

## 赤外線加熱方式 MOCVD 装置の開発

梅野正義, 鈴木孝之, 曾我哲夫, 神保孝志

電気情報工学科

(1991年9月2日受理)

### Development of IR Heating MOCVD System

Masayoshi UMENO, Takayuki SUZUKI, Tetsuo SOGA, Takashi JIMBO

*Department of Electrical and Computer Engineering*

(Received September 2, 1991)

In order to save electric power and space, an infra-red (IR) heating MOCVD system was developed. An IR heating system is often using for heating up to a few hundred degrees or for heating in a vacuum system. On the other hand, it seems difficult to apply it to a gas flow system, such as an MOCVD system, because of the stability of IR valves under gas flow conditions and the requirement of high temperatures (500~1000°C) for the crystal growth and cleaning of a substrate or this reason we developed an IR valve for use in an MOCVD system. The stability of the IR valves which have holes in the plug and a filament oxidized in low pressure oxygen has been greatly improved, in comparison with conventional valves with no hole and a pure tungsten filament. Up to 1025°C, this valve can heat a substrate in a hydrogen flow with almost no degradation of the IR valve which had been used for several months. Using this IR heating MOCVD system, a high quality GaP layer could be obtained on a Si substrate and the relative thickness distribution of a GaP layer could be confined to within about 10% of the centre value.

#### 1 はじめに

現在の半導体製造技術には、材料、デバイス構造の製作、パッケージングなど様々な技術が組み合わされている。その中でエピタキシャル成長技術は、設計されたデバイス構造において、所定の伝導型や伝導率を材料に持たせるための不純物を成長させる材料の原料に適宜混合することにより、材料の製造と同時にデバイス構造の製作を行うもので、既に様々な材料のデバイスに応用されている。また、ガリウム砒素などの化合物半導体は直接遷移型のバンド構造を持つものが多く、高効率の発光・受光デバイスの作製が容易であり、さらに、電子の移動度が大きいため高速デバイスの実現が容易である。このような化合物半導体を技術的にも経済的にも優位なシリコン基板と組み合わせることは、高価な化合物半導体デバイスを安価にするだけでなく、生産性の向上とそれに伴った更なる技術の進歩に重要な役割を持っている。最近では、様々な研究機関や企業で、このようなシリコン基板上への種々の材料のヘテロエピタキシャル技術の確立およびデバイスの実現に向けての研究が推し進められている。

有機金属化学気相成長法 (Metal-Organic Chemical

Vapour Deposition ; MOCVD) は、化合物半導体の結晶成長を目的としたエピタキシャル成長技術の一つで、ガリウムなどのⅢ族元素の原料としてトリメチルガリウムのような有機金属を用いた気相成長法である。V族原料には水素化物を用い、さらに、不純物の原料にも有機金属や水素化物を用いる。このため、全ての原料供給を水素などのキャリア気体流量によって制御するため、結晶成長を行う上で制御性が向上し、したがって、薄膜材料の厚さを原子オーダーから制御でき、化合物混晶の作製も容易で、量子井戸など微細構造の作製、さらには超格子構造の製作に適した方法といえる。また、この方法は液相から固相を析出させる熱平衡状態での液相成長法とは異なり、材料を成長させる基板のみを加熱し、熱平衡の影響が小さいため格子不整合構造や結晶構造の異なる材料の組合せにも適した方法である。したがって、故意に歪のある薄膜結晶の作製が可能で歪超格子などに応用できる。このような技術を基にガリウム砒素などの化合物半導体のシリコン基板上へのエピタキシャル成長の研究が現在さかんに推し進められている。

しかしながら、このような有力なデバイス作製方法としてのMOCVD法はV族原料の水素化物にはアルシンなど毒性の強い有害な物質を扱うため危険性も大きく、このような有害物質の除害装置など技術的な課題、ある

いは、毒性の無い原料の使用などの課題もある。さらに、生産性の向上のためには、原料の有効使用や消費電力等の節約、装置の保守・点検などの作業効率なども大きな課題となる。そこで、我々は比較的大電力を必要とする加熱方法の改良を試みた。現在最もよく用いられているMOCVD装置の加熱方法は高周波加熱方式である。これは比較的大きな電力を要する加熱方法であるが、これに代えて赤外線加熱方式を採用することによって、省電力化および装置のコンパクト化が可能となる。現在、気流中における数百℃程度の加熱や高真空系の高温加熱に

