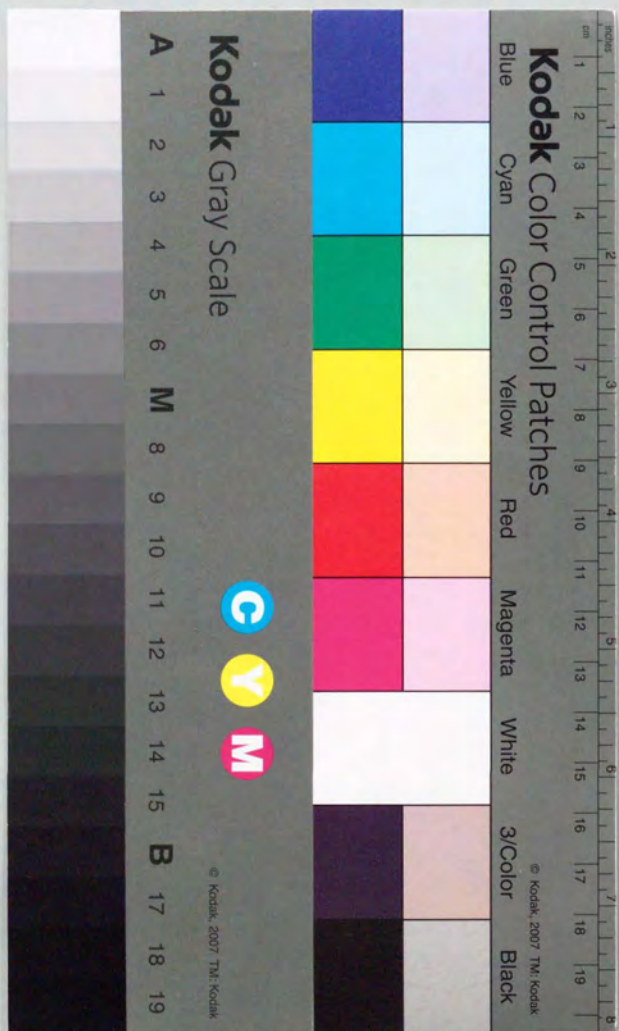


超高真空一貫プロセスにおける化合物半導体の
エッチング過程と再成長界面に関する研究

角屋 豊



学位請求論文

超高真空一貫プロセスにおける化合物半導体の
エッチング過程と再成長界面に関する研究

1996年

角屋 豊

目次

第1章 序論

1-1 本研究の位置付け	1
1-1-1 化合物半導体の超高真空一貫プロセス—歴史的背景と期待	1
1-1-2 本研究の位置付け	3
1-2 関連した研究の状況	5
1-3 本研究の目的と本論文の構成ならびに超高真空プロセス装置	9
1-3-1 本研究の目的と本論文の構成	9
1-3-2 本研究で用いる超高真空プロセス装置	11

第2章 化合物半導体のガスエッチングにおける選択性と真空中でのパターン形成への応用

2-1 はじめに	15
2-2 GaAsとInAsのガスエッチング過程における選択性	16
2-2-1 実験方法	16
2-2-2 エッチレート基板材料依存性	17
2-2-3 エッチレート基板面方位依存性	25
2-3 GaAs上に成長したInAsの選択的剥離	27
2-3-1 実験方法と試料構造	27
2-3-2 InAs剥離後の再成長界面の光学特性	29
2-3-3 InAs剥離後のGaAsの表面状態—RHEEDによる評価	32
2-4 エッチングの選択性を用いた超高真空中パターンニング	33
2-4-1 InAsマスクを用いた真空中パターンニング	33
2-4-2 自己形成InAsマスクとガスエッチングの組み合わせ	38
2-5 まとめ	40

第3章 超高真空一貫プロセスによるエッチング／再成長界面の特性とその評価

3-1 はじめに	42
3-2 実験方法	44

3-3	選択ドープヘテロ接合における界面不純物が2次元電子の電気伝導に与える影響	47
3-3-1	2次元電子の低温における電子密度と移動度の理論	47
3-3-2	界面のイオン化不純物が電子密度と移動度に与える影響	50
3-4	ヘテロ界面の酸素が2次元電子の電気伝導に与える影響 —長時間の成長中断の影響	56
3-4-1	実験方法	56
3-4-2	GaAsおよびAlAs表面への不純物付着速度	56
3-4-3	ヘテロ界面での成長中断に伴う酸素付着と2次元電子伝導への影響	59
3-4-3-1	GaAs面での成長中断	59
(I)	MBE中での成長中断に伴う不純物付着	59
(II)	2次元電子密度および移動度	63
(III)	超高真空搬送路での中断効果	67
3-4-3-2	AlGaAs面での成長中断	68
3-5	エッチング/再成長界面の特性とその評価	70
3-5-1	実験方法	70
3-5-2	成長中断中の高温熱処理の効果	73
3-5-3	GaAsの塩素ガスエッチング	75
3-5-3-1	2次元電子密度および移動度	75
3-5-3-2	RHEEDおよびTEMによる評価	77
3-5-3-3	考察	81
3-5-4	AlGaAsの塩素ガスエッチング	83
3-5-5	GaAsの塩化水素ガスエッチング	86
3-5-5-1	2次元電子密度および移動度	86
3-5-5-2	PLおよび時間分解PL	88
3-5-5-3	RHEEDによる評価	90
3-5-5-4	考察	92
3-5-6	AlGaAsの塩化水素ガスエッチング	97
3-5-7	再成長界面の評価方法としての2次元電子の電気伝導特性	99
3-6	TaおよびMoとエッチングガスの反応およびその汚染効果	101
3-7	まとめ	104

第4章 半導体プロセスにおける不純物付着と塩化水素ガスによる表面クリーニング

4-1	はじめに	106
4-2	大気暴露したGaAs表面のクリーニングと再成長界面の特性	107
4-2-1	実験方法	107
4-2-2	不純物除去効果	110
4-2-2-1	大気暴露したGaAs表面に付着する不純物	110
4-2-2-2	塩化水素ガスエッチングによる不純物の除去効果	112
4-2-3	エッチング後の表面ラフネス-RHEEDによる評価	116
4-2-4	再成長界面に形成された2次元電子の密度と移動度	120
4-3	大気中のプロセスによる汚染とエッチングによる不純物の除去機構	121
4-4	まとめ	124

第5章 結論

5-1	本研究で得られた主な結果	126
5-2	今後の課題と展望	128

謝辞

参考文献

本研究に関する発表論文

謝辞	130
参考文献	131
本研究に関する発表論文	137

第1章 序論

1-1 本研究の位置付け

1-1-1 化合物半導体の超高真空一貫プロセス — 歴史的背景と期待

分子線エビタキシ (MBE) についての最初の報告[1-3]から既に4半世紀が過ぎ、結晶成長技術は有機金属気相エビタキシ (MOVPE) を含めて大きく進展した。残留不純物密度が $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ という極めて高純度の結晶が作製可能となり[4-6]、また異種材料のヘテロ接合界面の制御性も1原子層あるいはそれ以下に及ぼうとしている[7]。この優れた結晶成長技術は半導体結晶中の1方向、即ち結晶成長方向に人工的な変調を作り込むことを可能にし、この方向の電子や正孔の運動を制御した量子井戸あるいは超格子構造を活性層に持つ多くの電子デバイスや光デバイスが実現した。

2次元面状に形成された量子井戸構造を実際のデバイスとして用いるため、通常選択的に活性層を除去する等の加工がなされる。一般に電子デバイスの性能はデバイス寸法の微細化に伴って向上し[8]、またレーザダイオード (LD) では横モードを抑制し注入電流密度を高くするために、共振器と垂直な方向の寸法を小さくする必要がある[9]。さらに、素子の微細化は集積化されたチップ全体の動作速度の向上にもつながる。しかし加工プロセスの結果、半導体、特にⅢ-V族化合物半導体の表面には多量の不純物が付着して表面準位を形成し、またフェルミ準位がピンニングされている。このため、多くのⅢ-V族半導体の表面は電気伝導には寄与しない不活性な領域となる[8]。また表面での非発光性再結合が増すため、単純に寸法を小さくすると光デバイスの性能は劣化することが多い[10-12]。表面を安定化する目的でエビタキシャル成長層で覆うことがなされるが、不純物や欠陥までも制御しなければ特性は十分に改善しない[13-16]。このような状況を打破するために、活性層の加工プロセスを行った後に超高真空中で再度結晶を成長し、加工された表面を覆うことによって、不純物の付着を抑える試みが始められた。また、電子デバイスと光デバイスを集積化するためにも、結晶成長と表面の加工プロセスとを交互に行なう必要があった。このような状況のもとで、光技術共同研究所 (光共研) において、MBE装置の他に収束イオンビーム (FIB) や電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマ源等を備えた超高真空一貫プロセスシステムが試作され、種々の実験が進められた[17]。

1980年になされた量子細線および量子箱の提案は、電子の閉じ込めの次元数をさらに増やし、これにより新たな機能や性能を持つデバイスを実現しようとするものであった[18,19]。閉じ込めの次元数を増やすためには結晶成長方向に加えて、面内に極微細な構造を形成する必要がある。このような面内構造を形成する1つの方法は、結晶成長により作製した量子井戸構造を加工することである。しかし、量子閉じ込め効果が発現するためには、面内の構造の寸法も電子の波長と同程度、即ち10~100nmにする必要がある。このため、加工された表面の性質がデバイスの性能に重大な影響を及ぼす。こうした新デバイスの提案は真空一貫プロセスへの期待を大きくふくらませ、精力的な研究の端緒を与えた。GaAs表面の酸化膜をマスクとして電子線(EB)照射によりパターンを描画する真空中リソグラフィ[20-31]、塩素中でのEB照射によるGaAsの直接描画[32,33]、FIBによる選択ドーピング[34,35]、あるいは選択スパッタエッチングを用いた歪み発生層の形成[36]など多くの方法が試みられた。また、最近では真空中で全ての活性層の加工プロセスを行う方法に加え、大気中で加工プロセスを行った後に超高真空中で表面クリーニングや結晶再成長を行う方法も検討されている。このため水素ラジカル[37-39]や水素イオン[40-46]を用いたGaAsやAlGaAsの表面クリーニングが研究され、加工された表面を利用したトンネル効果トランジスタが試作されている[47]。

近年、2次元あるいは3次元の微小共振器[48]やフォトニック結晶[49]への関心も高まっている。このような光子系の量子制御デバイスには多様な機能が期待できるが、その発光体には量子井戸を含む低次元量子構造を用いることが多い。従って、これらのデバイスの作製においても表面再結合中心の発生を十分に抑制する必要があり、作製技術として超高真空一貫プロセスに期待するところが大きい。

真空一貫プロセスを低次元閉じ込め構造の実現に利用する場合、極微細な面内構造を形成した後に結晶を再成長して界面(多くはヘテロ界面)を形成することになる。この界面領域が良質であって、連続的な成長によって得られる結晶と同様に、デバイスの活性領域として十分に機能することが重要である。一方、2次元的なデバイスの埋め込みによる性能向上を目指す場合、大気中でのプロセスと比較してデバイス性能が向上していれば良いことになる。しかし、デバイスの性能をさらに向上させるには、低次元構造の形成と同様の優れた界面の形成が要求される。真空一貫プロセス技術は、これまでの研究により種々の要素プロセスの特色が明らかにされた段階にある。今後、これらのデバイスの作製を念頭にいた第2段階の研究が進められる必要がある。

2次元あるいは3次元の量子閉じ込め効果を実現するためのデバイス作製方法としては、真空一貫プロセス手法の他に、微傾斜基板上でのMBEやMOVPEによる結晶成長

[50,51]、SiO₂などのマスクパターンを作製した基板上へのMOVPE選択成長[52,53]、超高真空中でのへき開と再成長[54]、あるいはパターンを形成した基板上での選択的MOVPE成長[55]やMBE成長[56,57]などがある。しかし、真空一貫プロセスはこれらの方法と比べて作製できるデバイスの形状や構造の自由度が大きく、またプレーナな集積デバイス実現の可能性を秘めており、低次元の電子系あるいは光子系閉じ込めを駆使した次世代の半導体デバイスを実現する上で極めて重要な技術である[58]。

1-1-2 本研究の位置付け

本研究で取り上げる反応性ガスを用いた熱化学的なエッチング(ガスエッチング)は、真空一貫プロセスの軸となる面内構造(パターン)形成のための主要プロセスとしてだけでなく、表面クリーニングの一手法としても用いられる。さらに、反応性イオンエッチング(RIE)や反応性ガス中でのFIB照射による構造形成プロセス、あるいはイオンスパッタによる表面クリーニングの過程で生じる損傷の除去に利用されることもある。図1-1に化合物半導体の真空一貫プロセス技術における本研究の位置付けを示す。

ガスエッチングを構造形成に用いる場合、2つの重要な側面がある。第1の側面は形成されるパターン形状の制御性であり、特にエッチング反応のガス種やエッチング条件、あるいは被エッチング材料の種類や結晶面方位などに対する依存性が重要となる。本研究ではこれらの依存性を明らかにし、反応の律速過程に関する現象論的な考察を行なう。さらにこの知見を基にして、InAs薄膜をマスクに用いる超高真空一貫の新しいパターン形成手法の可能性を示す。エッチングに関して明らかにすべき第2の側面は、エッチングおよび再成長を行なって得られる界面(エッチング/再成長界面)の電氣的、あるいは光学的な特性である。特に、界面における結晶欠陥や不純物、さらに界面のラフネス等が重要となる。界面の質は作製されるデバイスの性能を支配するため極めて重要であるが、本研究開始時点においてはエッチング/再成長界面にデバイスの活性層を形成し得るかどうか明らかでなかった。本研究ではこの界面に2次元電子を形成し、その密度や移動度を低温で計測、解析することによりこの界面の品質を系統的に調べる。この手法はエッチングプロセスを用いて形成されるデバイスの性能を直接に予測する上で有効であるだけでなく、2次イオン質量分析(SIMS)や透過電子顕微鏡(TEM)では得られない情報を提供する。なお、エッチングした表面を一度大気に露出すると、その上に再成長を行なって得られる界面の質は極めて悪く2次元電子は形成できない。即ち、2次元電子伝導を用いて界面の質を精密に評価する手法は、真空一貫プロセスを用

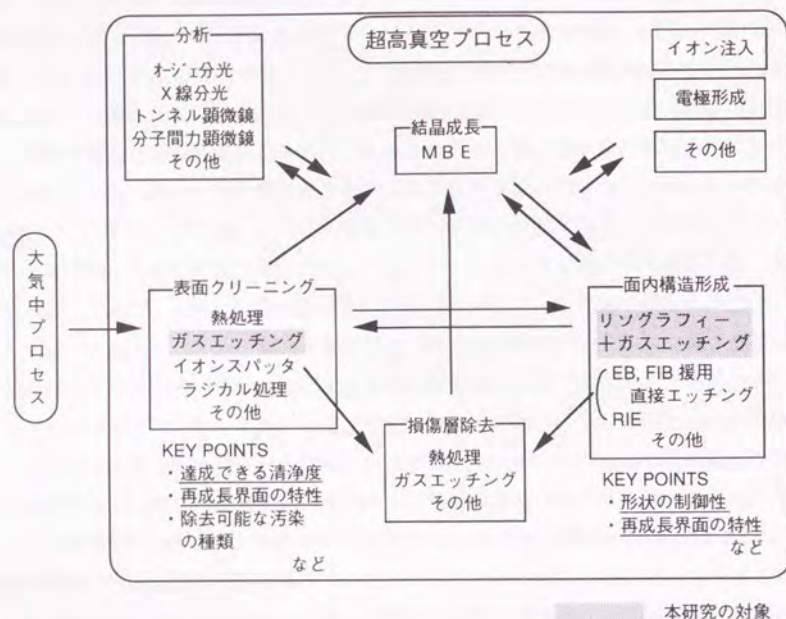


図1-1 真空一貫プロセス技術における本研究の位置付け

いて初めて可能になったものである。

一方、ガスエッチングを表面クリーニング手法として用いる場合、除去可能な不純物の種類やクリーニングによって達成し得る表面の清浄度、あるいはクリーニング後の表面に再成長を行なって得られる界面の特性などが重要である。本研究では、再成長界面に形成されるデバイスの性能を左右する、達成できる清浄度と界面の特性を重点的に調べる。特にクリーニング後の表面に再成長を行なって得られる界面に2次元電子を形成し、その伝導特性を用いてこの界面の質を評価する。なお結晶欠陥層の除去プロセスについては直接には取り上げないが、エッチング/再成長界面の性質は、欠陥層を除去した後に再成長を行なって得られる界面の特性を推定するための重要な知見を与える。

なお、本論文では結晶のストイキオメトリのずれや非結合ボンドの発生などの原子配列の乱れを、欠陥あるいは損傷（またはダメージ）と呼ぶ。また期待しない原子や分

子の付着および取り込みを不純物汚染と呼ぶ。欠陥の発生、表面や界面の凹凸（ラフネス）、および不純物汚染をあわせて表面、あるいは界面の劣化と呼ぶこととする。

1-2 関連した研究の状況

(A) リソグラフィ

超高真空中でのプロセスで最も問題になるのが真空中でのパターン形成である。通常の半導体プロセスで用いる有機レジストは超高真空中では汚染物質となるので使用できない。初期にはFIBによるスパッタエッチング[59,60]あるいは、FIBと塩素ガスを用いた直接描画[61-64]が試みられた。その後、Gaイオンを注入することにより選択的に結晶欠陥を誘起して塩素ガスエッチングの速度を大きくする方法[65,66]や、FIBで半導体表面酸化膜を選択的に除去し、これをマスクとして塩素ガスエッチングする方法[67-70]が試みられた。これら方法でLDの共振器ミラーが形成され[63]、あるいは埋め込み型のLDが試作されている[69]。この他、InP上のInGaAs層[71]やSiO₂膜[72]をFIBによりパターニングしエッチングマスクとして用いる方法も提案されている。

イオンビームを用いる上での最大の欠点は、イオン照射に伴う結晶欠陥の発生である[73-75]。この問題を回避するため、イオンビームに代わって電子ビーム（EB）が用いられた。まずEB照射による塩素ガスエッチレートの増大が観測されたが[20,21,76]、後にこの現象は表面酸化膜がEBによって変質しエッチング耐性を失うためであることが明らかになった[30]。ただし、比較的低温（室温以下）ではこの機構と異なるエッチレートの増大も観測されている[32,33]。酸化膜の変質を積極的に用いた真空一貫のパターニング手法が提案され[22-26]、実際に線幅50nmのパターンが形成されている[31]。酸化膜を形成する方法としては大気圧の酸素雰囲気中での光酸化[22-26]の他にECR励起の酸素プラズマを用いる方法も提案されている[27]。また、この方法ではEB照射領域のみがエッチングされるので、酸化膜はポジ型のレジストとして働く。これに対して、酸素雰囲気中でEBを照射して選択的に酸化膜を形成し、これをネガ型のレジストとして利用する方法も提案されている[28]。この方法で形成された数μm幅の量子井戸からのカソードルミネッセンスが確認されている[29]。一方、EB照射による結晶欠陥の発生に関しても研究が進められている。量子井戸試料にEBを照射した場合、加速電圧5kV以下ではフォトルミネッセンス（PL）の強度が減少しないことや、欠陥が発生しやすい10kVの場合でも照射量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 以下ではPL強度の減少は十分に少ないことなどが報

告された[77,78]。EB照射によって選択的に改質あるいは形成された酸化膜をマスクとするリソグラフィ手法により、結晶に大きな損傷を与えることなく極微細構造を形成できる可能性がある。しかし、表面の酸化に用いる酸素が汚染源となって非発光中心が形成される可能性も危惧される。この種の問題を回避する1つの方法として、本研究では化合物半導体、特にInAs薄膜をエッチングマスクに用いる方法を検討する。

(B) エッチング過程およびエッチング/再成長界面

エッチングマスクを用いた面内構造の形成においては、マスク上のパターンを半導体層に転写する必要がある、その方法として塩素ガスによる化学的なエッチングが用いられることが多い。真空一貫プロセスで用いられる 10^{-4} Torr以下のガス圧力の領域では、GaAsやInPのガスエッチレートに関するいくつかの実験報告がある[76,79-84]。塩化水素ガスによるエッチレートが塩素ガスに比べて小さいことや、塩素ガスによるGaAsのエッチングではガスの供給がエッチレートを制限する領域が現れること、また塩素ガスを用いたInPのエッチレートが低温域で急速に低下することなどが明らかにされている。塩素ガスを用いたGaAsのエッチング反応過程に関しては質量分析(QMS)を用いた実験の報告がある。Balooch等は高温域($>300^{\circ}\text{C}$)ではGaClとAsClが、低温域($<300^{\circ}\text{C}$)ではGaCl₃とAsCl₃が主な反応生成物であると結論している[85]。これに対しHou等は 100°C 以上ではAs_xの形でヒ素の脱離も無視できないことを指摘した[86]。一方、エッチレートの理論的な予測に関しては、塩素ガスエッチングについての熱力学的な計算がMcNevinによってなされたのみである[87]。この予測によれば、室温付近の基板温度の場合、GaAsのエッチングは 0.3Torr 以下の圧力でガスの供給に律速される。また、InPのエッチングにおいては $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ のガス圧力でもInCl₃の蒸発が律速過程となる。

AlAsやAlGaAsのエッチングに関する系統的な実験は行われていないが、酸素系の残留不純物が抑えられた装置を用いた場合には、塩素プラズマによってGaAsとAlGaAsが等しい速度でエッチングされることが報告されている[88]。

エッチレートの面方位依存性に関しては、室温での塩素ラジカルエッチングによって形成されるGaAsのパターン形状から、(100)面のエッチレートが最も大きく、次いで(110)面、(111)A面の順になるという定性的な報告がある[89]。しかし、系統的な研究は全く行われていない。

最近、極微量の分子線状のPCl₃やAsCl₃、あるいはAsBr₃によってGaAsやInPが原子層ごとにエッチングされることが、反射高エネルギー電子線回折(RHEED)強度の振動により観測された[90-92]。また、Cl₂やBr₂による原子層ごとのエッチングも走査トン

ネル顕微鏡(STM)によって確認されている[93,94]。さらに、このような極微量のガス供給の場合にはエッチレートに面方位依存性がないことも明らかにされつつある[95]。

パターン転写にガスエッチングが用いられる理由は、反応が化学的に進行するため結晶欠陥が発生しにくいと期待されるからである。しかし、実際に結晶欠陥を評価した研究報告はなく、エッチング/再成長界面にデバイスの活性層が形成できる程の低損傷なエッチングが可能かどうかは明らかでない。エッチング/再成長界面の性質に関してはSIMSと容量電圧(CV)法を用いた実験がMiyamoto等[96]によってなされたのみである。特にエッチング/再成長界面が電子や正孔を閉じ込めるヘテロ界面となる場合には、結晶欠陥や不純物等による界面の品質の劣化はデバイスの性能に大きな影響を及ぼすため、詳細かつ定量的な研究が行われる必要がある。

(C) 表面クリーニング

デバイスの活性層に関わる全ての加工プロセスを超高真空中で行うことは一つの理想である。しかし、特に真空中でのパターン形成技術は必ずしも確立しておらず、また超高真空の清浄な雰囲気を維持するために、種々のプロセス装置や条件に対する制約も多い。そこで、パターン形成は大気中で行い、超高真空中で表面不純物を除去した後に再成長を行なう方法が検討されている。この方法には、極めて発展している大気中でのリソグラフィ技術を活用できるという利点もある。さらに、超高真空一貫プロセスにおいても、各プロセスの所要時間が長い場合には相当量の不純物汚染が発生する可能性があるため、不純物を除去する技術が重要となる。

Massies等はMBE成長前の基板表面の酸化膜を除去する方法として、真空中での塩化水素ガスによるクリーニングを導入した[97,98]。GaAsおよびInPの基板を $0.05 \sim 50\text{Torr}$ の塩化水素ガスによって室温で処理し、X線光電子分光(XPS)によりGaAs表面のAs原子と結合した酸素の減少を確認した。しかし、SIMS分析では逆にCOに起因すると思われる酸素の付着および炭素不純物の増加が観測された。InPの場合は酸素の除去は観測されなかった。また、彼等はこの塩化水素処理によりCl原子が表面に付着すること、しかしこのCl原子は 450°C の熱処理で除去されることを報告している。同様の実験がSaito等によって行われた[83,84,99]。彼等は超高真空装置を用い、 500°C 程度の基板温度でGaAs表面のエッチングを行なった。SIMS分析の結果、GaAs表面の炭素不純物が $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 程度にまで減少することが示された。また彼等は塩化水素と水素の混合ガスを用いた場合についても実験を行った。SIMS分析ではやはり $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 程度の炭素不純物が観測されたが、CV法によって得られた界面でのキャリアの空乏密度は $1 \times$

10^{10} cm^{-2} であった。これらの実験においては、i) 超高真空中での不純物汚染に関する理解が十分でない、ii) クリーニングされる表面が有機溶媒で洗浄したGaAs基板の表面であるために不純物の状態を制御しにくい、という問題がある。

塩素ガスエッチングによる表面不純物の除去に関しては、Hong等が炭素不純物の減少を報告している[43]。また、Kohmoto等は塩素ラジカルエッチングによる炭素や酸素の不純物の減少を確認している[100]。

水素ラジカルや原子状水素を用いたGaAsの表面クリーニングも検討されている。Takamori等は真空一貫プロセス装置を用い、MBE成長したGaAsを真空中で保持あるいは大気暴露した後、この表面にECR放電によって生成された水素ラジカルを照射した[37]。オージェ電子分光(AES)による分析では炭素および酸素不純物の減少が観測されたが、SIMSおよびCV法による分析の結果、この界面に炭素が残留し、界面のキャリアが空乏することが示された。一方、加熱したタングステンの表面で H_2 分子が解離して形成される原子状水素も用いられている。この方法でも炭素や酸素の不純物が減少することがSugaya等によって示されたが[38]、Morishita等はSIMS分析を行なうことにより 10^{13} cm^{-2} 程度の酸素および炭素が残留することを示した[39]。この様に、水素ラジカルや原子状水素のみによるクリーニング効果は必ずしも十分ではない。これに対し、ECR放電によって生成された水素イオンでクリーニングを行なった場合には、SIMS分析でも炭素不純物が検出されないことがKondo等によって見い出されている[40]。水素イオンを用いたGaAs表面の炭素および酸素不純物の除去はLu等[41]やChoquette等[42]によっても調べられており、SIMS分析の検出限界以下にまで減少することが確認されている。しかし、イオンを用いる場合には表面に結晶欠陥が誘起されるという問題がある[101]。

AlGaAs表面のクリーニングは特にAl組成が高い場合には容易でない。Al組成が0.1以下の場合には、水素イオンを照射することにより炭素および酸素密度がともにSIMS分析の検出限界以下まで減少することが確認されている[44,45]。しかし、Al組成の増加とともに残留不純物密度が増加し、Al組成が0.4のAlGaAs表面ではクリーニング処理の後でも 1×10^{13} 、 1×10^{15} 、および $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の炭素、酸素、およびシリコンが残留することが報告されている[46]。

これまでの表面クリーニングに関する研究はAESまたはSIMSを用いた不純物分析が中心であった。比較的検出感度の高いSIMSにおいても検出限界は 10^{10} cm^{-2} 程度であり、また特定の不純物を分析するため、分析対象外の不純物は検知し得ない。さらに欠陥に関する情報は全く得られないため、クリーニングを行なった後に再成長を行なって得られる界面がデバイスの活性領域として機能するかどうかは明らかでない。

(D) 成長中断

成長中断、即ち結晶成長を一旦中断して超高真空中で放置した後結晶成長を再開するという過程は、ほとんど全ての半導体プロセスを行う際に必要となる。成長中断時間が1~2分程度の場合には、表面原子のマイグレーションが盛んになって表面が平坦化されることが知られているが[102]、中断時間がさらに長い場合には超高真空装置においても不純物の付着は無視し得ない。

超高真空中での成長中断に伴う不純物汚染は、まずTakamori等によってSIMS分析およびCV法を用いて調べられた[103]。その後、量子井戸構造のヘテロ界面で成長を中断して超高真空中での試料搬送を行なった場合にPL強度が大幅に低下することや[104]、成長中断に伴ってPLの減衰時間が短くなることが示された[105]。また、成長中断中のInGaAs表面に酸素や炭素不純物が付着することも報告されている[106]。これらの結果は数10分~10時間の成長中断中に付着する不純物は決して無視し得ないことを示している。しかし、不純物汚染と中断界面の電気的あるいは光学的な特性との関係は必ずしも明らかでなかった。特に中断時間や中断中の熱処理方法などをパラメータとすると、実験結果が装置依存性を持ち一般性に欠ける。

これに対しSomeya等はAlAsの成長中断界面を含む量子井戸からのPLを詳細に調べることにより、酸素不純物と非発光性再結合の関係を明らかにした[107,108]。この結果、非発光再結合レートが酸素密度に比例し、また非発光再結合中心の密度が酸素密度と比例関係にあることが見い出された。Someya等はGaAsについても注意深く実験を行い、MBE成長したGaAs表面では7時間の成長中断中にも酸素は付着しないことを明らかにした[109]。

成長中断に伴う不純物汚染と中断界面の電気的な特性に関する系統的研究は行われていない。

1-3 本研究の目的と本論文の構成ならびに超高真空プロセス装置

1-3-1 本研究の目的と本論文の構成

前節までに述べた様に、ガスエッチングは超高真空一貫プロセスにおける主要な技術として既に用いられているが、ガスエッチング自体に関する理解は十分でなく、またエッチング/再成長界面の特性はほとんど調べられていない。本研究の目的は超高真空

一貫プロセスにおける化合物半導体のガスエッチングに関し、エッチング過程の基板材料や面方位に対する選択性を明らかにするとともに、この選択性を利用した真空中でのパターン形成の可能性を示すこと、およびエッチング／再成長界面の特性とそれを支配する機構を明らかにすることである。再成長界面の特性に関しては、MBE成長した結晶の清浄表面をエッチングした場合、および大気曝露によって不純物が付着した表面をエッチングした場合を対象とする。

本論文の構成を図1-2に示す。

第2章では、まず塩素および塩化水素ガスを用いたGaAsとInAsのエッチング、およびGaAsのエッチングにおける面方位依存性について述べる。本研究によってGaAsとInAsのエッチングにおける相補的な選択性が見い出された。エッチング反応の律速過程に関しても現象論的な考察を行なう。次にエッチングの選択性を用いることにより、GaAs上に成長したInAs層を選択的に剥離できることを示す。最後に、この相補的な選択性を用いたInAs層をマスクとする真空中でのパターン形成方法について述べる。

第3章では、エッチング／再成長界面の特性について述べる。特に、再成長界面に形成した2次元電子の電気伝導に着目し、界面の電気的あるいは光学的な特性を支配する要因を明らかにするためのプローブとする。この方法はエッチング／再成長界面の品質の劣化、即ち結晶欠陥や不純物、あるいは界面ラフネスに対して極めて敏感であり、界面の質を評価する指標として有効である。この章では、まずヘテロ界面に存在する不

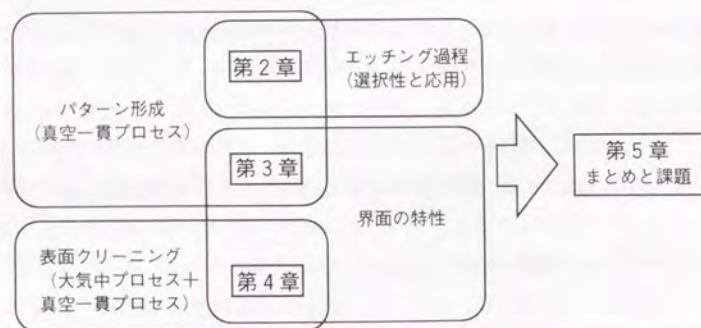


図1-2 各章の関係

純物が2次元電子の密度や移動度に及ぼす影響を理論および実験的に明らかにする。次に、成長中断に伴う不純物汚染、特に酸素不純物による汚染とその2次元電子伝導への影響について述べる。最後に、これらの理解に基づいて、エッチングプロセスが及ぼすエッチング／再成長界面の特性への影響を議論する。この界面に2次元電子を形成し、その低温における密度と移動度を調べるとともに、SIMSによる不純物分析およびTEMやRHEEDによる界面や表面ラフネスの評価を行なう。さらにエッチング／再成長界面に形成した量子井戸からのPLを調べる。これらの結果を総合することにより、エッチング／再成長界面の不純物やラフネス、およびそれらとエッチング条件との関係を明らかにする。

第4章では、汚染された表面を塩化水素ガスによってエッチングした場合の不純物の減少、即ち、クリーニング効果について述べる。大気曝露によってGaAs表面に付着した炭素、酸素、およびシリコン不純物が塩化水素ガスエッチングによりSIMS分析の検出限界以下にまで除去されることを示す。次にこの表面に再成長を行なって得られる界面の電気的特性について述べる。特に、第3章で得られた知見に基づき、この界面に形成した2次元電子の密度と移動度を調べることにより、界面の質を評価する。

最後に第5章では得られた結論をまとめ、真空一貫プロセスにおけるガスエッチングの課題を整理する。

1-3-2 本研究で用いる超高真空プロセス装置

本研究で用いる超高真空プロセス装置の構成を図1-3に示す。基板はMo製の基板ホルダにInはんだで貼り付けられた状態で装置に導入し、結晶成長やエッチングを行なう。超高真空搬送路は140l/sのイオンポンプ (IP) 2台で排気され、通常 10^{-10} Torr台の圧力に維持されている。

MBE装置 (ANELVA製MBE830) は固体原料を用いる標準的な装置である。400l/sのイオンポンプで排気され、ペーキング後の到達真空度は 10^{-10} Torr台である。この装置を用いて連続的な成長により作製した選択ドープ単一ヘテロ接合 (スペーサ層厚さ10nm) における2次元電子の移動度は、77Kで $80,000 \sim 150,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ である。成長時の基板温度はパイロメータを用いて測定した。パイロメータはGaAsの表面酸化膜が蒸発する温度 (580℃) で校正した。GaAsおよびAlGaAsの成長速度はRHEED強度の振動を用いて決定した。

エッチング装置はMBE装置用に製作されたステンレス (SUS316L) 製の超高真空容

器である。400l/sのターボ分子ポンプ（TMP）により排気され、200℃で96時間のベーキングを行なった直後の到達圧力は 7×10^{-10} Torrである。反応性ガスを使用した後の圧力は残留ガス成分の圧力で決まり、典型的な値は約 1×10^{-8} Torrである。エッチングに用いるガスは市販のもので塩素および塩化水素ガスともに純度99.999%である。ガス導入管（SUS316L製、1/4インチ管）の先端は基板から約30cm離れており、特に基板表面でガス圧力が高くなる様にはなっていない。ガス供給量はマスフローコントローラ（MFC）で調節し、バロロンゲージで圧力を測定した。図1-4にエッチング装置の概念図を示す。基板はMBE装置と同様に基板ホルダの裏側からカーボンヒータにより輻射的に加熱される。エッチングは反応性ガスを装置に導入することにより熱化学的に進行する。一般に超高真空装置中で基板温度を正確に測定することは容易でない。特に基板温度が低い場合はパイロメータを用いた測定も困難になる。そこで本研究ではエッチング中の基板温度の校正を次の様に行った。あらかじめテスト用のGaAs基板を貼り付けた基板ホルダの表面に熱電対を接触させて温度を測定し、基板ホルダごとに入力電力と表面温度の関係を調べる。実際のエッチング時には一定の入力電力で加熱を行い一定時間（20分）後にエッチングを開始する。この方法で決定したエッチング時の基板温度は、特に200℃程度よりも低い場合は、加熱開始時の温度の影響を受ける。しかし、エッチング／再成長プロセスにおいては、後述の様に試料搬送の所要時間を一定にすることで加熱開始時の温度をほぼ一定にすることができる。この場合のエッチング時の基板温度の再現性は約 $\pm 10^\circ\text{C}$ である。加熱開始時の温度の影響を考慮する必要がある場合については個別に記す。

電子線照射装置は市販の走査電子顕微鏡（SEM）に塩素ガスを導入するための差動排気系を加え、また超高真空プロセス装置に連結するために試料室をSUS316L製の容器に変更したものである。図1-5に電子線照射装置の概念図を示す。到達圧力は 5×10^{-9} Torrである。塩素ガス中で加熱された試料の表面を電子線が走査すると、照射部でエッチレートが増大する。この装置では、基板ホルダの裏側に熱電対を接触させて基板温度の測定および制御を行なった。なお第2章で述べるエッチレートの測定時には、超高真空プロセス装置に連結しない状態での本装置も用いた。

以上の様に各々の装置はほぼ市販の超高真空装置であるが、特にエッチング装置の運用およびプロセス手順に関連して次の点に注意を払った。

1) エッチング装置におけるガス供給系は、大気開放後および数ヶ月に1回程度、ガスシリンダーを除いて100～200℃でベーキングした。この結果、ガス供給系を含めたエッチング装置の到達圧力は 10^{-10} Torr台であった。

2) エッチング装置においては反応性ガスによる熱化学的なエッチングのみを行なう。即ち、エッチング装置内部の構成要素は基板回転および加熱機構のみであり、ECRプラズマ源やイオン源等の付加的な要素を持たない。これは多種類のプロセスを同一装置で行なうことによる相互汚染を避け、ガスエッチングの本来的な性質を調べる上で重要である。

3) エッチング装置における基板回転および加熱機構の構成部品には最初Taが用いていた。しかし、実験遂行の過程において、基板温度300℃以上で塩素ガスエッチングを行なった後に塩化水素ガスエッチングを行なうと、Taが塩化水素ガスと反応することが明らかになった。このため、部品の構成材料を全てMoに変更し、かつ、それ以後この装置では塩化水素ガスのみを用いた。この点に関する詳細は第3章で述べる。なお、基板加熱用ヒーターは全装置ともカーボンヒーターである。

4) 第3章で詳細に述べる様に、エッチング／再成長プロセスにおいては、成長中断に伴う不純物汚染が界面の特性に重大な影響を及ぼす。このため、試料搬送等に要する時間を一定とし、かつこの間の不純物汚染がほぼ無視できるか、あるいは十分に予測できる状況で実験を行なった。

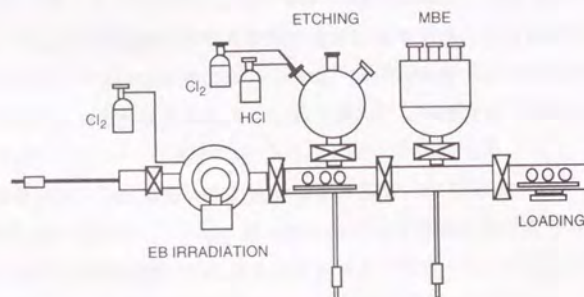


図1-3 本研究で用いた超高真空一貫プロセス装置の概念図

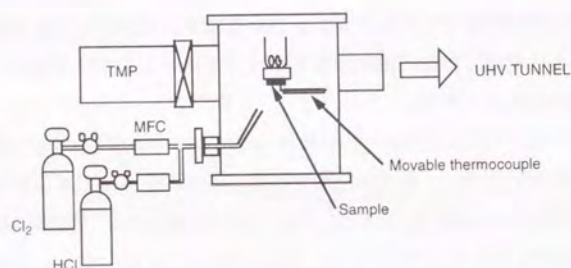


図1-4 超高真空一貫のエッチング装置の概念図

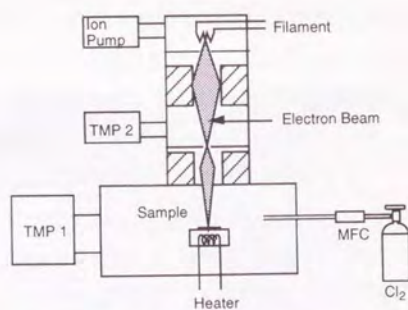


図1-5 電子線照射/エッチング装置の概念図

第2章

化合物半導体のガスエッチングにおける選択性と超高真空中でのパターン形成への応用

反応性ガスによる化学的なエッチングの一つの特徴は、エッチレートがエッチングされる結晶の種類や面方位に依存することである。この性質はガスエッチングを用いて面内構造を形成する際に極めて重要となる。本章では、塩素および塩化水素ガスを用いたGaAsとInAsのエッチングに関して、これらの依存性を系統的に調べた結果について述べる。エッチレートが強い材料依存性を持ち、ガス種とエッチング条件を選ぶことによってGaAsとInAsの相補的な選択性が得られることが明らかになる。また、GaAs上に成長したInAs層が塩化水素ガスによって選択的に剥離され、このMBE成長およびエッチングのプロセスが下地のGaAs結晶に与えるダメージは十分に少ないことが示される。最後に、MBE成長したInAs層をエッチングマスクとする超高真空一貫のパターン形成の可能性を示す。

