

TR-O-0097

29

GaAs(111)A面上デルタドーピングGaAs層  
における不純物の拡散

平井 学

1996. 1.30

ATR光電波通信研究所

GaAs(111)A面上テラヘルツ波 GaAs層  
における不純物の拡散

A T R 光電波通信研究所  
通信デバイス研究室

Manabu HIRAI  
平井 学

目 次	page
研究目的	1
第一章 GaAs(111)A面上Si <sup>+</sup> ルタ <sup>-7°</sup> GaAs層におけるSiの拡散	2
概要	2
1. はじめに	3
2. 実験方法	4
3. 結果と考察	5
3.1 Si拡散の基板 $\psi$ 角度依存性	5
3.2 Si拡散のSi占有サイト依存性	6
3.3 Si拡散の成長温度依存性	6
3.4 Si拡散の成長時の砒素圧依存性	7
3.5 GaAs(111)A上の $\psi$ Siの拡散因子	8
4. 結論	10
5. 引用文献	11
6. 図表	13
第二章 GaAs(111)A面上Be, Se <sup>+</sup> ルタ <sup>-7°</sup> GaAs層におけるBe, Seの拡散	30
概要	30
1. はじめに	31
2. 実験方法	32
3. 結果と考察	33
3.1 Be拡散の基板 $\psi$ 角度依存性	33
3.2 GaAs(111)A上のBeの拡散因子	33
3.3 Se拡散の基板 $\psi$ 角度依存性	34
4. 結論	36
5. 引用文献	37
6. 図表	38

謝辞

## [ 研究目的 ]

本研究ではGaAs(111)A面上のMBE成長において、両性，p型，n型を呈する不純物原子のうちSi，Be，Seを取り上げ、(111)A面上の不純物の拡散現象明らかにするとともに(111)A面で代表される高指数面の持つ種々の特徴を活かした新しい高性能デバイス実現のために重要な基礎物性情報を得ることを目的とする。

# 第一章 GaAs(111)A面上Siテールト<sup>-7°</sup>GaAs層におけるSiの拡散

## [概要]

GaAs(111)A面上Siテールト<sup>-7°</sup>GaAs層における熱安定性の基板角依存性をSIMSにより評価した。Si原子の拡散はGaAs(111)A面で最も小さくなり、基板角が[110]もしくは[001]方向に大きくなるにつれて大きくなった。このSi拡散の基板角依存性は各基板角における原子ステップ上のSiの占有サイトを考慮することにより説明できる。さらにGaAs(111)A面上のSi拡散の活性化エネルギーを見積もった結果、GaAs(001)上の値より大きくなることがわかった。これらの結果はp層中のSiはn層中のSiに比べ熱的に安定であることを示している。このようなGaAs(111)A面の持つ熱的に安定で高濃度のp型の薄膜の作製が可能であるという特徴はヘテロ接合バニ<sup>ラ</sup>ト<sup>ラ</sup>ジ<sup>ス</sup>トのような電子デバイスへの応用に有効である。

## 1. はじめに

今までにⅢ-V族半導体中の不純物の拡散は数多く研究されてきており、GaAsに関しては多くの不純物についてその拡散因子が求められている[1]。しかしながら、GaAs中のSiの拡散については、Siの持つ低拡散性のためにその拡散因子を決めることは困難であり、今までに数例の報告が見られるだけである[2-5]。

分子線エピタキシー技術(MBE)を用いたGaAs成長においてSiは主にn型の不純物として用いられる。しかしながら、(111)A基板上的GaAs成長においてSiは $n \leq 3$ でp型の不純物として振る舞うことが報告されている[6]。我々は今までにGaAs(111)A面に関してアセチレンSiが $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の高い濃度までのドープが可能であること[7]、また、(111)A面上にMBE成長したSiドープ層は(001)面上のSiドープ層に比べて熱的に安定であることを報告してきた[8]。

近年、GaAs中のSiドープGaAs層の拡散について種々の報告がなされている[4, 5, 9-13]。ところがこれらはGaAs(001)基板上的n型層中のSiに関するもので、p型層中のSiに関する研究は行われていない。また、Siの拡散に対する基板角の影響やSiの占有サイトに依るSiの拡散メカニズムは解明されていない。

本章では種々の基板角を持つGaAs基板の上にMBE成長したSiドープGaAs層における、Si拡散の①基板角依存性、②占有サイト依存性、③成長温度依存性、④成長時の砒素圧依存性および⑤GaAs(111)A面上のアセチレンSiの拡散因子(拡散係数、活性化エネルギー)について報告する。

## 2. 実験方法

[110]方向, [001]方向に傾角度 $0^{\circ} \sim 55^{\circ}$ を持つ11種類の半絶縁性のGaAs(111)A基板を同一のMo $\beta$ ロックにInフリーでマウントし、Siドープ $\beta$ -GaAs層を同時にMBE成長した。基板の前処理は1)アセトンによる超音波洗浄5分、2)純水洗浄5分、3)濃硫酸処理30秒、4)純水洗浄5分、5)アンモニア系のエッチャント( $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2:1:96$ )による基板表面エッチング $25^{\circ}\text{C}$ で1分、6)純水洗浄5分、7)N $_2$ フローの手順で行い[14]、基板の前処理後、すぐにMo $\beta$ ロックにマウントし、Varian Modular Gen II MBE装置にローディングした。基板のサマルクリニウムは $3 \times 10^{-5}$  torrのAs圧下で $670^{\circ}\text{C}$ 、2分、成長時の基板温度は $630^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ で、GaAs成長速度は $0.6 \mu\text{m/h}$ とした[15]。また、As $_4$ /Gaフラックス比は7.0とした。成長時の基板回転は36rpmである。なお、MBE成長室への基板のトランスファーは基板温度を $300^{\circ}\text{C}$ に保ち、すばやく行った。Si拡散に対する成長時の砒素圧依存性の実験については成長時の基板温度 $620^{\circ}\text{C}$ でV/III比( $\gamma$ )は3および7で成長した。

サンプルはGaAs基板上に200nmのi-GaAs $\beta$ 層、 $2 \sim 4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ のドープ濃度を持つSiドープ $\beta$ -GaAs層、100nmのi-GaAs $\beta$ 層から成る構造とした(図1)。成長後、サンプルのアニールはラピッドサマルアニーラ(RTA)によって、窒素雰囲気中 $850^{\circ}\text{C}$ 、60秒間の条件で行った。なお、サンプル表面保護のためアニールはサンプルをGaAs基板で挟んで行った。

表面モルフォロジーの観察は走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子製JSM-740)を用いて行った。SEM観察条件は加速電圧10kV、フローカレントは $6 \times 10^{-10} \text{A}$ である。サンプルの電気特性評価はHall測定により行った(特に記述が無い場合、キャリア濃度はz方向の試料の幅dを一律10nmと仮定して算出した)。Siドープ $\beta$ -GaAs層のSiプロファイルは2次イオン質量分析装置(SIMS: カカ製ims-4f)を用いて測定した。SIMS測定は深さ分解能に影響を及ぼすバック効果等の諸効果をできるだけ低減するために1次イオン源として $3.0 \text{keV}$ の $\text{O}_2^+$ イオンを用いた。Siの拡散はSIMSによって得られたアニール前後のサンプルのSiプロファイルの半値幅(FWHM)によって評価した(図2)。光学的結晶評価は励起光に $0.5 \text{W/cm}^2$ の出力を持つArイオンレーザー $488 \text{nm}$ 線を用いた低温フォトルミネッセンス(PL)測定により行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Si拡散の基板角角度依存性[16]

図3はas-grownサツールの表面のSEM写真である。図に示すように成長したサツールの表面モフォロジーは(110)上のものを除いて鏡面であった。(110)では特異な表面モフォロジーが現れている。これは(110)上ではGa原子の表面拡散距離が短くなるため、これらから(110)上のGaAs層の成長は難しいことがわかる[17]。

図4にSIMSによって得られた630°Cで成長したas-grownサツールのSi<sup>7°</sup>プロファイルの半値幅を示す。Si<sup>7°</sup>プロファイルの半値幅は(111)A基板の持つ角角度が[110]から[001]方向に大きくなるにつれて大きくなる傾向を示している。(110)についてはその半値幅は20nmであり、これは表面モフォロジーが悪いために半値幅が大きくなっていると考えられる。また、(110)を除いてas-grownサツールのSi<sup>7°</sup>プロファイルの半値幅は10nm以下であった。これらas-grownサツールのSi<sup>7°</sup>プロファイルの半値幅の値はTorabiらによって報告されている(001)基板上のSi<sup>7°</sup>プロファイルの半値幅の値に一致している[18]。

Si原子の拡散を見積もるために拡散係数を次式によって求めた[5]。

$$Z_d^2 = 2D_{Si}t = (FWHM_A^2 - FWHM_0^2) / 4 \quad (1)$$

ここで $Z_d$ は拡散距離、 $D_{Si}$ は一次の拡散係数、 $t$ はアニール時間、 $FWHM_0$ 、 $FWHM_A$ はそれぞれアニール前後の半値幅を示す。

図5に630°Cで成長したサツールのSi拡散係数の基板角角度依存性を示す。アニール後の(110)と(001)では拡散が大きく半値幅を見積もることができなかった。図に示すようにSiの拡散係数は(111)Aで最も小さくなっており、[001]方向、[110]方向ともに基板角角度が大きくなるにつれて拡散係数も大きくなっているが、基板角角度が(331)、(113)Aより大きくなると拡散係数は小さくなっている。

このような(111)A面からの基板角角度に対する拡散係数の依存性を調べるために各基板角角度における原子ステップの密度を計算によって求めた。基板角角度を持つ(111)A面上には3種類のステップが現れる。例えば図5中に示すように(111)A面から[001]方向に微傾斜した基板においては(001)ステップが現れ、[110]方向に微傾斜した基板においては(110)ステップが現れる。また、基板角角度が大きくなると(111)Aステップが現れる。ここでテラス長を $L$ と定義すると、このテラス長 $L$ を用いてステップ密度は $1/L$ として計算できる。このステップ密度とSiの拡散係数には強い相関が見られ、ステップ密度が大きくなると拡散係数も大きくなっている。



### 3.2 Si拡散のSi占有サイト依存性[16]

図6に基板温度630°Cで成長したas-grownサップルのキャリア濃度と移動度を示す。サップルの伝導型は(111)Aから[001]方向でn型になり、(111)Aから[110]方向で(110)を除いてp型になる傾向を示している。(110)の伝導型は成長条件に強く依存することが報告されており[17]、630°Cの成長温度ではn型になっている。(221)と(113)Aについてはキャリア濃度の減少が見られるが、この原因として(221)と(113)Aの移動度が低いことから補償によるものと考えられる。また、(441)と[001]方向に5°の角度を持つ(111)Aではキャリア濃度の補償が非常に大きいことがわかる。

図7は630°Cで成長したサップルのアニール前後におけるキャリア濃度の変化を示している。Si原子がGaサイトを占めるn型層では(113)Aを除いてアニール前後のキャリア濃度の変化がSi原子がAsサイトを占めるp型層に比べて大きい。これらの結果からp型層中のSi原子はn型層中のSi原子に比べて熱的に安定であることがわかる。なお、(113)Aにおいてアニール前後でキャリア濃度の変化が小さいのは図6に示す様にキャリアの補償が大きいことに起因していると考えられる。

3.1において見られたSi拡散のステップ密度依存性は各基板角度におけるステップ上のSiの占有サイトを考慮することにより説明できる。図5に示すように(001)ステップ、(110)ステップ、(111)Aステップはそれぞれ(001)面、(110)面、(111)A面の性質を持つステップであるためそれぞれn型、n型、p型に成りやすい性質を持っている。p型層中のSiはn型層中のSiに比べて熱的に安定であるため、(110)ステップ、(001)ステップの存在によりSiの拡散は促進される。また、基板角度が大きくなるにつれて(110)ステップ、(001)ステップの密度が大きくなるためさらに拡散は促進され、その結果、拡散係数は大きくなる。しかしながら基板角度が(221)もしくは(113)Aを越えて大きくなると(111)Aステップが現れ、この面での拡散は小さいため拡散係数は小さくなると考えられる。

### 3.3 Si拡散の成長温度依存性[19]

Si拡散に対する成長温度の影響を調べるために基板温度600°Cにおいて、630°Cで成長したものと同種のサップルを成長した。600°Cで成長したサップルの表面ホッパ-は630°Cで成長したサップルと同様に(110)基板上に成長したサップルを除いて鏡面であった。図8に示すようにas-grownサップルのSi7°ロファイルの半値幅は12nmの半値幅を持つ(112)Aと(001) (図には示していないが(110)については630°Cで成長したサップルと

同様に半値幅は20nmであった)を除いて、630°Cで成長したサツ°ルと同様に7~9nmであった。図9にas-grownサツ°ルのキャリア濃度を示す。サツ°ルの伝導型は(111)Aから[001]方向で[001]方向に5°の角度を持つ(111)Aと(113)Aを除いてn型であり、(111)Aから[110]方向では(331)と(110)を除いてp型となった。これらの結果は(113)Aと(331)を除いて630°Cの成長温度での結果にほぼ一致する。

図10に拡散係数の基板の角度依存性を示す。なお、630°Cで成長したサツ°ルにおいて850°Cのアニール温度では(110)と(001)の拡散を見積もることができなかったことを考慮し、アニール条件は800°Cで60秒間とした。しかしながら、アニール後の(110)ではこのアニール温度においても、拡散が大きく半値幅を見積もることができなかった。図に示すようにSiの拡散係数は(111)Aで最も小さくなっており、(113)Aを除いて[001]方向、[110]方向ともに基板の角度が大きくなるにつれて拡散係数も大きくなっている。しかしながら、[110]方向では基板の角度が(221)より大きくなると拡散係数は小さくなっている。これらの傾向は(113)Aと(331)を除いて、成長温度が630°Cの結果と一致する。したがって、この成長温度範囲ではSi拡散の成長温度依存性は小さいことがわかる。(113)Aと(331)において各成長温度でSiの拡散の傾向が変化するのはこれらの伝導型が成長条件によって異なり、その結果Siの拡散に影響を与えているためであると考えられる。

### 3.4 Si拡散の成長時砒素圧依存性

Si拡散に対する成長時のAs圧の影響を調べるために、[001]方向にの角度0°~5°を持つ9種類の(111)A基板上にSiテ°ルタ°-7°GaAs層を同時に成長した。成長時の基板温度620°C、V/Ⅲ比( $\gamma$ )は3および7である。

図11は各 $\gamma$ で成長したas-grownサツ°ルのキャリア濃度を示す。サツ°ルの伝導型は $\gamma=3$ では10°の角度を持つ(111)Aから[110]方向でp型になり、15°の角度を持つ(111)Aから[001]方向で(113)Aを除いて[20]n型になる傾向を示している。 $\gamma=7$ では3°の角度を持つ(111)Aから[110]方向でp型になり、5°の角度を持つ(111)Aから[001]方向でn型になる傾向を示している。

これらのサツ°ルのうち $\gamma=3$ でp型、 $\gamma=7$ でn型を示す、5°の角度を持つ(111)A、10°の角度を持つ(111)A、(113)Aと(111)A、(001)の5種類のサツ°ルについて拡散係数を求めた。サツ°ルのアニール条件は800°Cで60秒間である。図12は各サツ°ルの拡散定数の成長時のAs圧依存性である。図に示すように $\gamma=3$ で成長したサツ°ルに比べ、 $\gamma=7$ で成長したサツ°ルの拡散係数の方が大きくなっており、 $\gamma=3$ で成長したサツ°ルの方が $\gamma=7$ で成長したサツ°ルよりも熱的に安定であることが分かる。

3.2 でp型層中のSi原子はn型層中のSi原子に比べて熱的に安定であることを示した。しかしながら、図12中の(001)サツブルのSi拡散係数が $\gamma$ によって異なることから、Si拡散の成長時のAs圧依存性はSiの占有サイトの影響だけでなく成長結晶構造上の違いも関与して現れると考えられる。

