Sedgwick⁵⁰⁾ は擬平衡モデル (quasi-equilibrium model) を用い Lever の計算を利用して成長過程を考察し、 SiCl_4 の濃度及び成長温度の函数として Si の成長速度を計算した。第13図は SiCl_4 の濃度と成長速度の関係を実験値と比較して示したもので計算値と傾向は一致しており、 SiCl_4 の濃度を増して行くとき成長速度は増加し最大値を通過して減少する。第14図は成長温度と成長速度の関係で実験者によってかなりの差はあるが傾向は計算値と一致している。以上のように成長機構は熱力学的に考察されかなり解明さ

第16図 (111)面上の sticking fault

第17図 SiCl_4 と SiH_4 を使用して成長した層の不純物分布

れてきたが W. H. Shepherd⁵¹⁾ は成長機構を Si 基板表面近くのガス相では分子 (SiCl_4) が拡散して Si 基板上に成長するという拡散理論から論じ実験値と比較しよい一致を見た。このように成長機構もいろいろな角度から論じられ実験値と一致している。一方 epitaxial 結晶の不純物濃度の制御方法も同時に研究された。一般に必要な量の不純物を添加する方法には高純度の SiCl_4 に不純物のハロゲン化物例えば 3 塩化リン (PCl_3), 3 臭化ボロン (BBr_3), の適量加えたものを原料として使用する方法⁴⁵⁾ と反応炉に入る前に不純物蒸気を混合する方法⁵²⁾ の2通りがある。前者は不純物として n 型結晶を成長する場合には PCl_3 を、p 型結晶の場合は BBr_3 が最も多く用いられる。これらの蒸気圧が SiCl_4 のそれに近いからであるが多少異なるために蒸発が進むにつれて第15図に示すように変化して行くので均一な不純物を得

第3表 成長方法と GaAs の成長速度の関係

成長方法	最初のHX 気圧 (torr)	成長速度 A面/B面
GaAs+I ₂ (封管法)	0	B面には 成長せず
GaAs+GaCl ₃ +H ₂ (開管法)	0	10 : 1
Ga+GaCl ₃ +H ₂ +As (開管法)	0	10 : 1
GaAs+HCl+H ₂ (開管法)	1	2 : 1
GaAs+HCl+H ₂ (開管法)	10	1.7 : 1
GaAs+HCl (封管法)	50~200	1 : 1
GaCl ₃ +AsCl ₃ +H ₂ (開管法)	~100	0.6 : 1

るには適していない。蒸着量を適当に選んでやれば実験的には容易な方法である。後者の場合には不純物としてフォスフィン (PH₃)、デボラン (B₂H₆) が主に用いられる。これらは室温でガスであるためボンベ等に詰めて用いられ使用する量は微量なるため一般にはアルゴン、水素で希釈してボンベに詰める。n 型の結晶成長は比較的再現性がよくあまり問題ないが p 型結晶の場合は反応炉内で

の反応が起り不純物の気相から固相への輸送率が小さく⁵⁸⁾再現性はあまりよくない。

次に epitaxial 結晶内の格子欠陥、不純物分布についても研究された。格子欠陥については epitaxial growth 前の Si 基板表面に損傷とか、酸化被膜のような汚染物が存在すると積層欠陥 (stacking fault)⁵⁴⁻⁵⁵⁾ が現われ半導体製品に悪影響を及ぼすことがわかり epitaxial growth する直前に結晶基板を無水塩酸 (HCl)⁵⁶⁻⁵⁷⁾、水 (H₂O)⁵⁸⁾ で気相腐蝕し清浄な状態で成長することが試みられた。stacking fault は (111) 面の結晶基板上に成長した場合には正三角形又は線形となり第16図に示すように正三角の1辺 (a) を測定することにより成長層の厚さ (t) を求めることができる。

$$t = \sqrt{\frac{2}{3}} a$$

又 stacking fault は規則的で X 線⁵⁹⁾、電子線⁶⁰⁾ で研究した結果原子面が一枚抜けているものと一枚多く入っているものとがある面状の欠陥でその面が交わる所には転位が存在していることがわかった。その他結晶基板の結晶配位面に特有な欠陥も観察されている⁶¹⁾。

epitaxial 結晶内の不純物分布についても研究された。一般に epitaxial transistor を作るときには不純物濃度の高い基板結晶に不純物濃度の低い層を成長させるので基板結晶からの不純物の影響が考えられ実際成長結晶中に予想以上に不純物が入っており、この現象は Autodoping と呼ばれ成長温度、不純物の種類によって

