

①

Si 基板の上に分子線エピタキシャル成長した  
GaAs の電気的特性と深い準位に関する研究

平成 5 年 3 月

伊 藤 明

# 目 次

## 第 1 章 序 論

1. 1	本研究の背景	4
1. 2	本研究の目的	7
1. 3	本研究の概要	8
	参考文献	10

## 第 2 章 短時間熱処理による $\text{SiO}_x$ 保護膜を付けた MBE GaAs の深い準位 の変化

2. 1	序	13
2. 2	実験方法	15
2. 3	接合容量を用いた深い準位の評価法	18
2. 3. 1	DLTS法の原理	18
2. 3. 2	電子トラップ EL2 による光容量の quenching	26
2. 4	実験結果と検討	28
2. 4. 1	短時間熱処理による電子トラップの変化	28
2. 4. 2	EL2 濃度の深さ方向分布	34
2. 4. 3	EL2 のモデル	37
2. 5	結 言	38
	参考文献	39

## 第 3 章 短時間熱処理による $\text{SiN}_x$ 保護膜を付けた MBE GaAs の深い準位 の変化

3. 1	序	41
3. 2	実験方法	42
3. 3	実験結果と検討	43

3. 3. 1	短時間熱処理による電子トラップの変化	43
3. 3. 2	短時間熱処理によるGaAsのストイキオメトリーからの変化	48
3. 4	結 言	51
	参考文献	52
第4章 短時間熱処理によるMBE GaAs on Si中の深い準位の変化		
4. 1	序	53
4. 2	実験方法	54
4. 3	実験結果と検討	55
4. 3. 1	短時間熱処理による深い準位の変化	55
4. 3. 2	深い準位の深さ方向分布	60
4. 4	結 言	63
	参考文献	64
第5章 MBE GaAs on Si中の結晶性の乱れと熱処理による変化		
5. 1	序	66
5. 2	実験方法	67
5. 3	ラマン分光法の原理	68
5. 4	実験結果と検討	72
5. 4. 1	禁制フォノンモードの観測	72
5. 4. 2	ストレスによるフォノンのシフト	75
5. 4. 3	anti-phase domainの影響	80
5. 5	結 言	81
	参考文献	80
第6章 MBE GaAs on Siの表面及び界面状態の非接触評価		
6. 1	序	83
6. 2	反射マイクロ波法を用いた表面及び界面付近の評価	83
6. 3	実験方法	86
6. 4	実験結果及び検討	88

6. 4. 1	GaAs 表面状態の光伝導度変調測定	88
6. 4. 2	GaAs on Si の表面、界面状態の評価	90
6. 5	結 言	94
	参考文献	95
第7章	MBE GaAs on Si の電気的特性	
7. 1	序	97
7. 2	分光感度から拡散長を求める方法	97
7. 3	ヘテロ接合の電流－電圧特性	100
7. 4	実験方法	101
7. 5	実験結果及び検討	103
7. 5. 1	分光感度測定	103
7. 5. 2	電流－電圧特性	109
7. 6	結 言	112
	参考文献	113
第8章	総括	114
	謝辞	118
	本研究に関する発表	119

# 第1章 序論

## 1. 1 本研究の背景

電子技術の歴史を振り返ってみると、真空中の電子の運動を利用した真空管を、固体中の電子を利用した固体素子に置き換えたものが半導体であるといえる。このことから、より真空中の様に電子の運動に妨げが入らない状態に近づけるために、より高純度な半導体結晶が必要となる。1948年にBell研究所のBardeen, Brattainらによる点接触型トランジスタの発明<sup>1)</sup>、1949年のShockleyによる接合型トランジスタの発明<sup>2)</sup>は、その着想が重要であることの他に、実際にそれを実現化するための技術、特に結晶成長技術の重要性を示している。素子の集積化を進める場合、Siの方がより高純度で完全結晶が得られ表面を安定化する酸化膜が存在し集積化に適していたため、1960年代に入りSiがトランジスタの材料として主流を占めるようになった。また、1952年にWelkerは<sup>3)</sup>、Ⅲ族元素とV族元素の2種類からなる化合物が半導体の性質を示すことを報告し、1955年にはBraunsteinはそれらが発光することを報告している。<sup>4)</sup>1963年にGunnは、n型GaAsからの発振を観測しており<sup>5)</sup>、マイクロ波発振器として現在用いられている。GaAsは直接遷移であるために発光素子として利用でき、特に、半導体レーザーとして広く用いられている。エピタキシャル成長法を用いて超格子素子やヘテロ接合素子など幅広い応用がなされている。また、化合物半導体は、Siに比べて移動度が大きいために高周波用デバイスとしても利用できる。

このように今までの半導体の歴史を考えると、1)より適当な材料の選択と、2)より高い集積度の実現と多機能化を目指すという、二つの流れがある。

半導体材料としてSiからGaAsなどの化合物半導体への移り変わりが期待されているが、以下の理由から実現が難しいのが現状である。

結晶学的にみると、一般的にGaAsなどのⅢ-V化合物半導体では、V族元素の蒸気圧が高いため組成のコントロールが難しい。Siの様な共有結合の他に弱いイオン結合によって結晶が出来上がっているために、Siに比べて機械強度が弱く転位が発生しやすい。Siは地球の構成元素のほぼ3分の1の量だけ豊富

に存在し、人体には無害であり取り扱いが容易であるが、化合物半導体はそうではない。GaAsは熱伝導度が小さいために、Czochralski法による成長時には、Siに比べ引き上げ速度を約10倍遅く（引き上げ速度：約10mm/hr）しなければならず生産性が悪い。<sup>6)</sup>そのためSiに比べるとコストが高くなる。仮にSiと同じ程度の高品質GaAs単結晶が得られたとしても、コストの面から半導体材料の全てがGaAsにかわることはないと予想される。GaAsの特徴を活かしたデバイスとしては、光結合デバイス、高速デバイス、高温環境下あるいは放射線下で使用する特殊な半導体デバイスなどが考えられている。

また、電気的性質について考えてみると、GaAsデバイスを実現させるときの大きな課題は、熱処理によるGaAsの電気的性質の変化である。化合物半導体であるために、Siの様な元素半導体とは異なり、点欠陥としてinterstitial欠陥、vacancy欠陥の他に、antisite欠陥が生じる。このために、intrinsic点欠陥だけでも計6種類存在し、熱処理による点欠陥の制御を難しくしている。

GaAsの大きな特徴の一つは、半絶縁性基板がバルク結晶で得られることである。バンドギャップのほぼ中心( $E_g - 0.79 \text{ eV}$ )にEL2<sup>7)</sup>と呼ばれるエネルギー的に深い電子トラップが存在し、このトラップが浅い炭素アクセプターを補償するために半絶縁化すると考えられている。<sup>8)</sup>半絶縁性基板の使用によって、素子分離が容易になり、寄生容量が低減化し応答速度が増加する。このように、EL2は半絶縁化するためには有用な点欠陥であるといえる。そのために多くの研究者によって盛んな研究がなされてきたが、その発生原因についてはまだはっきりと解明されていない。Ga位置のAs原子( $\text{As}_{\text{Ga}}$ )が関与していることはほとんどの研究者によって合意がなされているが<sup>9)-12)</sup>、antisite欠陥単独であるかあるいは他の格子間原子<sup>12)</sup>や空孔<sup>11)</sup>との複合欠陥であるのかについて合意はなされていない。このEL2欠陥は、バルクGaAs中では $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の桁で存在している。<sup>13)</sup>組成比がAs richになると、EL2濃度は増加する。<sup>14)</sup>しかし、Molecular Beam Epitaxy法で成長したGaAs中には通常、EL2は観測されない。<sup>15)、16)</sup>

熱処理プロセスは、不純物の拡散、ドライエッチングやイオン注入によるダメージのアニール、 $\text{SiO}_2$ 膜のreflowのためなどに必要なプロセスである。<sup>17)、18)</sup>熱処理による点欠陥の発生が漏れ電流の増加や、ライフタイムの減少、発光効率の

経時変化などを生じデバイス特性をしばしば劣化させる。このことから、熱処理中の点欠陥の振舞いについて理解することは、非常に重要である。

次に、デバイスの多機能化について考えてみる。GaAsをその特徴を活かし利用する試みの一つに、GaAsをSi基板上に異種（ヘテロ）成長することが近年注目されている。<sup>19)</sup> GaAsをSi基板上にヘテロ成長することには多くの利点がある。バルクGaAsに比べて機械的強度に優れ大口径ウエーハの成長が可能になる。また、熱伝導度がよいためにデバイス動作時に発生する熱の放出が効果的に出来る。Si基板上のGaAsにFET(Field Effect Transistor)<sup>20)</sup>、LED(Light Emitting Diode)<sup>21)</sup>、受光素子デバイス<sup>22)</sup>を作製することが可能となっている。それらとSi基板に形成された集積回路とを結合させることで、より機能的な材料が実現することが期待されている。

しかし、このヘテロ成長にはいくつかの問題点がある。まず、GaAsとSiでは、格子定数が約4%も異なり、熱膨張係数が約2倍異なる。GaAs中には、前者のために圧縮性のストレスが、後者のために引っ張り性のストレスが生じる。<sup>23)-25)</sup> これらのために、転位密度の低減化のために特に何等かの処理を行わなければ、通常約 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ の高濃度な転位が生じる。また、GaAsはGaとAsの2種類からなる化合物半導体であるために、結晶の位相の反転、anti-phase domainが発生する。これらの発生を抑えるために、いくつかの方法が提案されている。(100)面から<110>軸方向に2~3度ずらした、いわゆるオフ基板を用いる方法<sup>26)</sup>や、低温成長<sup>27, 28)</sup>や歪超格子<sup>29)</sup>などのbuffer層を設ける方法が用いられている。Si基板上にパターンニングしたGaAs層を成長させ転位を減少させる方法<sup>30)</sup>も提案されている。このような方法を用いなくても、(100)Siを1000℃で基板加熱し表面の段差を偶数ステップにし、その後GaAsを成長するとシングルドメインのGaAs層が成長できることが報告されている。<sup>31)</sup> また最近、Ge buffer層を設けYAGレーザによるアニールを行うとGaAs層のストレスがゼロに近づくことが報告されている。<sup>32)</sup>

最後に、集積度の向上について考えてみる。集積度が増し、チャンネル長が1 $\mu\text{m}$ よりも短くなるとMOS(Metal Oxide Semiconductor)トランジスタのしきい

値電圧が低下する短チャネル効果<sup>33)</sup>があらわれる。しきい値電圧が低下すると、論理回路素子の電圧マージンがあまり取れなくなり、デジタル集積回路の実現が困難になる。この短チャネル効果は、拡散深さを浅くすることで抑えることが出来る。<sup>34)</sup>

接合の形成方法としては、従来の電気炉によって不純物を熱拡散する方法と、不純物をイオン注入<sup>35)</sup>しその後に活性化熱処理を行う方法の二つがある。イオン注入による不純物分布は、Lindhard, Schraff, Schiottらによって理論的に解析された分布(LSS分布)<sup>36)</sup>によって計算することが出来る。注入された不純物の活性化とダメージのアニールを電気炉を用いて行うと不純物が熱拡散によって再分布をし、設計した深さから変化する。短時間アニール(Rapid Thermal Annealing: RTA)を行うと不純物の再分布を抑えながら、ダメージのアニールが行える。<sup>37)</sup>このことから、短時間熱処理(Rapid Thermal Processing: RTP)は非常に浅い拡散層を形成する高集積化プロセスに適している。

この様なRTPは、短時間アニール(RTA)のほかに短時間酸化(Rapid Thermal Oxidation: RTO)、短時間窒化(Rapid Thermal Nitridation: RTN)、短時間不純物拡散(Rapid Thermal Diffusion: RTD)などの報告がある。<sup>38)</sup>RTO, RTNを組み合わせることによりtrenchキャパシタの酸化膜/窒化膜/酸化膜の誘電膜の耐圧が向上する。<sup>39)</sup>また、RTDにより非常に浅い接合が形成できる。<sup>40, 41)</sup>RTPは、処理時間が短いためにthrough-putがよく、また不純物による汚染が少ないと予想される。RTP中での点欠陥の導入について理解することは、デバイスの電気的特性を制御するために重要である。<sup>42-45)</sup>

## 1. 2 本研究の目的

本研究は、分子線エピタキシー(MBE)法によってSi基板上にヘテロ成長したGaAs中の深い準位の振舞いを理解し、それを制御することを目的としている。イオン注入の活性化などに利用される短時間熱処理による深い準位の変化を、GaAs基板上に同種(ホモ)成長したMBE GaAsと比較した。GaAsの半絶縁化に重要な役割を果たす電子トラップEL2の生成のメカニズ

ムについて調べた。将来、GaAs層の光・高速デバイスとSi基板上の集積回路とを結び付けた光集積回路を実現する場合に非常に重要になってくる、その界面特性を、反射マイクロ波法を用い非接触・非破壊で評価した。また、格子不整合、熱膨張の違いによる応力が電気的特性に与える影響について調べた。

### 1. 3 本研究の概要

本論文は 8章より構成されており、第2章、第3章では、GaAs on GaAsについて調べた。第4章、第5章、第6章、第7章においてGaAs on Siについて調べた。以下に各章毎の概略を記す。

第1章は序論であり、電子デバイスの現在に至るまでの発展の歴史的歩みを概観し、今後の半導体デバイス作製の方向性を述べた。それにより、本研究の意義と目的について述べ、概要を説明した。

第2章では、GaAs基板上にMBE成長したGaAs層にSiO<sub>x</sub>保護膜を付け、短時間熱処理(RTP)による深い準位の変化について調べた。まず、接合容量を用いた深い準位の評価法であるDLTS法の原理を説明し、電子トラップEL2固有の現象である光容量のquenchingの説明を行った。RTP時のアニール温度に対する電子トラップの変化を、DLTS法を用いて調べた。電子トラップEL2の確認のために低温でYAGレーザを照射し、光容量がquenchingされるかどうかを調べた。EL2トラップの深さ方向濃度分布を測定し、保護膜無しでRTPを行った場合との比較を行った。SiO<sub>x</sub>膜中へGaが多く拡散することと、保護膜無しの場合観測された高濃度のN1トラップが観測されないことから、観測された実験結果を、EL2が逆置換Asと格子間Asの複合欠陥(As<sub>Ga</sub>-As<sub>i</sub>)であるというモデルを用い説明した。

第3章では、GaAs基板上にMBE成長したGaAs層にSiN<sub>x</sub>保護膜を付け、RTPによる深い準位の変化について調べた。DLTS測定によりEL2の深さ方向濃度分布を求め、SiO<sub>x</sub>膜の場合と比較した。SiN<sub>x</sub>保護膜を用いると、900℃以上のRTPによってEL2濃度の増加が観測された。また、RTPによるSiN<sub>x</sub>/GaAs界面構造の変化を、X線光電子分光法を用いて評価し

た。RTPによって保護膜表面において酸素原子と結合したGa原子の信号が増加した。SiO<sub>x</sub>保護膜の場合と比較しEL2の生成について議論を行った。SiN<sub>x</sub>保護膜を用いた場合でも、高温のRTPによる表面のGa原子の外側へ向けての拡散によるストイキオメトリイからのずれがEL2の生成に関係していると考えた。

第4章では、Si基板上にMBE成長したGaAs層の深い準位について調べた。GaAs基板上にMBE成長したGaAs層との比較を行い、RTPによる深い準位の変化と、電子トラップEL2の濃度分布を調べた。GaAs/Si界面近くでEL2トラップの濃度が増加することを観測し、EL2の分布が表面近くと界面近くで異なることから、EL2の生成を支配的に決定している原因について議論した。表面付近ではSiO<sub>x</sub>保護膜によるストイキオメトリイからの変化が、界面付近ではヘテロ成長によるストレスが支配的にEL2濃度の分布を決定していると考えた。

第5章では、Si基板上にMBE成長したGaAsの結晶性の乱れを調べた。まず、ラマン分光法の原理を説明した。禁制モードのラマン強度と許容モードのフォノンのピークシフトから、界面近くの結晶性の乱れとストレスの種類について調べた。界面近くの領域は結晶性が乱れ、ストレスが存在している。as-grown時では界面近くではGaAsとSiの格子定数の違いによる圧縮性のストレスが存在し、RTPを行うとそれらを緩和するような転位が導入され、熱膨張係数の違いによる引っ張り性のストレスがGaAs層で観測された。

第6章では、Si基板上にMBE成長したGaAsに反射マイクロ波法を用い、表面及び界面付近の状態を非接触・非破壊で評価した。まず、反射マイクロ波法がGaAs表面状態の評価に対して有効であることを、バルクGaAsにイオン注入を行い、ドーズ量に対する変化から明らかにした。そして、GaAs on Siにキャリア注入光の浸入深さを適当に選ぶことで、表面及び界面状態を評価した。

第7章では、Si基板上にMBE成長したGaAsの電気的特性について調べた。まず、分光感度から拡散長を求める方法、ヘテロ接合の電流電圧特性について説明した。それらの方法を用いSi基板上にGaAsをMBE成長した2種類のヘテロ構造、同じ伝導型(p-GaAs/p-Si)と異なる伝導型(n-

G a A s / p - S i ) のキャリアの拡散長について調べた。 RTPによる n - G a A s / p - S i の試料の分光感度の向上について議論し、分光感度から求めたキャリアの拡散長を RTP 前後で比較した。通常、同種 (ホモ) 接合の試料では観測されない p - G a A s / p - S i 試料からも光応答が観測された。また、電流電圧特性の温度依存性から、このヘテロ接合の電流輸送を決定している原因について、分光感度測定の結果を考慮しながら考察した。界面付近に存在する結晶性の乱れが固定電荷を生じ、バンド構造が影響を受けていると考えられた。また RTP を行うと界面の乱れがアニールされ、バンドの曲がり小さくなったと考えられた。

最後に第 8 章では、本研究で得られた G a A s 及び S i 半導体の短時間熱処理に関する結果について、第 2 章から第 7 章までを総括し、本研究の結論を述べた。

#### 第 1 章の参考文献

- 1) J.Bardeen, and W.H.Brattain: Phys. Rev. 74, 230 (1948)
- 2) W.Schockley: Bell Syst. Tech. J. 28, 435 (1949)
- 3) V.H.Welker: Z.Naturforsch a7, 744 (1952)
- 4) R.Braunstein: Phys. Rev. 99, 1892 (1955)
- 5) J.B.Gunn: Solid State Comm. 1, 88 (1963)
- 6) 角田佳績: 電子情報通信学会技術研究報告 vol.89, No.235 SDM89-135 (1989)
- 7) G.M.Martin, A.Mitonneau, and A.Mircea: Electron. Lett. 13, 191 (1977)
- 8) S.Makram-Ebeid, P.Langlage and G.M.Martin: Semi-Insulating III-V Materials, edited by D.C.Look and J.S.Blakemore (Shiva, England, 1984) p.184
- 9) H.J.von Bardeleben, D.Stievenard, D.Deresmes, A.Huber, and J.C.Bourgoin: Phys. Rev. B34, 7192 (1986)
- 10) 生駒俊明, 望月康則: 日本結晶学会誌 28, 103 (1986)
- 11) Z.Q.Fang, T.E.Sclesinger, and A.G.Milnes: J.Appl.Phys. 61, 5047 (1987)

- 12) S.Chichibu, N.Ohkubo, and S.Matsumoto: J.Appl.Phys. 64, 3987 (1988)
- 13) C.H.Henry, and D.V.Lang: Phys. Rev.B15, 989 (1977)
- 14) D.E.Holmes, R.T.Chen, K.R.Elliott, and C.G.Kirkpatrick: Appl. Phys.Lett. 40, 46 (1982)
- 15) D.V.Lang, A.Y.Cho, A.C.Gossard, M.Ilegems, and W.Wiegmann: J.Appl. Phys. 47, 2558 (1976)
- 16) P.Blood, and J.J.Harris: J.Appl.Phys. 56, 993 (1984)
- 17) 柳井久義, 永田 穰: 「集積回路工学(1)」 (コロナ社, 1987)
- 18) 右高正俊: 「L S I プロセス工学」 (オーム社, 1988)
- 19) S.F.Fang, K.Adomi, S.Iyer, H.Morkoc, and H.Zabel: J.Appl.Phys. 68, R31 (1990)
- 20) H.K.Choi, B-Y.Tsaur, G.M.Metze, G.W.Turner, and J.C.C.Fan: IEEE Device Lett. EDL-5, 207 (1984)
- 21) Y.Shinoda, T.Nishioka, and Y.Ohmachi: Jpn.J.Appl.Phys 22, L450 (1983)
- 22) J.Paslaski, H.Z.Chen, H.Morkoc, and A.Yariv: Appl.Phys.Lett. 52, 1420 (1988)
- 23) Y.Huang, P.Y.Yu, M-N.Charasse, Y.Lo, and S.Wang: Appl.Phys.Lett. 51, 192 (1987)
- 24) Y.Matsuda, K.Fujita, and S.Hinotani: Appl. Surface Science-48, 231 (1991)
- 25) A.Ito, M.Ichimura, H.Kano, A.Usami, T.Wada: J.Appl.Phys. 72, 2531 (1992)
- 26) S.J.Rosner, S.M.Koch, S.Laderman, and J.S.Harris: Mat.Res.Soc.Proc. 67 77 (1986)
- 27) M.Akiyama, Y.Kawarada, and K.Kaminishi, Jpn.J.Appl.Phys. 23, L843 (1984)
- 28) R.Fischer, T.Henderson, J.Klem, W.T.Masslink, W.Kopp, and H.Morkoc, Electron Lett., 20, 945 (1984)
- 29) T.Soga, S.Hattori, S.Sakai, M.Takeyasu, and M.Umeno: Electron.Lett.

- 20, 916 (1984)
- 30) B.G.Yacobi, C.Jagannath, S.Zemon, and P.Sheldon: Appl.Phys.Lett. 52, 555 (1988)
- 31) H.Noge, H.Kano, T.Kato, M.Hashimoto, and I.Igarashi, J.Cryst.Growth, 83, 431 (1987)
- 32) M.Umeno, T.Soga, T.Jimbo: Jpn.J.Appl.Phys. 31, 1189 (1992)
- 33) H.S.Lee: Solid State Electron. 16, 1407 (1973)
- 34) 伊藤良一、岸野正剛: 「超 L S I 材料プロセスの基礎」 (オーム社, 1987)
- 35) 伊藤糾次、鶴島稔夫、谷田和雄、大泊巖: 「イオン・インプランテーション」 (昭晃堂, 1976)
- 36) J.Lindhard, M.Schraff, and H.E.Schiott: K.Dan. Vidensk. Selsk.Mat. -Fys. Medd. 33, 14 (1963)
- 37) D.E.Davies, P.J.McNally, J.P.Lorenzo, and M.Julian: IEEE Electron. Devices Lett. EDL-3, 102 (1983)
- 38) R.Singh: J.Appl.Phys. 63 R59 (1988)
- 39) M.Inoue, and K.Yoneda: Mat.Res.Soc.Proc. 146, 283 (1989)
- 40) A.Usami, Y.Tokuda, H.Shiraki, H.Ueda, T.Wada, H.Kan, and T.Murakami: Mat.Res.Soc.Proc. 92, 393 1987
- 41) A.Kitagawa, A.Usami, Y.Tokuda, T.Wada, H.Kan, and T.Murakami: Mat. Res.Soc.Proc. 126, 65 (1988)
- 42) M.Katayama, A.Usami, T.Wada and Y.Tokuda: J.Appl.Phys. 62 528 (1987)
- 43) M.Kuzuhara and H.Kohzu: Appl.Phys.Lett. 44 527 (1984)
- 44) A.Kitagawa, A.Usami, T.Wada, Y.Tokuda and H.Kano: J.Appl.Phys. 65 606 (1989)
- 45) A.Ito, A.Usami, A.Kitagawa, T.Wada, Y.Tokuda, and H.Kano: J.Appl. Phys. 69, 2238 (1991)

## 第2章 短時間熱処理によるSiO<sub>x</sub>保護膜を付けたMBE GaAsの深い準位の変化

### 2. 1 序

短時間熱処理 (RTP)<sup>1)</sup>は従来用いられてきている電気炉による熱処理に比べ、イオン注入された不純物の活性化が高く、また、その再分布が少ないことから今まで盛んな研究が行われてきている。当初、その熱処理時間が短時間であるために、化学量論的組成 (ストイキオメトリイ) からのずれが少ないと期待された。このストイキオメトリイからのずれは、熱処理時の欠陥の振舞いの理解を困難にさせる。<sup>2)</sup> 高温での砒素の蒸気圧が約1気圧と高く、一方ガリウム原子は低いため、RTP中においてストイキオメトリイからずれることが報告されている。<sup>3)</sup> そのずれを抑えるために、砒素圧を印加しその分圧を高くしたり、保護膜を用いて防ぐなどの方法が行われている。実際の製造ライン中への砒素圧印加アニールの応用は、その取り扱いが危険であるためにプロセス適応性が悪く、現在のところ実用的ではない。保護膜として広く用いられているのは、SiO<sub>x</sub>膜とSiN<sub>x</sub>膜である。保護膜/GaAs界面では、熱処理中において、その熱膨張係数の違いによって熱ストレスが生じる。<sup>4)</sup> また、膜中からの不純物の拡散や構成元素の膜中への拡散によるストイキオメトリイからのずれが生じるなどの問題がある。<sup>5)</sup>

GaAs中の深い電子トラップとして、EL2 ( $E_c - 0.82 \text{ eV}$ )<sup>6)</sup>と呼ばれているものがある。このトラップによるキャリアの補償効果によって、バルクGaAsは半絶縁化していると説明されている。<sup>7)</sup> 半絶縁性基板は、素子分離が不要となり寄生容量を生じないために遮断周波数が高くなる。そのためEL2はプロセス上重要であり盛んな研究がなされているが、EL2の原因は、はっきりと分かっていない。電子スピン共鳴測定<sup>8)</sup>からGa格子位置のAs ( $\text{As}_{\text{Ga}}$ )がEL2に関係しているという点については、合意がなされている。しかし、孤立した $\text{As}_{\text{Ga}}$ なのか、あるいは他のvacancyやinterstitial原子などとの複合欠陥であるかは、様々なモデルが提案されているが解明されていない。<sup>9)</sup>

通常バルクGaAs中では、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高濃度なEL2が存在している。分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy : MBE) 成長GaAs中で

は、EL2は通常観測されない。<sup>9)</sup>これは、ストイキオメトリイをほぼ満たすためか、あるいは、成長温度がバルクに比べて低いためであると考えられるが、その原因については、あまり詳しく調べられていない。

現在、広く使われているエピタキシャル法は、液相成長法と気相成長法の2つに大別される。MBE法は、後者に属し真空蒸着法的一种である。超高真空中で結晶の個々の構成元素を各々別々のるつぼに入れて、るつぼを加熱して蒸発させる。出てくる蒸気を分子線のかたちで加熱されている基板に当て、その基板の上に単結晶薄膜を成長させる方法である。GaAs薄膜の結晶成長を例にとると、図2-1に示すように、GaとAsとを別々のるつぼに入れて、それぞれGaAs単結晶基板に向けて蒸発させる。Gaに比べてAs ( $As_2$  あるいは  $As_4$ の形)の分子線を十分強くしておくこと、表面はAs原子で覆われる。As原子の上にAs原子が付着しても基板が加熱してあると、過剰のAsは基板から離脱してポンプ系へと運び去られてしまう。成長を始めるためにGaとAsの分子線をあてる。Ga原子はAs原子と結合し付着するが、As原子と結合したAs原子は脱離してしまう。Ga原子が付着した上にAs原子が供給され、As原子が付着する。Asの分子線を多くしておき過剰Asが脱離するように基板加熱をすると、GaとAsとが1:1のGaAs層がエピタキシャルに基板の上に成長する。従って、GaAs薄膜の成長速度はGaの分子線強度で決まる。

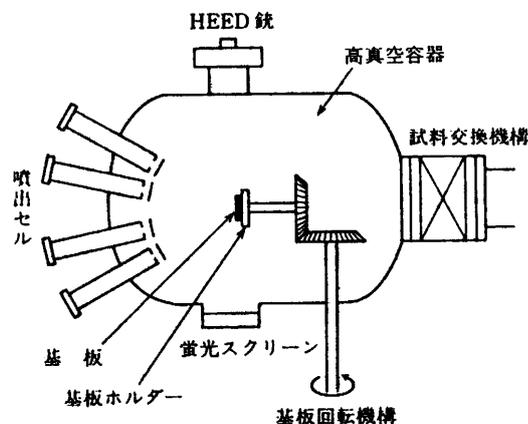


図2-1 分子線エピタキシー法の概略図

M B Eの特長としては、

1. 超高真空中での蒸着であるため、残留ガスからの不純物の混入は非常に少ない。
2. 残留ガスが少ないため蒸着速度を遅くでき、従ってエピタキシャル温度を下げる事が出来る。
3. 大面積にわたり、均一でかつ原子レベルで平坦な膜を得ることが出来る。
4. 蒸着速度を非常に遅くでき ( $1000 \text{ \AA} / \text{hr} \sim 10 \mu\text{m} / \text{hr}$ )、しかも正確に制御できるため、膜厚が数  $\text{\AA}$  という単原子層のオーダーで極めて高精度で制御できる。
5. 同時蒸着によって、各種の不純物量を制御しながらドーピングすることが可能である。
6. 成長層表面を R H E E D 法によって観察しながら結晶成長中を行うことができる。

また、成長時間がかかり量産的でないという問題点もあったが、これは最近では改善の兆しが見える。

## 2. 2 実験方法

試料は、半絶縁性 G a A s 基板の上に分子線エピタキシー (M B E) 法により厚さ  $2 \mu\text{m}$  の G a A s 層を、豊田中央研究所において成長したものをを用いた。S i を約  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  だけ添加した n 形である。成長温度、成長速度はそれぞれ  $600^\circ\text{C}$ 、 $1 \mu\text{m} / \text{hr}$  である。成長時のフラックス比は、V / III 比をほぼ 1 2 とした。保護膜としてシリコン酸化膜 (S i O<sub>x</sub>) 膜を、s p i n - o n 法により膜厚を約  $3500 \text{ \AA}$  だけ堆積させた。前処理として、脱イオン水による超音波洗浄を行い、トリクロロエタン、エタノール、アセトンにより有機物を除去した。

短時間熱処理 (R T P) は、タングステンフィラメントからなるハロゲンランプを発熱源とする放射加熱炉を用いて行った。試料を囲んで正六角形の頂点に各々 1 本、計 6 本のハロゲンランプが配置されており、照射する放射光の波長範囲は、約  $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$  で、 $1.15 \mu\text{m}$  の波長にピークを持つインコヒーレン

ト光である。ランプに供給する電流を比例・積分・微分 (P. I. D.) 動作制御装置で制御し、希望の温度特性が得られるようになっていた。ハロゲンランプ炉の概略図を図 2-2 に示す。

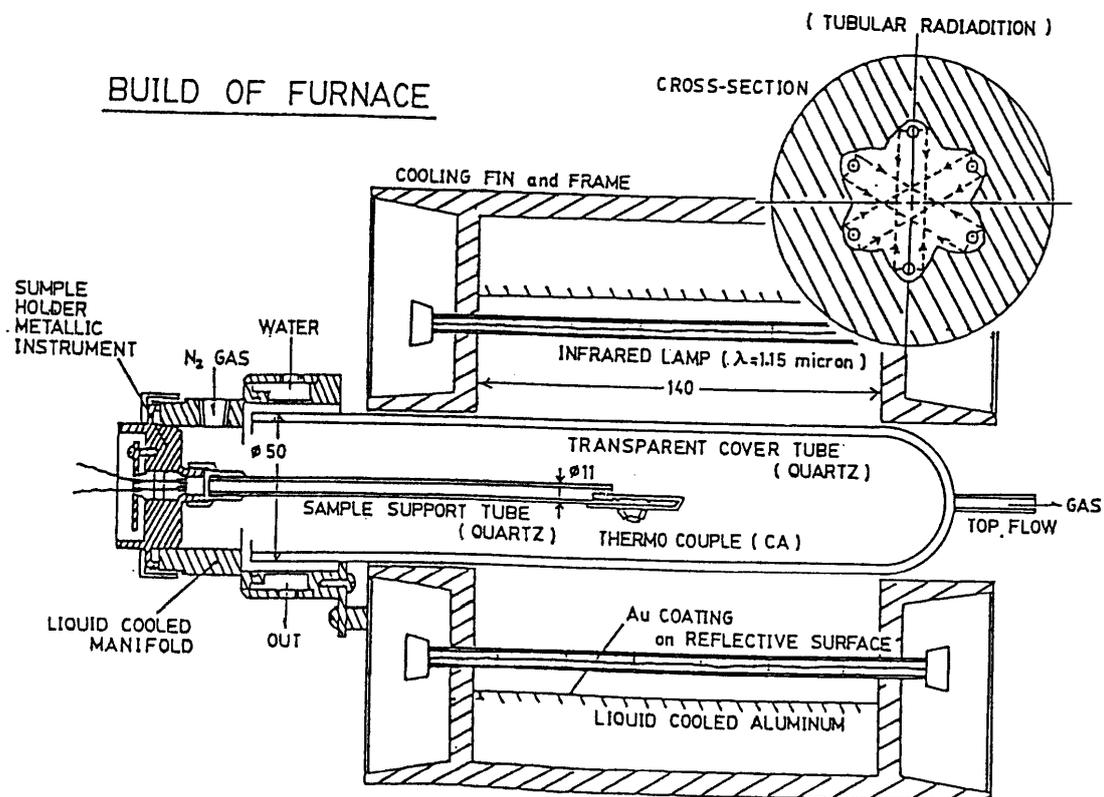


図 2-2 実験に用いたハロゲンランプ炉の概略図

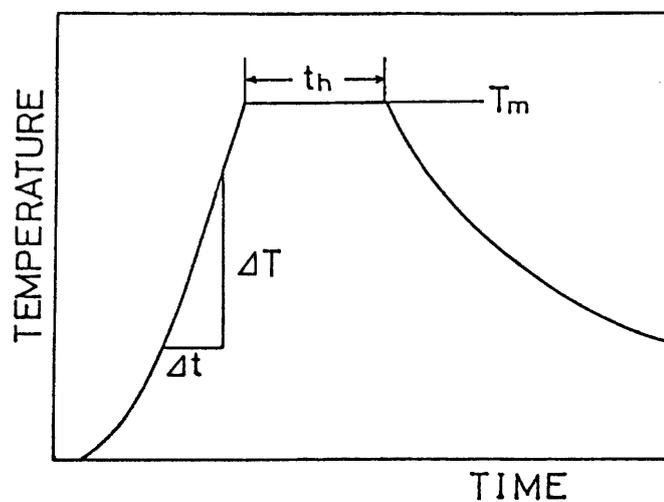


図 2-3 RTP の温度プロファイルの例

RTPのアニール温度 ( $T_m$ ) は、 $850^\circ\text{C}$ 、 $910^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ とし、その温度での保持時間 ( $t_h$ ) は9秒であり、昇温速さ ( $\Delta T / \Delta t$ ) は $53^\circ\text{C}/\text{秒}$ と一定にした。冷却はコントロールを行わず、自然冷却とした。炉内は減圧し、窒素ガスを1.2リットル/分だけ流した。なお、図2-3にRTPの温度プロファイルの例を示す。

保護膜を付けた試料は、熱処理後にHF溶液により表面の $\text{SiO}_x$ をエッチングして取り除いた。前処理を行い、Au-Ge (Ge 12%) を蒸着し、 $430^\circ\text{C}$ で3分間の合金化熱処理を行いOhmic接触を形成した。Schottky接触を形成するためにAuを蒸着した。

点欠陥の評価に、深い準位からの容量過渡応答 (DLTS) 測定<sup>10)</sup>を行った。高い測定感度を有するために、矩形波の重み関数<sup>11)</sup>を用いた。また、EL2トラップが存在するかどうかの確認のために86.2KでYAGレーザ (波長:  $1.06\mu\text{m}$ ) を照射しquenchingが観測されるかどうか調べた。図2-4に実験に用いた試料構造を示す。

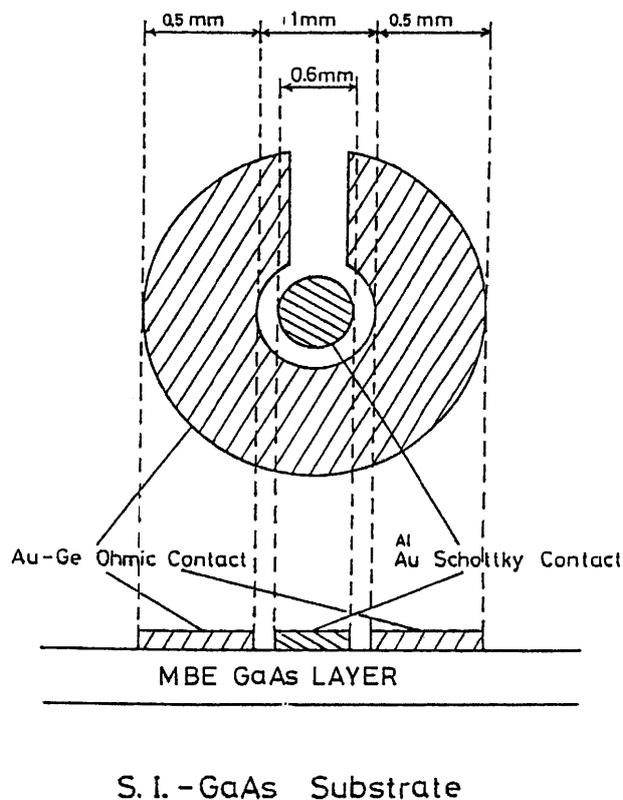


図2-4 実験に用いた試料構造

## 2. 3 接合容量を用いた深い準位の評価法

本論文の測定で主に用いたDLTS法の簡単な原理の説明を述べる。また、EL2トラップの存在の確認に用いた低温での光容量の永続的なquenchingについて述べる。

### 2. 3. 1 DLTS法の原理

ここでは、本論文に主に用いたDLTS法についてその簡単な原理と測定に用いたシステムを説明する。

半導体の接合容量-電圧(C-V)特性は、Sahらによって解析がなされていた。DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)法は、C-V法を変形させたもので、1974年Bell研究所のD.V.Langによって提案された。<sup>10)</sup>この方法から、接合容量の過渡応答から、深いエネルギー準位のトラップの活性化エネルギー( $E_t$ )、トラップ濃度( $N_t$ )、捕獲断面積( $\sigma$ )を求める事ができる。その特徴は検出感度、測定の容易さ、少数・多数キャリアトラップの区別、2種類以上のトラップのスペクトロスコピックな分離等である。Schottky接合、pn接MOS素子、FET構造等に適用されている。