SIMSによって得られたSi $\delta^{\circ}$ プロファイルから求めた(001)サツブルの半値幅は成長時の $\gamma$ に関係なく7nmであり、SIMSのデータから得られたSi原子濃度とHall測定から得られたキャリア濃度より求めた活性化率と表面モロロジーも同等でサツブル構造上の違いは見られなかったため、PL測定により光学的結晶評価を行った。図13は各 $\gamma$ で成長した(001)サツブルのアニール前後のPLスペクトルを示している。図13(a)の $\gamma=3$ のas-grownサツブルではSiに関するもので1.45eV付近のSi-complexと1.490eV付近のDA $\delta^{\circ}$ クが見られるが、図13(b)の $\gamma=7$ では発光は極めて弱く[21]、Si-complexとDA $\delta^{\circ}$ クの存在は確認できない。800 $\delta^{\circ}$ 、60秒アニール後では、 $\gamma=7$ のサツブルでSi-complexに関する $\delta^{\circ}$ クが見られるのに対して、 $\gamma=3$ のサツブルでは見られない。これらの結果から $\gamma=3$ および $\gamma=7$ で成長したサツブルの間には結晶構造の違いがあると考えられる。

したがって、成長時のV/III比の違いによって同一面方位基板上的Siの拡散が異なるのはSi占有サイトの影響の他、成長時のV/III比に依存した成長サツブルの結晶構造の違いもSiの拡散に影響するためであると考えられる。

### 3.5 GaAs(111)A上のアクセプタSiの拡散因子[22]

拡散因子(活性化エネルギーと拡散係数)を見積もるために成長後表面をSiN膜で保護し、窒素雰囲気中650 $\delta^{\circ}$ ~950 $\delta^{\circ}$ で各60秒間RTAによりアニールを行った。(111)A面上に成長したサツブルのアニール前後のSi $\delta^{\circ}$ プロファイルを図14に示す。この図から $\delta^{\circ}$ 濃度はアニール温度の上昇とともに減少し、Si $\delta^{\circ}$ プロファイルの半値幅はアニール温度の上昇とともに増加してゆくことがわかる。図15に(111)A面と(001)面上のSiについて求めた拡散係数の温度依存性を示す。アレニウスプロットより求めた(111)A面と(001)面に関するSi拡散の活性化エネルギーはそれぞれ $E_a(111)A=2.74\pm 0.11\text{eV}$ と $E_a(001)=2.48\pm 0.25\text{eV}$ である。また、外挿によって求めた温度 $\infty$ のときの拡散係数は(111)A面と(001)面に関してそれぞれ $D_0(111)A=1.14\times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{sec}$ と $D_0(001)=3.46\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{sec}$ である。求めた温度範囲において(001)の拡散係数は(111)Aの拡散係数よりも大きく、(111)A面上のSiの拡散に関する活性化エネルギーは(001)面上のSiに関する値より大きい。これらの結果から(111)A面上のアクセプタSiは(001)面上のドナ-Siに比べて熱的に安定であることがわかる。表1に今までに報告されているSi $\delta^{\circ}$ プロファイル $\delta^{\circ}$ GaAs層に関する拡散因子をまとめる。我々が求めた(001)面に関する拡散因子はSchbertらによっ

て報告されている値 ( $D_{0(001)} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $E_{a(001)} = 2.45 \text{ eV}$ ) と一致しており[4]、(111)A面について求めたSi拡散の活性化エネルギーは今まで報告されている(001)に関する活性化エネルギーのいずれの値よりも大きい。また、求められた(111)A面と(001)面に関するSi拡散の活性化エネルギー、 $E_{a(111)A} = 2.74 \pm 0.11 \text{ eV}$ と  $E_{a(001)} = 2.48 \pm 0.25 \text{ eV}$ は、図16に示すような不純物が空格子点を動く空格子拡散モデルを考慮した場合の空格子点の形成に必要なエネルギーおよびその動きに必要なエネルギーに関係した活性化エネルギー $E_a = 3 \sim 5 \text{ eV}$ に近い[23]。したがって、GaAs中のSi拡散は空格子拡散が支配的であることが分かる。

ここで(111)A面上のアクセプタSiと(001)面上のドナ-Siに関して求められたGaAs中のSi拡散の活性化エネルギーの差の要因の1つとしてSi原子の近接サイトの原子が関係していると考え。すなわちアクセプタSiはGa原子との結合を持ち、ドナ-SiはAs原子との結合を持っている。ホーリングのモデル[24]によりSi-Ga結合、Si-As結合の結合エネルギーを計算するとそれぞれ2.13eV, 1.65eVとなる。つまりSi-Ga結合はSi-As結合より強いので、アクセプタSiはドナ-Siに比べて安定であると理解できる。したがってn型層に比べてアクセプタSiの濃度が高いp型層の方が安定に存在し得ると考えられる。

#### 4. 結論

本研究によりGaAs中のSi拡散は(111)A面からの基板傾角度に強く影響を受けることがわかった。拡散係数は(111)A面で最も小さくなり、基板傾角度が[110]もしくは[001]方向に大きくなるにつれて大きくなった。この拡散係数の基板傾角度依存性は基板傾角度に依存した原子ステップの密度及びステップ上のSiの占有サイトによって説明できる。また、Si拡散に対するSi占有サイトの関係からp層中のSi原子はn層中のSi原子に比べて熱的に安定であることがわかった。さらに(111)A面上のドナーSiについて拡散因子を求めた結果、活性化エネルギーは(001)上のドナーSiについて得られる値より大きく、熱的に安定であることがわかった。

## 5. 引用文献

- [1] H.C. Casey, Jr. and G.L. Pearson, Diffusion in semiconductors, in J.H. Crawford, Jr. and L.M. Slifkin, Eds., Point Defects in Solids, Vol. 2, (Plenum, New York, 1975) p. 224.
- [2] M.E. Greiner and J.F. Gibbons, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 750.
- [3] E. Omura, X.S. Wu, G.A. Vawter, L. Coldren, E.Hu and J.L. Merz, Electron. Lett. 22 (1986) 496.
- [4] E.F. Schubert, J.B. Stark, T.H. Chiu and B. Tell, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 293.
- [5] J.E. Cunningham, T.H. Chiu, W. Jan and T.Y. Kuo, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1452.
- [6] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 826.
- [7] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, I. Fujimoto and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L151.
- [8] A. Shinoda, T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1374.
- [9] R.B. Beall, J.B. Clegg and J.J. Harris, Semicond. Sci. Technol. 3 (1988) 612.
- [10] T.H. Chiu, J.E. Cunningham and B. Tell, J. Appl. Phys. 64 (1988) 1578.
- [11] M. Santos, T. Sajoto, A. Zrenner, and M. Shayegan, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2504.
- [12] A-M. Lanzillotto, M. Santos and M. Shayegan, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1445.
- [13] H.C. Nutt, R.S. Smith, M. Towers, P.K. Rees and D.J. James, J. Appl. Phys. 70 (1991) 821.
- [14] T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe and T. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993) 631.
- [15] 基板温度はInSbとAlの融点の測定より算出したMBE装置の表示温度と実際の温度の関係式から求めた。
- [16] M. Hirai, H. Ohnishi, K. Fujita and T. Watanabe, Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 23.

- [17] J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 947.
- [18] A. Torabi, R. B. Haugen, H. M. Harris and C. J. Summers, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1329.
- [19] M. Hirai, H. Ohnishi, K. Fujita and T. Watanabe, Inst. Ohys. Conf. Ser. No 141: Chapter 3, 1995, IOP Publishing Ltd. 339.
- [20] GaAs(n11)A ( $n \leq 3$ ) 基板上GaAs膜のMBE成長において不純物Siは両性不純物として働く[6]。(113)A表面ではステップ密度が最も高くなり、また、As原子からのdouble dangling-bondとGa原子からのsingle dangling-bondの密度が等しい構造を持つため、GaサイトもしくはAsサイトを占有するためにGaもしくはAsと競合しなければならないSi原子は成長時のAs圧に敏感に依存して、 $\gamma = 7$ ではn型になり、 $\gamma = 3$ ではよりp型になりやすくなる。以下参照。  
S. H. Kwok, R. Merlin, W. Q. Li and P. K. Bhattacharya, J. Appl. Phys. 72 (1992) 285.
- [21] V/III比 ( $\gamma$ ) 7で成長したas-grownサツ<sup>°</sup>のPL発光強度は多数キャリアの補償が見られるサツ<sup>°</sup>を除いて成長温度 (600, 620, 630°C) に依らず、極めて弱くなった。特に(114)Aでは(001)と同様、図13(b)に示す様であった。これらの原因については現在検討中であるが、Si化合物等によって深い準位ができたことに起因するのではないかと考えている。
- [22] M. Hirai, H. Ohnishi, K. Fujita, P. Vaccaro and T. Watanabe, J. Crys. Growth 150 (1995) 209.
- [23] 一方、格子間拡散モデルでは、活性化エネルギーは不純物原子が一つの格子間位置から他の格子間位置に動くのに関係し、GaAs中では0.5~1.5eVとなる。  
S. M. Sze, 南日康夫他訳 "半導体デバイス-基礎理論とプロセス技術-", 産業図書株式会社 (1987) p402.
- [24] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bonds, Cornell Univ. Press, New York, (1960) 572.

6. 図表

表1 (001)面および(111)A面上Siテラトド<sup>-7°</sup>GaAs層に関するSiの拡散因子

基板面方位	拡散因子		アニール条件		文献
	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$E_a$ (eV)	時間 (sec)	温度 (°C)	
	$4 \times 10^{-4}$	2.45	RTA, 5	600-1000	4
(001)	$3.6 \times 10^{-11}$	$0.90 \pm 0.15$	RTA, 10	700-950	5
	$3.46 \times 10^{-3}$	$2.48 \pm 0.25$	RTA, 60	800-900	-
(111)A	$1.14 \times 10^{-2}$	$2.74 \pm 0.11$	RTA, 60	750-950	-



## [サンプル成長手順]

- ① i-GaAsバッファ層200nm成長 (基板回転10rpm)
- ② テルタドープGaAs層成長 (基板回転10rpm)
  - ②-1. Asのみ10秒照射
  - ②-2. ドーパントのみ50秒照射 (基板回転36rpm)
  - ②-3. Gaのみ3.5秒照射
- ③ i-GaAsキャップ層100nm成長 (基板回転10rpm)

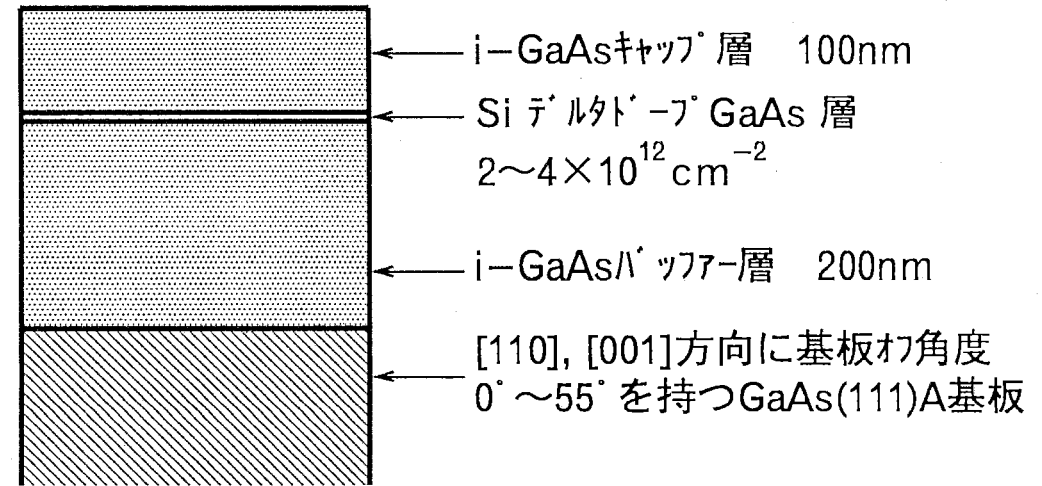


図1 サンプル構造

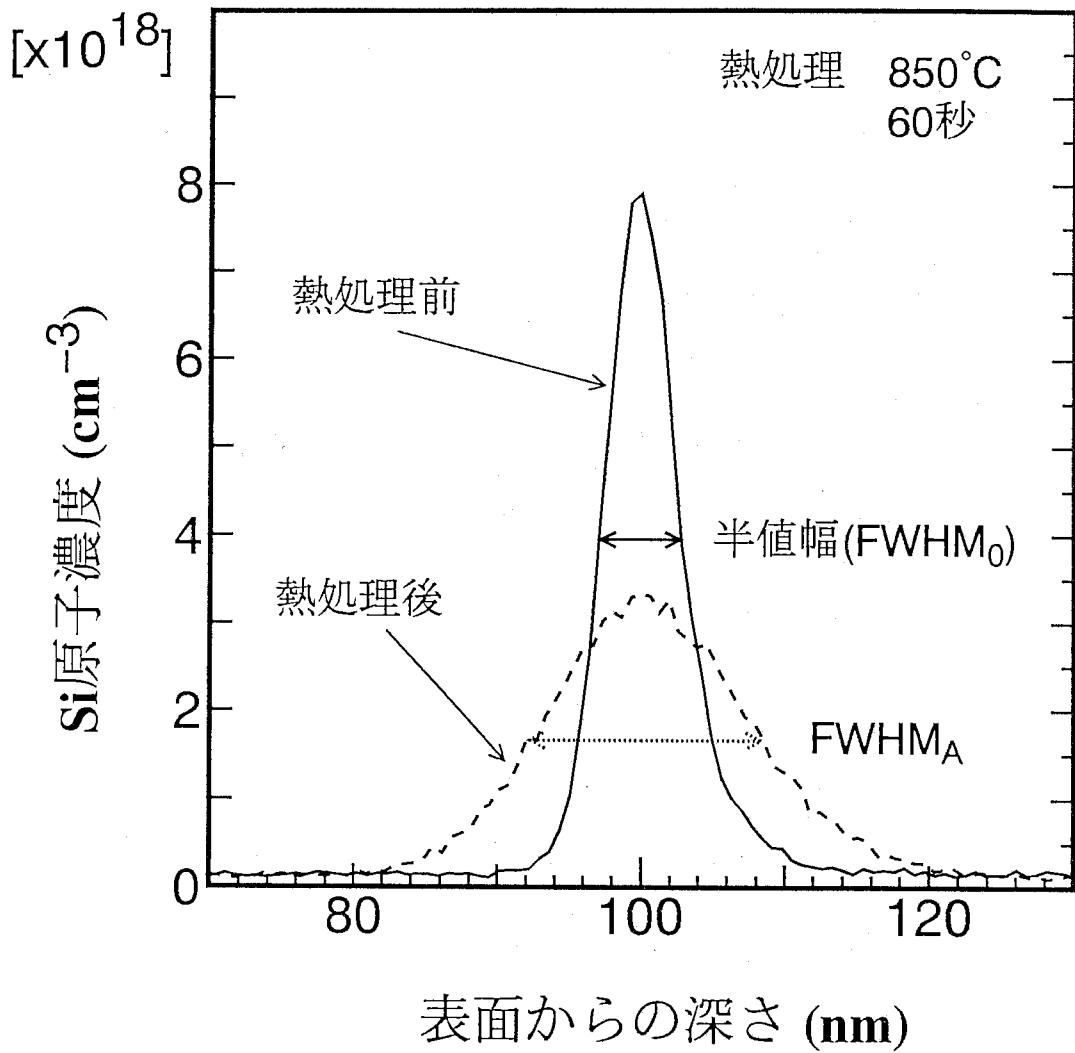


図2 Si<sup>+</sup>イオン深さプロファイルのアニール（熱処理）前後のSIMS深さプロファイル；FWHM<sub>0</sub>，FWHM<sub>A</sub>はそれぞれアニール前後のSi<sup>+</sup>プロファイルの半値幅を示す

