

平成 21 年度 修士論文

**MOVPE 法における新規 *in situ* パッシベーションの開発による  
n-GaAs MOS の界面準位低減**

Suppression of n-GaAs MOS interface state density by the development of novel *in situ* passivation with MOVPE

2010 年 2 月 9 日 提出

指導教官 杉山正和 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 370-86499

寺田雄紀

# 目次 Contents

<b>CHAPTER 1</b> 序論 .....	1
1.1. 集積回路の高性能化と既存製造技術の限界 .....	1
1.2. III-V 族化合物半導体 .....	2
1.2.1. III-V 族化合物半導体と高移動度チャネルとしての可能性 .....	2
1.2.2. チャネル応用への課題と界面準位 .....	4
1.3. 表面パッシベーション .....	5
1.3.1. <i>ex situ</i> 処理 .....	5
1.3.2. <i>in situ</i> 処理 .....	5
1.3.3. 表面再構成の効果 .....	6
1.4. 本研究のアプローチおよび構成 .....	6
<b>CHAPTER 2</b> 実験の手順, 装置および測定原理 .....	9
2.1. 実験手順 .....	9
2.2. MOVPE 装置 .....	10
2.3. <i>In situ</i> RAS 観察 .....	12
2.4. MOS プロセスおよび関連装置 .....	13
2.5. C-V 測定 .....	14
2.5.1. 理想 MOS 構造の C-V 特性 .....	14
2.5.2. Terman 法の原理 .....	17
2.5.3. 解析の実際 .....	18
2.6. XPS(X 線光電子分光法) .....	18
2.6.1. XPS(X 線光電子分光法) .....	18
2.6.2. XPS の原理と定性分析 .....	20
2.6.3. 化学結合状態分析 .....	21
2.6.4. 組成の定量分析 .....	23
2.6.5. 角度分解 XPS による深さ方向分析 .....	24
2.7. $\mu$ PL 装置 .....	25
<b>CHAPTER 3</b> <i>In situ</i> H <sub>2</sub> S 処理 .....	26
3.1. <i>In situ</i> S 終端処理 .....	26
3.1.1. GaAs(001)表面再構成 .....	26
3.1.2. 表面再構成 .....	27
3.1.3. H <sub>2</sub> S 遮断時温度 .....	28

3.2.	In situ H <sub>2</sub> S 処理による c(8×2)表面再構成	30
3.3.	本章のまとめ	33
<b>CHAPTER 4</b>	<b>Al パッシベーション</b>	<b>34</b>
4.1.	Al パッシベーション膜厚の効果	34
4.1.1.	酸化抑制効果	34
4.1.2.	成長速度に関する考察	35
4.1.3.	電気特性に対する効果	37
4.2.	表面再構成の効果	38
4.3.	本章のまとめ	40
<b>CHAPTER 5</b>	<b>AIP パッシベーション</b>	<b>41</b>
5.1.	TBP 分圧の効果	41
5.1.1.	TBP 分圧による特性改善	41
5.1.2.	TBP の導入によるモロロジー改善	43
5.2.	成長温度の効果	44
5.2.1.	温度領域 I: 550°C~650°C	44
5.2.2.	温度領域 II: 400°C~600°C	46
5.2.3.	成長温度に関する考察	49
5.3.	膜厚の効果	52
5.3.1.	角度分解 XPS による界面構造解析	52
5.3.2.	界面層構造モデルの比較	54
5.3.3.	各種特性とパッシベーション層厚の関係	57
5.3.4.	電気特性とパッシベーション層厚の関係	59
5.3.5.	MOS プロセス検討	63
5.3.6.	熱処理条件の検討および再現性の確認	66
5.4.	界面準位密度とパッシベーション層厚に関する考察	72
5.4.1.	薄い Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 領域	72
5.4.2.	厚い Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 領域: モロロジーの影響	72
5.4.3.	厚い Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 領域: 膜中トラップの影響	74
5.4.4.	界面準位密度とパッシベーション層厚に関するモデルの総括	76
5.5.	本章のまとめ	77
<b>CHAPTER 6</b>	<b>まとめと結論</b>	<b>78</b>
<b>APPENDIX A.</b>	<b>角度分解 XPS 法</b>	<b>80</b>
A.1.	AIP, GaP 両方を考慮に入れたモデル	80
A.2.	AIP のみを考慮に入れたモデル	81

<b>APPENDIX B. Terman 法プログラム</b> .....	82
B. 1. 真性キャリア濃度および各種物性値 .....	82
B. 2. ゲート電極とチャネル層の仕事関数差 .....	83
<b>References</b> .....	84
<b>本研究に関する発表など RELATED PUBLICATIONS</b> .....	88
<b>謝辞 ACKNOWLEDGMENT</b> .....	90

# Chapter 1 序論

## 1.1. 集積回路の高性能化と既存製造技術の限界

集積回路(Integrated Circuit, IC)は、トランジスタやダイオード、コンデンサ、抵抗などの素子を基板の上に実装し各種機能を持たせた電気回路であり、配線部分は複数の端子を残してパッケージングされている。演算機能を持つプロセッサや、データを記憶するフラッシュメモリなどが具体例として挙げられる。パソコンや携帯電話など、すでに多くのデジタル製品に用いられているのは周知の通りであるが、白物家電や自動車などにおいても集積回路を用いたデジタル制御が主流になっている他、電車や飛行機などの交通機関の管理、電気、ガスなどインフラの制御にいたるまで、我々の生活行動に関わるあらゆる場面において集積回路によるデジタル制御が行われており、集積回路およびその基本素子であるMOS(Metal-Oxide-Semiconductor)トランジスタは我々の日々の暮らしには欠かせないものとなっている。すなわち MOS トランジスタの性能向上は、上に述べた各プロダクトやシステムの高性能化及び効率化をもたらし、ひいては我々の社会水準の向上に非常な貢献をすることになる。

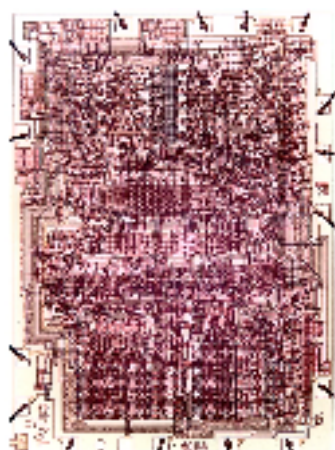


Fig. 1-1 世界初のプロセッサ, Intel 4004

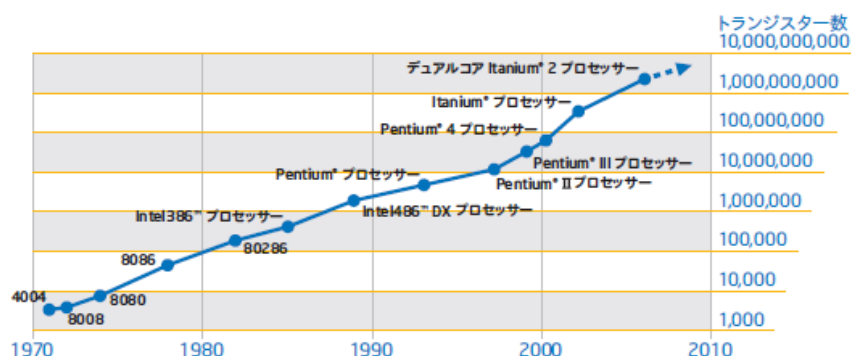


Fig. 1-2 Intel プロセッサの年代別トランジスタ数[1]

集積回路、特にプロセッサの性能は、チップ上のMOSトランジスタ数(集積度)によって定まる。1971年に米Intel社によって開発された世界初のプロセッサ, "Intel 4004"(Fig. 1-1)以来、ムーアの法則(Moore's Law, チップ上に集積されるトランジスタ数は2年毎に2倍になる)に従う形で集積度は指数関数的増大を続け、2008年現在市場に流通しているプロセッサのトランジスタ数は10億個を超える[1](Fig. 1-2)。この猛烈な集積化の向上を可能にしたのが、フォトリソグラフィなどの半導体微細加工技術の進展である。フォトリソグラフィとは、感光性の樹脂とマスク露光を用いることで必要な形状をパターニングする技術で、原理的には露光波長程度の制度しか出せないが、縮小投影露光を用いる他、ArFエキシマレーザーなどの短波光源での露光、液浸露光などの技術を用いることでパターンの更なる微細化を可能にできた。

しかしプロセスルール(配線幅+配線間距離)が0.13  $\mu\text{m}$ に達した2002年頃から、微細化による性能向上

の限界が盛んに言われるようになり、翌年 2003 年度の ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors)において既に新材料の導入の必要性について触れている。具体的には, high-k 材料を用いた絶縁膜やひずみ Si や III-V 族化合物半導体を用いたチャネル層の導入が不可欠であるとしており[2], 2008 年度の ITRS においては新材料の重要性がより強調された内容となっている[3]。Fig. 1-3 に示したグラフは 2008 年度 ITRS を元で作成したものであるが, 2013 年以降に求められるスケールの性能を実現するプロセスが現時点で確立していないことを示しており, 微細化以外のアプローチが求められることがわかる。特に近年注目を集めているのが, 本研究のテーマでもある III-V MISFET である。

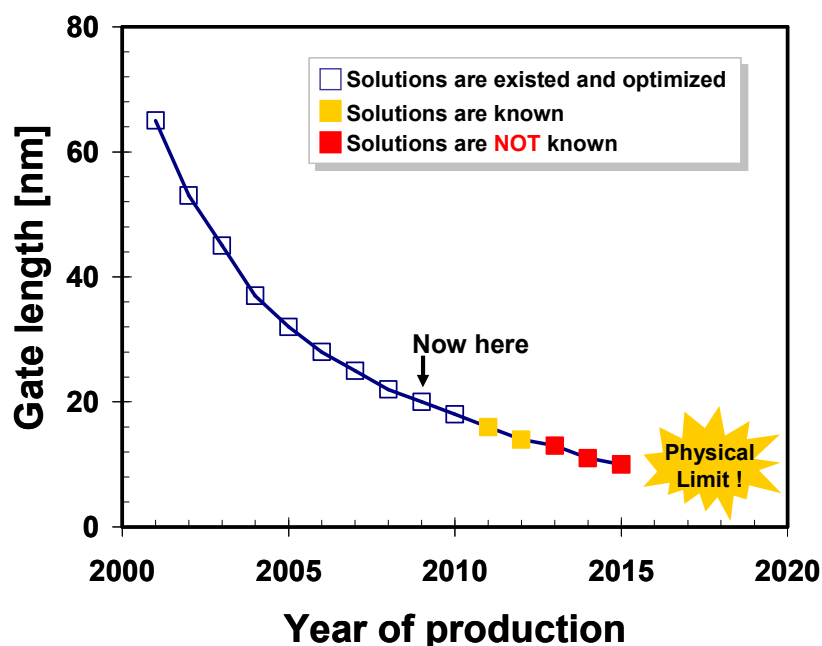


Fig. 1-3 プロセスルールで要求されるゲート長および現時点での実現の見通し

## 1.2. III-V 族化合物半導体

### 1.2.1. III-V 族化合物半導体と高移動度チャネルとしての可能性

ここで本研究でも重要な材料となる III-V 族化合物半導体について説明する。III-V 族化合物半導体は III 族(第13族)元素および V 族(第15族)元素で構成される化合物半導体である。一般的に Si などとは異なる直接遷移型半導体であり, 各材料のバンドギャップに対応する発光が得られるという特徴を持つ。III 族および V 族を1つずつ組み合わせた化合物を2元系混晶, 以下 n 種類の元素からなる III-V 族化合物半導体を n 元系混晶と呼ぶ。III-V 族化合物半導体の重要な特徴として, 構成元素の組成比を変えることで, 化合物半導体のバンドギャップ(=発光波長)及び格子定数を連続的に変化させることが可能である。主な III-V 族化合物半導体の格子定数とバンドギャップの関係を Fig. 1-4 に示す[4]。各材料を結ぶ曲線は, その3元混晶の組成を変化させることで得られるバンドギャップと格子定数を示しており, 例えば InGaAs のとりうる範囲は, InAs と GaAs を結んだ曲線上の任意の値である。このように, 物性上の高い自由度を持つことは, III-V 族化合物半導体の大きなアドバンテージである。

次に III-V 族化合物半導体を MOS(Metal-Oxide-Semiconductor)トランジスタのチャネル層に用いるメリットについて説明する。ひずみ Si[5], Ge[6] などの材料と同様に, III-V 族化合物半導体は従来の Si に比べて高い電子移動度または正孔移動度を持つため[7](Table 1-I), チャネル層に用いることでより高速な動作, 低電圧での動作を期待することができる。特に III-V 族化合物半導体は材料によっては Si の 10 倍以上

の高い電子移動度を持つため、n型MOSFETのチャネル材料として現在精力的に研究が行われている。将来的にはn-MOSFETのチャネルにIII-V族化合物半導体、p-MOSFETのチャネルに正孔移動度の高いGeを用いた構造が考えられている(Fig. 1-5)。また、III-V族化合物半導体をチャネルに用いることで、チャネルのバンドエンジニアリングが可能になるというメリットもある。具体的には、チャネルの上下にワイドギャップ層を形成して埋め込みチャネル的な動作を狙う手法[8,9]がすでに報告されている。

もともとIII-V族化合物半導体の電子デバイスへの応用は、1980年に富士通研究所で開発されたHEMT(High Electron Mobility Transistor)[10]が最も有名である。HEMTは現在、携帯電話基地局など、高周波応答(=高速動作)が要求される分野で実用化されているが、原理的にゲート絶縁膜からチャネル領域までの距離が遠く、MOSトランジスタに比べて動作電圧が大きくならざるを得ないという問題を持っており、通常MOSトランジスタの代替としては適さない。近年ではHEMTとMOS構造を組み合わせたMOSHEMTも高速デバイスとして報告例が増えつつある[11,12]。

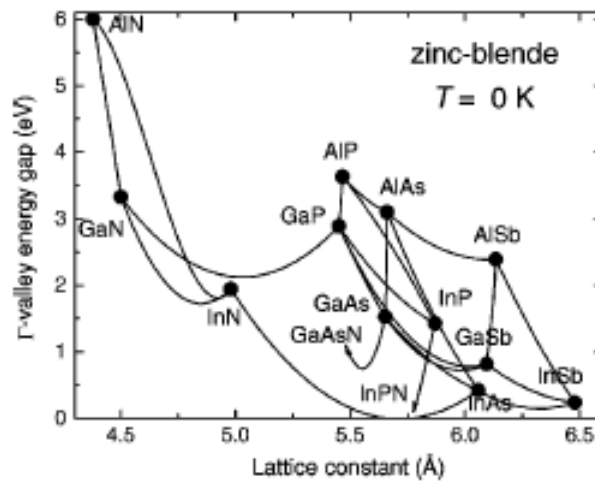


Fig. 1-4 III-V族化合物半導体のバンドギャップと格子定数[4]

Table 1-I 主なIII-V族化合物半導体の電子移動度[7]

	Electron Mobility [cm <sup>2</sup> /V·s]	Hole Mobility [cm <sup>2</sup> /V·s]	Band Gap [eV]	Relative Permittivity
Si	1450	500	1.1	11.7
Ge	3800	1800	0.67	16.3
GaAs	8500	440	1.42	12.9
InP	4500	150	1.35	12.1
InAs	33000	450	0.35	12.5
InSb	80000	450	0.17	18.7

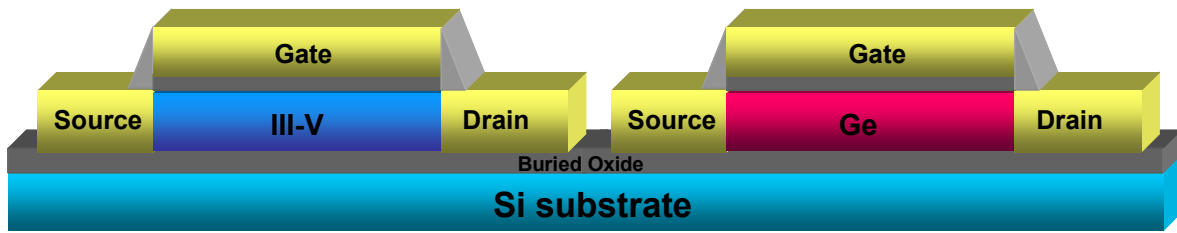


Fig. 1-5 III-V MISFETおよびGe-MISFETを用いた次世代トランジスタ構造の概略図

### 1.2.2. チャネル応用への課題と界面準位

この様にMOSトランジスタのチャネル材料として多くの利点を持つIII-V族化合物半導体であるが、一方でSiでは見られない、特有の課題も存在する。そもそもSiが半導体材料としては先行していたGeを駆逐した理由は、Si単結晶を酸化するだけでSiO<sub>2</sub>という非常に絶縁性の高い物質を容易に得ることができ、工学上非常に有利であったためである。これに対してIII-V族化合物半導体はその酸化物を絶縁膜として用いることはできず[13]、異種材料をIII-V上に絶縁膜として形成する必要があった。逆に言えばMOSプロセスとしては初めて、絶縁膜材料を選択する機会を得たと言える。原理的には絶縁膜材料に高誘電率(high-k)材料を用いることで動作電圧を低減することが出来るため、例えば絶縁膜材料にGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[14]、HfO<sub>2</sub>[6,15]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[14,15]などの新材料を用いたMOS構造が考えられている。

III-V MOS構造最大の問題が、Siに比べて極めて高い界面準位密度の問題である。界面においてはバルクの連続性がそこで途切れ、全体のエネルギーを最小化するためにバルクとは異なった構造が現れていることが普通である。そのため界面においてはポテンシャルの周期性が失われるため、バルクにはない電子状態が現れる。この界面近傍に局在した電子状態を界面準位(Interface state)とよび、しばしば表面準位(Surface state)とも呼ばれる。MOS界面に高い密度で界面準位が存在する場合、フェルミレベルが界面準位に近づくと界面準位を占有する少数キャリアが生じる。界面にキャリアが生じるとゲートからの電気力線は界面で終端され、チャネル層の深い位置まで伸びない。このことはフェルミレベルが界面準位のレベルに来るあたりでバンドが固定され、それ以上ゲート電界を印加してもフェルミレベルは動かず、バンドもそれ以上曲がらない(Fig. 1-6)。このことをフェルミレベルピンニング(Fermi Level Pinning)といい、界面準位が引き起こす最大の問題である。III-V族化合物半導体はSiに比べて界面準位密度が非常に大きく、現在のところ実用的なMOS界面を得ることが難しいという問題がある。

界面準位の起源は界面のポテンシャルの不連続性であるが、界面のポテンシャルに影響を与える要素としては界面原子の緩和・再構成のほか原子欠損[16](Fig. 1-7)や吸着原子の影響[17,18]、原子結合状態の変化(結合長や結合角のゆらぎ、未結合手の存在、イオン性or共有結合性の変化など)、半導体組成の変化など実に様々で、引き続き議論の対象となっている[19]。近年のコンピュータを用いた計算技術の進展から、第一原理計算を用いて界面準位を議論する報告例が増加傾向にある。今後も理論・実験双方の側から界面準位の起源が考察される必要がある。



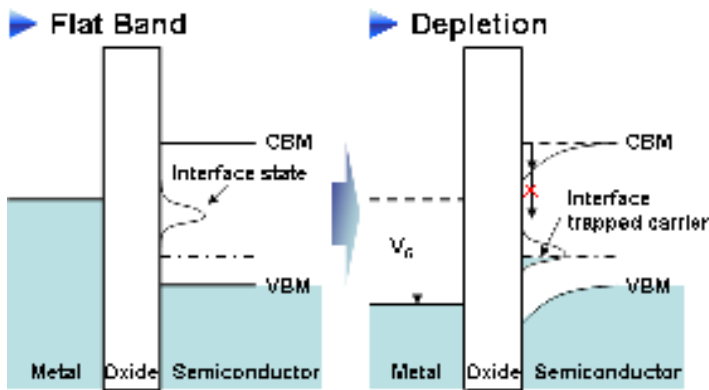


Fig. 1-6 界面準位によるフェルミレベルピンギの概略図

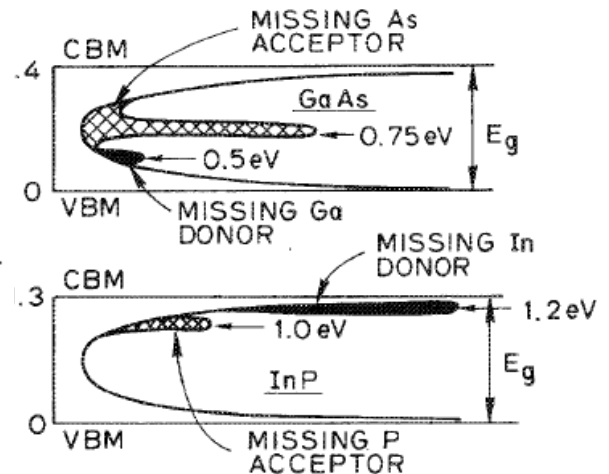


Fig. 1-7 原子欠損モデルによる界面準位のイメージ[16]

### 1.3. 表面パッシベーション

界面準位は上記の通り MOS トランジスタの電気特性に重大な影響を及ぼすものであり、III-V 族化合物半導体においては特に顕著である。そのため早くから III-V MOS の界面準位の問題を解決するためのアプローチが考えられてきた。それが表面パッシベーション(Surface Passivation)である。表面パッシベーションの直接的な意味は表面不活性化処理であるが、一般には MOS 界面が最表面として露出する際に、不純物の吸着や酸化による電気特性的な劣化を防ぐために III-V 表面に対して行う表面処理のことを指して広く用いられる。要約すると、表面パッシベーションとは界面準位低減のための III-V 表面処理である。ここでは表面パッシベーションの先行研究に関して見て行く。

#### 1.3.1. *ex situ* 処理

初期の表面パッシベーションは、1987年に報告された GaAs 表面における  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  処理だと思われる[20,21]。  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液をスピコートによって塗布することで、PL 発光強度の改善を示している。S を用いた処理の報告はこの後も多く見られ、90年代に入ってから GaAs[22,23]や InP[24]、InSb[25]など、主要な III-V 族化合物半導体に関して  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  水溶液を用いた処理が主流となっている。  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  水溶液による表面処理は非常に簡便であり、現在に至るまで III-V 族化合物半導体の表面パッシベーションとして広く用いられている。しかし一方で、  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  水溶液による処理が一般的になると同時期に、そのような *ex situ*(プロセスチャンバー外)処理では大気暴露による表面ラフネスの悪化、酸化、及び C や Na などの表面コンタミ(汚染物質)による影響を排除しきれないことが指摘されている[26]。一方で近年では III-V 表面の直接窒化による電気特性改善なども報告されており[27,28]、広がりを見せている。

#### 1.3.2. *In situ* 処理

プロセスチャンバー内で行う処理を *in situ* 処理と言い、一般に III-V 層を形成した後のエンドプロセスとして行われる。 III-V 結晶成長装置内においてパッシベーション層の形成を行うことにより、 *ex situ* 処理では不可避だった大気暴露による酸化や表面コンタミの問題をクリアすることができる。またプロセスチャンバー内で行う *in situ* 処理は、ナノスケールでのパッシベーション層の制御を可能にした。

*In situ* パッシベーションに用いられる材料は実に様々で、MOVPE(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, 有機金属気相結晶成長)においては  $H_2S$  による S 終端処理[29]や、GaN[30]や GaP[31,32], CdS[33]等のワイドギャップ材料による終端処理、MBE(Molecular Beam Epitaxy, 分子線エピタキシー)に関しては  $H_2S$  による S 終端処理[26]や AlON 終端処理[34]などが見られた。また、MOVPE と MBE 双方に関して存在感を放っていたのが Si パッシベーションである[35,36]。Fig. 1-8 に p-MOS の C-V 特性を示すが、 $SiH_4$  供給による Si パッシベーションを行うことにより、GaAs MOS としては非常に周波数分散の小さな特性が得られていることがわかる。

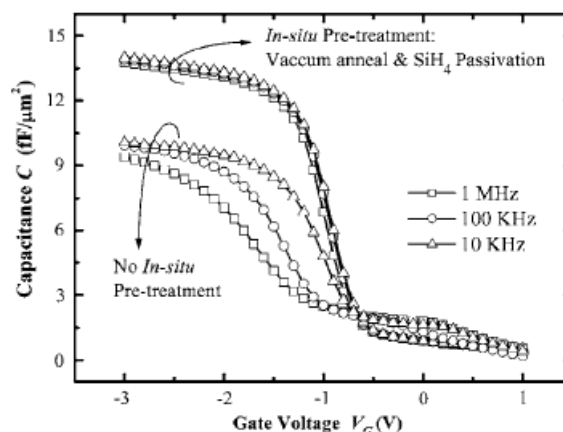


Fig. 1-8  $SiH_4$  パッシベーションを行った場合と行わない場合の GaAs p-MOS の C-V 特性[34]

### 1.3.3. 表面再構成の効果

結晶の表面においてはバルクの連続性がそこで途切れるため、結晶内部であれば共有結合で強く結ばれている構成原子は、表面においては結合の相手を失い、多くのダングリングボンド(Dangling bond, 未結合手)が現れる。このダングリングボンドは元の結合エネルギーに相当する非常に高いエネルギーを持っているため、ダングリングボンド同士で結合を作るなどして系全体のエネルギーを低下させる方向に働く。ダングリングボンド同士の結合のためには大きな表面構造の変化が伴うが、この構造ひずみのエネルギーの方がダングリングボンドのエネルギーよりも小さいため、系全体のエネルギーとしては低下する。この結果、表面には結晶のバルク構造を単純に切断した理想表面とは異なる表面特有の構造が現れ、これを表面再構成(Surface Reconstruction)と言う[37]。表面パッシベーションの一つのアプローチとして近年広がりを見せている研究分野である。

表面処理による表面再構成の制御は、表面に異種材料を付加する処理ではないため、EOT(Effective Oxide Thickness, 等価酸化膜厚)を小さく抑えることができること、基本的に *in situ* での処理が可能であり、さらにパッシベーション層を形成することも可能であることから表面パッシベーションとしての応用が盛んに研究されている。III-V 族化合物半導体に関しては特に GaAs(001)の表面再構成が良く研究されており[38,39]、パッシベーションへの応用も GaAs(001)表面に対する文献が多く見られる[40-42]。GaAs の表面再構成を変えることで、表面の As 組成を変化させることができ、界面準位の起源として知られる As 酸化物の形成を抑制することができる。

## 1.4. 本研究のアプローチおよび構成

一方で理想の III-V MOS プロセスは、*in situ* での絶縁膜形成である。*In situ* で絶縁膜が形成できれば、半導体表面の酸化・コンタミネーション、EOT の増大といった諸問題を全てクリアできる。しかしながら MOVPE にしろ MBE にしろ、半導体結晶を成長することを目的にした装置であり、基本的に酸素の供給を伴う酸化物の形成には用いることができない。そこで本研究で提案する手法は、酸化を受けることで絶縁性を有するようになる金属、すなわち Al や Si などを *in situ* で表面終端層として用いる方法である。この方法を用いることによって、III-V 表面は酸化やコンタミネーションから保護され、かつ大気暴露時に Al や Si は酸化を受けることで絶縁膜となる。その後 ALD(Atomic Layer Deposition)などによる

高品質の絶縁膜を形成することで、得られた III-V MOS 界面にはいかなる中間層も生じず、結果として EOT の増大を抑えられることが期待される。また Al 終端処理前の表面に、表面再構成による効果を取り込むことも可能である。High-k 絶縁膜としては SiO<sub>2</sub> よりも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が適しているため、本研究の *in situ* 処理には Al、あるいは Al 系材料を用いることにして話を進める。プロセス全体の概略図を Fig. 1-9 に示す。これまで紹介した III-V 族表面パッシベーションにおける主な先行研究および本研究で提案する *in situ* Al 処理について、III-V 表面の暴露・EOT の増大といった所に注目してまとめたものを Table 1-II に示す。あくまでもプロセスそのものの特徴について着目しており、必ずしも実際得られている特性を直接表しているわけではないことに注意されたい。III-V 表面が最表面として露出するのを防ぐために終端層を形成すると、当然ながら EOT が増大してしまうトレードオフの関係がわかる。その点 *in situ* Al 終端処理は、III-V 表面の露出を防ぐとともに EOT の抑制が期待できるという、プロセスとしての筋のよさを主張することができる。

### MOVPE reactor

### ALD reactor

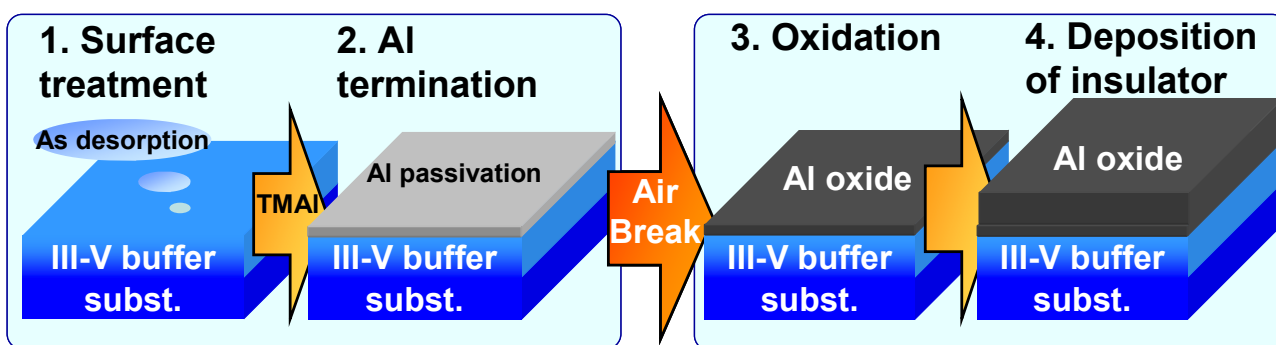


Fig. 1-9 *In situ* Al passivation プロセスの概略図

Table 1-II 主な先行研究が用いているパッシベーション、及び本研究で提案する処理の特徴

		Exposure of III-V	EOT	references
ex situ	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub>	×	○	[22-25]
	Nitridation	×	○	[27, 28]
in situ	Sulfur	×	○	[26, 29]
	Silicon	×	○	[35, 36]
	Wide gap material	○	×	[30-33]
Surface Reconstruction		×	○	[40-42]
in situ Al termination		○	○	Present study

本テーマの研究環境的な背景として、本研究室はもともとモノリシック光集積デバイスの実現を最終的な目標として、全光フリップフロップ素子、光アイソレータ、DFB(Distributed Feedback, 利得結合型分布帰還型)半導体レーザー、MOVPE 選択成長による Mach-Zehnder 型全光スイッチなど各光デバイスの研究が行われてきた。近年では光デバイスの重要な構造である MQW(Multi-Quantum Well, 多重量子井戸)構造を用いた高効率太陽電池への取り組みも始まっている。これらのデバイス作成を支えてきたのが当研究室に蓄積されてきた MOVPE における結晶成長機構の知見およびノウハウであり、本研究はこれらの強みを生かして *in situ* Al パッシベーションというこれまでにない新たなプロセスを提案する。

以上を踏まえ、本研究の具体的な構成を説明する。まず第2章においては研究に用いた各種装置および原理の説明を行い、また方法論的な部分にも触れ、研究の実際の手順を確認する。第3章以降では *in situ* Al パッシベーションの解決すべき問題に対するアプローチおよび結果に関して時系列順に見ていく。*In situ* Al パッシベーションに求められるのは、(a)下地の III-V 層の酸化を抑制すること、(b)酸化されて完全に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  になること、(c)界面準位の低減により電気特性を改善することであるが、第3章においては  $\text{H}_2\text{S}$  を用いた新規表面処理による表面再構成の変化が問題(a)に対しある程度の効果を示したことについて述べる。第4章においては Al パッシベーションにより問題(a)および(b)をほぼ完全に解決できた一方、問題(c)に関しては課題が残ったことを示す。そして第5章においては、AIP をパッシベーション層に用い、各種最適化を行うことで問題(a),(b)をクリアできたこと、問題(c)に関しても改善が見られたことを示し、界面準位に起源および影響を与える要素について考察を行う。最後に第6章において本研究を総括するとともに、今後の展開について触れ、結びとする。

## Chapter 2 実験の手順, 装置および測定原理

本章では, 実験を行うにあたり必要な実験装置と各種測定装置の概要および原理について述べ, あわせて実験手順についても触れる. 具体的な構成として, まず2.1節で具体的な実験手順, 進め方について概観する. 次に2.2節で重要な III-V 化合物半導体成長装置である MOVPE 装置について述べ, 2.3節で MOVPE 反応炉における *in situ* 観察が可能な RAS(Reflectance Anisotropy Spectroscopy, 反射率異方性分光法)について説明する. 2.4節で MOS 構造作製の手順および関連する装置について触れ, 2.5節で MOS 構造の界面準位の議論のために重要な C-V(容量電圧)特性測定について述べる. 2.6節では表面処理後の表面の層構造や組成を解析するために必要な XPS(X線光電子分光法)について説明し, 最後に2.7節では界面準位の議論に対するもう一つのアプローチである PL(Photoluminescence)測定について簡単に触れる.

### 2.1. 実験手順

本研究における解析対象は, *in situ* パッシベーション層を導入した(a)III-V 表面(界面)の構造および特性, および(b)MOS 構造の電気特性に分けられる. まず(a)については, 構造的な評価を *in situ* RAS や AFM で, 組成や層構造の解析を XPS で, 界面準位についての簡便な議論を PL 測定で行う. これらの評価は特定の作製プロセスを必要とせず, MOVPE により作製されたサンプルをそのまま測定すればよい. また, ALDによる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>デポを行った後の界面組成について XPS 測定を行うために Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を薄く(1 nm)デポしたサンプルを作製する. 一方で界面準位についての評価を行うには MOS 構造が必要なため, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 10 nm デポし, EB 蒸着による電極形成, RTA など MOS プロセスを施したサンプルを作製する. 以上の実験の全体像をまとめたものを Fig. 2-1 に示す.

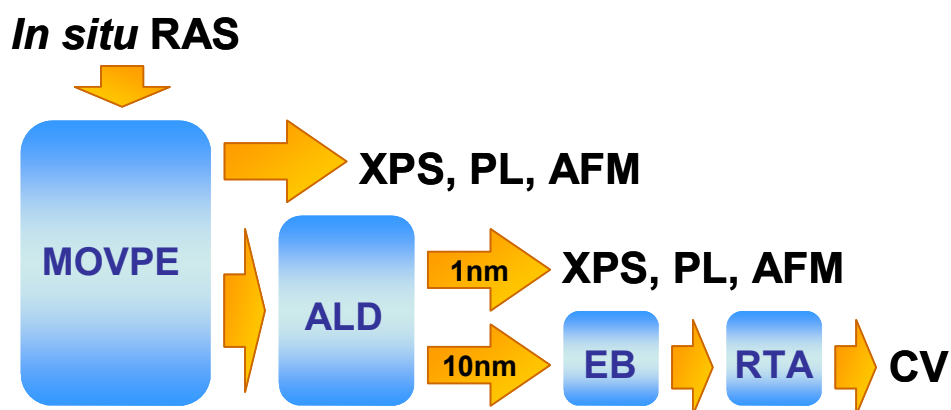


Fig. 2-1 サンプルの作製フローおよび実験全体の概略図

## 2.2. MOVPE 装置

MOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)は、液体の有機金属原料をキャリアガスによるバブリングを用いて対象の基板の上に気相で供給することで結晶成長を行う手法である。MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor deposition)とも呼ばれ、III-V 族半導体の結晶成長法として広く用いられている。本研究では”Epitaxy”が意味する”結晶成長”を興味の対象としており、全体を通して MOVPE という呼称を用いる。MOVPEの特徴として、結晶成長時のリアクタ内圧力が0.1気圧程度と比較的高く、また有機金属原料は飽和蒸気圧が高いため、室温でこれら有機金属原料を気体として取り扱うことが可能であることが挙げられる。ガス原料の分圧比や流量比を変化させることで結晶組成や薄膜の膜厚、ドーピング濃度などを精密に制御することができ、ガス原料を混合することにより多元系結晶の成長も可能である。

さらにMOVPE法の利点として、P系の成長が可能であることが挙げられる。P系原料の飽和蒸気圧は非常に高く、MOVPEと同様にIII-V族化合物半導体の結晶成長手法として用いられている分子線エピタキシ(MBE: Molecular Beam Epitaxy)においてはP系材料の成長を行うことができない。またMOVPEはMBEと異なり原料が気体であるため、原料の拡散による面内均一性に優れることから産業上有利であり、III-V族化合物半導体を用いたLD(Laser Diode)やLED(Light Emitting Diode)の大量生産に広く用いられている。

本研究で実際に用いたMOVPE装置は、AIXTRON社製、AIX200/4で、平板型リアクタ(反応炉)において水平にガス原料を供給する形になっている。リアクタは石英製で2重構造になっており、内側のみ取り外し可能で、一定の使用回数を超えた時点で王水洗浄を行っている。リアクタの中にはサセプタと呼ばれるグラファイト製のステージがあり、その一部は円形のディスク上に分離しており、キャリアガスのガス流によって回転するようになっている。本研究においては後述する*in situ* RAS観察の時間分解能を上げるため、ディスクを支持しているピンを外してディスクの回転を止めている。実際のリアクタの様子をFig. 2-2に示す。リアクタに隣接してサンプルを挿入するためのスペース、グローブボックス(Glove Box)があり、外部から手を入れて作業が出来るようになっている。酸素濃度は通常10 ppm以下に保たれ、グローブボックスへのサンプルなどの搬入はさらにN<sub>2</sub>パージを行うスペースを介して行う。グローブボックスとリアクタの間にはDOR(Double O-Ring)と呼ばれる真空引きを行っている空間があり、リアクタ内のガスがグローブボックス側に漏洩するのを防いでいる。

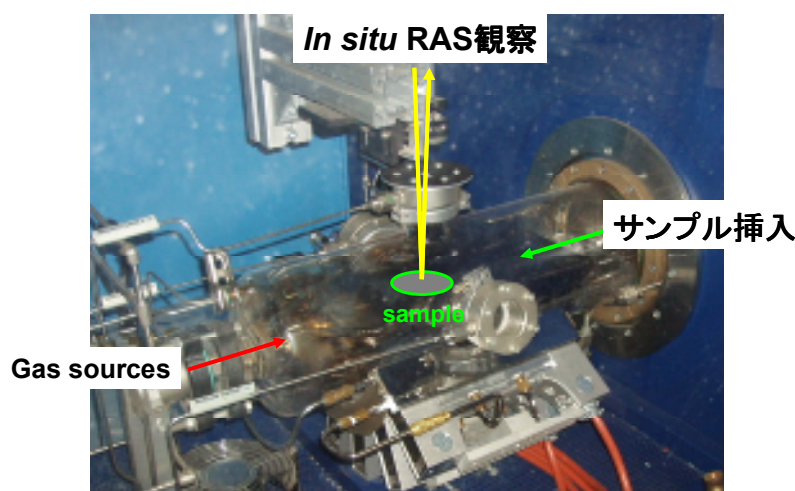


Fig. 2-2 MOVPE リアクターおよび *in situ* RAS 測定系

ガス原料はスチール製容器に密閉されたバブラの中にも充填されており、キャリアガス  $H_2$  によってバブリングされている。ガス原料の飽和蒸気圧は原料の温度によって著しく変化するため、バブラは恒温槽によって一定の温度に保たれている。キャリアガスに用いている  $H_2$  ガスは、商用の水素ガスをリアクタに供給する手前で Pd セルによって水分や酸素などの不純物を除去することで純度を上げている。ガス原料供給ラインは各々 Vent ラインと呼ばれるダミーラインをもっており、ガス原料を供給しないときは同量のキャリアガスが流れている。結晶成長を開始するときには Vent ラインと供給ラインを切り替えることでリアクタ内の圧力変動を防ぎ、急峻なヘテロ界面を実現している。本研究で使用している原料は、III 族原料はトリメチルガリウム(TMG: trimethylgallium), トリメチルアルミニウム(TMA: trimethylaluminum), V 族原料はターシャルブチルアルシン(TBA: tertialbutylarsine), ターシャルブチルホスフィン(TBP: tertialbutylphosphine)であり、またドーピングおよび表面処理に  $H_2S$  を用いている。V 族原料に関して、産業上はアルシン( $AH_3$ )やホスフィン( $PH_3$ )が用いられることが多いが、本研究室においては主に安全上の理由から TBA や TBP を用いている。キャリアガスや反応しなかったガス原料はリアクタを通過した後ポンプによって排気され、有害なガス原料は薬剤によって除害される。MOVPE 装置の概略図を Fig. 2-3 に示す。

本研究に用いた基板は日立電線社製 n-GaAs 基板で、面方位は(001)、基板濃度はおよそ  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である。III-V MISFET は n 型 MISFET としての動作を考えているので、チャネル層である III-V 層には p 型が用いられる。にもかかわらず本研究で n 型を用いる理由としては、p 型における反転領域について議論するときに、p 型を用いても GaAs は反転することが難しく、むしろ n 型の蓄積領域を用いた方が p-GaAs の反転領域における界面準位をよく議論できると考えられるからである。バッファ層の厚みとドーブ濃度に関しては、本研究においてはこれらのパラメータは変化させない。使用した条件は、バッファ層厚 500nm, ドープ濃度は  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であり、空乏層厚さの理論値は 190 nm となる(APPENDIX B. 参照)。よって空乏層は基板/バッファ層界面に到達せず、MOS 構造の電気特性に対する基板/バッファ層界面の影響を無視することができる。本研究におけるドーブ濃度条件については、n-GaAs 成長中の  $H_2S$  供給量および分圧と得られたキャリア濃度に関する研究室内の先行データを用いている。

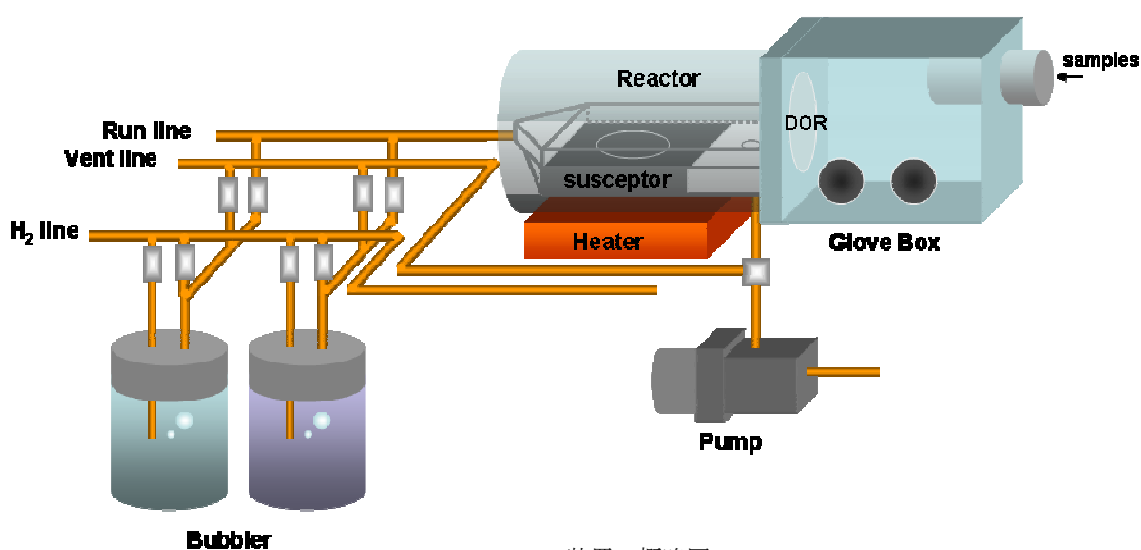


Fig. 2-3 MOVPE 装置の概略図

### 2.3. *In situ* RAS 観察

超高真空を用いない MOVPE 法の欠点として、MBE 法における Reflected High Energy Electron Diffraction (RHEED) のような *in situ*(その場)観察手法が難しいということが挙げられる。MOVPE 法に置く表面観察手法として用いられる手法の一つが Reflectance Anisotropy Spectroscopy (反射率異方性分光法; RAS)である。本研究の MOVPE 反応炉には前述の通り *in situ* RAS 測定系が取り付けられており、成長中における結晶表面のリアルタイム観察が可能となっている。

RAS は Reflectance Difference Spectroscopy (反射率差分分光法; RDS)とも呼ばれ、近年開発された表面観察手法である[57]。現在 MOVPE 法における強力な *in situ* 観察手法となっている。RAS の原理を説明するためには、結晶の表面再構成について触れる必要がある。結晶表面においては、そこでバルク構造が途切れるため、結合する相手を失った電子軌道が数多く生じることになる。これらは未結合手(dangling bond)と呼ばれ、非常に高いエネルギーを持つため実際の表面においては未結合手同士の結合や表面および表面近傍に位置する原子の構造緩和などが生じ、結果としてバルク構造とはまったく異なる構造が現れる。これを表面再構成(surface reconstruction)と言い、近年精力的に研究されている。表面再構成は通常、バルクの周期性の整数倍の周期性を持っており、[110]方向および[-110]方向に関してバルク構造の何倍の周期性を持っているかによって、(2×4)などと表記するのが一般的である。

このように結晶表面はバルク構造には見られない特殊な構造を示すが、この表面再構成によって、結晶表面に電磁波を照射した場合の誘電応答が[110]方向と[-110]で異なるため、その差分をとることにより表面の情報を抽出することが可能になる。これこそが RAS の原理であり、RAS が結晶表面構造に対して非常に敏感であることの原因である。基板表面に直線偏光を入射させたときの複素反射率  $r$  に対し、Reflectance Anisotropy (表面異方性; RA)信号を

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_{-110} - r_{110}}{(r_{-110} + r_{110})/2} \quad (2.1)$$

と定義する。複素反射率の添え字は入射光の電場方向を表している。ここ得られた RA 信号は複素数であり、実部が反射率の異方性、虚部が位相の異方性を示す。本研究では主に RA 信号の実部を用い、単に RA 値や RA スペクトルと呼ぶ。RAS の原理の概略図を Fig. 2-3 に示す。

本研究で用いた RAS 測定系は Laytec 社製、EpiRAS TT であり、Fig. 2-2 に示したように MOVPE リアクタの直上に設置されており、*in situ* 観察が可能となっている。入射光が上部光源から基板表面に到達し、反射して上部ディテクタに到達するまでに、リアクタ上部の測定用窓を通過することになるため、この影響を除去する必要がある。そのため、基板成長前、室温において基板方向を 90°回転させて 2 度の RAS 測定を行い、それらの和の 1/2 を測定窓における歪みの寄与とみなし、実際の測定データから引いている。

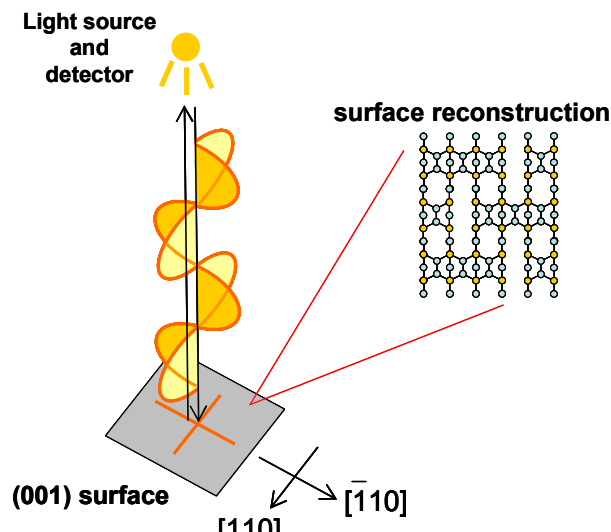


Fig. 2-3 RAS の原理の概略図



## 2.4. MOS プロセスおよび関連装置

界面準位の議論に必要な C-V 測定を行うためには, MOS 構造の作製が必須である. MOS 構造の作製に当たっては絶縁膜厚, 電極材料などを決めなければならない, また PMA(Post-Metallization Anneal, 電極形成後アニール)の条件についても考えなければならない.