は赤外線ランプによる加熱が用いられているが、放熱速度の大きな水素雰囲気中で千℃程度の加熱を要するMOCVD装置に赤外線加熱方式を採用するにはランプの出力や寿命などの問題点が障害となっている。そこで、基板を保持するサセプタのみを局所加熱できるランプの長寿命化に関しいくつかの点で改良を行うと共に、その加熱特性を測定した。また、この装置を用いてシリコン基板上にガリウムリンの結晶成長を行い、結晶性と面内分布を検討して、装置の特性を評価した。

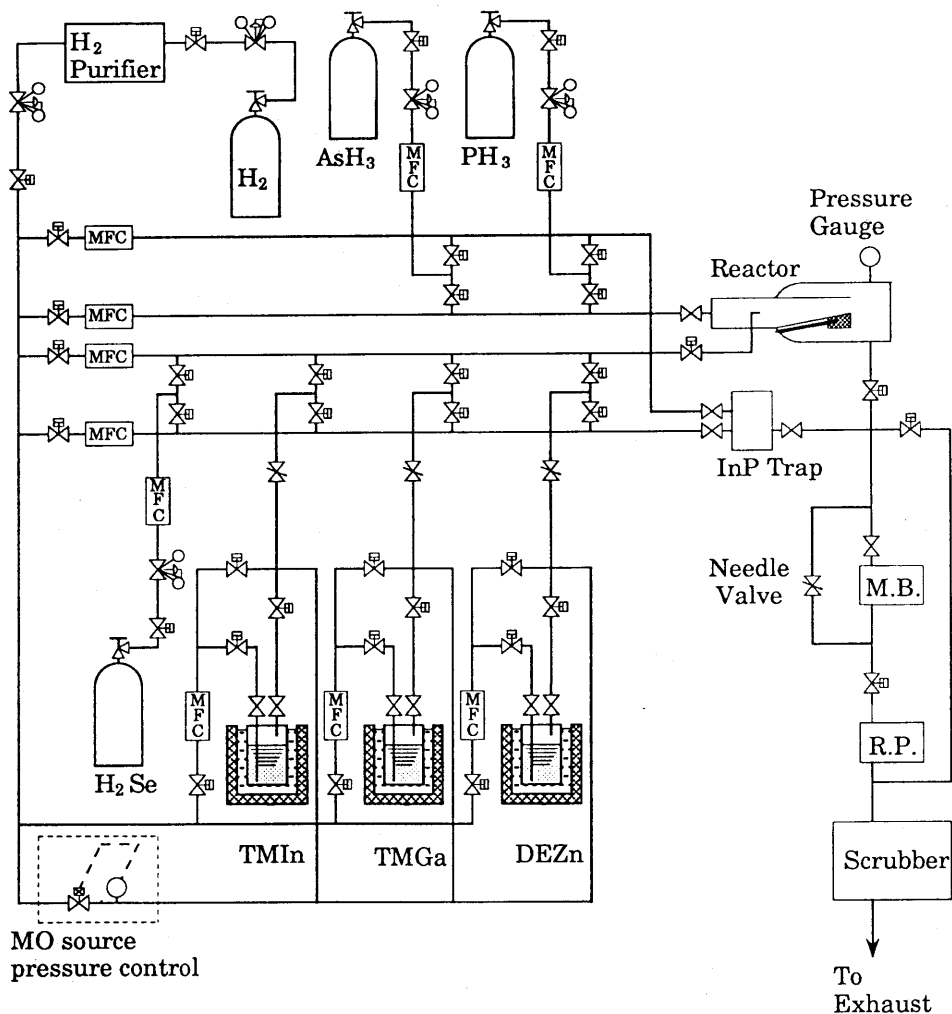


Fig.1 Schematic diagram of the MOCVD-growth system.

