

化合物半導体の表面不活性化技術

Surface Passivation Techniques for Compound Semiconductors

横溝 汎*・徳田 博邦*・安達 芳夫*・生駒 俊明*

Hiroshi YOKOMIZO, Hirokuni TOKUDA, Yoshio ADACHI and Toshiaki IKOMA

GaAsあるいはGaP等の化合物半導体は、その電子的性質にSiにない特徴があり、マイクロ波あるいは光領域の能動素子として注目され、研究が進んでいる。本稿では化合物半導体技術を担う表面不活性化技術の現況を紹介し、著者らの進めている陽極酸化法を概説し、今後の応用と問題点について考える。

1. ま え が き

ひ化ガリウム (GaAs) はマイクロ波・ミリ波帯の能動電子デバイスあるいは光デバイス用の材料として化合物半導体の中では最も研究が進んでいる。特にその結晶成長技術及び加工技術は急速に進歩し、ガンダイオードやショットキーバリア形の電界効果トランジスタは10GHz以上で用いることのできる発振・増幅素子として実用化段階にある。また光デバイスとしては GaAs を中心としたヘテロ接合のレーザダイオード、あるいは高輝度発光ダイオードが光通信システムの光源としてやはり実用化に近い段階にある。ショットキーゲート電界効果トランジスタを用いた論理回路のモノリシックな集積回路 (IC) が試作された報告があるが、これまでのところこれらの GaAs デバイスは単体として用いられることが多い。しかし Si デバイスの集積化のすう勢をみると、GaAs 基板を用いたマイクロ波 IC あるいは光 IC は将来の必然的な発展方向といえる。また、GaAs の MOS 電界効果トランジスタが実現されればギガビット以上で動作しうる消費電力の小さい論理回路の構成も可能となろう。

このような GaAs デバイスの集積化に必要な技術は、第一に表面に良好な絶縁膜を形成する技術である。これは Si デバイスに SiO₂ という化学的に安定でかつ電子的特性の良好な絶縁膜が存在することが今日の LSI を導いた一つの源であることから容易に理解されよう。

良好な絶縁膜とは、絶縁抵抗の高いこと ($\rho > 10^{13} \Omega \text{ cm}$)、降服電界の大きいこと ($E_b > 10^6 \text{ V/cm}$)、膜中の捕獲中心密度が小さく界面状態密度が小さいこと、膜中のイオン移動度が小さいこと、化学的に安定でかつ適当なエッチ液があること等である。これらの絶縁膜はデバイス特性の表面からの劣化を防ぐ働きをするので表面安定化膜あるいは不活性化膜とも呼ばれることが多い。

これらの絶縁膜の応用としては、絶縁ゲート形電界効果トランジスタのゲート部、レーザ・発光ダイオードの表面劣化を防ぐ表面保護膜、拡散、選択エピ等のプロセス用のマスク、素子間分離、イオン打込み後のアニール

用保護膜等が挙げられる。絶縁膜に要求される性質は上記のどれに應用するかによってそれぞれ異ってくる。

化合物半導体上への絶縁膜形成法は次の二つに大別できる。すなわち、異種の物質を外部より半導体基板上に附着させる方法と、半導体基板そのものを酸化させる方法である。前者には SiO₂、Si₃N₄ あるいは Al₂O₃ 等を化学反応によって堆積させる方法 (CVD, Chemical Vapor Deposition) や真空中あるいはガス雰囲気中でスパッタさせる方法等がある。この方法は絶縁膜にいろいろな物質を選べる利点があるが、基板結晶との界面の電気的特性が悪い。後者の酸化法には、熱酸化、プラズマ酸化、陽極酸化等があり、生成される絶縁膜は、GaAs の場合には Ga や As の酸化物であり、また GaP の場合には Ga や P の酸化物である。Si に比べ化合物半導体のプロセス技術で最も困難なことは、化合物半導体中の As、P 等の蒸気圧が高く、500℃以上の熱処理によって As あるいは P 等の蒸発に伴う結晶の性質の変化が起き易いことである。また酸化プロセスにおいても例えば Ga と As との酸化のし易さの違いによって界面に As の堆積が生じたりする。また熱酸化プロセスでは、Cu、Fe 等の拡散係数の大きい元素が汚染源となり結晶の電気的性質を変化させ易い。従って化合物半導体の表面不活性化は 500℃以下の低温プロセス技術で行なわれることが望ましい。

このような表面不活性化技術の研究は昭和50年より始まった文部省特定研究「表面エレクトロニクス」の中の一つの大きな研究テーマであって、多くの研究機関で研究されている。著者らも特に陽極酸化に関する研究を進めており、ある程度の成果を得ている。ここでは化合物半導体の不活性化技術を概観し、併せて我々の得た研究結果について述べる。

2. 化合物半導体上の絶縁膜の形成法

2.1 熱酸化法

GaAs, GaP を O₂ あるいは N₂ + O₂ 雰囲気中で加熱し酸化する。GaAs 基板の温度は開管法で酸素圧が 1 気圧の時は 400 ~ 830℃、また 1 ~ 1000 気圧の酸素圧をかけると 350℃以下でも酸化する¹⁾。酸化膜の成長の様子は基