MOVPEにおいてバッファ層の成長およびパッシベーションが終了した後,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜の形成を行う. 本研究で用いている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成法には 2 種類ある. 一つは電気系工学専攻高木・竹中研究室の ALD (Atomic Layer Deposition)装置(Beneq 社製)で, 温度  $200^\circ\text{C}$ , ガス原料は TMA および  $\text{H}_2\text{O}$ , キャリアガスは  $\text{N}_2$  である. サイクル数は 100 cycles である. 本装置は, 高品位な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜の形成において実績のある装置である. もう一つはマテリアル工学専攻霜垣研究室の CVD 装置であり, 温度  $300^\circ\text{C}$ , ガス原料 dimethyl-aluminum-hydride (DMAH: 0.00346 Torr),  $\text{O}_2$ (1.2 Torr), キャリアガスは  $\text{N}_2$  で全圧は 2 Torr である. 本装置は, DMAH による表面クリーニング効果を狙った開発途上の装置である.

次に EB 蒸着による電極形成を行う. EB 蒸着装置はアルバック社製で, 用いた電極材料は, ゲート電極が Au(200 nm), バック電極が GaAs に対するオーミック電極として働く AuGe/Ni/Au 電極を用いている [42]. それぞれの膜厚は, AuGe(60 nm), Ni(10 nm), Au(130 nm)である. 本研究で行った実験においてはバック電極に Ti(50 nm)/Au(150 nm)を用いた場合もある. MOS キャパシタ構造を Fig. 2-4 に示す.ゲート電極は直径 300  $\mu\text{m}$  の円形で, シャドーマスク(Shadow Mask)を用いる. シャドーマスクは, 単純にサンプルに直接重ねて EB 蒸着を行うことで, サンプル表面にドット状の電極を多数形成することができる.

電極形成によって MOS 構造自体は完成であるが, C-V 測定を行うためには熱処理, PMA が必要である. PMA はアルバック社製 RTA 装置を用いて行い, 主に用いた条件は  $\text{N}_2$  ガス, 圧力 50 Torr, 流量 50 sccm, プロセス温度  $400^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  で保持した時間は 30 秒である. PMA 条件については各条件を変化させた実験結果を後述しているので参照されたい.

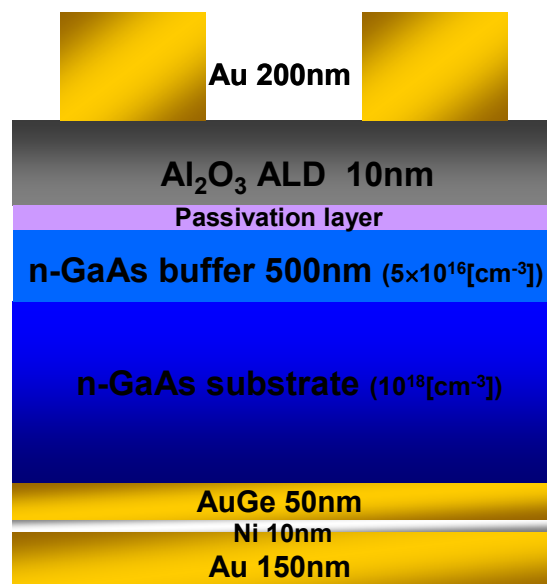


Fig. 2-4 本研究で用いる典型的な n-GaAs MOS キャパシタ構造

## 2.5. C-V 測定

MOS キャパシタの界面準位を評価する方法は様々な手法が存在し、それぞれの特徴を理解した上で状況に応じて適切な評価手法を選択する必要がある。

本研究でも用いる Terman 法は界面準位の評価手法としては最も早く確立されたもので、測定した C-V 特性(容量-電圧特性)と理想曲線とを比較することによって界面準位を評価する方法である。1962 年に L. M. Terman によって示された[43]。C-V 特性さえ得られればよいため測定そのものの手間は比較的簡便であるが、理想 C-V 特性の精度がそのまま界面準位の評価の信頼性に関わるという問題が存在する。また、解析に用いる C-V 特性は界面準位を占有するキャリアが追従できない程度に高い測定周波数であることが必要であり、解析に用いた C-V 特性が高周波極限であるかどうかの議論が求められる。

Si や、III-V 族化合物半導体の中でも比較的転移しやすい InGaAs 系の界面準位の評価において、現在広く用いられているのはコンダクタンス法であり、1969 年に E. H. Nicollian らによって示された[44]。この方法はゲート電圧を固定してコンダクタンスの周波数依存性を測定することで、バンドギャップの任意の位置における界面準位密度を求める方法である。理想 C-V 特性を計算する必要はないが、GaAs 系の MOS においては周波数分散が大きすぎて界面準位をコンダクタンス法で評価するのは難しいことが指摘されている[45]。よって本研究では、Terman 法を用いて界面準位の評価を行っている。

### 2.5.1. 理想 MOS 構造の C-V 特性

Terman 法を行うためには理想 C-V 特性が必要となるが、GaAs MOS においては基本的に転移しないため、転移領域において少数キャリアの影響を無視した C-V 特性が必要になる。また以下の説明では n-GaAs を念頭においている。実際の n-MISFET のチャネル層に用いるのは当然 p 型であるが、p 型の転移領域の議論をしやすくするために、n 型の蓄積領域に関して議論を行う。

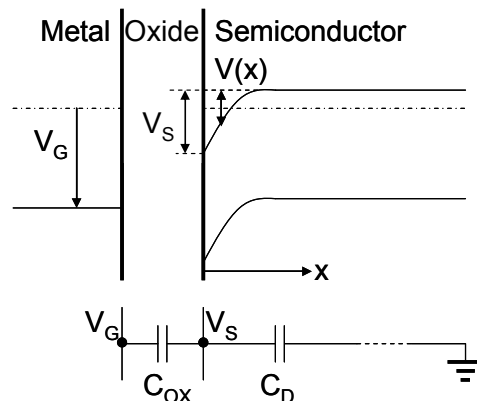


Fig. 2-5 MOS 構造のバンド構造及び等価回路

MOS 構造のバンド構造及び等価回路を Fig. 2-5 に示す。半導体中のキャリア密度の深さ方向分布は

$$n(x) = n_B \exp \frac{qV(x)}{kT} \quad p(x) = p_B \exp \frac{-qV(x)}{kT} \quad (2.2)$$

ここで  $n_B$ ,  $p_B$  はバルクの電子濃度, 正孔濃度。

ドーパントが全てイオン化していると考えると、正味の電荷密度の深さ方向分布は

$$\rho(x) = q(-n(x) + p(x) + N_D - N_A) \quad (2.3)$$

ここで  $N_D$ ,  $N_A$  はドナー濃度, アクセプタ濃度。

一次のポアソン方程式は

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s} \quad (2.4)$$

十分深い所(=∞)で V(x)は一定なので,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s} = 0 \quad \rightarrow \quad \rho(x) = 0 \quad (2.5)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \rho(x) &= q(-n_B + p_B + N_D - N_A) = 0 \\ \rightarrow N_D - N_A &= n_B - p_B \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる. (2.2)と(2.6)を(2.3)に代入すると

$$\rho(x) = q \left[ n_B \left( 1 - \exp \frac{qV(x)}{kT} \right) - p_B \left( 1 - \exp \frac{-qV(x)}{kT} \right) \right] \quad (2.7)$$

となる. (2.5)式に代入すると,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q}{\varepsilon_s} \left[ p_B \left( 1 - \exp \frac{-qV(x)}{kT} \right) - n_B \left( 1 - \exp \frac{qV(x)}{kT} \right) \right] \quad (2.8)$$

となる. 両辺に dV/dx をかけて x で x→∞の範囲で積分すると, (以後, V(x)→V と記述)

$$\begin{aligned} \int_x^\infty \frac{d^2V}{dx^2} \frac{dV}{dx} dx &= \int_x^\infty \frac{q}{\varepsilon_s} \left[ p_B \left( 1 - \exp \frac{-qV(x)}{kT} \right) - n_B \left( 1 - \exp \frac{qV(x)}{kT} \right) \right] \frac{dV}{dx} dx \\ \frac{1}{2} \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 \Big|_x^\infty &= \int_V^0 \frac{q}{\varepsilon_s} \left[ p_B \left( 1 - \exp \frac{-qV}{kT} \right) - n_B \left( 1 - \exp \frac{qV}{kT} \right) \right] dV \end{aligned} \quad (2.9)$$

よって,

$$E = -\frac{dV}{dx} = \left( \frac{2kT}{\varepsilon_s} \right)^{1/2} \left[ p_B \left( \exp \frac{-qV}{kT} + \frac{qV}{kT} - 1 \right) + n_B \left( \exp \frac{qV}{kT} - \frac{qV}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

を得る. E は位置 x での電界である.

ここで, 半導体表面の電界を E<sub>s</sub>, 電位を V<sub>s</sub> とすれば,

$$E_s = \left( \frac{2kT}{\varepsilon_s} \right)^{1/2} \left[ p_B \left( \exp \frac{-qV_s}{kT} + \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) + n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

となる. また一方で, 半導体表面電荷を Q<sub>s</sub> と置けば, ガウスの法則より

$$Q_s = \varepsilon_s E_s = (2\varepsilon_s kT)^{1/2} \left[ p_B \left( \exp \frac{-qV_s}{kT} + \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) + n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

を得る.

ゲート電極への印加電圧を  $V_G$ , 絶縁膜容量を  $C_{OX}$  とすれば,

$$Q_s = C_{OX}(V_G - V_s) \quad (2.13)$$

であるから, これと(2.12)式を連立させることで, 動作点( $V_s, Q_s$ の値)を得ることができる. 実用的には, 各式の  $Q_s/V_s$  グラフの交点より求めることができる.

また, 空乏層容量  $C_D$  を

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_s}{\partial V_s} \quad (2.14)$$

として定義すれば,

$$C_D = \left( \frac{\epsilon_s q^2}{2kT} \right)^{1/2} \frac{p_B \left( 1 - \exp \frac{-qV_s}{kT} \right) + n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - 1 \right)}{\left[ p_B \left( \exp \frac{-qV_s}{kT} + \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) + n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2}} \quad (2.15)$$

となる.

よって, 実際の測定量である  $C_{total}$  は, 絶縁膜容量と空乏層容量の直列容量なので,

$$C_{total} = \frac{C_{OX} C_D}{C_{OX} + C_D} \quad (2.16)$$

で表される.

反転領域における高周波 CV カーブは, 反転領域に生じる少数キャリア(正孔)がゲート電圧の変化に追従できず, これを無視できる. また, 少数キャリアのイオン化不純物も濃度が非常に小さいため無視できる. すなわち, 表面電荷密度は

$$Q_s = \epsilon_s E_s = (2\epsilon_s kT)^{1/2} \left[ n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

となり, よって空乏層容量は

$$C_D = \left( \frac{\epsilon_s q^2}{2kT} \right)^{1/2} \frac{n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - 1 \right)}{\left[ n_B \left( \exp \frac{qV_s}{kT} - \frac{qV_s}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2}} \quad (2.18)$$

となる. 通常の測定では(2.18)を理想 C-V 曲線として用いる.

## 2.5.2. Terman 法の原理

界面準位を含んだ MOS 構造の等価回路を Fig. 2-6 に示す.

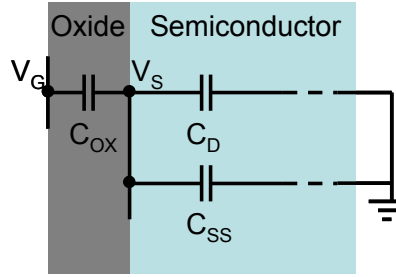


Fig. 2-6 界面準位を含んだ MOS 構造及び等価回路の概略図

絶縁膜/半導体界面に存在するキャリア密度に関して方程式を立てると,

$$(C_{SS} + C_D)V_S = C_{OX}(V_G - V_S) \quad (2.19)$$

となる. ここで  $C_{SS}$  は界面準位にトラップキャリアによる容量,  $C_D$  は空乏層容量,  $C_{OX}$  は絶縁膜容量,  $V_G$  はゲート印加電圧,  $V_S$  は絶縁膜/半導体界面の電位, すなわち表面ポテンシャルである. この式を  $C_{SS}$  について解くと,

$$C_{SS} = C_{OX} \left[ \left( \frac{dV_S}{dV_G} \right)^{-1} - 1 \right] - C_D \quad (2.20)$$

となり, 一方界面準位密度  $N_{SS}$  は

$$C_{SS} = qN_{SS} \quad (2.21)$$

で表されるため, 結局

$$N_{SS}(V_S) = \frac{C_{OX}}{q} \left[ \left( \frac{dV_S}{dV_G} \right)^{-1} - 1 \right] - \frac{C_D}{q} \quad (2.22)$$

で表せる. この式では界面準位  $N_{SS}$  は半導体表面のポテンシャルが  $V_S$  にあるときのフェルミレベルにおける準位密度, すなわち半導体バンドギャップ中の界面準位密度分布を示しており, 単位は  $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  である. よって,  $N_{SS}(V_S)$  をバンドギャップ中の全エネルギーで積分することにより, 界面準位の総量  $N_{SS} \text{ cm}^{-2}$  を得ることができる. 絶縁膜容量  $C_{OX}$  は当然理論値を求めることもできるが, 一般には低周波極限 C-V カーブの蓄積側の飽和値を  $C_{OX}$  として用いる. 空乏層容量  $C_D$  は(2.18)より求め, 表面ポテンシャル  $V_S$  のゲート電圧  $V_G$  による微分項は, 測定した C-V カーブと理論 C-V 曲線の差より求める.

ここで考えなければならないのは, C-V 特性は界面準位以外にも, 絶縁膜中や界面近傍の固定電荷(Fixed charge)によっても変化するため, 界面準位の影響と固定電荷の影響を切り分ける必要があるということである. ここで, バンド中の界面準位密度分布がミッドギャップに関して対称であるとすれば, 荷電子帯の特性(ドナーライク)を受け継いだ界面準位と伝導体の特性(アクセプタライク)を受け継いだ界面準位が, ミッドギャップでは相殺する(Fig. 2-7). すなわち, フェルミ準位がミッドギャップに存在する時の C-V 特性と理想曲線との差は, 完全に固定電荷由来であると言える. 表面ポテンシャル  $V_S$  とゲート電圧  $V_G$  の関係は, 固定電荷によるシフト量を考慮に入れて算出する. これらの計算は, Basic によるプ

プログラムを用いて行った。

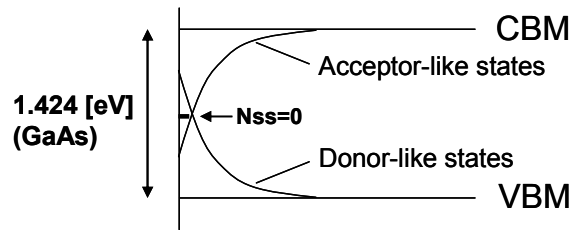


Fig. 2-7 バンドギャップ中の界面準位密度分布の概略図

### 2.5.3. 解析の実際

以下では, Terman 法を実行するプログラムを用いて実際に界面準位密度を算出する方法論について簡単に示す. プログラムは通常のフォルダ形式で, 名称は quick basic の略で, "QB"である. まずこのフォルダを C ドライブ直下に置く. 界面準位計算に必要なファイルは 2 つで,

- ・ 計算を行うプログラム(.bas)
- ・ C-V 測定データ(.txt)

である. bas ファイルは所望する計算によって適切に改変する必要がある. 具体的な変更内容は Appendix にまとめてあるので参照されたい. C-V 測定データは専用の Excel ワークシートにペーストし, 測定温度や測定電圧範囲などを記入した後, スペース区切りで txt ファイルに変換する. 得られた txt ファイルは bas ファイル内で指定したファイル名 (本研究では TtT.txt) にして, bas ファイルと一緒に [QB]→[prog]→[terman]フォルダに置く.

プログラムはプロンプトから操作する. コマンドプロンプトで[QB]ディレクトリまで移動し, コマンド"qb"でプログラムが起動する. 立ち上がったら, メニューの[File]→[Open Program]で行いたいプログラムの bas ファイルを指定する. その後, メニューの[Run]→[Start]で計算が開始される. その後は, 表示されるメッセージにしたがって選択, 数値の入力を行えばよい. 最後に, 計算結果は bas ファイル中で指定された名前(本研究では RoT.txt)で出力される. バンド中の界面準位密度分布や, 界面準位の総量などが計算結果として出力されている.

## 2.6. XPS(X 線光電子分光法)

X 線光電子分光法(-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)は, 資料表面に X 線を入射し, 生じた光電子のエネルギー分布を測定することで原子の結合状態を観測するものであり, 半導体表面および界面に関する評価を行う本研究においては重要なツールとなる. 表面に非常に敏感(光電子の脱出長以下), またピークシフトにより原子の結合状態を議論できることから, 表面分析の手法として最も一般的なものである. 日本語の文献としては[46]が詳しい. ここではまずに実際に使用した装置について触れた後, XPS の原理および具体的な方法論について詳しく述べる.

### 2.6.1. XPS 装置および測定法

実際に使用した XPS 測定系はマテリアル工学専攻霜垣研究室の XPS 装置であり, X 線源に Al K $\alpha$ および Mg K $\alpha$ の dual source 線源(Physical Electronics 社製, Model No. 04-548)を, 光電子ディテクタに同社製 Model No. AMP/DIS 16 CHAN を用いている. 装置の全体像を Fig. 2-8 に示す. 測定チャンバー内にはイオン銃(ULVAC-PHI 社製)が取り付けられており, イオンスパッタリングが可能であるが, 一回のスパ

ッタリングで数 nm を削ってしまい表面近傍の評価の信頼性に影響するため、本研究では用いていない。装置上部の X 線源から照射された X 線およびサンプルから生じた光電子の軌跡を Fig. 2-8 に示す。サンプルで生じた光電子は背面の金属性の球体内部で電磁界を受け、それぞれの光電子エネルギーごとに軌道を変化させられる。XPS 装置下部の光電子ディテクタは光電子を検知した位置から、光電子のエネルギー分布を知ることができる。XPS のデータ解析には Physical Electronics 社製の Multipak というソフトを用いており、実際の使用法について後述する。

測定するサンプルは大気下に放置しておくこと酸化やコンタミネーションの影響を激しく受けるため、MOVPE リアクタで作製したサンプルは、Glove Box 内で Fig. 2-9 に示すような密閉ケースに入れた上で、Glove Box 内で XPS 測定直前まで保存する。Glove Box 内の酸素濃度は一定ではないが、通常 10 ppm 以下であり、密閉ケースに入れて保管している間は酸化やコンタミの影響を無視できると考えてよいだろう。測定サンプルは XPS 装置まではこの密閉ケースに入れたまま大気下を搬送され、測定直前に始めて大気にさらされる。サンプルは Fig. 2-9 右端に見えるサンプルホルダに固定され、大気圧から超高真空まで引けるサンプルルームにセットされる。本研究では角度分解 XPS 解析のためにサンプルを傾ける必要があるため、サンプルはホルダにしっかりと固定しておかなければならない。大気暴露を受けてから XPS サンプルルームに入れ、真空引きを始めるまでの間は 5 分以下である。これほど短い大気暴露時間でも、パッシベーションを行わないサンプルにおいては As 酸化物の生成が顕著に確認される。

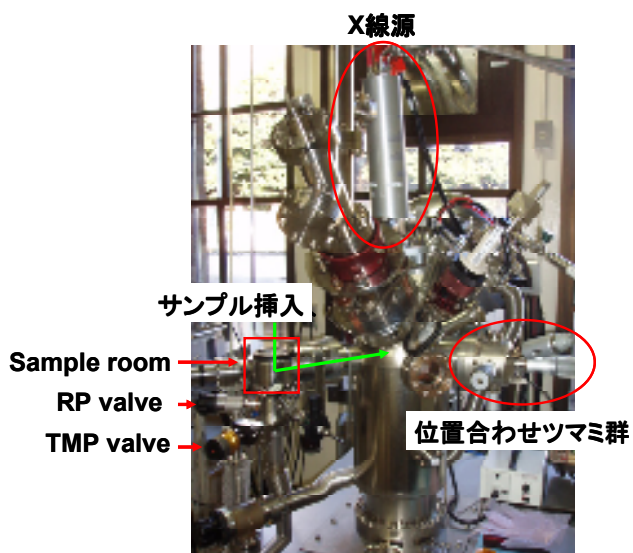


Fig. 2-7 XPS 装置の全体図および各部位の説明

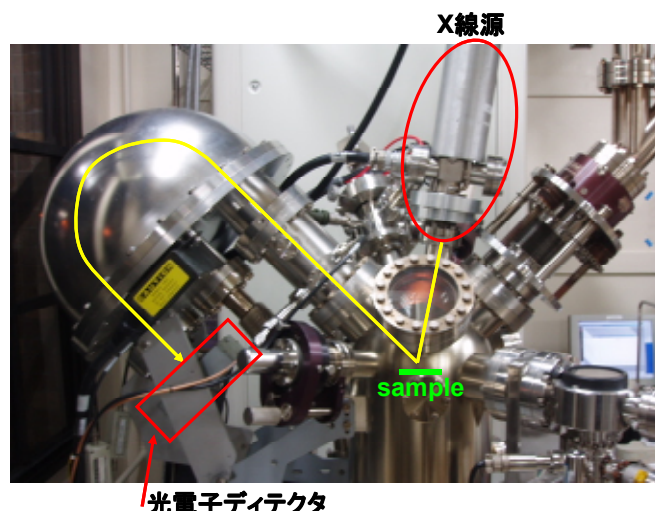


Fig. 2-8 XPS 装置における X 線および光電子の軌跡



Fig. 2-9 サンプル搬送に用いた密閉ケース(左)を開いた状態(中), および XPS 用サンプルホルダ(右)

## 2.6.2. XPSの原理と定性分析

X線を物質に照射すると光電効果により光電子が発生するが、ここで生じた光電子のエネルギーは

$$E_{ph} = h\nu - E_b - \phi \quad (2.23)$$

で表せる。 $h\nu$ は照射したX線のエネルギー、 $E_b$ は放出した電子の資料中における結合エネルギー、 $\phi$ は資料の仕事関数である。実際に測定できる光電子のエネルギーは資料のフェルミレベルからの放出エネルギーであるため、

$$E_{ph} + \phi = E_\phi \quad (2.24)$$

とおくと、結局

$$E_b = h\nu - E_\phi \quad (2.25)$$

となる。ここで $h\nu$ が定数、 $E_\phi$ が測定量であるため、結合エネルギーを求めることができる。各軌道電子のエネルギーは元素ごとに異なるため、 $E_\phi$ を測定することで容易に元素を同定することが可能である。光電子放出の模式図をFig. 2-10に示す。

XPSの表面に対する感度が高い理由は、光電子の脱出長の短さにある。X線そのものは数百nm程度の深さまで到達するが、深い所で生じた光電子は試料表面に至るまでに散乱を受けることでエネルギー $\Delta E$ を失い、光電子ピークとしては観測されないか、試料表面に到達できない。結局、電子の平均自由行程程度の深さで生じる光電子しか観測できないことになり、表面を分析できていることの根拠となっている(Fig. 2-11)。1200kVのエネルギーを持つ電子の非弾性自由行程はGaAs中で3.96nm、Si中で2.82nmである。

典型的な測定スペクトル(バルクGaAs)をFig. 2-12に示す。GaやAsの内殻電子軌道ピーク(3s, 3p, 3d)およびオージェピーク、表面汚染物質(コンタミネーション)であるCやOのピークなどが見えている。これらの元素の同定は、装置付属のデータブックで行うことができる。その際、スペクトルが全体的にずれていることがあるので、必要に応じて補正をかける。一般的に表面汚染炭素や基板元素で補正をかけるが、本研究ではAs 3dピークにおけるAs-Gaピークを40.9 eVに設定することで補正を行っている。As 3dピークではAs-GaピークとAs酸化物ピークの分離が容易なためである。

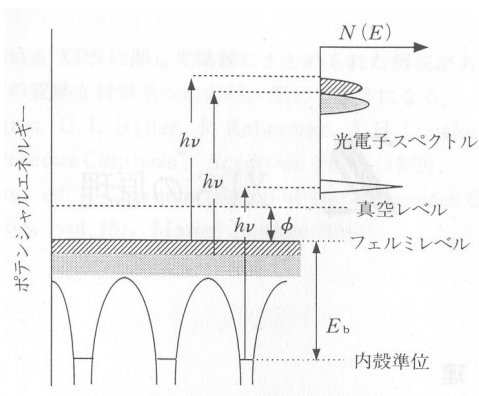


Fig. 2-10 固体からの光電子放出の模式図

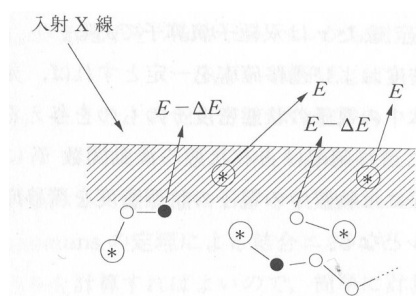


Fig. 2-11 固体中における光電子挙動の模式図



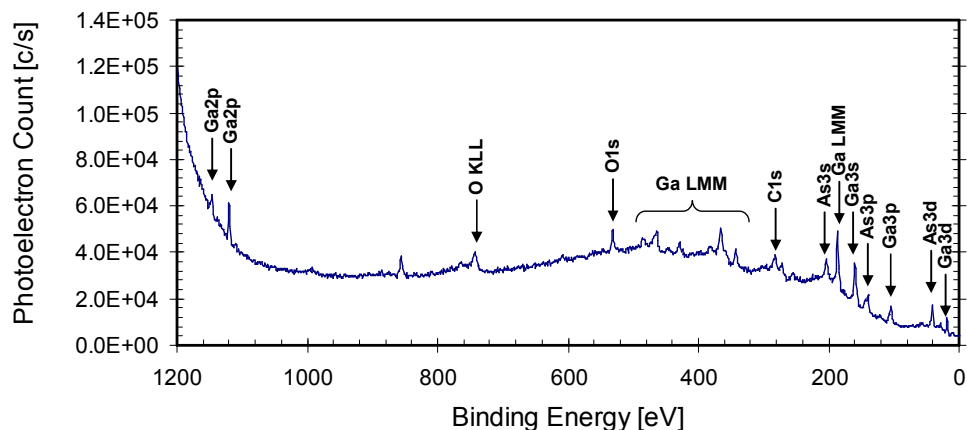


Fig. 2-12 バルク GaAs の XPS スペクトル(Mg K $\alpha$ )

### 2.6.3. 化学結合状態分析

内殻電子軌道のエネルギーの化学シフト(Core Level Chemical Shift, CLCS)は局所的な電子状態の変化を表しており、これを用いて注目する原子の化学的結合状態を分析できることは、XPS の最も重要な特徴である。ここでは化学シフトの由来の定性的な説明と、状態分析の方法論について述べる。

化学結合に直接関与しない内殻準位の光電子ピークが化学シフトを示す理由は、荷電子と内殻準位電子の相互作用、及び荷電子による静電ポテンシャルの変化である。荷電子と内殻準位電子の相互作用による軌道エネルギーの差は荷電子数に比例し、電荷の差が同じであればイオン半径が小さいほどシフト量は大きい。詳細な化学シフトの理論は文献[47,48]を参照されたい。

具体例として、酸化物の化学シフトを見てみる。Fig. 2-13 は Li の金属状態(2)と酸化物  $\text{Li}_2\text{O}$ (b)における結合の様子を模式的に描いたものである[46]。金属状態(2)においては、全ての Li 原子が荷電子(2s 電子)を共有している。これに対し、酸化物状態(b)においては、完全なイオン結合状態を仮定すると、Li の荷電子(2s 電子)は酸素イオンに局在しており、Li 原子の周りにはいないものとみなせる。ここで Li 原子の内殻軌道電子(1s 電子)は周囲に荷電子がいなくなった分、原子核に強く束縛され、1s 電子の結合エネルギーは、金属状態のそれに比べ大きくなる。これは Liに限らず、多くの金属原子の酸化物において成り立つ。

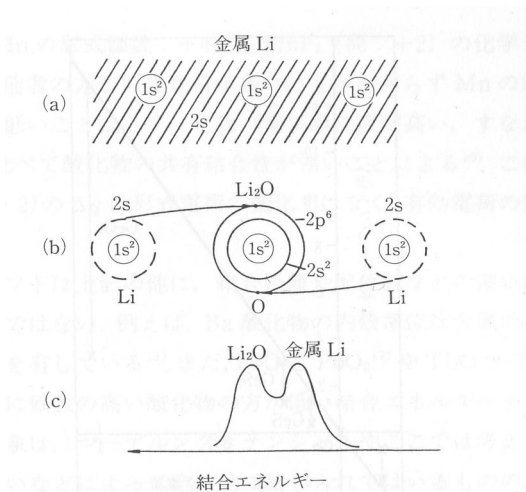


Fig. 2-13 金属 Li(2)と  $\text{Li}_2\text{O}$ (b)における結合の模式図および各状態に対応する内殻(Li 1s)ピークの位置[46]

多くの場合、異なる結合状態由来のピークは重なり合っており、これを分離する作業が必要になる。本研究では **Multipak** というツールを用いて、ピーク分離を行っている。例として、As 3d ピークの As-Ga ピークと As 酸化物のピーク分離方法を紹介する。

**Fig. 2-14** は測定した直後の XPS スペクトルである。右側の大きいピークが As-Ga ピーク、左側の小さいピークが As 酸化物ピークである。この段階で、As-Ga ピークを 40.9 eV に設定することでピーク位置の補正を行っておく。**Fig. 2-15** は実際にピーク分離を行っている所である。左側画面のピークの中に、それぞれ異なる色で分離された Gauss-Lorentz 関数型のシングルピークが表示されている。これらの位置、強度、半値全幅(Full Width Half Maximum, FWHM)を調整して、これらの重ねあわせが測定ピークに等しくなるように調整する。**Multipak** にはフィッティングを行う機能も付随している。右側の画面には各分離ピークのパラメータが表示されており、グラフとして描画する際に必要となる。

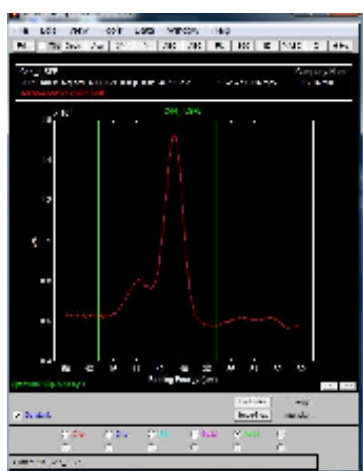


Fig. 2-14 XPS 測定データ

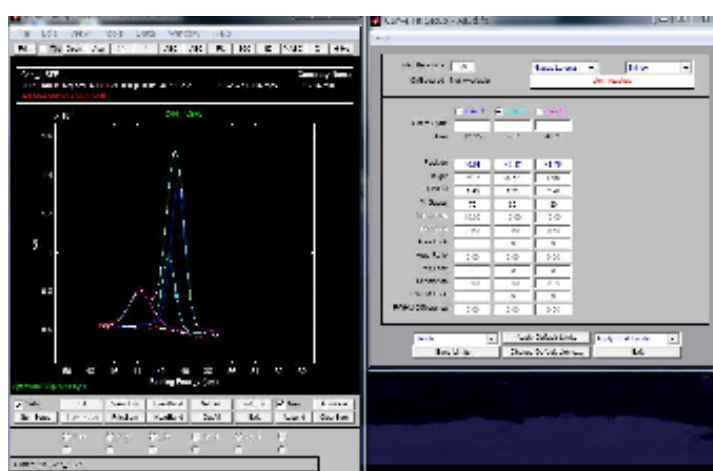


Fig. 2-15 XPS 測定データのフィッティング

XPS測定データはGauss-Lorentz関数型のシングルピークの重ねあわせで表すことができ、グラフとして描画する際に必要なデータは各分離ピークの中心の位置(Position)、大きさ(Height)、半値全幅(FWHM)、そして Gauss 関数と Lorentz 関数がどれだけの割合で足しあわされているか(%Gauss)である。さらに、後述する定量分析、深さ方向の組成分析を行う際にはピーク面積(Area)も必要となる。

Gauss 関数(正規分布の確率密度関数)は

$$f_G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_{POS})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.26)$$

で表され、ここで  $E$  は測定エネルギー、 $E_{POS}$  はピークの中心値である。 $\sigma$  は標準偏差で、半値全幅(FWHM)を用いて

$$\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (2.27)$$

で表される。また、Lorentz 関数(コーシー分布の確率密度関数)は

$$f_L(E) = \frac{FWHM}{\pi[FWHM^2 + (E - E_{POS})^2]} \quad (2.28)$$

で表せる。フィッティングに用いるピーク関数としては、Gauss 関数と Lorentz 関数の単純な足し合わせである擬似 Voigt 関数

$$f_V(E) = \frac{R}{100} f_G(E) + \left(1 - \frac{R}{100}\right) f_L(E) \quad (2.29)$$

を用いる。ここで  $R$  は Gauss 関数を足し合わせる割合、%Gauss である。このピーク関数の最大値は 1.0 ではないため、(2.29)式にピーク強度を掛けた後、(2.29)の最大値で割る必要がある。

式(2.29)の最大値  $f_{MAX}$  は、

$$f_{MAX} = \frac{R}{100} \times \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} + \left(1 - \frac{R}{100}\right) \times \frac{1}{\pi \times FWHM} \quad (2.30)$$

最終的にフィッティング関数は、ピーク強度  $I_{Height}$  を用いて

$$I_{FIT} = I_{Height} \frac{f_V(E)}{f_{MAX}} \quad (2.31)$$

と表せる。

#### 2.6.4. 組成の定量分析

組成の定量分析を行う上で、XPS 測定強度と組成の比率は元素により異なるため、実際の元素組成を求めるためには相対感度係数を用いる方法が必要になる。相対感度係数とはある基準元素のピーク強度に対する、注目する元素のピーク強度比であり、

$$S_i = I_i / I_{key} \quad (2.32)$$

で表される。ここで  $S_i$  が元素  $i$  の相対感度係数、 $I_i$  は元素  $i$  の純物質のピーク強度、 $I_{key}$  は基準元素のピーク強度である。ここで元素  $i$  が試料の測定領域中に  $R_i$  の組成比で存在する場合、

$$S_i = \frac{I_i / R_i}{I_{key}} \quad (2.33)$$

したがって、試料中の元素  $i$  の組成比  $R_i$  は、測定ピーク強度  $I_i$  より、

$$R_i = \frac{I_i}{S_i I_{key}} \quad (2.34)$$

で求められるが、これは基準物質のピーク強度を測定する必要がある。基準物質のピーク強度を測定しない場合、試料中の全元素のピーク強度を測定する必要がある。全元素の組成比の合計は当然 1 なので、

$$\sum_j R_j = \sum_j \frac{I_j}{S_j I_{key}} = 1 \quad (2.35)$$

が成り立つ。よって式(2.34)は

$$R_i = \frac{I_i/S_i I_{key}}{\sum_j I_j/S_j I_{key}} = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j} \quad (2.36)$$

となり、注目する元素の組成比が表せる。 相対感度係数は XPS 装置のデータブックの値を用いている。

### 2.6.5. 角度分解 XPS による深さ方向分析

深さ方向の組成分析を行う上で代表的な手法はイオンスパッタリング法であるが、破壊検査であること、分解能が大きいこと(数 nm)、イオンスパッタリングそのものによる表面の変質などの問題があり、本研究では用いない。 これに対して角度分解 XPS(Angle-Resolved-XPS, AR-XPS)は光電子の検出角を変えることで深さ方向の分析を行うため、非破壊、高分解能(光電子の脱出長以下)といった利点がある。この方法は、本研究のように数モノレイヤー(ML)の議論を行う上で非常に有効である。

光電子の脱出長は、検出角(take-off angle)を小さくすることで、法線方向の値を小さくすることができる。つまり、表面組成に対する感度を変化させることができる。このことを利用して、深さ方向の組成を求めることができる。いま、資料中に元素  $i$  が深さ方向  $z$  に対して  $X_i(z)$  の濃度分布を持つとき、検出角  $\theta$  における元素  $i$  の比率  $R_i(\theta)$  は

$$R_i(\theta) = \int_0^\infty X_i(z) \frac{1}{\lambda \sin \theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \quad (2.37)$$

で表せる[47-49]。ここで  $\lambda$  は資料中の非弾性自由行程であり、 $\theta=90^\circ$  のときの光電子の脱出深さである。今、Fig. 2-16 に示すような二層モデルについて考える。それぞれの層における元素 A と元素 B の組成が 100% で、A 層と B 層の界面が十分に急峻であると仮定すれば、(2.37) 式により組成比が求まる。A の組成比  $R_A(\theta)$  及び  $R_B(\theta)$  は

$$\begin{aligned} R_A(\theta) &= \int_0^\infty X_A(z) \frac{1}{\lambda \sin \theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \\ &= \int_0^t \frac{1}{\lambda \sin \theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \\ &= \left[ \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) \right]_0^t \\ &= 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda \sin \theta}\right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} R_B(\theta) &= \int_0^\infty X_B(z) \frac{1}{\lambda \sin \theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \\ &= \int_t^\infty \frac{1}{\lambda \sin \theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \\ &= \left[ \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right) \right]_t^\infty \\ &= \exp\left(-\frac{t}{\lambda \sin \theta}\right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

