

## 講座

## 半導体結晶技術

## 2. 成長

## —2.2 III-V 結晶成長—

大木芳正 赤崎 勇

大木芳正, 赤崎 勇: 松下技研株式会社半導体部  
Semiconductor Crystal Technology—2. Growth (2.2  
Crystal Growth of Semiconducting III-V Compounds).  
By Yoshimasa OHKI and Isamu AKASAKI, Non-  
member (Semiconductor Department, Matsushita  
Research Institute Tokyo, Inc., Kawasaki-shi).  
資料番号: 昭 50-27 [講座-6]

## 1. はじめに

III-V 族化合物半導体が, Ge, Si に続く半導体材料と言われて久しいが, 発光素子やマイクロ波素子として実用化されるようになったのはごく近年のことである. このように III-V 化合物の特異な性質が, 早くから注目されていたにもかかわらず, 素子としての実用化が遅れた大きな原因は, その結晶成長が難しいことであろう. 二元あるいはそれ以上の多元系であることから, 元素半導体ではみられないストイキオメトリの問題が生じる. これによる欠陥の複雑さが問題を難しくしているといえる.

この欠陥や不純物がある程度制御した結晶が作られるようになり, 又, その振舞いについての理解が深まり, ようやく一部発光素子やマイクロ波素子などとして実用化の段階を迎えている.

実用化されたとは言え, 例えば発光ダイオードやマイクロ波素子の効率向上, あるいは半導体レーザーで典型的に現れている劣化の問題など, 取り組まねばならない問題はまだまだ残っている. それに加えて, 新しい素子の開発への期待などから, III-V 化合物の材料そのものを見直し, 検討を加えていこうという時期に

あるように思われる.

このような, 今まで以上に精密な議論をするためには, 広い意味で, より結晶性のよい, あるいはコントロールされた結晶を成長させることがどうしても必要である.

## 2. 単結晶成長

## 2.1 総論

前述のように, III-V 化合物は二元以上の系であることから, 結晶成長を考えるには, まず相図 (phase-diagram) を検討しておかなければならない. 例としてここでは GaP を取り上げる. GaAs を始め, 多くの III-V 化合物についても, ほぼ同様の議論ができる.

Ga-P の二元系  $T-x$  (温度—組成) 相図は, Thurmond によって<sup>(1)</sup> 図 1 に示すように決定された. マク

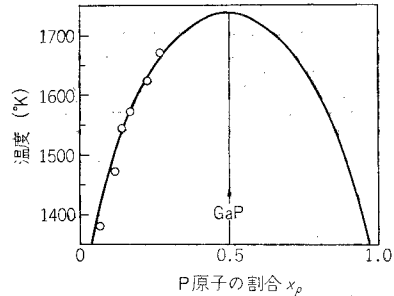


図 1 Ga-P 系の  $T-x$  相図

ロには中央の縦の線で示される狭い領域が, 固相の GaP を示す. 液相線との交点が融点で,  $1740 \pm 3 \text{ K}$  ( $1467 \pm 3^\circ \text{C}$ )<sup>(2)</sup> とされている.

図 1 の相図だけでは GaP の結晶成長に十分ではない. 例えば, Ga と P の化学量論組成の結晶を不活性ガス流中で加熱すると, P が解離し, 最終的には金属 Ga

メルトに微量の GaP が浮んだ状態になる. このように, III-V 化合物では, 特に V 族元素の解離平衡分圧が高く, 結晶成長にはその知識が必要である. Ga-P の液相線上の  $p-T$  (圧力—温度) 相図<sup>(1)</sup> を図 2 に示す. Ga-P の当量

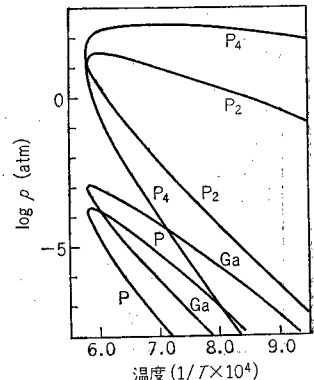


図 2 Ga-P 系の  $p-T$  相図

組成のメルトの平衡圧が約 35 気圧<sup>(2)</sup>と非常に高く、融点の高いことと相まって、結晶成長を困難にしている。図2で、各温度に対して二つの圧力が対応しているが、これは図1の相図で、当量組成の両側での平衡圧に相当している。

これで一応 GaP の結晶成長はできることになる。すなわち、後述するような適当な方法で温度と解離圧を与えれば当量組成の融液が安定に存在し、それを冷却すれば結晶が得られることになる。

