OUKA
Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | GaAs, InPの陽極溶解および陽極酸化とその応用に関する研究 |
| Author(s) | 山本, 暠勇 |
| Citation | 大阪大学, 1983, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/2418 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# GaAs, InP の陽極溶解および陽極酸化とその応用に関する研究

山本 嘉勇

# 目　　次


第1章　序　　論 …… 1

1.1　まえがき …… 1

1.2　半導体の陽極現象とその応用 …… 2

1.3　本研究の目的と論文の構成 …… 3

第2章　GaAs の陽極溶解と微細エッチング …… 5

2.1　まえがき …… 5

2.2　定電流パルス電解によるGaAs 陽極溶解反応の安定化 …… 6

2.2.1　実験方法 …… 6

2.2.2　電流パルスのduty ratio と電極反応の安定性 …… 9

2.2.3　界面微分容量の測定 …… 12

2.3　p 形GaAs の陽極溶解挙動 …… 14

2.3.1　電流密度－電極電位特性 …… 14

2.3.2　界面微分容量とGaAs 表面のバンドの曲り …… 18

2.3.3　p 形GaAs の微細エッチング …… 21

2.4　n 形GaAs の陽極溶解挙動 …… 24

2.4.1　電流密度－電極電位特性と光照射効果 …… 24

2.4.2　GaAs 表面での正孔の発生機構と電流密度－電極電位特性 …… 30

2.4.3　光照射下でのn形GaAs の微細エッチング …… 35

2.5　まとめ …… 42

第3章　結晶欠陥による溶解速度低減効果を利用したn 形GaAs および
n形InPの選択エッチング …… 44

3.1　まえがき …… 44

3.2　n形半導体の陽極溶解速度に及ぼす結晶欠陥の効果 …… 44

3.3　イオン注入法を併用したn形GaAs のマスクレス選択エッチング …… 46

3.4　n形InP中の結晶欠陥の検出 …… 49

3.4.1 実験方法 …… 50
3.4.2 結晶の表面損傷 …… 51
3.4.3 アンドープ結晶中の欠陥 …… 53
3.4.4 硫黄(S)高濃度添加結晶中の欠陥 …… 58
3.5 まとめ …… 63

第4章 InPの陽極酸化とMOS 構造の電気的特性 …… 64
4.1 まえがき …… 64
4.2 実験方法 …… 65
4.3 陽極酸化過程における光照射効果と酸化膜厚の均一性 …… 66
4.4 酸化膜厚および酸化膜組成 …… 68
4.4.1 酸化膜厚 …… 68
4.4.2 酸化膜の組成 …… 70
4.5 MOS 構造の電気的特性 …… 73
4.5.1 電流密度(J)－電圧($V_G$)特性と酸化膜の比抵抗 …… 73
4.5.2 容量(C)－電圧($V_G$)特性 …… 75
4.5.3 界面準位密度 …… 78
4.6 まとめ …… 81

第5章 陽極酸化膜を用いたInP－MOSFET …… 82
5.1 まえがき …… 82
5.2 MOSFETの作製プロセス …… 82
5.3 MOSFETの動作特性 …… 86
5.3.1 静特性 …… 86
5.3.2 パルス応答特性 …… 90
5.3.3 電子の実効移動度 …… 92
5.4 MOSFETの低温(～77K)動作特性 …… 95
5.5 まとめ …… 98

第6章 InP－MOS 界面でのフォトルミネッセンス強度の変調現象 …… 99
6.1 まえがき …… 99

6.2　実験方法 …… 100
6.3　実験結果 …… 101
6.3.1　InP －電解液接合を用いたPL強度の変調効果 …… 101
6.3.2　InP －MOS界面でのPL強度の変調効果 …… 102
6.4　変調現象のモデル解析 …… 104
6.5　まとめ …… 108

第7章　結　　論 …… 109
謝辞 …… 112
参考文献 …… 113
研究発表論文リスト …… 119

# 第1章　序　　論

## 1.1　まえがき

今日の半導体産業の目覚ましい発展がSiによってもたらされたことは言うまでもない。Siのもつ優れた素材安定性および加工性が大規模集積回路（LSI）の実現を可能にしたと言える。Si LSIを中心とした半導体技術の発展の中にあって，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体素子も着実な発展をとげてきた。間接遷移形半導体であるSiでは実現し得なかった半導体レーザーがGaAs－GaAlAs系[1]やInP−InGaAsP系[2]材料によって実現され，今日の光通信技術の発展の原動力になったことは周知のとおりである。一方，GaAsやInPなどのⅢ−Ⅴ族化合物半導体はSiの数倍の電子移動度を有しており，高速素子用材料としても注目される。このような観点から，GaAs集積回路[3]や高電子移動度トランジスタ（HEMT）[4]などの実用化に向けて勢力的な研究が行われている。このように，GaAs，InPを中心とするⅢ－Ⅴ族化合物半導体は，今後の半導体産業を担う材料であると言っても過言ではない。

半導体素子の発展において，半導体結晶のエッチングや表面保護膜の形成など，広義の加工技術の発展が不可欠である。Si LSIの実現には，プラズマエッチングやプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)など，いわゆる“ドライプロセス”の発展があった。これらの技術は，加工の制御性や量産性において極めて優れた技術である。しかしながら，このようなドライプロセスはGaAsやInPには適した方法とは言えない。Siに比べると，GaAsやInPは，熱的安定性に乏しく，また，機械的強度も低い。例えば，InPの場合，真空中では約350℃の低温で分解が始まる。したがって，このような材料にドライプロセスを適用すれば，分解による組成ずれやプラズマ中のイオンによる損傷など，試料表面の結晶品質の著しい低下をもたらすことは明らかである。

このように，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体は，素子の機能や性能においてはSiを大幅に凌駕する可能性を有しているが，素材の安定性に欠けるために，素子作製のための加工性の点ではSiに大幅に劣る。したがって，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体の今後の発展にとっては，新しい加工技術の確立が必要である。すなわち，熱的安定性に乏しく，また，機械的に弱いという欠点を十分にカバーできる加工技術の発展が望まれる。

本論文は，Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体に対する新しい加工技術としての発展をめざして，GaAsおよびInPの電気化学的な陽極溶解ならびに陽極酸化現象の解明とその応用に関する研究を行った結果をまとめたものである。

電気化学的な陽極溶解および陽極酸化現象は常温プロセスであり，また，本質的に無歪加工である。通常の化学的プロセスと同様“ウェット”プロセスであるが，化学的プロセスに比べると，反応速度や反応量を外部から電気的に制御できるという特徴を有している。ドライプロセスが主流を占めるSi LSIの製造工程にも電気化学的プロセスが用いられている[5]ことから明らかなように，電気化学的プロセスが量産性や他のプロセスとの整合性において本質的な問題を有することはないといえる。

以下，本章では半導体の陽極現象とその応用について概観する（1.2節）とともに，本研究の目的と論文の構成について述べる（1.3節）。

## 1.2 半導体の陽極現象とその応用

半導体の電気化学的挙動は，電極反応と半導体／電解液接合の二つの観点からとらえることができる。電極反応には，陰極反応と陽極反応とがあり，陰極反応は還元反応であり，一方，陽極反応は酸化反応である。陰極反応としては，通常，金属の析出や水の電気分解による水素の発生などであり，溶融塩電解による半導体薄膜の成長[6]などを除けば半導体電極自体の変化を伴う反応はほとんど起こらない。そのために，半導体研究の立場からの興味は薄い。一方，陽極では，半導体電極の酸化反応が起こる。酸化物の電解液中への溶解が早い場合が陽極溶解に相当し，エッチングとして利用できる。一方，酸化物の溶解が遅い場合が陽極酸化であり，表面保護などを目的とした酸化皮膜の形成に利用できる。酸化物の溶解速度は電解液の種類やpHなどによって決まる。

半導体の陽極での酸化反応は

$$A \longrightarrow A^+ + e^- \qquad (1-1)$$

$$A + p^+ \longrightarrow A^+ \qquad (1-2)$$

のいずれかのプロセスを経る。（1－1）式は，半導体の構成元素Aが伝導帯に電子$e^-$を残し酸化状態$A^+$になることを示し，一方，（1－2）式は，Aが充満帯の正孔$p^+$を消費して$A^+$になることを示している。このように，半導体は，金属と異なり，二種類のキャリアを含み，一般には，（1－1），（1－2）式の両者の反応が起こることが予想される。しかしながら，Geなどの比較的禁止帯幅の小さい半導体を除けば，通常，正孔のみが関与するとされている[7]。

このことは，半導体の伝導形によって，陽極挙動が大きく異なることを意味する。すなわち，p形半導体では，正孔が多数キャリアであるため，陽極挙動がキャリア濃度などの半導体の性質に大きく依存することはない。一方，n形半導体では，正孔は少数キャリアで，その濃度が小さいために，半導体内での正孔の供給が反応の律速過程となり，キャリア濃度などの半導体の性質や外部からの正孔の注入効果によって陽極挙動が大きく変化する。

半導体／電解液界面が金属／電解液界面と異なる点は，半導体内に空間電荷層が形成されることである。この空間電荷層の形成が半導体／電解液界面を単なる電極反応の観点のみではなく，半導体表面の研究の観点からも興味深いものにしている。この半導体と電解液との接合はショットキ接合に類似した取扱いができ，その特徴は，(i)作製が簡単であり，(ii)電解液が透明で光学的な応用が可能であることである。空間電荷層容量の測定[8]や空間電荷層内の電界を利用した反射変調の測定[9]により，半導体の不純物濃度や組成が求められる。陽極溶解，すなわち，エッチングとの併用により深さ方向の不純物や組成の分布測定も可能である。半導体－電解液接合の素子的応用の代表例は，光起電力効果を利用した太陽電池[10]である。この応用は，上記(i)(ii)の特徴を生かしたもので，安価で高効率の太陽電池が実現できる可能性があるが，半導体電極の安定性，すなわち，電極反応の抑制が最大の課題である。

### 1.3　本研究の目的と論文の構成

本研究の目的は，Ⅲ–Ⅴ族化合物半導体の中でも特に重要な材料であるGaAs，InPについて，陽極溶解，陽極酸化における基本的現象の理解を図るとともに，それらを応用した新しい技術を発展させることにある。本研究の主な内容は4つの章にわけて述べられている。以下に各章の内容についてその概略を述べる。

— 第2章 —

本章では，GaAsの陽極溶解ならびにそれを利用したGaAsの微細エッチングについて述べている。まず，電解電流としてパルス電流を用いることにより，電極反応の安定性，再現性が大幅に改善できることを示す。続いて，この方法を用いて，p形GaAs，n形GaAsの陽極溶解挙動を明らかにする。特に，n形GaAsの陽極溶解に関しては，その光照射効果の解明を図るとともに，遮光時のGaAs表面での正孔の生成機構について考察する。最後に，これらの検討結果のまとめとして，0.1 μm以上の深さ方向精度を有する微細エッチング技術について述べる。

—— 第3章 ——

本章では，n形のGaAs，InPの選択エッチング技術について述べる。この技術は，n形半導体の光照射下での陽極溶解において，著者が見い出した結晶欠陥の存在が半導体の溶解速度を大幅に低下させるという現象を基本とするものである。n形GaAsについては，結晶の表面形状加工を目的として，イオン注入による結晶欠陥を利用したマスクレスの選択エッチング技術を提案する。n形InPについては，結晶成長時に導入される転位等の結晶欠陥の高感度かつ高分解能の検出法としての選択エッチング技術を提案する。

—— 第4章 ——

本章では，InPの陽極酸化に関する検討結果について述べる。電解液のpH，電解電流密度ならびに熱処理温度などの酸化膜の作製条件と酸化膜組成やInP−酸化膜界面の電気特性との相関について述べる。さらに，陽極酸化膜をゲート絶縁膜として用いるための最適作製条件について考察する。

—— 第5章 ——

本章では，陽極酸化膜をゲート絶縁膜とするInP−MOSFETについて述べる。第4章の結果に基づき，FETの作製プロセスの確立を図る。動作特性を従来の$SiO_2$などの堆積絶縁膜を用いた素子との比較のもとに検討し，ゲート絶縁膜としての陽極酸化膜の得失を明らかにする。

—— 第6章 ——

本章では，第5章と同じく陽極酸化膜の一応用例として，InPのMOS界面でのフォトルミネッセンス強度の変調現象について述べる。InPの界面特性の特徴について整理するとともに，変調現象について“dead layer”モデルを用いて定量的な検討を行なう。

—— 第7章 ——

本章では，本研究によって得られた結果をまとめて述べる。

# 第2章　GaAsの陽極溶解と微細エッチング

## 2.1　まえがき

半導体素子の作製プロセスにおいて，半導体結晶のエッチングは欠くことのできない技術である。プロセス技術としてのエッチングに要求される主要な条件は，

(i)　エッチ面の品位（主に鏡面性）が優れていること

(ii)　エッチ深さの均一性，制御性が優れていること

である。特に，最近の素子作製プロセスでは，GaAsのショットキ接合ゲート形電界効果トランジスタ（MESFET）用の活性層厚の制御の場合[11]のように，極めて高精度のエッチング技術が要求されるようになっている。

従来，GaAs素子作製のためのエッチングには，ほとんど化学エッチング法が用いられてきた。エッチ量の制御をエッチ時間のみに頼る化学エッチング法では，エッチ液の組成，温度や撹拌状態の変動などのため，エッチ量の制御性は決して高いとは言えない。一方，半導体の電気化学的な陽極溶解反応を利用する電解エッチング法では，エッチ量が通電電荷量で決定されるため，高い制御性が期待できる。しかしながら，GaAsの陽極溶解挙動を微細エッチング技術確立の観点から研究した例は少ない。本研究の目的は，GaAsの陽極溶解現象の解明と，それに基づく微細エッチング技術を確立することにある。

GaAsの陽極溶解に関する研究は，1960年代に入って，Gatos[12]，Gerischer[13]およびHarvey[14]によって行われた。これらの研究では，GaAsの溶解時のイオン価数や，結晶の極性との関連で面方位による溶解挙動のちがいなどが主要なテーマとなっていた。一方，Ambridgeら[8]は，キャリア濃度の深さ方向分布測定用エッチング技術の確立をねらいとして，n形GaAsの陽極溶解挙動を調べた。

本章では，GaAsの陽極溶解挙動を微細エッチング技術確立の観点から検討した結果について述べる。微細エッチング技術の確立のためには，電極反応の安定性，再現性の向上が不可欠である。そこで，この目的を達成するための方法として，電解電流として定電流パルスを用いる方法を提案し，その効果を明らかにした（2.2節）。続いて，定電流パルス電解法を用いて，p形GaAs（2.3節）およびn形GaAs（2.4節）の陽極溶解挙動の解明と微細エッチング技術の確立について検討した。

## 2.2　定電流パルス電解によるGaAs陽極溶解反応の安定化

高精度のエッチング技術の確立はもちろんのこと，電極反応の精密解析にとっても，電極反応の安定化は重要である。一般に，電極反応プロセスにおいては，溶液中のイオン物質の電極表面への供給と電極表面からの反応生成物の除去などの物質移動の過程が存在する[15]。もし，そのような物質移動の速度が反応速度に比べて遅い場合，電極表面では，イオン物質の不足や反応生成物の蓄積が起こることになる。すなわち，電極反応が時間とともに変化する。このような状況では，電極反応の安定性，再現性が低下することは明らかである。そこで，本研究では，電解電流をパルス状にして電流の休止時間内に物質移動を行わせることによって，電極反応の安定化を図る[16]ことを検討した。その結果，パルスのduty ratioを適当に選ぶことによって，電極反応の安定性が大幅に向上することを明らかにした。さらに，定電流パルスに対する電極電位の応答波形から，界面微分容量が簡単に測定できることから，パルス電解法が半導体／電解液界面の解析にも適していることが明らかとなった。

### 2.2.1　実験方法

一般に，分極特性の測定法には，定電流法と定電位法とがある[17]。定電流法は陽極，陰極間に一定電流を流して試料極（陽極あるいは陰極）の電位を測定する方法である。一方，定電位法は試料極を一定電位に保ったときに両極間に流れる電流を測定する方法である。本研究では，定電流電解法を採用し電解電流として定電流パルスを用いた。使用した測定回路の構成を図2－1に示す。定電流パルスは，定電圧パルス発生器（出力電圧0～1kV）と抵抗素子（500KΩ～30 MΩ）との組合せにより得た。パルスの繰返し周波数は5あるいは20Hzとし，duty ratioを10～75％の範囲に変化させた。GaAs電極の電位の測定には，参照電極として飽和カロメル電極（以下SCEと略す）を用いた。なお，参照電極は，「二つの相の界面に現われる電位差は，その絶対値を測定することは原理的に不可能である」という問題を避けるために用いられる非分極性の電極である。GaAs電極電位はSCEに対する相対値で表わされる。電極電位波形の観測には，入力インピーダンス10 MΩのオシロスコープを用いた。図2－2に，使用した電解槽の概略を示す。電解液には，$2.5\times10^{-2}$mol/ℓのNaOH水溶液に$1\times10^{-3}$mol/ℓのEDTA*を添加したものを用いた。なお，電解液の種類やEDTAの添加効果など電解液に関する検討結果については2.3節で述べる。ここで用いたGaAsは，キャリア濃度$7\times10^{17}$～$1.7\times10^{19}$cm$^{-3}$，

---

* Ethylenediaminetetraacetic acid

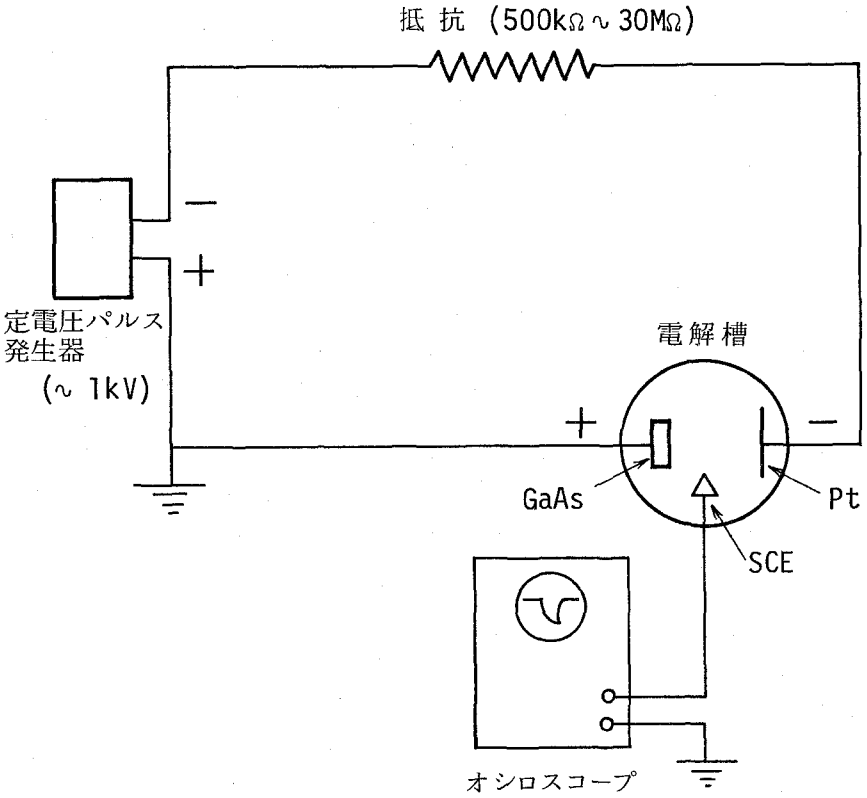



図２－１　定電流パルス電解法の回路構成

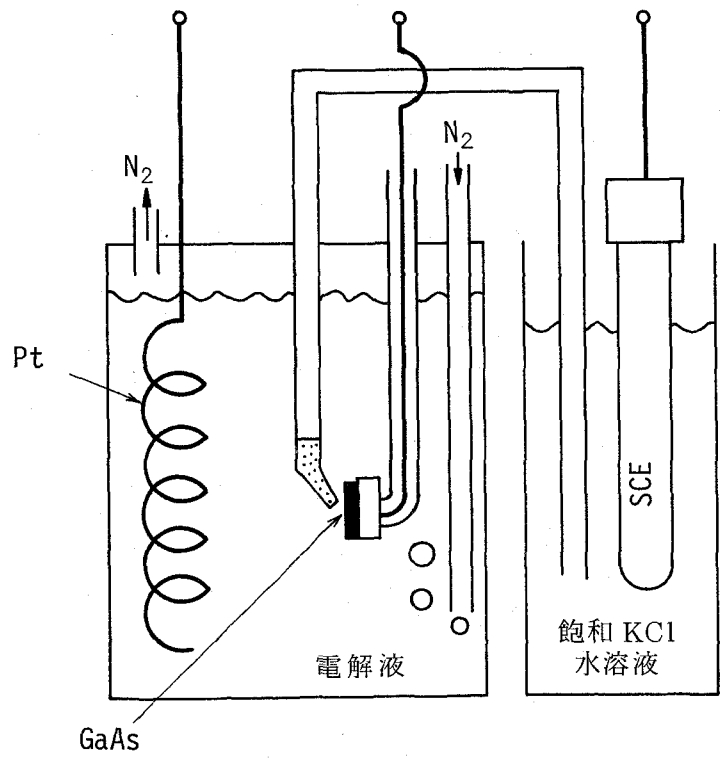


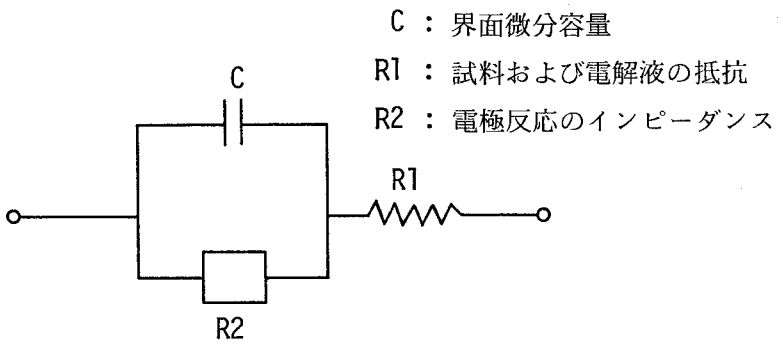

図２－２　電解槽の構成

面指数（100）のp形結晶である。GaAs結晶の表面仕上げとしては，SiC#4000および$Al_2O_3$ 0.3$\mu m\phi$による機械研磨ののち，$H_2SO_4(3)+H_2O_2(1)+H_2O(1)$による化学研磨を施した。電解槽は恒温槽内に配置し，電解液の温度を一定（20℃±1℃）に保った。電解液中には，溶存酸素の除去と液の撹拌のために，10～100 m$l$/minの窒素ガスをバブルさせた。

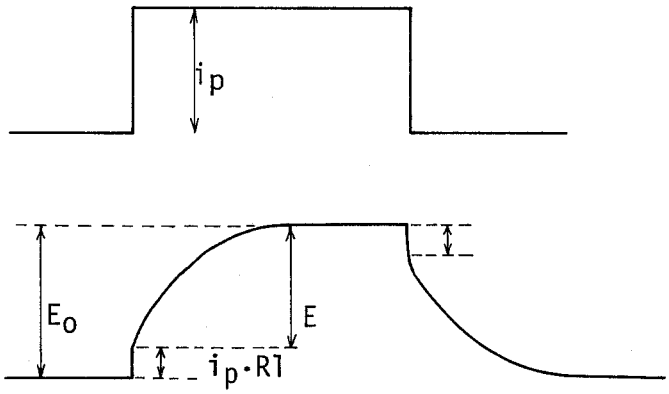
一般に，電極界面の電気的な等価回路は図2－3(a)のごとく示される。したがって，陽極，陰極間に波高値$i_P$の定電流パルスが流れた場合のGaAs電極の電位波形は図2－3(b)のごとくなる。これより，測定すべき電極電位Eは

$$E = E_0 - i_P R1 \qquad (2-1)$$

となり，直列抵抗R1の影響を容易に除くことができる。また，電位波形の立上り勾配dE/dtから界面微分容量Cは




(a) 等価回路




(b) 定電流パルスと電極電位波形

図2－3　電極界面の等価回路と電極電位波形

$$C = i_P \Big/ \left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=0} \qquad (2-2)$$

により求めることができる。ところで，半導体－電極液界面では，半導体の表面層に空間電荷層が形成され，電位降下のほとんどがこの空間電荷層で生じるため，以下に示すように，測定される界面微分容量Cは空間電荷層容量$C_{SC}$にほぼ等しくなる。

$$C = 1 \Big/ \left(\frac{1}{C_D} + \frac{1}{C_{SC}}\right) \approx C_{SC} \qquad (2-3)$$

ここで，$C_D$はHelmholtz二重層容量である。この$C_{SC}$の測定は半導体のキャリア濃度やバンドの曲りの測定など，半導体表面の解析に応用できる。

2.2.2　電流パルスのduty ratioと電極反応の安定性

電流パルスのduty ratioを10～75％の範囲に変化させた場合のGaAs電極電位の時間変化から，電極反応の安定性を調べた。図2－4に電極電位の時間変化の一例を示す。ここでは，パルスの周波数を5 Hzとし，また，窒素ガスの流量を50 m*l*/minとした。この結果から明らかなように，25％以下のduty ratioでは電極電位が極めて安定しており，電極反応が安定に進行していることがわかる。一方，duty ratioが50％以上になると，電極電位は時間的な変動を示し，電極表面の状態が時間とともに変化していることがわかる。このような電極電位のduty ratio依存性は，窒素ガス流量にも顕著に依存している。図2－5は，図2－4と同一の条件で窒素ガス流量を25 m*l*/minとした場合の結果であり，電極電位の不安定性が著しく増大することがわかる。このように電極電位が高く不安定な場合のGaAs表面には褐色の酸化皮膜が形成されていることがわかった。このことから，電極電位の不安定性の主要な原因は反応生成物（酸化物）の電極表面への蓄積であることがわかる。

電流パルスのduty ratioが25％以下で，窒素ガス流量50 m*l*/min以上の条件において，電流密度に対して電極電位が一義的に決定できた。図2－6は，こうして測定したp形GaAsの陽極分極曲線である。曲線は約2 mA/cm$^2$以下の電流密度領域において次式[18]（Butler－Volmerの式）に従うことがわかる。

$$J = J_0 \exp(\beta zFE/RT) \qquad (2-4)$$

ここで，Jは電流密度，$J_0$は交換電流密度，$\beta$は対称因子，zは律速過程の反応に関与する電子数，Fは Faraday定数，Eは電極電位，Rは気体定数，Tは絶対温度である。（2－4）式は，電極反応過程が電気二重層内にある活性化エネルギーによって律速されていることを示し，この領域での電極電位は活性化過電圧と呼ばれる。図2－6において，約2 mA/cm$^2$以上の領

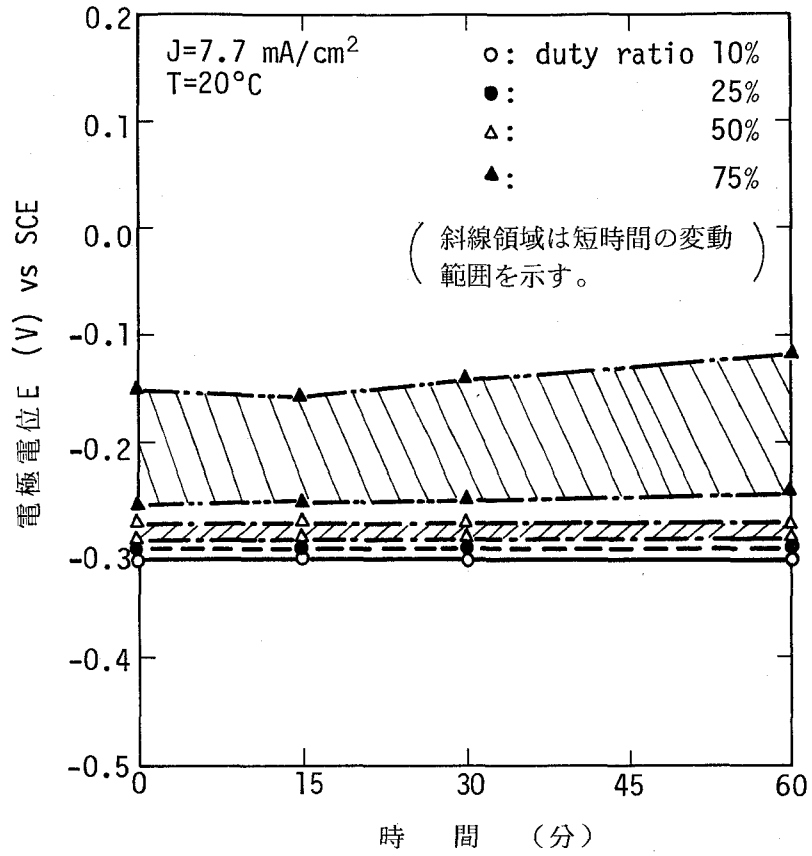



図２－４　電極電位の安定性の duty ratio 依存性
（$N_2$ガス流量 50 m$l$/min）

域では曲線が（２－４）式からずれて電極電位が高くなっている。この電極電位のずれ分が濃度過電圧に相当し，この領域では電極表面に拡散層が形成されることを意味する。すなわち，以上のことから，p形 GaAs の溶解反応は約 2 mA/cm$^2$ の電流密度を境にして電荷移動律速から拡散律速へと変化することがわかる。この結果は，2.5 節で述べる p 形 GaAs の微細エッチングにおいて確認された。微細エッチングにとっては，溶解反応が電荷移動律速であることが必要である。

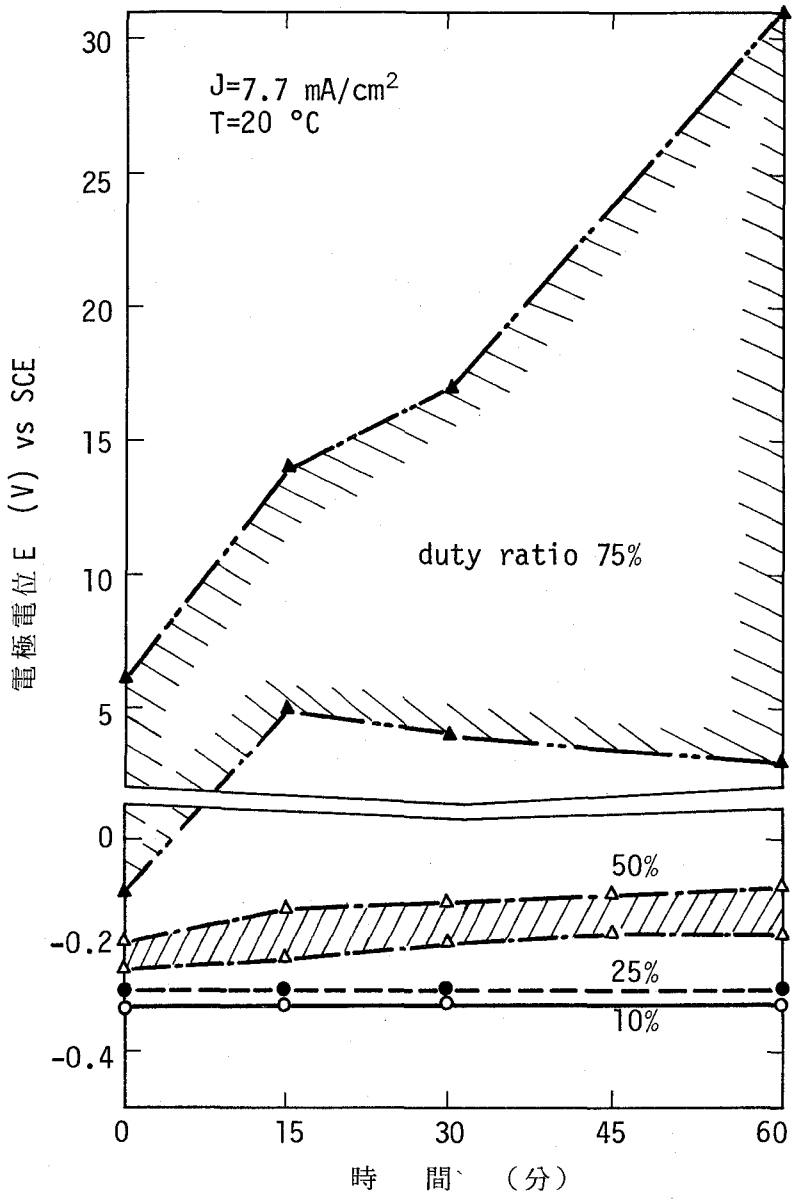



図２－５　電極電位の安定性の duty ratio 依存性
($N_2$ ガス流量 25 $ml$/min)

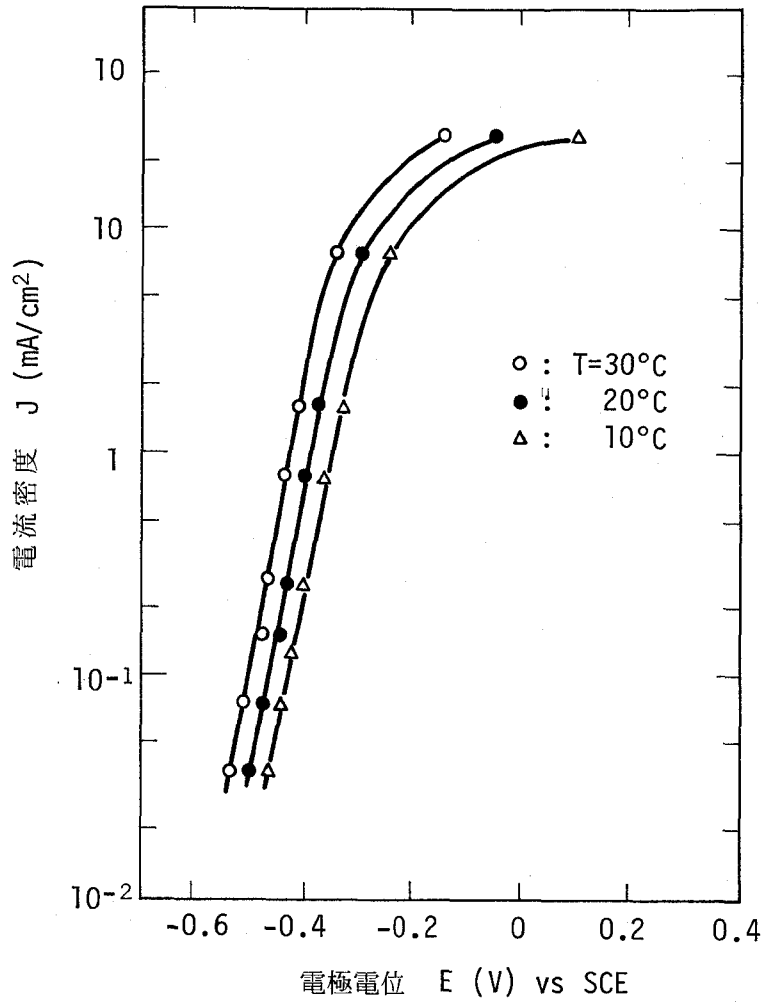



図２－６　ｐ形GaAsの陽極分極曲線

2.2.3　界面微分容量の測定

図２－７に，定電流パルス電解における電極電位波形の一例を示す。この電極電位波形の立上がりあるいは立下りから（２－２）式により界面微分容量を求めた。図２－８に界面微分容量の時間依存性を示す。このように，電極電位の場合と同様，25％以下のduty ratioパルスを用いることにより，時間的にほとんど変動なく界面微分容量が測定される。図２－９はキャリア濃度の異なる試料の界面微分容量−電極電位曲線である。この結果から，界面微分容量−電極電位曲線におけるキャリア濃度の影響が明瞭に観察される。なお，フラットバンド電位など詳しい解析結果については，2.3節で述べる。

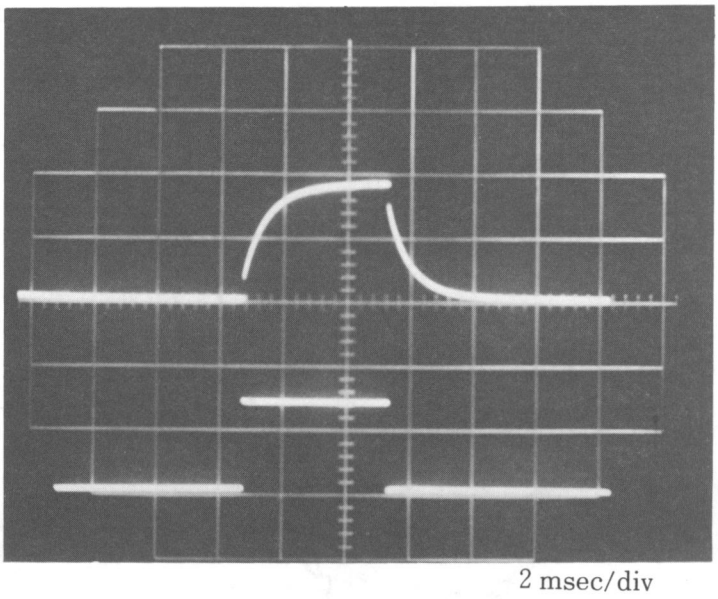



図２－７　定電流パルス（下）に対する電極電位パルス（上）

定電流パルス：1 mA/div

電極電位パルス：0.1 V/div

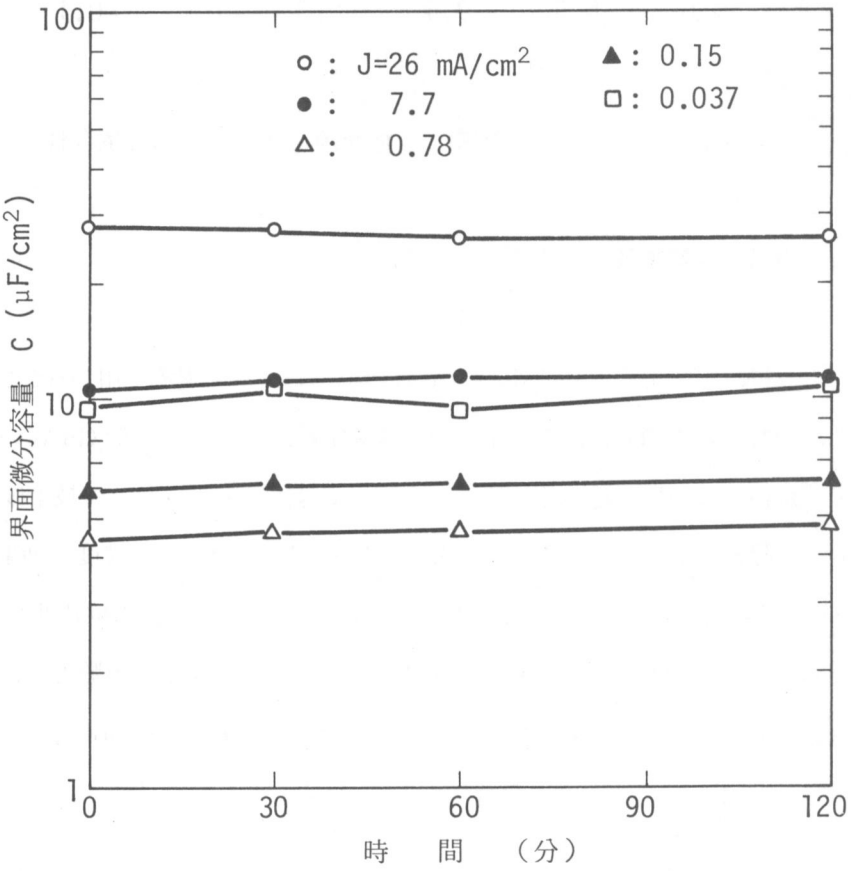



図２－８　ｐ形 GaAs の界面微分容量(C)の時間依存性

（パルスの duty ratio：25％）

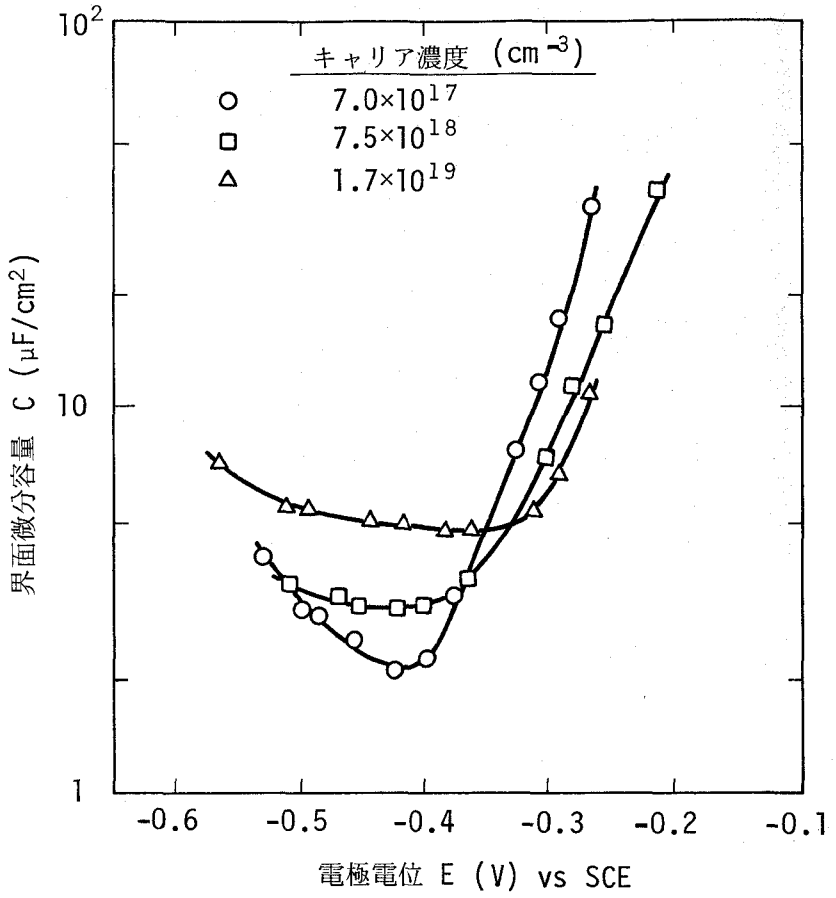



図2－9　界面微分容量(C)－電極電位(E)曲線のキャリア濃度依存性

## 2.3　p形GaAsの陽極溶解挙動

前節で述べたように，電解電流としてduty ratioの小さいパルス電流を用いることにより電極反応の安定化が図れる。本節では，この定電流パルス電解法を用いてp形GaAsの陽極溶解挙動を明らかにした結果について述べる。特に，本検討では，微細エッチング技術確立の観点から，p形GaAsの陽極溶解における電解液pH，結晶の面方位やキャリア濃度の効果を電流密度－電極電位特性から明らかにする。また，同時に，界面微分容量－電極電位特性から，上記のパラメータとGaAs表面のバンドの曲りとの相関についても考察する。実験方法は前節で述べたものとほとんど同様のものである。定電流パルスの周波数，duty ratioは，それぞれ，5 Hz，10 %である。また，窒素ガス流量は100 m*l*/minとした。

### 2.3.1　電流密度－電極電位特性

GaAsの陽極溶解のための電解液としては，酸性水溶液，アルカリ性水溶液の両方が用いら

れる。本研究では，NaOH水溶液を用い，そのpHが溶解特性に及ぼす効果ならびに$Ga(OH)_3$の溶解速度の増大をねらいとしたEDTAの添加効果について調べた。

図2－10は，NaOH濃度の異なる電解液中でのp形GaAsの電流密度－電極電位曲線（以下J－E曲線と略す）である。なお，ここでのEDTA添加量は$1\times10^{-3}$ mol/ℓとした。この結果から，NaOH濃度の増大，すなわち，pHの増大とともに電位が低くなりGaAsの溶解が容易になることがわかる。また，pHの増大とともに（2－4）式が成立する電流密度範囲が広くなっている。このことは，液中のOHイオンの増大とともに濃度分極の効果が小さくなることを意味するものである。後に述べるように，GaAs表面のバンドベンディングとpHとの間には密接な関係があり，GaAs表面にはOHイオンが特異吸着している。したがって，この特異吸着したOHイオンがGaAsの溶解反応に中心的な役割を果していると考えることができる。

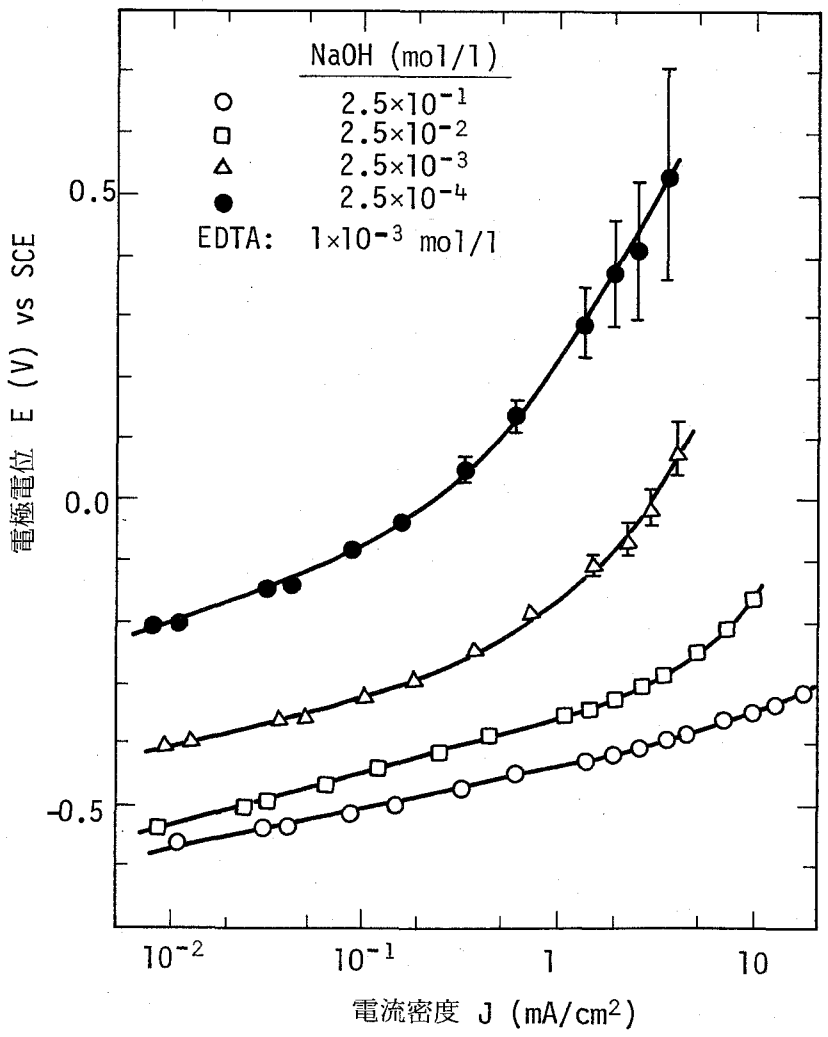



図2－10　p形GaAsの電流密度(J)－電極電位(E)曲線のNaOH濃度依存性

微細エッチングにとっては液の拡散効果は好ましくない。その意味で，微細エッチング用電解液としてはNaOH濃度が大きい方が望ましい。

図２－11は，J−E曲線に対するEDTA濃度の効果を示したものである。ここでは，NaOH濃度を$2.5 \times 10^{-2}$mol/ℓ一定とした。EDTA濃度の増大とともに電位が高くなり，GaAsの溶解性が低下する。この結果は，弱酸性のEDTAの添加によってNaOH水溶液のpHが減少することに基づくものである。したがって，アルカリ性溶液では溶解が比較的困難であると考えられる$Ga(OH)_3$[19]に対して，錯イオンの形成によって溶解を促すことを目的としたEDTAの添加は，電解液のpHの減少という好ましくない効果をもたらす。しかしながら後述するように，溶解速度の面方位依存性は小さくなっていることから，EDTAと$Ga(OH)_3$との錯イオン形成は行なわれていると考えられる。

