

氏 名	赤 井 慎 一 あか い しん いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 837 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	三温度帯法による低欠陥密度 GaAs 単結晶の調製に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 村上陽太郎 教 授 高村仁一 教 授 森山徐一郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は光半導体やマイクロ波半導体のデバイスとして優れた特性を示す GaAs 半導体化合物の低欠陥密度の単結晶の調製に関し、著者が創案した三温度帯法を用いて研究した結果をとりまとめたもので、7章からなっている。

第1章は緒論で、融点で大きな解離圧をもつ半導体化合物の調製に関する従来の研究結果を概説し、本研究における問題点を明らかにして研究の目標を述べている。

第2章では従来から知られている二温度帯法において、中間に拡散障壁を設け、かつ石英ボートの SiO_2 と Ga との反応によって GaAs 融液中に溶け込む Si の汚染を抑制するために、酸素ドーピングに As_2O_3 を用いれば一応高純度 GaAs 単結晶が得られるが、高温帯で発生する Ga_2O 蒸気が障壁位置での温度の低下のために、凝縮反応を引き起こして酸素蒸気が失われる欠点があること、また二温度帯法によって得られた単結晶は石英ボートと融液との濡れのために結晶欠陥が極めて多くなることを示した。

第3章は著者が創案した三温度帯法の研究結果について述べたもので、まず三温度帯法においては、結晶全体にわたって電子濃度 n が $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下の単結晶が得られること、また同時に濡れがほぼ完全に防止できることを実験的に明らかにした。その熱力学的解析にあたっては、対象とする系を Ga, As, Si, O からなる四元系と考えて、成長界面においては固相として GaAs, SiO_2 の二相、液相として Ga-As-Si-O, 気相として As_4 - As_2 - Ga_2O -SiO が平衡しているため、熱力学的自由度が2となることを示し、従って二温度帯法で、 As_4 のみを制御した場合は系を確定することができず、成長結晶の先端と後端では酸化物の分圧が大きく変わることを示した。ついで全圧の力学的平衡の定常状態と局所平衡の仮定を設けて三温度系を解析し、GaAs 融液中の Ga の活量、その融液の化学当量比からのずれ、Si の活量、各蒸気分圧、成長結晶中の Si 濃度などを計算し、中間温度帯の温度が Si 濃度にどのように影響を及ぼすかを明らかにし、さらに拡散方程式を解くことによって三温度系の定常状態が長時間維持されることを確かめ、最後に中間温度帯の温度が約 $1,045^\circ\text{C}$ 以下になればこの四元系は、実質的に二温度系とみなされるこ

となどを示した。

第4章は前章で得られた結果を基礎として、大形単結晶の欠陥密度の低い GaAs を調製するための成長条件について研究したもので、まず濡れについては GaAs 融液への Si と As_2O_3 の同時添加が濡れ反応の逆反応を引き起こすこと、中間温度帯の温度に対して濡れ反応がおこらない Si の活量の許容範囲が存在すること、固液界面の制御については、これを組成的過冷却および熱応力の制御に分けて研究し、前者に関しては、融液の対流の度合を因子として組成的過冷却の生じる臨界条件を求め、また実際の成長条件で対流の度合を確かめ、溶質拡散層の厚さが約 1 mm であること、熱応力の制御については発生する転位密度を化学的腐食法で調べ、結晶の半径方向の温度分布のみならず、結晶成長後の冷却速度も重要な因子であること、最後にシーディング条件として種結晶の接触の時期と接触部の Si の初期活量の制御が重要なことなどを明らかにした。

第5章は、所望の不純物を必要量だけドーピングするための条件を明らかにし、またドーピング制御範囲として Si ドープで $n=5\times 10^{16}\sim 5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、Te ドープと Sn ドープで $n=1\times 10^{16}\sim 5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、Zn ドープで $p=10^{16}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ であることを示し、さらに Cr- O_2 ドープでは Cr の添加量がわずかに 0.078 ppm でも GaAs の電気比抵抗値が $10^6\Omega\text{cm}$ 以上になり得ることを明らかにした。

