



Title	高周波GaAs系ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハのMOVPE成長技術に関する研究
Author(s)	坂口, 春典
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27626
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高周波GaAs系ヘテロ接合
電界効果トランジスタ用
エピタキシャルウェハの
MOVPE成長技術に関する研究

2009年

坂口 春典

高周波 GaAs 系ヘテロ接合
電界効果トランジスタ用
エピタキシャルウェハの
MOVPE成長技術に関する研究

2009 年

坂口 春典

目 次

1. 序論	1
1-1. 本研究の背景と研究課題、目的	1
1-2. ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハ	2
1-2-1. ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハの概要	2
1-2-2. 高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハへの要求と MOVPE の課題	3
1-3. MOVPEの概要と成長制御	5
1-3-1. MOVPE	5
1-3-2. 輸送律速による成長速度制御: 超薄膜の膜厚制御	7
1-4. 本論文の構成	9
2. n型ドーピング – 競合吸着モデルによるドーピングメカニズムの解明 –	11
2-1. 緒言: n型ドーピングへの要求と課題	11
2-2. 実験	12
2-3. 結果と討論	12
2-4. 結言	19
3. プレーナドーピング	21
3-1. 緒言: プレーナドーピングの利点と課題	21
3-2. Siの吸着、脱離モデル: ドーピングメカニズム	21
3-3. 実験方法	22
3-4. シリコンプレーナドーピング	24
3-4-1. 吸着	24
3-4-2. 脱離	25
3-4-3. 気相反応	28
3-5. プレーナドーピングシュドモルフィック高電子移動度トランジスタ用エピタキシャルウェハの成長	32
3-6. 結言	33
4. バッファ層成長	34
4-1. 緒言	34
4-2. 高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタの高効率化を実現するバッファ層の性能 – バッファ効果とバリア効果 –	34
4-3. 深い準位の制御と低減	35
4-4. n型不純物の低減	36

4-5. 高純度p型AlGaAs/GaAs多層ヘテロバッファ層	36
4-6. 結言	40
5. 低温成長 – 表面反応律速モデルによる鏡面高純度成長 –	41
5-1. 緒言 – 低温成長の必要性と課題 –	41
5-2. 実験方法	42
5-3. 実験結果	42
5-3-1. GaAsの低温成長	42
5-3-2. 低温成長GaAsの特性	45
5-3-3. AsH ₃ 分圧の効果	45
5-4. 成長メカニズムの考察	48
5-5. 結言	52
6. フェースダウンMOVPEによる大口径高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハの多数枚成長技術	54
6-1. 緒言	54
6-2. フェースアップMOVPEの問題	56
6-3. フェースダウンMOVPEのコンセプト	57
6-4. 高純度AlGaAs成長	58
6-4-1. AlGaAs結晶中への炭素アクセプタ混入モデルとフェースアップMOVPEにおける対策の限界	58
6-4-2. フェースダウンMOVPEによる炭素混入の低減	60
6-5. バッファ層と基板の界面の高純度化	61
6-5-1. 界面の不純物汚染問題	61
6-5-2. in-situ cleaning	63
6-5-3. 界面準位の影響	63
6-6. フェースダウンMOVPEによる4インチ及び6インチ高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハの高均一高再現多数枚成長技術の開発	65
6-6-1. 大面積高均一成長の考え方	65
6-6-2. 4インチ高電子移動度トランジスタ用エピタキシャルウェハの面内均一性、再現性	68
6-6-3. デジタル携帯電話用高出力ダブルヘテロシェードモルヒック高電子移動度トランジスタ用エピタキシャルウェハの成長	71
6-6-4. 6インチ多数枚成長	72
6-7. 結言	76
7. 結論	77

謝辭	80
研究業績	81

第1章 序論

1-1. 本研究の背景と研究課題、目的

高周波化合物半導体デバイスは携帯電話、衛星放送受信機などの無線機器の高周波送受信素子として必須のデバイスでありマルチメディアの波とともに大きな発展を遂げている。この高周波化合物半導体デバイスの主要デバイスである高電子移動度トランジスタ(HEMT)やシュドモルビックHEMT(PHEMT)などのヘテロ接合電界効果トランジスタ(HFET)は化合物半導体の超薄膜多層エピタキシャルウェハ(以下、エピタキシャルをエピと略す)を用いてつくられる。そして、有機金属気相エピタキシャル成長法(MOVPE)はこのエピタキシャルウェハの量産技術として確固たる地位を築いている。

MOVPEの本格的な研究は、1968年H.M.Manasevitら¹⁾に始まる。彼らは、多くの化合物半導体結晶の成長に成功したが、原料純度が悪くデバイスへの適用には至らなかった。その後10年ほど低迷の時期が続いたが、1977年、ロックウェル社のR.D.Dupuisら²⁾がAlGaAs/GaAsダブルヘテロレーザ(DH-LD)の開発に成功し、急速にMOVPE成長技術の開発が進んだ。その結果、現在ではAlGaAs系LD、InGaAsP系LD、AlGaInP系LDなどLDエピの分野では、主要量産技術として揺るぎない地位を築いている。一方、化合物半導体電子デバイスの分野では、分子線エピタキシー(MBE)を用いてエピ構造開発が行われ、MOVPEはその後を追う形で量産技術に力点を置いた開発が進んだ。その結果、1984年に小林ら³⁾によりAlGaAs/GaAs系HEMTエピが、1989年にA.G.Tompsonら⁴⁾によってAlGaAs/InGaAs系PHEMTエピが開発され、MBEエピと同等以上の性能を示すことが実証された。さらに、1992年には4インチHEMT-ICエピの超均一多数枚成長技術が報告され⁵⁾、化合物半導体電子デバイス用エピウェハの量産技術としての可能性を示した。

しかし、本研究に着手した当時(1980年代後半)、これらHFETを含む高周波化合物半導体デバイスのエピタキシャル成長法の主流はやはりMBEであり、MOVPEはその量産技術としてのポテンシャルは期待されていたものの、HFETなどの高周波デバイスの性能はMBEに比べ劣っており、まして量産規模でのHFET用エピウェハの開発には多くの解決すべき課題があった。

その課題を以下に示す。即ち、MOVPE研究の主流であった光デバイス用のエピタキシャル成長では、①ドーピングは数100nm～数 μ mの厚さのエピ層へのドーピングでありドーピングプロファイルの急峻性は余り問題とされないのに対し、HFETでは数nmの超薄膜への精密なドーピングと急峻なドーピングプロファイル形成が必要であること、②光デバイスのエピ結晶構造は共に高濃度にドーピングした半導体基板とバッファ層を基本とする構造であるため、バッファ層の残留不純物やバッファ層と基板の界面(いわゆる、エピ/基板界面)の不純物がほとんど問題にならないのに対し、HFETでは良好なピンチオフ特性が必須であるため、低リーク電流を実現する高純度バッファ層や高純度エピ/基板界面の成長技術の開発が必要であること、③光デバイス用のエピウェハのサイズは3インチが最大であるが、HFETでは4～6インチの大口径エピウェハの高均一高再現性の多数枚成長技術開発が必要であること等である。

そのため、実際にこのHFETのMOVPEエピタキシャルウェハの量産を実現するためには、超薄膜制御、ドーピング制御、プレーナドーピング、低リーク高純度バッファ層、高均一高再現性成長、そしてこれらを両立させた大口径多数枚成長技術の開発など、多くの技術開発が必要であった。

本研究ではこれらの課題にひとつひとつ取り組み、その結果、現在ではPersonal Digital Cellular (PDC)方式の国内携帯電話の高周波高出力アンプの殆どは、本研究により開発したMOVPE成長技術により製造された4～6インチ直径のダブルヘテロ構造PHEMT(DHPHEMT)エピなどのHFETエピウェハを用いて製造されるまでになっている。

本論文は、上記の課題を解決するために行った、GaAs, AlGaAs, InGaAsの超薄膜多層構造からなる高出力HFETエピウェハのMOVPE成長技術の一連の研究結果をまとめたものである。

1-2. ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハ

1-2-1. ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハの概要

図1に高周波用のGaAs系HFETをエピタキシャルウェハの構造の点から分類したものを示す。ヘテロバッファFET、HEMT、PHEMT、DHPHEMTなどを総称してHFETと呼ぶ。

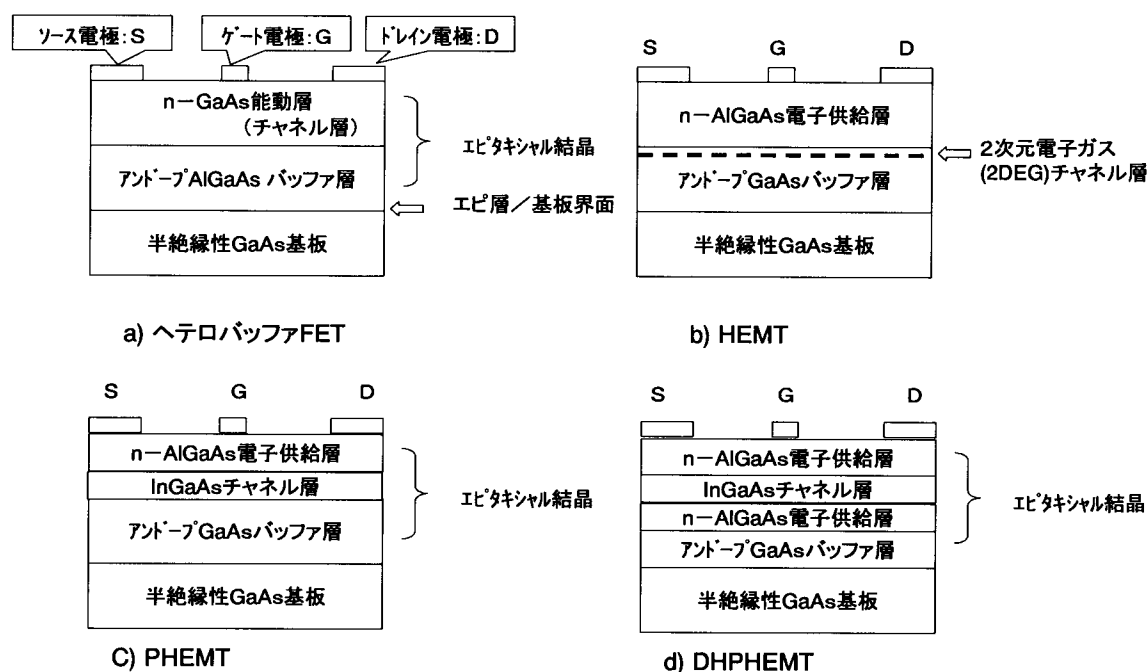


図1. 高周波電界効果トランジスタエピタキシャルウェハの構造

1-2-2. 高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハへの要求とMOVPEの課題

高周波化合物半導体デバイスの性能は、そのエピウェハの品質、構造に大きく依存する。デバイス性能の向上を図るためには、デバイス性能とエピ特性、構造、品質との関係を明らかにする事が重要である。そのためには、エピウェハ開発者も、デバイスが使われるシステム、回路からの要求や、デバイスの動作原理、デバイスが作られる微細加工プロセスを理解し、エピ成長への深い理解をふまえた上で、個々のデバイス構造及びプロセスに合わせてエピウェハ開発を行っていく必要がある。高周波化合物半導体デバイス用エピ結晶は、当初、MBEで開発されてきたため、結果的にエピ構造がMBEエピの品質、成長法にあわせたものとなっている。そのため、エピウェハの特性、品質とデバイス特性の関係が必ずしも明確になっていない。従って、MOVPEでエピウェハを開発する場合、MBEで開発された構造を単にそのまま再現するだけでなく、MOVPEエピ結晶の特徴とデバイス性能の関係を明らかにし、より積極的にエピウェハの特徴をデバイス性能の向上に行かしていく開発が重要である。

MBE は成膜原理がシンプルでよく分かっているため、成膜の制御性がよくエピウェハの均一性や超薄膜構造の制御、界面急峻性に優れている。また、高抵抗バッファ層ができるので HFET の耐圧も高い。しかし、成長反応が非平衡的であり、化学反応によるエネルギー安定化の過程をたどらないため、MOVPE などに比べると結晶性が必ずしもよくない。そのため、高抵抗バッファ層には酸素などに起因した多くの深い準位(ディープレベルとも称す)が存在する。これがあるとキャリアの充放電の時定数が長くなるため FET の高周波動作でキンクやヒステリシスといった非線形効果(寄生効果)を生じる。また、分子源の蒸気圧が成長を重ねるごとに徐々に変化していくため成長の再現性が十分でない、超高真空の大型チャンバの製作が難しいため 6 インチエピの多数枚成長が困難であり、超高真空装置の維持が難しく装置の稼働率が低いといった量産技術の問題がある。

これに対し、MOVPE は CVD の1種であるため量産装置としてのポテンシャルが高く、装置の大型化に対する技術的な障壁が少ない。また、熱平衡に近い状態で成長するため結晶品質が比較的良い。深い準位の源である酸素や水分などの不純物の反応炉内への混入に対しても、MBE はそうした不純物原子と Ga、Al、As原子の反応空間中の濃度比のオーダーでエピ層中に不純物を取り込まれるのに対し、MOVPE では還元性雰囲気である水素中での成長であり、かつ AsH_3 の分解で生じた水素ラジカルが酸素や炭素と反応し、しかも、 AsH_3 をエピ結晶として固相に取り込まれる Al、Ga、Asの数 10 倍も多く供給して成長できるため、バッファ層に酸素起因のディープレベルが少なく、キンクやヒステリシスのない線形動作の HFET が実現できる。しかし、エピ/基板界面やバッファ層に n 型不純物を取り込まれやすいためピンチオフ特性が不十分で耐圧が低い、アンドープの GaAs や AlGaAsに炭素が取り込まれやすい、超薄膜のドーピング制御が不十分、プレーナドーピングやノンアロイオーミック層の成長技術が未開発といった問題があった。また、4 インチや 6 インチの高均一エピウェハを再現性良く成長する量産技術も未開発であった。

表1に従来の MOVPE と MBE の比較及び MOVPE に求められるものをまとめて示す。

表1. 従来の MOVPE と MBE の比較および Advanced MOVPE への要求

Items		<i>Advanced MOVPE</i>	<i>Conventional MOVPE</i>	<i>MBE</i>
Epi-layers	Heterointerface	excellent ←	good	excellent
	Buffer layer	pure & precisely controlled ←	good (but C)	good (deep levels) →
	Epi./sub. interface	pure ←	contaminated (Si)	contaminated (C,O) →
	Uniformity	excellent ←	good	excellent
Production	Interruption by reactor maintenance	short (1~2 days)	short (1~2 days)	long (10~30days)
	Throughput	high (multi-wafer system) ←	not satisfactory	not satisfactory
	Reproducibility	excellent ←	good	good

Kink Hysterisys
 **Problems on power FETs !**


Suitable for mass production

1-3. MOVPEの概要と成長制御

1-3-1. MOVPE

MOVPE はⅢ族原料に有機金属化合物を、Ⅴ族原料に水素化物を用いる化合物半導体の気相エピタキシャル成長法である。気体化したこれらの原料をガス供給配管系を介してリアクタ中の加熱した基板表面に供給しエピタキシャル成長を行う。MOVPE は原料を適当に選ぶことにより GaAs、InP、GaN及びこれらの混晶など、殆どすべての化合物半導体を成長できる。

MOVPE 装置の基本構成を図2に示す。HEMT などの HFET エピを構成する GaAs、AlGaAs、InGaAs の成長の場合、Ⅲ族原料にトリメチルガリウム(TMG)、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルインジウム(TMI)などを用い、Ⅴ族原料にアルシン(AsH_3)を用いる。TMG、TMA は常温付近では液体であり、TMI は固体である。これらの有機金属を入れた容器の保持温度を一定とすることにより蒸気圧を制御し、この飽和蒸気を高純度水素ガスにより基板表面まで輸送する。この水素ガスの流量を制御し、TMG などⅢ族原料の輸送量を制御する。アルシンは高圧ガスボンベに水素ガスで希釈して充填され、この流量を制御することにより、輸送量を制御する。これら気体化した原料はキャリアガスと呼ぶ大量の高純度水素によって $10^{-3} \sim 10^{-5}$ に希釈され、ガス供給配管系を通して 10m/s 以上の高流速で成長炉まで輸送される。各原料の成長炉への導入の切り替えはベントラン方式と呼ばれる高速マニホールドバルブにより行われる。ガス供給系、成長炉系は He リークで $1 \times 10^{-9} \text{ Torr} \cdot \text{l/s}$ 以下の気密構造で構成され、ウェハの出し入れはロードロックまたは窒素ボックスを介して行い、大気の進入を防ぐ。

MOVPE 成長 GaAs の成長速度と成長温度との関係を図3に示す⁶⁾。600～800℃では温度にほとんど依存しない物質輸送律速である。MOVPE では一般にこの輸送律速領域で成長を行う。従って、成長の制御は原料ガスの成長表面への輸送量の制御によって行われる。成長速度はⅢ族有機金属化合物の成長表面への供給量に比例し、Ⅴ族原料の供給量には依存しない。Ⅴ族原料はⅢ族原料より遥かに多く供給され、純度や結晶性に影響する。原料ガスの輸送量、即ち流量一定で成長速度を一定とし、供給時間を制御することによりエピタキシャル層の膜厚を1分子層から数 $10 \mu\text{m}$ まで制御できる。混晶の組成もⅢ族原料の供給比、即ち、成長速度比で決まり成長表面へ供給する原料種を切り替えることにより連続的に超格子構造のような多層膜を成長できる。また、原料の供給量を流量制御装置(マスフローコントローラー)により自由に変えられるので、厚さ方向の組成のプロファイルを任意に制御できる。キャリア濃度もドーパントガスの供給量を制御することにより同様に制御できる。このように、MOVPE では輸送量制御を精密に行うことによりエピ構造を正確に制御できる。

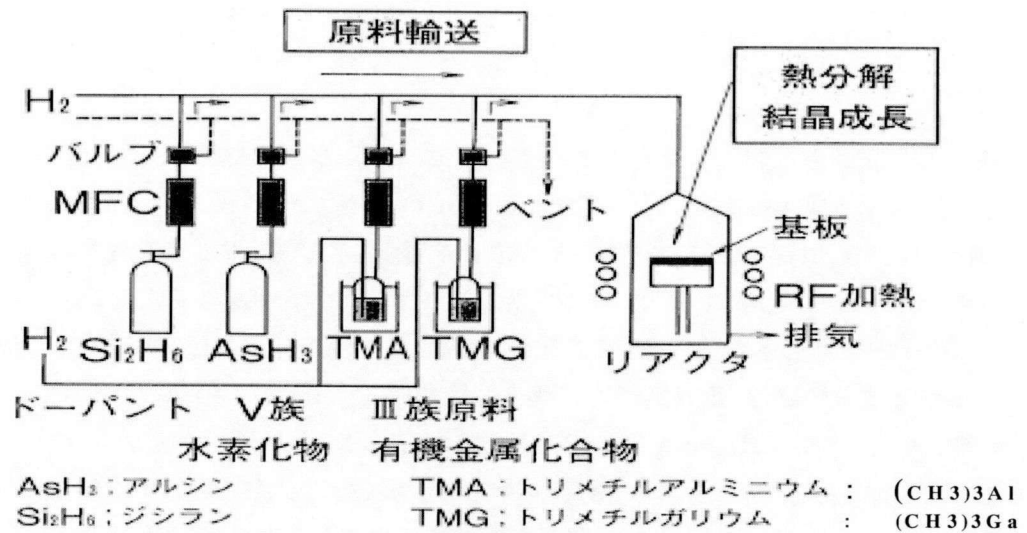


図2. MOVPE装置の基本構成

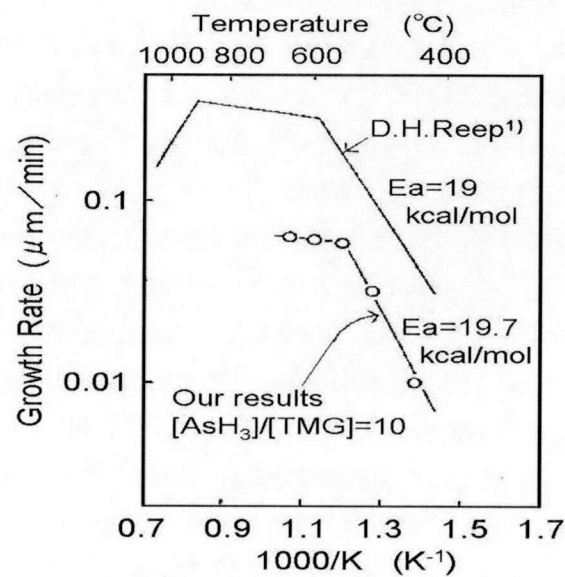


図3. GaAs の成長速度の成長温度依存性

1-3-2. 輸送律速による成長速度制御：超薄膜の膜厚制御

MOVPE における原料ガス供給系を電気回路にたとえると、流量が電流に、圧力は電圧に相当する。原料の輸送量制御を正確に行うためにはこれらの量の制御がきわめて重要である。過去、MOVPEはMBEに比べ、制御性が劣ると言われていた。これは、初期の装置系では、流量制御のみで、内圧の検知、制御が十分行われていなかったためである。例えば、有機金属化合物の輸送量は温度によって決まる蒸気圧とこの飽和蒸気を運ぶ水素キャリアの流量、そして有機金属を入れた容器内の圧力で決まる。この内圧が制御されていないと、下流側のバルブの開閉や流量変更による圧損の変化により容器内の圧力が変化する。その結果、原料ガスの濃度が変化し、見かけ上水素キャリアの流量が一定でも原料ガスの流量が変化してしまう。また、ベントランのバルブ切り替え時の差圧や、リアクタ内の対流、基板の上流側の炉壁への堆積も輸送量制御を不安定にする。これら、従来の問題点とその対策を表2に示す。差圧制御、圧損均等化、デッドスペースフリー、常時ガス高速パージ、独立配管などの対策を行った MOVPE 装置の基本構成を図4に示す。

ガス供給配管系の原料供給制御技術は成熟技術となっている。リアクタ系も、層流制御のための流体解析や熱環境の解析が行われ⁷⁾、フローチャンネル形状の最適化や排気流制御、温度分布制御が行われた。その結果、今では分子層オーダーの膜厚制御やヘテロ界面の制御は確立した技術となっている。GaAs 超薄膜の膜厚制御性を多重量子井戸構造(MQW)のPL スペクトルより評価した結果を図5に示す。

表2. 従来の MOVPE 装置の問題点と対策

問題点(輸送律速阻害要因)	対策
有機金属容器内の圧力変動	自動圧力制御
バルブ切り替え時の圧力サージ	差圧制御、圧損均等化
配管、バルブ内の原料ガスの対流、吸着	Dead space free バルブ 常時ガスパージ 高温焼きだし対応MFC、 バルブ
配管内の各原料間の中間反応	各原料独立配管 減圧成長
成長炉内のガス対流	層流リアクタ 減圧成長
炉壁への体積	炉壁温度制御

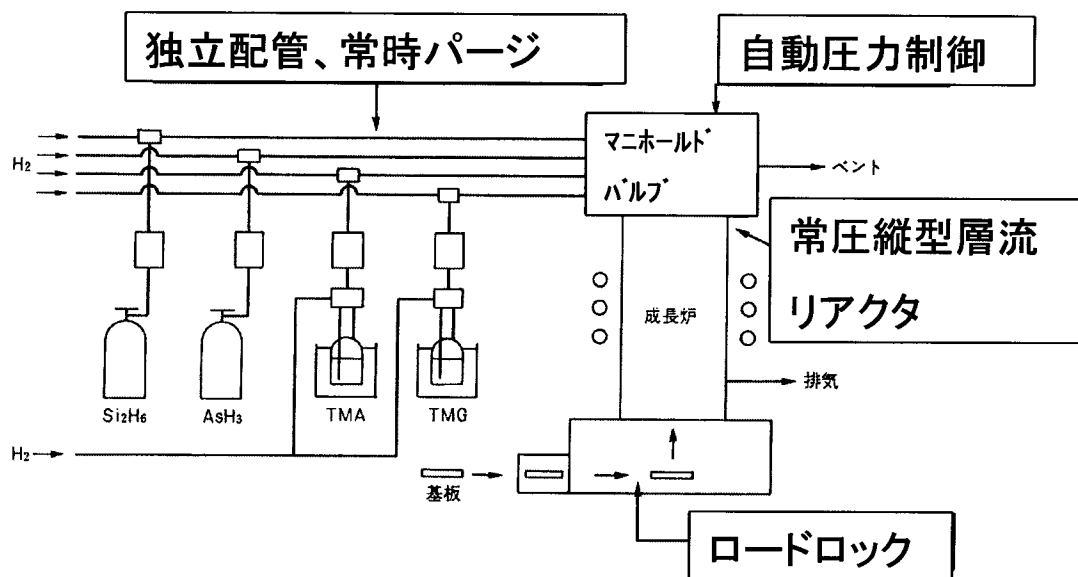


図4. 対策後の MOVPE 基本構成

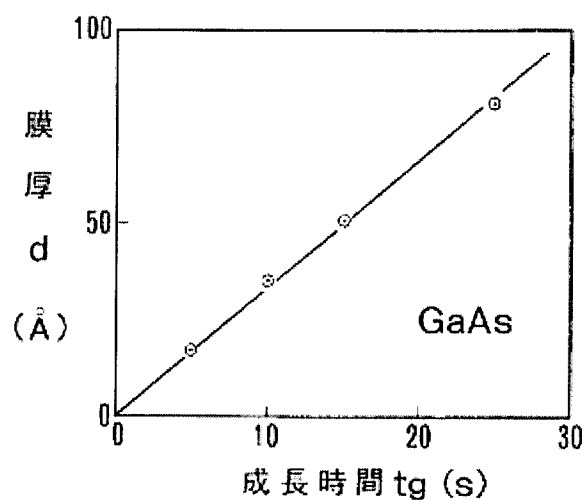


図5. GaAs 超薄膜の膜厚制御性

1-4. 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

- ① 第1章では、MOVPE による高周波化合物半導体デバイス用エピタキシャルウェハ開発の歴史と現状、本論文の目的について簡単に述べた後、本研究が対象としている高周波化合物半導体デバイス用エピタキシャルウェハの概要と MOVPE 成長技術の課題について述べる。さらに、MOVPE の概要と成長速度制御、特に高電子移動度トランジスタなどのヘテロ接合電界効果トランジスタで重要な超薄膜制御技術について述べる。
- ② 第2章では、SiとSeのドーピングの性状、振る舞いを系統的に調べ、Si とSeがそれぞれⅢ族サイトとⅤ族サイトにはいるドーパントである観点から、ドーピングメカニズムを考察し、ドーピング特性がドーパントとⅢ族原料及びⅤ族原料との競合吸着モデルにより理解できることを示す。
- ③ 第3章では、プレーナドーピングの効果と課題を述べた上で、 Si_2H_6 によるプレーナドーピングの支配要因を考察し、プレーナドーピング過程に対する AsH_3 の気相及び表面それぞれの反応ステージでの関与に着目する。そして、プレーナドーピングが Si_2H_6 自身の熱分解だけでなく、 Si_2H_6 と AsH_3 との気相反応、 Si_2H_6 から生成した SixHx のGaAs表面での吸着、脱離過程により支配されていると考える。そして、 Si_2H_6 のプレーナドーピングが、 AsH_3 による気相での SixHx の生成促進と表面からのシリコンの脱離促進との競合によって成り立っているモデルを提案し、実証する。さらに、これらの理解に基づいたドーピング制御技術により、良好な特性のプレーナドープPHEMT(PD-PHEMT)エピタキシャルウェハを開発したことを示す。
- ④ 第4章では、HFETエピのバッファ層の役割として、良質な能動層を成長する下地としてのバッファ効果と能動層(チャネル層)からの電流リークを防ぐバリア層としての役割があることを述べ、線形性の良いHFETの実現にはリーク電流やキンクやヒステリシスのない事が必要であることを述べる。次に、MOVPEでは深い準位(EL2)の低減技術の開発によりキンクやヒステリシスを抑止したがバッファ層がn型になりやすいためn型チャネル層に対するポテンシャル障壁が低くリーク電流が大きくなる問題があったことを述べる。この解決法として、深い準位のない高純度のAlGaAs、GaAsをベースに浅いアクセプタ準位となる炭素不純物の量とヘテロ構造を制御する高純度p型AlGaAs/GaAsヘテロバッファ層を提案し、この具現化のために、HFETの ΔG_m と ΔI_D による評価法を考案し高純度ヘテロバッファ層を開発したことを示す。
- ⑤ 第5章では、バッファ層/基板界面のn型不純物汚染の原因となりうるオートドーピングの抑止や高抵抗バッファ層の実現が期待できるGaAsの低温成長の実現のために、表面欠陥が多発する従来の問題を成長メカニズムに立ち返って考察し、表面欠陥発生が成長律速の遷移に伴う現象であるとの仮説をたて、成長温度を更に低温にすることで、表面欠陥のない安定したエピ成長を実現した事を示す。さらに、低温では炭素が取り込まれやすくなる問題を高 AsH_3 分圧下での成長により解決し、高純度鏡面低温成長を実現したことを示す。
- ⑥ 第6章では、従来のフェースアップ型MOVPEの問題を述べ、フェースダウンMOVPEを提案し、これによる高純度AlGaAsの成長実現、in-situ cleaningによるバッファ層/基板界面の高純度化

を示す。さらに、バッファ層／基板界面の高純度化の効果として薄膜バッファHEMTエピでの高電子移動度実現を示す。また、大口径多数枚成長実現のための成長リアクタ内原料分解制御のコンセプトを提案し、これに基づいて開発したフェースダウンMOVPE炉により、4インチ及び6インチDHPHEMTエピタキシャルウェハの高均一高再現量産技術を開発したことを示す。

⑦ 第7章では本研究の結果を総括する。

参考文献

- 1) H. M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156.
- 2) R. D. Dupuis and P.D.Dapkus: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 466.
- 3) Y. Takanashi and N. Kobayashi: IEEE Electron Devices EDL-6 (1985) 154.
- 4) A. G. Tompson, Bor-Yen Mao, and G. Y. Lee: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2208.
- 5) K. Shiina: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, Bristol & London, 1993) 129, p. 61.
- 6) D. H. Reep and S. Chandi: J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 675.
- 7) G. S. Tompa, P.A. Zawadzski, K. Moy, M. McKee, A. G. Tompson, A. I. Gurary, E. Wolak, P. Esherrick, W. G. Brelland, G. H. Evans, N. Bulitka, J. Hennessy, and C. J. L. Moore: J. Crystal Growth 145 (1994) 655.

