

# プラズマMOCVD装置の開発とInP薄膜結晶成長

梅野正義・内藤正美・鈴木孝之・曾我哲夫  
神保孝志・松本 功\*・加藤匡也\*

電気情報工学科  
(1988年9月3日受理)

## InP Epitaxial Growth using a Newly Developed Plasma MOCVD System

Masayoshi UMEMO · Masami NAITOH · Takayuki SUZUKI · Tetsuo SOGA  
Takashi JIMBO · Koh MATSUMOTO\* and Masaya KATOH\*

*Department of Electrical and Computer Engineering*

(Received September 3, 1988)

The use of highly toxic gases such as  $\text{AsH}_3$  and  $\text{PH}_3$  in metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) is not desirable. To avoid such toxic gases, we replaced the conventional hydride gas by the group V element and  $\text{H}_2$  plasma. In this paper, we report on a new MOCVD apparatus which uses a solid source for the group V element and the growth of InP using red-phosphorus and  $\text{H}_2$  plasma.

In the growth using  $\text{PH}_3$ , the carrier concentration and the Hall mobility of InP were  $7.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  and  $87000 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  at 77K, respectively.

In the growth using red-phosphorus, the carrier concentration and the Hall mobility of InP were  $1.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  and  $7100 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  at 77K, respectively. The InP layers grown using red-phosphorus and  $\text{H}_2$  plasma, however, were contaminated by impurities.

### 1. はじめに

GaAs や InP を中心とした化合物半導体は、高移動度、直接遷移型の特徴を持つものがあり、Si にはない面がある。このため、高速デバイスや光デバイスに適した材料として重要である。これらデバイスを作製するには、従来は液相エピタキシャル成長法 (LPE 法) が用いられていたが、最近では、大面積に均一な結晶成長ができる有機金属気相成長法 (MOCVD 法) や分子線エピタキシャル成長法 (MBE 法) 等が用いられるようになってきた。特に MOCVD 法は、量産性に向くために、非常に注目をあびている。しかし、まだ完成された技術ではなく、残された問題点もある。このうち、重要な問題点は、 $\text{AsH}_3$  や  $\text{PH}_3$  等の有毒ガスを原料として使用するために危険性が伴うことである。成長装置には、もちろん十分な安全対策が行われているが、完全ではない。原料自身をより毒性の低いものに代えることが本質的な解決策といえる。

MOCVD法のV族原料としては、当初から  $\text{AsH}_3$  や  $\text{PH}_3$

が用いられてきたが、最近では、危険性の低減のため、液体で毒性の低い有機金属を用いる研究がなされてきた。 $\text{AsH}_3$  に代わるものとして、 $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  (トリメチルアルシン, TMAs),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$  (トリエチルアルシン, TEAs),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$  (ジエチルアルシン, DEAsH) 等がある。このうち、DEAsH を用いた GaAs 成長において、77K で  $64600 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度が得られている<sup>1)</sup>。一方、 $\text{PH}_3$  に代わるものとして  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHPH}_2$  (イソブチルホスフィン, IBP),  $(\text{CH}_3)_3\text{CPH}_2$  (タートブチルホスフィン, TBP) 等がある。このうち、TBP を用いた InP 成長では、300K で  $3100 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度が得られている<sup>2)</sup>。しかし、有機金属には、純度が良くない問題があり、さらに原料の炭素が成長膜に取り込まれる恐れがある。

一方、他に固体元素を用いる方法がある。原料の純度に関しては、MBE 法等によく用いられているため、高純度のものが容易に手に入る。しかし、固体砒素を用いた GaAs 成長の報告によれば、Ⅲ族の有機金属から炭素が成長膜に取り込まれてしまい、膜質を悪くする<sup>3)</sup>。そこで、我々は、高純度の固体元素を用いて、炭素が成長膜に取り込まれないようにするため、水素化物を結晶成

\* 日本酸素(株)

長時に生成させる方法を考案した<sup>4)</sup>。すなわち、結晶成長時に固体元素を水素と反応させ、水素化物を生成し、これをV族原料として用いた。この方法では、成長を行わない時は、V族原料は固体原料のままで、成長時のみ、水素化物を生成するため、危険性が低い。さらに、