第18図 GaAs の成長装置

- 1, 2 : 流量計, 3 : デオキシソ, 4 : 乾燥柱
5 : 流量計, 6 : トラップ, 7 : As, 8 : Ga
9 : 基板

分布が異なる⁶²⁾。これは成長期に結晶基板から不純物が一度気相中に飛びだしこれが再び成長層に入る現象で結晶基板にリン (P) を添加した場合が最も著しくアンチモン (Sb) を添加した場合は極めて小さいことや、SiH₄ の熱分解の場合にはほとんど無くなることから基板結晶の気相腐蝕と不純物のハロゲン化物の反応によるものと考えられる。第17図に SiCl₄ と SiH₄ を使用して成長した層の不純物分布を示す。成長層の測定法に関しても開発され、厚さの測定に関しては銅メッキ法⁶³⁾、赤外吸収を利用した方法⁶⁴⁾、前述した stacking fault 法などがあり、赤外吸収法は試料を破壊することなく測定できるので広く応用されている。比抵抗に関しては4端子法⁶⁵⁾、3端子法⁶⁶⁾があり n⁺ 基板に n を成長した場合 n 層の比抵抗測定には3端子法などが適している。

その他の水素還元反応として SiHCl₃⁶⁷⁾⁶⁸⁾、SiBr₄⁶⁹⁾、SiI₄⁷⁰⁾ を原料とした方法があるが価格、純度、取扱いの点で SiCl₄ に劣りあまり実用化されていない。化合物半導体の水素還元反応はほとんど行われていないため省略する。

5. 化合物半導体の輸送反応

化合物半導体の化学反応を利用した epitaxial growth は Ge, Si の場合とは多少異なり一般に輸送反応 (transport reaction) と呼ばれており、1959年 G. R. Antell⁷¹⁾らがインジウム (In)、又はガリウム (Ga) のハ

ロゲン化物とリン(P)又はヒ素(As)の蒸気を気相中で反応させ、InAs, GaAs, GaP, の小さい単結晶を得たのが最初で以後多くの研究者によって開発された。化合物半導体と一口にいっても多種あり原理的にはほとんど同じ成長方法であるために以下よく利用されている GaAs の epitaxial growth について述べる。

輸送反応とは反応系に Ga 又は As の固体を置き温度を上げ HCl を通すことによって固体ガリウムを反応させてガスの GaCl, GaCl₃ の塩化物を作り、As の蒸気と共に他の領域例えば基板を置いてある領域に輸送して GaCl を分解させて GaAs を遊離させる反応である。すなわち

の反応を利用したものである。原料としては GaCl₃, AsCl₃, GaCl, AsCl, Ga, As, HCl, H₂, I₂ を適当に組合せて使用しており R. L. Newman⁷²⁾, H. T. Minden⁷³⁾ らは第18図に示した装置で Ga, As を原料にし運搬ガスとして HCl, H₂, Ar を用いて GaAs を成長させた。このときの反応式は原料領域では

基板領域では

であり、反応式(24)において生成された GaCl₃ はそのまま反応系から放出される。T. Okada⁷⁴⁾, V. J. Silvestri⁷⁵⁾ らは 沃素を運搬ガスに用いて GaAs あるいは GaP を成長させ、F. W. Tausch⁷⁶⁾ らは AsCl₃, GaCl₃, と H₂ の反応により GaAs を成長させることに成功した。GaAs は結晶配位面が (111) の場合には Ga 表面から成る A 面と As 表面から成る B 面に分けられ、A 面、B 面で成長速度が異なることがわかった。第3表にはいろいろな成長方法で成長した A 面と B 面の成長速度を比較したもので一般に A 面の方が大きい⁷⁷⁾。その他成長層の格子欠陥については Ge, Si と同様に stacking fault⁷⁸⁾ が観察されこれらは結晶配位面から数度ずらすことによって無くすることができる⁷⁹⁾。不純物の添加方法としては Ge, Si と同様に原料中に添加することにより行われておりかなり良い結晶が得られている。

