

Title	化合物半導体におけるプロセス誘起欠陥の研究
Author(s)	弓場, 愛彦
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054505
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

化合物半導体における
プロセス誘起欠陥の研究

1991. 1

弓場 愛彦

化合物半導体における
プロセス誘起欠陥の研究

1991・1

弓場 愛彦

内容概要

本論文は、化合物半導体のプロセス誘起欠陥の研究をまとめたもので、本文5章、謝辞と付録からなっている。

半導体デバイスの機能向上や高集積化を実現するため、さまざまなプロセス技術が開発されてきた。このなかで高い制御性や加工精度の期待できるイオン、電子線、フォトンを用いたビームプロセス技術が大きな役割を果たしている。

高いエネルギーのビーム照射は、非熱平衡過程で格子欠陥を誘起し材料物性に大きな影響を与える。これらを抑制して、目的に限定した物性および構造の人為的制御のみを実現することが、プロセス技術の目標である。このため誘起欠陥はプロセス技術の可能性と限界を決定する要因であり、その挙動の解明は大きな課題である。

本研究ではGaAsとInPについて、主としてイオンビーム照射によって誘起される格子欠陥の挙動を深い準位の分光学的手法を用いて調べている。

第1章では、本研究の動機となった研究の背景と評価方法として接合容量や電流の過渡変化に着目した経緯を述べる。ビームプロセス技術と化合物半導体の格子欠陥の研究状況を概観してこの研究の目的と意義を明らかにする。

第2章では、GaAsのイオンビーム照射欠陥をDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法で評価した結果を述べる。60 keVのプロトン、Arイオンおよび2 MeVのプロトン照射によって発生する数種の欠陥準位について、活性化エネルギー、捕獲断面積を決定し、アニール特性を明らかにした。また点欠陥の発生が期待できる電子線照射を行い、イオン照射欠陥との関連を詳細に検討した。イオン照射欠陥は活性化エネルギーにより3つのグループに分かれ、イオン種、照射エネルギーによらず共通して検出されるものがあることを示した。

第3章では、より具体的なプロセス技術に関係した誘起欠陥をGaAsについて調べた結果を述べる。

イオンビームエッチングでは、1 keVのイオン照射が誘起する欠陥準位を検出し、これらがイオンの飛程に比べ数倍ないし1桁以上内部まで分布するこ

とを明らかにした。さらにこれらとキャリア密度の変化との相関を検討した。

パルスレーザーアニールでは、GaAsの基板に含まれる固有欠陥EL2およびプロトン照射欠陥のアニール特性を調べた。EL2がレーザー照射によって消滅または減少することを明らかにし、この消滅は短時間加熱により固相で起こる可能性を示した。

分子線エピタキシャル成長界面の研究では、基板のイオン照射の有無が成長層、成長界面の特性に及ぼす影響を調べた。界面におけるキャリア密度の減少は、界面に局在する深い準位の寄与ではなく、主に基板を大気に曝すことにより生じる酸化膜や汚染に起因することを明らかにした。またイオン照射が成長層の特性に及ぼす影響は少なく、特に低照射量では有意差はないことを示した。

第4章では、InPのイオンビーム誘起欠陥の研究を述べる。ここでは半絶縁性InPとOTCS (Optical Transient Current Spectroscopy) 法を用いてイオン照射および熱処理によって誘起される欠陥準位を検出し、イオン種、照射量依存性およびアニール特性を明らかにした。半絶縁性をもたらすFeの準位よりも浅い欠陥準位の存在により、照射や熱処理による電気抵抗の変化が説明できることを示した。この結果をもとにイオンビームエッチング層の評価を行い、欠陥がイオンの飛程より深く分布すること、反応性エッチングの方が欠陥の影響を軽減できることを明らかにした。

第5章では前章までに述べた実験結果と考察にもとづく主な成果をとりまとめこの研究の結論をのべる。

化合物半導体におけるプロセス誘起欠陥の研究

-- 目次 --

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	研究の目的	5
第2章	GaAsのビーム照射欠陥	10
2.1	はじめに	10
2.2	DLTS法による欠陥評価	11
2.2.1	測定原理	11
2.2.2	測定系	16
2.3	プロトン照射欠陥	18
2.3.1	60keVプロトン照射欠陥	18
2.3.2	高エネルギープロトンおよび電子線照射欠陥	24
2.4	Arイオン照射欠陥	31
2.5	考察	35
2.6	まとめ	37
第3章	GaAsのプロセス誘起欠陥	40
3.1	イオンビームエッチング	40
3.1.1	はじめに	40
3.1.2	実験結果と検討	41
3.1.3	まとめ	46
3.2	パルスレーザーアニール	47
3.2.1	はじめに	47
3.2.2	固有欠陥のアニール効果	47
3.2.3	プロトン照射欠陥のアニール効果	53
3.2.4	まとめ	56

3.3	分子線エピタキシャル成長界面	57
3.3.1	はじめに	57
3.3.2	試料の作成	58
3.3.3	成長界面のキャリア分布と深い準位	59
3.3.4	変調ドープ構造の特性	66
3.3.5	まとめ	67
第4章	InPのプロセス誘起欠陥	72
4.1	はじめに	72
4.2	OTCS法による格子欠陥の評価	73
4.2.1	測定原理	73
4.2.2	測定系	76
4.3	イオン照射欠陥	77
4.4	イオンビームエッチング誘起欠陥	83
4.5	まとめ	88
第5章	結論	91
	謝辞	93
付録	接合容量法による深い準位の測定	94
1.	深い準位の荷電状態の変化	94
2.	接合容量の過渡変化	96
3.	DLTS法	100
4.	バイアス変調微分C-V法	101
	発表論文リスト	105

第1章 序論

1. 1 研究の背景

1. 1. 1 ビームプロセス

化合物半導体で代表的なGaAsがSiの次世代の材料と言われて久しい。オプトエレクトロニクス分野では他に替え難い材料として独自の地位を占めるようになってきている。電子デバイス材料としての開発は、ガンダイオード用の高純度結晶よりはじまり、60年代の半絶縁性基板の実現、70年代のイオン注入技術、そして80年代の分子線エピタキシャル成長(MBE)技術など材料およびプロセスの新技术を導入して、今日のMESFETベースのICからHEMT, HBTなどヘテロ構造を用いた超高速デバイスに移り換わろうとしている。

Siデバイスの圧倒的な進歩の趨勢のなかにあつて、化合物半導体が応用分野を獲得していくには、デバイスの高性能化、多機能化および高密度集積化を実現するとともに、新しい原理に基づくデバイス機能の開発が求められる。従つてその実現のため、素子構造は必然的に微細化、複雑化せざるをえない。ビームプロセス技術がこの要請に答える基本技術であることは、ここ10年来のSi集積回路の飛躍的進展が物語るところであり、最先端の技術を導入して化合物半導体が独自のデバイス分野を開拓することが期待される。

イオンビームプロセスは本質的に非熱平衡低温過程で不純物添加、組成制御、エッチング、膜形成など電子物性や構造形状の制御をはかるものである。その特徴は、ビームエネルギーとビーム強度を選択して、プロセス量とその分布を任意に制御でき、ビームの方向性により異方性プロセスが実現できることである。半導体プロセスが目指すドライ化、清浄化の方向に合致し、自動化計算機制御も従来の方法に比べ容易に取り入れることができる。このためイオン注入、イオンビームエッチングをはじめとして様々な手法が開発されており、今後もますますその適用範囲が広まるものと思われる。

ビームプロセスの様々な利点は、本質的に高いエネルギーをもつイオンビームを用いることに起因する。一方半導体材料では一般に20 eV程度以上のイオンを照射したとき、格子欠陥が生成されるのは不可避である。これらは直接デバイス特性を変化させ、間接的には素子劣化をもたらすなど、さまざまな影響を

与える。このためイオンビームプロセスの開発や適用にあたっては、誘起欠陥の挙動を把握しその低減をはかることが大きな課題となる。半導体の格子欠陥の研究がデバイス物理の一環として広く関心を集めるようになったのは、イオン注入法の開発以降のことである。すでに20年以上の研究の歴史をもち、デバイス制作に実用化されて久しいSiへのイオン注入においてもなお多くの問題が残されている。[1]

1. 1. 2 格子欠陥の評価

半導体の格子欠陥は、一般に結晶構造や電子物性の変化から評価できる[2]。

このうち結晶学的手法は、結晶の原子配列の規則性に着目するものである。長距離規則性を対象とする電子線回折や、短距離規則性に敏感なラマン散乱分光法などが代表的である。これらは、直接的には材料の電子物性についての情報を持たない。

デバイス物理やプロセス技術の立場では、まず格子欠陥の電子物性への影響が第一の関心である。局在準位を伴う格子欠陥は、半導体材料のキャリア密度、移動度、発光効率に大きな影響を与えるため、その測定は標準的な評価手段となる。また直接のデバイス特性が有力な欠陥評価法となることがあり、FET特性から半絶縁性GaAsの評価を行った例が1つの典型である。[3]しかしここで扱われる測定量は欠陥の寄与には敏感であるが、個々の欠陥を識別しその役割を明らかにするには無力である。

これらは基本的に定常状態を扱うのに対し、比較的深い局在準位の測定法として接合容量や電流の過渡変化に着目するものがある。[4,5] これより発展したDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法[6]やOTCS (Optical Transient Current Spectroscopy) 法[7]は高感度な欠陥の評価手段として広く用いられ、その有用性が認められている。本研究でも主たる結果はこれらによっているので以下の章で概要を述べる。

磁気共鳴は局在準位における微視的な電子状態が観測できるため、格子欠陥の評価法として最も有力なものである。[8] Siやイオン結晶では確立された手法として欠陥の物理に本質的な貢献をしてきた。残念ながら化合物半導体では現在までのところ磁気共鳴による評価は不十分である。GaAsではバルクおよび照射試料のAsのアンチサイト欠陥の同定に用いられた。[9,10] しかし構成元素の核磁気モーメントのためスピン共鳴線幅が広く微視構造を得るため

の解析がかなり困難とされている。

1. 1. 3 接合容量分光法

接合容量の時間変化に着目した深い準位（水素模型で近似できる浅い準位以外を想定する）の測定法は、いくつかの研究グループによって1960年代末に提案された。[4-7] このうちC.T. Sahに指導されたイリノイ大学のグループはこの接合容量分光法を評価技術として確立するため多大の貢献をした[8,9]。この方法は、深い準位がキャリアを捕獲または放出する過程を接合容量または電流の過渡変化から観測するものである。

局在準位とバンド間のキャリアの遷移過程にはその準位の電子的性質が反映するため、準位の活性化エネルギー、キャリアの捕獲断面積などの特性的な因子が測定できる。またこれらは各準位に固有の量であるから、個々の準位の分離識別を可能とする。さらに過渡変化を示す信号の大きさは深い準位の密度に依存するため、各準位の密度を求めることができる。実験方法は、着目する遷移過程、観測量、束縛されたキャリアの励起方法などに依存し、10種以上の方法が提案されている[8]。彼らはSiにおける2族や6族の不純物[10]および電子線照射欠陥[11]の研究に応用した。またイオン注入による誘起欠陥を初めてこの系統の方法で評価した[12]。この方法が開発される以前は、接合容量の周波数分散を解析して深い準位の影響を調べることが主流であったが[13]、接合容量の時間変化がより豊富な情報を含み、評価技術としての優位性が示された。これらの方法は、深い準位の一回の荷電状態の変化にともなう容量の過渡現象を解析するもので、測定器の点でも測定技術上もやや簡便さに欠けており、一般化するには至らなかった。

1974年ベル研究所のD.V. LangはSahの方法を発展させ、信号処理法を改良したDLTS法を提案した[6]。測定技術に限ると彼の果たした寄与は二つある。一つは今日DLTS法として知られるrate windowを用いた信号処理方式を開発したことであり[6]、もう一つは応答速度の速い容量測定系を作製したことである[19]。

DLTS法の特長は1) 準位の検出感度が高いこと 2) 密度とその分布が測定可能で定量性が高いこと 3) 共存する準位がスペクトルとして分離識別できること 4) 測定と解析が短時間でできること 5) 大がかりな測定装置を要しないことなどが挙げられる。また特殊な測定試料を必要とせず、接合容

量が電圧依存性を示す通常のp-n接合、ショットキ接合が使用できる。またDLTS法を基本として、さまざまな測定法の改良や拡張が行われた[20,21]。

深い準位の荷電状態の変化は、外部回路の電流にも影響する。OTCS法は、電流の過渡変化をDLTS法で開発された信号処理法を用いて解析し、欠陥準位の評価を行うものである[7]。この方法は暗電流の影響が少ない半絶縁性試料に有効で、GaAsやInPなどの半絶縁性基板の評価に用いられた。

1. 1. 4 GaAsの格子欠陥の評価

GaAsの不純物や格子欠陥に起因する深い準位の研究は、DLTS法の適用によって急激な進歩を遂げた。

バルク結晶の深い準位の研究が進み、そのいくつかは結晶成長条件に依存して、同種の試料では共通して認められることが明らかになった。1977年電子捕獲準位と正孔捕獲準位について、いくつかのグループの結果をまとめた報告が発表され[22,23]、以降ここで登録された準位の名前を用いるのが慣習となった。また、準位の相違を議論するには、活性化エネルギーだけでなく捕獲断面積も取入れ、熱放出率の測定結果をアレニウスプロット上で比較することが推奨されている。これらの準位のなかでEL2は、後にアンドープ半絶縁性試料の補償センタとして働くことが解明され、その起源について現在も活発な研究が行われている[24]。

照射欠陥の研究では、LangとKimmerlingが電子線照射試料の評価を行い初めて照射欠陥に付随した5種(E1~E5)の電子捕獲準位と2種(H0、H1)の正孔捕獲準位を検出した。[25]これらは導入率の温度や基板不純物の依存性などから真性欠陥のみが関与するとされている。多くの実験事実を基にした考察から、これらの一つはGaの空格子点と同定された。[26,27]しかし導入率の入射方向依存性の実験を再検討した結果、PonsらはこれらのセンタはAsのサブ格子の欠陥であるとの結論を得た。[28]詳細なアニール過程の研究から、これらは200℃付近に1次反応のアニールステージを示すこと、消滅機構は相関のあるペアの再結合の可能性が高いことが示された[29]。現在E1~E5センタの最も単純なモデルとしてさまざまな配置を取るフレンケルペアが提案されている[30]。またPonsらは同じく電子線照射によりこのほかにP1~3の欠陥準位が発生することを示した。[29,31]これらは400℃付近まで安定である。

プロトンを含めイオン照射欠陥の研究は1978年頃からいくつかのグループが取りあげた[32,33]。プロトン照射欠陥については、欠陥準位、アニール特性、照射温度依存性が詳細に調べられている[34-36]。損傷度の高いイオン照射の場合には、DLTS測定では個々のセンタを分離することが困難になる。これはいくつか準位が重畳するものと考え、孤立準位が集合した2種のバンドが形成されるという解釈が出された[37]。またバンドが生じる機構として、生成された準位間に結合が生じ、キャリアの熱放出が広い範囲で起こるとするモデルが提案されている[38]。このように一部では説明は進んでいるもののイオン照射欠陥の研究は、限られた範囲ではあるが欠陥の同定が議論されている電子線照射欠陥の研究の水準にはるかに及ばない。

1. 2 本研究の目的

本研究では化合物半導体GaAsとInPについてビームプロセスによって誘起される欠陥の電気的性質をDLTS法など分光的手法によって評価し、プロセス技術の開発に有用な知見を得ることを目的とする。

この研究を行った動機は、もちろん電気的に活性な格子欠陥の作用の重要性を認識したことにあるが、その端緒はイオン注入の研究結果を通じて得たものである。イオン注入の研究の初期から、GaAsではp形n形試料とも注入直後は $10^8 \Omega \text{cm}$ 程度の高抵抗を示すことが知られていた[39,40]。この結果はキャリアの補償作用によると考えられるが、二つのことを示唆する。1つは照射欠陥は明かに電気的に活性な準位を伴うことである。さらにp形n形を問わず現象が見られ、しかも室温で高抵抗が維持されることから誘起欠陥の準位は深い準位のはずである。

イオン注入では不純物注入効果を得るためにはアニール処理が不可欠である。この過程では、誘起欠陥の消滅と不純物の格子位置への置換反応がおこると考えられる。すでにイオン注入と相前後して開発されたイオン散乱分光法により不純物の格子位置の測定が進歩し、不純物は注入直後または結晶性の回復する比較的低温のアニールにより置換位置を占めることが示された。[41,42] 一方電気的な活性化には $700 \sim 800^\circ \text{C}$ 程度の高温アニールが必要であり、残留欠陥による補償作用が示唆される。またGaAsでは、n形よりもp形不純物のほうが一般に活性化率が高く、低いアニール温度で飽和値に達する。一方、

InPでは逆の傾向がある。これらを説明するため電氣的に活性な残留欠陥の寄与が指摘されている[43,44]が、具体的な準位は検出されていない。

このように、ビームプロセスを行った試料には誘起欠陥に付随した深い準位が存在することを示唆する傍証があり、その解明によってプロセス技術の基礎が深まるものと期待される。

第2章ではGaAsのプロセス誘起欠陥の基礎的な知見を得るため、プロトンおよびArイオン照射欠陥の詳細をDLTS法で評価した結果を述べる。誘起欠陥準位の活性化エネルギーなど準位パラメータを決定し、注入量依存性、アニール効果を調べた。さらにプロトンおよびイオン照射欠陥と点欠陥的な電子線照射欠陥の相関を実験結果に基づき議論する。

第3章では、より具体的なプロセス技術と関連したGaAsの誘起欠陥をDLTS法とキャリア分布の測定から調べた結果を述べる。

イオンビームエッチングの研究では誘起欠陥の分布を求めキャリア密度への影響を明らかにする。また欠陥のソースガス依存性、アニール特性について述べる。

パルス・レーザ・アニールの研究ではGaAsの基板にある深い準位およびプロトン照射欠陥の挙動について調べる。さらにパルス・レーザ・アニールによる欠陥誘起の可能性を検討する。

分子線成長界面の研究では基板のイオン照射の有無が成長層、成長界面の特性に及ぼす影響を明らかにする。通常見られる界面におけるキャリア密度の減少の原因として深い準位による補償作用の可能性を明らかにする。

第4章ではInPのイオンビーム誘起欠陥の研究を述べる。ここでは半絶縁性InPにOTCS法を適用して照射欠陥に付随した準位を検出し、イオン種、照射量依存性およびアニール特性を調べる。さらにプロセスによる誘起欠陥および電気抵抗の変化を求め、相互の関連を明らかにする。

さらにこの結果をもとにイオンビームエッチング層の評価を行い、欠陥量と分布のプロセス条件依存性を明かにし、誘起欠陥低減化の可能性を調べる。

第1章 参考文献

- [1] J.W. Corbett, P. Karins and T.Y. Tan, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 457.
K.S. Jones, S. Prussin and E.R. Weber, Appl. Phys. A45 (1988) 1.
- [2] 河東田隆 編著, 半導体評価技術 (産業図書, 1989) p.63-134, p.159-292.
- [3] S. Miyazawa and F. Hyuga, IEEE Trans. Electron Devices, ED13 (1986) 227.
- [4] C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier and A.F. Tasch Jr., Solid State Electron. 13 (1970) 795.
- [5] C.T. Sah, Solid State Electron. 19 (1977) 975.
- [6] D.V. Lang, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3023.
- [7] Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneau and D. Bois, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 821.
- [8] G.D. Watkins, Point defects in solids Vol.2. eds. J.H. Crawford, Jr. and L.M. Slifkin (Plenum, New York, 1975) p.333-392.
- [9] R.J. Wagner, J.J. Krebs and G.H. Stauss, Solid State Commun. 36 (1980) 15.
- [10] R.Woerner, U. Kaufman and J. Schneider, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 141.
- [11] R. Williams, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3411.
- [12] Y. Furukawa and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 13.
- [13] R.R. Senechal and J. Basinski, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3723, 4581.
- [14] C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier, A.F. Tasch Jr. and A.B. Tole, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 145.
- [15] J.M. Herman III and C.T. Sah, Phys. Stat. Sol. a14 (1972) 405.
- [16] J.W. Walker and C.T. Sah, Phys. Rev. B8 (1973) 5597.
- [17] W.W. Chan and C.T. Sah, J. Appl. Phys. 42 (1971) 4768.
- [18] C.T. Sah and V.K.G. Reddi, IEEE Trans. Electron Devices ED11 (1964) 345.

- [19] D.V. Lang, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3014.
- [20] H. Lefevre and M. Schulz, Appl. Phys. 12 (1977) 45.
- [21] A. Chantre, G. Vincent and D. Bois, Phys. Rev. B23 (1981) 5335.
- [22] G.M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea, Electron. Lett. 13 (1977) 191.
- [23] A. Mitonneau, G.M. Martin and A. Mircea, Electron. Lett. 13 (1977) 666.
- [24] J.C. Bourgoin and M. Lannoo, Revue. Phys. Appl. 23 (1988) 863.
- [25] D.V. Lang and L.C. Kimerling, Intern. Conf. on Lattice Defects in Semicon. Freiberg, 1974, Inst. Phys. Conf. Ser. 23 (1975) p.581.
- [26] D.V. Lang, Rad. Effects in Semiconductors, Inst. Phys. Conf. Ser.31 (1977) p.70.
- [27] D.V. Lang R.A. Logan and L.C. Kimerling, Phys. Rev. B15 (1977) 4874.
- [28] D. Pons, and J.C. Bourgoin, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1293.
- [29] D. Pons, A. Mircea and J.C. Bourgoin, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4150.
- [30] D. Pons and J.C. Bourgoin, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 3839.
- [31] D. Pons, A. Mircea, A. Mitonneau and G.M. Martin, Defects and Radition Effects in Semiconductors 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. 46 (1979) 352.
- [32] Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba, Proc. 1st Intern. Conf. Ion Beam Modif. Mater., Budapest, 1978 eds J. Gyulai et al (Central Res. Inst. for Phys. Budapest, 1979) p.557.
- [33] S.S. Li, D.W. Schoenfeld, F. Llevada and K.L. Wang, Solid State Electron. 21 (1978) 1616.
- [34] Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba, Proc. 11th Intern. Conf. on Radiation Effects in Semicon. Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) p.329.
- [35] S.S. Li, T.T. Chiu, D.W. Schoenfeld and R.Y. Loo, Proc. 11th

- Intern. Conf. on Radiation Effects in Semicon. Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) p.335.
- [36] G. Guillot, S. Loualiche, A. Nouailhat and G.M. Martin, Proc. 11th Intern. Conf. on Radiation Effects in Semicon. Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) p.
- [37] G.M. Martin, P. Secordel and C. Venger, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8706.
- [38] P. Langlade and S. Makram-Ebeid, Proc. Intern. Symp. on GaAs and Rel. Comp. (Biarritz,1984) Inst. Phys. Conf. Ser. No74 (1985) 281.
- [39] A.G. Foyt, W.T. Lindley, C.M. Wolfe and J.P. Donnelly, Solid State Electron. 12 (1969) 209.
- [40] J.C. Dymont, J.C. North and L.A. d'Asaro, J. Appl. Phys. 44 (1973) 207.
- [41] K. Gamo, M. Takai, K. Masuda and S. Namba, Proc. 4th Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1972) p.130.
- [42] M. Takai, K. Gamo, K. Masuda and S. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1930.
- [43] J.P. Donnelly, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 568.
- [44] S.J. Pearton, R. Hull, D.C. Jacobson, J.M. Poate and J.S. Williams, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 38.

第2章 GaAsのイオンビーム照射欠陥

2.1 はじめに

この章ではGaAsのイオンビーム照射欠陥をDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法を用いて評価した結果について述べる。本研究では、プロトンとArイオン照射試料を用いた。GaAsにおいて不活性と考えられるこの種のイオンを選択したのは、通常のイオン注入試料のように不純物の添加と格子欠陥の寄与が絡み合う複雑な系よりも、格子欠陥の作用を明確にできるものと期待されるからである。測定系と試料の制約から検出対象の準位は、伝導帯からの深さが ~ 0.1 eVからバンドギャップの中心付近までの電子捕獲センタである。欠陥準位の特性パラメータに重点をおき、その照射量依存性、600°Cまでのアニール特性を調べた。イオン照射誘起欠陥と点欠陥の関係は、欠陥の本性とその挙動を知る重要な手がかりである。このため点欠陥の生成が期待できる高エネルギー電子線およびプロトン照射試料についても評価を行い比較検討した。

ここ10年余りの活発な研究によって、GaAsの深い準位や欠陥に関する理解は飛躍的に深まった[1]。しかし現在においてもEL2や電子線照射欠陥の一部など限られたもの以外は、確定的な同定が困難でその本性は未解明である。本研究を開始したとき[2]、イオン照射欠陥の準位に関する報告は、Langのもの[3]が唯一であった。これは、DLTS法を用いたGaAsの照射欠陥の初めての総合報告であった。このなかで電子、プロトン、 α 線、酸素イオンを照射した試料のDLTSスペクトルを比較し、入射粒子の質量が増すとともないスペクトルがブロードになることが示された。この結果は、損傷度が増すと欠陥構造が点欠陥からより複雑なものに変化する傾向を示唆しているが、具体的な準位のパラメータには言及されていない。このようにイオン照射欠陥に付随した準位の研究結果はほとんど皆無であったため、電気特性に及ぼすプロセス誘起欠陥の影響を理解する基礎資料として欠陥の種類とその準位を知る必要があった。

最初に実験結果の解釈に必要なDLTS法の概要と測定系について簡単に説明し、続いて評価の結果を述べる。

2. 2 D L T S法による格子欠陥の評価

2. 2. 1 測定原理

D L T S法は深い準位を含む接合試料の容量の過渡変化を解析して、準位の活性化エネルギー、キャリアの捕獲断面積、密度と分布を求めるものである。過渡容量法や熱刺激容量法を拡張して、感度、分布などの測定能力が著しく改善されている。測定目的のパラメータに応じて励起方法や試料構造が選択され、さまざまな測定様式がある。

本研究では、ショットキ接合またはp-n接合を試料としてn形GaAsに存在する誘起欠陥に付随した電子捕獲準位を測定対象とした。解析した過渡現象は、局在準位に捕獲された多数キャリアの熱放出に関するものである。測定法の一般的な原理は付録にゆずり、ここでは本研究で用いたD L T S法の概要と準位の特性パラメータ、準位密度の決定について述べる。D L T S法は当初均一試料の測定法として提案されたもので、イオン注入層など表面近傍の解析を行うには注意が必要である。

図2-1はD L T S測定概念図である。ここではn形半導体のショットキ接合を例にとり、n形領域には、浅いドナと E_t のエネルギー位置に同じくドナ型の局在準位があるとする。逆バイアス V_r を定常的に印加した接合に、さらに連続的にパルスバイアス V_p ($|V_p| < |V_r|$)を加え、これに応答する接合容量の過渡現象に注目する。バイアスに応じて空乏層幅は W_i から W まで変化するから、 $Y_i \sim Y$ の区間にある深い準位はバイアス条件により空乏層または中性領域に存在することになる。

まずこの領域に存在する準位の電子密度について考える。準位が中性領域にあるとき、電子による占有確率はフェルミ統計に従う。ここでは深い準位を想定し、完全に電子で満たされるとする。一方準位が空乏層にあるときは、熱放出過程によって占有状態が決まり、電子の熱放出が支配的になるとその占有確率は0になる。

バイアスが V_p から V_r に変化した以降の準位を占める電子の密度 n_t は、次のレート方程式に従う。これは一般的なレート方程式(A-1)から、自由キャリアの存在が無視できる空乏層では、キャリアの捕獲がないことを考慮したものである。

$$\frac{d n_t}{d t} = - e_n n_t + e_o (N_t - n_t) \quad (2-1)$$

e_n : 電子の放出率(Emission Rate)

e_o : 正孔の放出率

N_t : 局在準位の密度

また熱放出率 e_n は伝導帯の有効状態密度(N_c)捕獲断面積(σ)熱速度 (v)を用いて、

$$e_n = N_c \cdot \sigma \cdot v \left(- \frac{E_c - E_t}{k T} \right) \quad (2-2)$$

とかける。 e_o についても対応する特性量を用いて同様にあらわせる。ここで活性化エネルギーは、バンド端からの準位の深さである。

いま $t=0$ で準位が全て電子で占有されているとすると(2-1)の解は

$$n_t(t) = \frac{N_t e_n}{e_n + e_o} \exp [- (e_n + e_o) t] + \frac{N_t e_o}{e_n + e_o} \quad (2-3)$$

となる。

熱放出率は準位の深さに依存するから、通常1つのバンドへのキャリア遷移が支配的になる。いま準位は伝導帯側にあり $e_n \gg e_o$ と仮定すると、(2-3)から

$$n_t(t) = N_t \exp(-e_n t) \quad (2-4)$$

が得られる。

深い準位を占める電子密度 $n_t(t)$ が指数関数的に減少すると正の空間電荷が増すことになり、これを反映して接合容量も過渡変化を示す。ここで、各準位はともにドナとして働き空間的に一様な分布をもつとする。このとき接合容量は、次のようにかける[5]。

$$C(t) = \left(\frac{\epsilon q (N_s + N_t - n_t(t))}{2 (V_d + V_r)} \right)^{1/2} = \frac{\epsilon A}{W(t)} \quad (2-5)$$

ただし N_s : 浅いドナ密度 ϵ : 半導体の誘電率 q : 素電荷

V_d : 拡散電位 A : 接合面積.