固体元素を用いているため、純度についての問題はないという特徴を持つ。

本論文では、固体元素を用いた成長ができるように作製したMOCVD装置とこの装置で成長させたInPの特性について報告する。

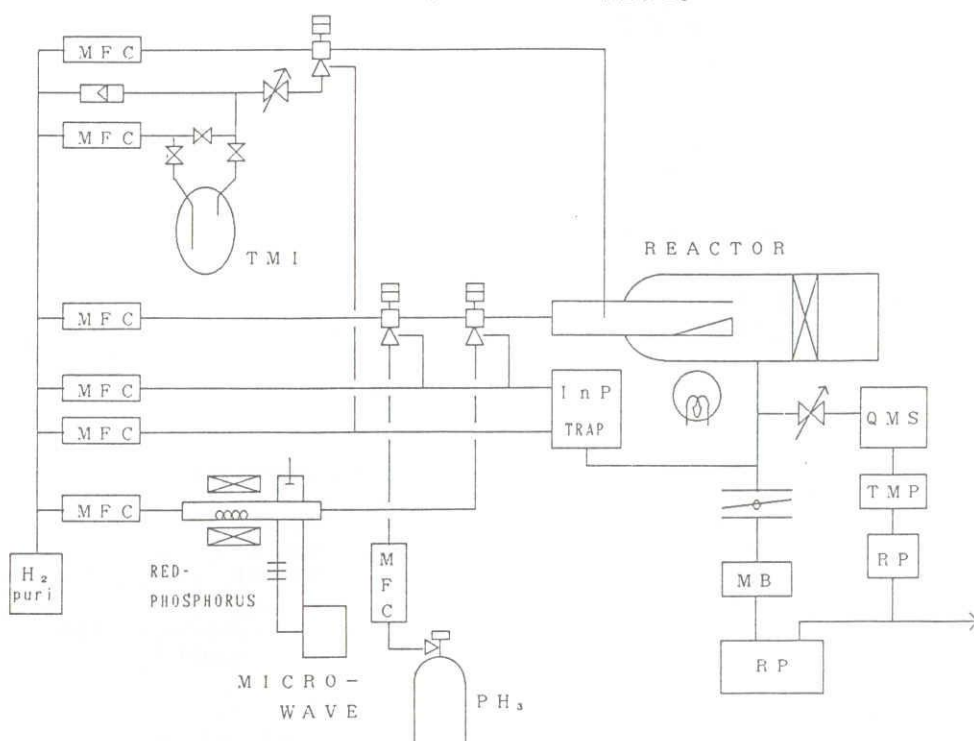


Fig. 1 Schematic diagram of MOCVD system

## 2. MOCVD 装置

Fig.1にMOCVD装置の配管図を示す。実際にはドーパントや他の原料の配管もあるが、ここではわかりやすくするためにInP成長に関したものを示してある。また、この装置の外観写真をFig.2に示す。MOCVD装置は(1)原料系、(2)配管系、(3)反応管系、(4)排気系、(5)制御系から構成されている。以下、それぞれの構成部分について説明する。

### (1) 原料系

InP成長の場合、Ⅲ族原料としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$  (トリメチルインジウム、TMI) を使用する。ステンレス製容器に充填されたTMIは、電子恒温槽によって一定温度に保たれ、蒸気圧が制御されている。この容器中にキャリアとして $\text{H}_2$ を流すことによって、TMIの供給を行う。一方、V族原料としては、本装置には、一般的な $\text{PH}_3$ と赤リンが備わっている。 $\text{PH}_3$ は、高压ガスボンベから供給を行う。本装置の特徴である赤リンは、6Nの純度で

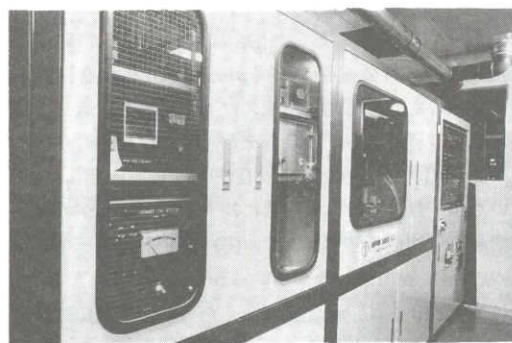


Fig. 2 Photograph of MOCVD apparatus

ある数mmの粒状20gが石英管の中に入っている。この固体原料部の外観写真をFig.3に示す。赤リンと水素から $\text{PH}_3$ を生成するために、プラズマを利用した。 $\text{H}_2$ は、そのままでは反応性がないので、マイクロ波プラズマによって反応性の高いH原子を生成し、リンと反応させれば $\text{PH}_3$ が生成できる。また、リンとH原子が反応しや