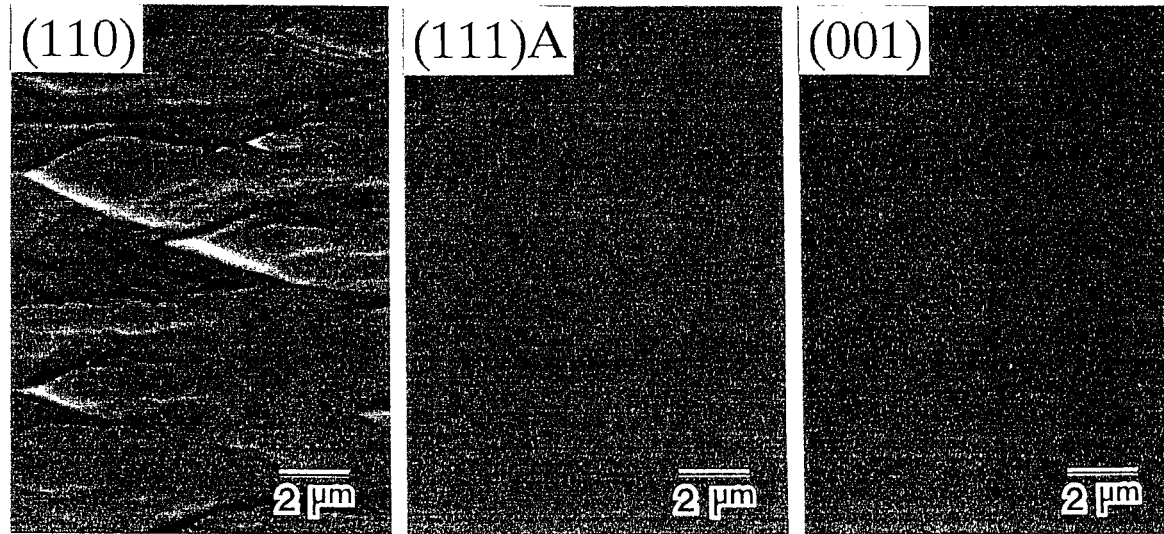


図3 as-grownサンプルの表面のSEM写真

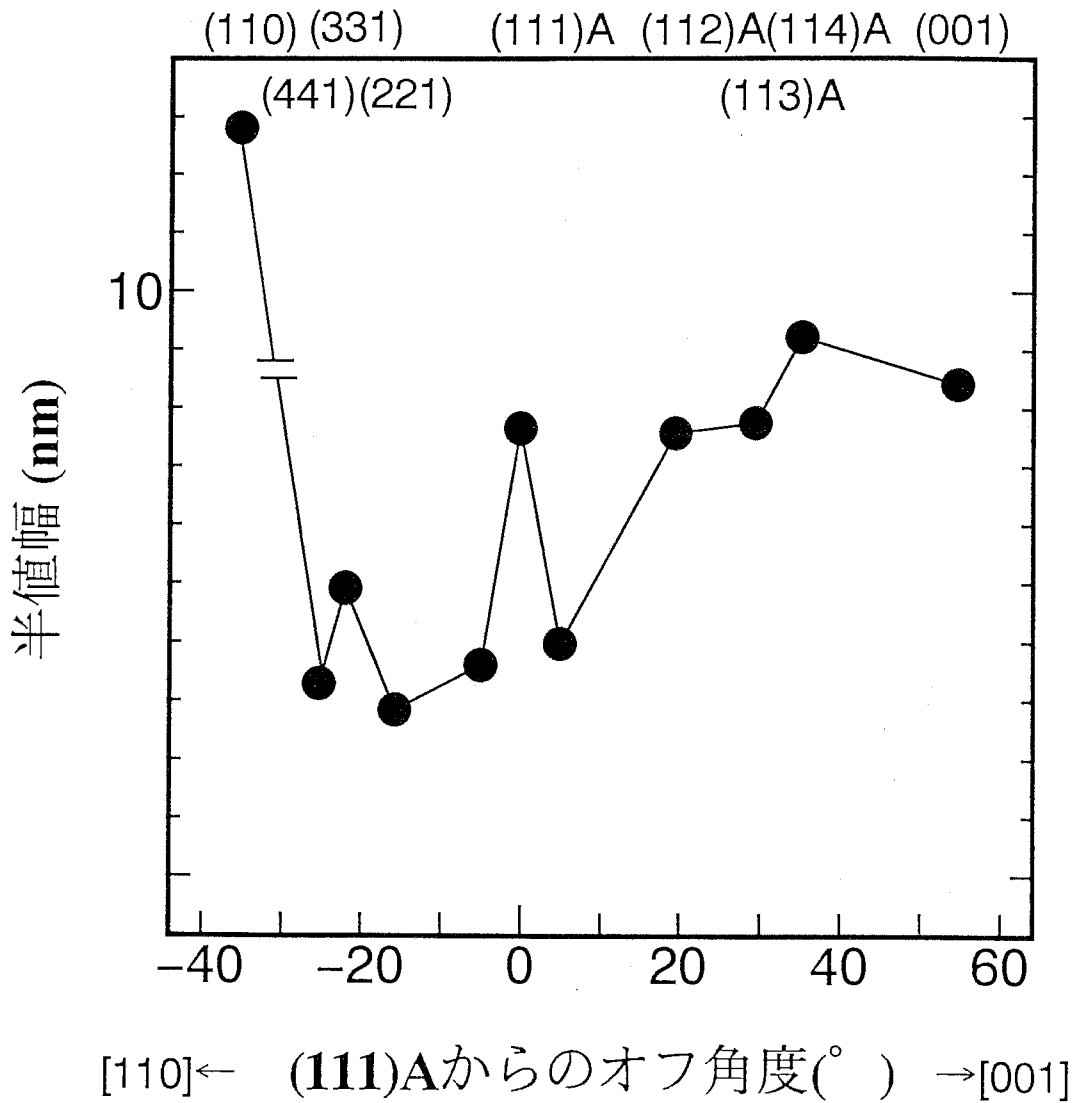


図4 SIMSテラップスプロファイルから求めた630°Cで成長した as-grownサンプルのSiプロファイルの半値幅

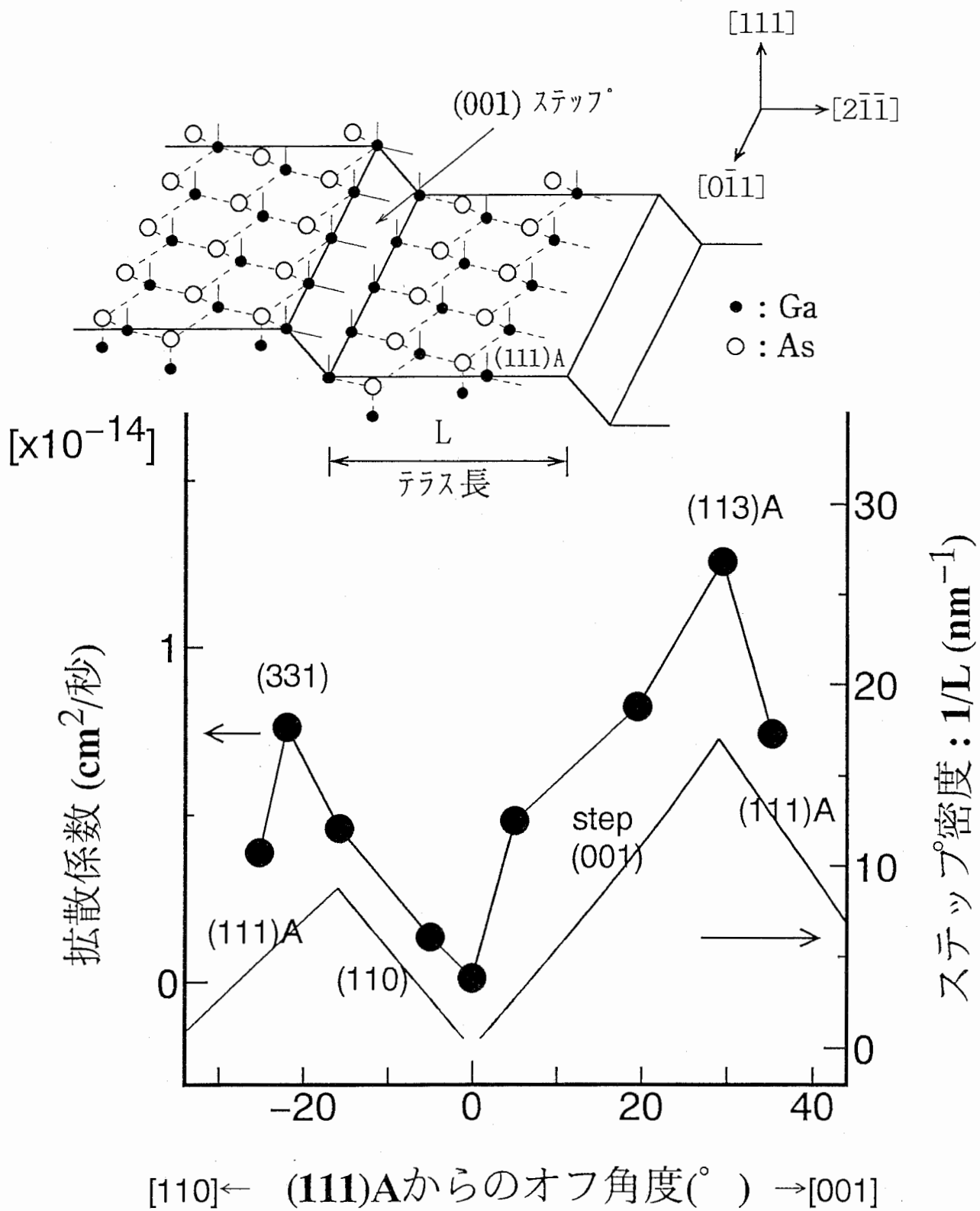


図5 Si拡散係数および原子ステップ密度の基板角依存性  
 上図は微傾斜を持った(111)A面上の原子ステップとテラスの  
 模式図

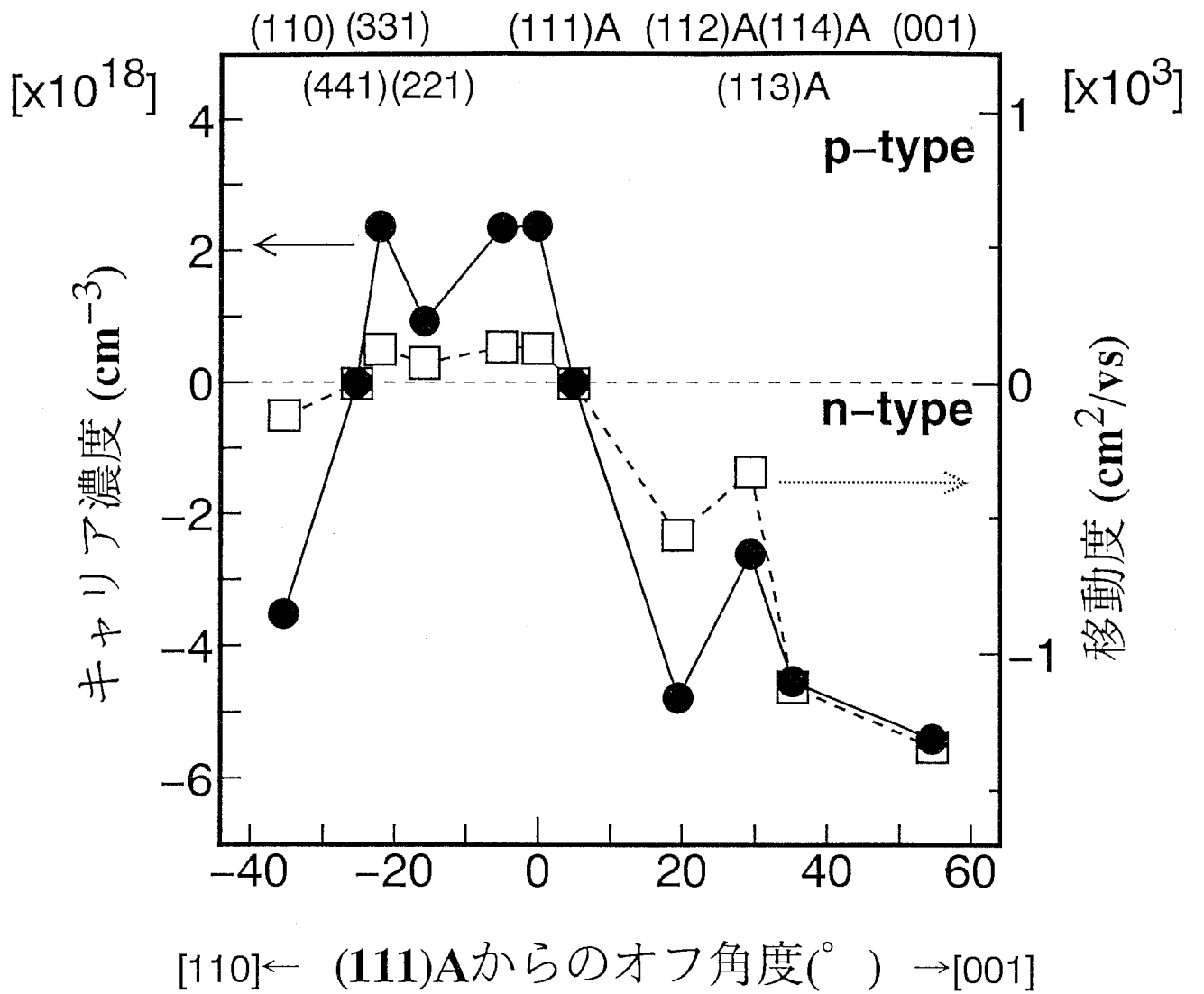
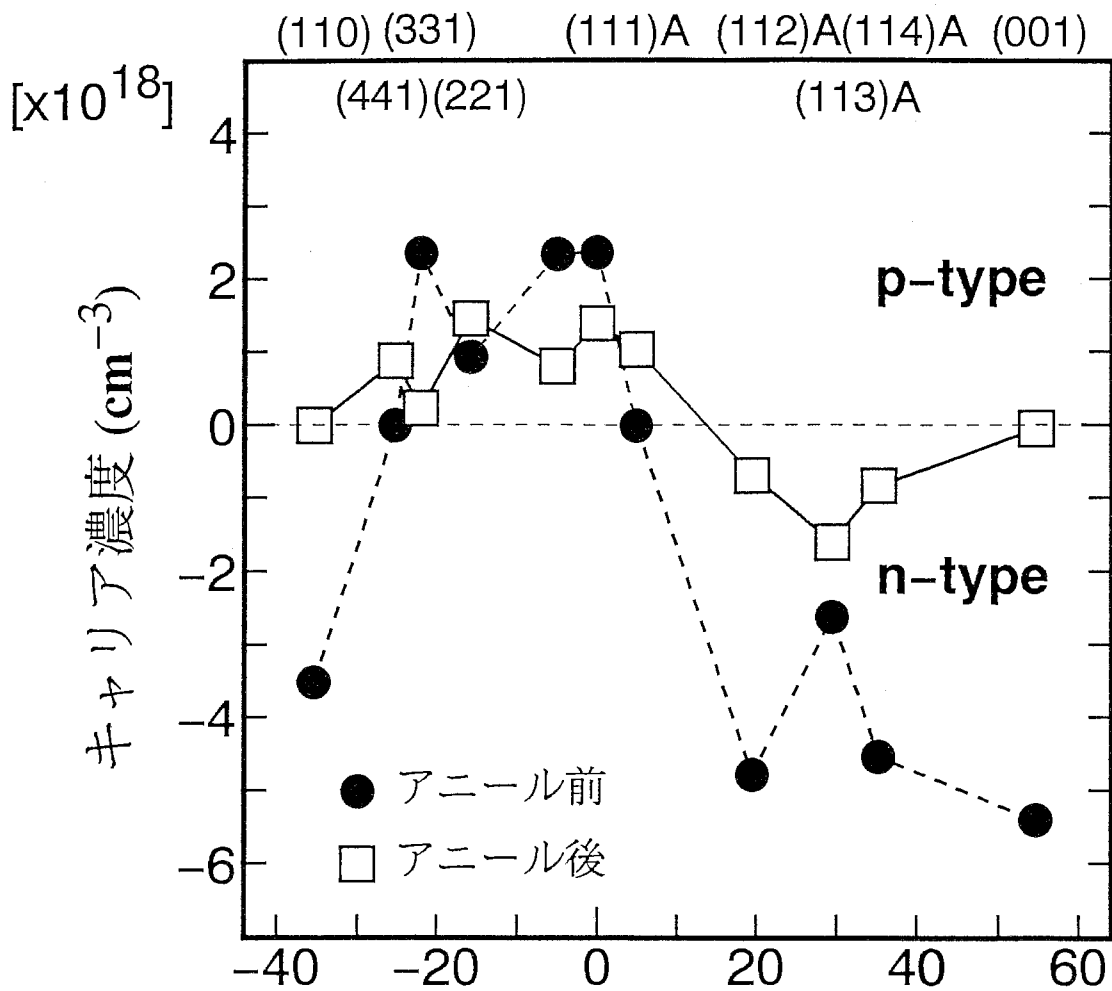