このようにして成長させた結晶を精密に調べてみると、図1では1本の線で示された固相 GaP は、実は狭いながらも幅を持つことが知られた。定説とはなっていないが、Jordan ら<sup>(3)</sup>による実験と理論の結果を図3に示す。これは、図1の中心部だ

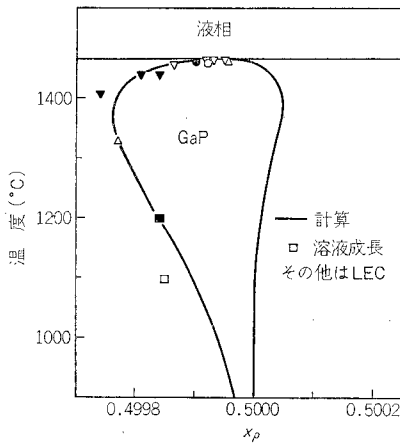


図3 Ga-P の T-x 相図<sup>(3)</sup>  
図1の中央の部分を拡大したもの

けを拡大したもので、この幅はそれぞれの成分元素の空格子点によるものと考えられている。測定（化学分析）は、後述する液体カプセル引上げ法と、溶液成長とによる結晶について行い、平衡理論と合わせたものである。気相、液相成長による結晶についても同様の検討を行い、更にX線測定など他の測定方法との比較など行った上で、素子特性と関連づけていくことが必要であろう。

## 2.2 水平ブリッジマン法(Horizontal Bridgman 法)

ブリッジマン法と呼ばれている方法は、融点以上にある融液を一端から徐冷し、単結晶を得る方法である。水平および垂直ブリッジマン法の2方法がある。GaAs などの III-V 化合物の場合、融液より結晶の方が密度が小さくなり、体積膨張があるので、通常水平

ブリッジマン法が用いられる。GaAs については、この方法によって、工業的に単結晶インゴットが作られている。

$p$ - $T$ - $x$  の相図から、GaAs の融点は 1238°C、そこでの解離圧が約 1 気圧であることが分かる。このことは、Ga による SiO<sub>2</sub> の還元が少ないことと合わせて、アンブルやポートの材料として、高純度かつ加工の容易な石英ガラスの使用ができることを示している。

図4にこの方法の模式図を示す。石英アンブル中に、

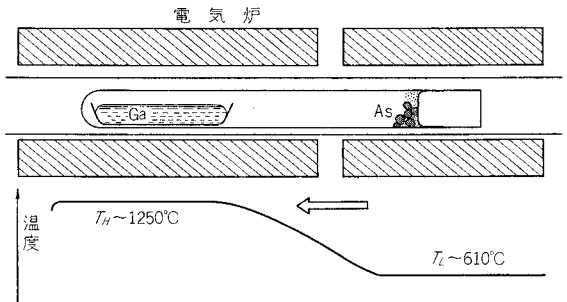


図4 水平ブリッジマン法

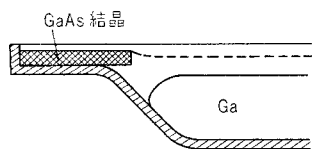
一端に As の単体を、他端に半円の断面をもつポート中に Ga 金属を入れたものをおいて真空に封じる。As の量は、Ga に対する当量よりやや多くしておく。

このアンブルを図中に示したようなプロファイルをもつ炉中に置く。低温側 As の置いてあるところは、GaAs の解離圧を与えるために 610°C、高温側 Ga ポートの置いてあるところは、GaAs の融液を保持するよう、融点よりやや高い温度（約 1250°C）となっている。

この状態で一定時間保持し、Ga を As で飽和させ、当量組成の GaAs 融液を作る。十分飽和させた後、炉全体を図中で矢印の方向に移動させ（アンブルを逆方向に引いてもよいが、通常炉の移動が行われる）、融液を一端から凝固させる。移動速度は、炉のプロファイルにもよるが、3~20 mm/hr くらいが用いられる。条件さえ適当ならば、最初に結晶化した部分が種子となって全体が単結晶化する。

単結晶化の条件は、炉の特性、ポートの形、ドーピングする不純物の種類や量、チャージ量などによって変わるので、それぞれ適当に定めなければならない。

上に述べた方法では、成長する結晶の方位は全く制御できず、神の思し召し次第(?)ということ、実用的ではない。現在ではほとんど <111> のシーディングが行われている。それには、図5のようなポートを用いる。この先端に種子結晶をおき、最初 Ga はこ