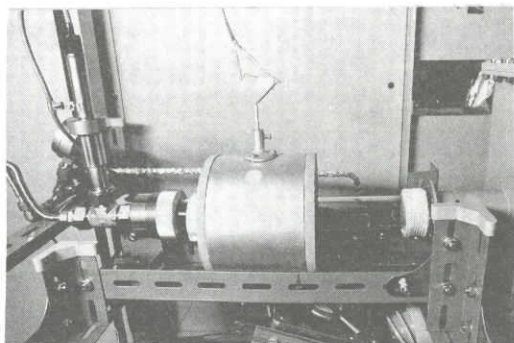


Fig. 3 Photograph of the solid source for the group V element

すいように、赤リンを加熱し、リンの蒸気をプラズマ中に入れた。この方法により、 $\text{PH}_3$ が生成されることが四重極質量分析計によって確認されている<sup>5)</sup>。この時マイクロ波プラズマは、出力可変の2.45 GHzのマイクロ波によって作る。マイクロ波は、マグネトロンによって発生され、導波管を通して、減圧下の石英管まで伝えられ、ここでプラズマを発生させる。

キャリアガスは、パラジウム透過膜式の $\text{H}_2$ 精製装置によって7Nに高純度化された $\text{H}_2$ を用いる。

#### (2) 配管系

配管は、SUS316のステンレスチューブを用い、継手には漏れがないように、VCR継手を用いている。ガスの流量調整には、マスフローコントローラ (MFC) を用い、しかも応答性の速いものを使用している。原料ガスは、前もって、排気系に通じるバイパスラインに流しておき、成長時にバルブによってキャリアラインに切り換えて反応管に導入する。この切り換えバルブは、原料ガスのたまりがない四方向バルブを用いた一体化マニホールドを使用している<sup>6)</sup>。これにより、急峻な界面が得られる。また、Ⅲ族原料とV族原料は、配管途中での反応をさせないように、別々の配管で反応管まで供給させる。固体原料部から反応管までの配管は、圧力損失をなるべくなくすように、特別に1/2インチの径のステンレスチューブを用いている。

#### (3) 反応管系

反応管周辺の写真をFig. 4に示す。反応管は、石英でできた横型のものである。基板は、反応管内のカーボンサセプタ上にガラストレイと共にのせる。基板加熱は、赤外線ランプにより、下からカーボンサセプタを加熱することによって行う。この時成長温度は、カーボンサセプタ内に挿入された熱電対によりモニターされ、設定温度に制御される。また、基板交換時に、反応管内へ空気が入るのを防ぐため、試料準備室を備えている。さらに

安定なV族原料の分解を促進するために、基板の直前に高周波によってプラズマを発生させることができる<sup>7)</sup>。

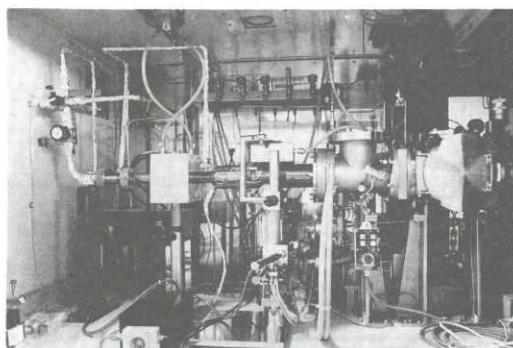


Fig. 4 Photograph of the reactor

#### (4) 排気系

プラズマを使用するため、1 Torr前後での成長が可能のように、排気系には、ロータリポンプ (RP) とメカニカルブースタポンプ (MB) を備えた。圧力調整は、 $\text{H}_2$ 流量、バタフライ弁の開度、 $\text{N}_2$ 流量の調整によって手動で行う。排気ガスは、未分解の有毒ガスを吸着剤 (リカゾール) で吸着除害した後、大気へ放出する。

また、ガス成分の分析が行えるように、反応管の後に、ニードルバルブを介して、四重極質量分析装置をつなげた。これによって、赤リンと $\text{H}_2$ プラズマによって生成されたガス成分の測定や成長時のガスモニタが可能である。