となり、それぞれ A 層の厚さ  $t$  をパラメータとして  $\theta$  の関数として表せる。これらの理論曲線を(2.36)式を用いて実験結果から導出した組成比に対して、最少二乗法を用いてフィッティングを行い、各層の層厚を見積もることができる。本研究では Excel 上で最少二乗法を行うマクロを組んでフィッティングを行った。

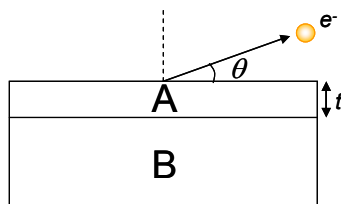


Fig. 2-16 角度分解 XPS における二層モデル

## 2.7. $\mu$ PL 装置

C-V 測定による界面準位密度測定や角度分解 XPS による界面構造の解析は重要であるが、やや煩雑であり、簡便な測定として PL 測定を用いている。C-V 測定や角度分解 XPS ほど定量的な議論はできないが、これらに比べ短時間で結果を得られ、定性的な比較は可能であるため、本研究では C-V 測定による界面準位の議論を補足する、オプションな測定手法として用いている。本研究で用いた  $\mu$ PL 装置は堀場製作所製、HR-640 である。励起光源は波長 532 nm の Nd: YAG(neodymium-doped yttrium aluminum garnet) レーザで、ディテクタは InGaAs フォトダイオードアレイを用いている。入射レーザはサンプル直前で対物レンズによりスポットを  $2\ \mu\text{m}$  まで狭めることが可能である。

PL 発光は結晶中の欠陥準位を反映すると考えられる。Fig. 2-17 に PL 発光強度と界面準位の関係の模式図を示している。入射光によって伝導帯に励起された電子は直ちに緩和しようとするが、バンド端の遷移が発光再結合となるのに対し、バンド中に欠陥準位が存在する場合、欠陥準位が再結合中心として振る舞い、結果として欠陥準位を介した光学遷移は非発光再結合となる。バンド中の欠陥準位密度が増大すれば、当然それだけ非発光再結合が生じる確率が高まり、同じ入射光強度で励起した場合の PL 発光強度は大きく減衰することになる。PL 発光強度から直接界面準位密度を計算している報告も存在するが[58-61]、本研究においては界面準位の定量的な議論は専ら C-V 測定によって行うこととする。

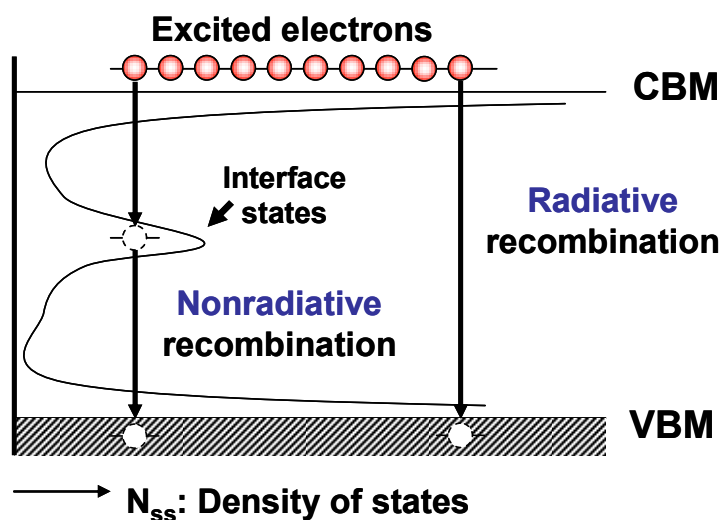


Fig. 2-17 バンド中の界面準位と PL 発光強度の関係の模式図

## Chapter 3 *In situ* H<sub>2</sub>S 処理

本章では、MOVPE *in situ* 表面パッシベーションの最初のアプローチとして *in situ* H<sub>2</sub>S 処理を取り上げる。先述のように S を用いたパッシベーションは *ex situ* 処理において先行例が豊富に存在し、初めに取掛かるにあたって最も効果を期待しやすい処理である。まず 3.1 節において、H<sub>2</sub>S 供給によって S 原子を吸着させ、それによって As 酸化物を低減しようとする素朴なアプローチを試みた。次に 3.2 節では、H<sub>2</sub>S を GaAs 表面の過剰 As 原子を脱離させるためのツールとして用いる手法を提案し、わずかながら電気特性を改善したことを示す。一方で、これらの *in situ* H<sub>2</sub>S のみでは完全に As 酸化物を低減できないということも明らかになった。

### 3.1. *In situ* S 終端処理

序章でも述べたとおり、S を用いたパッシベーション処理、特に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 水溶液を用いた *ex situ* 処理はもともと精力的に研究されてきた[22,23,50]。その後 MBE や MOVPE 内における *in situ* 処理が考えられ始めたときに、S によるパッシベーションを考えたのは当然であろう[26]。我々も *in situ* 処理として、まず初めに S 処理を検討した。MOVPE に関して *in situ* S 処理を行った文献は比較的新しく[29]、他に類似の文献もないため、新規性が主張できると考えた。

GaAs 上の S に関する重要な性質として、Ga リッチ表面上の S 原子と As リッチ表面上の S 原子とでは、As リッチ表面上の S 原子の方が脱離しやすいことが報告されている[51]。また、GaAs(001)表面上の S 原子が熱処理によって脱離する温度に関しても報告されている[52]。これらの報告例から、GaAs(001)表面上に効果的に S 原子を終端させるためには、Ga リッチ表面上に H<sub>2</sub>S を供給し、適切な温度で H<sub>2</sub>S を遮断することが必要であると予想される。

#### 3.1.1. GaAs(001)表面再構成

処理そのものの説明に移る前に、本章で重要な GaAs(001)表面再構成について述べる。先述の通り、結晶表面においては全体のエネルギーを最小化するため構造緩和が生じ、バルクとは異なる特有の構造が現れる。このことを表面再構成(Surface Reconstruction)と言う。表面再構成は特に GaAs(001)についてよく調べられており[37,38,53-55]、パッシベーションに表面再構成の効果を用いるにあたり、GaAs を用いることは豊富な先行研究が利用できる点で有利である。GaAs(001)表面は最も As リッチな c(4×4)表面、表面の過剰 As 原子が脱離した(2×4)表面、そしてさらに表面の As 原子が少なくなると(6×6)表面、c(8×2)、(4×6)表面などが現れる。代表的な表面構造の模式図を Fig. 3-1 に、各表面構造と表面 As カバレッジとの関係を Fig. 3-2 に示す。表面再構成を変化させることで、最表面の As 原子と Ga 原子の比率が変化していることがわかる。

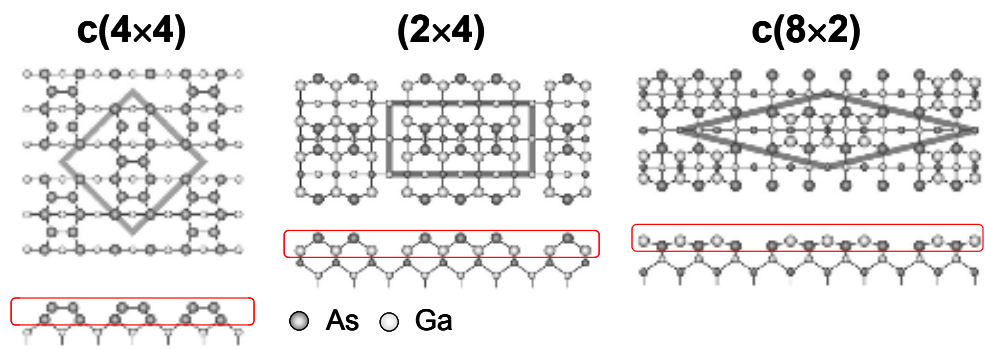


Fig. 3-1 GaAs(001)表面における表面再構成の概略図[38]

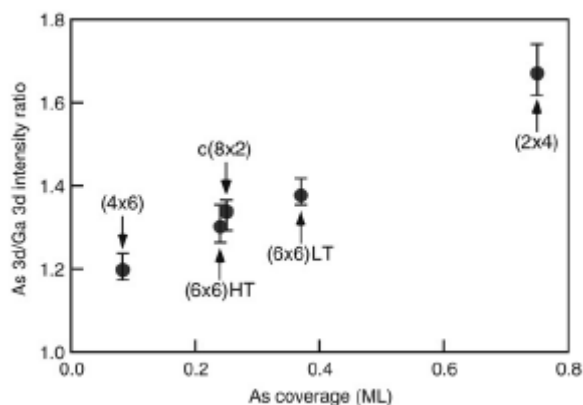


Fig. 3-2 主な GaAs(001)表面再構成の As カバレッジと XPS As 3d/Ga 3d ピーク強度比の関係[38]

### 3.1.2. 表面再構成の効果

S 原子は Ga 原子との結合が As 原子との結合よりも強いいため、 $H_2S$  を供給する前に As 被覆率が小さい表面を作っておくことで、効率よく S 原子を吸着させることができると考えられる。GaAs(001)表面再構成の S 原子吸着に対する効果を見るため、次のような実験を行った。

まず MOVPE において n-GaAs 基板に通常の GaAs バッファ層を成長する。MOS 構造を作るわけではないので、epi layer の膜厚は 50 nm 程度で、ドーピングも行っていない。バッファ層成長後、TMG を遮断して in situ RAS 観察により c(4x4)表面の形成を確認した後、TBA を遮断して  $H_2$  アニールを行った。プロセスは全体を通じて  $600^\circ C$  で行った。TBA 遮断からの RA 値の時間変化、および TBA 遮断前と遮断後の RA スペクトルの測定結果を Fig. 3-3 に示す。TBA 遮断後の RA スペクトルは値が安定したのを確認してから測定した。RA 値の時間変化は最も変化幅の大きい入射光強度  $2.6eV$  にて測定した。TBA 遮断後の GaAs 表面再構成の RA スペクトルを文献と比較すると、(2x4)表面であることがわかり、c(4x4)表面よりは表面 As 原子は脱離しているが、単純な  $H_2$  アニールでは(2x4)表面までした到達できないことがわかった。

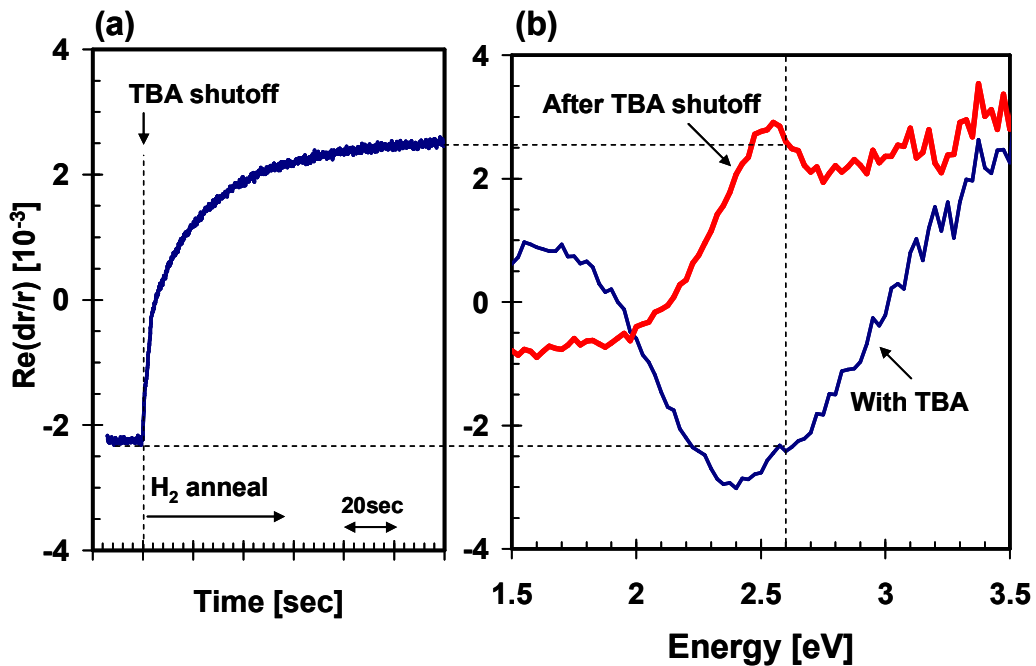


Fig. 3-3 TBA 遮断前後の GaAs(001)表面の RA 値の時間変化(a)および RA スペクトル(b)

実際の実験では、 $H_2S$  供給による S 終端処理に対する表面再構成の効果を見るために、TBA 遮断直後 (4sec)に  $H_2S$  を 5 min 供給したサンプルと、TBA 遮断後 2 min 経った後に  $H_2S$  を 5 min 供給したサンプルを作製し、As 酸化物の有無に関して XPS 測定を行ったが、両方ともほぼ同じ As 酸化物低減効果を示し、顕著な違いは見られなかった。つまり、完全に(2×4)表面に移行しない(まだ GaAs 表面に As 原子が多く残留している)状態で  $H_2S$  を供給しても、S は GaAs 表面に吸着し、完全な(2×4)表面上に  $H_2S$  を供給した場合と同様に As 酸化物低減効果を示しており、S 終端処理を考える時の GaAs 表面再構成は重要な要素ではないことを示している。

### 3.1.3. $H_2S$ 遮断時温度の効果

Paget らが示したように[52], S 原子は高温で脱離しやすいため、S 処理が終わって  $H_2S$  を遮断する際の温度は重要な要素になる。我々の実験環境においても S 脱離温度について考えるに当たり、以下のような実験を行った。

上述の  $H_2$  アニールを GaAs バッファ層表面に行い、(2×4)表面を得た状態で  $H_2S$  を供給する。そして  $H_2S$  の供給を続けたまま、リアクターの温度を 600°C(そのまま), 500°C, 400°C に変化させ、その状態で  $H_2S$  を遮断する。  $H_2S$  遮断前後の RA スペクトルを比較することで、S の脱離が生じているかどうかを判断する。各温度における  $H_2S$  遮断前後の RA 値の時間変化を Fig. 3-4 に、RA スペクトルを Fig. 3-5 に示す。RA 値の時間変化は 2.7 eV において測定した。

これらの結果を見ると、プロセス温度 500°C, 600°C においては RA スペクトル形状、2.7 eV における値ともに  $H_2S$  遮断前後で大きな変化を示しているのに対し、プロセス温度 400°C においては RA スペクトル形状、RA 値ともにほとんど変化が見られない。このことから、我々の MOVPE リアクタにおいては  $H_2S$  遮断時の温度を 400°C にすることで S 原子の脱離による表面構造変化を抑制できることが確かめられた。



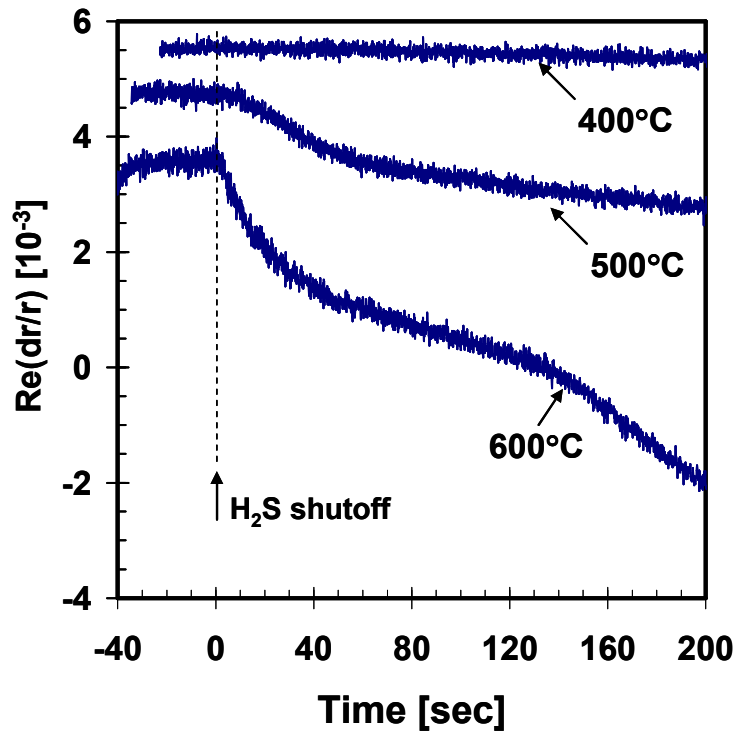


Fig. 3-4 各温度における H<sub>2</sub>S 遮断前後の RA 値の時間変化

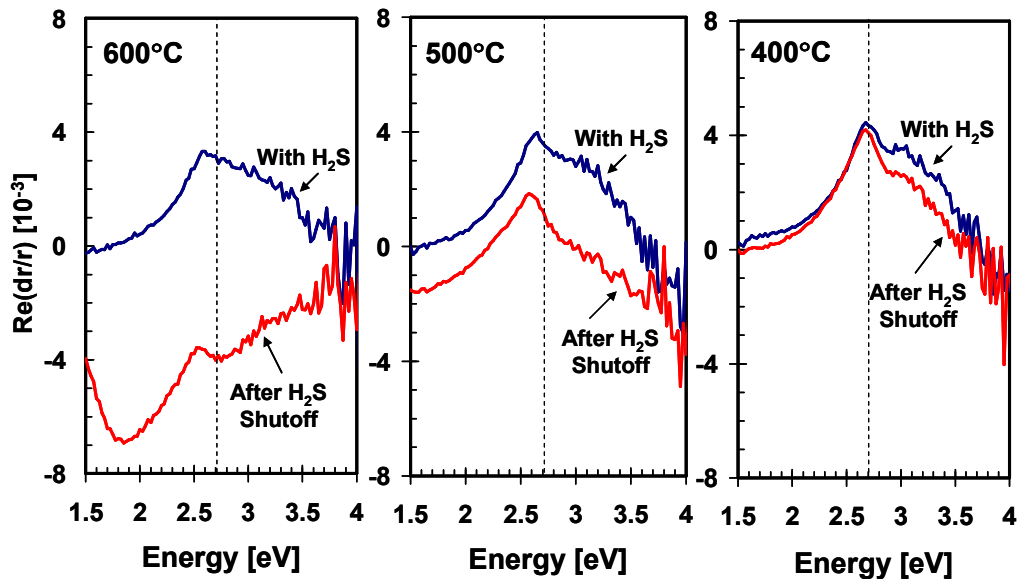


Fig. 3-5 600°C, 500°C, 400°C における H<sub>2</sub>S 遮断前後の RA スペクトル

また、これら H<sub>2</sub>S 遮断時の温度による S 原子の脱離が As 酸化物抑制に対して与える影響について調べた。(2×4)表面上に H<sub>2</sub>S を供給し、600°C、400°C で遮断したサンプルと、何も処理を施さない通常の c(4×4)表面サンプルについて XPS 測定を行った。検出角 15deg の As3d ピークを Fig. 3-6 に示す。c(4×4)表面のサンプルは非常に大きな As 酸化物ピークが現れているのに対し、H<sub>2</sub>S 供給により S 終端処理を行ったサンプルについては As 酸化物ピークが低減されていることがわかる。また H<sub>2</sub>S 遮断時の温度に注目すると、遮断時の温度を 400°C にしたサンプルの方が As 酸化物を低減できていることがわかる。この結果より、H<sub>2</sub>S 遮断時の温度を 400°C まで低下させることで S 原子の脱離が抑制され、ある程度の As

酸化物抑制効果があることが言える。しかしもっとも As 酸化物を低減できている H<sub>2</sub>S 遮断時温度 400°C のサンプルに関しても無視できない量の As 酸化物が観測されたため、別のアプローチを考える必要がある。

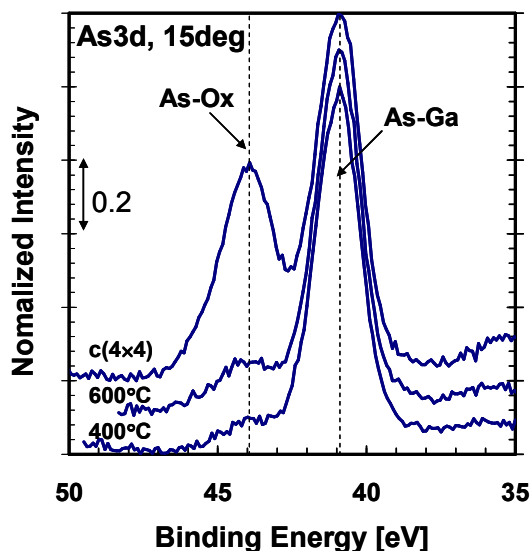


Fig. 3-6 c(4x4)サンプル, (2x4)表面上に H<sub>2</sub>S を供給した後 600°C, 400°C で遮断したサンプルの XPS ピーク(As3d, 15 deg)

### 3.2. In situ H<sub>2</sub>S 処理による c(8x2)表面再構成

これまで H<sub>2</sub>S は S 終端処理, S 原子を GaAs 表面に吸着させるための原料として用いてきたが、ここでは H<sub>2</sub>S を S 終端ではなく表面 As 原子を脱離させるためだけに用いることについて考える。

Fig. 3-5 の 600°C サンプルにおいて、H<sub>2</sub>S 遮断後の RA スペクトルを見てみると、これは文献にみられる c(8x2)表面の RA スペクトルと非常によく一致することがわかる。c(8x2)表面は現在 MOVPE において得られる GaAs(001)表面再構成の中でもっとも表面 As 組成が低い表面構造であり、この表面再構成を用いることで、GaAs 表面の As 酸化物抑制が期待される。c(8x2)表面を含めた、文献で報告されている GaAs(001)面の主な表面再構成の RA スペクトルを Fig. 3-7 に示す[53, 56]。Fig. 3-5 600°C における H<sub>2</sub>S 遮断後の RA スペクトルと、Fig. 3-7 右から 2 つ目の一番上の RA スペクトルとを比較していただきたい。

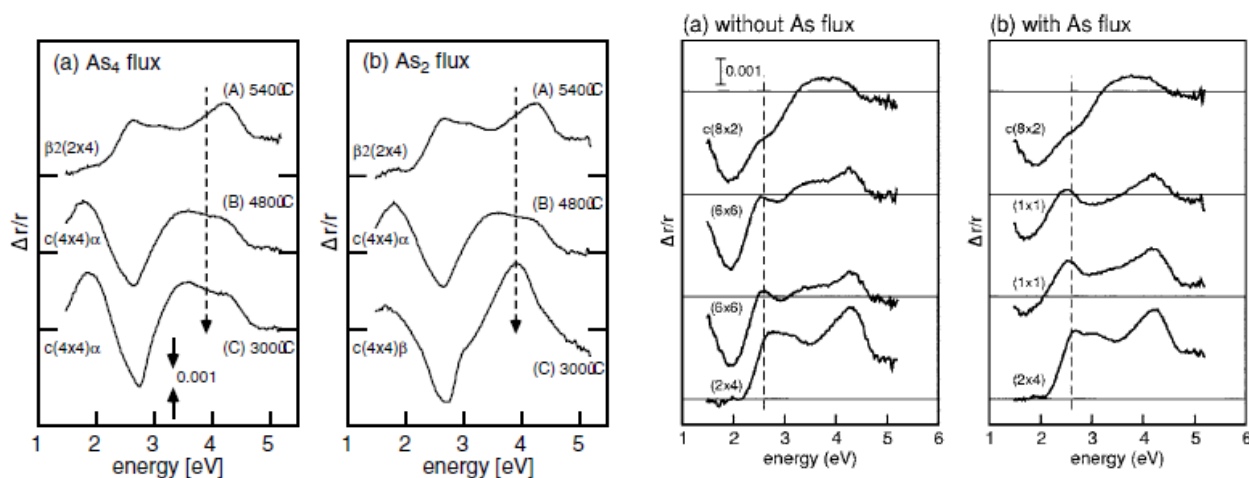


Fig. 3-7 主な GaAs(001)表面再構成の RA スペクトル[53, 56]

そもそも Fig. 3-5 において H<sub>2</sub>S 供給前と遮断後で表面構造が違っていること、さらに言えば表面の As 原子が少ない表面構造に移行しているということは、H<sub>2</sub>S 供給は S 原子の単なる吸着ではないということを示している。つまり、S 原子は H<sub>2</sub>S 供給時には GaAs(2×4)表面上の Ga 原子や As 原子と単純に結合し、H<sub>2</sub>S 遮断時に単純に脱離しているわけではなく、S 原子が吸着する際、同時に As 原子の脱離が生じていることになる。つまり、S 原子は GaAs 上で As 原子を置換する作用があることが明らかになった。イメージ図を Fig. 3-8 に示す。

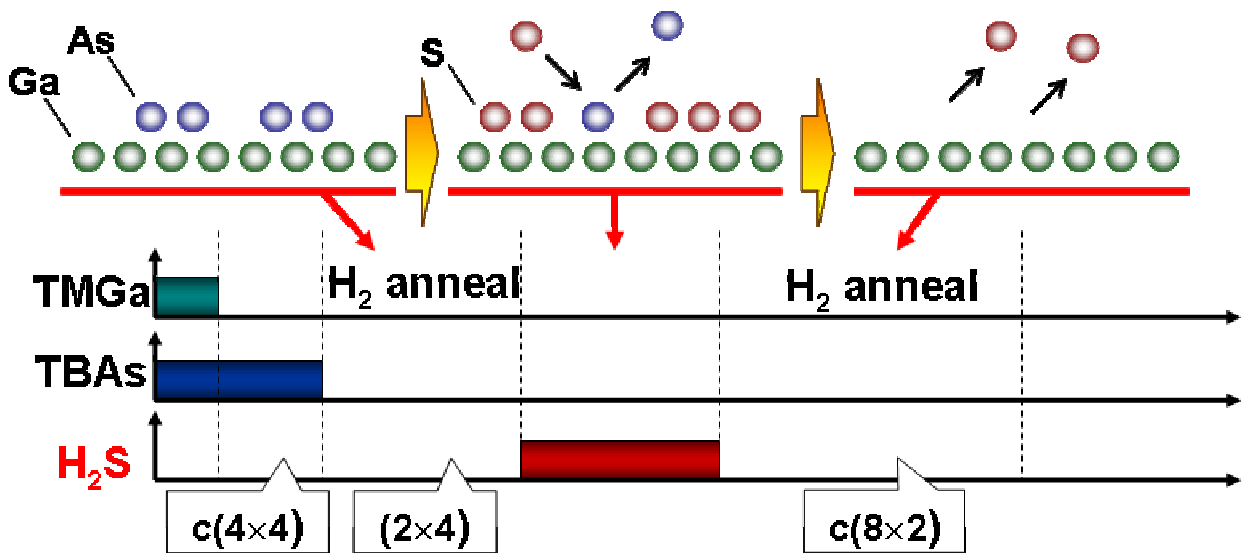


Fig. 3-8 H<sub>2</sub>S 処理による S 原子吸着および表面 As 原子脱離のイメージ図

GaAs 表面上における S 原子の反応機構に関する考察を行うため、次の 2 つのプロセスの比較を行った。片方はこれまで通り、H<sub>2</sub> アニールにより (2×4) 表面を得た後、H<sub>2</sub>S の供給、遮断したプロセス (a)、もう片方は GaAs バッファ層成長開始からずっと H<sub>2</sub>S を供給し、TBA を遮断した後に H<sub>2</sub>S を遮断するというプロセス (b) である。プロセス中の RA 時間変化と各状態における RA スペクトルの測定結果を、(a) について Fig. 3-9 に、(b) について Fig. 3-10 に示す。まず一番初めの "stab" 状態では、プロセス (a) では TBA のみ、プロセス (b) では TBA と H<sub>2</sub>S を供給しているという違いがあるが、同じ c(4×4) 表面の RA スペクトルが測定されており、TBA を供給している限り S 原子が吸着しないことがわかる。また "H<sub>2</sub>S on" 状態、"H<sub>2</sub>S off" 状態においては両方のプロセスにおいて同様の RA スペクトルが観測されていることから、H<sub>2</sub>S 供給中・遮断後の表面の状態は H<sub>2</sub>S の供給を開始したときの表面構造、すなわち As 原子の被覆率に依存しないことがわかる。つまり、GaAs 表面上における S 原子の吸着と As 原子の脱離は完全に独立に進行することがわかった。

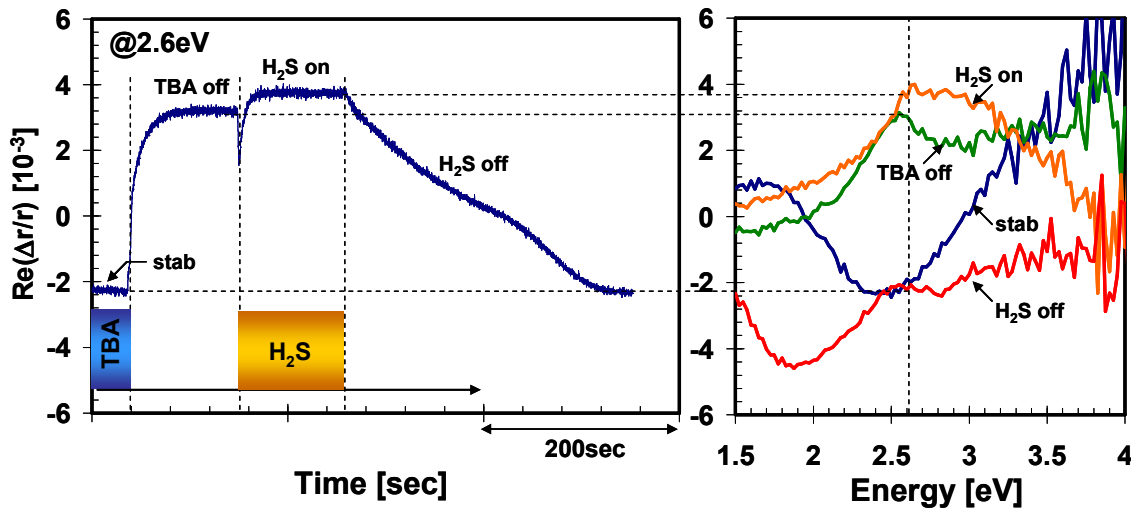


Fig. 3-9 H<sub>2</sub> アニール後に H<sub>2</sub>S を供給した場合の, RA 時間変化(左)および各状態における RA スペクトル(右)

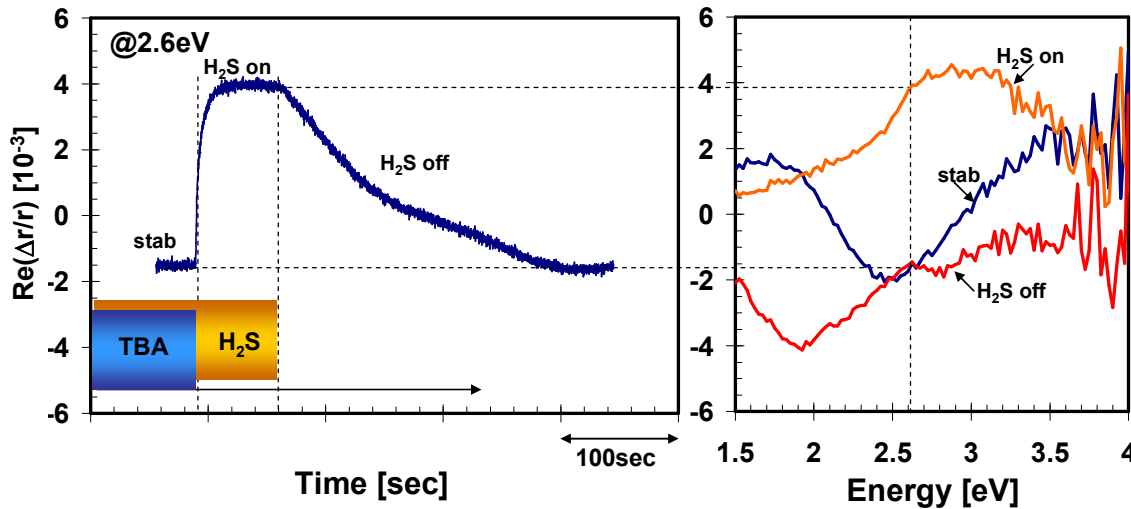


Fig. 3-10 H<sub>2</sub> アニール後を行わない場合の, RA 時間変化(左)および各状態における RA スペクトル(右)

次に, H<sub>2</sub>S 処理によって得られた c(8×2)表面の効果を見るため, H<sub>2</sub> アニールによる(2×4)表面や通常の c(4×4)表面との比較を, XPS 測定と C-V 測定によって行った. C-V 測定に用いた MOS 構造は, n-GaAs バッファ層膜厚が 500 nm, ドープ濃度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ゲート電極, バック電極材料はともに Ti/Au, 電極形成後アニールは行っていない.

XPS As3d ピークの測定結果を Fig. 3-11 に示す. ピーク分離の結果, c(4×4)表面と(2×4)表面の As 酸化物は同程度のピーク大きさを示したが, c(8×2)表面の As 酸化物ピークは他の 2 つに対して明らかに低減していることが分かる. このうち c(4×4)表面および c(8×2)表面を用いた MOS 構造の C-V 測定結果を Fig. 3-12 に示す. 実線は逆バイアス(空乏)→順バイアス(蓄積)方向, 点線は逆方向を表しており, 大きめのヒステリシスが観測された. また低周波(1kHz)と高周波(1MHz)の差についても非常に大きな周波数分散が確認でき, 特に c(4×4)表面を用いたサンプルについては高周波でほとんど蓄積していない. これに比べ, c(8×2)表面を用いたサンプルは蓄積容量の値にやや改善が見られるが, 周波数分散が大きいことに変わりはない.

C-V 特性が良くない理由としては, やはり As 酸化物の影響が考えられる. III-V MOS の一般的な界面準位密度は  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であるが, 仮に As-Ox ピーク強度が As-Ga ピーク強度の 1/100, すなわちほと

んど無視できる大きさであったとしても、全ての As-O ボンドが界面準位として振舞うと仮定すると界面準位密度は少なくとも  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以上になってしまう。まして XPS で As 酸化物のピークが見えるレベルでは、少なくとも界面準位を議論する段階にはないことが分かる。そこで As 酸化物の完全な低減を目指し、次なるアプローチとして提案するのが、次章で説明する Al パッシベーションである。

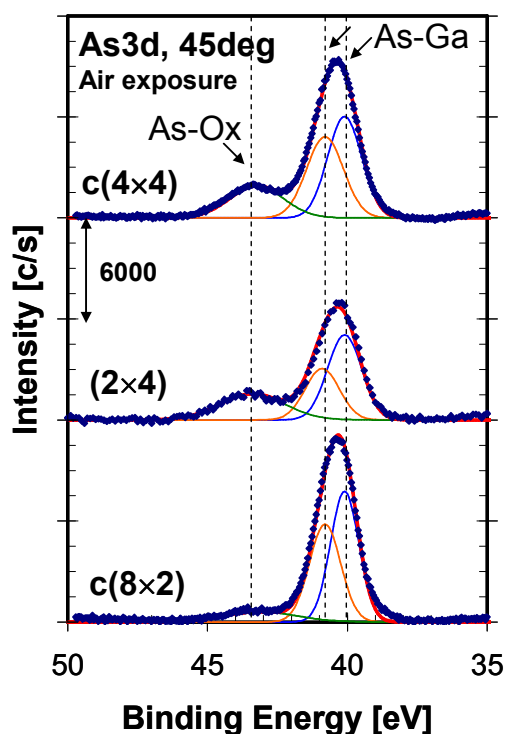


Fig. 3-11 c(4x4), (2x4), c(8x2)表面を形成した GaAs(001)表面の XPS As3d スペクトル。

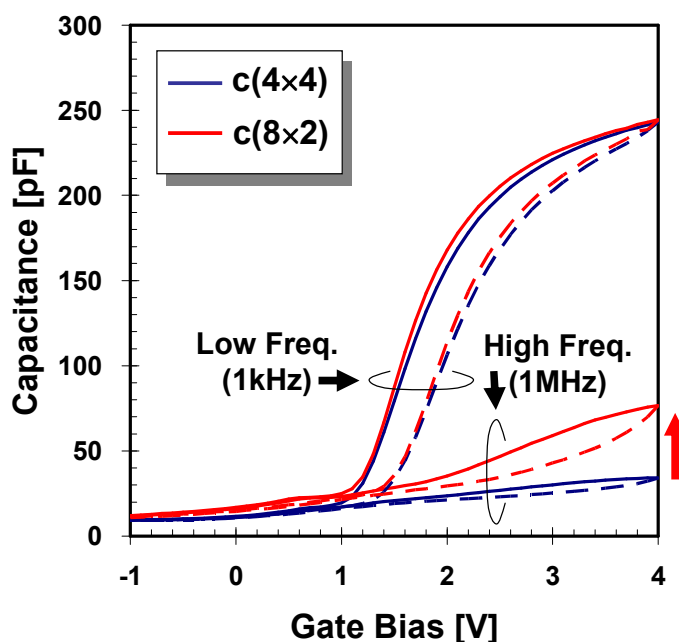


Fig. 3-12 c(4x4), c(8x2)表面を形成した GaAs(001)表面の C-V 特性

### 3.3. 本章のまとめ

MOVPE における GaAs(001)表面 *in situ* パッシベーションの出発点として、まず S 終端処理を考えた。H<sub>2</sub>S 遮断時の温度を 400°C に下げることで一定の As 酸化物低減効果を示すことが出来たが、無視できない量の As 酸化物が除去できず、新たなアプローチをとった。それが H<sub>2</sub>S を As 置換のためのツールとして用い、より表面 As 組成の小さい c(8x2)表面を得る手法である。H<sub>2</sub>S 遮断時の温度を逆に 600°C と高くすることで、As を置換して吸着した S 原子を脱離させ、c(8x2)表面を得ることに成功した。MOVPE において c(8x2)表面を報告した例は本研究が初めてであり、すでに投稿論文の形式で発表している(関連発表[1])。しかしながら、S 終端と同様完全な As 酸化物の低減は実現しておらず、特に電気特性の改善という観点からは依然として課題を残した。

## Chapter 4 Al パッシベーション

序章でも述べた通り, *in situ* Al 処理は MOVPE 内で Al 終端層を形成し, 大気暴露による Al パッシベーション層の酸化によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を得る手法であり, III-V 表面を最表面として露出することなく中間層のない Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/III-V 界面を得ることができる. *In situ* S 処理では, S 終端処理, c(8×2)表面どちらのアプローチを用いても, 完全に As 酸化物を低減することは出来ないことを先に示した. 本章では次のステップとして *in situ* Al 処理を提案し, その効果について見て行く.

### 4.1. Al パッシベーション膜厚の効果

S 終端処理, H<sub>2</sub>S 処理による c(8×2)表面再構成形成といったこれまでの処理と異なり, *in situ* Al パッシベーションは実際に一定のパッシベーション層を形成することになる. すなわち MOS 界面を考えたとき, 絶縁膜/半導体界面に中間層が付加することになり, パッシベーション層そのものは MOS 界面の特性を劣化させる方向に働くことが予想される. そのため, どの程度のパッシベーション層厚においてどの程度のメリット・デメリットがあるかを調べるのが重要となる. そのため, まず Al パッシベーション層厚の影響について見て行く.

#### 4.1.1. 酸化抑制効果

Al は強い還元作用を持ち, 酸化されやすい金属であるため, GaAs 表面上にパッシベーション層として形成することで, 優先的に酸化されることが期待される. Al パッシベーション層による As 酸化物抑制効果と, Al パッシベーション膜厚との関係を調べるため, 次のような実験を行った. n-GaAs バッファ層を 500nm 成長し, H<sub>2</sub> アニールにより (2×4) 表面を得たあと, TMA 供給による Al 終端処理を行った. TMA の分圧は 0.0099 Pa, 供給時間は 1 min, 7 min, 15 min である. ここでは (2×4) 表面を用いているが, 表面再構成の効果については検討する必要があり, 詳細は次節で述べる.

各サンプルについての XPS 測定結果を Fig. 4-1 に示す. 検出角はいずれも 45° である. As3d ピークについて見てみると, 供給時間を増やすとともに As-Ga ピークは減少し, どの供給時間においても As 酸化物ピークはよく低減されていることがわかる. 最も Al パッシベーション層成長時間の短い 1 min サンプルに関しても As 酸化物抑制効果が見られたため, Al パッシベーションは GaAs 表面の As 酸化物抑制を考える上で効果的であると言える.

また Al2p ピークについて見ると, 供給時間 1 min のサンプルに関して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と AlAs のピークが確認された. このことから, (2×4) 表面に TMA を供給した場合, Al パッシベーション層と GaAs バッファ層の界面には AlAs が形成されていると考えられる. Al パッシベーション層と GaAs バッファ層の界面における AlAs が, (2×4) 表面を用いたことによるものなのか, Al パッシベーションを考える上で本質的に避けられないものかどうかは議論が必要であり, 次節で詳細に議論する.