図2-5にDLTSの基本動作原理図を示す。一定の逆方向バイアに順方向パルスを重畳してキャリアを注入すると、接合容量の過渡応答が見られる。温度を変化させると、図2-5に示すように時定数が変化する。時刻 $t_1$ 、 $t_2$ の容量 $C(t_1)$ 、 $C(t_2)$ の差 $\Delta C(t_2-t_1) = C(t_2) - C(t_1)$ は時定数が、約 $(t_2-t_1)$ になる温度付近でピークを示す。

$$C(t) = C(\infty) - \Delta C \exp(-t/\tau) \quad (2-1)$$

$C(\infty)$  : 逆バイアス印加後の定常状態での接合容量

$\Delta C$  : 逆バイアス印加による接合容量の全変化量

$\tau$  : 容量の過渡応答の時定数

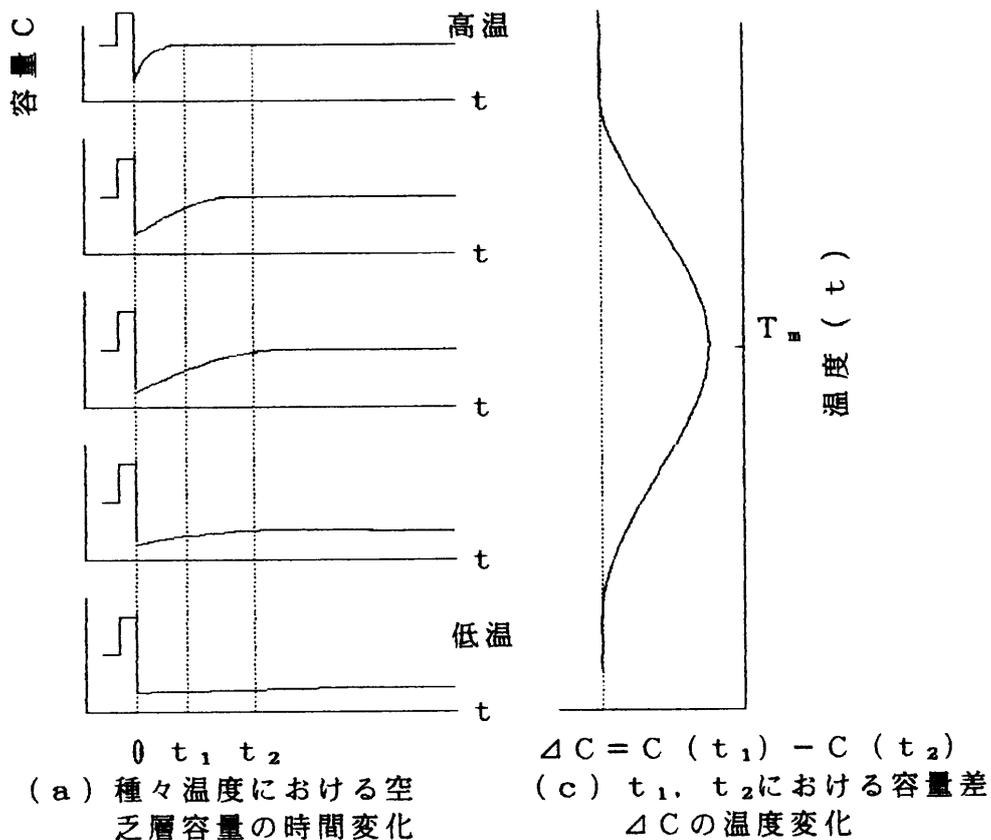
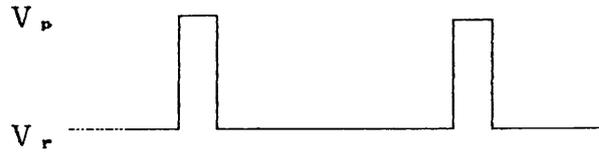


図 2-5 DLTS法の動作原理図

ここで、信号のピーク位置を求めるには、 $d\Delta C/dT = 0$  即ち  $d\Delta C/d\tau = 0$  を満たす  $\tau_{max}$ を求めればよい。この  $\tau_{max}$ は、 $t_1, t_2$ によって決定される定数で、'レートウインドウ'と呼ばれている。時定数  $\tau$ には温度依存性があるため  $t_1, t_2$ を変化させ何回かDLTS測定を行なえば、それぞれの  $\tau_{max}$ に対するピーク温度が決まりトラップのエネルギー準位が評価できる。また、そのときの  $\Delta C(t_2 - t_1)$ の最大値はトラップ濃度に関係し、その値からトラップ濃度が得られる。

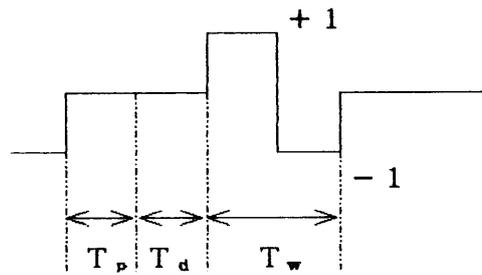
次に、SN比を向上させるために、本研究で使用した方形波重み関数方式DLTSについて述べる。



(a) バイアスパルス



(b) 容量



(c) 重み関数

図 2-6 方形波重み関数 DLTS 法

まず初めに、単一の深い準位が存在する場合、逆バイアス印加後の接合容量  $C(t)$  の変化は (2-1) 式で表わされる。ここで時定数  $\tau$  は、トラップからのキャリアの放出速度  $e_n$  の逆数である。DLTS 信号出力  $V_o$  は図 2-6 の重み関数を掛け合わせた後、積分すれば得られる。

$$V_o = \frac{1}{T_w} \left\{ \int_{T_d}^{T_d+T_w/2} C(t) dt - \int_{T_d+T_w/2}^{T_d+T_w} C(t) dt \right\}$$

$$= -\frac{\Delta C \cdot \tau}{T_w} \exp\left(-\frac{T_d}{\tau}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{T_w}{2\tau}\right) \right\}^2 \quad (2-2)$$

ここで、 $T_d$  は容量計の応答時間を考慮するため設定した逆バイアス印加後から接合容量の過渡的变化を検出するまでの時間（重み関数が零の時間）であり、 $T_w$  は

接合容量の過渡的变化を検出している時間である。また、時定数  $\tau$  は電子トラップの場合

$$1/\tau = e_n = \sigma_n v_{th} N_c \exp[-(E_c - E_t)/kT] \quad (2-3)$$

- $\sigma_n$  : 電子の捕獲断面積
- $v_{th}$  : 電子の熱速度
- $N_c$  : 伝導帯の有効状態密度
- $E_c - E_t$  : 準位の伝導帯からの深さ

で表わされる。

(2-3) 式から時定数  $\tau$  は温度のみの関数となる。従って、 $T_d$  と  $T_w$  を設定して温度 ( $\tau$ ) を変化させながら DLTS 信号  $V_o$  を測定すれば、ある温度  $T_m$  で最大値をもつスペクトルが得られる。DLTS 信号  $V_o$  が最大となる条件は、 $dV_o/d\tau = 0$  より

$$\exp(T_w/2\tau) = \frac{1 + T_d/\tau + T_w/\tau}{1 + T_d/\tau} \quad (2-4)$$

となる。トラップのエネルギー準位と捕獲断面積は、次の様に求められる。(2-3) 式の  $\sigma_n$ 、 $v_{th}$ 、 $N_c$  はいずれも、次式のような温度依存性をもっている。

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma_\infty \exp(E_\sigma/kT) \\ v_{th} &= \left( \frac{3kT}{m_e^*} \right)^{1/2} = v_{th0} T^{3/2} \\ N_c &= 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = N_{c0} T^{3/2} \end{aligned} \quad (2-5)$$

従って、(2-3) 式は

$$\frac{1}{\tau T^2} = \sigma_{\infty} V_{th} N_{co} \exp \left\{ - \frac{E_c - (E_t + E_{\sigma})}{k T} \right\} \quad (2-6)$$

と変形できる。(2-6)式の対数をとると

$$\ln (\tau T^2) = \frac{E_c - (E_t + E_{\sigma})}{1000 k} \cdot \frac{1000}{T} - \ln (\sigma_{\infty} V_{th} N_{co}) \quad (2-7)$$

となり、 $\tau$ と $T$ を測定して、 $\ln (\tau T^2)$ 対 $1000/T$ のアレニウスプロットをとれば、その傾きから $[E_c - (E_t + E_{\sigma})] / k$ が得られ、切片から $\sigma_{\infty}$ が得られる。本研究では、捕獲断面積は温度に対して一定であると仮定する。

また、トラップの深さ方向の濃度分布は、次のような計算によって求められる。バイアスによる変化を図2-7に模式的に示す。

捕獲過程の最後において中性バルク中のトラップは、全て電子で占められているとする。

このとき電子の占有関数 $f_t(x, t)$ は

$$\begin{aligned} f_t(x, 0) &= 0 & (0 \leq x \leq x_{rp}) & \quad (2-8) \\ f_t(x, 0) &= 1 & (x_{rp} \leq x) & \end{aligned}$$

である。

また、放出過程では、

$$\begin{aligned} f_t(x, t) &= 0 & (0 \leq x \leq x_{rp}) \\ f_t(x, t) &= \exp(-e_n t) & (x_{rp} \leq x \leq x_{rr}(t)) \\ f_t(x, t) &= 1 & (x_{rr}(t) \leq x) \end{aligned}$$

となる。

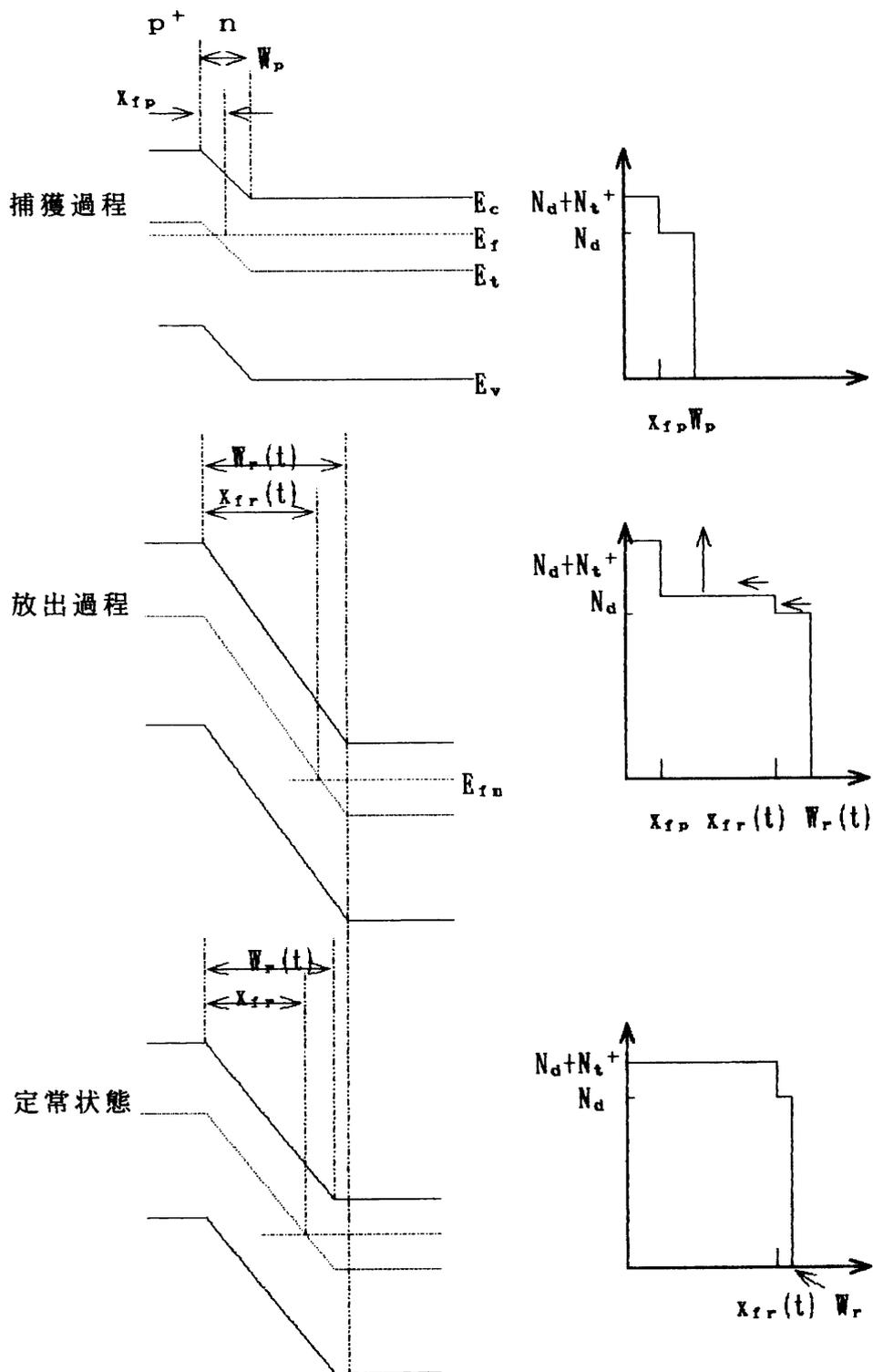


図 2-7 エネルギーバンド図と空間電荷分布

それぞれについてポアソンの方程式をたて  $V_0$  を求める。

$$V_p + V_{bi} = \frac{q}{\epsilon} \left\{ \int_0^{x_{fp}} x (N_d + N_t) dx + \int_{x_{fp}}^{W_p} x N_d dx \right\}$$

$$V_r + V_{bi} = \frac{q}{\epsilon} \left[ \int_0^{x_{fp}} x (N_d + N_t) dx + \int_{x_{fp}}^{x_{fr}(t)} x \{ N_d + N_t \exp(-e_n t) \} dx \right. \\ \left. + \int_{x_{fr}(t)}^{W_r(t)} x N_d dx \right] \quad (2-9)$$

さらに、 $N_d \gg N_t$  として  $N_d - N_t = N_d (W_r)$  とすると最終的な DLTS 信号  $V_0$  は、

$$V_0 = - \frac{C_m^3}{\epsilon^2 \cdot A^2 \cdot N_d (W_r)} \cdot S(e_n) \int_{x_{fp}}^{x_{fr}} x N_t dx \quad (2-10)$$

$$S(e_n) = \frac{\exp(-e_n T_d)}{e_n \cdot T_w} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-e_n \frac{T_w}{2}\right) \right\}^2 \quad (2-11)$$

となる。なお、本研究では通常  $T_d / T_w = 1/2$  を用いているため、DLTS 信号  $V_0$  の最大値に対応する  $S(e_n)$  の値は、(2-5) 式 ( $e_n = 1/\tau_n = 0.523/T_d$ ) を用いて

$$S(e_n) = 0.094$$

となる。

トラップの濃度分布を求めるには、(2-10) 式を

$$\int_{x_{fp}}^{x_{fr}} N_t dx = -\varepsilon^2 \cdot A^2 \cdot \frac{N_d(W_r)}{C_\infty^3} \cdot \frac{1}{S(e_n)} \cdot V_0 \quad (2-12)$$

に変形してから次の2通りの方法を用いれば良い。

(1)  $V_r$ 一定で $V_p$ を変化させた場合

(2-12) 式を $x_{fp}$ で微分して

$$N_t = \frac{\varepsilon^2 \cdot A^2 \cdot N_d(W_r)}{x_{fp} \cdot C_\infty^3 \cdot S(e_n)} \cdot \frac{\partial V_0}{\partial x_{fp}} \quad (2-13)$$

(2)  $V_p$ 一定にして $V_r$ を変化させた場合

(2-12) 式を微分して

$$N_t = \frac{\varepsilon^2 \cdot A^2}{x_{fr} \cdot S(e_n)} \cdot \frac{\partial}{\partial x_{fr}} \left\{ -\frac{N_d(W_r) \cdot V_0}{C_\infty^3} \right\} \quad (2-14)$$

となる。例えば、(1)の場合 $V_r$ を固定し、 $V_p$ を $V_{p1}$ 、 $V_{p2}$ 、...と変化させて行きDLTS信号 $V_{o1}$ 、 $V_{o2}$ 、...を求めて、 $(V_{oi+1} - V_{oi}) / (x_{fpi+1} - x_{fpi})$  ( $i = 1, 2, \dots$ )を計算すれば(2-13)式よりトラップの濃度分布が求められる。なお、トラップ濃度が深さ方向に対して一定の分布を持つなら、トラップ濃度 $N_t$ は(2-12)式より

$$N_t = -\frac{2 \cdot \varepsilon^2 \cdot A^2 \cdot N_d(W_r)}{C_\infty^3 \cdot S(e_n) (x_{fr}^2 - x_{fp}^2)} \cdot V_0 \quad (2-15)$$

となる。

ここでフェルミレベルとトラップレベルが交わる点つまりクロス点は次の様にして得られる。

空乏層の端においてポアソンの方程式より

$$\frac{(E_{fn} - E_t)}{q} = \frac{q}{\epsilon} \left\{ \int_{x_f}^W \int_{x_f}^x N_d(x) dy dx \right\}$$

$$= \frac{q}{\epsilon} \left\{ \int_{x_f}^W N_d(x) (x - x_f) dx \right\} \quad (2-16)$$

まず  $E_{fn} - E_t$  は、時定数  $\tau$  の温度依存性から求められる。また、 $N_d(x)$  の濃度分布は C-V 測定によって求め、 $W$  は  $W_r$  または  $W_p$  で既知であるから、 $x_f$  を変化させて (2-16) 式の右辺の数値積分を行ない、左辺の  $(E_{fn} - E_t) / q$  に合うような  $x_f$  を求めれば良い。なお、 $N_d(x)$  が一定の場合は

$$x_{fp} = W_p - \frac{2\epsilon}{q^2 N_d} \sqrt{E_{fn} - E_t} \quad (2-17)$$

となる。

$$x_{fr} = W_r - \frac{2\epsilon}{q^2 N_d} \sqrt{E_{fn} - E_t}$$

### 2. 3. 2 電子トラップ EL2 による光容量の quenching

電子トラップ EL2 が存在する時にのみ観測される、永続的な光容量の消滅である persistent photo-capacitance quenching (PPCQ) の説明を行う。十分なエネルギーを持った光を照射した場合、通常のドナー型電子トラップは捕らえていた電子を伝導帯へ放出し、正に帯電する。しかし、EL2 トラップには、このような安定状態の他に、準安定状態 (metastable state) と呼ばれる中性のまま帯電しない準位が存在する。これは、約 140 K 以下の低温で 1.15 eV 付近のエネルギーの光を照射した場合にのみ観測される。準安定状態への遷移は、容量法、赤外線光吸収、Electron Paramagnetic Resonance などの測定方法で EL2 の安定状態に関する情報が観測されなくなることから確認できる。準安定状態か

ら安定状態への回復は、試料の温度を140 K以上に上げるか、あるいは、電流を流し電子を注入することによって観測される。Vincentら<sup>17)</sup>は、準安定状態を配位座標を用いて説明している。EL2は深い準位であるために、伝導帯の電子を多くのフォノンとの相互作用を介した後に捕獲する。この捕獲のためには活性化エネルギーが必要であり、これは、Frank-Condon シフト ( $E_{FC}$ ) として知られている。EL2の場合、 $E_{FC}$ は0.066 eVである。そのために、フォトルミネッセンス測定などの光学的な測定から求められる活性化エネルギー0.75 eVと、DLTSの様な熱的な測定から得られる活性化エネルギー0.82 eVは、 $E_{FC}$ の大きさだけ異なる。図2-8にEL2の配位座標モデルを示す。

準安定状態から安定状態へ遷移するには、0.3 eVの活性化エネルギーが必要である。室温付近の測定温度ではこの遷移は十分終了しており、準安定状態が観測されることはない。しかし、低温では準安定状態に一旦捕らえられた電子は伝導帯へ容易に励起されることなく、電子を捕らえたままの状態が存在し続ける。低温で光照射した場合、安定状態のEL2は電子を伝導帯へ放出し、その中

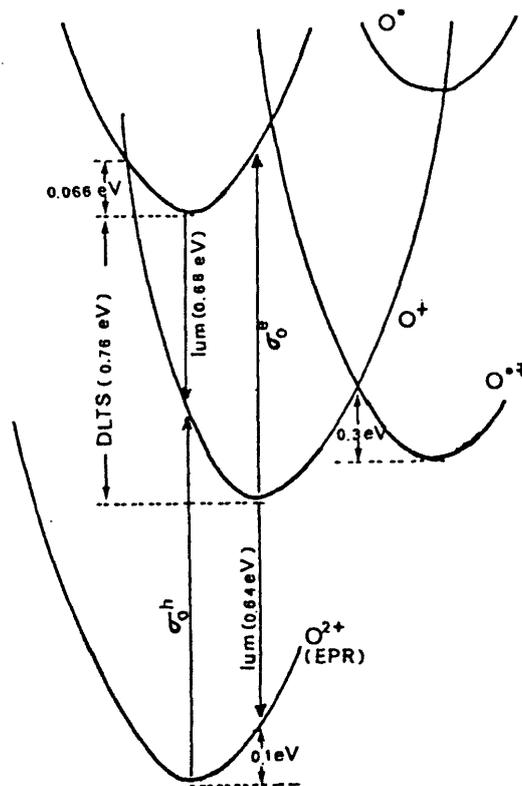


図2-8 EL2の配位座標モデル

のいくつかが準安定状態のEL2に捕獲され、そのままの状態が存在し続ける。残りの電子は安定状態からまた伝導帯へ励起される。この繰り返しによって、EL2の電子は次第に準安定状態に捕獲されたままになる。その結果、光容量は一旦増加するが、次第にEL2の濃度分だけ容量が回復する。

このような光容量のquenchingはEL2固有の現象であるために、その現象の観測によってEL2が存在することが分かる。本実験においても、EL2の確認のために、この低温での光容量がquenchingされるかどうかを調べた。

## 2. 4 実験結果と検討

### 2. 4. 1 短時間熱処理による電子トラップの変化

図2-9は、as-grown MBE GaAsのDLTS測定波形である。3つの電子トラップが観測されている。それらは、通常MBE GaAs中で観測されるトラップであり、M1, M3, M4レベル<sup>12), 13)</sup>と呼ばれている。これらのトラップの活性化エネルギーと捕獲断面積を、表2-1に示す。また、図2-10には、それらのアレニウスプロット ( $\tau T^2$ 対 $1000/T$ )を示す。

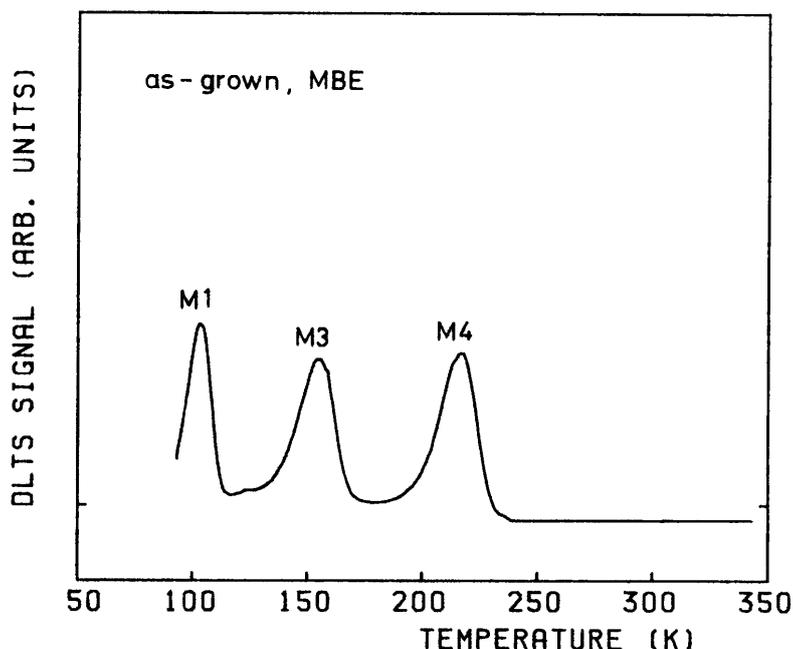


図2-9 as-grown MBE GaAsのDLTS測定波形

Trap	Energy level (eV)	Capture cross sections( $\times 10^{-14} \text{ cm}^2$ )	Remarks
M1	$E_c - 0.18$	0.32	as-grown
M3	$E_c - 0.33$	7.6	as-grown
M4	$E_c - 0.51$	58	as-grown
NC1	$E_c - 0.36$	0.77	RTP 1000° C
NC2	$E_c - 0.48$	1.1	RTP 850, 910, 1000° C
EL2	$E_c - 0.81$	9.3	RTP 850, 910, 1000° C
N2	$E_c - 0.36$	0.3	capless MBE GaAs after RTP (Ref.19)
N3	$E_c - 0.49$	1.1	capless MBE GaAs after RTP (Ref.19)
ED2	$E_c - 0.49$	0.17	$\text{SiO}_2$ capped MBE GaAs after RTP (Ref.16)

表 2 - 1 観測されたトラップの活性化エネルギーと捕獲断面積

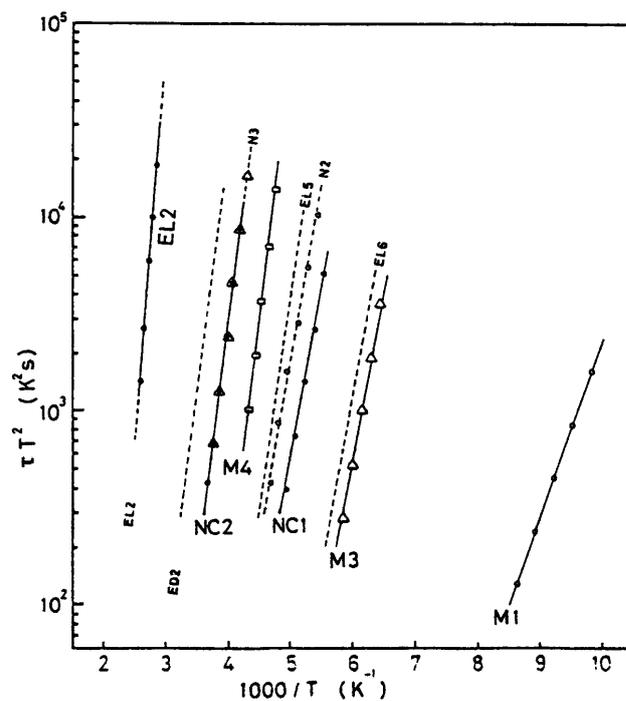


図 2 - 1 0 トラップのアレニウスプロット ( $\tau T^2$  対  $1000/T$ )

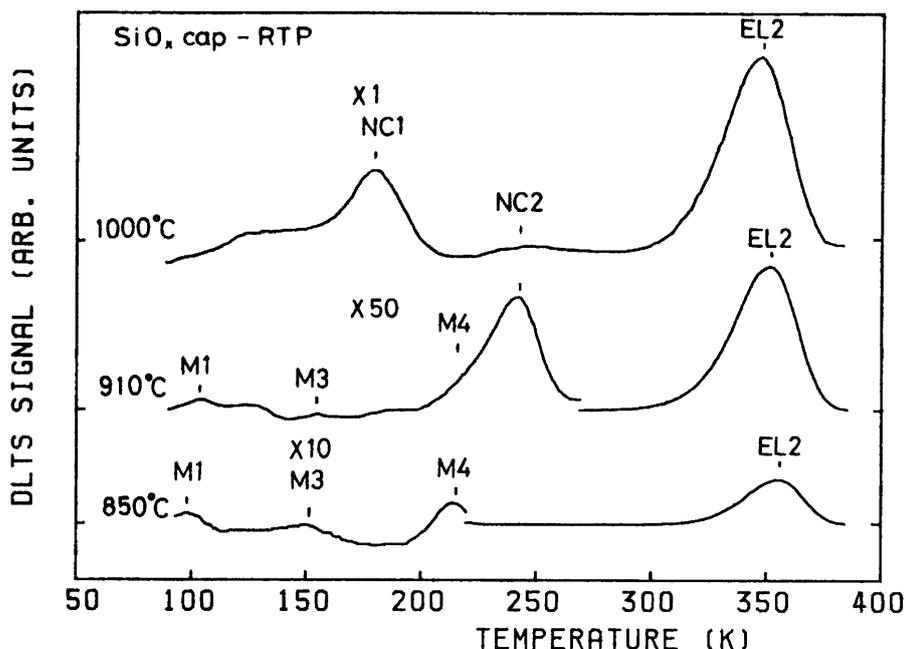


図 2 - 1 1 SiO<sub>x</sub>保護膜を付け850, 910, 1000℃でRTPを行った MBE GaAsのDLTS測定波形

図 2 - 1 1 は、RTP を 850, 910, 1000℃ で行った試料の DLTS 測定波形である。全ての試料で EL2 ( $E_c - 0.82 \text{ eV}$ ) が観測された。M1, M3, M4 トラップは、1000℃ の RTP で完全にアニールされている。910, 1000℃ の RTP によって、あらたに NC2 ( $E_c - 0.48 \text{ eV}$ ) が観測された。

イオン注入された不純物の活性化は、使用した保護膜の種類<sup>5)</sup>や、同じ種類のものでもその作成条件に依存する。<sup>4)</sup>これらは、Ga や As の表面側へ向けての拡散や、保護膜 / GaAs 界面のストレスが原因である。これら 2 つの効果が、EL2 トラップの形成にもまた影響を与えられられる。

SiO<sub>x</sub> 保護膜の効果としては、次の 2 点が考えられる。Ga 原子の SiO<sub>x</sub> 膜中への優先的な拡散<sup>14)</sup> によるストイキオメトリイからの変化と、SiO<sub>x</sub> と GaAs の熱膨張係数の違いによる界面でのストレスである。

Kitagawa らは、MBE GaAs に保護膜を用いない RTP を行うと、N2 トラップ ( $E_c - 0.36 \text{ eV}$ ) と N3 トラップ ( $E_c - 0.49 \text{ eV}$ ) が観測されることを報告している。<sup>9)</sup> 図 2 - 1 0 のプロットから、NC2 トラップは N3<sup>9)</sup>



に存在する。しかし、M3トラップは、910℃のRTPによって濃度が減少している。このM1、M4トラップとM3トラップのアニール温度に対する依存性の違いは、MBE成長条件を変化させた場合のM1、M4トラップの濃度変化の依存性が、M3と異なるという報告<sup>12)</sup>と一致している。1000℃のRTP後には、M1、M3、M4トラップは、この測定システムの検出限界（約 $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>）以下になってしまう。NC1、NC2トラップは、910、1000℃のRTP後に観測される。Kitagawaらは、M1、M3、M4トラップは、900℃のRTPによってアニールされ、また、そのアニールされたM1トラップとM4トラップの濃度の合計が、RTP後に新たに観測されたN2トラップとN3トラップの濃度の合計にほぼ等しいことを報告している。<sup>9)</sup>彼らは、M1トラップとM4トラップは、RTP中のAs抜けによって生じるAs原子vacancy (V<sub>As</sub>)によって、N2トラップとN3トラップに変化させられたというモデルを提案している。<sup>9)</sup>

MBE GaAsにSiO<sub>x</sub>保護膜を用いたRTPを行った場合の結果は、以下の2点において、保護膜なしのRTPをMBE GaAsに行った場合と異なる。

まず、SiO<sub>x</sub>保護膜を用いた場合の方が、M1、M4トラップのアニールされる温度がより高い。保護膜無しのRTPの場合と同様に、RTPによって新たに生じたトラップNC1、NC2は、as-grown時に存在していたM1、M4トラップが形を変えたトラップである可能性がある。アニール温度の違いは、Asの抜けが保護膜付きのほうがより起こり難くなるために、M1、M4トラップが別のトラップへ性質を変化する温度がより高くなるためであると考えられる。

As抜けを抑制するためにSiO<sub>x</sub>保護膜を用いているが、いくらかのAs原子はこの膜を通り抜けて蒸発していると予想される。Haynesらは、900℃で10秒間のRTPを膜厚16nmのSiO<sub>2</sub>膜で覆われたGaAsに行うと、約 $1.5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>のAsが蒸発して抜けるという結果を報告している。<sup>3)</sup>

次に、そのようなモデルに従うと、RTP後に観測されるNC1、NC2トラップの濃度の合計が、M1、M4トラップの濃度の合計より多いということが注目される。M1、M4トラップがAs原子のvacancy (V<sub>As</sub>)と不純物との複合欠陥であるとすると<sup>9)</sup>、RTP後に変化したトラップは、不純物と2つのAsの

vacancyとの複合欠陥であると予想される。このような欠陥の生成を増殖させるためには、例えば $\text{SiO}_x$ 保護膜からの不純物原子の拡散あるいは、より多くの $V_{As}$ の生成が起きることが必要である。保護膜無しの場合と比べると $\text{SiO}_x$ 保護膜を付けた場合は $V_{As}$ の生成は抑えられるので、膜から不純物が拡散し、その結果、欠陥の変化が促進したと考えられる。BloodとHarrisらは、M1, M3, M4トラップは、不純物と $V_{As}$ との複合欠陥であると報告している。<sup>13)</sup>M3トラップがNC1, NC2トラップに変化したかどうかは、明らかではない。M3トラップだけがNC1, NC2トラップに変化したと仮定するとNC1, NC2トラップの濃度の増加は、図2-12から明らかなように説明できない。

図2-13は、従来の電気炉による熱処理(F A)を800℃で15分間行った試料のDLTS測定波形である。NC2, EL2トラップが観測されており、NC1トラップは観測されない。F A後に観測されたトラップの種類は、RTP後に観測されたものとほぼ同じものである。しかしながら、NC2トラップが観測された温度は、RTPよりも低い。NC2トラップが先に述べたように不純物と2つの $V_{As}$ との複合欠陥であるとすると、F Aの方がRTPに比べて、その熱処理時間がより長いために、 $V_{As}$ の形成と不純物の拡散が起こりやすいために

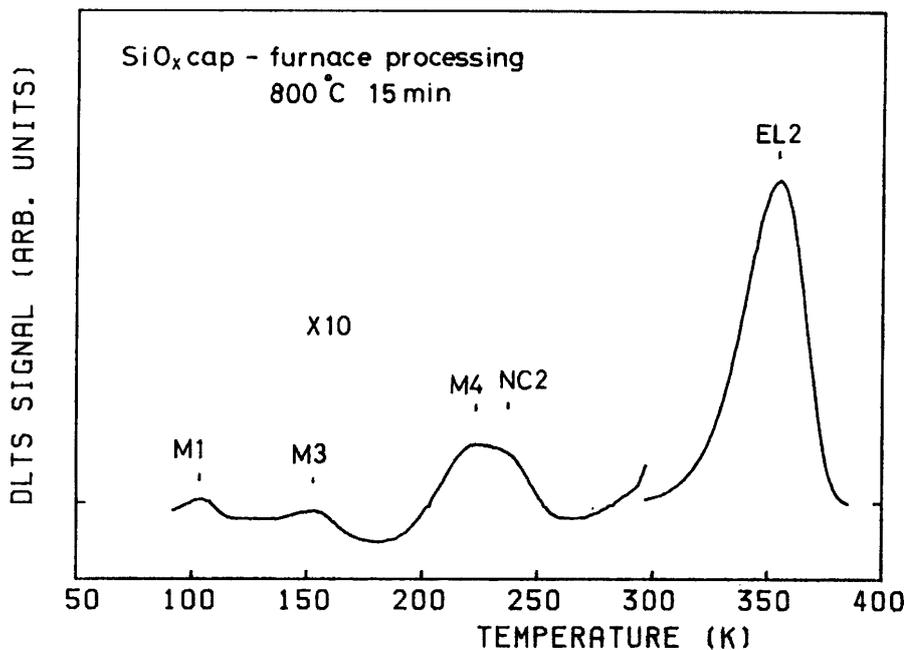


図2-13 従来の電気炉による熱処理(F A)を800℃で15分間行った試料のDLTS波形

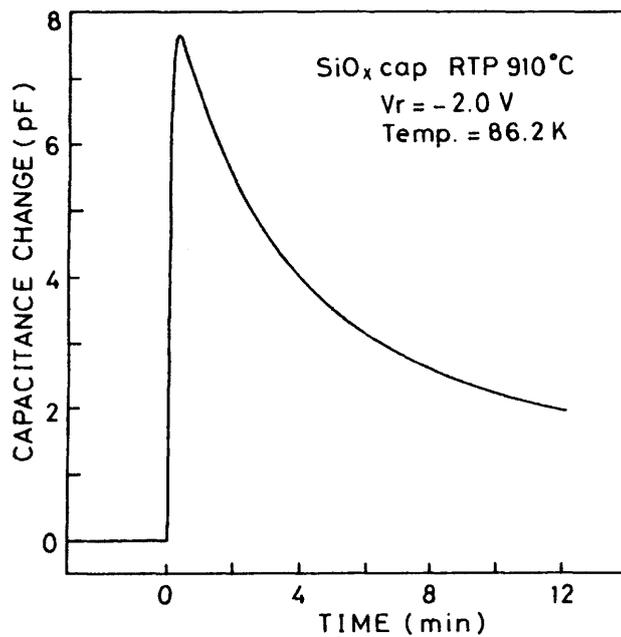


図 2 - 1 4 SiO<sub>x</sub> 保護膜を付け RTP を行った試料に 86.2 K で YAG レーザ (波長 1.06 μm) を照射した時の光容量

NC2 トラップがより低温で観測されたと考えられる。

350 K 付近に DLTS 測定で観測されたピークが EL2 であるかの確認をするために低温 (86.2 K) での光容量の測定を YAG レーザ (波長: 1.06 μm) を用いて行った。図 2 - 1 4 は SiO<sub>x</sub> 保護膜を付け RTP を行った試料の測定結果を示す。光容量の quenching (PPCQ) が観測された。PPCQ は EL2 トラップ固有の現象であるので、EL2 トラップが存在することがわかる。

#### 2. 4. 2 EL2 濃度の深さ方向分布

図 2 - 1 5 は、RTP によって生成された EL2 の深さ方向の濃度分布を示している。910 °C の RTP によって生成される EL2 の方が、850 °C の場合に比べて全ての測定点で濃度が高い。どちらの場合も、表面から内部へ向かって距離とともに減少する分布を示し、補誤差関数でフィッティングが可能である。

