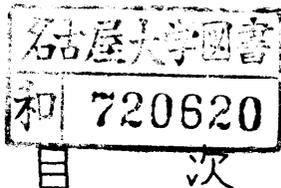


InPの結晶成長に関する研究

朴 康 司



第1章	序論	1
1.1	InPのⅢ-V族化合物半導体に占める位置	1
1.2	InPの工学的応用	3
1.3	InPの結晶作製法	6
1.3.1	バルクInPの成長法	7
1.3.2	薄膜InPの成長法	13
1.4	液相成長表面に関する従来の研究	15
1.5	本研究の目的	18
1.6	結言	18
第2章	温度勾配凝固法によるInPの結晶成長	19
2.1	序言	19
2.2	実験方法及び結果	21
2.2.1	実験装置及び成長法	21
2.2.2	インジウム溶液中へのリンの飽和実験及び結果	22
2.2.3	成長実験及び結果	23
2.3	検討	28
2.4	結言	30
第3章	液相成長表面の波模様— 実験的アプローチ	32
3.1	序言	32
3.2	ティップ法によるInPのLPE	33
3.3	スライドボート法によるInPのLPE	37
3.3.1	低指数面[(111)面]からの傾きの効果	39
3.3.2	成長表面の過飽和度依存性	41
3.3.3	液相エッチング	42
3.4	検討	43
3.5	結言	46

第4章	液相成長表面の波模様 — 実験と理論との比較	47
4.1	序 言	47
4.2	理論的解析	48
4.2.1	本理論の基本的概念	48
4.2.2	擬定常状態近似での解析	50
4.2.3	過飽和溶液における解析	53
4.2.4	液相エッチング	57
4.3	実験との比較及び検討	57
4.4	結 言	61
	付 録 1	61
第5章	ImP基板の熱処理効果	63
5.1	序 言	63
5.2	水素雰囲気下での熱処理実験	64
5.2.1	実験方法	64
5.2.2	実験結果	65
5.3	アルゴン及び水素混合ガス雰囲気を用いた熱処理実験	70
5.3.1	実験方法	70
5.3.2	実験結果	70
5.4	検 討	73
5.5	結 言	74
第6章	ImPの液相エッチング	75
6.1	序 言	75
6.2	実験方法	76
6.3	実験結果	78
6.4	インジウム溶液中のリンの拡散係数の算定	81
6.4.1	一次元モデルによる解析	81
6.4.2	二次元モデルによる解析	86
6.5	検 討	90
6.6	結 言	94

第7章	InP LPE 成長層の電気的性質	96
7.1	序言	96
7.2	実験方法及び結果	98
7.2.1	実験方法	98
7.2.2	実験結果	100
7.3	検討	105
7.4	結言	106
	付録 2	107
第8章	総括	109
	謝辞	112
	文献	113
	本研究に関する発表	120

第1章 序論

1.1 InPのⅢ-Ⅴ族化合物半導体に占める位置

近年Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体の発展はめざましく、固体マイクロ波素子や高周波トランジスタ、光デバイス等に広く応用されてきている。この化合物の特徴は、Ⅲ族元素とⅤ族元素を色々組み合わせることによって、広いバンドギャップ^o、あるいは高い移動度をもつ半導体を実現できることにある。前者は高温で動作可能なトランジスタや光デバイスへの適用を、また、後者は高周波能動素子として働くことを可能にする。更に、Ⅲ-Ⅴ族化合物を互いに混ぜ合わせた混晶を作ることによって、多種多様な性質をもたせることもできる。シリコン半導体は現在固体素子として確固たる地位を築きあげ、その優れた性質によりほとんどの領域で真空管を駆逐するに至っている。Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体はこれらの領域を更に広げ、シリコン半導体では実現のむづかしいオプトエレクトロニクス^oの領域にまで固体化を促進する大きな原動力となってきた。

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体が活発に研究され実用化への道が切り開かれるようになったのはごく最近のことであり、それ以前は主としてゲルマニウムやシリコンなど、元素半導体に専ら関心が向けられていた。しかし、半導体の歴史をひもといた場合、単一元素からできている半導体(例えばα錫やテルル、セレン、ゲルマニウム、シリコン)よりも化合物半導体の方が果たす役割の大きかった時代があった。ちなみに Faraday は 1833年、硫化銀(Ag_2S)が負の温度係数をもつことから、この結晶では金属と異なる伝導機構が存在することを示唆した。また、1874年に Braun は黄鉄鉱と方鉛鉱との間に、Schusterは亜酸化銅に整流作用を見出した。その後、シリコンカーバイド(SiC)や硫化鉛(PbS)等は検波器として使われるようになったが、まもなく真空管に置き換えられてしまった。それでもなお亜酸化銅は重要な整流素子として使われていたが、半導体のメカニズムが解明されなかったために、半導体自身の物理についてはあまり進歩が見られなかった。しかし、1931年に Wilson¹⁾ は量子力学によって半導体のバンドモデルを明らかにし、ここに初めて半導体の理論的基礎が作られた。更に第2次世界大戦の軍事的要求から、

レーダや高周波検波器に使用するダイオードの研究が活発になり、Bardeen や Brattain²⁾ によるトランジスタ及び Shockley³⁾ による p-n 接合トランジスタの発見へと続いて行くことになった。これらに刺激され、化合物半導体に対する研究は一層盛んになったが、それが系統的に研究されるきっかけになったのは Welker⁴⁾ の指摘に負うところが大きい。彼は III-V 族化合物半導体のもつ特徴を明らかにし、III 族及び V 族元素の適当な組み合わせによって、半導体としての性質の変化に対する定性的な説明を試みた。これはいわゆる Welker の法則⁵⁾ として知られており、これを図 1.1 に示す。その図でバンドギャップは InSb の 0.18 eV から AlP の 2.45 eV まで変化し、移動度は AlP の 80 cm²/V·sec から InSb の 100,000 cm²/V·sec という広い範囲にわたって変化する。横の列の組み合わせは、ほぼ、類似した性質の半導体を与える。移動度の非常に大きな InSb や InAs は Hall 素子として使用され、バンドギャップの広い GaP は発光ダイオードとして用いられる。InP 及び GaAs は高周波マイクロ波素子や高周波トランジスタ、赤外発光素子として使用可能なものである。InP と GaAs はその性質及びバンド構造がきわめて類似しており、その例を Ge, Si の値とあわせて表 1.1 に示す。

InP は GaAs とともに良好な電子素子に利用できることが、早くから Jenny⁶⁾ によって指摘されていた。すなわち、大きなバンドギャップは高温領域まで動作可能なトランジスタとして、また、高い電子移動度と小さな誘電率は高周波特性の優れたダイオードとして使われ得るという

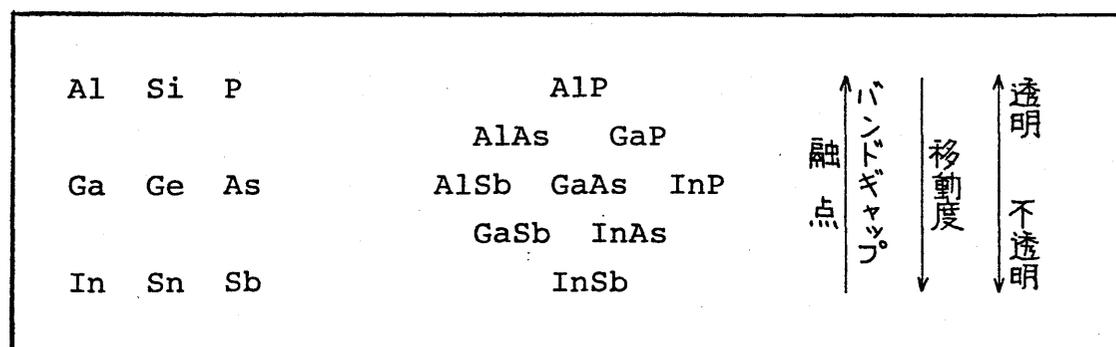


図 1.1 Welker による III-V 族化合物半導体の配列

表 1.1 InP, GaAs 及び Si, Ge の諸物性

物質名	結晶構造	融点 (°C)	バンドギャップ (eV) 300°K	電子移動度 (cm ² /V.s) 300°K	正孔移動度 (cm ² /V.s) 300°K
InP	Zinc Blend	1070	1.35	4500	150
GaAs	Zinc Blend	1238	1.42	8000	100~3000
Si	Diamond	1420	1.11	1880	400
Ge	Diamond	941	0.66	4000	2000

ものであった。しかし、InPは最近まで GaAs の陰にかくれ、あまり研究が活発に行なわれなかった。InPが注目され始めたのは、1970年英国の Hilsum 等⁷⁾が InPが三準位のガンダイオードとして働き得ることを発表してからであった。それと共に、IBMの Thomas 等は InPが赤外可視変換蛍光体の励起光源として有力であり、変換効率自体は GaAs よりも大きい⁸⁾と指摘したことも見逃せない。また最近に至って、InPは長波長領域でのレーザダイオードとして注目されている。⁹⁾ ガンダイオードを例にとった場合、効率、雑音の点で InPは GaAs に比し優れているとされており、^{7, 10~13)} 結晶作製技術が進めば GaAs とともに各種デバイスの材料として、その活躍が期待できるものと考えられる。更に、InPは GaAs と異なり成長や素子作製の過程で As のような有害物質を出さないという点も見逃してはならない。それ故、InPはデバイス技術が進み GaAs と同程度、もしくはそれ以上の性能を有する電子素子ができるようになれば、Ⅲ-V族化合物半導体の主役として活躍すると考えられる。

1.2 InP の工学的応用

先に述べたように、InPは GaAs と同様な素子機能をもっていることから、固体マイクロ波素子や光デバイス等に応用できる。固体マイクロ波素子としては、ガンダイオードや FET があり、光デバイスとしては赤外発光素子、太陽電池、レーザダイオードとしての応用が考えられている。以下これらについて順をおって説明する。

(1) ガンダイオード

ガンダイオードは結晶自体のバンド構造の特性を生かしたもので、直流バイアスのみで発振が可能であり、装置が簡単になるという特長をもっている。更に、発振周波数帯も広く、効率、雑音特性に優れている。例えば、GaAsのガンダイオードは現在6~40 GHzで通信システム、レーダシステムにおける局部発振器、あるいは小中出力の送信発振器として実用段階に入っている。InPガンダイオードは、伝導帯の三つの谷(Γ, X, L帯)を利用できるとした三準位理論⁷⁾の提唱により、その研究が活発化した。その理論によれば、InPはGaAsよりも高効率で温度特性がよく、外部回路による制御が容易になることが期待されるが、GaAsと同じ二準位遷移機構が支配的であるという主張も多くなされ^{14~16)}、^{14~16)} まだはっきりしたことはわかっていない。しかしながら、InPは電界速度特性における極大及び極小値の比がGaAsよりも大きく、また、拡散係数が小さいことから、効率、雑音特性がGaAsガンダイオードよりも優れていることが確認されている。^{13, 17, 18)} 現在出力の大きさの点ではGaAsに劣るが、効率ではほぼ同程度¹⁹⁾、雑音レベルではそれをしのぐものも報告されており、²⁰⁾ 今後更に研究が進めば高効率、低雑音のガンダイオードとして実用化されることも十分考えられる。

(2) 電界効果トランジスタ(FET)

InPは電子のピーク速度がGaAsやSiよりも高い²¹⁾ ために、FETへの応用に対しても興味ある物質である。InP FETはごく最近研究が始められたばかりであるが、Barrera等²²⁾ はInPショットキーゲートFET(MESFET)を作り、電流利得のカットオフ周波数が20 GHzにもなることを報告した。この値は従来GaAsで報告されている値とほぼ同程度かそれ以上であり、理論的予想とも一致する。²³⁾ 更に、InPはGaAsとともに雑音特性にも優れていることから、GHz帯域での高周波トランジスタとして期待できる。

(3) 赤外発光素子

GaAsにSiをドーピングすると赤外領域で非常に強い発光が見られることから、赤外光を可視光に変換する蛍光体の研究が進められてきた。^{24,25)} エルビウム(Er)やイットルビウム(Yb)等の蛍光体を使用したGaAsの赤色及び緑色発光ダイオードは、その効率がGaPのそれと同程度のものが得られるが、発光効率自身が刺激強度とともに増大するので、弱い刺激強度での発光効率が低い点に問題がある。InPの発光波長がYb³⁺の最大吸収波長0.97 μ mに極めて近いので、効率の高いInPの発光ダイオードができれば可視変換効率は更に良くなる可能性がある。

InPの場合、GaAsに対するSiに匹敵した両極性の不純物がまだ見出されていないため、外部量子効率の低いものしか得られていないが、⁸⁾ 今後の研究により光デバイスとしてもその活躍が期待できる。

(4) 太陽電池

InPは太陽電池としても用いることができ、それに関する研究も最近のエネルギー事情ともあいまって活発化してきている。^{26~29)} InPは可視光を通さないので、CdSの窓効果を利用したn-CdS/p-InPの構造をもつ²⁶⁾ 太陽電池が現在注目されている。CdSは窓効果のほかに、抵抗率の低いものが得られるため電池の内部抵抗を下げる役割を果たし、また、InPとの格子整合がきわめてよいという点でInP太陽電池材料に適している。²⁸⁾ このような構造をもつInP太陽電池は、変換効率は最高14%にも達している。²⁷⁾ これはGaAs太陽電池の変換効率とほぼ同程度であり、コストの問題さえ解決すれば十分実用に供し得るものと考えられる。

(5) レーザダイオード

光ファイバーの伝送損失が波長1.3 μ mで非常に小さくなるために、InGaAsP四元合金を活性層とし、InPを基板及びクラッド層にしたDHレーザが現在注目されている。⁹⁾ 半導体レーザで最も問題になるのはヘテロ接合境界における格子不整であり、デバイスとしての信頼

性を決定する大きな要因となる。InPとInGaAsPの組合わせは格子定数の差をほとんどなくすることができるので、DHレーザの信頼性を、より高めることができる。

以上述べたように、InPはデバイスとして多方面に応用できる物質であるが、結晶作製技術がまだGaAsやSiに比べて遅れているために、本来のInPの特長を生かしたデバイスができていない。次節ではInPの結晶成長法及びその研究状況について概説する。

1.3 InPの結晶作製法

InPが作られたのはかなり古く、1910年、Thiel等³⁰⁾によって合成されたのが最初である。InPの結晶成長の歴史はほぼ他のIII-V族化合物半導体と類似しているが、InPが最近になって注目されてきたことから結晶成長の研究も1970年代に入ってから始めて本格化したと云える。InPの結晶成長法をここでは表1.2のように分類し、以下それに基いて述べることにする。

表 1.2 InP結晶成長法

バルク InPの成長	1) 化学反応による成長 2) うすい溶液からの成長 3) 融液からの成長* (i) 横型帯溶融法 (ii) 温度勾配凝固法 (iii) 横型 Bridgman 法 (iv) LEC法 (v) チョクラルスキー法 (vi) 一定温度勾配を用いた成長法
薄膜 InPの成長	1) 気相エピタキシャル成長法 2) 液相エピタキシャル成長法

* 融液に近い組成をもつ溶液からの成長も含む。

1.3.1 バルク InP の成長法

1) 化学反応による成長

気相または液相から化学反応を利用して InP を作る^{31, 32)}ことができる。
これらには次の4通りの方法が考えられる。

- ① InCl_2 蒸気とリン蒸気とを不活性ガスとともに混合し、 $3\text{InCl}_2 + \text{P} \rightarrow 2\text{InCl}_3 + \text{InP}$ という反応を用いて成長を行なう。
- ② 黄リンと InCl とを混ぜ、液相状態で反応させることによって直接的に InP を成長させる。
- ③ InCl 溶液上に PH_3 蒸気を流し、 PH_3 の分解によってできるリン蒸気と InCl との反応によって合成を行なう。
- ④ インジウム溶液上に PCl_3 蒸気を流し、反応式 $\text{PCl}_3 + \text{In}_{\text{excess}} \rightarrow \text{InP} + \text{InCl}_3$ を利用して InP を得る。

これらの方法によれば、高純度の InP を得ることができ、塩素による汚染があること、及び実用に供し得るような大きな結晶が得られないこと等の欠点をもっている。それ故、この方法はバルク InP の作製には向いていないと考えられる。ただし、これらの方法は後に述べる気相エピタキシャル成長法^{31, 32)}の原形をなすものとして注目される。

2) うすい溶液からの成長

化学量論的な組成ではリンの解離圧がかなり高い³³⁾ことから、うすい溶液を用いた成長が試みられている。この方法によれば、固体 InP へのインジウム及びリンの溶解度が極端に低い³⁴⁾ために、成長速度がおそい点を問題にしなければ、安全に品質の良い結晶を成長できる。この方法を用いて成長させたものとしては Wolff 等³⁵⁾による報告がある。彼等は 10 ~ 20 原子%のインジウム溶液を一定速度で冷却させて結晶化を行なったが、小さな結晶しか得られなかった。現在この方法は大きな単結晶を得る方法としてはほとんど用いられていないが、単結晶基板上にうすい溶液から成長を行なう、液相エピタキシャル成長法にその原理が利用されている。

3) 融液からの成長

(i) 横型帯溶融法 (Horizontal Zone Melting 法)

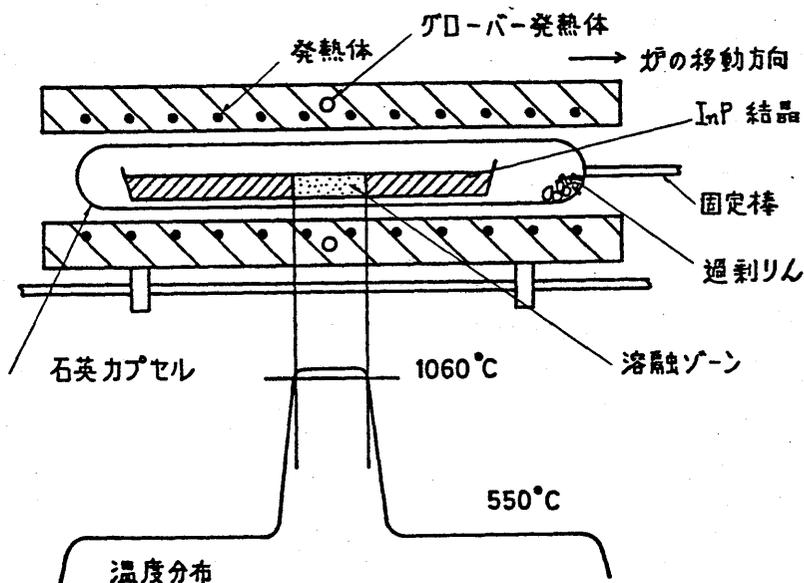


図 1.2 帯溶融法による成長の原理図

この方法は Ge の精製を目的として作られたものであるが、³⁶⁾ 現在種々の半導体の成長法及び精製法として広く用いられている。成長装置の概略を図 1.2 に示す。

まず多結晶 InP が入ったボートの先端を融点以上の温度領域に置き、しかる後炉を一定の速度で移動させることによって成長を行なう。また、成長中は溶融ゾーンからのりんを抑制するために、過剰りんによって圧力制御を行なう。更に、単結晶を種子結晶として用いれば、その結晶と同じ方位をもつ単結晶が得られる。InP の帯溶融法に関する研究は Folberth 等³⁷⁾ によって最初なされ、現在までいくつか報告がなされている。^{38~40)} Bachmann 等⁴⁰⁾ は室温でのキャリア濃度及び移動度がそれぞれ $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $3263 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という値をもつ結晶を成長させた。しかし、この方法は良質の結晶を成長させるためには何回も溶融ゾーンを通過させなければならず、成長及び精製に時間がかかり、成長装置も大がかりになるという点が問題であるの

で、 InP の結晶成長法としてはあまり実用的ではないと考えられる。

(ii) 温度勾配凝固法 (Gradient Freeze 法)

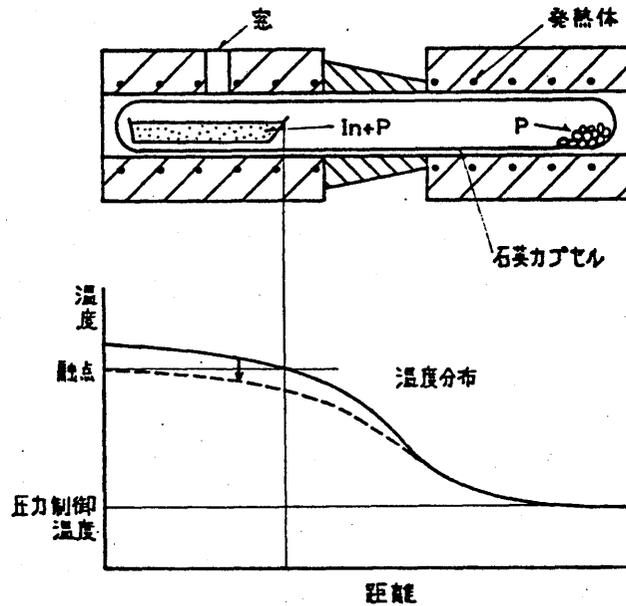


図 1.3 温度勾配凝固法による成長の原理図

温度勾配凝固法は装置の可動部分がなく、しかも原料の合成及び成長を同時に行なわせることができるという特徴をもっている。この方法は InP 以外の他の III-V 化合物 (GaAs , InAs 等) の成長にもよく用いられる。結晶作製原理を図 1.3 に示す。

まず最初に、図の実線のように温度分布を設定し、石英カプセルを一定時間放置することによって、インジウム中にリンを飽和させる。次にインジウム側の温度を徐々に下げれば、ボートの先端から固化が始まり成長が行なわれる。

InP の場合、この方法によって成長された結晶はかなり高純度で、しかも大きな単結晶を容易に得ることができるとされている。^{39, 42, 43)} Bachmann 等⁴³⁾ は常温におけるキャリア濃度及び移動度がそれぞれ $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $3500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ というかなり電気的特性の良い結晶を作製している。現在のところ種結晶を用いた成長は行なわれてお

らず、所望の結晶方位を得ることはむづかしいが、GaAs の Bridgman 法で採用された方法⁴⁴⁾ を温度勾配凝固法に適用すれば、種つけも可能であると考えられる。

(iii) 横型 Bridgman 法

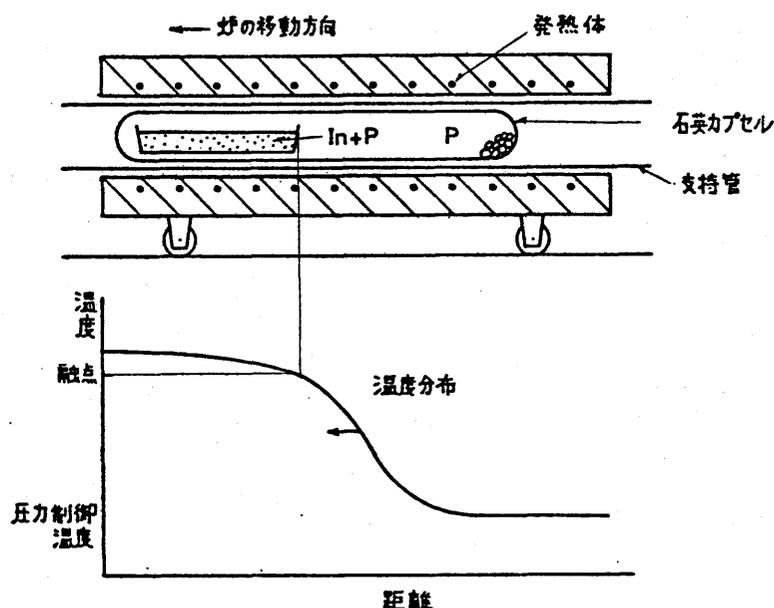
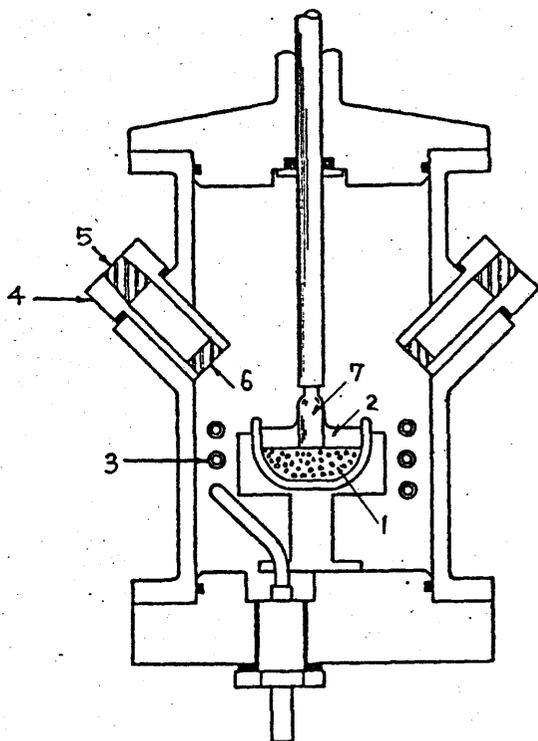


図 1.4 横型 Bridgman 法による成長原理図

この方法は GaAs に対してよく用いられるもので、InP に対する報告はわずかである。⁴⁵⁾ この方法による InP 結晶の作製原理を図 1.4 に示す。まず原料インジウム及びリンの入った石英カプセルを図のような温度分布中に置き、インジウム中にリンを飽和させる。その後炉を一定速度で移動させることにより成長を行なわせるもので温度勾配凝固法と原理的には同じである。この方法により常温でのキャリア濃度が $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $3300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のものが得られている。⁴⁵⁾ Bridgman 法は温度勾配凝固法に較べて成長装置が複雑になるという欠点をもっているが、固液界面の温度勾配を成長中常に一定にできることから均一な結晶が得意らしい。

(iv) LEC法 (Liquid Encapsulated Czochralski 法)



1; InP 融液, 2; B_2O_3 液体カプセル, 3; 高周波加熱コイル, 4; 観察用窓, 5, 6; 石英窓ガラス, 7; 種結晶 InP

図 1.5 LEC 成長装置⁴⁶⁾

Mullin 等^{46,47)} は InP や GaP 等, 融点における解離圧の高い半導体を従来の引き上げ法を改良することによって成長させた。彼等の用いた成長装置の概略を図 1.5 に示す。この方法は B_2O_3 膜を融体にかぶせ, 更にその外側から不活性ガスにより圧力をかけることにより, 融体からのリンの蒸発を抑えつつ成長させるものである。 B_2O_3 は普通の温度では固体であるが $450^\circ C$ 以上では透明な液体になるので, 種結晶を観察しながら融体に接触でき, 単結晶を引き上げることができる。また B_2O_3 は固化した単結晶の外側を被い, 結晶表面からのリン原子の蒸発を防ぐ役割を果たすので結晶の熱処理効果を抑える働きもする。この方法によっても比較的良い結晶を成長させることができ, キャリヤ濃度 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $4500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という結晶が得られている。⁴⁸⁾ この方法は装置が大がかりで複雑になるとともに, 多結晶

InPが必要であるという欠点はあるが、単結晶が他の方法と比べて最も得られやすく、しかも大きな結晶の育成が可能なることから工業生産用に適している。

(V) キョウラルスキー法⁴⁹⁾

この方法は先に述べたLEC法と成長方法は全く同じであり、GeやSiの大型単結晶成長法としてよく用いられている。InPやGaPの融点におけるリンの圧力が高いために、この方法によっては化学量論的組成からの成長が困難である。Herman等⁵⁰⁾は化学量論的組成から少しずれた溶液を用いInPの結晶成長を試みたが、電気的性質の良いものや大きな単結晶は得られなかった。現在この方法を用いた研究はあまり行なわれていない。

(vi) 一定温度勾配を用いた成長法⁵⁰⁾

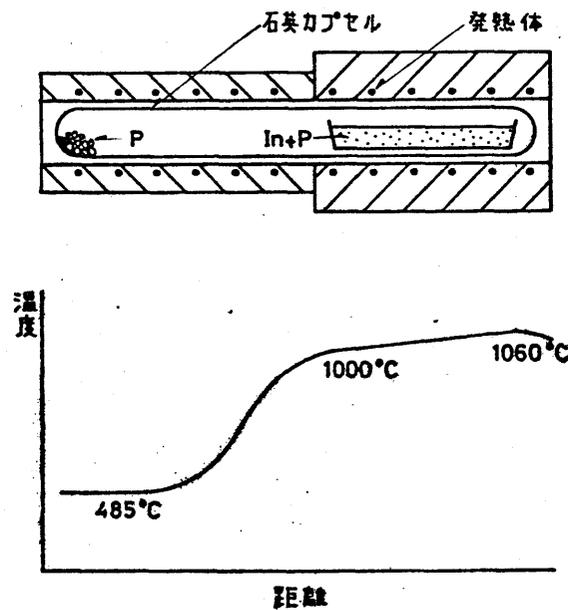


図 1.6 一定温度勾配を用いた成長法の原理図⁵⁰⁾

この方法は溶液から成長させるものでその原理を図 1.6 に示す。図のような温度分布のところ、石英カプセルを放置することにより、リンがインジウムに溶解込み、ボートの左側から徐々に結晶が析出する。

この方法による結晶成長の研究は現在ほとんど行なわれておらず、またその得失についてもあまりわかっていない。

1.3.2 薄膜 InP の成長法

1) 気相エピタキシャル成長法 (VPE 法)

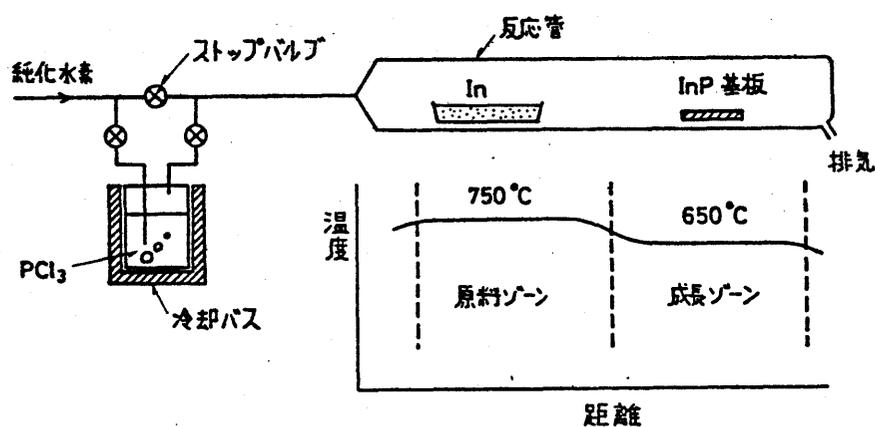


図 1.7 InP 気相エピタキシャル装置図⁵³⁾

気相から InP をエピタキシャル成長させる試みは 1968 年頃から行なわれていたが、当初は基板に GaAs や InAs を用いて成長させたために、あまり結晶性の良いものはできなかつた。^{51, 52)}

InP 基板上へのエピタキシャル成長は Clarke 等⁵³⁾ によって始められ、かなり高純度な結晶が得られている。彼等の用いた装置の概略を図 1.7 に示す。まず原料部に送られた PCl_3 と水素ガスは、 $\text{PCl}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{4}\text{P}_4 + 3\text{HCl}$ という反応を介してリンと塩酸ガスになる。また、リンはまずインジウム表面を飽和するのに消費されるが、一旦原料インジウムが飽和されると、リンと塩化インジウムの気体が成長ゾーンに送られ成長が行なわれる。この方法によりキャリア濃度 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $4740 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のものが得られている。⁵⁴⁾ また、低温 (77°K)

における移動度は、高いもので $87000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という値が報告されている。⁵⁵⁾ 現在のところこの方法により成長されたものが最も良い電気的性質を有する。

2) 液相エピタキシャル成長法 (LPE法)

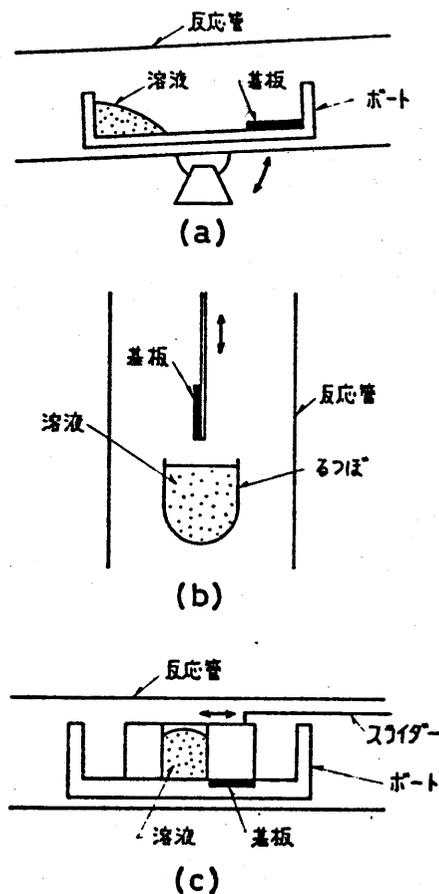


図 1.8 液相エピタキシャル成長装置概略図 ((a)ネルソン法, (b)ディップ法, (c)スライド法)

この方法は Nelson⁵⁶⁾ により GaAs に対して開発されたもので、VPE法と同様、高純度の成長層を得るのに適している。LPE法は更にその成長装置の方式によって三通りに分けられ、それぞれネルソン法⁵⁶⁾、ディップ法⁵⁷⁾、スライド法⁵⁸⁾と呼ばれている。個々の装置の概略を図 1.8 に示す。

ネルソン法の場合、溶液を飽和温度に保ち、反応管を傾けることによって溶液と基板を接触させ、系の温度を徐々に下げて成長を行なう。他の方式も溶液と基板との接触方法が異なるだけで、成長の原理はすべて同じである。InPのLPE成長、特に高純度結晶を成長

させる試みは、ここ数年前から始められたといつてよく、歴史的にも非常に新しい。^{59~62)} LPE法で成長させた結晶のキャリア濃度及び移動度は、常温ではほぼVPE法で得られた値と同程度であるが、低温での移動度はVPE法のものよりもかなり小さい。