図6 630°Cで成長したas-grownサンプルのキャリア濃度と移動度



[110] ← (111)Aからのオフ角度(°) → [001]

図7 630°Cで成長したサンプルのアニール前後のキャリア濃度の変化

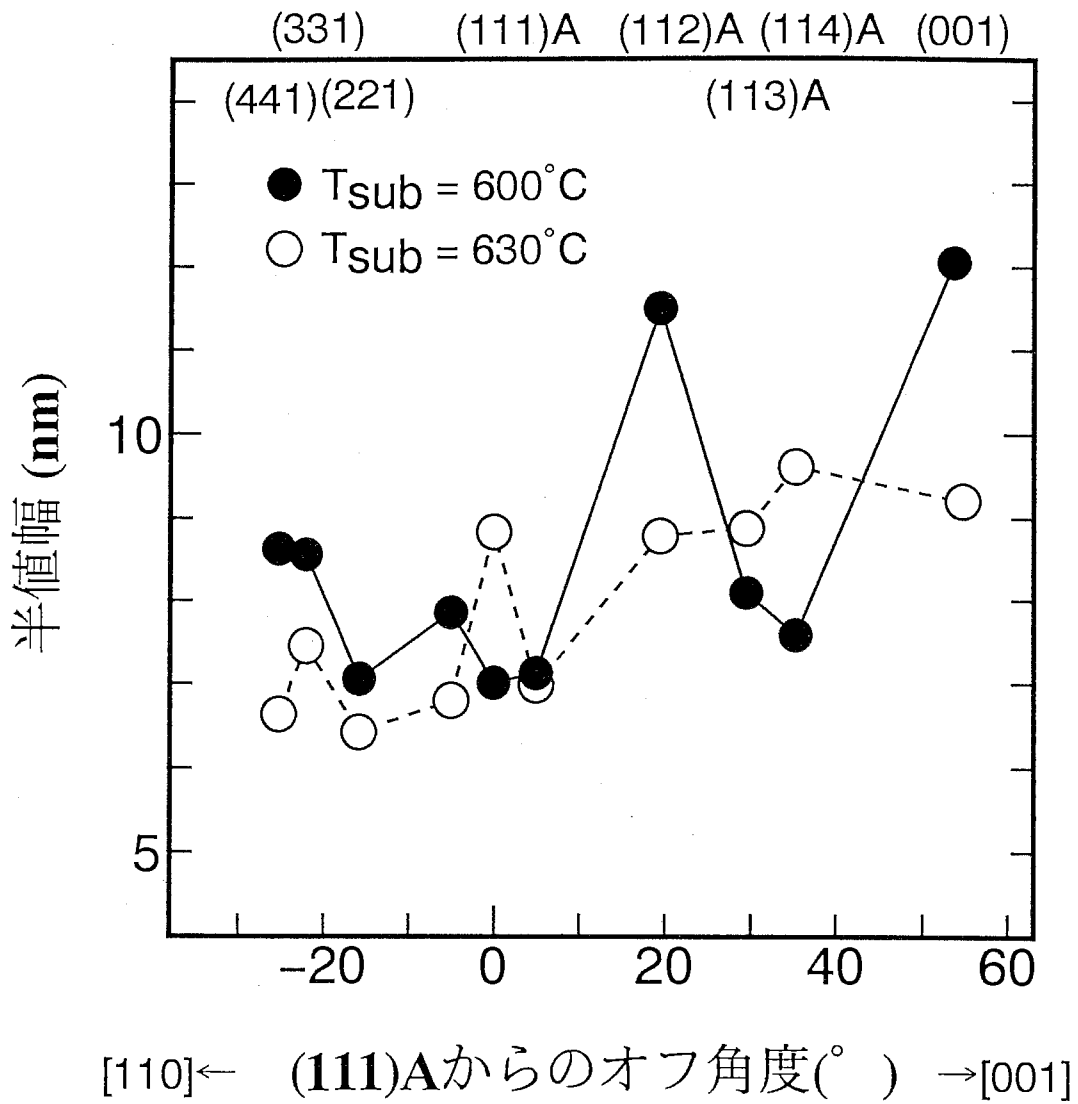


図8 SIMS深度プロファイルより求めたas-grownサンプルのSiプロファイルの半値幅;(110)の半値幅は図中に示していない



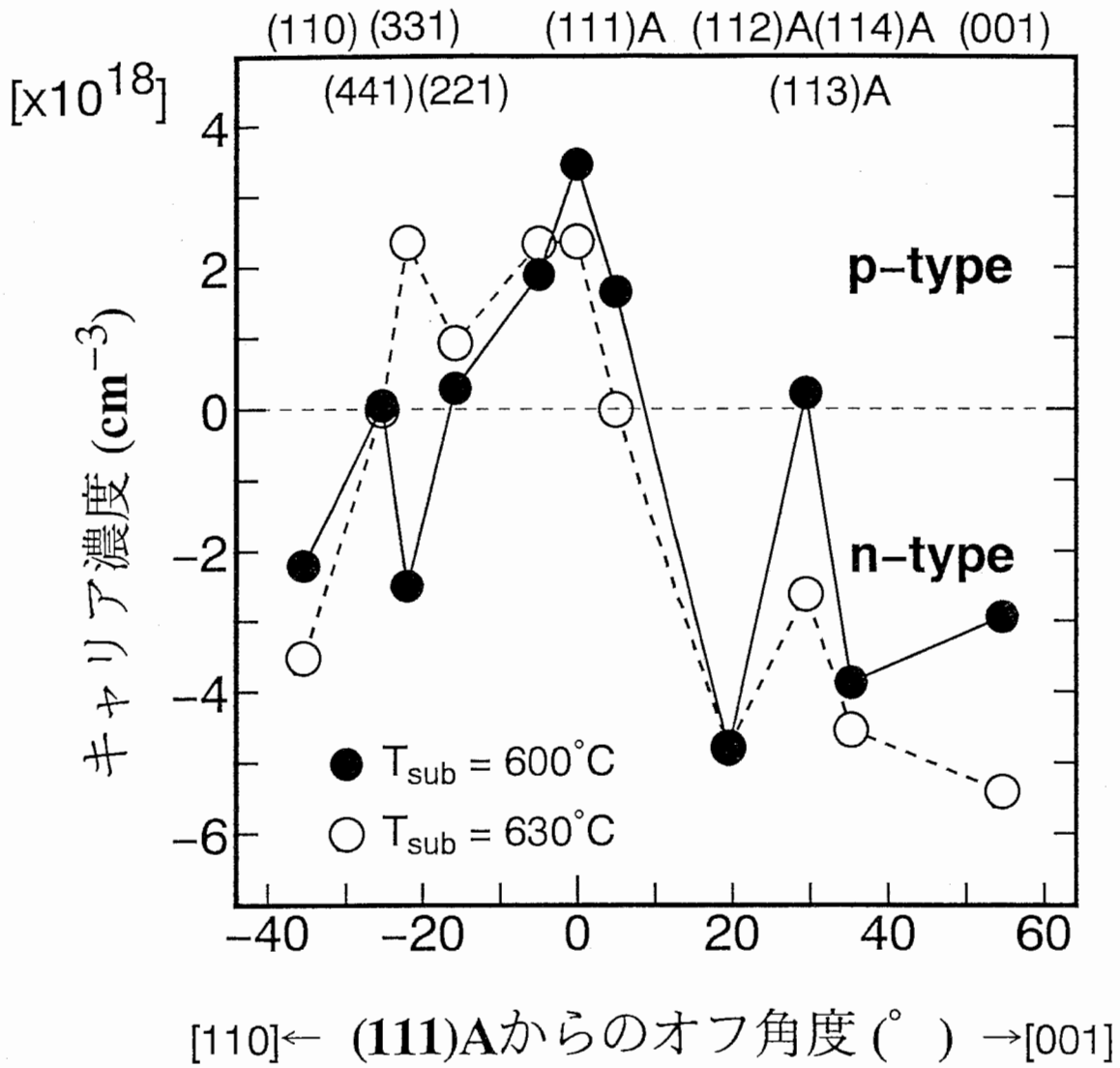


図9 600°Cおよび630°Cで成長したas-grownサンプルのキャリア濃度の基板方位角度依存性

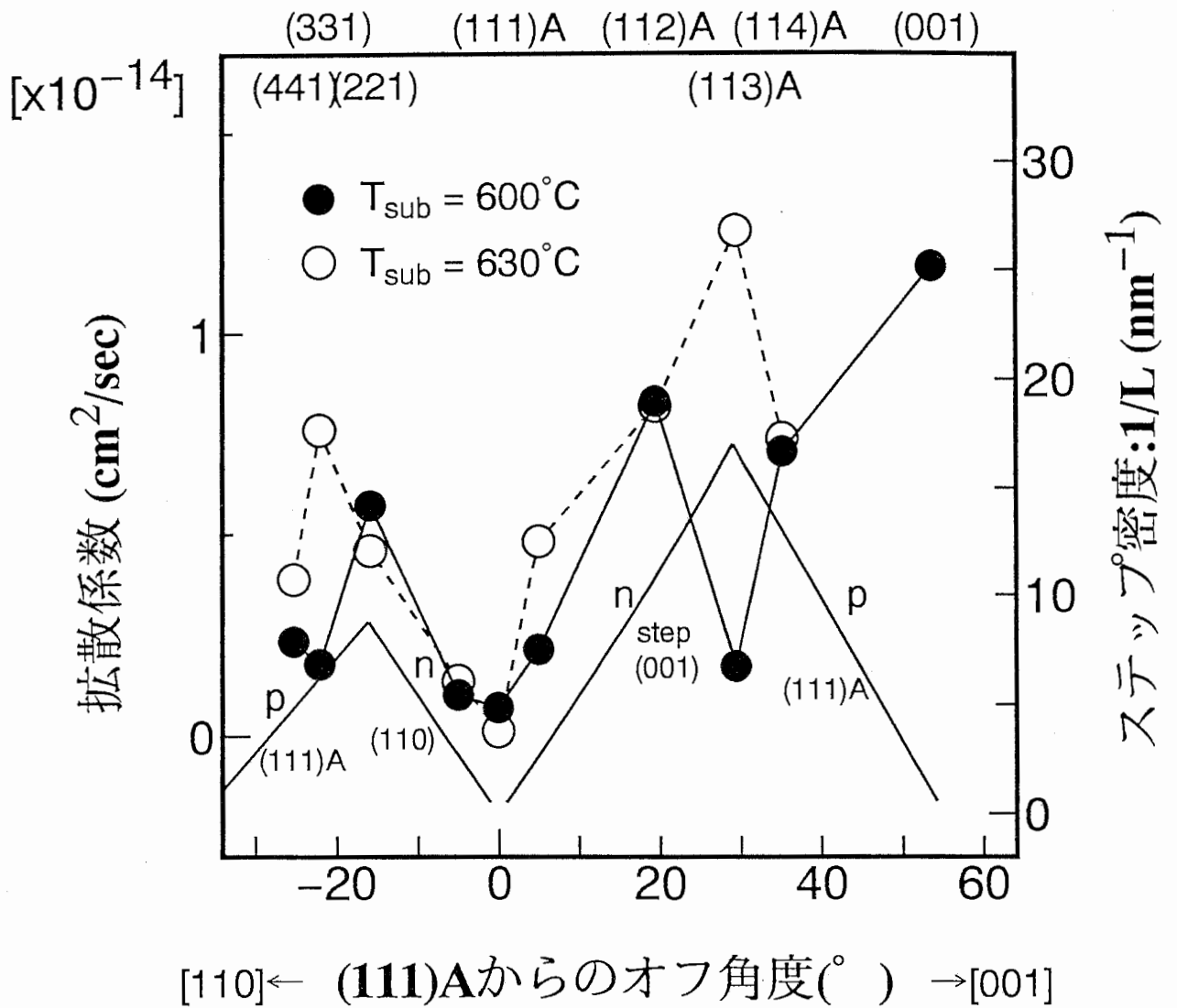


図10 600°Cおよび630°Cで成長したサンプルのSi拡散係数および原子ステップ密度の基板角依存性

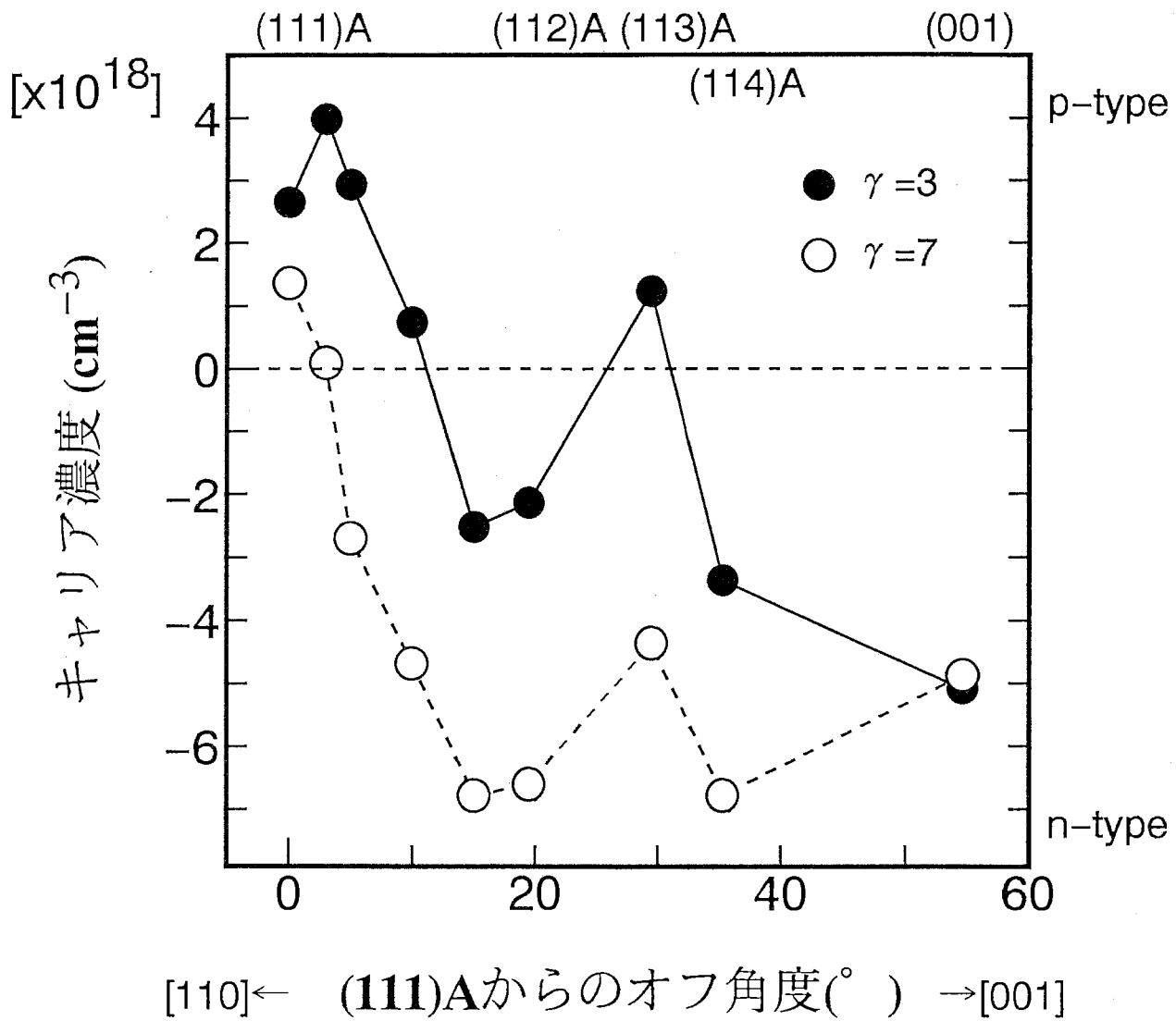