とかける[5]。この式は空間電荷密度の時間依存性が、空乏層幅の変化として現れ接合容量の過渡現象をもたらすことを示している。

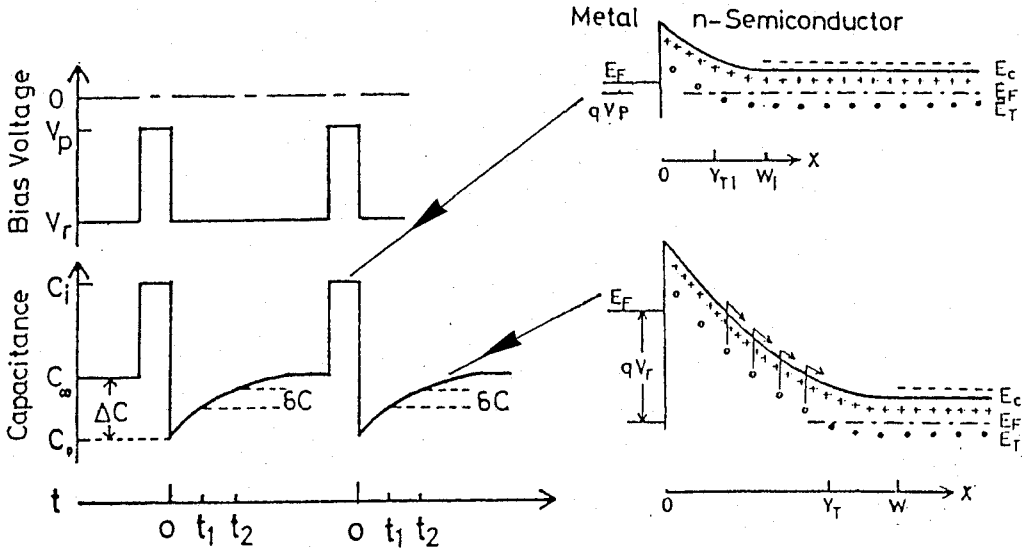


図2-1 DLTS法の原理

さらに $N_t \ll N_s$ のときは、近似的に次のようにかける。

$$C(t) \doteq \left(\frac{\epsilon q N_s}{2(V_d + V_r)} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{N_t}{2N_s} [1 - \exp(-e_n t)] \right\} \quad (2-6)$$

$$= C(\infty) + [C(0) - C(\infty)] \exp(-e_n t). \quad (2-7)$$

このとき接合容量は $n_t(t)$ と同一の速度係数すなわち熱放出率に支配される時間依存性を示す。

また容量の過渡変化成分 $\Delta C = C(\infty) - C(0)$ は、

$$\Delta C / C(0) = N_t / 2N_s \quad (2-8)$$

となり、深い準位密度と結び付いていることがわかる。

したがって(2-7)と(2-8)式は接合容量分光法の基礎となる式で、接合容量の時間依存性の解析から、準位の特性パラメータと密度が決定できることを示し

ている。

D L T S 法では試料温度を掃引しながら、図 2-1 に示すように繰り返し接合容量の過渡変化を起こし、これを rate-window をもつ測定系すなわち所定の時定数の減衰信号にのみ応答する測定系を用いて解析する。本研究では Lang のオリジナルの提案 [4] を踏襲して、rate-window の設定を行った。パルスバイアス遮断時からの遅延時間 t_1 および t_2 における容量測定値の差 (δC)、

$$\begin{aligned} \delta C(T) &= C(t_1, T) - C(t_2, T) \\ &= -\Delta C \{ \exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2) \} \end{aligned} \quad (2-9)$$

を D L T S 信号と定義する。この信号は e_n による温度依存性をもつため、ある温度 T_m で極値をとる。このときの熱放出率を e_{nm} とすると、

$$e_{nm} = \frac{\ln(t_1/t_2)}{t_1 - t_2} \quad (2-10)$$

$$= N_0 \sigma v \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k T_m}\right) \quad (2-11)$$

のように遅延時間 t_1 、 t_2 によって表すことができる。したがってこの熱放出率は実験条件で設定できるもので、Lang のいう rate-window に相当する。通常は一定温度の熱放出率が測定されるのに対し、ここでは一定の熱放出率を示す温度を測定することになる。

活性化エネルギーの異なるいくつかの準位が共存すると、その各々は異なる温度で極値を示すから、個々の準位が分離識別される。また極値を示す温度は、おおむねその活性化エネルギーに比例するから、近似的な準位のエネルギースペクトルが求められる。さらに詳細な熱放出率の温度依存性は、rate-window をいくつか選択して T_m を測定することにより容易に求めることができる。

一方極値の信号強度は次のようにかける。

$$\delta C(T_m) = -\Delta C \{ \exp(-e_{nm} t_1) - \exp(-e_{nm} t_2) \} \quad (2-12)$$

ここで、括弧内の係数は実験条件の t_1 、 t_2 で決まる定数である。このとき同時に $C(t_1, T_m)$ または $C(t_2, T_m)$ を測定すれば $C(\infty)$ および $C(0)$ が求められる。たとえば $t_2 = 2 \cdot t_1$ のとき、次のようになる。

$$\delta C (T_m) = \Delta C / 4,$$

$$C(0) = C(t_1, T_m) + 2 \delta C (T_m).$$

したがって $\delta C (T_m)$ は容量の過渡変化成分 ΔC と一意的な関係にあることから、(2-8)式によって準位密度の指標になる。独立に N_s の測定をすることにより、 N_t が決定できることになる。

本研究では、 δC または $\delta C / C(0)$ を縦軸に温度を横軸にして連続的に測定値を表示したものをDLTSスペクトルとした。

局在準位の密度は式(2-8)により求めることができる。この式は均一試料で、定常バイアスとパルスバイアスがともに十分大きい場合に成立する近似式である。より一般的には付録で述べるように補正が必要である。通常パルスバイアス印加時にも空乏層は完全には消滅せず、有限の幅 W_i が残る。この領域に含まれる局在準位は、パルスバイアス印加時にもキャリアを捕獲しないので、荷電状態が変化しない。このためこれらの準位は容量の過渡変化には寄与しない。これを考慮すると

$$\Delta C / C(0) = (N_t / 2 N_s) \cdot [1 - (C(\infty) / C_i)^2] \quad (2-13)$$

となる。ここで、 C_i はパルスバイアス V_p 印加時の容量値である。

式(2-13)の与える N_t は、領域 $W_i \sim W_\infty$ の深い準位の平均密度である。定常バイアス V_r とパルスバイアス V_r の調整によりこの区間を細かく設定すれば、準位の分布を求めることができる。本研究の第2章で述べる結果は、(2-13)式によっている。

また空乏層端 W から深い準位とフェルミレベルが交差する点 Y の区間にある準位は、バイアス条件の如何にかかわらず常に電子に満たされており空間電荷の変化に寄与しない。 $W \sim Y$ の距離を λ と定義する。これは各準位について、

$$\lambda = [2 \varepsilon (E_r - E_t) / q^2 N_s]^{1/2} \quad (2-14)$$

で与えられるもので、準位の深さとキャリア密度に依存する。これを考慮すると過渡容量と準位密度は次のようにかける[6]。

$$\frac{\Delta C}{C(0)} = \left(\frac{N_t}{2 N_s} \right) \left[1 - \left(\frac{C(\infty)}{C_i} \right)^2 - \frac{2 \lambda}{W} \left(1 - \frac{C(\infty)}{C_i} \right) \right] \quad (2-15)$$

次章以降で深い準位の分布を定量的に扱うときは、 λ 補正をした(2-15)を用いた。これらの式では準位密度はすべて浅い不純物密度 N_s と結ばれている。したがって、その決定には $\Delta C / C(0)$ とともに浅い準位密度 N_s の測定値が必要となり、同一試料でこれを求めることが望ましい。幸いDLTS測定を行う接合を用いて、微分C-V法によって N_s は次のように求めることができる。

$$N_s(W) = (C^3 / \epsilon A^2) / (dC / dV), \quad (2-16)$$

$$W = \epsilon A / C.$$

2. 2. 2 測定系

接合容量の測定には、Boonton社製72BD容量計を用いた。これの測定周波数は、1MHz、信号強度は15mVrmsであって半導体接合の高周波低レベルの容量測定を可能とする。また応答速度は2msec(10~90%出力)で、msecオーダの過渡現象を測定できる。

この容量計を中心として作成した測定系の構成を図2-2に示す。ここではDLTS法、微分容量法によるキャリア分布、過渡容量、C-V特性の測定ができる。これらの測定モードは、試料-容量計間の接続を変更することなく、容量計を通して印加するバイアスの種類によって選択できる。DLTSの測定では負のベースラインをもつパルス波、キャリア密度の測定ではランプ波に正弦波を重畳したものをを用いる。

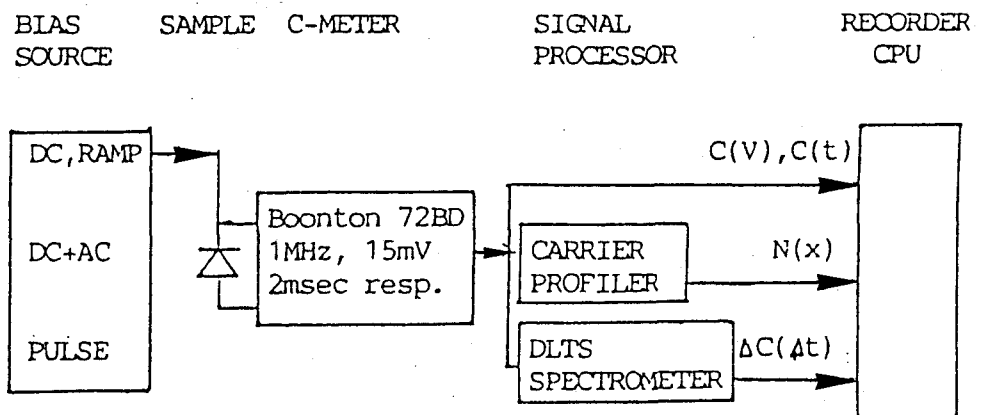


図2-2 測定系の構成

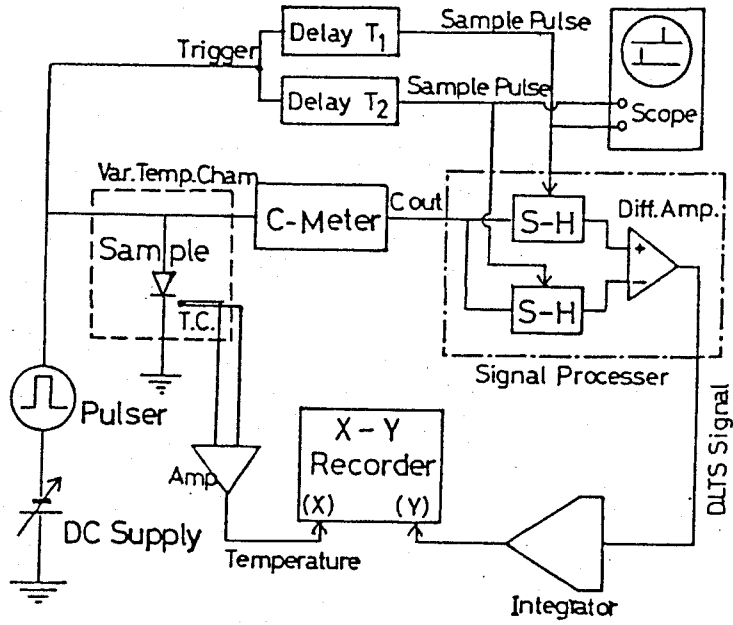


図2-3 DLTS測定系

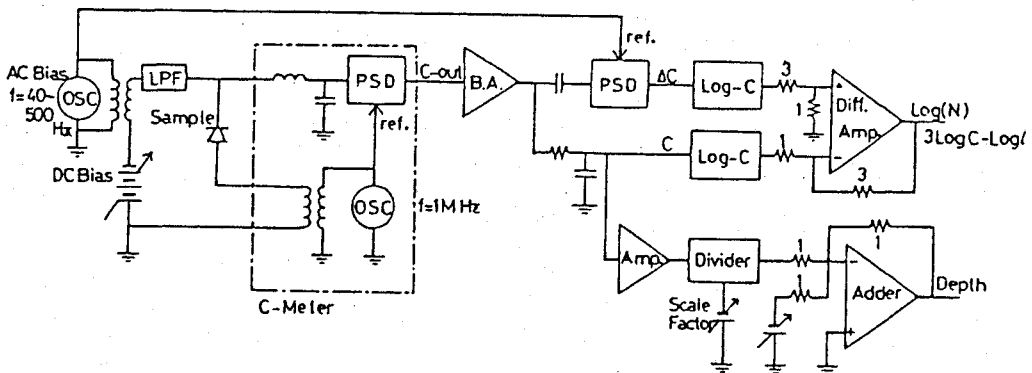


図2-4 バイアス変調微分C-V法
によるキャリア分布測定系

図2-3に自作したDLTS測定装置[2]の概要を示す。接合容量は容量電圧変換され2チャンネルからなるサンプルホールド回路に入力される。バイアスパルスに同期した遅延回路で異なる経過時間の信号値を測定保持し、差動増幅器でその差を連続的に観測する。この出力はボックスカー積分器に導かれ、増幅積算してS/N比の向上をはかりDLTS信号となる。通常過渡容量成分は全容量値の10%以下の微小信号であり、一方パルスバイアスによる容量変化は大きい。大きな信号の差を測定するため、測定系に起因した仮想ピークの発生、ゼロ点の不安定、感度の劣化などの問題が生じる可能性がある。これらの問題を避け、さらに差動増幅器の信頼性を上げるため、その増幅度は固定とし、それ以降で増幅度を可変した。さらに各チャンネルの増幅度の偏差を少なくすること、差動増幅器の同相信号除去比を上げることに配慮した。

Rate-windowを決める遅延時間は容量計の応答速度とサンプルホールド回路の保持時間で決まる。ここでは2~120 msecの範囲が使用可能である。DLTSスペクトルの測定は、80~420 Kの温度範囲を昇温速度0.1~5 K/分で変化させ、x-yレコーダにDLTS信号と熱電対出力を直記して行った。温度測定には、測定試料に近接して設置したCu-Cn熱電対を用いた。この系はさらにパルスバイアス印加時の容量Ciを測定する独立したサンプルホールド回路を備えている。

DLTS測定による準位密度の決定には、キャリア密度およびその分布が必要である。図2-4は、市販の装置を組み合わせで作成したバイアス変調微分C-V法によるキャリア分布の測定系である。バイアス電圧は超低周波のランブ波に実効値~50 mV周波数50~500 Hzの正弦波を重畳したものである。容量の変調成分dC/dVに比例した出力はロックインアンプで移相敏感検波される。変調成分と容量の直流値はログ変換され(2-16)式に従って重みをつけた計算回路を通してキャリア密度の測定値となる。

2.3 プロトン照射欠陥

2.3.1 60 keVプロトン照射欠陥[7]

実験にはHB成長n形GaAsを用いた。60 keVプロトンの照射はイオン注入機を用いて室温で行った。照射量は $10^{11} \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ である。測定試料は照射面に形成したショットキ接合で、いずれも照射直後あるいは所

定のアニールを行った後にAlの真空蒸着で穴空きマスクを使って形成した。

図2-5はrate-window 139/sec ($t_1/t_2: 5/10\text{msec}$)で測定したプロトン照射試料の典型的なDLTSスペクトルである。 $1.3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ のキャリア密度の基板には高温側からL-1、L-4、L-5のピークが認められる。低照射量試料では基板に見られた3種以外に、L-3とL-6が新たに検出される。これらは基板のものと明らかに異なるピークであること、照射量依存性を示すことなどから照射欠陥に付随した準位といえる。また基板にあるL-5の信号も照射によって大きく増大することから、照射欠陥に関連するものと考えられる。

さらに照射量を増すと高温側にピークL-2が検出されるとともに、L-3が顕著な増大を示す。スペクトルの形状から照射量とともに、高温側のピークが支配的になることがわかる。照射量にともない信号は増大するが個々のピークを分離することは難しくなる。照射量が $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 以上になると、誘起欠陥のキャリア補償作用のために接合容量の電圧依存性が小さくなり、DLTSの測定が困難である。この結果から60keVプロトンの照射により、L-2、L-3、L-5、L-6の4種の欠陥に付随した準位が発生することがわかる。

図2-6はrate-windowを変化させて求めた各センタの熱放出率の温度依存性を示す。ここではLangの方法[8]に従い、熱放出率をそのまま示した。式(2-2)に従って熱速度と有効状態密度の温度依存性を考慮して、各直線の勾配から求めた活性化エネルギーと捕獲断面積の値を表2-1に示す。

図2-6にはバルクまたはエピタキシャル結晶で共通して見られる固有欠陥(grown-in defect)および電子線照射欠陥の熱放出率の報告例をあわせて示した。また固有欠陥の特性パラメータ[9]を表2-2に、また照射欠陥準位のもの[10]を表2-3にまとめた。図2-6のアレニウスプロットの上では、未照射基板にみられたL-1、L-4はHB成長結晶に特徴的なEL2およびEL3とよく一致する。またL-5はEL5と類似した特性を示す。また未照射試料でもL-6の位置にピークが現れることがあり、特に最近の大口径試料で顕著である。これはEL6によるものと考えられる。用いた試料は、一般的なHB成長結晶でみられる典型的な深い準位のスペクトルを示している。

照射欠陥に伴う準位と電子線照射欠陥の関連は、アニール特性、照射量依存性を含めて、後に議論する。

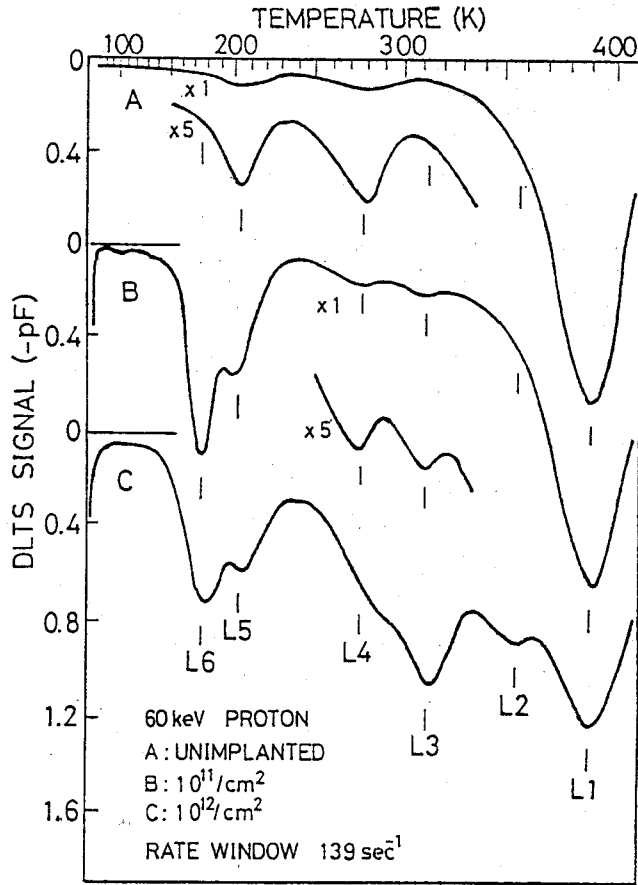


図2-5 60keVプロトン照射試料のDLTSスペクトル

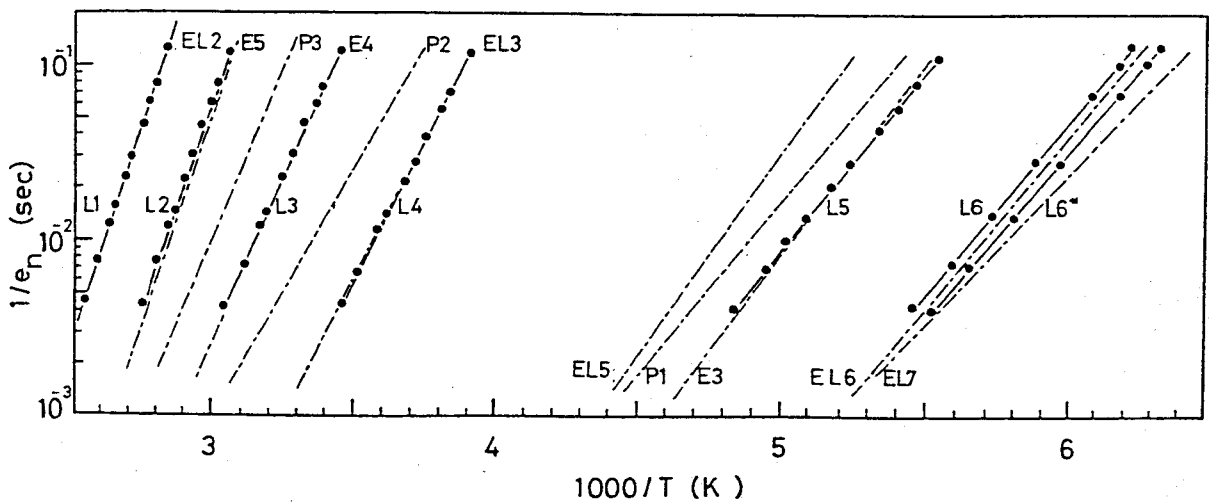


図2-6 熱放出率温度依存性

表 2-1 各センタの活性化エネルギーと捕獲断面積

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)	ASSIGNMENT
L-1	0.83	3×10^{-13}	EL2
L-2	0.79	4×10^{-12}	P3,
L-3	0.65	3×10^{-13}	P2,
L-4	0.59	1×10^{-12}	EL3
L-5*	0.34	4×10^{-14}	EL5,
L-5	0.32	8×10^{-16}	P1
L-6	0.27	6×10^{-16}	E3
L-6*	0.25	8×10^{-16}	EL6

*:As-Grown Sample

表 2-2 固有欠陥

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)
EL2	0.82	10^{-13}
EL3	0.57	10^{-13}
EL5	0.42	2×10^{-13}
EL6	0.35	1.5×10^{-12}
EL7	0.30	7.2×10^{-15}

表 2-3 電子線照射欠陥

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)	ANNEAL STAGE (C)	ASSIGNMENT
E1	0.045	2.2×10^{-15}	230	$V_{As} - As_i$
E2	0.14	1.2×10^{-13}	230	$V_{As} - As_i$
E3	0.3	6.2×10^{-15}	230	$V_{As} - As_i$
E4	0.76	3.1×10^{-14}	230	$As_{Ga} + V_{As}$
E5	0.96	1.9×10^{-12}	230	$V_{As} - As_i$

P1	0.36	6.9×10^{-15}	---	
P2	0.50	1.4×10^{-15}	---	
P3	0.72	1.4×10^{-13}	380	

図2-7はイオン照射と直接的な相関を持つセンタの照射量依存性を示す。照射によって生じる1次欠陥は照射量と線形関係にあるとされるが、この依存性は実験的には明確にできなかった。照射量を増すに伴い $10^{11}/\text{cm}^2$ 照射試料で顕著なL-6は飽和の傾向を示すのに対し、L-2とL-3が支配的になることがわかる。L-5センタも明らかに照射量依存性を示し、基板に含まれる準位と類似したものが照射により誘起されるものと考えられる。この特性は4種の誘起欠陥は独立したものであり、相互の密接な関連はないことを示している。

図2-8は照射量 $10^{12}/\text{cm}^2$ の試料における各センタのアニール特性である。アニールは水素気流中で各温度10分間行った。L-6センタは 200°C 付近で明確なアニールステージを示す。この温度域でL-3とL-5は密度の変動を示すが明確ではない。これらはより高温でアニールステージを示し、まずL-5続いてL-3、L-2の順に $450\sim 600^\circ\text{C}$ のかなり広い温度域で消滅する。

欠陥の熱的安定性(アニール特性)は、エネルギー準位とともに個々の欠陥を特徴づける固有の属性と考えられる。GaAsでは従来から室温以上のアニールステージとして 200 、 400 、 600°C 付近のものが知られている[3,11]。このうち 200°C のステージは点欠陥が支配的な電子線照射試料で顕著であり、表2-3にあげた電子線照射欠陥のE3、E4、E5はここで消滅する。これまで、空格子点の長距離移動による消滅、複合体の形成など様々な機構が検討されてきたが[12,13]、最近では格子間Asの移動が可能となりフレンケル対の再結合消滅によるとするのが有力な解釈である[10]。一方P1、P2、P3はこのアニールステージでE3、E4、E5が消滅したのち電子線照射試料で明確に検出されるもの[10,12,13]で、 350°C 程度までは安定である。

L-6センタは電子線照射欠陥と類似した点欠陥的な単純な構造のものと推測される。実験結果では、損傷度が低いとき、主にこのセンタが生成されているが、照射量とともに欠陥間の相互作用あるいはプロトンの励起による欠陥の移動のために構造変化が起こり、相対的な生成率が減少するものと考えられる。一方図2-6に示した熱放出率の特性では、L-6センタに類似した照射欠陥はE3であるが若干の相違があり、むしろEL-6によく一致している。この原因は明確ではないが、共存するL-5によるピーク温度の移動、準位が比較的浅いため電界効果による熱放出率の増加などの可能性がある。またEL-6

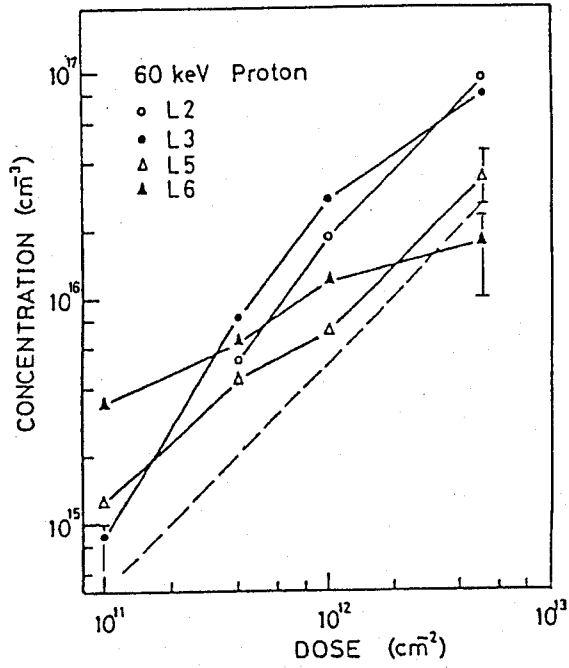


図2-7 照射量依存性

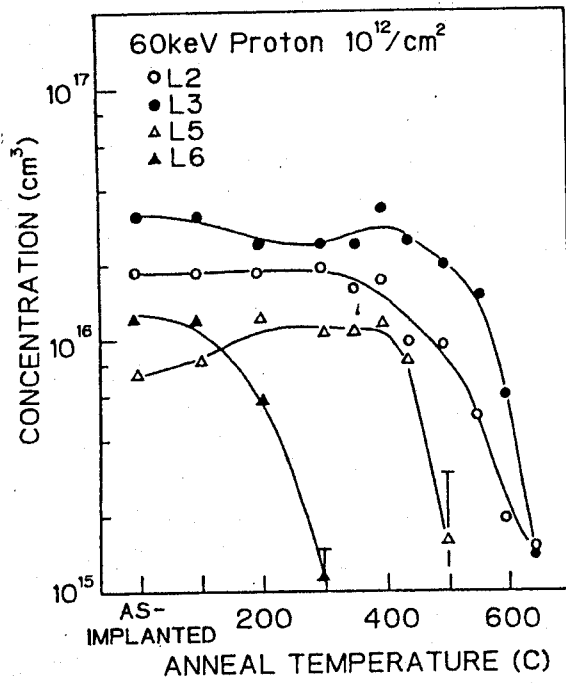


図2-8 アニール特性

は600°C程度までは安定でありL-6センタとは相違する。これらのことを考慮してL-6センタはE3と同一と考える。

L-5センタは基板にあるEL5とDLTSスペクトルの上では識別できないが、その注入量依存性とアニール特性から照射欠陥に付随したものであることは明らかである。アレニウスプロットでは、照射欠陥E3と一致しP1と類似した特性を示す。しかしアニール特性では200°Cのステージを示すE3とは異なることから、L-5センタはP1によると考えられる。

L-2とE5およびL-3とE4はともにアレニウスプロットの比較ではそれぞれ良好な一致を示しているが、アニール特性では明らかな相違がある。

E5とE4は200°C付近で消滅するのに対し、プロトン照射で誘起されたセンタは400°C付近まで安定である。したがって異なるセンタと考えられる。類似した照射欠陥準位として、L-2とP3またL-3とP2の関連が考えられる。

以上の結果から60keVプロトン照射試料では、誘起欠陥に付随した4種の準位が現れることが明らかになった。これらのうち0.27eVのL-6センタは200°C付近で消滅するが、そのほかのものは400°C以上でアニールステージを示す。これらの議論から、同一と考えられる電子線照射欠陥のラベルを表2-1にあげてある。これ以外には明確にプロトン照射と相関をもつ欠陥は見られなかった。さらに照射量が多いときには、L2とL5の各ピーク温度の範囲にブロードなスペクトルが見られる[3]。これはMartinらのいうUバンド[14]に類似しているが、ここで分離して測定された欠陥準位以外のものが生成するか否かは明確ではない。

2.3.2 高エネルギープロトンおよび電子線照射欠陥[15]

前節でみたようにプロトン照射欠陥の準位は電子線照射欠陥のものと類似した特性を示し、少なくとも一部は同一のものと考えられる。一方比較の対象とした電子線照射欠陥の研究においても、欠陥種やアニール特性について相違する結果がみられ、研究グループの間で完全な一致には至っていない[3,13]。

特にP1~3の挙動とE3~5センタの関連を調べるため、MeV領域の高エネルギー電子線およびプロトン照射試料についてDLTS測定を行った。実験には液相成長で作成されたp⁺-n接合を用いた。この試料の接合面は表面から0.6μmの深さにあり、表面のZnドープp形層は $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、また

Snドープn形層は $1 \sim 5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ のキャリア密度をもつ。測定試料は、照射したp-n接合を含むウエファから形成したメサ構造のものである。p⁺層へのオーミック電極は、合金化工程を省略して作成した。照射後の試料作成プロセスにおける最高温度は70°Cである。未照射のとき、この試料では測定温度の全域にわたってDLTSピークは認められず、 $5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上の深い準位は存在しないものと考えられる。一般に液相成長試料では、電子捕獲準位は少ないことが知られており、これと符合する結果が得られている。そのスペクトルの一例は、図2-11に示した。

MeV程度の電子線照射では単位体積当り数個の1次変位原子と1~2個の2次変位原子が生じる。低照射量では欠陥間の相互作用は少なくSiにおける研究で見られるように点欠陥の挙動を調べるには適している。

図2-9は、エネルギー1MeVで電子線照射を行った試料について、注入直後および特徴的な温度でのアニール後のDLTSスペクトルを示している。ここで、照射量は $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。照射直後の試料では、明瞭なピークLe-1とLe-3が認められ、特に低温側のLe-1が支配的である。これらのほかに320K付近に準位の存在を示唆する構造がみられ、これは明確には分離できないが誘起準位Le-2とする。

これらは250°Cのアニールによって著しく減少する。特にLe-1の信号強度はアニール前に比べ1/50程度となり、ピーク温度も数度高温側に移動する。ここでは、Le-1が完全に消滅し新しいセンタが検出されたものと考え、これをLe-1'とする。350°Cのアニール試料では、Le-3の信号強度も著しく減少し、このセンタの消滅が示唆される。またLe-2による構造も、250°Cでは認められずこの温度以下で消滅するものと考えられる。

図2-10は各準位の等時間アニール特性で、アニール時間は各温度10分である。ここでは、接合面より5000Å付近の密度を示した。Le-1は225°Cのアニールでほぼ一桁の急激な減少を示し、この温度域にアニールステージをもつことがわかる。また、この特性から考えて250°Cアニール試料で検出されるLe-1'は、Le-1と異なるものと考えられる。Le-1'は350°Cアニールまでやや増加の傾向を示し、400°Cアニール後も残留している。Le-3は200~250°Cの温度域で一度減少し、さらに300°C以上で再び急激な減少を示す。照射直後のDLTSスペクトルでは分離できないが、Le-3には熱的な安定性が異なる2種類のセンタが寄与している可能

