

昭和56年度次世代産業基盤技術研究開発
委託研究成果報告書

超格子素子の研究開発

昭和 57年 3月

財団法人 新機能素子研究開発協会

NEDD 図書・資料室



010018126-2

昭和56年度次世代産業基盤技術研究開発

委託研究成果報告書

超格子素子の研究開発

昭和 57年 3月

財団法人 新機能素子研究開発協会

「超格子素子の研究開発」

財団法人 新機能素子研究開発協会

昭和57年3月 (269頁)

超高速処理，超多重処理等の多様な機能を発揮し得る情報処理機器の実現を図るため，原子レベルで組成分布制御を行った結晶による超高速処理機能をもつ超格子素子にかかわる基盤技術を確立する。

委 託 研 究 成 果 報 告 書

昭和 57 年 5 月 29 日

工業技術院長 石 坂 誠 一 殿

東京都港区虎ノ門 4 丁目 1 番 21 号
財団法人 新機能素子研究開発協会
会 長 進 藤 貞 和

昭和 56 年 10 月 1 日付け研究開発委託契約

研究項目「超格子素子の研究開発」

上記委託研究の成果について、研究開発委託契約第 23 条第 1 項の規定により、下記の通り提出します。

記

委 託 研 究 成 果 説 明 書

まえがき

この報告書は工業技術院次世代産業基盤技術研究開発「超格子素子の研究開発」の昭和56年度における成果を記したものである。

超高速処理、超多重処理等の多様な機能を発揮し得る情報処理機器の実現を図るため、原子レベルで組成分布制御を行った結晶による超高速処理機能をもつ超格子素子にかかわる基盤技術を確立することを目標とする。

昭和56年度は以下の如き研究計画の内容を定めた。

(I) 超格子素子総合調査研究

超格子機能素子及び超構造格子素子技術の研究開発の効率化に資するため、技術動向調査及び各実施者の行う研究開発の問題点の抽出、分析、検討を行った。

(II) 超格子機能素子技術の研究開発

超格子機能素子基礎技術及び結晶成長・評価技術について次の如く研究開発を行った。

1. 超格子機能素子基礎技術

新規の化合物半導体材料（GaSb, InAs等）について、格子定数の整合性等の調査研究を行うとともに、新材料系超格子機能素子の基礎検討を行うため、超格子結晶成長装置の設計、発注を行い、新材料の結晶評価の基礎実験を行った。

2. 結晶成長・評価技術

AlGaAs/GaAs系超格子結晶成長技術の調査研究を行うとともに、超格子結晶の品質及び物理特性の評価技術について基礎研究を行った。

(III) 超構造格子素子技術の研究開発

超構造格子素子基礎技術，結晶成長・評価技術，加工・プロセス技術，素子設計・評価技術について次の如く研究開発を行った。

1. 超構造格子素子基礎技術

半導体薄膜結晶を成長させるSi基板表面の清浄化技術の開発に着手するとともに、結晶成長のための新型電子銃の開発に着手した。

また原子レベルでの結晶成長及び界面形成を制御するシステム、結晶内に注入する不純物の導入法、化合物半導体を用いた超構造格子作成技術等について検討を開始した。

2. 結晶成長評価技術

半導体基板上に薄膜結晶を精度良く成長させるための基板回転法、基板加熱法の検討を行い、超格子構造の評価のため、イオンマイクロアナライザー（IMA）による評価手法の開発に着手した。

3. 加工・プロセス技術

ホログラフ法による制御電極作成の可能性の調査を行った。

4. 素子設計・評価技術

超構造格子素子設計のための二次元解析プログラムの開発を行った。

以下にその成果を報告する。

I 編 目 次

1. 技術動向調査	5
1.1 要 約	5
1.2 超格子関連の発表文献数の推移	5
1.3 超格子材料系の概略	8
1.4 欧米における超格子の研究動向	9
1.4.1 超格子の結晶成長	10
1.4.2 超格子の物性	12
1.4.3 超格子の評価技術	13
1.4.4 超格子のデバイス応用	15
1.5 ソ連、東欧、中国における超格子の研究動向	20
1.5.1 概 要	20
1.5.2 超格子の新しい構成法の研究	20
1.5.3 超格子における新現象の予想と解析	20
1.5.4 超格子物性の基礎理論	21
1.5.5 実験的研究	22
1.6 我が国における超格子の研究動向	24
1.7 米国特許にみる超格子素子の技術動向	27
1.7.1 献索法について	27
1.7.2 特許概要	27
1.7.3 今後の調査課題等	27
2. 研究開発の進捗状況調査	39
2.1 超格子機能素子技術の研究開発	39
2.1.1 超格子機能素子基礎技術	39
(1) 概 要	39
(2) 超格子機能素子基礎技術	40
(3) 今後の研究課題	44
2.1.2 結晶成長評価技術	45
(1) 概 要	45
(2) AlGaAs / GaAs 超格子結晶の技術調査研究	46
(3) 研究開発の進捗状況	47
(4) 研究成果の検討	55
(5) 今後の研究課題	56

2.2	超構造格子素子技術の研究開発	56
2.2.1	概 要	57
(1)	超構造格子素子基礎技術	57
(2)	結晶成長・評価技術	68
(3)	加工プロセス技術	68
(4)	素子設計・評価技術	68
(5)	今後の研究課題	70
3.	研究成果の分析ならびに問題点	71
3.1	研究成果の分析	71
3.1.1	概 要	71
3.1.2	超格子機能素子技術の研究開発	71
3.1.3	超構造格子素子技術の研究開発	71
3.2	今後の研究課題	72
3.2.1	結晶成長基礎実験装置について	72
3.2.2	結晶成長基礎実験について	72
3.2.3	素子加工技術の検討と予備的実験について	72
3.3	今後の問題点	72

Ⅱ 編 目 次

1. まえがき	76
2. 研究実施責任者	77
3. 研究項目と実施状況研究担当者氏名	78
4. 超格子機能素子基礎技術	80
4.1 本年度の実施計画と成果の概要	80
4.2 各節の要旨	80
4.2.1 各種新材料の調査検討	80
4.2.2 新材料の基礎実験	81
4.2.3 結晶成長基礎実験	81
4.3 研究内容の詳細	82
4.3.1 各種新材料の調査検討	82
4.3.2 新材料の基礎実験	98
4.3.3 結晶成長基礎実験	135
4.3.4 成果の分析と今後の研究課題	144
4.4 まとめ	145
5. 結晶成長評価技術	146
5.1 概 要	146
5.2 AlGaAs/GaAs 系超格子に関する技術調査	146
5.2.1 要 旨	146
5.2.2 最近の技術動向	147
5.2.3 結晶成長技術の調査	153
5.2.4 評価技術の調査	153
5.3 研究開発の進捗状況	154
5.3.1 要 旨	154
5.3.2 結晶評価技術の整備	154
(1) ホトルミネッセンス測定	154
(2) DLTS 測定	160
(3) シュブニコフ・ド・ハース効果測定	167
(4) マスクアライナー	174
5.3.3 Si 不純物の GaAs, AlGaAs 中の拡散	175
5.3.4 H ₂ 導入を伴う AlGaAs の MBE 成長	180
(1) はじめに	180
(2) H ₂ 導入を伴う AlGaAs の結晶成長	181

(3) ホール測定	187
(4) ホトルミネッセンス測定	188
(5) DLTS 測定	191
(6) 考 察	193
5.3.5 AlAs/GaAs 超格子構造の作製とそのイオン後方散乱分析 (RBS)	
による評価	193
5.4 研究成果の検討	202
5.5 今後の研究課題	202
6. 研究発表, 講演, 文献, 特許等の状況	204
7. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況	204
8. その他	204

Ⅲ 編 目 次

1. まえがき	208
2. 研究実施責任者	208
3. 研究項目と実施状況、研究担当者氏名	209
4. 概 要	210
5. 研究内容	225
5.1 超構造格子素子基礎技術	225
5.1.1 緒 言	225
5.1.2 シリコン清浄表面作成技術の開発	225
5.1.3 分子線源の開発	238
5.1.4 シリコンMBE膜形成技術の予備検討	242
5.1.5 不純物及び化合物半導体用分子線源の予備検討	245
5.1.6 MBE精密制御システムの検討	249
5.1.7 超構造格子素子用材料の探索	253
5.2 結晶成長・評価技術	254
5.2.1 緒 言	254
5.2.2 シリコンMBE膜の膜厚制御技術の検討	254
5.2.3 シリコン中の超格子様不純物検出手法の開発	256
5.3 加工・プロセス技術	257
5.3.1 予備調査	257
5.4 素子設計・評価技術	268
5.4.1 緒 言	268
5.4.2 二次元解析プログラムの開発	268
5.4.3 材料評価技術の調査	266
5.5 今後の研究課題	267
6. 研究発表、講演、文献、特許等の状況	267
6.1 研究発表、講演、文献の状況	267
6.2 特許等の状況	267
7. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況	267
8. その他	267
9. むすび	268

I 編 超格子素子総合調査研究

I 「超格子素子総合調査研究」

財団法人 新機能素子研究開発協会

昭和57年3月 (73 頁)

超格子素子技術の研究開発の効率化に資するため、技術動向、研究開発の進捗状況、及び研究開発上の問題点の摘出、調査、検討等を行う。

まえがき

この編は、工業技術院次世代産業基盤技術研究開発の超格子素子の研究開発における「超格子素子総合調査研究」の昭和56年度における成果を記したものである。

この調査研究は、超格子素子技術の研究開発の効率化に資するため、技術動向及び研究開発上の問題点の摘出，調査，検討等を行うことを目標とする。

昭和56年度は以下の如く研究計画の内容を定めた。

1. 技術動向調査研究

超格子素子の作製のための基礎技術の動向を調査し研究開発の基礎資料とすること。

2. 研究開発の進捗状況調査

研究開発の進捗状況等の調査を行い、研究計画等の立案を行うとともに、研究機関相互の連絡調整を行うこと。

3. 研究成果の分析及び管理

研究開発の進捗状況等を調査し、問題点の摘出，研究成果の分析を行うとともに、特許等の研究成果の管理を行い、研究開発の推進を図ること。

以下にその成果を報告する。

研究者及び専門委員氏名

(1) 研究者

氏 名	役 職	備 考
吉 岡 忠	専 務 理 事	(変 更 前)
原 田 和 幸	〃	(変 更 後)
大 濱 小 雄	総 務 部 長	
鶴 島 稔 夫	研 究 開 発 部 長	
福 田 滋	研 究 開 発 1 課 長	

(2) 超格子素子専門委員氏名

氏 名	役 職
委員長 権 田 俊 一	通商産業省工業技術院電子技術総合研究所 材料部高温電子材料研究室長
委 員 川 島 光 郎	通商産業省工業技術院電子技術総合研究所 電子デバイス部固体デバイス研究室主任研究官
〃 高 橋 清	東京工業大学工学部電子物理工学科教授
〃 榊 裕 之	東京大学生産技術研究所第 3 部助教授
〃 柳 山 脩	富士通株式会社個別半導体事業部部長付
〃 山 口 剛 司	住友電気工業株式会社研究開発本部主幹部員
〃 白 木 靖 寛	株式会社日立製作所中央研究所第 1 部主任研究員

1. 技術動向調査

1.1 要 約

技術動向の調査はこの5年間の超格子と分子線エピタキシー(MBE)に関する論文を収集し、これをもとに行った。

米国では、IBMで超格子構造への電圧印加による高周波発振の提案以来、超格子の作製や物性、InAs-GaSb系超格子などに関する研究を活発に行い、ベル研はAlAs-GaAs系多層構造超格子の作製、変調ドーピング法の開発、光素子関連の研究を進めている。イリノイ大などでは超格子をレーザに応用した量子井戸レーザの研究が行われている。

ドイツではマックスプランク研が、GaAsにp層とn層を交互に積層したドーピング超格子の研究を進めている。

共産圏では研究の中心はソ連である。超格子に関する理論の論文が多く、音響超格子や圧電性膜を含む超格子などの新しい超格子の構成法、超格子の中での種々の共鳴効果による新現象の予測や超格子の物性理論などの研究がなされている。実験ではMBEによる超格子作製の報告はなく、レーザ蒸着や気相成長による作製が報告されている。

日本では変調ドーピングに関連した高移動度層の実験的研究が富士通や東大生研などでなされ、理論的研究が筑波大で行なわれている。多層超格子では通研でGaAs-AlAs超格子などが、電総研ではSiのドーピング超格子の研究が行なわれている。

超格子関係の特許調査は米国特許を中心に行った。IBMは超格子構造への電圧印加による高周波発振、スイッチ素子など、またInAs-GaSb系超格子、超格子作製法などに関する特許をとっている。ベル研は変調ドーピングと高移動度素子、超格子作製法などに関する特許を、マックスプランク研はドーピング超格子に関する特許をとっている。これらの特許のいくつかは日本にも出願されている。

超構造素子関連では半導体研究振興会から静電誘導トランジスタに関する特許が米国に多数出されている。

1.2 超格子関連の発表文献数の推移

最近5ヶ年間の半導体超格子(SL)と関連する分子線エピタキシャル成長(MBE)に関する発表文献をINSPECをデータベースに用いて検索を行った。その結果得られた文献数の年度推移を表1, 2に示した。

国別分類(表1)をみると、SL, MBEとも米国が圧倒的に多く、次いで我が国、ソ連、英国、ドイツ、フランスの順となっている。

文献の種類、取扱う材料、デバイス応用などがキー・ワードのみから明らかになった

文献について、研究所別に分類したのが表 2 である。米国の Bell Telephone Lab, IBM、イリノイ大、ドイツのマックスプランク研究所などで SL の実験的、理論的研究が多く、ソ連およびカリフォルニア連合（カリフォルニア工科大、UCSバークレイ、南カリフォルニア大）ではほとんどが理論的研究である。コーネル大、MIT、我が国、英国およびフランスなどでは SL の発表がまだ少い。

材料では圧倒的に III-V 族化合物、特に GaAs-GaAlAs 系が多く、GaSb-InAs 系はまだ IBM の独壇場である。InP は BTL、通研、フィリップス（英）、グラスゴー大で、Si が BTL、通研、富士通から発表されているが SL はない。

デバイス応用ではレーザーが BTL から 30 件と多く発表され、MIT、ロックウェル、ゼロックス、フィリップス（英）、ソ連などがはるかに遅れて続いている。FET では、コーネル大、富士通が活発である。

全体の文献数は MBE, SL とも 2 年で倍の割合で増加している。

以上検索上の取りこぼしもあるが、一応の大雑把な傾向を示していると考えられ、SL の研究が急速に立上っていることが知れる。

以下にこれらの文献の内容の検討から、最近の研究動向を調査した結果について記する。

表 1 国別文献数

		発表年度						
		計	'76	'77	'78	'79	'80	'81
U S A	MBE	219	5	24	42	54	66	42
	S L	111	0	12	25	36	37	14
U S S R	HBE	11	0	2	3	4	3	1
	S L	52	0	8	11	10	22	1
Japan	HBE	61	0	5	20	17	14	11
	S L	13	0	1	1	7	6	0
G B	MBE	43	0	3	12	13	14	7
	S L	3	0	0	1	3	0	0
Germany	MBE	33	1	3	7	9	10	6
	S L	9	0	2	0	3	3	1
France	MBE	22	1	3	4	10	7	1
	S L	4	0	0	0	0	4	0
Nether land	MBE	3	0	0	0	2	0	1
	S L	1	0	0	0	1	0	0

表 2 研究所別分類

	研 究 所			発 表 年 度						取 扱 い				材 料			材 料 （ 元 素 ）								デ バ イ ス	
			計	'76	'77	'78	'79	'80	'81	Review	Theory	Exp.	Appl.	3-5	2-6	4-6	GaAs	Al-GaAs	GaSb	GaSb-InAs	InP	Silicon	Metal Semicon	Lasor	FET	
U S A	BELL	MBE S L	87 30	1 0	10 3	19 9	18 8	28 12	15 2	4 1	4 3	65 24	24 1	64 23	0 0	0 0	65 24	46 22	0 0	0 0	5 0	8 4	12 3	30 0	1 0	
	I B M	MBE S L	27 32	1 0	4 6	6 9	6 11	8 8	6 3	5 5	3 3	14 21	5 3	23 29	0 0	0 0	18 18	5 9	9 12	9 12	0 0	0 0	3 3	0 0	0 0	
	Ilinoi.Univ.	MBE S L	12 13	0 0	0 0	1 1	2 4	4 6	5 3	0 1	0 2	10 5	2 1	11 9	0 1	0 1	11 5	7 5	0 1	0 0	0 0	1 0	0 1	1 0	0 0	
	Cornell Univ.	MBE S L	14 1	0 0	0 0	1 0	0 0	7 0	6 1	0 0	2 0	11 1	4 0	13 1	0 0	0 0	14 1	4 1	0 0	0 0	0 0	0 0	1 0	0 0	5 0	
	South.Calif.Univ.	MBE S L	1 10	0 0	0 0	0 2	0 4	0 4	1 2	0 0	1 9	0 0	0 0	1 8	0 0	0 0	0 2	0 2	0 4	0 4	0 0	1 1	0 1	0 0	0 0	
	Cal.Inst.Tech.	MBE S L	2 7	1 0	2 1	0 1	0 3	0 1	0 1	0 0	1 6	2 0	0 1	2 4	0 4	0 0	2 4	2 4	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	
	Uni.Cal.Berkeley	MBE S L	0 3	0 0	0 0	0 0	0 2	0 1	0 0	0 0	0 3	0 0	0 0	0 2	0 1	0 0	0 0	0 0	0 2	0 2	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	
	M I T	MBE S L	8 0	1 0	2 0	4 0	3 0	0 0	0 0	1 0	0 0	7 0	1 0	4 0	1 0	1 0	4 0	0 0	0 0	0 0	0 0	1 0	0 0	2 0	2 0	
	Rockwell. Ir	MBE S L	9 1	0 0	1 0	2 0	2 0	3 0	1 1	1 0	0 0	4 1	3 0	6 1	0 0	0 0	7 1	3 1	0 0	0 0	1 0	0 0	0 0	2 1	0 0	
	Xerox	MBE S L	9 0	0 0	0 0	3 0	3 0	2 0	1 0	5 0	0 0	3 0	3 0	3 0	0 0	1 0	6 0	2 0	0 0	0 0	0 0	1 0	1 0	2 0	0 0	
	Varian	MBE S L	7 0	0 0	0 0	1 0	2 0	3 0	1 0	1 0	0 0	4 0	3 0	3 0	0 0	0 0	3 0	0 0	0 0	0 0	0 0	1 0	0 0	0 0	0 0	
J A P A N	N T T	MBE S L	14 1	0 0	1 0	1 0	3 0	6 1	3 0	0 0	0 0	14 1	1 1	10 1	0 0	0 0	6 0	0 0	3 0	0 0	3 1	4 0	0 0	1 0	0 0	
	Tokyo Univ.	MBE S L	8 3	0 0	2 0	3 1	3 2	1 2	1 0	0 0	1 3	7 1	1 0	2 3	0 0	0 0	2 3	1 3	0 0	0 0	0 0	3 0	4 0	0 0	0 0	
	Fujitsu	MBE S L	11 0	0 0	1 0	2 0	2 0	3 0	4 0	0 0	0 0	8 0	4 0	8 0	0 0	0 0	9 0	5 0	0 0	0 0	0 0	3 0	0 0	1 0	4 0	
	Electrotech	MBE S L	8 1	0 0	0 0	5 0	4 1	0 0	1 0	0 1	0 0	8 0	0 0	2 0	4 0	0 0	1 0	0 0	0 0	0 0	0 0	1 0	0 0	0 0	0 0	
	Tokyo Inst. Tech	MBE S L	7 0	0 0	0 0	2 0	1 0	2 0	2 0	0 0	0 0	5 0	1 0	3 0	2 0	0 0	2 0	2 0	0 0	0 0	0 0	2 0	2 0	0 0	0 0	
	Waseda Univ.	MBE S L	4 0	0 0	1 0	1 0	2 0	0 0	0 0	0 0	0 0	4 0	0 0	4 0	0 0	0 0	1 0	0 0	2 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	
独	Max-Planck	MBE S L	22 6	0 0	2 0	6 0	8 3	5 2	3 1	2 1	2 0	11 2	3 1	17 4	0 0	0 0	18 4	3 0	0 0	0 0	0 0	1 1	1 0	0 0	1 0	
U K	Philips (英)	MBE S L	17 1	0 0	0 0	7 1	4 1	5 0	3 0	1 1	1 0	15 0	3 0	17 1	0 0	0 0	13 0	0 0	0 0	0 0	5 0	0 0	0 0	2 0	0 0	
	Glasgow Univ.	MBE S L	6 0	0 0	0 0	1 0	3 0	3 0	0 0	0 0	0 0	4 0	1 0	3 0	2 0	0 0	1 0	0 0	0 0	0 0	2 0	0 0	2 0	0 0	0 0	
仏	Thomson-CSF	MBE S L	11 0	0 0	1 0	2 0	5 0	4 0	1 0	0 0	0 0	7 0	3 0	8 0	0 0	0 0	9 0	2 0	0 0	0 0	1 0	1 0	2 0	0 0	0 0	
ソ 連	USSR	MBE S L	13 52	0 0	2 8	3 11	4 10	3 22	1 1	2 2	6 39	4 10	0 2	3 7	0 2	1 1	2 3	0 0	1 0	1 0	0 0	3 4	1 0	2 1	0 0	

注. コンピュータ検索のため、一部重複しカウントしている場合あり

1.3 超格子材料系の概略

ここでは本調査で対象とした半導体超格子材料の代表的な組合せの特色を簡単に記し、それらの研究開発段階の大よその目安を示す。

GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs

この系はIBMのEsakiとTsu¹⁾により最初に人工的超格子(SL)として提唱されて以来、DHレーザーの構造としても親しまれていたこともあって、BTL, IBMをはじめ各所で広範囲な研究が進められ、現在最も進んだ系である。

格子定数の割合が最も良い組合せの一つであり、単原子層から数100Åの積層構造(SL構造)がMBEによって製作可能となっている。

電子親和力の差が、ほぼxに比例して主に伝導帯の最小点エネルギーの差(ΔE_c)に現われ、Ga_{1-x}Al_xAsがGaAsより高く、障壁として働く。Ga_{1-x}Al_xAsに挟まれたGaAsは量子井戸として働き、電子はGaAs中に閉じ込められ、二次元電子ガスとして振舞う。障壁および井戸の厚さ、高さまたは深さ(組成x)、層数の違いなどの構造のちがいによる種々のSL物性が研究され、各種のデバイスへの応用が進められている。

GaAs-AlAs

主にBTL²⁾とMax Planck³⁾で、結晶成長機構、電子状態などの基礎的研究が活発に行なわれている系である。二元系の組合せのため、電位障壁差、 ΔE_c , ΔE_v は変えられない。最近のRockwell IntのWaldrop⁴⁾らのXPSによる測定では、MBE成長によるAlAs上のGaAsと、GaAs上のAlAsとでは ΔE_v が異なり、それぞれ0.4および0.15 eVである。 $\Delta E_v + \Delta E_c = E_g$ (=0.7 eV, AlAsの間接遷移形エネルギー・バンド・ギャップを用いた場合)の関係から ΔE_c は0.3および0.55 eVとなり、Dingleらの実験値1.3 eV⁵⁾よりはるかに小さな値となる。

GaAs-Ge

イオン性のあるGaAsと完全な共有結合をとるGeのヘテロ接合として結晶成長と界面物性の面から興味を持たれ、⁶⁾原子面ドーピング⁷⁾とも関連して研究されている。

SL構造は主にIBMで研究され、良質な構造が得られている。⁸⁾ $\Delta E_c = 0$, $\Delta E_v = 0.7$ eVであるためオーミック接合としての応用も考えられている。⁹⁾

InAs-GaSb

Esakiらによって提案され、IBMを中心に多彩な研究が行われている。¹⁰⁾

InAsの伝導帯の底がGaSbの価電子帯の最大点の下側に位置すること、およびInAsの有効質量が小さいのが特徴である。このため1) InAsやGaSbの層厚が100Å程度でも、隣り合ったInAs層間に十分強い相互作用を生じ数10 meVのサブバンド幅を与える。2) InAs層が薄い場合、電子の量子化準位が十分バンド端から上に持ち上げられ、電子は完全にInAs中に閉じ込められる。逆に3) GaSb層が厚くなると、InAs中の電

子が、GaSb中の正孔よりもエネルギー的に下の位置をとり、「半金属状態」を生ずる。また4) p-InAsとn-GaSb界面では正孔と電子が蓄積して接するため、その複合した準粒子の生成が期待されるなどの特色がある。

GaSb-AISb

両者とも間接遷移形バルン構造をとり、量子井戸における有効質量の異なる Γ 点、L点での電子の量子化準位のSL構造との関係に興味がもたれ、武蔵野通研の岡本らのグループで研究されている。¹¹⁾

GaAs nipi

ヘテロ界面におけるエネルギー障壁が電子親和力の差ではなく、イオン化不純物が作るポテンシャル差によることを利用したSLで、F-ビングSLまたはn形p形層を交互に作ることからnipi構造とも呼ばれている。Max Planck研究所のDohlerらによって提案され、基礎物性、デバイス応用の研究がされている。¹²⁾

AISb-InAs-GaSb

伝導帯と価電子帯の強い結合から、特異な特性を示すGaSb-InAs系に、バルンギャップが1.6eVと大きなAISbを組合せて、三層周期構造とすることで、多様な特性のヘテロ接合およびSLが期待されることを、SLの提唱者であるEtsakiが提案している。¹³⁾ まだ実験結果の報告はないが、層に垂直な方向の電流を制御できる新しい形のデバイスとして期待が大きい。

以上とは異なる材料を積層化してSL構造としているが、これとは別に、外部から周期場を動的に形成するSL、例えば温度、超音波、圧電効果などによるSLの研究が主にソ連で行なわれている。これについては1.5で詳しく述べられる。

一方形状を周期的構造とする、例えば表面を波形にした構造などによる表面(一次元)超格子の提案が、東大 榊¹⁴⁾、ドイツミュンヘン大のStilesらによって行なわれている。¹⁵⁾

さらにSi-MOSの界面が(100)方向からわずかわずれた場合、反転層中の二次元電子が一次元超格子化が、多谷バルン構造が原因で生ずることが理論的に予測され、¹⁶⁾ 実験的にもミニ・ギャップの存在することが確かめられている。¹⁷⁾

これらはいずれも、単なる提案の域を出ないものや、効果が確認された段階に留まっているのが現状であり、今後これらの超格子についても多彩な発展が期待される。

1.4 欧米における超格子の研究動向

過去5年間程の発表文献からみると、半導体超格子に関する本質的な仕事は、米国、それもBell LabとIBMにおいてなされている。ヨーロッパではわずかにMax PlanckでのF-ビング超格子が注目されるだけである。以下超格子に関係する基本技術を、結晶成長、物性、評価技術ならびにデバイス応用に分類し、最近の動向について述べる。

1.4.1 超格子の結晶成長

平坦な界面を得ることは超格子製作上最も重要な課題の一つであり、界面でのアロイ・クラスターの問題が検討されている。

GaAs と AlAs のそれぞれ n, m 原子層ずつの周期構造からなる $(\text{GaAs})_n - (\text{AlAs})_m$ 超格子の界面の平坦性と成長条件、 n, m との関係が調べられている。臨界温度 T_c ($T_c = 610^\circ\text{C}$ 、 $n = m = 1$) では T E D 観測では超格子構造が消え、平均組成の合金のように見えることが、Bell Lab の Petroff らによって報告されている。²⁾ しかしこれは Al と Ga が従来のバルクの混晶理論から単純に予想されるような、相互拡散を起したためではなく、成長速度が遅い高温で島成長が生じ、界面が凸凹になるためである。このことは 650°C 2h の熱処理に対しても超格子構造が変化しないことから言えている。

同じような界面での合金化が $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ でも起ることが、Rockwell Int と Illinois 大のグループから MO-CVD¹⁸⁾ 又は MBE¹⁹⁾ 結晶のフォトルミの結果から言われている。ちなみに $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の代りに AlAs を用いた場合は合金化は生じない。しかしながら先の Bell のグループは $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の MBE 結晶では、成長温度を 600°C 以上にすれば、上のような $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中の GaAs のマクロな島成長は存在しないことを層厚が $54\text{\AA}$ の D Q W 構造試料の P L および励起光スペクトルから示した。²⁰⁾ さらに P L の半値幅から、最終的には一原子層ステップで大きさが $300\text{\AA}$ 程度の島が残るとするとよく説明できるとしている。さらに Illinois 大のこのような比較的マクロな合金化を生じないためには、成長基板温度を $670 \sim 730^\circ\text{C}$ と従来の成長温度よりも 100°C 以上も高い値が必要であるとしている。²¹⁾ これらの報告は、互いに食い違いがあり、アロイクライスターに関しては、Illinois の Holonyak の主張するように、本質的な disorder なのか、単なる結晶成長上のトラブルであるのか、いま一つはっきりしない。J. C. Phillips²²⁾ (Bell Lab) は MO-CVD でのクラスターは $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層中にできた $50\text{\AA}$ 程度の pin-hole で、原材料中の不純物が原因だろうと推論している。

GaAs 上の AlAs の成長と、逆に AlAs 上の GaAs の成長では界面が異なり、価電子帯のエネルギー差 ΔE_v にも差が生じることが報告されている。⁴⁾ また通常の変調ドーピングの逆に $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 上の GaAs では、高い移動度が得にくいことなどからも、 $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の界面が成長条件により異なっていることが示唆される。²³⁾

同じように成長の順序で界面の性質が異なる現象、非対称成長、は $\text{Ge}-\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 、 $\text{Ge}-\text{GaAs}$ ²⁴⁾ でも報告されている。

UCSBのKromerらは、通常用いられる(100)や(111)面でなく、(110)面を用いることで良質な界面が得られることをGe上のGaAsのMBE成長で示した。²⁵⁾ これはGe(110)面上にGaおよびAsが同数存在するため電氣的に中性になること、表面でGeがGa相当位置およびAs相当位置を交互にとるように再配置するため、その上に成長するGaAsの入り方が一通りに決ってしまうためとしている。逆のGaAs(110)面上のGeのMBE成長についてのXeroxのParerらの仕事でも、²⁶⁾ core level 電子の分光測定から、成長Ge中ではGeおよびAsに対し電荷の授受が行なわれていず、界面にダイポールが生じていないことがいえている。

一方IBMのC.A.ChangらはGaAs(100)上にGe-GaAsの25~1000Å層厚の超格子を400℃の低音で成長させ、界面構造を調べている。⁸⁾ その結果25~25ÅのSLでは、400℃, 4hで10Å程度のGe-Gaの相互拡散が生じX線回折で、SL構造のサテライトが消失するが、それ以上の層厚では良好なSL構造を示した。

PhillipsはGe-GaAs MBE成長における島成長は部分転位面(antiphase boundary)が原因と考えている。²²⁾ 島が独立に生ずると、その周囲に同種イオンの結合からなる部分転位面ができ、その密度は 10^{-2} 程度と格子不整から生ずる転位密度 10^{-3} より高くなり、この部分転位面が作る歪は200~300Åの長距離にわたると考えられる。一方Ge-AlAsの場合は島成長をしにくいのは、AlAsが活性で、不純物(CまたはO)を吸収(ゲッター)して、長距離な歪場を短距離化するためと考えられる。同様な機構がGaAs-AlAsの場合にも働いていると考えられる。いずれにしても結晶成長初期での界面制御には、まだ不明な点が多く残されている。

GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs界面での相互拡散は非常に小さい事は知られているが、Znの拡散によってそれが促進されることがIllinois大のHolonyackらから報告され、²⁷⁾ 選択Zn拡散と組合せて、SLの二次元パターンニングに応用された。²⁸⁾

不純物ドーピングの急峻性については多くの研究があるが、Max PlanckのPloogらは、GaAs中のGe, Si, Sn, Beなどのドーピング特性を比較している。²⁹⁾ Cornell大のWoodらによる原子面ドーピング³⁰⁾は極めて薄い層状に高濃度ドーピングを行い、層の間隔やドーピング濃度を変化させて、任意のプロファイルを得る方法である。高濃度ドーピングの手段として、イオン化ドーパントの低電圧イオン注入がSi MBEに用いられ、Bell³¹⁾、茨城通研³²⁾などでSb⁺, As⁺で $10^{20}/\text{cm}^3$ まで制御可能であるとの報告がある。低濃度側の工夫として、水素導入の効果がMITから報告され、³³⁾ $10^{15}/\text{cm}^3$ 台のun-doped GaAsが得られている。0.1%のAlをGaに混入することも効果がある。³⁴⁾

生産性を上げるための、高速MBE成長も試みられ、GaAsでは11.5μm/hまでDHレーザーの特性に変化のないことがBellのTsang³⁵⁾らにより、また

5.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ まで Si ドープ GaAs の電子移動度に劣化のないことが Varian から報告されている。³⁶⁾ Si の MBE では $1/3 \mu\text{m}/\text{min}$ という VPE と同等の高速成長も可能になった。³¹⁾

1.4.2 超格子の物性

超格子構造の電子物性は、電子伝導と光学特性の面から研究され、結晶の完全性が高められるにつれ、構造の制御から予想されるさまざまな物性の検証が行われ、それにつれてデバイスへの応用をめざした提案も盛んになりつつある。

中でも二次元電子伝導の研究は、Bell の Dingle ら³⁷⁾ による変調ドーピング手法の提案以来、界面での電子散乱機構と高移動度、高電界特性、³⁷⁻¹⁾ サブバンド構造などとの関連などが調べられている。³⁸⁾

変調ドーピング（選択ドーピング）された $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層と GaAs 活性層の間に undoped $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 層（スペーサーとも呼ばれている）を入れて、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中のイオン化不純物と GaAs 中の電子の距離をさらに増し、電子の散乱確率をさらに低める試みがされている。スペーサーが $7.5 \text{ \AA}$ のとき電子移動度が最大となることを Illinois 大、³⁹⁾ トムソン CSF³⁹⁻¹⁾ のグループが報告し、一方 Bell のグループは $150 \text{ \AA}$ まで移動度は単調に増加するデータを発表している。⁴⁰⁾ 二次元電子伝導については筑波大 安藤らの理論的研究があり、移動度の電子密度依存性が明らかにされている。⁴¹⁾ それによればスペーサーの厚さが増せば、電子密度は減少し、遮蔽効果が効かなくなり、移動度はかえって減少するため、スペーサーの厚さには適当な値が存在することになる。電子移動度の記録については、富士通の冷水らにより低温（ $\sim 5 \text{ K}$ ）で $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える値が得られている。⁴²⁾

InAs-GaSb 系の超格子に関しては、IBM の Esaki らを中心に、精力的な研究が進められており、半導体-半金属遷移、⁴⁰⁾ 電子-正孔の空間的分離、⁴⁴⁾ などが SdH、光吸収などから調べられている。

光学遷移については、GaAs- $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の SL について詳しい研究が Bell を中心に行なわれている。SL での真性発光、および発光性再結合が生じていることから、同じ Bell のグループが先に推論していた LO フォノンと電子の強い結合が起るとする機構がむじゅんしていることを示した。⁴⁵⁾ 最近になって Rockwell Intr. と Illinois 大のグループに MO-CVD で作製した AlAs-GaAs SL の光吸収とレーザー発振を再び検討して、確かにレーザー発振が吸収端エネルギーから $\hbar\omega_{\text{LO}}$ だけ低いエネルギーで起ることを再確認し、LO フォンは電子と強く結合していると主張している。⁴⁶⁾

その他同じ Bell のグループで SL の QW 中に光励起で発生させた電子-正孔プ

ラズマの多体効果が調べられている。⁴⁷⁾

1.4.3 超格子構造の評価技術

SLの結晶構造および電子のエネルギー・バンド構造の評価に用いられている測定法とその適用例を表3, 4に示した。

結晶構造の解析は当初TEM, SEM, TED²⁾などによる直接観察が用いられたが、最近では、より手がるな非破壊測定法であるX線回折やX線散乱、ラザフォード・バックスキヤタリング(RBS) + チャンネリングも広く用いられている。これらを用いて層厚や層間の平坦さ、合金化の程度を推察でき、GaAs-GaAlAs⁴⁸⁾, Ge-GaAs⁴⁹⁾, InAs-GaSb⁵⁰⁾, その他のSLおよびヘテロ構造に適用されている。InAs-GaSb(100)では(110)方向での散乱が大きく、これは(100)界面が部分的にGaAsやInSbになっているためと考えられている。フォトルミのような電子物性の測定からも間接的にSL構造、例えば層厚とそのゆらぎが測定されている。

SLの電子構造は量子化準位間の光遷移と面に垂直及び平行な方向の電気伝導の測定からなされている。

基本的な光学測定としては光吸収、フォトルミネッセンスが電子構造の決定に用いられるが、最近ではよりミクロな構造や結晶欠陥の評価手段としても用いられている。例えば二重ヘテロ(DH)または多重量子井戸型(MQW)構造のカソード・ルミネッセンス(CL)とPLの測定から、DH構造では基板から伝播した転位による非発光中心が $10^4 \sim 10^5 / \text{cm}^2$ あるのに対し、MQWでは発光が一様に起り、非発光中心がみられないことが報告されている。⁵¹⁾ これはMQWの界面で非発光中心のゲッターリングが生じているためと考えられている。

界面の不均一性がPL、光吸収、励起光スペクトルなどの半値幅の層厚依存性から調べられている。SLの層厚が薄くなると、半値幅が増大する。これは界面の島状成長による凸凹構造によるゆらぎが原因していると考えられ、島の大きさとして単原子厚層で、直径が $300 \text{ \AA}$ 程度とすると実験値をよく説明できる。⁵²⁾ これがSLの究極的な界面の平坦さと関係してくると考えられ興味もたれている。

強励起光下でのPLでは、通常許されない高エネルギー・レベル($N > 1$)からの電子と正孔($N = 1$)との再結合発光が観測されたり、二次元エキシトンの励起状態が励起光スペクトルから直接求められている。⁵³⁾ また非弾性光散乱スペクトルから二次元電子ガスの共鳴スクリーニング効果が観察されている。⁴⁷⁾

変調ドーピングされたGaAs-Ga_{1-x}Al_xAs SLの二次元ガスの存在がSdH効果によって直接的に確められ、バンド構造も詳しく調べられた。³⁸⁾ 正孔の二次元ガスにつ

いても Be を変調ドーピングした $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ と GaAs の接合での SdH 効果から確かめられている。⁵⁴⁾

界面の質と二次元電子の移動度の相関が共鳴光散乱の半値幅からマクロに調べられている。⁵⁶⁾ 移動度の小さな試料では、半値幅の光エネルギー依存性に異状がみとめられている。

表 3 結晶構造の評価法

測定法	適用例	文献
透過電子顕微鏡 (TEM)	SL 構造の直接観察 Ge-GaAlAs 分解能 $\sim 20 \text{ \AA}$ GaAs-AlAs InAs-GaSb	P.M. Petroff: J. Crystal Growth 44 ('78) 5 J.J. Coleman: Appl. Phys. Lett. 39 ('81) 864 C.A. Chang: Appl. Phys. Lett. 40 ('80) 538
電子線回折 (TED)	単原子層 SL の評価 GaAs-AlAs	A.C. Gossard: Appl. Phys. Lett. 29 ('81) 323
オーージェ電子分光 (AES) + イオン・スプッタ	分解能 $\sim 10 \text{ \AA}$	R. Ludeke: Appl. Phys. Lett. 24 ('74) 417 L.L. Chang: Appl. Phys. Lett. 29 ('76) 138
X 線回折 微小角散乱	分解能 ~ 1 原子層 GaAs-AlAs	R.M. Fleming: J. Appl. Phys. 51 ('80) 357 T. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 20 ('81) L623 L.L. Chang: Appl. Phys. Lett. 28 ('76) 39
ラザフォード 後方散乱 (RBS) + チャンネリング	分解能 $\sim 200 \text{ \AA}$ GaAs-GaAlAs SL 周期, 相互拡散 Ge-GaAs 界面平坦性 InAs-GaSb (ディチャンネルング)	L.L. Chang: J. Vac. Sci. Tech. 10 ('73) 11 C.A. Chang: Appl. Phys. Lett. 38 ('81) 912 F.W. Seris: Appl. Phys. Lett. 36 ('80) 931
XPS	相互拡散 Ge-GaAs 価電子帯不連続 ΔE_v	J. Vac. Sci. Tech. 15 ('78) 1445 J.R. Waldrop: J. Vac. Sci. Tech. 19 ('81) 573

表 4 電子構造と物性の評価、測定法

測定法	適用例	文献
光吸収	量子化エネルギー単位の測定 GaAs-GaAlAs 磁気光学吸収による負の E_g 測定 ミニ・バンド構造決定	R. Dingle: Phys. Rev. Lett. 33 ('74) 827 Y. Guldner: Phys. Rev. Lett. 45 ('81) 1719 J.C. Mean: Solid State Commun. 39 ('81) 683
フォトルミ 励起光スペクトル	量子単位、層厚の決定 半値幅と界面の平坦性の評価 高励起 PL による高エネルギー単位の決定	C. Weisbuch: Solid State Commun. 38 ('81) 709 R.C. Miller: Phys. Rev. B 24 ('81) 1134
光伝導	サブバンド構造の評価	Tsu: Phys. Rev. Lett. 34 ('75) 1509
共鳴光散乱	低エネルギー側 Tail と界面特性 サブバンド間遷移・スピンフリップ遷移 半値幅と電子移動度	P. Voisin: Solid State Commun. 39 ('81) 79 A. Pinczuk: Surf. Sci. 98 ('80) 126 P.M. Petroff: J. Vac. Sci. Tech. 19 ('81) 571
カソード・ルミ	非発光中心と転位	P.M. Petroff: J. Vac. Sci. Tech. 19 ('81) 571
ラマン散乱	量子単位の決定 共鳴ラマン散乱 フォノン・ミニ・バンド異方性	A. Pinczuk: Phys. Rev. Lett. 46 ('81) 1341 P. Manual: Phys. Rev. Lett. 37 ('76) 1701 R. Merliv: J. Phys. Soc. Jpn. 49 ('81) Suppl. A1021
複屈折		J.P. vander Ziel: J. Appl. Phys. 48 ('77) 3018 49 ('78) 2919
シュベニコフ・ド・ハース効果 (SdH)	二次元ガスの GaAs-GaAlAs 直接測定 InAs-GaSb	R. Dingle: Surface Sci. 98 ('80) 90 H. Sakaki: Solid State Commun. 26 ('78) 589
磁場フォノン共鳴		D.C. Tsui: Phys. Rev. Lett. 44 ('80) 341
エレクトロ・リフレクタンス	Γ 点以外でのバンド構造	E.E. Mendeg: Phys. Rev. Lett. 46 ('81) 1230

1.4.4 超格子のデバイス応用

超格子またはヘテロ接合の量子化物性を生かしたデバイス例として、MQWレーザー、高移動度トランジスタ (HEMT) の特性改善の進歩が目立っている。

MQWレーザーでは 250 A/cm^2 という従来の数 $k \sim 1\text{ kA/cm}^2$ の $1/4$ 程度のしきい値電流特性が、Bell の Tsang らによって達成された。⁵⁵⁾ 最適構造として Al 組成 $x=0.19$ 、GaAs 層厚 $30\text{ \AA}$ 以上、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 障壁厚 $100\text{ \AA}$ である。

HEMT は富士通の冷水らのグループがゲート長 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ のエンハンスメント・モードで、室温で 56.5 ps 、 77°K で 17.1 ps のゲート当り遅延時間をリング発振器構成で得ている。⁵⁶⁾ その後 $1\text{ }\mu\text{m}$ ゲートで室温 16.7 ps 、 77°K で 12.8 ps とジョセフソン接合デバイスを凌ぐ値を発表している。HEMT に関しては、Bell Lab, Illinois 大, トムソン-CSF, 東大などで活発な研究が進められている。

量子化準位を利用したデバイスではないが、GaAs-GaAlAs 界面の伝導帯でのエネルギー差 ΔE_c を用いた低ノイズ APD がある。GaAs 中へ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ から熱い電子を注入し、電子の衝突電離係数 α と正孔のそれ β (ΔE_v は ΔE_c に比べ小さいので、 β はバルクの値とあまり変らない) よりも大きくとり $\alpha/\beta=20$ を実現したものである。⁵⁷⁾ APD には InAs-GaSb の特性を生かした α/β を設計できるデバイスの提案もある。⁵⁸⁾

二次元電子ガスの量子化ホール効果は、Si-MOS で実験されていたが、高電子移動度の変調ドープ GaAs を用いた実験が報告され、⁵⁹⁾ 4.2°K で 4.2 T の比較的低い磁場で横磁気抵抗率 ρ_{xx} が 0 となり、 e^2/h が測定可能で、電気抵抗の一次標準としての利用が考えられている。

Esaki の SL 提案の発端となったミニバンドの負性質量効果は、GaAs-GaAlAs SL で負性抵抗の観察がされている。⁶⁰⁾ また量子化効果ではないが面に平行な電界を加えた場合の GaAs 中から低移動度の GaAlAs 中への散乱に基づく負性抵抗が Illinois 大で提案され、⁶¹⁾ 実験的にも確認されている。⁶²⁾ これらはいずれもまだ初歩的段階に留まっており、今後結晶成長技術の向上により、そのデバイス特性の評価が期待されている。

参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu
IBM J. Res. Dev. 14 (1970) 61
- 2) P. M. Petroff, A. C. Gossard, W. Wiegmann and S. Savage
J. Crystal Growth 44 (1978) 5
- 3) H. Dohler
Phys. Status Solid. (b) 52 (1972) 793, 52 (1972) 533

- 4) J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, R.W. Grant, E.A. Krant and D.L. Miller
J. Vac. Sci. Tech. 19(1981)573
- 5) R. Dingle
Phys. Rev. Lett. 33(1974)827
- 6) R.S. Bover and R.S. Baver
J. Vac. Sci. Tech. 15(1978)1444
- 7) C.E.C. Wood, G. Metze, J. Berry and L. Eastman
J. Appl. Phys. 51(1981)383
- 8) C.A. Chang, A. Segmuller, L.L. Chang and L. Esaki
Appl. Phys. Lett. 38(1981)912
- 9) R. A. Stall, C. E. C. Wood, K. Boord, N. Dandeker, L. F. Eastman and
J. Deulin
J. Appl. Phys. 52(1981)4062
- 10) L.L. Chang and L. Esaki
Surf. Sci. 98(1980)70
- 11) M. Naganuma, Y. Suzuki and H. Okamoto
Proc. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso 1981, P.125
- 12) K. Ploog, A. Fisher and H. Kunzel
J. Electrochem. Soc. 128(1981)400
- 13) L. Esaki, L.L. Chang and E.E. Mendez
Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)L529
- 14) H. Sakaki, K. Wagatsuma, J. Hamasaki and S. Saito
Thin Solid Films 36(1976)497
- 15) D.J. Stiles
Surf. Sci. 73(1978)252
- 16) L. J. Sham
Phys. Rev. Lett. 40(1978)472
- 17) D.L. Tsui
Phys. Rev. Lett. 40(1978)1667
- 18) N. Holonyak Jr., W.D. Laidig, B.A. Vogak, K. Hess,
J.J. Coleman, P.D. Dapkas and J. Bardeen
Phys. Rev. Lett. 45(1980)1703
- 19) N. Holonyak Jr., W.D. Laidig, M.D. Camras, H. Markoc, T.J. Drummond
and K. Hess.

- Solid State Commun. 40(1981)71
- 20) R.C. Miller, C. Weisbuch, and A.C. Gossard
Phys. Rev. Lett. 46(1981)1042
 - 21) C. Weisbuch, R. Dingle, P.M. Petroff, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett. 38(1981)840
 - 22) J.C. Phillips
J. Vac. Sci. Technol. 19(1981)545
 - 23) H. Morkoc, L. C. Witkowski, T.J. Drummond, C.M. Stanchak, A.Y. Cho and
B.G. Streetman
Electron. Lett. 16(1980)753
 - 24) P.M. Petroff, A.C. Gossard, A. Savage and W. Wiegmann.
J. Cryst. Growth 46(1979)172
 - 25) H. Kroemer, K.J. Palasho, and S.C. Write.
Appl. Phys. Lett. 36(1978)763
 - 26) W.A. Harrison, E.A. Kraut, J.R. Waldrop and R.W. Graut
Phys. Rev. B18(1978)4402
 - 27) W. D. Laidig, N. Holonyak Jr., M.D. Camras, K. Hess, J. J. Coleman, P. D.
Dapkus and J. Bardeen
Appl. Phys. Lett. 38(1981)776
 - 28) N. Holonyak Jr, W. D. Camras, J. J. Coleman and P. D. Dapkus
Appl. Phys. Lett. 39(1981)102
 - 29) G.H. Dohler and K. Dloog
Prog. Crystal Growth vol.2(1979)P.145 Pergamon Press
 - 30) C.E.C. Wood
J. Vac. Soc. Tech. 18(1981)772
 - 31) J.C. Bean
J. Vac. Sci. Tech. 20(1982)137
 - 32) H. Sugiura
J. Appl. Phys. 51(1980)2630
 - 33) A.R. Calawa
Appl. Phys. Lett. 33(1978)1020
 - 34) P.D. Kirchner, J.M. Woodall, J.L. Freeout, D.J. Walford and G.D.
Pettit J. Vac. Sci. Tech. 19(1981)604
 - 35) W.T. Tsang

- Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 587
- 36) Y.G. Chai
Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 379
- 37) R. Dingle, H.L. Stormer, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 665
- 37-1) T.J. Drummond et al., Electron. Lett. 17 (1981) 545
- 38) R. Dingle, H.L. Stormer, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett. 98 (1980) 90
- 39) T.J. Drummond
J. Appl. Phys. 52 (1981) 5281
- 39-1) P. Delescluse, Electron. Lett. 17 (1981) 342
- 40) H.L. Stormer, A. Pinczuk, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 691
- 41) S. Mori and T. Ando
J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 865
- 42) S. Hiyamizu
Proc. 13 Solid State Device Conf. Tokyo 1981, Jpn. J. Appl. Phys. (1982) Suppl.
- 43) L.L. Chang, N.J. Kawai, E.E. Mendeg, C.A. Chang and L. Esaki
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 30
- 44) L.L. Chang, G.A. Sai-Halasz, L. Esaki and R.L. Aggarwal
J. Vac. Sci. Tech. 19 (1981) 587
- 45) C. Weisbuch, R.C. Miller, R. Dingle, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Solid State Commun. 37 (1981) 219
- 46) J.J. Coleman, P.D. Dapkus, D.R. Clarke, M.D. Camras and N. Holonyak
Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 864
- 47) A. Pinczuk, J.M. Worlock, H.L. Stormer, R. Dingle, W. Wiegmann and A.C. Gossard
Surf Sci. 98 (1980) 126
- 48) J.W. Mayer, J.F. Ziegler, L.L. Chang, R. Tsu and L. Esaki
J. Appl. Phys. 44 (1973) 2322
- 49) C.A. Chang, A. Segmuller, L.L. Chang and L. Esaki
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 912
- 50) F.W. Saris, W.K. Chu, C.A. Chang, R. Ludeke and L. Esaki

- Appl. Phys. Lett. 36 (1980)931
- 51) P.M. Petroff, C. Weisbuch, R.Dingle, A.C. Gossard and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett. 38 (1981)965
- 52) C. Weisfuch, R.Dingle, A.C.Gossard, and W. Wiegmann
Solid State Commun. 38 (1981)709
- 53) R.C.Miller,
Phys. Rev. B24 (1981)1134
- 54) H.L. Stormer and W.T. Tsang
J.Vac, Sci. Tech.17 (1980)1130
- 55) W.T. Tsang:
Appl. Phys. Lett. 39 (1981)786
- 56) T. Mimura, K.Joshin, S. Hiyamizu, K.Hikosaka and M. Abe
Jpn. J. Appl.Phys. Lett. 20 (1981)L598
- 57) F. Capasso, W.T. Tsang, A.L. Hutchison and G.F. Williams
Appl. Phys. Lett. 40 (1982)38
- 58) T.Tanoue and H.Sakaki
Appl. Phys. Lett. 41(1982) July 1, to be published
- 59) D.C.Tsui and A.C. Gossard
Appl.Phys. Lett. 38 (1981)550
- 60) L. Esaki:
Proc.6th Int. Vacuum Congr. Jpn. J.Appl.Phys (1974)
Suppl.2, P. 1821
- 61) T.H. Glisson, J.R. Hauser, M.A.Littlejohn, K.Hess, B.C.Streetman
and H, Shichijo:
J. Appl. Phys. 51 (1980)5445
- 62) M. Keever, H.Shichijo, K. Hess, S.Banerjee, L.Witkowski,
H. Morkoc and B.G. Streetman
Appl.Phys. Lett. 38 (1981)36

1.5 ソ連・東欧・中国における超格子の研究動向

1.5.1 概 要

社会主義諸国における超格子の研究は、ソ連における理論的研究がその大部分を占めている。それ以外にはソ連における少数の実験的論文と東欧および中国における少数の解説論文があるに過ぎない。理論的研究では、ソ連独特の学風を反映して、固体物理学の基礎から超格子を多角的に眺めた仕事が多くあり、(a)超格子の新しい構成法、(b)超格子内での新しい現象の予測と解析、(c)超格子物性の基礎理論の確立に関する一連の研究がなされている。他方、(d)実験的研究では、SiCなど自然超格子やパルス・レーザ蒸着法による人工超格子に関する少数の報告があるのみで、MBE法などに依る研究や工学的目的での超格子研究は見当たらない。以下に各項目毎に主要な研究を紹介する。

1.5.2 超格子の新しい構成法の研究

これまで超格子は主として二種類の化合物半導体超薄膜を交互に積層化することにより構成されてきた。この構成法とは異なる方式で形式される4種類の超格子について理論的検討がなされている。まず、モスクー大学のBonch-Bruевичらは半導体に電磁波を照射して電子ガスを加熱した時に、電子温度の空間的分布が周期的になることを指摘し、これを①「温度超格子」と呼んでいる。この結果、流体力学におけるBenard効果と同様に、電子の対流現象に伴って渦電流が発生するため、伝導率の変調効果や試料端子間での電流や電圧の発生が予測されている。¹⁾又、キエフ半導体研究所では、強力な超音波が作る周期ポテンシャルが電子状態に及ぼす効果に関するKeldyshの先駆的論文²⁾を更に発展させ、②「音響超格子」の作用によって、電磁波の吸収や超音波吸収に特異性の生じ得ることを示している。³⁾更に、ゴルキの物理工学研究所では、ZnTe/CdSeなど③「圧電性膜を含む超格子」を考察し、1 Kbar程度の圧力を印加した時の周期的圧電ポテンシャルの振幅は100meVの程となるため、電子状態が圧力や電界で制御できる可能性のあることを指摘している。⁴⁾又、ゴルキの応用物理研究所では、周期が電子波よりも長い「古典的超格子」の高周波電磁界に対する応答を考察している。ポテンシャル井戸内に限定された、電荷が分極する効果は、分子分極に類似しているが、従来よりも弱い電界でも非調和振動的傾向を示すため、非線形効果の材料として応用の可能性がある。⁵⁾

1.5.3 超格子における新現象の予測と解析

超格子構造では、電子を静電界Eで加速すると、その運動量(波数 k_z)が増し、

ブリリアン帯の端部 ($k_z = \pi/d$) に達してブラッグ反射を起こす可能性がある。この時電流はワニア・シュタルク周波数 $\Omega = (eEd/\hbar)$ でプロッホ振動することが予測されるが、固体中の種々の周波数が Ω と一致する時、様々な共鳴効果が期待される。Epshtein らは、これらの共鳴効果について一連の考察を行っている。まず、電子フォノン相互作用がある系では、フォノンの周波数 ω_{ph} と Ω が一致する時、パラメトリックな結合のため、フォノンの分散関係に不安定領域が生じ、フォノンの増幅の生じ得ることを示している。⁶⁾ この現象はボルゴグラードの教育大学でも調べられている。⁷⁾ 又、 Ω が電子系のプラズマ周波数 ω_{plasma} と一致する時には、プラズマ波がパラメトリック増幅を受けること⁸⁾⁹⁾ が示されている。更に、カルコフのレーニン工科大学ではサイクロトロン周波数 ω_c と Ω との共鳴現象を考察し、¹⁰⁾ 超格子軸に沿う電流が印加する電界 (Ω を決定) と磁界 (ω_c を決定) に対し共鳴的に変ることを予言している。この他、超格子の非線形性により、超格子内には、孤立波 (ソリトン) が伝播可能となり得ることを指摘した研究などがある。¹¹⁾

上記の諸例の他にも、電磁波と超格子構造との新しい結合可能性を論じた仕事があるが、これらについては、次節で統一的に論じる。

1. 5. 4 超格子物性の基礎理論

超格子の基本的物性を厳密かつ定量的に明らかにするために、超格子中の電子のバンド構造の計算法や光学的性質・電気的性質に関して詳細な理論的研究がなされている。

まず、ヘテロ接合超格子内のバンド構造の一般的計算法として、各構成物質に対するグリーン関数を用いて求める方法が研究され、有効質量近似による解析よりもより広いエネルギー範囲を厳密に取扱得ることが示された。¹²⁾ 更に、半導体中の基本的現象のひとつである電荷のクーロン遮蔽の効果は、状態密度の違いを反映して超格子では独特な振舞いを示すことも明らかにされている。

超格子の光波および高周波電磁界に対する応答に関する理論は極めて多い。まず、単一のサブバンド内の光学的応答としては、電子の分散関係の非線形性を反映して、独特な光吸収特性を示すことが厳密な方法¹⁶⁻¹⁹⁾ で示されている。特に、高電界^{14.17.18)} や磁界¹⁵⁾ を印加した際に生じる特性の変化をも扱い、シュタルク周波数 Ω と印加電磁界の周波数 ω_{ac} との相対関係の大小が及ぼす効果を論じている。又、 ω_{ac} と Ω とがほぼ一致する領域では直流電界と交流電界が結合して増幅の可能性のあることや、¹⁹⁾ 非線形性により二周波数 ω_{ac} と ω_{ac}' 間の混合により和・差周波数の発生が可能なこと、²⁰⁾ 更に $\omega_{ac} + \omega_{ac}' = \Omega$ の際にパラメトリックな増幅の有り得ること²⁰⁾ などが論じられている。この他、高周波電磁界のロレンツカ

により、電子が光波の進行方向へ引きずられる効果（光電気効果）を解析し、^{21,22)} 超格子の非放物線性を反映して応答信号に符号逆転現象が生ずる可能性のあることを示している。

異種類のサブバンド間の光学遷移²³⁾ やバンド間の遷移²⁴⁾ に関しても、選択則や吸収線の形状の理論的研究が Ioffe 研究所でなされ、6H 形 SiC 中に存在する自然超格子の実験結果と一致することが指摘されている。その他、超格子内の深い準位からサブバンドへ光学励起する場合について、遷移確率、²⁵⁾ 光伝導特性、²⁶⁾ 光学フォノンの発生による緩和過程²⁷⁾ など解析されている。更に、マイクロ波による電子温度の上昇効果が超格子の導電率に及ぼす効果など²⁸⁾ も考察されている。

強い静電界を印加した超格子における電気伝導現象については、二個のサブバンドを考慮した解析がなされ、²⁹⁾ シュタルク周波数 Ω がサブバンド間隔に対応した周波数 ω_{21} と一致する時、共鳴的な電子遷移が生じることが指摘されている。更に、電流の振動成分の解析もなされ、ある条件下では Ω の成分が支配的となることが明らかにされている。³⁰⁾

超格子を強磁場下に置いた場合の伝導特性についてはザポロジの産業研究所で一連の研究がなされ、膜内のサイクロトロン運動のため状態密度が変更を受けて、電気伝導率³¹⁾ や光吸収特性^{32,33)} に特異な効果が予測されることを示すと共に、ブロッホ振動にも影響のあることを論じている。³⁴⁾

1.5.5 実験的研究

ソ連における超格子の実験的研究は理論的研究に比して、著しく少ない。このため 6H 形の SiC 中に形成される自然超格子の研究結果³⁵⁾ が広く引用されている。極く最近、ゴルキの応用物理学研究所において YAG レーザの Q スイッチパルス (30 ns , 3 J) を用いて $5 \times 10^9\text{ W/cm}^2$ の電力密度で加熱蒸着を行い、KBr 基板 (温度 300°C) 上に $50\text{ \AA}$ 程の超薄膜 (InSb, CdTe など) が形成できることを示している。^{36,37)} 得られた膜の光吸収特性測定によりミニバンドの形成を確認している。このパルスレーザ蒸着法で作られるビーム中にはイオン化した成分が含まれる。このため、イオンが生成膜中に入り込み結晶場の効果を遠方 ($\sim 10\text{ \AA}$) にも及ぼす効果があり、結晶性の悪い膜 (例えば C) と良好な膜とを交互に積層化できる特色がある。

X 線回折のサテライト・ピークから超格子の周期組成などを Fourier 解析で決める研究がカルコフ工科大学³⁸⁾ から報告されている。この時使用された試料は周期 120 から $1800\text{ \AA}$ までの気相成長法による $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ 超格子であるが、その成長法の詳細は明らかではない。

参考文献

- 1) V.L.Bonch-Bruevich: Zh.Exsp. Teor. Fiz. (a)74 (1978)156,
(b)76 (1979)1713 , (c)77 (1979)2351
- 2) L.V.Keldysh, Fiz. Tverd Tela 4 (1962)2265
- 3) A. M.Voskoboinikov 他: Fiz.Tekh. Poluprovodnik. 11 (1977)1272
- 4) L.K. Orlov 他: Fiz. Tverd. Tela 19 (1976)1140
- 5) A. M.Belyantsev 他: Solid State Comm. 24 (1977)817
- 6) E. M.Epshtein: Fiz.Tverd Tela 21 (1979)1926
- 7) S.V.Kryuchov 他: Fiz. Tverd Tela (a)22 (1980)2946,
(b)21 (1979)1595
- 8) E. M.Epshtein: Fiz. Tekh. poluprovodn (a)13 (1979)1394,
(b)11 (1977)1386
- 9) N.N.Beletskii: Fiz. Tekh. Poluprovodn . 14 (1980)562
- 10) F.G.Bass 他: Pisma Zh. Exsp. Teor. Fiz. 31 (1980)345
- 11) E. M.Epshtein: Fiz. Tverd. Tela 19 (1977)2020
- 12) Z.A.Kasamanyan 他: Fiz. Tverd. Tela 19 (1977)563
- 13) V.V.Povlovich 他: Fiz. Tekh. Poluprovodnik. 11 (1977)760
- 14) V.V.Zorchenko 他: Fiz. Tverd Tela 20 (1978)3251
- 15) V.V.Zorchenko 他: Fiz. Tverd Tela 21 (1979)2956
- 16) G. M.Shmeler 他: Fiz. Tekh. Poluprovodn. 12 (1978)1932
- 17) V. M. Polyanovskii : Fiz. Tekh. Poluprovodn. 14 (1980)606
- 18) V.V.Parlorich 他: Fiz. Tverd Tela 19 (1977)2760
- 19) Yu. A.Romanov 他: Fiz. Tekh. Poluprovodr 12 (1978)1665
- 20) F.G.Bass 他: Fiz.Tverd Tela 22 (1980)160
- 21) A.A.Ignatov: Fiz. Tverd Tela 22 (1980)1942
- 22) S.V.Kryuchkov 他: Fiz. Tverd Tela 21 (1979)3182
- 23) G.B.Dubrovskii 他: Phys. Stat. sol. (b)103 (1981)131
- 24) G.B.Dubrovskii 他: Phys. Stat. sol. (b)90 (1978)429
- 25) V.I.Belyavskii : Fiz. Tverd Tela 20 (1978)2821
- 26) S.D.Beneslarskii 他: Fiz. Tverd. Tela. 21 (1978)1856
- 27) V.I.Belyarskii: Fiz. Tverd Tela 21 (1979)2091
- 28) R.A.Suris 他: Fiz. Tekh Poluprovodn. 12 (1978)1060
- 29) L.K.Orlov: Fiz. Tekh. Poluprovodn. 14 (1980)1985
- 30) A.A. Ignatov: Fiz. Tverd Tela 22 (1980)2340
- 31) V. M. Polyanovski: Fiz. Tverd Tela 22 (1980)1529

- 32) V.M.Polyanovskii : Fiz. Tekh. Poluprovodni 14 (1980)1399
- 33) V.M.Polyanovskii : Fiz. Tverd Tela 22 (1980)1975
- 34) V.M.Polyanovskii : Fiz. Tverd Tela 22 (1980)1105
- 35) G.B.Dubrovskii : Phys. Status Solid: B57 (1973)423
- 36) S.V.Gaponov 他 : Fiz. Tekh. Poluprovudn. 14 (1980)1458
- 37) S.V.Gaponov 他 : Pisma. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 23 (1981)517
- 38) L.S.Palatnik 他 : Kristallografiya(a) 23 (1978)570
- (b) 22 (1977)805

1.6 我が国における超格子の研究動向の概要

M B Eを用いた化合物半導体の結晶成長は、比較的早い時期に、東工大高橋グループ、電総研権田グループなどによって手がけられたが、超格子に関する研究は欧米に比べ、ずっと遅れた。我が国の半導体超格子研究は、東大の榊らが幾何学的周期構造による超格子の理論を発表した¹⁾ 1976年頃が最初と考えられる。

その後 I B Mの江崎らのグループで、GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 系での界面伝導や、InAs-GaSb 系の研究を進めた榊を中心とした東大グループでは、二次元伝導の基礎的研究²⁾と併行して、M O S-ヘテロ複合型変調ドーピング F E T、³⁾ InAs-GaSb S Lでの電子衝突電離の制御と A P Dへの応用、⁴⁾ 超細線一次元 S Lにおける超高移動度⁵⁾の可能性などの研究が行われている。武蔵野通研の岡本らのグループでは各種材料の M B E成長を精力的に進め、AlSb-GaSb 系⁶⁾ GaAs-AlAs 系⁷⁾の S Lの基本光学特性やレーザーへの応用などの研究が行われている。

従来形デバイスの M B Eによる製作を主に続け、高い M B E技術を保ってきた富士通の冷水らのグループは、変調ドーピング Ga_{1-x}Al_xAs-GaAs 系単一ヘテロ構造の高移動度性を生かした F E Tのデバイス化に成功し、⁸⁾ トップデータを発表し続けている。⁹⁾

Si MBEで電総研の坂本らは npnp型ドーピング超格子を製作している。¹⁰⁾ 静岡大学の藤安らはホット・ウォール法によって PbTe-SnTe 系の S Lを作り、Pb-Snの相互拡散を測定している。¹¹⁾

一方理論では筑波大安藤らのグループは超格子の電子物性、特に変調ドーピング GaAs の電子移動度、¹²⁾ 量子化ホール効果、¹³⁾ 超格子の電子構造¹⁴⁾などの理論を展開している。

以上は S Lに直接関係した仕事であるが、M B E技術に関しては、東工大高橋グループによる Zn イオン化ドーピング、¹⁵⁾ 電総研における反応性 M B E¹⁶⁾、II-VI 族成長¹⁷⁾、日立白木らの Si の低温 M B E成長¹⁸⁾ など特徴ある研究も行われている。

参考文献

- 1) H. Sakaki, K. Wagatsuma, J. Hamasaki and S. Saito
Thin Solid Films. 36 (1976) 497
- 2) H. Ohno and H. Sakaki :
Appl. Phys. Lett. 40 (1982) May 15
- 3) T. Hotta, H. Sakaki, H. Ohno
Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 21 (1982) L122
- 4) T. Tanoue and H. Sakaki :
Appl. Phys. Lett. 41 (1982) July 1
- 5) H. Sakaki :
Proc. Int. Symp. GaAs and Related Compound, Oiso 1981, p. 251
- 6) M. Naganuma, Y. Suzuki and H. Okamoto :
Proc. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso 1981 p. 125
- 7) T. Ishibashi, Y. Suzuki and H. Okamoto
Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L623
- 8) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L225
- 9) T. Mimura, K. Joshin, S. Hiyamizu, K. Hikosaka and M. Abe
Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 20 (1981) L598
- 10) 坂本統徳
信学技報 80 No 108 CPM-80-36 p45
- 11) H. Kinoshita and H. Fujiyasu :
J. Appl. Phys. 51 (1980) 5845
- 12) S. Mori and T. Ando :
J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 865
- 13) T. Ando, Y. Matsumoto and Y. Uemura :
J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975) 279
- 14) T. Ando
J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2978
- 15) N. Matsunaga, T. Suzuki and K. Takahashi
J. Appl. Phys. 49 (1978) 5710
- 16) S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Takada, H. Hayakawa, S. Gonda
and A. Ito
J. Vac. Sci. Tech 16 (1979) 990

17) T. Yao, T. Sera, Y. Makita and S. Maekawa

Surface Sci. 86 (1979) 120

18) Y. Shiraki, Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi and K. F. Komatsubara

J. Crystal Growth. 45 (1978) 287

1.7 米国特許にみる超格子素子の技術動向

化合物半導体を主体とする超格子機能素子と、デバイス構造に主眼を置いた超構造格子素子について調査した。

1.7.1 献索法について

データの取得は、米国ダイアログインホームションサービス社の「ダイアログ」より収集した。キーワードは、超格子機能素子が「Superlattice」。超構造格子素子は「Static Induction Transistor」、「Permeable Base Transistor」、「Vertical Type Field Effect Transistor」である。

1.7.2 特許概要

(1) 超格子機能素子関連

主要特許は殆んどIBM、及びBTLにより占められている。

IBM関連特許では、発振素子、高速素子、光関連素子と幅広く、特にバルク発振器に関する二つの特許(3,626,328、3,626,257)、及びInAs-GaSb系バンド構造にかかわる特許4,250,515が、我々の超格子研究と密接に関係している。

一方BTLでは、高移動度トランジスタの基盤をなす変調ドーピングを用いたGaAlAs/GaAs多層ヘテロ接合装置(4,163,237)の他に、レーザー及び光関連素子が主体となっている。

第172-1表に超格子機能素子関連の主要特許を示す。

(2) 超構造格子素子関連

今回は、Static Induction Transistor (SIT, 静電誘導型トランジスタ)、及びVertical Type Field Effect Transistorの二つの「キーワード」について調査した。

主要なものとしては、半導体研究振興会の静電誘導型半導体装置をあげる。これに対してVertical Type Field Effect Transistor関連については、構造や素材等広範囲にわたるもので、第171-2表に概要の一覧を示す。

同時に上記各特許の主要図面を附記した。□内番号は特許番号を表わす。

1.7.3 今後の調査課題等

献索法に於ては、「データベース」と「キーワード」の選定が最重要課題であるが、今年度の調査に於て次の如き結果を導くことが出来た。

- (1) データベースは、一般的には「DERWENT」を用いることとし、特に米国関係のみを必要とする場合は「DIALOG」を使用する。
- (2) キーワードは、超格子機能素子については「SUPERLATTICE」と「HETEROJUNCTION」で、超構造格子素子については、「STATIC INDUCTION」,「VERTICAL FIELD EFFECT TRANSISTOR」と「BALLISTIC」である。

但しこれらキーワードについては、研究動向の変化に合わせて再検討しなければならず、今後は年度初めに、新規研究事項を加味したキーワードの追加が必要である。

第172-1表 超格子機能素子関連特許

IBM関連特許

特 許 の 名 称	発 明 者	登 録 番 号	成 立 年 月 日	受 理 年 月 日	概 要
① SEMICONDUCTOR BULK OSCILLATOR	L. Esaki E. Howard Jr. R. Tsu (IBM)	3,626,328 '71年12月7日 '69年4月1日			半導体発振器 組成に周期性をもつ超格子構造に対し 電圧印加により高周波振動を誘起する 方式に関するもの。
② SEMICONDUCTOR DEVICE WITH SUPERLATTICE REGION	L. Esaki R. Howard Jr. R. Tsu (IBM)	3,626,257 '71年12月7日 '69年4月1日			スイッチ及び発振素子応用について、 超格子構造に於ける層の構造、導電型、 層厚、層数等を規制する。
③ HETEROJUNCTION SUPERLATTICE WITH POTENTIAL WELL DEPTH GREATER THAN HALF THE BAND GAP	L. Esaki R. Tsu G. A. Saihalasz L. L. Chang (The Secretary of the army)	4,250,515 '81年2月10日 '78年6月9日			特徴あるエネルギーバンド構造に關す るもの。 例えば InAs-GaSb 系の超格子に対し、 層構成とバンド構造を規制する。
④ VAPOR PHASE EPITAXIAL DEPOSITION PROCESS FOR FORMING SUPER LATTICE STRUCTURE	A. E. Blakeslee (IBM)	3,721,583 '73年3月20日 '70年12月8日			超格子構造形成の為の気相エピタキ ン成長法に関するもの。 例 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
⑤ METHOD OF MAKING SEMICONDUCTOR SUPERLATTICES FREE OF MISFIT DISLOCATIONS	A. E. Blakeslee J. W. Matthews (IBM)	4,088,515 '78年5月9日 '75年4月4日			二つの半導体材料よりなる超格子結晶 を成長する際層厚の制御により層間の 不整合性を防止し転位形成を軽減する。
⑥ SEMICONDUCTOR STRUCTURE	L. L. Chang L. Esaki (IBM)	4,137,542 '79年1月30日 '77年4月20日			異種半導体の交互に積層した超格子に ついて、二次元方向の高電子移動度の 素子応用について提案。
⑦ DEVICE FOR CONVERSION OF ELECTROMAGNETIC RADIATION INTO ELECTRICAL CURRENT	A. E. Blakeslee K. W. Mitchell (United States De- partment of Energy)	4,278,474 '81年7月14日 '80年3月25日			電磁変換素子に関するもので超格子構 造、結晶組成等を規制する。
⑧ INFRARED SEMICONDUCT- OR DEVICE WITH SUPERLATTICE REGION	L. Esaki R. Tsu (Secretary of the Army)	4,163,238 '79年7月31日 '78年6月9日			赤外増幅及び赤外発振器について超格 子構造(層厚及び材質)を規制。
⑨ INFRARED OPTICAL DEVICES OF LAYERED STRUCTURE	L. Esaki G. A. Saihalasz L. L. Chang (Secretary of the Army)	4,205,331 '80年5月27日 '78年6月9日			光検出器に於て、超格子構造を規制し たもの。

B T L 関 連 特 許

特 許 の 名 称	発 明 者	登 録 番 号	成 立 年 月 日	受 理 年 月 日	概 要
①HIGH MOBILITY MULTILAYERED HETERNJUNCTION DEVICES EMPLOYING MODULATED DOPING	R.Dingle A.C.Gossard H.L.Stormer (B T L)	4,163,237	'79年7月31日	'78年4月24日	GaAlAs / GaAs 多層成長層の変調ドーピングによる高電子移動度素子
②PERIODIC MONOLAYER SEMICONDUCTOR STRUCTURES GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY	R.Dingle A.C.Gossard P.M.Petroff W.Wiegmann (B T L)	4,205,329	'80年5月27日	'77年11月8日	GaAs・AlAs等の周期性多層超格子の組成及び構造について規制。レーザー及びX線反射器についても記述。
③METHOD OF FABRICATING PERIODIC MONOLAYER SEMICONDUCTOR STRUCTURES BY MOLECULAR BEAM EPITAXY	同 上	4,261,771	'81年4月14日	'79年10月31日	上記に関し請求範囲拡大
④QUANTUM EFFECTS IN HETEROSTRUCTURE LASEA	R.Dingle H.H.Charles (B T L)	3,982,207	'76年9月21日	'75年3月7日	活性又は非活性で各々適宜なバンドギャップをもつ多層構造のレーザー。各層厚について規制し活性層の厚さをかえ、波長を選定する。
⑤STRESS REDUCTION IN AlGaAs AlGaAsP MULTILAYER STRUCTURES	M.B.Panish G.A.Rozgonyi (B T L)	3,958,263	'76年5月18日	'74年4月25日	GaAlAs/GaAs系に於て、GaAlAsP層の導入により層間ストレスの減少をはかる。(リン組成の規制)
⑥REDUCTION OF DISLOCATIONS IN MULTILAYER STRUCTURES OF ZINC-BLEND MATERIALS	P.M.Petroff G.A.Rozgonyi (B T L)	3,962,716	'76年6月8日	'74年4月25日	上記に対し請求範囲拡大

その他

① SEMI CONDUCTOR DEVICE	G.H.Dohley (Max-Planck)	3,882,533	'75年5月6日	'73年7月2日	ドーピング超格子構造と光素子についての規制に関するもの。
② NEGATIVE RESISTANCE HETEROJUNCTION DEVICES	K.Hess B.G.Streetman H.Mnykoc (University of Illinois)	4,257,055	'81.3月17日	'79年7月26日	サンドイッチ型ヘテロ半導体素子に関するもの(放射エネルギー検出器及び光スイッチ等の応用について記述)

第172-2表 超構造格子素子関連特許

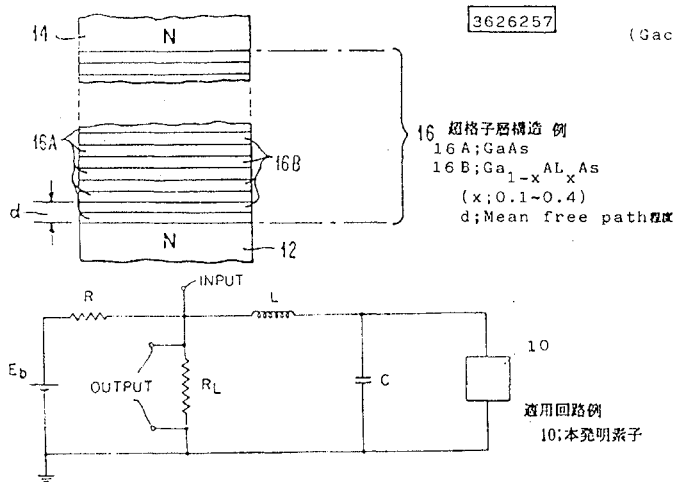
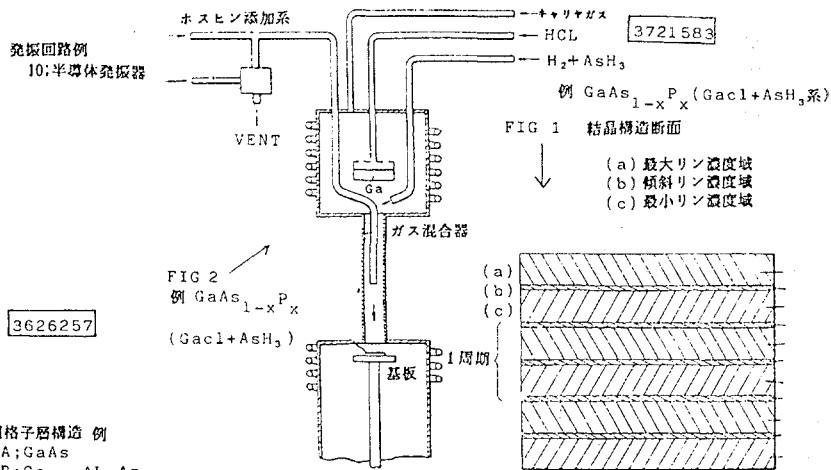
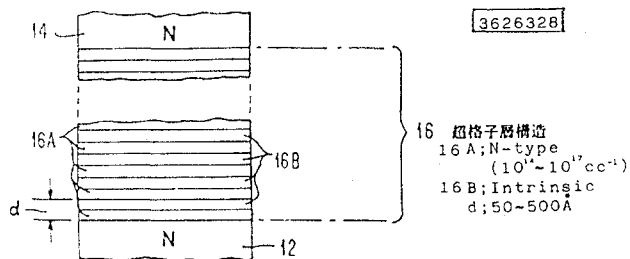
STATIC INDUCTION 関連特許

特 許 の 名 称	発 明 者	登 録 番 号	成 立 年 月 日	受 理 年 月 日	概 要
①STATIC INDUCTION TYPE THYRISTOR	J.Nishizawa K.Nakamura T.Kitsuregawa (Handotai Kenkyu Shinkokai)	4,086,611 '78年4月25日 '76年10月18日			静電誘導型サイリスタについて、 素子構成(不純物濃度、電極構成等) を規制。
②INTEGRATED SEMICONDUCTOR DEVICE	J.Nishizawa (Handotai kenkyu Shinkokai)	4,198,648 '80年4月15日 '78年5月4日			静電誘導トランジスタロジック素子内 の回路構成について提案
③STATIC INDUCTION TRANSISTOR LOGIC CIRCUIT	J.Nishizawa T.Ohmi (Handotai Kenkyu Shinkokai)	4,270,059 '81年5月26日 '78年5月18日			上記に関し請求範囲追加
④STATIC INDUCTION TRANSISTOR	J.Nishizawa T.Yoshida (Nippon Gakki)	4,199,771 '80.4月22日 '78年4月4日			改良型静電誘導トランジスタについて、 トランスコンダクタンス(G_m)と抵 抗を規制。
⑤INTEGRATED CIRCUIT	J.Nishizawa (Handotai Kenkyu Shinkokai)	4,259,681 '81年3月31日 '78年7月3日			静電誘導型トランジスタロジック高速 化に関するもの。(回路中少くとも1 ヶは静電誘導型トランジスタを用いる)
⑥STATIC INDUCTION TRANSISTOR AND ITS APPLIED DEVICES	J.Nishizawa (Handotai Kenkyu Shinkokai)	4,284,997 '81年8月18日 '78年6月29日			静電誘導型トランジスタについて修正 型IIL及びメモリー素子への展開を 記述する。
⑦CHARGE TRANSFER DEVICE WITH PN JUNCTION GATES	J.Nishizawa (Handotai Kenkyu Shinkokai)	4,300,151 '81年11月10日 '77年1月22日			静電誘導型トランジスタを用いた電荷 移送素子(CCD)に関するもの。
⑧INTEGRATED SEMICONDUCTOR DEVICE INCLUDING STATIC INDUCTION TRANSISTOR	T.Nonaka T.Hotta S.Yamashita (Nippon Gakki)	4,200,879 '80年4月29日 '78年10月26日			IILに対する静電誘導型トランジスタ の適用(スイッチングトランジスタ に静電誘導型トランジスタを用いた) に関するもの。
⑨METHOD OF MAKING STATIC INDUCTION TRANSISTOR LOGIC	T.Ohki (Daini Seikosha)	4,216,029 '80年8月5日 '78年3月21日			静電誘導型トランジスタロジックの製 法に関するもの(ソース領域上にゲー ト、ドレインをイオン打込みを用いて 形成する)
⑩STATIC INDUCTION TRANSISTOR	T.Ohki (Daini Seikosha)	4,216,490 '80年8月5日 '78年3月28日			静電誘導型トランジスタの構造に関す るもの。(ゲート域とソース域の中間 に適宜にチャネル域を設ける)

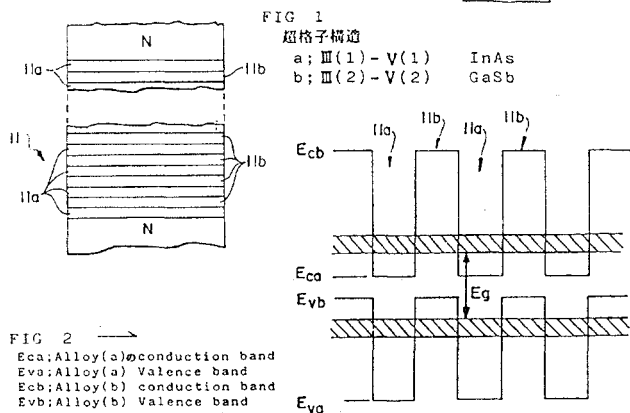
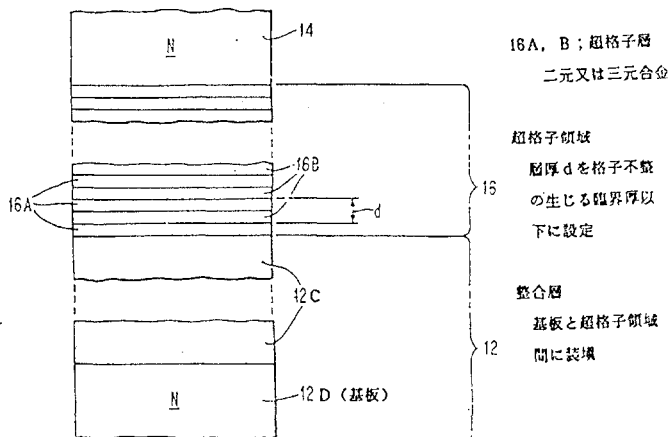
VERTICAL TYPE FIELD EFFECT TRANSISTOR 関連特許

特 許 の 名 称	発 明 者	登 録 番 号	成 立 年 月 日	受 理 年 月 日	概 要
① JUNCTION FLELD EFFECT TRANSISTOR OF VERTICAL TYPE	T.Yoshida (Nippon Gakki)	4,062,036 '77年12月6日 '75年4月4日			ドレイン領域上にゲート、ソースを形成する際の製作法に関するもの。 (接合容量の減少と高電流化を目的とする)
② JUNCTION FIELD EFFECT TRANSISTOR OF VERTICAL TYPE	T.Yoshida K.Ishida (Nippon Gakki)	4,067,036 '78年1月3日 '76年8月4日			ドレイン領域上に形成されるブラン チ状のゲート域とソースによりPN接 合面積の減少とゲートソース間耐圧の 上昇をはかる。
③ VERTICAL TYPE FIELD EFFECT TRANSISTOR	J.Nishizawa T. Kitsuregawa (Mitsubishi Denki)	4,297,718 '81年10月27日 '76年6月8日			ソース領域の下方にストライプ状のゲ ートとドレインを持つ垂直型電界効果 トランジスタについて、電極構成につ いて記述。
④ METHOD OF MAKING A JUNCTION TYPE FIELD EFFECT TRANSISTOR	S.Kobayashi (Hitachi Ltd)	4,036,672 '77年7月19日 '76年5月5日			垂直型電界効果トランジスタ製造に於 て、ポリシリコンゲートの適用に關す るもの。
⑤ VERTICAL FIELD EFFECT TRANSISTOR	W.Tantraporn S.P.Yu (General Electric)	4,129,879 '78年12月21日 '78年5月22日			インターデジットでメサ型をもつ垂直 型電界効果トランジスタ。メサ構造と ゲート構成法について、又材質が GaAsの場合について記述。 (高出力高周波用)
⑥ VERTICAL FIELD EFFECT TRANSISTOR	A.Y.Cho J.Y.Dilorenzo (Bell Telephone Lab)	4,236,166 '80年11月25日 '79年7月27日			n-GaAlAs/n-GaAs 構成で二つ のゲートをもつ垂直型電界効果ラン ジスタの構造に関するもの。の。
⑦ VERTICAL FIELD EFFECT TRANSISTOR WITH IMPROVED GATE AND CHANNEL STRUCTURE	J.R.Shealy B.J.Baliga W.Trantraporn P.V.Gray (General Electric)	4,262,296 '81年4月14日 '79年7月27日			Ⅲ-V族で逆メサ型フィンガー上にソ ース域をメサ側面にゲート電極を形成 し、下方にドレインをもつ垂直型電界効 果トランジスタの構造に関するもの。
⑧ FLOATING GATE VERTICAL FET	A.Y.Cho (Bell Telephone Lab.)	4,249,190 '81年2月3日 '79年7月5日			エピタキシャル成長によるフローティ ングショットキゲートを含む電界効 果トランジスタの構成法。GaAs材質 の場合はゲートはMBEによるAlエ ピタキシーである。

主要図面 □内は特許番号



4088515



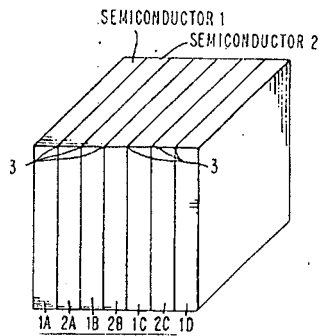


FIG 1

エネルギーギャップ差をもつ異なる半導体を交互に積層した超格子。キャリアの移動を二次元に限定し次の適用例を示す。

ガンダイード (FIG 2)
発光ダイオード (FIG 3)
トランジスタ (FIG 4)