図２－12は，キャリア濃度の異なるｐ形GaAsのJ−E曲線である。電解液には$2.5 \times 10^{-2}$ mol/ℓ NaOH＋$1 \times 10^{-3}$mol/ℓ EDTAを用いた。このように，J−E曲線は結晶のキャリア濃度には依存しない。このことは，ｐ形半導体では溶解反応に必要な正孔が多数キャリアであるため正孔が結晶の内部から十分に供給されていることを示すものである。

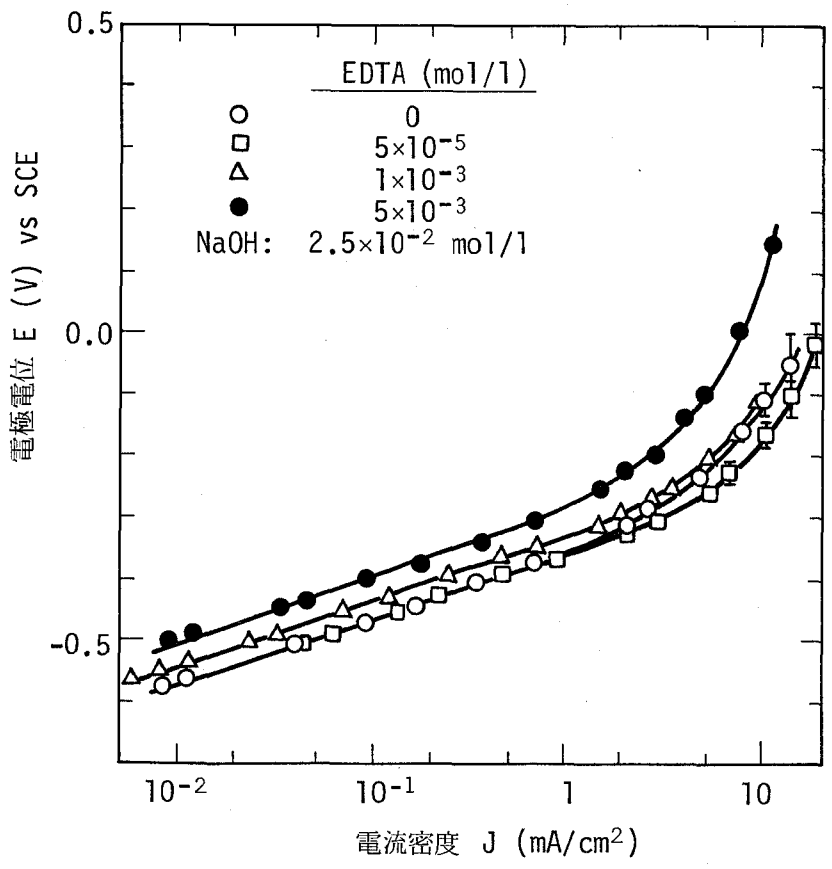



図２－11　ｐ形GaAsのJ−E曲線に対するEDTA濃度の効果

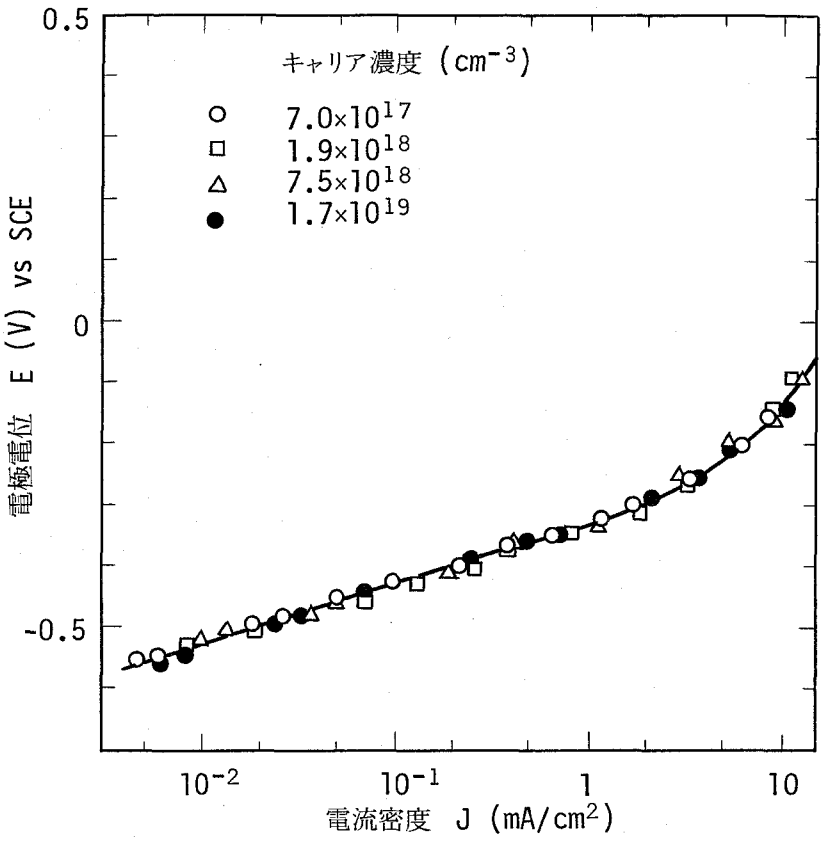



図２－12　ｐ形GaAsのJ−E曲線のキャリア濃度依存性

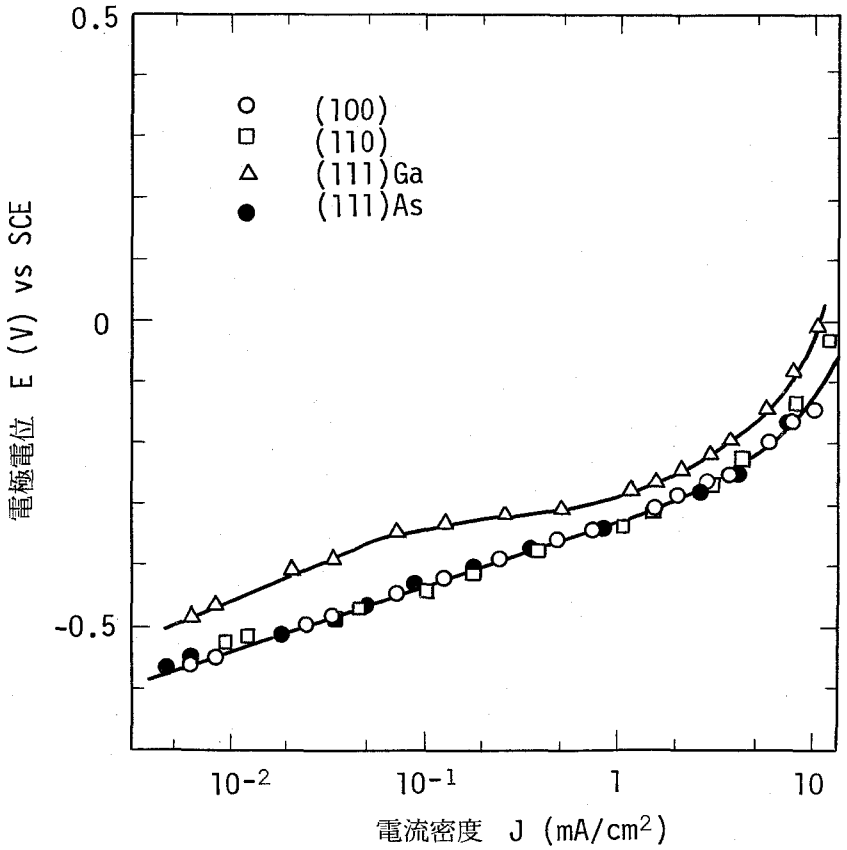



図２－13　ｐ形GaAsのJ−E曲線の結晶面方位依存性

次に，J−E曲線の結晶面方位依存性を調べた。結果を図2－13に示す。（100），（110）および（111）As 面の特性はほとんど一致し，（111）Ga 面のみが異った挙動を示す。すなわち，（111）Ga 面は（111）As 面に比べて50～100mV電極電位が高い。従来，Straumanisら[19]の検討によれば，各面の電極電位の間に，

$$\begin{matrix} & 10\text{mV} & & 40\text{mV} & & 80\text{mV} & \\ (111)\text{As} & < & (110) & < & (100) & < & (111)\ \text{Ga} \end{matrix}$$

なる関係が存在するとされている。これは，アルカリ溶液中での溶解速度が小さい$Ga(OH)_3$がGaAsの溶解に対する保護膜として働くため，表面でのGa原子の露出数が異なる各面に対して電極電位すなわち溶解速度が異なるためであるとされている。図2－13から明らかなように，本検討の場合の面方位依存性は，Straumanisらの場合よりも小さい。また，J−E曲線の温度依存性から求めた活性化エネルギは，本検討の場合10.8 ± 0.4 kcal/molで，Straumanisらの16.7 ± 0.7 kcal/molよりも小さいことがわかった。これらの結果から，添加したEDTAが$Ga(OH)_3$との錯体を形成することにより，$Ga(OH)_3$の溶解が促進されていると考えることができる。

### 2.3.2　界面微分容量とGaAs表面のバンドの曲り

すでに述べたように，定電流パルス電解法を用いることにより，キャパシタンスブリッジなどを用いずとも界面微分容量を簡単に測定することができる。界面微分容量－電極電位特性（以下，C−E特性と略す）の測定結果の一例は，すでに，図2－9に示した。図2－14は，NaOH濃度の異なる電解液中で測定したC−E曲線である。半導体電極のC−E曲線については，Ge電極等に関して比較的詳しい検討例[20]があるが，GaAs電極に関する系統的な検討例は少ない。図2－9，2－14から明らかなように，C−E特性はいずれも極小点をもった曲線となり，Ge電極の場合と類似のものとなっている。空間電荷層が空乏領域にあるとき，C−E特性はMott−Schottkyプロットに従う[21]。そこで，図2－14の結果を$1/C^2$－Eプロットした結果を図2－15に示す。よく知られたMott−Schottkyの式は次式で与えられる。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon\varepsilon_0 N_A} |\psi_s| \qquad (2-5)$$

ここでqは電子の電荷，$\varepsilon$は半導体の比誘電率，$\varepsilon_0$は真空の誘電率，$N_A$はアクセプタ濃度，$\psi_s$は半導体の表面ポテンシャルである。図2－15において（2－5）式が成り立つ領域は，図2－14の極小点よりも電位の高い領域である。図2－15で直線で示したMott−Schottkyプロットの傾きは，（2－5）式から計算されるものとかなりよい一致を示す。各直線で$1/C^2$

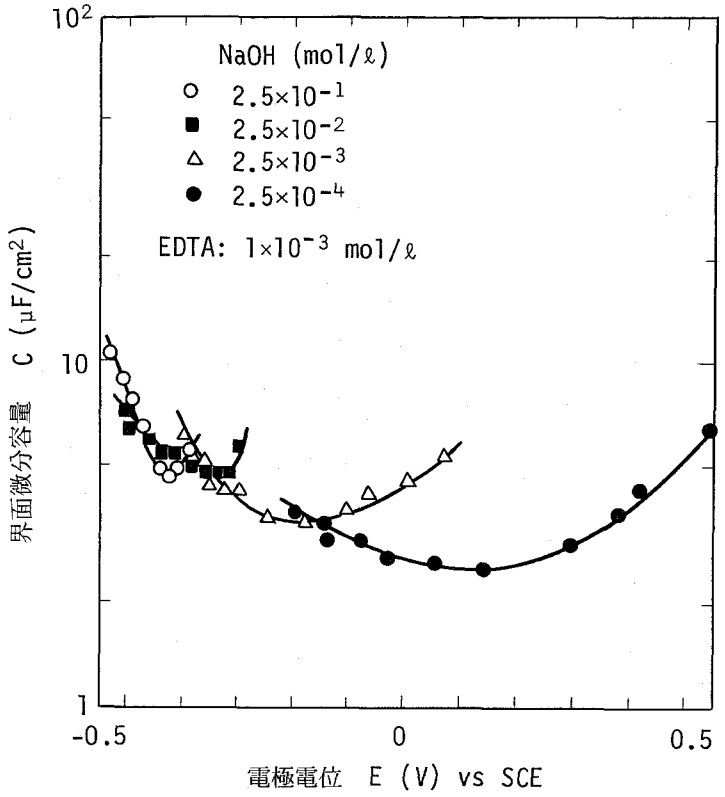



図２－14　ｐ形GaAsの界面微分容量(C)－電極電位(E)曲線のNaOH濃度依存性

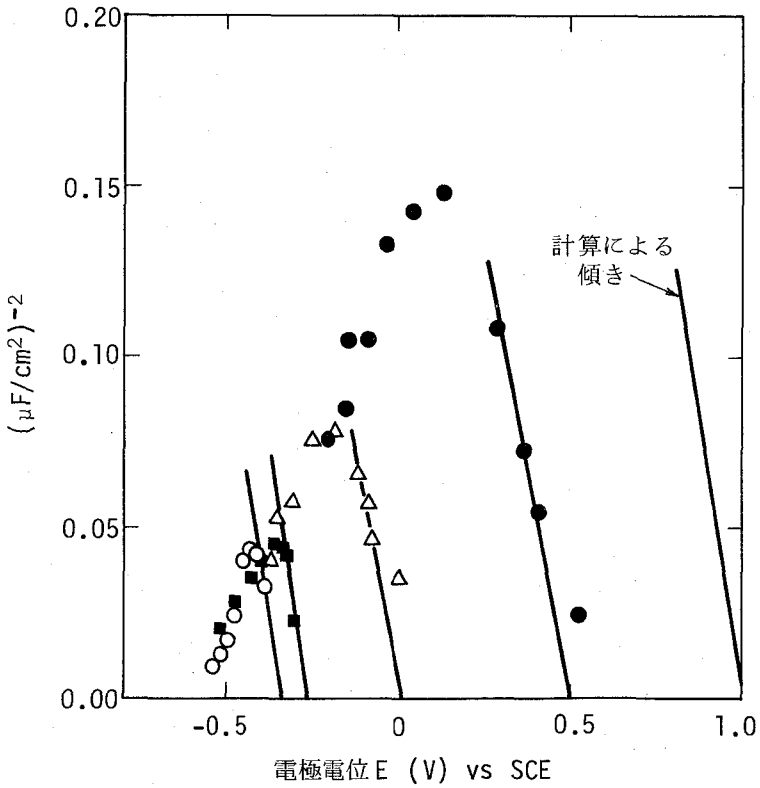



図２－15　界面微分容量(C)－電極電位(E)曲線のMott－Schottkyプロット（図２－14参照）

を0に外そうした電位が，（2－5）式において$\psi_s = 0$に相当し，フラットバンド電位である。図2－16に，図2－15から求めたフラットバンド電位の電解液pH依存性を示す。この結果から明らかなように，両者の間に直線関係が成立し，GaAs電極のフラットバンド電位がOHイオンの濃度によって支配されていることがわかる。さらに，半導体表面のエネルギバンドの状況を理解する観点から，開放端状態でのGaAs電極のバンドの曲り，すなわち，表面ポテンシャル$\psi_s$とpHとの関係を調べた。ここで，電極電位Eと$\psi_s$との間に直線関係が成立するとする。結果を図2－16に示す。$\psi_s$は正，すなわち，バンドの曲りは下向きで，空間電荷層は空乏あるいは反転領域にある。このことは，GaAs表面には正孔に対する障壁が形成されていることを示す。障壁の高さは電解液中のOHイオン濃度によって支配され，OHイオン濃度の増大とともにその高さは小さくなる。

同様の手続きによって，GaAs表面のバンドの曲りの結晶のキャリア濃度および面方位依存性を調べた。結果を表2－1，表2－2に示す。表2－1から，$\psi_s$はキャリア濃度の増大とともに増大することがわかる。これは，結晶表面でのフェルミ準位の位置が固定されている場合，結晶内部（バルク）でのフェルミ準位が充満帯に接近している程（すなわち，キャリア濃度が高い程）バンドの曲りは大きくなるとして理解される。一方，表2－2の結果からわかるように，$\psi_s$の結晶面方位依存性はほとんどみられない。したがって，結晶表面でのダングリングボンドの種類や密度はバンドの曲りを左右する程大きな効果を持たないと考えられる。

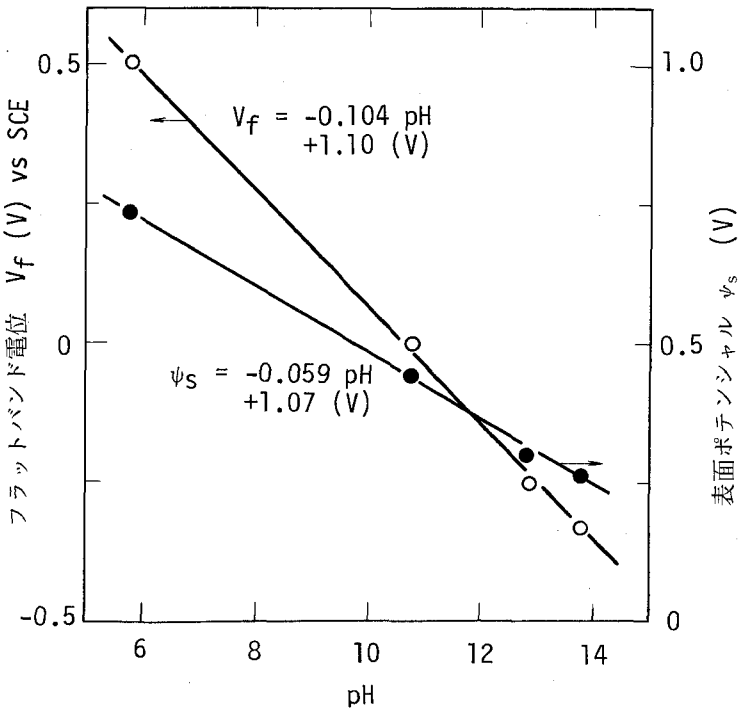



図2－16　p形GaAsのNaOH水溶液中でのフラットバンド電位（$V_f$）と表面ポテンシャル（$\psi_s$）のpH依存性

表2－1　フラットバンド電位$V_F$と表面ポテンシャル$\psi_S$のキャリア濃度依存性

| キャリア濃度（$cm^{-3}$） | $V_F$(V) vs SCE | $\psi_S$ (V) |
|---|---|---|
| $7.0 \times 10^{17}$ | －0.365 | 0.215 |
| $7.5 \times 10^{18}$ | －0.300 | 0.280 |
| $1.7 \times 10^{19}$ | －0.255 | 0.325 |

面方位（100）

表2－2　フラットバンド電位$V_F$と表面ポテンシャル$\psi_S$の面方位依存性

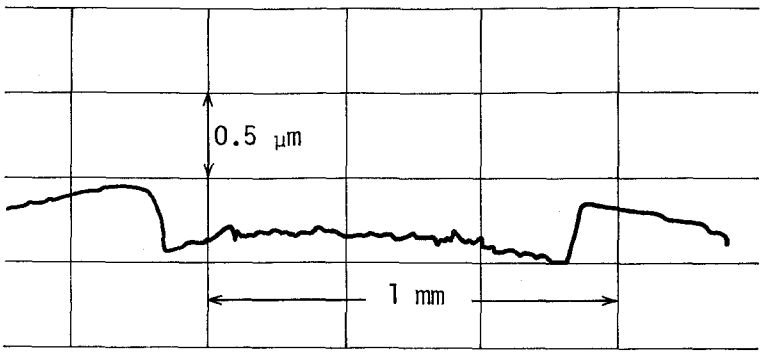
| 面方位 | $V_F$(V) vs SCE | $\psi_S$ (V) |
|---|---|---|
| (100) | －0.260 | 0.330 |
| (110) | －0.255 | 0.335 |
| (111)Ga | －0.200 | 0.330 |
| (111)As | －0.280 | 0.310 |

キャリア濃度 $1.7 \sim 2.7 \times 10^{19} cm^{-3}$

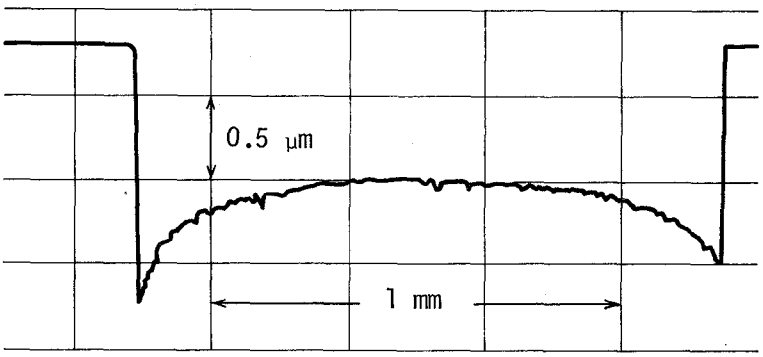
2.3.3　p形GaAsの微細エッチング

化学エッチングに比べて，電解エッチングの利点は，エッチング量を通電電荷量によって制御できることである。本研究では，このような電解エッチングの特徴を生かし，エッチ深さの精密制御をねらいとした微細エッチングについて検討した。

エッチ深さの精密制御のためには，エッチ深さがエッチング領域全体にわたって均一であることが必要である。そこで，エッチ深さの均一性について検討した。図2－17に，表面あらさ計（Sloan社製Dektak）によるエッチ深さの測定結果の代表例を示す。(a)は比較的エッチ深さが均一な場合のもので，(b)はマスク近傍が異常に深くエッチされた場合のものである。微細エッチングにとって(a)の場合が好ましいことは言うまでもない。マスク近傍が深くエッチされる現象は，化学エッチングにおいてもしばしば観察されており，液の拡散効果であるとされている[22)]。すでに2.3.1で述べたように，J－E曲線の解析から，p形GaAsの電解エッチングにおいても液の拡散効果の存在が予想された。すなわち，J－E曲線において（2－4）式が成立しなくなる高電流密度領域では，溶解反応の律速過程は，拡散律速であると考えることができる。図2－18は，マスク近傍が深くエッチされる現象が顕著となる電流密度と電解液に添加したEDTA濃度との関係を示したものである。この検討に用いた電解液でのJ－E曲線は，図2－11に示したものである。図2－11において，曲線が（2－4）式からずれる電流密度は




(a) $i = 1.48\ mA/cm^2$
EDTA : $1\times10^{-3}$ mol/l




(b) $i = 7.28\ mA/cm^2$
EDTA : $5\times10^{-3}$ mol/l

図2－17　p形GaAsのエッチプロファイル
（表面あらさ計によるエッチ深さの測定）

EDTA濃度の増加とともに低下しており，この結果と図2－18の結果とがよく対応していることがわかる。したがって，マスク近傍が深くエッチされる現象は液の拡散効果であると結論できる。ところで，2.4.3で述べるように，n形GaAsの電解エッチングにおいてもこの現象に類似した現象がみられるが，この場合の原因は，少数キャリア（正孔）の拡散の効果である。

エッチ深さの精密制御のためには，上記の液の拡散効果は好ましいものではなく，したがって，電解エッチングは（2－4）式が成り立つ電流密度領域で行う必要がある。図2－19は，このような条件で測定した通電電荷量Qとエッチ深さDとの関係を示したものである。ところで，エッチ深さDは次式で示される。

$$D = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n\rho S} \cdot Q \cdot f \qquad (2-6)$$

ここで，FはFaraday定数（96500クローン），Aは分子量，nは溶出イオン価数，$\rho$ は密度，Sはエッチ面積，Qは通電電荷量，fは電流効率である。図2－19には，f＝1と仮定したとき

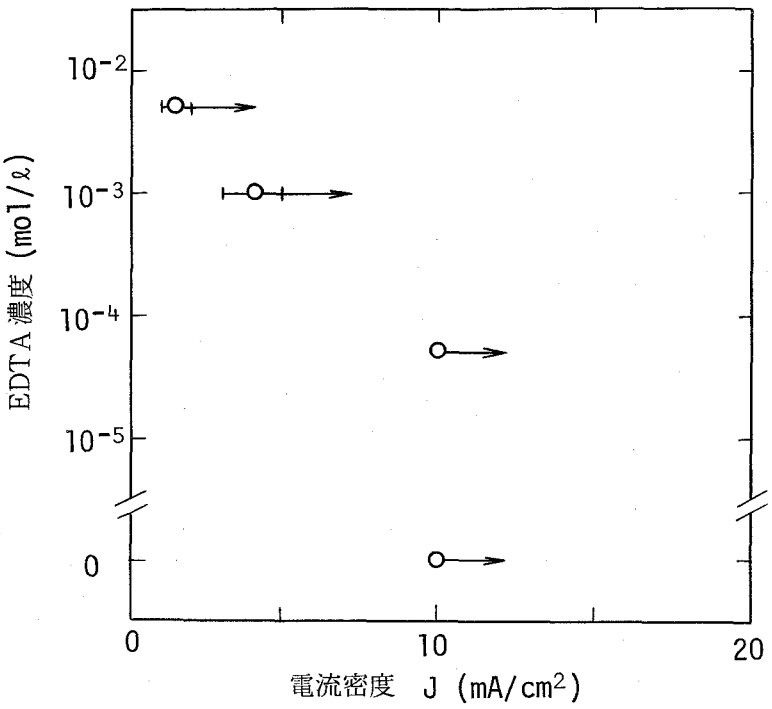



図2－18　マスク近傍が深くエッチされる現象が顕著になる電流密度のEDTA濃度依存性

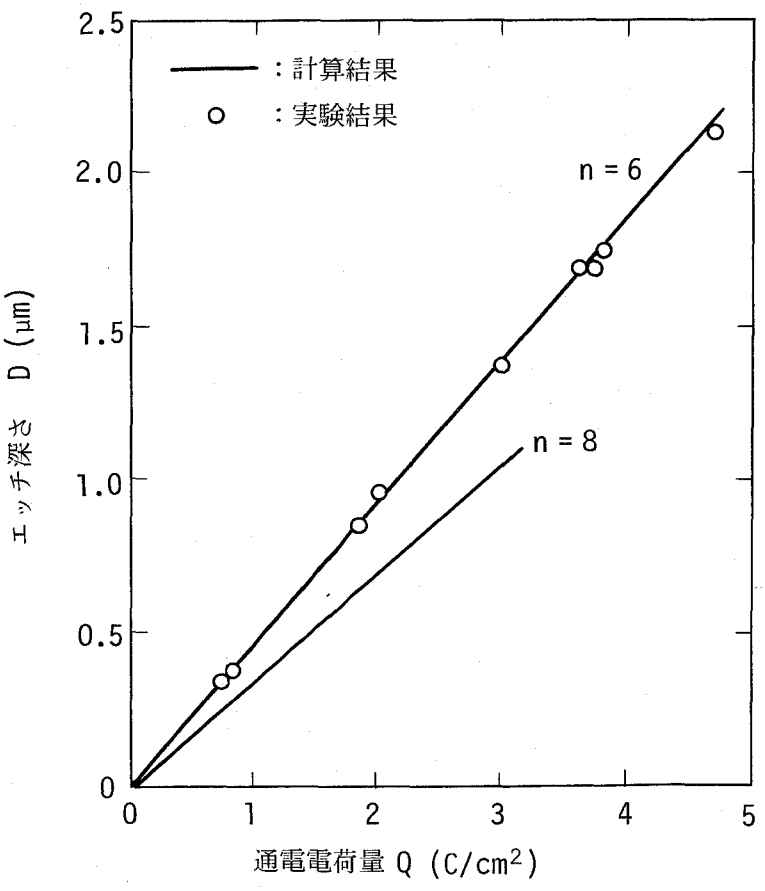



図2－19　p形GaAsにおける通電電荷量(Q)とエッチ深さ(D)との関係

のDとQとの関係をn＝6，8の場合について示した。この結果から，従来の報告[13,14]と同様，n＝6であることがわかる。さらに，エッチ深さを通電電荷によって0.1 μm以上の精度で制御できることがわかる。

図2－12に示したように，J−E曲線には結晶のキャリア濃度依存性はみられない。このことからわかるように，p形GaAsの電解エッチングでは結晶のキャリア濃度はエッチング挙動にはほとんど影響しない。例えば，結晶表面に部分的にキャリア濃度の異なる領域が存在しても，一様にエッチすることができる。これは，p形半導体では溶解反応に必要な正孔が多数キャリアであるためである。

一方，図2－13に示すように，溶解速度における結晶面指数依存性が存在し，（111）Ga面の溶解速度がやや小さい。しかし，この程度の溶解速度の差はエッチング挙動にはほとんど影響を与えないことがわかった。すなわち，どの面方位に対しても同様にエッチングでき，n形結晶の場合（2.4節）のような規則性をもった荒れがエッチ面に生ずることはない。

## 2.4　n形GaAsの陽極溶解挙動

すでに知られているように，n形半導体では溶解反応に必要な正孔が少数キャリアであるため，溶解反応を円滑に進行させるためには光照射などの方法による正孔の注入が必要である。n形GaAsの陽極溶解における光照射効果については，すでに2,3の検討例[8,14,23]はあるが，電解エッチングの観点からの検討は少ない。本研究では高精度の電解エッチング技術の確立の立場から，まず，J−E曲線を中心とした陽極溶解挙動とそこでの光照射効果をエッチ面の挙動との対応のもとに明らかにする（2.4.1）。次に，n形GaAsの遮光時の溶解における結晶表面での正孔生成機構について考察する（2.4.2）。最後に，光照射下でのn形GaAsの電解エッチングについて，特に微細エッチングの観点から，詳細な検討を行う（2.4.3）。なお，この検討の中で新しく見い出した，光照射下でのn形GaAsの電解エッチングにおける結晶の溶解速度に対する結晶欠陥の効果は，第3章において新しい選択エッチング技術として発展させる。

### 2.4.1　電流密度−電極電位特性と光照射効果

実験に使用したGaAsは，キャリア濃度$10^{16}$～$10^{18}cm^{-3}$のn形単結晶で，面方位は（100），（111）Gaおよび（111）Asである。電解液には$2.5\times10^{-2}mol/\ell$のNaOH水溶液に$1\times10^{-3}mol/\ell$のEDTAを添加したものを用いた。光照射用の光源にはモノクロメータを用い，波長0.8 μmの単色光を照射した。

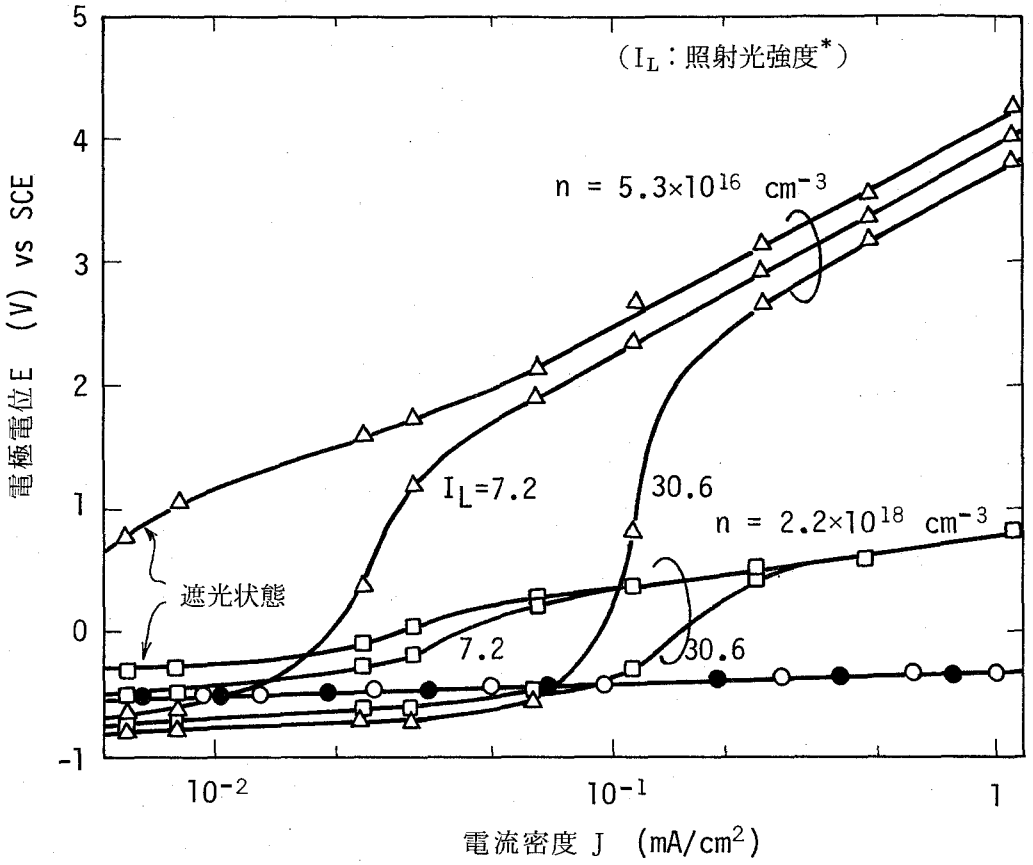



図２－20　n形GaAsの電流密度(J)−電極電位(E)曲線
（○ ●：p形GaAsの特性）
＊ 電解液の吸収がない場合，$1 \times 10^{-5}$W/cm$^2$の照射強度に相当する。

図２－20に，キャリア濃度$5.3 \times 10^{16}$および$2.2 \times 10^{18}$cm$^{-3}$のn形GaAsのJ−E曲線を示す。なお，ここでは比較のためにキャリア濃度$7 \times 10^{17}$，$1.7 \times 10^{19}$cm$^{-3}$のp形GaAsの結果も示した。当然のことながら，p形GaAsでは特性にキャリア濃度依存性や光照射効果はみられない。一方，n形GaAsでは，J−E曲線はキャリア濃度に大きく依存し，遮光状態ではキャリア濃度の低い試料の方が電極電位が高い。このことは，キャリア濃度の低い試料の方が溶解し難いことを意味する。禁止帯幅よりもエネルギの大きい光を照射することにより，n形試料のJ−E曲線においては飽和電流密度の増大と電極電位の低下を生じる。このような光照射効果はすべての電流密度領域でみられるのではなく，光強度に対応した限界の電流密度が存在し，それ以上ではJ−E曲線は遮光状態のものとほとんど差がない。図２－21は，一定電流密度のもとでの電極電位と照射光強度との関係を示したものである。Gerischer[23]が示したように，照射光強度が大きい領域では電極電位の低下分$\Delta E$と照射光強度$I_L$との間に，

$$\Delta E = -(1+a)\frac{RT}{F} \ln I_L + b \qquad (2-7)$$

なる関係が成り立つ。ここで，Rは気体定数，Tは絶対温度，FはFaraday定数であり，a，bは定数である。(7)式は実験的に得られたもので，a，bの内容についてはよくわかっていないが，図2－21から，これらは試料のキャリア濃度や電流密度の関数になっていることがわかる。図2－21の結果について，エッチングの観点から注目されることは，$I_L$の増大とともに二つの試料の電極電位の差が減少することである。このことは，$I_L$の極めて大きい条件を選べば，溶解速度のキャリア濃度依存性がなくなり，部分的にキャリア濃度の異なる試料でも一様にエッチできることを意味している。

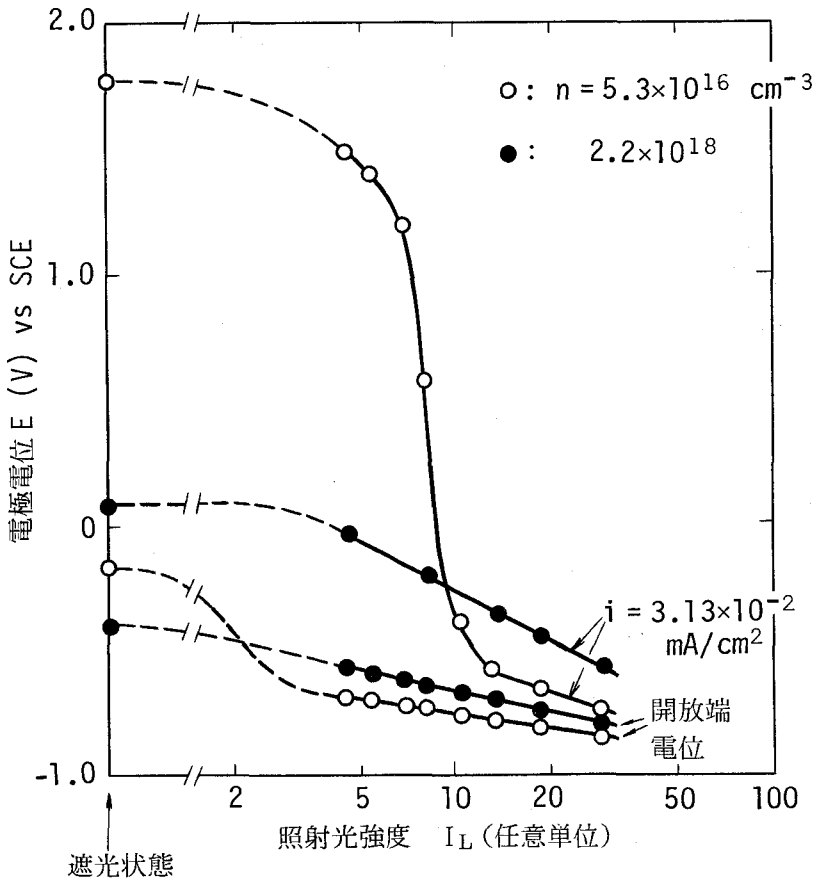



図2－21　n形GaAsの電極電位(E)の照射光強度($I_L$)依存性

図2－22は，J−E特性における結晶の面方位依存性を示したものである。ここでは，キャリア濃度$2.2\times10^{18}cm^{-3}$の結晶を選び，(100)，(111)Gaおよび(111)As面について調べた。遮光状態では，J−E曲線に顕著な面方位依存性が存在する。電極電位は (111)Ga＞

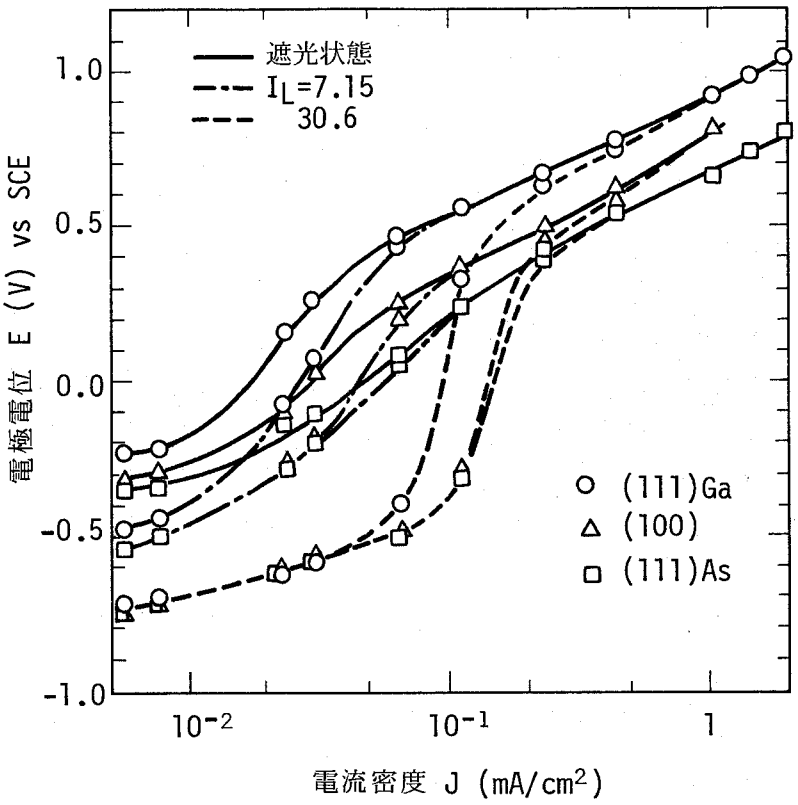



図２－22　n形GaAsのJ−E曲線の面方位依存性
（キャリア濃度：$2.2 \times 10^{18} cm^{-3}$）

（100）＞（111）Asの順であり，したがって，溶解速度は（111)As＞(100)＞(111)Gaとなる。このような溶解速度の面方位依存性は，化学エッチングにおいて観察されているもの[24]と同様である。光照射によって，電極電位の面方位依存性は小さくなり，図２－22より明らかなように，$I_L \approx 30$においては三つの面方位の電極電位が一致する電流密度範囲が存在する。

p形GaAsの場合の溶解速度の面方位依存性は，結晶表面での$Ga(OH)_3$の保護膜効果によって説明されている。n形GaAsの場合，光照射によってその依存性が変化することから，p形GaAsの場合と同様な説明は困難である。n形GaAsの場合，結晶表面でのバンドの曲りが面方位によって大きく異なるとされていること[25]に関係があると思われる。図２－23は，(100)面をもつn形GaAsのエッチング後の表面状態を走査形電子顕微鏡（以下SEMと略す）によって観察した結果である。(a)は遮光状態の比較的低電流密度での結果であり，＜110＞方向に並んだ扇形のピットが観察される。(b)は(a)の状態をさらにエッチしたもので，ピットは互につながり合う。(c)は(b)の状態をさらにエッチしたもので，＜110＞方向に並び角度が60～70°の屋根状のパターンとなる。エッチ面は(c)の状態からはほとんど変化しない。これらの結果は明

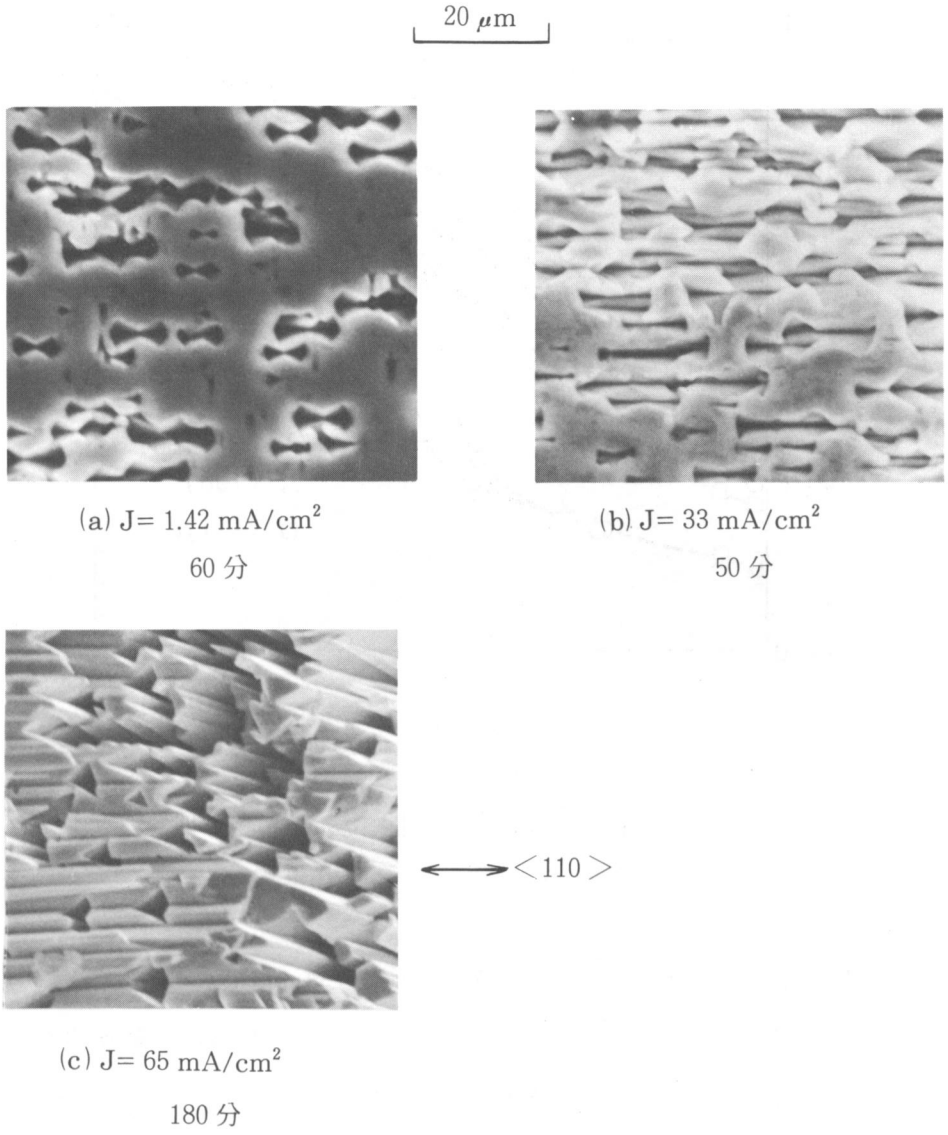



図 2 − 23　遮光状態での電解エッチングにより形成された
エッチパターン（試料の面方位（100））

らかにエッチングにおいて面方位方向の選択性が存在することを示している。すなわち，溶解し易い面が選択的にエッチされ，最終的に残った面が最も溶解し難い面である。そこで，図 2 − 22 にみられるような遮光状態での溶解速度の面方位依存性が存在するとき，（100）面はエッチングによってどのように変化するかについて考察する。図 2 − 24 は（100）面と他の面との幾何学的関係を示したものである。(a) は（100）面と（111）Ga および（111）As 面との関係を示したもので，(b) は (a) における 1 1′ の断面である。（100）面上において，凹凸などによって（111）As 面に近い面が存在すると，溶解はその面に垂直な方向に選択的に進行す