図11 V/Ⅲ比 ( $\gamma$ ) 3および7で成長したas-grownサツフルのキャリア濃度

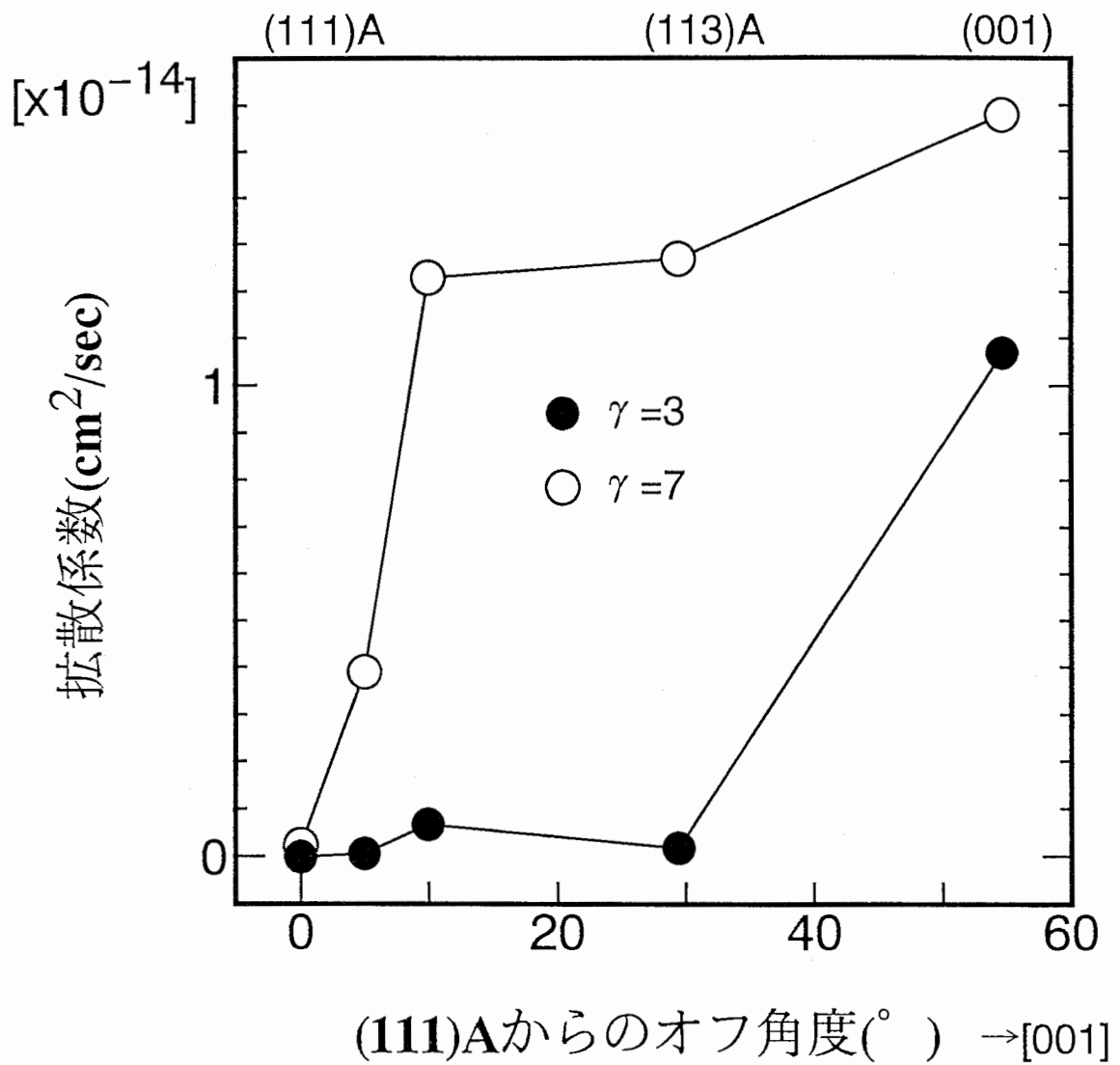


図12 V/Ⅲ比 ( $\gamma$ ) 3および7で成長したサンプルの Si拡散係数

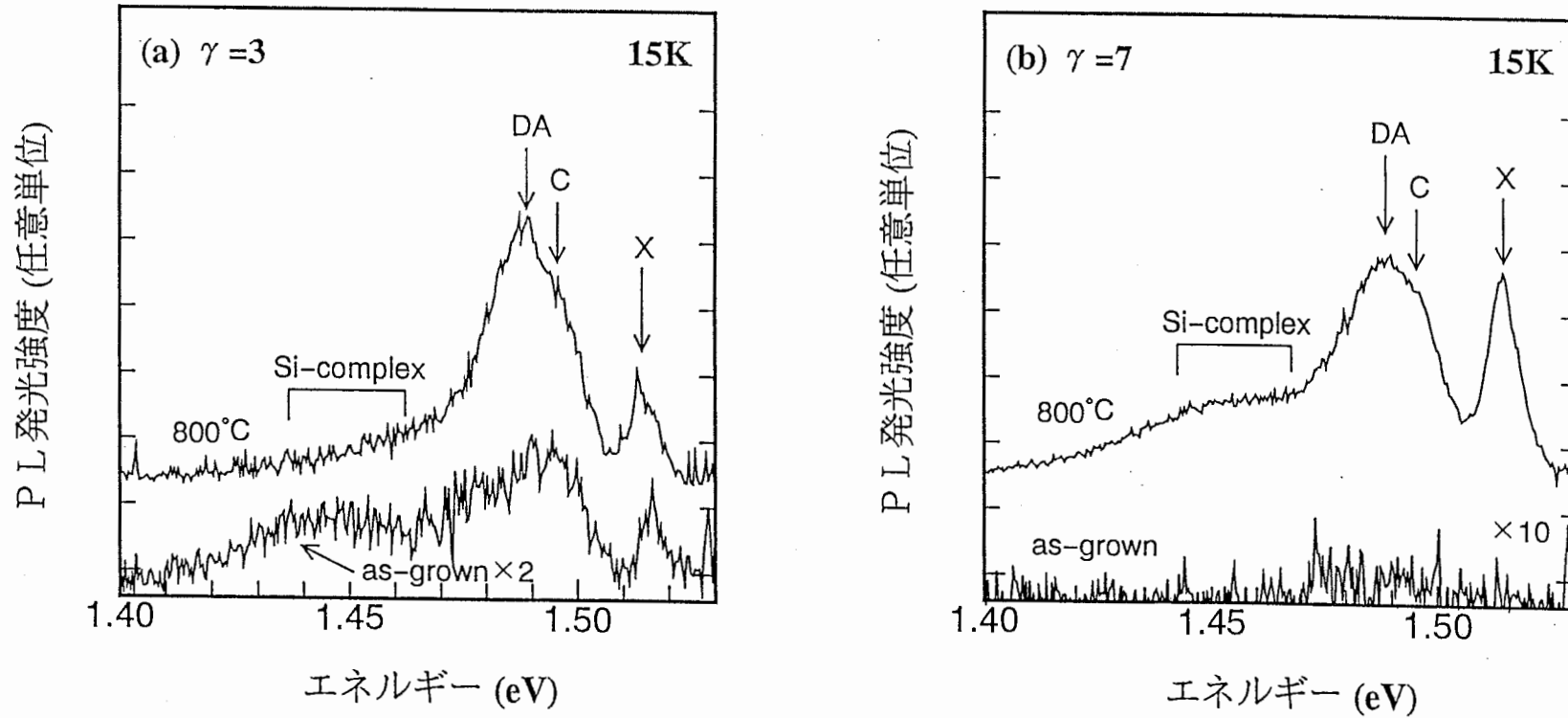


図13 V/Ⅲ比 ( $\gamma$ ) 3および7で成長したサプルのアニール前後のPLスペクトル;  
(a)  $\gamma = 3$ で成長したサプル, (b)  $\gamma = 7$ で成長したサプル  
※DAはSiのドナー-アクセプタ発光、Cは炭素に関する発光、Xは励起子による発光

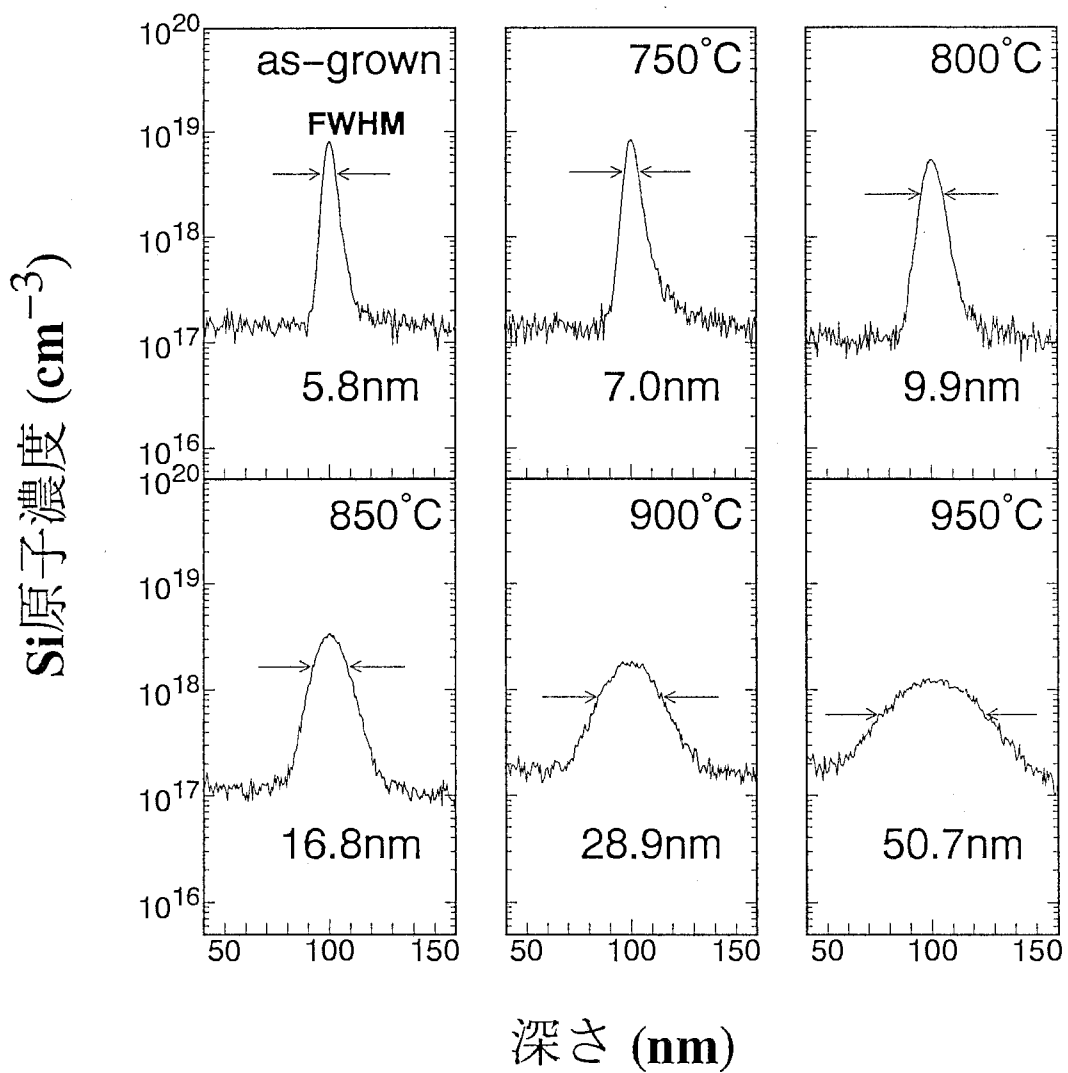


図14 (111)A面上に成長したSiデルタドープGaAs層のアニール前後のSi $\gamma$ プロファイル  
 ※アニール温度700°C以下ではSi $\gamma$ プロファイルの半値幅に変化は見られなかった