供給時間 7 min および 15 min のサンプルに関しては AlAs ピークが見えていないが, これは Al パッシベーションを厚積みしたことにより Al パッシベーション層と GaAs バッファ層の界面の情報が十分に得

られていないためだと思われる。Al パッシベーション層の成長レートは不明であるが、GaAs における XPS の検出深さ(光電子の脱出長)はおよそ 4 nm であるので、Al パッシベーション層を 7 min や 15 min 成長させることで、おそらく光電子の脱出長と同程度やそれ以上の膜厚が成長されていることが予想される。具体的にどれほどの厚さのパッシベーション層が積めているのかということについては、次節において踏み込んだ考察を行う。

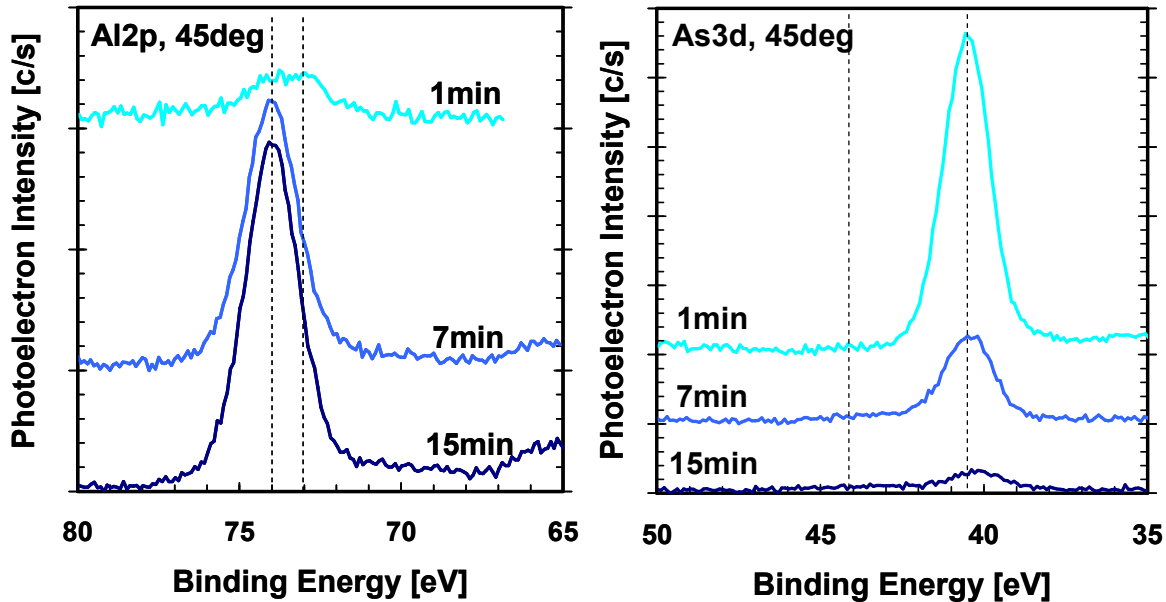


Fig. 4-1 TMA 供給時間 1 min, 7 min, 15 min の各サンプルにおける As 3d および Al 2p XPS スペクトル

#### 4.1.2. 成長速度に関する考察

Al パッシベーション膜厚に関してさらに考察するため、XPS 測定結果を用いて成長レート(Growth rate)を見積もった。角度分解 XPS の原理は Chapter 2 で詳細に述べているが、ここでは検出角は 45°に固定し、Al パッシベーション層の成長とともに深くなる GaAs 表面の情報と XPS ピーク面積の関係について考える。具体的には、ある成長レートを仮定して得られた Al パッシベーション層成長時間と As3d ピーク面積の理論値と実験値を比較、フィッティングを行うことで、成長レートを見積もる。一定の深さ以下に均一に分布する元素のピーク面積は、その表面が深い位置になるとともに指数関数的減衰を示し、(2.39)式で表される。(2.39)式で与えられる値はピーク面積ではなく比率であるため、これをピーク面積にせねばならないが、ここでは成長レートを見積もれば十分なので、特定の点で規格化することにする。規格化に用いる測定点としては供給時間 1min を使い、ピーク面積の理論値  $S_{th}$  c/s は

$$S_{th} = A_{th} R_{As} = A_{th} \left[ \exp\left(\frac{-t_{pasv}}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (4.1)$$

で与えている。 $t_{pasv}$  はパッシベーション膜厚、 $\lambda$  は GaAs における非弾性自由行程、 $\theta$  は検出角であり、ここでは 45°固定である。 $A_{th}$  は規格化定数であり、

$$A_{th} = \frac{S_{ex}}{R_{th}} \quad (4.2)$$

で表される。すなわち規格化定数  $A_{th}$  は特定の測定点におけるピーク面積( $S_{ex}$ )をその測定点における As

ピーク組成比の理論値( $R_{th}$ )で割ったものであり、これを理論組成比プロファイルに掛けることでピーク面積の理論値として用いることができる。またパッシベーション膜厚  $t_{pasv}$  は成長レート( $r_{gr}$ )と成長時間( $\tau_{gr}$ )の積、すなわち

$$t_{pasv} = r_{gr} \tau_{gr} \quad (4.3)$$

で表される。結局ピーク面積の理論値は成長時間の関数で表され、

$$S_{th}(\tau_{gr}) = \frac{S_{ex}}{R_{th}} \left[ \exp\left(\frac{-r_{gr} \tau_{gr}}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (4.4)$$

となる。

As3d ピーク面積の測定結果、および各成長レートを仮定したピーク面積の理論プロファイルを Fig. 4-2 に示す。理論計算に用いた成長レートは低い方から 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 nm/min である。実線が測定値、破線が各成長レートを仮定したピーク面積の成長時間プロファイルである。この結果から、Al パッシベーションの成長レートはおよそ 1.0 nm/min であり、成長時間を 7 min や 15 min にした場合、Al パッシベーション層/GaAs 界面は GaAs における非弾性自由行程(3.96 nm)よりも長くなることが分かる。また、実際のサンプル表面は  $Al_2O_3$  になっているため、非弾性自由行程はもっと短くなっている( $Al_2O_3$  において 2.48 nm)。つまり、成長時間 7 min や 15 min の場合において  $Al_2O_3$  の単一ピークが得られたというのは最表面近傍に限定される結果であり、界面の状態について議論するためには確実に界面の情報が拾えている、成長時間 1 min の場合のみを信用した方がよいということである。今回、この Al パッシベーション As 酸化物低減という観点からはよい結果を示したが、成長時間 1 min (=1 nm) の場合において  $Al_2O_3$  単一ピークを得ることが出来なかったという結果から、自然酸化による均一な  $Al_2O_3$  膜を得るという観点からは課題を残したと言える。

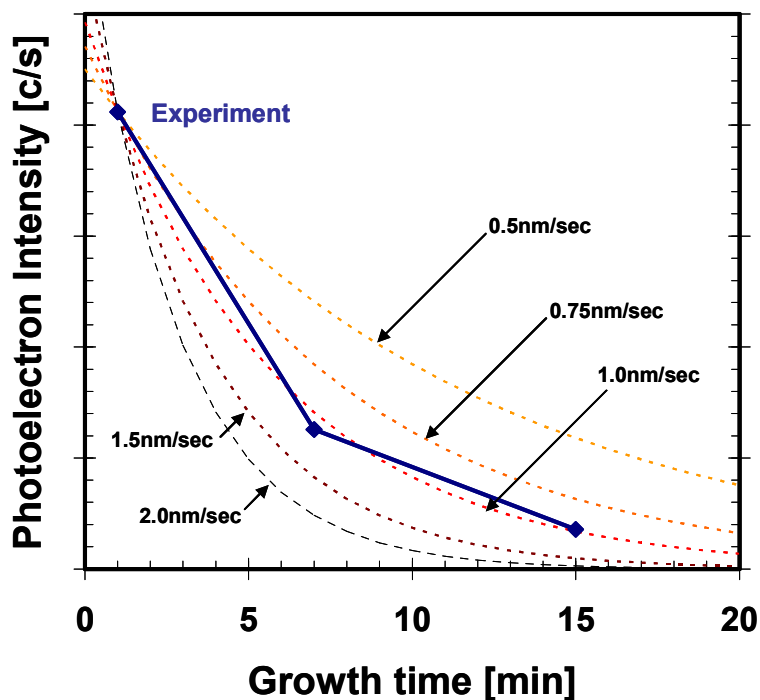


Fig. 4-2 各成長レートを仮定した場合の As 3d ピーク面積理論値、および測定値



### 4.1.3. 電気特性に対する効果

Alパッシベーションは電気特性の面からもMOS界面を改善したとは言いがたい。Fig. 4-3はAlパッシベーション層成長時間1min, および通常のc(4x4)表面(As-grown)それぞれについて作製したMOS構造のC-V特性を示したものである。実線が逆バイアス→順バイアス方向で、破線が逆方向である。用いた電極はゲート電極, バック電極ともにTi(50nm)/Au(150nm)である。電極形成後アニールは行っていない。ALDに用いたガス原料はTMAとH<sub>2</sub>Oで、堆積温度は250°Cであった。C-V特性について、低周波(1kHz)に注目するとAlパッシベーション層成長時間1minの蓄積容量の方がやや大きく、改善していると言えそうであるが、界面準位におけるトラップ電荷が追従できない高周波(1MHz)における蓄積容量についてはほとんど違いがないことから、MOS構造の界面準位が改善されたとは言いがたい。またヒステリシスの量もほとんど同じで、全体としてMOS界面特性が改善されたと言うのは難しいと思われる。

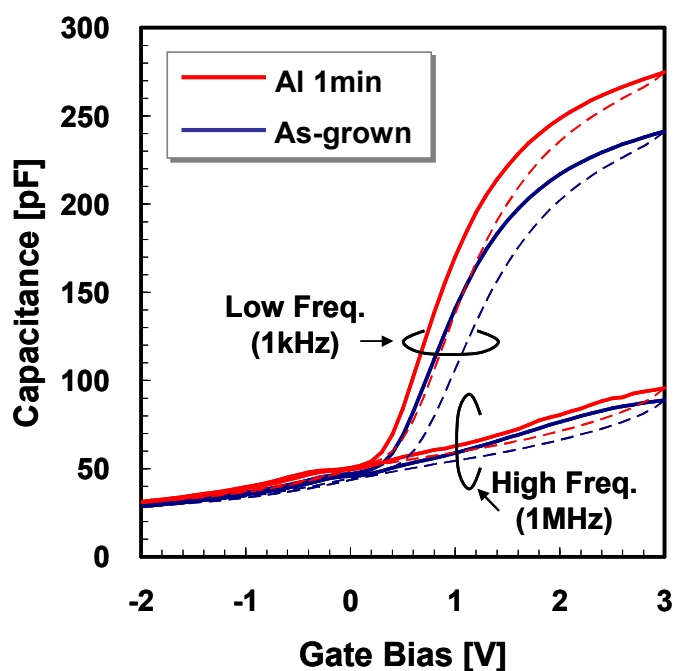


Fig. 4-3 Alパッシベーション層成長時間1min, およびAs-grown表面を用いたMOS構造のC-V特性

また、Alパッシベーション層成長時間7min, 15minに関してはまったく容量値が安定せず、意味のあるデータを測定することが出来なかった。このことからAlパッシベーション層のモロロジー劣化によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜の劣化を疑った。すなわち、Alパッシベーション層のモロロジーが悪い場合、その上にALDによってデポするAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜とパッシベーション層との界面が非常にラフになり、ALDによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜中においてピンホールなどのリークパスが生じやすくなってしまふことが予想される。この点について、Alパッシベーション層の成長時間を40sec, 80sec, 300secに変化させたサンプルの表面に対するAFM観察を行った結果を、対応するRA時間変化の測定結果とともにFig. 4-4に示す。80secまではまだステップらしきものが見えるが、300secで既に非常にラフなモロロジーを示しており、RAの値も収束していくことがわかる。つまり、Alパッシベーション層を7minや15minも成長すると、表面は非常にラフになってしまい、その上にALDによる十分な質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜を形成することが不可能になってしまふと考えられる。ここでの結果からはAlパッシベーションによる電気特性に対する有意な改善は認められなかったため、次節で示す表面再構成の効果を用いたアプローチについて考える。

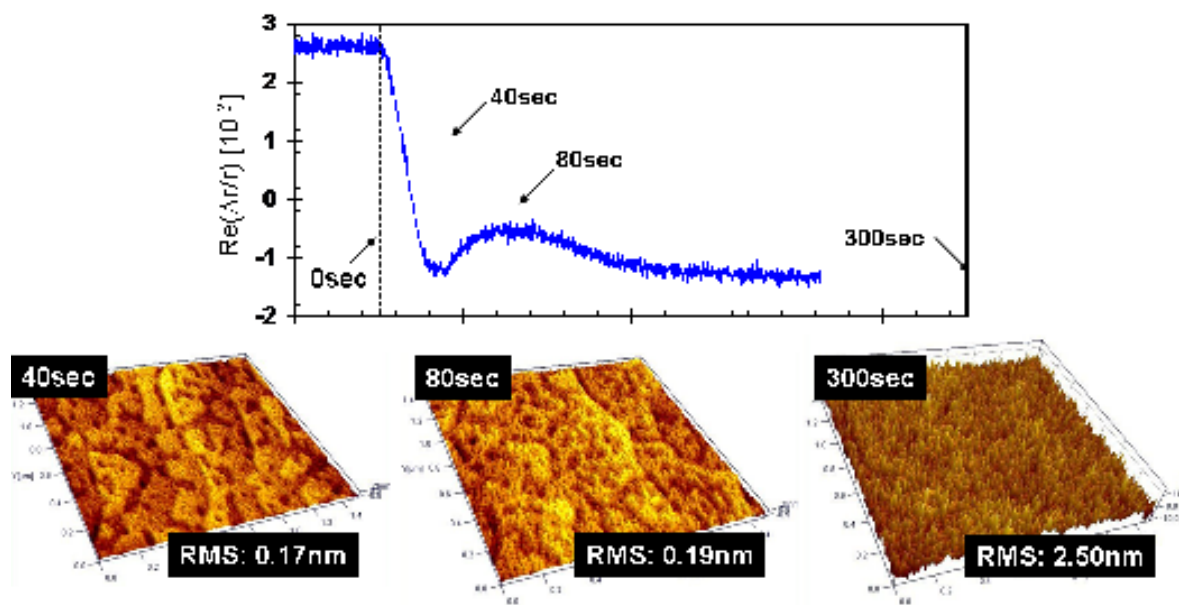


Fig. 4-4 TMA 供給中の RA 値の時間変化, および各 TMA 供給時間における表面モロロジー

## 4.2. 表面再構成の効果

*In situ* S 処理によって, 我々は MOVPE 内で得られる GaAs(001)表面構造としては最も表面 As 組成の少ない c(8×2)表面を得ることに成功した. *In situ* Al パッシベーションを考える際にも, Al 終端層をどの表面構造の上に形成するかで, Al パッシベーション層の As 酸化物抑制効果が変わることが考えられる. すなわち, 表面に As 原子が多く存在する c(4×4)表面上に Al パッシベーション処理を行っても, パッシベーション層と GaAs バッファ層の界面に AlAs が形成されてしまい, 自然酸化時の As 酸化物形成が避けられないことが予想される. そこでまず, Al パッシベーションに対する GaAs(001)表面再構成の効果調べるため, 次のような実験を行った.

MOVPE で成長した GaAs(001)面上に, H<sub>2</sub> アニール処理や H<sub>2</sub>S 処理によって(2×4)表面および c(8×2)表面を形成した後, もしくは処理を行わずそのまま c(4×4)表面を呈させた表面に TMA を 80sec 供給し, Al パッシベーション層を形成した. TMA 分圧は 0.0099 Pa で, その他ガス原料分圧は基本条件と同じである. 各サンプルの As 3d XPS 測定結果を Fig. 4-5 に, c(4×4)表面および c(8×2)表面に関しては Al 2p XPS 測定結果を Fig. 4-6 に示す.

As3d ピークに注目すると, c(4×4)表面や(2×4)表面上に Al パッシベーション層を形成したサンプルに関しては As 酸化物が完全に低減できてはいないのに対し, c(8×2)表面上に Al パッシベーション層を形成したサンプルに関しては As 酸化物が完全に低減できているのが分かる. また Al2p ピークに注目すると, c(4×4)表面上に Al パッシベーションを行ったサンプルに関しては均一な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られておらず, 同時に AlAs が形成されていることがわかる. 一方 c(8×2)表面を用いたサンプルに関してはほぼ完全な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピークが得られている. つまり, これらの結果は As 原子カバレッジの低い c(8×2)表面を Al パッシベーションの対象表面に用いることが As 酸化物の低減に有効であることを示している.

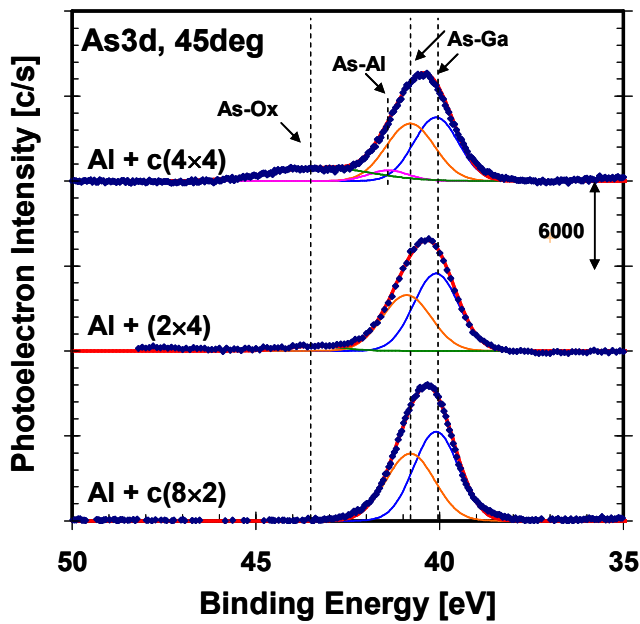


Fig. 4-5 c(4x4), (2x4), c(8x2)表面上に Al パッシベーションを行ったサンプルの As3d XPS 測定結果

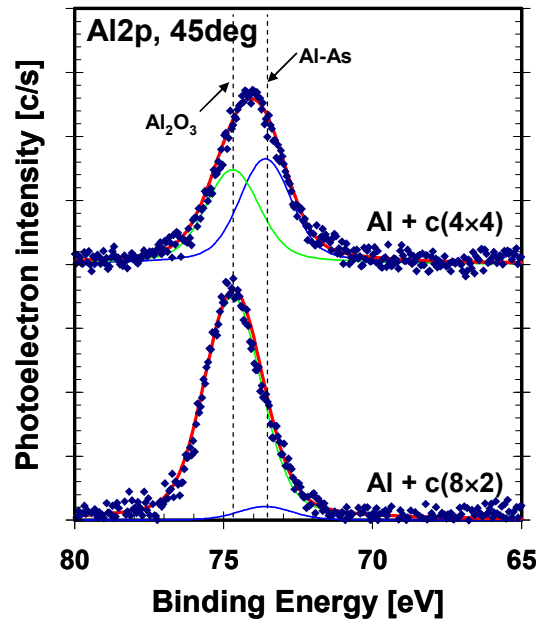


Fig. 4-6 c(4x4)および c(8x2)表面上に Al パッシベーションを行ったサンプルの Al2p XPS 測定結果

Al パッシベーションと、H<sub>2</sub>S 処理を用いて得られた c(8x2)表面を併用することで、ひとまず As 酸化物を完全に抑制することには成功した。そこで次は界面準位について評価を行うため、c(4x4)表面および c(8x2)表面上に Al パッシベーションを行ったサンプルに対して PL 測定を行った。c(4x4)表面、c(8x2)表面のみのサンプル、および c(4x4)表面、c(8x2)表面上に Al パッシベーションを行ったサンプルの PL 測定結果を Fig. 4-7 に示す。まず c(8x2)表面と c(4x4)表面の対比に注目すると、Al パッシベーションを行う場合も行わない場合も c(8x2)表面を用いたサンプルの方の PL 発光強度が高く、c(8x2)表面を用いることの有効性を裏付けていることがわかる。一方 Al パッシベーションの有無に注目すると、c(8x2)表面、c(4x4)表面どちらを用いた場合においても、Al パッシベーションを行うことで PL 発光強度はむしろ減衰しており、Al パッシベーションによる改善は見られなかった。

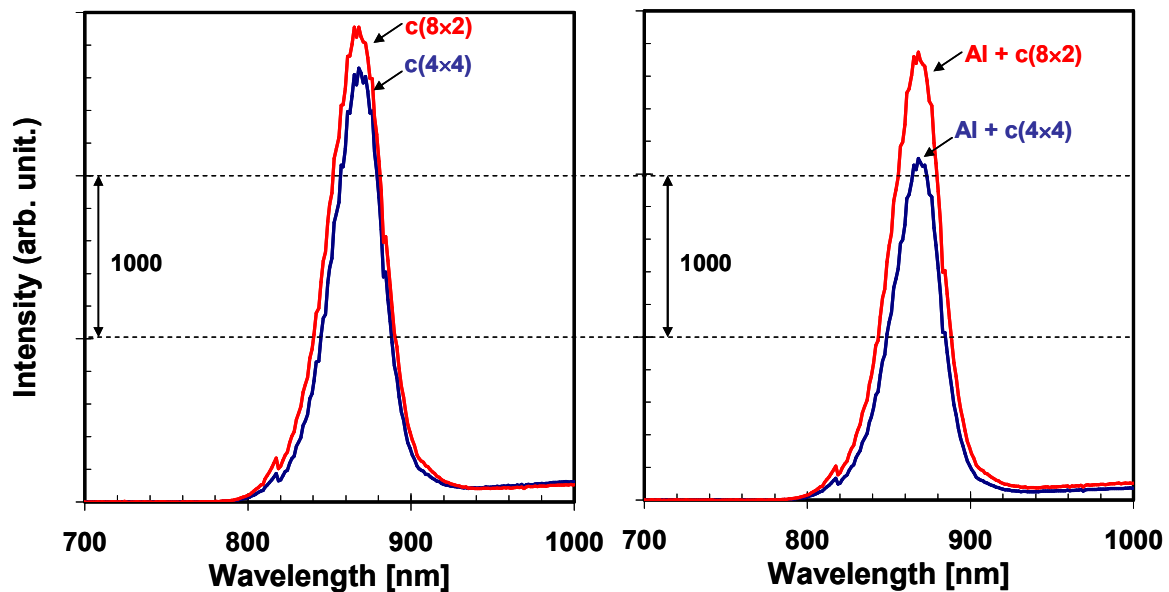


Fig. 4-7 c(4x4), c(8x2)表面およびそれら表面上に Al パッシベーションを施したサンプルの PL 測定結果

### 4.3. 本章のまとめ

ここまで Al パッシベーションの効果についてみてきたが,上述の通り,As 酸化物を完全に抑制することについては目的を達成できたものの, PL 発光強度について Al パッシベーションによる改善が見られなかったことは重要な事実である. 理由として考えられるのは,やはり MOS 界面における中間層としての Al パッシベーション層の質の悪さである. Al パッシベーション層の表面は非常にラフであり,また Al パッシベーションを薄積みした場合のパッシベーション層組成についても,均一な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が得られておらず,課題が残った. 次章では,これらの問題,特にパッシベーション層のモロロジーの改善するにあたり,V 族原料の TBP を導入が効果的であることを示し,各種成長条件の影響について見て行く.

## Chapter 5 AIP パッシベーション

ここまで *in situ* H<sub>2</sub>S 処理(終端処理および As 脱離のための処理)と *in situ* Al パッシベーションについて述べてきたが、いずれも As 酸化物の低減という観点からはある程度の改善を与えたが、電気特性の改善を実現するには至らなかった。その理由として、パッシベーション層のモロロジーが悪いため、ALD による絶縁膜形成後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs 界面が劣化してしまうことが予想される。ここでは P の導入および各種条件の最適化について導入することでパッシベーション層のモロロジー改善および電気特性の改善を実現できたことについて見て行く。

### 5.1. TBP 分圧の効果

前章までで、Al パッシベーションの効果についてみてきたが、そのモロロジーのラフさが問題であることを示した。そこで本章では、TBP を導入することによってパッシベーション層のモロロジー改善を目指す。Chapter 3 では、表面 As 組成の少ない c(8×2)表面の有効性について述べたが、このような V 族が少なく III 族の多い表面にさらに Al のような III 族(金属)原料を供給した場合、表面における III 族のクラスター形成が懸念される。

そこで考えた次のアプローチが、TBP を導入した Al パッシベーション、すなわち AIP パッシベーションである。AIP は Al のような金属ではないため、III 族リッチな c(8×2)表面においてもクラスター化を抑制できると考えられる。本章では AIP パッシベーション層の効果、および最適化について述べる。

まず TBP 分圧によるモロロジーの変化を見るため次のような実験を行った。H<sub>2</sub>S 処理により形成した GaAs(001) c(8×2)表面上に TMA および TBP を供給することにより、AIP パッシベーション層を形成した。成長温度は 600°C、成長時間は 80 sec、TMA 分圧は 0.099 Pa で、TBP 分圧は 0.28 Pa、0.84 Pa、16.8 Pa に振っている。

#### 5.1.1. TBP 分圧による特性改善

AFM 観察結果を Fig. 5-1 に示す。RMS に関しては特に傾向が見えないが、TBP 分圧が高くなるに伴って表面の AIP グレインが密になっていることが見て取れる。また、PL 測定結果を Fig. 5-2 に示す。こちらは明らかに傾向が現れており、TBP 分圧が高くなるにつれて PL 発光強度が増大していることがわかる。これらの実験結果から、TBP 分圧として 16.8 Pa の条件をこれ以降の実験で用いることにした。

Fig. 5-3 に示した XPS 測定結果については、いずれのサンプルについてもよく As 酸化物が低減できており、As 酸化物の低減という観点からは顕著な違いは見られなかった。また、全てのサンプルにおいて TMA 分圧および供給時間は一定であるにも関わらず、TBP 分圧 0.28 Pa のサンプルのみ Al 2p ピークが大きく As 3d ピークが小さかったことから、AIP の成長には V/III 比が影響することがわかる。しかし一方で TBP 分圧 0.84 Pa と 16.8 Pa の場合において Al 2p ピーク、As 3d ピークともにほぼ同じ大きさであることから、一定以上の V/III 比になれば AIP の成長レートは飽和することも予想される。

Al2p ピークに関してももう少し詳細に述べる。TBP 分圧 0.28 Pa の場合と 0.84 Pa、16.8 Pa の場合との間

には、ピークの大きさだけでなく、ピークの形状もやや異なって見える。そこでピーク分離およびフィッティングを行ったところ、TBP 分圧 0.28 Pa においては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の単一ピークであった一方、TBP の分圧が高いサンプル(0.84 Pa, 16.8 Pa)については  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と AIP の成分にピーク分離することができた。このことはまず、TBP 分圧 0.84 Pa, 16.8 Pa の場合については AIP パッシベーション層が完全に酸化されておらず、AIP が残留していることを示している。次に TBP 分圧 0.28 Pa の場合にのみ Al 2p ピークが大きく、ほぼ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単一ピークであったことは、パッシベーション層が AIP としてではなく Al として成長されていることを意味している。TBP 分圧を高くし、AIP の成長になると成長速度が低下することは非常に興味深い実験結果である。AIP として成長され、完全に酸化された可能性も考えられるが、TBP 分圧 0.84 Pa, 16.8 Pa の場合に関して AIP パッシベーション層が完全に酸化されていない以上、それよりも大きな Al 2p ピークを示す 0.28 Pa の場合についてパッシベーション層が完全に酸化されたとは考えがたい。よって TBP 分圧 0.28 Pa の場合については、パッシベーション層は Al として成長されていると思われる。

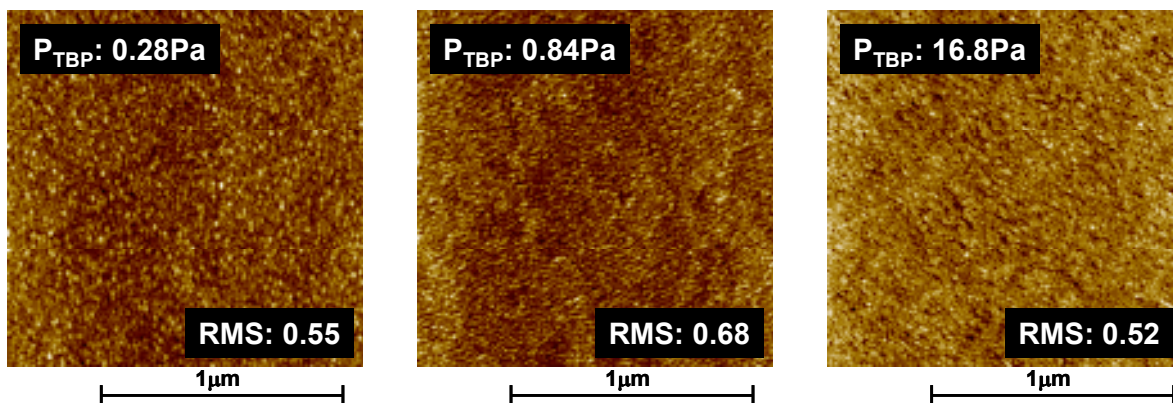


Fig. 5-1 TBP 分圧 0.28Pa, 0.84Pa, 16.8Pa における AIP パッシベーション層の AFM 像

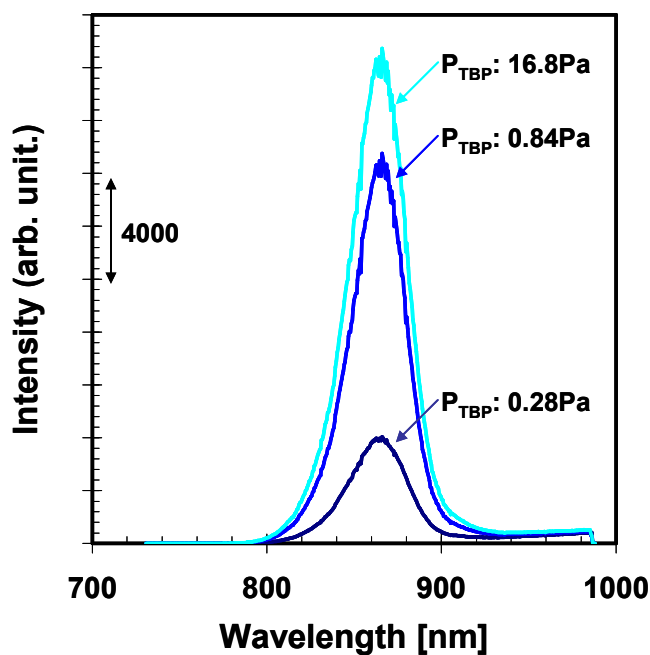


Fig. 5-2 TBP 分圧 0.28 Pa, 0.84 Pa, 16.8 Pa の各サンプルにおける PL 発光強度

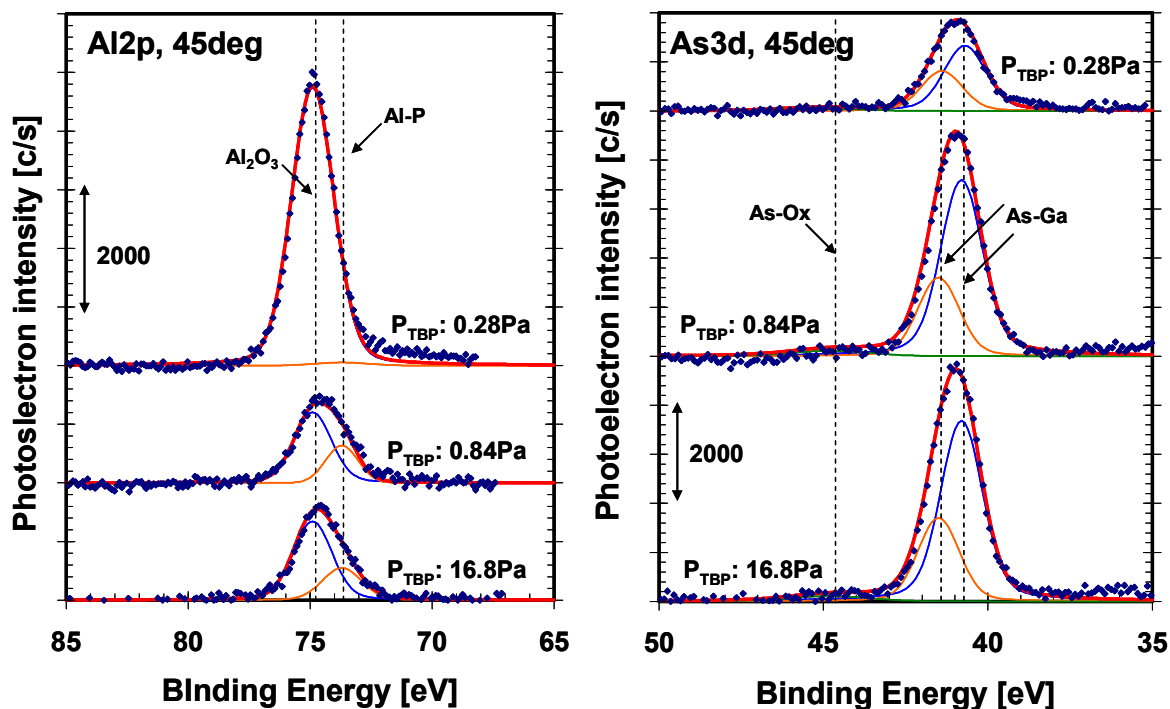


Fig. 5-3 TBP 分圧 0.28Pa, 0.84Pa, 16.8Pa の各サンプルにおける Al2p および As3d XPS スペクトル測定結果

### 5.1.2. P の導入によるモホロジー改善

やや前後するが、ここで P を導入することの利点を端的に示しておく。n-GaAs 基板の上に n-GaAs を 500nm 成長し、H<sub>2</sub>S 処理によって c(8×2) 表面を形成した後、TMA と TBP の同時供給したサンプルと、TMA のみを供給したサンプルを作製し、AFM 観察を行った。TMA 分圧は 0.0198 Pa、TBP 分圧は 16.8 Pa である。Fig. 5-4 に示す AFM 像から、TMA のみを供給した方は、成長温度 500°C の場合と 600°C の場合に関して完全な 3 次元成長になっているのに対し、TMA と TBP を同時供給した方は程度の違いはあるが、概ね平坦な成長ができています。TMA のみの場合、成長温度 400°C で見える明瞭なステップ構造は下地の GaAs のものと思われる。TMA と TBP を同時供給したサンプルの AFM 像は Fig. 5-8 と同じものであるが、P を導入することの利点を示すため、ここでも取り上げた。

ここまで、AIP 成長に対する P 分圧の効果を挙げた。PL 発光強度が最も大きかった TBP 分圧 16.8 Pa の条件をこれ以降の実験で用いていくが、自然酸化後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の観点からは、TBP 分圧 16.8 Pa の条件は 0.28 Pa の条件に見劣りする。そこでここからは、最も強い発光強度を示した TBP 分圧 16.8 Pa の条件において、表面モホロジーを改善するとともに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単一ピークを得ることを目標にする。そのための手段として、AIP パッシベーション層の成長温度および TMA 分圧に注目する。

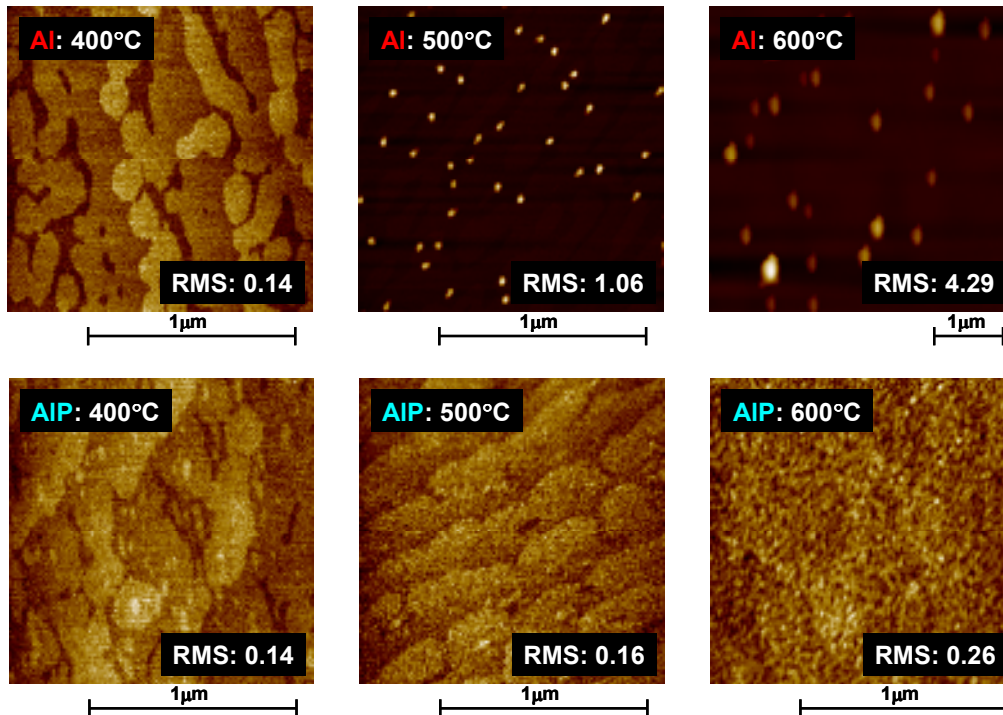


Fig. 5-4 TMA のみ供給した場合(上段)および TMA, TBP 同時供給した場合の各成長温度における AFM 像および RMS 値

## 5.2. 成長温度の効果

### 5.2.1. 温度領域 I: 550°C~650°C

結晶表面のモホロジー改善に当たっては、ガス原料分圧とともに成長温度も重要な要素になる。成長温度が AIP パッシベーション層のモホロジーに与える影響を見るため、次のような実験を行った。n-GaAs(001)基板上に n-GaAs バッファ層を 500 nm 成長させ、H<sub>2</sub>S 処理によって c(8×2)表面を形成した後、TMA および TBP の同時供給より AIP パッシベーション層の成長を行った。成長温度は 550°C, 600°C, 650°C に振っている。TMA 分圧は 0.0099 Pa, 成長時間は 2 min である。

AFM 観察結果を Fig. 5-5 に示す。P 分圧を振ったとき以上にはっきりと傾向が現れており、成長温度を上げるに伴い RMS が増大し、表面のグレインも大きくなっていることがわかる。通常、成長温度を高くすると、monomethylaluminum(MMA)などの表面における反応製膜種の拡散長が長くなり、表面上のマイグレーションが促進されることでモホロジーはむしろ改善される。それとは全く逆の傾向が観測された理由として一つ考えられるのは、気相で TMA あるいは MMA と、TBP の分解性生物が重合反応することでパーティクルを生成し、モホロジーが悪化するということである。気相で生成されたパーティクルのうち相当量が基板表面に吸着することなく排気されるとすれば、AIP の成長速度が Al の成長速度と比較して小さいことの説明にもなる。一方、Fig. 5-6 に示した PL 測定結果からは、成長温度を低下させることで PL 発光強度が増大しているようすがわかる。同時に何も処理を行わないサンプル(As-grown)の PL 発光スペクトルを示したが、それと比較しても PL 発光が改善されていることが確かめられた。しかしながら PL 発光強度の改善度は H<sub>2</sub>S 処理による c(8×2)表面再構成を用いた場合と同程度であり、大幅な改善は見られなかった。

XPS 測定結果を Fig. 5-7 に示す。まず As 3d ピークに注目すると、どの成長温度についても As 酸化物



はよく低減されているが、成長温度を上げるに伴いわずかに As 酸化物ピークが大きくなっていることが見て取れる。一方 Al 2p ピークに注目してみると、成長温度によって明らかなピーク形状の変化が見られた。つまり、成長温度を低くするに伴い、AIP ピーク成分が減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピーク成分が増加する傾向が見られた。成長温度を高くすると AIP ピーク成分が増大する理由としては、成長温度の上昇により AIP パッシベーション層表面にはグレインが多く存在するようになる。グレインのサイズは成長温度 650°C のサンプルにおいておおよそ 10 数 nm 程度であり、自然酸化によってグレインの内部まで完全に酸化されることはできず(アルミニウムの自然酸化膜厚は 3 nm 程度)、結果として AIP がグレイン内に残留してしまうと考えられる。成長温度を下げるにつれてグレインのサイズが小さくなり、酸化がグレイン内部にまで行き届くことで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が増大すると考えられる。また、ピーク面積自体は 650°C のサンプルのみがやや小さいが、これはグレインのサイズが大きく、XPS が情報を拾える脱出深さに空隙が多いためであると思われる。残りの 550°C, 600°C のサンプルのピーク面積はほぼ同じであるため、もともと AIP として形成されたパッシベーション層が自然酸化によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になっていると考えるのが自然であると思われる。

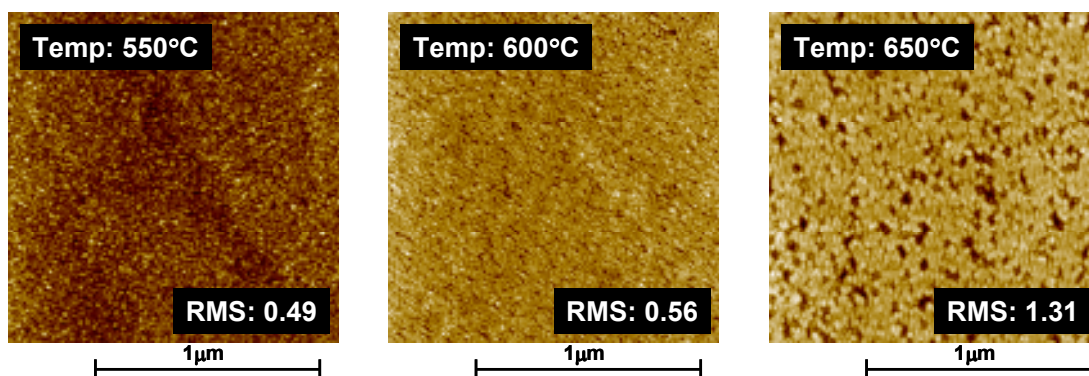


Fig. 5-5 AIP 成長温度 550°C, 600°C, 650°C の各サンプルにおける AFM 像および RMS 値(TMA 分圧 0.0099Pa)

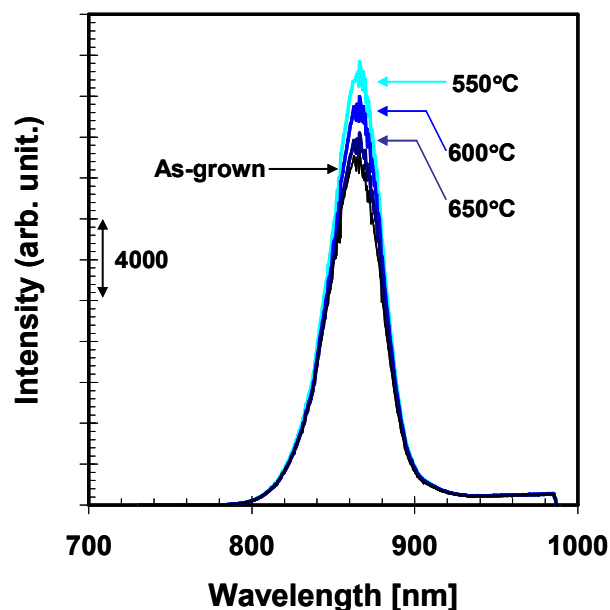


Fig. 5-6 AIP 成長温度 550°C, 600°C, 650°C の各サンプルにおける PL スペクトル測定結果

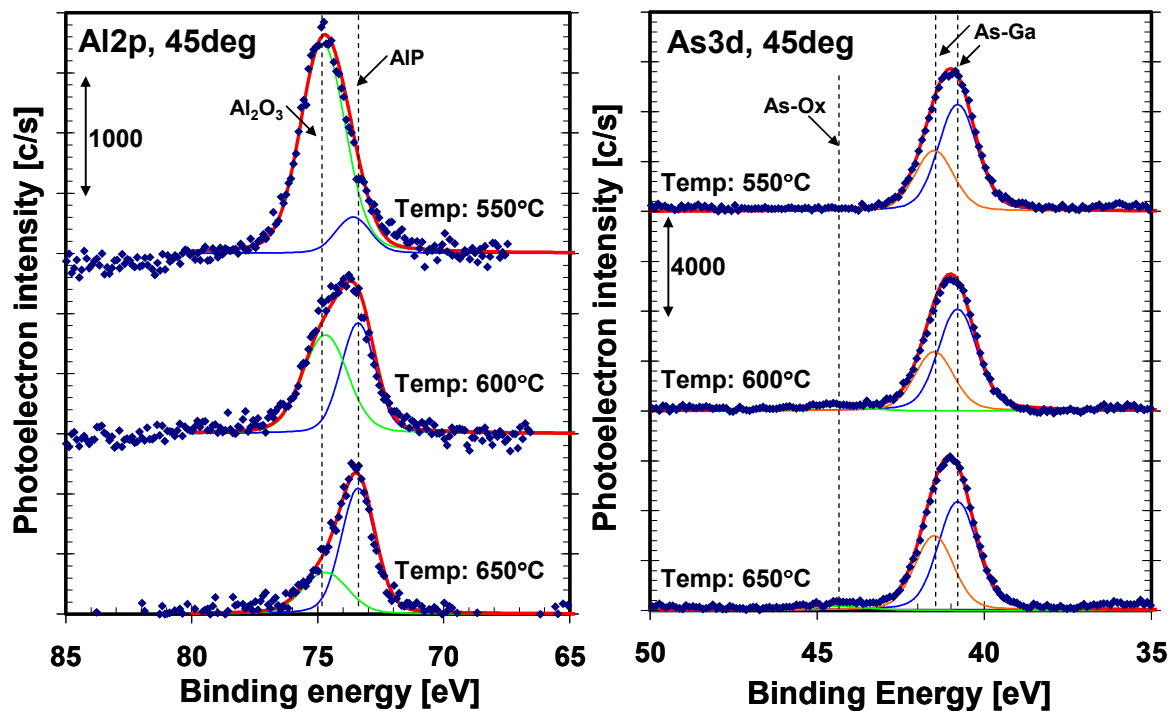


Fig. 5-7 成長温度 550°C, 600°C, 650°C の各サンプルにおける Al2p および As3d XPS 測定結果

以上の実験結果から、成長温度と AIP パッシベーション層のモホロジーは強い相関を持ち、またモホロジーの変化により自然酸化後のパッシベーション層組成に変化が見られ、特に成長温度を低くしていくことでモホロジーが改善され、自然酸化後に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成の高いパッシベーション層が得られることが明らかになった。

### 5.2.2. 温度領域 II: 400°C~600°C

次に、より低い成長温度での AIP パッシベーション層の形成を検討するべく、以下の実験を行った。n-GaAs(001)基板上に GaAs バッファ層を 500 nm 成長し、その表面に  $\text{H}_2\text{S}$  処理による  $c(8\times 2)$  表面再構成を形成した後、TMA および TBP の同時供給により AIP パッシベーション層を形成した。今回の成長温度は 400°C, 500°C, 600°C に振っており、TMAI 分圧は 0.0198 Pa, 成長時間は 60 sec で、TMA 分圧 0.0099 Pa, 成長時間 2 min の場合と同じ膜厚になる条件である。また今回、ALD の界面に対する影響を見るため、200°C で 1 nm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のデポを行った後の表面についても各種測定を行った。

AIP パッシベーション表面の AFM 観察結果を Fig. 5-8 に示す。成長温度 600°C においてはこれまでと同様にグレイン状の表面が見えるが、500°C および 400°C のサンプルについてはステップ上のモホロジーが観察された。しかしながら、500°C のサンプルに関してはステップの上に AIP と思われる層が満遍なく存在しているが、400°C のサンプルに関しては非常に明瞭なステップが見えており、これは下地の GaAs のステップだと考えるのが自然である。また所々に AIP だと思われるドットが確認され、成長温度 400°C の場合においては AIP による表面終端は不十分であることがわかる。また Fig. 5-9 に示した PL 測定結果からは、成長温度 500°C において PL 発光強度が最大になっていることがわかり、同時に示した  $c(8\times 2)$  表面再構成を用いた表面の PL 発光強度と比べても改善されていることがわかる。

XPS 測定結果を Fig. 5-10 に示す。まず As3d ピークに注目すると、これまで通りいずれの成長温度の

場合においてもよく As 酸化物を低減しているが, AFM 像からは, 成長温度 400°C の場合は AIP による表面被膜が不十分であることがわかった. にも関わらず, As 酸化物を完全に低減できていることは, AIP のドットが見えない領域においてもごく薄く AIP が成長されていることを示している. 一方で Fig. 5-11 に示した, ALD 後の As 3d ピークを見てみると, 成長温度 400°C のサンプルに関してのみ, 非常に小さくはあるが As 酸化物ピークが確認された. このことから, 成長温度 400°C の場合, AIP パッシベーション層は自然酸化に対しては有効に働くが, ALD のような熱酸化に対してはやや効果が落ちることが確認された. また, Al 2p ピークに注目すると, 成長温度 500°C のサンプルに関してはほぼ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単一ピークが得られているが, 600°C のサンプルと同様に 400°C のサンプルについても AIP ピークが見られた. 600°C サンプルについて AIP ピークが見られる理由は, これまでの知見同様, グレインの内部にまで自然酸化が行き届かず, AIP が残留してしまうということである. 400°C のサンプルについては, グレイン自体は存在しないものの, ドットがある程度の大きさを持っているため, グレインと同様, ドットの内部まで酸化しきれずに AIP が残留していることが考えられる. また, 400°C のサンプルのみ Al 2p ピークが小さいが, これは AFM 像でも確認されたとおり, 表面に存在する Al 原子自体が他のサンプルに対して少ないためであると考えられる.