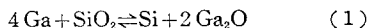
図5 シーディング用ポート<sup>(4)</sup>

の seed に触れず、As で飽和すると体積増加して seed に接触するようにする。又このとき、アンブル又は炉全体を傾けて seed に融液が触れるようにしてもよい。成長の前に、seed を少し melt back させるとうい。

単結晶化と同時に、その結晶性の向上、例えば無転位化や、不純物混入の防止についても考慮しなければならない。鈴木ら<sup>(4)</sup>によれば、次の4項目が主なものである。

#### (1) 石英ポートと GaAs 融液のぬれの問題

石英ポートの壁と融液のぬれ (sticking) を防ぐことは、単結晶化のために重要なだけでなく、Si の汚染を防ぐためにも重要である。SiO<sub>2</sub> と Ga は次式のように反応し、



この Si が融液中に取り込まれ、結晶を汚染する<sup>(5),(6)</sup>。

物理的にぬれを防ぐには、ポート内面をサンドブラスト (600 メッシュ程度) で荒らすとよい。更にこのポートを繰り返し使用すると、内面に石英の変質した、通常 α-クリストプライトと呼ばれる相が析出してぬれにくくなる<sup>(7)</sup>。

又、適当な形で酸素をドーピングして、式(1)の反応を左に進め、Si の汚染を防ぐことも行われている<sup>(4)</sup>。

#### (2) 固相-液相界面の制御

固相-液相の界面の形は、成長方向に対して垂直な平面か、やや凸な面であることが望ましい。界面が垂直な面でないということは、中央と周辺で温度差があることになり、熱応力が生じて欠陥の発生原因ともなりうる。特に凹の場合には、成長する結晶が、ポートの影響を受けやすくなる。

又、不純物の不均一分布や、As 圧のゆらぎなども固相-液相界面の不安定をもたらす、結晶性を悪くする。これを防ぐには、成長速度と温度こう配の条件を適当なものにしなければならない。

#### (3) 不純物のドーピング

適当な不純物をドーピングすることにより、結晶性が向上することが知られている<sup>(8)</sup>。例えば In と Se の同時ドーピングや Sn のドーピングである。

これに関連して、素子作成に重要な半絶縁性の GaAs は、Cr 又は Cr+O<sub>2</sub> をドーピングしたものが主であり、10<sup>8</sup> Ωcm 程度のもので得られている。

#### (4) 結晶方位

成長する結晶の方位によって、ドーピングレベルや転位密度が変わる。Plaskett らによれば<sup>(9)</sup>〈013〉方向で最も少ない転位密度 (<10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>) が得られたという。又、最近国内でも無転位の GaAs が作られたことが報道されている。

### 2.3 液体カプセル引上げ法 (Liquid Encapsulated Czochralski 法 LEC 法)

2.1 で例として述べたように、GaP は融点が高く、そこでの解離圧が約 35 気圧と高いことから、GaAs などのように簡単な方法で単結晶インゴットを得ることはできない。これが GaP を用いる素子の実用化をはばむ大きな原因であった。

1968 年にここで述べる LEC 法によって GaP の単結晶インゴットが初めて引上げられて<sup>(10)</sup>以来、この方法は急速に広まり、工業的に GaP のウエハが生産されるようになってきている。このウエハを用い、その上にエピタキシャル成長させて、LED の形で市販されるまでになっている。

この LEC 法は、その名のように通常の回転引上げ法 (Czochralski 法) を高解離圧の結晶引上げのために改良したものである。るつぼ部全体を高圧容器内に収め、更なるるつぼ内の GaP の融液を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で覆い、その外側から不活性ガスで約 70 気圧に加压する。これによって融液中から P が解離して逃げるのを防ぐことができる。LEC 法の模式図を図 6 に示す。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いるのは、融点が 450°C、沸点約 2300°C で、GaP の融点近傍 1500°C での蒸気圧が約 10<sup>-5</sup>

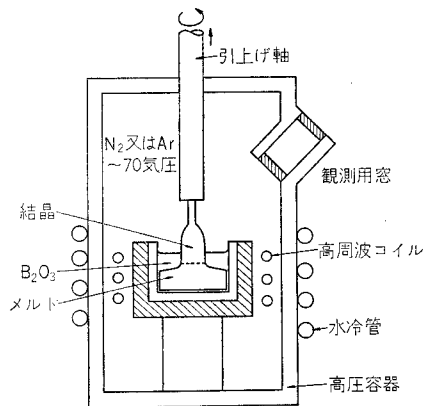


図6 液体カプセル引上げ法

mmHg という性質を持つことによる。溶けた  $B_2O_3$  は GaP 融液に浮ぶだけでなく、融液全体を包むようになる。又、 $B_2O_3$  は融液中の酸化物を取り込む性質がある。