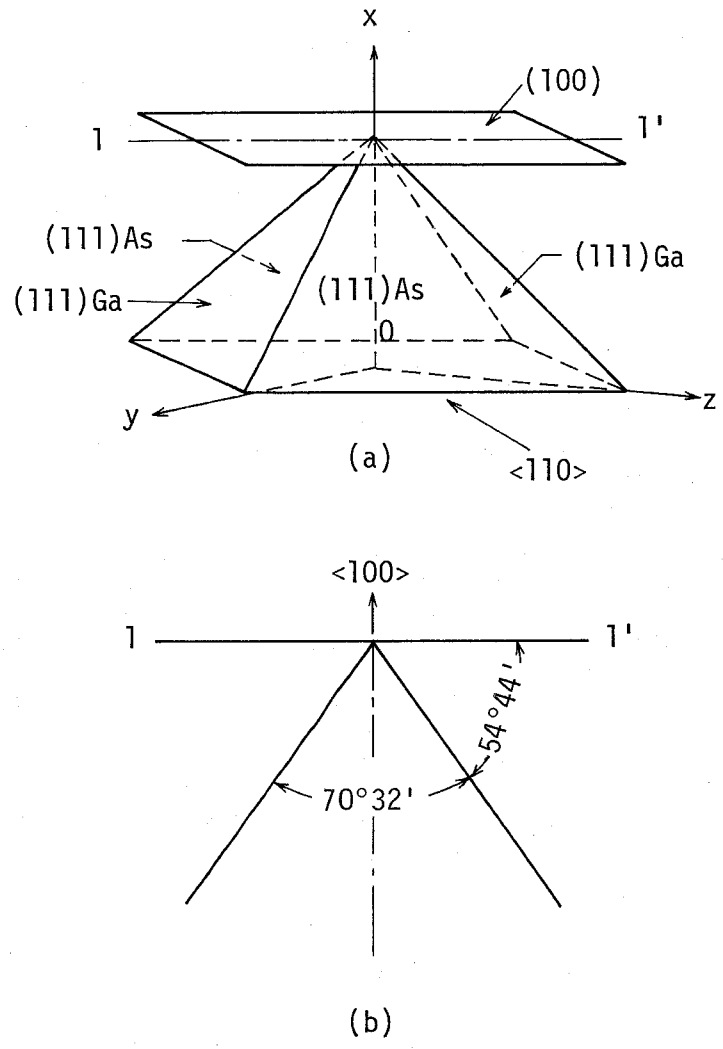



図２－24　GaAs結晶における（100）面と（111）Ga
および（111）As面との関係

ることは容易に予想できる。その結果，（100）面は除々に存在しなくなり，最終的には，溶解速度が最も小さい（111）Ga面が残ることになる。異なる（111）Ga面同士は，図２－24(b)に示すように，約70°の角度で交わるため，図２－23(c)にみられるような屋根状のパターンが形成されると考えることができる。

光照射を行うことによって，溶解速度の面方位依存性がなくなる電流密度領域が存在するようになることはすでに述べた通りである。図２－25は，そのような電流密度でのｎ形GaAsのエッチング面のSEM写真である。この結果から明らかなように，ピット等の発生はみられず，一様なエッチングが行われている。

以上述べたように，遮光状態でのｎ形GaAsの陽極溶解においては，溶解速度がキャリア濃

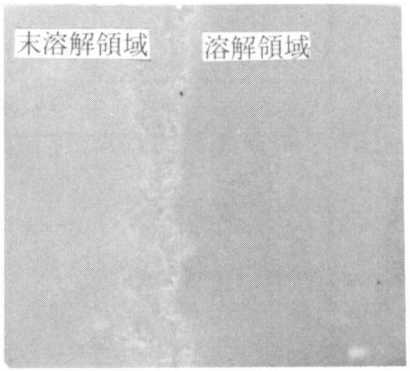



図２－25　光照射下でのｎ形GaAsのエッチ面

度や結晶の面方位に依存することが明らかとなった。一般に，半導体の陽極溶解には正孔が関与するとされており，特にGaAsのような禁止帯幅の比較的大きい半導体では正孔の寄与率がほぼ100％であると言われている[7)]。それでは，遮光時のｎ形GaAsの溶解には一体如何なる機構で正孔が供給されているのであろうか。キャリア濃度が$10^{16}$～$10^{18}cm^{-3}$のｎ形GaAsでは室温でのバクル内の正孔濃度は著しく低く（$10^{-4}$～$10^{-2}cm^{-3}$），これが溶解反応に関与しているとは考えられない。

上記の実験結果の中で，特に注目されるのは，遮光状態においてはキャリア濃度の高い試料ほど溶解速度が大きいという事実である。このような事情は，ｎ形GeやSiの実験結果と類似している。キャリア濃度の高い$n^+$－Ge[26)]に対しては，溶解反応には正孔は関与せず，電子が関与するとの説明もなされている。一方，$n^+$－Siに対しては，あくまでも正孔が関与するとの立場に立って，半導体表面の空間電荷層内での正孔の発生機構が議論されている[27, 28)]。そこで，次節では，$n^+$－Siの場合と同様のモデル，すなわち，表面準位を介した空間電荷層内での正孔発生のモデル[28)]を用いて，J－E曲線の説明を試みることにする。

### 2.4.2　GaAs表面での正孔の発生機構と電流密度－電極電位特性

すでに示したように，遮光状態ではキャリア濃度の高い$n^+$－GaAsの方が溶解速度が大きいという事実がある。一方，このようなキャリア濃度の高いGaAsにおいても光照射による飽和電流の増加が認められ，溶解反応には正孔が関与していることを示している。バルク中には溶解反応に寄与できるような正孔濃度を持たないこのような半導体に対して，上記の事実を説明するために，半導体表面において何らかの正孔発生機構が存在するのではないかと考えるのは当然である。

Bell 研究所の R. L. Meek [28] は，$n^+$－Si について半導体表面近傍での正孔発生機構として，バンド間のトンネル遷移，電界放出，衝突電離および表面準位を介したトンネル遷移について考察し，表面準位を介したトンネル遷移による正孔発生が電流密度－電極電位曲線を比較的よく説明することを示した。そこで，ここでは，このモデルを用いて電流密度－電極電位曲線の説明を試みる。なお，半導体表面での表面準位を介したトンネル遷移による正孔発生の理論的解析は Preier [29] によって行われている。

図 2－26 に表面準位を介したトンネル遷移のモデルを示す。A，B，C および D は通常の Schockley−Reed 遷移を示し，A′，B′がトンネル遷移である。$N_{ST}$ は再結合中心となる表面準位の密度である。半導体表面の空間電荷層が，図 2－26 に示すように，空乏領域にあるとき，表面での電子－正孔対の生成率 G は（2－8）式で与えられる [28]。

$$G = G\,(N.T.)\frac{2}{\pi}\int_{u_C}^{u_V} \frac{\left\{1+\exp\left[u_{ST}-u_C-\dfrac{K}{nW}(u_{ST}-u_C)^{3/2}\right]\right\} du_{ST}}{\exp u_{ST}+\exp(-u_{ST})\left\{1+\exp\left[u_{ST}-u_C-\dfrac{K}{nW}(u_{ST}-u_C)^{3/2}\right]\right\}} \qquad (2-8)$$

ここで，G（N.T.）はトンネル遷移 A′，B′のない場合の電子−正孔対の生成率，$u_V$ は価電子帯上端のエネルギ，$u_C$ は伝導帯下端のエネルギ，$u_{ST}$ は表面準位のエネルギ，K は半導体固有の定数，n はキャリア濃度，W は空乏層幅である。なお，$u_C$，$u_V$，$u_{ST}$ は kT で除し，無次元

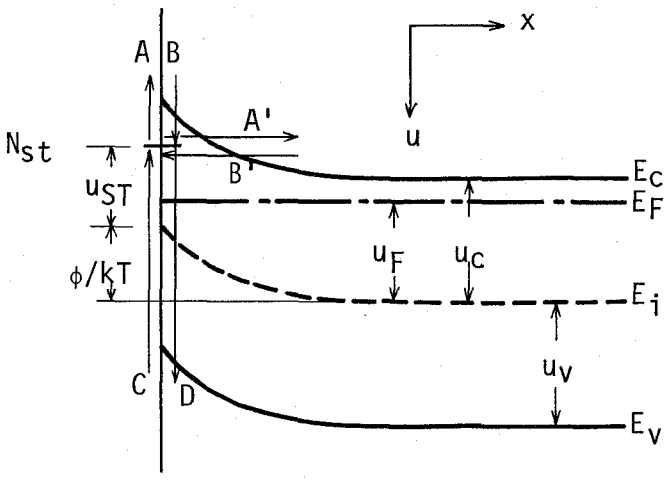



図 2－26　表面準位を介した電子のトンネル遷移モデル

A, B, C, D : Schockley−Reed 遷移

A′, B′: トンネル遷移

$N_{ST}$ : 表面準位密度

化されている。G (N.T.) は次式で示される。

$$G\,(N.T.) = \frac{\pi}{2}\, kT\, D_{ST}\, \sigma\, V_T\, n_i \qquad (2-9)$$

ここで，kはボルツマン定数，Tは絶対温度，$D_{ST}$は単位エネルギ当りの表面準位密度，$\sigma$は電子の捕獲断面積，$V_T$は電子の熱運動速度，$n_i$は真性キャリア濃度である。また，Kは次式で示される。

$$K = \frac{2\,kT\varepsilon\varepsilon_0}{\hbar q}\,(2\,kTm^*)^{\frac{1}{2}} \qquad (2-10)$$

ここで，$\hbar = h/2\pi$でhはプランクの定数，qは電子の電荷，$\varepsilon$は半導体の比誘電率，$\varepsilon_0$は真空の誘電率である。$m^*$は電子および正孔の有効質量$m_C$，$m_V$を用いて（2－11）式のように表わされる[30]。

$$m^* = 2\,m_C\,m_V/(m_C + m_V) \qquad (2-11)$$

空乏層幅Wは（2－12）式で与えられる。

$$W = (2\varepsilon\varepsilon_0\,|\psi_S|/q\,n)^{\frac{1}{2}} \qquad (2-12)$$

ここで，$\psi_S$は表面ポテンシャルで，図2－26での$\phi$とは次の関係にある。

$$\phi = q\psi_S \qquad (2-13)$$

そこで，300 Kでのn形GaAsに対して，$\psi_S = -2.5$ Vとした場合のG/G(N.T.)のn依存性を求めた。ここで用いた各パラメータの数値をまとめて表2－3に示す。得られた結果を図2－27に示す。この結果から，$n < 5 \times 10^{17}\,cm^{-3}$ではG/G(N.T.)＝1となりトンネル遷移の寄与はなく，$n \gtrsim 10^{18}\,cm^{-3}$においてトンネル遷移の寄与がnの増大とともに顕著に増大することがわかる。続いて，この機構によって発生する電流密度を$n = 2.2 \times 10^{18}\,cm^{-3}$の試料について求め，実験結果との比較を試みる。この機構によって発生する正孔による電流密度Jは，

$$J = qG \qquad (2-14)$$

で示される。

表2－3　G/G(N.T.)の計算に用いた各パラメータ

| | |
|---|---|
| 伝導帯下端エネルギ，$u_C^*$ | －26 |
| 価電子帯上端のエネルギ，$u_V^*$ | 27 |
| 誘電率　$\varepsilon$ | 12.9 |
| $m^* = 2\,m_C\,m_V/(m_C + m_V)$ | $0.126\,m_0$[30] |
| 表面ポテンシャル　$\psi_S$ | －2.5 V |

＊kTで除して無次元化されている。

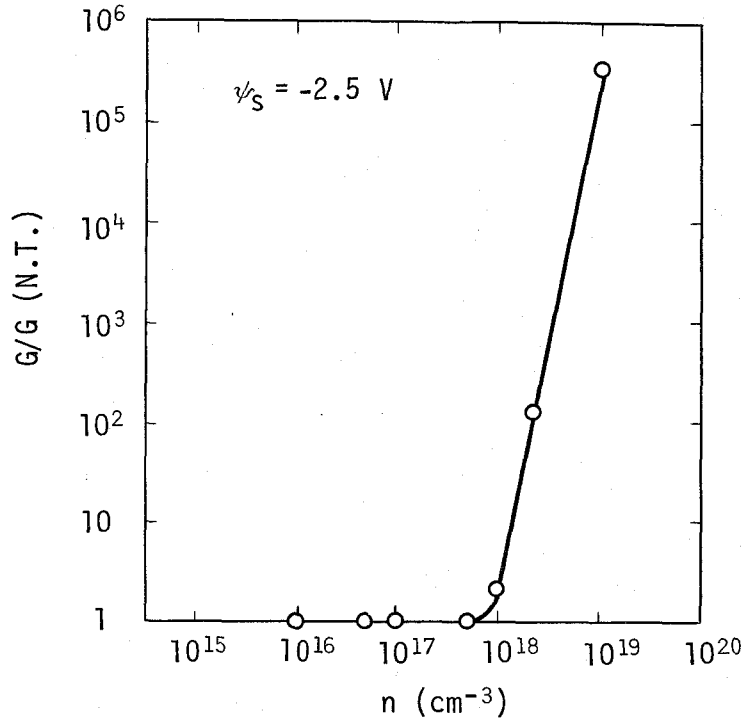



図２－27　トンネル遷移による電子－正孔対生成率(G)
のキャリア濃度(n)依存性
(G(N.T.) はトンネル遷移が存在しない場合の生成率)

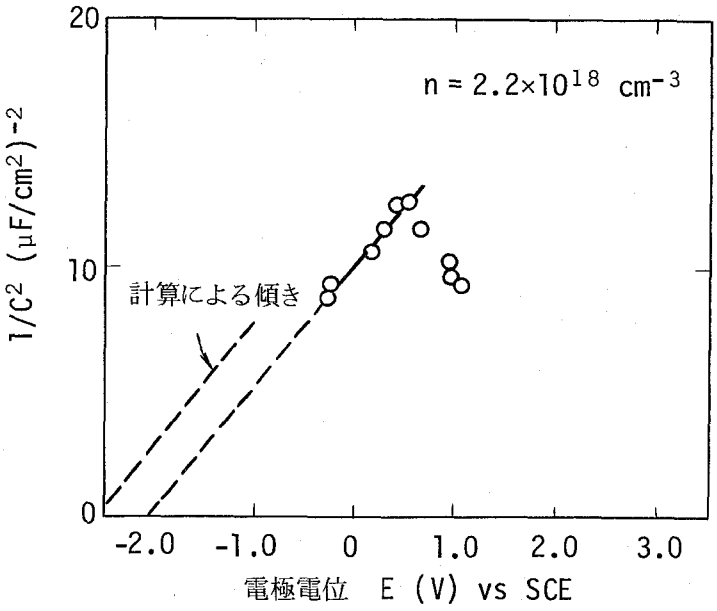



図２－28　n形GaAsの界面微分容量(C)－電極電位(E)
曲線のMott－Schottkyプロット

（２－８）および（２－14）式を用いての計算を進めるまえに，実際の結晶表面での$\psi_s$を求める。すでに2.3.2で述べたように，$1/C^2$－E曲線から$\psi_s$を求めることができる。図２－28

は $n = 2.2 \times 10^{18} cm^{-3}$ の試料での $1/C^2$－E曲線である。この結果から，$\psi_s = 0$，すなわち，フラットバンド電位は－2.0 V vs SCEであり，この試料では，$\psi_s \approx -2.5$ Vまでが空乏領域にあることがわかる。そこで，図2－20における遮光状態でのJ－E曲線をJと$\psi_s$の関係に書き直したのが図2－29の実線である。この結果と（2－14）式の計算結果とを比較する。計算に用いた各パラメータを表2－4に示す。ここで，$D_{ST}$については，禁止帯中に一様に分

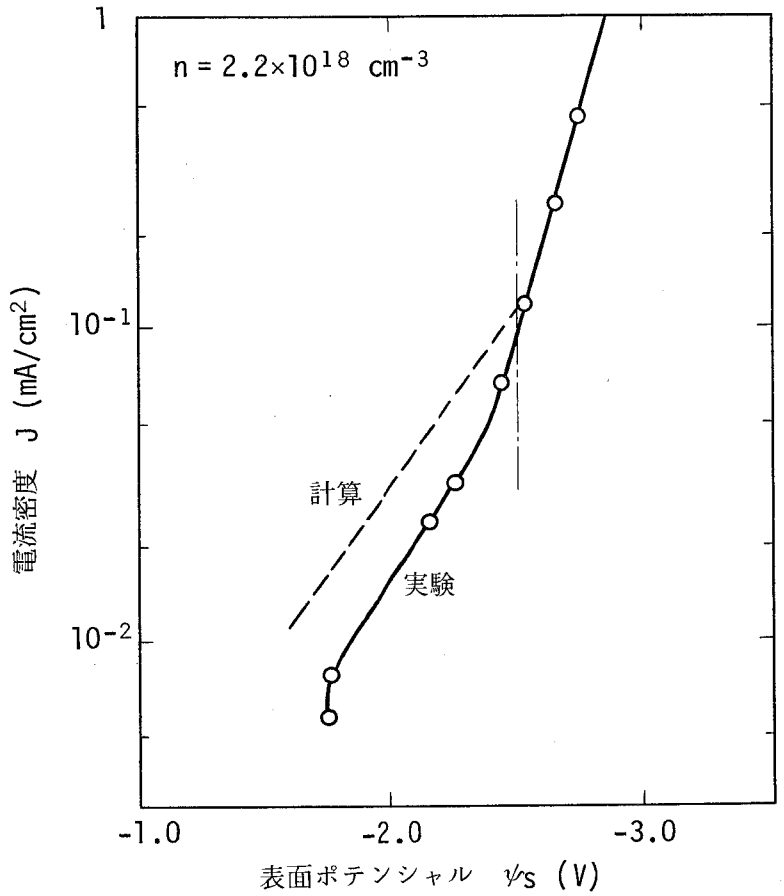



図2－29　n形GaAsの表面ポテンシャル($\psi_s$)と電流密度(J)との関係

表2－4　Jの計算に用いた各パラメータ

| | |
|---|---|
| キャリア濃度　n | $2.2 \times 10^{18} cm^{-3}$ |
| 表面準位密度　$D_{ST}$ | $3 \times 10^{12} cm^{-2} \cdot eV^{-1}$ [31] |
| 電子の捕獲断面積　$\sigma$ | $1 \times 10^{-12} cm^2$ [32] |
| 電子の熱運動速度　$V_T$ | $10^7 cm/sec$ |
| 真性キャリア濃度　$n_i$ | $2.5 \times 10^6 cm^{-3}$ |

布していると仮定している。計算結果を図2－29の破線で示す。この結果から，Jの$\psi_s$依存性が極めてよい一致を示すとともに，Jの絶対値自体も比較的よく一致していることがわかる。今回の計算では，$D_{ST}$，$\sigma$については，$SiO_2$界面[31]，あるいは，真空中での値[32]を用いたが，電解液界面でのデータが得られれば，Jの絶対値についても厳密な比較ができると考えられる。

このように，表面準位を介した電子のトンネル現象による正孔発生機構によって，$n^+$−GaAsの遮光時のJ−E曲線を比較的よく説明することができることがわかる。

なお，今回のモデル計算では，GaAs表面の空間電荷層が空乏状態にある$|\psi_s| < 2.5$ Vの領域を取扱ったが，図2－28から明らかなように$|\psi_s| > 2.5$ VでJは急激な増加を示す。一方，図2－28からわかるように，$|\psi_s| > 2.5$ Vで，界面微分容量Cの増加が起こる。もし，Cの増加が表面反転層の形成によるものであるとすると，半導体表面での電界強度は極めて大きくなっていると考えられる。したがって，トンネル遷移の確率は一段と大きくなり，Jの急激な増加は一応説明できる。この点については，GaAs−絶縁膜界面での現象との関連で，極めて興味深い。フェルミレベルのピンニング現象が顕著な絶縁膜界面との比較は今後の重要な課題である。

表面準位を介したトンネル遷移による正孔発生と関連して，光照射下でのJ−E曲線について若干の考察を加える。光照射によって多数の電子－正孔対が発生すると，半導体表面の電位障壁が下げられ，トンネル遷移は生じなくなる。電流密度が大きくなりGaAsの陽極分極が大きくなった状態では，光照射による電位障壁の低下は相対的に小さく，トンネル遷移を抑制することはできない。したがって，J−E曲線において，光照射効果のみられる限界の電流密度が存在し，それらは照射光の強度に対応して増大するのであると考えることができる。（図2－20参照）。

### 2.4.3　光照射下でのn形GaAsの微細エッチング

n形GaAsの陽極溶解挙動における光照射効果については2.4.1で述べた。遮光時の溶解速度の面方位依存性を消失させ，結晶表面を一様に溶解させるためには光照射が必要である。ここでは，これらの結果に基づいて発展させたn形GaAsの電解エッチング技術について述べる。

2.4.1の光照射効果の検討では，比較的小さな電流密度範囲（$10^{-2}$～1 mA/cm$^2$）を選んだため，エッチ速度はかなり小さいものであった。本検討では，電解エッチングとしての実用的な見地から，1 $\mu$m/h以上のエッチ速度を得るために，1～20 mA/cm$^2$の電流密度範囲を選んだ。このような高い電流密度領域で十分な光照射効果を得るためには，照射光強度も十分大きくする必要がある。ここでは照射用光源として100 Wの白熱電球を用いた。

1～20 mA/cm$^2$の電流密度範囲において，エッチ面は，電流密度に依存して，三つの異った様相を呈する。図2－30は，光照射強度一定（$5\times10^3$任意単位*）でのエッチ面の表面あらさ計（Dektak）による測定結果の代表例を示したものである。低電流密度領域では図2－30(a)に示すように，エッチ面にはほとんど未溶解の部分がみられる（このようなエッチ面をⅠとする）。一方，高電流密度領域では，図2－30(c)に示すように，多数のエッチピット状の穴の発生がみられる（このようなエッチ面をⅢとする）。エッチ面Ⅰとエッチ面Ⅲの間の電流密度

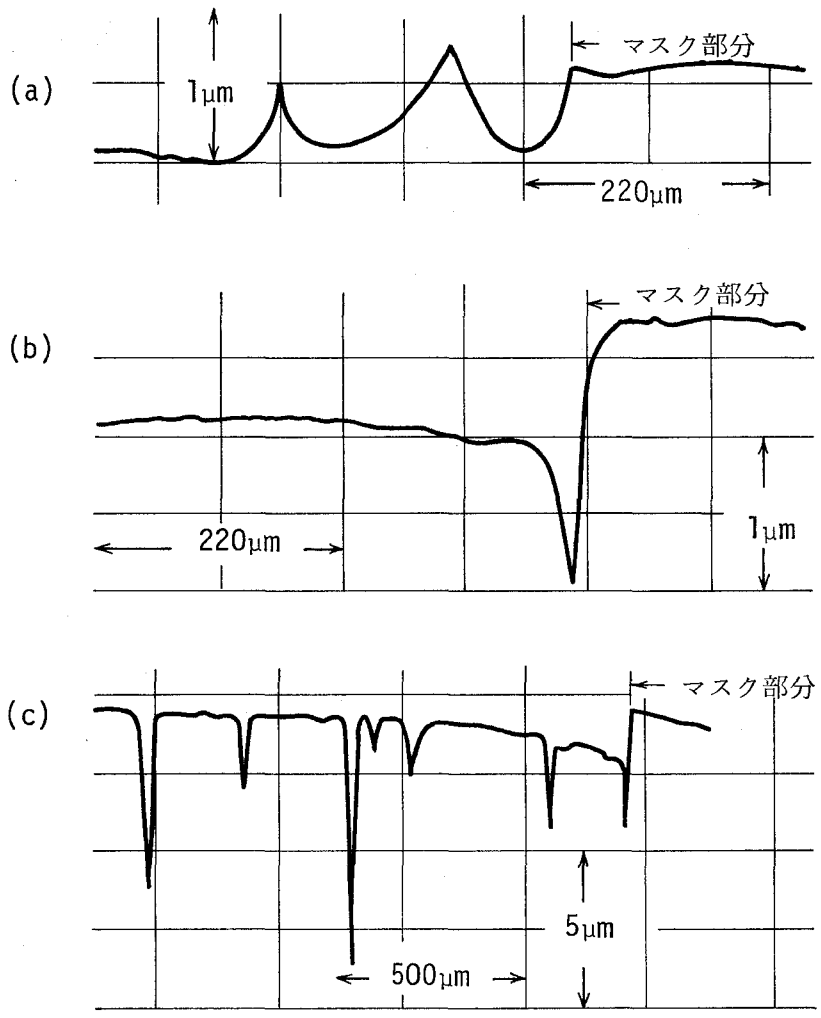



図2－30　光照射下でのn形GaAsの電解エッチ面の電流密度依存性
（表面あらさ計による表面プロファイルの測定結果）

a)　J＝1.2 mA/cm$^2$
b)　4.7
c)　11.5

---

＊ 電解液の吸収がない場合，$1\times10^{-5}$ W/cm$^2$の照射強度になる。

において，図２－30(b)に示すように，未溶解部分，エッチピットのいづれも存在しない良好なエッチ面（エッチ面Ⅱとする）が得られる電流密度領域がある。図２－31は，図２－30に示したエッチ面のSEM写真である。図２－31(a)から明らかなように，Ⅰではエッチ面に多数の欠陥構造が出現しており，図２－30(a)にみられた未溶解部分はこれらの欠陥部分に相当する。すなわち，欠陥の存在する部分は他の部分よりも相対的に溶解速度が低下していることになる。このことを確認するために，試料表面に線状の引っかき傷を与えエッチングを行った。その結果，図２－32に示すように，傷が導入された部分は溶解がほとんど進行していないことが明らかになった。エッチ面ⅡおよびⅢでは未溶解部分の出現がみられないことから，このよ

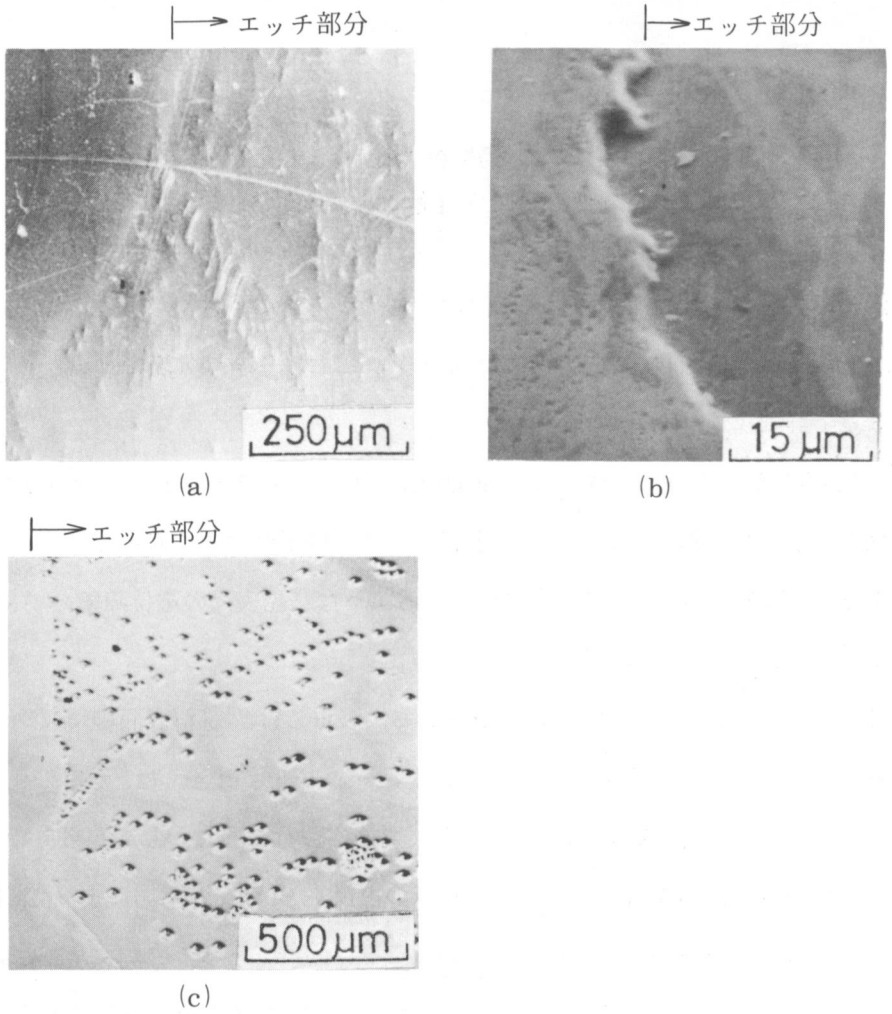



図２－31　n形GaAsの電解エッチ面のSEM写真
（(a)，(b)，(c)は図２－30の(a)，(b)，(c)に対応する）

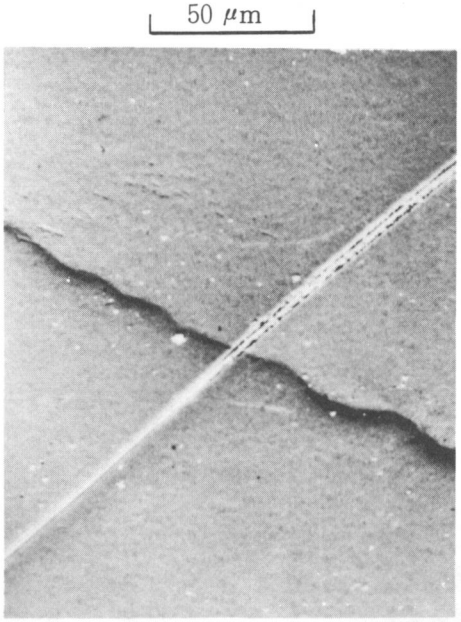



図2－32　引っかき傷を有するn形GaAsの
光照射下での電解エッチ面

うな結晶欠陥の溶解速度に及ぼす効果は電流密度の増大とともに小さくなると考えることができる。なお，n形GaAsの光照射下での電解エッチングにおける結晶欠陥の効果とその応用については第3章で詳細に述べる。

図2－31(c)からわかるように，エッチ面Ⅲで観察されるエッチピットは，2.4.1で示した溶解速度の面方位依存性に基づくピットとは形状や分布の様子が大きく異っている。ここでみられるピットは，n形Siの場合[33]に観察されているような結晶表面の電位障壁の局部的な破壊に伴なうピットであると考えられる。

図2－31(b)，(c)にみられるように，エッチ面ⅡおよびⅢでは，試料表面のマスク付近が異常に深くエッチされるという現象がみられる。このような“edge effet”は，通常の化学エッチングや2.3.3で述べたp形GaAsの電解エッチングでもみられた。しかしながら，この場合のedge effetは，p形GaAsの場合と異なり，電解液の撹拌やEDTAの添加にまったく影響されないことから，その原因を液の拡散効果にもとめることは困難であることがわかった。図2－33は，図2－30(b)でのエッチステップの形状を，p形GaAsの場合との比較のもとに，拡大して示したものである。p形試料の場合には，深くエッチされる領域はマスク端から300～500 μmとかなり広いのに対して，n形試料では30～50 μmと極めて狭いことがわかる。さらに，n形試料ではマスク端からの距離xでのエッチ深さ$\ell(x)$は，

$$\ell(x) \propto e^{-\frac{x}{L}} \qquad (2-15)$$

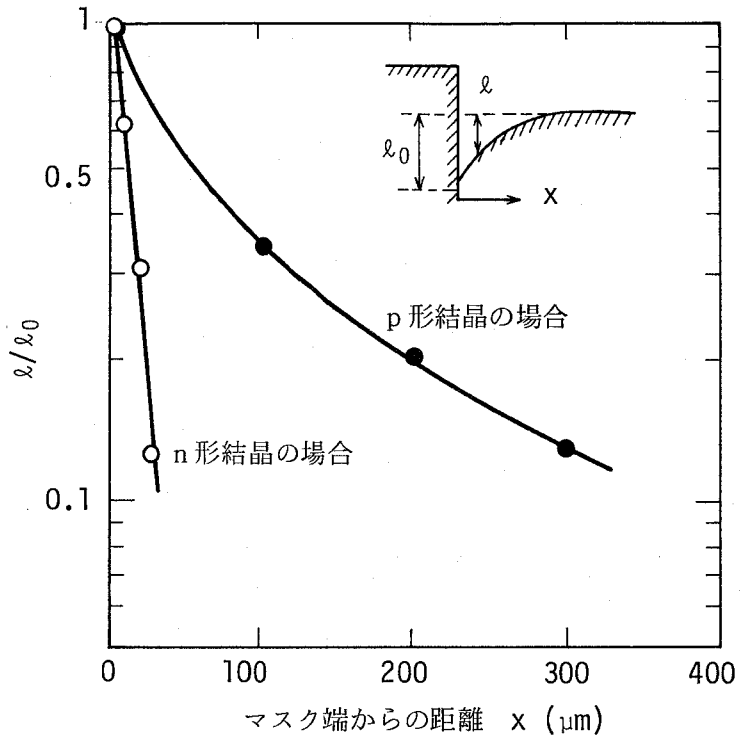



図 2－33　マスク端近傍でのエッチ深さ(ℓ)とマスク端からの距離(x)との関係

にほぼ従っていることがわかった。ここでLは定数で，約20μmである。(2－15)式は，いわゆる，少数キャリアの拡散を表わす式に類似し，Lは拡散長に相当する。ここで得られたL≈20μmは，n形GaAs中での正孔の拡散長に近い値である。このことは，n形試料の溶解速度を決定している正孔がマスク端から拡散していることを示している。その拡散源は，エッチングマスクとして用いたエレクトロンワックス（商品名）を通して入射した光によってマスク下で発生した正孔であると考えられる。そこで，このことを確認するために，エッチングマスクとして遮光性のピセインを用いた結果，図2－34に示すように，マスク近傍が異常に深くエッチされる現象は完全に消失することがわかった。

以上の説明は，照射光強度一定での電流密度に対するエッチ面の変化である。図2－35は，Ⅰ～Ⅲのエッチ面が得られる電流密度と照射光強度との関係を示したものである。照射光強度の増大とともに，エッチ面Ⅰが得られる電流密度は高い方向に広がり，結果として，Ⅱ，Ⅲも高電流密度側に移行する。すなわち，エッチ面の状態に関する限り，照射光強度の増大は，見かけ上，電流密度の低下と同様の効果を持っている。このように，エッチ面の状態は照射光強度と電流密度との関係によって大きく変化する。その原因については，次のように考えること

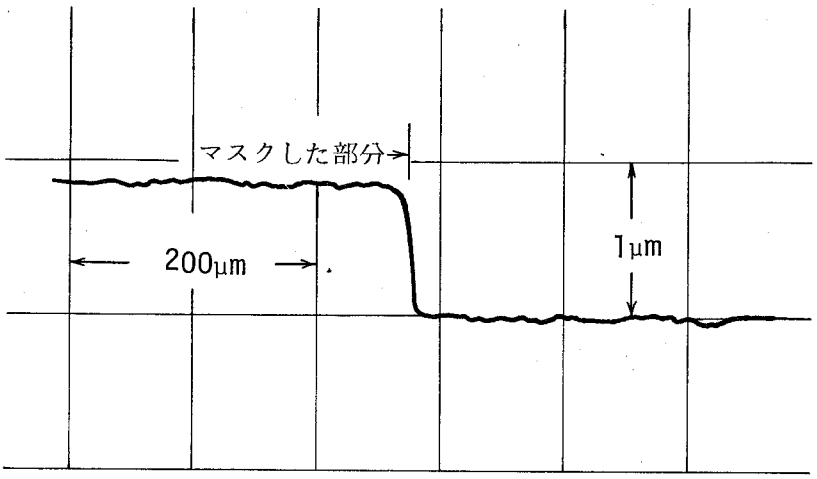



図２－34　遮光性マスクを用いた場合のエッチ面のプロファイル
（マスク端近傍が深くエッチされる現象が消失している）

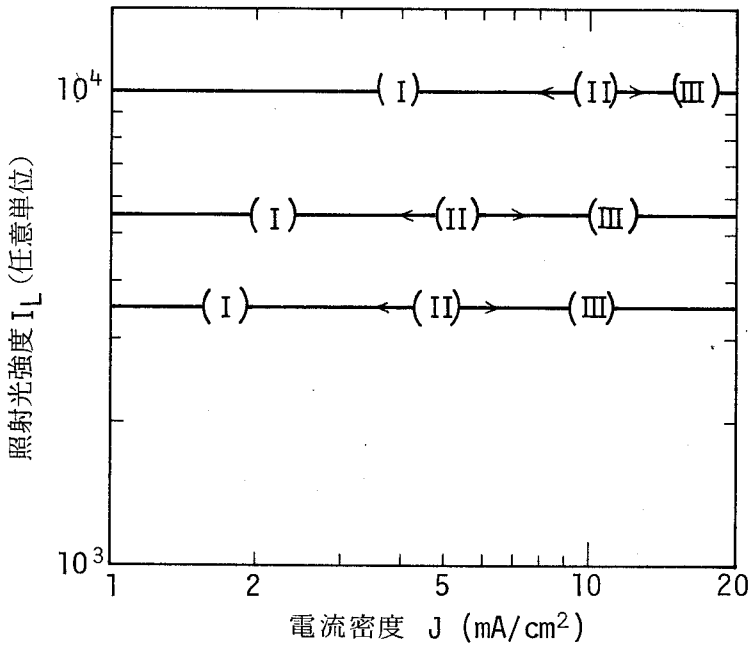



図２－35　電流密度(J)と照射光強度($I_L$)とを
変化させた場合のエッチ面の変化

ができる。いま，照射光強度一定で電流密度(J)を変えた場合について考える。まず，Jが十分小さく，GaAs表面でのバンドの曲りが小さく空乏層幅が小さい状況では，Jの主成分は，GaAsの表面層で生成された正孔の拡散電流$J_{diff}$である。$J_{diff}$は入射光量$\Phi$に比例することは当然であるが，正孔の拡散長$L_p$の関数でもある。Jが多少大きくなりGaAs表面の空乏層

幅Wが拡散長$L_p$を上まわる状況では，Jの主成分は，空乏層内の電界による正孔のドリフト電流$J_{drift}$となる。$J_{drift}$はΦや空乏層Wの関数である。さらにJが大きくなり空乏層内の電界が絶縁破壊電界を越えるようになると，Jの主成分は，絶縁破壊による正孔電流$J_{break}$となる。いま，結晶の表面層に局部的に転位などの結晶欠陥が存在しているとする。そのような欠陥は光キャリアの再結合中心として働くために，欠陥の近傍では$L_p$が低下する。その結果，$J_{diff}$が支配的な低電流密度領域では，欠陥分布に基づく電流密度分布が生じ，エッチ深さが不均一となる（エッチ面Ⅰ）。一方，転位などの欠陥は接合の絶縁破壊電圧$V_B$を下げることが知られている。したがって，欠陥の存在する部分において，低い電圧で絶縁破壊が選択的に進行する。すなわち，$J_{break}$が支配的な電流密度領域では，絶縁破壊電圧$V_B$の低い欠陥部分が選択的にエッチされることになる（エッチ面Ⅲ）。このように，$J_{diff}$および$J_{break}$が支配的な低電流密度および高電流密度の領域では，選択性の方向は逆であるが，結晶欠陥に基づく選択的エッチングが起こることになる。一方，$J_{drift}$が支配的な中間の電流密度領域では，結晶欠陥によるエッチ深さの不均一性はほとんど生じない（エッチ面Ⅱ）。これらのことをまとめると，表2－5のようになる。照射光強度の増大とともにエッチ面Ⅰが得られる電流密度範囲が広がるが，これは入射光量の増大とともにGaAs表面での空乏層幅が小さくなる傾向があり，$J_{diff}$が支配的な電流密度範囲が広がるためである。

表2－5　電解電流の成分とエッチ面の状態

| エッチ面 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ |
|---|---|---|---|
| 電流成分 | 拡散電流 $J_{diff}$ | ドリフト電流 $J_{drift}$ | 絶縁破壊電流 $J_{break}$ |
| 電流成分の支配要因 | Φ，$L_p$ | Φ，W | $V_B$ |
| 結晶欠陥による選択性 | 有 | 無 | 有 |

Φ：入射光量，$L_p$：正孔拡散長，W：空乏層幅
$V_B$：絶縁破壊電圧

図2－36は，Ⅱのエッチ面が得られる条件において，通電電荷量とエッチ深さの関係を求めた結果である。ここでは，（100）結晶の他に（111）Ga結晶も用いたが，エッチ面のあれなどはまったくみられなかった。結果は，n（溶出イオン価数）＝6の計算結果によく従っており，p形GaAsの場合と同様，エッチ深さを通電電荷量によって0.1 μm以上の精度で制御できる

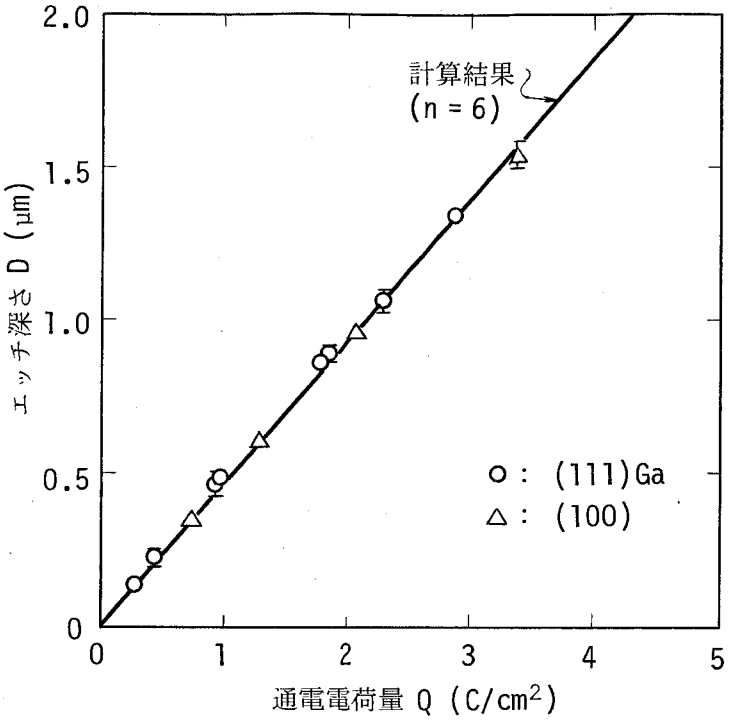



図2－36　n形GaAsにおける通電電荷量(Q)とエッチ深さ(D)との関係

ことがわかる。

## 2.5　まとめ

本章では，GaAsの微細エッチング技術の確立をねらいとして，GaAsの陽極溶解挙動について検討した。電極反応の安定性向上の観点から電解電流としてパルス電流を用いることを検討するとともに，p形およびn形GaAsの陽極溶解挙動を明らかにした。さらに，エッチ面の状態やエッチ深さの制御性など微細エッチングとしての評価を行った。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)　duty ratioが25％以下のパルス電流を用いることにより，p形GaAsの陽極溶解反応の安定性が大幅に向上する。

(2)　定電流パルス電解法は，界面微分容量の測定など，電極界面の解析にも適している。

(3)　p形GaAsの陽極溶解反応における最も支配的な要因は電解液のpHである。pHの増大とともに，p形GaAsの反応性が増大する。これは，pHの増大とともに，GaAs表面での正孔に対する電位障壁高さが低下することに対応する。

(4)　電流密度の増大とともに，p形GaAsの溶解反応の律速過程が電荷移動律速から拡散律

速へと変化する。

(5) 電解液の拡散効果は，p形GaAsの電解エッチングにおいて，マスク近傍が異常に深くエッチされるという現象の原因になる。

(6) n形GaAsの陽極溶解挙動は，電解液の性質よりも，キャリア濃度や面方位などの結晶の性質を強く反映する。

(7) キャリア濃度$10^{16}$～$10^{18}cm^{-3}$のn形GaAsにおいて，遮光状態ではキャリア濃度の高い方が溶解速度が大きく，光照射下ではこの関係が逆転する。照射光強度が十分に大きい条件下では，溶解速度のキャリア濃度依存性は消失する。

(8) n形GaAs表面の空間電荷層での表面準位を介した電子のトンネル遷移による正孔の生成モデルによって，遮光状態ではキャリア濃度の高い結晶の方が溶解速度が大きいという事実を説明することができる。

(9) 遮光状態では，n形GaAsは次のような溶解速度の面方位依存性をもつ。

(111)As ＞ (100) ＞ (111)Ga

その結果，エッチ面にはこの関係を反映した特有の凹凸が形成される。光照射によって，このような溶解速度の面方位依存性は消失する。

(10) n形GaAsのエッチ面は，照射光強度と電流密度との関係によって三つの異った様相を呈する。低電流密度および高電流密度領域において，結晶欠陥の存在に基づくエッチ深さの不均一性が生じる。

(11) p形GaAsならびにn形GaAsともに，NaOH水溶液中での溶出イオン価数は6である。

(12) p形GaAsならびにn形GaAsともに，エッチング深さを0.1 $\mu$m以上の精度で制御できる。

さらに，本章では，光照射下でのn形GaAsの陽極溶解において結晶欠陥の存在によって溶解速度が減少するという現象が見い出された。次章では，この現象を新しい選択エッチング技術として発展させる。

# 第3章　結晶欠陥による溶解速度低減効果を利用したn形GaAsおよびn形InPの選択エッチング

## 3.1　まえがき

従来，金属や半導体の結晶の化学エッチングにおいて，結晶表面に結晶欠陥が存在すると，溶解速度が増大することはよく知られている[34]。この効果は，結晶欠陥の導入によって原子間の結合の一部が破断されるために，化学反応性が増大することによると理解されている。化学エッチングによるエッチピットの形成は，この現象を利用したものである。

ところで，2.4節で述べたように，光照射下でのn形GaAsの陽極溶解において，結晶欠陥が導入された領域の溶解速度が無欠陥領域の溶解速度に比べて低下するという，従来の現象とは逆の現象が見い出された。この現象を効果的に利用すれば，従来にはない新しい選択エッテング技術を提供することができる。

本章では，光照射下でのn形半導体の陽極溶解における結晶欠陥の効果を，主に，電流密度（J）－電極電位（E）曲線から明らかにする（3.2節）とともに，この現象を利用したn形GaAsのマスクレス選択エッチング技術（3.3節）ならびにn形InP結晶中の結晶欠陥の検出技術（3.4節）について述べる。