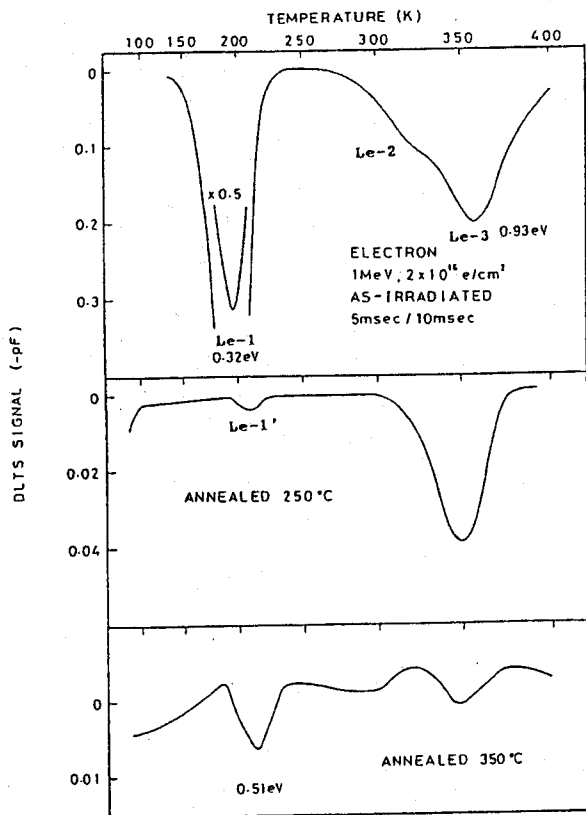


図2-9 1MeV電子線照射試料のDLTSスペクトル

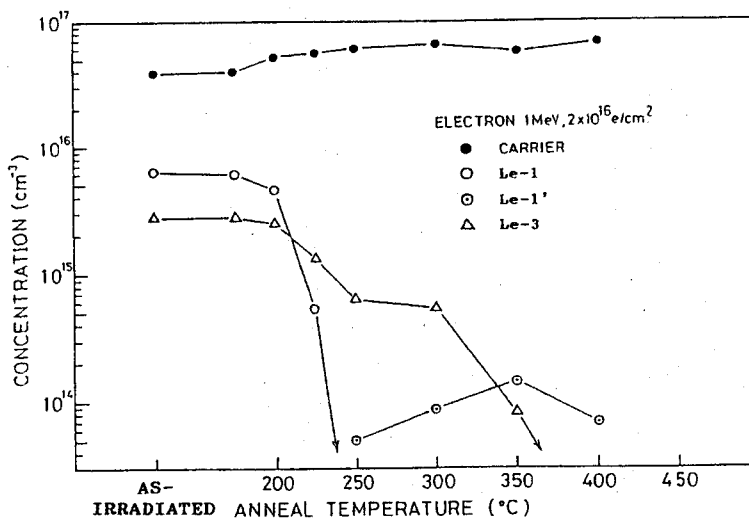


図2-10 1MeV電子線照射試料のアニール特性

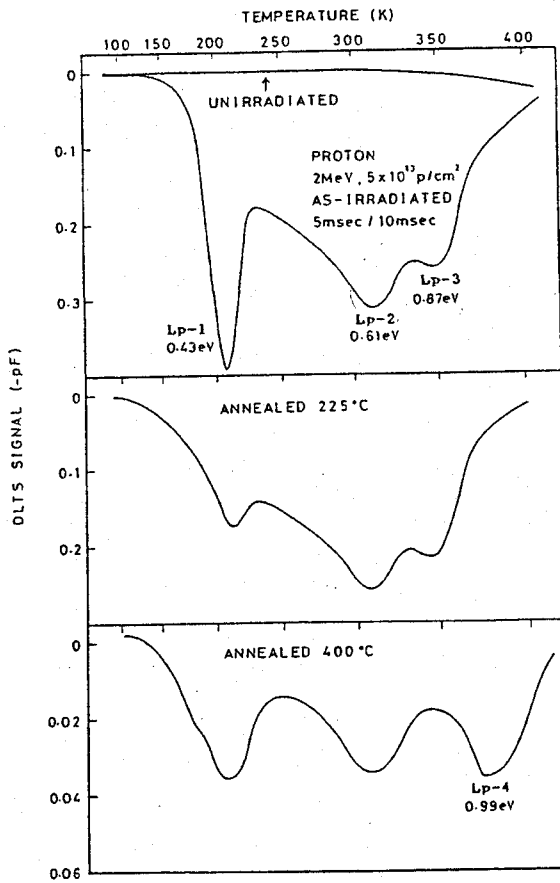


図2-11 2MeVプロトン照射試料のDLTSスペクトル

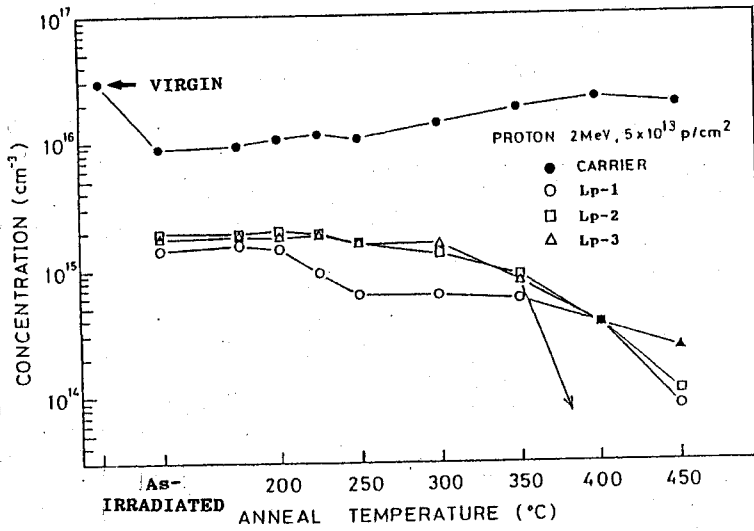


図2-12 2MeVプロトン照射試料のアニール特性

性がある。

一方キャリア密度のアニール特性では、 200°C 付近にやや増加の傾向が認められる。しかし、誘起欠陥のアニール特性との相関は明白ではない。一つの理由は、照射によるキャリア減少が少ないためであるが、DLTS法では個々の準位の密度を測定しているのに対し、キャリア密度の測定では未照射試料の高いキャリア密度を基準として、わずかな変動として誘起欠陥の効果を検出しなければならない。欠陥の評価法としてはこの点で通常のキャリア密度の測定は不利である。

図2-11は、 2MeV プロトン照射試料のDLTSスペクトルである。照射量は $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である。照射直後の試料では、明確に3種のピークが検出される。各センタの信号強度はほぼ等しく、電子線照射試料とは異なり深い準位の導入率も高いことがわかる。 225°C のアニールでは変化は主として低温側の $Lp-1$ で認められ、信号強度が約 $1/2$ 程度減少する。しかしこれを除くとスペクトルの全体としての形状は、照射直後のものと類似しており、大きな変化は認められない。これは 250°C のアニールにより大きなスペクトルの変化を示す電子線照射試料と著しく相違している。 400°C アニールの後には、信号強度はかなり減少し、特に $Lp-3$ は明らかに消滅するものと考えられる。しかしなお照射直後から認められたほかの2種のセンタは残留している。

図2-12にプロトン照射欠陥のアニール特性を示す。 $Lp-1$ は $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で、明確な減少を示し、 350°C 以上で緩やかに減少する。また $Lp-3$ は $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間にアニールステージをもち急激に減少する。 $Lp-2$ も 350°C から減少の傾向を示すが、これより高温で比較的ゆるやかに消滅する。 $Lp-2$ と $Lp-3$ の 200°C 付近のアニールステージは明確ではない。

図2-13に高エネルギープロトンおよび電子線照射欠陥の熱放出率のアレニウスプロットを示す。ここで L_e-1' のものを除いて全て注入直後の測定値である。各準位のパラメータは表2-4にまとめた。

電子線照射欠陥では L_e-3 は $E5$ とよく一致する。アニール特性は、注入直後の試料にて検出されるこのセンタは熱的に安定性の異なる2成分からなることを示唆しているが、 $E5$ センタの割合が高いため良好な一致が見られるものと考えられる。また 200°C アニール後に残留するものは $P3$ センタと考え

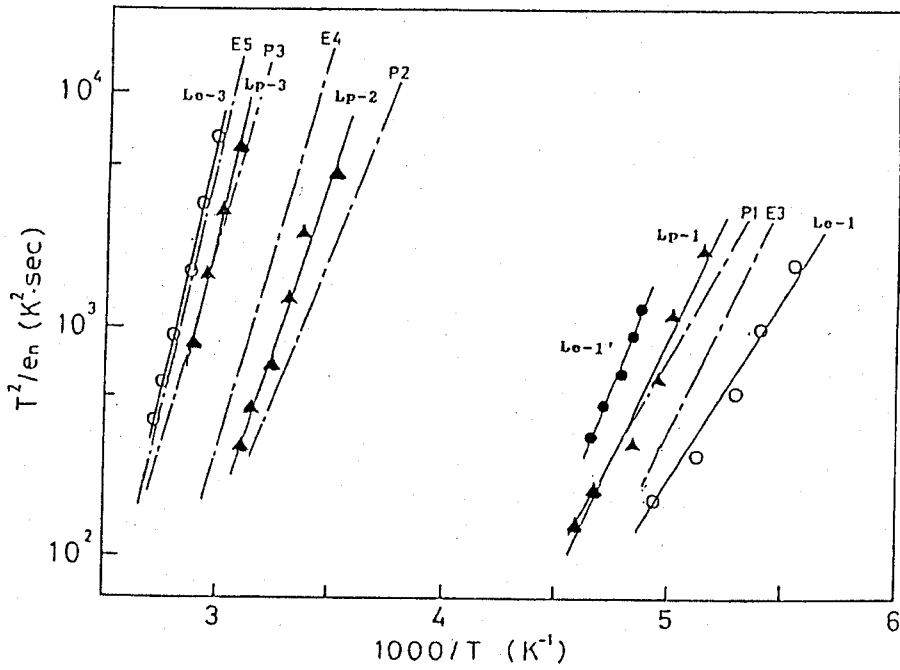


図2-13 熱放出率温度依存性

表2-4 各センタの活性化エネルギーと捕獲断面積

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)	ASSIGNMENT	Remark
Lp-1	0.43	2.4×10^{-13}	P1+E3	As-irradiated
Lp-2	0.61	4.8×10^{-14}	P2	As-irradiated
Lp-3	0.87	2.3×10^{-11}	P3	As-irradiated
Le-1	0.32	2.3×10^{-15}	E3	As-irradiated
Le-1'	0.51	1.1×10^{-11}	P1	350C Annealed
Le-2	---	---		Not Resolved
Le-3	0.93	7.3×10^{-11}	E5>P3	As-irradiated

られる。

L e - 1 は、E 3 と同一のセンタと考えられるが、報告された特性よりも若干低温側にあられる。類似の傾向は、E 3 と考えられる 6 0 k e V プロトン照射試料の L - 6 にも認められる。一方これと類似した 2 0 0 ° C アニール後に現れる L e - 1 ' は、明らかに特性は高温側に移動しており P 1 に類似することから、同一のセンタと考えられる。

以上の結果から電子線照射欠陥では、2 0 0 ° C 付近でアニールされる E 3 と E 5 のほかに、準位スペクトルでは類似したより高温まで安定なセンタ P 1 と P 3 があることが明らかになった。本研究の結果は Pons の報告 [12, 13]、すなわち電子線照射により E 3 ~ E 5 のほかに、スペクトル上では分離できない熱的安定性の異なるセンタが誘起されることを追認するものである。

プロトン照射欠陥では L p - 3 は P 3 と良好な一致を示し、同一の準位であることが示唆される。また L p - 2 は P 2 と E 4 の間に現れ、アニール特性を考慮すると P - 2 に起因するものと考えられる。アニール特性は、L p - 1 が 2 つのセンタからなることを示唆するが、アレニウスプロットでは P 1 により近い特性が認められる。したがってこのピークは、P 1 と 2 0 0 ° C 付近で消滅する E 3 の 2 つのセンタからなるといえる。電子線照射の場合と同じくスペクトル上ではほぼ同一のピークに熱安定性の異なる 2 種のセンタが寄与することがわかる。

またプロトン照射のほうが、熱的に安定なセンタ P 1 ~ P 3 の発生割合が高い。これはアニール特性に見られる 2 0 0 ° C 付近の密度の減少量を比較すると明らかである。さらにプロトン照射試料では、熱的に安定な P 2、P 3 センタが照射直後からすでに支配的になっており、照射中に形成される可能性が高い。電子線照射の場合には、これらのセンタは 2 0 0 ° C における E グループのセンタのアニール過程を経て生成されると考えられている [10]。このことからプロトン照射では、点欠陥が実効的に 2 0 0 ° C のアニールを受けた後の状態が作り出されていることになる。この現象は、選択的な E グループの欠陥の消滅あるいは P グループの欠陥の生成によって生じる。局所的な 1 次変位原子の密度が高いために欠陥の間の相関が失われるため E センタの消滅が促進され、主として P タイプのセンタが残留することが考えられる。また照射中に何らかの欠陥の反応や構造転移を促す機構、例えば荷電状態の変化や電子励起効果による欠陥移動の増速現象 [1, 10, 16]、が働く可能性がある。

2. 4 Arイオン照射欠陥

前節までに述べた誘起欠陥と重イオン照射欠陥の関連を調べるために、ここでは60 keV Arイオン照射試料についてDLTS法の測定を行った。

一般にGaAsはイオンの照射により著しいキャリアの減少を示し、照射表面に形成したショットキ接合では容量の電圧依存性は小さくなる。この傾向は、照射量が多いときやイオンの質量が重いとき顕著である。重イオン照射直後に接合容量を用いた測定ができるのは、低照射量の試料に限られている。

図2-14は照射量 $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ のArイオン照射試料のキャリア分布を示す。キャリアの減少は基板のドーパ量に依存するが、 $0.5 \mu\text{m}$ より深い領域にも認められる。LSS理論により求めた60 keV Arイオンの分布は飛程390 Å、分散220 Åの近似的なガウス形のものである[17]。したがって、イオンの侵入長よりも格段に深くまで、イオン照射の影響が及ぶことがわかる。また600°Cアニールを行った試料でも、基板のキャリア密度と有意差が認められ、残留欠陥の影響が示唆される。

このうちで基板のキャリア密度が $4 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ の試料のDLTSスペクトルを図2-15に示す。容量値から見積られるDLTSの測定領域は、各試料で若干異なるがほぼ5000 Å付近である。照射直後の試料では、基板に含まれるEL2、EL6のピークのほかに、250~350 Kの温度域に照射欠陥による構造が現れる。これらは3種のセンタから成ると考え順にLAR-2、LAR-3、LAR-4とする。このうちでLAR-2はピーク温度からは基板にあるEL3と分離が困難であるが、照射による信号強度の増大が著しいことから誘起欠陥によるものと考えられる。イオン照射によりEL6付近のスペクトルも前節で述べたP1センタの寄与で欠陥密度が増加する傾向を示す。

さらにこのDLTSスペクトルから、深さ5000 Å付近における各センタのアニール効果を知ることができる。400°CアニールによりLAR-3は検出できなくなる。またEL-6付近のスペクトルにも変化が認められP1センタの消滅が示唆される。600°Cアニールにより誘起欠陥は著しく消滅し、基板のものと類似したスペクトルが得られる。LAR-2は信号強度からみて、完全には消滅せず残留するものと考えられる。また、キャリア密度は600°Cアニール後も未照射基板のものと $\sim 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上の相違がある。一方DL

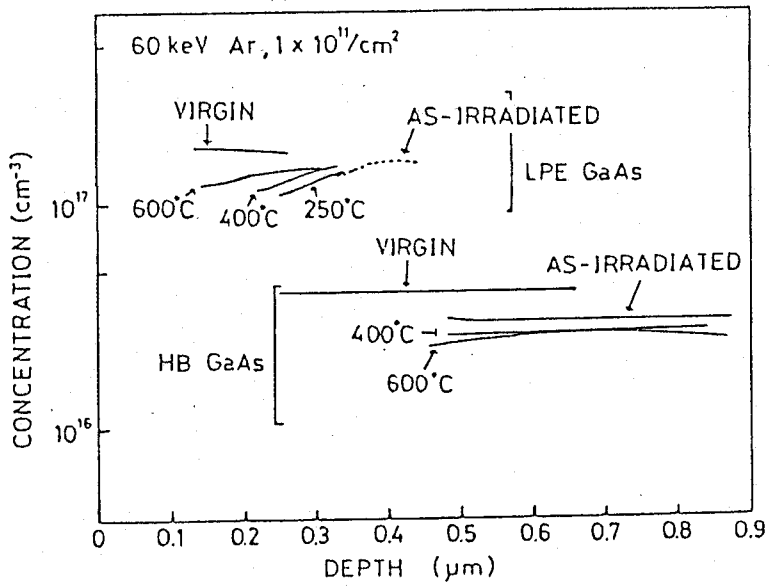


図2-14 60keV Ar 照射試料のキャリア分布

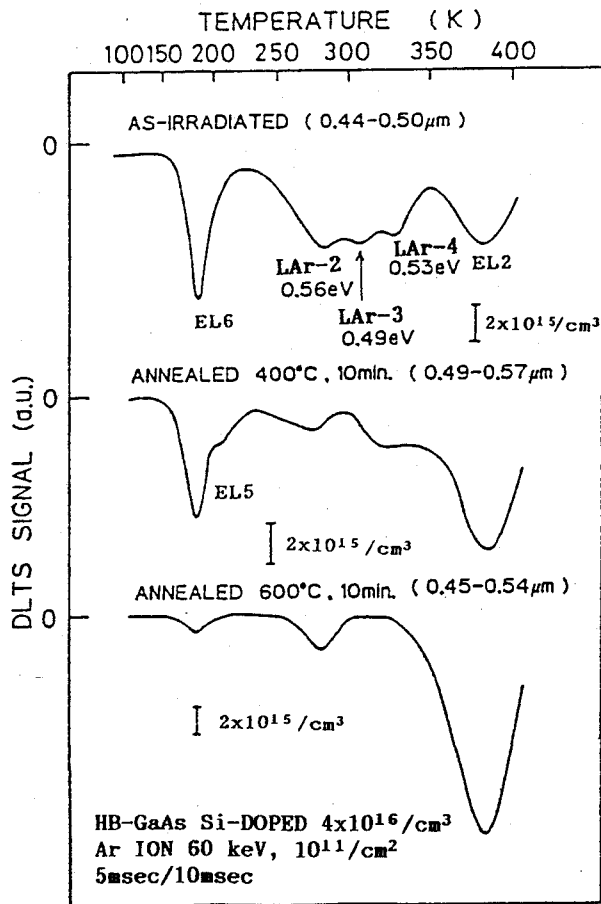


図2-15 60keV Ar 照射試料の DLTS スペクトル

TS法で検出されるセンタの密度は、これに比べかなり低い。したがってここで検出されるもののほかに、キャリアの補償センタとして働く誘起欠陥が残留するものと考えられる。

図2-16は照射直後の各準位の分布を示す。欠陥準位がArイオンの飛程よりも著しく深くまで存在することがわかる。3種のセンタは4500Å付近ではほぼ同一の密度であるが、急激に内部で減少する。このうちEL3と類似したLAr-2は表面側で明らかに増加しており、照射欠陥に起因することがわかる。またやや緩やかな分布をとるのは、内部では基板に含まれるEL3が寄与しているためである。これらのセンタは比較的急峻な分布を取るため、測定のパイアス条件により、DLTSスペクトルの変化が激しく、ピーク温度の移動やピークの消失が起こる。これは準位間の結合により生じるいわゆるUバンド[14,18]の挙動と定性的に一致するが、ここでは個々のセンタが分離して検出されており、分布の相違する独立したセンタの寄与で生じるものとする。

図2-17は各センタの熱放出率の温度依存性を示す。また各準位の活性化エネルギーと電子捕獲断面積を表2-5にまとめた。アレニウスプロットの比較から600°Cアニール後も残留するLAr-2は、EL3に類似していることがわかる。前節で述べたプロトン照射の実験では、EL3と照射欠陥の関連は明確にできなかった。重イオンの照射のときのみEL3またはこれと類似した新しいセンタが発生するものと考えられる。LAr-3は活性化エネルギーはやや小さいが、Lp-2と類似しており、P2センタによるものと考えられる。LAr-4はE4に近い特性を示すが、400°Cアニールの後も残留していることから、むしろP3センタとの関連が示唆される。ここで検出された欠陥準位はいずれもイオンの飛程より著しく深い領域で検出されたものである。したがって衝突領域で生じた1次変位欠陥が、移動し熱的に安定な欠陥構造をとって残留するものと考えられる。

表2-5 60keVAr照射欠陥の
活性化エネルギーと捕獲断面積

LEVEL	$\Delta E(eV)$	$\sigma n(cm^2)$
LAr-2	0.56	1.0×10^{-13}
LAr-3	0.49	8.6×10^{-16}
LAr-4	0.62	1.9×10^{-14}
EL3	0.57	10^{-13}

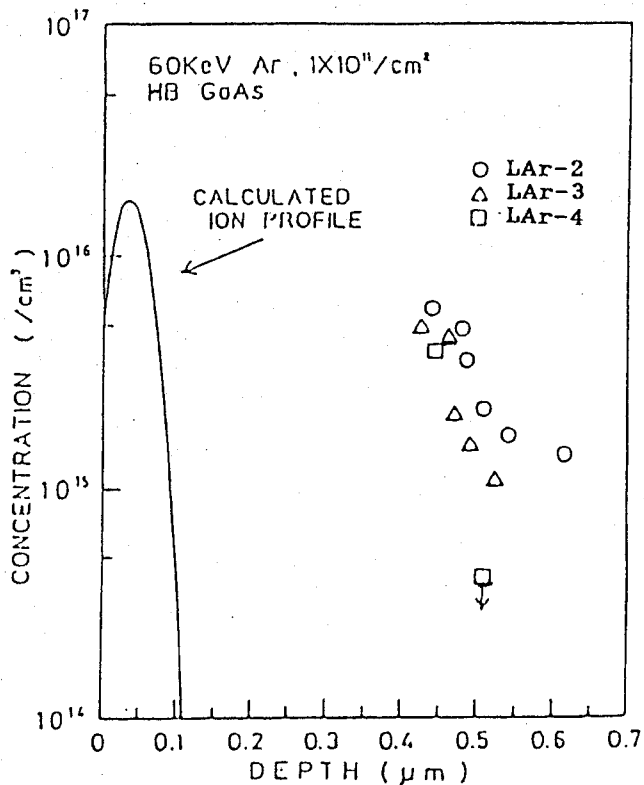


図2-16 欠陥準位の分布

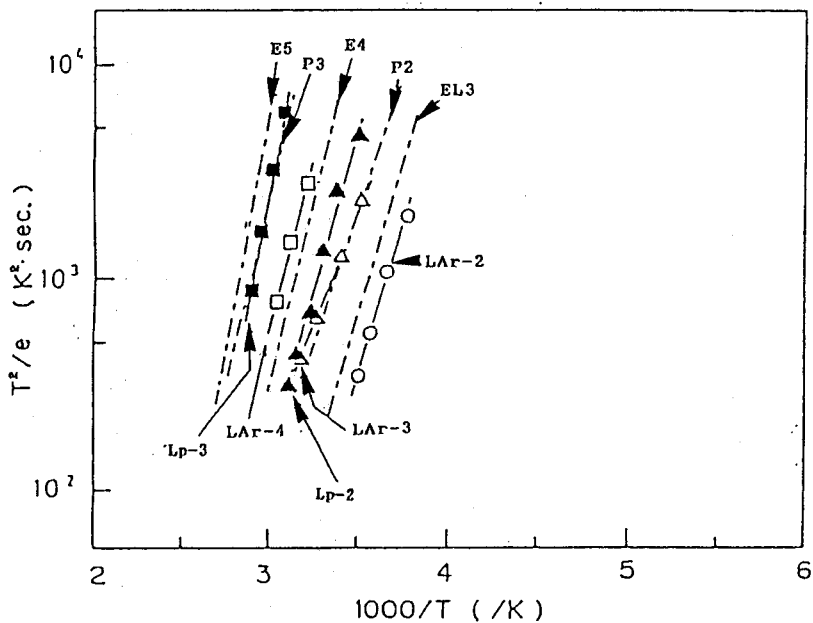


図2-17 イオン照射欠陥の熱放出率
温度依存性

2. 5 考察

各照射試料のDLTSスペクトルを比較すると3つの温度領域に誘起欠陥によるピークが現れることがわかる。これを整理すると表2-6になる。ここではAr照射試料で認められLAR-2はアニール特性が異なるため除外してある。

表2-6 DLTSピーク温度と欠陥準位

DLTS T _{Peak}	PROTON 60keV	PROTON 2MeV	Ar 60keV	ELECTRON 1MeV	ORIGIN
~200K	L-5	Lp-1	---	Le-1'	P1
	L-6	Lp-1		Le-1	E3
~300K	L-3	Lp-2	LAr-3	---	P2
~350K	L-2	Lp-3	LAr-4	(Le-3)	P3
		(Lp-3)		Le-3	E5

(): 単一ピークのうち少ない成分を示す。

200Kと350K付近にピークを示すものは、200℃付近のアニールステージ有無によってさらに2種類のグループに分けられる。前節までにみてきたように、起源となるセンタをともしると考えられる欠陥準位が各照射試料で検出されている。このことから、イオン種やエネルギーの相違にかかわらず、イオン照射欠陥は限られた種類すなわち構造のものであることが示唆される。

従来から報告されている電子線照射試料で検出される電子捕獲準位の主要なものは、表2-3に示したE1~5である。本研究の測定条件では、このうちE3~5が検出できる。これらはすべて200℃付近にアニールステージを示し消滅する。これらは多くの実験結果から、不純物の関与しない真性欠陥であること[3,10]が確立されている。その構造モデルとして、表2-3にあげたものが提案されている[1,10]。E4を除くと全てAsが関与したフレンケル対で、相互の距離が近いとき準位が深くなるとされる。E4は表に示すAsアンチサイトの関与した複合体で、Ga空格子点にAsが移動して生じるものと考えられている。なお、電子線照射試料ではGaサブ格子の欠陥は検出されていない。

この理由としては格子間Gaは低温で十分移動でき、特にn形試料では空格子点との間にクーロン力が働いて消滅する可能性が高い[10]。200℃のステージでは格子間Asが移動を始め消滅するものと解釈されている。本研究で検出されたセンタを比較すると、電子線照射試料で支配的なLe-1およびL-6とLp-1の一部がE3と同一と考えられる。またLe-3の大部分はE5によるものと考えられる。

そのほかのものは400℃以上のアニールで消滅するものであり、それぞれP1~3センタと類似している。プロトンおよびAr照射試料ではこれらのセンタが顕著であり、照射中にすでに生成するものと考えられる。またE3とE5センタが少ないことから、イオン照射ではフレンケル対は生成されるにしても不安定で残留しないことが示唆される。さらにAr照射試料で検出されるものは、イオンの飛程よりはるかに内部に存在しており、したがって衝突過程で生じた欠陥は移動することができるものと考えられる。

P1~P3は電子線照射試料では、200℃のアニールステージを経た後に検出されるもので、導入率はE3センタの1/50程度である。本研究でもLe-1とLe-1'の比はほぼ一致している。これらのセンタの詳細はまだ解明されていないが、格子間Asの移動によるフレンケル対の消滅の際に再結合を免れた欠陥が作る複合体の可能性はある。例えば孤立したAsの空格子点や格子間原子と不純物の複合対が考えられる。電子線照射においても欠陥の移動と反応を示唆する実験事実がある。例えば照射量が極端に高いときみられるBやCと格子間Asの複合体[18]や不純物との複合体であるいくつかの正孔捕獲準位[19,20]は、1次変位原子の反応生成物と考えられる。電子線照射では、格子間Asの移動が電子励起の効果で促進されるため反応が生じると考えられている[10]。イオン照射のとき、格子間原子の移動が促進される機構は明確にできていないが、実験事実は欠陥の長距離移動が室温において可能であることを示している。

したがって欠陥の移動過程で生じたAsの空格子または格子間原子が関与した複合体P1~P3が本研究で対象としたイオン照射による主な誘起欠陥と考えられる。

2.6 まとめ

MeV電子線、プロトンおよび60keVプロトンおよびArイオンの照射を行い、誘起欠陥をDLTS法を用いて評価した。各準位について活性化エネルギー、アニール特性を調べ、相互の関連を検討した。

電子線照射によって従来から知られている200°Cで消滅するE3～E5のほかに400°C付近にアニールステージを示すP1、P3センタが発生する。また2MeVプロトンの照射ではP1～P3センタが支配的になり、これらは照射時にすでに生成されるものと考えられる。

60keVプロトンの照射では4種の欠陥準位が発生する。これらのうち、1つは200°C付近で消滅し、E3センタと考えられる。他のものは400～600°Cの温度域で消滅する。これらは、P1、P2、P3によるものと考えられる。

60keVArイオンの低照射量のときは、3種のセンタが検出されこれらはP2、P3および基板に含まれるEL3センタと類似したものである。これらはイオンの飛程に比べはるかに深い領域に存在する。このうちEL-3と類似した0.55eVのセンタは600°Cアニールののちも残留する。

イオン照射試料に共通してみられるものはP1～P3センタであり、これらは電子線照射欠陥との比較から、単独の真性欠陥ではなく不純物あるいは欠陥間の反応で形成される複合体に起因すると考えられる。

第2章 参考文献

- [1] J.C. Bourgoin, H.J. Bardeleben and D. Stievenard, J. Appl. Phys. 64 (1988) No.9, R65.
- [2] Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba, Proc. 1st Intern. Conf. Ion Beam Modif. Mater., Budapest, 1978 eds J. Gyulai et al (Central Res. Inst. for Phys. Budapest, 1979) p.557.
- [3] D.V. Lang, Rad. Effects in Semiconductors, Inst. Phys. Conf. Ser. 31 (1977) p.70.
- [4] D.V. Lang, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3023.
- [5] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, (John Wiley & Sons, New York, 1969) P.90.
- [6] Y. Zohta and M.O. Watanabe, J. Appl. Phys. 53 (1982) 1809.
- [7] Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba, Proc. 11th Intern. Conf. on Radiation Effects in Semicon. Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) 329
- [8] D.V. Lang and R. A. Logan, J. Electronic Mater. 4 (1975) 1053.
- [9] G.M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea, Electron. Lett. 13 (1977) 191.
- [10] D. Pons and J.C. Bourgoin, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 3839.
- [11] K. Thommen, Rad. Effects, 2 (1970) 201.
- [12] D. Pons, A. Mircea and J.C. Bourgoin, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4150.
- [13] D. Pons, A. Mircea, A. Mitonneau and G.M. Martin, Defects and Radition Effects in Semicon. 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. 46 (1979) 352.
- [14] G.M. Martin, P. Secordel and C. Venger, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8706.
- [15] Y. Yuba, M. Matsuo, K. Gamo and S. Namba, J. Electron. Mater. 14a (1985) 973

- [16] L.C. Kimerling, *Solid State Electron.* 21 (1978) 1391.
- [17] K.B. Winterbon, *Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions* (IFI/Plenum, New York, 1975).
- [18] P. Langlade and S. Makram-Ebeid, *Proc. Intern. Symp. on GaAs and Rel. Comp. (Biarritz, 1984)*, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.74* (1985) 281.
- [19] R.C. Newman and J. Woodhead, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (1984)1405.
- [20] S. Loualiche, A. Nouilhat, G. Guillot, A. Laugier and J.C. Bourgoin, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8691.
- [21] D. Stievenard, X. Boddaert and J.C. Bourgoin, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 4048.