1.4 液相成長表面に関する従来の研究

LPE成長法は、基板と成長層界面での濃度分布を急峻にできること、また薄い多層膜を連続的に成長できること等から、ガンダイオードや発光ダイオード、レーザダイオード等のデバイス作製によく用いられている。しかし、一般に、液相成長表面には波模様もしくはテラス模様と呼ばれる幾可学的な凹凸が現われる。これは表面または界面を使うような素子にとって次の2つの問題をひき起こす。最初の問題点は、そのような幾可学的凹凸が表面に存在するならばマスク工程等を含むIC化が困難となり、かつ界面の凹凸によって光や電子が散乱をうけ、素子の効率を低下させることである。これらの凹凸は高さが数百Åから1μmにも達するので、⁶³⁾例えばレーザダイオードを作製した場合、それらは活性層の膜厚を不均一にする。これらの膜厚の不均一はレーザの効率を著しく低下させる。⁶⁴⁾次の問題は、成長界面の凹凸が界面及び成長層内部の不純物及び欠陥の分布を不均一にする点である。最近GaPの発光ダイオードにおいて、波模様に伴った欠陥が観測され、これらが非発光領域を形成していることが指摘されている。⁶⁵⁾

以上述べた様に、液相成長表面模様は実際的な問題とも密接に関連しているが、これはまた液相成長の成長機構にも関与している問題である。例えば波模様に伴って欠陥分布が不均一になるということは、成長機構の理解なしには説明することができない。従来この液相成長表面模様に関する研究はかなり多くなされており、^{63, 66~85)}その起源を説明するためのいくつかのモデルが提案されている。DonahueとMinden⁶⁹⁾はGaAsのLPE表面の観察を行ない、成長面上に波模様(Corrugationと呼んだ)を発見した。彼等はその原因を溶液中のセル状対流機構によるものとした。一方Crossley等⁷⁷⁾やLongo等⁷⁶⁾は、この表面模様が金属の融液成長等によく見られる組成過冷却^{86, 87)}によるものであると主張している。図1.9に組成過冷却の原理を示す。いま、ある不純物の入った融液からの成長を考え、不純物の偏析係数を1より小さいとするならば、成長中の不純物濃度分布は図1.9(a)のようになる。固液界面で濃度が高くなるのは、固相から液相へ不純物がはき出されるためであ

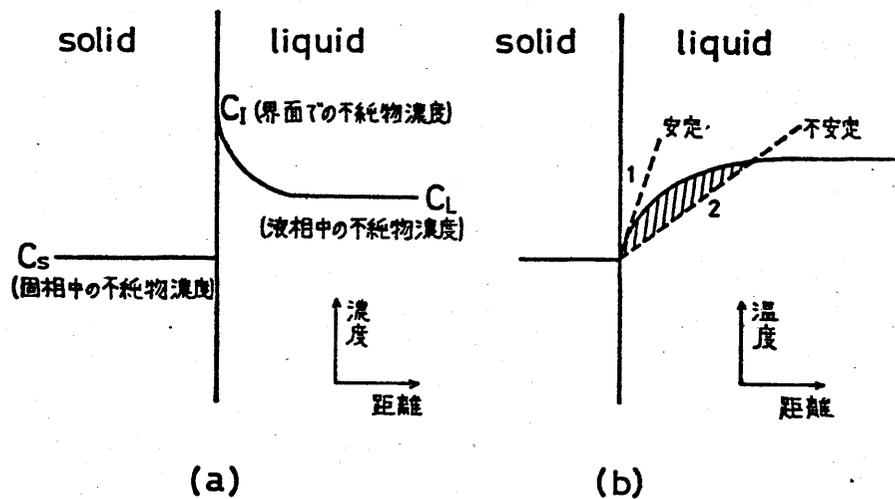


図 1.9 組成過冷却の原理 (a)不純物の入った融液から結晶が成長するときの不純物分布(偏析係数 < 1) , (b) (a)に対応した融点曲線

る。(a)の濃度分布を融点に書きなおしたのが同図(b)である。この図で界面における温度勾配が2のようであれば、溶液中の温度がそこでの凝固点よりも低くなり、乱雑な核発生の可能性が生ずる。この場合は界面が不安定になり、方向勾配が1で示す線よりも大きければ界面は安定になる。Longo等は、固液界面に非常に大きな温度勾配をつけて成長させたところ、平らな成長面が得られたと報告している。⁷⁶⁾ MattesとRoute^{75,8}は、基板と溶液の界面に垂直に温度勾配をつけるように工夫した Gradient cell⁷⁵⁾を用いて、GaAsのLPE表面を研究した。彼等は温度勾配を変化させたとき波の間隔が変化することを見出し、テラス前面を線状の核中心とした、ぼけた界面という考え方を提案した。この様子を図1.10に示す。すなわちその図で(a)のように、テラス模様の前面上みに成長が起こるものとし、(b)のように線状の核中心のまわりに半円筒形のぼ

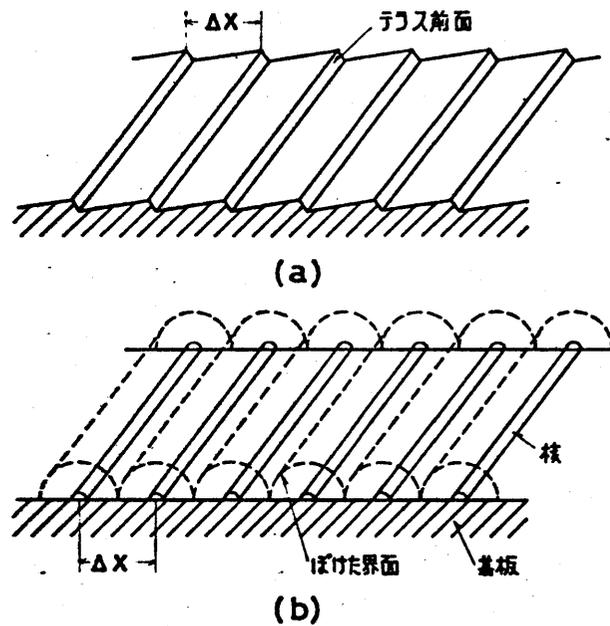


図 1.10 Mattes 等によって提案された
波模様生成のモデル図
(a); 基板上のテラス状表面
(b); テラス前面を線状の核と
し、そのまわりにぼけた界面を
考えたモデル図

けた界面を考える。彼等はこの界面のぼやけの部分で成長と融解が交互に行なわれると考え、界面に垂直な温度勾配によってこれらの核中心の間隔も変化すると主張した。また、Saul と Roccasecca⁷⁸⁾ は、GaP の LPE 成長において、液相エッチング時にも成長と同じ波模様が見られるとし、組成過冷却という考え方を強く否定している。(組成過冷却という考えによればエッチング時に界面は通常の実験条件で安定であることが図 1.9 の逆の状況を

考えてみれば理解できる。) 更に、Rode 等⁸¹⁾ は波模様は結晶表面が一番表面エネルギーの小さな形状、すなわち平衡形になるために生ずると主張した。

以上述べたことから、LPE 表面における波模様の起源については色々な説があり、まだ統一的なものは見出されていない。この原因の一つとして、従来の表面モルフォロジーの研究が、各研究者によって実験条件が異なったり、また材質が異なったりするために、系統的に行なわれなかったことが考えられる。

1.5 本研究の目的

InPの結晶成長に関する研究はSiやGaAsと較べて色々な面で遅れており、デバイスに適用するためには更に多方面にわたった精力的な研究が望まれる。本研究では、まずInP結晶を化学量論的組成に近い溶液及びやすい溶液から成長させることによって良質の結晶を得ることを試み、その条件を見出すとともに成長した結晶の性質を明らかにする。次に液相エピタキシャル成長における成長機構をInPを通して分析し、成長表面に現われる波模様の形成機構を理論的に解明する。以上の目的に沿って、まず第2章では温度勾配凝固法を用い、しかも今まであまり行なわれなかった低圧でのInPの合成を試み、従来の成長法と比較検討する。第3章以後は、InPのLPE成長に関して述べる。第3章では液相成長における波模様が種々の成長条件でどのように変化するのかを調べ、波の性質を明らかにする。次の第4章では、組成過冷却の動的な表現であるところのMorphological Stability理論⁸⁸⁾を我々の実験系に適用し、実験と理論とを比較する。またInPは成長以前の過程で熱処理効果⁸⁹⁾をうけるが、第5章ではこの効果を系統的に調べるとともに、アルゴンガスを雰囲気として導入することによりその効果の軽減をはかる。第6章では熱処理効果を取り去るためによく使われている液相エッチングの実験を行ない、その表面を観察するとともに従来あまり知られていないインジウム中のリンの拡散係数を見積もる。また第7章では、デバイス作製に便利な方式であるスライドボート法を用いたInPの高純度結晶成長について述べ、その電気的性質について検討する。

1.6 結 言

本章ではInPがⅢ-V族化合物半導体の中でどのような位置を占め、どのような応用分野があるのかについて述べ、更にInPの結晶成長法について簡単にまとめた。またデバイス作製上よく用いられる液相成長法で成長させた場合の表面模様に関する特徴、及びそれを説明するいくつかのモデルについて概説するとともに、本研究の目的を述べた。

第2章 温度勾配凝固法による InP の結晶成長

2.1 序言

InP 大型単結晶（以下バルク結晶と呼ぶ）の成長方法は、第1章でも述べたように、各種の方法があるが、GaAs をはじめとするⅢ-V化合物の成長法と大きくは変わらない。これまで報告された成長方法を分類してみると、図2.1のようになる。すなわち、成長方法としては、融液からの成長（melt growth）と溶液からの成長（solution growth）の2通りに分類できる。換言すれば、前者は化学量論的組成からの成長であり、後者は非化学量論的組成からの成長であるといえる。

化学量論的組成から成長させる場合、一般に種つけ（seeding）を行なわなくても単結晶が得られやすく、成長速度も大きくでき、また結晶性の良いものができるといふ利点がある。反面この方法は、InPの場合、化学量論的な組成での融点が高く（ $1062\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）³³⁾、またりん（P）の平衡蒸気圧も27気圧³³⁾とかなり高くなることから、不純物による汚染が多くなることや、爆発の危険が伴う、等の欠点をもっている。一方、溶液からの成長の場合には、成長温度が低いのでりんの蒸気圧も低く、不純

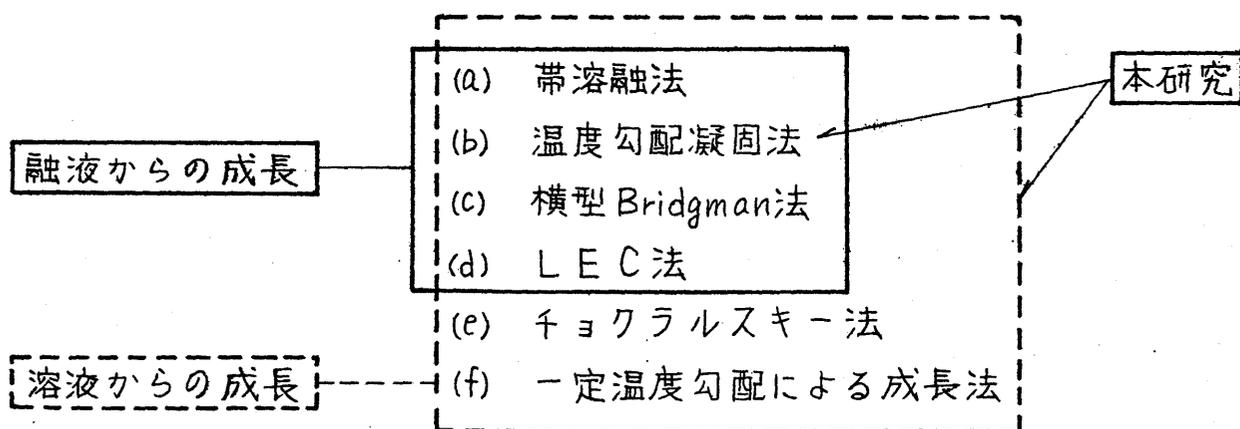


図2.1 InPのバルク結晶成長法

物の汚染や爆発などの問題がかなり少なくなる。しかし成長速度が遅いことや、インジウムのとり込みが多い点、また小さなグレインをもつ結晶ができやすいという欠点がある。以上からわかるように、融液及び溶液からの成長方法の得失は、互に相補的であるといえる。更にもう一つの問題は、 $\text{GaAs}^{90)}$ や $\text{GaP}^{91)}$ において報告されているように、化学量論的組成近傍では、相図の微細構造に起因し、真に化学量論的な結晶が得られにくいという点である。ただ、この問題は実験や理論の困難さもあって、まだはっきりしたことはわかっていないので、ここではこの問題に立ち入らない。

我々は上述した困難さを取り除くため、化学量論的組成より若干ずれた溶液を用い、比較的低い圧下での温度勾配凝固法による成長を試みてきた。⁹²⁾ 図 2.2 に示すように、リンの固相 InP に対する平衡蒸気圧は、融点付近で非常に高いが、少し温度を下げた状態 (T_g) ではかなり小さくなる。この温度での液相線上の組成 x_g は化学量論組成より低く、インジウム溶液からの InP の成長となるが、成長速度を下げるにより、原理的には大きな結晶が得られるはずである。このような条件で成

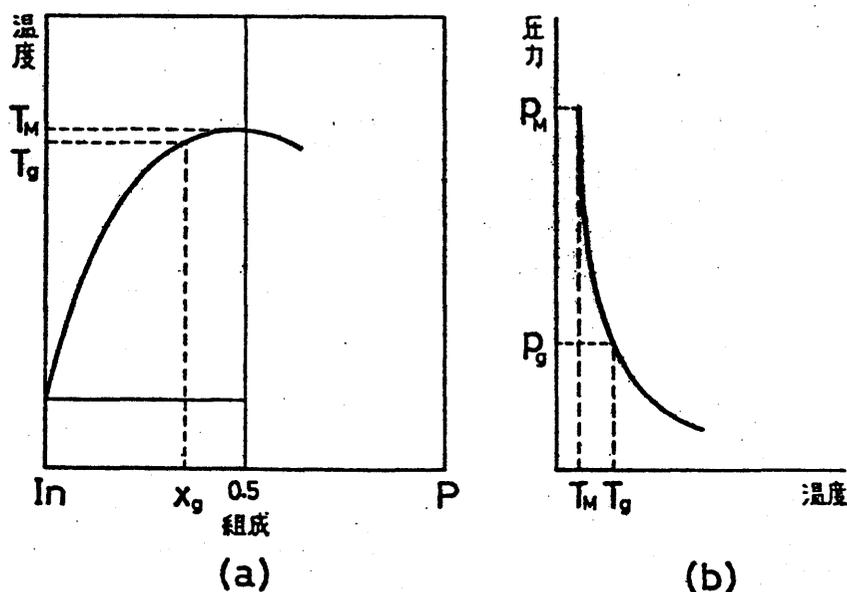


図 2.2 (a); In-P 系の相図 (b); リンの平衡蒸気圧曲線

長を行なった場合の特長は、次のように書くことができる。

- (i) 低圧で合成でき，アンプル管等の爆発の危険がない。
- (ii) 成長温度が低くなるので，不純物の汚染を少なくできる。
- (iii) 成長速度は融液成長に比べて遅くなるが，通常のインジウム溶液からの成長（例えば液相成長法）よりはるかに速い。

これらは溶液成長と融液成長のもつ，それぞれの特長を生かしたものであるといえる。

本章ではこのような考えに基づき，InP結晶を温度勾配凝固法により種々の条件で成長させ，得られた結晶の結晶性及び電気的性質に関して議論する。

2.2 実験方法及び結果

2.2.1 実験装置及び成長方法

実験に用いた成長装置の模式図及び温度分布を図2.3に示す。炉は6ゾーンからなる抵抗加熱炉で，高温部と低温部に分かれている。原料インジウム及びりんは純度6Nのものを共に用い，それぞれを石英ボート内に置き，石英アンプル管に $\sim 10^{-6}$ torrで真空封入した。封入に先だち，原料インジウムを塩酸で化学エッチングし，脱イオン水で洗浄後乾燥させることにより，清浄化をはかった。りんは市販のものをそのまま乾燥させて用いた。インジウム及びりんの典型的なチャージ量は，それぞれ7~10g，及び2~3gで，ほぼ1対

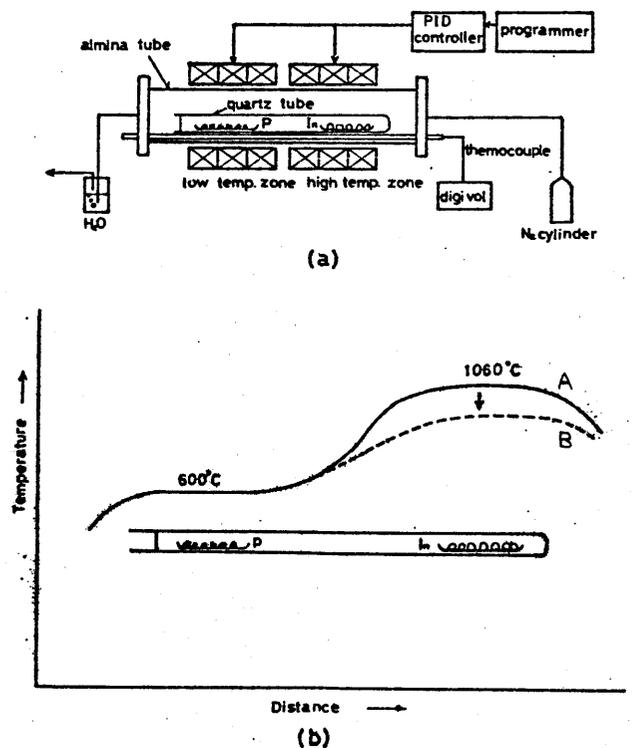


図2.3 (a); 成長装置模式図
(b); 温度分布

1のモル比になるようにした。アンフル管は長さ 30~35 cm , 直径 2 cm のものを、また、インジウムボートは長さ 10 cm 程度のものをそれぞれ用いた。実験は、まず、アンフル管を図 2.3 (b) の A のような温度分布中に置き、10~20 時間 放置し、インジウムへのリンの飽和、及び溶液の均質化をはかる。その後、インジウム側の温度を一定の冷却速度で下げ結晶化を行なうものであり、その様子を同図の点線 B で示した。インジウム中へのリンの飽和過程の際、まずインジウム側の温度を InP の融点である 1060°C 程度に上げてから、リン側の温度をゆっくり上昇させた(30分間)。もし、インジウム側の温度が低いときにリン側の温度を上げると、インジウム上に InP の薄いクラストを形成し、それがインジウム中へのリンの拡散を妨げるために、管内の圧力が異常に高くなり、爆発の危険性が生ずる。実験中は万一の爆発やリンの漏れを考え、図 2.3 (a) に示してあるように、窒素ガスをアルミナ管に流した。次節で、まず、インジウム中へのリンの溶解時間及び溶解度について述べる。

2.2.2 インジウム溶液中へのリンの飽和実験及び結果

インジウム側の温度とリン側の温度を同時に急熱することは、前節にも述べた理由により困難で、まず、インジウム側の温度を 1060°C に上昇させてから、リン側の温度を 15分で 600°C まで加熱し、一定時間放

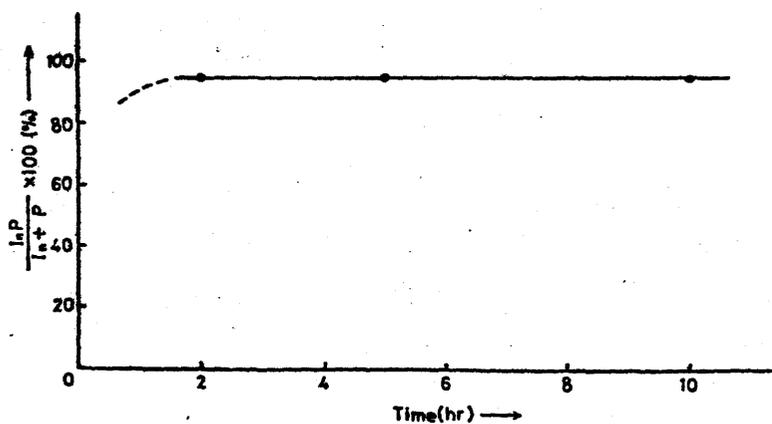


図 2.4 インジウム中へのリンの飽和特性

置した後急冷することにより飽和実験を実施した。飽和時間に対するインジウム中のリンの濃度の関係を図 2.4 に示す。インジウム中へ溶け込んだリンの量は、実験前後のインジウムボートの重量変化から求めた。図 2.4

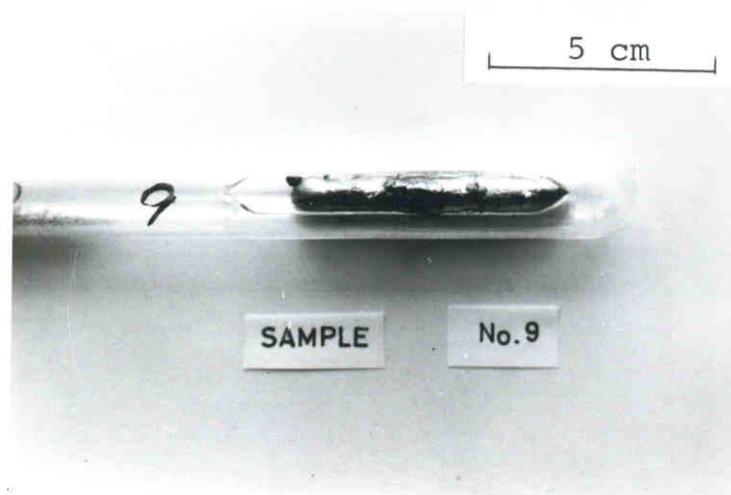


図 2.5 飽和実験後のサンプル写真

のグラフから、飽和時間を2時間以上としたときには、ほとんど飽和が完了していることがわかる。ただ、2時間以下の実験は、炉の昇温に時間がかかることや、りん側とインジウム側との温度を別々に上昇しなければならないこと等の実験的制約もあって実施できなかった。実験後のサンプルの写真を図2.5に示す。急冷したため、非常に小さなグレインからなる多結晶が析出している。

飽和時間がこのように短いことは、必ずしも、溶液の均一性が保障されたことにはならない。実際、溶液を3時間飽和させて成長を行なったが、結晶は図2.5とあまり変わらないような、非常に細かい多結晶が析出した。一方、飽和時間を長くすると、良質の結晶が得られる。それ故、成長実験の場合飽和時間をかなり長く(15~40時間)して行なった。

2.2.3 成長実験及び結果

まずりん側の温度を変化して成長させたときの結晶性及び電気的性質の変化を観察した。これらの実験条件及び電気的諸特性を表2.1に示す。試料No.3とNo.4を比較すると、りん側の温度が高い程移動度は高くなり、キャリア濃度は低下するのが見られる。更にNo.1とNo.3を比較した

表 2.1 リン側の温度を変えて成長させた結晶の電気的性質の変化

試料 No.	温度(°C)		飽和時間 (hr)	冷却速度 (°C/hr)	原料モル比 In:P	電気的性質		
	In側	P側				μ (cm ² /v.s)	ρ (Ω·cm)	n (cm ⁻³)
1	1060	570	23	32	1:1.03	3030	0.017	1.2×10^{17}
3	1060	570	40	8	1:1.06	1060	0.029	8.8×10^{16}
4	1060	600	20	8	1:1.05	2860	0.048	4.5×10^{16}

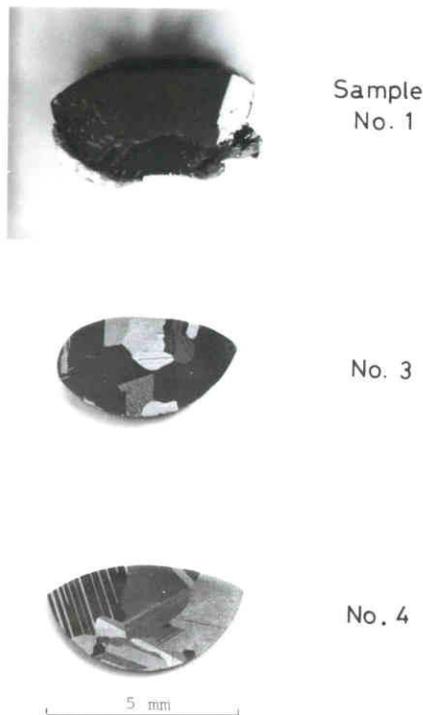


図 2.6 成長インゴットの断面写真

場合、成長速度が遅い程キャリア濃度は下がっている。なお結晶はすべて n 型で、その電気的性質の測定には、Van der Pauw 法⁹³⁾を用いた。各試料のインゴットの断面写真を図 2.6 に示す。これからわかるように、試料 No.1 では他の 2 つと較べて結晶中へのインジウムのとり込みが多くみられる。No. 1 のインゴットの底の部分とポートの間にはインジウムの残留膜が観察された。これを図 2.7 に示す。この現象は、成長速度が速いため、リンの拡散が追付けないことによって起こると考えられる。このように、溶液が化学量論的な組成から若干ずれた場合には、成長

時における溶質の拡散が重要な因子として働くことがわかる。次に、この効果をより詳しく調べるために、成長速度を変化させての実験を行なった。実験は飽和時間及びりん側の温度を、それぞれ、15 時間、600°C 一定とし、冷却速度を 32, 16, 8, 4 (各々 °C/hr) と変化させることによ

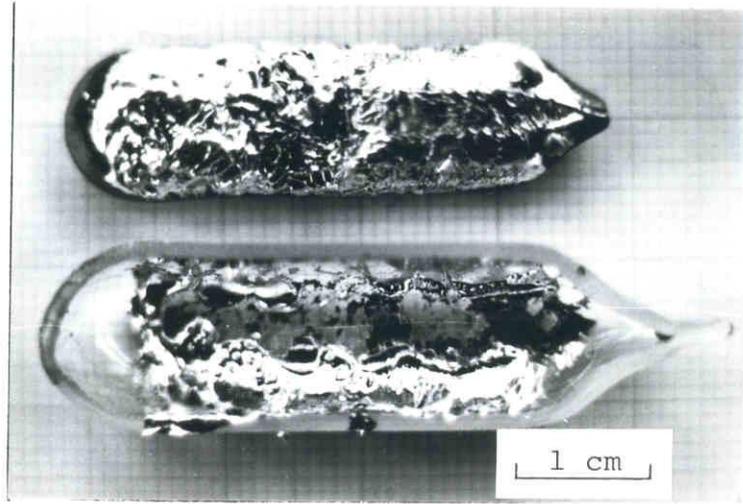


図 2.7 インゴットの底に残された残留インジウム

L				
5 mm				
15				
45				
C.R.	32 °C/hr	16	8	4
Sample No.	10	14	12	13

図 2.8. 成長速度を変化させたときのインゴット先端からの距離に対する試料断面写真 (L; インゴット先端からの距離, C.R; 冷却速度)

り行なった。各成長条件に対する、インゴットの断面を図2.8に示す。結晶が固化しはじめる当初は、いずれも結晶中へのインジウムのとり込みがないが、結晶化が進むに従い、インジウムの残留が見られる。冷却速度が 8°C/hr 以上の場合には、数 cm の固化ですでにインジウムがとり込まれていることがわかる。しかし 4°C/hr で成長させたときは、試料の末端を除けば、ほぼ全域にわたりにインジウムのとり込みのない結晶が得られる。この冷却速度は、成長速度に換算して 2.7 mm/hr である。また、結晶中のインジウムのとり込みに対応して、ボートと結晶下部との間にインジウムの残留膜が観察された。図2.9は成長結晶インゴットの裏側を示すもので、冷却速度が小さくなるにつれ、インジウムの残留膜が少なくなっていることがわかる。図2.8に見られるように、結晶はいずれもグレインや双晶面で囲まれた多結晶である。しかし試料No. 12では、かなり広い領域で単結晶成長が行なわれている。この試料よりも成長速度の遅い No. 13 では、逆にかなり細かいグレインが観察されることから、グレインの大きさは成長速度にはあまり関係せず、むしろ結晶化初期の核生成に関係しているものと思われる。

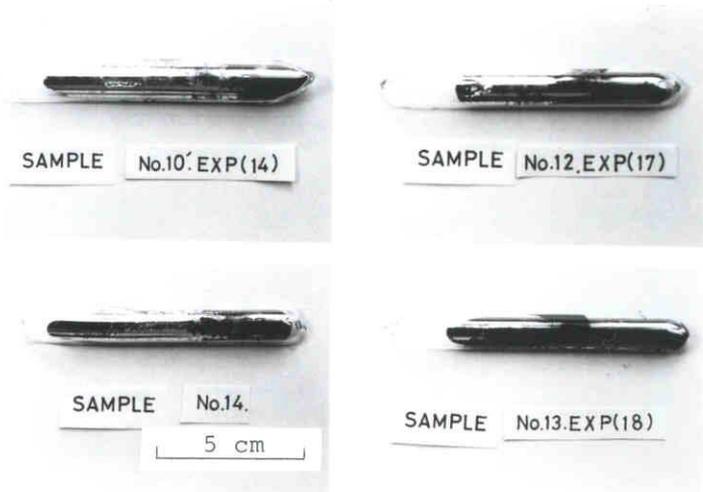


図2.9 成長速度を変化させたときの各インゴットの裏側の写真

表 2.2 異なる成長速度にて成長させた InP 結晶の電気的性質

試料 No.	冷却速度 (°C/hr)	インゴット先端からの距離 (mm)	室温での移動度 (cm ² /V·s)	室温での抵抗率 (Ω·cm)	室温でのキャリア濃度 (cm ⁻³)	低温(77°K)での移動度 (cm ² /V·s)
10'	32	10	3050	0.091	2.25×10 ¹⁶	5650
14	16	5	3460	0.042	4.32×10 ¹⁶	8700
12	8	5	3610	0.10	1.71×10 ¹⁶	13075
		15	3480	0.10	1.79×10 ¹⁶	-
		20	3760	0.064	2.58×10 ¹⁶	-
13	4	25	3820	0.074	2.21×10 ¹⁶	13200
		15	3440	0.076	2.50×10 ¹⁶	11010
		20	2770	0.065	3.48×10 ¹⁶	-

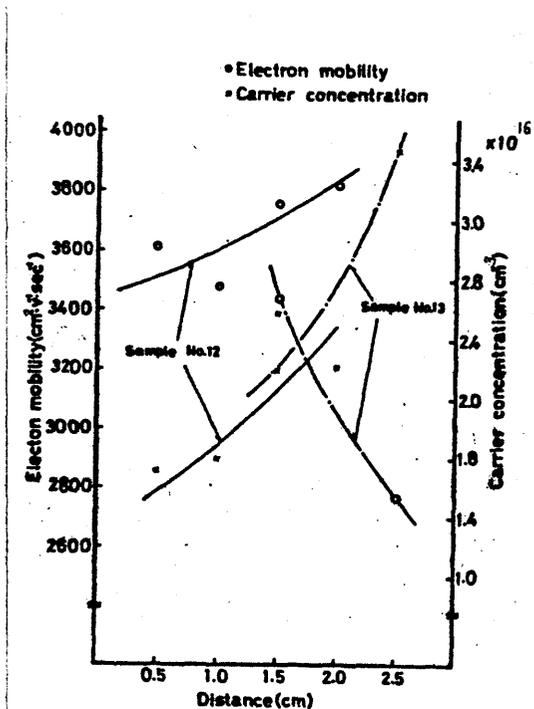


図 2.10 インゴット先端からの距離に対するキャリア濃度, 移動度の変化

次に, これらの結晶の電気的性質を調べた。その結果を表 2.2 に示す。結晶はオベテリ型で室温でのキャリア濃度並びに移動度がそれぞれ $1 \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $2700 \sim 3800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度のものが得られている。また結晶の長さ方向に対するキャリア濃度, 及び移動度もあわせて同表に示されている。試料 12 と 13 の結果を図 2.10 に示す。試料 No.13 は細かいグレインからできているため, 同一グレインの長さ方向に対する測定ができなかった。それ故, ここではそれを議論からはずし, 試料 No.12 にのみ着目する。図から, 結晶化が進む

につれて、移動度及びキャリア濃度が共に増加しているのがわかる。キャリア濃度の増加は、結晶成長中に不純物のはき出されるためであると考えられる。しかし、移動度がそれに伴ない増加するのは一見不思議に見えるが、この理由はおよそ次の通りである。InPの電子散乱機構は、常温で専ら極性光学フォノン散乱に支配されている。⁹⁴⁾ この散乱は、電子濃度の増加に伴ない生ずる遮蔽効果によって減少するので、n型不純物濃度の増加とともに、移動度が増加するのである。

2.3 検討

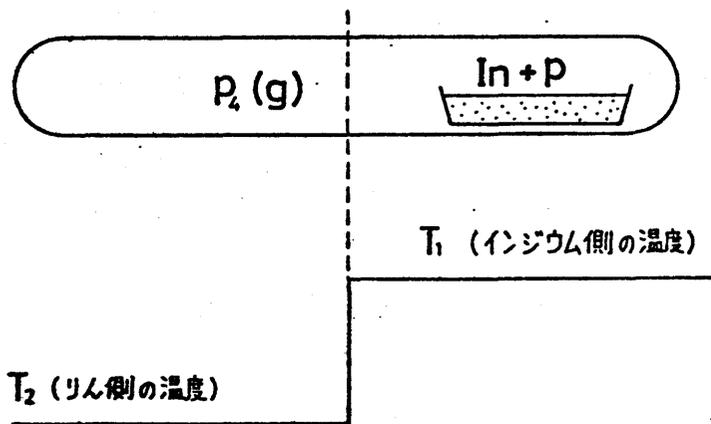


図 2.11 リン圧計算のための2ゾーンモデル

実験中のアンフル管内のリン圧を知るために、簡単な計算を行なう。図 2.11 に示すように、管を2ゾーンに分け、インジウム側の温度及びリン側の温度はそれぞれ T_1 、 T_2 で一定であると仮定する。更にゾーン1と2は熱力学的な平衡状態にあるとし、リンは理想気体として振舞うと仮定す