*東京大学生産技術研究所 第3部

板ウェハーの前処理, 面指数, 成長温度等の成長条件に依存する。(111) A, (111) B面は530°C以下の成長温度では膜厚は成長時間に比例(直線則)するが530°C以上では, 二乗則に従う。これは面指数, 前処理等で異なるが, ほぼ500°C以上では二乗則, それ以下では直線則になるようである²⁾。1例として530°Cでの成長率を挙げると(100), (111) A, (111) B面で各々1750, 1700, 1500(Å/時間)である²⁾。

膜の組成はGaの酸化物が主成分で, Ga₂O₃のアモルファスあるいは多結晶, あるいはそれらが混り合ったものである²⁾。高温酸化の場合はAsが蒸発し膜中には殆んどAsが検出されないが, GaAsO₄が残っているという報告もある³⁾。膜内の組成分布はオージェ電子分析(AES), イオンマイクロ分析(IMA), あるいはESCA等で調べられているが, 厚い膜では比較的均一な分布をしているが界面近くの酸化膜中でAsが堆積している。このことは熱酸化膜にはいずれも見られ, 高圧低温で酸化した場合にもAsの堆積層が見られている⁴⁾。これはGaがAsに比べて酸化され易い⁴⁾ことを考えると説明がつくかも知れない。膜はHF, 煮沸HCl, NaOHに可溶であるが他の酸や塩基には不溶である。また, 二乗則で成長した膜はHFに不溶となる²⁾。膜の電気的性質は余り詳しく調べられていないが, 一般に抵抗率が低く(10⁶ Ω cm程度), デバイス用の絶縁膜としてはこのまま用いることはできないと思われる。従ってまたMOSダイオードを試作して界面状態を評価した例もない。

一方InSbの熱酸化も報告されている⁵⁾。P型InSbを乾燥酸素および水蒸気を含む酸素雰囲気中で300~600°Cで熱酸化すると, 膜厚は二乗則に従って成長する。膜はInの酸化物であるが抵抗率が低いので熱酸化後, 0.1 N KOH溶液中で陽極酸化した膜のMOSダイオードによるC-V曲線にはキャリア注入型のヒステリシスが見られる⁵⁾。この膜はZnに対する拡散マスクとして十分であるが, Teは膜中を拡散し拡散マスクとはならない。

2.2 プラズマ酸化法

減圧した0.1~0.4 Torrの酸素雰囲気あるいは酸素に窒素を加えた雰囲気中で高周波電界を加え, 酸素を電離させたプラズマ中にGaAsウェハーを挿入して酸化させる方法で, 装置を図1に示す。基板は直接加熱しないが, 高周波電界によりプラズマ気体中の温度はかなり上昇しており700~1200°C近くになっていると推測される⁶⁾。成長速度は極めて早く, 1例として数秒で1000Åにもなる。膜内の均一性, 酸化の再現性は良くない。また膜の抵抗率は小さく, 電子的特性は良くない。

ChangとShinhat⁷⁾ウェハーに正の電圧(50~90V)を印加し磁界によって閉じ込めた酸素プラズマ中からO⁻, O₂⁻, O₃⁻等の負電荷をGaAs基板上に導く, い

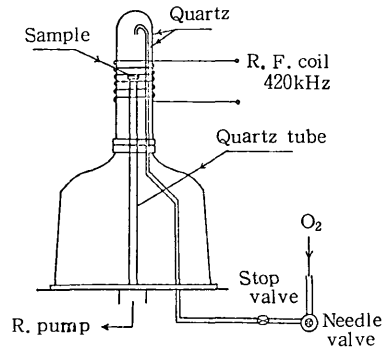


図1 プラズマ酸化装置

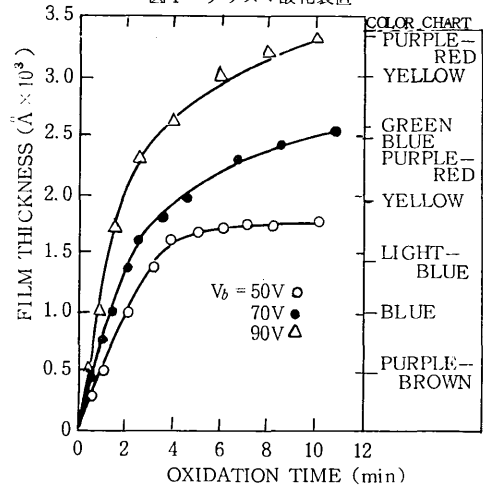


図2 (100) GaAs上プラズマ酸化膜厚の酸化時間, バイアス電圧依存性。右縦軸に膜厚に対応した干渉色を示す。

わゆるプラズマ中の陽極酸化を行ない, 成長速度もゆるやかで均一性, 再現性に秀れた膜を得ている。陽極電圧, 膜厚と成長時間の関係を図2に示す。図2で膜厚に対応した干渉色も示してある。このようなプラズマ中の陽極酸化膜の電子的性質も秀れており, 誘電率(高周波) = 5.4, (低周波) = 6.4を得, また450°C, H₂雰囲気中でアニールした膜を用いたMOSダイオードのC-V特性は比較的良好であり, 界面状態密度2 × 10¹¹ / cm²を報告している。