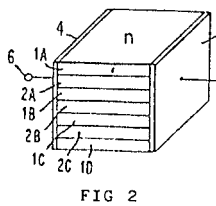


FIG 2

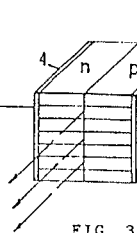


FIG 3

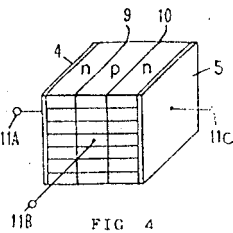
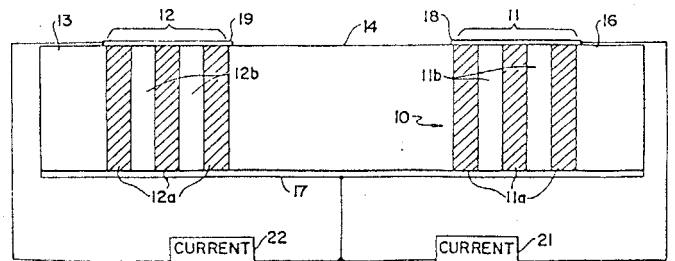


FIG 4



CURRENT SENSOR 22
CURRENT SENSOR 21

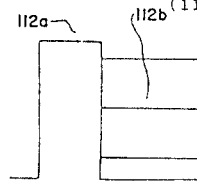
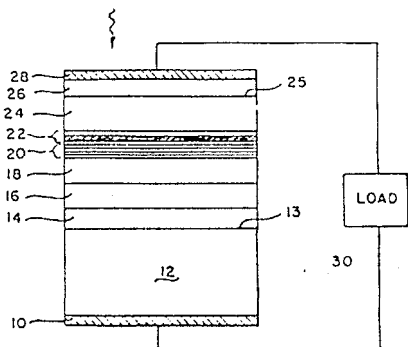
(11b, 12b: conduction band)

(11a, 12a: conduction band)

4278474

素子構成の一例

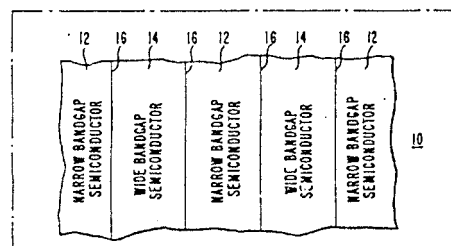
- 10: 電極
- 12: 基板 (例 n 型)
- 13: p-n 接合
- 14: 整合層
- 16: 整合層
- 18: 整合層 (高エネルギーギャップ層)
- 20: 交互に積層した超格子層
- 22: トンネル接合と高濃度層
- 24: 整合層 (高エネルギーギャップ層)
- 25: p-n 接合
- 26: N 層と電極
- 28: N 層と電極



4205331

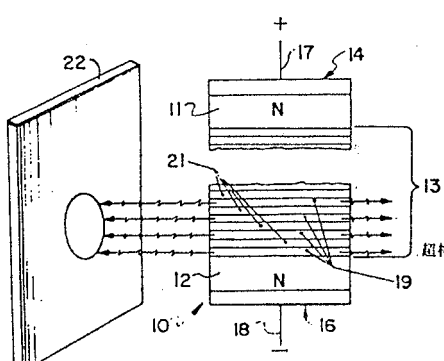
- 11, 12 超格子領域
- 11a, 12a バリヤー層 ($Ga_yAl_{1-y}As$)
- 11b, 12b 光吸収層 ($GaAs$)
- 13, 14, 16 絶縁層
- 11, 12, 17 電極

4163237



超格子構造

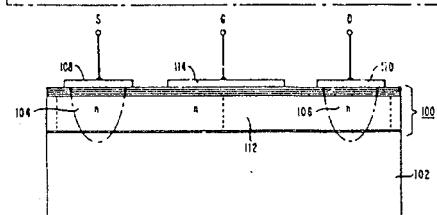
4163238



- 19 発光層 (例 N 型 $GaAs$)
- 超格子層
- 21 バリヤー層 (例 $Ga_xAl_{1-x}As$)

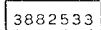
応用例

電界効果トランジスタ

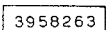
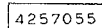




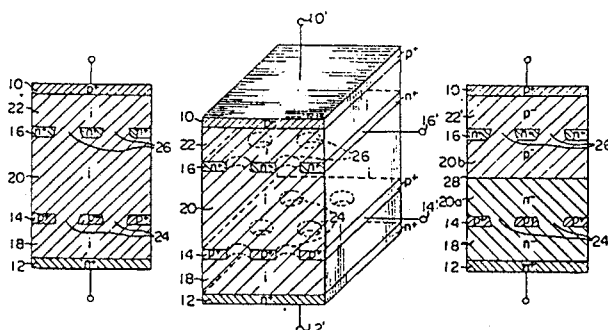
同上



16,18,20 Intrinsic
12 n 型領域
14 p 型領域
26,28 Ohmic
electrode



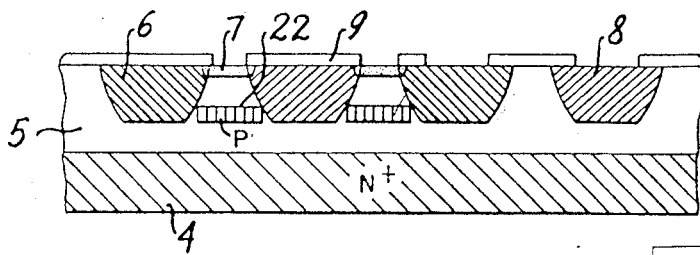
例 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$
18, 20 GaAs



3962716

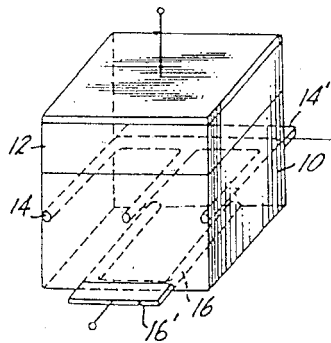
同上

4216490



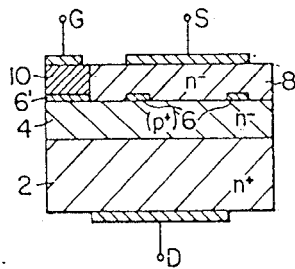
4; source 域
7; drain 域
6, 22; p-type 域

4297718



10; 基板
12; source 域
14, 14'; Gate 域及び Gate 電極
16, 16'; Drain 域及び電極

4062036

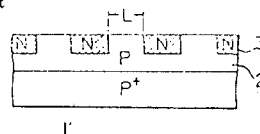


2; 基板 (n⁺)
4; Drain 域
6; p-type silicon gate 域
(高濃度)
8; n型 silicon source 域
10; Gate 電極引出し層

4036672

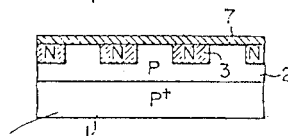
Embodiment
step

FIG. A



3; N-type Gate 域

FIG. B



7; SiO₂ 形成

FIG. C

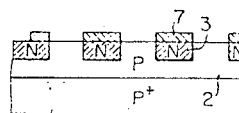
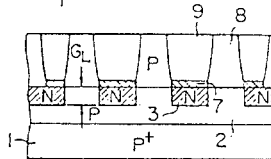
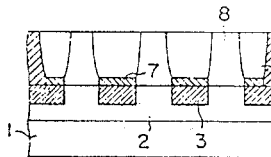


FIG. D



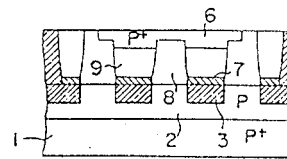
8; P-type Si エピタキシャル成長
9; Si 多結晶層形成

FIG. E



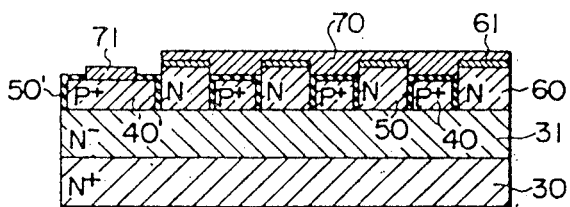
5; Gate 引出し領域の形成

FIG. F



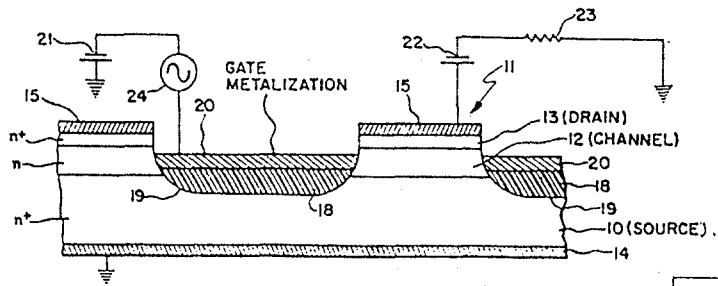
6; P⁺ 域の形成
source 電極に接続
5; Gate 電極に接続

4067036

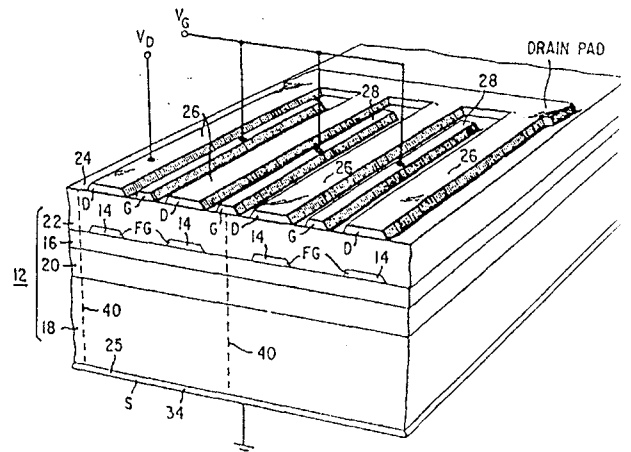


30; 基板 (N⁺)
40, 40'; Gate 域
50, 50'; 絶縁膜
60; source 域
61; Ohmic contact 用拡散層
70; Source 電極

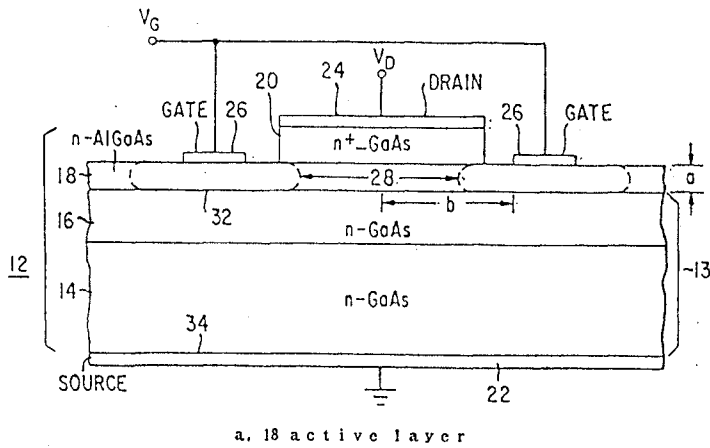
4129879



4249190

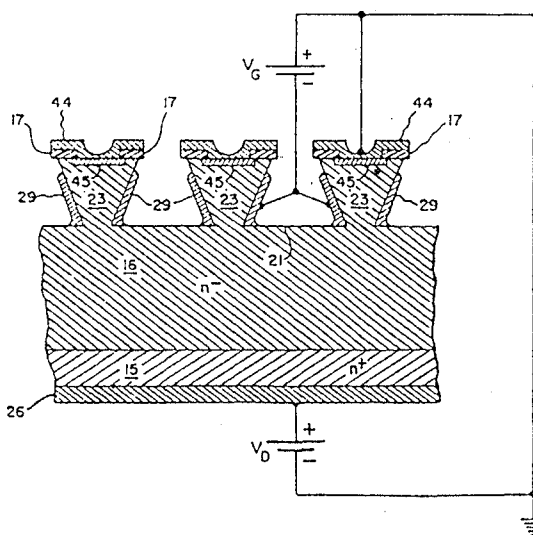


4236166



S; source 電極
G; Gate 電極
D; Drain 電極
FG; Floating Gate

4262296



17; SiO₂ 又は絶縁層
29; Gate 電極メタル
44; source 電極メタル
45; source 域

2. 研究開発の進捗状況調査

2.1 超格子機能素子技術の研究開発

電子素子技術の開発は、従来、集積技術の開発と、素子自体の高性能化技術の開発を中心に行われてきたが、素子自体の性能を飛躍的に向上させるには、原子レベルで組成分布制御を精密に行った新しい人工結晶の開発と、その素子への応用が必要となっている。

よって原子レベルで組成分布制御を行った結晶による、超高速処理機能をもつ超格子にかかわる基盤技術を確立するために超格子機能素子を開発することが本研究開発の主眼である。

超格子機能素子技術の研究開発の第1期である昭和56年度から昭和59年度の4年間においては、異なる材料による極薄膜結晶を周期的に多層に積層した超格子機能素子にかかわる基盤技術を確立するために、超格子機能素子に適した材料の探索、開発を行い、また超格子機能素子を作製するための素子加工技術および素子設計評価技術の開発などを行う計画である。

本年度は超格子機能素子基礎技術及び結晶成長評価技術について、新材料系超格子機能素子の基礎検討、ならびに AlGaAs/GaAs 系超格子結晶成長の調査研究と結晶品質及び物理特性評価の基礎研究を実施した。

以下超格子機能素子基礎技術（住友電気工業株式会社担当）及び結晶成長評価技術（富士通株式会社担当）について進捗状況を報告する。

2.1.1 超格子機能素子基礎技術

(1) 概 要

異なる材料の極薄膜結晶を周期的に多層に積層した超格子機能素子にかかわる基盤技術を確立する目的で、本年度は各種の新規材料の調査研究、新材料の結晶評価基礎実験、および超格子結晶成長の基礎実験などがおこなわれた。

新規材料の調査研究に関しては、各種の化合物半導体材料について基礎的物性定数の面から調査・検討を行い、新しい超格子機能素子に適した材料として、InAs、GaSb、AlSb およびこれらを含む混晶材料を InAs、GaSb その他の基板結晶上に成長させたものが興味ある研究対象であることが明らかにされている。またこれまでに公表されている超格子結晶材料およびその基礎的特性などを調査・検討し、新材料系超格子機能素子の構造として有望と考えられるものがいくつか案出されている。

つぎに、結晶評価の基礎実験については、新材料系超格子結晶を成長させるための基板結晶の候補として考えられる InAs、GaSb、InP などについて検討が行われ、これらのうち本年度は InAs と GaSb に関して表面の研磨、エッチングなど各種の処理を行った後の表面状態をオージェ電子分光・エリプソメトリ・表面粗さ計・光学

顕微鏡など各種の測定、評価手段を用いて調べ、薄膜結晶の成長に好適な表面状態を有する基板を得るための表面処理条件が見出されている。

また、結晶成長基礎実験に関しては、本年度は蒸発源セル2本を備えた結晶成長基礎実験装置(MBE装置)を設置、稼働させ、まず結晶成長の態様などがよく知られているGaAsをとりあげ、GaAs基板上に0.5~2 μm 程度の厚さのGaAs層を成長させて、結晶成長速度が0.7 μm /時程度と妥当な値であり、また成長させた結晶の表面は良好な鏡面状態であることが確認されている。

以上のように、超格子機能素子基礎技術に関して、当初の研究開発実施計画に沿ってほぼ順調に研究開発が進められ、所期の成果が得られている。この成果によれば、今後新材料系超格子結晶および新材料系超格子機能素子の研究開発をすすめていくことが可能となっている。

(2) 超格子機能素子基礎技術

(a) 各種新材料の調査検討

超格子素子は、1970年にL. Esakiらによって超格子が提案されて以来、理論的、実験的に種々の検討が加えられてきた。当初は理論的に予測された特性をもつような超格子構造が実現されなかったが、近年になってMBEの研究が大幅な進展を見せたため、GaAs/GaAlAs超格子が作製され、その特異な各種物性が明らかにされるようになり、最近に至ってGaAs/GaAlAsヘテロ接合を用いた高電子移動度トランジスタが生み出された。

これらのGaAs系材料を用いた超格子構造の一連の研究と平行して、InAs—GaSb、InGaAs—GaSbAs、その他の新規な材料の組合せによる超格子構造の研究が数年前から一部において開始された。この新材料系超格子においては、格子定数の整合をとりながら、種々のエネルギー・バンド構造、電子移動度をもった材料を比較的自由に積層成長させることができるので、従来のGaAs—GaAlAsでは得られなかった興味ある物性が得られたり、超高速素子の可能性などが期待できるわけである。

新材料系超格子素子の材料として各種のものが考えられるが、ここでは超高速動作の性能を決定する大きな要因である電子移動度、およびヘテロ接合の性質に関連して重要な要素であるエネルギー・バンド・ギャップおよび結晶の格子整合性について考察をおこない、InAsなど電子移動度の大きい材料を、これよりエネルギー・バンド・ギャップが大きくかつ格子定数が近い材料、例えばGaSb、AlSbおよびこれらを含む混晶材料で積層した形の超格子構造が一つの魅力ある材料の組み合わせであることが明らかにされている。これらの超格子結晶を成長させるための基板結晶としては、InAsおよびGaSbなどが考えられるが、さらに動作層

として InGaAs などの混晶材料を用いる場合には InP など有望な基板材料である。

ここで新材料系超格子素子の具体的な構造および材料の組合せについて簡単な考察がおこなわれ、動作層に平行に電流を流すタイプの素子と垂直に流すタイプの素子とが案出されている。InAs を動作層とし、これに平行に電流を流すタイプの素子の場合、格子整合の問題とゲート電極形成の問題がある。基板結晶と動作層との間に格子不整合があると、動作層の電子移動度が減少することが予測されるので、できる限り格子定数の近い基板結晶を選択するとともに、格子不整合による内部応力を緩和するような手段を考慮しておく必要がある。ゲート電極の形成に関しては、InAs はエネルギー・バンド・ギャップが小さいのでショットキ電極の形成が難しい。このため InAs 動作層上にこれよりバンド・ギャップ・エネルギーが大きくかつ格子整合がとれる GaSb, AlSb などの層を成長させ、その上にショットキ・ゲートを形成することが有効であろう。

つぎに動作層に垂直に電流を流すタイプの素子としては、GaSbAs/InGaAs/GaSbAs のような三層構造を形成し、トンネル効果を利用して流れる電流を制御するものが考えられている。このような素子は、トンネル効果の超高速性を生かした興味深い研究課題の一つである。

(b) 新材料の結晶評価基礎実験

超格子結晶を成長させるための基板結晶は表面状態が平坦、均一で、表面酸化膜ができる限り薄いものであることが必要である。ここでは InAs および GaSb 結晶について、表面研磨およびエッチングの条件を種々変えて、それぞれについて表面状態をオージェ電子分光、エリプソメトリ、表面粗さ計、光学顕微鏡などの手段を用いて評価が行われている。

InAs については、粗研磨（ラッピング）および鏡面研磨した結晶表面を $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ 、その他数種のエッチング液でいくつかの条件でエッチングし、表面粗さ計による表面の凹凸状態の評価、およびオージェ電子分光（AES）とエリプソメトリを用いた表面酸化膜の厚さと組成の評価などが行われている。InAs のエッチングは $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ 、 $\text{Br}_2\text{—メタノール}$ 、および $\text{CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}_2$ の3種類のエッチング液を用いて行われた。表面粗さの点から見ると、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ または $\text{CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}_2$ でエッチングすることによって表面粗さ $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の良好な平坦面が得られている。粗研磨面から上記の平坦度を得るには、はじめに $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ で予備エッチングし、続いて $\text{CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}_2$ でエッチングすることが有効である。

InAs 結晶表面の酸化膜の厚さと組成の評価にエリプソメトリとオージェ電子

分光 (AES) が用いられた。エリプソメトリによる評価は AES に比べて測定が容易であり、また非破壊で測定が可能である。しかしエリプソメトリを実施する場合、酸化膜とその下地である基板との界面の平坦度あるいは、酸化膜表面の平坦度によって測定精度が大きな影響を受ける。さらに、エリプソメトリにおいては、測定対象である酸化膜が厚さ方向に均一な組成をもったものとして平均的な評価をおこなうことが基本であって、組成が厚さ方向に変化しているような場合には測定誤差が大きくなる可能性がある。ただし、厚さ方向に組成が変化している酸化膜の場合でも、類似の条件で形成されたものであれば屈折率の値がほぼ同じである場合には相対的な酸化膜厚の大小を比較することは可能であろう。

一方、オーグ電子分光は深さ方向の組成分布、膜の厚さなどを比較的精度よく測定することができるが、測定試料を高真空中に置き、スパッタリングによって試料を削りながら測定するため、測定操作が複雑であり時間を要する。

ここでは以上のようなエリプソメトリと AES の特徴を生かして、AES によって精密に組成と厚さを測定した試料を基準にして、これをもとに手軽なエリプソメトリ測定を比較校正し、酸化膜の評価をおこなっている。

先に述べた各種のエッチング液で InAs をエッチングし酸化膜の状態を評価した結果、以下のような結論が今の段階で得られている。

- ① $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ または Br_2 -メタノールを用いて適当な条件でエッチングを行うと、表面酸化膜は約 $50 \text{ \AA}$ 以下の薄いものになる。
- ② $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ では、表面に $60 \text{ \AA}$ 以上の比較的厚い酸化膜が形成される。 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ でも特に H_2O_2 含有量が多い場合は厚い酸化膜ができてしまう。
- ③ $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ では、エッチング時のかく拌の有無が酸化膜の厚さに大きな影響を与える。かく拌を行うとエッチング時間を長くしても酸化膜の厚さはほぼ一定の薄い状態を持続する。一方かく拌を行わないと、時間とともに酸化膜の厚さが増加して行き、厚さが数百 $\text{ \AA}$ に達したあとは、もはや膜厚が増加しなくなる。すなわち、かく拌を行わずにエッチングした場合は、酸化膜がある厚さまで成長し、その後は酸化膜の存在のためにエッチングの進行が止まると考えることができる。

以上の結果から総合的に考えて、結晶成長の基板として好適な InAs 結晶を得るには次の手順が有効であるといえよう。

まず、エッチング速度の早いエッチング液で基板結晶表面の研磨によるひずみ層をとり除き、続いて $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ を用いて、かく拌を行いながらエッチングする。

このような方法を用いることにより、研磨によるひずみ層がなく、鏡面状を呈し、しかも表面酸化膜が薄い、良好な表面状態が得られるようになっている。なお、エッチングにより生じるウエハ表面の比較的周期の大きい凹凸や、ウエハ端部のだれ（ウエハが凸レンズ状に端部薄くなる）などについては今後さらに検討・実験を行う必要がある。

GaSb については、鏡面研磨したウエハを用いてエッチングの検討を行った。一般に、GaSb ウエハは酸化され易く、また鏡面研磨の条件がまだ充分には把握されていないなどのため、表面が平坦でしかも酸化膜厚が薄い良好な状態を得るような処理条件を見出すことは重要な問題である。GaSb のエッチング液として Br_2 -メタノール、 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ および $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ の 3 種類が試みられている。 Br_2 -メタノールを用いた場合、GaSb 結晶表面に多数のエッチ・ピットがあらわれる。このエッチ・ピットのあらわれ方は結晶のロットによって大幅に異なり、また一枚のウエハの面内でもエッチ・ピットの粗密の差が大きい。これらのエッチ・ピットは結晶の転位に関係しているものと推定している。なお、 Br_2 -メタノールでエッチングした場合、エッチ・ピットのない部分は平坦性のよい鏡面状態になっている。つぎに $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ を用いた場合このエッチング液は組成により GaSb に対するエッチング速度が大きく変化する。エッチング速度が遅い配合の場合、結晶表面には凹凸や傷などが誇張されてあらわれる。一方エッチング速度を早くした場合、表面粗さの点では良い結果が得られるが、全体として周期の大きい凹凸などのエッチングむらがあらわれ、またエッチング量の制御が難しい。

$\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ を用いると、上記 2 種類のエッチング液に比べて、すぐれた表面状態が得られている。このエッチング液では適度の早さでエッチングが行われ、凹凸やエッチングむら、きず、欠陥の少ない良好な鏡面が得られている。

GaSb 表面の AES による分析はエッチングを行っていない状態のウエハについて行われた。エッチング前に表面に存在する酸化膜の厚さは $100\text{\AA}$ 程度である。酸化膜の組成の深さ方向の分布は、表面付近で Sb 濃度が高く、内部へ行く程 Ga 濃度が高くなり、さらに深い所では、再び Sb 濃度が高いという特異な形になっている。この組成分布については、エッチング後においても同様な傾向があらわれるかどうかなど、興味ある問題である。

(c) 結晶成長基礎実験

本年度は結晶成長基礎実験装置として MBE（分子線エピタキシー）装置を設置し、結晶成長基礎実験が GaAs を用いて行われた。

MBE 装置は、成長室と蒸発源セル 2 本およびこれらの電源、制御装置、真空

排気系統、真空ゲージなどからなっている。真空ポンプはTiサブリメーションポンプとイオンポンプ、荒引き系としてソーブションポンプを備えている。成長室の最高到達真空度は 10^{-11} Torrであった。セルは最大8本まで取付けできるが現在は化合物半導体の結晶成長に最小限必要とする2本を設けている。

上記の装置を設置して、まず結晶成長の態様などがよく知られたGaAs結晶の成長実験が行われた。半絶縁性GaAs基板結晶を約550℃に保ち、GaおよびAsのセルを適当な温度に加熱して組成と成長速度を制御した。

成長時間30～180分において、厚さ0.3～2μmのGaAs層が成長し、結晶の成長速度は時間に対して変化せず0.7μm/時程度であった。成長層の表面は鏡面を呈しており、またウエハ面内の厚さ均一性は良好であった。ただし、数回の成長で表面状態には若干ばらつきが見られた。これは成長前の基板結晶表面の状態に起因するもので、例えば基板の脱ガスを充分行ったものと不十分なものを比較すると、充分脱ガスしたものにおいて良い成長層表面が得られている。脱ガスだけでなく、表面酸化膜の存在も成長に影響を与えるものであり、本研究の中で行われたInAs, GaSbの表面処理実験の結果はこの点で重要な情報である。以上の結果によって、今後新材料の結晶成長基礎実験を行うことができる。

(3) 今後の研究課題

以上の通り、計画にしたがって順調に研究開発が進められ所期の成果が得られている。この成果にもとづき、今後次のような点が研究開発の主要な課題であろう。

(a) 結晶成長基礎実験

3元素からなる材料などの結晶成長を可能にするために蒸発源セルを増設し、各種の新材料系超格子結晶の成長基礎実験を行っていくこと、装置に各種の分析機能を付加することによって結晶成長状況のその場でのモニタを可能にし、適切な成長条件を把握していくこと、試料準備室を設けることによって成長室の真空を破ることなく試料を出し入れすることを可能にし実験効率の大幅な向上と結晶の品質向上をはかることなどが重要である。

結晶成長に関しては、新材料系超格子結晶成長の第1段階としてInAsおよびGaSbの薄膜結晶を成長させ、その基本的な特性を調べることが必要である。

具体的にはInAsは薄膜結晶において電子移動度とキャリア密度の関係などを調べることで、GaSbでは同じく薄膜結晶においてフォトルミネセンスなどによって結晶性の評価を行うことなど基礎的物性データを収集することが主な課題である。

(b) 素子加工技術の検討と予備的実験

新材料系超格子機能素子の作製に備えて、素子加工技術の基礎検討とプロセス

の予備的実験を行う必要がある。素子加工技術としては、特に微細なパターンの形成が重要な点であり、この目的でドライエッチングなどの微細加工技術の予備実験に着手することが必要である。

この微細加工技術は、超格子機能素子の作製だけでなく、成長した超格子結晶の諸特性を測定するための評価用試料の作製のためにも必須の技術である。

2. 1. 2 結晶成長評価技術

(1) 概 要

本研究では、GaAs 及び AlGaAs からなる極薄膜結晶を周期的に多層に積層した超格子機能素子にかゝわる基盤技術を確立するために、超格子機能素子に適した結晶成長基礎技術及び結晶評価技術を開発する。また超格子機能素子を作製するための各種加工・プロセス技術及び素子設計評価技術の開発を行う。

本年度は AlGaAs /GaAs 系超格子結晶成長技術の調査研究を行うとともに、超格子結晶の品質及び物理特性の評価技術について基礎研究を行なった。

技術調査は、AlGaAs /GaAs 超格子構造結晶、多層ヘテロ構造結晶、シングルヘテロ構造結晶について物理特性、結晶成長技術、評価技術を主として論文及び特許等の文献で調査した。

この調査結果を基に、結晶評価技術として、フォトルミネッセンス測定、DLTS 測定、シュブニコフ・ド・ハース効果測定の各装置を導入し、それらのセットアップを完了して、AlGaAs 結晶、AlGaAs /GaAs ヘテロ構造結晶の評価に適用した。また素子作製のプロセス技術を整備するために、マスクアライナーの導入とそのセットアップを行なった。

AlGaAs /GaAs 超格子結晶における n 形ドーパントとして Si は最も急峻なドーピングプロファイルを形成できることから最有力のドーパントであるが、まだ良く知られていない重要な特性のひとつである GaAs , AlGaAs 中での拡散について研究を行なった。700℃以上で熱処理(20分間)を行うと、無視できない程度の Si の拡散が起ることが判った。

従来、分子線エピタキシャル法(MBE)で AlGaAs を成長する時、成長温度をかなり高くしないと高品質の結晶が得られないことが知られている。この成長温度は場合によっては700℃以上になる。この様な高温成長では Si 不純物の拡散が著しくなり、MBEでも精度の高い薄膜多層構造の作成が困難となる。そこで、比較的低温でも、高品質の AlGaAs の MBE成長を行うことを目的として H₂ 導入を伴う MBE成長技術の開発を行った。わずかな H₂ の導入により AlGaAs 結晶の品質が著しく改善されることが明らかとなった。その結果、より低い成長温度で、高品質 AlGaAs 結晶を成長できる手がかりを得ることができた。

極薄膜からなる多層構造結晶の評価に有力なラザフォード、後方散乱分析技術（RBS）による AlGaAs/GaAs 超格子構造の評価技術の確立を目的として、調査検討を行なった。今後この技術を改良することによって、AlGaAs/GaAs 超格子結晶の評価に適用できることが判った。

(2) AlGaAs/GaAs 超格子結晶の技術調査研究

文献、特許等により AlGaAs/GaAs 系超格子結晶について調査検討し、研究の方向づけをした。

(a) 結晶成長技術の調査

超格子結晶成長法としては、極薄膜結晶の成長制御という観点から MBE が中心となる。そこで AlGaAs/GaAs 系超格子結晶の基礎となる、MBE による GaAs 及び AlGaAs 結晶成長について調査した。

GaAs に関しては LPE（液相結晶成長）、或いは VPE（気相結晶成長）と同等のレベルに到達している。AlGaAs 結晶についても MBE 装置内の酸化性残留ガスの除去（脱ガス）、成長の高温化により著しく品質は向上している。LPE に匹敵する品質の結晶成長が可能になっている。

超格子結晶の問題としては、Al と Ga が変移したアロイクラスターが、一時議論されたが GaAs 及び AlGaAs 中の Ga、Al の拡散は殆んど無視でき、アロイクラスターは本質的な問題ではない。むしろ、問題となるのは、ドーパント不純物の拡散による AlGaAs/GaAs 界面の品質低下や、超格子周期性の乱れであり、それに関する調査が必要である。特に高温成長によって結晶品質の向上を図っている現状では注意が必要で、高温成長を用いずに高品質 AlGaAs 結晶を成長させる技術の開発が必要である。

(b) 評価技術の調査

各種の超格子結晶の評価法について調査した。結晶構造は主に TEM（透過電子顕微鏡）、TED（透過電子回析）、X線回析、オージェ分析等で評価している。一方、エネルギー、バンド構造については、光吸収、複屈折、PL（フォトルミネッセンス）、CL（カソードルミネッセンス）、ラマン散乱分光、共鳴光散乱分光等にて解析している。その他ヘテロ結晶界面の電子状態については、シュブニコフドハース効果、磁気フォノン共鳴等で、また、光電流特性、電流—電圧特性等の電気的評価も行なわれている。

以上のように超格子結晶を各方面からながめ観察しているのが現状である。しかし、結晶の再現性の乏しさに起因するとみられる測定データの不一致も数多く認められる。物性を正しく把握する上からも高品質で信頼できる超格子結晶での評価が必要であることが判った。そのため通常の結晶成長研究で行なっているよ

うに、PL, DLTS, TEM等によって結晶品質を正しく評価し、成長条件とフィードバックさせて、物性評価が可能な信頼性のある超格子結晶を成長させる技術の確立が先決である。

(3) 研究開発の進捗状況

(a) 結晶評価技術の整備

イ) フォトルミネッセンス測定

半導体超格子が、その超格子を構成する各々の物質のバルクの状態でのエネルギー準位と異なる新しい準位を周期的な井戸型ポテンシャル内に形成することはよく知られている。

この新しく形成されたエネルギー準位を評価する方法として、光励起により電子-正孔対を作りその再結合発光した光を測定するいわゆるフォトルミネッセンス(PL)測定法は必要不可欠である。また結晶の光学的な品質およびその改善等に関してPL強度を比較する方法は極めて有効である。

上記の目的のために設計されたPL装置について以下にのべる。

本フォトルミネッセンス測定装置は、GaAs および AlGaAs の発光波長領域(600-900nm)に対して最も高感度になるように設計されてある。また超格子構造の各エネルギー準位間の電子-正孔再結合によって発せられる光に対して、0.12nmの高い分解能での測定が可能である。

励起光源として K_r^+ レーザを使用しているため AlGaAs に対して透明で GaAs のみを励起出来る波長を選ぶことが出来、AlGaAs を窓層として使えるため表面再結合の影響を受けない測定が可能である。

試料ホルダー部分は自動送りが可能でウェハ面内でのPL強度の分布測定が容易に出来る。現在、室温と77Kでの測定が出来、4.2Kの測定については準備中である。

上記した分光測定以外にSiビジコンを用いて2次元のPLパターンが測定出来る機能も併せ備えておりウェハ面内でのダークスポット等の欠陥の観測が行える。

次に装置の主な仕様についてのべる。

励起光源として用いた K_r^+ レーザは520.8nmから799.3nmまでの間の7つの波長を選ぶことができる。検知器はS-1タイプのフォトマルチプライヤーで、安定性の高い電子冷却装置付のものである。分光感度領域は概ね600nmから1,000nmである。分光器は回析格子型で、ブレイズ波長は750nm、分解能は0.12nmである。信号の増巾については通常のロックインテクニックを用い

た。PLパターンの観測にはダイクロイックミラー付の金属顕微鏡、Si ビジコンとテレビカメラを用いた。

ロ) DLTS測定装置

結晶中の深い欠陥準位(トラップ)は素子の電氣的、光学的特性に著しい影響を与えるものとして特に重要である。一方、超格子はヘテロ接合を基礎にしているため多くのトラップ含む可能性があり、これに関する情報を得る事は電氣的特性の精密な制御にとって不可欠である。

DLTS法(Deep Level Transient Spectroscopy)はPN接合やショットキー接合にかかるバイアス電圧を急激に変化させて、接合容量の過渡応答から結晶中のトラップに関する知見を得るものである。それ故、一般的なDLTS測定装置としては、パルサー、容量計、ボックスカーアベレジャー、温度計等を基本構成としている。しかし、この様な一般的な構成を用いた場合には、測定が長時間に及ぶので得られる情報量に限界がある事、データ処理が繁雑である事等の欠点があった。一方、MBEによる超格子の物性研究には、トラップの深さ方向の分布は勿論、面内での分布等多くの情報を必要とする。これらの情報を短時間で得るには従来の方式ではなく、コンピューター解析を伴った多点サンプリング方式が有効である。今回、導入したDLTS測定装置は、A/D変換器を含み、この様な多点サンプリングやコンピューター解析が可能であり、超格子の研究に適している。

本装置の構成と基本機能を以下に示す。

① 信号処理部:

-10V~+10Vのパルスを10ms巾で印加

容量と温度のA/D変換

2, 4, 8, 16msでのサンプリングとメモリー

② 容量計:

応答時間1ms以下、分解能0.5%fsでの容量測定

③ 温度測定器:

-198℃~200℃での温度測定

④ クライオスタット(2台):

大ウェハー用とチップ用の試料保持

⑤ デスクトップコンピューター

⑥ X-Yプロッター

ハ) シュブニコフ・ド・ハース効果測定

(i) 原理

シュブニコフ・ド・ハース効果とは、磁気抵抗の量子振動である。結晶に磁場を印加すると電子状態に量子化され、電子のエネルギーはランダウ準位に分離する。そして磁場強度を増加してゆくとランダウ準位が次々とフェルミ面を通過し、それに対応して磁気抵抗が磁場に対して振動的に変化する。この磁気抵抗の振動の周期は電子の密度によって変化し、振動の大きさは結晶の品質（電子の移動度等）に依存する。

この様なシュブニコフ・ド・ハース効果測定は、磁気抵抗の振動現象から AlGaAs/GaAs ヘテロ結晶界面に存在する量子化された 2 次元電子ガスの状態を調べることが出来、超格子結晶の物性の評価技術として有用である。

(ii) 装 置

シュブニコフ・ド・ハース効果測定装置は、クライオスタット、減圧装置及び電気系から成る。

クライオスタットは、液体窒素の入る外デュワー、液体ヘリウムの入る内デュワー及びインサートデュワーから成り、それぞれ真空層で断熱されている。NbTi 線材を用いた最大磁場 8 T の超伝導マグネットは内デュワー内に位置し、インサートデュワー内にセットされた試料が磁場の中心にくるようになっている。インサートデュワーに入れた液体ヘリウムを減圧装置（650 l/分のロータリーポンプ）で引くと減圧され、その圧力での沸点まで温度が下がる。コントロールバルブで排気量を加減することにより、1.5 K ~ 4.2 K の範囲で試料の温度を変えることができる。また、インサートデュワーを真空にし、試料ホルダーのヒーターを加熱することによって 10 K 程度まで温度を上げることもできる。

(iii) 測 定

シュブニコフ・ド・ハース測定装置のチェックを行うため、テスト測定を行なった。準備したサンプルは、選択的にドーピングした AlGaAs/GaAs ヘテロ結晶でムカデ型のホールパターンになっている。このサンプルに垂直に磁場が印加出来る様にサンプルホルダーにマウントし、クライオスタットのインサートデュワーに装置した後、4.2 K の液体ヘリウム温度まで冷却した。サンプルの電流端子に 1 μ A の定電流を流し、磁場を印加しながら電圧端子からの磁気抵抗の振動の様子を X-Y レコーダーに記録させた。

磁気抵抗の振動は、5 K G の磁場から起こり始め、振動ピークの磁場の逆数を求めることにより、同一の周期で振動が繰り返されていることがわかった。また振動周期から求めた電子濃度は、ホール測定から求めた電子濃度とよく一致した。

ニ) マスクアライナー

新しい素子構成の実現のためには微細な素子構造を作る技術が必要であり、具体的には素子の面内微細化技術が重要と考えられる。

遠紫外光 (UV) 露光によるパターンニング技術を導入すべく、次の装置を導入した。

キャノン プロキシミティーマスクアライナー PLA501F

仕様

1. フォトマスク 4インチ角, 厚さ 0.06インチ
2. ウェハサイズ 直径 2インチ
3. 照明系

① ウシオ 250W超高压水銀灯
(波長 350~450nm)

② ウシオ 500W Xe-Hg
(波長 200~400nm)

コールドミラー (CM250) により Xe-Hg ランプで発生する ~200 nm 以外の紫外, 赤外光を除去する。

4. フォトレジスト

PMMA	}	Resist
ODUR-1000		
AZ		

が使用可能。

5. 転写性能

コンタクト焼付けで 0.5 μm 線幅、プロキシミティーマード、20 μm ギャップにおいて 2 μm の解像が得られる。

目下、装置機能の確認と Deep UV 露光技術の習得、問題点の検討に着手したところである。Deep UV 露光のためには現有のマスクでは紫外光の吸収が大きい。石英ガラス基板のマスクが有効であるが、納期がかかる為に、機能確認は現有のラインアンドスペースのマスクで行なっている。

(b) Si 不純物の GaAs, AlGaAs 中の拡散

既に述べたように、AlGaAs/GaAs 系超格子結晶で品質面で問題があるのは、GaAs 層よりも、むしろ AlGaAs 層である。MBE に於ける高品質 AlGaAs 結晶の成長には、成長温度の上昇が有効であることは、すでにわかっている。実際、720°C 程度の高温成長では LPE に匹敵する結晶が得られている。

一方、高温成長では、原子の拡散に対する配慮も必要になって来る。これは、

ドーパント不純物との関連に於いて特に重要である。例えば AlGaAs/GaAs シングルヘテロ構造において、界面付近に選択ドーパされた Si 原子プロファイルの乱れが 700°C 以上の高温において大きな問題になる。

1 μ m 膜厚程度の超格子結晶を成長させる場合、通常の 1 μ m/hr の成長速度でも、全成長所要時間は 1 時間に及び、成長初期の結晶層は相当長時間の熱処理を受けるので、この拡散の影響は深刻になると考えられる。

n 形不純物の場合を例にとると、MBE では付着係数、小さな拡散係数の点から、目下のところ Si が最適不純物と考えられている。

しかしながら Si の GaAs 結晶中の拡散については未だあまり詳しく調べられておらず、信頼できるデータも殆んどない。そこで Si 原子の GaAs 及び AlGaAs 中の拡散を実際に調査してみた。

Si をステップ状にドーピングした GaAs 及び AlGaAs 結晶 (650°C 成長) を 700~775°C で 20 分間熱処理した。熱処理に際しエピ表面は AlN 膜で保護し、H₂ 雰囲気中で行なった。キャリアプロファイルは C-V 測定から求めた。両結晶とも比較的短い 20 分間の熱処理でも Si の拡散が認められた。

以上のデータから判断して急峻な不純物プロファイルを保持した、正確な周期構造の超格子結晶を成長させるためには、成長温度を下げ、しかも良質の AlGaAs 層を形成する技術の開発が必要であることが明確になった。そこで、低温成長 (700°C 以下) に伴う結晶性の低下を防止できる可能性のある水素導入成長法の検討を行なった。

(c) 水素導入を伴う AlGaAs の MBE 成長

成長の低温化を実現させるために、水素添加雰囲気のもとでの MBE の基礎調査を行なった。GaAs の MBE 成長における水素導入に関しては、既に Calawa^{*} により調べられており、窒素温度における電子移動度に関して効果が認められている。AlGaAs の MBE 成長に水素を用いるのは初めての試みであるが、GaAs の場合と同様、還元性雰囲気中での成長により、結晶品質を著しく低下させている、残留ガス中の酸化性物質域いは炭素等の成長結晶内への混入防止効果を狙った。

成長は、通常の MBE 成長装置を用いて行なった。水素ガスとしては、高純度水素ガスを更に純水素製造装置に通したもの (7 N) を用い、基板正面に設置した可変型リーク弁を通して、成長チャンバーへ導入した。水素ガスのチャンバー内圧力は、成長前においては電離真空計を用いて計測し、ひ素によるバックグラウンドが支配的となる成長中に於いては、後に述べるように、4 重極質量分析計を用いて決定した。成長したエピタキシャル層は、Cr ドープされた半絶縁 GaAs 基

*) A.R. Calawa, Appl Phys Lett 33, 1020 (1978)

板の上に、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のノンドープの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層、バッファ層、更にSiドープの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (層厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$)を成長させたものである。成長温度は、温度調節器を用いてコントロールし、赤外線パイロメーターにより正確に測定した。使用した成長温度は 680°C である。成長中のチャンバー内の水素を除く圧力は前述のように主としてひ素によるもので、ほぼ $4\times 10^{-6}\text{ Torr}$ である。また、成長速度は $0.5\text{ }\mu\text{m/h}$ である。 AlAs のモル比 X は室温におけるフォトルミネッセンスのピーク波長により決定した。用いられた X 値は $0.15\sim 0.20$ である。Siのドープ量の決定は、通常のC-V法による。

成長基板温度 680°C で用いられた水素分圧は、 10^{-9} (=水素導入前)、 10^{-8} 、 10^{-7} 及び 10^{-6} Torr の4種類である。水素ガスを導入した成長チャンバーでは、導入を中断した後もしばらく残留水素ガスの圧力が確認できる。水素圧 10^{-8} Torr の成長はこのようにして行なわれた。チャンバー内の水素分圧と4重極質量分析計の H_2 ピーク高さとは、比例すると仮定できる。電離真空計の読みが水分と同じでないときの水素分圧は、これを用いて決定した。ファンデアポール測定による AlGaAs の室温での電子移動度はほぼ $1300\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、成長中の水素圧との相関は特に認められない。

成長した AlGaAs 層の光学的性質の良否を調べるために、室温フォトルミネッセンス(PL)測定を用いた。励起光源としては、Krイオンレーザーを用いた。注目すべきことは、極めて微小な水素圧($0.5\sim 5.0\times 10^{-7}\text{ Torr}$)において、PL強度の著しい改良が見い出されたことである。ここでのPL強度は、水素導入前の7倍にも及ぶ。更に、この水素圧は、前述のCalaWaが GaAs に用いたもののほぼ10分の1に過ぎない。このような水素ガスの効果としては、主として次の2つが考えられる。

- 1) 成長中の基板表面に於ける水素ガスの還元作用
- 2) 水素ガスによるクルーシブル及びソース材料の純化(脱ガス)

基板表面においては、水素が酸素と反応することによって酸素のエピ内部への取り込みを阻止し、これによって非発光中心の形成を抑えることが考えられる。また、水素自身がエピ内部に侵入することによる同様の効果も考えられる。実際 $1\times 10^{-7}\text{ Torr}$ 程度の低圧で、水素分子の基板表面への衝突回数が $8\times 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ であり、これがⅢ族原子(Al と Ga)の基板表面への到達速度の約半分であることを考えると、1)の仮定は極めて妥当である。これに対し、2)のファーンエスに於ける脱ガスの効果は、その効果が水素導入中には限られず、ある種の記憶効果を伴うはずのものである。しかし乍ら、水素導入中断直後に成長したエピ(水素分圧 $\sim 10^{-8}\text{ Torr}$)のPL強度が、直前に成長したエピ(水素分圧 $\sim 10^{-7}$

Tor)のそれよりも著しく低下した事からみて、2)の効果は1)の効果に比して小さいと考えられる。即ち、水素導入に関しては、成長中の水素圧の存在が本質的である。

5×10^{-7} Torr 以上の水素圧では、水素圧の増加と共に、PL強度は逆に低下した。この理由としては、水素導入により混入した残留不純物ガス、特に H_2O 、 CO 、 CO_2 の増加が考えられる。特記すべきことは、わずか 5×10^{-8} Torrの水素でもAlGaAs層の光学的性質が大きく改良されることで、このような微少な水素圧では、成長チャンバの真空を担う主イオンポンプのイオン電流は、許容電流に比べて2ケタも小さい。

水素導入は、基板温度の上昇とは全く独立に用いられる手段である。ドーパを併用することにより何らかの相乗効果も期待でき $680^\circ C$ より高温での水素導入も興味深い。

以上をまとめると、水素導入下でMBE成長したAlGaAsについて、移動度とフォトリミネセンス強度を水素圧の関数として求めた結果、水素圧 $0.5 \sim 5 \times 10^7$ Torrにおいて、フォトリミネセンス強度は水素導入前の7倍に改善された。成長温度の低温化への見通しが得られた。

成長室への水素の導入によって、エピ結晶のPL強度が改善される事が判ったが、一般に結晶の発光特性を決めているものはその結晶に含まれるトラップである事が知られている。そこで、DLTS法により水素導入によるエピタキシャル層中のトラップの変化を調べた。

まず、今回成長したエピ結晶N-Al_{0.2}Ga_{0.8}As中には、水素導入前には3種類の電子トラップが存在し、それぞれ以下に示す様な準位と捕獲断面積を持つものである事が判った。

トラップ T_1	$0.40 \sim 0.45 \text{ eV}$	$\sim 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
トラップ T_2	$0.45 \sim 0.48 \text{ eV}$	$3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
トラップ T_3	$0.60 \sim 0.65 \text{ eV}$	$2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$

さて、水素導入の前後で成長したエピでこれらのトラップの濃度を測定したところ、 T_1 、 T_2 に関しては $5 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-6}$ Torrの水素導入によって濃度の減少は見い出されなかったが、 T_3 は $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ から検出限界($5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)以下にまで減少している事が判った。すなわち、水素導入に伴うPL強度の増加は主にトラップ T_3 が減少したためと考えられ、水素導入は結晶中に取り込まれる欠陥を低減するのに有効である事が確かめられた。

(d) RBSによる超格子結晶の評価

超格子結晶の周期性、結晶組成を評価する技術もまた結晶成長の研究では重要である。種々の評価方法が提案されているが、最近 IBM の江崎等のグループ^{1),2)}

で 3MV ヴァン・デ・グラフ加速器を使った RBS 法による InAs/GaSb 超格子結晶及び Ge/GaAs 超格子結晶の研究結果を発表している。本方法は周期性、組成はもとより、結晶品質の評価並びに格子不整の評価も合わせてできる優れた特徴を持っている。

そこで現在保有している 400KV 加速器で RBS 評価の可能性を検討した。本加速器はパラレルビームスキニング方式の装置で、半導体検出器を用いたパルス波高スペクトロメーターと三軸回転と一並進のできるゴニオメータとが付設されている。超格子結晶を評価するには、分解能を相当高める必要がある。

加速エネルギーに制約のある本装置での分解能向上対策として、

- (i) 散乱角を 90° 近くにしたグランシング法の採用
- (ii) 2 価イオンを使用し、等価的にエネルギーを高める。
- (iii) 半導体検出器と前置増幅器を冷却し、ノイズレベルを下げる。

が考えられる。

先ず(i)のグランシング法で評価を試みた。

測定試料は $32\text{\AA}$ の各層厚からなる、GaAs 基板上に基板温度 650°C (成長速度 $0.5\text{ }\mu\text{m/h}$) で成長させた GaAs/AlAs 超格子結晶で、7 周期のものである。

RBS 分析には $330\text{ keV }^4\text{He}^+$ イオンを用いた。

LSS 理論の電子阻止能を用いて計算される分解能は、散乱角 (θ_s) が 109° で $70\text{\AA}$, 95° で $22\text{\AA}$ となる。しかし、実際に測定したところ、 90° に近いグランシング分析では検出器の見込む立体角内に入る散乱イオンの散乱角のバラツキが無視できなくなり、また、排気ポンプの微小振動による検出器の揺れの影響が大きく、計算で求めた値よりは相当分解能が低下する結果となったが、 109° にまで下げると、バラツキは緩和され超格子結晶の評価が出来た。

当然ながら超格子の周期性は判別出来なかったが、GaAs/AlAs 超格子部分の結晶性は良好であり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.5$) と同等のスペクトルになっていることが判った。即ち GaAs/AlAs 超格子の平均的組成と結晶性が評価された。

次に 95° のグランシングでも測定可能にするために、検出器を堅く固定し、またスリットで検出器の見込み立体角を制限するような対策を講じた。測定試料はやはり GaAs 基板上に成長させた 4 周期構造の GaAs/AlAs 超格子結晶で、各層厚は $100\text{\AA}$ である。

1) F.W. Saris, W.K. Chu, C.A. Chang, R. Ludeke and L. Esaki Appl

Phys Lett 37 (10) 931, (1980),

- 2) Chin-An Chang, Armin Segmüller, L.L.Chang and L. Esaki, *ibid* 38(11), 912 (1981)

RBS 分析の結果、超格子結晶の周期性に伴ったイールドの周期性が認められた。しかしながら周期、イールド共に予想した値とは異なっていた。この差異の原因として、予想では AlAs と GaAs の阻止能がほぼ等しいと見なされたが、実際の阻止能の値に差異のあることが考えられ、しかも、予想に用いた LSS 理論値よりも GaAs で約 16% 大きく、また、AlAs では約 50% 小さい阻止能であると思われる。今後、その確認が必要である。

本分析のエネルギー領域は、従来よりそれほど詳しく阻止能の求められていない領域であり、また阻止能の原子番号依存性が著しい領域でもあって、化合物物質の阻止能に対するブラッグの法則からのズレが大きくなるとも考えられる。しかしながら、半導体検出器と前置増幅器を冷却してノイズレベルを低減化し、分解能を更に向上させ、同時に AlGaAs 系の阻止能を実験的に押え、更にコンピュータによるスペクトルの正確な処理により原子層オーダーの分析が可能となる見通しを得た。

そして、本分析法が益々超格子結晶評価技術として有用になるばかりでなく、超格子機能素子製造のための新しいエッチング加工、表面保護膜形成及び電極形成プロセス技術を研究開発する上で、表面分析及び薄膜との界面分析のできる RBS 法は非常に重要であることを確認した。

(4) 研究成果の検討

GaAs, AlGaAs 中での Si 不純物の拡散は、通常のイオン注入後に行なわれるアニール処理で、かなり著しいものであることが明らかとなったが、この事実は、変調ドーピングした AlGaAs/GaAs 超格子構造のような、極めてシャープなドーピングプロファイルを持つヘテロ構造の利用をはなはだしく困難にするものである。この対策としては、(1) Si 以外の、より小さい拡散係数をもつ、n 形ドーパントの開発。(2) 700°C 程度での低温プロセス技術の開発。(3) 必要な所のみ部分的にアニールするレーザ・アニール技術の開発などが考えられる。

H₂ 導入により、従来に比べてより低い温度で高品質の AlGaAs 結晶を MBE で成長できる手がかりが得られたことは、上記 Si 不純物成長中の拡散を抑える上で有効な手法のひとつが得られる可能性を示している。さらに AlGaAs 結晶の高品質化に必要な H₂ の導入量は、通常の MBE 装置の主排気ポンプであるイオンポンプにととって、大きな負担となるほど多量でないため、容易に適用しうる技術であることが判る。しかし、今回の実験では、680°C で成長した AlGaAs 結晶について、H₂

の導入の効果を調べたものであるが、そこで得られた最も良質な AlGaAs 結晶でも液相成長法で作製されたものと比べると品質の劣るものである。その意味で、成長条件のより最適化を図ってゆく必要がある。

現有のイオンビーム加速装置（最大加速電圧 400KV）を用いた RBS による AlAs/GaAs 超格子結晶の評価を検討したところ、当初に予測した分解能は得られなかった。RBS そのものは、超格子結晶及びそれを用いた、超格子機能素子作製のための各種プロセスの評価に非常に有効な評価技術であると考えられることから現有の RBS 分析装置の改良が望まれる。その主な改良点は、検出器を低ノイズ化し、分析感度を向上すること、コンピューターによるデータの分析精度を高めること、イオンビームの加速エネルギーを倍以上引き上げること等である。

(5) 今後の研究課題

AlGaAs/GaAs 超格子結晶の成長技術としては、新鋭の MBE 装置の導入を行い成長技術の高度化を図る。その時本年度の成果である H₂ 導入技術の本格的な適用の検討をすすめる。また、超格子結晶だけでなく、比較的単純な二・三層の GaAs AlGaAs からなる多層構造についても研究をすすめることは、実用的な素子機能を探り出す上で有益なものと考えられる。

AlGaAs/GaAs ヘテロ結晶の評価技術としては、DLTS 法や SdH 法によるヘテロ界面の電気的特性の評価方法を確立する。フォトルミネッセンス測定技術についても、4.2 K での測定手法を確立し、超格子結晶及び多層構造結晶の光学的特性のより精度の高い評価方法を確立し、結晶成長への有効なフィードバックを実現する。

素子化のためのプロセス技術として、レーザー・アニール、イオン注入技術選択成長技術の、超格子結晶も含めた多層構造結晶へ適用を行い、不純物のドーピング、オーミック・コンタクトの形成技術等の検討をすすめる一方、高精度のエッチング技術の開発を旨としたドライエッチングの開発に着手する。

素子設計・評価技術として、素子動作時と同じ程度の高電界下における多層構造結晶の電導特性の評価技術について、調査検討を行い、結晶材料の素子化に備える。

2.2 超構造格子素子技術の研究開発

超構造格子素子を実現するには、よく制御された半導体薄膜結晶作成と、半導体結晶上への金属薄膜の形成が主要な基礎的課題である。この基礎的課題を解決する技術として、分子線エピタキシー（MBE）法と、その応用技術である、半導体－金属界面形成法の研究開発を実施した。本年度は、本研究開発計画の初年度であり、主として MBE 法の基本技術の開発に主眼を置き、以下述べる研究項目について研究開発を実施した。

2.2.1 概 要

(1) 超構造格子素子基礎技術

(a) 清浄表面作成技術

M B E技術の基本である、清浄表面作成技術について検討を行った。M B Eは超高真空(UHV)下で行う一種の真空蒸着法であるが、良好な半導体エピタキシャル膜を形成するためには、清浄な基板表面を作らなければならない。これは表面に不純物が存在すると飛来した半導体構成要素である原子(本研究では主としてSiを検討している)が基板上を十分にマイグレーションしてエネルギー的に安定な格子位置に落着く過程を妨げるからである。従って、不純物は結晶成長を妨げるとともに、少量であっても格子欠陥の原因になるため、極力取除かなければならない。

従来、Siの場合には、この清浄表面を作成する手段としては、基板を1200℃以上に加熱するいわゆるサーマルエッチング法が一般的であった。しかしながらこの方法では、素子作成に通常用いられる円形のSiウェハ―を処理するのには多くの困難を伴う。また、高温にすることにより、基板中の不純物の拡散が生じて素子作成に悪影響を与えるばかりではなく、熱歪みによって、基板にスリップラインや転位網が発生しやすいという欠点がある。このような欠点を解決し、良好なエピタキシャル成長を行えるような、低温清浄表面作成技術の開発が重要な研究課題となっている。本研究では、このような低温技術として、Gaビームを照射してシリコン酸化物を揮発性ガリウム酸化物に変換して昇華させ、清浄表面をうる、一種のドライエッチング法と、真空槽へ基板を挿入する前の表面処理として、非常に薄いシリコン酸化膜を形成する手法と、低温加熱とを組合せる新しい清浄化方法とを検討した。

まず、Ga照射法は、以下の手続きで行われる。すなわち、清浄シリコン表面は、空気中ではすぐに酸化するとともに、炭素等の不純物を多量に吸着してしまうので、パーオキサイドと呼ばれる方法により、約50Å程度のSiO₂膜を形成した後、真空槽に挿入する。このSiO₂膜および炭素不純物を除去するのに、1200℃以上に加熱するのが、前述のサーマルエッチング法であるが、Ga照射法では、基板を800℃程度に保った状態で、Gaの分子線を照射すると次の反応が生ずる。

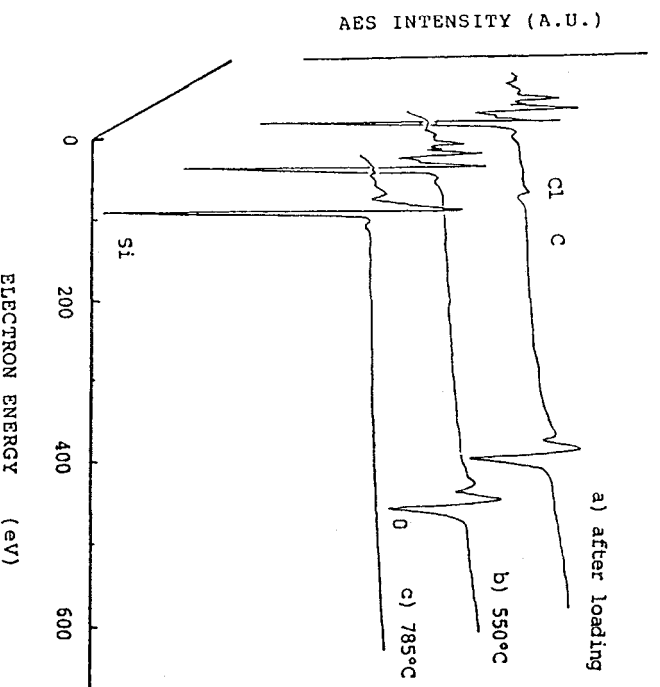


この反応で生じたGa₂O, SiOは揮発性の物質であり、800℃程度の低温で昇華し、後に清浄なシリコン表面が形成される。

Ga の分子線源の温度 820°C で Ga ビームをシリコン基板に照射したところ、 800°C の低温で清浄化できることが、反射電子線回析 (RHEED) およびオージニ電子分光 (AES) により確認された。しかしながら、Ga は Si 中ではアクセプタとなる不純物であり、かつ表面に吸着した場合に格子欠陥の生成核となる可能性があり、果して MBE 成長に適した基板表面が得られているかどうかは、十分に検討しなければならない。できればこのような心配のない、簡単な方法が望ましい。そこで、新しい清浄表面作成法として次のような方法を検討した。

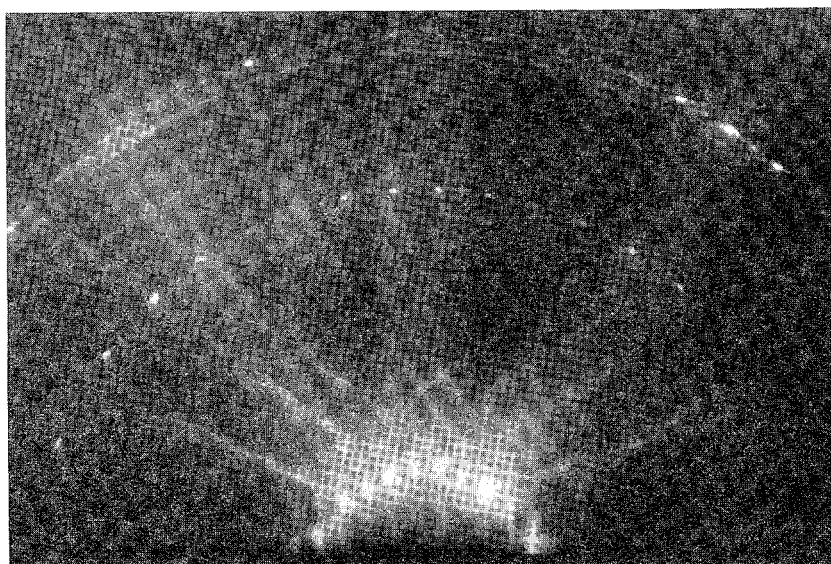
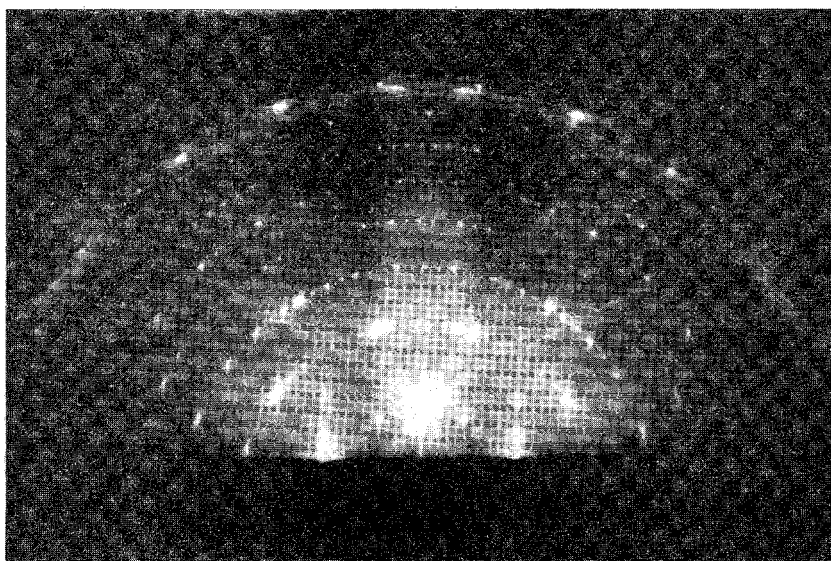
従来のパーオキサイド法で、 $50\text{\AA}$ 程度の酸化膜を形成した試料を AES 法で観測すると多量の炭素があることがわかる。この炭素が酸化膜のどこに存在するかは明確ではないが、酸化膜が分解蒸発する 800°C 以上の温度になっても依然として残存し、シリコンと反応して、蒸発しにくい SiC になってしまう。この SiC を除去するには、 1200°C 以上の高温がどうしても必要で、これが従来法の欠点となっていた。

この酸化膜を形成する前処理方法を再検討し、 HNO_3 煮沸処理を十二分に繰返し、表面酸化と酸化膜除去を繰返した後、 HCl 煮沸処理によって $5\text{\AA}$ 以下という従来法よりも薄い酸化膜を形成したところ、AES 法で観測すると、感度以下の炭素しかないことが判明した。この AES スペクトルを第 2.2.1-1 図(a)に示すが、最終酸化工程で吸着したと思われる塩素による小さな信号がみられるものの炭素による信号は全くみえない。



第 2.2.1-1 図 シリコン表面のオージニスペクトル

この試料を500℃程度に加熱すると、上記の塩素は簡単に蒸発してしまい、第2.2.1-1図(b)に示すように、酸化シリコン、純シリコンおよび酸素による信号のみが観測される。さらに加熱温度を700℃以上にすると、薄い酸化膜もなくなり、純シリコンによるオージェ信号のみが観測される(第2.2.1-1図(c))。この表面をRHEEDで観測したところ、第2.2.1-2図に示すように、清浄シリコン表面に固有の超構造パターン($(111)-7\times 7$, $(100)-2\times 1$)が、 (111) 面および (100) 面の試料、いずれでも得られた。

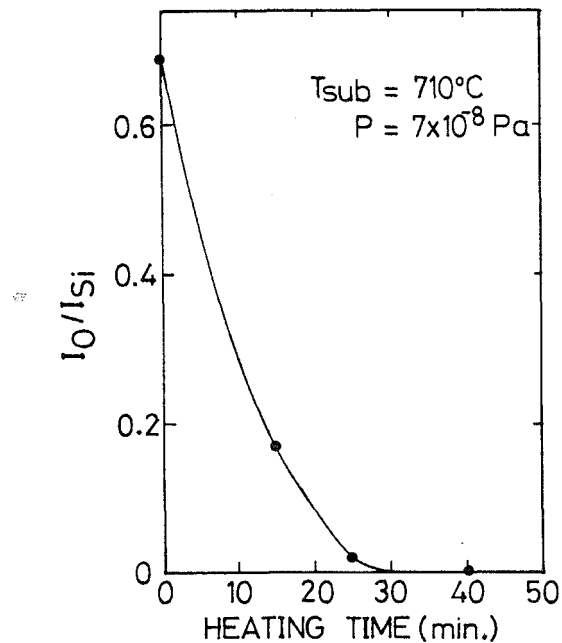


第2.2.1-2図 清浄化シリコン表面のRHEEDパターン

a) $(111)-7\times 7$ 構造

b) $(100)-2\times 1$ 構造

このような清浄表面が得られる温度について検討したところ、 710°C で30分以上の加熱を行えばよいことが判明した。第2.2.1-3図は、その様子を示したもので、酸素のオージェ信号強度を加熱時間に対してプロットしたものであり、30分後には消失していることがわかる。



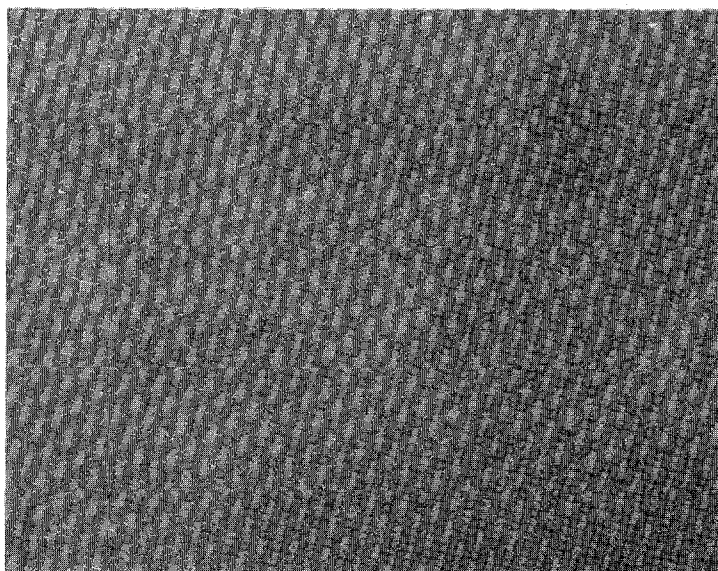
第2.2.1-3図 酸素オージェ信号強度の時間変化

本方法ではGaといった不純物となりうる分子線など一切使用しないので簡便であるばかりではなく、不純物分布への悪影響や格子欠陥の発生も減少することが期待できる。

実際に、この方法で作成した清浄表面上にシリコンのMBE成長を検討したところ、格子欠陥の少ないエピタキシャル層が得られることが確認できた。第2.2.1-4図は、(100)基板上に 750°C でMBE成長させ、セコエッチング法による格子欠陥の様子をみたものであるが、不十分な表面処理の場合にみられる点欠陥の発生はなく、また、転位もほとんど観測されない。従って、十分MBE用の基板として使用できるものである。

この方法では、 750°C 程度の加熱だけで清浄表面が得られるため、素子作成用の標準的なシリコンウェハーに簡単に適用でき、超構造格子素子を作成する上で非常に有効である。

なお、本研究で開発した前処理方法を第2.2.1-1表にまとめる。このうち HNO_3 煮沸処理は表面近傍の不純物を除去するための処理であり、 NH_4OH および HCl 煮沸処理は、アルカリおよび酸による仕上げのための処理である。



第 2.2.1-4 図 Si-MBE 膜のエッチング後の表面写真

第 2.2.1-1 表 シリコン基板前処理方法

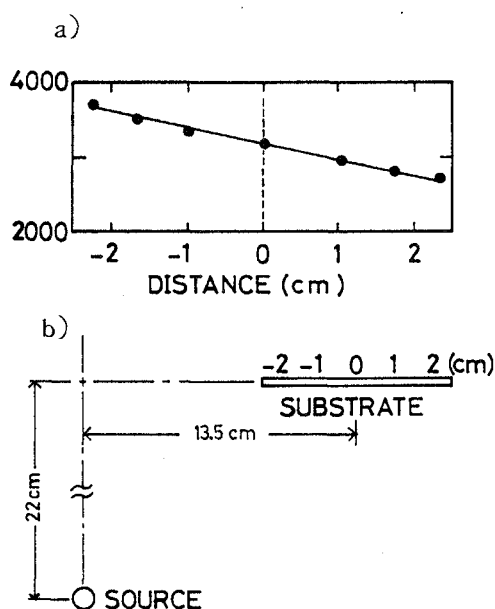
工 程	仕 様
脱脂洗浄	純水 水洗 10min ↓ アルコール超音波洗浄 5min×2 ↓ トリクロ煮沸洗浄 90℃, 15min ↓ アルコール超音波洗浄 5min×2 ↓ 純水水洗 10min ↓
HNO ₃ 煮沸処理	3 ↓ 4 ↓ 回 ↓ 処 ↓ 理 ↓ を ↓ くり ↓ 返す HNO ₃ 煮沸 120℃ 10min ↓ 純水水洗 5min ↓ HF エッチ 2.5%HF 1min 浸漬 ↓ 純水水洗 10min ↓ 基板表面ぬれ性評価 ↓
NH ₄ OH 煮沸処理	NH ₄ OH(20%)+H ₂ O ₂ (20%)+H ₂ O(60%) 90℃, 10min ↓ HF エッチ 2.5%HF 1min 浸漬 ↓ 純水水洗 10min ↓
HCl 煮沸処理	HCl(60%)+H ₂ O ₂ (20%)+H ₂ O(20%) 90℃, 10min ↓ 純水水洗 15min ↓ 基板表面ぬれ性評価

(b) 分子線源の開発

良好なMBE成長を達成するためには、清浄基板表面の作成とともに、良質の分子線を形成することが必須である。シリコンのような高融点材料の分子線の作成には通常の抵抗加熱によるクヌードセル型のものでは困難を伴うため、電子線加熱法による分子線源の開発を行い、MBE成長の予備検討を行った。

電子銃により1600℃以上にSiを加熱するのは比較的容易であるが、この方法により作成した分子線がどのような拡がりを持ち、MBE成長膜の膜厚均一度にどのような影響を与えるかを検討した。

第2.2.1-5図は、基板回転を行わずにシリコンを石英基板上に蒸着した場合の膜厚変化を示す。



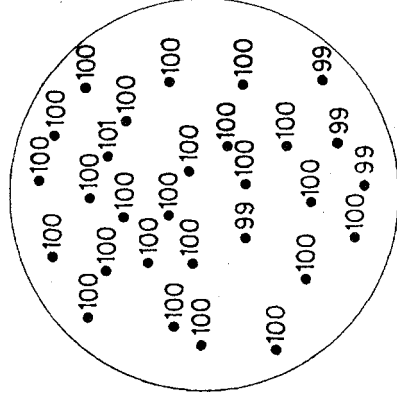
第2.2.1-5 シリコン膜厚分布

(a) 膜厚分布実線は計算値

(b) 分子線源と試料との位置関係

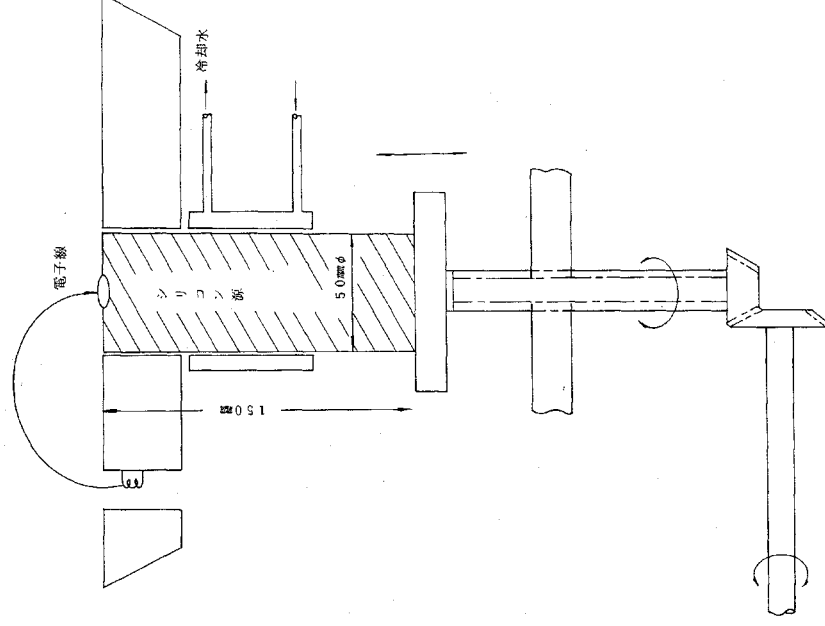
ここで電子銃と基板との距離は約22cm、ビームと基板面とのなす角度は約30度である。この図で実線で示したものは、点状の分子線源とした場合の膜厚分布の計算結果であり、実測値はほぼこの実線に一致している。従って、電子銃による分子線源はほぼ点状と考えてMBE装置を設計してよいことがわかる。

この状態での膜厚の均一度は、基板回転を付け加えると、50mmφ試料上で、±0.6%程度の均一度が達成できる見通しを得た。その様子を第2.2.1-6図に示すが、ここでは膜厚の平均値を100としてプロットしてある。



第 2.2.1-6 図 基板回転を行った場合の膜厚分布
(50mmφ 基板)

M B E 膜の質を向上するためには、成長室をできるだけ大気にならざらないことが必要である。これは特に分子線源の純度を上げるために必要であるが、そのためにはシリコン分子線用のシリコンソースが十分大きいことが望ましい。そこで従来の分子線源の容量の20~100倍の大きさを有する大型の分子線源の開発を行った。第2.2.1-7図にその概念図を示すが、この装置では、直径50mm、



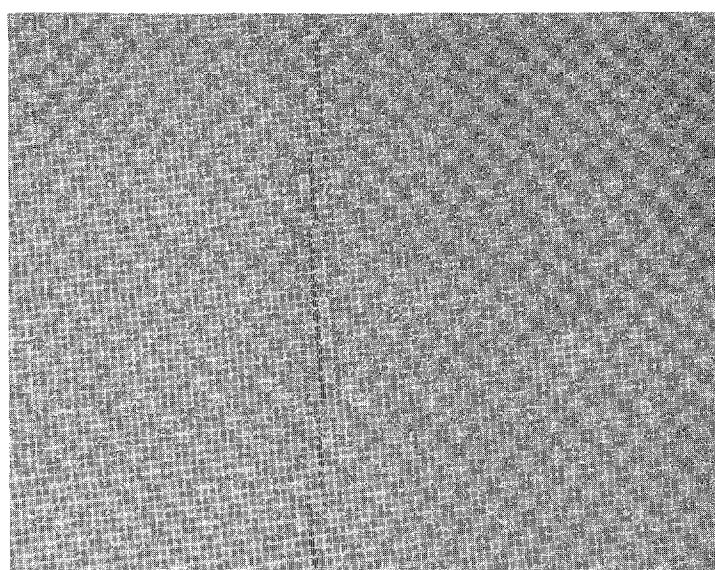
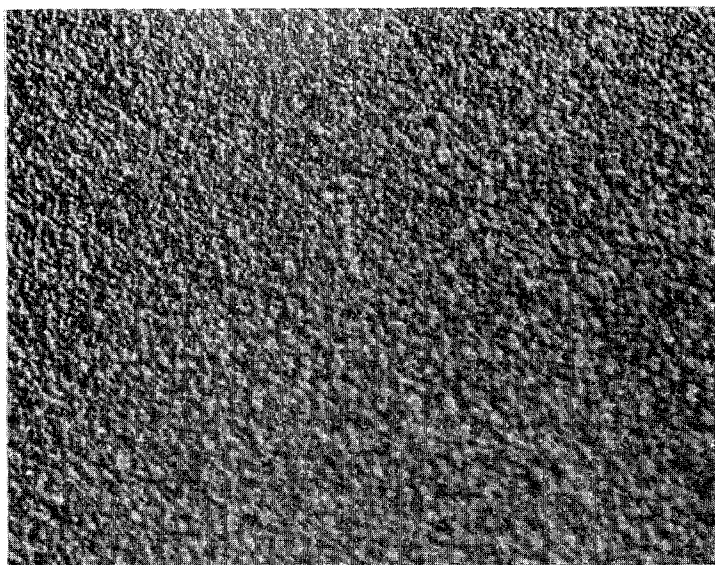
第 2.2.1-7 図 新型シリコン分子線源

長さ100mmの高純度FZ単結晶シリコンロッドをソースとして使用できるため、MBE膜の高品質化に有効である。シリコンロッドは、UHV下で、回転するとともに、常時、上表面が電子線の焦点位置にくるように押上げ機構を有している。

(c) Si-MBE 膜形成技術の予備検討

前記、低温表面清浄化法で作成したシリコン基板上にMBE成長が可能であるかについての予備検討を行い、第2.2.1-4図に示すように格子欠陥の少ないMBE膜がえられた。

また、前記シリコン分子線源で生成した分子線の純度がMBE膜形成にどのように効くかの予備検討を行った。第2.2.1-8図(a)はシリコンソースを新たに入れてすぐに成長させた場合のMBE膜の格子欠陥の発生具合を示したものである



第2.2.1-8図 Si-MBE膜のエッチング後の表面

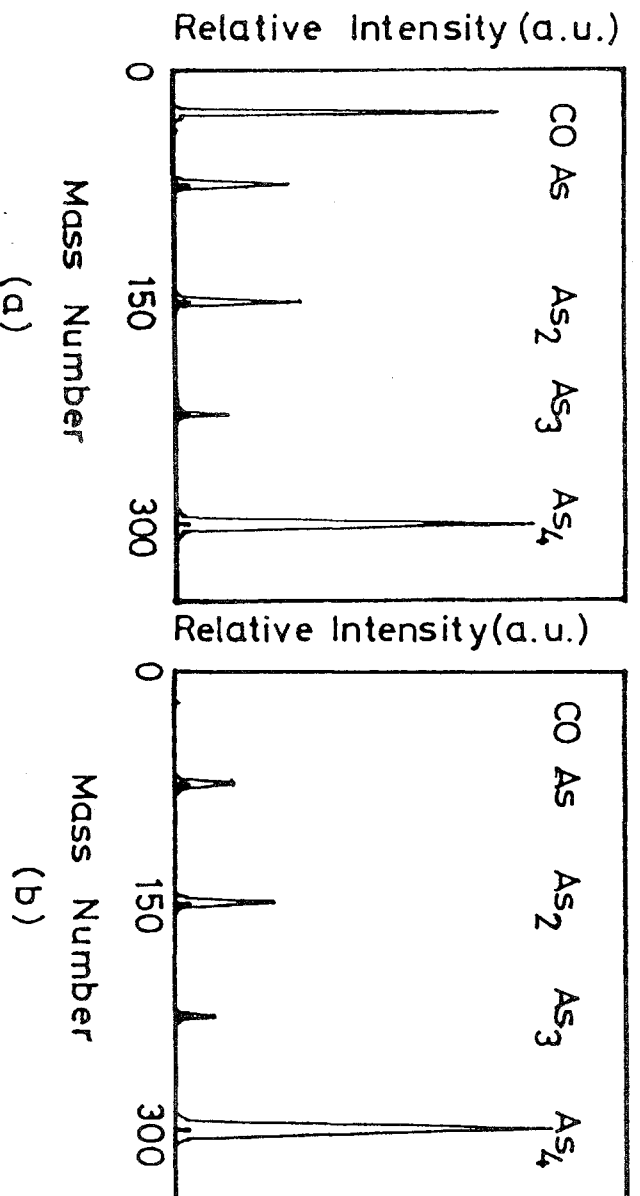
- a) 1回目の成長
- b) 3回目の成長

が、多量の点欠陥が発生していることがわかる。一方、ガス出しを十分に行い、3 回目の MBE 成長を行った場合の結果を第 2.2.1—8 図(b)に示すが、前述の点欠陥は大巾に減少していることがわかる。このことから大型分子線源の開発の必要性がうかがえる。

(d) 不純物及び化合物半導体用分子線源の予備検討

不純物用および化合物半導体 MBE に使用できる分子線源の予備検討を行った。分子線としては、Ga, Sb, Al, As, Be 等が必要であるが、今回はほぼ全部の元素に対して使用できる P—BN を用いた分子線源の検討を行い、シリコン MBE 膜への Ga および Sb のドーピング、AlGaAs 系の化合物半導体 MBE のための予備検討を行った。

抵抗加熱型の分子線源の場合、CO の発生が重要な問題である。第 2.2.1—9 図(a)は分子線源組立て後、通常のベークリングを行い、GaAs を成長させる条件に設定した場合の、MBE 装置内の雰囲気ガスの分析結果である。



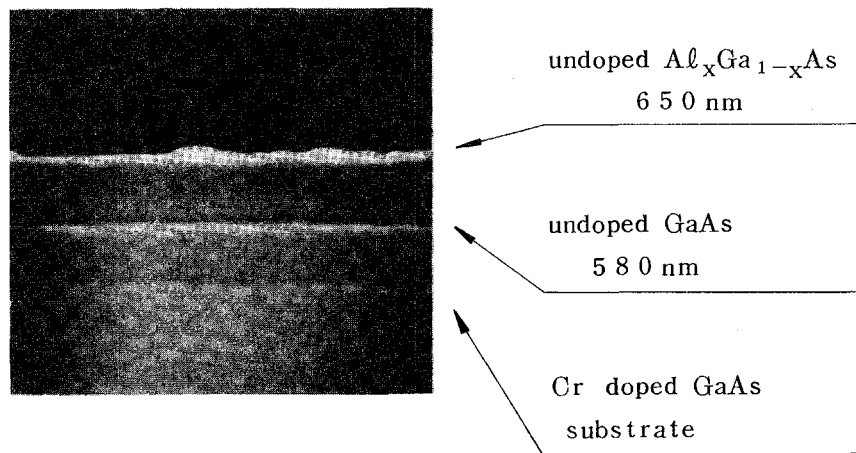
第 2.2.1—9 図 分子線検討時の雰囲気ガス分析

- (a) 分子線源組立て直後
- (b) ガス出し後

多量の CO が発生していることがわかるが、試料交換のたびに大気さらしていたのでは、大巾な CO の低減は行えなかった。そこで、高温部の再洗浄と、試料交換時に成長室を大気にさらさないように改良したところ、図 4.1.9(b)のように大巾な CO の低減が可能となった。しかしながら CO のレベルはさらに低減する必要があるため、ベークリング法の改良等を検討している。

Al の分子線をうるに際しては、Al のセル内でのはいり等による分子線源の破損が大きな問題である。ここでは、この Al のはいり現象を緩和するために、Ga と Al との混合物を用いる分子線源の予備検討を行った。Ga の蒸気圧は Al のそれより 1 桁高いため、セル内の混合比は次第に Al 過多になるが、この点を十分考慮してセルの設計を行えば、安定な AlGaAs 成長用の分子線源として利用できる見通しを得た。第 2.2.1-10 図はこの方法で作成した AlGaAs/GaAs ヘテロ接合の SEM 像である。

11 μm



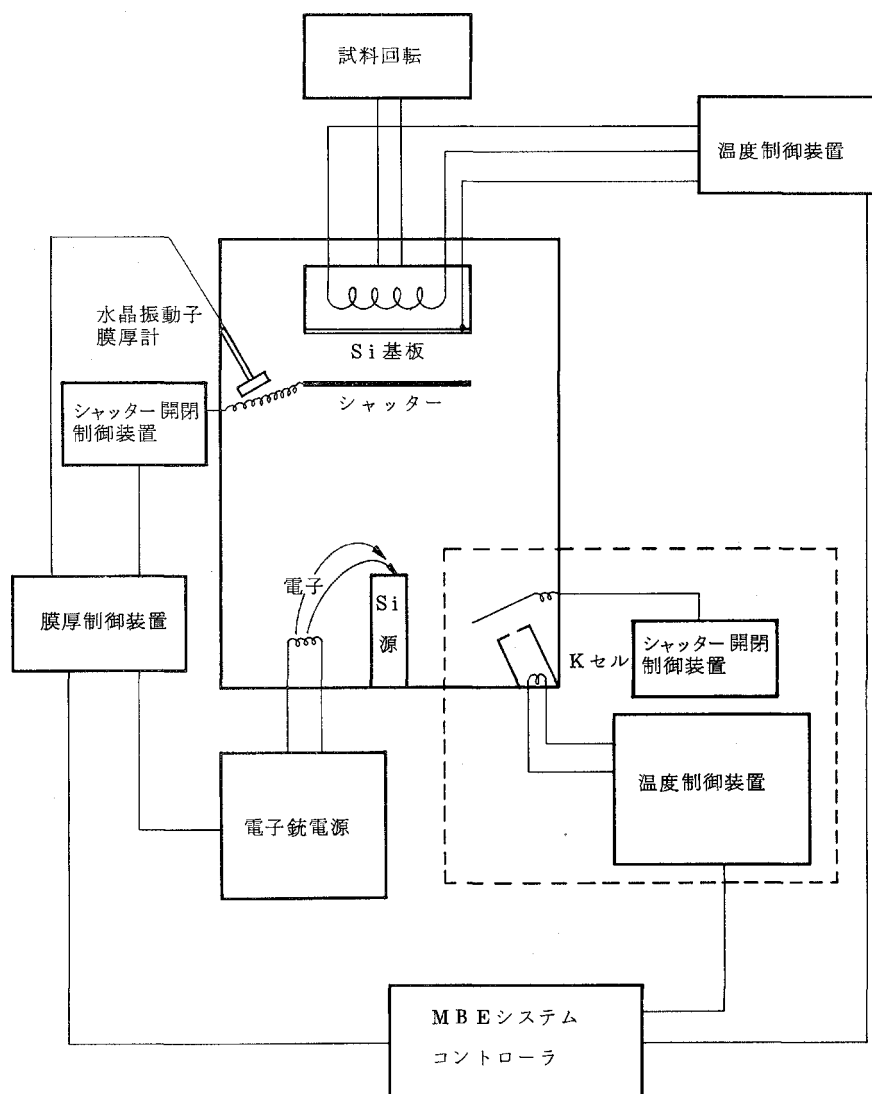
第 2.2.1-10 図 新型 Al セルを用いて作成した
Al_xGa_{1-x}As/GaAs ヘテロ接合

不純物用分子線源の検討に引き続き、シリコン MBE 膜への不純物ドーピングに関する予備検討を開始した。アクセプタとして Ga を、ドナーとして Sb を検討しているが、濃度としては両者とも、ほぼ $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ が限度である。これ以上の濃度をうるために、Ga のイオン化ドーピングの検討に着手し、Ga のイオンソースの製作を行った。また、このイオンソースを UHV 下で作動するための条件を検討した。