## 3.2　n形半導体の陽極溶解速度に及ぼす結晶欠陥の効果

光照射下でのn形半導体の陽極溶解における結晶欠陥の効果を明らかにするため，各種の表面処理を施したn形GaAs，n形InPについてJ－E曲線を測定した。図3－1は，化学研磨，0.3 $\mu$m$\phi$のアルミを用いた機械研磨，および，化学研磨ののち20 keVの窒素イオンを注入（注入量$1\times10^{15}$cm$^{-2}$）したn形GaAsのJ－E曲線である。遮光下では，機械研磨あるいはイオン注入によって結晶欠陥を導入した試料の方が化学研磨した試料よりも電極電位が低いことがわかる。このことは，結晶欠陥の導入によりn形GaAsの反応性が増大したことを示している。光照射を行なうことにより，化学研磨した試料では顕著な電極電位の低下が起こり，溶解速度が大幅に増大する。一方，結晶欠陥を導入した試料では，電極電位の低下，すなわち，溶解速度の増大はほとんど生じない。その結果，光照射下では，化学研磨した無歪試料の方が溶解速度が相対的に大きくなることになる。

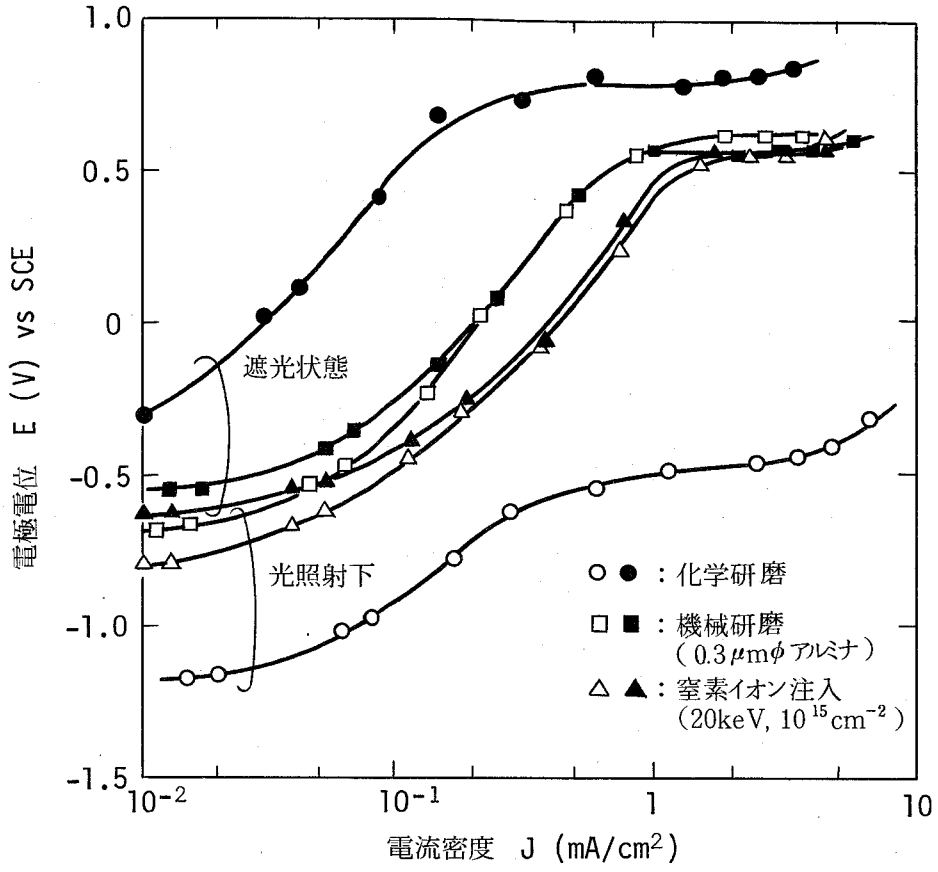



図３－１　種々の表面処理を施したｎ形 GaAs の電流密度（J)－電極電位（E）曲線

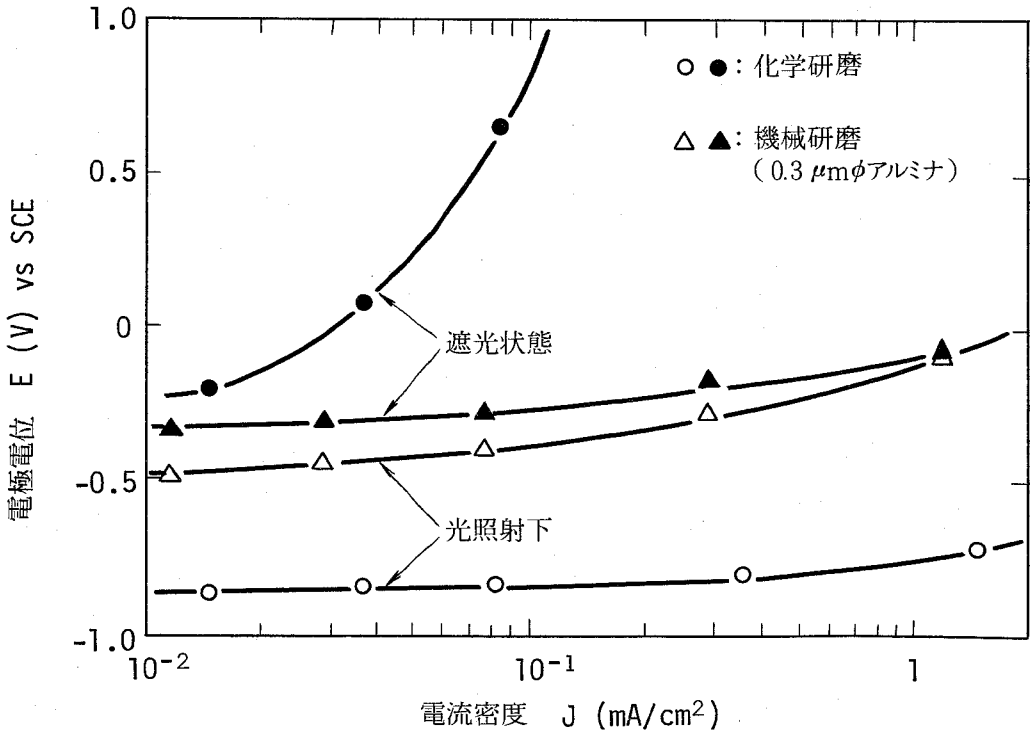



図３－２　化学研磨および機械研磨したｎ形 InP の電流密度（J)－電極電位（E）曲線

図３－２は，n形 InPについて，化学研磨および機械研磨した試料のJ－E曲線を示したものである。n形 GaAsの場合と同様の結果が得られており，光照射下では結晶欠陥の導入によって溶解速度が相対的に低下するという現象はn形半導体に共通の現象であるといえる。

半導体結晶中での転位などの結晶欠陥の電気的，光学的性質については，最近特に，半導体レーザの劣化メカニズムと関連して興味が持たれている。転位などダングリングボンドをもつ結晶欠陥が非発光性の再結合中心になることは，フォトルミネッセンスの測定[35]などから知られている。したがって，そのような欠陥を多数導入することは，結晶表面での少数キャリア寿命を著しく低減することになる。陽極溶解反応に必要な正孔が少数キャリアであるn形半導体においては，正孔寿命の減少は光照射により発生する正孔の実効的な濃度を低下させることになり，その結果，光照射による溶解速度の増大がほとんどみられないことになる。このような考え方によって，図３－１，３－２の結果をよく説明できる。結晶欠陥による溶解速度の低減効果は，機械研磨やイオン注入により強制的に導入した高密度の欠陥ばかりでなく，3.4節で述べるように，結晶育成中に導入される比較的低密度の欠陥でも当然みられる現象である。

### 3.3　イオン注入法を併用したn形 GaAsのマスクレス選択エッチング

構造敏感な半導体にとって結晶欠陥の導入は，極力避けなければならないことは言うまでもない。半導体素子の作製プロセスの中で，結晶欠陥の導入を必然的に伴うのがイオン注入である[34]。ここでは，イオン注入によって導入される結晶欠陥を効果的に利用したGaAsの選択エッチングについて述べる。

n形 GaAsへの欠陥の導入は，室温での窒素イオン注入（加速エネルギー 20 keV，注入量 $10^{15}$ $cm^{-2}$）により行った。図３－３は，イオン注入した試料を光照射下で電解エッチングしたときの電極電位の深さ方向分布を，他の表面処理した試料と比較したものである。ところで，電極電位が高いことは欠陥密度が高いことに対応することから，この結果は欠陥密度の深さ方向分布を示したものとなっている。機械研磨した試料では深さ 500 Å 以下の表面層に高密度の欠陥が導入されているのに対し，イオン注入試料では表面から約 1500 Å の深さに比較的均一に欠陥が導入されていることがわかる。このようなイオン注入試料での欠陥の導入深さは，LSS理論から予想される注入イオンの深さ[36]にほぼ等しい。なお，ここで用いた欠陥の深さ方向分布の測定法は，対象がn形半導体に限られるという欠点を有しているが，簡便で，また，エッチングと同時に連続的に分布が測定できるという点で優れた方法であると言える。

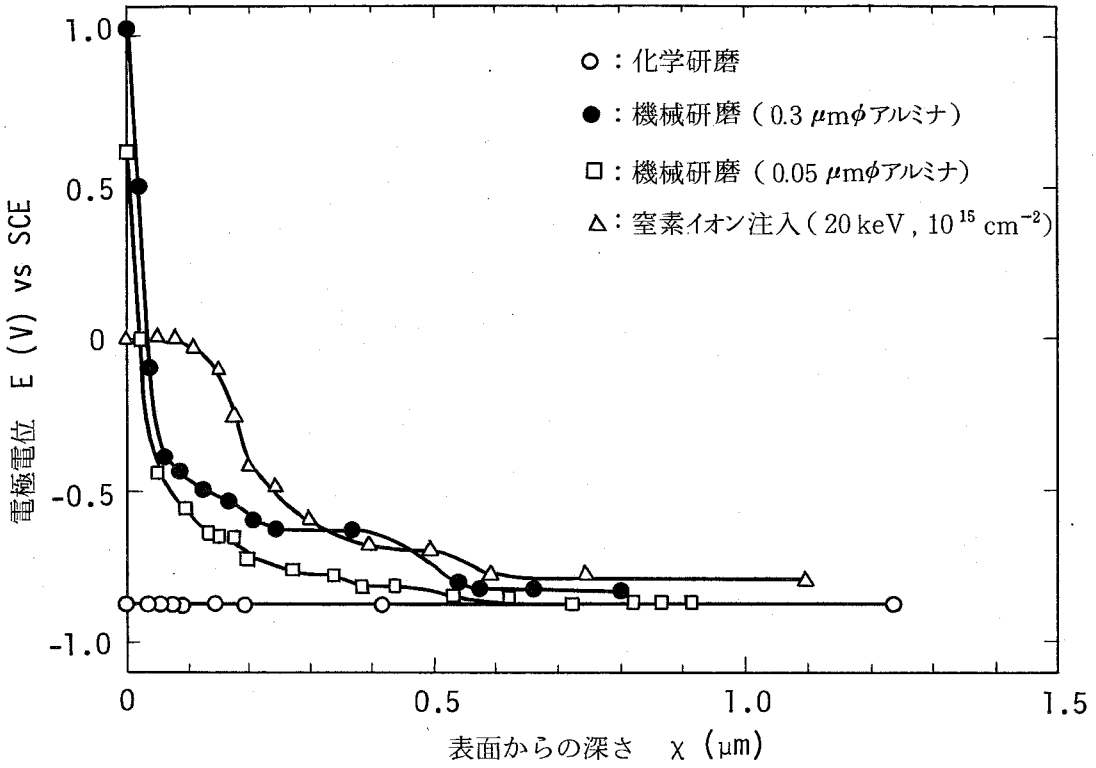



図３－３　各種の表面処理を施したｎ形 GaAs の光照射電解エッチングにおける電極電位（E）の深さ（x）依存性

上記のごとく，窒素イオン注入した試料では表面から約 1500 Å の層の溶解速度が小さく，この層がエッチング時のマスクとして作用することが期待される。図３－４は，窒素イオン注入領域と未注入領域とを含むｎ形 GaAs の表面を遮光状態および光照射状態で電解エッチングした場合の表面プロフィルである。遮光状態の場合，図３－１から予想されたように，イオン注入領域が選択的にエッチされる。この場合にはエッチ面が著しく粗となる。これは，欠陥の導入層がエッチされた後は，内部の無欠陥領域がエッチピットの発生を伴ないながらエッチされるためである。一方，光照射下でのエッチングでは，イオン未注入領域が選択的にエッチされ，エッチ面の品位は良好である。また，この場合には，欠陥導入層がマスクとして作用するため，エッチ深さを欠陥の導入深さとはほとんど無関係に選ぶことができる。表３－１は，遮光状態および光照射状態でのエッチングにおける選択性を示したものである。選択性は，イオン注入領域のエッチ深さ（$D_{ion}$）と未注入領域のエッチ深さ（$D_o$）との比で表わした。この結果から，光照射下でのエッチング，すなわち，欠陥導入領域を残存させるエッチングの方が約１桁高い選択性をもつことがわかる。また，この場合のイオン注入領域のエッチ深さは，未注入領域を約１μm エッチした場合でも約 100 Å であり，イオン注入層を他の目的に使用する場合でもほとんど問題ない。表３－１の選択性については，図３－１の結果から予側するこ

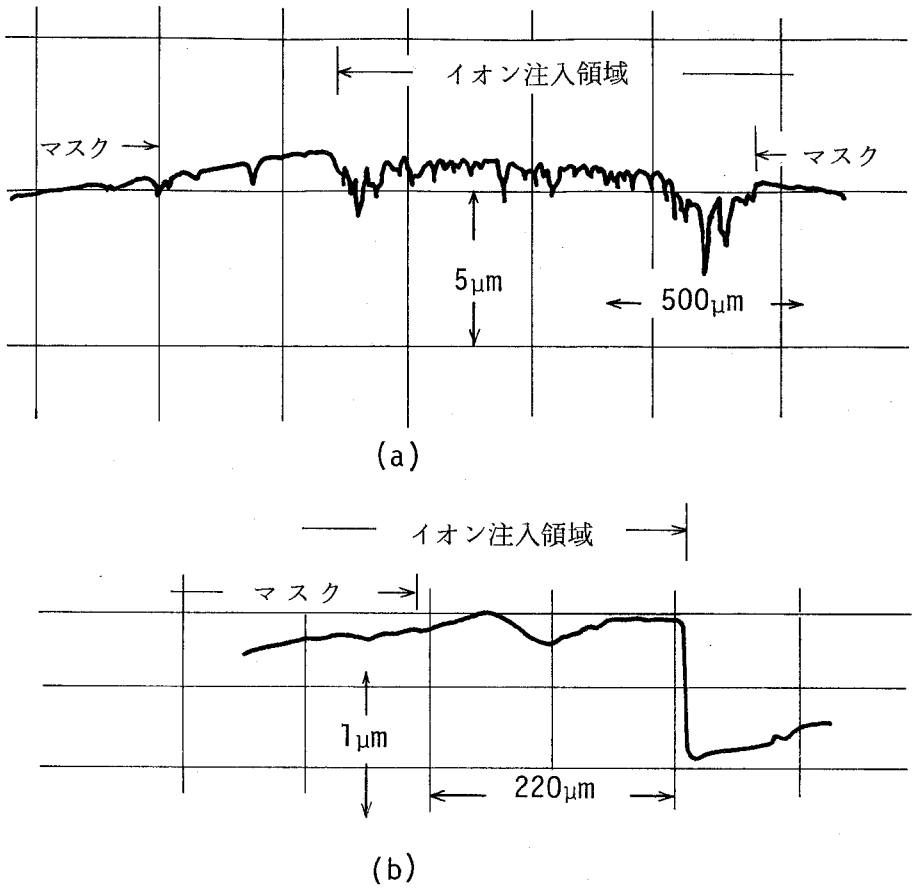



図３－４　窒素イオン注入領域と未注入領域とを含むｎ形 GaAs 表面の遮光状態（a）および光照射下（b）での電解エッチ面

表３－１　遮光状態および光照射下での電解エッチングにおける選択性

(a)　遮光状態

| 試　　料 | 電流密度（mA/cm²） | $D_o$（μm） | $D_{ion}$（μm） | 選択性 $D_o/D_{ion}$ |
|---|---|---|---|---|
| $4.3\times10^{17}$ cm$^{-3}$，（100） | 1.8 | 0.03 | 0.30 | 0.10 |
| $4.3\times10^{17}$　　，（100） | 2.1 | 0.08 | 0.55 | 0.15 |
| $5.9\times10^{16}$　，（111）Ga | 2.0 | 0.05 | 0.26 | 0.19 |

(b)　光照射下

| | | | | $D_{ion}/D_o$ |
|---|---|---|---|---|
| $1.8\times10^{18}$　　，（100） | 2.3 | 0.90 | 0.01 | 0.01 |
| $4.3\times10^{17}$　　，（100） | 4.0 | 1.50 | 0 | 0 |
| $5.9\times10^{16}$　，（111）Ga | 5.0 | 2.10 | 0.02 | 0.01 |
| $5.9\times10^{16}$　，（111）Ga | 2.6 | 3.05 | 0.06 | 0.02 |

$D_o$　：　未注入領域でのエッチ深さ

$D_{ion}$　：　窒素イオン注入預域のエッチ深さ

とができる。図３－１において，化学研磨試料とイオン注入試料の両曲線における同一電極電位での電流密度の比が選択エッチングでの選択性を表わしている。例えば，電極電位を０Ｖ vs SCE にとると，遮光状態では化学研磨試料の電流密度はイオン注入試料のそれの約１/10であり，一方，光照射状態ではイオン注入試料の電流密度は化学研磨試料のそれの約1/100である。これらの値は表３－１の結果とほぼ一致していることがわかる。

このように，結晶欠陥の導入部分を選択的に残存させる光照射下での選択エッチングは，エッチ面の品位が良好であるとともに，エッチ深さの制御性ならびに選択性の点で，従来の欠陥導入部を選択的に除去するエッチング[34]に比べて優れていることがわかる。この技術を用いれば，エッチング用マスクを使用することなく，n形 GaAs 結晶表面上に種々パターンを形成することができる。図３－５はその一例である。ここでは，試料として Cr 添加した半絶縁性 GaAs を用い，表面に幅250 μm のストライプ状に窒素イオンを注入した。なお，半絶縁性結晶については，マスク近傍が深くエッチされる現象がn形結晶に比べて顕著である点を除けば，n形結晶と同様にエッチングできる。図３－５の結果は，予想通りのパターンがセルフアライン的に形成できていることを示している。

以上示したように，n形 GaAs 表面への選択的なイオン注入と光照射下での電解エッテングとの組合せにより，結晶表面に種々の凹凸パターンをエッチングマスクなしに形成することができる。最近，半絶縁性 GaAs へのイオン注入による GaAs IC の作製が検討されている[37]が，本技術はそのような分野への応用が期待される。

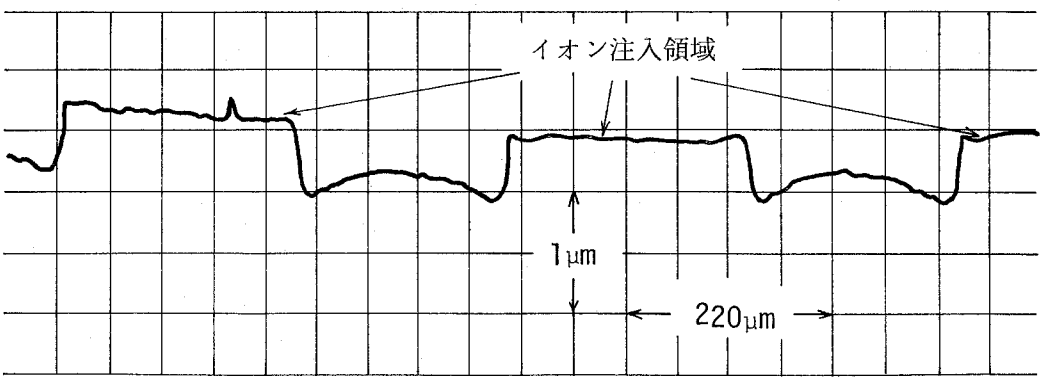



図３－５　窒素イオン注入と光照射電解エッチングを併用した半絶縁性 GaAs 表面のマスクレス選択エッチング

### 3.4　n形 InP 中の結晶欠陥の検出

半導体素子の高性能化，高信頼化には半導体結晶中の結晶欠陥の低減が必要である。結晶欠

陥の低減のためには，まず，欠陥の検出と実態の解明が必要である。本節では，結晶の育成時に導入される転位等の欠陥や結晶取扱い時に導入される表面損傷の優れた検出法としての選択エッチング技術について述べる。対象とする半導体は n 形 InP である。

### 3.4.1　実験方法

使用した電解エッチング装置を図３－６に示す。GaAs の電解エッチングに使用したものとほとんど同様のものであるが，照射光を試料表面に有効に導くために透明石英ガラス棒を用いた点が改良されている。この透明石英ガラス棒の使用によって，電解液中での照射光の吸収，散乱が低減されるとともに，照射光源を電解槽から遠ざけることができ，光照射による電解液の温度上昇も防ぐことができる。

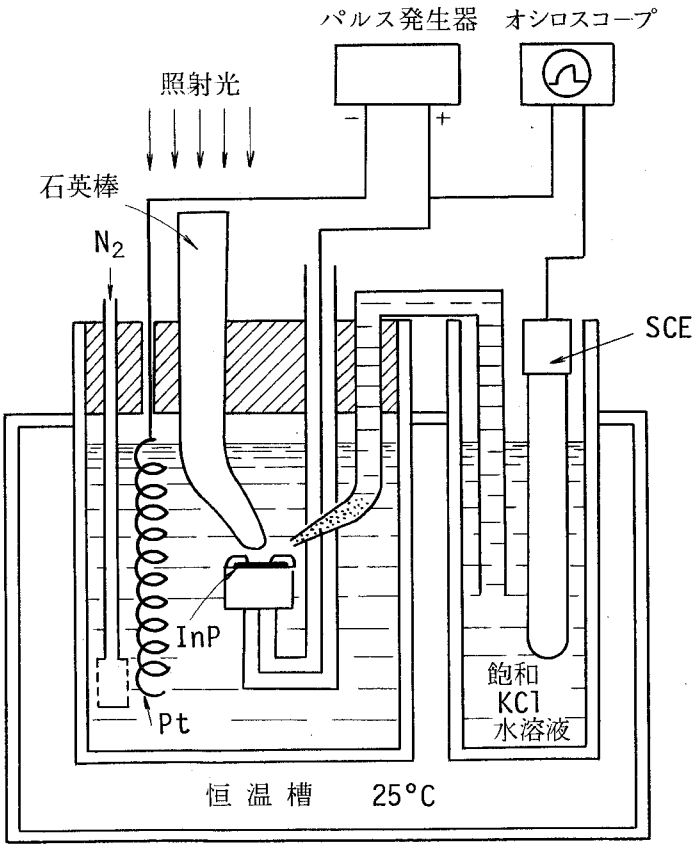



図３－６　n 形 InP の電解エッチング装置の概略

表３－２に電解エッチング条件を示す。試料として用いた InP 単結晶はアンドープおよびS（イオウ）ドープのもので，育成法や諸特性を表３－３に示す。

表３－２　電解エッチング条件

| | |
|---|---|
| 電解液 | 1 mol/ℓ　NaOH，　25 ℃ |
| 電解電流 | 定電流パルス<br>電流密度 $1 \times 10^{-2}$ ～ 3 mA/cm$^2$<br>duty ratio　10 % |
| エッチング時間 | 1 ～ 3 時間 |
| 照射光源 | 白熱電球（60 W） |

表３－３　欠陥検出に用いた InP 結晶

| | 育　成　法 | 面　方　位 | キャリア濃度 (cm$^{-3}$) | EPD*** (cm$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| アンドープ結晶 | LEC 法* | (100)<br>(111)P | $1 \sim 5 \times 16^{16}$ | $10^4 \sim 10^5$ |
| S ドープ結晶 | LEC 法 | (100)<br>(111)P | $4 \times 10^{18}$ | $\leqq 10^3$ |
| | SSD 法** | (111)P | $2 \times 10^{19}$ | 0 |

* ：液体カプセル引上げ法
（Liquid Encapsulated Czochralski Method）
** ：合成溶質拡散法
（Synthesis，Solute Diffusion Method）
*** ：転位密度
（Etch Pit Density）

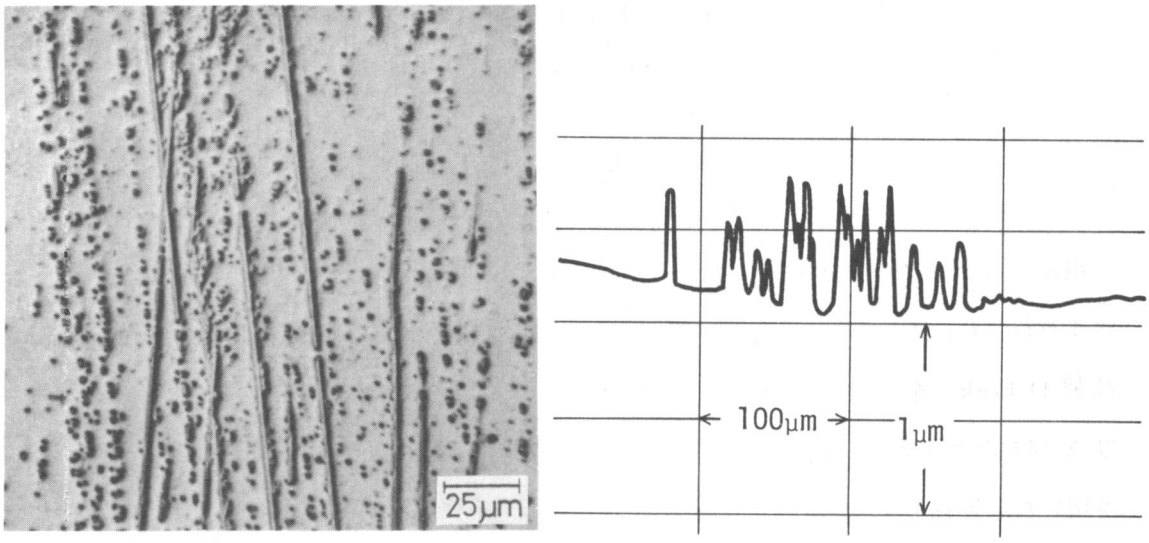
電解エッチングパターンの観察は，光学顕微鏡を用いノマルスキ式干渉コントラスト法により行った。エッチング表面のプロフィルおよびエッチ深さの測定には表面あらさ計(Sloan 社製 Dektak）を用いた。電解エッチングパターンの比較対象として，エッチピット観察および X 線トポグラフの撮影を行った。エッチピットの形成には $H_3PO_4 + HBr$ 系エッチャント[38]を用いた。X 線トポグラフは，高輝度 X 線発生装置を用い，MoK$\alpha$ 線による透過ラング法で撮影した。

### 3.4.2　結晶の表面損傷

結晶の成長時に導入された欠陥（qrown－in defect）を正確に評価するためには，試料の作

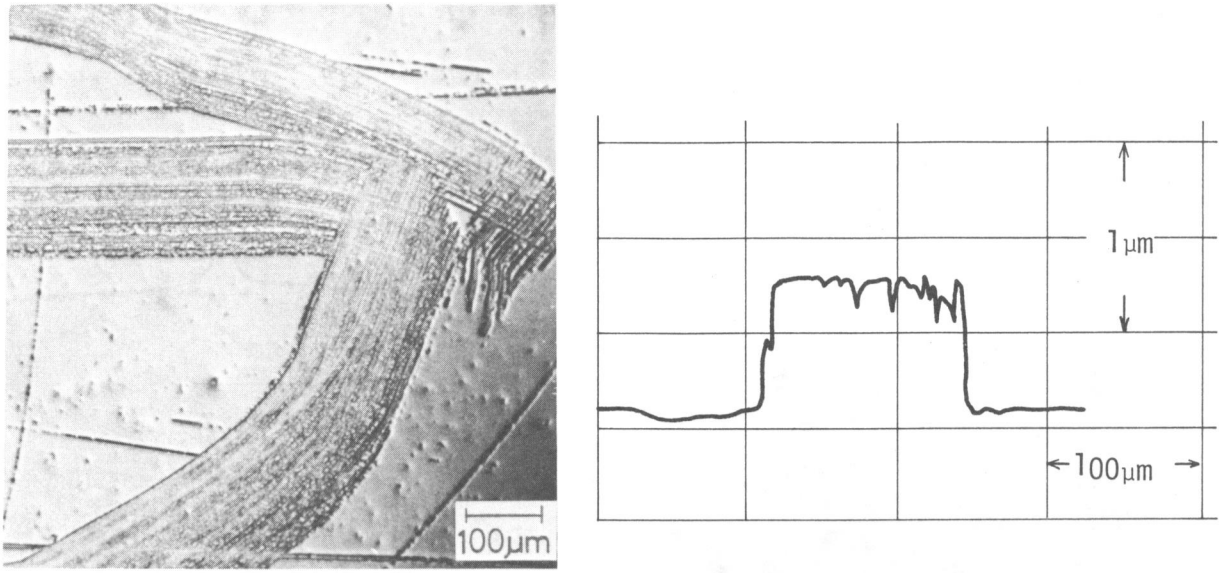
製時に導入された損傷（preparation damage）を完全に除去する必要がある。通常，結晶の切断や機械的研磨などにおいて導入される損傷は化学研磨によって完全に除去される。一方，化学研磨による無歪仕上げの後の過程，例えば，沪紙やピンセットによる結晶の取扱い(handling）時にも表面損傷が導入されるが，損傷の程度が小さいために，その検出は必ずしも容易ではない。ここでは，光照射電解エッチングが，このような軽微な表面損傷の検出に有効であることを示す。

図３－７は，化学研磨による無歪仕上げの後，表面を沪紙で拭いた結晶表面に形成されたエッチングパターンとエッチング面のプロファイルである。多数の点状，線状のパターンが形成され，これらは，いわゆる，ヒロックを形成していることがわかる。図３－８は，テフロン製のピンセットで表面を保持した結晶でのエッチングパターンと表面プロファイルである。ピンセットの先端の幅（約150 $\mu$m）に相当する帯状のヒロックが形成されている。これらのヒロックが損傷部分に相当することは明らかである。このような損傷はエッチング前の顕微鏡観察ではまったく確認できなかったもので，スクラッチ等を伴ったものはない。損傷の実態は結晶の極く表面層の格子の変形であろうと考えられる。エッチング時にほとんど溶解していないという事実から，損傷部分での正孔の再結合速度が著しく増大していることは明らかであり，結晶表面の電気的，光学的性質には大きな影響を及ぼすものと考えられる。例えば，フォトルミネッセンスなどにおいては，このような損傷部分は非発光領域になることが予想される。




(a) 電解エッチングパターン　　(b) エッチング面の凹凸

図３－７　沪紙によってｎ形 InP 結晶に導入された表面損傷




(a) 電解エッチングパターン　　(b) エッチング面の凹凸

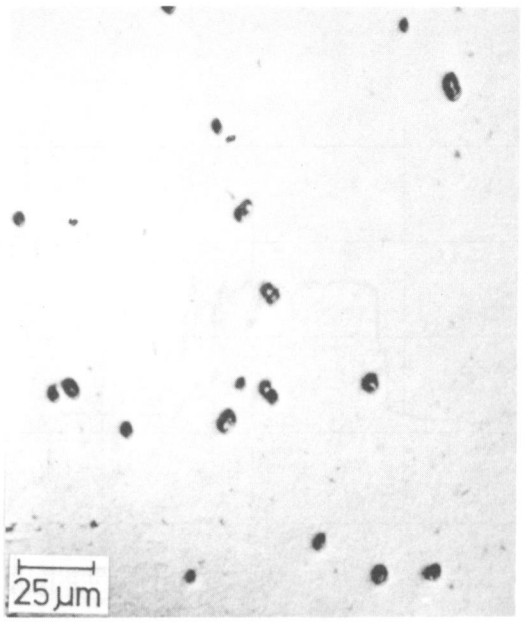
図3－8　ピンセット（テフロン製）によって導入された表面損傷

以上示したように，通常の半導体結晶の取扱い時に使用される沪紙やピンセットによっても容易に表面損傷が導入されることがわかる。このような表面損傷は顕微鏡で確認できるような傷を伴ったものでないことから，その検出は容易ではないが，結晶表面を使用する素子の作製等において十分な配慮が必要であろう。光照射電解エッチング法は，破壊法ではあるが，このような損傷の検出法として有力であることがわかる。

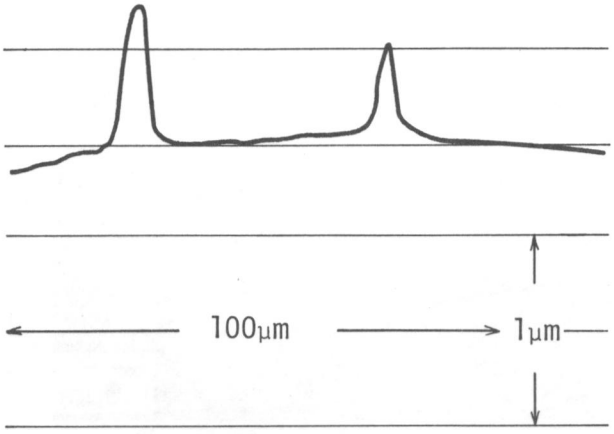
### 3.4.3　アンドープ結晶中の欠陥

上記のような表面損傷の導入がないよう十分な配慮をした上で，アンドープ結晶のエッチングパターンを詳細に検討した。

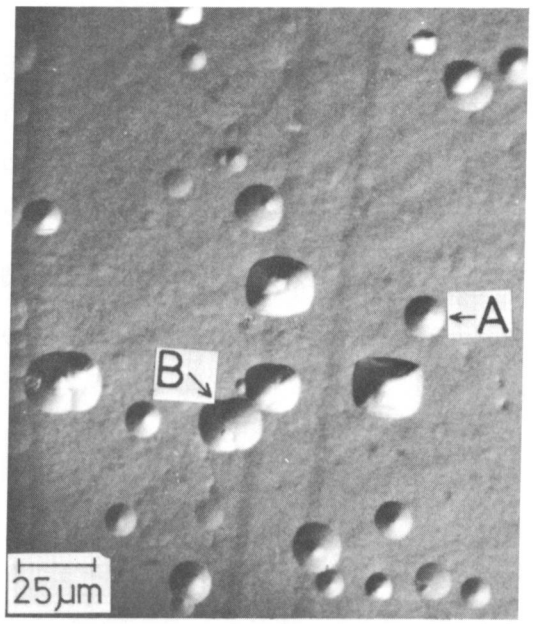
図3－9(a)，(b)に，アンドープ（100）結晶での電解エッチングパターンと表面プロファイルを示す。これらの結果から，エッチング面には多数の点状ヒロックが形成されていることがわかる。このヒロックの実態を明らかにするため，同一表面を2 $H_3PO_4$ + 1 HBr 液により1分間化学エッチしエッチピットを形成した。結果を図3－9(c)に，また，ヒロックとの対応関係を図3－9(d)に示す。上記のエッチャントは，InP に対してD（転位：dislocation）ピットを形成するエッチャントの代表例である。図3－9(d)から明らかなように，ピットとヒロックの位置関係が極めてよく一致していることから，点状ヒロックの大部分は転位によるものであるこ



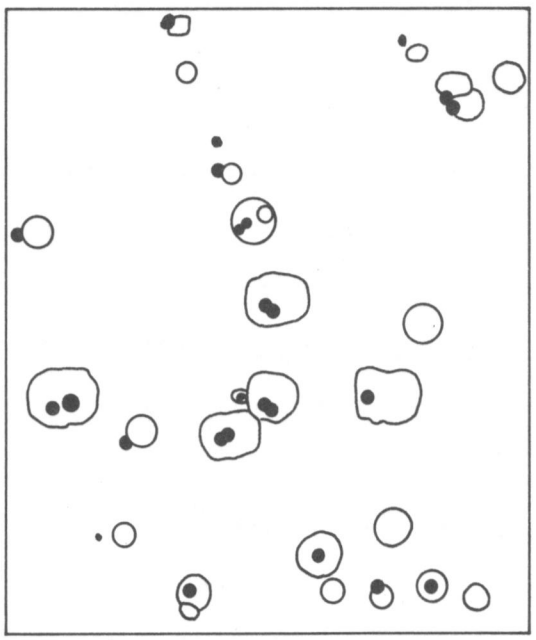

(a)




(b)




(c)



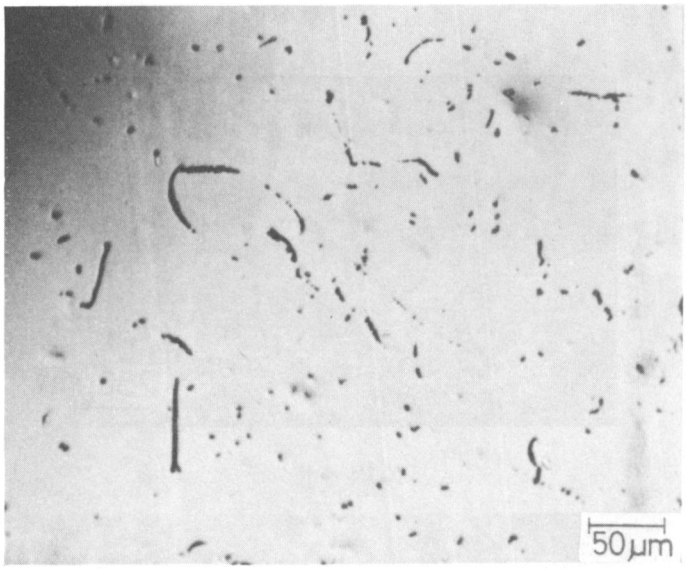
(d)

図3－9　アンドープ（100）結晶中の欠陥

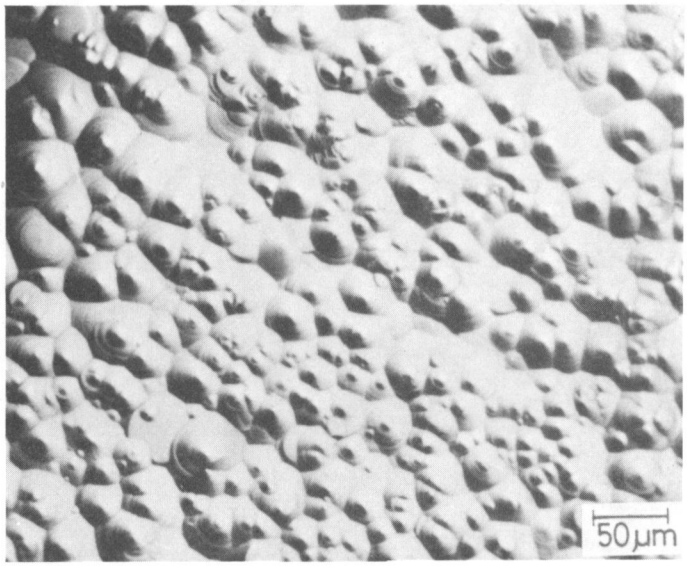
(a) 電解エッチパターン, (b) 電解エッチ面のプロファイル
(c) エッチピットパターン（$2H_3PO_4 + 1$ HBr液による）
(d) エッチヒロック(a)とエッチピット(c)との対応関係

とがわかる。なお，図3－9(c)中のAのように，ヒロックと対応しないピットが数個みられる。このようなピットは，2 $H_3PO_4$＋1 HBr 液によるエッチング時間を長くする程その数が増大することから，結晶表面まで貫通していなかった転位によるものであると考えられる。

ところで，図3－9(c)において，円形のピットの他に長方形のピットがみられる。これらのピットの中には，BのようにDピット特有の芯がみられずS（saucer）ピット[39]に類似したものが存在する。このようなピットに対しては，極めて接近した二つの点状ヒロックが対応していることがわかる。このことから，長方形のピットを形成する欠陥は転位ループであると考えられる。




(a) 電解エッチングパターン

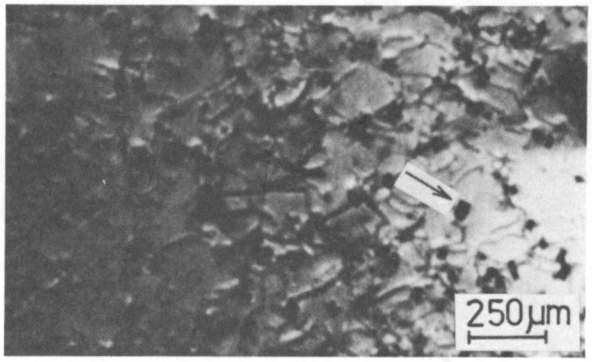



(b) エッチピット（2 $H_3PO_4$＋1 HBr による）

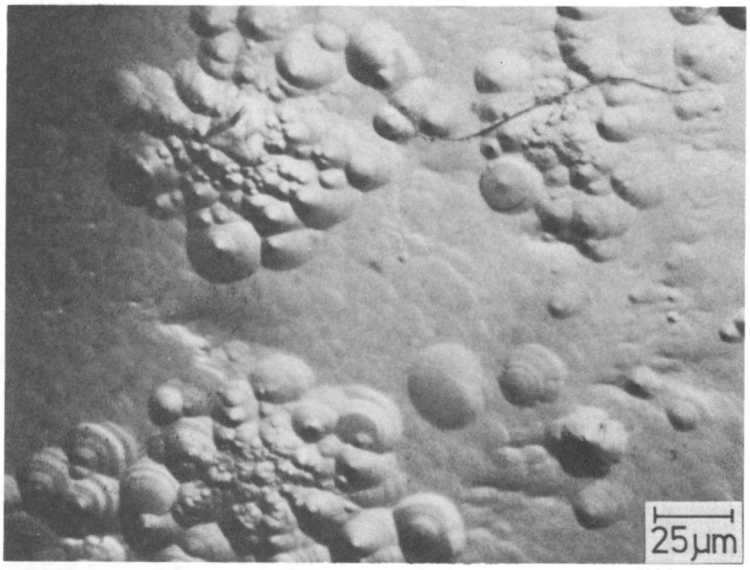
図3－10 アンドープ（111）P 結晶中の欠陥

図３－10に，アンドープ（111）P結晶での電解エッチングパターンと同一試料でのエッチピットパターンを示す。電解エッチングパターン（図３－10(a)）では，（100）結晶でみられた点状のヒロックの他に線状のヒロックがみられる。このことは，（111）面では表面にほぼ垂直な転位に加えて表面に平行に近い角度で形成された転位が存在することを示している。一方，エッチピットパターン（図３－10(b)）では，大小さまざまなピットが観察されるのみで，転位の種類の区別はまったく困難である。

ところで，LEC法で育成したInP結晶では，図３－11(a)のX線トポクラフ写真にみられるような直径数十$\mu$mの点状の欠陥が存在する場合がある（図中の矢印）。このような欠陥を$2H_3PO_4+1HBr$液を用いてエッチピット法で観察すると，図３－11(b)に示すように，直径




(a) X線トポグラフ




(b) 化学エッチング法
（$2H_3PO_4+1HBr$）

図３－11　X線トポグラフおよび化学エッチング法による粗大点状欠陥の観察

約 50 μm のピットの集合体であることがわかる。この欠陥を，一応，粗大点状欠陥と呼ぶことにする。図 3－12 は，この欠陥を光照射電解エッチング法で検出した結果を示したものである。欠陥の中心部に球状の核がみられる場合（図 3－12(a)）とみられない場合（図 3－12(b)）とがあるが，いずれの場合も，大きさが約 20 μm で三角形あるいは六角形の高密度の欠陥（転位）の集合体とその周囲に散在する転位とから成り立っていることがわかる。三角形あるいは六角形の転位の高密度集合体の頂点は，＜110＞方向を向いており，周囲に散在する転位も＜110＞の方向に多く分布していることがわかる。このように，光照射電解エッチング法では，X 線トポグラフやエッチピット法に比べると，欠陥の構造や形状に関して，はるかに詳細な情報を得ることができる。

この粗大点状欠陥については 2，3 の報告例[40,41]があり，欠陥近傍では結晶の組成が In 過剰になっていることが知られている。一方，類似の欠陥が Ga 過剰のメルトから引上げた GaP 結晶中に存在し，この場合には，Ga インクルージョンが原因で発生したものであるとされている[39]。したがって，InP の場合にも In インクルージョンが原因で発生したとすれば観察結果をよく説明できる。図 3－12(a) での欠陥中心部の球状の核が In インクルージョンであると考えられる。In インクルージョンの発生は，InP メルトから P の蒸発などによりメルト組成が In 過剰となった場合，結晶の成長速度が大きいと過剰の In が結晶中に取り込まれることによって起こると考えられる。結晶成長後の冷却過程で In インクルージョンの周囲の歪を緩和するために多数の転位が発生するものと理解される。

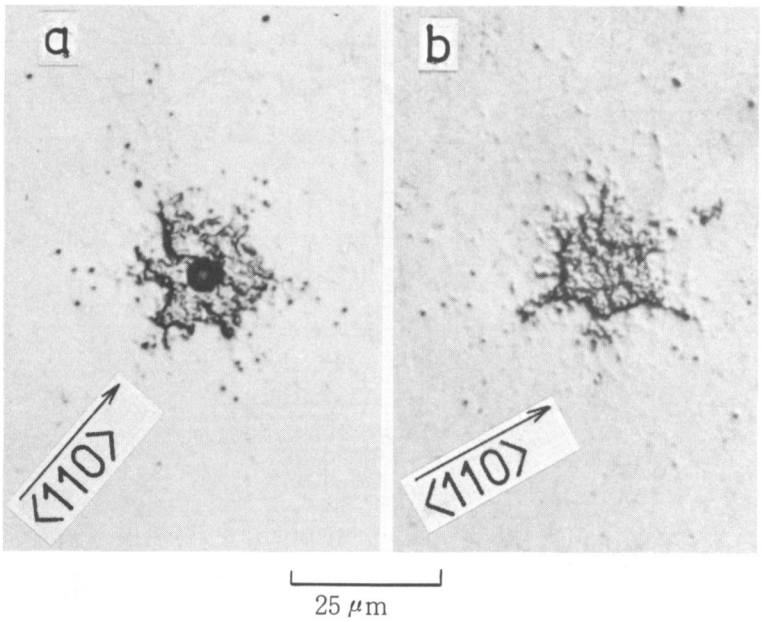
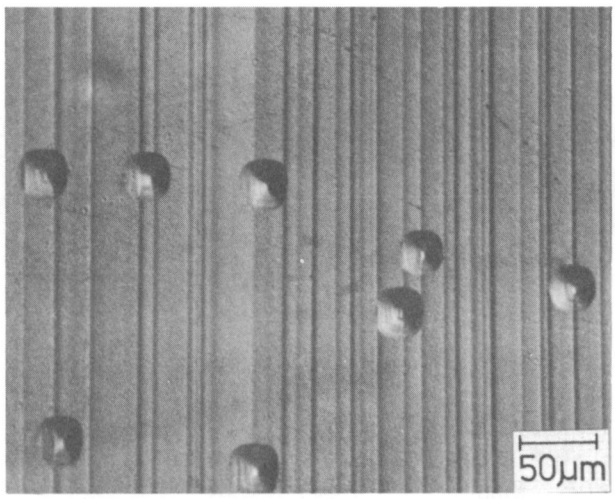