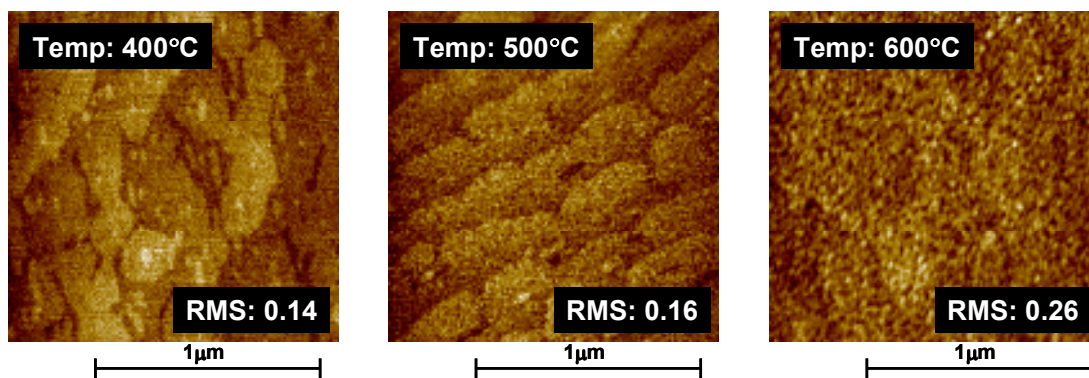


Fig. 5-8 AIP 成長温度 400°C, 500°C, 600°C の各サンプル表面の AFM 像および RMS 値(TMA 分圧 0.0198Pa)

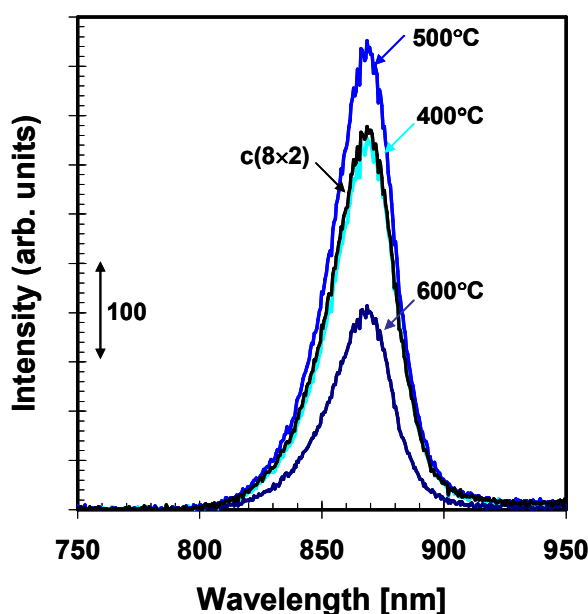


Fig. 5-9 AIP 成長温度 400°C, 500°C, 600°C の各サンプルにおける PL 発光スペクトル

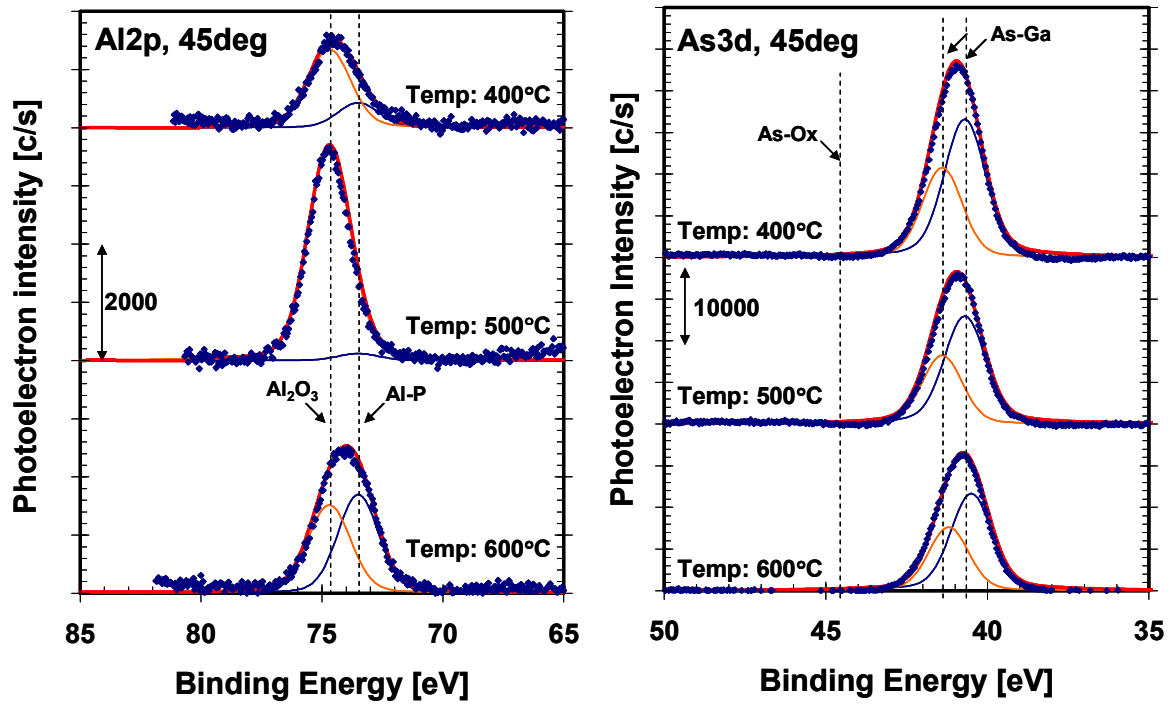


Fig. 5-10 AIP 成長温度 400°C, 500°C, 600°C の各サンプルにおける Al2p および As3d XPS 測定結果

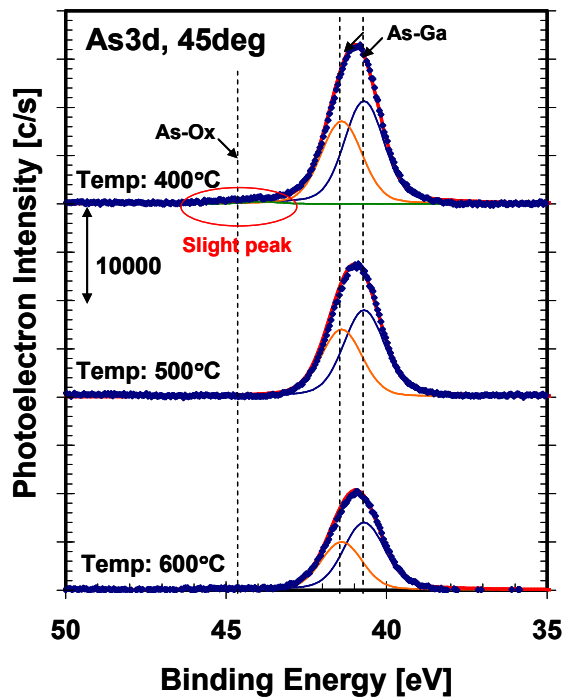


Fig. 5-11 AIP 成長温度 400°C, 500°C, 600°C の各サンプルにおける As3d XPS 測定結果(1nm ALD 後)

### 5.2.3. 成長温度に関する考察

ここで Fig. 5-5 と Fig. 5-8 に示されている, AIP 成長温度 600°C の場合における RMS 値に注目すると, TMA 分圧 0.02 Pa の場合の方が分圧 0.01 Pa の場合よりも小さいことがわかる. そこで各 TMA 分圧 (0.0099 Pa, 0.0198 Pa) における RMS 値と成長温度の関係を調べるため, 追加実験として TMA 分圧 0.0198 Pa, 成長温度 550°C, 650°C のサンプルを作製し, AFM 観察による RMS 値の測定を行った. 各 TMA 分圧における RMS 値と成長温度の関係をプロットしたものを Fig. 5-12 に示す. この結果の中にはこれまで作製したサンプルも含まれている.

まず, TMA 分圧 0.0198 Pa のサンプルはどの成長温度においても TMA 分圧 0.0099 Pa のサンプルよりも RMS 値が小さく, TMA 分圧を高くすることにより AIP パッシベーション層のモホロジーが向上することがわかる. 0.0099 Pa のサンプルに関して成長温度 500°C 以下のサンプルを作製していないことと, 成長温度 400°C サンプルについては AIP の被覆率が不十分で他のサンプルと表面の状態が異なっていることは考慮に入れなければならないが, 全体の傾向を見る限り, TMA 分圧 0.0198 Pa のサンプルは TMA 分圧 0.0099 Pa のサンプルよりも小さい RMS 値を示すと言ってよい.

また, TMA 分圧 0.0198 Pa の条件についてこれまで作製したサンプル及び追加実験で作製したサンプルの Al<sub>2</sub>p ピークにおける, 自然酸化後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピーク高さ/AIP ピーク高さの比を AIP 成長温度に対してプロットしたものを Fig. 5-13 に示す. 全体的な傾向として, 成長温度を低下させるにつれて自然酸化後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピークの AIP ピークに対する割合が増大していくことがわかる. そして一定の成長温度を下回ると, 今度はドット上の AIP が形成されドット内部に残留する AIP が増加することで, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピークの割合は相対的に下がっていくことがわかる. 一定の成長温度を下回るとドット上の AIP が形成される理由については, おそらく TMA の分解温度が関連していると考えられるが, 明瞭な回答を得るに至っていない.

これまでの実験結果および考察から, AIP パッシベーション層の成長機構を成長温度によって 3 種類に分けることができる. 一つ目は成長温度が高く, 反応製膜種の拡散長が長く, グレイン状に成長してしまう”Grains”. RMS 値は大きい. 一般に成長温度が高く, 反応製膜種のマイグレーションが促進される場合モホロジーは改善するが, AIP/GaAs 構造のように格子定数のミスマッチが大きい系においてはモホロジーが悪化する場合もある. この成長モードはグレイン内部にまで自然酸化が行き届かないため, 自然酸化後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成は小さい. 表面はラフであるがカバレッジは十分であるため, ALD などの熱酸化雰囲気においても As 酸化物の形成を抑制できる. 次にもっともモホロジーが良いと思われる”Layer”. 下地 GaAs のステップを反映してステップ上に成長しており, 最表面にグレイン状成長の初期段階のようなものが見える. RMS 値は小さく, 自然酸化が到達しきれない領域が少ないため, AIP が残留しにくい. そのため自然酸化後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成は大きくなる. また ALD などの熱酸化雰囲気下においてもよく As 酸化物を低減できる. そして最後に, GaAs 表面上に局所的に成長する”Dots”. 自然酸化段階では As 酸化物を完全に抑制しているため, ドットが存在しない領域において AIP が存在するのかどうかは議論の余地がある. どちらにしろドットが存在しない領域においては, ALD などの酸化雰囲気中の As 酸化物の形成を抑制しきれない. ドットはグレイン同様, 自然酸化の段階では完全に酸化されず, 残留 AIP が存在してしまうため, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成は小さくなる. RMS 値は小さくなるが, そもそも表面における AIP パッシベーション層の割合が小さく, 測定された RMS 値はそのまま AIP パッシベーション層表面を反映しないため, 参考程度に考えるべきである. これら, AIP 成長機構の種類と成長温度の関係の概略図を Fig. 5-14 に示す.

PL 発光強度について振り返る. これまで作製したサンプルのうち主なものについて, TMA 分圧

0.0099 Pa および 0.0198 Pa それぞれの場合の PL 発光強度を,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIP}$  ピーク高さ比の関数としてプロットしたものを Fig. 5-15 に示す. PL 発光強度は測定によって発光強度が変わるので, それぞれの測定におけるリファレンスである,  $c(4\times 4)$  表面や  $c(8\times 2)$  表面のみを用いたサンプルの発光強度をもとに規格化を行い, 相対強度を示してある. この結果から, TMA 分圧 0.0198 Pa の条件の方が,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIP}$  ピーク高さの増大に伴う PL 発光強度の増大が顕著に見られ, 特性が改善されていることがわかった.

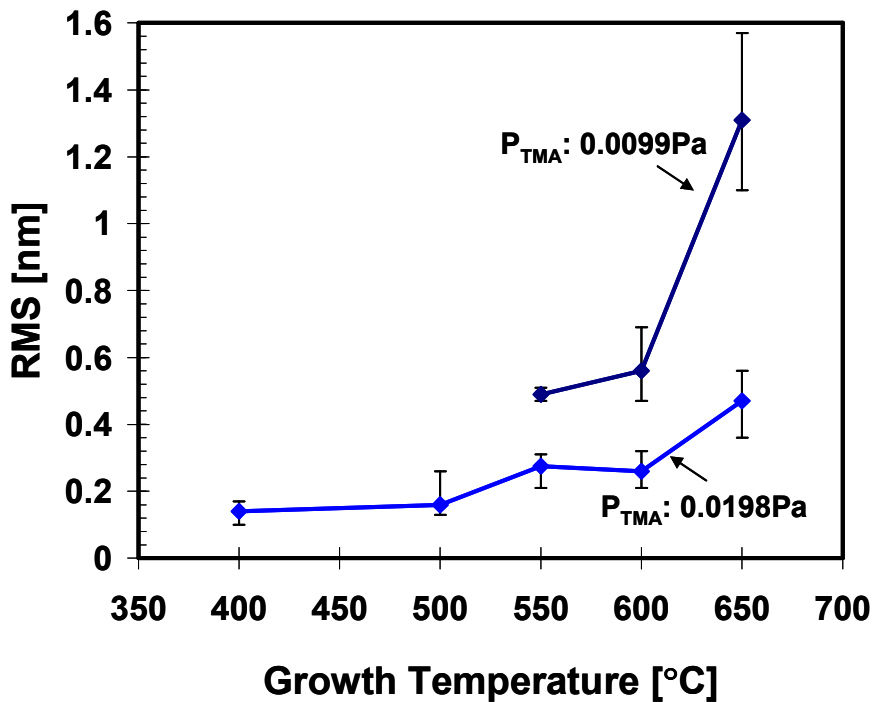


Fig. 5-12 TMA 分圧 0.0099 Pa, 0.0198 Pa の各サンプルにおける RMS 値の成長温度依存性

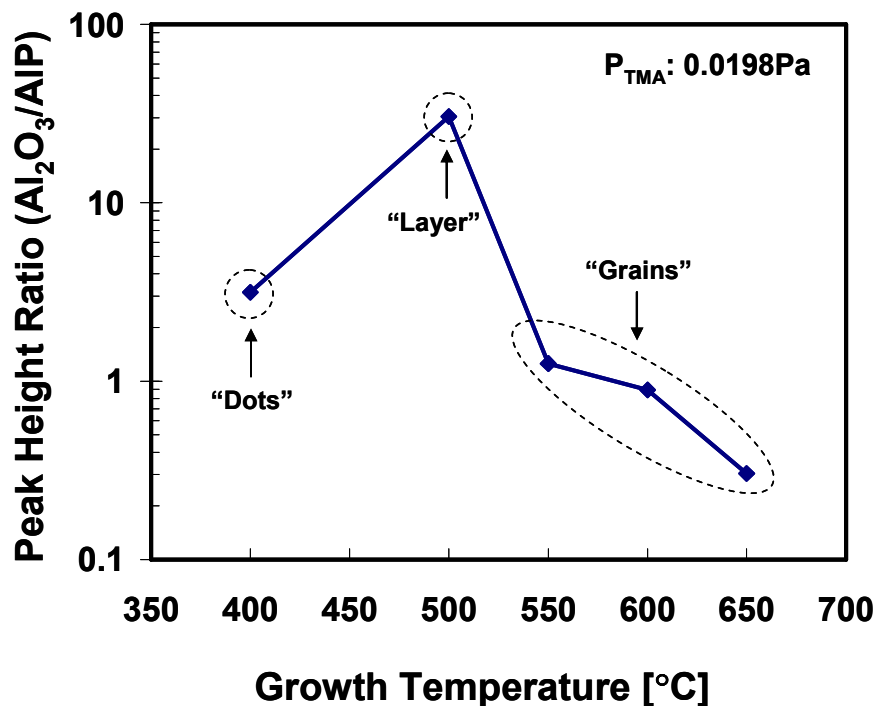


Fig. 5-13 TMA 分圧 0.0198 Pa における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ピーク高さ/AIP ピーク高さ比の成長温度依存性

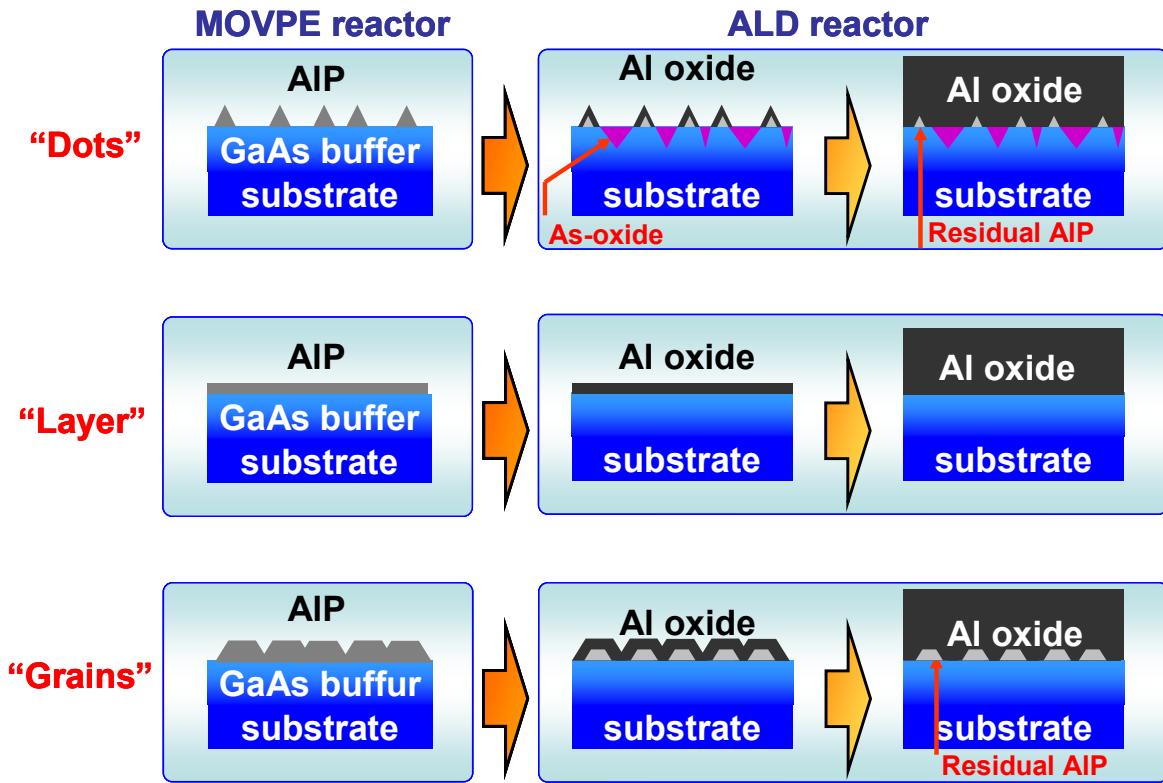


Fig. 5-14 AIP 成長における各成長モデルの概略図

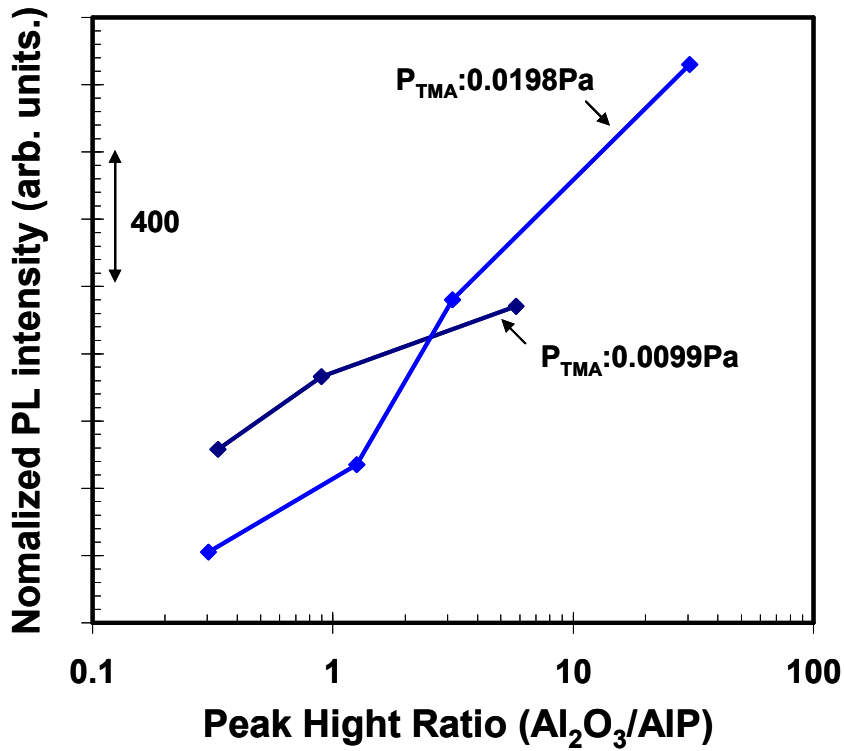


Fig. 5-15 TMA 分圧 0.0198 Pa, 0.0099 Pa における PL 相対発光強度の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIP}$  ピーク高さ比依存性

### 5.3. 膜厚の効果

これまでの実験で、TMA 分圧および AIP 成長温度が AIP パッシベーション層のモロロジーに強く影響しており、条件の最適化を行うことでモロロジーの改善と自然酸化後の単一の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成が得られ、PL 発光強度が増大することを示した。次に AIP パッシベーション層の膜厚について検討する。直感的に考えると、AIP パッシベーション層が厚すぎれば、酸化されずに残留する AIP が多くなり、自然酸化後のパッシベーション層中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成が低下してしまうし、逆に AIP パッシベーション層が薄すぎれば、自然酸化段階における As 酸化物の生成を抑制できないと思われる。

AIP パッシベーション層の膜厚の効果を確認するため、以下のような実験を行った。n-GaAs(001)基板上に n-GaAs( $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )を 500 nm 成長し、その表面に対し  $\text{H}_2\text{S}$  処理を行い  $c(8 \times 2)$  表面再構成を形成した後、TMA および TBP 同時供給により AIP パッシベーションを成長した。成長温度は  $500^\circ\text{C}$ 、TMA 分圧は 0.0198 Pa、TBP 分圧は 16.8 Pa である。成長時間は 60 s, 30 s, 10 s, 1 s に振ってある。

#### 5.3.1. 角度分解 XPS による界面構造解析

各種特性の評価の前に、成長時間と得られた AIP 膜厚の関係に対する解析が必要である。本節では成長時間と膜厚の関係が当然重要な興味であるわけだが、一つ注意したいのは、通常の深さ方向の評価法であるスパッタリング法が今回は使えないということである。もっとも成長時間の長い 60 秒のサンプルでも、予想される AIP パッシベーション層の膜厚はせいぜい数 nm であるため、1 回のスパッタリングで 2~3nm 掘ってしまうスパッタリング方は適さない。そこで、パッシベーション層の膜厚という、表面近傍における深さ方向の分析には、2 章でも紹介した角度分解 XPS 法を用いる。角度分解 XPS 法を用いるためには層構造のモデルを立てる必要があり、これは一定の試行錯誤が必要である。

角度分解 XPS における検出角は  $45^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $5^\circ$  を用いた。各サンプルのピーク面積の検出角依存性を、各元素ピークに関して Fig. 5-16 に示す。それぞれの元素ピーク面積の検出角に対する依存性がそれぞれ違った傾向を示しているが、これは各元素の深さ方向の分布の違いに由来する。すなわち、検出角が大きいと深い所からの光電子を検出することができ、逆に検出角が小さいと浅い領域の光電子しか検出することができない。つまり、大まかに言えば表面近傍にのみ分布する元素は検出角の増加に伴って組成の単調減少を示し、逆に基板材料のように一定の深さ以下に分布する元素は検出角の増加に対し、組成の単調増加を示す。また分布の仕方によっては検出角に対して組成比のピークを持つ場合がある。元素の深さ方向の分布と元素組成比の検出角の関係は、表面に局所的に分布する元素に関しては

$$R_A(\theta) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (5.1)$$

一定の深さ以下に分布する元素に関しては

$$R_B(\theta) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (5.2)$$

で表される。これら典型的な元素の分布状況と、対応する元素組成比の検出角プロファイルの理論計算を Fig. 5-17 に示す。

Fig. 5-17 に示す各分布と対応する検出角プロファイルを念頭において Fig. 5-16 を見直すと、測定されたプロファイルは、検出角の増加に対して組成の増加を示す元素と、組成の減少を示すプロファイルとに大まかに区別できることがわかる。例えば Ga 原子や As 原子については、どちらもはっきりとした単調増加を示しており、典型的な基板元素のプロファイルであると言える。C 原子は逆に単調減少、特に



検出角が浅い領域(5°→15°)において激しい組成の減少を示しており、最表面近傍に局在していることがわかり、コンタミネーションであることがわかる。O 原子もコンタミネーション元素であるが、ここでは AIP パッシベーション層の自然酸化により、パッシベーション層の領域にも多くの O 原子が存在することが考えられ、単調減少の割合は C 原子に比べて緩やかである。パッシベーション層という同一の組成分布を示すと考えられた Al 原子と P 原子であるが、Al 原子は検出角の増加に対して単調減少を示したのに対し、P 原子はむしろ増加傾向を示した、これは相対的に P 原子が Al 原子よりも深い所に分布していることを示しており、AIP パッシベーション層成長の際の P 原子の拡散が疑われる。これらの情報は各 AIP 成長時間によって微妙に異なっており、定量的な解析が必要となる。

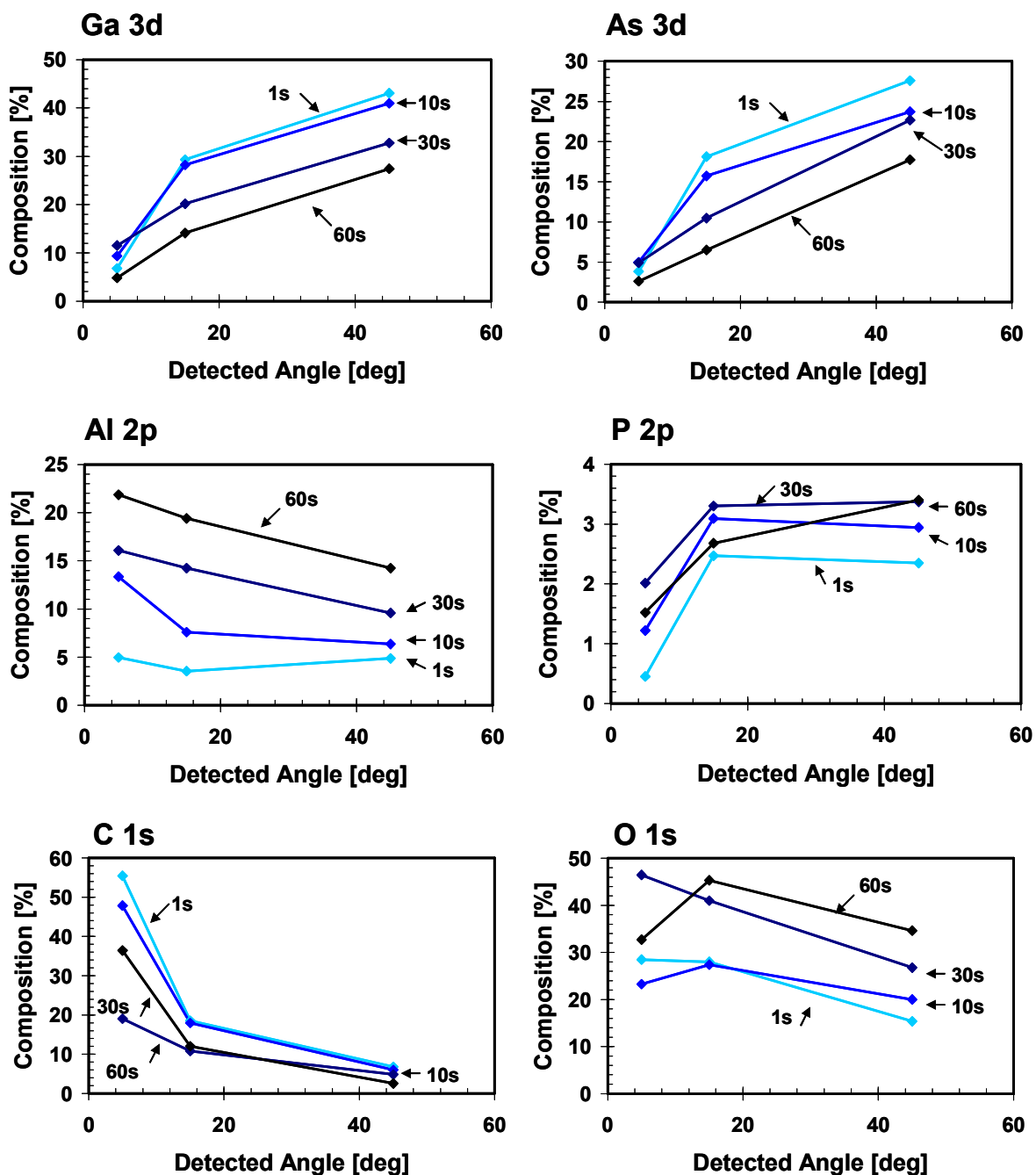


Fig. 5-16 AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s, 60 s の各サンプルにおける各元素組成の検出角プロファイル

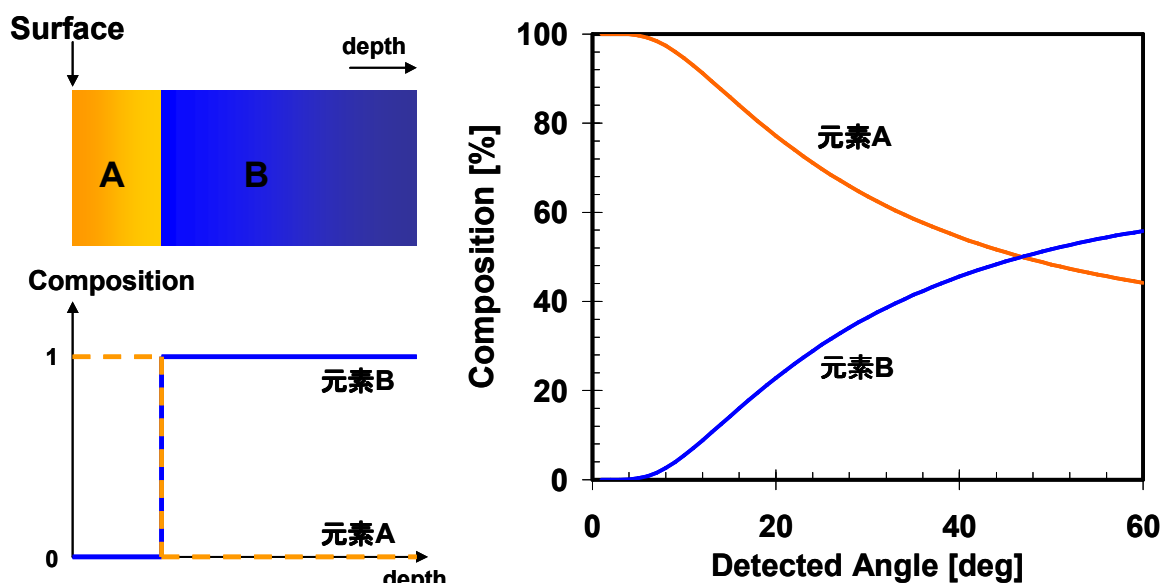


Fig. 5-17 2層モデルにおける各元素の深さ方向の分布状況および元素組成の検出角プロファイル

### 5.3.2. 界面層構造モデルの比較

角度分解 XPS において定量的な解析を行うためには表面・界面の層構造モデルを考えることが必要になる。層構造モデルを考える手がかりとして、Fig. 5-18 に示す、各 AIP 成長時間サンプルの P 2p ピークを見ていただきたい。もともとのピークが大きさが小さいためややノイズが大きいが、P-Al ピークとおよび P-Ga ピークとにはっきりと分離できることがわかる。また、いずれのサンプルにおいても P-Ga ピークの方が P-Al ピークよりも小さく観測されていることから、TBP の拡散によって生じていると思われる GaP は、残留 AIP よりも深い位置に分布しているか、分布深さは同じくらいで存在する量そのものが違うか、もしくはその両方が考えられる。AIP 成長時間を長くすると GaP ピークが相対的に小さくなっていることがわかるが、これは AIP 成長時間を長くしたことで、GaP の上にある残留 AIP 層や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の厚さが増大したため、GaP が相対的に深い位置に分布することになったためだと思われる。

この結果から、Fig. 5-19(a)に示すような層構造を考えることができる。まず最表面にはコンタミ層が一定の比率で存在している。ここではコンタミネーションとしてCとO以外のものは考えない。次に、AIP の自然酸化によって得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の領域があり、その下には自然酸化が不十分で残留してし

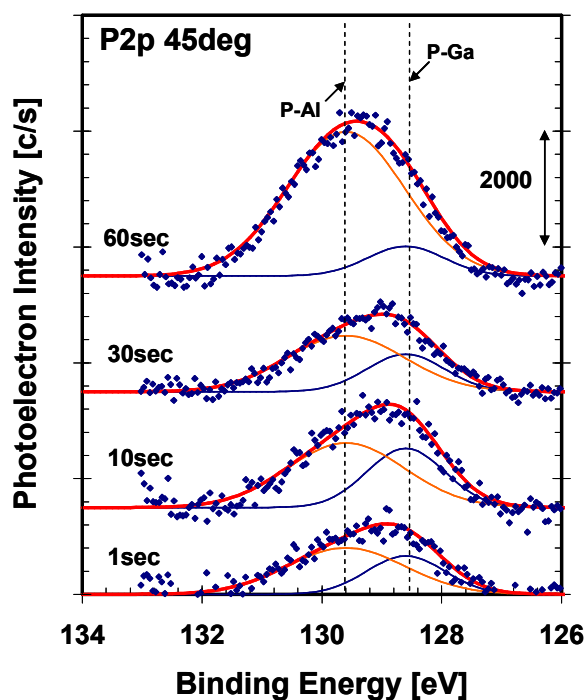


Fig. 5-18 AIP 成長時間 1s, 10s, 30s, 60s 各サンプルにおける P 2p XPS 測定結果

まった AIP が存在する。さらにその下には AIP 成長時に TBP の GaAs に対する拡散で生じたと思われる GaP 層が存在し、最後に GaAs バッファ層が存在する。これら各層の界面は完全に急峻であり、また各層における組成は完全に単一であるものと仮定する。この層構造から計算される各元素組成の検出角プロファイルと実験値とのフィッティングを行い、各層の層厚を求めることができる。フィッティングパラメータはコンタミネーションの比率  $X_c$ 、コンタミネーション層厚  $t_{con}$ 、 $Al_2O_3$  層厚  $t_{Al_2O_3}$ 、AIP 層厚  $t_{AIP}$ 、GaP 層厚  $t_{GaP}$  の 5 つである。この層構造モデルの正当性を確かめるため、GaP 層を考えない場合についても同様の解析を行い、フィッティングの様子を比較する。比較用の層構造を Fig. 5-19(b) に示す。

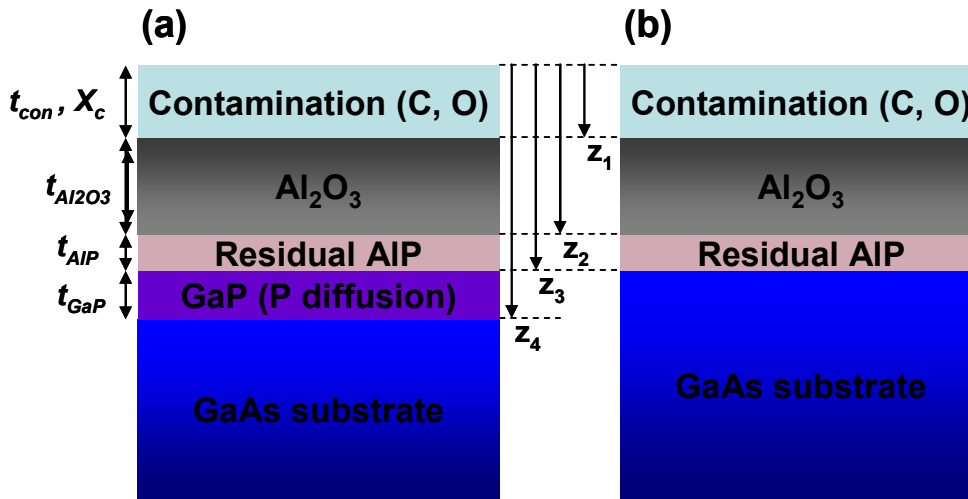


Fig. 5-19 フィッティングに用いた層構造モデル(a)および比較用の GaP 層を考えないモデル(b)

フィッティングは最少二乗法を行うマクロを作製して使用した。まず全てのパラメータに対し粗く数値を振る。コンタミネーション組成  $X_c$  は 0~100% (20% 間隔)、コンタミネーション層厚  $t_{con}$ 、 $Al_2O_3$  層厚  $t_{Al_2O_3}$ 、残留 AIP 層厚  $t_{AIP}$ 、GaP 層厚  $t_{GaP}$  は 0~2 nm (0.2 nm 間隔) の範囲で行った。得られた最適値の周りでさらに細かく値を振る。コンタミ組成  $X_c$  に関しては得られた値の  $\pm 10\%$  (10% 間隔)、各層厚に関しては得られた値の  $\pm 0.2$  nm (0.05 nm 間隔) でフィッティングを行った。つまり全体のフィッティングで得られる精度は、コンタミ組成  $X_c$  については 10%、各層厚については 0.05 nm となる。フィッティングに用いた数式は Appendix A. に示しているので参照されたい。