## 2 MOCVD装置における加熱装置

Fig.1に減圧MOCVD装置の配管系統図を示す。MOCVD法の特徴である有機金属は室温付近で適当な蒸気圧を持つものを利用し、有機金属を貯蔵している容器の温度を介して蒸気圧を制御しキャリア気体の流量を制御して原料の供給量を制御する。したがって、装置の中で、温度制御を要する部分は、原料供給を制御するための恒温槽と、有機金属が供給配管中で結露しないための配管の加熱、及び、基板の加熱である。基板の加熱では、その制御性が得られる結晶の品質に大きく影響する。Ⅲ-V族化合物半導体の成長温度範囲はおおよそ500~900°Cであり、この温度は結晶の熱力学的な性質によって決定される。例えば、温度が低い場合には、基板に吸着した原料が十分分解できなかつたり、吸着した原子が基板上を十分運動できずに異常成長を起こしたりする。また、温度が高い場合には、原子が余分なエネルギーをもつために、表面が荒れたり再蒸発したりする。さらに、結晶成長に適した温度範囲であっても、不純物濃度や混晶の組成も基板温度に大きく依存するために、基板温度の制御は原料供給量の制御と同様に重要である。また、エピタキシャル成長の前には基板を保持するサセプタを高温にしてサセプタ及びその周辺の残留物を蒸発させ、成長する結晶が汚染されることを防ぐ前処理が必要である。例えば、リン等は比較的低温から蒸発するが、五酸化二リンの含水物などは高温においても低い蒸気圧となり、成長した結晶への影響が無視できなくなる。このため、これらの不純物を除去するために、成長前の熱処理は1000°C程度の高温を必要とする。

従来はこのように制御性が重要な基板の加熱方法としておもに高周波加熱が用いられている。これには、大電力の供給が容易で、かつ、その制御性が良いことが挙げられる。また、反応炉を石英など絶縁物で構成し、加熱される基板を保持するサセプタをグラファイトのような物質で作ることによって、高周波電力により発熱する部分をサセプタだけにすることができることなどが大きな原因である。これに対し、赤外線加熱では、高温に加熱する場合、赤外線光源の輝度温度を高くし、かつ、大量の光あるいは熱を発生させることは容易ではなく、したがって大きな物体を高温にすることが難しくなる。しかし、高周波加熱とは異なり、任意の材料で反応炉が構成できる上、石英で作られた反応炉や導入窓では、石英が赤外線に対してはほぼ透明であるので、石英を透過する際の損失が小さく、また反射器などの使用によって高周波加熱方式同様に加熱する部分をサセプタだけに限定することができる。

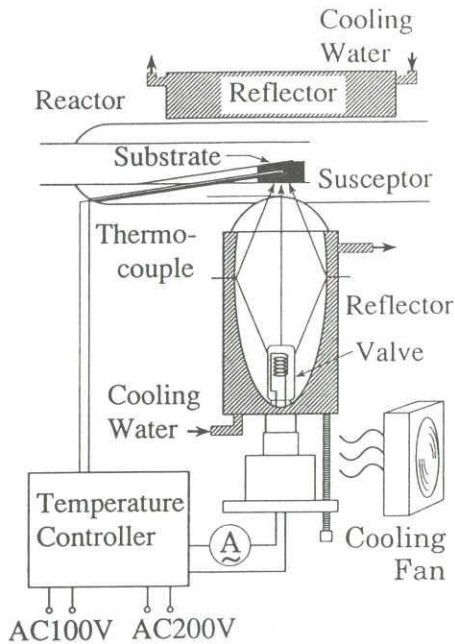
高周波加熱装置では、発振回路、電力増幅回路、電力

伝送回路、および、負荷となるコイルあるいはコンデンサと高周波電力を実際に熱に変えるグラファイト製のサセプタで構成される。このような構成では、電力増幅回路の電力効率や伝送損失、とくに、終端負荷との整合をとるための損失がかなり大きくなる。これに対し、赤外線ランプを用いた加熱装置では、電力供給系を商用電源をサイリスタなどの電力制御素子を用いることによって構成し、伝送系は断面積の大きい電力用電線を用いればよく、高周波系のように整合性を考慮する必要がほとんどない。また、高周波加熱ではコイル外部への電力の漏洩を防止することが難しいのに対し、赤外線加熱では反射、集光を行うことによって、ランプビームの広がりを抑え、かつ、効率よく加熱することが可能である。そこで、現在製造されている最も出力の大きな単体の赤外線ランプ(100V, 20A)を用いて減圧MOCVD装置を構成した。