2-1 はじめに

イオンを用いない反応性ガスによる化合物半導体の熱化学的なエッチングは、第3章でも示す様に結晶に与えるダメージが極めて少ない。特に 10^{-4} Torr程度よりも低い圧力で行われるガスエッチングは、超高真空装置との整合性も良いことから、超高真空プロセスの主要な要素技術の1つである。また、反応性ガスと半導体表面の反応は、反応性イオンエッチング(RIE)や反応性イオンビームエッチング(RIBE)等における要素過程でもあり、この現象を十分に理解しておくことは極めて重要である。しかしながら、既に述べた様に、純粋にガスのみを用いたエッチングに関しては、幾つかの報告がなされているのみである[76,79-84]。特に、GaAsの(100)面以外の面方位やInを含む材料のエッチングについての報告はほとんどない。RIEに関する報告から、エッチレートが面方位依存性を持つこと、即ち(100)面と比べて(111)A面のエッチレートが低いことが予想される[110]。また、III族元素の種類によりエッチレートが大きく異なること、具体的には、Inを含む材料のエッチレートはGaAsやAlGaAsに比べて低いことが予想される[111]。これらの特徴はうまく使えば有用でもあり、また場合によっては、デバイス構造の形成における材料や構造の自由度を制限する要因ともなり得る。従って、これらの

特徴を十分に把握しておくことは、プロセス設計上極めて重要である。

本章ではまず2-2節において、塩素ガスおよび塩化水素ガスを用い、代表的な化合物半導体材料であるGaAsとInAsのエッチレートを系統的に調べた結果を示す。この結果、エッチレートの面方位や材料に対する依存性は上の単純な予想よりも多様であることが明らかになる[112-114]。またエッチングの選択性を決定する機構、即ちエッチングの律速メカニズムについても定性的に考察する。2-3節では、GaAs上に成長したInAs層の選択的なエッチングを、量子井戸からのフォトルミネセンス(PL)と反射高エネルギー電子線回折(RHEED)により評価した結果を示す[113]。2-4節では、InAsとGaAsのエッチングにおける相補的な選択性を利用した真空一貫のパターン形成について述べる[115]。電子線照射に伴うInAsエッチレートの増大効果を用いたパターン形成プロセスの実施例を示し、さらに電子線照射を用いない真空一貫のパターン形成方法についても言及する。

2-2 GaAsとInAsのガスエッチング過程における選択性

2-2-1 実験方法

エッチレートの測定には次の2種類の方法を用いた。方法(I)では、それぞれの基板の上に形成した SiN_x 膜のパターンをマスクとしてエッチングを行い、エッチングされた深さとエッチング時間からエッチレートを求めた。 SiN_x 膜のパターンは通常の光露光とウェットエッチングにより作製した。方法(II)では、MBE成長したGaAsの試料を超高真空中でエッチング装置に搬送し、エッチング後にAlGaAsのキャップ層を再成長した試料を作製した。この試料の断面走査電子顕微鏡(SEM)観察によりエッチング量を求めてエッチレートを算出した。(I)の方法では、基板を真空外より導入しているため表面が酸化膜で覆われている。しかし、いくつかの場合について、エッチング深さの時間依存性を調べることで、酸化膜によるエッチングの初期遅れが無視できることを確認した。また、特にGaAsのエッチングに関しては、(II)の方法で求めたエッチレートと差が見られていないことから、表面酸化膜の影響は支配的ではないと考える。なお、以下で示す結果において、異なる面方位や基板材料の間で比較する場合には、それらの試料を1つの基板ホルダ上にセットして同時にエッチングを行った。エッチングには1-3節で述べた超高真空のエッチング装置(ここでは装置Aと呼ぶ)、および

独立のエッチング装置(B)を用いた。装置Bは1-3節で述べた電子線照射装置であるが、電子線照射は行っていない。また本節で述べる実験においては超高真空装置には接続しておらず、到達真空度は 1×10^{-7} Torrである。それぞれの装置における基板温度は1-3-2節で述べた方法で調節した。その精度は特に記す場合を除いて、装置Aでは $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度、装置Bでは $\pm 1^\circ\text{C}$ である。

2-2-2 エッチレート of 基板材料依存性

塩素ガスを用いた場合のGaAsとInAsの(100)基板のエッチレートを基板温度の関数として調べた結果を図2-1に示す。エッチングは装置Bを用いて(I)の方法で行った。塩素ガス供給量は3 sccmであり、その時の塩素ガスの圧力は 3.2×10^{-4} Torrである。基板温度 130°C から 190°C の範囲において、GaAsのエッチレートはInAsよりも高いことがわかる。GaAsとInAsのエッチレートは 190°C 付近では大きな差はないが、 130°C では500倍以上の違いがあり、これよりも低温ではさらに大きなエッチレート比が得られると予想できる。エッチングの活性化エネルギーはGaAsに対して 0.29eV 、InAsに対して 1.8eV である。

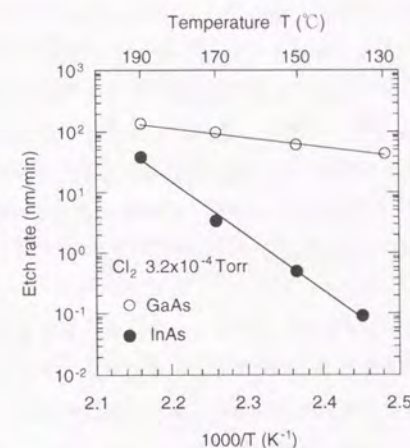


図2-1 塩素ガスエッチレート of 基板温度依存性。○はGaAs、●はInAsを示す。ガス流量は3 sccmで、これに対応した圧力は 3.2×10^{-4} Torrである。実験には装置Bを用いた。

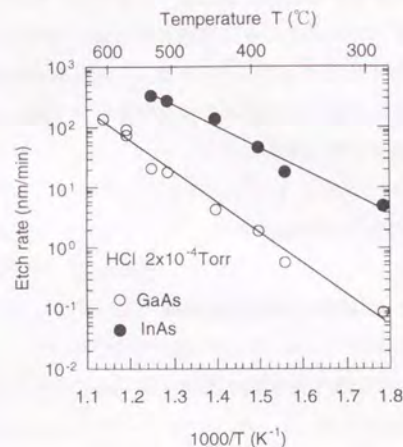


図2-2 塩化水素ガスエッチレートの基板温度依存性。○はGaAs、●はInAsを示す。ガス流量は4 sccmで、これに対応した圧力は 2×10^{-4} Torrである。実験には装置Aを用いた。

図2-2に塩化水素ガスを用いた場合のGaAsとInAsの(100)基板のエッチレートの基板温度依存性を示した。ガス供給量は4 sccm、ガス圧力は 2×10^{-4} torrである。測定値には少しばらつきがあるが、おおよそ図中の実線で示した依存性を持つ。明らかにInAsのエッチレートがGaAsを上回っており、塩素ガスの場合と逆の選択性があることがわかる。それぞれの活性化エネルギーは0.7eVと1.0eVであり、両者の差は塩素ガスエッチングの場合よりも小さい。このため、エッチレートの比はあまり基板温度に依らないが、低温ほどやや大きく300℃で約60となっている。

エッチレートがエッチングされる材料やガス種に依存する事実は、エッチレートを支配する機構が材料やガス種によって異なることを示唆する。しかし、ここで対象としているガス圧力や基板温度における反応過程に関する報告は少なく、反応経路や素過程が必ずしも明らかでない。このため定量的な議論は容易でない。そこで、エッチングの律速過程について定性的に考察する。エッチング反応を、反応性ガスの基板表面への供給過程、表面でのガス分子の解離や基板との反応過程、および反応生成物の表面からの

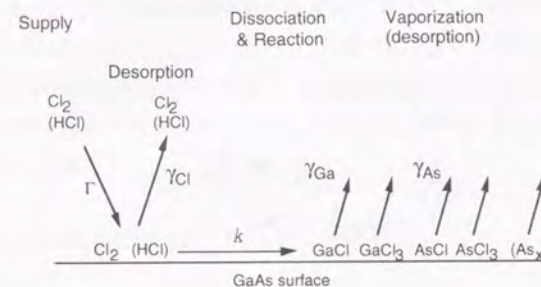


図2-3 ガスエッチング反応の簡単なモデル。Balooch等[14]及びHou等[15]の報告から反応生成物は図に示したものを考える。

蒸発脱離過程の一方向の反応であると考え。即ち、反応生成物が分解してガス分子に戻る過程を無視する。GaAsのエッチングの場合のこのモデルを模式的に図2-3に示す。質量分析を用いたBalooch等[85]やHou等[86]の研究によれば、最終的な反応生成物は低温(<300℃)ではGaCl₃とAsCl₃、高温(>300℃)ではGaClとAsClが主成分である。100℃以上ではAsₓの形でひ素の脱離も多くなるが[86]、一般にV族塩化物は平衡蒸気圧がⅢ族塩化物のそれよりも高く、蒸発速度が大きい[87]。そこでV族元素の脱離がエッチングを律速することはないと考え、Asₓの形でひ素の脱離は考慮しない。塩素ガスによる高温でのエッチングの場合を例にとって考える。GaAs+Cl₂→GaCl+AsClの反応がGaAs表面におけるCl₂濃度に関する1次反応(反応速度定数k)であるとし、またCl₂分子の表面への実効的な吸着速度が $\Gamma \times (1 - \theta)$ で与えられるとする。ここで Γ はCl₂分子の表面への入射フラックス、 θ は表面においてCl₂、GaCl、およびAsCl分子が吸着するサイト(密度N)の被覆率である。GaClとAsClが等しい速度で脱離するエッチングの場合を考える。エッチレートは、定常状態で各分子の表面濃度が一定であるという条件から、

$$\begin{aligned} (\text{エッチレート}) &= (\text{GaClの蒸発速度}) = (\text{AsClの蒸発速度}) \\ &= \Gamma \left(\frac{\Gamma}{N} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\gamma_{\text{Ga}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{As}}} \right) + \frac{k + \gamma_{\text{Cl}}}{k} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2-1)$$

と表わされる。ここで γ_{Cl} 、 γ_{Ga} 、 γ_{As} はそれぞれ表面からの Cl_2 、 GaCl 、および AsCl 分子の蒸発速度定数である。(2-1) の表式より次の様な特徴が予想される。

$$1) \frac{\Gamma}{N} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\gamma_{\text{Ga}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{As}}} \right) \ll \frac{k + \gamma_{\text{Cl}}}{k} \quad \text{の場合、}$$

$$\begin{aligned} (\text{エッチレート}) &\sim \frac{k}{k + \gamma_{\text{Cl}}} \Gamma && \begin{cases} \frac{k}{\gamma_{\text{Cl}}} \Gamma & (k \ll \gamma_{\text{Cl}}) \\ \Gamma & (k \gg \gamma_{\text{Cl}}) \end{cases} \end{aligned} \quad \begin{matrix} (2-2) \\ (2-3) \end{matrix}$$

: 供給律速

となる。エッチレートは Γ に比例し、ガスの供給がエッチングを律速する。 γ_{Cl} が k に対して無視できる場合にはエッチレートは Γ に等しく、与えられたガス圧力における最大値となる。逆に、 γ_{Cl} が k に対して無視し得ないときにはエッチレートは Γ よりも小さくなり、 k/γ_{Cl} と同じ温度依存性を持ち得る。

$$2) \frac{\Gamma}{N} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\gamma_{\text{Ga}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{As}}} \right) \gg \frac{k + \gamma_{\text{Cl}}}{k} \quad \text{の場合、}$$

$$\begin{aligned} (\text{エッチレート}) &\sim N \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\gamma_{\text{Ga}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{As}}} \right)^{-1} && \begin{cases} Nk & (k \ll \gamma_{\text{Ga}}, \gamma_{\text{As}}) \\ N\gamma_{\text{Ga}} & (\gamma_{\text{Ga}} \ll k, \gamma_{\text{As}}) \end{cases} \end{aligned} \quad \begin{matrix} (2-4) \\ (2-5) \end{matrix}$$

: 表面反応律速
: 蒸発律速 (GaCl)

となる。(2-4) の場合、エッチレートは表面反応速度で決まり Γ に依存しない(表面反応律速)。この状態で k が大きくなると2)の仮定が満たされなくなり1)の条件を満たす様になって供給律速に移行することがある。なお k はガスの種類に依存し、またプラズマによりガス分子を解離すると k は大きくなると考えられる。一方、(2-5) の場合は、エッチレートが反応生成物 (GaCl_3) の蒸発速度で決まり、やはり Γ に依存しない(蒸発律速)。この状態で k が大きくなっても、(2-5) が導かれる仮定は満たされておりエッチレートは変化しない。反応律速および蒸発律速の場合にエッチレートが Γ に依存しないのは、 Cl_2 分子の表面への実効的な吸着速度が分子が吸着していない表面サイトの割合(非被覆率: $1 - \theta$) に比例すると仮定したためである。即ち、反応または蒸発が律速するとき、表面は Cl_2 分子または反応生成物でほぼ覆われているた

め、この上に入射した Cl_2 分子は GaAs 表面に吸着せず、 Γ の増加が吸着速度の上昇をもたらさない。

なお、反応生成物が GaCl_3 と AsCl_3 の場合や、塩素ガスでなく塩化水素ガスを用いる場合も、反応を GaAs 表面における Cl_2 や HCl の濃度に関する1次反応と考えられるならば全く同様の特徴があると予想できる。また、 GaAs でなく InP や InAs のエッチングに関しても同様である。

図2-4にこれまでの報告を含めて GaAs のエッチレートを再プロットした。なお、基板温度およびエッチレートは報告されている値をそのまま用いており、特に温度の絶対値については装置に依存した誤差があり得る。

まず、塩素ガスによる GaAs のエッチングに関しては、本研究で得られた結果とこれまでの報告とはほぼ一致している。Furuhata等の報告によれば[79]、基板温度が 150°C の場合、ガス圧力が 2×10^{-4} Torr 以上ではエッチレートがガス圧力にほとんど依存せず、ガスの供給は律速過程ではない。従って本研究で調べたエッチング条件においても同様であると考えられる。一方、ここで得られたエッチレートの活性化エネルギー (0.29eV) は報告されている GaCl_3 の気化潜熱 0.8eV [87] よりも小さく、 GaCl_3 の蒸発も律速過程であるとは考えにくい。従って、本研究で用いた条件におけるエッチングの律速過程は塩素ガスと GaAs 表面における反応、即ち GaCl_3 の生成であると判断される。このことは Furuhata 等も指摘している[79]。Lishan 等[80, 81] はこの温度域で塩素ガスの代わりに塩素ラジカルを用いるとエッチレートが増大するという事実を見出ししており、このモデルを支持している。なお図2-4で見られる様に、 1×10^{-4} Torr 付近のガス圧力では基板温度が $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲において、エッチレートが基板温度に依存せずにガスの供給が律速する領域が現われる。本研究で用いたガス圧力および温度の範囲はこの領域に近く、基板温度をさらに高くするか、あるいはガス圧力を低くすることにより、エッチレートが基板温度に依存しない領域に移行すると考えられる。この点については次節で再度述べる。

一方、塩化水素ガスを用いた GaAs のエッチングについての報告は1件しかない。Saito 等による報告でもエッチレートは基板温度に依存し、活性化エネルギーも本研究で得られた値に近い 1.2eV となっている[83, 84]。また彼等はエッチレートがガス供給量に依存することを報告しており、本研究でも同様の結果を得ている。従って、エッチングは(2-2)の表式で表わされる様な、表面反応とガス分子の再蒸発が競合する供給律速の状態になっていると考えられる。図2-4に示した様に塩化水素ガスの場合には塩

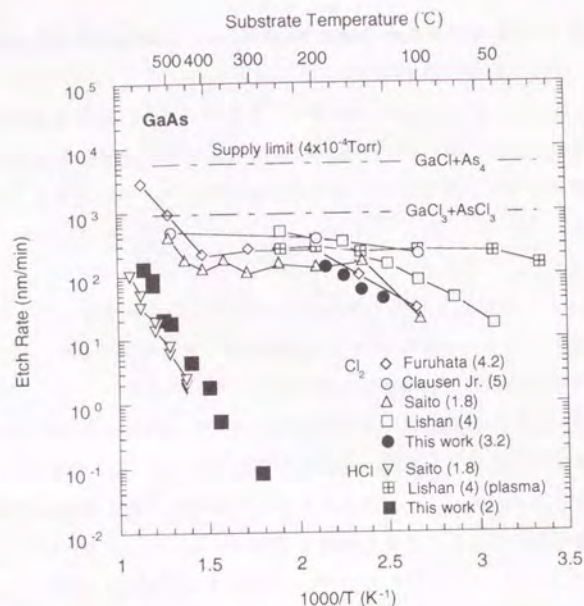


図2-4 塩素および塩化水素ガスによるGaAsのエッチレートをこれまでに報告されている結果を含めて、エッチング温度の逆数の関数として示した。報告者名の後の括弧内の数字はガス圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr) を示す。一点鎖線はガス圧力が 4×10^{-4} Torrのときに表面に入射するガス分子がすべて表面で反応し、GaAsがそれぞれ図に示した生成物となる場合のエッチレートの上限を示す(2-3式に対応)。

素ガスに比べてエッチレートが一桁以上低い。また、HCl分子はCl₂分子と比べて結合が強く[116]、ガス中および基板表面での分子の解離率はCl₂分子に比べて低いと予想される。さらに、Lishan等はいりモートプラズマを用いてHClを解離すると、250℃以下の低い基板温度でもGaAsのエッチレートが温度に依存せず、塩素ガスの場合と同様の値になることを見出ししている[80,81]。これらを総合すると、塩化水素ガスによるエッチングの場合、GaAs表面でのHCl分子の解離がCl原子の供給速度を支配し、(2-2)の表式においてHCl分子の再蒸発が表面反応よりも速い ($\gamma_{\text{Cl}} \gg k$) 状態になっていると推測される。

図2-5にInAsおよびInPのエッチングに関する報告を本研究で得られた結果とともに再プロットした。まずInAsの塩素ガスによるエッチングについて論ずる。これまでに同様の実験報告はないが、InPの塩素ガスエッチングの研究と興味深い比較ができる。塩素ガスによるInPのエッチングは、ガス圧力 5×10^{-4} Torrに対し基板温度が200℃以下の領域ではInCl₃の蒸発によって律速されることがMcNevinによって示されている[87]。従って、InAsのエッチレートもこのInCl₃の蒸発速度よりは高くならないはずである。図2-5中で破線で示したのはMcNevinによるエッチレートの前測であり、●で示した本研究の実験結果と良く一致していることがわかる。また、塩化物の蒸発が律速する場合、エッチレートは反応速度定数 k に依存しないため、反応性ガスを塩素とするか塩化水素

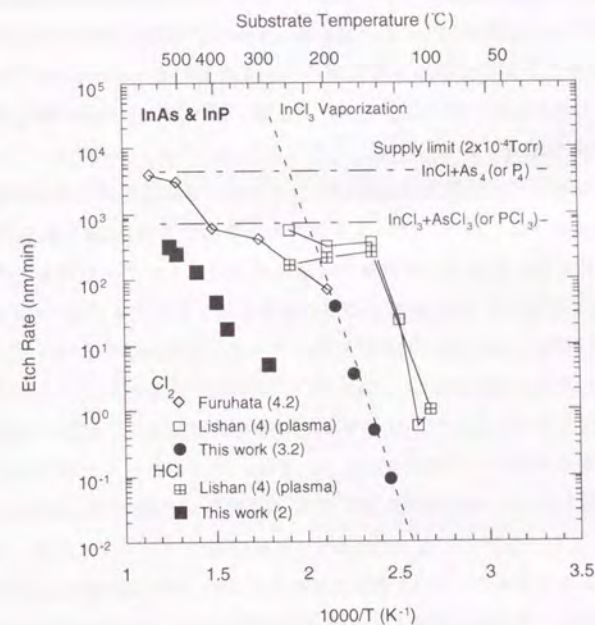


図2-5 塩素及び塩化水素ガスによるInAsおよびInPのエッチレートをこれまでに報告されている結果を含めて、エッチング温度の逆数の関数として示した。報告者名の後の括弧内の数字はガス圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr) を示す。一点鎖線はガス圧力が 2×10^{-4} Torrのときに表面に入射するガス分子がすべて表面で反応し、InAsまたはInPがそれぞれ図に示した生成物となる場合のエッチレートの上限を示す(2-3式に対応)。破線はMcNevinによるInCl₃の蒸発が律速する場合の前測値。

とするか、あるいはこれらをプラズマにより活性化するか否かにはあまり依存しないはずである。事実、Lishan等の塩素ラジカルまたは塩化水素ラジカルを用いたInPのエッチングにおいては、温度の絶対値には違いがあるものの、150℃以下の領域でのエッチレートの活性化エネルギーはほぼ同じ値を示している。以上のことから、InAsの塩素ガスエッチレートは190℃以下の領域では InCl_3 の気化蒸発が律速していると結論される。

一方、本研究で得られた塩化水素を用いたInAsのエッチレートは、GaAsの場合と同様に塩素ガスの場合に比べて1桁以上低い。従って、律速過程に関してもGaAsの場合と同様に、表面におけるHCl分子の解離速度が低く再蒸発が多くなって、Cl原子の供給がエッチングを律速していると推測される。Lishan等の結果はHCl分子をプラズマで解離すると、InPのエッチレートが大幅に増大することを示している[80,81]。特に、図2-5に示す様に InCl_3 の蒸発が律速しない基板温度の領域で、ガスの供給律速に近いエッチレートとなっており、ここで示したモデルを支持している。即ち、本研究の条件下では基板温度が高く、かつ分子状の塩化水素を用いているため、InAsのエッチレートは InCl_3 の蒸発よりも、HCl分子が分解して作られる反応種、即ちCl原子の表面濃度が支配していると考えられる。

以上述べた様に、エッチングガスの種類や圧力、あるいは基板温度を変えるとエッチングの律速機構が変化する。従ってこれらを選択することによりGaAsとInAsのエッチングの選択性を制御できる。また、低温域での塩素ガスエッチングにおける選択性はⅢ族塩化物(GaCl_3 および InCl_3)の蒸発速度の違いに起因しているため、GaPやInP等の半導体においても同様の選択性があると予想される。一方、Lishan等が示した様にプラズマで塩素や塩化水素ガスを解離すると、表面でのガス分子の解離や反応が促進されてエッチングを律速しなくなる。従って、反応生成物の蒸発が律速しない高温で低ガス圧力の領域においてプラズマでガスを解離することにより、エッチレートがガスの供給速度のみに支配される様になり、材料やガス種に依存しないプロセスも可能になると予想される。

次に、AlGaAsのエッチレートについて簡単に述べる。まず、塩素プラズマによるエッチングの場合、 10^{-8} Torrよりも低い到達圧力の装置を用いると、AlGaAsはGaAsと等しい速度でエッチングされることをAsakawa等が報告している[88]。塩素ガスを用いた我々の実験でも同様の結果を得た。これに対し塩化水素ガスを用いた場合は、Al組成0.3のAlGaAsのエッチレートがGaAsの約1/3となることが本研究により見いだされた。Alがエッチング中の表面に露出する場合、次章でも示す様に相当量の酸素が付着するため、エッチング反応が阻害される可能性もある。ここで観測されたGaAsとAlGaAsエッチレート

の差異が、塩化水素ガスエッチングに本質的なものか酸素付着に起因するものかは明らかでない。

2-2-3 エッチレートの基板面方位依存性

本節ではGaAsエッチレートの面方位に対する依存性について述べる。まず、塩素ガスの場合について述べる。図2-6に(100)、(111)A、および(111)Bの各面方位のエッチレートを温度の関数として示す。この実験は超高真空のエッチング装置Aを用い、MBE成長した基板を用いる(Ⅱ)の方法により行った。基板温度は1-3-2節で述べた様にヒータ電力から見積もった。エッチング時のガス流量は2 sccm、ガス圧力は 1×10^{-4} Torrである。図中の●は前節で示したエッチング装置Bを用いた実験結果(図2-1)である。まず(100)面に注目すると、本実験(○)ではエッチレートが基板温度にほとんど依存せず、前節の結果とは異なっている。この原因は必ずしも明らかではないが、次の様に推測することができる。ここで用いた方法(Ⅱ)では結晶成長後に短時間でエッチングのための基板加熱を開始したため、加熱開始時の基板温度が十分に下がっていない。このため、特に低温でのエッチングの場合に基板温度がヒータ電力で決まる値よりも高くなっていた可能性がある。基板温度が200℃以上であったとすると、図2-4に示した様に、エッチレートは基板温度に依存せず、ガスの供給が律速する。従って図2-6における200℃以下の領域でも実際の基板温度は200℃以上になっており、ガスの供給がエッチングを律速する状態になっていたと推測される。但し、本実験では異なる面方位の基板を同時にエッチングしており、エッチレートの面方位間の比較は可能である。

図2-6に示した様に(111)B面のエッチレートは(100)面よりもわずかに高く、その比は約1.5である。一方、(111)A面と(100)面のエッチレートはほぼ等しい。これに対し、高い圧力領域でのRIEや塩素ラジカルエッチングによってパターンを形成した場合、側壁が(111)A面になることが報告されている[82,110]。また2-4節で述べる様に、基板温度90℃で塩素ガスエッチングによって線状パターンを形成した場合、その側壁が(111)A面に近い面方位となる。これらは(111)A面のエッチレートが(100)面よりも低いことを示している。これらの事実と図2-6に示した結果との違いは、エッチング条件の違いに起因すると考えられる。即ち、図2-6に示した実験では、上述の様にエッチレートがガス圧力で決まる最大値に近く、ガスの供給がエッチングを律速している可能性が高い。この場合、面方位によるエッチレートの差は現れにくいと予想される。これに対し、従来の報告や2-4節で述べる実験においてはエッチング温度が低く、かつ

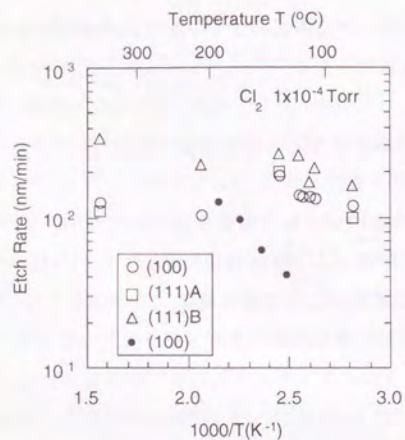


図2-6 塩素ガスエッチレートの面方位依存性。エッチング時間は1～6分でガス圧力は 1×10^{-4} Torrである。実験には装置Aを用いて(II)の方法で行なった。図中●は装置Bを用いて(I)の方法で得られた結果(図2-1)を示す。

ガス圧力が高いため、ガスの供給ではなく表面における反応がエッチングを律速していると考えられる。そしてこの反応速度が面方位依存性を持つと考えられる。言い換えれば、本実験で得られた結果は、エッチングの律速過程を選ぶことによりエッチレートの面方位依存性も制御できる可能性を示唆している。なお、(111)A面はMBE成長やエッチングの過程において表面モフォロジーが劣化することがある。本実験ではこの問題を避けるため、(111)A基板には(100)方向に 2° 微傾斜した基板を用い、エッチング後においても平坦な表面が得られた場合の結果のみを図2-6に示した。

塩化水素ガスエッチングの場合の面方位依存性を図2-7に示す。実験は装置Aを用いて(I)の方法で行なった。ガス流量は4 sccm、ガス圧力は 2×10^{-4} Torrである。(100)、(111)A、(111)B、および(011)の各面方位のエッチングの活性化エネルギーはそれぞれ1.0eV、0.54eV、1.5eV、および0.65eVである。興味深い点は、温度によりエッチレートの大小関係が入れ代わることである。高温域($\sim 600^\circ\text{C}$)では(100)面と(111)B面のエッチレートはほぼ同じで(111)A面や(011)面より高い。エッチレート比は10程度である。中温域($400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$)でエッチレートが交錯する。低温域($\sim 300^\circ\text{C}$)では、(111)B面のエッチレートが最も低く(111)A面のエッチレートが最も高くなる。

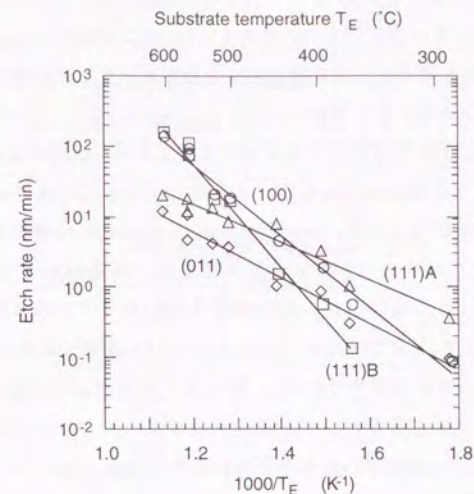


図2-7 GaAsの塩化水素ガスエッチングの面方位依存性。ガス圧力は 2×10^{-4} Torr。実験は装置Aを用いて(I)の方法で行った。

なお、ここでは示していないが(211)A面のエッチレートは(111)A面とほとんど同じ値となった。エッチレートの面方位依存性の機構は明らかではないが、前節で述べた様に、塩化水素ガスによるGaAsのエッチングには表面におけるHCl分子の解離が強く関与していると推測される。また図2-7に示した様に活性化エネルギーが面方位によって異なる。これらの結果から、GaAs表面でのHCl分子の解離が面方位に依存していると推測される。

2-3 GaAs上に成長したInAsの選択的剥離

2-3-1 実験方法と試料構造

前節で示した様に、塩素ガスによるエッチングではGaAsのエッチレートはInAsよりも高く、塩化水素ガスでは逆にInAsのエッチレートがGaAsよりも高い。この相補的な

選択性を利用することにより、InAsをマスクとしてGaAsをエッチングし、その後にInAsを選択的に除去できる可能性がある。実際にGaAs上に成長したInAs層が塩化水素ガスによって選択的に剥離できることを確認するため、エッチング前後のRHEED像と、この界面を含む量子井戸からのPLを調べた。

作製した試料(E)は図2-8に示す量子井戸構造である。試料作成手順は次の通りである。まずGaAs基板上に300nmのGaAs層、3周期のGaAs2nm/AlAs2nm超格子層、および100nmのAlGaAs層を成長した後、6nmのGaAs層と50nmのInAs層を連続的に成長する。この試料を塩化水素ガスによりエッチングした後、再度GaAsを5nm、AlGaAsを400nm成長した。即ち、InAs層の成長および剥離がGaAs量子井戸のほぼ中央でなされる。試料の作製条件を表2-1および表2-2に示す。AlGaAs層のAl組成は約0.3である。比較のため、InAs層をひ素雰囲気中で630℃、10分間の加熱によって蒸発させた同じ構造の試料(T)、InAs層の成長を行わず、塩化水素ガスエッチングのみを行った試料(RE)、およびInAs層の成長やエッチングを行わず、連続成長により作製した試料(R)を準備した。これら試料の構造と作製手順を表2-3にまとめる。エッチングは基板温度30.5℃、ガス圧力 2×10^{-4} Torrの条件で20分間行なった。この条件でのGaAsおよびInAsのエッチレートはそれぞれ0.11および6.8nm/minである。また、MBE装置中での成長中断や試料搬送等に伴う不純物の付着を抑えるため、次章3-5-1節で述べる手順および時間で搬送を行った。

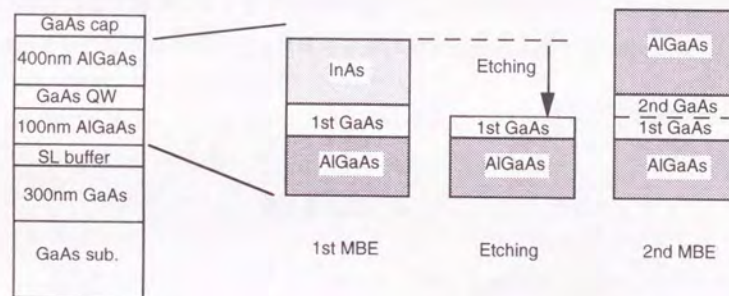


図2-8 量子井戸中でInAs層の成長およびエッチングを行った試料の構造と作製手順

表2-1 試料作製条件 (MBE成長)

レーヤー	GaAs	(Al)GaAs	InAs
基板温度 (℃)	600	600	400
成長速度 (ML/sec)	0.7	1.0	0.25
V/Ⅲ比	3	3	~2

表2-2 試料作製条件 (エッチング)

基板温度	305 ℃
ガス圧力	2×10^{-4} Torr
エッチング時間	20 min

表2-3 試料作製手順 (量子井戸層)

試料	1st GaAs	InAs	InAs層除去またはエッチング	2nd GaAs
E (#370)	6nm	50nm	塩化水素	5nm
T (#373)	5nm	25nm	加熱蒸発	5nm
RE (#369)	6nm	なし	塩化水素	5nm
R (#366)	10nm	なし	なし	なし

2-3-2 InAs剥離後の再成長界面の光学特性

77 Kにおける各試料のPLスペクトルを図2-9に示す。まずエッチングのみを行った試料REに注目する。PLのピーク波長から、井戸層の厚さは9.6nmと見積もられる。この値は、AlGaAsバリア層への波動関数のしみ込みを考慮し、励起子束縛エネルギーを8 meVとして、クローニッヒ・ペニーモデルにより見積もった。これに対し、MBE成長によるGaAs層の厚さは、エッチングの前後合わせて11nmである。従って、塩化水素ガスによりGaAs層は1.4nmエッチングされたことになり、エッチレートとして0.07nm/minが得られる。この値は条件から予想されるエッチレートとほぼ一致しており、

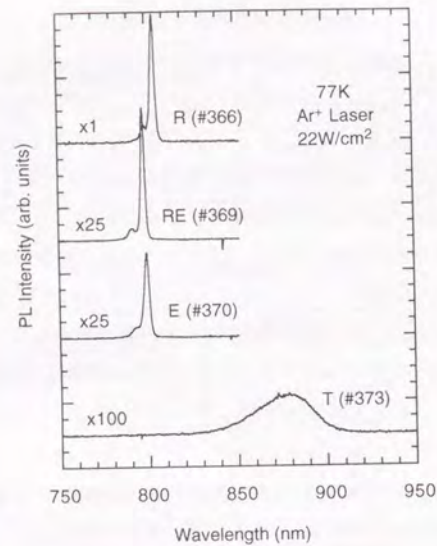


図2-9 量子井戸中でInAs層の成長およびエッチングを行なった試料E(#370)の77KでのPLスペクトル。比較のため、連続成長により作製した試料R(#366)、エッチングのみを行なった試料RE(#369)、および基板加熱によってInAs層を蒸発させた試料T(#373)のスペクトルも示す。

設計通りのエッチングがなされていることがわかる。次に実際にInAs層を成長した後にエッチングを行なった試料Eのスペクトルに注目する。試料REと同様に、量子井戸からの明瞭な励起子発光が観測されており、InAs層の成長および剥離プロセスに伴う結晶欠陥の発生が極めて少ないことを物語っている。また、ピーク波長から量子井戸層の厚さとして10nmが得られる。この値から、InAsとGaAsのエッチレート比を60としてGaAsのエッチレートを見積もると0.09nm/minとなり、やはり条件から予想されるエッチレートと良く一致している。従って、50nmのInAs層は完全にエッチングされたと判断することができる。これに対し、基板加熱によりInAs層を蒸発させた試料Tのスペクトルには、量子井戸からのシャープな発光は見られず、850~900nmにブロードな弱い発光が見られている。このスペクトルは基板加熱過程でInがGaAs中へ拡散し、この結果InAs層が十分に除去されずに不均一なInGaAs層が形成された可能性を示唆している。この様なInの拡散はTsai等によっても報告されている[117]。また図2-10に示す様に、試料Tの

AlGaAs層からのPLスペクトルも他の試料とは異なり、650nm付近の発光がブロードになるとともに、680nm付近にブロードな発光が現われる。このスペクトルは、Inの拡散効果が大きく、量子井戸だけでなくバリアのAlGaAs層にまで達していることを示唆している。なお、本実験ではInAs層の蒸発はGaAsの蒸発がほとんど起こらない630℃にて行った。InGaAsからのInの蒸発はIn組成の低下とともに蒸発速度が低下することが報告されており[118]、完全にInAs層を蒸発させるにはさらに高い温度が必要になると考えられる。しかしながら、基板温度を630℃よりもさらに高温にすると表面モフォロジーが劣化しやすく、この意味でも塩化水素ガスエッチングによるInAs層の剥離は熱的に蒸発させる方法よりも優れている。実際、図2-9に示した試料EのPLピークの半値幅は6.5meVと十分に狭い。この半値幅が量子井戸幅のゆらぎによって決まっているとすると、井戸幅のゆらぎは0.9nmと見積もることができ、塩化水素ガスによるInAs層剥離後のGaAsの表面は相当に平坦であると判断できる。但し、この界面のラフネスは5nm

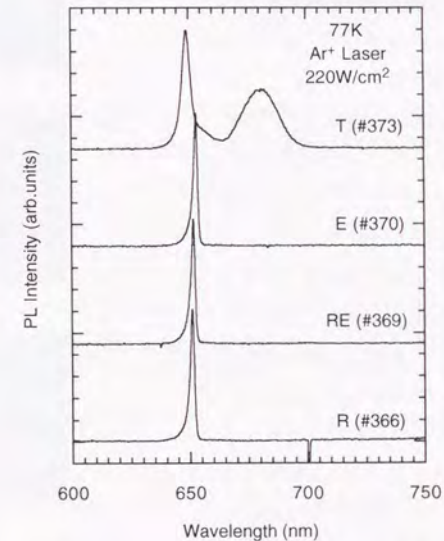


図2-10 AlGaAs層からのPLスペクトル。E(#370)がInAs層の成長とエッチングを行なった試料。R(#366)、RE(#369)、およびT(#373)はそれぞれ連続成長により作製した試料、エッチングのみを行なった試料、および基板加熱によってInAs層を蒸発させた試料。

のGaAs層を成長した後の値であり、InAs層を剥離した直後の表面ラフネスを直接に示すものではない。しかし、剥離後の表面がすでに極めて平坦になっていることは、次節で述べるRHEEDパターンからも明らかである。

PL強度について簡単に述べる。エッチングを行った試料EおよびREのPL強度は標準試料Rと比較して約1/25に低下している。しかし、この原因はエッチングによるダメージではなく、エッチング中の表面にTaが付着したためであることがわかっている。3-5節で述べる様に、Taの付着が起こらない場合は、エッチング/再成長界面を含む量子井戸からのPLの強度は、連続成長により作製した試料と比べて遜色ない。

2-3-3 InAs剥離後のGaAsの表面状態-RHEEDによる評価

InAs層の成長直後およびエッチング後の表面状態をRHEEDにより評価した。図2-11 (a)はInAs層成長直後、(b)および(c)は塩化水素ガスエッチングによる剥離後のRHEEDパターンである。いずれもMBE装置中でヒ素フラックスを照射し、InAs層成長直後は400℃、エッチング後は600℃の基板温度で観察した。まず、InAs層の成長直後ではパターンは完全にスポット状になっている。このことから、表面の平坦性が失われて3次元的な凹凸が発生していることがわかる。これに対し、塩化水素ガスエッチングを行なった後では明瞭な2×4の再構成パターンとなっており、表面が極めて平坦になっていることがわかる。このエッチング前後の表面の平坦性の変化は、塩化水素ガスエッチングにおけるGaAsとInAsの強い選択性を示している。即ち、凹凸のあるInAs層がエッチングされ、まず凹部でGaAs層が露出する。GaAsのエッチレートのInAsに比べて十分に小さければ、表面に残った凸部のInAsがエッチングされる間には、先に露出したGaAs

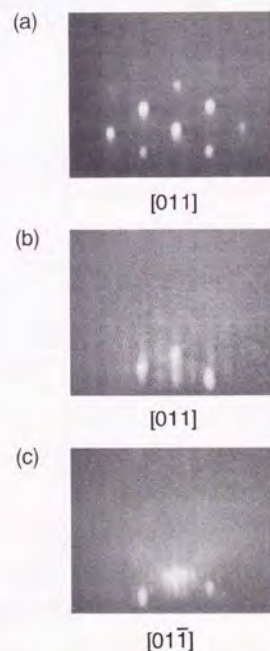


図2-11 InAs層剥離前後のRHEEDパターン。(a)はInAs層成長直後、(b),(c)は塩化水素ガスエッチング後にMBE装置中で600℃まで加熱した状態。

はほとんどエッチングされない。従って、元のGaAsとInAsの界面が平坦であれば、InAs層の剥離後には平坦なGaAs表面が露出する。

なお、InAs層の成長直後に見られるスポット状のパターンは格子不整合を持つ材料を臨界膜厚以上に成長したときに良く見られるものである。しかし、成長条件を適当に選んでGaAs上に50nm程度のInAs層を成長した場合には、RHEEDパターンはストリーク状になり、比較的平坦な表面が得られることがわかっている[119]。

2-4 エッチングの選択性を用いた超高真空中パターンニング

2-4-1 InAsマスクを用いた真空中パターンニング

前節までに述べた様に塩素ガスまたは塩化水素ガスを用いてGaAsまたはInAsを選択的にエッチングすることが可能である。特にGaAs上に成長したInAs層は塩化水素ガスによって選択的に剥離できる。本節では、この相補的な選択性を用いたInAs薄膜をマスクとする超高真空中でのGaAsおよびAlGaAsのパターン形成について述べる。この方法は、GaAsの表面酸化膜を用いる方法[20-31]と比べて、酸素等の汚染物質を装置に導入する必要がないため、超高真空装置との整合性が極めて高い。

InAs層をエッチングマスクとするためには、まずInAs層にパターンを形成する必要がある。このための方法として、Miya等はInAsの塩素ガスエッチング中に電子線を試料表面に照射するとエッチレートが増大することを見出している[112]。図2-12は電子線照射および非照射下でのエッチレートの温度依存性の例を示している。この例では電子線の加速電圧は20kV、照射量は $3.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であり、20倍以上のエッチレートの増大が起こっていることがわかる。この現象を用いてInAsマスク層にパターンを形成することが可能である。

電子線照射によるInAsの塩素ガスエッチレートの増大効果を用いて、真空中でのパターン形成を試みた。このプロセスのフローを図2-13に示す。形成した構造は、V溝端面量子細線構造[18]である。この方法では、(a)最初にGaAs/AlGaAs積層構造の成長に引き続きInAsマスク層を成長する。(b)次に塩素ガス中で電子線を線状に走査することによりInAsマスク層のパターンニングを行う。InAs層のパターンニングと同一の条件でGaAs層もエッチングされるため、InAs層のパターンが形成されると同時にGaAs層のエッチングが始まる。しかしながら、電子線の非照射部ではInAs層がマスクとして働くため

図 2-1 2

電子線照射 (●) および非照射 (○) 領域におけるInAsの塩素ガスエッチレートの温度依存性。電子線の加速電圧が20kVでドーズ量が $3.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の場合。塩素ガス圧力は $3 \times 10^{-4} \text{Torr}$ 。

(Miya et al. APL, 63 (1993) 1789.)