$B_2O_3$  の表面は最初透明であるが、時間と共に、P などが混入して不透明になる。又、 $B_2O_3$  は十分脱水したものを用いないと、気泡が発生したりしてやはり操作しにくくなる。脱水には白金のつぼなどを用い、約  $1000^\circ\text{C}$  くらいで真空にして行う

シーディングは、この  $B_2O_3$  を通して、棒状の seed を用いて行う。方位は  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  のどれも可能であるが、通常  $\langle 111 \rangle$  が最も歩留まりよく引上がると言われている<sup>(11)</sup>。

引上げは、通常 ITV カメラでモニタしながら行う。引上げる結晶の径の制御は、高周波コイルに加える電力を制御して行う。最近では各種の自動直径制御法が開発されている。

この方法の大きな欠点は、原料として、多結晶の形ではあるが GaP の結晶が必要なことである。この欠点を除くため、Ga と P から直接 GaP の融液合成、引上げ法も研究されているが、まだ十分完成された技術とはなっていないようである<sup>(12)</sup>。

以上は、GaP の化学量論組成の融液からの引上げについて述べたが、より Ga の過剰な組成の融液からの引上げも行われている<sup>(12)</sup>。この方法は、融点より低温で引上げができることと、Ga 過剰なため、より溶液成長に近い条件となるので、結晶性がよくなることが期待される。

引上げの GaP 結晶は、現状では完全というにはほど遠い状態にある。不純物に関しては、実験者にもよるが、それほど悪いことはなく、むしろ最初の多結晶 GaP より良いこともある。電子移動度も室温で  $140 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  程度とかなり高い値のものが得られている。

引上げ GaP に関してはむしろ転位や空格子点などの結晶成長の際に導入される欠陥の方が問題である。これは、成長温度が高いことが大きく影響していると思われる。

## 2.4 その他

### (1) 溶液成長法 (Solution Regrowth)

二元相図で、例えば Ga:P=10:1 の混合体を  $1200^\circ\text{C}$  におくと一様な溶液となる。これを徐冷していくと、ある温度で液相線と交差する。ここで固相 GaP が析出する。このことを使った結晶成長法が溶液成長法である (図7参照)。

GaP を例にとると、実際には Ga 金属と GaP の結晶を用いる。これらを必要量だけ秤量し、更に必要な不純物源を必要量として、石英のアンブル中に真空封入する。このアンブルを適当な温度こう配をもった縦形炉中に吊り下げる。前

述の 10:1 の組成ならば、まず  $1200^\circ\text{C}$  のところで 2 時間程保持し、溶液を十分均一にする。その後、徐冷するためにアンブルの位置を下げていく、降温速度は、 $5\sim 30^\circ\text{C}/\text{hr}$  とする。

この方法は、比較的手軽に行える上に、成長する結晶の特性が非常によいことが知られている。転位密度がほぼ 0 の GaP 結晶が得られ、又、LED の最高効率、この結晶の上に後述の液相エピタキシャルを行ったもので得られている<sup>(13)</sup>。

成長する結晶は、全体のチャージ量にもよるが、大きなものでも  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$  であって、余り実用的な方法とはいえない。

### (2) 変形ブリッジマン法

溶液成長法では、溶液の温度を変えたが、変形ブリッジマン法は溶液中に温度差をつけて結晶成長を行わせるもので、(InGa)P などの混晶を作るのに用いられている<sup>(14)</sup>。(InGa)P を例にとると、溶媒に In を用い、GaP と InP の多結晶をこれに浮べてソースとする。ソース部とアンブル先端部に、図8に示すように温度差を与えて、1週間から1か月間程保持しておく、アンブル先端部に、In:Ga:P の比で決まる組成の (InGa)P 多結晶インゴットが成長する。グレインの大きさは、成長速度にもよるが、5 mm 角くらいのものが得られる。結晶性も比較的よいが、成長速度が小さいことが欠点で

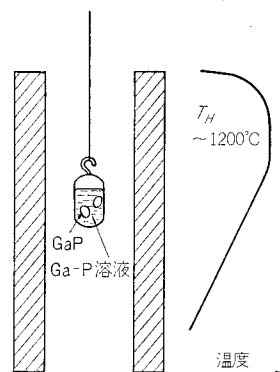


図7 溶液成長法

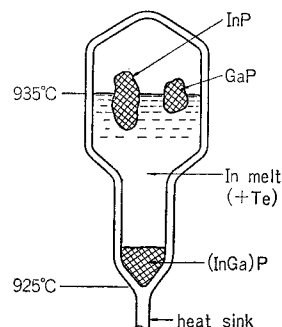


図8 変形ブリッジマン法による結晶成長<sup>(14)</sup>

ある。

(3) SSD 法 (Synthesis, Solute Diffusion 法)