第6章は三温度帯法で得られた GaAs 単結晶の主な性質を測定した結果について述べたもので、まず質量分析法により不純物を定量し、石英ボートからの Si の汚染が 0.03 ppm 以下であること Cu などの有害な不純物なども 0.1 ppm 以下であることを確かめ、またホール係数の温度依存性を詳細に測定し、その活性化エネルギーが電子濃度の減少とともに増大すること、不純物準位の伝導体の底からの深さや不純物準位の濃度を、ドナー、アクセプター、深い不純物準位からなる三準位モデルによって解析して求め、残留 Si 濃度が $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以下であることを明らかにした。

第7章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は光半導体やマイクロ波半導体のデバイスとして優れた特性を有する GaAs 半導体化合物の低欠陥密度単結晶の調製に関し、著者が創案した三温度帯法を用いて研究した結果をまとめたもので、とくに重要な内容を列挙すれば次のとおりである。

(1) 低欠陥密度 GaAs 単結晶の調製法として、従来の二温度帯法にかわる三温度帯法を創案し、三つの異なる温度領域をもつ不均一系における全圧の力学的平衡の定常状態が数十時間にわたって継続することを実験的に確かめ、石英ボートを含めての Ga-As-Si-O 四元系が熱力学的に自由度2の系で、中間温度帯と低温帯の温度を同時に制御することによって、高温帯における GaAs 融液中の Si の活量を制御し得ることを示した。

(2) 二温度帯法に拡散障壁を設けて酸素のドーピング実験を行なった場合には、拡散障壁の温度が下がれば、高温帯で発生した Ga_2O および SiO の蒸気が凝縮反応をおこして酸素が消費され、GaAs 融液と石英ボートとの濡れが進行することを見出し、このことは三温度帯法の熱力学的解析からも説明し得ることを示した。

(3) 大形単結晶の大部分にわたって欠陥密度の低い GaAs を調製するための結晶成長条件を、濡れおよび固液界面の制御、シーディング条件について理論的ならびに実験的に解明した。とくに融液の対流を解析して、本実験の条件では溶質原子の拡散層の厚さは約 1 mm であることを確かめ、実用的な温度勾配 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、成長速度 5 mm/hr の条件に対する組成的過冷却のおこる臨界条件を求め、低温帯の温度 T_3 の制御精度を $\Delta T_3 \leq 1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ に、Cr のドーピング量を $n_{\text{Cr}} \leq 1 \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に制御すべきことを示した。

(4) GaAs 中への不純物のドーピング制御範囲として、Si ドープで $n = 5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Te ドープと Sn ドープで $n = 1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn ドープで $p = 10^{16} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であること、また Cr-O₂ ドープでは Cr の添加量がわずかに 0.078 ppm でも結晶の電気比抵抗値が 10^6 ohm-cm 以上になり得ることなどを明らかにし、さらに Te の偏析係数の値を確定した。

(5) 三温度帯法で得られた GaAs 単結晶の主な性質を測定し、質量分析法によって残留 Si 濃度が 0.03 ppm ($3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 以下であること、化学腐食法によって転位密度が結晶の大部分にわたって 500 cm^{-2} 以下にできることなどを明らかにし、さらにホール係数の温度依存性から不純物準位解析を行なうことによって残留 Si 濃度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを確かめ、深いドナー準位が存在することを示した。

以上要するにこの論文は Ga-As-Si-O 四元系の三つの異なる温度領域をもつ不均一系における全圧の力学的平衡の概念を確立し、この系の熱力学的解析を行ない、融液中の Si 活量の制御、結晶成長の条件、不純物のドーピング制御などの低欠陥密度大形単結晶調製に必要な基礎的ならびに工学的諸問題を解明し、三温度帯法による GaAs 大形結晶の製造に成功したもので、工業上はもとより学術上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。