(e) MBE 精密制御システムの検討

シリコン MBE 精密制御、特に膜厚制御に関する調査を行ったところ、現段階では、水晶振動子による膜厚計が一番よいとの結論に達し、膜厚計による制御システムの開発に着手した。

第 2.2.1-11 図は制御システムの概念図である。シリコンの成長速度は水晶振動子で検出し、あらかじめプログラムされた速度になるよう、膜厚制御装置により電子銃電源を制御する。



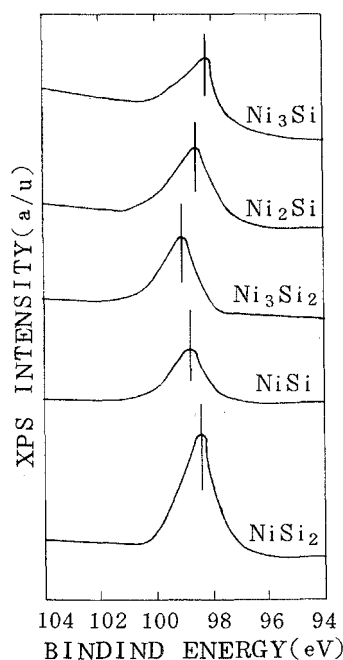
第 2.2.1 - 1 1 図 MBE 精密制御システム概念図

今回は、基板温度の制御とシリコンの成長速度の制御方式の開発に着手し、成長速度の感度として $0.1 \text{ \AA} / \text{sec}$ 程度は達成できる見通しを得た。引続いて、この制御系は MBE システムコントローラを用い、不純物用分子線源の制御にまで拡大して、MBE 成長を総合的に精密制御できるシステムを開発する。

(f) 超構造格子素子用材料の探索

超構造格子用の埋込み用材料として、Ni シリサイドの検討を行った。シリコン単結晶膜上に、Ni 分子線を照射し NiSi_2 膜を成長させることを目標にしているが、その予備検討として、各種バルク Ni シリサイドの X 線光電子分光 (XPS) による電子構造に関する検討を開始した。今回は、シリコンの 2p 準位の化学シフトを調べたところ、第 2.2.1 - 1 2 図にみられるように、Si と Ni の組成比に対して、電荷移動に系統的な変化のあることがわかった。

この手法を用いれば、MBE 法で作成する Ni シリサイド電極膜の電子構造を評価できる見通しを得た。



第 2. 2. 1 - 1 2 図 Ni-Si 化合物の Si_{2p} 光電子スペクトル

(2) 結晶成長・評価技術

本年度は膜厚制御及び、シリコン中の Ga, Sb 等の不純物を検出する手法としてイオンマイクロアナライザー法についての予備検討を行った。

(a) シリコン MBE 膜の膜厚制御

前述のように、水晶振動子による膜厚計と基板回転機構とを組合せることにより、膜厚制御性 $\pm 5\%$ 以下を十分達成できる見通しを得た。

(b) シリコン中の超格子様不純物の検出手法の開発

超構造格子素子作成に必要な不純物の導入の様子を評価検討するための、不純物検出手法としてイオンマイクロアナライザー法の検討を開始した。測定法を従来の直流増巾方式からパルスカウンティング方式に改良することにより、感度として約 2 桁向上することが判明し、超格子様に添加された不純物が検出できる見通しを得た。

(3) 加工・プロセス技術

超構造格子素子作成技術のうち、微細加工を要する加工方法に関する予備調査を行った。

埋込み電極の作成は、最終的には X 線リソグラフィを使うのが望ましいが、予備検討としては、レーザ光によるホログラフィックな微細加工が利用できる可能性のあることが判明した。

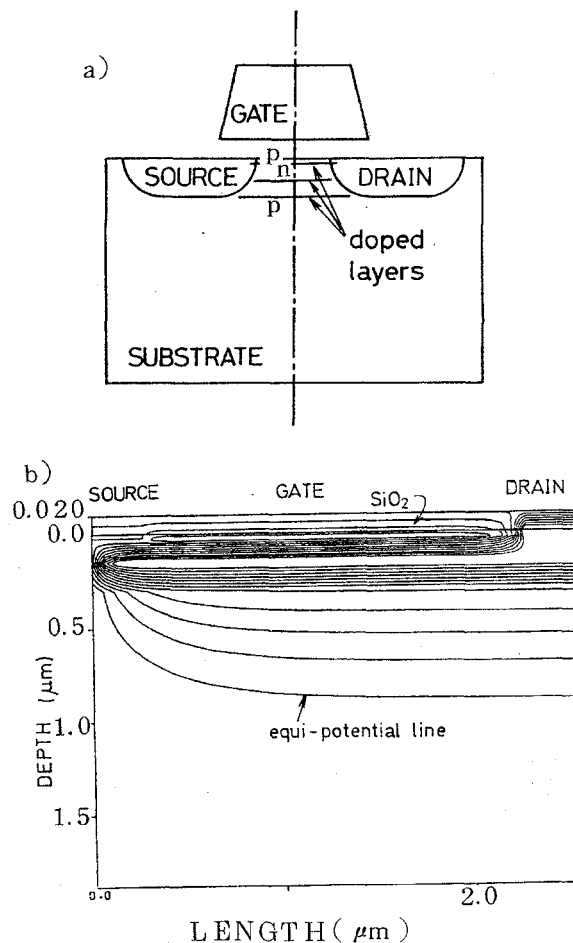
(4) 素子設計・評価技術

(a) 二次元解析プログラムの開発

超構造格子素子設計のための二次元解析プログラムの開発に着手した。これま

で、ポアソン方程式と電流連続の式を空間二次元で数値解析をする「二次元数値解析プログラム」が開発されており、デバイスの動作解析、設計に供されてきた。このプログラムを拡大発展させることにより、超構造格子素子を設計、解析することを目指している。

今回は、これまでのMOSFETの動作解析手法を改良し、その結果を確認するために、超格子様に不純物を添加したMBE層を用いたMOSFETの動作シミュレーションを行った。超格子様の非常に薄いドーピング層を有する構造をALD(atomic-layer doped)構造と呼んでいるが、この構造をMOSFETに適用した場合、 $1\mu\text{m}$ を切る短チャンネルの場合でも、通常の素子構造でみられる、ゲート閾値電圧のシフトやパンチスルー現象が正じないことがわかった。ここではさらに pnp 三層構造にまで拡張してシミュレーションを行ったところ、第2.2.1-13図に示すようなポテンシャル分布が得られた。



第 2.2.1-13 図 二次元解析によるポテンシャル分布

a) 超格子様不純物を有する MOSFET

b) MOSFET 内のポテンシャル分布

これは、一見複雑なポテンシャル分布ではあるが、通常のパンチスルーを押える構造である。閾値電圧も短チャンネル化しても極端なシフトは生じないことが確認できた。このように、今回開発した手法により、超格子様に不純物を添加した素子の動作シミュレーションが可能であることがわかった。今後は現象論的アプローチを改善し、かつ動的機構も考慮に入れた解析プログラムへと発展させ超構造格子素子の動作解析・設計手法を開発する。

(b) 材料評価技術の調査

超構造格子素子用材料開発に資するため、金属と半導体界面の原子構造・電子構造を調べる手法として光電子分光法に関する調査および予備検討を行った。

そして第2.2.1節(1)で述べたように、Niシリサイド膜の電子構造を検討するのに有力な手段であることがわかった。また、原子構造の評価には、イオン散乱法が有力であることが予備調査の結果判明した。

(5) 今後の研究課題

超構造格子素子の研究開発はその緒についたばかりであり、解決すべき研究課題は山積している。当面は、シリコン系材料のMBE技術を開発することが急務であり、次年度は本格的に取り組む。特に不純物ドーピング技術を開発し、精密制御技術とあわせて、基礎技術の確立が必要である。また埋込み制御電極のための、シリサイド膜の研究を早期に本格化する必要がある。

3. 研究成果の分析ならびに問題点

3.1 研究成果の分析

3.1.1 概 要

「超格子素子の研究開発」は、本年度後半からスタートし、正味数ヶ月という短期間であったにもかかわらず、極めて効率よく調査研究が行なわれた。

まず「超格子素子総合調査研究」では、INSPECの文献検索による本研究開発に関連する内容を、国内は勿論、国外全域にわたり、ほとんど全てを調査し、かつ、関連特許調査も行なわれた。これらの調査は、新しく研究開発を行なうための常とう手段であるが、膨大な資料を、極めて能率よく整理し、かつ内容については各委員がそれぞれ分析紹介し、多角的に討論し、今後の本研究開発に資する点が極めて大きいものであった。

3.1.2 超格子機能素子技術の研究開発

「超格子機能素子技術の研究開発」では、今まであまり行なわれていないInAs系の、高移動度に着目し、InAs系が新材料系超格子結晶材料として重要な材料であることを明らかにしている。その為の新しいMBE装置を導入し、結晶成長の基礎技術を短期間で確立しつつある。

また超格子構造で一番問題になるドーピング用不純物の拡散、ならびに組成成分の拡散を抑えるために、結晶成長温度を、H₂ガス導入により、従来の結晶成長温度の720℃から650℃近くまで下げ得ることを明らかにし、超格子構造形成技術を大きく前進させた。

更に形成膜の評価法もPL, DLTS、シュブニコフ・ド・ハース効果等を駆使し、それらの評価法が本研究では極めて有用であることを明らかにしている。

3.1.3 超構造格子素子技術の研究開発

「超構造格子素子技術の研究開発」では、基板Siの清浄がキー・ポイントであるが、従来はSiを超高真空中で1200℃以上に加熱しなければならず、この研究では、従来よりも500℃近く低い710℃以上の加熱で十分な清浄表面が得られる新技術を開発し、この方面に与えるインパクトは極めて大きい。

不純物のドーピングには、例えばGaのイオン化ドーピング等を試み、より高濃度のドーピングの可能性を明らかにしている。

また、超構造格子形成に不可欠な埋込用材料としてのNiシリサイドの検討も、基礎から極めて組織的に調べている。

以上の如く、本年度は極めて短期間ではあったが、当初の予想よりも、むしろ順調に研究開発が進められていると思われる。

3.2 今後の研究課題

以上の成果に立脚して以下のような点が今後の課題であろう。

3.2.1 結晶成長基礎実験装置について

セルを増設して3元系、あるいは4元系からなる材料の結晶成長などを可能にし各種超格子結晶の成長基礎実験をおこなうこと、成長状況をモニタするための各種の分析機能を付加し、適切な結晶成長条件の確立をはかること、試料準備室を設け実験効率の大幅な向上と、成長する結晶の品質向上をはかること、さらには計算機制御系を備えることなどが重要な課題であろう。

3.2.2 結晶成長基礎実験について

今まであまり報告例のない新材料系超格子結晶成長については、その第一段階としてInAs および GaSb の薄膜結晶を成長させ、その基本的な特性を調べることが必要である。

具体的には、InAs は薄膜結晶を成長させ、電子移動度とキャリア密度の関係などを調べること、GaSb では同じく薄膜結晶を成長させフォトルミネセンスなどによって結晶性の評価を行うことなどが主要な課題である。

3.2.3 素子加工技術の検討と予備の実験について

超格子機能素子ならびに超構造格子素子の作製に備えて、素子加工技術の検討と予備の実験を行う必要がある。この技術は、素子作製だけでなく、結晶の特性評価用試料の作製にも必須である。

3.3 今後の問題点

今後の問題点としては、今までのMBE一辺倒ではなく、MOCVD、ならびにイオン注入技術とのコンビネーションを考えていくべきではなかろうか。すなわち、MBE，MOCVD，イオン注入の三つの技術がある一つの技術として収束した時、本研究開発に大きな進展がみられるように思われる。

む す び

この編は昭和56年度において、工業技術院より委託を受けた次世代産業基盤技術研究開発の「超格子素子総合調査研究」の成果を記載したものである。その中で主要な部分は以下の如くである。

1. 超格子素子の作製のための技術動向調査を行ったこと。
2. 研究開発の進捗状況等の調査を行ったこと。
3. 研究開発の進捗状況等の調査をふまえ問題点の摘出、研究成果の分析を行ったこと。

II編 超格子機能素子技術の研究開発

「Ⅱ 超格子機能素子技術の研究開発」

担当 富士通株式会社
住友電気工業株式会社
昭和57年3月（130頁）

異なる材料による極薄膜結晶を周期的に多層に積層した超格子機能素子にかかわる基盤技術を確立するために、超格子機能素子に適した材料の探索、開発を行うとともに、結晶成長基盤技術及び結晶評価技術を確立する。また超格子機能素子を作製するための各種加工・プロセス技術及び素子設計評価技術の開発を行う。

本年度は超格子機能素子基礎技術及び結晶成長・評価技術についての研究開発を行う。

1. まえがき

本研究は超格子結晶による新機能素子にかかわる基盤技術の確立を目的とした、超格子機能素子用材料の探索、開発の基礎技術、及び超格子結晶成長技術、結晶評価技術について実施した研究である。

従来、半導体素子技術の高度化は、主として在来結晶を用い、素子設計の最適化、及び素子の微細化等のプロセス技術の進歩によってもたらされて来た。しかし素子性能を更に向上させるには、電子移動度等の結晶固有の物理特性からの制限が窮極的には壁になる。この壁を打ち破り、更に前進させるためには、新しい構造の結晶及び機能による新素子の開発が必要になる。

結晶については、在来結晶の混晶、或は結晶構造を全く変えた超格子結晶で革新を図る方法が考えられる。しかし前者では従来の結晶を大幅に上回る物理特性を得ることは難しい。従って異なった電気特性を持った異種の極薄結晶を交互に積層し、人工的に電子帯構造を制御、設計した超格子結晶で素子性能の向上を目指した。

本機能素子開発の鍵を握っている主要技術の一つは超格子結晶成長技術である。従って56年度は結晶開発に重点を置いて研究を進めた。即ち超格子機能素子に適した材料の探索、開発を行うために、新規化合物半導体材料（GaSb, InAs等）について、格子定数の整合等の調査研究、新材料系超格子結晶成長装置の設計、及び新材料の結晶評価の基礎実験を行った。これら、研究と平行して超格子結晶の中で比較的、研究が進んでいるAlGaAs/GaAs系超格子結晶成長技術の調査研究を行うとともに、本結晶の品質及び物理特性の評価技術について基礎研究を行った。

2. 研究実施責任者

富士通株式会社 個別半導体事業部

部長 付

柳 山 脩

住友電気工業株式会社 研究開発本部

主任研究員

本 吉 健 也

3. 研究項目と実施状況、研究担当者氏名

3.1 研究項目

超格子機能素子技術を開発するために、次の研究を実施した。

(1) 超格子機能素子基礎技術

(2) 結晶成長評価技術

3.2 実施状況

3.2.1 超格子機能素子基礎技術（住友電気工業株式会社担当）

新規の化合物半導体材料（GaSb, InAs 等）について、格子定数の整合性等の調査研究を行うとともに、新材料系超格子機能素子の基礎検討を行うため、結晶成長基礎実験装置を設置し、結晶成長基礎実験及び結晶評価実験を行った。

3.2.2 結晶成長評価技術（富士通株式会社担当）

(1) 結晶成長技術

AlGaAs/GaAs 系超格子結晶成長技術の調査研究を行うとともに、水素導入MBE（分子線結晶成長）技術による成長の低温化技術について検討した。

(2) 結晶評価技術

超格子結晶の品質及び物理特性を評価する技術として、PL（ホトルミネセンス）、DLTS（深い準位の過度応答測定）、シュブニコフ・ド・ハース効果、及びイオン後方散乱分析法による評価技術の基礎研究を実施した。

3.3 研究担当者氏名

富士通株式会社

氏 名	役 職
柳 山 脩	個別半導体事業部部長付
橋 本 寿 夫	個別半導体事業部開発技術部長付
龍 田 茂	" 開発技術部
南 部 和 夫	" "
斉 藤 淳 二	" "
近 藤 和 博	" "

住友電気工業株式会社

氏 名	役 職	備 考
本 吉 健 也	研究開発本部主任研究員	(変更前) (変更後)
吉 田 健 一	研究開発本部主任研究員	
井 口 信 一	研究開発本部技師	
林 秀 樹	研究開発本部主任研究員	
	研究開発本部	
松 居 祐 一	〃	
佐 藤 忠 男	〃	
石 原 豊 秀	〃	
福 池 健 次	〃	

4. 超格子機能素子基礎技術

4.1 本年度の実施計画と成果の概要

本年度は新規の化合物半導体材料（GaSb, InAs 等）について、格子定数の整合性等の調査研究を行うとともに、新材料系超格子機能素子の基礎検討を行うため、超格子結晶成長装置の設計、発注を行い、新材料の結晶評価の基礎実験を行うことが当初の計画である。

この計画にもとづいて、各種の新規な化合物半導体材料について基礎的物性定数の面から調査・検討を行い、新しい超格子機能素子に適した材料として、InAs, GaSb, AlSb およびこれらを含む混晶材料を InAs, GaSb その他の基板結晶上に成長させたものが興味ある研究対象であることがわかった。またこれまでに公表されている超格子結晶材料およびその基礎的特性などを検討し、新材料系超格子素子の構造として考え得るものをいくつか案出した。

つぎに結晶評価の基礎実験については、新材料超格子結晶を成長させるための基板結晶の候補としてあげられる InAs, GaSb, InP などを検討した。このうち InAs と GaSb について表面の研磨、エッチングなど各種の処理を行った後の表面状態をオージェ電子分光、エリプソメトリ、表面粗さ計、光学顕微鏡などの手段を用いて調べ、薄膜結晶成長に適した基板表面状態を得るための表面処理条件を見出した。

また結晶成長基礎実験に関しては、本年度は蒸発源セル 2 本を備えた結晶成長基礎実験装置（MBE 装置）を設置、稼働させ、まず結晶成長の態様などがよく知られている GaAs をとりあげ、GaAs 基板上に $0.3\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の厚さの GaAs 層を成長させた。成長した結晶の表面は鏡面であり、また成長速度は $0.7\ \mu\text{m}/\text{時}$ であった。

以上のように当初計画に沿って順調に研究は進捗し、所期の成果が得られた結果、今後新材料系超格子結晶および素子の研究開発をすすめるための基礎が得られた。

4.2 各節の要旨

4.2.1 各種新材料の調査検討

InAs, GaSb その他各種の新規な材料について電子移動度、エネルギー・バンド・ギャップ、格子定数の整合性など基礎的物性定数の面から調査検討した。超格子機能素子の材料に関し重要な項目である電子移動度の点では InAs および GaInAs などがすぐれている。格子定数については InAs と GaSb は比較的近い値を持っており、GaInAs, GaAsSb のような 3 元素からなる混晶を作ることによって厳密に格子定数を整合させることができる。また、AlInAs, AlGaSb などの Al を含む混晶は広いバンド・ギャップ・エネルギーをもち、ヘテロ接合のキャップ層として用いることができる。

これらの点から、InAs, GaInAs など電子移動度の大きい材料を動作層に用い、こ

れに格子整合する材料でヘテロ接合のキャップ層を形成したものが有望な材料の組合せであることがわかった。

新材料系の超格子結晶についてはこれまでに InGaAs-GaAsSb, Ge-GaAs, GaAsP-GaAs, GaInP-GaAs などの組合せが欧米で一部研究されている程度の段階であり、今後その可能性が大いに期待できるものである。

InAsなどを動作層とする超格子機能素子として、動作層に平行に電流を流すタイプの構造と、動作層に垂直な方向に電流を流すタイプの構造とが考えられる。この両者のタイプについて具体的な素子構造を数種類案出した。

4.2.2 新材料の基礎実験

超格子結晶を成長させるための基板結晶は表面状態が平坦，均一で、表面酸化膜ができる限り薄いものであることが必要である。ここでは、InAs および GaAs 結晶について、表面研磨およびエッチングの条件を種々変えて、それぞれについて表面状態をオージェ電子分光，エリプソメトリ，表面粗さ計，光学顕微鏡などの手段を用いて評価した。

InAs に関しては、粗研磨および鏡面研磨した結晶表面を $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 、その他数種のエッチング液でいくつかの条件でエッチングし、表面粗さ計により表面凹凸の状態を評価し、同時にエリプソメトリとオージェ電子分光を用いて表面酸化膜の厚さと組成などを調べた。この結果、表面酸化膜の厚さが約 $50 \text{ \AA}$ であり、かつ表面の微細な凹凸が数百 $\text{ \AA}$ 程度の良好な表面状態が得られるような表面処理条件が見出された。

また GaSb に関しても鏡面研磨した結晶表面を Br_2 - メタノールその他のエッチング液でエッチングし、同様にオージェ電子分光，表面粗さ計などで表面状態を評価した。GaSb の場合、表面粗さおよび表面酸化膜厚に関して InAs と同等の良好な状態が得られるが、このようなエッチングを行ったとき、結晶表面に転位に関係すると見られるエッチ・ピットが現れることが難点である。GaSb のエッチング処理についてはさらに検討が必要である。

4.2.3 結晶成長基礎実験

超格子結晶の成長基礎実験を行うため本年度に MBE 装置を設置した。装置は成長室，成長室用超高真空排気系統一式，基板ホルダ，蒸発源セル 2 本およびそれらの電源，制御系統からなる、結晶成長基礎実験に必要な最小限の構成となっている。

成長室の真空度は 2×10^{-10} Torr 以下の超高真空であり、基板加熱は 800°C まで、蒸発源セルの加熱は 1250°C まで可能である。

この結晶成長基礎実験装置を用いて、まず成長の態様などのよく知られた GaAs をとりあげ、成長基礎実験を行った。GaAs 基板結晶上に $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さの GaAs

を成長させ、成長速度約 $0.7 \mu\text{m}/\text{時}$ を確認した。成長厚さは成長時間に対して直線的に増加しており、また成長した結晶の表面は良好な鏡面状態であった。この結果によれば、新規の材料を用いた超格子結晶の成長基礎実験に着手することが可能である。

4.3 研究内容の詳細

4.3.1 各種新材料の調査・検討

1970年のL. Esaki等の提案以来、次々と理論的な考察がなされ、⁽¹⁾ 実験的^{(2)~(4)}にはCVDによるGaAs/GaAs_{1-x}P_x構造の作製などが試みられたが、⁽⁵⁾当初は理論的に予測された特性を実現する超格子構造を作製することはできなかった。ところが分子線エピタキシー（以下MBEと記す）の研究が急速に進展したため、1972~3年頃には、層の厚さが数10Å~数100ÅのGaAs-Ga_{1-x}Al_xAs系の超格子構造^{(6)~(8)}が作製できるようになり、^{(6)~(8)}それ以後は、これらの構造の電子物性の特異性が次々に明らかにされていった。すなわち、単一ポテンシャル井戸⁽⁹⁾と超格子⁽¹⁰⁾で、電気伝導特性の測定により量子効果が観測された。また共鳴ラマン散乱⁽¹¹⁾と磁気共鳴⁽¹²⁾による観測により、サブバンド幅が制御できるという超格子の性質に焦点が当てられた。そして、H. Sakaki等によって1976年に開始されたヘテロ界面に沿う超薄膜中の二次元電子伝導の研究は、^{(13)~(15)}その後、変調ドーピング技術を生み出す端緒となり、⁽¹⁶⁾さらにこれが基礎となってGaAs-Ga_{1-x}Al_xAsヘテロ接合を用いた高電子移動度トランジスタ（HEMT）⁽¹⁷⁾の誕生へと発展していくことになった。これらのGaAs-Ga_{1-x}Al_xAs系の超格子構造の一連の研究と平行して、InAs-GaSb、In_{1-x}Ga_xAs-GaSb_{1-y}As_y、Ge-GaAs、InAs-GaAs等の新しい材料組合せによる超格子構造の研究が1976年頃より開始された。これらの新材料系の超格子では、種々のエネルギー・バンド構造、移動度をもった材料を比較的自由に積層成長させることができるので（格子整合を考慮することは当然であるが）、GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs系では得られなかった特異な現象、たとえば半導体と半金属との転移、が得られたり、超高速デバイスの可能性などが期待できる。

本報告では、まず(1)から(4)で、これまでに報告されている種々の材料の超格子および超薄膜についての文献調査結果を述べ、(5)で種々のⅢ-V族半導体の電子移動度、エネルギーバンド間隙、格子定数についての検討を行ない、(6)で電子移動度が大きいInAsを動作層とした超高速デバイスについて検討を加える。

(1) In_{1-x}Ga_xAs-GaSb_{1-y}As_y系超格子

GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs系では界面における伝導帯の不連続性がGaAsやGa_{1-x}Al_xAsの禁制帯幅に比して十分に小さいため、量子効果は伝導帯および価電子帯の各々で独立に生ずるものとして十分に解析が可能である。このような条件が崩れると簡

単な解析が適用できなくなる。たとえば $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}-\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ 系超格子^{(18)~(22)}では、 x, y の値が小さくなると $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の伝導帯が $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ の価電子帯と重なるため、両者から派生した波動の接続が重要な課題となる。H. Sakaki 等は、種々の x, y の値に対する $n\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/p\text{-GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ のヘテロ接合を MBE⁽¹⁸⁾により成長させ、その I-V 特性を測定した。これらの測定結果は、図 4.3.1-1 に示されているように、 x, y の値が小さい試料 A [$(x, y) = (0.62, 0.64)$] では、強い整流性を示すが、 x, y の値が小さい試料 D [$(x, y) = (0.16, 0.10)$] では、挿入図(D)に示すように、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の伝導電子が $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ の価電子帯の正孔状態と直接的に接触し始める。このときオーム性電流が流れる。

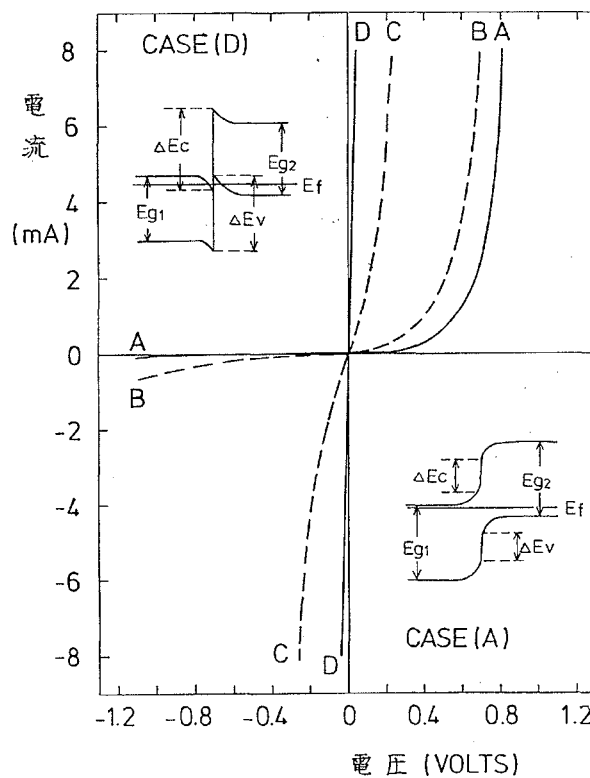


図 4.3.1-1 $n\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/p\text{-GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ ヘテロ接合の電圧-電流特性 (室温)⁽¹⁸⁾

$$(x, y) = \begin{matrix} \text{A} & \text{B} & \text{C} & \text{D} \\ (0.62, 0.64) & (0.52, 0.56) & (0.50, 0.28) & (0.16, 0.10) \end{matrix}$$

このように InAs の伝導帯と GaSb の価電子帯が相接する場合に超格子を形成すると、各層の膜厚 d の値により様々な特性を示す。まず d が $90\text{\AA}$ 以下の場合には、界面における電子波の反射により、電子の許容される準位は、InAs の伝導帯端よりも約 130meV 以上上方に持ち上げられる。(図 4.3.1-2 中の挿入図)

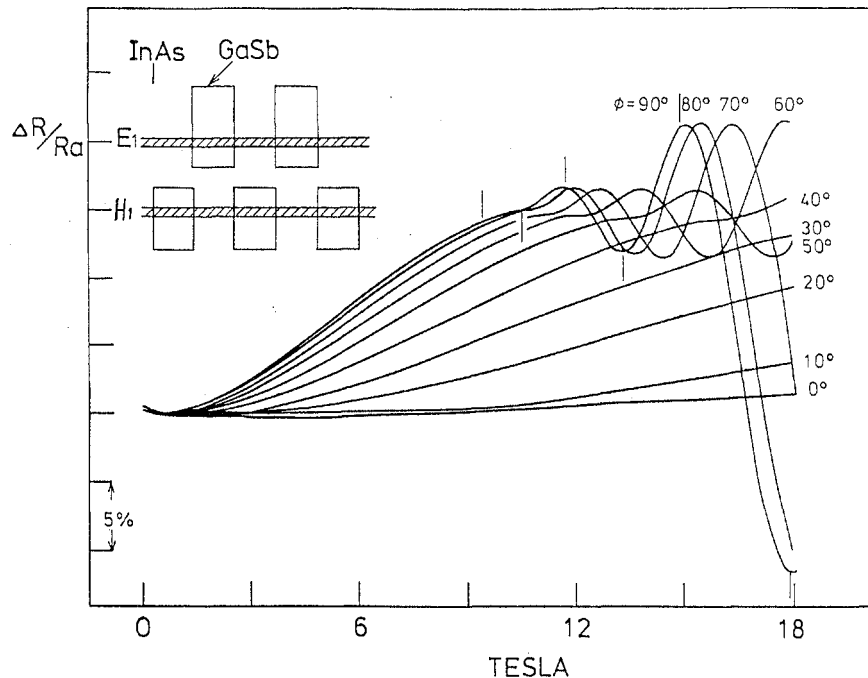


図 4.3.1 - 2 InAs-GaSb 超格子 ($d_1 = d_2 = 90\text{\AA}$) のシュブニコフ・ド・ハース振動の磁場方向依存性⁽¹³⁾

この結果、電子は完全に閉じ込めを受ける。これに伴う 2 次元電子状態の発生は、シュブニコフ効果で詳しく調べられ (図 4.3.1 - 2)、検証されている。^{(13) (23) (24)}

InAs や GaSb の膜厚 d をより薄くした場合、電子状態 E_1 はさらに上方に、正孔状態 H_1 は下方に移動し、両者の間隔は増大する。この実効禁制帯幅の d 依存性は光学吸収実験で詳しく調べられ、理論的予測を裏付けしている。⁽²⁵⁾

逆に膜厚 d を $90\text{\AA}$ 以上に厚くすると、 E_1 と H_1 の間隔は減少し、遂には零または負の値に達する。この結果、電子と正孔の併存した半金属状態が生じることが理論的に示された。⁽²⁶⁾ また実験的にも、残留ドナ密度 N_d を一定に保ちながら、膜厚 d を増加させるとキャリア密度はある膜厚のところで急激に増加することが観測された。^{(27) ~ (31)} 図 4.3.1 - 3 はその実験結果を示したものであり半導体-半金属の転移の存在を明示している。

この他に磁気光学吸収の測定からもこの現象が明らかにされている。⁽³²⁾ また磁場を印加することにより半導体-半金属の転移を生起させた報告もある。⁽³³⁾

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}-\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ 系超格子の MBE 成長は、 $(100)\text{GaAs}$, GaSb , InAs 基板を用いて行なわれた。In, Ga, Sb, As のセルとドーピング用として Sn 又は Te のセルが用意された。Sn は $y < 0.15$ での $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ を除きドナ不純物として働く。⁽¹⁹⁾ 表面モフォロジーは RHEED によりモニタされたが、格子不整合が 2.5% を越えると RHEED はまずスポット状のパターンを示し、その後しま状のパ

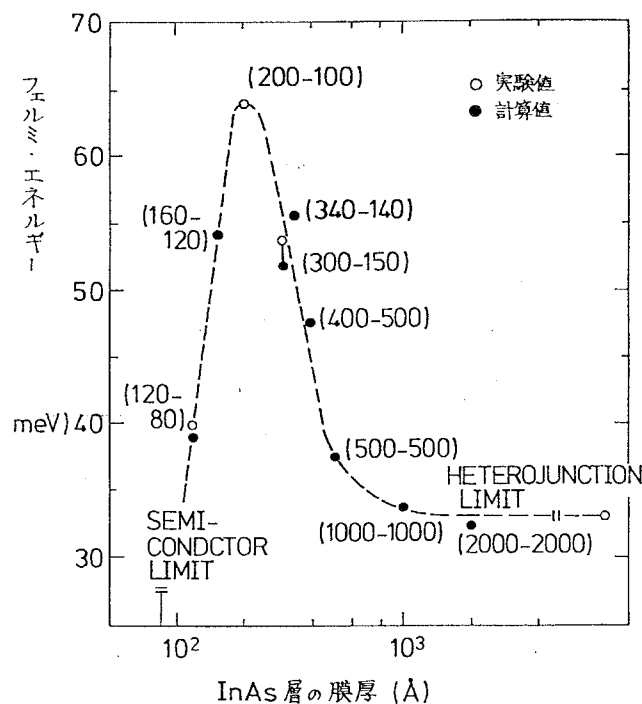


図 4.3.1 - 3 InAs-GaSb 超格子のフェルミエネルギー ($\propto$ キャリヤ密度) の膜厚依存性⁽³⁰⁾

ターンとなる。 $y = 0.92x + 0.08$ を満足する x, y の値では正確な格子整合がとれ、RHEED のしま状パターンはスポット状パターンを経ず、他のしま状パターンに移ることが示された。成長した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ の格子定数が基板によって異なるとの報告もある。⁽³⁴⁾

F. W. Saris 等はラザフォード後方散乱とチャネリングにより InAs-GaSb 超格子構造の評価を行なっている。⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾

InAs, GaSb, AlSb は格子定数がほぼ等しく、エネルギーバンド構造が著しく異なる (図 4.3.1 - 4) ことから、この 3 種の材料を組み合わせたポリ型の超格子の提案もなされている。⁽³⁷⁾

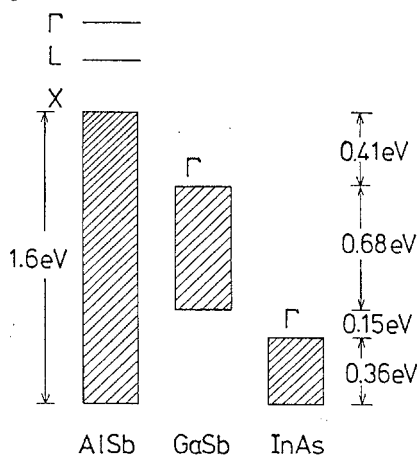


図 4.3.1 - 4 AlSb, GaSb, InAs のエネルギーバンド図⁽³⁷⁾

図 4.3.1 - 5 , 図 4.3.1 - 6 は、その一例であり、それぞれ GaSb/AlSb/InAs 構造 , AlSb/GaSb/InAs/AlSb 構造のエネルギーバンド図であり、新しい型の超高速電界効果トランジスタの可能性が考えられる。

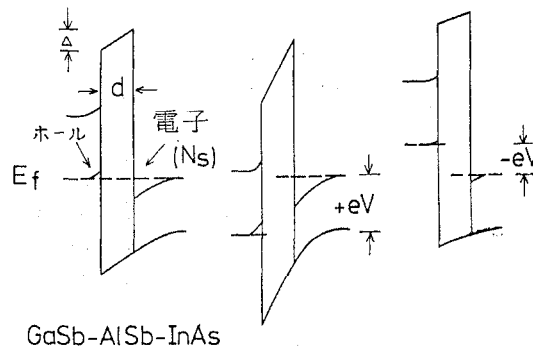


図 4.3.1 - 5 GaSb-AlSb-InAs 構造のエネルギーバンド図⁽³⁷⁾

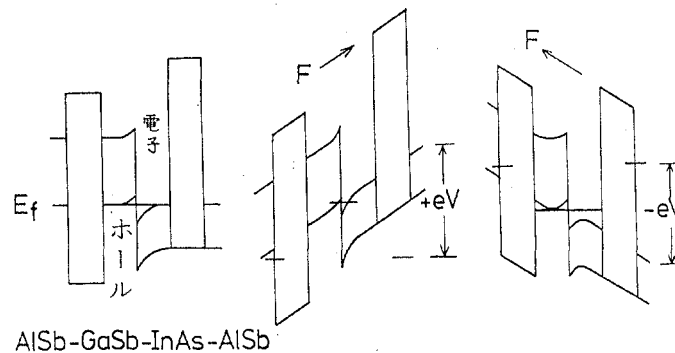


図 4.3.1 - 6 AlSb-GaSb-InAs-AlSb 構造のエネルギーバンド図⁽³⁷⁾

(2) Ge-GaAs 系超格子

格子定数がほぼ等しくエネルギーバンド構造の異なる Ge/GaAs ヘテロ接合は、セン亜鉛銻構造の半導体とダイヤモンド構造の半導体とのヘテロ接合として、物性的にも、新機能素子への応用にも興味を持たれている。

(100)GaAs 上への Ge の MBE では、層厚 $35\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$ の範囲で、欠陥密度が小さく、表面状態が比較的良好なものが得られていることが、X 線回折測定により示された。^{(38)~(40)}

また He^+ イオン後方散乱とチャネリングスペクトルによる評価も行なわれた。

図 4.3.1 - 7 は、層厚 $500\text{\AA}$, 15 層の超格子の後方散乱スペクトルの測定結果であり、Ge, Ga, As 間の質量干渉による振動波形が得られている。

図中点線で示されているシミュレーションの結果と、振動のピークの位置と幅および振動の大きさに関して、よく一致していることがわかる。またチャネリングスペクトルの測定結果により (100)(110) 方向でのチャネリングされない率が小さい

ことから、欠陥が少なくて良質な結晶であることが示された。

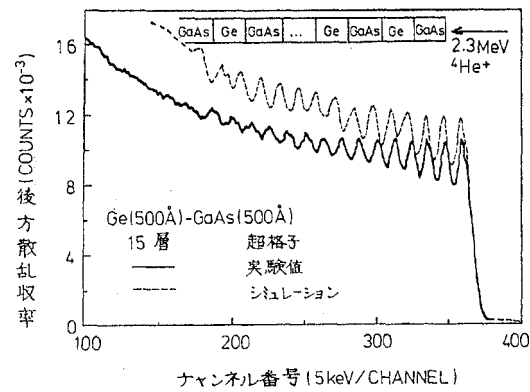


図 4.3.1 - 7 Ge-GaAs 超格子の後方散乱スペクトル (88)

Ge と GaAs 間の相互拡散の効果がオージェ分析により調べられた。図 4.3.1 - 8 は、GaAs 上に 10Å の Ge を成長させた試料と Ge 上に 10Å の GaAs を成長させた試料のオージェスペクトルである。a は成長前，b は成長開始直後，c は 400°C で 20 分アニール後，d は 400°C で 4 時間アニール後のスペクトルである。

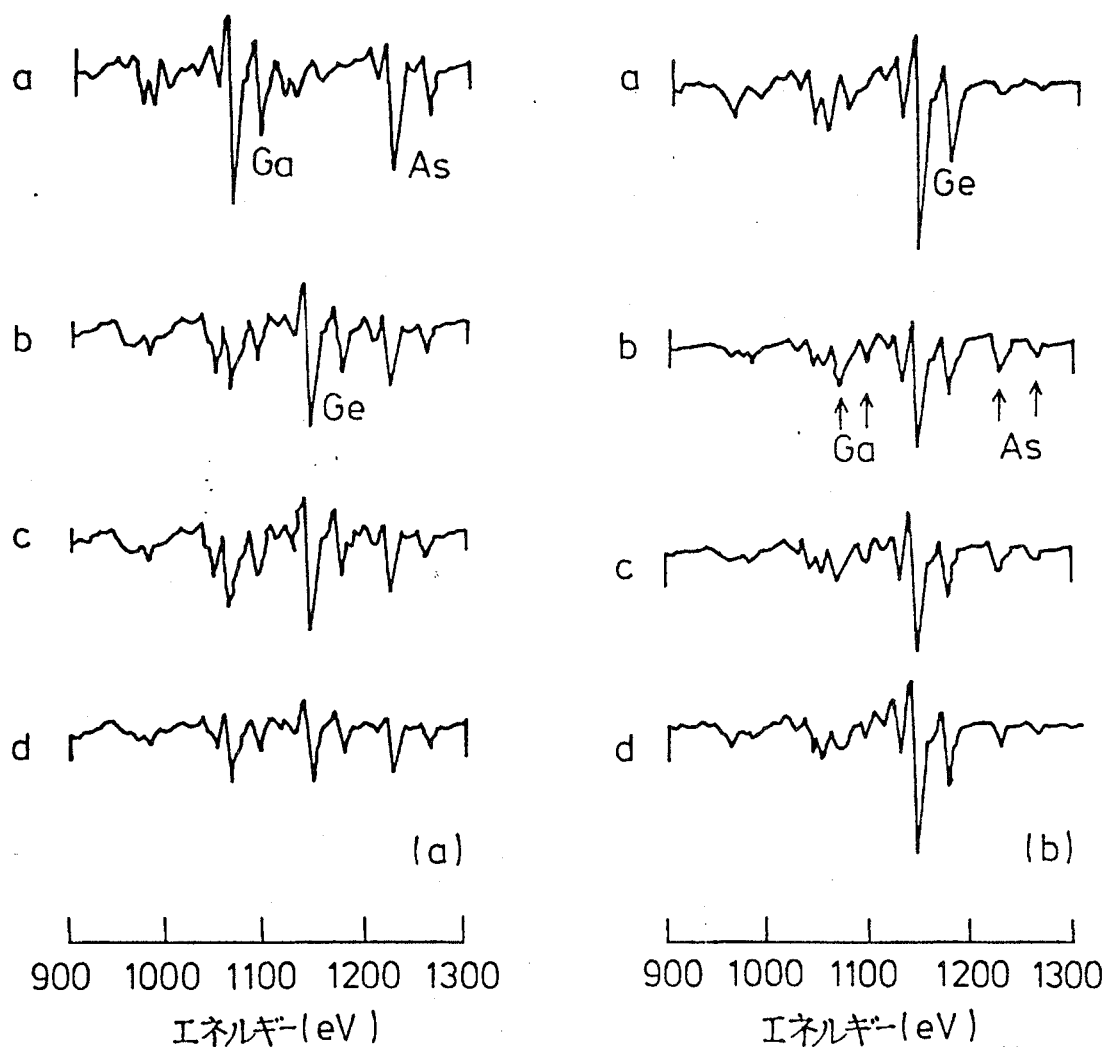


図 4.3.1 - 8 Ge/GaAs および GaAs/Ge のオージェ分析結果

図より明らかに Ge と GaAs との相互拡散が起こっていることがわかる。また $25\text{\AA}$ - $25\text{\AA}$ の試料では、X線回折の主ピークの幅が広がっており、また周期的変調により現われるはずのサイドピークが観測されておらず、相互拡散が起こっていることが示された。

Pollman 等は、散乱理論をもとにして半導体表面，界面の電子構造の計算に有効な新しい計算方法を展開し、これを Ge-GaAs 系超格子に用い、他の方法による計算結果と比較検討を行なっている。⁽⁴¹⁾ また Herman 等は、 (110) Ge-GaAs 超格子のエネルギーバンド計算を行ない、禁制帯中に局在した準位がないという実験と一致する結果を得ている。⁽⁴²⁾

化合物半導体と単元素半導体との界面では、化合物半導体の 2 種の元素の電気陰性度の違いから分極が生じ、良質な結晶ができなかったり、良好な界面が得られないという問題点があった。ところが、Kroemer 等は、通常用いられる (100) 面や (111) 面のかわりに (110) 面を用いることで、GaAs のホモエピタキシーと同等

(43)

の高品質GaAsをGe上に成長させることに成功している。この理由は、(110)面を選ぶことでⅢ族元素とV族元素は界面に同数存在することになり、電気的に中性になることと、無秩序な原子配列が抑制されることのためだと考えられる。

Ge/GaAsのヘテロ接合を用いたデバイスとしては、GaAs/Ge/GaAsのバイポーラトランジスタが考えられている。⁽⁴⁴⁾ Geの正孔移動度が他のⅣ族半導体、Ⅲ-V族化合物半導体に比べて大きいこと、また高キャリア濃度のp型Geが容易に得られることにより、この構造のトランジスタでは超高速の動作が期待できる。

(3) GaAs基板へのGa(In)_{As_y}P_{1-y}の成長

(100)GaAs基板上へのGaAs_yP_{1-y}またはInAs_yP_{1-y}のMBE成長では、一定基板温度においてエピ層の組成を決定するのはAs₄とP₄の分子線強度比であると従来考えられてきた。しかし、実際はJ_{As₄}/J_{P₄}は本質的には重要な因子ではなく、J_{As₄}/J_{Ga}が極めて重要な因子であることが判明した。⁽⁴⁵⁾ これは、GaAs(又はInAs)基板表面でのAs₄の寿命は、GaP表面でのP₄の寿命に比べて10倍大きく、このためエピ層中のP濃度を上げるためにはAs₄の供給を減らし、P₄との反応にあずかるⅢ族原子の数を増加させなければならないからである。

従来、エピ層の組成に対する基板温度の効果は大きいと言われてきた。しかし、上記の報告⁽⁴⁵⁾では、エピ層組成の基板温度依存性はほとんどないと結論されている。これは、もしもGaフラックスが一定であり、かつV族原子との反応にあずかるGa原子がGaAs基板表面におけるGaAsの解離(As抜け)によってできたものでないとするならば、GaAsへのAs₄の付着係数は基板温度には依存しないからである。(この基板表面でのGaAsの解離は800K以下では起こらない。)従って、800Kより低温では、P₄との反応にあずかるGa原子の数も基板温度には依存しないことになる。

(4) GaAs基板へのIn_{1-x}Ga_xP(As)の成長

GaAs上へのIn_{1-x}Ga_xPとIn_{1-x}Ga_xAsのMBE成長において、V族元素の解離またはⅢ族元素の解離により、成長層の組成が不均一になっていることが報告されている。⁽⁴⁶⁾

表面からのV族原子の解離により、表面ではIn又はGa原子がrichになっていることがAESによる表面分析の結果より判明している。すなわち、表面では3元化合物を構成している2つの2元化合物の内どちらか一方(InAsまたはInP)が解離されている。

なお原理的には、解離によるV族原子の欠損は、As₄(またはP₄)フラックスを増大させることによりバランスさせることができるが、現実問題として要求されるV族フラックスは途方もなく大きくなる。また700Kより高温では、Inが解離し、

成長層が不均一となる。

GaAs/ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 構造は、レーザ動作が可能である。そこで、まず GaAs 基板上へ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ を MBE 成長させ、これをホトルミネッセンスで評価している。⁽⁴⁷⁾ 次に、半絶縁性 GaAs 基板上に p 型 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{P}$ 、p 型 GaAs、p 型 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{P}$ を MBE で成長させ、クリプトンレーザによる光ポンピングで 77K で CW のレーザ発振を観測している。⁽⁴⁸⁾

MBE による GaAs 基板上に成長させた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 層の組成および組成のパラッキを X 線およびラザフォード後方散乱 (RBS) を用いて測定している。⁽⁴⁹⁾ 特に、X 線、RBS の測定精度の検討に主眼が置かれている。X 線による格子定数と Vegard's 法を用いて求めた x の値と RBS により直接測定した x の値とは、測定誤差 ($\sim 1\%$) の範囲内でおおよそ一致している。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 層のエピ厚、組成 (x の値) と装置内の Ga セル、In セルの空間配置とは強い相関があることが見出された。また $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}/\text{GaAs}/\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}/\text{GaAs}$ 基板の多重ヘテロ構造に対しても x の深さ分布測定が試みられており、その測定精度について検討が加えられている。

(5) 新規材料の格子定数と移動度

超高速で動作する素子を実現するためには超格子構造の各層を構成する材料に適切なものを選ぶことが重要である。材料中の電子移動度、エネルギー・バンド構造、結晶成長の制御の容易さ、基板として使用し得る結晶の品質、基板結晶との格子整合、素子加工時のエッチングなどの処理の難易、その他種々の点を考慮しなければならない。ここでは、超高速動作の性能を決定する大きな要因である電子移動度とエネルギー・バンド間隙および結晶成長上重大な問題である格子整合について既存のデータにもとづきごく簡単に考察する。

図 4.3.1 - 9 に室温における 2 元結晶の電子移動度の代表値を示す。InSb, InAs などエネルギーバンド間隙の小さい材料で特に大きな移動度が得られている。

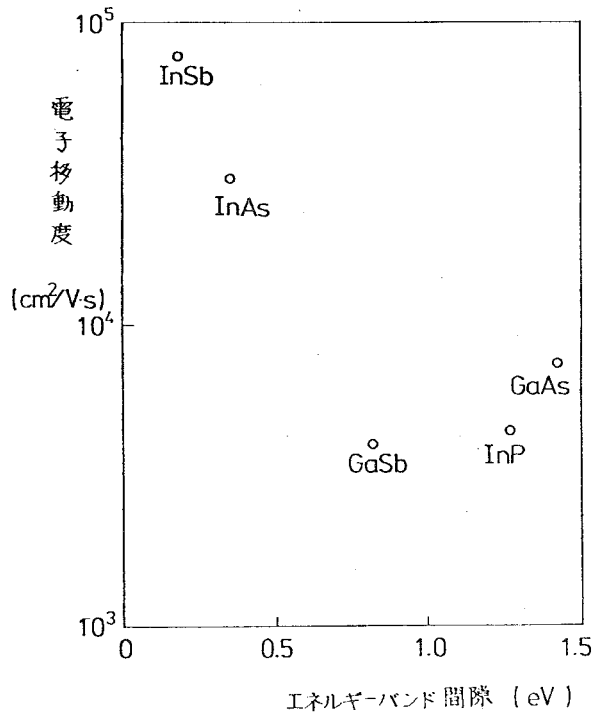


図 4. 3. 1 - 9 各種化合物半導体材料の電子移動度とエネルギーバンド間隙
(移動度は室温での代表値)

図 4. 3. 1 - 10 は、Ⅲ 族の Ga, In, Al と V 族の As, Sb との間の混晶のエネルギーバンド間隙と格子定数との関係を示したものである。

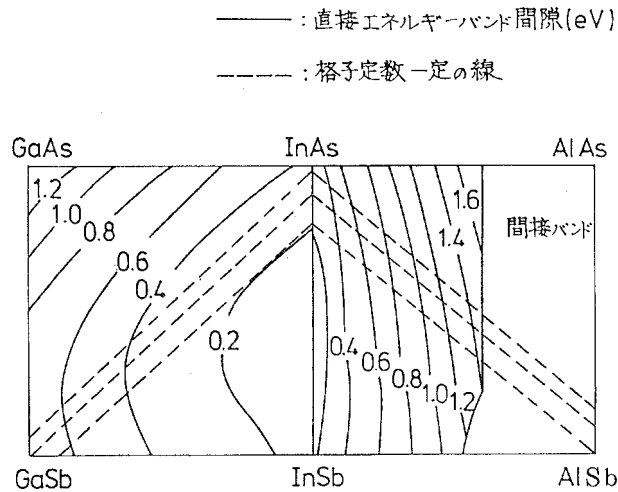


図 4. 3. 1 - 10 混晶材料のエネルギーバンド間隙と格子定数

GaSb, InAs, AlSb の格子定数は近い値となっており、例えば GaSb を基準とした場合、InAs, AlSb との格子定数の差は $\pm 0.6\%$ となる。以上のことから移動度の高い InAs を動作層として使用し、GaSb, AlSb などのエネルギーバンド間隙の大きい

い材料で積層した形の超格子は、一つの魅力ある組合せと考えることができる。

(6) InAs を動作層とするデバイスの材料組合せの検討

(5)で述べたように、InAs は電子移動度が極めて大きいので、InAs を動作層とするデバイスは超高速デバイスとして期待できる。

InAs を動作層とするデバイスの材料組合せについての検討結果を以下に述べる。

(a) InAs 層に平行に電流を流すデバイス

InAs 層に平行に電流を流すデバイスでは、半絶縁性基板が必要となる。現在得られている半絶縁性基板はGaAs と InP とであるが、MBEでGaAs 上に⁵⁰⁾ InAs を直接成長させた例はこれまでに報告されている。それによると、InAs の膜厚を増加させると電子移動度は増加し、またGaAs と InAs との間に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ のグレイデッド層 ($\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}/\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ 各層の厚さ $2000\text{\AA}$) を挿入することにより移動度は更に増加し (表 4.3.1 - 1 参照)、転位密度は減少する。

表 4.3.1 - 1 GaAs 基板上に成長させた InAs 膜中の電子移動度⁵⁰⁾

膜 厚 (μm)	キャリア密度 (10^{16}cm^{-3})	移動度 (直接成長) ($10^3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	移 動 度 (グレイデッド層付) ($10^3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
2.0	4.3	17.7	
1.7	6.0	16.9	18.6
1.2	9.0	13.6	15.8
1.1	9.2	11.3	
0.4	20	6.2	
0.2	20	4.3	7.1

また断面を透過型電子顕微鏡で観察することにより、その転位密度がミスフィット応力の緩和から計算した値とほぼ一致することが示されている。⁵¹⁾

ところで、GaAs と InAs との格子不整合は 6.9% であり、一方 InP と InAs との格子不整合は 3.1% である。従って、InP 上に成長させた InAs の電子移動度は、GaAs 上に成長させた同一膜厚の InAs の電子移動度よりも大きくなることが期待される。また InAs/GaAs の場合から類推すると、格子不整合を緩和するためのグレイデッド層を挿入することにより、さらに高電子移動度が得られると期待される。InAs は、エネルギーバンド間隙が小さいので、ショットキバリア障壁の高さは小さくなり、良好なショットキ電極の形成は困難である。このため、InAs と格子整合がとれ、かつ InAs よりエネルギーバンド間隙の大きい材料、例えば AlSb, GaSb 等を InAs 上に成長させ、その上にショ

ットキ電極を形成することが必要となる。この構造の FET の一例の模式断面図を図 4.3.1 - 11 に示す。

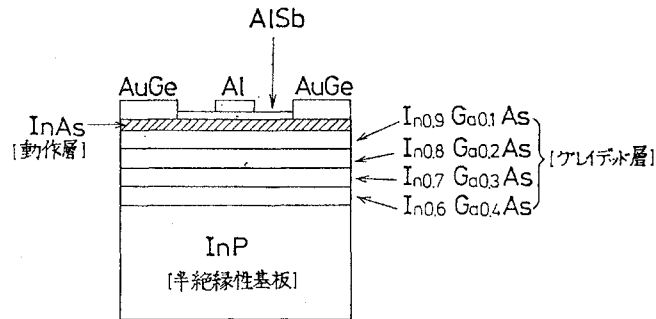


図 4.3.1 - 11 InAs を動作層，半絶縁性 InP を基板とする
高速デバイスの模式断面図

(b) InAs 層に垂直に電流を流すデバイス

InAs ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$) 層に垂直に電流を流すデバイスとしては、IBM のグループから GaSb/InAs/GaSb 構造の pnp 型ヘテロ接合トランジスタ⁶² と p-GaSb_{1-y}As_y/n-In_{1-x}Ga_xAs/p-GaSb_{1-y}As_y 構造のトンネル・ベース・トランジスタ⁶³ とが提案されている。後者のトランジスタは、そのエネルギーバンド図を図 4.3.1 - 12 に示すが、トンネル効果で流れる正孔電流を障壁部分 (超薄膜 n-In_{1-x}Ga_xAs) に印加した電圧によって制御する素子である。

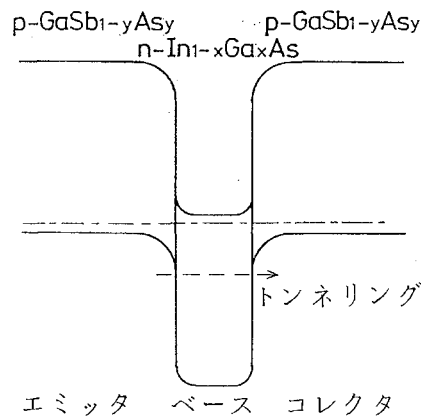


図 4.3.1 - 12 GaSb_{1-y}As_y/In_{1-x}Ga_xAs/GaSb_{1-y}As_y
トンネルベース・トランジスタのエネルギーバンド図⁶³

トランジスタの動作最大周波数 $f_{\max}$ は次式で与えられる。

$$f_{\max} = \left(f_t / 8\pi r_b C_c \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left\{ \mu_e N_{dd} / 16\pi^2 C_c (\tau_e + \tau_b + \tau_c) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\left(\begin{array}{l} f_t = \{ 2\pi(\tau_e + \tau_b + \tau_c) \}^{-1} \\ r_b = (\mu_e N_D d)^{-1} \end{array} \right)$$

ただし、 f_t はトランジスタの遮断周波数、 r_b はベース抵抗、 C_c はコレクタ容量、 μ_e, N_D, d はそれぞれベース領域の電子移動度、キャリア密度、ベース幅、 τ_e, τ_b, τ_c はそれぞれエミッタ充電時間、ベース通過時間、コレクタ空乏領域での遅延時間である。従来構造のトランジスタに比べ、ベース領域のキャリア密度を高くすることができるので高速動作が可能となる。

文 献

- 1) L. Esaki and R. Tsu : IBM J. Res. Dev. 14(1970) 61.
- 2) P. A. Lebowitz and R. Tsu : J. Appl. Phys. 41(1970) 2664.
- 3) R. Tsu and S. Jha : Appl. Phys. Lett. 20(1972) 16.
- 4) J. Price : IBM J. Res. Dev. 17(1973) 39.
- 5) L. Esaki, L. L. Chang and R. Tsu : Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys. (1970) P. 551.
- 6) L. Esaki, L. L. Chang, W. E. Howard, R. Ludeke and V. L. Rideout : Proc. 11th Int. Conf. Phys. Semicond. (1972) P. 431.
- 7) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard and R. Ludeke : J. Vac. Sci. Technol. 10(1973) 11.
- 8) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke and G. Schul : J. Vac. Sci. Technol. 10(1973) 655.
- 9) L. L. Chang, L. Esaki and R. Tsu : Appl. Phys. Lett. 24(1974) 593.
- 10) L. Esaki and L. L. Chang : Phys. Rev. Lett. 33(1974) 495.
- 11) P. Manuel, G. A. Sai-Halasz, L. L. Chang, C. A. Chang and L. Esaki : Phys. Rev. Lett. 37(1976) 1701.
- 12) L. L. Chang, H. Sakaki, C. A. Chang and L. Esaki : Phys. Rev. Lett. 38(1977) 1489.
- 13) H. Sakaki, L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, C. A. Chang and L. Esaki : Solid State Commun. 26(1978) 589.
- 14) H. Sakaki, L. L. Chang, C. A. Chang and L. Esaki : Bull. Am. Phys. Soc. 22 (1970) 460 Phys. Rev. Lett. 38(1977) 1489.
- 15) H. Sakaki, L. L. Chang and L. Esaki : Physics of Semiconductors 1978 Inst. of Phys. Conf. Ser. 43(1979) 737.
- 16) R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Wiegmann : Appl. Phys. Lett. 33(1978) 665.
- 17) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nambu : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 19 (1980) L225.
- 18) H. Sakaki, L. L. Chang, R. Ludeke, C. A. Chang, G. A. Sai-Halasz and L. Esaki : Appl. Phys. Lett. 31(1977) 211.
- 19) C. A. Chang, R. Ludeke, L. L. Chang and L. Esaki : Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 759.

- 20) L. Esaki and L. L. Chang : J. Vac. Sci. Technol. 15(1978)254.
- 21) L. L. Chang : J. Vac. Sci. Technol. 15(1978)1478.
- 22) C. A. Chang and A. Segmuller : J. Vac. Sci. Technol. 16(1979)285.
- 23) L. Esaki and L. L. Chang : Solids and Plasmas in High Magnetic Fields(1979)
p. 208.
- 24) L. Esaki and L. L. Chang : J. Magnetism Magnetic Mater. 11(1979)208.
- 25) G. A. Sai-Halasz, L. L. Chang, G. Sai-Halasz, C. A. Chang and L. Esaki : Solid
State Commun. 27(1978)935.
- 26) G. A. Sai-Halasz, L. Esaki and W. A. Harrison : Phys. Rev. B 18(1978)2812.
- 27) L. L. Chang, N. Kawai, G. A. Sai-Halasz, R. Ludeke and L. Esaki : Appl. Phys.
Lett. 35(1979)939.
- 28) L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, N. J. Kawai and L. Esaki : J. Vac. Sci. Technol.
16(1979)1504.
- 29) L. L. Chang : J. Phys. Soc. Japan 49 Suppl. A(1980)997.
- 30) L. L. Chang and L. Esaki : Molecular Beam Epitaxy(1980)p.3.
- 31) L. L. Chang, N. J. Kawai, E. E. Mendez, C. A. Chang and L. Esaki : Appl. Phys.
Lett. 38(1981)30.
- 32) Y. Guldner, J. P. Vieren, P. Voisin, M. Voos, L. L. Chang and L. Esaki : Phys.
Rev. Lett. 45(1981)1719.
- 33) N. J. Kawai, L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, C. A. Chang and L. Esaki : Appl.
Phys. Lett. 36(1980)369.
- 34) C. A. Chang and A. Segmuller : J. Vac. Sci. Technol. 16(1979) 285.
- 35) F. W. Saris, C. A. Chang, W. K. Chu and L. Esaki : J. Vac Sci. Technol. 16(1979)
1506.
- 36) F. W. Saris, W. K. Chu, C. A. Chang, R. Ludeke and L. Esaki : Appl. Phys. Lett.
37(1980)931.
- 37) L. Esaki, L. L. Chang and E. E. Mendez : Jpn. J. Phys. 20(1981)L529.
- 38) C. A. Chang, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki : Appl. Phys. Lett. 38
(1981)912.
- 39) C. A. Chang, W. K. Chu, E. E. Mendez, L. L. Chang and L. Esaki : J. Vac. Sci.
Technol. 19(1981)567.
- 40) C. A. Chang : J. Appl. Phys. 53(1982)1253.
- 41) J. Pollmann and S. T. Pantelides : J. Vac. Sci. Technol. 15(1978)1450.
- 42) F. Herman and R. V. Kasowski : Phys. Rev. B 17(1978)672.

- 43) H. Kroemer, K. J. Polasko and S. C. Wright : Appl. Phys. Lett. 36(1980)763.
- 44) H. Kroemer : Proc. IEEE 70(1982)13.
- 45) C. T. Foxon, B. A. Joyce and M. T. Norris : J. Cryst. Growth 49(1980)132.
- 46) C. T. Foxon and B. A. Joyce : J. Cryst. Growth 44(1978)75.
- 47) G. B. Scott : Philips Res. Lab. Annu. Rev. (1978)p. 24.
- 48) G. B. Scott, J. S. Roberts and R. F. Lee : Appl. Phys. Lett. 37(1980)30.
- 49) P. Blood, K. L. Bye and J. S. Roberts : J. Appl. Phys. 51(1980)1790.
- 50) C. A. Chang, C. M. Serrano, L. L. Chang and L. Esaki : J. Vac. Sci. Technol. 17(1980)603.
- 51) C. A. Chang, C. M. Serrano, L. L. Chang and L. Esaki : Appl. Phys. Lett. 37(1980)538.
- 52) C. A. Chang and L. Esaki : IBM Tech. Disclosure Bull. 22(1979)2952.
- 53) L. L. Chang and L. Esaki : Appl. Phys. Lett. 31(1979)687.

4.3.2 新材料の基礎実験

結晶成長を行なうにあたって、下地となる基板結晶表面の歪み層を除去するために、基板表面をエッチングする必要がある。また、薄層成長においては、基板表面の平坦度、清浄度の良否が、そのまま成長層表面あるいは界面の平坦性などに影響する。ゆえに、基板に対する表面処理条件としては、エッチング後における基板表面粗さを極力小さくし、さらに、表面に酸化膜などの異種形成膜の少ないことが要求される。以下、InAs, GaSb などの新材料基板に対して、表面処理実験ならびに表面評価を行なったので、その結果を述べる。

(1) InAs 基板結晶に対する基礎実験

(a) InAs 粗研磨ウェハに対するエッチング実験

各種エッチング液の、InAs に対するエッチング特性の良否を検討するにあたって、まず、(100) InAs 粗研磨表面に対して、鏡面を得るためのエッチング条件を調べた。

(i) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ によるエッチング

図 4.3.2 - 1 (a) に、InAs 粗研磨表面の光学顕微鏡写真を示した。また

図 4.3.2 - 1 (b), 図 4.3.2 - 1 (c) には $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$ で 3 分間のエッチングを、それぞれ 40°C , 80°C で行った後の InAs 表面の光学顕微鏡写真を示す。

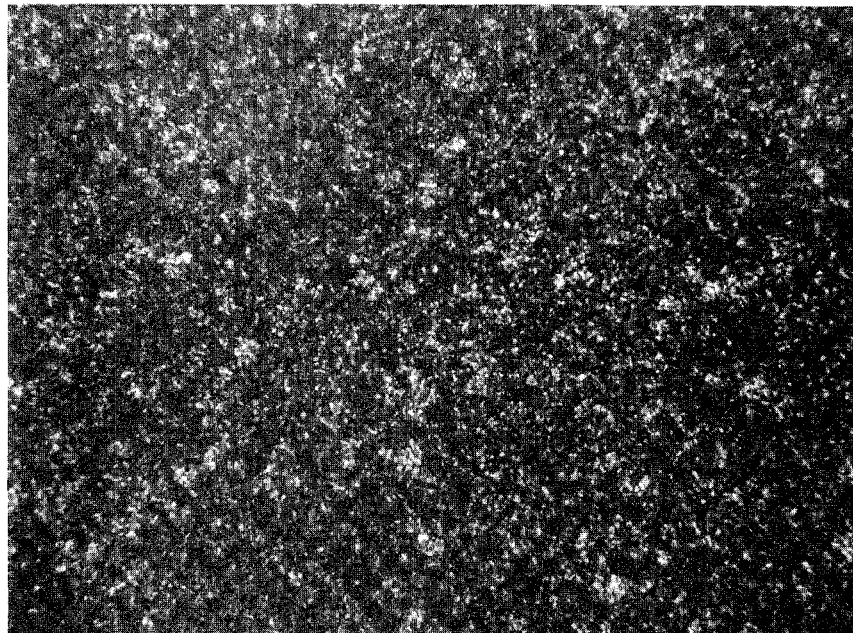


図 4.3.2 - 1 (a)

InAs 粗研磨表面

25 μm
→ ($\times 320$)

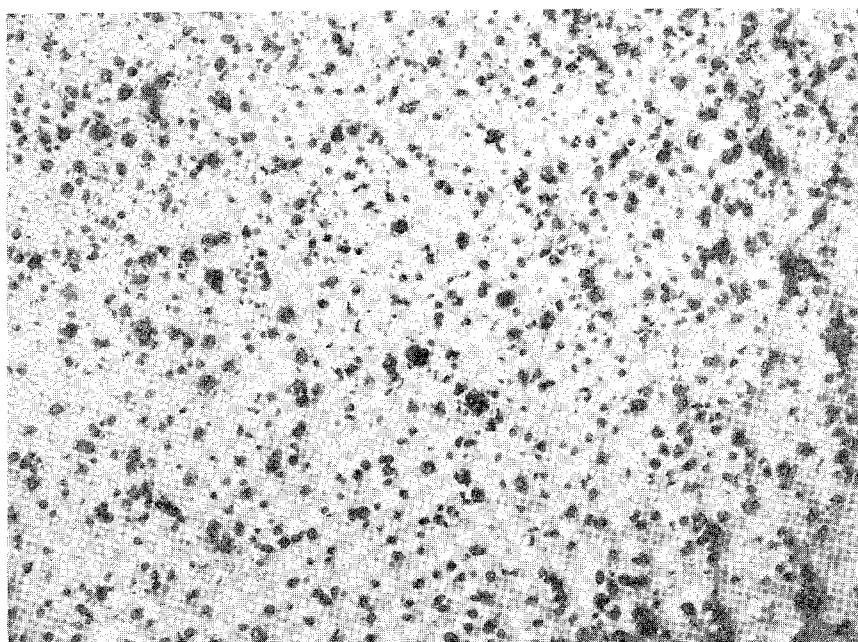


図 4.3.2 - 1 (b)

エッチング後の InAs 表面

40℃の $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

で3分間エッチング

$\overline{100\mu\text{m}}$ (×80)

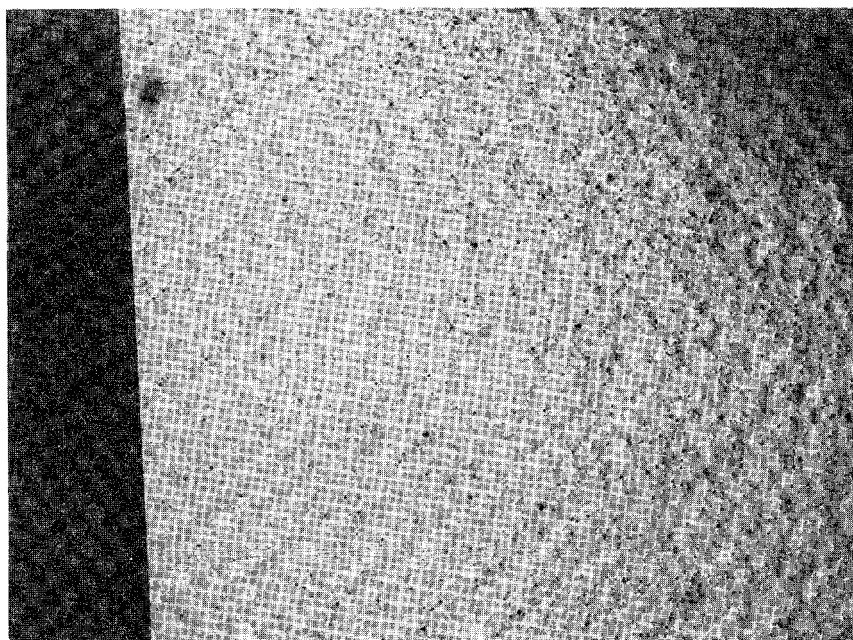


図 4.3.2 - 1 (c)

エッチング後の InAs 表面

80℃の $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

で3分間エッチング

$\overline{100\mu\text{m}}$ (×80)

3分間のエッチングにおいては、高温度におけるエッチングほど、比較的鏡面に近づくことが判明した。ただし、本エッチング液は、液作製時に発熱が生じ、また、これに伴って、 H_2O_2 の解離・蒸発が促進される。この結果、エッチング液組成の制御が困難になり、エッチング速度などが安定しない。しかしながら、本実験の数回に及ぶエッチングにおいては、エッチング液作製直後にエッチングを開始することによって、図 4.3.2 - 1(c)と同程度の表面が常時得られた。

(ロ) Br_2 - メタノールによるエッチング

InAs 粗研磨表面に対して、 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 以外に、 Br_2 -メタノールによるエッチングについても試みたので結果を示す。5 % v/v Br_2 -メタノールによるエッチングにおける結果を、図 4.3.2 - 2(a), 図 4.3.2 - 2(b)に、それぞれエッチング時間 5 分, 10 分のものについて示した。これによると、5 % v/v Br_2 -メタノールによるエッチングにおいても、一応鏡面に近づくものの、 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ によるエッチングに比べて、改善される傾向は見られなかった。また、エッチング時間を延長しても、改善される傾向が見られなかった。この他、0.5 % v/v Br_2 -メタノールについてもエッチングを試みたが、表面状態の改善は見られなかった。5.0 % v/v Br_2 -メタノール, 0.5 % v/v Br_2 -メタノールによる (100) InAs 粗研磨表面に対するエッチング速度を図 4.3.2 - 3 に示した。



図 4.3.2 - 2(a)

エッチング後の InAs 表面

5.0 % v/v Br_2 -メタノールで 5 分間

エッチング (×80)

100 μm

-100-

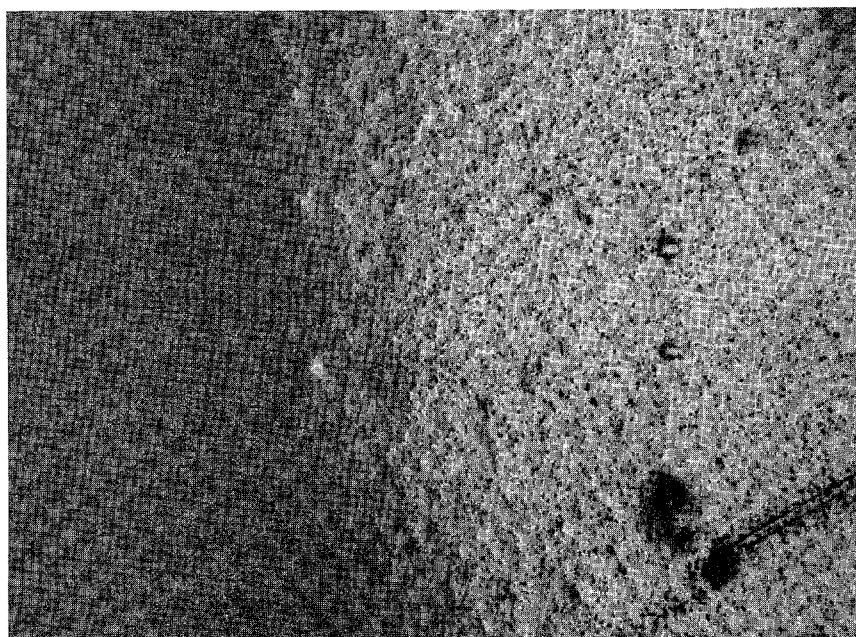


図 4. 3. 2 - 2 (b)

エッチング後の InAs 表面

5.0 % v/v Br₂-メタノールで 10 分間

エッチング $\text{---} \text{---} \text{---}$ (×80)
100 μm

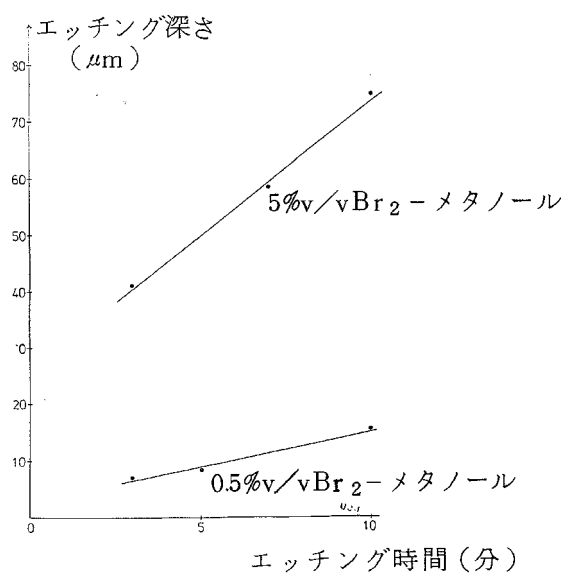


図 4. 3. 2 - 3 図 Br₂ メタノールによるエッチング速度

(イ) $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ によるエッチング

InAs 粗研磨表面に対して、前記 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$ で3分間の予備エッチングを行なった試料に対して、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で1分間エッチングを試み、その表面状態を検討した。すなわち、エッチング速度が遅いと思われるエッチング液については、予備エッチングして鏡面に近い表面を一旦出してから、そのエッチング特性の良否を検討した。図 4.3.2-4 に、その表面状態の光学顕微鏡写真を示した。エッチピットが少なく、良好な表面が得られた。

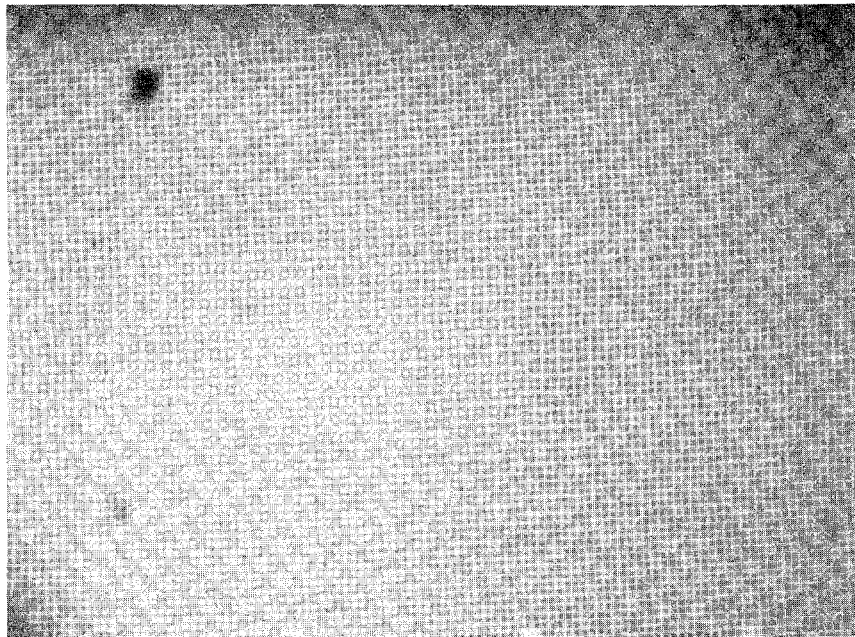


図 4.3.2-4

エッチング後の InAs 表面

予備エッチング後

$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で1分

エッチング

100 μm ($\times 80$)

(ニ) 表面粗さ評価

エッチング後における表面状態の光学顕微鏡観察と併行して、表面粗さ計（触針法）による評価も行なった。

図 4.3.2-5 には、粗研磨、 H_2SO_4 系エッチング、予備エッチング後 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ でエッチングした InAs 表面に対するそれぞれの表面粗さ測定結果を示した。これによると、表面粗さ約 $1\ \mu\text{m}$ の InAs 粗研磨表面が、

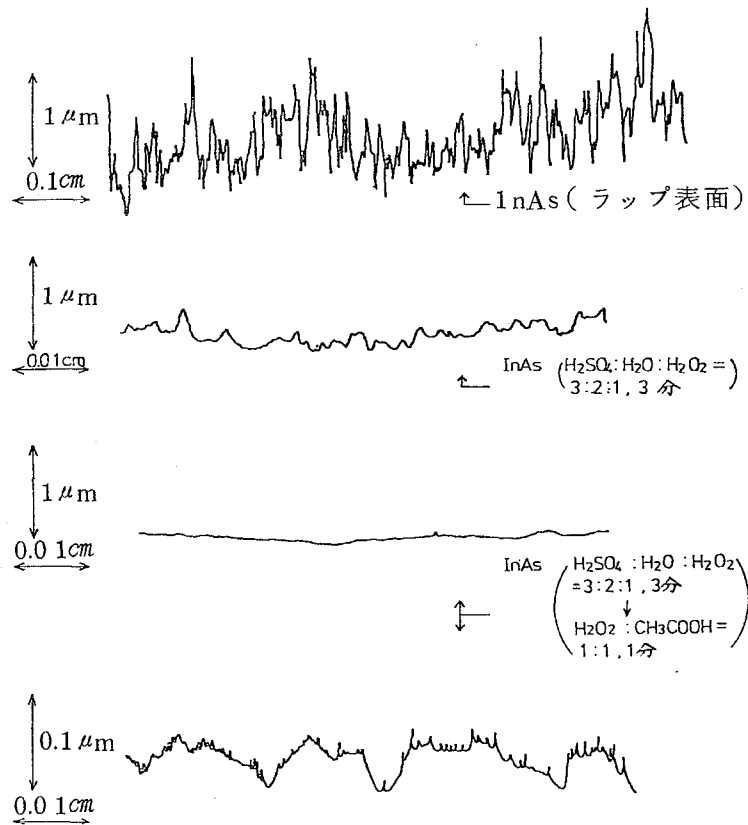


図 4.3.2 - 5 : InAs 表面粗さ

最終的に表面粗さ約 $0.05\mu\text{m}$ まで平坦化できたことになる。その他のエッチング液による表面粗さ測定結果を、図 4.3.2 - 6 に示した。いずれの場合も、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチングと比較すると、表面粗さが大きいことが分かる。

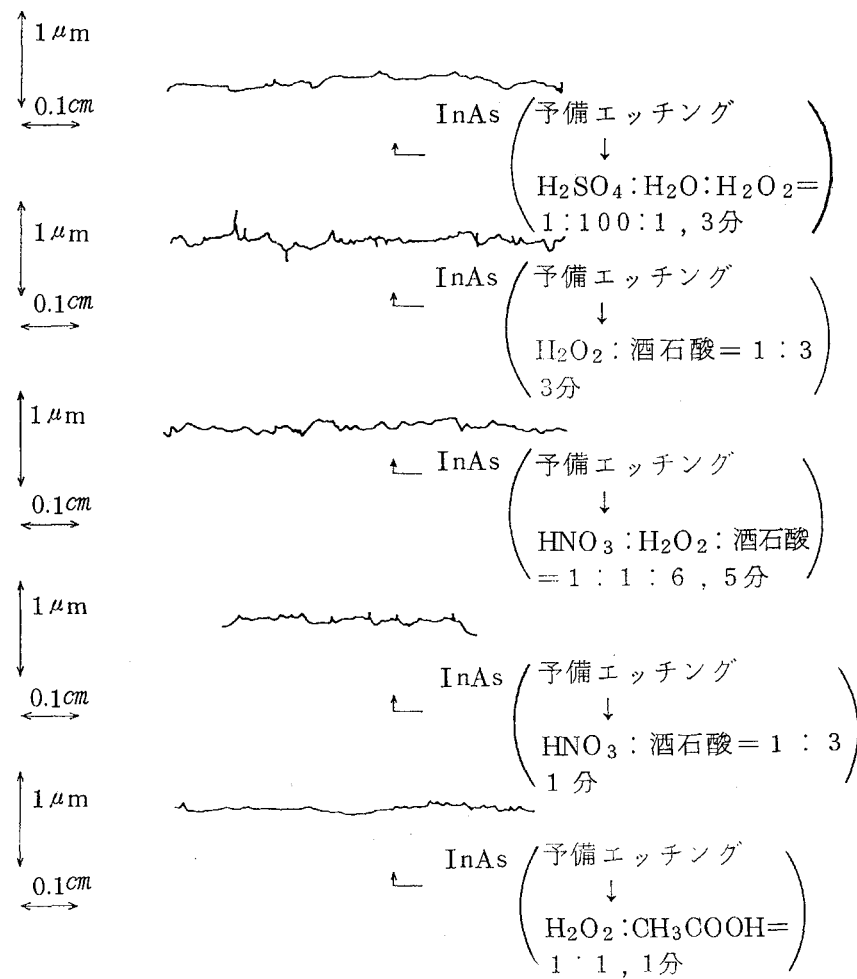


図 4.3.2 - 6 : InAs 表面粗さ

(b) InAs 鏡面ウェハに対するエッチング実験

InAs 粗研磨ウェハに対するエッチング実験によって得られた結果に基づいて、その再現性を確認する意味で、その後、(100) InAs 鏡面ウェハに対して、エッチング実験を行ない、MBE成長の前処理に適したエッチング条件を調べた。

(i) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ によるエッチング

図 4.3.2 - 7 (a), (b), (c)は、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1:2$ で、それぞれ、1分間、3分間、5分間のエッチングを行なった後における、表面状態の光学顕微鏡写真である。

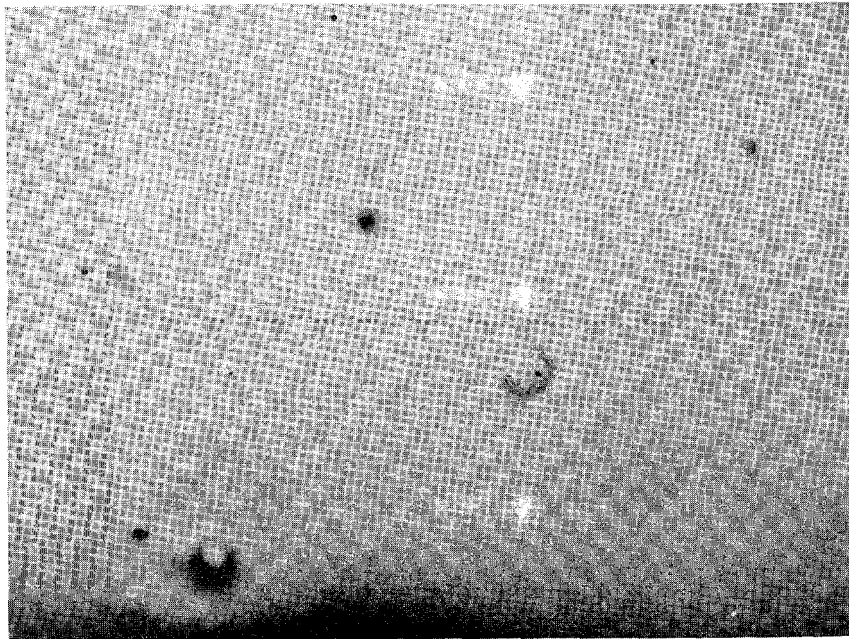


図 4.3.2 - 7 (a)

エッチング後の InAs 表面

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

で 1 分間エッチング

$100\mu\text{m}$
— (×80)

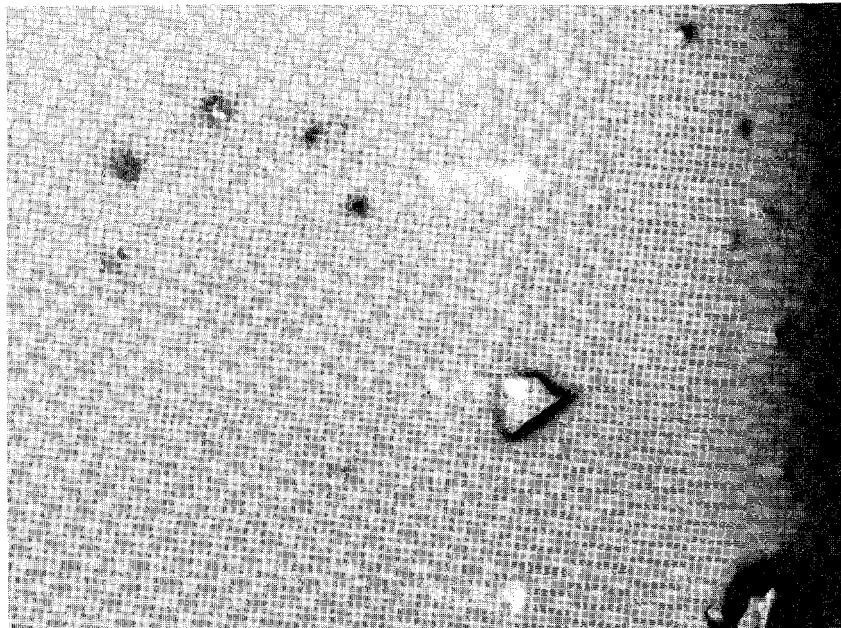


図 4.3.2 - 7 (b)

エッチング後の InAs 表面

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

で 3 分間エッチング

$100\mu\text{m}$
— (×80)

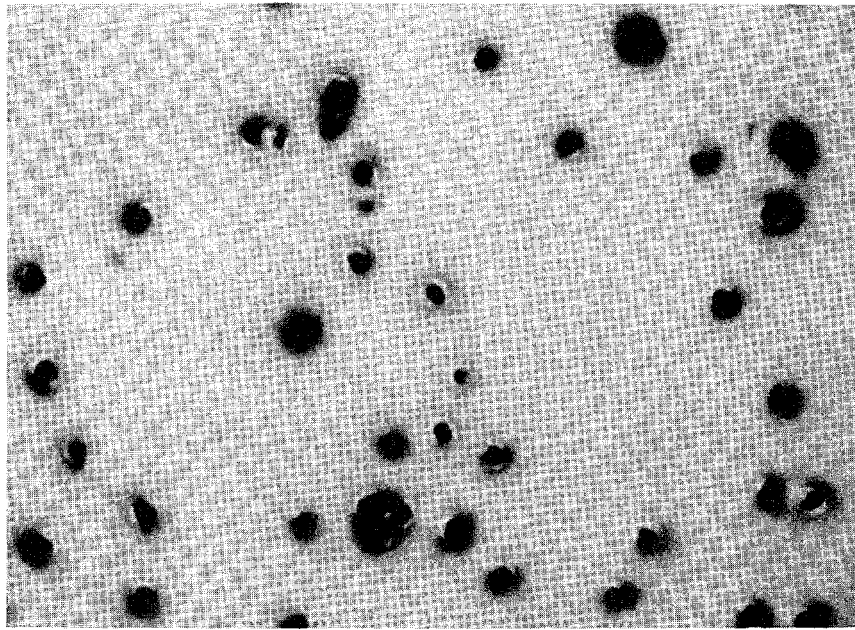


図 4.3.2 - 7(c)