第2章 n型ドーピング ー競合吸着モデルによるドーピングメカニズムの解明ー

2-1. 緒言:n型ドーピングへの要求と課題

MOVPE は HEMT エピウェハの成長に用いられている。HEMT 構造のエピ成長では数 10nm の超薄膜のキャリア供給層などへ、バンド設計どおりの n 型ドーピングを実現する必要がある。数 10 nm のキャリア供給層中で、厚さ方向、即ちエピ成長方向のドーピング濃度変動やキャリア供給層と隣接するエピ層界面でのドーピング遷移層が存在すれば、実効的なドーピング厚さの設計値からのずれや、ヘテロ界面とドーピング界面のずれをもたらす、結果として閾値電圧(V_{th})の設計値からの乖離をもたらす。また、エピウェハ面内でのドーピング濃度のばらつきは、 V_{th} のばらつきをもたらす。それゆえ、n 型ドーピングの精密な制御は非常に重要である。

HEMT 構造の AlGaAs キャリア供給層(Al の組成は 20~30%程度)の n 型ドーピング精密制御のためには、その基本となる GaAs のドーピングを支配する要因を明らかにする必要がある。

GaAs の n 型ドーピングに関しては SiH_4 ^{1,2)}や Si_2H_6 ^{3,4)}などの IV 族のドーパントを用いたもの、 H_2Se ^{5,6)}や H_2S ⁷⁾などの VI 族のドーパントを用いたものなどの報告がある。これらの研究は、半導体レーザ用エピ結晶の比較的厚い n 型 GaAs 層や AlGaAs 層へのドーピングを対象としており、実用的なドーピング制御の観点から、ホスト原料である TMG や AsH_3 の気相濃度、成長温度、成長速度、V/Ⅲ比などの成長パラメータを一定とした条件で、ドーピング濃度のドーパント原料供給量依存性が調べられている。しかしながら、現実のエピ成長では、所望のエピ構造や品質を得るためにこれらの成長パラメータを最適化して、ドーピングを行う。具体的には HEMT 構造のエピタキシャル成長では、超薄膜成長での膜厚の精密制御とスループット向上を目的とした HEMT 構造エピ全体の成長時間の短縮のために各層の膜厚に応じて成長速度を最適化し、さらにはドーピングする母体となるアンドープ GaAs や AlGaAs の高純度化(具体的には TMG から取り込まれる炭素や AsH_3 中の Si 水素化物や Ge 水素化物などの n 型不純物の低減)のために V 族とⅢ族の分圧比である V/Ⅲ比や成長速度を最適化する。したがって、各層ごとに成長パラメータは異なる。はたしてこれらの成長パラメータに対してドーピング現象は独立であろうか。

MOVPE は基本的に化学反応を用いた結晶成長であり、ドーピングもドーパント原料とホスト原料との気相中での化学反応やドーパント種と成長表面の反応種との表面反応に少なからず影響を受けるはずである。従って、ホスト原料の気相濃度や、成長速度、成長温度、V/Ⅲ比の影響を受けると予想される。

即ち、ドーパント原料が分解して、結晶成長表面に吸着し、ドーピングサイト(ドーパント原子が置換してドナーとなる結晶格子のサイト)に取り込まれる過程を考えると、ドーピング現象は、1) 気相反応: 気相中でのドーパント原料の熱分解ならびにドーパント原料とホスト原料の気相反応と、2) 表面反応: 結晶成長表面へのドーパント原子の吸着と脱離、に支配されるであろう。熱分解はガス温度に、気相反応はそれに加え双方の気体の衝突確率、即ち、分圧に支配されるであろう。

表面への吸着はドーパント原子とホスト原子の競合吸着となり(ここでのホスト原子はドーピングサイトのホスト原子)、この競合はドーパント原子とホスト原子の表面への衝突確率に支配され、これは、ドーパント原料とホスト原料の気相の分圧比と各々の熱分解によって支配されるであろう。また、脱離はドーパント原子の蒸気圧の観点から表面温度に影響されるであろう。

しかし、従来の研究では、これらの気相反応や表面反応などのドーピングメカニズムの観点からは体系的に研究されていなかった。

ここでは、これらの要因の影響を体系的に調べるため、IV族のドーパントである SiH_4 や Si_2H_6 のドーピングの振る舞いとVI族のドーパントである H_2Se のドーピングの振る舞いを、ドーパント原料及びホスト原料のモル分率(以下 $[\text{SiH}_4]$ 、 $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{H}_2\text{Se}]$ 、 $[\text{TMG}]$ および $[\text{AsH}_3]$ と示す)及び成長温度の関数として研究した。 $[\text{TMG}]$ 、 $[\text{AsH}_3]$ は独立に変えてドーピング現象を調べた。また、この場合、これらの比、即ち、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ (いわゆるV/Ⅲ比)や成長速度も広い領域で変化しており、これらの観点からも考察した。これらの体系的な実験の結果を元に、MOVPEのGaAs成長におけるn型ドーピングのメカニズムについて考察した。

2-2. 実験

MOVPE成長は成長圧力が常圧の縦型の反応炉で行った。水素ガスをキャリアガスとして用い流量は5 l/minである。反応炉の加熱は、サセプターを高周波加熱によって加熱することにより行った。成長実験にはアンドープのLEC成長半絶縁GaAs(100)基板とシリコンドーブのポート成長n型GaAs(100)基板を用いた。Gaの原料としてTMGを、Asの原料として水素で10%濃度に希釈し AsH_3 を用いた。ドーパントソースは SiH_4 と Si_2H_6 と H_2Se をそれぞれ、ガスボンベに水素で希釈して充填したものであり、濃度は SiH_4 が6.3ppm、 Si_2H_6 が4.4 ppm、 H_2Se が5ppmである。成長中のサセプターの温度は一定に保たれ、その温度は基板の表面の温度と殆ど同じである事を赤外線輻射温度計によって確認した。エピ層の電気特性はファンデバウ法ホール測定とCV法により測定した。

2-3. 結果と討論

TMGやドーパントの気相中のモル分率は一定として、 AsH_3 のモル分率、即ち AsH_3 分圧のみを変えた実験を行った。ドーピングしたGaAsエピ層のキャリア濃度の変化を AsH_3 モル分率の関数として図1に示す。ここで、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ はモル分率の増加と共に増加している。また、図中の点線は付図1に示すようにこの実験条件でアンドープGaAsのキャリア濃度がp型からn型へ変化する境界を示している。SeドーブのGaAsのキャリア濃度は AsH_3 のモル分率を増加させると共に減少する。この結果は同じVI族のドーパントである H_2S を用いたBassらのSドーブGaAsの結果と同じ傾向を示す⁷⁾。このことは、VI族ドーパントであるSeやSはエピ結晶表面のAsサイトに対してAsと競合吸着しており、その吸着率はそれぞれのドーパント原料と AsH_3 の気相のモル分

率比によって決まっているといえる。

一方、 SiH_4 ドープと Si_2H_6 ドープに関しては、キャリア濃度は AsH_3 のモル分率を変えても殆ど一定である。これは、 SiH_4 や Si_2H_6 のドーピングでは、Si と Ga の Ga サイトへの競合吸着となることから、 AsH_3 のモル分率、即ち AsH_3 分圧の影響を受けないのは当然である。ただし、 Si_2H_6 ドーピングの場合、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以上の領域でドーピング効率が向上している。この原因は、 AsH_3 と Si_2H_6 の気相反応によるものと考えられる。即ち、 Si_2H_6 ドーピングにおいてドーピングを促進するシリルアルシンの生成⁸⁾が AsH_3 分圧の増加により促進されているものとする。なお、 SiH_4 ドーピングの場合の $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以下でのキャリア濃度の増加の原因は現状不明である。

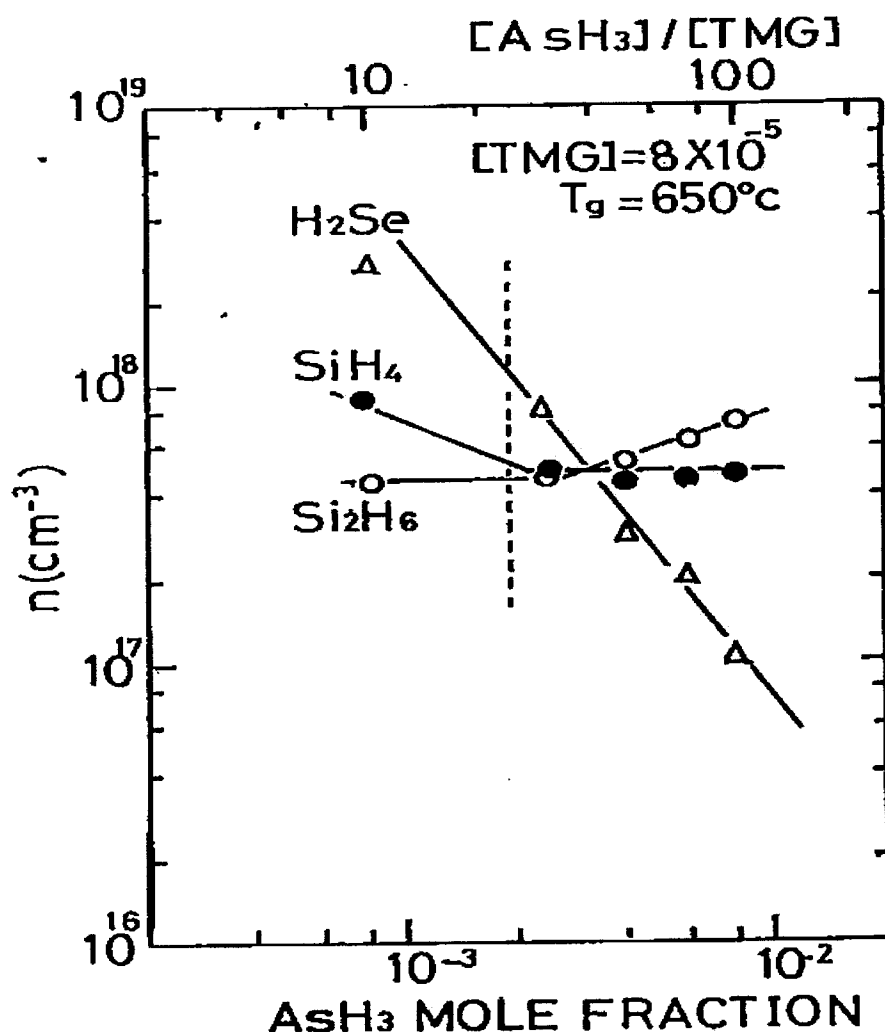


図 1. Si ドープ GaAs 及び Se ドープ GaAs のキャリア濃度 n の AsH_3 分圧依存性

$[\text{SiH}_4]$ 、 $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{H}_2\text{Se}]$ は各々 3.1×10^{-8} 、 1.1×10^{-8} 、 3.6×10^{-8}

— は、本実験におけるアンダードープ GaAs の p 型から n 型への変化点

逆に、 AsH_3 やドーパントの気相中のモル分率は一定として、TMG のモル分率のみを変えた場合の実験結果を図2に示す。この場合、シリコンドープ GaAs のキャリア濃度は TMG のモル分率を増加させると共に減少する。これは、前述と同様、競合吸着モデルで理解できる。

一方、Seドープの GaAs のキャリア濃度は TMG のモル分率の変化に対して、 AsH_3 と TMG の比 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以上の領域では一定であるが、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以下の領域では、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ の減少と共に逆に増加する。この Seドープ GaAs における $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以下の領域でのキャリア濃度の増加傾向は Bass らによる H_2S ドープの結果と傾向が一致する⁷⁾。

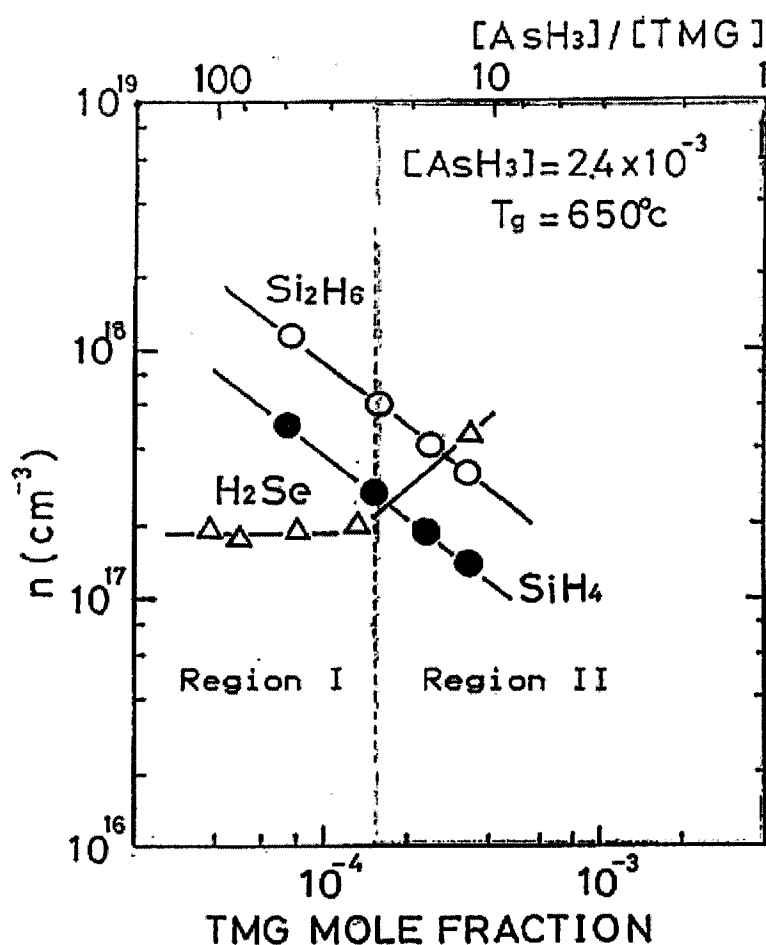


図2. Siドープ GaAs 及び Seドープ GaAs のキャリア濃度 n の TMG 分圧依存性

$[\text{SiH}_4]$ 、 $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{H}_2\text{Se}]$ は各々 3.1×10^{-8} 、 2.1×10^{-8} 、 4.3×10^{-8}

—は、本実験におけるアンドープ GaAs の p 型から n 型への変化点

この現象の原因のひとつとして、GaAs エピ層の成長速度の変化が考えられる。なぜなら成長速度は TMG のモル分率に比例するからである。キャリア濃度の成長速度に対する依存性を確認する為に $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 30 でかつ $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ と $[\text{TMG}]$ の比あるいは $[\text{H}_2\text{Se}]$ と $[\text{AsH}_3]$ の比が一定の条件のもとでドーピング成長実験を行った。その結果を図3に示す。Se ドーピングのキャリア濃度は成長速度の変化に対して殆ど変化していない。したがって、Se ドーピングの TMG モル分率依存性は、成長速度の変化によるものではないと言える。

今までの結果を整理すると、GaAs エピ層のキャリア濃度は大まかには、IV族ドーパントの場合はIV族ドーパントと TMG の気相のモル分率の比、VI族ドーパントの場合は、VI族ドーパントと AsH_3 の気相のモル分率比に依存する、即ち、基本的には競合吸着によりドーピングが支配されていると言える。

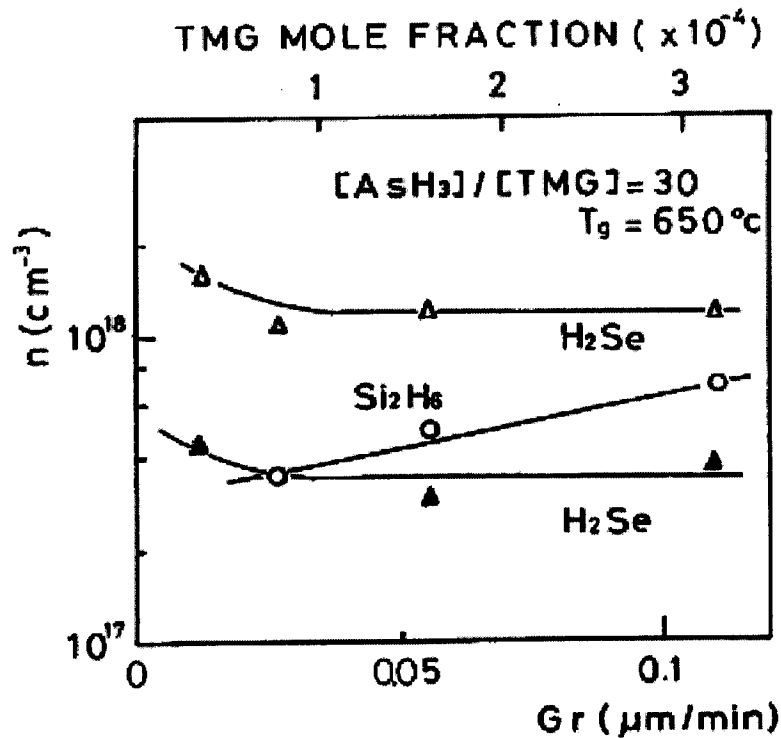


図 3. Si ドープ GaAs 及び Se ドープ GaAs のキャリア濃度 n の成長速度依存性
 $[\text{Si}_2\text{H}_6]/[\text{TMG}]$ は 1.4×10^{-4} (○)、 $[\text{H}_2\text{Se}]/[\text{TMG}]$ は 5.2×10^{-5} (△)、 2.0×10^{-5} (▲)

それでは、図2のSeドーピングの場合に見られる $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が25以下の領域での複雑なドーピングの振る舞いの原因は何であろうか。この図2のSeドーピングの場合に見られる $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]=25$ というクリティカルな値は、この成長系におけるアンドープのGaAsエピ結晶のp-n変化点に対応している。すなわちこの成長系ではアンドープのGaAsは $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が25以下ではp型、25以上ではn型となる。ここで、Asサイトの空孔は $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が減少すると増加するという事⁹⁾、また、アンドープのGaAs結晶がp型となるのは、AsサイトにTMGの分解で生じる炭素が入りアクセプタとなるためであること¹⁰⁾、従って、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が減少するとAsサイトの空孔が増加し、炭素のドーピング効率が增加すると考えられることを考慮すると、同様な理由で、同じAsサイトに入ってドナーとなるSeのドーピング効率がAsサイトの空孔が増加することによって増加したと推察できる。これらの理由により、アンドープ成長で炭素によるp型ドーピングが顕在化する $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]=25$ 以下の領域でSeのドーピング効率の増加が顕著となると思われる。一方、図3において H_2Se を用いたドーピングの場合、キャリア濃度は成長速度の関数としてそれ程大きな変化はしていないが、 Si_2H_6 を用いたドーピングの場合はキャリア濃度が成長速度の増加と共に増加する傾向が見える。これは、図1の場合の $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が25以上の領域で、 AsH_3 モル分率の増加と共に Si_2H_6 を用いたドーピングのキャリア濃度が増加する現象と同様に、 AsH_3 モル分率、即ち AsH_3 分圧の絶対値の増加によって引き起こされていると説明できる⁸⁾。

SiH_4 や Si_2H_6 を用いたシリコンドーピングGaAs砒素のキャリア濃度の成長温度性を調べた結果を図4に示す。

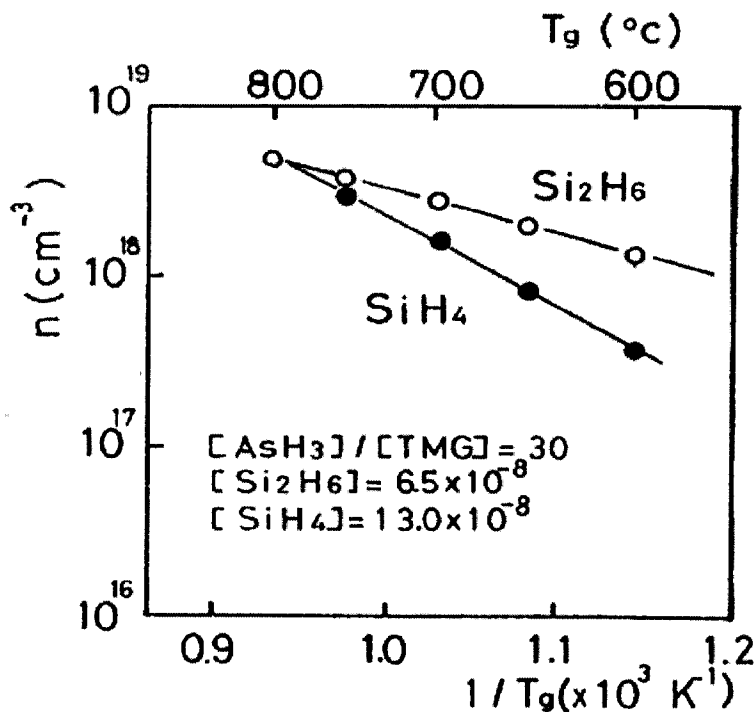


図4. Si_2H_6 及び SiH_4 を用いて成長したSiドーピングGaAsのキャリア濃度 n の成長温度 T_g 依存性

実験は $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]=30$ の領域で行なった。すなわち、この領域ではドーピングの振る舞いは前述のように競合吸着によって支配されており、現象は単純である。この実験では Si_2H_6 は気相中でのシリコン原子の量が、 SiH_4 ドーピングの場合と同じとなるように、 Si_2H_6 のモル分率は SiH_4 のモル分率の $1/2$ とした。ドーピング特性は、アレニウスタイプの温度依存性を示した。800°C以下の成長温度では、 Si_2H_6 のドーピング効率 SiH_4 の時よりも高く、800°Cでは SiH_4 ドーピングの場合と Si_2H_6 ドーピングの場合のキャリア濃度が一致した。この現象は、800°C以上では SiH_4 と Si_2H_6 の熱分解が殆ど同じ程度になるという事を示している。そして800°C以下では Si_2H_6 の熱分解は SiH_4 のそれよりもより活性であるという事も示してる。これらの結果から求めた SiH_4 ドーピングと Si_2H_6 ドーピングの活性化エネルギーを表1に示す。これらの値は、以前報告されたものとわずかに異なっている、この違いは、成長中のガス流速の違いによる熱分解特性の微妙な差によって生じていると思われる。

Seドーピングの場合の成長温度依存性を図5に示す。

表 1. Si_2H_6 及び SiH_4 ドーピングの活性化エネルギー E_a

	E_a (eV)		Reactor and growth pressure
	Si_2H_6	SiH_4	
Our work	0.2	1.1	Vertical, 1 atm
Kuech et al. [3]	0	1.6	Horizontal, 38 Torr
Ohno et al. [1]	—	1.6	Vertical, 1 atm
Shimazu et al. [4]	0.8	—	Vertical, 10 Torr

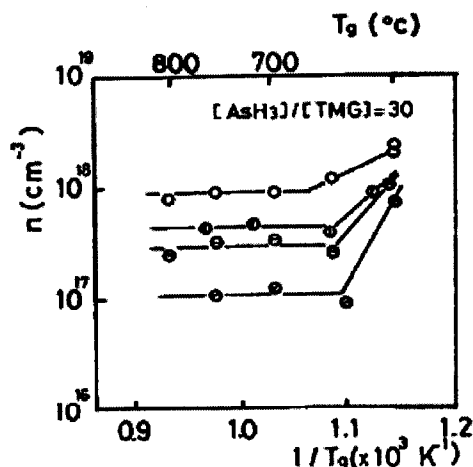


図 5. Se ドープ GaAs のキャリア濃度 n の成長温度 T_g 依存性

$[\text{H}_2\text{Se}]$ は 1.28×10^{-7} (○)、 0.75×10^{-7} (○)、 0.5×10^{-7} (○)、 0.24×10^{-7} (○)

650℃～850℃の間ではキャリア濃度は一定であるが 650℃以下の成長温度では成長温度の低下と共にキャリア濃度は増加している。この結果は、Se の蒸気圧の温度依存性を反映したものと考える。即ち、この温度領域では H_2Se は AsH_3 に比べ十分熱分解しており、そのため結晶表面への Se の供給は As のそれに比べ十分多く、ドーピング特性は Se と As の競合吸着よりも表面に吸着した Se の脱離によって律速されているといえる。一方、650℃以上の領域では H_2Se 、 AsH_3 共に十分熱分解しており、ドーピング特性は Se と As の競合吸着、即ち、 H_2Se と AsH_3 の気相のモル分率比によって支配されているといえる。この事は、図 5 に示すように H_2Se のドーピング濃度の広い範囲にわたって実証された本質的なものといえる。

Stringfellow¹¹⁾によって定義されたドーパントの分配係数 K は、ドーピングが単純にドーパント原料のモル分率と 1 つのホスト原料のモル分率の比によって支配されている場合には応用できるであろう。これは図 1、図 2 の結果の $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以上の領域、即ち、アンドープ GaAs が n 型になる領域に当てはまる。今まで述べたように、この領域では、ホスト原子とドーパント原子が結晶表面のホスト原子のサイトを占めるにあたって競合吸着しており、ドーパント原子の吸着量がドーピング原料のモル分率とホスト原料のモル分率の比によって決まっている。すなわち TMG と IV 族ドーパントが競合吸着し、 AsH_3 と VI 族ドーパントが競合吸着する。分配係数系は以下のよう

$$k = \frac{X_s}{X_v} = Z \frac{R_d}{R_h} \frac{B_d}{B_h},$$

ここで X_s はキャリア濃度と Ga または As の格子サイト密度の比、 X_v は気相中のドーパントの濃度と気相中における Ga または As の濃度との比である。 Z はドーパントのイオン化係数、 R_d と R_h はドーパント原子とホスト原子の吸着係数である。また B_d と B_h はドーパント原料とホスト原料の熱分解係数である。 SiH_4 、 Si_2H_6 、 H_2Se 、に対する分配係数 K を計算した結果を $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]=30$ での成長温度の関数として図 6 に示す。

分配係数 K の成長温度に対する依存性は、ドーパント原料とホスト原料の熱分解係数の成長温度に対する依存性によって説明する事が出来る。即ち、この温度領域では TMG は完全に分解しているので¹²⁾ Si_2H_6 と SiH_4 の分配係数の成長温度依存性はこれらの熱分解係数 B_d の成長温度依存性によって決定されていることがわかる。一方、 H_2Se の場合は H_2Se も AsH_3 も 650℃以上では完全に分解すると期待されるので、図 6 の結果は 650℃以上では H_2Se と AsH_3 の吸着係数は等しく、Se は完全にイオン化していることを示している。そして 650℃以下では分配係数 K は成長温度の低下と共に増加し 1 以上となる。この分配係数の値はこのような低温では AsH_3 の熱分解率が低下するという事によって理解できる¹³⁾。

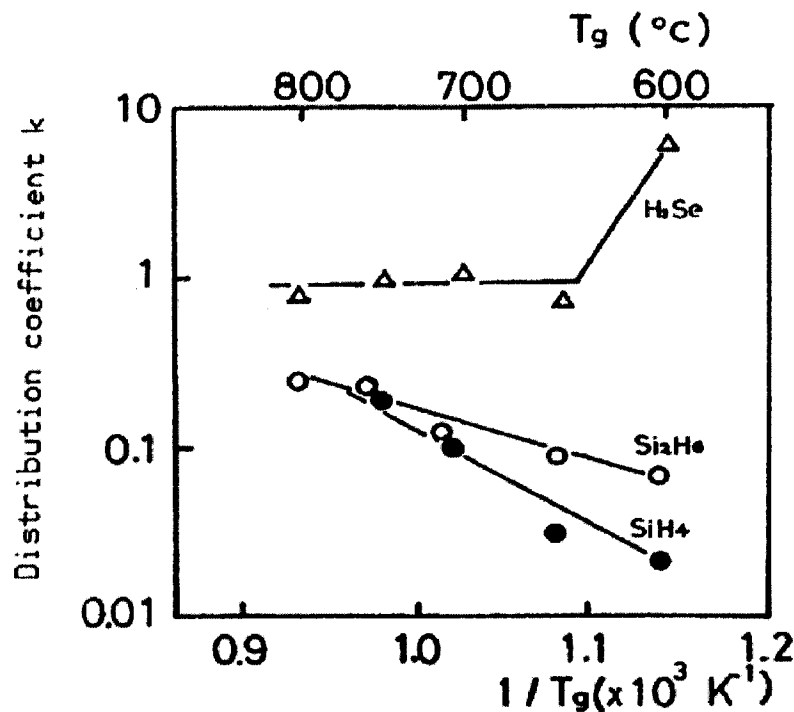


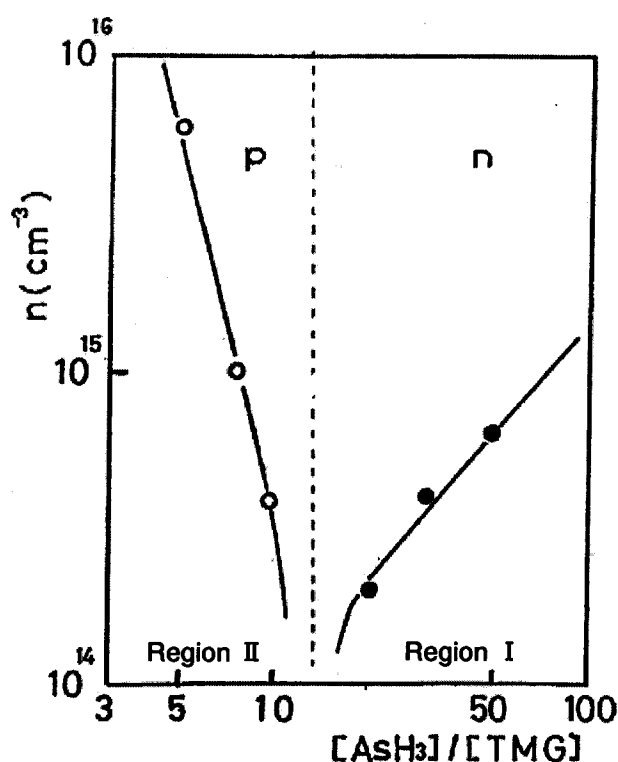
図 6. SiH_4 、 Si_2H_6 及び H_2Se に対する分配係数 k の成長温度 T_g 依存性

2-4. 結言

MOVPE で成長した n 型 GaAs のドーピングのメカニズムを体系的に研究し、以下の結論を得た。GaAs エピタキシャル層のキャリア濃度は、アンドープで GaAs を結晶成長した場合に n 型となる $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ の領域 (本実験では、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以上の領域) では、単純に IV 族ドーパントの場合は IV 族ドーパントと TMG のモル分率比、VI 族ドーパントの場合は VI 族ドーパントと AsH_3 のモル分率比に依存する、即ち、競合吸着によってドーピングが支配されている。この領域では、ドーピングの成長温度依存性はドーパント原料とホスト原料の熱分解特性に基本的に依存している。一方、アンドープの GaAs 結晶が p 型となる領域 (本実験では $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が 25 以下の領域) では、VI 族ドーパントである H_2Se によるドーピングの場合には、競合吸着の対象ではない TMG のモル分率によって強くドーピング現象が影響を受ける。これは、この領域では、As サイトの空孔が $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ の減少によって増加するためと考えられる。

参考文献

- 1) H. Ohno, E. Ikeda and H. Hasegawa: J. Crystal Growth 68 (1984) 15.
- 2) S. J. Bass: J. Crystal Growth 47 (1979) 613.
- 3) T. F. Kuech, B. S. Meyerson and E. venhoff: J. Crystal Growth 68 (1984) 48.
- 4) M. Shimazu, K. Kamon, K. Kimura, M. Mashita, M. Mihara and M. Ishii: J. Crystal Growth 83 (1987) 327.
- 5) Y. Mori and N. Watanabe: J. Appl. Phys. 52 (1981) 2792.
- 6) H. Asai and H. Sugiura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1815.
- 7) S. J. Bass and P. E. Oliver: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, Bristol & London, 1977) 33b, Chap. 1.
- 8) T. Kikkawa, T. Ohori, H. Tanaka, K. Kasai and J. Komeno: J. Crystal Growth 115 (1991) 448.
- 9) Y. Fujisaki, Y. Takano, T. Ishiba, H. Sakaguchi and Y. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L899.
- 10) T. Nakanishi: J. Crystal Growth 68 (1984) 282.
- 11) G. B. Stringfellow: J. Crystal Growth 62 (1983) 225.
- 12) M. Yoshida, F. Uesugi and H. Watanabe: Extended Abstracts (32nd Spring Meeting, 1985); Japan Society of Applied Physics and Related Societies, p. 691 [in Japanese].
- 13) K. Fujii, J. Hidaka and T. Tsunoda: Extended Abstracts (32nd Spring Meeting, 1985); Japan Society of Applied Physics and Related Societies, p. 691 [in Japanese].



付図1. アンドープ GaAs のキャリア濃度の V/Ⅲ比依存性

第3章 プレーナドーピング

3-1. 緒言: プレーナドーピングの利点と課題

プレーナドーピング(P.D)は成長を中断したエピタキシャル結晶表面にドーパント原子を吸着させ、再び結晶を成長することにより2次元のキャリア層を形成するドーピング法であり、デルタドーピングまたはアトミックレイヤードーピングとも言われる。このプレーナドーピングでは均一ドーピングでは得られない急峻なキャリアプロファイルや高いシート濃度を得る事ができ、また、濃度の異なるプレーナドーピング層を組み合わせるにより、任意のキャリアプロファイルを作る事ができる。このプレーナドーピング技術はドーピング超格子や量子細線などの新しいデバイス作成の可能性を広げると共に、MESFETの三角キャリアプロファイル形成やHBTのベース層の低抵抗化など、既存デバイスの特性向上に大きな寄与をすると期待される。

特に、HEMTでは相互コンダクタンスを向上させるためには、活性層の厚さDとゲート長Lの比、 D/L を小さくする事、即ち選択ドーピング層の高濃度薄層化が有効であるが、プレーナドーピングを用いることによりゲート耐圧を低下させずに選択ドーピング層を高濃度薄層化できるため、相互コンダクタンスの大幅向上が期待できる。また、選択ドーピング層のシートキャリア濃度が膜厚のばらつきに対して鈍感となるため、ドレイン電流の均一性を向上させる事が期待できる。

MOVPEではⅢ族原料の供給を一旦中断して成長を止め、Ⅴ族原料とキャリアガスの雰囲気下でドーパント原料を供給しプレーナドーピングを行う。従って、ドーピング性状は気相中でのドーパント原料とⅤ族原料との反応や結晶表面での吸着、脱離反応に支配される。高品質で制御性の良いプレーナドーピング技術を開発するためには、ドーピングの支配要因を知り、そのメカニズムを明らかにすることが重要である。

MOVPEによるGaAsへのプレーナドーピングについては、大野らが SiH_4 を用いたSiのプレーナドーピングについて報告している¹⁾が、その後ほとんど報告例がなく、メカニズムを調べる上で重要な AsH_3 分圧や結晶表面のステップ、成長温度などの効果は全くわかっていなかった。

ここでは、 Si_2H_6 を用いたGaAsへのプレーナドーピングを対象に、そのドーピングメカニズムを明らかにし、プレーナドーピングの制御法を知る。

3-2. Siの吸着、脱離モデル: ドーピングメカニズム

前章で述べたように、通常のドーピングでは Si_2H_6 と AsH_3 が気相で反応する事によりSiのドーピングが促進されることが報告されている^{2,3)}。一方、プレーナドーピングは表面へのドーピングであるため成長表面の状態すなわち表面の再構成やステップ成長の異方性に敏感であろう。その意味では、 AsH_3 がGaAsにアタックし、GaAs表面がエッチングされる事も報告されており、 AsH_3 は、GaAsの表面の状態にも強い影響を与えると予想される⁴⁾。また、石川らはInPへの Si_2H_6 を用いたプレーナドーピングにおいて、InP表面のSiが PH_3 雰囲気下での加熱によって脱離することを示し、

MOVPEのプレーナドーピングではV族の水素化物が重要な役割を果たしていることを報告している⁵⁾。このように、 Si_2H_6 を用いたGaAsへのプレーナドーピングでは、 Si_2H_6 自身の熱分解だけでなく、 Si_2H_6 と AsH_3 の気相反応、 Si_2H_6 から生成した SixH_x のGaAs表面での吸着、脱離過程がプレーナドーピングを支配していると考えられる。従って、シリコンのプレーナドーピングの基礎過程における AsH_3 の役割を明確にする事は、プレーナドーピングしたエピ層の品質を改善し、制御する上で非常に重要であると考えられる。

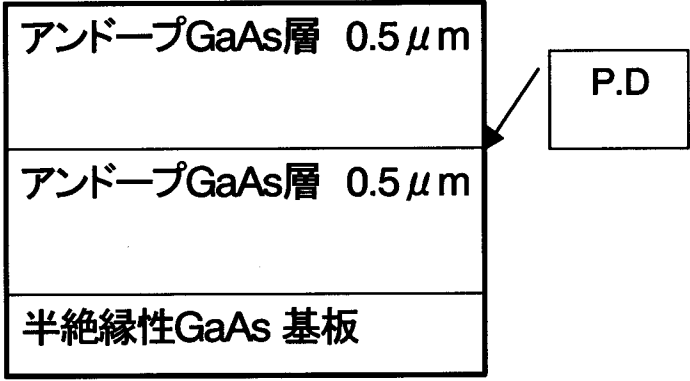
ここでは、プレーナドーピングプロセスに対する AsH_3 の気相及び表面それぞれのステージでの関与に着目し、 Si_2H_6 のプレーナドーピングが、 AsH_3 による気相での SixH_x の生成促進と表面からのシリコンの脱離促進との競合によって成り立っているモデルを提案し、実証する。

通常のプレーナドーピングでは AsH_3 雰囲気中で Si_2H_6 を供給するため、プレーナドーピングの過程には、 Si_2H_6 自身の熱分解だけでなく、Siの吸着及び脱離の過程が含まれており AsH_3 がドーピングの過程にどう影響を与えているかを特定できない。

そこで、本研究では、GaAs へのシリコンプレーナドーピングにおける AsH_3 の影響を明らかにする為に3つのプロセスを用いたエピタキシャル成長の実験を行った。即ち、1) AsH_3 のみを供給した後に、 Si_2H_6 を供給してプレーナドーピングするプロセス、2) Si_2H_6 のみを供給してプレーナドーピングをした後に AsH_3 を供給するプロセス、3) Si_2H_6 と共に AsH_3 を供給するプロセスである。1) の実験では、Siの結晶表面への吸着に及ぼす AsH_3 のみ影響を、2) では脱離への AsH_3 の効果を、3) では気相反応と吸着と脱離の全ての要因が混在した過程を調べる事ができる。また、成長表面のステップの効果を明らかにする為に、異なる傾角の表面を有する基板上のエピタキシャル成長実験を行った。これらのシリコンプレーナドーピングの研究結果をもとに、プレーナドーブ PHEMT(PDPHEMT)構造の3インチエピタキシャルウェハを常圧 MOVPE により成長した。

3-3. 実験方法

エピタキシャル結晶は常圧縦型反応炉の MOVPE によって成長した。成長温度は 620°C 及び 750°C である⁶⁾。水素(H_2)をキャリアガスとして用い、プレーナドーピング中及びエピタキシャル成長中に反応炉に流した。トリメチルガリウム(TMg)、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルインジウム(TMI)、そして水素で 10%濃度に希釈した AsH_3 を原料として用いた。ドーパント原料は水素で 5ppm に希釈した Si_2H_6 を用いた。エピタキシャル成長の基板はアンドープの LEC 成長半絶縁 GaAs 基板である。基板の面方位は(100)、(100)2度オフ(110)方向、(100)5度オフ(110)方向の3種類である。成長したエピタキシャル結晶の断面構造と成長シーケンスを図1に示す。シリコンプレーナドーブエピタキシャル結晶は $0.5\mu\text{m}$ のアンドープ GaAs バッファ層、プレーナドーブ層、そして $0.5\mu\text{m}$ のアンドープ GaAs キャップ層からなる。このキャップ層は電気特性を測る為に設けている。プレーナドーピングはアンドープ GaAs バッファ層の成長を一旦中断し、 Si_2H_6 を 120 秒間、成長表面に供給する事によって行った。その時の雰囲気は水素雰囲気であり、 AsH_3 を含む場合と含まない場合について実験を行った。



成長温度 T_g : 700°C
 成長圧力 : 常圧
 Si_2H_6 分圧 : $5.8 \times 10^{-3} \text{Pa}$
 AsH_3 分圧(P_{AsH_3}) : $0 \sim 5 \times 10^2 \text{Pa}$