1000 °C の RTP を行った後では、EL2 の外側へ向けての拡散が確認された。

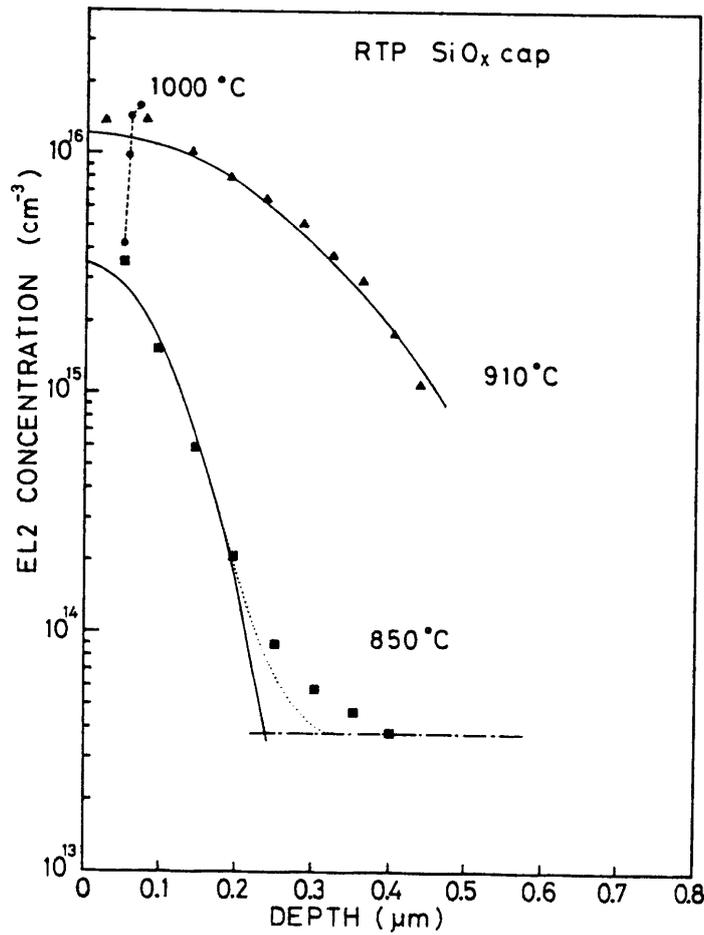


図 2 - 1 5 SiO<sub>x</sub>保護膜をつけたMBE成長GaAsにRTPを行った後に観測されるEL2トラップの深さ方向濃度分布。

これらの実験結果は、組成の変化を考慮すると説明される。先に述べたように、今までに多くの研究者がEL2について調べてきたが、その詳細なモデルは明らかにされていないが、EL2がantisite As (As<sub>Ga</sub>)に関連しているということは、ほぼ間違いのないと言われている。RTP中に、Ga原子がSiO<sub>2</sub>中へ急速に拡散することは、Katayamaらによって報告されている。<sup>14)</sup>その結果、RTP中では、GaAs表面はGa原子に比べてAs原子が豊富(Asリッチ)な状態になると予想される。そして、Gaの空格子のいくつかは、As原子の移動によって、As<sub>Ga</sub>に変わると思われる。このことから、SiO<sub>x</sub>膜はRTP中にAs原子の有効な保護膜として働き、Ga原子の量だけを減少させる温度範囲ではEL2濃度を増加させる。SiO<sub>x</sub>保護膜も、その熱処理温度が高くなるとある温度以上で、熱膨張係数の違いによるストレスによって、膜に裂け目(crack)が生じる。

もし、膜に裂け目が生じると、非常に多くのAs原子がその裂け目を通して蒸発する。<sup>3)</sup> その場合、GaAs表面は、Ga richな状態になる。1000℃のRTPで観測されたEL2の表面での減少は、このGa richになる組成の変化が原因であると考えられる。Makram-Ebeidらは、LEC成長GaAsで観測されるEL2の減少は、As原子の減少が原因であると報告している。<sup>18)</sup>

Kitagawaらは、MBE成長GaAsに保護膜無しのRTPを行った場合、EL2トラップとN1トラップ( $E_c - 0.5 \sim 0.7$  eV)が多く観測され、またその濃度はウエーハ面内で”W-分布”をすることを報告している。<sup>9), 19)</sup> 彼らは、RTP中にウエーハ端からの輻射熱の効果によるウエーハ面内の熱ストレス<sup>20)</sup>によってEL2とN1トラップが増加しているというモデルを提案している。しかしながら、SiO<sub>x</sub>膜を付けたMBE GaAsのRTPでは、N1トラップに相当するものは観測されない。保護膜無しのRTPを行った試料の中心の位置で観測されたEL2濃度 ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度) よりも、SiO<sub>x</sub>膜付きのRTPを行った試料に発生したEL2濃度の方が約一桁高い ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度)。また、SiO<sub>x</sub>膜付き試料では、ウエーハ面内で生成されるEL2濃度は横方向で一定である。これらの、観測されたSiO<sub>x</sub>膜付き試料の結果は、既に報告されている保護膜無しの試料の結果と比べると、SiO<sub>x</sub>膜によるGaAs表面領域の組成を変化させる効果が、EL2濃度の深さ方向分布とウエーハ面内の横方向分布を支配的に決定していると思われる。

電気炉熱処理 (FA) によって生じるEL2濃度の深さ方向分布もまた、表面から内部へ向かって減少する分布を示す。この分布は、ガウス分布によってフィッティングできる。Kitagawaらは、保護膜無しMBE GaAsを800℃で15分間のFA処理をすると、深さ方向に一定なEL2濃度分布が観測されると報告している。<sup>19)</sup> このEL2分布の違いは、RTPの場合と同様に、SiO<sub>x</sub>保護膜による組成の変化がEL2を表面近くで増加させるためであると思われる。しかしながら、SiO<sub>x</sub>を付けたRTPとFAとで、EL2の深さ分布を表す関数が異なることは、EL2の濃度分布の決定にはRTPとFAとでは別のメカニズムも影響を及ぼしている事を示している。RTP中ではその熱処理時間が短いため熱的平衡状態に達しておらず、そのためにRTPとFAとで異なると考えられる。

### 2. 4. 3 EL2のモデル

観測されたEL2の分布を説明し、また、保護膜無しの試料で報告されているN1トラップがSiO<sub>x</sub>膜付試料で観測されていないことを説明するために、EL2のモデルについて考える。Bardelebenらは、EL2はantisite Asとinterstitial Asの複合欠陥(A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>+A<sub>S<sub>i</sub></sub>)というモデルを提案している。<sup>8)</sup> 彼らは、SiN<sub>x</sub>保護膜を付けたバルクGaAsを高温から急冷しDLTS測定を行うと、ある温度で逆方向バイアスを印加した時のみに、孤立したantisite As(A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>)のピークが観測されると報告している。<sup>8)</sup> 本研究で用いた試料に同様に高温で逆バイアスを印加したが、そのようなバイアスによって構造が変化するトラップは観測されなかった。しかしながら、保護膜無しの試料で観測されるN1トラップは、そのようなバイアス依存性を示すことが報告されている。<sup>19)</sup> 報告されている孤立したA<sub>S<sub>Ga</sub></sub>の信号は、EL2トラップの信号が減少するにしたがって増加する<sup>8)</sup>のに対して、N1トラップはEL2濃度が一定に存在してもその濃度に変化する。<sup>19)</sup>

保護膜無しの試料で、EL2トラップとN1トラップの面内分布が似ていることから、両者の生成原因にはある程度の共通点があると考えられる。SiO<sub>x</sub>膜を付けることによってN1トラップが観測されなくなることから、N1トラップは、SiO<sub>x</sub>膜の存在によってEL2トラップへ構造を変化したと考えられる。interstitial As(A<sub>S<sub>i</sub></sub>)の生成がストレスによって増加するとしたら、保護膜無しの試料で報告されているEL2とN1トラップの不均一な分布はよく説明される。

いくつかのEL2のモデルが報告されてきているが、まだ確定はされていない。例えば、A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>-A<sub>S<sub>i</sub></sub>、<sup>9)</sup> A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>-(V<sub>As</sub>)<sub>2</sub>、<sup>21)</sup> A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>-V<sub>As</sub>、<sup>22)</sup> などである。ここで、今までの実験結果を説明するために、EL2のモデルとして、A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>-A<sub>S<sub>i</sub></sub>を考え、またN1トラップのモデルとして、A<sub>S<sub>Ga</sub></sub>-(A<sub>S<sub>i</sub></sub>)<sub>n</sub>を考える。(但し、n≥2とする。) 保護膜無しの試料では、EL2、N1トラップとも、ウエーハ面内のストレス分布に対応した分布を持つことは、A<sub>S<sub>i</sub></sub>の生成がストレスに敏感であることを仮定すれば理解できる。また、A<sub>S<sub>i</sub></sub>の数(n)が



1000℃のRTPによって消滅する。保護膜無しのRTPの場合と比較すると、SiO<sub>2</sub>保護膜を付けた場合、M1, M3, M4トラップが消滅するRTP温度がより高い。

(2) RTPによって、3つの新たなトラップ NC1 ( $E_c - 0.36 \text{ eV}$ ), NC2 ( $E_c - 0.48 \text{ eV}$ ), EL2 ( $E_c - 0.81 \text{ eV}$ ) が形成された。

(3) EL2トラップの深さ方向の濃度分布から、RTP中のSiO<sub>2</sub>膜へのGa原子の外側へ向けての拡散によってAs richな状態になる効果が支配的にEL2の濃度分布を決定していると考えられる。

(4) 1000℃のRTPで、EL2の外側へ向けての拡散が観測された。これは、高温でのRTPでは、As原子が蒸発してしまうためであると考えられる。観測された実験結果は、EL2がantisite Asとinterstitial Asの複合欠陥 ( $As_{Ga} - As_i$ ) であるというモデルを用いて説明した。

## 第2章の参考文献

- 1) R.Singh: J.Appl.Phys. 63 R59 (1988)
- 2) S.Chichibu, N.Okubo and S.Matsumoto: J.Appl.Phys. 64 3987 (1988)
- 3) T.E.Haynes, W.K.Chu and S.T.Picraux: Appl.Phys.Lett. 50 1071 (1987)
- 4) L.S.Vanasupa, M.Deal and J.D.Plummer: Appl.Phys.Lett. 55 274 (1989)
- 5) F.Hyuga, K.Watanabe, J.Osaka and K.Hoshikawa: Appl.Phys.Lett. 48 1742 (1986)
- 6) G.M.Martin, A.Mitonneau, and A.Mircea: Electron. Lett. 13 191 (1977)
- 7) S.Makram-Ebeid, P.Langlage and G.M.Martin: Semi-Insulating III-V Materials, edited by D.C.Look and J.S.Blakemore (Shiva, England, 1984) p.184
- 8) H.J.von Bardeleben, D.Stievenard, D.Deresmes, A.Huber, and J.C.Bourgoin: Phys.Rev. B34 7192 (1986)
- 9) A.Kitagawa, A.Usami, T.Wada, Y.Tokuda, and H.Kano: J.Appl.Phys. 65 606 (1989)

- 10) D.V.Lang: J.Appl.Phys. 45 3023 (1974)
- 11) Y.Tokuda, N.Shimizu and A.Usami: Jpn.J.Appl.Phys 18 309 (1979)
- 12) D.V.Lang, A.Y.Cho, C.Gossard, Milegems and W.Wiegman: J.Appl.Phys. 47 2558 (1976)
- 13) P.Blood and J.J.Harris: J.Appl.Phys. 56 993 (1984)
- 14) M.Katayama, Y.Tokuda, N.Ando, Y.Inoue, A.Usami, and T.Wada: Appl. Phys.Lett. 54 2559 (1989)
- 15) 片山雅之、鈴木均、徳田豊、宇佐美晶、井上弥次郎、和田隆夫: 電子情報通信学会 電子デバイス研究会 ED90-24
- 16) M.Katayama, A.Usami, T.Wada and Y.Tokuda: J.Appl.Phys. 62 528 (1987)
- 17) G.Vincent, D.Bois and A.Chantre: J.Appl.Phys. 56 2922 (1984)
- 18) S.Makram-Ebeid, D.Gautard, P.Devillard and G.M.Martin: Appl.Phys. Lett. 40 161 (1982)
- 19) A.Kitagawa, A.Usami, T.Wada, Y.Tokuda and H.Kano: J.Appl.Phys. 61 1215 (1987)
- 20) G.Bentini, L.Correra and C.Donolato: J.Appl.Phys. 56 2922 (1984)
- 21) D.Vignaud and J.L.Farvacque: J.Appl.Phys. 65 1516 (1989)
- 22) J.Lagowski, H.C.Gatos, J.M.Parsey, K.Wada, K.Kaminska, and W.Walakiewicz: Appl.Phys.Lett. 40 342 (1982)

### 第3章 短時間熱処理によるSiN<sub>x</sub>保護膜を付けたMBE GaAsの深い準位の変化

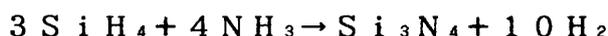
#### 3. 1 序

GaAsの熱処理時の保護膜として多くの材料が研究されてきている。<sup>1-8)</sup>窒化シリコン膜(SiN<sub>x</sub>膜)は短時間熱処理(RTP)中のAsの蒸発に対して、SiO<sub>x</sub>膜より優れた保護膜として働くことが報告されている。<sup>1)</sup>またSiO<sub>x</sub>膜は、Ga原子の外側へ向けての拡散によるGaAs表面のストイキオメトリイからの変化を生じさせ、電子トラップを生じる。<sup>2-4)</sup>SiN<sub>x</sub>膜は、そのようなGa原子の拡散に対しても十分な保護膜として働くと考えられている。<sup>6,7)</sup>

RTPは、イオン注入された不純物の再分布が小さいために盛んに用いられている。<sup>9)</sup>Xinらは、分子線エピタキシー(MBE)成長GaAsにスパッタリング法によりSiN<sub>x</sub>膜を形成すると、電子トラップEL2が形成されることを報告している。<sup>8)</sup>彼らはその原因として、スパッタリングのダメージを示唆している。

実験に用いたプラズマCVD法は、一般的に以下のような特徴がある。

LSIの表面保護被覆として使われているCVDシリコン酸化膜(成長温度~450℃)は、ナトリウムなどによる汚染に対して阻止効果はなく、耐湿性に関しても難点がある。プラズマCVD法は、反応ガスに高周波電界を印加し、その電気的エネルギーを利用してガスを活性化しプラズマ反応により、低温で基板表面に薄膜を形成する方法である。プラズマCVD法により成長した窒化シリコン膜は保護膜としてより優れた特性を持つ。窒化シリコン膜形成での反応は次式で表される。



反応ガスの熱分解反応を利用したCVD窒化シリコン膜が750~800℃程度の高温で形成されるのに対してプラズマCVD窒化膜は、はるかに低い400℃前後で形成することができる。

プラズマCVD窒化シリコン膜は、ナトリウムに対する阻止効果、耐湿性などを持ち、かつ低温成長であるために~1μm程度の厚い膜を形成してもクラック

が発生することもないなど多くの利点を有するが、成長温度、反応ガス組成、ガス圧力、印加電圧、および成長装置など成長条件の設定がやや複雑である。

### 3. 2 実験方法

試料は、半絶縁性GaAs基板上に分子線エキタピシー(MBE)法によって成長した厚さ $2\mu\text{m}$ のGaAs層を用いた。Siを約 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ だけ添加したn形である。成長温度、成長速度はそれぞれ、 $600^\circ\text{C}$ 、 $1\mu\text{m/hr}$ である。成長時のフラックス比は、V/III比をほぼ15とした。保護膜としてシリコン窒化膜( $\text{SiN}_x$ )膜を、プラズマCVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD)法により膜厚を約 $800\text{\AA}$ だけ堆積させた。PECVDの条件は、成長温度 $400^\circ\text{C}$ 、成長速度 $13\text{nm/分}$ 、圧力 $300\text{mTorr}$ 、プラズマ電力 $80\text{W}$ とした。

ハロゲンランプを用いたRTPを $800$ 、 $850$ 、 $900$ 、 $1100^\circ\text{C}$ で行った。昇温速さは $50^\circ\text{C/秒}$ 、保持時間6秒とした。第2章と同様に、窒素雰囲気中で、自然冷却とした。

点欠陥を調べるためにDLTS法を、組成の変化を調べるためにX線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)法による測定を行った。DLTS測定を行う試料は、試料表面の $\text{SiN}_x$ 膜を除去した後、Au-GeのOhmic電極、AuのSchottky電極を形成した。2章で述べたように、電子トラップ $\text{EL}2^{12)}$ の存在を確認するために低温での光容量のquenching<sup>13)</sup>が観測されるかどうかを、YAGレーザ(波長 $1.06\mu\text{m}$ )を用い調べた。

XPS測定を行った試料は、 $\text{SiN}_x$ 膜を付けたままイオンスパッタリングにより深さ方向について調べた。

実験に用いた光電子分光装置は、Surface Science Instruments社製SSX-100型である。X線源には単色 $\text{AlK}\alpha$ 線を用い、マルチチャンネル検出器を用い測定を行った。 $4\text{KV}$ で加速されたアルゴンイオンによってスパッタリングを行い、電子中和銃を用い試料のcharge upを防いだ。データ処理は、ガウス関数を用いてフィッティングを行った。フィッティングされた面積に検出感度の補正を考慮して比較を行った。

### 3. 3 実験結果と検討

#### 3. 3. 1 短時間熱処理による電子トラップの変化

DLTS法を用いて、電子トラップの変化を調べた。

図3-1には、SiN<sub>x</sub>膜を一旦形成した後エッチングにより取り除いた試料 (as-deposited) のDLTS測定波形を示す。as-depositedでは、ただ一つの電子トラップだけが観測される。その電子トラップの活性化エネルギーは0.84 eVであり、報告されているEL2の活性化エネルギー (0.82 eV) に近い値である。しかし、DLTS波形が、単一のトラップの波形よりも広がりを持つために、他の欠陥の信号成分が含まれると思われる。

EL2トラップ固有の現象として、2章で述べた低温での光容量のquenching (PPCQ効果)がある。as-deposited試料で観測されたトラップがEL2であるかどうかを調べるために、PPCQ効果を調べた。図3-2に示すように、PPCQ効果が観測され、この欠陥が”EL2ファミリー”の中の一つのトラップであることが分かる。<sup>14)</sup>通常、MBE GaAsは、熱処理を受ける前にEL2トラップを含まない。このEL2トラップがプラズマのダメージによって生成されたものかどうかを調べるために、0.3 μm, 1.1 μm, 1.3 μmエッチングしたas-deposited試料で同様の実験を行った。図3-3に示すようにEL2のDLTS波形が観測され、また図3-4に示すようにP

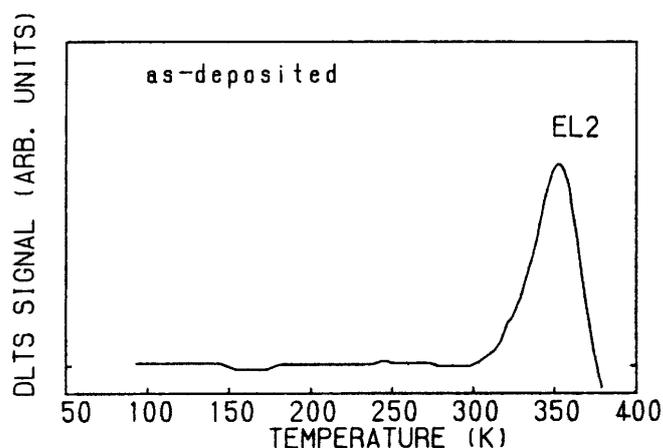


図3-1 as-deposited試料のDLTS測定波形

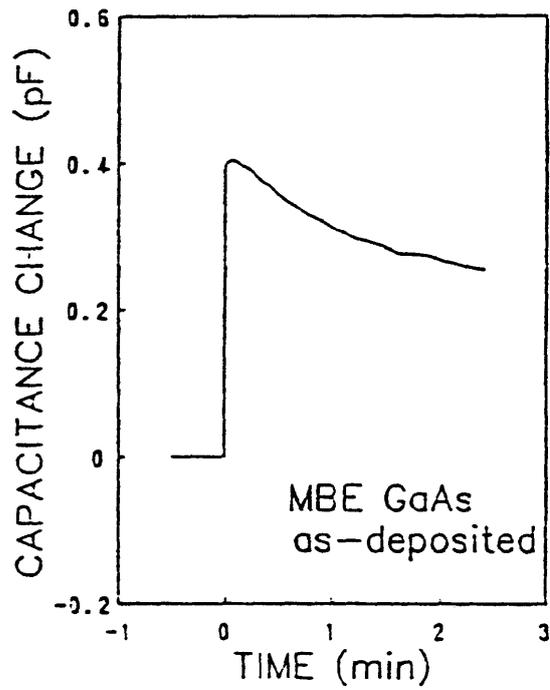


図3-2 as-deposited試料の低温における光容量の  
YAGレーザー照射によるquenching

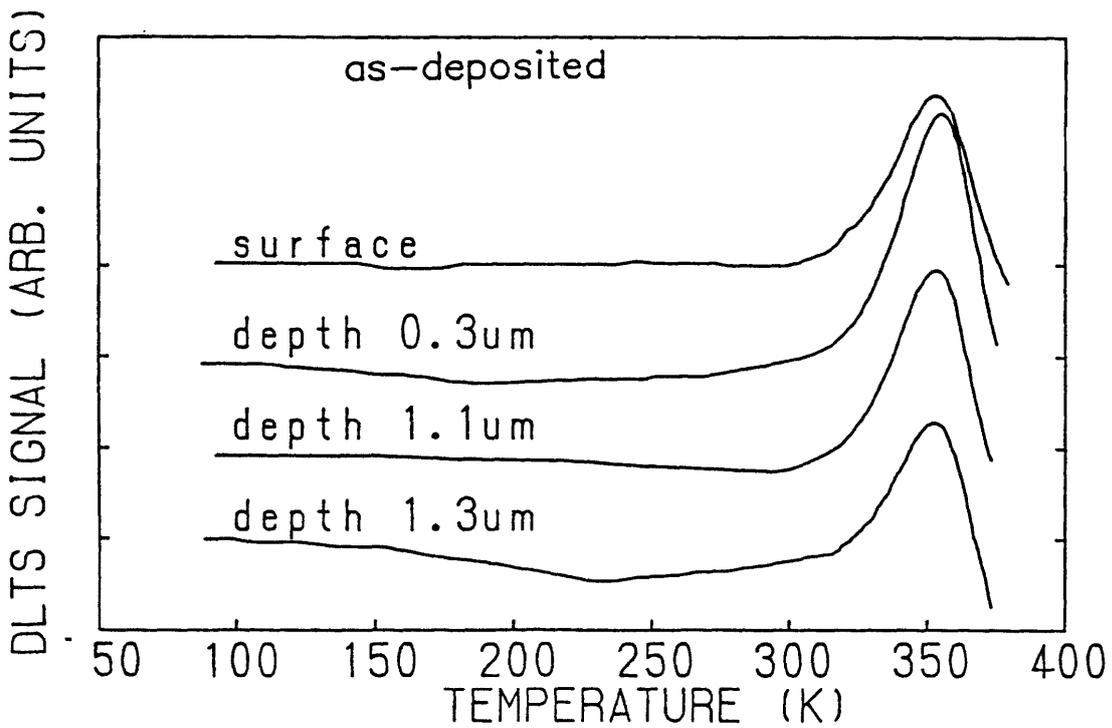


図3-3 0.3,  $\mu\text{m}$ , 1.1 $\mu\text{m}$ , 1.3 $\mu\text{m}$  エッチングした  
as-deposited試料のDLTS測定波形

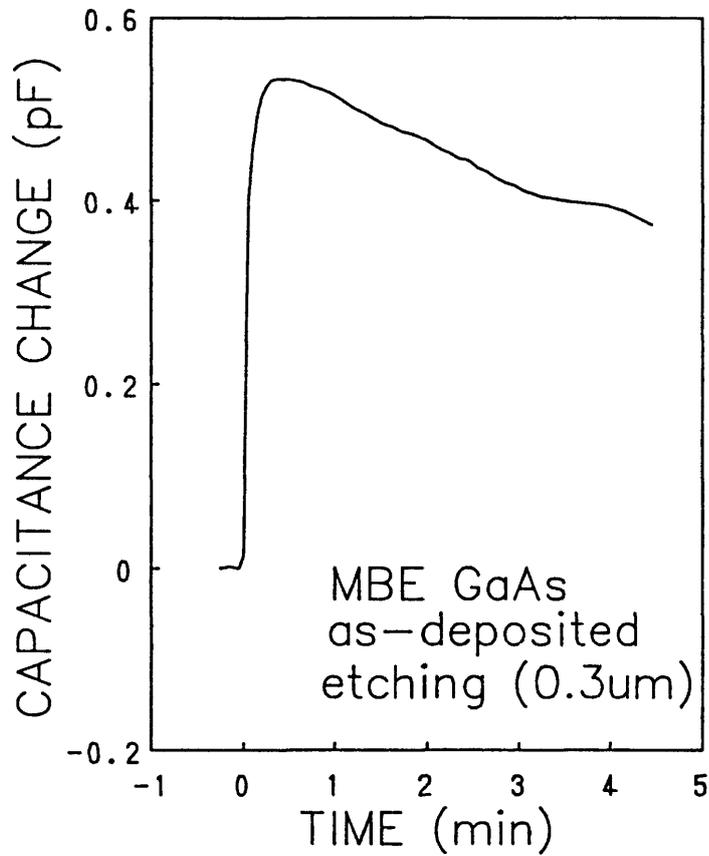


図3-4 0.3 $\mu$ mエッチングしたas-deposited試料の低温での光容量

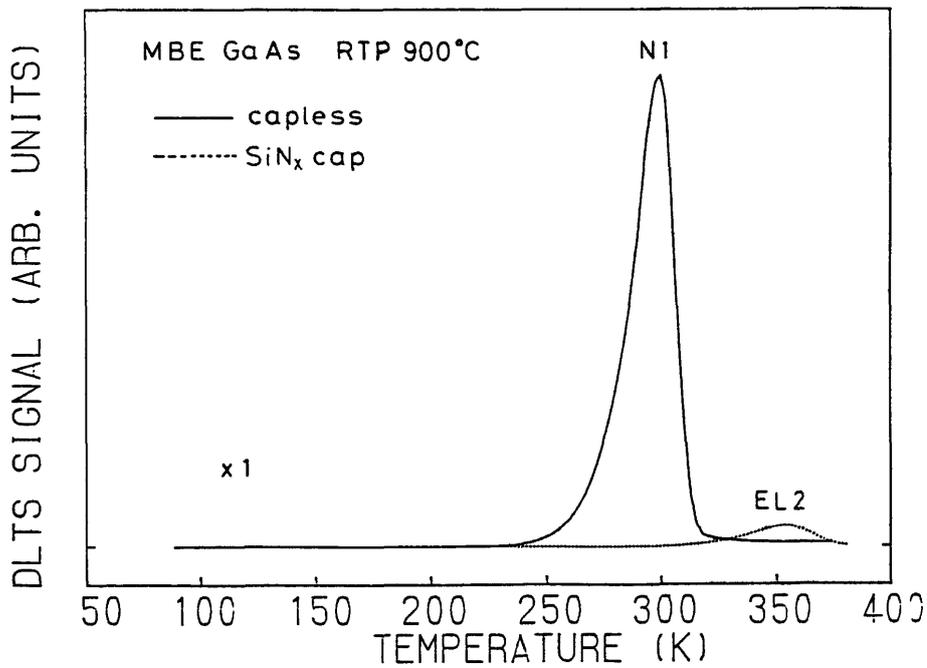


図3-5 RTP900°Cを行ったSiN<sub>x</sub>保護膜を付けた試料(SiN<sub>x</sub>capped)と保護膜を付けない試料(capless)のDLTS測定波形

PCQ効果も観測され、GaAs層の内部にもEL2トラップが存在することがわかる。このことから、実験に用いたMBE GaAsは、膜形成前からEL2トラップを含んでいると考えられる。

図3-5は、SiNx保護膜を付けた試料(SiNx capped)と保護膜を付けない試料(capless)にRTP900℃を行った場合のDLTS測定波形である。保護膜無しの試料では、EL2トラップの他に非常に濃度の高いトラップが300K付近に観測される。このトラップは、以前に報告されているN1トラップ<sup>5)</sup>に対応する。N1トラップは、100℃以上の温度範囲で逆バイアスを印加した後にDLTS測定を行うと、ピークの高さが変化する。測定されたトラップも電界依存性を示したので、N1トラップであることが確認された。一方、SiNx保護膜を付けた試料では、保護膜無しの試料に比べて高濃度のEL2トラップは観測されるが、N1トラップは観測されない。

図3-6は、SiNx膜を付けた試料に、異なる温度のRTPを行った場合のDLTS測定波形である。保護膜を付けた全ての試料内で、EL2トラップが観測されている。また、これらの試料の低温での光容量を測定したところPPCQ効果が観察され、EL2トラップが存在することがわかった。

また、100K付近に低い濃度の欠陥が観測された。このトラップの活性化エネルギーが0.18eVであることから、MBE GaAs中で通常観測されるM1トラップであると考えられる。

図3-7は、EL2トラップの深さ方向濃度分布をas-depositedの試料とSiNx膜を付けRTPを行った試料について調べたものである。as-deposited試料の分布は、深さ方向にほぼ一定である。SiNx膜付試料に800℃のRTPを行っても、EL2濃度分布はほとんど変化しない。850℃以上のRTPは、表面付近のEL2濃度を増加させる。増加したEL2濃度は、補誤差関数でフィッティングできる。このことからEL2の生成は、何らかの拡散によると考えられる。表3-1に、図3-7のフィッティングに用いた表面濃度(Ns)と拡散係数(D)を示してある。SiO<sub>x</sub>膜を付けたMBE GaAsで観測されたEL2濃度分布をフィッティングした時に用いた値も、比較のために示す。SiO<sub>x</sub>膜とSiNx膜を付けた試料中のEL2の拡散係数の熱的活性化エネルギーは、それぞれ2.6eVと2.4eVである。これらの値は、Ga原

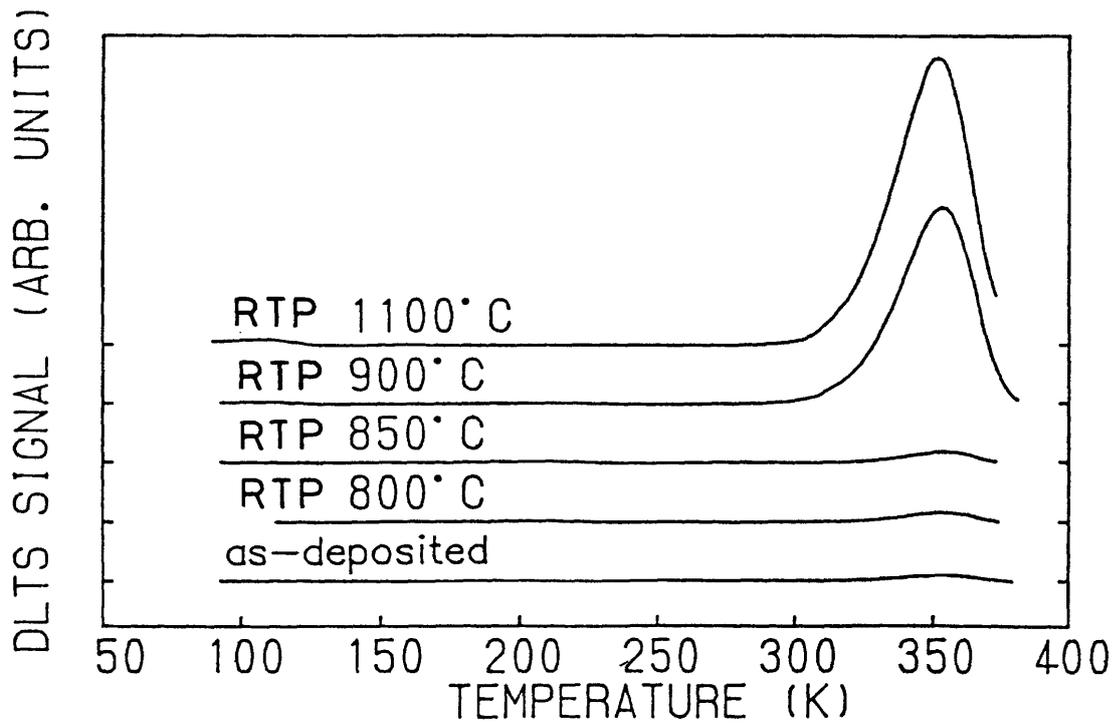


図 3-6 SiN<sub>x</sub>膜を付け RTP を行った試料の DLTS 測定波形

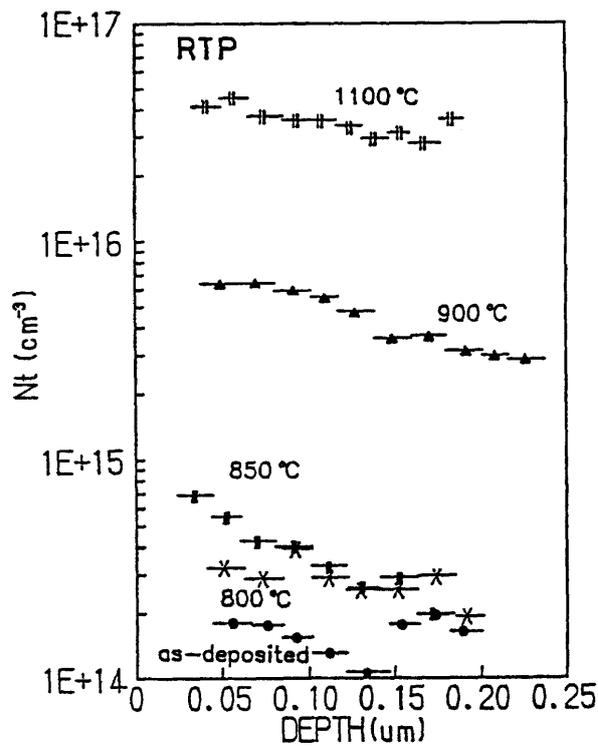


図 3-7 as-deposited 試料と SiN<sub>x</sub>膜を付け RTP を行った試料の EL2 トラップの深さ方向濃度分布

RTP Temp. (°C)	Ns (10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> )	D (10 <sup>-12</sup> cm <sup>2</sup> /sec)
SiN <sub>x</sub> cap		
850	1	2.5
900	9	32
1100	50	60
SiO <sub>x</sub> cap		
850	4	10
910	16	70

表3-1 SiN<sub>x</sub>膜を付けた試料で観測されたEL2の濃度分布のフィッティングに用いた表面濃度(Ns)と拡散係数(D)。SiO<sub>x</sub>膜を付けた場合のフィッティングに用いた値を比較のために示す。

子の外側へ向けての拡散の活性化エネルギーとして報告されている値 2.1 eV に近い。<sup>16)</sup> このことから、Ga原子の外側へ向けての拡散、即ちV<sub>Ga</sub>の生成がEL2に関係していることが予想される。

850°CのRTPによってEL2トラップは若干増加するが、900°C以上のRTPによって、SiO<sub>x</sub>膜の場合と同じ程度の高濃度まで増加する。このことからSiN<sub>x</sub>膜は850°C以下のRTPにおいて、SiO<sub>x</sub>膜に比べてEL2トラップを抑制するのに有効であることがわかる。Kuzuharaらは、Ga原子の外側へ向けての拡散によって電子トラップEL5 (E<sub>c</sub>-0.42 eV) が生成されると報告している。<sup>7)</sup>しかし、本報告では、EL5トラップに相当するレベルは観測されていない。この実験結果の違いは、用いた試料の成長方法の違いによると思われる。彼らはバルクGaAsを用いたが、本報告ではMBE GaAsを用いている。

### 3. 3. 2 短時間熱処理によるGaAsのストイキオメトリイからの変化

RTPによる電子トラップの変化を理解するために、光電子分光法(XPS法)を用いてストイキオメトリイからのずれの様子を調べた。

図3-8は、as-deposited試料(実線)とRTP900°Cを行っ

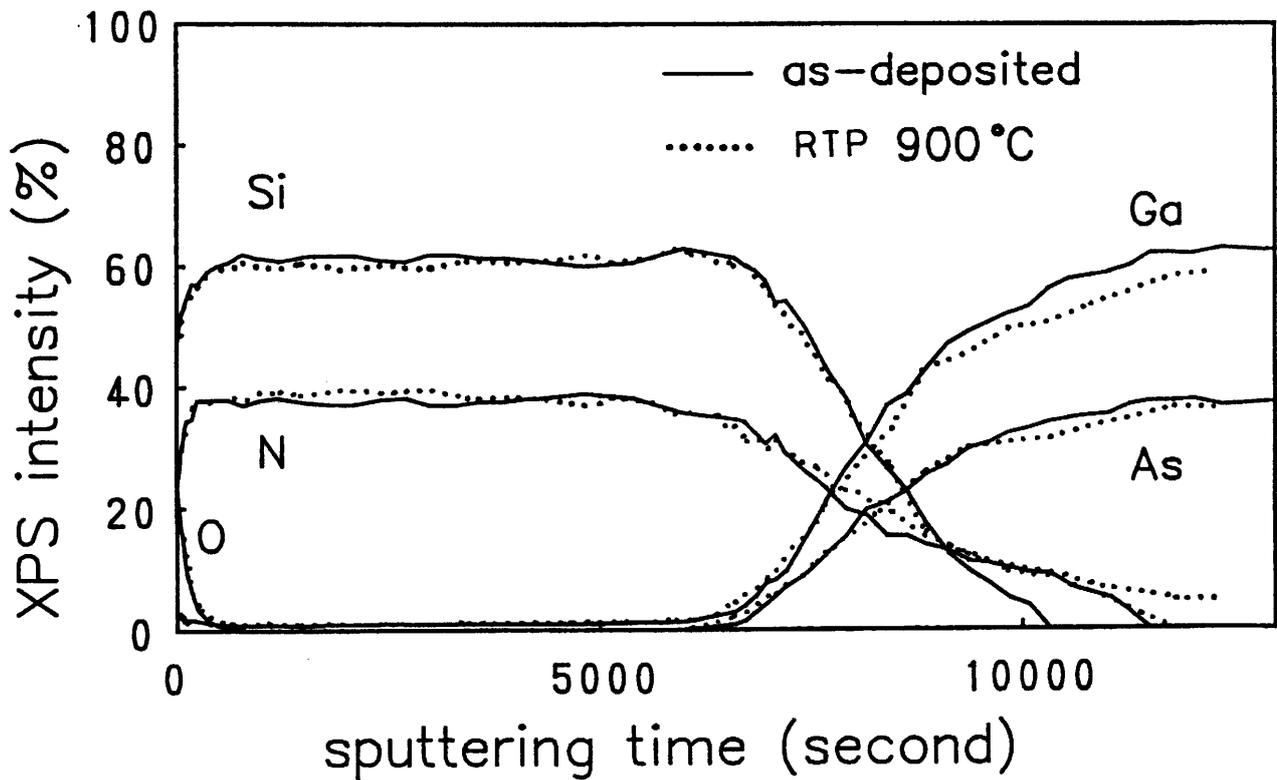


図3-8 保護膜中の XPS測定 深さ方向プロファイル。 as-deposited 試料 (実線) RTP 900°C を行った試料 (点線)。

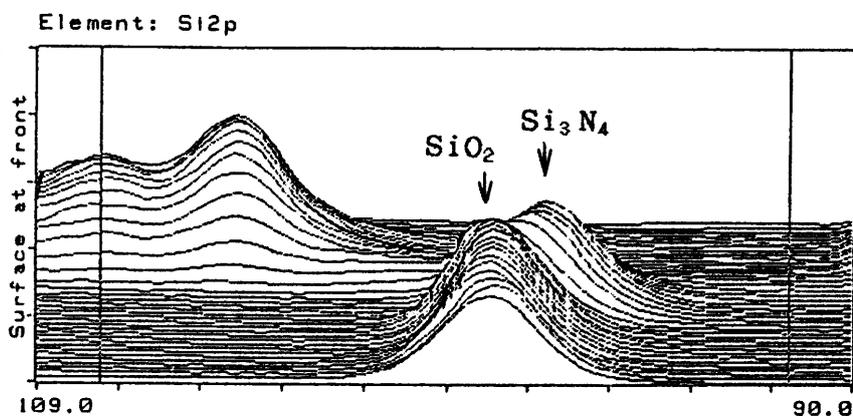


図3-9 as-deposited 試料の SiN<sub>x</sub> 膜中の Si の XPS 信号のピーク位置

た試料（点線）の保護膜中のXPS測定深さ方向プロファイルである。測定対象元素は、シリコン（Si）、窒素（N）、酸素（O）、ガリウム（Ga）、砒素（As）である。as-deposited試料で、形成したSiN<sub>x</sub>膜表面において酸素原子が観測された。これは、大気中に試料をさらした時に吸着した酸素であると考えられる。図3-9に示すように、SiのXPS信号は、表面では酸素との結合による化学シフトを示している。しかし膜内部では、シリコン原子は窒素原子との結合を示す化学シフトを示している。Kuzuharaらは、SiN<sub>x</sub>膜に多少の酸素を含んだ膜（SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>膜）では、組成が変化するとRTPによって形成される欠陥の性質が大きく変わることを報告している。XPS測定の結果から、本論文で用いた保護膜は、SiN<sub>x</sub>膜として見なせる。