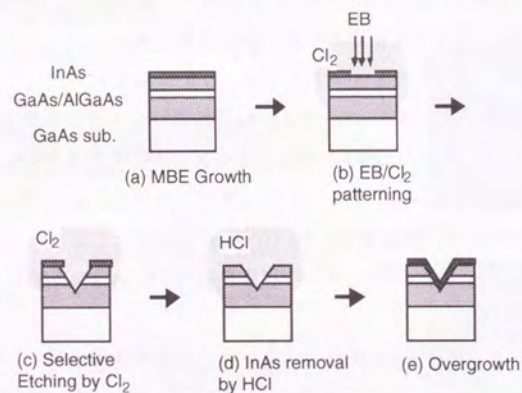
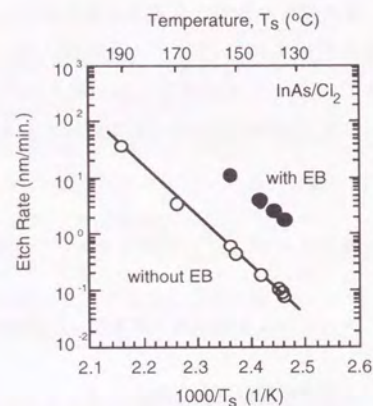


図 2-1 3 InAs薄膜をマスクとする真空一貫プロセスのフローチャート

GaAsのエッチングは起こらない。線状パターンは $[011]$ 方向とした。(c)次に電子線照射を止め、塩素ガスのみを用いてさらにエッチングを行う。これによりGaAs/AlGaAs積層構造中に深いV溝パターンが形成される。(d)さらにこの試料を塩化水素ガスでエッチングすることにより、残存するInAs層を選択的に除去する。(e)最後にV溝上にAlGaAs層のMBE再成長を行う。本節では、実際にこの一連のプロセスを行い、各過程でのパターン形成の様子をSEM観察により追尾した結果を示す。各プロセスの条件を表2-4~2-6に示す。なお、InAsマスク層の厚さは約100nmであり、InAs層成長後のRHEEDパターンがストリークになる成長条件[119]を用いた。

表 2-4 試料作製条件 (MBE成長)

レーヤー	基板温度 (°C)	成長速度 (ML/sec)	V/Ⅲ比
GaAs/AlGaAs (1st MBE)	600	0.8 (GaAs)	3
InAs	450	0.25	1.5
AlGaAs (overgrowth)	500	0.2	7.5

表 2-5 試料作製条件 (電子線照射パターンニング)

電子線加速電圧	20kV
ビームスポット径	$2 \mu\text{m}$
ドーズ量	$3 \times 10^{20}/\text{cm}^2$
塩素ガス圧力	$3.2 \times 10^{-4} \text{Torr}$
基板温度	150°C
描画時間	10min

表 2-6 試料作製条件 (ガスエッチング)

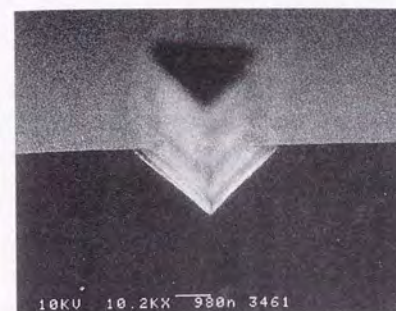
ガス	基板温度 (°C)	ガス圧力 (Torr)	エッチング時間
塩素	90	1.4×10^{-3}	12時間
塩化水素	300	2×10^{-4}	15分

図2-14に線状パターン断面SEM像を示す。(a)は塩素ガスエッチング後の状態である。InAs層をマスクとする塩素ガスエッチングにより、深いV溝構造が形成されていることがわかる。開口部の幅は約 $3.7\mu\text{m}$ である。斜面はエッチングの面方位依存性を反映して(111)A面に近い面方位となっているが、厳密に(111)A面ではない。V溝端の底は残存するInAsマスク層である。ここではGaAs/AlGaAs積層構造中にV溝を形成したが、塩素ガスによりGaAsとAlGaAsが等速でエッチングされることを反映して、V溝斜面には積層構造に起因する凹凸は見られない。(b)、(c)はInAs層を剥離した後の状態である。V溝形状はほとんど変化しておらず、InAs層だけが選択的に除去されていることがわかる。本実験ではAlGaAsとGaAsの塩化水素ガスエッチレートの違いによる凹凸の発生を防ぐため、InAs層の剥離中にエッチングされるGaAsおよびAlGaAsが十分に少なくなる様に条件を設定した。このため、(b)に示す様にInAs層剥離後のV溝斜面ではGaAs層とAlGaAs層に対応した凹凸がごくわずかに見られるのみである。(d)はAlGaAs層再成長後の断面像、(e)はこの試料をステインエッチした後の断面像である。斜面が完全にAlGaAsで覆われており、これからもGaAsとAlGaAsの塩化水素ガスエッチレートの差に起因した凹凸が十分に少ないことがわかる。

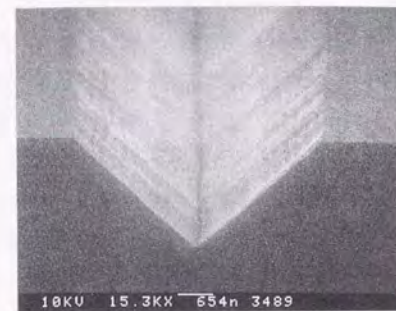
塩素ガスエッチング後のV溝斜面に見られるおおきなうねりは、主としてInAs層に形成した線状パターンの端部の非直線性に起因している。この様なうねりは、フォトレジストやSiN膜をマスクとしてウェットエッチングやRIEによって形成されたパターンの側壁にもしばしば観測される。この様なうねりを低減するためには、電子線の照射条件やInAs層の成長条件を最適化し、マスク端部の直線性を向上させる必要がある。また、反応性ガスによる化学的なエッチングを用いる場合、エッチレートの面方位依存性に起因した平坦化効果も期待できる。この効果を有効に用いるためには、面方位依存性、特に(111)A面や(211)A面と(100)面のエッチレート比が大きくなる条件や方法を見出すことも重要である。

再成長したAlGaAs層の表面にみられる微細な凹凸は、(111)A面や(211)A面上のMBE成長の性質に起因している。(111)A面上に成長した(Al)GaAsの表面モフォロジーは成長条件に強く依存すること、また結晶面が(100)方向に 2° 程度微傾斜している場合には、凹凸の発生が大幅に低減されることがわかっており[120,121]、これらの点を考慮した成長条件の最適化が必要である。なお、結晶成長後の表面に多少の凹凸があり、表面が完全なミラー面でない場合でも、AlGaAsとGaAsのヘテロ界面に2次元電子や2次元正孔が形成できることが(111)A基板を用いた実験で確認されている[122]。

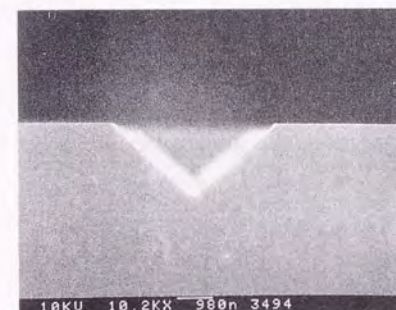
以上示した様に、ガスエッチングにおける材料選択性を用いることにより、異種半



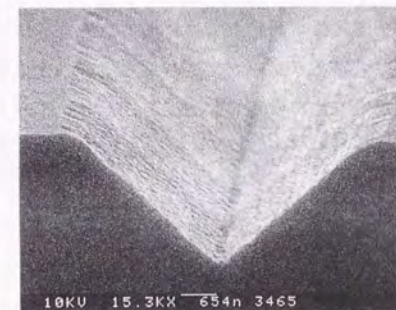
(a)



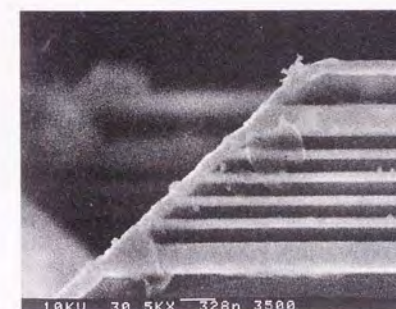
(b)



(c)



(d)



(d)

図2-14

InAs薄膜をマスクとする真空一貫プロセスによって作製した線状パターンの断面SEM像。(a)は塩素ガスエッチング後、(b)および(c)はInAsマスク層の剥離後、(d)および(e)は再成長後の断面像を示す。(e)はステインエッチングを行なったもので、黒い部分がGaAs、白い部分がAlGaAsに対応する。

導体をマスクとする超高真空中でのパターン形成が可能である。しかしながら、本節で示した電子線照射を用いる方法にはいくつかの問題点がある。第1の問題は形成できるパターン形状に関するものである。電子線照射によるInAsの塩素ガスエッチレートが増加は数10倍程度で必ずしも大きくない。このため、形成できるパターンの形状やサイズが限定される。また、InAsがエッチングされる条件では、GaAsのエッチングも進行する。このため、InAsマスク層が開いた部分ではGaAsのエッチングが起こる。この結果、例えば線状のパターンを形成する場合、得られるGaAsの線幅はInAsマスク層の線幅よりも小さくなり、線幅の制御が困難になる。従って、微細構造を作成するためには、GaAsのエッチングが同時に進行しない様なInAs層のパターニングが必要である。第2の問題は再成長界面の特性である。本実験で作製した素子においては、再成長界面に電気伝導層、即ち2次元電子は形成されなかった。この原因は明らかではないが、作製したV溝斜面の凹凸やうねりの他に、電子線照射に伴う結晶欠陥や不純物汚染が起こっていた可能性も高い。第3章で示す様に再成長界面に形成される2次元電子の特性は界面の質の劣化に極めて敏感であり、今後これらの点を考慮したInAsマスク層のパターニング方法の開発が必要である。その1つの可能性について次節で述べる。

2-4-2 自己形成InAsマスクとガスエッチングの組み合わせ

本節では、電子線照射を用いない真空一貫のパターン形成方法について述べる。まず一つの可能性として、GaAs上の自己形成InAsドットをマスクとする方法を指摘する。GaAs上にInAsをStranski-Krastanovモードで臨界膜厚以上に成長した場合にはInAsドットが自己形成されることが報告されている[123]。このInAsドットは部分的にGaAs表面を覆っており、塩素ガスによるGaAsのエッチングにおけるマスク層として用いることができると考えられる。InAsの自己形成ドットを用いる場合のプロセスフローの簡単な例を図2-15に示す。まず、(a)GaAs薄膜の上にInAsを臨界膜厚以上に成長することによりInAsのドットを形成する。次に、(b)このInAsドットをマスクとして塩素ガスによりGaAsをエッチングする。さらに、(c)InAs層を塩化水素ガスによって除去した後、(d)AlGaAsバリア層を再成長することにより、GaAsの微細構造が形成される。最近、実際にInAsドットをマスクとするエッチングが試みられ、20nm程度の大きさのGaAsドット構造の形成が報告されている[124]。一方、GaAs上に1原子層以下のInAs層を成長した場合、アイランドが自己形成されることが見い出されている[125]。この様なアイランドも自己形成マスクとして用いることが可能と考えられる[126]。

ガスエッチングの選択性を利用した超高真空一貫のパターン形成に関しては、今後さらに研究が必要である。特に、上で述べたInAsの自己形成マスクや近年研究が進んでいるパターン基板上的MBE成長[127]をガスエッチングと組み合わせる方法は、電子線源等の付加的な装置を必要としないため、良質の再成長界面を得る上でも極めて有効であると予想される。極微量のガスを用いたエッチングはMBE装置中で行なうことも可能である[90,91]。また、ガスエッチングが持つ基板材料や面方位に対する依存性はMBE成長のそれらとは異なっており、両者の依存性を有効に利用することにより、作製できる構造の自由度を増やすことが期待される。

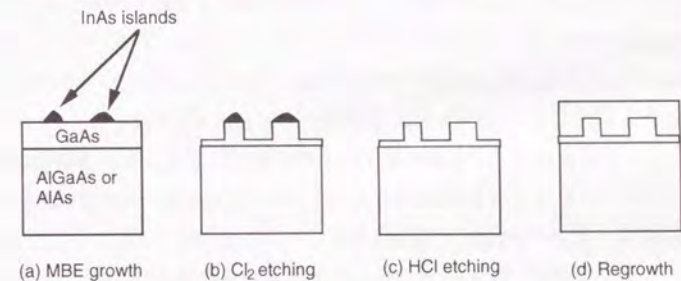


図2-15 自己形成InAsドットをマスクとするエッチングによる微細構造の形成(案)

2-5 まとめ

本章では、超高真空装置中での反応性ガスによるGaAsおよびInAsのエッチングに関し、エッチングされる結晶の種類や面方位に対する選択性とこれを利用した真空中でのパターン形成について述べた。以下、得られた結果を要約する。

1) ガスエッチングは強い基板材料依存性を持つ。(100)面の基板を用いた基板温度130~190℃での塩素ガスエッチングの場合、GaAsのエッチレートはInAsのエッチレートよりも高く、その比は基板温度130℃で500以上になることが明らかになった。これに対し、塩化水素ガスを用いた場合は、300~600℃の基板温度においてInAsのエッチレートがGaAsのエッチレートよりも高くなるが見い出された。この場合のエッチレートの比は60程度である。また、エッチレートの面方位依存性をGaAsの場合について調べた。塩素ガスエッチングでは、ガスの供給がエッチングを律速している場合、エッチレートは(111)B > (100) ~ (111)Aとなる。一方、塩化水素ガスを用いた場合は、面方位依存性は基板温度に依存する。高温域(~600℃)ではエッチレートが(100) ~ (111)B > (111)A > (011)となり、低温域(300℃)では(111)A > (100) ~ (011) > (111)Bとなることが見い出された。これらのエッチレートの比は最大でも10程度である。

2) エッチレートを支配している機構について現象論的に議論した。基板温度200℃以下の塩素ガスエッチングの場合、GaAsのエッチングは表面反応、即ちGaCl₃の生成が律速し、InAsのエッチングはInCl₃の蒸発が律速していると考えられる。一方、塩化水素ガスエッチングの場合は、GaAsおよびInAsともに基板温度300℃~600℃の範囲において、ガスの供給がエッチングを律速していると判断される。特に、表面でのHCl分子の解離がCl原子の供給速度を支配し、表面からのHCl分子の再蒸発が表面反応と比べて多くなっていると推測される。詳細な機構の解明は今後の課題である。

3) 塩化水素ガスを用いたエッチングにより、GaAs上に成長したInAs層を選択的に剥離することが可能である。このInAs層の成長およびエッチングの過程において下地のGaAs結晶に与える影響は十分に小さく、またInAs層剥離後のGaAs表面は極めて平坦である。これらの事実は、この界面を含む量子井戸からのPLおよびエッチング後の表面のRHEEDパターンを調べることによって明らかになった。

4) GaAsとInAsのガスエッチングにおける選択性を用いることにより、真空一貫のパターン形成が可能であることを示した。電子線照射によるInAsの塩素ガスエッチレートの増大を用いてInAs層にパターンを形成し、これをマスクとしてGaAs/AlGaAs積層構造中にV溝構造を形成した。さらにInAs層を塩化水素ガスにより選択的に剥離し、V溝上

にAlGaAs層を再成長した。しかし、電子線照射を用いる方法には再成長界面の品質や作製できるデバイス形状等に問題点があり、実際のデバイス作成に用いるためにはさらに研究が必要である。また、これらの問題点を回避する方法として、電子線照射を用いない超高真空中でのパターン形成の可能性についても述べた。

第3章

超高真空一貫プロセスによるエッチング/再成長界面の特性とその評価

本章では、塩素あるいは塩化水素ガスによってエッチングされたGaAsおよびAlGaAsの表面に再成長を行なって得られる界面の特性を議論する。特に、この界面に形成した2次元電子の伝導特性に着目し、界面の質を評価し分析するための手段として用いる。本章では、まずヘテロ界面に存在するイオン化不純物が2次元電子の密度と移動度に及ぼす影響を明らかにする。次に、長時間の成長中断に伴う不純物汚染について調べ、ヘテロ界面に取り込まれた酸素不純物が2次元電子の密度や移動度に及ぼす影響は界面にイオン化不純物が存在すると考えれば良く説明できることを示す。これらの理解に基づいて、エッチング/再成長界面に形成した2次元電子の伝導特性を議論する。この結果、エッチング条件の広い範囲においてエッチングに伴う結晶欠陥の発生は極めて少ないことが明らかになる。また適当な条件を選ぶことにより、GaAs面での成長中断やエッチング過程において取り込まれる界面不純物が $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 以下になることが示される。この結果、エッチング/再成長界面に低温で $30,000 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成できる。また、エッチングに伴う非発光再結合中心の発生も極めて少ない。一方、エッチング/再成長界面のラフネスは深さ400nm程度のエッチングに対しては数原子層以下であることが明らかになる。

3-1 はじめに

これまでの超高真空プロセス、特にエッチングに関する研究は、作製できる面内構造の形状制御に重点が置かれており、エッチングおよび再成長を行なって得られる界面の品質についてはほとんど調べられていない。形状制御は言うまでもなく重要であるが、エッチングされた表面が電気伝導に寄与しない"dead-layer"となり、あるいは非発光性再結合が支配的になっていては、真空一貫プロセスはそのメリットを大幅に失うことになる。従って、エッチングされた表面の電気的あるいは光学的な特性、およびそれらを支配する要因を把握すること、さらにこの要因を分析・評価する手段を確立しておくことは極めて重要である。本章では、塩素あるいは塩化水素ガスによって熱化学的にエッチングされたGaAsおよびAlGaAsの表面に再成長を行なって得られる界面の特性を議論

する。実験は全て超高真空一貫のプロセス装置を用い、MBE成長した試料の表面を大気に曝すことなくエッチングおよび再成長を行なった。エッチング/再成長界面の質を定量的に評価するために、この界面に選択ドープ構造を形成して低温での2次元電子の密度と移動度を調べた。この結果を理論計算と比較し、また2次イオン質量分析(SIMS)や透過電子顕微鏡(TEM)による分析結果、あるいはエッチング/再成長界面に形成した量子井戸からのフォトルミネセンス(PL)と対比する。これらの結果を総合することによりエッチング/再成長界面の不純物やラフネス、およびそれらとエッチング条件との関係を明らかにする。

従来、超高真空プロセスにおける不純物汚染は極めて少ないことが漠然と期待され、それゆえ定量的な議論はなされてこなかった。事実、本章でも示す様に、例えば表面に付着する炭素の密度は大気曝露を経た表面と比べておおよそ3桁以上少なくすることができる。この結果、エッチング/再成長界面の電気的あるいは光学的な特性についての精密な議論が可能になる。しかしながら、超高真空プロセスにおいても完全に不純物汚染を避け得る訳ではない。特に結晶成長とエッチング等のプロセスの間には、試料搬送や基板温度の昇降温のために数10分の時間を要する。従って、エッチングプロセスが2次元電子の伝導に与える影響を議論するためには、長時間の成長中断に伴う不純物汚染とその影響を定量的に把握しておく必要がある。そこで、本章では以下の順に議論を進める。

3-2節では実験に用いる基本的な試料構造と評価方法を記す。

3-3節において、選択ドープしたヘテロ構造の界面に存在するイオン化不純物が2次元電子の密度と移動度に与える影響を理論および実験によって明らかにする[128]。

3-4節では成長中断に伴う不純物汚染、特に酸素不純物と2次元電子密度および移動度との関係を明らかにする[129]。

3-5節では、これらの結果をふまえてエッチング/再成長界面の特性について議論する[114,130,131]。この結果、エッチング条件の広い範囲において、エッチングによって発生する結晶欠陥は極めて少なく、界面に取り込まれる不純物が電気伝導や光学的な特性を支配すること、しかし、その不純物密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 以下に抑え得ることが明らかになる。さらに反射高エネルギー電子線回折(RHEED)による評価をもとに、エッチング後の表面に発生する凹凸(ラフネス)についても議論する。

3-2 実験方法

前節で述べた様に、本章では成長中断やエッチングを施した表面に再成長を行なって得られる界面に2次元電子を形成し、その密度と移動度を調べるによりエッチング/再成長界面の質を評価する。この方法で用いる基本的な試料構造は図3-1に示すGaAs/AlGaAs選択ドーピング構造である。(a)は単一ヘテロ接合構造(SH)で、矢印で示すヘテロ界面において成長中断やエッチングプロセスを行なう。即ちGaAs表面におけるこれらのプロセスの影響を調べることができる。また、このヘテロ界面に恣意的にSiをドーピングした試料を用いて、ヘテロ界面に存在するイオン化不純物が2次元電子の密度と移動度に及ぼす影響を調べる。AlGaAs表面におけるプロセスの影響を評価するためには(b)の二重ヘテロ接合構造(DH)を用いる。矢印で示した量子井戸層の下側のヘテロ接合が再成長界面である。

成長中断の実験においては、まずSH構造のGaAsバッファ層またはDH構造の下側のAlGaAsバリア層までMBE成長を行なう。これらの基板を、MBE装置、超高真空搬送路、試料導入室、およびエッチング装置中で所定の時間放置した後、再成長を行なう。

一方、エッチングはバッファ層のMBE成長を行なった基板を大気に曝すことなく超高真空のエッチング装置に搬送して行なった。GaAsのエッチングの場合はSH構造のGaAsバッファ層をMBE成長した後にエッチングを行った。AlGaAsのエッチングの際は、DH構造の下側のAlGaAsバリア層の上に10nmのGaAs層を成長した状態で試料を搬送し、エッチングによってAlGaAs層が露出する様にした。これは3-4節で述べる様に、AlAsやAlGaAs表面への不純物汚染がかなり多く、エッチング前の不純物汚染がエッチングに与える影響を避けるためである。

SH構造、DH構造ともに基板とMBE成長層の界面から2次元電子層までのバッファ層の厚さは約1 μ mとし、エッチングを行なう場合には、エッチング後のバッファ層の厚さが約1 μ mとなる様にした。スペーサ層の厚さ W_{sp} および量子井戸幅 L_w は実験によって適宜設定した。SiドーピングAlGaAs層のSi密度 N_D は $(2 \sim 6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、ドーピング層の厚さ W_D は60~80nmとした。なお、特に断らない限りAlGaAs層のAl組成は0.3とし、RHEEDの強度振動から求めた成長速度を用いて設定した。MBE成長の条件は特に述べる場合を除いて、表3-1に示す通りである。試料の作製手順や作製条件の詳細については関連する各節で述べる。また、3-3節で述べる様に、2次元電子の電気伝導を界面の評価手段として用いる場合、成長中断やエッチングを行わず連続的な成長により作製した標準試料を用いることが有効である。標準試料は比較したい試料と可能な限り近

いMBE装置の状態で作製する必要があり、本研究では常に同一または連続する一連の成長ランにおいて標準試料を作製した。

2次元電子の密度および移動度は4端子のVan der Pauw (VdP) 法、またはゲート電極のついた5端子ホールバーを用いて測定した。なおすべての測定は光を照射せずに行い、AlGaAs層の永続的光伝導は十分無視できると考える。これはSiドーピングAlGaAs層の N_D や W_D から判断して特に77K以下の低温域では妥当だと思われる。

成長中断やエッチング過程において取り込まれる不純物の分析には主としてSIMSを用いた。特に記す場合を除いて分析は(財)材料科学技術振興財団に依頼した。その際の分析条件を表3-2に示す。

エッチング/再成長界面の評価には、上述の方法の他に量子井戸からのPLおよび時間分解PLを用いた。また、エッチング後の表面や再成長界面のラフネスをRHEEDやTEMにより評価した。これらの実験に関する詳細は関連する各節で述べる。

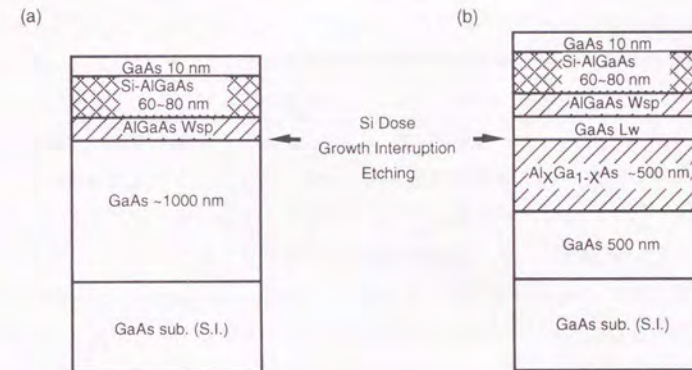


図3-1 2次元電子の密度と移動度を用いてエッチング/再成長界面の特性を評価するための試料の構造。特に断らない場合AlGaAsのAl組成は0.3である。
(a) SH構造 (GaAs面でのプロセス)
(b) DH構造 (AlGaAs面でのプロセス)

表3-1 標準的なMBE成長条件

基板温度	ひ素圧力	成長速度(GaAs)	V/III比	基板回転
~600°C	$1 \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr	~0.8 μ m/h	~3	8 rpm

表3-2 SIMS分析条件 (材料科学技術振興財団)

測定元素	C, O, Si	Ta, Mo
機種	Perkin Elmer 6300	CAMECA IMS-4f
一次イオン	C_3^+	O_2^+
加速電圧	3~5 kV	8 kV
一次イオン電流	200~400 nA	60~80 nA
測定種	^{16}O , $^{12}C+^{75}As$, $^{28}Si+^{75}As$, $^{27}Al+^{75}As$, ^{75}As , $^{75}As_2$, $^{16}O+^{69}Ga$	^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{181}Ta , $^{27}Al+^{75}As$
二次イオン極性	-	+

3-3 選択ドーピングヘテロ接合における界面不純物が2次元電子の電気伝導に与える影響

3-3-1 2次元電子の低温における電子密度と移動度の理論

AlGaAs/GaAs 選択ドーピングヘテロ接合の界面に形成される2次元電子の低温での移動度は、ヘテロ界面のラフネスによる散乱が無視できる場合には、イオン化不純物散乱に支配されることが知られている[132]。通常の連続的なMBE成長により形成される2次元電子の場合には、主としてAlGaAs層のイオン化したドーパントによる散乱が支配的である。これに対して、結晶成長がヘテロ界面で中断され、各種のプロセスが行われるような場合には、ヘテロ界面に取り込まれた不純物が電子密度や移動度に影響を与える可能性がある。また、プロセスに伴って界面のラフネスが増大する可能性もある。特に、3-4節および3-5節で示す様に、超高真空一貫プロセスにおいても界面不純物の影響は重要である。従って、界面不純物と2次元電子の密度や移動度との関係を定量的に把握しておく必要がある。このことは逆に、2次元電子を再成長界面に形成して、その電気伝導を調べることにより、成長中断や各種のプロセス中に取り込まれる不純物、特にその密度についての知見を得る可能性があることを意味している。また、原理的にはこの方法でドナー型およびアクセプタ型の各々の不純物量を見積もることができる。なぜならば、2次元電子密度に対する影響はヘテロ界面に付け加わる実効的な電荷密度、即ちドナー密度とアクセプタ密度の差で決まるのに対し、摂動論の範囲においては両者の和が移動度に影響するからである。以下、ヘテロ界面にイオン化不純物が存在するときの、温度0 Kにおける2次元電子密度と移動度の理論的な取り扱いについて述べる。界面ラフネス散乱によって決まる移動度については後で述べる。

選択ドーピングヘテロ接合における電子密度と移動度についての理論はほぼ確立している[132,133]。ここではAndoらが示した界面マトリクス[134]を用い、波動関数を変分関数により取り扱う。ヘテロ界面にイオン化不純物が存在する系に対しては、波動関数が界面でゼロとなるFang-Howardの変分関数[135]よりも、Andoが提案した変分関数[133]

$$f(z) = \begin{cases} Bb^{1/2}(bz+\beta)\exp(-bz/2) & (z \geq 0) \\ B'b^{1/2}\exp(bz/2) & (z < 0) \end{cases} \quad (3-1)$$

が適当である。この関数は波動関数のAlGaAs領域への侵入を表現することができる。

ここで z 方向はヘテロ界面に垂直な方向、 b および b' は変分パラメータ、 β 、 B 、および B' は規格化条件と境界条件から決まる定数である。変分パラメータは系のエネルギーが最小になる様に数値的に決定する。その際用いるヘテロ接合の構造パラメータは、GaAs バッファ層の厚さ W_{BF} 、ヘテロ界面より基板側の固定電荷の面密度 N_{DEPL} 、および残留不純物密度 N_{BG} であり、AlGaAs 領域への波動関数の侵入に対応して、界面不純物（密度 N_{IF} ）と電子の間の静電エネルギーも考慮する。

電子密度 N_s は系（図 3-2）の熱平衡状態における電荷中性条件から決まり、

$$\begin{aligned} \Delta E_C - E_D - E_F - E_0 - \frac{e^2 N_{SP} W_{SP}^2}{2\epsilon} - \frac{e^2}{\epsilon} (N_{DEPL} + N_s + N_{IF}) W_{SP} + \frac{e^2 N_s B'^2}{\epsilon B} \\ = \frac{e^2}{2\epsilon} N_D W_{DP}^2 \\ = \frac{e^2}{2\epsilon N_D} (N_{DEPL} + N_s + N_{IF} + N_{SP} W_{SP})^2 \end{aligned} \quad (3-2)$$

を満たす。ここで ΔE_C 、 E_0 、 E_F 、 E_D 、 W_{SP} 、 W_{DP} 、 N_D 、および N_{SP} はそれぞれ伝導帯のバンド不連続量、ヘテロ界面での量子化エネルギー、 E_0 から測ったフェルミエネルギー、ドーパされた AlGaAs 層中での伝導帯端とフェルミエネルギーの差、AlGaAs スペー

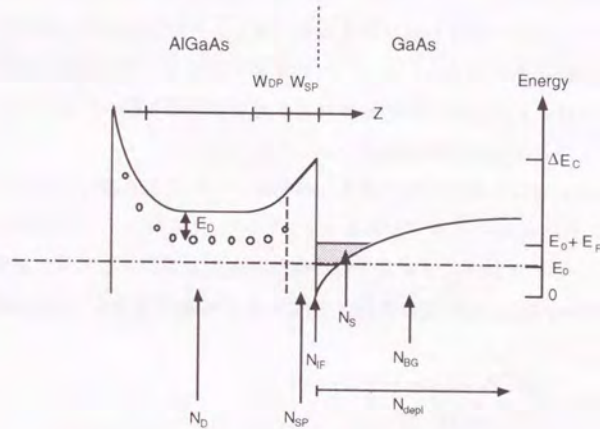


図 3-2 選択ドーパ単一ヘテロ接合のバンド図

サ層の厚さ、Siドーパ AlGaAs 層におけるヘテロ界面側のイオン化した領域の厚さ、ドナー密度、および AlGaAs スペーサ層の残留不純物密度である。Al_{0.3}Ga_{0.7}As と GaAs のヘテロ界面における ΔE_C は 225 meV とした [136]。また e は電荷素量、 ϵ は誘電率である。GaAs と AlGaAs の比誘電率は等しいとした。温度 0 K におけるフェルミエネルギーは、

$$E_F = \frac{N_s \pi \hbar^2}{m^*} \quad (3-3)$$

と表わせる。ここで m^* は電子の有効質量、 $\hbar = h/2\pi$ は簡約したプランク定数である。

2 次元電子の移動度は、イオン化不純物散乱の運動量緩和時間

$$\frac{1}{\tau_1(E)} = \int d\theta \frac{2\pi}{\hbar} \int dz N_1(z) \sum_q \left| \frac{e^2}{2\epsilon q} S(q) \right|^2 |F_1(q, z)|^2 (1 - \cos \theta) \delta(E_k - E_{k-q}) \quad (3-4)$$

を用いて、温度 0 K に対して、

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle = \frac{e}{m^*} \tau(E_F) \quad (3-5)$$

で与えられる。ここで $q = 2k |\sin(\theta/2)|$ および $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ であり、 θ は散乱角である。また温度 0 K での静電遮蔽関数 $S(q)$ は、

$$S(q) = 1 + \frac{e^2}{2\epsilon q} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} F(q) \quad (3-6)$$

で与えられる。(3-4) および (3-6) 式における形状関数は、

$$\begin{aligned} F(q) &= \int dz \int dz' [f(z)]^2 [f(z')]^2 \exp(-q|z' - z|) \\ F_1(q, z_1) &= \int dz [f(z)]^2 \exp(-q|z_1 - z|) \end{aligned} \quad (3-7)$$

で与えられる。(3-4) 式において不純物密度 N_1 は N_{BG} 、 N_D 、および N_{IF} からなる。本論文では、界面不純物による散乱によって決まる運動量緩和時間とその他のイオン化不純物散乱によるものを区別し、それぞれ τ_{IF} および τ_{OTHERS} で表わす。各々に対応して

移動度 μ_{IF} および μ_{OTHERS} が決まる。全ての不純物による散乱を考慮した移動度は

$$\mu_{TOTAL}^{-1} = \mu_{OTHERS}^{-1} + \mu_{IF}^{-1} \quad (3-8)$$

である。 μ_{TOTAL} を全移動度と呼ぶことにする。

前述の様に、エッチング/再成長界面のラフネスは連続的なMBE成長によって形成されるヘテロ界面と比べて大きくなる可能性もある。単一ヘテロ接合構造におけるラフネス散乱による運動量緩和時間は、

$$\frac{1}{\tau_{IR}(E)} = \int d\theta \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \pi \left[\frac{\Delta F_{eff}}{S(q)} \right]^2 \exp(-q^2 \Lambda^2 / 4) \quad (3-9)$$

で与えられる[133]。ここで Λ はラフネスの2次元面内の相関長、 Δ はラフネスの平均的な高さであり、実効電界 F_{eff} は

$$F_{eff} = \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{N_S}{2} + N_{DEPL} \right) \quad (3-10)$$

で与えられる。この表式においては波動関数のAlGaAs層へのしみだしは考慮されていない。(3-9)式と(3-5)式から界面ラフネス散乱によって決まる移動度 μ_{IR} が求まる。

なお、77Kにおける移動度の実測値を理論と比較するためには、この温度においてヘテロ界面の不純物やラフネスが存在しないときの移動度を知る必要がある。本論文では、次節で述べる様に標準試料の移動度を用いるか、あるいはフォノン散乱によって決まる77Kでの移動度を $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ [137]としてこの移動度を見積もった。

3-3-2 ヘテロ界面のイオン化不純物が電子密度と移動度に与える影響

界面不純物が存在する場合の2次元電子密度と移動度の理論の精度を検証するため、図3-1(a)に示したGaAs/AlGaAsのSH構造において、ヘテロ界面にSiを恣意的にドーピングした試料を作製して実験を行なった。SiをドーピングするためGaAsバッファ層成長後に成長を中断し、基板回転を停止してSiを4秒間照射した。本研究で用いたMBE装置においてはSiフラックスの面内分布があり、面内で $4.8 \times 10^{10} \sim 1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ のSiがドーピングされ