第3章 GaAsのプロセス誘起欠陥

3.1 イオンビームエッチング

3.1.1 はじめに

ドライエッチングは、SiのLSIのプロセス技術[1]として広く用いられており、さらに化合物半導体の高速デバイスや光デバイスの製作プロセスとして検討されている[2]。

さまざまな形式のドライエッチングのなかでも、イオンビームエッチングは、加工の解像度、分解能、異方性などの点で優れている。さらにビームエネルギー、ビーム強度、入射方向が独立して設定できるため、微細加工の制御性が高くなる。またほかの方法よりも清浄な高真空下でプロセスが行われるため、副次的な汚染が避けられる。これらの長は、イオンビームを用いることに由来するものであるが、一方これによって生じる問題は、イオン照射が誘起する格子欠陥である。通常用いられるエネルギー0.5 keV程度以上のイオンビームプロセスでは、照射欠陥の発生は避けがたい。特に化合物半導体は、本質的に熱的に不安定で化学量論的不整を生みやすく、したがってアニール処理によって欠陥を消滅をさせるには限界がある。これは現実のデバイスプロセスに適用する際の大きな制約となっている。このためプロセス技術の開発としては、反応性イオン[3]やラジカル[4]の利用、低ビームエネルギー化のためのイオン源の導入[5,6]など、低損傷化を目指して研究が進められている。

従来からGaAsにおけるドライエッチング誘起欠陥は、さまざまな方法で評価されてきた。このうちでも、フォトルミネッセンスと後方散乱法を用いたArイオンビームエッチング層の研究が先駆的である。[7] ここでは、イオン照射により表面から70 Å程度まで非晶質化すること、格子欠陥に付随した非発光センタはイオンの飛程より深く2000 Å以上まで分布することが明らかにされた。誘起欠陥の影響は、結晶性よりも電子的性質により深刻に現れることが示された。エッチング層表面のショットキバリア特性も誘起欠陥の半定量的な評価法として広く用いられている。[8-10] DLTS法は、表面近傍の深い準位の密度と分布の測定が可能で、欠陥が深い準位をつくる可能性が高い化合物半導体に最適な誘起欠陥の評価法といえる。すでにいくつかの研究グルー

プが、その有効性に着目してドライエッチング誘起欠陥の評価に応用している [11-14]。

ここでは、GaAsのイオンビームエッチング層に残留する誘起欠陥について、DLTS法を用いて評価し、キャリア密度への影響を調べた結果 [13] を述べる。

3. 1. 2 実験結果と検討

イオンビームエッチングはkaufman型イオン源を持つイオンシャワ装置を用いて、エネルギー $0.5 \sim 1 \text{ keV}$ 電流密度 $0.2 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ の条件で $1 \sim 3$ 分間行った。イオン照射量としては $1 \sim 8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ に達する。ソースガスとして Ar および $\text{CCl}_2\text{F}_2 : \text{Ar}$ (体積比 $1 : 1$) 混合ガスを用いた。アニールは水素気流中で保護膜無しで行った。

実験に用いた GaAs は HB 成長 Si ドープ n-形 (100) 方位のウエファである。キャリア密度は $1 \sim 3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ で、表面近傍の評価のため比較的ドープ量の高いものを選んだ。測定試料は Al の真空蒸着で形成したショットキ接合である。イオンビームエッチング後の表面に直接形成した接合ではリーク電流のため、信頼できる DLTS 測定が困難である。このためイオンビームエッチングに続いて $200 \sim 500 \text{ \AA}$ 程度 HCl または NaOH 系エッチャントにより化学エッチングを行い、表面近傍の重損傷層を除去したのち測定試料を作製した。

図 3-1 は 1 keV Ar イオンビームエッチング試料の DLTS スペクトルを示す。ここでは rate-window は $72 / \text{sec}$ である。 300°C アニール試料では、基板に含まれる EL2 の他に、誘起欠陥に付随すると考えられる IB-1 と IB-2 の二つのピークが認められる。このうち高温側にある IB-1 が支配的である。同様なスペクトルは $\text{CCl}_2\text{F}_2 : \text{Ar}$ をソースガスとする反応性イオンビームエッチング (RIIBE) 試料でも認められる。 400°C アニール試料では、さらに IB-2 の近傍に活性化エネルギー 0.51 eV の IB-3 ピークが分離して認められる。 500°C アニール後の試料では、誘起欠陥によると考えられる IB-4 と IB-2 がわずかに認められるだけである。DLTS の信号強度から見積った誘起欠陥の密度は 1300 \AA 付近で $10^{15} / \text{cm}^3$ 以下である。このアニールにより著しく欠陥を減少できることがわかる。

図 3-2 はこれら誘起欠陥の熱放出率のアレニウスプロットである。また各

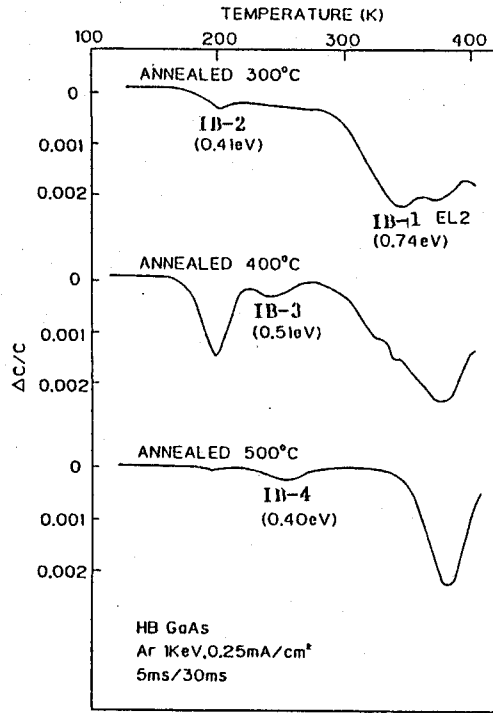


図3-1 Ar-IBE試料のDLTSスペクトル

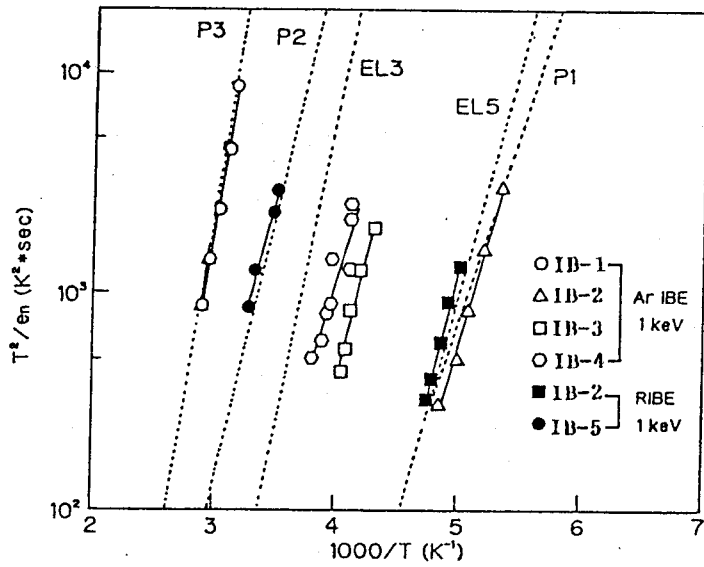


図3-2 IBE誘起欠陥準位の熱放出率温度依存性

表3-1 イオンビームエッチング誘起欠陥

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)	ASSIGNMENT
IB-1	0.74	4.3×10^{-13}	P3
IB-2	0.41	2.0×10^{-13}	P1
IB-3	0.50	2.1×10^{-13}	EL3 ?
IB-4	0.40	4.0×10^{-16}	EL3 ?
IB-5	0.44	1.1×10^{-16}	P2

センタの活性化エネルギーおよび捕獲断面積を表3-1に示す。IB-3とIB-4は類似した特性を示すことから、活性化エネルギーは異なるものの同一の準位である可能性が高く、ともに固有欠陥EL3と類似している。これらはイオンビームエッチングが誘起するもののなかで、熱的に安定である。同様なセンタは、前章で述べた60keV Arイオン照射試料でも認められている。

300°Cアニール試料で支配的なIB-1は照射欠陥P3とまたIB-2はP1とよく一致する。この結果は前章に述べた準位のパラメータとアニール特性と符合するもので、P1とP3はイオンビームエッチング試料においても主要な誘起欠陥と考えられる。なおP2と一致を示すIB-5(0.44eV)は、反応性イオンビームエッチング試料でのみ検出されたもので、Arイオンビームエッチング試料では、IB-1の信号のため明確には検出できない。このセンタを含めここで検出された誘起欠陥準位の詳細は、さらに低損傷のエッチング試料を用いて詳細に解析されており、基本的に一致する結果が得られている。[15]

図3-3はDLTS法により求めたArイオンビームエッチングが誘起するセンタの深さ方向分布である。IB-1、IB-2ともに1000Å以上の深さまで分布しており、その形状は準位によって異なる。1keV ArイオンのGaAs中での飛程は約15Åであり、これに比べ著しく深くまで誘起欠陥が分布することがわかる。2つのセンタはアニールにより内部から減少する傾向を示す。500°CアニールによりIB-2は $10^{15}/\text{cm}^3$ 以下となる。またIB-1も同様に減少すると考えられるが、近接するEL2のために検出が困難となり消滅を確認できない。

図3-4は CCl_2F_2 :Arをソースガスとする反応性イオンビームエッチング試料の欠陥分布である。ここでもIB-2は2000Å程度まで比較的平

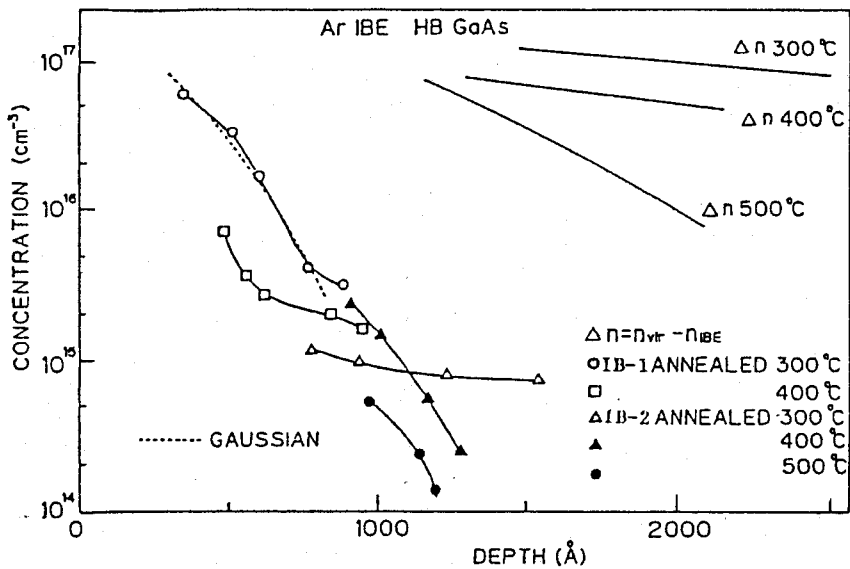


図 3-3 Ar-IBE試料の欠陥分布

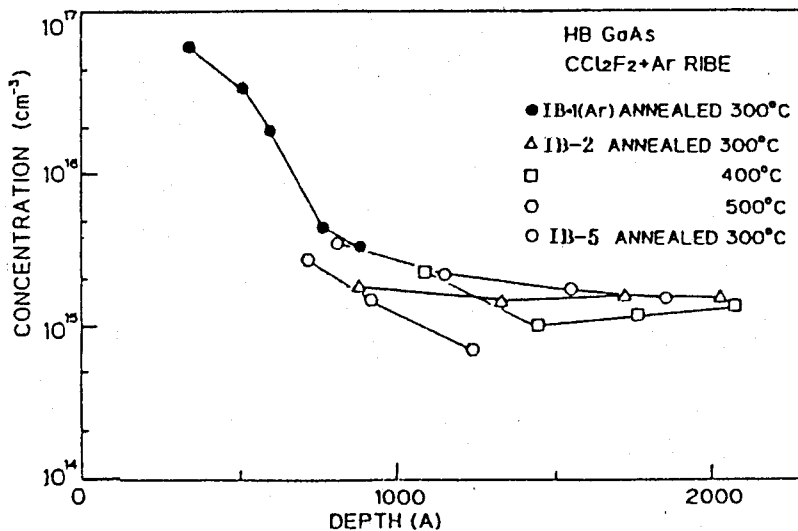


図 3-4 RIBE試料の欠陥分布

坦な分布をとり、飛程に比べ深くまで誘起欠陥が存在することがわかる。GaAsにおけるイオンビームエッチング誘起欠陥の影響が、飛程に比べ深くまで認められることは、すでに多くの報告がある。[7] これについて、評価法に依存した現象とする批判があったが、本研究の結果は実際に欠陥準位が深くまで分布することを定量的に示している。

この欠陥準位の分布は、エッチング後の保持時間に依存しないので、実質的にエッチング時に欠陥が内部に拡散し形成されると考えられる。したがって、イオン照射中に限り、欠陥の拡散を促進する機構があることが示唆される。

IB-1の分布について、エッチング時間を拡散時間として拡散係数を見積ると $1.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。図3-3に示す破線はこの拡散係数によるガウス分布であり、実験結果の分布を説明できるものと考えられる。

IB-2については、さらに2桁程度大きな拡散係数が必要である。このような大きな拡散係数を持つ欠陥は、短時間に長距離移動し表面や転位などのシンクに到達し消滅することが考えられる。しかし予想に反し、実験結果では安定に存在する。1つの仮説として、イオンビーム照射により生成されたもののうちで、点欠陥など比較的単純な格子欠陥が拡散し、その一部が基板にある不純物や欠陥と反応して熱的に安定な複合体を作ることが考えられる。

図3-5と3-6はイオンビームエッチング試料のキャリア分布を示す。これらの測定には、変調周波数250Hzのバイアス変調C-V法を用い、測定温度200Kで行った。この周波数は先に示したDLTS測定のrate-window(72/sec)に比べ十分大きい。したがってこの測定ではDLTS法で検出されたセンタにある電子は、バイアスの変調に追従できないので、付録4節で示すようにキャリア密度には寄与しない。

イオンビームエッチングによって、キャリア密度が著しく減少し、その影響は深さ2000Å以上に及んでいる。この傾向はDLTSで検出される誘起欠陥の分布と定性的に一致している。アニールによりキャリア密度は内部から大きく回復する。500°Cアニール後では2000Å付近では基板密度との相違は10%程度であるが1500Åより表面側では $3 \sim 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上のキャリア密度の相違が残っている。図3-3に基板密度からのキャリア減少量を示した。明らかにDLTS法で検出される欠陥にくらべキャリア補償センタが多いことがわかる。これらは、ショットキ接合を用いたDLTS法では検出できないバンドギャップの中心より価電子帯側に存在するものである。

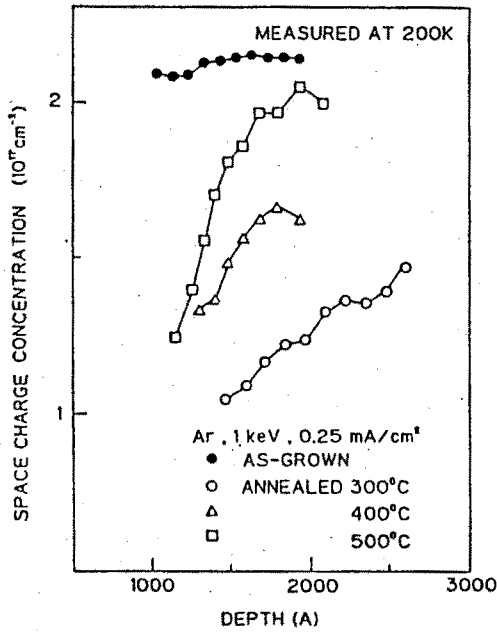


図3-5 Ar-IBE試料のキャリア分布

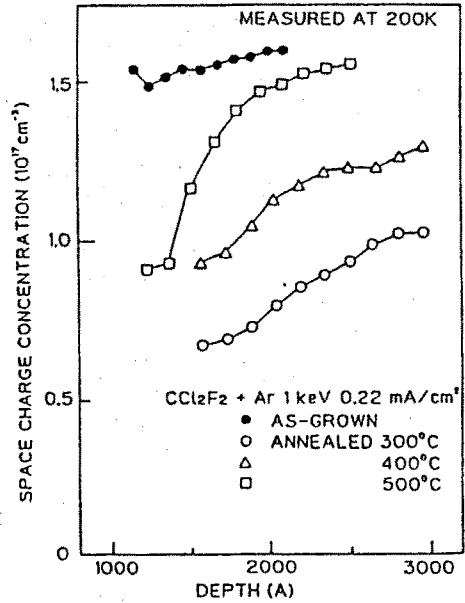


図3-6 RIBE試料のキャリア分布

3. 1. 3 まとめ

イオンビームエッチングが誘起する欠陥の影響をDLTS法および微分C-V法によるキャリア分布の測定から調べた。

イオンビームエッチングにより誘起される5種の電子捕獲準位を検出した。このうち0.74と0.41 eVの活性化エネルギーものが支配的である。欠陥はイオンの飛程の2桁近い深さまで存在し準位ごとに異なる分布をとる。欠陥はアニールにより減少するが、500°Cアニール後においても電子捕獲準位として $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ 、キャリア補償センタとして $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上のものが残留している。

イオンビームエッチングの誘起欠陥の影響を除く現実的な方法として、イオンビームエッチングと化学エッチングの組合せが考えられる。プロセス後さらに2000 Å程度のエッチングが許容できれば誘起欠陥の影響は軽減できる。

3. 2 パルスレーザアニール

3. 2. 1 はじめに

レーザアニールは新しい材料プロセスとして注目され、1970年代後半に研究の機運が興った[16,17]。この方法はレーザ光の照射によって生じる表面の局所的な加熱効果を利用するもので、イオン注入不純物の活性化や準安定材料の合成をはじめさまざまな応用が考えられる。レーザの照射エネルギー密度、照射時間に依存して、レーザアニール効果をもたらす現象は固相または液相で起こる。ナノ秒オーダーのパルスレーザアニールの機構は、照射表面の急激な加熱、溶融相の発生と急速固化を基本とする熱溶融モデルが多く、多くの現象を無理なく説明できるとされている[17-20]。従来からレーザ技術は材料の加工に応用され1つの分野を形成していたが、半導体のデバイスプロセスへの本格的な応用を意図して取り上げられたのはレーザアニールが最初のものである。これを契機として検討が進み、イオン注入不純物の活性化技術としてだけでなく、さまざまなプロセス技術を生んでいる。

GaAsのパルスレーザアニールでは研究の初期から、注入不純物の活性化率が注入量に依存することが特異な現象として注目されていた[20-22]。注入量 $10^{14}/\text{cm}^2$ 程度以上の試料では、結晶性が十分回復するエネルギー密度のパルスレーザアニールを行うと、ほぼ100%の活性化率が得られるに対し、それ以下の注入量ではキャリアの発生が見られず試料は高抵抗となる。また活性化した層の移動度は通常バルクのものに比べ低い。これらの現象は、電気的に活性なセンタが誘起され、それらが補償センタまたは散乱センタとして作用すれば理解できる。このセンタの成因としてレーザアニールの急速な加熱冷却過程で発生または凍結される格子欠陥、化学量論的組成の不整、表面吸着物によるドーピングなどが考えられる。実際高エネルギーのレーザ照射を行うと、目視観察でもわかる損傷が生じる[23]。

ここではGaAsのパルスレーザアニール誘起欠陥を調べる過程で見出した基板に含まれる固有欠陥EL2およびプロトン照射欠陥のアニール効果について述べる。

3. 2. 2 固有欠陥のアニール効果 [24]

パルスレーザアニールにはQスイッチルビレーザの単一パルス光（パルス幅：30 nsec、スポット径：0.5~1 cm ϕ ）を用いた。エネルギー密度は0.3~0.8 J/cm²の範囲を選択した。これは高注入量試料の結晶性の回復と不純物の活性化率の観点で最適なエネルギー域である。アニールは保護膜を使用せず大気中で行った。

実験にはHB成長のアンドープまたはSiドープn形GaAsを用いた。市販の鏡面仕上げの(100)面の基板に、通常の化学エッチングをしたものにパルスレーザアニールを行った。

図3-7はキャリア密度 1.3×10^{17} /cm³の試料のパルスレーザアニール前後のDLTSスペクトルである。アニール前の試料ではHB成長結晶の典型的な深い準位であるEL2のピークのみが認められる。アニールによりこのピークは完全に消滅する。容量値から推定される測定域0.15~0.4 μ mにおいてこの準位は少なくとも1桁以上減少している。もし~0.15 eVより活性化エネルギーが高く、 5×10^{14} /cm³以上の密度をもつ準位が存在すれば、測定感度の点では十分検出できるものと考えられる。したがって深い準位の存在を示すスペクトル構造は何ら認められないことは、この領域にはパルスレーザアニールによって誘起される電子捕獲準位は無いことを意味する。

図3-8はキャリア密度 3×10^{15} /cm³の試料におけるパルスレーザアニール効果を示すDLTSスペクトルである。測定域はキャリア密度が低いため、0.45~0.9 μ mとなる。アニール前の試料では、固有欠陥EL2、EL3、EL5によるピークとさらに低温側に2つのピークが認められる。これらはHB成長結晶では通常よくみられる深い準位であるが、EL2を除きその構造や成因については未だ解明されていない。レーザアニールによりEL2は大幅な減少を示し、図3-7の結果と定性的に一致する。ここではキャリア密度が低いためDLTSの測定域が深くなるため、レーザアニール効果の及ぶ領域よりも内部に存在するEL2が検出されているものと考えられる。ほかの二つの深い準位の信号強度はアニールによってほとんど変化しない。準位によってレーザアニール効果は異なることが示唆される。

図3-9は顕著なレーザアニール効果が認められるEL2の深さ方向分布を示す。このセンタの減少は0.8~1 μ m近傍まで認めらる。試料によりアニール効果の及ぶ範囲やその程度に差がみられるが、この原因は明確にできていない。もともとのEL2の密度の相違や面内の均一度などレーザアニール条件

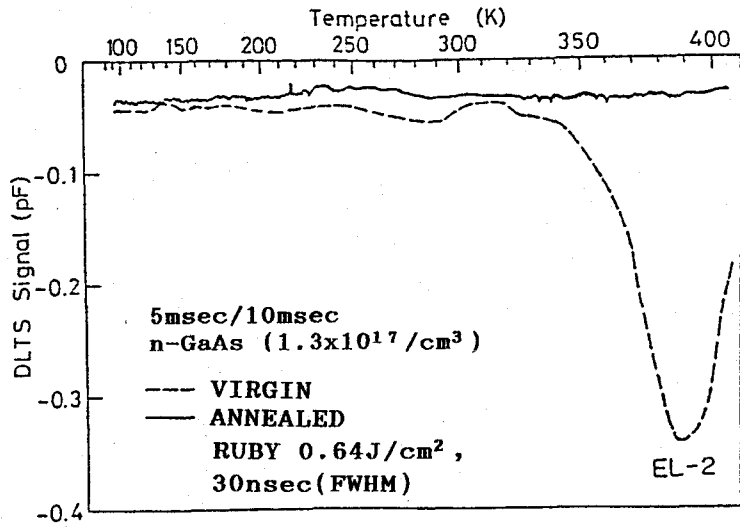


図3-7 as-grown試料のレーザ・アニール特性

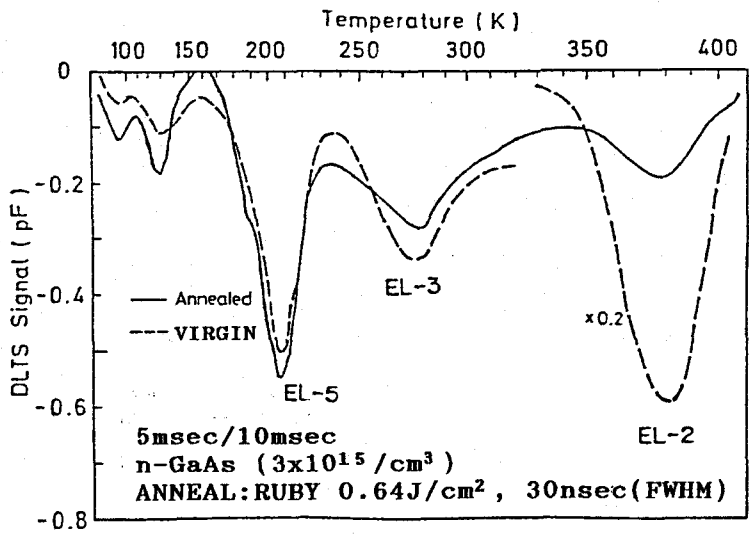


図3-8 as-grown試料のレーザ・アニール特性

の若干の相違が結果に影響するものと考えている。これらの分布を誤差関数で近似し拡散長を求めると1300~2000 Åになる。

パルスレーザアニールの溶融モデルの立場では相変化した領域は明確な境界をもつものと予想される。単純には、溶融相ではそれ以前の欠陥構造は一度完全に消滅すると考えられる。得られたEL2の分布はこの予想に反しており、1つの可能性はEL2は空間的に階段分布をしているが、DLTS法の空間分解能に限界があるため、見かけ上なだらかな分布となることが考えられる。しかしDLTS法の空間分解能[25]は、この測定条件では約600 Å以下が期待できるためその可能性は少ない。EL2は実際に表面に向い減少した分布をとり、これはパルスレーザアニール中に固相で生じていると考えざるをえない。EL2センタがパルスレーザアニールによる溶融再結晶層よりも内部と思われる領域で消滅することは、この研究の後いくつかのグループで追試され基本的に一致する結果が得られている[26,27]。

EL2の減少機構として2つの可能性が考えられる。一つはこのセンタが表面に熱拡散して消滅するものである。EL2の熱拡散については、いくつかの報告がある。Mirceaらは600~750°Cの範囲で拡散を調べ、~4 eVの活性化エネルギーを得ている[28]。この結果は空孔拡散の可能性が高いことを示唆している。これを単純に高温側に外挿すると、1100°Cの拡散係数として $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上の値となる。この程度の高温状態がパルスレーザアニール中100 nsec以上持続すれば、実測の拡散長が得られ現象が固相の熱拡散で説明できる。

レーザアニール中の溶融相の動的挙動は、光プローブを用いて研究されている[19]。Woodらは、この方法でエネルギー密度 $0.45 \text{ J}/\text{cm}^2$ のとき溶融相は80~130 nsec、また $0.65 \text{ J}/\text{cm}^2$ のとき100~170 nsec程度持続されることを実験的に示した[29]。レーザアニール試料の温度分布を決定することはかなり困難であるが、この結果からみて、融点に近い高温状態が100 nsec以上持続することは有り得ると思われる。したがってこの間の熱拡散によりEL2が消滅する可能性はある[23]。またEL2の熱拡散はアニール雰囲気依存し、As圧が低いとき拡散が促進されることが報告されている[30]。実験のパルスレーザアニールでは特に表面の保護は行っていないので、この促進効果が働きEL2の熱拡散の可能性が高まるものと推察される。

もう一つの機構は、同じく固相反応でEL2センタの構造が変化する可能性

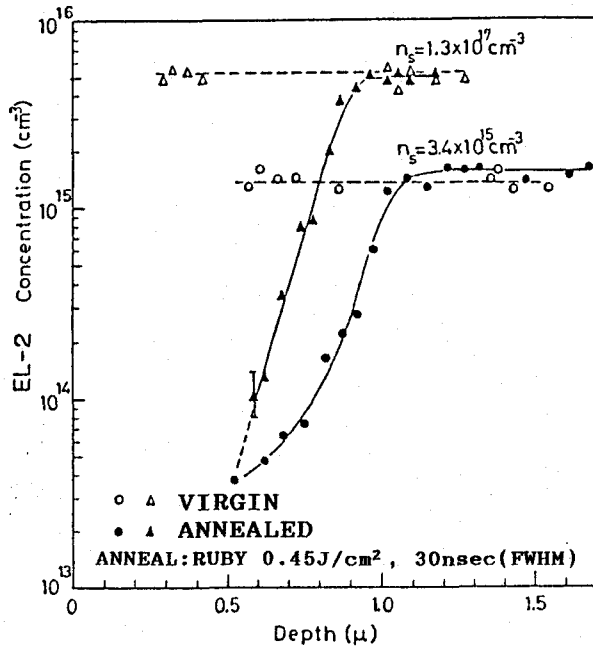


図3-9 レーザ・アニール試料におけるEL2の分布

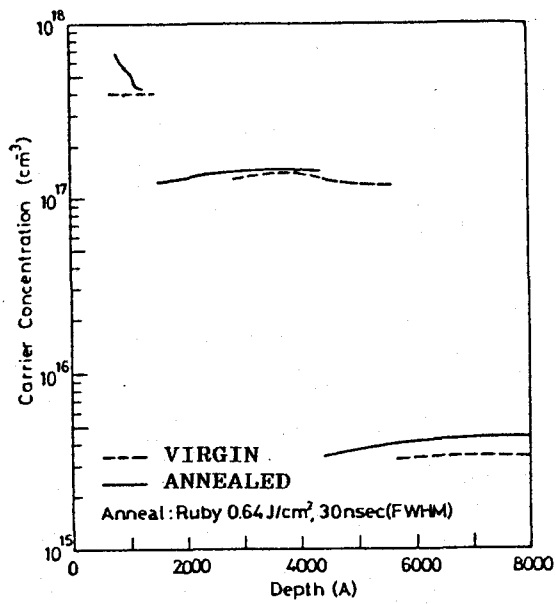


図3-10 レーザ・アニール試料のキャリア分布

である[27,31]。EL2の構造モデルについてはさまざまな提案があり現在も論争されているが、有力なものの一つはAsアンチサイトに格子間Asが結合した複合体[32]である。このモデルの立場では、励起により格子間Asの移動が可能となり複合体が解離してEL2が消滅すると説明される。レーザアニール時には、電子正孔対が励起されること、さきに述べた短時間加熱が起こることで、格子間Asの移動が促進される可能性は高い。LEC成長のGaAsでは比較的低温たとえば450°C10分程度のアニールでEL2の減少がみられるが、これは熱過程による複合体の解離に起因すると解釈されている[33]。キャリアの励起によるEL2の消滅には否定的な意見[34]もあるが、励起強度の相違を考慮すると確定的ではない。この機構は、EL2の構造モデルと関連し興味深い、現在のところその妥当性は判断できない。

図3-10はキャリア密度におよぼすパルスレーザアニール効果を示す。レーザアニールによってキャリア密度はほとんど変化しない。EL2はドナーとして働くとされている。したがってその消滅によりキャリア密度は減少することが期待される。しかし現実にはむしろ若干の増加が認められる場合もある。浅いドナーに比べEL2が少ないため、その変化をキャリア密度の測定から知ることにはかなり困難である。この結果は、単にレーザ照射のみでは表面から1500Åより深い領域ではキャリアの変動は少なく、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上のキャリアの補償センタとなる欠陥は誘起されないことを示している。