GaP について研究, 実用化された方法である<sup>(15)</sup>。変形ブリッジマン法では, 多結晶の形のソースを用いて V 族のソースとしたが, SSD 法では, 蒸気の中で V 族元素を供給し, グレインの大きな多結晶インゴットを成長させる。模式図を図 9 に示す。

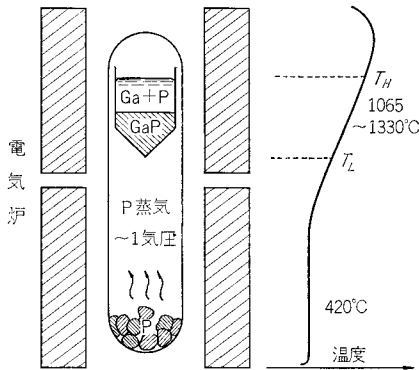


図 9 SSD 法による GaP 結晶の成長<sup>(15)</sup>

(2) と同じで, 結晶性の比較的良好なものが得られ, 1 回のエピタキシャル成長で効率のよい発光ダイオードが得られている。例えば n 形結晶の上に, p 層を一回のエピタキシャル成長させることによって効率のよい発光ダイオードが得られている。

3. エピタキシャル成長法

エピタキシャル成長法は, 適当な基板結晶の上に, 結晶軸をそろえて必要な結晶を成長させる方法で, 主

な方法として液相エピタキシャル法と, 気相エピタキシャル法がある。

3.1 液相エピタキシャル法 (Liquid Phase Epitaxial 法 LPE 法)

LPE 法は, 前に述べた溶液成長法の原理を用いて基板上にエピタキシャル成長を行わせる方法である。不純物ドーパの関係から, GaP の赤色発光ダイオード作成にはほとんどこの方法が用いられているので, これを例にとる。

二元系  $T-x$  の相図では見にくいので, V 族元素の III 族金属への溶解度の形で示すと図 10 のようになる<sup>(16)</sup>。ある温度 (多くの場合 900°C 以上) で P で飽和させた Ga 溶液を徐冷することにより, この飽和溶解度曲線から決まる量の GaP 結晶の析出がおこる。この析出分を GaP 基板の上に成長させるものである。

比較的簡単な設備で, 純度のよい, 又, 結晶性のよいエピタキシャル層が得られるので, 半導体レーザの作成や, マイクロ波素子用結晶成長などにも広く用いられている方法である。次に述べる気相法に比べ, エピタキシャル成長の量産性にやや難点のあることから, 具体的な方法についてはそれぞれいろいろな工夫がなされ, 各種のバリエーションがある。

基本的には (i) 傾角法, (ii) dip 法, (iii) slide 法の三つの形に分けられよう。それぞれについて簡単に述べると,

(i) 傾角法 最初 Nelson によって GaAs について始めて液相からのエピタキシャル成長が行われた方法<sup>(17)</sup>で, 創始者の名をとって Nelson 法とも言われている。

図 11 に示すような治具に基板と, P で飽和した Ga を別々におく, 成長開始温度で十分液を均一にさせるようにしばらく保持し, そのあと電気炉ごと傾角を変えて基板に溶液をかぶせる。その状態で徐冷してエピタキシャル層を成長させる。必要な成長が終わったところで傾角をもとにもどすなどして成長を止める。