る様にSiのセル温度を設定した。Siフラックスは、別に作製したSiドーピングのGaAs試料の電子密度から求めた。SH構造作製時の基板温度は580℃である。また、比較のためSiのドーピングを行わない同一構造の標準試料を作製した。

図3-3に10Kでの移動度の電子密度依存性を示す。Siをドーピングした試料の界面のSi面密度は $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ である。まず標準試料の測定結果(●)を再現する様に残留不純物等のパラメータ(表3-3)を決定し移動度 μ_{OTHERS} を求める。この結果を実線で示した。次に、このパラメータを用いて界面不純物散乱によって決まる移動度 μ_{IF} を理論的に求める。この結果が一点鎖線で示されている。界面不純物密度は $N_{IF} = 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ とした。この様にして求めた μ_{IF} と μ_{OTHERS} を用いて、界面にSiが存在する場合の全移動度 $\mu_{TOTAL}^{-1} = \mu_{IF}^{-1} + \mu_{OTHERS}^{-1}$ を計算し、その結果を破線で示した。測定値(○)と極めて良く一致しており、界面のイオン化不純物が2次元電子の移動度に与える影響を定量的に議論する上でこの理論計算が適用可能であることを示している。一般に2次元電子の移動度は構造パラメータや残留不純物密度等に依存するが、これらの値を実験的に正確に知ることは容易でない。しかし、後で述べる様に、電子密度が与えられた場合の μ_{IF} の構造パラメータに対する依存性はかなり小さい。従って μ_{OTHERS} を正確に求めるこ

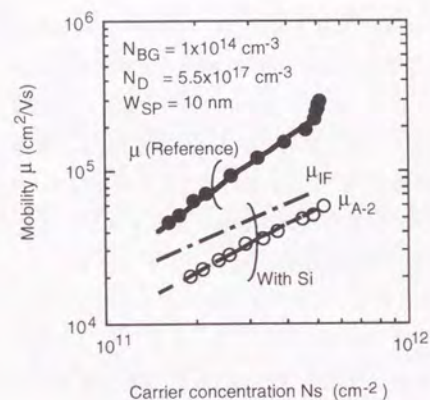


図3-3 2次元電子移動度の電子密度依存性。●は標準試料、○は界面に $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ のSiをドーピングした試料の測定値(10K)を示す。0Kにおける理論値を実線、破線および一点鎖線で示した。

表3-3 計算パラメータ

パラメータ	値
バッファ層厚さ W_{BF}	$1\ \mu\text{m}$
スペーサ層厚さ W_{SP}	10nm
ドープ層厚さ W_D	60nm
残留不純物 N_{BG}	$1 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$
ドーピング密度 N_D	$5.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$
界面Si密度 N_{Si}	$8 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$

とが重要となる。ここでは、標準試料により μ_{OTHERS} を決定しているため実験との良い一致が得られている。このことは界面不純物の影響を実験的に議論する際には、適当な標準試料を用いることが有効であることを意味している。また標準試料を用いることにより、異なる実験装置間での定量的な比較が可能になる。即ち、それぞれの装置における標準試料の移動度を用いて μ_{IF} を求めてそれらを比較することにより、元の結晶の純度や構造パラメータには強く依存しない形での比較が可能となる。

2次元電子の密度および移動度と界面不純物密度の関係を図3-4に示した。電子密度 N_s は、不純物密度 N_{IF} が 10^{11}cm^{-2} を越える付近から界面不純物の影響を受ける。これ以下の N_{IF} に対してほとんど影響がない。界面不純物の影響は不純物がドナー型の場合（点線）には N_s の上昇となり、アクセプタ型の場合（一点鎖線）には N_s の減少となる。計算値は測定結果（■）と良く一致している。 N_{IF} が $3 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ を越えると不純物の影響は顕著になり、特に不純物がアクセプタ型の場合は2次元電子は形成されない。これは次の様に理解することができる。ヘテロ界面に存在する2次元電子は、GaAsバッファ層の残留イオン化アクセプタおよびAlGaAs層のイオン化ドナーとともに電荷のバランスを実現している。界面に固定されたイオン化不純物が存在すると、その分だけ N_s が変化することにより電荷中性条件が満たされる。即ち、 N_s はおよそ界面不純物の電荷密度だけ変化する。これは（3-2）式で N_{IF} と N_s が和の形で現れていることから明らかである。従って、2次元電子が形成されなくなる界面不純物密度は、元の2次元電子密度[138]に応じて $10^{11} \sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ の範囲になる。

移動度に関しても計算値と測定値は良く一致しており、特に μ_{IF} は極めて良い一致を示している。電子密度の場合とは対照的に、移動度には極低密度の界面不純物におい

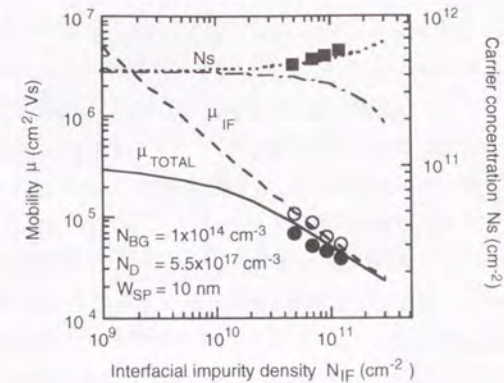


図3-4 2次元電子密度 N_s と移動度 μ を界面不純物密度 N_{IF} の関数として示した。 N_s (■) 及び μ (●) は77Kにおける測定値、○は標準試料の移動度を用いて見積もった界面不純物による散乱で決まる移動度 μ_{IF} を示す。全移動度 μ_{TOTAL} の理論値を実線で、 μ_{IF} の理論値を破線で示した。点線および一点鎖線はそれぞれ界面不純物がドナー及びアクセプタとしたときの N_s の理論値を示す。

ても影響が現われる。図3-4の場合には $2 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 以上の N_{IF} に対して μ_{IF} が μ_{OTHERS} よりも小さくなり、界面不純物による散乱が支配的になる。また、標準試料との比較を行うこと、即ち μ_{IF} を用いることにより、 10^9cm^{-2} 台の密度の不純物の影響を調べることが可能である。この様な極低密度の不純物は分析感度が高いSIMSにおいても検出不可能であるが、イオン化不純物散乱が支配的な場合には、2次元電子の移動度を調べることにより界面不純物の定量的な評価が可能となる。図3-4に示された N_{IF} に対する μ_{IF} の直線的な減少は各不純物原子による散乱が独立であることを反映しており、不純物が N_s を変化させない 10^{11}cm^{-2} 以下の N_{IF} に対して成り立っている。全移動度 μ_{TOTAL} ではなく μ_{IF} に基づいて界面の不純物密度を見積もる方法の利点として、測定が容易な77K程度の比較的高温での移動度を用いることができる点があげられる。これは77Kでは無視し得ないフォノン散乱の影響も標準試料の移動度を用いて μ_{IF} を求める際に排除されるためである。

最後に移動度、特に μ_{IF} が構造パラメータに対してどの様に依存するかについて述べる。図3-5(a)は残留不純物密度 N_{BG} をパラメータとして、移動度を界面不純物密度

N_{IF} の関数として求めた結果である。 μ_{IF} は $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の N_{BG} にはほとんど依存しないことがわかる。この N_{BG} は通常のMBE法によって作製したGaAsの残留炭素密度に対応している。 μ_{IF} の N_{BG} に対する弱い依存性は、 μ_{IF} が波動関数の形を通じてのみ N_{BG} に依存し、また上記の範囲で波動関数の形が N_{BG} にあまり依存しないことの結果である。なお波動関数に含まれる変分パラメータの決定には N_{IF} も関係するが、 N_{IF} が N_S に比べて大きくない範囲では N_{IF} の影響は小さい。図3-5(b)には μ_{IF} の N_S 依存性を N_{BG} をパラメータとして求めた結果を示す。 N_{IF} は $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ とした。 $\mu_{IF} \propto N_S^\gamma$ とすると、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の N_{BG} に対して、 γ は0.84から0.91の範囲になる。この γ の値はイオン化した界面不純物による散乱の1つの特徴であるということが出来る。Hirakawa等は $W_{SP} = 0$ の場合にAlGaAs層のドナーによる散乱に対して $\gamma = 1.1$ となることを見出している[132]。これに対し、界面不純物はヘテロ界面に局在するため γ がさらに小さくなったものである。従って、不純物が完全にヘテロ界面に局在せず、偏析効果や拡散等により分布した場合には γ は大きくなると予想される。

μ_{IF} に最も大きな影響を与えるのは図3-5(c)に示した様にスペーサ層厚さ W_{SP} である。 N_S が W_{SP} に対して単調に減少し、また上述の様に $\mu_{IF} \propto N_S^{0.8 \sim 0.9}$ の関係があるため、 μ_{IF} は W_{SP} に対し単調に減少する。一方、 N_{BG} が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合、 μ_{OTHERS} は W_{SP} とともに増大する[132]。従って、界面不純物が移動度に及ぼす影響は W_{SP} が大きいほど顕著になる。この結果、例えば $W_{SP} = 30 \text{ nm}$ の場合、 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の界面不純物による移動度の減少が観測可能と予想される。また、 μ_{TOTAL} の最大値を与える W_{SP} は N_{IF} に依存する。例えば $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の界面不純物が存在する場合には、 μ_{TOTAL} が最大となる W_{SP} は約20nmであり、 μ_{TOTAL} は $300,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越えないことがわかる。

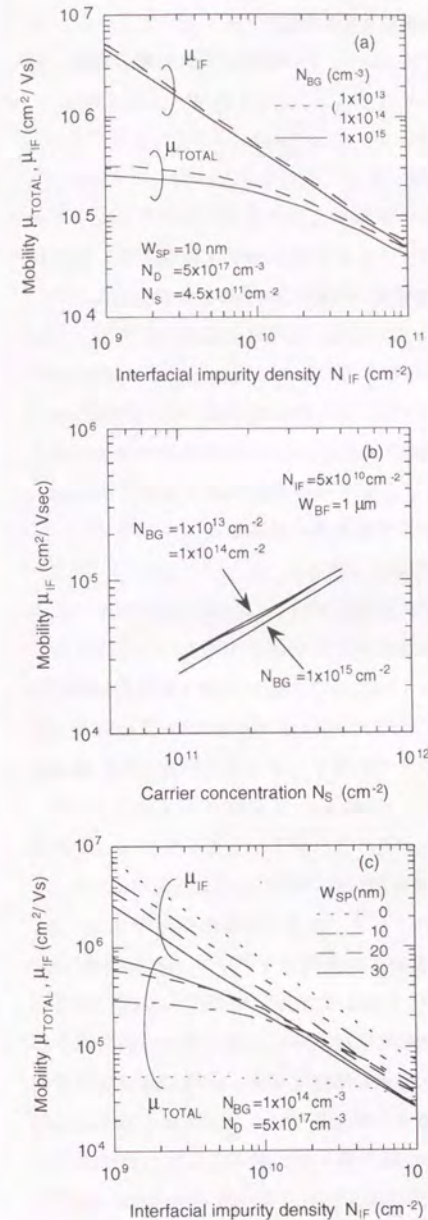


図3-5 2次元電子移動度の理論予測

- (a) 移動度 μ_{TOTAL} 及び μ_{IF} の界面不純物密度 (N_{IF}) 依存性。GaAsバッファ層の残留不純物密度 N_{BG} をパラメータとした。
- (b) μ_{IF} の電子密度 (N_S) 依存性。 N_{BG} をパラメータとした。
- (c) μ_{TOTAL} 及び μ_{IF} の N_{IF} 依存性。AlGaAsスペーサ層の厚さ W_{SP} をパラメータとした。

3-4 ヘテロ界面の酸素が2次元電子の電気伝導に与える影響

—長時間の成長中断の影響

3-4-1 実験方法

前節で示した様に、ヘテロ界面に存在する不純物は2次元電子密度や移動度に大きな影響を及ぼす。エッチング等のプロセスを行なうためには、MBE成長を中断して試料を搬送する必要がある、この間にも表面には不純物が付着する可能性がある。従って、エッチング/再成長界面の特性や質を議論するためには、長時間の成長中断に伴う不純物汚染とその2次元電子の密度や移動度への影響を明らかにしておく必要がある。3-4-2節では、本研究で用いた装置におけるGaAsおよびAlAs表面への不純物の付着速度について述べる。このために、MBE装置および試料導入室において成長中断を行なった試料を作製し、そのSIMS分析を行なった。3-4-3節ではヘテロ界面に不純物、特に酸素が存在する場合の2次元電子の密度および移動度への影響について述べる。用いる試料は図3-1に示したSH構造およびDH構造である。

MBE装置中での成長中断の際は、基板を成長位置に保持してAsを除く全てのセルのシャッターを閉じ、所定の時間放置した。試料導入室や搬送路で中断を行なう場合は、中断する界面まで成長を行なった後に基板温度を10分間で降温してMBE装置より搬出する。この基板を試料導入室または搬送路で所定の時間放置した後、MBE装置に戻して成長を再開する。基板をMBE装置に戻してから成長を再開するまでの時間は、特に述べる場合を除いて10分間である。

3-4-2 GaAsおよびAlAs表面への不純物付着速度

作製した試料(#528)の構造およびSIMS分析による不純物プロファイルを図3-6に示す。界面IおよびIIIはGaAs面での中断、界面IIおよびIVはAlAs面での中断である。深さ1.5 μm の位置におけるAlおよび酸素密度の上昇はAlセルのシャッターの開閉によるもので、成長中断界面ではない。また、深さ2.2 μm の位置は基板とMBE成長層の界面である。界面IとIIではMBE装置中で2時間の成長中断を行なった。界面IIIとIVでは試料導入室(圧力 3×10^{-8} Torr)で1時間放置した。試料導入室での基板温度はほぼ室温である。MBE装置中での成長中断中および中断後の成長における基板温度はGaAs面での中断の場合は480 $^{\circ}\text{C}$ 、AlAs面での中断の場合は590 $^{\circ}\text{C}$ である。なお次節で詳しく述べる

様に、GaAs面での成長中断中にAl原子が付着すると酸素の付着速度が増大する。そこでGaAs面での中断時にはAlセルを700 $^{\circ}\text{C}$ まで降温した。

各界面での不純物量を表3-4にまとめる。AlAs表面における酸素不純物の再蒸発は無視できることがSomeya等によって報告されており[107]、界面IIおよびIVにおける酸素密度から、MBE装置中での2時間中断および導入室での1時間中断中には、それぞれ $3.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ および $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の酸素不純物の入射があったと判断される。これに対し、GaAs面で中断を行ったIとIIIのどちらの界面においても酸素の蓄積はみられない。MBE装置中での中断においては、Alセルの温度を低くしているため、入射酸素フラックスがAlAs面の場合よりも少なかった可能性がある。しかし、GaやSiのセル温度は900~1000 $^{\circ}\text{C}$ に維持しており、入射フラックスの違いは高々数倍程度であったと考えられる。また、試料導入室における酸素の入射フラックスはAlAs表面とGaAs表面に対して違いはないはずである。従って、MBE装置および試料導入室のいずれにおいてもSIMS分析で検出可能な酸素入射量があったと考えてよい。以上の結果から、Alセルの温度を低くした状態でのGaAsの成長中断表面への酸素付着は本実験で調べた時間範囲では十分に無視できるか、あるいは480 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で再蒸発すると結論できる。この結果はSomeya等の報告[109]と一致している。

一方、炭素に関しては、GaAs面とAlAs面のどちらの中断界面でも検出されているが、AlAs表面での付着速度はGaAs表面の場合と比べておよそ一桁大きい。MBE装置中でのGaAs面での成長中断においては、酸素の場合と同様に入射炭素フラックスがAlAs面での中断時よりも少なくなっていた可能性がある。しかし、試料導入室における入射フラックスはGaAs表面とAlAs表面に対して違いはないはずである。従って、AlAs表面はGaAs表面と比べて炭素の取り込みが多いと判断できる。

なおこの試料はMBE装置の大気開放を含むメンテナンス後10枚目の成長ランで作製した。この直後の連続的な成長によって作製されたSH構造の2次元電子移動度は77Kで $79,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であり、このMBE装置における平均的な移動度($>100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$)と比べて明らかに低い。従って、MBE装置の残留不純物が多い状態であったと考えられる。言い換えれば、表3-4に示した不純物付着速度は本研究で用いたMBE装置における最大値と考えてよい。異なるMBE装置においてではあるが、不純物、特に酸素の付着速度は装置のメンテナンス直後から、装置を使用してゆくとともに1桁以上減少することが報告されている[107]。従って、本研究で用いたMBE装置においても通常時には表3-4に示した値の十分の一程度の不純物付着速度になっていると考えられる。

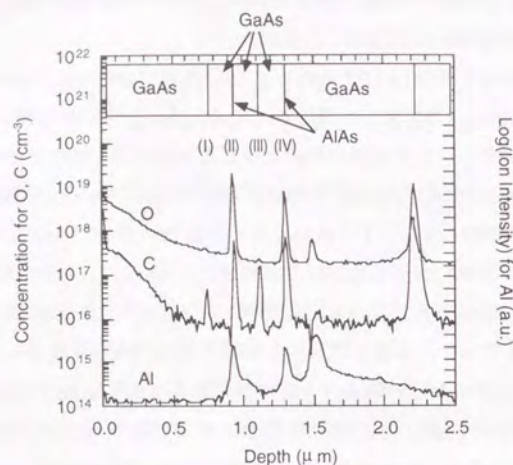


図3-6 MBEおよび試料導入室での成長中断を行った試料のSIMS分析結果。界面(I), (III)ではGaAs面、(II), (IV)ではAlAs面で成長を中断した。また界面(I), (II)はMBE中で2時間、(III), (IV)は試料導入室で1時間中断した。

表3-4 成長中断中の酸素、炭素の付着量
(面密度の単位は cm^{-2} 、付着速度の単位は $\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}$)

界面	中断 界面(場所) 時間	酸素		炭素	
		面密度	付着速度	面密度	付着速度
I	GaAs(MBE) 2時間	検出されず	0	8.8×10^{10}	7.3×10^8
II	AlAs(MBE) 2時間	3.9×10^{13}	3.3×10^{11}	9.9×10^{11}	8.3×10^9
III	GaAs(導入室) 1時間	検出されず	0	4.0×10^{11}	6.7×10^9
IV	AlAs(導入室) 1時間	2.0×10^{13}	3.3×10^{11}	1.7×10^{12}	2.8×10^{10}

3-4-3 ヘテロ界面での成長中断に伴う酸素付着と2次元電子伝導への影響

3-4-3-1 GaAs面での成長中断

(I) MBE中での成長中断に伴う不純物付着

前節で述べた様に、成長中断が数時間程度の場合のGaAs表面への酸素の取り込みは、実際上無視して良いと考えられる。しかしながら、中断後に直接AlGaAs層を成長する様な場合にはAlセルを高温にしておく必要があるため、中断中のGaAs表面にAl原子が付着して酸素の取り込みが増大する可能性がある。GaAsやAlGaAs中の酸素が作る準位に関しては多くの報告があるが[139]、2次元電子の電気伝導に与える影響を十分に予測し得るだけの理解には至っていない。従ってヘテロ界面に取り込まれた酸素が2次元電子の密度や移動度に与える影響を明らかにしておく必要がある。

まず、実際にGaAs面での成長中断中にAlが取り込まれることを確認するため、GaAs面で成長中断を行い、その後にGaAsを成長した試料を作製しSIMS分析を行なった。中断中のAlセルの温度は約1050℃である。中断界面でのAlの信号強度を中断時間の関数として図3-7に示す。中断時間にはほぼ比例して界面のAl密度が上昇することが分かる。成長中断中に付着するAlの蒸発源は必ずしも明らかではないが、Alセルの温度が低い場合にはAlの付着が発生しないことから、Alセルとシャッターの間隙あるいはセルシャッターからの再蒸発が考えられる。従って、Alの付着速度はMBE装置、特にセル周辺の設

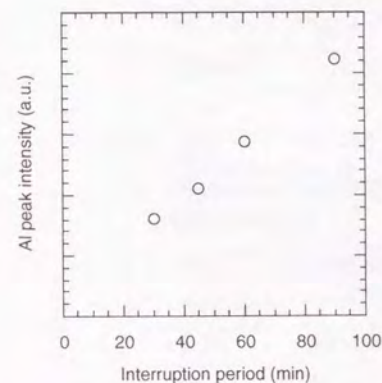


図3-7 Alセルの温度を1050℃にしてGaAs面での成長中断を行なった試料の中断界面でのAlのSIMS信号強度を中断時間の関数として示した。

計に依存することになり、成長中断を伴うプロセスを行なう装置においては、この点を考慮したMBE装置の設計が必要である。

次に、Alの付着がおこる状況下での成長中断面への酸素の取り込みについて述べる。試料構造は、電気的な特性との対比を行なうためS H構造（図3-1(a)）とした。成長中断時間は6分から60分とし、中断中の基板温度は600℃に維持した。試料の作製条件を後で述べる中断界面の酸素密度および2次元電子移動度とともに表3-5に示す。なお各試料群は連続した成長ランの試料を集めたものであるが、試料群同士は連続していない。

図3-8にいくつかの試料のSIMS分析による深さ方向の不純物プロファイルを示す。Alの信号が減少する位置が中断界面である。中断時間が長くなるに伴って、不純物、特に酸素が蓄積されていくことがわかる。炭素およびシリコンの蓄積はここで調べた中断時間の範囲では検出限界以下である。これらのSIMS分析結果から、成長中断界面に蓄積した酸素の面密度を求めた。面密度を求めるため、図3-9に示す様にAlGaAs層に

表3-5 成長中断試料

試料群	試料番号	中断時間 (min)	酸素密度 (cm^{-2})	77Kでの移動度 (cm^2/Vsec)
G 1	32	0	—	124,000
	33	20	4.9×10^{10}	69,000
	35	6	検出限界以下	118,000
	36	40	5.9×10^{11}	11,000
G 2	302	0	—	124,000
	304	30	1.2×10^{11}	40,000
	305	60	3.0×10^{12}	1500
	306	15	検出限界以下	108,000
G 3	404	0	—	114,000
	405	20	検出限界以下	76,000
G 4	417	0	—	135,000
	418	15	検出限界以下	127,000
	419	30	7.0×10^{10}	52,000

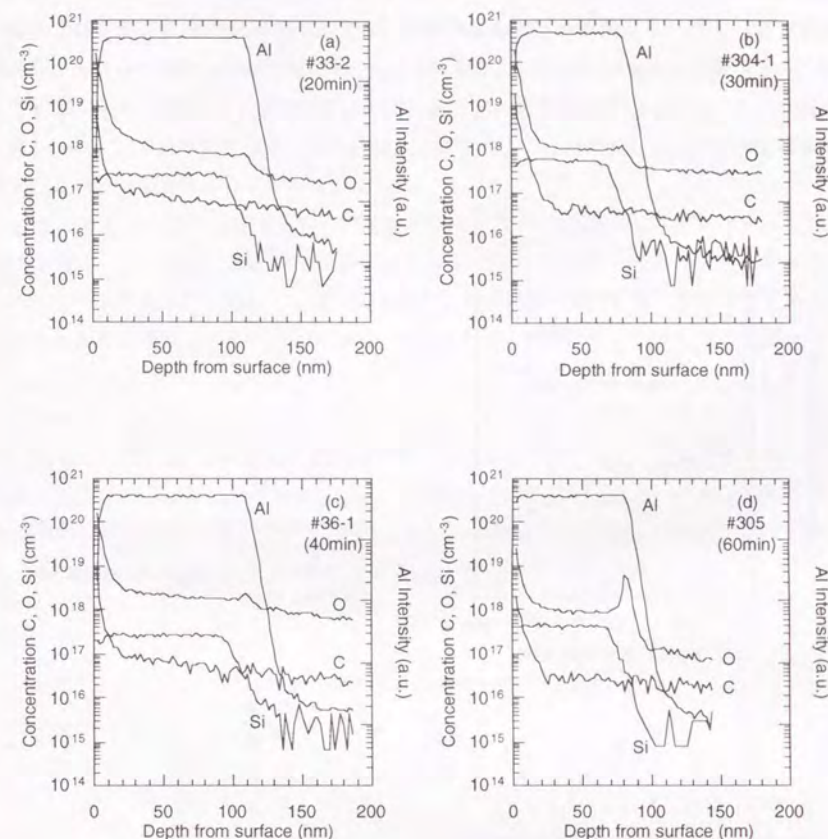


図3-8 GaAsバッファ層の成長後に中断を行なったS H試料のSIMS分析結果。中断時間は、(a)20分間、(b)30分間、(c)40分間、(d)60分間である。中断界面に酸素の蓄積が見られている。この中断時間では炭素の蓄積は観測されない。

おける残留酸素密度を外挿して測定のパックグラウンドを決定し、これからの上昇分を積分した。このバックグラウンドの決め方は、Alを含む材料のSIMS分析を行なった場合に装置の残留酸素分圧が上昇し、これがGaAsとの界面で急峻には下がらないことを考慮したものである。界面の酸素の面密度を中断時間の関数として図3-10に示す。酸素密度が時間に対し比例以上に上昇することがわかる。前節で示した様に、Alが付着

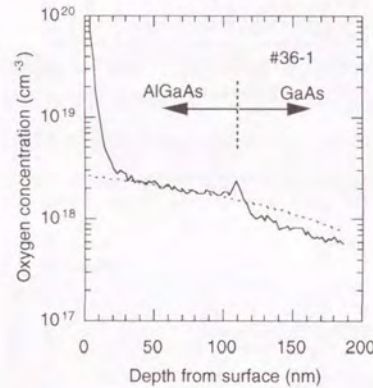


図3-9
成長中断界面に蓄積した酸素面密度を見積もるためのバックグラウンドの決め方。バックグラウンドはAlGaAs中の残留酸素密度を外挿した。

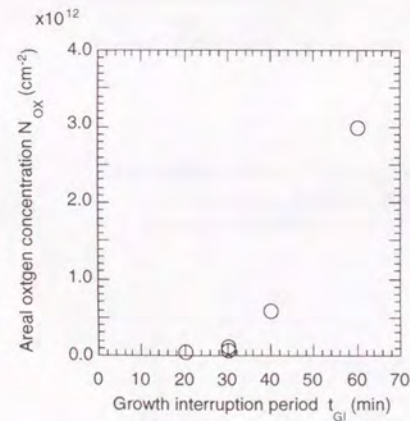


図3-10
成長中断界面に蓄積した酸素密度を中断時間の関数として示した。

していないGaAs表面への酸素の付着は無視できる。一方、極微量のAlが表面に付着した状態では、酸素付着速度はAlの密度に比例すると考えらる。従って、図3-10は成長中断中のGaAs表面にAl原子が付着することに起因して酸素が付着していることを示している。

(II) 2次元電子密度および移動度

表3-5に示したSH構造試料の77Kでの電子密度 N_s と移動度 μ の成長中断時間依存性を図3-11に示す。測定はVdP法により行なった。 N_s は中断時間60分の場合を除いてほぼ一定であるのに対し、 μ は中断時間とともに単調に低下する。この結果を界面における酸素密度 N_{ox} と関係付けるため、 N_s と μ を N_{ox} の関数として図3-12にプロットしなおした。 N_s は N_{ox} が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下ではほとんど影響を受けないが、 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ になると急激に減少することがわかる。これに対し μ は N_{ox} の増加とともに単調に低下し、 10^{10} cm^{-2} 台の酸素不純物の影響を受けることがわかる。成長中断に伴って増えた散乱によって決まる移動度 μ_{GI} を、各試料の移動度 μ_{TOTAL} とそれぞれに対する標準試料の移動度 μ_{REF} から $\mu_{GI}^{-1} = \mu_{TOTAL}^{-1} - \mu_{REF}^{-1}$ の関係により見積もった結果を図中●

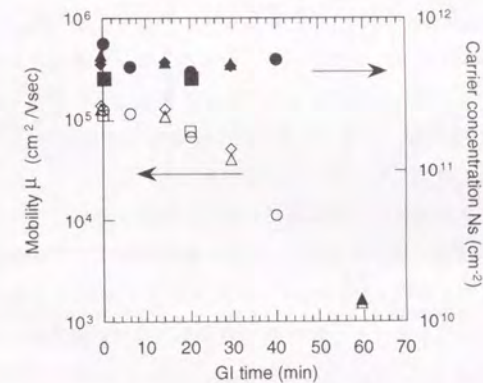


図3-11 2次元電子密度と移動度を中断時間の関数として示した。試料グループごとに異なる記号で示してある。移動度を中抜き(○□△◇)の記号で、電子密度を黒塗り(●■▲◆)の記号で示した。

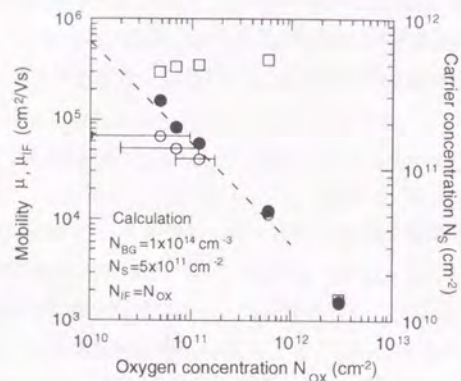


図 3-1 2 77Kにおける2次元電子密度 N_s (□) と移動度 μ (○) を界面酸素密度 N_{OX} の関数として示した。●は μ と標準試料の移動度から求めた、成長中断に伴って増加した散乱で決まる移動度 μ_{GI} を示す。破線は界面不純物による散乱で決まる移動度 μ_{IF} の理論値を示す。界面不純物密度 N_{IF} が N_{OX} に等しいと仮定した。

で示した。明らかに μ_{GI} は $\mu_{GI} \propto N_{OX}$ の依存性を持っており、 μ の低下が成長中断中に取り込まれた酸素の影響であると判断される。次に示す様に酸素取り込みによる移動度の低下は酸素が形成するイオン化準位による散乱として扱うことができる。図中の破線は界面の散乱体の密度 N_{IF} が酸素密度 N_{OX} に等しいと仮定して数値計算により求めた μ_{GI} である。実験結果を良く説明していることがわかる。

酸素の取り込みが2次元電子の移動度に及ぼす影響を、界面にイオン化不純物が存在する場合の移動度の理論計算と比較する。成長中断時間30分（界面酸素密度 $N_{OX} \sim 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ）の試料#419と標準試料#417の μ の N_s 依存性を図 3-1 3 に示す。これらの試料の移動度を比較することにより、試料#419の移動度はほぼ酸素の取り込みに伴う散乱によって決まっている（ $\mu_{TOTAL} \sim \mu_{OX} \ll \mu_{OTHERS}$ ）ことがわかる。標準試料#417は温度が高くなるに伴って μ が低下し、 μ の N_s 依存性が弱くなっている。これはフォノン散乱が高温で顕著になる結果である[132]。これに対し、試料#419では40Kまでは μ はほとんど変化しない。60K以上では μ が低下するが、 μ の N_s 依存性の変化は#417と比べてかなり小さい。これらの結果は酸素の取り込みに伴って導入された散乱機構を持つ

温度依存性が小さく、またこの散乱によって決まる移動度の電子密度依存性がほとんど温度によらないことを示唆している。この様な移動度の温度依存性は縮退した2次元電子に対するイオン化不純物散乱の特徴である[132]。図 3-1 4 には16Kにおける移動度を理論計算と比較した結果を示す。まず界面のイオン化不純物密度 N_{IF} が酸素密度 N_{OX} （ $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ）に等しいと仮定して、界面不純物散乱で決まる移動度 μ_{IF} の理論値を求めた。この μ_{IF} と標準試料#417の移動度 μ_{417} から $\mu_{TOTAL}^{-1} = \mu_{IF}^{-1} + \mu_{417}^{-1}$ として求めた全移動度 μ_{TOTAL} を破線で示した。理論値と実測値が良く一致していることがわかる。また図 3-1 5 には中断時間30分（ $N_{OX} \sim 1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ）および20分（酸素密度はSIMSの検

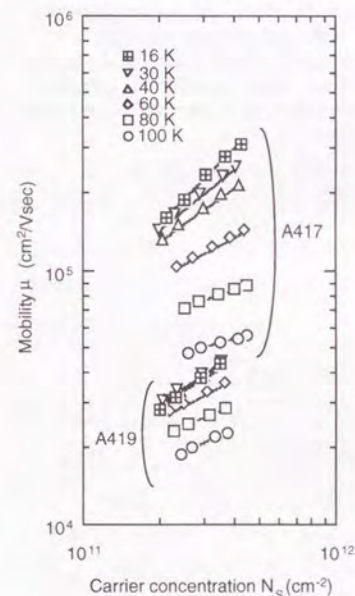


図 3-1 3 30分間の成長中断を行った試料#419と標準試料#417の移動度の電子密度依存性。温度を変えて測定した。

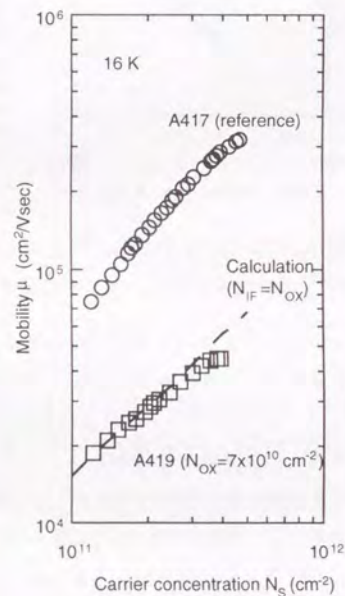


図 3-1 4 試料#419と#417の16Kにおける2次元電子移動度の電子密度依存性。破線は界面のイオン化不純物密度 N_{IF} が酸素密度 N_{OX} に等しいして界面イオン化不純物モデルにより求めた理論値。

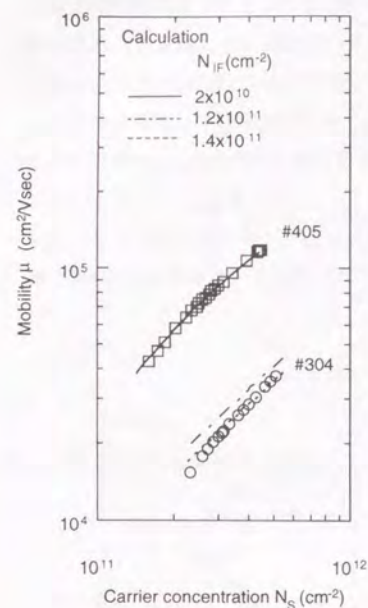


図 3-1 5
成長中断を行なった試料の10Kにおける移動度の電子密度依存性。試料#405は中断20分で酸素密度はSIMSの検出限界以下。試料#304は中断30分で酸素密度は $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。実線、一点鎖線、および破線はそれぞれ図中の密度の界面不純物があるとしたときの移動度の理論値を示す。

出限界 $\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以下)の試料#304および#405の10Kでの μ を N_s の関数として示す。図中の破線および一点鎖線は上と同様の方法で求めた理論値である。試料#304に対しては $N_{IF} = 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ とすると実験結果を良く説明できる。この不純物密度はSIMS分析で検出された酸素密度とほぼ等しい。一方、試料#405に対しては $N_{IF} = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と仮定すると実験結果を説明できるが、この値は成長中断時間から判断して妥当である。以上の考察から、酸素の取り込みに伴う2次元電子移動度の低下は、酸素が形成するイオン化した準位による散乱として扱えること、またその実効的な散乱体の密度は酸素密度に等しいととけることが結論される。

ところで、この密度($N_{IF} = N_{OX}$)の散乱体がすべてアクセプタであるとして、3-3節で示した様に N_s は $N_{OX} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 付近で大きく減少するはずであり、実験結果(図3-12)と一致しない。逆に実験結果からは $N_{IF} \sim N_{OX}/6$ とすれば N_s の変化が説明できる。 μ と N_s から見積もられる N_{IF} が異なる理由としては、酸素の取り込みに伴ってアクセプタ型およびドナー型の準位が形成されることが考えられる。その場合、

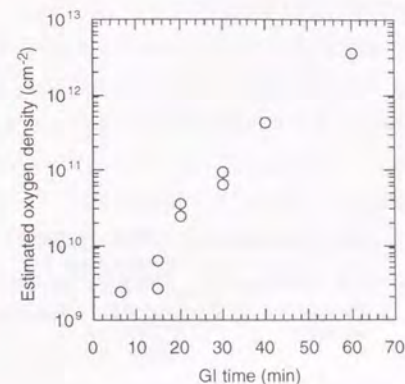


図 3-1 6
77Kにおける2次元電子移動度から見積もった成長中断界面の酸素密度と中断時間の関係。

酸素の取り込みに伴って N_{OX} の約40%に相当する密度のドナー準位と約60%に相当する密度のアクセプタ準位が形成されたことになる。

以上述べた様に、Alセルの温度が1000℃程度におかれた状態でGaAs面でMBE成長が中断される場合、Alの付着に伴って酸素が取り込まれ、2次元電子密度および移動度が低下することが明らかになった。また、酸素付着の電子密度と移動度への影響は界面にイオン化不純物が存在するとして取り扱えることが示された。図3-10に示した様に、成長中断時間が15分以下の場合SIMS分析では酸素付着量を知ることは極めて困難である。そこで、上で得られた酸素密度と移動度の関係から逆に成長中断中の酸素付着量を見積もった。この結果を図3-16に示した。

(Ⅲ) 超高真空搬送路での中断効果

成長中断中に試料を超高真空搬送路(圧力 $\sim 5 \times 10^{-10} \text{ Torr}$)で保持した場合の2次元電子の移動度について簡単に述べる。試料はSH構造である。この実験では、成長を中断して基板温度を昇温あるいは降温する間もAlセルの温度は約1050℃に維持している。図3-17に示したのは、搬送路での保持時間を1時間とし、試料を搬送路からMBE装置に戻してから再成長を開始するまでの時間 t_{2nd} を変えた場合の77Kでの2次元電子移動度である。図中、破線はMBE装置中での成長中断の結果(図3-11)を示している。

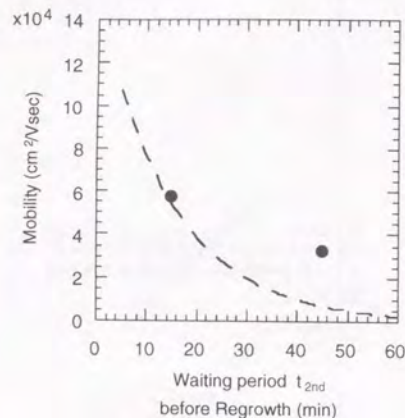


図3-17
超高真空搬送路における1時間の成長中断を行った試料の77Kにおける移動度を中断後のMBE中での待ち時間 t_{2nd} の関数として示した。破線はMBE中での成長中断の結果で、対応する中断時間として $t_{1st} + t_{2nd}$ を用いた。

但し、対応する成長中断時間としてGaAsバッファ層成長後にMBE装置から搬出するまでの時間 t_{1st} (10分) を t_{2nd} に加えた時間を用いている。図3-17から搬送路で基板を1時間放置したことによる移動度の低下は特に見られないことがわかる。試料作製時期が異なるため、 $t_{2nd}=45$ 分の場合の移動度は図3-11に示した移動度よりもむしろ高くなっている。従って、超高真空搬送路における1時間の成長中断は移動度、即ち界面不純物密度にはほとんど影響せず、MBE装置中での中断、特にAl付着に伴う酸素の取り込みが支配的であると結論される。