この一連の実験では、明確なパルスレーザアニール誘起欠陥は検出できなかった。本研究のDLTS法ではゼロバイアスに対応する空乏層幅よりも深い領域を測定対象としている。この理由は、実験技術上の問題で、パルスバイアス時に順方向電流が流れると、容量計が飽和し信頼性の高い過渡特性の測定が困難になるからである。パルスレーザアニールによる誘起欠陥について、著者のグループでショットキ接合の形成が限界に近い低抵抗試料を用いてさらに研究を進め、表面より1500Å程度以内の領域に準連続的な準位が形成されることを見いだしている[22,35]。類似の結果は相前後して他の研究グループからも報告されている[27,31,36]。これにより注入不純物の不活性やルミネッセンスの消失を説明できる可能性があるが[20]、表面までの欠陥量を測定できないため定量的な検討はできていない。この結果は、パルスレーザアニール誘起欠陥は特に表面近傍に多量に存在する可能性を示唆している。

3. 2. 3 プロトン照射欠陥のアニール効果[37]

前項ではパルスレーザアニールによる溶融再結晶層は比較的表面に限られること、この界面より深い領域で欠陥の消滅が見られ、固相反応の可能性が示唆された。ここではさらにプロトン照射欠陥のアニール特性を調べ固相反応の可能性を検討する。パルスレーザアニールの実験条件は、前項と同一でエネルギー密度は、結晶性回復の最適域にある。プロトン照射はエネルギー30~60 keVの範囲で室温で行った。

照射量を選択してプロトン照射により高抵抗層を形成することができる。このとき接合容量はほとんど電圧依存性を示さないので、対応する空乏層幅は近似的に高抵抗層の幅を示すものと考えられる。図3-11は $10^{14}/\text{cm}^2$ 照射試料に形成したショットキ接合の空乏層幅とエネルギーの関係を示す。基板のキャリア密度は $4.7 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ である。空乏層幅は投影飛程と類似したエネルギー依存性を示し、飛程より深くまで高抵抗化することがわかる。レーザアニールによりこの幅は、0.1~0.15 μm 程度減少するが大部分は残留している。この結果は、レーザアニール効果はごく表面に限られていることを示唆する。またレーザアニール試料でもイオンのエネルギー依存性が認められることは、レーザアニール誘起欠陥よりも照射欠陥がこの現象を支配することを意味する。

図3-12のDLTSスペクトルは、30 keVプロトン照射試料のパルスレーザアニール効果を示している。ここで、照射量は $10^{12}/\text{cm}^2$ である。キャリア密度 $4.7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ の基板のスペクトルは、HB成長結晶に典型的な固有欠陥L-1 (EL2) とともにL-6 (EL6) が高密度に存在することを示している。プロトンの照射により前章で述べたように誘起欠陥L-2、L-3が支配的になる。エネルギー密度 $0.42 \text{ J}/\text{cm}^2$ のレーザアニールにより、スペクトルの形状は大きく変化する。L-3の信号強度は著しく減少し、準位密度は1桁以上低下することが示唆される。また375 K付近のピークはその位置から新しいセンタではなくL-1とL-2が合同したものと考えられる。この結果はレーザアニールにより照射欠陥は減少するが、完全には消滅しないことを示している。DLTSの測定域が完全回復層と非回復層に渡っていれば、この種のスペクトルが得られる。実際Siではパルスレーザアニール試料で検出される照射欠陥はすべて再結晶層界面よりも内部に存在するとされて

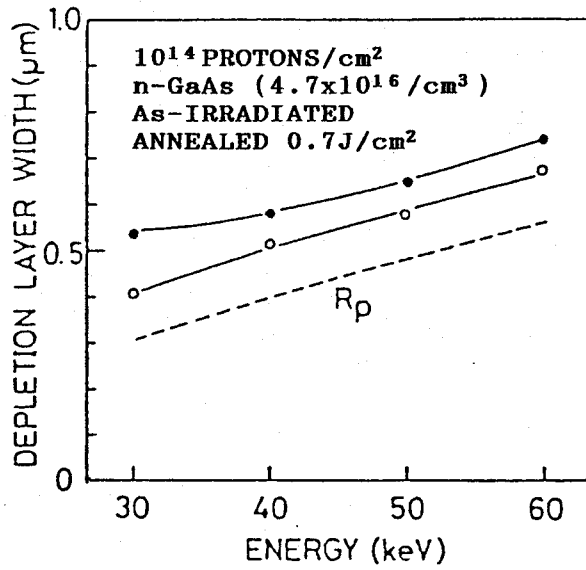


図3-11 プロトン照射高抵抗層のレーザアニール特性

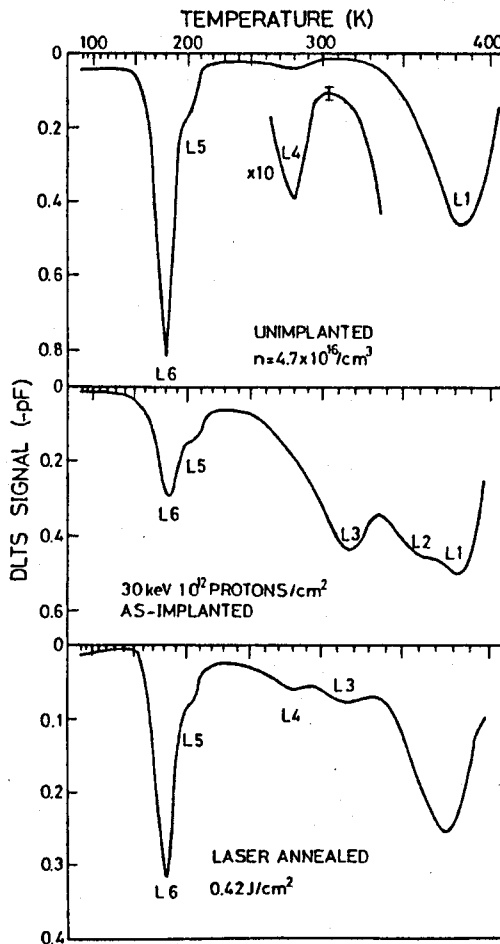


図3-12 プロトン照射試料のレーザ・アニール効果

いる [38]。

この点を明らかにするため L-1 ~ 3 のセンタについて深さ分布を測定した。結果を図 3-13 に示す。照射欠陥に付随した L-2 と L-3 はともに飛程 $0.3 \mu\text{m}$ のプロトンの分布を反映して、 $0.4 \mu\text{m}$ から内部へ減少する。一方基板に存在する L-1 はプロトン照射の影響はほとんど受けない。

レーザアニールにより各センタは、表面側で減少する。L-3 は $0.4 \mu\text{m}$ の深さでは約 1 桁減少するが、 $0.6 \mu\text{m}$ ではほぼ照射直後の値に達しており、この深さではアニール効果が認められない。L-1 と L-2 が合同したと考えられるピークの等価的な密度も、表面側で減少を示す。L-1 の減少を考慮すると照射欠陥準位 L-2 もかなり減少するものと考えられる。同一の深さでセンタの密度を比較すると、照射欠陥は部分的な減少を示すことが明らかである。

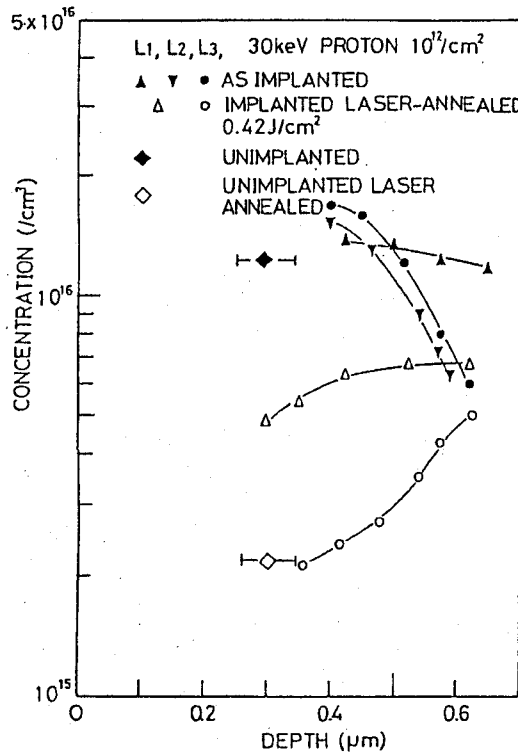


図 3-13 レーザ・アニール試料における深い準位の分布

パルスレーザアニールの溶融モデルでは溶融再結晶層界面でアニール効果が明確に相違すると考えられるが、実験結果はこの予想に反している。いま前項でみたようにアニールが固相反応で進行すると仮定すると、溶融モデルで説明が難しい実験事実、アニール前に存在したセンタが保存され密度のみが減少すること、個々のセンタが異なるアニール特性を示すことなどが定性的に理解できる。この解釈が成立するためには、欠陥準位が存在する領域は溶融していないことが前提になる。溶融層の持続時間の実測値と温度上昇の計算を比較した報告[29]では、この実験条件では溶融層の幅は0.2~0.4 μm と推定される。これらを考え合わせると、ここでみた照射欠陥のパルスレーザアニールは固相反応で起こるものと考えられる。

3. 2. 4 まとめ

パルスレーザアニールを行ったGaAsの固有欠陥およびプロトン照射欠陥の挙動をDLTS法を用いて調べた。

バルクの主要な固有欠陥であるEL2が、結晶化の最適エネルギー域のアニールで消滅することを初めて示した。また表面から0.15 μm より深い領域ではパルスレーザアニール自体は欠陥を誘起しないことを明らかにした。

さらにプロトン照射欠陥のアニール特性を調べた。アニール後も同一の欠陥が検出されること、欠陥種によりアニール効果が異なることから、レーザアニールで生じる溶融相ではなく固相で欠陥の消滅が起きる可能性があることを示した。

3.3 分子線エピタキシャル成長界面

3.3.1 はじめに

分子線エピタキシ結晶成長(MBE)法は、原子層レベルの膜厚と組成の制御が可能な超薄膜作製技術である。これまで高移動度トランジスタや量子井戸レーザーはじめとしてさまざまな先端的なデバイス構造の作製に用いられてきた。また装置の改良と成長技術の進展により、高純度高品位試料が得られるようになり、例えばGaAsでは77Kにおける移動度が $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 、変調ドープ構造では4.2Kで $5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 以上の値が報告されている[39]。これらは最近関心の高い微細構造系の量子伝導現象を調べる格好の材料系である。

電子系の低次元化により量子井戸や量子ホール効果など興味深い物理現象が見出され、その応用も含め活発な研究が進められている。またMBE成長による超薄膜試料の面内に微細加工を施し、さらに低次元化を進めた量子細線や量子箱などが形成されている。微細加工表面上での再成長を可能とし、微細加工と結晶成長のプロセスを任意に組み合わせれば、人為的に設計された多様な3次元量子構造の実現の可能性が格段に高まるものと期待できる。

一般に実験室環境に曝した試料表面には酸化膜や汚染不純物が存在するため良好な成長層を得るのは難しい[40]。この影響を排除するため、GaAs系のMBE成長では通常、成長直前のサーマルエッチング[41,42]や十分厚いバッファ層を取り入れることなどの対策が講じられる。これらの方法はすでに確立されているが、ヘテロ界面そのものを利用するときや成長前に形成した基板の素子構造の劣化が無視できないときは、プロセスの大きな制約となる。これらの問題は、究極的には試料を大気に曝すことなく結晶成長と微細加工を連続して繰り返し行う新しいプロセス技術の開発によって解決できるものと期待される。すでにこの考えに立ったプロセス装置やプロセス技術の開発が進められている[43,44]。ここでは、超高真空を必要とするMBE成長技術と整合性の高い集束イオンビームプロセスが採用されて装置間を超高真空試料搬送路で結合している。この技術を開発する上で、イオンビームプロセスを行った基板上の成長層の特性および成長基板界面の特性を評価することが重要である。

本節では、この複合プロセス開発の基礎として、個別の装置を用いて基板の

イオン照射や大気暴露がMBE成長層界面近傍の電気特性に及ぼす影響を調べた結果を述べる。

3. 3. 2 試料の作成

実験にはLEC成長単結晶GaAsのn形およびアンドープ半絶縁性基板を用いた。プロセスの前処理として、硫酸系のエッチャントにより化学エッチングした。イオン照射はGaAsで電氣的に不活性なNイオンを選び室温で行った。照射量は 10^{13} および $10^{15}/\text{cm}^2$ である。

MBE成長にはロードロックを備えた3室構造の装置を用いた。MBE成長条件を表3-2に示す。イオン照射および未照射基板にMBE成長を行い、2つの構造の試料を作

表3-2 MBE成長条件

成した。1つはn形

基板にn形GaAs

を成長したもので、

界面近傍のキャリア

分布および深い準位

の評価に用いた。も

う1つは単一ヘテロ

変調ドープ構造で、

ヘテロ界面にある2

次元電子ガスの電気伝導特性の測定から、成長層に及ぼす基板の結晶性と欠陥の影響を評価するために用いた。試料はSI基板/アンドープGaAsバッファ層(0.2~1 μm)/アンドープAlGaAsスペーサ層(60 \AA)/n-AlGaAs/GaAsキャップ層(200 \AA)から成っている。AlGaAsのAl組成は0.3である。

基板は成長直前にAsの分子線照射下で620 $^{\circ}\text{C}$ 10分間のサーマルエッチングを受け、自然酸化膜が除去される。基板表面が単結晶であることはRHEED観察により確認した。イオン照射試料は、サーマルエッチングおよび成長時間中熱処理を受けていることになる。

キャリア分布およびDLTS測定には、Alの真空蒸着によって作成したショットキ接合試料を用いた。Hall効果の測定には、ヘテロ界面以下までエッチングして作製したメサ構造van der Pauwパターンの試料を用いた。オーミ

成長条件	n-GaAs	変調ドープ構造
成長温度($^{\circ}\text{C}$)	550	580
成長速度($\mu\text{m/hr}$)	0.8	1(GaAs), 1.4(AlGaAs)
Siドープ量(cm^{-3})	$10^{16}\sim 10^{18}$	10^{18}
/ 比	10~12	10~12
As圧(Torr)	1.5×10^{-5}	1.5×10^{-5}

ック電極はAu:Ge合金により作製した。

3.3.3 成長界面のキャリア分布と深い準位

図3-14は、成長層のキャリア分布を示す。ここで横軸のスケールは成長界面を原点としている。各試料とも成長時のSiドーピング量は一定にもかかわらず、界面付近で顕著なキャリア密度の減少を示す。この現象は界面から基板側に約1500Å成長層側に2000~5000Åに渡って認められる。界面にのみ補償センタが存在する考えると対称な分布が期待できるが、ここでは成長層側により広いキャリア減少領域がみられる。このことは、キャリア減少の原因は基板表面に限定されず、成長層中にも存在することを示唆する。

図3-15はキャリア減少量のSiドーピング量依存性を示す。ここでは、実測したキャリア密度と成長層の定常値との差をキャリア減少領域に渡って積分したものを示した。未照射基板では、明らかにSiドーピング量とともにキャリア減少量が増す傾向にある。表面状態と結晶成長条件にのみ依存する一定量の補償センタが発生すると考えると、ここで示すキャリア減少量は一定となるはずである。しかし実験結果は異なっており、界面の近傍では一部のSiはアクセプタまたは複合体をつくり不活性となることが考えられる。

界面近傍のキャリアの減少はイオン照射にも依存している。 $10^{13}/\text{cm}^2$ の照射量の試料では、分布は未照射基板のものにほぼ一致しているが、一方 $10^{15}/\text{cm}^2$ 照射の試料では明確な相違が現れ、Siドーピング量が少ないときに顕著となる。イオン照射によって独自のキャリア減少要因が新たに加わることがわかる。一つの可能性として表面吸着物や表面酸化物がイオンにより反跳注入され、MBE成長層に深い補償センタを形成することが考えられる。

しかしイオン照射によるキャリア減少量(積分値)は、その影響が最も顕著なときでも、未照射基板でものから約60%増加する程度であり、実験室環境に曝す効果のほうが現象の主因となっている。特に $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の照射量では、キャリア減少に及ぼすイオン照射の影響は無視できる。

このような成長層基板界面におけるキャリア分布の異常は従来から報告されており、原因として(a)補償センタとなるアクセプタの発生[45]、(b)格子不整による界面準位の発生[46,47]、(c)ドーピングSiの不活性が考えられる。

成長前の基板表面には自然酸化膜と吸着炭素など実験室環境からの汚染物質

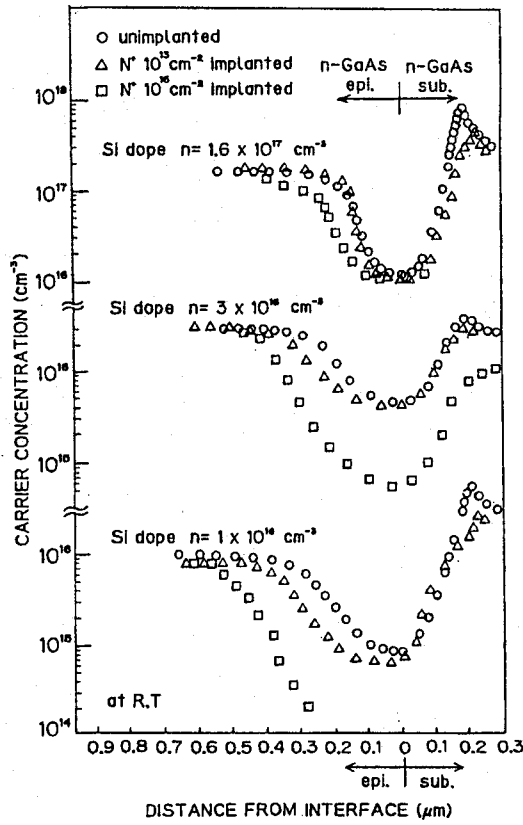


図3-14 MBE成長界面のキャリア分布

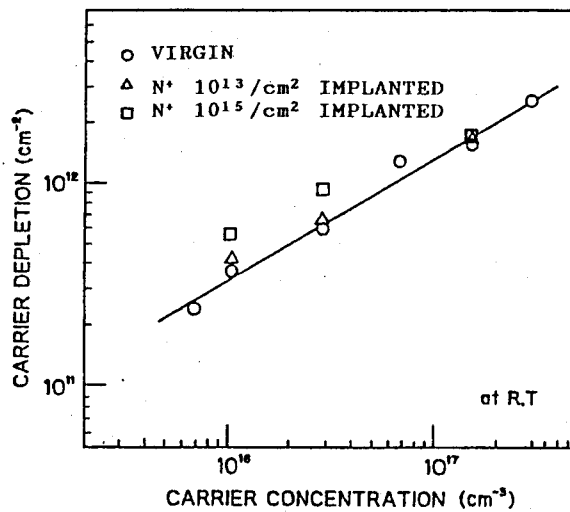


図3-15 キャリヤ減少量のSiドーピング量依存性

がある[40]。成長直前の600℃程度のサーマルエッチングにより自然酸化膜は除去できるが、炭素は表面に残留するため[42]補償作用を担うアクセプタの原因となる。

また界面準位によるフェルミレベルのピン止めに原因を求める説明が提案されており、界面準位は酸化膜の形成によって誘起されると考えられている[46, 47]。飯村らによれば、このときキャリア減少量 N_{d0} は次式で表され、ドーピング密度の平方根に比例することが期待される[47]。またこのピン止めに寄与する準位として深さ0.55 eVの電子捕獲準位が検出されている。

$$N_{\text{d0}} = 2 \left[2 \varepsilon N (V_{\text{bi}} - 2kT/q) / q \right]^{1/2}$$

ここで	N:	Siドナ密度	V_{bi} :	内蔵電位
	ε :	誘電率	k:	ボルツマン定数
	T:	絶対温度	q:	電気素量

図3-15に示す実線は $V_{\text{bi}} = 0.46$ eVの理論直線で、未照射基板の実験値と良好な一致を示す。内蔵電界とバンド端とフェルミ準位のエネルギー差を考慮すると、伝導帯端から0.5~0.56 eVの点にピン止めされることになる。

これらの可能性を検証し、あわせて基板のプロセスがMBE成長層の品位に及ぼす影響を調べるため、Siドープ量 $3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ のものについてDLTSの測定を行った。

図3-16は未照射基板に成長した試料のDLTSスペクトルで、測定域を(A)キャリア密度一定の成長層、(B)キャリア減少域を含む成長層、(C)基板表面近傍に設定して測定したものである。キャリアが所期の一定値をとる(A)では230 K付近にわずかにピークL-1が1つ検出できるのみである。これは基板側では検出されず、MBE成長層に特有のものと考えられる。キャリア減少域(B)では、L-1の他に320 K付近にL-3センタが認められる。L-3は成長界面に局在するセンタと考えられる。基板側(C)では、固有欠陥EL2のみが認められ、L-1、L-2は認められない。また基板にはEL2のほかEL3、EL5、EL6のセンタが認められたが、成長プロセスにおけるアニールによって著しく減少している。 $10^{13} / \text{cm}^2$ 照射の試料では、各領域でみられるDLTSスペクトルは未照射基板への成長試料と同一であり、キャリア分布の測定結果と同じく深い準位の挙動においても、基板への

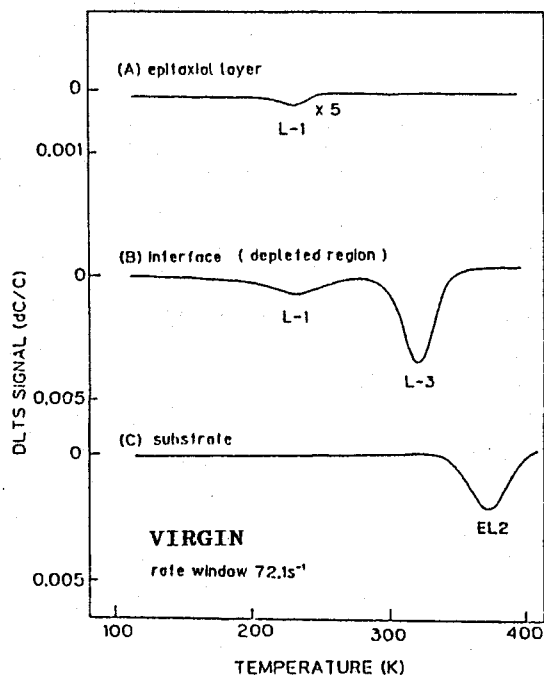


図3-16 MBE試料のDLTSスペクトル (As-grown基板)
 (a) エピタキシ層、(b) 成長界面、(c) 基板

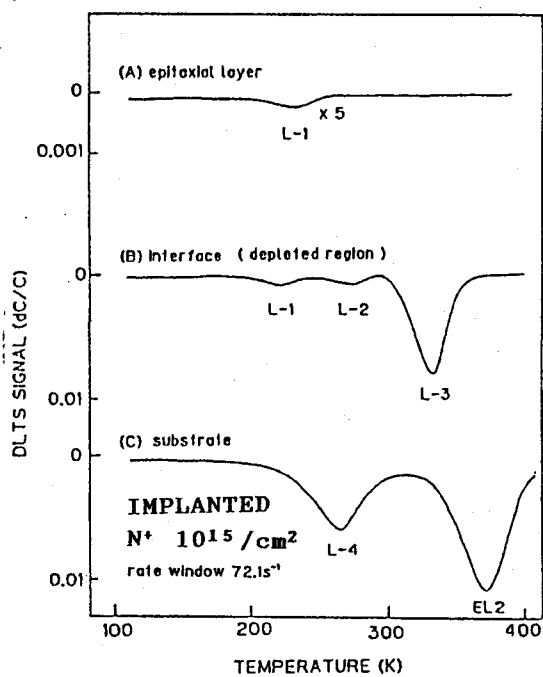


図3-17 MBE試料のDLTSスペクトル (Nイオン注入基板)
 (a) エピタキシ層、(b) 成長界面、(c) 基板

イオン照射は成長層の特性に重大な影響はもたらさないことがわかる。

図3-17は $10^{15}/\text{cm}^2$ 照射基板に成長した試料の測定結果である。ここでも図3-16と同じく3つの測定域におけるスペクトルを示す。成長層(A)ではL-1のみが検出され、基板への照射効果に起因するピークが無いことから、未照射基板上の成長層のものに遜色がない品質が得られるものと考えられる。界面付近(B)ではL-1、L-3以外に270K付近にL-2センタが検出される。このセンタは、未照射基板および $10^{13}/\text{cm}^2$ 照射基板を用いた試料では認められない。基板に残留する照射誘起欠陥のため界面近傍の成長層が影響を受けるものと考えられる。基板(C)では、EL2のほかに、L-4センタが認められる。これは2章で議論したように、イオン照射欠陥に付随したものと考えらる。とくに高照射量であるため、成長時の高温過程を経ても完全には消滅せず残留するものと考えられる。

4種の電子捕獲センタの熱放出率の温度依存性を図3-18に、またこの結果より算出した各準位の活性化エネルギーと電子捕獲断面積を表3-3に示す。

MBE成長層全域で検出されるL-1はEL4[48](M4[49])センタと良い一致を示す。M4センタ[49]は初めてLangが検出したMBE試料に特有な8個の深い準位のうちの1つで、As過剰雰囲気のもとで成長した試料では、主要な電子捕獲準位である。その後のMBE成長試料を評価した研究では、共通して検出されているが[50,51]、その成因は解っていない。一般にMBE成長GaAsの深い準位は成長条件と共に装置の状態やソース材の品質に依存することが多い[49]。このため真性欠陥よりも不純物が関与した複合体に起因する可能性が高いとされている[49]。ソース材、特にAsの純度と深い準位密度の相関が指摘されて

おり、ソース材の改良により成長層の特性が飛躍的に向上することが報告されている[52]。

界面のキャリア減少域に共通して存在するL-3はE4センタと類似

表3-3 各センタの活性化エネルギーおよび捕獲断面積

LEVEL	$\Delta E(\text{eV})$	$\sigma n(\text{cm}^2)$
L-1	0.5	3.1×10^{-13}
L-2	0.6	7.1×10^{-12}
L-3	0.83	4.4×10^{-11}
L-4	0.53	2.1×10^{-13}
EL3	0.575	1.0×10^{-12}
EL4(M4)	0.51	1.0×10^{-12}
E4	0.71	8.3×10^{-13}

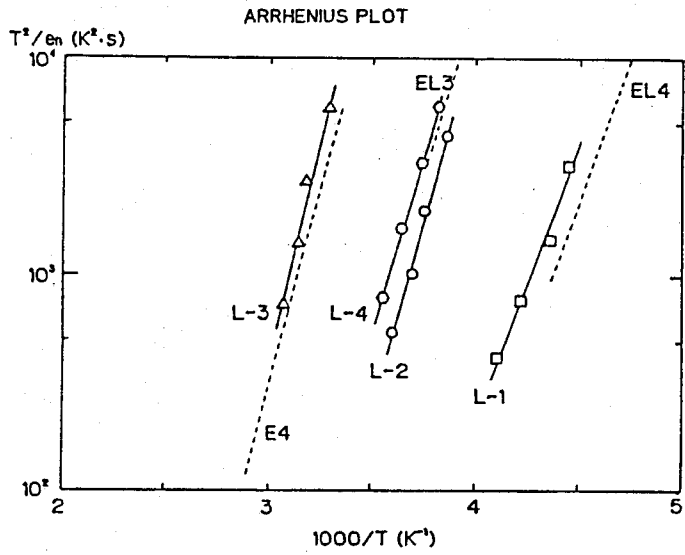


図3-18 アレニウスプロット L1~4

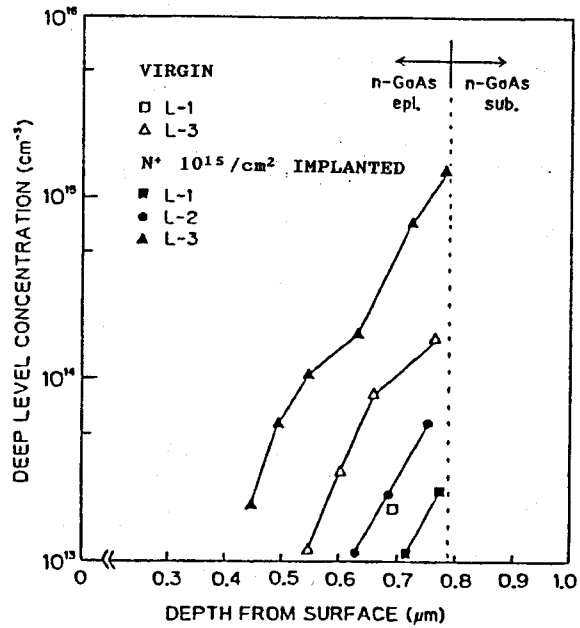


図3-19 深い準位の分布

した特性を示す。E 4 は 2 章で述べたように電子線照射欠陥であるが、Lang は E 4 とほぼ等しい特性をもつ M 6 センタを M B E 試料で見い出している [49]。これらが同一か否かは明確ではない。また飯村ら [47] は、意図的に M B E 成長を中断し試料を 10 分程度大気に曝したのち再成長した界面で、0.7 eV の電子捕獲準位を検出しており、類似したセンタと考えられる。彼らは同種試料で 0.55 eV の電子捕獲準位を検出し、フェルミ準位のピン止めセンタの可能性を指摘しているが、本研究の試料では同様なセンタは検出できなかった。

照射基板で検出された L - 4 センタは E L 3 とよい一致を示す。第 2 章で述べたように照射欠陥のうち高温まで残留するものに起因すると考えられる。また L - 2 も L - 4 センタと同じく E L 3 に類似した特性を示す。この二つのセンタが共存するスペクトルは得られていないので同一のセンタである可能性が高い。

図 3 - 19 は、未照射基板および $10^{15} / \text{cm}^2$ 照射基板に成長した試料における L - 1 ~ 3 センタの界面近傍の密度分布である。L - 1 の密度は界面付近では $2 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ 程度であるが表面側に向かって減少し、キャリア密度が一定値をとる領域では $5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 程度の均一な分布を示す。L - 2 は界面から 2000 Å 程度の成長層に認められ、界面から成長層に向かい減少しており、基板からの拡散する欠陥の影響が示唆される。L - 3 も L - 2 と類似した分布を示し界面近傍にのみ存在する。界面では、このセンタは検出された 3 つのなかで密度が最も高く、イオン照射基板に成長したときは密度は 5 倍程度高くなり広く分布するようになる。イオン照射が L - 3 の生成を促進するものと考えられる。L - 2 と L - 3 が検出される領域は、キャリア密度の減少領域とほぼ一致しており、その一部は L - 3 センタに起因する可能性がある。

これらの分布から深さ方向に積分して欠陥準位の総量を推定すると、未照射基板を用いたとき $2 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 、また $10^{15} / \text{cm}^2$ の照射基板試料では $3 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ となる。この値は図 3 - 15 に示したキャリアの減少量と比較して数分の 1 以下である。さらに各欠陥準位の密度は S i ドーピング量に依存しないことが実験的に明らかになっており、これらは S i が関与したセンタではないと考えられる。したがって、L - 1 ~ 3 のセンタの寄与だけでは、成長層界面にみられるキャリア減少は説明できず、これらの準位はキャリア減少の主因ではないことがわかる。