図 1. シリコンプレーナドープエピタキシャル結晶の断面構造

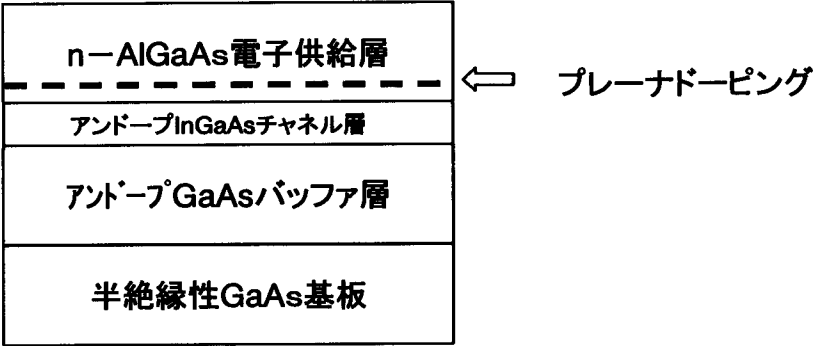


図2. Si プレーナドープPHEMT エピタキシャル結晶の断面構造

Si プレーナドーピング PHEMT エピタキシャルウェハを同様に成長した。このエピタキシャル構造を図2に示す。この時 Si_2H_6 によるプレーナドーピングは AsH_3 雰囲気で行った。これらのエピ層の電気特性はファンデパウホール法及び CV 法により測定した。いくつかのシリコンプレーナドーピングしたエピ層のドーピング濃度については 2 次イオン質量分析法 (SIMS) によっても調べた。

3-4. シリコンプレーナドーピング

3-4-1. 吸着

プレーナドーピングにおける Si の吸着に対する AsH_3 の効果を調べる為に、アルシンで熱処理したアンドープ GaAs バッファ層表面に Si_2H_6 を供給した。成長シーケンスを図3に示す (P.D 前 AsH_3 処理)。この時、 Si_2H_6 は、水素雰囲気中で供給し AsH_3 は供給していない。成長温度は 700°C でありプレーナドーピングの時間は 120 秒である。バッファ層の前処理とは、 AsH_3 雰囲気中での熱処理であり、温度は 700°C 時間は 120 秒である。 Si_2H_6 供給中に AsH_3 を供給していない理由は表面反応における AsH_3 の役割を気相中でのそれから区別する為である。このシリコンプレーナドーピングした GaAs のシートキャリア濃度 (n_s) を前処理時の AsH_3 の分圧の関数として図4に示す。

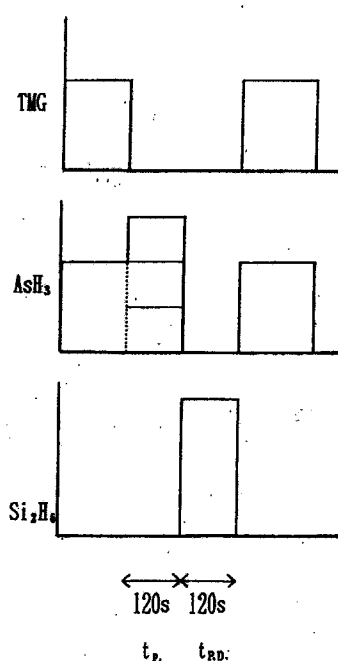


図3. 成長シーケンス(1)プレーナドーピング前に AsH_3 雰囲気中で熱処理
(P.D 前 AsH_3 処理)

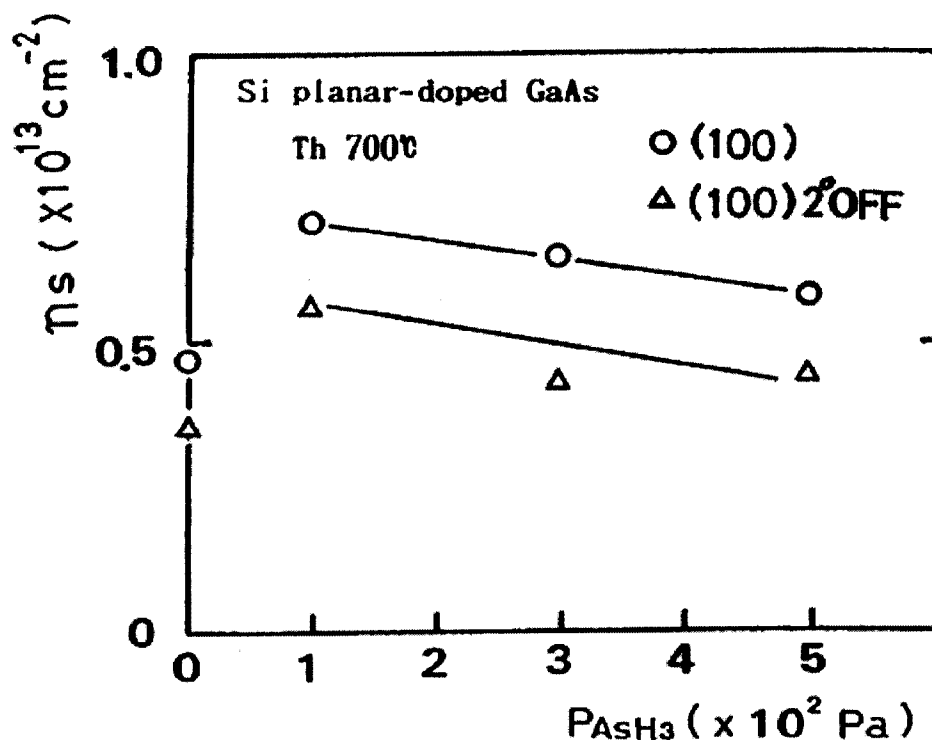


図4. Si プレーナドープ GaAs のシートキャリア濃度 n_s の AsH_3 分圧 P_{AsH_3} に対する依存性

[プレーナドープ前に AsH_3 雰囲気中で熱処理した成長シーケンス(1)の場合]

熱処理時間: 120s (○、△)、200s (●)、プレーナドープは H_2 中で (AsH_3 無し) Si_2H_6 を供給して行い、
時間は 120s、 Si_2H_6 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

シートキャリア濃度は AsH_3 分圧を増加させると共に減少している。この結果は、シリコンの吸着サイトは高い AsH_3 分圧下で再構成された表面では減少するという事を示している。(100) 表面よりも傾角基板上に成長したエピ層のシートキャリア濃度はより低い。この傾角表面での減少は図 10 に示される通常のドーピングに観察される現象とよく似ている。

3-4-2. 脱離

AsH_3 のシリコン脱離に対する役割を明らかにする為に Si をプレーナドープした GaAs バッファ層の表面をさまざまな AsH_3 分圧のもとで熱処理した。成長シーケンスを図 5 に示す (P.D 後 AsH_3 処理)。 Si_2H_6 の分解及び Si の吸着と Si の脱離に及ぼす AsH_3 の効果を分離するために、プレーナドーピングは水素のみの雰囲気で行った。 AsH_3 による熱処理は、700°C で 120 秒間行った。シートキャリア濃度の AsH_3 分圧に対する依存性を図 6 に示す。

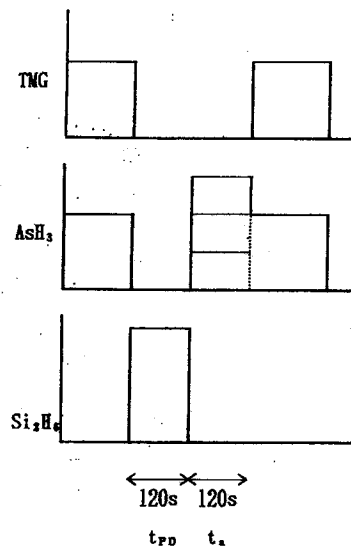


図5. 成長シーケンス(2)プレーナドーピング後に AsH₃ 雰囲気中で熱処理
(P.D 後 AsH₃ 処理)

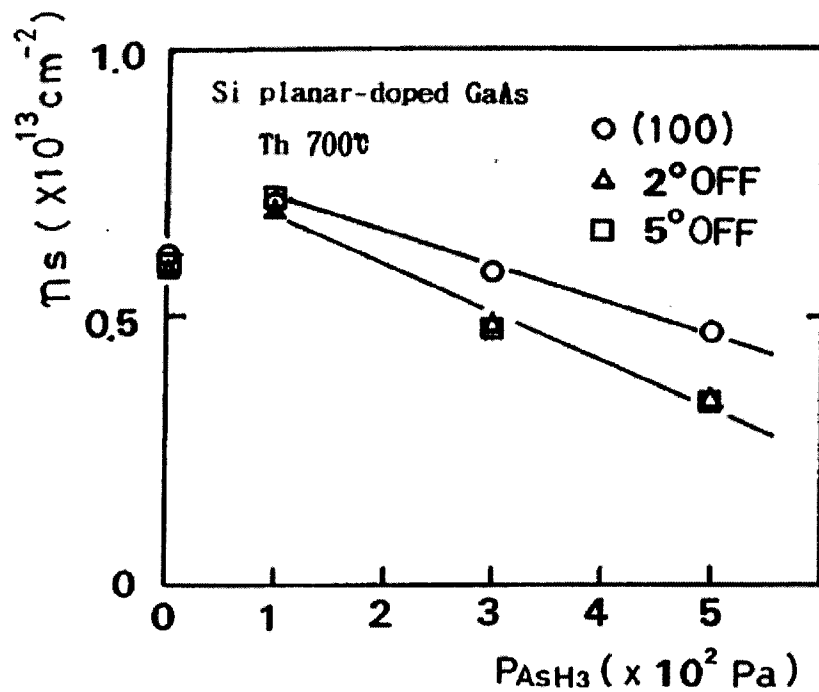


図6. Si プレーナドーブ GaAs のシートキャリア濃度 n_s の AsH₃ 分圧 P_{AsH_3} に対する依存性
[プレーナドーブ後に AsH₃ 雰囲気中で熱処理した成長シーケンス(2)の場合]
熱処理時間: 120s、プレーナドーブは H₂ 中で (AsH₃ 無し) Si₂H₆ を供給して行い、時間は 120s、
Si₂H₆ 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

図6からわかるようにシートキャリア濃度は AsH_3 分圧の増加と共に減少する。この結果は AsH_3 が GaAs 表面に吸着した Si に対してアタックし、この Si の脱離を促進させている事を示している。また、低い AsH_3 分圧もしくは水素のみの雰囲気中で熱処理した Si プレーナドープ GaAs のシートキャリア濃度は基板の傾角を変えてもほとんど同じであり、少なくともこの温度条件では結晶表面のステップの効果がほとんど見られなくなっている。

この AsH_3 による熱処理の時間を 0 秒から 600 秒まで変えて実験した結果を図7に示す。この実験では Si_2H_6 は AsH_3 と共に供給し、成長温度は 620°C 、 AsH_3 の分圧は $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ であり、プレーナドーピングの時も AsH_3 による熱処理の時も同じである。シートキャリア濃度は AsH_3 による熱処理時間の関数として指数関数的に減少する。SIMS 分析の結果も同様に図7に示す。これより Si 原子が AsH_3 による熱処理によって脱離している事がわかる。この図7における傾きから求められるシリコンの脱離定数は、おおよそ PH_3 の場合のそれよりも 10 倍ほど大きいと見積もられる⁵⁾。

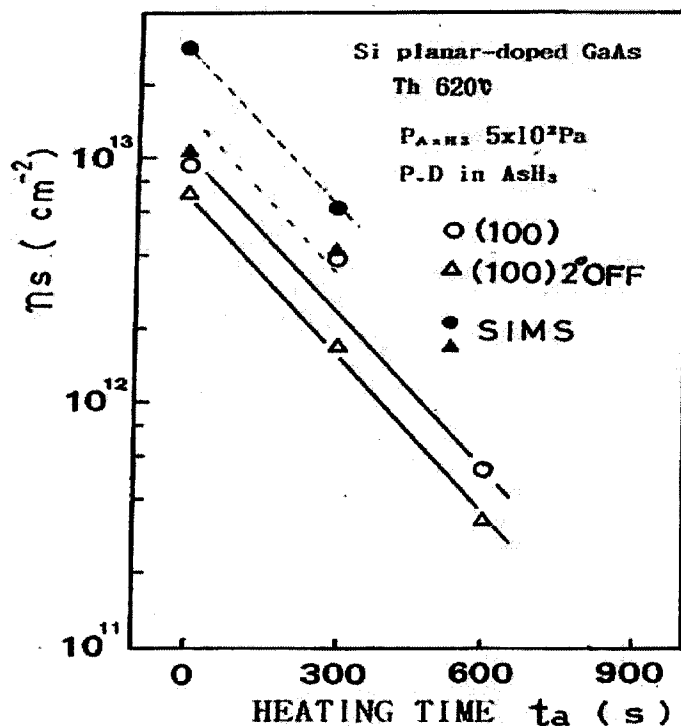


図7. Si プレーナドープ GaAs のシートキャリア濃度 n_s 及び Si 濃度の AsH_3 雰囲気中熱処理時間依存性

[プレーナドーピング後に AsH_3 雰囲気中で熱処理した成長シーケンス(2)の場合]

AsH_3 分圧: $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、熱処理時間: 120s、プレーナドーピングは AsH_3 中で Si_2H_6 を供給して行い、時間は 120s、 Si_2H_6 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

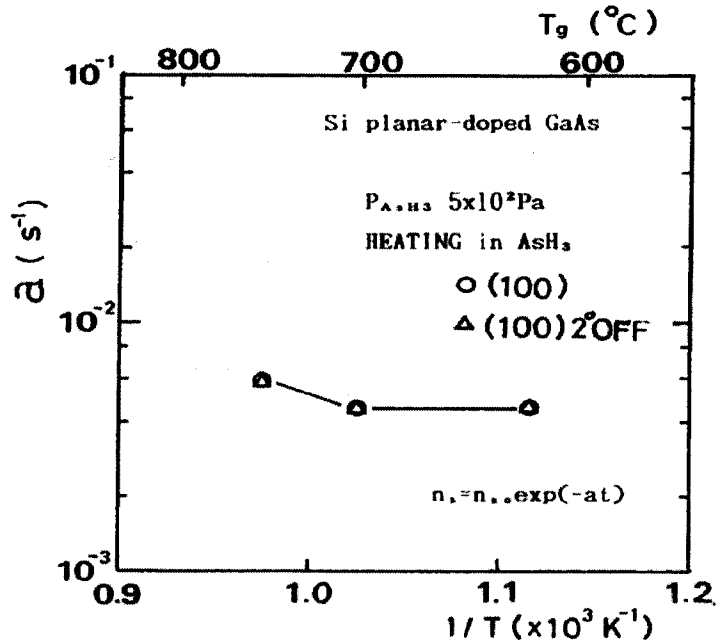


図8. Si の脱離定数 a の AsH_3 中熱処理温度依存性 (AsH_3 分圧: $5.0 \times 10^2 \text{Pa}$)

Si の脱離定数 a と温度の逆数の関係を図8に示す。620°C～750°Cの間ではこの脱離定数はほとんど同じ値を表す。この事はこの温度領域では AsH_3 は充分分解しているという事を示している。傾角表面での Si の脱離定数は(100)表面のそれとほぼ同じである。これは、表面のステップが Si の脱離にほとんど影響を与えてないという事を示している。脱離した Si は Si の水素化物のような揮発性の化合物であると考えられる。例えば、シリレン(SiH_2)のようなシリコン水素化物は砒素の水素化物の活性な水素原子と表面に吸着したシリコンとの反応によって生成すると考えられる。ところで、この温度領域では GaAs 表面が水素と砒素との反応によってゆるやかにエッチングされる事が報告されている⁷⁾。この反応はシリコンと砒素との結合を弱めシリコンの脱離反応を促進する可能性がある。この水素のシリコン脱離に対する役割を明らかにする為、脱離実験を水素でなく窒素ガスをキャリアガスとして行った。温度は 620°Cである。ただし、水素で 10%に希釈した AsH_3 と共に供給した。この場合のシリコンの脱離定数は水素雰囲気中のそれと殆ど同じである。この結果から、シリコンの脱離の駆動力はシリコンと水素の反応ではなく、吸着したシリコンと AsH_3 との反応が主であるといえる。

3-4-3. 気相反応

Si_2H_6 と AsH_3 を同時に供給し、Si のプレーナドーピング量と AsH_3 分圧の関係を調べた。この過程には気相反応と吸着、脱離の過程が含まれている。成長シーケンスを図9に示す(AsH_3 中P.D.)。

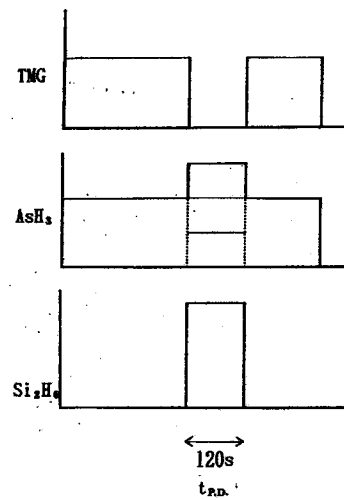


図9. 成長シーケンス(3) AsH_3 雰囲気中でプレーナドーピング
(AsH_3 中 P.D.)

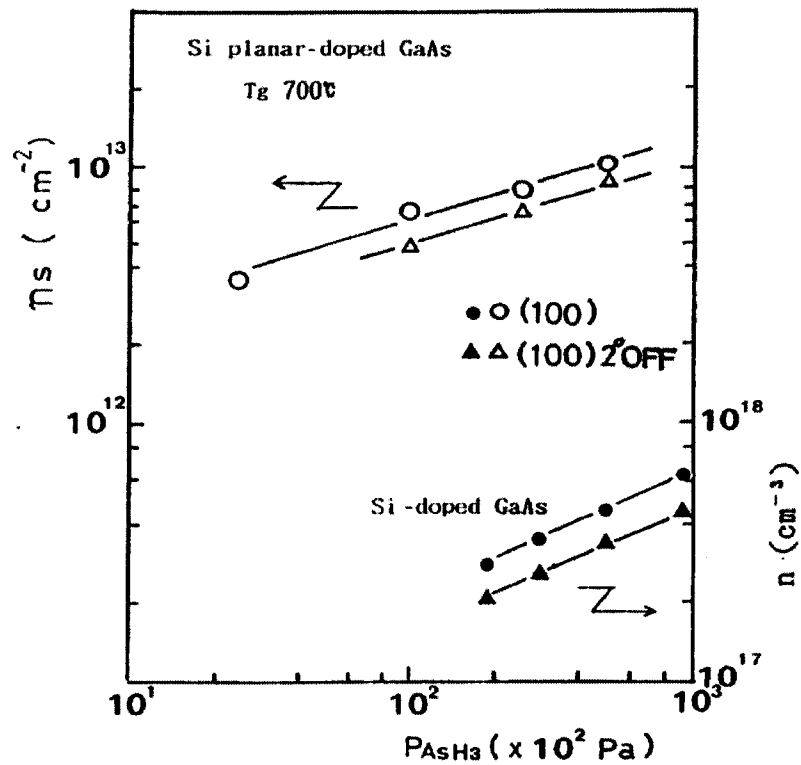


図10. Si プレーナドーブ GaAs のシートキャリア濃度 n_s の AsH_3 分圧 P_{AsH_3} 依存性
[AsH_3 雰囲気中でプレーナドーブした成長シーケンス(3)の場合]
プレーナドーブは AsH_3 中で Si_2H_6 を供給して行い、時間は 120s、 Si_2H_6 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{Pa}$

図10に Si プレーナドーブ GaAs のシートキャリア濃度と AsH₃ 分圧の関係を示す。シートキャリア濃度は AsH₃ 分圧の増加と共に減少する。この傾向は同じ図10中に示す通常のドーピング (Si doped GaAs) の場合と同様である。この AsH₃ 分圧の効果は AsH₃ によるプレーナドーピング前の熱処理やプレーナドーピング後の熱処理の効果と逆である。このことは、AsH₃ は Si の脱離を起こし、吸着を阻害する一方で、Si₂H₆ との気相反応によって Si の GaAs 固相への取り込みを促進することを示している。Si₂H₆ は気相中で AsH₃ と反応して比較的安定なシリルアルシンを生成し、これが結晶表面へ拡散、吸着して分解し Si として取り込まれると考えられる。シリルアルシンはこの拡散時間のオーダーでは安定なため、シリルアルシン生成をもたらす AsH₃ 分圧の増加は Si プレーナドーブ量の増加をもたらすと考ええる。

ここで、図7の結果より Si の脱離によるシートキャリア濃度 n_s の減少は次の式で表せる。

$$n_s(t) = n_{s0} \exp(-at) \quad 1)$$

これより、

$$dn_s(t)/dt = -an_s(t) \quad 2)$$

ここで、Si の単位時間当たりの吸着量 D が一定とすると、Si₂H₆ と AsH₃ 同時供給の場合、

$$dn_s(t)/dt = D - an_s(t) \quad 3)$$

これより、Si の吸着と脱離が競合している時のシートキャリア濃度 n_s は次の式で表せる。

$$n_s(t) = (D/a) [1 - \exp(-at)] \quad 4)$$

ここで、 D および a は AsH₃ 分圧及び成長温度の関数であり、620°C ~ 750°C の範囲では、

$$D = 6 \sim 8 \times 10^{10} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad a = 3 \sim 4 \times 10^{-3} (\text{s}^{-1})$$

となる。

[$t = \infty$ の時、 $n_s \cong D/a$ となり、図11より $n_s(\infty) \cong 2 \times 10^{13} (\text{cm}^{-2})$ 、図8より $a = 3 \sim 4 \times 10^{-3}$ から、 $D = 6 \sim 8 \times 10^{10} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ となる。]

Si₂H₆ と AsH₃ 同時供給の場合における Si プレーナドーブ GaAs のシートキャリア濃度のプレーナドーピング時間依存性を図11に示す。

図中の実線は4)式による計算結果を示している。実験結果と計算結果はほぼ一致しており、シートキャリア濃度の飽和が認められる。この飽和するまでの時間は、Si ドープ InP のそれに比べ短い⁵⁾。このことは AsH₃ は PH₃ に比べより Si の脱離、すなわち表面の Si との反応に対して活性であることを示している。成長温度の影響を図12に示す。

プレーナドーピングは図10、図11の場合と同様 AsH₃ 存在下で行った。比較のために通常のドーピングの結果も示している。プレーナドーピングは通常のドーピングと同じ傾向を示し、基板の表面傾角の影響は 750°C 以上では見られず、620°C で顕著となる。この中間の 700°C は遷移領域とみなされる。この現象は、2次元核成長からステップフロー成長への成長モードの変化、若しくは吸着種の状態の変化に起因していると思われる。牧本ら⁸⁾は TMG を用いた GaAs の成長の場合、670°C を境界として表面の成長機構が変わることを報告しており、今回の現象との関連で興味深い。

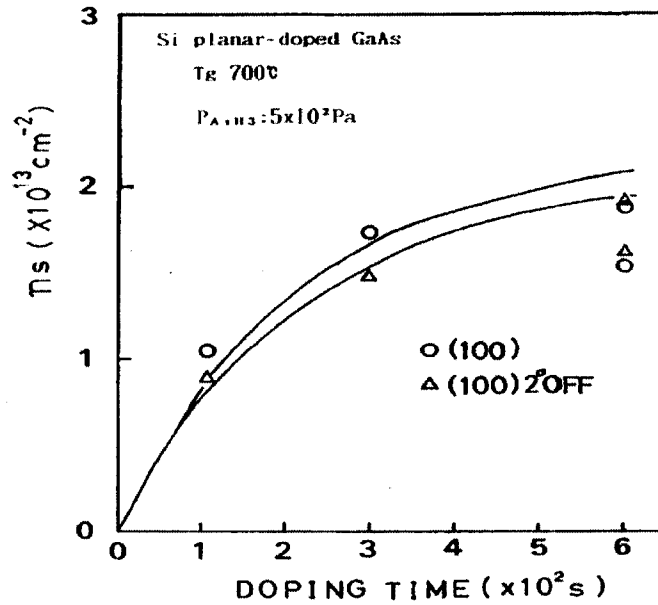


図11. Si プレーナードープ GaAs のシートキャリア濃度 n_s のプレーナードープ時間依存性
 プレーナードープは AsH_3 中で Si_2H_6 を供給して行い、時間は 120s、 AsH_3 分圧: $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、
 Si_2H_6 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、実線は式 $n_s = D/a(1 - \exp(-at))$ (5) による計算値

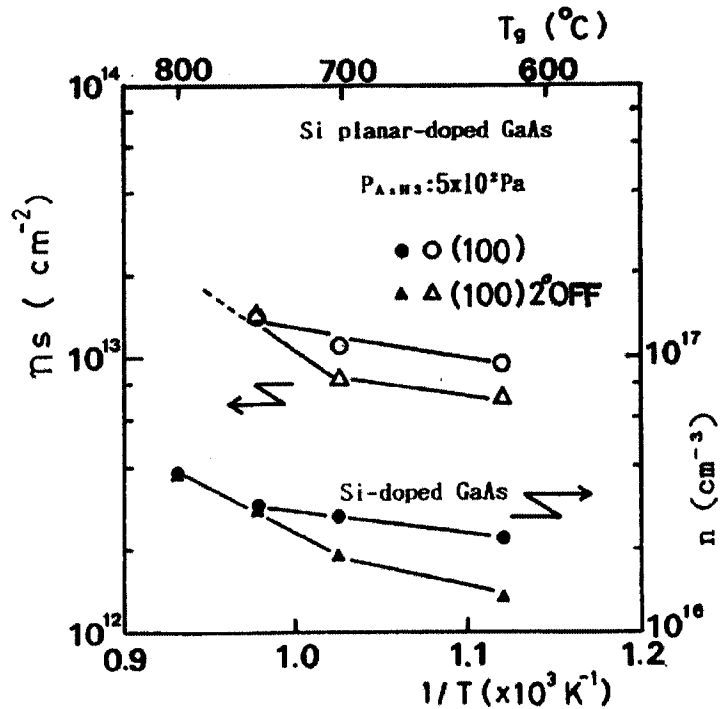


図12. Si プレーナードープ GaAs のシートキャリア濃度 n_s のプレーナードープ温度依存性
 プレーナードープは AsH_3 中で Si_2H_6 を供給して行い、時間は 120s、
 AsH_3 分圧: $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 Si_2H_6 分圧: $5.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

3-5. プレーナドーブシュードモルヒック高電子移動度トランジスタ用エピタキシャルウェハの成長

Si プレーナドーピング現象及びその支配要因、メカニズムの理解を基に、3 インチのプレーナドーブ PHEMT エピウェハを常圧成長 MOVPE で成長した。シートキャリア濃度 n_s 及び移動度 μ の面内分布を図13に示す。 n_s 及び μ の3インチ面内の均一性は各々 $\pm 2.0\%$ 、 $\pm 3.3\%$ と良好である。 n_s 及び μ の成長 run 間の再現性を図14に示す。 n_s 及び μ の再現性は各々 $\pm 2.9\%$ 、 $\pm 4.3\%$ と優れた再現性を達成できた。

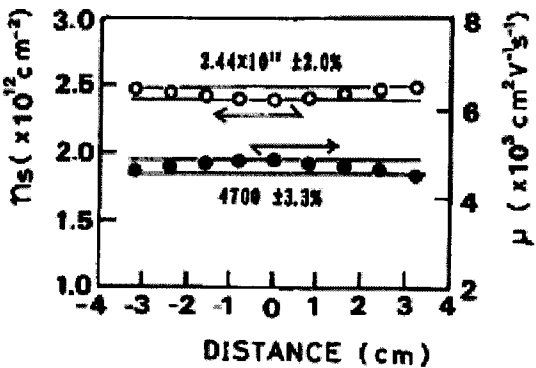


図13. 3インチPDPHEMT エピウェハのシートキャリア濃度 n_s 及び移動度 μ の面内均一性

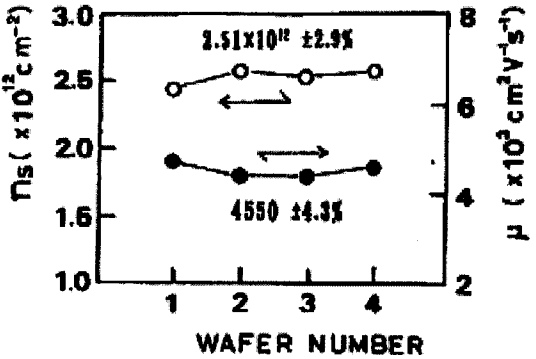


図14. 3インチPDPHEMT エピウェハのシートキャリア濃度 n_s 及び移動度 μ の成長再現性

3-6. 結言

GaAs の Si プレーナドーピングにおける AsH_3 の効果を Si_2H_6 と AsH_3 の供給シーケンスを変えて研究した。また結晶表面のステップの効果を GaAs 基板の傾角を変えて成長し調べた。表面反応過程では、 AsH_3 は結晶表面へ吸着した Si の脱離を促進し、Si の吸着も阻害する。一方で、気相反応では、 AsH_3 は気相から結晶表面への Si の取り込みを促進する。 Si_2H_6 は気相中で AsH_3 と反応して比較的安定なシリルアルシンを生成し、これが結晶表面へ拡散、吸着して分解し Si として取り込まれると考えられる。シリルアルシンはこの拡散時間のオーダーでは安定なため、シリルアルシン生成をもたらす AsH_3 分圧の増加は Si プレーナドーピング量の増加をもたらすと考えられる。

この AsH_3 の Si 脱離促進、吸着阻害とシリルアルシン生成という相反するプロセスのため、Si プレーナドーピング現象は時間的に飽和する、すなわち平衡状態になると考えられる。また、これらの過程ほどは支配的ではないが、 AsH_x もしくは過剰砒素で覆われた結晶表面はシリルアルシンの吸着に対して立体障害となって吸着を疎外するものと思われる。

基板表面の傾角は AsH_3 分圧が大きいほど Si の脱離と吸着阻害を助長するが、脱離定数に関してはなにも影響しない。これは、基板表面の傾角により結晶表面のステップ端が増え、 AsH_x もしくは As の吸着サイトが増加するため、Si の吸着阻害や脱離した Si の再吸着を阻害するためと考えられる。

これらの Si プレーナドーピング現象及びその支配要因、メカニズムの理解を基に、3 インチのプレーナドーピング PHEMT エピウェハを常圧成長 MOVPE で成長し、面内均一性と成長再現性に優れた PDPHEMT エピ結晶成長技術を開発した。

参考文献

- 1) H. Ohno, E. Ikeda, and H. Hasegawa: J. Crystal Growth 68 (1984) 15.
- 2) H. K. Moffat, T. F. Kuech, K. F. Jensen and P. J. Wang: J. Crystal Growth 93 (1988) 594.
- 3) T. Kikkawa, T. Otori, H. Tanaka, K. Kasai and J. Komeno: J. Crystal Growth 115 (1991) 448.
- 4) T. Fukui and H. Saito: J. Vacuum Sci. Technol. B6 (1988) 1373.
- 5) H. Ishikawa, S. Miwa, T. Maruyama and M. Kamada: Appl. Phys. Lett. 58 (8) (1991) 851.
- 6) H. Sakaguchi, R. Suzuki and T. Meguro: J. Crystal Growth 93 (1988) 602.
- 7) A. Okubora, J. Kasahara, M. Arai and N. Watanabe: J. Appl. Phys. 60 (1986) 1501.
- 8) M. Makimoto, Y. Yamauchi, N. Kobayashi, and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L645.