#### (5) 制御系

装置の制御盤では、各機器の運転、停止およびバルブの開閉操作が行え、各ラインの流量や圧力などが常時モニタできる。また、万一の異常に備えた多くの警報インタロック機能やコンピュータによる成長時の自動バルブ開閉機能も備えている。

### 3. $\text{PH}_3$ を用いたInP成長

一般的なInP成長として、V族原料に $\text{PH}_3$ を用いた。この成長は、MOCVD装置の性能をみるうえでも、また赤リンを用いたInP成長と比較するうえでも参考になる。成長圧力としては、一般的な圧力ではなく、後で述べる赤リンを用いた成長と同じ1 Torr前後とした。成長条件は、Table 1に示したとおりである。基板は、成長前に有機洗浄を行った後、0.5% Brメチルアルコールで1分間エッチングを行った。

成長した試料の評価として、ノマルスキー顕微鏡による表面モホロジー観察、走査型電子顕微鏡による成長膜



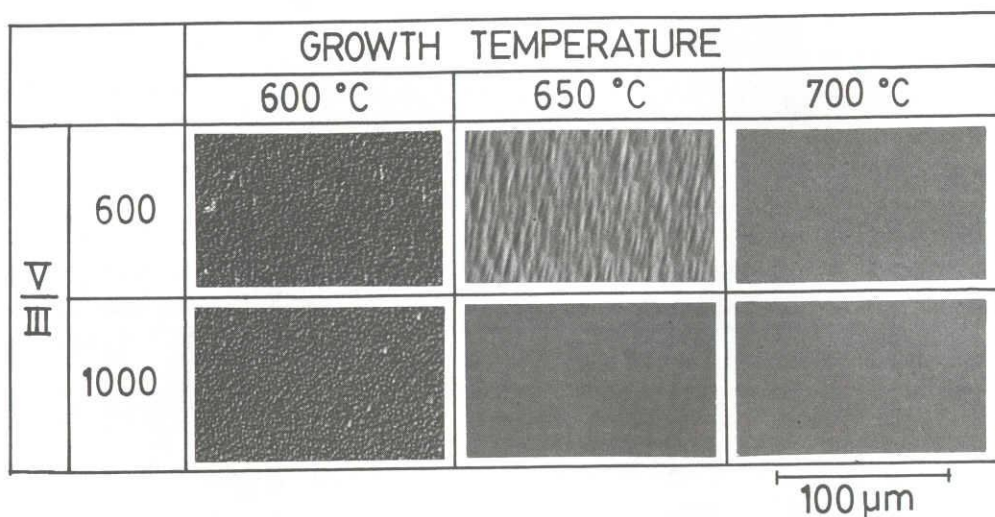
**Table 1** Growth conditions for InP grown using  $\text{PH}_3$ 

Growth temperature	600 ~ 700°C
Pressure	1.2 ~ 1.7 Torr
Total $\text{H}_2$ flow rate	490, 530 cm <sup>3</sup> /min
TMI flow rate (20°C)	50 cm <sup>3</sup> /min
V/III	600, 1000
Substrate	(100) just or 2° off n-InP (100) just Si-InP

厚測定, プロファイルプロッタによるキャリア密度測定, Van der Pauw 法によるキャリア密度とホール移動度測定, 及び 77K でのホトルミネセンス測定を行った。

#### (1) 表面モロロジー

成長温度と V/III 比を変えた時の表面モロロジーを Fig. 5 に示す。成長温度 600°C では、やや曇った表面であるが、それより温度を高くすると、鏡面が得られた。また、V/III 比を 1000 にすれば、表面は平坦になる。 $\text{PH}_3$  の熱分解効率が低く、流速がかなり速いため、V/III 比をかなり大きくしなければ、平坦な表面が得られないことがわかる。



**Fig. 5** Nomarski photomicrograph of InP layers grown using  $\text{PH}_3$  at various growth temperatures and V/III ratios

#### (2) 成長速度

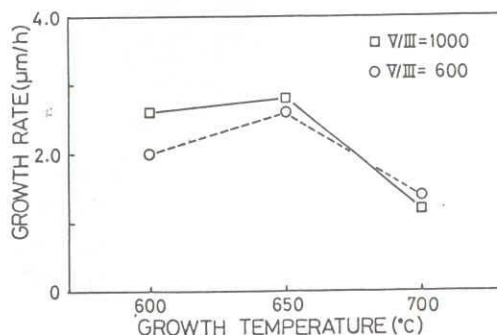
成長速度と成長温度との関係を Fig. 6 に示す。V/III 比 1000 では、成長温度が 650°C までは、成長速度はほぼ一定であるが、700°C になると、リンの離脱が増すため、減少する。また、V/III 比 600 では、 $\text{PH}_3$  が少ないため 600°C の低温ではリンが減り成長速度が減少する。