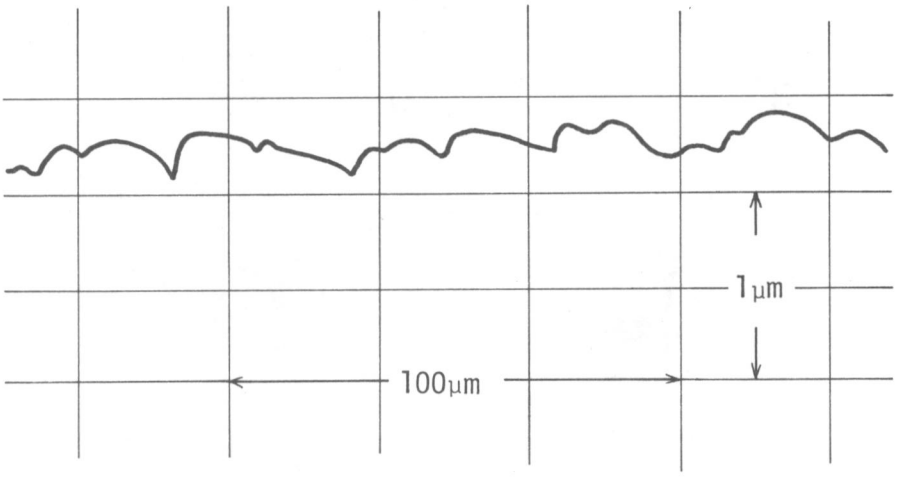

図 3－12　光照射電解エッチング法による粗大点状欠陥の観察

### 3.4.4　硫黄（S）高濃度添加結晶中の欠陥

GaP や GaAs の場合と同様に，InP においてもある種の不純物を高濃度（$> 10^{18}\,cm^{-3}$）に添加することにより，結晶中の転位密度を低減できることが明らかになっている[42)]。このような不純物高濃度添加により低転位密度化した GaAs や GaP 結晶では，新たに微少欠陥の発生が問題となっている[43)]。一方，InP に関しては，低転位密度化に伴なう微少欠陥の発生があるのか否かについては必ずしも明確になっていない。そこで本研究では，高濃度の S を添加することによって低転位密度化された InP 結晶について，光照射電解エッチング法による欠陥検出を試みた。




(a)




(b)

図 3－13　硫黄(S)高濃度添加（100）結晶中の欠陥
（転位密度（EPD）$\approx 10^4\,cm^{-2}$ の領域）
(a)電解エッチパターン
(b)電解エッチ面のプロファイル

実験に使用したInP結晶はLEC法で育成したキャリア濃度$4\times10^{18}cm^{-3}$の（100）および（111）P結晶である。この結晶での転位密度（EPD）の公称値は$10^3cm^{-2}$以下となっているが，実際に測定すると，$10^4cm^{-2}$に近い部分やほぼ$0\,cm^{-2}$の部分が存在し，同一ウェハ内での転位分布が不均一であることがわかった。この結晶で観察される転位以外の欠陥の種類や分布が，その場所の転位密度に依存して，かなり異っていることがわかった。そこで，転位密度の比較的高い部分での結果と転位密度の低い部分での結果とに分けて述べる。

図3－13(a)は，（100）結晶のEPD$\approx10^4cm^{-2}$の部分の電解エッチングパターンである。なお，この試料は$2\,H_3PO_4+1$ HBr液によりエッチピットを形成した後電解エッチングを行ったもので，電解エッチング面にはピットが残存している。転位に対応するピットの他に，明瞭な成長縞が観察されるが，その他の欠陥はほとんど観察されない。エッチング面の成長縞に垂直な方向にプロファイルを測定した結果を図3－13(b)に示す。成長縞はエッチ深さの差として検出されていることがわかる。従来からよく知られているように，成長縞は不純物濃度の周期的なゆらぎによるものである。電解エッチングによって成長縞が検出される理由については次のような説明ができる。図3－14は，n形InPの陽極溶解における電流密度—電極電位曲

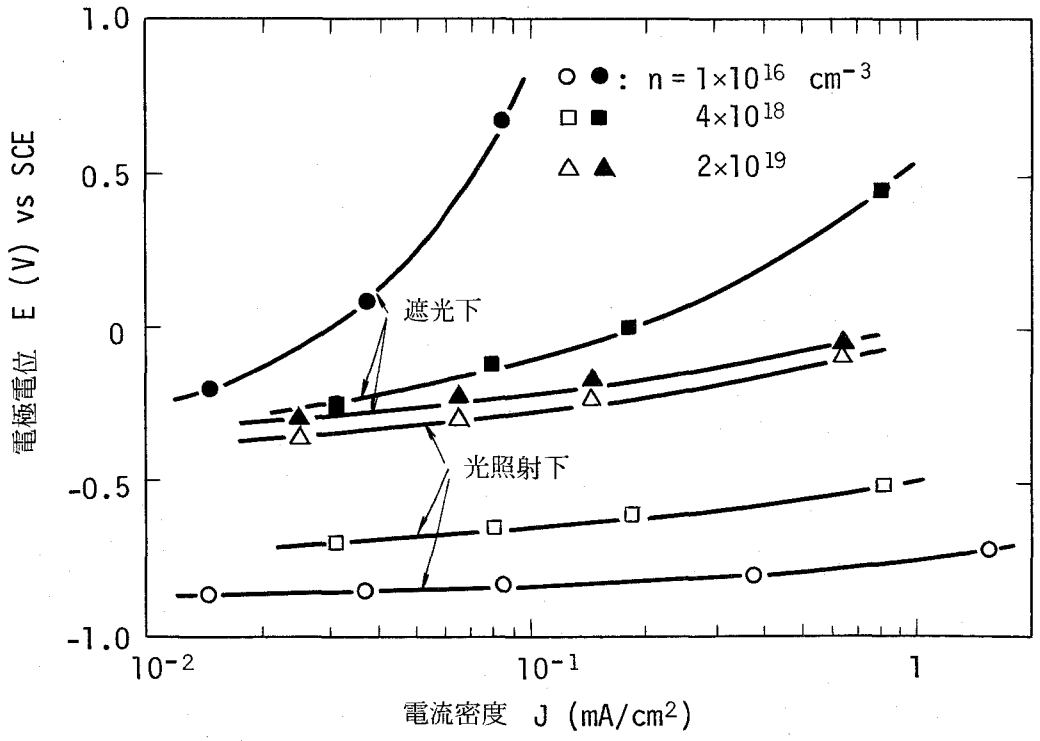


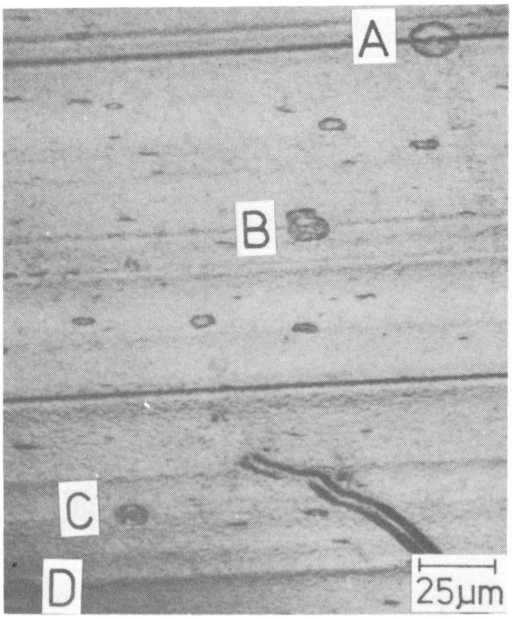

図3－14　n形InPの電流密度（J）－電極電位（E）曲線におけるキャリア濃度の効果

線における試料のキャリア濃度依存性である。この結果から明らかなように，n形GaAsの場合と同様，光照射下ではキャリア濃度の低い試料程溶解速度が大きい。したがって，同一試料表面上でキャリア濃度が異っている場合には，キャリア濃度の低い部分がより深くエッチされることになる。すなわち，図3－13(b)での深くエッチされた部分がキャリア濃度の低い部分である。図3－13(b)での成長縞は約30 $\mu$mの長周期と10～20 $\mu$mの短周期とを有している。もし，結晶の引上げ速度が既知であれば，この測定結果から育成時の温度ゆらぎの時間周期やその原因を明らかにすることができる。

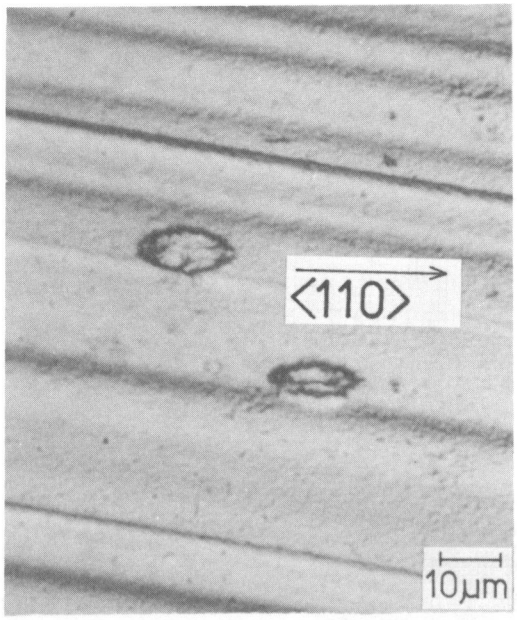
図3－15(a)は，（100）結晶のEPD≈0 $cm^{-2}$ の部分の電解エッチングパターンである。明瞭な成長縞とともに，多数の楕円状あるいは線状の欠陥が存在していることがわかる。なお，写真右下の2本の線状の欠陥は結晶の取扱い時に導入された表面損傷である。図3－15(b)に，楕円状欠陥の拡大写真を示す。この結果からわかるように，楕円状欠陥の長径は＜110＞方向を向いている。この楕円状欠陥は，Mahajanら[44]がZnを$10^{18}$ $cm^{-3}$ 以上添加したInP結晶の透過形カソードルミネッセンス（TCL）像において見い出した欠陥と形状や大きさが類似している。なお，彼らの検討では，楕円状の暗点が観察されているのみで，図3－15(b)にみられるような微細形状は明らかでなく，また，線状の欠陥は検出されていない。これはTCL法の感度および分解能が低いためであると考えられる。楕円状欠陥と線状欠状が同質のものとして，その密度を求めると，図3－15(a)の場合約$10^5$ $cm^{-2}$ である。この欠陥の密度は転位密度の増大とともに減少することがわかった。図3－15(c)は，図3－15(a)と同一場所を2 $H_3PO_4$＋1 HBr液で約2 $\mu$mエッチした結果を示す。図3－15(a)との比較から，比較的大きな欠陥（A～D）についてはその痕跡（A′～D′）がみられるものの，欠陥は消失していることがわかる。このことから，これらの欠陥は深さ方向に対してもかなり微小な欠陥であることがわかる。

次に，EPD≈0 $cm^{-2}$ の（111）P結晶での結果について述べる。この場合にも，転位や成長縞以外の欠陥が観察された。結果の一例を図3－16(a)に示す。成長縞とともに点状のパターンが観察される。図3－16(b)は図3－16(a)の拡大写真である。比較的大きな欠陥（AおよびB）と小さな欠陥(C)が存在する。図3－16(b)に示した表面を2 $H_3PO_4$＋1 HBr液によって約2$\mu$mエッチした結果を図3－16(c)に示す。この結果から明らかなように，A，B，Cはいずれも転位によるものではなく，AおよびBは，いわゆる，Sピット（A′およびB′）を形成するに対し，Cは消失して，わずかな痕跡(C′)のみがみられる。したがって，欠陥A，Bと欠陥Cとは異質のものと考えられる。欠陥Cは（100）面の試料でみられた楕円状あるいは線状の欠陥と類似のものであると考えられる。

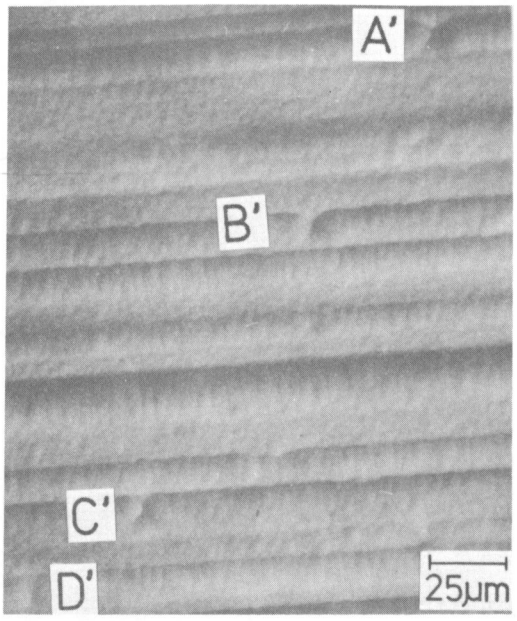
以上示したように，光照射電解エッチングによって，Sドープの低転位密度InP結晶中に，




(a)



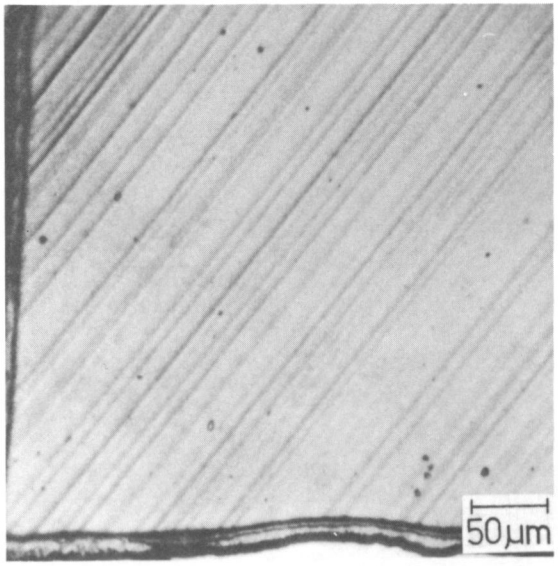

(b)



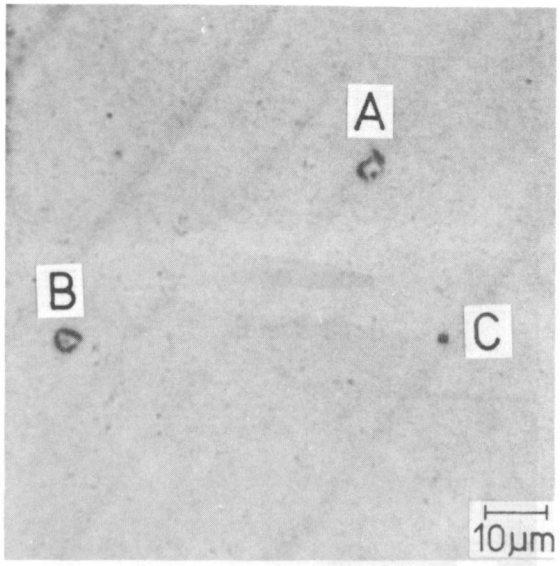

(c)

図3－15　硫黄(S)高濃度添加（100）結晶中の欠陥
（EPD≈0 $cm^{-2}$ の領域）

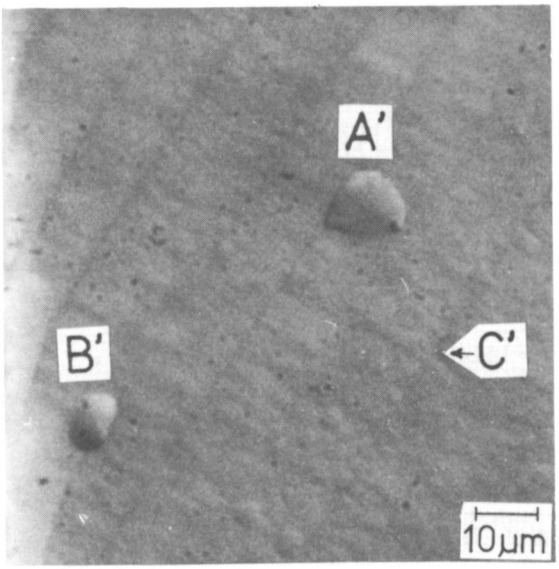
(a)　電解エッチパターン，(b)　(a)の拡大写真
(c)　(a)の表面を約2 μm 化学エッチした表面




(a)




(b)




(c)

図３－16　硫黄(S)高濃度添加（111）P結晶中の欠陥

(a) 電解エッチパターン

(b) (a)の拡大写真

(c) (b)の表面を約２μm化学エッチした表面

高転位密度結晶中にはみられない微小欠陥が存在することが明らかとなった。これらの微小欠陥の実態については，現在のところ詳細は不明であるが，GaAs などで観察される微小な構造欠陥[43]に類するものか，あるいは，析出物など不純物が直接関与したもののいずれかであろう。Mahajan らは，（100）結晶でみられた楕円状欠陥の実態を不純物のクラスタであろうと推測している。実態の解明には，透過形電子顕微鏡（TEM）を用いた詳細な検討が必要である。

### 3.5 まとめ

本章では，光照射下での n 形半導体の陽極溶解において結晶欠陥の存在によって溶解速度が著しく低下するという現象を利用した n 形 GaAs および n 形 InP の選択エッチングについて述べた。n 形 GaAs については，イオン注入法と光照射下での電解エッチング法とを組合せることにより，マスクレスの選択エッチングが可能なことを明らかにした。n 形 InP については，結晶の取扱い時の表面損傷および結晶育成時に導入された欠陥の高感度かつ高分解能の検出法として，光照射電解エッチング法が適していることを明らかにした。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 結晶欠陥による光照射下での n 形半導体の溶解速度の低下は，少数キャリア（正孔）寿命の低下によるものである。

(2) 窒素イオン注入（20 keV，$10^{15}cm^{-2}$）を併用した n 形 GaAs の選択エッチングにおける選択性（未注入領域のエッチ深さ/注入領域のエッチ深さ）は約 $10^2$ である。

(3) n 形および半絶縁性 GaAs 結晶表面上に，イオン注入パターンに応じた種々の凹凸パターンをエッチング用マスクなしに形成することができる。

(4) 光照射電解エッチングによって，n 形 InP 結晶中の結晶欠陥をヒロックとして検出することができる。本方法は，従来の化学エッチング法に比べ，感度および分解能の点で優れている。

沪紙やピンセットなどによる軽微な表面損傷も本方法によって検出できる。

(5) 硫黄の高濃度添加により無転位化した（100）InP 結晶には，化学エッチング法等では検出できない楕円状および線状の微小欠陥が存在する。

# 第4章　InPの陽極酸化とMOS構造の電気的特性

## 4.1　まえがき

GaAs や InP などのⅢ－Ⅴ族化合物半導体に対して，Si に対する $SiO_2$ 膜に匹敵するような高品質の絶縁膜形成技術が実現されれば，その応用分野に飛躍的な発展がもたらされることは明らかである。従来，これらの半導体に対して，MIS（Matal Insulator Semiconductor）構造素子への応用をめざして，各種の絶縁膜，すなわち，母体絶縁膜や堆積絶縁膜の形成法[45]が検討されてきたが，いずれも満足できる技術とは成り得ていないのが実情である。

最近，InP のもつ高い電子飽和ドリフト速度に注目して，その高速電界効果トランジスタ（FET）への応用が検討されている。中でも，InP の反転形あるいは蓄積形 MIS FET は，InP－絶縁膜界面において電子反転層や電子蓄積層が比較的容易に形成できるという特徴[46]を生かしたものである。このような InP の特徴は，電子反転層の形成がほとんど不可能とさえ言われている GaAs の場合[47]とは極めて対称的であり，この分野での InP の発展が期待されている。

高性能の InP－MISFET の実現にとって最大の課題は，高品質のゲート絶縁膜の形成であることは言うまでもない。これまでに各種の絶縁膜の形成が検討されており，それらは母体（InP）の一部を絶縁物化した母体絶縁膜と母体とは無関係の絶縁物を表面に堆積した異種（堆積）絶縁膜とに大別される[45]。前者には，陽極酸化膜[48]，熱酸化膜[49]および熱窒化膜[50]などがある。一方，後者には，CVD（Chemical Vapor Deposition）法による $SiO_2$ 膜[46]，$Al_2O_3$ 膜[51]，$Si_3N_4$ 膜[52]および $P_3N_5$ 膜[53]などがある。前者の欠点は，形成できる膜の種類が限定されることであり，一方，後者の欠点は，自然酸化膜の存在など堆積前の半導体表面の状態や堆積時の雰囲気などによって界面特性が影響を受け易いことである。

ところで，InP への絶縁膜形成において重要なことは，InP がⅢ－Ⅴ族化合物半導体の中でも特に熱的安定性に乏しい材料の一つであることである。例えば，真空中では 350 ℃程度の低温で分解するとされている[54]。このことが，InP に対する界面特性の優れた絶縁膜の形成を困難にしており，特に，CVD 法のような高温を必要とする絶縁膜形成においては重要な問題であると考えられる。

陽極酸化法は，室温での絶縁膜形成が可能な唯一の方法であり，上記の InP 表面の熱劣化

の問題を避けられる方法であると言える。このような観点から，本研究では，InP への絶縁膜形成法として陽極酸化法をとり上げ，InP 陽極酸化膜の膜特性，界面特性を明らかにするとともに，その素子応用を検討し，絶縁膜形成法としての陽極酸化法の得失を明らかにする。

本章では，酸化膜の形成における主要パラメータを明確にするとともに，その最適化に関する検討結果について述べる。酸化膜の性質を正確に評価するためには，厚さの均一な酸化膜を作製することが不可欠である。そこで，酸化膜の均一成長に関連して，n 形 InP の陽極酸化における光照射効果を明らかにする（4.3 節)。続いて，酸化条件と酸化膜厚，酸化膜組成との相関（4.4 節)，ならびに，酸化条件と MOS 構造の電気特性との相関（4.5 節）について述べる。

本章での結果は，第 5 章で述べる “ 陽極酸化膜を用いた InP−MOSFET ”，ならびに，第 6 章で述べる “ InP−MOS 界面におけるフォトルミネッセンス強度の変調効果 ” の研究の基礎になっている。

## 4.2 実験方法

陽極酸化に用いた電解槽は，3.3 節の InP の光照射電解エッチングに用いたものと同様のものである。陽極酸化に用いる電解液としては，陽極溶解の場合とは逆に，形成された酸化物の溶解ができる限り小さいものが望ましい。Hasegawa と Hartnagel [55] は，有機酸の水溶液とグリコールとの混合液がこのような目的に適したものであることを示した。そこで本検討では，電解液として，3 %酒石酸水溶液とプロピレングリコールとの 1 : 3 の混合液を用いた。電解液の pH は，アンモニア水の添加により，2.3 ～ 11.8 の範囲に変化させた。電解液の温度は 20 ℃ 一定とした。

使用した InP 結晶は，液体カプセル引上げ法で育成した n 形アンドープのもので，キャリア濃度は $1 \sim 10 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ である。結晶の面方位は（100）および（111）P である。結晶表面の最終仕上げとして，2 % Br メタノールによる化学研磨を施した。InP 結晶へのオーム性接触は，室温で Ga−In 融液を塗布することにより形成した。

陽極酸化後，酸化膜の $N_2$ ガス気流中（500 m$\ell$/min）での熱処理を行った。熱処理条件は，200 ～ 400 ℃，5 ～ 10 分である。

酸化膜厚の測定には，酸化膜の一部を 10 % HCl 水溶液で除去し，段差を表面あらさ計（Sloan 社製 Dektak）で測定する方法を用いた。酸化膜の表面は，光学顕微鏡を用いたノマルスキ式干渉コントラスト法で観察した。また，酸化膜の組成および構造を調べるために，反射電子

線回折像（電子線加速電圧 50 kV）を撮影した。

MOS 構造は，所定の温度で熱処理した酸化膜上に Au 膜（～1000 Å 厚）を真空蒸着することにより作製した。InP のオーム性電極には，陽極酸化のために形成した Ga−In 塗布膜をそのまま使用した。MOS 構造の電気特性として，電流密度（J）− 電圧（$V_G$）特性および容量（C）− 電圧（$V_G$）特性を測定した。界面準位密度（$N_{ss}$）の測定には，Terman 法（微分法）を用いた。

### 4. 3　陽極酸化過程における光照射効果と酸化膜厚の均一性

半導体の陽極反応には正孔が関与しており，正孔が小数キャリアである n 形半導体に対しては，陽極反応を円滑に進行させるためには光照射等の方法による正孔の供給が必要であることは，2.4 節に述べた通りである。当然のことながら，n 形 InP の陽極酸化過程に対しても，正孔の供給が必要であると考えられる。しかしながら，n 形 InP の陽極酸化においては顕著な光照射効果がみられないという報告[48,56]があり，詳しくは検討されていない。そこで，本研究では，まず，n 形 InP の陽極酸化過程，特に，酸化膜の成長過程での光照射効果について述べる。

図 4 − 1 は，定電流電解におけるセル電圧（極間電圧）の時間変化の一例である。遮光状態

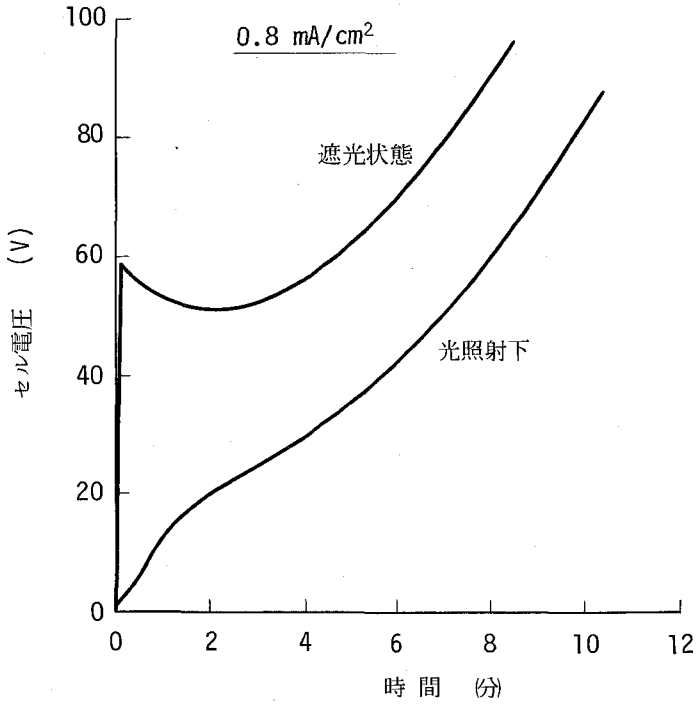
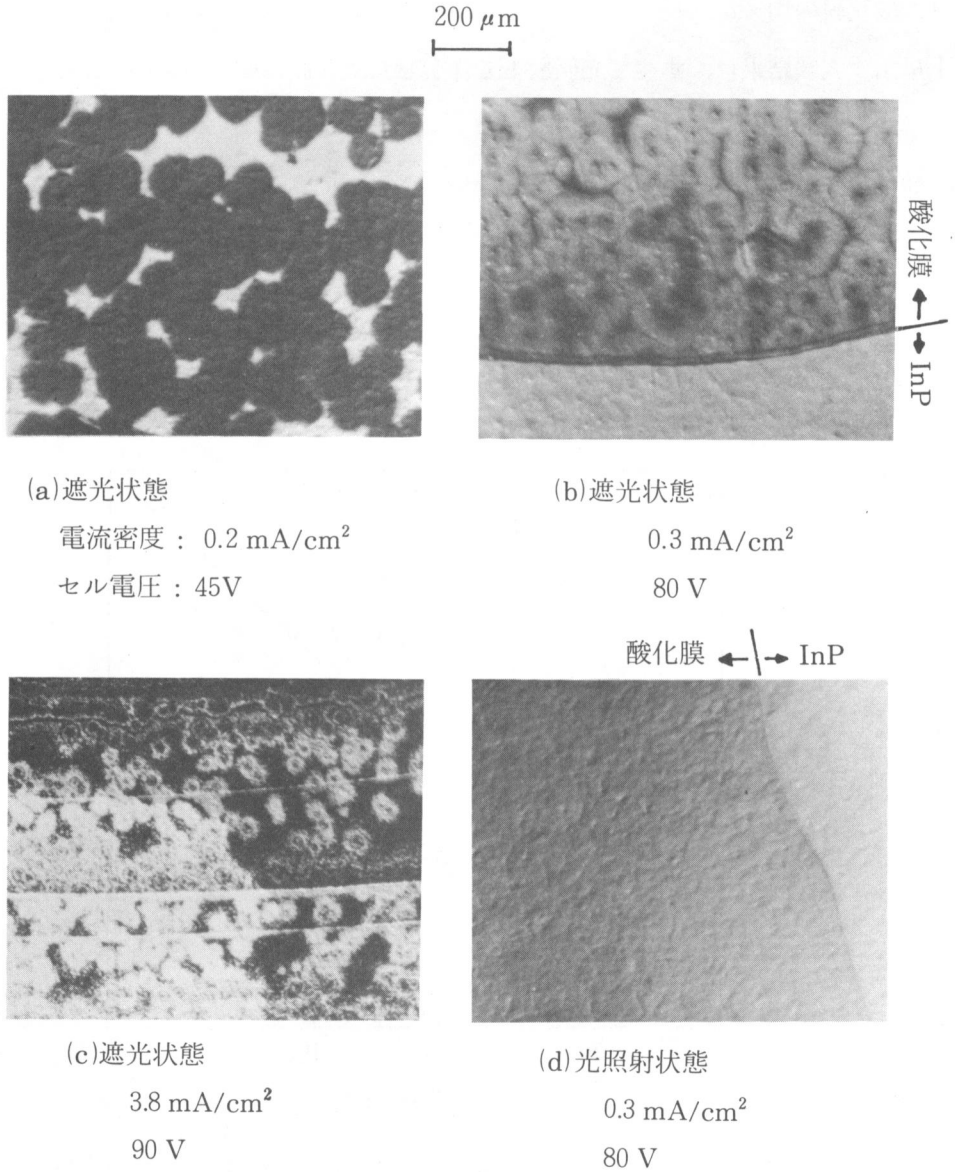



図 4 − 1　定電流電解におけるセル電圧の時間変化

では，電解開始と同時にセル電圧が急激に上昇し，一度低下した後徐々に上昇する。一方，光照射状態（60 W の白熱電球による）では，セル電圧は徐々に上昇するのみで，急激な上昇はみられない。図４－２は，ノマルスキ式干渉コントラスト法による酸化膜の表面写真である。遮光状態の場合，酸化の初期では（図４－２(a)），酸化膜が島状に成長していることがわかる。膜厚が増大した状況においても（図４－２(b)），セル状の模様が観察され，酸化膜は一様ではない。さらに，大電流密度での電解を行った場合（図４－２(c)），点状模様や結晶の成長縞に対応すると思われる縞模様がみられ，酸化膜の成長が極めて不均一になることがわかる。一方，光照射下では（図４－２(d)），酸化膜は極めて均一に成長していることがわかる。このように，酸化膜成長における光照射効果は明白であり，酸化膜の均一成長に光照射が不可欠であることがわか




(a)遮光状態
電流密度： 0.2 mA/cm²
セル電圧： 45V

(b)遮光状態
0.3 mA/cm²
80 V

(c)遮光状態
3.8 mA/cm²
90 V

(d)光照射状態
0.3 mA/cm²
80 V

図４－２　InP 陽極酸化膜の表面写真
（ノマルスキ式干渉コントラスト法による）

る。遮光状態での酸化膜の島状成長は，結晶表面において何らかの機構によって正孔が局所的に発生していることを示している。このような正孔の発生機構としては，電解開始時のセル電圧が著しく高いことを考えると，結晶表面での InP－電解液接合の絶縁破壊の可能性が大きい。結晶表面には結晶欠陥やキャリア濃度むらなどの不均一性が存在するため，絶縁破壊電圧も，当然，一様ではない。したがって，欠陥部分やキャリア濃度の高い部分など，破壊電圧の低い場所において破壊が選択的に進行することにより正孔が発生した結果，酸化膜が破壊点を中心にした島状の成長をしたと考えることができる。光照射下では，入射光によって発生した正孔によって，結晶表面での酸化反応が一様に進行する。

以上示したように，n 形 InP の陽極酸化反応においても，その律速過程は正孔の供給過程であり，酸化膜の均一な成長のためには，光照射等による正孔の供給が不可欠である。

以下に示す実験結果は，すべて光照射下で作製した酸化膜に関するものである。

## 4.4　酸化膜厚および酸化膜組成

### 4.4.1　酸化膜厚

図４－３に，セル電圧と酸化膜厚との関係を示す。酸化膜厚はセル電圧に対して直線的に増

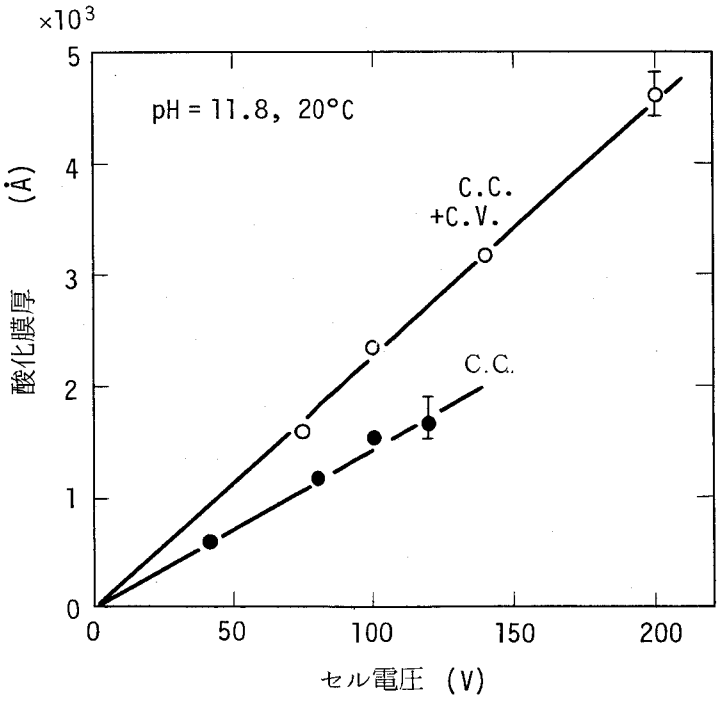



図４－３　セル電圧と酸化膜厚との関係
C.C.：定電流電解
C.A.：定電圧電解

大する。このことは，酸化膜の成長速度が膜中の電界強度に支配されていることを示す。定電流電解のみの場合（C.C.）比べて，定電流電解ののち定電圧電解を行った場合（C.C.＋C.V.），膜厚は約 1.6 倍になる。定電流電解ののち定電圧電解を行う方法は，Al の陽極酸化などにおいて広く用いられる。この場合の定電圧電解は，定電流電解によって成長した酸化膜中に残存するイオン物質の除去に効果があるとされている。

図４－４に，as−grown ならびに熱処理膜についての膜厚の電解液 pH 依存性を示す。この場合の酸化膜は定電流電解ののち定電圧電解を行って形成したもので，セル電圧は 100 V である。この結果から明らかなように，膜厚は pH ≈ 7 で最大となり，酸性，アルカリ性側で減少もている。このような膜厚の電解液 pH 依存性は，陽極酸化時の酸化膜成分の電解液中への溶解を反映したものと考えられる。この点については，酸化膜成分との関連で再度議論する。

酸化膜厚は熱処理によって減少する。膜厚の減少は，膜中の水分の除去や膜成分の結晶化によるち密性の向上の結果であると考えられる。GaAs 陽極酸化膜の場合[57]，350 ℃の熱処理温度までは膜厚の変化はないとされているが，InP 陽極酸化膜の場合，図４－４からわかるように，200 ℃の熱処理によって 15 ～ 30 %の膜厚の減少がみられる。さらに，膜厚の減少のほとんどは，pH ≲ 9 の膜については 200 ℃で起り，一方，pH ≈ 12 の膜では 300 ℃で起っている

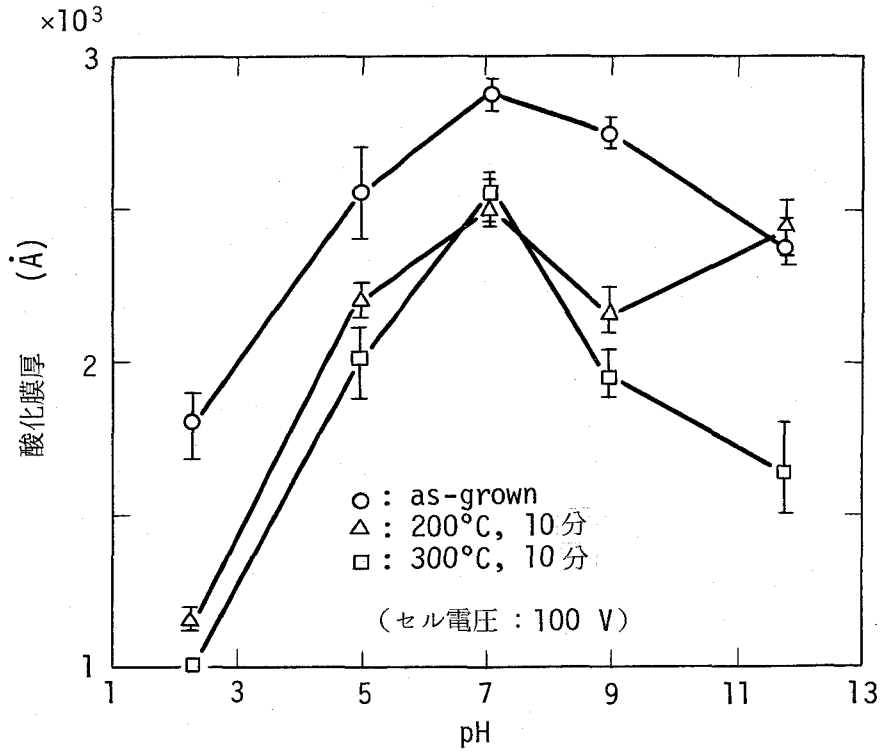



図４－４　酸化膜厚の電解液 pH 依存性

ことがわかる。後述するように，200 ℃までの膜厚の減少は膜の脱水効果によるものであり，一方，300 ℃の熱処理は膜成分の結晶化をもたらす。したがって，pH $\lesssim$ 9 の膜での膜厚の減少が脱水効果によるものであるのに対し，pH $\approx$ 12 の膜での膜厚の減少は結晶化によるものと考えることができる。このことは，pH によって膜組成が異っていることを示唆している。

### 4.4.2　酸化膜の組成

InP 陽極酸化膜の組成については，これまでに，Auger[58]，ESCA[59]および SIMS[60]などを用いた分析が行われている。それらの結果によれば，酸化膜は $In_2O_3$ と $P_2O_5$ とから成っており，さらに酸化膜と InP との界面近傍には，酸化物と InP とが共存する遷移層が存在するとされている。

本研究では，InP 陽極酸化膜が as−grown の状態でも多結晶成分を含んでいることを利用して，反射電子線回折法によりその組成を調べた。図 4 − 5 に，pH $\approx$ 7 の電解液を用いて形成した酸化膜の回折パターンを示す。300 ℃の熱処理によって回折リングパターンの強度が著しく増大することから，この程度の温度から膜成分の結晶化が始まることがわかる。回折パターンから酸化膜の組成を同定するために，Au の多結晶膜を標準試料として，回折線に対応する面間隔（d−spacing）を求め，それらを ASTM カードのデータと比較した。結果を表 4 − 1 に示す。なお，ここでは，酸化膜の表面および 1 % HCl 水溶液によるエッチ面の双方について回折パターンを調べた。陽極酸化膜は 1 % HCl 水溶液に対して可溶性の表面層と不溶性の内部層とから成っていることを見い出した。図 4 − 6 に不溶性層の全膜厚に対する割合の pH 依存性を示す。表面および 1 % HCl 水溶液によるエッチ面の回折パターンを比較することにより，組成の深さ方向の情報が得られる。表 4 − 1 の結果から，酸化膜は $In_2O_3$ と $P_2O_5$ とからなっており，$InPO_4$ が存在する可能性は極めて小さいことがわかる。膜組成の pH 依存性をみると，pH の減少とともに $P_2O_5$ 成分が増加していることがわかる。特に，pH= 2.3 での as−grown 膜の表面では $P_2O_5$ 主成分になっており，一方，pH= 11.8 での as−grown 膜表面では $In_2O_3$ のみが存在している。このことは，酸性電解液中では $In_2O_3$ が，一方，アルカリ性電解液中では $P_2O_5$ が選択的に溶解することを示している。4.4.1 で示した酸化膜厚の pH 依存性も，このような酸化膜成分の選択的溶解によってもたらされたものであると考えることができる。次に，膜の表面と 1 % HCl によるエッチ面との組成の比較からは，組成の pH 依存性は膜の内部では小さくなっていることがわかる。なお，酸化膜の熱処理は膜成分の結晶化をもたらすが，組成の変化を引き起こすものでばないといえる。

ところで，上記の界面近傍の 1 % HCl に対する不溶性層はその全膜厚に対する割合から考

えて，従来の Auger 分析等[58,59]によって存在が指摘されている遷移層に対応する可能性が大きい。この遷移層には InP 成分が存在するとされているが，電子線回折による解折からはその存在を確認できなかった。

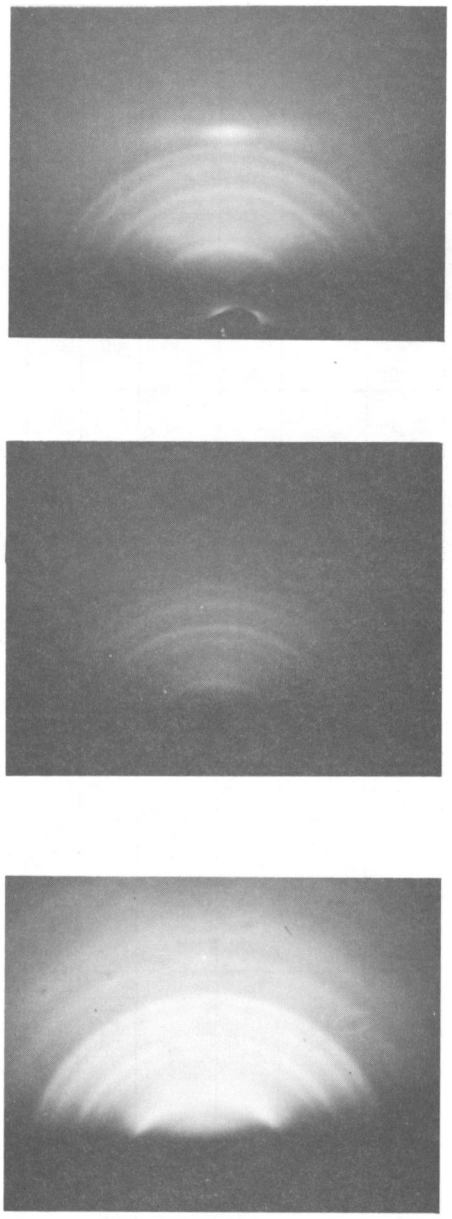



図 4 − 5　酸化膜の反射電子線回折像
（電解液 pH≈7）

表 4－1　陽極酸化膜の反射電子線回折
（回折線に対応する面間隔 (Å)，強度：◎＞◎＞○＞△）

| pH＝2.3，as−grown | | pH＝6.3，as−grown | | pH＝6.3，300 ℃ | | pH＝11, 8, as−grown, 表　面 | Br−メタノール処理結晶 | 対応する物質（面間隔） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 表　面 | 1％ HCl によるエッチ面 | 表　面 | 1％ HCl によるエッチ面 | 表　面 | 1％ HCl によるエッチ面 | | | |
| ◎ 4.39 | ○ ～4 (broad) | | | | | | | $P_2O_5$ (4.26) |
| ○ 3.97 | | | | | | | | $P_2O_5$ (4.07) |
| ○ 2.97 (broad) | | ○ 3.12 | ◎ 3.00 | ◎ 3.10 | ◎ 3.12 | | | $P_2O_5$ (3.05) |
| | ○ 2.85 | | | | | △ 2.93 | ○ 2.94 | $In_2O_3$ $P_2O_5$ (2.88) |
| ○ 2.52 (broad) | | △ 2.62 | ○ 2.61 | ○ 2.60 | ◎ 2.61 | | | $P_2O_5$ (2.62) |
| | ○ 2.40 | | | | | △ 2.45 | ○ 2.41 | $In_2O_3$ (2.40) |
| | | | ○ 2.11 | | | | | $P_2O_5$ (2.15) $InPO_4$ (2.09) |
| ○ 2.03 | ○ 2.02 | ○ 2.04 | ○ 2.03 | ◎ 2.04 | ◎ 2.06 | ○ 2.04 | ◎ 2.03 | $In_2O_3$ (2.00) |
| | | ○ 1.86 | ◎ 1.86 | ◎ 1.84 | ◎ 1.82 | | | $In_2O_3$ (1.81) |
| | | ○ 1.58 | ◎ 1.58 | ◎ 1.56 | ◎ 1.54 | | △ 1.56 | $In_2O_3$ (1.61) |
| ○ 1.43 | ○ 1.41 | ○ 1.41 | ○ 1.41 | ◎ 1.40 | ◎ 1.41 | ◎ 1.41 | ◎ 1.42 | $InPO_4$ (1.45) $In_2O_3$ (1.37) |