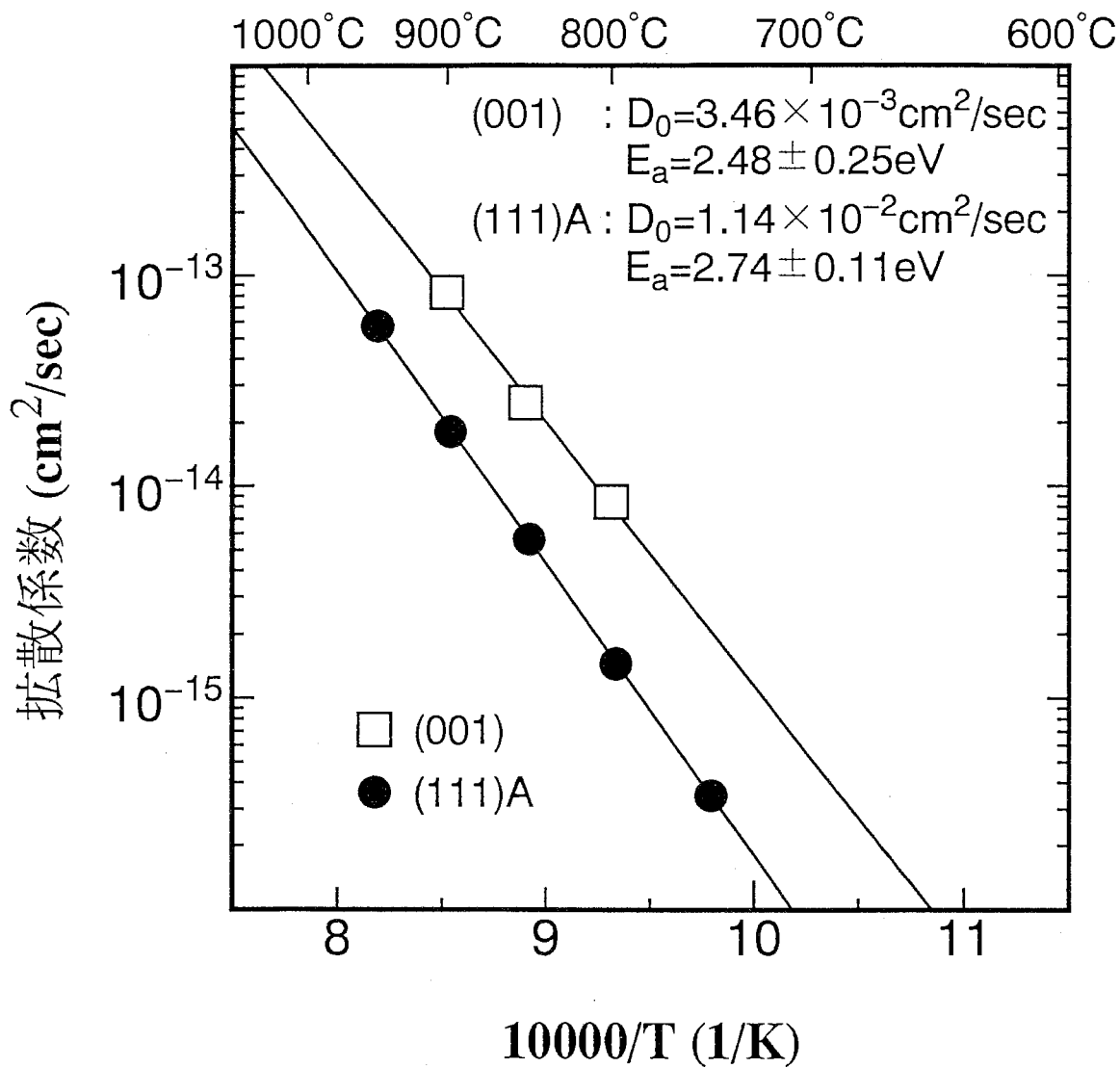
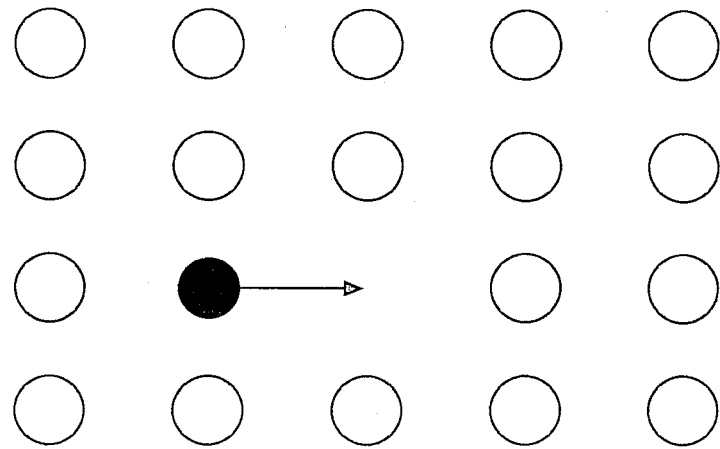
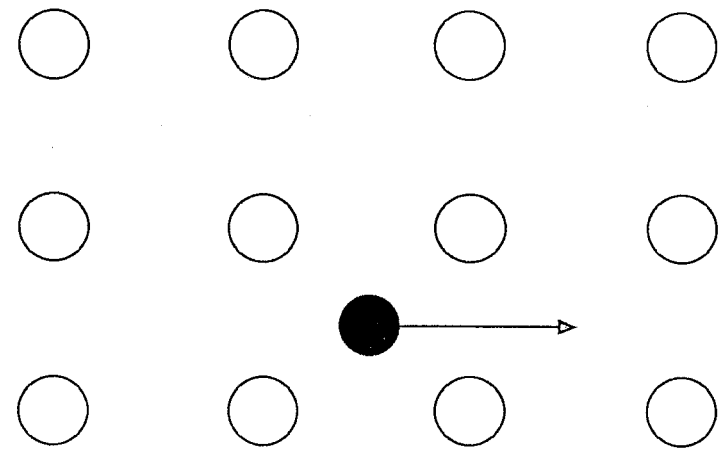


図15 Si拡散係数のアニール温度依存性



空格子拡散モデル



格子間拡散モデル

図16 個体中での基本的な拡散モデル；●は不純物、○はホスト原子を表す



## 第二章 GaAs(111)A面上Siデット<sup>7</sup> GaAs層における Be, Seの拡散

### [概要]

GaAs高指数面上BeおよびSeデット<sup>7</sup> GaAs層における熱安定性の基板 $\psi$ 角度依存性をSIMSにより評価した。Be原子の拡散は(110)から(001)に $\psi$ 角度が大きくなるにつれて、徐々に大きくなる傾向を示した。このBe拡散の基板 $\psi$ 角度依存性がSiの場合と異なるのは、Beの拡散が格子間拡散モデルによって起るためである。また、650°C～950°Cにおける(111)A面上のBeの拡散係数はSiの拡散係数よりも大きく、Beに比べて7° $\psi$  Siの方が熱的に安定であることが分かった。

Se原子の拡散はSiおよびBeの場合と同様、(001)サンプル比べ(111)Aサンプルの方小さく、(111)A面上のSeは(001)面上のSeに比べて熱的に安定であることが分かった。また、800°C～900°Cにおける(001)面上のSeの拡散係数はSiの拡散係数よりも大きく、Siに比べSeの方が熱的に安定であることが分かった。

## 1. はじめに

BeはZnやMgに比べ吸着係数が大きく、また、拡散係数が小さいため[1]にGaAsデバイスにおいて、一般に用いられているp型不純物である。しかしながら、Siに比べると非常に拡散しやすい性質であるため、高温のデバイス作製プロセスではしばしばBeの過度の拡散が起こり、デバイスの性能が低くなる。これらのプロセスの改善とデバイス性能の効率的な制御のためにはGaAs中のBeの拡散現象を十分に理解することが必要となる。この必要性から、GaAs中のBeの拡散現象については、今までに数多くの研究がなされている[2]が、我々がターゲットとするGaAs高指数面上でのBeの拡散現象の研究については、Mochizukiらの報告[3]が見られるにすぎない。

一方、SeはGaAs高指数面上で両性不純物となるSi[4]に対して、Asサイトのみに取り込まれるため、Seを不純物として用いると任意の面方位上でSiを用いた場合に比べて品質の良い（補償の無い）n型膜を成長することができる。しかしながら、現在、主にデバイス開発の研究対象とされている(001)面では一般的にSiがn型の不純物として用いられており、そのため、Beと同様にGaAs高指数面上の不純物Seに関する研究報告は非常に少ない[5]。

これらの背景から、本章では我々が目指すGaAs高指数面を用いた高性能デバイスの実現のために必要なデータとなる、高指数面上の不純物BeおよびSeの拡散現象について、BeおよびSeをそれぞれ $\beta$ -GaAs層を用いて検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

[110]方向, [001]方向に傾角度 $0^{\circ} \sim 55^{\circ}$ を持つ11種類の半絶縁性のGaAs(111)A基板を同一のMoブロックにInフリーでマウントし、Beドープ $\gamma$ -GaAs層を同時にMBE成長した。基板の前処理方法、サーマルクリーニング条件、GaAs成長速度、成長時の $As_4/Ga$ フラックス比、MBE装置、その他、成長に関する条件はすべてSiドープ $\gamma$ -GaAs層の成長に用いたものと同じである。

GaAs上のSeドープ $\gamma$ -GaAs層の成長については、SiおよびBeドープ $\gamma$ -GaAs層の成長に用いたMBE装置 (Varian Modular Gen II) がSeソースを持たないため、Seドープ用セルを持つULVAC NCS-2000S MBE装置を用いた。ULVAC NCS-2000Sの基板ホルダの構造から、同時にMBE成長可能な基板は4種類と制限されるため、本実験では(110), (331), (111)A, (001)の4種類の基板を用いた。基板のサーマルクリーニングは $5 \times 10^{-5}$  torrのAs圧下で $630^{\circ}C$ , 2分、成長時の基板温度はBeドープ $\gamma$ -GaAs層の成長時の基板温度と同様、 $600^{\circ}C$ とした。GaAs成長速度は $0.6 \mu m/h$ 、成長時の $As_4/Ga$ フラックス比は7.0、MBE成長室への基板トランスファー時の基板温度は $300^{\circ}C$ である。サツプル成長手順とサツプル構造はBeおよびSeドープ $\gamma$ -GaAs層ともに、前章図1に示すSiドープ $\gamma$ -GaAs層と同じである。

成長後のサツプルのRTAアニールは、特に記述しない限り、窒素雰囲気中 $850^{\circ}C$ , 30秒間の条件で行った。なお、Siの場合と同様、サツプル表面保護のためアニールはサツプルをGaAs基板で挟んで行った。

BeおよびSeドープ $\gamma$ -GaAs層のBeおよびSeプロファイルはSIMSを用いて測定した。Beプロファイルの測定には1次イオン源に $3.0 keV$ の $O_2^+$ イオンを用いたが、Seの場合、 $O_2^+$ イオンを1次イオン源に用いると感度がとれず、Seプロファイルを得ることができないため、1次イオン源に $14.5 keV$ の $Cs^+$ を用いて測定を行った。その他、表面モルフォロジーの観察、電気特性評価等に用いた装置および測定時の設定条件は前章Siドープ $\gamma$ -GaAs層の評価に用いたものと同じであり、BeおよびSeの拡散はSiと同様、SIMSによって得られたアニール前後のサツプルのSiプロファイルの半値幅によって評価した (前章の2. 実験手順を参照のこと)。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Be拡散の基板の角度依存性

成長したサツブルの表面モフォロジーは(110)上のものを除いて鏡面であった。(110)ではSiの場合と同様、特異な表面モフォロジーが現れた。

図1にSIMSによって得られたas-grownサツブルのBeプロファイルの半値幅を示す。Beプロファイルの半値幅は(112)Aを除いて8~10nmであり(図には示していないが(110)についてはSiゲルトド-7°GaAs層と同様に半値幅は20nmと大きくなった)、Siゲルトド-7°GaAs層と同様の傾向を示している。図2にas-grownサツブルのキャリア濃度の基板の角度依存性を示す。図に示すように、[110]方向、[001]方向ともに基板の角度が大きくなるにつれてBeサツブルのキャリア濃度は高くなるが、基板の角度が(331)、(113)Aより大きくなると低くなっている。このキャリア濃度の基板の角度依存性はSiの場合と異なっている。これはMBE成長ではBe原子が基板上の原子ステップ(前章3.1参照)に優先的に取り込まれやすい性質を持つと考えられる[6]ため、そのため各サツブルのキャリア濃度はそれぞれの基板上の原子ステップの密度に依存し、ステップ密度が高い領域ではキャリア濃度が高くなり、ステップ密度が低い領域ではキャリア濃度は低くなると考えられる。

次にGaAs中のBe拡散の大きさを見積もるため、前章(1)式を用いてそれぞれのサツブルに関してBe拡散係数を求めた。図3は各サツブルのBe拡散係数(図中●で示す)の基板の角度依存性である。図に示すように、(111)A上のBe拡散係数は(001)上のBe拡散係数より小さく、shinodaらの結果[7]と同様に(111)A上のBe原子は(001)上のBe原子に比べて熱的に安定であることが分かる。しかしながら、それぞれの基板上のBe拡散係数を見ると、(110)から(001)に角度が大きくなるにつれてBe拡散係数も徐々に大きくなる傾向を示しており、基板上の原子ステップ密度と強い相関を持つSi原子の拡散の場合(図中○で示す)と異なる傾向を示すことが分かる。

#### 3.2 GaAs(111)A上のBeの拡散因子

GaAs中Be原子の拡散因子を見積もるために成長後表面をSiN膜で保護し、窒素雰囲気中650°C~950°Cで各30秒間RTAによりアニールを行った。図4に(111)A面上のBeについて求めた拡散係数(図中●で示す)のアニール温度依存性を示す。950°CでアニールしたものはBeの拡散が大きく半値幅を見積もることができなかつたので、図中には示していない。アレニウスプロットより求めた(111)A面に関するBe拡散の活性化エネルギーはE。

$E_{a(111)A} = 1.42 \pm 0.12 \text{ eV}$ である。また、外挿によって求めた温度 $\infty$ のときの拡散係数は  $D_0(111)A = 4.19 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。求めた温度範囲においてBeの拡散係数はSiの拡散係数よりも大きく、Beの拡散に関する活性化エネルギーはSiに関する値より小さい。したがって、(111)A面上の7ヶ7°7°Siは(111)A面上の7ヶ7°7°Beに比べて熱的に安定であることがわかる。この(111)A面上のBeおよびSiの熱安定性の違いは(001)面上のBeおよびSiに関するschubertらの実験結果と一致している[8,9]。また、求められたBe拡散の活性化エネルギー、 $E_{a(111)A} = 1.42 \pm 0.12 \text{ eV}$ は、前章図16に示すような不純物が格子間を動く格子間拡散モデルを考慮した場合の活性化エネルギー $E_a = 0.5 \sim 1.5 \text{ eV}$ に近く、GaAs中のBe拡散はSiの場合と異なり、格子間拡散が支配的であることが分かる。したがって、3.1で見られた、GaAs中の不純物BeおよびSiの拡散の基板角依存性の傾向の違いは拡散モデルの違いによると考えられる。

### 3.3 Se拡散の基板角依存性

Se拡散の基板角依存性および成長方法依存性を評価するために、以下の2通りの成長方法によりSeサンプルを作製した。

[Se  $\delta$ -doped GaAs layer]

- ① i-GaAsハーフ層200nm成長
- ② テルタドーフ° GaAs層成長
  - ②-1. Asのみ10秒照射
  - ②-2. Seのみ50秒照射\*\*
  - ②-3. Gaのみ3.5秒照射
- ③ i-GaAsキーフ°層100nm成長

[Se pulse-doped GaAs layer]

- ① i-GaAsハーフ層200nm成長
- ② Ga, As, Se同時に30秒照射
- ③ i-GaAsキーフ°層100nm成長

※両サンプルともに成長時の基板回転は10rpm  
(\*\*基板回転36rpm)

成長したサンプルの表面モロフ°は(110)上のものを除いて鏡面であった。(110)ではSiおよびBeの場合と同様、特異な表面モロフ°が現れた。表1に示すSIMSにより得られたas-grownサンプルのSe7°ロフ°の半値幅(ここではSeテーフ°ロフ°の半値幅のサンプル表面側からピクトフ°位置までの幅の2倍の値[10]と定義する)はテルタドーフ°、ハルストーフ°ともに(001)から(110)に角角度が変わるにつれ、大きくなる傾向を示している。

図5にas-grownサンプルのキャリア濃度を示す。なお、キャリア濃度はz方向の試料の幅dがSe7°ロフ°の半値幅と等しいと仮定して算出した。図中、○で示すSeハルストーフ°サンプルでは(110)から(001)に角角度が大きくなるにつれてキャリア濃度も高くなっている

が、●で示すSeテラト-7°サンプルでは(331)でキャリア濃度が最も高くなっている。また、同一基板上のキャリア濃度はハルスト-7°サンプルに比べてテラト-7°サンプルのほうが高い。これはSeテラト-7°GaAs層のキャリア濃度がSeの照射時間に比例して高くなる[11]ため、今回のSe照射時間50秒の条件では結果として、ハルスト-7°サンプルのキャリア濃度より高くなった。

Se拡散の基板角依存性を評価するために、前章(1)式によりSeの拡散係数を求めた。なお、各Seテラト-7°サンプルのアニール条件は900°C, 5分である[12]。図6は各サンプルのSe拡散係数の基板角依存性である。図に示すように、Seテラト-7°サンプル、Seハルスト-7°サンプルの基板角依存性の傾向は(110)のサンプルを除き[13]、同様であり、Seの拡散性は成長方法に依存しないことが分かる。また、(111)A上のSe拡散係数は(001)上のSe拡散係数より小さく、(111)A上のSeは(001)上のSeに比べて熱的に安定であることが分かる。次にGaAs中のSeとSiの拡散の違いを評価するために800°C, 850°C, 900°Cにおいて5分間アニールを行い各温度におけるSeの拡散係数を求めた。なお、(111)A上のSeは拡散が小さくアニール温度800°CではSIMSによる半値幅の変化が見られなかったため、基板面方位として(001)面を用いた。図7に(001)面上のSeおよびSiの拡散係数のアニール温度依存性を示す。各アニール温度において求められたSe拡散係数はSi拡散係数より小さく、GaAs中のSeはSiに比べて熱的に安定であることが分かる。したがって、高指数面において不純物としてSeを用いることにより、Siに比べて熱的に安定で良好な結晶性を持つn型膜の成長が可能である。