第4章 バッファ層成長

4-1. 緒言

携帯端末の低消費電力化に伴い、高出力 HFET には高効率化が強く求められている。高出力 HFET の高効率化には、プロセス及びトランジスタ構造の最適化が不可欠であるが、エピタキシャル結晶成長の観点からは、バッファ層構造の設計がきわめて重要である。以下に、バッファ層構造設計の考え方と高出力 HFET エピの評価結果について述べる。

4-2. 高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタの高効率化を実現するバッファ層の性能 ーバッファ効果とバリア効果ー

HFET の高効率化を実現する理想的なバッファ層のポイントは、次の3点である（図1）。①エピ基板界面に不純物がない、②バッファ層近傍で電子の走行性がよい（ピンチオフまでよく電流が流れる）、③リーク電流が小さい（ピンチオフしたら流れない）。②、③に関しては、特に高電界領域での挙動がきわめて重要である。

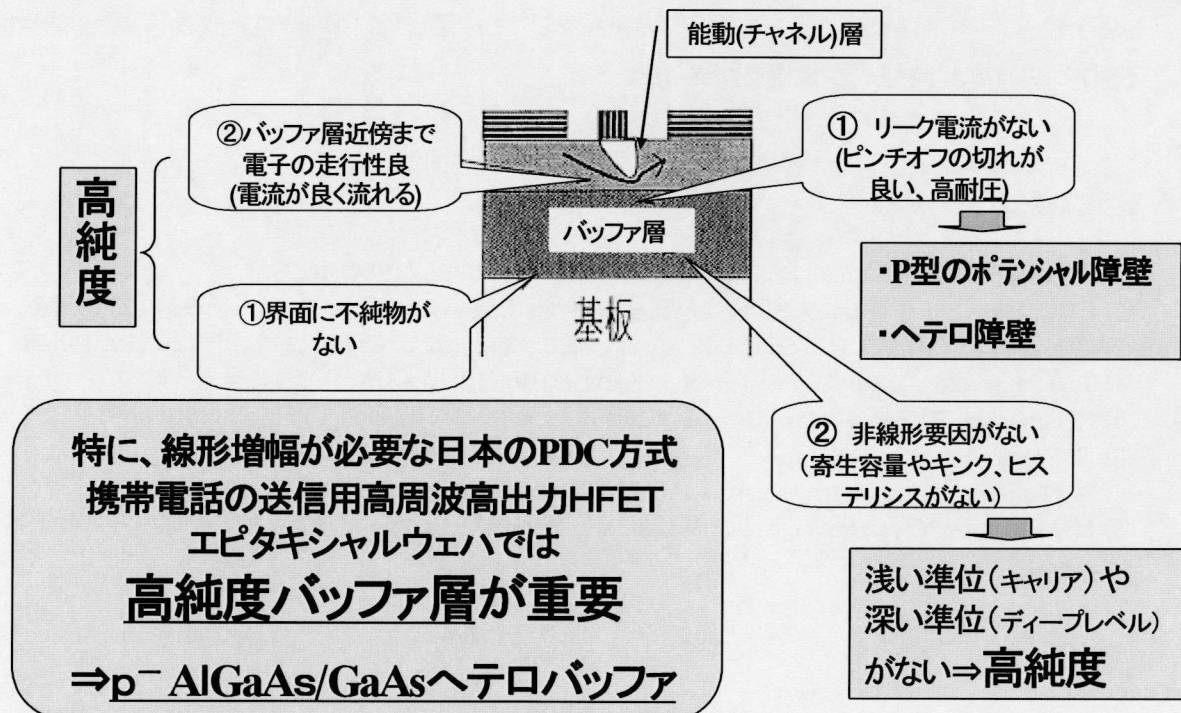


図1. バッファ層のポイント (p⁻:高純度p型)

HFETエピのバッファ層の役割としては、良質な動作層を成長する下地としての結晶成長上のバッファ効果と能動層からの電流リークを防ぐバリア層としての役割がある。また、バッファ層自身がリーク電流や寄生容量の発生源となってしまうといけない。バッファ層にキャリアがあるとバッファ層自身に電流が流れリーク電流となる。また、これは寄生容量を発生し、高周波動作において不必要な充放電を引き起こし、デバイスの高周波特性を低下させる。したがって、その意味ではバッファ層はp型でもn型でも高純度でなければいけない。これは、バッファ層と基板の界面に対しても同様である。

一方、HFETの動作層はn型であるため、バッファ層がn型であると動作層とバッファ層が順接合となり動作層の電子に対するエネルギー障壁がなくなり、電流がバッファ層に流れる。従って、バッファ層はp型である必要がある。p型であれば電子に対するエネルギー障壁が動作層とバッファ層の接合面に生じ、リーク電流が流れにくくなる。さらに、動作層とバッファ層をヘテロ接合とすればヘテロ障壁ができるのでさらにリーク電流を抑止できる。これは高純度なp型AlGaAsバッファ層により実現できる。

同時に、バッファ層はキンクやヒステリシスの原因となってしまう。即ち、リニアリティーの良いHFETの実現にはキンクやヒステリシスのない事が必要である。エピの構造のポテンシャル設計における一要素としても、結晶成長における動作層の下地層としても、バッファ層がキンクやヒステリシスの原因となるディープレベルをバッファ層自身や動作層及びそれとの界面に作らないことが重要となる。

MBE法では成長温度が低いため、自然と多くの未知のディープレベルがGaAsバッファ層にできる。また、AlGaAsバッファ層には自然に酸素が混入するためこれもディープレベルとなる。そのためバッファ層は高抵抗となりリーク電流は少ない。しかし、ディープレベルのためキンクやヒステリシスが発生する問題がある。これはGlobal System for Mobile Communications (GSM)のような飽和領域でHFETを動作させる場合は問題ないが、日本のPDCやWideband Code Division Multiple Access (WCDMA)のように線形領域で動作させる使い方では効率低下やクロストークなどの問題を引き起こす。

4-3. 深い準位の制御と低減

MOVPEで成長したGaAsにはEL2と呼ばれる深い準位が存在する事が報告されている。このEL2はLEC法、HVPE法やMOVPE法など砒素過剰雰囲気中で成長したGaAsの熱力学的ストイキオメリーに関係した本質的なものだけに、これを全くなくす事は困難であるが、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のアクセプタ制御に対して無視できる濃度にまで低減する必要がある。EL2の研究は、LEC法半絶縁性GaAs結晶中のEL2を対象として、活発に行われ、EL2の量の制御法が明らかとなっている。しかし、MOVPEで成長したGaAs中のEL2制御については不明であった。我々は、LEC結晶中のEL2のオリジンが過剰砒素である事から、MOVPE成長GaAs中のEL2濃度をV/Ⅲ比で制御する事を考案、これを実証し、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のアクセプタ制御に問題のない 10^{14}cm^{-3} 以下のEL2濃度に制御す

る技術を開発した。¹⁾

4-4. n型不純物の低減

上記の開発により、MOVPEではディープレベルが少ないためキンクやヒステリシスは生じない。一方、アンドープGaAs、AlGaAsのキャリア濃度はV/Ⅲ比の増加と共にp型、高抵抗、n型と変化する。アクセプタ不純物は炭素であり、炭素はTMGやTMA分子中のGa-C結合やAl-C結合が切れないうで、そのまま結晶中に取りこまれる事によりGaAs、AlGaAs中に不純物としてとりこまれる。TMGやTMAとAsH₃が反応すればGa-C結合やAl-C結合は切れる。したがって、AsH₃濃度を増やす、つまりV/Ⅲ比を増加することによって、炭素の混入量は減少する。高抵抗領域はアクセプタとドナーの補償により生じており、n型残留キャリア濃度はAsH₃の増加と共に増える。

しかし、従来はバッファ層の主構成部分であるアンドープGaAsが図2に示すようにn型となる事が多く、そうするとn型活性層に対するポテンシャル障壁が低くなり、リーク電流が大きくなる問題があった。このn型残留キャリア濃度は成長によって変動し、AsH₃ポンベのロットによって極端な場合は低V/Ⅲ比でもp型にならない問題があった。

この問題はポンベを交換するたびに図2に示すp、n反転領域が変化する厄介な問題であった。しかし、その後、このn型となる原因はAsH₃ガス中の不純物(SiやGeの化合物)にある事が判明し、ガスの高純度化技術の進歩^{2,3)}によりp⁻GaAs/バッファ層の安定成長が実現した。

4-5. 高純度p型AlGaAs/GaAs多層ヘテロバッファ層

リーク電流を減らすため、AlGaAs/バッファ層に意識的に酸素をドーピングして高抵抗にする方法もある。しかし、この手法ではMBE法と同様に酸素起因のディープレベルによるキンク、ヒステリシス発生の懸念がある。そこで、高純度p型AlGaAs/GaAs多層ヘテロバッファ層を考案した。構造の模式図を図3に示す。即ち、ディープレベルのない高純度のAlGaAs, GaAsをベースに、浅い準位のアクセプタとなる炭素不純物の濃度とヘテロ構造を制御する。これにより、ポテンシャル障壁を設計、制御し、寄生効果なしで、リーク電流を抑止する。その結果、よく性状のわかっていないディープレベルに頼らずに、理論どおりのバッファ層設計とその制御が可能となる。このためにはAlGaAs, GaAsの高純度成長を実現したうえでアクセプタ濃度を制御する必要がある。具体的な目標として、バッファ層のp型キャリア濃度は、n型能動層のキャリア濃度が10¹⁷cm⁻³以上である事、バッファ層の厚さが1 μm程度である事などから、p型ポテンシャル障壁を形成し、かつ寄生容量を生じる中性領域が生じない10¹⁵~10¹⁶cm⁻³とした。

ヘテロ障壁を高くし、リーク電流を小さくするためにはAlGaAs/バッファ層のAl組成を大きくすれば良い。しかし、Al組成を大きくするとAlGaAs/バッファ層上のGaAs活性層の成長に歪みが生じ、特性が悪くなる可能性がある。そのため、AlGaAs/バッファ層のAl組成とFETのリーク電流および活性層の特性のトレードオフを調べ、Al組成を最適化する必要がある。

このバッファ層近傍の走行性やリーク電流は FET の高電界下での直流特性から評価できる。図 4 はその評価結果を示している。ゲート電圧 V_g をしきい値電圧 V_{th} から $V_{th}+0.3V$ としたときの g_m の変化 Δg_m で、バッファ層近くの走行性の良さを評価している。リーク電流は V_g を V_{th} 付近とし、ド레인電圧 V_D を 3~11V と高電圧まで変化したときのド레인電流変化 ΔI_D で代表させた。

AlGaAs ヘテロバッファにおける、Al 混晶比 X と $\Delta g_m, \Delta I_D$ との関係を述べる。チャネル層は $n=1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ 200nm で、バッファ層厚さは 300nm、 $X=0.2, 0.28, 0.4$ とした。エピウエハの構造を図 5 に、結果を図 6 に示す。 Δg_m は $X=0.2, 0.28$ ではほぼ同等であるが、0.4 では下がり、バッファ層近傍で走行性が悪くなることがわかる。活性層をエッチングしながら Hall 測定をすると、バッファ層近傍の移動度が $X=0.4$ の時、他より小さかった。 g_m 低下はバッファ層近傍の結晶性に関係している。一方、 ΔI_D は X が大きいほど小さくなり、飽和特性は向上する。リーク電流に対しては、ヘテロのエネルギー障壁を高くすることが有効であることがわかる。

この Δg_m と ΔI_D の評価法の開発により AlGaAs/GaAs 構造の最適化を行い、チャネル層の電子走行性とリーク電流抑止の双方を両立させた高純度 p 型 AlGaAs/GaAs 多層ヘテロバッファ層を開発した。

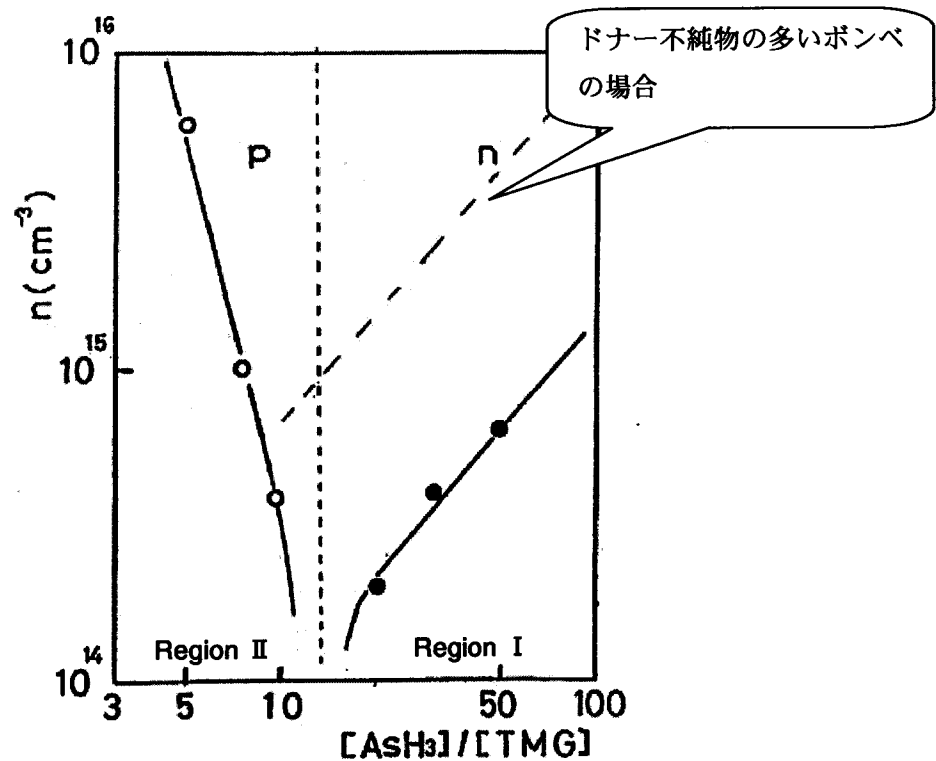


図2. アンダーフ GaAs のキャリア濃度の V/III 比依存性

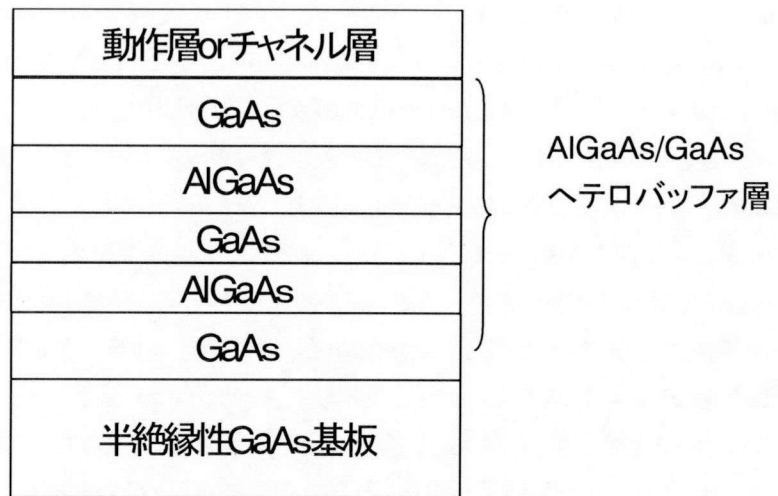


図3. p型AlGaAs/GaAsヘテロバッファ層の模式図

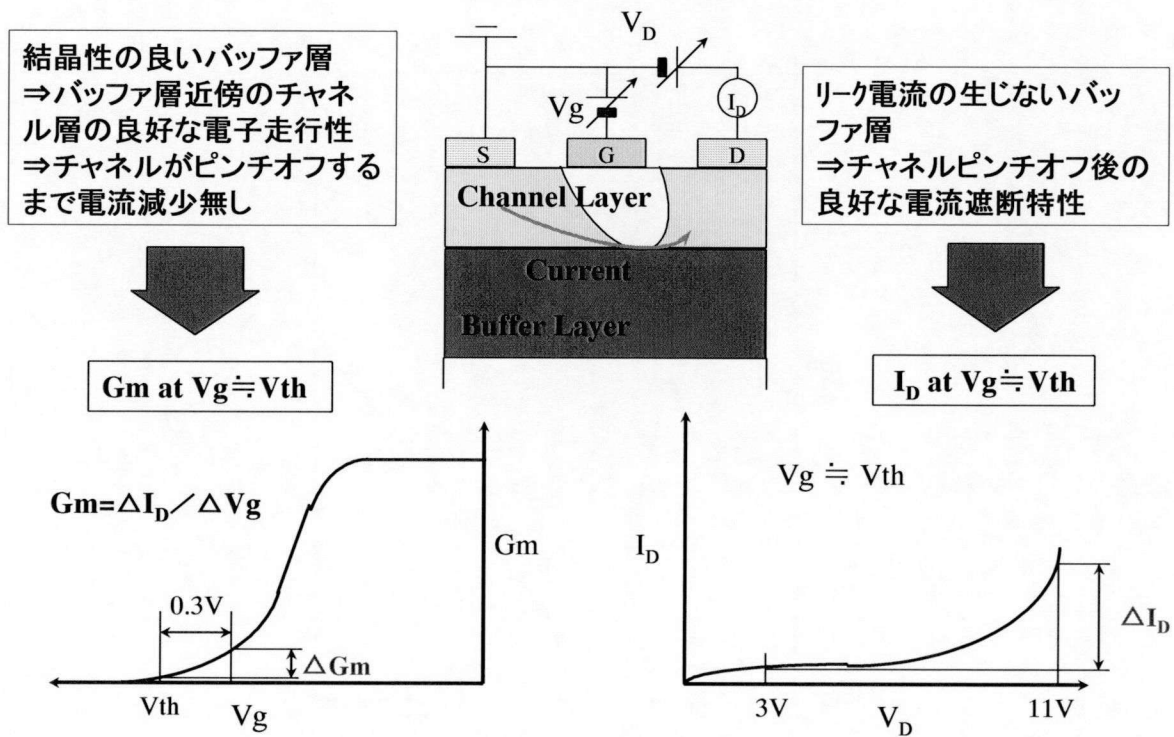
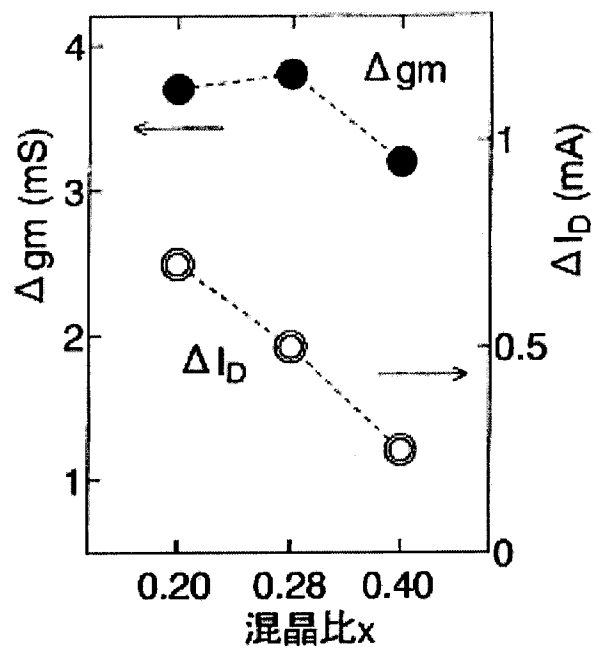


図4. ΔG_m 、 ΔI_D によるバッファ層の評価

n-GaAsチャネル層 200nm
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バッファ層 300nm
半絶縁性GaAs基板

図5. ヘテロバッファ層の評価構造



$$W_g = 200 \mu\text{m}$$

$$n = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$$

$$V_{th} \approx -2.3 \text{V}$$

図6. ヘテロバッファ層の Al 組成と Δg_m 、 ΔI_D の関係

4-6. 結言

HFETエピタキシャルウェハのバッファ層には良質な能動層(チャネル層)を成長する下地としての役割と能動層からの電流リークを防ぐバリアとしての役割があり、線形動作に優れるHFETのバッファ層に求められる要件として、リーク電流のないこと、チャネル層付近の電子の走行性が良いこと、バッファ層と基板の界面にn型不純物がないことが必要であることを示した。これに加えて、線形増幅特性に優れた高出力 HFET を実現するためには線形動作を損なうキンクやヒステリシスをもたらす深い準位のないことが必要であることも示した。

この解決法として、深い準位のない高純度の AlGaAs、GaAs をベースに浅いアクセプタ準位である炭素不純物を制御した高純度 p 型 AlGaAs/GaAs ヘテロバッファ層を考案した。そして、この具現化のために GaAs の深い準位である EL2 と V/Ⅲ比の関係を研究し、EL2 のオリジンが As 析出物であることの考察から低 V/Ⅲ比で成長することにより 10^{14}cm^{-3} 以下と非常に EL2 濃度の少ない GaAs を成長できることを明らかにした。

さらにHFETの相互コンダクタンスやドレイン電流の変化に着目したバッファ層の評価法を考案し、これらとヘテロバッファ層の AlGaAs 混晶比との関係を明らかにした。これにより AlGaAs/GaAs 構造の最適化を行い、チャネル層の電子走行性とリーク電流抑止の双方を両立させた高純度p型 AlGaAs/GaAs 多層ヘテロバッファ層を開発した。

参考文献

- 1) Y. Fujisaki, Y. Takano, T. Ishibashi, H. Sakaguchi, and Y. Ono: Jpn. J. Appl. Phys, **24** (1985) L899.
- 2) T. Ikeda, H. Noda, and K. matsumoto: J. Crystal. Growth **124** (1992) 272.
- 3) A. Ubukata, K. matsumoto, T. Ikeda, Y. Takahashi, H. Hasegawa, and A.Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys, **32** (1993) L758.

第5章 低温成長 —表面反応律速モデルによる高純度鏡面成長—

5-1. 緒言 —低温成長の必要性和課題—

MOVPEによるGaAsの成長温度は通常650~850°Cである。この成長温度を低くすることにより様々な効果が期待できる。バッファ層と基板界面のn型不純物汚染の原因は成長炉内の堆積物からのオートドーピングの可能性があるが低温成長による抑止が期待できる。さらに最近では、GaAs FETのバッファ層を250~350°Cの低温でMBEを用いて成長することにより、GaAs ICのサイドゲート効果やバックゲート効果を大巾に抑制できることが報告され、いわゆる低温成長バッファ(L. T. Buffer)として注目を集めている。また、GaAs ICのソース抵抗低減による特性向上を目的として開発が進められている n^+ -GaAsの選択エピ再成長では、チャネル層構造を熱拡散によりこわさないために、 n^+ -GaAsの再成長はなるべく低温で行なうことが望ましい。また、Si基板上的GaAsエピ成長では、SiとGaAsの熱膨張率の差により成長後の冷却中にもたらされる応力(これが転位を増加させる¹⁾)を少なくするために、やはりGaAsを低温で成長させることが有効である²⁾。このように様々な効果が期待できる低温成長をMOVPEで実現するためには、MOVPEの成長機構にたちもどって考える必要がある。

D. H. Reep³⁾らはMOVPEによるGaAsの成長速度を広い成長温度範囲にわたって調べ、600~850°Cでは原料分子の気相中での拡散により成長が律速される輸送律速モデルを、400~600°Cでは成長が表面での反応種の反応や移動により律速される表面反応律速モデルを提案した。輸送律速領域では成長膜厚を原料の供給量と供給時間によって制御できるため、MOVPEの成長にはこの温度領域がもっぱら用いられてきた。また、成長温度が600°C程度になると、ヒロックと呼ばれる表面欠陥がエピ表面に増えるため、600°C以下での成長、即ち表面反応律速領域での成長は殆んど検討されていなかった。

筆者らは、この600°C付近でのエピ表面劣化が、輸送律速成長から表面反応律速成長へ遷移する温度領域における成長モードの不安定性に起因するものであり、表面反応律速成長が安定となる低温では再び良質の鏡面エピ成長が起こり得るとの洞察のもとに、GaAsの低温鏡面成長実現に取り組んだ。

MOVPEによるGaAsの低温成長への着想はSi基板上的GaAs成長より得た。即ちこの成長では450~500°Cの低温で多結晶もしくはアモルファスのGaAsバッファ層を薄く成長させ、その後700°C程度に昇温して通常の成長を行なう(いわゆる2段階成長法)。この低温バッファ層の成長速度を調べるために行なった実験のなかで、比較のために同時に成長したGaAs基板上的GaAsエピの表面が比較的良好であることを発見した。この発見をもとに、前記の発想を得た。

GaAsの成長速度の成長温度依存性の実験を基に、低温成長GaAsの表面状態、電気特性、光学特性について調べ、成長機構、特に表面欠陥発生機構について考察した。

5-2. 実験方法

GaAsのエピタキシャル成長はMOVPEにより行なった。成長圧力は常圧である。成長炉は3インチウエハ用の炉を用いた。総ガス流量は20l/minである。成長温度即ち基板温度はグラファイトサセプタの温度を熱電対により測定し、これより基板温度を求めた。基板温度はサセプタ温度より30℃低い。キャリアガスは水素を用いた。Gaの原料としてトリメチルガリウム(TMG)を用いた。TMGを充てんしたシリンダは-11℃に保温し、水素でバブリングして供給した。水素流量は45cc/min(常温)とし、蒸気圧より求めたTMGの流量は1.93cc/min、成長炉中の分圧は9.67Paである。Asの原料はAsH₃を用い、水素で10%に希釈したボンベより供給した。供給流量はAsH₃100%として20~100cc/min、反応炉中の分圧は1~5×10²Paとした。

GaAs基板はLECアンドープ半絶縁性GaAsの(100)±0.5° OFF基板及び(100)2° OFF to nearest(110)基板とボート法Siドープn型GaAsの(100)2° OFF to nearest(110)基板を用いた。基板の前処理は有機洗浄と硫酸系エッチング及びフッ酸系洗浄を行なった。

エピタキシャル結晶の膜厚はヘキ開断面の走査電子顕微鏡(SEM)による観察より求めた。表面状態はノマルスキー型光学顕微鏡により観察した。電気特性は、日本バイオラッド社製のHL5200ホール効果測定装置を用いてパウ法により測定した。高抵抗エピ層の電気特性はケースレー社製の高抵抗パウ測定装置により測定した。エピタキシャル結晶の光学特性は西進商事製のPL83を用いたフォトルミネッセンス(PL)測定により求めた。測定温度は液体ヘリウム温度(4.2K)とし、Arレーザ(波長5145Å)で励起した。また、単結晶性をX線二結晶法により評価した。ビーム条件は50kV、4ms、ターゲットにCuのKα₁、モノクロメータにGF法SiドープGaAs結晶を用い、(224)回折面の非対称反射法で測定した。

5-3. 実験結果

5-3-1. GaAsの低温成長

GaAsの成長速度と成長温度の関係を図1に示す。AsH₃の分圧(P_{AsH₃}とする。)は、1.0×10²PaでありV/Ⅲ比は約10である。図中には(100)±0.5° OFF n型GaAs基板上に成長した結果を示したが、2° OFF基板上に成長した場合も同じ結果を得た。図1より、500℃以下は表面反応律速領域、600℃以上は輸送律速領域であることがわかる。反応律速から輸送律速への遷移温度は550℃であった。反応律速領域での活性化エネルギーは19.2Kcal/molであり、D. H. Reepらが報告した値³⁾とほぼ一致した。400℃以下では成長は殆ど認められなかった。これは、この温度では、AsH₃やTMGが殆んど熱分解しなくなるためと考えられる。

図1に示した成長温度の異なるGaAsエピタキシャル層の表面を図2に示す。膜厚は0.5~2μmである。600℃では鏡面であるが、遷移領域の550℃では梨肌状の表面となった。一方、500℃及び450℃(表面反応律速領域)で成長したエピタキシャル層の表面は、多少ヒロックが存在するものの鏡面であった。表1に、これらGaAs層の表面欠陥数及び欠陥の大きさを示す。欠陥の大きさは楕円形の欠陥の場合、最大値をとった。500℃成長の場合に比べ、450℃成長のほうがより小さ

な欠陥がより多く発生している。(100)±0.5° OFF 基板と(100)2° OFF 基板との比較では表面状態の差異は認められなかった。

600°C以上の輸送律速領域では基板面方位を傾けることによって、基板の転位に起因した表面欠陥を大巾に減らすことができる。しかし、表面反応律速領域ではこのような傾向は見られない。より転位の少ないボート法成長n型 GaAs 基板に成長した場合でも表面欠陥数は変わらず、これらの表面の欠陥は基板転位に起因したものではないと言える。

表2に、これらエピタキシャル層のX線測定結果を示す。全ての成長温度において、リファレンスの GaAs 基板と同等の回折X線半値巾が得られており、低温成長 GaAs が良質な単結晶であることがわかる。なお、今回の実験では、550°Cで成長したエピタキシャル層がもっとも小さな半値巾の値を示している。

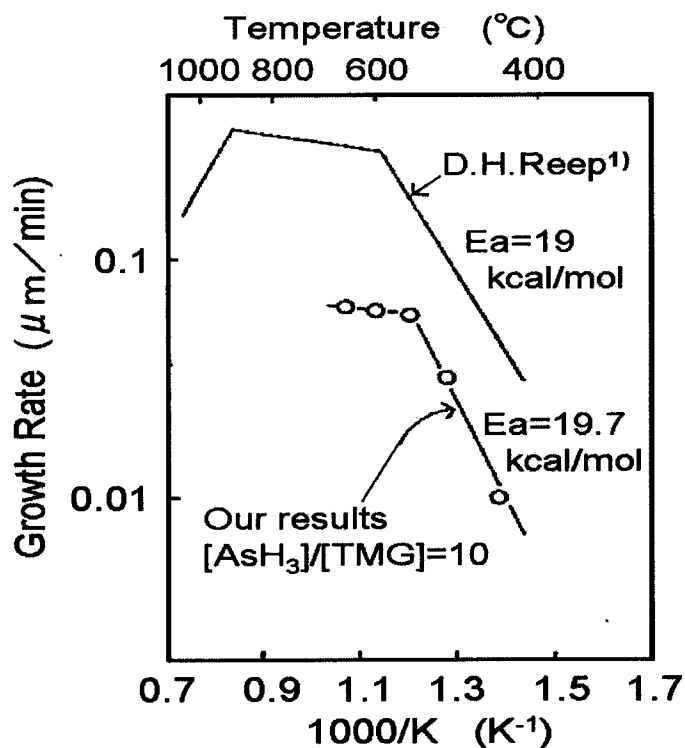


図1 GaAs の成長速度と温度の関係

面方位(100)

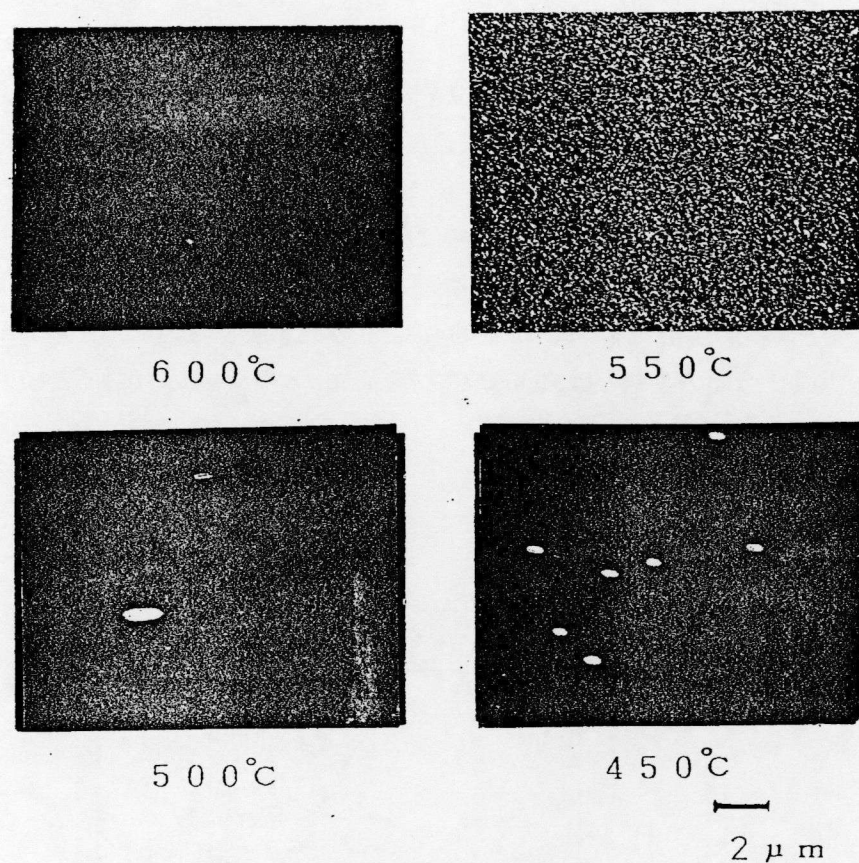


図2 低温成長 GaAs の表面

表1 成長温度の異なるアンドープ GaAs エピタキシャル層の表面欠陥の密度及び大きさ

成長温度(°C)	450	500	550	600	700
表面欠陥の密度(cm^{-2})	1×10^4	4×10^3	1×10^6 *	10~20	10~20
表面欠陥の大きさ(μm)	0.4	1.3	0.1	0.5	0.5

*全面梨肌状

表2 成長温度の異なるアンドープ GaAs エピタキシャル層のX線半値巾

成長温度(°C)	450	500	500	550	600
V/Ⅲ比	10	10	50	10	10
X線半値巾(秒)	20.4 ~20.8	19.6 ~20.4	23.2 ~23.8	17.6 ~18.0	22.4 ~22.8

Reference: GaAs 基板ミラー面 20.4 秒

5-3-2. 低温成長 GaAs の特性

450°Cから 700°Cの温度範囲で成長したアンドープ GaAs 層のキャリア濃度を図3に示す。基板は半絶縁性 GaAs(100)基板である。これらエピ結晶の移動度をキャリア濃度と共に表3に示す。アンドープ p 型 GaAs 層の移動度は、 $270 \sim 360 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と良好な値である。2° OFF 基板上に 600°C以上で成長したエピ層は高抵抗となった。500°Cおよび 550°Cの低温で成長した GaAs エピ層はp型となり、そのホール濃度は、成長温度が低いほど高くなった。

2° OFF 基板上に成長した GaAs エピのホール濃度は、± 0.5° OFF 基板上に成長したそれよりも低く、特に 550°C成長では約 1/5 となった。この基板傾角によるアンドープ p 型 GaAs 層のホール濃度の変化は、600°C以上の高温成長の場合と同じであった。ただし、高温成長ではV/Ⅲが5以下でないとアンドープ GaAs は p 型とならない。

550°Cで 2° OFF 基板に成長したアンドープ p 型 GaAs のホール濃度 $3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ は非常に低い値であり、このエピ結晶の純度が高いことを示している。このようにキャリア濃度の低い p 型 GaAs 層は、MOVPE による高温成長ではなかなか成長することができず、デバイス応用のうえでも有望である(例えば、FET や HEMT の p 型 GaAs バッファ層への応用)。

これらアンドープ GaAs 層からのホトルミネッセンスのスペクトルを図4に示す。基板は± 0.5° OFF 基板である。500°C及び 550°Cで成長した GaAs 層からは、600°C以上で成長した場合と同様にカーボンアクセプタに起因する強い発光が認められ、アンドープ p 型 GaAs のアクセプタはカーボンであることが分かる。600°C以上ではドナーとカーボンアクセプタ間の遷移による発光(D° 、 $\text{C}^\circ_{\text{As}}$)が伝導帯の電子とカーボンアクセプタ間の遷移による発光(e 、 $\text{C}^\circ_{\text{As}}$)より比較的強いが、550°C成長では(e 、 $\text{C}^\circ_{\text{As}}$)発光のほうが逆に強くなっている。この結果は、550°Cで成長した GaAs 層はドナー不純物の少ない高純度な GaAs であることを示しており、電気特性の結果と一致している。

全体的な発光強度は、成長温度が低くなるほど低下しており、特に 450°Cで成長した GaAs 層の発光強度は非常に低く、発光スペクトルも長波長側にブロードなピークが見えるだけである。この結果と電氣的にも高抵抗となったことから、この 450°Cで成長した GaAs 層の結晶性はかなり悪いと判断される。

5-3-3. AsH₃ 分圧の効果

フォトルミネッセンスのスペクトルから、500°C及び 550°Cで成長したアンドープ p 型 GaAs のアクセプターはカーボンであることが分かった。ところで、MOVPE による GaAs の高温成長では、カーボンの GaAs 層へのとりこみが、AsH₃ 分圧を高くすることにより減少することが知られている。この現象は、AsH₃ が分解した時に生じる水素ラジカルがトリメチルガリウムもしくはその分解物のC-Gaの結合手を切るために生じると考えられている。そこで、低温成長における AsH₃ 分圧の効

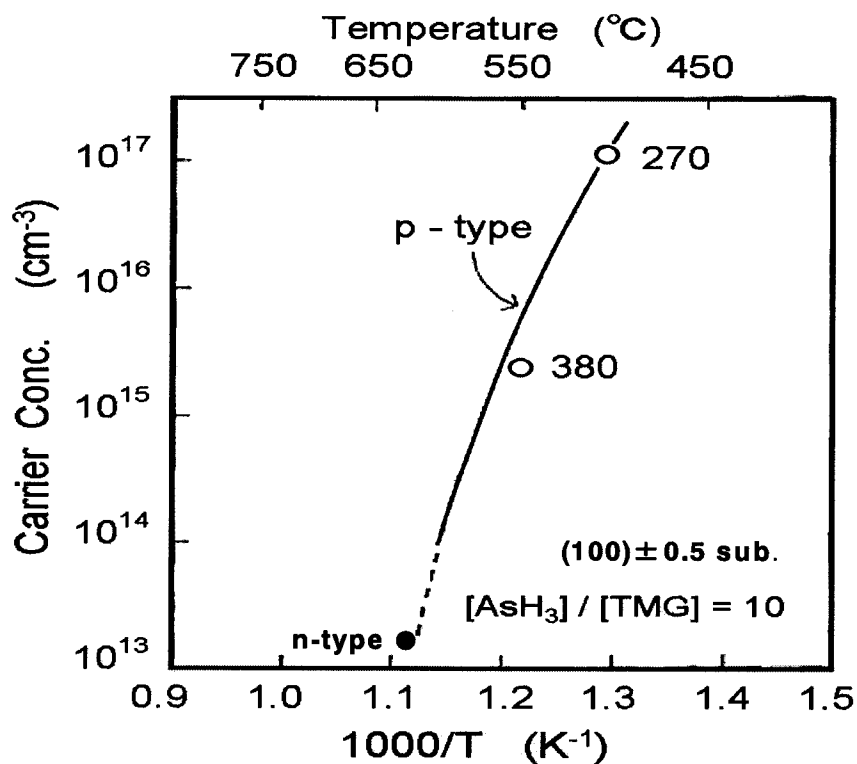


図3 キャリア濃度と成長温度の関係

表3 成長温度の異なるアンドープ GaAs エピタキシャル層の電気特性

± 0.5° OFF 基板上成長

成長温度(°C)	450	500	550	600
キャリア濃度(cm ⁻³)	1 × 10 ¹²	+1.1 × 10 ¹⁷	+2.4 × 10 ¹⁵	1.2 × 10 ¹³
移動度(cm ² /V·s)	1200	270	380	2300
抵抗率(Ω·cm)	3 × 10 ³	—	—	2 × 10 ²

2° OFF 基板上成長

成長温度(°C)	500	550
キャリア濃度(cm ⁻³)	+1.3 × 10 ¹⁷	+4.5 × 10 ¹⁴
移動度(cm ² /V·s)	270	280

注:キャリア濃度の+はp型を示す。

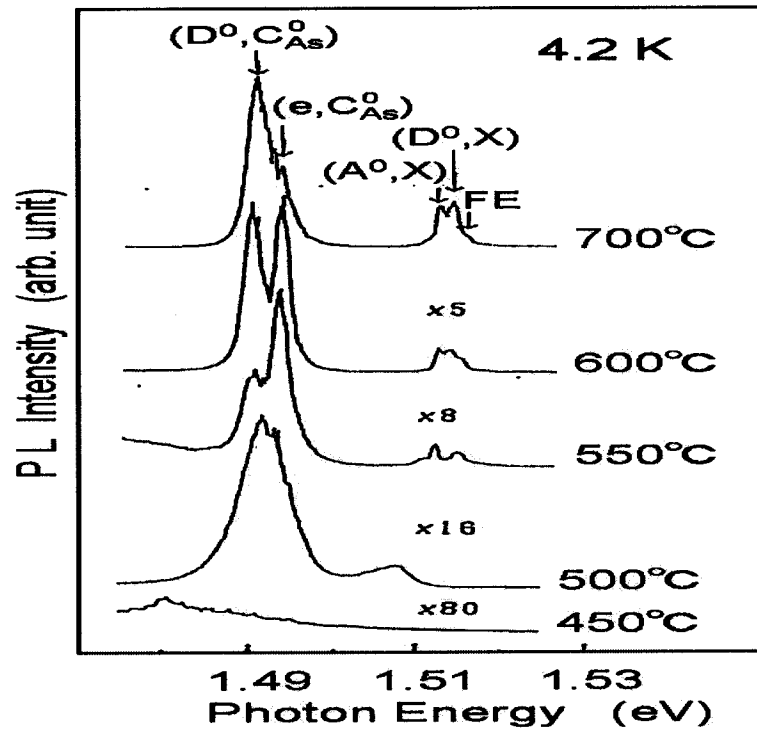


図4 低温成長 GaAs のフォトルミネッセンススペクトル(4.2k)

