

TR - O - 0029

48

GaAs 表面・界面の制御

瀬戸 弘之

1990. 2. 28.

ATR光電波通信研究所

概 要

GaAs 表面の酸化過程の面方位依存性および Si 極薄膜によるパシベーション効果について調べた。化学エッチング後の GaAs 基板表面の純水中における酸化過程では、形成される酸化物の量に $(100) > (111)A$ という面方位による差がみられ、表面状態を反映した結果が得られた。また、大気中で非常に不安定な GaAs 表面に極めて薄い Si 保護膜を形成することにより、表面酸化が大幅に抑えられることが確かめられた。この系の熱的安定性を実験により調べ、ミクロな構造モデルについて検討を行った結果、Si のごく表面付近に As が存在している可能性の高いことが分かった。また、MIS ダイオードを形成するために、光 CVD 法による SiN_x 膜の作成を行い、電気的特性についても調べた。

目次

1. はじめに	1
2. GaAs 表面酸化の面方位依存性	
2. 1 化学エッチング後の GaAs 基板の表面酸化	3
2. 2 GaAs エピタキシャル表面の酸化	4
2. 3 考察	4
3. GaAs エピタキシャル層の表面処理	
3. 1 Si 極膜層による表面パシベーション	10
3. 2 GaAs / Si 微細構造の検討	11
3. 2 実験結果との比較	13
4. 絶縁膜の形成と MIS ダイオード特性	
4. 1 光 CVD 装置の概要	21
4. 2 SiN _x 膜の作製とその特性	21
4. 3 GaAs MIS ダイオードの電気的特性	22
5. まとめ	25
謝辞	26
参考文献	27

§ 1. はじめに

Ⅲ-V族化合物半導体、特にGaAsは高い電子移動度を有し、また高電界下においても高い電子速度が得られることなどから、超高速集積回路用材料として広く応用されている。また、オプトエレクトロニクスの分野でも、GaAsは直接遷移型であるため、赤外レーザや高効率の発光ダイオード素子などに実用化されている。しかしながら、この種の材料を用いて、さらに高性能なデバイスを実用化する場合、Siに比べて、多くの点で改善すべき余地が残されている。その中でも特に大きな問題として、表面・界面の不安定性が挙げられる。すなわち、GaAs表面や絶縁体/半導体界面にはSiに比べて極めて高密度の界面準位が存在し、フェルミ準位がピンニングされる。このためMESFETやHEMT素子には表面空乏層による寄生抵抗の増大や界面準位電荷による表面絶縁破壊とそれに伴う素子干渉が生じ⁽¹⁾大きな問題となる。またデバイスが半導体表面のごく薄い領域のみに製作される現在のプレーナ技術の下では、半導体表面の保護は極めて重要になる。このため通常のデバイス表面は、表面不活性化膜と呼ばれる絶縁膜で保護される。特にMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)型の電界効果トランジスタでは、絶縁膜を界して、半導体表面ポテンシャルを制御するため、界面の性質が直接デバイスの性能を左右することになる。さきに述べたGaAsの表面に存在する高密度な表面準位の成因については、欠陥の生成によるという説⁽²⁾や表面の結晶性の乱れによるとする説⁽³⁾などがあるが、現在のところはっきりした結論は得られていない。この様に成因が確定されていないこともあり、GaAs表面上の大量の準位をとり除くことに成功した例はまだない状況にある。こうした観点から、GaAsをはじめとする化合物半導体の表面物性を理解し制御することは、高性能なデバイスを開発するうえで極めて重要な課題となっている。

GaAsの表面や界面やMIS構造の研究は、古くから数多くなされてきているが、通常は基板面方位として、(100)面が用いられている。これには様々な理由があると思われるが、大きな理由としては、(100)面を用いたエピタキシャル表面が非常にきれいで、電子の移動度などの電気的特性やフォトルミネッセンスなどの光学的特性が、良好なことである。それでは、基板面方位を変えて、成長を行い、その表面や界面を評価すれば、どんな事が起こるであろうか？というのが、本研究を始めた動機である。GaAsの場合、Ga原子あるいはAs原子ばかりが出ている面と両方が混在する面があるがここでは、特にGa原子ばかりが出ている(111)A面系について、その特性を探ることにした。(111)A面系に着目したのは表面のGa原子が、バルク側のAs原子と3本の手を出して結合しており、表面に出てきている1本のダングリングボンドの電子密度は極めて低いため、その上に絶縁膜をうまくつけることによって、安定な界面が得られないかと考え

たからである。

以下、第2章では、まず基礎的な表面酸化の問題をとり上げ、化学エッチング後のGaAs基板表面及びエピタキシャル表面について、酸化速度、酸化物の組成等の面方位依存性を調べた結果を述べる。第3章では、GaAsエピタキシャル表面のSi極薄膜層によるパシベーション効果について調べ、GaAs/Si微細構造についても、検討を行った。第4章では、光CVD法によるSiNx膜の形成と、それによる、GaAs MISダイオードの電気的特性について触れた。第5章では、これまでの実験結果の整理、および現時点での問題点を述べてまとめとする。

§ 2. GaAs 表面酸化の面方位依存性

§ 2. 1 化学エッチング後の GaAs 基板の表面酸化

MBE 成長前の基板処理は、通常有機溶剤洗浄後、硫酸系のエッチャントが用いられ、引続き成長直前に超高真空中熱処理を施すことにより行われる。(100) 面の場合、As ビームを照射しながら概ね 700 °C の加熱によって平坦な清浄表面が得られる⁽⁴⁾ことが、電子線光電子分光法 (XPS) によって確かめられている。ここでは、化合物半導体材料表面の安定性を探るうえで重要となる GaAs 基板表面の酸化をとりあげ、その面方位依存性について調べた結果を述べる。表 2. 1 は、各サンプルの RHEED パターンをまとめたものである。(100) 面では、エッチング、水洗、チャンバー導入直後に、透過パターンのみしか見られず、原子尺度で見た表面は、かなりの凹凸があることが予想される。一方、(111) A 面のそれは、バックグラウンドが高いものの、初めから、表面反射が見えており、原子尺度で見た表面は比較的にフラットであると考えられる。これらの事情は、エッチングからチャンバ導入に至るまでのプロセスにおいて、酸化の機構に何らかの面方位依存性があることを示唆しており、これらのメカニズムを探るために、XPS を用いて、表面状態の解析を行ったので、その概略を述べる。酸化過程に先立ち、まず GaAs 基板の超高真空中における熱処理による表面状態の変化について調べた。400 °C の熱処理で RHEED のパターンに透過スポットが強く認められるようになることから表面荒れが生じているものと考えられる。また、図 2. 1 には、各熱処理温度における、As 酸化物、Ga 酸化物、酸素の動きをまとめた。熱処理温度の上昇に伴って As 酸化物の減少及び Ga 酸化物の増加が認められるが、酸素の量にほとんど変化はなく、また、O 1s スペクトルの半値幅は減少した。これらのことから、GaAs (111) A 面基板の超高真空中における熱的な挙動については (100) 面の振舞い⁽⁴⁾と類似しており、表面酸化物の熱的な挙動に関しては、差異は認められなかった。

次に化学エッチング過程では、最後に行う水洗が最も酸化の進行に影響すると考え、水洗後の表面状態を XPS により調べた。純水 (静水) 中の水洗時間を変えて酸化が進行して行く様子を As 2p スペクトルについて、図 2. 2 に示す。図 2. 3 は、Ga 2p と併せて、これらをまとめたもので、各スペクトルの面積強度中に占める酸化物の割合を、水洗時間に対してプロットしたものである。図から、As 酸化物、Ga 酸化物とも、(111) A 面上に比べて、(100) 面上の方が多く存在している事が分かる。As 酸化物は、時間とともに増加しているが、これは静水中水洗に依るものと思われ、流水中での結果⁽⁵⁾とは異なる。酸化物の時間的な変化量 (酸化速度) については、大きな差異は見られなかった。Ga 酸化物については、As 酸化物ほど増加しない傾向にあるが、酸化速度についても大

きな面方位依存性は、認められないように思われる。

§ 2. 2 GaAs エピタキシャル表面の酸化

前項で、基板の純水中での酸化の度合に、面方位依存性があることを示したが、エピタキシャル成長された清浄表面についてのデータは少ない。ここでは、大気中における酸化過程の面方位依存性を調べるために、MBE法を用いて、GaAs 成長を行った。MBE装置は、VG社製複合表面分析装置を用い、成長条件は表2. 2にまとめて示した。成長直後のRHEEDパターンを図2. 4、図2. 5に示す。それぞれ(100)面 2×4 、(111)A面 5° off 2×2 の各超構造を示すパターンが確認でき、またXPSスペクトルでは酸素の存在は全く認められなかった。従って、いずれの面でも原子尺度で平坦な面が得られており、酸化過程の表面形状による影響は、除外できると考えられる。これらのサンプルを室温で大気中に曝した時のAs酸化物およびGa酸化物の変化を、図2. 6に示す。縦軸は、Ga 2p, As 2p XPSスペクトル強度中に占める各酸化物の割合、横軸は、大気被曝時間の対数を示す。(111)A面および(100)面いずれも酸化物は時間の対数に比例して同様に増加しており、基板に見られたような明瞭な酸化物量の差異は認められなかった。

§ 2. 3 考察

化学エッチングを施した基板表面及びエピタキシャル成長表面での酸化過程について調べた結果⁽⁶⁾、前者の純水中においては、面方位依存性があり、後者の大気中においては、それが殆ど見られなかった。これについては、酸化条件や酸化物の絶対量に大きな違いがあることが、主な原因かと思われるが、化学エッチング後の基板の純水中酸化についてはその表面形状を反映したものとして以下の様に考えられる。すなわち、それぞれの基板のRHEED観察に見られたように(100)面の微小な凹凸は、(111)A面に比べて多いため、実効的な表面積が大きくなった結果、酸化物の量が多くなる。その差がXPSで観察されたものと思われる。また、XPSのスペクトル積分強度についても、表面に敏感で脱出深さの小さいAs 2p、Ga 2p電子については、表面状態の影響を受けて、(100)面で(111)A面のそれよりも強度が強くなっているが、脱出深さの大きいAs 3d、Ga 3d XPSスペクトルでは、その差は認められなかった。エピタキシャル成長表面では、原子尺度で平坦な面が得られているため、化学エッチング基板に見られた表面形状による酸化物量の違いはなく、酸化過程の極く初期から(111)A、(100)面共に同様の速度で、酸化物が増加しているものと考えられる。