#### 4. 結論

本研究ではGaAs中のBeおよびSe原子の拡散現象について検討を行った。Be原子の拡散は(110)から(001)に向角度が大きくなるにつれて、徐々に大きくなる傾向を示した。このBe拡散の基板向角度依存性がSiの場合と異なるのは、Beの拡散が格子間拡散モデルによって起るためである。また、650°C~950°Cにおける(111)A面上のBeの拡散係数はSiの拡散係数よりも大きく、Beに比べて7割ほどSiの方が熱的に安定であることが分かった。

Se原子の拡散はSiおよびBeの場合と同様、(001)面より(111)A面の方が小さく、(111)A面上のSeは(001)面上のSeに比べて熱的に安定であることが分かった。したがって、(111)A面上のGaAs成長膜はその伝導型を問わず(001)面上のGaAs成長膜に比べて熱的に安定であることが分かる。また、800°C~900°Cにおける(001)面上のSeの拡散係数はSiの拡散係数よりも大きく、Siに比べてSeの方が熱的に安定であることが分かった。

## 5. 引用文献

- [1] M. Ilegens, J. Appl. Phys. 48 (1977) 1278.
- [2] 例えば最近の研究では、  
J.C. Hu, M.D. Deal and J.D. Plummer, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1595.  
S. Koumetz, J. Marcon, K. Ketata and M. Ketata, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2161. などがある。
- [3] K. Mochizuki, S. Goto and C. Kusano, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2939.  
K. Mochizuki, S. Goto, T. Mishima and C. Kusano, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 3495.
- [4] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 826.
- [5] H. Ohnishi, M. Hirai, T. Yamamoto, K. Fujita and T. Watanabe, J. Crystal Growth 150 (1995) 231.
- [6] K. Mochizuki, S. Goto, H. Kakibayashi and C. Kusano, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1235.
- [7] A. Shinoda, T. Yamamoto, M. Inai, T. Takebe and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1374.
- [8] E.F. Schubert, J.B. Stark, T.H. Chiu and B. Tell, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 293.
- [9] E.F. Schubert, J.M. Kuo, R.F. Kopf, H.S. Luftman, L.C. Hopkins and N.J. Sauer, J. Appl. Phys. 67 (1990) 1969.
- [10] Cs<sup>+</sup>1次イオン源のイオンエネルギーがデフォルトプロフィールに及ぼす効果をできる低減するために、Seプロフィールの半値幅のサンプル表面側からヒートアップまでの幅の2倍の値を用いた。  
R.G. Wilson, F.A. Stevie and C.W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometry, (John Wiley & Sons, Inc., 1989) section 1.2-1.
- [11] E.T. Sano and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L641.
- [12] Siサンプルで用いた850°C, 60秒のアニール条件ではSeの拡散は確認できなかった。  
※その他、850°Cで3分, 5分, 10分, 900°Cで1分, 3分の条件においてアニールを行ったが、いずれの条件においてもアニールによる半値幅の変化は小さかった。
- [13] (110)は(111)A等その他の高指数面と比べて非常に鏡面成長が困難であり、デバイス応用に関してもその可能性は未知であるので、(110)上のSe拡散性の成長方法による違いについては別テーマとし、ここでは取り上げない。



## 6. 図表

表1 SIMSによって得られたSe $\delta$ -ドープ層の半値幅の表面側からピクセル位置までの幅の2倍の値

基板面方位	半値幅の表面側からピクセル位置までの幅の2倍の値	
	Se $\delta$ -doped layer	Se pulse-doped Layer
(110)	25.7 (nm)	43.1 (nm)
(331)	17.8	26.2
(111)A	15.8	17.1
(001)	16.8	16.6

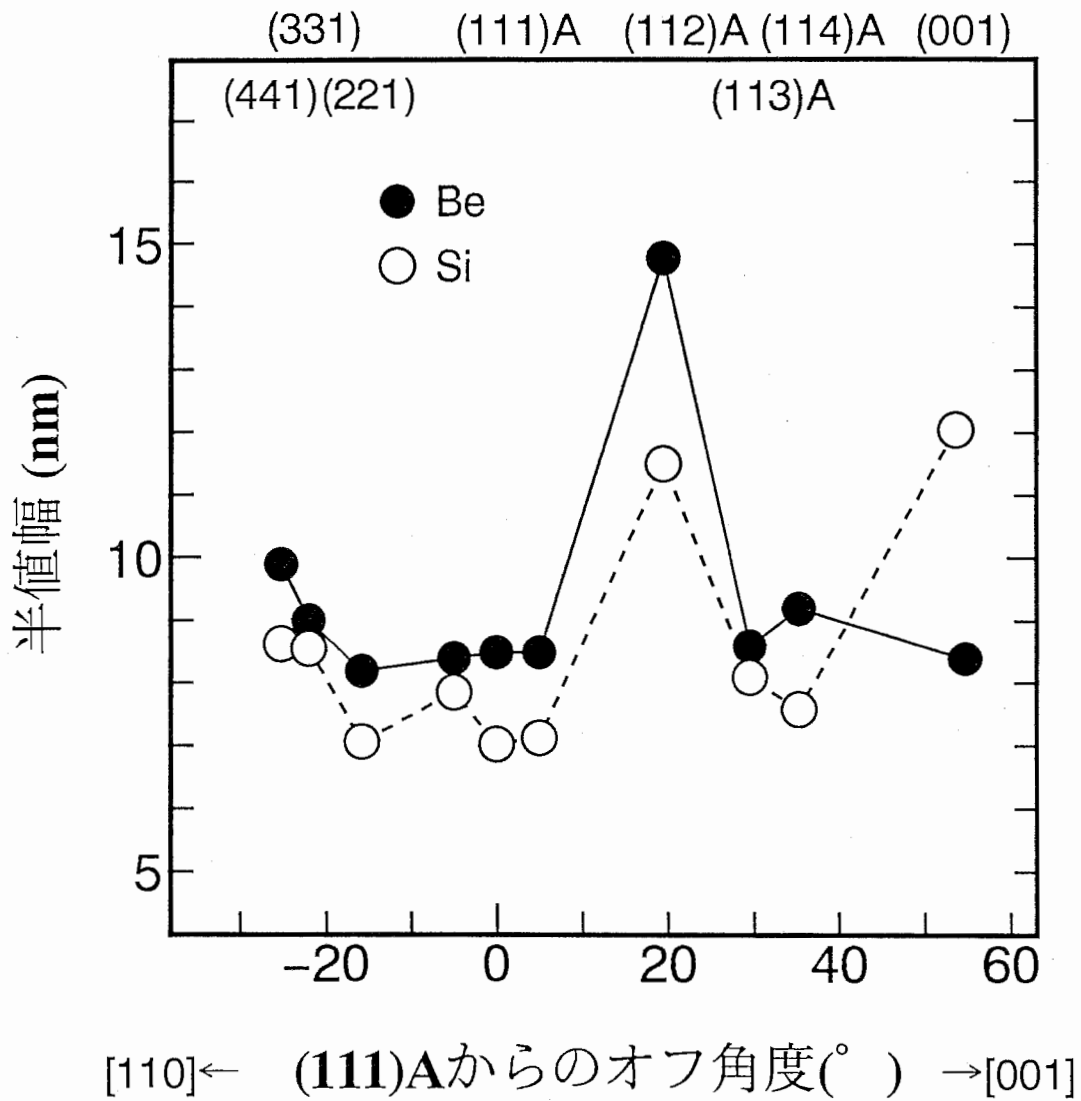
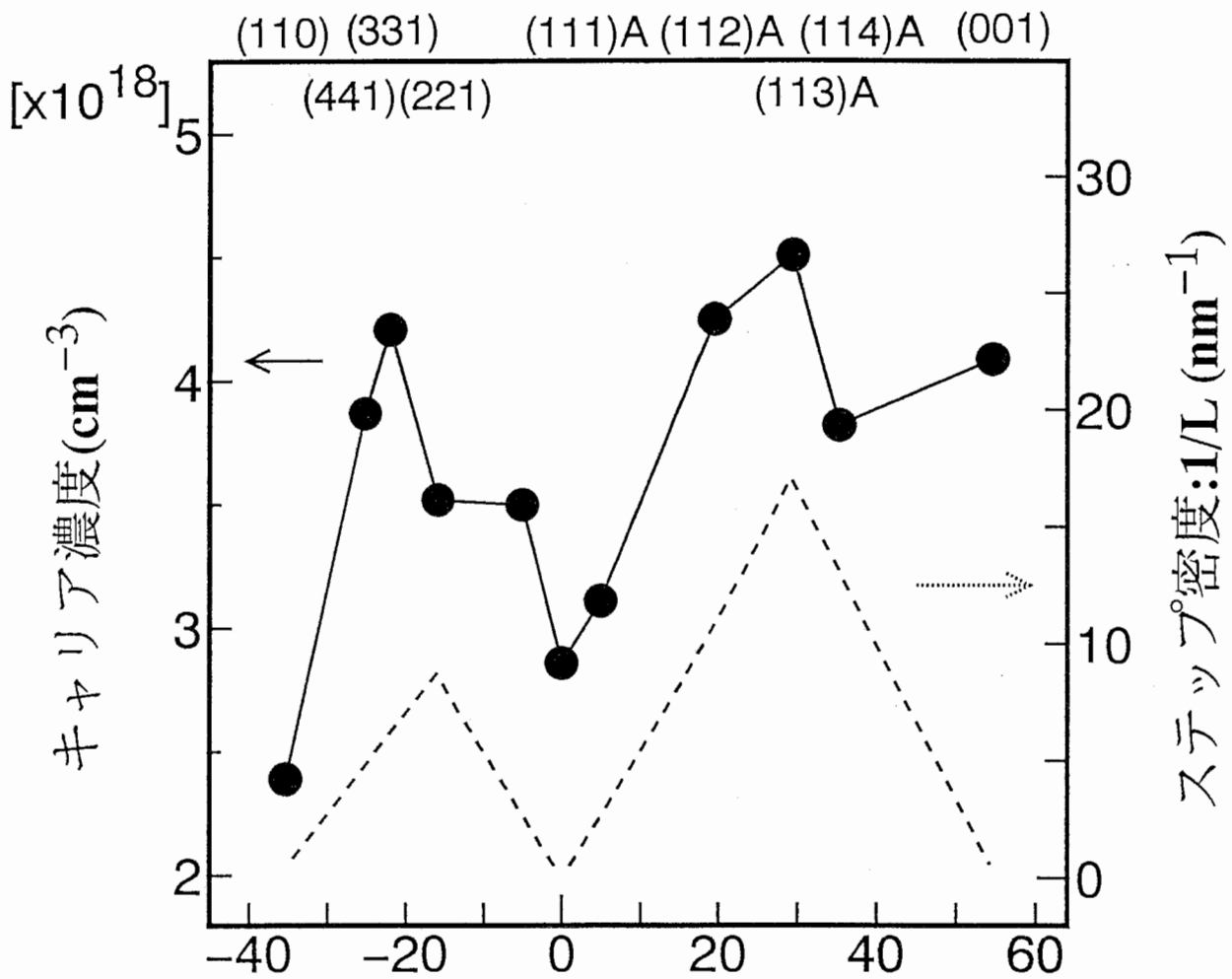


図1 SIMS深度プロファイルより求めたas-grownサンプルのBeおよびSiプロファイルの半値幅  
(110)の半値幅は図中に示していない



[110]← (111)Aからのオフ角度(°) →[001]