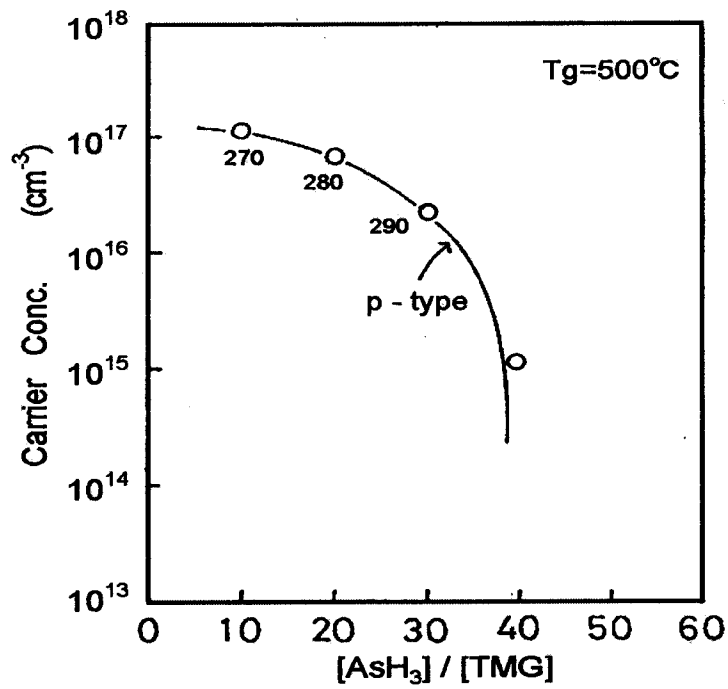


図5 低温成長 GaAs のキャリア濃度とV/Ⅲ比([AsH₃]/[TMG])の関係

果を調べた。成長温度を 500℃とし、V/Ⅲ比を 10 から 50 (AsH₃ 分圧で $1.01 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 5.05 \times 10^2 \text{ Pa}$) まで変えた。基板は (100) $\pm 0.5^\circ$ OFF 基板である。

成長したアンドープ GaAs 層のキャリア濃度と V/Ⅲ比 ($[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$) の関係を図5に示す。ホール濃度は V/Ⅲ比の増加とともに減少し、V/Ⅲ比が 40 (AsH₃ 分圧 = $4.04 \times 10^2 \text{ Pa}$) では高抵抗となった。また、2° OFF 基板上に成長したアンドープ GaAs 層のほうがホール濃度はより低く、この場合、V/Ⅲ比が 30 (AsH₃ 分圧 = $3.03 \times 10^2 \text{ Pa}$) 以上で高抵抗となった。

これらの GaAs 層の移動度を表4に示す。移動度は $260 \sim 270 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と良好である。高抵抗となった GaAs 層の抵抗は、V/Ⅲ比が 40 (AsH₃ 分圧 = $4.04 \times 10^2 \text{ Pa}$) の時で $2 \sim 5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 、V/Ⅲ比が 50 で (同 $5.05 \times 10^2 \text{ Pa}$) で $2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ であり、いずれもキャリアタイプは n 型であった。 $2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ なる値は、高温成長 (例えば 650℃、V/Ⅲ比 10) で得られる高抵抗 GaAs 層の抵抗率とほぼ同等である。これらアンドープ GaAs 層のフォトルミネッセンススペクトルを図6に示す。カーボンアクセプタに起因した発光は、AsH₃ 分圧の増加により減少し、一方で、エキシトンに起因した発光が増加している。特に、AsH₃ 分圧 $5.05 \times 10^2 \text{ Pa}$ (V/Ⅲ比 50) で成長した GaAs 層からは自由励起子による発光が観測され、バンド端発光スペクトルに微細構造がみられる。また、カーボンアクセプタ起因の発光は (e, $^{\circ}\text{C}_{\text{As}}$) のみであり、その強度もバンド端発光より弱い。また、全体的な発光強度も 700℃成長のものと同等になっている。

これらの結果は AsH₃ 分圧を高くすることによりアンドープ GaAs 層の純度が非常に向上することを示している。

図7は成長速度の V/Ⅲ比 (AsH₃ 分圧) 依存性を示す。成長速度は V/Ⅲ比即ち AsH₃ 分圧の増加と共に直線的に増加するが、その増加率は小さい。なお、基板傾角による成長速度の違いはない。高温成長では、成長速度は AsH₃ 分圧に依存せず、TMG 分圧のみに依存する。この差は、低温成長は反応律速となること及び AsH₃ の分解効率が低下することに起因すると考えている。

これら GaAs エピタキシャル層の表面欠陥数と V/Ⅲ比 (AsH₃ 分圧) の関係を表5に示す。V/Ⅲ比が 50 (AsH₃ 分圧 = $5.05 \times 10^2 \text{ Pa}$) では表面欠陥が増加している。なお、基板傾角による差異はない。

5-4. 成長メカニズムの考察

GaAs の MOVPE による成長メカニズムを考える場合、原子層エピタキシー (ALE) の研究から得られる知見が貴重なヒントとなる。ALE の研究により、結晶表面が Ga でおおわれている状態 (Ga 面) では、上空に飛来した AsH₃ が 1 分子層の状態で吸着すると考える⁴⁾ のが確からしい。そうすると問題はⅢ族の Ga であり、これがモノメチルガリウムのような有機ガリウムの状態で As 面に吸着するのか、それとも Ga 単体として吸着するのかが議論の対象となっていた。

堀越⁵⁾らは表面光吸収法 (Surface Photo-Absorption: SPA) なる偏光反射率測定法を用い、成長のエピタキシャル結晶表面の原子状態を in situ (その場) で観察し、その結果より 600℃以上の高温成長では、表面上のⅢ族種は有機ガリウムではなく金属ガリウムであることを結論した。

表4 AsH₃ 分圧(V／Ⅲ比)を変えて成長した低温(500℃)成長
アンドープ GaAs エピタキシャル層の電気特性

± 0.5° OFF 基板上成長

AsH ₃ 分圧(Pa)	1.01×10^2	2.02×10^2	3.03×10^2	4.04×10^2	5.05×10^2
V／Ⅲ比	10	20	30	40	50
キャリア濃度(cm ⁻³)	$+1.1 \times 10^{17}$	$+7 \times 10^{16}$	$+2.1 \times 10^{16}$	$4 \sim 9 \times 10^{11}$	1×10^{10}
移動度(cm ² /V·s)	280	270	290	3100	3000
抵抗率(Ω·cm)	—	—	—	$2 \sim 5 \times 10^3$	2×10^5

2° OFF 基板上成長

AsH ₃ 分圧(Pa)	1.01×10^2	2.02×10^2	3.03×10^2	4.04×10^2	5.05×10^2
V／Ⅲ比	10	20	30	40	50
キャリア濃度(cm ⁻³)	$+1.3 \times 10^{17}$	$+3.5 \times 10^{16}$	高抵抗	高抵抗	高抵抗
移動度(cm ² /V·s)	260	260	—	—	—

注: キャリア濃度の+はP型を示す

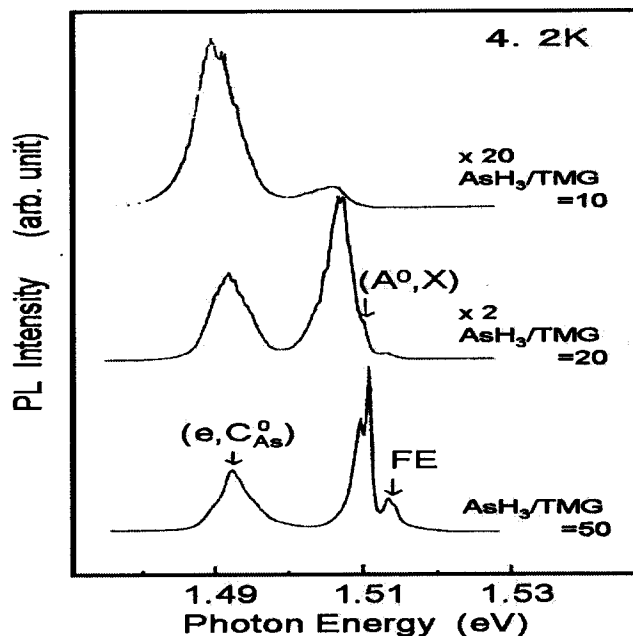


図6 異なるV／Ⅲ比で成長した低温成長 GaAs の ファトルミネッセンススペクトル(4.2K)

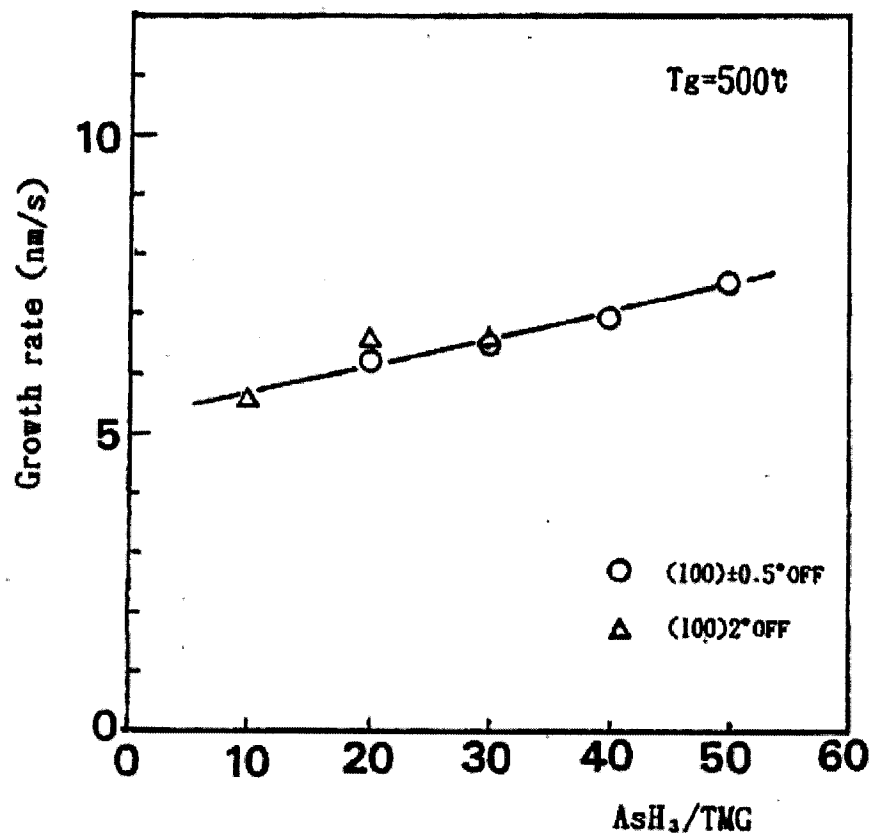
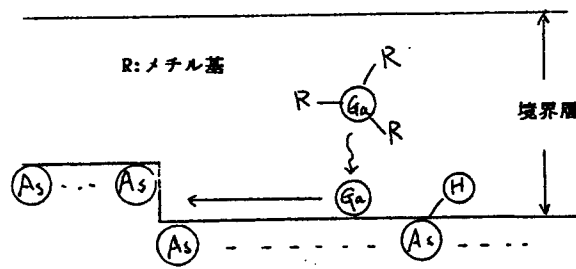


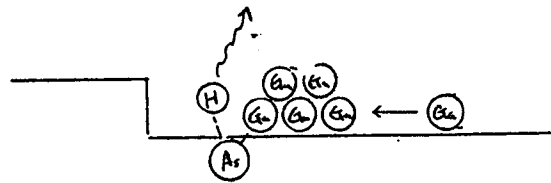
図7 低温成長 GaAs の成長速度とV/Ⅲ比(AsH₃/ TMG)との関係

表5 異なる V/Ⅲ比で成長した低温成長アードープ GaAs
エピタキシャル層の表面欠陥密度(成長温度 500°C)

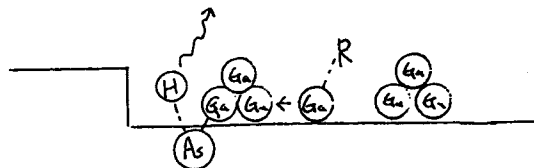
V/Ⅲ比 (AsH ₃ /TMG)		10	20	30	40	50
表面欠陥密度(cm ⁻²)	± 0.5° OFF 基板	1 × 10 ³	1 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.2 × 10 ³	3.9 × 10 ³
表面欠陥密度(cm ⁻²)	2° OFF 基板	1 × 10 ³	1.6 × 10 ³	8.2 × 10 ³	1.4 × 10 ³	3.9 × 10 ³



a) 600°C以上



b) 550°C



c) 500°C以下

図8 成長モデル

図8に示したモデル図に従ってモデルを述べる。高温成長(600°C以上)では気相の境界層を拡散してきたTMGが、境界層中で熱分解して金属Gaとなり、結晶表面(AsH₃でなくAs面の可能性もある。)を移動してステップやキンクにたどりつき、そこでAsと結合してGaAsとなる。そして、ステップが成長していく、いわゆるステップフロー成長となる。Gaが結晶表面を動く速度が十分速く、かつTMGは境界層中で十分熱分解できるため、GaAsの成長速度はTMGの境界層中への供給速度により支配される。即ち、TMGの供給律速(輸送律速)となる。成長温度が少し低下すると(550°C)、表面でのGaの動く速度が遅くなり、Gaがステップやキンクにたどりつくまえにテラス上で成長を始める。即ち、ステップフロー成長ではなく核成長を始める。しかも、まだTMGの分解速度は遅くなっていない(それほど温度は低くない)ので、表面でのGaは過飽和となり三次元成長即ち島状成長を始める。これが、梨肌上の表面の原因となる。

さらに成長温度が下がると(500℃)、TMGの熱分解速度が低下し始め、表面へのGaの供給速度がアレニウス型となる。これが反応律速の主因と考える。Gaの表面migrationの速度はますます遅くなり、Gaが凝集してGa液滴を形成するようになる。このGa液滴はその高さが2原子層程度までであれば、Asの取込みによってGaAsとなるが⁶⁾、それ以上になるとGa液滴のまま結晶中に残ってしまう。これが、図2に示した表面欠陥のオリジンであろう。

もっと成長温度を低くすると(450℃)、TMGの分解率がさらに悪くなると共に、表面でGaがより小さな液滴を多数形成するようになる。これが、450℃成長でより小さな表面欠陥が多数発生する原因である。

高温では、AsH₃は分解してAsとなって表面に結合しており、低温では分解せずにAsH₃として吸着している可能性がある。AsH₃として吸着している場合、このAsH₃はTMGもしくはその分解物(モノメチルガリウムの可能性が強い)⁷⁾と直接反応してGaAsを形成する可能性がある。このような成長では、migrationが殆どないので核形成成長となり、二次元核成長から三次元核成長(島状成長)への変化も容易に生じるであろう。

高温でもAsH₃として吸着していると、Ⅲ族は金属Gaとして表面に供給されるから、GaはAsH₃と反応しにくく、Gaは移動してエネルギー的にも安定なステップのAsH_x(Asとなっている可能性あり)と反応してGaAsとなる。即ち、ステップフロー成長となる。低温では、TMGが未分解で表面に供給される率が多くなるため、先程述べたように、TMGが飛来した地点でそのままAsH₃と反応してGaAsとなる。即ち、テラス上の二次元核成長となる。

5-5. 結言

エピ/基板界面のn型不純物汚染の原因となりうるオートドーピングの抑止や高抵抗バッファ層の実現などが期待できるGaAsの高純度鏡面低温成長の実現のため、低温成長における表面欠陥発生の問題をGaAsの成長メカニズムに立ち返って研究し以下の結論を得た。

表面欠陥発生が成長律速の遷移(輸送律速から表面反応律速への遷移)に伴う現象であり、より低温の表面反応律速領域では鏡面成長が実現するとの仮説を立て、その実証を行った。その結果、従来の成長温度より100~150℃低い450~500℃で鏡面のエピタキシャル結晶が成長できることを明らかにした。また、500~550℃で成長したアンドープGaAs層はp型であり、そのホール濃度は成長温度の低下と共に増加することを示した。さらに、これらのGaAsエピタキシャル層中のアクセプタはカーボンであることを4.2Kのフォトルミネッセンス測定より明らかにし、成長中のAsH₃分圧を高くすることにより500℃という低温でのアンドープGaAs高純度鏡面成長を実現した。

この成長メカニズムを結晶表面上のGaのマイグレーションと液滴形成の観点から考察し、600℃以上の成長では成長表面の金属Gaがステップ端に結合して成長するステップフロー成長であり、500℃以下ではテラス上でGaが凝集して液滴を形成しこれがヒロックと呼ばれる表面欠陥を発生することを示した。

参考文献

- 1) M. Tachikawa and H. Mori: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, Bristol & London, 1990) No. 106, Chap. 12, p. 901.
- 2) N. J. Delaney, A.S. Browu, U. K. Michra, C. S. Chou, and L. E. Larsou: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, Bristol & London, 1990) No. 106. Chap. 4, p. 189.
- 3) D. H. Reep and S. Chandi: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) p. 675.
- 4) M. Tsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L960.
- 5) M. Makimoto, Y. yamauchi, N. Kobayashi, and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L645.
- 6) 大坂二郎, 井上直久, 山田孝二, 問田洋一, 和田一実: 日本学術振興会第 145 委員会第 43 回研究会資料(1988).
- 7) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L319.

第6章 フェースダウン MOVPE による大口径高出力ヘテロ接合電界効果 トランジスタ用エピタキシャルウェハの多数枚成長技術

6-1. 緒言

爆発的に拡大した日本のデジタル携帯電話のハンドセットの高周波高出力アンプのほとんどには AlGaAs/InGaAs/AlGaAs のダブルヘテロ構造を動作層とする DHPHEMT を代表とする HFET が用いられている。この HFET は単一電源用や次世代の携帯電話システムである CDMA 用としても優れた性能を示している。この携帯電話用 HFET の量産は、本研究で開発した MOVPE による高品質、高均一かつ再現性のよい 4 インチ及び 6 インチ HFET エピタキシャルウェハの量産技術により支えられてきた。

この MOVPE による HFET エピウェハの量産技術を開発するまでは、高周波化合物半導体トランジスタのエピタキシャル成長技術は主に MBE によって研究され、実用化されていた。それまでの MOVPE は量産技術としてのポテンシャルが期待されているものの、その研究の多くは光素子を対象としており、MOVPE による HFET エピタキシャルウェハの量産技術開発のためには多くの解決すべき課題があった。

過去、MOVPE の量産技術としてはバレル型成長炉¹⁾に始まり、図 1 に示すように、縦型高速回転成長炉²⁾、自公転バレル型成長炉³⁾、パンケーキ型(プラネタリ型とも言う)成長炉⁴⁾、水平横型炉等のフェースアップ型 MOVPE が開発されてきた。しかし、これらの量産技術は以下に示すような問題があった。

HFET エピウェハの一般的な構造と従来の MOVPE の問題を図 2 に示す。HFET エピウェハは基本的に、能動層、バッファ層、半絶縁性 GaAs 基板から構成される。従来のフェースアップ型 MOVPE では大口径化に伴う減圧成長により図 2 に示すように、① AlGaAs 層の炭素濃度の増加、② バッファ層と基板の界面での Si の蓄積、③ リアクタ内壁への反応生成物の不要な堆積による長期レンジでの成長再現性の低下という問題があった。① は、HFET エピウェハの AlGaAs/GaAs ヘテロバッファ層のアクセプタ濃度増加となり、その結果、寄生容量を生じて HFET の高周波特性を悪くする。また、② の界面の Si はドナーとなってチャネル層の電位変動やリーク電流の増加をもたらす。このチャネル層の電位変動は動作電流の変動をもたらし、リーク電流の増加はドレインコンダクタンスの増加をもたらす。これは、デバイス特性の大幅な低下をもたらす。また、成長再現性の悪さはエピタキシャルウェハ、ひいてはデバイスの性能歩留まりの大幅低下を引き起こす。

これらの問題の解決のためには、従来の MOVPE や MBE の研究では得られない新たな研究が必要であった。

ここでは、これらの課題の解決のために開発したフェースダウン MOVPE 成長技術による高純度 p 型 AlGaAs/GaAs ヘテロバッファ層成長、in-situ cleaning 技術による高純度エピ/基板界面実現、4 インチおよび 6 インチ DHPHEMT エピウェハの多数枚高均一高再現成長について述べる。

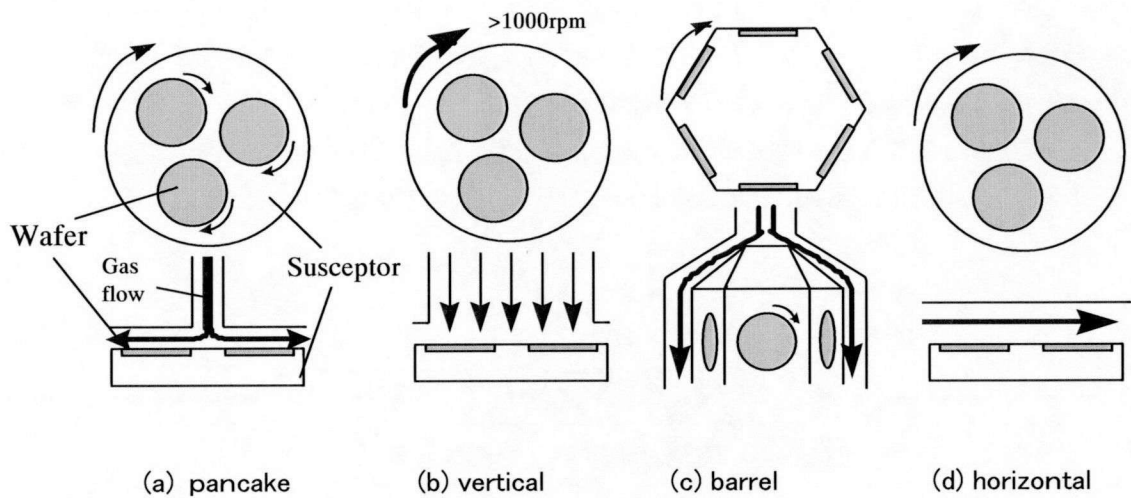


図1. 従来の MOVPE 量産炉

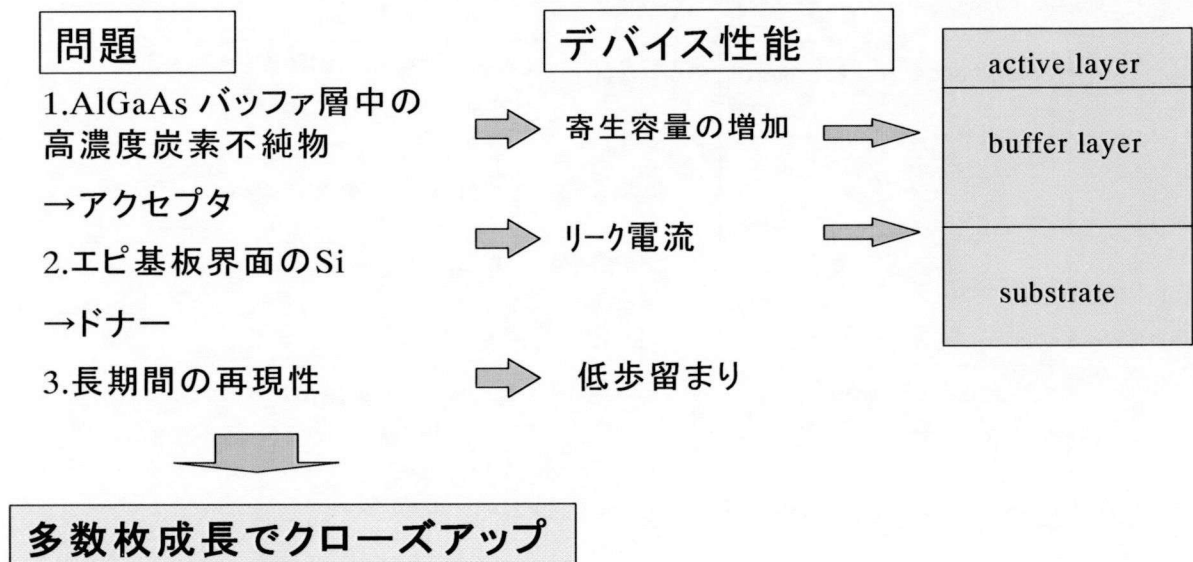


図2. フェースアップ型 MOVPE による高出力 FET 用エピタキシャルウェハの多数枚成長の問題点

6-2. フェースアップ MOVPE の問題

フェースアップ MOVPE 炉の模式図とその問題を図3に示す。原料ガスの流れは基板を加熱しているサセプタ上空でガス温度上昇による浮力により基板上方へ押し付けられ、天井側の内壁に析出しやすくなる。この内壁への不要な析出による分解生成物の堆積がガス流の不安定性や渦流発生による原料やドーパントガスの滞留をもたらし、パーティクルの発生や成長再現性の低下、バッファ層／基板界面での Si などの不純物汚染をもたらす。また、 AsH_3 ガスも天井側へ向かう傾向にあるため、成長表面では実質的な AsH_3 の欠乏をもたらし TMA や TMG (特に TMA) からの炭素の取り込み増加による $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ ヘテロバッファ層のアクセプタ濃度増加となる。

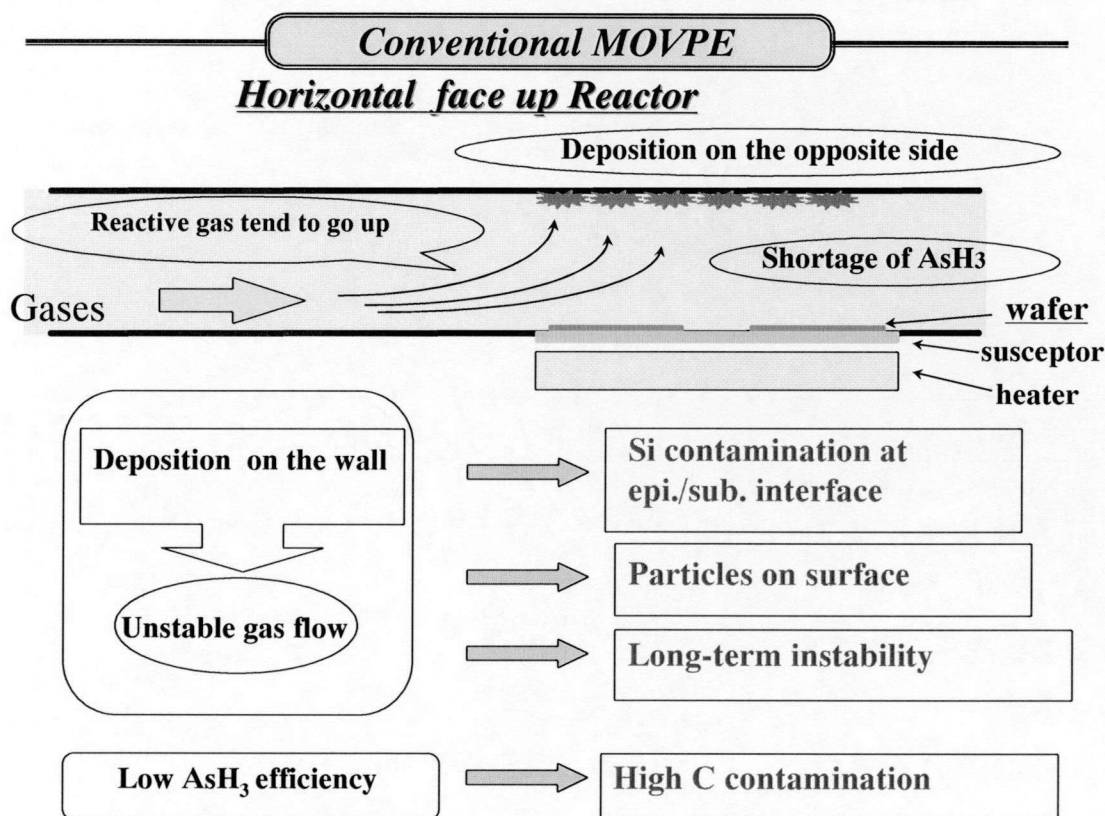


図3. フェースアップ型 MOVPE の問題点

6-3. フェースダウン MOVPE のコンセプト

上記のモデルから、天井側に基板を保持、加熱して、エピタキシャル成長面を下向きとすれば成長表面で AsH_3 濃度を高くし、流れを安定な層流とし、不規則な堆積をなくすることができると考えた。成長面での AsH_3 濃度の向上は、バッファ層中の炭素濃度の低減と制御をもたらし、安定な層流はバッファ層／基板界面の高純度化、パーティクルの抑止、優れた成長再現性をもたらす。このコンセプトを図4に、具体的な成長炉の模式図を図5に示す。安定な層流実現と複数の基板を保持したサセプタの加熱、温度制御と回転のため、原料ガスは高純度石英製のフローチャンネル中に流し、その上部からサセプタを保持し回転させ、サセプタを囲む高純度カーボン製のヒーターにより間接的に基板を加熱、温度制御している。また、これらは全て、高気密のチャンバ内に置かれ、酸素や水分などの浸入を防いでいる。原料ガスはキャリアガスである高純度水素で希釈しフローチャンネル中に供給している。エピタキシャル成長時の基板温度は $600\sim 700^\circ\text{C}$ 、成長圧力は 10^4 Pa である。

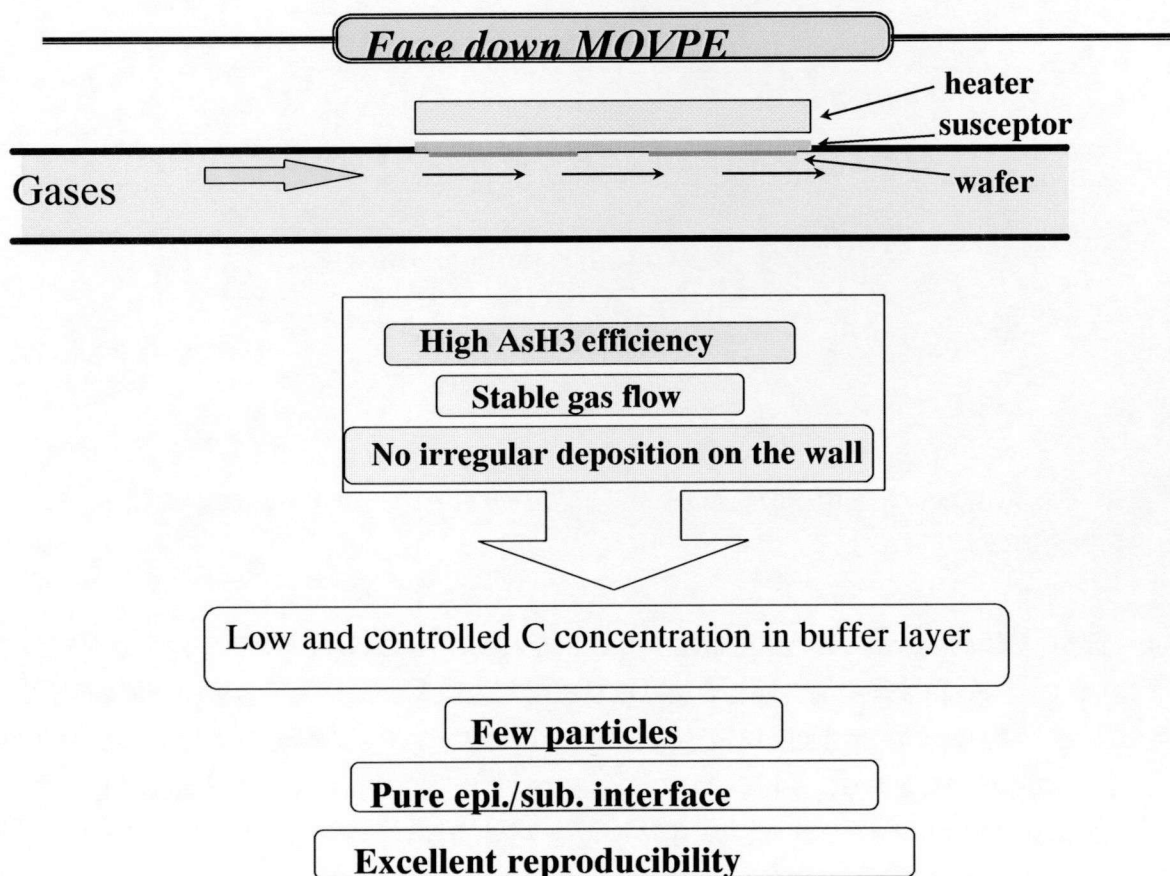
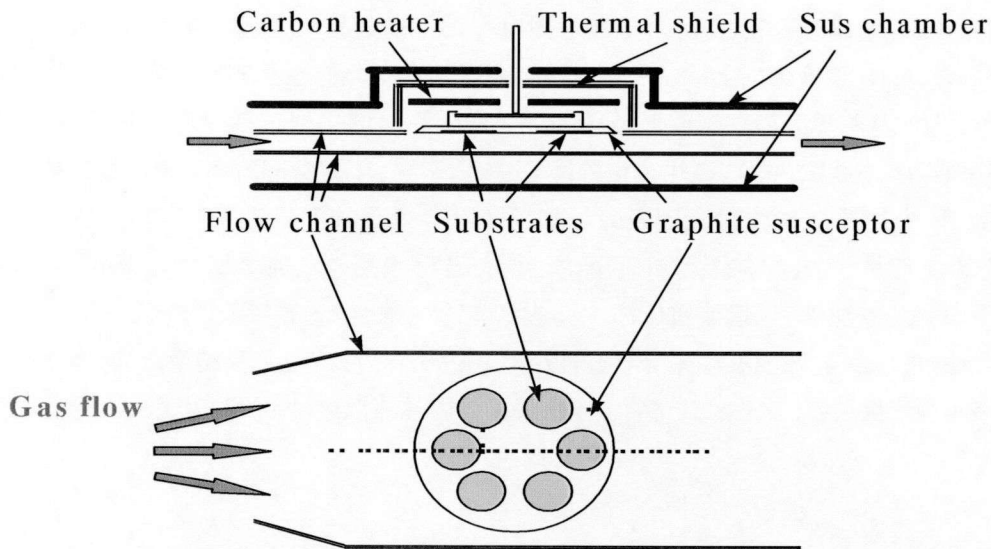