る。そのような場合のアンフル管内のリン圧は次式の形になる。

$$p = \frac{nR}{V} \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \quad (2.1)$$

ここで n は管内のリンのモル数で、インジウム中に溶け込んだ量と、チャージしたリンの量から与えられる。また、リンはすべて P_2 の形で気相中に存在するものとする。これは我々の実験温度では、ほぼ満足される。³³⁾ 実際、ゾーン1とゾーン2でそれぞれ $2P_2 \rightleftharpoons P_4$ の平衡が保たれているとして計算を行なったが、上式で得られた結果とあまり違わないこ

表2.3 成長インゴット中のリンの平均原子分率 (x_p)及び管内のりん圧の計算値

試料No.	原子分率(x_p)	りん圧(atm)
10'	0.43	5.5
12	0.45	4.0
13	0.46	3.1
14	0.44	4.9

とがわかった。このようにして得られた各試料番号に対するりん圧の計算結果を、表2.3に示す。これから、我々の実験ではせいぜい数気圧のりん圧下で成長を行なっていることがわかる。この表で、 x_p は成長インゴット中

のリンの平均原子分率をあらわしている。この値から、インジウムポート側には94~96重量%の InP が合成されていることがわかった。また、ほとんど全域にわたって InP を合成するための成長速度は、前節の実験結果から、3 mm/hr以下でなければならないことがわかる。この成長速度は、融液成長における値とほぼ同程度である。⁴³⁾ 現在 InP の単結晶はLEC法を用いて作られることが多いが、この方法は多量の原料 InP 結晶を必要とする。我々の方法は、比較的低压で、しかも千ჯ量のごとんどが InP に合成されるため、これらの原料結晶製造法にも適する。ついで前節の図2.8に示した様に、試料No.12ではかなり広い面積にわたって数cmの長さの単結晶が得られることから、成長条件によっては単結晶の作製が可能であると思われる。Nokel等は⁴⁵⁾ 帯溶融法を用いて、りん圧が1気圧程度(950°Cの融点に相当)でも単結晶ができると報告しており、我々の場合にも種付けを行えば単結晶を得ることができると考えられる。

Richmann⁴²⁾ は、りん圧の低い条件(<15 atm)で成長させた場合、結晶に多くの双晶が入ることを指摘している。実際、我々の実験においても双晶と思われる、直線状に走るグレイン境界を観察した。この境界に対応して、結晶表面上に、オジが認められた。代表的な例を図2.12の写真に示す。この図から、双晶は石英ポートと結晶との接している部分で多数発生していることがわかる。これは、恐らく InP 結晶と石英との

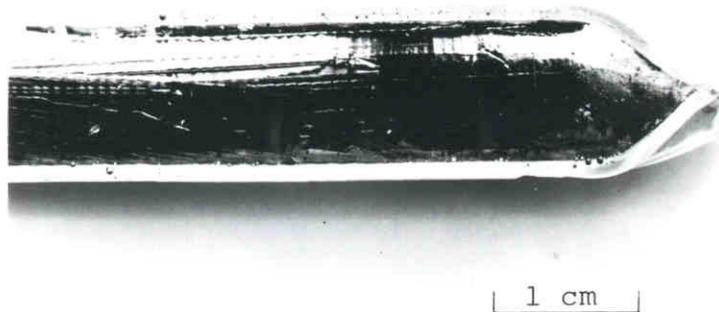


図 2.12 成長されたインゴットの表面

熱膨張係数の相違によって発生するひずみに起因するものと思われる。しかし Richmann の指摘は、数気圧のりん圧のもとでも成長条件を適当に選べば大きな単結晶領域が得られるという本実験事実と Nokel 等の結果を考えると、必ずしも正しいとはいえない。

最後に、結晶の電気的性質について触れる。通常バルク結晶は、それ自体で素子が作られるということはありません、専らエピタキシャル成長用の基板として用いられることが多い。しかし、エピタキシャル層は下地基板の性質をうけつぎやすいので、なるべく結晶には欠陥とか不純物が少ないことが要求され、それらの目安の一つとして、低キャリア濃度で高移動度の結晶が望まれている。我々の作製した InP は、キャリア濃度が $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $3800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度の性質をもち、これらの値は、市販されている LEC 結晶に比べほとんど遜色のないものである。

2.4 結 言

数気圧の低い圧力下で、温度勾配凝固法による InP の結晶成長を行なった結果、比較的グレインが大きく、しかも良好な電気的性質をもつ結晶を得た。また、我々の方法は、次の点で特長をもつことが帰結された。

- (1) 低いりん圧下での成長においても、十分大きな単結晶領域が得られる。
- (2) 圧力が低いので、爆発の危険がほとんどなく、成長装置が簡単化できる。
- (3) インジウムとリんのチャージ量のほとんどがInPとして合成され、多結晶製造法としても効率が良い。
- (4) 成長速度を比較的速くできる。
- (5) 電光的性質の良いものが得られる。

第3章 液相成長表面の波模様—実験的アプローチ

3.1 序言

液相エピタキシャル成長表面のモルフォロジーの研究は、次に述べる二つの理由により大変重要なものであるといえる。まず第一は、ほとんどのデバイスが平滑なエピタキシャル成長面もしくは界面を要求するという実際的な見地からくるものである。一般に、低指数面から若干ずれた基板にエピタキシャル成長を行う場合、その成長表面には波模様、もしくはテラス模様が現われる。成長条件や基板の面方位によって、その形態や波の波長、高さ等は異なるが、おおよそ波長にして数十から数百 μm 、高さにして数千 \AA から $1\mu\text{m}$ 程度の模様が観測される。⁶³⁾ これらのマイクロな凹凸は、デバイス作製上大変不利になる。例えば、接合レーザの場合には、成長界面の凹凸により光ビームが散乱され効率の低下を招くこと、ショットキーバリア型FETのように表面を使うデバイスでは、マスク化の困難をきたすこと等の問題が指摘される。もう一つの理由は、これらの成長モルフォロジーが、液相エピタキシャル成長機構と密接に関係しているという学問的な見地によるものである。通常気相エピタキシャル成長表面では、基板の面方位には関係なく平らな成長面が得られるのに反し、液相エピタキシャル成長においてなぜ波模様がでるのかということの解明することは、成長機構を理解してはじめて可能となる。更に、この機構の解明が進めば、不純物や欠陥のとり込み生成機構を探るといふ、より深い段階に進むことができる。このような深い理解を通じて、真に信頼性の高いデバイスの作製が可能になると考えられる。

InPのLPEの歴史はそれほど古くはなく、これに関する報告もあまり多くはない。^{8, 60~62, 84, 85, 89, 96)} それらのいくつかは表面モルフォロジーの問題を取り扱ってはいるが、^{60, 61, 84, 85)} いずれも系統的な研究には至っておらず、大まかな議論にとどまっている。

本章では、縦型のディップ方式、及び横型のスライド方式の2種類の成長装置を用いてInPを液相エピタキシャル成長させ、過飽和度や、

基板の低指数面からのずれ (misorientation) 等の効果について得られた結果を述べる。また、更にこれらの結果を通して、液相成長に特有な波模様の一般的な性質をまとめると共に、従来の研究との比較検討を行なう。

3.2 デイップ法による InP の LPE

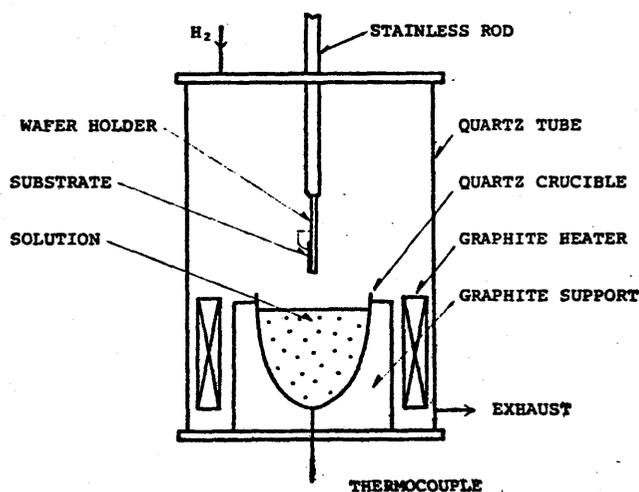


図 3.1 縦型 LPE 成長系の模式図

ここで用いられた実験装置の模式図を図 3.1 に示す。InP 基板は (111) の面方位で切り出された LEC 結晶を用い、カーボランダムでメカニカルラッピングを行なった後、メチルブロマイドによる化学エッチングを実施し、清浄化をはかった。そのように前処理したウエハーは、石英製のホルダーにセットし石英ピンで固定した。るつぼは石英製で、グラファイトセパタの上に置き、同心円状のカーボンヒーターで周囲から加熱した。温度はるつぼのすぐ下に置いた熱電対で検出したが、同時にこれを温度制御用として用いた。しかし実際、溶液の温度とるつぼ直下で測定した温度とは異なるため

に、二本の熱電対を用い、一方は溶液中に浸し他方はるつぼの下に置いてそれぞれの温度を測定し、比較、較正を行なった。るつぼには約 10g の高純度インジウム (6N) と 0.25g の InP 多結晶を入れ、純化された水素雰囲気のもとで成長を行なった。まず最初に、溶液の融点の測定を行なった。図 3.2 はそれぞれの温度で溶液に 10 分間浸した基板のエッチング、及び成長量の実験値をプロットしたもので、この結果からエッチン

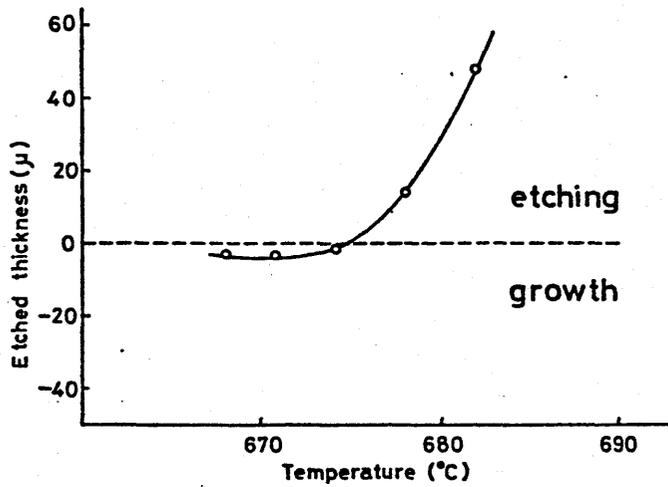


図3.2 イッチング量(又は成長量) 対溶液温度の関係

グも成長も起こらない温度を融点として定めた。ここで用いられた組成での融点は、このグラフから675°Cであることがわかった。成長手続きの温度プログラムを図3.3に示す。すべてのIMP多結晶を溶解するために、最初700°Cまで温度を上昇させ、溶液の安定化をはかった後、基板のディップ温度 T_d まで下げる。また、基板を液中に入れる直前に、石英ウェハホルダーの下端を溶液に接触させることにより、ウェハホルダーの温度と溶液の温度とがほぼ同一になるようにした。10分間ウェハホルダーと溶液とを接触させた後、基板を溶液中に完全に浸した。成長には、2種類の温度プログラムを用いた。一つは溶液の温度を一定の冷却速度で徐冷するもので、これは図3.3(a)に示されている。もう一つは同図(b)に示されているようなステップ冷却である。

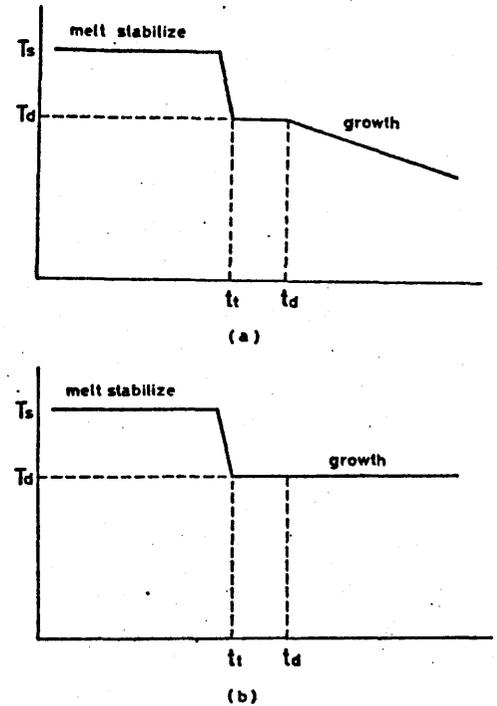
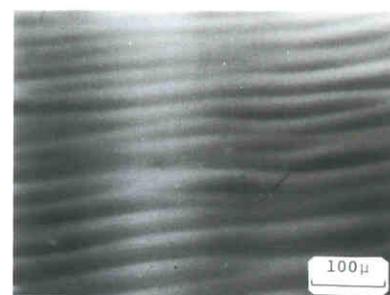
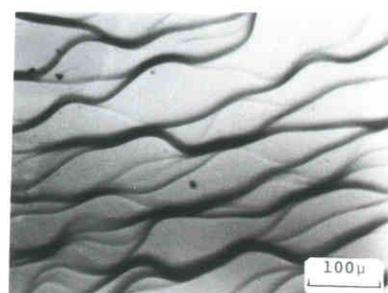


図3.3 縦型LPEに用いられた2種類の温度プログラム (a);温度降下による成長 (b);過飽和溶液からの成長 (t_t はウエハホルダーと溶液との接触時刻, t_d は基板を溶液に浸す時刻を表わす。)

成長表面の典型的なモルフォロジーの写真を図3.4 (a) に示す。しかしながら、時々同図(b)に見られるような、別の型のモルフォロジーが観察された。このモルフォロジーはむしろテラス状であり、 $\text{GaAs}^{63)}$ や $\text{GaP}^{79)}$ の LPE の場合には、きわめて一般的に見られるものである。図3.3 (a)の温度プログラムのもとで成長を行なった表面は、このようなテラス状のモルフォロジーが多く観察されたが、同図(b)の温度プログラムの場合には、むしろ図3.4 (a)のような正弦波状のモルフォロジーが見られた。ここでは、二つの型のモルフォロジーを両方ともに波模様と呼ぶことにする。成長層の厚さが大きいときには、インジウム溶液の溝で囲まれた



(a)



(b)

図3.4 縦型LPEにおいて観察された2種の表面模様 (a);正弦波状模様 (b);テラスに近い模様

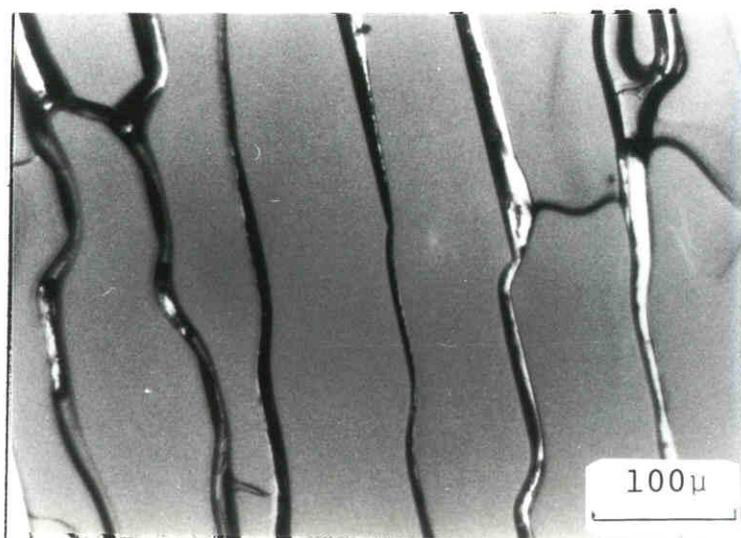


図3.5 インジウムリッチな溝で囲まれたテラス表面

表 3.1 縦型 L P E で観測されたモルフォロジーと波の波長

Exp.No	プログラム型式 (図 3.3)	冷却速度 (°C/min)	T _d (°C)	成長時間 (min)	波長 (μm)	モルフォロジー
15	(b)	-	667.9	10	21	wave
18	(a)	0.24	680.6	56	80	terrace
19	(a)	0.24	678.2	41	31	wave~terrace
21	(a)	0.12	669.6	18	71	wave~terrace
24	(b)	-	666.0	40	49	wave
25	(b)	-	663.0	40	20	wave

れたテラスが観察された。この典型的な例を図 3.5 に示した。このモルフォロジーは、融液成長に現われるセル構造⁸⁷⁾と同じ原因から生ずるものであると考えられる。これに関する詳しい議論はこの章の最後に述べる。

種々の成長条件に対する波長もしくはテラス巾(これもここでは波長と呼ぶことにする)を表 3.1 に示した。これだけでは、波長の系統的な変化をとらえることは困難であるが、おおよそのオーダーは数十 μm あたりの値をとることが結論できる。この表で、wave とか terrace と

記したのは、それぞれ図 3.4 (a) 及び (b) に示されているようなモルフォロジーであることを意味する。図 3.6 (a) に液相エッチングされた、表面の顕微鏡写真を示す。このモルフォロジーは成長時のもの

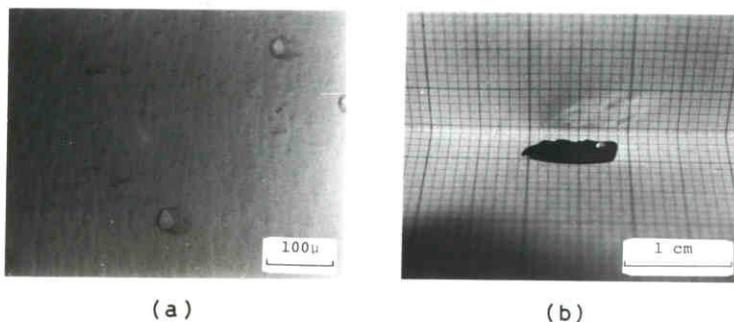


図 3.6 液相エッチング表面モルフォロジー (a); 顕微鏡写真 (b); 表面写真

と、きわめて異なっている。成長表面は顕微鏡観察や肉眼においてさえ、明らかなうねりを見せるのに反し、エッチング表面は非常に平らで鏡面である。(図 3.6 (b) 参照)

3.3 スライドボート法による InP の LPE

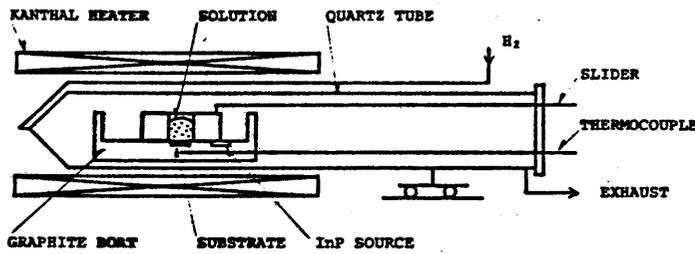


図 3.7 スライド法 LPE 装置の模式図

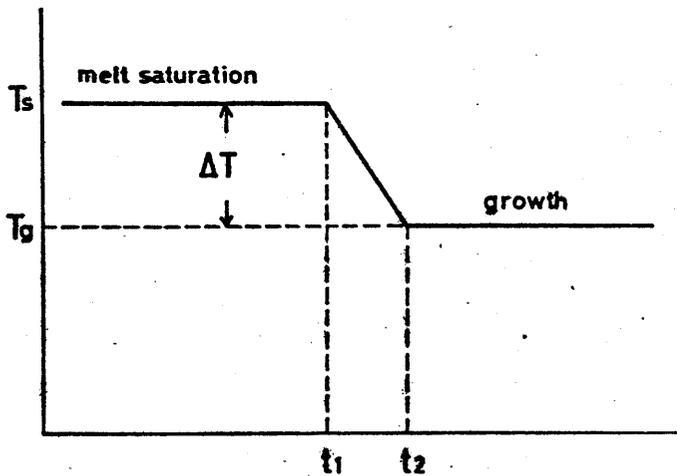


図 3.8 スライド法に用いた温度プログラム (t_1 ; InP ソースから溶液を切り離す時刻, t_2 ; 溶液を基板と接触させる時刻)

横型スライドボート法による成長装置の模式図を図 3.7 に示した。反応管は炉に対して水平移動できる構造になっており、このためボートの急熱急冷が可能である。このようにすれば、基板が成長以前の昇温過程で受ける熱処理効果を最小限にとどめることができる。⁹⁷⁾ ボートは高純度のグラファイトから作られ、溶液用穴のついた上層部、基板や InP ソースを入れる下層部の二層構造をもち、上層部を石英ロッドを用いて操作することにより、溶液の移動を行った。

インジウムは約2gチャージし、溶液飽和のためのI_mP多結晶ソースをボートの下層部に配置した。成長基板の面方位及びその前処理は3.2のディップ法のとおりと全く同じである。ここでは、図3.8に示すような、ステップ冷却の温度プログラムのみによって成長を行なった。まず最初に、インジウム溶液をある一定の飽和温度でI_mPソースと接触させ、飽和させる。飽和温度は650~700°Cの範囲内であり、飽和時間は1時間とした。このようにして飽和した溶液をソースから切り離し、ある一定温度ΔTだけ冷却後、充分温度を安定化した後基板上に移し、成長を行なった。ΔTは4~10°Cの範囲内であり、成長時間は10分~2時間であった。

このように成長を行なった表面モルフォロジーの典型的な例を図3.9に示したが、これは図3.4(b)に示したものと非常によく似ている。図3.10(a)は、そのモルフォロジーを模

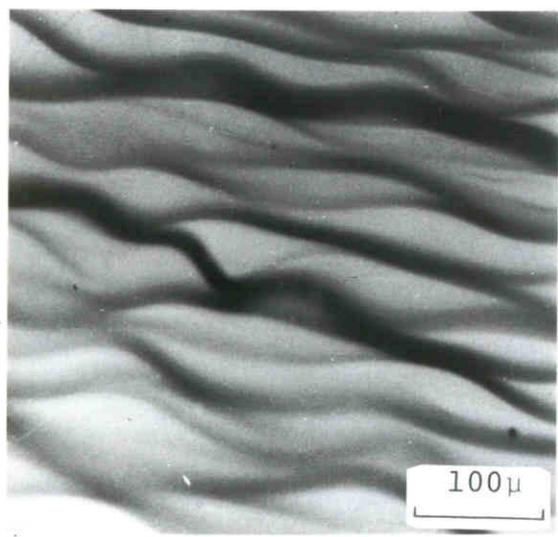
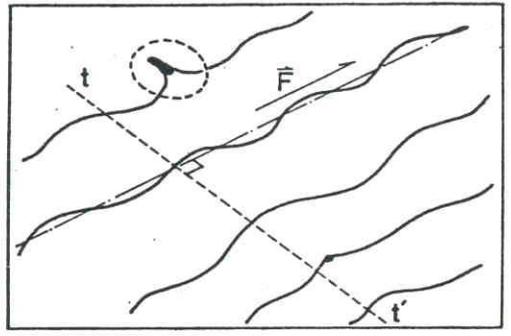
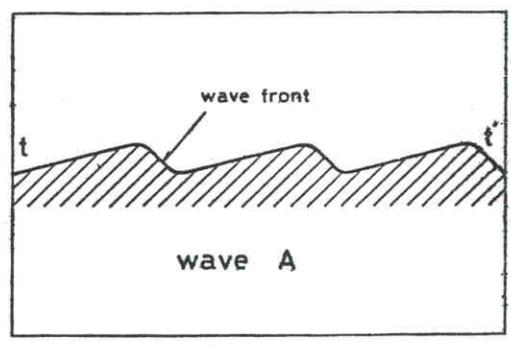


図3.9 スライド法による成長表面の典型的なモルフォロジー



(a)

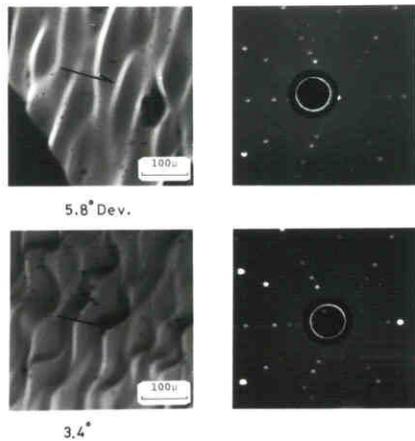


(b)

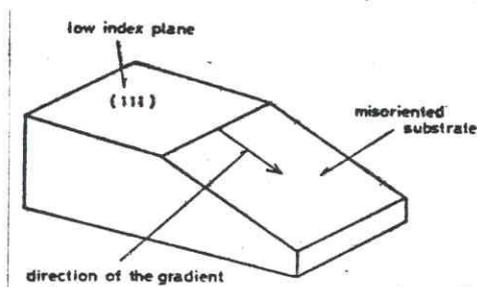
図3.10 表面モルフォロジーの模式図 (a); 表面(\vec{F} は波面の平均的方向) (b); tt' に沿った波の断面

式的に示したものである。ここでは2種類の波の存在が見出された。図10(b)は、同図(a)に描かれた破線に沿った断面を表わす。この型の波を、ここでは波Aと呼ぶことにする。一方、波Aの波面は正弦波的で、これを波Bと呼ぶことにする。この波には、同図の破線円で示したような部分に、しばしばインジウム金属の残留が見出された。これは図3.5で示したのと同じ起源を有する2次元的なセル構造であると考えられるが、ここではこれに関する議論は行なわず、以下では専ら種々の成長パラメータに対する波Aのモルフォロジーの変化に関して述べる。

3.3.1 低指数面[(111)面]からの傾き効果



(a)

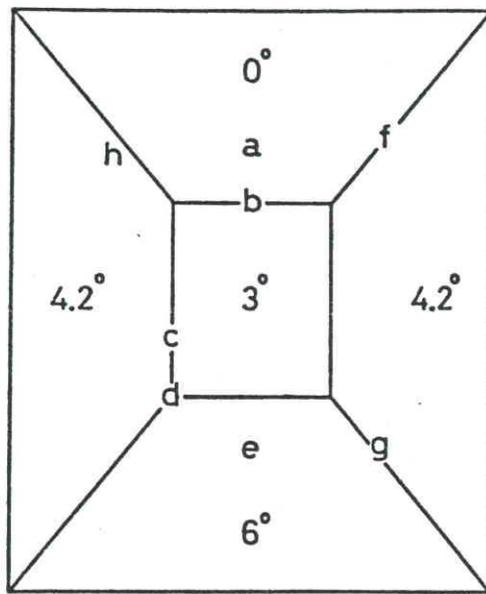


(b)

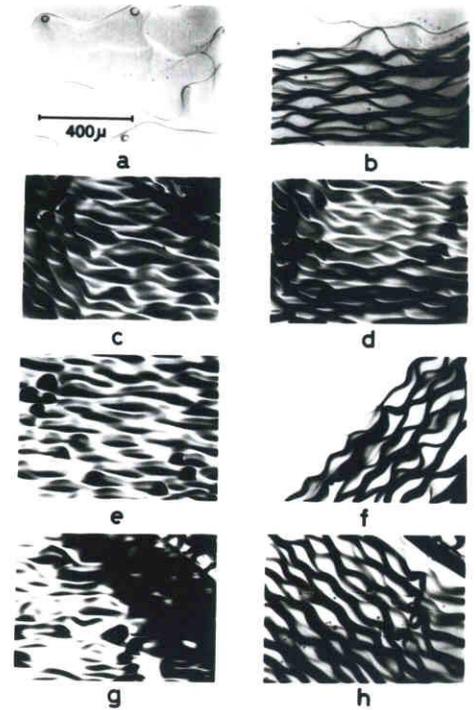
図3.11 波の結晶学的方向とX線背面写真との対応 (a); 波模様とX線背面ラウエ写真 (b); 面の傾き方向を示すベクトルの定義

(111)B面から3~6°のずれ角をもつ基板を用い、その上に成長を行なった。図3.11に波模様と、それぞれに対するX線背面ラウエ写真との関係を示した。あわせて五つの試料につき、それらの関係を調べたが、すべて波の波面は、低指数面からの傾き方向に対して垂直であることが見出された。その方向を図3.11(a)に矢印で示す。また、ここで定義した傾きの方向を同図(b)に示した。ここで得られた実験事実は、GaAs⁶³⁾やGaP⁷⁸⁾のLPEにおける観察結果と全く同じであることがわかったが、本実験結果は、InPのLPEに対するそれらの結果の確証となるものである。

次に、ずれ角の大きさに対す



(a)



(b)

図3.12 低指数面からの傾きの効果 (a); いくつかの傾きをもつ基板の模式図 (b); 成長表面モルフォロジー

るモルフォロジーへの効果について調べた。ここでは、一枚の基板にいくつかの角度をつけ、その上への成長を行なった。基板の模式図を図3.12(a)に示したが、そこにおいてaの部分には、ほぼ正確な(111)面で、($< 0.5^\circ$)他のいくつかの面に対する低指数面からのずれ角は、それぞれ図に示した。成長条件は、過飽和度 $\Delta T = 8^\circ\text{C}$ 、成長時間1時間である。このようにして成長された各角度領域での表面写真を図3.12(b)に示した。ここで認められる顕著な現象は、正確な低指数面上の成長表面には明らかに成長が起こっているにもかかわらず、波が消失するということである。この現象は、また、 $\text{GaP}^{79)}$ や $\text{GaAs}^{63)}$ の場合にも見られるが、ここで得られた結果は一枚の基板を用いたという点で特徴がある。すなわち、すべての角度領域上に同一条件で成長を行なうことは、データのばらつきをなくすという点において非常に重要であると考えられる。

3.3.2 成長表面の過飽和度依存性

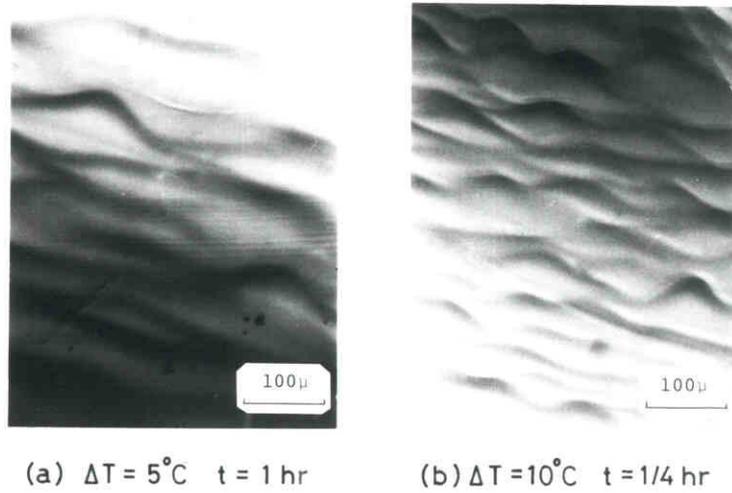


図 3.13 過飽和度を変化させたときの成長表面模様

LPE 成長表面の波模様の波長は、溶液の過飽和度に依存することを見出した。図 3.13 に二つの異なる過飽和度に対する波長の変化を示す。同図 (a) は ΔT が 5°C で 1 時間成長を行なった成長表面の写真で、(b) は ΔT が 10°C 、 $1/4$ 時間成長された表面を表わしている。後者では、成長時間が前の条件と比較してかなり短かいが、それほど大きく波長には影響しない。(a) と (b) の両方を比較してみると、波長がかなり異なっている。

表 3.2 横型 LPE で成長させた場合の過飽和度に対する波長の関係

EXP. No.	過飽和度 ($^{\circ}\text{C}$)	成長時間 (hr)	波長 (μm)
29	4	2.0	61
21	5	1.5	42
28	8	0.5	30
24	10	1.5	35
25	10	1.0	35

ることは明らかであり、過飽和度が高い程波長が短くなる傾向が見出された。過飽和度を变化させたときの、それぞれの波長を表3.2に示した。図3.12及び3.13で見られるように、波の形状は、波Aと波Bと一緒に存在するためかなり複雑である。それ故、表3.2で示された波長の実験値は、試料の任意の表面写真から任意の場所を選び、波の数をかぞえることによって平均化したものである。それにもかかわらず、その表のデータは過飽和度の増加による波長の減少傾向を明らかに示している。

3.3.3 液相エッチング

スライド法を用いて液相エッチングした試料表面は、縦型のテップ法のそれときわめて類似している。図3.14に典型的なエッチングの表面写真を示す。エッチング初期には非常に細かいテラスが観察されるが、これはひきつづいてエッチングを行なうと次第に消えてしまう。図3.14のエッチング条件は ΔT が -20°C 、エッチング時間は10分であり、エッチング量は厚さにして $48\mu\text{m}$ であった。液相エッチングの詳しいことは後に述べるが、ここで得られた結果から、エッチング表面には成長時とは異なり、波とかテラスは存在しないことがわかる。

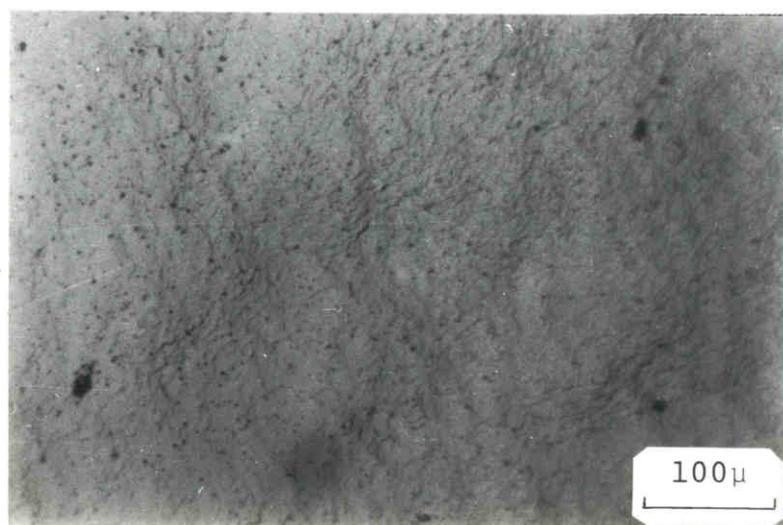


図3.14 スライド法による液相エッチング
表面モルフォロジー

3.4 検討

横型と縦型の両成長装置で成長されたLPE表面には、同じ種類の波模様のみられることが、実験により明らかにされた。このことは、基板の溶液に対する相対的な位置は波模様の原因ではないことを意味する。更にこれによって、DonahueとMinden⁶⁹⁾によって提唱されたセル状対流機構では、波模様の起源を説明することができないことがわかる。

図3.12で得られた結果を詳しく観察することにより、次のような結論を得た。

- (i) 波模様は低指数面から傾いた表面で成長されるとき現われ、その波面の平均的方向(図3.10(a)のベクトル \vec{F} によって示されている)は表面の傾きの方向と直交する。
- (ii) 正確な低指数面では一様な成長が起こり(図3.12(b)のa), 成長は波面の部分だけでなく、波の至る所で起こっている。このことは基板がほぼ 10^5 cm^{-2} 程度の転移を含んでおり、これが低指数面上への成長に対し十分なステップ源を供給し得るということから容易に理解できる。図3.15は、この状況を図解したものである。MattesとRoute⁸²⁾は波面、すなわち波の前面にのみ成長が起こるとしているが、これは恐らく正しくないと考えられる。
- (iii) 波はおおまかにいって、面から面へと連続しており(例えば図3.