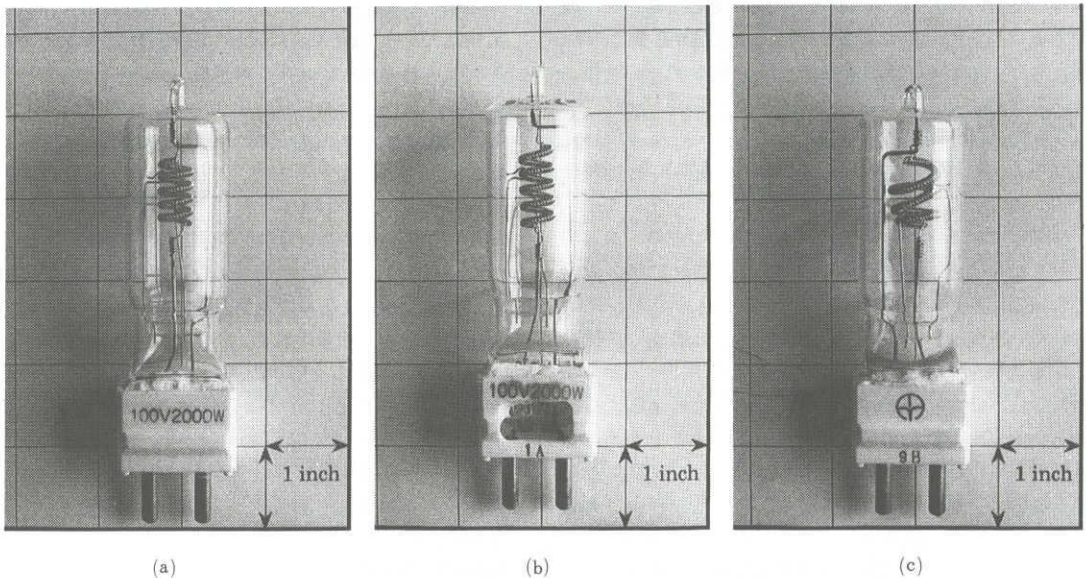
## 3 赤外線ランプの開発、改良

我々は高周波プラズマやマイクロ波プラズマなどを原料ガス、特に、分解効率の低いホスフィンの予備分解等に応用する上で、定格入力100V, 20Aの赤外線加熱方式を採用した。用いたランプは、加熱温度600°C~900°C、定格電流20A(100V)に対し、電流11~16Aで寿命が平均約2ヵ月と短い。シリコン基板上へのヘテロエピタキシャル成長への応用では、シリコン基板の熱処理に1000°Cを必要とし、また、ガリウムリンの成長にも900°C程度の高温を必要とするので、さらにランプの寿命は短くなることが予想される。実際に、1000°C程度までの加熱に用いた場合、ランプは数週間程度の実験にしか耐えられない。このため赤外線ランプの改良、すなわち、長寿命化が実験や研究、さらには生産用の装置で用いる場合には重要な課題となる。

MOCVD装置の反応炉周辺の赤外線加熱装置の概略をFig.2に示す。図に示すようにソケットの部分強制空冷し、ソケットの部分、特に、内部でフィラメントとソケットを接続するモリブデンのホイルを冷却して、このホイルが熱によって変形、損傷することを防いでいる。使用不能になったランプを調べた結果、多くのランプの故障原因がこのモリブデンホイルとソケットとの接続部分の断線であることがわかった。これはソケットの部分密閉されているために、十分な冷却が行われていないためと考えられ、したがって、冷却ファンをかなり大きなものにしても十分な効果が得られないと思われる。すなわち、赤外線ランプの寿命の改善にはこのソケットの周辺の冷却効率の改善が重要な課題といえる。

**Fig.2**

Schematic view of the IR heating system of the MOCVD-growth system. The susceptor holding a substrate is made of graphite. A gold-coated ellipsoidal reflector reflects the spreading light and can heat the susceptor and the substrate effectively. The cooling fan makes the plug cool so that the Mo foils in plug would not be damaged.