ここで行った D L T S 測定ではおおむね禁制帯の中心から伝導帯側に準位を

もつセンタが観測される。したがってこのエネルギー域以外の深い準位や浅いアクセプタに、その原因を求めなければならない。これらは試料表面の汚染吸着物をもとに形成されるものと考えられるが、特に炭素の可能性が高い。炭素とその化合物は実験室環境に豊富に存在し、しかも一旦汚染されると試料表面から完全に除去することが困難となるからである[42]。

M B E成長界面におけるキャリア密度の減少を抑制する方法として成長直前にエッチングすることが考えられ、サーマルエッチング[42]のほかにもさまざまな方法が提案されている[53,54]。これらの方法は表面層を除去することを基本にしており、予めプロセスをうけた基板を変化させずに成長を行うことは困難である。この問題の根本的な解決には、試料表面を完全に実験室環境から遮断する必要がある。このため、1つの方法はM B E装置とプロセス装置を超高真空の試料搬送路で結合した装置の開発であり、このような新しい発想に基づく複合プロセス技術の開発が望まれる。

3. 3. 4 変調ドープ構造の特性

成長層の電気特性に及ぼす基板のイオン照射の影響を明らかにするため、変調ドープ構造を作成しヘテロ界面に存在する2次元電子ガスの特性をHall効果の測定から調べた。

図3-20は77Kで測定した2次元電子ガスのシートキャリア密度と移動度を示している。ここでは、基板とヘテロ界面間のGaAsバッファ層の膜厚がパラメータである。未照射基板を用いた試料では、バッファ層が0.6 μm 以上のとき、キャ

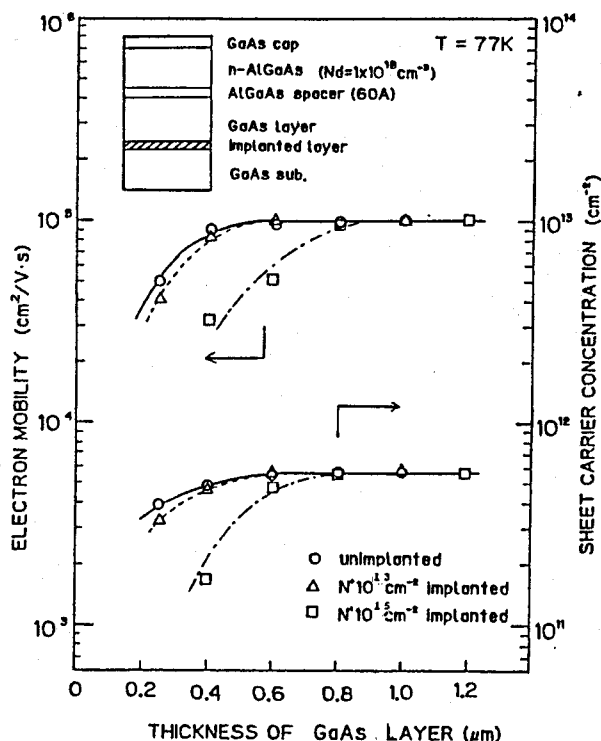


図3-20 変調ドープ層の電気特性
バッファ層厚依存性

リヤ密度と移動度ともほぼ一定であり、移動度は $10^5 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ に達しており、かなり高品位の試料であることがわかる。これ以下のバッファ層厚では明らかにキャリア密度、移動度ともに劣化が認められ界面の影響が現れている。 $10^{13}/\text{cm}^2$ 照射基板試料では、ほぼ未照射基板のものと同一の依存性を示し、照射欠陥の影響は少ないことがわかる。

一方 $10^{15}/\text{cm}^2$ 照射基板に成長したものでは、キャリア密度と移動度はともに著しい影響をうける。キャリア密度がその定常値に達するバッファ層厚は $0.6 \mu\text{m}$ 、さらに移動度が $10^5 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ に回復するには $0.8 \mu\text{m}$ 以上のバッファ層が必要である。界面の影響が成長層内部まで及ぶことがわかる。前項で示したキャリア密度の分布では、定常値が $10^{16}/\text{cm}^3$ のとき、キャリアの減少は界面から $0.5 \mu\text{m}$ 程度まで認められた。これに対し移動度の劣化はより厚いバッファ層試料でも認められる。これはアンドープ層の固有の散乱セクタが $10^{14}/\text{cm}^3$ 台でかなり少ないために、界面の影響に起因する散乱の増加がより敏感に観測されるためである。

3. 3. 5 まとめ

イオン照射を行った基板に分子線成長を行い、成長層とくに界面近傍の特性に及ぼす誘起欠陥の効果を調べた。

未照射および照射基板の試料とも成長界面近傍 $\sim 5000 \text{ \AA}$ でキャリア密度の減少を示す。その程度は低照射量では、有意差は認められず、主として表面酸化膜や吸着汚染物など、単に実験室環境に試料表面を曝すことで生じるものに起因すると考えられる。また通常行われるバッファ層の挿入が可能ならば、実用上問題の無い良好な特性の成長層が得られる。一方基板界面そのものをデバイス品位にするには、表面清浄化プロセスが必要である。

成長層界面に 0.83 、 0.5 eV の深い準位を検出した。これらは界面に局在しており基板からの汚染源の拡散を示唆する分布をとる。キャリア減少量と比較しこれらはその主因ではないことを明らかにした。

第3章 参考文献

- [1] C.J. Mogab, VLSI Technology, ed. S.M. Sze (McGraw-Hill, Tokyo, 1983) Ch. 8, p.303.
- [2] 浅川, 菅田, 応用物理, 54 (1985) 1136.
- [3] V.M. Donnelly and D.L. Flamm, Solid State Technol. 24 (1982) No4 p.161.
- [4] J.A. Skidmore, L.A. Coldren, E.L. Hu, J.L. Merz and K. Asakawa, J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 1885.
- [5] S. Matsuo and Y. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L4.
- [6] T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi and S. Namba, J. Vac. Sci. & Technol. B5 (1987) 366.
- [7] M. Kawabe, N. Kanzaki, K. Masuda and S. Namba, Appl. Opt. 17 (1978) 2556.
- [8] K. Yamazaki, K. Asai, K. Shimada and T. Makimura, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2760.
- [9] K. Asakawa and S. Sugata, J. Vac. Sci. & Technol. A4 (1983) 677.
- [10] S.W. Pang, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 784.
- [11] S.W. Pang, G.A. Lincoln, R.W. McClelland, P.D. DeGraff, M.W. Geis and W.J. Piacentini, J. Vac. Sci. & Technol. B1 (1983) 1334.
- [12] S. Sugata and K. Asakawa, Proc. of the Symp. on Dry Process (IEEE of Japan, Tokyo, 1985) p.144.
- [13] Y. Yuba, T. Ishida, K. Gamo and S. Namba, J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 253.
- [14] S. Sugata and K. Asakawa, J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 876.
- [15] J-Z. Yu, N. Masui, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, T. Hara, M. Hamagaki and Y. Aoyagi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2391
- [16] 蒲生, 難波, レーザ研究 6 (1978) 261.
- [17] 宮尾, 徳山, 応用物理 48 (1979) 664.
- [18] 村上浩一, 応用物理, 50 (1981) 866.

- [19] K. Murakami and K. Masuda, Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy ed. R.R. Alfano (1984, Academic Press, New York) p.171.
- [20] D.H. Lowndes, Semiconductors and Semimetals Vol.23 (1984, Academic Press, New York) p.472.
- [21] S.G. Liu, C.P. Wu and C.W. Magee, Laser-Solid Interactions and Laser Processing (1978) eds. S.D. Ferris, H.J. Leamy and J.M. Poate, AIP Conf. Proc. No.50 (1979) p.603.
- [22] K. Gamo, Y. Yuba, A.H. Oraby, K. Murakami, S. Namba and Y. Kawasaki, Proc. MRS Symp. on Laser and Electron Beam Processing of Mater. 1979 eds. C.W. White and P.S. Peercy (Academic Press New York 1980) p-322.
- [23] J.L. Smith, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3399.
- [24] Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 156.
- [25] K. Yamasaki, M. Yoshida and T. Sugano, Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 113.
- [26] N.G. Emerson and B.J. Sealy, Electron. Letters, 15 (1979) 553.
- [27] P.M. Mooney, J.C. Bourgoin and J. Icole, Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processings, eds. J.F. Gibbons, L.D. Hess T.W. Sigmon, (Elsevier, North Holland, 1981) p.255.
- [28] A. Mircea, A. Mitonneau, L. Hollan and A. Briere, Appl. Phys. 11 (1976) 153.
- [29] R.F. Wood, D.H. Lowndes and W.H. Christie, Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processings, eds. J.F. Gibbons, L.D. Hess T.W. Sigmon, (Elsevier, North Holland, 1981) p.231.
- [30] S. Makram-Ebeid, D. Gautard, P. Devillard and G.M. Martin, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 161.
- [31] D. Pribat, S. Delage, D. Dieumegard, M. Croset, P.C. Srivastava and J.C. Bougoin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 13 (1982) 647.
- [32] H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, D. Deresmes, A. Huber

- and J.C. Bougoin, Phys. Rev. B34 (1986) 7192.
- [33] X. Boddaert, X. Letartre, D. Stievenard and J.C. Bougoin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 144 (1989) 3.
- [34] M. Levinson, C.D. Coombs and J.A. Kafalas, Phys. Rev. B34 (1986) 4358.
- [35] A.H. Oraby, Y. Yuba, M. Takai, K. Gamo and S. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 326.
- [36] N.G. Emerson and B.J. Sealy, Electron. Letters, 16 (1980) 512.
- [37] Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami, A.H. Oraby and S. Namba, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 699.
- [38] L.C. Kimerling and J.L. Benton, Proc. MRS Symp. on Laser and Electron Beam Processing of Mater. 1979 eds. C.W. White and P.S. Percy (Academic Press New York 1980) p.385.
- [39] J.H. English, A.C. Gossard, H.L. Stroermer and K.W. Baldwin, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1826.
- [40] N.J. Kawai, C.E.C. Wood and L.F. Eastman, J. Appl. Phys. 53 (1983) 6208.
- [41] A.Y. Cho and F.K. Reinhart, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1812.
- [42] J. Saito, K. Nambu and K. Kondo, J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 26.
- [43] E. Miyauchi and H. Hashimoto, Nucl. Instrum. Meth. B21 (1987) 104.
- [44] S. Namba, Nucl. Instrum. Meth. B39 (1989) 504.
- [45] A. Takamori, E. Miyauchi, H. Arimoto, Y. Bamba, T. Morita and H. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L414.
- [46] H. Hasegawa, E. Ikeda and H. Ohno, Ext. Abst. 18th Conf. Solid State Devices and Mater. (1986) p.145.
- [47] Y. Iimura, T. Shiraishi, H. Takasugi and M. Kawabe, J. Appl. Phys. 61 (1987) 2095.
- [48] G.M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea, Electron. Lett. 13 (1977) 191.
- [49] D.V. Lang, A.Y. Cho, A.C. Gossard, M. Ilegems and W. Wiegmann,

- J. Appl. Phys. 47 (1976) 2558.
- [50] R.Y. Dejule, M.A. Haase, G.E. Stillman, S.C. Palmateer and J.C.M. Hwang, J. Appl. Phys. 57 (1985) 5287.
- [51] P.K. Bhattacharya and S. Dhar, Semiconductors and Semimetals Vol.26 (1988, Academic Press, New York) p.143, p.176.
- [52] N. Chand, A.M. Sergent, J.P. van der Ziel and D.V. Lang, J. Vac. Sci. & Technol. B7 (1989) 399.
- [53] A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, E. Miyauchi and H. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L142.
- [54] J. Saito, K. Nambu, T. Ishikawa and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 702.

第4章 InPのプロセス誘起欠陥

4.1 はじめに

InPは超高速デバイスや $1.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 帯の光電素子への応用に好適な特性をもつため、これを基板とする3元及び4元系の材料やヘテロ構造の開発が盛んである。バンド幅の広い化合物半導体では、深い準位を形成する不純物や欠陥の制御により半絶縁性基板が作成できるが、InPでは深いアクセプタとなるFeのドーピングによってこの種の基板が実現されている。半絶縁性基板を用いたデバイスの集積化は、電子デバイス、光デバイスを問わず高性能化、多機能化を実現する有力な方向と考えられる。このとき、結晶成長技術とともにビームプロセス技術が必須になる。

InPにおける格子欠陥の研究は、GaAsに比べると今後の進展に待つべき点が多く、プロセス誘起欠陥についても系統的な研究は少ない。しかし電子線照射欠陥では、顕著な欠陥反応が見い出され化合物半導体の点欠陥の多様な存在形態を示すものとして注目されている[1,2]。このほかすでに10余りの深い準位がDLTS法により検出されている。しかし大部分の成因は不明であり結果自体の一致も不十分である。InPのイオン注入の研究では、照射欠陥の影響が検討され、注入効率や照射に伴う高抵抗化現象がGaAsと著しく相違することが明らかになってきた[3,4]。これについて、イオン照射欠陥のうち高温アニール後も残留するものが、InPでは伝導帯側に、GaAsでは充満帯側に深い準位を作ることに起因する説明が提案されている[4]。類似の傾向は表面におけるフェルミレベルのピン止め位置にも認められSpicerらの提唱する表面準位形成の統一機構[5,6]と関連して注目される。これにかかわる支配的な欠陥準位の検出が期待されるところである。

OTCS (optical transient current spectroscopy)法[7-9]は、高抵抗試料における深い準位からのキャリアの熱放出にともなう過渡電流を解析し欠陥や不純物準位を評価するものである。これは熱刺激電流法を改良したもので、DLTS法とおなじくrate-windowを用いることにより、測定信頼性や感度の向上をはかるものである。この方法の長所は分光的性格をもち共存する準位の活性化エネルギー捕獲断面積を測定してその識別を可能とすることである。特

に接合の形成が困難な高抵抗試料に適用できることが特徴である。短所はDLTS法に比べ励起領域と励起強度を決めることが困難で定量性に欠けること、キャリアのタイプを決定できないことである。また実験的には電流測定のため暗電流やノイズの影響を受け易く感度と測定エネルギー域が制限される。

この章では、半絶縁性InPにおけるイオン照射欠陥の挙動をOTCS法を用いて評価した研究結果[10,11]を述べる。

4.2 OTCS法による格子欠陥の評価

4.2.1 測定原理

図4-1は測定のご概念図で、直流バイアスを印加した均一試料に電子-正孔対を励起するパルス的な光照射を行い、電流の応答に着目する。光照射下ではフォトキャリアによる光電流が暗電流に重畳して流れ、高抵抗試料では前者が支配的になる。光照射を遮断すると過剰な電子正孔対は消滅し、電流はある時定数で指数関数的に暗電流まで減衰する。この減衰過程における深い準位の寄与を、簡単のため1種類の準位のみを含む高抵抗試料について考える。

局在準位のキャリアの占有状態は、その捕獲および放出過程の競合によって決まり、付録(A-1)のレート方程式、

$$dn_t/dt = C_n(N_t - n_t)n - e_n n_t - C_p n_t p + e_p(N_t - n_t) \quad (4-1)$$

に従う。ここで、

n_t :	局在準位の捕獲電子密度	C_n :	電子の捕獲係数
n :	伝導帯の電子密度	C_p :	正孔の捕獲係数
p :	価電子帯の正孔密度	e_n :	電子の放出率
N_t :	局在準位密度	e_p :	正孔の放出率

光照射のない熱平衡状態の荷電状態はフェルミ分布によって記述できる。

自由キャリアの存在が無視できる高抵抗試料では、キャリアの熱放出過程が支配的となるため、電子と正孔の熱放出率の比で準位の占有率が決まり

$$n_{t,d}/N_t = e_p / (e_n + e_p) \quad (4-2)$$

となる。ここで $n_{t,d}$ は光励起の無い状態の捕獲電子密度である。この状態は接合の空乏層にある深い準位と振舞いと類似している。

一方光照射のもとでは、発生したキャリアの捕獲過程がさらに加わるため、

定常状態の占有電子密度 n_{t0} は次のように表せる。

$$n_{t0}/N_t = (e_n + C_n n) / (e_n + e_p + C_n n + C_p p) \quad (4-3)$$

バンドギャップよりも短波長の光励起のもとでは、熱平衡のキャリア密度が無視できると $n = p$ となる。キャリアの捕獲が支配的になると、

$$n_{t0}/N_t = C_n / (C_n + C_p) \quad (4-4)$$

のように占有状態は捕獲係数の比によって決まる。

一般に熱平衡状態と光励起下での深い準位の占有状態は異なる。したがって光照射を遮断すると、フォトキャリアの消滅後、占有状態は熱平衡の定常状態へ緩和する。この過程を支配するのは、キャリアの熱放出であり、(4-1)のレート方程式からその時間変化は、次のように求められる。

$$n_t(t) = n_{td} + (n_{t0} - n_{td}) \exp[-(e_n + e_p)t] \quad (4-5)$$

この準位の荷電状態変化により外部回路に生じる電流は、

$$\begin{aligned} \Delta I &= \int q (dp_t/dt - dn_t/dt) dV \\ &\doteq Cgq (e_n n_t + e_p p_t) \end{aligned} \quad (4-6)$$

となる[8,12]。ここで積分は、近似的に準位の占有キャリア密度は均一と考えて行い、励起領域の幾何学的形状に依存する因子 Cg が導入される。これは簡単のため、定数と考える。

深い準位は1つのバンドと相互作用することが通常であり、ここでは伝導帯とのキャリア遷移が支配的で $e_n \gg e_p$ 、 $C_n \gg C_p$ の関係が成立すると仮定する。このとき、(4-5)と(4-6)から過渡電流として、

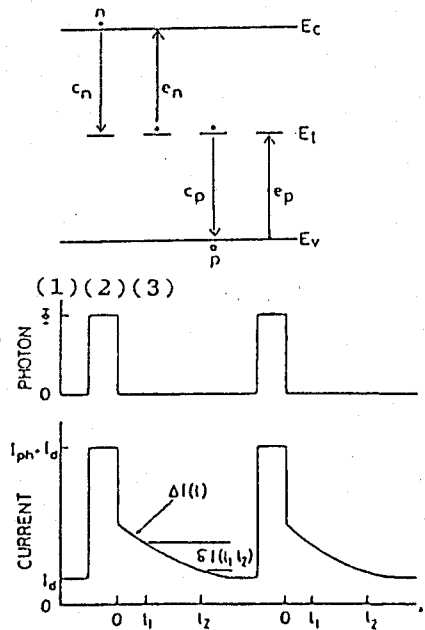


図4-1 OTCS法の原理

$$\Delta I(t) = C g e_n N_t \exp(-e_n t) \quad (4-7)$$

が得られる。

ここで

$$e_n = \sigma_n v_n N_c \exp[-(E_c - E_t) / kT] \quad (4-8)$$

である。

この電流は熱放出の温度依存性を反映した温度変化を示し、光励起遮断後の経過時間 t_d と熱放出率 e_n が次の関係を満たすとき極大値を示す。

$$e_n \cdot t_d = 1. \quad (4-9)$$

この式によって rate-window が決定される。いま t_d を固定し、電流の温度変化を連続的に測定すると、共存する深い準位の寄与する電流の最大値は異なる温度に現れることになる。また最大値を示す温度は準位の深さに依存することから、深い準位のスペクトル分析ができる。

実験的には、暗電流の温度変動の影響を除去するため、図 2-1 に示した 2 つ異なる遅延時間 t_1, t_2 における電流値の差に着目し、これを本研究では OTCS 信号と定義する。

$$\delta I(t_1, t_2) = \Delta I(t_1) - \Delta I(t_2). \quad (4-10)$$

この信号は熱放出率が、

$$e_n \cdot t_1 = f(t_2/t_1) = \frac{t_1}{t_2 - t_1} \ln \frac{1 - e_n t_2}{1 - e_n t_1} \quad (4-11)$$

の条件を満たすとき最大値をとり、これにより rate-window が設定できる。ここで f は遅延時間の比に依存した因子で、数値計算で求めることができ、例えば比が 3 のとき 0.8 程度でその増大とともに 1 に近づく。

したがって、(4-11) で決まる rate-window のもとで、 $\delta I(t_1, t_2)$ の温度変化を連続的に測定することにより、暗電流の影響を排除して深い準位のスペクトル (OTCS スペクトル) を求めることができる。さらに DLTS 法と同じく rate-window を変化させて熱放出率の温度依存性を解析することにより、準位の活性化エネルギーと捕獲断面積が決定できる。

4. 2. 2 測定系

測定系の概要を図4-2に示す。測定試料はイオン照射したFeドープ半絶縁性InP表面にギャップ間隔1mm程度の平行電極を形成したものである。オーミック電極はAuまたはInを真空蒸着し合金処理を行って作成した。試料はエポキシ製のホルダーに取り付け、光学窓をもつ温度可変の金属デュワのヒートシンクに張り付け、10V程度の直流バイアスを印加した。

励起源としてHe-Neレーザー光(波長6328Å、出力0.5mW/cm²)を用い、チョッパーによってパルス化を行った。電流測定には、高速電流増幅器(Keithley社410型)を用いた。この測定器の応答速度は100pAレンジで100μsec以下である。電流電圧変換した出力をDLTS測定と同じく2つの遅延ゲートをもつサンプルホールド回路によってrate-windowを設定する信号処理系に導き、異なる時点の過渡電流の差を求めてOTCS信号とした。測定系の同期信号は、励起光の光路に挿入した半透明鏡の反射光から光電変換、増幅および波形整形して作成した。OTCSスペクトルは、温度範囲100~350Kを昇温速度1~5K/minで走査し、OTCS信号と試料温度をレコーダに直記して求めた。測定温度域の上限は、暗電流の増加によって決まる。温度測定には、測定試料に近接して設置したCu-Cn熱電対を用いた。

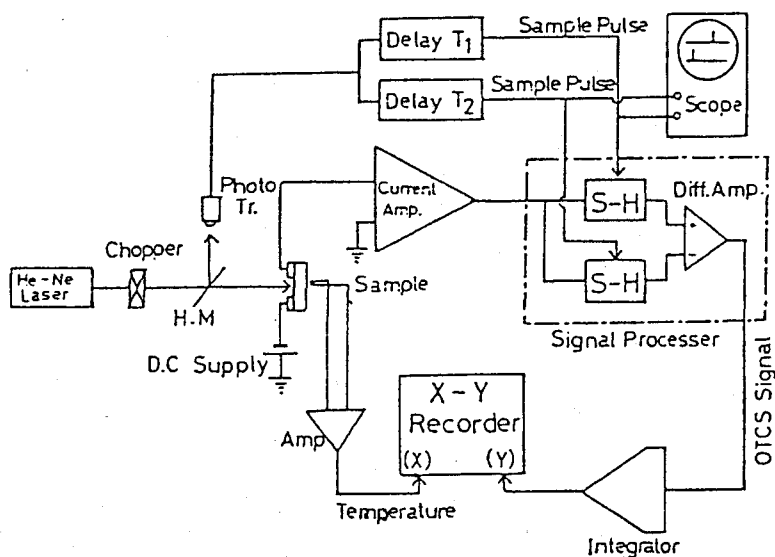


図4-2 OTCS測定系の概要

4. 3 イオン照射欠陥

実験には市販の L E C 成長 F e ドープ半絶縁性 I n P を用いた。室温における抵抗率は $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上のものである。イオンビーム照射は、プロトンと窒素分子 (N_2) イオンを用い、ランダム方向に行った。照射条件は、エネルギー: 60 keV 、基板温度: 室温、照射量: $10^{12} \sim 10^{15} / \text{cm}^2$ である。

未照射基板、 $10^{14} / \text{cm}^2$ のプロトンおよび $10^{15} / \text{cm}^2$ の N_2 イオン照射試料の O T C S スペクトルを図 4-3 に示す。F e ドープ未照射基板では 2 つのピーク (L-1、L-2) が検出され高温側の L-1 が支配的である。これらは、基板に含まれる深い不純物または格子欠陥に付随するものである。照射試料では、 140 K 付近に共通して未照射基板では検出されない新しいピーク L I が現れる。これは照射量の増加にともない明瞭になることから、イオン照射欠陥に付随した準位と考えられる。このセンタはピークを示す温度から、基板に含まれる準位よりも浅いエネルギー準位を持つことがわかる。調べた照射条件の範囲では、これ以外の照射欠陥による準位は検出されていない。

図 4-4 は $10^{14} / \text{cm}^2$ プロトン照射試料の O T C S スペクトルで、深い準位のアニール効果を示す。アニールは 100°C ステップで 600°C まで、各温度 10 分間行った。 300°C までのアニールでは顕著な変化は認められず、照射直後のものと類似したスペクトルが得られるが、 400°C のアニールを行うと基板にある 2 種のセンタのみが検出される。この温度で L I センタは減少または消滅することから、照射欠陥のアニールステージが $300 \sim 400^\circ \text{C}$ の温度域にあることが示唆される。

さらに 600°C のアニール試料では、 350 K 付近の L A-1 と 215 K 付近の L A-2 の 2 つのセンタが新たに検出される。これらはイオン照射に関係せず、未注入基板でも認められることから、アニール自体によって誘起される欠陥と考えられる。基板にある L-2 センタは、これらと分離して検出されるが、未照射基板で支配的な L-1 は熱アニールが誘起する L A-1 の影響で検出できなくなる。

Rate-window を変化させて測定した各センタの熱放出率の温度依存性を図 4-5 に示す。これより求めた活性化エネルギーと捕獲断面積を表 4-1 にまとめた。O T C S 法では (4-6) 式が示すように、準位が捕獲するキャリアが電子か正孔か

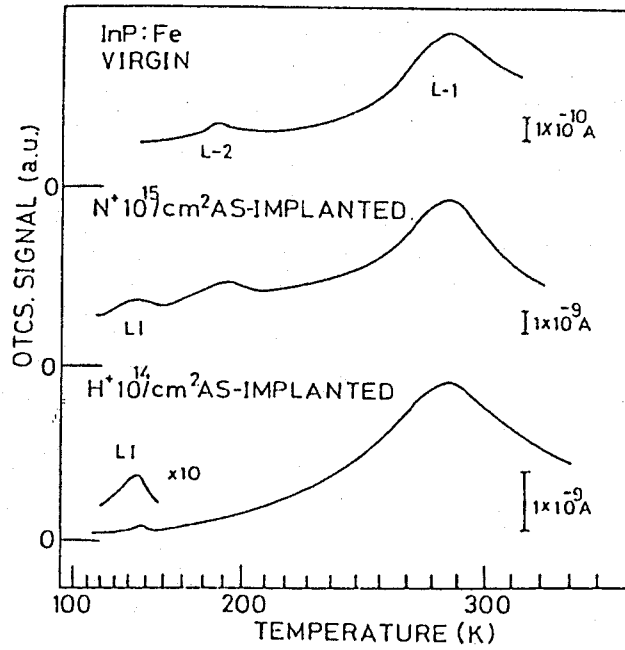


図4-3 OTCSスペクトル
As-grown、 N_2 イオン、
プロトン照射試料

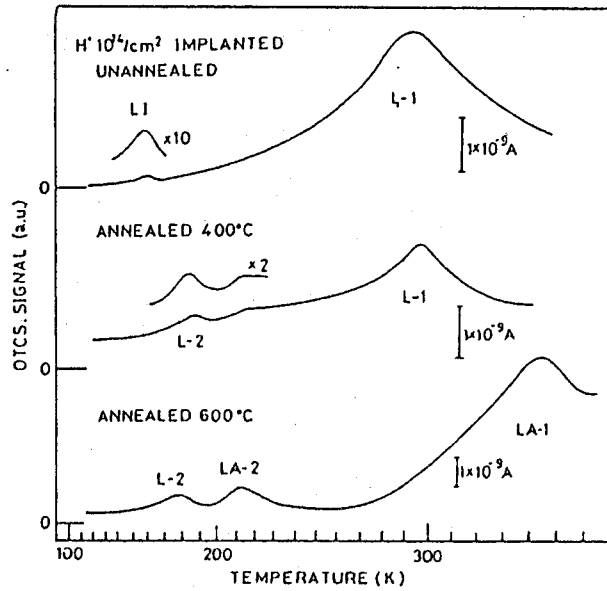


図4-4 OTCSスペクトル
プロトン照射試料のアニール効果

を一意的に決定できないので、ここでは電子についての捕獲断面積を示した。正孔に対してはこの値の約1/6になる。

図4-5にはすでに報告のあるいくつかのセンタの特性も

示す。ここでABC F [13]、およびQR U [14]はバルクまたはエピタキシャル成長結晶で検出されたもので、すべて電子捕獲準位である。また、E 6~7とH 3~4は、電子線照射試料で検出された電子および正孔捕獲準位である[15, 16]。このうちAセンタは、バルク結晶ではかなり共通してみられるもので、不純物Feとの関連が指摘されている。活性化エネルギーは0.63 eVとL-1のものに近いが、アレニウスプロット上ではかなり相違がある。また本研究以降になされたFeドープInPのOTCS測定では、4種の準位が検出されている[17]。データの提示に問題があるため、直接の比較は難しいが、特性曲線はAやQセンタより高温側にあらわれ、一致はみられない。

電子線照射欠陥では0.2 eV付近の活性化エネルギーを持つものがいくつか報告されている。[15, 16] LIセンタとE 6はかなり類似した特性を示すが、E 6は比較的低温150°C付近にアニールステージを示すことから異なるセンタと考える。

実験結果ではイオン照射およびアニールによって生成したセンタは、基板の支配的なセンタL-1よりも浅い準位を形成する。したがってこれらの欠陥準位は電気抵抗にも影響を与える可能性がある。イオン照射とアニールに対するシート抵抗の依存性を調べ、欠陥の生成消滅との相関を検討した。

図4-6はシート抵抗とイオン照射量の関係を示すもので、イオン照射により顕著なシート抵抗の減少が起こることがわかる。この変化は補償センタとして働くFeよりも浅い準位をもつセンタが導入されたとき予想される現象で、これをもたらすものとしてOTCS法で検出される0.19 eVのLIセンタが考えられる。同一の照射量のとき、損傷の度合の高いN₂イオンよりもプロトン照射試料の方が抵抗値が低い。これは欠陥分布の相違にあると考えられる。

表4-1 各センタの活性化エネルギーおよび捕獲断面積

LEVEL	ΔE (eV)	σn (cm ²)
L-1	0.65	4.8×10^{-12}
L-2	0.31	7.5×10^{-14}
LI	0.19	7.5×10^{-17}
LA-1	0.81	1.5×10^{-11}
LA-2	0.45	2.0×10^{-12}