表 2. 1 GaAs 基板の RHEED パターン

	(111) A	(100)
エッチング・水洗 チャンバ導入直後	表面反射	透過
熱処理 (in Vac. 400°C)	表面反射 透過	—

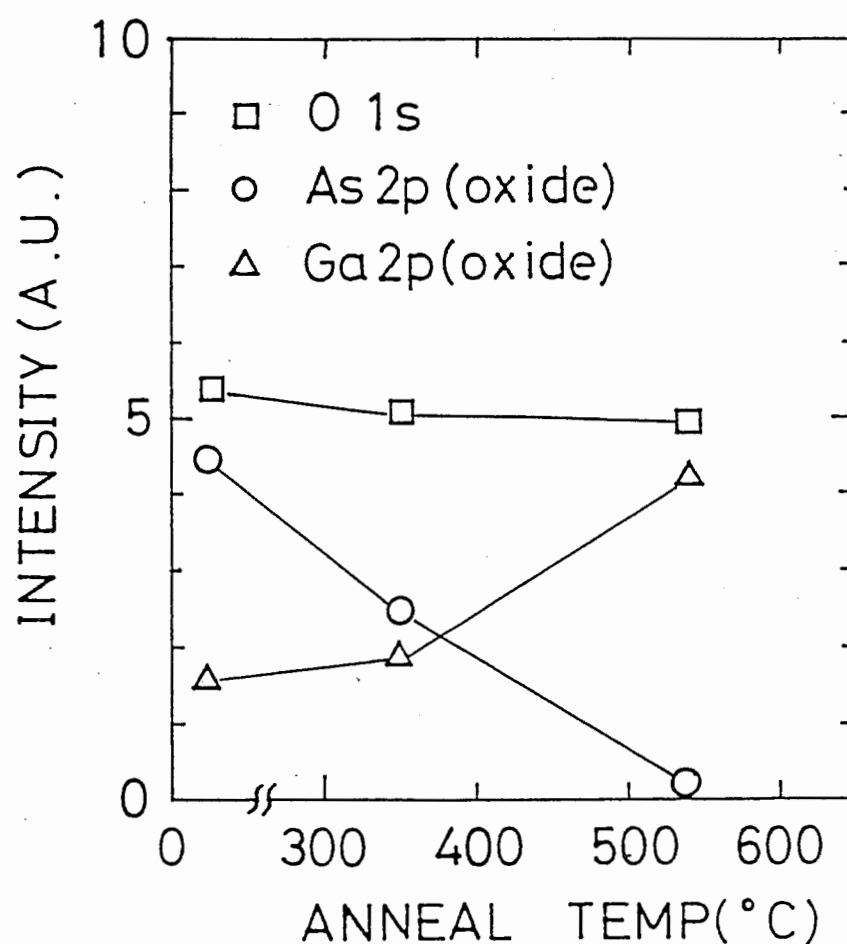


図 2. 1 As 2p、Ga 2p、O 1s XPS スペクトル積分強度の熱処理温度による変化

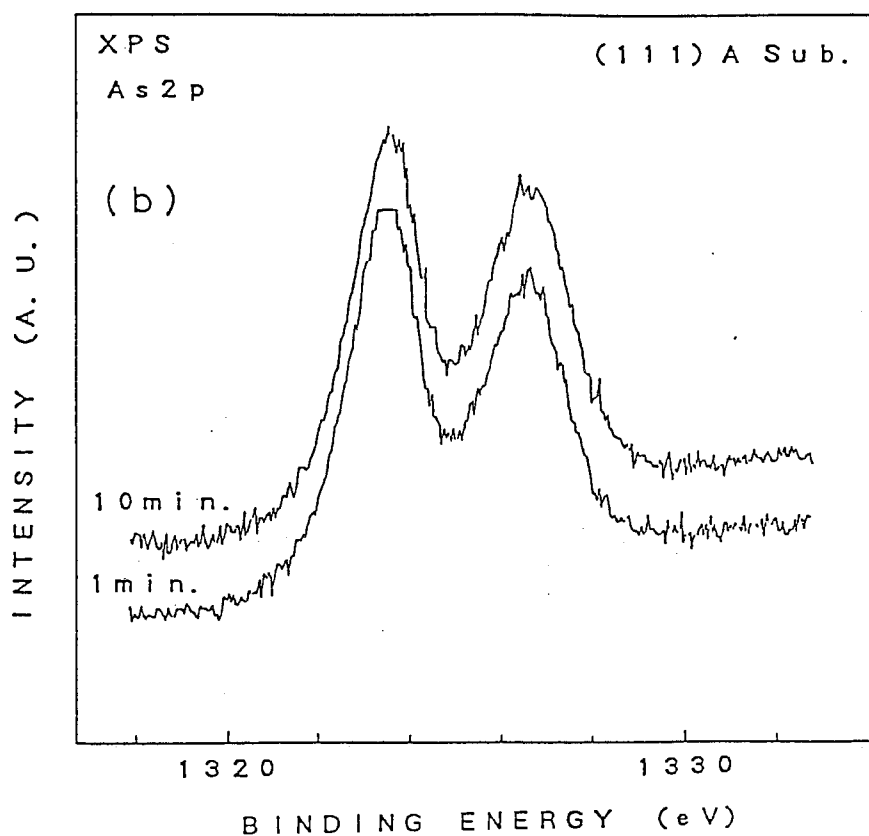
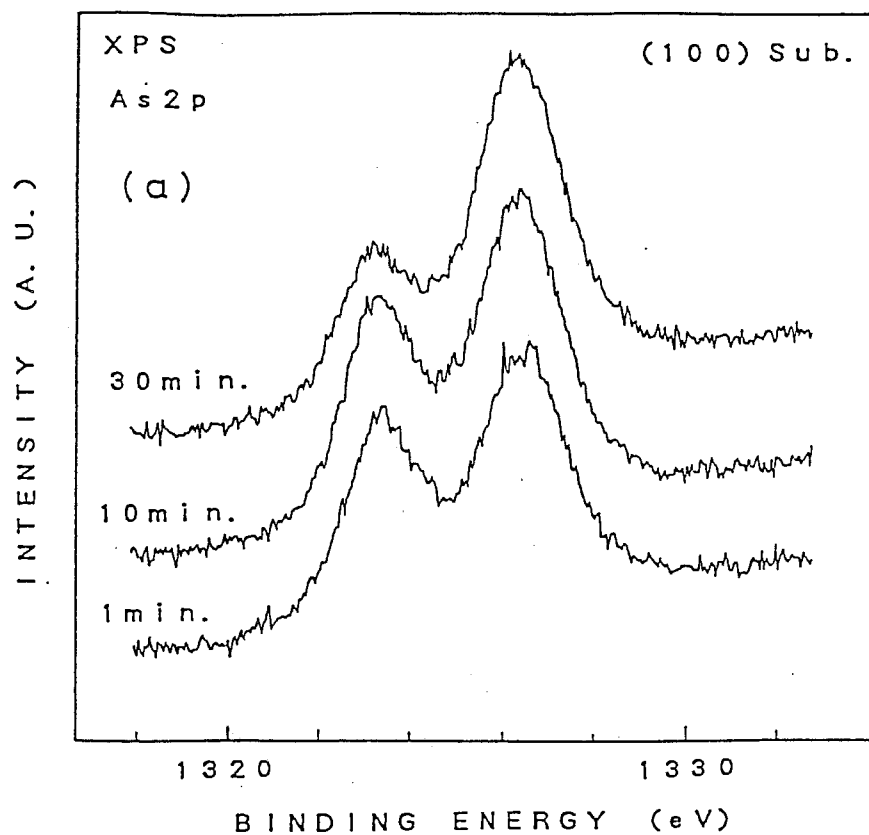


図 2. 2 As 2p XPS スペクトル (a) 化学エッチング後の純水中酸化の様子 (100) 面 (b) 同じく (111) A 面

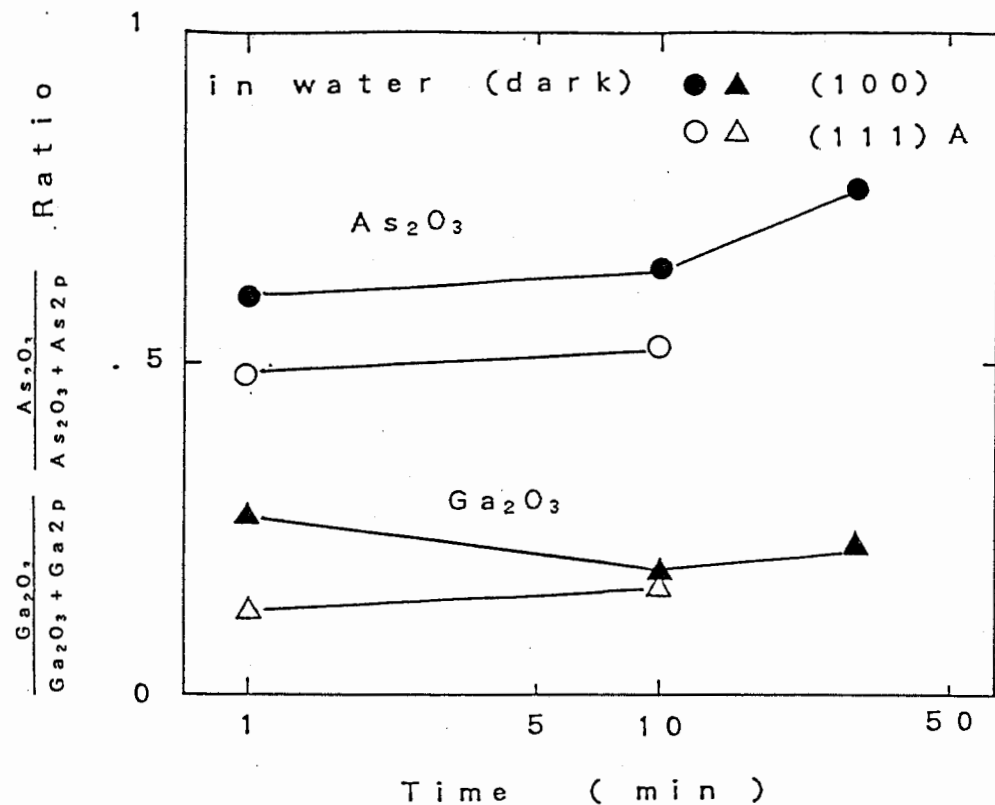


図 2. 3 純水（静水）中での水洗時間に対する、As₂p、Ga₂p スペクトル面積強度中に占める酸化物強度比（化学エッチング基板）

表 2. 2 MBE 成長条件

基板	Si ドープ GaAs (100), (111)A1.5° off
熱クリーニング	690℃ 5 min
成長温度	610℃
Gaセル温度	950℃
Siセル温度	880℃
全圧力	2×10^{-6} mb
温度降下	450℃ Keep P total < 5×10^{-9} mb で降温