プラズマ酸化法はドライプロセスであることが利点であるが, 試料を直接プラズマ中に挿入する方法は反応が激しすぎて, 電子的, 化学的性質が実用に耐えられるような膜を生成することが困難と思われる。また試料をプラズマ中より若干離し, 陽極電圧を印加して酸化する方法は膜の均一性, 再現性がよく, 膜厚の制御も容易であって今後更に発展しよう。

2.3 化学酸化法

B. Schwartzはn-GaAs, n-GaPを水あるいは種々の酸化液に浸漬することによって酸化膜の形成を試みた⁸⁾。その結果, n-GaAsはH₂O₂に6日間浸して850Å, n-GaPにはH₂O₂に7日間浸して250Åの酸化物が生成することを報告している⁸⁾。X線回折による

とこれらの膜は $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。またGaAsやGaPウェーハを30% H_2O_2 の水溶液中で110°Cで煮沸酸化すると絶縁膜が形成される。この場合一部に金属接触を付けると厚い酸化膜が得られる。これは金属接触部で陰極反応が進み、半導体表面で陽極反応が進行する為である⁹⁾。成長は二乗則に類似していることから酸化膜中の酸素イオンの拡散が律速過程となっていると推測される。p型GaPではn型よりも成長が早く、半導体中の正孔が陽極反応に寄与していることを示唆している。膜厚は14時間煮沸して1300Åである。屈折率は1.58、組成はラザフォード散乱分析によってGa:P:Oが1:1.1:4.5のアモルファス Ga_2O_3 , P_2O_5 からなっている。Ga/P比の深さ方向分布は一定で均一な不活性化膜が得られる。

このような H_2O_2 水溶液による酸化膜からは H_2O が検出されているが、 N_2 中で250°Cの熱処理を施すと H_2O が放出され膜は安定化すると同時に膜厚は20~25%薄くなる。

電気的特性では降服電界は 10^6 V/cm 以上、漏洩電流は 10^{-13} (A/cm) 以下で、また電流機構はSchottky-Richardson型に支配され絶縁性が良い。

n-GaP MOSダイオードのC-V特性は空乏近似の理論によく合い、また周波数分散は10KHz~1MHzでほとんど見られない¹⁰⁾。膜の比誘電率は5.7、界面電荷密度

はフラットバンド電圧のシフト量から $7.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ である。

一方、n-GaAsの酸化膜は2~8時間の煮沸で膜厚400~700Åとなり、屈折率は2.9である。組成はAsを含まない均質なGaの酸化物であるが絶縁性が悪くC-V特性には周波数分散がある¹⁰⁾。

これらの酸化膜を用いてGaP発光ダイオード(LED)の表面不活性化およびGaAlAs-GaAsレーザダイオードの劣化改善が報告されている。GaPLEDを煮沸 H_2O_2 (~100°C)で7時間酸化後、 N_2 中250°Cにてアニールした試料では室温での寿命時間が $10^8 \sim 10^9$ 時間となり、劣化特性が改善された¹¹⁾。これは表面に付着した不純物が動作中の温度上昇により半導体中へ拡散することを不活性化膜が防ぐためと考えられている。また酸化膜で半導体表面を覆うことによって外部発光出力の改善が見られているが、これは全反射を少なくするためと考えられている¹²⁾。GaAsのダブルヘテロレーザの端面を化学酸化することによって、端面から生ずると考えられる劣化、例えば鏡面反射率の不均一な変化、端面からの不純物拡散などを改善することができる¹³⁾。

2.4 陽極酸化

化学酸化法では厚い膜が得られず膜厚の制御も困難である。適当な電解液中でPt電極を対向電極として半導体に正電圧を加えるいわゆる陽極酸化によって良好な絶縁

表1 陽極酸化の電解液

電 解 液	基 板	著 者	文 献	年 代
KNO_3 + 無水酢酸	GaAs	A. G. Revesz & K. H. Zaininger	14)	(1963)
エチレングリコール+硼酸水 又は 硼酸, 燐酸のKOH, NH_4OH 中和液	GaAs	手島, 垂井	15)	(1971)
五硼酸アンモニウム	GaAs	C. J. Dell'Oca et al.	16)	(1971)
H_2O_2 (pH 1.5 ~ 7.5)	GaP, GaAs	B. Schwartz & W. J. Sundburg T. Ikoma & H. Yokomizo	9) 17)	(1973) (1976)
過マンガン酸カリウム+アセトン	GaAs, GaAsP	E. B. Stoneham	18)	(1974)
酒石酸+水+プロピレングリコール (pH 2 ~ 7)	GaAs, GaP	H. Hasegawa et al.	19)	(1975)
Nメチルアセトアミド (pH 8.3)	GaAs	H. Müller et al.	20)	(1975)
0.1 N 磷酸アンモニウム+水 (pH 4)	GaAs	D. Low & C. A. Lee	21)	(1976)
重クロム酸カリウム+エチレングリコール	GaAs	嶋野ほか	22)	(1976)
五硼酸アンモニウム+エチレングリコール (pH 2.2)	GaAs	B. M. Arora & M. G. Bidnurkar	23)	(1976)
H_2O (pH 2.5 ~ 11)	GaAs, GaP	B. Schwartz et al.	24)	(1976)
0.1 N KOH	InSb	J. F. Dewald A. Etechells, C. W. Fischer	25) 26)	(1957) (1976)
サルチル酸ナトリウム+エチルアルコール	InP	D. L. Lile & D. A. Collins	27)	(1976)