3-4-3-2 AlGaAs面での成長中断

成長中断がAlAs面またはAlGaAs面で行われた場合に、不純物汚染が更に深刻な問題になることは表3-4に示した不純物分析結果からも明らかである。本研究で用いたMBE装置におけるAlGaAs表面への酸素の付着速度は、AlAs表面と同じとみなすと[109]、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ と見積もることができる。一方、炭素の付着速度については、Al組成に対する依存性が明らかではないが、最大でもAlAs表面の場合の $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ と考えられる。

このような酸素の取り込みがある場合の2次元電子の電気伝導に及ぼす影響を明らか

にするため、MBE装置中でAlGaAs面での成長中断を行った試料を作製した。試料は図3-1(b)に示したDH構造(量子井戸幅8.5nm)である。この試料の77Kでの電子密度 N_s と移動度 μ を表3-6に示す。成長中断時間は20分間とした。この構造で成長中断を行わないときの N_s と μ はそれぞれ $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 程度であると予想されるから、成長中断によって μ は大幅に低下し、 N_s もAl組成に応じて減少あるいは消失していることがわかる。一方、成長中断時間から判断して、界面にはおおよそ $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の酸素と $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の炭素が取り込まれたと考えられる。これらの値に対しては、酸素付着のみが N_s や μ の低下の原因であるとは言い切れないが、炭素の影響は比較的小さく、酸素の影響が支配的であると考えられる。 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の酸素密度に対して N_s が減少しているという結果は、前節で述べたSH構造におけるGaAs面での成長中断の結果と定性的に一致している。従って、AlGaAs面での中断によって取り込まれた酸素に関しても、GaAs面での成長中断の場合と同様に界面にイオン化不純物が存在するとして2次元電子の密度と移動度を見積もることができると判断される。

表3-6 AlGaAs面での成長中断と2次元電子の関係

Al組成 x	N_s ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) at 77K	μ (cm^2/Vs) at 77K
0.35	導通なし	-
0.30	導通なし	-
0.23	1.8	2100
0.19	2.1	2200

3-5 エッチング/再成長界面の特性とその評価

3-5-1 実験方法

3-4節で述べた様にMBE成長を中断するだけでも、表面には不純物を取り込まれ、2次元電子密度や移動度が低下する。不純物の取り込みに関してはAlAs、AlGaAs、およびAlが付着したGaAsの表面における酸素が特に問題である。しかし、まずGaAs表面について考えてみると、図3-1 1および図3-1 6からAlの付着が起こる場合でも中断時間を15分程度に抑えればその影響をかなり少なくすることは可能である。具体的には、15分間の中断に伴う界面酸素密度は、SIMS分析では検出限界以下、移動度から見積もとると $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度である。またこの間に付着する炭素の密度は表3-4から最大でも $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 、通常は 10^8 cm^{-2} 台と考えられる。これらの界面不純物による散乱で決まる2次元電子の低温での移動度は電子密度 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ に対して $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ となる。従って、エッチング以外の成長中断時間をこの程度に短くすれば、エッチングプロセスが2次元電子の移動度に及ぼす影響を知ることは十分に可能である。一方、界面の光学的な特性についても、15分程度の成長中断で付着する酸素密度($\sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)に対してはPL強度の低下やPL寿命の減少も無視し得ることがSomeya等によって報告されている[108]。AlGaAs表面やAlAs表面に対しては状況はかなり厳しいが、10分程度の成長中断だけで完全に2次元電子が消失することはなく、エッチングの影響を定性的に知ることはできる。

図3-1 8に基本的な試料作製手順を示す。上で述べた様に試料の搬送はできる限り短く、また複数の試料間で比較する場合には、基板温度の昇温あるいは高温のための待ち時間を含めて搬送時間を一定にしておくことが極めて重要である。ここでは特に記す場合を除き、図中に示す時間で搬送を行った。ここで t_{1st} はMBE成長停止後に基板をMBE装置から搬出するまでの時間、 t_{2nd} はMBE装置への搬入後に再成長を開始するまでの時間であり、いずれもこの間に基板温度の調節を行う。基板は(100)基板を用いた。また、MBEの成長条件は表3-1に示した通りであり、特に記す場合を除いてAlGaAs層のAl組成は0.3である。エッチング時の基板温度は1-3-2節で述べた様にヒーター電力から見積もった。

エッチング/再成長界面に形成した2次元電子の密度と移動度を図3-1に示したGaAs/AlGaAs選択ドープ構造を用いて評価した。GaAs表面におけるエッチングの影響を評価する場合は(a)の単一ヘテロ接合構造(SH)を用い、AlGaAs表面におけるエッ

チングの影響を調べる場合は(b)の二重ヘテロ接合構造(DH)を用いた。エッチレートを確認するため、必要に応じてGaAsバッファ層中に200nm程度のAlGaAs層を挿入して走査電子顕微鏡(SEM)観察におけるマーカーとした。その他の構造パラメータは3-2節で述べた通りである。なおAlGaAsのエッチングの際は、エッチング前の不純物汚染がエッチングに与える影響を避けるため、DH構造の下側のAlGaAsバリア層の上に10nmのGaAs層を成長した状態で試料を搬送した。エッチングによりAlGaAs層を露出させ、この上に基板回転を止めてGaAs量子井戸層を成長した。本研究で用いたMBE装置にはGaフラックスの面内分布があるため、この方法により同一の基板から量子井戸幅の異なる一連の試料が得られ、全く同一の条件で作製した試料間での比較を行うことができる。

エッチング/再成長界面の光学的な特性を調べるため、図3-1 9に示す量子井戸構造を用いた。上側のヘテロ界面がエッチング/再成長界面である。試料作製においては基板回転を止めて量子井戸となるGaAs層の成長を行い、その厚さが面内で約100nm~350nmとなる様にした。このGaAs層を約300nmエッチングした後、上側のバリア層以降の成長を行なった。この方法により、上述のDH構造試料と同様に同一の基板から量子井戸幅の異なる一連の試料が得られる。PL測定はスポット径約200 μm のYLFレーザの2次高調波(波長526nm)を励起光に用いた。励起パワーは50mW、時間分解PL測定の際のパルス幅は約50psである。

エッチング後の表面状態を調べるため、MBE成長したGaAs層をエッチングした後に基板をMBE装置に搬送して、ひ素フラックス照射下でRHEED観察を行なった。エッチングおよび試料搬送は図3-1 8の手順で行い、図に示した搬入直後(I)および基板温度を一旦620℃まで昇温した後に600℃まで下げた(II)の時点でのRHEEDパターンについて議論する。エッチング条件は塩素ガスの場合2 sccmで3分間、塩化水素ガスの場合4 sccmで10分間とした。エッチング深さは基板温度によって異なる。入射電子線は加速電圧約15 kV、入射角度約2度である。

エッチング/再成長界面のラフネスをTEMにより評価した。このため、エッチングしたGaAsの上に3 MLのAlAsと17.7 MLのGaAsからなる超格子構造を4周期成長した試料を作製した。これは、再成長中の表面ラフネスの変化を捉えるためである。

不純物分析にはSIMSを用い、3-2節で述べた様に主として(財)材料科学技術振興財団に分析を依頼した。またこの他に(株)住友電気工業にも分析をお願いした。その場合の分析条件も機種がRIBER/MIQ256であることを除いて表3-2と同じである。

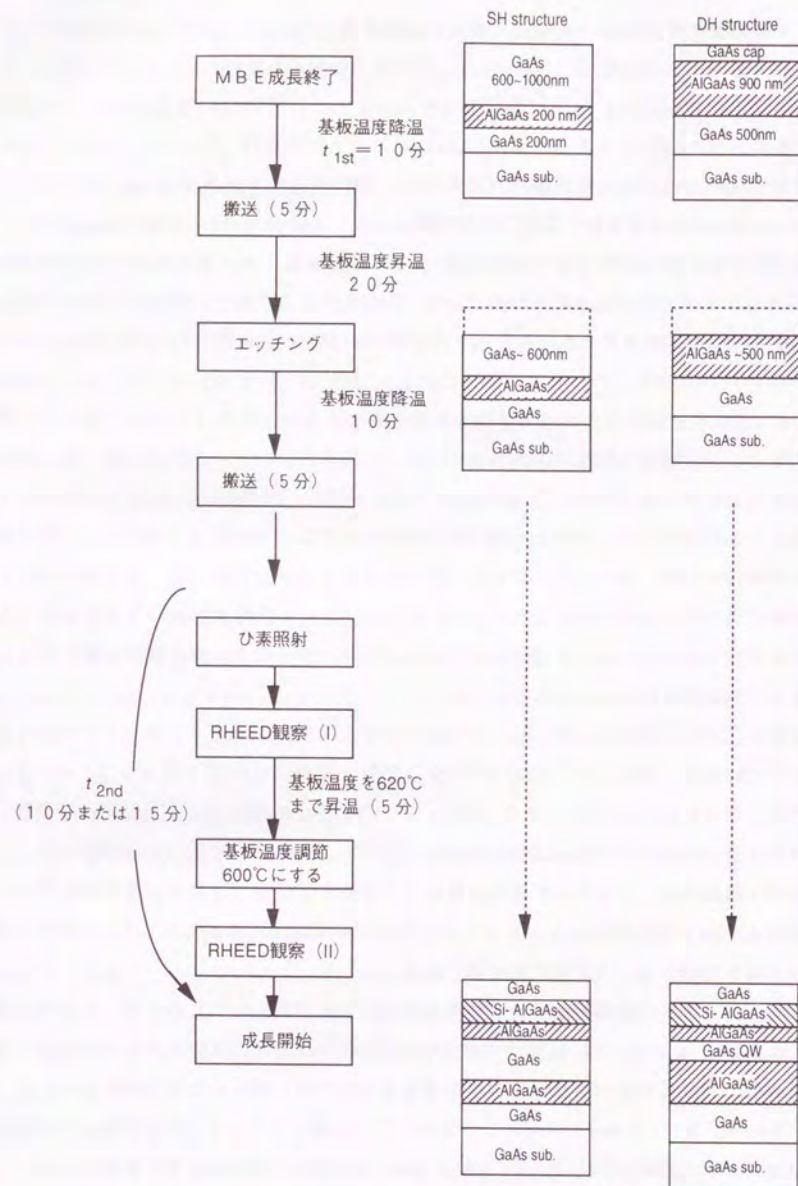


図 3-1 8 基本的な試料作製手順

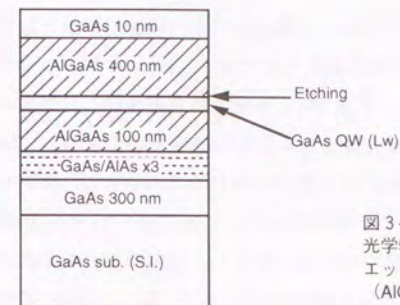


図 3-1 9
光学特性評価のための試料構造。
エッチングはGaAs面で行った。
(AlGaAsのAl組成は0.3)

3-5-2 成長中断中の高温熱処理の効果

反応性ガスを用いてエッチングを行う場合には、ひ素フラックスを照射しない状況で基板加熱を行うことになる。特に塩化水素ガスを用いる場合は、第2章で示した様に基板温度を500℃程度にまで上げないとエッチレートが有用な値にならないため、高温における結晶欠陥の発生も懸念される。そこで本節では、ひ素フラックスを照射せずに基板を加熱した場合の界面の特性について述べる。試料はエッチングガスを供給しないことを除いてエッチング/再成長プロセスと同様の手順で作製する。即ちSH構造のGaAsバッファ層成長後、エッチング装置において基板を所定の温度 T_s まで加熱して一定時間(20分間)保持した。この後に基板をMBE装置に戻してAlGaAsスペーサ層とn-AlGaAs層を再成長した。スペーサ層の厚さは2 nmである。なお、残留エッチングガス成分の影響を抑えるため、実験に先立ってエッチング装置のベーキングを40時間行った。到達真空度は 1×10^{-9} Torrである。この実験に対する標準試料の77 Kにおける電子密度および移動度はそれぞれ $7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $57,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ である。測定はVdP法により行った。

図3-20に熱処理温度 T_s と77 Kでの2次元電子密度および移動度との関係を示す。まず、電子密度が T_s によらずほぼ一定であることから、ひ素フラックスを照射せずに基板温度を630℃まで加熱しても表面の劣化は十分に少ないことがわかる。また T_s が580℃より低い場合には、 T_s が高いほどむしろ移動度が高い。これは熱処理中の不純物

の取り込みが、基板温度が高いほど少ないことを示唆している。Alが付着したGaAs表面でMBE装置中での成長中断を行なった場合、中断中の基板温度が高いほど酸素の取り込みが少ないことがSomeya等によって明らかにされており[140]、本実験でも同様の温度依存性があったと考えられる。特に、 $T_s=580^\circ\text{C}$ の場合の移動度から見積もられる界面不純物密度は $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ である。MBE装置における中断中（合計20分）に付着する酸素密度が $2 \sim 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となる（図3-16参照）ことを考慮すると、搬送や熱処理中には不純物はほとんど付着していないと判断される。これに対し、 $T_s=30^\circ\text{C}$ の場合の移動度に対応する界面不純物密度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり、中断時の基板温度が低いことによって不純物の取り込みが多くなることを示している。一方、 $T_s=630^\circ\text{C}$ では移動度が若干低下している。この低下の有意性については疑問もあるが、この温度でGa原子の脱離が始まりGaAsが分解することを考慮すれば、結晶欠陥が発生することも十分に考えられる。以上の結果から、 580°C 以下の基板加熱だけでは結晶欠陥は発生しないことが確認された。

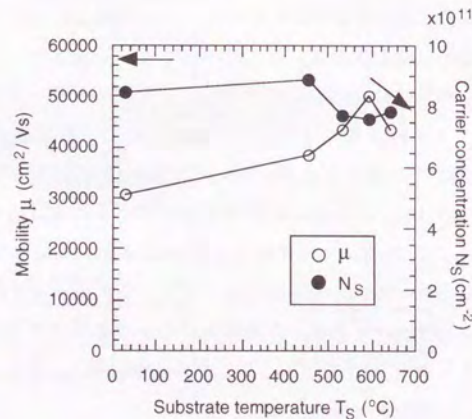


図3-20 ひ素フリーの雰囲気（エッチング室）中で基板加熱を行った試料の77Kでの電子密度と移動度。矢印は標準試料の値を示す。

3-5-3 GaAsの塩素ガスエッチング

3-5-3-1 2次元電子密度および移動度

表3-7に試料の作製条件を示す。試料群AおよびBはそれぞれ同時期に作製した試料である。最初に、代表的なエッチング条件として基板温度 150°C でエッチングを3分間行なった試料#63の結果を示す。エッチング深さは約370nmである。図3-21に2次元電子密度 N_s （●）と移動度 μ （○）を温度の関数として示す。測定にはホールバーを用い0.25Vのゲート電圧を印加している。なお、VdP法により求めた N_s は標準試料#45と試料#63で差はない。比較のためVdP法により測定した標準試料#45の μ を△で示した。試料#63の μ は標準試料よりは低くなっているものの、低温で $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越えており、塩素ガスエッチングによるGaAs表面の劣化が極めて少ないことを示している。

表3-7 試料作製条件（塩素ガスエッチング）
（エッチング深さの括弧はエッチレートからの計算値であることを示す）

試料	試料群	構造	W_{SP} (nm)	t_{2nd} (分)	エッチング			備考
					温度 ($^\circ\text{C}$)	時間 (分)	深さ (nm)	
45		SH	10	-	-	-	-	標準試料
63		SH	10	15	150	3	370	
218	A	SH	10	15	300	3	(360)	
219	A	SH	10	15	30	3	(~3)	
220	A	SH	10	-	-	-	-	標準試料
224	A	SH	10	15	120	3	(360)	
225	A	SH	10	15	165	3	(360)	
326	B	SH	2	-	-	-	-	標準試料
329	B	SH	2	15	300	3	(360)	
330	B	SH	2	15	170	3	(360)	
331	B	SH	2	15	380	3	(360)	
333	B	SH	2	15	314	3	(360)	

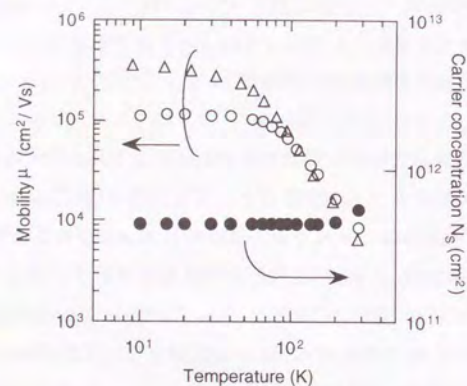


図3-2 1 エッチングを150℃で3分間行った試料#63の2次元電子密度(●)と移動度(○)を温度の関数として示した。比較のためエッチングを行わない試料#45の移動度を△で示した。

エッチング時の基板温度 T_E を変えて作製した試料の77 Kにおける電子密度 N_s と移動度 μ を T_E の関数として図3-2 2に示す。測定方法はVdP法である。図中、 T_E はヒータ電力から見積もった値を用いている。本実験ではMBE成長後、エッチングのための加熱を15分後に開始したため、加熱開始時の基板温度が約100℃になっていた。このため、図に示した120℃～200℃の T_E については温度の絶対値は正確ではなく、実際の基板温度は図に示した値よりも高くなっていた可能性がある。しかし、試料間の相対的な比較は可能である。また $T_E=30^\circ\text{C}$ の場合は、実際には加熱を行っていないため、エッチング時の基板温度はほぼ室温になっていたと考えてよい。エッチングを行わない標準試料の μ は試料群Aに対して126,000 cm²/Vsec、試料群Bに対して57,000 cm²/Vsecである。図3-2 2に示した μ が全般に図3-2 1に示した77 Kにおける μ よりも低い原因は、これらの試料を作製した時期にエッチング装置の残留不純物分圧が増加していたためであると考えられる。図からわかる様に、300℃以下の T_E に対しては N_s および μ が共に T_E に依存しない。これに対して、どちらも300℃で大幅に低下し、300℃以上の T_E の場合には2次元電子は形成されなかった。

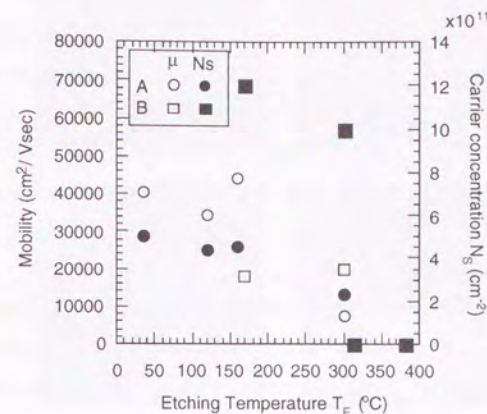


図3-2 2 77Kにおける2次元電子密度(●、■)と移動度(○、□)のエッチング温度依存性。試料群Aは $W_{sp}=10\text{nm}$ 、Bは $W_{sp}=2\text{nm}$ である。

3-5-3-2 RHEEDおよびTEMによる評価

(A) RHEED

図3-2 3 (a)および(b)にエッチングを120℃で行った直後(図3-1 8中のIの時点)のGaAs表面のRHEEDパターンを示す。また、MBE装置中で600℃まで加熱した状態(図3-1 8中のIIの時点)でのパターンを(c)および(d)に示す。(a)および(c)は電子線が[011]方向の入射、(b)および(d)は[01 $\bar{1}$]方向の入射である。いずれもひ素フラックスを照射している。エッチング直後ではパターンがスポット状になり、再構成はほとんど見られない。これに対し、基板温度上昇後は明瞭な2×4の再構成パターンになっている。ストリークロッドも短かく、通常のMBE成長直後のパターンと比べて遜色ない。エッチング直後のパターンがスポット的になる理由として、Miyamoto等[96]が指摘している様に塩素の原子や分子が表面に吸着している可能性もあるが、次に示す様にエッチングに伴う表面の凹凸の効果も含まれていると考えられる。

エッチングを60℃で行った場合のRHEEDパターンを図3-2 4に示す。(a)および(b)

がⅠの時点、(c)および(d)がⅡの時点である。明らかにエッチング直後のパターンが図3-23と異なっており、特に $[01\bar{1}]$ 入射のパターンには表面にファセットが発生している兆候が見られる。ところがⅡの時点では、このファセットはほぼ完全に消失し、図3-23と同様に極めて平坦な表面が得られていることが分かる。

低温でのエッチングによる表面凹凸の発生はエッチング温度がさらに低い場合にはより明瞭になる。エッチング温度が30℃の場合のⅠの時点での $[01\bar{1}]$ 方向のRHEEDパターンを図3-25に示す。明らかにファセットの発生を示すスポット状のパターンとなっている。角度から判断してファセット面は (111) A面と考えられる。一方、図3-26に示す様に、エッチングを300℃で行った場合の $[01\bar{1}]$ 方向のパターンはⅠの時点ですでにストリーク状となる。なお、ここでは示さないが、基板加熱後のⅡの時点ではエッチング温度30℃および300℃の場合ともに上記の60℃や120℃の場合と同様の明瞭な 2×4 の再構成パターンであった。エッチング直後のRHEEDパターンのエッチング温度に対する依存性は、ノマルスキー観察によって明らかにされている表面モフォロジーのエッチング温度依存性[79,84]に良く対応している。また、エッチング温度が60℃以下の場合に $[11\bar{1}]$ A面のファセットが発生する事実は、ガス供給がエッチレートを支配しない条件におけるエッチレートの面方位依存性に対応していると考えられる。

エッチング後の基板加熱に伴うRHEEDパターンの変化は、基板温度を上げることで表面での原子のマイグレーションが盛んになり、表面が平坦化されることを示唆している。表面原子のマイグレーションは表面の材料や面方位に強く依存するため、エッチング/再成長界面の平坦性も基板の種類や面方位に依存すると予想される。

(B) TEM

再成長界面の断面TEM像を図3-27に示す。エッチング条件は試料#63と同じく基板温度150℃、ガス流量2 sccmで3分間である。図中暗い部分がGaAs、明るい部分がAlAsであり、最も下のヘテロ界面がエッチング/再成長界面である。再成長界面は極めて平坦で、AlAs層の直線性とその厚さ(3 ML)から判断して、数100nmの領域にわたって再成長界面のラフネスが3 ML以下であることが確認できる。

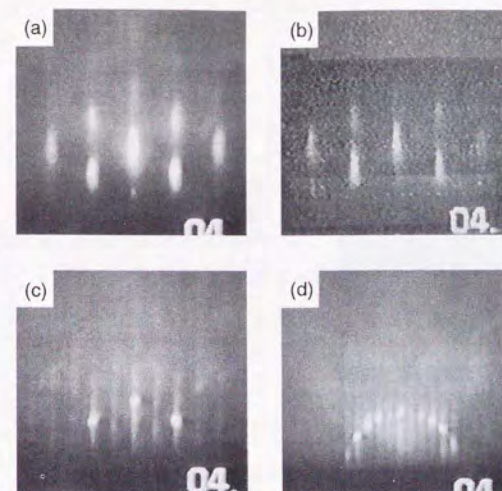


図3-23 塩素ガスエッチング後のRHEEDパターン。120℃で3分間のエッチングを行なった場合。(a)および(b)はMBE中での基板温度上昇前(図3-18のⅠの時点)、(c)および(d)は基板温度600℃(Ⅱの時点)でのパターンを示す。電子線は(a)および(c)が $[011]$ 方向の入射、(b)および(d)が $[01\bar{1}]$ 方向の入射である。

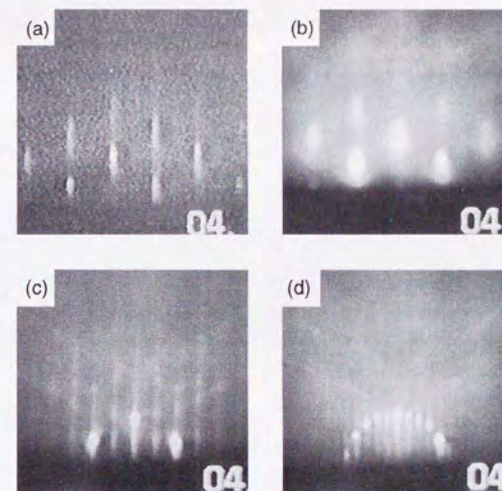


図3-24 塩素ガスエッチング後のRHEEDパターン。60℃で3分間のエッチングを行なった場合。(a)および(b)はMBE中での基板温度上昇前(図3-18のⅠの時点)、(c)および(d)は基板温度600℃(Ⅱの時点)でのパターンを示す。電子線は(a)および(c)が $[011]$ 方向の入射、(b)および(d)が $[01\bar{1}]$ 方向の入射である。



図3-2 5
MBE装置中での基板温度上昇前（1の時点）の
RHEEDパターン。エッチングが30℃で3分間の場合。
電子線は [011] 方向の入射。



図3-2 6
MBE装置中での基板温度上昇前（1の時点）の
RHEEDパターン。エッチングが300℃で3分間の場合。
電子線は [011] 方向の入射。

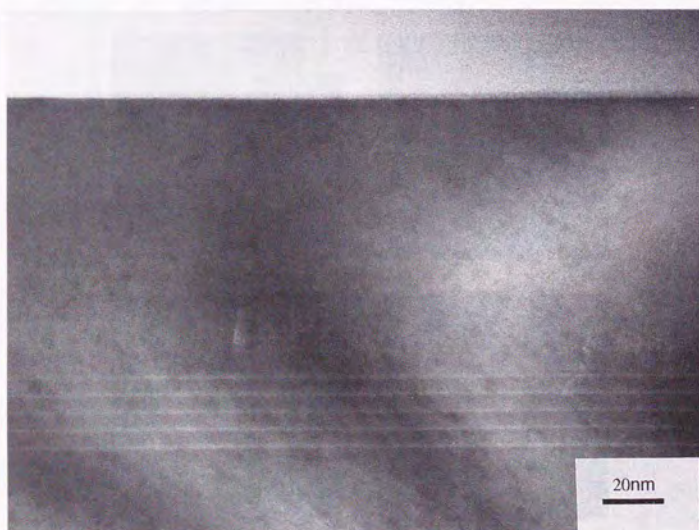


図3-2 7 塩素ガスエッチング/再成長界面の断面TEM像。白い部分がAlAsで厚さは3 ML。
暗い部分がGaAsで、AlAsとAlAsの間隔は5 nm。一番下のヘテロ界面が再成長界面。

3-5-3-3 考察

まず、 $100,000\text{cm}^2/\text{Vsec}$ 以上の移動度が得られた試料#63の低温での移動度を支配している散乱機構について考察する。図3-2 8にこの試料のSIMS分析の結果を示す。なおこの試料は住友電気工業(株)で分析して頂いた。界面での酸素、塩素、およびシリコンの蓄積は見られないが、わずかに炭素の蓄積が見られる。精度は高くないが面密度にして約 $2 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ である。図3-2 9(a)および(b)にこの試料の10Kにおける移動度 μ の電子密度 N_s 依存性を示す。(a)の破線および一点鎖線は、SIMS分析で検出された界面の炭素不純物がすべてイオン化しているとして、数値計算により求めた0 Kでの μ である。なおこの計算では、界面不純物がないときの μ が標準試料と等しくなる様にパラメータを選んでいる。SIMS分析の定量精度を考慮すると、計算結果は実測値とよく一致しているといえる。一方、TEM観察の結果から同じエッチング条件で作製した再成長界面のラフネスは3ML以下であることがわかっている。そこで、2 MLおよび1 MLのラフネスを仮定して、最も実験結果を再現する様に相関長 Λ を選んで求めた μ の理論値を(b)に示した。 $\Lambda=2\text{ ML}$ 、 $\Lambda=12.5\text{ nm}$ とすると μ の大きさはおおよそ実験結果を説明し得るが、 N_s 依存性は界面不純物散乱を仮定した場合と比べて違いが大きい。以上の結果から、

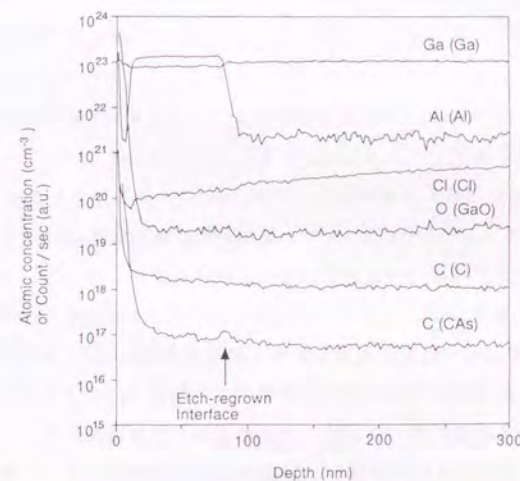


図3-2 8 試料#63のSIMS分析結果。エッチング/再成長界面を矢印で示した。

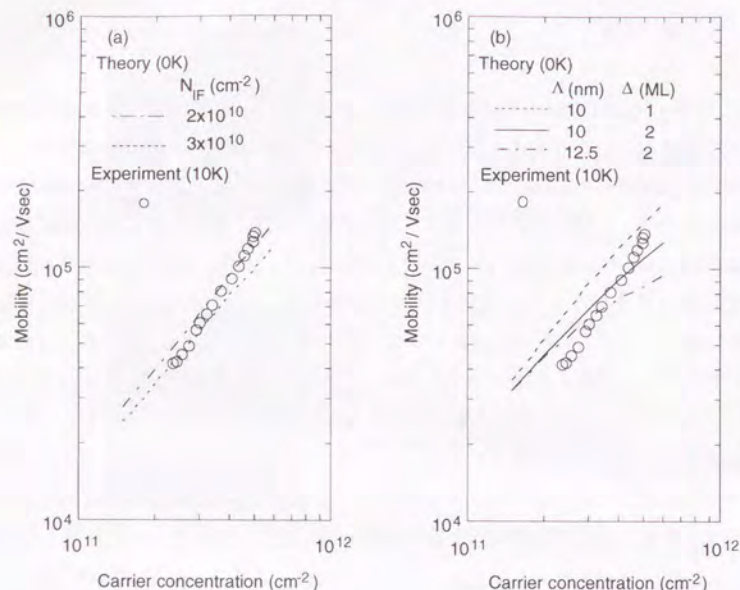


図3-29 基板温度150℃で3分間のエッチングを行った試料#63の10Kにおける移動度の電子密度依存性。比較のため、(a)界面不純物散乱、(b)界面ラフネス散乱を考慮した移動度の理論値を示した。

この試料においてはエッチング/再成長プロセスに伴って取り込まれた炭素不純物による散乱が低温の移動度を支配していると結論できる。

エッチング/再成長界面の不純物密度を単純な成長中断の場合と比較する。試料#63の作製過程において、試料はGaAsバッファ層成長後にMBE装置内に10分間おかれている。さらにエッチング終了後の再成長前にやはりMBE装置内に15分間おかれているから、MBE装置中での中断は合計25分になっている。3-4-3節で示した結果によれば(図3-16)、この間にAlの付着に起因して $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度の酸素が付着する可能性がある。これに対し、移動度が界面の炭素不純物による散乱で決まっているという上述の結果は、界面における炭素以外の不純物、特に酸素不純物の密度がさらに低いことを示唆している。事実、SIMS分析では酸素の蓄積の兆候は全くない。これらの結果は、エッチング/再成長界面における酸素密度が単純な成長中断よりも低いことを示唆して

いる。また、同様の傾向が次節で述べるAlGaAsのエッチングにおいても観測されている。この理由は明確ではないが、次の2つの可能性が考えられる。まず、塩素ガスや塩素ラジカルを用いた実験において、エッチングに伴う酸素や炭素の減少が報告されており[43, 100]、またGaAsとAlGaAsは等速でエッチングされることがわかっている[88]。従って、塩素ガスエッチング以前に付着したAl原子および酸素不純物はエッチングによって除去された可能性がある。第2の可能性は、塩素ガスでエッチングされた後の表面に塩素原子が吸着して表面を覆うことによって、エッチング後の不純物の付着が抑制されることである[141]。これら2つの効果によりエッチング/再成長界面の不純物が単純な成長中断よりも少なくなったと推測される。

次にエッチング温度 T_E と N_s および μ との関係について述べる。300℃以下の T_E に対して N_s と μ が共に T_E に依存しないという図3-22に示した結果は、この範囲内でエッチングによる欠陥の発生が無視できることを示唆している。また、RHEED観察により明らかになった T_E に依存したエッチング直後の表面ラフネスの影響も小さいことがわかる。一方、300℃以上の T_E に対しては N_s と μ が急激に低下している。この原因としてエッチングによる欠陥の発生も考えられる。しかし、3-6節で述べる様に、300℃以上の T_E に対して再成長界面にTaおよびMoの蓄積が観測されており、この汚染に起因して2次元電子の特性が劣化した可能性が極めて高い。

塩素ガスエッチングについてはPLによる界面の評価は行っていない。しかし、上述の様に酸素の付着は極めて少なく、また界面のラフネスが3 ML以下であるというTEM観察の結果から判断して、3-5-5節で述べる塩化水素ガスエッチングの場合と同等以上の光学的特性が得られると予想できる。

3-5-4 AlGaAsの塩素ガスエッチング

3-4節で述べた成長中断の結果から判断して、AlGaAs面でエッチングおよび再成長を行なった界面の特性はかなり劣化することが予想される。AlGaAs面で塩素ガスエッチングを行なった2つのDH構造の作製条件を表3-8に示す。また、図3-30(a)および(b)にこれらの試料の77Kでの電子密度 N_s と移動度 μ を量子井戸の厚さ L_w の関数として示す。測定方法はVdP法である。試料#337はエッチングされるAlGaAs層のAl組成が0.19、#338は0.33である。なお t_{und} は10分とした。比較のため、エッチングや成長中断を行わない場合に試料構造から理論的に予想される N_s を図中破線で示した。一方、 μ は

表3-8 試料作製条件 (AlGaAsの塩素ガスエッチング)

試料	構造	W_{sp} (nm)	t_{2nd} (分)	エッチング			備考
				温度 (°C)	時間 (分)	深さ (nm)	
337	DH	5	10	150	3	(360)	x=0.19
338	DH	5	10	160	3	(360)	x=0.33

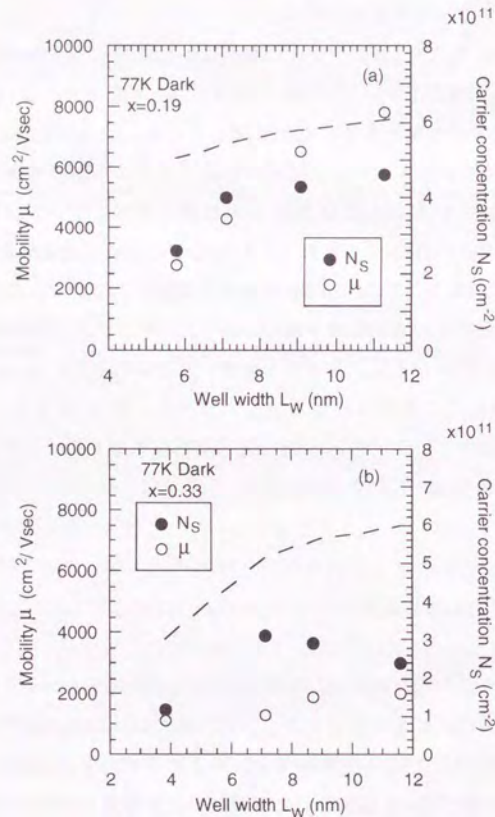


図3-30 AlGaAs面でエッチングを行った試料の77Kにおける電子密度と移動度。Al組成は(a)が0.19、(b)が0.33である。破線は電子密度の理論予測を示す。

L_w が10nm程度より大きい場合は、n-AlGaAs層のドナーによるイオン化不純物散乱で決まるとすると $\mu > 100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ と予想される。また、 L_w が7nm程度の場合は界面ラフネス散乱によって決まるとして $\mu \sim 10,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ と予想される[142]。これらの予想に対し、Al組成0.19の場合の N_s は L_w が7.1nm以上でおよそ $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで、 $L_w=5.8 \text{ nm}$ の場合は $2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで減少している。 μ は全試料とも大幅に低下しており $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 以下である。一方、Al組成が0.33の場合は、すべての井戸幅に対して N_s および μ の測定値が予想よりもさらに低下しており、Al組成が高いほどエッチングに伴う界面の劣化が激しくなることがわかる。

しかしながら、この結果を表3-6に示した20分間の成長中断の結果と比較すると、むしろ電子密度や移動度の低下は少ないことがわかる。即ち、エッチングを行なった試料の作製過程において、MBE装置中でAlGaAs表面が露出していた時間 t_{2nd} は10分間であるが、エッチング終了後にエッチング装置中での10分間の待ち時間がある。さらに搬送に必要な時間(5分)を加えると中断時間の合計は25分となる。実験回数が少ないため断定はできないが、この事実は塩素ガスでエッチングされた表面では、塩素原子が表面を覆う事により単純な成長中断と比べて不純物の取り込みが少くなる可能性を示唆している[141]。なおこの結果は3-5-6節で述べる塩化水素によるAlGaAsのエッチングとは対照的である。

図3-30は明らかにAl組成が低いほど界面の劣化が少ないことを示している。この傾向をさらに確認するため、エッチングされるAlGaAs層のAl組成を0.12とした井戸幅15nmの試料(#59)を作製した。スペーサ層の厚さ W_{sp} は10nmである。VdP法により測定した室温および77Kでの N_s と μ を表3-9に示す。77Kにおいても μ は $12,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ まで低下しているが、 N_s は W_{sp} から予想される $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ を維持していることが分かる。

以上得られた結果から、AlGaAsの塩素ガスエッチングにおいては再成長界面の質の劣化はかなり大きい、その大部分は成長中断中の不純物、特に酸素汚染であり、定性的にはエッチング自体の影響は少ないと結論することができる。

表3-9 試料#59の構造と電子密度と移動度

L_w	W_{sp}	電子密度 (室温)	移動度 (室温)	電子密度 (77K)	移動度 (77K)
15 nm	10 nm	$1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	$3,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$	$4.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$12,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$

3-5-5 GaAsの塩化水素ガスエッチング

3-5-5-1 2次元電子密度および移動度

表3-10に試料の作製条件を示す。試料の作製方法は塩素ガスエッチングの場合と同じである。ただし再成長前のMBE装置中での待ち時間 t_{nd} は10分間とした。試料構造は全てスペーサ層の厚さが10nmのSH構造である。

77Kにおける2次元電子の密度 N_s および移動度 μ をエッチング時の基板温度 T_E の関数として図3-31に示す。エッチング時間は全て20分である。標準試料の N_s は $4.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 μ は $130,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ である。 N_s が T_E にほとんど依存せず、500℃以下のエッチングにおいては欠陥の発生が極めて少ないことが示唆される。一方 μ は、30℃の場合に極端に低下し、300℃~400℃付近では高く、500℃で再びわずかに低下している。 $T_E = 30^\circ\text{C}$ の場合の移動度の極端な低下には再現性があり、この試料のみの結果ではない。

また作製時期が異なるが、440℃でエッチングを行った試料#436は77Kでの N_s と μ がそれぞれ $4.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $133,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であった。図3-32にこの試料の N_s と μ の温度依存性を示す。測定にはホールバーを用い、0.2Vのゲート電圧を印加している。20Kで $300,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える μ が得られており、エッチング/再成長界面の劣化が極めて少ないことを物語っている。

表3-10 試料作製条件(塩化水素ガスエッチング)
(エッチング深さの括弧はエッチレートからの計算値であることを示す)