**Fig.3**

Photographs of IR valves. A new conventional valve with no hole and with a pure tungsten (W) filament (a). The improved valve with holes and a W filament oxidized in a low pressure oxygen, shown in (b), has already operated for several months with no degradation. After high temperature operation, the pure W filament has deformed, as shown in (c), and the output power has extremely degraded.

そこで、冷却効率を改善するために、Fig.3(b)に示すような、ソケットの部分に穴を開けた構造を検討した。この穴のあるランプと無いランプについて、950°Cに昇温した場合のソケット部分の温度変化の様子をFig.4に示す。ソケット部の温度の測定は、ソケットを石英管と固定するセメント接着部分にC A熱電対を埋め込み、サセプタに挿入したR熱電対と共に電圧計、および、レコーダーで記録した。ランプに流した電流は昇温開始後すぐに950°Cを保持するための定常電流である18A程度にした。また、950°Cで30分加熱した後、ランプの電源を切り、直ちに電流を0Aにした。温度変化の様子は、穴の有無にかかわらず同じ様な変化を示している。ソケット部の温度は降温時の変化の様子からフィラメントから直接照射される赤外線強度に最も依存しているといえる。昇温時においては、サセプタの温度変化とよく一致していることから、サセプタからの輻射熱によって加熱されていることも考えられる。そこで、ソケット部の加熱を防ぐ方法として、ランプと加熱対象の配置などを考慮することが挙げられる。しかし、我々の用いている反応炉、サセプタの構成ではFig.2に示す配置が最も効率的であり、また、赤外線ランプの汎用性を損なわないように穴を開けることにより、加熱されたソケットを効率よく冷却することを検討した。そこで、穴の有無によるソケット部の温度変化を比較した。穴の無いソケットの温度に比べて、穴のあるソケットの温度は約25°C程度しか差がない。ところが、ソケットに穴を開けたランプでは、後に述べるフィラメントの経時変化による劣化以外には、ソケット部のモリブデンホイール周辺での損傷はほとんど無くなった。したがって、この部分の温度差は、ソケットで測られた値よりもかなり大きくなっており、冷却効率が大幅に改善されているものと考えられる。

もう一つのランプ寿命を決定する要因として、フィラメントの経時変化、すなわち、加熱による軟化で生ずる内部短絡がある。Fig.3(c)に内部短絡を生じたランプを示す。これは、加熱中のフィラメントがそれ自身高温になることによって、軟化し自重によって垂れ下がったもので、これを解消する方法として、やはり、ランプの配置を考慮することによってフィラメントが軟化、垂れ下がりが生じても短絡しないようにすることが可能である。あるいは、フィラメントを支えている支持棒に工夫を加える方法などがある。しかし、ここでは、一般に金属の酸化が表面で皮膜を作って内部に酸化が及ばないこと、さらに、フィラメントを構成するタングステンは、酸化されると脆くなると同時に堅くなる性質を持っているのでこの性質を用いて改善をおこなった。すなわち、ランプの製作過程で極めて希薄な酸素雰囲気 ( $10^{-6}$  Torr程度) で加熱電流を流し、自然に表面酸化させる処理を行っ

て、フィラメントの垂れ下がりに対処した結果、ほとんど垂れ下がることがなくなった。Fig.3(b)のランプは平均900°Cで約200時間使用したものであるが、図3(a)のような未使用のランプとほとんど差異がなく、フィラメントの変形がないことが分かる。現在、このように改善した赤外線ランプを用いた加熱装置によって、シリコン基板上のヘテロエピタキシャル成長の研究を行っている。現在このような二ヶ所の改善を施した赤外線ランプを900°Cから1025°Cまでの間で用いているが、4ヶ月以上経過しても特性の劣化や故障などは生じていない。