また、保護膜を形成した状態で既に、膜表面に酸化したGa原子が存在している。これは、Ga原子が膜の作製中の400℃の熱処理で膜表面に拡散してきているためと考えられる。Hagaら<sup>17)</sup>は、プラズマCVD法で成長したSiN<sub>x</sub>膜とSiO<sub>x</sub>膜の両方で、膜形成後にGa原子とAs原子の両方をラザフォード後方散乱と粒子線励起X線測定<sup>18)</sup>から確認している。彼らは、保護膜/基板界面に存在するダメージ層が、この異常に速い拡散を生じるとしている。

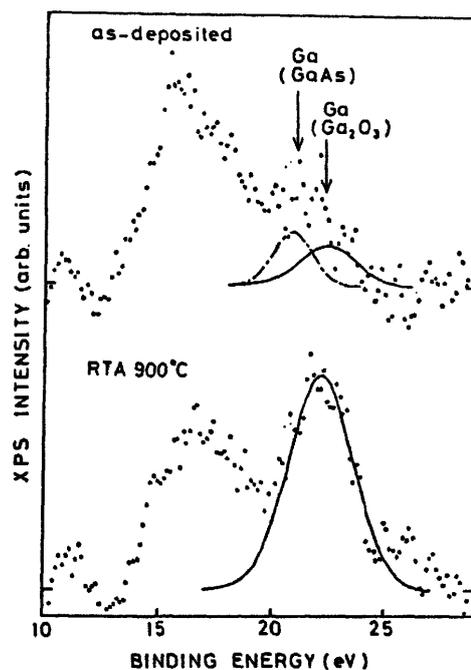


図3-10 as-deposited試料とRTP900℃を行った試料の表面近くのXPS波形

図3-10は、as-deposited試料とRTP900℃を行った試料の表面近くのXPS波形を示している。図中に示したように、測定波形はガウス関数でフィッティングを行った。Ga-As結合とGa-O結合の二つの成分が表面で存在することがわかる。DLTS測定の結果とXPS測定の結果とを同時に考えると、この膜表面近くでの酸素濃度の増加が、EL2の生成に関連していると考えられる。Gaの酸化物が表面から蒸発するとすると、酸素が内部まで存在した方が、より多くの $V_{Ga}$ が生成されると思われる。これは、 $SiO_x$ 膜と同様にEL2濃度を増加させる。このことから、 $SiN_x$ 膜は $SiO_x$ 膜ほどGa原子をあまり多く取り込まないと考えられていたが、900℃以上の高温ではEL2に対して同様に振舞う程度のGa原子が拡散していると考えられる。

### 3. 4 結 言

$SiN_x$ 保護膜を付けたMBE GaAsにRTPを行い、その点欠陥の変化の様子についてはDLTS法を用い、また、RTPによるストイキオメトリイからの変化についてはX線光電子分光法を用いて調べた。これらの結果について要約すると以下のようなになる。

(1) 850℃より高温のRTPによって、EL2トラップは増加し始める。 $SiN_x$ 保護膜は、850℃までのRTPに対しては $SiO_x$ 膜よりも、EL2の生成を抑えるのに効果的である。

(2) 観測されたEL2の深さ方向濃度プロファイルは、補誤差分布関数でフィッティングされる。このことから、EL2の生成原因が $SiO_x$ 保護膜を用いた場合と同様であると考えられる。

(3) RTPによる $SiN_x/GaAs$ 界面の顕著な違いは、X線光電子分光測定からは観測されなかった。しかし、膜表面の酸化Ga (Ga-O)の信号がRTP後は増加した。この酸化GaはGaAs層中のGa空孔( $V_{Ga}$ )と関連していると考えられ、RTPによるGaAs層のストイキオメトリイからのずれがEL2の原因として考えられる。

### 第3章の参考文献

- 1) T.E.Haynes and W.K.Chu, Appl.Phys.Lett.: 50 1071 (1987)
- 2) M.Katayama, Y.Tokuda, N.Ando, Y.Inoue, A.Usami and T.Wada: Appl.Phys. Lett. 54 2559 (1989)
- 3) M.Katayama, Y.Tokuda, Y.Inoue, A.Usami, and T.Wada: J. Appl. Phys. 69 3541 (1991)
- 4) A. Ito, A. Usami, A. Kitagawa, T. Wada, Y. Tokuda, and H. Kano: J. Appl. Phys. 69 2238 (1991)
- 5) A. Kitagawa, A. Usami, T. Wada, Y. Tokuda, and H. Kano: J. Appl. Phys. 65 606 (1989)
- 6) F. Hyuga, K. Watanabe, J. Osaka, and K. Hoshikawa: Appl. Phys. Lett. 48 1742 (1986)
- 7) M. Kuzuhara and H. Kohzu: Appl. Phys. Lett. 44 527 (1984)
- 8) S. H. Xin, W. J. Schaff, C. E. C. Wood, and L. F. Eastman: Appl. Phys. Lett. 41 742 (1982)
- 9) 例えばreviewとして, R. Singh: J. Appl. Phys. 63 R59 (1988)
- 10) D. V. Lang, A. Y. Cho, C. Gossard, Milegems and W. Wiegman: J. Appl. Phys. 47 2558 (1976)
- 11) Y. Tokuda, N. Shimizu and A. Usami: Jpn. J. Appl. Phys. 18 309 (1979)
- 12) G. M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea: Electron. Letts. 13 191 (1977)
- 13) G. Vincent, D. Bois and A. Chantre: J. Appl. Phys. 56 2922 (1984)
- 14) M. Taniguchi, and T. Ikoma: Appl. Phys. Lett. 45 69 (1984)
- 15) P. Blood and J. J. Harris: J. Appl. Phys. 56 993 (1984)
- 16) S. Y. Chiang, and G. L. Pearson: J. Appl. Phys. 46 2986 (1975)
- 17) T. Haga, N. Tachino, Y. Abe, J. Kasahara, A. Okubora, and H. Hassegawa: J. Appl. Phys. 66 5809 (1989)
- 18) 宇田応之 : 応用物理 61巻 p672 (1992)

## 第4章 短時間熱処理によるMBE GaAs on Si中の深い準位の変化

### 4. 1 序

近年、Si基板上にヘテロ成長したGaAs層に関する研究が熱心に行われている。<sup>1)</sup>このヘテロ成長にはGaAsとSiとの格子不整合によるmisfit転位、anti-phase domain、界面に残留する内部応力<sup>2)</sup>といった問題がある。GaAsとSiのそれぞれの格子定数と熱膨張係数を表4-1に示す。

	格子定数	熱膨張係数
GaAs	5.65 Å	$5.9 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
Si	5.43 Å	$2.5 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$

表4-1

GaAs層の結晶性を向上させるために、面方位を(100)からずらしたオフSi基板を用いたり<sup>3)</sup>SiとGaAs層の間にbuffer層を設ける<sup>4,5)</sup>などの方法がなされている。これらの方法以外に、Siを1000°Cで加熱すると表面がdouble stepが優勢となることを利用して、buffer層がなくても1000°Cで基板加熱処理することでsingle domain GaAs層が得られる事がわかっている。<sup>6)</sup>

また、イオン注入の活性化に有望な短時間熱処理(RTP)<sup>7)</sup>をGaAs/Siに行うと、電流-電圧特性の向上や<sup>8)</sup>、転位のアニール<sup>9-11)</sup>が生じることが報告されている。

バルクGaAsの半絶縁化において、バンドギャップのほぼ中心にあるEL2トラップはフェルミレベルをpinningするのに重要な働きをする。<sup>12)</sup>このEL2トラップの原因は解明されていないが、Ga原子位置のAs原子(As<sub>Ga</sub>)に関連していると考えられている。<sup>13)</sup>このEL2トラップは何種類か存在していると

考えられており、”EL2ファミリー”と呼ばれている。<sup>14)</sup> EL2であるかの判定には、第2章で述べた光によるquenching<sup>15)</sup>の観測によって確認されている。第2、第3章の結果から、保護膜によるGaAs表面組成のストイキオメトリーからのずれがEL2の生成の原因として働くことが分かった。<sup>16,17)</sup> また、熱によるストレスがEL2の生成を促進することも報告されている。<sup>18)</sup> ストレスによってEL2が増加するかどうかは盛んな議論がなされているが、はっきりとした合意は得られていない。<sup>19,20)</sup> 一般に、バルクGaAsに2軸性の応力をかけ、DLTS測定<sup>19)</sup>、光吸収、EPR信号の光によるquenching<sup>20)</sup>などの測定によって観測されている。ストレスとEL2の生成の関係がはっきりしないのは、バルクGaAs中に既に約 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度ものEL2が存在しているために、微小な増加分が観測しにくいからであると考えられる。

本研究では、as-grownの状態でEL2を含まないMBE成長GaAsを用い、EL2の生成とストレスの関係を明らかにしようとしている。DLTS法を用いて深い準位の電子トラップ、特に、電子トラップEL2がRTPにより導入される様子について調べた。

#### 4. 2 実験方法

試料は、面方位(100) Si基板を、MBE成長前に成長炉内で1000℃、30分の基板加熱をし、その後600℃でMBE法によって2μmのGaAs層を、豊田中央研究所において成長したものをを用いた。V/Ⅲ族フラックス比は12、成長速度は1μm/hrとした。Siをドーブしたn型であり、キャリアは約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。anti-phase domainは観測されていない。

保護膜として、spin-on法によってSiO<sub>x</sub>保護膜を約3500Å堆積した。短時間熱処理(RTP)の到達温度は760, 850, 910℃、保持時間は6秒とした。昇温速さ50℃/秒、窒素ガス雰囲気とした。第2章で用いたハロゲンランプ炉を用いた。

Au-GeのOhmic接触、AuのSchottky接合を、DLTS測定を行うために形成した。

#### 4. 3 実験結果と検討

##### 4. 3. 1 短時間熱処理による深い準位の変化

図4-1はas-grown状態の、Si基板上にMBE成長したGaAs層と、GaAs基板上にMBE成長したGaAs層のDLTS測定波形を示す。GaAs基板上では第3章で述べたように3つの電子トラップが観測されており、これは通常、as-grown状態のMBE成長GaAsで観測されているM1, M3, M4トラップである。<sup>21,22)</sup> これらの原因は、第2章で考察したようにAs空孔と不純物の複合欠陥であると考えられる。一方、Si基板上のGaAs中ではM1, M4トラップの他に、A1トラップ、A2トラップと名付けた2つの電子トラップが観測されている。M3トラップがGaAs on Siで観測されないのは、Si基板上に成長したためであると思われるが詳しいことは分からない。ただ、M1, M4トラップが観測されるのにM3トラップのみが観測されなくなるのは、成長条件の変化に対してM1, M4トラップがM3トラップと

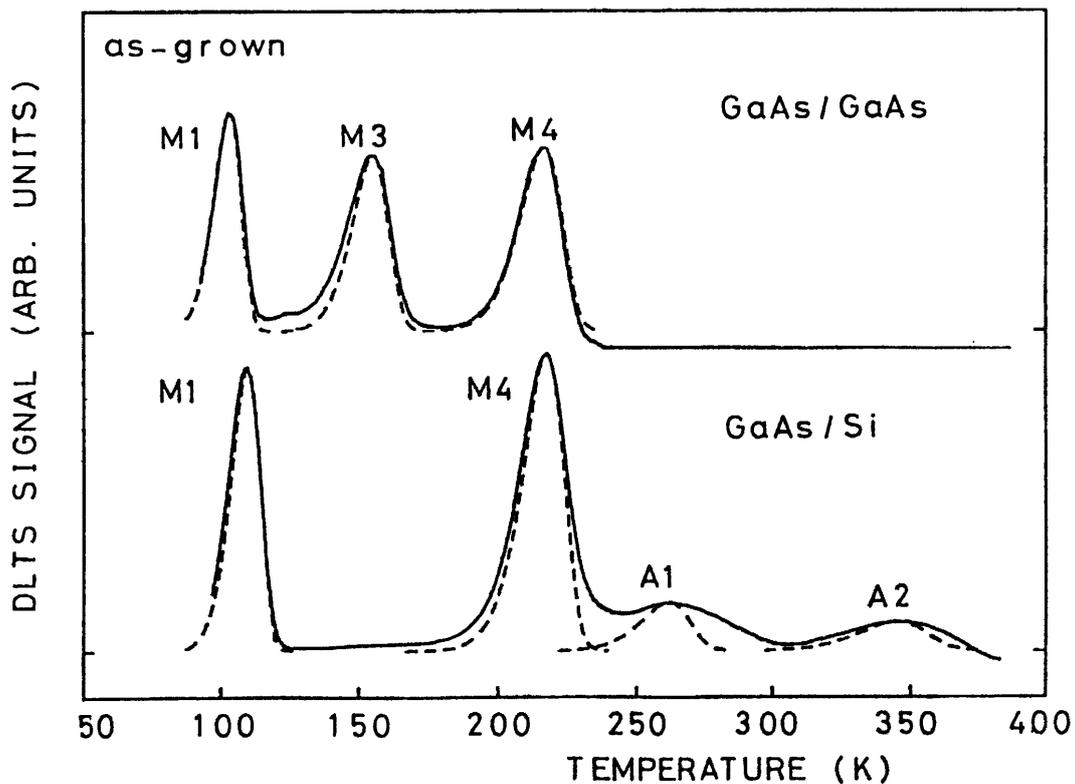


図4-1 Si基板上とGaAs基板上に成長したas-grown MBE GaAs層のDLTS測定波形

異なる変化を示すこと<sup>22)</sup>と一致している。Si基板上のGaAs中のM1レベルが、GaAs基板上的のものに比べてピーク温度が異なっている。これは、測定中の空乏層内の空間電荷によってトラップのポテンシャルが変形し、そのためキャリアの熱放出速度が速くなるFrenkel-Poole効果<sup>23)</sup>を受けているためである。<sup>21)</sup>測定されたトラップの活性化エネルギー ( $E_t$ ) と電子の捕獲断面積 ( $\sigma_n$ ) を表4-2に示す。A1トラップは、GaAs on Si 中のみで観測されており、今までに報告されているMBE成長GaAs on Si 中で観測された電子トラップに対応するものはない。<sup>24-26)</sup> 図中の点線は、表4-2中の $E_t$ と $\sigma_n$ の値を用いて計算したDLTS波形である。これから、A1信号は単独のトラップではなく、複数のトラップであると予想される。

A2トラップの $E_t$ と $\sigma_n$ は、報告されているEL2の値と非常に近い。<sup>18)</sup> EL2トラップかどうかの確認をするために、95KでYAGレーザを照射し光容量がquenchingされるかをas-grown GaAs on Si で調べたが観測されなかった。EL2固有の光容量のquenching<sup>15)</sup>が観測されなかったのは、後で述べるようにA2トラップ濃度が低いためである可能性がある。EL2であるかどうかの決定は、この実験からはできない。

図4-2は、Si基板上とGaAs基板上に成長したMBE GaAs層にRTPを行った後に観測されたDLTS波形を示している。GaAs基板上的

Trap	Thermal activation energy (eV)	Electron capture cross section ( $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ )	Remarks
M1	Ec - 0.18	0.32	on GaAs, on Si
M3	Ec - 0.33	7.6	on GaAs, on Si
M4	Ec - 0.51	58	on GaAs, on Si
A1	Ec - ~0.65	170	on Si
A2	Ec - 0.81	21	on Si, (=EL2?)
R1	Ec - 0.23	0.35	on Si, RTP
R2	Ec - ~0.40	13	on Si, RTP
R3	Ec - 0.44	0.04	on Si, RTP
R4	Ec - 0.56	5.1	on Si, RTP
NC2	Ec - 0.49	1.5	on GaAs, RTP
EL2	Ec - 0.81	13	on GaAs, RTP
EL2h	Ec - 0.78	14	on Si, RTP

表4-2 観測されたトラップの活性化エネルギーと捕獲断面積

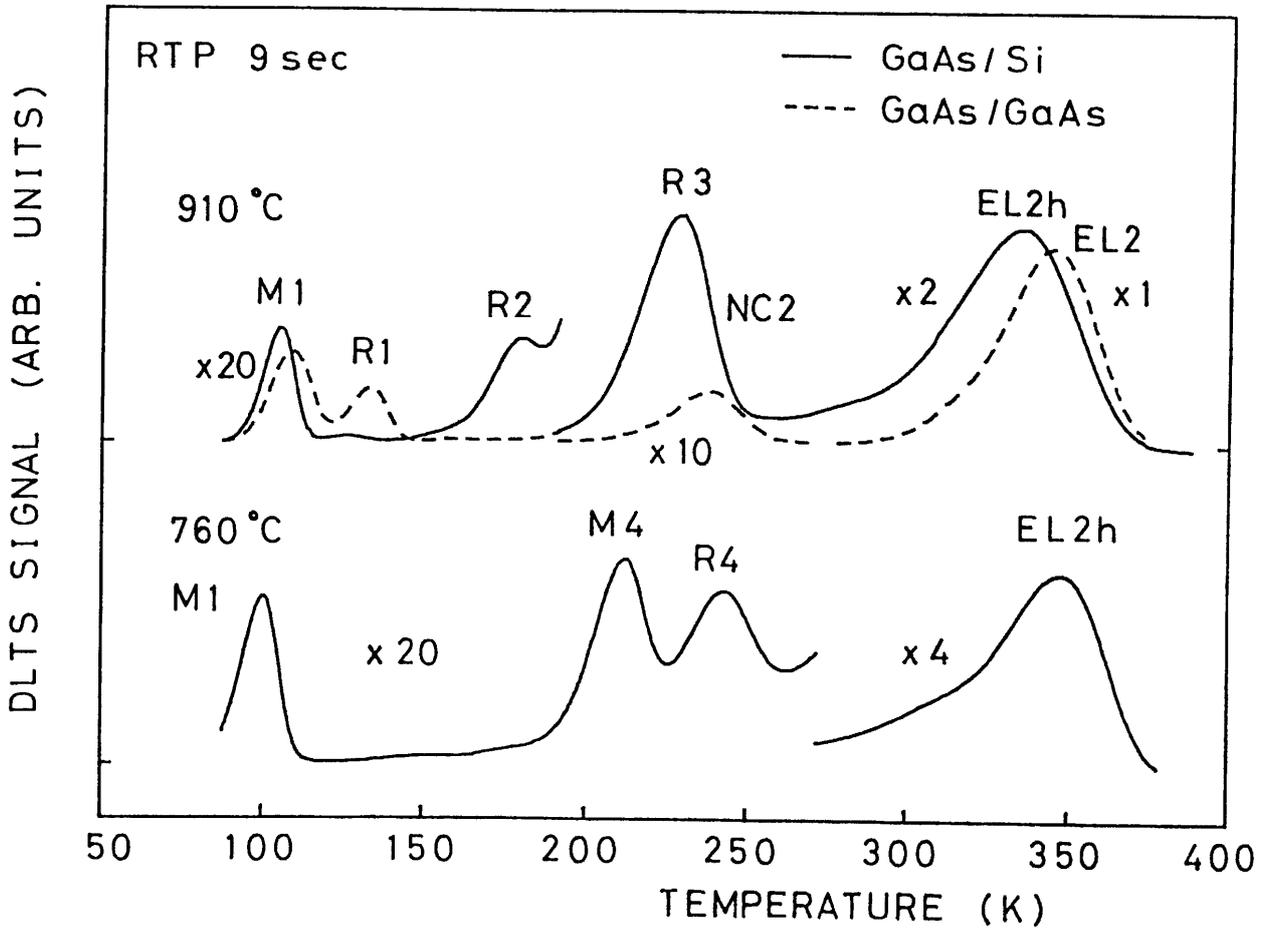


図4-2 RTP後のSi基板上とGaAs基板上に成長したMBE GaAs層のDLTS波形

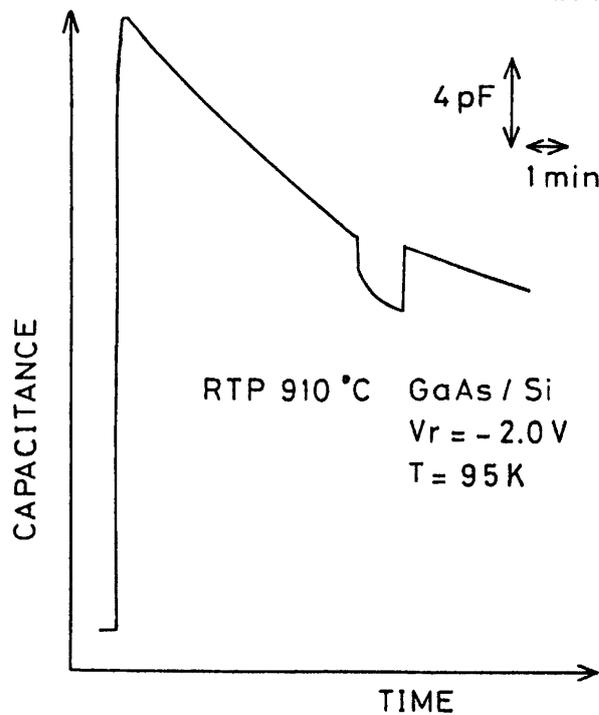


図4-3 RTP後のGaAs on Siの低温(95K)での光容量をYAGレーザを照射し測定した結果

GaAsにRTPを行うと第2章に示したようにEL2が観測され、95KあたりにはNC2トラップが観測される。またここで、GaAs on Siの試料で、RTPによって新しく観測されたトラップをR1, R2, R3、EL2hと呼ぶことにする。観測されたトラップの活性化エネルギー ( $E_t$ ) とキャリアの捕獲断面積 ( $\sigma_n$ ) の値を表4-2に示す。

GaAs on Siで観測されたEL2hの活性化エネルギー (0.78 eV) は、バルクで観測されるEL2 (0.82 eV) に比べて少し小さい。図4-3は、RTP後のGaAs on Siの低温での光容量をYAGレーザを照射し測定した結果である。EL2固有の光容量の quenching が観測され、EL2hトラップが "EL2ファミリー"<sup>14)</sup> の一つであることがわかった。GaAs基板上のGaAsで観測されるEL2のピークは計算値でよくフィッティングできる。しかし、EL2hのDLTSピークは、計算から求めた曲線より幅が広く非対称である。

図4-4は、表面から0.8  $\mu\text{m}$ の深さのGaAs層をエッチングで取り除いた試料のDLTS測定波形である。EL2の低温側に存在していたピークは、より表面から深いところでは、300K付近にはっきりとピークとして観測される。このトラップは界面近くで濃度が増していることから、界面のストレスに関連し

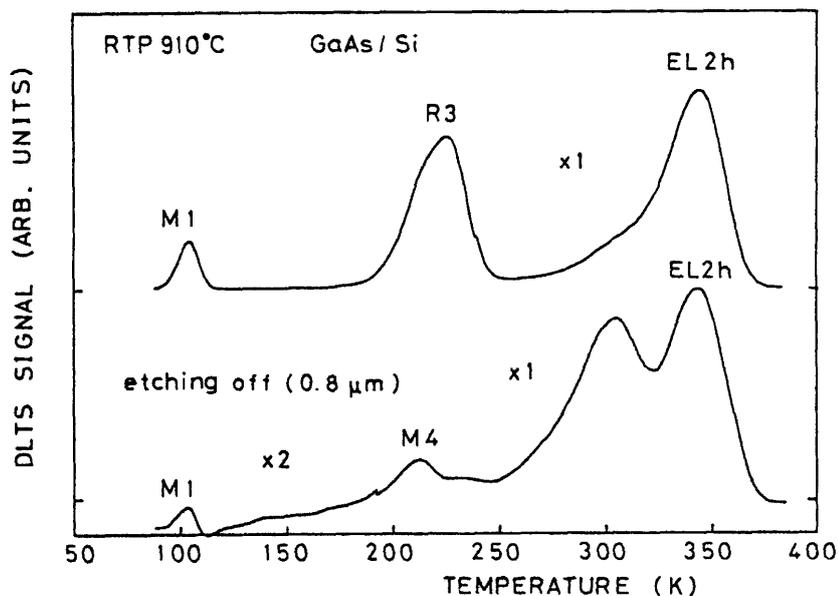


図4-4 表面から0.8  $\mu\text{m}$ の深さエッチングしたRTP後のGaAs on SiのDLTS測定波形

たトラップであると考えられる。Wosinskiは400℃で塑性変形を行ったn型バルクGaAs中に転位密度に比例する、この辺りの温度で測定されるトラップを報告している。<sup>27)</sup> 格子不整合、熱膨張の違いなどによってSi基板近くのGaAs層は、応力を受け多くの転位を含む。GaAs on Siで観測された300K付近のピークは、応力に関連したトラップであると考えられる。EL2hトラップの広がり、この低温側のトラップの信号の影響であると考えられる。

図4-5は、M1, M4, R2, R3, EL2hトラップ濃度が熱処理温度に対してどのように変化するかを示したものである。as-grown中で観測されたA1, A2トラップもohmic接合を作製するために420℃, 3分の熱処理を受けているために、420℃のデータとして示してある。M4トラップ濃度は、RTP温度が高くなるにつれて減少し、910℃のRTPによって検出感

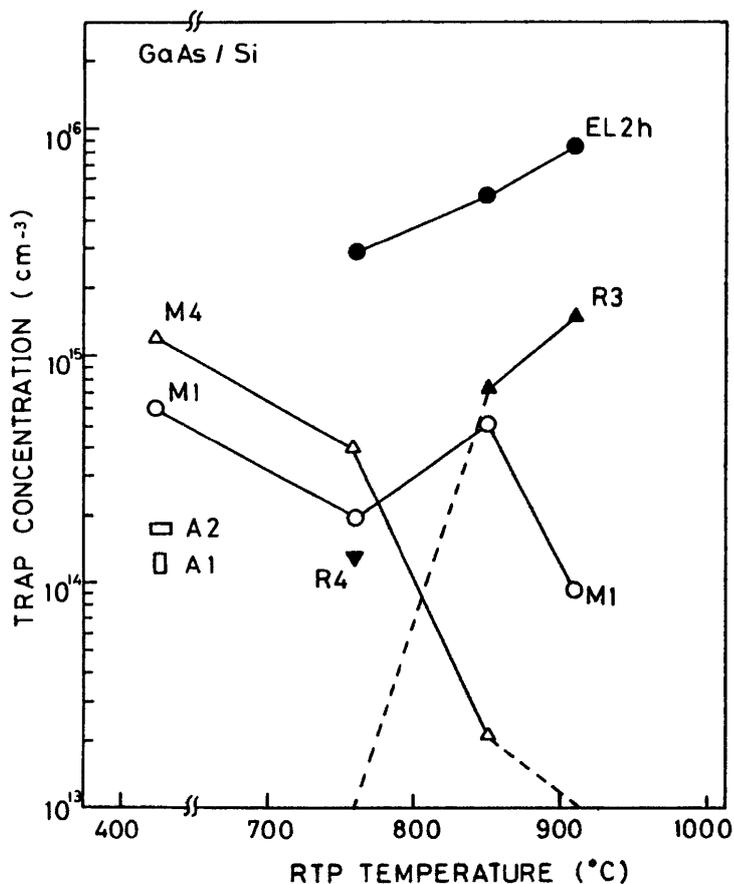


図4-5 RTP温度によるM1, M4, R2, R3, EL2hトラップ濃度の変化

度以下になってしまう。M1, R3トラップは重なりあっているのので、実験から求められた活性化エネルギーと捕獲断面積を用いカーブフィッティングを行いおおよその値を見積った。EL2hトラップ濃度は後に述べるように深さ方向で変化するので、表面から0.2  $\mu\text{m}$ の深さの濃度で示した。

第2章の結果からSiO<sub>x</sub>膜を付けたGaAs on GaAsでは900℃まではM1, M4とも安定であり、それ以上の高温でアニールされる。M3トラップはRTP温度が増加するに従い減少する。しかし、GaAs on Siでは、M1, M3, M4トラップ濃度のRTP温度に対する依存性が、GaAs on GaAsとは異なる。M1トラップはRTP温度が増加するにつれて減少するが、850℃で一旦増加し、より高温のRTPによって減少する。この様なM1, M4トラップのGaAs on SiとGaAs on GaAsの違いは、Si基板上的GaAs層内の転位や歪の影響によると考えられる。また、R3トラップはMBE GaAs on GaAsで観測されたNC2トラップよりも活性化エネルギーが低い、RTP温度に対する変化の様子は似ている。

#### 4. 3. 2 深い準位の深さ方向分布

R3トラップはEL2hと同様にRTPによって増加するが、その温度に対する増加の割合はEL2hよりも大きい。図4-6は、R3トラップの深さ方向濃度分布を示している。表面では一定の分布を示しているが、内部では深さと共にわずかに減少している。

図4-7は、as-grown GaAs on Siで観測されたA2トラップの深さ方向分布を示している。深さ方向に対して約 $2 * 10^{14} \text{cm}^{-3}$ の濃度でほぼ一定である。A2トラップは、活性化エネルギーと捕獲断面積がEL2トラップとほぼ同じであるが、低温での光容量のquenchingは観測されなかった。これは、先に述べたように濃度が低いために観測されなかったと思われる。

図4-8は、Si基板とGaAs基板上に成長したGaAs層にRTPを行った時に観測されるEL2h, EL2トラップの深さ方向濃度分布を示す。表面近

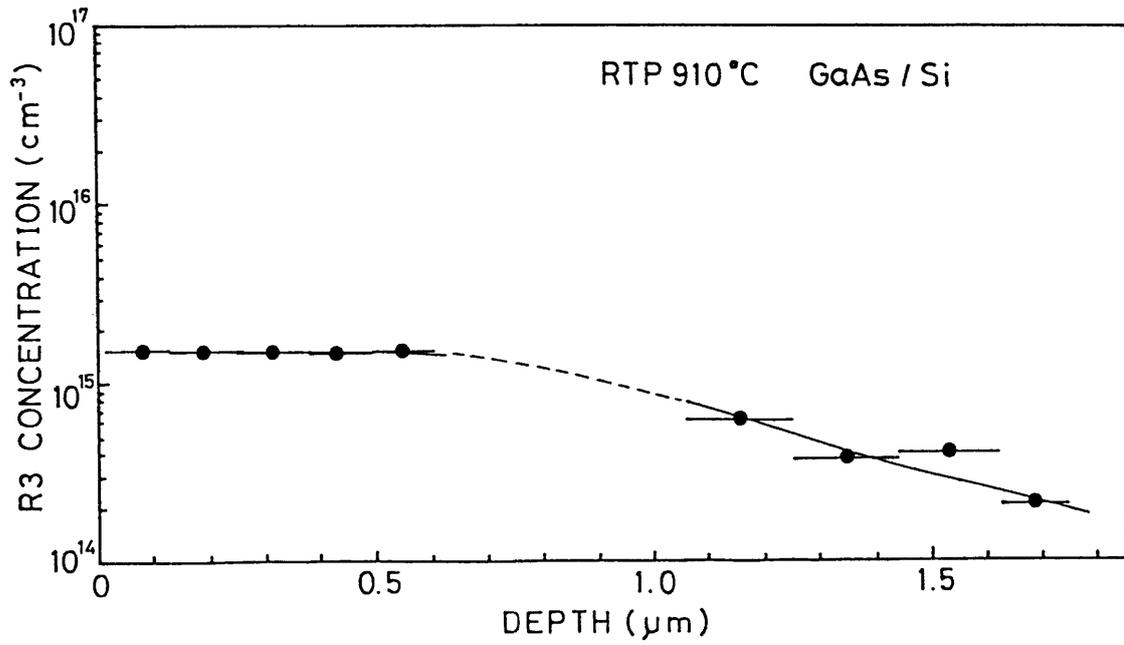


図 4-6 R3トラップの深さ方向濃度分布

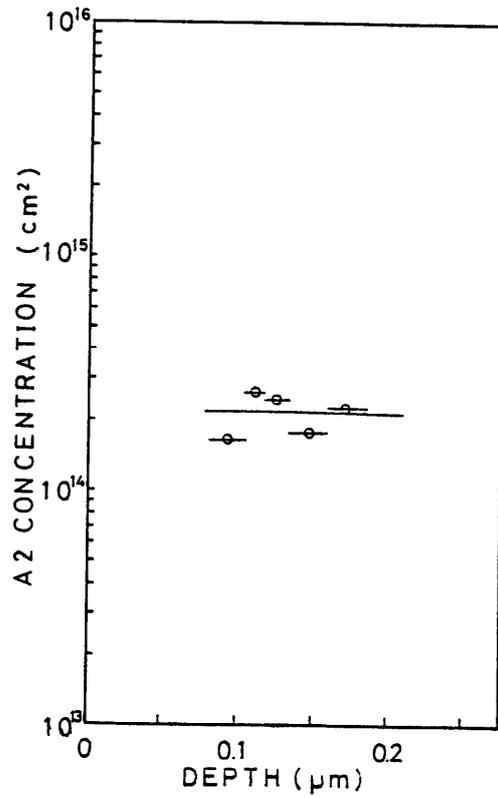


図 4-7 as-grown GaAs on Siで観測された A2トラップの深さ方向分布

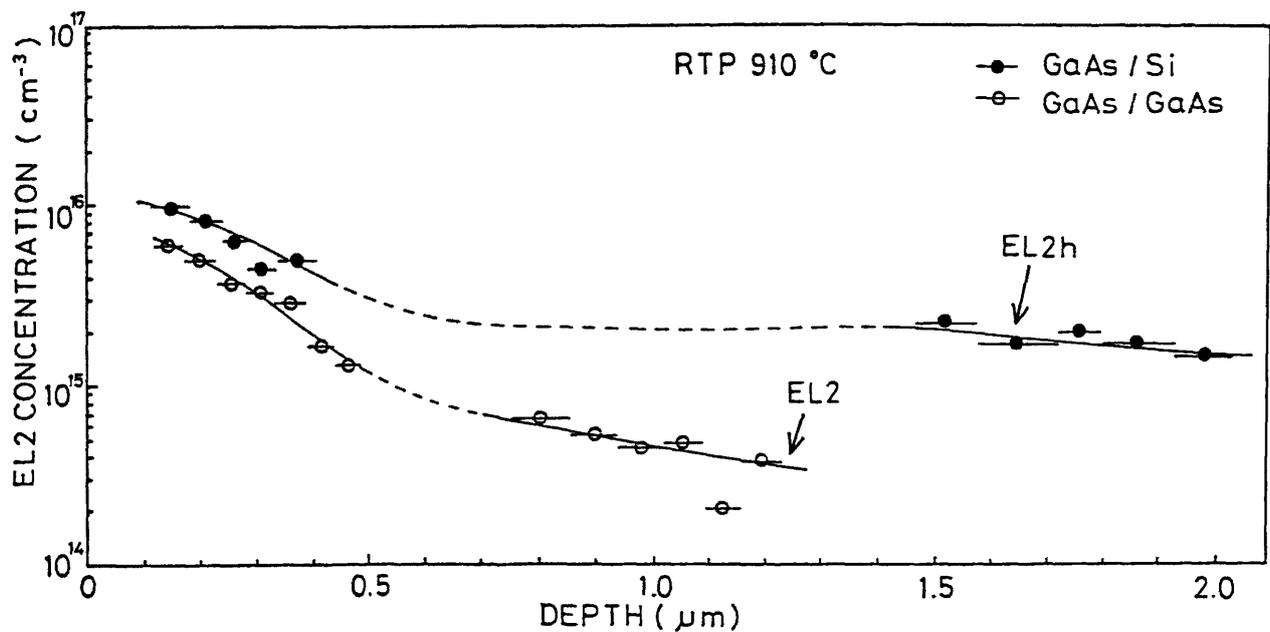


図4-8 RTP後に観測されるEL2h, EL2トラップの深さ方向濃度分布

くでは、EL2h, EL2トラップとも高い濃度を示し、表面から0.4 μm付近まで深さとともに減少する。第2章で述べたように、SiO<sub>x</sub>膜/GaAs界面ではRTPの短時間にもかかわらず、非常に多くのGa原子がSiO<sub>x</sub>膜中へ拡散する。<sup>16)</sup> そのために表面近くは組成がAs過剰になりantisite As (As<sub>Ga</sub>)や、interstitial As (As<sub>i</sub>)が生成され易くなる。EL2が2章で述べたようにAs<sub>Ga</sub>とAs<sub>i</sub>の複合欠陥であるとする、Gaが外側へ向けて拡散するとともにEL2濃度が高くなる。