各 AIP 成長時間サンプルについて、AIP、GaP 層のどちらも考慮に入れた場合と AIP 層のみを考えたモデルに基づいたフィッティングによって得た各元素比率の理論値、および測定によって得た実測値の検出角プロファイルを Fig. 5-20(a), (b) に示す。各元素組成の実測値は実線およびマーカーで、フィッティングによる理論値は破線で示してある。Ga および As の理論組成を示す赤破線と青破線に注目すると、AIP、GaP を考慮に入れた場合はそれぞれ違う値を示しており、実際の元素組成プロファイルに近い傾向を示しているのに対し、AIP のみを考慮に入れたモデルにおいては完全に一致している。また、2 つのモデルにおいて、全元素、全測定点における組成の理論値と実測値の差分の二乗を全て足し合わせた値を AIP 成長時間に対してプロットしたものを Fig. 5-21 に示す。いずれの AIP 成長時間においても、AIP と GaP 両方を考慮に入れたモデルの方が、AIP のみを考慮に入れたモデルよりも差分合計が少ないことがわかる。以上のことから、P の拡散による GaP 層を考慮に入れたモデルの方が実際の界面構造をよく説明できているといえる。

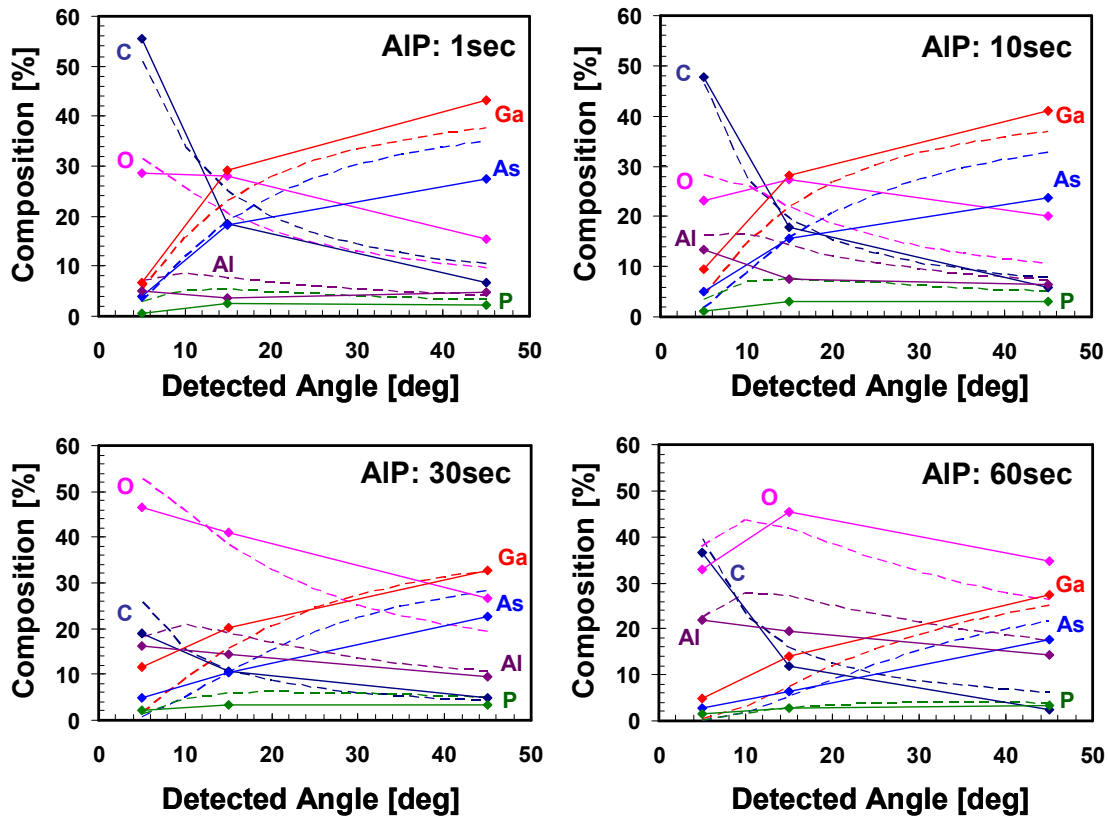


Fig. 5-20(a) AIP, GaP 両方を考慮に入れたモデルに基づく各元素組成プロファイルの理論値および実測値

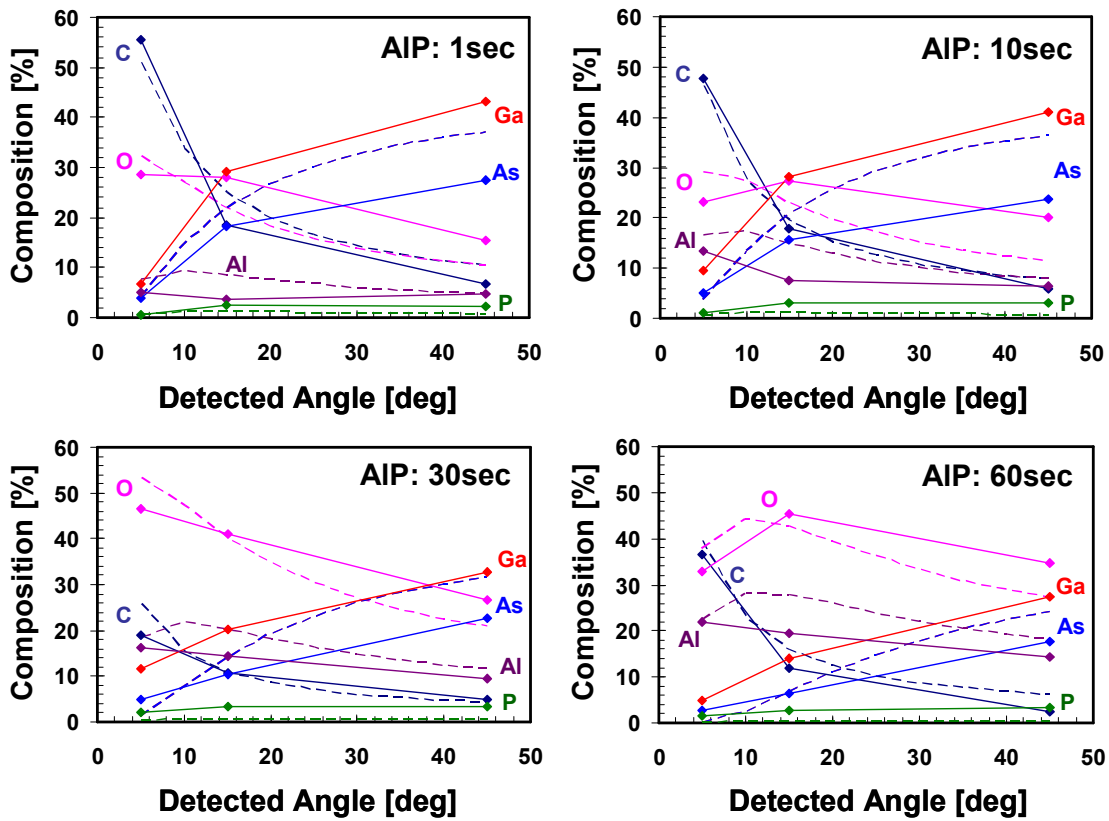


Fig. 5-20(b) AIP のみを考慮に入れたモデルに基づく各元素組成プロファイルの理論値および実測値

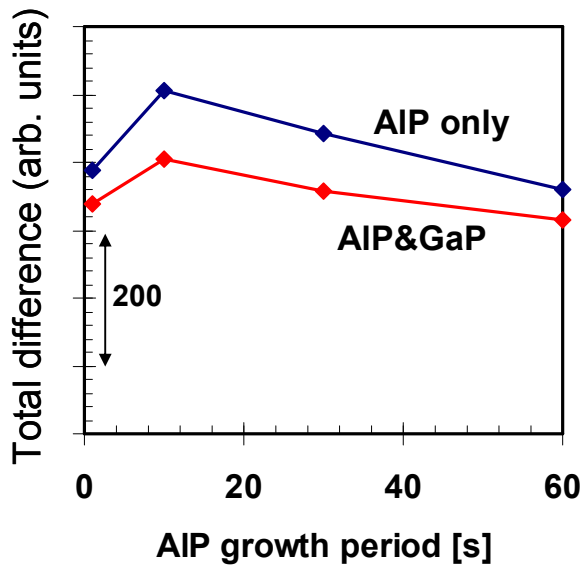


Fig. 5-21 2つの層構造モデルにおける差分合計の AIP 成長時間プロット

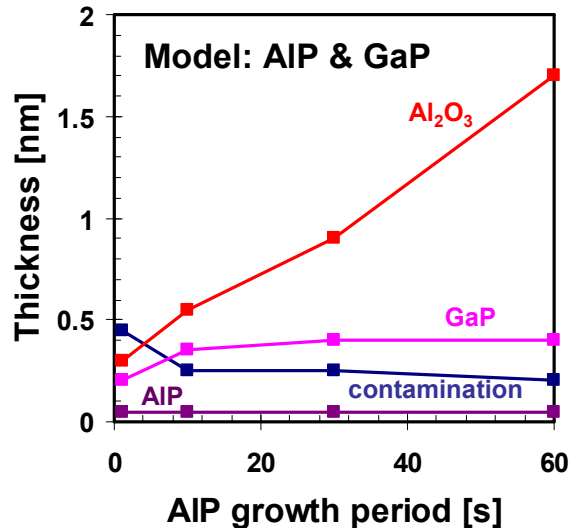


Fig. 5-22 AIP&GaP モデルにおける各層層厚の AIP 成長時間依存性

実際の界面層構造をよく反映していると思われる AIP&GaP モデルについて、フィッティングにより求めた各層層厚の AIP 供給時間依存性を Fig. 5-22 に示す。AIP 成長時間を長くするにつれて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚が増大しているという、直感的に理解しやすい結果が得られた。一方でコンタミネーション層厚や GaP, AIP 層厚などは AIP 供給時間に対してあまり顕著な依存性を持たないことがわかった。残留 AIP 層についてはいずれも 0.05 nm と非常に薄い値が得られ、より詳細に値を振ったフィッティングが必要である。一連の解析で得られた膜厚に関する情報を踏まえて、各種特性と AIP 成長時間の関係について調べた。なお、以降の膜厚評価においては全て AIP&GaP モデルに基づいて得られた値を用いている。

### 5.3.3. 各種特性とパッシベーション膜厚の関係

各 AIP 成長時間におけるサンプル表面の AFM 像および RMS 値を Fig. 5-23 に示す。AIP 成長時間 1 s や 10 s においては下地 GaAs のシャープなステップが見られるが、AIP 成長時間を増やすことで表面全体に AIP が成長され、下地 GaAs のステップが目立たなくなっていく様子がわかる。RMS 値はいずれの AIP 成長時間でもほとんど同じ値を示しており、AIP の成長によるモロロジー悪化は見られない。

各 AIP 成長時間サンプルおよび c(8×2)表面のみを形成して AIP の成長を行わなかったサンプルの PL 測定結果を Fig. 5-24 に示す。AIP 発光強度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚依存性とあわせて各サンプルにおける PL 発光強度の励起光強度依存性を示している。PL 発光強度の励起光強度依存性から界面準位を求めている文献も存在するが、本研究での PL 発光強度の励起光強度依存性は、PL 発光強度の大小関係が励起強度によって変化していないことを確認する以上の意味はない。また、全ての PL 測定結果は同じピーク位置であることを確認している。測定結果を見ると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚 0.55 nm (=AIP 供給時間 10 s)において最も PL 発光強度が増大していることがわかる。AIP 処理を行わなかったサンプルと比較しても 3 倍近い発光強度が得られており、AIP パッシベーション層による界面準位低減を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚がさらに増える(30 s, 60 s)と逆に PL 発光強度が減衰していることについては残留 AIP などの界面組成の変化や表面ラフネスの影響などが考えられる。

各サンプルにおける XPS 測定結果を Fig. 5-25 に示す。まず As 3d ピークに着目すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚 0.55 nm (=AIP 供給時間 10 s)以上のサンプルに関してはこれまで同様、よく As 酸化物が低減できているが、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚 0.35 nm (=AIP 供給時間 1 s)のサンプルに関しては明瞭な As 酸化物ピークが確認された。この結果は As 酸化物の低減のためには一定の厚さ以上の AIP パッシベーション層が必要であることを示している。Al 2p ピークに着目すると、明らかなピークシフトが見られることがわかる。ピーク分離を行った結果、AIP 成長時間を長くするほど、Al 2p ピーク中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が増大することがわかった。これは、実際にパッシベーション層中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成が増大しているというよりは、パッシベーション層厚の増大により、AIP 成長時間によらず Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs 界面に一定量存在している AIP のピーク成分が相対的に小さくなり、結果として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が増大したように見えていると考えられる。

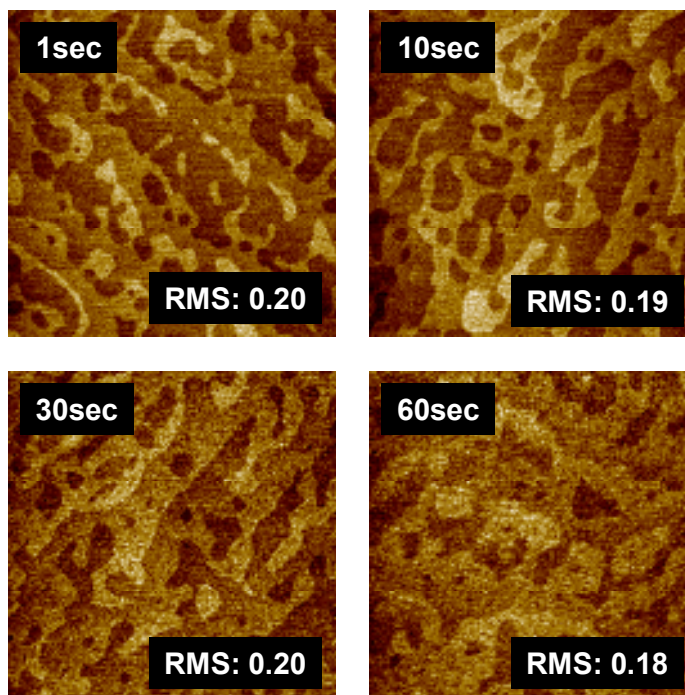


Fig. 5-23 AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s, 60 s 各サンプルにおける AFM 像および RMS 値

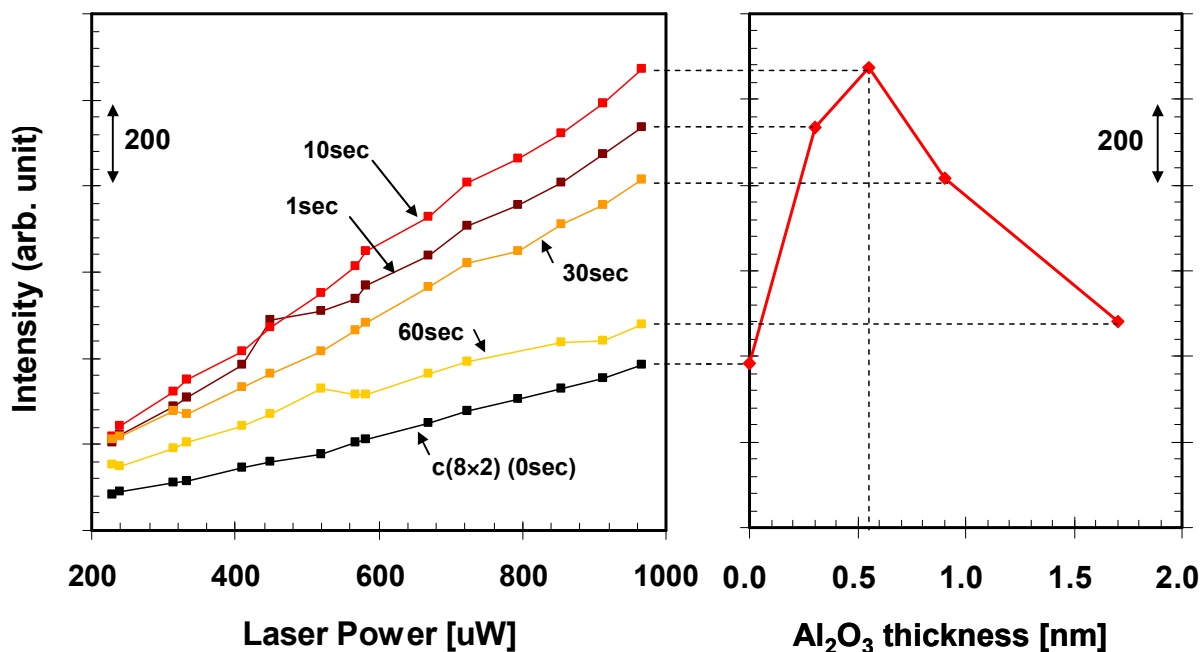


Fig. 5-24 各 AIP 成長時間における PL 発光強度の励起光強度依存性(左)および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚依存性(右)

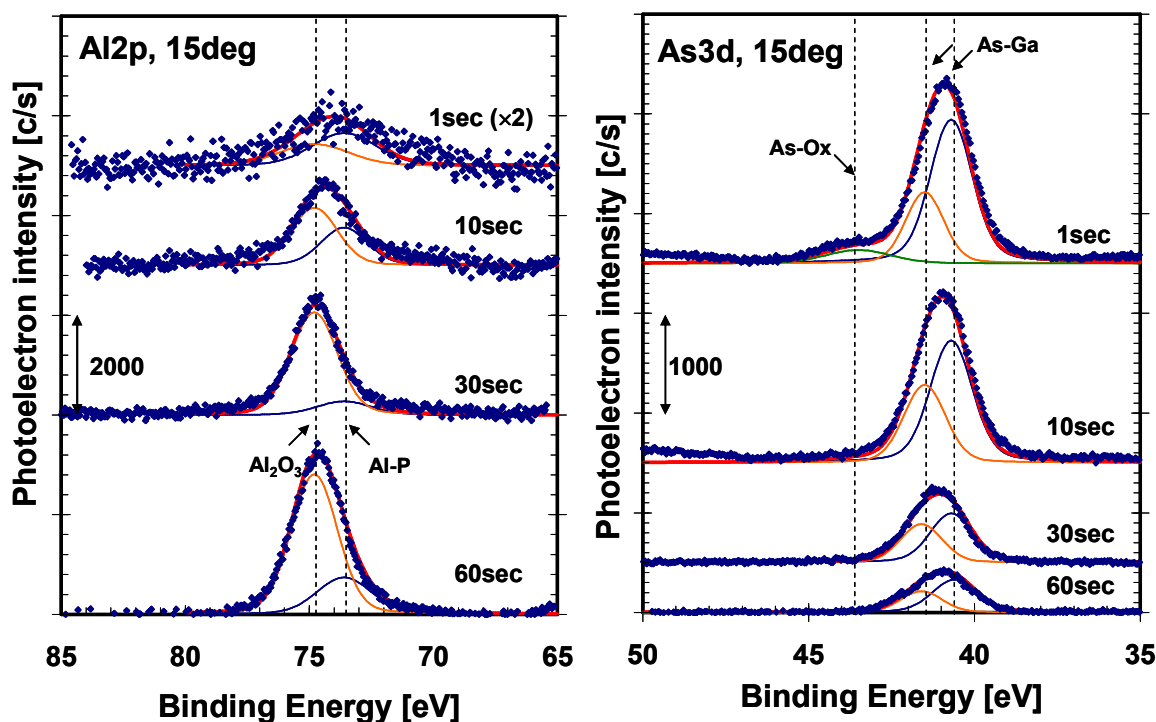


Fig. 5-25 AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s, 60 s 各サンプルにおける Al 2p および As 3d XPS 測定結果

#### 5.3.4. 電気特性とパッシベーション膜厚の関係

PL 発光強度の大幅な改善により、特に AIP 成長時間 10 s サンプルに関して界面準位の低減が期待できる。実際に電気特性から界面準位を議論するため、MOS 構造作製および C-V 測定を行った。バッファ層 n-GaAs のキャリア濃度は  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚は 500 nm である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜は ALD でデポし、膜厚は 10 nm、デポ温度は 200°C、サイクル数は 100 サイクルである。バック電極は Ti(50 nm)/Au(150 nm)、ゲート電極は Au(200 nm) である。電極形成後アニールの条件は、N<sub>2</sub> 雰囲気下でアニール温度 400°C、アニール時間 30 秒、全圧 50 Torr、流量 50 sccm である。各 AIP 成長時間サンプルについて C-V 測定を行った結果を Fig. 5-26 に示す。測定周波数は 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz である。実線が順方向(逆バイアス→順バイアス)にゲート電圧を掃引した時の測定結果で、破線が逆方向にゲート電圧を掃引した時の測定結果である。

まず蓄積領域の周波数分散に注目すると、AIP 成長時間 10 s のサンプルにおいて特に周波数分散が小さいことがわかる。ゲート電圧 5 V における容量を蓄積容量とみなすことにより、低周波(1kHz)および高周波(1MHz)における蓄積容量を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚に対してプロットしたものを Fig. 5-27 に示す。AIP 成長時間 10 秒に対応する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0.55 nm において、周波数分散が最も小さくなっていることがわかる。

界面準位を定量的に評価するために本研究では Terman 法を用いるが、Terman 法による界面準位の計算を行うためには、蓄積容量を見積もるために全電荷が追従できる程度の低周波極限と、実際に解析に用いるための、界面準位トラップ電荷が追従できない程度の高周波極限の測定データが必要となる。ここで問題なのは、実際の測定データが低周波極限や高周波極限を示しているのかという点である。Fig. 5-28 に蓄積容量の測定周波数依存性を示す。測定点が少ないためやや信頼性に欠けるが、AIP 成長時間 1s, 10s, 30s のサンプルに関しては高周波極限、低周波極限が見えているとよいだろう。一方で AIP 成長時間 60s の場合、測定周波数 1MHz においても蓄積容量の減少傾向が続いており、測定周波数 1MHz のデータを高周波極限とみなすのは難しいと思われる。

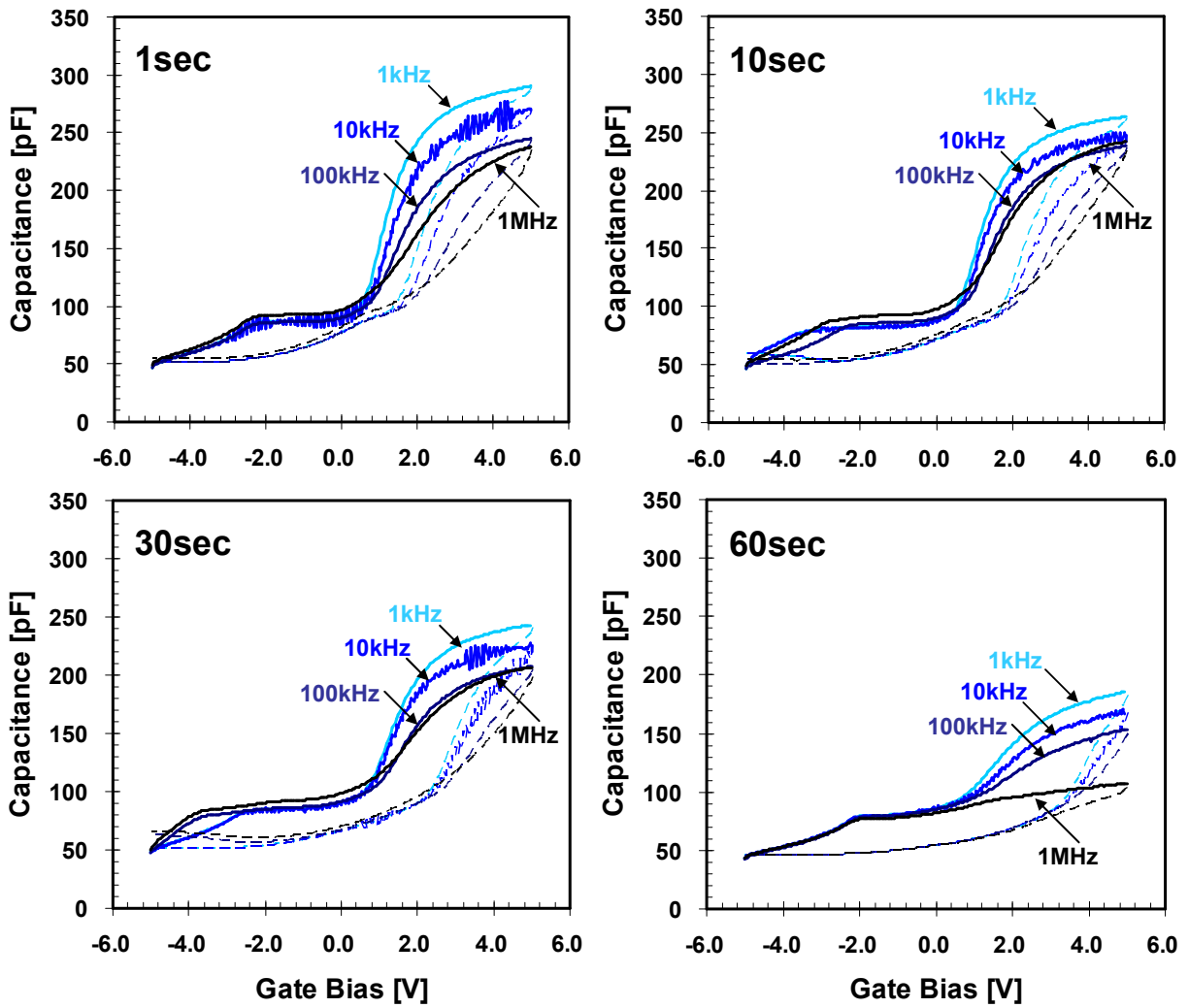


Fig. 5-26 各 AIP 成長時間サンプルの C-V 測定結果(1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz)

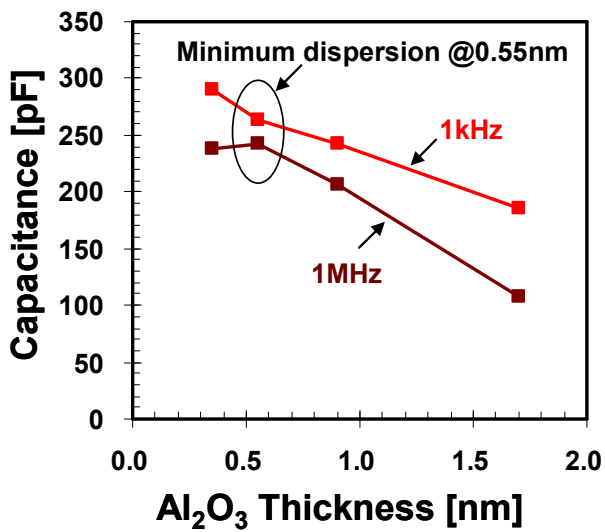


Fig. 5-27 測定周波数 1kHz, 1MHz における各 AIP 成長時間サンプル蓄積容量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚依存性

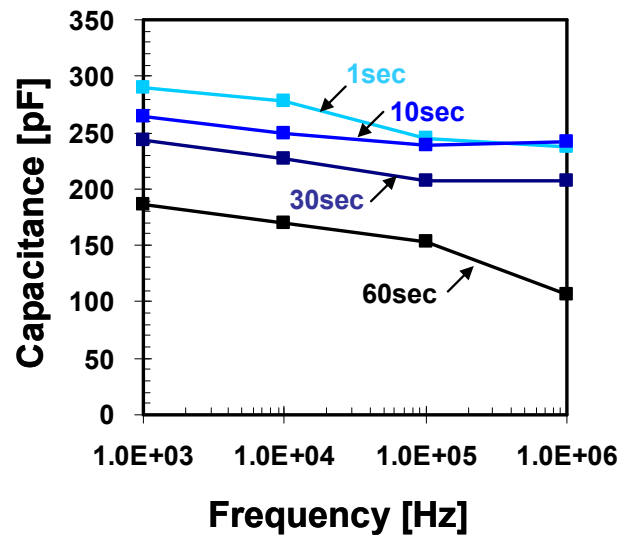


Fig. 5-28 各 AIP 成長時間サンプルの蓄積容量の測定周波数依存性



次に、低周波極限における蓄積容量として、各サンプルの 1 kHz を用いるのか、全サンプルで統一の値を用いるのかという問題がある。つまり、今回の結果では低周波極限における蓄積容量が AIP 成長時間によって異なっているが、これが界面特性に由来するのか、それとも AIP の成長および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層形成により、EOT が増大したためであるのかという議論が必要になる。そこで、パッシベーション層由来の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を考慮に入れた MOS キャパシタの理論容量値の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性を、実験値と比較した。

MOS キャパシタの理論容量値を見積もるためには、ゲート電圧によらず界面に十分なキャリアが存在する状況を作ればよい。すなわち、キャリア密度を極端に上げればよい。Fig. 5-29 に示した C-V カーブは、n-GaAs 層のドープ濃度を  $3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  にして同様の MOS 構造を作製した場合の C-V 特性である。AIP パッシベーションは行っていないが、 $\text{H}_2\text{S}$  を用いた  $c(8 \times 2)$  表面形成処理は行っている。蓄積容量の周波数分散は非常に小さく、この MOS 構造の正味の蓄積容量を実験的に求めたと言ってよいだろう。AIP パッシベーションを行った各サンプルの蓄積容量の値としては、実験的に求めた蓄積容量にパッシベーション層由来の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を考慮に入れて理論容量値を計算する。またその際、角度分解 XPS によって AIP や GaP などのワイドギャップ層が形成されており、これらが EOT を増大させる可能性があるため、これらの影響を考慮に入れた場合についても検討する。

MOS 構造の蓄積容量の変化の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性を、GaP の影響を考慮に入れた場合とあわせて Fig. 5-30 に示す。AIP は膜厚が非常に薄いため無視している。GaP を考慮に入れるか否かに関わらず、AIP パッシベーションを行ったサンプルの蓄積容量(低周波極限の値)は理論値よりも小さく出ていることがわかった。また、AIP および GaP 層を考慮に入れた方法が蓄積容量の値が小さく、実際の状況をよく表していると思われるため、以降の解析においては AIP および GaP を考慮に入れた理論蓄積容量値を用いた。

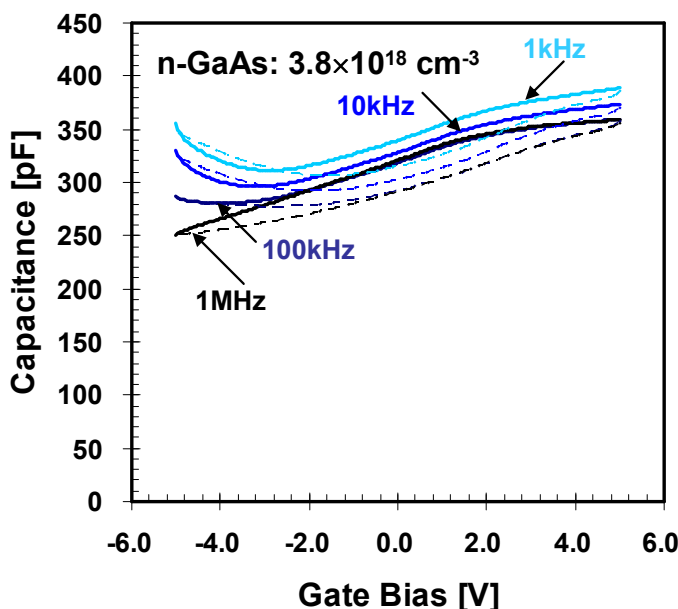


Fig. 5-29 キャリア濃度  $3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合における C-V 特性

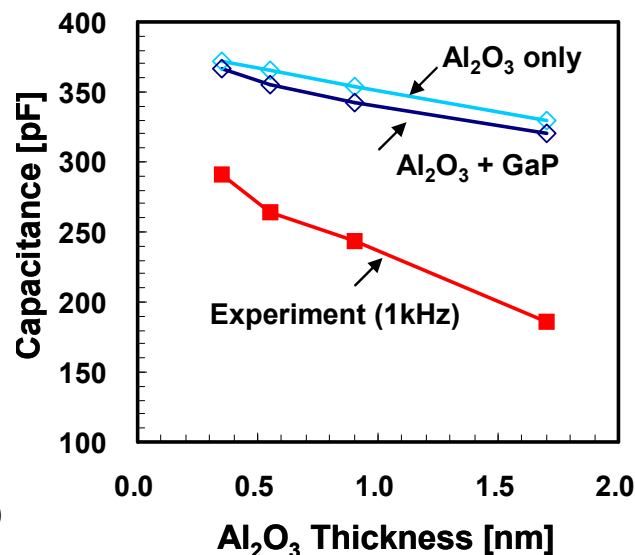


Fig. 5-30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層のみ、および GaP 層を考慮に入れた場合の蓄積容量の理論値の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性

このように、Terman 法を用いて界面準位を算出しようとする、蓄積容量(低周波極限)に関する議論をきちんと行う必要がある。これまでの議論をまとめると、

- ・各サンプルの蓄積容量値として、1 kHz の値を用いるのか  
(1 kHz で低周波極限が観測できているのか)  
→ 蓄積容量値としては、ハイドープしたサンプルの容量値から計算した理論値を用いる
- ・1 MHz で高周波極限が観測できているか  
→ できているとみなす

となる。これでようやく界面準位の議論を行うことができる。

ハイドープしたサンプルの蓄積容量値を用いて、パッシベーション層の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層および GaP 層による EOT 増大を考慮に入れた値を各サンプルの蓄積容量値として計算し、それを元に界面準位密度の総量を計算した結果を Fig. 5-31 に示す。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚 0.55 nm (=AIP 成長時間 10 s)において最も界面準位密度が小さくなっており、Fig. 5-24 に示した PL 発光強度の結果と同じ傾向が見られた。  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  オーダーという値そのものはそれほど良くはないが、AIP パッシベーションによる界面準位の変化が明確に現れたという点で、意義のある結果だと言える。

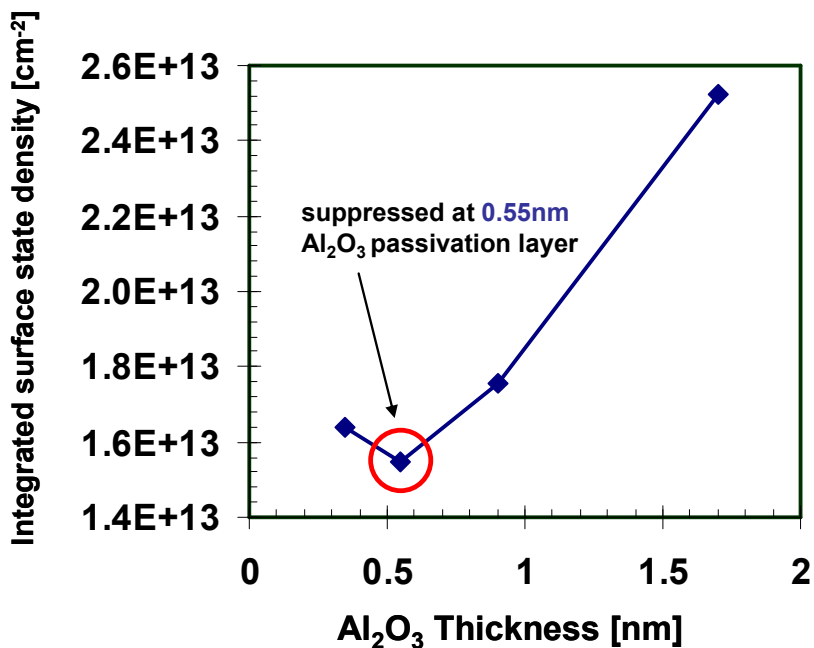


Fig. 5-31 界面準位密度の総量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性

### 5.3.5. MOS プロセス検討

ここで GaAs MOS 構造作製プロセス, 主にバック電極とアニールについて検討を行う. 上述した MOS 構造ではバック電極に Ti/Au 電極を用い, N<sub>2</sub>, 400°C, 30 s の電極形成後アニール(Post-Metallization Anneal)を施している. これらの条件と比較して, バック電極に AuGe 電極, アニールについては電極形成前と電極形成後, またアニール自体を行わない場合について検討した. 具体的に作製, 比較したサンプルは以下の通りである.

- Ti/Au 電極, アニールなし
- Ti/Au 電極, 電極形成後アニール(PMA)
- AuGe 電極, アニールなし
- AuGe 電極, 電極形成後アニール(PMA)
- AuGe 電極, 電極形成前アニール(Post-Deposition Anneal: PDA)

全てのサンプルに関して, n-GaAs バッファ層( $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )を 500 nm 成長した後 *in situ* H<sub>2</sub>S 処理により c(8×2)表面再構成を形成し, AIP パッシベーションは行わずに ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をデポしている. Fig. 5-32 に, 各サンプルの作製プロセスの概略を示す.