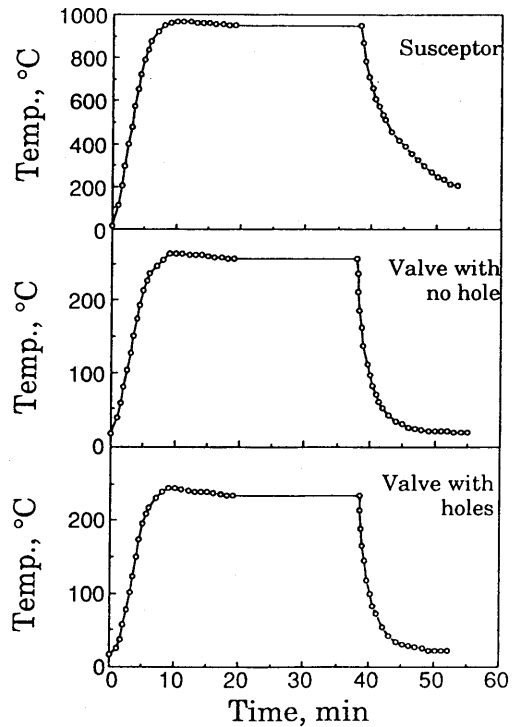
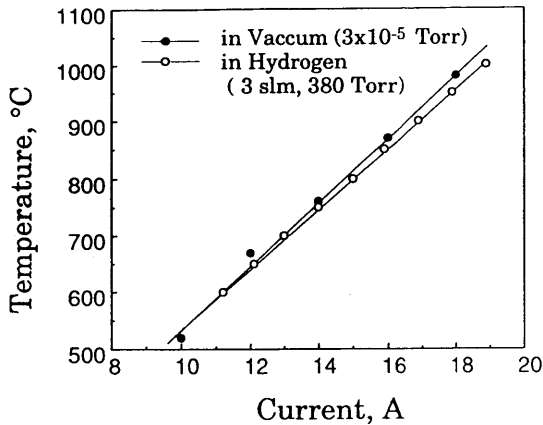


Fig.4  
Temperatures of the plugs of IR valves ((b) and (c)) and the susceptor (a) which was heated to 950°C for 30 minutes. The temperatures of the plugs of IR valves with no hole (b) and with holes (c) were measured at the plug bases. Then the difference of the temperatures of the plugs must be larger than the measured temperatures difference.



**Fig. 5**  
Heating characteristics of the IR heating system in the MOCVD-growth system. The temperature was measured by the thermo-couple in the susceptor in a vacuum (dots) and in 3 slm hydrogen flow at 380 Torr (circles).

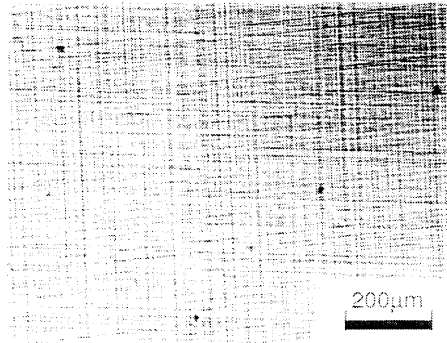
赤外線ランプの入力電流とグラファイトサセプタの温度の関係をFig.5に示す。グラファイトサセプタは、水素気流中にあり水素へのかなりの放熱が推定される。そこで、高真空中 ( $3 \times 10^{-5}$  Torr) で加熱した場合と水素気流中で加熱した場合について示した。500°C以上で電流と温度の関係がほぼ直線的に変化している。高真空中でもほぼ同じような温度特性が得られた。このことから、MOCVD法に必要とされる成長温度および熱処理などの温度範囲での加熱が定格範囲内で可能であることが分かる。しかし、このMOCVD装置では水素雰囲気中と高真空中の加熱特性に顕著な差が認められないことから、水素気流よりもサセプタからの輻射が主な放熱原因となっていると考えられる。したがって、反応炉周辺の十分な熱的な遮蔽を行うことにより、さらに加熱特性を改善できると思われる。