表面からかなり内部の部分ではSi基板上のトラップはそれほど変化せず一定の分布を示すが、GaAs基板上の試料では、深さとともに濃度はやや減少している。GaAs on GaAsでは、Gaの外側へ向けての拡散によりEL2が生成される。一方、Si基板上のEL2h濃度分布はGaAs基板上とは異なり、ストイキオメトリイからのずれによるメカニズムとその他のメカニズムに従っていると考えられる。表面から内部の領域はGaAs/Si界面に近いために、表面からのストイキオメトリイのずれによって生成される効果<sup>17)</sup>よりも、界面に

生じたストレスなどによる影響<sup>27)</sup>が支配的であるためにEL2hの生成がほぼフラットに決定されると考えられる。

GaAs on Siの試料表面で観測されたEL2の濃度は、GaAs on GaAs表面のEL2濃度に比べて高い。これは、熱膨張の違いによるストレスが表面近くのEL2濃度を増加させているためであると考えられる。GaAs on Siに対して、界面近くのEL2濃度を表面での濃度からひくと、GaAs on GaAsの表面濃度とほぼ同程度になる。このことから、SiO<sub>x</sub>によるストイキオメトリイからのずれによって生じるEL2濃度は基板の種類によらずほぼ一定であることが分かる。

第2章で述べたようにSiO<sub>x</sub>膜を付けたMBE GaAs on GaAsのEL2濃度は、ウェーハ面内の熱分布による熱ストレスよりも保護膜によるストイキオメトリイからのずれによって支配的に決定される。しかし、SiO<sub>x</sub>膜を付けたMBE GaAs on SiのEL2濃度は、熱膨張の違いによるストレスとストイキオメトリイの影響の両方によって決定されることが分かった。

#### 4. 4 結 言

Si基板上に直接MBE成長させたGaAs層の短時間熱処理による点欠陥の変化をDLTS法を用い評価した。それらの結果の要約を以下に示す。

(1) as-grown GaAs on Siでは、GaAs基板上で観測されたM1, M4トラップの他に、A1 (E<sub>c</sub>-0.65 eV), A2 (E<sub>c</sub>-0.81 eV)トラップが観測された。このA2トラップは、通常、MBE GaAsでは観測されないEL2トラップに近い活性化エネルギーを示すが、低濃度であるためにEL2の固有の現象である低温での光容量のquenchingは観測されなかった。

(2) RTPによってGaAs on Siでは、R1, R2 (E<sub>c</sub>-0.40 eV), R3 (E<sub>c</sub>-0.43 eV), R4 (E<sub>c</sub>-0.56 eV), EL2h (E<sub>c</sub>-0.78 eV)トラップが観測された。低温での光容量のquenchingが観測されたことから、EL2hトラップは”EL2ファミリー”の一つであると考え

られる。

(3) 観測されたEL2 hとGaAs基板上で観測されたEL2の深さ方向の濃度分布を比較した。Si基板上のMBE GaAs層に導入されるEL2の生成は、表面近くではSiO<sub>x</sub>保護膜によるストイキオメトリイからのずれによって主に決定され、またGaAs/Si界面近くの内部では、界面のストレスなどの影響に従うことがわかった。

(4) SiO<sub>x</sub>膜によるストイキオメトリイからの変化のEL2濃度に対する影響は、GaAs on Siのストレスによる影響を考慮すると、GaAs on GaAs, GaAs on Siともほぼ同じであることが分かった。

#### 第4章の参考文献

- 1) 例えばreviewとして、S.F.Fang, K.Adomi, S.Iyer, H.Morkoc, H.Zabel, C.Choi, and N.Otsuka: J.Appl.Phys. 68 R31 (1990)
- 2) M.Sugo, N.Uchida, A.Yamamoto, T.Nishioka: J.Appl.Phys. 65, 591 (1989)
- 3) S.J.Pearton, S.M.Vernon, C.R.Abernathy, K.T.Short, R.Caruso, M.Stavolva, J.M.Gibson, V.E.Haven, A.E.White, and D.C.Jacobson: J.Appl.Phys. 62 862 (1987)
- 4) J.Varrio, H.Asonen, A.Salokatve, M.Pessa, E.Rauhala, and J.Keinonen: Appl.Phys.Lett. 51 1801 (1987)
- 5) T.Soga, S.Sakai, M.Umeno, and S.Hattori: Jpn.J.Appl.Phys. 25 1510 (1986)
- 6) H.Noge, H.Kano, T.Kato, M.Hashimoto, and I.Igarashi: J.Cryst.Growth 83 431 (1987)
- 7) 例えばreviewとして、R.Singh : J.Appl.Phys. 63 R59 (1988)
- 8) N.Chand, R.Fischer, A.M.Sergent, D.V.Lang, S.J.Pearton, and A.Y.Cho: Appl.Phys.Lett. 51 1013 (1987)
- 9) C.Choi, N.Otsuka, G.Munns, R.Haudre, H.Morkoc, S.L.Zhang, D.Levi, and M.V.Klein: Appl.Phys.Lett. 50 992 (1987)
- 10) G.M.Martin, A.Mitonneau, and A.Mircea: Electron. Lett. 13 191 (1977)

- 11) A. Ito, A. Kitagawa, Y. Tokuda, A. Usami, H. Kano, H. Noge, and T. Wada: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 146 413 (1989)
- 12) S. Makram-Ebeid, P. Langle, and G. M. Martin: *Semi-Insulating III-V Materials*, edited by D. C. Look, and J. S. Blakemore (Shiva, England, 1984) p.184
- 13) H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, D. Deresmes, A. Huber, and J. C. Bourgoin: *Phys. Rev.* B34, 7192 (1986)
- 14) M. Taniguchi, and T. Ikoma: *Appl. Phys. Lett.* 45 69 (1984)
- 15) G. Vincent, D. Bois, and A. Chantre: *J. Appl. Phys.* 56 2922 (1984)
- 16) M. Katayama, Y. Tokuda, N. Ando, Y. Inoue, A. Usami, and T. Wada: *Appl. Phys. Lett.* 54 2559 (1989)
- 17) A. Ito, A. Usami, A. Kitagawa, T. Wada, Y. Tokuda, and H. Kano: *J. Appl. Phys.* 69, 2238 (1991)
- 18) A. Kitagawa, A. Usami, T. Wada, Y. Tokuda, and H. Kano: *J. Appl. Phys.* 65 \_\_ 606 (1989)
- 19) P. Omling, E. R. Weber and L. Samuelson: *Phys. Rev.* B33 5880 (1986)
- 20) D. Vignaud and J. L. Farvacque: *J. Appl. Phys.* 65\_\_ 1516 (1989)
- 21) D. V. Lang, A. Y. Cho, C. Gossard, Milegems, and W. Wiegman: *J. Appl. Phys.*, 47 2558 (1976)
- 22) P. Blood and J. J. Harris: *J. Appl. Phys.*, 56 993 (1984)
- 23) J. Bourgoin, and M. Lannoo: "Point Defects in Semiconductor III. Experimental Aspects" Springer-Verlang New York (1983)
- 24) G. F. Burns, T. C. Chong, and C. G. Fonstad: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 116 213 (1988)
- 25) K. Nauka, T. C. Chong, and C. G. Fonstad: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 91 225 (1987)
- 26) N. Chand, F. Ren, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, T. Bone, and D. V. Lang: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 116 205 (1988)
- 27) T. Wosinski: *J. Appl. Phys.* 65 1566 (1989)

## 第5章 MBE GaAs on Si中の結晶性の乱れと熱処理による変化

### 5. 1 序

近年、Si基板上にGaAs層をヘテロ成長させ両方の特長を活かしたデバイスとして用いようとする試みが盛んになされている。<sup>1) - 3)</sup>このヘテロ成長にはGaAsとSiとの格子不整合によるmisfit転位、anti-phase domain、界面に残留する内部応力などの問題がある。図5-1には、Si基板上に成長したGaAs層の模式図を示す。Si基板表面がsingle stepの場合(左側)とdouble step(右側)とで、表面GaAs層の成長の状態が異なる。Si基板表面がsingle stepの場合、その上に成長したGaAs層の結晶位相が反転するところでは結晶性が乱れる。そのような結晶位相の乱れを、anti-phase disorder (APD)と呼ぶ。また、結晶位相が異なる領域が存在する場合をdouble domainと呼び、APDが存在しない場合をsingle domainを呼んでいる。

GaAs層の結晶性を向上させるために、面方位を(100)からずらしたオフSi基板を用いたり<sup>4)</sup>SiとGaAs層の間にbuffer層を設ける<sup>5, 6)</sup>などの方法がなされている。これらの方法以外に、Siを1000℃で加熱すると表面がdouble stepが優勢となることを利用して、buffer層がなくても1000℃で基板加熱処理することでsingle domain GaAs層が得られる。<sup>7)</sup>

RTPによってGaAs層の電流-電圧特性が向上することが報告されている。

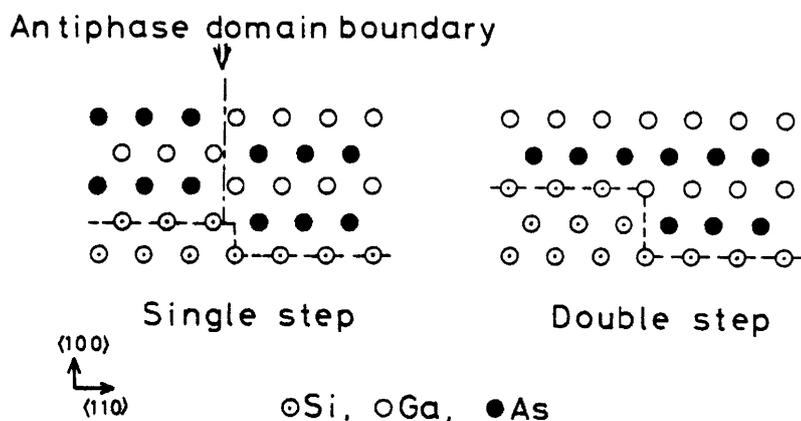


図5-1 Si基板上にGaAs層を成長した場合の模式図。

Si基板表面がsingle step(左側)とdouble step(右側)の場合。

9) また、断面透過電子顕微鏡 (TEM) 観測から RTP により転位がアニールされることがわかっている。10) しかし、第4章で述べたように、短時間熱処理 (RTP) 8) を GaAs on Si に行うと、電子トラップ EL2 が界面付近 GaAs 層で GaAs 基板の上に成長した場合に比べてより多く生成されてしまう。これらの原因として応力が考えられる。将来、光・電子集積回路 (OEIC) として利用しようとする場合、GaAs/Si 界面の特性が重要になる。GaAs 層の結晶性に大きな影響を与えると考えられる GaAs 層の応力<sup>11)</sup>が、RTP によってどの様に変化するかを調べることは重要であると思われる。

本研究では、ラマン分光法を用いて界面近くの結晶性と、界面付近に残留する応力、そして anti-phase domain の影響についてを調べた。

## 5. 2 実験方法

試料は、面方位 (100) Si 基板を MBE 成長前に成長炉内で 1000°C で 30 分間の基板加熱を行い、その後 600°C で MBE 法によって 2 μm の GaAs を、豊田中央研究所において成長したものをを用いた。V/Ⅲ族フラックス比は 1/2、成長速度は 1 μm/hr とした。Si をドーブし、キャリア濃度は約  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  である。anti-phase domain は観測されていない。

短時間熱処理 (RTP) を到達温度 800°C、保持時間 6 秒の条件で、保護膜を付けた試料と付けない試料に行った。保護膜として、spin-on 法によって SiO<sub>2</sub> 保護膜を約 3500 Å 堆積した。保護膜無し (capless) のアニールは、別の LEC GaAs ウェーハと試料面を向い合わせ (face-to-face) で行った。これにより、As の蒸発がある程度抑えられる。昇温速さ 50°C/秒、窒素雰囲気とし、第2章で用いたハロゲンランプ炉を用いた。深さ方向のラマン散乱を測定するために、試料を治具に固定し斜めに研磨した。研磨は粒形 1 μm のアルミナを用い、研磨によるダメージを受けた層を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O 混合液によるエッチングで取り除いた。

ラマン分光法の装置の構成を図 5-2 に示す。装置は光源 (レーザー)、ラマン分光器、検出器から構成されている。光源は Ar<sup>+</sup>レーザー (波長: 514.5nm)、分光器はダブルモノクロメータ、検出器は光電子増倍管を用いた。後方散乱配置によ

る顕微ラマン法を用いて実験を行った。

また、4. 2 Kでのフォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、GaAs層にストレスが残留している様子を測定した。

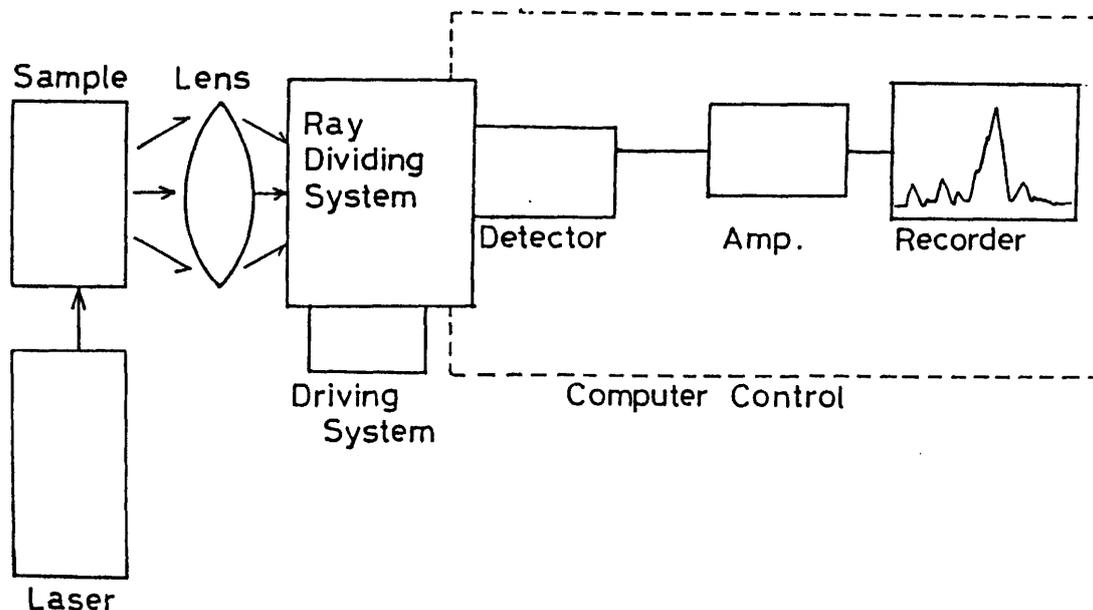


図5-2 ラマン分光法の装置の構成

### 5. 3 ラマン分光法の原理

光が物質に当たると、その一部は透過し、残りは吸収されたり散乱されたりする。その散乱光の中で、格子振動によるフォノンとの相互作用により波長の異なった光が観測される。これを測定するのがラマン分光法<sup>12), 13)</sup>で、結晶の性質などの情報を得ることが出来る。ラマン分光学で重要なのはレーリー光との振動数の差 (ラマンシフト) であり、散乱光自身の振動数ではない。そのため、ラマンスペクトルは、入射光の波長に関係しない。

光は、粒子と波の二面性を持っている。その進行方向に垂直に電界 (E) と磁界 (H) をもち、EとHの方向を互いに垂直に保ちながら、+と-が同位相で変化する。このような電界と磁界の波を電磁波という。この電磁波の振舞いを記述するのがマックスウェルの方程式である。振動数 $\nu$ の光の波束はエネルギー $h\nu$ の光粒子と等価である。ここに $h$ はプランク定数 ( $6.626 \times 10^{-34}$  J/Hz) で光の

波長 $\lambda$ との間には、 $\nu = c / \lambda$ の関係が成り立っている。通常、ラマン分光法では、 $k = 2\pi / \lambda$  で表せられる波数 $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ )を用いて表している。

光の散乱には、レーリー散乱とラマン散乱の2種類がある。これらについて次に述べる。

図5-3に、静止した原子と光の相互作用の模式図を示す。光の電界が作用する前は(a)に示すように、分極は起こらない。一方、光の伝場が(b)のように印加されると、電子雲は非常に速い緩和時間によって素早く変位するが、原子核は重い(水素原子核は電子の約1800倍の重さ)のでほとんど動かない。そのために負電荷の重心は原子核よりずれ分極が生じ、電気双極子ができる。光の電界は交番電界であるので、(c)の様に電界の向きは反対向きになり、逆向きの電気双極子が生じる。誘起された双極子モーメント( $\mu$ )は、光の電界の強さ( $E$ )に比例し、その比例係数を分極率( $\alpha$ )とすると次の式で表せる。

$$[\mu] = [\alpha] \times [E] \quad (5-1)$$

これらは、 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 方向の各成分が存在するのでマトリックスで表せられる。 $\alpha$ の九つの成分の中、 $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ の関係を満たす。光の振動数を $\nu_0$ 、光の電界の振幅を $E_0$ とすると、電界の強度( $E$ )は次のように表せる。

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5-2)$$

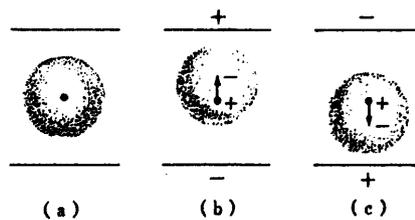


図5-3 静止した原子と光の相互作用の模式図

誘起される双極子モーメント  $\mu$  は、

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5-3)$$

となり、光の電界が振動数  $\nu_0$  で変化すると、それによって誘導される双極子も振動数  $\nu_0$  で向きを変える。”振動する電気双極子からその振動数の電磁波が四方に放射される”ことをマックスウェル方程式が仮定しているので、この原子から振動数  $\nu_0$  の光が放射されることになる。これが光の散乱である。この場合は格子振動とは相互作用を生じておらず、入射光と同じ振動数の光が散乱される。これをレイリー (Rayleigh) 散乱という。

次に、格子振動と光が相互作用した場合の散乱光について考える。図5-4に示すように原子核が、(a) ~ (g) を半周期とする格子振動をしその振動数が  $\nu$  となっている場合を考える。ここで、 $\nu$  は光の振動数  $\nu_0$  よりはるかに小さいとする。説明を簡単にするために  $\nu_0 = n\nu$  (但し、 $n$  は自然数) の場合について考えることにする。電子雲の動きは非常に速いので、光の電場がないとき  $\nu$  の振動に対して瞬時に原子核に追随する。(a) から変位を生じた原子核は、(g) で初めて (a) と同じ位置に戻り、(h) では逆向きの動きに移る。双極子モーメントは、(a) ~ (c) と光の電場による振動数  $\nu_0$  で振動する成分の他に、(a) ~ (g) を半周期とする遅い成分がある。この遅い成分は、 $\alpha$  が原子の運動によって変化するために生じる。原子核が平衡位置に静止しているときの原子の分極率を  $\alpha_0$  とすると、 $Q$  だけ原子振動の変位を起こしたときの分極率  $\alpha$  は、原子核の平衡位置での微分係数を用いた級数形式で次のように書き表せる。

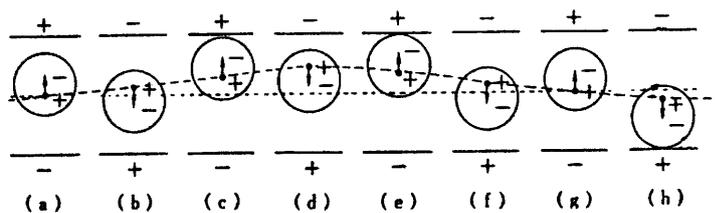


図5-4 振動している原子と光の相互作用の模式図

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q + 1/2 (\partial^2 \alpha / \partial Q^2)_0 Q^2 + 1/3! (\partial^3 \alpha / \partial Q^3)_0 Q^3 + \dots \quad (5-4)$$

第3項以降を省略すると、

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q \quad (5-5)$$

と近似できる。原子が振動数  $\nu$  で振動している場合、次の式で表せる。

$$Q = Q_0 \cos(2\pi \nu t) \quad (5-6)$$

$Q_0$  は原子核の最大変位である。従って、振動する原子からの散乱光は、式(5-1)、(5-5)、(5-6)を用いると、

$$\begin{aligned} \mu &= [\alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q] E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \\ &= \overline{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)} + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q_0 E_0 \cos(2\pi \nu t) \\ &\quad * \cos(2\pi \nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + 1/2 (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q_0 E_0 \\ &\quad * [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)] \end{aligned} \quad (5-7)$$

と、表せる。この式から、 $\nu_0$  の振動の他に、 $\nu_0 + \nu$  と  $\nu_0 - \nu$  で振動する2つの振動を生じることが分かる。振動数の変わらない光を先に述べたレーリー光と呼び、波長の長くなったラマン散乱 ( $\nu_0 - \nu$  成分) をストークス (Stokes) 光、波長の短くなったラマン散乱 ( $\nu_0 + \nu$  成分) をアンチストークス (Anti-Stokes) 光と呼んでいる。

ここで式(5-7)の第二項の係数  $(\partial \alpha / \partial Q)_0$  がゼロであれば、ラマン散乱は起こらない。これをラマン不活性と呼ぶ。ラマン散乱が生ずるためには  $(\partial \alpha / \partial Q)_0 \neq 0$  であること、つまり、分子が振動変位を起こしたときに分子の分極率が必要であり、この様な状態をラマン活性と呼ぶ。(

$\alpha / \partial Q)_0$  をラマンテンソルと呼ぶ。閃亜鉛鉱型結晶では縦波光学 (LO) モードは分極電場を伴うため横波光学 (TO) モードに対し分裂する。閃亜鉛鉱型構造で観測されるラマン活性なモードは、(100) 面では LO フォノンのみ、(110) 面では TO フォノンのみ、(111) 面では LO と TO フォノンが観測される。このような性質を、選択則と呼ぶ。

結晶の周期性の乱れは、本来禁制であるモードをラマン活性にする。結晶のある振動モードの振動数は、そのモードに関係する原子の質量と結合力、それに波数ベクトル  $q$  に依存する。1 次のラマン散乱では、運動量保存則から  $q = 0$  のモードが鋭いバンドとして観測される。結晶の周期性が乱されると保存則が破れ、種々の  $q$  のモードが多少とも活性化され、ラマン線は幅が広がるとともにピーク波数が低波数側へシフトする。また、フォノンのピーク位置は、結晶の歪によってもシフトする。<sup>14)</sup> その関係は、次の式で表せられる。

$$\Delta \omega / \omega_0 = -1.5 * S \quad (5-8)$$

ここで、 $\Delta \omega$  はピークシフトであり、 $\omega_0$  は歪のない時のフォノンの周波数、 $S$  は歪である。この式から、圧縮性の歪では高波数側へ、また逆の方向の引っ張り性の歪に対しては低波数側へピークがシフトすることが分かる。

## 5. 4 実験結果と検討

### 5. 4. 1 禁制フォノンモードの観測

図 5-5 は、界面からの距離が異なる 3 つの場所の GaAs 層からのラマン信号である。理想的な閃亜鉛鉱型結晶の面方位 (100) を後方散乱配置でラマン測定する場合、TO フォノンは禁制モードである。一方、LO フォノンは、許容モードである。界面に近い GaAs ほど LO フォノンの信号強度に対して TO フォノンの相対的に高い信号強度となることは、界面に近い GaAs ほど結晶性の乱れが大きくなっていることを示唆している。<sup>15, 16)</sup> この原因として考えられる

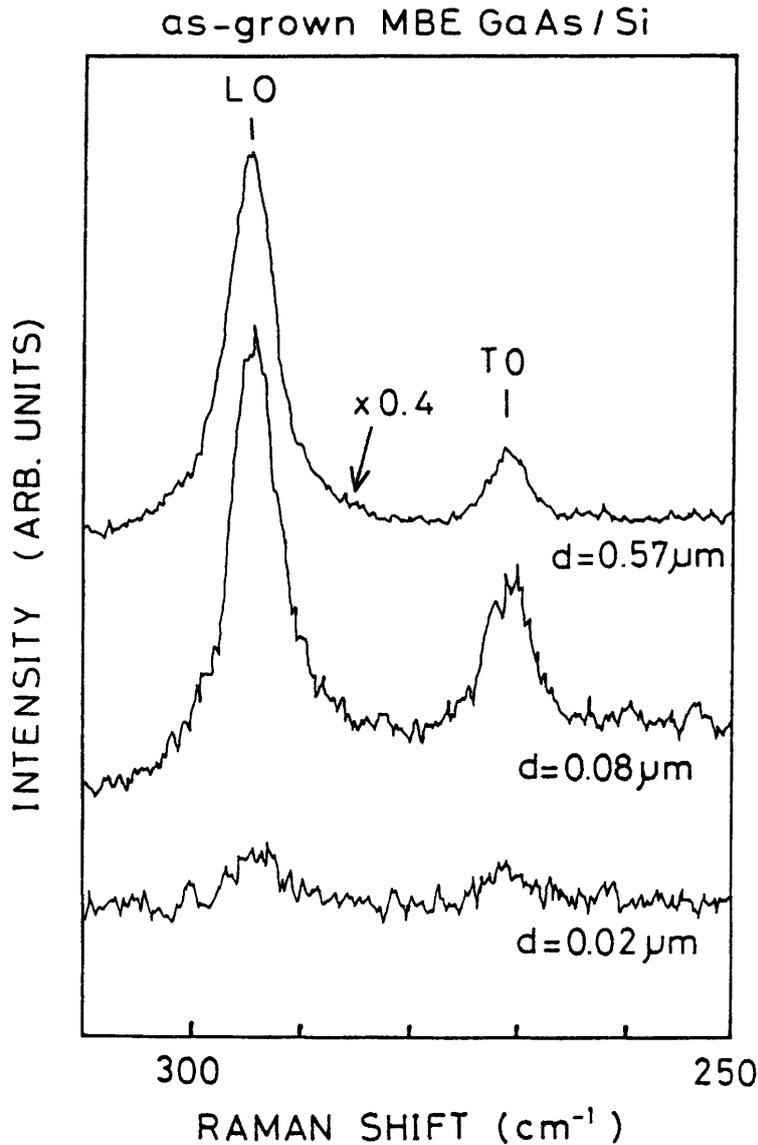


図5-5 界面からの距離が異なる3つの場所のSi基板上に成長したGaAs層からのラマン信号

ものとしては、例えば、結晶中のmisfit転位や貫通転位、anti-phase disorderや不純物の影響<sup>14)</sup>がある。本研究から得られる情報だけでは、特定の効果についての確定は出来ない。

図5-6は、LOフォノンに対する相対的なTOフォノンの信号強度の深さ方向プロファイルである。横軸は、研磨角度から計算した界面からの距離である。図中の実線、点線、一点鎖線はそれぞれ、as-grown試料、SiO<sub>x</sub>膜を付

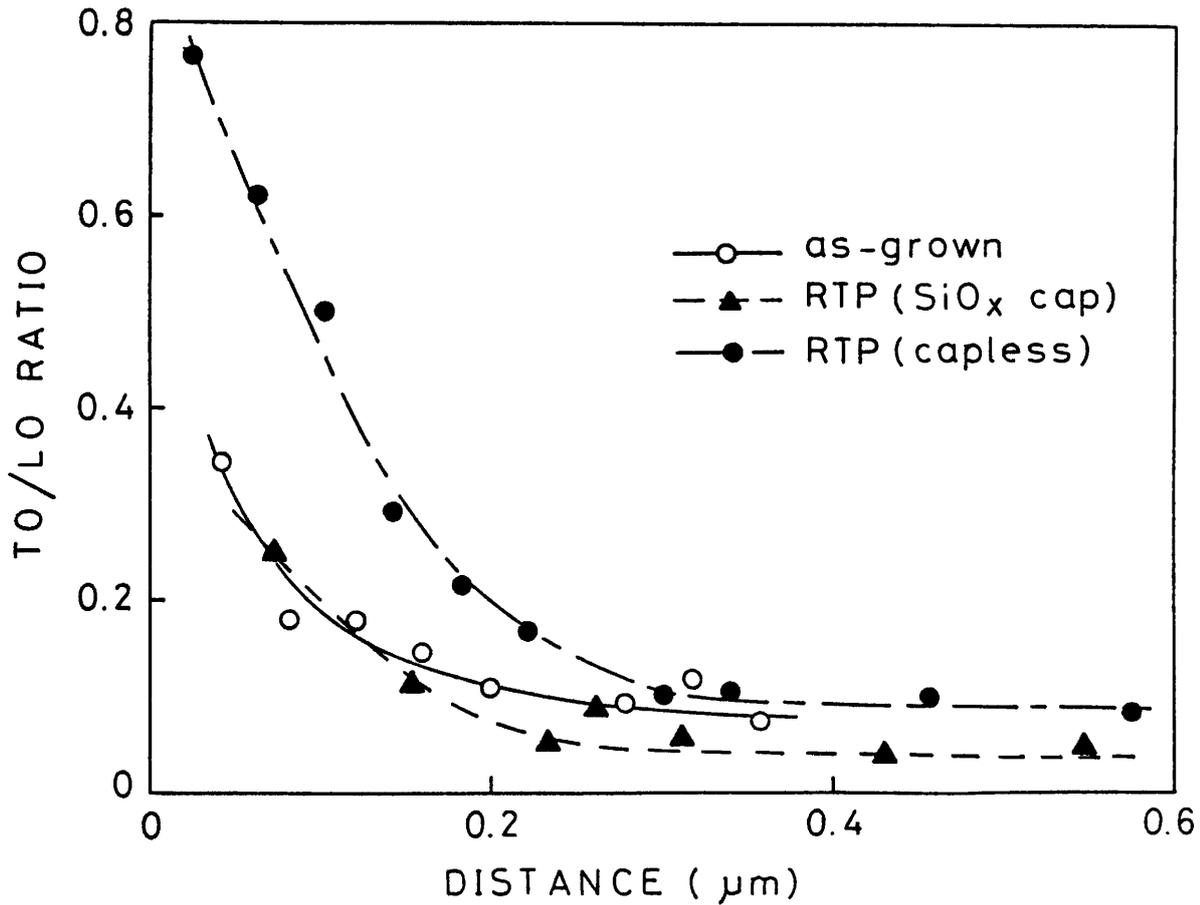


図5-6 as-grown GaAs on Siの相対的なTOフォノンの信号強度の深さ方向プロファイル

けてRTPを行った試料，保護膜無しでRTPを行った試料のデータである。全ての試料で、相対信号強度は、界面から約0.3μm以内の所で急激に減少している。このことは、結晶の乱れが界面近くの領域に多く存在していることを示している。SiO<sub>x</sub>膜付試料では相対強度を増加させないが、保護膜無しのRTPではTOフォノン強度が増加している。

ここで注目すべき点は、界面近くで観測されたTOフォノンの相対信号強度は、今までに通常報告されている値(約0.1)<sup>15,17,18)</sup>に比べて非常に大きい事である。先に述べたように、本報告で用いたGaAs層は、面方位(100)のSi基板にbuffer層を設けずに成長させたものである。ほとんどの報告されている例は、(100)方向から2~3°オフしたSi基板上にbuffer層を設けた後

にGaAs層を成長させた試料を用いている。<sup>4,5,6)</sup>本実験で観測されたこの非常に相対的に大きなTOフォノンは、buffer層を設けずに成長した界面の極近傍では非常に結晶性が乱れていること示している。

#### 5. 4. 2 ストレスによるフォノンのシフト

次に、ラマン信号のピーク位置について考察をする。図5-7は、LOフォノンのピーク波数の表面のピーク波数からのずれを、界面からの距離に対してプロットしたものである。実線はas-grown試料、破線はSiO<sub>x</sub>保護膜を付けた試料、点線はSiO<sub>x</sub>を付けない試料にRTPを行った結果である。 as-

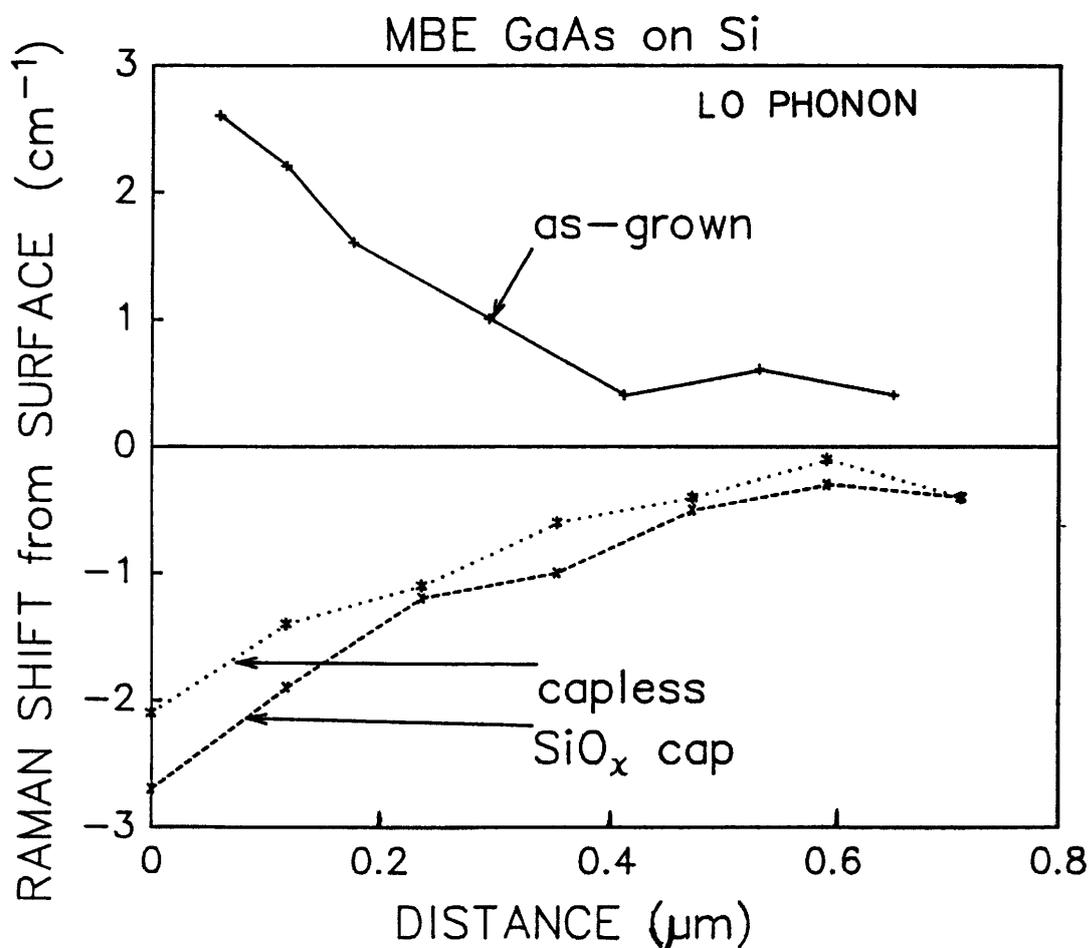


図5-7 LOフォノンのピーク波数の界面からの距離に対する変化。 as-grown試料(実線)、SiO<sub>x</sub>保護膜をつけてRTPを行った試料(破線)、保護膜無しでRTPを行った試料(点線)。

grown試料の界面近くでは、LOフォノンのピークは高波数側へシフトしている。通常、この短波長側へのシフトは、"blue shift"と呼ばれている。一方、RTPを行った二つの試料では、保護膜の有無に関わらず、LOフォノンのピークが低波数側へシフトしている。この長波長側へのシフトは、"red shift"と呼ばれている。全ての観測されたピークシフトは表面に近づくにつれて減少している。表面付近の領域は、バルクGaAsと比べ、顕著なピークシフトは観測されない。

特徴的なLOフォノンの"blue shift"の観察から、as-grown試料の界面付近では、格子定数の差から生じる圧縮性の歪が優勢であることがわかる。これは、格子の不整合による歪が完全に緩和されていないことを示している。Si基板上に成長したGaAs層中に圧縮性の歪が残留することはいくつかの報告がなされており<sup>15,19)</sup>、LOフォノンのピークシフトは、通常 $1\text{ cm}^{-1}$ 以下である。本報告で観測された"blue shift"は、今までに報告されている値よりも大きい。

一方、RTPを行った試料では、"blue shift"が全く観測されず、低波数側へのred shiftが観測された。これは、熱膨張係数の違いによる引っ張り性の歪と、運動量保存則が満たされなくなったことが原因として考えられる。ここで、観測された約 $3\text{ cm}^{-1}$ のシフトは、熱膨張係数の違いから予測される約 $1\text{ cm}^{-1}$ のシフトよりかなり大きい。観測されたred shiftは、熱膨張の違いからだけでは説明されない。

もし、このred shiftが運動量の保存則が満たされなくなったために生じたとすると、測定波形は幅が広がるはずである。<sup>20)</sup>界面近くの信号は強度が小さいために正確な半値幅を決定することは難しいが、顕著な半値幅の増大は全ての試料で観測されなかった。また、as-grownの試料で界面近くで禁制モードのTOフォノンが観測されているので、界面近くではblue shiftとして観測されたが、ある程度のred shiftも混在していると思われる。

ここで、ストレスが存在することを他の方法でも確認することにする。図5-

Biaxial Strain Induced Energy Bandgap Splitting

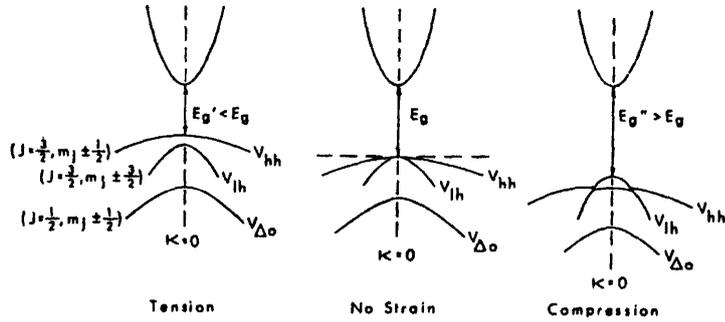


図 5-8 GaAs 層に応力を加えた時のバンドギャップの変化 (Ref.22)