膜が得られる。これは低温(通常室温)プロセスである点が最大の利点であるが、本質的に水分を含むこと、あらかじめオーム性接触をウェーハにとる必要があること等、半導体プロセス技術からみると欠点といえよう。電解液としては表1に示したものが試みられている。

陽極酸化法は筆者らの研究室で研究を行なっているので詳細は節を改めて書くことにする。

2.5 化学蒸着法(CVD)

GaAs, GaP等を酸化するのではなく絶縁物を化学反応によって半導体表面に付着させる方法である。絶縁物としては SiO_2 , Si_3N_4 , PSG(リン化珪酸ガラス), Al_2O_3 あるいはこれらを組み合わせた二層膜である。化学蒸着法はシリコンデバイスのプロセス技術として発展したもので、それを化合物半導体にそのまま応用したものである。一般に高温プロセスであるので化合物半導体表面に空孔が生じ、またGaAsの場合にはAsの堆積が生じる等の問題があるが、最近では500℃以下の低温プロセスも開発されている。

SiO_2 の堆積は珪酸エチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)の熱分解反応で行なわれる²⁸⁾。N₂あるいはArガスをキャリアガスとして常圧あるいは減圧(～50 Torr)下で、温度は270～730℃の間である。膜の成長速度や界面の性質は成長条件によって異なるが、450℃, 50 Torrでの堆積で最も少ない界面単位密度 10^{11} / cm²を得ている²⁸⁾。成長速度は730℃, 50 Torrでは基板の面方位によっても異なり、69～102 Å / 分程度となる。

SiO_2 は他にシラン(SiH_4)の酸化によっても堆積させることができる。温度は通常450～800℃の間である。 SiO_2 は降服電界、比抵抗ともに高く、絶縁膜としては良好であるが界面単位密度は典型的には 10^{12} / cm²程度であり、GaAs上では界面変成層が出来易い。また SiO_2 中ではGaが拡散し易く不活性化膜としては必ずしも良好ではない。

Si_3N_4 膜は SiH_4 と NH_3 との反応によって形成される。温度は580℃から850℃と比較的高温である。膜の構造は形成温度750℃ではアモルファスである²⁹⁾。 Si_3N_4 中では SiO_2 中に比べてGaが拡散し難く、またイオンのドリフトが小さい。しかし膜中に電子トラップが存在し、また漏洩電流が大きく不安定性の原因になっている。Al- Si_3N_4 -GaAs構造MOSダイオードのC-V特性には周波数分散が見られ、またキャリア注入型のヒステリシスが存在し界面状態は悪い。これは堆積が高温プロセスであるためと考えられる。

Al_2O_3 膜はアルミインプロポキサイト($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)の熱分解によってGaAs上に堆積される。反応温度は250～350℃と低く良好な界面状態が得られている。成長率はキャリアガス流量に依存しN₂ 0.5 l / minで60 Å / minである。降服電界 8×10^6 V / cm, 抵抗率 10^{14} Ωcm, 屈折

率1.6と良好な絶縁膜が得られている³⁰⁾

Al- Al_2O_3 -GaAs MOSダイオードのC-V特性には、ヒステリシスと周波数分散が存在する。しかし、さらに珪酸エチルの熱分解によって SiO_2 を堆積させ、MOAS構造にするとヒステリシスが消滅する。これは SiO_2 が Al_2O_3 の欠陥に入ってアルミシリケート層を形成し、トラップを消滅させるためと理解されている。周波数分散は界面変成層(厚さ200 Å)と界面準位に帰因したものであり、準位密度は 10^{11} ～ 10^{12} / cm²で禁制帯中に分布している³⁰⁾

化学蒸着法はSi技術での蓄積が利用でき、反応ガスの選択により種々の絶縁膜の堆積が可能で、同時に多数の基板が処理できるため量産性があり、また組成の制御が容易で成長速度も大きく均一な絶縁膜が得られる利点がある。欠点としては化合物半導体との界面の性質に問題があり、特に緻密性、密着性に欠けること、界面に変成層が生じること等である。

3. GaAs, GaP陽極酸化膜の性質

前節迄に述べたように陽極酸化法は低温プロセスであること、GaAs, GaP等の酸化膜(native oxide)を形成できることのため、表面不活性化の方法としては最も秀れているものと思われる。筆者らは数年前より³¹⁾GaAs, GaPの陽極酸化を試み酸化膜の諸特性等を調べてきた。ここではその概要を述べる。

3.1 試料と陽極酸化法

陽極酸化を行なった結晶はp型, n型GaAs(主として(111)B, (100)面)キャリア濃度 2×10^{17} / cm³およびn型GaP((111)B面, キャリア濃度 2×10^{17} / cm³)である。

試料は鏡面研摩後、GaAsは3 H₂SO₄ : 1 H₂O₂ : 1 H₂Oエッチング液、GaPは1 HNO₃ : 1 HClエッチング液でエッチングする。裏面にIn-Sn, Agを真空蒸着し、420℃, 3分間加熱合金化しオーム性接触を設ける。