図4. フェースダウン MOVPE のコンセプト

Face down MOVPE



Horizontal face down type reactor

図5. フェースダウン MOVPE 炉の模式図

6-4. 高純度 AlGaAs 成長

6-4-1. AlGaAs 結晶中への炭素アクセプタ混入モデルとフェースアップ MOVPE における対策の限界

図6に標準的なフェースアップ型横型 MOVPE 炉における炭素の混入モデルを模式的に示す。Al や Ga の原料である有機金属化合物は成長速度を決定し、 AsH_3 は有機金属の分解を促進する。ここで、有機金属の分解反応が不十分であると、 Al-C や Ga-C の結合が切れず AlGaAs 層や GaAs 層中に炭素が取り込まれる。特に、 Al-C の結合は強く AlGaAs 層に炭素が混入しやすい。この炭素はアクセプタとなり、AlGaAs 層のアクセプタ濃度が増加する。この炭素の混入を抑止するためには、図7に示すように AsH_3 の供給量を増やすか AsH_3 の分解を促進するために成長温度を上げるかすればよい。しかし、 AsH_3 の増加はコストの増大をもたらし、成長温度の増加は PHEMT の動作層である InGaAs チャネル層の結晶性の低下を生じる。

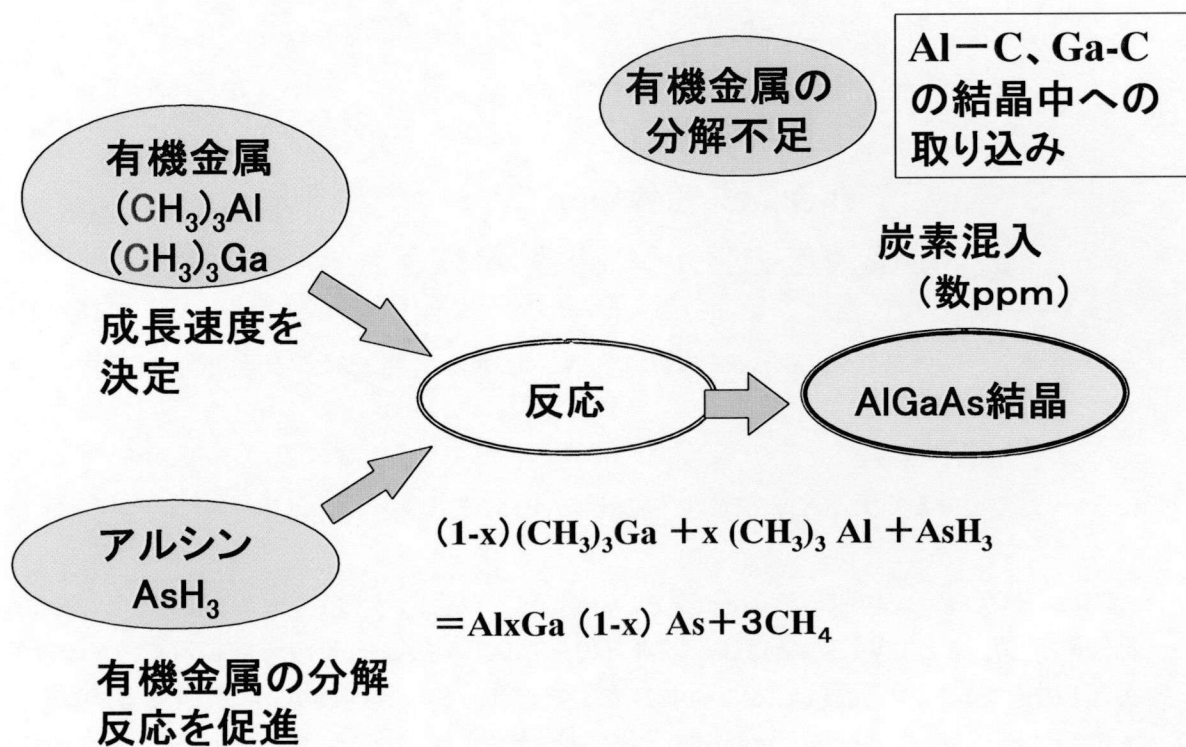
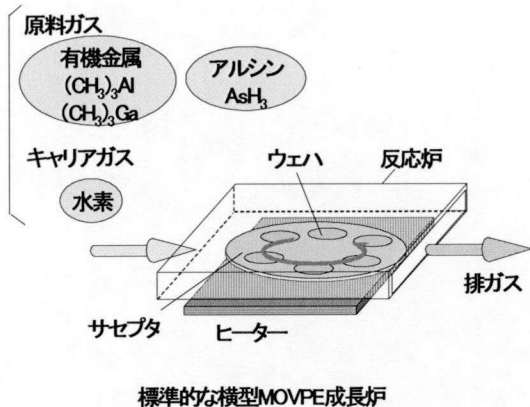
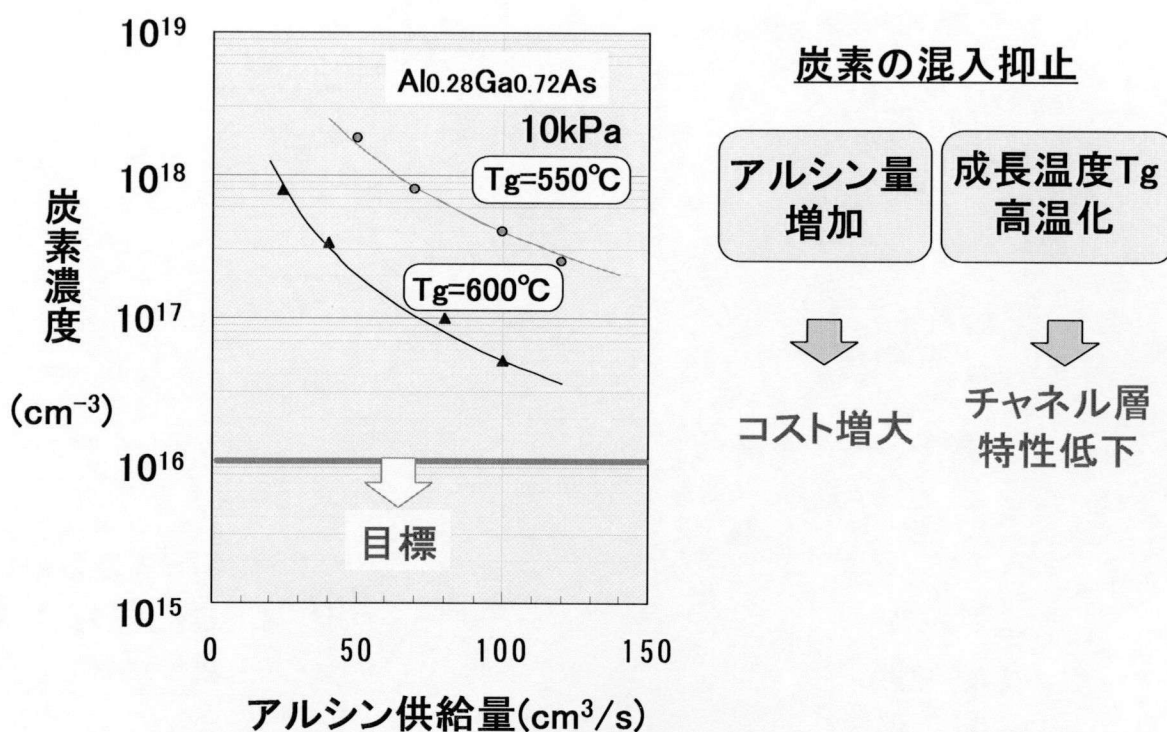


図6. 炭素の混入モデル



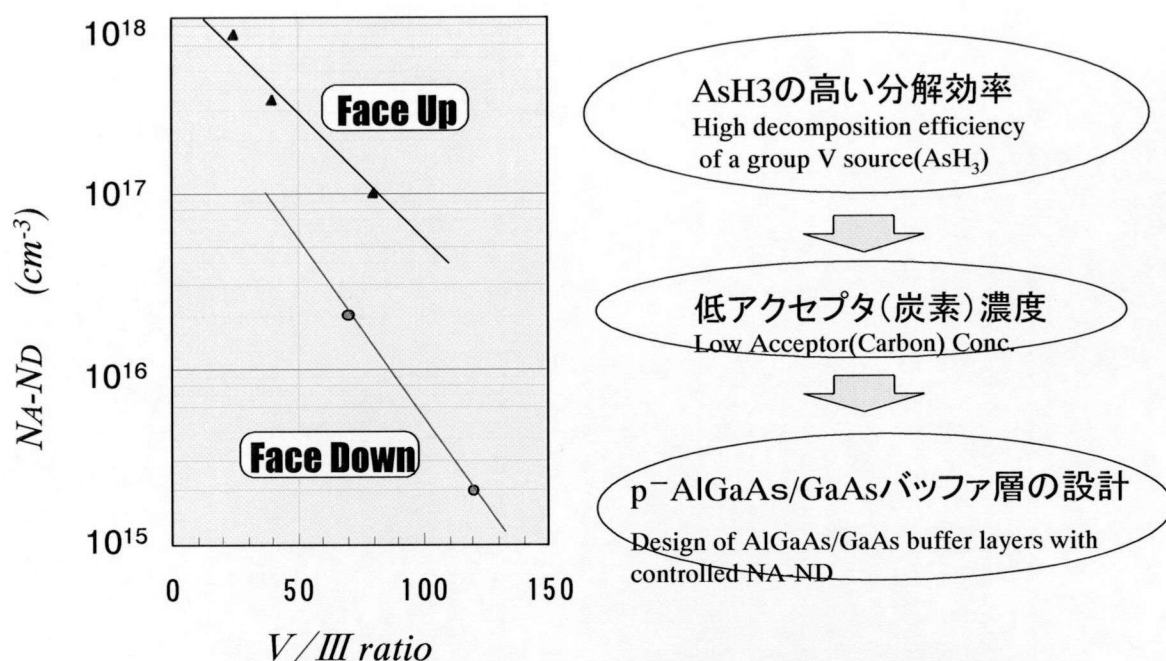
a) 炭素濃度のアルシン供給量依存性

図7. フェースアップ MOVPE 成長 AlGaAs における炭素アクセプタ低減策と問題

6-4-2. フェースダウン MOVPE による炭素混入の低減

本フェースダウン MOVPE でアンドープ $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ を成長し、そのアクセプタ濃度の V/Ⅲ 比依存性を調べた。ここで V/Ⅲ 比とは $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}+\text{TMA}]$ 即ち AsH_3 分圧と TMG 及び TMA の分圧の和との比である。V/Ⅲ 比は TMG や TMA の分圧(濃度)を一定として AsH_3 分圧(濃度)を変えることにより変化させた。アクセプタ濃度は C-V 法で測定した。したがって、ここでいうアクセプタ濃度とは、正味のアクセプタ濃度からバックグラウンドのドナー濃度を差し引いた見かけ上のアクセプタ濃度 $N_A - N_D$ となっている。

図8に結果を示す。フェースダウン成長により1桁近いアクセプタ濃度の低減と大幅な AsH_3 供給量の削減を実現できている。これは、フェースダウン成長によりコンセプトどおり AsH_3 の分解効率が向上し、炭素の結晶中への取り込みが減少したことを示している。このアクセプタ濃度を低濃度に制御した高純度 $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ 成長の実現により、p⁻型のキャリア濃度を設計どおりに制御した p⁻AlGaAs/GaAs ヘテロバッファ層の成長が可能となった。



**a) アンドープ $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ の炭素アクセプタ 濃度の
V/Ⅲ比依存性 (C-V法、成長温度600°C)**

図8. フェースダウンMOVPEによる炭素アクセプタ濃度 ($N_A - N_D$) の低減

6-5. バッファ層と基板の界面の高純度化

6-5-1. 界面の不純物汚染問題

バッファ層と基板の界面に不純物や結晶欠陥があると、これが深い準位の源となり、キンクなどの非線形現象やリーク現象をもたらす。

従来、MBE法で成長したHFETエピではバッファ層と基板の界面に 10^{19} cm^{-3} もの高濃度の酸素が存在し、これが深い準位を形成していた。このような現象は、MOVPE法で成長したHFETエピには見られない。しかし、MOVPEでは図9、図10に示すようにシリコンによるn型の汚染がバッファ層と基板の界面に発生し、HFETのピンチオフ特性の悪化やリーク電流発生をもたらす問題があった。この現象は、不定期に発生し、この原因究明と対策が求められていた。

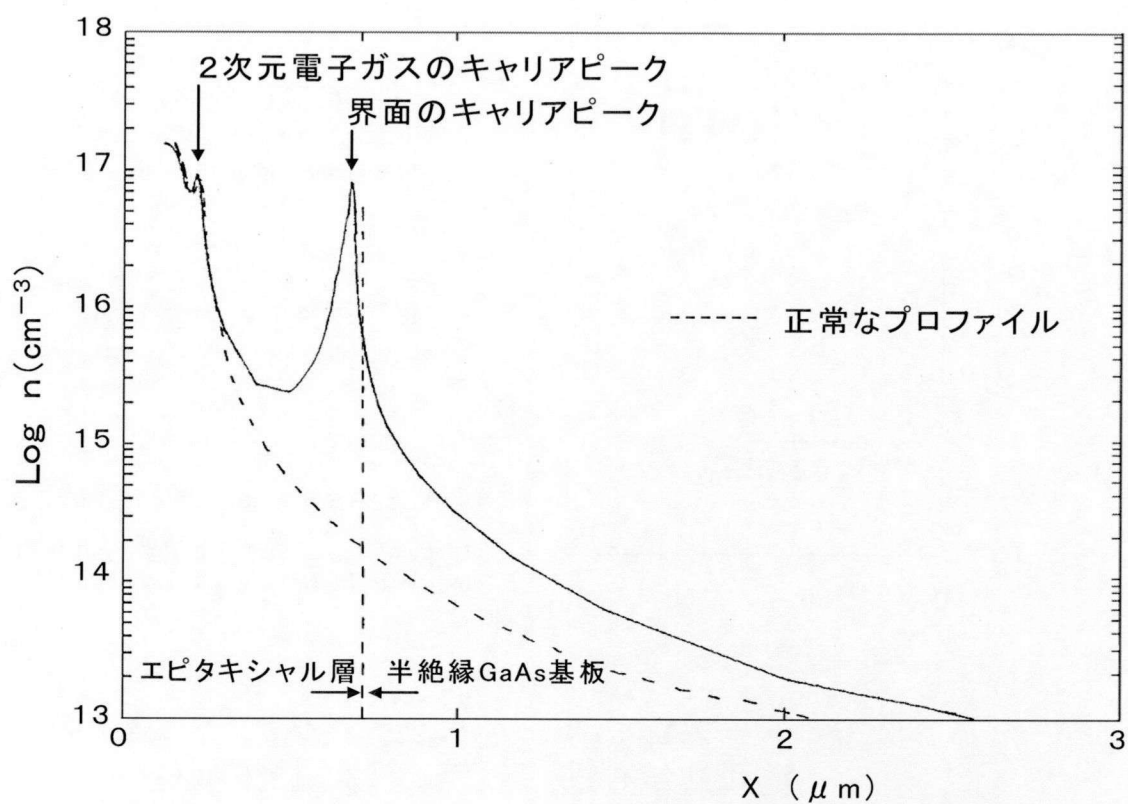


図9. HEMT構造エピウェハのエピ層／基板界面に発生したn型のキャリア蓄積
(C-V法によるキャリアプロファイル測定)

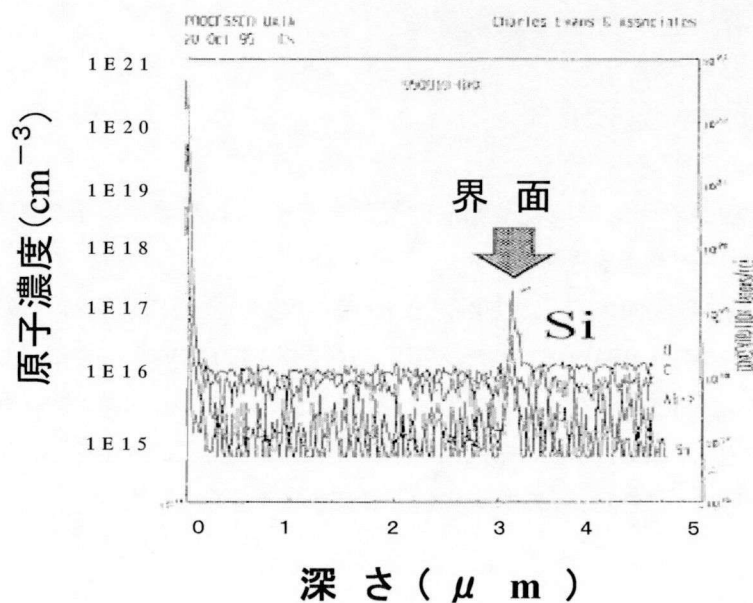


図10. エピ層／基板界面にn型キャリア蓄積の発生したエピウェハの不純物分析(SIMS)

6-5-2. in-situ cleaning

バッファ層と基板の界面に発生するn型汚染は、GaAs基板表面がSiで汚染された結果である可能性、もっと言えばシリコンでプレーナドーピングされた結果である可能性が高い。即ち、エピ層中の成長中断した界面には汚染はまったく発見されず、炉内構造物など、基板表面以外にSiの供給源がある可能性は少ない。しかし、基板表面に付着して炉内に持ちこまれた金属SiもしくはSi化合物がそのままの状態Gaサイトに取りこまれドナーとなる事は、今までのn型ドーピングの研究結果からは考えにくい。このシリコン化合物が何らかの反応で水素化物となって雰囲気中に気化し、再度、基板表面にプレーナドーピングされた可能性が高い。そしてこうした現象は、成長空間中のガスの滞留によって促進されると考えられる。

このモデルについて考察し、これに基づき成長前に連続的にシリコンを脱離させ表面を清浄化する in-situ cleaning 法を開発した。フェースダウン MOVPE で in-situ cleaning を行い、バッファ層を模擬して成長したアンドープ GaAs 層と GaAs 基板界面を2次イオン質量分析法(SIMS)により測定した結果を図11に示す。比較のために評価した MBE 成長のエピタキシャルウェハには、非常に多くの酸素、炭素、シリコンが界面に認められる。しかし、フェースダウン MOVPE で成長したエピタキシャルウェハには、それらがまったく見られず(測定限界の $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下。)、高純度な界面が実現されていることがわかる。

6-5-3. 界面準位の影響

深い準位がバッファ層／基板界面にあるとHEMTの2次元電子ガスチャネル層の三角井戸型ポテンシャルをゆがめ、シートキャリア濃度や移動度に悪影響をもたらす。この効果は、バッファ層／基板界面とチャネル層が近くなる程、即ちバッファ層厚さが薄くなる程大きくなる。一方で、バッファ層厚さは、エピタキシャル層トータルの厚さの中の大部分を占め、バッファ層厚さを薄くすることは経済的にも効果がある(HEMT構造では能動層の厚さが数10nmなのに対し、バッファ層の厚さは通常 $1 \mu\text{m}$ 程度)。

この界面のフェースダウン MOVPE による高純度化の効果を能動層の電気特性の点から評価した結果を図12に示す。能動層として、より敏感な HEMT 構造の2DEG チャンネルを用い、バッファ層の厚さを変えて界面準位の影響を調べた。MBE の場合、FET エピや HEMT エピのバッファ層を界面準位の影響を緩和するため $1 \mu\text{m}$ 程度に厚くしている。界面を高純度処理した MOVPE エピの場合、バッファ層厚さを $0.1 \mu\text{m}$ と1/10の厚さにしても2DEG チャンネルの移動度やシートキャリア濃度は変わらず、きわめて高品質な界面であることがわかる。

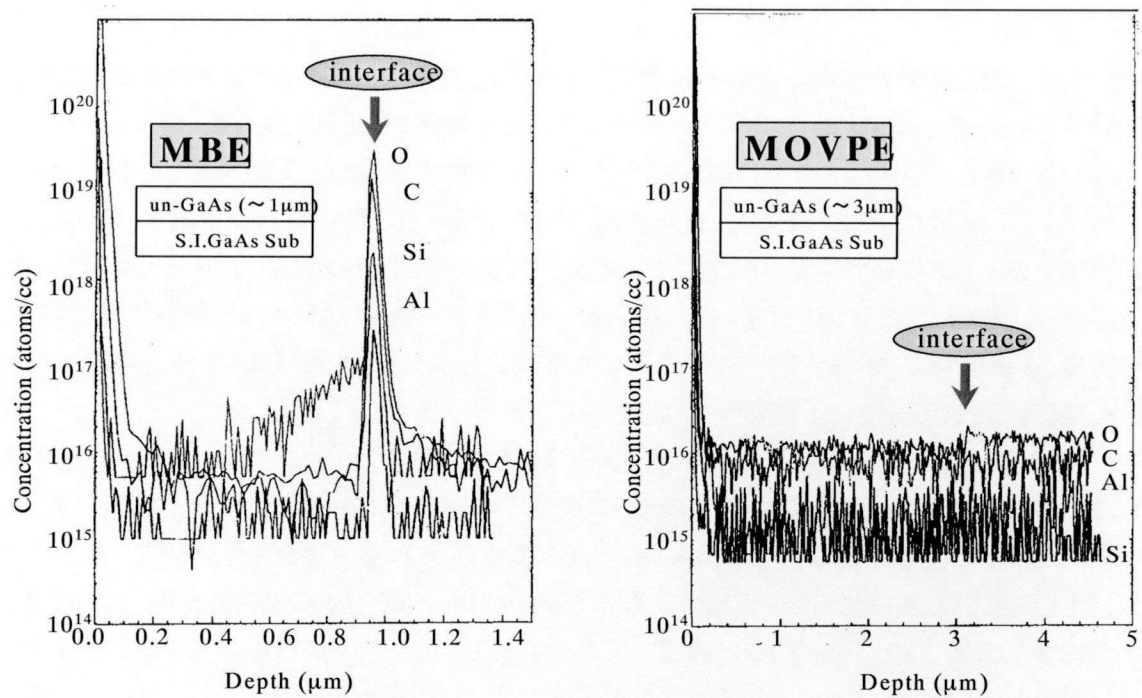


図11. バッファ層／基板界面の不純物プロファイル by SIMS

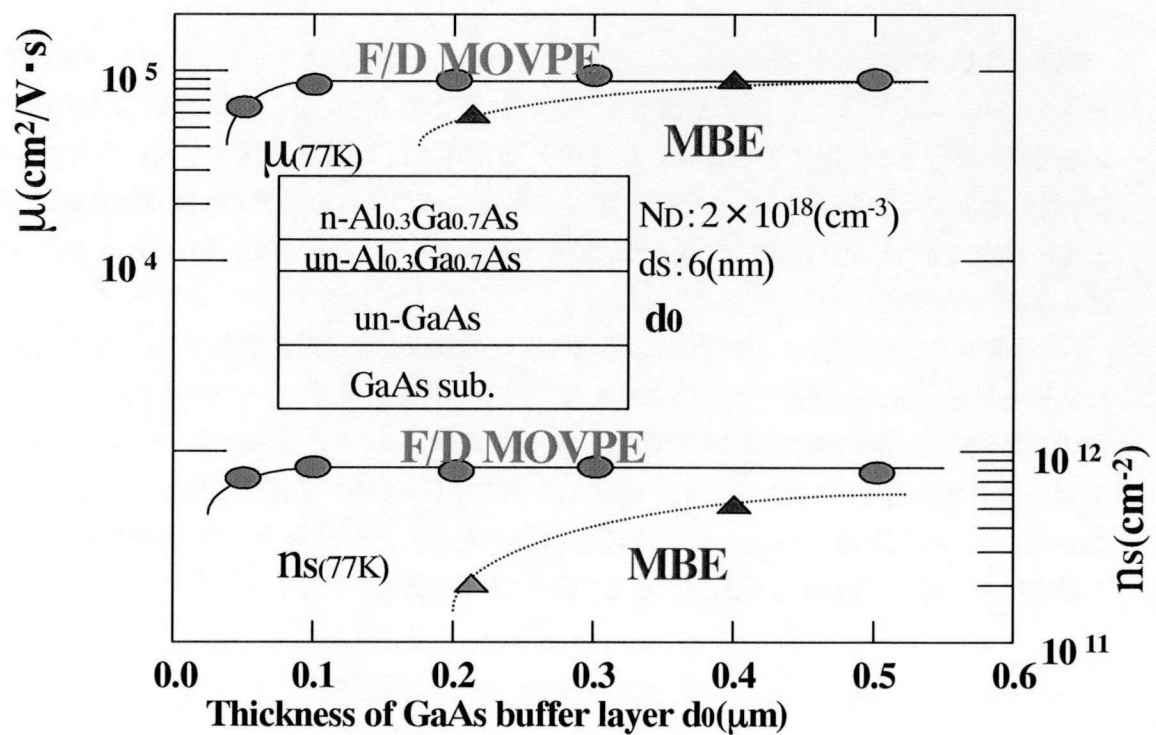


図12. 移動度及びシートキャリア濃度のバッファ層厚さ依存性

MBEは界面に深い準位があるため、バッファ厚さが $0.2\mu\text{m}$ 以下になると移動度やシートキャリア濃度が低下するが、フェースダウンMOVPEで成長したHEMT構造エピは $0.1\mu\text{m}$ の薄さまで移動度やシートキャリア濃度が低下していない。このことはフェースダウンMOVPEにおけるin-situ cleaningによって深い準位のない高純度なバッファ層／基板界面が実現されていることを示している。

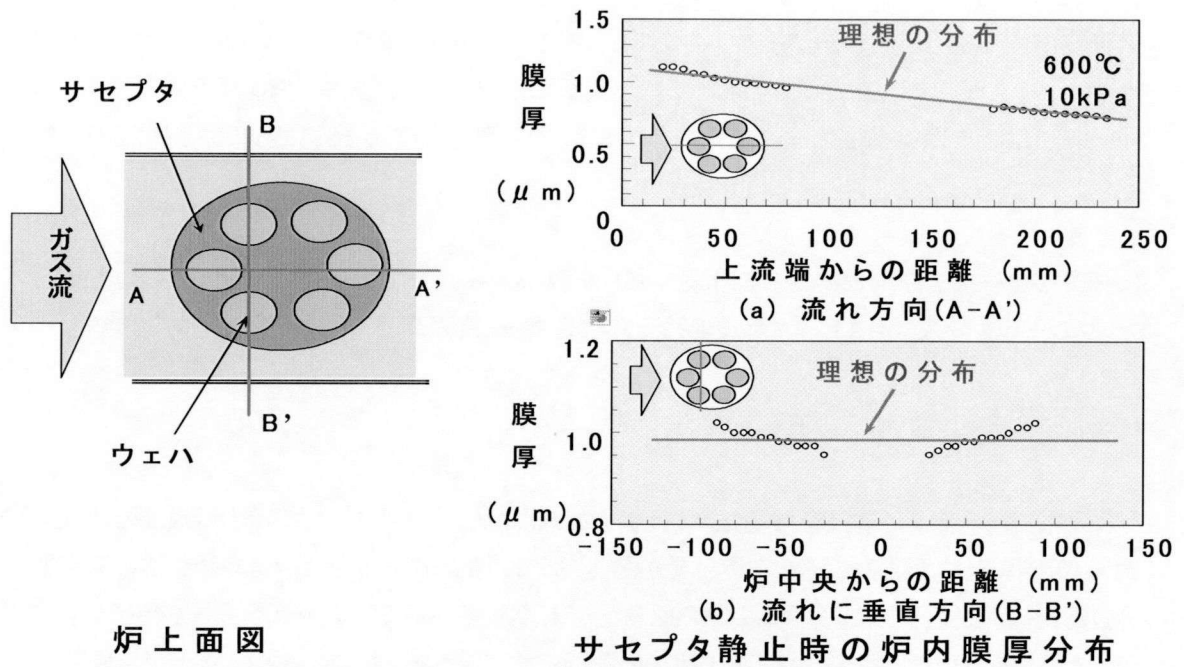
6-6. フェースダウン MOVPE による 4 インチ及び 6 インチ高出力ヘテロ接合電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハの高均一高再現多数枚成長技術の開発

6-6-1. 大面積高均一成長の考え方

大面積で均一なエピ成長を再現性よく行うためには、サセプタ上でのガスの流れと原料の分解、消耗の関係をよく理解し、制御する必要がある。即ち、原料分子はサセプタや基板などの発熱体との衝突によって活性化、分解し、他の原料分子との反応や表面との反応を介して結晶成長に寄与、その結果として消耗する。この一連の過程が流れに沿って生じ、反応種の分布が決まる。

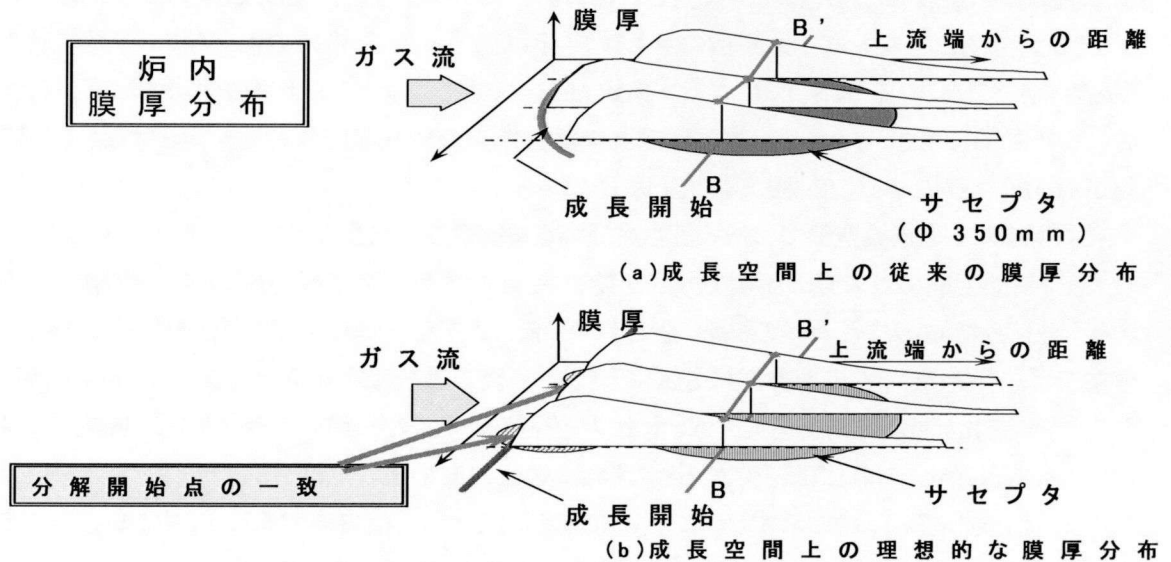
膜厚や混晶組成を決定する各化合物の成長速度は、TMG や TMA、TMI などのⅢ族の有機金属化合物原料もしくはこの分解で生じた反応種の輸送で律速される。従って、成長速度の流れ方向の分布は成長表面近傍の反応種(例えばモノメチルガリウムなど)の濃度の分布で決まる。流れに沿った反応種の減少分が成長に寄与し、成長速度は流れ方向に指数関数的に減少する。この減少率を緩やかなものに制御すれば、近似的に線形に減少する分布とすることができる。この流れ方向の分布が流れと垂直な方向で同じ、即ち均一で、かつ、各化合物間で同じであれば、サセプタを回転することによって、大面積のサセプタ全面で膜厚や混晶組成の均一なエピを再現性よく成長できることになる⁵⁾。図13にサセプタが無回転状態でのサセプタ上での理想的な成長速度分布を模式的に示す。しかし、実際には流れに垂直方向の成長速度分布は一定とはならない問題があった。n-AlGaAs を成長した結果を図11に示す。

ここで MOVPE の成長空間での成長速度を決める有機金属の分解と反応を考える。図14に示すように加熱空間のガス流上流側で分解が始まり、流れ方向に分解反応物の濃度が増加し、その後、分解反応物の成長面への拡散、析出により流れの下流方向に濃度が減少して行く。従って、分解のピークをサセプタの前方端にもって行き、その後の濃度減少が流れ方向にほぼ直線的になるように流れと温度の制御を行えば、サセプタを回転することにより、サセプタ上の成長速度は均一となる。しかし、これには条件があり、流れに垂直方向の成長速度分布が一定となる必要がある。このとき、図14. a)に示すように分解開始点が流れに垂直方向でそろっていないとその方向での成長速度分布を生じ、図13のような不均一な分布となる。従って、図14. b)に示すように流れに垂直方向の分解開始点をそろえる必要がある。この考えに基づき、加熱ゾーンの開発と流れの制御を行った 4 インチ及び 6 インチ多数枚成長フェースダウン MOVPE 炉を開発した。



分布発生要因: ガス流分布、上流での分解反応の差

図13. 多数枚高均一成長のための大面積サセプタ上での理想的な膜厚分布(実線)と実際の分布(○) : サセプタ回転無し。



上流部での分解反応の検討

図14. MOVPE 炉中の原料分解反応モデル

図15にサセプタを静止した状態で成長したn-AlGaAs 層のサセプタ上の流れ方向と垂直方向の膜厚分布及びサセプタを回転した場合のn-AlGaAs 層の膜厚分布を示す。モデルどおりの流れ方向、垂直方向の成長速度分布が実現でき、サセプタ回転により 4 インチ直径で±1.6%の均一性の実現できている。

キャリア濃度の面内均一化のためには、サセプタ及び基板の温度分布とドーピング原料の気相反応を考慮する必要がある。DHPHEMT エピタキシャルウェハではドナーとして拡散係数の小さいSiを用いる。そのドーパントはドーピング効率がよく、温度依存性が小さいジシラン(Si_2H_6)である⁶⁾。この場合、 Si_2H_6 と AsH_3 との気相反応⁷⁾やSiとAsとの競合吸着が重要となる。

4インチn-AlGaAs エピウェハの膜厚、混晶組成、キャリア濃度の均一性を図16に示す。単体FET, HEMT やMMIC に十分な面内均一性が得られている⁵⁾。

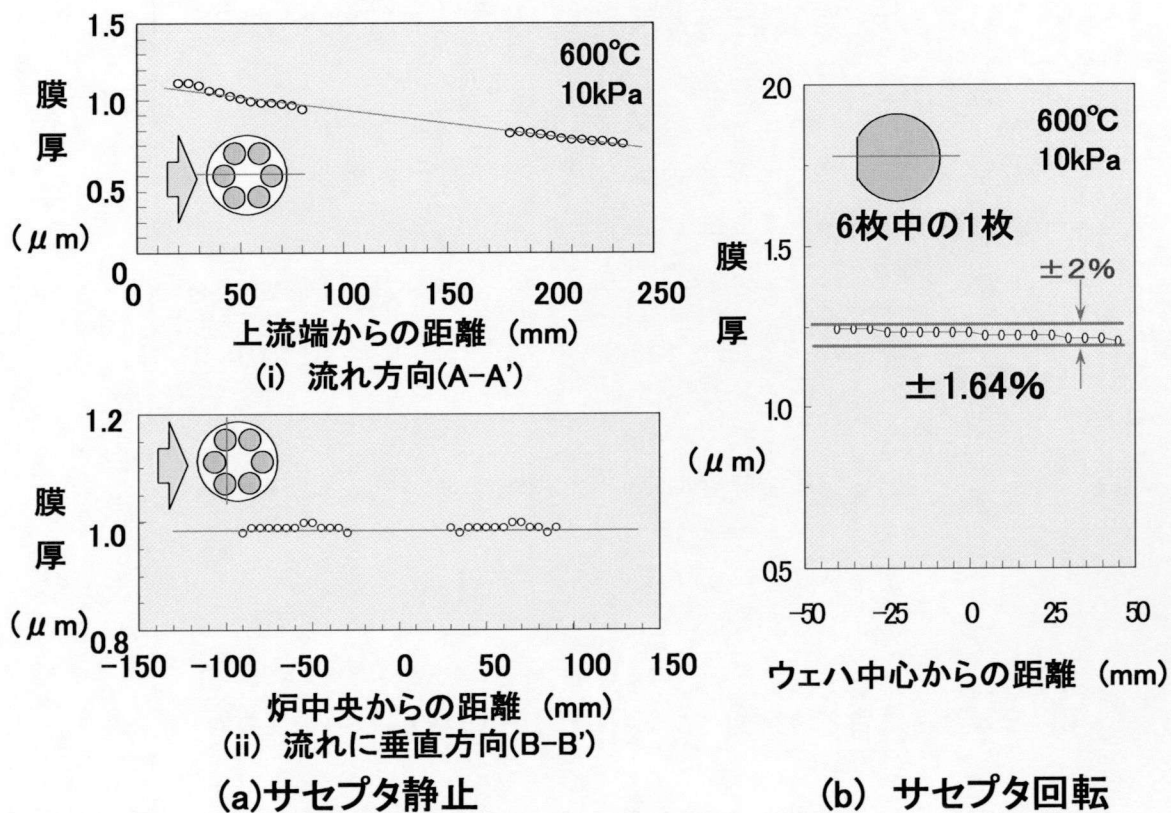


図15. 加熱ゾーン改良後の AlGaAs の膜厚分布
(ガス流に垂直な方向の原料分解反応を均一化)