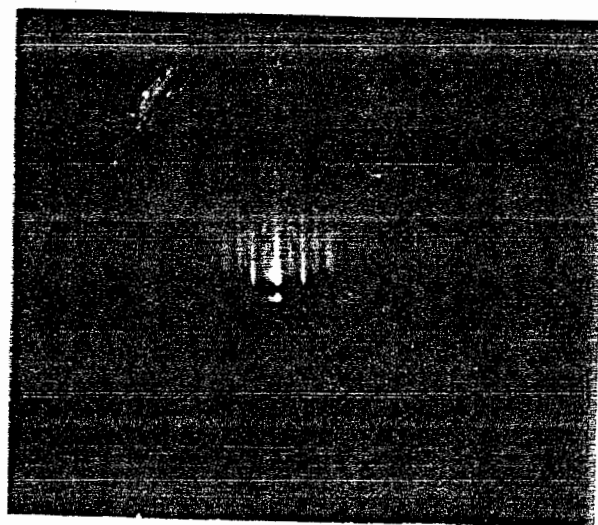
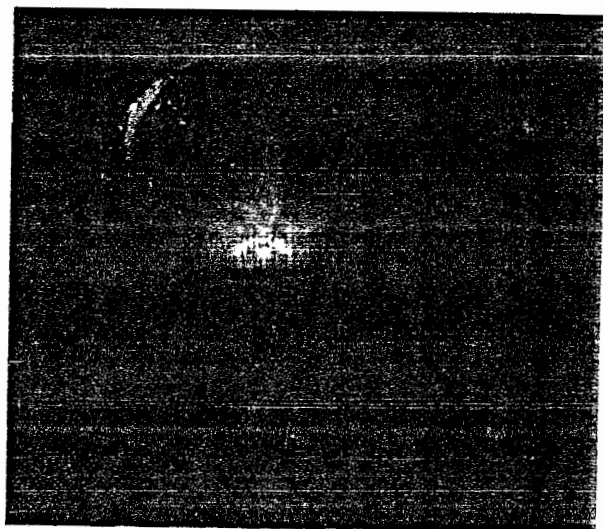


図 2. 4 GaAs (100) 成長表面の RHEED パターン
(a) $\langle 0\ 1\ \bar{T} \rangle$ 入射 (b) $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ 入射

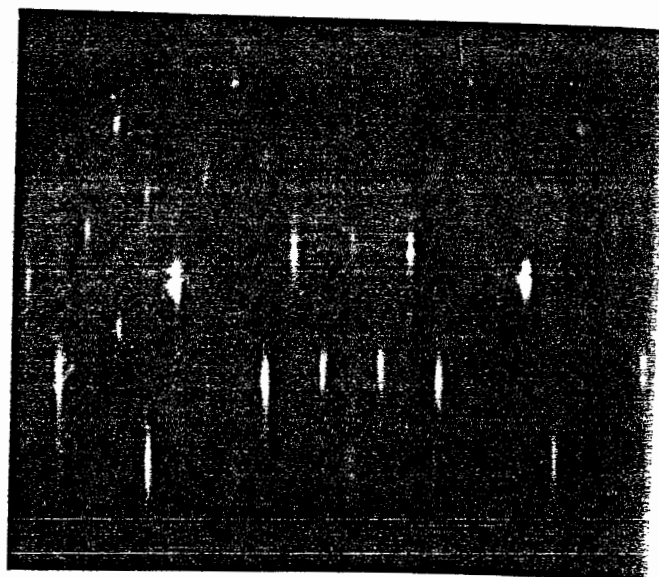
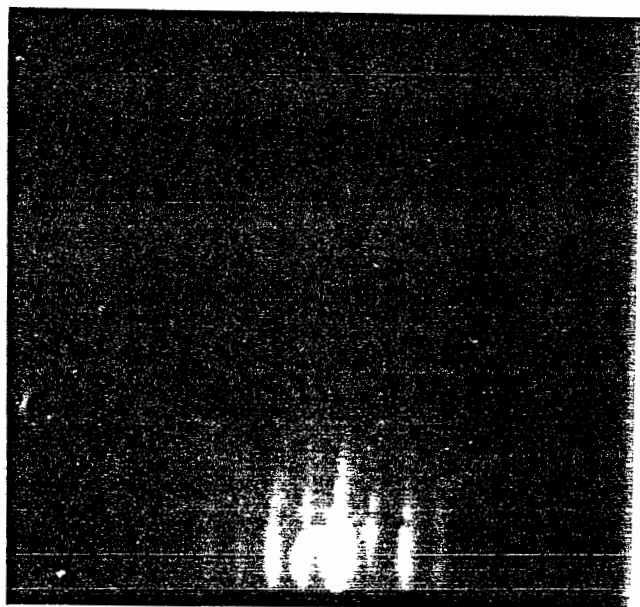


図 2. 5 GaAs (111) A 成長表面の RHEED パターン
(a) $\langle 0\ \bar{T}\ 1 \rangle$ 入射 (b) $\langle 2\ \bar{T}\ \bar{T} \rangle$ 入射

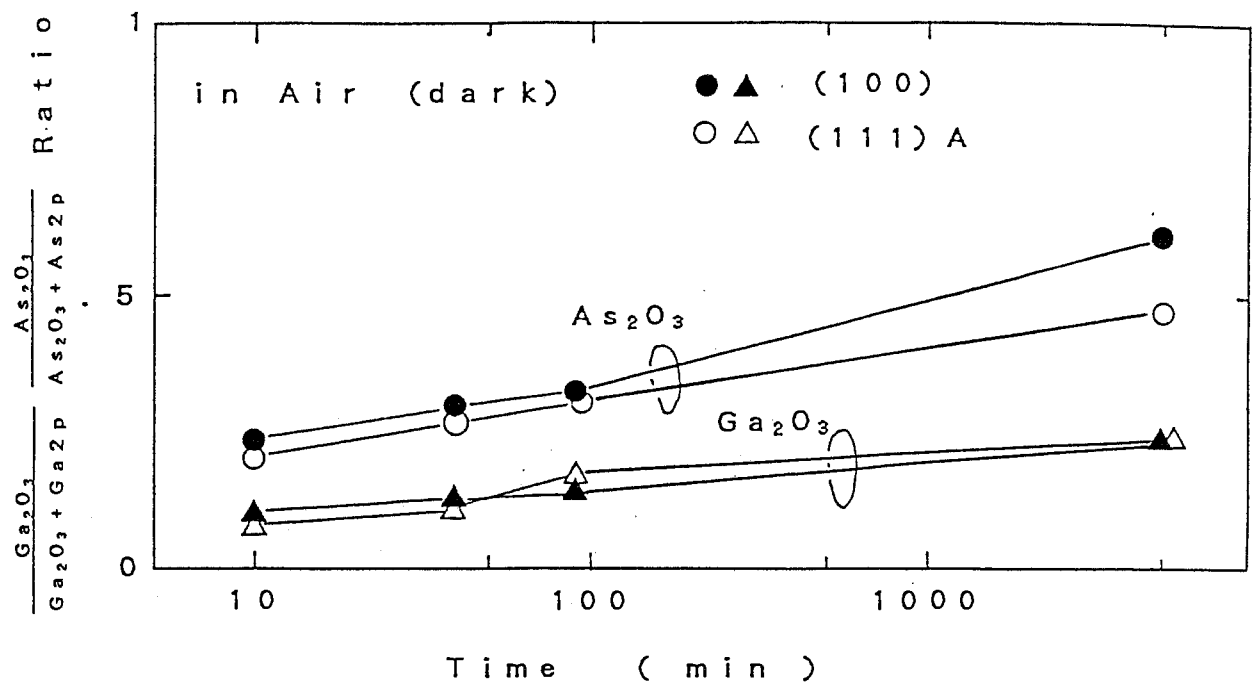


図 2. 6 MBE 成長により得られた GaAs 清浄表面の大気中被曝に伴う As₂p、Ga₂p XPS スペクトル積分強度における酸化物の割合の変化

§ 3. GaAs エピタキシャル層の表面処理

§ 3. 1 Si 極薄層による表面パシベーション

前章で見てきた様に、GaAs 表面は極めて酸化されやすく、不安定なため硫化アンモニウム処理やSi 極薄層保護膜処理等さまざまな表面処理の方法⁽⁸⁾⁽⁹⁾が試みられている。ここでは、GaAs 中のn型ドーパントとして最もポピュラーに使われ、またそれ自身安定性の高いSiの極薄膜をGaAs 表面に形成することによって得られた表面安定化の効果について述べる。GaAs エピタキシャル成長条件は § 2. 2 に示したものと同様である。成長後の清浄表面に、Siを電子ビーム蒸着法により被着したサンプルを未処理のものと比較して種々の特性を調べた。Siの被着条件については表3. 1 に示す。まずGaAs (111) A面上のSi 保護層による表面酸化抑制効果について調べた結果を示す。図3. 1 は、各試料のXPS As 2p スペクトルを示しており、それぞれ(a) 未処理表面の室温大気中40分被曝後、(b) Si coated表面の室温大気中40分被曝後のものである。サンプル(b)のAs 2p, Ga 2p スペクトルに酸化物の存在が認められないことから、Si coatされたGaAs 表面は、XPS で見る限り大幅に表面酸化が抑えられていることが判る。大気被曝により酸素の吸着、あるいは酸化がどの層で生じているかを確かめるために、被曝前後のSi 2p XPS スペクトルを比較した。図3. 2 はそれぞれ(a) Si 被着直後、(b) 室温大気中40分被曝後のもの、(c) それらの差分スペクトル(b-a) である。図(c) から、被曝時間の増加に伴い、未酸化Siのピークが減少し、Si 酸化物を示す部分のスペクトルが増加しているのが判る。このことは、極めて薄いSi層が、GaAs 表面の酸素に対する保護膜として有効に働いていることを示している。