#### (3) 電気的特性

キャリア密度と成長温度との関係を Fig. 7 に示す。V/III 比 600 では、成長温度を増すほど、キャリア密度が減少する。これは、高温になるほど、 $\text{PH}_3$  が分解しやすくなり、不純物を取り込まれにくくなるためである。一方、V/III 比が 1000 と大きいと  $\text{PH}_3$  が多いため、600°C から 700°C まで、キャリア密度の変化が少なく、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  前後の低い値である。

ホール測定から、成長温度 650°C、V/III 比 1000 の場合、 $4.4 \mu\text{m}$  の膜厚で、室温でキャリア密度が  $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、

ホール移動度が  $4900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  である結果が得られた。77K では、キャリア密度は、 $7.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度は  $87000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。比較的良好な特性が得られた。



**Fig. 6** Growth rate of InP layers grown using  $\text{PH}_3$  as a function of the growth temperature

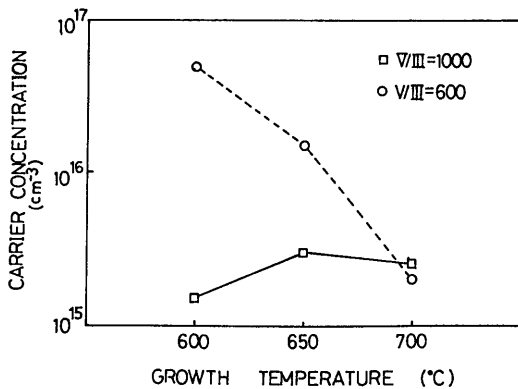


Fig. 7 Carrier concentration of InP layers grown using  $\text{PH}_3$  as a function of the growth temperature

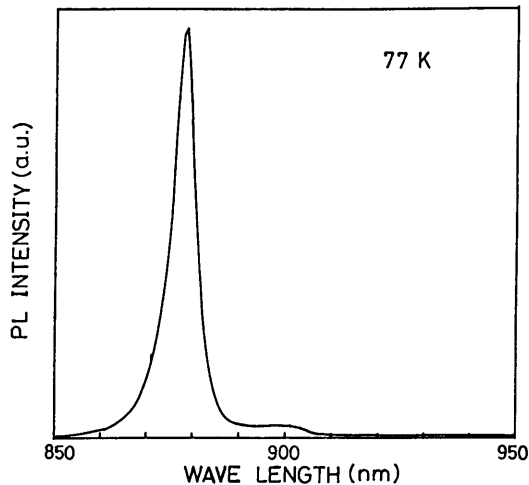


Fig. 8 Photoluminescence spectrum at 77K from InP layers grown using  $\text{PH}_3$

#### (4) ホトルミネセンス特性

成長温度650℃, V/Ⅲ比1000の成長条件で成長したInPのホトルミネセンス特性をFig. 8に示す。878nmのピークは、バンド間遷移からの発光である。このピークの半値幅は8.7meVである。成長温度600℃から700℃までは、同様なスペクトルが得られた。

#### 4. 赤リンを用いた InP 成長

赤リンを用いた InP の成長条件を Table 2 に示す。成長した試料の評価は、3 で述べたものと同じである。

##### (1) 表面モロロジー

成長温度と V/Ⅲ比を変えたときの表面モロロジーを Fig. 9 に示す。成長温度が600℃では鏡面が得られるが、

Table 2 Growth conditions for InP grown using red-phosphorus and  $\text{H}_2$  plasma

Growth temperature	550 ~ 650℃
Pressure	1. 2 Torr
Total $\text{H}_2$ flow rate	600cm <sup>3</sup> /min
TMI flow rate (20℃)	50cm <sup>3</sup> /min
Temperature of red-phosphorus	410, 435℃
$\text{H}_2$ flow rate through red-phosphorus	200cm <sup>3</sup> /min
Plasma Power	40, 100W
Substrate	(100) just or 2° off n-InP (100) just Si-InP