試料	構造	W_{sp} (nm)	t_{nd} (分)	エッチング			備考
				温度(℃)	時間(分)	深さ(nm)	
436	SH	10	10	440	30	220	
440	SH	10	-	-	-	-	標準試料
502	SH	10	-	-	-	-	標準試料
507	SH	10	10	500	20	400	
508	SH	10	10	280	20	(-0.5)	
509	SH	10	10	-30	20	(-0)	
512	SH	10	10	390	20	30	

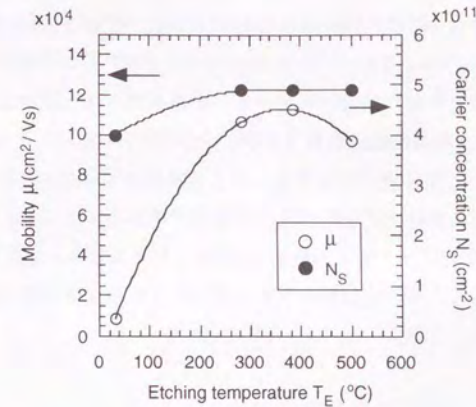


図3-31 77Kにおける2次元電子密度(●)と移動度(○)のエッチング温度依存性
矢印は標準試料の値を示す。

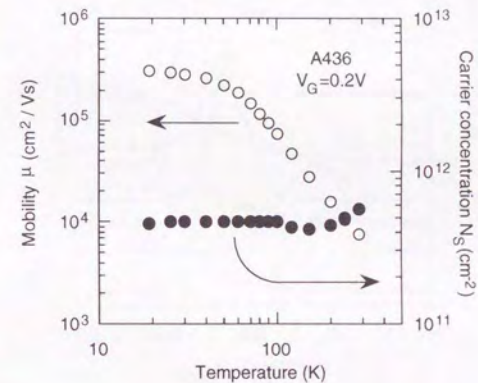


図3-32 エッチングを440℃で30分間行った試料#436の電子密度(●)と移動度(○)の温度依存性。ホールバーを用いゲート電圧0.2Vを印加している。

3-5-5-2 PLおよび時間分解PL

図3-19に示した量子井戸構造の試料#514のPLおよび時間分解PLを測定した。この試料のエッチングは490℃で20分間行った。エッチング深さは300nmと見積もられる。図3-33に井戸幅の異なるいくつかの試料の77KでのPLスペクトルを示す。量子井戸からの明瞭な励起子発光が観測されている。標準試料との直接的な比較は行っていないが、発光強度は連続的なMBE成長により作製した量子井戸試料と比べて遜色なく、エッチングによる非発光再結合中心の発生はほとんど無視できると判断される。このことは、後で示すPLの減衰時間による評価とも符合している。図中示した量子井戸幅はPLのピーク波長から、バリア層のAl組成を0.3としてクローニッヒ・ベニーモデルにより見積もった値である。井戸幅が狭くなるに従って、半値幅が大きくなっていること

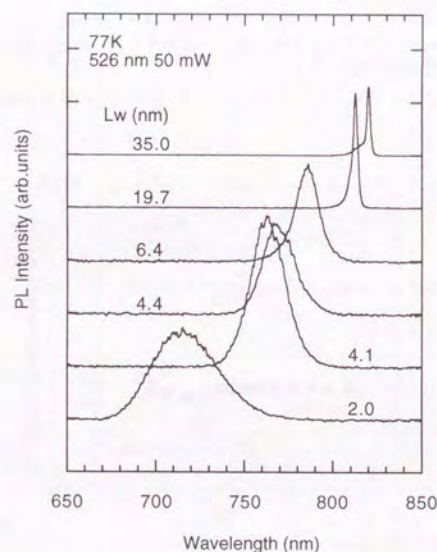


図3-33 エッチング/再成長界面に形成された量子井戸からの77KにおけるPLスペクトル。図中に示した井戸幅はピーク波長から見積もった値。

がわかる。この傾向は連続成長により作製した通常の量子井戸の場合と同様であり、半値幅が同じ機構、即ち井戸幅の微視的な不均一に起因した量子化エネルギーのゆらぎで決まっている可能性を示唆している。本実験では同一の基板から異なる井戸幅の試料を得るためにGaフラックスの空間分布を用いたが、PLの半値幅を決めている井戸幅の不均一は、このGaAs層成長膜厚の面内分布によるものでない。このことは、光ファイバーを用いて測定した直径5 μ mの領域からのPLにおいても同様のスペクトルが得られたことで確認された。即ち、ここで用いた成長膜厚の面内分布は約8nm/mmであるので、これによって決まる5 μ mの領域内の井戸幅の不均一は0.04nm程度となる。この不均一がもたらすスペクトルの広がりとは本実験で得られた半値幅とくらべて一桁以上小さい。

次に時間分解PLの結果を示す。図3-34はいくつかの井戸幅の試料からのPLの減衰を調べた結果である。連続成長の量子井戸の場合と同様に井戸幅が小さくなるに

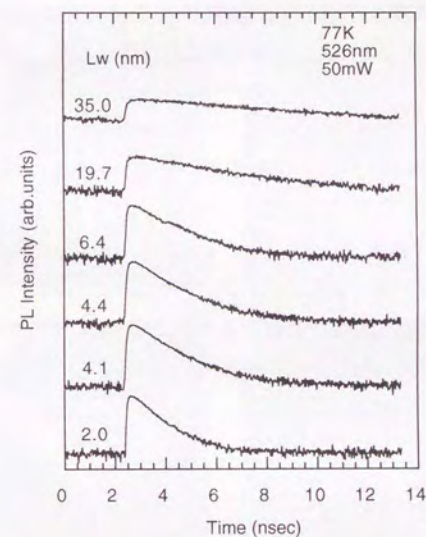


図3-34 エッチング/再成長界面に形成された量子井戸からの77KにおけるPL強度の時間変化

応じて減衰時間が短くなっている様子がわかる。なおこの実験では、キャリアの多くは上側のAlGaAsバリア層で生成されて量子井戸に流れ込む状況になっているが、キャリアの拡散で決まる寿命は10psec程度であり、また井戸幅には依存しない。従って、図3-34に現われているPLの減衰は量子井戸内での再結合寿命で決まっていると考えてよい。

3-5-5-3 RHEEDによる評価

図3-35にエッチング温度450℃、エッチング深さ約70nmの場合のRHEEDパターンを示す。(a)および(b)はエッチング直後(図3-18のIの時点)、(c)および(d)は基板温度上昇後(図3-18のIIの時点)のパターンである。(a)および(c)は電子線の入射が[011]方向、(b)および(d)は $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向である。いずれもエッチング後にMBE装置中でひ素フラックスを照射した状態で観察した。エッチング直後にはぼやけたスポット状のパターンになっているが、基板温度上昇後には明瞭な 2×4 の再構成パターンになっている。これに対し、エッチング温度が160℃の場合には図3-36(a)および(b)に示す様にエッチング直後においてもRHEEDパターンは 2×2 の再構成パターンを維持している。この様な 2×2 の再構成パターンは、本実験で用いた強度のひ素フラックスを照射した状態で、MBE成長後に基板温度を室温付近まで降温した場合に観測される。従って、図3-36(a)および(b)のRHEEDパターンは160℃ではエッチング反応がほとんど進行しないことと良く対応している。このことは逆に、エッチング温度450℃場合のエッチング直後のパターンは、塩化水素ガスエッチングが進行したことによってわずかに表面に凹凸が発生したことを示している。また、エッチング後のスポット状のパターンが、ひ素雰囲気中で基板を加熱することにより明瞭な 2×4 の再構成パターンに変化する現象は塩素ガスエッチングの場合と同様であり、表面原子のマイグレーションによる表面の平坦化が起こっていることを示唆している。

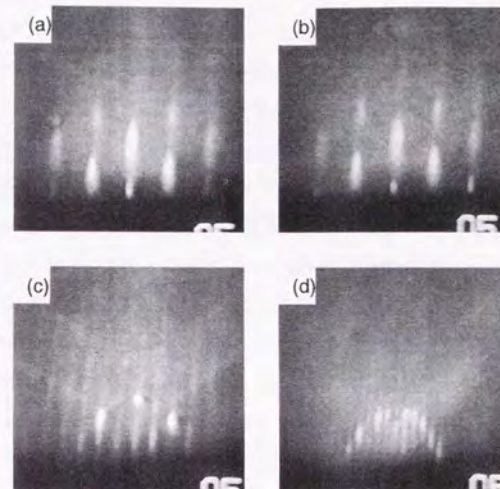


図3-35 450℃で10分間の塩化水素ガスエッチング行なった後のRHEEDパターン。(a)および(b)はエッチング直後(Iの時点)、(c)および(d)は基板温度600℃(IIの時点)でのパターンを示す。電子線は(a)および(c)が[011]方向の入射、(b)および(d)が $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向の入射。

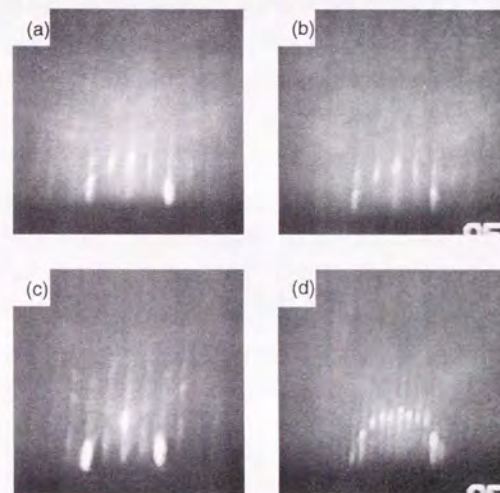


図3-36 160℃で10分間の塩化水素ガスエッチング行なった後のRHEEDパターン。(a)および(b)はエッチング直後(Iの時点)、(c)および(d)は基板温度600℃(IIの時点)でのパターンを示す。電子線は(a)および(c)が[011]方向の入射、(b)および(d)が $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向の入射。

3-5-5-4 考察

(A) 低エッチング温度領域 ($T_E < 300^\circ\text{C}$)

まずエッチング温度 T_E が 30°C (室温) の場合に電子密度 N_s がわずかに低下し、移動度 μ が極端に低下する原因について考察する。エッチング温度が低い場合には、塩化水素ガスと GaAs の反応は極めて弱くなっている。このことは第 2 章で示したエッチレートや上で示したエッチング直後の RHEED パターンからも明らかである。従って、エッチングに伴う結晶欠陥の発生は無視できる。また、エッチングがほとんど進行しないため、表面ラフネスも低温ほど小さいと考えられる。従って、欠陥やラフネスでは T_E が 30°C の場合の N_s や μ の低下を説明できない。これに対し、3-5-1 節で示したエッチングを行わない熱処理の場合にも見られた様に、低温では不純物の付着速度は大きくなると考えられる。 $T_E = 30^\circ\text{C}$ の試料 (#509) の SIMS 分析結果を図 3-3 7 に示す。界面に $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の酸素と $9 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の炭素の蓄積が観測される。3-4-3 節で述べた様に、ヘテロ界面に酸素が取り込まれた場合の 2 次元電子の移動度への影響は酸素密度と等しい密度のイオン化不純物があるとして見積もることができる。この点を考慮し、また炭素不純物は全てイオン化しているとする、合計の実効的なイオン化不純物密度は約 $7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ となる。これに対し、この試料の μ から見積もられる界面のイオン化不純物密度は $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であり、上の値と良く対応している。一方、 N_s に対する酸素

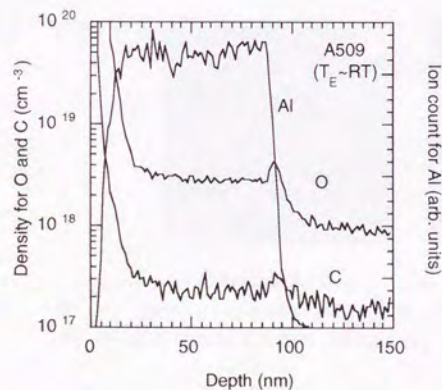


図 3-3 7
基板温度 30°C でエッチングを行なった試料 #509 の SIMS 分析結果。Al の信号が弱くなる位置がエッチング/再成長界面。

の影響は酸素密度の 60% に相当するアクセプタと 40% に相当するドナーが存在するとして見積もることができる。従って実効的な界面電荷密度は $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ となり、 N_s がわずかに低下している事実と定性的に符合している。以上の考察から、基板温度 30°C でのエッチングの場合、 N_s と μ の低下の原因は界面に取り込まれた不純物であると結論できる。

なお、 $T_E = 30^\circ\text{C}$ の場合の μ の低下は基板加熱のみを行った場合 (図 3-2 0) と比較してさらに極端である。また、塩素ガスエッチングの場合にはこのような劣化は見られなかった (図 3-2 2 参照)。これらの違いの理由は次の様に理解することができる。エッチングの場合には、ガスが供給されている点が基板加熱だけの場合と異なる。エッチングガスを装置に導入すると装置内の不純物成分の分圧が高くなるため、表面への不純物の付着速度は大きくなる。しかし、塩素ガスエッチングの場合には室温においても 1nm/min 程度の速度でエッチングが進行しているため、付着した不純物がエッチングに伴って脱離する可能性がある。これに対し、塩化水素ガスの場合には室温付近では全くエッチングが進行していないため、表面から不純物が離脱する可能性が低い。さらに、本実験ではエッチング時間 (20 分間) が塩素ガスの場合 (3 分間) と比べて長いので不純物は蓄積しやすい。これらの結果として、低温での塩化水素ガスエッチングにおいては、成長中断や塩素ガスエッチングと比べて多くの不純物を取り込まれたと推測される。

基板温度が 300°C 程度になると、ごくわずかながらエッチングが起こる。これに伴い、第 4 章でも示す様に塩化水素ガスが表面不純物を除去する効果が期待できる。 300°C におけるクリーニング効果は必ずしも大きくはないが、ガス導入に伴う不純物の付着速度はそれ程大きくはなく、クリーニング効果が優れていると考えられる。この結果として、 300°C 以上でのエッチングの場合には μ が高くなると考えられる。

(B) 高エッチング温度領域 ($400 < T_E < 500^\circ\text{C}$)

まず、エッチング温度 T_E が 500°C の場合に注目する。図 3-3 3 に示した PL スペクトルから、井戸幅とスペクトルの半値幅の関係を求めて図 3-3 8 に示す。この半値幅が界面のラフネスで決まっていると考え、5 ML の井戸幅の不均一に対して求めた量子化エネルギーのゆらぎを実線で示した。エネルギー幅と半値幅の関係が良く対応していることから、ヘテロ界面のラフネスは約 5 ML であると考えられる。下側のヘテロ界面にも 1-2 ML 程度のラフネスがあることを考慮すると上側、即ちエッチングを行った界面のラフネスは 3-4 ML 程度と見積もることができる。なお、この値は必ずしもエッチング直後の表面ラフネスとは一致しない。なぜならば、本実験においてはエッチング

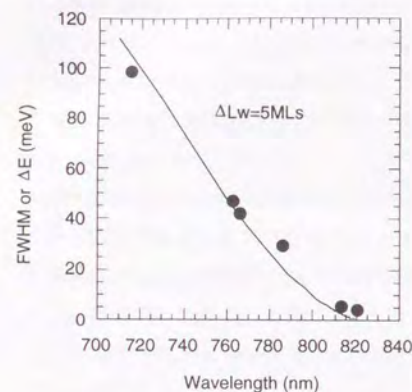


図 3-3 8
試料514のPLスペクトルの半値全幅をピーク波長の関数として示した。実線は井戸幅に5 MLの不純-があるとした時の量子化エネルギーのゆらぎ。

された表面は再成長のために600℃程度まで加熱される。RHEEDパターンの変化からわかる様に、この間の表面原子のマイグレーションにより表面は若干平坦化されるからである。なお、PLスペクトルの半値幅から見積もったラフネスは、励起子のボーア半径の2倍程度、即ち20nm程度の面内の相関長を持つラフネスであり、これよりも十分に小さいかまたは十分に大きい相関長を持つラフネスについては、この実験結果だけでは判断できない[102]。

一方、図 3-3 1 に示した様に $T_E=500^\circ\text{C}$ では移動度 μ が低下している。3-5-2 節で示した様に成長中断中の基板温度が高いほど不純物の付着速度は小さく、また第4章で示す様に、基板温度が高いほど塩化水素ガスによる表面不純物の除去効果大きい。従って $T_E=500^\circ\text{C}$ の場合の再成長界面の不純物密度は400℃の場合よりも低いと考えられる。これに対し、上で述べたPLスペクトルの半値幅から見積もった界面ラフネスが存在する場合、ラフネス散乱による移動度の低下が有り得る。この点を考慮して理論的に見積もった μ は77Kで約86,000 cm^2/Vsec となり、測定値とおおよそ一致している。従って、 $T_E=500^\circ\text{C}$ の場合に μ が低下する主たる原因としては界面ラフネス散乱である可能性が高い。なお界面ラフネスはエッチング温度とともにエッチング深さにも依存すると考えられる。本実験では、エッチング温度が高いほどエッチング深さは大きくなっている。また、ここで述べた界面ラフネスがガスエッチングに固有のものかどうかについては明らかではない。しかし、3-5-2 節で示した様に、塩素ガスを用いた場合は

400nm近いエッチングに対してもラフネスは3 ML以下であり、また第4章で述べる様に表面に不純物が存在する場合にはエッチングに伴って発生するラフネスが大きくなる。従って、数100nmの塩化水素ガスエッチングにおいても、エッチング前およびエッチング中の付着不純物量がさらに減少すれば、より平坦な界面が得られる可能性がある。

図 3-3 1 に示した様に400℃付近の T_E に対して μ は最も高くなっている。これは、低温域で見られた不純物汚染がこの温度では大幅に減少し、かつ500℃でのエッチングに比べてエッチング量が少ない事により界面ラフネスも小さくなっているためであると考えられる。事実、440℃で30分間のエッチングを施した試料(#436)では、図 3-3 2 に示した様に低温で300,000 cm^2/Vsec を越える移動度が得られている。この試料の移動度を支配している機構について考察するため、移動度 μ の電子密度 N_S 依存性を界面イオン化不純物散乱およびラフネス散乱の理論と比較する。図 3-3 9 (a) に界面に密度 $N_{IF}=8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ のイオン化不純物が存在すると仮定して計算により求めた μ を、また(b) には相関長 Λ を上記の20nmとし、ラフネスの高さ Δ を変えて計算により求めた μ を実線で示す。図中、測定値が□で示されている。これらの計算においては標準試料(#440)の μ (○) を再現する様に構造パラメータを決定した。試料440に対する μ の計算値は

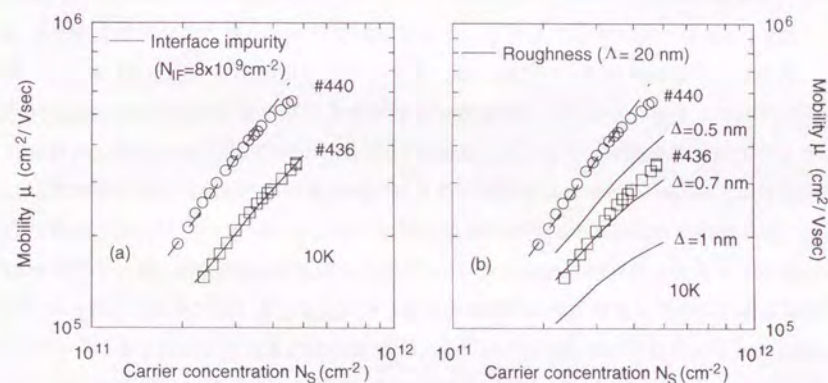


図 3-3 9 エッチングを440℃で30分間行なった試料#436の10Kにおける移動度の電子密度依存性。理論計算では(a)界面不純物散乱、及び(b)界面ラフネス散乱を仮定した。

破線で示されている。図3-3 9 (a)に示した結果から、エッチングに伴う移動度の低下が界面不純物散乱に起因すると仮定した場合、 N_{IF} は $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられる。一方、(b)に示した様に移動度の低下が $\Lambda = 20 \text{ nm}$ のラフネスに起因すると仮定した場合、ラフネスの大きさは約 0.7 nm (2.5ML)と見積もられる。この場合 N_{IF} は $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 以下でなければならない。イオン化不純物散乱あるいはラフネス散乱のどちらを仮定しても、 N_{IF} または Δ を適当に選ぶことにより μ の実測値をおおよそ説明することができる。しかし、 N_s 依存性を含めた μ の実測値と計算値の一致はイオン化不純物散乱を仮定する方がやや優れていることから、試料#436におけるエッチングプロセスの影響としては界面不純物が支配的である可能性が高い。なお、この不純物密度 ($N_{IF} = 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) は図3-1 6で示した (Alセルの温度が高い場合の) GaAs面での15分程度の成長中断に対応している。実際のプロセス全体の所要時間は70分であり、試料がMBE装置中に置かれている時間だけでも20分間になる。従って、エッチングプロセスに伴う不純物の付着は極めて少ない。特に、第4章で述べる様に 440°C での塩化水素ガスエッチングには表面不純物の除去効果がある。従って、エッチング前に付着した不純物は除去され、エッチング後に付着した不純物のみが界面に取り込まれたと考えればこの不純物密度は妥当な値である。なお、この様な極微量の不純物はSIMSでは検出できないため、元素の同定はできない。しかし、図3-3 7に示した様に低温でのエッチングの場合に酸素および炭素が検出されていることから、この試料においても同様にこれらの不純物を取り込まれていたと推測される。

最後に 490°C でエッチングを行なった量子井戸試料(#514)の時間分解PLから見積もられる界面不純物密度について述べる。図3-4 0にPLの減衰時間を井戸幅 L_w の関数として示す。参考のため同じMBE装置で連続成長により作製した量子井戸試料(#506)のPLの減衰時間を図中 Δ で示した。試料#514の減衰時間が連続成長の試料と同程度になっていることから、エッチングプロセスに伴う非発光再結合中心の発生が極めて少ないことがわかる。Someya等によれば成長中断中の酸素付着に起因した非発光性再結合が支配的になるのは酸素密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ より高い場合である[108]。従って試料#514におけるエッチング/再成長界面の酸素密度はこの密度よりも十分に小さいと考えられ、上で述べた2次元電子の移動度から見積もった界面の不純物密度と矛盾しない。

以上述べた様に、塩化水素ガスを用いたGaAsのエッチングにおいては、低いエッチング温度ではガス導入に伴う不純物汚染があるが、エッチング温度を高くする事により界面の不純物密度を $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 以下に低減できることが明らかになった。この密度の界面不純物による散乱で決まる低温での2次元電子の移動度は、理論計算から電子密度

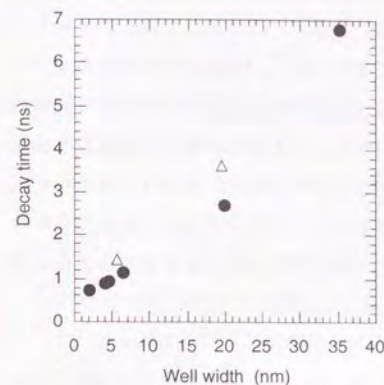


図3-4 0
試料#514のPL減衰時間を井戸幅の関数として示した。△は連続成長によって作製した試料の減衰時間を示す。測定は77Kで行った。

$5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ に対して $600,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 以上と予想される。従って、界面不純物が存在しないときの移動度 ($\sim 600,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$) が高くなれば全移動度もさらに向上することが期待できる。一方、エッチング深さが 300 nm 以上になる場合には4 ML程度の界面ラフネスを生ずる可能性があることが示された。しかし、エッチング前およびエッチング中の付着不純物量がさらに減少すればこのラフネスも低減される可能性がある。

3-5-6 AlGaAsの塩化水素ガスエッチング

塩化水素によるAlGaAsのエッチングは、これまでに述べた塩素によるGaAsやAlGaAs、あるいは塩化水素によるGaAsのエッチングとは大きく異なり、界面の劣化が極めて大きい。図3-4 1に基板温度 450°C で10分間エッチングを行ったAlGaAs表面にGaAs層を再成長した試料(#578)のSIMS分析結果を示す。Al組成は0.3である。界面に大きな酸素と炭素の蓄積が見られており、酸素密度は $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に達している。従って、AlGaAsを塩化水素ガスでエッチングした場合には明らかに2次元電子は形成されない。この様な多量の不純物を取り込まれる原因は次の様に考えられる。エッチングによりAlGaAs表面が露出した後のMBE成長までの時間は、エッチング中の時間を含めて合計35分である。これが単純に成長中断の時間だと考えたとしても、この間に付着する酸素密度は

$10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と予想され、本実験で得られた値よりも1桁以上少ない。従ってエッチングに伴う余分の酸素付着があったと考えられる。実際、前節で示した様に、エッチングガスの導入に伴って表面への不純物付着速度が大きくなる。GaAsの場合は高温でエッチングすることによりこの不純物が除去される。これに対し、AlGaAsの場合は一般に吸着した酸素を除去することはかなり困難であり[45]、ガス供給に伴って付着した酸素はそのまま取り込まれたと考えられる。ガス供給に伴う不純物の付着速度の増大はガスの純度にも依存する。ここで得られた結果から判断して、ガスの純度が1桁か、できれば2桁向上すれば、エッチング/再成長界面の不純物密度を成長中断のみで決まる密度程度にまでは低減できると予想される。

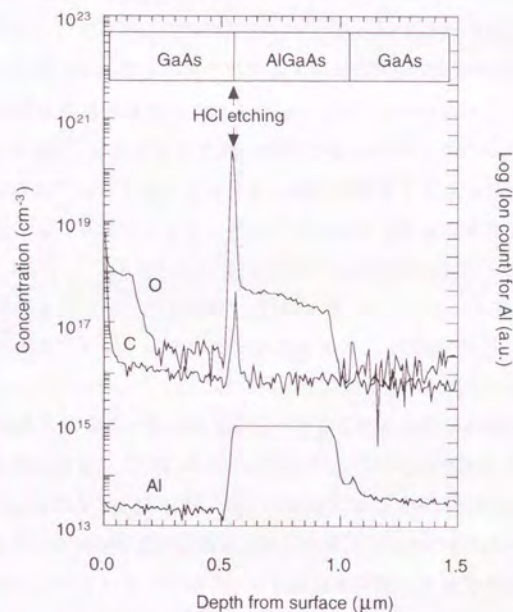


図3-41 AlGaAs面でエッチングを行った試料(#578)のSIMS分析結果。エッチング/再成長界面を矢印で示した。

3-5-7 再成長界面の評価方法としての2次元電子の電気伝導特性

前節までに述べた様に、2次元電子の密度や移動度はヘテロ界面の品質の劣化、特に不純物の存在に極めて敏感である。従って、これらは超高真空一貫プロセスによって形成される再成長界面の品質を定量的に評価する重要な指標となりえる。またこれらをSIMSやTEM、あるいは量子井戸からのPLなどの他の評価手段と組み合わせることにより、界面の不純物やラフネスを調べるための極めて有力な手段として用いることができる。特に界面不純物の影響が支配的な場合には、SIMSによる分析では検出できない 10^9 cm^{-2} 台の不純物密度の定量化が可能である。

この手法を用いて本研究で明らかになった、エッチング/再成長プロセスにおける不純物汚染や界面ラフネスと2次元電子移動度の関係をGaAsの場合について模式的に図3-42に示す。エッチングを行なうための成長中断中には基板表面に炭素や酸素が付着し、電子密度や移動度を低下させる。しかし中断時間を数10分程度に短くすれば、この影響はかなり抑制することができる。この表面にエッチングを施す場合、エッチング速度が小さくエッチング反応がほとんど進行しない場合には、ガス導入に伴う不純物の付着が起こり、電子密度や移動度はさらに低下する。これに対して、エッチング反応が十分な速度で進行する場合には、この付加的不純物の付着は抑えられる。特に塩化水素ガスを用いた場合は、エッチング過程以前に付着した不純物も合わせて除去され、再成長界面の残留不純物密度はエッチング後の成長中断時間で決まる値になる。またその密度はSIMS分析の検出限界以下にまで抑制することが可能である。この結果、エッチング/再成長界面に高い移動度の2次元電子が形成可能である。ただし、エッチング量が多い場合にはエッチングによって発生する表面のラフネスが大きくなることもある。その場合、再成長界面のラフネス散乱による移動度の低下が無視できなくなる。

エッチングによってAlGaAs表面が露出する場合には、エッチング中およびエッチング後の再成長までの間の不純物、特に酸素の取り込みが多いため、電子密度や移動度が大幅に低下する。しかし、塩素ガスを用いたエッチングの場合には、エッチング中の不純物の付着は単純な成長中断よりも少なく、再成長界面に2次元電子を形成することは可能である。

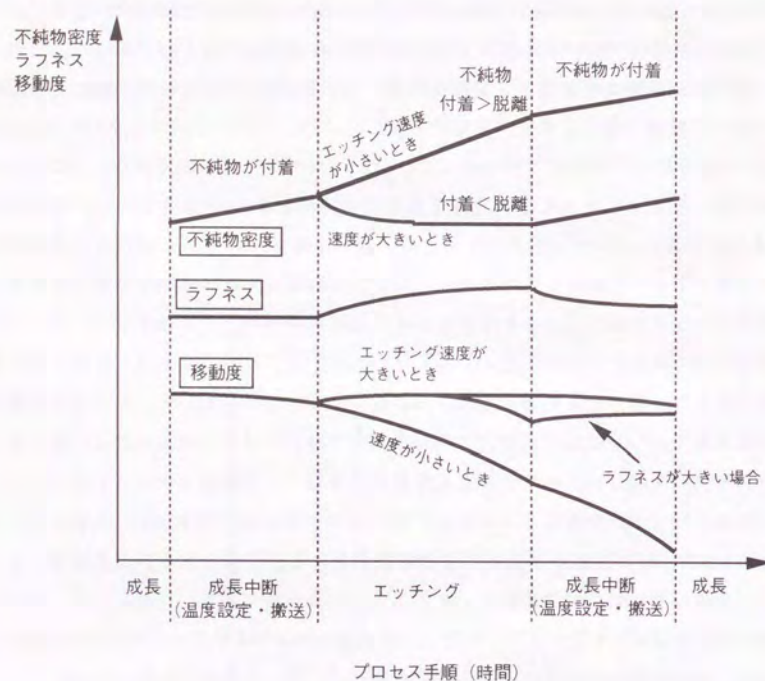


図 4-4-2 エッチング/再成長界面の不純物やラフネスと 2 次元電子移動度 (GaAs の場合)

3-6 Ta および Mo とエッチングガスの反応およびその汚染効果

本研究を行う過程において、エッチング/再成長界面に形成した 2 次元電子の移動度がある時期を境に急激に低下した。この原因は以下に述べる様に、エッチングガスが装置の構成材料である Ta や Mo と反応してエッチング中の基板表面に輸送され、界面に取り込まれたためであることが判明した。この現象は真空一貫プロセスの装置技術上極めて重要である。そこで本節では SIMS およびオージェ電子分光 (AES) による分析を行なった結果と本研究で採った対策について述べる。

塩素ガスエッチングを基板温度 170、270、300、および 380℃ で行った試料 #371、#335、#218、および #331 の SIMS 分析を行った。また、装置に塩素ガスを供給せず、残留塩素ガス雰囲気中 (圧力 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr) で基板温度を 380℃ まで昇温して 2 分間保持した試料 #332 の SIMS 分析を行なった。SIMS 分析から得られたエッチング/再成長界面における Ta および Mo の面密度の相対値と 2 次元電子密度および移動度を表 3-1-1 に示す。Ta および Mo の密度が 300℃ を境にして急激に増加し、これに対応して電子密度および移動度が低下していることがわかる。この結果から、3-5-3 節で示したエッチング温度 300℃ 以上の場合に 2 次元電子が形成されない原因は Ta および Mo による表面の汚染であると判断される。ここで検出した Ta は装置の基板加熱機構に、また Mo は基板ホルダに用いられていた材料が塩素ガスと反応して GaAs 表面に輸送されたものと考えられる。従って、基板温度 300℃ 以上での塩素ガスエッチングを行うためには、特に温度が高くなる部分には Ta や Mo よりも塩素ガス耐性のある材料を用いる必要がある。また、300℃ 以下でエッチングを行なった S H 構造の 2 次元電子の移動度も、上述の 380℃ でのエッチングを行なった後では明らかに低下した。この原因は明確ではないが次の様に推

表 3-1-1 Ta と Mo の界面積分強度 (相対値) および 2 次元電子密度と移動度

試料	基板温度	Ta	Mo	電子密度 (77K) (cm^{-2})	移動度 (77K) (cm^2/Vsec)
371	170℃	検出されず	検出されず	3.8×10^{11}	25000
335	270℃	$\ll 1$	検出されず	5.9×10^{11}	30000
218	300℃	1	1	2.3×10^{11}	7500
331	380℃	150	4.9	導通なし	導通なし
332	380℃	635	11	導通なし	導通なし

測される。TaやMoの表面には酸化膜が形成されており塩素ガスに対する耐蝕性がある。380℃でのエッチングの際にこの酸化膜が破れ、それ以後は耐蝕性が低下して低い温度でのエッチングにおいても塩素ガスと反応したと考えられる。さらに、表3-11に示した様に、エッチングガスを供給した場合と比べて、残留塩素雰囲気中で基板加熱を行った方がむしろTaやMoの密度が高い。これはエッチングが進行している表面からはこれらの重金属原子が再脱離するためと推測される。これらの結果は、単に装置に塩素ガスを供給しただけでなく残留塩素を十分に抑制しなければ、300℃以上でのエッチングの際にTaやMoによる汚染が起こり得ることを示している。なお後で示す様に、上述の試料のAES分析ではMoは検出されず、試料#332でTaのみがわずかに検出された。Furuhata等はXPS分析の結果から塩素ガスエッチングにおける重金属の汚染はないと報告しているが[79]、XPSの感度ではこれらは検出できないと考えられる。

本研究では最初、塩素ガスと塩化水素ガスを同一の装置で用いていた。しかし、上記の様に残留塩素ガスだけでもTaやMoによる汚染が発生することが判明した。一方、塩化水素ガスエッチングの場合にも同様のSIMS分析を行なった結果、この場合にはMoは検出されず、Taのみが検出された。そこで、エッチング装置を200℃で96時間ベーキングすることで残留塩素を脱ガスするとともに、基板加熱機構のすべての構成材料をTaからMoに変更した。また、それ以後この装置においては塩化水素ガスのみを使用した。3-5節で示した塩化水素ガスエッチングに関する実験結果は、この処置を行なった後で得たものである。また、その後の2次元電子の特性にも経時変化が見られていないことから、3-5節で述べた実験においてはTaやMoによるエッチング表面の汚染は発生していないと判断される。

TaおよびMoによる汚染とエッチング後のGaAsのストイキオメトリの関係について述べる。Furuhata等は300℃以下の基板温度で塩素ガスエッチング行なったGaAs表面のストイキオメトリはGa過剰となり、また高温(500℃)でエッチングした場合はAs過剰になることを報告している[79]。しかし、高温でのエッチングによるAs過剰へのストイキオメトリのずれは、次の様にTaまたはMoによる汚染に起因している可能性がある。図3-43にAES分析による試料#331と#332のGa、As、およびTaの深さ方向の密度プロファイルを示す。Alの信号強度が減少する位置が再成長界面である。試料#332ではGaの信号強度が明らかに界面で減少しているのに対し、#331ではその様な減少はほとんど見られない。この結果はSIMS分析で検出されたTaおよびMoの付着量の大小関係と合致しており、ストイキオメトリのずれが塩素ガスエッチングに固有の現象ではなく、TaまたはMoの付着に起因している可能性を示唆している。

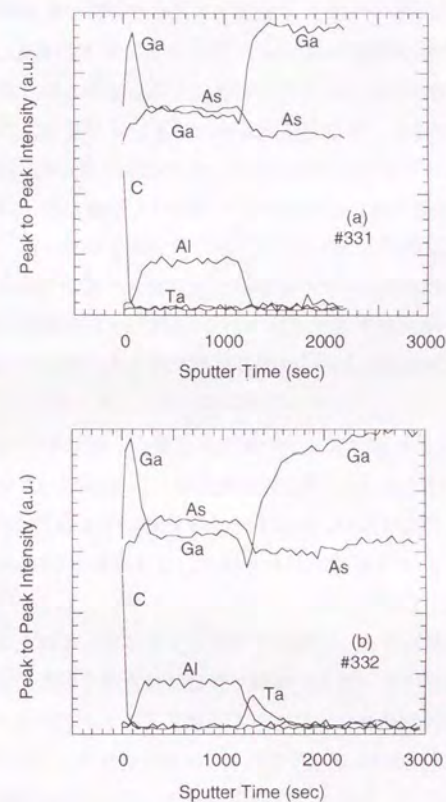


図3-43 塩素ガスエッチングを380℃で行った試料のオージェ分析によるGa、As、Ta、及びAlの深さ方向の密度プロファイル。(a)はエッチングが実際に進行した試料#331、(b)は塩素ガスを流さずに残留塩素雰囲気中で加熱のみを行った試料#332の結果を示す。

3-7 まとめ

本章では、MBE成長したGaAs及びAlGaAsを塩素あるいは塩化水素ガスを用いてエッチングし、この上に再成長を行なって得られる界面の特性について述べた。

まず、選択ドープ構造のヘテロ界面にイオン化不純物が存在する場合の2次元電子の密度と移動度を明らかにした。また、長時間の結晶成長中断に伴う不純物汚染とその2次元電子の電気伝導特性への影響を明らかにした。次にこれらの知見に基づいて、エッチング/再成長界面に形成された2次元電子の密度と移動度を詳細に調べた。この結果をSIMSやTEMによる分析結果、及び再成長界面に形成された量子井戸からのPLと対比することにより、界面の不純物やラフネスについて議論した。またRHEED観察に基づいて、エッチング後のGaAsの表面のラフネスについて議論した。以下に本章で得られた主な結果を要約する。

1) ヘテロ界面に存在するイオン化不純物が2次元電子の電気伝導に及ぼす影響は大きく、移動度は 10^9 cm^2 、また電子密度は 10^{11} cm^{-2} の密度の界面不純物の影響を受ける。特に、界面のアクセプタ密度が 10^{12} cm^{-2} 以上の場合には2次元電子の形成そのものが不可能になる。

2) AlAsやAlGaAsの表面で結晶成長が中断される場合、MBE中での成長中断においても酸素不純物が $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 程度の速度で取り込まれる。GaAs表面の場合は酸素の取り込みは実際上無視し得るが、炭素不純物はMBE中でも $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 程度の速度で付着する。また、Alセルの温度が高い場合、成長中断中のGaAs表面にAl原子が付着して酸素不純物の取り込み速度が大きくなる。

3) 成長中断に伴って取り込まれた酸素不純物がヘテロ界面に存在する場合、2次元電子の密度や移動度が低下する。酸素不純物が移動度に及ぼす影響は界面に酸素密度と等しい密度のイオン化不純物が存在するとして見積もることができる。また、電子密度に及ぼす影響は酸素密度の約1/6の密度のアクセプタが存在する場合と同じである。

4) 塩素ガスエッチングによる結晶欠陥の発生はエッチング温度 300°C 以下では無視できる。この結果、GaAs面でエッチング及び再成長を行なった界面に $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成可能である。この移動度を支配する散乱は界面に取り込まれた炭素不純物による散乱である。また、エッチング/再成長界面のラフネスは3 ML以下である。エッチング温度 300°C 以上では、装置の構成材料であるTaやMoが塩素ガスと反応してエッチング中の表面を汚染することがあり、2次元電子は形成できない。