しかしながらXPSの感度を考慮すると、GaAs 表面が全く酸化されていないとは言えない。そこで、GaAs/Si 構造の熱的な変化について調べた結果を示す。図3. 3 はそれぞれ(a) 大気中300℃, 2分間熱処理後のAs 2p XPS スペクトル (b) 同様にGa 2p スペクトルである。未酸化の清浄表面に比べて、共に酸化物の存在を示すショルダーが認められ、また半値幅も増加している。これらのXPS 測定結果から、加熱によりGaAs 表面の酸化が促進されたこと、すなわち室温大気被曝時にも、AsやGaが僅かながら酸化されることが予想される。それらを調べるために、室温大気被曝後のサンプルの超高真空中熱処理を行った。図3. 4 は、各プロセスを施した後の(a) XPS 各スペクトル積分強度(補正值)、(b) 各スペクトルの半値幅、(c) 各スペクトルの結合エネルギー、をまとめたものである。熱処理条件は、表3. 2 に示した。酸素については、熱処理によって積分強度に変化がなく、半値幅は~0.5 eV 減少している。一方、Ga、Asについては、大気被曝で一度増加した半値幅が、

熱処理によって減少しているのが判る。以上の結果から、大気中でGa、Asとも僅かに酸化されるが、約300℃の超高真空中熱処理により還元され、また酸素は表面から脱離せずSiを酸化して、SiO₂が形成されたものと考えられる。この結果は、-As(Ga)-O-Si-の状態より-As(Ga)-Si-O-の状態の方がより安定であることを示唆しており、SiはGaAs表面保護膜に適していると考えられる。

§ 3. 2 GaAs/Si 微細構造の検討

これまで見てきたGaAs(111)A₂X₂上のSi層のよりマイクロ構造について検討する。GaAs(111)A₂X₂構造には、As triangle model⁽⁹⁾や25% vacancy model⁽¹⁰⁾などが提案されており、表面構造によりSi層との相互拡散にも差が生じると考えられる。また、Si上にAsが乗っている場合を考慮に入れると、XPSスペクトルはGaAs表面が酸化された場合と区別し難い。そこで、図3.5に示す様な、構造モデルを考え、XPSスペクトル強度にどのような影響を及ぼすかを考察した。図はそれぞれ、(a) Si上にAsが乗っている場合 (b) Si中にAsが取り込まれている場合 (c) Siカバレッジが十分でない場合 (d) 以上が複合した場合のモデルを示す。これらの各パラメータが変動した時のSi厚さに対するAs 2p/As 3d 強度比R_{aa}は、以下の様に表せる。

$$\begin{aligned}
 I_{As2p}/I_{0As2p} = & A_{Si} \cdot C_{As} \cdot \left\{ \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{2p}) dz + 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{2p}) dz \right\} \\
 & + A_{Si} \cdot (1-C_{As}) \cdot \left\{ \int_0^{t_{As}} \exp(-z/\lambda_{2p}) dz + 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{2p}) dz \right\} \\
 & + (1-A_{Si}) \cdot 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{2p}) dz \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_{As3d}/I_{0As3d} = & A_{Si} \cdot C_{As} \cdot \left\{ \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{3d}) dz + 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{3d}) dz \right\} \\
 & + A_{Si} \cdot (1-C_{As}) \cdot \left\{ \int_0^{t_{As}} \exp(-z/\lambda_{3d}) dz + 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{3d}) dz \right\} \\
 & + (1-A_{Si}) \cdot 1/2 \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{3d}) dz \dots\dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

$$R_{a a} = I_{As2p} / I_{As3d} \quad \dots\dots\dots (3)$$

A_{Si} ; Si 層の被覆率
 C_{As} ; Si 中の As 原子密度
 λ_{2p} ; $As\ 2p$ 電子の脱出深さ
 λ_{3d} ; $As\ 3d$ 電子の脱出深さ
 t_{As} ; Si 上の As 層厚さ
 t_{Si} ; Si 層の厚さ
 I_{0As2p} , I_{0As3d} は任意定数

ただし、 $GaAs$ バルク中の As 原子密度を 0.5 とし、 Si 上の As 密度は 1 とした。また、 Si 中の As 原子密度に対応する面積だけ Si 島を分割して密度 1 の As があるとした。従って (1) (2) 式のそれぞれ第 1 項は、 $GaAs$ 下地上に厚さ $t_{Si} + t_{As}$ の As が乗っている部分、第 2 項は $GaAs$ 下地上に厚さ t_{Si} の Si 及びその上に厚さ t_{As} の As が乗っている部分、第 3 項は $GaAs$ 下地からの信号強度を示すことになる。なお、 λ_{2p} 、 λ_{3d} は各層によって変わってくるがここでは簡単のため一定とした。 Si 膜厚が 0 の時の強度比で規格化した計算結果を図 3. 6 に示す。それぞれ (a) Si 上の As の量が増えた時 (b) Si 中の As の量が増えた時 (c) Si 被覆率が増えた時の結果の一例である。

また、図 3. 5 に示したモデルでの $As\ 2p$ と $Ga\ 2p$ の強度比の変化についても同様に計算した。 Si 膜中や Si 上に Ga が存在しないものと仮定すれば、 $Ga\ 2p$ スペクトル強度、および $As\ 2p$ との強度比 R_{ag} は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 I_{Ga2p} / I_{0Ga2p} = & A_{Si} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^{t_{As}+t_{Si}} \exp(-z/\lambda_{G2p}) dz \\
 & + (1 - A_{Si}) \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty \exp(-z/\lambda_{G2p}) dz \quad \dots\dots\dots (4)
 \end{aligned}$$

$$R_{ag} = I_{As2p} / I_{Ga2p} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし λ_{G2p} ; $Ga\ 2p$ 電子の脱出深さ
 I_{0Ga2p} は任意定数

また、基板表面付近では、 Ga と As がストイキオメトリを保って存在し、深さ方向の不均一は、無視した。 R_{ag} を Si 膜厚が 0 の時の強度比で規格化した計算結果を図 3. 7 に示す。

次に実測データとの比較を行うため、各サンプルの XPS As , Ga スペク

トル強度をまとめたものが表 3. 3 である。計算結果の R_{aa} に対応する値は 0. 53 ~ 0. 58 位となった。単純な $GaAs/Si$ 層が約 15 Å 出来ているとすれば、 $As\ 2p/As\ 3d$ 強度比は、0. 5 を大きく下回るはずであるから、実際の構造には、何らかの欠陥を考える必要がある。

§ 3. 3 実験結果との比較

まず、 Si 層蒸着前後の $As\ 2p$ と $Ga\ 2p$ の XPS スペクトル強度を比較してみると、 As Grown サンプルの比に対して、(111) A で $R_{ag} = 0. 93$ 、(100) で $R_{ag} = 0. 98$ とやや小さくなる傾向が見られた。 $Ga\ 2p$ 、 $As\ 2p$ 光電子の運動エネルギーは、一般に $\lambda_{As2p} < \lambda_{Ga2p}$ と考えられる。一例として、それぞれ 7 Å、8 Å の場合の $I(As2p/Ga2p)$ の計算結果を図に示しているが、これより、 Si 中あるいは、 Si 上に As が僅かに存在しても、 $R_{ag}(t_{si} \sim 15\text{ Å の時})$ の値は、0. 8 程度に下がることが判る。このため実験結果から、 Si 膜中あるいは膜上の As の存在を否定することは出来ないと思われる。次に、 Si カバレッジが十分でなく、露出した基板表面の Ga や As が酸化されたのであれば、§ 2 で示した様に、300°C 程度のアニールで Ga 、 As 共に還元されないはずである。従って、 Si は 100% 近く $GaAs$ の表面をおおっているものと考えられる。以上の考察及び実験結果より、 $GaAs/Si$ 微細構造について、次の様に考えている。まず、 Si 上や Si 中に As が存在する場合、前者では図 3. 7 (a) より平均化された膜厚に換算して、その量は ~ 0. 2 Å 程度、後者では図 3. 7 (b) より 2% 程度と見積ることが出来る。大気中被曝で僅かに酸化され、300 °C の超高真空中で還元されることから、 As は Si 中というより、極表面付近に偏在していると考えられる。図 3. 5 (b) (c) に見られる大気被曝後の $Ga\ 2p$ 半値幅の増加、結合エネルギーの減少、及び熱処理後の半値幅の減少、結合エネルギーの増加という動きについては、僅かではあるが Ga 酸化物の生成と、熱処理による還元を考えざるを得ない。一つの可能性として、エピ表面が As triangle model に見られる構造をしており、 Si が蒸着時に、表面の Ga とその下の As との結合を切り、 $Si-As$ 結合を作る場合が考えられる。このことは、 Si 蒸着後の RHEED パターンを観察すると、2 x 2 パターンが消え、1 x 1 の基本パターンのみ見られることから、少なくとも Si はもとの $GaAs$ 表面の超構造をくずしていることは確かである。この時、 Si 膜の極表面近傍には、 As 及び Ga の両方が偏在することになる。また Si 層にピンホールがある場合にも、その穴を通じて大気中で Ga が酸化され、超高真空中熱処理で酸素は近傍の Si 原子と結合したと考えれば、XPS スペクトルの動きは説明できる。これまでの実験からは、以上の推論がなされるが、 $GaAs/Si$ 構造のよりミクロな構造を説明するためには、さらに表面層のみに敏感な分析手法が必要と思われる。