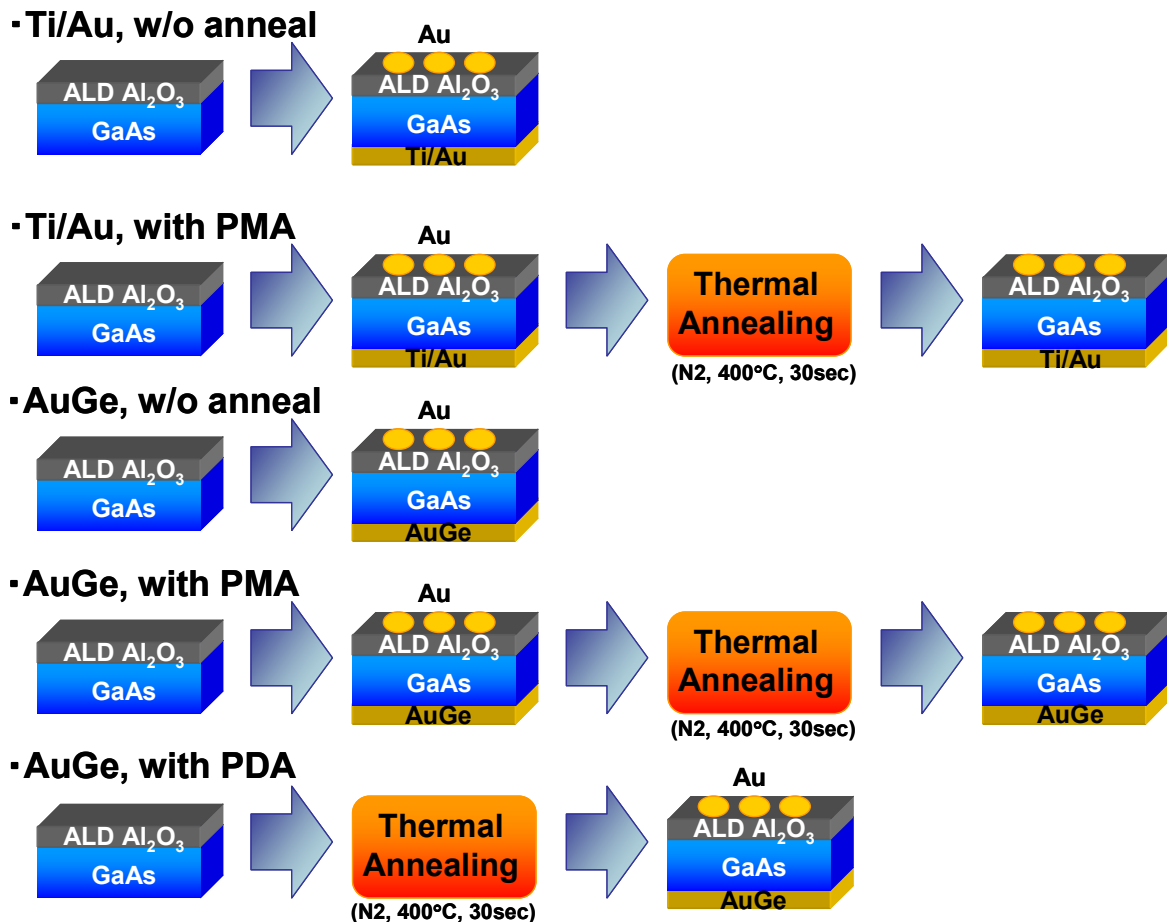


Fig. 5-32 GaAs MOS プロセス比較に用いた各サンプルの作製プロセスの概略図. 上から順に Ti/Au 電極, アニールなし (Ti/Au, w/o anneal), Ti/Au 電極, 電極形成後アニール(Ti/Au, with PMA), AuGe 電極, アニールなし(AuGe, w/o anneal), AuGe 電極, 電極形成後アニール(AuGe, with PMA), AuGe 電極, 電極形成前アニール(AuGe, with PDA)

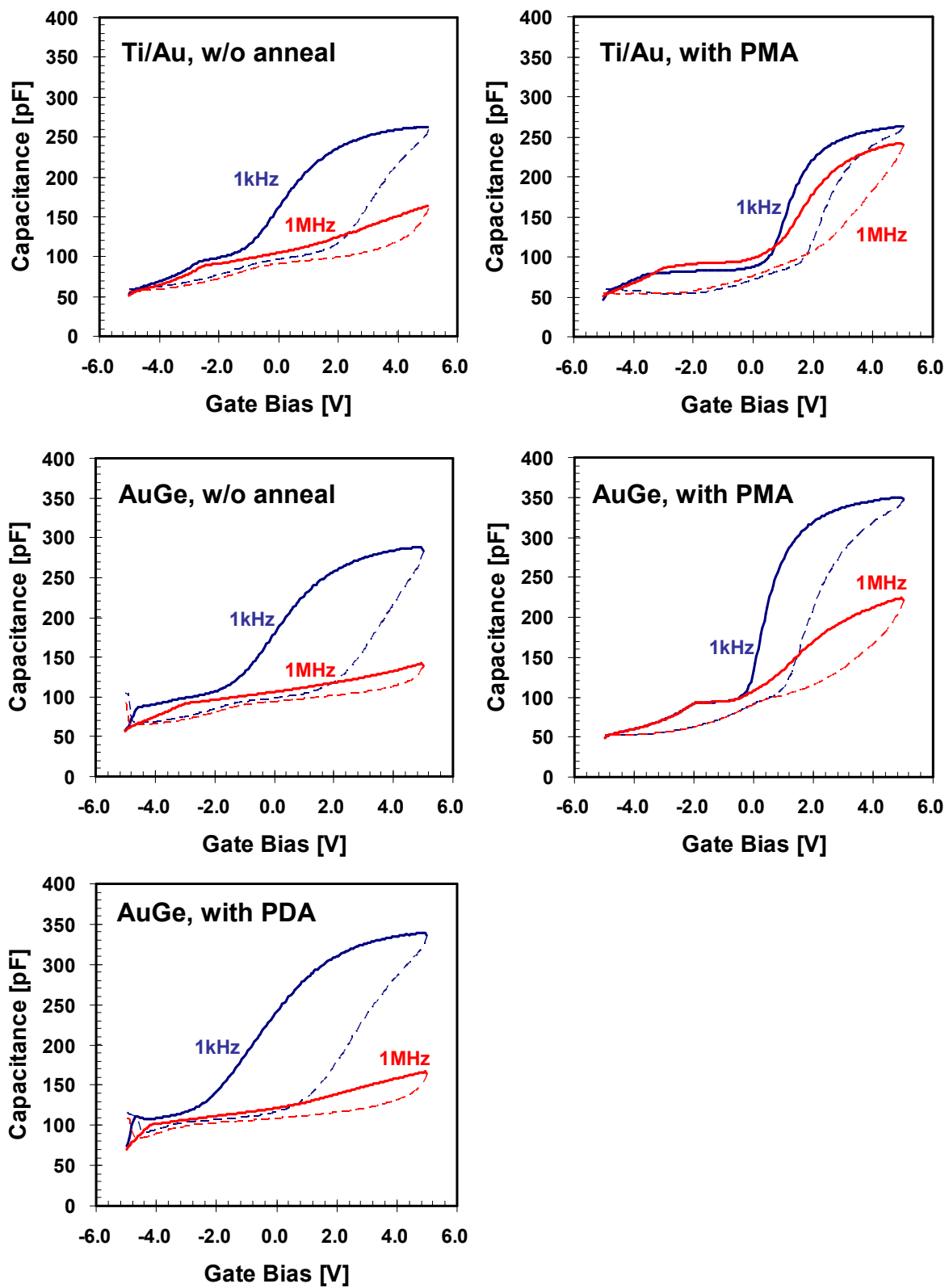


Fig. 5-33 GaAs MOS プロセス比較に用いた各サンプルにおける 1kHz, 1MHz についての C-V 測定結果. 左上から順に Ti/Au 電極, アニールなし(Ti/Au, w/o anneal), Ti/Au 電極, 電極形成後アニール(Ti/Au, with PMA), AuGe 電極, アニールなし (AuGe, w/o anneal), AuGe 電極, 電極形成後アニール(AuGe, with PMA), AuGe 電極, 電極形成前アニール(AuGe, with PDA)

C-V で重要なのは、まず低周波領域での蓄積容量、そして高周波領域での蓄積容量(低周波領域における値との差、周波数分散)であった。それを念頭において Fig. 5-33 に示した各サンプルの C-V 測定結果を見ると、AuGe 電極に電極形成後アニール(PMA)を行ったサンプル(AuGe, with PMA)において、1 kHz で最も大きい蓄積容量が観測されたことがわかる。周波数分散だけを見ればTi/Au 電極に電極形成後アニール(PMA)を行ったサンプル(Ti/Au, with PMA)の方が優れているように見えるが、これはむしろ低周波領域で蓄積容量が出ていないだけとも言える。また AuGe, with PMA のサンプルは Ti/Au, with PMA サンプルと並んで 1 MHz において最も大きい蓄積容量を示しており、低周波領域、高周波領域双方において、比較したサンプルの中で良い特性を示したと言える。他のサンプルに関しては低周波領域、高周波領域双方の蓄積容量があまり大きくない、周波数分散も大きいなどの理由から、よい特性とは言えない。Fig. 5-34 にまとめた各サンプルの低周波 (1 kHz)、高周波 (1 MHz) における蓄積容量の結果を見ても、AuGe 電極を形成した後アニールを行ったサンプル (AuGe with PMA) においてのみ、低周波、高周波ともに高い値が出ていることがわかる。この結果から以降の実験においてはバック電極に AuGe を用い、電極形成後アニールを行っている。

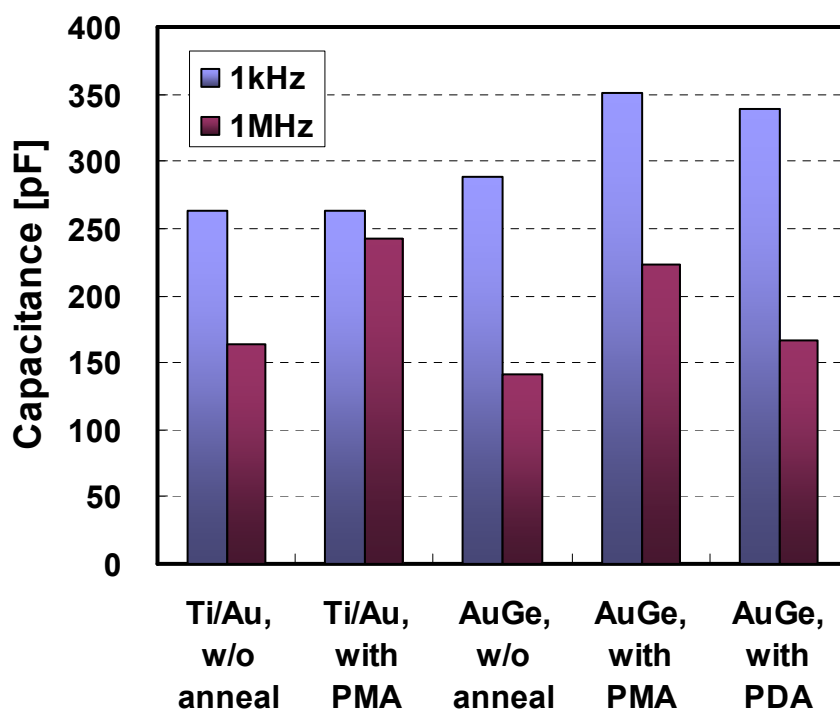


Fig. 5-34 GaAs MOS プロセス比較に用いた各サンプルにおける 1kHz, 1MHz についての蓄積容量。左から順に Ti/Au 電極、アニールなし(Ti/Au, w/o anneal), Ti/Au 電極、電極形成後アニール(Ti/Au, with PMA), AuGe 電極、アニールなし(AuGe, w/o anneal), AuGe 電極、電極形成後アニール(AuGe, with PMA), AuGe 電極、電極形成前アニール(AuGe, with PDA)

### 5.3.6. 熱処理条件の検討および再現性の確認

これまでの実験における PMA については、N<sub>2</sub>, 400°C, 30 s の条件しか用いていなかったため、これらの条件についても検討する必要がある。この中で特に重要な影響を与えると思われる、ガス材料および処理温度について検討を行い、合わせて AIP パッシベーション層厚に関する再現性を見る実験を行った。ガス材料については N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>, 処理温度に関しては 400°C, 450°C, 500°C を検討した。作製したサンプルは 500 nm の n-GaAs バッファ層(5×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)の表面に H<sub>2</sub>S 処理を用いて c(8×2)表面再構成を形成した上に ALD で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10 nm デポしたものの、c(8×2)表面上に AIP パッシベーション層を 1 s, 10 s, 30 s 成長した上に ALD で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10 nm デポしたものである。これらのサンプルに関して上述の条件で PMA を行った。

PMA 条件に関する考察を行う前に、まず界面特性に対する AIP パッシベーション層厚の影響の再現性について見る。今回の実験では Al 原料に TMA を用いた ALD プロセスで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜 10 nm をデポしていたが、今回は Al 原料に DMAH を用いた ALD で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜 10 nm をデポしており、MOS 構造自体はまったく同じであるが、ALD プロセスの違いが現れる可能性がある。

AIP パッシベーションを行ったサンプル(AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s)に関する XPS 測定結果を Fig. 5-35 に示す。これらのサンプルは AIP パッシベーションを行った時点で反応炉から出して測定を行っており、ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜はデポされていない。Al 2p ピークに注目すると、AIP 成長時間を長くすると AIP ピーク成分が減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピーク成分が増加する傾向が見て取れる。AIP 成長時間 60 s のサンプルに関しては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ピークよりもさらに高エネルギー側にピークが見られた。通常の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における Al 原子の酸化数は Al<sup>3+</sup>であるが、さらに高エネルギー側に Al<sup>5+</sup>などのピークが見られることがあり、今回の Al 2p ピークの結果は、AIP パッシベーション層が通常の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは異なった酸化状態を取ることがあることを示している。また As 3d ピークに注目すると、AIP 成長時間 1 s のサンプルにおいてのみ明瞭な As 酸化物ピークが確認され、As 酸化物を低減できていないのに対し、成長時間 10 s, 30 s のサンプルに関してはよく As 酸化物が低減されている。これらの傾向は前回の傾向と同じであり、再現性が確認された。

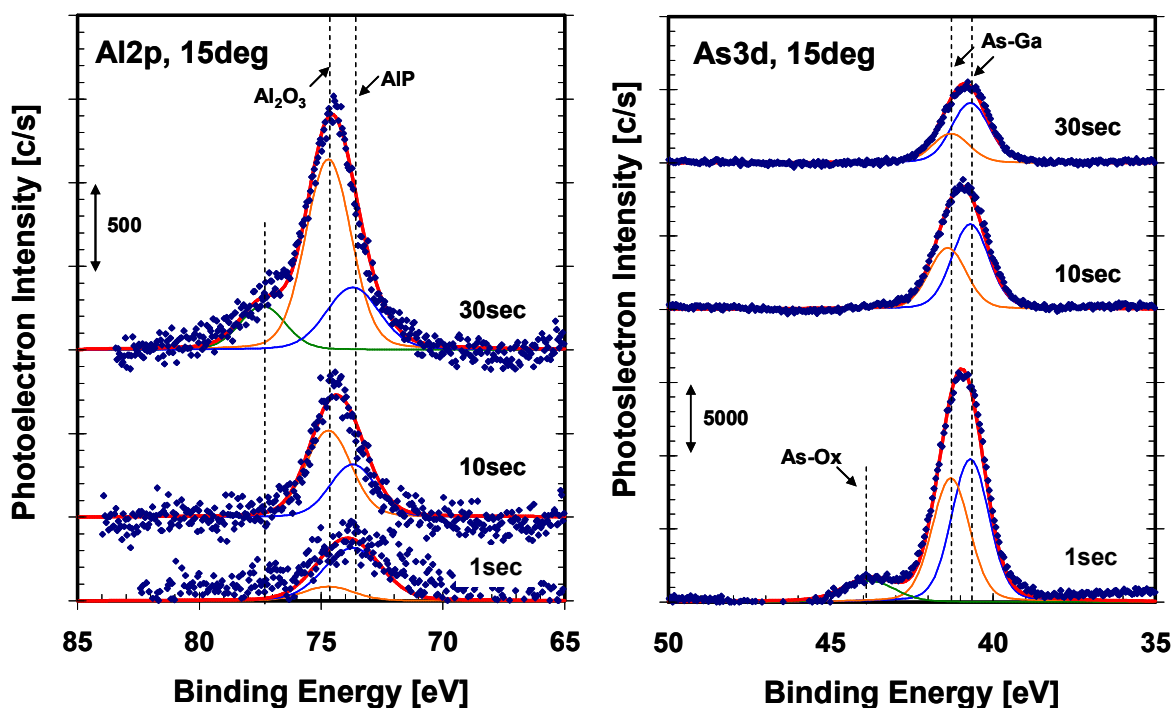


Fig. 5-35 AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s 各サンプルの Al2p および As 3d XPS 測定結果(検出角 15 deg)

角度分解 XPS 解析を行うため、各検出角における各元素の測定ピーク強度から、各検出角における各元素組成を算出した。各元素について結果をまとめたものを Fig. 5-36 に示す。基板材料である Ga 3d や As 3d ピークは検出角を大きくするに従いピーク強度が増大することや、コンタミネーション元素である C 1s ピークは検出角を小さくすることでピーク強度が増大すること、コンタミネーションから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層まで広がりをもって分布する O 1s ピークの検出角に対する変化が緩やかであること、また Al 2p ピークや P 2p ピークの変化の様子など、前回の実験結果と良く似た傾向が得られ、再現性が確認できたとと言える。

前回の角度分解 XPS における測定検出角の数は 5°, 15°, 45° と 3 つであったが、今回は 5°, 10°, 15°, 25°, 45° と 5 つに増やし、解析の精度を上げる試みを行った。各 AIP 成長時間における各元素組成の測定値および理論値をまとめたものを Fig. 5-37 に示す。今回も前回と同じく、残留 AIP 層および P 拡散による GaP 層を考慮に入れた界面層構造モデルを用いている。フィッティングの最少分解能は 0.05 nm であり、それ以下の精度は保障しない。結果を見ると、各元素の増加傾向、減少傾向ともに多少の誤差はあれ、理論値が良く測定値を表していることがわかる。一つ気になるのが AIP 成長時間 1 s サンプルの O 1s ピークである。測定値の検出角プロファイルは顕著な変化を示さないのに対し、理論曲線は減少傾向を示している。これは、測定データは O 原子がコンタミネーション層からある程度の深さまで広がりを持って分布していることを示しているのに対し、用いた界面層構造モデルにおける O 原子はコンタミネーション層および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層にのみ存在することになっているが、Fig. 5-35 の As3d XPS 測定結果においても示されている通り、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚が非常に薄い場合、As 酸化物の形成を抑制できない。つまり、AIP 成長時間 1s サンプルにおける O 原子は、GaAs バッファ層にまで分布しているはずであるが、用いたモデルにはそのことが考慮に入れられていない。このことが AIP 成長時間 1 s サンプルにおけるフィッティングのミスマッチの由来であると考えられる。

角度分解 XPS 解析により求めた各層厚の AIP 供給時間依存性を Fig. 5-38 に示す。GaP 層厚や AIP 層厚の傾向についてはそれほど大きな変化はないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に注目すると、前回の結果に比べ大幅に成長速度が速いことがわかる。層厚増加の線形性については前回と同様であるが、成長速度は前回の 2 倍近い速度を示している。前回の結果との顕著な違いが見られた理由について、何らかの原因で AIP 成長条件が変動している可能性が考えられる。

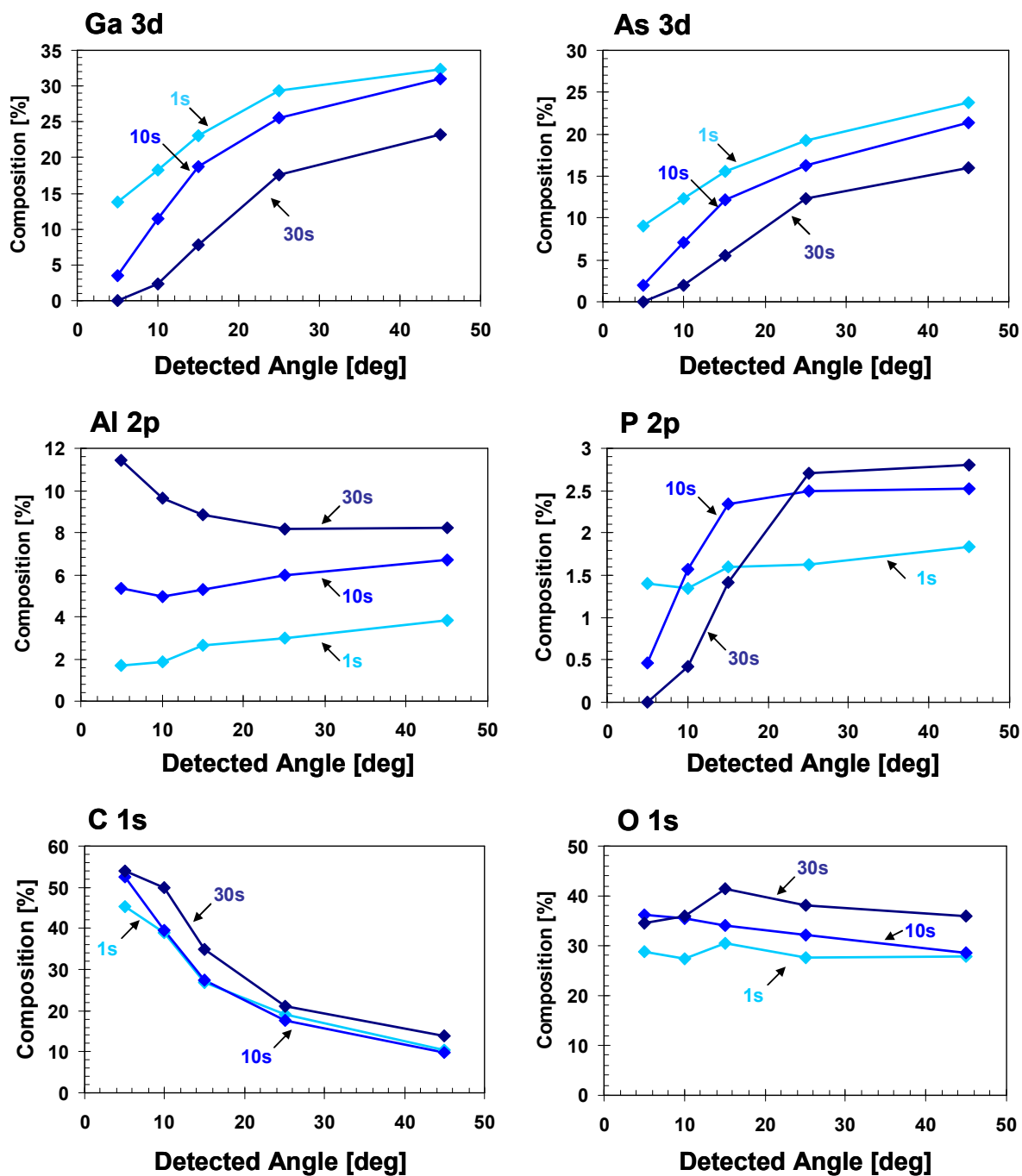


Fig. 5-36 AIP 成長時間 1s, 10s, 30s の各サンプルにおける各元素組成の検出角プロファイル



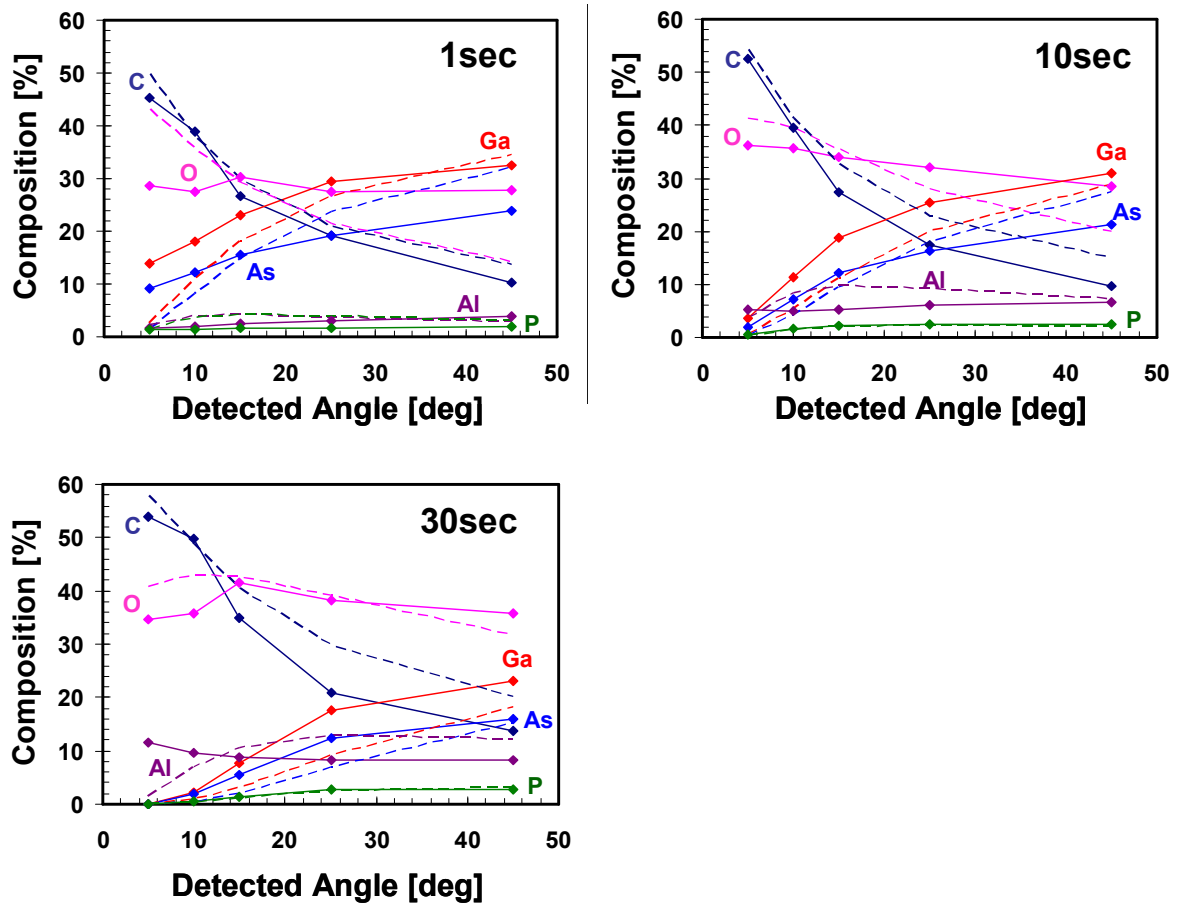


Fig. 5-37 AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s における各元素組成プロファイルの測定値および理論値

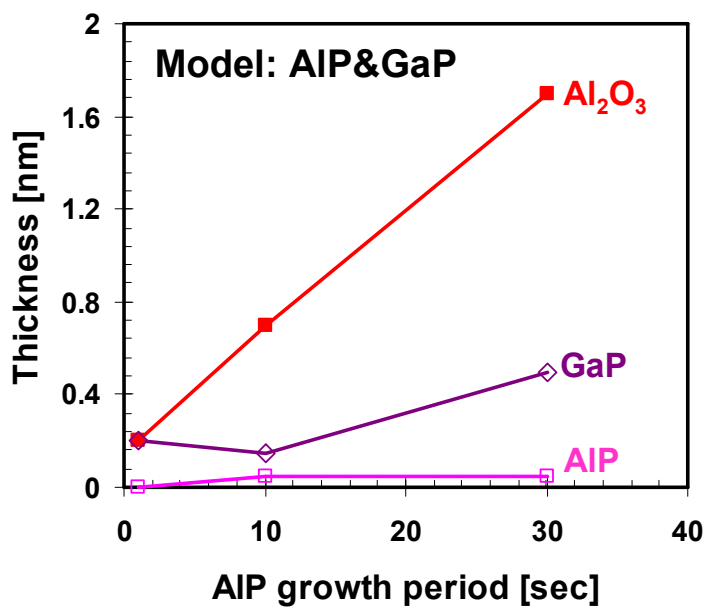


Fig. 5-38 元素組成フィッティングにより求めた各層厚の AIP 成長時間依存性

これまで c(8×2)表面再構成のみを形成した表面, また c(8×2)表面上に AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s の AIP パッシベーション層を成長させたサンプルを作製し, その上に ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜 10 nm を形成した後, 上述の条件(N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>, 400°C or 450°C or 500°C)で PMA を行った. その後室温にて C-V 測定を行った. まず各サンプルの蓄積容量の周波数依存性について Fig. 5-40 に示す. 測定周波数は 200 Hz~1 MHz の間で振っているが, 低周波領域, 特に測定周波数 500 Hz と 200 Hz においては容量値が安定しなかったため, 省いてある. また, PMA 条件によっては C-V 特性が測定できなかつたものもあるので, それらに関しては除いてある. この結果から系統的な傾向を見出すのは難しいが, AIP 成長時間 10 s サンプルにおける 500°C の H<sub>2</sub> アニールなどの例外を除けば, AIP 成長時間 10 s および 30 s のサンプル, また c(8×2) サンプルに関しては PMA 条件によって顕著な違いは見られないといえる. 一方, AIP 成長時間 1 s サンプルにおいては, PMA 条件によってある程度, 蓄積容量の変化の傾向が見られたと言える. すなわち, H<sub>2</sub> アニールにおいて, アニール温度を上げるほど, 蓄積容量の値が減少していく様子が見られる. また N<sub>2</sub> アニールに関しては 2 系列(400°C, 450°C)しかデータがないためはっきりとは言い難いが, アニール温度の上昇とともに蓄積容量が大きくなるように見える. N<sub>2</sub> アニールと H<sub>2</sub> アニールに共通することは, 400°C における値から, アニール温度を上げることによって容量値の変化幅が増大するという点である. 重要なのは, このような PMA 条件による変化は AIP 成長時間 1 s サンプルでのみ顕著に見られ, 他のサンプルでは(例外を除き)系統的な変化は見られないということである. 今回の蓄積容量の測定周波数依存性の結果からは望ましい PMA 条件について知見を得るのは難しいと思われるが, 比較的信用できる PMA 条件として, AIP 成長時間 10 s のサンプルにおいて異常な値を示していない, 400°C での N<sub>2</sub> アニールまたは H<sub>2</sub> アニールが考えられる. 以降の実験では, これまでの実験同様 400°C の N<sub>2</sub> アニールを PMA 条件として用いることにする.

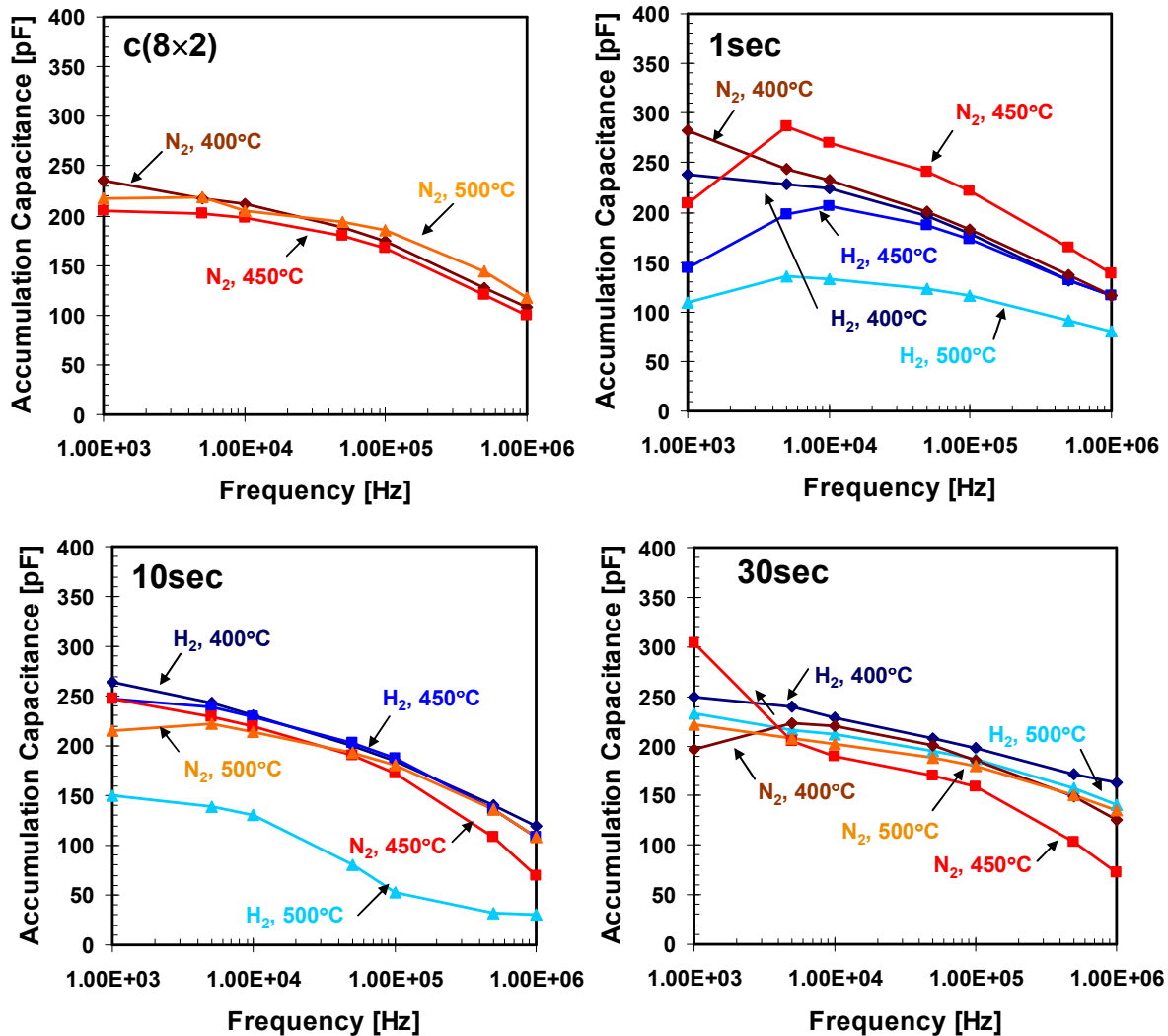


Fig. 5-40 c(8x2)表面再構成および AIP 成長時間 1 s, 10 s, 30 s の各サンプルにおける、蓄積容量の PMA 条件別周波数依存性

各 PMA 条件における C-V 特性から計算した界面準位密度の総量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚依存性を Fig. 5-41(a)に示す。前回の結果も合わせて示す。これまで繰り返し述べてきたように、どの PMA 条件の結果が信用できるのかということに注意したい。界面準位密度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚依存性の結果だが、PMA 条件による蓄積容量のばらつきを反映して、これもまた系統的な変化が見られず、議論を行うことが難しい。しかしながら、一つ確実なのは、c(8x2)表面再構成のみのサンプル(= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0 nm)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0.2 nm(=AIP 成長時間 1 s)のサンプルにおける界面準位密度の大小関係である、これらに関しては、測定された全ての PMA 条件(N<sub>2</sub> 400°C, N<sub>2</sub> 450°C, N<sub>2</sub> 500°C)において同様の傾向が得られており、信憑性が高い。この部分と前回の結果を信用することになると、Fig. 5-41(b)に示したように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0.55 nm 付近で極小値を持つ曲線を考えることが出来る。

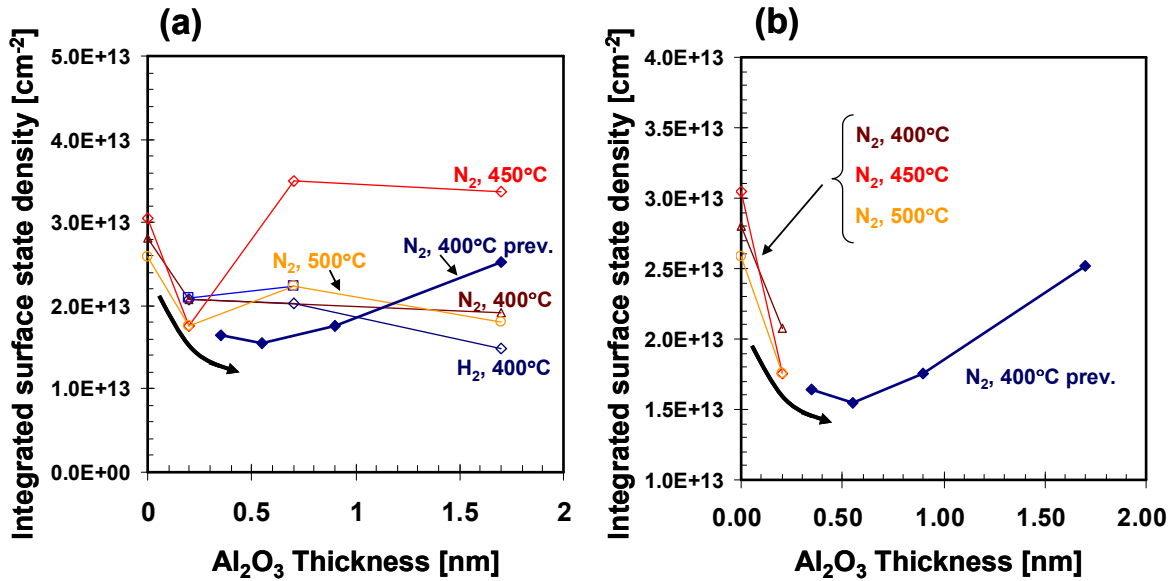


Fig. 5-41 各PMA条件サンプルと前回のサンプルにおける界面準位密度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚依存性(a)および各PMA条件サンプル特性の一部と前回サンプルの界面準位密度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚依存性(b)

## 5.4. 界面準位密度とパッシベーション層厚に関する考察

### 5.4.1. 薄いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>領域

界面準位密度がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚に対して極小点をもつ理由は次のように考えられる。まずAIPパッシベーション層厚を増大させていくと、初めはAIPパッシベーション層の自然酸化によって得られるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚の増加に伴い、As酸化物が減少する。As酸化物はGaAsのバンドギャップ中に準位を作り、GaAs MOSの界面準位の起源として知られており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚を増大させ、As酸化物を低減することで界面準位密度が低減できるのだと考えられる。このことを確かめるため、Fig. 5-41(b)に示したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚0 nm(c(8×2)表面のみのサンプル)、0.2 nm、0.35 nm、0.55 nmのサンプルに関してAs 3dピークの比較を行った。すなわち、界面準位密度がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚の増大に対して単調減少している領域においてAs 3dピークの結合状態を調べた。As 3d XPS測定結果をFig. 5-42に示す。確かにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚の増大に対してAs酸化物ピークは低減されていることがわかる。また、界面準位密度およびAs酸化物比率をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚に対してプロットしたFig. 5-43を見ると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚増大に対してAs酸化物比率が低下し、それに伴い界面準位が低減されることがわかる。

### 5.4.2. 厚いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>領域: モホロジーの影響

一方で前回の実験からは0.55 nm以上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚サンプルにおけるAs酸化物は完全に抑制されることがわかっており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚を増大させていくとある点から界面準位密度が増加に転じることから、As酸化物の抑制だけでは界面準位密度を低減させることができないことがわかる。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が厚い領域においては別の界面準位の起源を考える必要がある。厚いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層領域における界面準位の起源として一つ考えられるのは、AIPパッシベーション層の成長時間を長くとり、AFMなどで確認できる程度のグレインが生じる段階になると、それらによる表面の微小なラフネスが、さらにその上に形成するALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜との界面に欠陥を生じてしまう可能性である。AFMではAIPパッシベーション層形成による微小なグレインの形成は目視で確認できるが、それらを定量的に議論するのが難しい。

算出される RMS は、テラス上の微小グレインのラフネスよりはステップの段差の方に大きく影響されるため、RMS をそのまま用いて微小グレインの評価を行うことは困難である。

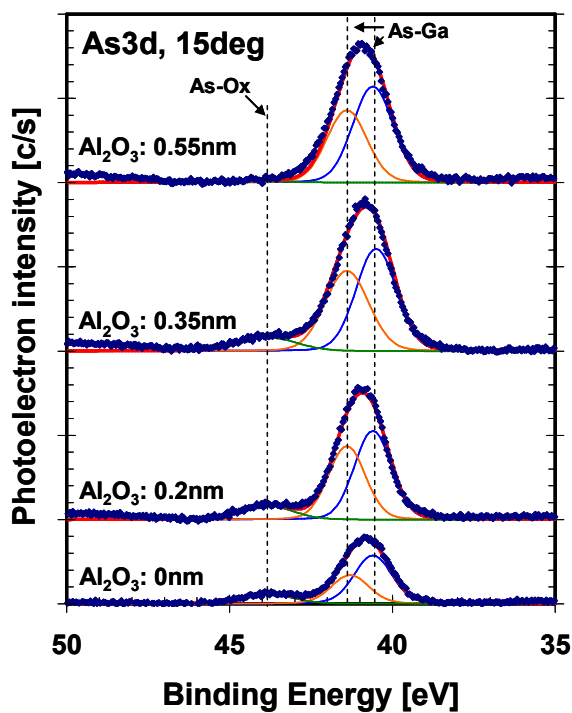


Fig. 5-42 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0 nm(c(8×2)表面再構成のみ)および 0.2 nm, 0.35 nm, 0.55 nm サンプルの As 3d XPS 測定結果

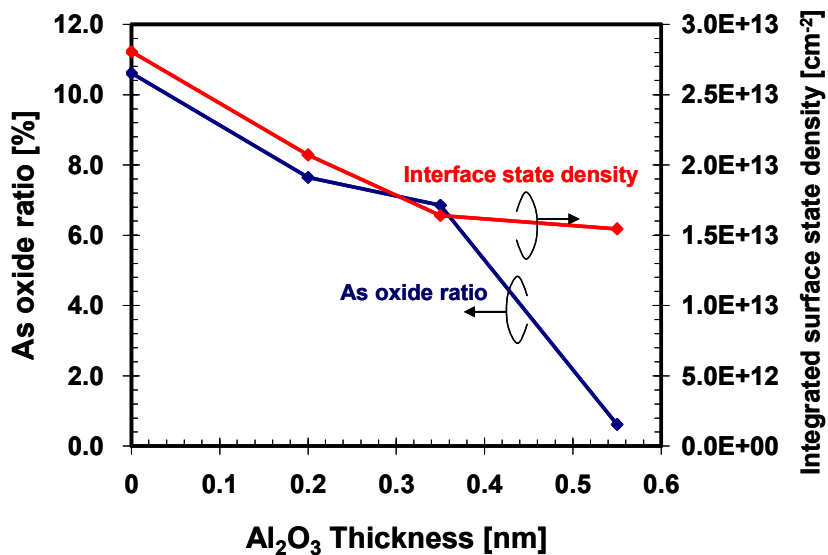
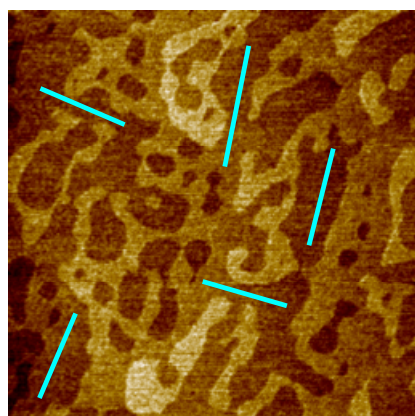


Fig. 5-43 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚 0 nm(c(8×2)表面再構成のみ)および 0.2 nm, 0.35 nm, 0.55 nm サンプルにおける As 酸化物ピーク割合と界面準位密度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層厚依存性

そこで今回、表面モロロジーのテラス上にも注目して RMS を算出することを試みた。通常の RMS は測定領域前面に渡って行すが、今回は RMS 測定ラインをテラス上に限定し、ステップを横切らないようにすることで、RMS 値からステップの寄与を取り除いた。RMS 測定は主導で測定ラインを引いて逐一値を記録するため、測定回数を多くして精度を高くする必要がある。今回はサンプルごとに平均長さおよそ 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  の測定ラインを 15 本引いて測定を行い、精度を確保している。テラス上における測定ラインのとりかたについての概略図を Fig. 5-44 に示す。

テラス上 RMS 測定を行ったサンプルは、Fig. 5-23 に示してあるサンプルのうち AIP 成長時間 10 s, 30 s, 60 s の各サンプルである。これらのサンプルを用いた MOS 構造の界面準位密度およびテラス上 RMS 値の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性を Fig. 5-45 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚の増大によって RMS 値は増大していき、界面準位密度は一定の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚以上で RMS 値の増大に伴う形で上昇することがわかる。この結果から、界面準位密度と AIP パッシベーション層表面のモロロジーは密接に関係しており、AIP パッシベーション層表面の RMS 値を低減することが界面準位密度の抑制に対して効果を持つことを示している。



Measurement lines

Fig. 5-44 テラス上 RMS 測定における測定ラインの概略図

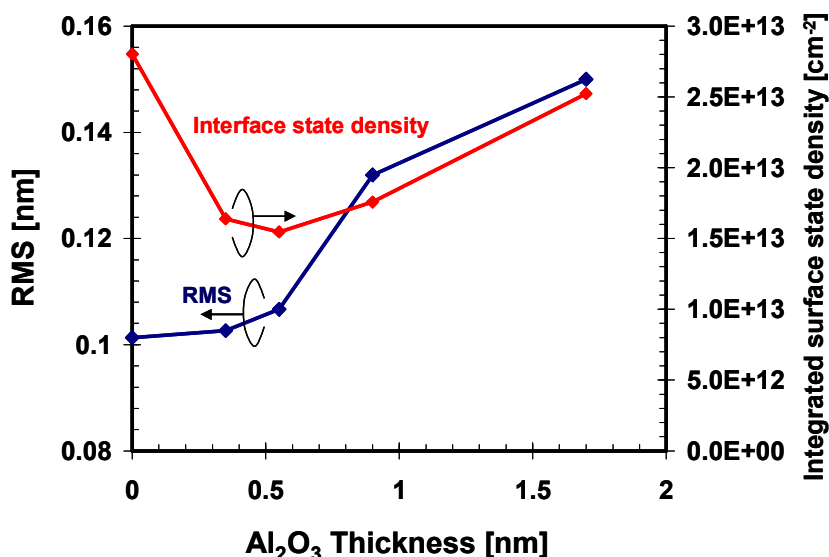


Fig. 5-45 テラス上 RMS 値および界面準位密度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性

### 5.4.3. 厚い $\text{Al}_2\text{O}_3$ 領域: 膜中トラップの影響

厚い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域における界面準位密度増大の原因として考えられるもう一つの理由は、パッシベーション層における膜中トラップ準位である。ALD で形成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜とは異なり、AIP パッシベーション層の酸化で得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層には多くの欠陥準位が存在すると考えられ、つまり AIP パッシベーション層はなるべく薄い方がよい。パッシベーション膜中トラップの存在は、定性的には主に C-V カーブのヒステリシスによって確認される。すなわち、界面近傍のパッシベーション膜中のトラップは、半導体側に生じる通常の界面準位とは異なり非常に充放電の時定数が長く、ゲート電界の変化に追従しにくい。そのためヒステリシスが観測されやすくなる。

ヒステリシスは、C-V カーブにおける蓄積容量(@5 V)とフラットバンド付近(@-1 V)における容量値の中間値における電圧の差をとることで算出した(Fig. 5-46)。各サンプルにおける C-V カーブから算出したヒステリシスおよび界面準位密度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性を Fig. 5-47 に示す。一定の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚以上の厚

い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においては、界面準位密度、ヒステリシスともに増加し、同じような傾向を示した。すなわち、界面準位密度とヒステリシスは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚の変化に対して強い相関を持っていることがわかる。ヒステリシスは薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚の減少に対して減少傾向を示すが、界面準位密度は反対に増加する。これは薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においては、パッシベーション膜中トラップの減少よりも As 酸化物の増加による界面準位密度の増加の方が支配的になるためであると考えられる。