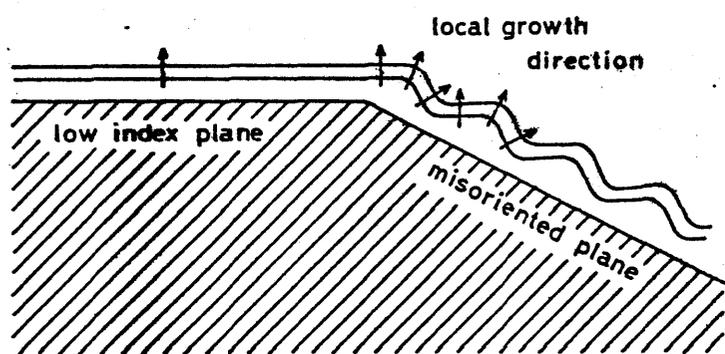


図3.15 LPE成長時の連続した固液界面の模式図

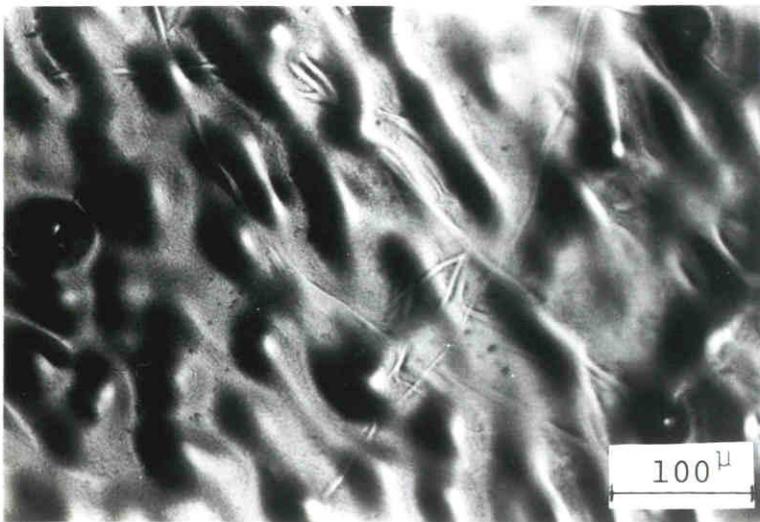
12(b)のc), 低指数面の周りを、同心状に走っていることがわかる。

- (iv) 低指数面からの傾き角が、 3° から 6° まで約2倍変化しているにもかかわらず、図3.12(b)においてbからeの部分での波長にはそれほど変

化なく正確な低指数面においてのみ様相が変わっている。吉川等⁹⁸⁾はこれと同じような現象を $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のLPEにおいて見出している。すなわち、彼等は、基板の傾きを増加させても波長はほぼ一定になるが、波の高さが大きく変化し、傾きの効果を補償していることを見出した。これらの二つの実験事実は、波長が面の傾きに対してあまり敏感ではないことを示唆している。

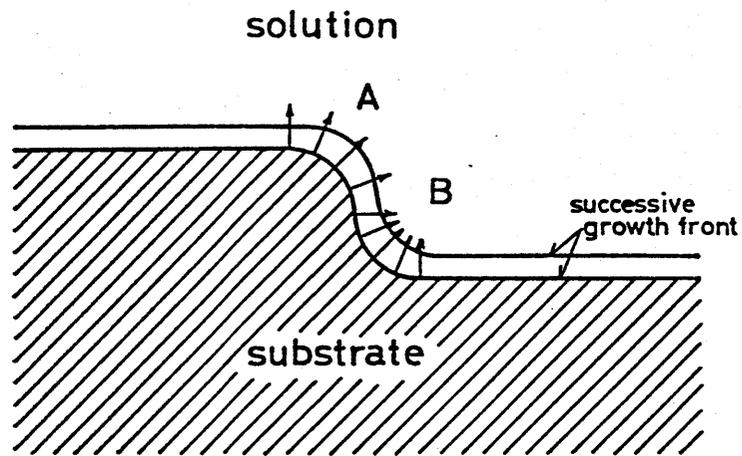
(V) 低指数面からの傾きが増加するにつれ、液は次第に突起状を示すようになる(図3.12(b)のe)。大きく傾いた基板に成長させた場合には、通常図3.16の写真に見られるような突起模様が観察される。Motttram と Peaker⁷⁹⁾は、GaPのLPEの場合に、これと同様の傾向を見出した。

上で述べた(iv)の事実とは違って、波長は過飽和度によって変化することから、波長は成長パラメータの関数であるといえる。例えば Mattes と Route⁷⁵⁾は、基板表面に垂直な温度勾配をもたせた条件で成長を行なったとき、波長に顕著な変化が生ずることを報告している。これらから、波の起源は成長機構と密接に関係していると結論づけられる。この

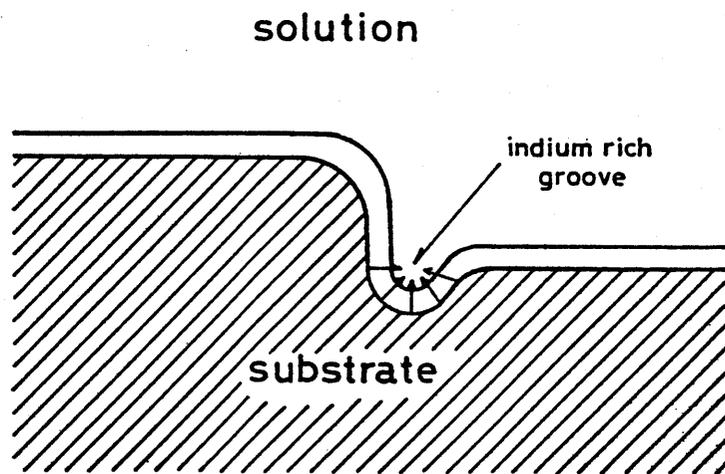


ことは、更に、液相エッチング⁷⁶⁾で得られた事実によって裏付けられる。エッチングにおいては波が出ず、平らな面が得られることは、波が成長のモルフォロジーであって決して平衡形ではないことを示している。

図3.16 低指数面から大きく傾いた基板上の突起型成長モルフォロジー



(a)



(b)

図 3.17 溝形成機構を説明するための模式図
 (a); 溝が形成される前の状態 (A: 比較的インジウムの少ない領域, B: 比較的インジウムの多い領域)
 (b); 溝が形成された後の状態

最後に、図 3.5 に示したセル状構造の形成機構について議論する。LPE 成長はインジウム溶液中のリンの拡散によって支配される。逆の見方をすれば、インジウムは成長界面から溶液中に拡散する。図 3.17(a) に示すように、ひとたび波もしくはテラスが形成されると、インジウムは同図に書かれたベクトルの方向に拡散する。インジウムは溶液に対して凹の領域に集まろうとするので、その領域は成長が遅れ、最後には同図(b)に示すようにインジウムによる溝を形成するようになる。逆に、液相エッチングの場合は、リンが同じ場所に集まろうとするために、その部分での融点が上昇しエッチング速度が遅くなってしまう。このようにしてエッチングでは、表面が平らになろうとする傾向にあり、実験事実と合致しているのがわかる。

3.5 結 言

縦型及び横型成長装置を用いて、 InP の LPE 成長を種々の条件で行ない、表面モルフォロジーを観察した結果、次の結論を得た。

- (1) 波模様は縦型や横型のような成長装置によらず一般的に見出される。
- (2) 波は(111)面のような低指数面から若干傾いた表面上に現われる。
- (3) 波面は面の傾き方向に直角に現われる。
- (4) 成長は波面ばかりでなく、波の至る所で起こる。
- (5) 波長は面の傾きには強く依存しない。
- (6) 基板の傾きを大きくすると、波模様は突起模様へと変化する。
- (7) 波長は過飽和度が大きくなると短くなる。
- (8) 液相エッチングは、きわめて平らな面を与える。

第4章 液相成長表面の波模様—実験と理論との比較

4.1 序言

一般にLPE成長表面には、いくつかの種類の波模様が観察される。これらの波は、大きく分けて二つに類別できる。一つはSmall等⁹⁹⁾が報告したもので、メニスカス線と呼ばれ、溶液の除去方向に対しほぼ直角に走る波である。もう一つは、3章で詳しく述べたような成長のパラメータのみによって決まる波であり、これは溶液の除去方向には全く関係しないものである。この章では後者の波のみを取り扱うことにする。

波模様は、3章において詳しく述べたように、次の性質をもつ。すなわち、

- (i) 波模様は縦型のティップ法や¹⁰⁰⁾ 模型のティッピング法^{63,82)}、ならびにスライドボート法^{78,100)}等の装置によらず、一般的に見出される。
- (ii) InP ¹⁰⁰⁾ や GaAs ^{63,82)}、 GaP およびガーネットのような種類の異なる結晶においても同じような波が観察される。
- (iii) 波は(111)面や(100)面のような低指数面から若干傾いた表面上に現われる。^{63,78,79,100)}
- (iv) 波の波面は、低指数面と基板表面にそれぞれ垂直なベクトルと直交する。^{63,78,100)} (この様子を図4.1に示す)
- (v) 波の波面はLPE成長中ほとんど動かない。このことは成長は波の前面ばかりでなく、すべての部分に起こることを意味する。
- (vi) 波長は面の傾きには強く依存しない。
- (vii) 基板の傾きを大きくすると、波は次第にセル構造へと変化する。^{79,100)}
- (viii) 波長は過飽和度が大きくなると短くなる。
- (ix) 液相エッチングはきわめて平らな面を与える。

波模様の起源については、これまでに多数の研究者がいくつかのモデルを提案してきた。これらを類別すると次のようになる。

- ① 組成過冷却による。^{76,77,80)}

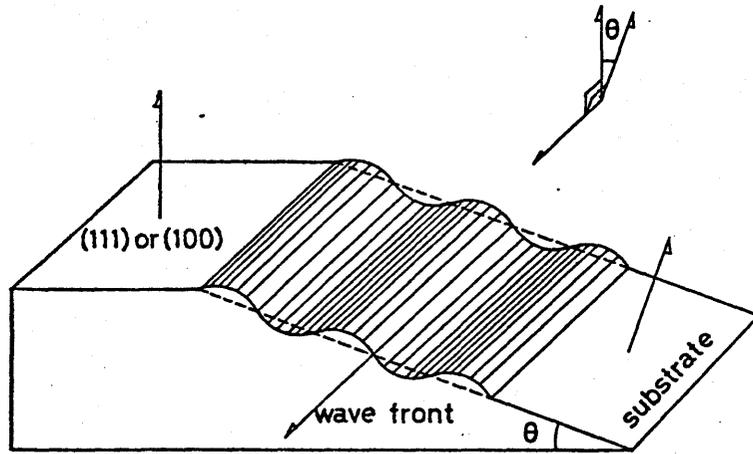


図4.1 低指数面及び基板表面の面方位と
波面の方向との関係

- ② 結晶学的な性質によるもので，組成過冷却ではない。^{63,78)}
- ③ 平衡形である。⁸¹⁾
- ④ ぼけた界面による。⁸²⁾
- ⑤ セル状の対流による。

このようないくつかの理論が提案されたにもかかわらず，統一的なものはまだ出されていない。むしろ上に述べたいくつかの理論の中には，互にかみあわないものや，相反するものもある。

本章は，組成過冷却の動的表現である Morphological Stability 理論を LPE 成長に適用することにより，前述した波模様の性質を明らかにすることを目的とする。

4.2 理論的解析

4.2.1 本理論の基本的概念

前節に述べた性質(iii)と(iv)から，明らかに，傾いた面より供給されるステップが波模様の生成に本質的な役割をはたしている。波の大きさは波長にして，ほぼ数十 μm であり，高さは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であるので，波は非常に多数の単原子ステップによって形成されていると考えられる。性質(v)とあいまって，このことは波が横方向のみに動く巨大なバンチ

ングステップから成り立つものではないことを意味する。通常LPEに用いる基板は 10^5 cm^{-2} 程度の転位を含んでいる。これらの転移は、また、ステップの供給源となる。

過飽和度の高い条件においては、更に2次元核が発生し、これも同様にステップを供給する。このように、ステップの供給源として転位、2次元核、そして傾いた基板表面の3つを考慮することができる。転移や2次元核から供給されるステップを模式的に図4.2に示す。これらは同数の+及び-ステップを供給する。ここではこれを α 型のステップ供給源と呼ぶ。この互いに反対の符号をもつ二つのステップはそれらが出会うとき消滅するので、正確に低指数面にあわせた基板上に成長させたときは、巨視的には平滑な面が得られる。図4.3 (a)に片一方の符号をもつステップのみを供給する β 型のステップ供給源を模式的に示す。これに何らかの原因で擾動が加えられると(図4.3 (b)), それは種々の実験条件でもとで発達したり消滅したりす

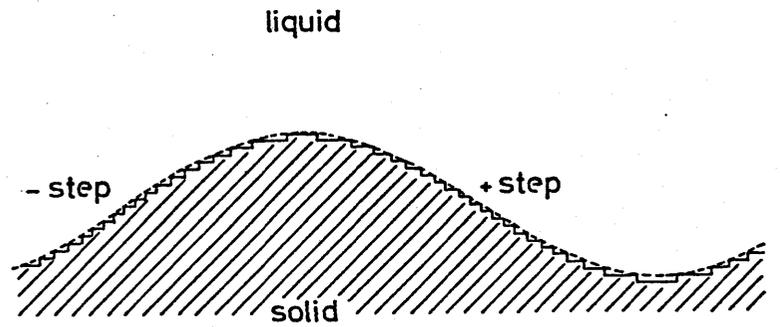


図4.2 α 型の供給源によって表面に現われるステップ群(低指数面)

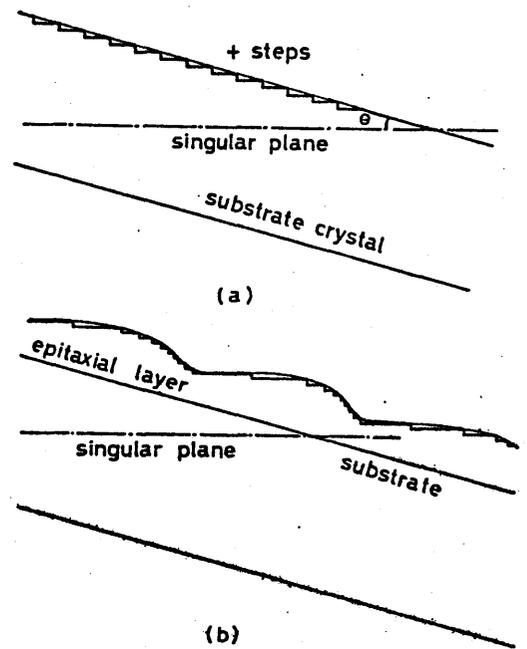
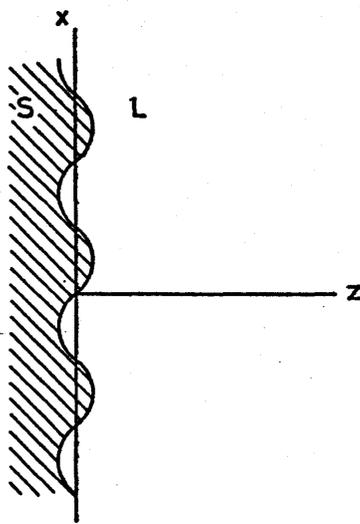


図4.3 (a); β 型の供給源によって表面に現われる単一符号のステップ群(基板表面が低指数面よりずれた場合) (b); ステップのバンキングによってできる基板表面の形(擾動として取り扱う)

る。もちろん実際の成長表面では、前に述べた α 型のステップ源もここでの β 型ステップ源と同時に存在するが、前者による成長は一様な成長のみに寄与するので、ここで問題とする波模様のような成長表面模様には、後者のみ考えればよい。以下、このような β 型のステップ源をもつ結晶表面の安定性につき、Morphological Stability 理論^{101,102)}をLPE成長に適用することにより、詳しく調べる。

4.2.2 凝定常状態近似での解析



最初に、平板界面に対する Mullins-Sekerka 理論⁸⁸⁾のLPE系への適用を試みる。LPE成長においては、よく知られているように、系を等温系として取り扱ってもよい。¹⁰³⁾成長固液界面を原点にとった移動座標系での2次元拡散方程式は次のように書ける。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.1)$$

図4.4 移動座標系における

x軸及びz軸

ここでC及びDはそれぞれ溶質の濃度及び拡散係数を表わし、Vは成長速度、tは時間、x及びzは図4.4に示した位置座標である。成長速度が初期の非定常状態から脱して一定になるとき、系が凝定常状態であると仮定すれば式(4.1)は次の形に書くことができる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4.2)$$

以下 Morphological Stability 理論での標準的な手法を用いて計算を進める。界面に生ずる形状の摂動として次式で示すような正弦波状のも

のを仮定する。

$$z = \delta \sin \omega x \quad (4.3)$$

このような擾動のもとで式(4.2)を解くと、 δ の時間微分 $\dot{\delta}$ と δ の比 $f(\omega)$ は次式で与えられることがわかる。(付録1参照)

$$f(\omega) = \frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{D\omega}{C_s - C_0} \left[(C_\infty - C_0) \frac{V}{D} - C_0 \Gamma_D \omega^2 \right] \quad (4.4)$$

ここで ω は $2\pi/\lambda$ であり、 λ は擾動の波長である。 C_s 、 C_0 、及び C_∞ は順に、固体中、界面、及び界面から遠く離れた場所での溶質濃度を表わす。 Γ_D はキャピラリー定数である。関数 $f(\omega)$ を図示すると図4.5のよう

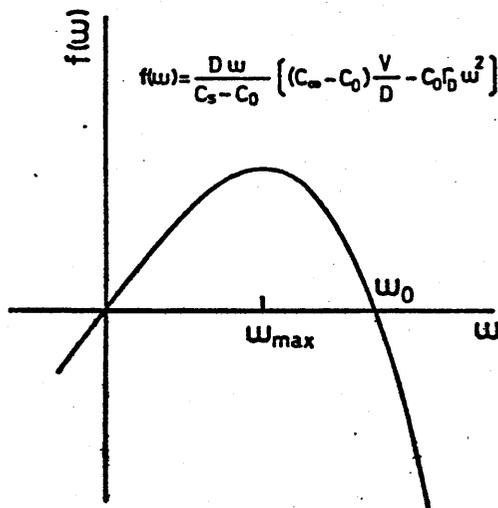


図4.5 擬定常状態での $f(\omega)$ と ω の関係

になる。 $f(\omega)$ は ω が0から ω_0 の範囲では正であり、 ω が ω_0 より大きくなると負になる。このことは、4.2.1で述べた意味において、擾動は ω が ω_0 より大きい場合に減少する傾向にあるといえる。言葉を換えれば、 ω_0 より小さな ω をもつ波は不安定でありLPE成長の間次第に発達する傾向にある。波の高さ δ は次式で与えられる。

$$\delta = \delta_i \exp(f(\omega)t) \quad (4.5)$$

ここで δ_i は擾動初期の波の高さである。最も発達しやすい波の角周波数 ω_{max} は、次式に示す条件を満足するはずである。

$$\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} = 0 \quad (4.6)$$

このようにして得られた ω_0 及び ω_{\max} を、それぞれ次式に示す。

$$\omega_0 = \sqrt{(C_\infty - C_0)V/C_0D\Gamma_D} \quad (4.7)$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{(C_\infty - C_0)V/3C_0D\Gamma_D} \quad (4.8)$$

それぞれに対する波長は

$$\lambda_0 = 2\pi/\omega_0 \quad (4.9)$$

$$\lambda_{\max} = 2\pi/\omega_{\max} \quad (4.10)$$

と書ける。ここでGaAs LPEに対するこれらの値を見積もってみる。まず、計算上必要な種々のパラメータを次のように選ぶ。

C_0	$= 1.5 \times 10^{21}$	atoms/cc ¹⁰⁴⁾
C_∞	$= 3.5 \times 10^{21}$	atoms/cc ¹⁰⁴⁾
V	$= 5 \times 10^{-6}$	cm/sec
D	$= 5 \times 10^{-5}$	cm ² /sec ¹⁰³⁾
Γ_D	$= 7 \times 10^{-8}$	cm ¹⁰⁵⁾

これらを式(4.7)～(4.10)に代入することにより、次の結果を得る。

ω_0	$= 1.38 \times 10^3$	cm ⁻¹
λ_0	$= 46$	μm
ω_{\max}	$= 8 \times 10^2$	cm ⁻¹
λ_{\max}	$= 79$	μm

このようにして得られた波長は実験的に観察される波の波長にきわめて近いものである。更に、式(4.7)～(4.10)により、波の波長は $\sqrt{(C_\infty/C_0) - 1}$ に反比例することがわかる。これは4.1で述べた実験観

察 (viii) を非常によく説明する。

4.2.3 過飽和溶液における解析

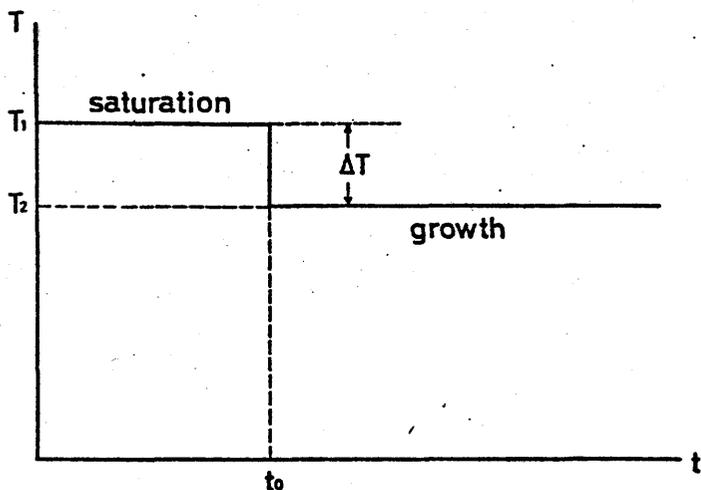


図4.6 過飽和溶液からの成長
温度プログラム

LPE成長において、図4.6で示すような温度プログラムを使うことが多い。この場合にはもはや成長速度は一定でなくなり、時間依存の拡散方程式(4.1)を正確に解かなければならない。LPE成長の理論解析においては通常次の仮定を用いる。

$$\frac{v}{D} \frac{\partial C}{\partial z} \ll \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4.11)$$

しかしこの仮定は、波の生成が起こる成長界面近傍では成り立たなくなってしまう。それ故、ここでは条件(4.11)を用いることができない。そこで我々は固定座標系を用いた解析を行なった。この場合には拡散方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.12)$$

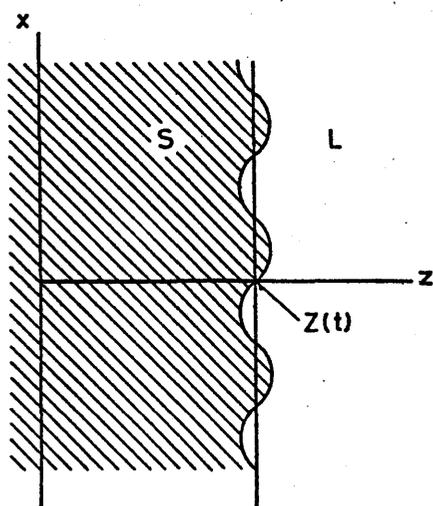


図4.7 固定座標系におけるx及び
z軸 (z(t); 固液界面の平均的位置)

座標軸を図4.7に示したが、そこにおいてz(t)は固液界面の平均的な位置を表わす。もし、成長界面がほとんど平面に近い場合には、式(4.12)の左辺において、第一項は第二

項に較べ非常に小さいと考えられる。そのときの拡散方程式の解はよく知られており、次のようになる。

$$C = C_{\infty} - \frac{C_{\infty} - C_0}{\operatorname{erfc}[Q]} \operatorname{erfc}[z/2\sqrt{Dt}] \quad (4.13)$$

ここで Q は成長常数と呼ばれ、次式で表わされる。

$$Q = z/2\sqrt{Dt} \quad (4.14)$$

通常の L P E 成長では、成長開始直後を除けば、 Q は 1 より非常に小さいので、解は近似的に

$$C = C_{\infty} - \frac{C_{\infty} - C_0}{1 - (2/\sqrt{\pi})Q} \left[1 - (2/\sqrt{\pi}) \frac{Q}{Z} z \right] \quad (4.15)$$

と書くことができる。

次に、成長界面に正弦波形の摂動を与える。そのときの界面の位置を次式に示す。

$$z_0 = Z + \delta \sin \omega x \quad (4.16)$$

更に固液界面は平衡濃度に保たれていると仮定する。平衡濃度は曲率の関数であり、次のように書かれる。

$$C_{0s}(z_0) = C_0(1 + \Gamma_D K) = C_0(1 + \Gamma_D \omega^2 \delta \sin \omega x) \quad (4.17)$$

ここで C_0 は、平板界面に対する平衡溶質濃度で、 K は曲率である。界面に摂動が加わったために溶液濃度は次式で示される形に変わる。

$$C = C_{\infty} - (C_{\infty} - C_0) \frac{1 - (2Q/\sqrt{\pi Z})z}{1 - (2Q/\sqrt{\pi})} - B \cdot \exp[-\omega^*(z-Z)] \sin \omega x \quad (4.18)$$

ここで ω^* は

$$\omega^* = \frac{1}{2} [Q/\sqrt{Dt} + \sqrt{(Q^2/Dt) + 4\omega^2}] \quad (4.19)$$

で定義される。実験で観測される波長は数 μm であるので、 ω は約 10^3 cm^{-1} 程度の値をもつ。一方、 Q/\sqrt{Dt} は成長開始数秒後には 1 cm^{-1} になり時間とともに小さくなる。それ故、次の関係が得られる。

$$Q/\sqrt{Dt} \ll \omega \quad (4.20)$$

これを用いると式(4.19)より、

$$\omega^* = \omega \quad (4.21)$$

が得られる。式(4.16)を(4.18)に代入し、(4.17)との比較を行なうことにより、(4.18)の係数Bは次式のように得られる。

$$B = \delta \left\{ C_0 \Gamma_D \omega^2 + (C_0 - C_\infty) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{Q}{1 - (2Q/\sqrt{\pi})z} \frac{1}{z} \right\} \quad (4.22)$$

界面でのマスバランスは

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=z_0} = (C_s - C_{0s}) (\dot{z} + \dot{\delta} \sin \omega x) \quad (4.23)$$

という形で書ける。ここで C_s は結晶中の溶質濃度を表わす。式(4.17)、(4.18)、及び(4.23)から次式を得る。

$$f(\omega) = \frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{D\omega}{C_s - C_0} \left\{ -C_0 \Gamma_D \omega^2 + (C_\infty - C_0) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{Q}{1 - (2Q/\sqrt{\pi})z} \frac{1}{z} \right\} \quad (4.24)$$

この式を導くために次の条件を用いた。

$$\dot{z}/D \ll \omega \quad (4.25)$$

これは式(4.20)から直接導くことができる。f(ω)は ω の3次式であり、図4.5に示したものと同じ形をもつが、ここで導いたf(ω)は時間と共にゆるやかな変化を示す。前節で行なったのと同様な手法を用いて ω_0 , ω_{\max} , λ_0 , 及び λ_{\max} を計算することができ、その結果を以下に示す。

$$\omega_0 = \sqrt{2(C_\infty - C_0)Q/\sqrt{\pi}C_0\Gamma_D(1 - (2Q/\sqrt{\pi}))Z} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\max} &= \sqrt{2(C_\infty - C_0)Q/3\sqrt{\pi}C_0\Gamma_D(1 - (2Q/\sqrt{\pi}))Z} \\ &= \omega_0/\sqrt{3} \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\lambda_0 = 2\pi/\omega_0 \quad (4.28)$$

$$\lambda_{\max} = 2\pi/\omega_{\max} \quad (4.29)$$

通常のLPE成長条件では $Q \ll 1$ であるので、更に式(4.26)及び(4.27)は次のような簡単な形に表わせる。

$$\omega_0 = \sqrt{(C_\infty - C_0)/\sqrt{\pi}C_0\Gamma_D\sqrt{Dt}} \quad (4.30)$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{(C_\infty - C_0)/3\sqrt{\pi}C_0\Gamma_D\sqrt{Dt}} \quad (4.31)$$

4.2.4 液相エッチング

液相エッチングの理論的解析は成長時のそれと全く同じようにでき、その結果 $f(\omega)$ は式 (4.24) をそのまま用いてよいことがわかった。液相エッチングの場合、 C_∞ は C_0 より小さいので、 $f(\omega)$ は ω に関係なく負になる。このことは界面が常に安定であり、成長時に波模様が現われるのに対し、液相エッチングにおいては、その表面が平らになることを意味する。

4.3 実験との比較及び検討

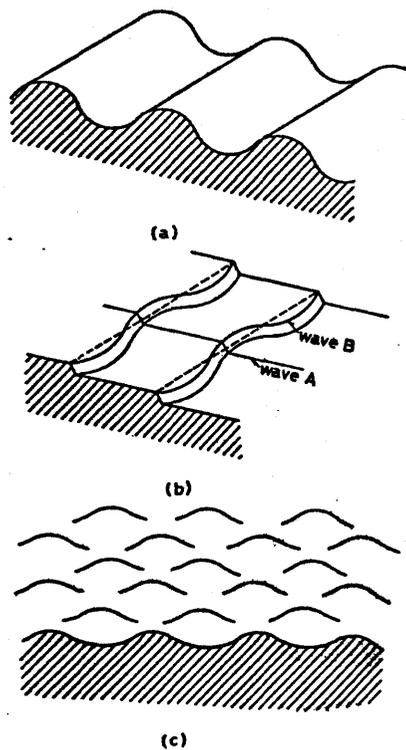


図4.8 典型的な三つの成長モルフロジー

- (a); 正弦波状の波
- (b); 正弦波状の波面をもつ波
- (c); 突起模様

実験で観察される典型的な波模様の模式図を図4.8に示す。この図で、(a)は正弦波的な波模様を表わし、これは例えば縦型のImP L P Eに見出される。たいていの場合にあらわれる波は同図(b)のようなものであり、その波面が正弦波的な変調を受けているものである。他方、特異面でない低指数面上や大きく傾いた面上では、図4.8(c)のようなモルフロジーが見出される。(これらの突起の間には通常金属溶液が残留する。) 3章でも述べたように、このモルフロジーは、不純物濃度の高い融液から成長される場合のセル構造に対応している。以下の議論では、図4.8(a)や、(b)の波Aについてのみ限定する。もちろん(b)の波Bについても、波の生成原因は全く同じものであると考えられるが、

表4.1 波長の実験値¹⁰⁰⁾と理論値との比較

Exp. No.	過飽和度 (°C)	成長時間 (hr)	λ_{exp} (μm)	λ_0 (μm)	λ_{max} (μm)
29	4	2.0	61	74	130
21	5	1.5	42	61	105
28	8	0.5	30	36	63
24	10	1.5	35	42	74
25	10	1.0	35	38	66

ここでは取り扱わないことにする。

前節3.3.2で示した波長の実験値と、式(4.30), (4.31)を使って計算を行なった理論値との比較を、表4.1に示す。計算に用いた数式及び数値を下に示す。

$$C(T) = 3.1895 \times 10^{22} / [\exp(12.906 - 1.2446 \times 10^{-2}T) - 1] \text{ atoms/cm}^3 \quad (4.32)$$

$$D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\Gamma_D = 7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{105)}$$

ここで、 $C(T)$ はインジウム溶液中での InP に対する平衡濃度の関数である。原理的には、波長にして λ_0 から無限大までの波が存在し、LPE成長中発達するはずである。一方初期の擾動は、それが β 型のステップ供給源による単原子的なステップのバンチングから出発するために、非常に短い波長をもつことになる。このような短い波長の波が、いかにして λ_0 以上の波長の波に移り変わっていくかを説明するために、我々

は波の合体 (coalescence) という概念を導入した。すなわち、成長が進むにつれて、より短い波長をもつ波は長い波長をもつ、より安定な波へと合体する。この合体は、波長が λ_0 を越すところまで、絶え間なく続くと考えられる。図4.9に、この合体過程を模式的に示す。この図