表 3. 1 S i 被着条件

チャンパー	M B E 成長室
形成方法	電子ビーム蒸着
背圧	$\sim 3 \times 10^{-10}$ Torr
基板温度	300 °C
時間	3 min
膜厚	$\sim 15 \text{ \AA}$

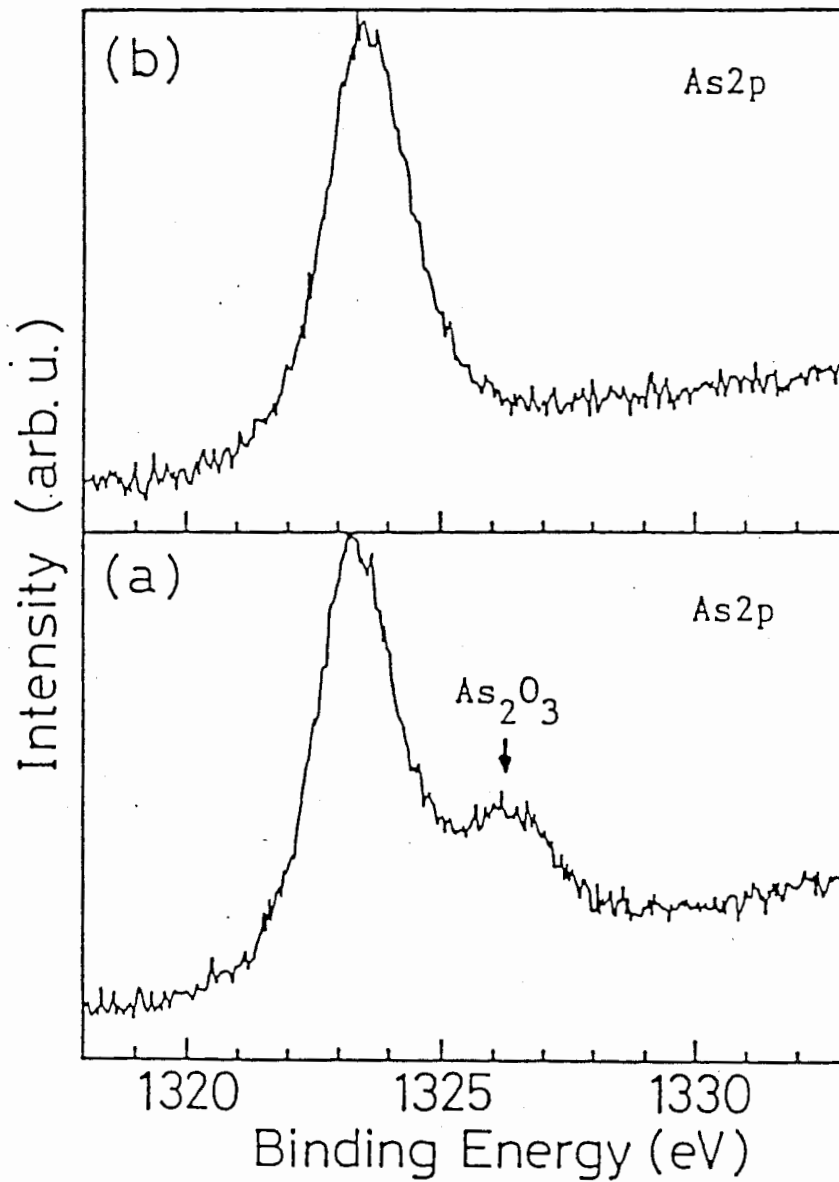


図 3. 1 A s 2 p X P S スペクトルの各処理による変化
 (a) 未処理表面の室温大気中 40 分被曝後
 (b) S i Coated 表面 (同上)

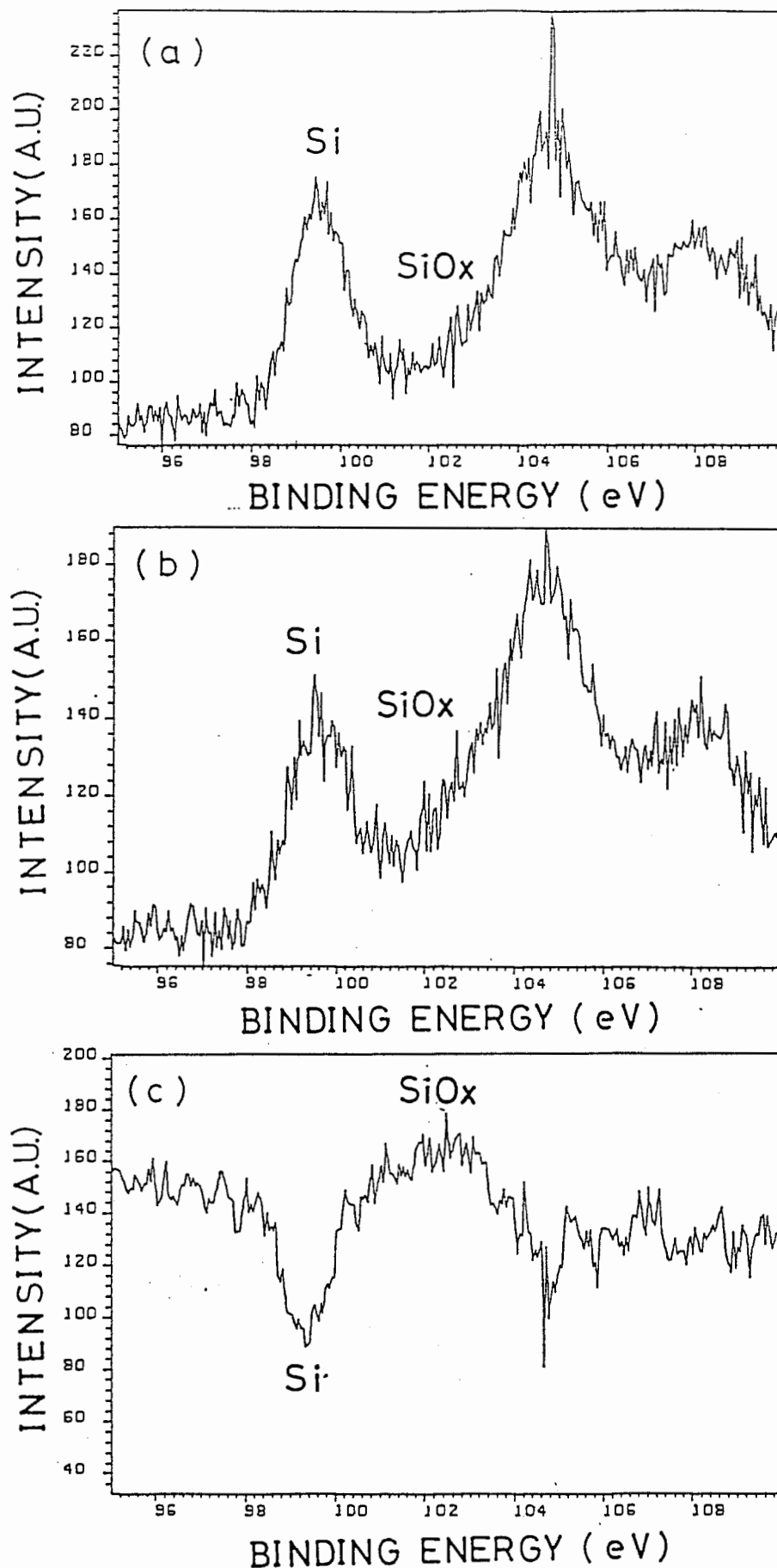


図 3. 2 Si 2p XPS スペクトル大気被曝による変化

(a) Si 被曝直後

(b) 室温大気中 40 被曝後

(c) (a)、(b) の差分スペクトル

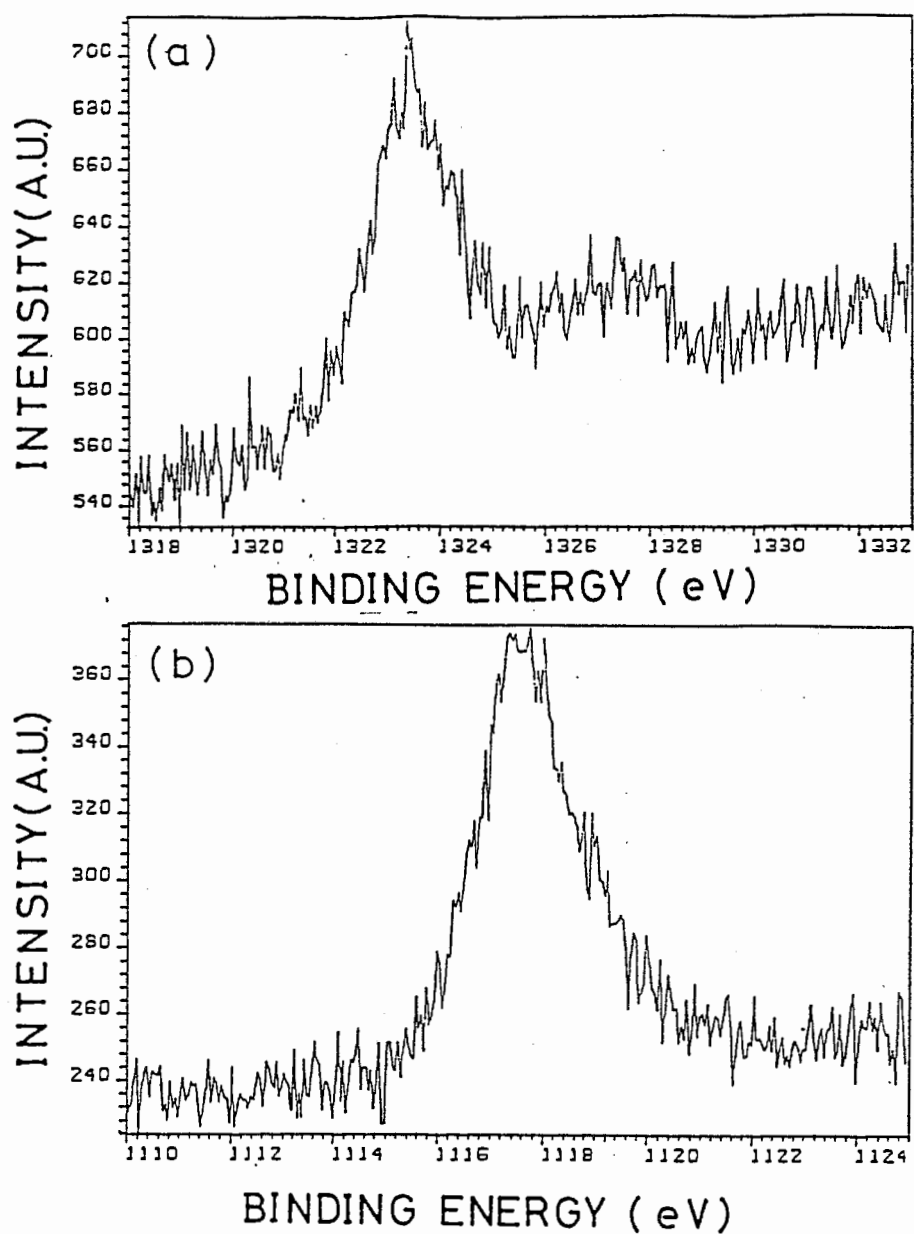


図 3. 3 Si Coated 表面の大気中 300℃ 熱処理後の XPS スペクトル
(a) As 2p (b) Ga 2p

表 3. 2 熱処理条件

チャンバー	XPS 用分析室
圧力	$\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr
温度	300℃
時間	10 min