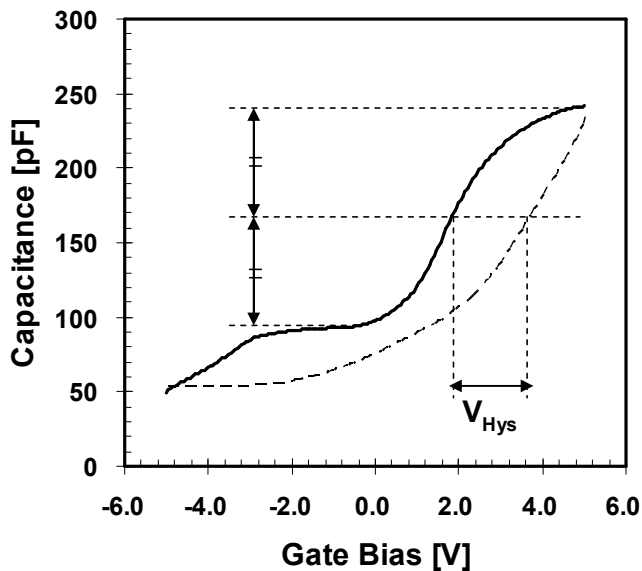


Fig. 5-46 ヒステリシス算出方法の概略図

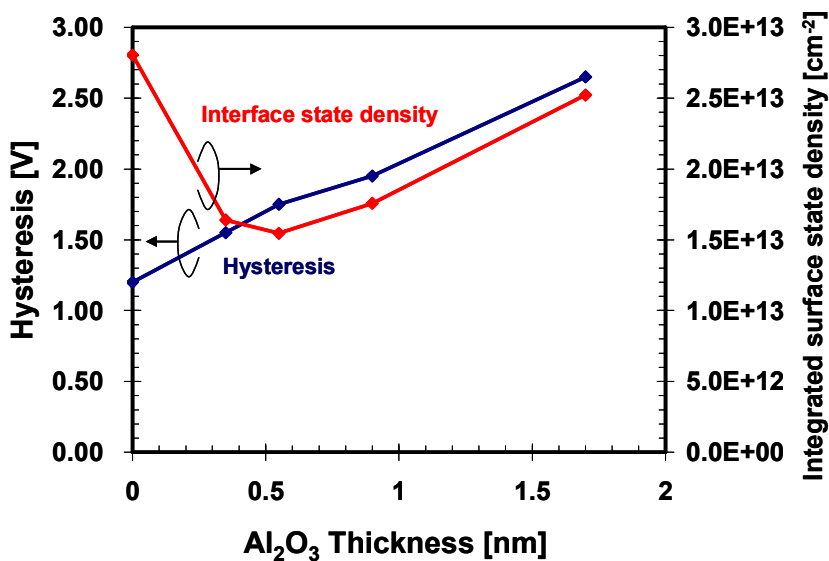


Fig. 5-47 各サンプルの C-V カーブのヒステリシスおよび界面準位密度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚依存性

#### 5.4.4. 界面準位密度とパッシベーション層厚に関するモデルの総括

AIP パッシベーション層の自然酸化によって得られる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位の関係についてこれまで説明してきた、我々が考えるモデルをまとめておく。まず薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層領域においては As 酸化物が最も界面準位に対して影響するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚を増大させることで As 酸化物が抑制され、界面準位も減少していく。薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においてはパッシベーション膜中の欠陥準位の影響も少なく、比較的よいモホロジーを保てるが、一定の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚を超えるあたりで表面に微小なグレインが生じ初め、これらはその後の ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜との間に欠陥を生じ、結果として界面準位の増大を引き起こす。また、パッシベーション層における膜中トラップの影響が増大するため、厚い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域における界面準位密度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚の増加に伴って増大する。このようなモデルの概略図を Fig. 5-48 に示す。

ここまで、AIP パッシベーション層の自然酸化で得られる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位密度との関係について議論し、実験結果をある程度説明できるモデルを立てた。薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域については As 酸化物ピーク比率と界面準位密度との間に強い相関があることを示し、AIP パッシベーションによって As 酸化物の形成を抑制することが界面準位密度の低減に有効であることを確かめた。一方厚い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においても、表面テラス上の RMS に注目し、AIP パッシベーション層成長時間を長くすることによる表面テラス上のモホロジーの劣化と界面準位の増大の間に相関があることを確かめた。また、C-V カーブのヒステリシスの増大と界面準位の増加についても相関があることを確かめ、厚い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域における界面準位密度の増大に、パッシベーション膜中トラップとモホロジー劣化の双方が関わっていることを明らかにした。まとめると、AIP パッシベーションによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成、およびその膜厚制御により界面準位密度の低減に成功し、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位密度の関係から、界面準位の起源について根拠を与えることができたという点で非常に意義のある内容であったと言える。

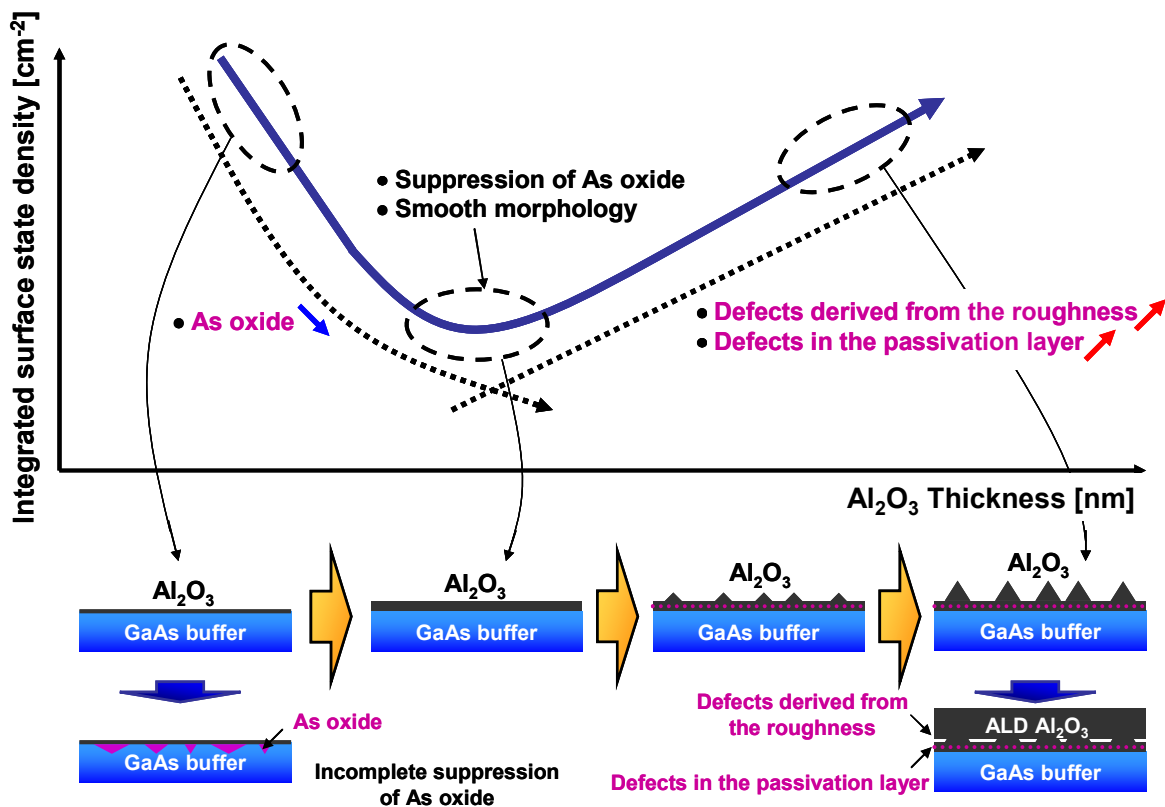


Fig. 5-48 AIP パッシベーションによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位の関係を説明するモデルの概念図



## 5.5. 本章のまとめ

AIP パッシベーションは Al 系材料であるため、パッシベーション層の優先酸化による下地 GaAs の酸化抑制が期待でき、また一方で III-V 族材料であるため、単に Al を成長した場合に比べてモホロジーの改善が期待された。同じ TMA 分圧における AIP パッシベーション層のモホロジーは Al のみを用いたパッシベーション層のモホロジーに比べて大幅に改善しており、さらに成長温度を低下させることでさらにラフネスを低減することができた。しかしながら一定以下の温度においては AIP の成長そのものが不十分であり、良好なモホロジーで十分な AIP パッシベーション層を成長するためには適切な成長温度が存在することがわかった。また、モホロジーを改善することで、自然酸化後のパッシベーション層における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成を改善できることも明らかになった。さらにこのことによって PL 発光強度も増大し、成長温度によるパッシベーション層のモホロジーが界面特性に対して非常に重要であり、成長温度を最適化することでモホロジーの改善およびそれに伴う  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成や PL 発光強度などの特性向上が可能であることがわかった。

本研究のテーマである表面パッシベーションは通常の結晶成長と異なり非常に層厚が薄く、表面・界面の構造評価には注意を払わなければならない。本研究では角度分解 XPS 法を用い、パッシベーション層近傍の層構造に対して詳細な解析を行った。その結果、AIP パッシベーション層と GaAs バッファ層界面に残留 AIP 層と P 原子の拡散により生じた GaP 層を考慮した層構造モデルが最もよく実験結果を説明できることを示した。またその層構造モデルによって各層厚を計算した結果、AIP パッシベーション層の自然酸化により得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の厚さは AIP 成長時間の増加とともに増大するという、直感的に理解しやすい結果が得られた。

表面パッシベーションの目標は界面準位密度の低減である。そのため界面準位の議論がどれだけ信用に値するかは重要であり、特に C-V カーブの低周波極限と高周波極限、理論容量値に関する議論は界面準位の算出に直接関わってくる内容であるため十分に紙面を割いて説明を行った。その他、界面準位の議論を行うにあたりデータの再現性や MOS プロセスなどについても検討を行い、データの信頼性の向上に努めた。このような十分な前準備があって初めて、界面準位の議論は意味を持つ。

Terman 法により計算した界面準位密度は、角度分解 XPS 解析によって得られた値によれば、パッシベーション層の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚 0.55 nm において極小点をとった。界面準位密度がパッシベーション層厚に対して極小点をもつ理由を説明する要素として、As 酸化物、パッシベーション層のモホロジー、膜中トラップ準位を考えた。これら各要素と界面準位密度との相関について調べたところ、薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においては As 酸化物の低減による界面準位抑制効果が、厚い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においてはモホロジーの劣化とパッシベーション膜中トラップの増加による界面準位増大効果が支配的であることが確かめられた。

本章は、AIP パッシベーション処理によって GaAs MOS の界面準位の低減を実現しただけでなく、パッシベーション層厚と界面準位の関係について考察を行い、その関連性を説明付ける物理的起源について一定の回答を与えた点で非常に意義のある結果であると言える。残念ながら n-GaAs MOS におけるトップデータを示すには至らなかったが、本章で得られた知見は今後更なる界面準位低減を目指すにあたり一定の手がかりを与えるであろう。

## Chapter 6 まとめと結論

本研究で提案した MOVPE *in situ* パッシベーションは既存の MOVPE 装置において容易に実行可能な処理であり、この簡便性は産業への応用を考える上で重要なアドバンテージであるといえる。またその効果については、最終的に GaAs 表面における As 酸化物の低減および界面準位の低減を実現した。このことにより、本研究は実用的な GaAs MOS プロセスの確立に対して一つのアプローチを与えたことになる。さらに本研究においては、MOVPE *in situ* パッシベーションの開発の過程において、数々の重要な知見と結果を示すことができた。本章では本研究のまとめとして、これらの内容を簡潔に振り返り、最後に今後の展望を述べて結びとする。

最初に取り組んだ *in situ* H<sub>2</sub>S 処理においては、H<sub>2</sub>S の供給および遮断により、MOVPE において世界で始めて GaAs (001) 表面における c(8×2) 表面再構成を実現することに成功した。c(8×2) 表面再構成は表面 As 組成が低く、表面における As 酸化物の低減が期待される。しかしながら実際は、c(8×2) 表面再構成のみでは GaAs 表面の As 酸化物の生成が大気暴露下で抑制しきれず、電気特性の改善も不十分であった。このように *in situ* H<sub>2</sub>S 処理は MOVPE リアクタ内で初めて c(8×2) 表面再構成を得ることはできたが、電気特性の改善に関する限界も明らかになった。

As 酸化物の完全な低減を目指して次に取り組んだのが、リアクタ内での TMA 供給による Al パッシベーションである。TMA の熱分解により生じる Al は非常に強い還元作用を持ち、パッシベーション層として用いることで下地 GaAs 層の酸化を抑制し、Al パッシベーション層自身は酸化されて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜となることが期待される。このような Al パッシベーションを c(8×2) 表面再構成表面に対して行うことで、As 酸化物の完全な抑制を実現した。As 酸化物の抑制にあたって、表面 As 組成が最も高い c(4×4) 表面再構成に対し Al パッシベーションを行ったところ As 酸化物が低減できず、AlAs の生成も確認された。このことから、As 酸化物の完全な低減および大気暴露後のパッシベーション層において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成を向上させるためには c(8×2) 表面再構成と Al パッシベーションの双方が必要であることが明らかになった。しかし一方で、界面準位に関する諸特性においてはまたしても改善が見られなかった。C-V カーブの高周波における蓄積容量についてはほとんど改善せず、PL 発光強度はむしろ悪化する結果になった。この理由として、Al パッシベーション層のモホロジーが非常に悪く、このことがパッシベーション層/半導体界面や ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜/パッシベーション層におけるバンド間準位の起源となっていることが予想される。そのため、Al 系材料を用いてより良いモホロジーを目指す必要があった。

AIP は Al 系材料であり、As 以外の V 族である P を用いているため、As フリーな状態を保ちつつモホロジーの改善が期待できる。AIP パッシベーション層は Al のみを用いたパッシベーション層に対して大幅なモホロジーの改善が得られ、また成長温度や原料分圧を最適化することで更なるモホロジーの改善が可能であることがわかった。さらに AIP パッシベーション層のモホロジーの改善によってパッシベーション層中の未酸化 AIP の低減および PL 発光強度の増大が確認された。

パッシベーション層厚と界面準位の議論については、議論の信頼性を向上させるため、角度分解 XPS による表面・界面層構造の詳細な解析、また一方で、Terman 法による界面準位密度の算出にあたり非常

に重要な C-V カーブの低周波極限, 高周波極限, 理論容量値に関する議論, MOS プロセスや熱処理条件, データの再現性などについて多くの検討を行った. このように十分な前準備を行うことにより, 本研究の最後に示した, AIP パッシベーションによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位の相関関係に関する議論の妥当性を担保できた. 本研究で示した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚と界面準位の関係を説明するモデルは, 界面準位密度が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚の変化に対し極小点を示したことについて以下のような説明を与える.

すなわち, 薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  領域においては層厚の増大がもたらす確実なパッシベーションによる As 酸化物の低減, およびそれに伴う界面準位の減少が支配的になるが, 一定のパッシベーション層厚を超えると, 今度はパッシベーション膜中トラップ, および表面のラフネスに由来する準位などによる影響が支配的になる. そのため, As 酸化物が十分に低減され, 一方でパッシベーション膜中トラップおよび表面ラフネス由来の準位がそれほど多くない領域において, 界面準位が極小値を示すと考えられる. 今回の実験結果によれば, そこでの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層厚は 0.55 nm であった.

本研究は, AIP パッシベーション処理によって GaAs MOS の界面準位の低減を実現しただけでなく, パッシベーション層厚と界面準位の関係について考察を行い, その関連性を説明付ける物理的起源について一定の回答を与えた点で非常に意義のある結果であると言える. 今後更なる界面準位の低減を目指すに当たり, 課題となるのはやはり AIP パッシベーション層の膜質である. 現状の AIP パッシベーション層には非常に多くの準位が存在していると思われ, それらは主に AIP パッシベーション層がエピタキシャル成長ではなくデポジッションライクな成長をしていることにより, 多くの未結合手が存在しているためであると考えられる. AIP パッシベーション層の膜質向上のためにはパルスインジェクション (PI) などの, ALD ライクな新規成長手法を考える必要があり, 今後とも研究する余地がある. 本研究で得られた知見とノウハウはこれらの課題に取り組むにあたって重要な指針を与えるであろう.

## APPENDIX A. 角度分解 XPS 法

角度分解 XPS における各元素組成の検出角依存性は式(2.38)や(2.39)などで表されるが、実際に用いた計算式を2つのモデルに対して示す。式中の変数は以下の通りである。

$\lambda$ : GaAs における光電子の非弾性自由行程

$X_C$ : コンタミ層における C 組成

$X_{Layer}^{Content}$ : 各 layer における content の組成(ex.  $X_{GaAs}^{Ga}$ )

### A. 1. AIP, GaP 両方を考慮に入れたモデル.

式中の定数は以下の通りである。

$Z_1$ : コンタミ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面の深さ

$Z_2$ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AIP 界面の深さ

$Z_3$ : AIP/GaP 界面の深さ

$Z_4$ : GaP/GaAs 界面の深さ

各元素組成の検出角依存性は以下のように表される。

C 組成:

$$X_C \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 1})$$

O 組成:

$$(1 - X_C) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{Al_2O_3}^O \left[ \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 2})$$

Ga 組成:

$$X_{GaP}^{Ga} \left[ \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_4}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{GaAs}^{Ga} \exp\left(-\frac{Z_4}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (\text{A. 3})$$

As 組成:

$$X_{GaAs}^{As} \exp\left(-\frac{Z_4}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (\text{A. 4})$$

Al 組成:

$$X_{Al_2O_3}^{Al} \left[ \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{AIP}^{Al} \left[ \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A.5})$$

P 組成:

$$X_{AIP}^P \left[ \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{GaP}^P \left[ \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_4}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A.6})$$

## A. 2. AIPのみを考慮に入れたモデル.

式中の定数は以下の通りである.

$Z_1$ : コンタミ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面の深さ

$Z_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /AIP 界面の深さ

$Z_3$ : AIP/GaAs 界面の深さ

各元素組成の検出角依存性は以下のように表される.

C 組成: AIP, GaP 両方を考慮に入れた場合と同じ

$$X_C \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 7})$$

O 組成: AIP, GaP 両方を考慮に入れた場合と同じ

$$(1 - X_C) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^O \left[ \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 8})$$

Ga 組成:

$$X_{\text{GaAs}}^{\text{Ga}} \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (\text{A. 9})$$

As 組成:

$$X_{\text{GaAs}}^{\text{As}} \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (\text{A. 10})$$

Al 組成: AIP, GaP 両方を考慮に入れた場合と同じ

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}} \left[ \exp\left(-\frac{Z_1}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) \right] + X_{\text{AIP}}^{\text{Al}} \left[ \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 11})$$

P 組成:

$$X_{\text{AIP}}^{\text{P}} \left[ \exp\left(-\frac{Z_2}{\lambda \sin \theta}\right) - \exp\left(-\frac{Z_3}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad (\text{A. 12})$$

## APPENDIX B. Terman 法プログラム

高木研から頂いた Terman 法プログラムは SiGe や InGaAs 用であったので、これを GaAs 用に改変する必要があった。ここでは各改変部について簡単に説明する。新規に測定プログラムを作成する際の参考となれば幸いである。

### B.1. 真性キャリア濃度および各種物性値

半導体の真性キャリア濃度は以下の式で表される。式の見易さのため、以降では真性キャリア濃度の 2 乗を取り扱う。

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{B.1})$$

ここで  $N_C$ ,  $N_V$  はそれぞれ価電子帯および伝導帯の状態密度,  $k_B$  はボルツマン定数,  $T$  は絶対温度,  $E_g$  はバルク材料のバンドギャップである。  $N_C$  および  $N_V$  は

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{B.2})$$

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{B.3})$$

で表される。  $h$  はプランク定数,  $m_h$  および  $m_e$  はそれぞれホールと電子の有効質量である。 (B.2) および (B.3) を (B.1) に代入すると、結局真性キャリア濃度は

$$n_i^2 = 4 \left( \frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{B.4})$$

となる。この式に各種値を代入し、プログラム中の真性キャリア濃度として用いている。その際、通常キャリア濃度は  $\text{cm}^{-3}$  の単位で扱うことが多いが、ここで得られる真性キャリア濃度が  $\text{m}^{-3}$  の単位であることに注意する必要がある。また、真性キャリア濃度のほか、チャネル材料に依存する各種物性値についても適切に変更する必要がある。本研究の解析において用いた値を各物性値とあわせて [Table B-I](#) にまとめる。

Table B-I Terman 法プログラムにおいて用いた各種定数値および物性値[7]

プランク定数	$h$	$6.626 \times 10^{-34} \text{ [m}^2\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$
ボルツマン定数	$k_B$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ [m}^2\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}\text{]}$
真空の誘電率	$\epsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12} \text{ [m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2\text{]}$
電子の有効質量(GaAs)	$m_e$	0.067
正孔の有効質量(GaAs)	$m_h$	0.62
比誘電率(GaAs)	$\epsilon_{\text{GaAs}}$	13.1
比誘電率( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	8.5

ところで、真性キャリア濃度が  $n_i$  である半導体材料の室温(300 K)における空乏層幅  $W_d$  は、

$$W_d = 2\sqrt{\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 k_B T \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)}{q^2 N_A}} \quad (\text{B. 5})$$

で表される。  $\varepsilon_s$  は半導体の比誘電率で、  $N_A$  は半導体のドーパ濃度である。 ちなみに本研究における GaAs バッファ層(ドーパ濃度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )における空乏層幅はおよそ  $1.9 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、すなわち 190 nm 程度となり、本研究のように n-GaAs バッファ層を 500nm 積むことにより、空乏層が GaAs 基板/GaAs バッファ層界面に到達することがなくなり、基板/バッファ層界面の影響を除去できることになる。

## B. 2. ゲート電極とチャネル層の仕事関数差

理想 MOS 構造においてはゲート電界が 0V の場合バンドベンディングは生じないが、実際はゲート電極とチャネル層の仕事関数差により、ゲート電界を印加しない時点ですでにバンドベンディングは生じている。これを考慮に入れるため、ゲート電極とチャネル層の仕事関数差が重要になる。仕事関数差を求めるには、ゲート電極の仕事関数  $W_m$ 、チャネル層のバンドギャップ  $E_g$ 、電子親和力  $\chi_s$ 、フェルミ準位  $E_F$  が必要になる。用いた各種物性値を Table B-II に、MOS 界面におけるバンドラインナップを Fig. B-1 に示す。ゲート電極とチャネル層の仕事関数差  $W_{ms}$  は

$$W_{ms} = E_F + \left[ (W_m - \chi_s) - \frac{E_g}{2} \right] \quad (\text{B. 6})$$

で表される。ここでのフェルミ準位  $E_F$  はミッドギャップからの値であることに注意したい。プログラム中では、キャリア密度の変数となるフェルミ準位  $E_F$  を除いた各種物性値に Table II に示す値を代入して計算に用いている。

Table A-II 仕事関数差の計算に用いた各種物性値

仕事関数(Au)	$W_m$	5.1	[eV]
バンドギャップ(GaAs)	$E_g$	1.424	[eV]
電子親和力(GaAs)	$\chi_s$	4.07	[eV]

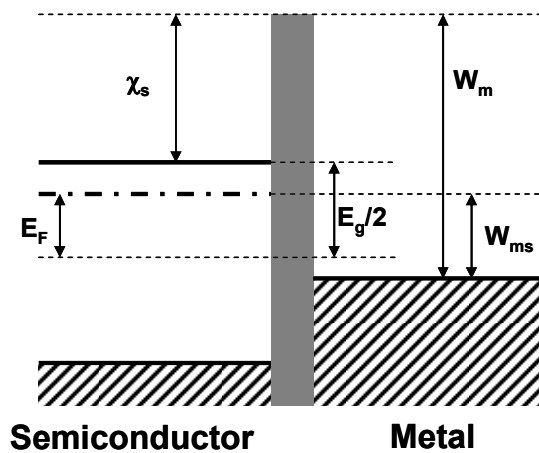


Fig. B-1 MOS 界面におけるバンドラインナップと各種物性値 Reference

## References

- [1] Intel Home Page: <http://www.intel.com/jp/intel/history.pdf>.
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 edition.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors 2008 edition.
- [4] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band Parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 5815.
- [5] Chen Li, Guangli Luo, Zhinong Liu, Peiyi Chen, Pei-Hsin Tsien, Thin Solid Films, "Novel/strained Si/relaxed SiGe channel PMOSFETs," *Thin Solid Films*, **409** (2002) 112.
- [6] W. P. Bai, N. Lu, D. -L. Kwong, "Si Interlayer Passivation on Germanium MOS Capacitors With High- $\kappa$  Dielectric and Metal Gate," *IEEE Electron Devices Lett.*, **26** (2005) 378.
- [7] 平井平八郎, 犬石嘉雄, 成田賢仁, 安藤慶一, 家田正之, 浜川圭弘, 電気電子材料, (オーム社, 1991)
- [8] S. Oktyabrsky, V. Tokranov, S. Koveshnikov, M. Yakimov, R. Kambhampati, H. Bakhru, R. Moore, W. Tsai, "Interface properties of MBE-grown MOS structures with InGaAs/InAlAs buried channel and *in-situ* high- $\kappa$  oxide," *J. Crystal Growth*, **311** (2009) 1950.
- [9] R. J. W. Hill, R. Droopad, D. A. J. Moran, X. Li, H. Zhou, D. Macintyre, S. Thoms, O. Ignatova, A. Asenov, K. Rajagopalan, P. Fejes, I. G. Thayne, M. Passlack, "1 $\mu$ m gate length, In<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As channel, thin body n-MOSFET on InP substrate with transconductance of 737 $\mu$ S/ $\mu$ m," *Electron. Lett.*, **44** (2008) 498.
- [10] T. Miura, S. Hiyamizu, T. Fujii, K. Nanbu, "A New Field-Effect Transistor with Selectively Doped GaAs/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As Heterojunctions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) L225.
- [11] K. -W. Lee, P. -W. Sze, Y. -J. Lin, N. -Y. Yang, M. -P. Houg, Y. -H. Wang, "InGaP/InGaAs Metal-Oxide-Semiconductor Pseudomorphic High-Electron-Mobility Transistor With a Liquid-Phase-Oxidized InGaP as gate dielectric," *IEEE Electron Devices Lett.*, **26** (2005) 864.
- [12] M. Alomari, F. Medjdoub, J. -F. Carlin, E. Feltin, N. Grandjean, A. Chuvilin, U. Kaiser, C. Gaquiere, E. Kohn, "InAlN/GaN MOSHEMT With Self-Aligned Thermally Generated Oxide Recess," *IEEE Electron Devices Lett.*, **30** (2009) 1131.
- [13] L. G. Meiners, H. H. Wieder, "Semiconductor surface pasivation," *Mater. Sci. Rep.*, **3** (1988) 139.
- [14] K. Martens, W. F. Wang, A. Dimoulas, G. Borghs, M. Meuris, G. Groeseneken, H. E. Maes, "Determining weak Fermi-level pinning in MOS devices by conductance and capacitance analysis and application to GaAs MOS devices," *Solid-State Electron.*, **51** (2007) 1101.
- [15] G. K. Dalapati, Y. Tong, W. -Y. Loh, H. K. Mun, B. J. Cho, "Electrical and Interfacial Characterization of Atomic Layer Deposited High- $\kappa$  Gate Dielectrics on GaAs for Advanced CMOS Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, **54** (2007) 1831.
- [16] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C. Y. Su, "Unified defect model and beyond," *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 1019.
- [17] G. Hirsch, P. Kruger, J. Pollmann, "Surface passivation of GaAs(001) by sulfur: ab initio studies," *Surf. Sci.* **402** (1998) 778.
- [18] M. J. Hale, S. I. Yi, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of gallium oxide deposition and oxidation on GaAs(001)-c(2 $\times$ 8)/(2 $\times$ 4)," *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 6719.
- [19] 河東田 隆, 半導体評価技術 (産業図書, 1989).



- [20] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, T. Gmitter, "Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surface," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 439.
- [21] B. J. Skromme, C. J. Sandroff, E. Yablonovitch, T. Gmitter, "Effects of passivating ionic films on the photoluminescence properties of GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 2022.
- [22] Y. Fujisaki, "Control of GaAs/SiO<sub>2</sub> interface through sulfur passivation and a photo-CVD process," *Appl. Surf. Sci.*, **54** (1992) 95.
- [23] G. Eftekhari, "Sulfur passivation of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/GaAs metal oxide semiconductor structures," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B18** (2000) 2569.
- [24] Y. Tao, A. Yelon, E. Sacher, Z. H. Lu, M. J. Graham, "S-passivated InP(001)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 2669.
- [25] P. S. Dutta, K. S. Sangunni, H. L. Bhat, "Sulfur passivation of gallium antimonide surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 1695.
- [26] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, K. Akita, "Adsorption and desorption of sulfur on a GaAs(001) surface by H<sub>2</sub>S exposure and heat treatment," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** (1991) 1535.
- [27] Y. Ould-Metidji, L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, "Nitridation of GaAs(100) substrates and Ga/GaAs systems studied by XPS spectroscopy," *Appl. Phys. Sci.*, **212** (2003) 614
- [28] T. Haimoto, T. Hoshii, S. Nakagawa, M. Takenaka, S. Takagi, "Fabrication and characterization of metal-insulator-semiconductor structures by direct nitridation of InP surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 012107
- [28] E. O'Connor, R. D. Long, K. Cherkaoui, K. K. Thomas, F. Chalvet, I. M. Povey, M. E. Pemble, P. K. Hurley, "In situ H<sub>2</sub>S passivation of In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP metal-oxide-semiconductor capacitors with atomic-layer deposited HfO<sub>2</sub> gate dielectric," *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 022902.
- [29] J. Riikonen, J. Sormunen, H. Koskenvaara, M. Mattila, M. Sopanen, H. Lipsanen, "Passivation of GaAs surface by ultrathin epitaxial GaN layer," *J. Crystal Growth*, **272** (2004) 621.
- [30] S. Pal, S. M. Shivaprasad, Y. Aparna, B. R. Chakraborty, "Phosphorous passivation of In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As using MOVPE and characterization of Au-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)- In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As MIS capacitor," *Appl. Surf. Sci.*, **245** (2005) 196.
- [31] A. Aierken, J. Riikonen, M. Mattila, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, "GaAs surface passivation by ultra-thin epitaxial GaP layer and surface As-P exchange," *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6232
- [32] K. Vaccaro, H. M. Dauplaise, A. Davis, S. M. Spaziani, J. P. Lorenzo, "Indium phosphide passivation using thin layers of cadmium sulfide," *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 527
- [33] M. Zhu, C. -H. Tung, Y. -C. Yeo, "Aluminum oxynitride interfacial passivation layer for high-permittivity gate dielectric stack on gallium arsenide," *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 202903.
- [34] M. Mutoh, N. Tsurumi, H. Hasegawa, "Effects of Initial Surface Reconstruction on Silicon Interface Control Layer Based Passivation of (001)GaAs Surface Studied in an Ultrahigh-Vacuum Multichamber System," *Jpn. J. Appl. Sci.*, **38** (1999) 2538.
- [35] M. Zhu, H. -C. Chin, C. -H. Tung, Y. -C. Yeo, "In Situ Silane Passivation of Gallium Arsenide and Deposition of High-Permittivity Gate Dielectric for MOS Applications," *J. Electrochemical Society*, **154** (2007) H879.
- [36] 村田好正, 表面物理学, (朝倉書店, 2003).

- [37] V. P. LaVella, M. R. Krause, Z. Ding, P. M. Thibado, "Arsenic-rich GaAs(001) surface structure," *Surf. Sci. Rep.* **60** (2005) 1.
- [38] A. Ohtake, "Surface reconstruction on GaAs(001)," *Surf. Sci. Rep.*, **63** (2008) 295
- [39] Y. Nakno, N. Negoro, H. Hasegawa, "Strong Photoluminescence and Low Surface State Densities on Clean and Silicon Deposited (001) Surfaces of GaAs with (4×6) Reconstruction," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 2542.
- [40] S. Anantathanasarn, H. Hasegawa, "Pinning-free GaAs MIS structures with Si interface control layers formed on (4×6) reconstructed (001) surface," *Appl. Surf. Sci.*, **216** (2003) 275.
- [41] T. Yasuda, N. Miyata, A. Ohtake, "Influence of initial surface reconstruction on the interface structure of HfO<sub>2</sub>/GaAs," *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2008) 7565.
- [42] Y. Xuan, Y. Q. Wu, P. D. Ye, "High-Performance Inversion-Type Enhancement-Mode InGaAs MOSFET With Maximum Drain Current Exceeding 1A/mm," *IEEE Electron Devices Lett.*, **29** (2008) 294.
- [43] L. M. Terman, "An investigation of surface states at a Silicon/Silicon Oxide interface employing Metal-Oxide-Silicon Diodes," *Solid-State Electronics*, **5** (1962) 285.
- [44] E. H. Nicollian, A. Goetzberger, A. D. Lopez, "Expedient method of obtaining interface state properties from MIS conductance measurements," *Solid-State Electronics*, **12** (1969) 937.
- [45] K. Martens, W. Wang, K. De Keersmaecker, G. Borghs, G. Groeseneken, H. Maes, "Impact of weak Fermi-level pinning on the correct interpretation of III-V MOS C-V and G-V characteristics," *Microelectronic Engineering*, **84** (2007) 2146. (内容確認)
- [46] 日本表面科学会, "X線光電子分光法", 丸善 (1998).
- [47] N. Martensson, A. Nilsson, "On the origin of core-level binding energy shifts," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75** (2009) 209.
- [48] S. Robert R. S. Yih, B. D. Ratner, "A comparison of two angular dependent ESCA algorithms useful for constructing depth profiles of surfaces," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **43** (1987) 61
- [49] V. Ignatova, A. Stanchev, "Analysis of a quadratic algorithm for the angular-resolved XPS method for depth profiling," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **122** (2002) 115.
- [50] S. Arabasz, E. Bergignat, G. Hollinger, J. Szuber, "XPS study of surface chemistry of epitaxial GaAs(001) surface after (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> passivation," *Vac.* **80** (2006) 888.
- [51] H. Oigawa, J. -F. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Sakai, A. Koma, "Studies on an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Treated GaAs Surface Using AES, LEELS and RHEED," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L340.
- [52] D. Paget, J. E. Bonnet, V. L. Berkovits, P. Chiaradia, J. Avila, "Sulfid-passivated GaAs(001). I. Chemistry analysis by photoemission and reflectance anisotropy spectroscopies," *Phys. Rev.*, **B53** (1996) 4604.
- [53] A. Ohtake, "Structure and composition of Ga-rich (6×6) reconstruction on GaAs(001)," *Phys. Rev.*, **B75** (2007) 153302.
- [54] I. Kamiya, D. E. Aspnes, L. T. Florez, J. P. Harbison, "Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs structures in ultrahigh vacuum," *Phys. Rev.*, **B46** (1992) 15894.
- [55] M. Pristovsek, M. Zorn, M. Weyers, "In situ study of GaAs growth mechanisms using tri-methyl gallium and tri-ethyl gallium precursors in metal-organic vapor phase epitaxy," *J. Crystal Growth*, **262** (2004) 78.
- [56] A. Ohtake, P. Kocan, J. Nakamura, A. Natori, N. Koguchi, "Kinetics in Surface Reconstruction on GaAs (001)," *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 236105.

- [57] D. E. Aspens, A. A. Studna, "Anisotropies in the Above-Band-GaP Optical Spectra of Cubic Semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1956.
- [58] H. Hasegawa, T. Saitoh, S. Konishi, H. Ishii, H. Ohno, "Correlation between Photoluminescence and Surface-State Density on GaAs Surfaces Subjected to Various Surface Treatments," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L2177.
- [59] T. Saitoh, H. Iwadata, H. Hasegawa, "*In Situ* Surface State Spectroscopy by Photoluminescence and Surface Current Transport for Compound Semiconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 3750.
- [60] L. Pevesi, M. Guzzi, "Photoluminescence of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy," *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 4779.
- [61] B. Adamowicz, K. Ikeya, M. Mutoh, T. Saitoh, H. Fujikura, H. Hasegawa, "Photoluminescence characterization of air exposed AlGaAs surface and passivated *ex situ* by ultrathin silicon interface control layer," *Physica*, E **2** (1998) 261.

## 本研究に関する発表等 **Related Publications**

### **Journal Paper:**

- [1] Yuki Terada, Momoko Deura, Yukihiro Shimogaki, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, “*In situ* passivation of GaAs surface with aluminum oxide with MOVPE,” *J. Crystal Growth* **310** (2008) 4808.
- [2] Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “*In situ* anti-oxidation treatment in GaAs MOVPE by As desorption and passivation with AIP,” *J. Crystal Growth* (2009) (in press).
- [3] Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaAs with AIP Surface Passivation Layer for Improved Metal Oxide Semiconductor Characteristics,” *Jpn. J. Appl. Phys.* (2009) (accepted).

### **Proceedings of International Conferences:**

- [4] Yuki Terada, Momoko Deura, Yukihiro Shimogaki, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, “*In situ* passivation of GaAs surface with aluminum oxide with MOVPE,” *14th International Conference on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIV)*, Metz, France, Jun. 2008.
- [5] Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “*In situ* anti-oxidation treatment in GaAs MOVPE by As desorption and passivation with AIP,” *14th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-14)*, Lake Geneva, Wisconsin, USA, Aug. 2008
- [6] Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaAs with AIP Surface Passivation Layer for Improved Metal Oxide Semiconductor Characteristics,” *2009 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2009)*, Miyagi, Japan, Sep. 2009
- [7] Yuki Terada, Yukihiro Shimogaki, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Improvement of GaAs MIS characteristics with the optimum thickness of AIP *in situ* passivation layer,” *15th International Conference on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XV)*, Lake Tahoe, Nevada, USA, May 2010 (accepted)

### **Proceedings of Domestic Conferences, Symposiums:**

- [8] 寺田雄紀, 出浦桃子, 杉山正和, 霜垣幸浩, 中野義昭, “MOVPE における *in situ* 硫黄被膜による GaAs(001)表面の酸化抑制”, 春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2008 年 3 月, 29a-M-6.
- [9] Yuki Terada, Momoko Deura, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “*In situ* passivation of GaAs surface with aluminum oxide in MOVPE,” *27th Electronic Materials Symposium (EMS 27)*, ラフォーレ修善寺 (静岡県伊豆市), 2008 年 7 月, B-10.

- [10] 寺田雄紀, 出浦桃子, 霜垣幸浩, 杉山正和, 中野義昭, “アルミニウム原料を用いた GaAs(001)面の MOVPE 内 *in situ* パッシベーション”, 秋季第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学 (愛知県春日井市), 2008 年 9 月, 3a-CF-20.
- [11] 寺田雄紀, 出浦桃子, 霜垣幸浩, 杉山正和, 中野義昭, “MOVPE における酸化アルミニウムによる GaAs(001)面の *in situ* パッシベーション”, 化学工学会第 40 回秋季大会, 東北大学 (宮城県仙台市), 2008 年 9 月, S38-T313.
- [12] 寺田雄紀, 出浦桃子, 霜垣幸浩, 杉山正和, 中野義昭, “MOVPE における *in situ* H<sub>2</sub>S 処理および Al 終端処理による GaAs の表面酸化抑制”, 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (茨城県つくば市), 2009 年 3 月, 2p-J-7.
- [13] Yuki Terada, Momoko Deura, Yukihiko Shimogaki, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, “Suppression of GaAs(001) surface oxidation by *in situ* H<sub>2</sub>S treatment and aluminum termination with MOVPE,” *28th Electronic Materials Symposium (EMS 28)*, ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県守山市), 2009 年 7 月, E-9.
- [14] 寺田雄紀, 出浦桃子, 霜垣幸浩, 中野義昭, 杉山正和, “MOVPE における *in situ* AIP パッシベーションによる GaAs 表面準位抑制”, 秋季第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山大学 (富山県富山市), 2009 年 9 月, 11a-C-10.
- [15] 寺田雄紀, 出浦桃子, 霜垣幸浩, 中野義昭, 杉山正和, “AIP および H<sub>2</sub>S を用いた GaAs 表面の MOVPE 反応炉内 *in situ* パッシベーション”, 化学工学会第 41 回秋季大会, 広島大学 (広島県東広島市), 2009 年 9 月, S45-T117.
- [16] 寺田雄紀, 霜垣幸浩, 中野義昭, 杉山正和, “GaAs MOS 特性改善に向けた MOVPE による *in situ* AIP パッシベーション”, 2009 年応用物理学会結晶工学分科会年末講演会, 学習院大学 (東京都豊島区).
- [17] 寺田雄紀, 霜垣幸浩, 竹中充, 高木信一, 中野義昭, 杉山正和, “MOVPE *in situ* AIP パッシベーション層の膜厚最適化による GaAs MOS の界面準位低減”, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (神奈川県平塚市), (2010 年 3 月発表予定).

## 謝辞 Acknowledgement

本研究は研究室内外の多くの方々の協力のもと成り立っており、この場を借りてお礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、研究方針の決定、論文執筆、学会発表など、研究活動のおよそ全てに対し絶えず親身なご指導を頂いた杉山正和准教授に、まず感謝申し上げます。研究室として新規に取り組むテーマであり、研究室内に先行研究者がいない状況でしたので、杉山正和准教授の指導なくして本研究の適切な進行と発展はあり得ませんでした。心からの感謝を申し上げます。

中野義昭教授には、本研究を進めるにあたりミーティングや学会発表などの要所で数々の有益なご助言を頂きましたので、厚く感謝申し上げます。

また、種村拓夫講師にはミーティングで数々のご助言を頂いたのみならず、研究姿勢についても学ぶところが多く、この場を借りて感謝申し上げます。

霜垣幸浩准教授には、霜垣研究室の様々な設備を使用させていただき、また結晶成長関係のミーティングの際には多くの有益なご助言を頂きました。ありがたく感謝を申し上げます。

高木信一教授には、電気特性の評価など、本研究における重要な議論に関して多くの的確なご助言を頂きました。厚く感謝申し上げます。

肥後昭男助教、渡辺健太郎助教からは、異なる分野からの目線での的確なご助言を頂きましたので、ありがたく感謝申し上げます。

久保田正則助教には、日ごろにこやかに接していただき、また武田先端知ビルを利用させていただく度ごとに非常にお世話になりました。心より感謝申し上げます。

また、日頃の研究生活を共にさせていただき、また各種装置の保守などにおいてもお世話になった、中野・杉山・種村研究室のメンバーの方々全てに厚く感謝申し上げます。

本研究は、経済産業省の戦略的技術開発(ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発ーうち新材料・新構造ナノ電子デバイス<III-V MISFET/III-V-On-Insulator (III-V-OI) MISFET の研究開発>)プロジェクトを通じ、学外の諸企業の方々からも大変多くのご助言を頂いております。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

最後になりましたが、研究室以外の日常生活でお世話になった友人達や家族、恋人に感謝すると共に、学部時代からの3年間、中野・杉山・種村研においてこれまで私と関わってくださった全ての方々に、改めて心からの感謝を申し上げ、謝辞の結びとさせていただきます。ありがとうございました。