エッチング後の InAs 表面

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

で 5 分間エッチング

$\overbrace{100\mu\text{m}}^{\text{ }} (\times 80)$

これらによると、エッチングすることによって、ピットが生じ、かつその数はエッチング時間が長くなるに従って増大する。ゆえに、InAs 鏡面ウェハーの研磨による表面歪み層を除去するために、本エッチング液を用いて長時間のエッチングを行なうことは、表面の平坦性の点から考えて不利である。しかしながら、図 4.3.2 - 8 に示すように、試料によってはピットが全く現れない場合があり、また図 4.3.2 - 7 のようにピットが現われる場合においても、その分布は極めて局部的である。

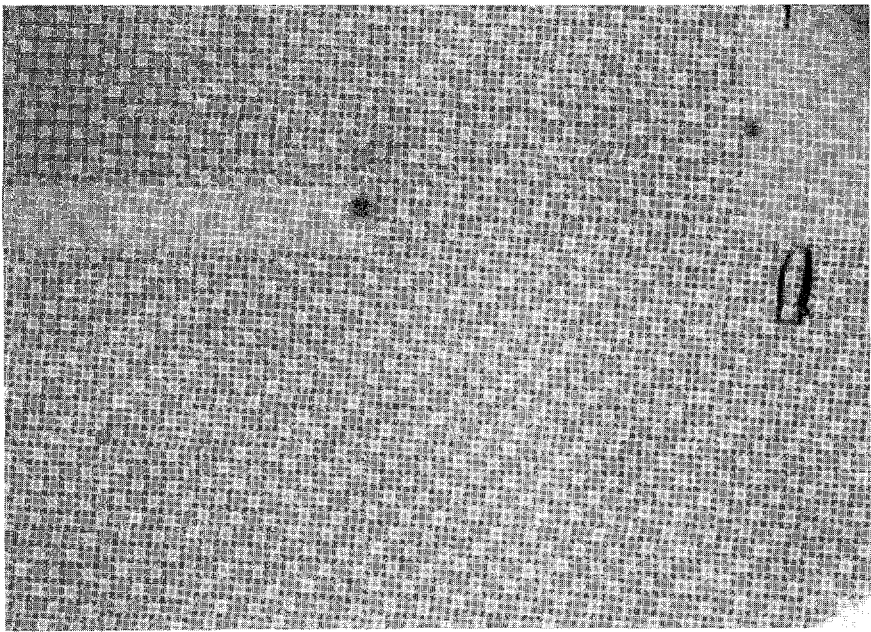


図 4.3.2-8

エッチング後の InAs 表面
 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$
 で 3 分間エッチング
 $100\mu\text{m}$ (×80)

また、後に示すように、ピットの存在しない部分における表面粗さは極めて良好である。

ロ) Br_2 -メタノールによるエッチング

図 4.3.2-9 は、5% v/v Br_2 -メタノールで 3 分間エッチングした後の、表面の光学顕微鏡写真である。エッチング後において、表面に微小な凸部が、試料全面にはほぼ均一に現れる。ゆえに、ミクロな意味での表面状態は、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ の方が優れている。

ただし、ミクロな意味での表面平坦度すなわち周期の長いうねり、あるいは試料端部のだれについては、目下、比較評価できておらず、今後の課題であると考ええる。

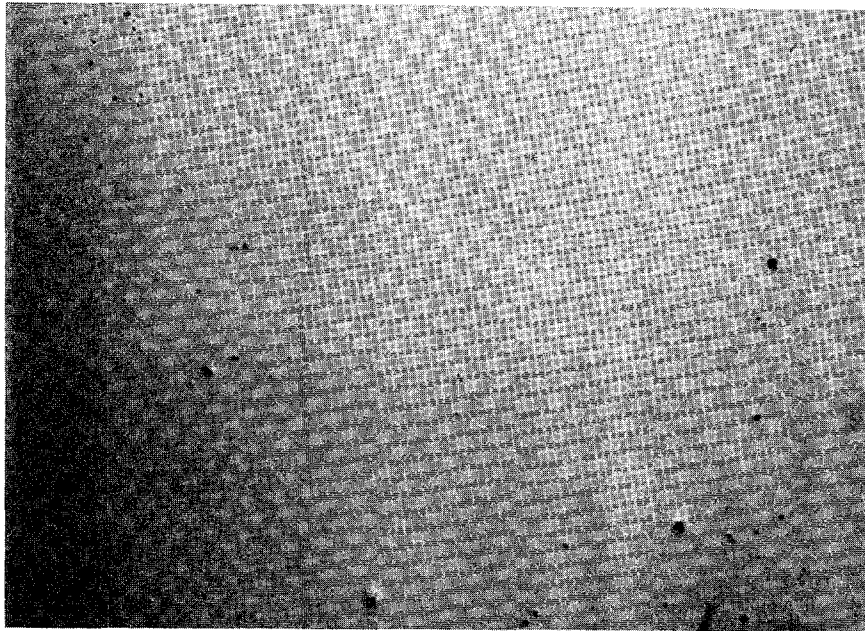


図 4.3.2 - 9

エッチング後の InAs 表面

5%v/vBr₂-メタノールで3分間

エッチング (×50)
100 μm

(イ) CH₃COOH-H₂O₂ によるエッチング

図 4.3.2 - 10 に、攪拌を行ないながら、CH₃COOH:H₂O₂=1:1 で5分間エッチングした後の表面状態の光学顕微鏡写真を示した。ごく少数であるが、エッチング前か、あるいはエッチング後に、外因的に入ったと思われる線状のきずが見られたが、表面状態は極めて良好である。

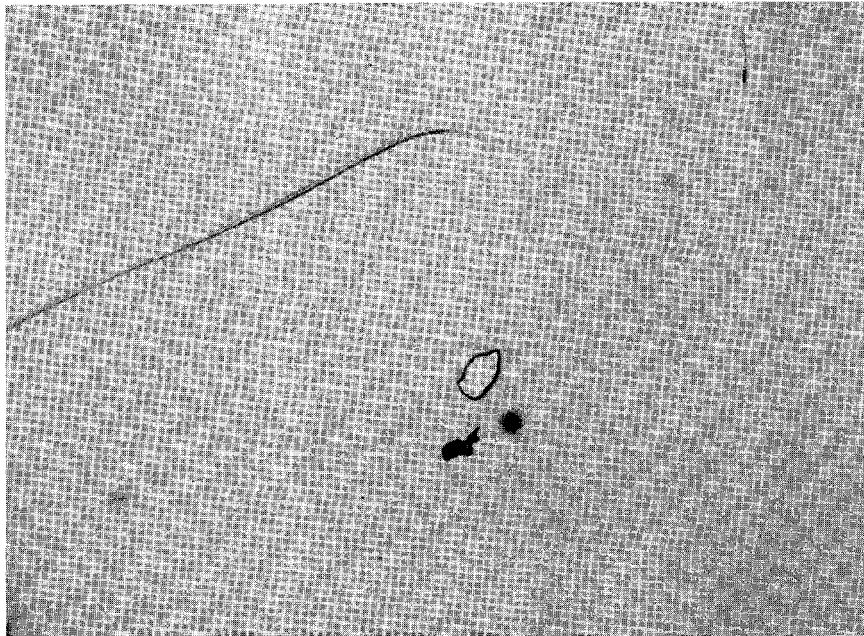


図 4.3.2 - 10
エッチング後の InAs 表面
 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で
5 分間エッチング
 $\xrightarrow{100\mu\text{m}}$ ($\times 80$)

ただし、このような良好な表面は、エッチング中に攪拌を伴うことによって得られる。攪拌を伴わないと、後に詳しく述べるように、表面に酸化膜が厚く形成され、またエッチングの進行が途中で停止してしまう。図 4.3.2 - 11 に (100) InAs に対する $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチング速度を、攪拌を伴った場合と、伴わない場合とに分けて調べた結果を示す。これによると、攪拌を伴った場合には、エッチング速度が約 $0.25\mu\text{m}/\text{分}$ であり、この値は、エッチング時間 20 分に至るまで、ほぼ一定に保たれている。これに対して、攪拌を伴わない場合には、およそエッチング時間 10 分あたりから、エッチング深さの増大が飽和しており、すなわちエッチングの進行が、ほぼ停止している。

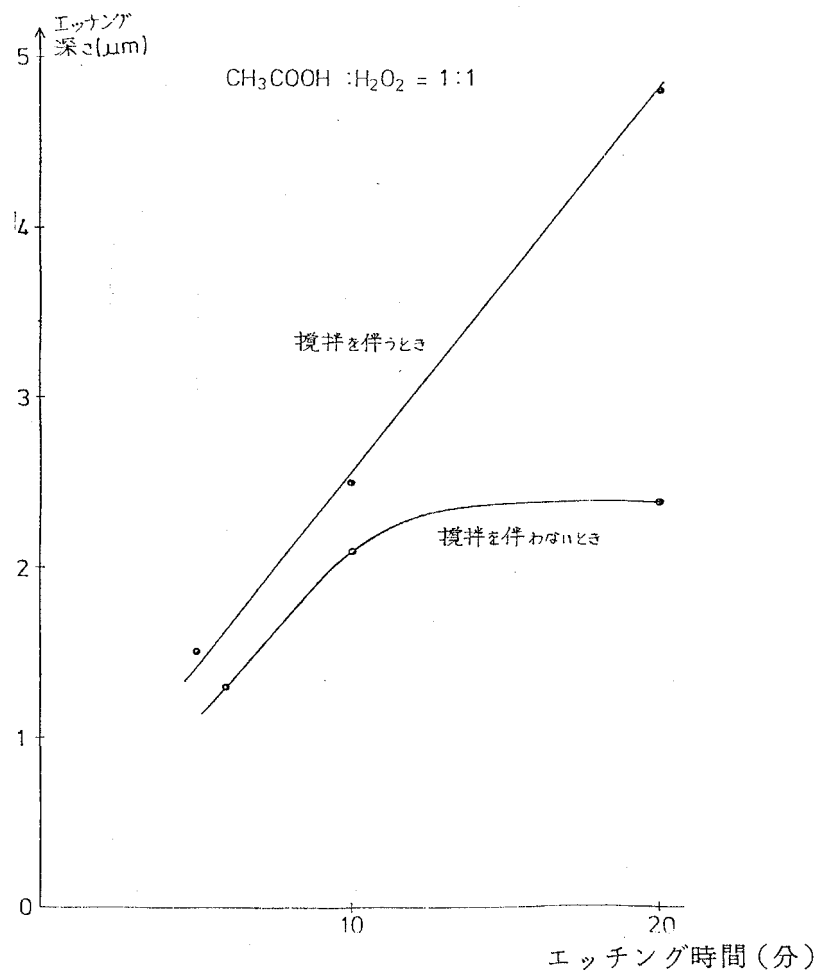


図 4.3.2 - 1 1 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチング速度

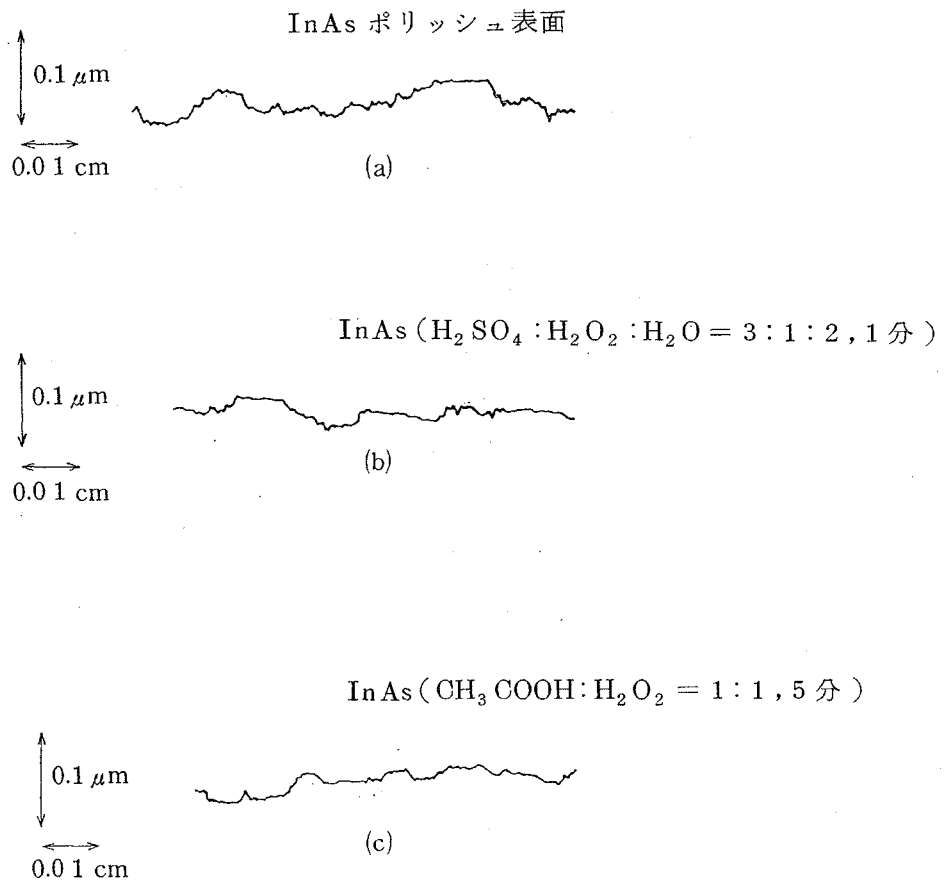


図 4.3.2 - 12 InAs 表面粗さ

(二) 表面粗さ評価

InAs 鏡面ウェハー，ならびに、エッチング後の InAs 表面の粗さに関する結果をそれぞれ図 4.3.2 - 12 (a)~(c)に示す。

これによると、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$ で 1 分、あるいは、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で 5 分間のエッチングを行なった後の、InAs 表面粗さは、InAs 鏡面ウェハーの表面粗さと同程度あるいはそれ以下になっていることが分かる。

(c) InAs 表面のオージェ電子分光による評価

InAs 表面の酸化膜に対して、酸化膜組成の深さ方向分布ならびに酸化膜厚を推定するために、オージェ電子分光（以下、AES と略す）による評価を行なった。まず、測定方法を以下に示す。

バックグラウンドの真空度： 7.5×10^{-10} Torr.

Ar リーク時の圧力： 7.5×10^{-6} Torr.

測定温度：25℃

サンプリング：グラファイトペーストで試料台に固定した

ビーム電圧：3KV

試料電流：0.3~0.4 μ A（最表面）

Ar イオンエッチング条件：ビームエネルギー 5KV

ターゲット電流 $\sim 20\mu$ A

(i) InAs ウェハ－鏡面

図 4.3.2 - 13 に、InAs 鏡面に対する、イオンエッチング前のオージェスペクトルを示した。

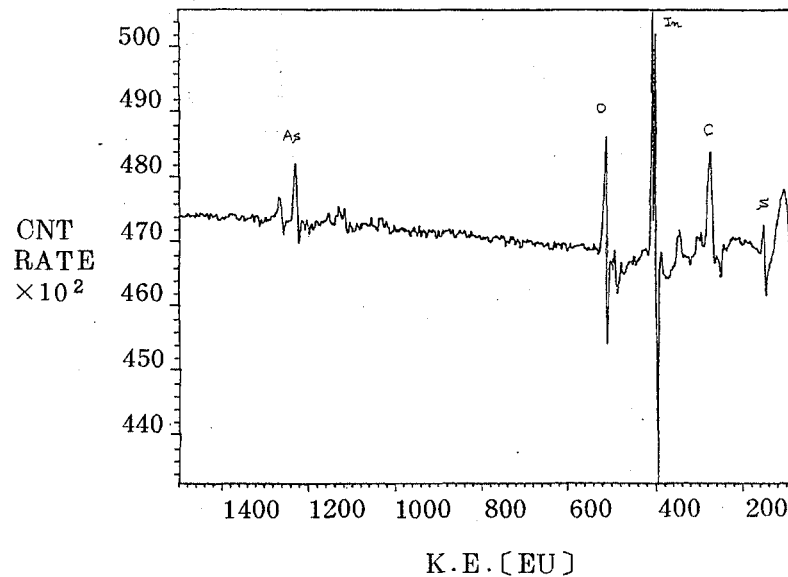


図 4.3.2 - 13：イオンエッチング前の
オージェスペクトル
（ InAs 鏡面 ）

In, As 以外に、O, C, S が検出されている。図 4.3.2 - 14 に、In, O, C, S 各ピークを含むスペクトル領域について、イオンエッチング時間(秒) に対する変化を、また図 4.3.2 - 15(a),(b) には、各ピーク強度について、イオンエッチング時間に対する変化を示した。

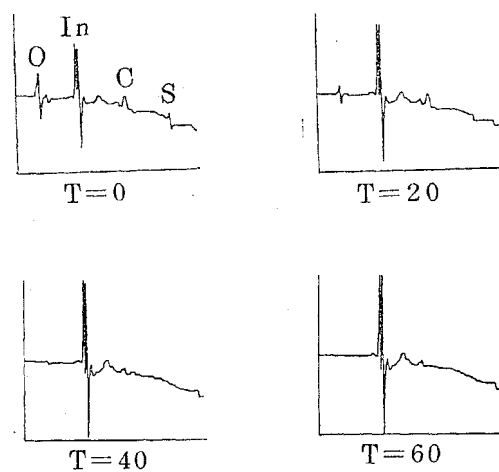


図 4.3.2 - 14：イオンエッチング時間 T (秒) に
伴うスペクトル変化
(InAs 鏡面)

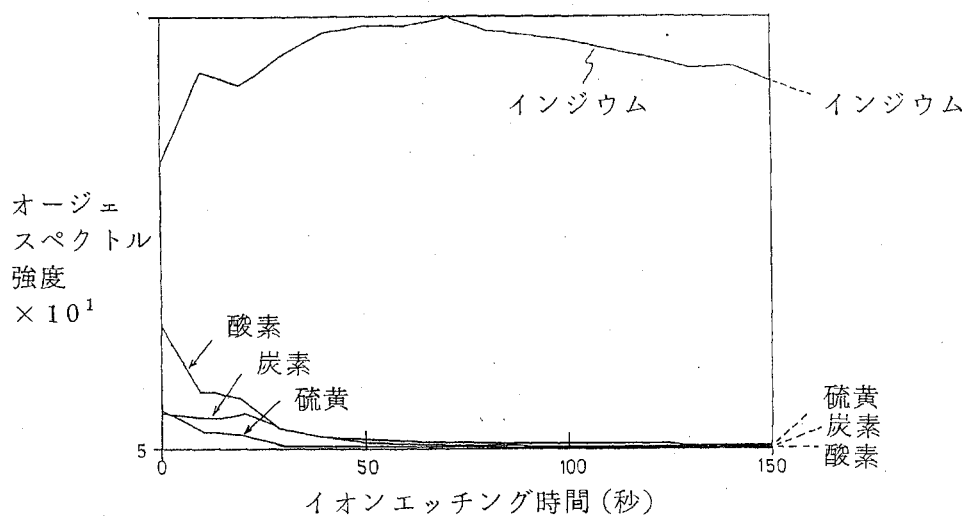


図 4.3.2 - 15(a)：イオンエッチング時間に伴う
スペクトル強度変化 (InAs 鏡面)

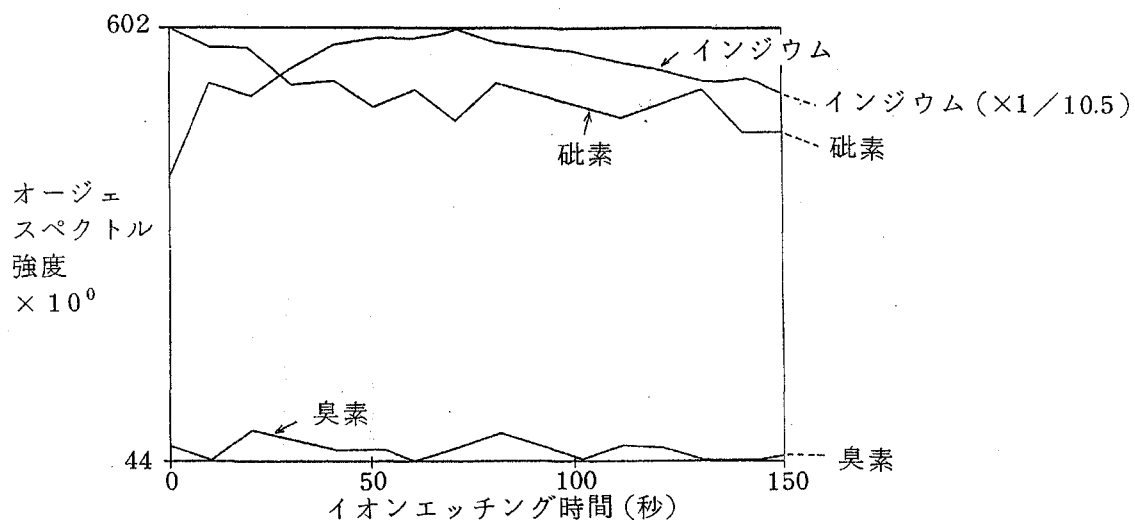


図 4.3.2 - 15 (b) : イオンエッチング時間に伴う

スペクトル強度変化 (InAs 鏡面)

これらの結果から、O ピークは、イオンエッチング時間が約 60 秒においてバックグラウンドの強度まで減少しており、O ピーク強度の時間変化の様子は、As ピーク強度の変化と良く対応している。さらに、O ピーク強度と C ピーク強度とは、ほぼ同じイオンエッチング時間でバックグラウンドに落ち着いている。

(ロ) $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ によるエッチング後の InAs 表面

InAs 鏡面ウェハに対して、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で 10 分エッチング (攪拌なし) を行ない、その表面を AES 分析した。

図 4.3.2 - 16 にイオンエッチング前のオージェスペクトルを示した。

InAs ウェハ-鏡面の場合とは異なり、In, As 以外に検出された元素は、O と C のみであり、S は検出されなかった。図 4.3.2 - 17 に、In, O, C ピークを含むスペクトル領域について、イオンエッチング時間に対するスペクトルの変化を示した。

また、各ピーク強度のイオンエッチング時間による変化を、図 4.3.2 - 18 (a), (b) に示した。

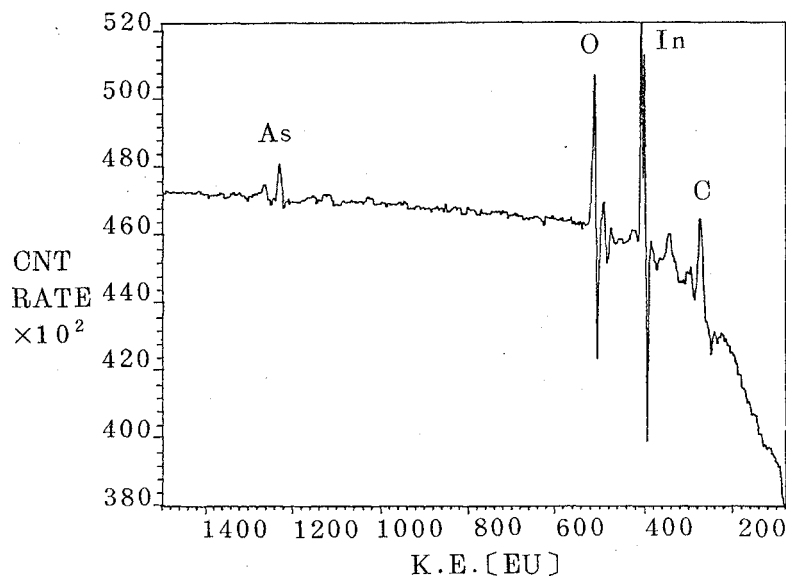


図 4.3.2 - 16 : イオンエッチング前のオージェスペクトル

($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ で 10 分間のエッチング
(攪拌なし)をした InAs 表面)

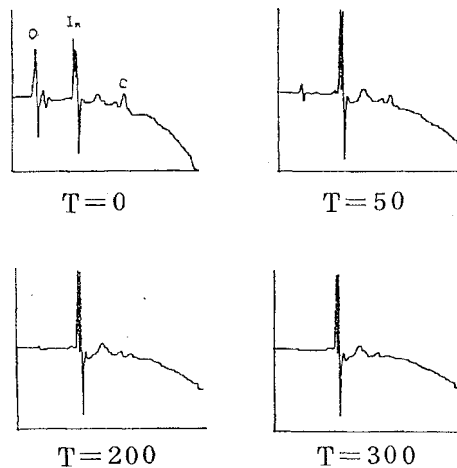


図 4.3.2 - 17 : イオンエッチング時間 T (秒) に伴うスペクトル変化

($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ で 10 分のエッチング
(攪拌なし)をした InAs 表面)

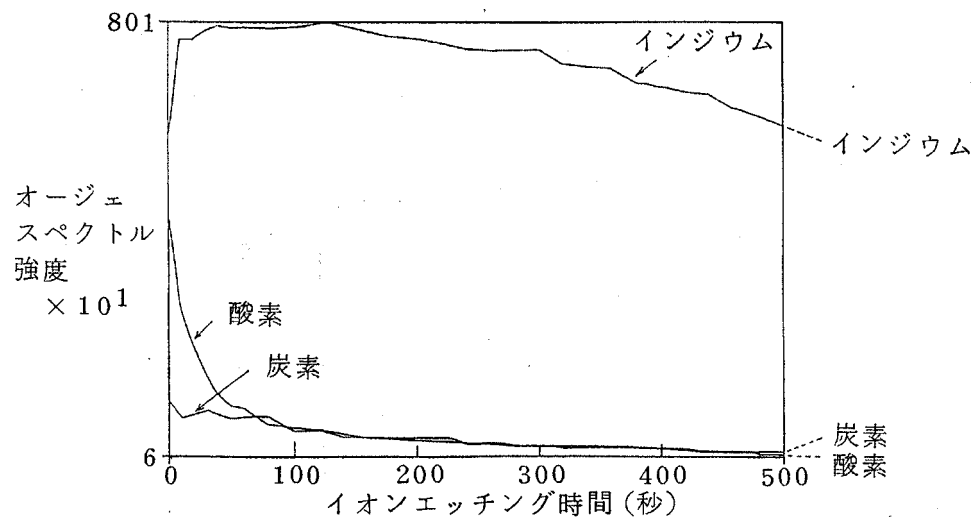


図 4.3.2 - 18(a) : イオンエッチング時間に伴う

スペクトル強度変化

$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で

10 分のエッチング(攪拌なし)をした InAs 表面

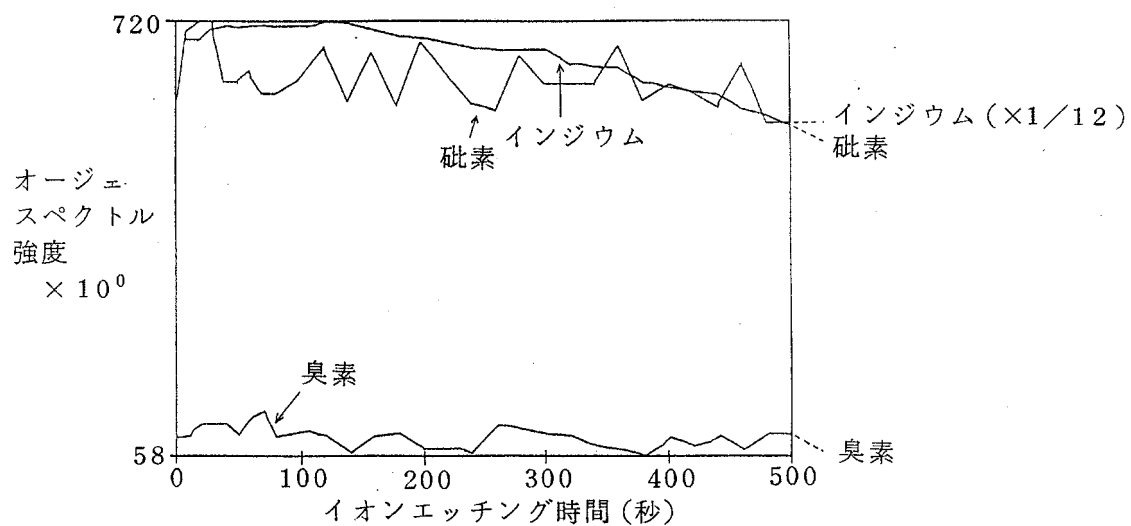


図 4.3.2 - 18(b) : イオンエッチング時間に伴う

スペクトル強度変化

$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ で

10 分のエッチング(攪拌なし)をした InAs 表面

これらの結果から、Oピークは、イオンエッチング時間が約300秒になっても、バックグラウンド強度に落ち着いておらず、なおも減少している。これは、多分に、イオンエッチングあるいはビーム照射による、Oに対するロックオン効果の影響を反映しているものと思われる。このため、Oピークに対する深さ方向プロファイルは、見かけ上、かなり深い所にまで尾を引いた形になっており、正確な酸化膜厚の評価が困難になっている。

(イ) Br_2 -メタノールでエッチングした InAs

InAs を、5%v/v Br_2 -メタノールで3分のエッチング（攪拌なし）を行い、AES分析した。

図4.3.2-19に、イオンエッチング前のオージェスペクトルを示した。

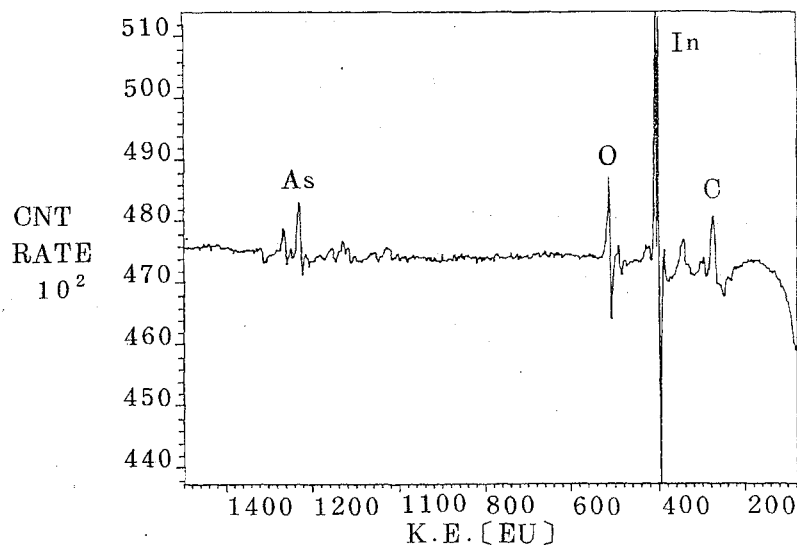


図4.3.2-19：イオンエッチング前のオージェスペクトル

5.0%v/v Br_2 -メタノールで

3分のエッチングをした InAs 表面

この試料においても、InAs ウェハ-鏡面とは異なり、検出された元素は In, As, O, Cのみであり、Sは検出されなかった。図4.3.2-20に、In, O, Oピークを含むスペクトル領域についてイオンエッチング時間に対する変化を示した。

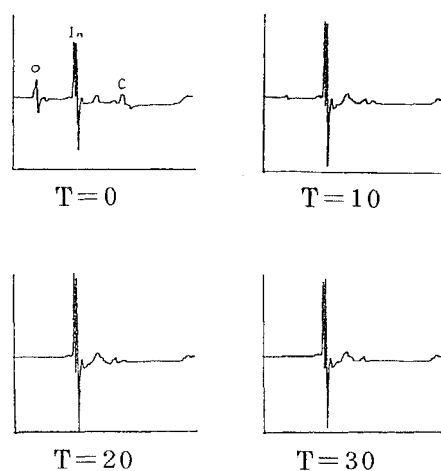


図 4.3.2 - 20 : イオンエッチング時間 T (秒) に
伴うスペクトル変化

5.0% v/v Br_2 - メタノールで

3 分のエッチングをした InAs 表面

また、各ピーク強度の、イオンエッチング時間による変化を、図 4.3.2 - 21 (a), (b) に示した。これらの結果から、O ピークは、イオンエッチング時間が約 20 秒以内で、バックグラウンドにまで減少している。また、これは他の試料についても言えることであるが、O ピークがバックグラウンドに達するイオンエッチング時間において、In ピークが極大に達している。

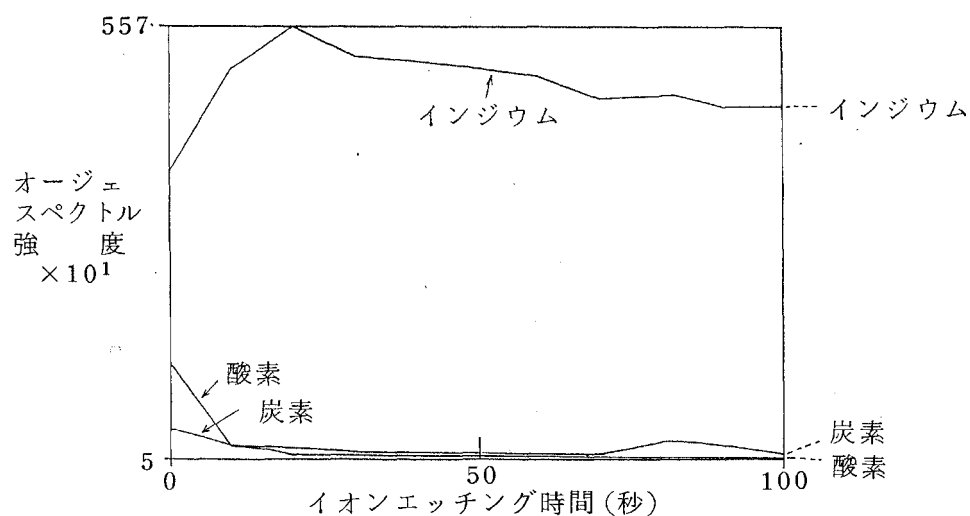


図 4.3.2 - 21 (a) : イオンエッチング時間に伴う

スペクトル強度変化

5% v/v Br_2 - メタノールで

3 分のエッチングをした InAs 表面

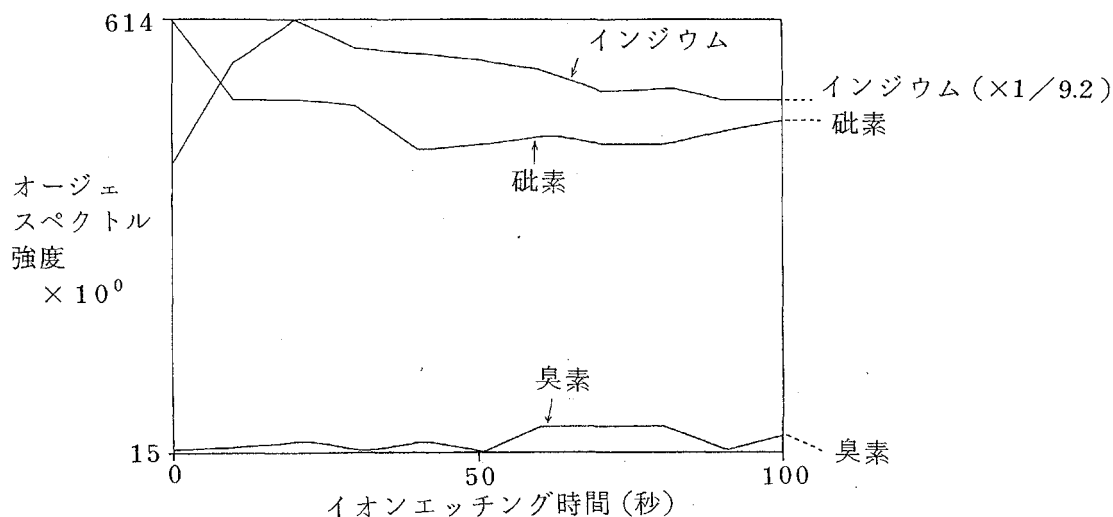


図 4.3.2 - 21 (b) : イオンエッチング時間に伴う

スペクトル強度変化

5%v/v Br₂-メタノールで

3 分のエッチングをした InAs 表面

(二) InAs に対する AES 評価まとめ

- ① InAs 表面における酸化膜厚は、エッチング前の InAs ウェハ-鏡面の状態に比べて、5%Br₂-メタノールで 3 分間のエッチングを行なったものの方が、約 1/3 と薄くなっている。

また、CH₃COOH:H₂O₂=1:1 で、攪拌を伴わずに 10 分間のエッチングを行なった場合には、In ピーク強度が極大になる時間を目安とすると、酸化膜厚はエッチング前に比べて、約 2~3 倍になっている。

- ② InAs 表面における酸化膜組成の深さ方向分布は、いずれの試料についても、最表面から酸化膜内部にいくにしたがって、In 濃度が増し、As, O, C の各濃度は、相対的に減少していく。すなわち、InAs 表面における酸化膜は、In の酸化物と As の酸化物が混合された状態になっており、表面に近いほど As 酸化物の占める割合が大きいと考えられる。

- ③ エッチング前における InAs ウェハ-鏡面上の酸化膜は、S を含有しており、エッチングされた InAs 表面の酸化膜からは、S が検出されなかった。

- ④ イオンエッチング深さの、およその値を推定するために、同じイオンエッチング条件における Al₂O₃ に対するイオンエッチング速度約 50~60 Å/min をそのまま用いると、InAs 表面の酸化膜厚は、

・ InAs ウェハ-鏡面 - 50~60 Å

- 5%Br₂—メタノールで3分間エッチング— $\sim 20 \text{ \AA}$
- CH₃COOH:H₂O₂=1:1で、10分間のエッチング(攪拌なし)—250～300 $\text{ \AA}$

ただし、上記の値は、イオンエッチングによる、Oのノックオン効果を全く考慮しない場合についての値である。

(d) InAs 表面に対するエリプソメトリー評価

表面酸化膜を評価する上で、エリプソメーターによる評価は、AES分析などに比べて、測定が容易であり、また非破壊で測定が可能である。しかしながら、エリプソメーターによる酸化膜厚などの測定は、酸化膜とその下地である基板との界面の平坦度、あるいは、酸化膜表面の平坦度によって、測定精度が著しく異なる。さらに、エリプソメトリー測定においては、基本的には、基板上に屈折率が一定、すなわち、組成が均一の膜が形成されている試料を対象にしており、InAs 表面上の、極薄でしかも組成に勾配があるような酸化膜においては、その酸化膜厚値に対して誤差が大きくなる可能性がある。しかしながら、組成に勾配があるような酸化膜においても、エリプソメーターによって得られた屈折率の値が、ほぼ同じである場合には、相対的な酸化膜厚の大小を議論することは、可能であると考ええる。種々のエッチング条件に対して、酸化膜厚比がどの程度変化するかについて調べた結果を以下に述べる。

イ. 酸化膜厚に対する表面処理の影響

表 4.3.2 - 1 に、InAs 表面の酸化膜厚に対する AES 評価値とエリプソメトリー評価値とを対比させて示した。エリプソメータによって得た酸化膜厚値は、AES 分析から得た値に比べて、全般に大きくなっているが、3種類の InAs 試料間の酸化膜厚に対する相対値をとってみると、傾向は良く一致している(膜厚値 $\text{ \AA}$ の右に記した数字は相対値)。

表 4.3.2 - 1: InAs 表面の酸化膜厚

InAs 試料	AES 測定		エリプソメトリー測定		
			酸化膜厚		屈折率
ポリッシュ表面	50～60 ($\text{ \AA}$)	3	60±4 ($\text{ \AA}$)	1.2	2.524±0.1
CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ =1:1, 10 分 (攪はんを伴わないとき)	250～300 ($\text{ \AA}$)	15	400±20 ($\text{ \AA}$)	8	2.509±0.04
5%v/v Br ₂ —メタ ノール 3 分 (攪はんを伴わないとき)	~ 20 ($\text{ \AA}$)	1	50±2 ($\text{ \AA}$)	1	2.591±0.1

このことから、エリプソメータによる酸化膜厚値は、およそ妥当な値を示していると考ええる。そこで、このエリプソメータを用いて、種々のエッチング処理を行なった InAs 表面酸化膜厚を測定し、表 4.3.2 - 2 に示すような結果を得た。

表 4.3.2 - 2：各種エッチング後の InAs 表面酸化膜厚

試 料	酸化膜厚(Å)	屈 折 率
ポリッシュ表面	60±4	2.524±0.1
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O = 3:1:2, 1分.	75±20	2.368±0.1
5.0%v/v Br ₂ - メタノール, 3分	50±2	2.591±0.1
CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ = 1:1, 20分. (攪はんを伴うとき)	46±1	2.556±0.05
CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ = 1:1, 20分. (攪はんを伴わないとき)	454±30	2.731±0.1
CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ = 3:1, 10分. (攪はんを伴うとき)	76±1	2.587±0.04
CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ = 1:3, 10分. (攪はんを伴うとき)	47±1	2.531±0.04

これから、InAs 表面酸化膜の厚みに関して、Br₂-メタノール、または、CH₃COOH:H₂O₂=1:1, CH₃COOH:H₂O₂=1:3を用いて、攪拌を伴ってエッチングを行なった場合、エッチング前よりも酸化膜の薄い状態が得られている。ところで、表 4.3.2 - 1 に示したように、AES 分析で 20Å 程度であった酸化膜に対して、エリプソメータを用いて測定したところ、約 50Å という大きな値が得られていることから考えて、およそ 50Å 以下の酸化膜厚に対しては、その測定値間の大小を定量的に論じることができない。しかしながら、表 4.3.2 - 2 から考えて、以下のことが定性的に言える。

- ① 5.0%Br₂-メタノールで 3 分間、CH₃COOH:H₂O₂=1:1 で攪拌を伴いながら 20 分間、CH₃COOH:H₂O₂=1:3 で攪拌を伴いながら 10 分間といったエッチングを行なった場合はエッチング前の InAs ウェハ-鏡面の酸化膜厚 (AES 分析によると 50~60Å) よりも薄い酸化膜が形成されている。

- ② $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$ で 1 分間 , $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ で 10 分間のエッチングを行なったものは、たとえ攪拌を伴ってもエッチング前の InAs ウェハ―鏡面よりも厚い酸化膜を形成してしまう。
- ③ $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチングにおいては、エッチング時における攪拌の有無により、その酸化膜厚が著しく異なる。以上の内、③について、さらに系統的に実験を行ない、図 4.3.2-22 に示すような結果を得た。

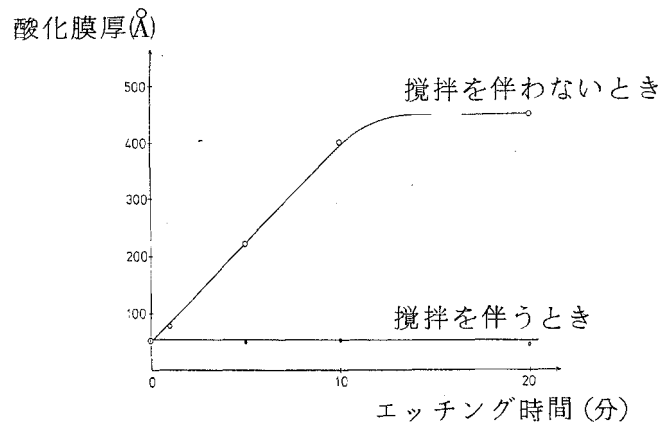


図 4.3.2-22 エッチング時間に対する InAs 表面酸化膜厚の変化
($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチング)

つまり、エッチングを行なう際、攪拌を伴った場合、InAs 表面酸化膜の厚みは、エッチング前の InAs ウェハ―鏡面の酸化膜厚と同程度かあるいはそれ以下であると思われるが、攪拌を伴わない場合には、およそ 10 ~ 15 分間のエッチングまでは、約 $30\text{Å}/\text{min}$ の成長速度で酸化膜厚が増大していき、エッチング後 15 分で飽和し始める傾向を示す。このことを、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチング速度において、攪拌を伴わない場合には、約 10 分でエッチングの進行が停止してしまうという事実に照らし合わせてみると、およそ 400Å 程度にまで成長した酸化膜は、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるそれ以上のエッチング作用を阻止する働きを有すると思われる。このことは、InAs ウェハ―を基板として、その上にエピ成長を行なう立場からすれば、極めて重大な問題となる。酸化膜のない清浄な表面を得るにあたって、今後、エッチング液の選択のみではなく、攪拌などのエッチング条件についても検討していく必要がある。

(e) InAs 表面エッチングの最適条件に対する検討

InAs ウェハ―鏡面に対してエッチングを行ない、その表面状態、表面粗さ、

酸化膜についての一連の実験結果を、使用に値するエッチングについて、表 4.3.2-3 にまとめた。これによると、以下のことが言える。

表 4.3.2-3：エッチング液による、InAs 表面の
粗さ・酸化膜厚の相違

エッチング条件	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	表面粗さ (μm)	酸化膜厚 ($\text{\AA}$)
$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{O}=3:1:2$, 攪はんを伴うとき	5~10	<0.1	70~80
5.0% v/v Br_2 - メタノール 攪はんを伴わないとき	7~10	<0.1	~20
$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ 攪はんを伴うとき	~0.25	<0.1	<50

- ④ 一般に数 $10\mu\text{m}$ とされる研磨加工によって導入された歪み層を除去するためには、エッチング速度の大きい $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$ または 5.0% v/v Br_2 - メタノールを用いるのが好ましい。
- ⑤ 表面粗さ・表面形態などの観点から考えるなら、5.0% Br_2 - メタノールによるエッチングは他より劣っている。なぜなら、表面粗さは、平均的には、 $<0.1\mu\text{m}$ と言えるが、かなりの頻度で、 $0.3\sim0.5\mu\text{m}$ の突出部が見られる。
- ⑥ 表面の酸化膜厚については、5.0% Br_2 - メタノールまたは、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ によるエッチングを行なった方が有利である。

以上の結果から、現段階での、InAs 表面エッチングに対する最適条件として、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:2$ で約 3 分あるいは 5.0% Br_2 - メタノールで約 2~3 分のエッチングを行ない、ウェハー表面の歪み層を除去した後、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ でのエッチングにより、酸化膜厚の低減あるいは、表面粗さの改善を施すのが良いと思われる。しかしながら、エッチングによる、ウェハー全面にわたってのうねりや、ウェハー端部でのだれなどについては、今後検討していく必要がある。

(2) GaSb 基板結晶に対する基礎実験

(a) GaSb 鏡面ウェハーに対する A E S 分析

(111) GaSb ウェハー鏡面上の酸化膜に対する評価を行なうために、A E S 分析を行なった。測定は、深さ方向に Ar イオンエッチングを行ないながら、16水準行ない、最終的なイオンエッチング時間は、計 150 秒である。図 4.3.2-23 に、GaSb ウェハー鏡面に対する、イオンエッチング前すなわち最表面のオージェスペクトルを示した。Ga, Sb 以外に O と C が検出されている。

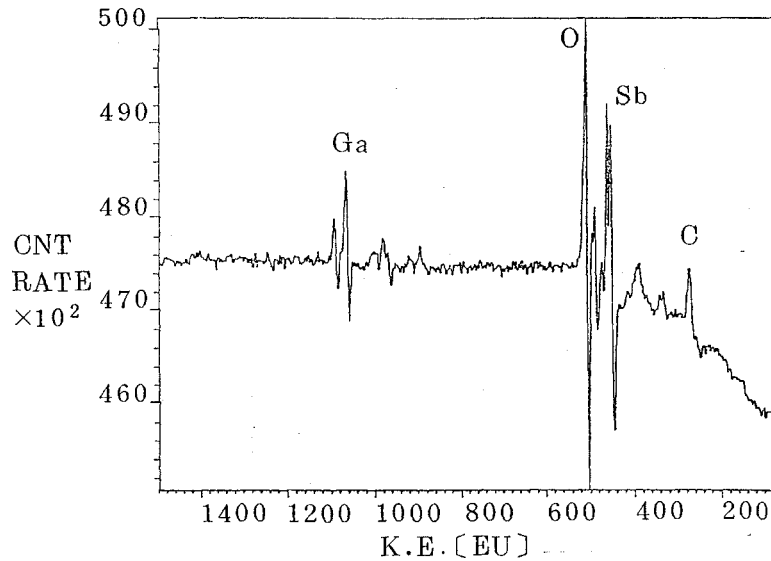


図 4.3.2 - 23 : イオンエッチング前のオージェスペクトル
(GaSb 鏡面)

図 4.3.2 - 24 に、Sb , O , C の各ピークを含むスペクトル領域について、イオンエッチング時間に対する変化を示した。また、各ピーク強度のイオンエッチング時間による変化を、図 4.3.2 - 25 (a) , (b) に示した。

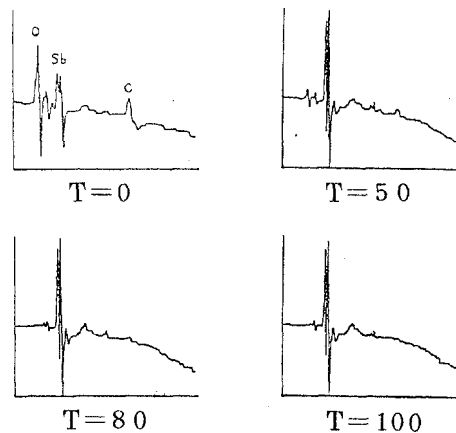


図 4.3.2 - 24 : イオンエッチング時間 T (秒) に
伴うスペクトル変化
(GaSb 鏡面)

これらの結果から、O ピークは、イオンエッチング時間が約 80~100 秒 においてバックグラウンドの強度にまで減少しており、Sb ピーク強度が最大になるイオンエッチング時間と一致している。同一イオンエッチング条件における、 Al_2O_3 に対するイオンエッチング速度約 $50\sim60\text{\AA}/\text{min}$ を用いて、GaSb に対

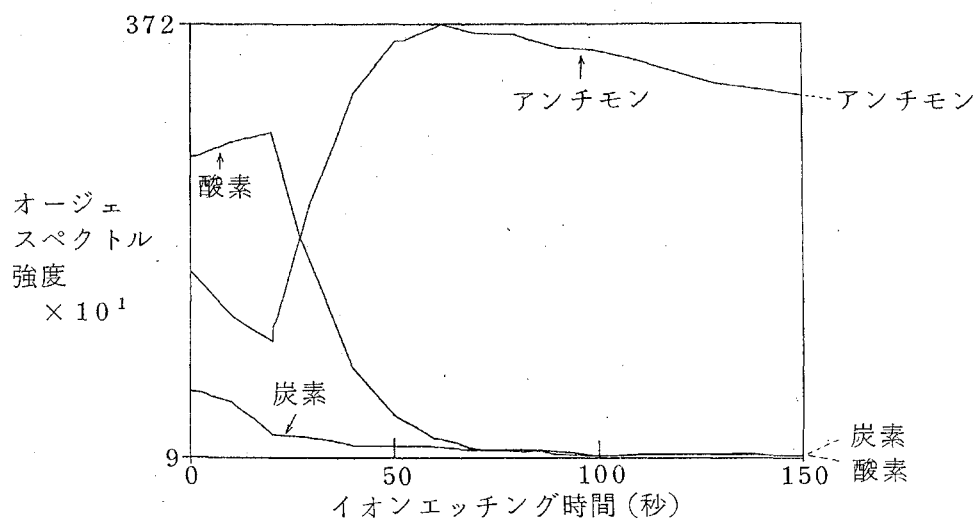


図 4.3.2 - 25 (a) : イオンエッチング時間に伴う
スペクトル強度変化
(GaSb 鏡面)

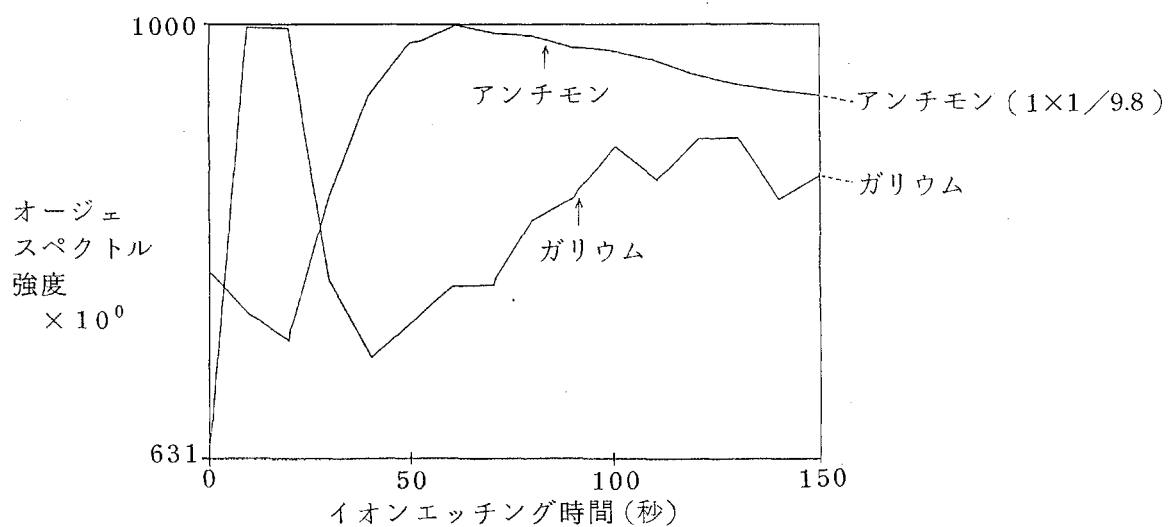


図 4.3.2 - 25 (b) : イオンエッチング時間に伴う
スペクトル強度変化
(GaSb 鏡面)

するイオンエッチング時間を深さに換算すると、酸化膜厚は、およそ $80\sim 100\text{\AA}$ 程度ということになる。ただし、厳密には、O 濃度プロファイルのどの範囲を酸化膜と定義するか、さらには、 Al_2O_3 に対するイオンエッチング速度と、GaSb 表面酸化膜に対するイオンエッチング速度との間にどの程度の差があるかなどの問題が未解決である。しかしながら、得られたデータに基いて、相対的な膜厚の大小を議論することは可能であり、今後、このGaSb ウェハ－鏡面の酸化膜厚を基準にして、各エッチング後の酸化膜厚を議論していく必要がある。

ところで、酸化膜内でのGa, Sb のプロファイルは、極めて特異である。すなわち、最表面では、Sb 濃度が高く、Ga 濃度が低くなっているが、最表面から $10\text{\AA}$ 程度の深さでは、急激にGa 濃度が高くなる。さらに、それより深い部分では、またSb 濃度が高くなっている。これに対する適当な解釈はまだ検討できていないが、エッチング後においても、同様の傾向を有した酸化膜が形成されるかどうかなど、表面物性的に興味ある問題である。また、O に対するプロファイルについては、InAs 表面酸化膜で見られた傾向と全く同様で、O に対するプロファイルとの対応性が良い。

(b) GaSb 鏡面ウェハ－に対する表面エッチング実験

一般に、GaSb 表面は酸化され易く、また、研磨条件がまだ完全には把握されていないことに基づく表面欠陥の存在などの理由により、他のGaAs や InP に比べて、エッチングによる表面処理が困難である。しかしながら、エピ成長用基板として考える場合、表面粗さをできるだけ抑え、かつ、表面酸化膜などの存在しない清浄な表面を得ることは、必要不可欠となる。以下、GaSb 鏡面ウェハ－に対して行なった。表面エッチング実験について結果を述べる。

イ. Br_2 - メタノールによるエッチング

GaSb(111) 鏡面ウェハ－に対して、LPE成長用前処理などでよく用いられている、 Br_2 - メタノールによるエッチングについて検討した。図 4.3.2 - 26 (a)は、A 社製(111)GaSb に対して、3.0% Br_2 - メタノールで3分間のエッチングをした後の光学顕微鏡写真である。

また、同じエッチングを、B社製(111) GaSbに対して行なった後の、表面に対する光学顕微鏡写真を、図 4.3.2 - 26 (b)に示す。

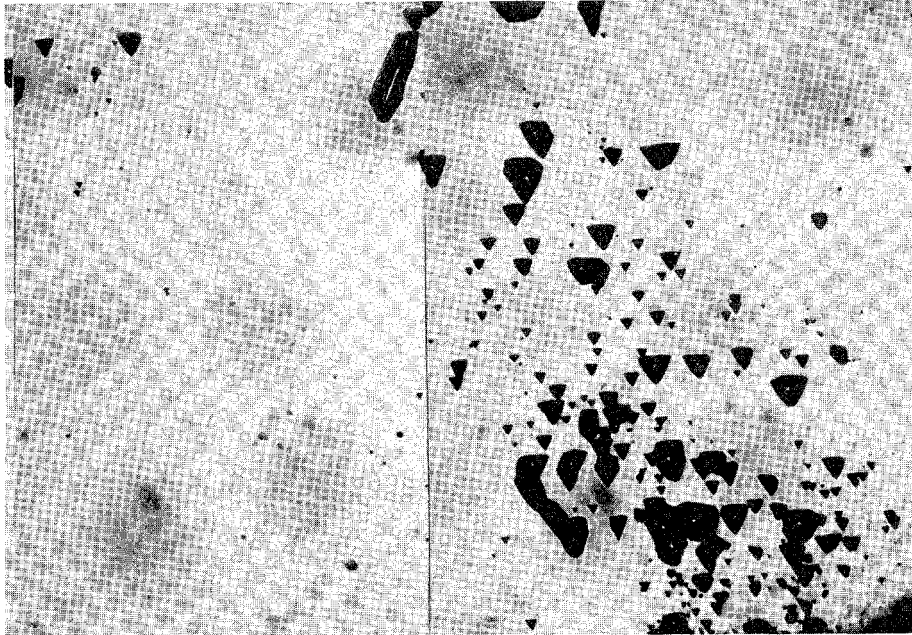


図 4.3.2 - 26 (a)

エッチング後の A 社製 GaSb 表面

3%v/v Br₂ - メタノールで

3 分間エッチング

100μm (×50)

どちらの場合も、(111) 面に特有な形状のエッチピットが現れるが、その密度 (E.P.D) に著しい差がある。また、E.P.D. の分布は、極めて局部的であり偏っている。B 社製ウェハールにおいて見られたエッチピット群は、ウェハール全体から見れば、中央部に太い筋状模様となって現れる。A 社製ウェハールにおいては、このようなエッチピット群は、ほとんど見られなかった。

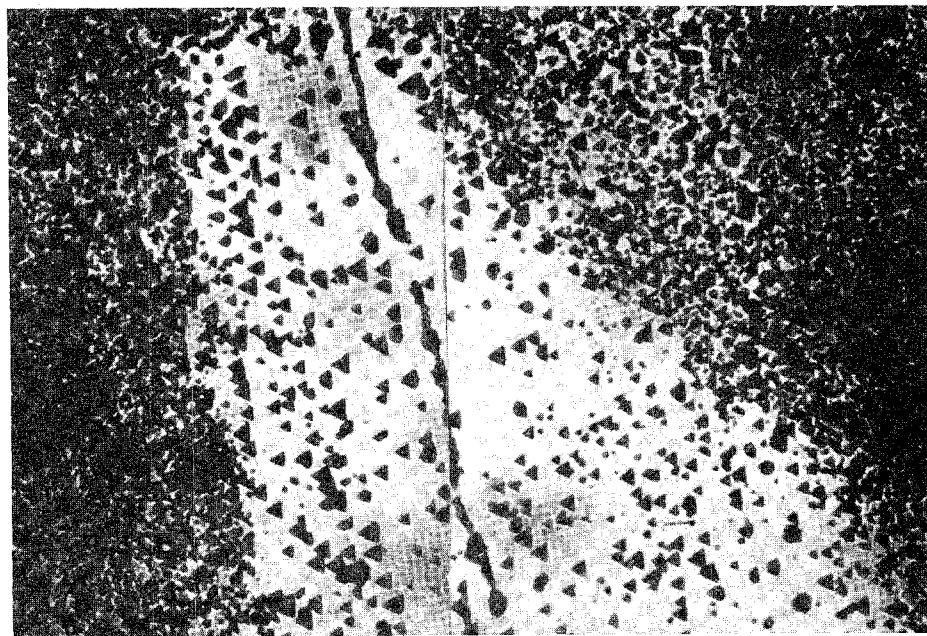


図 4.3.2 - 26 (b)

エッチング後の B 社製 GaSb 表面

3%v/v Br₂ - メタノールで

3 分間エッチング

100 μm (×50)

ところで、これらエッチピットについては、結晶作製時に導入された<111>方向の転位に関連しているものと考ええる。図 4.3.2 - 26 において、エッチピット存在領域以外の場所で、極めて平坦な表面状態が得られていることから、転位の少ないウェハーに対しては、同様のエッチングを行なうことにより、良好な表面が得られると考える。

ロ. CH₃COOH-HNO₃-HF によるエッチング

Br₂ - メタノールと同じく、一般に、LPE 成長用前処理などでよく用いられている、CH₃COOH-HNO₃-HF による表面エッチングについても検討した。

図 4.3.2 - 27 は、CH₃COOH:HNO₃:HF=20:9:1 でエッチングした後の、(111) GaSb 表面に対する光学顕微鏡写真である。

クレター状の凹凸や直線上のいわゆるスクラッチが、全面にわたって多数見られた。CH₃COOH-HNO₃-HF系によるエッチングにおいては、一般に、表面粗さに対するエッチング速度の影響が大きいと思われ、そこで、本エッチング液については、エッチング速度を変化させることによって、そのGaSb表面粗さに対する改善を試みた。図 4.3.2 - 28 に、CH₃COOH-HNO₃-HF による GaSb に対するエッチング速度を示した。

CH₃COOH:HNO₃:HF=15:7:1 ならびに 10:5:1 については、エッチング速度が、30 秒間に 50 μ m と著しく速く、正確なエッチング速度を測定することができなかった。

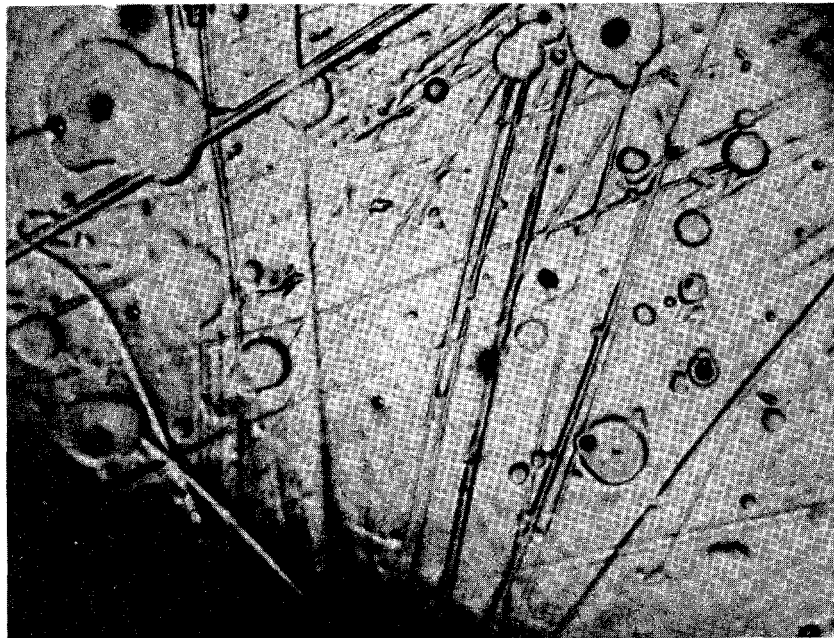
図 4.3.2 - 27

エッチング後の GaSb 表面

CH₃COOH:HNO₃:HF=20:9:1 で

1 分間エッチング

100 μ m (×80)



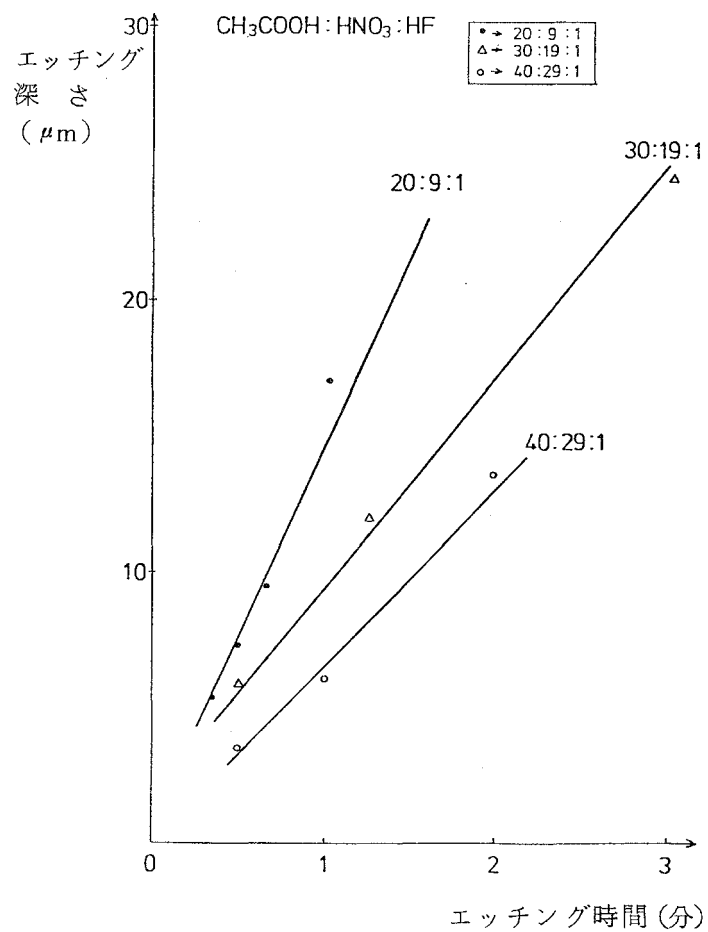


図 4.3.2 - 28 GaSb に対する $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ のエッチング速度

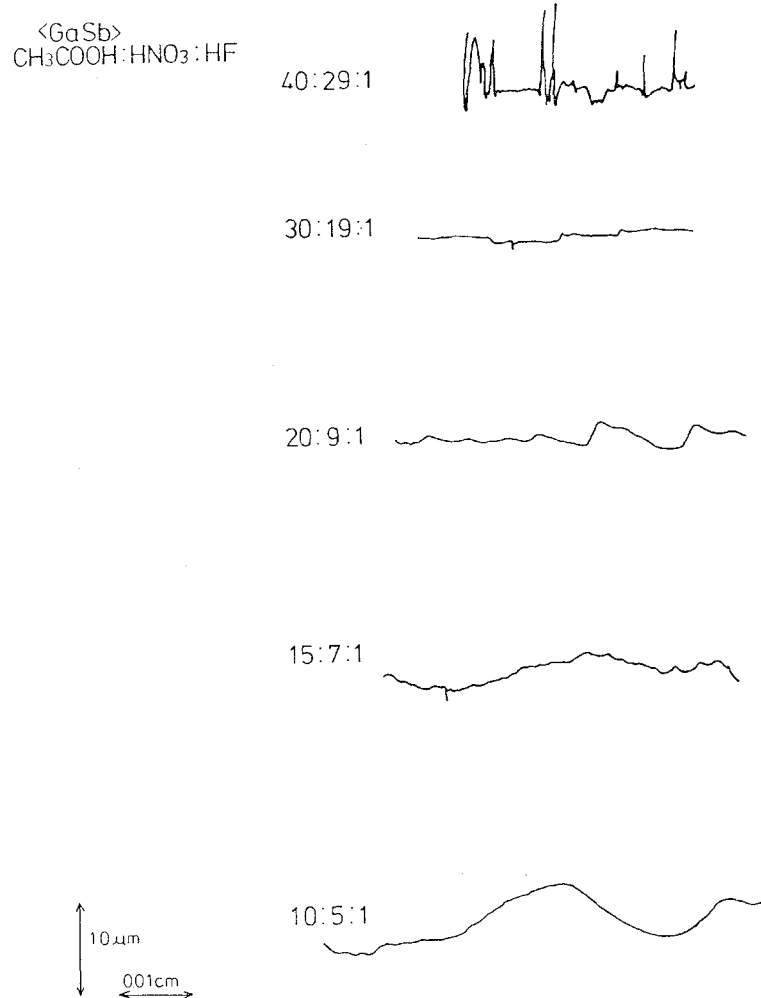


図 4.3.2 - 29 : GaSb の表面粗さ
 ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ エッチング)

図 4.3.2 - 29 には、 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ の混合比を変化させたときの、それぞれの表面粗さを示した。図 4.3.2 - 28 と図 4.3.2 - 29 とから、エッチング速度が速くなるほど微小なピットやクレター状の凹凸が減少し鏡面状の表面が得られるが、 $300\sim 500\mu\text{m}$ 周期のうねりが生じていることが分かる。すなわち、本エッチング液において、良好な鏡面を得るためにエッチング速度の大きい液を用いることは、ウェハー面内の不均一度をかえって増大させることにもなり、エピ厚制御などに、問題を与えることになると思われ、好ましくない。

ハ. $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ によるエッチング

Br_2 -メタノール、 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ 以外に、種々のエッチングを試みたが、その中で、 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ によるエッチングにおいて、比較的良好な表面が得られた。

図 4.3.2 - 30 (a), (b) に、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:2$ ならびに $6:1:2$ で、ともに 3 分間のエッチングを施した後の GaSb 表面に対する光学顕微鏡写真を示した。

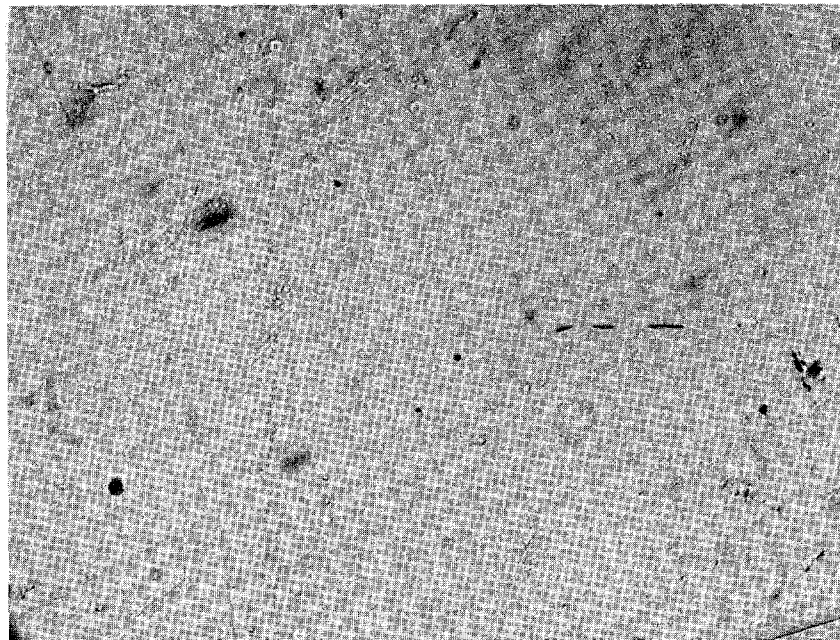


図 4.3.2 - 30 (a)

エッチング後の GaSb 表面

$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:2$ で

3 分間エッチング

$\overbrace{100\mu\text{m}}^{\text{ }} (\times 80)$

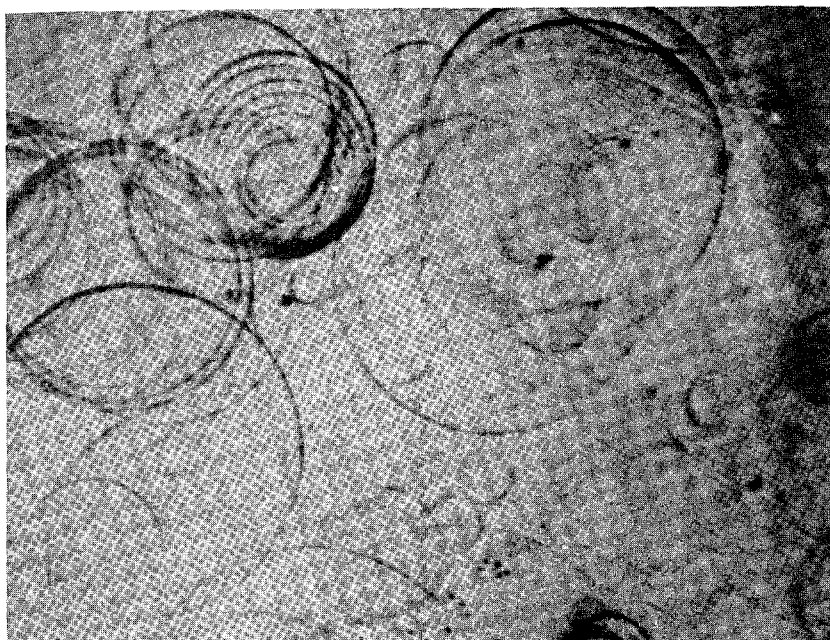


図 4.3.2 - 30 (b)

エッチング後のGaSb 表面

$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=6:1:2$ で

3 分間のエッチング

$100\mu\text{m}$ ($\times 80$)

$\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{HF}$ によるエッチングに比べて、凹凸や直線上のいわゆるスクラッチの少ない良好な表面が、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:2$ によるエッチングにおいて得られた。このような良好な表面は、ウェハー全面にわたって一様に得られている。一方、図 4.3.2 - 30(b)に示したように、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=6:1:2$ によるエッチングにおいては、円形の模様が観察された。

$\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ の混合比を種々変化させて表面観察したところ、 $4:1:2$ によるエッチング後の表面が最も良好であり、他は、程度の差はあるが、図 4.3.2 - 30 (b)に示したのと同様な円形模様が常に観察された。次に、図 4.3.2 - 31(a), (b)に、エッチング前の GaSb 鏡面ならびに $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:2$ で 3 分のエッチングをした後の GaSb 表面粗さを示した。極めて表面粗さの小さい良好な表面であることが分かる。また、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}=10:5:1$ によるエッチングで見られたような、 $300\sim 500\mu\text{m}$ 周期でのうねりなども見られなかった。

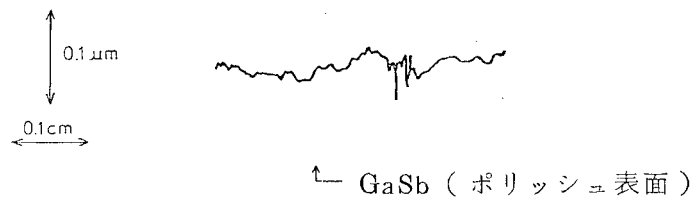
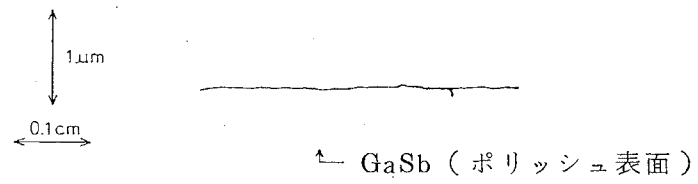


図 4.3.2 - 31 (a) : GaSb 鏡面の表面粗さ

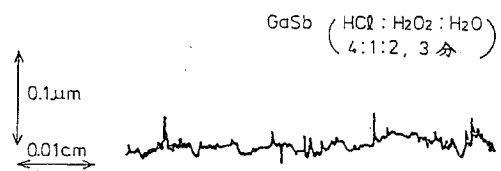


図 4.3.2 - 31 (b) : エッチング後の GaSb 表面粗さ

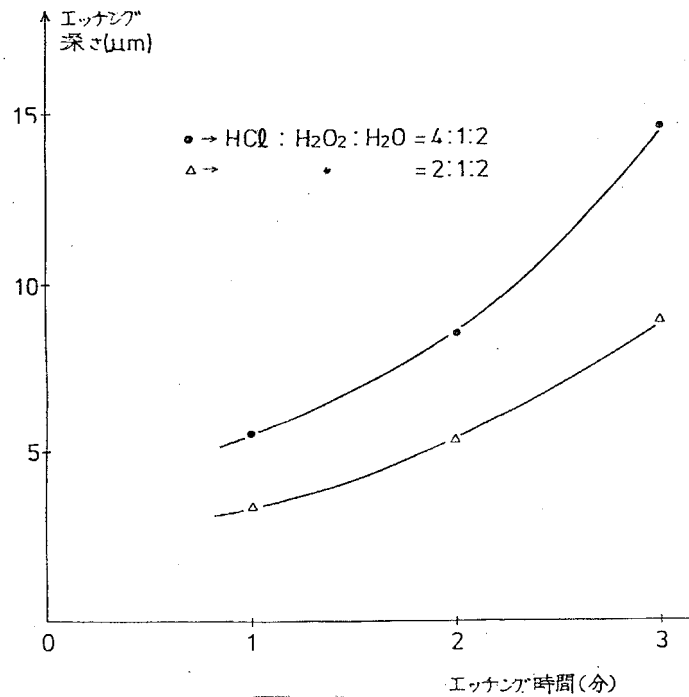


図 4.3.2 - 32 : GaSb に対するエッチング速度
(HCl-H₂O₂-H₂O エッチング)

図 4.3.2 - 32 に、HCl-H₂O₂-H₂O によるエッチング速度を示した。
HCl:H₂O₂:H₂O=4:1:2 で 3 分エッチングを施すことによって、約 15 μm エッチングされている。このように、本エッチング液は、かなり速いエッチング速度を有しており、数 10 μm の歪み層を除去するために、有利なエッチング液であると考ええる。

ニ. GaSb に対するエッチング処理実験まとめ

従来より用いられてきた Br₂-メタノール, CH₃COOH-HNO₃-HF に比べて、HCl:H₂O:H₂O₂=4:1:2 によるエッチングの方が、良好な表面状態が得られた。

4.3.3 結晶成長基礎実験

結晶成長基礎実験として、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy, 以下 MBE と略す) 法を用いて、GaAs エピタキシャル層の、GaAs (半絶縁性) 基板上への成長を試みた。この層に対して評価を行なうことによって、MBE 装置における基本的な性能を認識することに努めた。

(1) MBE 装置

図 4.3.3 - 1 に、MBE 装置成長室本体の概観写真を示した。

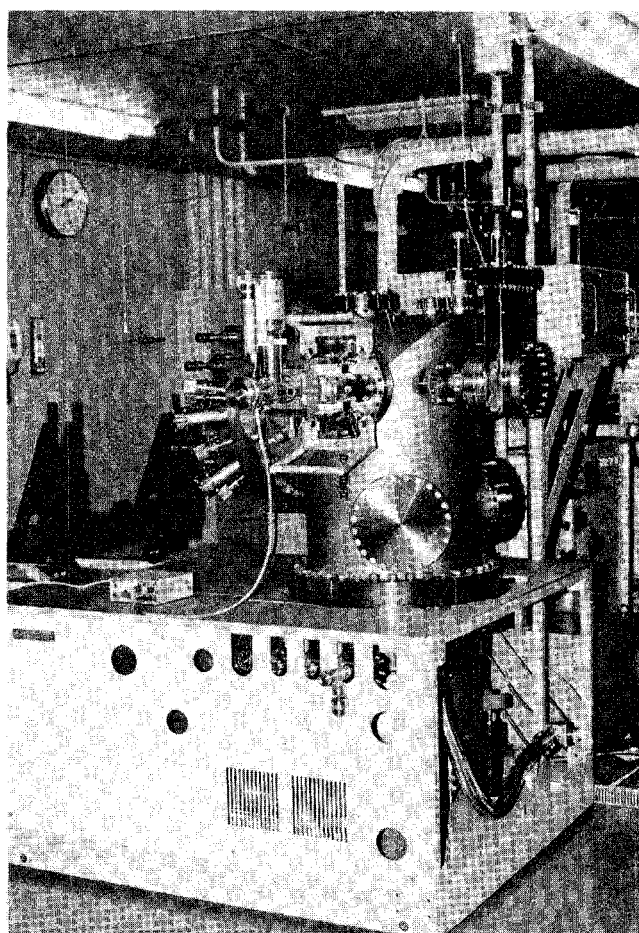


図 4.3.3 - 1 MBE 装置成長室本体

写真において、右端部にゲートバルブ，手前にマニピュレーターが位置している。また、成長室左側面部には、セルが設置され、セルシュラウド，クライオパネルへの液体窒素の導入も、成長室左側面より行なう。真空排気系として、Ti サブリメーションポンプ，イオンポンプ，クライオパネルが、成長室下部に配置されている。さらに、図 4.3.3 - 2 に、制御系システムの概観写真を示す。

写真上から順に、第 1 セルの温度コントローラー，第 2 セルの温度コントローラー，基板ヒーターの温度コントローラー，真空計，Ti サブリメーションポンプ制御ユニット，セルヒーターの電源が、各々組み込まれている。

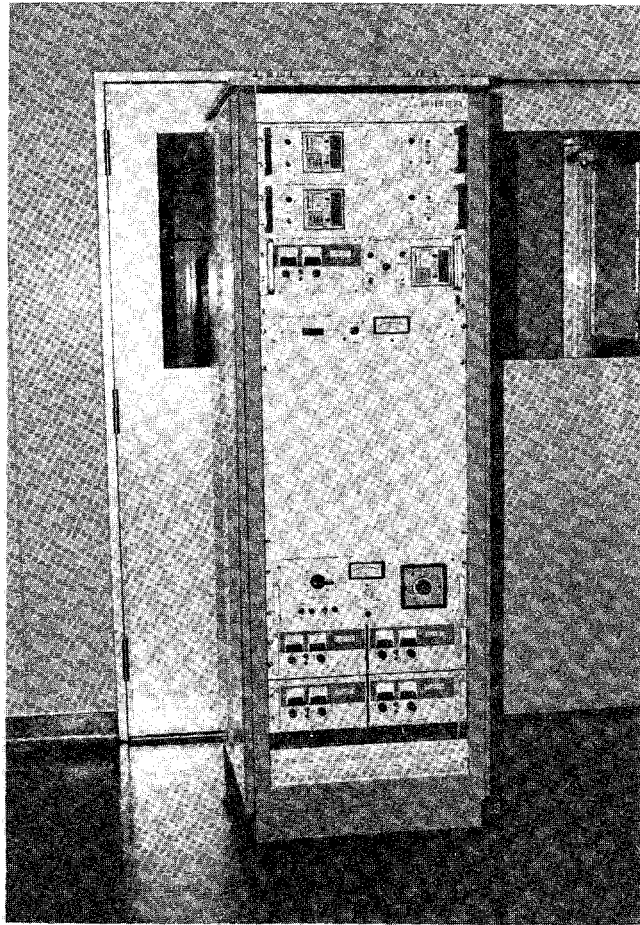
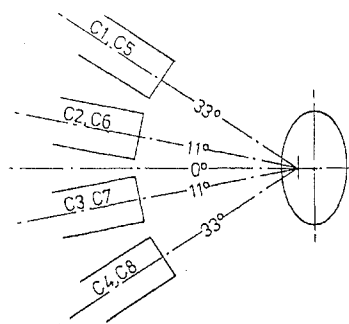
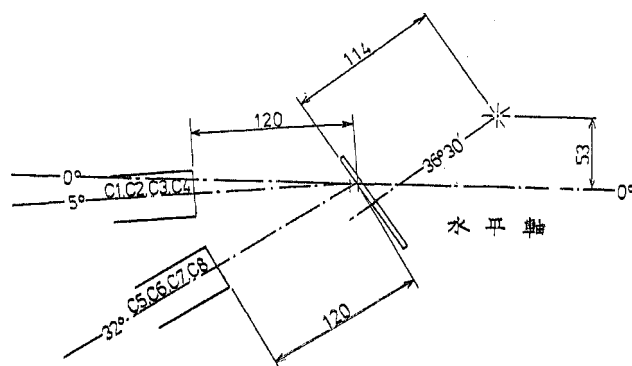


図 4.3.3 - 2 MBE装置制御系システム



(a) 水平面内の配置



(b) 鉛直面内における位置関係

図 4.3.3 - 3 : セルの配置

図 4.3.3 - 3 (a), (b)に、セルと基板位置との相対的な位置関係を示した。

本装置は、8本までセルを設置できるが、現在は2本のみ設置している。図 4.3.3 - 3 (a)は、水平面内におけるセルと基板との位置関係を示したものであり、分子ビームがそれぞれ 22° の角度を成し、かつ基板上の一点に集中するように設計されている。また、図 4.3.3 - 3 (b)には、鉛直面内におけるセルと基板との位置関係を示した。上部のセルは、水平面に対して 5° を有し、下部のセルは 32° の角度を有するように、僅かに上向きに設計されている。上部セルは、成長時において固体状態を保つソース用として用い、下部セルは、成長時において融液状態となるソース用として用いた。

(2) 成長室における最終到達真空度

M B E 成長においては、成長室内における残留ガス量を可能な限り低減し、バックグラウンドとしての真空度を良くすることが、成長した層の純度を向上させ、電子移動度を増大させることに直接関連してくる。この意味で、M B E 装置の性能を認識する上で、成長室内を成長用ソースで汚染させる前の、本来の、バックグラウンドとしての真空度を調べておく必要があると考える。図 4.3.3 - 4 は、成長室全体に対するベークアウト開始後の、真空度の変化を示したものである。 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Torr の真空度で、約2日間のベークアウトをした後、液体窒素を導入した

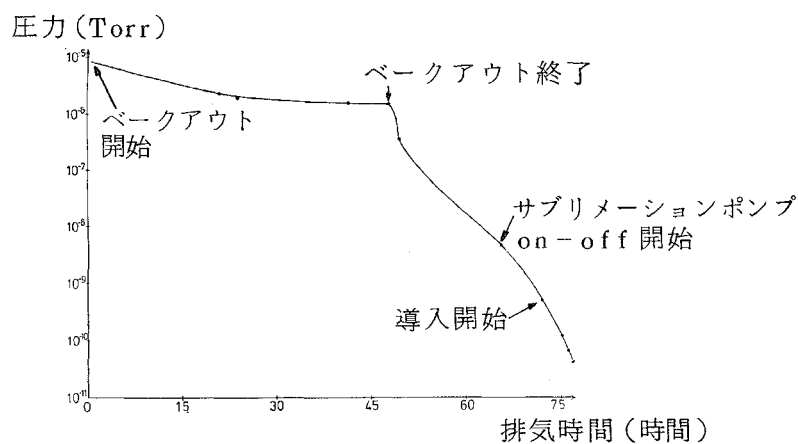


図 4.3.3 - 4 成長室内の真空度に対する時間変化

状態で、 10^{-11} Torr レベルに入ったところまで確認できた。

(3) GaAs 基板への GaAs 成長

前項で述べたように、装置における真空度のバックグラウンドは確認できた。そこで、次に、基礎実験の第 1 段階として GaAs 基板上への、GaAs 層の一層成長を試みた。このような基礎実験データーを、現段階で蓄積しておくことは、今後、より複雑で高度な成長実験を行なっていく上で、不可欠と考える。つまり、現在行なっている基礎実験によって得られた試料に対して、成長速度や、エピ厚の面内分布、表面状態などの基礎的な評価を行い、バックグラウンドのデーターを蓄積することは、今後の成長実験においても有益である。図 4.3.3 - 5 は、GaAs 基板温度 550°C 、分子線の分圧比 As/Ga が 30 における成長条件で、成長を行なったときの、成長時間と成長層厚の関係を示したもので、成長速度は約 $0.7 \mu\text{m/hr}$ である。

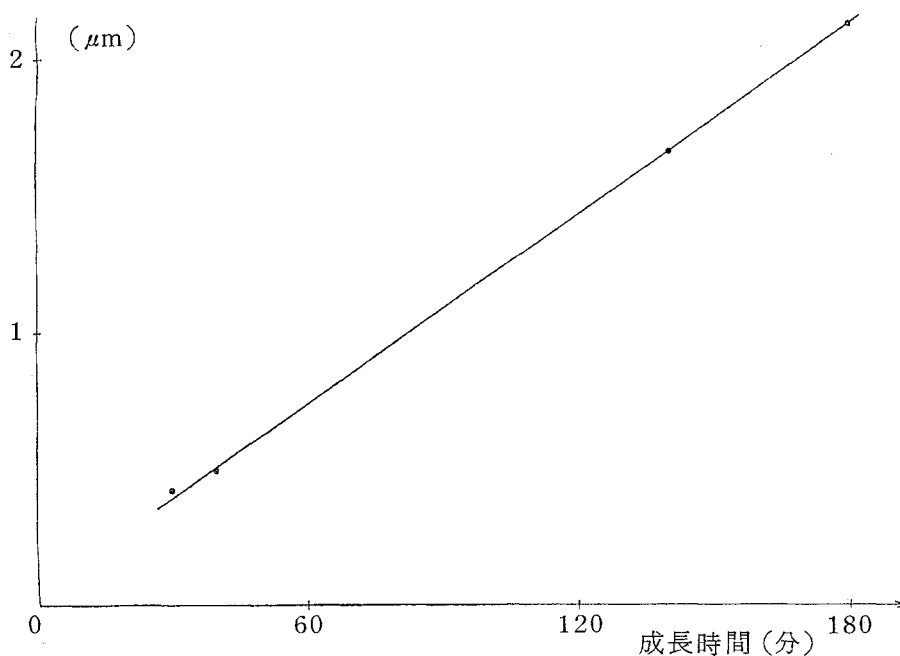


図 4.3.3 - 5 成長時間に対する成長層厚の変化 (GaAs 一層成長)