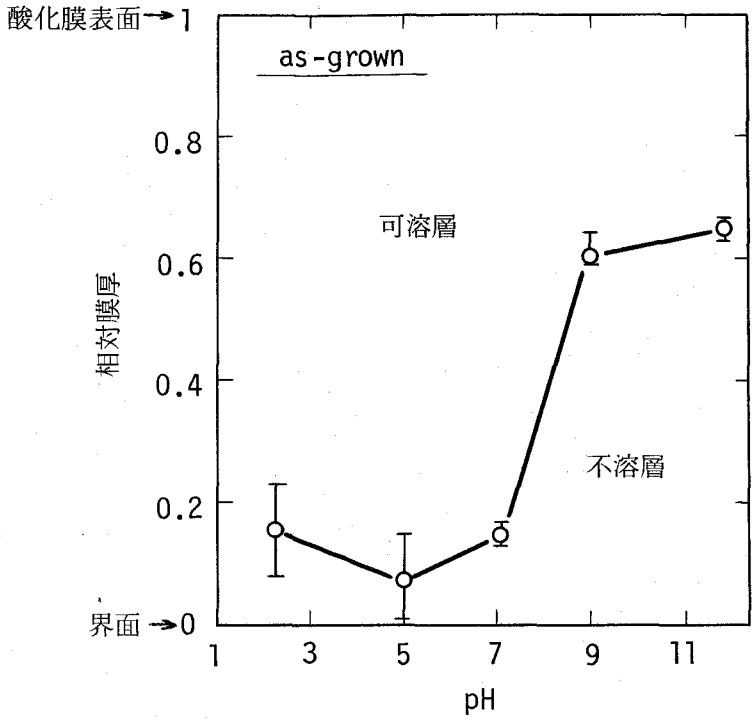



図4－6　陽極酸化膜の2層構造
（1％ HCl に対する
可溶層と不溶層）

## 4.5　MOS 構造の電気的特性

### 4.5.1　電流密度(J)－電圧($V_G$) 特性と酸化膜の比抵抗

図4－7に，MOS 構造における電流密度(J) と電界強度の平方根（$\sqrt{E}$）との関係の一例を示す。ここで，

$$E=V_G/d \qquad (4-1)$$

$V_G$はバイアス電圧，d は膜厚である。このように，J と $\sqrt{E}$ との間に直線関係が成立し，さらに，特性が印加電圧の極性によって異なることから，酸化膜を通じての電子の伝導は，Schottky−Richardson の機構に従っていることがわかる。この機構での電流制限過程は界面での電子の授受であるとされている。

このように，MOS 構造での電流と電圧との関係が非直線であることから，酸化膜の比抵抗を一義的に決定することができない。ここでは，一応，$E=1\times10^5$ V/cm での E/J を比抵抗と定義して，その電解液 pH ならびに熱処理温度依存性を調べた。結果を図4－8に示す。as−grow および 200 ℃熱処理膜では，比抵抗は約 $10^{11}$ Ω・cm で pH 依存性はほとんどみ

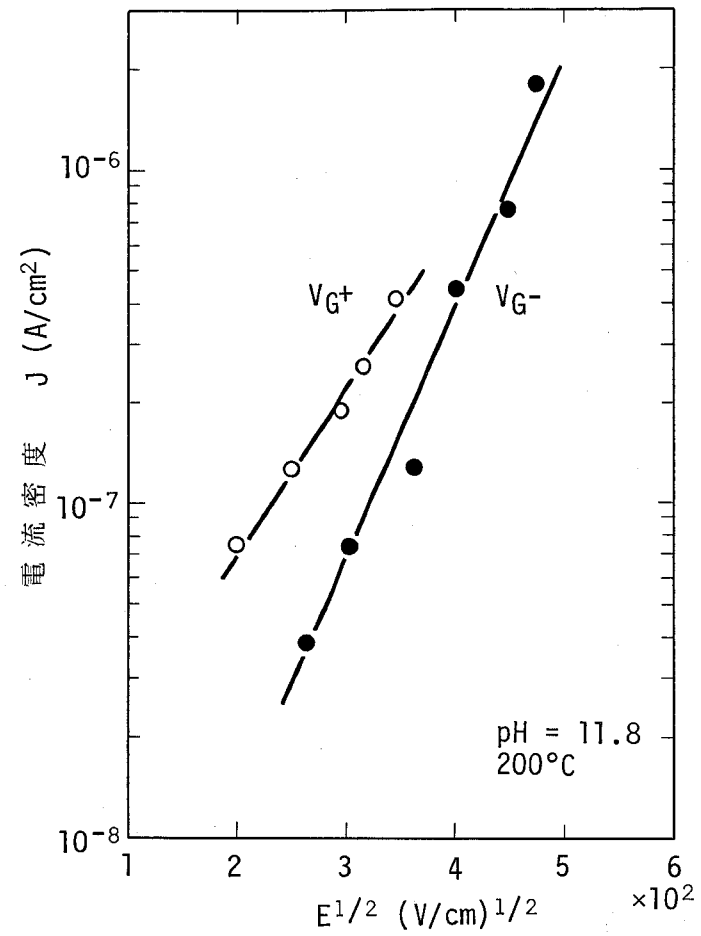



図４－７　MOS 構造における電流密度(J)－電界強度(E)特性の一例

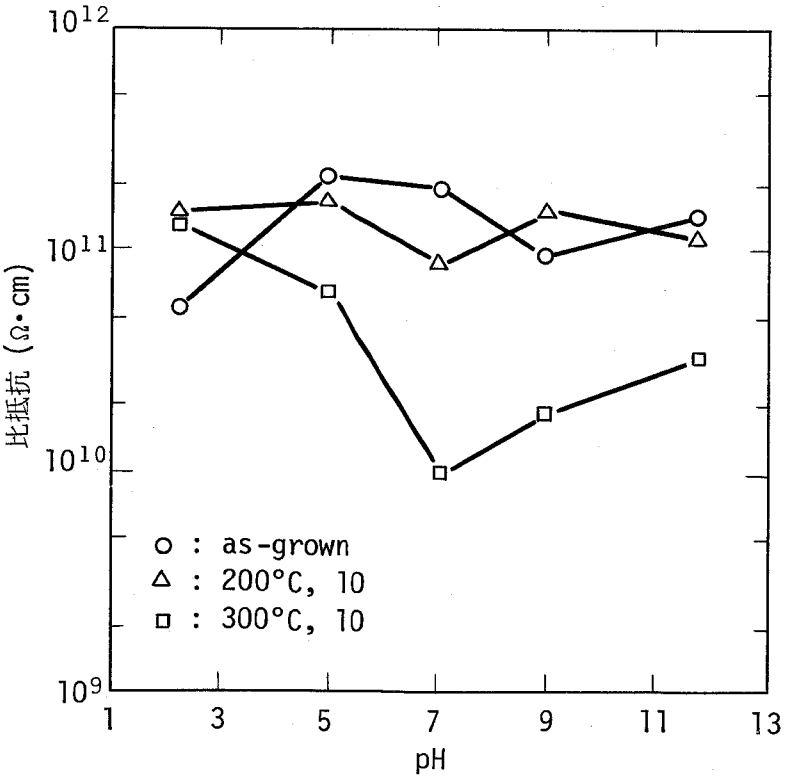



図４－８　酸化膜比抵抗の電解液 pH 依存性

られない。一方，300 ℃熱処理膜の場合，pH の増大，すなわち，膜中の $In_2O_3$ の増加とともに比抵抗が減少する傾向がみられる。従来の報告[61]によれば，$P_2O_5$ の方が $In_2O_3$ よりも禁止帯幅が大きく，したがって，$P_2O_5$ を多く含む膜の方が比抵抗が大きいことが予想される。しかしながら，as−grown および 200 ℃熱処理膜では，そのような効果はみられない。これは，界面近傍の膜組成が pH によらず類似しており，したがって，電気伝導の電流制限過程となっている界面での電子の授受の状態にも顕著な差がないことを反映したものであると考えられる。300 ℃熱処理膜での比抵抗の pH 依存性は，熱処理によって界面の状態が変化したことを示唆している。後述するように，容量—電圧特性においても，類似の熱処理による界面の状態の変化（劣化）がみられている。

### 4. 5. 2　容量 (C) — 電圧 ($V_G$) 特性

図 4 − 9 は，電解液 pH および熱処理温度の異なる酸化膜を用いて作製した MOS 構造の C−$V_G$ 曲線を示す。as−grown 膜の場合，pH 5 ～ 12 の範囲で極めて類似した曲線が得られ，これらはキャリア注入形のヒステリシスをもっている。これに対して，pH 2.3 では，曲線はイオンドリフト形の大きなヒステリシスを示す。このことは，pH 2.3 の膜が構造的なち密性に欠けるため，イオン化物質が電界によって容易に動き得ることを示し，膜の成分として吸湿性の

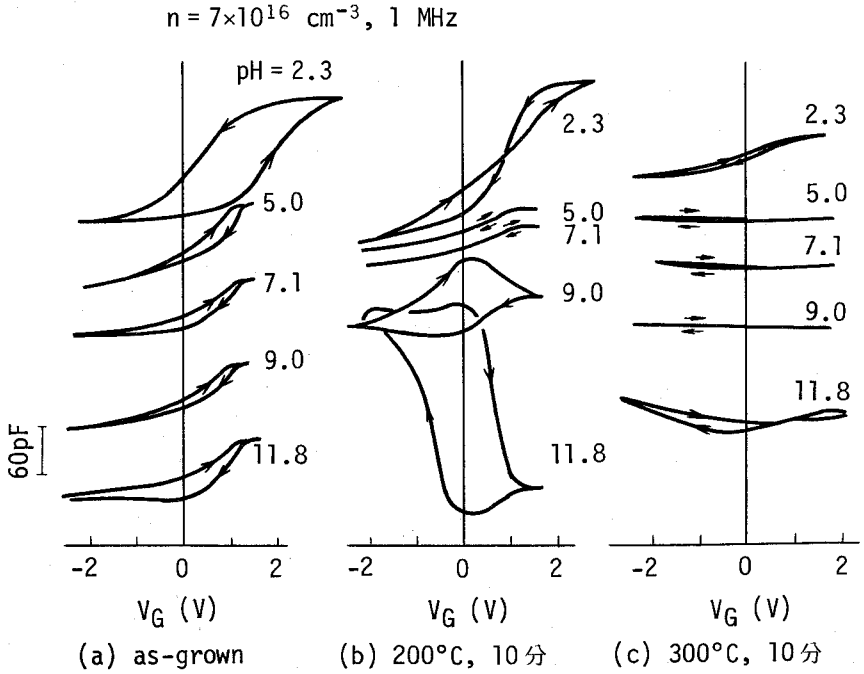



図 4 − 9　MOS 構造の容量 (C)−電圧 ($V_G$) 特性
（電解液 pH および熱処理温度の効果）

$P_2O_5$が多いことに関係があると考えられる。200℃の熱処理によって，pH 5～7の膜ではヒステリシスが低減し，かなり良好な特性となる。一方，pH 9～12の膜ではループの幅が増大するとともに逆バイアス下でのCの増大など異常な特性となる。pH 2.3の場合には，ループの幅が減少しヒステリシスはイオンドリフト形とキャリア注入形の共存したものとなる。300℃の熱処理によって，pH 5～11.8の膜では曲線は平坦となり，バイアスによるバンドベンディングの変化がみられなくなる。一方，pH 2.3の膜では，このような曲線の平坦化はまだみられず，ヒステリシスの小さい比較的良好な曲線となる。$C-V_G$曲線の平坦化は，酸化膜 −InP界面が劣化した結果であると考えることができる。同様に，4.5.1で示した熱処理による比抵抗の低下も界面の劣化であると考えることができる。pH 2.3の膜の場合，300℃の熱処理を行っても，このような界面の劣化が起り難い。このことは，pH 2.3の膜中には$P_2O_5$が多量に含まれていることに関係があると思われる。すなわち，界面の劣化がInPと$In_2O_3$との化学反応によっており，$P_2O_5$を多く含む膜ではそのような化学反応が起こり難いと考えると，上記の結果をうまく説明することができる。

$C-V_G$曲線は陽極酸化時の電流密度にも依存する。図4－10は，異った電流密度で形成し

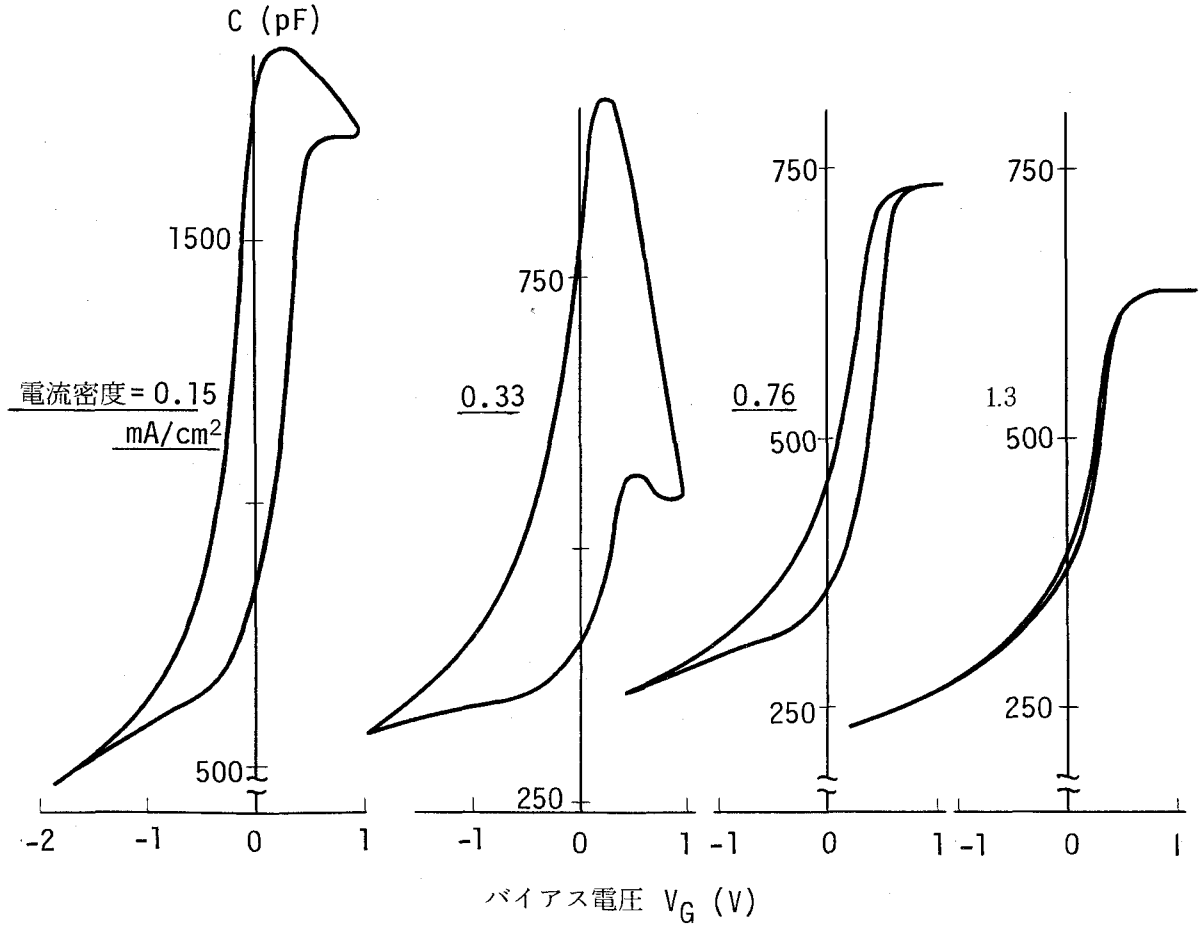



図4－10　$C-V_G$曲線の電解電流密度依存性

た酸化膜を用いた MOS 構造の $C-V_G$ 曲線である。ここで用いた電解液の pH は 7 であり，また，酸化膜の熱処理温度は 200 ℃である。この結果から明らかなように，電流密度の増大とともにヒステリシスが小さくなっている。低電流密度（$\leq 0.3\,mA/cm^2$）で形成した酸化膜の場合，曲線は pH 9 ～ 12 の電解液を用いて形成した膜のそれに類似したものになっていることがわかる。これは，低電流密度での陽極酸化の場合，膜の成長速度が小さいため，膜成分の選択的溶解の影響を大きく受けるためであると考えられる。

図 4 － 11 は，異った周波数で測定した $C-V_G$ 曲線を示したものである。順バイアス下において，大きな容量の周波数依存性がみられる。$C-V_G$ 曲線の理論計算から，$V_G \geq +1\,V$ において空間電荷層は蓄積状態にあることがわかった。従って，順バイアス下での C の周波数依存性は，主に，酸化膜容量の周波数分散によるものと考えられる。図 4 － 12 に，酸化膜容量の周波数分散の電解液 pH および熱処理温度依存性を示す。ここでは周波数分散を $V_G = +1.5\,V$ における 1 MHz での容量値 $C_{1\,MHz}$ に対する 1 kHz での容量値 $C_{1KHz}$ の比，$C_{1KHz}/C_{1MHz}$ で

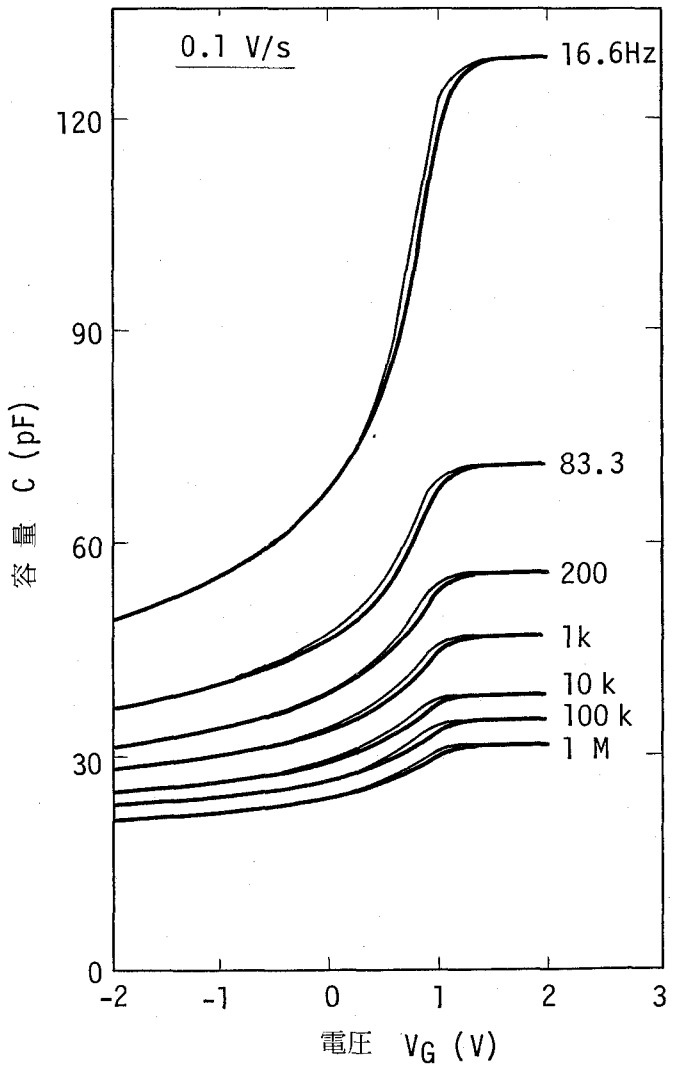



図 4 － 11　$C-V_G$ 曲線の測定周波数依存性

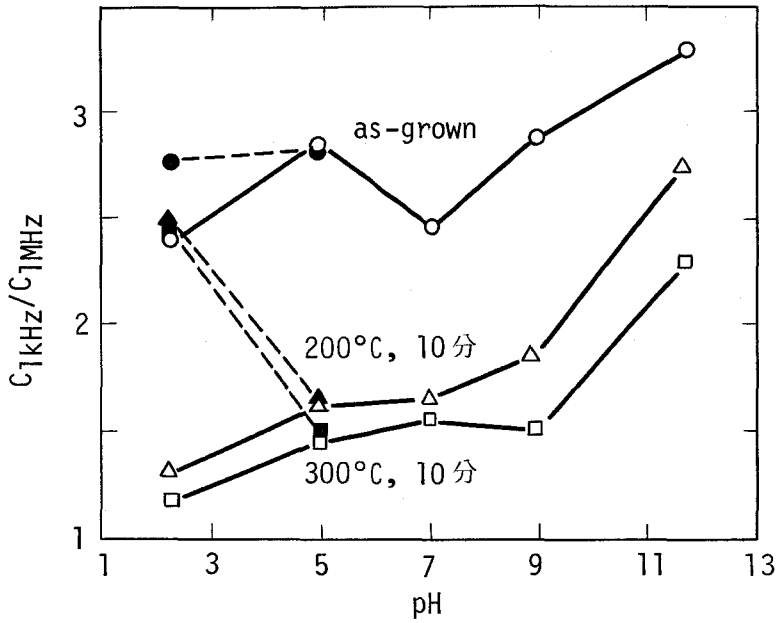



図4－12　酸化膜容量の周波数分散（$V_G$＝＋1.5 Vでの$C_{1KHz}/C_{1MHz}$）のpHおよび熱処理温度依存性

表わした。この結果から明らかなように，分散は，ⅰ）pHの減少とともに減少し，また，ⅱ）熱処理によって大幅に低減する。ⅰ）については，pHの減少とともに膜中の$In_2O_3$成分が減少することに関係があると思われ，$In_2O_3$の比抵抗が小さいことが原因していると考えられる。ⅱ）については，酸化膜の脱水効果によるものと考えられる。分散の低減の程度は，as-grown膜と200℃熱処理膜との間で顕著で，200℃膜と300℃膜との間では小さい。このことは，酸化膜の脱水のための熱処理温度は200℃で十分であることを示している。この結果は，図4－4に示した膜厚の熱処理効果の結果とよく一致している。ところで，pH≈2の酸化膜の場合，熱処理によって低減した分散が，試料を大気中に放置することにより，図4－12にみられるように，as-grown膜の状態に回復する。これは，pH≈2の酸化膜が吸湿性の$P_2O_5$を多量に含むためである。

このように，酸化膜容量の周波数分散には膜の構成成分である$In_2O_3$，$P_2O_5$の双方が関与している。$In_2O_3$が分散の原因になるのはその低抵抗性であると考えられ，また，$P_2O_5$についてはその吸湿性であると考えられる。

### 4.5.3　界面準位密度

半導体—絶縁膜界面の特性を評価するパラメータの中で，最も重要なものが界面準位密度で

ある。従来，InP－絶縁膜界面での界面準位密度としては，$10^{11}$～$10^{13}\,cm^{-3}\,eV^{-1}$ の値が報告[53,56,62]されている。これらの報告値は，主に，$SiO_2$ 膜や $Al_2O_3$ 膜界面でのもので，陽極酸化膜界面での報告例[56]は比較的少ない。また，界面準位密度の禁止帯内での分布については，伝導帯下端から禁止帯中央に向って減少する場合と増大する場合とが報告されている。

4.5.2で述べたように，ヒステリシスの小さい良好な C－ $V_G$ 曲線が得られるのは，pH 5～7での200℃熱処理膜の場合，およびpH≈2での400℃熱処理膜の場合である。そこで，これらの場合について，Terman 法を用いて界面準位密度分布を求める。この方法では，C－$V_G$曲線の測定結果と計算結果との比較が必要である。図4－13に，上記の場合について，測定結果と計算結果との比較を示す。ここでは比較のために，pH 7での as－grown 膜の結果も示す。

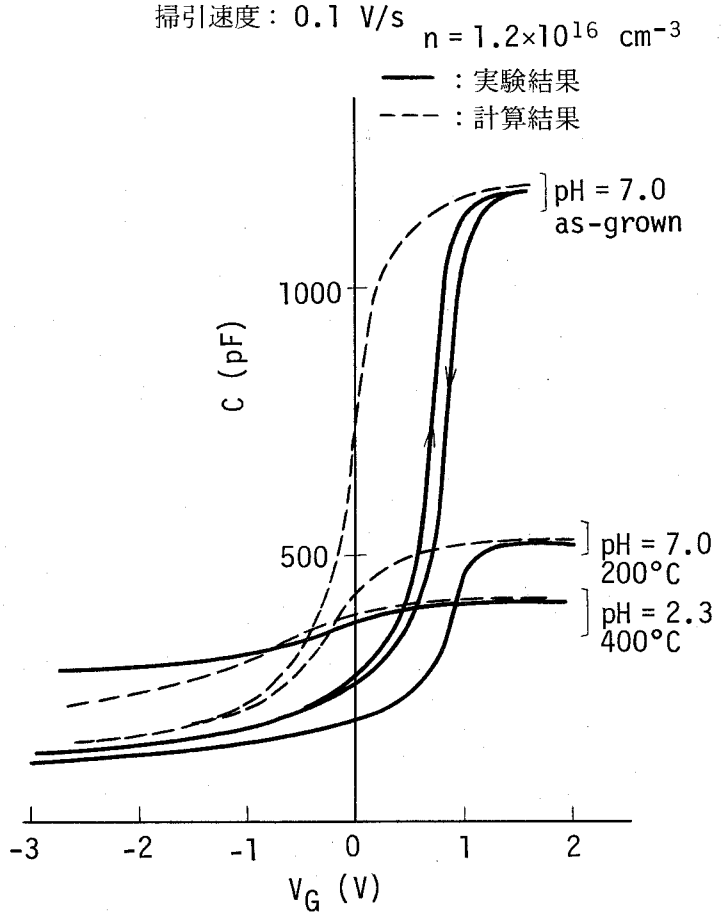



図4－13　C－$V_G$曲線の実験結果と結算結果の比較

これらの結果からわかることは，pH 7での as－grown 膜，200℃熱処理膜の場合ともに，フラットバンド電圧は正であり，膜中には負の電荷が存在していることを示している。一方，pH2.3，400℃熱処理膜ではフラットバンド電圧は，ほぼ0Vになっている。ところで，pH 2.3のas-grown 膜では，図4－9からわかるように，フラットバンド電圧は正である。したがって，400℃

の熱処理によって，膜中の負の電荷が，みかけ上，打消されていると考えることができる。この負の電荷を打ち消すものとしては，後述するような正に帯電するドナ形の界面準位であろうと考えられる。

図4－14は，Terman 法で求めた界面準位密度 $N_{ss}$ 分布を，これまでに報告された代表的データ[53,56,62]との比較のもとに示したものである。この結果から明らかなように，pH 7 でのas−grown および 200 ℃熱処理膜の $N_{ss}$ は，従来の報告値に比べてかなり低いものである。特に，200 ℃熱処理膜の場合の禁止帯中央部での $N_{ss} \approx 8 \times 10^{-10}\ cm^{-2}eV^{-1}$ は，従来の報告値の中では，最も低いものである。また，200 ℃程度の熱処理は，界面特性を劣化させるものではないこともわかる。一方，pH 2.3，400 ℃熱処理膜の場合，禁止帯中央部に向って $N_{ss}$ が急激に増大している。pH ≈ 2 での膜は，すでに述べたように，比抵抗の増大および界面の熱的安定性の観点から注目されるが，多量に含まれる $P_2O_5$ の吸湿性に基づく膜特性の不安定性を低減するためには 400 ℃以上の熱処理を必要とする。しかしながら，上記の如く，400 ℃での熱処理は，禁止帯中央部近傍での $N_{ss}$ の著しい増大をもたらすものである。この Nss

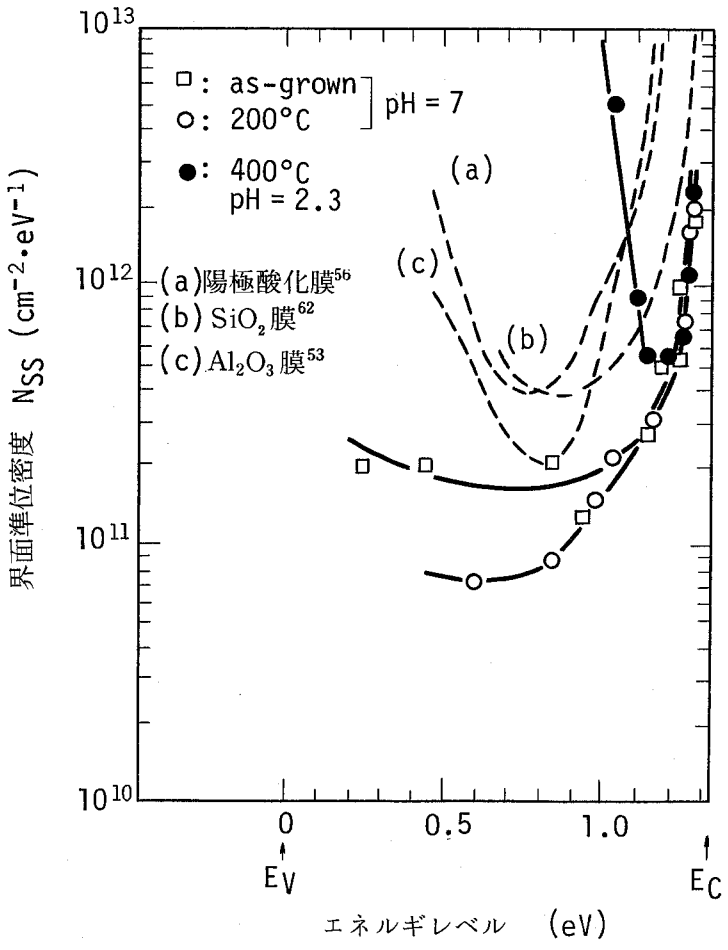



図4－14　Terman 法で求めた界面準位密度 $N_{ss}$ 分布

の実態がドナ形の界面準位で正に帯電しているとすると，図4－13に関して説明した熱処理によるフラットバンド電圧の負方向のシフトをうまく説明できる。

n チャンネルの MIS 形 FET の動作においては，伝導帯近傍での界面準位密度が問題となる。今回作製した陽極酸化膜の場合，例えば，（$E_C-0.1$）eV での $N_{ss}$ は $\lesssim 10^{12}\,cm^{-2}eV^{-1}$で，従来の報告値よりもかなり低いものである。このような低い $N_{ss}$ は，次章で述べる InP－MOSFET での極めて高い実効移動度の実現に大いに寄与していると考えられる。

## 4.6 まとめ

本章では，InP 表面への絶縁膜形成法として，InP の熱劣化を避けるとの観点から，陽極酸化法をとり上げ，陽極酸化膜の形成条件と膜特性と界面特性との相関を明らかにした。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 遮光状態での n 形 InP の陽極酸化においては，InP/ 電解液接合の局部的な絶縁破壊により酸化膜の島状成長が起る。光照射によって，均一な酸化膜成長が可能になる。

(2) 酸化膜は多結晶状の $In_2O_3$ と $P_2O_5$ とから成っている。

(3) 酸化膜の膜厚および組成比（$In_2O_3/P_2O_5$）は電解液の pH に大きく依存する。これは，酸性電解液中での $In_2O_3$，アルカリ性電解液中での $P_2O_5$ の選択的溶解が原因している。

(4) 電解電流密度も酸化膜組成に影響を与える。

(5) 酸化膜の熱処理は，脱水による膜のち密化をもたらし，その結果，酸化膜容量の周波数分散や容量—電圧曲線のヒステリシスの低減が図れる。このような目的の熱処理温度は200℃で十分である。300℃以上の熱処理は InP－酸化膜界面の電気特性の劣化をもたらす。

(6) 酸化膜の比抵抗は約 $10^{11}\,\Omega cm$ で，顕著な組成依存性はみられない。

(7) 酸化膜容量の周波数分散は膜中の $In_2O_3$ 成分の減少とともに減少し，また，熱処理によって減少する。

(8) 酒石酸水溶液とプロピレングリコールとの混合液を電解液とする陽極酸化膜の最適形成条件は，電解液 pH＝5～7，電解電流密度 ＝1～2 $mA/cm^2$，酸化膜の熱処理温度＝200℃，である。

(9) 上記条件で形成した酸化膜での界面準位密度（$N_{ss}$）は，禁止帯中央部付近で約 $8\times10^{10}\,cm^{-2}eV^{-1}$，伝導帯下端から 0.1 eV のところで約 $10^{12}\,cm^{-2}eV^{-1}$ である。

本章の検討結果に基づき，次章では，陽極酸化膜を用いた InP－MOSFET を作製するとともに特性解析を行い，ゲート絶縁膜としての陽極酸化膜の得失を明らかにする。

# 第5章　陽極酸化膜を用いたInP-MOSFET

## 5.1　まえがき

将来の集積回路用半導体として勢力的な研究が進められているGaAsに比べて，InPにおける電子の飽和ドリフト速度が約1.5倍大きいという点に着目して，GaAsやSiとの比較のもとにInP−FETの高速性についての理論的[63]および実験的検討[64]が進められている。FET用材料としてのInPの特徴は，n形材料でのショットキ接合の電位障壁高さが小さいために良好なMES（Metal Schottky）FETの実現が困難である一方，絶縁膜界面での電子蓄積層や電子反転層が容易に形成できるためにMIS（Metal Insulator Semiconductor）FETの作製に適していることである。このようなInPの特徴はGaAsの特徴とは対称的である。すなわち，GaAsにおいてはMISFETの実現は極めて困難であるとされている[47]。このような観点から，InP−絶縁膜界面の研究やInP−MISFETの研究が盛んになっている。

高性能のMISFETの実現にとっての最大の課題は，高品質のゲート絶縁膜の形成である。すでに第4章で述べたように，InP上への各種の絶縁膜の形成が検討されている。InP上への絶縁膜形成において重要なことは，lnPが熱的安定性に乏しい材料であることである。そこで，このようなInPの熱的不安定性を考慮して，常温での酸化膜形成が可能な陽極酸化法を採用し，酸化膜の形成条件と界面特性との相関を明らかにするとともに，形成条件の最適化を図った。その結果，従来の報告例に比べて界面準位密度がかなり低い酸化膜を実現することができた。これらの結果については第4章で述べた通りである。

本章では，この陽極酸化膜をゲート絶縁膜とするMOS（Metal Oxide Semiconductor）FETの作製方法およびその特性について述べる。まず，陽極酸化膜の得失を考慮したFETの作製プロセスの確立について述べ（5.2節），次に，室温でのFET特性（5.3節）および低温（～77 K）での動作特性（5.4節）について述べる。

## 5.2　MOSFETの作製プロセス

本研究では，半絶縁性結晶を用いた蓄積形FETおよびp形結晶を用いた反転形FETを作製した。

使用したInPは液体カプセル引上法で育成したバルク結晶で，半絶縁性結晶はFeドープの比抵抗$10^6$～$10^8\,\Omega\cdot$cmのもの，また，p形結晶はZnドープのキャリア濃度5～$10\times10^{15}\,cm^{-3}$のものである。結晶の面方位は（111）Pあるいは（100）である。結晶の最終表面処理として2％Brメタノールによる化学研磨を施した。

第4章で述べたように，InP陽極酸化膜の界面特性は300℃以上の熱処理によって劣化する。そこで，このようなInP陽極酸化膜の熱的不安定性を考慮して，300℃以上の熱処理を必要とする工程は，すべて，陽極酸化膜形成の前に行うFETの作製プロセスを確立した。図5－1に，その結果を示す。これは半絶縁性結晶を用いた蓄積形FETに関するものであるが，反転形FETの場合は，p形結晶を用いる以外は工程は同様である。作製プロセスを簡単に説明する。まず，ソース，ドレインのn形領域を形成する。n形領域の形成は，硫黄(S)の熱拡散により形成する。Sの拡散は，InP結晶を，$In_2S_3$を含む石英アンプル中で650℃，4時間熱処理することにより行った。図5－2に，S拡散層のシート抵抗とキャリア面密度の拡散時間(t)依存性を示す。次に，ソース，ドレインのオーム性電極を形成する。オーム性電極材料として，AuGe−Ni蒸着膜を用い，窒素気流中で450℃，5分間の熱処理を施すことにより，良好なオーム性接触が得られる。電極のパターニングにはフォトリソグラフィを用いる。次に，$SiO_2$のスパッタ膜（厚さ約1000Å）を形成する。この$SiO_2$膜は，ゲート部分のメサエッチングならびに陽極酸化膜形成時のソース，ドレイン電極の保護膜となるものである。ゲート領域は1 $Br_2$＋8 HBr＋100 $H_2O$をエッチャントするメサエッチングにより形成する。図5－3に，エッチング時間とエッチング深さとの関係を示す。1分間のエッチングにより約7 $\mu$mのエッチング深さが得られる。次に，ゲート絶縁膜となる陽極酸化膜を形成する。InP結晶の裏面より電流を流し，結晶表面の$SiO_2$の除去された領域にセルフアライン的に陽極酸化膜を形成する。陽極酸化膜の形成条件は，第4章において最適化されたものである。すなわち，pH≈7の電解液を用い，1～2 $mA/cm^2$の電流密度で形成した後，200℃，5分の熱処理を行う。酸化膜厚は約2000Åである。最後に，ソース，ドレインのオーム性電極上の$SiO_2$の窓開けを行った後，Auを真空蒸着しゲート電極ならびにソース，ドレインの取出し電極を形成する。作製したFETのゲート寸法は，ゲート長(L)＝10～500 $\mu$m，ゲート幅(W)＝150～2000 $\mu$mである。図5－4は，作製した素子の表面写真である。

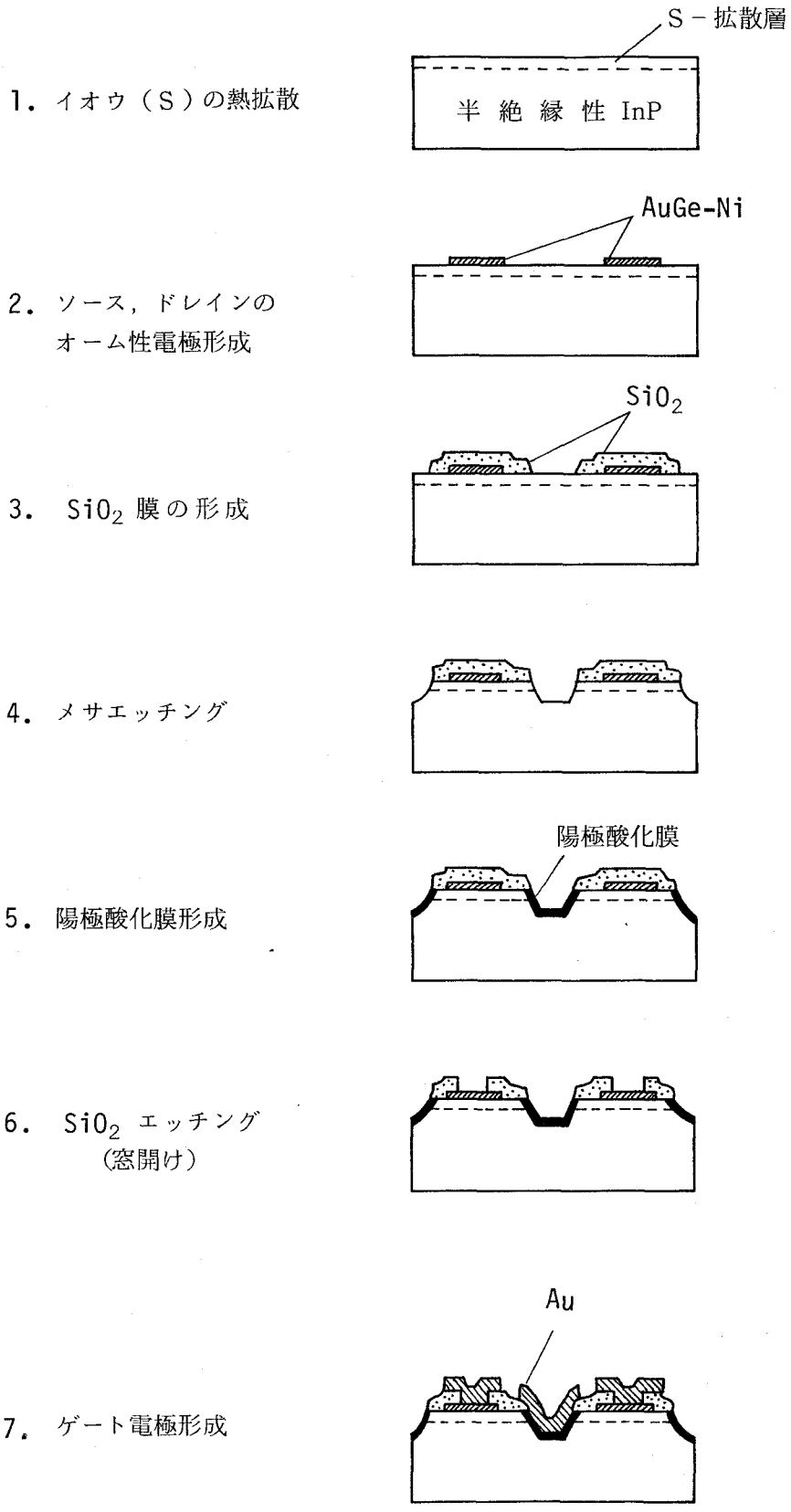



図５－１　InP－MOSFETの作製プロセス

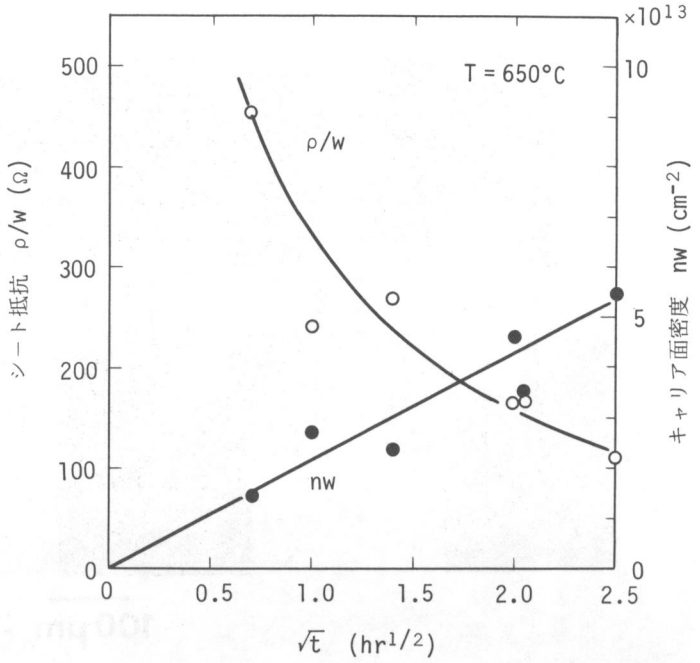
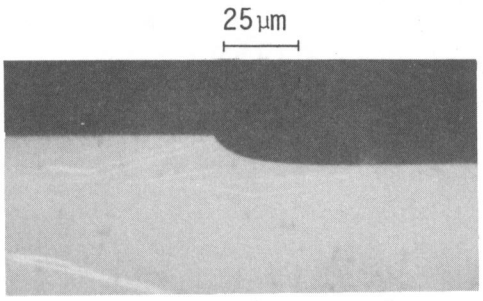



図5－2　S拡散層のシート抵抗（ρ/w）とキャリア面密度（nw）の拡散時間（t）依存性




メサエッチ部分の断面写真

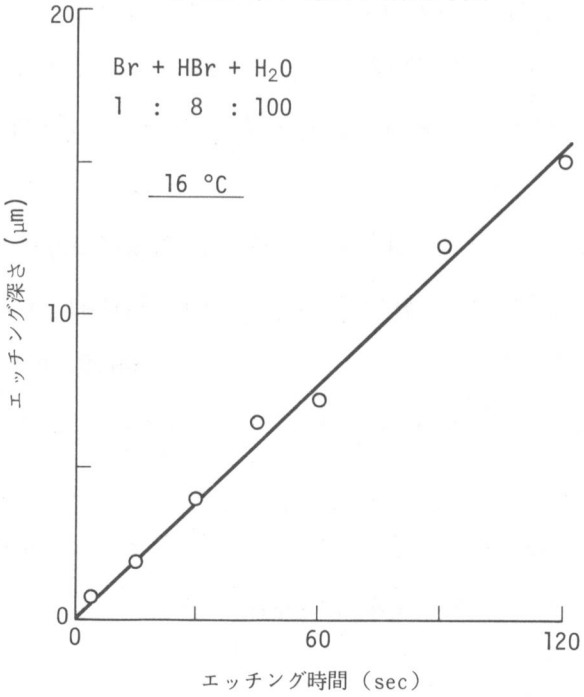



図5－3　InPのメサエッチング

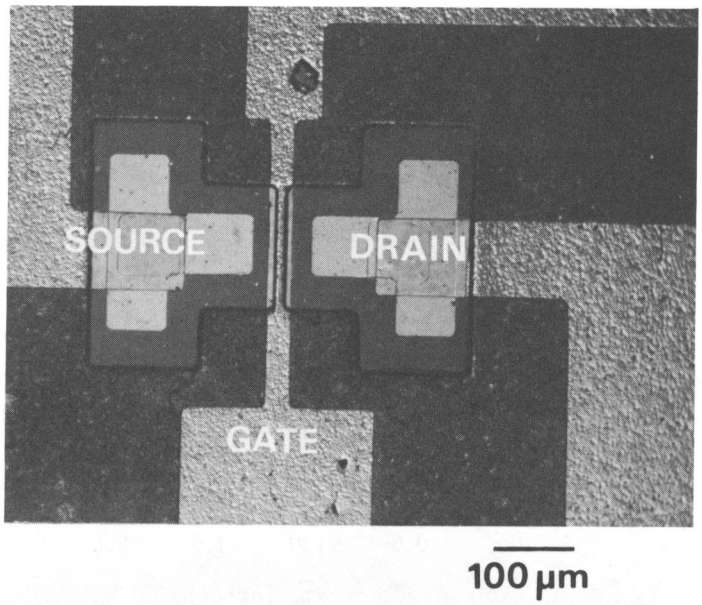



図５－４　作製したInP－MOSFETの表面写真
ゲート長≈10 μm
ゲート幅≈150 μm

## 5. 3　MOSFETの動作特性

### 5. 3. 1　静特性

図５－５に，作製した蓄積形および反転形FETのカーブトレーサによるドレイン電圧($V_D$)－ドレイン電流($I_D$)特性の測定結果の一例を示す。なお，この場合のゲート電圧（$V_G$）は0.5V間隔で10 msのパルス状に印加されている。この結果から明らかなように，蓄積形，反転形ともにエンハンスメント形のFET動作を示し，陽極酸化膜がゲート絶縁膜として十分に機能していることがわかる。

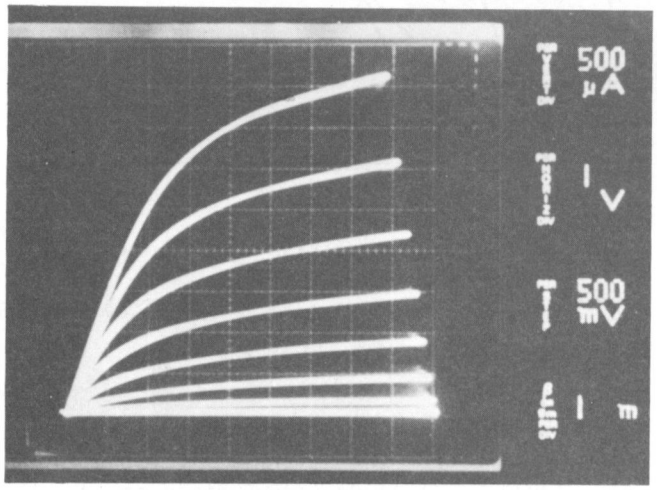
図５－５の(a)，(b)の比較からわかるように，一般に，蓄積形の方がドレイン電流が大きいなど優れた特性が得られる。また，反転形の場合，ドレイン電圧約７Vにおいてドレイン電流が急増する傾向がみられる。これは，ゲート，ドレイン間のpn接合の絶縁破壊によるものであると考えられる。蓄積形では，15 Vまでのドレイン電圧では，このような現象はみられない。