6. おわりに

エピタキシャル成長が半導体分野に応用されるように

なつてからより高性能の電気的特性を有する半導体製品が作られ半導体工業は急速に発展し各界の注目の的となったがエピタキシャル成長法は更に金属、絶縁体等と合せ研究することにより半導体素子のみによる電子計算機の製造も可能になり今後期待するところは大きい。

〔文 献〕

- (1) M. Zumbusch, M. Heimbrecht, and W. Biltz, *Z. anorg. Chem.* **242**, 237 (1939)
- (2) L. E. Collins, and O. S. Heavens, *Proc. Phys. Soc.* **95B**, 825 (1952)
- (3) S. A. Semiletov, *Kristallografiya* **1**, 542 (1956)
- (4) A. Segmüller, *Z. Krist.* **107**, 18 (1956)
- (5) O. Weinreich, G. Dermit, and C. Tufts, *J. Appl. Phys.* **32**, 1170 (1961)
- (6) J. E. Davey, *J. Appl. Phys.* **33**, 1015 (1962)
- (7) G. A. Kurov, *Sov. Phys. Sol. State* **6**, 1507 (1964)
- (8) C. W. Skaggs, and J. R. Jones, *J. Appl. Phys.* **35**, 3013 (1964)
- (9) F. Eckardt and G. Jungk, *Ann. Physik* **7**, 210 (1961)
- (10) E. G. Bylander, J. R. Piedmont, C. D. Shulin, and R. C. Smith, *J. Appl. Phys.* **34**, 3407 (1964)
- (11) R. E. Honig, *J. Chem. Phys.* **22**, 1610 (1954)
- (12) E. T. Handelman and E. I. Prouilonis, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 201 (1964)
- (13) B. A. Unvala, *Nature* **194**, 960 (1962)
- (14) Y. Nanmich, *Nature* **200**, 1087 (1963)
- (15) L. Harris, and B. M. Siegel, *J. Appl. Phys.* **19**, 739 (1948)
- (16) *Compound Semiconductor*, edited by R. K. Willardson and H. L. Goering (Reinhold Publishing Corp., New York, 1962) Chaps. 35, 36
- (17) J. L. Richards, P. B. Hart, and L. M. Gallone : *J. Appl. Phys.* **34**, 3418 (1963)
- (18) B. Malnar, J. J. Flood, and M. H. Francombe : *J. Appl. Phys.* **35**, 3554 (1964)
- (19) W. M. Becker, and K. Lark-Horovitz : *Semiconducting Films Proc. Nat. Electronic Conf.*, **8**, 506 (1952)
- (20) M. Davis and R. F. Levr, *J. Appl. Phys.* **27**, 835 (1956)
- (21) E. A. Both, H. Gossenberger and J. A. Amick : *RCA Review* **24**, 499 (1963)