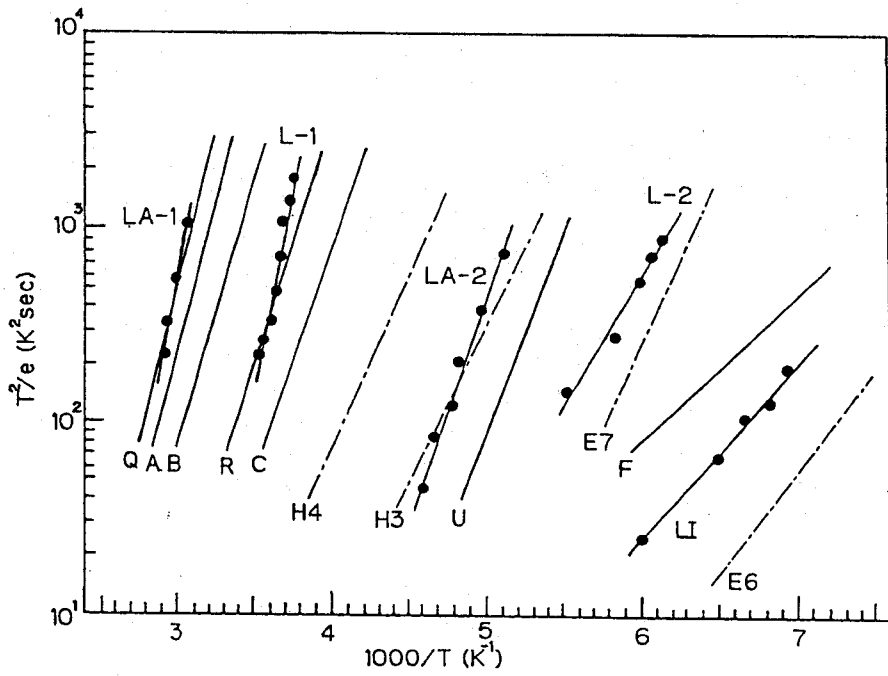


図4-5 熱放出率の温度依存性
 LI, L-1, L-2, LA1, LA2 : Present Work

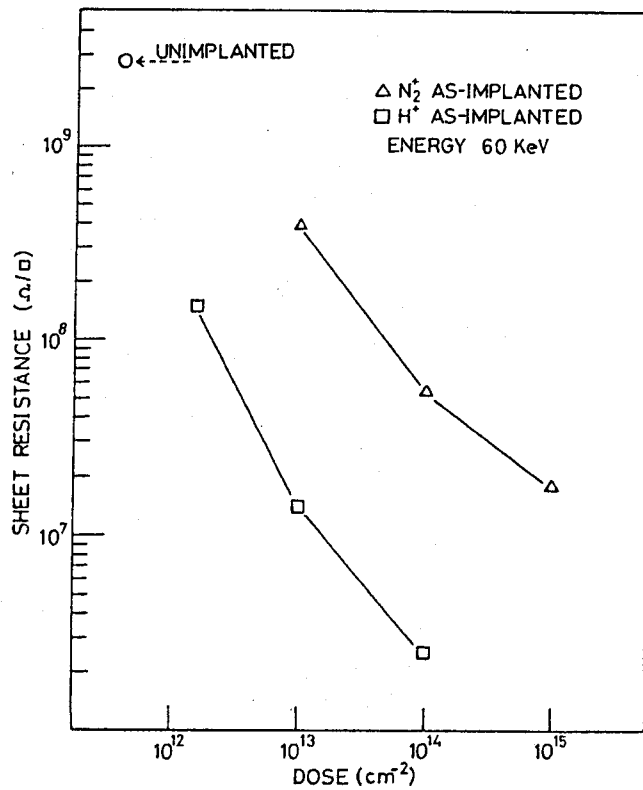


図4-6 シート抵抗の注入量依存性

InPにおけるLSS理論による60keVプロトンとN₂イオンの投影飛程は、6300、1730Åまた分散は570、330Åである[18]。いま欠陥分布もこれを反映すると考えると欠陥層すなわち伝導層の厚さは3倍以上相違する。

図4-7は、シート抵抗の等時間(各温度10分)アニール特性である。プロトン照射試料では300~400°C付近で未照射試料の値にほぼ回復する。これは照射欠陥の消滅に対応するシート抵抗の変化と考えられるが、LIセンタのアニール特性と良く一致しており、その寄与を示唆する。

未照射およびプロトン照射試料はともに400°C以上でのアニールによって再びシート抵抗が減少の傾向を示す。未照射試料も含めこの減少が認められることから、照射欠陥ではなく熱アニールの効果と考えられる。化合物半導体では化学量論的不整が熱的に発生する可能性が高い。InPはGaAs以上に熱的に不安定であるから、成分元素の蒸発と欠陥の発生は起こりうる。この現象には、アニール誘起欠陥LA-2センタが寄与するものと推測される。さらに照射量の大きい試料では、アニールによるシート抵抗の減少が著しく、N₂照射試料では欠陥の消滅に対応したシート抵抗の増大が認められない。基板の熱劣化が結晶性に依存し、損傷によって促進される可能性が考えられる。実際、イオン照射試料で熱分解が著しく促進されることは、GaAsで認められている。[19]

図4-8は各種試料の抵抗の温度依存性で、抵抗率の活性化エネルギーは図中に示した。未注入基板では活性化エネルギーは0.68eVでこれは従来から知られているFeドープ半絶縁性試料の値[20,21]とよく一致しており、高抵抗化がFeアクセプタの補償作用に起因するものと考えられる。

この活性化エネルギーはシート抵抗と同じくイオン照射やアニール処理によって大幅に変化する。イオン照射により活性化エネルギーは0.2~0.3eVの値となり、この低下は欠陥量に依存するものと考えられる。一方アニールによって活性化エネルギーは増大し、未注入基板のものにほぼ近い値になる。このアニールでは、シート抵抗の回復とLIの消滅がおこるため、残留する深い準位としてはL-1が支配的になっている。狭い測定温度域で大きな温度依存性を示すことおよび高抵抗試料であることを考慮すると、抵抗率の温度依存性は、キャリア密度の活性化過程に起因するものと考えられる。

いまある準位が他を圧倒する密度を持っていると、試料のフェルミレベルは、その準位にピン止めされる。したがって抵抗の活性化エネルギーは準位の活性化

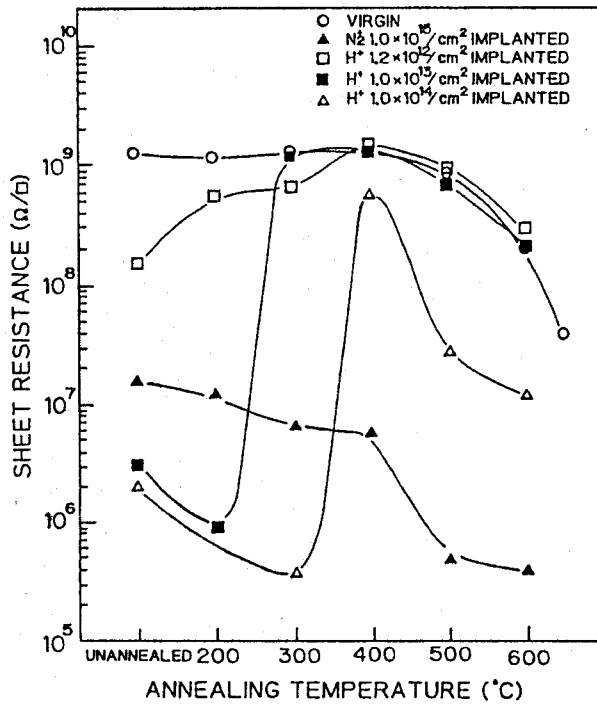


図4-7 シート抵抗のアニール特性

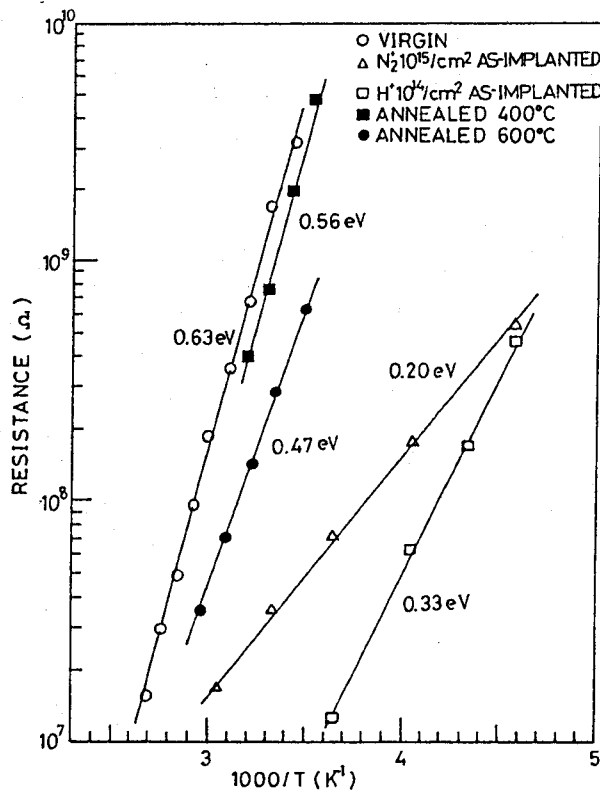


図4-8 シート抵抗測定温度依存性

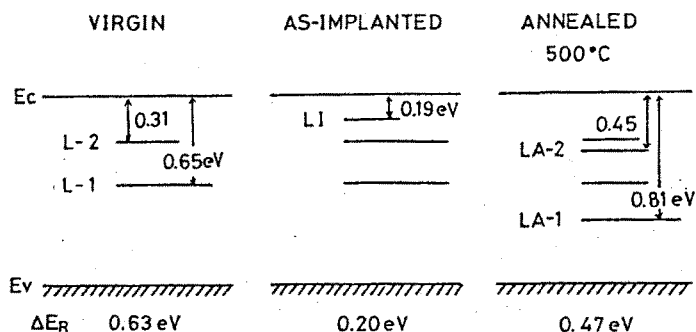


図4-9 各種試料のバンド図と抵抗の活性化エネルギー

エネルギーと一致する。N₂イオン照射直後の試料で見られる0.2 eVはL Iの活性化エネルギーとよく一致しており、フェルミレベルがこの準位にあるものと考えられる。また損傷の程度が低いプロトン照射試料ではピン止めが不十分であるため、より高い活性化エネルギーを示すものと考えられる。アニールにより照射欠陥が消滅すると、活性化エネルギーは未照射基板のものにほぼ等しくなり、基板のセンタにフェルミ準位がピン止めされる。アニール誘起欠陥が支配的になると活性化エネルギーは再び低下してL A-2のものに近い値となる。これらの相関をまとめると、図4-9になる。明らかにイオン照射とアニールプロセスによる半絶縁性InPの電気抵抗の変化は、誘起欠陥に支配されていると結論される。

4. 4 イオンビームエッチング誘起欠陥

前節に述べた結果をもとに、イオンビームエッチング層の残留欠陥を評価した。

エッチングはkaufman型イオン源を持つイオンシャワ装置を用いて、エネルギー0.5~1 keV電流密度0.2~0.5 mA/cm²の条件で1~3分間行った。ソースガスとしてAr、Cl₂を用いた。

図4-10は1 keVでイオンビームエッチングした試料のOTCSスペクトルである。Arによるエッチング試料では、基板に含まれるセンタのほかに

イオン照射欠陥によるL I センタが認められる。1 k e V 程度の低エネルギーのイオン照射であっても同一の欠陥が誘起されており、その種類には本質的な相違が無いことがわかる。一方C l₂によるエッチング試料では明瞭なピークが認められず、損傷度が低いことが示唆される。

図4-11はシート抵抗のアニール特性を示す。各エッチング試料の誘起欠陥による抵抗の減少は、ともに300℃まで

のアニールにより顕著な回復を示す。しかし未注入基板のものより若干低い抵抗値で飽和する。500℃以上のアニールでは再び抵抗値の減少が認められる。これは熱誘起欠陥L A-2の発生に起因するもので、イオンビームエッチングの有無やその条件にはよらない。このアニール特性は60 k e V イオン照射試料のものとよく一致している。

図4-12はエッチング試料のシート抵抗のエッチングエネルギー依存性を示す。シート抵抗はイオン種によらずエッチングプロセスを行うと減少を示す。前節で示したように、この原因は照射欠陥の導入にあると考えられる。C l₂エッチング試料のO T C S スペクトルでは、照射欠陥の存在は検出できないが、シート抵抗の特性はA r エッチング試料と同様の傾向にあり、明らかに誘起欠陥の存在を示している。またC l₂エッチング試料の方が一桁近く抵抗が高く、欠陥総量が少ないことが示唆される。定性的に反応性イオンエッチングの方が

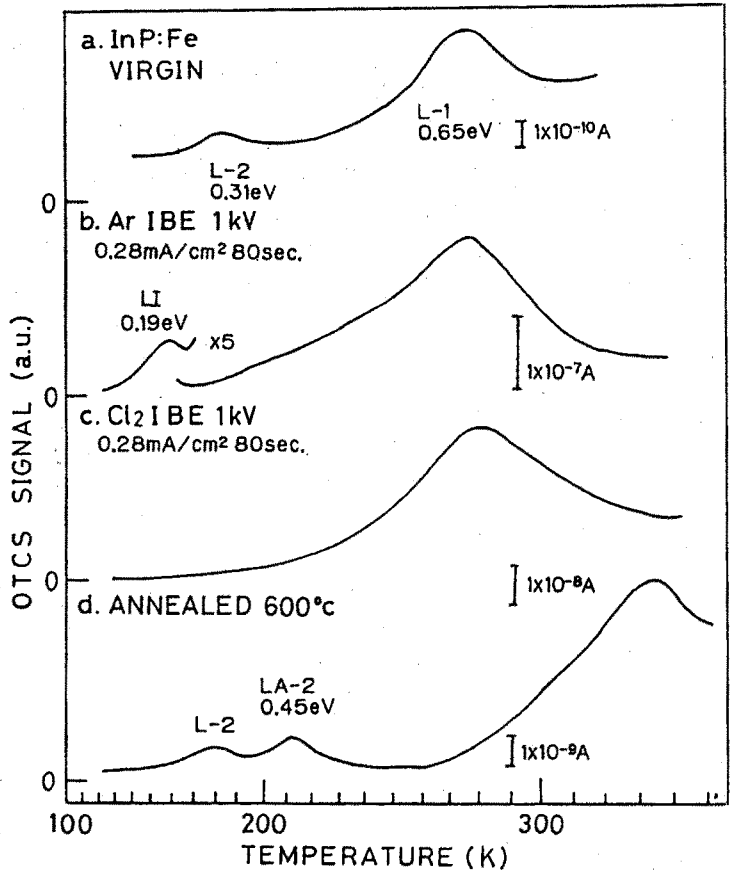


図4-10 IBE試料のO T C S スペクトル

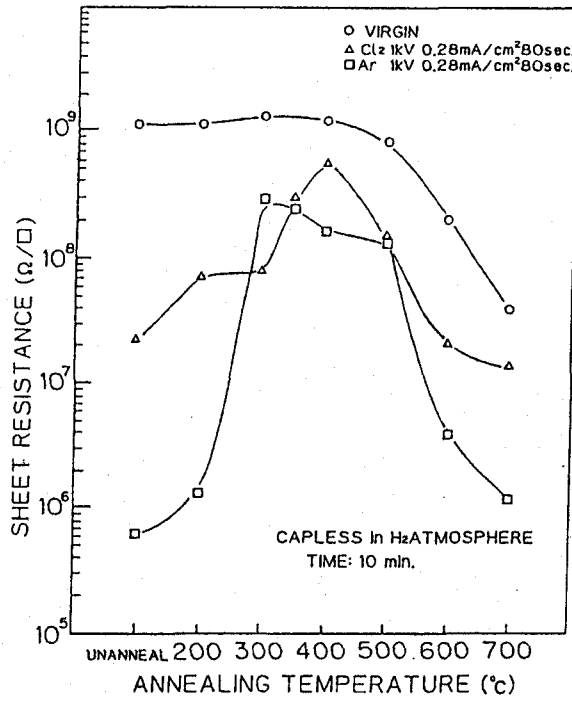


図4-11 IBE試料シート抵抗アニール特性

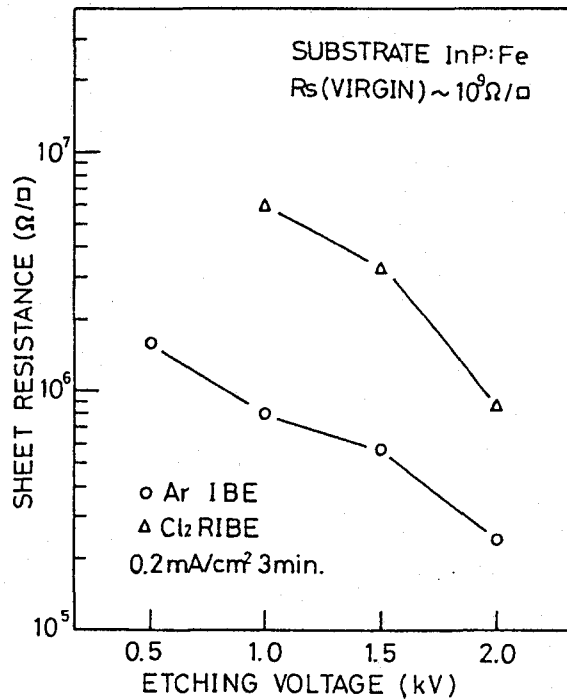


図4-12 シート抵抗のイオンエネルギー依存性

誘起欠陥の影響が少なくこの点で有利であることがわかる。

以上の結果から4-3節に示したプロセス誘起欠陥の描像、すなわち欠陥準位がキャリアの供給源と考えることにより、イオンビームエッチング層の示す電気特性が理解できるものと考えられる。シートコンダクタンス (G_s) は一定の導電率 (σ_i) をもつ厚さ d_i の層の寄与を集めて、

$$G_s = \sum_i \sigma_i d_i = \sum_i q n_i \mu_i d_i \quad (4-12)$$

とかけるから、欠陥量の指標となる。いま移動度 (μ_i) の変化を無視できるとすると各層の導電率 σ_i は欠陥密度に比例する。これを用いて欠陥分布を検討する。図4-13はエッチング表面をさらに化学エッチングして求めた導電率の分布である。実験値に分散が大きいのは、薄層のエッチングを行っているため面内の均一度が良くないこと、共に大きな測定値の差として伝導度を求めていることなどが原因である。

傾向として明らかに Cl_2 エッチングの方が欠陥密度が低くまた分布も浅い。LSS理論によるイオンの飛程は20 Å以下であり、したがって誘起欠陥は飛程に比べ著しく深い分布をとる。類似の現象は3-1節で述べたGaAsの場合にも見られ、少なくともこの二種の化合物半導体に共通するものである。ただ欠陥の影響が及ぶ範囲を比較すると、この現象はGaAsにおいて、より顕著にあらわれるように思われる。

実線はLSS理論[18]によるイオンの分布であり、表面がエッチングされることを考慮しているため、イオン密度の最大値は表面にある。また破線の分布は実験値に合わせた理論曲線で、拡散の効果は分散を大きくすることに寄与すると考えて求めたものである。表4-2に用いたパラメタを示す。

密度に相違はあるが空間分布は、ほぼ同じパラメタで表せることから、分布は拡散によって決まることが示唆される。また異なるイオン種を用いたエッチングでも同種の欠陥が誘起されるものと考えられる。密度の相違はエッチング速度が速いとき生成された欠陥のうちエッチングにより除去される割合が増し、試料に残留するものが減少するためである。

この実験ではエッチング時間は一定であり、エッチング深さとしては Cl_2 エッチングの方が4倍程度深い。同一の深さをエッチングする際には、照射量が減少するから、 Cl_2 エッチングのほうがさらに誘起欠陥を抑制できるものと考えられる。従来からエッチング速度の速いイオンビームエッチングのほうが、

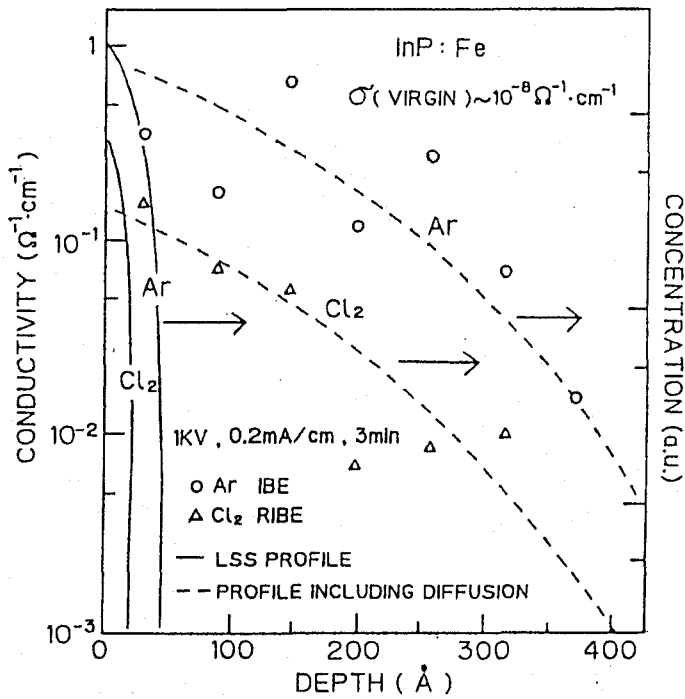


図4-13 導電率の分布

表4-2 分布曲線のパラメータ (A)

イオン種	飛程	分散(LSS)	分散(拡散)	エッチング深さ
Ar	19.4	13.6	163	840
Cl ₂	12.5	9.3	160	3200

1KeV, 0.2mA/cm², 3min

誘起欠陥の観点からも有利であることが定性的に言われてきた。この推測を裏付ける根拠の一つが示されたことになる。同時にこの結果は、反応性イオンビームエッチングにおいても誘起欠陥の発生が避けられないことを示している。特に欠陥が拡散するときは問題は深刻である。したがって、欠陥発生そのものを除去する方向でプロセスの開発を進める必要がある。

4. 5 まとめ

F eドーパ半絶縁性 I n P に及ぼすイオンビーム照射および熱アニールの効果を O T C S 法とシート抵抗の測定を通じて調べた。

イオン照射欠陥に付随した 0.19 eV のセンタを検出し、そのアニール特性イオン種、照射量依存性を明らかにした。さらにアニールが誘起する2種の欠陥準位を検出した。これら誘起欠陥と電気抵抗の相関を検討し、電気的に活性化誘起欠陥の挙動から電気特性の変化が説明できることを示した。

これらの結果をもとにイオンビームエッチング試料の評価を行い、欠陥が飛程よりも深く分布すること、反応性イオンビームエッチングにより誘起欠陥が低減できることを示した

また未照射基板では活性化エネルギー 0.65 eV と 0.31 eV の2種の深い準位が検出された。 0.65 eV の準位はシート抵抗の活性化エネルギーとよく一致することから、主要な添加不純物 F e に付随する補償センタと考えられる。

第4章 参考文献

- [1] M. Levinson, J.L. Benton and L.C. Kimerling, Phys. Rev. B27 (1983) 6216.
- [2] A. Sibille, J. Suski and M. Gilleron, J. Appl. Phys. 60 (1986) 595.
- [3] J.P. Donnelly and C.E. Hurwitz, Solid State Electron., 20 (1977) 727.
- [4] J.P. Donnelly, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 568.
- [5] W.E. Spicer, P.Skeath, C.Y. Su and I. Lindau, J. Vac. Sc. Technol. 16 (1979) 1427.
- [6] W.E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano and I. Lindau, J. Vac. Sc. Technol. B6 (1988) 1245.
- [7] Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneau and D. Bois, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 821.
- [8] G.M. Martin and D. Bois, Semiconductor Characterization Techniques eds P.A. Barnes and G.A. Rozgonyi (Electrochem. Soc., Princeton, 1978) p.32.
- [9] D.C. Look, Semiconductors and Semimetals Vol.19 (1983, Academic Press, New York) p.76.
- [10] Y. Yuba, Y. Jyudai, K. Gamo and S. Namba, Physica 116B (1983) 461.
- [11] Y. Yuba, K. Gamo, Y. Judai and S. Namba, The Physics of VLSI, Palo Alto, 1984 ed. J.C. Knights, AIP Conf. Proc. Ser. 122 (1984) p.286.
- [12] C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier and A.F. Tasch Jr., Solid State Electron. 13 (1970) 795.
- [13] O. Wada, A. Majerfeld and A.N.M.M. Choudhury, J. Appl. Phys. 51 (1980) 347.
- [14] A.M. White, A.J. Grant, and B. Day, Electron. Lett. 14 (1978) 409.

- [15] M. Levinson, J.L. Benton, H. Temkin and L.C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 990.
- [16] A. Shibile and J.C. Bourgoïn, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 956.
- [17] J.K. Rhee and P.K. Bahattacharya, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4247.
- [18] J.F. Gibbons, W.S. Johnson and S.W. Mylroie, Projected Range Statistics, 2nd ed. (Dowden, Hutchinson and Ross, PA, 1975).
- [19] S.T. Picraux, Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials ed. B. Crowder (Plenum, New York, 1973) p.641.
- [20] O. Mizuno and H. Watanabe, Electron. Lett. 11 (1975) 118.
- [21] D.C. Look, Phys. Rev. B20 (1979) 4160.

第5章 結論

深い準位の測定に有力なDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)法とOTCS (Optical Transient Current Spectroscopy)法を用いて、GaAsおよびInPのビームプロセス誘起欠陥の評価を行った。本研究で得られた結論を取りまとめて以下に示す。

第2章ではイオンビーム誘起欠陥の効果を局在準位の挙動から解明する糸口として、プロトン、Arイオン照射欠陥および電子線照射欠陥の準位スペクトルとアニール特性を調べ、相互の関連を検討した。

1) MeVレベルのプロトンおよび電子線照射を同種試料に行い、従来から知られているE3、E5準位のほかに熱的に安定なP1~3のセンタが生じることを明らかにした。これらは、DLTSスペクトル上では類似しておりアニール特性の相違から分離できることを示した。

またプロトン照射のほうが、これら熱的に安定な準位を高い割合で生成することを明らかにした。P1~3センタはAs格子のフレンケル対が再結合を免れて放出するAsの空格子または格子間原子に起因する。

2) 60keVプロトンの照射により、3種以上の電子捕獲準位が生成される。これらの準位について活性化エネルギー、注入量依存性およびアニール特性を明らかにした。損傷の程度が増すと深い準位が支配的になる。これらのセンタは電子線照射欠陥と類似しており、200°Cでアニールステージを示すものはE3センタ、そのほかのものはP1~P3センタであると考えられる。

3) 60keV Arイオン照射欠陥は、低照射量のとき0.6eV程度の活性化エネルギーのものが支配的である。これらはP2, P3, 固有欠陥EL3センタと類似したものであり、イオンの飛程に比べ深い領域で検出される。EL3と類似したものは600°Cアニールののちも残留する。

第3章では、GaAsについてより具体的なビームプロセスが誘起する欠陥をDLTS法を用いて研究し、電気特性との相関を調べた結果を述べた。

イオンビームエッチング

4) 1keVのイオン照射により5種の誘起欠陥準位を検出した。このうちP3とP1と考えられるものが支配的である。これらはイオンの飛程

よりも2桁近い深さまで検出されおのおの異なった分布を示す。

- 5) 500°Cアニール後の残留欠陥は、DLTS測定では $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度でキャリア減少量と一桁近く異なる。ここで検出されるもの以外にキャリア補償センタとなる残留欠陥が存在する。
- 6) プロセス誘起欠陥を避ける現実的な対策はイオンビームエッチングにさらにプラズマあるいは化学エッチングを行い重損傷層を取り除くことである。

パルスレーザアニール

- 7) バルクの主要な深い準位であるEL2センタが、イオン注入試料の結晶化の最適エネルギー域のQスイッチルビレーザパルス光の照射により消滅することを初めて示した。さらにプロトン照射欠陥のアニール特性を調べた。欠陥種によりアニール効果が異なることから熔融相ではなく固相の短時間加熱効果によって欠陥の減少が起こる可能性がある。

分子線成長層基板界面の研究は、深い準位と界面におけるキャリア減少の関連を調べるため行った。

- 8) 界面のキャリア減少は成長層 $\sim 5000 \text{ \AA}$ 程度まで認められる。この領域に局在する 0.83 eV のセンタを検出した。定量的な比較からこのセンタはキャリア減少の主因ではないことを明らかにした。
- 9) 界面のキャリア減少は、基板表面の酸化物や吸着不純物に起因する可能性が高い。また基板のイオン照射の影響は少なく、特に低照射量のときは未照射基板のものと有意差は認められない。再成長を駆使したデバイス構造の製作には基板のその場エッチングや超高真空下での清浄連続プロセスが必要である。

第4章では半絶縁性InPの誘起欠陥に付随した深い準位をOTCS法を用いて研究した結果を述べた。

- 10) イオン照射によって 0.19 eV のセンタが、またアニールにより2種のセンタが誘起されることを明らかにし、その照射量およびアニール温度依存性を調べた。またこれらの誘起欠陥の挙動から、照射とアニールによる半絶縁性基板の電気抵抗の変化が説明できることを示した。
- 11) イオンビームエッチング層の評価を行い、欠陥が 600 \AA 程度まで分布することを明らかにした。誘起欠陥量のイオン種依存性から、反応性エッチングは誘起欠陥の低減に有効であることを示した。

謝 辞

本研究は大阪大学基礎工学部難波進教授のご指導のもとに行われたもので、先生の終始変わらぬご懇切なご教示とご鞭撻によってなし遂げられたものであり、ここに深甚な謝意を表すものである。大阪大学基礎工学部蒲生健次教授にはイオン注入をはじめビームプロセスについて直接のご指導をいただき、有益なご助言をいただいた。日頃のご理解ご支援とあわせ厚くお礼を申し上げる。また本論文をまとめるにあたり、ご懇切なご指導ご助言をいただいた大阪大学基礎工学部浜川圭弘教授、山本錠彦教授には日頃のご配慮とあわせ深く感謝するものである。

筑波大学升田公三教授、川辺光央教授には、先生がたの大阪大学ご在任中ご指導をいただき、その後もかわらぬ励ましをいただいている。筑波大学村上浩一助教授には格子欠陥の物理やレーザアニールの研究について常に示唆に富むご討論とご助言をいただき、啓発されるところが多くあった。深く感謝するものである。

また大阪大学極限物質研究センタおよび基礎工学部の有留宏明助教授、高井幹夫助教授には、研究生活の様々な局面でご協力やご助言をいただいた。本研究の遂行にあたって美濃邦夫技官、河崎清技官には一方ならぬご助力をいただいた。厚くお礼を申し上げたい。

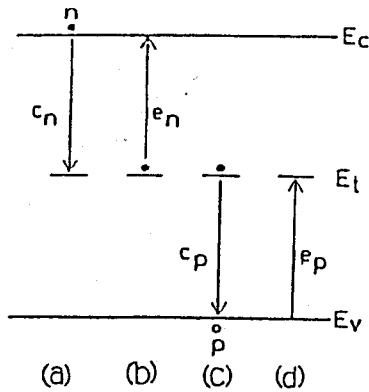
この研究の初期に有益なご助言をいただいた長沢紘一博士（三菱電機LSI研究所）、造田安民博士（東芝総研）に深く感謝します。本研究にご理解を示され、発展の方向を示唆いただいたことは、その後の研究遂行にあたって大きな励ましとなりました。