図５－６に，飽和領域でのドレイン電流の平方根（$\sqrt{I_{DS}}$）とゲート電圧（$V_G$）との関係を示す。両者の間には，次の（５－１）式が成立する。

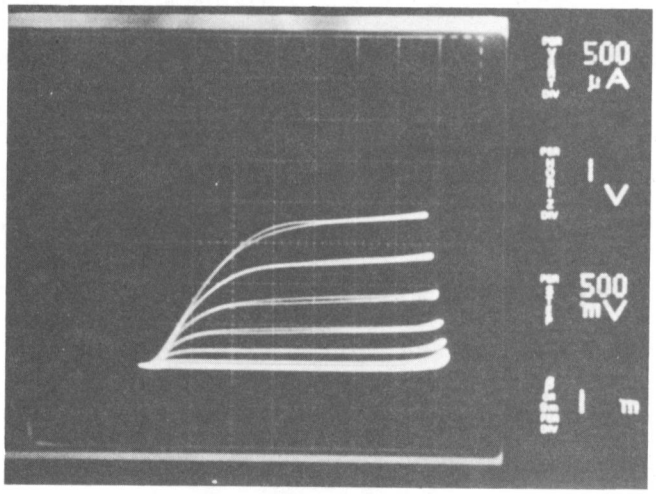
$$\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{\frac{W}{2L}\mu_{eff}\,C_{ox}}\,(V_G - V_T) \qquad (5-1)$$

ここで，Lはゲート長，Wはゲート幅，$\mu_{eff}$ は電子の実効移動度，$C_{ox}$ は酸化膜容量，$V_T$ は閾値電圧である。図5－6より，蓄積形および反転形素子の $V_T$ は，それぞれ，～0.7 V，～1.6 V であることがわかる。

ところで，図5－6の結果から，蓄積形素子の特性は使用する半絶縁性結晶の比抵抗に顕著に依存し，比抵抗の小さい結晶を用いた場合の方が $\mu_{eff}$ が大きいことがわかる。その原因としては，まず，比抵抗の小さい結晶の方が添加されたFe濃度が小さいために結晶のバルク移動度が大きいことが考えられる。また，以下に示すように，比抵抗の小さい結晶の方がS拡散




(a)蓄積形，ゲート電圧最大4 V




(b)反転形，ゲート電圧最大5 V

図5－5　作製したInP－MOSFETの静特性

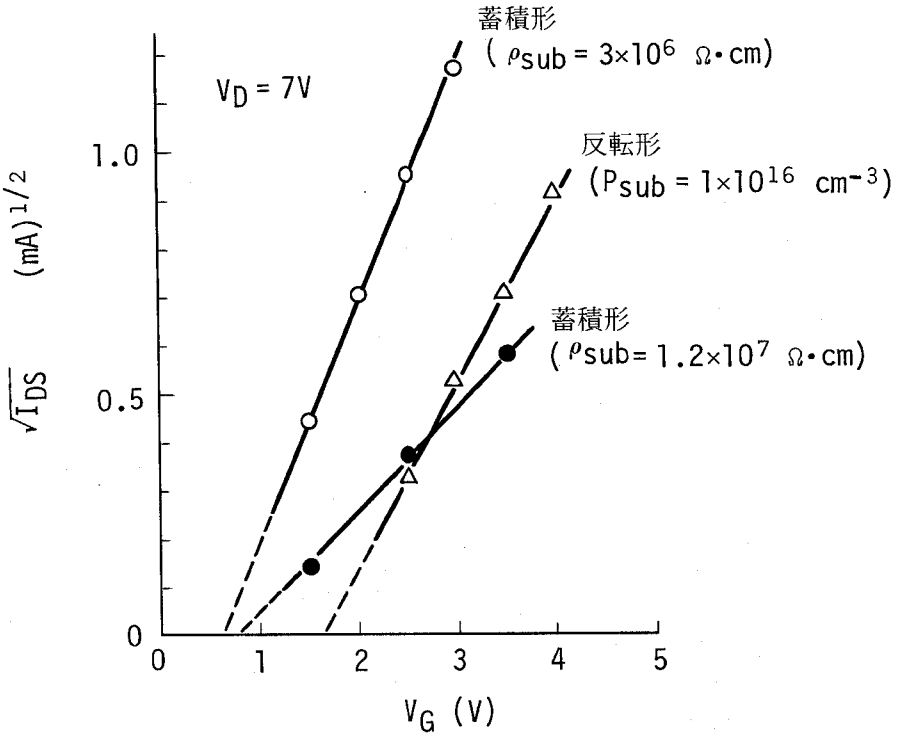



図５－６　飽和領域でのドレイン電流（$I_{DS}$）の平方根
とゲート電圧（$V_G$）との関係

層の導電率が大きいために，ソース抵抗，ドレイン抵抗が小さいことも原因の一つであると考えられる。図５－７は，比抵抗の異なる結晶でのS拡散層の導電率プロファイルである。導電率プロファイルの測定には，陽極酸化膜形成と10％HClによる酸化膜除去を組合わせた拡散層のステップエッチングを用いた。この結果から明らかなように，プロファイルは結晶の比抵抗によって異なり，～$10^6\Omega$•cmの結晶では，表面から0.2～0.5$\mu$mの深さに比較的導電率の高い領域が形成されている。このような領域が形成される原因としては，S拡散のための熱処理時にFeの表面への拡散によって，表面近傍でのFeと残留ドナとの補償が破れる，いわゆる，熱変性現象[65]であると考えられる。～$10^7\Omega$•cmの結晶では，Fe濃度がかなり高いために，Fe濃度の多少の減少があっても補償が破れていないと考えることができる。～$10^6\Omega$•cmの結晶ではこのような導電率プロファイルのために，素子のソース抵抗，ドレイン抵抗が低減されている。なお，半絶縁性結晶の熱変性現象を利用すれば，S拡散なしでもn形導電層を形成でき，これをソース，ドレイン領域とする素子においてもFET動作が得られることを確認した。

上記の如く，素子特性の向上にとって，ソース抵抗，ドレイン抵抗の抵減は重要である。これらの抵抗の抵減は，導電率の高いn形層の形成とともに，素子寸法の微細化によっても実現できる。図５－８は，ゲート寸法の異なる素子の$I_{DS}-V_G$曲線を示す。$I_{DS}$はW/Lに比例して

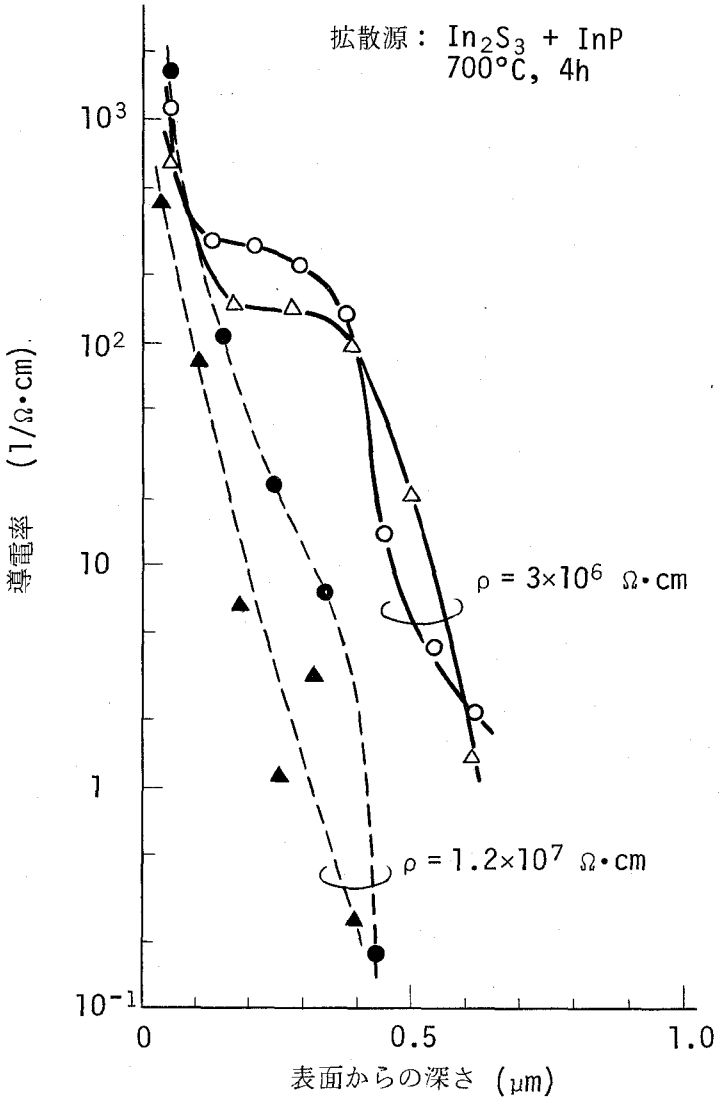



図５－７. 半絶縁性InP結晶表面のＳ拡散層中の導電率プロファイル

増大すべきものであるが，図５－８のＡ，Ｂ両素子を比較すると，素子ＢでのIDSは素子ＡでのIDSの約４倍となっている。これは，W/Lの比から予想される2.5倍よりもかなり大きい。その原因は，ゲート，ソース間，および，ゲート，ドレイン間距離の減少によるソース抵抗，ドレイン抵抗の低減の効果であると考えられる。

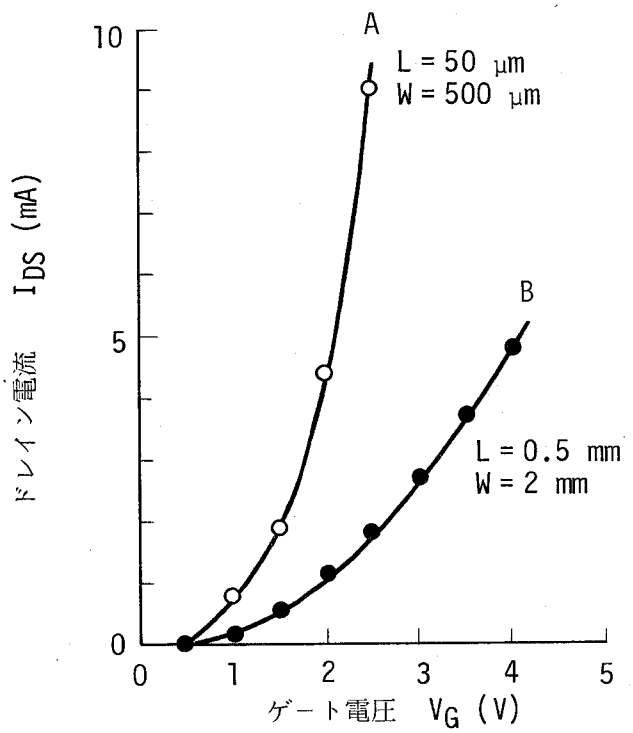



図5－8　ゲート寸法の異なる蓄積形素子の$I_{DS}-V_G$特性
L：ゲート長
W：ゲート幅

5.3.2　パルス応答特性

図5－9に示す回路構成を用いて，矩形波のゲートパルスに対するドレイン電流のパルス応答を測定した。ここでは，負荷抵抗Rを通して直流のドレイン電圧$V_D$を印加した。なお，Rは，$V_D \gg I_D R$となるよう，50～200Ωの値を選んだ。

図5－10に，ドレイン電流（$I_D$）のゲートパルス周波数依存性を示す。このように，周波数の減少とともに，$I_D$が増大する。同図には，4.5.2で示した酸化膜容量の周波数依存性も示す。両者の間によい一致がみられることから，ドレイン電流の周波数依存性は酸化膜容量の周波数分散によるものであると言える。

ところで，従来，$Al_2O_3$などの堆積膜を用いたほとんどの素子において，ドレイン電流が時間とともに減少する，いわゆる，減少形ドリフトが観察されている[66]。その原因は，界面近傍の自然酸化膜中に存在するトラップにチャンネル内の電子が捕獲されるためであると説明されている。今回作製した陽極酸化膜を用いた素子では，そのような減少形ドリフトは観察されず，逆の増加形ドリフトが観測された。図5－11にその一例を示す。この増加形ドリフトの原因は，酸化膜容量$C_{ox}$が時間とともに増加することであると考えられる。すなわち，酸化膜容量の周波数分散から予想されるように，膜中には速い電界の変化には追随できない分極成分

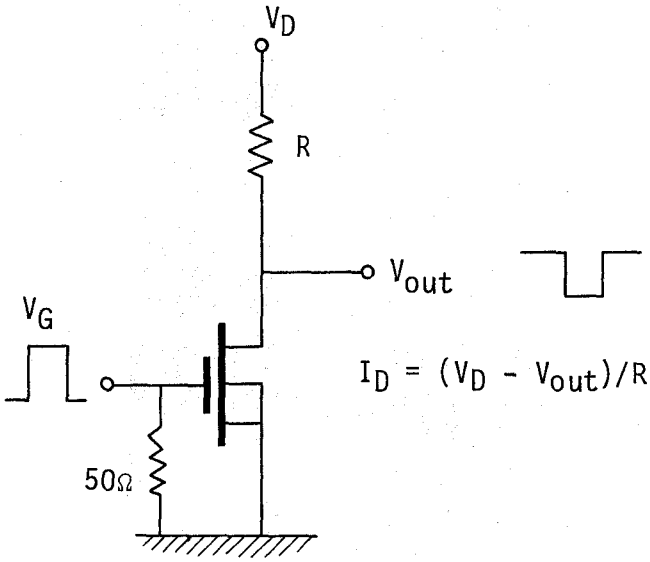



図５－９　パルス応答波形測定用の回路

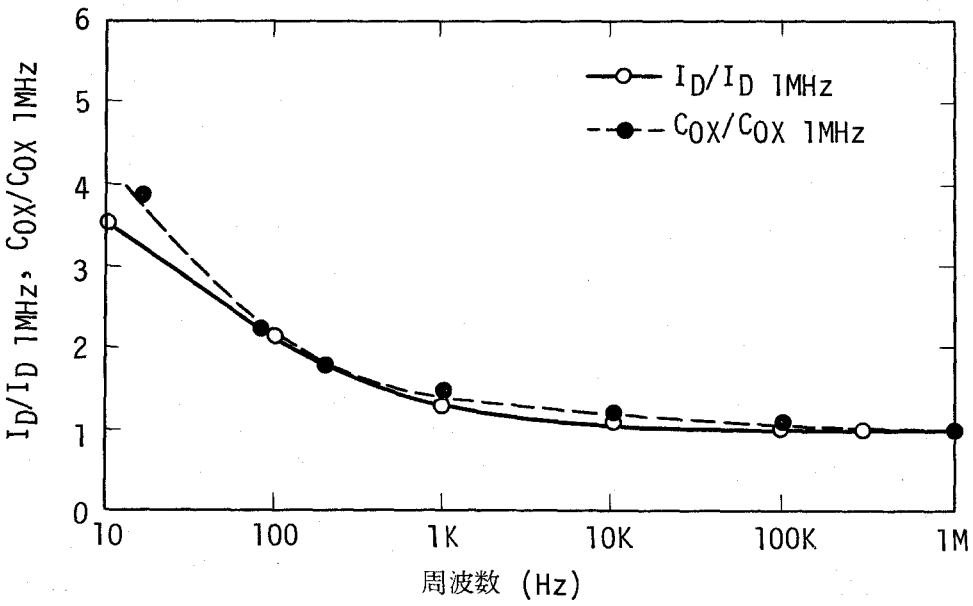



図５－10　ドレイン電流（$I_D$）および酸化膜容量（$C_{ox}$）の周波数依存性
（ともに１MHzの値で規格化されている）

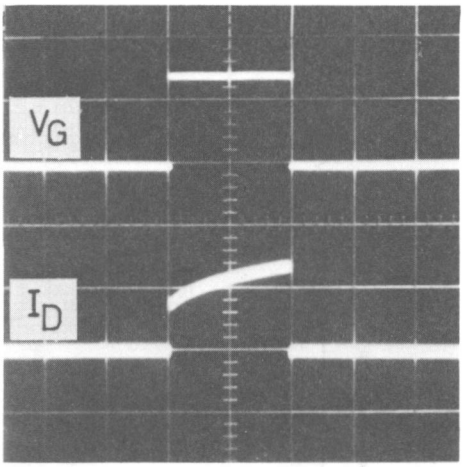



図5－11　ドレイン電流（$I_D$）の増加形ドリフト

が存在していることが原因している。5.4節で述べるように，このような増加形ドリフトは，素子を90 K程度に冷却すると，酸化膜容量の周波数分散とともに消失する。

### 5.3.3　電子の実効移動度

FETの動作特性の中で，重要なパラメータの一つが相互コンダクタンス$g_m$である。$g_m$は次式で与えられる。

$$g_m \equiv \frac{\partial I_D}{\partial V_G}\Big|_{V_D} = \frac{W}{L}\ \mu_{eff}\, C_{OX}\,(V_G - V_T) \qquad (5-2)$$

このように，$g_m$はW/Lの関数であり，ゲート寸法に大きく依存するものである。そこで，本検討では，さらに基本的なパラメータである電子の実効移動度$\mu_{eff}$について，従来の報告値との比較のもとに評価する。（5－1）式から明らかなように，$\mu_{eff}$は$\sqrt{I_{DS}}-V_G$曲線の傾きから求めることができる。図5－12は，今回作製した素子の中では良好な特性が得られる，比抵抗～$10^6\,\Omega\cdot$cmの基板を用いた蓄積形素子における$\sqrt{I_{DS}}-V_G$特性である。ここでの測定には，$V_T$の変動による$\mu_{eff}$の過大見積りを防ぐ方法として，Kobayashiら[67]が提案したdual pulse法を用いた。この方法は，図5－12中に示したように，幅$t_D$のbase pulseに幅$\tau$のprove pulseを重畳したゲートパルスを用いるものである。この結果から明らかなように，$V_T$は$t_D$によらず一定（約0.4 V）で，$V_T$の変動は生じていないことがわかる。各直線の傾き

が異っているのは$\tau$が異っているためであり，これは酸化膜容量の周波数分散によるものである。各$\tau$に相当する周波数での酸化膜容量を用い，直線の傾きから$\mu_{eff}$を求めた。その結果，三つの直線について1500～1600 $cm^2/V\cdot sec$の$\mu_{eff}$が得られた。表5－1に，今回得られた値を含め，これまでに報告されている$\mu_{eff}$をまとめて示す。この中で，CVD $Al_2O_3$膜を用いた2500 $cm^2/V\cdot sec$の値[51]は$V_T$の変動による過大見積りであるとされている[67]。したがって，今回陽極酸化膜を用いて作製した素子において得られた$\mu_{eff}$は，これまでに報告された値の中では最高のものである。

図5－13は，$\mu_{eff}$のゲート電圧依存性である。この結果から，

$$\mu_{eff} \propto (V_G - V_T)^{-1/3} \qquad (5-3)$$

なる関係が成り立っていることがわかる。このような$\mu_{eff}$のゲート電圧依存性は，絶縁膜－半導体界面でのキャリア輸送における主要な散乱過程が格子振動であることを示している[73]。このことは，素子を冷却して格子振動を抑制することによって$\mu_{eff}$の増大が図れることを意味する。　事実，5.4節に示すように，従来の報告例に比べて大幅な低温での$\mu_{eff}$の増大が確認された。

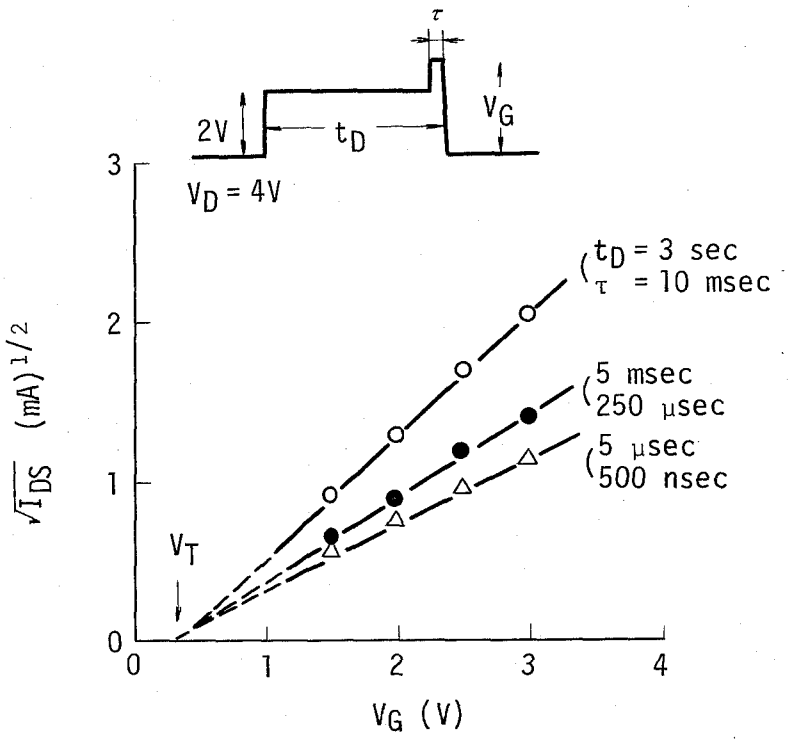



図5－12　dual pulse法で測定した蓄積形素子の$\sqrt{I_{DS}}-V_G$特性

表５－１　これまでに報告されたInP−MISFETにおける
電子の実効移動度 $\mu_{eff}$

| タイプ | ゲート絶縁膜 | $\mu_{eff}$ ($cm^2/V\cdot sec$) | 文献 |
|---|---|---|---|
| 反転形 | CVD $SiO_2$ | 400 | 46 |
| 反転形 | CVD $Al_2O_3$ | 2500* | 51 |
| 蓄積形 | 陽極酸化 $Al_2O_3$ | 850 | 68 |
| 蓄積形 | CVD $SiO_2$ | 1200 | 69 |
| 反転形 | プラズマ陽極酸化 $Al_2O_3$ | 1250 | 70 |
| 反転形 | CVD $Al_2O_3$ | 1060 | 71 |
| 蓄積形 | InP陽極酸化膜 | 1500 − 1600 | 72<br>（本研究） |

＊閾値電圧 $V_T$ の変動による過大見積りであるとされている[67]。

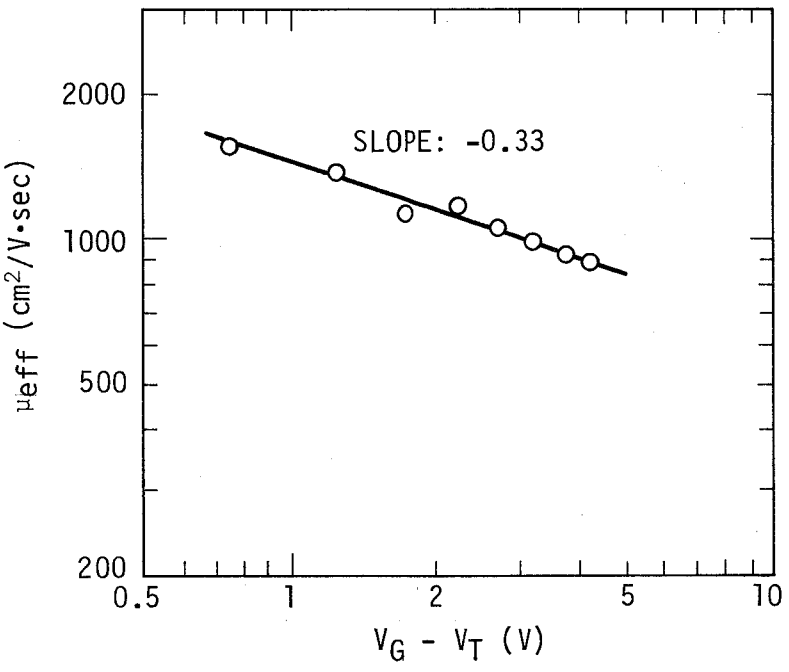



図５－13　電子の実効移動度（$\mu_{eff}$）のゲート電圧（$V_G$）依存性
（$V_T$：閾値電圧）

### 5.4 MOSFETの低温（～77 K）動作特性

蓄積形素子について，室温での動作特性との比較のもとに，～77 Kでの動作特性をまとめて述べる。

図5－14に，室温および90 Kでの酸化膜容量の周波数依存性を示す。室温で観測される大きな分散（$C_{OX10Hz}/C_{OX1MHz} \approx 5$）は，90 Kではほとんどみられなくなる。図5－15は，室温および90 Kでのドレイン電流パルス波形を示す。このように，ドレイン電流の増加形ドリフトも，酸化膜容量の周波数分散の消失とともに，90 Kでは完全に消失する。

図5－16に，測定周波数100 Hzでの酸化膜容量$C_{ox}$，ドレイン電流$I_D$，および閾値電圧$V_T$の温度依存性を示す。$C_{ox}$は，室温～200 Kの間で急激な減少を示し，200 K以下では室温の約1/10となる。$I_D$は，温度の低下とともに減少した後100 K付近で増大する。このような各パラメータの温度変化から，$\mu_{eff}$の温度依存性を求めた。結果を図5－17に示す。ここでは，$\mu_{eff}$は室温での値に対する相対値で示した。5 3.3で予想したように，$\mu_{eff}$の顕著な温度依存性がみられる。すなわち，90 Kでは室温の5～8倍の$\mu_{eff}$が得られる。室温では$\mu_{eff} \approx 1500$

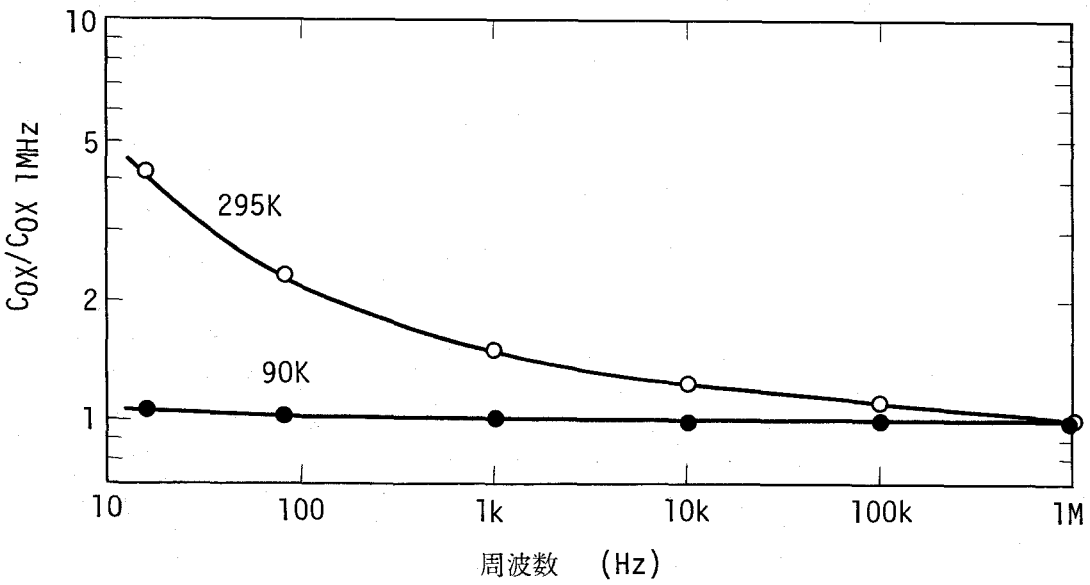
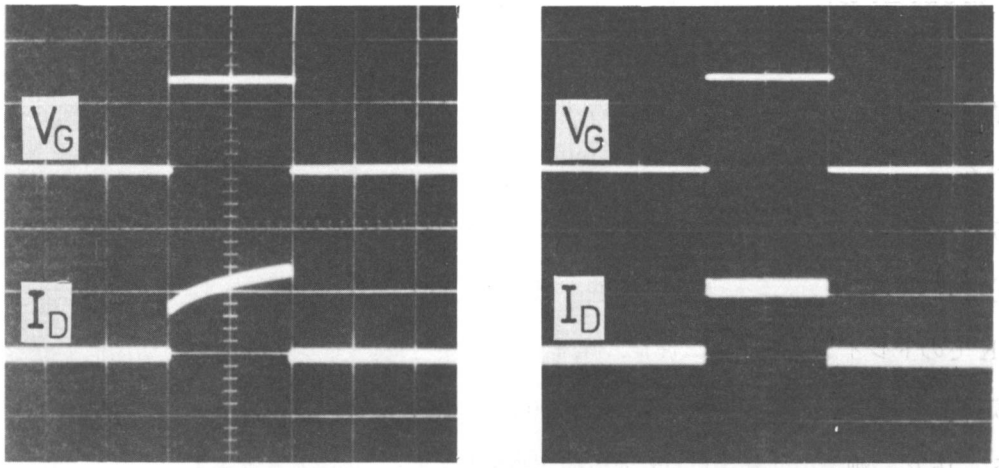



図5－14　室温および90 Kでの酸化膜容量（$C_{ox}$）の周波数依存性
（$C_{ox}$は1 MHzでの値で規格化されている）




(a)295 K　　(b) 90 K

図5－15　室温および90 Kでのドレイン電流（$I_D$）パルス波形

$V_G$ ： 2 V/div

$I_D$ ： 0.2 mA/div

横軸： 0.5 ms/div

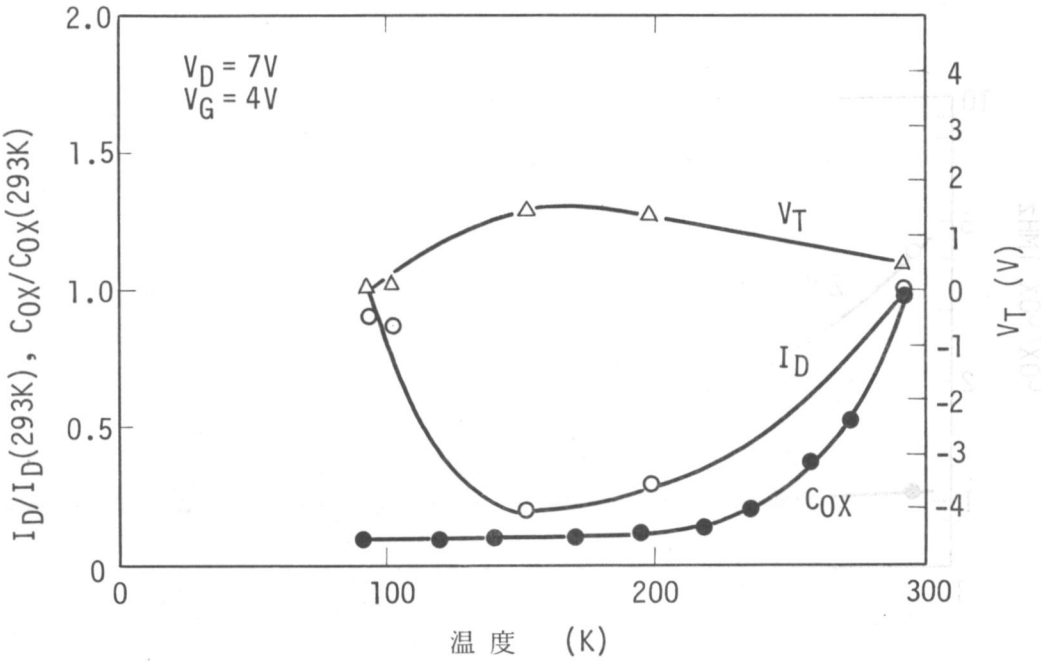



図5－16　酸化膜容量（$C_{OX}$），ドレイン電流（$I_D$）および閾値電圧（$V_T$）の温度依存性（$C_{OX}$，$I_D$は室温での値で規格化されている）

$cm^2/V\cdot sec$であるから，90 Kでの$\mu_{eff}$は約10000 $cm^2/V\cdot sec$となる。従来の報告[74]では，77 Kでの$\mu_{eff}$は室温の最大1.5倍であった。Shinodaら[75]によれば，$\mu_{eff}$の温度依存性は界

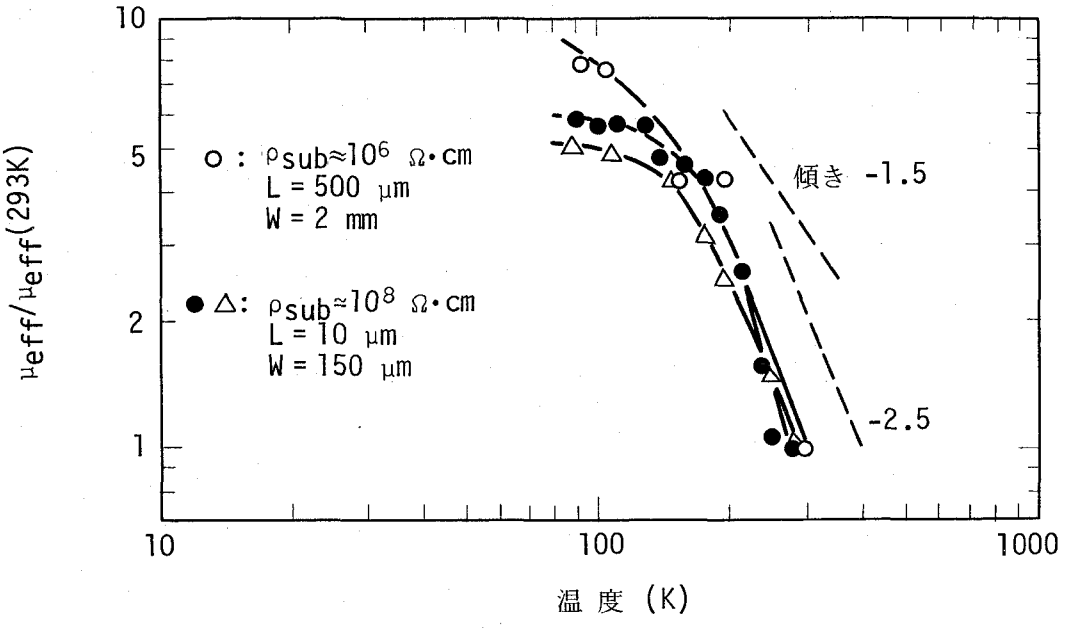



図5－17　電子の実効移動度（$\mu_{eff}$）の温度依存性
（$\mu_{eff}$は室温での値で規格化されている）
$\rho_{sub}$：基板比抵抗
L　：ゲート長
W　：ゲート幅

面準位の密度と分布状態に支配される。本研究での$\mu_{eff}$の顕著な温度依存性は，陽極酸化膜－InP界面での界面準位密度が低いことを反映したものであると言える。

図5－17における300～200 Kでの曲線の傾きは約－2.5で，InPのバルク移動度の温度依存性において得られた結果[76]とよく一致している。このような$\mu_{eff}$の温度依存性は，主要な散乱因子が光学フォノンであることを示している。

図5－17においては比抵抗の異なる基板を用いた素子の結果を示したが，この結果から，Fe添加量が少ない比抵抗$\rho_{sub}\approx 10^6\,\Omega\cdot$cmの結晶を用いた場合の方が低温での$\mu_{eff}$が大きいことがわかる。したがって，低温での$\mu_{eff}$の増大にとって，結晶の高純度化（特に，Fe添加量をできるだけ少なくするための残留ドナ不純物濃度の低減）も重要であると言える。

以上示したように，陽極酸化膜を用いたInP－MOSFETの低温動作は，酸化膜容量の周波数分散，ドレイン電流の増加形ドリフトなど，酸化膜自体が関与した室温での問題の大幅な改善が図れるうえ，電子の実効移動度の大幅増大が図れる点で，極めて大きな利点を有している。

## 5.5 まとめ

本章では，陽極酸化膜をゲート絶縁膜とする蓄積形および反転形 InP−MOSFET の作製と動作特性について述べ，ゲート絶縁膜としての陽極酸化膜の得失を明らかにした。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 蓄積形および反転形素子ともにノーマリオフのエンハンスメント形動作を示し，陽極酸化膜がゲート絶縁膜として十分に機能することが確認された。

(2) 反転形素子に比べて，蓄積形素子の方が相互コンダクタンスが大きく，また，ソース，ドレイン間の耐圧が大きいなど優れた特性を示す。

(3) 室温では，ドレイン電流の増加形ドリフト，ゲートパルス周波数依存性など，陽極酸化膜の絶縁膜としての不完全性に起因する現象がみられる。

(4) 蓄積形素子での実効電子移動度 $\mu_{eff}$ として，室温で 1600 $cm^2/V\cdot sec$，90 K で 10000 $cm^2/V\cdot sec$ が得られた。これらの値は従来の堆積絶縁膜を用いた場合のものに比べてかなり大きく，陽極酸化膜−InP 界面の素性のよさを示すものである。

(5) 陽極酸化膜−InP 界面でのキャリア輸送における主要な散乱因子は光学フォノンである。

(6) 素子の低温（～ 77 K）での動作は，ドレイン電流の増加形ドリフト，ゲートパルス周波数依存性など室温での問題点の大幅改善が図れる。

# 第6章　InP-MOS界面でのフォトルミネッセンス強度の変調現象

## 6.1　まえがき

InPは，長波長帯（1.3～1.6 $\mu$m）での半導体レーザ，受光器の基板結晶として不可欠の材料であるとともに，第5章で述べたように，高速FET用材料としても注目される。このようなInPの特徴を生かして，最近は，InP基板上にInGaAsP－InPのレーザダイオードやフォトダイオードとInP FETとを集積化するなど，光集積回路を指向したいくつかの試みが検討されている[77]。

本章では，陽極酸化膜－InP界面の光機能素子への応用をめざした，MOS界面でのフォトルミネッセンス強度の変調効果に関する研究結果について述べる。以下に，この研究を着想するに至った経緯について述べる。

Caseyと Buehler[78]が，n形InPのフォトルミネッセンス（PL）における発光効率がn形GaAsのそれの約100倍も高いことを報告したのに続いて，Nagaiら[79]によってInPのPL強度が雰囲気ガスの種類や流量によってほぼ可逆的に変化するという“奇妙”な現象が見い出された。このような現象は，SiやGaAsなど他の半導体ではみられなかったものであり，InP表面がユニークな性質を持っていることを示すものとして注目されるようになった。ところで，InPにおいては，表面再結合速度（S）がかなり小さい（$\sim 10^3$ cm/s）こと[78]，ならびに，表面でのフェルミ準位の固着現象（pinning）が弱く，n形結晶の場合には表面でのバンドの曲りはほとんどないこと[80]が知られている。一方，n形GaAsの場合には，$S \gtrsim 10^6$ cm/sと極めて大きい[78]ばかりでなく，表面でのフェルミ準位は表面層が空乏化した状態に強く固着されている[80]。このようなInPとGaAsとの表面の性質の差異から，Nagaiらが見い出したPL強度の雰囲気ガスによる変化は，ガス吸着によって表面空間電荷層の状態に変化が生じたものと推測される。例えば，表面に形成された空間電荷層が乏化しているとき，励起光によって発生した少数キャリア（正孔）は強電異によって表面に掃き出されるために，発光再結合の確率は大幅に低下すると考えられる。一方，表面でのバンドがフラットで電界が存在しない場合には，発光再結確率の低下はないと考えられる。

このような観点から，本研究では，外部バイアスによって表面空間電荷層を変化させたときの InP から PL 強度の変化を，実験およびモデル解析の両面から検討した。その結果，界面特性の優れた陽極酸化膜を用いた MOS 構造を用いることにより，バイアス電圧により PL強度を再現性よく 2 桁以上変化させることができることを確認した。

以下，本章では，実験方法（6.2 節），実験結果（6.3 節）ならびに“dead layer”モデルを用いた解析結果（6.4 節）について述べる。

## 6.2 実験方法

本実験で使用した InP は，液体カプセル引上げ法で育成した n 形アンドープ結晶で，キャリア濃度は $10^{16}$～$10^{17}cm^{-3}$ のものである。結晶の最終表面処理として，2％Br メタノールによる化学研磨を施した。

図 6－1 に，MOS 構造からの PL 強度変調の測定系を示す。InP 陽極酸化膜は，第 4 章で述べた最適形成条件で形成されたもので，膜厚は 1500～2000 Å である。電極金属には Au を用いた。これを通して励起光が InP 中に有効に入射するよう，Au 電極は半透明（膜厚 50～100 Å）となっている。PL の励起光源には，He－Ne レーザ（波長 6328 Å）および He－Cd レーザ（波長 4416 Å）からの直流光を用いた。励起光はチョッパ（周波数 1.2 KHz）を通して，試料に照射した。PL 光（ピーク波長 9300 Å）は分光器を通した後，光電子増倍管（S1）により検出した。光電子増倍管の出力はチョッパの周波数に同期したロックイン増幅器で検波増幅し，バイアス電圧との関係を X－Y レコーダに記録した。パルスバイアスに対す

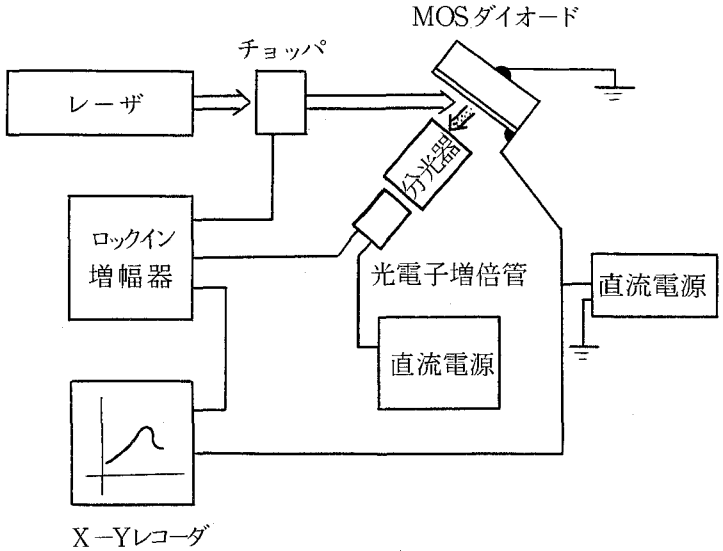



図 6－1　フォトルミネッセンス強度変調現象の測定系

る PL 光の応答の測定には，分光器の代りに干渉フィルタ（$\lambda_{max} = 9300$ A）を用いた。

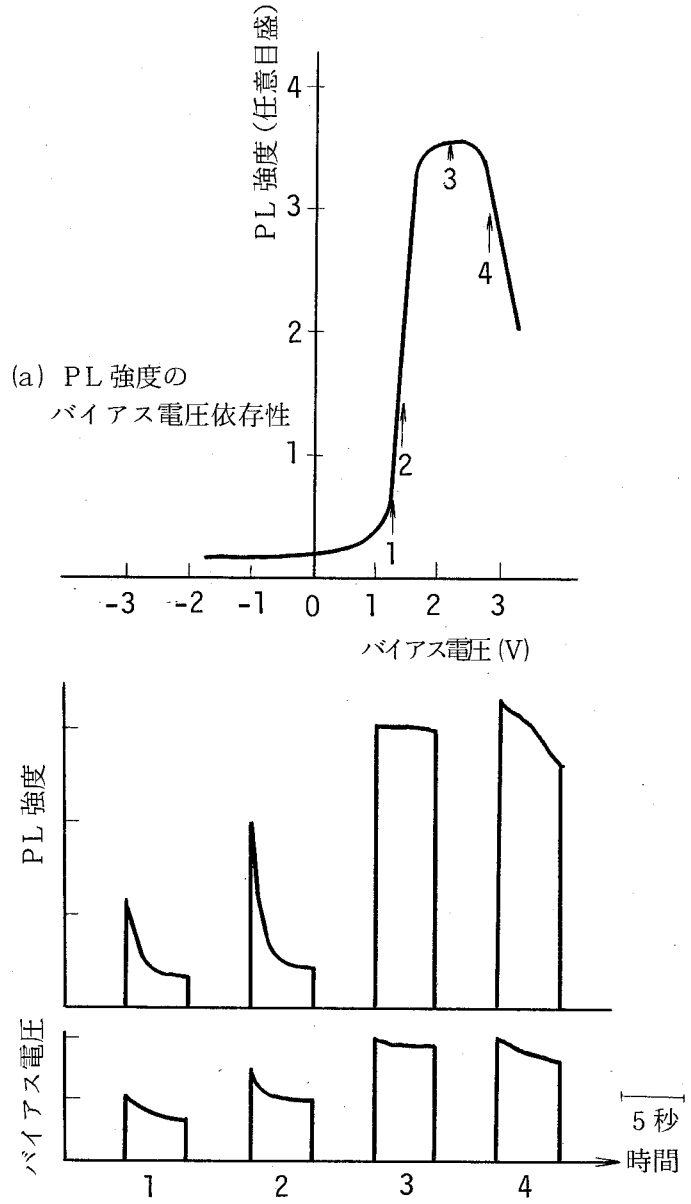
MOS 構造での検討に先立って，電解液接合を用いた検討を行った。電解液には 1 mol/$\ell$ の KCl 水溶液を用いた。また，対極には Pt を用いた。

## 6. 3. 実験結果

### 6. 3. 1 InP－電解液接合を用いた PL 強度の変調効果

半導体－電解液接合はショットキ接合に類似した性質をもち，電解液が透明なため光学的な応用に適している。そこで，まず，この電解液接合を用いて PL 強度の変調効果を調べた。図 6－2 は，キャリア濃度 $2 \times 10^{17}$cm$^{-3}$ の n 形 InP の KCl 水溶液接合界面からの PL 強度のバイアス電圧依存性である。なお，ここでのバイアス電圧は InP－Pt 電極間の電圧を示し，Pt 電極に正電圧を印加した場合を正としている。図 6－2(a)の結果から明らかなように，バイアス電圧によって PL 強度が大幅に変化する。特に，バイアス電圧が負，すなわち，InP が正にバイアスされ空乏層幅が増大した状況で PL 強度が著しく低下することがわかる。図 6－2(b)は，矩形波の電圧パルスを印加した場合の PL 強度の応答波形である。ここで，各パルスの番号は図 6－2(a)中に示した番号に対応し，バイアス条件のちがいを表わしている。この結果からわかるように，InP－Pt 間のインピーダンスが時間的に変化するため，実際に印加されている電圧は矩形波とはなっていない。PL 強度は，この電圧波形のなまりを増幅した形で観測される。図 6－2(a)での③の条件，すなわち，PL 強度が最大となるバイアス条件において，最も矩形波に近い電圧が印加されている。このバイアス条件は，ショットキ接合での検討結果からの類推で，フラットバンドを形成するバイアス条件であると考えられる。このような PL 強度の短時間の変化に加えて，数分のオーダのドリフトも観測された。これらは，すべて InP 表面での電極反応に原因するものであると考えられる。負のバイアス電圧下では，InP 表面にかっ色の膜が形成されていることから，InP の陽極酸化が進行していることは事実である。一方，2 V 以上の正バイアス下では，電極表面での気泡の発生がみられた。これは，水の電気分解による水素ガスの発生であると考えられる。図 6－2(a) におけるバイアス 2 V 以上での PL 強度の低下は，気泡による励起光の散乱が原因しているように思われる。