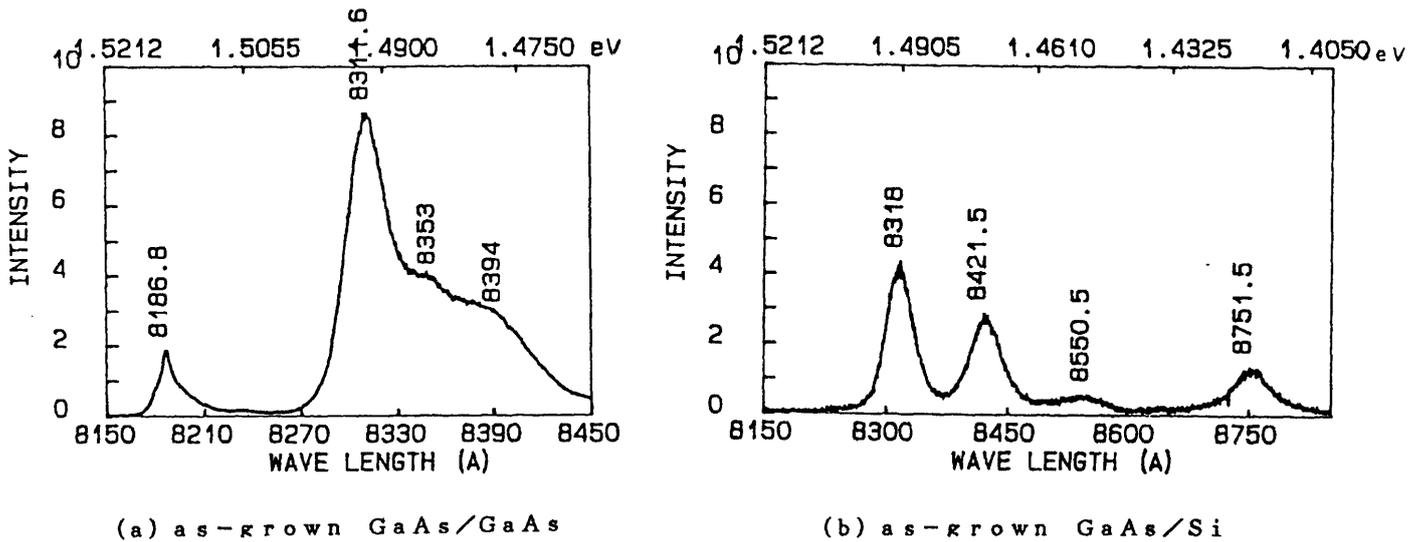


図 5-9 4. 2 Kでのフォトルミネッセンス波形。

- (a) GaAs 基板に MBE 成長した GaAs (GaAs/GaAs)
- (b) Si 基板に MBE 成長した GaAs (GaAs/Si)

8に示すように、GaAsにストレスを加えると重い正孔と軽い正孔がそれぞれ異なるエネルギーだけシフトし、その結果、縮退がとける。<sup>21)</sup>このシフトから測定温度でのストレスの方向と大きさがを見積ることができる。Si基板上に成長したGaAs層は、熱膨張係数がSiに比べて大きいので成長温度以下では、引っ張り性(tensile)の2軸性の応力を受ける。その場合、GaAsのバンド間発光は低エネルギー側へシフトし、重い正孔と軽い正孔での遷移の二つに分かれる。

図5.9(a), (b)には、GaAs基板上にMBE成長したGaAs (GaAs/GaAs)とSi基板上に成長したもの(GaAs/Si)の4.2Kでのフォトルミネッセンス波形がそれぞれ示してある。図5.9(a)のGaAs/GaAsでは、4つのピークが観測された。束縛励起子の発光が818.68nm (1.5145eV)に、炭素アクセプタによる発光が831.16nm (1.4917eV)に、Siアクセプタに関する発光が835.30nm (1.483eV)に観測された。炭素原子は、MBE成長時の残留不純物としてよく知られている。この炭素(C)やドーパントのシリコン(Si)はIV属元素であり、電気的両性不純物として振舞い、ドナーとしてもアクセプタとしても振舞う。他に、何らかの不純物に関連していると思われる839.40nm (1.4771eV)に観測されるピークがある。

図5.9(b)のGaAs/Siでは、4つのピークが観測された。Kuoらの報告によると4.2Kでは、分離した正孔のうち、重い正孔の発光の方が軽い正孔の発光よりも強度が強い。<sup>21)</sup>図5.9(b)で観測された最も高いエネルギー(1.4906eV)の発光は、縮退がとけた重い正孔に関連した発光であると考えられる。その他の3つの発光 842.15nm (1.4722eV), 855.05nm (1.4500eV), 875.15nm (1.4167eV)は、浅い不純物などに関連した発光であると考えられるが、GaAs層の応力によってバンドギャップが変化し、そのエネルギーからだけでは原因が決定できないが、それらは、GaAs/GaAsの場合と同様にC, Siなどの影響が考えられる。

観測された重い正孔と電子のバンド間発光から、応力の値を求める。歪が生じていない時のバンド間エネルギーとの差( $\Delta E_{hh}$ )は、次の式で表せられる。<sup>21</sup>

, 22)

$$\Delta E_{hh} = [-2a(C_{11} - C_{12}) / C_{11} - b(C_{11} + 2C_{12}) / C_{11}] * \epsilon \quad (5-11)$$

ここで、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ はelastic stiffnessで、それぞれ $11.8 * 10^{10} \text{ Pa}$ 、 $5.36 * 10^{10} \text{ Pa}$ である。また、 $a$ は静水圧、 $b$ は尖断変形ポテンシャルであり、それぞれ $-9.8 \text{ eV}$ 、 $-2.0 \text{ eV}$ である。この式を用いて応力を求めると、約 $1.4 * 10^8 \text{ Pa}$ の引っ張り応力であることが分かった。但し、この応力はPL測定を行った $4.2 \text{ K}$ での値であり、観測領域は表面GaAs層から $0.1 \mu\text{m}$ 以下の領域である。

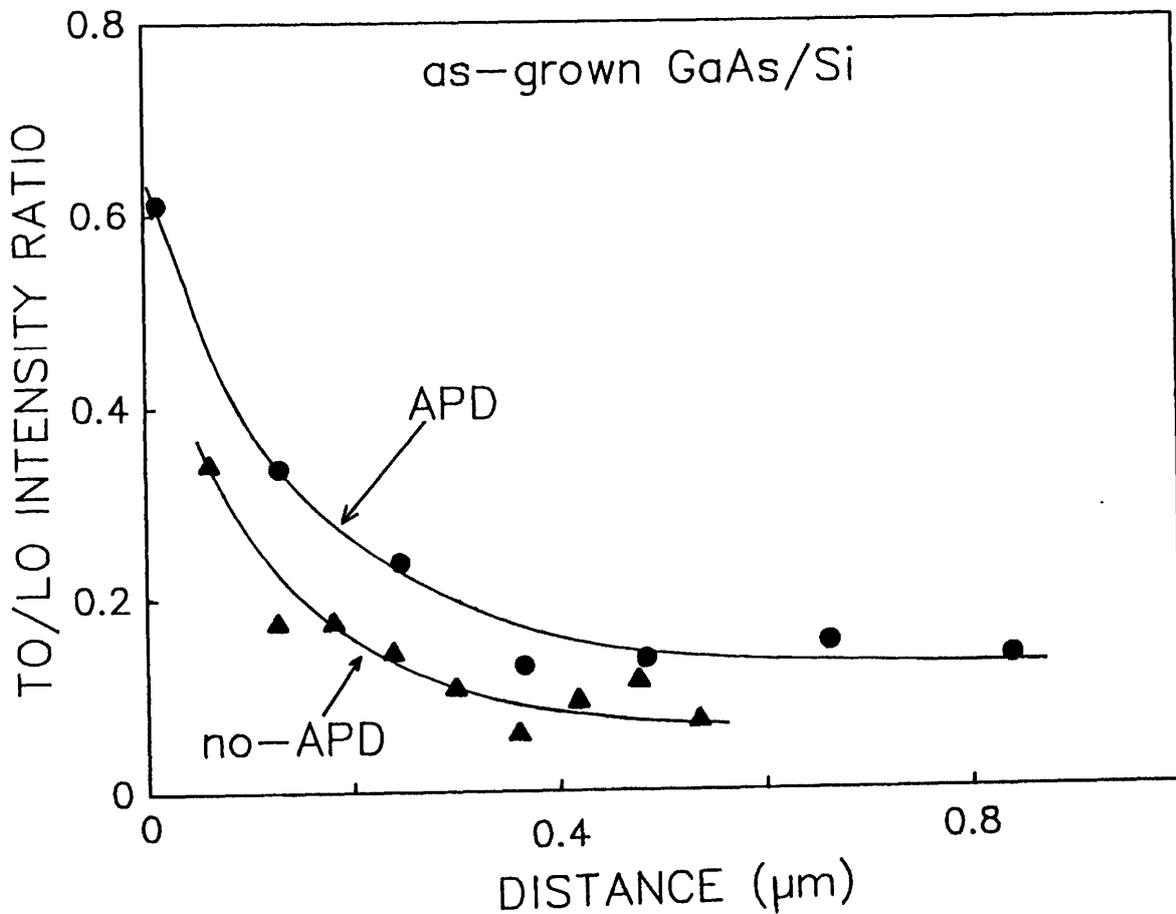


図5-10 as-grownのAPDのある試料(APD)とAPDのない試料(no-APD)の界面からの距離に対するGaAsのTO/LOラマン強度比

### 5. 4. 3 anti-phase domainの影響

anti-phase domainの影響について調べる。図5-10に、APDのある試料とAPDのない試料の界面からの距離に対するGaAsのラマン強度のLOフォノンに対するTOフォノンの強度(TO/LO)比が示してある。先に述べたように(100)方向のラマン後方散乱ではTOモードは禁制である。APDの方がno-APDよりもTO/LO比が強いことから、APDの方がno-APDよりも結晶性が悪いことがわかる。つまりAPDが結晶性を悪くしていることがわかる。

### 5. 5 結 言

Si基板上に直接MBE成長させたGaAs層の短時間熱処理による結晶性の変化を顕微ラマン分光法によって評価した。それらの結果の要約を以下に示す。

(1) 禁制モードであるTOフォノンが、特にGaAs/Si界面近くで強く観測された。これは、界面近くには格子不整合による転位や熱膨張の違いによるストレスなどが多く存在し、結晶性が乱れているためであると考えられる。

(2) as-grownの状態では、LOフォノンのピーク波数は、界面近くで高波数側へシフトする。このblueシフトはGaAsとSiの格子定数の違いによる圧縮性のストレスによって生じる。一方、RTPを行った試料では、LOフォノンのピーク波数は低波数側へシフトする。このredシフトは主に、熱膨張の違いによる引っ張りストレスにより生じる。観測されたストレスの変化から、RTPによってGaAsとSiの界面に転位が発生し、その結果、格子不整合によるストレスが緩和されていると考えられる。

(3) アンチフェーズドメイン(APD)のあるGaAs on Siの界面近くで、TOフォノンがAPDのないものに比べて強く観測された。これは、APDによって結晶性が乱されているためであると考えられる。

## 第5章の参考文献

- 1) 例えばreviewとして、 S.F.Fang, K.Adomi, S.Iyer, H.Morkoc, H.Zabel, C.Choi, and N.Otsuka: J.Appl.Phys. 68 R31 (1990)
- 2) Y.Ohmachi, Y.Kadota, Y.Watanabe, and H.Okamoto: Mat.Res.Soc.Symp. Proc. 144 297 (1989)
- 3) S.Sakai, T.Soga, M.Takeyasu, and M.Inoue: Jpn.J.Appl.Phys. 24 L666 (1985)
- 4) S.J.Pearton, S.M.Vernon, C.R.Abernathy, K.T.Short, R.Caruso, M.Stavolva, J.M.Gibson, V.E.Haven, A.E.White, and D.C.Jacobson: J.Appl.Phys. 62 862 (1987)
- 5) J.Varrio, H.Asonen, A.Salokatve, M.Pessa, E.Rauhala, and J.Keinonen: Appl.Phys.Lett. 51 1801 (1987)
- 6) T.Soga, S.Sakai, M.Umeno, and S.Hattori: Jpn.J.Appl.Phys. 25 1510 (1986)
- 7) H.Noge, H.Kano, T.Kato, M.Hashimoto, and I.Igarashi: J.Cryst.Growth 83 431 (1987)
- 8) 例えばreviewとして、 R.Singh : J.Appl.Phys. 63 R59 (1988)
- 9) N.Chand, R.Fischer, A.M.Sergent, D.V.Lang, S.J.Pearton, and A.Y.Cho: Appl.Phys.Lett. 51 1013 (1987)
- 10) C.Choi, N.Otsuka, G.Munns, R.Haudre, H.Morkoc, S.L.Zhang, D.Levi, and M.V.Klein: Appl.Phys.Lett. 50 992 (1987)
- 11) M.Sugo, N.Uchida, A.Yamamoto, T.Nishioka: J.Appl.Phys. 65, 591 (1989)
- 12) 河東田隆: 「レーザラマン分光法による半導体の評価」 (東京大学出版会、1988年)
- 13) 北川禎三: 「ラマン分光学入門」 (化学同人、1988年)
- 14) H.Richter, Z.P.Wang, and L.Ley: Solid State Com. 39 625 (1981)
- 15) Y.Huang, P.Y.Yu, M.N.Charasse, Y.Lo, and S.Wang: Appl.Phys.Lett. 51 192 (1987)
- 16) B.Roughani, M.Kallegri, J.Aubel, and S.Sundaram: J.Appl.Phys. 66 4946 (1989)

- 17) A.Mlayah, R.Carles, G.Landa, E.Bedel, C.Fontaine, and A.Muaoz-Yagu:  
J.Appl.Phys. 68 4777 (1990)
- 18) W.M.Duncan, R.J.Maty, H.Shichijo, Y.-C.Kao, and H.-Y.Liu: Appl.  
Phys.Lett. 57 1631 (1990)
- 19) Y.Matsuda, K.Fujita, and S.Hinotani: Applied Surface Science 48 231  
(1991)
- 20) D.Olego and M.Cardona: Phys.Rev.Lett. B24 7217 (1981)
- 21) C.P.Kuo, S.K.Vong, R.M.Cohen, and G.B.Stringfellow: J.Appl.Phys. 57,  
5428 (1985)
- 22) W.Stoltz, F.E.G.Guimaraes, and K.Ploog: J.Appl.Phys. 63, 492 (1988)

## 6章 MBE GaAs on Siの表面及び界面状態の非接触評価

### 6. 1 序

Si基板上にGaAs層を異種(ヘテロ)成長<sup>1),2)</sup>させ両方の特長を活かしたデバイスとして用いようとする試みが近年盛んに研究がなされている。<sup>3,4)</sup>このヘテロ成長にはGaAsとSiとの格子不整合による misfit転位、anti-phase domain、界面に残留する内部応力といった問題がある。また将来、光・電子集積回路(OEIC)として利用しようとする場合、GaAs/Si界面の特性が重要になる。

イオン注入の活性化に有望な短時間熱処理(RTP)<sup>5)</sup>をGaAs/Siに行うと、GaAs層の電流-電圧特性が向上することが報告されている。<sup>6)</sup>また、断面TEMの観測からRTPにより転位がアニールされることがわかっている。<sup>7)</sup>表面GaAs層の評価は盛んになされているが、GaAs/Si界面やSi基板に関する報告例はあまりない。

非接触・非破壊の評価法として反射マイクロ波をプローブとして用いた光導電減衰法がSi<sup>8),9)</sup>, GaAs<sup>10)-14)</sup>の評価に適用されてきた。

本章では、キャリア励起光として半導体レーザ(LD; 波長904nm)とHe-Neレーザ(波長633nm)を用い、まず、GaAsの表面状態に対してこの方法が敏感である事をSiイオン注入したGaAsの信号のドーズ量依存性を調べ確認した。その後、面方位(100)Si基板上に成長させたGaAsとSiの界面における実効的な表面再結合速度(S)と表面GaAs層の評価をそれぞれ行った。

### 6. 2 反射マイクロ波法を用いた表面及び界面付近の評価

実験に用いた反射マイクロ波法(Reflected Microwave Probe: RMP法)<sup>13,14)</sup>について、以下に簡単に説明する。

半導体ウェーハに光を照射すると、価電子帯から、あるいは、欠陥準位から伝導帯にキャリアが励起される。これらのキャリアと電磁波との相互作用を利用し、半導体内のキャリアの挙動を調べる。

半導体に照射された電磁波は、電磁波の波長の二乗及び伝導帯中の電子濃度、又は価電子帯中の正孔濃度に比例して吸収される。室温でのマイクロ波領域の電磁波の自由キャリアによる吸収係数は、式(6-1)で表される。

$$\alpha_{rr} = \frac{e^3 * \lambda^2}{4 \pi^2 c^3 \eta \epsilon_0} \times \left\{ \frac{n}{m_e^*{}^2 \mu_e} + \frac{p}{m_h^*{}^2 \mu_h} \right\} \quad (6-1)$$

ここで、n: 電子濃度、p: 正孔濃度、 $\eta$ : 屈折率、 $\epsilon_0$ : 真空の誘電率、 $m_e^*$  ( $m_h^*$ ): 電子(正孔)の有効質量、c: 光速とする。

マイクロ波のパワーロス、そのキャリア濃度に依存する。マイクロ波を吸収する自由キャリアには、1)半導体ウエーハが比抵抗に相当して固有に持っている熱平衡キャリアと、2)レーザ光パルスで励起された過剰キャリアの両方が存在する。半導体ウエーハが熱平衡状態で固有に持つキャリアによるマイクロ波の吸収を常に基準とし、観測された信号強度との差を取ると、レーザ光パルスで励起された過剰キャリアによってマイクロ波が吸収される成分のみを検出できる。この反射マイクロ波を用いる評価法には、光導電減衰法と光伝導度変調法の二つがある。

### (1) 光導電減衰法

マイクロ波をプローブとして、半導体ウエーハにパルス光照射で励起されたキャリア濃度の減衰過程を非接触法で測定する方法が提案され実用化されている。<sup>9.13)</sup> 図6. 1 (a)には光導電減衰法を用いて半導体ウエーハの内部の少数キャリアライフタイム ( $\tau_b$ ) 及びウエーハ表面の再結合速度 (S) を求める方法を示した。Sと $\tau_b$ の分離評価を精度良く行うには、励起されたキャリアの拡散、再結合が生じていないという仮定を満たすために $\delta$ 関数的にキャリアが励起される必要がある。測定された減衰波形から、 $\tau_b$ 及びSを算出するには多少の解析が必要である。

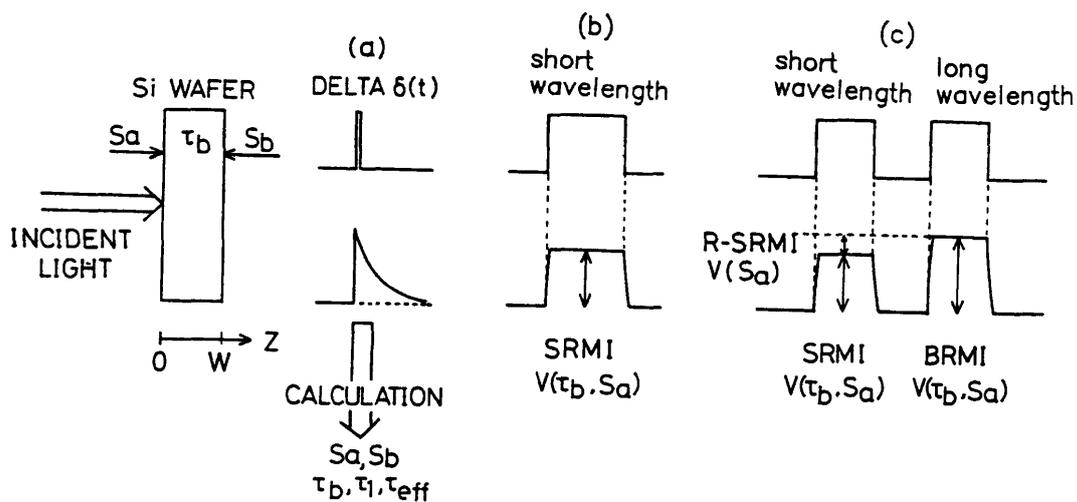


図 6. 1 (a) 光導電減衰法を用いて半導体ウェーハの内部の少数キャリアライフタイム ( $\tau_b$ ) 及びウェーハ表面の再結合速度を求める方法。(励起光パルスは  $\delta$  関数的) (b) 吸収係数の大きいレーザ光源と吸収係数の小さい光源の二つを用い表面状態を評価する方法。(励起光パルスはステップ関数的)

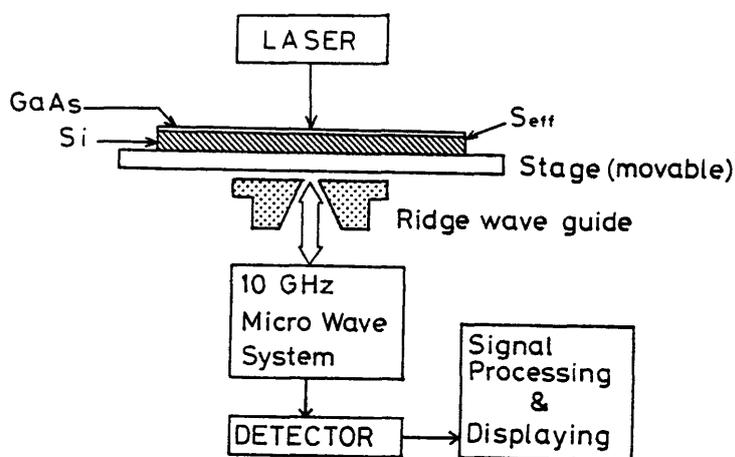


図 6. 2 反射マイクロ波測定システムの概略図

## (2) 光伝導度変調法

半導体ウエーハのライフタイムより十分に長いパルス幅（又は連続）のレーザー光を照射したときの伝導度（又は励起キャリアの拡散による電流）の変化をマイクロ波をプローブとして用いて検出する。この方法は、少数キャリアの励起にレーザー光を用いることから非接触 L B I C (Laser Beam Induced Conductivity / Current) 法ともいえる。非接触 L B I C 法は、キャリア励起を吸収係数の大きいレーザー光源を一つ用いる (Surface condition Related Microwave Intensity: S R M I 方式) 場合と、吸収係数の大きいレーザー光源と吸収係数の小さい光源の二つを用いる (Relative-SRMI 方式) 場合がある。<sup>8, 14)</sup> その様子を図 6-1 (b) に示す。

図 6. 2 に、実験に用いた反射マイクロ波測定システムの概略図を示す。

## 6. 3 実験方法

まず、GaAs 表面状態の評価に光伝導度変調法が有効であるかどうかを調べるために、反射マイクロ波信号強度のイオン注入量に対する依存性について調べた。undoped LEC 成長 (100) GaAs に、Si イオン注入を室温で行った。加速電圧 100 KeV で、 $1 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の注入量だけ行った。イオン注入によるダメージのアニールとドーパントの活性化のために、窒素雰囲気中で 800°C, 6 秒間の RTP を行った。保護膜を付けず、2つのウエーハのイオン注入された側を互いに向け合うことで、As の蒸発を抑えるようにした。

次に、GaAs on Si の特性を調べるために、豊田中央研究所において p 型 Si 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法により p 型、n 型の GaAs 層をそれぞれ成長させた試料を用いた。p-GaAs/p-Si と n-GaAs/p-Si の 2 種類を用意した。Si 基板は面方位ジャスト (100) で成長前に超高真空中で 1000°C, 30 分の基板加熱をした後、600°C まで下げた状態で buffer 層を設けず、直接厚さ 2  $\mu\text{m}$  の MBE GaAs 薄膜を成長させた。

<sup>16)</sup> GaAs 薄膜の表面に anti-phase domain は形成されておらず、single domain である。V/III 族フラックス比は 1/2、成長速度は 1  $\mu\text{m}/\text{hr}$  である。n 型、

p型のGaAs層のキャリア濃度はそれぞれ約 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。RTPを、到達温度800℃で保持時間6秒間行なった。昇温速度は50℃/secとし、降温は自然冷却とした。保護膜は用いず、GaAsウエーハどうしを向かい合わせた状態で窒素雰囲気中で行った。

励起された過剰少数キャリアによる導電率変調による信号強度を、リッジ導波管により集束された10GHzの反射マイクロ波を通じて検出する。キャリアの励起光源として半導体レーザとHe-Neガスレーザの2種類を用いた。

ここでGaAs/Siに適用した場合について考える。

まず、キャリア励起に半導体レーザ(LD;  $\lambda = 904 \text{ nm}$ )を用いた場合、

$$E_g(\text{Si}) < E(\text{LD}) < E_g(\text{GaAs}) \quad (6-2)$$

(1.1eV)            (1.37eV)            (1.43eV)

の関係が成立する。パルス幅は、約150nsecとする。GaAs on Siの場合、GaAsのバンドギャップエネルギー以下のエネルギーしか持たないLD光は、GaAsの価電子帯から伝導帯へ電子を励起できずにGaAs層を透過し、Si基板内でほとんど吸収される。この様子は、図6.3に示してある。GaAs on Siの吸収のスペクトル分布から、LD光ではキャリアはSi基板中のみで励起される。また、ほぼ800nmの波長までは、GaAs層に吸収されることがわかる。第4章で述べたようにDLTS測定から、このas-grown MBE GaAs層中に高濃度の深い準位が存在しないことを確認しており<sup>15)</sup>、深い準位を介した励起<sup>11,12)</sup>は、この場合ほとんど無視できる。

次に、He-Neレーザ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ )を用いた場合について考える。フォトンのエネルギーがGaAsのバンドギャップエネルギーより大きいので、表面のGaAs層にキャリアのほとんどが励起される。(浸入深さは、約0.2 $\mu\text{m}$ ) GaAsの少数キャリアのライフタイムは約10nsecであるので、このパルス間にキャリアの再結合と拡散が十分に生じ、定常状態になっていると見なすことが出来る。そのため、励起パルスはステップ関数と見なすことができ、反射マイクロ波の信号強度は表面再結合速度(S)と負の相関がある<sup>8)</sup>。

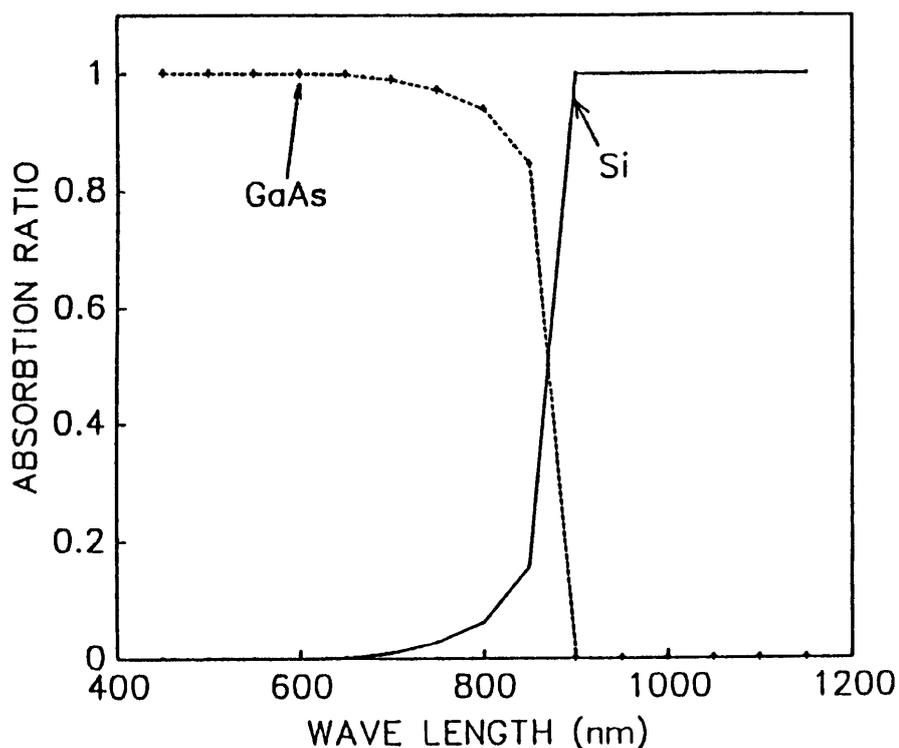


図 6. 3 GaAs on Si 試料に GaAs 側から単一光を照射した場合の GaAs 層と Si 基板中に吸収されるフォトンの比

この様に、キャリアの励起光源の波長を変えることで、表面付近及び界面付近の結晶性の評価が可能となることが予想される。

#### 6. 4 実験結果及び検討

##### 6. 4. 1 GaAs 表面状態の光伝導度変調測定

GaAs 表面状態の微妙な変化の評価に対して光伝導度変調法が有効であるかどうかを調べるために、イオン注入されたバルク半絶縁性 GaAs のドーズ量依存性について調べる。図 6. 4 はキャリアの励起光として He-Ne を用いた場合の、RTP 後の試料の信号強度をドーズ量  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の試料の値で規格化したものを示している。He-Ne レーザを as-implanted 試料に用いた場合、信号強度が検出感度以下のために測定できなかった。GaAs 表面

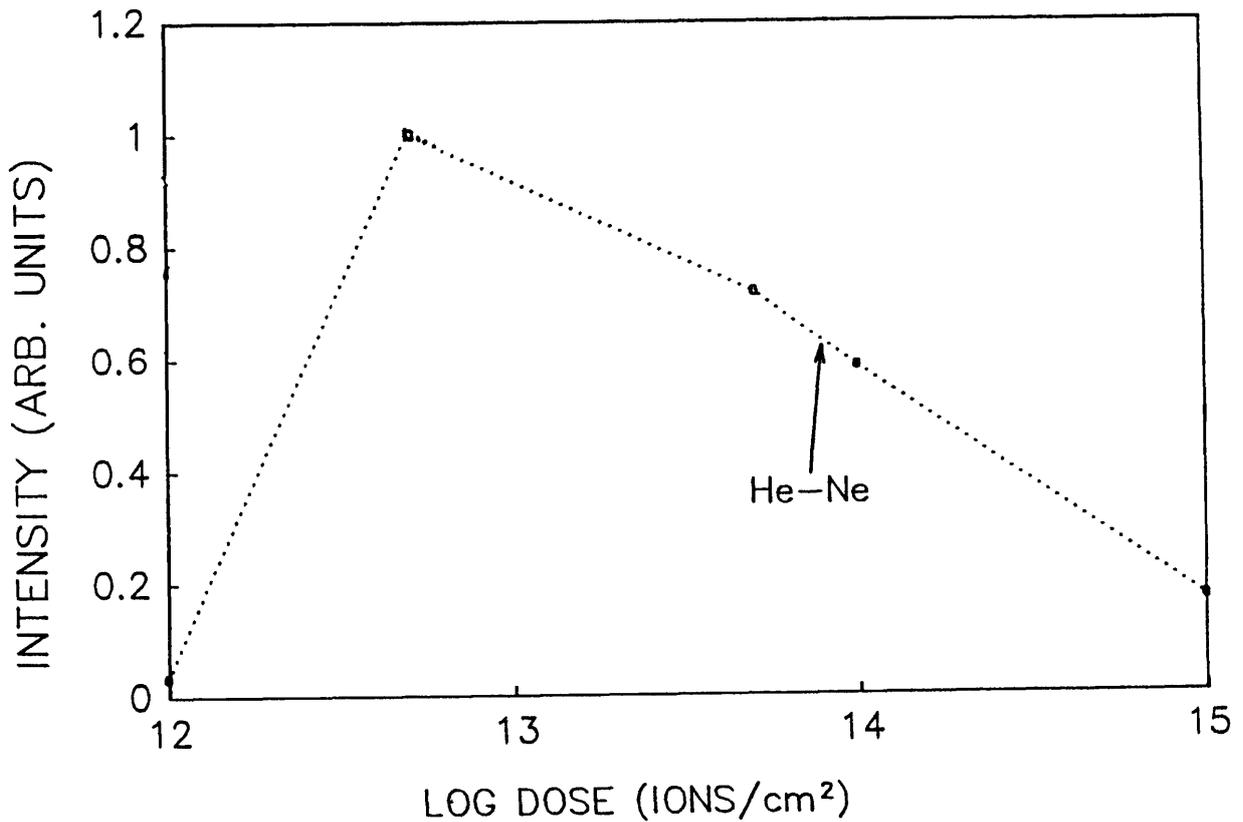


図6-4 キャリアの励起光としてHe-Neを用いた場合の、RTP後の試料の信号強度をドーズ量  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の試料の値で規格化した信号強度

の再結合速度は、普通  $10^5 \text{ cm/s}$  の桁であり、非常に速いことはよく知られている。as-implanted 試料に浸入深さの浅い光を照射すると、キャリアのほとんどは表面付近に励起される。その速い表面再結合速度とイオン注を受けたダメージ層による再結合割合と、レーザによる発生割合の両者を考慮すると、定常的に励起されるキャリア濃度は非常に低くなる。as-implanted 試料で信号が観測されなかったのは、キャリア濃度が測定感度以下になってしまったためであると考えられる。

RTP 後では、ドーズ量が  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  まで増加するにつれて、信号強度が増加する。しかし、 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  から  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の範囲で、ドーズ量の増加に対して信号強度は減少している。

イオン注入された不純物が活性化されると表面付近のエネルギーバンドは曲がり、表面付近に電界が生じる。このために一方のキャリアは、高濃度の表面準位で再結合をしようとしてもはね返されてしまう。その結果、実効的に表面再結合速度が遅くなり、定常的に励起されるキャリア濃度が増加して観測される。観測された信号強度の増加は、イオン注入量の増加と共に活性化された不純物によるエネルギーバンドの曲がりが増加し、実効的な再結合速度を低くしているためであると考えられる。しかし、より高濃度のイオン注入を行った試料の信号強度の減少は、キャリアの励起量が減少している事を示している。実験に用いた RTP プロセスがイオン注入ダメージを完全にアニール出来てないためであると考えられる。一般に、イオン注入量が増すと共に結晶性は劣化し、高注入量では非晶質になる。

この実験結果から、He-Ne ガスレーザをキャリア励起光として用いた反射マイクロ波法は、GaAs 表面の表面状態の評価に有効であることが分かった。

#### 6. 4. 2 GaAs on Si の表面、界面状態の評価

通常、ヘテロ接合デバイスとして用いられるものは格子定数の差がほとんどないものである。理想的な状態のヘテロ接合のバンド図は、Andersonモデル<sup>17)</sup>で記述される。しかし、格子定数の差が大きい組合せの場合、界面準位が多くできてしまい理想的な場合からずれてくる。

GaAs と Si の界面においては、大きな格子不整合による多くの界面準位の存在が予想される。ここでは、実験に用いた (100) 面での GaAs と Si 結合のダングリングボンドの密度を、単純に格子定数の差からだけで決まるとして、以下に計算してみることにする。GaAs、Si の格子定数を  $a_1 = 5.43 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 5.65 \text{ \AA}$  とすると、

$$4 * \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_2^2 a_1^2} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (6-3)$$

と、かなり高濃度のダングリングボンドが存在する。これらは、界面でのキャリアの再結合を増加させる。高移動度電子トランジスタ (High Electron Mobility

Transistor: HEMT) で観測されるようなエネルギーバンドのnotchの部分での2次元電子ガスは、このような界面状態を多く含んでいるものでは期待が出来ない。

MBE GaAs on Siの表面、界面状態を評価する。図6. 9 (a), (b)は、それぞれ、n-GaAs/p-Si, p-GaAs/p-Siの光伝導度減衰法による規格化された反射マイクロ波信号強度の減衰曲線を示す。また、この減衰曲線から求めた実効的な表面再結合速度 ( $S_{eff}$ )<sup>13)</sup>の値も図中にそれぞれ示した。図6. 5 (a) から、n-GaAs/p-Si界面の  $S_{eff}$  は、GaAs層の成長していないSi基板の表面再結合速度 ( $S$ ) の約半分程度の値である。一方、図6. 5 (b) から、p-GaAs/p-Siの  $S_{eff}$  の値は、GaAs層を成長させていないSi基板の  $S$  の値と同程度であることがわかる。n-GaAs/p-Siのほうが、(p-GaAs/p-Si)のものより  $S_{eff}$

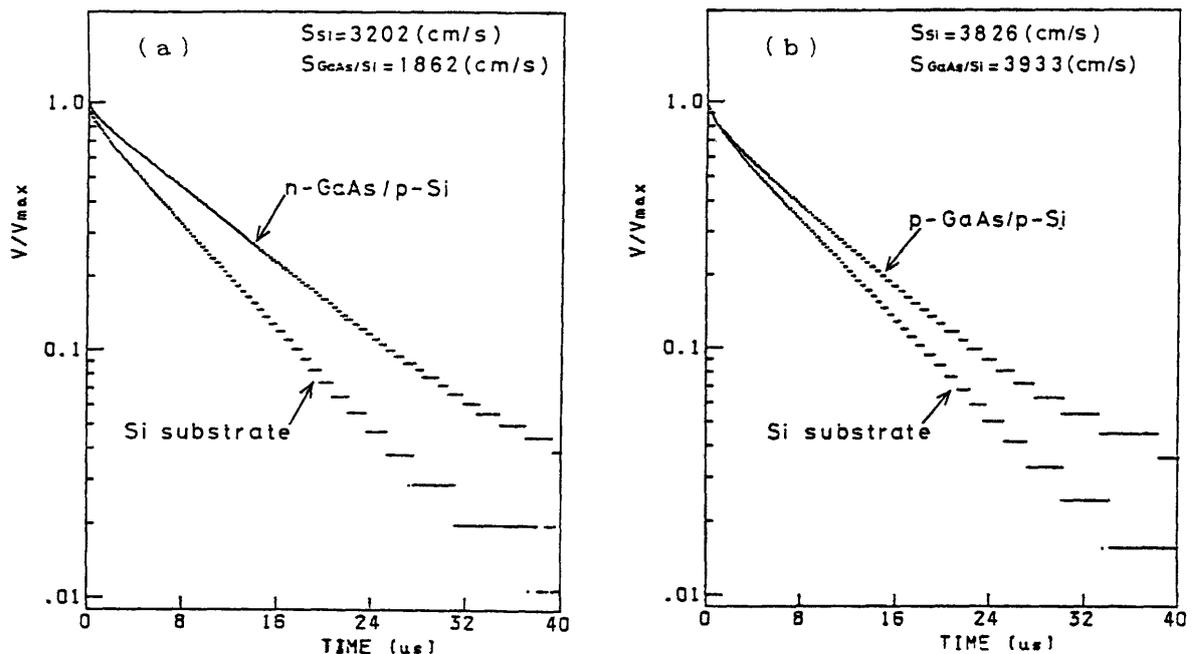
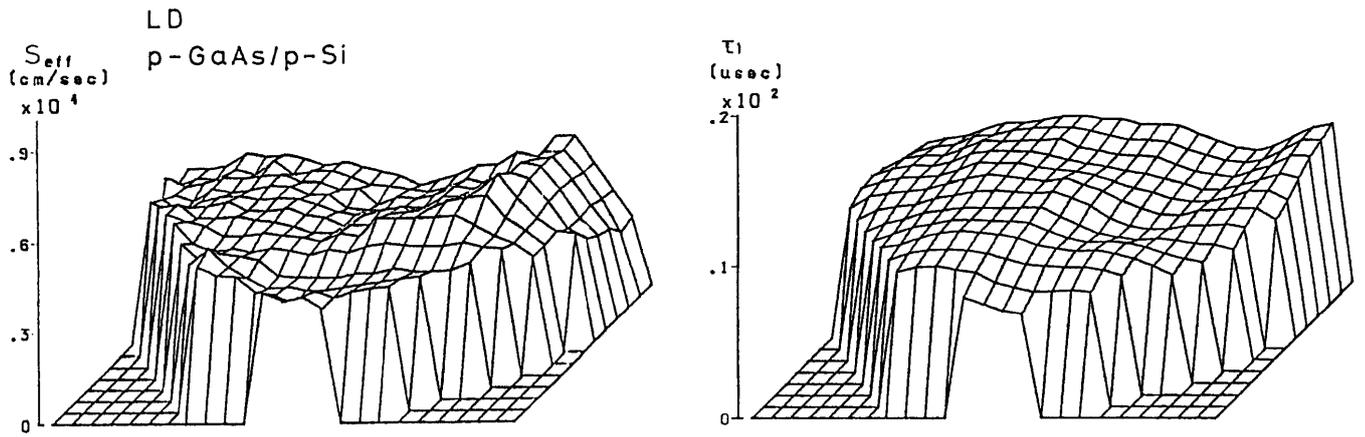
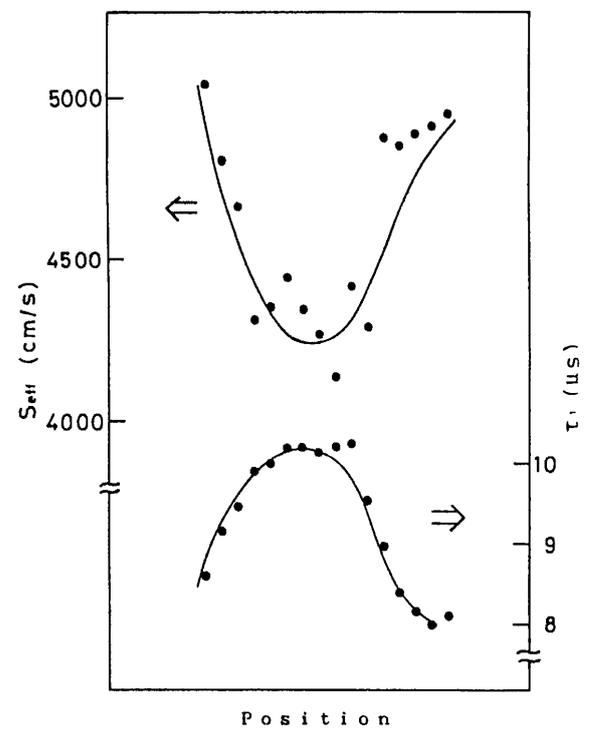