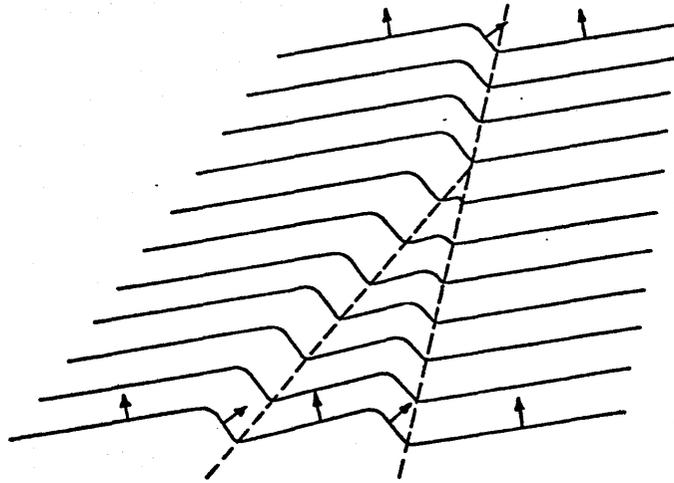
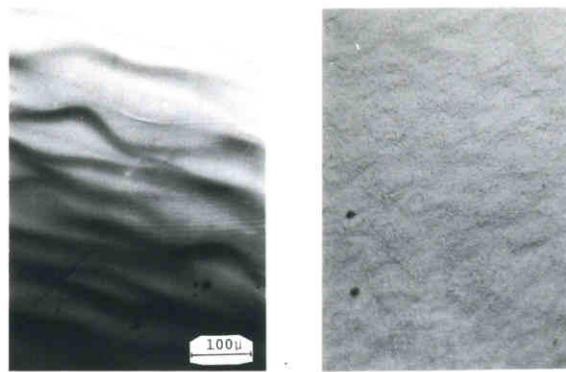


図4.9 波の合体過程

で矢印及び実線は、それぞれ局所的な成長方向及び各成長時点での界面を表わす。実際には理論的に波長が λ_0 から無限大までの、どの値をとるかは決定できない。しかし、 $f(\omega)$ の最大になるところの波長 λ_{max} の波が最もよく発達するので、最終的には、この波が全表面を覆ってしまうと考えられる。一方、 λ_0 と λ_{max} は $\sqrt{3}$ の因子だけ異なるが、この差は $\sqrt{3}$ のようなパラメータに含まれる誤差を考慮すれば非常に小さい。これらのことから、実験と理論とは、きわめてよく一致していると結論できる。更に、実験では過飽和度の増加により波長が短かくなっているが、このことは理論的にも式(4.30)及び(4.31)より直接導かれる。ここで展開した理論を支持するもう一つの重要な事実は、液相エッチングがきわめて平らな表面を与えるということである。図4.10に典型的な成長及びエッチングの表面を示した。エッチングの初期には非常に細かいテラスが観察されるが、これはエッチングが進むにつれて消滅する。このことは、また、理論とよく合致している。



GROWTH

ETCHING

(a)

(b)

図4.10 成長とエッチングのモルフォロジーの比較 (a); $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ で1時間成長させた表面 (b); $\Delta T = -10^\circ\text{C}$ で10分間エッチングを行なった表面

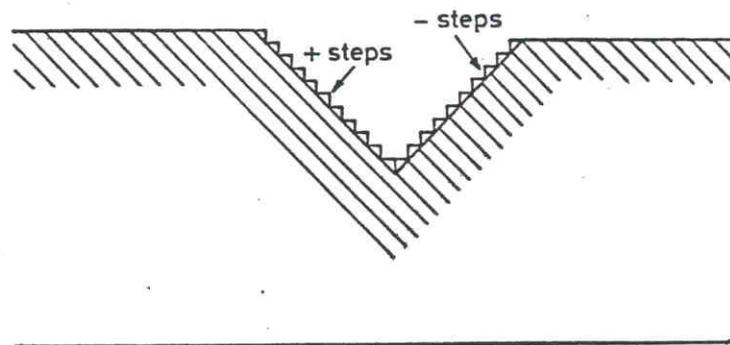


図4.11 低指数面上に堀られた溝の両側に現われるステップ群

最近 Blom 等¹⁰⁷⁾ は、ペルチエ効果を使って LPE 成長時の固液界面を観察した。彼等の報告によれば、人工的に成長しない領域を作り摂動を与えても、それは成長が進むに従って消えて行くというものである。この現象は単なる Morphological Stability 理論では説明できないが、以下に述べる考え方によって説明される。

Blom 等が用いた (100) 面のような低指数面上に溝が存在すると、その両側には + と - のステップが顔を出す (図4.11)。もし成長速度が遅

く、横方向の成長が支配的であるとすれば、両側にあるステップはそれぞれ打ち消し合い、最終的には平らな面が回復するはずである。一方、もし高い過飽和度のもとでこのような成長が行なわれるなら、垂直方向の成長も無視できなくなり、表面の安定性は崩れてしまうと考えられる。

4.4 結 言

本章ではステップのバンチング機構(初期の擾動)と組成過冷却(増幅作用)とを組み合わせた Morphological Stability 理論を LPE 成長に適用することによって、実験と理論との比較検討を行なった。その結果、我々のモデルは 4.1 で示した LPE 成長にあらわれる波模様の性質をすべてよく説明できることがわかった。

付録. 1 式(4.4)の導出

式(4.3)の形で与えられる擾動が界面に存在する場合、方程式(4.2)の解は次式で表わされる。⁸⁸⁾

$$C = C_{\infty} + A \cdot \exp\left(-\frac{V}{D} z\right) + B \cdot \exp(-\omega^* z) \cdot \sin \omega x \quad (\text{A.1.1})$$

ここで ω^* は

$$\omega^* = \left(\frac{V}{2D}\right) + \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \omega^2} \quad (\text{A.1.2})$$

である。式(A.1.1)を境界条件式(4.17)に代入することによって、上式の A, B を得る。すなわち、

$$A = C_0 - C_{\infty} \quad (\text{A.1.3})$$

$$B = \delta \left\{ C_0 \Gamma_D \omega^2 + (C_0 - C_{\infty}) \frac{V}{D} \right\} \quad (\text{A.1.4})$$

成長速度は次式で与えられる。

$$v = V + \dot{\delta} \cdot \sin \omega x \quad (\text{A.1.5})$$

また、界面のマスバランスは次式で表わされる。

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\delta \sin \omega x} = (C_s - C_{os}) (V + \dot{\delta} \sin \omega x) \quad (\text{A.1.6})$$

式(A.1.1)を(A.1.6)に代入し、 $\sin \omega x$ の係数を比較することによって次式を得る。

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{D}{C_s - C_o} [C_o \Gamma_D \omega^2 \left(\frac{V}{D} - \omega^* \right) + (C_o - C_\infty) \frac{V}{D} \left(\frac{V}{D} - \omega^* \right)] \quad (\text{A.1.7})$$

通常のLPE成長では $\omega \gg (V/2D)$ であるので、 ω^* は ω にほぼ等しいと置くことができる。この条件を用いて、式(A.1.7)から式(4.4)を直ちに導くことができる。

第5章 InP基板の熱処理効果

5.1 序言

一般に、InPやGaAsのような化合物半導体を液相からエピタキシャル成長させる場合、成長以前の昇温過程や、溶液の飽和時に基板が高温にさらされるため、その表面は熱処理を受け劣化する。この効果はⅢ-Ⅴ族化合物半導体ばかりでなくⅡ-Ⅵ族化合物のLPE成長においても見出されている¹⁰⁸⁾。このような基板表面の熱処理による劣化は、次の点でLPE成長にとって不利であると考えられる。

- (i) 基板表面のピットや幾何学的な凹凸は基板、成長界面の平坦さを損う。
- (ii) 表面付近でのⅤ族元素の蒸発のためにⅢ族元素がとり残される。この部分はLPE成長の際不純物分布の不均一性を与えやすい。
- (iii) Ⅴ族元素の蒸発は基板表面付近で空格子(vacancy)の形成を促進するので、基板、成長界面において電気的な変成層を生じさせる。実際GaAsのLPE成長では、この熱処理効果によって成長層と半絶縁性基板の界面に導電層が生じたり、キャリア濃度が不均一になったりすることが知られている。^{109~112)} このことは、またデバイス作製上の困難さをももたらす。例えばGaAs FETでは非常に薄い成長膜を活性層として用いるため、このような界面での濃度不均一性は素子の性能を著しく低下させる。¹⁰⁹⁾

InPは比較的融点が低く(1062°C)、またリンの解離圧が非常に高い³³⁾ために熱処理効果をうけやすい。^{39, 89, 97, 113)} Weisberg等³⁹⁾は真空中、600°CでInPを長時間熱処理すると、結晶表面がインジウムによって覆われることを見出した。また、Brownは⁸⁹⁾LPE成長の際InP基板が水素雰囲気中で熱処理を受け、その表面が劣化することを指摘した。しかし、これまでの報告はいずれも熱処理を断片的に取り扱っているだけで、熱処理温度や時間等の実験パラメータを変化させたり、雰囲気ガスの影響等を考慮した実験は試みられていない。

本章では、まず水素雰囲気のもとで InP 基板の熱処理温度及び時間を変えたときの基板表面観察を行なう。次に雰囲気ガスとしてアルゴンと水素の混合ガスを用い、熱処理効果の雰囲気ガスによる影響を調べる。

5.2 水素雰囲気下での熱処理実験⁹⁷⁾

5.2.1 実験方法

本実験に用いた装置は通常のスライドボート方式のもので、等3章の実験で用いたものと同じである。(図3.7参照) そこでも述べたように、石英管が炉に対して水平方向に移動可能な構造となっている。このために、炉の温度を設定値まで上昇させた後石英管を炉の中にすばやく入れることにより、また実験後はそれをすばやく引き出すことにより、昇温時ならびに冷却時の熱処理効果を最小限にとどめることができた。各設定温度に対する昇温及び冷却時の温度変化を図5.1に示す。実験中は反応管に純化水素を流し、マスフローメータでその流量を測定した。

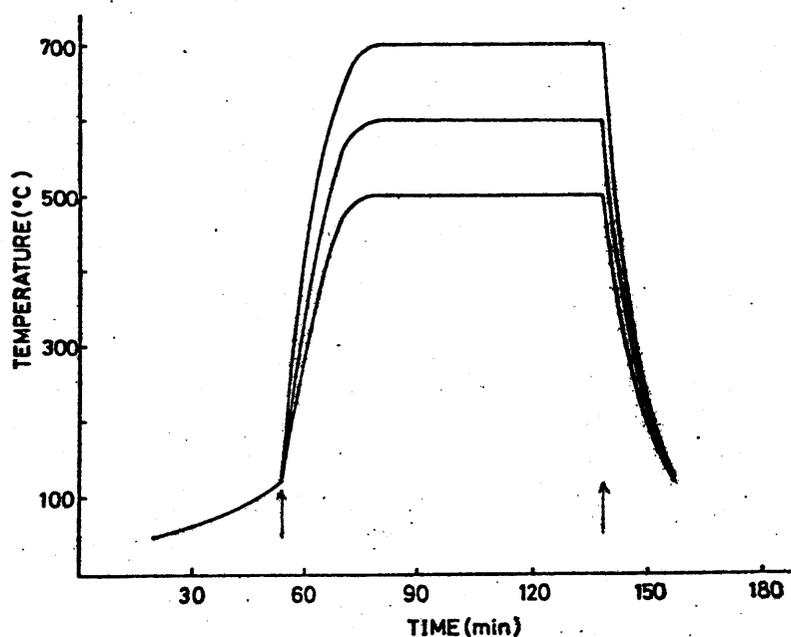


図5.1 熱処理実験の温度プログラム(矢印は反応管を炉の中へ入れたとき及びそこから出したときの時間を表わす)

水素は毎分70cc程度流した。温度上昇時のグラファイトボートからの放出ガスによる基板の汚染を防止するため、最初基板表面を水素にさらし、ついでスライダを動かしてグラファイトで覆った後、熱処理実験を開始した。InP基板は、メーカーの異なる2種類のものを用いたが、いずれもアンドープn型LEC単結晶から切り出したものである。また2種の結晶は、それぞれ 1.5×10^{16} 及び $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度をもち、移動度は3000及び2500 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。ここで行なった熱処理実験では、それらの結晶の間にはほとんど差異がなかったので、以下これらを区別しない。これらの結晶を(111)面方位に切り出し、メカニカルラップを施した後、メチルブロマイドで化学エッチングを行ない基板の清浄化をはかった。実験は、熱処理時間を1時間一定とし、温度を450°Cから700°Cまで変化させて行なった。また熱処理温度を700°C一定とし、熱処理時間を変化させての実験も行なった。

5.2.2 実験結果

熱処理温度をそれぞれ、600°C、650°C、700°Cと変化させ、1時間処理を行なった後の基板表面の顕微鏡写真を図5.2に示す。同図で、B-Bはグラファイトボートに(111)B面を上にしてセットしたときのB面を示し、B-Aはそのときの裏側、(111)A面を意味する。A-A、A-Bも同様である。図5.2から、熱処理温度の増加に伴ない、基板表面の損傷が著しく増大してゆくことがわかる。基板表面からのりん原子の蒸発により、その表面にはインジウム液滴の残留が見られる。熱処理を受けた基板表面の様子はA面とB面とで異なり、A面では一般に三角状にえぐられた様子が観察されるが、B面ではインジウムの液滴を頭にした筋状の様子が観察される。ここでは、この様子をタッドポール模様と呼ぶことにする。これらの模様と結晶学的な方向との関係をX線背面ラウエ法を用いて調べた。図5.3は、熱処理表面上の模様と結晶の(111)面内方向との対応をあらわしている。この結果から、三角形模様のそれぞれの辺は、 $[10\bar{1}]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 及び $[\bar{1}10]$ 方向に走っていることがわかる。B面に現われるタッドポールの尾に相当する線は色々な方向に走

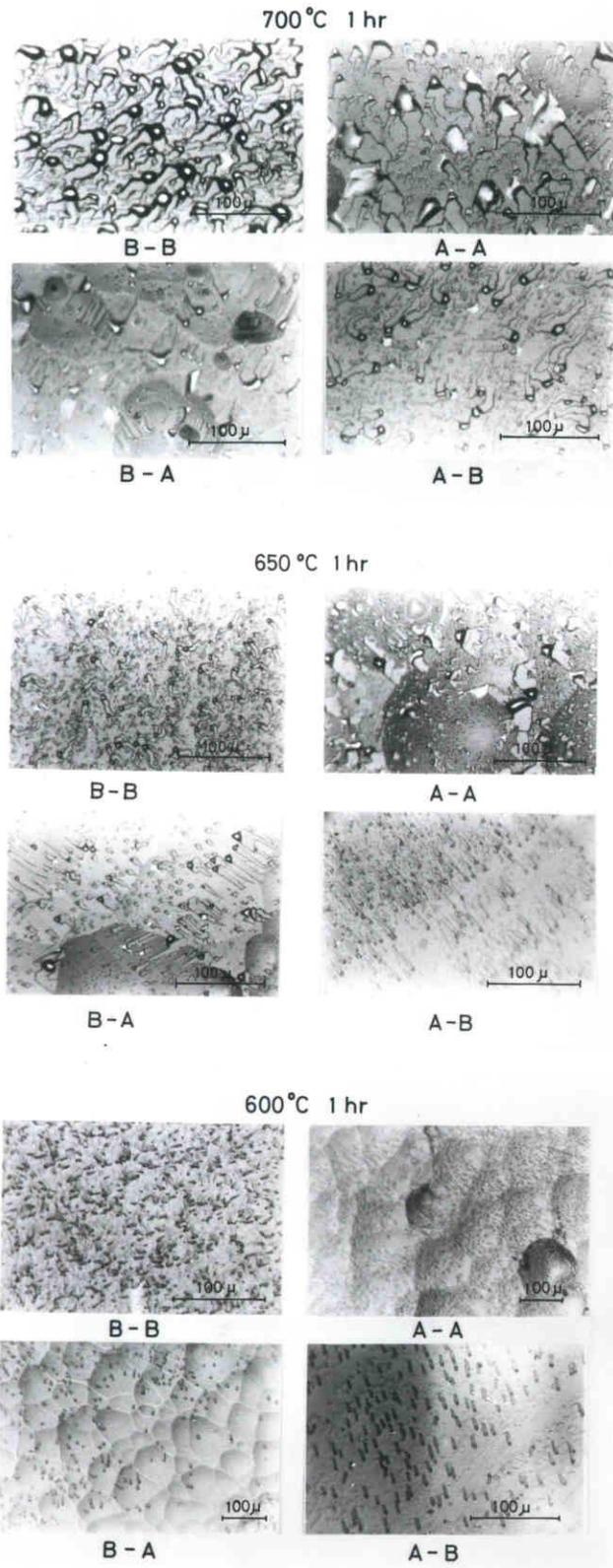


図5.2 水素雰囲気での熱処理基板表面
 (熱処理温度; 600, 650, 700°C,
 処理時間; 1 hr)



図 5.3 熱処理模様 of 結晶学的方向

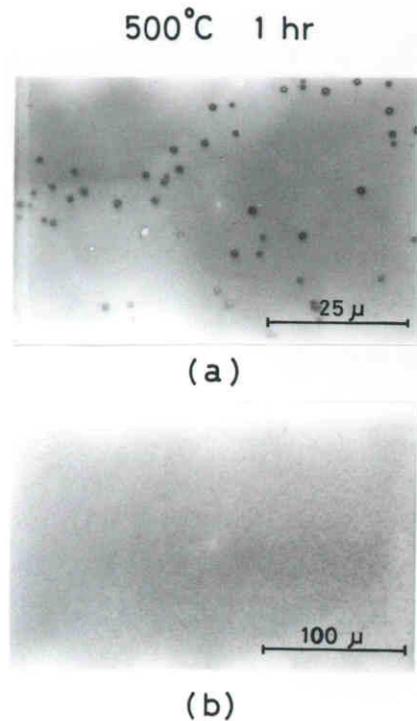


図 5.4 比較的低い温度での熱処理基板表面

っているように見えるが、実際は、A面に現われる方向とほぼ同じであることがわかった。

500°Cで1時間熱処理を行なった表面写真を図5.4に示す。このような比較的低温においても、表面にはインジウム液滴が存在する。しかし、この温度での表面状態は600°C以上で行なわれたものと異なり、表面には何ら損傷が見られない。図5.4(b)は(a)に示した試料上のインジウムを取り除いたものを示す。これからわかるように、表面は平坦であり、液滴のあった所にも凹凸は見られない。このことは、基板表面からりんがー様に蒸発することを意味している。450°Cで熱処理を行なった場合、通常の光学顕微鏡観察の限りでは基板表面は全く変化を示さなかった。

基板表面からのりんの蒸発は、基板の熱エッチングをもたらす。図5.5

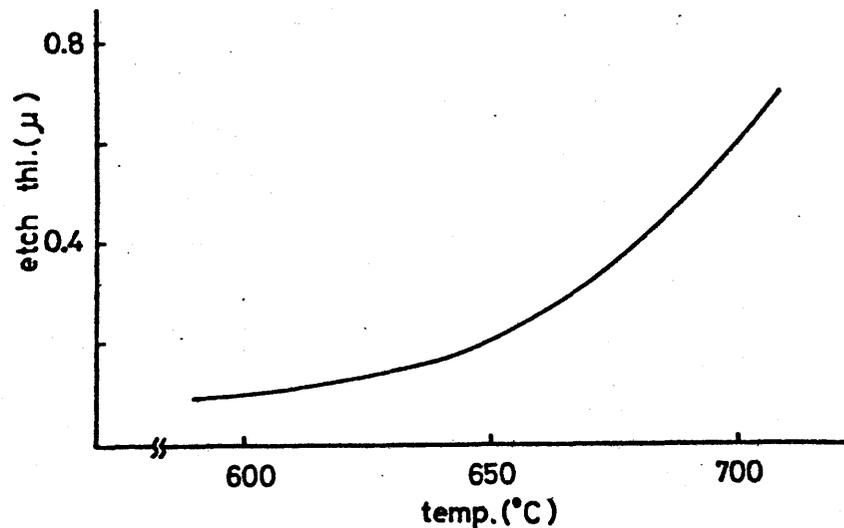


図 5.5 熱処理温度に対する基板の熱エッチング量

は、各熱処理温度に対するエッチング量の関係を示したグラフである。ここに見られるように、エッチング量は 650°C を境として急激に増加する傾向にある。エッチング量は、実験前後の重量変化をリンの蒸発量とみなし、それを InP に換算することにより定めた。ここでは、インジウムの蒸気圧はリンに較べて低いので、インジウムの蒸発はないと仮定した。また図 5.2 に示したように、B-A (裏面) よりも B-B (表面) の方がはるかに熱エッチングが起こりやすいので、蒸発はすべて B-B から起こったものとした。A 面を上に向けたときと B 面を向けたときでは、ほとんど差異は認められなかった。

熱処理温度を 700°C 一定とし、熱処理時間を変化させたときの基板の表面状態を図 5.6 に示す。その図で 0 min と書かれているのは、基板の温度がちょうど設定値に達したときの時刻を意味する。従って、基板が室温から設定値に達するごく短時間 (図 5.1) で、すでにこれだけ熱処理を受けるわけである。熱処理開始時点では、非常に細かい多数のインジウム液滴が存在していることがこの図からわかる。これらの液滴は時間がたつにつれ互に統合しあい、より大きな液滴を作ろうとする傾向にある。

700°C H.T.

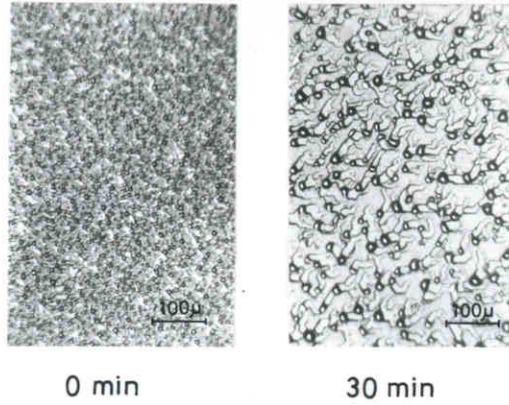


図 5.6 熱処理時間に対する基板表面の変化

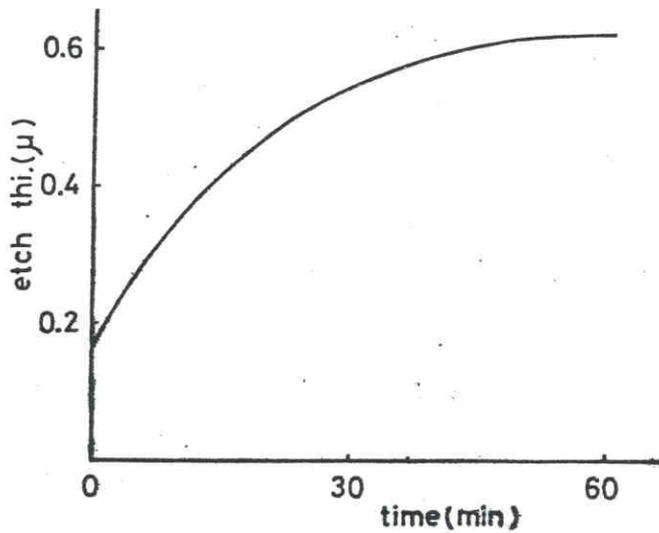


図 5.7 熱処理時間に対する熱エッチング量の変化

熱処理時間に対する熱エッチング量の関係を図 5.7 に示す。最初の 30 分ではエッチング量はかなり急速に増加する傾向を示すが、それ以後はいくぶん増加傾向は抑えられる。これは、熱処理時にはグラファイトボートで基板がふたをされているため、基板近傍のリン分圧が増加し、これが基板からのリン原子の蒸発を抑えるためと考えられる。

これまで述べたように、熱処理によって基板表面はかなりの損傷をうけることから、表面付近での結晶性や電気的性質が変化することが予想

される。しかし基板表面がおびただしくインジウム液滴で覆われており、かつ凹凸がはげしいためショットキーバリアを用いた測定は困難であった。Van der Pauw法で熱処理した試料の電気的性質を測定したが、キャリア濃度、移動度にはほとんど変化が見られなかった。

5.3 アルゴン及び水素混合ガス雰囲気を用いた熱処理実験¹¹⁴⁾

5.3.1 実験方法

アルゴン及び水素の全流量を 100 cc/min とし、アルゴンガスの水素に対する流量パーセントを 30, 50, 100 と変化させて熱処理実験を行なった。アルゴンガスは、その露点が Pd 膜を通して純化された水素とほぼ同程度の高純度のものを用い、流量はマスフローメータで測定した。InP 基板は n 型アンドーフ結晶及び Fe ドープの半絶縁性のもので、前節の実験で使われたものと同じである。後者はキャリア濃度が $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ で $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率をもつ結晶であった。基板は専ら (111) B 面を用い、先に述べた 2 種類の結晶を一緒に並べてグラフィートボートにのせた。実験は熱処理温度を 600 ~ 700 °C、時間を 30 分、1 時間と変化させて行なった。実験の手続きは、水素ガスの代わりに混合ガスを用いた点を除けば、前節で示したものと同一である。

5.3.2 実験結果

水素ガスに対するアルゴンの流量、すなわち混合比を変化させて熱処理を行なった基板表面の顕微鏡写真を図 5.8, 5.9 に示す。図 5.8, 5.9 はそれぞれ温度が 700 °C 及び 600 °C で 1 時間熱処理を行なったものである。各写真の下の数字は全ガス流量に対するアルゴンガスの占める割合をあらわす。この図からアルゴン流量を増加させるにつれ基板上のインジウム液滴が少なくなるのと同時に、表面状態も改善されてゆくことがわかる。図 5.9 に見られるように、600 °C で熱処理を行なった場合の表面状態の変化は非常に顕著にこの傾向を示し、アルゴンガス 100% では、表面にはインジウムの残留が見られない。両図で写真はすべて (111) B 面によるものである。アンドーフ結晶と Fe ドープ結晶を同一条

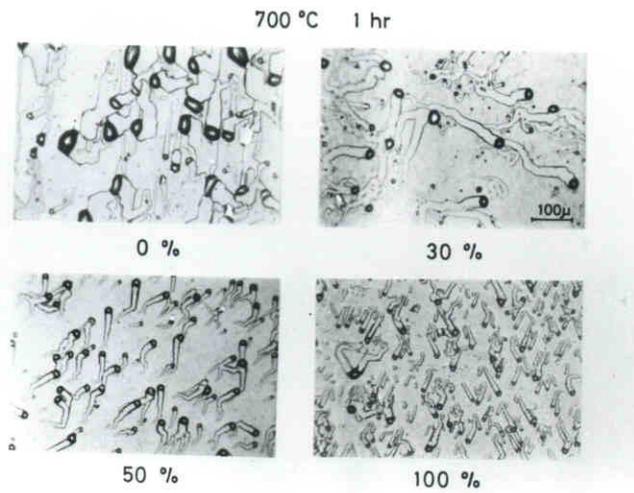


図5.8 混合ガス雰囲気での熱処理基板表面（処理温度；700 °C，処理時間；1 hr）

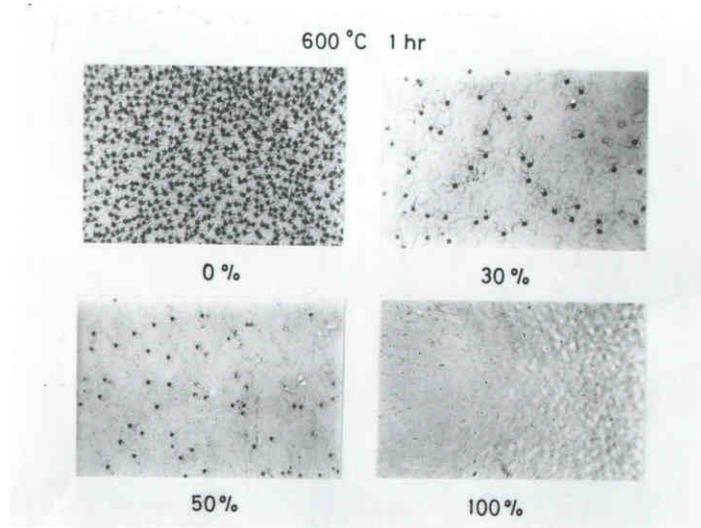


図5.9 混合ガス雰囲気での熱処理基板表面（処理温度；600 °C，処理時間；1 hr）

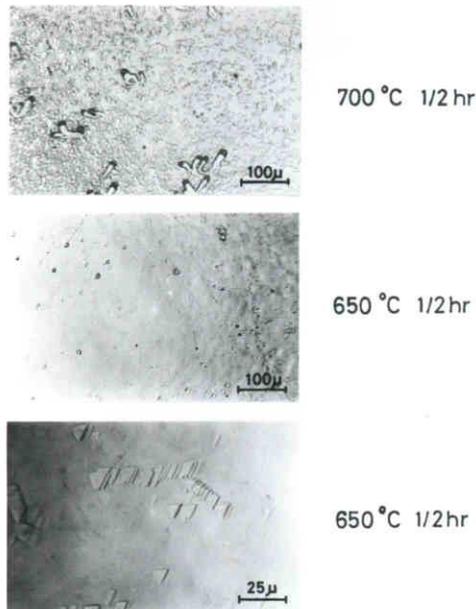


図5.10 アルゴン雰囲気での熱処理基板表面

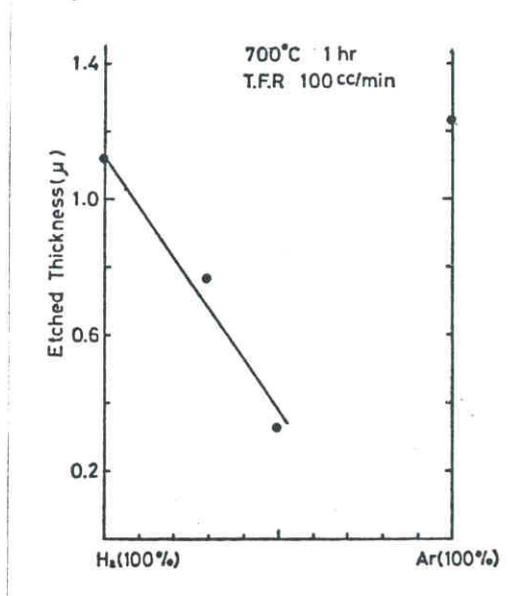


図5.11 混合ガス組成の変化に対する熱エッチング量

件で熱処理を行なったが、その間にはほとんど差異が認められなかった。それ故、ここでは結晶の種類については触れない。次に、アルゴンガスを100%とし熱処理時間を30分としたときに得られる表面状態について観察する。図5.10はこの条件で熱処理温度を650°C、700°Cとしたときの表面を表わす。これからわかるように、650°Cで30分熱処理した基板表面上にはインジウムが全く見られない。その代わり、表面には三角形のピットが観察される。

図5.11に700°Cで1時間熱処理を行なったときのエッチング量とアルゴン濃度の関係を示す。この図において、アルゴン濃度が増加するにつれ(0~50%)、エッチング量の急激な減少が見られる。これは先に示した表面観察における傾向と良く一致する。更に、この図で水素100%と水素50%、アルゴン50%でのエッチング量とを比較することにより、混合ガス雰囲気を用いた場合少なくとも熱エッチング量は水素雰囲気

気で行なったものに比し $\frac{1}{3}$ に減少していることがわかる。アルゴン 100% のところでエッチング量が増加しているのは、恐らく酸素による影響であると思われる。この点については次節で議論する。

5.4 検討

通常液相エピタキシャル成長において、系の温度が定常に達した後少なくとも 30 分から 1 時間程度の時間が、溶液の飽和や温度の安定のために必要である。GaAs の場合には、そのような時間高温にさらされても、熱エッチピットは見られるものの、表面の構造にまで変化を及ぼすほど熱処理効果はひどくない。¹¹⁵⁾ InP の場合、図 5.2 に示したように熱処理効果は表面構造を変化させ、この傾向は 650°C 以上で特に顕著になる。しかしこの熱処理効果はアルゴンを雰囲気ガスとして用いた場合、かなり緩和されることがわかった。このアルゴンによる熱処理の抑制効果の原因は次のように考えられる。熱処理効果は、本質的には基板からのリンの蒸発散逸によって起こるので、これを抑えるには外からリン蒸気を加えるか、あるいは表面からリンが散逸しにくいような状態にしてやればよい。二種原子(または二種分子)の相互拡散係数は、理論的に各々の原子量(分子量)の逆数の和の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することが知られている。¹¹⁶⁾ アルゴンの原子量は水素よりもはるかに大きいので、リンの水素に対する拡散係数よりもアルゴンに対するそれの方がはるかに小さくなり、リンは表面から逃げにくくなる。このことは我々の得た実験事実と定性的に一致している。しかし図 5.11 に示したように、アルゴン 100% の状態では熱エッチングが逆に増大している。片山等は、In-O 系において、高温では $4\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ なる不均化反応のため、アルゴンを流したとき In_2O_3 は消滅する傾向があることを指摘している。¹¹⁷⁾ 我々の場合もこれによく似た状況にあると考えられる。すなわち、系内の酸素は熱処理によってできるインジウム液滴と反応してインジウム酸化物を作り、それが In_2O という形で蒸発するものと思われる。しかし水素とアルゴンとの混合気体では、水素の還元作用のため、そのような反応が起こりにくく、アルゴンの増加に伴って熱処理

効果は減少すると考えられる。

InP のLPE成長は、成長温度が $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で行なわれるが、 650°C 近傍での成長が最もよい結晶が得られるとされている。⁶²⁾

しかしこの温度においても熱処理効果が現われることから、 InP のLPE成長の場合は、アルゴンと水素との混合雰囲気を用いるか、液相エッチングによって表面の清浄化をはかることが不可欠であると思われる。

5.5 結 言

InP 基板を水素及び水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中で熱処理実験を行なった結果、次の事柄がわかった。

- (1) 雰囲気ガスとして水素を用いる場合、熱処理温度が 650°C 以上では熱エッチングが急激に増大する。 500°C では基板からりんの一様な蒸発が起こり、表面に損傷は見られない。また、 450°C 以下では熱処理効果はほとんど見られない。
- (2) アルゴンと水素との混合ガスを雰囲気として用いる場合、アルゴンの流量を増すことにより熱処理効果を抑えることができる。