このように，予想通り外部からのバイアス電圧によって InP のPL 強度を大幅に変化できることが確認された。なお，電解液接合を用いた場合には電極反応によって InP 表面の状態が変化するため，定量的な解析に耐えるデータを得るのは困難であるといえる。




(b) バイアス電圧パルスおよびPLパルスの波形

図6－2　n形 InP の電解液界面からの PL 強度の
バイアス電圧依存性

6.3.2　InP－MOS 界面での PL 強度の変調効果

再現性のよいデータを得るとともに，デバイス応用に適しているとの観点から，MOS 界面での変調効果を検討した。キャリア濃度 $3.5 \times 10^{16} cm^{-3}$ および $1.0 \times 10^{17} cm^{-3}$ の n 形結晶の場合の結果を図6－3に示す。この場合の励起光源は He－Ne レーザ（波長 6328 Å）である。また，バイアス電圧は Au 電極に正電圧を印加した場合を正とした。図6－3の結果から，−2

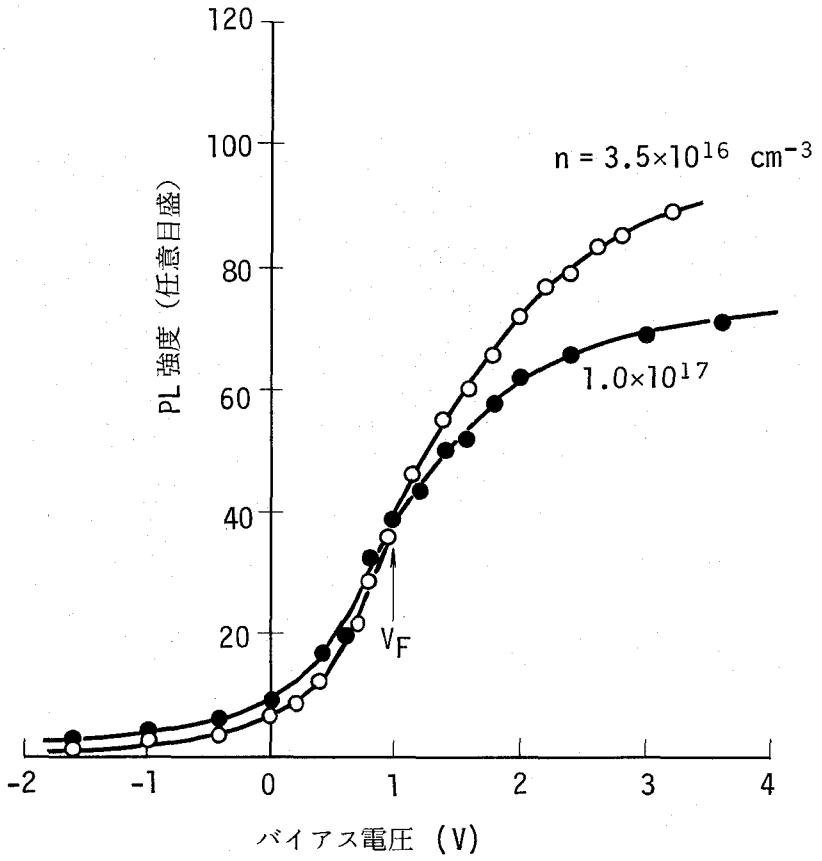
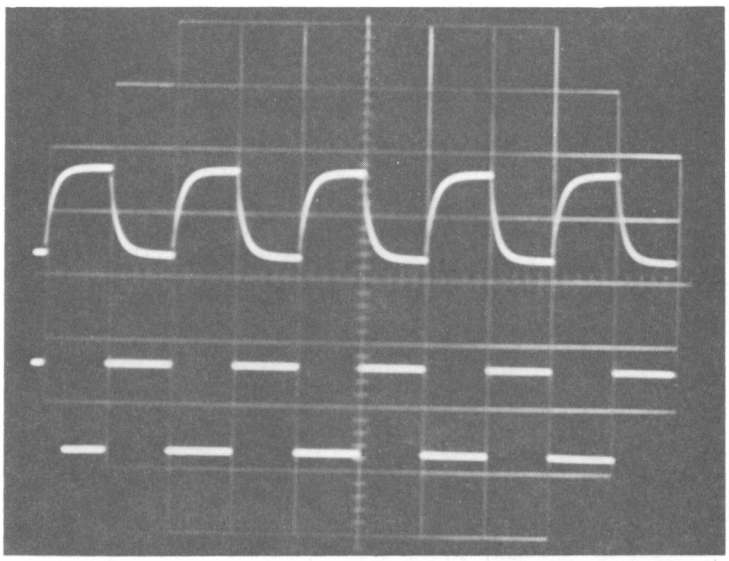



図６－３　n形 InP MOS 構造からの PL 強度のバイアス電圧依存性
（$V_F$ ：フラットバンド電圧）

V～＋４V のバイアス領域で PL 強度が約２桁の変化を示すことがわかる。容量(C)－(V)曲線から求めた，これらの MOS 構造でのフラットバンド電圧 $V_F$ は約＋１V である。フラットバンド電圧を基準にとると，PL 強度は，InP 表面の空間電荷層が空乏領域にあるとき減少し，蓄積状態にあるとき増大することが理解される。なお，ショットキ界面を用いた場合には，逆バイアス下での PL 強度の変化は，MOS 界面の場合とほとんど同様であるが，順バイアス下ではフラットバンド電圧以上で PL 強度は飽和する。

電解液界面を用いた場合に比較すると，MOS 界面での変調現象は極めて再現性がよく，また，高速の変調が可能である。図６－４は，バイアス電圧パルスに対する光パルスの応答波形である。光パルスに波形のなまりが観測されるが，これは受光系の応答速度に起因するものである。この現象の変調速度は発光の寿命（$10^{-8}$～$10^{-9}$sec）で限定されるもので，発光ダイオードと同程度のカットオフ周波数（～１GHz）が予想される。



5 μsec/div, 1 V/div

図6－4　バイアス電圧パルス（下）に対する PL 光の応答波形（上）

### 6.4　変調現象のモデル解析

半導体の表面ポテンシャルを変化させた場合の PL 強度の変化の原因としては，次の二つが考えられる。

(1)　半導体表面の強電界層（dead layer[81] と呼ぶ）の厚さ W の変化。

(2)　表面再結合速度 S の変化。

したがって，PL 強度 Ip は（6－1）式で表現できる。

$$Ip = F(S) \cdot J(W) \qquad (6-1)$$

ここで，S，W は表面ポテンシャル$\psi_s$の関数である。$S \geq 10^6$ cm/s の Ge や Si においては，Ip の変化はほとんど F(S) の変化に基づくものであることが報告されている[82]。その場合の Ip の$\psi_s$に対する変化は，いわゆる，ベル形の曲線で表わされる。一方，InP については$S \approx 10^3$ cm/s の値が報告されている。そこで，n 形 InP 中での正孔の寿命と拡散長を，それぞれ，10 ns，2 μm と仮定して，Williams ら[83] が導出した F(S) の式により $0 < S < 10^3$ cm/s での Ip の変化を求めると，Ip は約 10 %程度の変化しか示さないことがわかる。この結果は図

6－4の結果とは大幅に異るものである。したがって，InP の場合の Ip の変化は J(W)の変化によるものと考えることができる。

いま，n 形半導体表面に，厚さが 0.1 $\mu$m で電界が$10^4$ V/cm の空間電荷層が存在しているとき，この層内で発生した正孔は，その移動度を 100 $cm^2/V \cdot s$ とすると，約 $10^{-11}$ sec で層内を通過することになる。この通過時間は通常の発光の寿命 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ sec よりも短かい。このことは，光で発生した正孔は放射再結合を起こす前に電界によりこの層内から掃き出されてしまうことを意味し，この層が発光に寄与しないことになる。このような意味から，この強電界層を dead layer と呼ぶ。図6－5は，n 形半導体表面での空間電荷層の様子を模式的に示したもので，(a)は空乏状態，(b)は蓄積状態のものである。ここで，$d_{eff}$ を励起光の有効侵入長とすると，発光に寄与する領域は $d_{eff}-W$ の領域となる。

光励起により n 形半導体表面近傍に発生する過剰少数キャリア正孔の分布 $\delta P(x)$は，通常の拡散方程式を境界条件，$\delta P_{(X=W)}=\delta P_{(X=\infty)}=0$，の下で解くことにより，

$$\delta P(x)=\frac{\alpha\Phi_{in}}{D_p(1/L_p^2-\alpha^2)}\times[\exp(-\alpha x)-\exp\{-(\alpha-1/L_p)W\}\times\exp(-x/L_p)] \qquad (6-2)$$

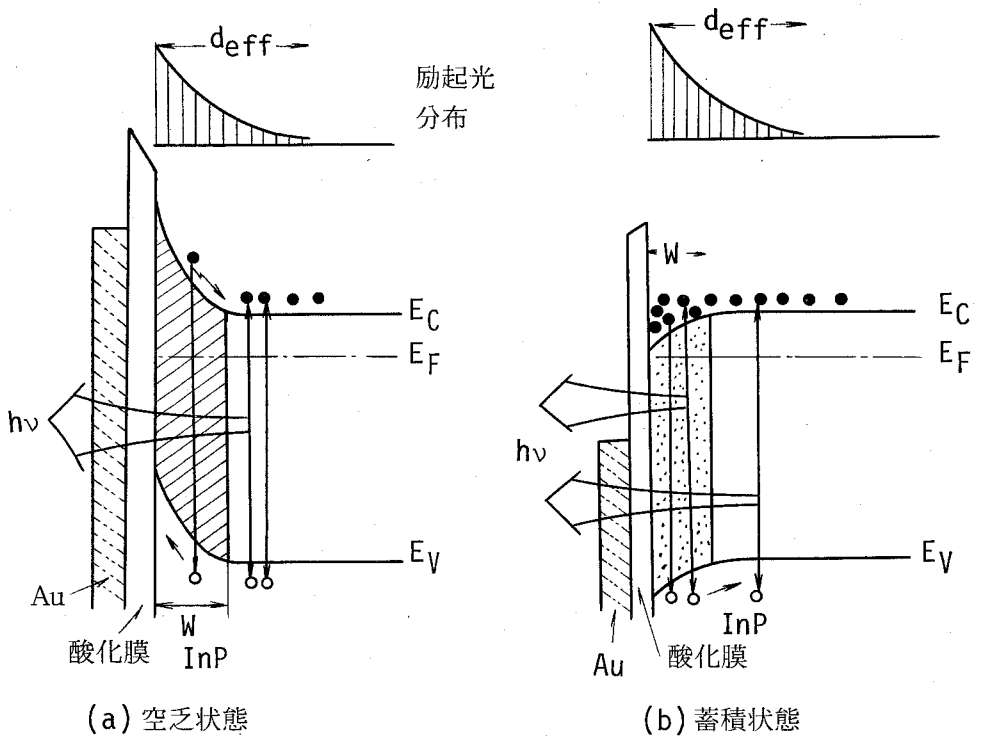



図6－5　n 形半導体表面での空間電荷層とフォトルミネッセンス

で与えられる。ここで，$\alpha$は励起光の吸収係数，$\Phi_{in}$は励起光のフォトン数，$D_p$は正孔の拡散係数，$L_p$は正孔の拡散長，Wは dead layer の幅，xは半導体表面からの深さである。（6－2）式より，PL 光の強度は次式で与えられる。

$$I_p(V)=C_1\frac{\tau^*}{\tau_r}\,n_0\int_W^\infty \delta P(x)\exp(-\beta x)dx=C_1'\exp[-W/d_{eff}] \qquad (6-3)$$

$$C_1'=C_1\,\frac{\tau^*\alpha\Phi_{in}\,n_0}{\tau_r D_p(1/L_p{}^2-\alpha^2)}\left(d_{eff}-\frac{1}{\beta+1/L_p}\right) \qquad (6-4)$$

ここで，$\tau_r$および$\tau^*$は，それぞれ正孔の発光寿命およびトータルの寿命である。また，$n_0$は多数キャリア（電子）濃度，$C_1$は定数である。$d_{eff}$は有効光侵入長で次式で示される。

$$d_{eff}=(\alpha+\beta)^{-1} \qquad (6-5)$$

なお，$\beta$は PL 光の吸収係数である。フラットバンドでの強度$I_p(V_F)$で規格化したときの$I_p(V)$の変化は，

$$I_p(V)/I_p(V_F)=\exp(-W/d_{eff}) \qquad (6-6)$$

で表わされる。

空間電荷層が空乏領域にあるときの表面ポテンシャル$\psi_S$と空間電荷層幅，すなわち，dead layer 幅 W との関係は，

$$W(\psi_S)=[2\varepsilon\,\psi_S/qN_D]^{1/2} \qquad (6-7)$$

で与えられる。ここで，$\varepsilon$は半導体の誘電率，q は電子の電荷，$N_D$はドナ濃度である。また，このときの$\psi_S$と外部バイアス V とは次式の関係で示される。

$$V-V_F=\psi_S-\frac{kT}{qC_{ox}}\frac{\varepsilon}{L_D}\sqrt{2}\left[\exp\left(-\frac{q\psi_S}{kT}\right)+\left|\frac{q\psi_S}{kT}\right|-1\right]^{1/2} \qquad (6-8)$$

ここで，k はボルツマン定数，T は絶体温度，$C_{ox}$は酸化膜容量，$L_D$は実効デバイ距離である。（6－6），（6－7），および（6－8）式より，バイアス電圧 V に対する PL 強度の相対変化 $I_p(V)/I_p(V_F)$ を計算することができる。

一方，空間電荷層が蓄積状態にあるときの取扱いは多少異なる。この場合，半導体の表面で多数キャリアの蓄積が生じる。この現象は，発光強度の増大をもたらすものである。すなわち，多数キャリアの蓄積のみを考えた場合の発光強度を$I_p'(V)$とすると，

$$\frac{I_p'(V)}{I_p(V_F)}=\frac{n_0+\Delta n/d_{eff}}{n_0} \qquad (6-9)$$

で与えられる。ここで$\Delta n$は蓄積層内の過剰電子数で，次式で与えられる。

$$\Delta n = \int_0^{\infty} (n - n_0)dx \qquad (6-10)$$

（6－10）式は Kingston，Neustadter [84] の表示法に従うと

$$\Delta n = \left(\frac{\varepsilon kTn_i}{2q^2}\right)^{1/2} G(-U_s, -U_b) \qquad (6-11)$$

と表わせる。ここで $n_i$ は真性キャリア濃度，また，$U_s$，$U_b$ は，それぞれ，真性フェルミレベルから測った表面およびバルクのフェルミレベルの位置を kT 単位で表わしたものである。なお，（6－10）式は，$d_{eff} \geq W$ なる条件で使用できるもので，$d_{eff} < W$ の場合には積分の範囲は $0 \rightarrow d_{eff}$ となる。

ところで，蓄積層内にも内部電界が存在しており，したがって，空乏層の場合と同様，電界による dead layer としての効果を考える必要がある。そこで，（6－9）式に $\exp(-W/d_{eff})$ の項を加えて，次式を得る。

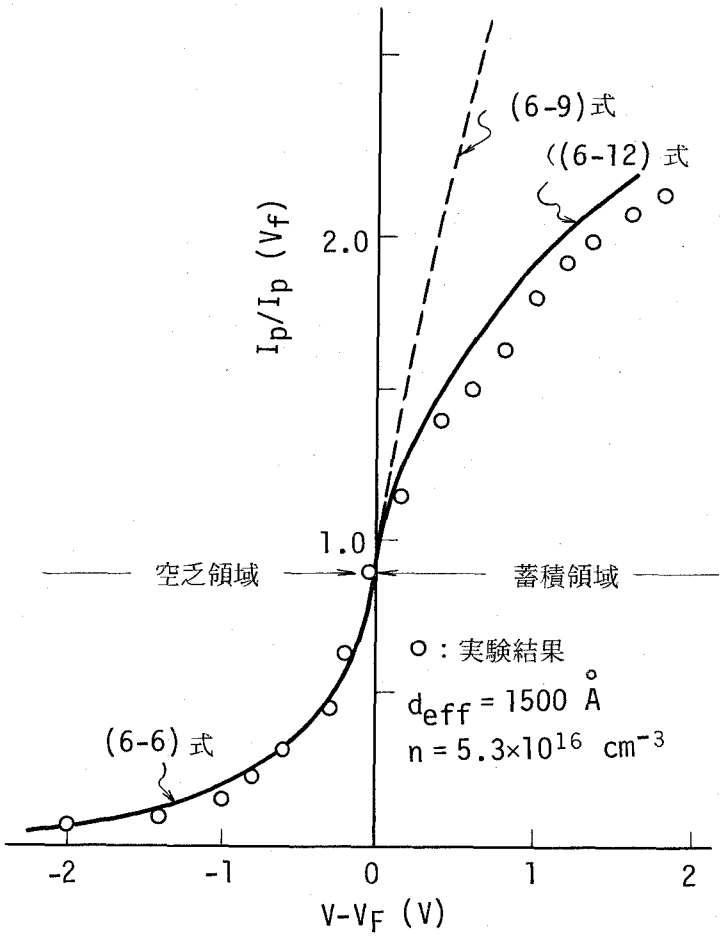



図6－6　PL 強度（$I_p$）のバイアス電圧（V）依存性
（実験結果と計算結果の比較）

$$\frac{I_p(V)}{I_p(V_F)} = \left(\frac{n_0 + \Delta n/d_{eff}}{n_0}\right) \exp(-W/d_{eff}) \qquad (6-12)$$

ここで，W は蓄積層幅である。

図6－6は，（6－6），（6－9）および（6－12）式による計算結果と実験結果との比較である。まず，空乏状態では実験結果が（6－6）式によってよく表わされていることがわかる。一方，蓄積状態では，（6－9）式は $I_p(V)$ の急激な増大をもたらし，実験結果との差は大きい。実験結果は，多数キャリアの蓄積と蓄積層内の電界の効果の双方を考慮した(6－12)式の計果とほぼ一致する。

以上示したように，実験結果は dead layer モデルによってほぼ定量的に説明することができる。

## 6.5 まとめ

本章では，n 形 InP の電解液界面ならびに MOS 界面におけるフォトルミネッセンス（PL）強度のバイアス電圧による変調現象について述べた。界面特性の優れた陽極酸化膜を用いたMOS 構造を用いることにより，再現性のよいデータが得られ，その結果，本現象を“dead layer”モデルによってほぼ定量的に説明できた。以下，本章の検討によって得られた結果を示す。

(1) 電解液界面，MOS 界面ともに，バイアス電圧によって PL 強度を可逆的に変化させることができる。特に MOS 界面では，再現性よく－2 V～＋4 V のバイアス領域で PL強度を約2桁変化させることができる。

(2) PL 強度のバイアス電圧による変化は，InP 表面の空間電荷層が空乏状態のとき低下し，蓄積状態のとき増大する。

(3) 空乏状態での PL 強度のバイアス電圧依存性は，空乏層が非発光領域（dead layer)になるとするモデルで説明できる。

(4) 蓄積状態での PL 強度のバイアス電圧依存性は，多数キャリアの蓄積効果による PL 強度の増大と蓄積層内の電界による PL 強度の低下の両者によって説明できる。

# 第7章　結　　論

本論文は，今後の半導体産業の中で中心的な役割を演ずる材料であると考えられる GaAs および InP について，新しい加工技術の発展の観点から，電気化学的な陽極溶解ならびに陽極酸化現象の解明とその応用に関する研究を行った結果をまとめたものである。

以下，本研究で得られた主たる結果を列記する。

(1)　GaAs の陽極溶解と微細エッチング

(i)　定電流パルス電解法は，電極反応の安定性の向上を図るうえで効果的であるとともに，界面微分容量の測定など電極界面の解析にも適している。

(ii)　p 形 GaAs の陽極溶解反応における支配的な要因は電解液の pH であり，pH の増大とともに p 形 GaAs の反応性が増大する。

(iii)　n 形 GaAs の陽極溶解挙動は，キャリア濃度や面方位などの結晶の性質に大きく依存する。これらの依存性は，結晶に光照射することにより消失させることができる。

(iv)　n 形 GaAs 表面の空間電荷層での表面準位を介した電子のトンネル遷移による正孔の生成モデルによって，遮光状態での n 形 GaAs の電流密度－電極電位特性が説明できる。

(v)　n 形 GaAs の光照射電解エッチングにおいては，照射光強度と電流密度との関係によって三つの異ったエッチ面が得られる。それらは，(a) 未溶解部分が残存した凹凸のあるエッチ面，(b) エッチ深さが均一で平坦なエッチ面，(c) 多数のエッチピットを伴った凹凸のあるエッチ面である。

(vi)　NaOH 水溶液中での GaAs の溶出イオン価数は 6 である。

(vii)　p 形 GaAs および n 形 GaAs ともに，エッチ深さを 0.1 $\mu$m 以上の精度で制御できる。

(2)　結晶欠陥による溶解速度低減効果を利用した n 形 InP の選択エッチング

(i)　光照射下での n 形半導体の陽極溶解における結晶欠陥による溶解速度の低下は，光で生成された少数キャリア（正孔）の寿命の低下によるものである。

(ii)　n 形 GaAs の光照射電解エッチングにおいて，イオン注入によって導入された結晶欠陥を利用すれば，イオン注入領域のエッチ深さを未注入領域のそれの約 1 / 100 に低減できる。このような結晶欠陥のマスク効果を利用すれば，エッチング用マスクなしに種々の凹凸パターンが形成できる。

(iii) 光照射電解エッチングによって，n形 InP 結晶中の転位などの結晶欠陥をヒロックとして検出できる。この検出法は，従来の化学エッチング法に比べると，感度および分解能において優れている。

(3) InP の陽極酸化と MOS 構造の電気的特性

(i) n形 InP の陽極酸化過程において，均一な酸化膜成長のためには光照射等による少数キャリア（正孔）の供給が必要である。

(ii) InP 陽極酸化膜は多結晶状の $In_2O_5$ と $P_2O_5$ とから成っており，両者の比は電解液の pH に大きく依存する。これは，酸性電解液中では $In_2O_3$ が，また，アルカリ性電解液中では $P_2O_5$ が選択的に溶解するためである。

(iii) 酸化膜の熱処理は，脱水や膜のち密化のために不可欠である。これによって，容量－電圧曲線のヒステリシスや酸化膜容量の周波数分散が低減できる。このような目的の熱処理温度は 200 ℃で十分である。300 ℃以上の熱処理は InP－酸化膜界面の電気特性の劣化をもたらす。

(iv) 酒石酸水溶液とプロピレングリコールとの混合液を用いた InP 陽極酸化膜の最適形成条件は，電解液 pH：5～7，電解電流密度：1～2 mA/cm$^2$，酸化膜の熱処理温度：200 ℃である。

(v) 上記条件で形成した酸化膜での界面準位密度は，禁止帯中央部付近で約 $8\times10^{10}$ cm$^{-2}\cdot$eV$^{-1}$，伝導帯下端から 0.1 eV の位置で約 $1\times10^{12}$ cm$^{-2}\cdot$eV$^{-1}$ である。

(4) 陽極酸化膜を用いた InP－MOSET

(i) 陽極酸化膜がゲート絶縁膜として十分に機能することが確認された。

(ii) 室温での FET 特性においては，ドレイン電流の増加形ドリフトなど，陽極酸化膜の絶縁膜としての不完全性に起因する現象が存在する。

(iii) 素子を低温（～90 K）で動作させることにより，上記の陽極酸化膜の不完全性に基づく問題は大幅に改善できる。

(iv) 蓄積形素子において，室温で 1600 cm$^2$/V$\cdot$sec，90 K で 10000 cm$^2$/V$\cdot$sec の実効電子移動度が得られた。これらの値は従来の報告例に比べてかなり大きく，陽極酸化膜－InP 界面の素性のよさを表わすものである。

(v) 陽極酸化膜－InP 界面でのキャリア輸送における主要な散乱因子は光学フォノンである。

(5) InP－MOS 界面でのフォトルミネッセンス強度の変調効果

(i) 陽極酸化膜を用いたn形 InP の MOS 構造において，－2 V～＋4 V のバイアス電

圧によってフォトルミネッセンス強度を，可逆的に再現性よく，約2桁変化させることができる。

(ii) このようなフォトルミネッセンス強度の変調現象は，表面再結合速度の変調によるものではなく，表面空間電荷層の性質の変化によるものである。すなわち，空間電荷層が空乏状態にあるとき空間電荷層は非発光層（dead layer）となりフォトルミネッセンス強度の低下をもたらす。一方，空間電荷層が蓄積状態にあるとき，空間電荷層内の電界によって発光再結合確率の低下が起こるが，それ以上に多数キャリア（電子）の蓄積効果のためにフォトルミネッセンス強度は増大する。

以上述べてきたように，GaAs および InP の陽極溶解，陽極酸化について，基本的現象の理解とその応用についての研究を進め，多くの新しい知見を得ることができた。これらの結果は，単に加工技術の分野にとどまらず，半導体の表面，界面現象の理解と応用に対しても，有用なデータを提供するものと考えられる。

本研究をさらに発展させる意味で，今後検討すべき課題は次の通りである。

(1) 半導体－電解液界面での界面準位密度，界面再結合速度およびフェルミレベルの固着現象の評価と半導体－絶縁膜界面での特性との比較。

(2) 微細エッチング，選択エッチング技術の素子化プロセンスへの応用。

(3) 光照射電解エッチング法と他の方法（例えば，透過形電子顕微鏡法）とを組合せた新しい欠陥観察法の開発。

(4) 陽極酸化膜と他の絶縁膜との組合せによる InP への新しい複合絶縁膜形成法の開発。

(5) InP におけるフォルミネッセンス強度の変調現象の素子応用。

# 謝　　辞

本論文をまとめるにあたり，御指導，御助言ならびに種々の御高配を賜った大阪大学工学部中井順吉教授に深甚なる感謝の意を表します。大阪大学工学部田村英雄教授，産業科学研究所中村勝吾教授には有益な御討論，御助言をいただきました。謹んで感謝の意を表します。また，貴重な御教示，御助言をいただいた大阪大学工学部小山次郎教授，塙輝雄教授，裏克己教授に深く感謝申し上げます。

著者が福井大学在学中に御指導いただき，また，本論文をまとめるにあたって御激励いただいた福井大学工学部松本忠教授に心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり，御指導，御鞭撻を賜った日本電信電話公社茨城電気通信研究所新関暢一所長，部品材料研究部松山謙太郎部長，中川喜策元部長（現住友ベークライト），木村達也統括調査役の方々に深く感謝致します。

さらに，本研究について，終始御指導と御援助をいただいた茨城電気通信研究所工藤洌特別研究室長，上村税男放射線応用研究室長，武蔵野電気通信研究所矢野総一調査役，茨城電気通信研究所山口真史調査役の方々に厚く御礼申し上げます。また，実験遂行にあたり，篠山誠二調査役，安東孝止調査員，渋川篤調査員，東野俊一研究主任をはじめ，放射線応用研究室の方々には多くの御協力をいただくとともに有益な討論をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

# 参 考 文 献


1) I. Hayashi, M.B. Panish, P.W. Foy and A. Sumski, "Junction lasers which operate continuously at room temperature", Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 109.

2) J.J. Hsieh, "Room-temperature operation of GaInAsP/InP double-heterostructure diode lasers emitting at 1.1 $\mu$m", Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 283.

3) R. Zuleeg, "LSI prospects for GaAs FET's", Digest of Tech. Papers, The 11th Conf. (1979 International) on Solid State Devices, Tokyo, (1979) p.27.

4) S. Hiyamizu, T. Mimura, T. Fujii and K. Nanbu, "High mobility of two-dimentional electrons at the GaAs/n-AlGaAs heterojunction interface", Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 805.

5) 渡辺義雄, 有田睦信, 横山昭男, "多孔質シリコンとその応用", 応用物理, 43 ( 1974 ) 1046 .

6) A. Yamamoto and M. Yamaguchi, "Epitaxial growth of ZnSe on Ge by fused salt electrolysis", Jpn. J. Appl. Phys., 14 (1975) 561.

7) H. Gerischer and W. Mindt, "The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction", Electrochem. Acta, 13 (1968) 1329.

8) T. Ambridge, C.R. Elliott, and M.M. Faktor, "The electrochemical characterization of n-type gallium arsenide", J. Appl. Electrochem., 3 (1973) 1.

9) S. Tachi, A. Moritani and J. Nakai, "Alloy composition profile of heterogeneous structure in $GaAs_{1-x}P_x$ determined by the anodization-electroreflectance Technique", J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 1948.

10) T.S. Jayadevaiah, "Semiconductor-electrolyte interface devices for solar energy conversion", Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 399.

11) A. Shimano, H. Takagi, and G. Kano, "Light-controlled anodic oxidation of n-GaAs and its application to preparation of specified active layers for MESFET's", IEEE Trans. Electron Devices, ED-26 (1979) 1690.

12) H.C. Gatos and M.C. Lavine, "Characteristics of the [111] surfaces of the III-V intermetallic compounds", J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 427.

13) H. Gerischer, "Über den Mechanismus der anodischen Auflösung von Galliumarsenid", Ber. Bunsengesellschaft physik. Chem., 69 (1965) 578.

14) W.W. Harvey, "Gallium arsenide electrode behavior", J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 472.

15) 例えば，松田博明“電極反応理論解析法” Japan Analyst 18（1969）765.

16) 山本喬勇，矢野総一，“化合物半導体の極微細エッチング方法” 特許第828627号.

17) 例えば，前田正雄“電極の化学” p.333，技報堂，東京（1963）.

18) 例えば，J.M.ウェスト“電析と腐食” p.28，産業図書，東京（1968）.

19) M.E. Straumanis, J.P. Krumme, and W.J. James, “Current density-anodic potential curves of single crystal GaAs at low currents in KOH”, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 1050.

20) W.H. Brattain and P.J. Boddy, “The interface between germanium and a purified neutral electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 574.

21) 外島忍，内田勇“固体側から見た電極界面物性” 電気化学 36 （1968） 20.

22) 例えば，佐藤安夫，島田慶甫“GaAsのエッチングにおける律速過程”，応用物理 40（1971）437.

23) H. Gerischer, “Electrochemical behavior of semiconductors under illumination”, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1174.

24) Y. Tarui, Y. Komiya, and Y. Harada, “Preferential etching and etched profile of GaAs”, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 118.

25) M.M. Faktor, D.G. Fiddyment, and M.R. Tayler, “Electrochemically etched tunnels in gallium arsenide”, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1566.

26) R. Gereth and M.E. Cowher, “Anodic dissolution of heavily doped n-type Ge in aqueous solutions”, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 645.

27) R.L. Meek, “Anodic dissolution of $n^+$ silicon”, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 437.

28) R.L. Meek, “$n^+$ silicon-electrolyte interface capacitance”, Surface Sci., 25 (1971) 526.

29) H. Preier, “Surface carrier generation including tunnel transitions”, Surface Sci., 17 (1969) 125.

30) C.B. Duke, “Tunneling in Solids”, p.119, Academic Press, New York (1969).

31) Y. Sato, “The properties of the interface between gallium arsenide and silicon oxide”, Jpn. J. Appl. Phys., 7 (1968) 595.

32) T.M. Valahas, J.S. Sochaniski, and H.C. Gatos, “Electrical characteristics of gallium arsenide ‘real’ surfaces”, Surface Sci., 26 (1971) 41.

33) M.V. Sullivan, D.L. Klein, R.M. Finne, L.A. Pompliano, and G.A. Kolb, “An electropolishing technique for germanium and silicon”, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 412.

34) J.F. Gibbons, E.O. Hechtl, and T. Tsurushima, “Ion-bombardment-enhanced etching of silicon”, Appl. Phys. Lett., 15 (1969) 117.

35) K. Böhm and B. Fischer, “Photoluminescence at dislocations in GaAs and InP”, J. Appl. Phys.,

50 (1979) 5453.

36) R.G. Wilson and G.R. Brewer, "Ion Beams", p.367, John Wiley and Sons, New York (1973).

37) 例えば, N. Nishi, S. Okamura, T. Inada, and H. Hashimoto, "AlN encapsulant for fabrication of implanted GaAs ICs", Inst. Phys. Conf. Ser., No.63, p.365 (1982).

38) A. Huber and N.T. Linh, "Révélation métallographique des défauts cristallins dans InP", J. Crystal Growth, 29 (1975) 80.

39) G.A. Rozgonyi, A.R. Von Neida, T. Iizuka, and S.E. Haszko, "Defect studies of GaP crystals pulled from nonstoichiometric melts : dislocation and 'saucer' etch pits", J. Appl. Phys., 43 (1972) 3141.

40) 久保田英志, 永沼 充, 杉井清昌, "抵抗加熱LEC法によるInP結晶の育成(2)" 第40回応用物理学会学術講演会予稿集 (1979) p. 562.

41) P.D. Augustus and D.J. Stirland, "A study of inclusions in indium phosphide", J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 614.

42) Y. Seki, J. Matsui, and H. Watanabe, "Impurity effect on the growth of dislocation-free InP single crystals", J. Appl. Phys., 47 (1976) 3374.

43) T. Kamejima, J. Matsui, Y. Seki, and H. Watanabe, "Transmission electron microscopy study of microdefects in dislocation-free GaAs and InP crystals", J. Appl. Phys., 50 (1979) 3312.

44) S. Mahajan, W.A. Bonner, A.K. Chin, and D.C. Miller, "The characterization of highly-zinc-doped InP crystals", Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 165.

45) H.H. Wieder, "Perspectives on III-V compound MIS structures", J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1498, "Problems and prospects of compound semiconductor field-effect-transistors", J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 1009.

46) D.L. Lile, D.A. Collins, L.G. Meiners, and L. Messick, "n-channel inversion-mode InP M.I.S.F.E.T.", Electron. Lett., 14 (1978) 502.

47) L.G. Meiners, "Electrical properties of the gallium arsenide-insulator interface", J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1402.

48) D.L. Lile and D.A. Collins, "An InP MIS diode", Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 554.

49) J.F. Wager and C.W. Wilmsen, "Thermal oxidation of InP", J. Appl. Phys., 51 (1980) 812.

50) M. Yamaguchi, "Thermal nitridation of InP", Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L401.

51) T. Kawakami and M. Okamura, "InP/$Al_2O_3$ n-channel inversion-mode M.I.S.F.E.T.s using sulphur-diffused source and drain", Electron. Lett., 15 (1979) 503.

52) L.G. Meiners, "Electrical properties of $SiO_2$ and $Si_3N_4$ dielectric layers on InP", J. Vac. Sci. Technol., 19 (1981) 373.

53) Y. Hirota and T. Kobayashi, "Chemical Vapor deposition and characterization of phosphorus-nitride ($P_3N_5$) gate insulator for InP metal-insulator-semiconductor devices", J. Appl. Phys., 53 (1982) 5037.

54) R.F.C. Farrow, "The evaporation of InP under Knudsen (equilibrium) and Langmuir (free) evaporation conditions", J. Phys., D7 (1974) 2435.

55) H. Hasegawa and H.L. Hartnagel, "Anodic oxidation of GaAs in mixed solutions of glycol and water", J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 713.

56) K.P. Pande and G.G. Roberts, "Interface characteristics of InP MOS capacitors", J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 1470.

57) 長谷川英機, "Ⅲ－Ⅴ族半導体の陽極酸化と膜の特性" 応用物理, 47 (1978) 441.

58) C.W. Wilmsen and R.W. Kee, "Auger analysis of the anodic oxide/InP interface", J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977) 953.

59) C.W. Wilmsen and R.W. Kee, "Analysis of the oxide/semiconductor interface using Auger and ESCA as applied to InP and GaAs", J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1513.

60) L.L. Kazmerski, P.J. Ireland, P. Sheldan, T.L. Chu, S.S. Chu, and C.L. Lin, "Comparison of low-temperature oxides on polycrystalline InP by AES, SIMS and XPS", J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 1061.

61) D.H. Laughlin and C.W. Wilmsen, "An improved anodic oxide insulator for InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 915.

62) L.G. Meiners, D.L. Lile, and D.A. Collins, "Inversion layers on InP", J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 1458.

63) J. Frey and T. Wada, "Mobility, transit time and transconductance in submicron-gate-length M.E.S.F.E.T.S", Electron. Lett., 15 (1979) 26.

64) 石橋忠男, 今井祐記, 井田雅夫, "短ゲート長InP MESFET" 信学技報ED80 (1980) 37.

65) J.D. Oberstar, B.G. Streetman, J.E. Baker, and P. Williams, "Iron and chromium redistribution in semi-insulating InP", J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1814.

66) M. Okamura and T. Kobayashi, "Slow current-drift mechanism in n-channel inversion type InP-MISFET", Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) 2143.

67) T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda, and Y. Hirota, "Effect of pyrolytic

$Al_2O_3$ deposition temperature on inversion-mode InP MISFET (metal-insulator-semiconductor field effect transistor)", J. Appl. Phys., 52 (1981) 6434.

68) T. Sawada, K. Ishii, and H. Hasegawa, "Anodic $Al_2O_3$/InP interface for application to enhancement MISFET's", 13th Conf. on Solid State Devices, Dig. Tech. Papers, Tokyo, 1981, p.125.

69) K. Ohata, T. Itoh, H. Watanabe, T. Mizutani, and Y. Takayama, "Investigation on $SiO_2$/InP MIS system and enhancement-mode MISFETs", Inst. Phys. Conf. Ser., No.63, p.353 (1982).

70) Y. Hirayama, H.M. Park, F. Koshiga, and T. Sugano, "Enhancement type InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistor with plasma anodic aluminium oxide as the gate insulator", Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 712.

71) M. Okamura and T. Kobayashi, "Current drifting behavior in InP MISFET with thermally oxidized InP/InP interface", Electron. Lett., 17 (1981) 942.

72) A. Yamamoto and C. Uemura, "Anodic oxide film as gate insulator for InP MOSFETs", Electron. Lett., 18 (1982) 63.

73) H. Ezawa, S. Kawaji, and K. Nakamura, "Surfons and the electron mobility in a semiconductor inversion layer", Surface Sci., 27 (1971) 218.

74) 伊藤朋弘, 大畑恵一, "CVD－$SiO_2$／InP MISFETの低温動作" 昭和57年度信学会総合全国大会予稿集2－34 (1982).

75) Y. Shinoda and T. Kobayashi, "InGaAsP n-channel inversion-mode metal-insulator-semiconductor field-effect transistor with low interface state density", J. Appl. Phys., 52 (1981) 6386.

76) E. Kubota and K. Sugii, "Preparation of high-purity InP by the synthesis, solute diffusion technique", J. Appl. Phys., 52 (1981) 2983.

77) 例えば, U. Koren, K.L. Yu, T.R. Chen, N. Bar-Chaim, S. Margalit, and A. Yariv, "Monolithic integration of a very low threshold GaInAsP laser and metal-insulator-semiconductor field-effect transistor on semi-insulating InP", Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 643.

78) H. Casey, Jr. and E. Bueher, "Evidence for low surface recombination velocity on *n*-type InP", Appl. Phys. Lett., 30 (1977) 247.

79) H. Nagai and Y. Noguchi, "Ambient gas influence on photoluminescence intensity from InP and GaAs cleaved surfaces", Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 312.

80) W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, and I. Lindau, "Nature of interface states at III-V insulator interfaces", Inst. Phys. Conf. Ser., No.50, 1980, p.216.

81) D.B. Wittry and D.F. Kyser, "Measurement of diffusion lengths in direct-gap semiconductors

by electron-beam excitation", J. Appl. Phys., 38 (1967) 375.

82) N.N. Winogradoff, "Field control of the quantum efficiency of radiative recombination in semiconductors", Phys. Rev., 138 (1965) A1562.

83) E.W. Williams and R.A. Chapman, "Temperature dependence of photoluminescence in cadmium-dpoed epitaxial GaAs", J. Appl Phys., 38 (1967) 2547.

84) R.H. Kingston and S.F. Neustadter, "Calculation of the space charge, electric field, and free carrier concentration at the surface of a semiconductor", J. Appl. Phys., 26 (1955) 718.

# 研究発表論文リスト

1. 論　文（＊印：本研究に関する論文）


1)* A. Yamamoto and S. Yano, "Anodic dissolution of n-type gallium arsenide under illumination", J. Electrochem. Soc., Vol.122, No.2, pp.260–267, 1975.

2) 山本晶勇，山口真史，近藤　衛 "ZnSe青色発光ダイオード"，通研実報，第22巻，第3号，pp.537－548，1978.

3)* K. Ando, A. Yamamoto, and M. Yamaguchi, "Bias-dependent photoluminescence intensities in n-InP Schottky diode", J. Appl. Phys., Vol.51, No.12, pp.6432–6434, 1980.

4) A. Yamamoto, S. Shinoyama, and C. Uemura, "Silicon contamination of InP synthesized under high phosphorus pressure", J. Electrochem. Soc., Vol.128, No.3, pp.585–589, 1981.

5)* A. Yamamoto, S. Tohno, and C. Uemura, "Detection of structural defects in n-type InP crystals by electrochemical etching under illumination", J. Electrochem. Soc., Vol.128, No.5, pp.1095–1100, 1981.

6)* K. Ando, A. Yamamoto, and M. Yamaguchi, "Surface band bending effects on photoluminescence intensity in n-InP Schooky and MIS diodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.20, No.6, pp.1107–1112, 1981.

7) M. Yamaguchi, A. Yamamoto, S. Shinoyama and H. Sugiura, "Photoluminescence and infrared absorption studies of liquid encapsulated Czochralski-grown InP single crystals", J. Appl. Phys., Vol.53, No.1, pp.633–638, 1982.

8)* A. Yamamoto, M. Yamaguchi, and C. Uemura, "Preparation and electrical properties of an anodic oxide of InP", J. Electrochem. Soc., Vol.129, No.12, pp.2795–2801, 1982.

9)* A. Yamamoto, A. Shibukawa, M. Yamaguchi, and C. Uemura, "The anodic oxide of InP and its application to InP metal/insulator/semiconductor field effect transistors", Thin Solid Films, Vol.103, No.1/2, pp.95–105, 1983.


2. Letter, Short note（＊印：本研究に関する論文）


1) A. Yamamoto and M. Yamaguchi, "Epitaxial growth of ZnSe on Ge by fused salt electrolysis", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.14, No.4, pp.561–562, 1975.

2) A. Yamamoto and C. Uemura, "InP single crystal growth by the synthesis, solute diffusion method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.17, No.10, pp.1869–1870, 1978.

3) K. Ando, A. Yamamoto, and M. Yamaguchi, "Surface field effect of photoluminescence intensity in ZnSe Schottky diode", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.20, No.3, pp.679–680, 1981.

4)* A. Yamamoto and C. Uemura, "Anodic oxide as gate insulator for InP MOSFETs", Electron. Lett., Vol.18, No.2, pp.63–64, 1982.

5)* A. Yamamoto, A. Shibukawa, M. Yamaguchi, and C. Uemura, "Low-temperature (~77K) properties of InP-MOSFETs using anodic oxide gate insulator", Electron. Lett., Vol.18, No.16, pp.710–711, 1982.

3. 国際会議（＊印：本研究に関する発表）

1)* M. Yamaguchi, A. Yamamoto, A. Shibukawa, and C. Uemura, "Properties of Native Insulators on InP and InP-MOSFETs", 162nd The Electrochemical Society Meeting, Detroit, 1982.

4. 研究会（＊印：本研究に関する発表）

1)* 山本暠勇，渋川　篤，山口真史，上村税男，"陽極酸化膜を用いたInP－MISFET" 信学会電子デバイス研究会ED 82 － 43 （1982）.

5. 学会講演（＊印：本研究に関する発表）

1)* 山本，矢野 "GaAsの微細エッチングの一検討" 昭和45年度信学会全国大会一般講演予稿集，p.763 （1970）.

2)* 山本，矢野 "GaAsの電解エッチング" 第18回応用物理学連合講演会，1pE 11 (1971).

3)* 山本，矢野 "電気化学的手法によるGaAs中の不純物プロファイルの測定" 第18回応用物理学連合講演会，1pE 10 （1971）.

4)* 山本，矢野 "n形GaAsの電解エッチングにおける光照射効果" 第19回応用物理学連合講演会，31 pH 9 （1972）.

5)* 山本，矢野 "p形GaAsの電解エッチング" 第33回応用物理学会講演会，30 aP 1 （1972）.

6)* 山本，矢野 "n形GaAsの電解エッチング(I)" 第20回応用物理学連合講演会，31 pP 1 （1973）.

7)* 山本，矢野 "n形GaAsの電解エッチング(II)" 第20回応用物理学連合講演会，31 pP 2 （1973）.

8) 山本，山口 "溶融塩電解法によるZnSeのエピタキシャル成長" 第35回応用物理学会講演会，10 aM 7 （1974）.

9) 山本，山口，近藤 "溶融塩電解法によるZnSeのエピタキシャル成長(II)" 第36回応用物理学会講演会，（1975）.

10) 山本，山口，近藤“ZnSeへのドナ不純物添加と青色フォトルミネッセンス”第24回応用物理学連合講演会，26pK4（1977）.

11) 山本“ZnSeへのドナ不純物添加と青色フォトルミネッセンス(Ⅱ)”第38回応用物理学会講演会，13pL6（1977）.

12) 山本，上村“合成溶質拡散法によるInPの結晶成長”第39回応用物理学会講演会，4aL10（1978）.

13) 山本，上村“水平ブリッジマン法で合成したInP多結晶のキャリア濃度”第40回応用物理学会講演会，30aG6（1979）.

14)* 山本，東野，上村“光照射電解エッチング法によるn形InPの欠陥観察”第27回応用物理学連合講演会，1aM2（1980）.

15) 山本，篠山，上村“高リン圧下で合成したInPのSi汚染とSiの実効偏析係数”第41回応用物理学会講演会，18pM15（1980）.

16)* 山本，安東，山口“InPの陽極酸化とMIS構造の電気的特性”第28回応用物理学連合講演会，29pP6（1981）.

17)* 山本，山口，上村“InPの陽極酸化とMOSFETの作製”第42回応用物理学会講演会，7pD6（1981）.

18)* 山本，渋川，山口，上村“陽極酸化膜を用いたInP－MOSFET”昭和56年度信学会半導体，材料部門全国大会，No.15（1981）.

19)* 山本，渋川，山口，上村“陽極酸化膜を用いたInP－MOSFETの低温（～77K）動作特性”第43回応用物理学会講演会，29pS16（1982）.