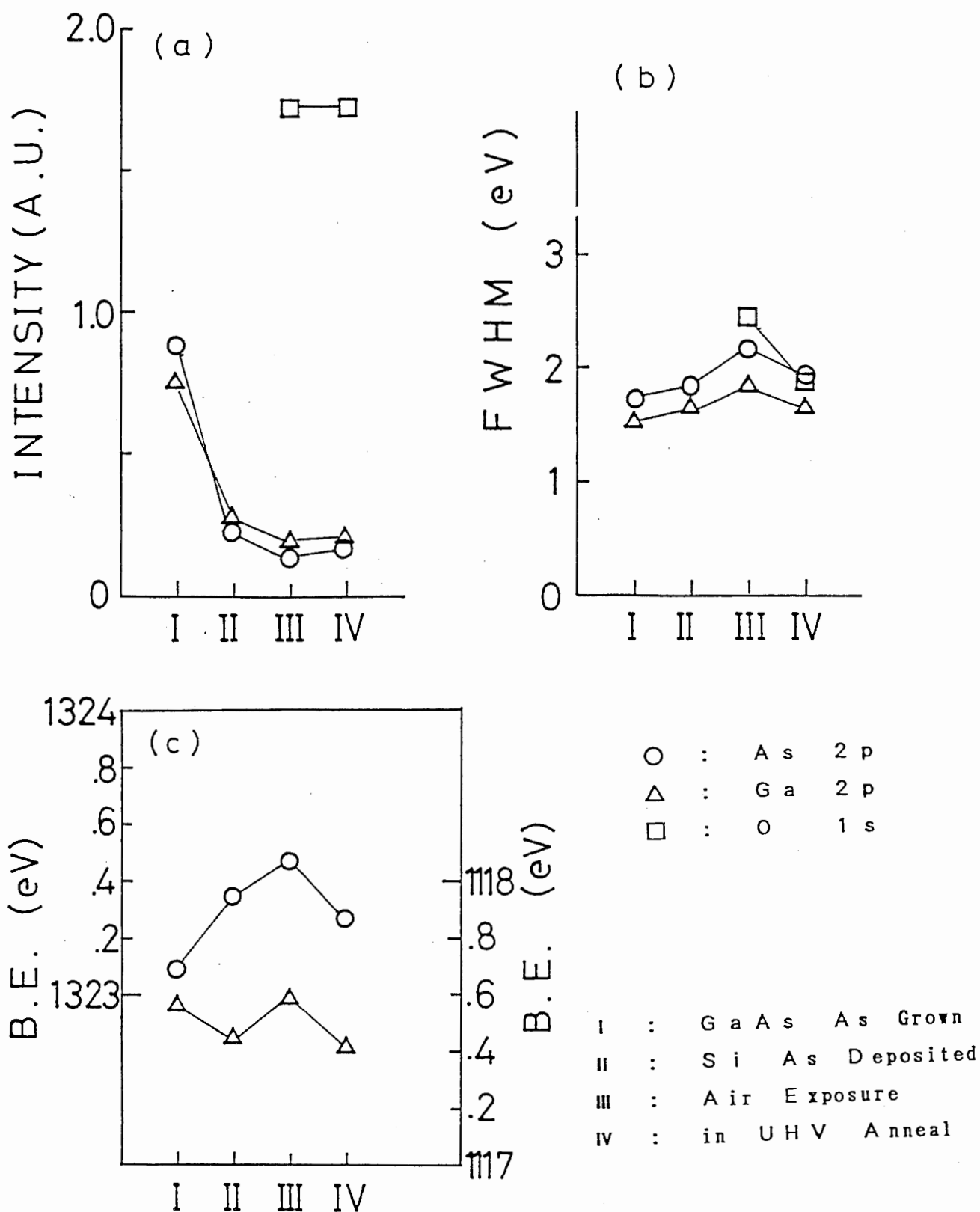


図 3. 4 各プロセス後の X P S スペクトル変化

(a) 積分強度 (b) 半値幅 (c) 結合エネルギー

各プロセスは I ; G a A s M B E 成長直後、 II ; S i 蒸着直後
 III ; 室温大気中被曝後、 III ; 超高真空中 3 0 0 ° C 熱処理後

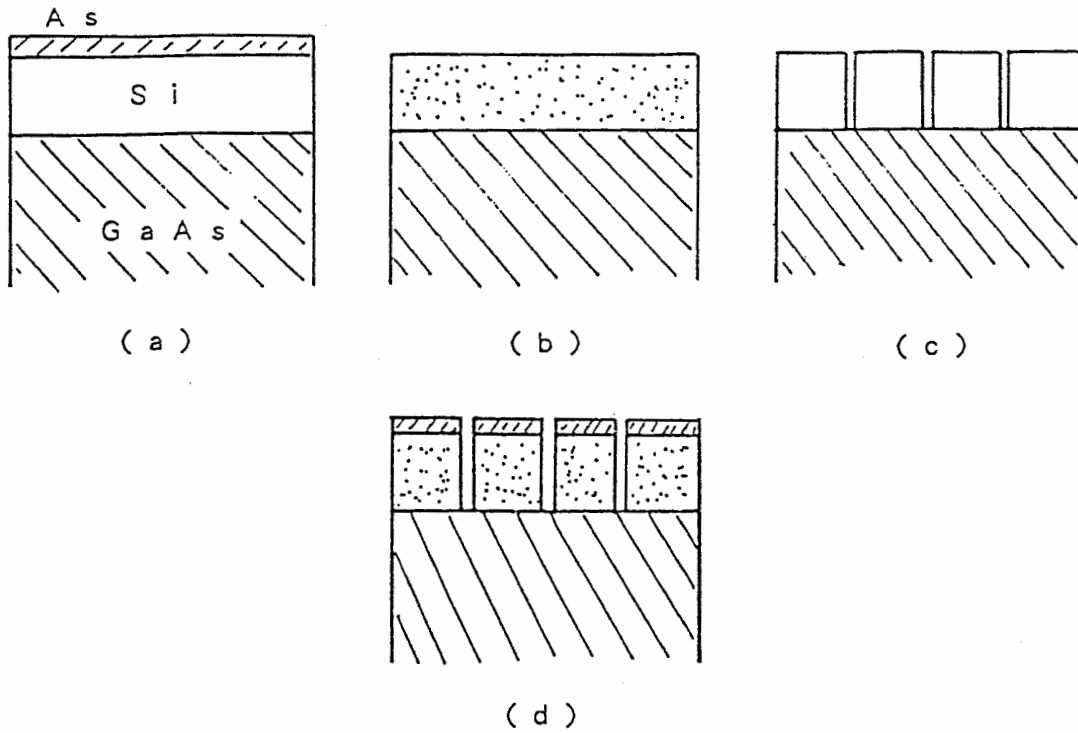


図 3. 5 GaAs / Si 構造のモデル

- (a) Si 上に As が乗っている場合
 (b) Si 中に As が含まれる場合
 (c) Si カバレッジが十分でない場合
 (d) 以上の複合

表 3. 3 XPS スペクトル積分強度

	As 2p	Ga 2p	As 3d	Ga 3d	Si 2p	As2p/As3d (Raa)	As2p/Ga2p (Rag)
As Grown	84226	49265	15508	10664	-	5.43 (1)	1.71 (1)
111A Si depo	26922	16843	9336	6893	6393	2.88 (0.53)	1.60 (0.93)
As Grown	71639	50464	13605	10219	-	5.27 (1)	1.42 (1)
100 Si depo	28673	20638	9394	7207	6174	3.05 (0.58)	1.39 (0.98)