電解液としてH₂O₂水溶液(HP溶液と呼ぶ)あるいは酒石酸・水・プロピレングリコールの混合液¹⁹⁾(TP溶液と呼ぶ)を用いている。酸化は室温で行なう。HP, TP溶液ともH₃PO₄, NH₄OHでpH調整し、HP溶液で

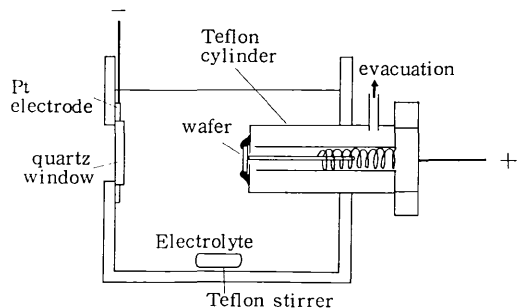


図3 陽極酸化槽

はpH2, TP溶液ではpH7として用いる。GaAsはHP溶液よりもTP溶液の方が安定して酸化でき、酸化膜の電気的性質も良好である。GaPの酸化はHP溶液が良好で、TP溶液では酸化後空气中に放置すると表面が斑点模様になることがあった。酸化槽の一例を図3に示す。試料を陽極として白金板を陰極とする。

3.2 酸化電流

陽極酸化機構を明らかにするためGaAs陽極酸化時の電流を解析する。酸化の際の等価回路を図4に示す。こ

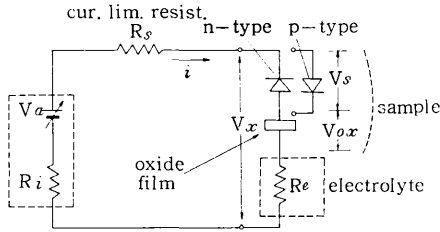


図4 陽極酸化時の等価回路

こで印加電圧Va, 内部抵抗Ri, 電流制限抵抗Rs, 電解液抵抗Re, 試料にかかる電圧Vs, 酸化膜電圧Voxである。酸化電流iおよびセル電圧Vxを高入力インピーダンスのレコーダーで測定記録する。酸化時にはp型GaAsは順バイアスされ、n型GaAsは逆バイアスされる。酸化には正孔が関与することから、陽極電流・電圧特性はp型、n型GaAsで異なっている。

定電流で駆動した場合、酸化膜電圧Voxは酸化膜内の電界Eoxが一定と仮定すると次式で与えられる³²⁾

$$V_{ox} = \alpha E_{ox} i t \tag{1}$$

また酸化膜の抵抗率ρoxが一定で成長がすすむと仮定すると³²⁾

$$V_{ox} = \alpha \rho_{ox} i^2 t / A \tag{2}$$

ここでαは膜の生成率(cm/クーロン) Aは面積, iは電流である。両者とも酸化時間に比例して、電圧が増加していく。また定電流である場合と定抵抗率である場合とでVoxのi依存性が異なってくる。

定電流源駆動の場合は、陽極電流iはそれぞれE一定およびρox一定の場合には次式ようになる。

$$i = i_1 \exp(-E_{ox} \alpha \cdot t / (Re + Rs)) \tag{3}$$

(Eox一定) ...

$$i = i_1 / (1 + 2 \rho_{ox} \alpha V_a t / (Re + Rs)^2)^{1/2} \tag{4}$$

(ρox一定) ...

ここでi1は初期電流値である。また測定電圧はVx = Vox + Vs + Reiである。

試料にかかる電圧Vsはp型試料では順バイアスのためほぼ零である。しかしn型試料では半導体と電解液との

接合が逆バイアスになり、ある一定の電圧がかかる。酸化を続行させるためには表面に正孔を供給する必要があるから、暗所でn型試料を酸化させるためにはVsは電解液-半導体接合の降服電圧になる。光を照射すると正孔-電子対の励起により、正孔が表面に供給されるからVsは小さくなる。酸化電流が光励起電流以下であれば、Vsはp型試料と同程度に小さくなる。半絶縁性GaAsの場合でも印加電圧が大きく、キャリア増倍が起こるようにするかまたは光を照射すると陽極酸化が可能である。実験によると半絶縁性GaAsではウェハによってVsの値が異なっているようであり、結晶の“質の良さ”に関連している。

GaAsの陽極酸化で生成酸化膜の抵抗率が一定(4式)で酸化が進むのか、あるいは電界が一定(3式)で酸化されるかは酸化機構を検討するうえで興味あることである。式(3), (4)のプロットをn型試料, p型試料について行なうと図5(a), (b)となる。漏洩電流ifは電流値から差引いてある。図より明らかなようにp型GaAsには(3)式が、n型GaAsには(4)式が成り立つことがわかる。αの値はp-GaAs, n-GaAsに対しそれぞれ1.46 × 10⁻⁴cm/