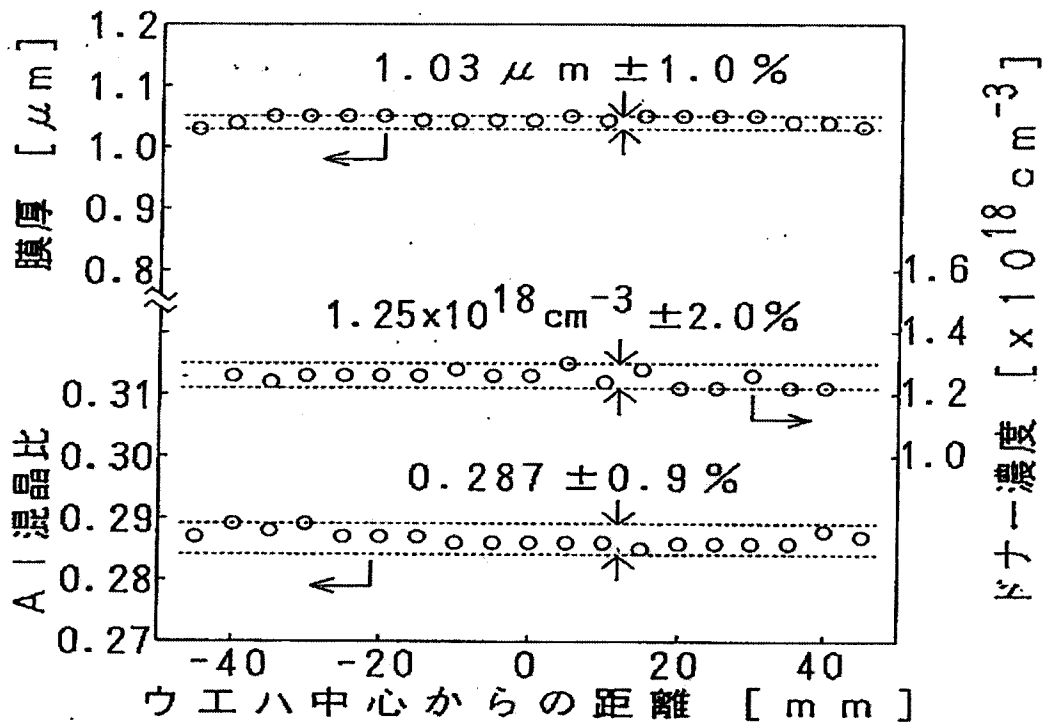


図16. 4インチn-AlGaAs エピタキシャルウェハの面内均一性

6-6-2. 4インチ高電子移動度トランジスタ用エピタキシャルウェハの面内均一性、再現性

HEMT やPHEMT 構造の成長のためには量産炉で高均一性、高再現性と超薄膜制御性が両立する必要がある。図17に本フェースダウン MOVPE によって成長した AlGaAs/GaAs 超格子の透過電子顕微鏡写真を示す。フェースダウン MOVPE による安定した層流の実現により1nmの超薄膜まで膜厚制御ができている事がわかる。

4インチ AlGaAs/GaAsHEMT エピウェハの電気特性の面内均一性を図18に示す。77Kの移動度は十分高く、その均一性も良好であり、膜厚等の構造パラメーターだけでなく超薄膜層やヘテロ界面の品質の均一性も優れていることがわかる。

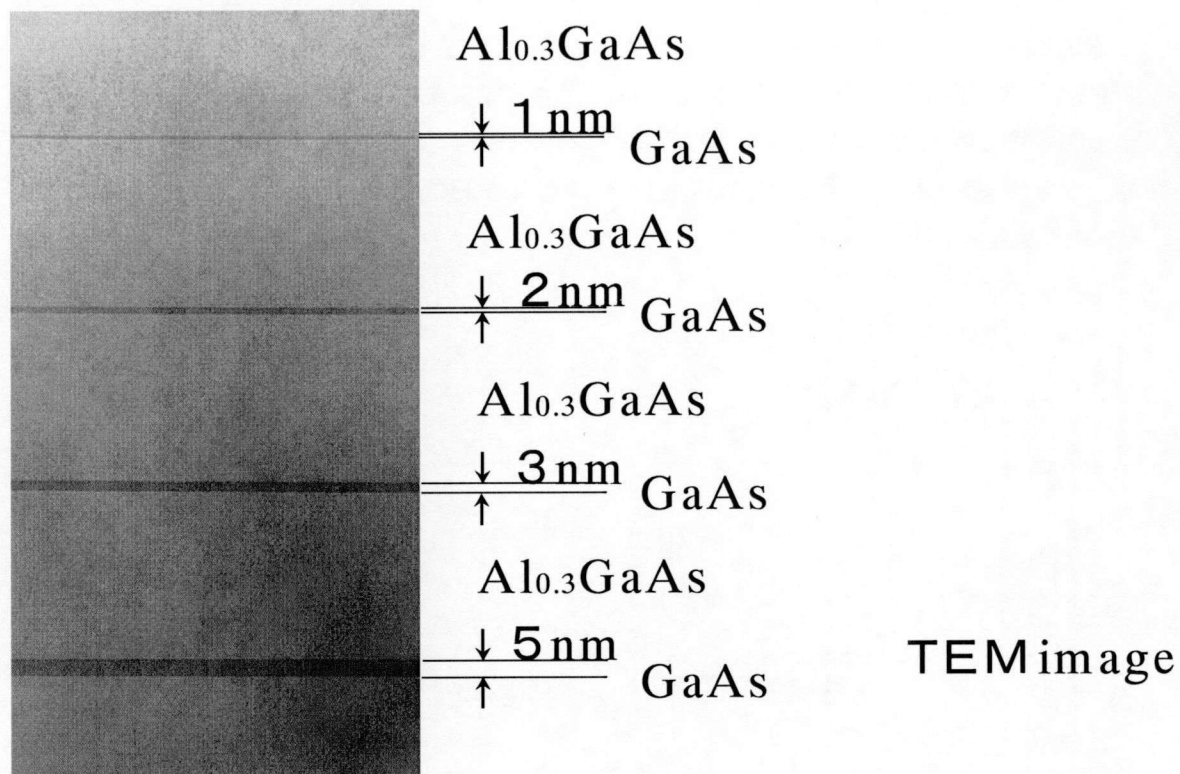


図17. 超薄膜成長

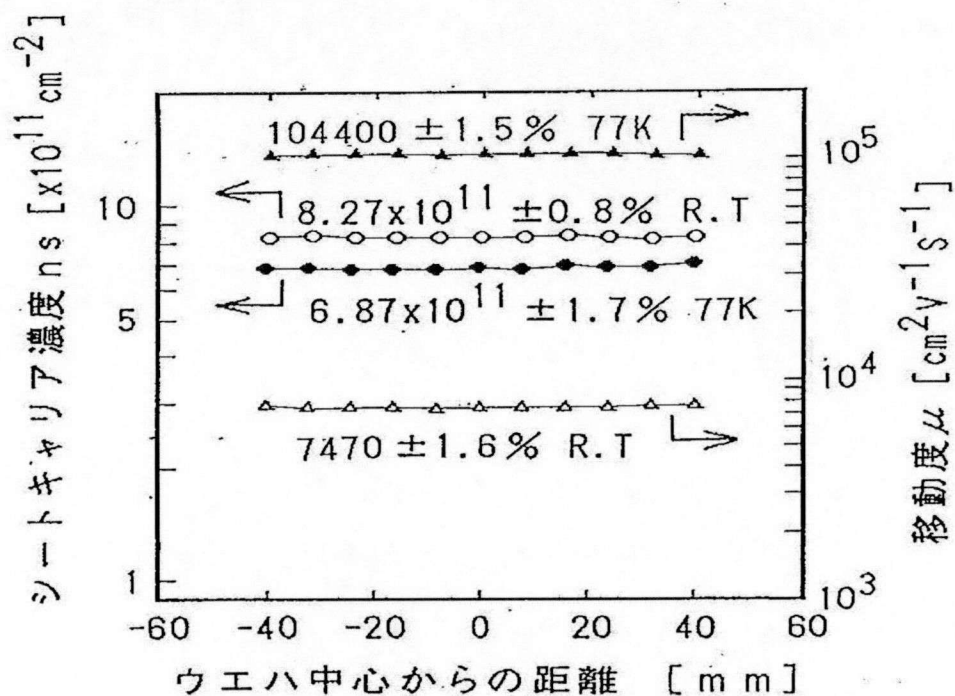


図18. 4インチ HEMT エピタキシャルウエハの面内均一性

量産技術としては、run to runの再現性がきわめて重要である。n-GaAs の膜厚、キャリア濃度の再現性と、長期的な再現性を調べるため約40回成長ごとに成長したn-AlGaAs の再現性を図19に示す。装置固有の再現性を知るため、あえて、成長条件の微調整を行っていない。エピウエハの特性の再現性はきわめて良好である。これらの特性は、量産レベルで安定して得られ、かつ、メンテナンスなどに対する回復時間も非常に早い。本 MOVPE 技術が高周波化合物半導体デバイスの量産技術として非常に優れていることがわかる。

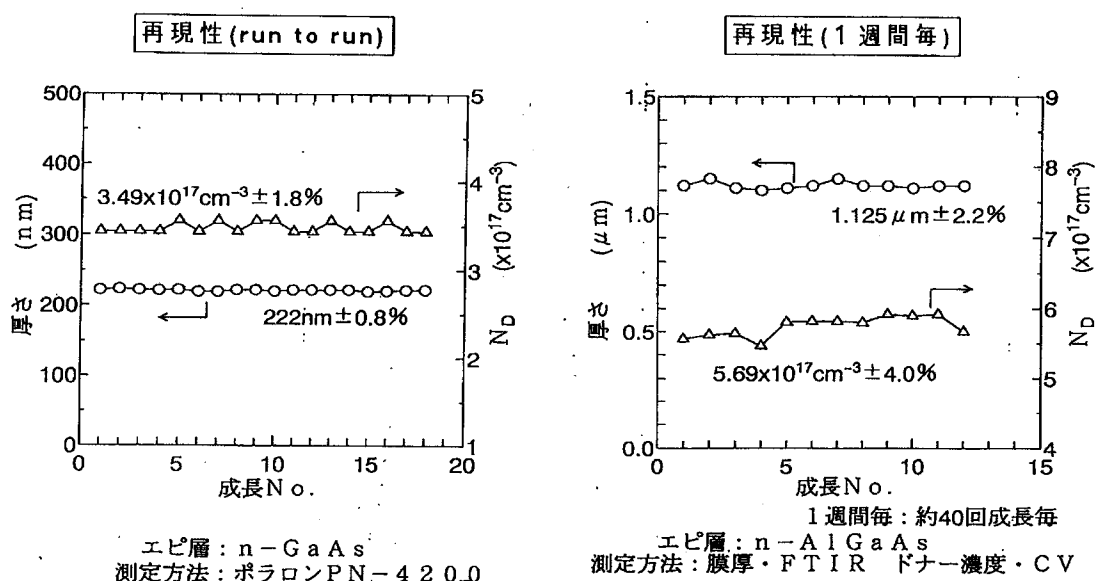


図19.成長再現性

6-6-3. デジタル携帯電話用高出力ダブルヘテロシュドモルビック高電子移動度 トランジスタ用エピタキシャルウェハの成長

DHPHEMT エピタキシャルウェハの構造を図20に示す。従来のPHEMT と違い InGaAs チャネル層の下にも 15nm と超薄膜の n-AlGaAs キャリア供給層がある。チャネル層の上のキャリア供給層と共にこのキャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上と高濃度のため、DHPHEMT の閾値電圧がキャリア供給層の膜厚に非常に敏感となる。従って、エピタキシャルウェハの膜厚、キャリア濃度、Al 組成の制御性、ウェハ面内均一性、ウェハ間および成長ロット間の再現性が特に重要となる。例えば、膜厚の $\pm 3\%$ のばらつきは閾値電圧で $\pm 50 \text{mV}$ 弱のばらつきを生じる。実用上は閾値電圧で $\pm 20 \text{mV}$ 以下が求められ、そのためには膜厚で $\pm 2\%$ 以下の均一性、再現性が必要となる。

図21に DHPHEMT エピタキシャルウェハのピンチオフ電圧 V_p の均一性を示す。ピンチオフ電圧は C-V 法で測定し、デバイスの閾値電圧に相当する。膜厚、キャリア濃度、混晶組成の均一性を反映した優れたウェハ面内均一性が得られている。

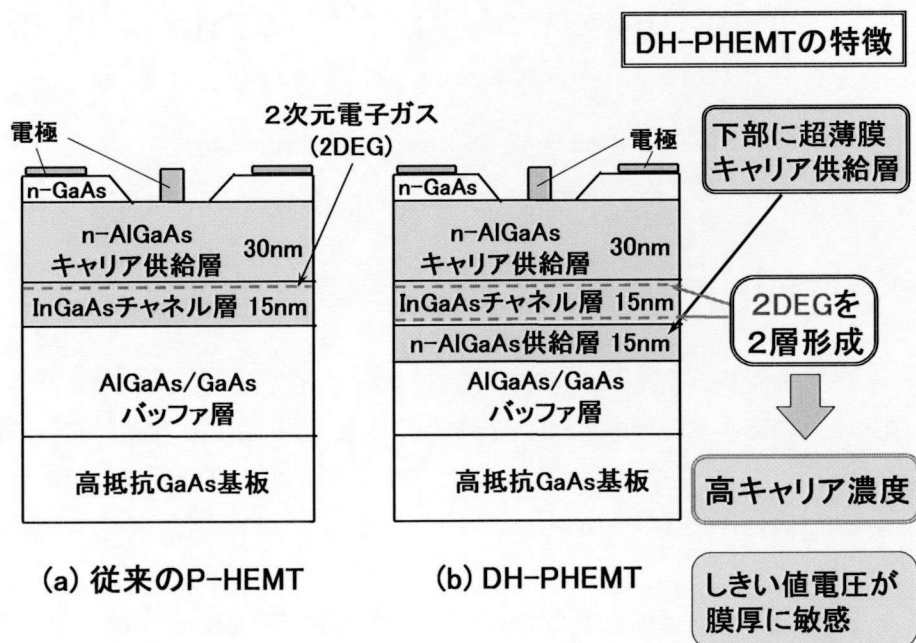


図20. DHPHEMT エピタキシャルウェハの断面構造模式図

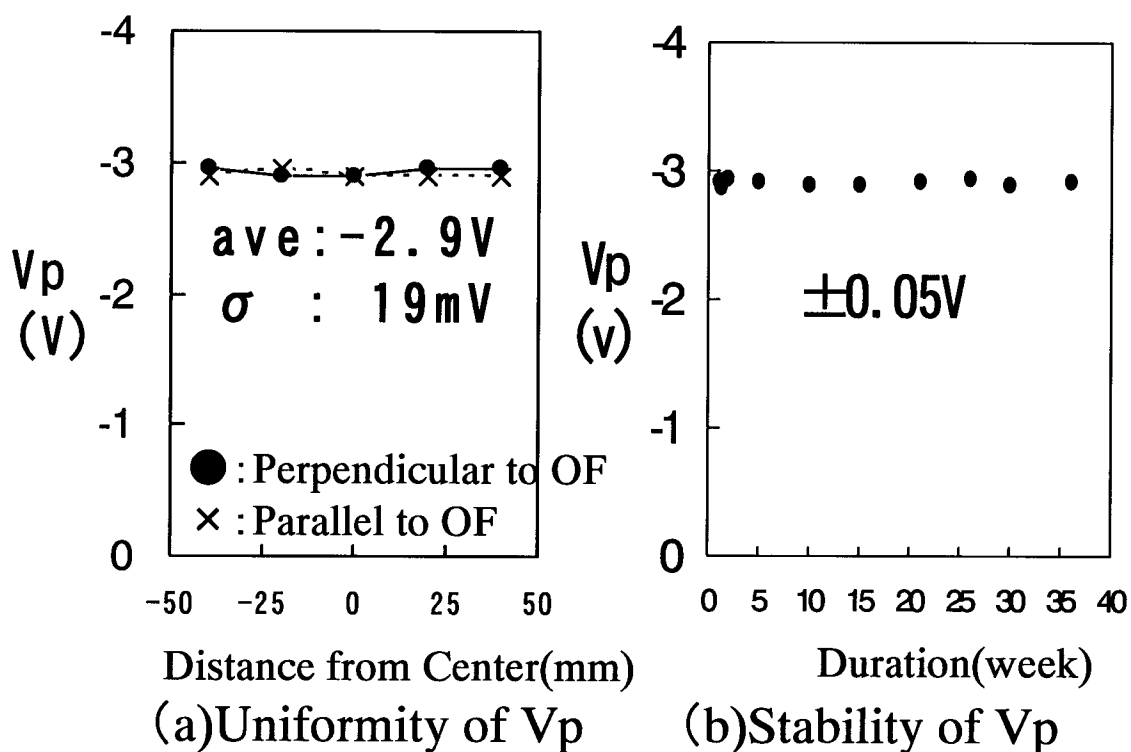


図21. 4インチ DHPHEMT の V_p の面内均一性

6-6-4. 6インチ多数枚成長

6インチ多数枚成長炉の模式図を図22に示す。また、6インチn-AlGaAs エピウェハと6インチ HEMT エピウェハの面内均一性を図23、図24に示す。4インチエピと同程度の高品質、高均一エピが容易に得られており、将来の大口径化に対しても本 MOVPE 技術が十分対応できることを示している。さらに、図25は6インチ DHPHEMT エピタキシャルウェハのピンチオフ電圧 V_p の均一性を示す。

また、シート抵抗とその面内均一性の run to run のばらつきを図26に示す。160回と言う長期の繰り返し成長において、 $\pm 1.8\%$ という優れた再現性が得られている。

さらに均一性を向上し大口径多数枚成長を実現するために開発されたプラネタリ型フェースダウン MOVPE 炉により成長した AlGaAs エピタキシャルウェハの面内均一性を図27に示す。6インチで $\pm 1.0\%$ の均一性が得られている。

150mm growth technique

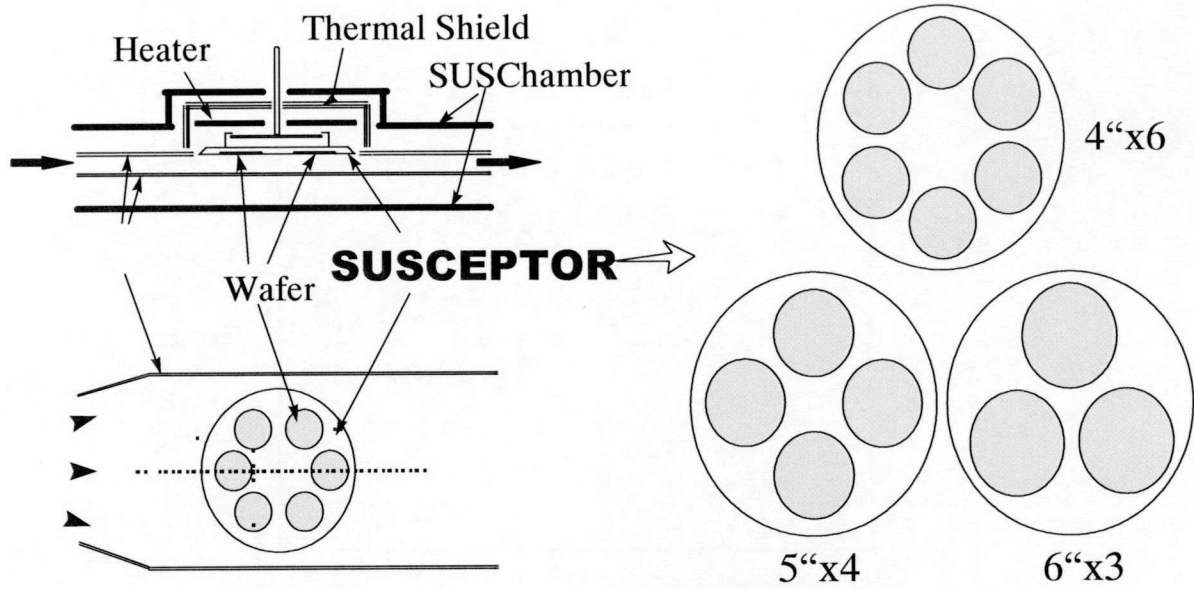


図22. 6インチ多数枚フェースダウン MOVPE 炉の模式図

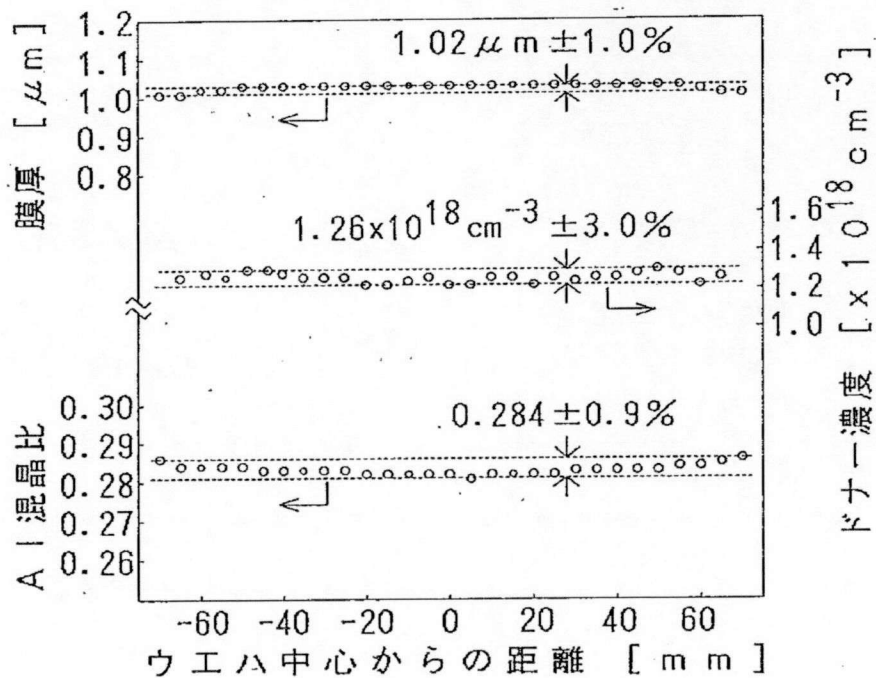


図23. 6インチn-AlGaAs の面内均一性

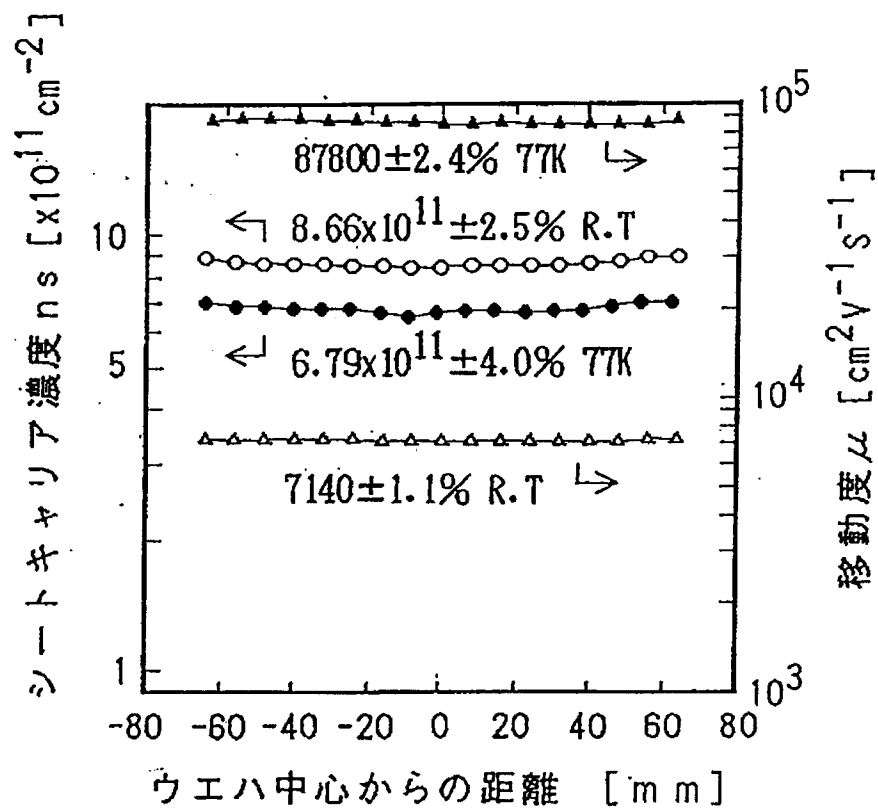
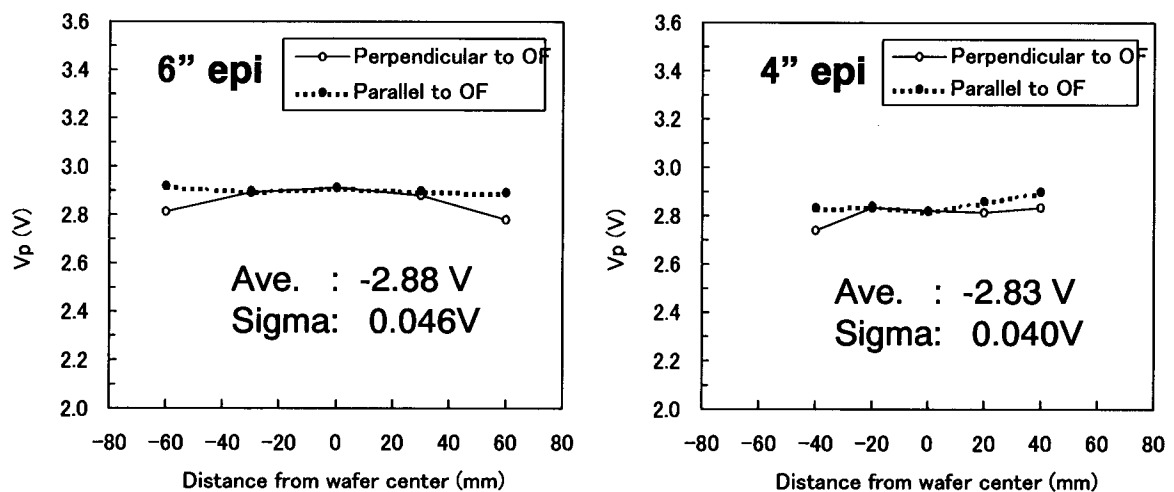
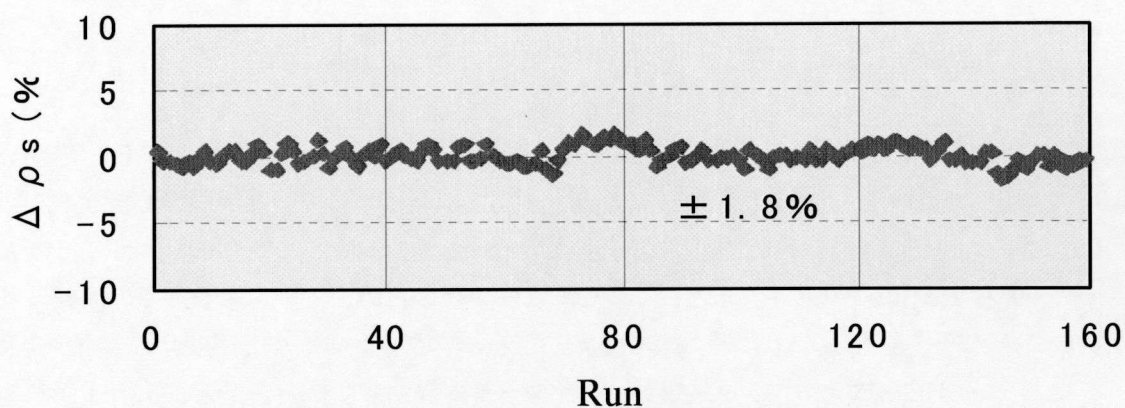


図24. 6インチ HEMT の面内均一性

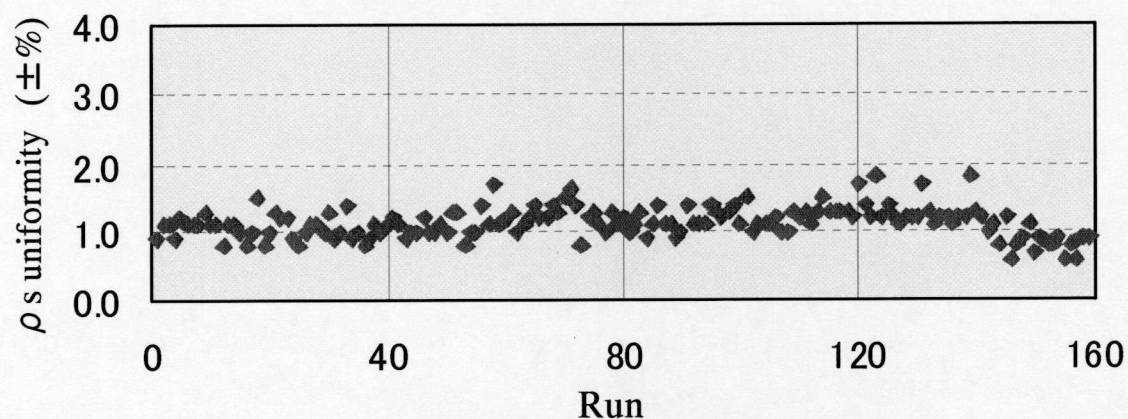


measured by C-V

図25. 6インチ DHPHEMT の V_p の面内均一性



(a) Sheet resistance ρ_s



(b) Uniformity of ρ_s

図26. DHPHEMT エピウエハ成長の長期再現性 (シート抵抗 ρ_s)

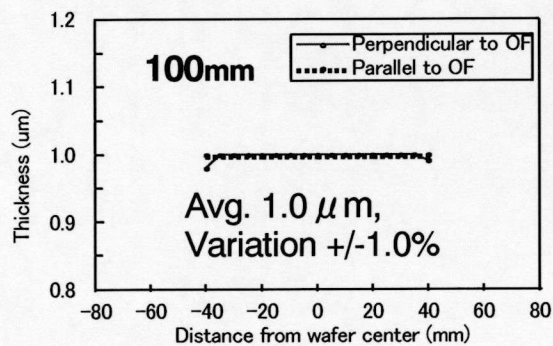
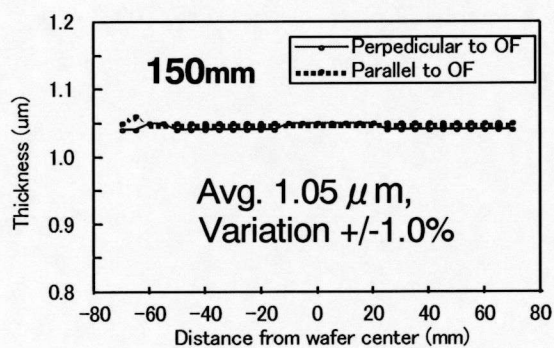


図27. 6インチ多数枚プラネタリー型フェースダウン MOVPE の均一性 (n-AlGaAs)

6-7. 結言

大口径HFETエピウェハの多数枚成長技術実現のため、フェースダウンMOVPEを提案し、これにより高純度 AlGaAs 成長及び in-situ cleaning によるバッファ層／基板界面の高純度化を実現した。さらに、バッファ層／基板界面の高純度化の効果として薄膜バッファHEMTエピタキシャルウェハの高移動度化を達成した。また、大口径多数枚成長のため、成長リアクタ内での原料分解制御のコンセプトを提案し、これに基づいて開発したフェースダウンMOVPE炉により、4 インチ及び6 インチDHPHEMTエピタキシャルウェハの高均一高再現性量産技術を開発した。

以上の研究の結果、高出力 HFET 用エピタキシャルウェハの量産に成功し、日本の携帯電話の高周波高出力アンプの発展に貢献する事ができた。

参考文献

- 1) F. Nakamura and H. Kawai: J. Crystal Growth **93** (1988) 292.
- 2) G. S. Tompa, P. A. Zawadzski, K. Moy, M. McKee, A. G. Tompson, A. I. Gurary, E. Wolak, P. Esherrick, W. G. Brelland, G. H. Evans, N. Bulitka, J. Hennessy, and C. J. L. Moore: J. Crystal Growth **145** (1994) 655.
- 3) T. Ohori, N. Tomesaki, M. Suzuki, K. Kasai, and J. Komeno: Jpn.J. Appl. Phys. **31** (1992) L826.
- 4) P. M. Frijlink: J. Crystal Growth **93** (1988) 207.
- 5) T. Tsuchiya, T. Megro, H. Sakaguchi, and S. Kuma.: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, Bristol & London, 1992) **129**, p. 67.
- 6) M. Masi, H. Simka, K. F. Jensen, T.F.Kuech, and R. Potemski: J. Crystal Growth **124** (1992) 483.
- 7) T. Kikkawa, T. Ohori, H. Tanaka, K. Kasai, and J. Komeno: J.Crystal Growth **115** (1991) 448.