第6章 InPの液相エッチング

6.1 序言

LPE成長において、液相エッチングは、基板と溶液とのぬれを良くしたり、基板表面の酸化物や汚れを除くためにしばしば用いられる手段の一つである。^{118~121)} 更に、第5章でも述べたように、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体は多かれ少なかれ熱処理をうけ、表面にピットや変成層が形成される。そのために、成長層の不純物分布や成長膜厚が不均一になったり、表面の平坦さが損なわれたりする。この表面近傍に生ずる欠陥層も、液相エッチングによりうまく取り除くことができ¹²¹⁾、従来LPEの欠点とされていた膜厚不均一の問題も、成長装置の改良とあいまって次第に解決される方向にある。以上述べたように、液相エッチングはテクノロジカルな問題として非常に重要なものであるが、更に学問的にも興味深いものである。従来のエッチングに関する研究は、大部分前者の立場に立って行なわれてきた。しかし最近のFET及び半導体レーザデバイスでは、非常に薄い膜厚(く数 μm)とオンゲストロームオーダーの表面の平坦さが必要とされるようになってきている。このように非常にミクロな問題になると、エッチング機構そのものを把握することが重要になってくると考えられる。例えばエッチング速度を早くすれば表面の平坦さは良くなるといわれているが、なぜこのようになるのかについての理論的検討は従来あまり試みられていない。次に興味があるのは、序論でも述べたように、この問題が表面の波模様と密接に関係するからである。Saul等は液相エッチングにおいても波模様が現われると主張し⁷⁸⁾、LPE成長表面に現われる波模様が組成過冷却によって起こるというSmall⁷⁷⁾や我々の主張に反対している。この事情を図6.1に示す。通常の組成過冷却の理論によれば、固液界面付近で、実際の温度よりも溶液の融点の方が高い(過冷却状態)とき成長界面は不安定であり、逆に後者の方が小さいとき安定になる。一般にLPE成長では系の温度は均一なので、成長時には界面はいつも不安定となり、エッチング時は安定になるはず

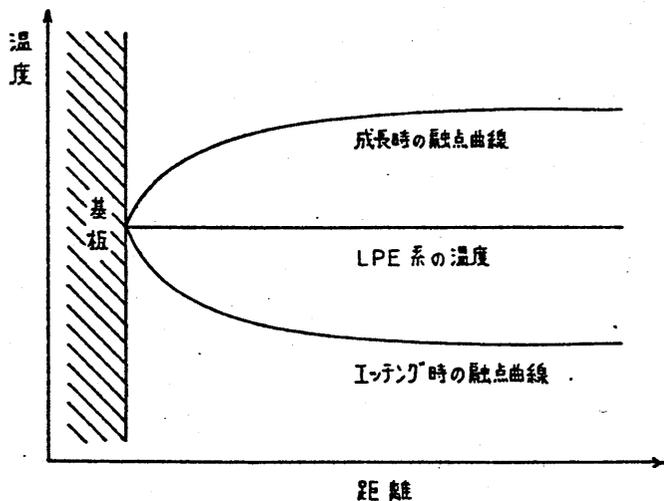


図 6.1 成長及びエッチング時の溶液内部の融点曲線

である。しかし Saul 等は、エッチング時にも成長時に現われる波と全く同じものが見られると報告し、組成過冷却という考え方では、LPE 表面の波模様を説明できないと述べている。彼等はそれ故、波模様は純粹に結晶学的なものに起因していると主張した。

本章ではまずこれらの問題を明らかにするために、種々の条件で InP の液相エッチングを行ない、その表面を詳しく観察する。更に、先に述べたテクノロジカルな問題と関連させて、熱処理効果等、表面の劣化層を取り除き清浄表面を得るためのエッチングの条件を見出す。最後に、エッチングによって得られたデータを基にして、従来あまり知られていないインジウム溶液中におけるリンの拡散係数を数値解析法によって求める。

6.2 実験方法

実験装置は第3章に示したスライドボート方式で、基板の熱処理効果を抑えるために、アルゴンと水素の混合気体を雰囲気ガスとして用いた。実験条件は以下のようなものである。

- ① エッチング温度は 650°C 一定とし、溶液の飽和温度を 645°C 、 640°C 、 630°C と変化させた。
- ② エッチング時間を 1 分から 20 分までの間で変化させた。
- ③ インジウムのチャージ量は 2.54g 一定とした。これは溶液の厚さにして 4.8mm に相当する。
- ④ インジウム溶液中へのリンの飽和時間は温度上昇時を含めて 1 時間とした。

- ⑤ InP基板は(111)B面を用い、メカニカルラップ及びメカノケミカルラップ後、メチルブロマイドで化学エッチングを行なった。
- ⑥ 温度の均一性は、ボート長 11.5 cm に対し、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以下であった。特に実験に使用する 4 cm の部分に対しては $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下であった。
- ⑦ 実験中は反応管に毎分 50 cc のアルゴン及び水素をそれぞれ等量流した。

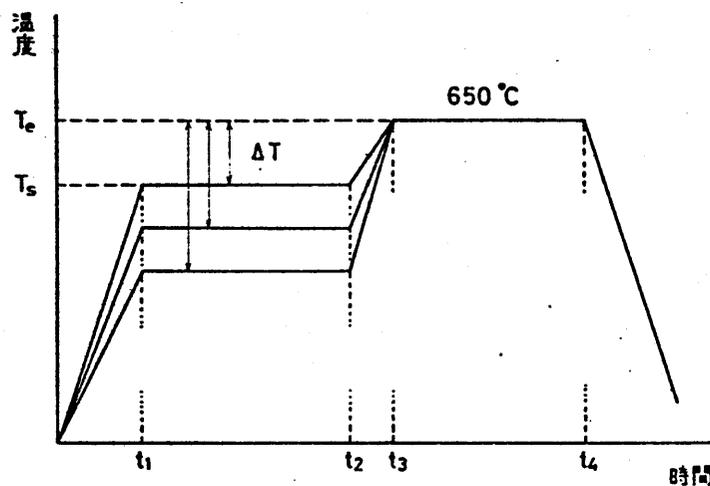


図 6.2 液相エッチングの温度プログラム

実験手続きの温度プログラムを図 6.2 に示す。まずインジウム溶液を多結晶 InP ソースと接触し(時刻 t_1)、温度 T_s で飽和させる。しかる後、溶液とソースを切り離し(時刻 t_2)、系の温度をエッチング温度 T_e まで上げ系の温度が安定したときに溶液と基板とを接触させ(時刻 t_3)、一定時間放置することによりエッチングを行なう。エッチ後の試料は、通常の金属顕微鏡を用いて観察を行なった。またエッチング表面を詳しく調べるために SEM を用いた。エッチング量は実験前後の試料の重量差から算出した。

6.3 実験結果

図 6.3 に、飽和温度とエッチング温度との差、 ΔT を縦軸にとり、エッチング時間を横軸にとって、マトリックス状に表面写真を配置した。 ΔT が 5°C のときは時間が 20 分までいずれも表面は粗い。5 分間のエッチングでは、表面には熱処理によると思われる損傷がまだ残っており、表面は非常に粗くなっている。更に 10 分では熱処理の影響はなくなっているが、表面には山脈状の大きなうねりと、それに重畳して細かいステップ群が観察される。このステップ群の形状や大きさについては後に詳しく観察を行なう。20 分エッチングを行なった場合やや表面は改善されるが、表面には比較的高さの低い三角錐状の模様が見られる。次に、 ΔT が 10°C では、 ΔT が 5°C のものに比べ全体的に表面は平滑さを増している。この条件のもとでエッチングを行なった場合、熱処理による表面の損傷は 2.5 分エッチングすることによってほぼ完全に除去される。エッチング時間を長くすると表面の平滑さは増すが、例えば 15 分エッチングされた表面においても ΔT を 5°C としたときのものと同様に非常に細かいステップが見られる。 ΔT が 20°C では時間が 1 分のものを除いて、ほとんど平滑なエッチング面が得られていることがわかる。しかし 15 分間エッチングした表面には、細かいステップに垂直な方向に筋状の模様が走っており、これは ΔT が 10°C で 5 分間エッチングされた表面に観察された模様と類似している。これは一見成長時に現われる波とよく似ているように思われるが、これはむしろ ΔT が 5°C のときの非常に粗い山脈状模様の残留であると考えられる。これらのことから、 ΔT が大きい程、またエッチング時間が長い程基板の表面状態は改善される傾向が見られる。 ΔT およびエッチング時間に対する表面状態を図 6.4 に示す。この図で、○印は表面状態が顕微鏡観察によっても平坦であることを意味し、×印は逆に粗いことをさす。図の点線は前者と後者の中間状態であることを意味する。前者の条件で行なわれた試料表面は肉眼的にも鏡面であるのに対し、後者では試料全体に曇りが見られたり熱処理の跡が見られる。このグラフから、液相エッチングによる表面改善度は、エッチング時間よりもむしろ ΔT に大きく依存しており、少な

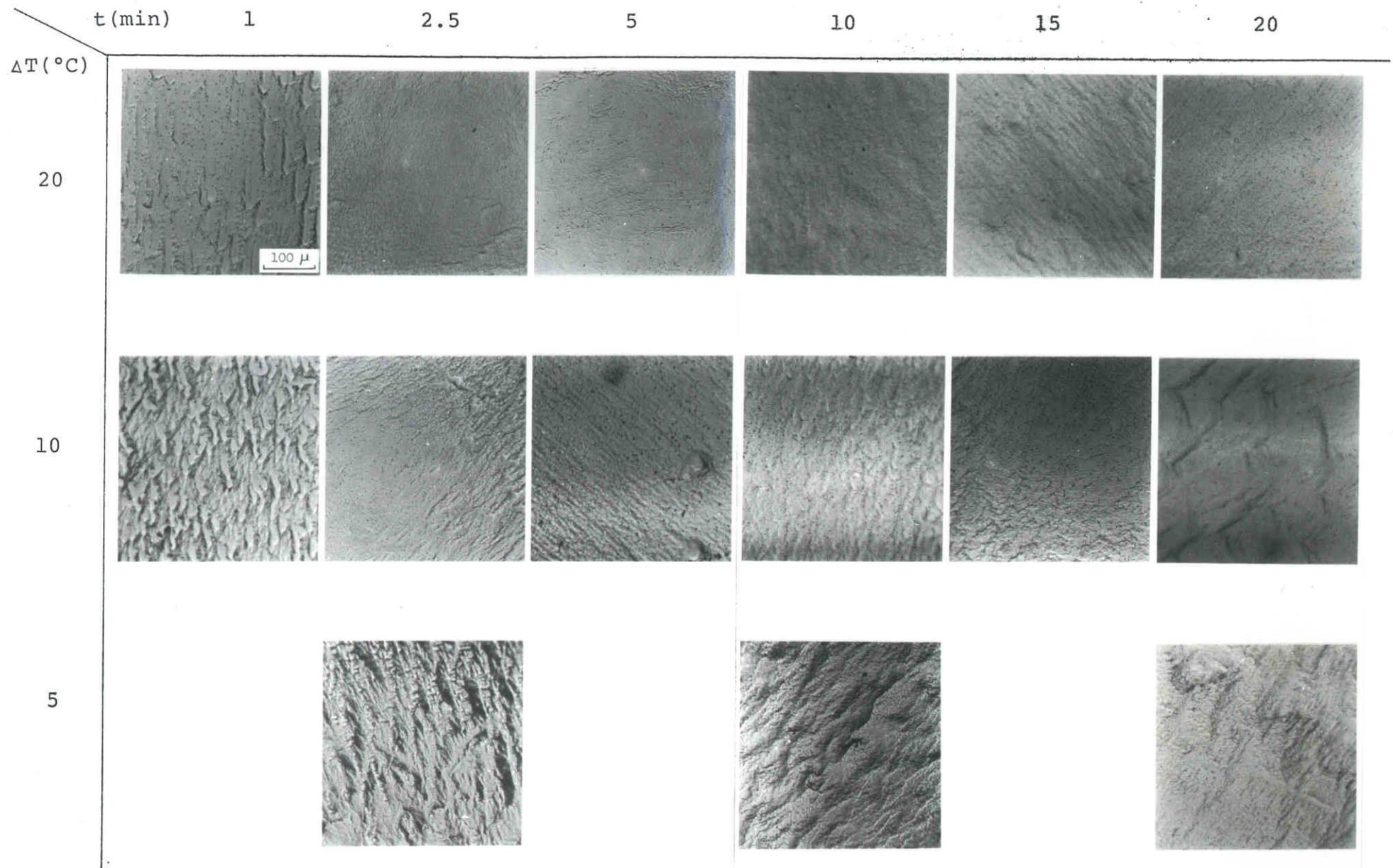


図6.3 ΔT とエッチング時間に対するエッチング表面マトリックス図

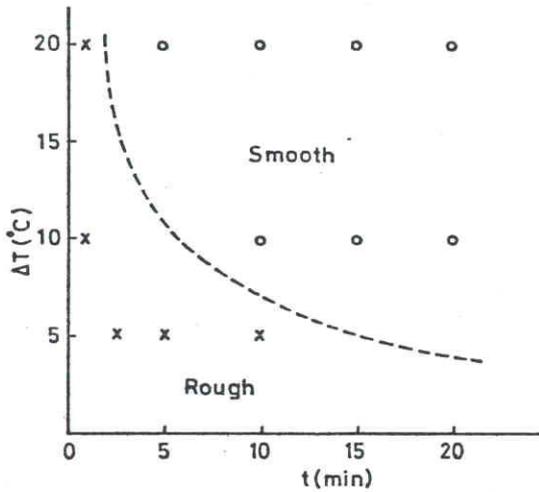
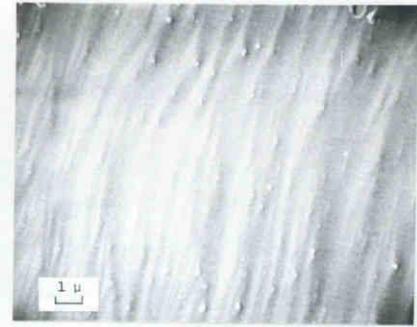
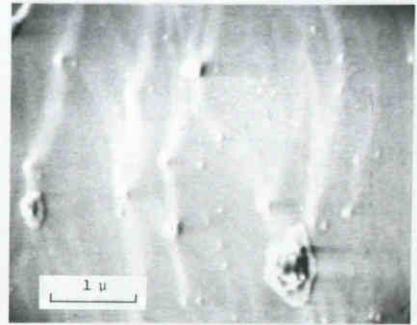


図6.4 種々のエッチング条件に対する表面状態



(a)



(b)

図6.5 エッチング試料表面SEM像

くとも ΔT を 10°C 以上にしてエッチングを行なうことが望ましいと考えられる。

次にSEMを用いたエッチング表面の観察を行なう。図6.5は ΔT が 20°C で10分間エッチされた試料表面のSEM像である。図6.5 (a)と (b)は同じ試料表面から撮られたもので、(b)の倍率は (a) の3倍である。この図に見られるように、エッチング表面は非常に細かいステップの列からなっており、それらの間隔は数分の $1\mu\text{m}$ 程度である。このステップの列は欠陥と見られるものを先頭として扇形をなしている。(b)の図中で、 $0.3\mu\text{m}$ 程度の六角形をなしているものは、恐らく基板表面処理時の汚れの残留物であると思われる。成長時の表面との比較は後の節で詳しく議論する。

図6.6に各エッチング条件に対するエッチング量の実験カーブを示す。ここではステップ型の温度プログラムを用いたために、エッチング時間が短いときはエッチング量は急速な立ち上がりを示す。時間が10分以上では、エッチングカーブはほぼ横ばいになっている。それ故、この領域ではエッチング量は時間にあまり依存しないため、再現性の良い工

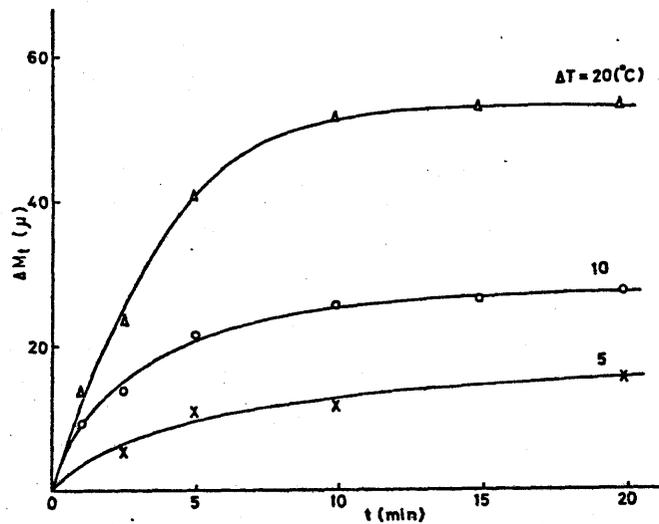


図6.6 種々の ΔT に対するエッチング量の実験値

エッチングが期待できる。次節ではこの結果をもとにした拡散問題を考え、従来ほとんど知られていないインジウム中のリンの拡散係数を求める。

6.4 インジウム溶液中のリンの拡散係数の算定

6.4.1 一次元モデルによる解析

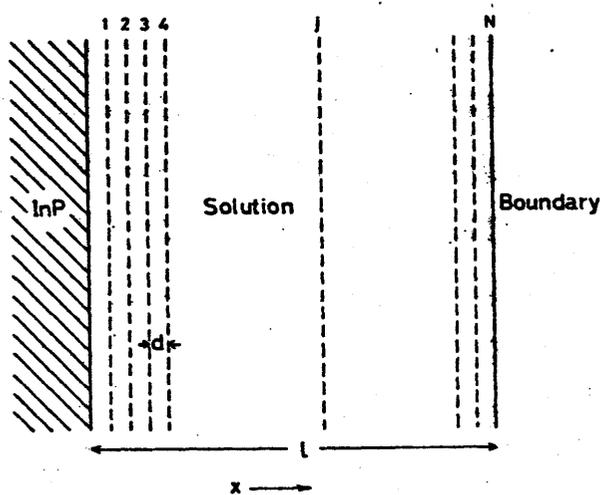


図6.7 一次元モデルに対するLPE系の模式図

ここでは Crossley 等¹⁰⁴⁾が用いたのと同様な手法を、我々の実験条件にあてはめて数値解析を行なった。数値計算を行なうため、溶液をある微小区間 d に分割し、基板を x 座標の原点にとる。この様子を図6.7に示す。ここで N は溶液の分割数で、 l は溶液の厚さを表わしている。いま、ある微小時間を基本時間としてその整数倍の時刻を考える。このようにすれば、基板から距離 x 、時刻 t にお

ける濃度は次のように j, n の組合わせで書くことができる。

$$C(x, t) = C(j, n) \quad (x = jd, t = n\tau) \quad (6.1)$$

ここで一次元の拡散方程式を考える。原点を速度 R で移動する座標上にとれば拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + R \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6.2)$$

と表わせる。第4章でも述べたように、右辺の第2項は第1項に比べて無視できるので、 j 番目の溶液中の時間 t 後の濃度変化は次式のように書ける。

$$\Delta C_j = D\tau \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]_j \quad (6.3)$$

ここで Δ は差分をとることを表わす。式(6.3)の右辺を差分近似し3次以上を省略すれば、次のような濃度の差分式を得る。

$$C(j, n+1) = C(j, n) + \frac{D\tau}{d^2} [C(j-1, n) - 2C(j, n) + C(j+1, n)] \quad (6.4)$$

境界条件として、基板と溶液の界面では平衡であり、溶液の端では濃度勾配が零であるとする二つの条件を用いた。前者は通常のLPEの解析でよく用いられる条件で、一般に液相成長ではそのようによいことが知られている。¹⁰³⁾ 後者は溶液から溶質が蒸発しないという仮定で、我々の場合エッチング温度が低く、また時間も短かいので、このように仮定してよいと考えられる。成長量またはエッチング量は次式で表わせる。

$$(6.5)$$

$$G = \sum_{k=1}^n \frac{tD[C(2,k) - C(1,k)]}{d[C_s - C(1,k)]} \quad (6.5)$$

ここで C_s は固相 InP 中のりん濃度である。計算は、溶液の厚さ l を 0.48 cm 、分割 d を 0.02 cm として式 (6.4)、(6.5) を用いて数値解析を行ない、溶液中の濃度分布及びエッチング量を、拡散係数をパラメータとして求めた。インジウム溶液中のりんの平衡濃度は Hall¹⁰⁶⁾ のデータを用いた。なお式 (6.4) の右辺第2項の係数 D/d^2 を収束のために $\frac{1}{2}$ 以下¹²²⁾ になるようにした。このような数値解析法以外にも、我々の実験条件及び境界条件を同時に満足する解析的な解が存在する¹²³⁾。これは図 6.8 に示すように、二枚の吸着板にはさまれた溶液の初期濃度が一定である場合の解で、先に述べた計算機による解法はその図で $x=0$ を境とした右半分（もしくは左半分）に相当する。時刻 t におけるエッチング量を M_t とし、飽和時のそれを M_∞ とすれば、 M_t と M_∞ の比は

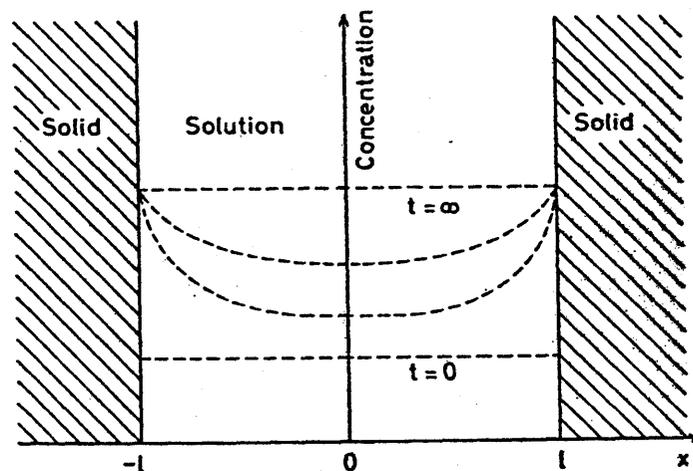


図 6.8 初期濃度が一定 ($t=0$ のとき) という条件で二枚の平行吸着板にはさまれたときの溶液中の濃度分布の変化

よく知られているように、次式で表わされる。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2] \quad (6.6)$$

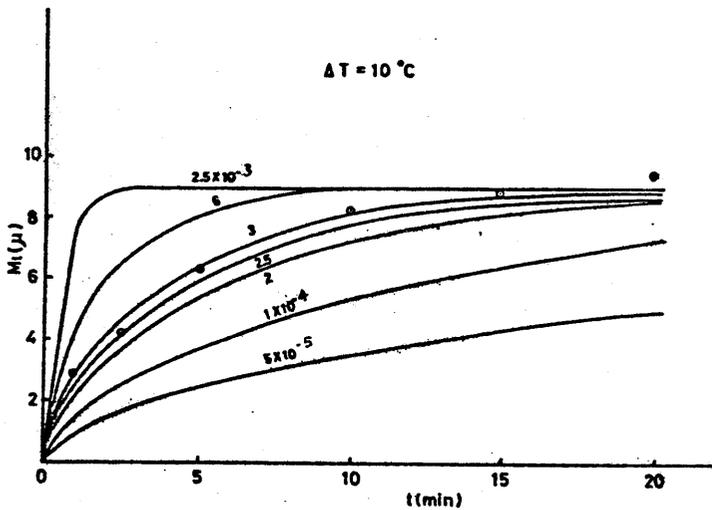
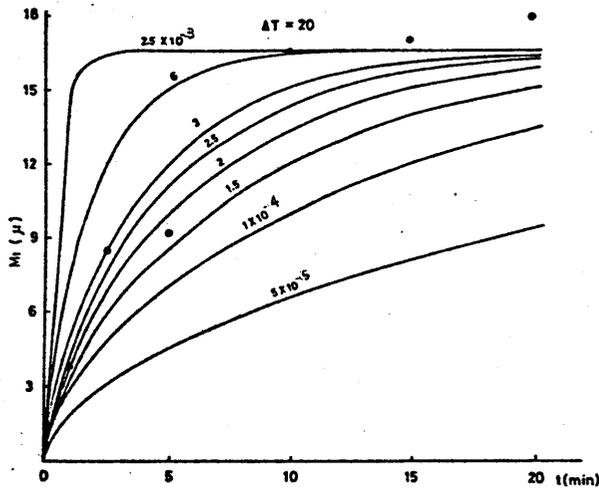


図6.9 エッチング量に対する実験値と計算値との比較 (○印は実験値, 実線カーブは計算値で各実線カーブ上に記された数値は拡散係数 D (cm^2/sec) を表わす)

この式からわかるように、 M_t と M_∞ の比は初期濃度及び平衡濃度に依存しないため、異なる ΔT でエッチングされたデータを同じグラフ上にプロットすることができる。数値解析による解と式(6.6)によって得られる解とは、ほぼ良い一致を示したので(く数%), ここでは理論値として両者を同一に扱う。図6.9に、 ΔT が 10°C 及び 20°C に対する実験値と理論値との比較を示す。この図で、実線カーブは理論値を表わし、実験値を○印で示す。ここでの実験値は、我々の用いた基板の面積が溶液のそれに対してほぼ $\frac{1}{3}$ であるため、図6.6に示したエッチ

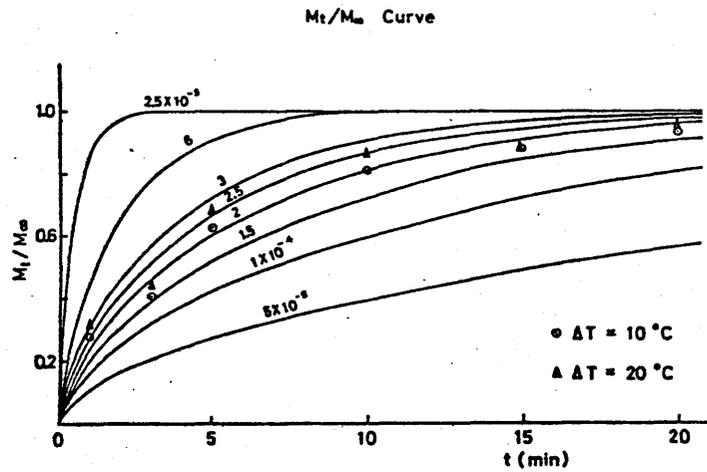


図 6.10 正規化を行なった場合のエッチング量に対する実験値と計算値との比較 (○, △印はそれぞれ ΔT が 10°C 及び 20°C に対する実験値, 実線カーブは計算値で, 各実線カーブ上に記された数値は拡散係数 D (cm^2/sec) を表わす)

エッチング量を単位面積当りに換算したものである。図 6.10 は、図 6.9 を M_t/M_∞ に対してプロットしなおしたもので、理論値は式 (6.6) によって計算したものである。 M_t/M_∞ の実験値は、各実験につきインジウム溶液の重さが多少異なるために、それぞれの実験でのインジウム中のリンの飽和値と、実験で得られたエッチング量との比である。図 6.10 から、インジウム中のリンの拡散係数は、溶液の温度 650°C に対して $2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度の値をもつことがわかる。

以上述べたような一次元モデルの解析では、基板と溶液の面積が異なるために、エッチング量を単位面積当りに換算するという手続きを必要とした。更に、より実験系に近いモデルでの解析を行なうために、次に二次元モデルによる解析を行なう。

6.4.2 二次元モデルによる解析

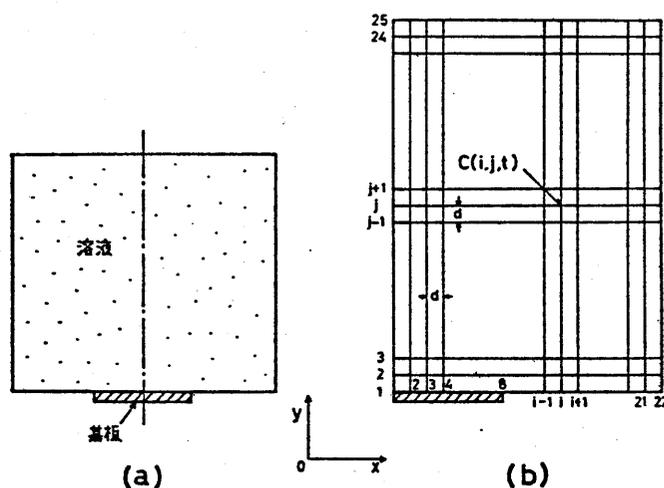


図 6.11 二次元モデルに対する L P E 系の模式図
(a); 溶液と基板の配置 (b); 二次元メッシュのとり方

解くべきモデルの模式図を図 6.11 に示す。図 6.11(a) に示すように、解は考えているモデルの対称性から右半分か左半分かのどちらか一方を解けばよいことがわかる。(b) は (a) の右半分を表わすもので、 x 軸方向を 21 分割し、 y 軸方向を 24 分割する。各セクションは一辺が 0.02 cm の正方形である。いま解くべき方程式は次のように書くことができる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.7)$$

この方程式を解くために、二次元放物型方程式を長方領域で解析するのに有効な ADI 法¹²⁴⁾ を我々の系に適用する。時間の分割を τ とすると、格子点 (i, j) における濃度は $C(i, j, n\tau)$ と表わすことができる。ここではこの濃度を簡単のために $C_{i,j,n}$ と書く。時刻 $n\tau$ における各格子点の値がわかっているものとすれば、時刻 $(n+1)\tau$ における格子点の値は j をパラメータとして Ox 方向に走査し、次の連立方程式

を解くことによって得られる。

$$\begin{bmatrix} (1+\frac{1}{r}) & -1 & & & 0 \\ -1 & (2+\frac{1}{r}) & -1 & & \\ & -1 & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ 0 & & & -1 & (2+\frac{1}{r}) & -1 \\ & & & & -1 & (1+\frac{1}{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{2,j} \\ C_{3,j} \\ \vdots \\ C_{21,j} \end{bmatrix}_{n+1} = \begin{bmatrix} b_{2,j} \\ b_{3,j} \\ \vdots \\ b_{21,j} \end{bmatrix}_n \quad (6.8a)$$

$$\left. \begin{aligned} b_{2,j} &= C_{2,j-1,n} - (2-\frac{1}{r})C_{2,j,n} + C_{2,j+1,n} \\ b_{3,j} &= C_{3,j-1,n} - (2-\frac{1}{r})C_{3,j,n} + C_{3,j+1,n} \\ &\vdots \\ b_{21,j} &= C_{21,j-1,n} - (2-\frac{1}{r})C_{21,j,n} + C_{21,j+1,n} \end{aligned} \right\} \quad (6.8b)$$

ただし上式で j は 2 から 24 まで動かす、それぞれの j に対して式(6.8)の連立方程式を解く。

次に $(n+1)$ から $(n+2)$ まで進めるために、今度は i をパラメータとして OY 方向の走査を進める。 OY 方向に対する連立方程式は次のように表わせる。

$$\begin{bmatrix} (2+\frac{1}{r}) & -1 & & & 0 \\ -1 & (2+\frac{1}{r}) & -1 & & \\ & -1 & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ 0 & & & -1 & (2+\frac{1}{r}) & -1 \\ & & & & -1 & (1+\frac{1}{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{i,2} \\ C_{i,3} \\ \vdots \\ C_{i,24} \end{bmatrix}_{n+2} = \begin{bmatrix} b_{i,2} \\ b_{i,3} \\ \vdots \\ b_{i,24} \end{bmatrix}_{n+1} \quad (6.9a)$$

$$\left. \begin{aligned}
 b_{i, 2} &= C_{i-1, 1, n+1} + C_{i-1, 2, n+1} - \left(2 - \frac{1}{r}\right) C_{i, 2, n+1} + C_{i+1, 2, n+1} \\
 b_{i, 3} &= \phantom{C_{i-1, 1, n+1}} C_{i-1, 3, n+1} - \left(2 - \frac{1}{r}\right) C_{i, 3, n+1} + C_{i+1, 3, n+1} \\
 &\vdots \\
 b_{i, 24} &= \phantom{C_{i-1, 1, n+1}} C_{i-1, 24, n+1} - \left(2 - \frac{1}{r}\right) C_{i, 24, n+1} + C_{i+1, 24, n+1}
 \end{aligned} \right\} \quad (6.9b)$$

上式で i は 2 から 21 まで動かすものとする。境界条件は、基板と溶液の界面では平衡濃度に保たれ、それ以外の境界ではそれぞれの濃度勾配を零とするもので、式 (6.8a) 及び (6.9a) はこれらの境界条件をすべてに含んだ形で書かれている。この両式を交互に用いることによって、任意の時間 t における拡散方程式を解くことができる。成長量またはエッチング量は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned}
 G &= \frac{1}{7} \sum_{i=2}^8 G_i \\
 G_i &= \sum_{k=1}^n \frac{\tau D [C_{i, 2, k} - C_{i, 1, k}]}{d [C_s - C_{i, 1, k}]}
 \end{aligned} \right\} \quad (6.10)$$

式 (6.8), (6.9) に現われる τ は DT/d^2 で定義されるものである。ADI 法では、 τ は解の収束、安定を左右するパラメータとして知られている。理論的に τ の値には制限がないが、実際に τ の大きい値 ($\tau \geq 3$) を用いて計算を行なうと、解が振動し不安定になることがわかったので、ここでは $\tau \leq 2$ とし拡散係数をパラメータにとって計算を行なった。またインジウム溶液中のりん濃度は Hall⁽¹⁰⁶⁾ のデータを用いた。図 6.12 に ΔT を 10°C とし拡散係数を 5×10^{-5} から $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ まで変化させたときのエッチング量の計算値を示す。図の点線は、エッチング量の理論的な飽和値を表わしている。実験値との比較は一次元モデルで行なったのと同様な手法により行ない、その結果を図 6.13 に示す。このグラフから、一次元モデルで予想された値よりも、拡散係数は