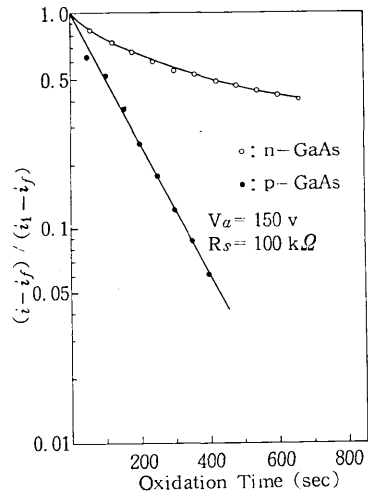


図5(a) p型, n型GaAsについての式(3)のプロット

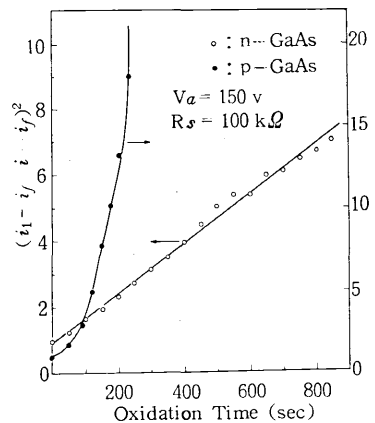


図5(a) p型, n型GaAsについての式(4)のプロット

クーロン, 1.36×10^{-5} cm/クーロンである。酸化機構を詳細に検討するにはさらにキャリア濃度依存性を明らかにする必要がある。

3.3 酸化膜の組成

酸化膜はGaAs, GaPともに均一な干渉色を呈する。GaAs酸化膜の屈折率は約1.7である。膜厚は最終到達電圧に比例し, GaAs, GaPの成長率はそれぞれ $20 \text{ \AA} / \text{V}$, $13 \text{ \AA} / \text{V}$ である。400°C以上のアニーリングによって膜厚はほぼ20%減少する。アニーリング(Ar中1時間)前後のGaAs酸化膜の組成をオージェ電子分析(AES), X線マイクロ分析(XMA)によって分析した結果を図6に示す。

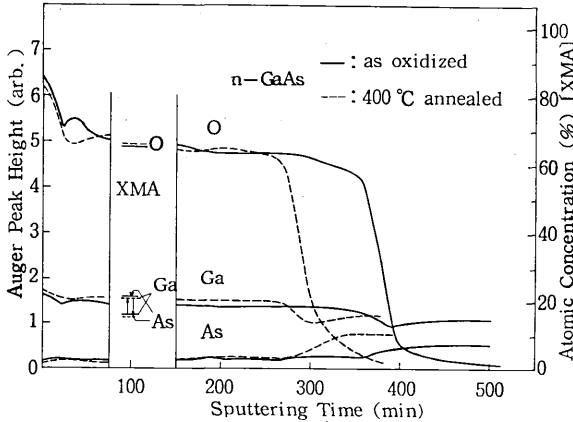


図6 オージェ電子分析, XMA分析によるGaAs酸化膜の組成
一般にAESでは各原子間の組成比を定量的に決めることが困難である。そこでAESによって膜の深さ方向の分布を決め各原子間の組成比はXMAで求めたものである。Ga, As, O比は3:4:12である。AESの結果ではGaの方がAsに比べて多いため, Gaの方がAsより多いとする説もあるが³³⁾ 我々はas-grownの酸化膜中ではAsが多いと考えている。膜の構造については直接調べていないが, as-grown状態ではアモルファスと考えられ熱処理によって多結晶化すると考えられる。

3.4 化学的性質

酸化膜を拡散マスク等の半導体プロセスに応用する際には, 適当な耐薬品性と腐蝕液(エッチング液)が存在することが必要である。そこで酸化膜の溶解性を調べた結果を表2に示す。酸化直後のGaAs陽極酸化膜はほとんどの酸・アルカリに溶けるが, GaP酸化膜は H_2SO_4 , HNO_3 には溶け難い。600°C熱処理後では酸・アルカリに難溶となるがHFには溶ける。これは熱処理によって酸化膜が Ga_2O_3 に変化するためと考えられる。

4. MOSダイオード特性

陽極酸化膜をMOSデバイスに応用する際には界面の電子的性質が良好でなければならない。界面特性は最も敏感にMOSダイオードの特性に現れる。そこでMOS

表 2

chemicals	GaAs							GaP	
	as oxidized	annealed 300°C, Ar, 2h			annealed 600°C, Ar, 2h			as oxidized	
	10s	10s	30s	3min	10s	30s	3min	10s	60min
HCl	○	○			×	×	×	○	
H ₂ SO ₄	○	○			×	×	×	×	×
HNO ₃	○	×	○		×	×	×	×	△
H ₃ PO ₄	○	×	△		×	×	×	×	△
CH ₃ COOH	○	×	×	×	×	×	×		
HF	○	○			○			○	
NH ₄ F	○	×	×	△	×	×	×	×	△
NaOH	○	×	○		×	×	△	○	
KTFR	○			○			×	×	×
Remover									×

○ dissolved
△ partially dissolved
× not dissolved

ダイオードを製作してその電子的特性を調べた。

4.1 酸化膜の電気的特性

HP溶液によるGaP陽極酸化膜は抵抗率 $10^{14} \Omega \text{ cm}$ 以上, 降服電界 $6 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 以上である。GaAs陽極酸化膜の抵抗率はやや低く $1.5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ で破壊電界は 10^7 V/cm である。TP溶液によるGaAs陽極酸化膜は抵抗率 $10^{14} \Omega \text{ cm}$, 破壊電界 $7 \times 10^6 \text{ V/cm}$ と良好である。酸化膜は熱処理によって抵抗率が低下する。電圧-電流特性をGaAs MOSダイオードについて図7に示す。これらの特性は雰囲気ガスをAr, N₂, O₂, H₂としても余り変化はみられない。アニーリング温度による抵抗率の減少はオージェ分析に見られたAs離脱による組成変化および構造変化によるものと思われる。