第7章 結論

高周波化合物半導体デバイスは携帯電話、衛星放送受信機などの無線機器の高周波送受信素子として必須のデバイスであり、マルチメディアの波とともに大きな発展を遂げている。この高周波化合物半導体デバイスの主要デバイスであるヘテロ接合電界効果トランジスタ(HFET)は化合物半導体の超薄膜多層エピタキシャルウェハを用いて作製される。本論文は、GaAs、AlGaAs、InGaAs の超薄膜多層構造からなるHFETエピタキシャルウェハの有機金属気相エピタキシャル(MOVPE)成長におけるn型ドーピング、プレーナドーピング、低リーク高純度バッファ層成長、低温成長、大口径多数枚量産技術についてまとめたものである。以下に、本論文の結論を各章ごとに示す。

第2章では、MOVPEによるGaAsへのn型ドーピング、即ち、SiとSeのドーピングの性状、振る舞いを系統的に調べ、SiとSeがそれぞれⅢ族サイトとⅤ族サイトを占有するドーパントである観点から競合吸着モデルによるドーピングメカニズムを提案し、その実証を行った。その結果、以下の結論を得た。

アンドープGaAsがn型となる $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ (一般にⅤ/Ⅲ比という)の領域(本実験では、 $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が25以上の領域)では、Ⅳ族ドーパントの場合はⅣ族ドーパントとTMGのモル分率比、Ⅵ族ドーパントの場合はⅥ族ドーパントと AsH_3 のモル分率比に依存する、即ち、競合吸着によってドーピングが支配されていることを明らかにした。また、この領域ではドーピングの成長温度依存性はドーパント原料とホスト原料の熱分解特性に基本的に依存していることも示した。

一方、アンドープGaAsがp型となる領域(本実験では $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ が25以下の領域)では、Ⅵ族ドーパントである H_2Se によるドーピングの場合、競合吸着の対象ではないTMGのモル分率によって強くドーピング現象が影響を受ける。これは、この領域で、Asサイトの空孔が $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ の減少によって増加するためと考えられる。

第3章では、GaAsの Si_2H_6 を用いたSiプレーナドーピングにおける AsH_3 の効果を Si_2H_6 と AsH_3 の供給シーケンスを変えて研究し、プレーナドーピングの支配要因を考察した。また結晶表面のステップの効果をGaAs基板の傾角を変えて成長することにより調べた。その結果、以下のことを明らかにした。

表面反応過程では、 AsH_3 は結晶表面へ吸着したSiの脱離を促進し、Siの吸着も阻害すること、一方で、気相反応では、 AsH_3 は気相から結晶表面へのSiの取り込みを促進することを明らかにした。 Si_2H_6 は気相中で AsH_3 と反応して比較的安定なシリルアルシンを生成し、これが結晶表面へ拡散、吸着して分解しSiとして取り込まれると考えられる。シリルアルシンはこの拡散時間のオーダーでは安定なため、プレーナドーピング時の AsH_3 分圧の増加はSiプレーナドーブ量の増加をもたらすと考えられる。

この AsH_3 のSi脱離促進、吸着阻害とシリルアルシン生成という相反するプロセスのため、Siプ

レーナドーピング現象は時間的に飽和し平衡状態になると考えられる。また、これらの過程ほどは支配的ではないが、 AsH_x もしくは過剰砒素で覆われた結晶表面はシリルアルシンの吸着に対して立体障害となって吸着を疎外するものと考えられる。

一方、基板表面の傾角は AsH_3 分圧が大きいほど Si の脱離と吸着阻害を助長するが、脱離定数に関してはなにも影響しないことがわかった。これは、基板表面の傾角により結晶表面のステップ端が増え、 AsH_x もしくは As の吸着サイトが増加するため、Si の吸着阻害や脱離した Si の再吸着を阻害するためと考えられる。

これらの Si プレーナドーピング現象及びその支配要因とメカニズムの理解を基に、3 インチのプレーナドーピング PHEMT エピタキシャルウェハを常圧成長 MOVPE で成長し、面内均一性と成長再現性に優れたプレーナドーピング PHEMT エピタキシャルウェハの成長技術を開発した。

第 4 章では、HFET エピタキシャルウェハのバッファ層には良質な能動層(チャンネル層)を成長する下地としての役割と能動層からの電流リークを防ぐバリアとしての役割があり、線形動作に優れた HFET のバッファ層に求められる要件として、リーク電流のないこと、チャンネル層付近の電子の走行性が良いこと、バッファ層と基板の界面に n 型不純物がないことが必要であることを示した。これに加えて、線形増幅特性に優れた高出力 HFET を実現するためには線形動作を損なうキンクやヒステリシスをもたらす深い準位のないことが必要であることも示した。

この解決法として、深い準位のない高純度の AlGaAs、GaAs をベースに浅いアクセプタ準位である炭素不純物を制御した高純度 p 型 AlGaAs/GaAs ヘテロバッファ層を考案した。そして、この具現化のために GaAs の深い準位である EL2 と V/Ⅲ比の関係を研究し、EL2 のオリジンが As 析出物であることの考察から低 V/Ⅲ比で成長することにより 10^{14}cm^{-3} 以下と非常に EL2 濃度の少ない GaAs を成長できることを明らかにした。

さらに HFET の相互コンダクタンスやドレイン電流の変化に着目したバッファ層の評価法を考案し、これらとヘテロバッファ層の AlGaAs 混晶比との関係を明らかにした。これにより AlGaAs/GaAs 構造の最適化を行い、チャンネル層の電子走行性とリーク電流抑止の双方を両立させた高純度 p 型 AlGaAs/GaAs 多層ヘテロバッファ層を開発した。

第 5 章では、エピ/基板界面の n 型不純物汚染の原因となりうるオートドーピングの抑止や高抵抗バッファ層の実現などが期待できる GaAs の高純度鏡面低温成長の実現のため、低温成長における表面欠陥発生の問題を GaAs の成長メカニズムに立ち返って考察し、表面欠陥発生が成長律速の遷移(輸送律速から表面反応律速への遷移)に伴う現象であり、より低温の表面反応律速領域では鏡面成長が実現するとの仮説を立て、その実証を行った。

その結果、従来の成長温度より $100\sim 150^\circ\text{C}$ 低い $450\sim 500^\circ\text{C}$ で鏡面のエピタキシャル結晶が成長できることを明らかにした。また、 $500\sim 550^\circ\text{C}$ で成長したアンドープ GaAs 層は p 型であり、そのホール濃度は成長温度の低下と共に増加することを示した。さらに、これらの GaAs エピタキシャル層中のアクセプタはカーボンであることを 4.2K のフォトルミネッセンス測定より明らかにし、成長

中の AsH_3 分圧を高くすることにより 500°C という低温でのアンドープ GaAs 高純度鏡面成長を実現した。

この成長メカニズムを結晶表面上の Ga のマイグレーションと液滴形成の観点から考察し、 600°C 以上の成長では成長表面の金属 Ga がステップ端に結合して成長するステップフロー成長であり、 500°C 以下ではテラス上で Ga が凝集して液滴を形成しこれがヒロックと呼ばれる表面欠陥を発生することを示した。

第 6 章では、大口径 HFET エピウェハの多数枚成長技術実現のため、フェースダウン MOVPE を提案し、これにより高純度 AlGaAs 成長及び in-situ cleaning によるバッファ層／基板界面の高純度化を実現した。さらに、バッファ層／基板界面の高純度化の効果として薄膜バッファ HEMT エピタキシャルウェハの高移動度化を達成した。また、大口径多数枚成長のため、成長リアクタ内での原料分解制御のコンセプトを提案し、これに基づいて開発したフェースダウン MOVPE 炉により、4 インチ及び 6 インチ DHPHEMT エピタキシャルウェハの高均一高再現量産技術を開発した。

以上の研究の結果、高出力 HFET 用エピタキシャルウェハの量産に成功し、日本の携帯電話の高周波高出力アンプの発展に貢献する事ができた。

謝辞

本論文を作成するにあたり、懇切なるご指導とご鞭撻を賜り、また本研究を進めるにあたり大変貴重なご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻藤原康文教授に深く感謝申し上げます。

本論文の内容に関し有益なご教示とご指導をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻掛下知行教授および大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻山下弘巳教授に、厚く御礼申し上げます。

本研究は全て日立電線株式会社で行われたものであります。研究の機会を与えていただいた歴代の研究幹部の皆様には深く感謝申し上げます。依田文吉元電線研究所長には、本研究を始める機会を与えていただき、温かい励ましとご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。星野弘之元金属研究所長には、研究開発の戦略論を中心に奥深いご指導と温かいご支援をいただきました。深く感謝いたします。隈彰二元アドバンスリサーチセンタ長には、入社以来、直接、間接に上司として研究開発の全般、特にフィロソフィーと方法論について深い洞察と高い見識に基づいたご指導とご鞭撻をいただきました。心底より深く感謝申し上げます。

また、高橋進元アドバンスリサーチセンタ長には電界効果トランジスタについてご教示いただきました。感謝申し上げます。安藤順夫元アドバンスリサーチセンタ長には、温かく研究を見守っていただきました。感謝申し上げます。

本研究を遂行するに当たって、共同で研究開発していただき多くの実験と討論に協力いただいた日立電線株式会社技術研究所土屋主任研究員、目黒元研究員(現化合物半導体事業部主管技師)、斉藤元技術員に心より感謝申し上げます。また、種々ご援助、ご協力いただきました技術研究所及び化合物半導体事業部の皆様にも心より感謝申し上げます。

研 究 業 績

1. 原著論文：[査読あり]

- 1) Y. Fujisaki, Y. Takano, T. Ishibam, **H. Sakaguchi**, and Y. Ono:
"Dependence of deep level concentration on nonstoichiometry in MOCVD GaAs,"
Japanese Journal of Applied Physics **24**(11) (1985) pp. L899-L901.
- 2) **H. Sakaguchi**, R. Suzuki, and T. Megro:
"Systematic study on Si and Se doping of MOCVD GaAs,"
Journal of Crystal Growth **93** (1988) pp. 602-606.
- 3) **H. Sakaguchi**, T. Tsuchiya, T. Megro, H. Nagai, and S. Kuma:
"MOVPE growth of Si planar-doped AlGaAs/InGaAs pseudomorphic HEMT,"
Journal of Crystal Growth **124** (1992) pp. 519-524.
- 4) T. Kanata-Kita, H. Nakayama, T. Nishino, and **H. Sakaguchi**:
"Photoluminescence and photoreflectance study of electronic structure in pseudomorphic
n-AlGaAs/InGaAs/GaAs,"
Japanese Journal of Applied Physics **31**(6B) (1992) pp. L756-758.
- 5) Y. Sasaki, **H. Sakaguchi**, and S. Kuma:
"Measurement of abrupt change of carrier concentration by C-V method,"
Japanese Journal of Applied Physics **32**(8) (1993) pp.3577-3599.
- 6) T. Tsuchiya, T. Megro, **H. Sakaguchi**, and S. Kuma:
"MOVPE growth of highly uniform 150-mm diameter HEMT structures,"
Institute of Physics Conference Series **129** (Inst. of Phys., Bristol & London, 1993) pp.
67-72.
- 7) T. Tsuchiya, H. Nagai, T. Megro, and **H. Sakaguchi**:
"Thermal stability of highly Se-doped specular surface of In_{0.5}Ga_{0.5}As grown by
low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy,"
Journal of Crystal Growth **145** (1994) pp. 403-407.

- 8) T. Kita, T. Inazumi, H. Nakayama, T. Nishino, and **H. Sakaguchi**:
 "Resonant coupling between confined and unconfined states in a finite-period
 $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattice,"
 Physical Review B **50**(4) (1994) pp.2420-2424.

- 9) Y. Otoki, M. Sahara, H. Nagai, **H. Sakaguchi**, S. Takahashi, and S. Kuma:
 "Influence of n-GaAs/i-AlGaAs heterostructure interface on the electrical properties of the
 n-GaAs channel layer,"
 Materials Science & Engineering B **44** (1997) pp. 8-11.

- 10) M. Shibata, T. Furuya, **H. Sakaguchi**, and S. Kuma:
 "Synthesis of gallium nitride by ammonia injection into gallium melt,"
 Journal of Crystal Growth **196** (1999) pp. 47-52.

- 11) T. Tanaka, M. Washima, **H. Sakaguchi**:
 "Mechanism of carrier accumulation at the hetero interface between InSb and GaAs,"
 Japanese Journal of Applied Physics **38**(2B) (1999) pp.1107-1110.

- 12) T. Tanaka, K. Takano, T. Tsuchiya, **H. Sakaguchi**:
 "Ordering-induced electron accumulation at GaInP/GaAs hetero-interfaces,"
 Journal of Crystal Growth **221** (2000) pp. 515-519

- 13) T. Kita, T. Kakutani, O. Wada, T. Tsuchiya, M. Sahara, and **H. Sakaguchi**:
 "Fourier transformed photoreflectance characterization of internal electric field
 GaAs/GaInP heterojunction bipolar transistor wafers,"
 Journal of Applied Physics **94**(10) (2003) pp. 6487-6490.

- 14) **H. Sakaguchi**, T. Mishima, T. Meguro, and Y. Fujiwara:
 "Low-temperature growth of GaAs with high quality by metalorganic vapor phase epitaxy,"
Institute of Physics: Conference Series **165** (IOP Publishing, Bristol & London, 2009) pp.
 012024/1-4

2. プロシーディング等論文：[査読なし]

- 1) M. Washima, T. Tsuchiya, T. Tani, and **H. Sakaguchi**:
"Influence of arsenic flux ratio in the thermal cleaning process on InP (100)surface characteristics,"
Proceedings of the 7th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM'95, Sapporo, Japan, May 9-13, 1995) pp. 195-197.
- 2) T. Tanaka, M. Washima, and **H. Sakaguchi**:
"Suppression of carrier accumulation at the epilayer/substrate interface of InSb grown on GaAs and InP,"
Proceedings of the 10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM'98, Tsukuba, Japan, May 11-15, 1998) pp. 123-126.
- 3) T. Tanaka, T. Hashimoto, M. Washima, **H. Sakaguchi**, and Y. Otoki
"MOVPE grown metamorphic HEMT epitaxial wafers,"
Digest of 2000 International Conference on GaAs Manufacturing Technology (2000 GaAs MANTECH conference, Washington D.C., U.S.A, May 1-4, 2000) pp. 89-92.

3. 国際会議発表：

- 1) **H. Sakaguchi**, T. Tsuchiya, T. Megro, and S. Kuma:
"Adsorption and desorption of planar-Doping Si atoms in GaAs during MOVPE Growth,"
7th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy, 1991, p.29.
- 2) M. Washima, T. Tsuchiya, T. Tani, and **H. Sakaguchi**:
"Influence of arsenic flux ratio in the thermal cleaning process on InP (100)surface characteristics,"
7th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM'95), Sapporo, Japan, May 9-13, 1995.
- 3) **H. Sakaguchi**, T. Tsuchiya, T. Megro, Y. Otoki, and S. Takahashi:
"Multiwafer growth technology by face down MOVPE for microwave Devices,"

25th International Symposium on compound semiconductors, 1998.

【招待講演】

- 4) T. Tanaka, M. Washima, and H. Sakaguchi:
"Suppression of carrier accumulation at the epilayer/substrate interface of InSb grown on GaAs and InP,"
10th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM'98), Tsukuba, Japan, May 11-15, 1998.
- 5) T. Tanaka, T. Hashimoto, M. Washima, H. Sakagushi, and Y. Otoki
"MOVPE grown metamorphic HEMT epitaxial wafers,"
2000 International Conference on GaAs Manufacturing Technology (2000 GaAs MANTECH conference), Washington D.C., U.S.A, May 1-4, 2000.
- 6) T. Kita, T. Kakutani, O. Wada, T. Tsuchiya, M. Sahara, and H. Sakaguchi:
"Selective characterization of interface electric field in GaAs/GaInP heterojunction bipolar transistor by Fourier transformed photoreflectance,"
15th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Santa Barbara, May 2003.

4. 著 書 :

- 1) 坂口春典 :
“第5部 マルチメディア時代の共通基盤技術
第2章 超高速半導体用結晶成長技術 第2節 MOVPE“
サイエンスフォーラム光・マイクロ波半導体応用技術 (1996) pp. 433-441.

5. 特 許 等 :

5. 1 外国特許

	特許（公開）番号	発明の名称	発明者
1)	US6468841	Process for producing crystalline silicon	Muramatsu, Shinichi ;

		thin film	Sakaguchi, Harunori ; Takahashi, Susumu
2)	US7578909	Method of forming CNT containing wiring material and sputtering target material used for the method	Mano, Satoru ; Sakaguchi, Harunori

5. 2 日本特許（登録）

	特許番号	発明の名称	発明者
q1)	特許 01917411	異種基板上の化合物半導体エピタキシャル成長方法	坂口春典、隈章二、 倉田一宏
2)	特許 02024288	半導体ウエハの製造方法	坂口春典、隈彰二
3)	特許 02063799	半導体装置製造方法	坂口春典、小野祐一、 高橋進、斉田広二、 山口憲
4)	実登 02148497	化合物半導体気相成長装置	坂口春典
5)	実登 02007901	半導体気相成長装置	鈴木良治、坂口春典
6)	特許 02650411	電界効果トランジスタ	目黒健、坂口春典
7)	特許 02663641	電界効果トランジスタの製造方法	坂口春典、目黒健、 土屋忠蔵、斉藤博
8)	特許 02765097	半導体基板表面保護方法及びその方法を実施して作成した電界効果トランジスタ	目黒健、坂口春典
9)	特許 02773338	電界効果トランジスタ	坂口春典、土屋忠蔵
10)	特許 02830386	表面に絶縁層を有する化合物半導体結晶の製造方法	坂口春典
11)	特許 02745819	気相膜成長装置	坂口春典
12)	特許 02773449	金属絶縁物半導体電界効果トランジスタ	土屋忠蔵、佐々木幸男、坂口春典
13)	特許 02906794	絶縁膜付きウェハの製造方法及び絶縁膜付きウェハ	谷穀彦、坂口春典、 隈彰二、目黒健
14)	特許 02903875	化合物半導体トランジスタ用ウェハ及び化合物半導体トランジスタ	土屋忠蔵、永井久隆、 坂口春典
15)	特許 02970236	GaAs ウェハ及びその製造方法	坂口春典、谷穀彦、 隈彰二
16)	特許 03141628	化合物半導体素子及びその製造方法	坂口春典、永井久隆、

			目黒健、土屋忠蔵
17)	特許 03232833	GaAs 単結晶ウェハ及びその製造方法並びに選別方法	谷毅彦、 <u>坂口春典</u>
18)	特許 03237459	半導体ウェハ及び半導体装置	<u>坂口春典</u> 、乙木洋平、目黒健
19)	特許 03237458	半導体ウェハ及び半導体装置	<u>坂口春典</u> 、目黒健、乙木洋平
20)	特許 03620105	窒化ガリウム結晶の製造方法	中園隆一、 <u>坂口春典</u> 、海野恒弘、隈彰二
21)	特許 03277809	化合物半導体結晶成長方法及びヘテロ接合バイポーラトランジスタ	和田次郎、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
22)	特許 03257398	横型気相成長方法	土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u> 、和田次郎
23)	特許 03381587	化合物半導体ウェハの製造方法	和田次郎、 <u>坂口春典</u>
24)	特許 03536699	化合物半導体気相エピタキシャル成長方法	土屋忠蔵、高野和人、 <u>坂口春典</u>
25)	特許 03485016	III-V 族化合物半導体薄膜結晶の成長方法及びエピタキシャルウェハ	高野和人、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
26)	特許 03752895	炭化珪素薄膜ウェハ及びその製造方法	<u>坂口春典</u>
27)	特許 03729065	窒化物半導体エピタキシャルウェハの製造方法及び窒化物半導体エピタキシャルウェハ	大島祐一、 <u>坂口春典</u>
28)	特許 04192430	窒化物半導体エピタキシャルウェハの製造方法及び窒化物半導体エピタキシャルウェハ並びに半導体デバイス	大島祐一、 <u>坂口春典</u>
29)	特許 03867616	半導体製造装置および方法、並びに半導体ウェハ	宮内昭浩、長谷川満、渡辺和俊、目黒健、 <u>坂口春典</u>

5. 3 日本特許（公開）

	公開番号	発明の名称	発明者
1)	特開昭 62-051209	気相成長装置	坂口春典、小野佑一、比留間健之
2)	特開昭 62-128114	化合物半導体気相成長装置	坂口春典、小野佑一
3)	特開昭 63-006835	半導体薄膜の製造方法	比留間健之、小野佑一、坂口春典
4)	特開昭 63-025295	半導体エピタキシャルウエハ	隈彰二、坂口春典
5)	特開昭 63-025294	有機金属化学気相成長方法	海野恒弘、坂口春典
6)	特開平 01-106419	気相成長方法	坂口春典
7)	特開平 01-117315	半導体薄膜結晶の気相成長方法	坂口春典
8)	特開平 01-201914	電界効果トランジスタ用エピタキシャルウエハ	坂口春典、鈴木良治
9)	特開平 02-160691	エピタキシャルウエハの製造方法	和島峰生、海野恒弘、楯尚史、豊島敏也、菊池幸夫、坂口春典
10)	特開平 02-162743	電界効果形トランジスタ用化合物半導体エピタキシャルウエハ	坂口春典、乙木洋平、隈彰二
11)	実開平 02-146423	縦型気相成長装置	目黒健、坂口春典
12)	特開平 03-174735	化合物半導体ウエハ	土屋忠蔵、目黒健、斉藤博、坂口春典
13)	特開平 03-225927	電界効果型トランジスタ	目黒健、坂口春典、隈彰二
14)	特開平 03-284835	縦型気相エピタキシャル成長装置	目黒健、坂口春典
15)	特開平 04-018724	基板表面処理方法	目黒健、坂口春典
16)	実開平 04-078276	気相膜成長装置	坂口春典
17)	特開平 04-219925	縦型気相エピタキシャル成長装置	目黒健、坂口春典
18)	特開平 04-237127	酸化膜付き結晶ウエハ	谷毅彦、坂口春典、佐々木幸男
19)	特開平 04-324645	半導体トランジスタ及び半導体トランジスタ用エピタキシャルウエハ	土屋忠蔵、永井久隆、坂口春典
20)	特開平 04-324624	化合物半導体装置の製造方法	目黒健、坂口春典
21)	特開平 05-102128	化合物半導体結晶ウエハ表面へのAs ₂ S ₃ 膜形成方法	谷毅彦、坂口春典、目黒健

22)	特開平 05-109699	半導体基板および半導体結晶基板の製造方法	<u>坂口春典</u>
23)	特開平 05-129336	半導体集積回路構造	目黒健、 <u>坂口春典</u> 、 隈彰二
24)	特開平 06-021106	化合物半導体エピタキシャルウェハ	土屋忠蔵、永井久隆、 <u>坂口春典</u>
25)	特開平 06-077136	化合物半導体薄膜結晶の気相成長方法及び気相成長装置	<u>坂口春典</u> 、中園隆一、 海野恒弘、隈彰二
26)	特開平 06-267967	ヘテロ接合型バイポーラトランジスタ	高橋進、 <u>坂口春典</u> 、 目黒健
27)	特開平 06-283444	気相成長装置	目黒健、 <u>坂口春典</u>
28)	特開平 06-302619	電界効果トランジスタの製造方法	高橋進、 <u>坂口春典</u> 、 土屋忠蔵
29)	特開平 06-310442	気相成長装置	土屋忠蔵、目黒健、 <u>坂口春典</u>
30)	特開平 07-037819	半導体ウェハ及びその製造方法	<u>坂口春典</u>
31)	特開平 07-094422	化合物半導体結晶の気相エピタキシャル成長方法	目黒健、 <u>坂口春典</u>
32)	特開平 07-161666	化合物半導体ウェハ	谷毅彦、 <u>坂口春典</u>
33)	特開平 07-201745	半導体ウェハ及びその製造方法	<u>坂口春典</u> 、中園隆一、 海野恒弘、隈彰二
34)	特開平 07-235494	気相エピタキシャル成長方法	目黒健、 <u>坂口春典</u>
35)	特開平 07-254564	気相エピタキシャル成長法	目黒健、 <u>坂口春典</u>
36)	特開平 08-097442	化合物半導体エピタキシャルウェハ及び半導体素子	<u>坂口春典</u>
37)	特開平 08-148506	半導体ウェハおよび電界効果トランジスタ	<u>坂口春典</u>
38)	特開平 08-274025	エピタキシャルウェハ及び電界効果トランジスタ	乙木洋平、 <u>坂口春典</u> 、 目黒健、永井久隆
39)	特開平 09-007952	化合物半導体結晶の気相エピタキシャル成長方法	目黒健、永井久隆、 <u>坂口春典</u>
40)	特開平 09-092635	半導体ウェハの洗浄方法	谷毅彦、 <u>坂口春典</u>
41)	特開平 09-115837	気相成長方法および気相成長装置	土屋忠蔵、和田次郎、 <u>坂口春典</u>
42)	特開平 09-118588	分子線エピタキシャル成長方法及び	和島峰生、 <u>坂口春典</u> 、

		その装置	谷毅彦
43)	特開平 09-214052	有機金属気相成長法	和田次郎、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
44)	特開平 09-246530	ガリウム・インジウム・リン系高電子移動度トランジスタ	土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
45)	特開平 09-246526	ガリウム・インジウム・リン系高電子移動度トランジスタ	土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
46)	特開平 09-246368	半導体ウェハ用容器	谷毅彦、和田次郎、 <u>坂口春典</u>
47)	特開平 10-079363	化合物半導体ウェハの表面処理方法	谷毅彦、 <u>坂口春典</u>
48)	特開平 10-242167	電界効果型トランジスタ用エピタキシャルウェハ及びその製造方法並びに電界効果型トランジスタ	谷毅彦、 <u>坂口春典</u>
49)	特開平 11-204438	化合物半導体エピタキシャルウェハおよびその製造方法	佐々木幸男、 <u>坂口春典</u> 、和田次郎、目黒健
50)	特開平 11-297711	半導体ウェハの製造方法およびヘテロパイポーラトランジスタ用エピタキシャルウェハ	目黒健、 <u>坂口春典</u> 、和田次郎
51)	特開 2000-299325	窒化ガリウム系化合物半導体を用いた電界効果トランジスタ用エピタキシャルウェハ	木原倫夫、古屋貴士、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
52)	特開 2000-315692	化合物半導体エピタキシャルウェハ及びこれを用いたヘテロパイポーラトランジスタ素子	<u>坂口春典</u> 、土屋忠蔵、高野和人、乙木洋平
53)	特開 2001-002494	エピタキシャル成長方法	高野和人、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
54)	特開 2001-068418	エピタキシャル成長装置及びそれを用いた化合物半導体薄膜結晶の製造方法	高野和人、土屋忠蔵、 <u>坂口春典</u>
55)	特開 2001-223165	窒化物半導体及びその製造方法	<u>坂口春典</u>
56)	特開 2003-282444	ⅢⅤ族化合物半導体エピタキシャルウェハの製造方法	高野和人、 <u>坂口春典</u>
57)	特開 2003-297758	化合物半導体気相エピタキシャル成長方法	高野和人、 <u>坂口春典</u>
58)	特開 2003-303773	化合物半導体基板の清浄化方法	高野和人、 <u>坂口春典</u>

59)	特開 2005-005723	窒化物半導体エピタキシャルウェハ の製造方法及び窒化物半導体エピタ キシャルウェハ	大島祐一、 <u>坂口春典</u>
60)	特開 2006-290706	炭化珪素単結晶の製造方法	高野和人、 <u>坂口春典</u>
61)	特開 2009-055056	窒化物半導体の製造方法	<u>坂口春典</u>

6. 研究会・シンポジウム発表：

- 1) H. Sakaguchi, T. Megro and S. Kuma:
"Growth of GaAs by Low Temperature MOVPE,"
Record of the 9th Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium (1990)
p.73
- 2) T. Tsuchiya, H. Nagai, and H. Sakaguchi:
"Electron mobility in selectively doped pseudomorphic
N-Al_{0.3}Ga_{0.7}As/In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs heterostructures grown by MOVPE,"
Record of the 10th Alloy Semiconductor Physics and Electronic Symposium, Nagoya,
July 18-19 (1991).
- 3) M. Kihara, T. Furuya, T. Tsuchiya, and H. Sakaguchi:
"Effect of AlGaIn buffer layer in AlGaIn/GaN modulation-doped heterostructure,"
Extended Abstracts of the 18th Electronic materials Symposium, Kii-Shirahama, June
30-July2 (1999).

7. 学会発表：

- 1) 坂口春典、比留間健之(日立)、小野祐一(日立)：
"OMVPE 成長 GaAs におけるメモリー効果"
第 32 回応用物理学関係連合講演会、**29p-Z-11** (1985).
- 2) 坂口春典、比留間健之(日立)、小野祐一(日立)：
"OMVPE-GaAs への n 型ドーピングの成長条件依存性"
第 33 回応用物理学関係連合講演会、**3p-W-14** (1986).

- 3) 坂口春典、鈴木良治、目黒健：
"常圧縦型 MOCVD における HEMT 構造の成長再現性"
第 48 回応用物理学会学術講演会、**18a-W-10** (1987).
- 4) 坂口春典、鈴木良治、目黒健：
"MOVPE による AlGaAs/GaAs 選択ドーブ構造成長のバッファ層厚さ依存性"
第 35 回応用物理学関係連合講演会、**31a-Z-10** (1988).
- 5) 目黒健、坂口春典：
"低温成長 MOVPE による GaAs の鏡面成長"
第 37 回応用物理学関係連合講演会、**4a-ZN-9/I** (1990).
- 6) 坂口春典、土屋忠蔵、目黒健：
"MOVPE による GaAs への Si プレーナドーピング(1)AsH₃ 分圧効果"
第 51 回応用物理学会学術講演会、**26a-SX-19** (1990).
- 7) 坂口春典、谷毅彦、渡辺真敏：
"MOVPE 法によるエッチレス GaAs 基板上への HEMT 構造エピ成長"
第 51 回応用物理学会学術講演会、**26a-SX-20** (1990).
- 8) 乙木洋平、稲田知己、坂口春典、隈彰二：
"炭素ドーブ高抵抗 GaAs 結晶基板上への MOVPE による HEMT 構造エピ成長"
第 51 回応用物理学会学術講演会、**26a-SX-21** (1990).
- 9) 佐々木幸男、土屋忠蔵、坂口春典、隈彰二：
"C-V 法による急峻なキャリア濃度分布の測定"
第 38 回応用物理学関係連合講演会、**28p-ZG-7** (1991).
- 10) 土屋忠蔵、永井久隆、坂口春典：
"MOVPE による f3 インチ pseudomorphic HEMT 構造の成長"
第 38 回応用物理学関係連合講演会、**28p-ZK-13** (1991).
- 11) 乙木洋平、稲田知己、坂口春典、隈彰二：
"エピタキシャル成長用炭素ドーブ高抵抗 GaAs 基板の熱安定性"
第 38 回応用物理学関係連合講演会、**31a-ZK-2** (1991).

- 12) 坂口春典、土屋忠蔵、目黒健：
 "MOVPE による GaAs への Si プレーナドーピング(2)AsH₃ 熱処理効果"
 第 38 応用物理学関係連合講演会、**31a-ZK-4** (1991).

- 13) 土屋忠蔵、永井久隆、坂口春典：
 "MOVPE 成長シュードモフィック HEMT 構造における高濃度プレーナドーピング"
 第 52 回応用物理学会学術講演会、**10pX-7** (1991).

- 14) 坂口春典、土屋忠蔵、目黒健：
 "MOVPE による GaAs への Si プレーナドーピング(3)AsH₃ 熱処理温度"
 第 52 回応用物理学会学術講演会、**10pX-12** (1991).

- 15) 土屋忠蔵、永井久隆、坂口春典：
 "MOVPE による f3 インチ pseudomorphic HEMT 構造の成長"
 第 39 回応用物理学関係連合講演会、**28p-ZK-13** (1991).

- 16) 乙木洋平、稲田知己、坂口春典、隈彰二：
 "半絶縁性 GaAs 基板と活性層界面の空乏層(1)-エピタキシャル層の場合-"
 第 39 回応用物理学関係連合講演会、**31a-P-10** (1992).

- 17) 目黒健、土屋忠蔵、坂口春典：
 "MOVPE による 6 インチ径高均一 HEMT 構造成長"
 第 39 回応用物理学関係連合講演会、**28a-ZB-2** (1992).

- 18) 永井久隆、土屋忠蔵、目黒健、坂口春典：
 "ノンアロイオーミック電極用 Se ドープ n⁺-InGaAs エピタキシャル結晶の熱安定性"
 電気学会茨城支所発表会 (1993).

- 19) 永井久隆、目黒健、土屋忠蔵、坂口春典：
 "MOVPE 成長 Se ドープ n⁺-InGaAs の熱安定性"
 第 41 回応用物理学関係連合講演会、**29p-X-9** (1994).

- 20) 目黒健、永井久隆、坂口春典：

"エタンを用いた炭素ドーピング P⁺-GaAs の MOVPE 成長"
第 55 回応用物理学会学術講演会、**20a-MG-3** (1994).

- 21) 乙木洋平、坂口春典、高橋進、隈彰二：
"高周波 GaAs デバイス用半絶縁性基板およびエピタキシャルウエハ"
電子情報通信学会秋季大会ソサイエティ先行大会、**SC-7-2** (1994).

- 22) 乙木洋平、佐原雅恵、永井久隆、坂口春典、高橋進：
"nGaAs チャネルの電気特性に対する nGaAs/iAlGaAs ヘテロ界面の影響"
第 43 回応用物理学関係連合講演会、**29a-M-11** (1996).

- 23) 谷敏彦、坂口春典：
"水溶液中の GaAs 結晶表面の電気化学反応(1)HF"
第 43 回応用物理学関係連合講演会、**26a-M-8** (1996).

- 24) 和田次郎、土屋忠蔵、坂口春典：
"MOVPE による AlAs の低温成長"
第 43 回応用物理学関係連合講演会、**27a-ZC-4** (1996).

- 25) 和島峰生、坂口春典：
"格子歪み緩和系 HEMT 構造における基板傾角の効果"
第 43 回応用物理学関係連合講演会、**28p-ZC-7** (1996).

8. 受賞等：

- 1) 坂口春典、他 3 名：
"MOVPE 法による直径 75 mm HEMT エピタキシャルウエハの開発"
日立電線誌 第 8 回優秀論文賞 平成 3 年 6 月 17 日

- 2) 坂口春典、他 8 名：
"化合物半導体事業基盤の拡大"
平成 6 年度 全社年度賞特等

その他の研究業績

1. 原著論文：[査読あり]

- 1) 限彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"架橋ポリエチレン絶縁ケーブルのボウタイトリー劣化様相の一解析"
電気学会論文誌A **103**(1) (1983) pp. 33-40.
- 2) 限彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"ボウタイ状トリーの発生機構とその抑止"
電気学会論文誌A **103**(10) (1983) pp. 569-576.

2. 研究会・シンポジウム発表：

- 1) 限彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"ボウタイトリーの発生とその抑止"
電気学会絶縁材料研究会資料、**EIM-73-23** (1978).
- 2) 限 彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"ボウタイトリーの統計的解析"
電気学会第 12 回絶縁材料シンポジウム、**P-7** (1979) p.141.
- 3) **S. Kuma, K. Soma, and H. Sakaguchi**：
"Statistical Analysis of Bow-Tie Tree"
電気学会第 14 回絶縁材料シンポジウム、**II-5** (1981) p.41.
- 4) 坂口春典、限彰二、柚謙一郎：
"半導電層平坦部から発生する界面水トリーの性状"
電気学会第 15 回絶縁材料シンポジウム、**IV-8** (1982) p.135.

3. 学会発表：

- 1) 隈彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"絶縁体水分の課電凝縮に伴うボイド圧の上昇"
電気学会東京支部大会、**29** (1977) p. 36.
- 2) 柚謙一郎、隈彰二、坂口春典：
"架橋ポリエチレンの課電吸水現象"
電気学会全国大会、**262** (1978) p.306.
- 3) 隈彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"電極到達ボウタイトリ一発生数の理論的検討"
電気学会全国大会、**254** (1979) p.308.
- 4) 柚謙一郎、隈彰二、坂口春典：
"電気トリ一発生数と誘電正接の電界依存性"
電気学会全国大会、**255** (1979) p. 309.
- 5) 隈彰二、柚謙一郎、坂口春典：
"ボウタイトリ一長の経時変化の統計的解析"
電気学会東京支部大会、**55** (1979) p. 74.
- 6) 柚謙一郎、隈彰二、坂口春典：
"n-1c 分布解析手法によるボウタイトリ一抑止剤の評価"
電気学会東京支部大会、No.56(Nov.,1979) p.75.
- 7) 柚謙一郎、隈彰二、坂口春典：
"電気絶縁材料の交流破壊ストレスの劣化時間特性に関する解析"
電気学会全国大会、**1236** (1981) p. 1607.
- 8) 坂口春典、隈彰二、柚謙一郎：
"圧延架橋ポリエチレンシートの水トリ一伸展性状"
電気学会東京支部大会、**50** (1981) p. 60.
- 9) 坂口春典、隈彰二、柚謙一郎：
"水トリ一発生機構の一検討"

電気学会東京支部大会、**51** (1981) p. 61.

- 10) 杉謙一郎、坂口春典、小谷一夫、隈彰二：
"CV ケーブル遮蔽層の等価回路模擬と評価"
電気学会全国大会、**360** (1983) p. 413.