図2 as-grownサンプルのキャリア濃度および原子ステップ密度の基板角角度依存性

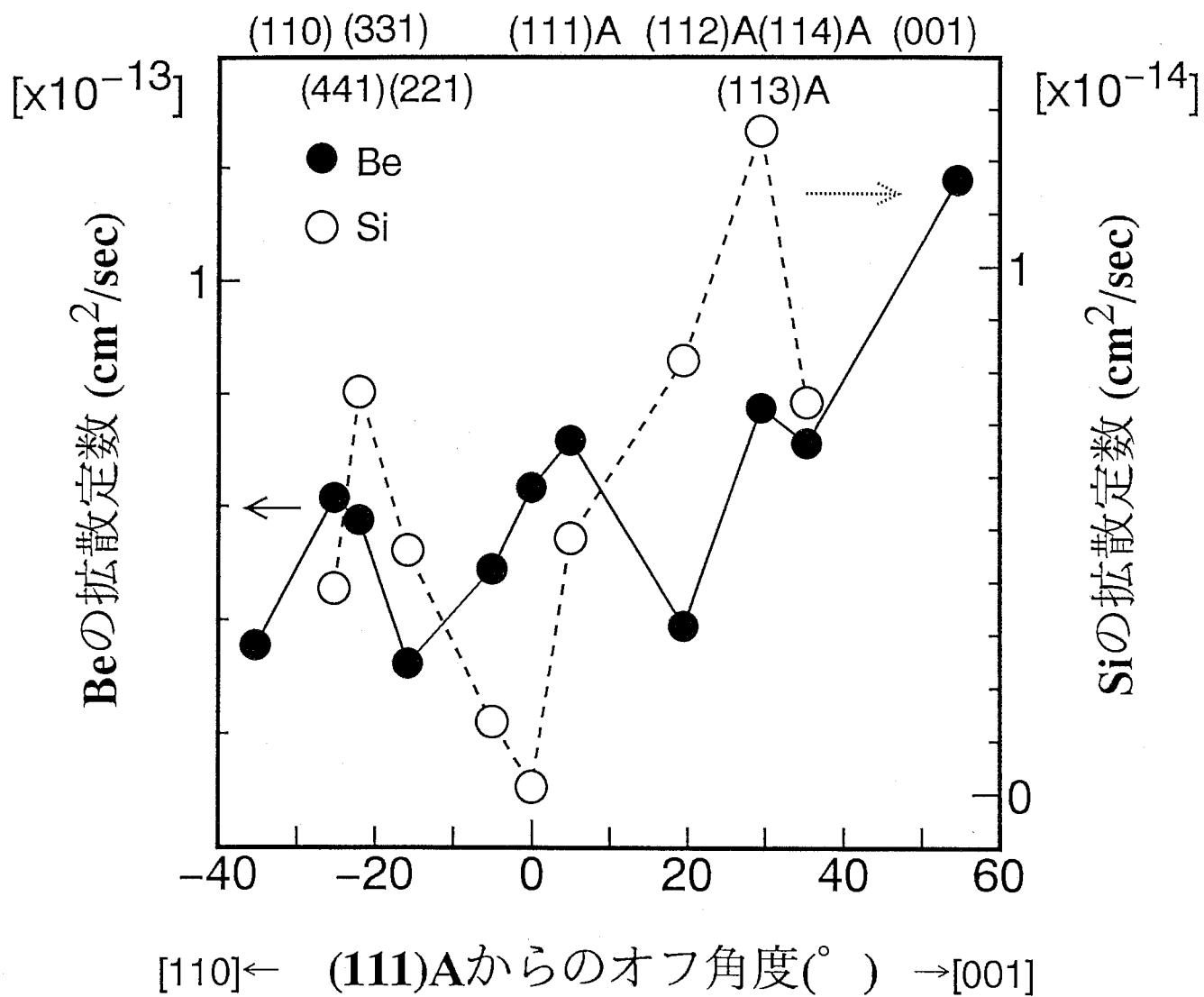


図3 BeおよびSi拡散係数の基板の角度依存性

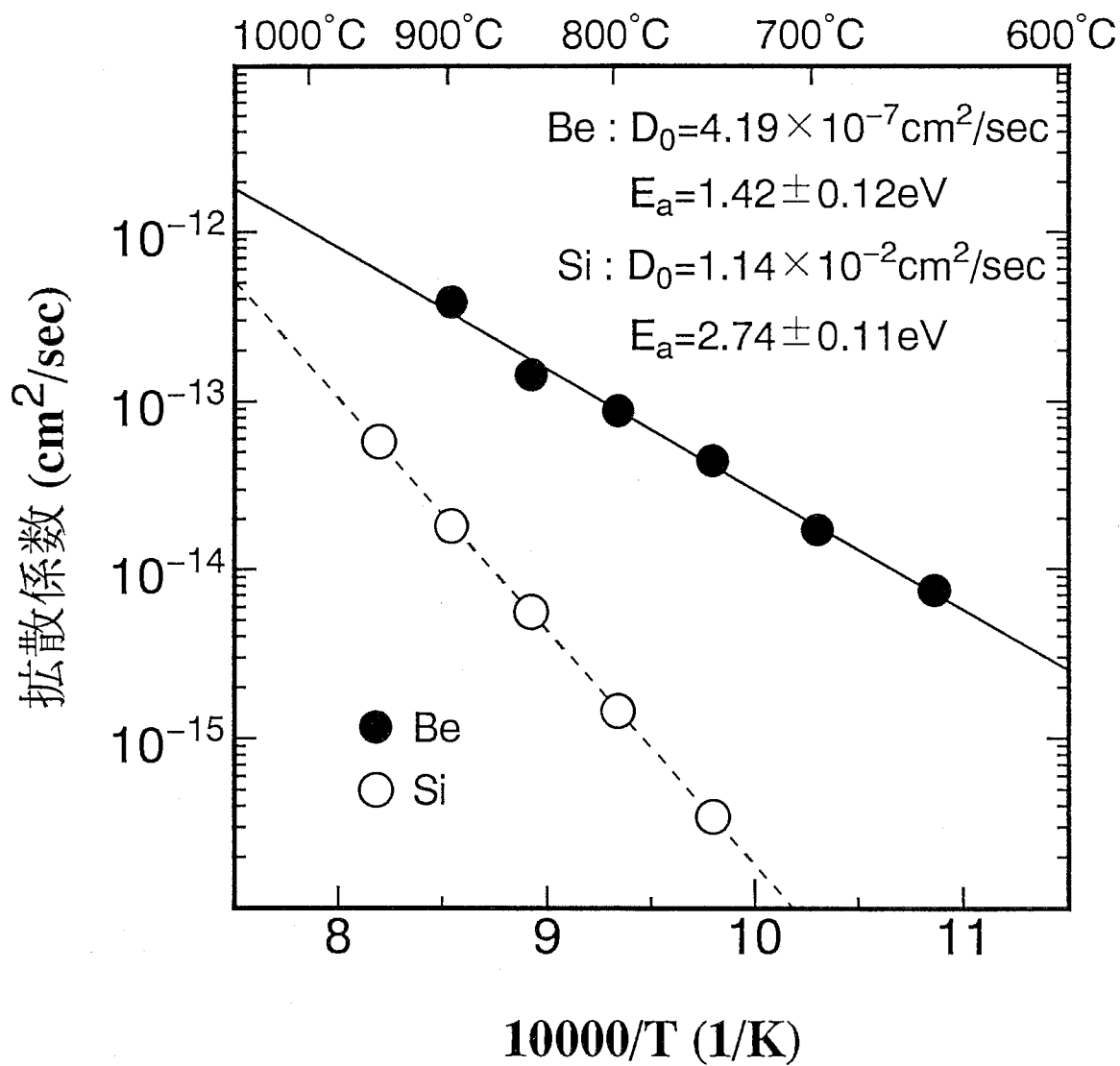


図4 BeおよびSi拡散係数のアニール温度依存性

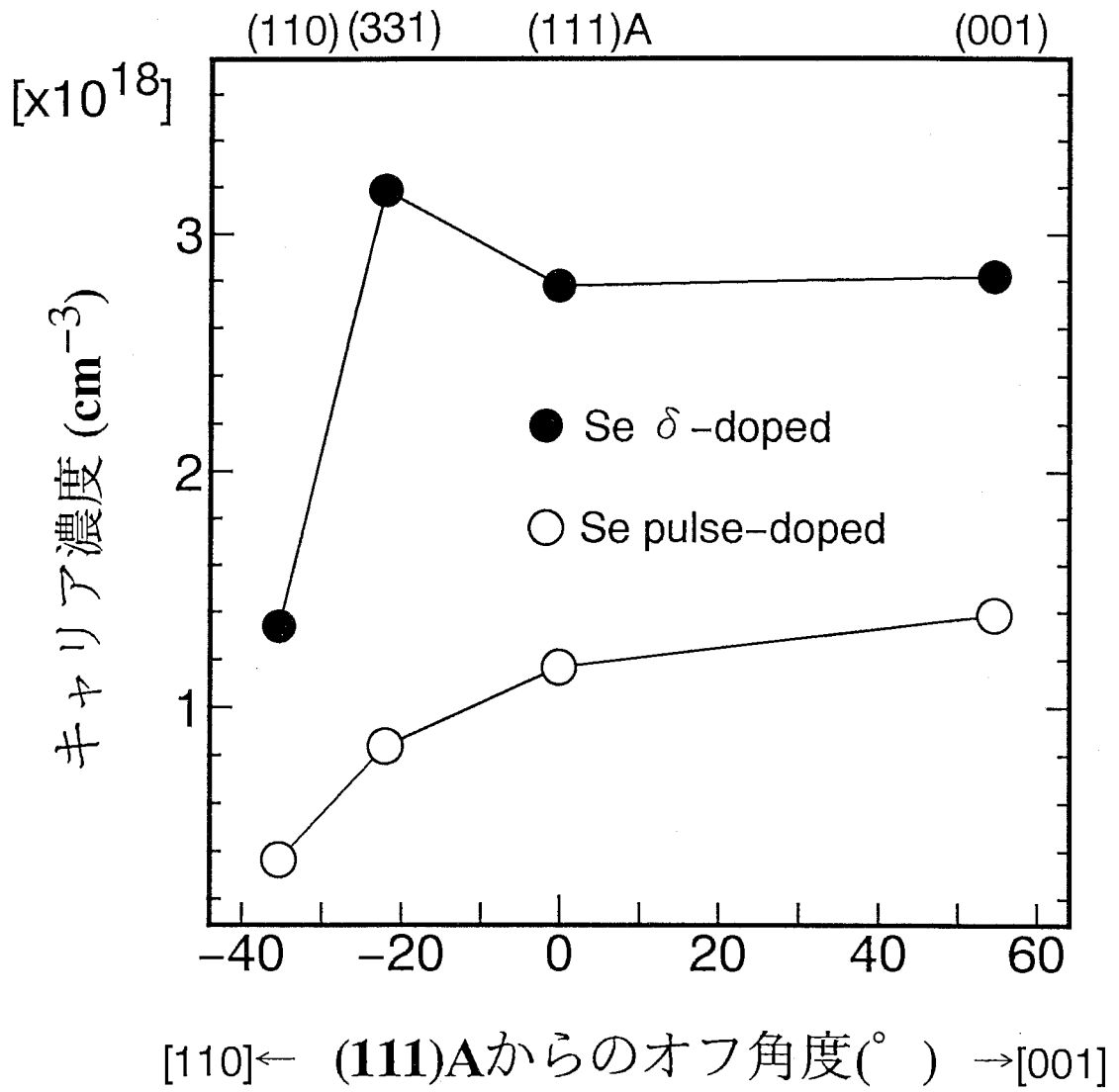
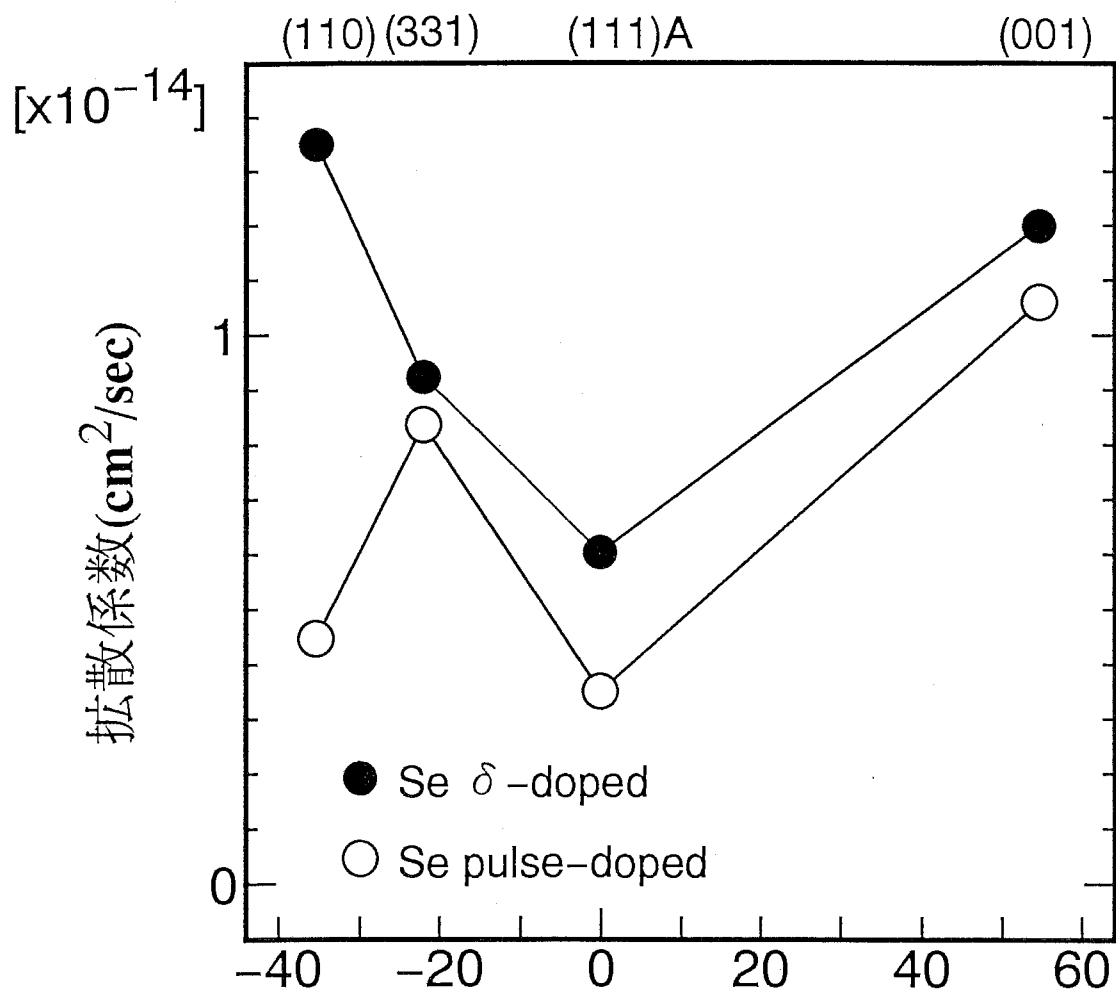


図5 as-grownサンプルのキャリア濃度の基板ワ角度依存性



[110] ← **(111)A**からのオフ角度(°) → [001]

図6 Se拡散係数の基板方向角度依存性

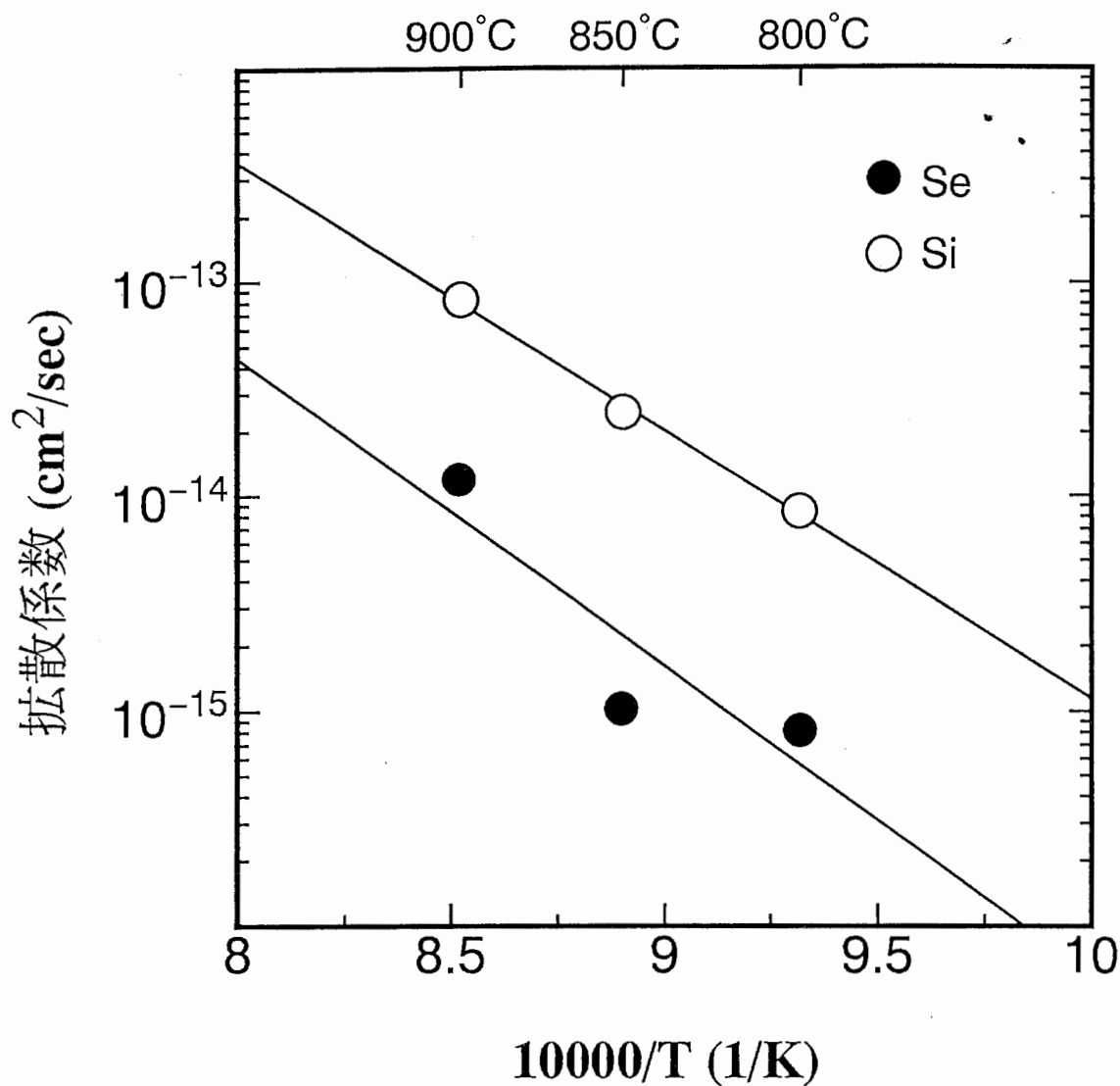


図7 SeおよびSiの拡散係数のアニール温度依存性  
 ※Seサンプルのアニールにおいては表面のSiN膜  
 処理を行っていない



## 謝辞

日頃よりこの研究をご指導頂いているATR光電波通信研究所猪股英行社長、渡辺敏英室長に深く感謝いたします。研究全般にわたりサンプル作製を手伝っていただき、また、有意義な討論をしていただいた大西一研究員に深く感謝いたします。本研究を行うにあたり有意義な助言をいただいた藤田和久主任研究員、Pablo O. Vaccaro客員研究員、(株)村田製作所山本悌二氏に深く感謝いたします。また、本研究所での研究の機会を与えていただいた(株)村田製作所山本宏氏に深く感謝いたします。SIMS装置、X線回折装置、走査型電子顕微鏡装置等の操作方法を教えていただき、測定データについて議論していただいた(株)村田製作所篠田昭典氏に深く感謝いたします。