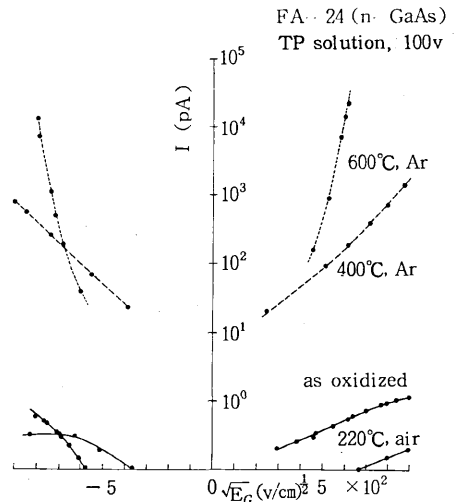


図7 GaAs MOSダイオードの電圧-電流特性

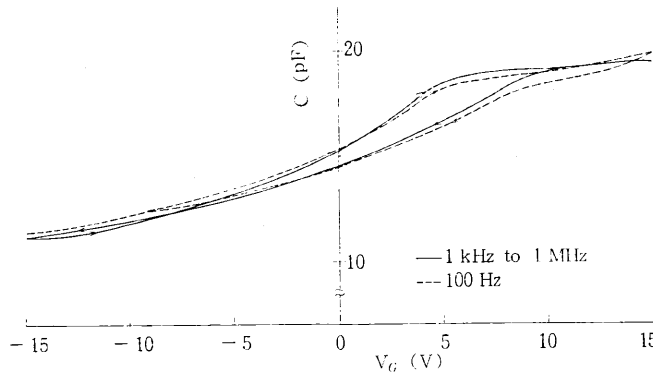


図8 GaPMOSダイオードの容量-電圧特性

4.2 容量, コンダクタンス対電圧(C-V, G-V)特性

4.2.1 GaP MOS ダイオード

GaP MOS ダイオードの典型的なC-V特性を図8に示す。バイアス電圧を一定の速度で変え、容量を自動的に測定したものである。膜厚は1300Å, 比誘電率5.7である。正電圧では蓄積層が形成されるが負電圧では反転層が形成されず空乏層容量を示す。これはGapの禁制帯幅が2.25 eVと大きいため、少数キャリアの生成率が小さいためと考えられる。またC-V特性に電子注入型のヒステリシスがみられる。すなわちゲート電圧が正の場合にフラットバンド電圧が正方向にずれ、界面に負電荷が蓄積する。これは電子が界面トラップに捕獲されるためと考えられる。この負電荷の一部はゲートに負電圧を印加している間に導電帯へ熱的に放出され、フラットバンド電圧を再び負方向にずらす。これがヒステリシスの見られる原因である。負電圧を長時間印加すると、上に述べた電子の放出以外に少数キャリアの蓄積も同時に起る。

界面トラップのエネルギーレベルを知るため、光容量スペクトルの測定を行った結果¹⁷⁾、ほぼ導電帯から1.8 eVの深さにあることが分った。BT処理(-5 V, 170°C, 2時間)を施してもC-V特性に変化がなく、酸化膜中の可動イオンは少ない。

以上まとめると(1)GaP陽極酸化膜の抵抗率、降服電界は十分大きい、(2)100 Hz~1 MHzに追従する表面単位は少ない、(3)酸化膜中に深いトラップ中心(導電帯端から1.8 eV)がある、(4)ヒステリシスに対応するトラップ中心が存在する。このエネルギー準位はより浅く、時定数10ms以上、密度 $9 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ である。これらの特性はMNOS素子に類似してトラップ中心は界面の構造欠陥によると思われる。

4.2.2 GaAs MOS ダイオード

図9に酸化直後および200°C熱処理後のn型GaAsダイオードのC-V特性を示す。蓄積層側で容量の周波数分散が顕著に現われ、GaAs陽極酸化膜では速い表面単位が存在することが判る。またヒステリシスが正電圧側と若干負電圧側にもみられる。白光色を照射すると負電圧

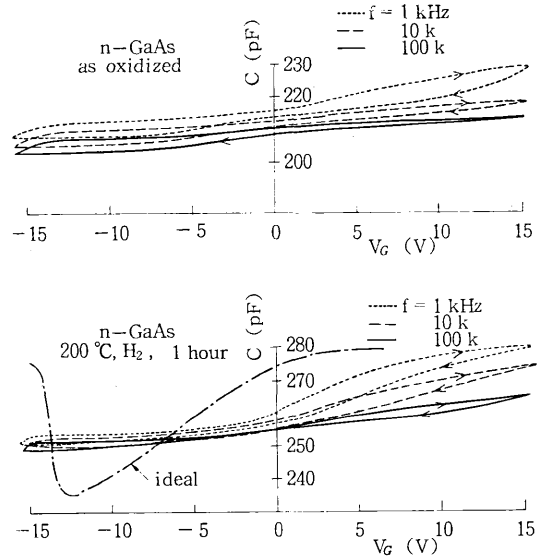


図9 n型GaAsMOSダイオードの容量-電圧特性

側のヒステリシスは消滅するが、フラットバンド電圧の移動はみられない。300°C熱処理では200°Cと殆んど変わらず雰囲気ガスを変えてもC-V特性に変化がみられない。450°Cで熱処理すると漏洩電流が大きくなってC-V曲線の正確な測定が不可能となる。