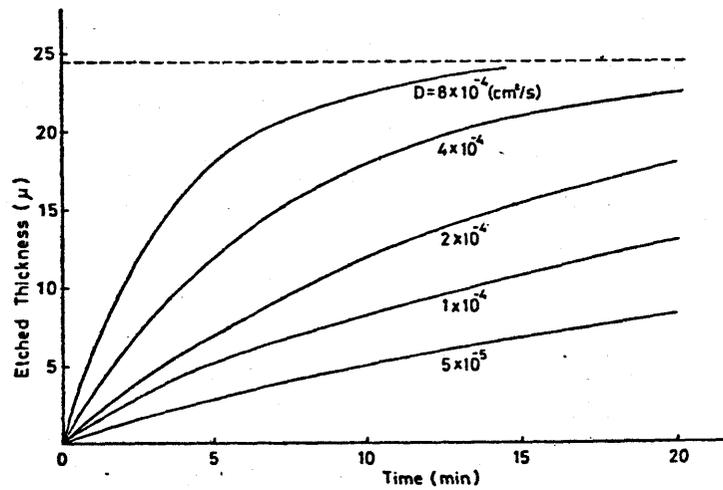


図 6.12 二次元ADI法によるエッチング量の計算値

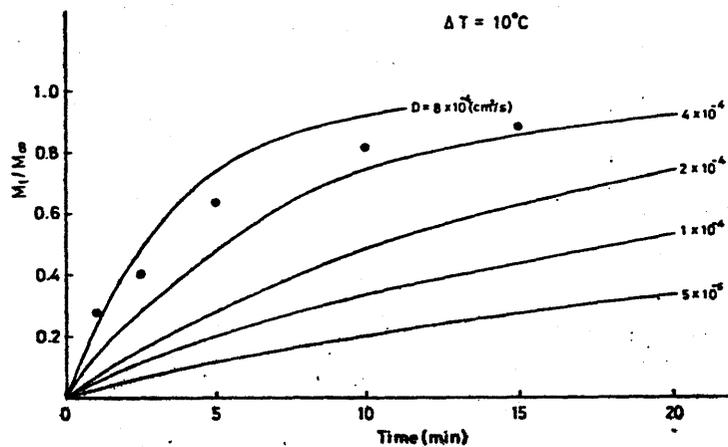


図 6.13 実験値と理論値との比較

若干大きくなっており、ほぼ $4 \sim 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であることがわかる。一方、二次元モデルでは計算の累積誤差が一次元のものに比べて大きくなるが、ここで得られた結果を左右するほどではない。これについては次節で検討を加える。図 6.14 は二次元モデルによって計算された溶液中の等濃度曲線を表わす。この図から、溶質の流れは、基板から遠ざかるにつれ、ほぼ基板の左端を中心として放射状に生じていることがわかる。

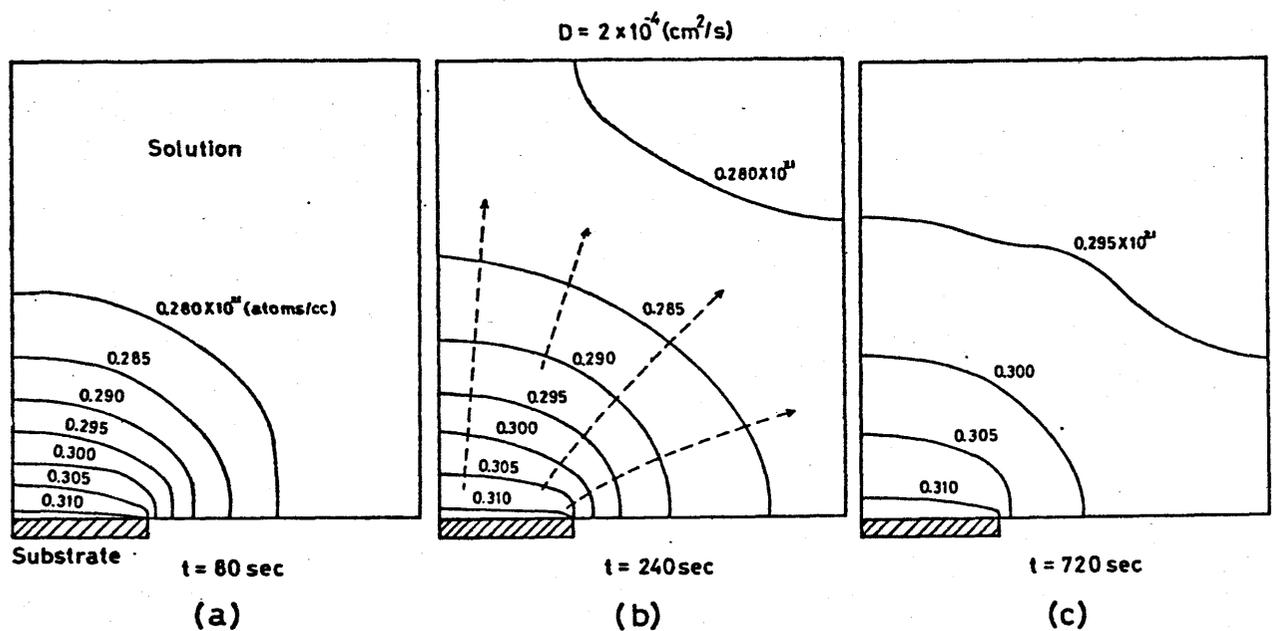
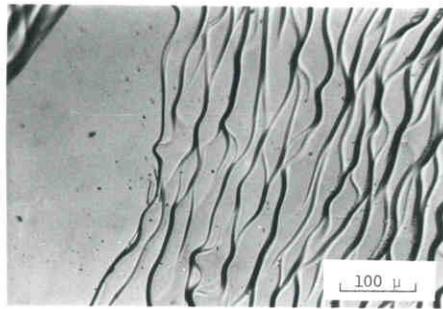


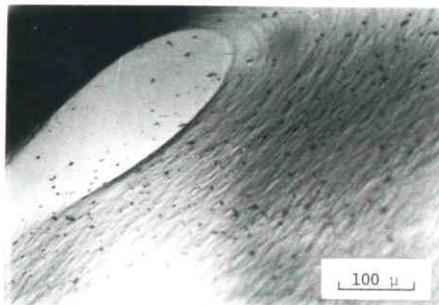
図 6.14 エッチング時間に対する溶液内の
等濃度分布の変化

6.5 検討

6.1にも述べたように、成長時にみられる波模様が液相エッチング時においてもできるか、できないかという問題は、波模様の生成機構を決定する重要な鍵となる。図 6.15 に、低指数面のファセット周辺に現われた成長及びエッチング模様を示す。同図 (a) は 660°C で飽和された溶液から $0.53^\circ\text{C}/\text{min}$ の温度低下速度を用いて 15 分間成長させた成長表面を表わし、(b) は ΔT が 20°C で 10 分間エッチングを行なったものを表わす。これからわかるように、低指数面のまわりに現われている細かいステップと、成長の場合の波模様とは全く異なっているといえる。更に SEM を用いて成長表面とエッチング表面との比較を行なう。図 6.16 に成長表面の SEM 像を示す。この写真は、波の波面の一部を撮ったもので、波面以外の部分はミクロにみても非常に平坦であることがわかる。これに反し、図 6.5 で観察されたエッチング表面には、かなり間隔のせまいステップの列が見られる。以上のことから、エッチング表面模様は



(a)



(b)

図 6.15 低指数面周辺における成長及びエッチング模様 ((a); 成長, (b); エッチング)

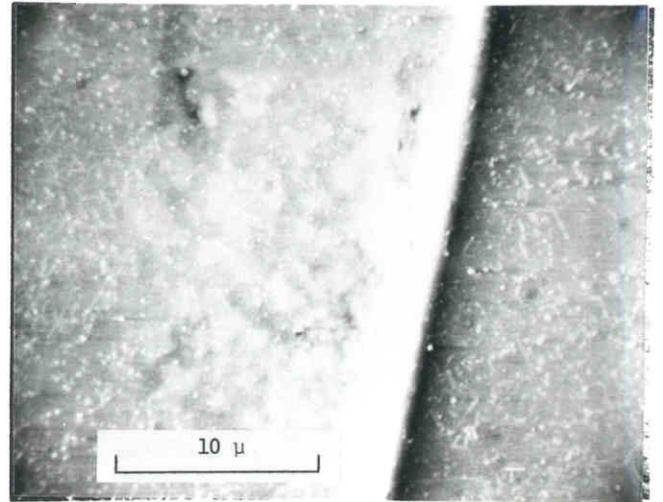


図 6.16 成長表面 SEM 像 (波の波面付近を表わす)

成長時のそれとマクロ的にも、ミクロ的にも全く異なっていることがわかる。6.3.1の結果及びこれらの事実は、第4章に述べた Morphological Stability 理論と良く合致する。更にこの理論は、エッチング表面を改善するためにはエッチング時間よりも、むしろ ΔT を大きくした方がよいという結果 (図 6.4 参照) をもよく説明する。式 (4.24) で $Q \ll 1$ とすると (通常の LPE では満たされる), 同式は次のように書きなおすことができる。

$$f(\omega) = \frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{D\omega}{C_s - C_0} \left\{ -C_0 \Gamma_D \omega^2 + \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \frac{(C_\infty - C_0)}{\sqrt{t}} \right\} \quad (6.11)$$

右辺の第1項は表面張力の項で、常に表面を安定させる働きをする。第2項は拡散による不安定項であるが、エッチングの場合には $C_0 > C_\infty$

であるから、この項も安定化を促す要因となる。エッチング実験では、 $C_{\infty} - C_0$ 及び時間 t を変化させるのであるから、いま第2項のみを考える。

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = - \frac{D\omega}{\sqrt{\pi D}(C_s - C_0)} \frac{(C_0 - C_{\infty})}{\sqrt{t}} = -A\omega \frac{(C_0 - C_{\infty})}{\sqrt{t}} \quad (6.12)$$

上式を積分し、 $(C_{\infty} - C_0) \propto \Delta T$ を使えば次式を得る。

$$\delta = \delta_0 \exp[-B\omega \Delta T \sqrt{t}] \quad (6.13)$$

ここで B は定数である。この式からわかるように、ある波長に対して振幅を同じだけ減少させるには、 ΔT は t の2乗倍効果があることになる。このことは図6.4に示した実験事実とよい傾向の一致を示している。

次にインジウム溶液中のリンの拡散係数について検討する。一次元モデルよりも二次元で得られる拡散係数の値は大きくなる。これは一次元モデルにおいてエッチング量を基板と面積の比だけ修正したことに起因する。図6.17は、拡散係数及び基板の溶液に対する面積を変化させたときのエッチング量を、二次元モデルによって計算した結果を表わしている。この図で点線及び実線は基板と溶液面積との比がそれぞれ1:1、及び1:3に対応している。これからわかるように、拡散係数が大きくなる程、また時間が長くなる程、実線と点線とのエッチング量の比は、基板と溶液との面積比、 $\frac{1}{3}$ に近づく傾向にある。しかし時間が短い間は拡散係数が大きくてもその比は $\frac{1}{3}$ より小さくなることから、一次元モデルにおいてエッチング量を単位面積当りに換算する操作は、結果的に拡散係数の算定値を低めに見積もっていることになる。二次元モデルでは、エッチング量の絶対値の誤差は、一次元モデルによるものより大きくなる(10%程度)。そこで基板と溶液の面積を等しくしたときの二次元モデルによる計算結果と、一次元の解析解によるそれと比較したところ、絶対値はズれるが曲線の形は変わらなかった。その例を図6.18に示す。一次元で解かれたものと二次元モデルとでは、時間の短いと

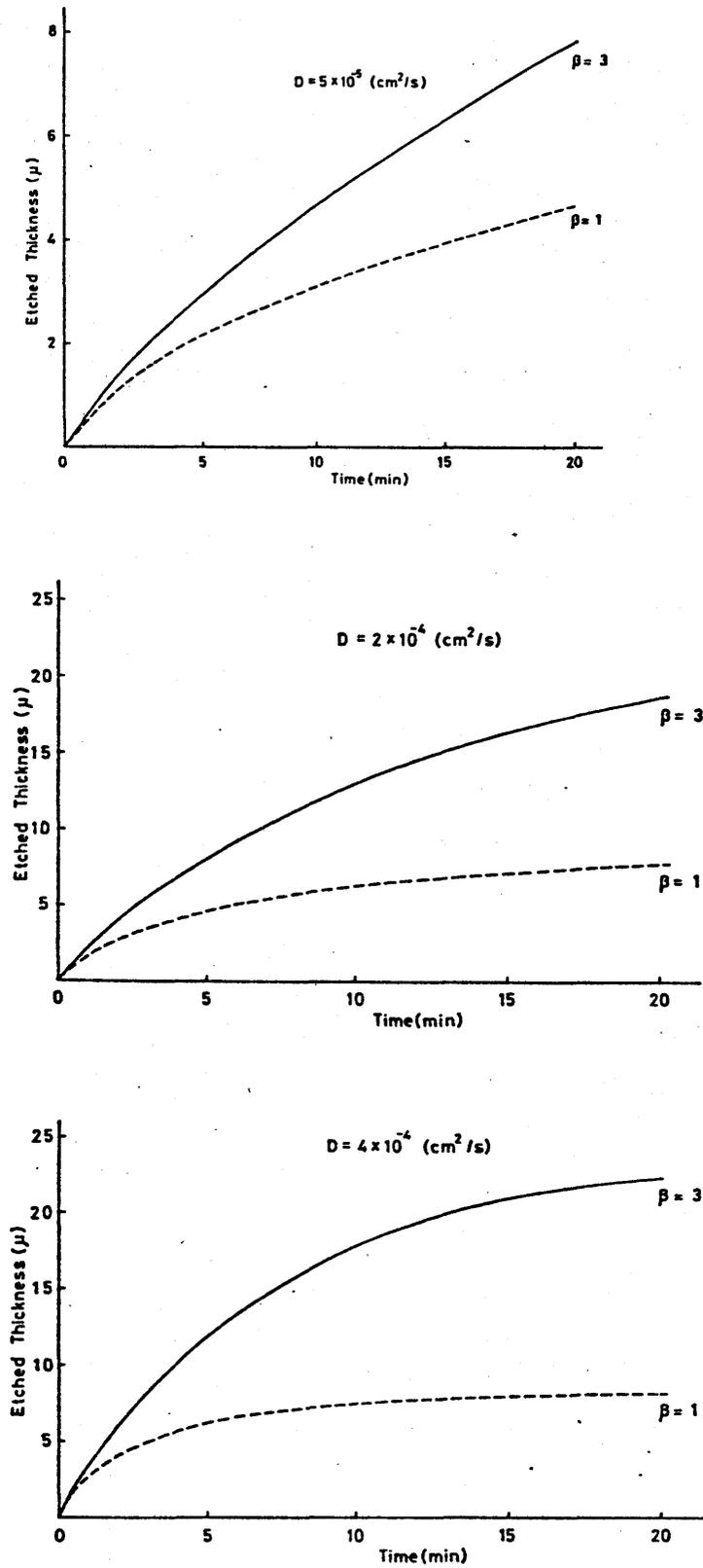


図 6.17 基板の溶液に対する面積を変化させた場合のエッチング量 ($\beta = \text{溶液面積}/\text{基板面積}$)

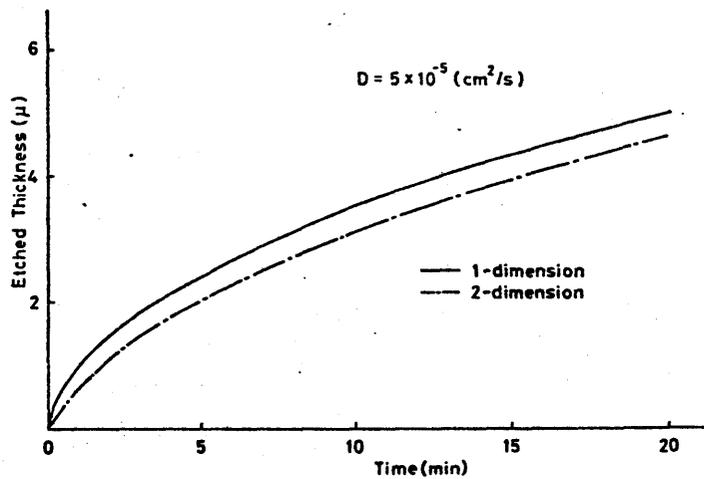


図 6.18 二次元モデルと一次元モデルの比較

ころを除けば、相似形であることがわかる。このずれの影響は、 M_t/M_∞ のような正規化を行なった場合には補正できるので、図 6.13 の結果にはほとんど影響しないと考えてよい。それ故 650°C におけるインジウム溶液中のリンの拡散係数は $4 \sim 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であることが結論づけられる。Wrick 等⁶²⁾ は、過飽和溶液から成長させることによって拡散係数を求め、 700°C におけるインジウム溶液中のリン拡散係数を $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と決定した。この値は我々のデータと比べて一桁小さい。この原因としては、エッチングと成長との機構の差によるものであるとも考えられるが、現在のところ拡散係数に関するデータも非常に少なく、多面的な比較検討が困難なために今後の研究にまたねばならない。

6.6 結 言

InP の液相エッチングを種々の実験条件で行なった結果次の結論を得た。

- (1) エッチング表面は ΔT (エッチング温度と溶液飽和温度の差) が大きい程、また時間が長い程平坦になる。
- (2) InP 基板の熱処理効果を取り除き、表面を平らにするためには、

ΔT を 10°C 以上にし, 10分間もしくはそれ以上エッチングを行なう必要がある。

(3) エッチング表面と成長表面とは, マクロ的にもミクロ的にも全く異なる。

(4) インジウム溶液中のリンの拡散係数は 650°C において $4\sim 6\times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{sec}$ である。

第7章 InP LPE成長層の電氣的性質

7.1 序 言

InPはGaAsと並んでガンダイオードやFET等の高周波用素子として期待されている。⁷⁾ また最近InPを基板及びクラッド層とし、InGaAsP四元合金成長層を活性層として用いたDHレーザが、光ファイバの伝送損失の非常に少ない波長 $1.3\ \mu\text{m}$ 付近の光源として注目されてきている。⁹⁾ これらのデバイスの性能は、結晶の電氣的性質や結晶内部の不純物分布及び欠陥等によって左右されるため、結晶としては移動度が高く、キャリア濃度や転位密度の低いものが望まれる。InPにおいては、このような高純度成長層を得るために、気相^{53, 55, 125)} 及び液相^{59~62)} からのエピタキシャル成長法を用いた研究が、従来よりいくつかなされてきた。Braddock等⁵⁵⁾ は、 $\text{H}_2\text{-PCl}_3$ 系を用いたVPE法により、常温でのキャリア濃度が $4 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ 、低温(77°K)での移動度が $87000\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という非常に電氣的性質の優れた結晶を得た。一方Wood等⁵⁹⁾ は縦型LPE装置を用いて、常温における濃度及び低温での移動度がそれぞれ $2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 及び49000の結晶を作製した。更にHess等⁶¹⁾ は、回転式の横型LPE装置を用いて、キャリア濃度が気相成長から得られたのと同程度低い($5 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$)良質の結晶を成長させている。従来なされた種々のLPE成長様式に対するInP LPEの代表的な結果を、実験条件ともあわせて表7.1に示す。この表に示されているように、ほとんどの実験において、成長させる前に溶液またはインジウムメルトはBakingが行なわれている。この操作はキャリア濃度や移動度を改善するのに有用な手段であり、GaAsのLPEにおいて最初に試みられたものである。¹²⁶⁾ GaAsの場合、Ga溶液のBakingによって、キャリア濃度が $10^{12}\ \text{cm}^{-3}$ 台のものまで作られるに至っている。¹²⁶⁾ 一般にLPEの場合は、ボートの材質や構造は成長結晶の性質に大きく作用する。例えば、グラファイトボートを用いた場合、試料等をセットする際に空気雰囲気さらされるので、酸素や水分等が付着し、結晶成長に悪影響を

表 7.1 InP LPEの従来の研究結果

LPE成長様式	るつぼ又は ボート材料	溶液に対する リンの供給源	溶液のBaking 温度及び時間	成長温度	電氣的性質(最も特性の良いもの)			研究者
					キャリア濃度(室温)	移動度(室温)	移動度(77°K)	
たて型ティップ 法	グラスシー カーボン	多結晶InP	—	650~750°C	2×10^{15} ($1/\text{cm}^3$)	4880 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	49300 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Wood等 ⁵⁹⁾
横型ネルソン法	石英	PH ₃	660~780°C 16	660~780°C	3×10^{15}	3900	27000	Astles等 ⁶⁰⁾
横型回転 ボート法	グラファイト	多結晶 InP	730°C 15	560~720°C	5×10^{14}	4800	26000	Hess等 ⁶¹⁾
横型スライド ボート法	グラファイト	多結晶 InP	730°C 20	660~780°C	2.5×10^{15}	4380	16800	Wrick等 ⁶²⁾

及ぼすことが知られている。¹²⁷⁾ これらのことから、高純度結晶を成長させるときは、石英製のボートを用いたり、またなるべくボートの構造が簡単なネルソン法が一般によく用いられる。この点において、スライドボート法はグラファイトを用いるのがほとんどであり、更にその構造も他の様式よりもはるかに複雑であるため高純度結晶の成長には不利であると考えられる。表 7.1 においてもその傾向が確かめられる。しかし、ガンテバイスやレーザ素子のように、多層膜を連続的に成長させなければならないという点では、スライドボート法は非常に便利であり、現在素子作製には不可欠な手段といっても過言ではない。

本章では、まずスライドボート法を用いた InP の LPE 成長において、電氣的性質の改善に有効であるインジウムメルトの Baking を行ないその効果について調べる。ついで Baking 温度や Baking 時間を変化させた場合の電氣的特性を調べ、従来の結果と比較検討する。

7.2 実験方法及び結果

7.2.1 実験方法

実験系は、図 3.7 に示したものと基本的には同じであるが、グラファイトボートにインジウムや基板等をセットする際、窒素ガスで置換したグローブボックスを用いた。原料インジウム(6N)は、50°C の塩酸溶液中で 2 分間エッチングを行なった後、脱イオン水で洗浄することによって処理した。InP 原料としては、アンドープロ型単結晶(キャリア濃度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $3000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)を用い、原料の実験毎による不純物混入の変動を最小限に抑えるように工夫した。ウェハは、Feドーパの半絶縁性基板で、(111) B 面を成長面として用いた。InP 原料及び InP 基板は、メカニカルラップ及びメカノケミカルラップ後、メチルプロマイドによりエッチング処理を行なった。インジウムや InP は常温でも大気中にさらされると表面に酸化膜等ができてやすく、これを防ぐため、ここでは処理後の原料インジウムや InP 等をすべてメチルアルコール中に保存し、実験に際してはそれらを急速に窒素ガスで乾燥させボートにセットするようにした。実験手続きの温度プログラムを図 7.1 に示す。まず

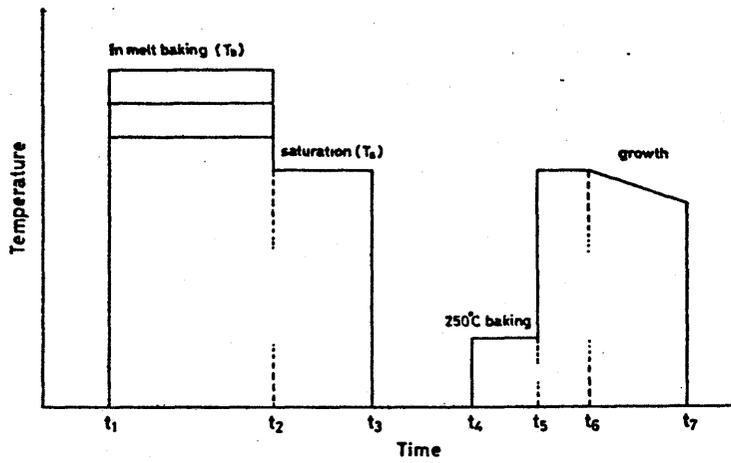


図 7.1 実験の温度プログラム

表 7.2 実験条件

Baking Temperature of In Melt (°C)		700 ~ 900
Baking Time of In Melt (hr)		7 ~ 20
Growth Temperature (°C)		600 ~ 700
Cooling Rate (°C/min)		0.1 ~ 0.2
H ₂ Flow Rate (cc/min)	In Baking and Saturation	~ 300
	250°C Baking	~ 1000
	Growth	~ 200

原料インジウム及び InP をボートにセットし、系を真空に引いた後純化水素を流し、約1時間系を置換する。次にボートの温度を Baking 温度 (T_B) まで上昇させ一定時間 ($t_1 \sim t_2$) 放置することによって、インジウムの Baking を行なう。ついで系の温度を 650°C に下げてインジウムと原料 InP を接触させ、1.5 ~ 2時間飽和させた後互にそれらを切り離し反応管を炉から引き出すことにより急冷する。系の温度がほぼ室温になったとき、 InP 基板をセットし、再び系を真空に引いてから水素置換を行なう。試料セット時にボートやインジウム溶液に付着したガス等を取り除くため、系の温度を 250°C まで上げ2時間脱ガス処理を行なう。しかる後、系の温度を 670°C まで上げインジウム溶液中にりんを完全に溶解させる。結晶成長は溶液の温度を 645°C まで下げた過飽和溶液から通常の温度降下法を用いて行なった。実験条件は表 7.2 にまとめて示した。成長厚さは実験前後の重量差から求め、電気的性質は van der Pauw 法⁴³⁾ により測定した。

7.2.2 実験結果

最初にインジウムメルトの Baking の有無による電気的性質の変化を調べる。表 7.3 に、Baking を行なわなかった試料及び 700°C で Baking を行なった試料の、キャリア濃度 n 及び移動度 μ を示す。これから分かるように、Baking を行なうことにより電気的性質は著しく改善される。例えばキャリア濃度はほぼ一桁低くなり、移動度も非常に高くなる。LE-30 は 250°C Baking の後 650°C で 40分 溶液を飽和させ成長を行なったものであり、LE-35 は 図 7.1 の温度プログラム中でインジウムの Baking 操作のみを省略して実験を行なったものである。この両者を比較した場合、 650°C で 1.5時間溶液の Baking を行なっただけでも若干性質の改善が見られる。試料 LE-36 と LE-31, LE-37 を比較すると、Baking 温度を一定にして時間を変化した場合キャリア濃度の変化はあまり見られないことがわかる。このことは、インジウム中に含まれる揮発性の不純物が、10時間の Baking で純化されてしまったことを意味する。

表7.3 インジウムメルトのBakingによる電率的性質の改善

Sample No.	Baking Temp. (°C)	Baking Time (hr)	Electrical Properties			
			$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$n_{77\text{K}}$	$\mu_{77\text{K}}$
LE-30	-	-	4.6×10^{16}	2720	2.9×10^{16}	5470
LE-35	650	1.5	2.6×10^{16}	2903	1.5×10^{16}	9496
LE-36	700	10.	2.0×10^{15}	3830	1.6×10^{15}	29379
LE-31	700	20.	2.2×10^{15}	3316	1.7×10^{15}	28676
LE-37	700	20.	2.0×10^{15}	3082	1.6×10^{15}	23969

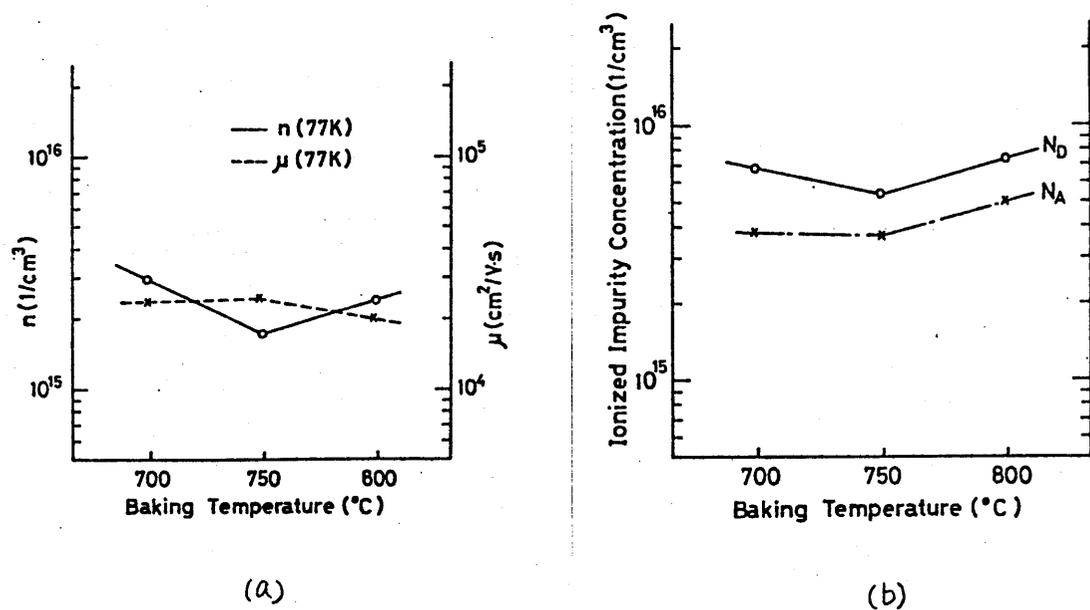


図 7.2 Baking 温度の変化による, (a) Hall測定結果及び
(b)不純物濃度の計算値

次に Baking 時間を 7 時間一定とし, 温度を 700, 750, 800 °C と順に増加させた実験を行なった。その結果を図 7.2 に示す。この実験では, 最初の 700 °C Baking 成長実験を行なう前に, あらかじめ 1000 °C で 10 時間 グラファイトボートの空焼きを行なった。図 7.2 (a) は, Baking 温度による液体窒素温度でのキャリア濃度及び移動度の依存性を表わしている。これからわかるように 750 °C で Baking を行なった場合にキャリア濃度が最も低く, また高移動度のものが得られている。InP の移動度は, ここで測定された温度範囲では専ら極性光学散乱とイオン化不純物散乱が支配的であることが知られている。これらの式及び液体窒素温度における移動度のデータから, 全イオン化不純物濃度 $N_I (= N_D + N_A)$ を評価することができ, 更に低温でのキャリア濃度の結果と合わせて, イオン化ドナー濃度 N_D 及びイオン化アクセプター濃度 N_A をそれぞれ算出することが可能である。(付録 2 参照) 図 7.2 (a) の結果をもとにして算出された N_D 及び N_A の計算結果を同図 (b) に示す。この図から, N_D は 750 °C の Baking では小さくなり, 800 °C Baking では逆に 700 °C のものよりも増加している。この実験では, ボートの空焼きは最初に一

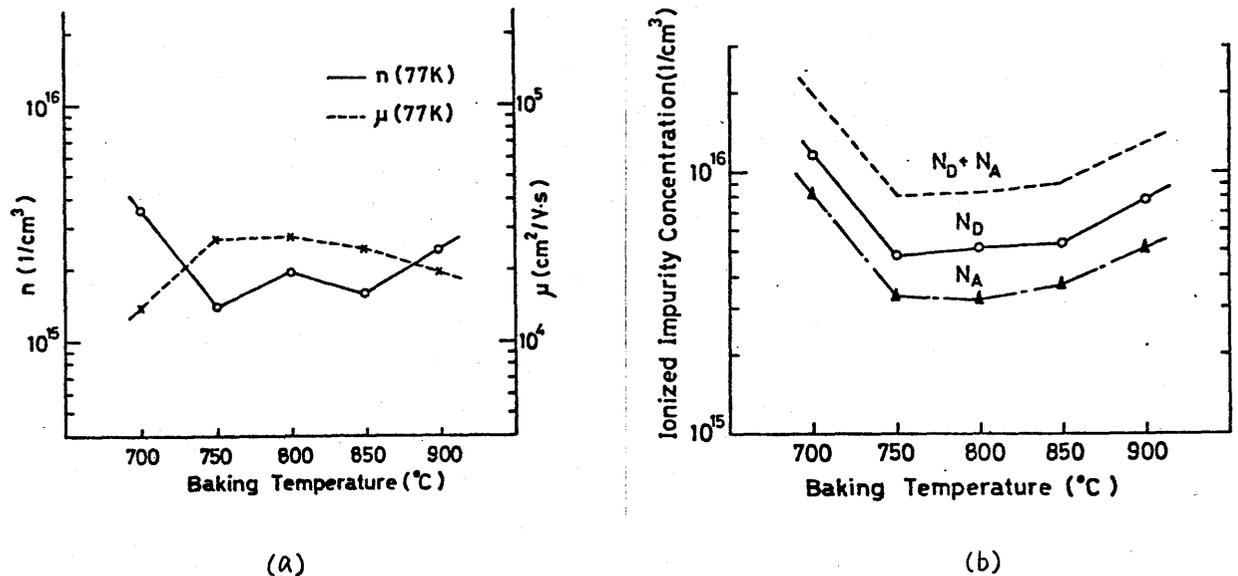


図7.3 Baking温度の変化(700~900°C)による、(a) Hall測定結果及び(b)不純物濃度の計算値

回行なったのみであり、実験回数を重ねた場合のバックドーピングの変動を考慮に入れていないが、それでも Baking 温度を 700°C から 750°C に増加することによる電気的特性の改善は明らかである。次に、更に Baking 温度範囲を高温までとり、実験毎のバックドーピングの影響を少なくするために、毎回ボートの空焼き(1000°C, 3時間)を実施して実験を行なった。各 Baking 温度に対する低温でのキャリア濃度及び移動度の依存性を図7.3に示す。図7.3(a)において、キャリア濃度は Baking 温度が 750°C で急に下がり、その後温度の上昇とともに若干の変動を伴うものの、増加する傾向を示す。結晶内にとり込まれている不純物の程度は、同図(b)に示されているようである。この図から、 N_D と N_A は Baking 温度が 700°C と 900°C では大きい が 750°C では急激に下がり、それ以上温度を上げた場合、除々に増加する傾向にあることがわかる。しかし大まかにいって、750~850°C の範囲で Baking を行なった場合には低キャリア濃度で高移動度の結晶が得られることがわかる。更に、アクセプター濃度もドナー濃度と同様な傾向を示していることが