図 4. 3. 3 - 6 (a)~(c)に、3 時間の成長を行なった際の異なる位置 (3 カ所) での試料断面写真を示す。

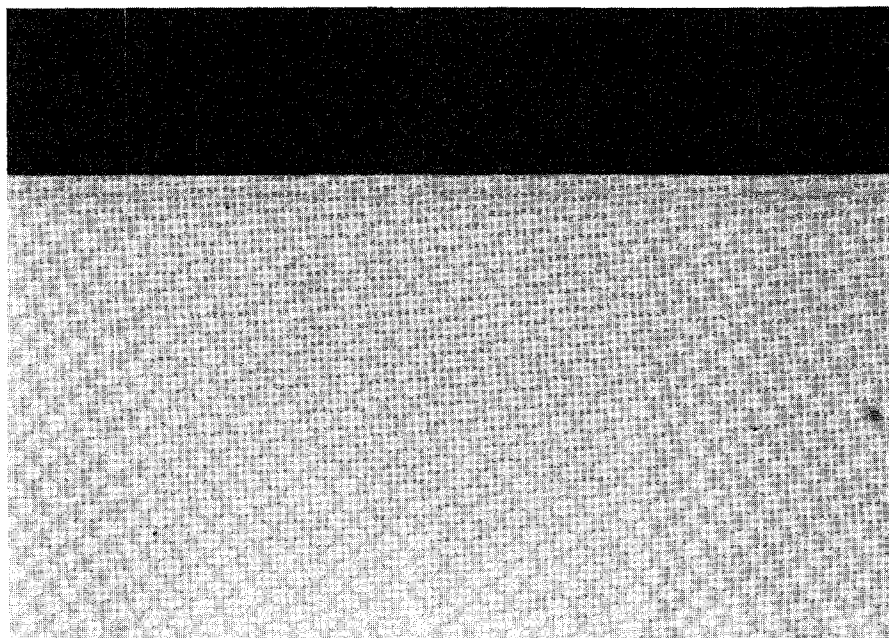


図 4. 3. 3 - 6 (a)

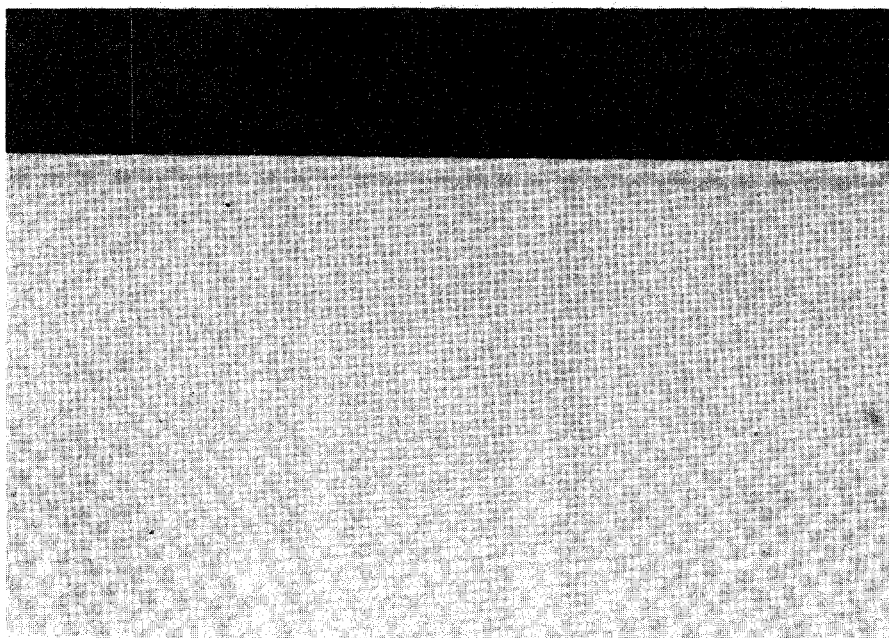


図 4. 3. 3 - 6 (b)

図 4. 3. 3 - 6 成長層のへき開断面写真
($\times 1172$)

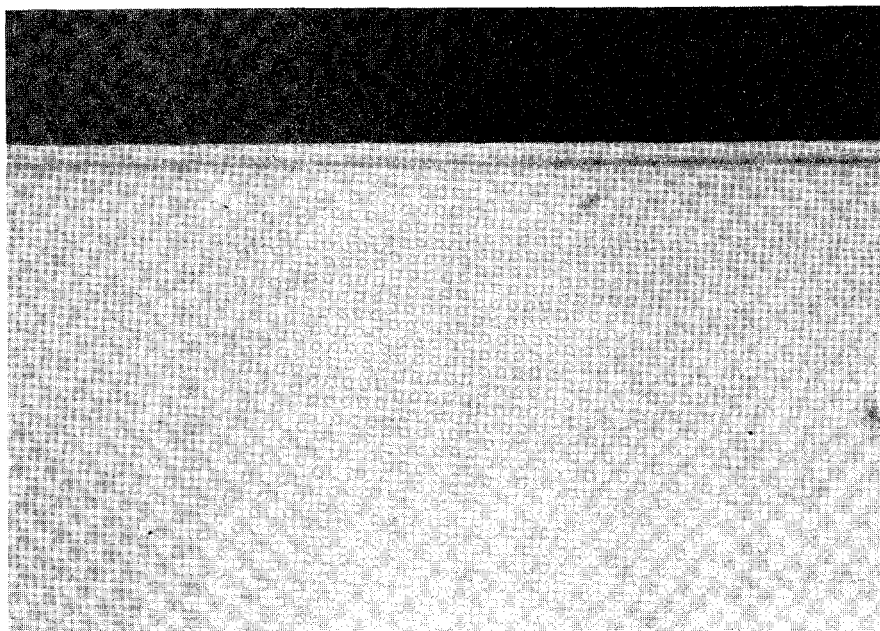


図 4.3.3 - 6 (c)

図 4.3.3 - 6 成長層のへき開断面写真
($\times 1172$)

試料面内において、エピ厚が均一であることが分かる。さらに、30分の成長を行なった試料に対する、断面写真を図 4.3.3 - 7 に示した。



図 4.3.3 - 7

成長層のへき開断面写真

(30 分間成長)

($\times 1172$)

この場合においても、図 4.3.3 - 6 と同様に試料面内でのエピ厚は均一であった。また、図 4.3.3 - 8 , 図 4.3.3 - 9 に、GaAs エピ表面の一部に見られた異種模様と異種物質を示した。これに対して、成長前の基板の脱ガスを充分に行なった場合には、図 4.3.3 - 10 に示すような良好な表面が、全面にわたって得られた。

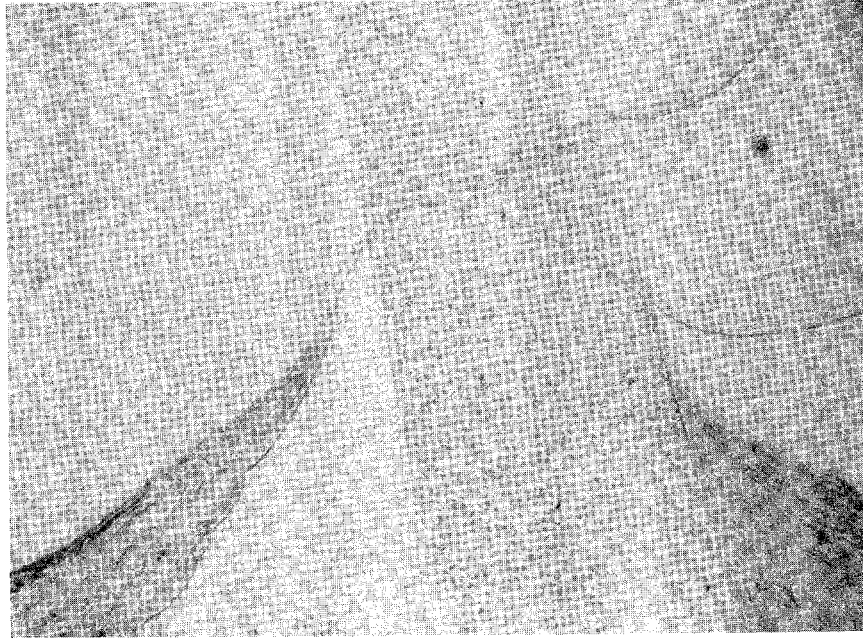


図 4.3.3 - 8

成長層表面で見られた異常模様 $100\mu\text{m}$ ($\times 80$)

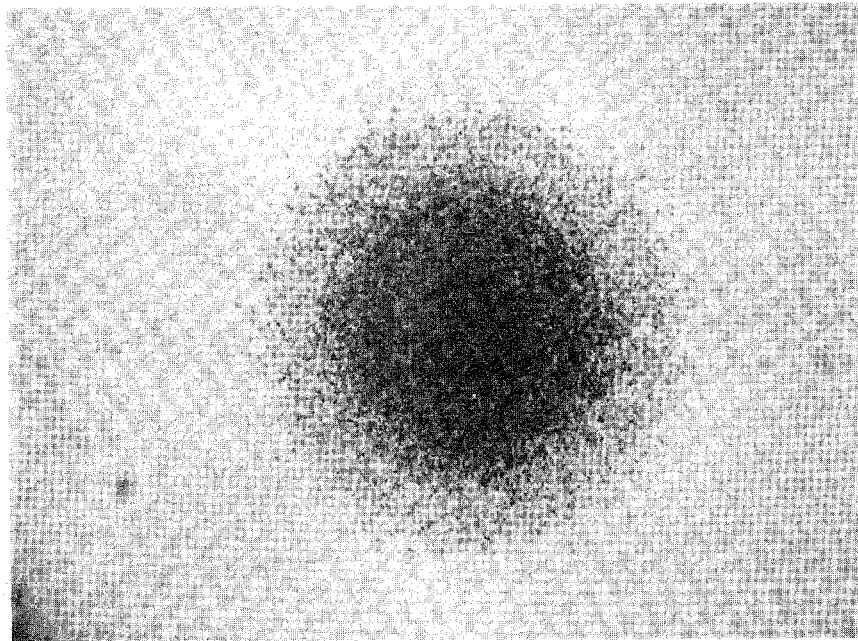


図 4.3.3 - 9

成長層表面で見られた異常物質

$50\mu\text{m}$ ($\times 160$)

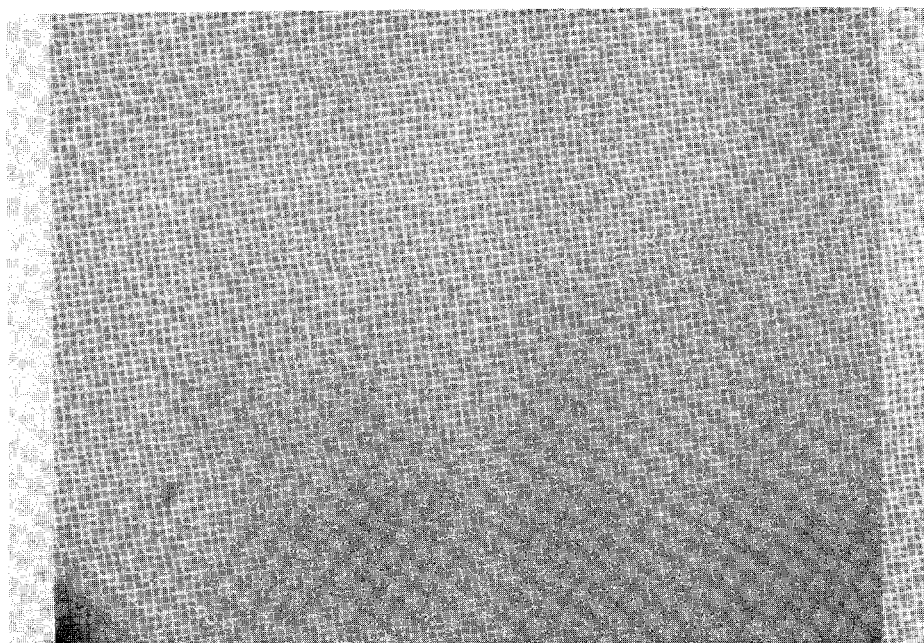


図 4.3.3 - 10

通常の成長層表面

$100\mu m$ (×80)

(4) GaAs エピタキシャル成長まとめ

- (a) 本MBEシステムの、最高到達真空度は、およそ 5×10^{-11} Torr であった。
- (b) 基板温度 550°C , 分子線の分圧比 $\text{As}/\text{Ga} \approx 3.0$ の成長条件における GaAs エピタキシャル層の成長速度は、約 $0.7 \mu\text{m}/\text{hr}$ であった。
- (c) GaAs エピタキシャル層表面の状態は、成長前の基板の脱ガスの度合いによって、異なり、脱ガスを十分に行なったものの方が、良好な表面であることを確認した。

(5) 今後の課題

今後、基板温度、分子線の分圧比、脱ガス時間などの各パラメータを変化させて、その表面状態や成長速度、さらには電気的特性などの評価データを蓄積していくことが必要不可欠と考える。また、新規材料による超格子結晶の基礎実験を効率的にすすめていくために、セルの増設、基板ロードロック機構の付設が必要であり、さらに、結晶の成長状況をその場で観察するために、4重極質量分析装置(QMS)、反射電子線回析装置(RHEED)などを付加することが必要である。これらの装置を付加することによって、基板の脱ガス条件や残留ガス成分などについて、定量的な把握が可能になり、成長層の特性への影響が明確化できると考える。

4.3.4 成果の分析と今後の研究課題

(1) 研究成果の分析

本研究は超格子機能素子技術に係る超格子機能素子基礎技術に関するものである。本年度は、新規の化合物半導体材料についての調査研究とともに、新材料系超格子機能素子の基礎検討を行うため、結晶成長基礎実験装置の設置、結晶成長基礎実験及び結晶評価基礎実験が行われている。

(a) 新規の化合物半導体材料の調査研究

各種の新規な化合物半導体材料について、結晶の電子移動度、エネルギー・バンド・ギャップ、格子定数の整合性など基礎的物性定数の面から調査・検討が行われ、InAs, GaSb, AlSb およびこれらを含む混晶材料を、InAs, GaSb その他の基板結晶上に成長させたものが、新材料系超格子結晶として興味深い研究対象であることが明らかにされている。上記の組合せによる材料は、一部アメリカの研究機関などで先駆的な研究が行われている程度であり、多くの可能性が秘められていると考えられるので本格的な材料基礎技術の研究・開発を行うことは大いに有意義であろう。

(b) 結晶評価基礎実験

ここでは、超格子結晶を成長させるための基板結晶として、InAs, GaSb, InP などが候補にあげられておりこの中より InAs と GaSb について、表面の研磨、エッチング後の表面状態をオージェ電子分光、エリプソメトリ、表面粗さ計、光学顕微鏡などの手段を用いて調べ、薄膜結晶成長に適した基板表面状態を得るための表面処理条件が見出されている。平坦性、均一性のすぐれた薄膜結晶を成長させるには、成長前の基板の表面状態が重要な問題であり本結果により薄膜の本格的な成長実験を実施できるであろう。

(c) 結晶成長基礎実験装置の設置と成長基礎

実験

本年度は蒸発源セル2本を備えた成長室をもった結晶成長実験が設置されている。

結晶成長基礎実験として、成長の態様などがよく知られているGaAsをとりあげ、GaAs基板結晶上に0.3～2 μm 程度の厚さのGaAs層を成長させている。成長した結晶の表面状態は鏡面であり、また成長速度は0.7 $\mu\text{m}/\text{時}$ と妥当な値であることが確認されている。この基礎実験の結果によれば、新規の材料による超格子結晶成長の基礎実験に着手することが可能となっている。

(2) 今後の研究課題

当初計画に沿って着実に研究が行われ、所期の成果が得られた。この成果に立脚

して以下のような点が今後の課題である。

(a) 結晶成長基礎実験装置について

セルを増設して3元素からなる材料の結晶成長などを可能にし、各種超格子結晶の成長基礎実験をおこなうこと、成長状況をモニタするための各種の分析機能を付加し、適切な結晶成長条件の確立をはかること、試料準備室を設け実験効率の大幅な向上と、成長する結晶の品質向上をはかること、などが重要な課題であろう。

(b) 結晶成長基礎実験について

新材料系超格子結晶成長の第一段階としてInAsおよびGaSbの薄膜結晶を成長させ、その基本的な特性を調べることが必要である。

具体的には、InAsは薄膜結晶を成長させ、電子移動度とキャリア密度の関係を調べること、GaSbでは同じく薄膜結晶を成長させ、フォトルミセンスなどによって結晶性の評価を行うことなどが主要な課題である。

(c) 素子加工技術の検討と予備的実験について

新材料系超格子機能素子の作製に備えて、素子加工技術の検討と予備的実験を行う必要がある。この技術は、素子作製だけでなく、結晶の特性評価用試料の作製にも必須である。

4.4 まとめ

超格子機能素子基礎技術に関して、各種の新規材料の調査研究、新材料の結晶評価基礎実験、および超格子結晶成長の基礎実験をおこなった。その結果、新規な材料による超格子結晶としてInAs, GaSbなどを含む材料の組合せが興味深いことがわかった。また、結晶評価の基礎実験として、InAsおよびGaSb結晶の表面状態について実験的に検討し、超格子結晶成長のための基板結晶として望ましい表面状態を得ることが可能になった。さらに、結晶成長基礎実験装置を設置し、GaAs基板結晶上にGaAs層を成長させ、成長層の平坦性、成長速度などが妥当なものであることを確認した。

以上の成果を基礎として、今後新材料系超格子の研究開発をすすめることが可能である。

5. 結晶成長評価技術

5.1 概 要

本研究では、GaAs 及び AlGaAs からなる極薄膜結晶を周期的に多層に積層した超格子機能素子にかゝる基盤技術を確立するために、超格子機能素子に適した結晶成長基礎技術及び結晶評価技術を開発する。また超格子機能素子を作製するための各種加工・プロセス技術及び素子設計評価技術の開発を行う。

本年度は AlGaAs/GaAs 系超格子結晶成長技術の調査研究を行うとともに、超格子結晶の品質及び物理特性の評価技術について基礎研究を行なった。

技術調査は、AlGaAs/GaAs 超格子構造結晶，多層ヘテロ構造結晶，シングルヘテロ構造結晶について、物理特性，結晶成長技術，評価技術を、主として論文及び特許等の文献で調査した。

この調査結果を基に、結晶評価技術として、ホトルミネッセンス測定，DLTS 測定，シェブニコフ・ド・ハース効果測定の新装置を導入し、それらのセットアップを完了して、AlGaAs 結晶，AlGaAs/GaAs ヘテロ構造結晶の評価に適用した。また素子作製のプロセス技術を整備するために、マスクアライナーの導入とそのセットアップを行なった。

AlGaAs/GaAs 超格子結晶における N 形ドーパントとして、Si は急峻なドーピングプロファイルを形成できることから最有力のドーパントであるが、まだ良く知られていない重要な特性のひとつである GaAs，AlGaAs 中での拡散について研究を行なった。700℃ 以上で熱処理（20 分間）を行うと、無視できない程度の Si の拡散が起ることが判った。

従来、分子線エピタキシャル法（MBE）で AlGaAs を成長する時、成長温度をかなり高くしないと高品質の結晶が得られないことが知られている。この成長温度は場合によっては 700℃ 以上になる。この様な高温成長では Si 不純物の拡散が著しくなり、MBE でも精度の高い薄膜多層構造の作成が困難となる。そこで、比較的低温でも、高品質の AlGaAs の MBE 成長を行うことを目的として H₂ 導入を伴う MBE 成長技術の開発を行った。わずかな H₂ の導入により AlGaAs 結晶の品質が著しく改善されることが明らかとなった。より低い成長温度で、高品質 AlGaAs 結晶を成長できる手がかりを得ることができた。

極薄膜からなる多層構造結晶の評価に有力なラザフォード・後方散乱分析技術（RBS）による AlAs/GaAs 超格子構造の評価技術の確立を目的として、調査検討を行なった。今後この技術を改良することによって、AlGaAs/GaAs 超格子結晶の評価に適用できることが判った。

5.2 AlGaAs/GaAs 系超格子に関する技術調査

5.2.1 要 旨

研究を進めるにあたり、文献，特許等により、AlGaAs/GaAs 系超格子について調

査検討し、研究の方向づけをした。AlGaAs 系超格子は大きく次の 2 つに分けることができる。

1) 電気伝導物性を利用したもの

2) 光学的性質を利用したもの

このうち 2) の光学的性質を利用した素子は例えば、半導体レーザーなどであり、特に多重量子井戸レーザー (MQW レーザー) などは、AlGaAs/GaAs 界面の光学的、電気的性質を巧みに利用した超格子デバイスであるが、これらは「多チャンネル高集積化光スイッチの研究」として他の通産省大型プロジェクト内で研究開発されることになっておりここでは除外する。しかしながら、将来においては、1), 2) 両者の融合された素子の出現も期待でき、2) に対する関心を継続する必要がある。

1) の電気伝導物性に関しては、IBM の江崎等が理論的び実験の両面から精力的に研究を行っており、本質的な特許も多い。これらは、超格子特有の物理現象を巧みに利用した魅力的なアイデアを含むが、素子の実現にはほど遠く、超格子結晶の品質の向上が急務である。現実の素子としては、変調ドーピングによる高移動度 2 次元電子ガスを利用した HEMT (高電子移動度トランジスタ) の開発が進められているにすぎない。しかし、HEMT は別の通産省大型プロジェクト内で開発されることが既に決定されている。従って「次世代産業基盤技術研究開発」での超格子素子としては HEMT と異なった動作原理で HEMT を凌駕した性能の素子開発が究極的な目標である。しかしながら、比較的实现性の高い、シングルヘテロ周辺の素子開発も怠ってはならないであろう。

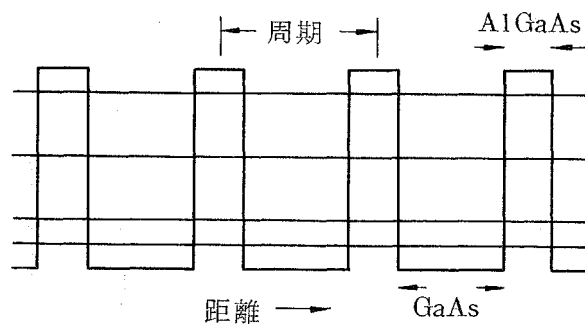
5. 2. 2 最近の技術動向

AlGaAs/GaAs 超格子の電気伝導特性を利用した素子は

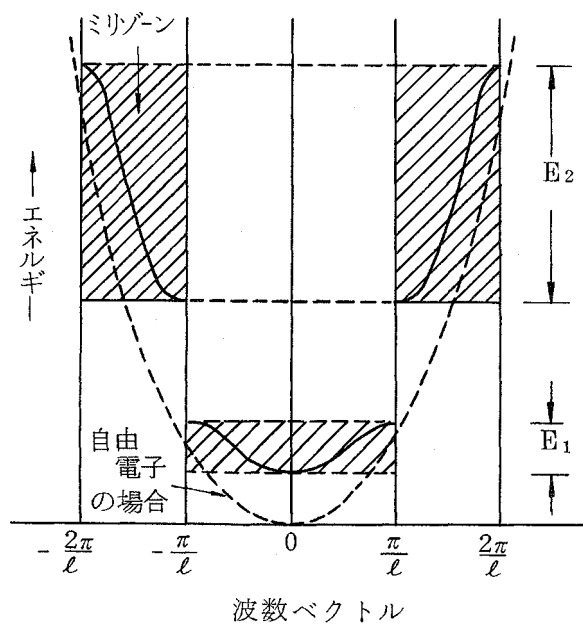
1) ヘテロ界面に垂直方向の伝導を利用するもの。

2) 界面に平行方向の伝導現象を利用するもの。

の 2 つに大別される。1) の代表的なものが江崎らによる、負質量増幅器である。伝導電子をブリルアンゾーンの端にある負有効質量領域まで加速し、負性微分抵抗を生じさせることにより、100 GHz 以上の周波数領域でも動作可能な増幅器を作るというアイデアはクレマーによるものであるが、その実現は“自然結晶”に於いては不可能である。通常の結晶の格子定数 (数 Å 程度) では、ブリルアンゾーン端まで電子が加速されるまでに、格子振動、不純物等に散乱されてしまうからである。しかし、数 10 Å 程度の異種結晶を交互に積層した超格子では、格子間隔よりはるかに長い周期のポテンシャルを人工的に作り出すことができ、5. 2. 2 - 1 図に示したように、ブリルアンゾーンをミニゾーンに分割できる。このような結晶中では、伝導電子をゾーンの端の負有効質量領域まで容易に加速でき、負質量増幅器も夢ではなくなる。



(a)



(b)

図 5.2.2-1 超格子構造のエネルギーバンド構造

また、超格子の周期構造を小さくして行くと、電子の波動的性質が強く現われ、電子はトンネル効果で各層間を比較的自由に移動できるようになる。トンネル現象自身は非常に高速であり、うまく素子に生かせば、従来素子の限界を超えた高速素子となり得る要素を持っている。

上の現象について、現時点のデータから具体的な素子イメージを掲げるのは時期尚早かとも思われるが、強いてイメージを示すとすれば、図 5.2.2 - 2 (a) に示した超格子ベースのトンネルベーストランジスタのようなものがある。図 5.2.2 - 2 (b) は素子のエネルギーダイヤグラムである。

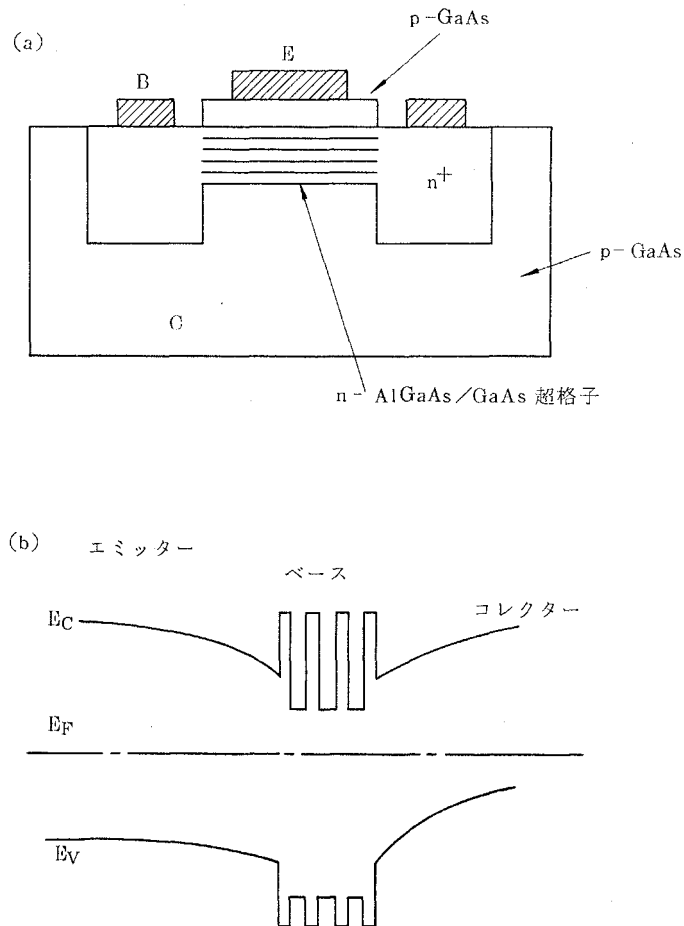


図 5.2.2 - 2 超格子トンネルベーストランジスタ

特徴は次の通りで、

- i) 三端子素子で回路構成が容易。
- ii) ベース層のキャリア走行はトンネル現象により行なわれるために速い。
- iii) エミッターのキャリア濃度が低くても良いのでエミッター接合の充放電に伴う遅延時間が小さい。

IV) ベース層に高電子移動度の変調ドーピングが適用できるため、ベース抵抗を小さくできる。

(ii)~(iv)により素子の高速動作が期待できる。勿論、ミニリルアソーン利用の開発目標素子は、トンネルベーストランジスタに限るものでない。今の技術で考え得るようなトンネルベーストランジスタを超えた、革新的な高性能機能素子を創造することが次世代技術の開発にとって必要であろう。

ヘテロ界面に平行方向の電気伝導を利用したものについては、先に述べた HEMT に代表されるように、実現に近い素子アイデアが多い。2次元電子ガス (2DEG) では、3次元方向の運動エネルギーが生じない為に、3次元電子ガスよりも高い移動度を有することを利用して、AlGaAs/GaAs 超格子の GaAs 層に高電子移動度の 2DEG を閉じ込めるというアイデアも江崎によるものであるが、ダイングルらは、変調ドーピングの導入により、これを発展させ、高移動度の 2DEG を現実のものとした。

図 5.2.2 - 3 (a)にその構造を示す。

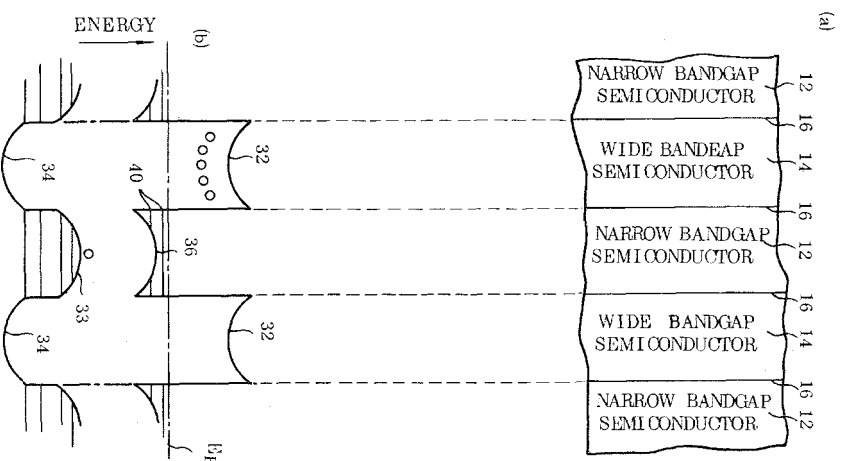


図 5.2.2 - 3 変調ドーピングした AlGaAs/GaAs 超格子とそのバンド構造

エネルギーダイアグラムは図 5. 2. 2 - 3 (b) のようになる。狭いエネルギーギャップの GaAs 層に閉じ込められた 2DEG は、それ自体、高移動度を有するが、更に、変調ドーピングのために、電子を供給したドナー不純物から隔離されている。この為、特にイオン化不純物散乱が支配的となる低温において非常に高い電子移動度がもたらされる。

変調ドーピングによる高移動度 2DEG は図 5. 2. 2 - 3 のような多重ヘテロ構造に限られず、シングルヘテロ構造の場合にも形成される。(図 5. 2. 2 - 4)

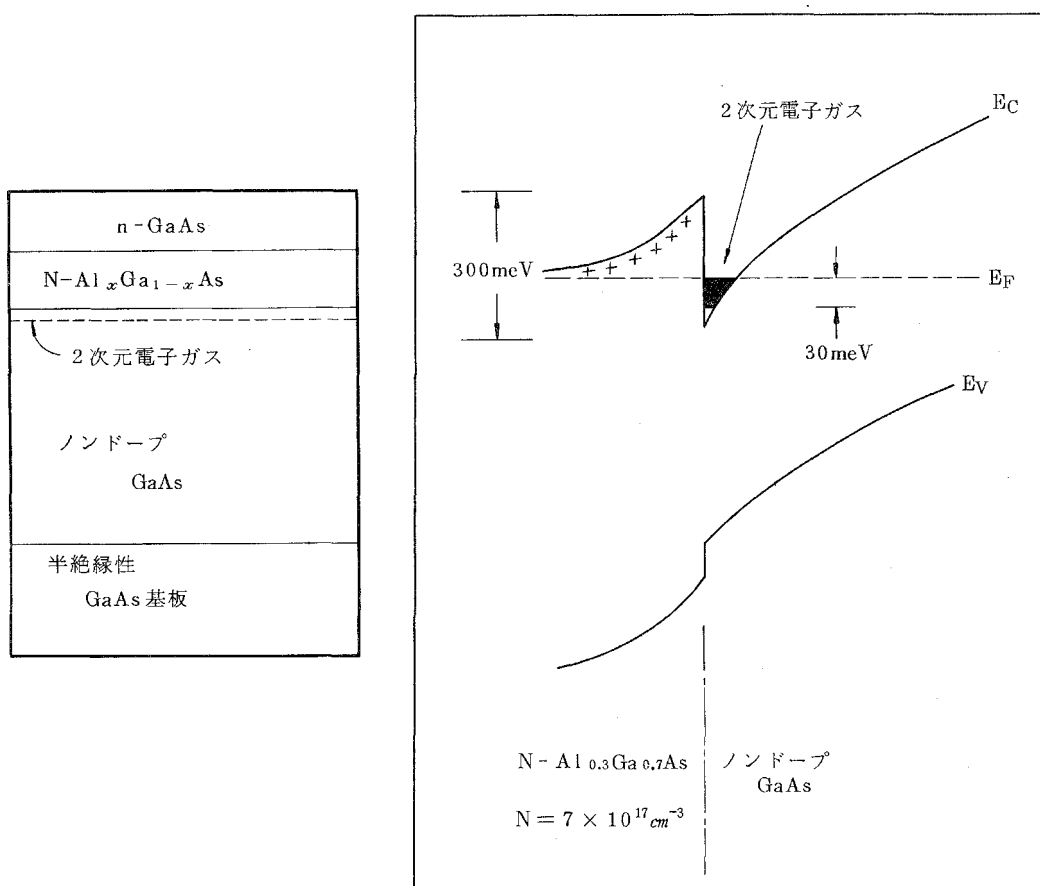


図 5. 2. 2 - 4 変調ドーピングした AlGaAs/GaAs シングルヘテロ構造とそのエネルギーバンド構造

HEMTは、この高移動度電子ガスをトランジスターに応用したものである。

同じく GaAs 側に形成される 2DEG を利用したものに、ヘスらによるホットエレクトロン負性抵抗素子がある。(図 5.2.2-5)

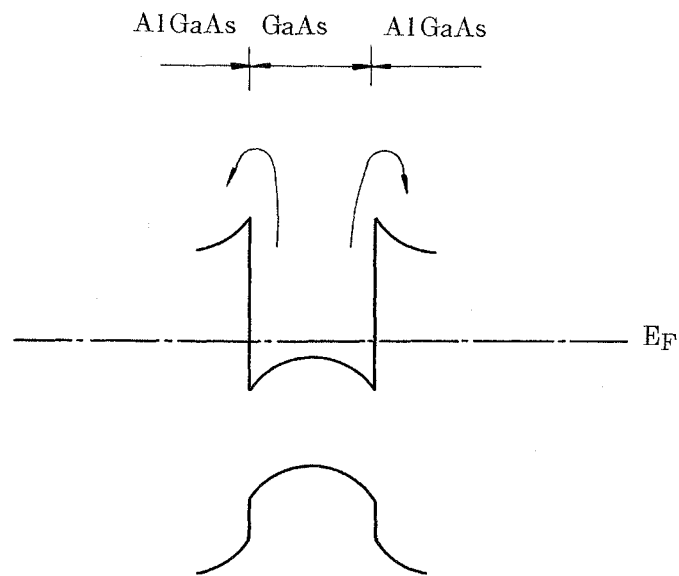


図 5.2.2-5 (a)

ホットエレクトロン負性抵抗素子の
エネルギーダイヤグラム

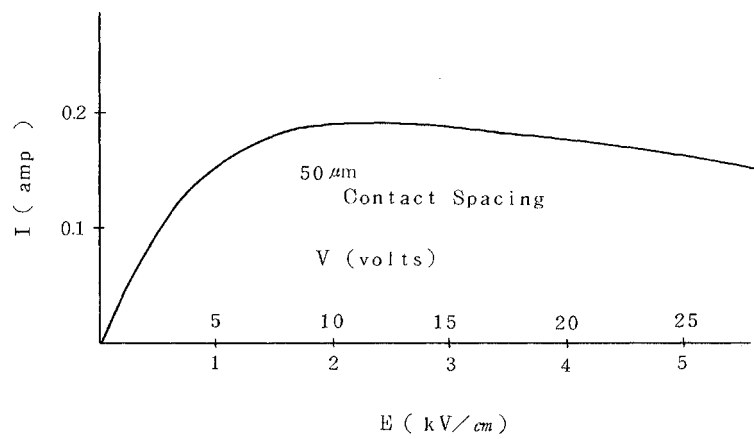


図 5.2.2-5 (b)

ホットエレクトロン素子の I-V 特性

2DEG をヘテロ界面に平行方向に加速するとホット化された電子の一部は低移動度の AlGaAs 側にトランスファーされるが、このことは、電子ガスの平均移動度の減小を意味し、負性微分抵抗を生ずる。ガン効果と似た現象であるが、ガン効果では電子の高移動度バンドから低移動度バンドへのトランスファーが波数空間で起こるのに対し、上述の構造では実空間で起こる。この実空間トランスファーを利用したと思われる発振素子が最近イリノイ大学のグループにより試作された。

HEMT にせよ、ホットエレクトロン発振器にせよ、実現可能な超格子素子が単一或いは二重ヘテロ構造を採用していることは、注目すべき現象である。多重薄膜構造を有する超格子結晶の品質が未だ不完全である現状を考慮するとこの状況はしばらく続くと思われる。目標は飽くまでも超薄膜 ($20 \sim 100 \text{ \AA}$) 超多重 (100 周期以上) の文字通りの "超格子" であり、そのための結晶品質、膜厚精度の地道な改良を続けねばならないが、同時に数重ヘテロ構造のデバイスも、実現可能なものは試作してゆく姿勢が必要であろう。

5.2.3 結晶成長技術の調査

超格子結晶成長法としては、極薄膜結晶の成長制御という観点から MBE が中心となる。そこで AlGaAs/GaAs 系超格子結晶の基礎となる、MBE による GaAs 及び AlGaAs 結晶成長について調査した。

GaAs に関しては LPE (液相結晶成長)、或いは VPE (気相結晶成長) と同等のレベルに到達している。AlGaAs 結晶についても MBE 装置内の酸化性残留ガスの除去 (脱ガス)、成長の高温化により著しく品質は向上している。LPE に匹敵する品質の結晶成長が可能になっている。

超格子結晶の問題としては、Al や Ga が局在したアロイクラスターが一時議論されたが、アロイクラスターはその後見つかっていない。又、GaAs 及び AlGaAs 中の Ga, Al の拡散は殆んど無視できる。むしろ、問題となるのは、ドーパント不純物の拡散による AlGaAs/GaAs 界面の品質低下や、超格子周期性の乱れであり、それに関する調査が必要である。特に高温成長によって結晶品質の向上を図っている現状では注意が必要で、高温成長を用いずに高品質 AlGaAs 結晶を成長させる技術の開発が必要である。

5.2.4 評価技術の調査

各種の超格子結晶の評価法について調査した。結晶構造は主に TEM (透過電子顕微鏡), TED (透過電子回折), X線回折, オージェ分析等で評価している。一方エネルギーバンド構造については、光吸収, 複屈折, PL (ホトルミネッセンス) CL (カソードルミネッセンス), ラマン散乱分光, 共鳴光散乱分光等で解析している。その他、ヘテロ結晶界面の電子状態については、シュブニコフ・ド・ハース効果

、磁気フォノン共鳴等で、また、光電流特性、電流－電圧特性等の電氣的評価も行なわれている。

以上のように超格子結晶を各方面から眺め観察しているのが現状である。しかし、結晶の再現性の乏しさに起因するとみられる測定データの不一致も数多く認められる。物性を正しく把握する上からも高品質で信頼できる超格子結晶での評価が必要であることが判った。そのため通常の結晶成長研究で行なっているように、PL・DLTS・TEM等によって結晶品質を正しく評価し、成長条件にフィードバックさせて、物性評価が可能な信頼性のある超格子結晶を成長させる技術の確立が先決である。

5.3 研究開発の進捗状況

5.3.1 要 旨

超格子結晶の品質及び物理特性を評価する技術として、ホトルミネッセンス、DLTS（深い準位の過渡応答測定）、シュブニコフ・ド・ハース効果による評価技術の基礎研究を実施した。

結晶成長技術に関しては、AlGaAs/GaAs系超格子結晶成長技術に関して、高温でのMBE成長に於ける不純物拡散の問題を指摘すると共に、その対応策として、水素導入MBE技術による成長の低温化について検討した。

5.3.2 結晶評価技術の整備

(1) ホトルミネッセンス測定

概要：ホトルミネッセンス（PL）は、禁止帯に相当するエネルギーより少し大きなエネルギーをもつ光を半導体に照射することにより生成される電子正孔対の再結合の結果、生じる。

これまでGaAsにおいて、PLの手法が、結晶中でアクセプタになる不純物の分析方法として有効に使われてきた。また非接触で微小面積を測定できるPLを用いた顕微鏡法が半導体レーザの劣化機構の解明に巧みに利用されている。このようにPLの手法は、結晶の物性評価のみならずデバイスの評価にも利用されている。

ところで、本研究で取り扱う半導体超格子が、その超格子を構成する各々の薄膜のバルクの状態でのエネルギー準位とは異なる新しいエネルギー準位を周期的な井戸型ポテンシャル内に形成することはよく知られている。この井戸型ポテンシャル内に形成されるエネルギー準位は、超格子の構造（各層の厚みや組成等）と密接な関係がある。そのため超格子構造を評価するにあたり、このエネルギー準位を知る必要がある。PLの手法を用いることによりエネルギー準位を反映したPLスペクトラムが得られる。それ故、超格子構造の評価としてPL測定は重要である。また結晶の光学的な品質及び、品質の改善等に関してPL強度を比較する方法は平易で且つ有効である。さらに、将来、超格子デバイスを作製するウェハの評価としてPLを用いた顕微鏡法は極

めて有用であると考えられる。

次に上記の目的のために設計された P L 装置について述べる。

装置：先ず本装置の特徴についてのべる。

本 P L 測定装置は、GaAs 及び AlGaAs の発光波長領域に対して最も高感度になるように設計されてある。また超格子構造の各エネルギー準位間の電子正孔再結合によって発せられる光等に対して、高い分解能での測定が可能である。励起光源として、 Kr^{+} レーザを採用しており、AlGaAs に対して透明で GaAs のみを励起できる波長を選ぶことができ、AlGaAs を窓層として使えるため表面再結合の影響を受けない正確な測定が可能である。試料ホルダー部分は自動送りが出来、ウェハ面内での P L 強度の分布測定が容易に行える。室温と液体窒素温度（77K）での測定が出来、液体ヘリウム温度については、目下準備を進めている。

上記した分光測定他に、顕微鏡とテレビカメラを用いて、微小領域の 2 次元の P L パターンが測定出来る機能も併せ備えており、ウェハ面内でのダークスポット等の欠陥の観察が行える。

次に、装置の主な仕様について簡単にのべる。励起光源として用いた Kr^{+} レーザは、520.8nm から 799.3nm までの間の 7 つの波長を選ぶことが出来る。検知器は S-1 タイプのホトマルチプライヤーで、安全性の高い電子冷却装置付のものを用了。分光感度領域は概ね 600nm から 1000nm である。分光器は回折格子型で、ブレイズ波長は 750nm，分解能は 0.12nm である。信号の増幅については通常のロックインテクニックを用いた。P L の 2 次元パターンの観測にはダイクロイックミラー付の金属顕微鏡，Si ビジコン，テレビカメラを用いた。なお装置仕様の詳細を表 5.3.2-1 に、P L 測定系のブロックダイアグラムを図 5.3.2-1 に、P L 測定装置の全体写真を図 5.3.2-2 に各々示す。

	型 格	メーカー	仕 様 そ の 他
クリプトンレーザー	171-01/270	スペクトラファイ ジックス	波長 nm 出力 w 520.8 0.9 530.9 1.8 568.2 1.4 647.1 }] 5.6 676.4 } 752.5 1.6 799.3 0.3
回折格子型分光器	P-250	日本光学	ブレース波長 750nm/600本 分 解 能 0.12 nm 波長駆動装置付
フォトマルチプライヤー (検知器)	7102	浜松テレビ	感度 600-1000nm 電子冷却装置付 (C659)
ロックインアンプ	MODEL 124A	P A R	pre-amp. 119付
チョ ッ パ ー	MODEL 125A	P A R	13Hz-2005Hz
シンクロ스코ープ	SS 5115	岩 通 電 子	
ペン レ コ ー ダ	タイプ 3056	横 河 電 機	マーカー付き、たて型、X-Tタイプ 5 μ V/cm - 5V/cm
金 属 顕 微 鏡	特別仕様	日 本 光 学	対物×5 - ×100 ダイクロイックフィルター使用
S i ビ ジ コ ン	C-1000	浜松テレビ	16インチCRT付
光学レンズ・ミラー		中央精機	
防 震 テ ー ブ ル	RS-58-8XL 4A-22	N R C	

表 5. 3. 2 - 1 PL測定系装置仕様

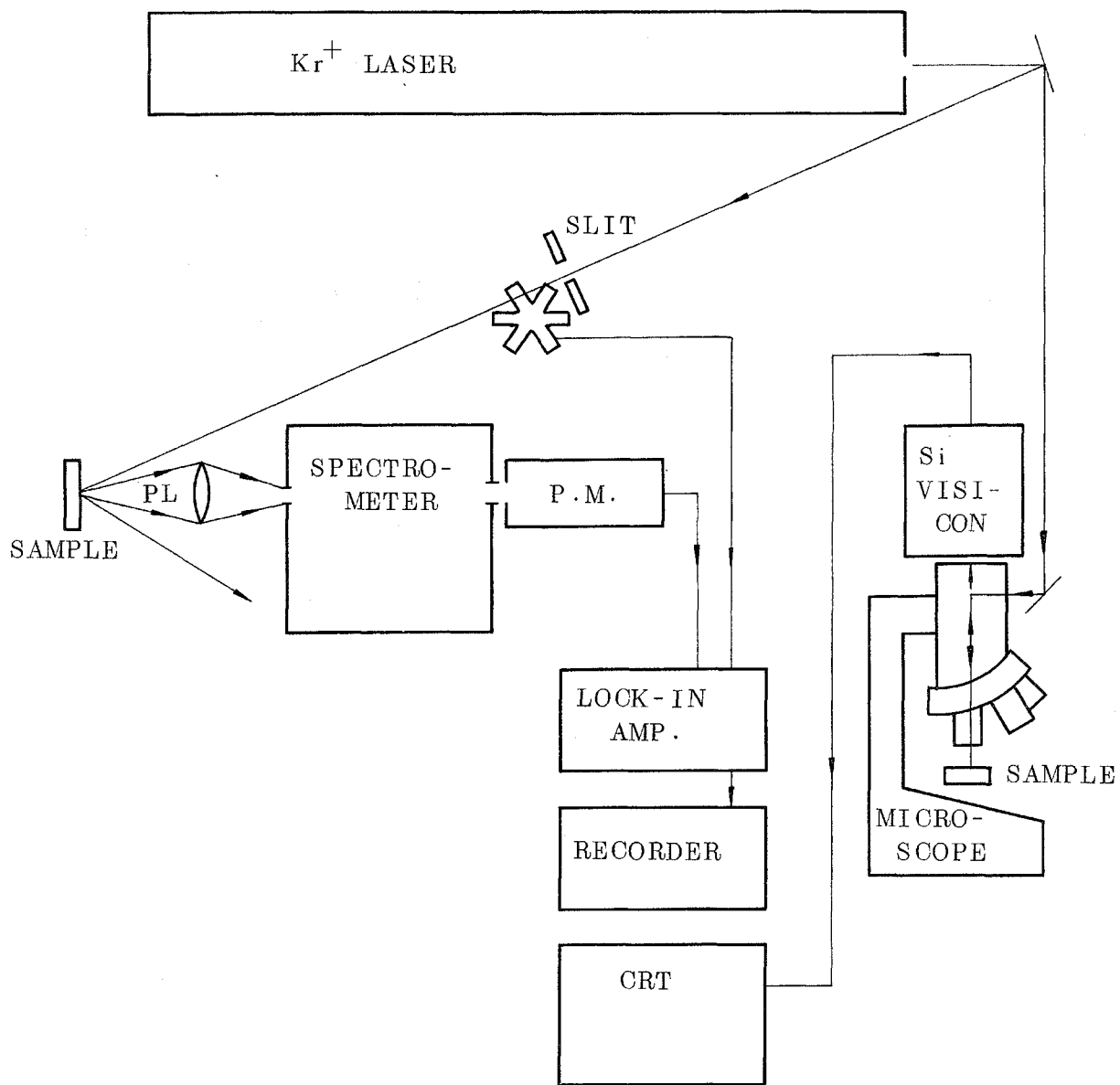


図 5.3.2 - 1 PL測定系ブロックダイヤグラム

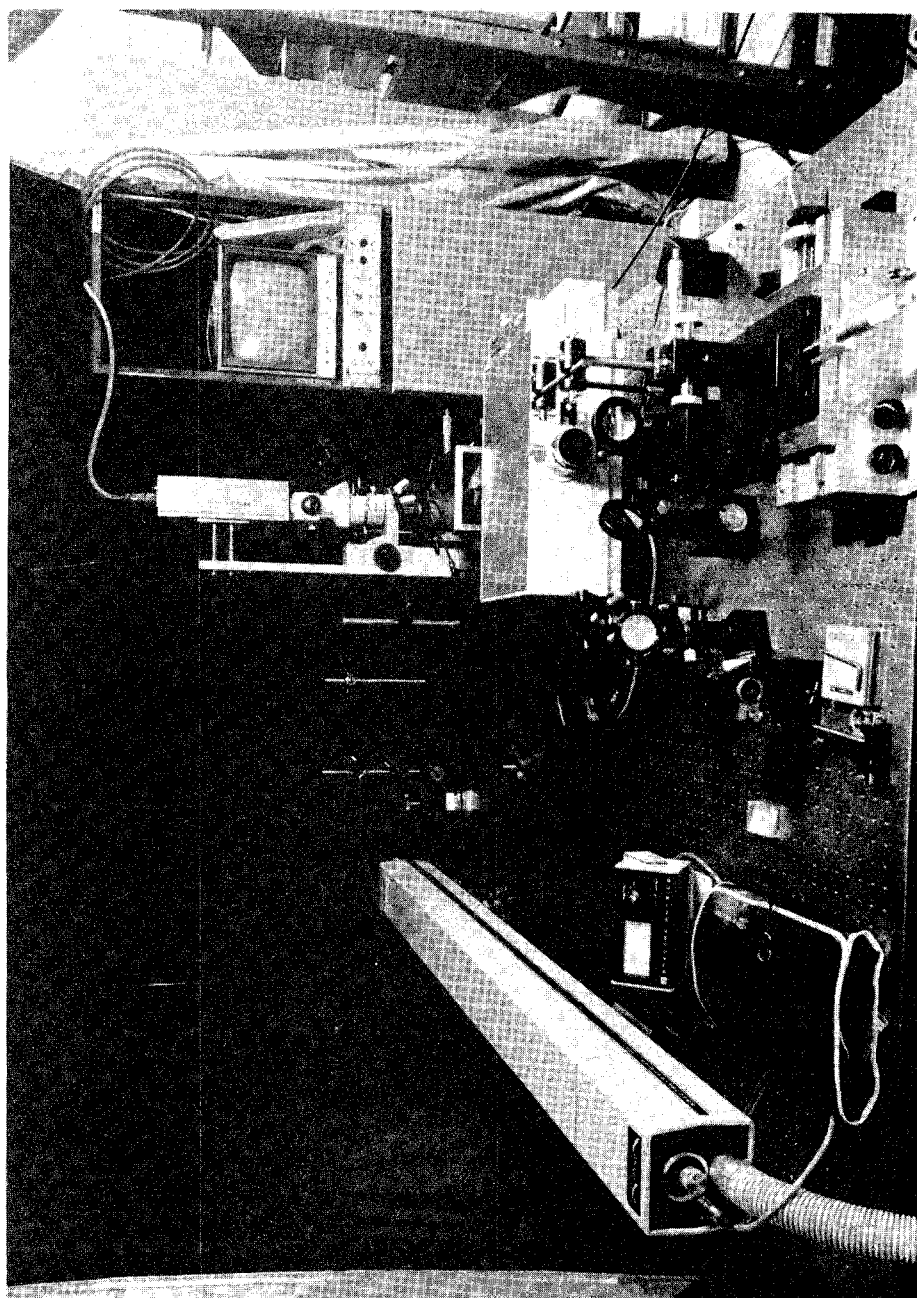


图 5.3.2-2 PL 测定装置

測定：本装置を用いて行った測定の一例を示す。励起光は $6471\text{\AA}$ ラインを用いた。
試料は MBE 法で作製した AlGaAs である。成長条件の異なる 4 つの AlGaAs について
の室温での PL スペクトラムを図 5.3.2-3 に示す。

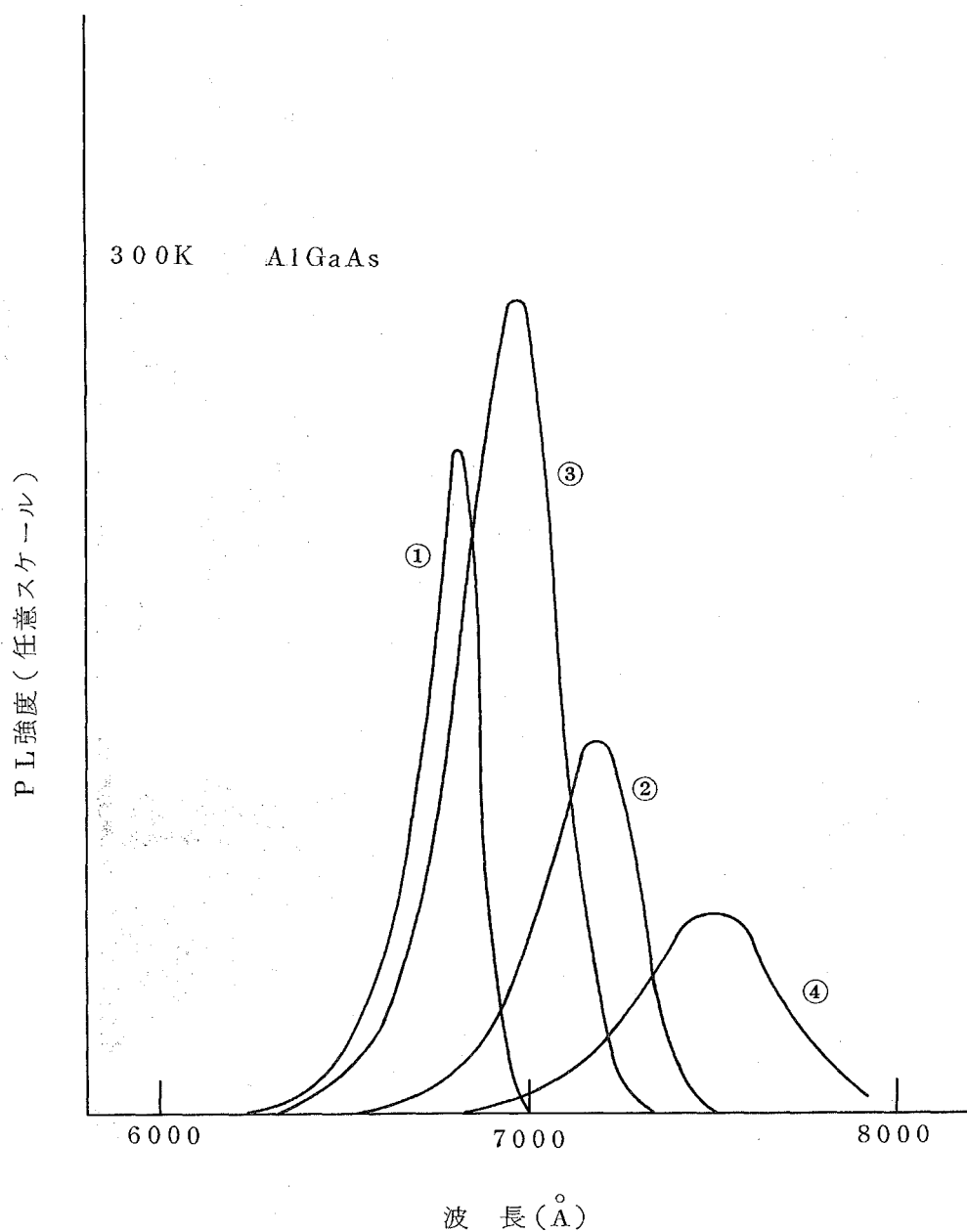


図 5.3.2-3 室温 PL スペクトラムの例

各スペクトラムはバンド端発光によるものである。これらのスペクトラムから次のことが判る。

- ① ピーク波長から AlGaAs の組成を知ることができる。
- ② 強度を比較することにより膜の光学的品質を評価出来る。
- ③ 半値幅から概そのキャリア濃度を推定出来る。

さらに低温での測定を行うことにより不純物に関する情報を得ることも可能である。

(2) DLTS 測定装置

結晶中の欠陥に基づく深い準位（トラップ）はキャリアの捕獲中心や再結合中心として働き、素子の電氣的・光学的特性に著しい影響を与えるものとして特に重要である。一方、超格子はヘテロ接合を基礎にしているためヘテロ接合近傍に多くのトラップを含む可能性があり、これに関する情報を得る事は素子の特性の精密な制御にとって不可欠である。

(a) 原理

深い準位の測定方法としては Lang¹⁾ によって開発された DLTS 法（Deep Level Transient Spectroscopy）が一般的である。これは p-n 接合やショットキー接合にかけるバイアス電圧を急激に変化させた時の接合容量の過渡応答より結晶中のトラップに関する知見を得るものである。

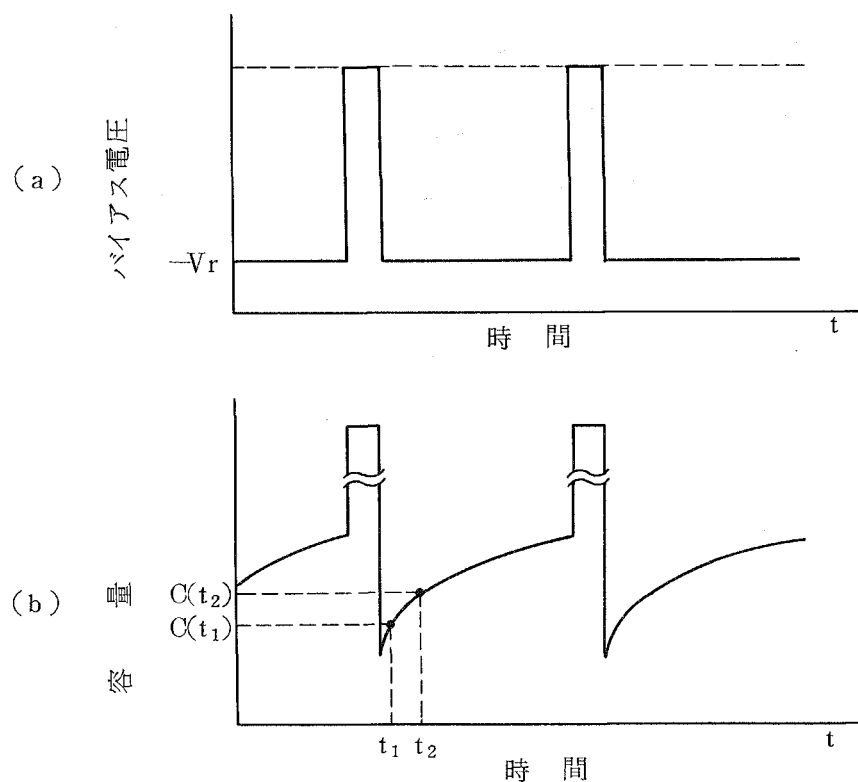


図 5.3.2-4 DLTS で用いるパルスと容量の時間変化

図 5.3.2-4 は p^+-n あるいは n 型ショットキー接合に逆バイアスパルスを加した場合であるが、(a) の様なパルスに対して容量は (b) の様な変化をする。これは、 $V=0$ の期間には n 領域中のトラップは電子で満たされているが、 $V=-V_r$ の期間には、空乏層中のトラップに捕獲されていた電子が導電帯に一定の時定数を持って放出されるためである。逆バイアス印加後 $t=t_1$ と t_2 の点の容量の差 $C(t_1)-C(t_2)$ を測定し、試料温度を変化させて温度に対して $C(t_1)-C(t_2)$ をプロットすると、ある温度で最大値をとる。なぜなら、低温では容量はきわめてゆっくり変化し、また高温では逆にきわめて早く変化し、いずれの場合も $C(t_1)-C(t_2)=0$ となるから、中間温度に最大の点があるはずだからである。この様子を図 5.3.2-5 に示す。

CAPACITANCE TRANSIENTS AT VARIOUS TEMPERATURES

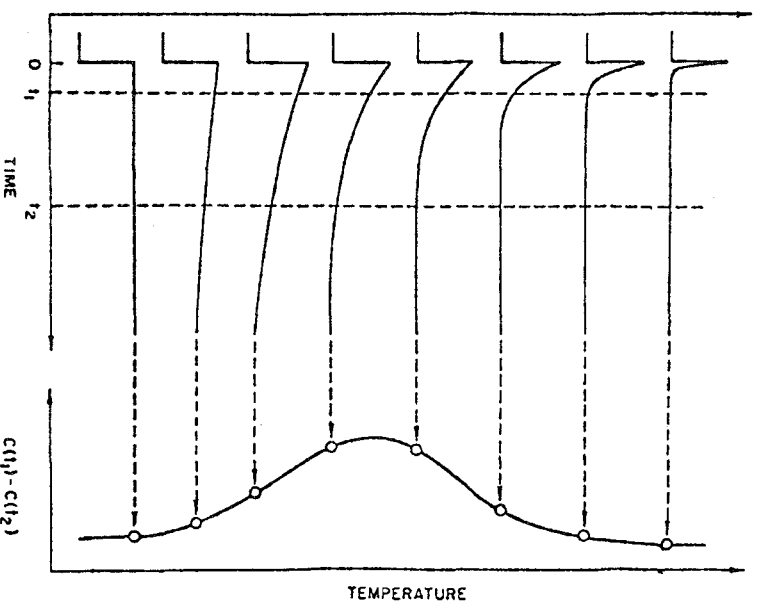


図 5.3.2-5

種々の温度での容量の時間変化

容量変化が時間に対して指数関数的なら、 $C(t_1) - C(t_2)$ が最大となる温度 T_m でのキャリアの放出時定数 τ_m は、

$$\tau_m = (t_1 - t_2) \left[\ln(t_1/t_2) \right]^{-1} \quad (1)$$

で与えられる。故に、 t_1 と t_2 を変えて測定すると τ_m と T_m の関係が得られる。

一方、 τ_m と T_m の関係は次の式(2)で与えられるので、これより、活性化エネルギー ΔE と捕獲断面積 σ が求まる。

$$\frac{1}{\tau_m} = \sigma A T_m^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k T_m}\right) \quad (2)$$

$$A = 4\pi \sqrt{6\pi} m^* k^2 / h^3$$

m^* : 有効質量, k : ボルツマン定数

h : プランク定数

一方、トラップの濃度は信号の大きさ ΔC_m より以下の式(3)を用いて求まる。

$$N_t = 2N_d \frac{\Delta C_m}{C_0} \quad (3)$$

N_d : ドナー濃度,

C_0 : $V = -V_F$ での定常的な容量。

(b) 装置

一般的に用いられている DLTS 測定装置としては、パルス発生器、容量計、ボックスカーアペレジャー、クライオスタット、温度計を基本構成としている。しかしこの様な標準的な装置を用いた場合には、サンプリングポイントが二点のみであり得られる情報量に制限がある事、また、データ処理が繁雑である事等の欠点があった。一方、MBE による超格子の物性研究には、トラップの深さ方向の分布は勿論面内での分布等、多くの情報を必要とする。これらの情報を短時間で得るには従来のアナログ方式ではなく、コンピューター解析を伴った多点サンプリング方式が有効である。今回、導入した DLTS 測定装置は A/D 変換器を含み、この様な多点サンプリングやコンピューター解析が可能であり、結晶成長への迅速なフィードバックを可能とする。本装置の基本的なシステム・ブロック図を図 5.3.2-6 に示す。

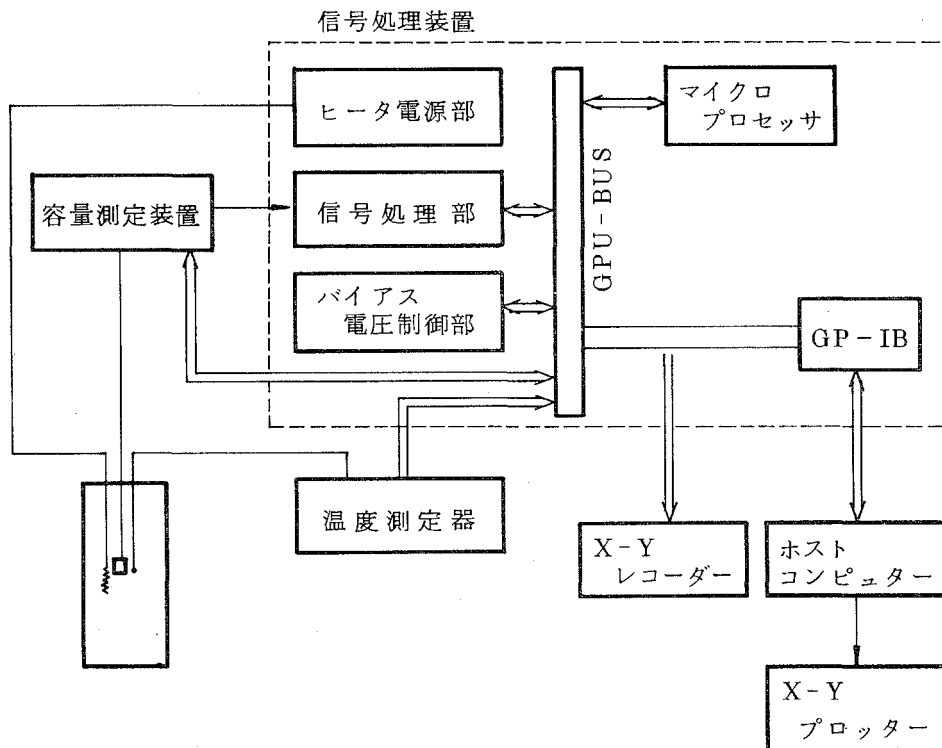


図 5. 3. 2 - 6 DLTS測定装置のシステムブロック図

システムを構成する各装置の基本機能を以下に示す。

- イ. 信号処理部 (図 5. 3. 2 - 7 の右側最上段)
 - $-10\text{ V} \sim +10\text{ V}$ のパルスを 10 ms 巾で印加
 - $-0.512\text{ V} \sim 3.583\text{ V}$ の範囲の入力を 1 mV の分解能で A/D 変換
 - $2, 4, 8\text{ ms} \dots$ でのサンプリングとメモリー
 - 容量, パルス, 電流のモニター出力
- ロ. 容量測定部 (図 5. 3. 2 - 7 の右側中段)
 - 応答時間 1 ms 以下、分解能 $0.5\% f_s$ で容量測定
- ハ. 温度測定部 (図 5. 3. 2 - 7 の右側下段)
 - $-198^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ での温度測定, 精度 0.1°C
- ニ. X-Yレコーダー (図 5. 3. 2 - 7 の左側)
 - 測定中の出力モニター
- ホ. デスクトップコンピュータ (図 5. 3. 2 - 8 の左側)
 - HP-9825B
- ヘ. X-Yプロッター (図 5. 3. 2 - 8 の右側)
 - HP-9872C
- ト. 試料ホルダー部 I (図 5. 3. 2 - 9)
 - 大型ウェハー用, 最大 4 inch

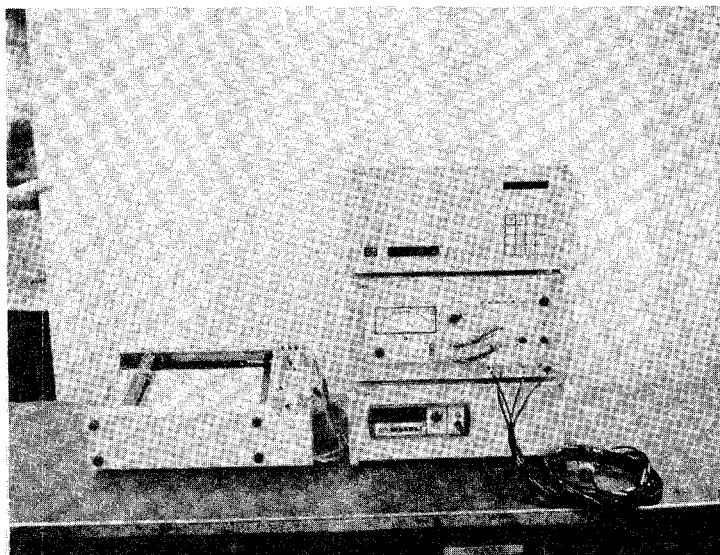


図 5.3.2-7 PLTS 測定装置コントローラ

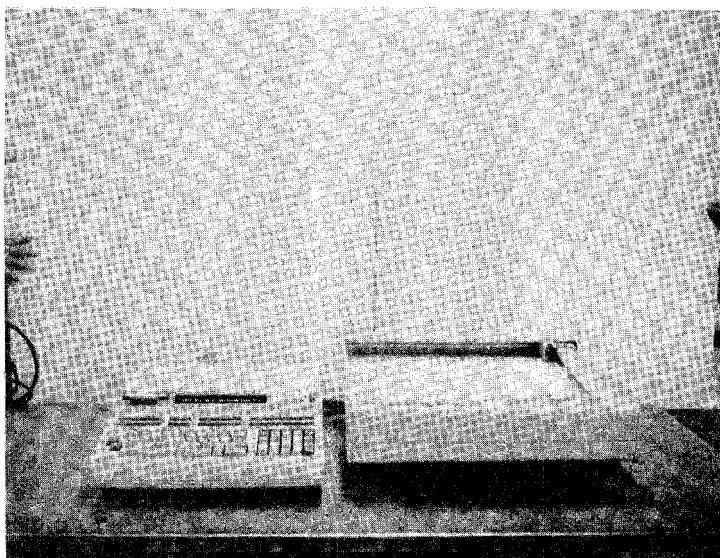


図 5.3.2-8 デスクトップコンピュータとX-Yプロッタ

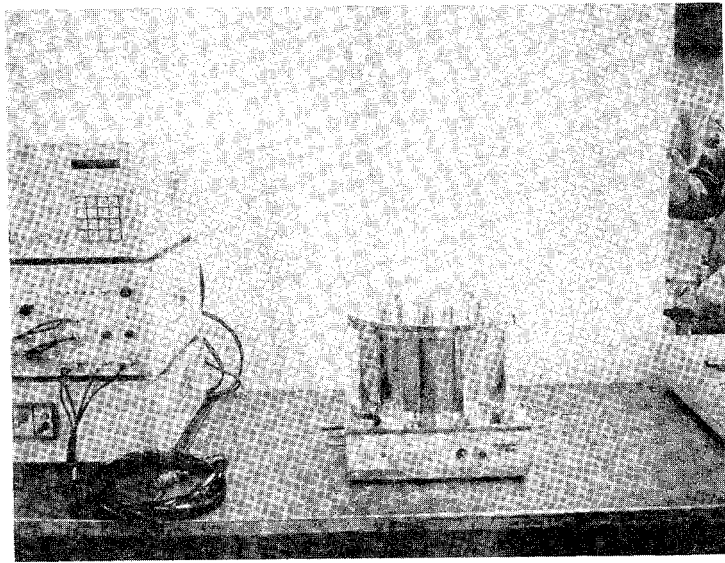


図 5. 3. 2 - 9 試料ホルダ

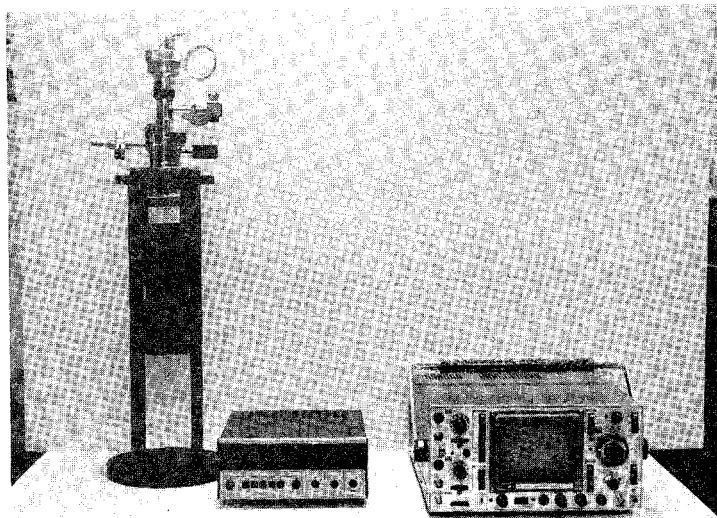


図 5. 3. 2 - 10 オシロスコープ

チ．試料ホルダー部Ⅱ（図 5. 3. 2－10 の左側）

◦チップ用，Oxford 社製 DN704 型

リ．オシロスコープ（図 5. 3. 2－10 の右側）

◦モニター用；岩通製 SS－5421 型

(3) シュブニコフ・ド・ハース効果測定

(a) 原理

磁場をスweepしてゆくと電気抵抗の値が振動することはシュブニコフ (Shubnikov) とド・ハース (de Haas) によってビスマスについて最初に発見された。このシュブニコフ・ド・ハース効果を調べることによって、金属や半導体の電子のエネルギー・バンド構造やフェルミ面を詳細に知ることが出来る。

シュブニコフ・ド・ハース振動は、磁気抵抗の量子振動である。すなわち、外部磁場が十分に強くなって電子状態が磁場によって量子化されることに伴って電子の状態密度が、ランダウ準位に分離する。印加する磁場をしだいに強くしてゆくとランダウ準位がフェルミ面をつぎつぎに通り抜けるが、その結果、磁気抵抗に振動が起こる。振動のピークは、電子状態密度の最大点に対応している。

シュブニコフ・ド・ハース振動が観測されるためには次の条件が満たされなければならない。

- ・電子の散乱が起こる間の時間がサイクロトロン周期より長い。
- ・ランダウ準位の間隔が熱振動による準位のぼやけ幅より大きい。
- ・フェルミ面が量子数 $n = 0$ のランダウ準位より上にある。
- ・ランダウ準位の間隔が、試料の不均一性によるフェルミ面のぼやけの幅より大きい。

シュブニコフ・ド・ハース振動は、半導体あるいは金属の様々な物理量によって記述されている。従って、系統だった測定をすれば色々な半導体のパラメータを決定することが出来る。先述した様に、ランダウ準位がフェルミ面を通過するごとに振動が起こるので、シュブニコフ・ド・ハース振動は磁場の逆数に対して周期的となり、その周期は、

$$\Delta(1/B) = \frac{2e}{hc} n_s \quad G^{-1}$$

となるから、電子濃度 n_s は、

$$n_s = \frac{2e}{hc} \frac{1}{\Delta(1/B)} \quad cm^{-2}$$

となり、 $\Delta(1/B)$ を知ることにより電子濃度 n_s を決めることが出来る。

実際には、後述する様に縦軸に整数をとり、横軸に振動ピークの磁場の逆数 ($1/B$) をプロットして、この傾きから周期 $\Delta(1/B)$ を算出して電子濃度 n_s を求めることが出来る。尚、縦軸と交わる所がランダウ準位 $n=0$ に対応するから各振動ピークのランダウ準位を決めることが出来る。

(b) 測定装置

シュブニコフ・ド・ハース効果測定装置は測定系、クライオスタット及び減圧装

置，超伝導マグネットから成る。図 5.3.2 - 11 に装置の外観写真を示す。

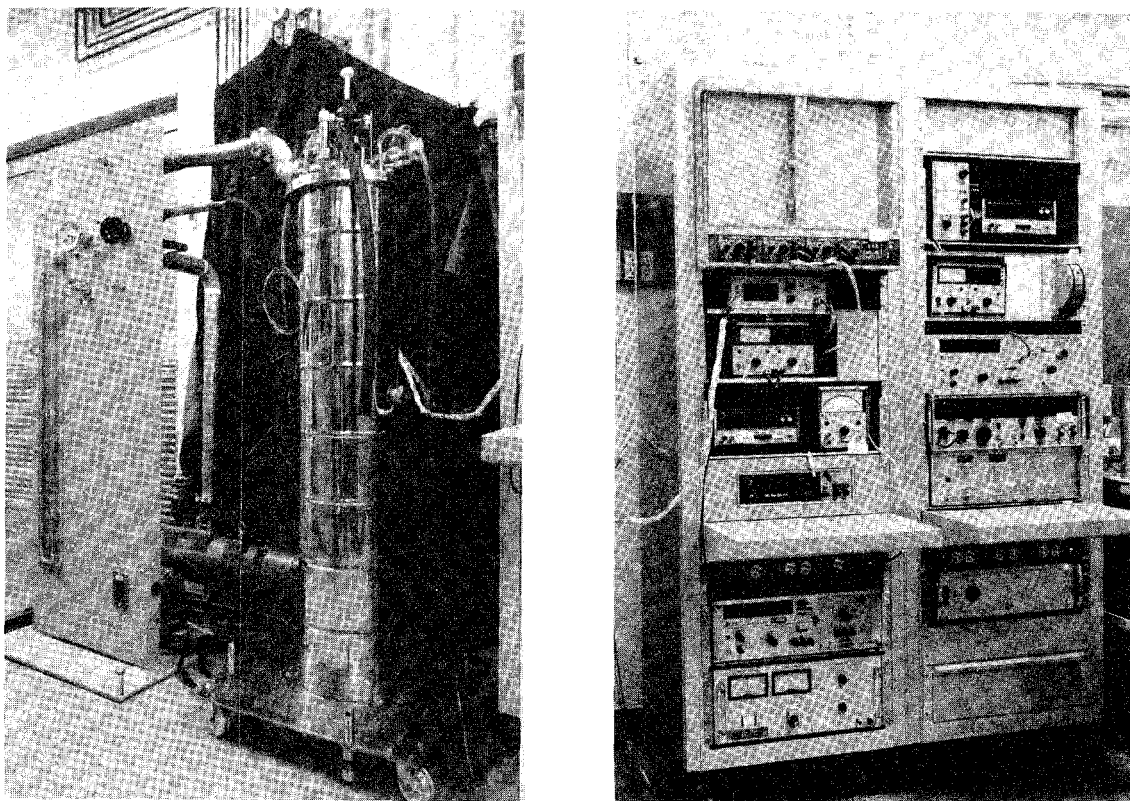


図 5.3.2 - 11

シュブニコフ・ド・ハース効果測定装置の全体写真

イ．測定系

シュブニコフ・ド・ハース効果の測定は、印加された磁場による電気抵抗の変化を検出することにより行なわれる。図 5.3.2 - 12 にその概略図を示す。

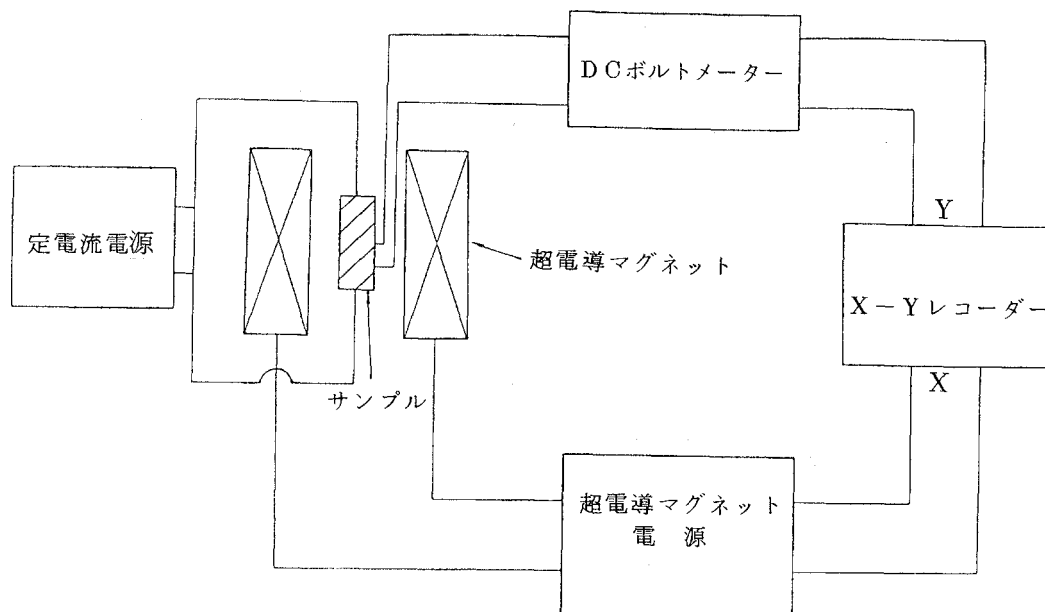


図 5.3.2 - 12 シュブニコフ・ド・ハース効果測定装置概略図

定電流電源によってサンプルに数 μA 程度の直流電流を流しながら、サンプルの電圧端子に発生する電圧を D C ボルト・メーターで増幅し、X-Yレコーダーの Y 軸に接続する。

一方、超伝導マグネットには、自動的にスイープの出来る電源が接続されており流れている電流に比例した電圧が発生するモニター端子が X-Yレコーダーの X 軸に接続されている。

ロ. クライオスタット

シュブニコフ・ド・ハース効果は極低温でのみ観測されることから、超伝導マグネット及び試料はクライオスタットに収容されている。

図 5.3.2-13 にその概略図を示す。

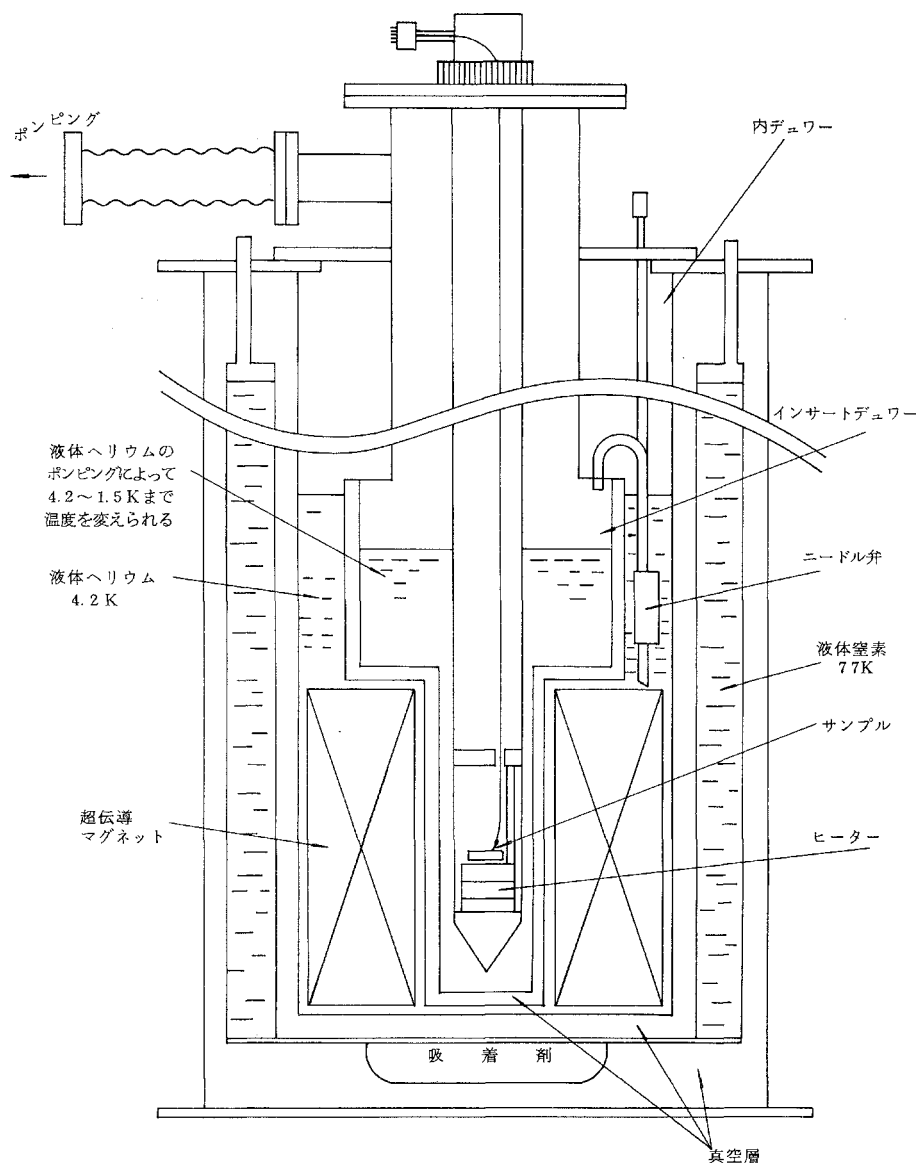


図 5.3.2-13 クライオスタット
(シュブニコフ・ド・ハース効果測定装置用)

超伝導マグネットの入っている内デュワーには、液体ヘリウム（4.2 K）が満たされており、周囲に液体窒素（77 K）層を設け各々の層を真空中で断熱することにより、外部からの熱の流入を防ぎ液体ヘリウムの蒸発を少なくするようになっている。

試料は超伝導マグネットのある液体ヘリウム層から断熱されたインサート・デュワーの中に入っており、磁場の中心に位置している。

さらに、この液体ヘリウムを減圧装置で減圧することによって、その圧力での沸点まで温度を下げる事が出来る。この方法により、1.5 K～4.2 K の範囲で試料の温度を変化させることが出来る。また、インサート・デュワーに液体ヘリウムを入れずにサンプル・ホルダーのヒーターを加熱することによって10 K 程度まで温度を上げることも可能である。

ハ. 減圧装置

液体ヘリウムをポンピングして温度を下げるために図 5. 3. 2 - 14 の様な減圧装置を設けている。

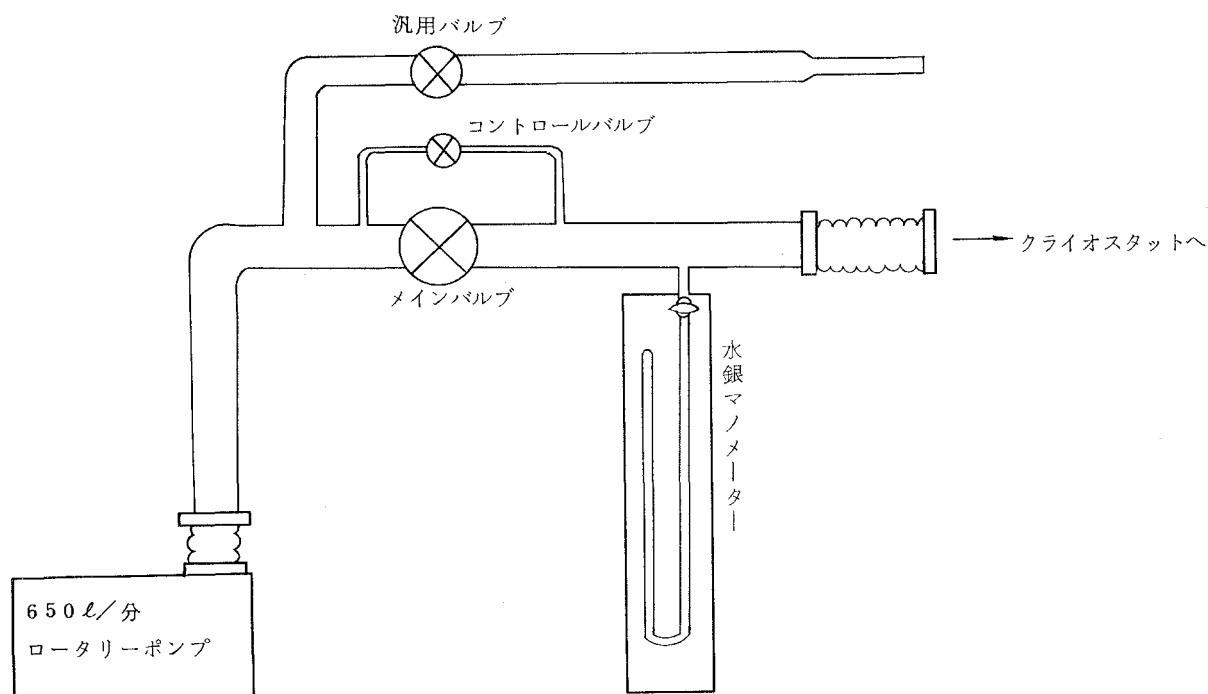


図 5. 3. 2 - 14 減圧装置

メイン・バルブを開けることによってインサート・デュワー内のヘリウム・ガスを排気するが、排気量を調整するためのコントロール・バルブが接続されている。また、圧力を、測定するための水銀マンオメーターが取り付けられている。