図6. 5 (a) n-GaAs/p-Si、(b) p-GaAs/p-Siの光伝導度減衰法による規格化された反射マイクロ波信号強度の減衰曲線



(a)



(b)

図6. 6 p-GaAs/p-Siの $S_{eff}$ と一次モードライフタイム ( $\tau_1$ ) の  
(a) 面内分布, (b) 1ライン分布

が小さい。基本的に、格子定数差や熱膨張係数差の違いによる GaAs/Si 界面の結晶性の劣化が、伝導型の違いで異なるとは考え難い。Si 中に励起されたキャリアが GaAs 層へ拡散しようとするとき、異なる伝導型のヘテロ接合では、少数キャリアである正孔はポテンシャルの大きな障壁がある。しかし、同じ伝導型のヘテロ接合の場合、電子に対する障壁は小さく GaAs 表面に到達しやすい。このことから、異なる伝導型のヘテロ接合の  $S_{eff}$  の方が小さくなることが説明できる。Si 表面に形成された p-n 接合や、high-low 接合 (n-n<sup>+</sup>接合など) により  $S_{eff}$  が低減されること (いわゆる 'S-lowering') は、数値解析と実験から確認されている。<sup>8)</sup> GaAs/Si の詳細なバンド図は分かっていないが、この実験結果から、n-GaAs/p-Si 界面において "S-lowering" が観測された。

図 6. 6 (a), (b) には、p-GaAs/p-Si の  $S_{eff}$  と一次モードライフタイム ( $\tau_1$ )<sup>9)</sup> の面内分布がそれぞれ示してある。 $\tau_1$  が大きいところでは、 $S_{eff}$  が減少する傾向が見られる。 $\tau_1$  は、

$$1/\tau_1 = 1/\tau_b + K_1^2 D \quad (6-4)$$

$$\cot(K_1 * W) = (K_1^2 - (S/D)^2) / (2 * K_1 * (S/D)) \quad (6-5)$$

の関係を満たす。<sup>9)</sup> ここで  $\tau_b$  はバルクライフタイム、D は拡散係数、S は表面再結合速度、W は試料の厚さである。(6-4) 式の右辺の第 2 項は、S に関連した項である。用いた Si 基板のライフタイムは面内ではほぼ一定であるので、実験で観測されたこの信号強度のばらつきは、GaAs と Si 界面の特性、即ち  $S_{eff}$  の面内のばらつきによると考えられる。(6-4) 式の第 2 項が優勢的に  $\tau_1$  の決定に影響を与えている。

図 6. 7 は、as-grown の試料と RTP を行った試料に対する、He-Ne レーザを励起光として用いた時の反射マイクロ波信号強度分布である。この場合、GaAs 層表面にほとんどのキャリアは励起され、その後、拡散によって GaAs 層内にのみ存在する。両方の試料とも信号強度がほぼ一定であることから、表面の MBE 層はほぼ均一な結晶性を持ち、RTP によってほとんど変化しないことがわかる。

He-Ne  
n-GaAs/p-Si

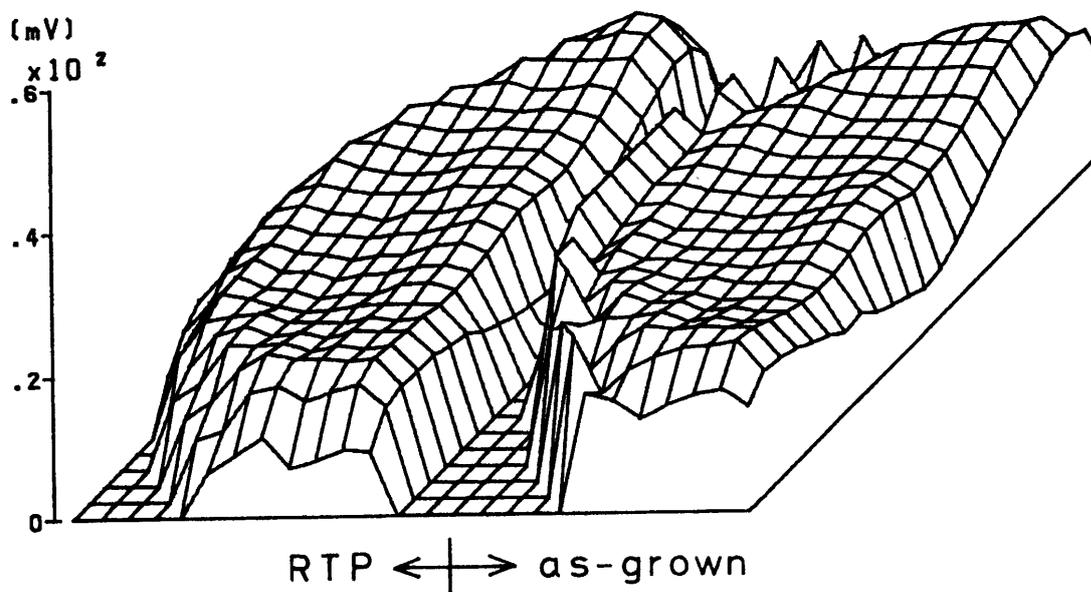


図6. 7 He-Neレーザを励起光として用いた時の反射マイクロ波信号強度分布。右側がas-grownの試料で、左側がRTPを行った試料。

6. 5 結 言

Si基板上に成長したMBE GaAs層の界面近くの結晶性を評価するために、反射マイクロ波法を用い調べた。それらの結果の要約を以下に示す。

(1) 反射マイクロ波法のキャリアの励起光源として、光の浸入深さが異なるLD(波長: 904nm)とHe-Ne(波長: 633nm)を用い、Si基板とGaAs層にそれぞれ光を別々に励起して分離評価を行った。GaAs/Siの実効的な表面再結合速度( $S_{eff}$ )を評価した結果、n-GaAs/p-Siの界面の $S_{eff}$ は、Si基板の $S_{eff}$ と比べ約半分の値となり、“S-lowering”が観測された。

(2) He-Neレーザを用いた反射マイクロ波測定から、表面GaAs層の結晶性は面内で均一であることが分かった。

## 第6章の参考文献

- 1) S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoc, H. Zabel, C. Choi, and N. Otsuka:  
J. Appl. Phys., 68, R31 (1990)
- 2) 西永 頌: 電子情報通信学会誌 Vol.72, No.9, 997 (1989)
- 3) Y. Ohmachi, Y. Kadota, Y. Watanabe, and H. Okamoto: Mat. Res. Soc. Symp.  
Proc. 144 297 (1989)
- 4) S. Sakai, T. Soga, M. Takeyasu, and M. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. 24 L666  
(1985)
- 5) 例えばreviewとして、R. Singh : J. Appl. Phys. 63 R59 (1988)
- 6) N. Chand, R. Fischer, A. M. Sargent, D. V. Lang, S. J. Pearton, and A. Y. Cho:  
Appl. Phys. Lett. 51 1013 (1987)
- 7) C. Choi, N. Otsuka, G. Munns, R. Hauder, H. Morkoc, S. L. Zhang, D. Levi and  
M. V. Klein: Appl. Phys. Lett. 50 992 (1987)
- 8) A. Usami, N. Yamada, K. Matsuki, T. Takeuchi, and T. Wada: J. Cryst. Growth.  
103 179 (1990)
- 9) 宇佐美、櫛田: " Si ウェーハの非接触ライフタイム測定における諸因子の  
影響"; 応用物理、Vol.50, 607 (1981)
- 10) 宇佐美 晶; " 化合物半導体の結晶成長と評価 31"; (工業調査会、西澤  
潤一 編、1989)、p35-64
- 11) A. Usami, A. Kitagawa, and T. Wada: Mat. Res. Soc. Proc. 146 419 (1989)
- 12) A. Usami, H. Masuoka, T. Wada, K. Murai, and M. Umehara: Semi-Insulating  
III - V Material, (Ohmsha, Tokyo, 1986) 157
- 13) 宇佐美晶、徳田豊: 「半導体デバイス工程評価技術 ライフタイム、  
D L T S 評価を中心として」 (リアライズ社、1990年)
- 14) A. Usami: Proc. of Int. Conf. on Microelectronic Test Structure Vol. 4  
(Kyoto, 1991) IEEE Electron Devices Society
- 15) A. Ito, A. Kitagawa, Y. Tokuda, A. Usami, H. Kano, H. Noge, and T. Wada:  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 146 413 (1989)
- 16) H. Noge, H. Kano, T. Kato, M. Hashimoto, and I. Igarashi: J. Cryst. Growth.  
83, 431 (1987)

17) R.L.Anderson : Solid State Electron 5 341 (1962)

## 7章 MBE GaAs on Siの電気的特性

### 7. 1 序

Si基板上にGaAs層を異種(ヘテロ)成長<sup>1), 2)</sup>させ両方の特長を活かしたデバイスとして用いようとする試みが近年盛んになされている。<sup>3), 4)</sup>イオン注入の活性化に有望な短時間熱処理(RTP)<sup>5)</sup>をGaAs/Siに行った場合の影響についていくつかの報告がなされている。<sup>6), 7)</sup>第4、5、6章で述べたように、このヘテロ成長にはGaAsとSiとの格子不整合によるmisfit転位、anti-phase domain、界面に残留する内部応力に関連した問題点がある。<sup>8, 9)</sup>将来、光・電子集積回路(OEIC)として利用しようとする場合、GaAs/Si界面の特性が重要になる。

第4章では、Si基板上に成長したGaAs層に観測される点欠陥について調べ、またそれらのRTPによる影響についても調べた。また第5章では、界面近くの格子不整合による圧縮性応力が、RTPを行うと転位の導入によって緩和されることを調べた。RTPがGaAs on Siの電気特性に与える影響について調べることは重要であると考えられる。

本章では、分光感度、電流-電圧特性を測定し、光短絡電流から拡散長を求め、RTPによるGaAs/Si界面の変化を評価した。

### 7. 2 分光感度から拡散長を求める方法

一般に、試料に光を照射し、その光電流の変化からキャリアの拡散長(L)を求めるのには以下のようにいくつかの方法がある。<sup>10)</sup>それらを、図7. 1に示す。

1. 光(あるいは電子)ビームを掃引する。試料構造として、接合断面(図a)電極周辺(図b)、斜め研磨された接合(図c)を用いる3種類がある。
2. 印加するバイアスを変化させ空乏層幅を変化させる。(図d)
3. 照射する単一波長光の波長を変え、光の浸入深さを変える。

信号を検出する方法としては、

- a) 開放電圧(SPV)
- b) 短絡光電流

を測定する2種類がある。

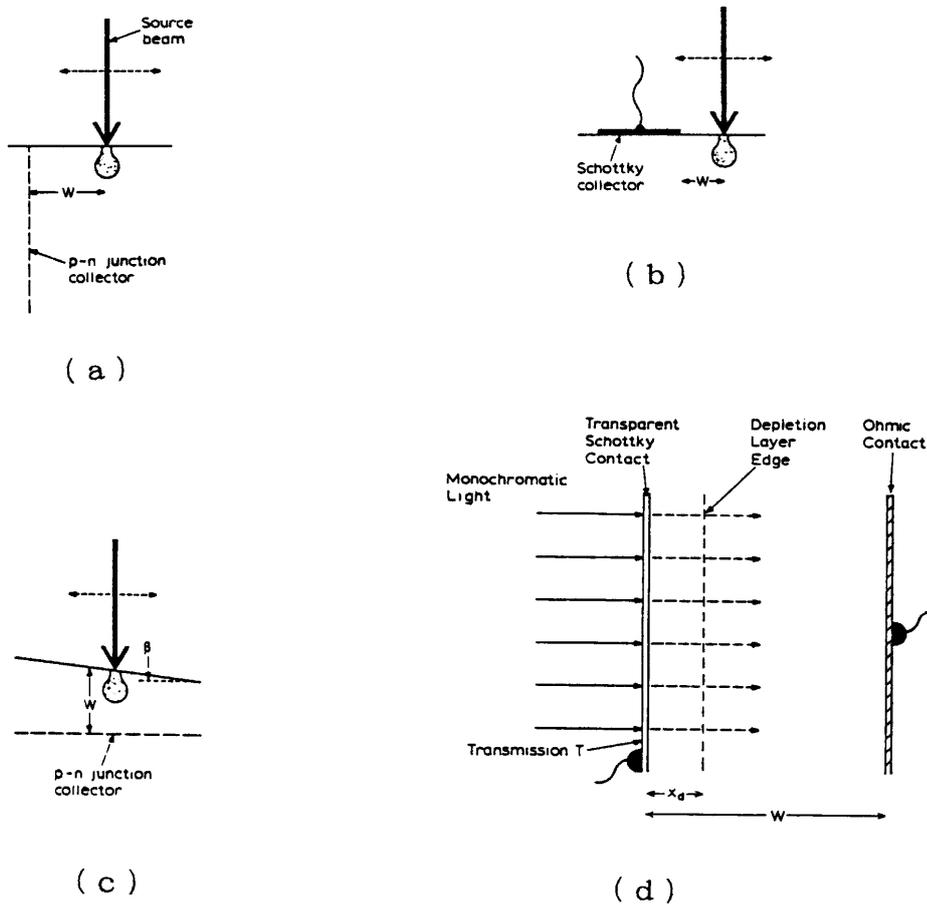


図 7 . 1 試料に光を照射し、その光電流の変化からキャリアの拡散長を求める方法

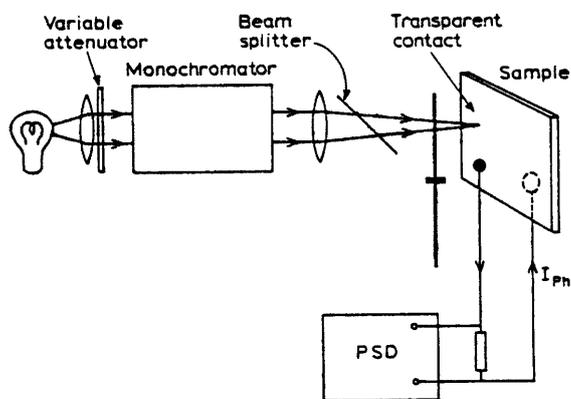


図 7. 2 短絡光電流の測定に用いた装置の概略図

1. の方法では、測定時の位置合わせや前処理が簡単ではない。また、2. の方法では、空乏層の伸びを求めるために容量を測定しなくてはならない。

プロセスへの適応を考えた場合、既に接合 (pn, Schottky 接合) が形成されている場合には3. の方法が適している。SPVを測定する際には、低レベル注入条件を満たさなければならず、測定の容易さからb)短絡光電流を用いる方法が最も適している。

図7. 2に、短絡光電流の測定に用いた装置の概略図を示す。

ここで、短絡光電流からLを求める方法について述べる。

ある波長範囲の光照射による短絡電流は、次の式で表せる。<sup>11)</sup>

$$I_{sc} = \frac{q F (1 - R) \eta_0 L}{\alpha^{-1} + L} * \exp(-\alpha x_j) \quad (7-1)$$

但し、次の条件を満たすとする。

$$\alpha t > 1, \quad \alpha x_j \ll 1, \quad t \gg L, \quad x_j \ll L, \quad \Delta p \ll n_0 \quad (7-2)$$

ここで、F: フォトンの単位時間当りの密度, R: 反射率,  $\eta_0$ : 量子効率,  $\alpha$ : 吸収係数, D: 拡散係数, L: 拡散距離, t: 試料の厚さ,  $x_j$ : 接合の深さ,  $n_0$ : 熱平衡時の多数キャリア濃度,  $\Delta p$ : 励起過剰キャリア濃度とする。

さらに、 $\alpha x_j \ll 1$ であるとすると、即ち、入射光子がWindow層で吸収されず、Base層内で全て吸収されるとすると、次のように近似できる。

$$I = q \eta_0 F (1 - R) \frac{1}{1 + (\alpha L)^{-1}} \quad (7-3)$$

この式から $\alpha^{-1}$ 対 $I/F$ のプロットを行うと、 $\alpha^{-1}$ 軸へ外挿するとその交点からLを求めることができる。

### 7. 3 ヘテロ接合の電流-電圧特性

ヘテロ接合の電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性は、よく研究されてきている。<sup>12)</sup> 格子定数が大きく異なる系の  $I-V$  特性を説明するために、次の二つのモデルが提案されている。i) 2重ショットキー (Double Schottky: DS) モデル<sup>13)</sup> と、ii) 再結合-トンネル (Recombination-Tunneling: RT) モデル<sup>14)</sup> である。それらを図 7. 3 に模式的に示す。どちらのモデルともたくさんの界面準位が再結合中心として働く。

DSモデルでは、キャリアは両方の半導体中から熱放出によって界面に流れる。



(a) *Recombination-Tunneling model* (b) *double-Schottky model*

図 7. 3 ヘテロ接合を流れる電流のモデル。

(a) 2重ショットキー (Double Schottky: DS) モデル

(b) 再結合-トンネル (Recombination-Tunneling: RT) モデル



図 7. 4 格子定数が大きく異なるヘテロ接合の、測定温度に対する電流電圧特性の変化。(a) 2重ショットキーモデル、(b) 再結合-トンネルモデル

そのために、接合は2つのSchottky接合を張り合わせたように振舞う。電流を電圧に対して対数プロットすると直線となり、その傾きは測定温度によって変化する。その様子を、図7.4(a)に示す。

一方、RTモデルでは、電流を電圧に対して対数プロットした時の傾きは図7.4(b)に示すように、ある電圧で変わる。これは、RTモデルで説明される電流は、熱放出によるキャリアとトンネリングによって接合を通るキャリアが、界面で再結合をして流れるためである。電流は、熱放出過程による電流成分とトンネリング過程によるものとの、小さい方の成分によって決定される。トンネル電流は測定温度に対して一定であるのに対して、熱放出電流は温度に対して指数的に依存する。通常、図7.4(b)に示したように、低バイアスを印加した時は、電流は熱放出過程で律速される。一方、高バイアスを印加したときは、電流はトンネル電流で律速される。熱放出の成分は $\exp(eV/\eta kT)$ に比例し、トンネル電流は、 $\exp(\beta V)$ に比例する。このために、あるバイアス以上で電流の傾きが変わる。

#### 7.4 実験方法

GaAs on Siの特性を調べるために、p型Si基板上に分子線エピタキシー(MBE)法によりp型、n型のGaAs層を豊田中央研究所において成長した試料を用いた。伝導型の同じヘテロ接合(p-GaAs/p-Si)と、伝導型の異なるヘテロ接合(n-GaAs/p-Si)の2種類を用意した。Si基板は面方位(100)で成長前に超高真空中で1000℃、30分の基板加熱をした後、600℃まで下げた状態でbuffer層を設けず、直接厚さ2μmのMBE GaAs薄膜を成長させた。<sup>15)</sup> GaAsの表面にanti-phase domainは形成されておらず、single domainである。V/Ⅲ族フラックス比は12、成長速度は1μm/hrである。n型、p型のGaAs層のキャリア濃度はそれぞれ約 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。

ハロゲンランプを用いたRTPを、到達温度800℃で保持時間6秒間行なった。昇温速さは50℃/secとし、降温は自然冷却とした。保護膜は用いず、GaAsウエーハどうしを向かい合わせた状態で窒素雰囲気中で行った。分光感

度、電流-電圧特性の測定のために、*as-grown*の試料とRTPを行なった試料を、それぞれいくつかに分け両面にOhmic接触を作製しTOヘッドにマウントした。TOヘッド用に作製した試料の構造を図7.5に示す。

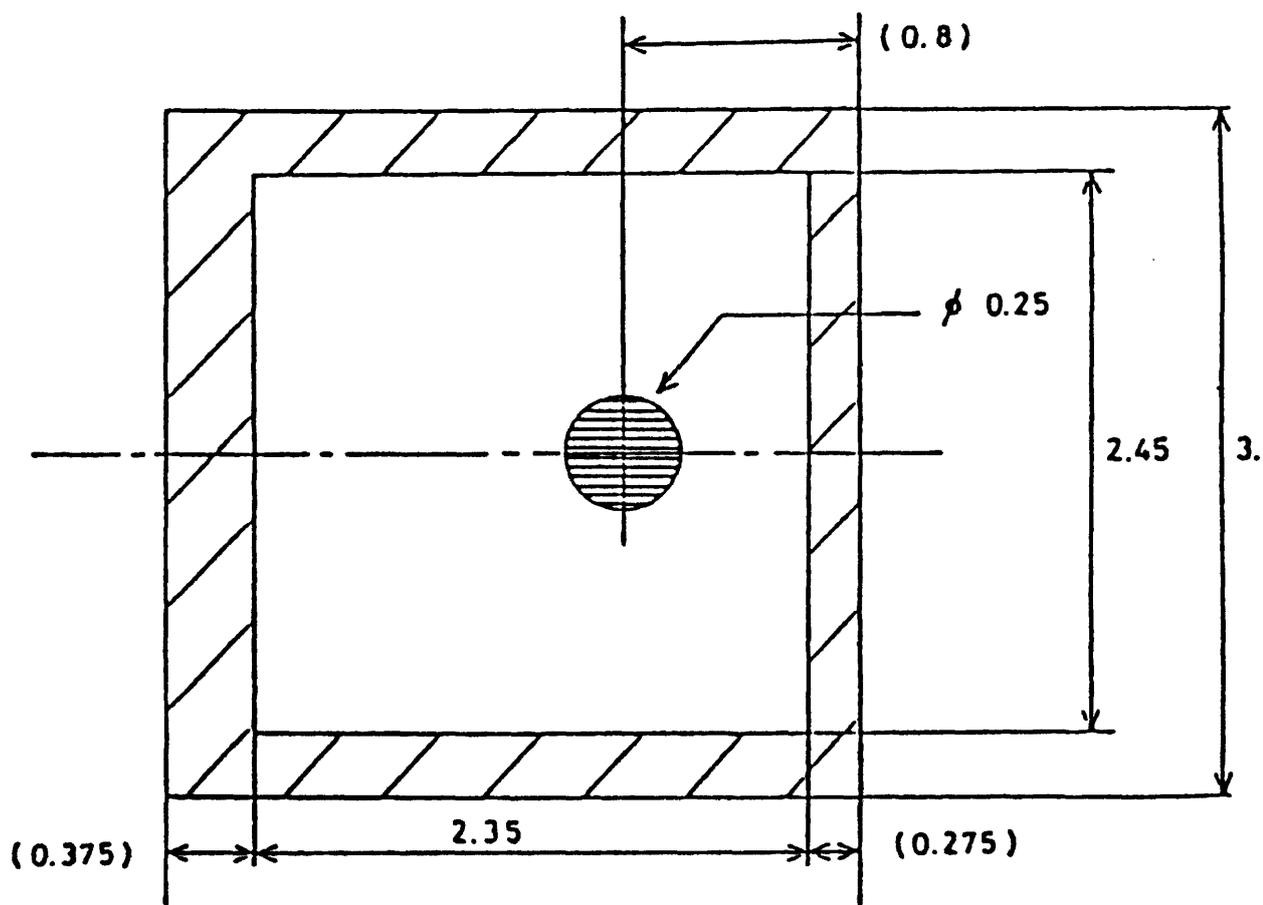


図7.5 実験に用いたサンプルの電極構造

## 7. 5 実験結果及び検討

### 7. 5. 1 分光感度測定

次に、分光感度測定を行い、単一波長光に対する発生電流を測定し、界面付近の結晶性の評価、キャリアの拡散長について調べる。

#### n-GaAs/P-Siの分光感度

図7. 6は、n-GaAs/p-SiのRTPによる分光特性の変化を示している。as-grownの状態での光応答は、結晶性が悪いため光電流が低い。RTP後には光電流が増加し、その分光感度特性は2つの波長領域に分けることができる。先に図6. 3に示したように、400~800nmの波長と、800~1100nmの波長である。光の浸入深さを考慮すると、前者がGaAs層からの光応答で、後者がSi基板からのものである。GaAs層からの光応答成分は、Si層からのものに比べて小さい。図7. 7には、感度のピークである波長920nmの光照射における変換効率の、ウエーハの中心から半径方向に向かったの面内分布を示している。斜線で示したものがas-grownの変換効率で、白抜きがRTPを行なったものである。全ての試料において、効率のピーク値がRTPによって増加している。

この効率の向上は、Si基板、GaAs層の結晶性の向上とGaAs/Si界面の再結合の減少が原因として予想される。

Si基板の結晶性の変化について調べるために、分光感度測定における光短絡電流から拡散長を求めた。pn接合の2つの電極を短絡させ、その光電流が一定になるように入射フォトン数を各波長に対して測定することで拡散長を測定することが出来る。しかしながら、GaAs on Siの試料構造では通常のpn接合と異なり、空乏層内に拡散で到達した少数キャリアの全てが光電流として取り出せるわけではない。空乏層内に注入された電流のいくらかは、GaAs/Si界面に局在する非常に多くの界面準位で再結合してしまう。実際、トンネル電流も流れるが再結合電流の方が圧倒的に多数であるとし、再結合電流についてのみ考えることにすると、界面における再結合電流 $J_{rc}$ は、

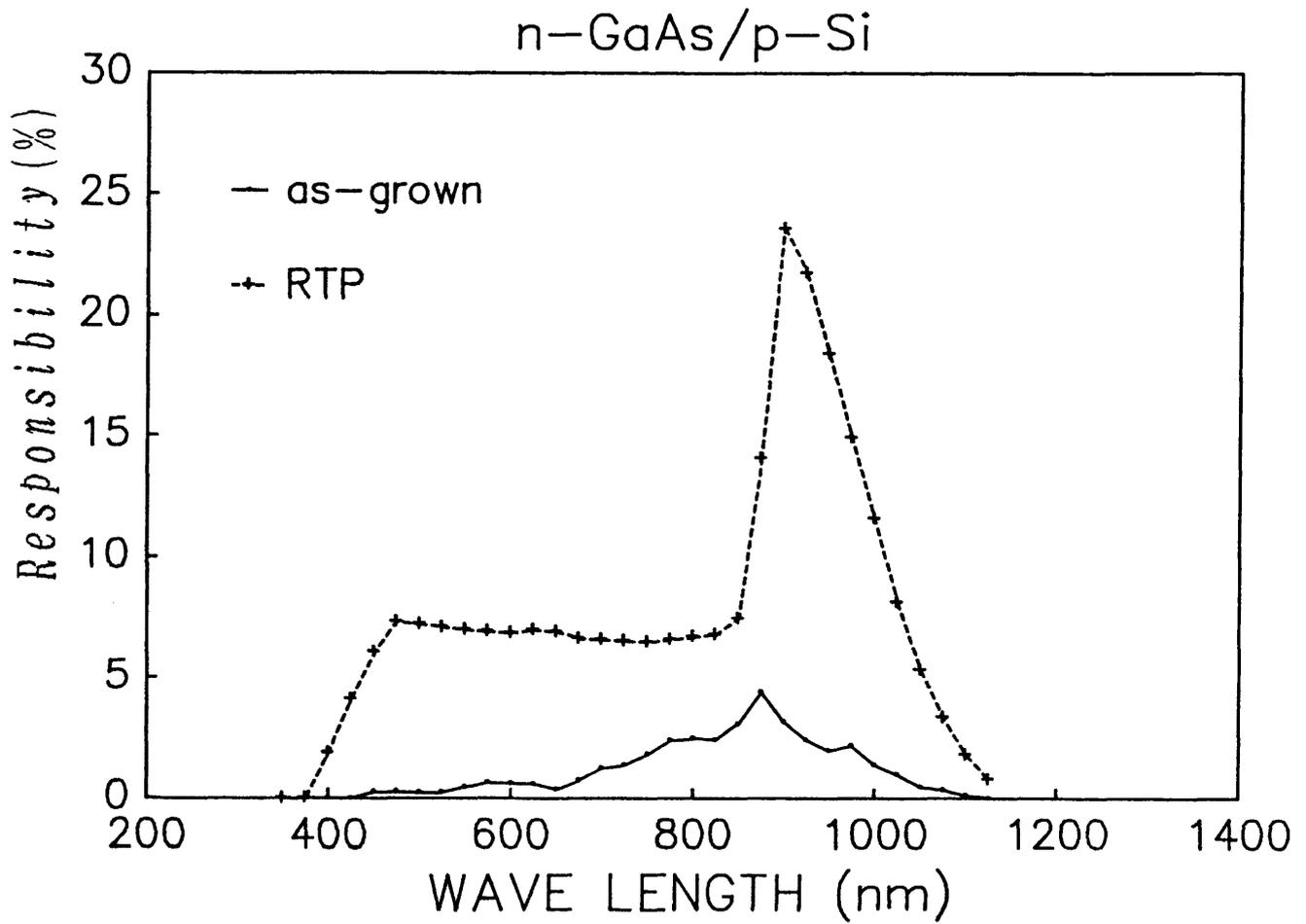


図 7. 6 RTP 前後の n-GaAs/p-Si の分光感度

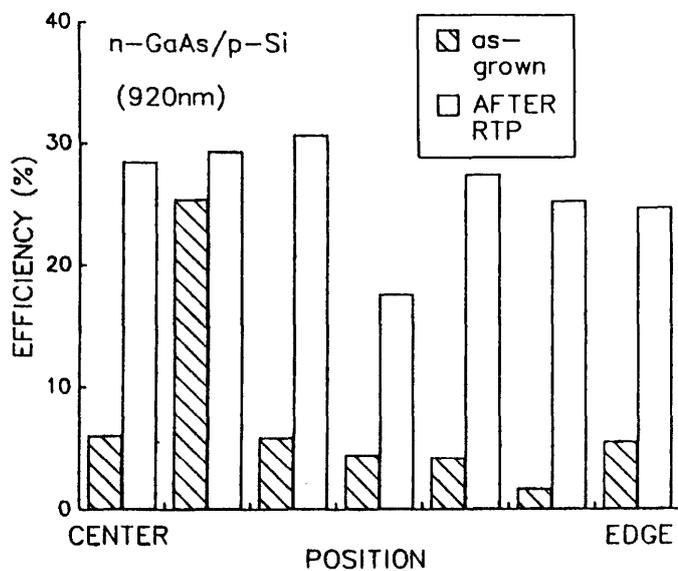


図 7. 7 RTP 前後の n-GaAs/p-Si の分光感度ピーク値の面内分布

$$J_s = q n_B S \quad (7-4)$$

$$S = \int \frac{N_{1s}(E)}{\frac{1}{K_n} + \frac{1}{K_p} \frac{n_b}{p_b}} dE \quad (7-5)$$

$$K_n = v_{th} \sigma_n, \quad K_p = v_{th} \sigma_p \quad (7-6)$$

で表せる。<sup>16)</sup>但し、次の通りとする。 $n_B$ 、 $p_B$ ：界面におけるGaAs伝導帯中の電子濃度、Si価電子帯中の正孔濃度。 $\sigma_n$ 、 $\sigma_p$ ：電子、正孔の捕獲断面積。 $v_{th}$ ：熱速度。 $N_{1s}(E)$ ：界面準位密度とする。一方、少数キャリアによる電流密度  $J_n$ は、

$$J_n = q n_B v_d \quad (7-7)$$

で表せる。但し、 $v_d$ は、界面に存在する電界によるドリフト速度である。光短絡電流として取り出すことの出来る電流  $J_{out}$ は、

$$J_{out} = J_n - J_s \quad (7-8)$$

となる。

入射光がGaAs層をほとんど通過し、かつSi基板で全て吸収すると見なすことが出来る波長範囲(900~1000nm)を選んで光短絡電流の測定を行なうことにする。界面に存在する $n_B$ 、 $p_B$ は波長によらず一定であり界面の電界も一定であると見なすと、光短絡電流は $F / (\alpha^{-1} + L)$ の関数となる。ここで、 $F$ は入射光子数、 $\alpha$ は吸収係数である。この電流を各波長で一定にした場合の、 $\alpha^{-1}$ 対 $F$ プロットを行ない光子数がゼロの場所での交点から拡散長が求まる。但し、ここで求められる拡散長は、

$$L = (D * \tau_{eff})^{1/2} \quad (7-9)$$

$$\tau_{eff}^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_s^{-1} \quad (7-10)$$

で表せる実効的な拡散長である。但し $\tau_b$ 、 $\tau_s$ はそれぞれ、バルク、表面のライフタイムである。

図7. 8は、各波長で光短絡電流が一定になるようにした時の光子数を、RTPを行う前後の試料に対してプロットしたものである。外挿を行うと拡散距離(L)は、as-grownの試料は41 $\mu$ m、RTP後の試料は45 $\mu$ mであり、あまり差がない。この結果から、Si基板はRTPによってそれほど結晶性は変化していないことがわかる。RTPによる分光感度の効率の向上は、RTPによるGaAs/Si界面準位の減少や界面近くの結晶性の向上により、界面における再結合電流 $J_s$ が減少するためであると考えられる。これは、界面近

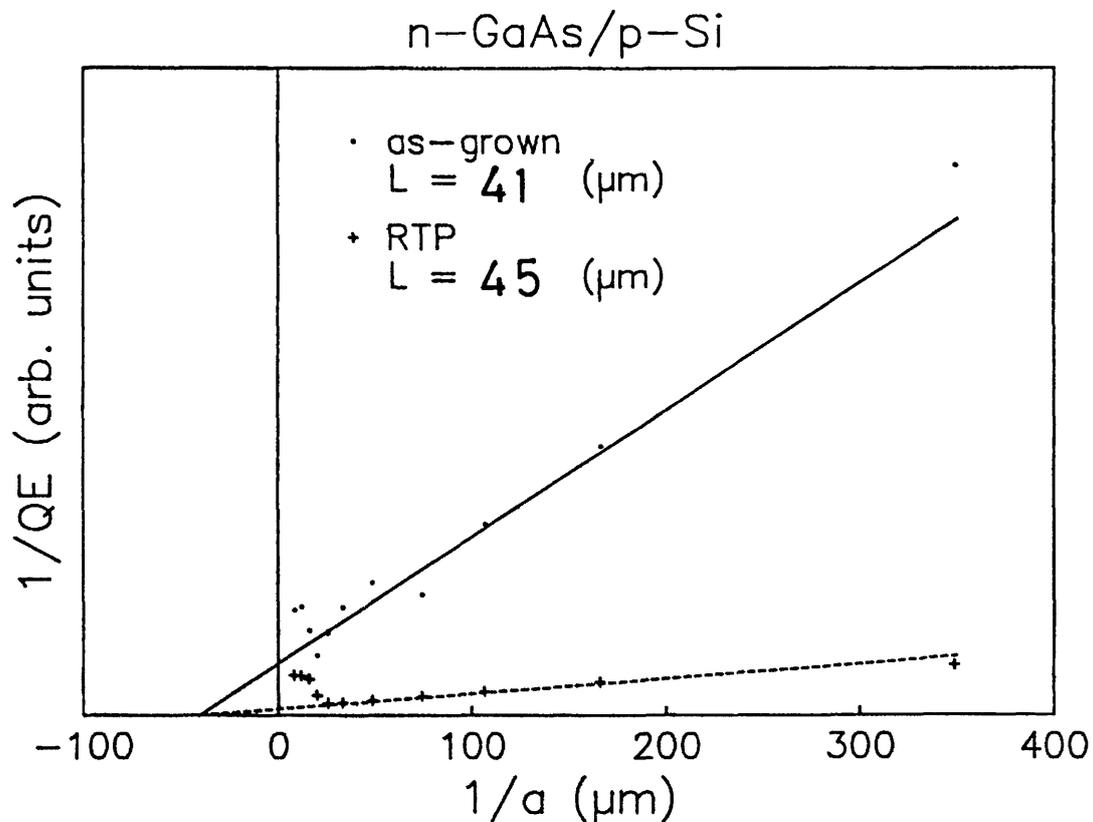


図7. 8 RTPを行う前後のn-GaAs/p-Si試料の光電流を一定にする光子の数の逆数を注入光の吸収係数の逆数に対する変化( $\alpha^{-1}$ 対Fプロット)

くのストレスが RTP によって緩和されるという第 5 章のラマン測定の実験結果と一致している。また、RTP によって界面付近の結晶性が向上するという Chandら<sup>6)</sup>や Choiら<sup>7)</sup>の実験結果とも一致している。