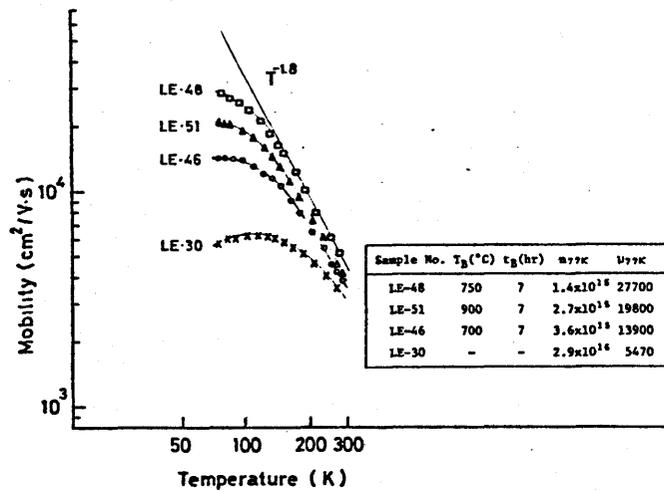


図 7.4 Hall 移動度の温度特性

ら、Baking によって純化される揮発性不純物として 2 種のもの、もしくは両性不純物が考えられる。

いくつかの試料に対する Hall 移動度の温度特性を図 7.4 を示す。比較的キャリア濃度が低く移動度の高い試料では、77°K 付近で最大値をとる形をしている。これは InP に限らず、Ⅲ-V 族化合物半導体に一般に

見られる傾向である。しかしキャリア濃度が高い試料 LE-30 では、ピークの位置が 120°K 付近にあり、イオン化不純物散乱が非常に強いことを示している。LE-30 を除いた他の試料では、200~300°K の間で移動度はほぼ $T^{-1.8}$ に依存することがわかる。図 7.5 に Baking を行なって成長させたものと、行なわなかったものに対するキャリア濃度の温度特性を示す。Baking を行なった試料 LE-48 では、キャリア濃度は温度とともに

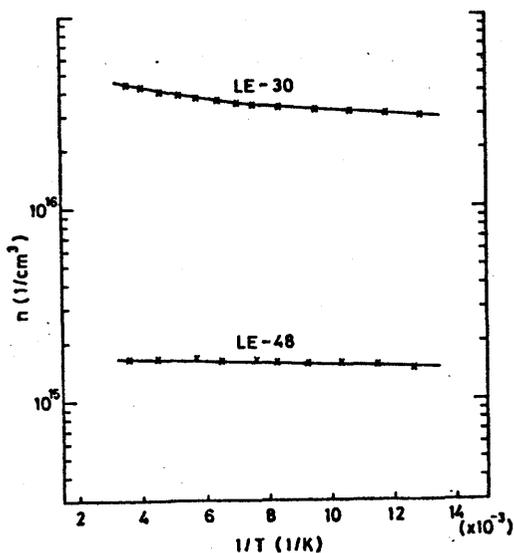


図 7.5 キャリヤ濃度の温度特性

に単調に増加している。しかしその変化はきわめてゆるやかであり、この温度範囲はほぼ出払い領域となっていることがわかる。一方 Baking 過程を行なっていない試料 LE-30 では、温度が 130 °K を境としてキャリア濃度勾配の増加が見られる。これは深いレベルからの寄与であると考えられるが、ここでの測定からではそれらの同定までには至らなかった。

7.3 検討

GaAs の LPE では、通常ガリウムにヒ素を飽和させた溶液を高温水素中で Baking することにより、成長結晶の純度をあげる方法がとられている。¹²⁶⁾ しかしながら、GaAs の LPE に対して、この Baking の効果によって、どの不純物が純化され成長層の残留不純物が何であるのかは、多方面からの研究が行なわれているにもかかわらず、^{66, 121, 128~131)} まだわかっていない。LPE 成長させる場合の不純物導入の原因としては次のものが考えられている。

- (i) 原料溶液、または原料結晶中の不純物が成長層にとり入れられる。^{121, 128)}
- (ii) 系のリークやグラファイトボートに付着した酸素等によるもの。^{66, 127, 129)}
- (iii) 反応管等からのシリコンによる汚染。¹³¹⁾

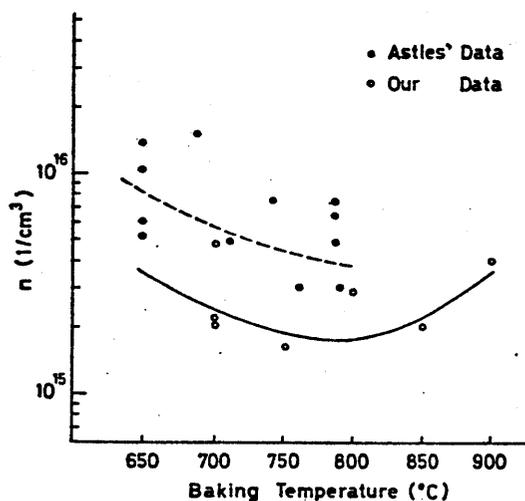


図 7.6 Baking 温度によるキャリア濃度依存性の従来結果との比較

Astles 等⁶⁰⁾は、IMP の LPE では専ら (i) の中でも原料のりん供給源による不純物が成長層中のドナー濃度を上昇させる原因であり、原料インジウムの Baking によって電気的性質の改善は見られなかったと報告している。彼等は溶液を 16 時間種々の温度で Baking を行なって成長させた。その結果をここで得られたものとあわせて図 7.6 に示す。ただ

し、同図では常温におけるキャリア濃度を表わしている。これからわかるように、インジウムのみを Baking した我々のデータの方が、彼等のものよりもキャリア濃度が低い。更に移動度を比較した場合でも、彼等の最高値は $27000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (77°K)であり、本実験で得られたものは $42300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (77°K)である。これらの比較及び前節で述べた結果から、インジウム中に含まれる不純物が InP のキャリア濃度に大きな影響を及ぼすことは明白である。

図 7.3 に示した結果は、Baking 温度の上昇につれてドナー濃度が減少し、更に温度を上げると逆に増加する傾向にあることを示している。このことは、少なくとも 2 種のドナー不純物がこの現象に関与していることを示している。すなわち、一方は Baking 過程で減少してゆく揮発性の不純物であり、他方は温度の上昇とともに系内に導入される不揮発性の不純物であると考えられる。

7.4 結 言

インジウムメルトを長時間 Baking したのち LPE 成長を行なった場合、成長 InP 結晶の電気的性質が著しく改善された。更に、この方法によって、低キャリア濃度で低温における移動度の高い結晶が再現性よく作られることがわかった。得られた結晶のキャリア濃度は、低いもので $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (77°K)；移動度は高いもので $42300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (77°K)であった。この電気的特性は、現在スライドボート法で作られた結晶の中では最も良いものである。

付録. 2 イオン化不純物濃度の導出

IMPの結晶電子は通常イオン化不純物散乱と極性光学散乱によって支配される⁹⁴⁾。その場合移動度は次式で表わせる。

$$\mu^{-1} = \mu_p^{-1} + \mu_I^{-1} \quad (\text{A.2.1})$$

ここで μ_p は極性光学散乱による移動度, μ_I はイオン化不純物散乱による移動度である。 μ_p は次式のように書かれる。¹³²⁾

$$\mu_p = 0.199 (T/300)^{\frac{1}{2}} (e/e^*)^2 (m/m^*)^{\frac{3}{2}} (10^{22} M) (10^{23} v_a) (10^{-13} \omega_1) \quad (\text{A.2.2})$$

$$\times (e^z - 1) (e^{-\xi} G^{(1)})$$

(cm²/V·s)

ただし $z = \hbar\omega_L / k_B T$ である。 ω_p はプラズマ角周波数で $\omega_p = 4\pi n e^2 / \epsilon_\infty m^*$ と表わされる。他のパラメータを以下に示す。

$$m^* (\text{電子の有効質量}) = 0.077 m_0 (\text{電子の質量}) \quad ^{133)}$$

$$|e^*| (\text{有効イオン電荷}) = 0.29 |e| (\text{電子の電荷}) \quad ^{94)}$$

$$\epsilon_\infty (\text{誘電率}) = 9.52 \quad ^{134)}$$

$$\omega_1 (\text{縦波角周波数}) = 6.489 \times 10^{13} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad ^{135)}$$

$$M (\text{両イオンの質量調和平均}) = 4.05 \times 10^{-23} \quad (\text{g})$$

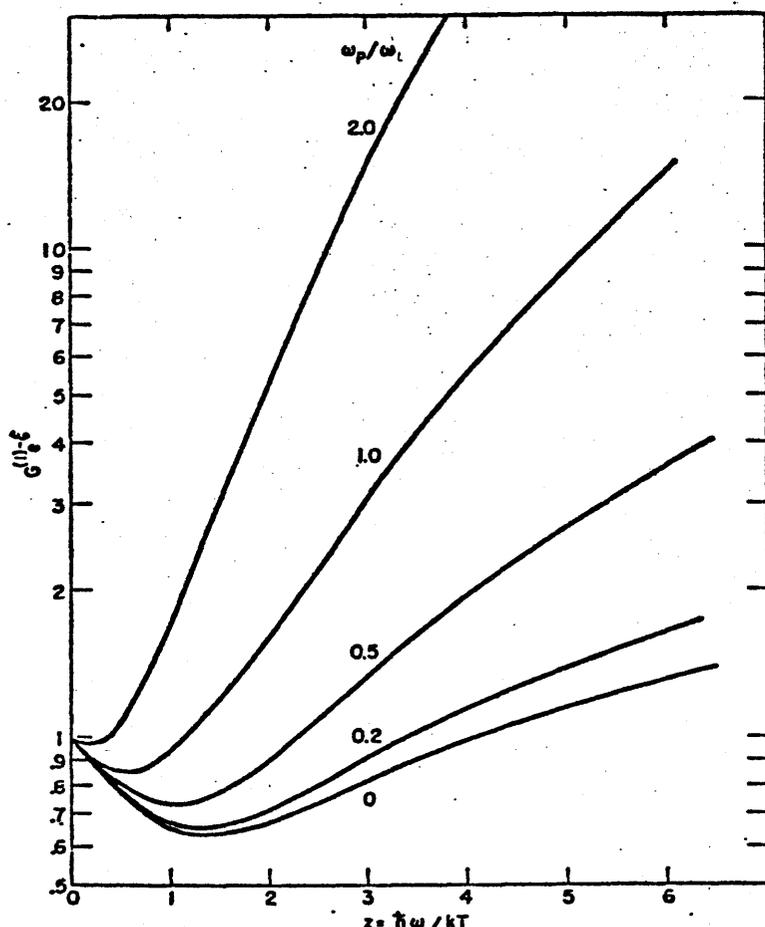
$$v_a (\text{基本単位格子体積}) = 5.05 \times 10^{-23} \quad (\text{cm}^3)$$

また, $e^{-\xi} G^{(1)}$ は ω_p / ω_L をパラメータとした z の関数で, これは図A.2.1に示されている。

一方 μ_I は Brooks - Herring の式¹³⁶⁾から次のように書ける。

$$\mu_I = \frac{1}{300} \frac{2^{\frac{7}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{\kappa^2 (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{m^{*\frac{1}{2}} e^3 N_I [\ln(1+b) - (b/(1+b))]} \quad (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \quad (\text{A.2.3})$$

$$b = \frac{6 \kappa m^* (k_B T)^2}{\pi n \hbar^2 e^2}$$



図A.2.1 関数 $e^{-z} G^{(1)}$ の数値計算例¹³²⁾

ここで N_I は全イオン化不純物濃度で、アクセプタ濃度 N_A とドナー濃度 N_D の和で表わされる。 κ は静誘電率で、 I_{mP} の場合は 12.35 である。¹³⁵⁾ 式 (A.2.2), (A.2.3) とともに cgs-esu 単位系を用いるものとする。いま、低温での Hall 移動度 (例えば 77°K での移動度) が式 (A.2.1) のドリフト移動度 μ に等しく、またすべてのイオン化不純物が 1 価に帯電しているものと仮定すれば、低温における移動度と電子濃度のデータ及び式 (A.2.1), (A.2.2), (A.2.3) から全イオン化不純物濃度 N_I を求めることができる。更にこの N_I と電子濃度 ($N_D - N_A$) から N_D 及び N_A をそれぞれ計算することができる。

第8章 総括

InPの結晶成長に関する研究は、1970年 Hilsun等によってガンダイオードの電子遷移機構に対する三準位理論が提唱されて以来、英国を中心に進められてきた。また最近アメリカでも太陽電池及び長波長レーザ用の材料としてのInPに注目し始め、InPのバルク結晶における基礎的な問題から研究を開始している。InPはGaAsに比べ融点でのりん解離圧が非常に高いため、化学量論的融体からの結晶成長が一般に難しいと考えられる。本研究では、この難点を避けるため比較的低下でのInPの合成を試みたところ、かなり良質の結晶が得られることがわかった。また、液相成長はレーザ等のデバイス作製の技法として必要不可欠のものであるが、GaAsの高純度LPE成長の際行なわれている溶液の空焼き処理をInPのLPEに適用し、かつ実験手続きの改良を試みた結果、スライドボート法によるものとしては従来にない高純度結晶を成長させることができた。更に、アルゴンガスを雰囲気として用いることにより、液相成長時に問題とされる基板の熱処理効果を著しく軽減できることを示し、それと同時に液相エッチングによって表面が平坦になる条件をも求めた。これらは、非常に薄い膜の成長時に問題とされる成長直前の基板表面の平坦化、清浄化の手続きとして重要なものと考えられる。一方液相成長表面におけるモルフォロジーの問題をInPを素材として系統的に調べ、従来の理論では説明できなかった現象がMorphological Stability理論を適用することにより矛盾なく説明できることを示した。特に液相エッチングにおいては、条件を色々変えて実験観察を行なったが結局波模様は見られず、Saul等の主張を斥け得る実験的確認を得た。更に、液相エッチングの一連の実験から、従来あまり知られなかったインジウム中のりんの拡散係数の算定を行なった。以下本研究で得られた結果について略述する。

第2章 温度勾配凝固法によるInPの結晶成長

- (1) 低いりん圧下で成長させても十分大きな単結晶部分が得られ、結晶の電気的性質も市販のものとは比べそん色がない。

- (2) インジウムとリンのチャージ量のほとんどがInPとして合成でき、多結晶製造法としても効率が良い。

第3章 液相成長表面の波模様－実験的アプローチ

- (1) 波模様は縦型や横型のような成長装置によらず一般的に見出される。
- (2) 波は(111)面のような低指数面から若干傾いた表面上に現われる。
- (3) 波の波面は面の傾き方向に直角に現われる。
- (4) 成長は波面ばかりでなく、波の至る所で起こる。
- (5) 波長は面の傾きには強く依存しない。
- (6) 基板の傾きを大きくすると、波模様は突起模様へと変化する。
- (7) 波長は過飽和度が大きくなると短くなる。
- (8) 液相エッチングは極めて平らな面を与える。

第4章 液相成長表面の波模様－実験と理論との比較

この章ではステップのバンチング機構(初期の摂動)と組成過冷却(増幅作用)とを組合わせた Morphological Stability理論をLPE成長に適用した結果、第3章で得た波の性質をすべて良く説明できることがわかった。

第5章 InP基板の熱処理効果

- (1) 雰囲気ガスとして水素を用いる場合、熱処理温度が650°C以上では熱エッチングが急激に増大する。500°Cでは基板からリンの一様な蒸発が起こり、表面に損傷は見られない。また450°C以下では熱処理効果はほとんど見られない。
- (2) アルゴンと水素との混合ガスを雰囲気として用いる場合、アルゴンの混合比を増加することにより、熱処理効果を抑えることができる。

第6章 InPの液相エッチング

- (1) エッチング表面は ΔT (エッチング温度と飽和温度の差) が大きい程, また時間が長い程平坦になる。
- (2) InP基板の熱処理効果を取り除き, 表面を平らにするためには ΔT を 10°C 以上にし, 10分間もしくはそれ以上エッチングを行なう必要がある。
- (3) エッチング表面と成長表面とはマクロ的にもミクロ的にも全く異なる。
- (4) インジウム溶液中のリンの拡散係数は, 650°C では $4\sim 6\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ である。

第7章 InP LPE成長層の電気的性質

- (1) インジウムメルトを長時間水素中でBakingしてLPE成長を行なった場合, 電気的性質が著しく改善される。
- (2) この方法によって, キャリヤ濃度が低く, 低温での移動度の高い結晶を再現性よく作る事ができる。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜わった名古屋大学教授工学博士内山晋先生に衷心より感謝の意を表わします。

本研究を進めるにあたって、又本論文をまとめるにあたって数々の有益な御教示を頂いた名古屋大学教授工学博士家田正之先生に深甚なる謝意を表わします。研究開始当初より終始有益な御教示御討論をして頂きました名古屋大学助教授工学博士西永頌先生に深く感謝致します。

更に実験を進めるにあたって種々御便宜を頂き、有益な御教示を頂いた現電気通信大学教授理学博士有住徹彌先生、現豊田工業高等専門学校校長工学博士市川真人先生、名古屋大学教授工学博士丸勢進先生をはじめ、電気系教室の諸先生に対し深く御礼申し上げます。

本研究の一部は森山正和氏（現トヨタ自動車工業株式会社勤務）と共に行なったものであり、ここに記して深く感謝致します。更に実験及び論文作成にあたって御協力頂いた名古屋大学助教授梅野正義工学博士、同講師水谷照吉工学博士、青木彪工学博士、沢木宣彦工学博士をはじめ内山研究室ならびに西永研究室の諸氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) A.H.Wilson, Proc. Roy. Soc., 133 (1931) 458
- 2) J.Bardeen and W.H.Brattain, Phys. Rev., 74 (1948) 230
- 3) W.Shockley, Bell Syst. Tech. J., 28 (1949) 453
- 4) H.Welker, Z. Naturf., 7a (1952) 744
- 5) O.G.Folberth, Compound Semiconductors, Ed. R.K.Willardson and H.L.Goering, vol.1. p-21, Reinhold Publ. Corp.,N.Y., 1962
- 6) D.A.Jenny, Proc. IRE., 46 (1958) 959
- 7) C.Hilsum and H.D.Rees, Electron. Lett., 6 (1970) 277
- 8) G.M.Blom and J.M.Woodall, Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 373
- 9) T.P.Pearsall, B.I.Miller and R.J.Capik, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 499
- 10) D.J.Colliver, J.R.Morgan and B.C.Taylor, Electron. Lett., 7 (1971) 50
- 11) D.J.Colliver, K.W.Gray and B.D.Joyce, Electron. Lett., 8 (1972) 11
- 12) D.Jones, Electron. Lett., 11 (1975) 13
- 13) J.E.Sitch and P.N.Robson, IEEE Trans., ED-23 (1976) 1086
- 14) L.W.James, Phys. Rev. B, 1 (1970) 3998
- 15) H.T.Lam, Electron.Lett., 11 (1975) 13
- 16) G.H.Glover, Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 224
- 17) K.Murayama, T.Nakamura, A.Shibayama, A.Dohi, T.Ohmi and K.Ito, Japan J. Appl. Phys., 13 (1974) 662
- 18) D.Jones and H.D.Rees, Electron. Lett., 10 (1974) 235
- 19) D.J.Colliver, L.D.Irving, J.E.Pattison and H.D.Rees, Electron. Lett., 10 (1974) 221
- 20) R.Corlett, I.Griffith and J.J.Purcell, 1974 Proc. 5th Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-89
- 21) T.J.Maloney and J.Fray, Electron. Lett., 10 (1974) 115
- 22) J.S.Barrera and R.J.Archer, IEEE Trans. ED-22 (1975) 1023
- 23) T.J.Maloney and J.Fray, IEEE Trans. ED-22 (1975) 357
- 24) J.E.Geusic, F.W.Ostermayer, H.M.Marcos, L.G.van Uitert and J.P.van der Ziel, Appl. Phys. Lett., 15 (1969) 53
- 25) T.Kano, H.Yamamoto and Y.Otomo, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1561

- 26) S.Wagner, J.L.Shay, K.J.Bachmann and E.Buehler, Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 229
- 27) S.Wagner, J.L.Shay, K.J.Bachmann and E.Buehler, Int. Electron Devices Meet. (1975) 102, IEEE, New York
- 28) K.Ito and T.Ohsawa, Japan.J. Appl. Phys., 14 (1975) 1259
- 29) J.L.Shay, S.Wagner and J.C.Phillips, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 31
- 30) A.Thiel and H.Z.Koelsch, Z. Anorg. Chem., 66 (1910) 319
- 31) G.R.Antell and D.Effer, J.Electrochem. Soc., 106 (1959) 509
- 32) D.Effer and G.R.Antell, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 252
- 33) K.J.Bachmann and E.Buehler, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 835
- 34) H.A.Goryunova, N.N.Fedorova and I.V.Sokolova, Zhur. Tekh. Fiz., 28 (1958) 1672
- 35) G.Wolff, P.H.Keck and J.D.Broader, Phys. Rev. 94 (1954) 753
- 36) W.G.Pfann, Solid State Phys., 4 (1957) 424
- 37) O.G.Folberth and H.Weiss, Z. Naturforschf., 109a (1955) 615
- 38) Ya.A.Ugai, L.A.Bitvutskaya and A.D.Popova, Isv. Akad. Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 3 (1967) 1988
- 39) L.R.Weisberg, F.D.Rosi and P.G.Herkart, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Ed. H.C.Gatos, vol.5, p-25., Interscience Publ., N.Y. 1959
- 40) K.J.Bachmann, L.Clark and E.Buehler, J. Electron. Mater., 4 (1975) 741
- 41) R.J.Guire, and K.Weiser, U.S.Patent 2,871,100 (1959)
- 42) D.Richman, Compound Semiconductors, Ed. R.K.Willardson and H.L.Goering, vol.1., p-214, Reinhold Publ. Corp., N.Y., 1962
- 43) K.J.Bachmann and E.Buehler, J. Electronic. Mat., 3 (1974) 279
- 44) 特開昭47-12267 (1972.6.22)及び 47-12309 (1972.6.22)
- 45) K.J.Bachmann, E.Buehler, J.L.Shay and D.L.Malm, 1974 Proc. 5th Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-121

- 46) J.B.Mullin, R.J.Heritage, C.H.Holiday and B.W.Straughen, J. Crystal Growth, 3,4 (1968) 281
- 47) J.B.Mullin, A.Royle, B.W.Straughen, P.J.Tufton and E.W.Williams, J. Crystal Growth 13,14 (1972) 640
- 48) K.J.Bachmann, E.Buehler, J.L.Shay and A.R.Strnad, J. Electron. Mat. 4 (1975) 389
- 49) J.Czochralski, Z. Phys. Chem. 92 (1917) 219
- 50) T.C.Harman, J.I.Genco, W.P.Allred and H.L.Goering, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 731
- 51) H.Seki and M.Kinoshita, Japan. J. Appl. Phys. 7 (1968) 1142
- 52) J.J.Tietjen, H.P.Maruska and R.B.Clough, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 492
- 53) R.C.Clarke, B.D.Joyce and W.H.E.Wilgoss., Solid State Commun., 8 (1970) 1125
- 54) B.D.Joyce and E.W.Williams, 1970 Proc. 3rd Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-57
- 55) P.W.Braddock and K.W.Gray, Electron. Lett., 9 (1973) 36
- 56) H.Nelson, RCA Rev., 24 (1963) 603
- 57) L.R.Dawson and J.M.Whelan, 1968 Bull. Amer. Phys. Soc., Series 2, 13 375
- 58) M.B.Panish, I.Hayashi and S.Sumski, IEEE J. Quant. Electronics 5 (1969) 210
- 59) C.E.C.Wood, R.J.Tree and D.H.Paxman, Electron. Lett. 8 (1972) 171
- 60) M.G.Astles, F.G.H.Smith and E.W.Williams, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1750
- 61) K.Hess, N.Stath and K.W.Benz, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1208
- 62) V.L.Wrick and L.F.Eastman, 1974 Proc. 5th Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-31
- 63) E.Bauser, M.Frik, K.S.Loechner, L.Schmidt and R.Ulrich, J. Crystal Growth 27 (1974) 148
- 64) B.I.Miller, E.Pinkas, I.Hayashi and R.J.Capik, J. Appl. Phys., 43 (1972) 2817
- 65) 相木, 梶村, 梅田 応用電子物性分科会研究報告
No. 367 (1976) p-5
- 66) R.Solomon, 1968 Proc. 2nd Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-11

- 67) D.W.Shaw, 1968 Proc. 2nd Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-50
- 68) H.T.Minden, J. Crystal Growth, 6 (1970) 228
- 69) J.A.Donahue and H.T.Minden, J. Crystal Growth, 7 (1970) 221
- 70) R.H.Deitch, J. Crystal Growth, 7 (1970) 69
- 71) S.Maruyama, Japan J. Appl. Phys., 10 (1971) 31
- 72) M.B.Panish and S.Sumski, J. Crystal Growth, 11 (1971) 101
- 73) J.M.Blum and K.K.Shih, Proc. IEEE 59 (1971) 1498
- 74) R.C.Peters, 1972 Proc. 4th Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-55
- 75) B.L.Mattes and R.K.Route, J. Crystal Growth, 16 (1972) 219
- 76) T.J.Longo, J.S.Harris, E.R.Gertner and J.C.Chu, J. Crystal Growth, 15 (1972) 107
- 77) I.Crossley and M.B.Small, J. Crystal Growth, 19 (1973) 160
- 78) R.H.Saul and D.D.Roccasecca, J. Appl. Phys., 44 (1973) 1983
- 79) A.Mottram and A.R.Peaker, J. Crystal Growth, 27 (1974) 193
- 80) J.E.Davies and E.A.D.White, J. Crystal Growth, 27 (1974) 261
- 81) D.L.Rode, J. Crystal Growth, 27 (1974) 313
- 82) B.L.Mattes and R.K.Route, J. Crystal Growth, 27 (1974) 133
- 83) J.J.Hsieh, J. Crystal Growth, 27 (1974) 49
- 84) S.Guha, A.Majerfeld, N.Moyes and P.N.Robson, Electron. Lett., 11 (1975) 303
- 85) G.G.Baumann, K.W.Bentz and M.H.Pilkuhn, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 1232
- 86) J.W.Rutter and B.Chalmers, Canad. J. Phys. 31 (1953) 15
- 87) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers, Acta Metal., 1 (1953) 428
- 88) W.W.Mullins and R.F.Sekerka, J. Appl. Phys. 35 (1964) 444
- 89) K.E.Brown, J. Crystal Growth, 20 (1973) 161
- 90) R.M.Logan and D.T.Hurle, J. Phys. Chem. Solids, 32 (1971) 1739
- 91) A.S.Jordan, A.R. von Neida, R.Caruso and C.K.Kim, J. Electrochem. Soc, 121 (1974) 153
- 92) 朴, 西永 第5回結晶成長国内会議 B7Ⅲ-05, P-109 (1973)
- 93) L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1
- 94) H.Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids, 12 (1959) 97

- 95) D. de Nokel, J. van den Boomgard and F.A.Kroeger
 独特許 1,224,712 (1966)
- 96) N.Sol, J.P.Clariou, N.T.Linh, G.Bichon and M.Moulin, 1974
 Proc. 5th Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds
 , p-369
- 97) K.Pak, T.Hishinaga and S.Ychiyama, Japan. J. Appl. Phys.,
14 (1975) 1613
- 98) 吉河, 伊藤, 篠原, 植田, 水谷 第36回応用物理学会 24a-K-9
 p-229 (1975)
- 99) M.B.Small, A.E.Blakeslee, K.K.Shih and R.M.Potemski, J.
 Crystal Growth, 30 (1975) 257
- 100) K.Pak, T.Nishinaga and S.Uchiyama, Japan. J. Appl. Phys.,
16 (1977) 949
- 101) R.F.Sekerka, Crystal Growth: An Introduction, Ed. by
 P.Hartman, North- Holland, Amsterdam 1973
- 102) R.L.Parker, Crystal Growth Mechanisms: Energetic, Kinetics
 and Transport, Solid State Physics 25 (1970) 151
- 103) D.L.Rode, J. Crystal Growth 20 (1973) 13
- 104) I.Crossley and M.B.Small, J. Crystal Growth, 11 (1971) 157
- 105) J.C.Brice, The Growth of Crystals from Liquids (North-
 Holland, Amsterdam, 1973) p-92
- 106) R.N.Hall, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 385
- 107) G.M.Blom, J.J.Daniele, T.Kyros and A.F.Witt, J. Electrochem.
 Soc., 122 (1975) 1541
- 108) R.Widmer, D.P.Bortfert and H.P.Kleinknecht, J. Crystal
 Growth, 6 (1970) 237
- 109) J.S.Harris, Y.Nannichi, G.L.Pearson and G.F.Day, Phys. 40
 (1969) 4574
- 110) E.Munoz, W.L.Snyder and J.L.Moll, Appl. Phys. Lett. 16
 (1970) 262
- 111) R.Monamo-Moran and K.L.Ashley, J. Phys. Chem. Solids. 34
 (1973) 424
- 112) Y.Nanishi, T.Aoki and Y.Sato, Japan. J. Appl. Phys., 13 (1974)
 387
- 113) R.F.C.Farrow, J. Phys. D. 7 (1974) 121
- 114) 朴, 西永, 内山 第36回応用物理学会 22a-K-3, p-185 (1975)

- 115) 名西 第35回応用物理学会 8a-M6, p-96 (1974)
- 116) E.R.Gilliland, Ind. Engn. Chem. 26 (1934) 681
- 117) 片山, 紫田, 幸塚 日本金属学会誌. (1975) 39巻 p-990
- 118) S.V.Galginaitis, A.M.Barnett and F.K.Heumann, 1970 Proc. 3rd Int. Symp. Gallium Arsenide and Related Compounds, p-80
- 119) P.E.R.Nordquist, H.Lessoiff and E.M.Swiggard, Mat. Res. Bull. , 11 (1976) 939
- 120) V.Wrick, G.J.Scilla and L.F.Eastman, Electron. Lett., 12 (1976) 394
- 121) L.M.F.Kaufmann, K.Heine and W.G.Burchard, J. Crystal Growth , 34 (1976) 289
- 122) J.Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press. Oxford (1975) p-143
- 123) J.Crank, ibid, p-50
- 124) D,W,Peaceman and H.H.Rachford, J. Soc. Indust. Appl. Math., 3 (1955) 28
- 125) R.C.Clarke and L.L.Taylor, J. Crystal Growth, 31 (1975) 190
- 126) H.G.B.Hicks and D.F.Manley, Solid State Commun. 7 (1969) 1463
- 127) 名西 応用電子物性分科会研究報告 No.367 (1976) p-9
- 128) A.Schlachetzki and H.Salow, Appl.Phys. 7 (1975) 195
- 129) M.Otsubo, K.Segawa and H.Miki, Japan.J. Appl.Phys., 12 (1973) 797
- 130) F.E.Rosztoczy, S.I.Long and J.Kinoshita, J. Crystal Growth, 27 (1974) 205
- 131) C.M.Wolfe, D.M.Korn and G.E.Stillman, Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 78
- 132) H.Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids, 8 (1959) 130

- 133) E.D.Palik and R.F.Wallis, Phys. Rev. 123 (1961) 131
- 134) C.Hilsum, S.Fray and C.Smith, Solid State Commun., 7
(1969) 1057
- 135) S.S.Mitra, Phys. Rev., 132 (1963) 986
- 136) H.Brooks, Advanc. Electronics Electron Phys. 7 (1955) 158

本研究に関する発表

(1) 発表論文

題 名	発表機関名及発表年月	共同研究者
1. Thermal Etching Effect of InP Substrate in LPE Saturation Process	Japan. J. Appl. Phys., Vol. 14. PP. 1613 ~ 1614 (Oct., 1975)	内山, 西永
2. Surface Morphology of LPE Grown InP	Japan. J. Appl. Phys., Vol. 16. PP. 949 ~ 956 (June., 1977)	内山, 西永
3. Studies of LPE Ripple based on Morphological Stability Theory	J. Crystal Growth, to be published	内山, 西永
4. Experimental Studies on Meltback Morphology	J. Crystal Growth, to be published	内山, 西永

(2) 研究会発表

1. InP液相成長表面における波模様の解析	応用電子物性分科会 研究報告, No. 363 (1975, 7月)	内山, 西永
2. 液相成長モルフォロジー	応用電子物性分科会 研究報告, No. 367 (1976, 9月)	内山, 西永

(3) 学会講演

題名	発表機関名及発表年月	共同研究者
国際学会関係		
1. An Application of Morphological Stability Theory to the Study of Surface Ripples on LPE Layer	The 4-th Symposium on Process of Growth and Synthesis of the Semiconductor Crystals and Films. (1975, 6月)	内山, 西永
応用物理学会関係		
2. InPの液相エピタキシャル成長	1972, 9月	西永
3. 液相成長法による成長結晶の表面模様	1973, 3月	〃
4. Morphological Stability理論による液相成長法の解析	1973, 10月	〃
5. ステップ型温度プログラムによるInPの液相エピタキシャル成長	1974, 10月	内山, 西永
6. 液相成長へのMorphological Stability理論の応用 - 固定座標系による解法	1975, 4月	〃
7. InP液相エピタキシャル成長における基板の熱処理効果	〃	〃
8. Ar 雰囲気でのInP基板の熱処理効果	1975, 11月	〃
9. 液相成長の波もよう と マクロステップ不安定性	1976, 3月	〃
10. In溶液中のPの拡散係数	1976, 10月	〃

結晶成長国内会議関係

- | | | |
|---------------------------------|-----------|--------|
| 11. InP液相成長結晶の表面もよう | 1973, 9月 | 西永 |
| 12. Gradient Freeze法によるInP結晶の合成 | " | " |
| 13. 過飽和度による液相成長結晶表面の波もよう変化 | 1974, 11月 | 内山, 西永 |
| 14. 液相成長結晶表面波もようの理論的検討 | " | " |
| 15. 液相成長波もようのMisorientation効果 | 1975, 11月 | " |
| 16. 液相成長のMacrostep Morphology | 1976, 7月 | " |
| 17. InP液相エッチングとモルフォロジー | " | " |