試料の提供などご配慮を得た川崎康弘、山崎肇、藤本正友（NTT）加藤真理（三菱電機LSI研究所）の各氏に感謝の意を表します。

本研究の過程で多数の難波研究室の卒業研究生および大学院生の方々のご助力を得た。特にOTCS法の開発と応用について大坪宏安、十代勇治、松原邦雄、DLTS法の解析および自動測定について松尾雅仁、石田友弘、MBE法の基礎技術の確立と応用について榎本義文、林正康、楠見之博、低エネルギーイオン照射欠陥の評価について榎井規雄の諸君のご協力に深く感謝するものである。また原稿や図面の整理にご助力を得た阪本利司、谷口裕昭、山沢真浩の諸君にも厚くお礼申し上げる。ここに記して長く記憶にとどめたい。

付録 接合容量法による深い準位の測定

1. 深い準位の荷電状態の変化



図A-1 深い準位の関与した
キャリアの遷移過程

電子（あるいは正孔）の局在準位バンド間の遷移は、ショックレイ・リード（Shockley・Read）およびホール（Hall）統計によって現象論的に記述できる。局在準位が関与したキャリアの遷移は、図A-1に示すような4つの電子遷移素過程が考えられる。ここで矢印は電子の遷移方向を示す。

- a) 伝導電子の捕獲
- b) 束縛電子の放出
- c) 正孔の捕獲
- d) 束縛された正孔の放出

以上4つの過程に基づいて局在準位に捕獲された電子の密度 n_t の時間変化率（レート方程式）を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= e_n n_t - n C_n (N_t - n_t), \\ \frac{dp}{dt} &= e_p (N_t - n_t) - p C_p n_t, \\ \frac{dn_t}{dt} &= \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} \\ &= C_n (N_t - n_t) n - e_n n_t - C_p n_t p + e_p (N_t - n_t). \end{aligned} \quad (A.1)$$

- ただし、 n : 伝導帯における電子密度
 p : 価電子帯における正孔密度
 C_n : 電子の捕獲係数 (Capture Coefficient)
 C_p : 正孔の捕獲係数
 e_n : 電子の放出率 (Emission Rate)
 e_p : 正孔の放出率

N_t : 局在準位密度

また、 C_n 、 C_p は電子、正孔に対する捕獲断面積 σ_n 、 σ_p 、及び熱速度 v_n 、 v_p (ボルツマン分布では、 $v_{n,p} = (3kT/m^*_{n,p})^{1/2}$) を用いて、

$$C_n = \sigma_n v_n, \quad C_p = \sigma_p v_p \quad (A.2)$$

とあらわせる。さらに、 e_n 、 e_p は熱平衡状態では、フェルミレベルが準位と一致するとき、熱放出過程と捕獲過程が等しくなるいわゆる詳細平衡の原理により、

$$\begin{aligned} e_n &= C_n N_o g^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_o - E_t}{kT}\right), \\ e_p &= C_p N_v g \cdot \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right), \end{aligned} \quad (A.3)$$

とかける。ただし、 N_o 、 N_v はそれぞれ伝導帯、価電子帯の有効状態密度である。

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{2\pi m^*_{n,p} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (A.4)$$

ここで、 $m^*_{n,p}$: 電子、正孔の有効質量

k : ボルツマン定数

h : プランク定数

T : 絶対温度

E_o 、 E_v : 伝導帯、価電子帯のエネルギー

E_t : 局在準位のエネルギー

g : 縮退度 (通常は E_t に含める。)

ここで(A.1)の解を考える。簡単のため、

$$A = C_n n + e_p, \quad B = C_p p + e_n \quad (A.5)$$

とおく。

いま $t=0$ で局在準位が捕獲電子で満たされている場合 ($n_t = N_t$) の解は次のようになる。

$$\begin{aligned} n_t &= N_t & t \leq 0. \\ n_t &= (A/A+B)N_t + (B/A+B)N_t \exp[-(A+B)t] & t > 0. \end{aligned} \quad (A.6)$$

また $t = 0$ で局在準位が電子を捕獲していないときは、

$$\begin{aligned} n_t &= 0 & t \leq 0, \\ n_t &= (A/A+B)N_t \{1 - \exp[-(A+B)t]\} & t > 0, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

となる。(A.1)の解は、通常指数関数的な時間依存性を示し、その時定数には、 $A-1$ 図に示した4つの過程の遷移速度がすべて寄与することがわかる。

また定常状態の占有率も、これら4つの過程の競合で決まり、

$$n_t / N_t = A/A+B \quad (\text{A.8})$$

となる。

熱的な過程では、4つの過程のうちの1つが支配的になり、解はさらに簡単になる。局在準位が電子捕獲準位、すなわち、 $e_n \gg e_v$ 、 $C_n \gg C_v$ が成立する場合を考える。

式(A.7)に相当する $t = 0$ においてすべて電子が出払っているとき、電子の捕獲過程が支配的になるとこれ以外の遷移を無視して、

$$n_t(t) = N_t [1 - \exp(-n C_n t)] \quad (\text{A.9})$$

となる。

また式(A.6)に相当する場合には、

$$n_t(t) = N_t \exp(-e_n t) \quad (\text{A.10})$$

となる。これはpn接合、ショットキー接合などの自由キャリアの存在が無視できる空乏層内の局在準位が示す過程である。

2. 接合容量の過渡変化

準位の荷電状態とその時間変化は、これと相互作用するキャリア密度に依存する。pn接合あるいはショットキー接合の空乏層では近似的に自由キャリアが無視でき、さらにその幅がバイアスの値で制御できる。したがって接合領域にある局在準位は、バイアスに依存してその空乏層 ($n = p = 0$) または中性領域に存在することになる。バイアスの変化によって局在準位は(A.9)(A.10)の過渡現象を起こす。これにともなう空間電荷密度の変化は接合容量の測定から検出できる。

接合容量分光法は、基本的にこの原理に基づいて特定の深い準位の放出率、

捕獲率を解析して、そのエネルギー準位、捕獲断面積および密度を求める。

深い準位の荷電状態と接合容量の関係を考える。ここで接合容量は高周波で測定し深い準位の影響を受けないものとする。

このとき単位面積当りの接合容量 C は空乏層幅 W をもつ平行平板コンデンサと考えられるので

$$C = \epsilon / W, \quad (A.11)$$

ただし ϵ : 半導体の誘電率

となる。

バイアスをパルス的にゼロから $-V_r$ に変化したとき、接合容量が示す過渡変化を n 形ショットキ接合試料について図 A-2 に示す。図 A-2 (i) において中性領域 ($x > W_i$) にある準位は、(A.9) による捕獲過程が支配的となり、定常状態では電子ですべて満たされる (a)。逆バイアスを $-V_r$ に戻すと空乏層の幅は W_0 に広がり、定常状態の擬フェルミ準位 E_F より上部にある準位の電子は (A.10) に従って伝導帯に放出され (b)、定常状態では占有率は 0 になる (c)。この荷電状態の変化に対応して接合容量は図 A-2 (i) に示す過渡現象を示す。

このとき、深い準位が均一に分布するとするとパルス印加後 t における空間電荷密度 $\rho(t)$ は、

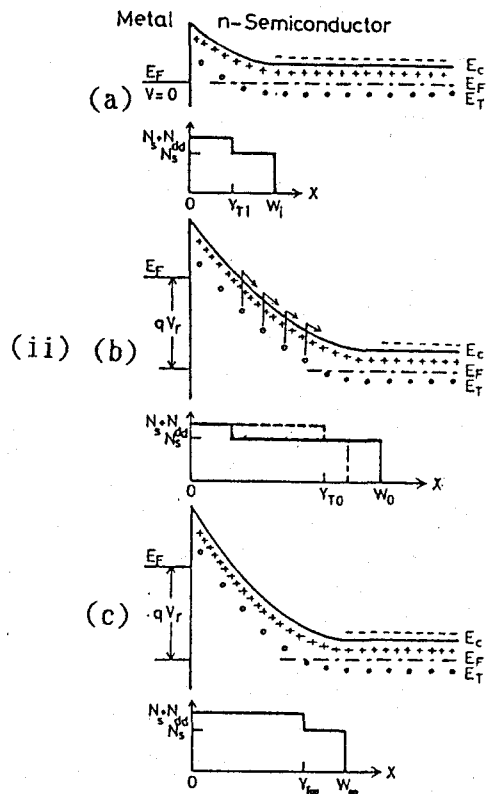
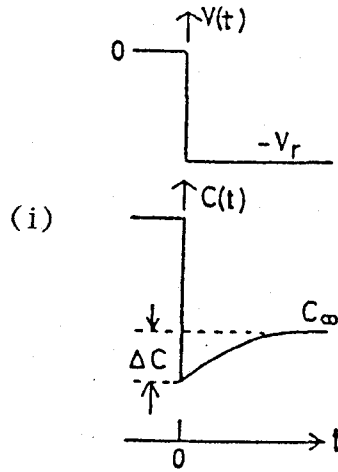


図 A-2 接合容量の過渡変化(i)とバンドダイアグラム(ii)

$$\rho(t) = N_s + N_t - n_t(t), \quad (\text{A.12})$$

N_s は浅い準位の密度,

である。ポアッソンの方程式を解いて単位面積当りの接合容量 $C(t)$ は、

$$C(t) = \left(\frac{\epsilon q (N_s + N_t - n_t(t))}{2(V_d + V_r)} \right)^{1/2} \quad (\text{A.13})$$

と求めることができる。ただし、 ϵ : 半導体の誘電率, q : 電子の電荷, V_d : 拡散電位である。

ここで(A.10)を代入して、

$$C(t) = \left(\frac{\epsilon q N_s}{2(V_d + V_r)} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{N_t}{N_s} \{1 - \exp(-e_n t)\} \right]^{1/2} \quad (\text{A.14})$$

を得る。さらに $N_t \ll N_s$ のときは、

$$\begin{aligned} C(t) &\doteq \left(\frac{\epsilon q N_s}{2(V_d + V_r)} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{N_t}{2N_s} \{1 - \exp(-e_n t)\} \right] \\ &= C(\infty) + \{C(0) - C(\infty)\} \exp(-e_n t) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

となる。(A.15)は、限られた条件のもとで接合容量が、占有電子と同一の時定数をもつ指数関数的な時間変化を示している。

また接合容量の過渡変化分 $\Delta C = C(\infty) - C(0)$ は、

$$\Delta C / C(0) = N_t / 2N_s \quad (\text{A.16})$$

となり、深い準位密度と関連づけられる。

従来の接合容量分光法は、式(A.15)(A.16)を基礎として局在準位の非可逆的な荷電状態変化を解析し、深い準位の特性パラメータを求める。

式(A.15)(A.16)は、深い準位による接合容量の過渡変化を解析する出発点として、非常に有用であるが、先にみたように近似式である。ここでは図A-2に示すように空間電荷が空乏層端でステップ状の分布をもつとして、過渡容量と深い準位の関係を考える。より厳密には、空乏層端からの自由キャリアの拡散を考える必要があるが、副次的な効果であるからここでは無視する。

パルス印加後もにおけるポアッソンの方程式は次のようになる。

$$V_d + V_r = \frac{q}{\epsilon} \left\{ \int_0^{W(t)} x N_s(x) dx + \int_0^{W_i - \lambda} x N_t(x) dx + \int_{W_i - \lambda}^{W(t) - \lambda} x [N_t(x) - n_t(x, t)] dx \right\} \quad (\text{A.17})$$

右辺第1項は浅い準位の寄与で、第3項が時間変化する深い準位の寄与を表す。ここで λ は W から E_t と E_F が交差する点 Y までの距離で、

$$\lambda = \left(\frac{2 \epsilon (E_F - E_t)}{q^2 N_s} \right)^{1/2} \quad (\text{A.18})$$

と与えられる。

$t > 0$ において印加電圧は一定であるから、

$$\int_{W(t)}^{W_0} x N_s dx = \int_{W_i - \lambda}^{W(t) - \lambda} x N_t(x) [1 - \exp(-e_n t)] dx \quad (\text{A.19})$$

が(A.17)から得られる。

$t = \infty$ では、 $W(\infty) \geq x \geq W_i$ で N_t が均一とすると(A.19)から、

$$N_t = \frac{\int_{W(\infty)}^{W_0} x N_s dx}{W(\infty)} \frac{W(\infty) - \lambda}{W_i - \lambda} \quad (\text{A.20})$$

となる。

各条件における空乏層の幅 W は、 $C(t) = \epsilon / W(t)$ の関係から容量値によって表すことができる。この考えで(A.20)を整理すると、

$$N_t / N_s = 2 \left(\frac{C(\infty) - C(0)}{C(0)} \right) \left[1 - \frac{2\lambda}{W} \left(1 - \frac{C(\infty)}{C_i} \right) - \left(\frac{C(\infty)}{C_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{A.21})$$

が得られる。ここで準位が不均一分布をもつときには、 N_t は区間 $Y_i = W_i - \lambda$ から $Y(\infty) = W(\infty) - \lambda$ までの局在準位密度の平均値を示していると考えてよい。さらに λ の寄与が小さいときは(A.21)は近似的に、

$$N_t / N_s = 2 \left(\frac{C(\infty) - C(0)}{C(0)} \right) \left[1 - \left(\frac{C(\infty)}{C_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{A.22})$$

となる。

3. DLTS法

DLTS法は前節の接合容量の過渡変化に基礎をおきながら、rate-windowの考えを取り入れた信号処理方式を採用し、深い準位の評価法としての可能性を著しく拡大した。特に共存する準位をエネルギースペクトルの形で定量的に分離識別することを可能とした点に特徴がある。

ここでDLTS信号 δC は t_1 , t_2 における容量の差として定義され、

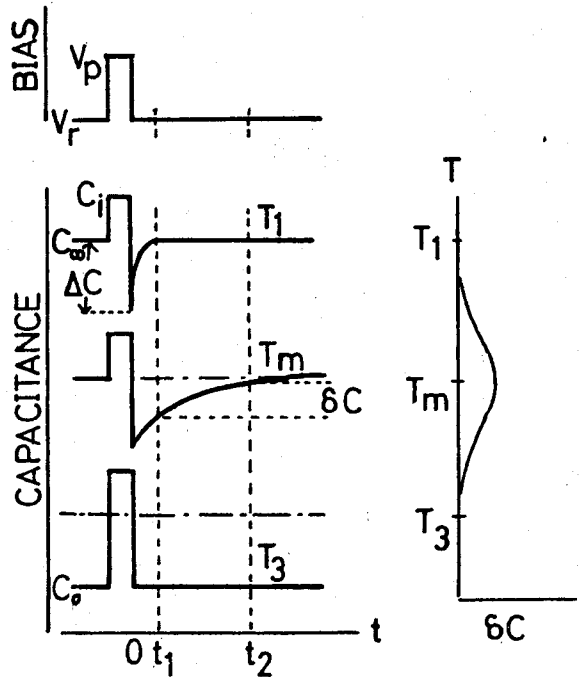
$$\delta C = C(t_1) - C(t_2) \propto \{ \exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2) \} \quad (\text{A.23})$$

(A.3)からわかるように e_n は強い温度依存性をもつため、温度走査しながら δC を測定すると図A-3に示すように、低温 T_3 で e_n が小さいときや高温 T_1 で e_n が大きいところでは δC の信号が小さく、 t_1 , t_2 が熱放出率に見合った温度(T_m)で極値をとる。ある特定の減衰時定数をもつ信号のみが、選択されて検出されることになり、これをrate-windowとよぶ。この方式によって共存する準位は、異なった温度で極値を示すため、準位を識別することが可能となる。式(A.23)が極値をとる条件

$$d(\delta C)/dT|_{T=T_m} = 0 \text{ から}$$

(A.3)を考慮して次式が得られる。

$$e_n = \frac{\ln(t_1/t_2)}{t_1 - t_2} \quad (\text{A.24})$$



図A-3 DLTS法 接合容量の応答とRate-Window

さらに実験条件である t_1 と t_2 を変えて DLT S スペクトルを測定することにより、 e_n と T_m の関係が求まり、さらに $\ln(T_m^2/e_n)$ vs $1/T_m$ の形式でプロット (アレニウスプロット) すれば、(A.2), (A.3) にしたがって傾きから活性化エネルギー (ここでは $E_c - E_t$)、 y 切片から捕獲断面積を知ることができる。逆に、 e_n の温度依存性は各々の局在準位に固有の関係なので DLT S 法により各局在準位を識別して分光学的に議論することが可能である。

4. バイアス変調微分 C-V 法

図 A-4 は、n 形半導体に作成したショットキ接合のバンドダイアグラムと電荷分布を示す。ここで深い準位はドナと仮定し、その密度を N_{dd} とする。これをもとに微分 C-V 法によるキャリア密度の測定を考える。

接合容量に加わる逆バイアスによって、空乏層幅 w と深い準位とフェルミ準位の交点 y が定まっている。逆バイアスが ΔV だけ変化すると、図のハッチング部分で空間電荷量が変わる。

これに対応する電荷の増分 ΔQ は、

$$\Delta Q = q N_s(w) \Delta w + q N_{dd}(y) \Delta y \quad (\text{A.25})$$

と深いドナの寄与を含めて表すことができる。

この ΔQ による $0 \leq x \leq W$ の間の電界の増分 ΔE は、ガウスの定理より

$$\Delta E = \frac{\Delta Q}{\epsilon} \quad (\text{A.26})$$

となる。したがって、 ΔV は

$$\Delta V = W \Delta E = \frac{q}{\epsilon} [N_s(w) w \Delta w + N_{dd}(y) y \Delta y] \quad (\text{A.27})$$

となる。容量の定義から

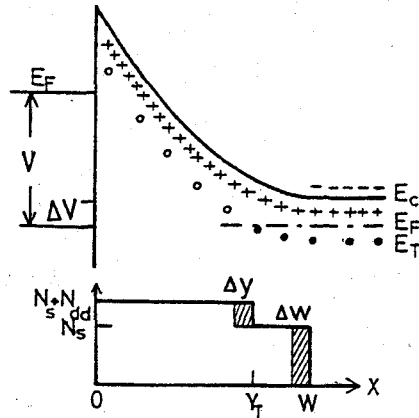


図 A-4 接合のバンドダイアグラムと空間電荷の分布

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\epsilon [N_s(w)\Delta w + q N_{dd}(y)\Delta y]}{[N_s(w)w\Delta w + N_{dd}(y)y\Delta y]} \quad (\text{A.28})$$

が得られる。ここで容量は高周波で測定すると考えると、深い準位は ΔV には応答しないので、

$$C = \epsilon / w \quad (\text{A.29})$$

となり、接合容量は空乏層幅 w をもつ平行平板コンデンサのものと一致する。またこの式から、

$$\frac{\Delta V}{w\Delta w} = \left(\frac{C^3}{\epsilon^2} \right) \left(\frac{\Delta V}{\Delta C} \right) = \left(\frac{-2}{\epsilon^2} \right) \left(\frac{\Delta V}{\Delta (C^{-2})} \right) \quad (\text{A.30})$$

が得られる。

したがって(A.27)(A.30)から

$$\left(\frac{C^3}{q\epsilon} \right) \left(\frac{\Delta V}{\Delta C} \right) = N_s(w) + q N_{dd}(y) \left(\frac{y\Delta y}{w\Delta w} \right) \quad (\text{A.31})$$

となる。

深い準位が存在しないときは、よく知られた公式

$$N_s(w) = \left(\frac{C^3}{q\epsilon} \right) \left(\frac{\Delta V}{\Delta C} \right) \quad (\text{A.32})$$

$$w = \epsilon / C$$

に帰着し、浅いドナすなわち自由キャリアの分布を求めることができる。

周波数 ω の正弦波の ΔV に対する深い準位の小信号応答を(A.1)をもとに考える。このとき荷電状態を変えるのは、 y 付近の微小領域に存在する準位である。この領域では、捕獲過程と放出過程がほぼ釣り合うので近似的に $e_n \doteq C_n n$ が成立する。伝導帯とのキャリア遷移のみを考慮すると(A.1)から、

$$\begin{aligned} dn_t / dt &= C_n (N_{dd} - n_t) n - e_n n_t \\ &= -2 e_n n_t + e_n N_{dd} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

となる。またイオン化したドナ $N_{dd}^+ = N_{dd} - n_t$ については、

$$\begin{aligned} dN_{dd^+}/dt &= -dn_t/dt \\ &= -2e_n N_{dd^+} + e_n N_{dd} \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

となる。したがってこの解は、

$$N_{dd^+} = (1/2) N_{dd} \left(\frac{1 - j\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (\text{A.35})$$

となる。ただし、 $\tau = 1/2e_n$ である。

空間電荷としてはこの式で示すイオン化したもののみが寄与する。したがってバイアスの周波数に依存して、深い準位の空間電荷密度への寄与が異なるから、(A.31)が与えるキャリア密度に周波数分散が現れ、

$$\left(\frac{C}{q\epsilon} \right) \left(\frac{\Delta V}{\Delta C} \right) = N_s(\omega) + qN_{dd}(y) \left(\frac{y\Delta y}{w\Delta w} \right) \quad \omega \ll 2e_n \quad (\text{A.36})$$

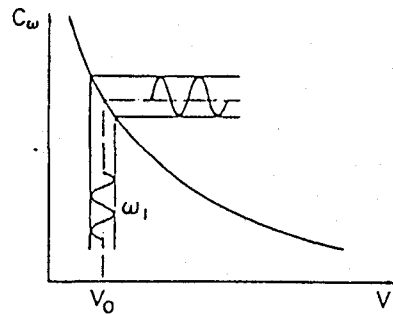
$$= N_s(\omega) \quad \omega \gg 2e_n \quad (\text{A.37})$$

となる。深い準位の熱放出過程がバイアス変化に追従できないときは、浅い準位の寄与だけとなり、深い準位の影響を受けないキャリア密度が求められる。

(A.32)あるいは(A.36)(A.37)にあらわれる $(\Delta V/\Delta C)$ を測定するには深い準位の有無にかかわらず、図A-5に示すバイアス変調法を用いるのが優れた方法である。実験的には、バイアス電圧Vに重畳して周波数 ω の微小な低周波 ΔV 電圧を印加して、Cの ω 成分 ΔC を位相敏感検波すればよい。さらにCの直流成分を合わせて測定することにより

(A.32)または(A.36)(A.37)によって、空間電荷密度分布を求めることができる。具体的な測定系の構成例は第二章に示した。

またバイアス変調C-V法は、キャリア密度分布の測定法としてだけでなく深い準位の測定にも有用である。(A.36)(A.37)にみられる周波数分散を用いて深い準位の分布が決定できる。一つの方法は ω を変化する方法であるが、熱放出率が強い温度依存

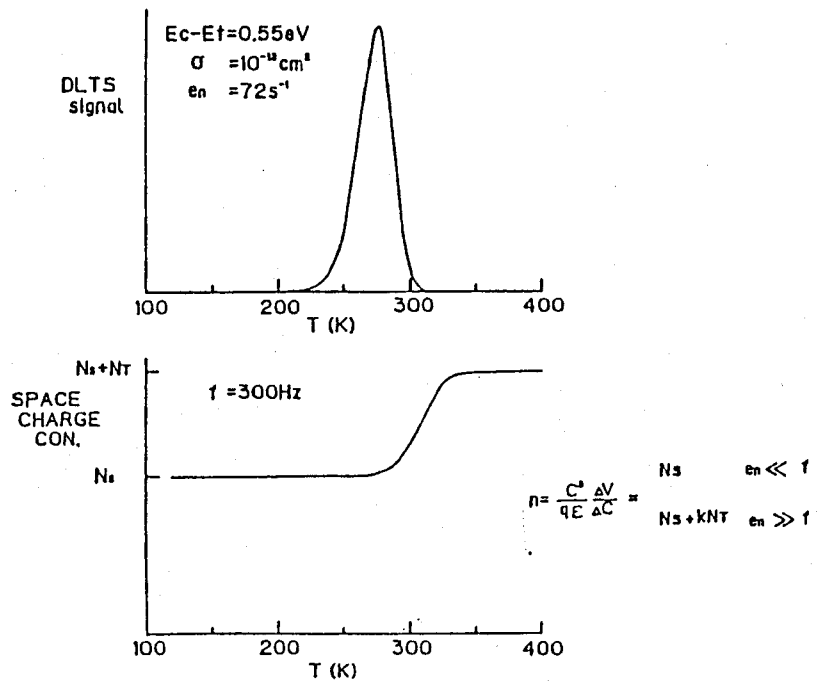


図A-5 バイアス変調による $\Delta C/\Delta V$ の測定

性をもつことから、 ω を固定し (A.36) の左辺の温度依存性を調べることで等価な結果が得られる。

その一例を図 A-6 に示す。これは、 $E_c - E_t = 0.55 \text{ eV}$, $\sigma = 10^{-13} \text{ cm}^2$ の準位パラメータをもつ深いドナが存在する試料の空間電荷密度の温度依存性で変調周波数は 300 Hz である。これからわかるように、DLTS ピークを目安にしてピークの低温側と高温側の空間電荷密度を求め、その差から着目した準位の分布を知ることができる。

図 A-6 バイアス変調法と DLTS 法による深い準位の測定



発表論文リスト

-- A --

- [1] DLTS study of implanted GaAs
Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba
Proc. 1st. Intern. Conf. on Ion Beam Modification of Materials,
Budapest, Sept. 1978 ed. J. Gyulai et al (Central Res. Inst.
for Phys. Hungary 1979) p-557
- [2] Laser-irradiation effects on unencapsulated GaAs studied
by capacitance spectroscopy
Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba
Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 156
- [3] Deep levels in implanted pulse-laser-annealed GaAs
Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami, A.H. Oraby and S. Namba
Nucl. Instr. Meth. 182/183 (1981) 699
- [4] Proton implantation damages in GaAs studied by capacitance
transient spectroscopy
Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba
Proc. 11th International Conf. on Radiation Effects in Semicon.
Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) 329
- [5] GaAs のパルス・レーザ・アニール -- 注入欠陥および深い準位の
アニール特性 --
弓場 愛彦, 蒲生 健次, 難波 進 レーザー研究 9 (1981) 638
- [6] Deep levels in implanted and laser annealed GaAs studied by
current- and capacitance-transient measurements
Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba
Gallium Arsenide and Related Compounds 1981 ed. T. Sugano
Inst. Phys. Conf. Ser. No 63 (1982) p-221
- [7] OTCS study of defect state in Fe doped semi-insulating InP
induced by ion irradiation and thermal annealing
Y. Yuba, Y. Judai, K. Gamo and S. Namba
Physica 116B (1983) 461
- [8] Characterization of deep level defects in reactive ion beam
etched InP
Y. Yuba, K. Gamo, Y. Judai and S. Namba
The Physics of VLSI, Palo Alto, 1984 ed. J.C. Knights
AIP Conf. Proc. Ser. 122 (1984) p-286
- [9] Deep levels in GaAs induced by electron, proton and heavy ion
irradiations and their annealing behavior at high temperature
Y. Yuba, M. Matsuo, K. Gamo and S. Namba
J. Electron. Mater. 14a (1985) 973
- [10] Characterization of ion beam etching induced defects in GaAs
Y. Yuba, T. Ishida, K. Gamo and S. Namba
J. Vac. Sci. Technol. B-6 (1988) 253

-- B --

- [1] Electrical properties of zinc ion implanted layers in gallium
arsenide

- M. Fujimoto, Y. Kawasaki, T. Imai, Y. Yuba and S. Namba
Proc. US-Japan Seminar on Ion Implantation in Semiconductors,
Hieizan Aug. 1971, ed. S. Namba (Japan. Soc. for the Promotion
of Sci. Tokyo 1972) p165
- [2] Hall effect measurements of Zn implanted GaAs
Y. Yuba, K. Gamo, K. Masuda and S. Namba
Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 641
- [3] Proton irradiation damages in GaAs studied by junction
capacitance technique
Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba
Intern. Conf. on Rad. Phys. in Semicon. and Rel. Mater.,
Tbilishi, Sept. 1979
- [4] Laser annealing of Te ion implanted GaAs
K. Gamo, F. Katano, Y. Yuba, K. Murakami and S. Namba
Proc. MRS Symp. on Laser Solid Interactions and Laser and Laser
Processings, Boston Nov. 1979, AIP Conf. Proc. Ser. No 50
(1979) p-591
- [5] Laser annealing effects in ion implanted GaAs
K. Gamo, Y. Yuba, K. Murakami, A.H. Oraby, S. Namba and
Y. Kawasaki
Proc. MRS Symp. on Laser and Electron Beam Processing of
Materials, Nov. 1979 eds. C.W. White and P.S. Peercy
(Academic Press New York 1980) p-322
- [6] Laser annealing of ohmic contacts on GaAs
A.H. Oraby, K. Murakami, Y. Yuba, K. Gamo and S. Namba
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 562
- [7] Ion beam etching of InP I. Ar ion beam etching and fabrication
of grating for integrated optics
Y. Yuba, K. Gamo, H. Toba, Xi G. He and S. Namba
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1206
- [8] Ion beam etching of InP II. Reactive etching with halogen-based
source gases
Y. Yuba, K. Gamo, Xi G. He, Yu S. Zhang and S. Namba
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1211
- [9] Pulse laser annealing effects in Si-implanted GaAs
A.H. Oraby, Y. Yuba, M. Takai, K. Gamo and S. Namba
Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 326
- [10] Deep levels induced by focused ion implantation in GaAs
Y. Yuba, T. Yano, T. Ishida, K. Gamo and S. Namba
Nucl. Instr. Meth. B21 (1987) 151
- [11] Defects induced by focused ion beam implantation in GaAs
H. Miyake, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba and T. Shiokawa
J. Vac. Sci. Technol. B-6 (1988) 1001
- [12] Defect study in GaAs bombarded by low-energy focused ion beams
K. Gamo, H. Miyake, Y. Yuba, S. Namba, H. Kasahara, H. Sawaragi
and R. Aihara
J. Vac. Sci. Technol. B-6 (1988) 2124

- [13] Distribution profiles and annealing characteristics of defects in GaAs induced by low energy FIB irradiation
H. Miyake, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, R. Mimura and R. Aihara
Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2037
- [14] Fabrication of narrow channels in GaAs-AlGaAs heterostructure and the lateral quantization effect
Y. Takagaki, F. Wakaya, Y. Yuba, S. Takaoka, K. Gamo, K. Murase and S. Namba
Microelectron. Eng. 9 (1989) 353
- [15] Induced defects in GaAs etched by low-energy ions in electron beam excited plasma (EBEP) system
J-Z. Yu, N. Masui, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, T. Hara, M. Hamagaki and Y. Aoyagi
Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2391
- [16] Two level fluctuations of in-plane current in a narrow lateral n-i-n junction
Y. Takagaki, Y. Yuba, K. Gamo, and S. Namba
J. Appl. Phys. 68 (1990) 403.
- [17] Phase coherence length in planar doped thin GaAs wires fabricated by ion beam etching,
H. Taniguchi, T. Nagoya, Y. Takagaki, Y. Yuba, S. Takaoka, K. Gamo and S. Namba,
Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 403.