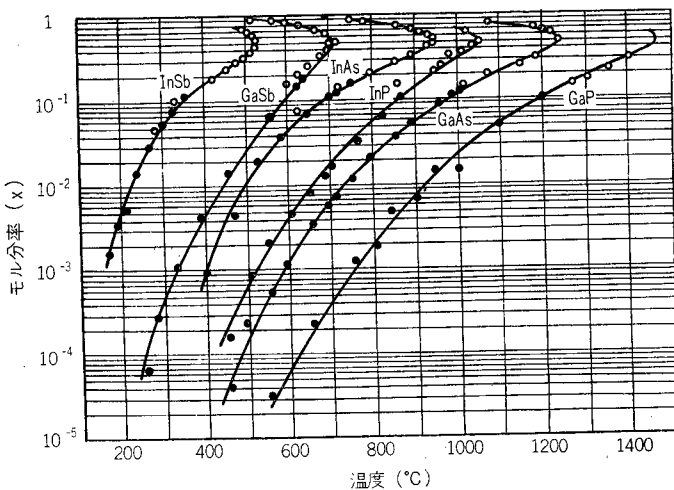


図 10 Ga 又は In 溶液を飽和させるために必要な P, As 又は Sb の量

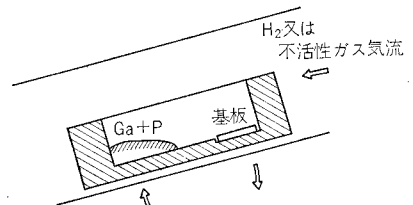


図 11 Nelson 法

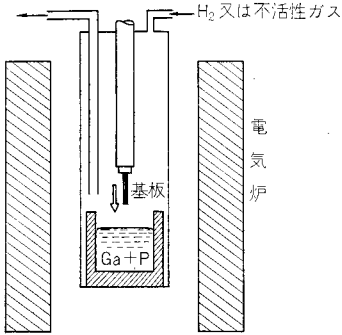


図 12 dip 法

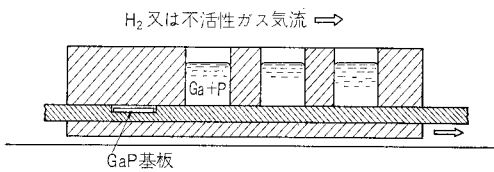


図 13 slide 法

(ii) dip 法 図 12 に示すような形で行う。溶液が十分均一になったところで基板を液に浸す。他の内容は (i) と同様である。

(iii) slide 法 図 13 に示すような治具を用いて、基板側あるいは Ga だめを動かして基板と溶液を接触させたり、離したりする。この方法によれば、治具の形さえ工夫すれば、いろいろな不純物なり、組成をもつ何層ものエピタキシャル層を順次成長させることができる。GaP のダイオードや<sup>(18)</sup>、(GaAl)As-GaAs のダブルヘテロ構造などがこの方法によって作られている。

いずれの場合も、通常開管系で行われ、ふん囲気ガスとしては、H<sub>2</sub>、フォーミングガス、不活性ガスなどどれでもよいが、十分精製し、不純物を少なくすることが必要である。

Ga 液に P を飽和させるには、P ソースとして GaP の多結晶を用いる。又、ドーブする不純物は、最初から Ga 溶液中に溶かし込むか、適当なガスの形で送り込み、Ga 液に溶かし込むなどの方法がとられる。

治具の材料としては、アルミナや窒化ボロンなどを用いることもあるが、純度や工作のしやすさなどからカーボンがよく用いられている。カーボンは多孔質であるので、洗浄後十分真空中あるいは H<sub>2</sub> 気流中で空焼きしておかないと、不純物を取り込んでおられる恐れがあるので注意しなければならない。

結晶性から見ると、現在溶液成長のものに次ぐ良質

の結晶が得られている。実用的かつ高品質の素子作成のための結晶成長法として大いに期待できる方法である。

### 3.2 気相エピタキシャル成長法 (Vapor Phase Epitaxial 法 VPE 法)

chemical vapor deposition というような言い方もあるように、化学反応を用いて気相から結晶を成長させる方法である。一番よく研究されている GaAs についてみると、反応系として、

- (i) Ga-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>
- (ii) Ga-HCl-AsH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>
- (iii) GaR<sub>3</sub>-AsH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> (R: アルキル -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

などがある。

原料としての Ga 及び AsCl<sub>3</sub> に純度の良いものが得られていることから、(i) の方法により最も純度のよい結晶が得られるとされている。この系を用いた気相成長の模式図を図 14 に示す。反応管やボートなどは、石英ガラスで作られている。

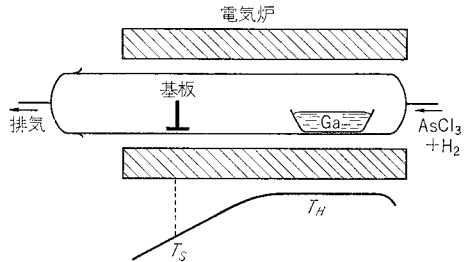
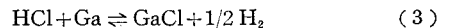
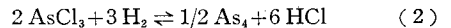
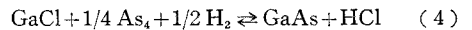


図 14 気相エピタキシャル成長法

反応は、まず 800~950°C の高温部 T<sub>H</sub> におかれた Ga が、塩化物ガスとなる反応



によって Ga のモノクロライド GaCl を生成し、同時に As<sub>4</sub> (あるいは As<sub>2</sub>) のガスが遊離する。この両者が低温側 T<sub>S</sub> (700~800°C) におかれた GaAs 基板のところで、