これより温度を上げると、表面が荒れ、曇ってくる。また、試料表面はプラズマパワーに大きく変化し、100W以上に上げると荒れてくる。これは、リンがプラズマによって石英管や配管に多く付着してしまい、基板まで達するリンが少なくなるためであると考えられる。しかし500℃以下の低温では、平坦な表面が得られた。

##### (2) 成長速度

成長速度と成長温度の関係を Fig.10に示す。赤リンの蒸気で成長した InP の成長速度は、600℃と650℃では、ほぼ一定である。一方、プラズマを使用すると違う。600℃では赤リンの温度を上げると、大きく成長速度が増し、650℃ではあまり変化しない。これは、Fig. 6 に示した  $\text{PH}_3$  の場合に似ている。赤リンの温度を上げることによって、 $\text{PH}_3$ が増すためであると考えられる。

##### (3) 電気的特性

キャリア密度と成長温度との関係を Fig.11に示す。成長温度550℃以下の試料は、鏡面な表面であるが、キャリア密度の測定ができなかった。600℃以上では赤リンの蒸気で成長した試料のキャリア密度は、 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と一定である。しかし、プラズマを使用した試料では、成長温度600℃では減少し、650℃では増加する。この現象は現在のところ原因がまだわかっていない。

ホール測定からは、成長温度650℃, 赤リン温度435℃の場合、4.0  $\mu\text{m}$  の膜厚で、Table 3 の結果を得た。Fig.11と同様に、プラズマを使用した場合、キャリア密度が増加し、ホール移動度が減少する。

##### (4) ホトルミネセンス特性

成長温度650℃, 赤リン温度410℃の成長条件で成長した InP のホトルミネセンス特性を Fig.12に示す。赤リ

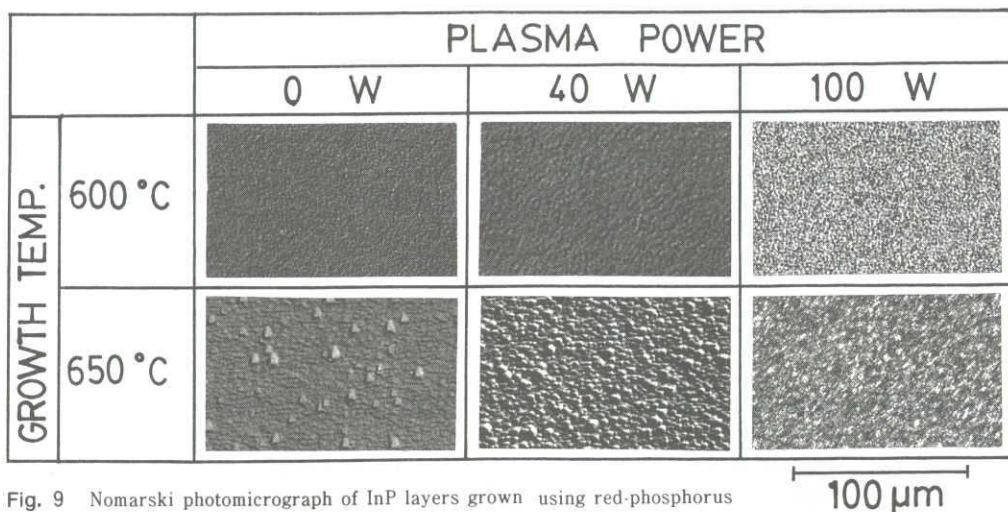


Fig. 9 Nomarski photomicrograph of InP layers grown using red-phosphorus and  $H_2$  plasma at various growth temperatures and plasma powers

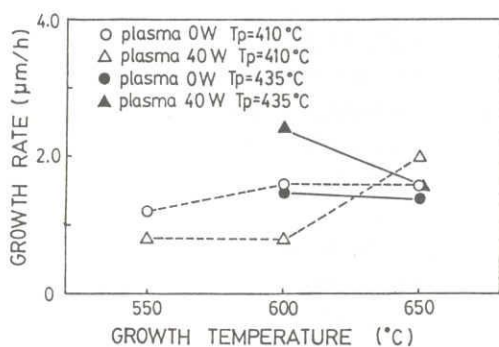


Fig. 10 Growth rate of InP layers grown using red-phosphorus and  $H_2$  plasma as a function of the growth temperature