5) 塩化水素ガスによるエッチングにおいてもエッチングが 500°C 以下でなされる場合は結晶欠陥の発生は無視できる。また、 200 nm 程度の深さのエッチングを行った場合でもGaAs面でのエッチング/再成長界面に $300,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成可能である。この場合もエッチングに伴う移動度の低下は主として界面不純物による散乱に起因している可能性が高い。その不純物密度は $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられる。エッチングされた深さが 300 nm 以上になるとエッチング/再成長界面に4 ML程度のラフネスが発生する場合もある。このような場合には界面ラフネス散乱が移動度に及ぼす影響も無視できない。

6) AlGaAsのエッチングにおいては、エッチング中及びエッチングプロセスのための成長中断中の不純物汚染の影響が大きく、再成長界面での2次元電子の形成は容易でない。しかし、塩素ガスエッチングの場合にはエッチング中の不純物の付着は無視できる。この結果、再成長界面に2次元電子が形成可能であるが、移動度は大幅に低下する。

7) 低温で塩素ガスエッチングを行なった場合、あるいは塩化水素ガスを用いて 70 nm 程度以上のエッチングを行なった場合、エッチング直後のGaAs表面のラフネスは上記の界面ラフネスよりも大きいと考えられる。しかし、このラフネスはひ素雰囲気中で基板温度を 600°C まで上げることにより大幅に平坦化される。

第4章

半導体プロセスにおける不純物付着と塩化水素ガスによる表面クリーニング

本章では大気曝露によってGaAs表面に付着した不純物の塩化水素ガスによる除去、およびこの表面に結晶再成長を行なって得られる界面の特性について述べる。大気曝露中に付着した多量の炭素、酸素、およびシリコン不純物はエッチングによってSIMS分析の検出限界以下にまで除去され、この結果、再成長界面に2次元電子を形成できることが示される。また、不純物が付着したGaAs表面をエッチングするとファセットが発生するが、このファセットはひ素雰囲気中での基板加熱により消滅することがRHEEDパターンから明らかになる。さらにこの基板加熱の後に残存するラフネスも、2 MLのGaAs層を成長した後に成長中断を行なうことでさらに低減され、再成長界面に形成した2次元電子の移動度が $60,000\text{cm}^2/\text{Vsec}$ を越えることが明らかになる。

4-1 はじめに

前章ではMBE成長したGaAsの清浄表面を超高真空中でエッチングし、この表面に再成長を行なって得られる界面の特性について述べた。本章では汚染されたGaAs表面を塩化水素ガスによってエッチングした場合の不純物の除去（クリーニング）効果、およびこの表面に再成長を行なって得られる界面の特性について述べる。真空一貫プロセスは不純物汚染を大幅に低減した環境で種々のプロセスを行なうことができるという利点があるが、リソグラフィーをはじめとする全てのプロセスを真空中で行なうことは容易でない。真空中での表面クリーニング技術が確立すれば、リソグラフィーや面内構造の形成プロセスを大気中で行っても、表面クリーニングを行なった後に再成長を行なうことで良質の界面を得ることが可能となる。また、真空中で行なう種々のプロセス手法の所要時間等に対する制約が大幅に緩和されることも期待できる。

塩化水素ガスエッチングによってGaAs表面に付着した酸素および炭素不純物の密度が減少することは既に報告されている[83, 84, 97-99]。しかし、エッチングによって達成し得る表面の清浄度、あるいはこの上に再成長を行なって得られる界面の電気的特性などの再成長界面に関する理解は十分でない。エッチングによって達成し得る清浄度を明

らかにするためには、エッチングや再成長の過程で発生する付加的な汚染が十分に少ない必要がある。第3章で明らかにした様に、超高真空中で行なう塩化水素ガスを用いたエッチングプロセスは極めて清浄であり、この条件を満足することができる。一方、表面クリーニングに関するこれまでの報告はオージェ電子分光（AES）や2次イオン質量分析（SIMS）による不純物分析がほとんどである。しかし、汚染された表面の不純物を除去した上に再成長を行なって得られる界面にデバイスの活性層を形成する場合、単に不純物が減少するだけでは不十分である。特にこの界面に2次元電子を形成する場合には、第3章で示した様に 10^9cm^{-2} の密度の界面不純物が移動度に影響を与えるため、AESやSIMS等による分析では感度も十分でない。さらにSIMS分析では分析対象外の不純物や結晶欠陥が検出されないため、クリーニング後の表面に再成長を行なって得られる界面にデバイスの活性層を形成し得るかどうかを判断できない。本章では第3章で述べた2次元電子の伝導特性による評価方法を用い、塩化水素ガスエッチングによって不純物を除去した後の再成長界面の品質を議論する[114]。

有機レジストを用いたリソグラフィーや溶液プロセス等の種々のプロセスを経た半導体表面には多様な汚染物質が付着しており、その種類や表面との結合といった汚染の性質を制御することは困難である。そこで本研究ではMBE成長したGaAsを用い、主にこの表面を大気に曝した場合に付着する不純物について調べる。基板表面を大気に曝露する過程は大気中で行われる全てのプロセス手法に共通であり、この単純な場合の不純物汚染を定量的に把握し、その除去方法を確立することは極めて重要である。

4-2 大気曝露したGaAs表面のクリーニングと再成長界面の特性

4-2-1 実験方法

試料作製の手順を図4-1に示す。まずGaAs層をMBE成長した基板を超高真空装置から取り出し、基板をホルダから剥がして数個に分割する。それぞれを再度基板ホルダにInを用いて貼り付け、超高真空一貫装置に導入する。導入後は、予備加熱ステージで350℃で脱ガスした後にMBE装置へ搬送し、ひ素雰囲気中で620℃まで加熱する。この加熱の目的は基板ホルダの脱ガスとGaAs表面の酸素不純物の熱的な除去である。加熱時間は10分間とした。この基板をエッチング装置に搬送して塩化水素ガスによりエッチングした後、再度MBE装置へ搬送して再成長を行う。ここで注意すべき点は、第3章

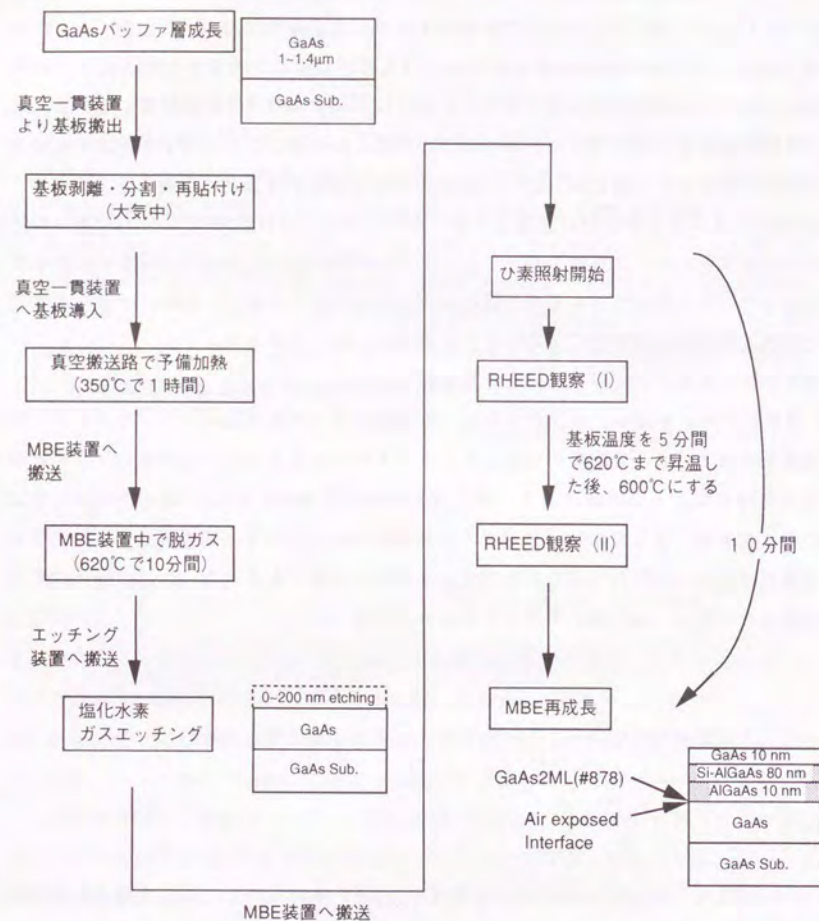


図 4-1 試料作製手順

でも述べたMBE装置中での基板表面へのAlの付着である。Alの付着に伴って取り込まれた酸素の除去は極めて困難であり、例えばAlAs表面に付着した酸素は水素イオンを用いても完全には除去できない[45]。本実験ではこの問題を避けるため、再成長の直前を除いてAlセルを700℃まで降温した。図4-1に示したプロセス手順において大気曝露を行わない場合、第3章で述べた様に、エッチング/再成長界面は極めて清浄であり、この界面に高い移動度の2次元電子が形成できる。

試料構造は第3章で用いた選択ドープのSH構造(図3-1(a))であり、GaAsバッファ層の成長後に大気曝露およびエッチングを行なった。これらの試料をSIMSにより分析し、また2次元電子の密度と移動度を4端子のVan der Pauw (VdP)法により測定した。この結果をヘテロ界面にイオン化不純物が存在する場合の理論予測と比較するため、第3章で述べたと同様の数値計算を行なった。SH構造試料の作製条件を表4-1に示す。表には次節で示すSIMS分析の結果および77 Kにおける2次元電子の密度と移動度も示してある。なお試料#878は作製方法と構造が若干異なり、エッチング後の再成長時に2原子層(ML)のGaAsを成長した後で1分間の成長中断を行なった。これはエッチング後の表面ラフネスを低減するためである。その後にAlGaAs層を成長した。また、表4-1に示した試料の他に塩化水素ガスエッチングを行わず、大気曝露したGaAs表面にAlGaAs層を直接成長した試料#516を作製した。AlGaAs層の成長をMBE装置中での脱ガスに引き続いて行なったため、脱ガス中のAlセルの温度は約1050℃になっていた。

再成長界面の不純物をSIMSによって分析する際のバックグラウンドを下げ、不純物の検出感度を高くするため、上記のSH構造試料の他に、大気曝露したGaAs表面にGaAs層を再成長した試料#556と#877も作製した。試料#556の作製においては大気曝露後のエッチングは行っていない。一方#877の作製においては、大気曝露およびMBE装置中での脱ガスを行なった後に470℃で20分間のエッチングを行なった。これら2つの試料の作製時にはAlセルの温度は700℃に降温した。

図4-1に示した様に、反射高エネルギー電子線回折(RHEED)パターンの観察をエッチング直後(I)の時点、および基板温度を一旦620℃まで上昇させた後600℃にした(II)の時点で行なった。いずれもひ素フラックスを照射している。

MBEの成長条件はすべて第3章の場合(表3-1)と同じである。SIMS分析も第3章と同様に材料科学技術振興財団に依頼して行なった。

表4-1 試料作製条件、不純物密度、および77 Kにおける2次元電子密度、移動度

試料	エッチング 条件	エッチング 深さ (nm)	酸素密度 (cm^{-2})	炭素密度 (cm^{-2})	シリコン 密度(cm^{-2})	電子密度 (cm^{-2})	移動度 (cm^2/Vsec)
553	160℃,20分	~0	1.7×10^{12}	1.5×10^{12}	検出されず	導通なし	導通なし
550	320℃,20分	4	7.9×10^{11}	5×10^{10}	検出されず	5.6×10^{11}	17,000
551	400℃,20分	40	検出されず	5×10^{10}	検出されず	5.4×10^{11}	16,000
878	470℃,20分	200	検出されず	(< 1×10^{11})	検出されず	5.3×10^{11}	64,000
542	430℃,2分	8	2.4×10^{11}	1.2×10^{11}	検出されず	5.0×10^{11}	22,000
549	430℃,30秒	2	4×10^{11}	3.8×10^{11}	検出されず	5.4×10^{11}	10,000

4-2-2 不純物除去効果

4-2-2-1 大気曝露したGaAs表面に付着する不純物

塩化水素ガスエッチングを行わずに再成長を行なった場合、即ち大気曝露したGaAs表面に直接再成長を行なった場合の不純物量について述べる。図4-2および図4-3に試料#556および#516のSIMS分析結果を、また表4-2にこれらの結果から見積もった再成長界面における不純物密度を示す。一般に大気曝露直後のGaAs表面のRHEEDパターンはハロー状であるが、ひ素雰囲気中で580℃程度まで基板温度を上げると回折スポットを示すようになる。このパターンの変化は、最初酸化膜で覆われていたGaAs表面から酸化膜が蒸発することを意味している。従って、表4-2に示した酸素密度は基板加熱によって酸化膜が蒸発した後に残留する酸素の密度を表している。Alの付着が起こる状況で基板加熱を行った試料#516では酸素密度は 10^{14}cm^{-2} 近くになっており、Alの付着によって酸化膜の分解や蒸発が大幅に抑制されてしまうことがわかる。また、Alの付着を抑制して基板加熱を行なった試料#556においても酸素不純物が完全に除去されないという事実は、620℃で分解して蒸発する酸素不純物とは異なる結合を持つ酸素不純物が大気曝露後の表面に存在する可能性を示唆している。一方、炭素およびシリコン不純物の密度も基板加熱過程で若干減少した可能性がある。しかし、一般にこれらの不純物の

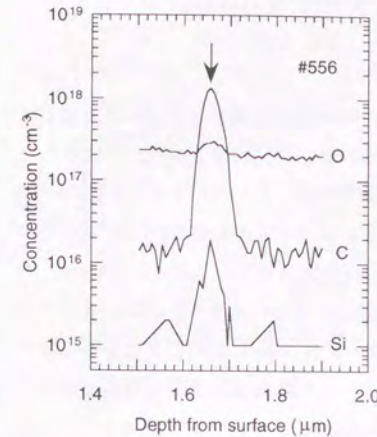


図4-2 試料#556の不純物分布。
大気曝露/再成長界面を矢印で示す。

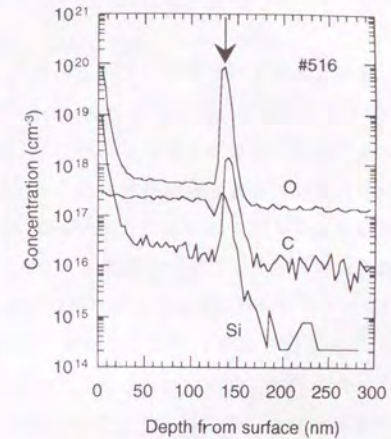


図4-3 試料#516の不純物分布。
大気曝露/再成長界面を矢印で示す。

表4-2 大気曝露後にエッチングを行なわない試料の界面不純物

試料	構造	再成長時の Alセルの温度	酸素密度 (cm^{-2})	炭素密度 (cm^{-2})	シリコン 密度(cm^{-2})
556	GaAs/GaAs	700℃	3.6×10^{11}	5.2×10^{12}	5.2×10^{10}
516	SH構造	~1050℃	7.6×10^{13}	1.6×10^{12}	1.0×10^{11}

600℃程度での蒸発は多くないことが知られており、大気曝露によっておおよそ表4-2に示した密度の炭素およびシリコン不純物が付着したと考えられる。また、大気曝露中に付着する不純物の密度に関しては、その桁はともかくとしても、絶対値にはあまり再現性は期待できない。従って、試料#516と#556の炭素およびシリコンの密度の違いは大気露出中の付着量の違いに因ると思われる。

4-2-2-2 塩化水素ガスエッチングによる不純物の除去効果

塩化水素ガスエッチングを行なった場合の結果について述べる。まず、図4-4に470℃で20分間のエッチングを行なった試料#877のSIMS分析結果を示す。大気曝露およびエッチングを行なった界面を矢印で示した。再成長界面には炭素、酸素、およびシリコンのいずれの蓄積も検出されておらず、塩化水素ガスエッチングによりこれらの不純物がほぼ完全に除去されることがわかる。特に酸素に関しては、上述のMBE装置中での基板加熱後に残留した酸素不純物もエッチングにより除去されていることがわかる。

エッチング条件の違いによる不純物の除去効果の差異について述べる。図4-5にエッチング温度 T_E と時間 t_E を変えて作製したSH構造の試料(表4-1)における不純物の深さ分布を示す。これらの分布から求めた、エッチング時間20分の場合の再成長界面における炭素および酸素の密度を T_E の関数として図4-6に示す。また、図4-7には T_E が430℃の場合の炭素および酸素密度の t_E 依存性を示す。図中エッチングを400℃で行なった場合の結果も示してあるが、430℃の場合にも同様の結果が得られることは図4-6から明らかである。また、図4-6および4-7中の矢印はエッチングを行なわない場合(試料#516, #556)の不純物密度のうち、それぞれ低い方の値を示す。

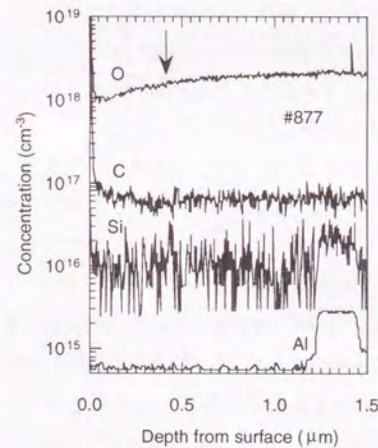


図4-4 試料#877の不純物分布。
大気曝露/エッチング/再成長界面を
矢印で示す。AlはSIMS分析のための
マーカーとして用いた。

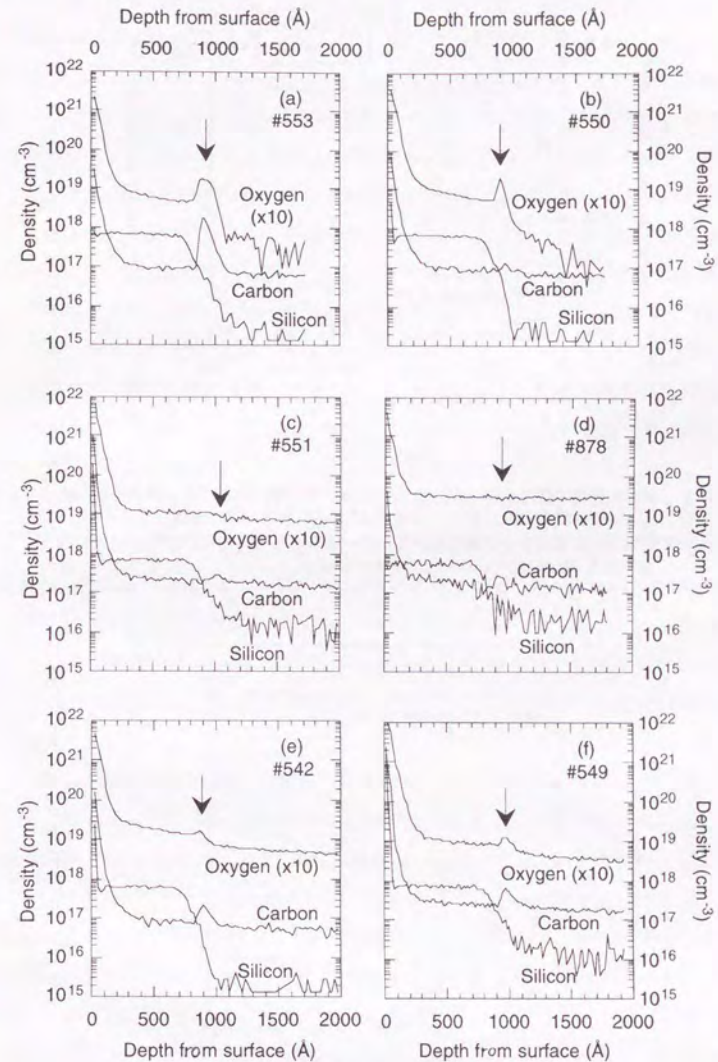


図4-5 SH構造試料のSIMS分析による不純物プロファイル。矢印は再成長界面を示す。
エッチング条件はそれぞれ、(a)160℃20分、(b)320℃20分、(c)400℃20分、
(d)470℃20分、(e)430℃2分、(f)430℃30秒。

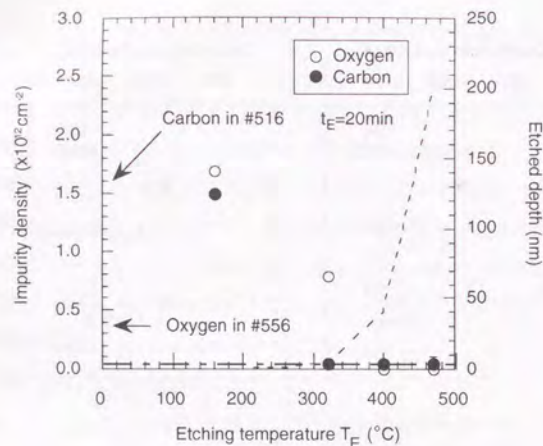


図4-6 再成長界面の酸素密度 (○) および炭素密度 (●) のエッチング温度依存性。エッチング時間は20分間。一点鎖線はSIMSの検出限界、破線はエッチレートから見積もったエッチング深さを示す。エッチングを行わない試料のうち#556の炭素密度 ($5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) は示されていない。

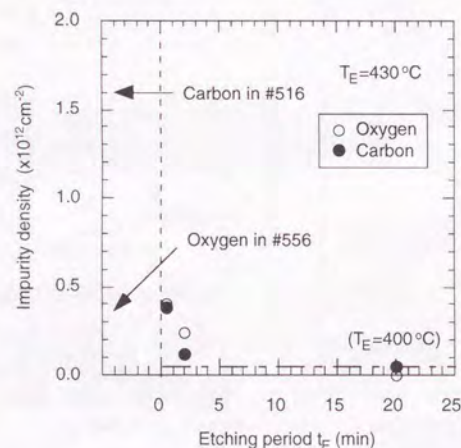


図4-7 再成長界面の酸素密度 (○) および炭素密度 (●) のエッチング時間依存性。エッチング温度は430°C。但し、エッチング時間20分の実験結果はエッチング温度400°Cの場合であるが、430°Cでも同様の結果になることは図4-5から明らかである。一点鎖線はSIMSの検出限界を示す。

まず炭素不純物に注目する。図4-6で $T_E = 160^\circ\text{C}$ の場合の炭素密度はエッチングを行っていない試料#556よりも低い。しかし、試料#516とは差がなく、この温度で炭素が除去されたとは言えない。これに対して 320°C 以上の T_E では炭素密度はSIMSの検出限界 ($\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 程度にまで下がっており、塩化水素ガスエッチングにより炭素が除去されていることがわかる。なお、 $T_E = 470^\circ\text{C}$ の試料#878のSIMS分析においてはバックグラウンドの信号がやや不安定であるため界面に取り込まれた炭素の密度は正確でない(図4-5(d)参照)。 320°C で20分間のエッチングを行なった場合に炭素密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ まで下がっている事実は、この条件でのエッチング深さがわずかに数nmであることを考慮すると、塩化水素による炭素不純物の除去が低温でも効率よく行われることを示している。一方、図4-7に示されている様に 430°C でエッチングを行なった場合は $t_E = 30$ 秒でも炭素密度は1桁以上減少しており、やはり炭素が効率良く除去されることがわかる。しかし、 320°C で20分間のエッチング(エッチング深さ約4nm)を施した方が、 430°C で2分間のエッチングを行った場合(エッチング深さ約8nm)に比べ炭素密度が低くなっている。この結果は炭素が除去される速度の T_E 依存性はあまり強くなく、むしろエッチング時間 t_E が重要なパラメータとなっていることを示唆している。なお、図4-4に示した試料#877のSIMS分析では炭素が全く検出されていないのに対して、同じ条件(470°C で20分間)でエッチングを行った試料#878においては明確ではないものの炭素が検出されている(図4-5(d)参照)。この違いの原因は明らかではないが大気曝露中に付着した炭素不純物の種類、あるいはGaAs表面との結合に違いがあったと推測される。

次に酸素不純物に注目する。まず、図4-6において $T_E = 160^\circ\text{C}$ の場合の酸素密度はエッチングを行っていない試料#556と比べて逆に1桁近く大きくなっている。この原因は次の様に考えることができる。大気曝露中に付着した酸素不純物の大部分は試料#556と同様にMBE装置中での熱処理によって除去される。しかし、その後低い基板温度で塩化水素ガスエッチング行なうと、第3章で示した様に酸素不純物が再度付着する。この結果、 $T_E = 160^\circ\text{C}$ の場合は酸素密度が試料#556よりも高くなったと判断される。これに対し、 400°C 以上の T_E で20分間のエッチングを行なった場合には酸素密度はこの試料構造におけるSIMS分析の検出限界 ($\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 以下になっている。従って、この場合には塩化水素ガスの導入に伴う酸素付着速度の増大よりもエッチングによる除去効果が大きくなり、MBE装置中での基板加熱だけでは除去しきれない成分も含めて、酸素不純物が除去されたと考えられる。なお、図4-6において $T_E = 320^\circ\text{C}$ では 160°C の場合と比べて酸素密度が減少しているが、大気曝露によって付着する酸素不純物密度の再

現性やSIMS分析における定量精度を考慮すると有意な差とは言えない。

シリコン不純物に関しては、表4-2に示した様にエッチングを行わない場合でも界面での密度がSIMSの検出限界程度であるため定量的な議論はできない。しかし、エッチングを行っていない試料#516 (図4-3) および#556 (図4-2) では明らかに界面での蓄積が観測されるのに対し、表4-1および図4-5に示した様に、エッチングを施した試料全てにおいて検出されていない。従って、シリコン不純物も塩化水素ガスによって除去されたと判断される。特に160℃でのエッチングの場合においても検出されていないことから、その効果は炭素不純物や酸素不純物に対するよりも大きいと推測される。

4-2-3 エッチング後の表面ラフネス-RHEEDによる評価

本節では大気暴露後にエッチングを行なったGaAs表面の平坦性をRHEEDによって評価した結果について述べる。

図4-8にエッチング前のMBE装置中での脱ガス時のRHEEDパターンを示す。前節で述べた様に、この表面には 10^{12}cm^{-2} 程度の密度の炭素および酸素不純物が付着している。しかし、RHEEDパターンはMBE成長直後と同様の明瞭な 2×4 の再構成を示しており、RHEEDパターンがこの程度の密度の不純物の影響を受けないことがわかる。

以下、いくつかのRHEEDパターンを示す。いずれも(a)および(b)はエッチング直後 (図4-1におけるIの時点) であり、(c)および(d)はヒ素雰囲気下で600℃まで加熱した後 (図4-1におけるIIの時点) のパターンである。電子線の入射方向は(a)および(c)は $[011]$ 方向、(b)および(d)は $[0\bar{1}1]$ 方向である。

図4-9および図4-10はそれぞれ試料#550および#553のRHEEDパターンである。まず、エッチング温度320℃の試料#550の場合、エッチング直後ではややばやけたストリークパターンが

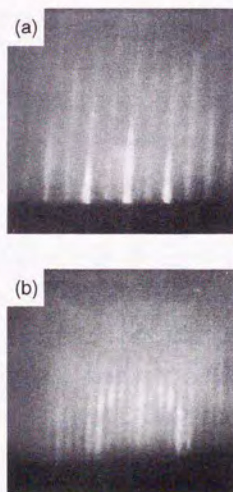


図4-8 大気暴露後にMBE装置中で600℃まで加熱したGaAs表面のRHEEDパターン。電子線入射は(a)が $[011]$ 、(b)が $[0\bar{1}1]$ 方向。

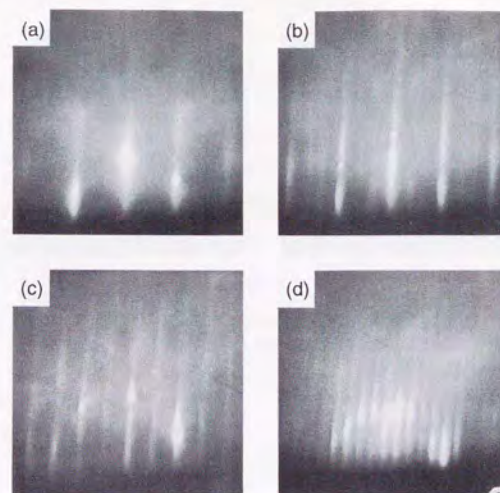


図4-9 大気暴露および塩化水素ガスエッチングを行なった後のGaAs表面のRHEEDパターン。エッチングは320℃で20分間行なった (試料#550)。(a)および(b)はエッチング直後 (図4-1のIの時点)、(c)および(d)は基板温度を600℃にした、図4-1のIIの時点でのパターンを示す。電子線の入射方向は(a)および(c)が $[011]$ 、(b)および(d)は $[0\bar{1}1]$ 。

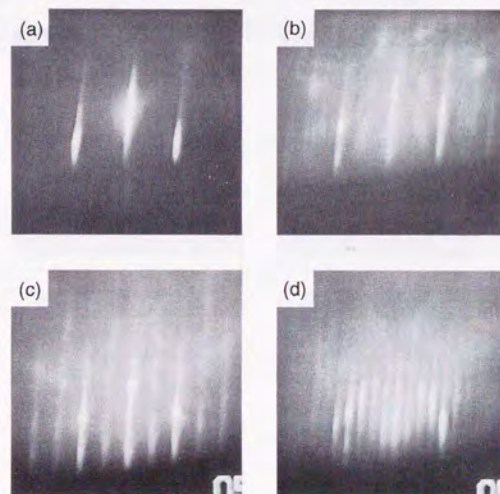


図4-10 大気暴露および塩化水素ガスエッチングを行なった後のGaAs表面のRHEEDパターン。エッチングは160℃で20分間行なった (試料#553)。(a)および(b)はエッチング直後 (図4-1のIの時点)、(c)および(d)は基板温度を600℃にした、図4-1のIIの時点でのパターンを示す。電子線の入射方向は(a)および(c)が $[011]$ 、(b)および(d)は $[0\bar{1}1]$ 。

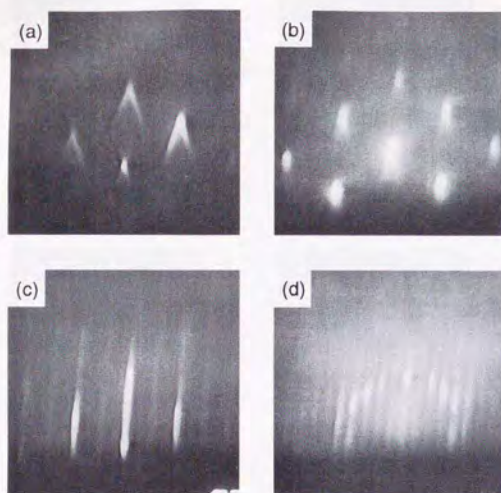


図4-1 1 大気曝露および塩化水素ガスエッチングを行なった後のGaAs表面のRHEEDパターン。エッチングは400℃で20分間行なった(試料#551)。(a)および(b)はエッチング直後(図4-1のIの時点)、(c)および(d)は基板温度を600℃にした、図4-1のIIの時点でのパターンを示す。電子線の入射方向は(a)および(c)が[011]、(b)および(d)は[011̄]。

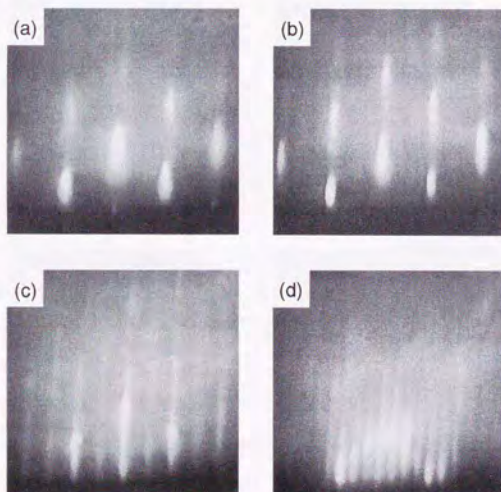


図4-1 2 大気曝露および塩化水素ガスエッチングを行なった後のGaAs表面のRHEEDパターン。エッチングは430℃で2分間行なった(試料#542)。(a)および(b)はエッチング直後(図4-1のIの時点)、(c)および(d)は基板温度を600℃にした、図4-1のIIの時点でのパターンを示す。電子線の入射方向は(a)および(c)が[011]、(b)および(d)は[011̄]。

[011]方向でみられる。[011̄]方向では3倍の再構成ストリークパターンとなっている。いずれも図4-8と比べると全体にパターンがややぼやけている。これに対し、エッチング温度が160℃の試料#553の場合、エッチング直後もパターンは明瞭なストリーク状であり、スポットは見られない。[011̄]方向ではやや複雑な再構成パターンになっているが、この原因は明らかでない。基板加熱後(IIの時点)では試料#550および#553のいずれの場合も十分に明瞭な2×4の再構成パターンが得られている。

次にエッチング温度が高い場合について述べる。図4-1 1に示したのは400℃で20分間のエッチングを行なった試料#551のパターンである。エッチング直後は明らかにファセットが形成されたことを示すパターンになっている。第3章で示した様に、MBE成長したGaAs表面を大気に曝すことなく塩化水素ガスエッチングを行なった場合には、エッチング直後においてもファセットの形成は見られていない。従って試料#551のエッチング直後の表面におけるファセットは、基板表面に存在する不純物が引き金となって不均一なエッチングが起こった可能性を示唆している。ところが、基板温度を上昇させた後のIIの時点では図4-8と同様の明瞭な2×4の再構成パターンに変化する。これは基板温度が高くなることによって表面原子のマイグレーションが盛んになり、表面が平坦化されることを示している。原子のマイグレーションは基板の面方位や温度、またハ素フラックスにも依存すると考えられるから、平坦化効果の大きさもこれらの条件に依存すると考えられる。

エッチングによるファセットの形成はエッチング深さを浅くすれば抑えられると予想される。図4-1 2にエッチングを430℃で2分間行なった試料#542のRHEEDパターンを示した。エッチング直後のパターンはスポット状であるがファセットが形成されている兆候は見られない。なお、上述の試料#551の条件ではエッチング深さは約40nm、試料#542の条件では約7nmである。

RHEEDパターンを見る限りは、どのエッチング条件の場合もエッチング後にひ素雰囲気中で基板温度を上げることにより、明瞭な2×4の再構成パターンになることから、再成長前にはかなり平坦な表面が得られていると考えられる。しかしながら、RHEEDパターンから、表面ラフネスの大きさを定量的に見積もることは極めて困難である。事実、次節で述べる様に基板加熱による平坦化の後でもラフネスは存在し、再成長界面に形成した2次元電子の移動度を低下させることがある。実際にどの程度の大きさのラフネスがあるかを明らかにするためには、走査トンネル顕微鏡等を用いた今後の研究が必要である。なおSaito等は塩化水素と水素の混合ガスを用いることによってエッチング後の表面の平坦性が向上することを報告している[83,84]。

4-2-4 再成長界面に形成された2次元電子の密度と移動度

前節で述べた様に、大気暴露によって表面に付着した酸素、炭素、およびシリコン不純物はMBE装置中での基板加熱と塩化水素ガスエッチングによってその大部分が除去できる。この不純物の減少に伴い、表4-1に示した様に塩化水素ガスエッチングを160℃で行った試料#553を除いて再成長界面に2次元電子が形成された。本節では、この2次元電子の密度および移動度と界面不純物密度や界面ラフネスとの関係を議論する。

まず電子密度について考える。ヘテロ界面に炭素および酸素の不純物が存在する場合、2次元電子密度に及ぼすこれらの影響は、炭素および酸素が作るアクセプタ準位とドナー準位の密度の差で決まると考えられる。第3章で示した様に2次元電子が形成されるためには、本実験で用いたSH構造に対してはこの差が $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以下でなければならない。第3章で示したMBE装置中での成長中断の場合と同様に、酸素不純物を作る実効的なアクセプタおよびドナー準位の密度をそれぞれ酸素密度 N_{ox} の0.6および0.4とする。また、炭素不純物(密度 N_{c})はすべてアクセプタになるとする。各試料についてこれらの値を求めると、試料#553以外の試料は2次元電子が形成されるための条件($0.2 \times N_{\text{ox}} + N_{\text{c}} < 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)を満たしており、実験結果と定性的に一致していることがわかる。従って、2次元電子密度については不純物を作る界面の固定電荷で定性的に説明することができる。

一方、界面不純物による散乱は正および負に帯電した不純物密度の和によって決まると考えられる。第3章で得られた結果から、酸素不純物がつくる実効的なイオン化不純物密度が N_{ox} に等しいとし、また炭素不純物はすべてイオン化しているとして両者を加えた密度 $N_{\text{ox}} + N_{\text{c}}$ を考える。図4-13に77Kでの2次元電子移動度の測定値を $N_{\text{ox}} + N_{\text{c}}$ の関数として示した。図中、破線で示したのは理論計算により求めた移動度である。試料#551を除けば、本実験で得られた移動度は理論予測とおおよそ一致しており、2次元電子の移動度を決定する支配的な散乱は不純物の作るイオン化した準位による散乱であると判断される。一方、試料#551に関しては不純物密度から予想される移動度と比べて実測値は明らかに低くなっている。この原因としては次の様に再成長界面のラフネスである可能性が高い。大気暴露後にエッチングを行なった直後のGaAs表面には前節で示した様にファセットが形成されている。RHEEDパターンから判断してこのファセットはMBE装置中での基板加熱によって消滅しているが、表面にはRHEEDパターンには反映しない数nm程度のラフネスが残る可能性がある。この残存したラフネスが試料#878では2MLのGaAsの成長とそれに続く1分間の成長中断によりさらに平坦化され、

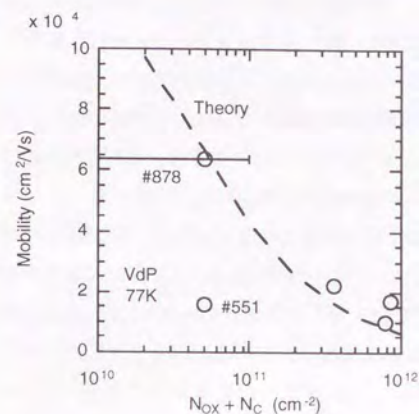


図4-13
2次元電子移動度(77K)を再成長界面の酸素密度(N_{ox})+炭素密度(N_{c})の関数としてプロットした。破線は密度 $N_{\text{ox}} + N_{\text{c}}$ の界面不純物があるとしたときの移動度の理論値を示す。

この結果、ラフネス散乱が少なくなると界面不純物による散乱が支配的になったと考えられる。このことから逆に、エッチング後に直接AlGaAs層を成長した試料#551の移動度は界面ラフネスによる散乱によって制限されていたと判断される。

以上述べた様に、GaAs表面の大気暴露に伴う表面の劣化はほとんどが炭素および酸素不純物による汚染であり、これらを塩化水素ガスを用いて除去することにより、再成長界面に2次元電子を形成し得ることが明らかになった。また、この2次元電子の低温での移動度はエッチング後に残留した不純物による散乱および界面ラフネス散乱によって定性的に説明できる。この結果は、結晶欠陥を発生させずにGaAs表面に付着した不純物を除去する手法として、塩化水素ガスエッチングが有効であることを明確に示している。また試料#878において、検出された炭素不純物が全てイオン化していると仮定すると2次元電子移動度が良く説明されることから、この炭素は結晶位置に取り込まれて電気的に活性になっていると推測される。