ニ. 超伝導マグネット

NbTi 多芯線を用いた超伝導マグネットの電流－磁場特性を図 5.3.2－15 に示す。印加電流 52.5 A で 8 T (=80 kGauss) の磁場が得られる。

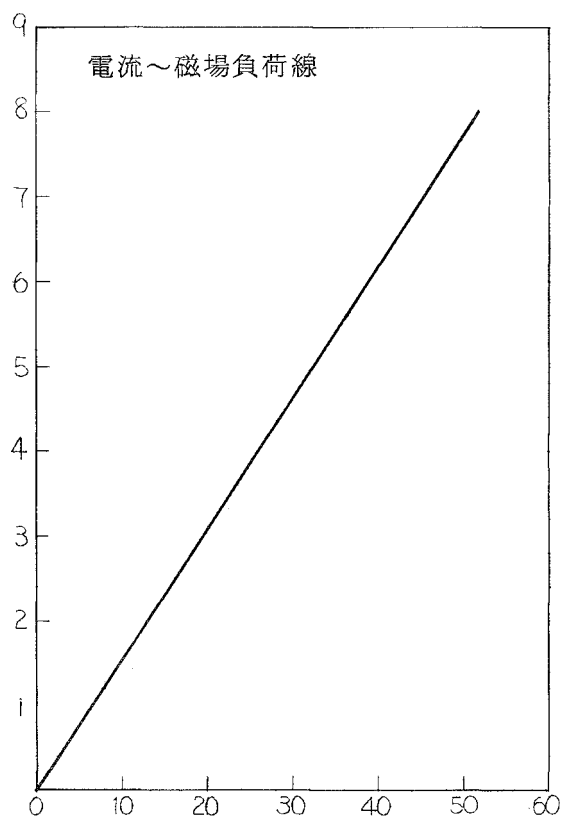


図 5.3.2－15 電流－磁場特性

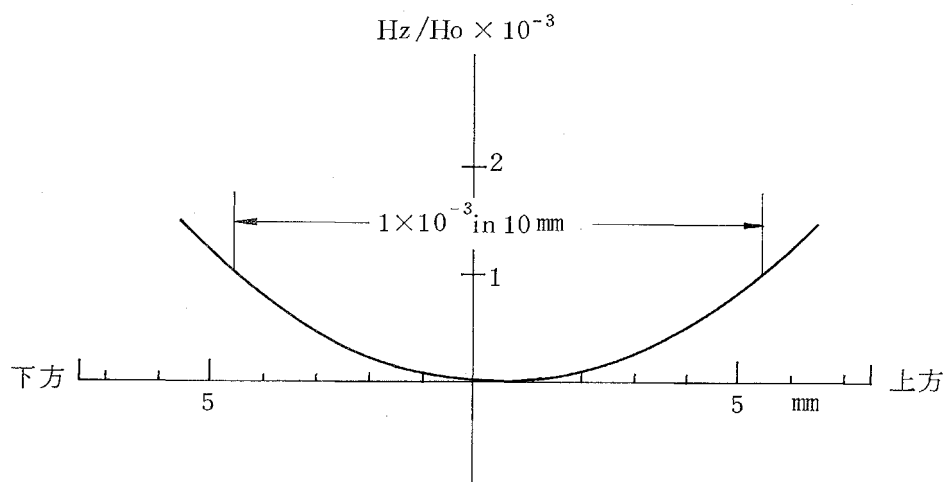


図 5.3.2－16 軸上磁場分布

また、図 5.3.2－16 に示す様に、軸上磁場強度分布は、10 mm の範囲で中心磁

場に対する変化が千分の一以下となっており、サンプルは十分に小さいのでサンプル内での磁場強度分布は無視出来ることとわかる。

(c) 測定

シエズニコフ・ド・ハース効果測定装置のチェックを行なうためテスト測定をした。

イ. サンプル作成

テスト測定のために準備したサンプルは、選択的にドーピングしたN-AlGaAs/GaAsヘテロ結晶で、図5.3.2-17に示す様に、メサ・エッチングによりムカデ型のホール・パターンになっており、電極部分はAu-Ge, Auを真空蒸着し、450℃で3分間の熱処理を施してアロイさせた。

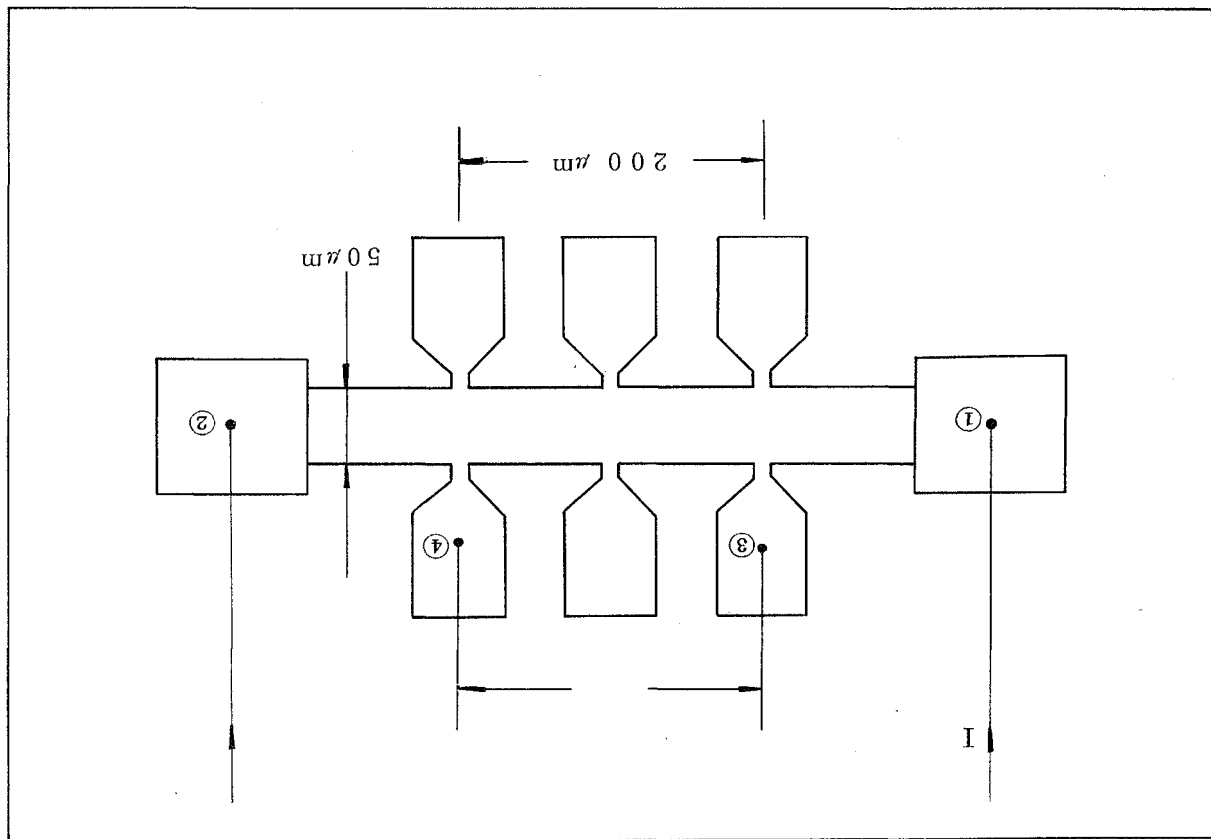


図 5.3.2 - 17 ホール測定素子

サンプルを $0.6 \times 0.9 \text{ mm}$ に切り出し、これをセラミック・ステムに Au-Sn でダイ・ボンディングし、電極部分には Au のワイヤー・ボンディングを行った。

ロ．測定

サンプルに垂直に磁場が印加出来る様に、サンプル・ホルダーにマウントしクライオスタットのインサート・デューワーに装着して 4.2 K の液体ヘリウム温度まで冷却した。図 5.3.2-12 に示すように、サンプルの電流端子に $2 \mu\text{A}$ の定電流を流し、磁場をスローさせながら、電圧端子からの磁気抵抗の振動の様子を観測した。

ハ．結果

測定した結果を図 5.3.2-18 に示す。磁気抵抗の振動は、 10 kG 以下の低磁場で起り始め、磁場が強くなるにつれて、振動は大きくなっていくことがわかる。この振動のピークを磁場の逆数でプロットすると（図 5.3.2-19）一定の周期 $\Delta(1/B) = 1.07 \times 10^{-5} \text{ G}^{-1}$ で振動が繰り返されていることがわかる。振動周期 $\Delta(1/B)$ から求めた電子濃度 n_s は $4.51 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。この値は、同一サンプルでホール測定から求めた電子濃度とよく一致した。ちなみに、そのときの電子移動度は $\mu = 20300 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。

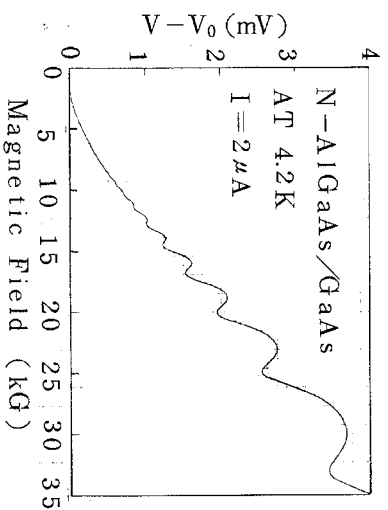


図 5.3.2-18 シュバニコフ・ド・ハース振動

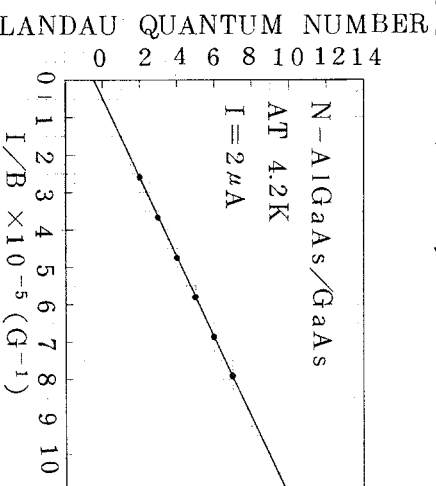


図 5.3.2-19 ランダウ量子数 $1/B$ プロット

(4) マスクアライナー

新しい素子構成の実現のためには微細な素子構造を作る技術が必要であり、具体的には素子の面内微細化技術が重要と考えられる。遠紫外光（UV）露光によるパターンニング技術を導入すべく、次の装置を導入した。

○キャノンプロキシミティーマスクアライナーPLA501F（図5.3.2－20）

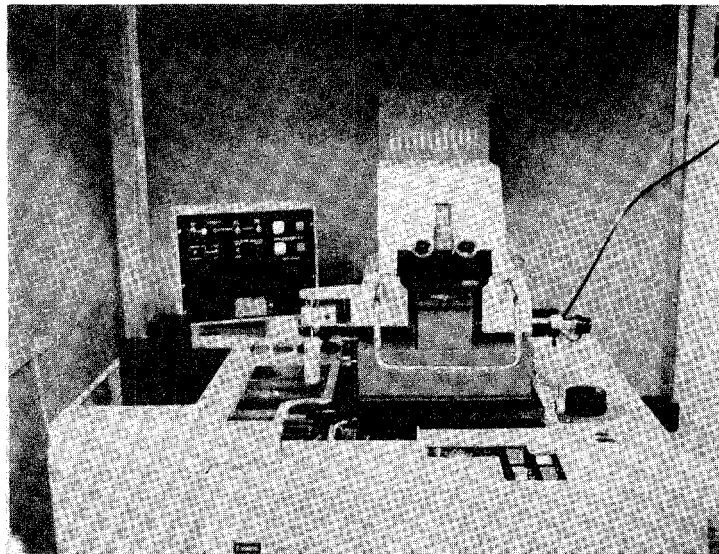


図 5. 3. 2 - 20 マスクアライナー装置の外観写真

仕様

1.) フォトマスク 4 インチ角, 厚さ 0.06 インチ

2.) ウェハサイズ 2 インチ

3.) 照明系

① ウシオ 250W 超高圧水銀灯
(波長 350~450nm)

② ウシオ 500W Xe-Hg
(波長 200~400nm)

コールドミラー (CM250) により Xe-Hg ランプで発生する ~200nm
以外の紫外, 赤外光を除去する。

4.) ホトレジスト

PMMA	}	Resist
ODUR-1000		
AZ		

が使用可能

5.) 転写性能

コンタクト焼付けで 0.5 μm 線幅, プロキシミティーモード, 20 μm ギャッ
プにおいて 2 μm の解像が得られる。

目下、装置機能の確認と Deep UV 露光技術の習得、問題点の検討に着手した。

5.3.3 Si 不純物の GaAs, AlGaAs 中の拡散

既に述べたように AlGaAs/GaAs 系超格子結晶で品質面で問題があるのは、
GaAs 層よりもむしろ AlGaAs 層である。MBE に於ける高品質 AlGaAs 結晶の
成長には成長温度の上昇が有効であることは既にわかっている。実際、720℃ 程
度の高温成長では、LPE に匹敵する結晶が得られている。²⁾

一方、高温成長では、原子の拡散に対する配慮が必要になって来る。AlGaAs
/GaAs 系超格子の場合、ヘテロ界面に於ける Al と Ga の相互拡散が懸念されるが
これは、さ程深刻な問題ではない。温度 700℃ に 15 分間置かれたとき、この拡散
距離はせいぜい 0.3 $\text{\AA}$ 程度である。³⁾ これに対し、ドーパント不純物の拡散の問
題は、超格子に於ける変調ドーピングとの関連に於いて特に重要である。例えば
AlGaAs/GaAs シングルヘテロ構造に於いて、界面付近に選択ドーパされた Si
原子のプロファイルの乱れが 700℃ 以上の高温に於いて大きな問題になっている。⁴⁾

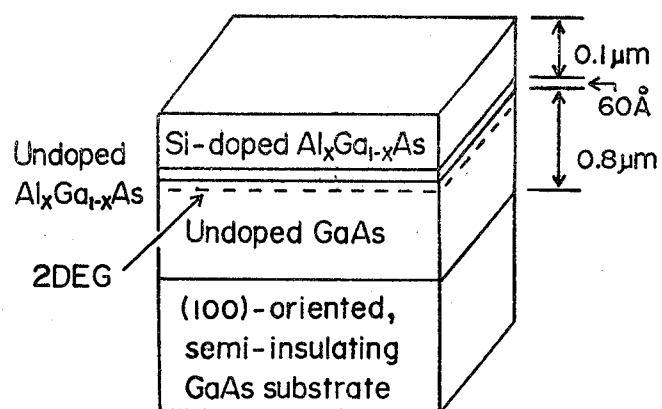


図 5. 3. 3 - 1 変調ドーピングした $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ シングルヘテロ構造

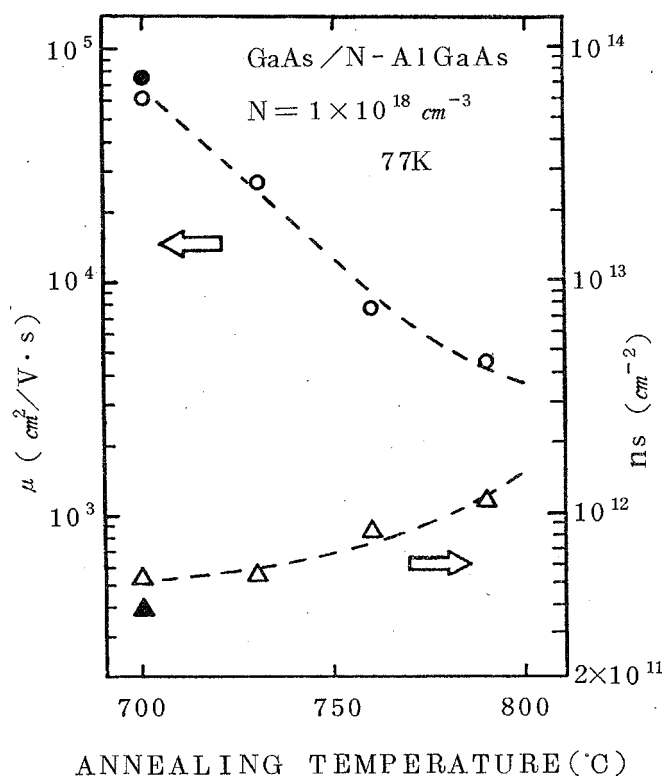


図 5. 3. 3 - 2 二次元電子ガスの移動度と電子濃度のアニール温度依存性

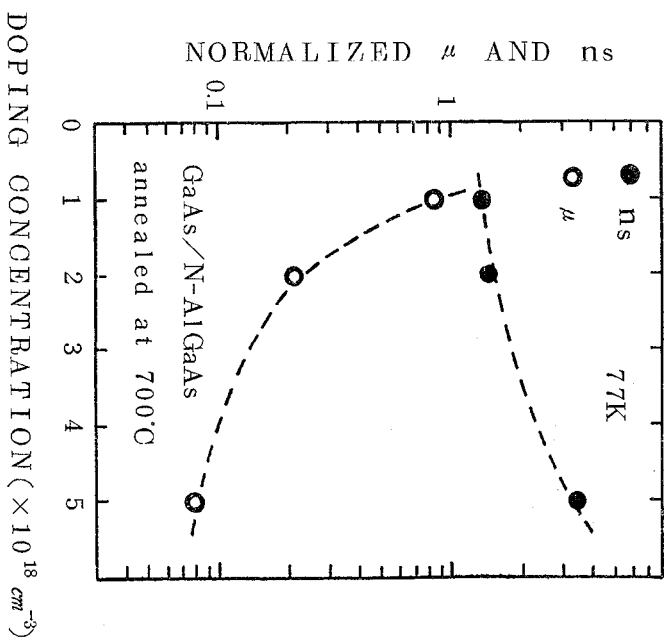


図 5.3.3-3 アニール後の二次元電子ガスの移動度と
電子濃度のドーピング濃度依存性

図 5.3.3-1 に示したシングルヘテロ構造を水素ガス雰囲気中で15分間熱処理した後の界面での2次元電子ガス(2DEG)の移動度 μ と電子密度 n_s とを図 5.3.3-2 に示した。熱処理温度の上昇と共に移動度が減小し、電子密度は増加するが、この傾向は、ノンドープのAlGaAs層を薄くした場合と同じであり、ドープされたSi不純物が熱拡散によってノンドープ層へ侵入し、実質的にノンドープ層厚を薄くしていることを示している。不純物拡散の影響は、ドープ量にも依存する。図 5.3.3-3 は同じ構造の移動度と電子濃度の不純物濃度依存性を示す。

以上は、シングルヘテロ構造の場合であったが、多層構造の超格子の場合、必然的に膜厚、従って成長時間の増大が予想される。1 μm 程度の超格子結晶を成長させる場合、通常の成長速度(1 $\mu\text{m/hr}$)でも、全成長時間は一時間に及び、成長初期の結晶層は相当長時間の熱処理を受けるので、拡散の影響は深刻になると考えられる。

N形不純物の場合を例に採ると、MBEでは付着係数、小さな拡散係数の点から前述のSiが目下のところ最適不純物と考えられている。しかしながらSiのGaAs及びAlGaAs結晶中の拡散については、直接的には未だあまり調べられておらず、信頼できるデータも少ない。イオン注入における拡散係数がMBEでの拡散係数と必ずしも一致しないという報告もあり上記の事情を一層複雑なものにしている。そこでSi原子のGaAs及びAlGaAs中の拡散を実際に調査してみた。

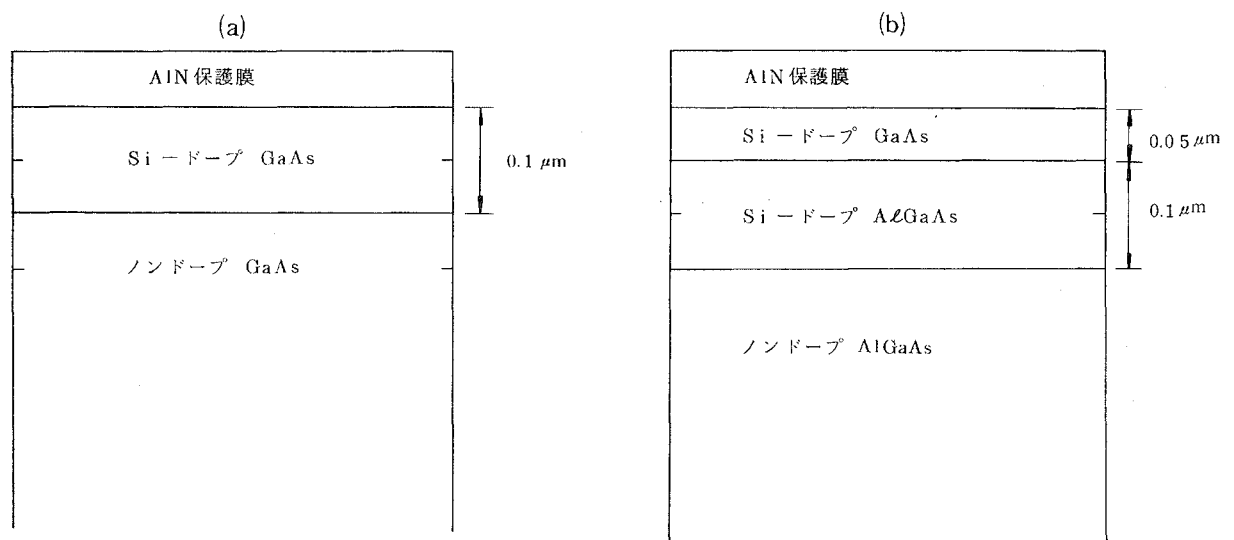


図 5.3.3-4 Si の熱拡散実験に用いた試料の構造

第 5.3.3 - 4 図のように Si をステップ状にドーピングした GaAs 及び AlGaAs 結晶 (650°C 成長) を 700~775°C で 20 分間熱処理した。熱処理に際しエピ表面は AlN 膜で保護し H₂ 雰囲気中に行なった。C-V 測定により求めたキャリアプロファイルを、図 5.3.3 - 5, 6 に示す。

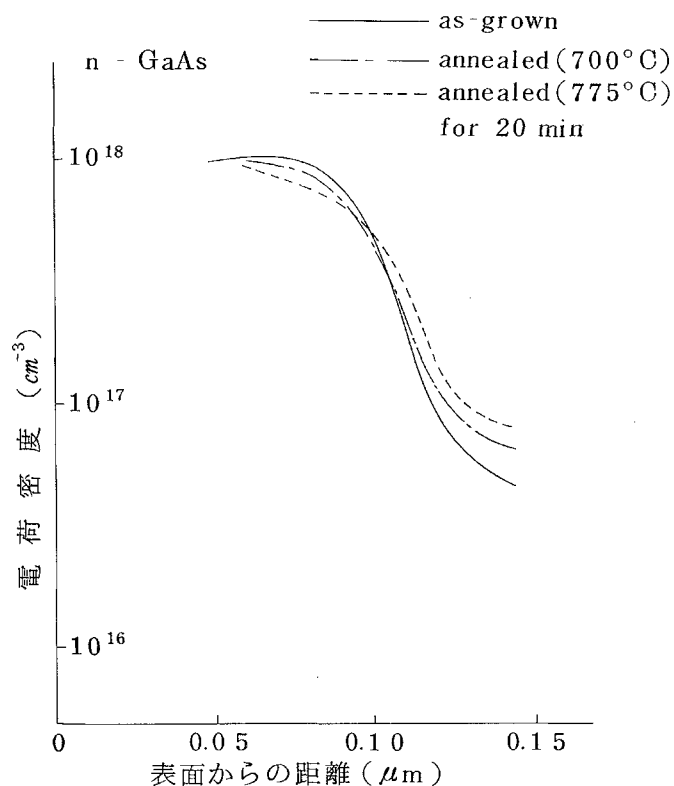


図 5.3.3 - 5 GaAs 中の電子濃度プロファイル

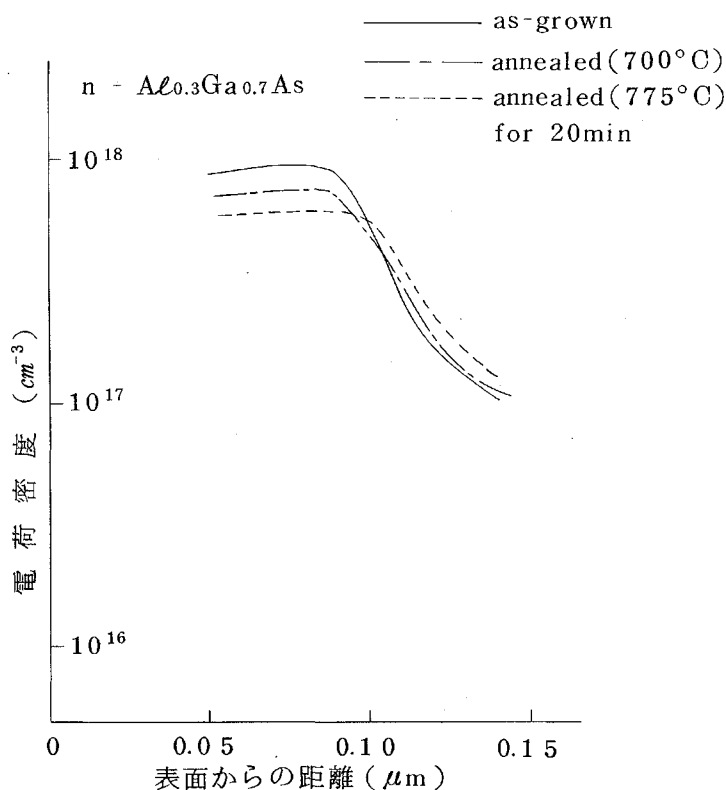


図 5.3.3 - 6 GaAs-AlGaAs ヘテロ構造の電子濃度プロファイル

C-V測定は、ドーパント濃度そのものではなく、電荷密度（この場合は電子密度）を与えるために、as-grown の状態でもプロファイルにドーパ界面特有のダレが見られるが、両結晶とも熱処理温度が上がるにつれダレの程度が極端になり、20 分間という比較的短時間の熱処理でも Si の拡散が認められる。

以上のデータから判断して、急峻なプロファイルを保持した正確な周期構造の超格子結晶を成長させるためには、成長温度を下げしかも良質の AlGaAs 層を形成する技術の開発が重要であることが明確になった。そこで低温成長（700℃以下）に伴う結晶性の低下を防止できる可能性のある水素導入成長法の検討を行なった。

5.3.4 H₂ 導入を伴う AlGaAs の MBE 成長

(1) はじめに

不純物拡散の少ない成長温度（700℃以下）で高品質の AlGaAs を成長させるために、水素添加雰囲気のもとでの MBE 成長基礎調査を行なった。GaAs の MBE 成長に於ける水素導入に関しては既にキャラワ⁵⁾により調べられており、窒素温度における電子移動度に関して効果が認められている。実際、図 5.3.4-1 に示すように、通常エピに於ける酸素原子の含有量は GaAs についても高い。還元性雰囲気中での成長により、残留ガス中の酸化性物質の結晶内への混入を防止することが、結晶品質を向上させることは、十分に期待できる。AlGaAs 結晶の MBE 成長を水素雰囲気下で行なうのは初めての試みであるが、図 5.3.4-1 にみるように、結晶内の酸素原子含有量は、AlGaAs 層に於いて GaAs 層より 1 ケタも高く、水素導入の効果はより大きいと予想できる。

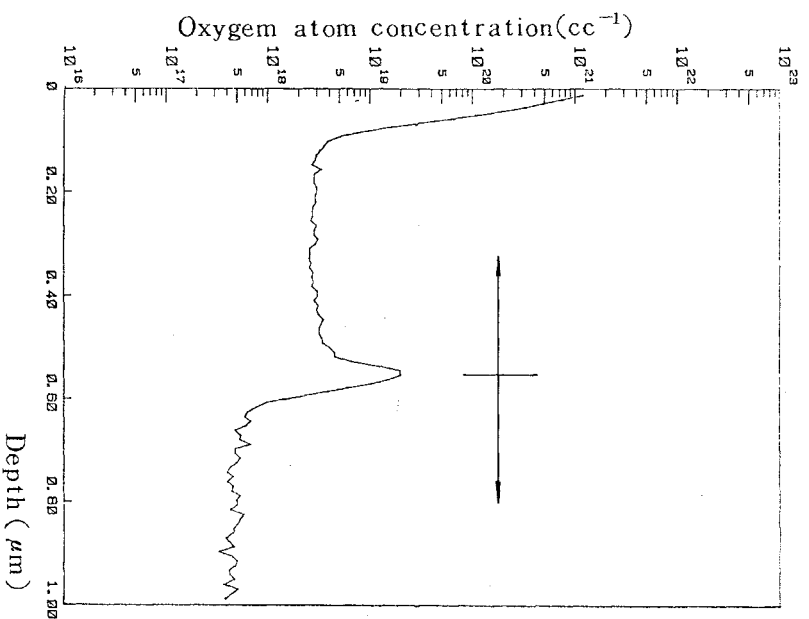


図 5. 3. 4 - 1 水素を導入しないエピに於ける
酸素原子含有量を示す SIMS データ

(2) H₂ 導入を伴う Al_xGa_{1-x}As の結晶成長

(a) 水素ガス導入装置

1. 純水素精製装置

集中配管によって配管されている純水素ガスを純水素精製装置（以下純化装置と略す）によって 7N（99.99999％）にまで純化している。純化装置の原理は、パラジウム合金膜が 300℃～500℃ の温度において、水素だけを選択的に透過させる性質を利用したものである。図 5. 3. 4 - 2 に構造を示す。

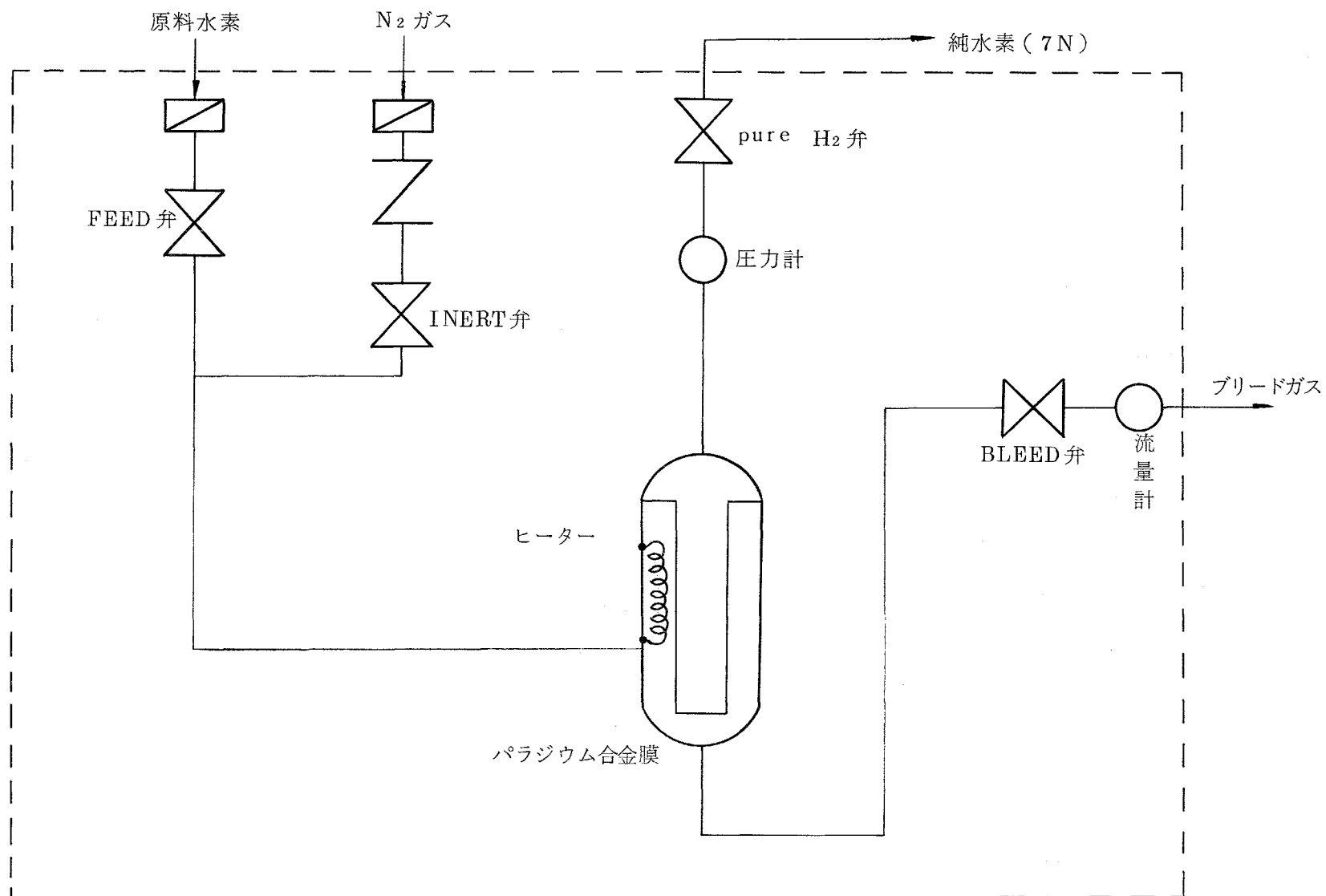


図 5.3.4 - 2 純水素精製装置

パラジウム合金膜をヒーターで加熱しながら FEED 弁から原料水素ガスを供給すれば 7 N に純化され、pure H₂ 弁から供給される。パラジウム合金膜の原料水素側に不純物ガスがたまると透過率が悪くなるので、常に一定量の原料水素ガスをブリードガスとして流しておくようになっている。純化された純水素ガスの流量は原料水素圧で加減できる。

ロ. 水素導入系

純化装置で 7 N にまで純化された水素ガスは、図 5. 3. 4 - 3 に示すように、1 / 4 インチφの SUS (ステンレススチール) パイプを、0. 5 l / 分程度の流量で流れている。その一部をバリアブルリークバルブ (可変リーク弁) を用いて成長室に導入する。バリアブルリークバルブは、微量 (1×10^{-9} Torr-l / s) のリーク量の調整が可能なバルブで、リーク量と成長室のイオンポンプの排気量との関係で一定の水素ガス分圧が実現する。リーク量をこのバルブで調整することにより、水素ガス分圧を変えることができる。

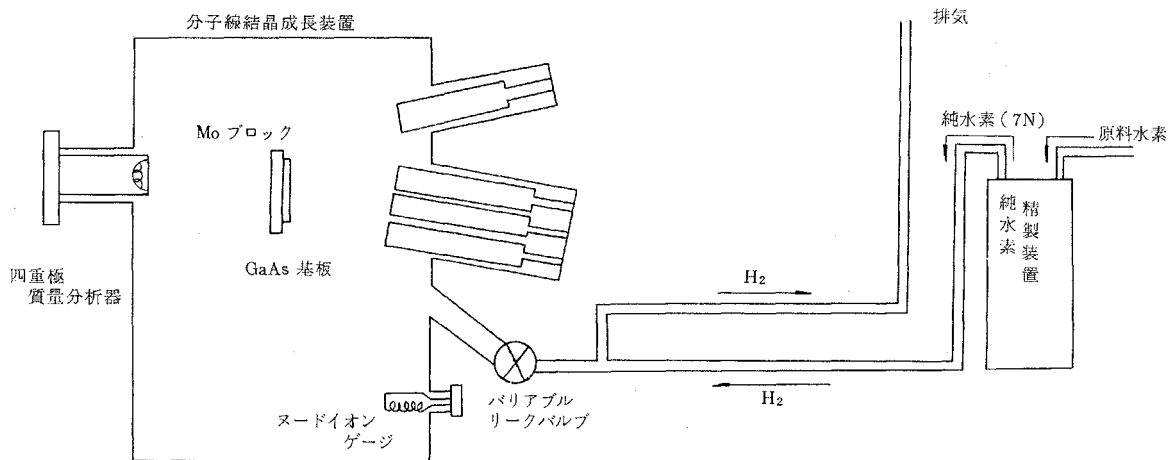


図 5. 3. 4 - 3 水素導入装置

水素ガスが直接基板にあたるよう、バリアブルリークバルブは基板の正面のポートにつけられている。

ハ. 排気系に関する考察

水素ガスの液化温度は20Kと液体窒素温度77Kよりも低く、液体窒素シェラウドには吸着されない。従って導入された水素ガスはすべてメインポンプで引かなくてはならない。

本実験で用いたMBE装置のメインポンプは排気量800ℓ/sのイオンポンプである。この排気量は窒素ガスに対しての値であって水素ガスに対してはこの値の225%つまり1800ℓ/sの排気量があり、水素ガスはイオンポンプで引きやすい気体である。よって特に補助ポンプを設けずにそのまま導入することができる。

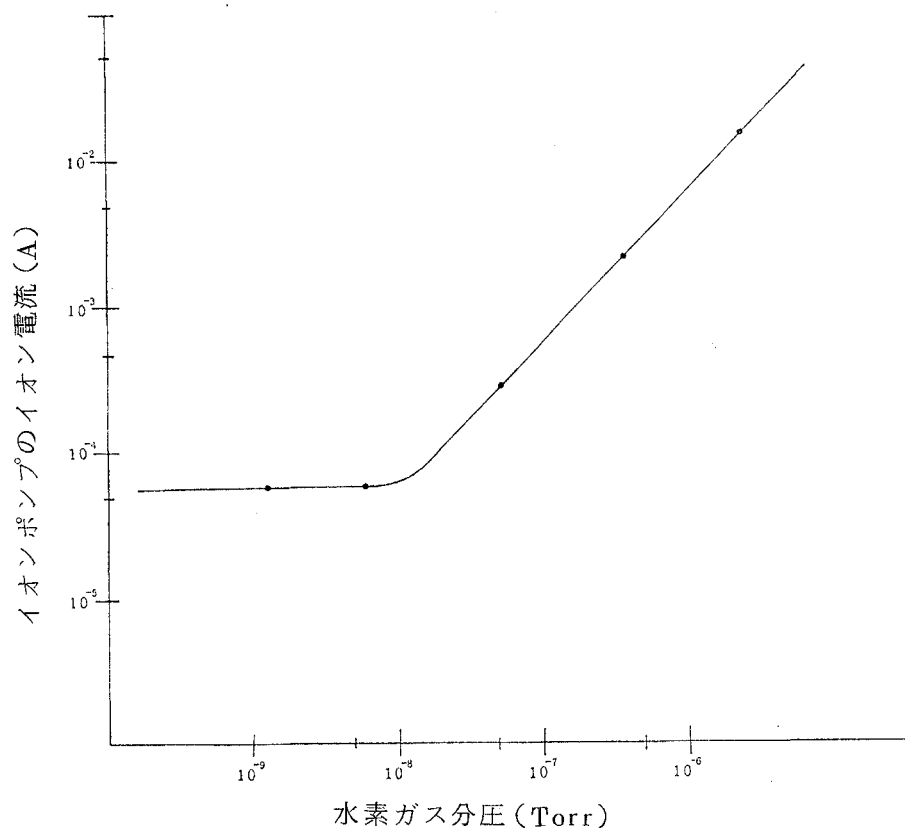


図 5.3.4 - 4 水素導入に伴うイオンポンプのイオン電流

図 5.3.4-4 は実際に水素ガスを導入したときの水素ガス分圧に対するイオンポンプのイオン電流のグラフである。 10^{-9} Torr 台になると、他の残留ガスの圧力と同程度あるいはそれ以下になり、水素ガス分圧が減ってもイオン電流は減らない。また 2.6×10^{-6} Torr の水素ガスを入れるだけで 15 mA ものイオン電流が流れていることがわかる。このイオンポンプの飽和電流は約 300 mA であるが、15 mA 程度のイオン電流で使用すると寿命が約 4000 時間であり、実用的にはこの程度の水素ガス分圧が導入できる限界だと考えられる。

Ar などの不活性気体に比べ水素ガスはイオンポンプで引きやすい気体であるが、そのために同じ分圧でも多くのイオン電流が流れるので、逆に導入できる最大水素ガス分圧が低くなるという問題がある。

ニ. 水素ガス分圧の測定

水素ガス分圧はできるだけ一般的な測定器で測るのが望ましい。そこでシュラウドに液体窒素を入れた後、ソースの温度を上げる前に水素ガスを導入しヌードイオンゲージで圧力を読み、その値を水素ガス分圧とした。このようにイオンゲージの指示を水素ガス分圧とみなせるのは、水素ガスを $10^{-8} \sim 10^{-6}$ Torr 程度導入するのでバックグランド圧力 $\sim 10^{-9}$ Torr は無視でき、成長室はほとんどが水素ガスで満たされていると考えられるからである。また、リーク量を一定にしておけば水素分圧は長時間にわたりほぼ一定の値におちついていることから、この昇温前の圧力を成長中の水素ガス分圧とみなすことができる。

As ファーナスの温度を上げると成長室が 10^{-6} Torr 程度の As 雰囲気になり成長中はこの方法では水素ガス分圧は測れない。そこで四重極質量分析器を用いて H_2 のピークをモニターし、成長中水素圧が変化していないことを確認している。

ヌードイオンゲージの指示 (As ファーナス昇温前) と成長中の四重極質量分析器の H_2 のピークの高さをプロットすると図 5.3.4-5 のように比例することがわかる。従って成長中の H_2 のピークの高さを測定すれば、イオンゲージで測った水素ガス分圧を求めることができる。このようにすれば水素を導入していない時の残留ガスとしての水素ガス分圧も求めることができる。

ホ. 成長中の残留ガススペクトル

四重極質量分析器で測定した、水素導入中の成長中の残留ガススペクトルを水素導入前のそれと比較すると H_2O や N_2 の混入が見られる。また、アルシン (AsH_3) などの As と H の化合物も生成されている。尚、これらのスペクトルを見る限り、水素ガス導入によって O_2 の減少は見られない。これは、高真空中で水素ガスと酸素ガスの衝突する確率が非常に小さいことから推察できる。

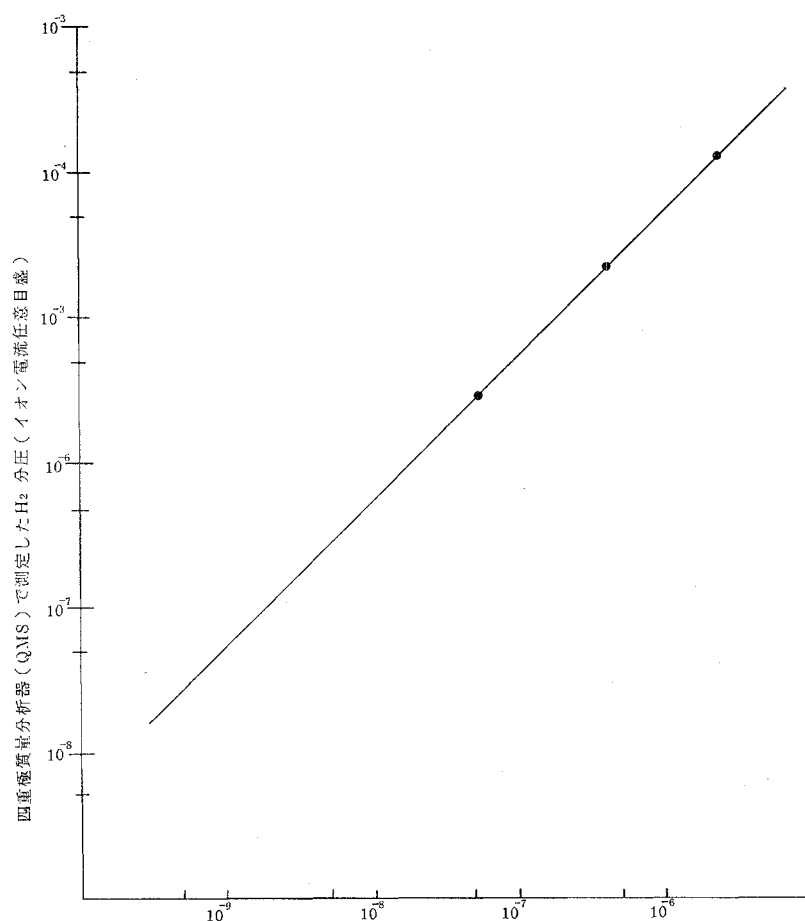


図 5.3.4-5 ノードイオンゲージと四重極質量分析器
で測定したH₂分圧 (Torr)

(b) 成長条件

成長したエピは、Cr ドープ半絶縁GaAs 基板の上に、0.5 μm のノンドープのAl_xGa_{1-x}As バッファ層、更にSi ドープのAl_xGa_{1-x}As (厚さ1.5 μm) を成長したものである。成長温度は、熱電対温度調節器を用いてコントロールし、更正された赤外パイロスコープにより正確に測定した。使用した成長温度は、Si の拡散がまだ顕著でない680℃である。成長中の水素を除く圧力は、主としてひ素によるものであるが、ほぼ 4×10^{-6} Torrである。また、成長速度は0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。AlAs のモル比xは、室温に於けるホトルミッセンズ(後述)のピーク波長により決定した。用いられたx値は0.15~0.20である。Si のドープ量の決定は通常のC-V法による。

使用した水素圧は $10^{-6} \sim 10^{-8}$ である。ただし水素ガスを導入した後の成長チャンバーでは導入を中断した後も、しばらく残留水素ガスの圧力が確認できる。水素圧 10^{-8} Torrの成長は、このようにして行なわれた。

(3) ホール測定

ホール（ファン・デア・ポール法）測定により得られた各エピの室温移動度を、
C-V 法による室温電荷密度と共に、表 5. 3. 4 - 1 に示す。エピの番号 1 ~ 5 は成長順序である。図 5. 3. 4 - 6 には、室温移動度を水素分圧の関数としてプロットした。図からわかるように、室温移動度と水素圧との間には特に相関が認められない。

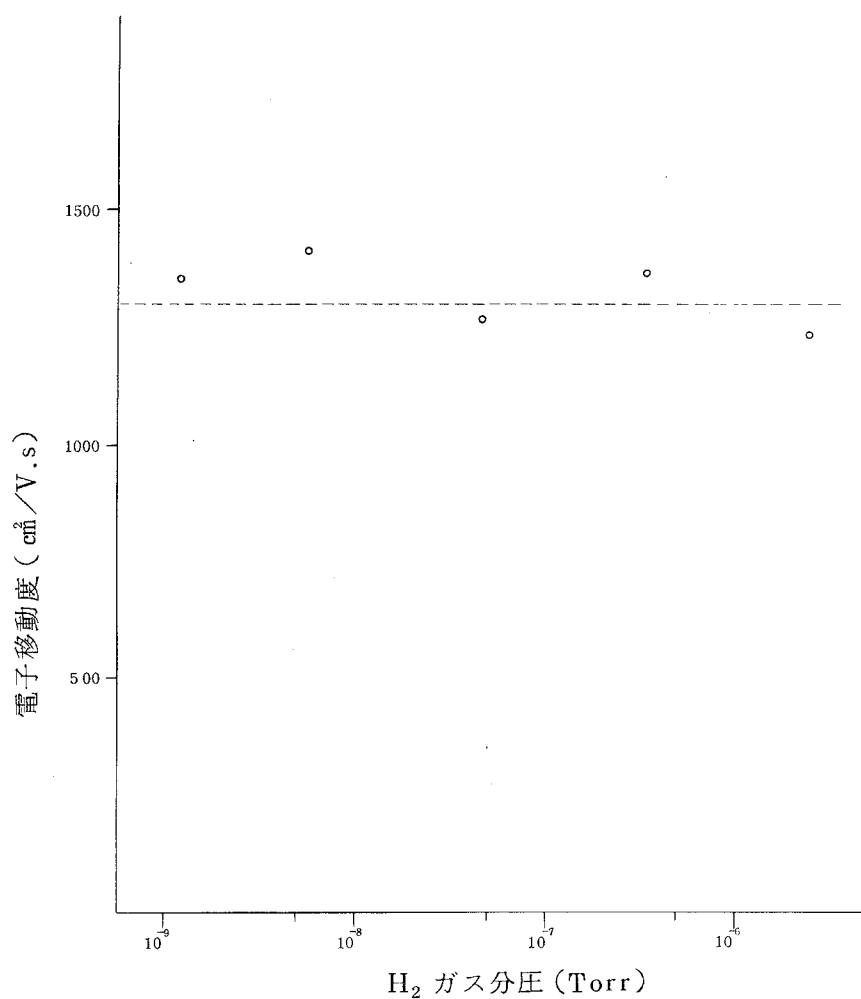


図 5. 3. 4 - 6 Al_xGa_{1-x}As の室温での電子移動度と H₂ ガス分圧

(4) ホトルミネッセンス測定

成長した AlGaAs 層の光学的性質の良否を調べるために、室温ホトルミネッセンス (PL) 測定 (図 5.3.2-(1) 参照) を用いた。

実際のスペクトル強度を図 5.3.4-7 に示す。成長したエピの AlAs のモル比 X はこの図のピーク波長から求められた。

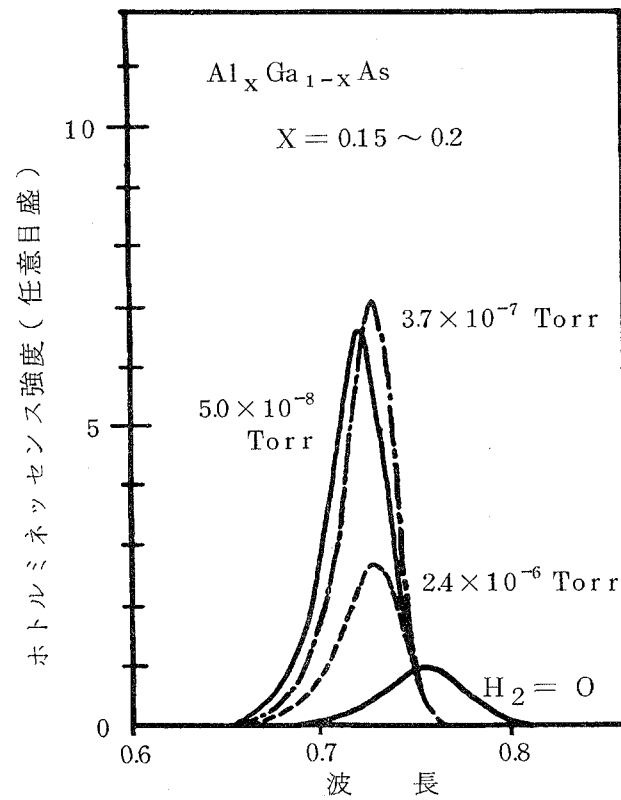


図 5.3.4-7 水素導入して成長した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のホトルミネッセンス

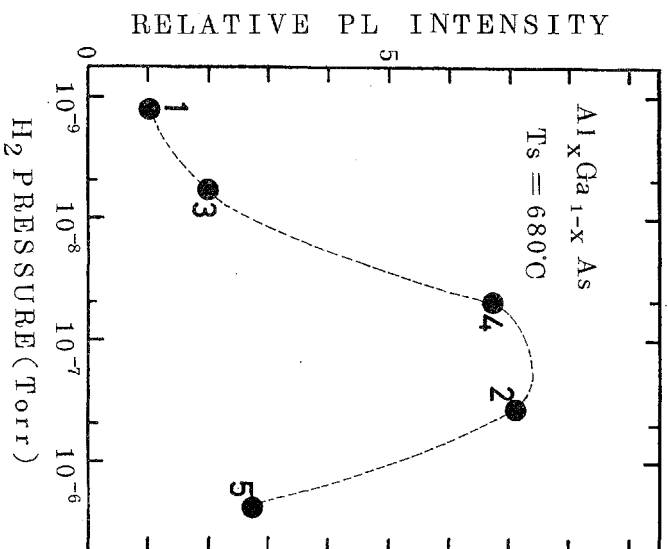


図 5.3.4-8 PLピーク強度 (エド番号1のピーク強度により規格化されている)

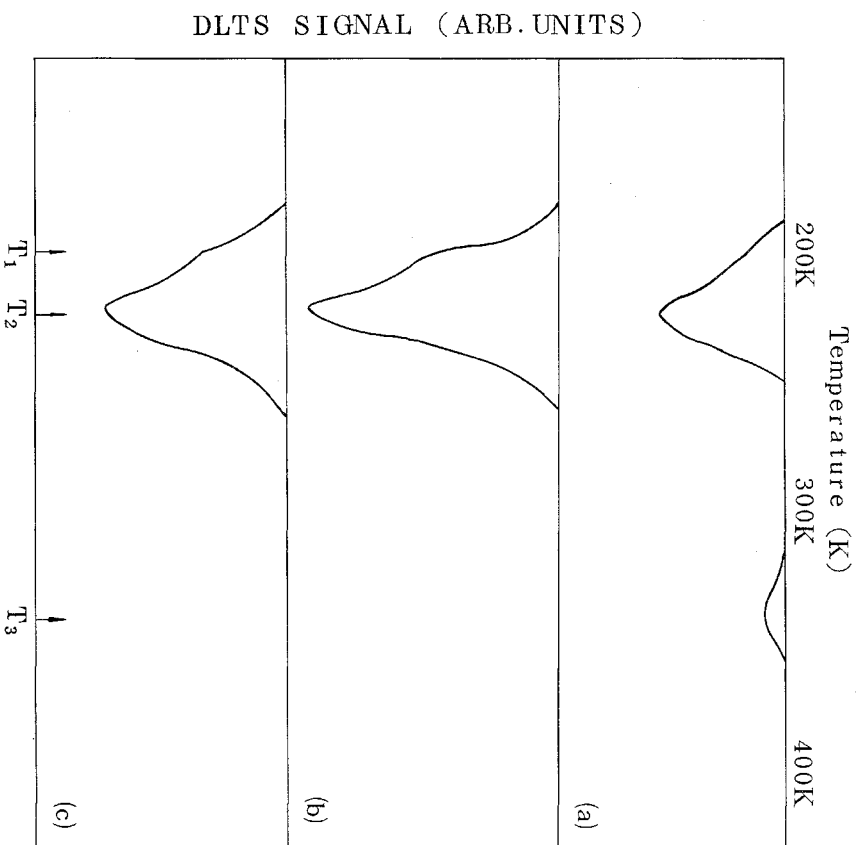


図 5.3.4-9 水素導入前後の DLTS 信号の変化

epi-layer	H ₂ pressure [Torr]	×	carrier conc. [cm ⁻³]	electron mobility [cm ² /Vs]
# 1	1.3×10 ⁻⁹	0.15	8×10 ¹⁷	1350
# 2	3.7×10 ⁻⁷	0.19	8×10 ¹⁷	1360
# 3	6.0×10 ⁻⁹	0.15	8×10 ¹⁷	1410
# 4	5.0×10 ⁻⁸	0.20	9×10 ¹⁷	1260
# 5	2.4×10 ⁻⁶	0.19	7×10 ¹⁷	1220

表 5. 3. 4 - 1 Electrical properties of Al_xGa_{1-x}As

	△E (eV)	σ (cm ²)
トラップ° T ₁	0.40~0.45	~1×10 ⁻¹⁴
トラップ° T ₂	0.45~0.48	3×10 ⁻¹⁴
トラップ° T ₃	0.60~0.65	2×10 ⁻¹⁴

第 5. 3. 4 - 2 表: Al_{0.2}Ga_{0.8}As 中の各電子トラップの位置 (△E) と捕獲断面積 (σ)

試料	H ₂ 圧 (Torr)	T ₁ (cm ⁻³)	T ₂ (cm ⁻³)	T ₃ (cm ⁻³)	PL 強度 (任意)
a	—	1×10 ¹⁵	3×10 ¹⁵	7×10 ¹⁴	1
b	3.7×10 ⁻⁷	2×10 ¹⁶	6×10 ¹⁶	—	7.1
c	2.4×10 ⁻⁶	1.5×10 ¹⁶	4×10 ¹⁶	—	2.7

第 5. 3. 4 - 3 表: 異なる水素圧で成長した試料のトラップ濃度と PL 強度

PLピーク強度と水素分圧との関係を図 5.3.4-8 に示す。注目すべきことは、極めて微小な水素圧 ($0.5 \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) に於いて PL 強度の著しい改良が見いだされたことである。ここでの (#2, #4) PL 強度は水素導入前の 7 倍にも及ぶ。更に、この水素圧は、前述のキャラワ⁵⁾ が GaAs に用いたもののほぼ 10 分の 1 に過ぎない。

(5) DLTS 測定

前節で述べた様に、成長室への水素ガスの導入は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ エピ結晶の PL 強度の改善をもたらす事が判った。ところで、一般に結晶の発光特性にはその結晶に含まれている欠陥の作る深い準位 (トラップ) が大きく影響する事が知られている。それ故、水素導入によってどの様なトラップの変化がもたされたかを知る事は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の発光効率改善のメカニズムを知る上で重要であろう。この様な観点で水素導入前後における $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ エピ結晶中の電子トラップを DLTS 法で測定した。

測定に使用された試料は $7 \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の Si ドナーを含む $1.5 \mu\text{m}$ 程度の膜厚のものである。これにショットキー電極として、Al を直径 $200 \mu\text{m}$ の円型に蒸着した。またオーミック電極としては AuGe/Au 合金を用いた。測定条件は試料の耐圧などを考慮して、バイアス電圧, -1 V ; パルス電圧, $+1 \text{ V}$; パルス幅, 10 ms である。

図 5.3.4-9 に水素導入前後のエピに関する DLTS 信号を示す。(a) は水素導入前のもの、(b) は $3.7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の水素を導入したもの、(c) は $2.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の水素を導入したものである。 200 K , 220 K , 350 K の付近に電子トラップに対応する三つの信号が観測された。この図から求まる信号観測温度 (T_m) の自乗と電子放出時定数 (τ) との積をアレニウスプロットしたのが図 5.3.4-10 である。この直線の傾きがトラップの深さを与え、 $10^3/T=0$ への外挿点が電子の補獲断面積を与える。その結果を表 5.3.4-2 に示す。一方、DLTS 信号の強度はトラップの量に対応するので、図 5.3.4-2 よりトラップ濃度が求まり、その結果を表 5.3.4-3 に示す。現在の測定系の感度を考慮すると、トラップの検出限界は $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、(b)(c)でのトラップ T_3 の濃度はそれ以下と考えられる。更に、比較のため、各試料の室温に於ける PL の強度も表に示す。

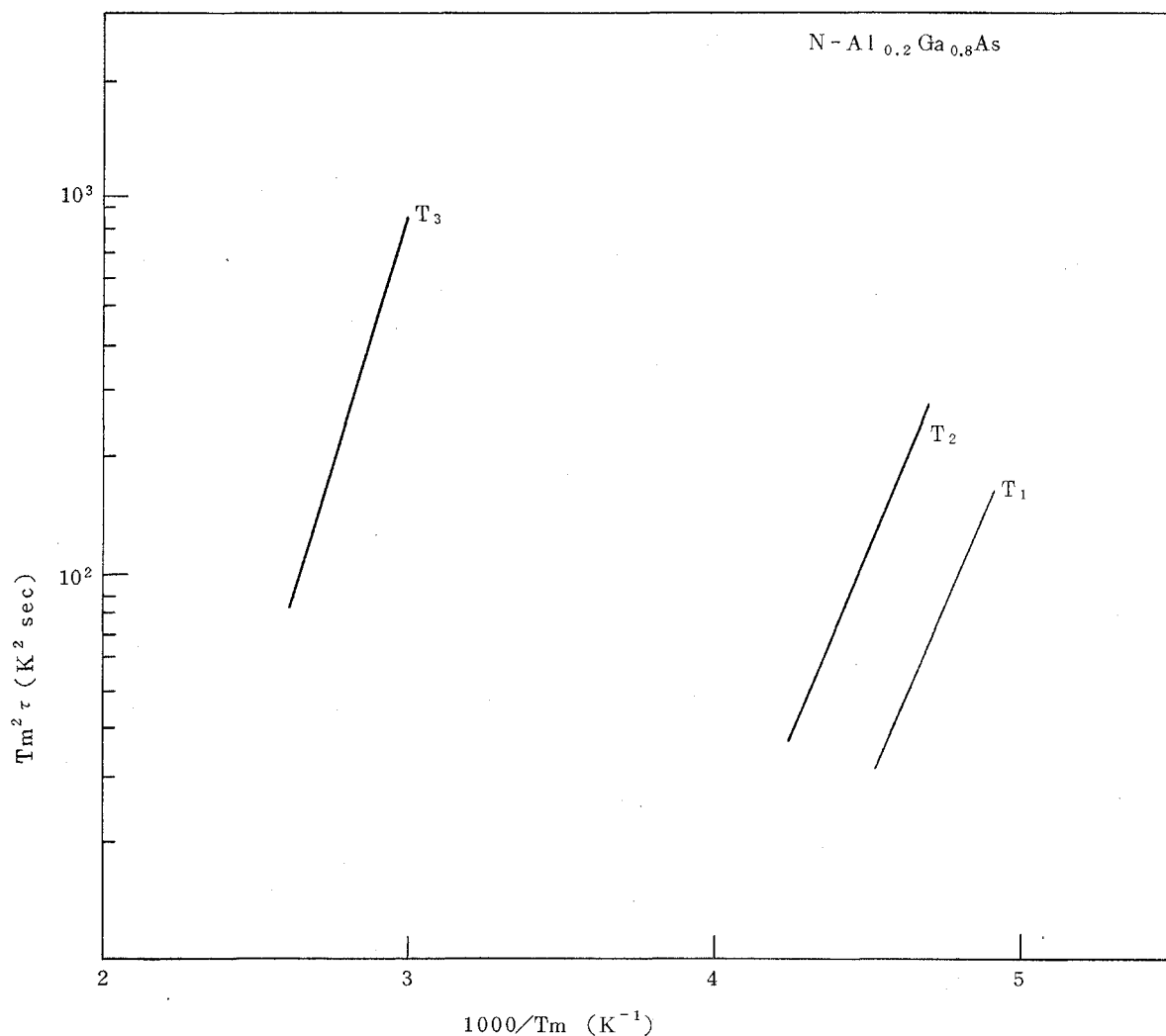


図 5. 3. 4 - 10

表より明らかな様に、水素導入前の(a)では、水素導入後(b)と(c)に比べてトラップ T_1 と T_2 が少なく、 T_3 が多い。(a)の試料で T_1, T_2 が少ないのは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に於ける組成のゆらぎのためと思われ、水素導入とは本質的に関係していないと考えられる。一方、トラップ T_3 は水素を導入した(b)と(c)の試料では検出限界以下にまで減少し、それに対応して PL の強度は増加している。これと同様な傾向は成長中の基板温度を高め ($\sim 700^\circ\text{C}$) に保った場合にも見られるので、 T_3 の減少は水素導入の効果と考えられている。トラップ T_3 が非発光性再結合センターとして働いているのなら水素導入によってトラップ T_3 が減少し、その結果、PL 強度が増加していると考えられる。以上の DLTS の結果より、成長室への水素導入は、結晶中の欠陥の量を低減し、エピの品質向上に有効であると思われる。

(6) 考 察

上述のように水素導入の結果、PL強度に著しい効果が現われ、DLTSによるトラップ評価にも効果が見い出された。このような水素ガスの効果としては、次の2つが考えられる。

- 1) 成長中の基板表面に於ける水素ガスの還元作用
- 2) 水素ガスによるクルーシブル及びソース材料の純化(脱ガス)

基板表面に於いては、水素が酸素と反応することによって酸素のエピ内部への取り込みを阻止し、これによって非発光中心の形成を抑えることが考えられる。また、水素自身がエピ内部に侵入することによる同様の効果も考えられる。実際、 1×10^{-7} Torr程度の低圧で水素分子の基板表面への衝突回数が $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、これがⅢ族原子(AlとGa)の基板表面への到達速度の約半分であることを考えると、1)の仮定は極めて妥当である。これに対し、2)のファーネスに於ける脱ガスの効果は、その効果が水素導入中には限られず、何らかの記憶効果を伴うはずのものである。しかし乍ら、水素導入中断直後に成長したエピ(#3, 水素圧 6×10^{-9} Torr)のPL強度が、直前に成長したエピ(#2, 水素圧 4×10^{-7} Torr)のそれよりも著しく低下したことからみて、2)の効果は1)の効果に比して小さいと考えられる。即ち、水素導入に関しては、成長中の水素圧の存在が本質的であるのがわかる。

図5.3.4-8にみるように、 5×10^{-7} Torr以上の水素圧では、水素圧の増加と共に、PL強度は逆に低下した。この理由は未だ明確ではないが、しいて掲げるとすれば、水素導入により混入した水素ガス中の残留不純物ガス、特に H_2O , CO , CO_2 の増加が考えられる。特記すべきことは、わずか 5×10^{-8} Torrの水素圧でもAlGaAs層の性質が大きく改良されることである。5.3.4-(2)に詳述したように、水素導入による主イオンポンプの負担が懸念されたがこのような微小な水素圧では、懸念された主イオンポンプのイオン電流は許容電流に比べて2ケタも小さい。

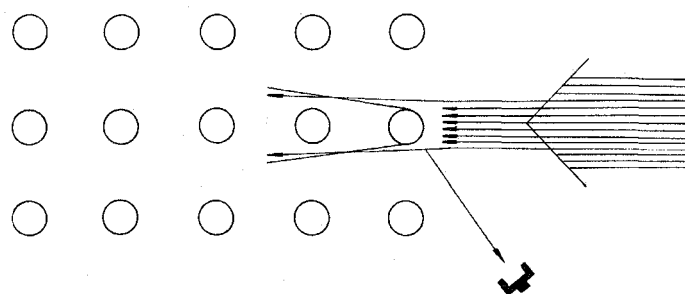
水素導入は、基板温度の上昇とは全く独立に用いられる手段である。ドーピングされた不純物原子の拡散という観点から離れてみれば、水素導入と高温成長を併用することにより何らかの相乗効果も期待でき680℃より高温での水素導入も興味深い。

以上をまとめると、水素導入下でMBE成長したAlGaAsについて、移動度, PL, DLTSの測定をした結果、水素圧 $0.5 \sim 5 \times 10^{-7}$ において、PL強度は水素導入前の7倍に改善され、成長の低温化への見通しが得られた。

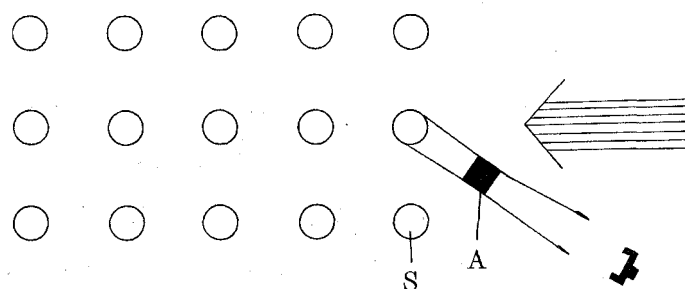
5.3.5 AlAs/GaAs 超格子構造の作製とそのイオン後方散乱分析(RBS)による評価

超格子結晶の周期性、結晶組成を評価する技術もまた結晶成長の研究では重要である。種々の評価方法が提案されているが、最近、IBMの江崎等のグループ^{6), 7)}で3MeVヴァン・デ・グラフ加速器を使ったRBS法によるInAs/GaSb超格子

結晶及びGe/GaAs超格子結晶の研究結果を発表している。本方法は周期性や組成はもとより、結晶品質の評価も合わせてできるという特徴をもっている。特に、深さ分解能を極度に高めることにより、結晶表面構造—原子配列や吸着不純物原子位置，並びに界面構造—薄膜界面やヘテロ結晶界面の格子不整—等の評価が可能である。⁸⁾ 例えば図5.3.5-1の(a)に示すように、表面原子の後ろにはイオンビームの影が生じるから、影の中にある原子は散乱に寄与しないが、表面原子が変位すると影の中の原子は散乱に寄与するようになる。従って表面原子によるイオンビームの散乱強度を測定することにより表面原子の変位位置を決めることができる。また図5.3.5-1の(b)に示すように、表面原子(S)による散乱の角度分布測定を行うと表面吸着原子(A)に遮られ（ブロッキング効果という）、散乱イールドの減少する方向があるから、それから表面吸着原子の位置を決めることができる。



(a) シャドウイング法



(b) シャドウイングとブロッキング法

図5.3.5-1 表面構造分析法（概略図）

超格子結晶のRBSの可能性を現在保有している400KV加速器で検討した。本加速器はパラレルビームスキニング方式の装置で、半導体検出器を用いたパルス波高スペクトロメーターと、三軸回転と一並進のできるゴニオメータとが付設されている。

超格子結晶を評価するには分解能を相当高める必要がある。図5.3.5-2に後方散乱法の概念図を示した。図5.3.5-2の右半分に示したのは質量 M_A の原子(A)からなる固体表面にそれより大きな質量 M_B の不純物(B)が局在する場合に対して、質量が m 、エネルギーが E_0 のイオンビームを照射したときに散乱角 θ_s 及び θ'_s 方向で得られる概念的なRBSスペクトルである。このスペクトルから以下に述べるように散乱原子の質量と表面からの深さが求められる。まず、表面で散乱されたイオンのエネルギーの入射エネルギーの比(弾性散乱係数 k^2 といい(1)式で与えられる)から散乱原子の質

$$k^2 = \left\{ \frac{m \cos \theta_s}{m+M} + \sqrt{\left(\frac{m \cos \theta_s}{m+M} \right)^2 + \frac{M-m}{M+m}} \right\}^2 \dots\dots\dots (1)$$

量が判別できる。次に表面からの深さについて述べる。固体内を進行するイオンは主に電子との衝突によってエネルギーを失い、深さ t にある原子で散乱されたイオンは近似的に固体内部でのパスに比例したエネルギー量を失う。即ち、深さ t に比例したエネルギー量を失う。従って散乱イオンのエネルギーを表面からの深さに対応させることができ(これを深さスケージングと呼ぶ)、その関係は近似的に(2)式で与えられる。ここで $[S]$ 因子は固体の阻止能 S を用いて(3)式で与えら

$$\Delta E(t) \simeq [S]t \dots\dots\dots (2)$$

$$[S] \simeq k^2 S_{in} + \frac{1}{|\cos \theta_s|} S_{out} \dots\dots\dots (3)$$

れる。不純物(B)に対するピーク・スペクトルの半値幅として、検出系のエネルギー分解能 δE_r が与えられるが、RBS法から得られる情報は検出されるイオンのエネルギー領域(E_0)がエネルギー分解能 δE_r に比べどれだけ大きいかということで制限される。従ってこの限られた領域にどんな情報をどのように盛り込むかという点に工夫が要求される。例えば(4)式で与えられる深さ分解能 δt_r を高めるには、 $[S]$ 因子を大きくす

$$\delta t_r = \frac{\delta E_r}{[S]} \dots\dots\dots (4)$$

ればよく、その為には阻止能の大きなイオンを用いたり、検出器の位置を変えて基板内部のパスの長いイオンを検出する方法(グランシング法と呼ぶ)が求められる(図5.3.5-2の左半分の破線参照)。

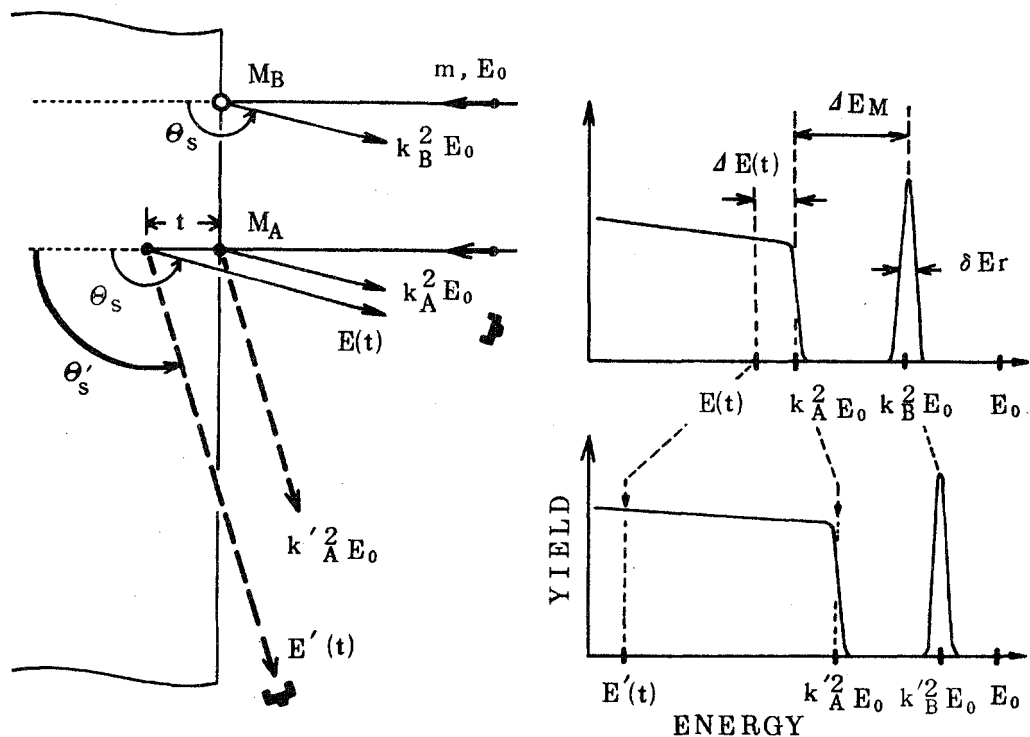


図 5.3.5-2 後方散乱法の原理図と概念的
後方散乱スペクトル

加速エネルギーに制約のある現有装置で深さ分解能を向上させる対策として

- (i) 散乱角を 90° 近くにしたグランシング法の採用
- (ii) 2 価イオンを使用し、等価的にエネルギーを高め、阻止能を大きくする
($E_0 < 1\text{MeV}$ では、阻止能はエネルギーと共に大きくなる。)
- (iii) 半導体検出器と前置増幅器を冷却し、ノイズレベルを下げ分解能を向上させる等が考えられる。

先ず(i)のグランシング法での評価を試みた。

測定試料は $32\text{\AA}$ の各層厚からなる、GaAs 基板上に、基板温度 650°C (成長速度 $0.5\mu\text{m/h}$) で成長させた GaAs/AlAs 超格子結晶で、7 周期のものである。

RBS 分析には 330keV の $^4\text{He}^+$ イオンを用いた。

LSS 理論の電子阻止能⁹⁾を用いて計算される分解能は、散乱角 (θ_s) が 109° で $70\text{\AA}$ 、 95° で $22\text{\AA}$ となる。しかし、実際に測定したところ、 90° に近いグランシング分析では検出器の見込む立体角内に入る散乱イオンの散乱角のバラツキが無視できなくなり、また、排気ポンプの微小振動による検出器の揺れの影響が大きく、計算で求めた値よりは相当分解能が低下する結果となったが 109° にまで下げるとバラツキは緩和され超格子結晶の評価が出来た。その結果を図 5.3.5-3 に示す。

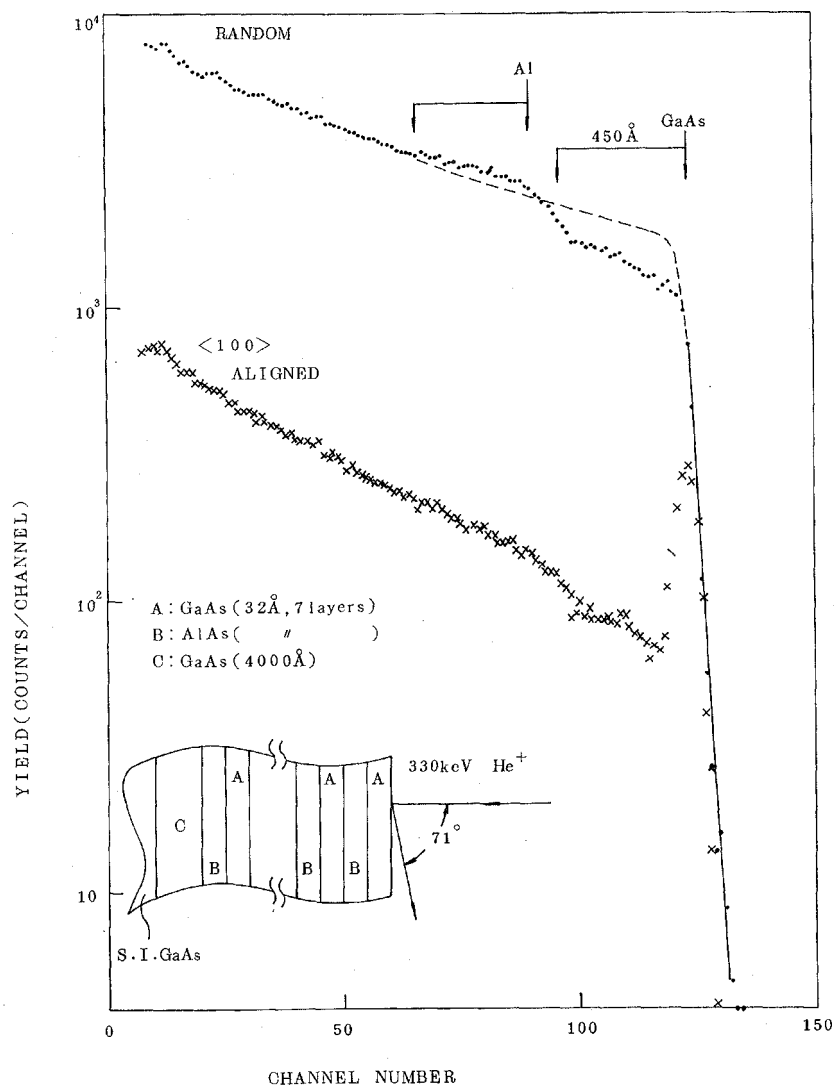


図 5.3.5 - 3 GaAs/AlAs 超格子結晶の
後方散乱スペクトル

GaAs 結晶と超格子結晶との界面、即ち約 95 チャンネルでスペクトルに段差が生じている。当然ながら超格子結晶の周期性は判別出来ていないが、GaAs/AlAs 超格子結晶部分の結晶性は良好であり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.5$) と同等のスペクトルになっていることが判った。即ち、GaAs/AlAs 超格子結晶の平均的組成と結晶性とが同時に評価できた。

次に散乱角が 95° のグランシング法でも測定可能にするために、検出器を堅く固定し、またスリットで検出器の見込む立体角を制限するような対策を講じた結果を図 5.3.5 - 4 に示す。

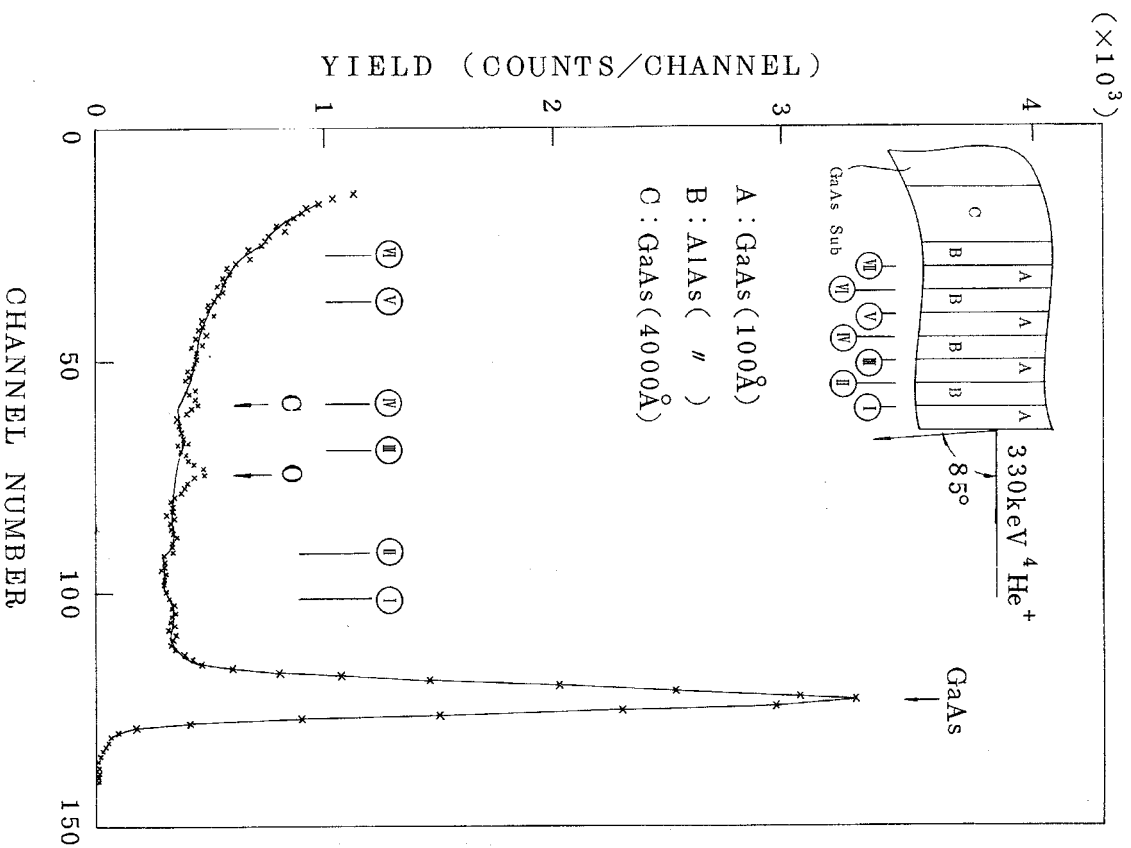


図 5. 3. 5 - 4 GaAs/AlAs 超格子結晶の
後方散乱スペクトル

測定試料はやはり GaAs 基板上に成長させた GaAs/AlAs 超格子結晶で、各層厚が 100 Å の 4 周期構造である。

RBS 分析の結果は、前述の 10.9° グラウンディングではほとんど認められなかった表面吸着炭素と自然酸化膜の酸素のピークとが認められる。これは分解能が向上したために表面薄膜に対する分析感度が向上したことの証拠である。そして明らかに超格子結晶の周期性に伴なうイールドの周期性が認められる。しかしながら、LSS 理論の阻止能と化合物物質の阻止能に対するブラッグの法則から予想された LSS スケーリングによるアライノブスペクトル (図 5.3.5-5、但し、表面の炭素と酸素に対するピークスペクトルは除いてある) と比較して、イールドの周期、振幅共に異なったものである。

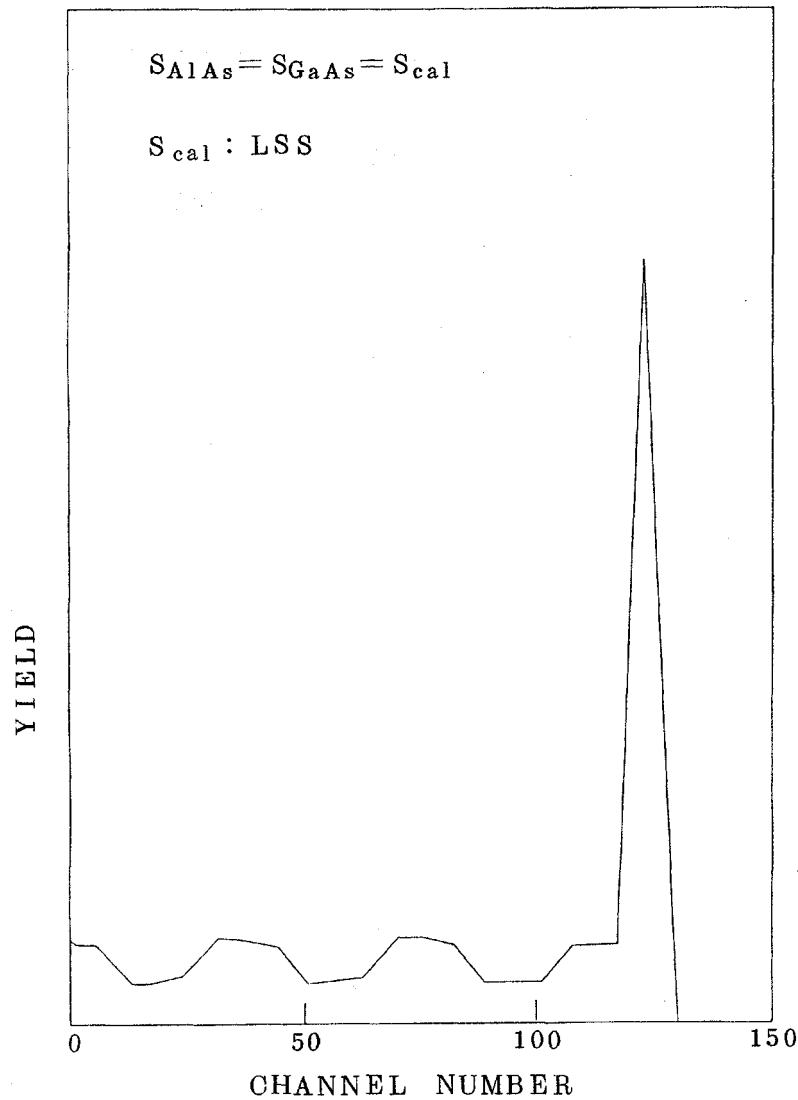


図 5. 3. 5 - 5 LSS スケーリングでの GaAs/AlAs
超格子結晶のアラインドスペクトル

この差異の原因として、予想では AlAs と GaAs の阻止能がほぼ等しいと見なされ、
因に、AlAs の阻止能は GaAs のその 94% であること^{*)}から [S] 因子 (式 (3))
もほとんど等しいと見なされたが、実際の阻止能の値は両者で違い、しかも、LSS
理論の値とは異なっていることが考えられる。例えば、GaAs に対しては LSS 理論
の値より約 16% 大きく、逆に AlAs に対しては約 50% 小さい阻止能を仮定すると、
その時に予想される補正スケーリングによるアラインドスペクトルは図 5. 3. 5 - 6 の
ようになり、実測スペクトルとの一致が良くなる。

*) 240~330 keV $^4\text{He}^+$ に対する値

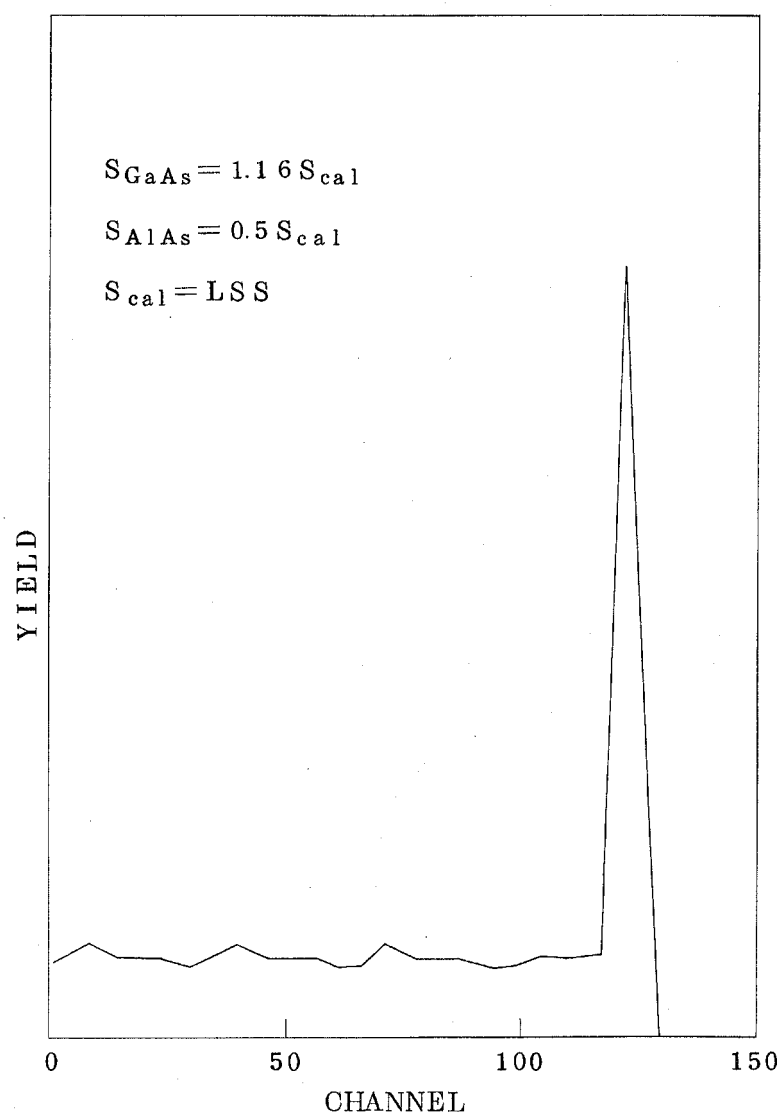


図 5.3.5-6 補正スケーリングでの GaAs/AlAs
超格子結晶のアラインドスペクトル

今後、実際の阻止能のデータ取得、及びブラッグの法則の適用誤差等の検討確認が必要である。なぜなら、本分析のエネルギー領域は従来よりそれほど詳しく阻止能の求められていない領域であり、また阻止能の原子番号依存性が著しい領域でもあって、ブラッグの法則からのズレが大きくなるとも考えられるからである。

しかしながら、半導体検出器と前置増幅器を冷却してノイズレベルを低減化し、分解能を更に向上させ、同時に AlGaAs 系の阻止能を実験的に押え、更にコンピュータによるスペクトルの正確な処理を行なうことにより原子層オーダーの分析が可能となるであろう。もちろん、前述したように高分解能になればなるほど表面に対してセンシティブになるから、超高真空中での分析が不可欠である。例えば MBE 成長装置から分析系への高真空トランスファー機構や表面エッチング機構と表面フラッシュアニール機構を備えた高真空分析システムである。

次に前述の高分解能化対策(ii)の2価イオンによる高エネルギー化について検討した結果、現有のRFイオン源では2価のヘリウムイオンビーム電流は1価のビーム電流の約50分の1ないし100分の1と少ないため実験は非常に困難であった。従ってイオンビームの高エネルギー化の為には加速器そのものの能力向上が必要である。

以上述べてきたように、RBS法は超格子結晶評価技術として有用であるばかりでなく、超格子機能素子製造のための新しいエッチング加工、表面保護膜形成及び電極形成プロセス技術を研究開発する上で、表面分析及び薄膜との界面分析ができ、超格子研究開発において非常に重要であることを確認した。

参考文献（第5章）

- 1) D.V.Lang, J.Appl.Phys., 45, 3023(1974).
- 2) W.Swaminathan, W.T.Tsang, Appl.Phys.Lett.,
38, 347(1981).
- 3) R.M.Fleming et.al., J.Appl. Phys., 51, 357(1980).
- 4) T.Ishikawa et.al., J.J.A.P. 20,L378(1981).
- 5) A.R.Calawa, Appl.phys.Lett., 33, 1020.(1978).
- 6) F.W.Saris, W.K.Chu, C.A.Chang, R.Ludeke, and L.Esaki,
Appl. Phys. Lett., 37, 931 (1980).
- 7) C.A.Chang, A.Segmüller, L.L.Chang, L.Esaki,
Appl. Phys. Lett. 38, 912 (1981).
- 8) P.Eisenberger, L.C.Feldman, SCIENCE, 214,300 (1981).
- 9) J.F.Gibbons, W.S.Johnson, and S.W.Mylroie,
Projected Range Statistics,Semiconductors and
Related Materials (John Wiley & Sons,Inc.,
New York,1975)2nd ed.