- 22 J. C. Marinace : *IBM Journal* 7, 248 (1960)
- 23 高林、第9回応用物理学会(春)予稿 177(1962)
- 24 M. J. O'Rourke, J. C. Marinace, R. L. Anderson and W. H. White, *IBM Journal* 7, 256 (1960)
- 25 J. C. Marinace, *Electrochem Tech.* 1, 105 (1963)
- 26 J. C. Marinace, *IBM Journal* 7, 280 (1960)
- 27 J. M. Wilson, *Research* 10, 166(1957)
- 28 S. R. Gann, *J. Phys. Chem.* 65, 779(1961)
- 29 Altschuller : *J. Phys. Chem.* 23, 761(1955)
- 30 S. R. Bhole, and A. Mayer, *RCV Review* 24, 511(1963)
- 31 S. E. Mayer, and D. E. Shea : *J. Electrochem Soc.* 111, 550 (1964)
- 32 C. H. Li, : *J. Electrochem Soc.* 109, 952(1962)
- 33 J. M. Chang and B. A. Joyce : *J. Electrochem Soc.* 109, 957(1962)
- 34 H. Schafer and J. Nickl : *Z. Anorg. V. Allgem. Chem.* 274, 250(1953)
- 35 E. S. Wajda, B. W. Kippenhan, and W. H. White : *IBM Journal* 7, 288 (1960)
- 36 J. J. Oberly and A. Adams : *Boston Meeting, Electrochem. Soc. Abs. No. 157*(1962)
- 37 特許公報 : 昭 36-59
- 38 J. J. Grossman : *Los Angeles Meeting, Electrochem Soc. Abs. No. 252*(1962)
- 39 E. Matovich and R. J. Andres : *Detroit Meeting, Electrochem Soc. Abs. No. 137*(1961)
- 40 J. J. Grossman, : *J. Electrochem. Soc.* 110, 1065(1963)
- 41 K. J. Miller, and M. J. Grieco : *J. Electrochem Soc.* 111, 1099(1964)
- 42 I. L. Kalmin, and J. Rosenstock : *J. Electrochem Soc.* 112, 329(1965)
- 43 K. J. Miller and M. J. Grieco : *J. Electrochem. Soc.* 110, 1252 (1963)
- 44 H. C. Theuere : *Bell Lab. Rec.* 33, 327 (1955)
- 45 H. C. Theuere : *J. Electrochem Soc.* 108, 149 (1961)
- 46 E. G. Bylander : *J. Electrochem Soc.* 109, 1171 (1962)
- 47 J. J. Rohan *Boston Meeting, Electrochem Soc. Recent News No. 7* (1962)
- 48 O. Alstrup and C. O. Thomas : *J. Electrochem Soc.* 112, 319 (1965)
- 49 R. F. Lener : *IBM Journal* 8, 460(1964)
- 50 T. O. Sedgwick *J. Electrochem Soc.* 111, 1381 (1964)
- 51 W. H. Shephard : *J. Electrochem Soc.* 112, 988(1965)
- 52 W. J. Corrigan : *Metallurgy of Semiconductor Materials* 15, 87(1962)
- 53 Y. Matsukura, K. Suzuki and Y. Miura : *J. Electrochem Soc.* 111, 491(1964)
- 54 G. R. Booker and R. Stickler, : *J. Appl. Phys.* 33, 1238 (1962)
- 55 T. L. Chu, and J. R. Causalè, *J. Electrochem Soc.* 110, 388(1963)
- 56 G. A. Lang. and T. Stavish, *RCA Review* 24, 488(1963)
- 57 K. E. Bean and P. S. Glein : *J. Electrochem Soc.* 110, 265C(1963)
- 58 Y. Haneta : *Japan J. Appl. Phys.* 4, 69 (1965)
- 59 G. H. Schwittke : *J. Appl. Phys.* 34, 3127 (1963)
- 60 G. Thomas, J. Washburn, R. H. Hinch and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 34, 406 (1963)
- 61 D. P. Miller, S. B. Watelski and C. R. Hoore, *J. Appl. Phys.* 34, 2813 (1963)
- 62 D. Kahng, C. O. Thomas, and R. C. Manz, *J. Electrochem Soc.* 109, 1055 (1962)
- 63 D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 106, 701 (1959)
- 64 W. G. Spitzer and M. Tannenbaum, *J. Appl. Phys.* 32, 744(1961)
- 65 P. A. Schuman Jr. and J. F. Hallenback Jr. : *J. Electrochem Soc.* 110, 538 (1963)
- 66 E. E. Gardner and P. A. Schumann Jr. : *Solid-State Electronics* 8, 165 (1965)
- 67 J. E. Allegretti and D. J. Schombert : *Electronics Devices* 2, 55(1960)
- 68 J. M. Charig and B. A. Joyce : *J. Electrochem Soc.* 109, 957(1962)
- 69 R. C. Sangster, E. F. Maverick and M. L. Croutch : *J. Electrochem Soc.* 110, 1252 (1963)
- 70 H. J. Beatty : *Vapor Growth of Silicon* AD 266~282 (1961)
- 71 G. R. Antell, and D. Effer : *J. Electrochem Soc.* 106, 509 (1959)
- 72 R. C. Newman and N. Goldsmith : *J. Electrochem Soc.* 108, 12(1961)
- 73 S. W. Ing, and H. T. Minden : *J. Electrochem Soc.* 109 995(1962)
- 74 T. Okada, T. Kano and Y. Sasaki : *J. Phys. Soc. Japan* 16, 2591 (1961)
- 75 V. J. Silnestri and V. J. Lyons : *J. Electrochem Soc.* 109, 963 (1962)
- 76 F. W. Tausch and T. A. Longs : *Las Angeles Meeting J. Electrochem Soc. Abs. No. 77* (1962)
- 77 N. Goldsmith : *J. Electrochem Soc.* 110, 588 (1963)
- 78 L. Gebor : *J. Electrochem Soc.* 111, 817(1964)
- 79 T. Gabor : *J. Electrochem Soc.* 111, 825 (1964)