の反応によって GaAs を析出させるとされている。しかし実際のソース部での反応は、もっと複雑であると考えられる。

Shaw はこの系の反応を詳細に検討している<sup>(19)</sup>。彼の結果によれば、まず Ga ソースは As で飽和され、更に GaAs の薄い (約 25 μ くらい) クラスト (皮) が表面に生じる。Ga ソース表面のこのクラストの働きは重要で、クラストが全面を覆っていれば As の

Ga ソース中への溶け込みはないが、一部でもクラストの破れた部分があると、As が Ga ソース中に溶け込み、気相中の As の濃度が下り、結晶が成長しなくなる。このような意味で、ソースの反応の安定性を保つようにすることは重要である。

このような、V族の塩化物を用いた系での気相成長の場合、ソース表面を安定したクラストで覆うようにするため、気相中の Ga/As の比を変えることはできず、ストイキオメトリの問題を扱うには不便である。

不純物ドーピングには、不純物源をガスの形で反応系中に送り込む、例えば n 形不純物の S, Se, Te などには、水素化合物  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  などが用いられ、p 形では Zn などを加熱した蒸気の形で送り込むことが行われている。蒸気圧の比較的低いものでは、Ga ソース中に溶かし込んでおくことも行われるが、この方法では成長方向に向かって不純物濃度が変化する。

同じ条件のもとで成長させると、成長速度や不純物濃度は基板の面方位に依存する。例えば Shaw による成長速度の面方位依存性は図 15 のようになっている。

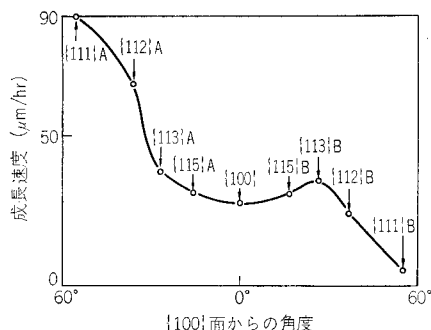


図 15 成長速度の面方位依存性

通常 GaAs では (100) 面が多く用いられている。結晶成長からみると、(100) 面より、(110) の方向に  $2\sim 7^\circ$  くらい傾いた面を用いた方が、成長の際に生ずるピラミッドを減らすことができる。

我々のところでは、同様な、Ga- $PCl_3$ - $H_2$  系による気相成長で GaP を成長させている。

気相成長法は、反応系のパラメータとしてのソースの供給量を外部から制御しやすいので、三元系の Ga (AsP), (InGa)P<sup>(20)</sup> などの結晶もこの方法で成長させることができる。これらの混晶の場合、基板とエピタキシャル成長層で格子定数が異なるので、この不一致を緩和するために、基板から徐々に組成を変えて、最終的に必要な組成までもっていくという方法がとられている。液相成長では、このような方法をとること

が非常に困難である。

このような格子定数の不一致のあるヘテロエピタキシャル成長の結晶は、まだまだ結晶性としては良いものと言えない。Ga(AsP) の発光ダイオードでは、理論効率よりまだ 1 けたも効率が低いことからこれが知られる。

気相成長で最近注目されているのが、アルキルガリウムを用いる (iii) の方法である<sup>(4)</sup>。熱分解反応となるので 1 ゾーンの炉で行えること、気相中の Ga/As の比を容易に任意に変えられること、成長温度がやや低くてよいといった特徴をもっている。ソースであるアルキルガリウムの純度が向上してきている現在、期待の持てる方法である。

青色発光材料としての GaN も気相から作られているが<sup>(22)</sup>、基板としてサファイアやスピネルのようなものしかないことと、N の解離が激しく、これがドナーとして高濃度を与え、p 形が作れないといった問題をかかえている。

### 3.3 その他

最近注目されている結晶成長法に、分子線エピタキシと呼ばれる方法がある<sup>(22)</sup>。高真空中で、クヌーセンセルから蒸発させた原子または分子のビームをある温度に保った基板にあて、エピタキシャル成長を行わせるものである。

成長速度は、ビームの密度すなわちセルの温度と、基板とセルの間隔で精密に決まる。成長速度は数 Å $\sim$  1  $\mu$ /hr で、成長層は原子的に平坦となっている。このことから、組成を週期的に変え超格子構造を作ることも考えられる。

これとは別に、真空中で、Ga- $PH_3$  系を用いた蒸着法も考えられている<sup>(23)</sup>。現在基板としてガラスや Si などが用いられ、まだエピタキシャル成長にはなっていない。