5. 4 研究成果の検討

GaAs, AlGaAs 中での Si 不純物の拡散は、通常のイオン注入後に行なわれるアニール処理で、かなり著しいものであることが明らかとなったが、この事実は、変調ドーピングした AlGaAs/GaAs 超格子構造のような、極めてシャープなドーピングプロファイルを持つヘテロ構造の利用をはなはだしく困難にするものである。この対策としては(1) Si 以外の、より小さい拡散係数をもつ、n 形ドーパントの開発。(2) 700℃ 程度での低温プロセス技術の開発。(3) 必要な所のみ部分的にアニールするレーザ・アニール技術の開発などが考えられる。

H₂ 導入により、従来に比べてより低い温度で高品質の AlGaAs 結晶を MBE で成長できる手がかりが得られたことは、上記 Si 不純物成長中の拡散を抑える上で有効な手法のひとつが得られる可能性を示している。さらに AlGaAs 結晶の高品質化に必要な H₂ の導入量は、通常の MBE 装置の主排気ポンプであるイオンポンプにとって、大きな負担となるほど多量でないため、容易に適用しうる技術であることが判る。しかし、今回の実験では、680℃ で成長した AlGaAs 結晶について、H₂ の導入の効果を調べたものであるが、そこで得られた最も良質な AlGaAs 結晶でも、液相成長法で作製されたものと比べると品質の劣るものである。その意味で、成長条件のより最適化を図ってゆく必要がある。

現有のイオンビーム加速装置(最大加速電圧 400KV)を用いた RBS による AlAs/GaAs 超格子結晶の評価を検討したところ、当初に予測した分解能は得られなかった。RBS そのものは、超格子結晶、及びそれを用いた、超格子機能素子作製のための各種プロセスの評価に非常に有効な評価技術であると考えられることから、現有の RBS 分析装置の改良が望まれる。その主な改良点は、検出器を低ノイズ化し、分析感度を向上すること、コンピューターによるデータの分析精度を高めること、イオンビームの加速エネルギーを倍以上引き上げること等である。

5. 5 今後の研究課題

AlGaAs/GaAs 超格子結晶の成長技術としては、新鋭の MBE 装置の導入を行い、成長技術の高度化を図る。その時、本年度の成果である H₂ 導入技術の本格的な適用の検討をすすめる。また、超格子結晶だけでなく、比較的単純な二・三層の GaAs, AlGaAs からなる多層構造についても研究をすすめる。これは実用的な素子機能を探り出す上で有益なものと考えられる。

AlGaAs/GaAs ヘテロ結晶の評価技術としては、DLTS 測定法やシュブニコフ・ド・ハース効果測定法によるヘテロ界面の電気的特性の評価方法を確認する。ホトルミネッセンス測定技術についても、4.2 K での測定手法を確認し、超格子結晶、及び多層構造結晶の光学的特性のより精度の高い評価方法を確認し、結晶成長への有効なフィードバックを実現する。

素子化のためのプロセス技術として、レーザ・アニール，イオン注入技術，選択成長技術の超格子結晶も含めた多層構造結晶へ、適用を行い、不純物のドーピング，オーミック・コンタクトの形成技術等の検討をすゝめる一方、高精度のエッチング技術の開発を旨とした、ドライエッチングの開発に着手する。

素子設計・評価技術として、素子動作時と同じ程度の高電界における多層構造結晶の電導特性の評価技術について、調査検討を行い、結晶材料の素子化に備える。

6. 研究発表、講演、文献、特許等の状況

特許出願 1 件

「薄膜結晶成長装置」 出願人 工業技術院長

発明者 井口信一（住友電気工業㈱）

7. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況

本格的に InAs-GaSb 系及び AlGaAs/GaAs 系超格子の研究を行っているのは IBM、ベル研究所程度で、まだ物性研究を主体にした基礎研究の段階である。従って超格子素子結晶を利用した高周波素子はまだ発表されていない。ただ光素子で超格子構造の量子井戸レーザ、超格子アバランシェ・ホトダイオード等が発表され、注目する必要がある。

8. その他

な し

III編 超構造格子素子技術の研究開発

「Ⅲ. 超構造格子素子技術の研究開発」

担当 株式会社 日立製作所

昭和57年3月（62頁）

半導体薄膜結晶内に，二次元的に配置された制御格子電極を内蔵する超構造格子素子にかかわる基盤技術を確立するために，超構造格子素子に適した材料の探索開発を行うとともに，結晶成長基礎技術及び結晶評価技術確立する。また超構造格子素子を作製するための各種加工・プロセス技術及び素子設計評価技術の開発を行う。

本年度は超構造格子素子基礎技術，結晶成長・評価技術，加工プロセス技術，素子設計・評価技術について研究開発を行う。

1. まえがき

半導体薄膜結晶内に、二次元的に配置された制御格子電極を内蔵する超構造格子素子を実現し、超高速処理機能を確認するため、これに必要な結晶成長技術、ヘテロ構造技術、超格子技術および超構造に適した材料の探索、開発を行い、また原子レベルでの結晶成長技術として、高度化された分子線エピタキシー技術等の確立を目指し、分子線源等の開発を行うとともに、超格子、構造の評価技術の開発を行うことを目的とし、今年度はその初年度として、主として超構造格子素子基礎技術，結晶成長・評価技術および素子設計技術の開発を目的とした。

2. 研究実施責任者

株式会社 日立製作所 中央研究所

第一部長 古 賀 康 史

3. 研究項目と実施状況、研究担当氏名

3.1 研究項目

- (1) 超構造格子素子基礎技術
- (2) 結晶成長・評価技術
- (3) 加工・プロセス技術
- (4) 素子設計・評価技術

3.2 実施状況

以下の項目について本年度研究開発を実施した。

- (1) 超構造格子素子基礎技術
 - 表面処理技術の開発
 - 分子線源の開発
 - Si MBE 膜形成技術の予備検討
 - 不純物添加の予備検討
 - MBE 精密制御システムの検討
 - 超構造格子素子用材料の探索
- (2) 結晶成長・評価技術
 - Si MBE 膜の膜厚制御技術の検討
 - Si 中の超格子様不純物検出手法の開発
- (3) 加工・プロセス技術
 - 予備調査
- (4) 素子設計・評価技術
 - 二次元解析プログラムの開発
 - 材料評価技術の調査

3.3 研究担当者氏名

氏 名	役 職
古 賀 康 史	中央研究所第 1 部長
白 木 靖 寛	中央研究所第 1 部主任研究員
沢 田 安 史	中央研究所第 1 部研究員
中 川 清 和	〃

4. 概 要

超構造格子素子を実現するには、よく制御された半導体薄膜結晶作成と、半導体結晶上への金属薄膜の形成が主要な基礎的課題である。この基礎的課題を解決する技術として、分子線エピタキシー（MBE）法と、その応用技術である、半導体-金属界面形成法の研究開発を実施した。本年度は、本研究開発計画の初年度であり、主としてMBE法の基本技術の開発に主眼を置き、以下述べる研究項目について研究開発を実施した。

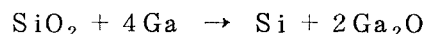
4.1 超構造格子素子基礎技術

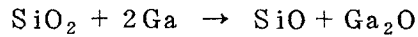
4.1.1 清浄表面作成技術

MBE技術の基本である、清浄表面作成技術について検討を行った。MBEは超高真空（UHV）下で行う一種の真空蒸着法であるが、良好な半導体エピタキシャル膜を形成するためには、清浄な基板表面を作らなければならない。これは、表面に不純物が存在すると、飛来した半導体構成要素である原子（本研究では主としてSiを検討している）が基板上を十分にマイグレーションしてエネルギー的に安定な格子位置に落着く過程を妨げるからである。従って、不純物は結晶成長を妨げるとともに、少量であっても格子欠陥の原因になるため、極力取除かなければならない。

従来、Siの場合には、この清浄表面を作成する手段としては、基板を1200℃以上に加熱する、いわゆるサーマルエッチング法が一般的であった。しかしながらこの方法では、素子作成に通常用いられる円形のSiウェハーを処理するのには多くの困難を伴う。また、高温にすることにより、基板中の不純物の拡散が生じて素子作成に悪影響を与えるばかりではなく、熱歪みによって、基板にスリップラインや転位網が発生しやすいという欠点がある。このような欠点を解決し、良好なエピタキシャル成長を行えるような、低温清浄表面作成技術の開発が重要な研究課題となっている。本研究では、このような低温技術として、Gaビームを照射してシリコン酸化物を揮発性ガリウム酸化物に変換して昇華させ、清浄表面をうる、一種のドライエッチング法と、真空槽へ基板を挿入する前の表面処理として、非常に薄いシリコン酸化膜を形成する手法と低温加熱とを組合せる、新しい清浄化方法を検討した。

まず、Ga照射法は、以下の手続きで行なわれる。すなわち、清浄シリコン表面は、空気中ではすぐに酸化するとともに炭素等の不純物を多量に吸着してしまうので、パーオキサイドと呼ばれる方法により、約50 Å程度のSiO₂膜を形成した後、真空槽に挿入する。このSiO₂膜および炭素不純物を除去するのに、1200℃以上に加熱するのが、前述のサーマルエッチング法であるが、Ga照射法では、基板を800℃程度に保った状態で、Gaの分子線を照射すると次の反応が生ずる。





この反応で生じた Ga_2O , SiO は揮発性の物質であり、800℃程度の低温で昇華し、後に清浄なシリコン表面が形成される。

Ga の分子線源の温度 820℃ で Ga ビームをシリコン基板に照射したところ、800℃ の低温で清浄化できることが、反射電子線回析 (RHEED) およびオージェ電子分光 (AES) より確認された。しかしながら Ga は Si 中ではアクセプタとなる不純物であり、かつ表面に吸着した場合に格子欠陥の生成核となる可能性があり、果して MBE 成長に適した基板表面が得られているかどうかは、十分に検討しなければならない。できればこのような心配のない、簡単な方法が望ましい。そこで、新しい清浄表面作成法として次のような方法を検討した。

従来のパーオキサイド法で、50Å 程度の酸化膜を形成した試料を AES 法で観測すると多量の炭素があることがわかる。この炭素が酸化膜のどこに存在するのかは明確ではないが、酸化膜が分解蒸発する 800℃ 以上の温度になっても依然として残存し、シリコンと反応して、蒸発しにくい SiC になってしまう。この SiC を除去するには 1200℃ 以上の高温がどうしても必要で、これが従来のサーマルエッチング法の欠点となっていた。

この酸化膜を形成する前処理方法を再検討し、 HNO_3 煮沸処理を十二分に繰返し、表面酸化と酸化膜除去を繰返した後、 HCl 煮沸処理によって 5Å 以下という従来法よりも薄い酸化膜を形成したところ、AES で観測すると、感度以下の炭素しかないことが判明した。この AES スペクトルを図 4.1.1 (a) に示すが、最終酸化工程で吸着したと思われる塩素による小さな信号がみられるものの、炭素による信号は全くみえない。この試料を 500℃ 程度に加熱すると、上記の塩素は簡単に蒸発してし

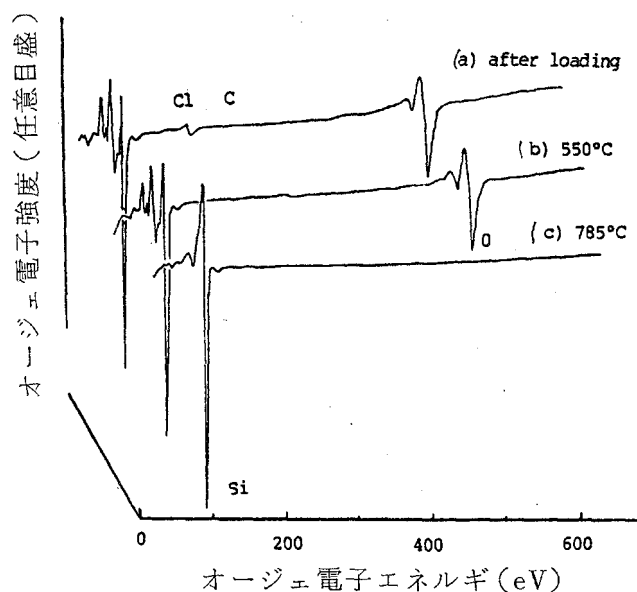
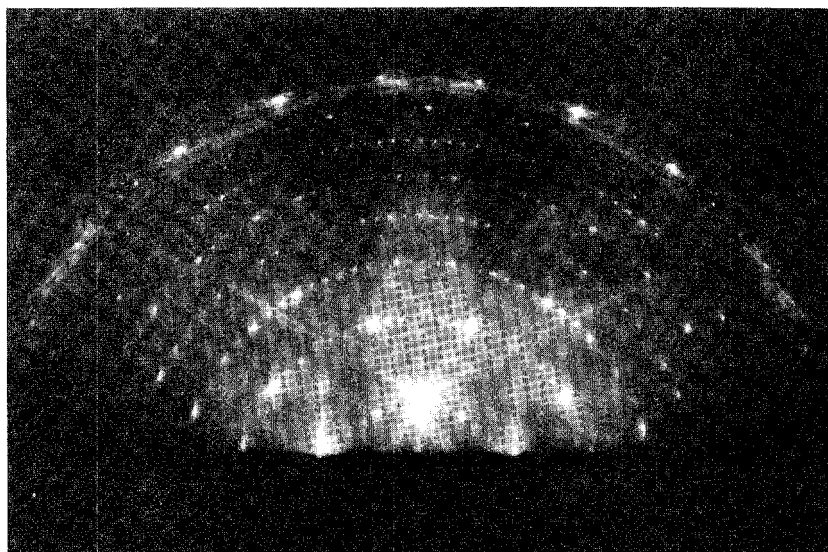


図 4.1.1 シリコン表面のオージェスペクトル

まい、図 4.1.1 (b)に示すように、酸化シリコン、純シリコンおよび酸素による信号のみが観測される。さらに加熱温度を 700°C 以上になると、薄い酸化膜もなくなり、純シリコンによるオージェ信号のみが観測される(図 4.1.1 (c))。この表面を RHEED で観察したところ、図 4.1.2 に示すように、清浄シリコン表面に固有の超構造パターン ($(111)-7\times 7$, $(100)-2\times 1$) が、 (111) 面および (100) 面の試料、いずれでも得られた。

(a)



(b)

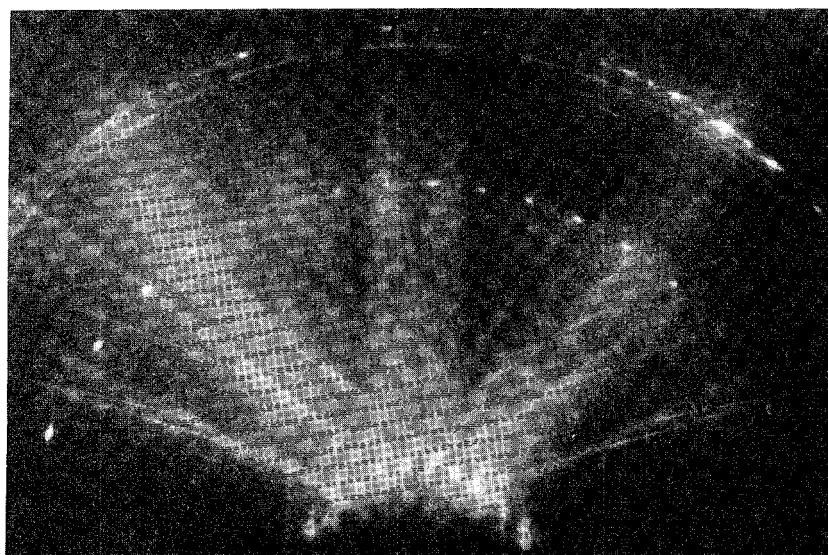


図 4.1.2 清浄化シリコン表面の RHEED パターン

a) $(111)-7\times 7$ 構造

b) $(100)-2\times 1$ 構造

このような清浄表面が得られる温度について検討したところ、710℃で30分以上の加熱を行えばよいことが判明した。図4.1.3は、その様子を示したもので、酸素のオージェ信号強度を加熱時間に対してプロットしたものであり、30分後には酸化皮膜が消失している。

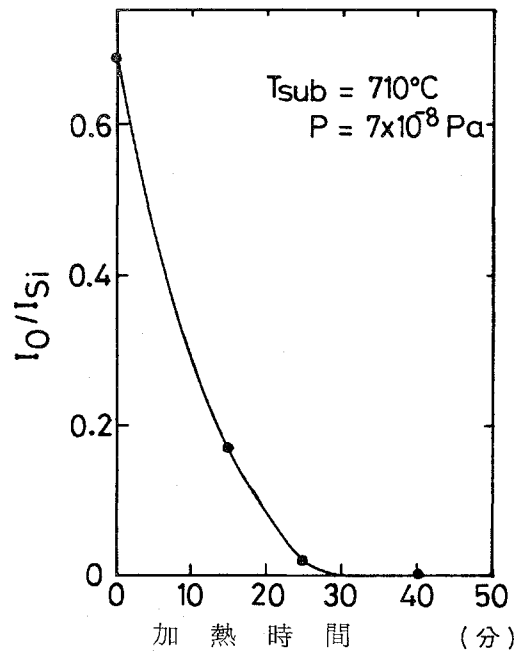


図 4.1.3 酸素オージェ信号強度の時間変化

本方法ではGaといった不純物となりうる分子線など一切使用しないので簡単であるばかりでなく、不純物分布への悪影響や格子欠陥の発生も減少することが期待できる。

実際に、この方法で作成した清浄表面上にシリコンのMBE成長を検討したところ、格子欠陥の少ないエピタキシャル層が得られることが確認できた。図4.1.4は、(100)基板上に、750℃でMBE成長させ、セコエッチング法によって格子欠陥の様子をみたものであるが、不十分な表面処理の場合にみられる、点欠陥の発生はなく、また、転位もほとんど観測されない。従って、十分、MBE用の基板として使用できるものである。

この方法では、750℃程度の加熱だけで清浄表面が得られるため、素子作成用の標準的なシリコンウェハーに簡単に適用でき、超構造格子素子を作成する上で非常に有効である。

なお、本研究で開発した前処理方法を表4.1.1にまとめる。このうち、 HNO_3 煮沸処理は表面近傍の不純物を除去するための処理であり、 NH_4OH および HCl 煮沸処理は、アルカリおよび酸による仕上げのための処理である。

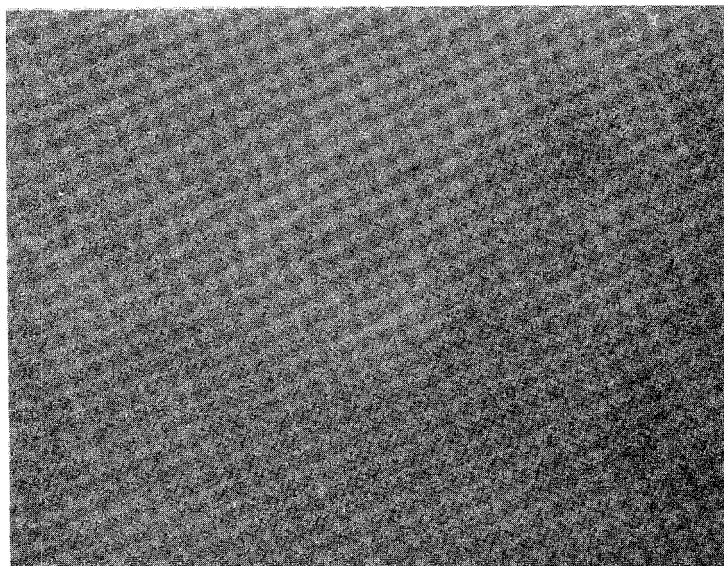
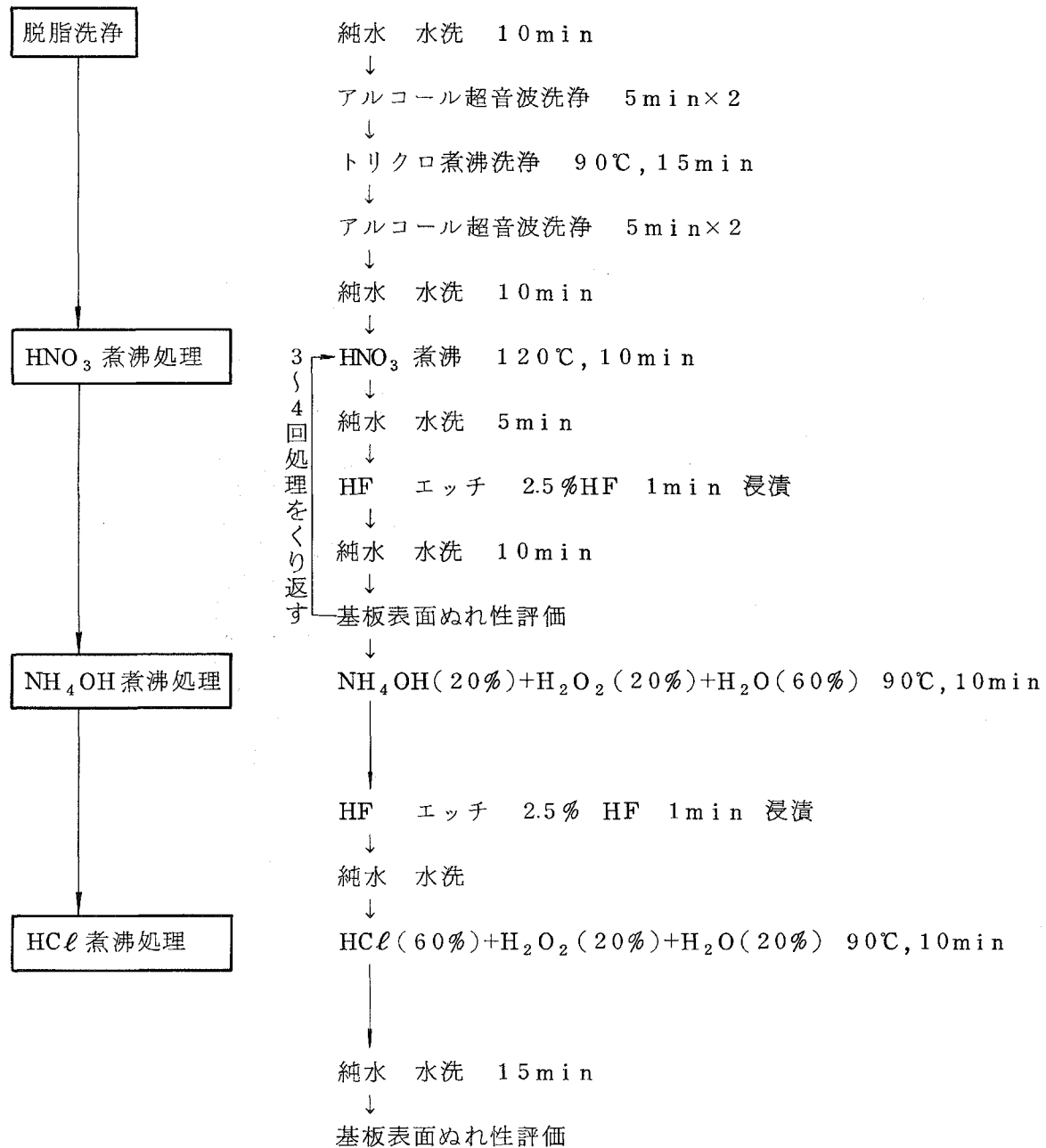


図 4.1.4 Si-MBE 膜のエッチング後の表面写真

表 4.1.1 シリコン基板前処理方法



4.1.2 分子線源の開発

良好な MBE 成長を達成するためには、清浄基板表面の作成とともに、良質の分子線を形成することが必須である。シリコンのような高融点材料の分子線は通常の抵抗加熱によるクヌードセル型のものでは困難を伴うため、電子線加熱法による分子線源の開発を行い、MBE 成長の予備検討を行った。

電子銃により、1600℃以上に Si を加熱するのは比較的容易であるが、この方法により作成した分子線がどのような振がりを持ち、MBE 成長膜の膜厚均一度にどのような影響を与えるかを検討した。

図 4.1.5 は、基板回転を行わずにシリコンを石英基板上に蒸着した場合の膜厚変化を示す。ここで電子銃と基板との距離は約 22 cm、ビームと基板面とのなす角度は約 30 度である。この図で実線で示したものは、点状の分子線源とした場合の膜厚

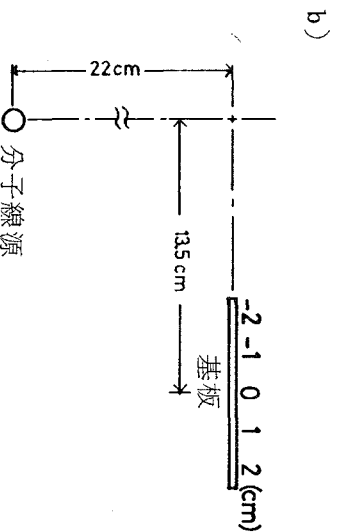
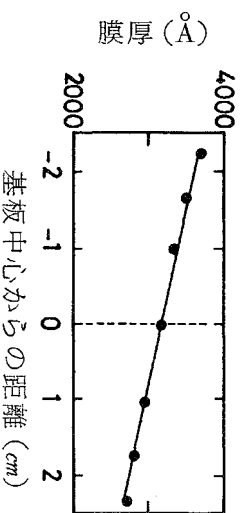


図 4.1.5 シリコン膜厚分布

(a) 膜厚分布 実線は計算値

(b) 分子線源と試料との位置関係

分布であり、実測値はほぼこの実線に一致している。従って、電子銃による分子線源はほぼ点状と考えて MBE 装置を設計してよいことがわかる。

従って分子線源を真下に配置した場合に最良の膜厚均一度が得られるが、5.0 mmφ の場合、±5% 程度である。しかしながら斜め蒸着でかつ基板回転を付け加えると、

50 mmφ 試料上で、±1%程度の均一度が達成できた。その様子を図 4.1.6 に示すが、ここでは膜厚の平均値を100としてプロットしてある。

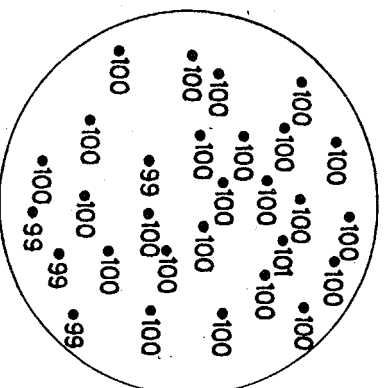


図 4.1.6 基板回転を行った場合の膜厚分布
(50 mmφ 基板)

MBE 膜の質を向上するためには、成長室をできるだけ大気にさらさないことが必要である。これは特に分子線源の純度を上げるために必要であるが、そのためにはシリコン分子線用のシリコンソースが十分大きいことが望ましい。そこで従来の分子線源の容量の20~100倍の大きさを有する大型の分子線源の開発を行った。

図 4.1.7 にその概念図を示すが、この装置では、直径50 mm、長さ150 mmの高純度

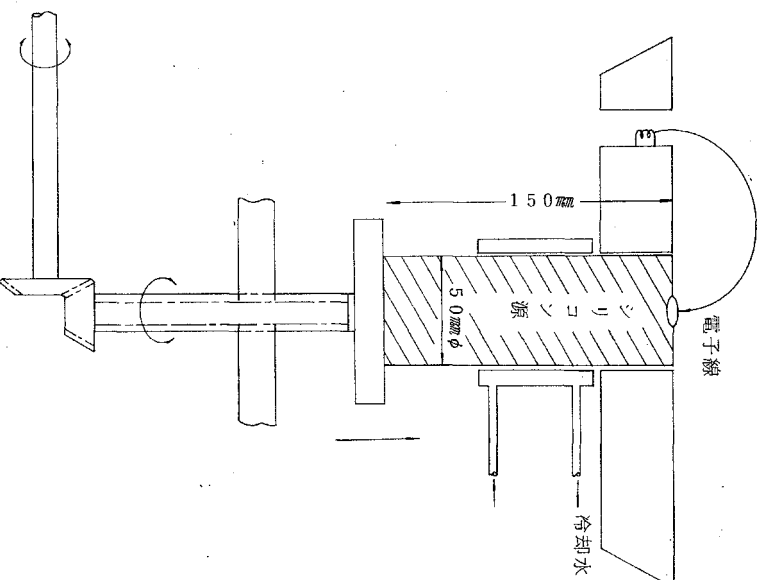


図 4.1.7 新型シリコン分子線源

FZ単結晶シリコンロッドをソースとして使用できるため、MBE膜の高品質化に有効である。シリコンロッドは、UHV下で、回転するとともに、常時、上表面が電子線の焦点位置にくるように、押上げ機構を有している。

4.1.3 Si MBE膜形成技術の予備検討

前記、低温表面清浄化法で作成したシリコン基板上にMBE成長が可能であるかについての予備検討を行い、図4.1.4に示すように格子欠陥の少ないMBE膜が得られた。

また、前記シリコン分子線源で生成した分子線の純度がMBE膜形成にどのように効くかの予備検討を行った。図4.1.8(a)はシリコンソースを新たに入れてすぐに成長させた場合のMBE膜の格子欠陥の発生具合を示したものであるが、多量の点欠陥が発生していることがわかる。一方、ガス出しを十分に行い、3回目のMBE成長を行った場合の結果を図4.1.8(b)に示すが、前述の点欠陥は大巾に減少していることがわかる。このことから大型分子線源の開発の必要性がうかがえる。

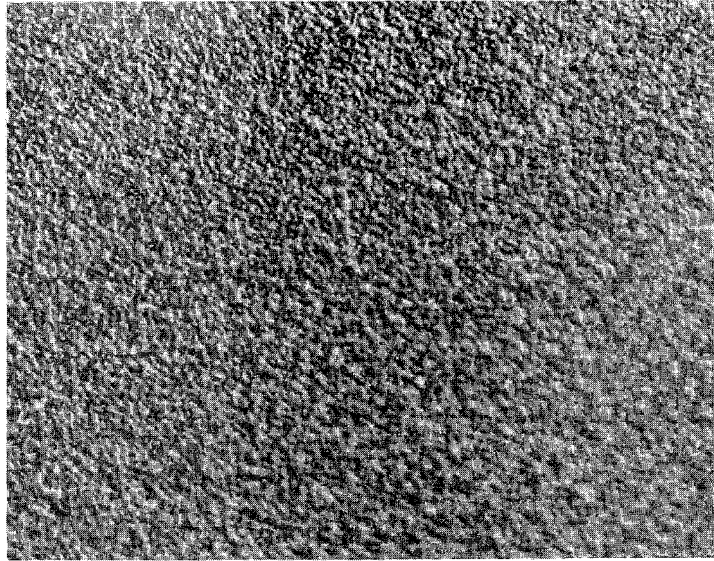
4.1.4 不純物及び化合物半導体用分子線源の予備検討

不純物添加用および化合物半導体MBEに使用できる、分子線源の予備検討を行った。分子線としては、Ga, Sb, Al, As, Be等が必要であるが、今回はほぼ全部の元素に対して使用できるp-BNを用いた分子線源の検討を行い、シリコンMBE膜へのGaおよびSbのドーピング、AlGaAs系の化合物半導体MBEのための予備検討を行った。

抵抗加熱型の分子線源の場合、COの発生が重要な問題である。図4.1.9(a)は分子線源組立て後、通常のベーキングを行い、GaAsを成長させる条件に設定した場合の、MBE装置内の雰囲気ガスの分析結果である。多量のCOが発生していることがわかるが、試料交換のたびに大気にさらしていたのでは、大巾なCOの低減は行えなかった。そこで、高温部の再洗浄と、試料交換時に成長室を大気にさらさないように改良したところ、図4.1.9(b)のように大巾なCOの低減が可能となった。しかしながらCOのレベルはさらに低減する必要があるため、ベーキング法の改良等を検討している。

Alの分子線をうるに際しては、Alのセル内でのはい上り等による分子線源の破損が大きな問題である。ここでは、このAlのはい上り現象を緩和するために、GaとAlとの混合物を用いる分子線源の予備検討を行った。Gaの蒸気圧はAlのそれより1桁高いため、セル内の混合比は次第にAl過多になるが、この点を十分考慮してセルの設計を行えば、安定なAlGaAs成長用の分子線源として利用できる見通しを得た。図4.1.10はこの方法で作成した、AlGaAs/GaAsヘテロ接合のSEM像である。

a)



b)

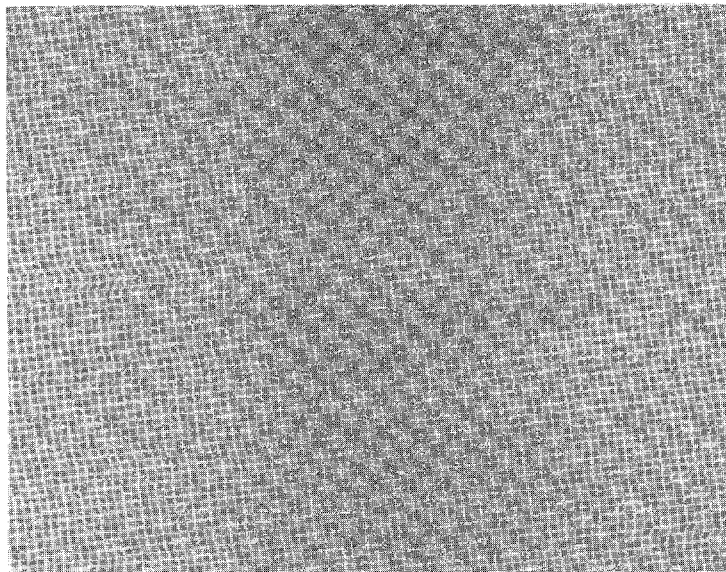


図 4.1.8 Si-MBE 膜のエッチング後の表面

a) 1 回目の成長

b) 3 回目の成長

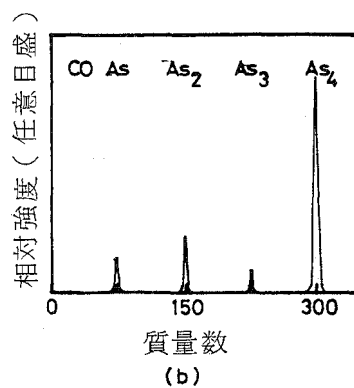
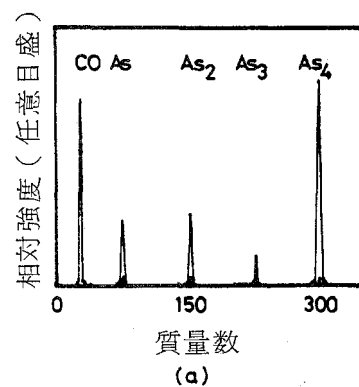


図 4.1.9 分子線源検討時の雰囲気ガス分析

- (a) 分子線組立て直後
- (b) ガス出し後

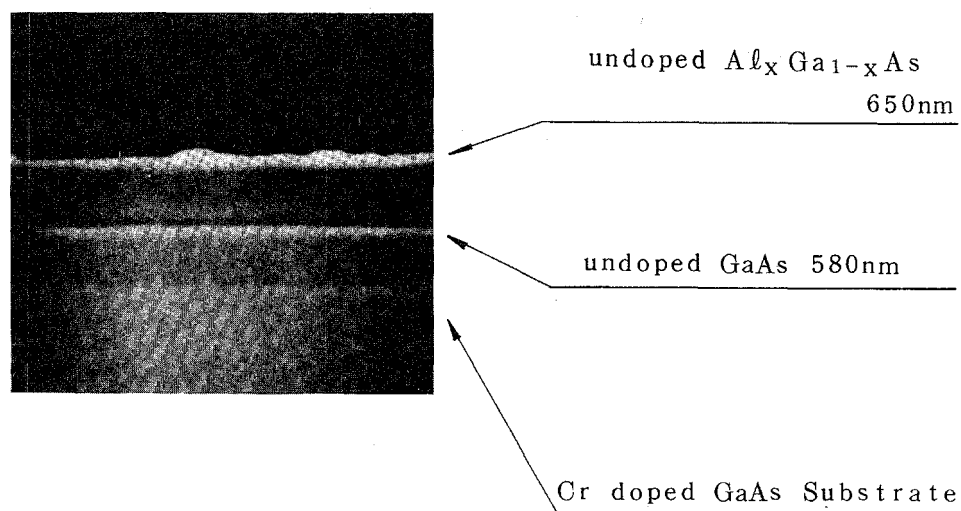


図 4.1.10 新型 Al セルを用いて作成した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合

不純物用分子線源の検討に引き続き、シリコン MBE 膜への不純物ドーピングに関する予備検討を開始した。アクセプタとして Ga を、ドナーとして Sb を検討しているが、濃度としては両者とも、ほぼ $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ が限度である。これ以上の濃度をうるために、Ga のイオン化ドーピングの検討に着手し、Ga のイオンソースの製作を行った。またこのイオンソースを UHV 下で作動するための条件を検討した。

4.1.5 MBE 精密制御システムの検討

シリコンの MBE 精密制御、特に膜厚制御に関する調査を行ったところ、現段階では、水晶振動子による膜厚計が一番よいとの結論に達し、膜厚計による制御システムの開発に着手した。

図 4.1.11 は制御システムの概念図である。シリコンの成長速度は水晶振動子で検出し、あらかじめプログラムされた速度になるよう、膜厚制御装置により電子銃電源を制御する。今回は、基板温度の制御とシリコンの成長速度の制御方式の開発に着手し、成長速度の感度として 0.1 Å/sec 程度は達成できる見通しを得た。引続いて、この制御系は、MBE システムコントローラを用い、不純物用分子線源の制御にまで拡大して、MBE 成長を総合的に精密制御できるシステムを開発する。

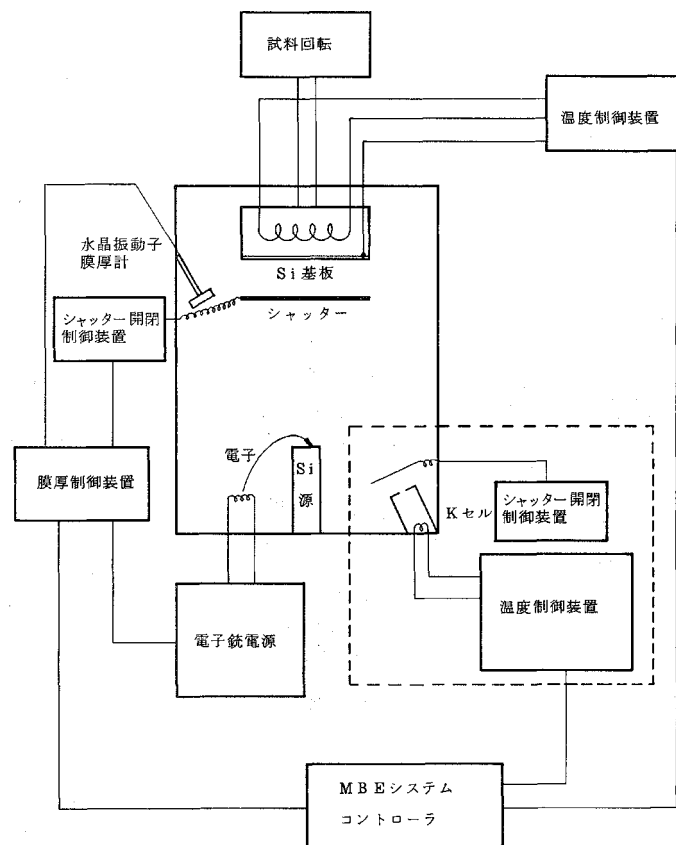


図 4.1.11 MBE 精密制御システム概念図

4.1.6 超構造格子素子用材料の探索

超構造格子素子用の埋込み電極用材料として、Ni シリサイドの検討を行った。シリコン単結晶膜上に、Ni 分子線を照射し NiSi_2 膜を成長させることを目標にしているが、その予備検討として、各種バルク Ni シリサイドの X 線光電子分光 (XPS) による電子構造に関する検討を開始した。今回は、シリコンの $2p$ 準位の化学シフトを調べたところ、Si と Ni の組成比に対して、電荷移動に系統的な変化のあることがわかった。この手法を用いれば、MBE 法で作成する Ni シリサイド電極膜の電子構造を評価できる見通しを得た。

4.2 結晶成長・評価技術

本年度は膜厚制御及び、シリコン中の Ga, Sb 等の不純物を検出する手法として、イオンマイクロアナライザー法についての予備検討を行った。

4.2.1 シリコン MBE 膜の膜厚制御

前述のように、水晶振動子による膜厚計と基板回転機構とを組合せることにより、膜厚制御性 $\pm 5\%$ 以下を十分達成できる見通しを得た。

4.2.2 シリコン中の超格子様不純物の検出手法の開発

超構造格子素子作成に必要な不純物の導入の様子を評価検討するための、不純物検出手法としてイオンマイクロアナライザー法の検討を開始した。測定法を従来の直流増巾方式からパルスカウンティング方式に改良することにより、感度として約 2 桁向上することが判明し、超格子様に添加された不純物が検出できる見通しを得た。

4.3 加工・プロセス技術

超構造格子素子作成技術のうち、微細加工を要する加工方法に関する予備調査を行った。

埋込み電極の作成は、最終的には X 線リソグラフィを使うのが望ましいが、予備検討としては、レーザ光によるホログラフィックな微細加工が利用できる可能性のあることが判明した。

4.4 素子設計・評価技術

4.4.1 二次元解析プログラムの開発

超構造格子素子設計のための二次元解析プログラムの開発に着手した。これまで、ポアソン方程式と電流連続の式を空間二次元で数値解析をする「二次元数値解析プログラム」が開発されており、デバイスの動作解析、設計に供されてきた。このプログラムを拡大発展させることにより、超構造格子素子を設計、解析することを目標にしている。

今回は、これまでのMOSFETの動作解析手法を改良し、その結果を確認するために、超格子様に不純物を添加したMBE層を用いたMOSFETの動作シミュレーションを行った。超格子様の非常に薄いドーピング層を有する構造をALD(atomic-layer doped)構造と呼んでいるが、この構造をMOSFETに適用した場合、1 μ mを切る短チャンネルの場合でも通常の素子構造で見られる、ゲート閾値電圧のシフトやパンチスルー現象が生じないことがわかった。ここではさらに、pnp三層構造にまで拡張してシミュレーションを行ったところ、図4.4.1に示すようなポテンシャル分布が得られた。これは一見複雑なポテンシャル分布ではあるが、通常のパンチスルーを押えうる構造である。閾値電圧も短チャンネル化しても極端なシフトは生じないことが確認できた。このように、今回開発した手法により、超格子様に不純物を添加した素子の動作シミュレーションが可能であることがわかった。今後は現象論的アプローチを改善し、かつ動的機構も考慮に入れた解析プログラムへと発展させ、超構造格子素子の動作解析・設計手法を開発する。

4.4.2 材料評価技術の調査

超構造格子素子用材料開発に資するため、金属と半導体界面の原子構造、電子構造を調べる手法として光電子分光法に関する調査および予備検討を行った。そして、4.1.6節で述べたように、Niシリサイド膜の電子構造を検討するのに有力な手段であることがわかった。また、電子構造の評価には、イオン散乱法が有力であることが予備調査の結果、判明した。

4.5 今後の研究課題

超構造格子素子の研究開発はその緒についたばかりであり、解決すべき研究課題は山積している。当面は、シリコン系材料のMBE技術を開発することが急務であり、次年度は本格的に取り組む。特に不純物ドーピング技術を開発し、精密制御技術とあわせて、基礎技術の確立が必要である。また埋込み制御電極のための、シリサイド膜の研究を早期に本格化する必要がある。

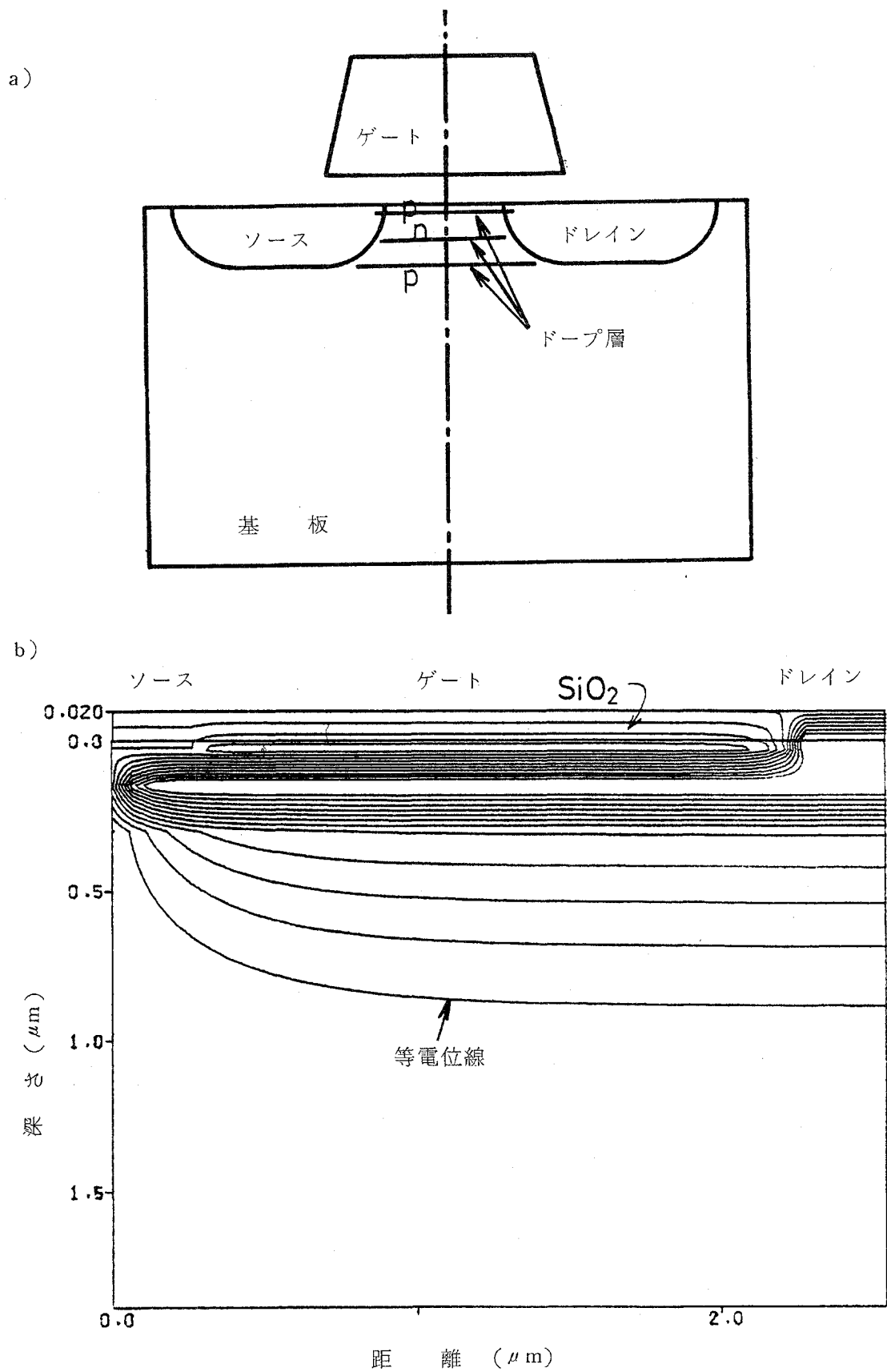


図 4.4.1 二次元解析によるポテンシャル分布

a) 超格子様不純物を有する MOSFET

b) MOSFET 内のポテンシャル分布

5. 研究内容

超構造格子素子の研究開発のうち、56年度に実施した研究内容の詳細を以下に述べる。

5.1 超構造格子素子基礎技術

5.1.1 緒言

超構造格子素子実現のための基礎技術の開発を行った。本年度は、よく制御された半導体薄膜結晶作成のための分子線エピタキシー(MBE)法の開発に着手したが、このMBE法の基本技術である、基板表面の清浄化技術の開発、分子線源の開発、および制御システム系の開発等にかかわる基礎的検討を行った。

5.1.2 シリコン清浄表面作成技術の開発

良質のシリコンエピタキシャル膜をシリコン基板上に形成するためには、まず第一にシリコン基板の表面を、清浄な状態にすることが必要不可欠である。超高真空中で、清浄なシリコン結晶表面を得る方法としては、これまで多くの報告があるが、大別すると、以下に述べる四つの方法に分けることができる。すなわち、

(a) 超高真空中で1100℃~1200℃にシリコン基板を3~10分間加熱し、表面の酸化物や炭化物などの汚染物を除去する方法(以下、高温サーマルエッチ法と定義する)。

(b) シリコン基板表面に薄い酸化皮膜を形成した後、超高真空中で、800℃程度に加熱したSi基板表面にガリウム分子線をふきかけ、酸化皮膜を還元し、清浄なシリコン表面を得る方法(この方法は、化学反応を利用したドライエッチ法の一つであり、以下、ガリエーション法と定義する)。

(c) 真空中で、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスのイオンを、シリコン基板表面につけて、物理的に結晶表面の汚染層をはぎとり、清浄な表面を得る方法(以下、イオンエッチ法と定義する)。

(d) レーザーをシリコン表面に照射し、表面の汚染物を除去する方法。

分子線成長法の実用化という観点からみたとき、単に清浄なシリコン基板表面を得るばかりでなく、市販の円板状の大口径シリコン基板をそのまま使用してシリコンエピタキシャル膜を形成させることが必要である。さらに、シリコン基板の表面の清浄化が達成されても、清浄化処理中に、基板に結晶欠陥を導入してしまう方法では分子線成長法に適用することはできない。以上の点を考慮して、シリコン薄膜の分子線成長法にとって最適な表面清浄化法の検討を行った。

なお、使用可能な装置の都合上、上記の四つの表面清浄化法のうち、(a)高温サーマルエッチ法、(b)ガリエーション法の二つの方法について検討を行った。さらに、各々の方法の長所、欠点の比較検討から、新たに五番目の方法を見出した。

(e) 化学処理によりシリコン基板表面に炭化物などの汚染のないきれいな、そし

て熱的に不安定な極く薄い酸化膜を形成した後、超高真空中で $710\sim 800^{\circ}\text{C}$ の加熱により酸化皮膜を除去し、清浄なシリコン結晶表面を得る方法（以下、低温サーマルエッチ法と定義する）。

シリコン結晶表面の清浄さの評価にあたっては、高速反射電子回析法（RHEED）によりシリコン結晶表面構造の観察を行い、さらにオージェ電子分光法によりシリコン結晶表面の元素分析を行い、シリコン結晶表面に汚染物が存在するか否かについて判定を行った。本検討結果から、分子線成長法に適用する場合、シリコン表面清浄化法として、(e)の低温サーマルエッチ法が最も適当であることを明らかにした。すなわち、汚染物のない清浄なシリコン結晶表面が得られること、直径 50 mm の円板状基板でも簡単に試料全面にわたって清浄化処理ができること、他の方法に比べ処理温度が低いため、処理にともなう結晶欠陥の導入が少く、また基板からの不純物のオートドーピングも少いと考えられることなど、分子線成長法に適用する場合、優れた特徴を有することを明らかにした。

以下、各々の表面清浄化法について、検討した結果を記す。

(1) 高温サーマルエッチ法によるシリコン基板表面の清浄化

超高真空中で、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ にシリコン基板を加熱し、基板表面の汚染物を除去し、清浄な基板表面を得る方法（高温サーマルエッチ法）を分子線成長に適用した時の問題点について検討を行った。通常この方法は、巾 5 mm 、長さ 1 cm 、厚さ 0.4 mm 程度の短冊状試料をグラファイト製ホルダーにはさみ、直接シリコン試料に通電する抵抗加熱法により、 1200°C の高温を得ている。清浄なシリコン表面の研究や、分子線成長の可能性を追求する研究室的な研究ではこのような方法でもよいが、分子線成長法の工業的な実用化を究極の目標にした時、市販の標準的な大口径円板状シリコン基板を、そのまま使用可能であることが必要である。円板状の試料を均一に加熱するためには、直接通電法では困難であり、間接加熱法をとらなければならない。間接加熱法は試料がどのような形状でもよく、試料の設定も直接通電法に比べ楽であるが、熱の損失が大きいのでより多くの電力を要する。超高真空装置内で大口径ウェハを 1200°C まで間接加熱する方法を図5.1.1に示す。ここで抵抗加熱法(b)と電子線衝撃加熱法(c)の二つの方法について検討を行った。比較のために、直接通電法の説明図も図5.1.1(a)に示す。

図5.1.1(b)、(c)のような大きな熱源を超高真空装置内に持込むと、真空の質に問題を生じる。すなわち、熱源からの輻射熱により真空容器壁があたためられ、壁に吸着したガスが脱離し、真空度を悪くしたり、真空の質を低下させる。図5.1.1(b)、(c)の試料間接加熱装置の設計にあたっては、熱が真空容器に伝わらないように、加熱装置の熱シールドに工夫をこらした。

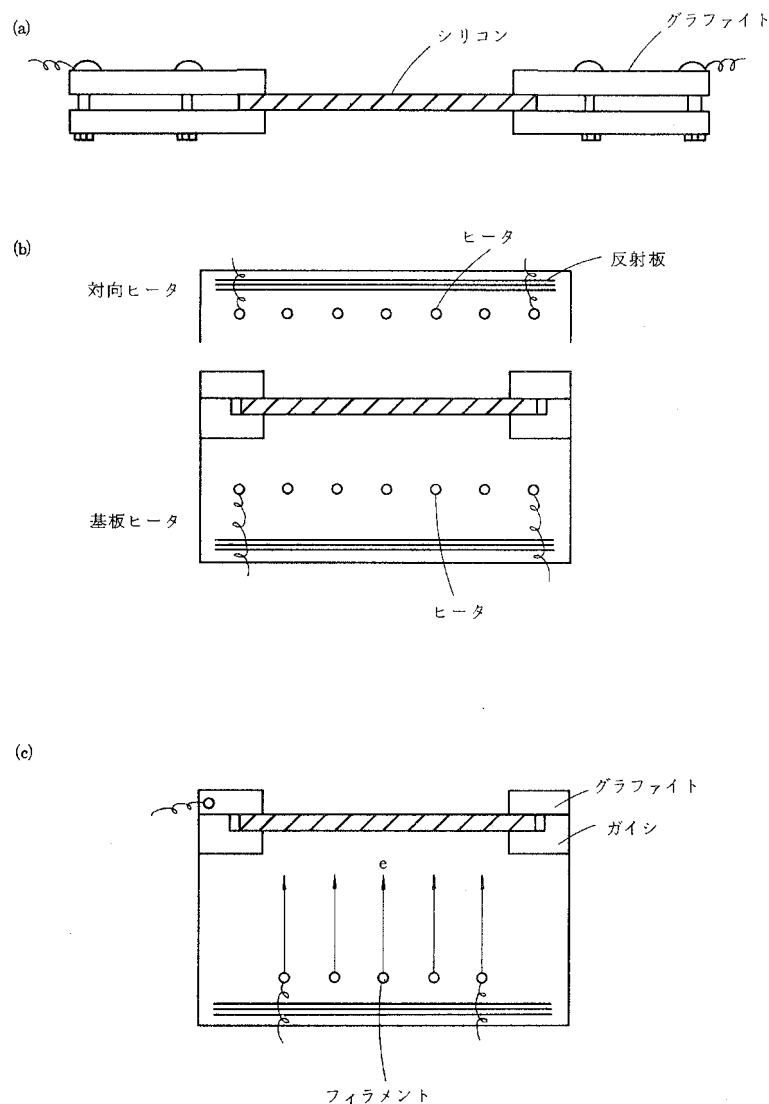


図 5. 1. 1 (a)直接通電加熱 (b)対向ヒータ加熱 (c)電子線加熱

図 5. 1. 1 (b)の間接抵抗加熱法による直径 50 mm のシリコン円板の加熱実験では、シリコンウェハの一部が溶けたことから、シリコンの溶融点である 1412°C まで加熱することが可能であり、当初予定の 1200°C まで間接加熱する予定は完全に達せられた。図 5. 1. 1 (c)の電子ビーム照射法によるシリコンウェハの加熱法は、設計および製作を完了し、現在予備的な実験を行っており、追って報告の予定である。

以下、間接抵抗加熱法によるシリコン基板表面の清浄化法について検討した結果を述べる。まず、化学処理によりシリコン基板表面に薄い酸化皮膜を形成し、シリコン基板表面と大気中にある炭化物などの汚染物質とが触れないようにした。その化学処理法の詳細を表 5. 1. 1 に示す。この処理法は、米国ベル研究所の Henderson により開発された方法である (R. C. Henderson; J. Electrochem. Soc., 119,

表 5. 1. 1 シリコン基板前処理方法

	組 成	洗 淨 条 件
1	メチルアルコール	10分 超 音 波
2	トリクロルエチレン	10 "
3	アセトン	5 "
4	メチルアルコール	10 "
5	水 洗	5
6	1HF : 6NH ₄ F	10
7	水 洗	5
8	1 NH ₄ OH 1 H ₂ O ₂ 4 H ₂ O	10 80℃
9	水 洗	5
10	H F	2
12	水 洗	5
13	4HCl 1H ₂ O ₂ 1H ₂ O	10 80℃
14	水 洗	10
15	乾 燥	スピナー

772(1972))。その表面の元素分析をオージェ電子分光により測定した結果を図 5. 1. 2 (a) に示す。オージェ電子分光では、表面から 0 ~ 20 Å 程度の深さにある物質の元素分析ができる。化学処理後の表面は酸素原子、炭素原子、酸化したシリコン原子および酸化していないシリコン原子から構成されている。次に超高真空中で間接抵抗加熱法により 1200℃ 8 分間加熱し、表面の清浄化を行った。清浄化処理後のシリコン基板表面のオージェ電子分析結果も図 5. 1. 2 (b) に示す。酸素原子と酸化したシリコン原子はなくなっているが、炭素原子は最初の化学処理後に比べてあまり変化はない。

この炭化物は、おそらく試料間接加熱装置からの輻射熱により、真空容器壁や試料保持部から脱離した炭化物が、シリコン基板表面に再付着したものと思われる。

次に高温サーマルエッチ処理後のシリコン基板を目視により観察したところ、試料表面に多数のすべり線が発生していた。その例を図 5. 1. 3 に示す。シリコン板の

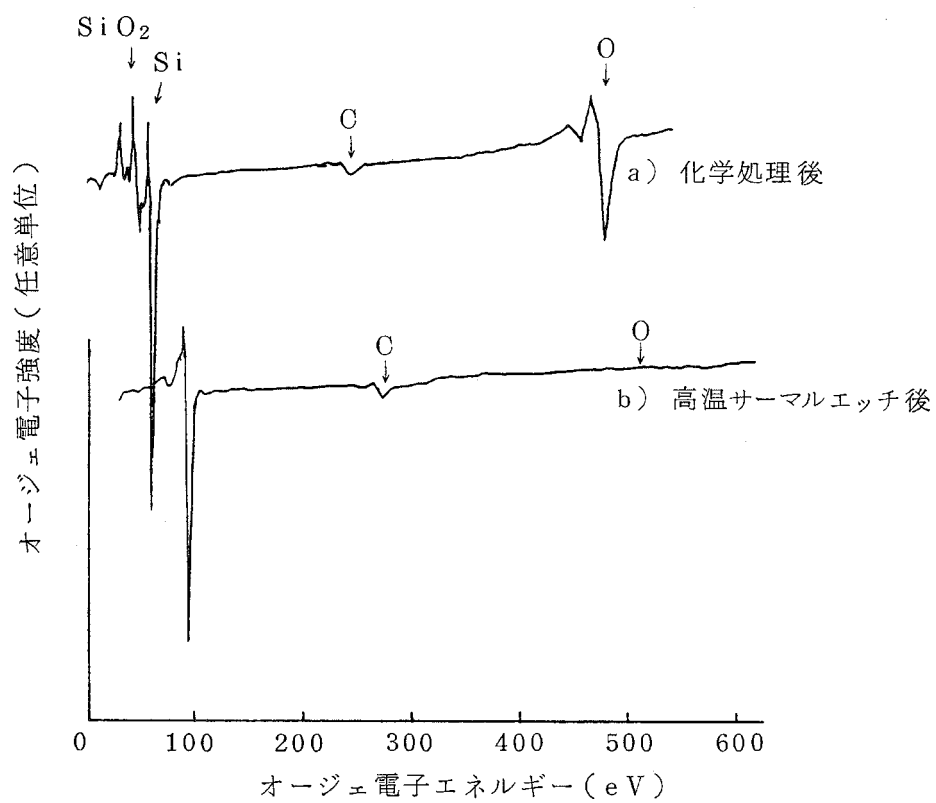


図 5.1.2 Si 基板表面のオーグ・スペクトル

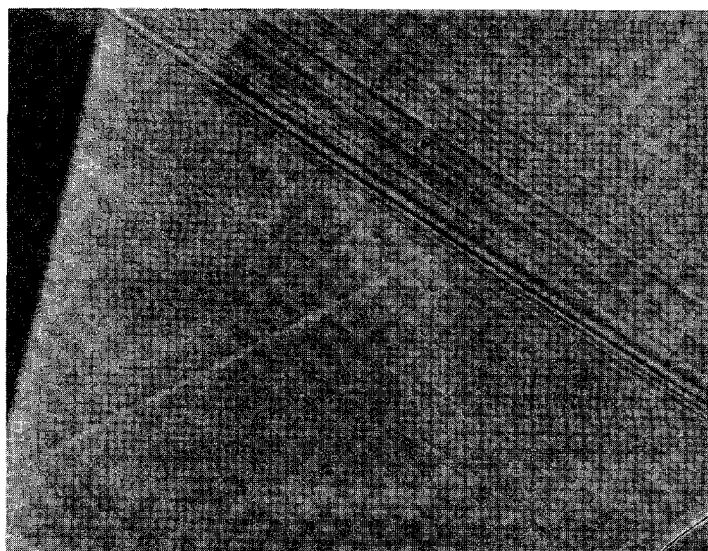
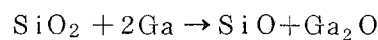
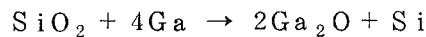


図 5.1.3 高温サーマルエッチ中の熱歪により Si 基板に生じた
すべり線 (Si 基板 (111))

保持は機械的な拘束力を受けないようにグラファイト治具にのせてあるだけなので、このすべり線は加熱中の温度むらによる熱歪により生じたものと思われる。したがって適当な加熱の方法により、高温サーマルエッチ法でも熱歪を少なくして、すべり線の発生を防止することは可能ではあるが、試料が大きくなればなるほどすべり線の発生をなくすことには困難が伴うと考えられる。さらに、1200℃に加熱すると、基板中の不純物の濃度プロファイルが拡散により変化する可能性があるので、シリコンの分子線成長のための基板表面清浄化処理法としては不適當であると思われる。

(2) ガリエーション法によるシリコン基板表面の清浄化

シリコン基板表面に化学処理により薄い酸化皮膜を形成後、超高真空中でシリコン基板を800℃程度に加熱し、その基板表面にガリウムの蒸気を $0.1 \text{ \AA/s}$ 程度の蒸着速度でふきかけると、



の化学反応が生じ、 SiO_2 はガリウム蒸気により還元され、ガリウムは SiO_2 の酸素と化合して蒸発しやすい Ga_2O となる。シリコン基板表面から SiO や Ga_2O が蒸発するとき、酸化皮膜上に吸着した炭化物などの汚染物も一緒に脱離させるので、酸化物も炭化物もないシリコン基板表面が得られることになる。表5.1.1に記した化学処理を施したシリコン基板表面の元素分析をオージェ電子分光法により行った結果を図5.1.4(a)に示す。酸化皮膜からのシリコンLVVピーク、酸素KLLピーク、汚染物である炭化物からの炭素KLLピークおよび基板シリコン結晶からのシリコンLVVピークが観察された。この基板を超高真空中に挿入し、基板を800℃に加熱保持した状態で、クヌードセンサー方式のガリウム分子線源からガリウム分子線を照射した後のオージェ電子分析結果を図5.1.4(b)に示す。ガリウム分子線源の温度は、825℃、処理時間は15分である。オージェ電子分光の信号は基板シリコンからのシリコンピークだけであり、炭素も酸素も、さらにガリウムもみられなかった。

次にガリエーション法によって清浄化処理を行ったシリコン基板表面を、反射電子線回折によって観察した。その結果は、基板方位が(111)面では、 7×7 の超構造パターンが、(100)面では 2×1 の超構造パターンが観察され、またSiCなどの汚染による回折パターンは観察されなかった。これらの超構造パターンは、ガリウム原子がシリコン表面に規則的に吸着していても観察される可能性があるが、前述のオージェ電子分光によるシリコン基板表面の化学分析では、シリコン原子以外の元素は観察されなかったことを考えると、反射電子線回折の結果は清浄なシリ

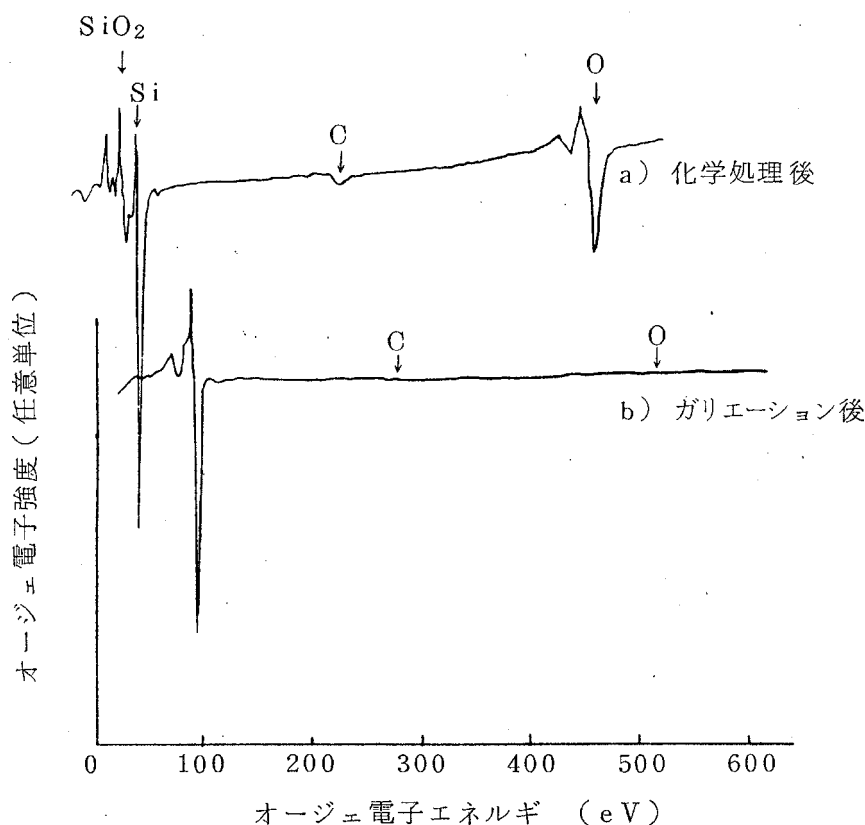


図 5.1.4 Si 基板表面のオージェ・スペクトル

コン表面に起因して、結晶表面で原子の再配列が生じた結果生じたものであるとほぼ断定できる。

ガリウム法は、その基板処理温度が800℃とシリコンプロセスとしては低温であるので、前節の1200℃での高温サーマルエッチ法において生じたすべり線などの結晶欠陥もはいりづらく、また低温であることは、比較的容易に大口径の基板を処理できるなど、優れた特徴を有している。また、処理中に熱拡散による基板中の不純物プロファイルのだれもほとんどないと考えられる。しかしながら、この方法は以下の欠点を有する。まず第一に、ガリウムはⅢ族元素でシリコン中ではアクセプタとなる不純物元素であること、第二にオージェ電子分光ではシリコン表面にガリウム原子は観察されなかったが（検出限界は面濃度で0.1%程度と考えられる）、シリコン表面にガリウム原子が吸着していないという保証はなく、もし表面にわずかでも吸着していると、結晶格子欠陥の生成核となる可能性があること、などの欠点である。したがって、結晶性の良いシリコン分子線成長膜を得るための基板表面清浄化法として適当であるかどうかは、十分に検討する必要がある。

(3) 低温サーマルエッチ法によるシリコン基板表面の清浄化

これまで検討してきた方法には、処理中に結晶欠陥を導入しやすかったり（高温

サーマルエッチ法)、基板表面にアクセプタとなるような不純物原子が吸着しているおそれがある(ガリエーション法)など、シリコンの分子線成長にとって適当な表面清浄化法であるかどうか疑問があることを前節までに明らかにした。

清浄化プロセスとしては、できるだけ単純で、不純物混入のおそれがないこと、処理中に結晶欠陥を導入せず、大口径基板でも簡単に処理できること、そのためには処理温度が900℃を越えないこと、そしてトリッキーな方法ではなく、素直で無理のない方法であることなどの要因を満たすことが望ましいと考えた。

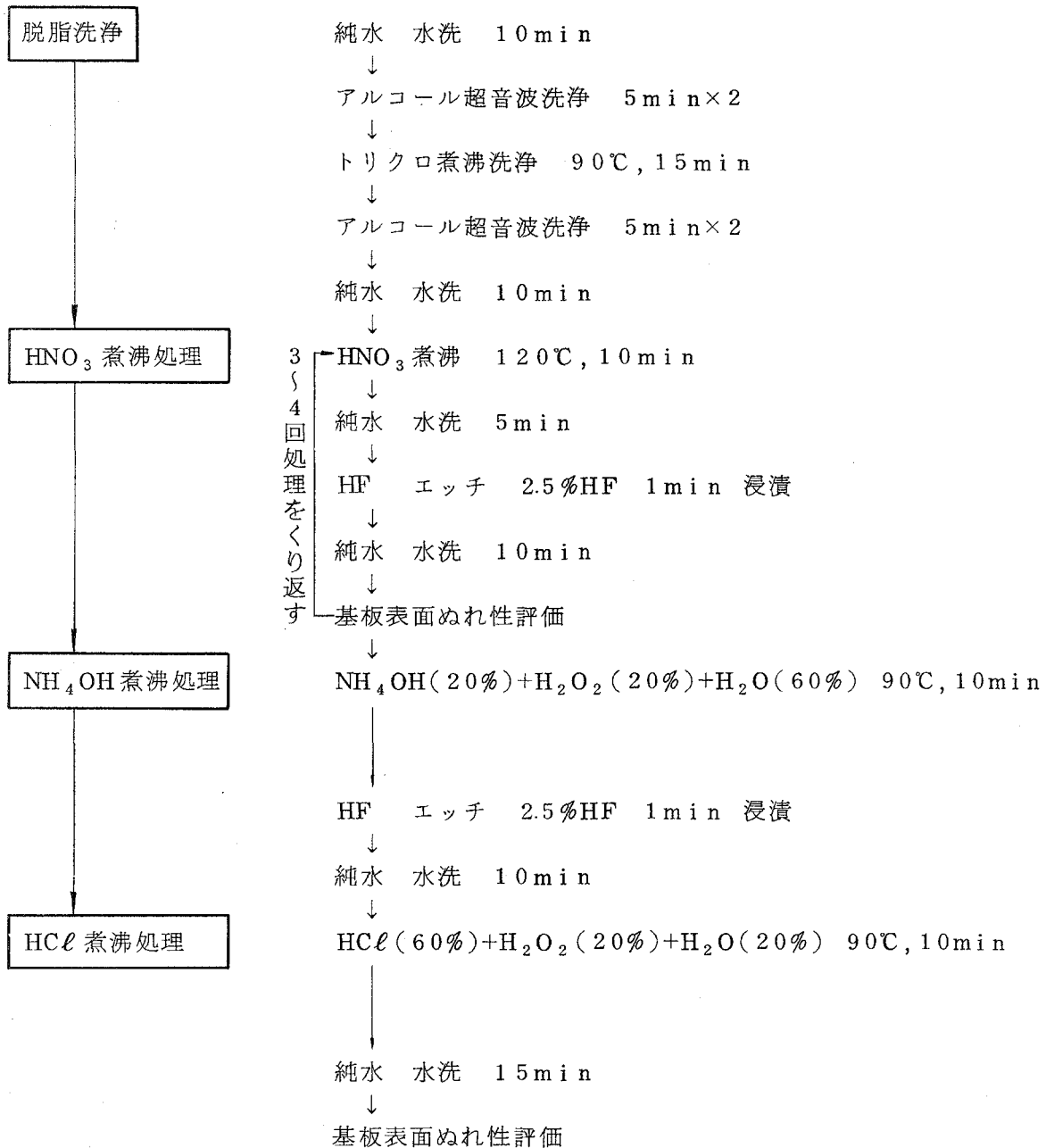
以上の観点から、高温サーマルエッチ法とガリエーション法の長所を考えると、高温サーマルエッチ法はより単純な方法といえ、またガリエーション法は低温プロセスであるという長所を有している。この両者の長所を合わせもった清浄化プロセスが、良質のシリコン分子線成長膜を得るためには最適である。そこで、従来の高温サーマルエッチ法の清浄化過程を分析することから検討を始めた。まず、シリコン表面の汚染物は、酸化皮膜と吸着炭化物であること、酸化皮膜は800℃近傍で分解蒸発するが、炭化物は800℃では基板表面に残ってシリコンと反応し、蒸発しにくい炭化シリコンになってしまうこと、この炭化シリコンを除去するには1200℃の高温が必要であることが判明した。以上の検討結果から、もし炭化物の吸着のない酸化皮膜をシリコン基板上に形成できれば、800℃程度の温度でもサーマルエッチ法によりシリコンの清浄表面を得ることができるのではないかと思われた。

シリコン基板表面に観察された炭化物は、化学処理中に水溶液に浸漬している間は吸着せず、化学処理後基板を乾燥させた時に、大気中の炭化物が吸着したものと考えられる。炭化物が吸着しにくい酸化皮膜の表面を得るためには、清浄で均一な基板表面上に均一に酸化皮膜を形成し、炭化物が吸着しやすいサイトをなくすこと、あるいは酸化皮膜上にあらかじめ他の物質を吸着させて炭化物をつきづらくしておき、真空中でその吸着物を除去するなどの方法が考えられる。化学的な処理により、このような考え方を実現できないかと考え、検討を進めた。

表 5.1.2 に、今回新たに開発した化学処理法の工程表を示す。この処理の中で特に注意を要する処理は、硝酸煮沸処理と希弗酸によるエッチングの組合せ、および最終の塩酸溶液中での煮沸処理である。以下各処理の役割を述べる。

脱脂処理は、基板購入時点で基板表面に付着していた油脂などを除去する処理であり、方法は通常のシリコン半導体プロセスで用いられている有機溶剤による洗浄によった。次に酸、アルカリ溶液による煮沸処理を行うが、この目的は薄い酸化皮膜をシリコン基板上に化学的に形成することである。その際、汚染物や不純物を酸化皮膜中に取込んだり溶出させる。次に酸化皮膜を除去すると、きれいなシリコン基板が得られる。実際には、酸化膜形成とそのエッチングによる除去を何回も繰り返す。

表 5.1.2 シリコン基板前処理方法



返し行うことで完全にきれいなシリコン基板を得ることができる。硝酸煮沸処理は、酸化力が強く、一回の処理で50~100Åの厚さの酸化皮膜を形成できる。一方アンモニア煮沸処理、塩酸煮沸処理は、硝酸煮沸処理に比べて酸化力が弱く、一回の処理で10~30Åの酸化皮膜を形成する。したがって、硝酸煮沸処理は荒仕上げ処理に相当し、アンモニア煮沸処理と塩酸煮沸処理は最終仕上げ処理に相当する。今回開発した化学処理法は、刃物を荒い砥石と細かい砥石を使用して研磨する場合に

たとえて考えるとわかりやすい。刃物に深い傷がある場合、細かい砥石を用いるとなかなか傷はとれないが、荒い砥石で傷の深さまで研磨し、細かい砥石で軽く仕上げると、傷のない状態に簡単に仕上げることができる。今回の処理では、硝酸煮沸処理による酸化皮膜形成と弗酸溶液による酸化皮膜除去を3～4回繰返して行い、完全にきれいなシリコン表面を得た後、仕上げの化学処理としてアソモニア煮沸処理と塩酸煮沸処理を各一回施した。

ここで、シリコン表面に存在するかもしれない金属不純物原子を除去するためにアルカリ性と酸性の溶液であるアソモニアと塩酸を選んだ。

本処理法を施したシリコン基板表面のオージェ電子分光による分析結果を図5.1.5(a)に示す。基板表面には厚さ5Å程度の極く薄い酸化皮膜が形成されており、その表面にはわずかな塩素がみられるが、炭素は検出限界以下であった。次に酸化皮膜を除去し、清浄なシリコン基板表面を得るための検討を行った。

まず、超高真空中で550℃にシリコン基板を予備加熱した。その表面のオージェ電子分光による分析結果を図5.1.5(b)に示す。酸化皮膜の厚さは(a)と変わらないが、塩素が除去されている。次に785℃で15分間加熱を行ったところ表面の酸化皮膜もなくなり、オージェ電子分光によって観察される信号は基板のシリコン原子からの信号のみであった(図5.1.5(c))。

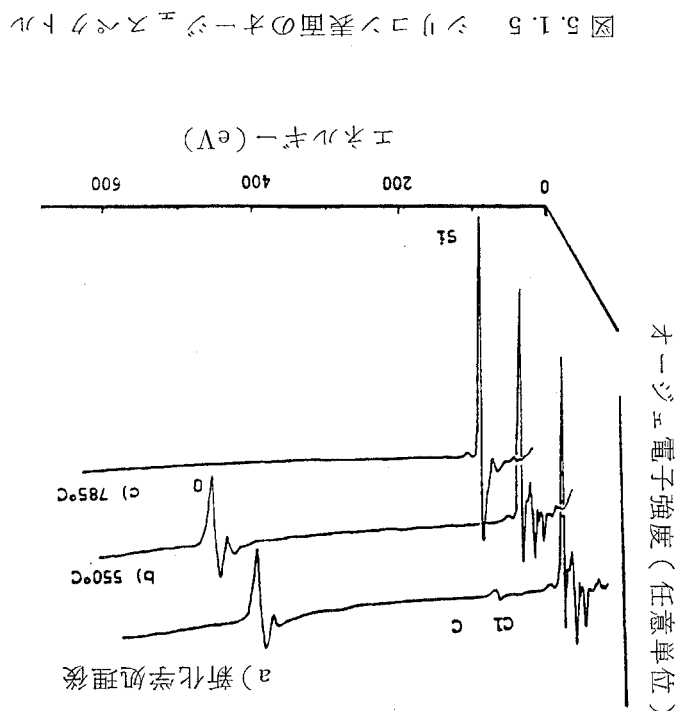
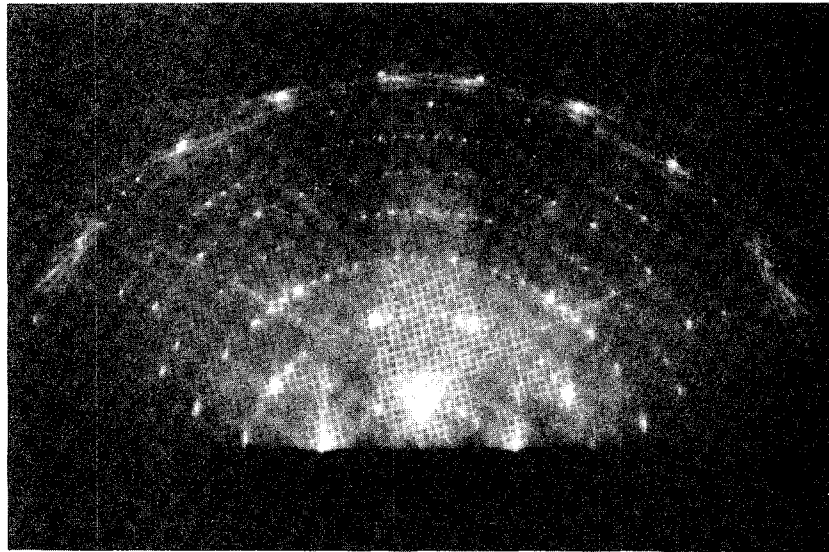


図 5.1.5 シリコン表面のオージェ電子分光

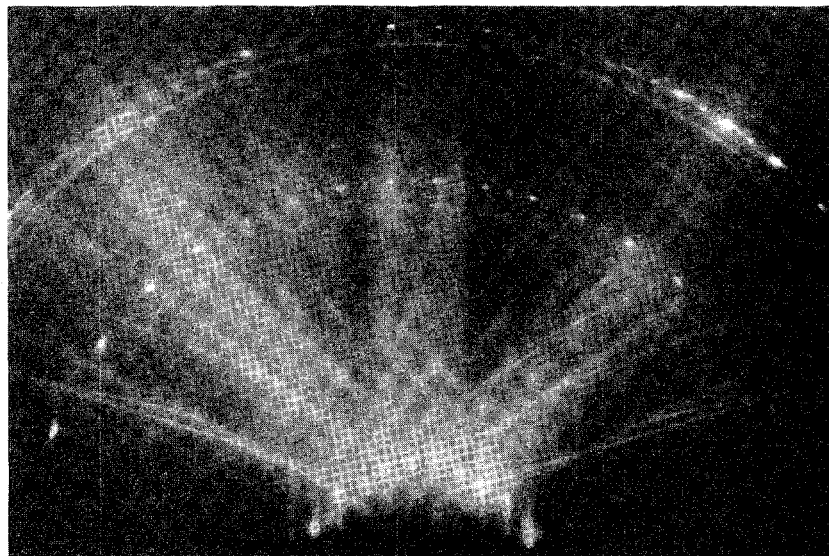
このシリコン基板表面を、反射電子線回折により観察したところ、図 5.1.6 に示すように (111) 面では明瞭な 7×7 の超構造パターンが、(100) 面では 2×1 超構造パターンが得られ、炭化シリコンなどの汚れた回折パターンは観察されなかった。

次に、このような清浄表面が得られる下限の温度について検討を行った。図 5.1.7 に、基板を 710°C と一定に保った時の酸化皮膜の厚さの減少の加熱時間依存性を調べた結果を示す。酸化皮膜の厚さは $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ 電子分光信号強度 $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$ の関数であるので、 $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$ の加熱時間依存性を示した。ここで I_{O} は酸素の $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ 強度、 I_{Si} は基板シリコンからの $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ 強度である。図 5.1.7 の結果より、 710°C では 30 分間加熱すると酸化皮膜がなくなることが明らかにした。

以上の結果から、低温サーマルETCH 法でも清浄なシリコン表面が得られることが明らかにした。本方法は、ガリウムといった不純物となりうる分子線は一切使用せず、単に加熱処理を行うだけであるので、単純かつ簡便な方法である。また処



(a)



(b)

図 5.1.6 シリコン基板表面の反射電子線回折

(a) (111) 面の 7×7 パターン

(b) (100) 面の 2×1 パターン

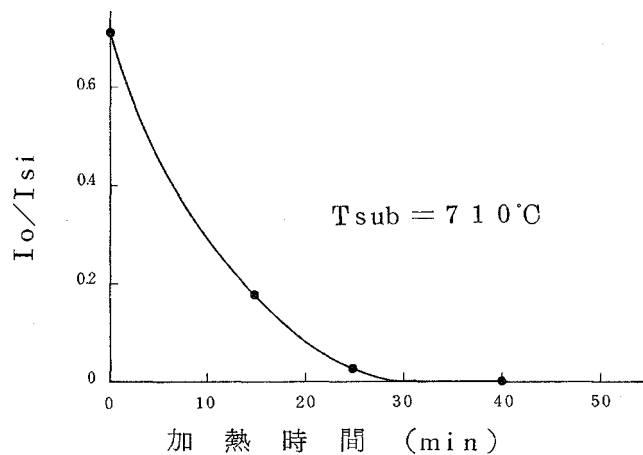
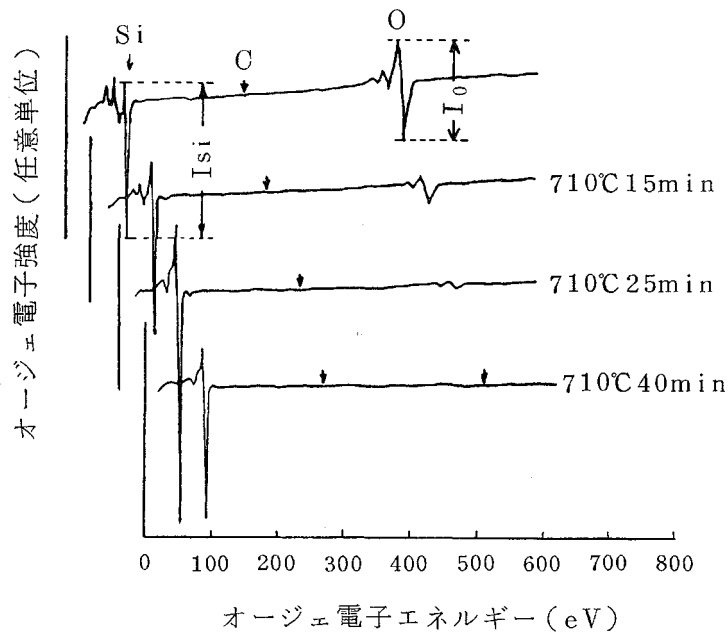