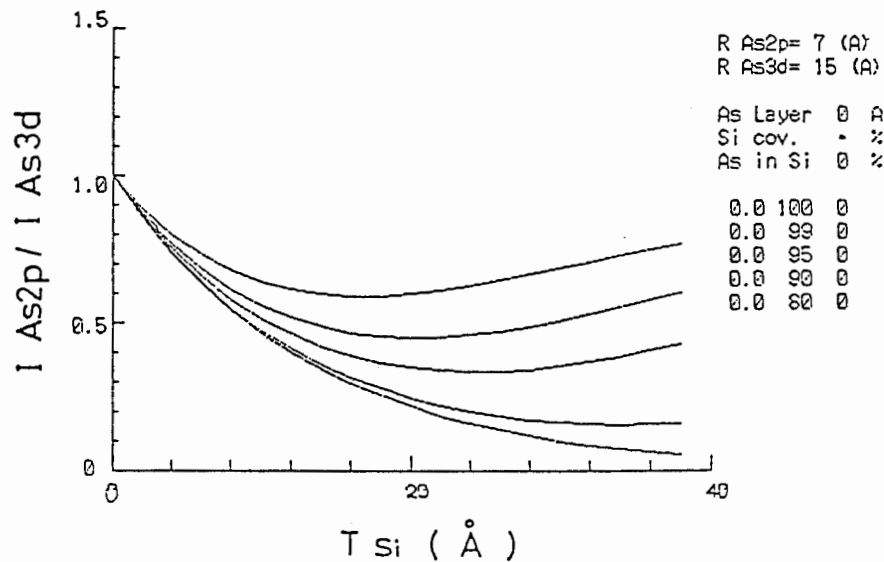
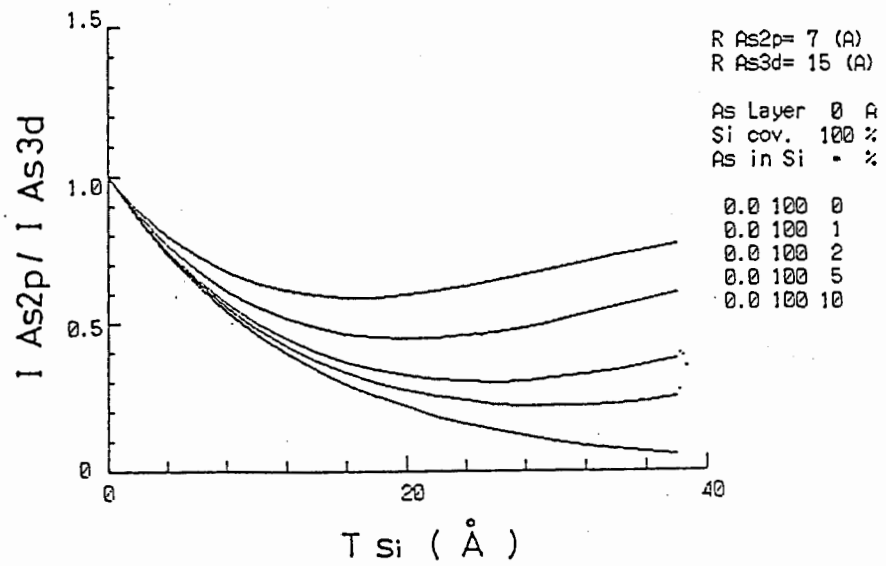
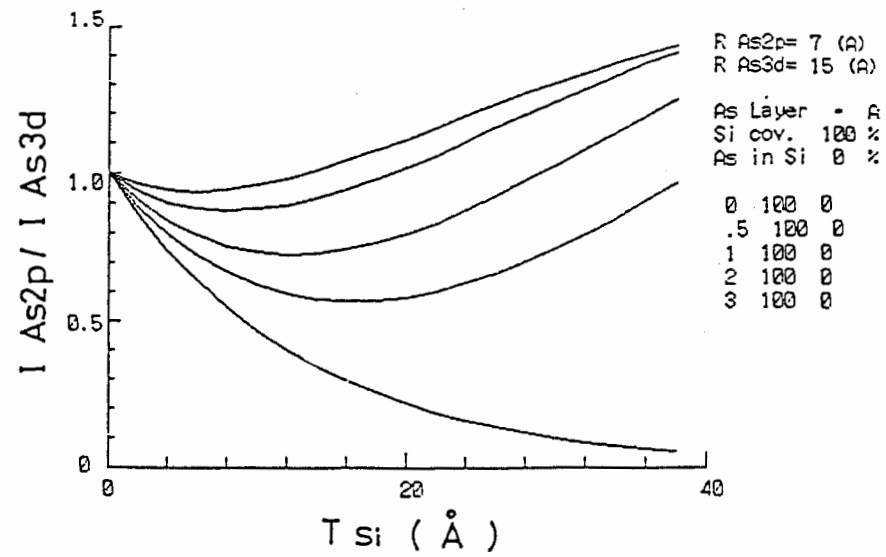


図 3. 6 $\text{As } 2p / \text{As } 3d$ XPS スペクトル強度比の計算結果
 (a) Si 上の As の量 が 変 化 し た 場 合
 (b) Si 中 の As の 量 が 変 化 し た 場 合
 (c) Si の 被 覆 率 が、 変 化 し た 場 合

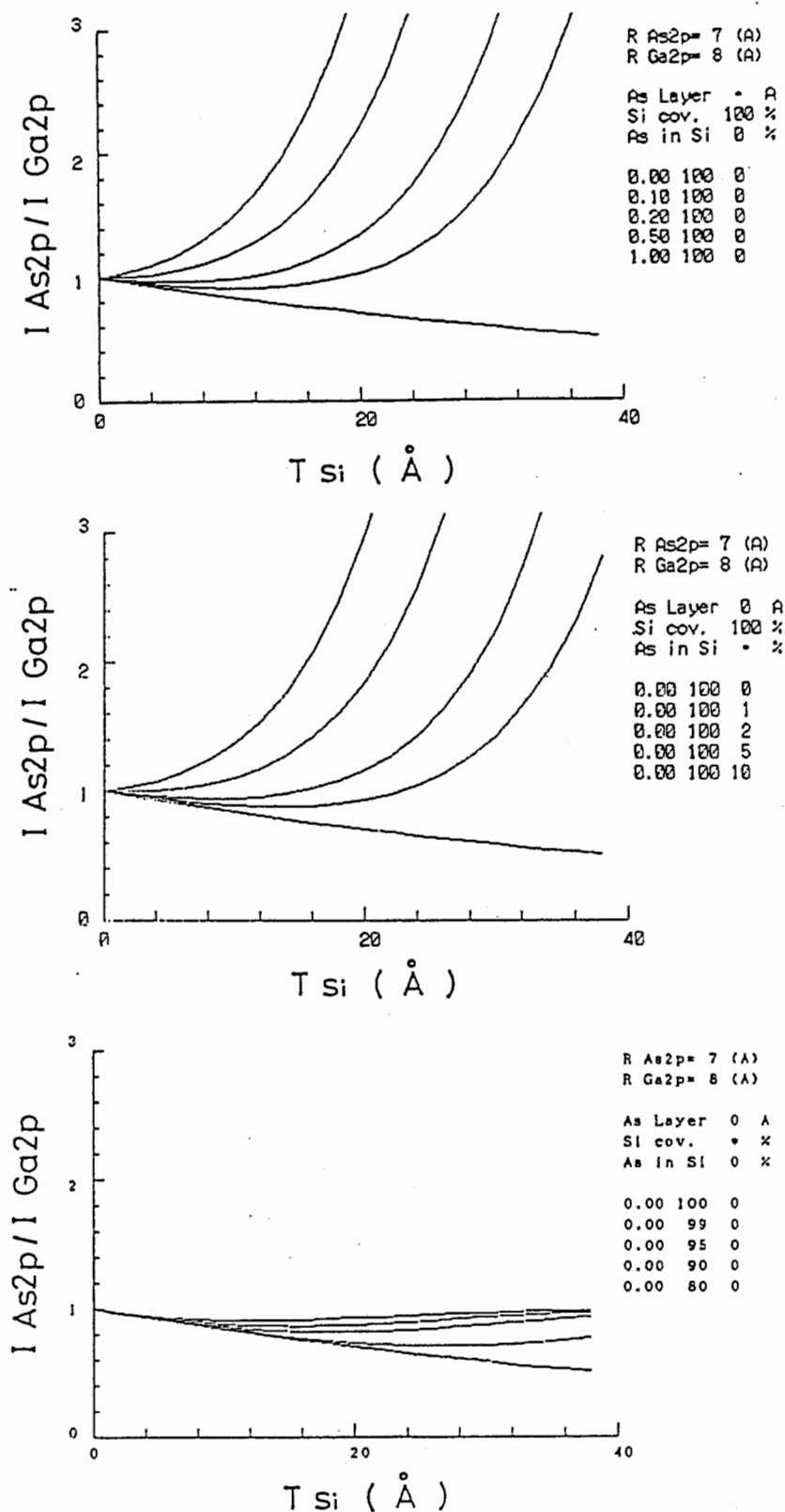


図 3. 7 As 2 p / Ga 2 p X P S スペクトル強度比の計算結果
 (a) Si 上の As の量 が 変 化 し た 場 合
 (b) Si 中 の As の 量 が 変 化 し た 場 合
 (c) Si の 被 覆 率 が 、 変 化 し た 場 合

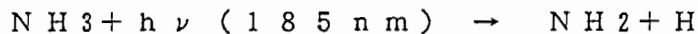
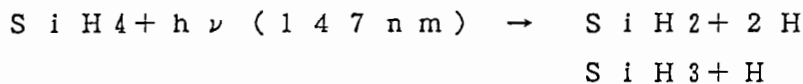
§ 4. 絶縁膜の形成とMISダイオード特性

§ 4. 1 光CVD装置の概要

GaAs MISダイオード特性を評価するために、光CVD装置による、シリコン窒化膜の作成を行った。使用した装置は、サムコ製UVD-10で、仕様の概略を表4. 1に示す。本装置は、プラズマCVD装置をベースに改造したもので、特殊仕様として、塩化水素(HCl)ガスによる表面エッチングが可能である。また、反応器を取り換えることにより、通常のプラズマCVDも行える。HClを使用する時の取扱い方法については、注意を要する。

§ 4. 2 SiNx膜の作成とその特性

SiH₄及びNH₃を用いた光CVDに関する基本的な反応は以下の式で表せる。



詳細については、文献⁽¹¹⁾に詳しい。表4. 2に代表的なSiNx膜の形成条件を示す。ただし、これは最適化されたものではなく、一応の目安である。この中で最も不安定な要素は、膜形成速度であり、これは紫外光透過窓材表面のよごれが大きく影響する。そのため、depo毎に表面に極めて薄くフォンプリングリスをコートし、終了時にアセトンできれいにふきとる必要がある。また、水銀増減は、この温度ではあまり効果的ではない様であった。膜の電気的特性を調べるため、Al上部電極を蒸着したMISダイオードを作製し、C-V特性及び、I-V特性を測定した。C-V測定はHP4192Aインピーダンスアナライザーをコンピュータでコントロールした自動測定による。またI-Vはソニーテクトロニクス社製カーブトレーサ370Sを用いた。なお基板は、Siドープ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) n型(100)面を用いた。図4. 1にサンプルのC-V特性の一例を示す。蓄積側の飽和容積が絶縁膜容量に等しいとすれば、比誘電率 ϵ_i は、6. 5となる。次に直流I-V測定により、絶縁破壊電圧を求め耐圧を算出した。 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れた電圧を、絶縁破壊電圧とすると、電界にして、 $\sim 5 \text{ MV}/\text{cm}$ となる。光学的な特性についてもエリプソメータにて測定した膜の屈折率は概1. 6 $\sim$ 1. 7であった。以上をまとめて表4. 3に示す。膜の特性としては屈折率がやや小さくかなりの水素を取り込んでいるものと思われるが、概ねSi₃N₄に