ウエーハ面内において、*a s - g r o w n*の試料でも RTP を行なったものとあまりかわらなず効率の高い部分もある。*a s - g r o w n*で特性にばらつきがあるが、RTP を行うと *a s - g r o w n*で効率の高かったものも低かったものもある程度の値の効率まで上がり、特性が均一化されるのが特徴的である。

#### p - G a A s / p - S i の分光感度

次に、伝導型の同じヘテロ接合についての分光特性を調べる。図 7. 9 は、*p - G a A s / p - S i* 試料の RTP による分光感度の変化を示す。*a s - g r o w n*の状態では、伝導型の同じ試料の方が図 7. 6 に示した伝導型の異なる試料 (*n - G a A s / p - S i*) に比べて、より大きな光電流が流れる。しかし、RTP 後の *n - G a A s / p - S i* の試料ほどは流れず、RTP を行うと非常に小さくなる。また、伝導型の同じ場合 (*p - G a A s / p - S i*) の分光感度の波形も、図 7. 6 と同様に二つの波長領域に分けることができるが、RTP によって分光感度の絶対値が減少する。RTP 後にも、*S i* からの光応答成分がわずかに観測される。

ここで注目すべき事は、同じ伝導型 (*p / p*) の接合にもかかわらず、光応答が観測されたことである。界面準位が存在しないと仮定した場合のバンド構造を図 7. 10 (a) に模式的に示す。<sup>17)</sup>この図から、界面準位が存在しないときの伝導型が同じヘテロ接合からは、バンドの曲がり小さいために光応答が観測されないことが予想される。しかし、実験から光応答が観測されたことから、実際の試料では、バンドが図 7. 10 (b) の様に曲がっていると考えられる。バンドの曲がりを生じさせる原因として、界面準位による電荷の存在と、*S i* 基板中への *A s* 原子の拡散による *n* 型へのタイプ変化の二つが考えられる。

DonnellyとMilenesは、*n - S i / n - G e*の *i s o t y p e*ヘテロ接合の光応答測定から、界面準位によるバンドの曲がり光応答を生じさせることを報告している。<sup>18)</sup>*S i*と*G e*の格子定数の差は約 4 %であり、*S i*と*G a A s*の格子定

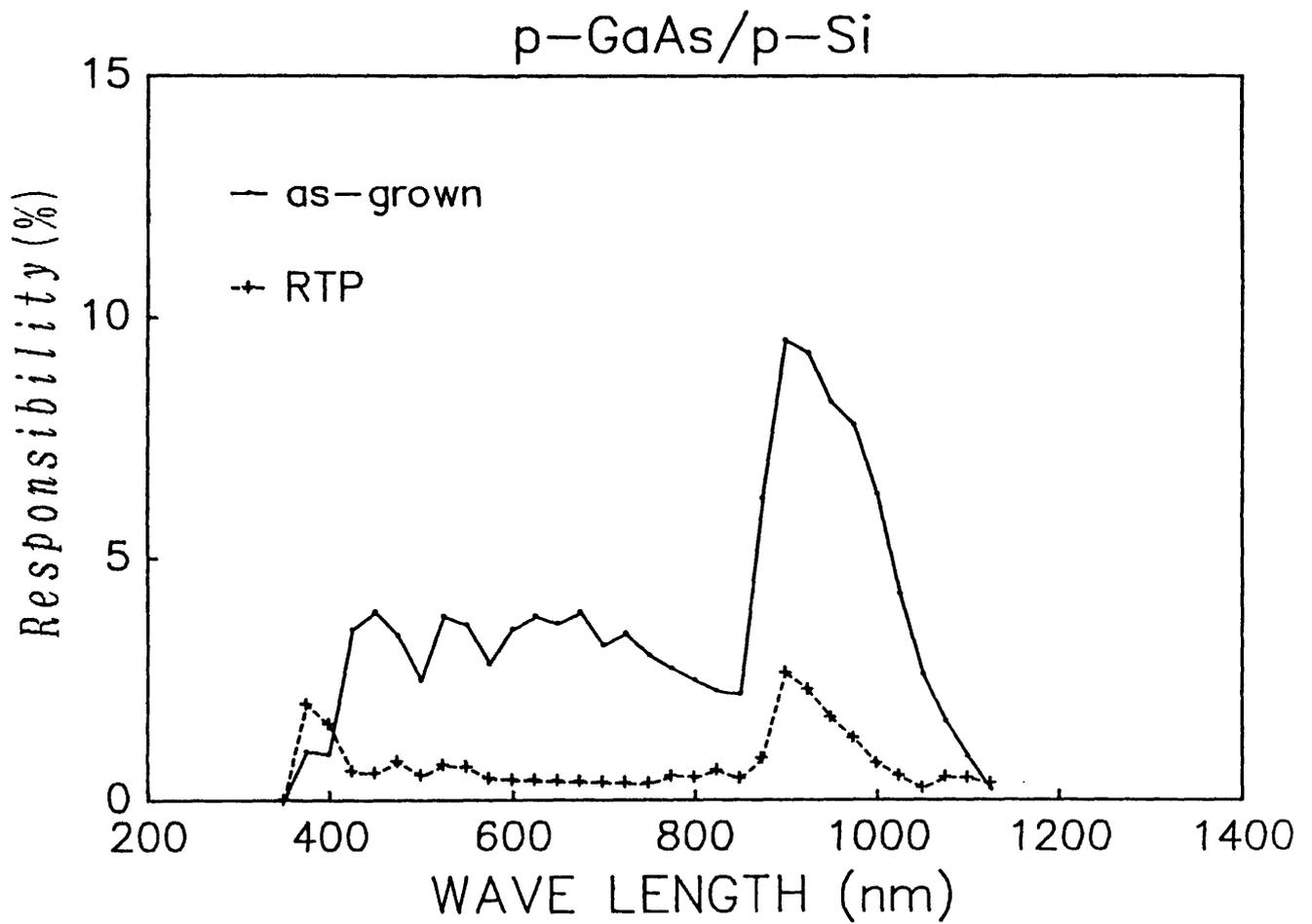


図 7. 9 p-GaAs/p-Si 試料の RTP 前後の分光感度特性

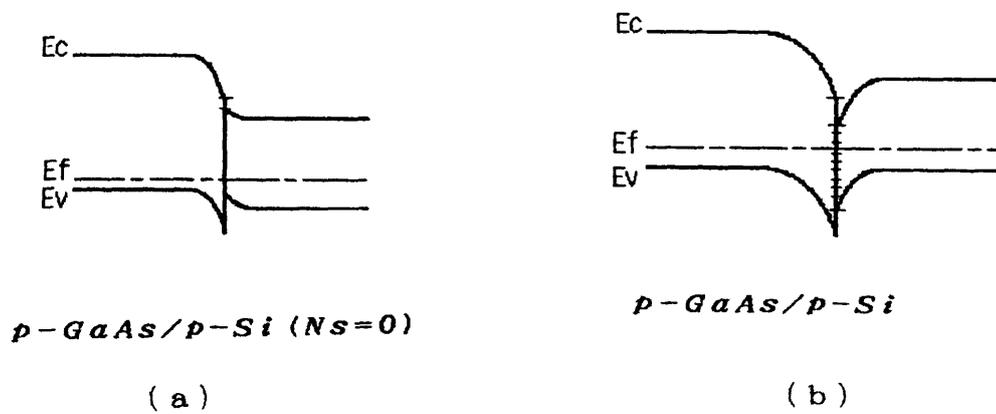


図 7. 10 p-GaAs/p-Si のバンド構造。

(a) 界面準位が存在しない場合。 (b) 界面準位が存在する場合。

数の差とほぼ等しい。そのため、伝導型が同じである  $p\text{-Ge}/p\text{-Si}$  の系で観測された界面準位によるバンドの曲がり、実験に用いた伝導型が同じである  $p\text{-GaAs}/p\text{-Si}$  の系でも観測されることは十分考えられる。

また Nishioka らは、 $p\text{-GaAs}/p\text{-Si}$  の系で、 $p\text{-Si}$  基板の  $\text{GaAs}$  との界面付近の領域が  $n$  型に反転することを報告している。<sup>19)</sup> 彼らは、この反転は界面に存在する電荷のためであり  $\text{As}$  原子の拡散のためでないとしている。本研究で用いた試料の成長温度は  $600^\circ\text{C}$  であり、彼らが用いた試料の成長温度は  $800^\circ\text{C}$  より低温である。そのため本実験で用いた試料においても、反転が生じるほどの多量の  $\text{As}$  は拡散していないと考えられる。また、もし  $\text{As}$  原子の拡散によるならば、 $\text{RTP}$  後に効率が增加するはずであるが、 $\text{RTP}$  後に効率は減少している。

これらの報告から、この  $\text{RTP}$  後の  $p\text{-GaAs}/p\text{-Si}$  の光電流の減少は、界面準位がアニールされ、その結果バンドの曲がり小さくなったためであると考えられる。

## 7. 5. 2 電流－電圧特性

最後に、異なる温度での電流－電圧特性の測定を行い、 $\text{GaAs}/\text{Si}$  界面を評価する。

### $n\text{-GaAs}/p\text{-Si}$ の電流－電圧特性

図 7. 11 は、異なる伝導型のヘテロ接合である  $n\text{-GaAs}/p\text{-Si}$  試料の  $\text{RTP}$  前後における測定温度を変化させた電流－電圧 ( $I\text{-}V$ ) 特性を示している。 $\text{RTP}$  によって順方向電流が増加しており、結晶性が向上していると考えられる。 $\text{as-grown}$  時に存在していた界面付近の転位が、 $\text{RTP}$  によってアニールされることが報告されている。<sup>(6)</sup> また、第 5 章で述べたように、 $\text{RTP}$  によって格子不整合による応力が緩和されることがわかった。

一方、逆方向電流は、 $\text{RTP}$  後に増加している。これは、 $\text{RTP}$  によって結晶性が劣化している事を示している。

これらの順方向と逆方向の  $I\text{-}V$  特性から、 $\text{RTP}$  による  $\text{GaAs}$  と  $\text{Si}$  界面

の変化について考察する。順方向電流は界面全体の結晶性によって影響を受ける。しかし、逆方向電流は、界面において局所的にでも結晶性の著しく劣る領域が存在するとその影響によって支配される。a s - g r o w n時に界面付近には、格子定数と熱膨張の違いによる多くの転位が存在する。RTPを行うとそれらの転位はアニールされ、全体的に界面付近の結晶性は向上すると考えられる。<sup>6)</sup>しかし第5章で述べたように、RTPによって界面付近の格子不整合による応力を緩和する転位が生じる。この転位が局所的な分布をしていると仮定すると、逆方向電流の増加が説明できる。一方、順方向特性では、a s - g r o w n時に存在した転位がアニールされた領域が支配的に影響を及ぼすので特性は向上すると考えられる。

#### p - G a A s / p - S i の電流 - 電圧特性

図7. 12は、同じ伝導型のヘテロ接合であるp - G a A s / p - S iのRTP前後における電流 - 電圧特性を示している。先に述べたように同じ伝導型の接合では界面準位が存在しない場合、整流作用を引き起こすほどのバンドの曲がり存在しない。しかし、実験からp - G a A s / p - S iにおいても、整流作用が観測された。これは、界面付近に生じた電荷によってバンドが曲がったためであると考えられる。但し、ここで順方向バイアス (F o r. ) はp - S i基板側に正の電圧を印加した状態とし、逆方向バイアス (R e v. ) は負の電圧を印加した状態である。順方向特性は、RTPによる顕著な違いが観測されなかった。しかし、逆方向特性は、RTPによって電流が増加している。これは、先に述べた分光特性の結果と同様に、RTPによって界面に存在した欠陥による電荷がアニールされたためにバンドの曲がりが緩和されたためであると思われる。

電流 - 電圧特性の傾きは、測定温度によらずあまり変化しない。また、飽和電流密度は、温度に対して熱的活性な依存性を示す。このことから、再結合 - トンネル電流過程<sup>21)</sup>による電流が支配的であると考えられる。S i基板は引き上げ法によって成長したもので、トンネル電流が流れるような欠陥は存在しないと考えられる。G a A s成長層が格子不整合や熱膨張の違いによって界面近くで非常に結晶性が悪いため、トンネル電流が多く流れると考えられる。この事は、第4章のDLTS測定や第5章のラマン測定の実験結果と矛盾しない。

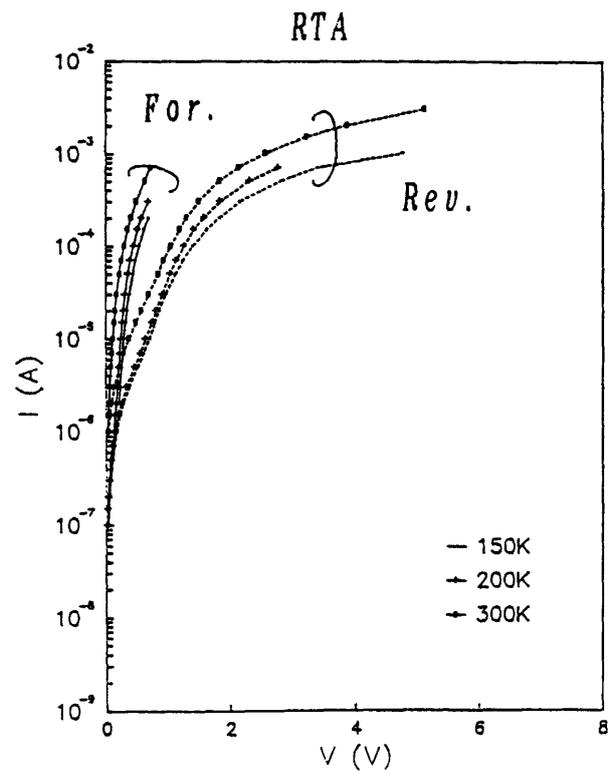
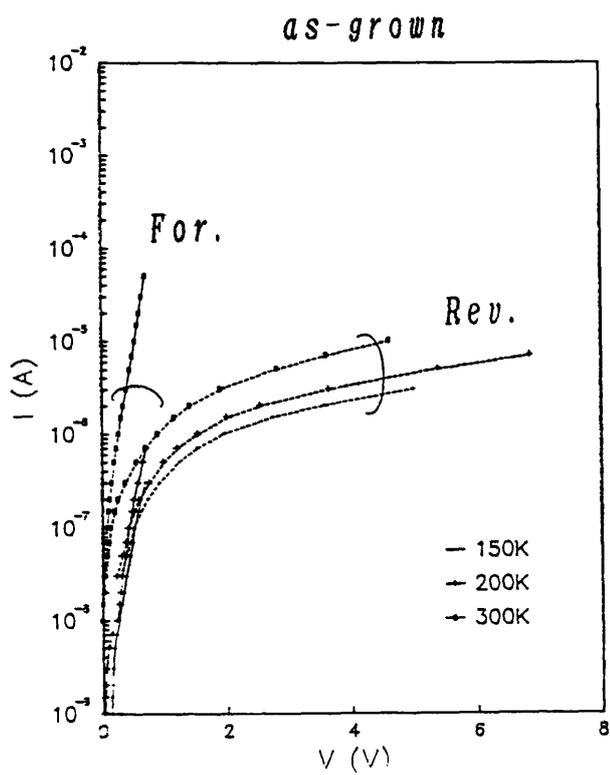


図 7. 1 1 RTP 前後の  $n$ -GaAs/ $p$ -Si の電流-電圧特性。

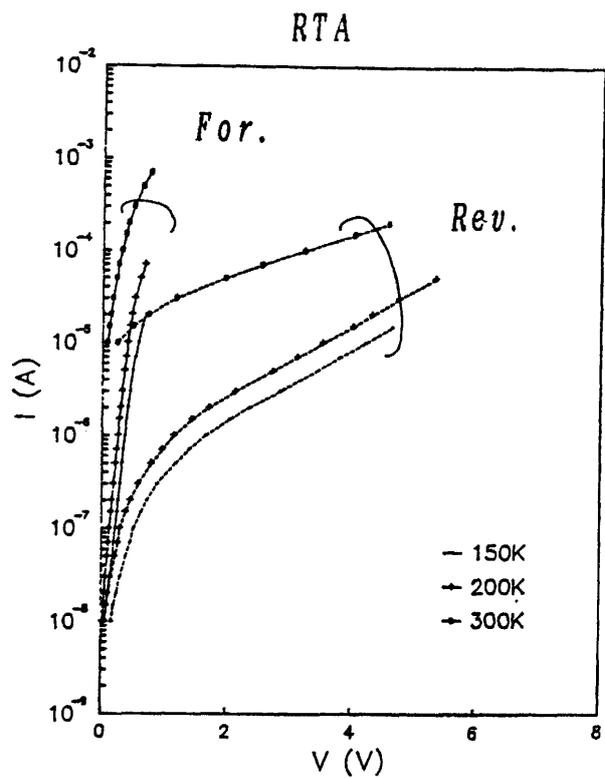
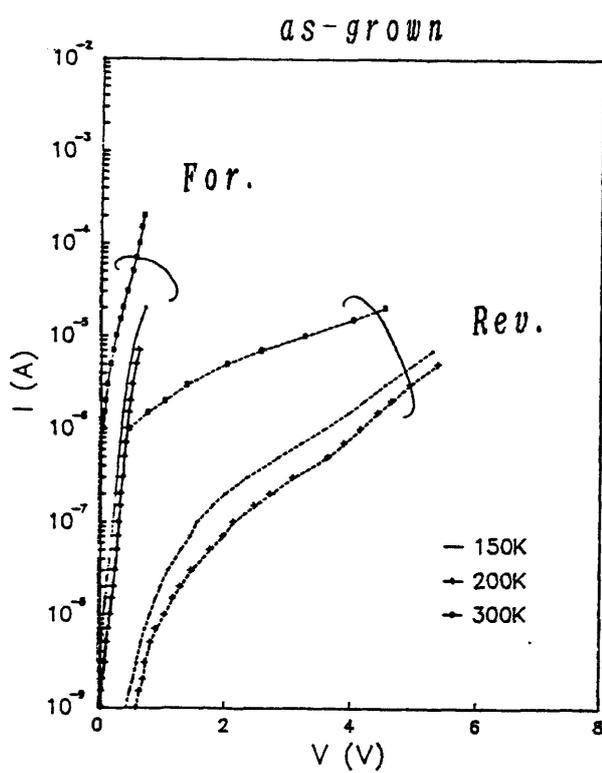


図 7. 1 2 RTP 前後の  $p$ -GaAs/ $p$ -Si の電流-電圧特性。

## 7. 6 結 言

Si 基板上に成長した MBE GaAs 層の界面近くの結晶性を評価するために、分光感度、電流-電圧特性を調べた。それらの結果の要約を以下に示す。

(1) n-GaAs/p-Si の試料では、RTP によって分光特性の光応答が増加した。また、Si 基板中のキャリアの拡散長はほとんど変化していない。分光感度の向上は、界面の結晶性の乱れが RTP によってアニールされたためである。

(2) p-GaAs/p-Si の試料では as-grown の状態で若干観測された光応答は、RTP によって小さくなった。RTP によって界面に発生した欠陥による電荷がなくなるため、バンドの曲がりが消滅し光応答が小さくなると考えられる。

(3) 伝導型の異なるヘテロ接合の試料 (n-GaAs/p-Si) において整流作用が観測された。これは p-n 接合のためであると考えられる。また、伝導型の同じヘテロ接合の試料 (p-GaAs/p-Si) においても、整流作用が観測された。これは、大きな格子定数差による界面準位が電荷を生じバンドを曲げるためであると考えられる。

(4) n-GaAs/p-Si の電流電圧特性の測定温度依存性から、GaAs/Si の電流輸送メカニズムは、界面付近の GaAs 層に多く含まれる欠陥による再結合-トンネル電流であると考えられる。

## 第7章の参考文献

- 1) 例えばreviewとして、 S.F.Fang, K.Adomi, S.Iyer, H.Morkoc, H.Zabel, C.Choi, and N.Otsuka: J.Appl.Phys., 68, R31 (1990)
- 2) 西永 頌: 電子情報通信学会誌 Vol.72, No.9, 997 (1989)
- 3) Y.Ohmachi, Y.Kadota, Y.Watanabe, and H.Okamoto: Mat.Res.Soc.Symp. Proc. 144 297 (1989)
- 4) S.Sakai, T.Soga, M.Takeyasu, and M.Inoue: Jpn.J.Appl.Phys. 24 L666 (1985)
- 5) 例えばreviewとして、 R.Singh : J.Appl.Phys. 63 R59 (1988)
- 6) N.Chand, R.Fischer, A.M.Sergent, D.V.Lang, S.J.Pearton, and A.Y.Cho: Appl.Phys.Lett. 51 1013 (1987)
- 7) C.Choi, N.Otsuka, G.Munns, R.Hauder, H.Morkoc, S.L.Zhang, D.Levi and M.V.Klein: Appl.Phys.Lett. 50 992 (1987)
- 8) A.Ito, A.Kitagawa, Y.Tokuda, A.Usami, H.Kano, H.Noge, and T.Wada: Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 146 413 (1989)
- 9) M.Sugano :J.Appl.Phys. 65 591 (1989)
- 10) J.W.Orton, and P.Blood: 'The Electrical Characterization of Semiconductors. Measurements of Minority Carrier Properties.' Academic Press inc., San Diego, Ca 92101, 1990
- 11) 宇佐美晶: 「太陽光からの発電技術」 工業調査会、1989年
- 12) A.G.Milnes, and D.L.Feucht: 「半導体ヘテロ接合」 (森北出版、1974年)
- 13) W.G.Oldham, and A.G.Milnes: Solid-State Electron. 7 153 (1964)
- 14) F.F.Fan, and W.E.Howard: J.Appl.Phys. 35 612 (1964)
- 15) H.Noge, H.Kano, T.Kato, M.Hashimoto, and I.Igarashi: J.Cryst.Growth. 83, 431 (1987)
- 16) H.J.Hovel: Int.J.Electron 25 201 (1968)
- 17) R.L.Anderson : Solid State Electron 5 341 (1962)
- 18) J.P.Donnely, and A.G.Milnes: Proc. IEE(London) 113 1468 (1966)
- 19) T.Nishioka, Y.Ito, A.Yamamoto, and M.Yamaguchi: J.Appl.Phys. 64 1266 (1988)

## 第8章 総括

本研究では、GaAs基板上及びSi基板上にMBE成長したGaAs層に、短時間熱処理を行った場合の、電気的特性と深い準位について調べた。MBE成長GaAsの保護膜としてSiO<sub>x</sub>とSiN<sub>x</sub>の2種類を用い、DLTS法を用い電子トラップEL2の考察を行った。また、反射マイクロ波法のキャリア注入光を適切に選ぶことにより、GaAs on Siの表面と界面の分離評価を行った。n-GaAs/p-Siとp-GaAs/p-Siの2種類を用意し、短時間熱処理による電気的特性の変化を調べた。以下に、第2章から第7章までに得られた結果について要約する。

第2章では、SiO<sub>x</sub>保護膜を付けたMBE GaAsにRTPを行い、その電子トラップの変化についてDLTS測定法を用いて調べた。as-grown MBE GaAsでは、3つの電子トラップM1, M3, M4が観測された。これらの電子トラップは、1000℃のRTPによって消滅する。またRTPにより、3つの新たなトラップNC1 (Ec-0.36eV), NC2 (Ec-0.48eV), EL2 (Ec-0.81eV)が形成された。SiO<sub>x</sub>保護膜を付けた場合に観測されるM1, M3, M4トラップが消滅するRTP温度の方が、保護膜無しのRTPの場合よりも高い。EL2トラップの深さ方向の濃度分布から、RTP中のSiO<sub>x</sub>膜へのGa原子の拡散によってストイキオメトリイからのずれが生じ、EL2の濃度分布を支配的に決定していることがわかった。1000℃のRTPで、EL2の濃度が表面近くで減少した。これは、高温でのRTPでは、As原子が表面から蒸発してしまうためであると考えられる。EL2が逆置換Asと格子間Asの複合欠陥(As<sub>Ga</sub>-As<sub>i</sub>)であるというモデルを用い、実験結果を説明した。

第3章では、SiN<sub>x</sub>保護膜を付けたMBE GaAsにRTPを行い、その点欠陥の変化の様子について、DLTS法を用いて調べた。850℃以上のRTPによって、EL2トラップは増加し始め、その深さ方向濃度プロファイルは、補誤差分布関数でフィッティングされる。窒化保護膜は、850℃までのRTP

に対しては、EL2の生成を抑えるのに効果的である。

第4章では、Si基板上に直接MBE成長させたGaAs層のRTPによる深い準位の変化を、DLTS法を用いて評価した。as-grownのGaAs on Siでは、GaAs基板上で観測されたM1, M4, トラップの他に、A1 ( $E_c - 0.65 \text{ eV}$ ), A2 ( $E_c - 0.81 \text{ eV}$ ) トラップが観測された。このA2トラップは、通常MBE GaAsでは観測されないEL2トラップに近い活性化エネルギーを示すが、EL2の固有の現象である低温での光容量のquenchingは観測されなかった。RTPによって、R1, R2 ( $E_c - 0.40 \text{ eV}$ ), R3 ( $E_c - 0.43 \text{ eV}$ ), R4 ( $E_c - 0.56 \text{ eV}$ ), EL2h ( $E_c - 0.78 \text{ eV}$ ) が観測された。RTPを行った試料で光容量のquenchingが観測されたことから、EL2hトラップは"EL2ファミリー"の一つであることが確認された。GaAs基板上で観測されたEL2の深さ方向の濃度分布の比較から、Si基板上的MBE GaAs層に導入されるEL2は、表面近くでは表面SiO<sub>2</sub>膜の影響によるストイキオメトリイからの変化により、またGaAs/Si界面近くの内部では、界面のストレスなどの影響に決定される事が分かった。

第5章では、Si基板上に直接MBE成長させたGaAs層のRTPによる結晶性の変化を、顕微ラマン分光法を用いて評価した。禁制モードであるTOフォノンが、特にGaAs/Si界面近くで強く観測された。as-grown状態では、LOフォノンのピーク波数は、界面近くで高波数側へシフトする。このblueシフトはGaAsとSiの格子定数の違いによる圧縮性のストレスによる。一方RTPを行った試料では、LOフォノンのピーク波数は低波数側へシフトする。このredシフトは、熱膨張の違いによる引っ張りストレスなどにより生じる。観測されたストレスの変化から、RTPによって格子不整合によるストレスが緩和されていることが分かった。

第6章では、Si基板上に成長したMBE GaAs層の表面及び界面近くの結晶性を非接触に評価するために、反射マイクロ波を用いて調べた。まず、バルクGaAsにSiをイオン注入し、そのドーズ量依存性を調べた。その結果、G

a A s 表面のイオン注入によるダメージなどの変化に対して、この方法が有効であることを明らかにした。

反射マイクロ波法のキャリアの注入光源として、光の浸入深さが異なるLD ( $\lambda = 904 \text{ nm}$ ) と He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) を用い、Si 基板と GaAs 層とにそれぞれ光を注入して評価を行った。GaAs/Si の実効的表面再結合速度 ( $S_{\text{eff}}$ ) を評価した結果、n-GaAs/p-Si の界面の  $S_{\text{eff}}$  は、Si 基板の  $S_{\text{eff}}$  と比べ約半分の値となった。GaAs 表面付近にのみキャリアを注入した結果、RTP による顕著な変化は観測されなかった。また、ウエーハ面内で均一な結晶性が得られていることがわかった。

第7章では、Si 基板上に成長した MBE GaAs 層の界面近くの結晶性を評価するために、分光特性、電流-電圧特性を調べた。

RTP により光応答電流が p-GaAs/p-Si では増加し、n-GaAs/p-Si では減少した。これは、界面付近の結晶性の乱れが RTP によって減少したためであると思われる。as-grown では p-GaAs/p-Si は界面の電荷のためにバンドが曲がり光応答するが、RTP 後では欠陥がアニールされバンドの曲がりが増加するために光応答電流が減少した。

電流-電圧特性は、RTP 後に逆方向電流が増加した。これは、界面付近の格子不整合を緩和するために転位などが局所的に導入されるためであると思われる。同じ伝導型のヘテロ接合 (p-GaAs/p-Si) でも観測された整流作用は、界面の欠陥による電荷のためにエネルギーバンドが曲げられたためであると思われる。また、温度依存性の測定から、再結合-トンネル電流過程によって電流が主に流れていると考えられる。

以上述べたように本研究は、短時間熱処理技術を Si 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 成長した GaAs 材料に適用した場合の結果をまとめたものである。

ところで、本研究で主に用いた MBE 成長 GaAs は、成長時には点欠陥を余り含んでいないが、その後の熱処理で EL2 などが発生してしまう。デバイス作

製では熱処理プロセスは避けることの出来ないものであり、生成されてしまう欠陥の面内均一化と低濃度化が求められている。これは、 $\text{SiO}_x$ 保護膜と $\text{SiN}_x$ 保護膜を用いることである程度達成されたが、まだ十分ではない。砒素加圧を含まない、より現実的な保護膜を用いた熱処理技術の確立が、GaAs集積回路の実用化に必要不可欠であると考えられる。

短時間熱処理技術が従来の電気炉技術に代わるためには、ウエーハ面内の正確な温度計測技術と温度の均一化が達成されることが必要である。短時間熱処理中の欠陥の生成の原因を理解し、その生成を抑制する技術の確立が望まれる。

## 謝 辞

本研究を行うにあたって終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜った工学博士和田隆夫名古屋工業大学教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに論文作成に際し、数々の有益な御教示および御激励を頂いた工学博士佐治学名古屋工業大学教授、工学博士中嶋堅志郎名古屋工業大学教授に深く感謝致します。さらに本研究を行うにあたり、何かと御便宜、御教示を頂いた名古屋工業大学電気情報工学科の各先生、特に物性デバイス分野の諸先生方に深く感謝致します。

本研究の実験面及び論文作成にあたって特に有益な御検討を頂き、絶えず御激励御鞭撻を賜った工学博士宇佐美晶名古屋工業大学助教授、工学博士徳田豊愛知工業大学助教授に心より感謝致します。また、実験および評価の面で有益な御検討を頂きました工学博士市村正也名古屋工業大学助手、工学博士北川章夫金沢大学助手、工学博士北村登鈴鹿工業高等専門学校助教授に深く感謝致します。

M B E 成長 G a A s 試料の提供と貴重な御討論を頂いた株式会社豊田中央研究所デバイス部化合物半導体研究室 工学博士加納浩之室長、工学博士野毛宏氏、上田博之氏に感謝致します。

低温実験に置いて必要な液体窒素、液体ヘリウムの安定な供給をして頂いた低温実験室井村仁美技官に感謝致します。また、X線光分光法測定において御世話になりました材料工学科高木弘技官に感謝致します。

最後に、本研究を進めるにあたって多大な御協力を頂いた名古屋工業大学文部技官森口幸久氏をはじめとする和田研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

## 本研究に関する発表

### A. 論文

- 1) " A comparison of deep levels in rapidly thermal-processed GaAs films grown by molecular beam epitaxy on Si and GaAs substrates."   
Semiconductor Science and Technology. (1989) p.416-419  
伊藤、北川、徳田、宇佐美、加納、野毛、和田
  
- 2) " Effects of rapid thermal processing on MBE GaAs on Si."   
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (San Diego, 1989) Vol.146 p.413-418  
伊藤、北川、徳田、宇佐美、加納、野毛、和田
  
- 3) " Contactless measurements of rapidly thermal processed MBE GaAs on Si and GaAs wafers."   
The 3rd Int. Symp. on Defect Recognition and Image Processing for R&D of Semiconductors. (Tokyo, 1989), J. Crystal Growth (1990) p350-356  
宇佐美、伊藤、徳田、加納、野毛、和田
  
- 4) " Effects of rapid thermal annealing on MBE GaAs layers grown on Si."   
Proc. of 2nd. Int'l. Conf. on Elec. Mats. (Newark, 1990) p.245-250、  
伊藤、宇佐美、徳田、市村、和田
  
- 5) " Effects of rapid thermal annealing on photoresponse of GaAs/Si heterostructure. "   
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.224 p.473-478 (Anaheim, 1991)  
伊藤、宇佐美、加納、和田

- 6) " Effects of rapid thermal processing on molecular-beam epitaxy GaAs with SiO<sub>x</sub> encapsulation."  
J. Appl. Phys. (1991) p.2238-2244  
伊藤、宇佐美、北川、和田、徳田、加納
- 7) " Contactless characterization of the Si<sup>+</sup> ion implanted semi-insulating GaAs."  
J. Appl. Phys. (communications). (1992) p.4088-4090  
伊藤、宇佐美、和田
- 8) " Micro-Raman study on GaAs layers directly grown on (100) Si by molecular beam epitaxy."  
J. Appl. Phys. (communications). vol.72 (1992) p.2531-2533  
伊藤、市村、宇佐美、加納、和田
- 9) " Effects of rapid thermal annealing on SiN<sub>x</sub> capped MBE GaAs."  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.262 p.905-910 (San Francisco, 1992)  
伊藤、宇佐美、上田、加納、和田

#### その他関連論文

- 10) " Studies of oxygen introduction during thermal oxidation and defects induced by rapid thermal annealing in silicon epitaxial layers."  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.224 p.95-100 (Anaheim, 1991)  
宇佐美、名取、伊藤、杉山、弘田、徳田、和田

- 1 1) ' Evaluation of bonding Silicon-on-Insulator films with deep level transient spectroscopy measurements.'

IEICE Trans. Electron. Vol.E75-C p.1049-1055 (1992)

宇佐美、名取、伊藤、石神、徳田、和田

## B. 研究会報告

- 1) " RTPで導入された MBE 成長 GaAs/Si 中の深い準位の評価"

電子情報通信学会 (1988/5/27) ED88-13

伊藤、北川、徳田、宇佐美、加納、野毛、和田

- 2) " 光導電減衰法を用いた MBE GaAs on Si の非接触評価"

電子情報通信学会 (1989/12/7) SDM89-131

宇佐美、伊藤、和田、徳田、加納、野毛

- 3) " GaAs/Siヘテロ受光素子のRTPによる特性の改善"

電子情報通信学会 (1990/5/27) ED90-28

伊藤、宇佐美、和田、加納、野毛

- 4) " 熱処理により導入されたSiエピタキシャル層内のサーマルドナー (酸素ドナー) のDLTS法による評価"

電子情報通信学会 (1990/12/14) SDM90-164

名取、杉山、伊藤、宇佐美、和田、弘田、徳田

## C. 学会発表

- 1) " ハロゲンランプ照射されたMBE GaAs中の深い準位"

第35回応用物理学関係連合講演会 (昭63.3) 28aZE1

伊藤、北川、徳田、加納、野毛、宇佐美、和田

- 2) ”ハロゲンランプ照射されたMBE GaAs中の深い準位(Ⅱ)”  
第49回応用物理学会学術講演会(昭63.10) 4pF15/III  
伊藤、北川、徳田、加納、野毛、宇佐美、和田
- 3) ”ハロゲンランプ照射されたMBE GaAs中の深い準位(Ⅲ)”  
第36回応用物理学関係連合講演会(平1.4) 2aR8/III  
伊藤、北川、徳田、加納、野毛、宇佐美、和田
- 4) ”反射 $\mu$ 波法によるMBE GaAs/Siの非接触評価”  
第36回応用物理学関係連合講演会(平1.4) 2aR9/III  
宇佐美、北川、伊藤、加納、和田
- 5) ”MOS特性のPCRプローブによる評価”  
第36回応用物理学関係連合講演会(平1.4) 1pZE16/II  
宇佐美、伊藤、杉山、藤村、和田
- 6) ”ハロゲンランプ照射されたMBE GaAsの非接触評価(Ⅱ)”  
第50回応用物理学会学術講演会(平1.9) 30pZA9/III  
伊藤、徳田、加納、野毛、宇佐美、和田
- 7) ”ハロゲンランプ照射されたMBE GaAs中の深い準位(Ⅳ)”  
第50回応用物理学会学術講演会(平1.9) 30pZA10/III  
伊藤、徳田、加納、野毛、宇佐美、和田
- 8) ”張り合わせSOIにおけるサーマルドナーの挙動”  
第50回応用物理学会学術講演会(平1.9) 29pB14/II  
伊藤、杉山、宇佐美、酒井、徳田、和田

- 9) "イオン注入SI-GaAsの非接触評価"  
第37回応用物理学関係連合講演会(平2.3) 29aP3/III  
伊藤、磯部、宇佐美、古田、徳田、和田
- 10) "イオン注入層のPCRプローブによる非接触評価"  
第37回応用物理学関係連合講演会(平2.3) 30aSB6/II  
杉山、宇佐美、伊藤、木村、細川、和田
- 11) "Siエピタキシャル層の電気的特性の評価"  
第37回応用物理学関係連合講演会(平2.3) 28aZC1/II  
杉山、名取、伊藤、琴岡、藤井、徳田、宇佐美、和田
- 12) "顕微ラマン分光法によるGaAs/Si界面の評価"  
第51回応用物理学学会学術講演会(平2.9) 26aZL7/III  
伊藤、安藤、市村、徳田、加納、宇佐美、和田
- 13) "熱処理により導入されるSiエピタキシャル層内のサーマルドナーの  
深さ方向分布"  
第51回応用物理学学会学術講演会(平2.9) 26aF1/II  
名取、杉山、伊藤、弘田、徳田、宇佐美、和田
- 14) "短時間熱処理によるGaAs/Si界面における残留応力の変化"  
第38回応用物理学関係連合講演会(平3.3) 29pM8/III  
伊藤、安藤、市村、宇佐美、加納、和田
- 15) "張り合わせSOIのDLTSによる評価"  
第38回応用物理学関係連合講演会(平3.3) 29pX9/II  
杉山、名取、大山、伊藤、上田、徳田、宇佐美、和田
- 16) "Siエピタキシャル層内のRTAによるサーマルドナーの消去と誘起される

欠陥”

第38回応用物理学関係連合講演会（平3.3）31pX4/II

名取、杉山、梅田、伊藤、弘田、徳田、宇佐美、和田

17) ”  $\text{Si}_x\text{N}_y$  保護膜を用いたMBE GaAsのRTPによる深い準位の評価”

第52回応用物理学学会学術講演会（平3.9）9a-SL-3/III

伊藤、木寺、市村、徳田、加納、上田、宇佐美、和田

18) ”  $\text{SiN}_x$  保護膜を用いたMBE GaAsのRTAによる変化”

第39回応用物理学関係連合講演会（平4.3）30p-S-6/III

伊藤、木寺、市村、徳田、加納、上田、宇佐美、和田

19) ” 硫化アンモニウム処理された半絶縁性GaAs表面状態の非接触評価”

第53回応用物理学学会学術講演会（平4.9）16a-SZC-7/III

伊藤、市村、宇佐美、和田