図 5.1.7 低温サーマルエッチ法による酸化皮膜の分解

理温度が低いことは、処理中に結晶欠陥がはいってしまうことも少く、熱拡散が少いので、基板中にあらかじめドーパした不純物の濃度プロファイルも変わらないという特徴を有し、さらに温度が低いために簡単に大口径基板を加熱処理できるという優れた特色を有している。

次に実際にこの方法で作成した清浄なシリコン基板上にシリコンの分子線成長膜を形成し、エピタキシャル膜の結晶性の検討を行った。図 5.1.8 は (100) 基板を用い、750℃ でシリコン薄膜を分子線成長させ、セコエッチ法により結晶欠陥の様子をみたものである。点欠陥の発生はなく、また転位もほとんど観測されない。従って本方法は十分シリコンの分子線成長用の基板処理法として使用できることが明らかになった。

超構造格子素子の実現のためには低温プロセスを開発することが必要不可欠であ

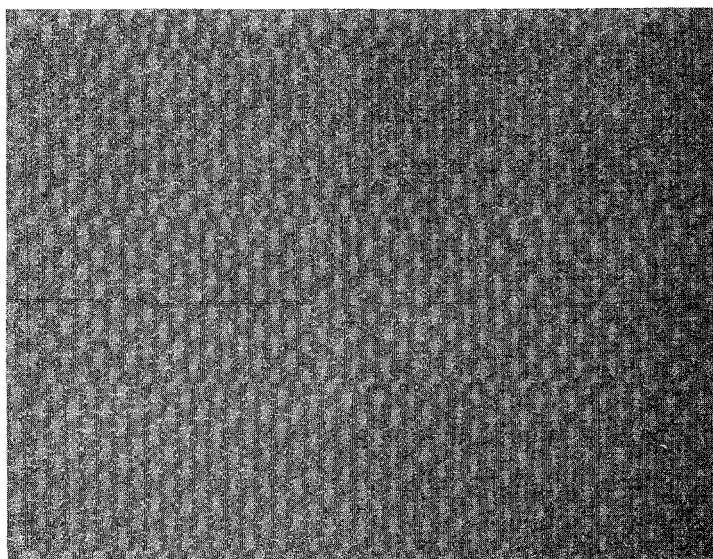


図 5. 1. 8 シリコンエピタキシャル膜の
エッチング後の表面写真

る。たとえば原子単位で精密に不純物濃度プロファイルを制御したつもりでも、高温プロセスでは熱拡散によりプロファイルがだれてしまう。本検討結果から、基板の表面処理が低温（750℃）で十分に清浄化できること、750℃というシリコンプロセスとしては低温でも、結晶性の良いエピタキシャル膜を得ることができることの二点を明らかにでき、超構造格子素子の実現のための一つの技術課題が解決できたといえる。

5. 1. 3 分子線源の開発

良好なシリコンの分子線成長膜を得るためには、純度の高いシリコンの分子線を発生させることが必要であり、そのための分子線源の検討を行った。本節では、まず第一に均一な膜厚を得るために、分子線源と基板位置との関係を検討した。さらに、真空を破らずに何回も分子線成長ができるように、大容量の分子線源を開発するための検討を行った。

シリコンのような高融点材料の分子線の発生には通常のクヌードセンサー型のものでは困難であり、電子線加熱によるシリコン分子線源の開発を行った。

電子銃により1600℃以上にシリコンを加熱するのは容易であるが、この方法によって、分子線がどのような拡がりを持ち、分子線成長膜の膜厚均一性にどのような影響を与えるかを検討した。

図 5. 1. 9 は、分子線源が点源の場合と面源の場合について、膜厚の分布を計算により求めたものである。図から判るように、蒸発源の真上に基板を位置した時、膜厚は中心が厚くなり周囲が薄くなるおわん型の分布となる。この分布は、基板を回

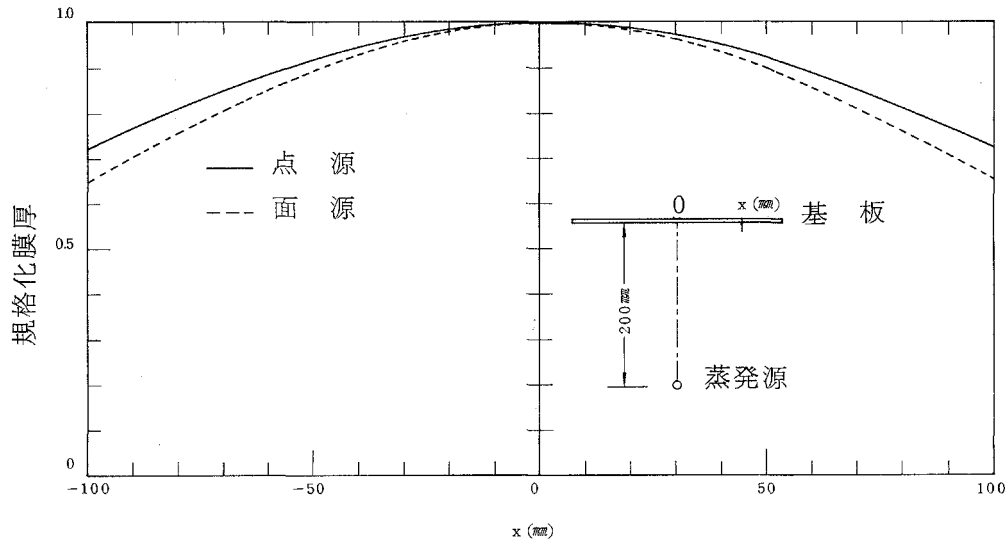


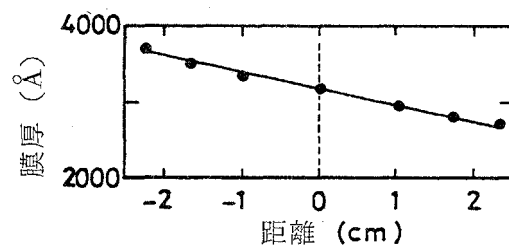
図 5. 1. 9 点源と面源の場合の膜厚分布

転しても変わらず、膜厚の均一性は、点源の場合、直径 100 mm の基板まで $\pm 5\%$ 以内に入り、面源の場合は、直径 80 mm の基板まで $\pm 5\%$ 以内に入る。一方、分子線源の真上から基板の位置をずらして、斜めに分子線を照射して、薄膜を成長させると、膜厚の分布が直線状に変化する位置関係の場所がある。この状態で、基板を回転すると、より均一性のよい膜厚分布を得ることが予想できる。たとえば、分子線源が点源の場合は、直径 75 mm の基板で膜厚分布を $\pm 1\%$ 以内にするのが可能であり、面源の場合は、直径 65 mm の基板で、 $\pm 1\%$ 以内の膜厚の均一性を得ることができるとの計算結果を得た。

以上の計算結果を実証し、大型で大容量の分子線源の設計に役立てるための実験を行った。電子線をしばって、点源とし、基板と分子線源の位置関係を図 5. 1. 10 に示すようにして、シリコン薄膜を成長させた時の膜厚分布も図 5. 1. 10 に示す。ここで、基板には回転を加えていない。黒丸が膜厚の測定値であり、実線は分子線源が点源であるとした時の計算結果を示す。計算値と実験値とはよく一致している。次にこの状態で基板を回転した時の膜厚分布を実際に求めた。図 5. 1. 11 に得られた結果を示す。直径 50 mm の基板で $\pm 1\%$ 以内という極めて均一性のよい膜厚分布を得た。この図では、膜厚の平均値を 100 としてプロットしてある。

次に、分子線源の大容量化について検討を行った。分子線成長により形成した薄膜の膜質を向上させるためには、成長室をできるかぎり大気にさらさないで、常に枯れた超高真空状態に保つことが必要である。そのようにすれば、分子線の純度を上げることができる。実際に成長室の真空を破り、シリコンソースを供給して、直ちに超高真空まで真空排気した後、第一回めに成長させた膜は、後で述べるように、結晶欠陥だらけの膜ができた。一方、三回目に成長させた膜にはほとんど欠陥はみ

a)



b)

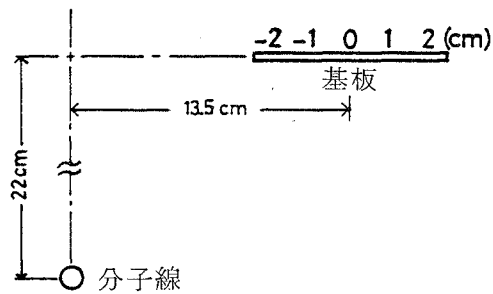


図 5. 1. 10 シリコン膜厚分布

(a) 膜厚分布 実線は計算値

(b) 分子線源と試料との位置関係

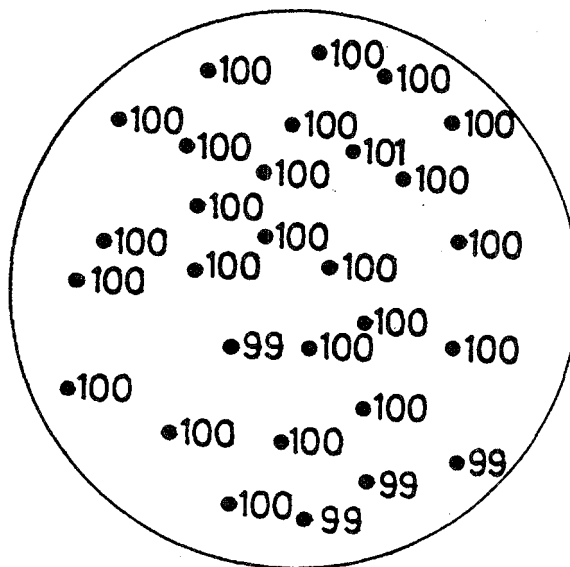


図 5. 1. 11 基板回転を行った場合の膜厚分布
(50 mm ϕ 基板)

られなかった。以上の実験事実から、分子線源を大気にさらさないで、常に枯れた超高真空中に置いておくためには、分子線源のシリコンソースの量を十分多くすれば良いと思われた。そこで従来の分子線源の容量の20~100倍の大きさを有する大型の分子線源の開発を行った。図 5. 1. 12 にその概念図を示す。また実際に製作した大型分子線源装置の写真を図 5. 1. 13 に示す。この装置では、直径50mm、長さ150mmの高純度FZ単結晶シリコンのロッドをソースとして使用する。蒸発してなくなった分だけ押し上げ機構によりシリコンロッドを押し上げて、シリコンロッドの上面が常に電子線の焦点位置にくるようになっている。そして、長さ150mmのロッドのうち、残り50mmになるまで連続的に分子線成長が可能である。

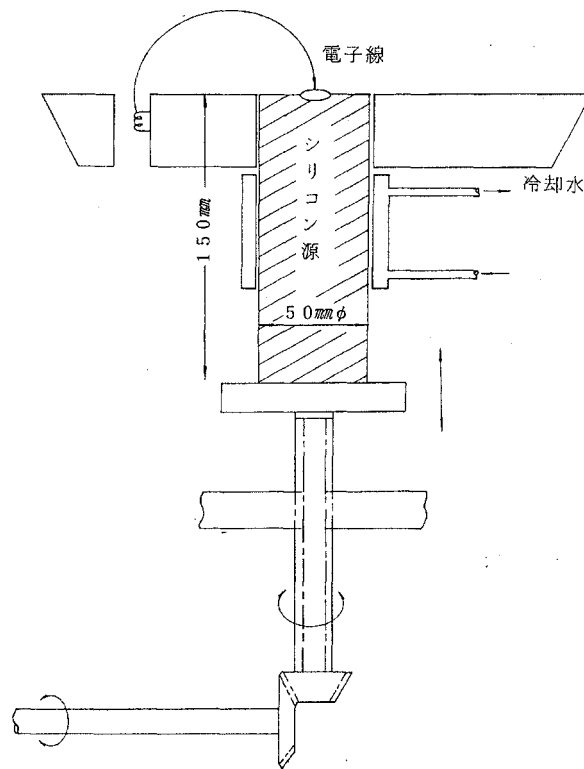


図 5. 1. 12 新型シリコン分子線源

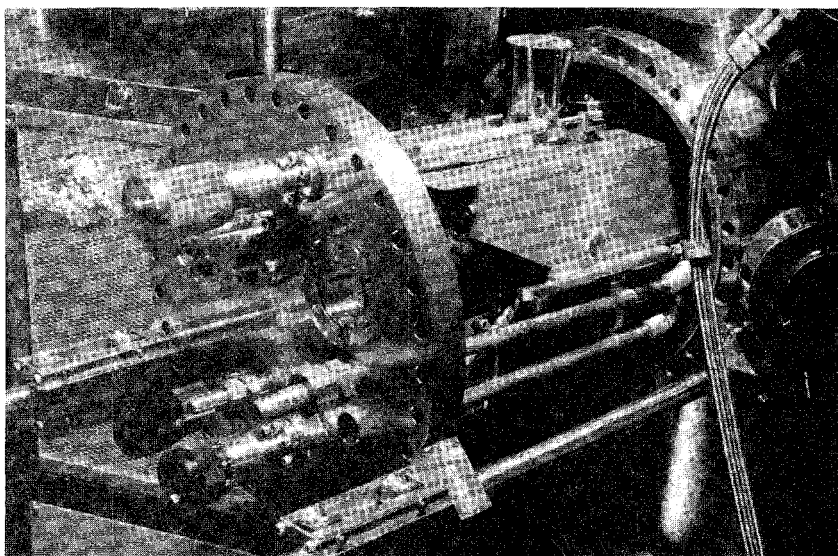
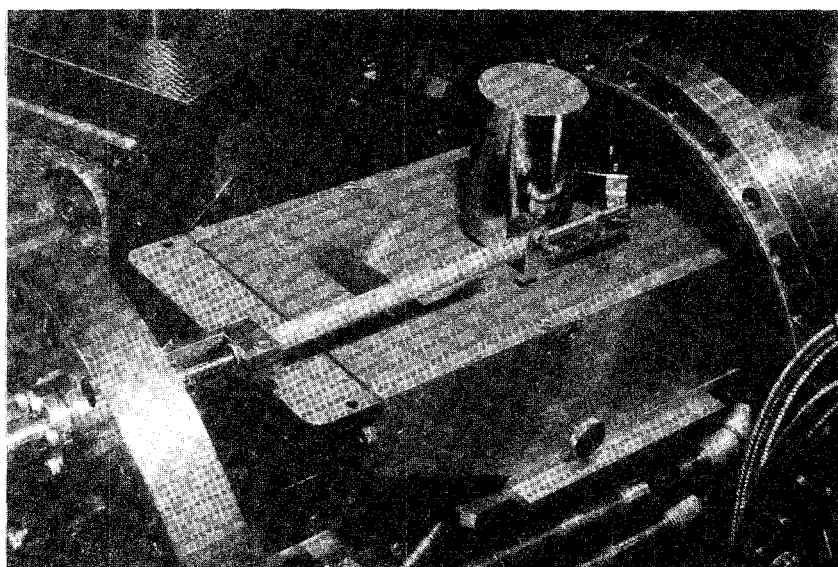


図 5.1.13 シリコン分子線源装置

5.1.4 分子線成長膜形成技術の予備検討

結晶性の良いシリコン分子線成長膜を得るために、(1)シリコン基板表面の清浄化技術の開発、(2)質の良い真空を得る技術の開発、(3)成長速度の制御、特に分子線強度の制御技術の開発、(4)純度の高い分子線を得る技術の開発、(5)基板温度の測定と制御技術の開発の5点の技術開発を行った。

(1)については、5.1.2節で、(3)については5.1.6節で、述べてあるので、ここで

は(2)と(4)と(5)について詳しく述べる。

(1) 質の良い真空を得る技術の開発

今回シリコンの分子線成長に用いた装置は真空排気ポンプとして低蒸気圧のポリフェノールエーテル油を用いた油拡散ポンプを、オイル逆流防止のための液体窒素トラップと組み合わせて用いたものである。その真空度は 3×10^{-11} Torr を達成した。 4×10^{-11} Torr の真空度の時のガス分析結果を図 5.1.14 に示す。シリコンの成長中の真空度は 10^{-9} Torr 台になるが、 H_2O などのピーク強度は変わらず、主に H_2 のピークが大幅に大きくなっていることが判った。 H_2 はシリコンの分子線成長にとって、特に悪い影響をおよぼすガス成分ではないと思われる。従来、分子線成長では油拡散ポンプを使用することは、清浄な真空という点からタブーであった。しかしながら、実際に油拡散ポンプを用いてみて、シリコンの分子線成長では特に問題はないようである。ただ、今後、イオンポンプ、クライオポンプ、ターボポンプなど、種々のポンプを用いて、比較検討を行い、単に、到達真空度ばかりでなく、真空の質についても、検討を行い、分子線成長にとって最良の真空が得られる真空排気ポンプ系を開発する必要がある。

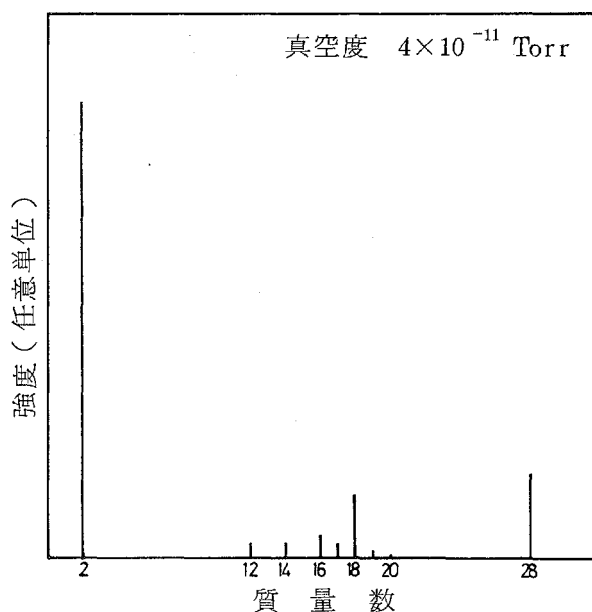


図 5.1.14 超高真空における残留ガスの成分分析

(2) 基板温度の測定技術

膜の成長温度を正確に知り、かつ制御することは、分子線成長の基本となる技術である。直接試料基板に通電して、試料基板を加熱する方法では、電気抵抗の温度変化から簡単に正確な温度を知ることができる。一方、本研究に用いた円板状の大口径基板では、直接通電により基板を均一に加熱することはできない。基板温度を

測定する方法として、熱電対、赤外線温度計、高温光温度計の三つの方法を検討した。その結果、熱電対は基板表面との接触のし方により、相当温度が変動し、再現性のある温度測定ができなかった。赤外線温度計の場合は、シリコンが赤外線に対して透明であるため、基板の裏のヒータ線の温度を読んでしまい、正確な温度の測定ができなかった。これらに対し、高温光温度計では、加熱状態の基板の色から温度を測定する方法であり、シリコンの有効放射率が判れば、正確な温度を知ることが可能である。有効放射率は温度によって変わるので、シリコンの有効放射率の温度依存性を測定した。図 5.1.15 に得られた結果を示す。図 5.1.15 の結果を用いれば、高温光温度計では±5℃の程度で基板温度を決定できる。欠点としては、基板温度が700℃以下では正確な測定はできないこと、測定にあたっては、部屋を暗くするなど、細心の注意が必要であることの二点があげられる。

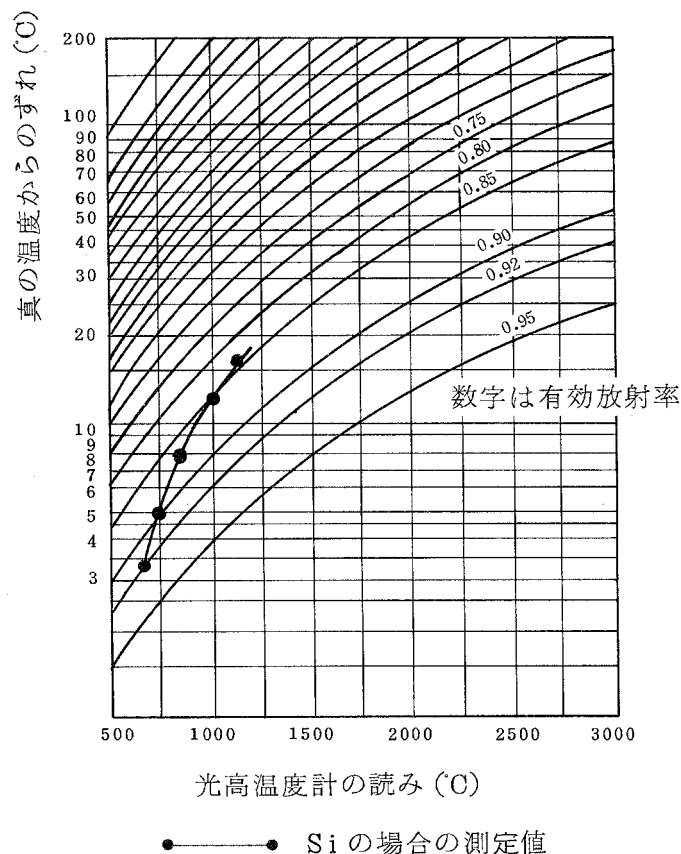


図 5.1.15 Si の有効放射率の温度依存性

(3) 純度の高いシリコン分子線を得る技術

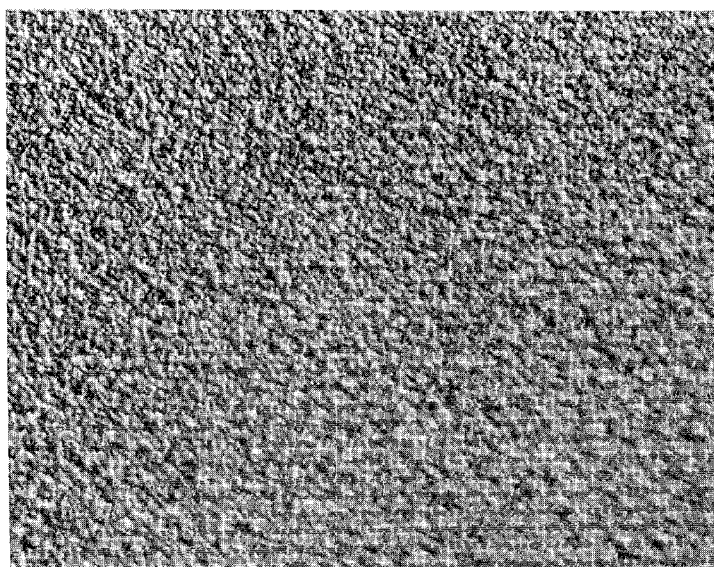
分子線の純度は、分子線成長膜の結晶性に重要な影響をおよぼす。5.1.3節で述べたように、成長室の真空を破ってシリコンソースを交換後最初に成長させたシリコン分子線成長膜は、図 5.1.16 (a) に示すように多数の格子欠陥を含んでいた。一方、三回目に成長を行った場合は、前述の格子欠陥は大幅に減少していた(図 5.1.16 (b))。膜形成中の真空度は(a)の場合も(b)の場合も変わらず 10^{-9} Torr 台であった。したがって、(a)に示した格子欠陥が多数含まれる膜ができた理由は、シリコン分子線源が十分枯れた状態になっていなかったためと思われる。すなわち、純度の高いシリコン分子線を得るためには、枯れた状態の分子線源を用いなければならず、そのためには、成長室の真空を破らないですむように、大型の分子線源の開発が必要である。

5.1.5 不純物及び化合物半導体用分子線源の予備検討

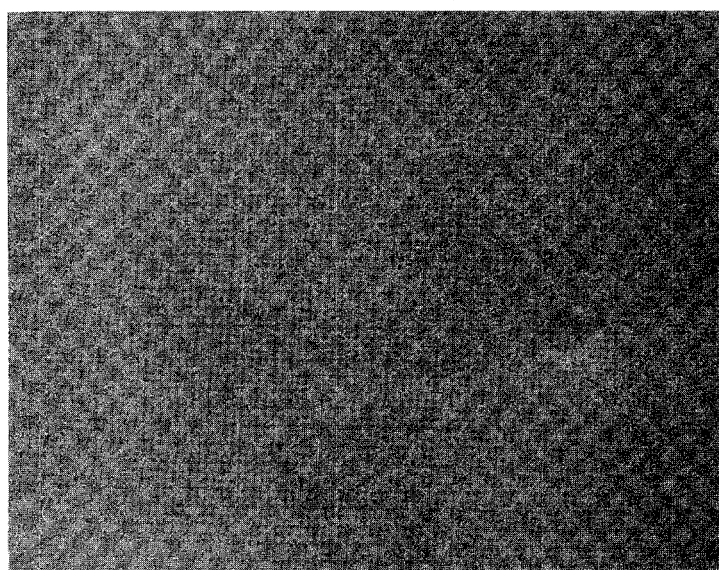
シリコンのMBE膜への不純物ドーピングおよび化合物半導体MBE用の分子線源の予備検討を行った。不純物としては、アクセプタとしてGa、ドナーとしてSbを検討した。通常のクヌードセン型分子線源で、これらの中性分子線は発生できるが、ドーピング量としては、両者とも高々 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることがわかった。(クヌードセン型の分子線の検討については化合物半導体用分子線源の項で述べる)。超構造格子素子を作成するためには、この不純物濃度で十分かどうか不明であり、特に電極領域では高濃度にドーピングする必要があることが予想される。そこで不純物の付着係数を高め、高濃度ドーピングを実現するために、イオン化ドーピングを検討することとし、そのためのGaイオン化セルの開発を行った。図 5.1.17 に、開発したGaイオン化セルの概念図を、また図 5.1.18 にはその外観を示す。本装置の主要部は、Gaを蒸発させるグラファイトセルとGa蒸気に電子を照射してイオン化する部分、イオンを外部へ引出す引出し電極とである。現在、イオン化セルが超高真空下で作動することを確認した。ドーピング実験は次年度に本格的に行う予定である。

次に化合物半導体、特にGaAs系のMBE成長を目的とする分子線源の検討を行った。

GaとAsは900℃-1100℃に保つ必要性から、p-BNルツボを用いた。Asは、消費量が大きいため大型の蒸発セルが必要であり、高純度グラファイトと高純度石英を検討した。グラファイトは多量のAsを吸蔵してしまう欠点があり、加工、洗浄が容易なことから、石英の方がすぐれていることがわかった。分子線源は、いずれも、基本的には図 5.1.19 に示した構造を有する。基本構成部品は、p-BN又は石英ルツボ、アルミナガイ管で絶縁したTa線を折り返して、ルツボを円筒状



(a)



(b)

図 5.1.16 分子線成長回数による結晶欠陥の相違（セコエッチ後）

(a) 成長一回目 (b) 成長三回目

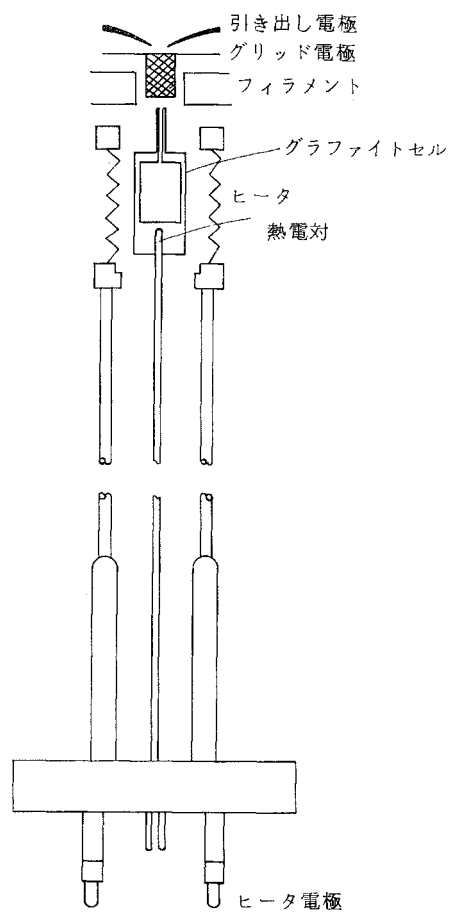


図 5. 1. 17 Ga イオン化セルの概念図

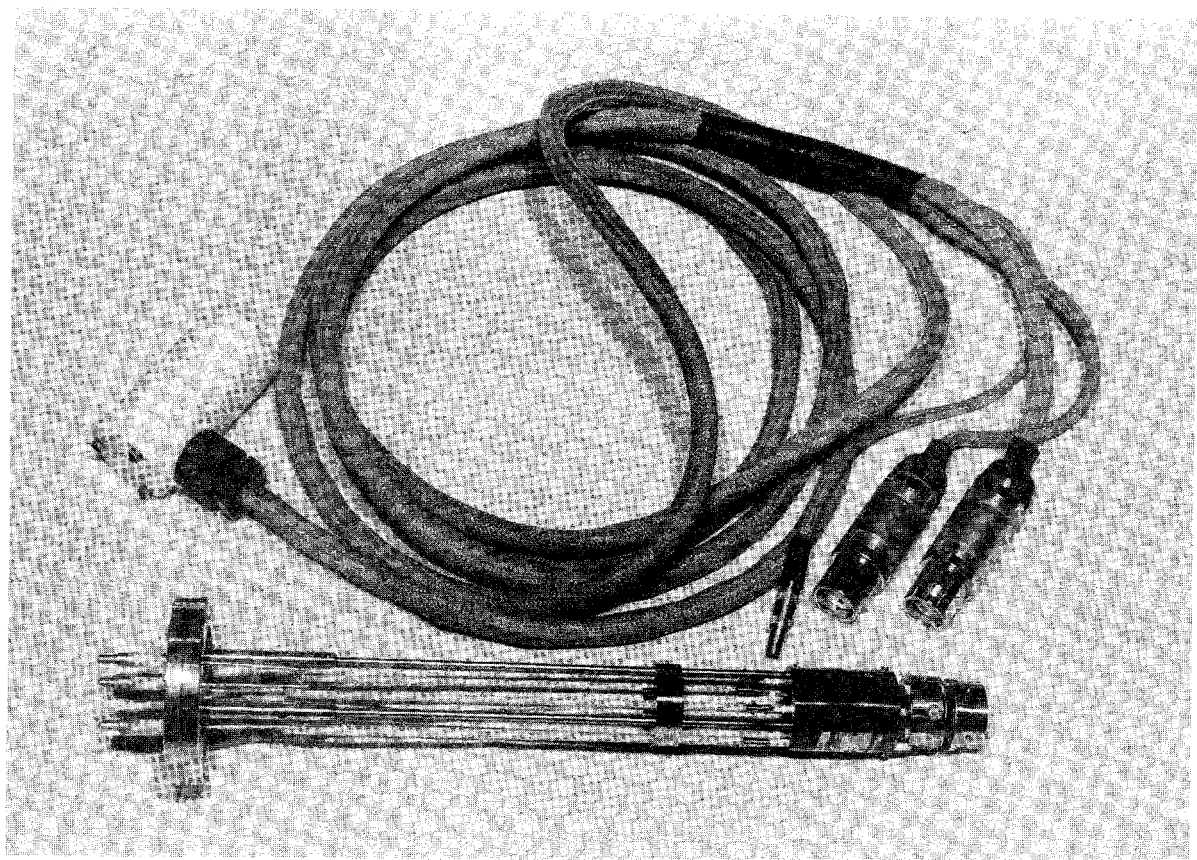


図 5. 1. 18 Ga イオン化セルの外観図

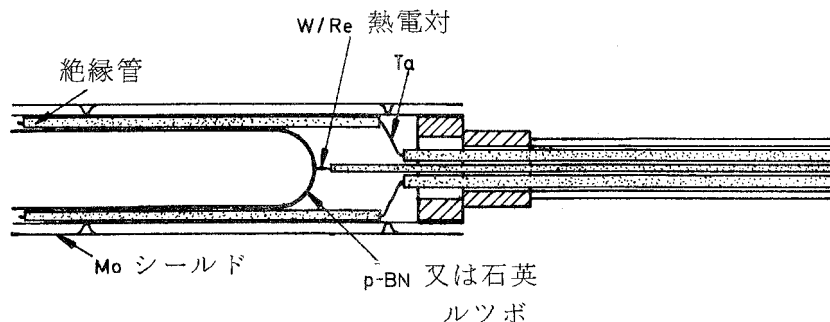


図 5. 1. 19 抵抗加熱型分子線源

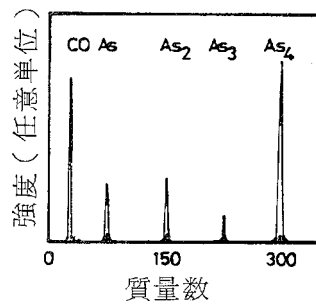
につつま抵抗加熱ヒーター、その外側をつつまMoとTa製の輻射シールド、ルツボの底に熱接触した熱電対、全体を支持するステンレス支持棒である。組立時には、ルツボ以外の全部品をアセトンで超音波洗浄し、金属部品は $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}=1:1$ （体積比）で軽くエッチングするか、 HCl 中ですすぎ、純水洗浄、アルコールゆすぎののち、赤外線ランプで十分乾燥させ、清浄な手袋とピンセットを用いて、可能な限り手をふれぬように注意して組立てた。高温部にはステンレスを用いず、ボルトナットもMoを用いた。

基板加熱ヒーターも同様の部品で構成した。

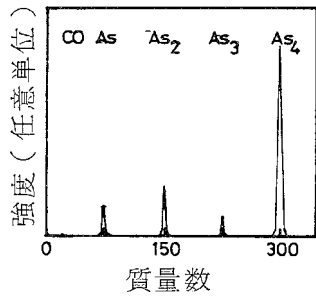
結晶成長時には、Ga, Al, の分子線源及び基板ヒーターは 1000°C 近くまで昇温し、 H_2O , CO , CO_2 等の不純物ガスが放出される。このうち、 H_2O は間もなく無くなり、清浄に組立てたものでは CO_2 の発生も少ないが、最後まで残るのがCOである。COはAlとの反応性が大きく、MBE法で成長したGaAlAsの結晶品質を劣化させる最大の要因と考えられているため、この低減が最も重要である。

図 5. 1. 20 (a) は、分子線源を組立てて通常の焼出しを行ったのち、GaAs成長条件に設定した場合の成長室内の雰囲気ガスの分析結果である。Gaセルから発生しているCOが、Asセルからの As_4 と同程度に達していることがわかる。この分子線源を分解して、全ての部品を再洗浄し、高温となる部品を HCl で軽くエッチングしたところ、COの脱ガス量は大量に減少したため、部品の洗浄と組立に十分注意すべきことがわかった。また、試料交換のたびに成長室を大気にさらしていたのを、エアロックをとりつけて成長室の真空度を常に 10^{-9} Torr 台に保つようにしたところ、CO放出量は次第に減少し、図 5. 1. 20 (b) に示すように初期の $1/100$ 以下に下がった。しかしこの量は、ベース真空度 1×10^{-10} Torr におけるCOの残留量に比べるとまだ一桁多いため、さらに焼出し方法の改善をはかる必要がある。

Alの分子線源については、従来から、Alとp-BNが反応してルツボの底がぬけたり、Alのぬれがよいためルツボの出口まではい上ってくる等の問題が指摘さ



(a)



(b)

図 5. 1. 20 分子線源検討時の雰囲気ガス分析

(a) 分子線源組立て直後

(b) ガス出し後

れている。ここでは、これらの現象を緩和する目的で、Ga と Al の混合セルの予備検討を行った。Ga と Al の溶液中の活量係数は 1 に近いため、Ga と Al の蒸気圧成分比は、溶液中の濃度比と、単体の蒸気圧比の積で決まる。900–1000℃のセル温度で、AlAs モル比 0.3 の GaAlAs を成長する目的で、Ga1g に対して Al を 0.7–0.9 g 混合した分子線源を準備した。この方法では最初はほぼ目的の組成が得られるが、回を重ねる毎に AlAs モルが増大した。これは、はじめの溶液の絶対量が少ないため、Ga の優先的蒸発により Al 過多となるためと考えられ、セルの大型化等を行えば実用的な方法となりうる見通しを得た。

以上の検討の後、アンドープの GaAs と GaAlAs からなるシングルヘテロ接合の成長を試みた。図 5. 1. 21 は成長断面の SEM 写真である。30mm 角のウェハ全体にわたり、比較的欠陥密度の少ない鏡面結晶が得られた。

5. 1. 6 MBE 精密制御システムの検討

シリコン・エピタキシャル膜の精密制御を行うために、図 5. 1. 22 に示すような制御システムの開発に着手した。シリコン膜の制御としては、膜厚の一様性および膜の成長速度の制御が挙げられる。シリコンの分子線は、ソースから放射状に放出されるため、シリコン基板上に膜厚が一様には成長しない。そのため、シリコン基板の回転装置を設置し、基板を回転させながらシリコン・エピタキシャル膜を成長

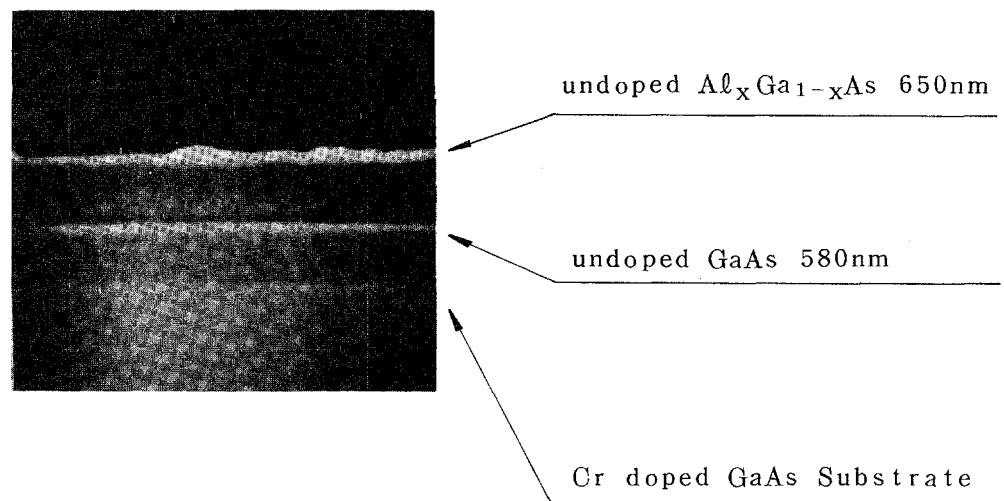


図 5. 1. 21 新型 Al セルを用いて作成した

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ接合

させることにより、 $50\text{mm}\phi$ の試料で膜厚が $\pm 1\%$ 程度の誤差の範囲内で一様に作成出来る見通しを得た。シリコン膜の成長速度については、水晶振動子で膜厚を検出し、あらかじめプログラムされた膜厚成長速度になるように膜厚制御装置により電子銃電源を制御し、約 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 程度の成長速度の制御を行える可能性を得た。

不純物分布の制御についても、開発に着手した。不純物がシリコン膜に取り込まれる量は、シリコン膜の成長速度のみならずシリコン基板の温度に大きく左右される。したがって、基板温度の制御を行うことが必要となるが、従来シリコン基板の温度は、基板付近に設置した熱電対で検出しているため、実際の基板温度とは異なっている。そのため、基板温度を高温光温度計で測定して熱電対の起電力と基板温度の関係を求め、この熱電対を用いて、MBE システムコントローラにより基板加熱用電源のパワーを調節して基板温度の制御する方法を検討した。不純物分子線の制御は、ルツボの温度を変えることにより行っている。したがって、シリコン・エピタキシャル膜内の不純物分布の制御は、シリコン膜の成長速度をはば一定にし、不純物のルツボの温度を変化させることで行うことが出来るが、ルツボの熱容量が大きく不純物分布を細かく制御することが困難である。不純物用のシャッターを開閉することにより、不純物の分子線を変える方法は、簡便なものであるが、より精度の高い制御を行う方式を検討した結果、図 5. 1. 22 の点線内に示すように、スリットを設けた円板を回転させ、分子線をチョップし、スリット幅を変化させることで、分子線量を変える方式が最良であることがわかった。また、シリコン膜の成長

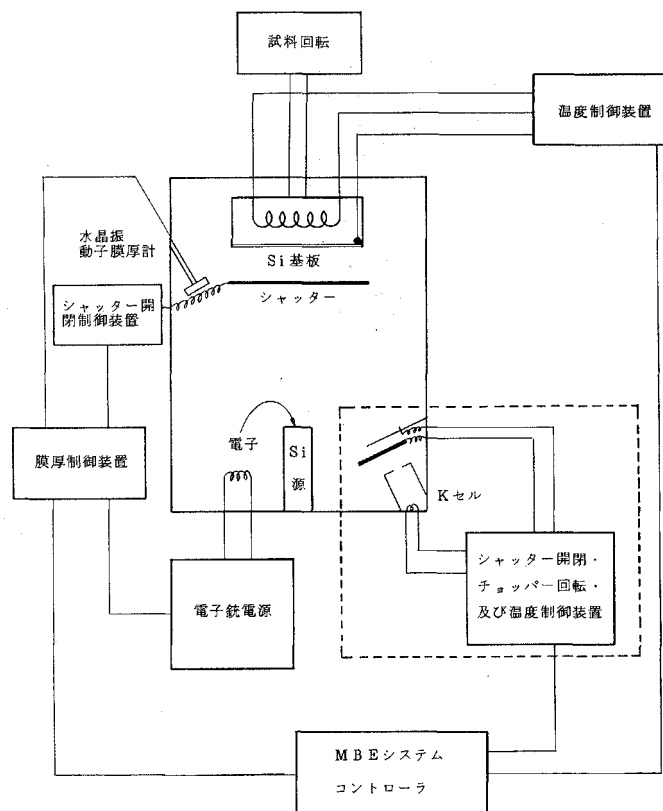


図 5. 1. 22 MBE 精密制御システム概念図

速度の変動は、不純物分布の変動として現われる。シリコン膜の成長速度の制御は、前述の如く、 $0.1 \text{ \AA/s}$ 程度が見込まれており、 $1 \text{ \AA/s}$ で成長させる場合は約 1 割の変動があるものと考えられる。超格子等の素子を作成する場合、膜厚の制御を正確に行わなければならないため、成長速度を遅くして成長させる必要がある。したがって、 $1 \text{ \AA/s}$ 程度の速度を採用する場合には、図 5. 1. 22 に示したような、膜厚制御装置のみによる制御では不充分となる。

現在、 $100 \text{ \AA/s}$ 程度の変動の少ない速度を、チョッパーを用い所定の膜厚成長速度にする方式を検討している。不純物、およびシリコン用のチョッパーの回転数とスリット幅は、MBE システムコントローラで制御し、最終的にはシリコン基板温度、シリコン膜成長速度、不純物用ルツボの温度、不純物分子線およびシリコン分子線のチョッパーのスリット幅の各パラメータに対応する不純物分布を MBE システムコントローラにデータとして蓄え、希望の不純物分布を得るための制御を MBE システムコントローラを介して行う方針である。

次に高温光温度計では測定の困難な基板温度で薄膜形成を行う場合の、温度制御について、その典型例として、 GaAlAs 成長の際の基板温度測定、および分子線源の温度制御について検討した。

GaAlAs の結晶成長の手順としては、基板温度が 350°C に達してから As の分

子線を照射し始め、550℃以上に昇温の後15分程度保持して表面の酸化物を蒸発除去し、580–760℃の成長温度で成長する。このため、300–800℃の範囲で精度の良い表面温度計測法を確立する必要があった。ここでは、基板表面に熱電対を接触させる方法、基板をはりつけたMoブロックの中に熱電対をさしこむ方法、のぞき窓からパイロメータで測定する方法の3つを比較検討した。汚染がなく、簡単な点でパイロメータが最も実用であったが、結晶の輻射率が不明な点と、のぞき窓がAsの付着で曇ってくる点から、二波長パイロメータを用いる必要があった。この出力を基板ヒーターの温度調節器にフィードバックして温度制御することが考えられたが、GaAs上にGaAlAsを成長する場合には、図5.1.23に示したような温度の振動がみられた。この振動は、GaAlAsとGaAsの屈折率差によって成長層内部で多重干渉をおこす結果生じる見かけの変動であり、フィードバック制御を行う上ではじゃまになる。一方、この振動の周期と振幅から、成長層のAlAsモル比と成長速度が計算により求まるために、組成と厚みのリアルタイムモニターに用いることができる。この方法により、GaAlAs成長層の厚みを ~ 200 Åの精度で決定できた。

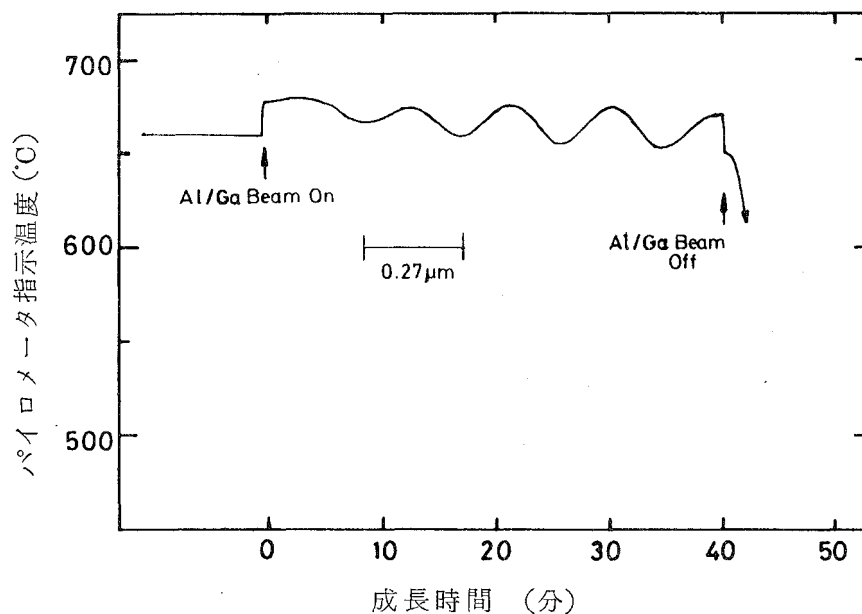


図 5.1.23 パイロメータ温度の時間変化

基板ヒータは、DC電源で加熱し、平衡状態に達した状態で成長を開始した。輻射シールドを十分に行い、基板をはりつけたMoブロックの厚みを3 mmと厚くして熱容量を大きくすることにより、2時間の成長時間内の表面温度変動を ± 3 ℃以内に抑えられることがわかった。

次に、分子線源の温度制御については、Ga, AlとAsでは別の方式が必要であっ

た。GaAlAsとGaAsとの格子整合が良いため、この系ではほとんどの素子の作成にあたって、GaとAlの温度の多少の変動は障害とはならない。Ga, Alの蒸発セルは輻射シールドにより十分断熱されているため、一定の入力パワーで温度が平衡に達した状態で成長を開始すれば、2時間の成長時間内での温度変動は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ と十分小さく抑えられることがわかった。PID方式の温度制御を行う場合には、熱電対と蒸発ルツボとの熱接触が不十分だとハンチングをおこしやすい。

Asのソースとして、GaAsを用いた場合には、温度が 900°C と高く、またギブスの相律により、ルツボ内の蒸気圧はGaAs固体が残っている限り一定に保たれるので、Ga, Alと同様の方法で制御できた。

一方、As単体をソースに用いた場合には、昇華型の蒸発のために、ソースの減少につれて蒸発量が減少してゆくために、何らかの形で蒸発量をモニターして、温度制御にフィードバックをかける必要があった。ここでは、成長室内の真空度がAsの蒸気圧で決まっており、蒸発量に応じて敏感に変化することを利用し、真空度を一定にするように、Asセル用のDC電源の出力パワーを制御する方式を用いた。Asセルの温度が十分落ち着いてから成長を開始することにより、真空度で $7(\pm 1) \times 10^{-7}$ Torr程度の制御性が得られた。この場合、温度が $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ と低く、また大型セルを用いているため温度追随性が悪いことから、PID方式の温度制御は困難であった。今後、真空計出力をPID制御器への入力に用いた自動制御を行う場合には、熱損失を増やす等の工夫が必要と思われる。

5.1.7 超構造格子素子用材料の探索

超構造格子素子を開発するためには、金属の埋込み制御電極を形成する技術確立する必要がある。この構造を実現するには、シリコンエピタキシャル膜上に金属薄膜をエピタキシャル成長した後、グリッド状に加工し、さらにシリコンをその上にエピタキシャル成長することが必要である。ニッケルやコバルトのシリサイドはシリコン上にエピタキシャル成長することが知られている金属材料である。そこで制御電極用金属として NiSi_2 , CoSi_2 を検討することとしたが、界面での歪の少ない、 NiSi_2 をまず検討した。

シリコン上に形成した薄膜シリサイドが、どのような組成になっているかは自明ではない。そこで、バルクの各種ニッケルシリサイドを作成し、その電子構造を調べ、その結果を標準にして薄膜の組成を決定することを考えた。

NiとSiの金属間化合物は、 Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_3Si_2 , NiSi , NiSi_2 , Ni_2Si の6種がある。 Ni_5Si_2 , Ni_2Si および NiSi の3種は真空ブリッジマン法により単結晶を作成した。また Ni_3Si と Ni_3Si_2 , NiSi_2 は真空溶解後、各々の溶解点直下で、100時間真空焼鈍して作成した。

シリサイドの電子構造に関する情報は色々な手法で調べることができるが、ここではX線光電子分光法を用いた。この方法では、化学結合状態を反映して、原子殻電子の束縛エネルギーが変化する、いわゆる化学シフトを検出することができる。従って組成と化学シフトとの間に明確な相関が見出されれば非常に有効な評価手段となる。

図 5.1.24 は、ここで作成した各種ニッケルシリサイドの Si 2p 光電子スペクトルを示したものである。Ni と Si の組成比に対して、Si 2p 光電子の結合エネルギーが系統的に変化していることがわかった。このデータはこれまで報告のなかったものであり、従ってこのデータを標準にすれば、MBE 法で形成するシリサイド薄膜の組成を把握できる見通しがえられた。

今後、Si 2p 光電子だけではなく、Ni 3p, 2p などの光電子スペクトルの詳細な検討を行い、総合的に、シリサイドの電子構造に関する情報を収集し、最適な材料の発見、形成方法を開発する予定である。

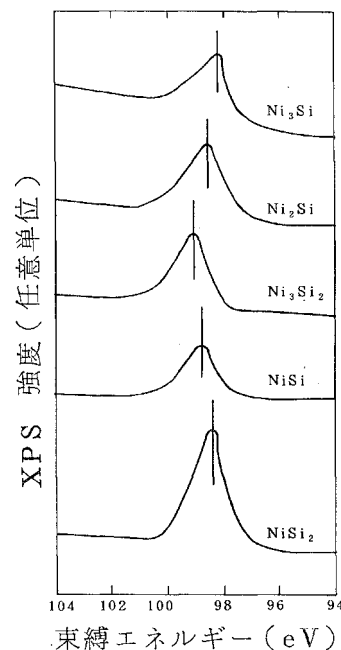


図 5.1.24 Ni-Si 化合物の Si₂p 光電子スペクトル

5.2. 結晶成長・評価技術

5.2.1 緒言

超構造格子素子を作成するために形成する結晶薄膜の、結晶成長および評価に関して検討した。本年度は、結晶薄膜の膜厚制御とシリコン薄膜中に添加された、Ga および Sb 等の不純物を検出する方法についての予備検討を行った。

5.2.2 シリコン MBE 膜の膜厚制御技術の検討

膜厚制御としては、シリコン・エピタキシャル膜の成長速度の制御とウェーハ内

での膜厚を均一とするための制御がある。膜厚の均一性に関しては、石英基板上にシリコンを成長させて膜厚を測定したところ、図 5.2.1 (a)の黒丸で示すような膜厚分布が得られた。

この結果は、図 5.2.1 (b)に示すようにシリコンの分子線の真上に基板がなく、線源からの距離が大となる程、膜厚が薄くなるためである。また、図 (a)の実線は図 (b)に示した配置での膜厚の計算結果であり、シリコン源を点源としたものである。このように、実験値を計算結果が良く再現することから、シリコン源は点源となっていると判断される。また図 (a)に示すように、膜厚分布がほぼ直線的に変化するため、基板を回転しながらシリコン膜を成長させることにより均一な膜厚が得られると期待される。実際、回転を行いシリコン膜を成長させたところ、図 5.2.2 に示す如く、 $\pm 1\%$ 以内の非常に均一性の良い膜厚が得られた。

成長速度の制御は、従来、水晶振動子で検出しながらシリコンを蒸発させるための、電子線の焦点位置を手動で変えることにより行っていた。そのため、シリコン膜成長時間と膜厚の関係は図 5.2.3 (a)に示すように、膜成長速度にかなりの変動が生ずる場合がある。このような成長速度の変動は、不純物分布を制御する場合の障害となる。そのため、膜成長速度の制御を行うことにより、図 5.2.3 (b)に示す如く、一様な成長速度が得られるようになった。しかしながら、現在の膜成長速度の制御法では、細かく成長速度を制御することが出来ないため、前述の新方式の膜厚制御装置を用いて電子銃電源のパワーを制御する方式を検討した結果、 $\pm 0.1\text{\AA}$ 程度の膜厚成長速度の制御を行える見通しを得た。

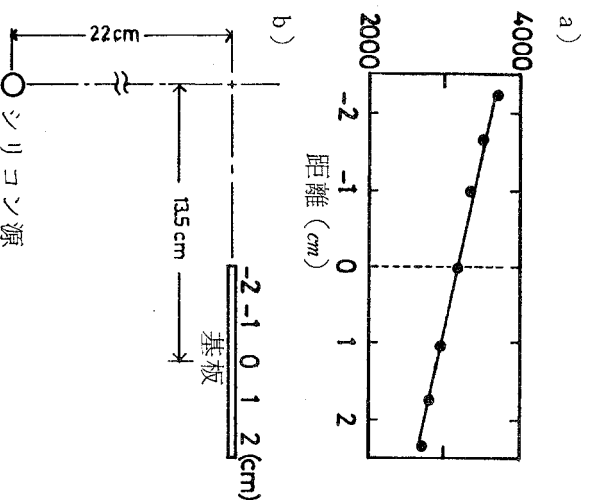


図 5.2.1 シリコン膜厚分布

- (a) 膜厚分布 実線は計算値
(b) 分子線源と試料との位置関係

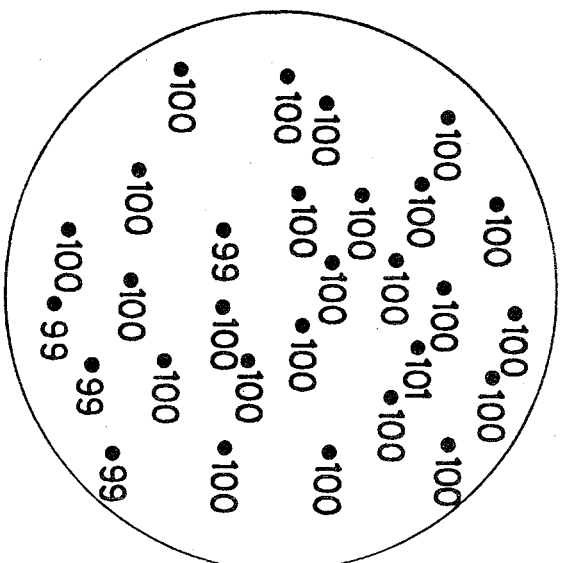


図 5. 2. 2 基板回転を行った場合の膜厚分布
(50mmφ 基板)

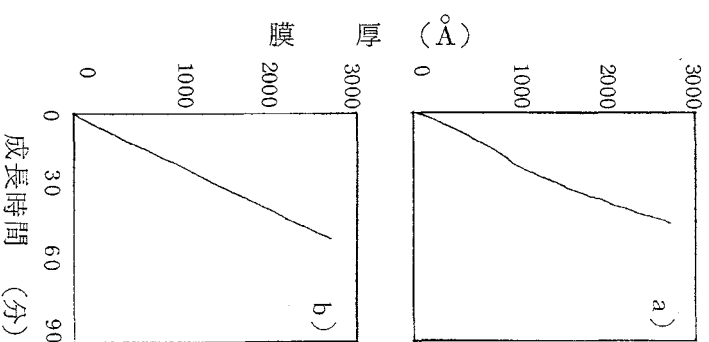


図 5. 2. 3 Si 成長膜厚の時間変化

5. 2. 3 シリコン中の超格子様不純物検出手法の開発

超構造格子素子作成に必要な不純物の導入の様子を分析、評価するための不純物検出手段の検討を行った。シリコン中では、ppm 程度の極くわずかの不純物の量が問題となり、また、濃度プロファイルを知るためには、深さ方向の不純物分析ができないなければならない。以上の観点から、現有の物理分析で検出限界が優れて、かつ深さ方向の分析も可能なイオンマイクログラフィによるシリコン中の不純物検出法の開発を行った。

不純物としてGaをわずかにドーピングしたシリコン分子線成長膜中の不純物分析を行った。直流増幅器を用いた不純物分析結果を図5.2.4に示す。Gaを検出することはできなかった(10 ppm以下)。一方、検出感度を向上させるため、直流増幅方式からパルスカウント方式に改良して、Gaの含有量を求めたところ、0.3カウント/秒程度の極く弱い強度のGa⁶⁹が観測できた。検出感度は直流増幅器の場合、1秒当たり10~100個のイオンを検出できるのに対して、パルスカウントでは、0.1個/sの感度がある。したがって、検出感度としてはパルスカウント方式の方が、百倍以上優れている。今後、パルスカウント方式によるイオンマイクロアナライザーを用いて、微量の不純物の定量分析法を確立する予定である。

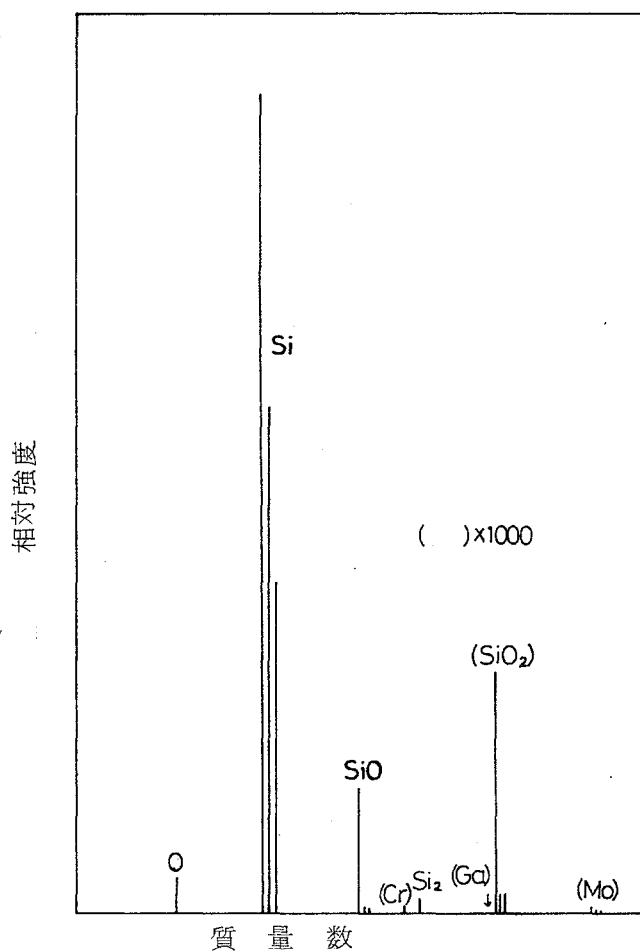


図 5.2.4 直流増幅方式によるマスペクトル

5.3 加工・プロセス技術

5.3.1 予備調査

超構造格子素子を作成する際の最も重要な加工技術は、埋込み電極の微細加工である。この電極の幅は2000Å程度であり、この幅を精度よく、かつ均一に作成する必要がある、そのための微細加工技術について予備調査を行った。

現在開発されている微細加工技術のうち、この埋込み電極形成に利用できるものは、X線リソグラフィ技術である。しかしながら、この方法は現在まだ開発段階であり、しかも高額の装置開発費を要する。ところで、超構造格子の埋込み電極の形状は、節状であり、単純な線形電極の繰返しである。従って、レーザ光の干渉を用いてもこのような電極の形成は可能であり、予備検討用電極形成技術として利用できる見通しがえられた。

5.4 素子設計・評価技術

5.4.1 緒言

新しい素子である超構造格子素子を設計するためには、従来のデバイス解析手法に加えて、微小領域でのキャリアの挙動についてまで、正確に把握できる解析手法を開発する必要がある。本年度はその一歩として、これまでに開発されている、二次元解析プログラムを発展させ、超格子様に添加された不純物層を有する素子の動作解析を行ってその有効性を確認した。

また、超構造格子素子を構成する各種薄膜界面を評価する方法に関して予備調査を行った。

5.4.2 二次元解析プログラムの開発

超構造格子の特徴を生かし従来にはない新デバイスを開発するには精密なデバイス設計、評価技術の開発が必要である。こうした要求に答えるべく、近年、数値解析を駆使した精密デバイスモデリングの研究が精力的に進められている。本節では、超構造格子素子設計のため開発に着手した『二次元解析プログラム』について、まず始めに、その物理基本式と解析手法について述べ、続いて、上記プログラムを具体的な素子構造に適用し、解析・評価した結果について報告する。

(i) 物理基本式

半導体素子内部のキャリアの運動を記述する基本式は、電位・電界を決めるポアソン方程式と、キャリア分布の状態を決める電流連続の式に帰することができる。即ち、

$$\nabla^2 \psi = -\frac{q}{\epsilon} (N_B - n + p)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{J}_n + G - R$$

$$\mathbf{J}_n = n \mathbf{v}_n + D_n \nabla n$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_p + G - R$$

$$\mathbf{J}_p = p \mathbf{v}_p - D_p \nabla p$$

ここに、 n 、 p は電子、ホール密度を、 N_B はイオン化不純物濃度で、ドナー、アクセプタ濃度を N_D 、 N_A とする時

$$N_B = N_D - N_A$$

となる。また、 v_n 、 v_p は電子、ホールのドリフト速度を、 D_n 、 D_p は電子、ホールの拡散係数をそれぞれ表わし、これらの値は、電界 E

$$E = -\nabla \psi$$

に依存する。従って、上記物理基本式は数学的には、互いに結合した『連立偏微分方程式群』として記述される。

実際の素子構造と「数学モデル（連立偏微分方程式）」との対応は境界条件のセットの仕方において表われる。

(ii) 新構造素子と境界条件

微細加工技術の進歩により、素子構造は年々、微細化されてきた。しかし、微細化構造には、単なる構造の微細化という製造技術上の問題だけでなく、物理現象から制約を受ける「物理限界」の壁が存在する。微細化を阻む主要因は

- (1) パンチスルー
- (2) V_{TH} -shift
- (3) ホットキャリア効果
- (4) 基板不純物分布のゆらぎ

等である。

基板にドーパされた不純物は、マクロにみれば、一様に分布している。しかし、 $0.1\mu\text{m}$ のオーダーでみれば、不純物の存在は一様にドーパされた平均値ではなく、むしろ、一つ一つの粒子としての存在がみえはじめてくる。この時、ドーパされた不純物の分布の仕方とそのバラツキ状態は、素子の電気的特性にも影響を及ぼしてくる。こうした問題は $1\mu\text{m}$ 以上の素子では考察する必要もなかったが、 $0.1\mu\text{m}$ オーダーの素子を考える時には本質的な問題となってくる。

(1)~(4)に列記した問題を解決するためにはMBE 技術を駆使して不純物分布を原子層オーダーで制御し、物理現象それ自体を制御して行くことが必要となってくる。そこで本報では図 5.4.1 に模式的に示すような不純物を原子層オーダーで制御する Atomic - Layer - Doped Structure (以下、ALD 構造と略記) を提案し、その効果を二次元解析プログラムを使って評価して行く。ここでは参考として、通常構造 MOSFET も解析し比較の対象として行く。

さてここで、図 5.4.1 に示されるような素子構造を具体例としてあげ、数学モデルの境界条件について考えて行く。まず始めにポアソン方程式についてみると、各電極に与える外部電源電圧が、そのまま各電極における境界値として与えられる。

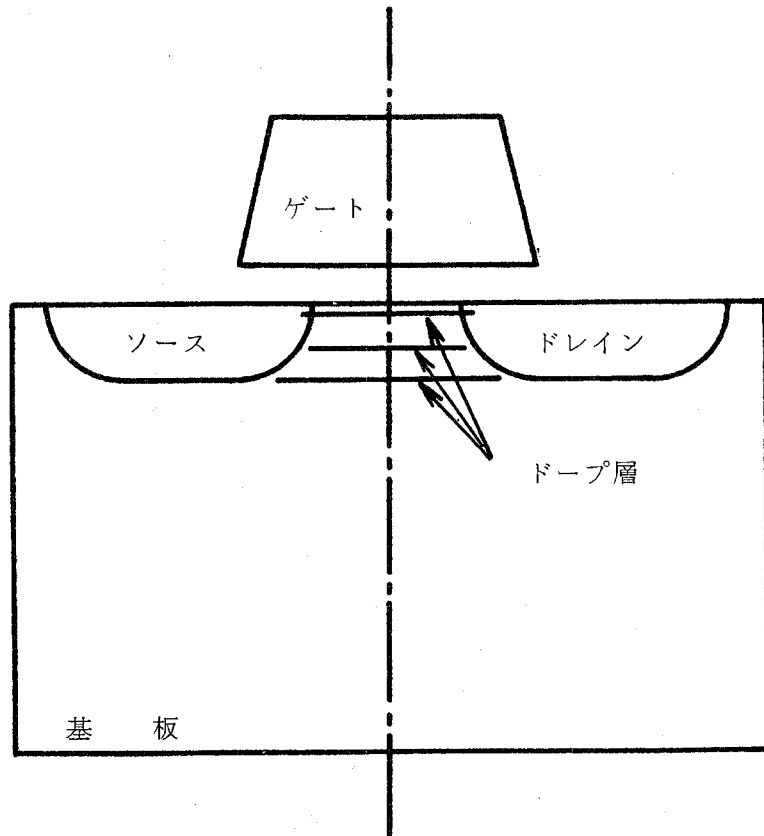


図 5. 4. 1 ALD-MOS の素子断面図

ただし、素子内部では $p-n$ 接合における拡散電位差が熱平衡状態でも存在する。従って、どれか 1 つの電極をポテンシャル ψ の基準値に選ぶと、例えば、基板電極を基準値に選択した場合、ソース、ドレイン電極におけるポテンシャルの境界値は外部から与えた電源電圧プラス拡散電位差となる。

また、ポアソン方程式の右辺には、基板不純物濃度分布を表わす N_B が存在する。ALD 構造は、数学的にはこの N_B の分布状態に集約される。即ち、通常構造の MOSFET では N_B の値は場所に存在せず一定値をとるが、ALD 構造では、ALD 層の存在するところで N_B に極端に大きな値が代入されることになる。本報では一つの仮定として、ALD 層の存在を、 N_B の中で、ガウス分布で近似し表現する。即ち、

$$N_B = \sum_{i=1}^L \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp - \frac{(y - y_i)^2}{2\sigma_i^2} + N_{B0}$$

とする。ここに N_{B0} は場所に依存せず background に存在する不純物濃度で、第一項が ALD 層（複数層（ L 層））に対応する。 y が深さ方向の座標である。原子層単位で制御される ALD 層の場合、 σ の値は非常に小さく、数～数 $10 \text{ \AA}$ のレンジにある。

10 Å 程度の非常に小さい領域を、ミクロンオーダーの素子の大きさ（基板厚さ）の範囲で解析を行うには、数値計算上の格子間隔をせまくする必要があり、従って、格子数の大きな系となってしまふ。しかも、キャリアの存在する領域は局所的に狭い領域となる。このように、きわめて極端な分布をもつ系を、安定に数値解析を行うことは、数値計算上、非常に困難な問題である。こうした問題に対処するため、数値計算に適したモデル化を行う必要がある。

まず第一に、定常問題のみを考えると、

$$\partial/\partial t = 0$$

である。また、MOS型の電界効果型デバイスを考えた場合、基本的にはG、R項を無視することができる。従って、電流連続の式は、

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

と簡単化できる。さて、発散が零のベクトル場に対してはベクトルポテンシャルが存在して、

$$\mathbf{J} = J \nabla \times \vec{\theta}$$

と書くことができる。これは数学的に厳密な変数変換であって、何らの近似も含まない。ここに、Jは規格化定数である。今、変数Jから変数 $\vec{\theta}$ に“変数変換”を行ってみると $\vec{\theta}$ は素子内部でゆるやかに変化する関数となる。即ち、数値計算に適した解析方法となる。本報では θ を解く方法（キャリアの流れを流体問題にたとえた場合、 θ は“流れ”を表わす）、『流れ関数法』を用いる。

θ の境界条件は規格化定数Jの導入により0と1のみから形成することができる（従って、 θ の値も0から1の間をゆるやかに変化する）。このように流れ関数法は境界条件が単純化されると共に、0と1の2値で、しかも固定値境界となるため、数値計算の安定化にも有利である。

(iii) ALD 構造素子の二次元解析

ここでは二次元解析結果の物理的意義を中心に調べて行く。まず始めに、通常型MOSFETのnormal operationの様子を解析した結果を図5.4.2に示す。ドレイン空乏層内に等電位線が集中し、逆に電流線はソース側で表面に集中し、いわゆるMOS反転層を形成していることがわかる。電流線はチャネルのほぼ中間付近から基板表面を離れ（いわゆるピンチオフ点）、基板内部へ広がっていく様子が示される。

さて、前図は実効ゲート長が2 μmと比較的長い例であった。これを短チャネル化した場合どうなるかを示したのが図5.4.3(a)である。ソース領域を出た電流線はMOS反転層を形成することなく、基板内部に広がって流れている。これは、正に、パンチスルーの状態であり、短チャネル化を阻む最も大きな物理限界である。

パンチスルーをおさえ、normal operation を行わせるためには、この電流の基板方向への広がりをおさえねばならない。このために高濃度極薄層であるALD層を基板表面近傍に設置する構造を提案する。二次元解析を行った結果は同図(b)に示される

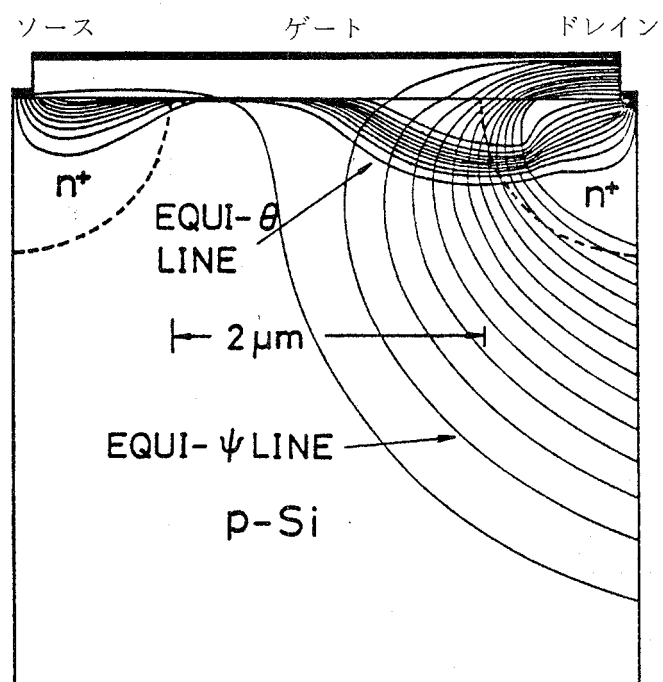
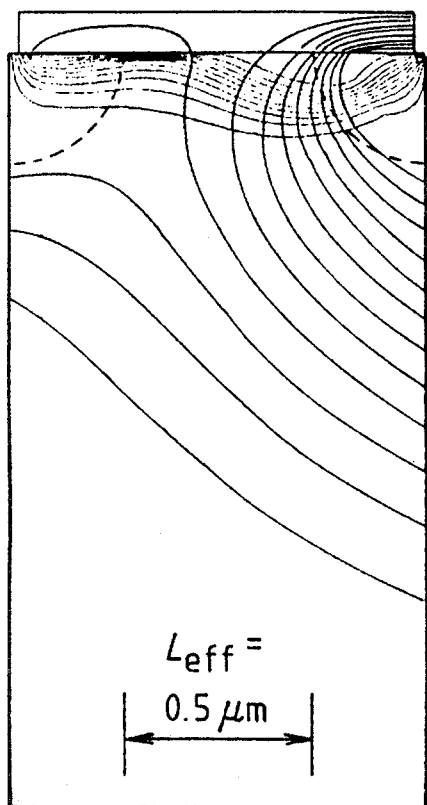
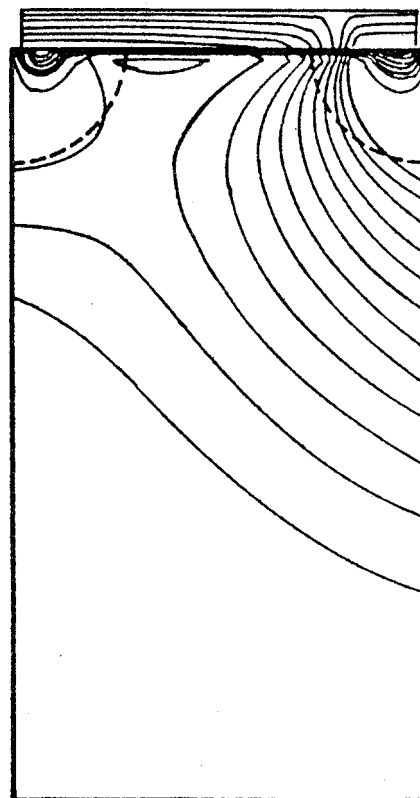


図 5.4.2 通常型MOSFETの二次元解析結果



(a)



(b)

図 5. 4. 3 短チャネルデバイスの二次元解析結果. 等ポテンシャル線と電流分布図

(a) 通常型 MOSFET (b) 一層 ALD 構造 MOSFET

如く、電流の基板方向への広がり、を、ほぼ完全におさえることが可能となっている。このように原子層オーダーで制御するALD層は、素子内部の物理現象を直接制御する上で有効な方法であることが確認された。

さて、パンチスルーを完全な形でおさえるには、電流パスの広がりをおさえることと共に等電位線のドレイン側からソース側への広がりも又、おさえなければならぬ。この発想のもと、最も等電位線の広がり易い深さに一層ALD層を設け、更に一層、しきい電圧制御用に設けたのが図5.4.1である。この図では、基板表面から深さ方向にpnpの三層構造を成している。

解析結果を図5.4.4に示す。等電位線は複雑な形状をなしているが、表面にMOS反転層を形成している。事実、電流線は図5.4.5に示す如く、基板極表面に局在化している。

こうした効果の評価は、しきい電圧 V_{TH} のゲート長依存性を調べることにより明らかとなる。即ち、図5.4.1に示すような構造において、素子寸法(ソース、ドレイン方向の長さ)をパラメータとして、しきい電圧 V_{TH} のゲート長依存性を解析したのが図5.4.6である。ALD一層構造にくらべ、ALD三層構造での V_{TH} -shiftの改善はめざましい。事実、 V_{TH} -shiftによるゲート長の限界がサブミク

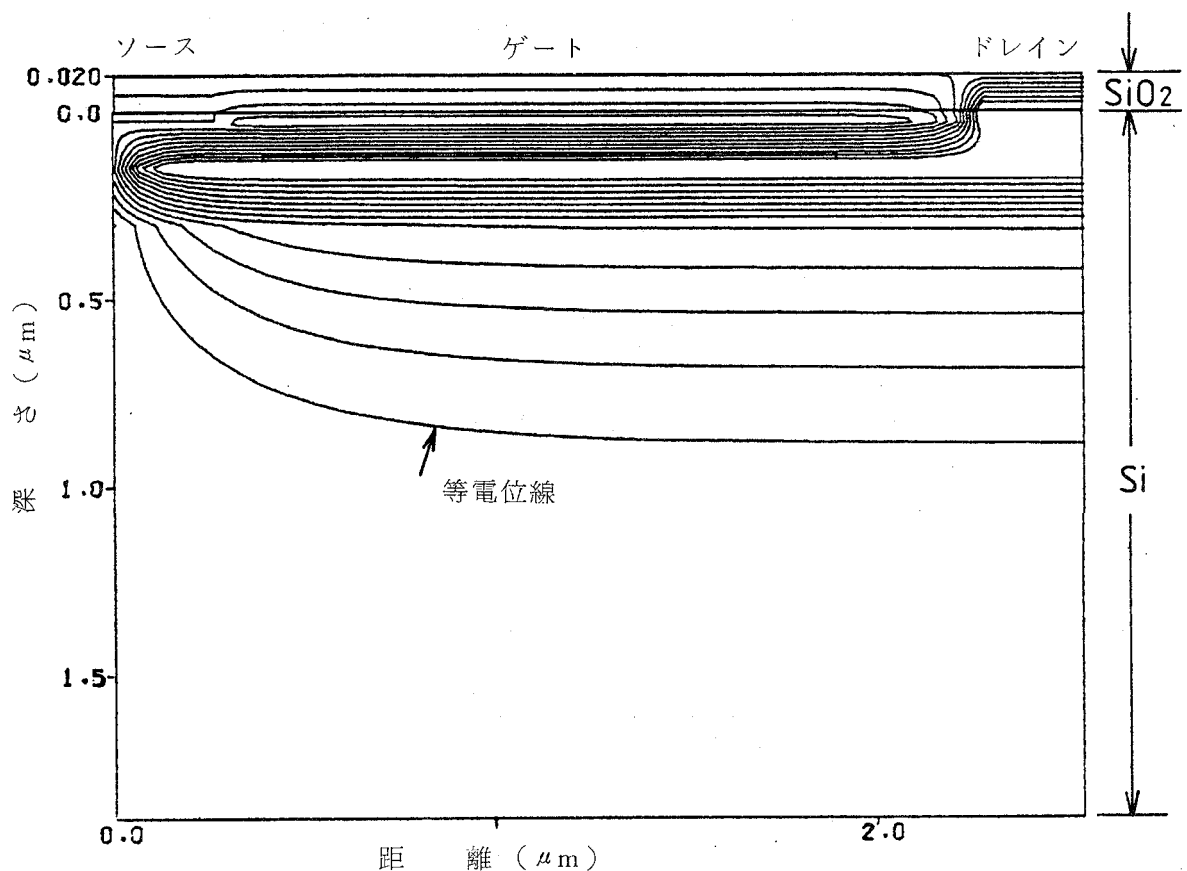


図 5.4.4 電 位 分 布

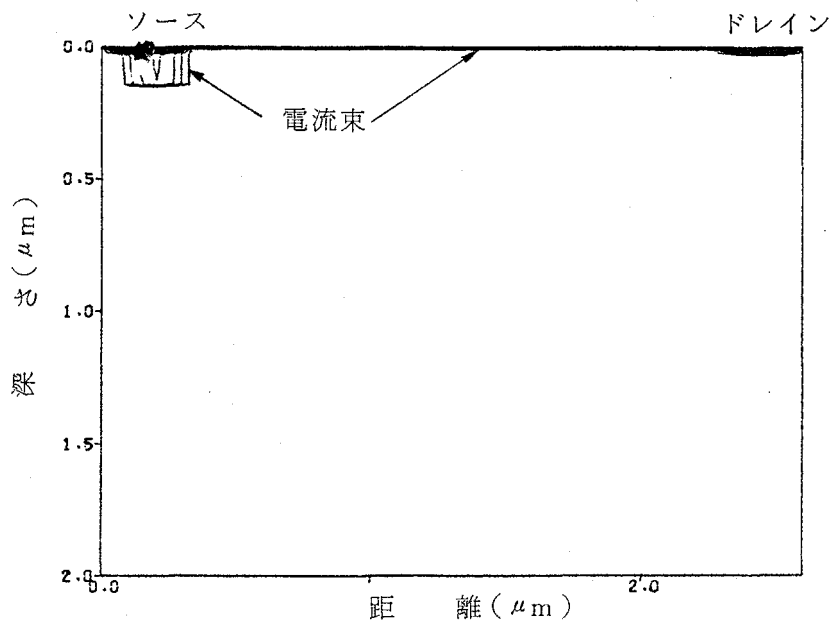


図 5.4.5 電 流 分 布

ロン領域に達していることが明らかにされている。通常型 MOSFET では V_{TH} - shift から制限されるゲート長限界は、スケールダウンの理論を使っても電源電圧を下げられないため、 $1.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 程度になってしまう。これに対し ALD 構造素子では、図 5.4.6 から明らかなごとく、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度まで可能となる。

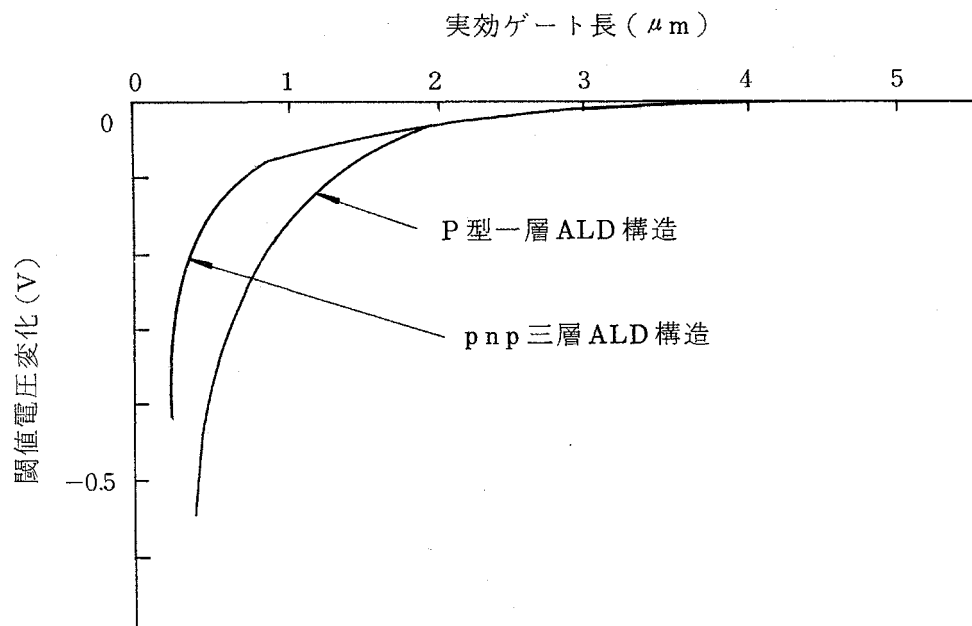


図 5.4.6 閾値電圧のゲート長依存性

このようにALD構造は素子動作に重要な影響を及ぼすことが明らかにされ、有効な構造であることが判明した。ALD構造では、動作の本質は高濃度極薄層で決められるため、backgroundとなる基板不純物濃度は低くてよい。従って、基板不純物分布のゆらぎによる素子特性の悪化は問題がなくなる。このように、ALD構造は最初に述べた短チャネル化を阻む四つの現象の内、三つまで（パンチスルー、 V_{TH} -shift、基板不純物分布のゆらぎ）を有効におさえることが可能である。最後に残されたホットキャリアの問題であるが、ALD層を従来のMOS型構造に適用した場合、電界集中はドレイン側ゲート端のみで決まる。従って、ALD構造を採用した場合、ホットキャリア効果により、これまでの構造より特性が悪化することはないと考えられる。

以上、ALD構造の提案とその効果の検証を進めてきた。ALD構造には多くの利点があり、更に、今後検討を進め、より良い素子構造を開発していきたい。また、一方では、新構造素子を素速く評価するため、プログラム開発も準備しなければならない。今後は、より一層一般化、精密化されたプログラムの開発をめざして行く。

5.4.3 材料評価技術の調査

半導体表面や、金属と半導体との界面の電子構造を調べる手法としては、光電子分光法やオージェ電子分光法等がある。このうち、光電子分光法については、前章で述べたように、電荷の移動に関する情報や、価電子帯構造に関する情報をうるのに有効である。特に、超構造格子素子を作成するさいに使用する、シリサイド膜の構造を調べるのに有力な手段となりうる。詳細な情報をうるには、光源の波長を種々変えることが望ましいが、そのためには、軌道放射光を利用するのが最も有効であることがわかった。

オージェ電子分光は、関与する粒子が多体であるため、解析がむずかしいが、半導体や金属の場合には電子あるいは正孔が比較的非局在化するため、とりあつかいがやや簡単になる。装置的にも簡便で、In situ観測が行えるのでやはり有効な手段である。

以上の方法は電子構造を反映した情報をうるものであり、原子構造に関しては間接的に推察することになる。電子線回折法は原子構造を調べる方法として一般に利用されるが、表面上の異原子、分子の吸着位置を直接知ることができない。これに対して、イオン散乱法（ISS）は実空間で表面状態を調べることができる特徴がある。従って、電子線回折法と併せて、イオン散乱法を利用することにより、表面・界面の原子構造に関する精度の高い情報がえられることが、予備調査の結果、判明した。

5.5 今後の研究課題

超構造格子素子の研究開発はその緒についたばかりであり、解決すべき研究課題は多い。当面は、その基礎技術である分子線エピタキシー(MBE)、特にシリコン系材料のMBE技術を開発することが急務である。本年度に開発した、清浄基板作成法を足場に、次年度は良質のMBE膜作成技術の開発に本格的に取り組む必要がある。さらに、不純物ドーピング技術を開発し、精密制御技術とあわせて、MBE基礎技術の確立を計ることが必要である。また、埋込み制御電極の作成技術の開発も大きな課題であり、この制御電極用材料としてのシリサイドの形成技術の研究開発を早期に立上げる必要がある。

6. 研究発表、講演、文献、特許等の状況

6.1 研究発表、講演、文献の状況

題 目 Low-Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application
 to Silicon MBE

投稿先 第2回分子線エピタキシーに関する国際シンポジウム

6.2 特許等の状況

な し

7. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況

な し

8. その他

な し

9. むすび

超構造格子素子にかかわる基礎技術の開発を行った。

超構造格子素子作成の基本技術である、分子線エピタキシー（MBE）法の開発を目標に、主として次の課題について研究開発を行った。すなわち、シリコン清浄表面作成にかかわる技術の開発、分子線源の開発、および素子設計のための二次元解析プログラムの開発等である。

清浄表面は、良好なMBEを行うための必須条件であり、その為の各種方法について比較検討を行った。その結果、これまでにない低温処理で、十分MBEに利用可能な清浄表面を作成しうる方法を開発することができた。これは、化学処理と低温熱処理とを併用する、低温サーマルエッチング法である。

分子線源については、分子線の純度を向上し、エピタキシャル膜の特性を向上させるためには大型化することが必要であることがわかり、大型分子線源の開発を行った。

超構造格子素子は、従来のデバイスの範囲に入らない、新しい素子である。従って超構造格子素子を設計し、また特性を解明するためには、新しい解析手法の開発が必要である。そのために、従来の二次元解析プログラムを改良、発展することを行った。そしてその結果を、超構造格子様に不純物をドーピングした素子（MOSFETを例としてとり上げた）の動作解析に適用することにより、この解析手法の有効性を確認することができた。

これらの成果をふまえ、次年度は、超構造格子素子作成のための基礎技術である、シリコン系分子線エピタキシー技術の開発と、埋込み制御電極形成技術の開発のためにシリサイド膜形成技術の開発を行う。

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ、通商
産業省工業技術院次世代産業技術企画官の許可を受
けて下さい。

電話 03-501-6095 （直通）