

## 水素化によるⅢ—Ⅴ族化合物半導体結晶欠陥の制御



研究ノート

杉野 隆\*

## 1. はじめに

ガリウム砒素(GaAs), インジウムリン(InP)等のⅢ—Ⅴ族化合物半導体はシリコン(Si)より高移動度を示し, かつ直接遷移型のバンド構造を有していることから, 高速電子デバイス, 発光デバイスに最適な材料として注目され, 研究開発がすすめられてきた。これらの材料の結晶育成については, バルク結晶の大口径化および結晶中の転位密度の低減が図られ, さらにそれを基板として液相エピタキシャル法, 有機金属気相成長法, 分子線エピタキシャル法といった結晶成長技術の開発により, 良質な多層薄膜結晶の育成が可能となった。また, 半導体中への不純物添加技術としてイオン注入技術が実用化され, 今日の電子デバイス集積化プロセスに不可欠な技術となっている。これらのプロセス技術の進展によりⅢ—Ⅴ族化合物半導体を用いて, 発光ダイオード, 半導体レーザー, GaAsショットキー電界効果トランジスタ(MESFET)等が具現化され, 実用段階に達している。しかしながら, 半導体の主流をなすSiにおいて最も基本的なデバイスと言える金属—酸化物—半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)に匹敵するデバイスは開発途上であり, 実用化には相当時間を要すると考えられる。

MOSFETにおいて重要なゲート酸化膜の形成はSiの熱酸化によって行なわれるので絶縁体膜—半導体界面がSi結晶内部に形成される。このため, 界面準位の発生が抑制され, 良好な接合が得られる。一方, GaAsやInPにおいてはSiと同様の絶縁体膜形成プロセスを用いることができず, 現状では半導体表面に絶縁体膜

を堆積せざるを得ないため, 半導体の表面欠陥が絶縁体膜—半導体接合の特性に大きく影響するという問題を残している。それ故, 表面準位密度の低減に関する研究が不可欠であり, 注目されている。

半導体の表面準位密度は表面に付着したイオン化不純物や表面のダングリングボンド等に起因するので, これを低減するために表面の清浄化および表面準位の不活性化が検討されている。

表面の清浄化については, 絶縁体膜を堆積するチェンバー内に, 先ず, エッチング用ガスを導入し, その光分解によって半導体表面をエッチングし, その後, 絶縁体膜の堆積を連続的に行なう所謂in situプロセスの研究が進められ, Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As結晶で表面準位密度が $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ EV}^{-1}$ まで低減することが示された<sup>1)</sup>。半導体表面をエッチングした後, 空気中への露出を避け, 汚染を防止すると同時に, 光を用いることによりプロセスの低温化が可能となる点で注目される。

結晶表面のダングリングボンド等に起因する表面準位密度の低減のためには, 人為的にダングリングボンドに原子を安定に結合させて終端することが考えられ, その代表的なものとして水素が用いられる。先ず, Siアモルファス半導体においてその効果が示され<sup>2)</sup>, その後Si結晶に水素化が応用され, 多結晶境界の不活性化<sup>3)</sup>や浅い不純物準位の不活性化<sup>4)</sup>が示された。

## 2. GaAsの水素化

1982年に初めて多結晶GaAs中の深い準位が水素化によって不活性化される<sup>5)</sup>ということが報告されて以来, 今日までに20件程度の論文が発表されている。Siを添加したn型GaAsを用いた研究が大半を占め, 水素化によるキャリア濃度の減少やフォトルミネッセンススペクトル

\*杉野 隆 (Takashi SUGINO), 大阪大学工学部, 電気工学科, 助教授, 工学博士, 半導体工学

の変化よりSiドナー準位の不活性化が示された<sup>6)7)</sup>。また、Si以外の浅いドナー不純物も水素原子によって不活性化されることが表わされた<sup>8)</sup>。アクセプター不純物である炭素(C)についても水素によって不活性化され、高抵抗化することが示され、この効果を応用して半導体レーザーが作製されている<sup>9)</sup>。Siを添加したAlGaAs中に見られるDXセンターに対しても水素原子による不活性化が認められている<sup>10)</sup>。以上のようなGaAsの水素化についての研究成果が発表されているが、表面準位密度の評価までには至っていない。

### 3. InPの水素化

GaAsに比べ、InPの水素化に関する研究はこれまでほとんど見られず、昨年初めて低エネルギー水素イオンビームを用いた研究が報告されたに過ぎない<sup>11)</sup>。