#### 4 シリコン基板上ガリウムリンの結晶成長

シリコン基板上のガリウムリンの結晶成長では、シリコン基板の熱処理およびガリウムリンの結晶成長のために900~1000°Cの高温を必要とする。このような高温での熱処理、結晶成長に対し赤外線ランプ加熱方式の適用を試みた。

n型で面方位 (001) 及び (111) のシリコン基板を用い、良好な結晶成長が行われるようにそれぞれ面方位が

ら [110] 方向に適度な傾き ( $2 \sim 6^\circ$ ) を持たせている。シリコン基板は水および有機溶媒中で超音波洗浄し、硫酸・過酸化水素水・フッ化水素酸で表面酸化と酸化膜除去を行い、清浄な面を出した。この基板を反応炉内に導入し、水素雰囲気中で900°Cに昇温し、ホスフィン、トリメチルガリウムを反応炉内に流すことで結晶成長を行った。



**Fig. 6**  
Micrograph of the typical surface of a GaP layer on a Si substrate. The lines on the surface are called as "cross-hatched pattern" which are caused by the slight lattice misfit between Si and GaP. The angles between two of three different lines of this pattern well reflect the crystal structure and agree well with the calculated angle by geometry of crystal structure.

Fig.6に面方位 (001),  $6^\circ$ 傾けたシリコン基板に成長したガリウムリンの表面状態を示す。この表面に存在する縦横の線はガリウムリンとシリコンとの格子定数のわずかな違いによって発生するミスフィット転位が滑り面 (111) を移動することによって現れるクロスハッチと呼ばれるもので、基板の面方位と縦横3本の線のなす角度は、幾何学的に計算される角度とよい一致を示している。すなわち、赤外線加熱方式によっても、デバイス応用などに十分な結晶性を持つ結晶成長が可能であることがわかる。

デバイス応用に重要な要素として、結晶品質以外に成長膜厚の面内分布がある。面方位 (001) と (111) にガリウムリンを1, 2, 4  $\mu\text{m}$ 成長したものの成長膜厚の面内分布を基板中心を基準として規格化してFig.7に示した。1枚の基板の大きさは約25mm×20mmで反応炉内の気流に垂直な方向ではほとんど分布がないが、気流に沿っ

た方向ではFig.7に示すような分布がある。このような分布は、反応炉内を流れる気体の流速、反応炉の形状、成長温度、基板およびその周辺の温度分布に依存しているが、反応炉内に固定された1枚の基板内での分布が±10%程度以内であることは、気相による結晶成長の中でも比較的均一性が良好であり、一般的に行われている基板回転などを併用すれば十分実用になる。

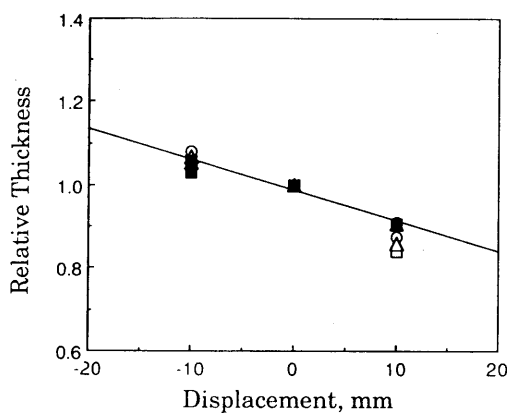


Fig.7

Relative thickness distribution of GaP layers on Si. The thickness at the upper-, the mid- and the lower-stream of 1, 2 and 4  $\mu\text{m}$  thick GaP layers on (001) and (111) Si substrates were measured and normalized with the thickness at the mid-stream.

## 5 まとめ

MOCVD法による結晶成長の加熱方法として、赤外線加熱方式の検討を行い、水素気流中における使用に適切な赤外線ランプの開発、検討を行った。従来のランプでは、ランプソケット部分での断線、フィラメントの経時劣化がランプの劣化原因であり、このため、過酷な条件での赤外線ランプの使用は不可能であった。そこで、ソケット部分の冷却のためにソケット部分に穴を開け、フィラメントの経時劣化の防止のために減圧酸素中での酸化を行った結果、赤外線ランプの寿命が飛躍的に延びた。

この赤外線ランプを用いた赤外線加熱方式のMOCVD装置によって、シリコン基板にガリウムリンの結晶成長を行い、この加熱方法が実際の結晶成長に適しているかどうかを検討した結果、良好な結晶性と面内分布が示され、デバイス応用に十分な特性を持っていることが明らかとなった。