## ま と め

いろいろな結晶成長法を紹介するという意味で、簡単な説明を加えながら並べてみた。それぞれ特徴ある方法であり、より完全な、より制御された結晶を得ようという努力の積み重ねの結果ここまで発展し、これからは改良が加えられていくことであろう。

それと同時に、実際に結晶を成長させるには、不用な汚染をできるだけ除かなければならない。わずかな汚染が結晶の性質を大きく変えることがあるので、ふん囲気ガスの純化や、反応管、治具の洗浄やベーキン

グには細心の注意を払わなければならない。

より完全な結晶を目指すという意味から、評価方法の確立、発展が望まれる。その上に立って各種結晶の比較検討が行われ、それを結晶成長にフィードバックすることも必要である。

#### 文 献

III-V 化合物の結晶成長についての古典的な教科書として、R.K. Willardson and H.L. Goering 編：“Compound semiconductors, Vol. 1 Preparation of III-V compounds”, Reinhold Publishing Corporation, New York (1962) があり、又、最近、新材料技術委員会の編集になる“化合物半導体デバイス”，日本産業技術振興協会が出版され、一般書店にも見られる。

- (1) C.D. Thurmond: “Phase equilibria in the GaAs and the GaP system”, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, p. 785 (1965).
- (2) D. Richmand: “Dissociation pressures of GaAs, GaP and InP and the nature of III-V melts”, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, p. 1131 (1963).
- (3) A.S. Jordan, et al.: “Determination of the solidus and gallium and phosphorus vacancy concentration in GaP”, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, p. 153 (1974).
- (4) 鈴木, ほか: “第 12 回半導体講習会予稿”, p. 67 (昭 49).
- (5) C.N. Cochran, et al.: “Reactions of gallium with quartz and with water vapor, with implication in the synthesis of gallium arsenide”, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, p. 149 (1962).
- (6) J.F. Woods, et al.: “Role of oxygen in reducing silicon contamination of GaAs during crystal growth”, *J. appl. Phys.*, **34**, p. 1469 (1963).
- (7) Yamaguch, et al.: “Cristbalite formation on vitreous silica boats and the reaction to the GaAs crystal growing”, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, p. 294 (1966).
- (8) J.M. Woodall, et al.: *IBM Tech. Discl. Bulletin*, **12**, p. 1482 (1970).
- (9) T.S. Plaskett, et al.: “The effect of growth orientation on the crystal perfection of horizontal Bridgman grown GaAs”, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, p. 115 (1971).
- (10) J.B. Mullin, et al.: “Liquid encapsulation crystal pulling at high pressures”, *J. Cryst. Growth*, **3/4**, p. 281 (1968).
- (11) 赤井, ほか: 私信.
- (12) A.R. Von Neida, et al.: “Liquid encapsulated growth of GaP from non-stoichiometric melts”, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, p. 647 (1972).
- (13) R.A. Logan, et al.: “Efficient green electroluminescent junction in GaP”, *Solid-State Electronics*, **14**, p. 55 (1971).
- (14) N. Holonyak, et al.: “Stimulated emission in  $In_{1-x}Ga_xP$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **17**, p. 430(1970).
- (15) N. Watanabe, et al.: “A new method of growing GaP crystals for light emitting diodes”, *Proc. IEEE*, **61**, p. 884 (1973);  
H. Rodot, et al.: “Méthode de synthèse et de croissance à partir de solution, de monocristaux homogènes de semiconducteurs”, *J. Cryst. Growth*, **3**, 4, p. 305 (1968).
- (16) R.N. Hall: “Solubility of III-V compound semiconductors in column III liquids”, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, p. 386 (1963).
- (17) H. Nelson: “Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes”, *RCA Rev.*, **24**, p. 603 (1963).
- (18) A. Kasami, et al.: “Gallium phosphide monolithic display with low drive power”, *IEEE Trans.*, **ED-19**, p. 1093 (1972).
- (19) D.W. Shaw: “Kinetics of transport and epitaxial growth of GaAs with a Ga-AsCl<sub>3</sub> system”, *J. Cryst. Growth*, **8**, p. 117 (1971).
- (20) Y. Ohki, et al.: to be published.
- (21) T.L. Chu, et al.: “Crystal growth and characterization of gallium nitride”, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, p. 159 (1974).
- (22) A.Y. Cho: “GaAs epitaxy by a molecular beam methods observations of surface structure on the (001) face”, *J. appl. Phys.*, **41**, p. 2780 (1971).
- (23) F.J. Morris and H. Fukui: “A new GaAs, GaP and GaAs<sub>2</sub>P<sub>3</sub> vacuum deposition technique using arsine and phosphine gas”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, p. 506 (1974).