GaAsの水素化は、通常、試料を200~300°Cに保ち、水素プラズマに露出させることにより行なわれるが、InPにおいて同様の処理を行なうとInP結晶表面でのリン(P)の解離が生じ表面が荒れ、インジウム(In)リッチの表面層が形成される。これがプラズマによるInPの水素化についての研究が積極的に行なわれなかった理由の一つであるのかもしれない。

我々はInP結晶表面でのPの解離を抑制するため、Pを添加した水素プラズマでInPを処理することを考え、フォスフィン(PH<sub>3</sub>)と水素の混合ガスのグロー放電により生成したプラズマを使用した。試料温度を250°Cに保持し、プ

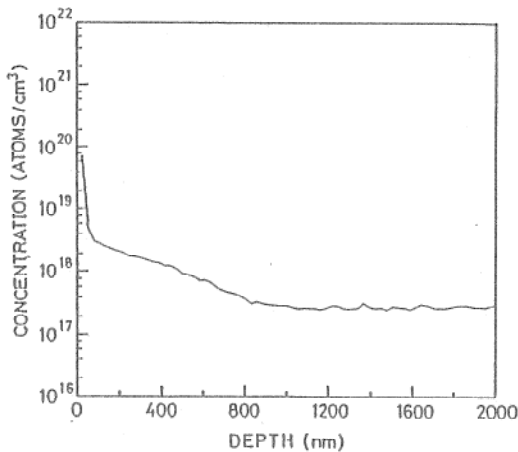


図1 水素濃度の深さ分布

ラズマ処理時間を3時間まで行なったが、Pの解離が抑制され、処理後も表面が荒れることなく鏡面が維持された<sup>12)</sup>。

プラズマ処理されたInP結晶内の水素の分布を調べるため、二次イオン質量分析(SIMS)を行なった。その結果を図1に示す。250°Cで1時間処理した場合、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度を有する水素が表面から深さ500nmまで拡散していることが認められる。

フォトルミネッセンス測定を77Kで行ない、水素化されたInP表面を評価した。図2はプラズマ処理時間に対する発光強度の変化を示したものである。測定された発光強度はプラズマ処理を行っていない参照試料の発光強度で規格化されている。水素化によって発光強度が2倍程度に増加することが示された。この発光強度増加のメカニズムは明らかにされていないが、主要因として次の三点が考えられる。(1)再結合中心としてはたらく表面準位が不活性化されることによって表面再結合速度が低下する。(2)プラズマ処理によって表面に付着した酸化物の除去およびPの解離に起因した準位の形成によって表面でのフェルミエネルギーの位置が変化し、バンドベンディングが減少する。(3)結晶内に存在する非発光再結合中心が不活性化される。水素化処理表面での発光強度はこれらの要因が合成された結果として与えられる。表面を100nm程度エッチングにより除去した後の発光強度は1.3倍程度になるが、まだ増加が認められる。これは結晶内の非発光再結合中心が水素化によって不活性化された効果であると考えられる。

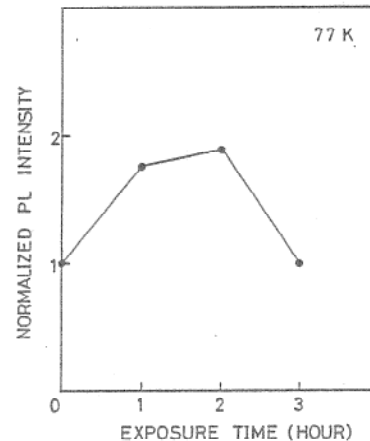


図2 フォトルミネッセンス強度のプラズマ処理時間依存性

## 4. おわりに

プラズマ処理によるInPの水素化を行ない、その効果をフォトルミネッセンス測定によって評価したが、今後、水素化処理表面での発光メカニズムを一層明らかにしていくと同時に、絶縁体膜—半導体構造を形成し、表面準位密度の評価も行ない、電子デバイスへの可能性を検討する。

## 参 考 文 献

- 1) A. Aoki et al.; Electronics Lett. 23 (1987) 891.
- 2) W.E. Spear et al.; Solid State Comm. 17 (1975) 1193.
- 3) C.H. Seager et al.; Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 337.
- 4) J.I. Pankove et al.; Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1100.
- 5) S.J. Pearton; J. Appl. Phys. 53 (1982) 4509.
- 6) J. Cherallier et al.; Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 108.
- 7) J. Weber et al.; Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1181.
- 8) S.J. Pearton et al.; J. Appl. Phys. 59 (1986) 2821.
- 9) G.S. Jackson et al.; Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 691.
- 10) R. Mostebaoui et al.; J. Appl. Phys. 64 (1988) 207.
- 11) P. Viktorovitch et al.; Appl. Surf. Sci. 31 (1988) 317.
- 12) T. Sugino et al.; Appl. Phys. Lett. to be published.