近い組成のものが出来ているものと予想される。

§ 4. 3 GaAs MIS ダイオードの電気的特性

電気的特性については、多くのC-V特性、C-f特性等につき調べてみたが、明らかな(111) A面系MISダイオードによる改善は現在のところ見られていない。図4. (a) にGaAs MISダイオードのC-V特性の一例を示す。基板面方位は(111) A 1° offのものである。(b) には、理想的なC-V特性の計算値を示した。ヒステリシスや、DCドリフトが多く、界面準位が減少したとは思えない。プロセス技術の積み上げ等がさらに必要であると考えられる。

C-V特性の改善及び界面準位密度の低減を図るためには、基本的に以下の各項が必要であると考ええる。すなわち①成長平面が平坦であること。②絶縁膜の形成前に表面が汚染されていないこと。その他にも、多くあると思われるが、①②ともに十分満たすためには、成長プロセス、絶縁膜形成プロセスの見直しと表面処理にさらに工夫を要するものと考えている。

表 4. 1 光 C V D 装置仕様概略

光源	1 1 0 W 紫外線ランプ
光波長	2 5 4 nm及び1 8 5 nm (1 5 %)
光学窓	合成石英
基板加熱	M a x 4 0 0 °C
高真空排気系	油拡散ポンプ
主排気系	直結型ロータリーポンプ
プラズマ C V D 機能	容量結合型 平行平板方式

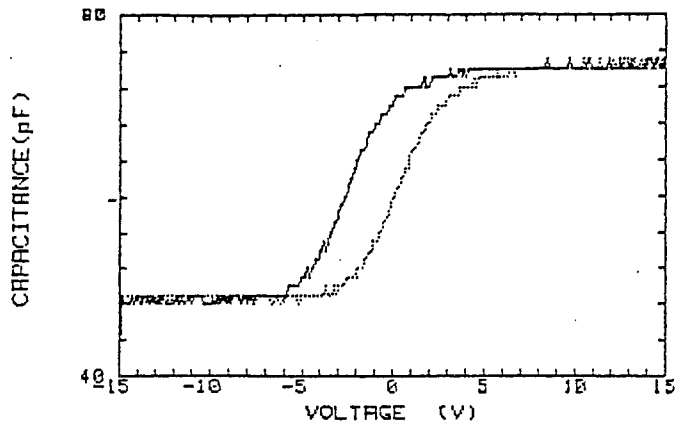
表 4. 2 光 C V D 成膜条件

ガス流量	S i H ₄ / A r 1 0 0 SCCM N H ₃ 3 0 SCCM
基板温度	2 5 0 °C
圧力	0. 8 Torr
水銀増感	3 0 °C 1 Sec
その他	1 0 min 約 2 5 0 A

表 4. 3 S i N x 膜特性

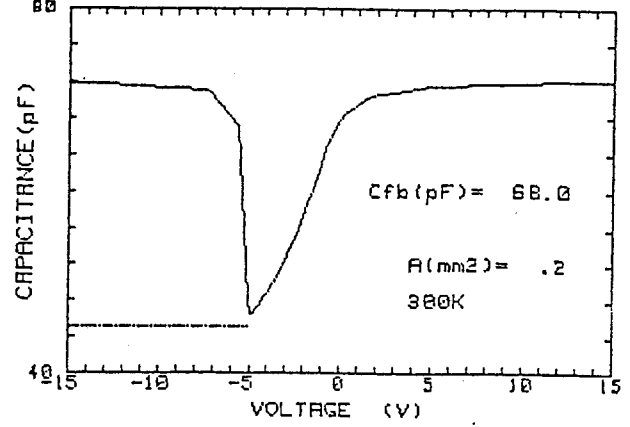
耐圧	~ 5 M V / c m
比誘電率	~ 6. 5
屈折率	1. 6 ~ 1. 7

CAPACITANCE-VOLTAGE CHARACTERISTICS



SAMPLE = 11/27A 3-3 FREQ. (kHz) = .5
OSC LEVEL (V) = .1 STEP BIAS (V) = .1

CAPACITANCE-VOLTAGE CALCULATION



$C_{fb}(\text{pF}) = 68.0$
 $A(\text{mm}^2) = .2$
 300K
 $N(\text{cm}^{-3}) = 5.E+15$ $N_i(\text{cm}^{-3}) = 3.6E+5$,
 $E_{ox} = 5.3$ $D_{ox}(A) = 1300$ $C_{inv}(\text{pF}) = 45.2$

図 4. 1 GaAs MISダイオードのC-V特性

(a) GaAs (111) A/Si/SiNx構造 (実測値)

(b) 理想C-V特性 (計算値)

§ 5. まとめ

GaAs (111)A系の面方位を中心に(100)面と比較して酸化過程を調べた。得られた結果としては以下の様になる。

(1) 化学エッチング後のGaAs基板については、静水中における酸化の度合いに面方位依存性が認められ(111)A面は(100)面に比べて表面酸化物が少なく、表面のRHEEDパターンから、化学エッチング後の原子尺度の荒れも少なかった。しかし、酸化速度については顕著な差はない。

(2) Ga、As各酸化物の超高真空中熱処理による変化は、As酸化物が還元されて、Ga酸化物が生成されるという、(100)面と類似した傾向を示した。

(3) GaAsエピタキシャル表面の酸化速度については、(100)、(111)A 1° off、5° off表面について有意な差は認められなかった。

GaAs (111)A成長表面のSi極薄層によるパッシベーション効果については、以下の結果が得られた。

(1) GaAs表面を約15Å Siでおおうことにより、室温大気中における表面酸化が大幅に抑えられることが判った。XPSによると大気被曝後には、未酸化Si 2p強度が減少し、酸化物の生成が認められたことから、SiはGaAs表面の酸素に対する良好な保護膜になっていることが判った。またSiは、島状成長ではなく、一様に表面を被覆している。

(2) 大気中300℃の加熱により、As、Ga共にXPSスペクトルに酸化物の生成が認められた。室温でもAsGa半値幅がやや増加したが、超高真空中300℃の熱処理により回復することから、Ga原子やAs原子は、僅かに酸化されているが、熱的に簡単に還元され、SiO₂が生成されることが判った。

(3) XPSスペクトル強度の解析によれば、上に述べたGa、Asは、エピ表面層ではなく、Si層形成時に何らかの原因で、Siのごく表面層に遍在したものであることが判った。

GaAsエピ成長面上に絶縁膜を被着して作成したMISダイオードの電気的特性を調べた結果、(111)A面系での有効性を認めることは出来なかった。これについては、§ 4で述べた様に、基板エッチングを含めた成長表面の平坦化及び、絶縁膜形成前の表面処理プロセス等の再検討が必要と考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたりご指導を賜りました、A T R 光電波通信研究所古濱洋治社長、小林規矩男室長、藤本勲前室長（現 N H K 技研）に深く感謝致します。日頃、ご指導、ご援助いただいた通信デバイス研究室の皆様に深く感謝致します。また、本研究の大部分は、大阪大学産業科学研究所との共同による。終始変わらぬお世話をいただいた中島尚男教授、長谷川繁彦助手ならびに研究室の皆様に深く感謝致します。また、M B E 成長につきましては、N H K 放送技術研究所鈴木健夫主任研究員にご指導戴きました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- (1) H. Hasegawa et al: Int. Symp. GaAs & Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 74; Chap. 7, p521 (1984)
- (2) W. E. Spicer et al: J. Vac. Sci. Technol., 17, 1980, 1019
- (3) H. Hasegawa et al: Thin Solid Films, 103, 1983, 119
- (4) 中島尚男: X P S, P I X E による G a A s 表面・界面の評価, 第 6 卷, 第 1 号 (1 9 8 5), 2
- (5) S. D. Offsey et al: Appl. Phys. Lett. 48 (7), 17 Feb. 475 (1986).
- (6) 瀬戸, 藤本, 前橋, 長谷川, 中島: 1 9 8 9 年応用物理学会学術講演会, 2 7 p Z A 4
- (7) H. Oigawa et al: Jpn. J. Appl. Phys., 28, L340 (1989)
- (8) H. Hasegawa et al: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol 7, No 4, Jul/Aug (1989)
- (9) E. Kaxiras and K. C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 56, 2819 (1986)
- (10) D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 52, 1911 (1984)
- (11) Narusawa. y, Yamazaki. k, Hamano. k: Jpn. J. Appl. Phys., 22, L792 (1983)

参考文献 (著者関連)

- 1) 瀬戸, 藤本, 前橋, 長谷川, 中島: 第50回応用物理学会学術講演会,
27 p Z A 4, 1989. 9.
- 2) 瀬戸, 小林, 前橋, 長谷川, 中島: 第37回応用物理学会学術講演会,
31 a H 5, 1990. 3.
- 3) Y. OKANO, H. SETO, H. KATAHAMA, S. NISHINE, I. FUJIMOTO and T. SUZUKI (NHK),
"Characteristics of Heavily Si Doped GaAs grown on (111)A Oriented
Substrate by Molecular Beam Epitaxy as Compared with (100) growth",
Jpn. J. Appl. Phys. (28) No. 2, Feb., 1989, ppL151-L154
- 4) Y. OKANO, H. SETO, M. SHIGETA, S. NISHINE, I. FUJIMOTO and T. SUZUKI (NHK),
"Effects of substrate misorientation and the growth mechanism of Si
doped GaAs grown on (111)A substrate by MBE", 16th. Int. Symposium on
GaAs and Related Compounds, 1989. 9.