4-3 大気中のプロセスによる汚染とエッチングによる不純物の除去機構

前節までに述べた様に、MBE成長したGaAs表面を大気に暴露した場合は、塩化水素ガスエッチングによって炭素や酸素を含む不純物をほぼ完全に除去できる。この結果、

この表面に再成長を行なって得られる界面に十分に高い移動度の2次元電子を形成することができた。これに対し、大気暴露のみではなく種々の大気中プロセスを行う場合にはさらに多様な汚染が発生すると考えられる。この点に関し、本研究では大気暴露中に脱イオン水に浸した試料についても同様の実験を行なった。しかし、その試料においては2次元電子は形成されなかった。系統的な実験ではないためこの原因は明確でないが、脱イオン水に浸すことによって大気暴露とは異なる性質や種類の不純物が付着したと考えられる。大気暴露のみを行なう場合、前節で述べた様に界面に残留した炭素はそのほとんどがイオン化していると推測される。これに対し、MBE成長したGaAs表面ではなく、有機溶媒によって洗浄した市販のGaAs基板を用いた実験がSaito等によって報告されている[83,84]。この場合、SIMS分析では界面に約 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ の炭素が検出されているのに対し、容量電圧(CV)法におけるこの界面での空乏キャリア密度は $3.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であった。また、彼等は塩化水素と水素の混合ガスを用いた同様の実験を行った。その場合には、SIMS分析から得られた界面炭素密度は塩化水素ガスのみを用いた場合と変わらないが、CV法における空乏キャリアの密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であった。これらの結果は、有機洗浄したGaAs基板の表面に付着した炭素不純物の種類やGaAs表面との結合がMBE成長後に大気暴露したGaAs表面の場合とは異なり、アクセプタ準位の密度と炭素不純物密度が一致しないことを示唆している。従って、大気中での種々のプロセスを行なった後に真空中でクリーニングおよび再成長を行なうという複合プロセスを有用なものにするためには、各プロセスに伴って取り込まれる不純物の同定とその除去方法を確立する必要がある。

また、本研究では第2章で述べた電子線励起エッチングに引き続いて塩化水素ガスエッチングを行なった場合についても同様の実験を行なった。しかし、この場合にも再成長界面には2次元電子は形成されなかった。この原因は明らかではないが、電子線照射によって付加的な不純物汚染が発生し、あるいは不純物とGaAs表面の結合が変化する可能性がある。また、電子線照射によって結晶欠陥が発生した可能性もあり、今後これらの点に関する研究が必要である。

塩化水素ガスエッチングにおける不純物の除去機構の解明も今後の課題であるが、定性的には図4-15に模式的に示すモデルが考えられる。水素ラジカルまたは原子状水素[37,38]、あるいは塩素ラジカル[100]は炭素や酸素を含む不純物を除去する効果があること、また塩素ガスエッチングによってシリコン不純物が除去されることが報告されている[43]。従って、GaAs表面で解離したHCl分子のうち、H原子が表面の酸素および炭素不純物と結合して蒸発し、一方、Cl原子はGaAsをエッチングするとともにこれ

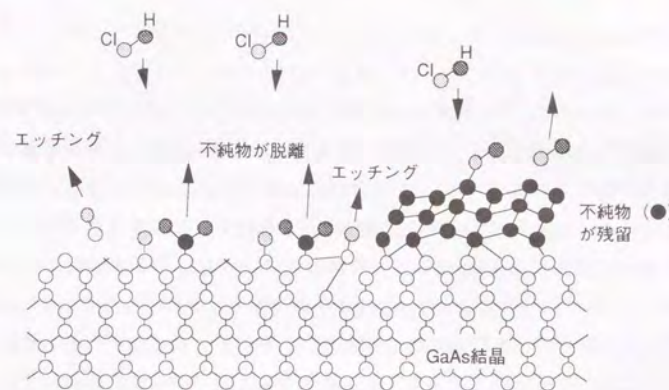


図4-14 塩化水素ガスエッチングによるGaAs表面不純物除去のモデル

らの不純物を除去しているものと考えられる。これに対し、有機洗浄を行なった基板の場合にはエッチング後にも炭素が残存している。また、残留した炭素の密度はアクセプタの密度と一致しない。これらから次の様な推測も可能と思われる。大気暴露中に取り込まれた不純物は原子、あるいは単純な分子の状態でGaAs表面と結合しており、塩化水素ガスによるこれら不純物の除去がGaAs表面でのHCl分子の解離やエッチングと同時に起こっている。これに対し、有機洗浄あるいはその他の大気中プロセスを経た表面では、より複雑な分子構造をもつ不純物が表面を覆ってHCl分子の解離を妨げる(図4-14参照)。さらにHCl分子が解離しても、Cl原子やH原子がこれらの不純物分子を分解できず、あるいはこれらの不純物分子と結合してもその蒸発を促進するだけの変化を与えない。これらの結果、エッチングの後にも不純物が残留すると推測される。この推測が正しいとすれば酸化力、あるいは還元力が強く単純な構造を持つ分子、例えばオゾン等[143,144]を用いてまず不純物分子を分解し、その後にエッチングを行なうことでこの不純物を除去できる可能性がある。

4-4 まとめ

本章では、塩化水素ガスエッチングが持つ重要な性質の一つとして、GaAs表面に付着した不純物の除去効果、および不純物が除去されたGaAs表面に再成長を行なって得られる界面の特性について述べた。SIMSによる不純物の定量分析を行い、また再成長界面に形成した2次元電子の伝導特性を調べた。この結果、比較的単純と考えられる不純物、即ちMBE成長したGaAs表面を大気曝露した場合に付着する不純物に対しては、塩化水素ガスエッチングが有効なクリーニング手段であることが明らかになった。特に、一旦汚染された表面でも、不純物が除去されれば、その上に再成長を行なって得られる界面には十分に高い移動度の2次元電子を形成できることが明らかになった。以下、本章で得られた結果を要約する。

1) 大気露出中にGaAs表面に付着した炭素や酸素を含む不純物はほぼ完全に除去可能である。炭素不純物を除去する効果は、基板温度320℃で20分間のエッチング（深さ約4 nm）においても明らかに認められる。エッチング時の基板温度が低い場合には塩化水素ガスの導入に伴ってむしろ酸素が付着する。しかし、基板温度400℃以上でエッチングを行なった場合は、この付加的な付着よりも除去効果が強くなり、酸素不純物はほぼ完全に除去される。この際、ひ素雰囲気中での600℃程度の熱的なクリーニングでは除去できない成分の酸素も除去される。酸素および炭素不純物のいずれに対してもエッチング温度が高く、時間が長いほど除去効果は大きい。

2) 塩化水素ガスによってクリーニングを行なった後の表面には、特にエッチング量が多い場合にはファセットが形成されている。しかし、RHEED観察によればこのファセットはひ素雰囲気中で基板加熱を行なうことによって消滅し、平坦な表面が得られる。

3) 大気曝露したGaAs表面においても、不純物を除去した後に再成長を行なうことによって、この界面に2次元電子が形成できる。この2次元電子の密度および移動度は、界面に残存した炭素および酸素の不純物がつくるイオン化した準位、および上記の基板加熱後に残った界面ラフネスによる散乱によって定性的に説明できる。またこのラフネスも、2 MLのGaAsを成長した後に成長中断を行うことによって大幅に低減され、再成長界面に77 Kで $60,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成できる。

一方、有機レジスト等を用いる大気中での種々のプロセスに対しては、塩化水素ガスエッチングのクリーニング効果だけでは十分でない。今後これらのプロセスに伴って付着する不純物の種類やGaAs表面との結合を同定し、それぞれに対応した除去方法を

見い出すことが必要である。これらの研究においても、2次元電子の伝導特性を評価手段として用いることにより、SIMS分析では調べられない結晶欠陥などの影響も含めた総合的な評価が可能である。このような総合的な評価はクリーニングプロセスを実際のデバイス作製に適用する上で、また種々のクリーニング手法を比較する上で極めて重要である。また本研究ではGaAs表面への不純物付着とその除去について調べた。プロセス手順を工夫することにより、プロセスの過程で常にGaAs層が表面を覆う様にすることも可能であると思われる。しかし、プロセス手法やデバイス構造の自由度を増すためには、今後AlやInを含む材料についても研究が必要である。

第5章 結論

5-1 本研究で得られた主な結果

本研究では超高真空一貫プロセスにおけるⅢ-V族化合物半導体のエッチングに関し、塩素および塩化水素ガスを用いたエッチングが有する基板材料や面方位に対する選択性とその真空中でのパターン形成への応用、およびエッチングした表面に再成長を行なって得られる界面の特性について調べた。本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1) エッチングの基板材料、ガス種、および面方位に対する依存性を明らかにした。さらにこの知見を基に、InAs薄膜をマスク層に用いるGaAsやAlGaAsの真空一貫のパターン形成が可能であること示した。

2) エッチング/再成長界面に2次元電子を形成し、その電気伝導を詳細に計測、解析することによりこの界面の質、特に不純物やラフネスを評価した。この結果、塩素あるいは塩化水素ガスを用いた熱化学的なエッチングが極めて低損傷であり、特にGaAs表面でエッチングおよび再成長を行なった界面の不純物が極めて少なく、ラフネスも十分に小さいことが明らかになった。

3) 大気暴露したGaAs表面に付着した炭素、酸素、およびシリコンの不純物は塩化水素ガスエッチングによってほぼ完全に除去されることを示した。また、一旦不純物に汚染された表面でも、これらの不純物を除去した後に再成長を行なうことにより、この界面に2次元電子を形成できることを示した。

以下、これらに関連して本研究で得られた結果を要約する。

ガスエッチングにおける選択性と超高真空一貫のパターン形成

1) エッチングガス種と基板温度を適切に選ぶことによりGaAsとInAsの相補的なエッチングの選択性が得られる。即ち、塩素ガスを用いた(100)面のエッチングにおいてはGaAsのエッチレートのInAsよりも大きく、500以上のエッチレート比が得られる。一方、塩化水素ガスを用いることにより逆の選択性が得られる。

2) 塩素ガスを用いた場合、200℃以下の基板温度領域でのGaAsのエッチングは表面における反応、即ちGaCl₃の生成に律速され、InAsの場合はInCl₃の蒸発に律速されると判断される。一方、塩化水素ガスを用いたGaAsおよびInAsのエッチングは、ともに基板温度300℃～600℃の範囲において、表面でHCl分子が解離して形成されるCl原子

の供給に律速されていると推測される。

3) GaAs上に成長したInAs層を塩化水素ガスを用いて選択的にエッチングすることができる。このInAs層の成長および剥離の過程において下地のGaAs結晶に与える影響は十分に小さく、またInAs層を剥離した後のGaAs表面は極めて平坦である。

4) 電子線照射によるInAsの塩素ガスエッチレートの増大と、InAs層をマスクとしたGaAsのエッチング、および塩化水素によるInAs層の選択的剥離を組み合わせた真空一貫のパターン形成が可能である。また、自己形成InAsマスクとガスエッチングを組み合わせたパターン形成の可能性を指摘した。

エッチング/再成長界面の特性とその評価

1) イオン化した不純物がヘテロ界面に存在する場合、2次元電子の移動度は 10^9 cm^2 、電子密度は 10^{11} cm^{-2} の界面不純物の影響を受け、 10^{12} cm^{-2} 以上のアクセプタが存在する場合には2次元電子の形成そのものが不可能になる。

2) 成長中断中のヘテロ界面に取り込まれた酸素不純物が2次元電子の移動度に及ぼす影響は、酸素密度と等しい密度のイオン化不純物が存在する場合と同じである。一方、電子密度は酸素密度の約1/6に相当する密度のアクセプタが存在すると考えることによって見積もることができる。

3) 塩素ガスエッチングによる結晶欠陥の発生は、エッチング温度300℃以下では無視し得る。この結果、GaAsのエッチング/再成長界面に低温で $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成可能である。この場合でも、移動度を支配する散乱は成長中断やエッチングの過程で取り込まれた炭素不純物による散乱である。また、エッチング/再成長界面のラフネスは3 ML以下である。

4) 塩化水素ガスエッチングにおいても、エッチングが500℃以下でなされるならば結晶欠陥の発生は無視できる。200nm程度のエッチングを行った場合でもGaAsのエッチング/再成長界面に低温で $300,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を越える移動度の2次元電子が形成可能である。この場合も、エッチングプロセスに伴う移動度の低下の原因は界面に取り込まれた不純物による散乱である可能性が高く、その密度は約 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられる。またエッチングされた深さが300nm以上になると4 ML程度のラフネスが発生する場合もある。

5) AlGaAs表面は成長中断に伴って付着する不純物が多く、エッチング/再成長界面での2次元電子の形成は容易でない。しかし、塩素ガスエッチングの場合は2次元電子

は形成可能である。

6) エッチング直後のGaAs表面のラフネスは再成長界面のラフネスよりも大きい場合がある。しかし、このラフネスはヒ素雰囲気中で基板温度を600℃まで上げることにより大幅に平坦化される。

塩化水素ガスエッチングの表面クリーニング効果

1) 大気曝露したGaAs表面に付着した炭素、酸素、およびシリコン不純物は、ヒ素雰囲気中で基板加熱と塩化水素ガスエッチングによって2次元イオン質量分析の検出限界、あるいはそれ以下にまで除去される。このクリーニング効果は、基板温度400℃以上でのエッチングにおいて顕著である。

2) 塩化水素ガスを用いてクリーニングを行なった後の表面にはファセットが形成されることがある。しかし、このファセットはヒ素雰囲気中で基板加熱によって平坦化される。

3) 一旦大気に曝したGaAs表面でも、不純物を除去した後に再成長を行なうことによって、この界面に2次元電子が形成できる。その密度および移動度は、主として界面に残存した炭素や酸素の不純物および上記の基板加熱後にも残る界面ラフネスによる散乱によって説明できる。さらに、このラフネスは2MLのGaAsを成長した後に成長中断を行なうことによって低減され、再成長界面に低温で60,000cm²/Vsecを越える移動度の2次元電子が形成可能である。

5-2 今後の課題と展望

本研究によってガスエッチングにおける選択性とパターン形成への応用、および再成長界面の特性に関し、多くの事実が明らかになった。これらはガスエッチングを用いた超高真空一貫プロセス手法による極微細デバイスの形成が、原理的には可能であることを示している。しかしながら、同時にいくつかの問題点が明らかになり、またいくつかの課題が残った。以下にこれらの問題点を整理し、今後の課題と展望について述べる。

ガスエッチングの選択性を利用した面内構造形成においてはマスクとなる半導体のパターニング方法が課題である。本研究では電子線照射によるエッチレートの増大を用いた。これにより比較的大きなサイズ(～μm)の構造は形成されたが、極微細デバイスを形成するためには、さらに改良が必要である。また、本研究で試作したV溝端面量

子細線構造はデバイスとしては動作しなかった。この原因は明らかでないが、電子線照射の過程で不純物汚染や欠陥が発生した可能性もある。今後これらの点を考慮したパターニング技術の開発が必要である。その1つの可能性は、第2章でも言及した様に、InAsの自己形成マスクやメサパターン上のMBE成長といった結晶成長技術のエッチングと組み合わせる方法である。この方法は電子線照射等の付加的な装置を必要とせず、従って不純物汚染や結晶欠陥の発生は大幅に低減されることが期待できる。その際、最近研究が進められているMBE装置中でのガスエッチングは特に有望と思われる。ただし、本研究でも明らかにした様に、基板表面でのガスの解離や反応、あるいは蒸発がエッチレートを支配する場合には、エッチングの材料や面方位に対する依存性が強く現われるため、今後これらの表面反応に関する研究が重要である。

エッチング/再成長界面の品質に関しては、特にAlを含む材料における酸素の取り込みが問題である。Al組成0.3のAlGaAs表面では10分程度の成長中断でも10¹¹cm⁻²以上の酸素が取り込まれることを考慮すると、MBE装置の残留酸素圧力を1桁以上向上させる必要がある。従って、現状のMBE装置を用いる場合は、Alを含まない材料を用いるか、またはAlを含む材料がプロセス中に露出しない様にすることが重要である。但し、本研究で示した様に、Al組成0.12のAlGaAsの場合には塩素ガスエッチングおよび再成長を行なった界面に2次元電子が形成できる。従って、今後MBE装置の残留酸素圧力やエッチングガスの純度を向上させることによりAlを含む材料も用い得る可能性はある。一方、真空一貫プロセスを行なうためのMBE装置においては、成長中断中の不要な原料、特にAlの付着を抑制する必要がある。また、エッチング装置においては、特に高温になる部分の反応性ガスに対する高い耐蝕性が要求される。

塩化水素ガスエッチングによる不純物の除去機構の解明、またGaAs以外の材料に対するクリーニング効果の検証も今後の課題である。さらに、大気中での種々のプロセスを経た表面における不純物に対しては、塩化水素ガスによるクリーニングだけでは不十分である。しかし、本研究で示した様に、大気曝露によって一旦汚染された表面でも不純物が除去されれば2次元電子が形成可能である。従って、各々のプロセス中に付着する不純物の除去方法が開発できれば、大気中のプロセスと真空一貫プロセスを組み合わせた多様な半導体プロセスも可能であろう。

謝辞

本研究は私が新技術事業団・極量子波プロジェクト在職中に行ったものです。同プロジェクトの総括責任者でもあった東京大学先端科学技術研究センター・榊裕之教授には、研究の遂行から本論文をまとめるに至るまで懇切なる御指導、御鞭撻を賜り、貴重な御意見を頂きました。ここに謹んで感謝申し上げます。また、本論文に関して貴重な御指導、御助言を頂きました、東京大学大学院・荒川泰彦教授、神谷武志教授、西永頌教授、中野義昭助教授、平川一彦助教授に深く感謝申し上げます。

新技術事業団・極量子波プロジェクトで共に研究を行った、旭化成工業（株）三矢伸司氏、吉田孝志氏には実験遂行上、また有意義な議論を通じて大変お世話になりました。また、同プロジェクトの探索・評価グループ・リーダー・野毛宏博士（現、浜松ホトニクス（株））には研究を進めるにあたって有意義な議論をして頂き、また本論文に関して貴重な御意見を頂きました。同プロジェクト研究員・中村有永氏、小柴俊博士をはじめ、特に探索・評価グループに在籍された方々にも折りに触れて議論をして頂き、いろいろな御協力を頂きました。ここに深く感謝致します。

東京大学先端科学技術研究センター・秋山英文助手、永宗靖助手（現電子技術総合研究所）には、特に量子井戸の光学特性とその測定に際して貴重な御意見を頂き、また研究を行なうにあたって多大な御協力を頂きました。東京大学生産技術研究所・野田武司助手、松末俊夫助手（現、千葉大学）には結晶成長や電気伝導の測定に関し御指導、御協力を頂きました。東京大学先端科学技術研究センター大学院生・染谷隆夫氏とは成長中断中の不純物汚染に関し、有意義な議論をさせていただきました。また、榊研究室の皆さんにもいろいろと御協力を頂きました。ここに心より感謝致します。

広島大学工学部・高萩隆行教授には、特にエッチング反応に関して議論をして頂き、また、本論文をまとめるにあたり貴重な御意見を頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、東京大学先端科学技術研究センターの設備を使わせて頂きました。関係者の方々に深く感謝致します。

私が極量子波プロジェクトに在職したのは住友電気工業（株）から出向したものです。出向に際して、また出向中にお世話になりました同社の関係者の方々に深く感謝致します。

本論文は私が広島大学に在職するようになってからまとめたものです。常にあたたかい励ましを頂きました山西正道教授に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. Y. Cho, Surf. Sci, **17**, 494 (1969).
- [2] J. R. Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968).
- [3] J. R. Arthur and J. J. LePore, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 545 (1969).
- [4] L. Pfeiffer, K. West, H. L. Stomer, and K. W. Baldwin, Appl. Phys. Lett. **55**, (18) 1888 (1989).
- [5] C. T. Foxon, J. J. Harris, D. Hilton, J. Hewelt, and C. Roberts, Semicond. Sci. Technol. **4**, 582 (1989).
- [6] T. Saku, Y. Hirayama, and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 902 (1991).
- [7] P. M. Petroff, M. S. Miller, Y. T. Lu, S. A. Chalmers, H. Metiu, H. Kroemer, and A. C. Gossard, J. Cryst. Growth, **111**, 360 (1991).
- [8] S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons (1981).
- [9] H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Academic Press (1978).
- [10] N. Hamao, M. Sugimoto, S. Kohmoto, and H. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **59**, 1488 (1991).
- [11] G. Mayer, B. E. Maile, R. Germann, A. Forchel, P. Grambow, and H. P. Meier, Appl. Phys. Lett. **56**, 2016 (1990).
- [12] B. E. Maile, A. Forchel, R. Germann, D. Grutsmacher, H. P. Meier, and J. P. Reitmaier, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 2030 (1989).
- [13] B. E. Maile, A. Forchel, R. Germann, J. Straka, L. Korte, and C. Thanner, Appl. Phys. Lett. **57**, 807 (1990).
- [14] A. Izrael, J. Y. Marzin, B. Sermage, L. Birotheau, D. Robein, R. Azoulay, J. L. Benchimol, L. Henry, V. Thierry-Mieg, F. R. Ladan, and L. Taylor, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3256 (1991).
- [15] K. Ismail, M. Burkhardt, H. I. Smith, N. H. Karam, and P. A. Sekula-Moise, Appl. Phys. Lett. **58**, 1539 (1991).
- [16] N. J. Kawai, C. E. C. Wood, and L. F. Eastman, J. Appl. Phys. **53**, 6208 (1982).
- [17] I. Hayashi, *Emerging Technologies for In Situ Processing*, edited by D.J. Ehrlich and V.T. Nguyen, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers (1988).
- [18] H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, L735 (1980).
- [19] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- [20] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka, and K. Akita, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L515 (1989).
- [21] K. Akita, M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka, and K. Katayama, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 1471 (1989).
- [22] M. Taneya, K. Akita, H. Hidaka, and Y. Sugimoto, Appl. Phys. Lett. **56**, 98 (1990).
- [23] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka, and K. Akita, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L182 (1990).
- [24] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka, and K. Akita, J. Appl. Phys. **67**, 4297 (1990).

- [25] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka, and K. Akita, *J. Appl. Phys.* **68**, 3630 (1990).
- [26] Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, and H. Hidaka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1012 (1990).
- [27] S. Kohmoto, N. Takado, Y. Sugimoto, M. Ozaki, M. Sugimoto, and K. Asakawa, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 444 (1992).
- [28] Y. Sugimoto, M. Taneya, K. Akita, and H. Kawanishi, *J. Appl. Phys.* **69**, 2725 (1991).
- [29] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, T. Ishikawa, and H. Hidaka, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 365 (1992).
- [30] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, N. Tanaka, and T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 4444 (1992).
- [31] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, N. Tanaka, and T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4033 (1993).
- [32] S. Matsui and H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2284 (1991).
- [33] H. Watanabe and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L810 (1992).
- [34] A. Kawano, H. Arimoto, H. Kitada, A. Endo, and T. Fujii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L71 (1991).
- [35] A. Kawano, H. Arimoto, H. Kitada, S. Sasa, E. Miyauchi, and T. Fujii, *Inst. Phys. Conf. Ser.* No.106, 533 (1990).
- [36] Z. Xu, M. Wassermeier, Y. J. Li, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 586 (1992).
- [37] A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, E. Miyauchi, and H. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L142 (1987).
- [38] T. Sugaya and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L402 (1991).
- [39] Y. Morishita, S. Goto, Y. Nomura, T. Isu, and Y. Katayama, *J. Cryst. Growth*, **150**, 110 (1995).
- [40] N. Kondo and Y. Nanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L7 (1989).
- [41] Z. Lu, M. T. Schmidt, D. Chen, R. M. Osgood, Jr., W. H. Holber, D. V. Podlesnik, and J. Forster, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1143 (1991).
- [42] K. D. Choquette, M. Hong, H. S. Luftman, S. N. G. Chu, J. P. Mannaerts, R. C. Wetzel and R. S. Freund, *J. Appl. Phys.* **73**, 2035 (1993).
- [43] M. Hong, R. S. Freund, K. D. Choquette, H. S. Luftman, J. P. Mannaerts, and R. C. Wetzel, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2658 (1993).
- [44] N. Kondo and Y. Nanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L913 (1992).
- [45] K. D. Choquette, M. Hong, S. N. G. Chu, H. S. Luftman, J. P. Mannaerts, R. C. Wetzel and R. S. Freund, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 735 (1993).
- [46] M. Hong, J. P. Mannaerts, L. Grober, S. N. G. Chu, H. S. Luftman, K. D. Choquette, and R. S. Freund, *J. Appl. Phys.* **75**, 3105 (1994).
- [47] T. Baba, T. Uemura, and M. Mizuta, *J. Cryst. Growth*, **127**, 887 (1993).
- [48] Y. Yamamoto and R. E. Slusher, *Physics Today*, June 1993, p.66.
- [49] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [50] P. M. Petroff, A. C. Gossard and W. Eiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 620 (1984), P. M. Petroff, M. S. Miller, Y. T. Lu, S. A. Chalmers, H. Metiu, H. Kroemer, and A. C. Gossard, *J. Cryst. Growth*,

- 111**, 360 (1991), and references therein.
- [51] T. Fukui, and H. Saito, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1373 (1988), T. Fukui, K. Tsubaki, H. Saito, M. Kasu, and T. Honda, *Surf. Sci.* **267**, 588 (1992), and references therein.
- [52] T. Fukui and S. Ando, *Electron. Lett.* **25**, 410 (1989), and T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2018 (1991).
- [53] T. Tsukamoto, Y. Nagamune, N. Nishioka, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 355 (1993).
- [54] L. Pfeiffer, H. L. Stormer, K. W. Baldwin, K. W. West, A. R. Goni, A. Pinczuk, R. C. Ashoori, M. M. Dignam, and W. Wegscheider, *J. Cryst. Growth*, **127**, 849 (1993), and L. Pfeiffer, W. Wegscheider, M. Dignam, A. Pinczuk, K. West, and R. Hull, in *Nanostructures and Quantum Effects*, edited by H. Sakaki and H. Noge, Springer-Verlag (1994).
- [55] E. Kapon, D. M. Hwang, and R. Bhat, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 430 (1989), E. Kapon, D. M. Hwang, M. Walthers, R. Bhat, and N. G. Stoffel, *Surf. Sci.* **267**, 593 (1992), and references therein.
- [56] Y. Nakamura, M. Tsuchiya, J. Motohisa, H. Noge, S. Koshiba and H. Sakaki, *Solid State Elec.* **37**, 571 (1994).
- [57] S. Koshiba, H. Noge, H. Akiyama, T. Inoshita, Y. Nakamura, A. Shimizu, Y. Nagamune, M. Tsuchiya, H. Kano, H. Sakaki, and K. Wada, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 363 (1994).
- [58] A. Y. Cho, *J. Cryst. Growth*, **111**, 1 (1991), and A. Y. Cho, *J. Cryst. Growth*, **150**, 1 (1995).
- [59] L. R. Harriott, R. E. Scotti, K. D. Cummings, and A. F. Ambrose, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1704 (1986).
- [60] L. R. Harriott, R. E. Scotti, K. D. Cummings, and A. F. Ambrose, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 207 (1987).
- [61] Y. Ochiai, K. Gamo, and S. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 1047 (1983).
- [62] Y. Ochiai, K. Gamo, and S. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 67 (1985).
- [63] N. Takado, K. Asakawa, T. Yuasa, S. Sugata, E. Miyauchi, H. Hashimoto, and M. Ishii, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1891 (1987).
- [64] Y. Sugimoto, M. Taneya, H. Hidaka, and K. Akita, *Proc. SPIE*, No.1089, 52 (1989).
- [65] L. R. Harriott, H. Temkin, R. A. Hamm, J. Weiner, and M. B. Panish, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 1467 (1989).
- [66] H. Temkin, L. R. Harriott, R. A. Hamm, J. Weiner, and M. B. Panish, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1463 (1989).
- [67] Y. L. Wang, L. R. Harriott, R. A. Hamm, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 749 (1990).
- [68] Y. L. Wang, H. Temkin, L. R. Harriott, R. A. Hamm, and J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1672 (1990).
- [69] Y. L. Wang, H. Temkin, L. R. Harriott, R. A. Logan, and T. Tanbun-Ek, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1864 (1990).

- [70] J. S. Weiner, Y. L. Wang, H. Temkin, L. R. Harriott, R. A. Hamm, and M. B. Panish, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 1371 (1990).
- [71] H. Temkin, L. R. Harriott, and M. B. Panish, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1478 (1988).
- [72] K. D. Choquette and L. R. Harriott, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3294 (1993).
- [73] M. Taneya, Y. Sugimoto, and K. Akita, *J. Appl. Phys.* **66**, 1375 (1989).
- [74] Y. Sugimoto, M. Taneya, H. Hidaka, and K. Akita, *J. Appl. Phys.* **68**, 2392 (1990).
- [75] T. Kosugi, R. Miura, R. Aihara, K. Gamo, and S. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2295 (1990).
- [76] E. M. Clausen, Jr., J. P. Harbison, C. C. Chang, H. G. Craighead, and L. T. Florez, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 1830 (1990).
- [77] N. Tanaka, H. Kawanishi, and T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 540 (1993).
- [78] H. Watanabe, Y. Ochiai, and S. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1516 (1993).
- [79] N. Furuhashi, H. Miyamoto, A. Okamoto, and K. Ohta, *J. Appl. Phys.* **65**, 168 (1989).
- [80] D. G. Lishan and E. L. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 1951 (1990).
- [81] D. G. Lishan and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1667 (1990).
- [82] S. Sugata and K. Asakawa, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 894 (1987).
- [83] J. Saito, K. Nanbu, T. Ishikawa, and K. Kondo, *J. Cryst. Growth*, **95**, 322 (1989).
- [84] J. Saito and K. Kondo, *J. Appl. Phys.* **67**, 6274 (1990).
- [85] M. Balooch, D. R. Olander, and W. J. Siekhaus, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 794 (1986).
- [86] H. Hou, Z. Zhang, S. Chen, C. Su, W. Yan, and M. Vernon, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 801 (1989).
- [87] S. C. McNeven, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 1216 (1986).
- [88] K. Asakawa and S. Sugata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L653 (1983).
- [89] S. Sugata and K. Asakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L564 (1984).
- [90] W. T. Tsang, R. M. Kapre, and P. F. Sciortion, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2084 (1993).
- [91] W. T. Tsang, T. H. Chiu, and R. M. Kapre, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3500 (1993).
- [92] T. Kaneko, P. Smilauer, B. A. Joyce, T. Kawamura, and D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3289 (1995).
- [93] J. C. Patrin, Y. Z. Li, M. Chaner, and J. H. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1277 (1993).
- [94] J. C. Patrin and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **48**, 17913 (1993).
- [95] T. Kaneko, private communication.
- [96] H. Miyamoto, N. Furuhashi, H. Hoshino, A. Okamoto, and K. Ohta, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 96*, 47 (1988).
- [97] J. Massies and J. P. Contour, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L38 (1987).
- [98] J. P. Contour, J. Massies, A. Saletes, M. Outrequin, F. Simondet, and J. F. Rochette, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 730 (1987).
- [99] J. Saito, K. Nanbu, T. Ishikawa, and K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L702 (1988).

- [100] S. Kohmoto, Y. Ide, Y. Sugimoto, and K. Asakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5796 (1993).
- [101] T. Baba, private communication.
- [102] M. Tanaka and H. Sakaki, *J. Cryst. Growth*, **81**, 153 (1987).
- [103] A. Takamori, E. Miyauchi, H. Arimoto, Y. Bamba, T. Morita, and H. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L414 (1985).
- [104] J. L. de Miguel, M. H. Meynadier, and M. C. Tamargo, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 576 (1989).
- [105] 浜尾昇、杉本喜正、河本滋、吉川隆士、杉本満則、浅川潔、電気学会研究会資料 EFM-92-14 (1992).
- [106] J. C. Harmand and M. Juhel, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3300 (1993).
- [107] T. Someya, H. Akiyama, Y. Kadoya, T. Noda, T. Matsusue, H. Noge, and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1924 (1993).
- [108] T. Someya, H. Akiyama, Y. Kadoya, and H. Sakaki, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 136*, 517 (1994).
- [109] T. Someya, H. Akiyama, Y. Kadoya, H. Noge, and H. Sakaki, *CONTROL OF SEMICONDUCTOR INTERFACES*, edited by I. Ohdomari, M. Oshima, and A. Hiraki, Elsevier Science B. V. (1994), p.93.
- [110] For example, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **54**, 5974 (1983).
- [111] For example, R. J. Contolini, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 929 (1988).
- [112] S. Miya, T. Yoshida, Y. Kadoya, B. Akamatsu, H. Noge, H. Kano, and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1789 (1993).
- [113] Y. Kadoya, T. Yoshida, T. Someya, H. Akiyama, H. Noge, and H. Sakaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1497 (1993).
- [114] Y. Kadoya, T. Yoshida, H. Noge, and H. Sakaki, submitted to *J. Appl. Phys.*
- [115] Y. Kadoya, T. Yoshida, H. Noge, and H. Sakaki, in *Nanostructures and Quantum Effects*, edited by H. Sakaki and H. Noge, Springer-Verlag (1994), pp.189-193.
- [116] P. W. Atkins著、千原秀昭、中村亘男訳、物理化学(上)、東京化学同人(1979), p.123.
- [117] K. L. Tsai, K. H. Chang, C. P. Lee, K. F. Huang, Y. Chang, J. C. Fan, and D. G. Liu, *J. Appl. Phys.* **72**, 2449 (1992).
- [118] J. P. Reithmaier, H. Riechert, and H. Schlotterer, *J. Cryst. Growth*, **111**, 407 (1991).
- [119] T. Yoshida and Y. Kadoya, unpublished.
- [120] M. Shigeta, Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, K. Kobayashi, and I. Fujimoto, *J. Cryst. Growth*, **111**, 284 (1991).
- [121] M. R. Fahy, J. H. Neave, M. J. Ashwin, R. Myrray, R. C. Newman, B. A. Joyce, Y. Kadoya, and H. Sakaki, *J. Cryst. Growth*, **127**, 871 (1993).
- [122] Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki, *J. Cryst. Growth*, **111**, 280 (1991).

- [123] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. **57**, 2110 (1990).
- [124] G. Yusa, H. Noge, Y. Kadoya, T. Someya, T. Suga, P. Petroff, and H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1198 (1995).
- [125] T. Noda, M. R. Fahy, T. Matsue, B. A. Joyce, and H. Sakaki, J. Cryst. Growth, **127**, 783 (1993).
- [126] 角屋豊、三矢伸司、"化合物半導体基板の微細加工方法"、特許出願平6-302562.
- [127] Y. Nakamura, S. Koshiba, M. Tsuchiya, H. Kano, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **59**, 700 (1991).
- [128] Y. Kadoya, H. Noge, and H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4859 (1994).
- [129] Y. Kadoya, T. Someya, H. Noge, and H. Sakaki, submitted to Appl. Phys. Lett.
- [130] Y. Kadoya, H. Noge, H. Kano, and H. Sakaki, J. Cryst. Growth, **127**, 877 (1993).
- [131] Y. Kadoya, H. Noge, H. Kano, H. Sakaki, N. Ikoma, and N. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. **61**, 1658 (1992).
- [132] K. Hirakawa and H. Sakaki, Phys. Rev. B, **33**, 8291 (1986).
- [133] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3900 (1982).
- [134] T. Ando and S. Mori, Surf. Sci. **113** (1982) 124.
- [135] F. F. Fang and W. E. Howard, Phys. Rev. Lett. **16**, 797 (1966).
- [136] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, les editions de physique (1992).
- [137] W. Walukiewicz, H. E. Rude, J. Lagowski, and H. C. Gatos, Phys. Rev. B, **30**, 4571 (1984).
- [138] K. Hirakawa, H. Sakaki and J. Yoshino, Appl. Phys. Lett. **45**, 253 (1984).
- [139] For example, J. Lagowski, D. G. Lin, T. Aoyama, and H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett. **44**, 336 (1984), R. Jones and S. Osberg, Phys. Rev. Lett. **69**, 136 (1992), M. Kiyama, H. Doi, K. Matsumoto, T. Shirakawa, and K. Tada, Inst. Phys. Conf. Ser. No.129, 519 (1993), J. Zhang, B. M. Keyes, S. E. Asher, R. K. Ahrenkiel, and M. L. Timmons, Appl. Phys. Lett. **63**, 1369 (1993).
- [140] 染谷隆夫、修士論文、東京大学 (1994).
- [141] G. Margaritondo, J. E. Rowe, C. M. Bertoni, C. Calandra, and F. Manghi, Phys. Rev. B, **20**, 1538 (1979).
- [142] H. Sakaki, T. Noda, K. Hirakawa, M. Tanaka, and T. Matsue, Appl. Phys. Lett. **51**, 1934 (1987).
- [143] S. J. Pearton, F. Ren, C. R. Abernathy, W. S. Hobson, and H. S. Luftman, Appl. Phys. Lett. **58**, 1416 (1991).
- [144] R. F. Kopf, A. P. Kinsella, and C. W. Ebert, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 132 (1991).

本研究に関する発表論文

- 1) "Electrical properties and dopant incorporation mechanisms of Si doped GaAs and (AlGa)As grown on (111)A GaAs surfaces by MBE", Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki, Journal of Crystal Growth, Vol. 111, pp. 280-283 (1991).
- 2) "Molecular-beam-epitaxial growth of n-AlGaAs on clean Cl₂-gas etched GaAs surfaces and the formation of high mobility two-dimensional electron gas at the etch-regrown interfaces", Y. Kadoya, H. Noge, H. Kano, H. Sakaki, N. Ikoma, and N. Nishiyama, Applied Physics Letters, Vol. 61, No. 14, pp. 1658-1660 (1992).
- 3) "Formation of high mobility two-dimensional electron gas at etch-regrown AlGaAs/GaAs interface prepared by chlorine gas etching and MBE in an UHV multichamber system", Y. Kadoya, H. Noge, H. Kano, and H. Sakaki, Journal of Crystal Growth, Vol. 127, pp.877-880 (1993).
- 4) "Electron beam-enhanced etching of InAs in Cl₂ gas and novel *in situ* patterning of GaAs with an InAs mask layer", S. Miya, T. Yoshida, Y. Kadoya, B. Akamatsu, H. Noge, H. Kano, and H. Sakaki, Applied Physics Letters, Vol. 63, No. 13, pp. 1789-1791 (1993).
- 5) "Etching of InAs in HCl Gas and Selective Removal of InAs Layer on GaAs in Ultrahigh-Vacuum Processing System", Y. Kadoya, T. Yoshida, T. Someya, H. Akiyama, H. Noge, and H. Sakaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, Part 2, No. 10B, pp. L1496-1499 (1993).
- 6) "Effect of Ionized Impurities at Heterointerface on Concentration and Mobility of Two-Dimensional Electrons in Selectively Doped Heterojunction Structures", Y. Kadoya, H. Noge, and H. Sakaki, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 33, Part 1, No. 9A, pp. 4859-4862 (1994).
- 7) "Ultrahigh-Vacuum In-Situ Patterning and MBE Overgrowth of GaAs and AlGaAs Using an InAs Mask Layer", Y. Kadoya, T. Yoshida, H. Noge, and H. Sakaki, Springer Series in Materials Science, Vol. 31: *Nanostructures and Quantum Effects* edited by H. Noge and H. Sakaki, pp. 189-193 (1994).
- 8) "Ultra clean etching of GaAs by HCl gas and *in situ* overgrowth of (Al)GaAs by molecular beam epitaxy", Y. Kadoya, T. Yoshida, H. Noge, and H. Sakaki, submitted to Journal of Applied Physics.
- 9) "Effect of oxygen incorporation at AlGaAs/GaAs interfaces on the electrical properties of two-dimensional electron gas", Y. Kadoya, T. Someya, H. Noge, and H. Sakaki, submitted to Applied Physics Letters.