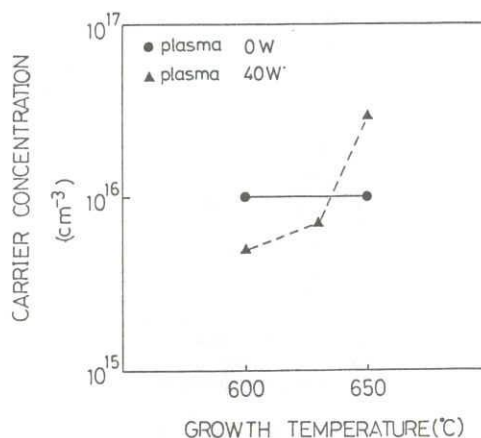


Fig. 11 Carrier concentration of InP layers grown using red-phosphorus and  $H_2$  plasma as a function of the growth temperature

Table 3 Result of Hall measurements for InP layers using red-phosphorus and  $H_2$  plasma

Plasma	carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Hall mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	
		300K	77K
0 W	$4 \times 10^{16}$	1500	7100
40 W	$8 \times 10^{16}$	1700	2800

ンの蒸気で成長した試料では、 $\text{PH}_3$ の場合に比べて強度が小さいが、半値幅は8.7meVと同じである。一方、プラズマを使用した場合、半値幅は15meVとかなり大きい。これは電気的特性からもわかるように、不純物が取り込まれているためである。また、600°C以下で成長し

た試料も測定したが、ホトルミネセンスのピークが現れなかった。欠陥が多いためと考えられる。

## 5. ま と め

固体原料を用いた成長ができるMOCVD装置と、この装置で成長したInPの特性について述べた。

固体原料を用いたMOCVD成長の特徴は、次の点である。

- (1) 毒性の低い固体原料を使用するため、危険性が低い。
- (2) 固体原料は蒸気圧が低いので、漏れる恐れがない。
- (3) 高純度の固体原料が容易に手にはいる。

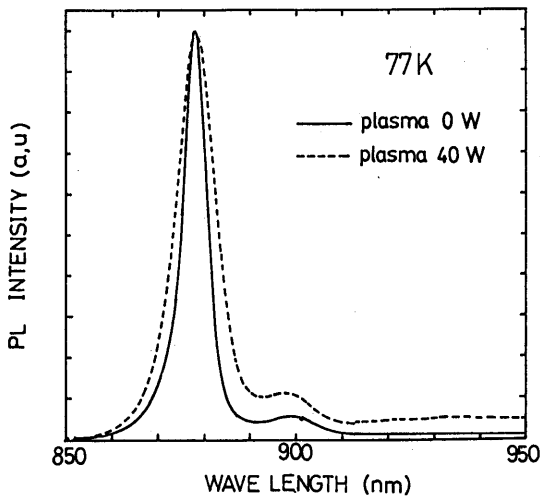


Fig. 12 Photoluminescence spectra at 77K from InP layers grown using red-phosphorus and  $H_2$  plasma

InP 成長の結果では、 $PH_3$  を用いた場合、77K でキャリア密度  $7.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度  $87000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の良好な InP が成長できた。赤リンを用いた場合には、赤リンの蒸気を用いた成長で、77K でキャリア密度  $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度  $7100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の特性が得られた。

しかし、プラズマを使用すると、不純物が成長膜に取り込まれ、膜質が悪化した。

今後は、膜質悪化の原因を調べ、良質な結晶が得られる条件を見出すことが必要である。

本研究に協力いただいた板倉秀明君と田中啓司君に感謝致します。

## 文 献

- 1) R. Bhat, M. A. Koza and B. J. Skromme : Appl. Phys. Lett. 50 (1987)1194
- 2) C. H. Chen, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, D. W. Brown and A. J. Robertson : J. Cryst. Growth 77 (1986)11
- 3) R. Bhat : J. Electron. Mater. 14 (1985)433
- 4) M. Naitoh and M. Umeno : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1538
- 5) 内藤正美, 鈴木孝之, 曾我哲夫, 神保孝志, 梅野正義 : 電気学会研究会資料 EFM-87-31 (1987)9
- 6) 伊東和彦, 植松邦全, 山崎利明 : 日本酸素技報 6 (1988)3
- 7) 内藤正美, 鈴木孝之, 曾我哲夫, 神保孝志, 梅野正義 : 電子情報通信学会技術研究報告 ED88-29 (1988)49