一方、p型MOSダイオードのC-V特性は長谷川ら¹⁹⁾によって報告されたように熱処理によって著しく改善される。図10にH₂雰囲気300°C熱処理後のC-V, G-V特性を示す。200°C熱処理ではまだ周波数分散がみられるが、振幅電圧を十分蓄積層側に振り込むと(-45 V), 蓄積層領域での周波数分散が消える。図10のC-V特性では蓄積層側の周波数分散がほとんど消滅するが僅かなヒステリシスがみられる。1 KHzでのフラットバンド電圧のずれから推定するとトラップ密度は $2.8 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ である。またG-V曲線には極大値がみられ表面単位の存在を示唆している。

バイアス-温度(B-T)処理(空气中200°C, 印加電圧+5 Vおよび-5 V)によってn型GaAsMOSダイオードのC-V特性の改善を試みた。試料はAr雰囲気

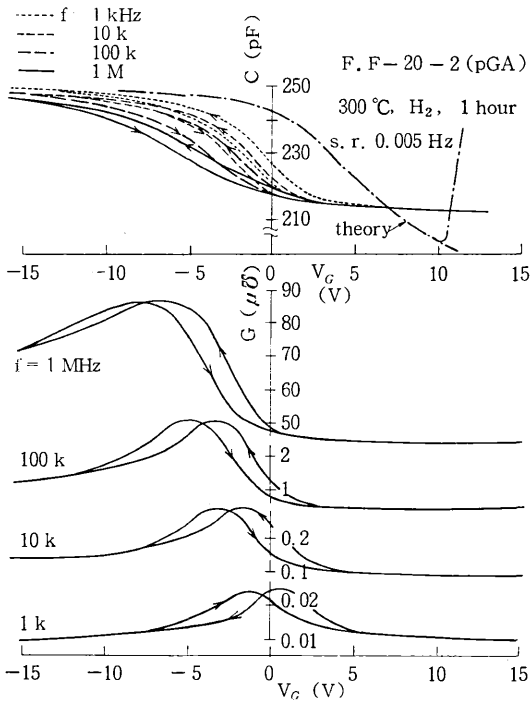


図10 水素雰囲気, 300 °C熱処理したp型GaAs MOS ダイオードの容量およびコンダクタンス-電圧特性

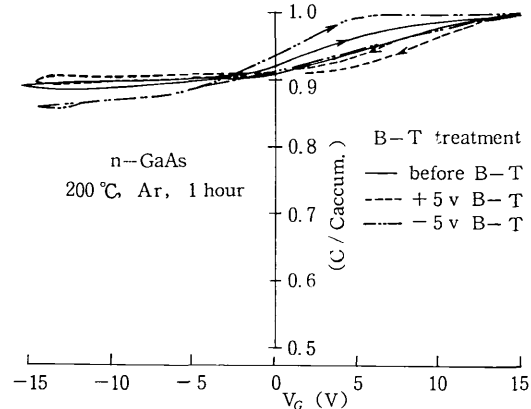


図11 n型 MOS ダイオードのバイアス・温度処理後の容量-電圧特性

気で 200 °C 熱処理した後, 再び 200 °C で +5 V あるいは -5 V の電圧を印加し 0.5 時間放置しておく。図11に示すように -5 V B-T 処理では C-V 特性は理論曲線に近づく。しかし容量の周波数分散はまだ消滅しておらず, 完全に界面単位を消すことは不可能である。

GaAs MOS ダイオードの特性をまとめると, n 型試料では正電圧印加領域に大きな周波数分散がみられる。これは導電帯近くの禁制帯中に $10^{12} \sim 10^{13}/\text{cm}^2$ の高密度の表面単位が存在するためと思われる。p 型試料では界面単位密度は見かけ上少ない。また GaP にみられた深いトラップの密度は小さい。

5. おわりに

以上述べてきたように, GaAs をはじめとする化合物半導体表面に絶縁膜を形成して, 不活性化する技術はまだ確立していない。陽極酸化膜は, 膜の均一性, 再現性が良好であり, 電気抵抗, 降服電界ともに十分高く良好な絶縁膜である。また陽極酸化は低温プロセスであり, GaAs の表面層に電気抵抗率の異なったいわゆる変成層が形成されず, 従来の熱酸化や CVD による不活性化膜に比して秀れている。しかし界面単位密度が高く, これが熱処理等によって容易に改善されない点に問題が残る。

GaAs の陽極酸化の反応過程は良く判っておらず, 高い界面単位が Ga と As の酸化の選択的性質に基づくものか, あるいは Ga の dangling bond によるものなのか等の議論はまだ答えがでていない。今後はこの界面単位の原因をつきとめ, その低減化を計ることが必要である, と同時に絶縁膜の応用について考え, その用途に適した膜を形成してゆく必要がある。

表3 絶縁膜の用途

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 化合物半導体 MIS 形電界効果トランジスタ 2. 発光ダイオード, レーザー, ショットキー形電界効果トランジスタの表面不活性化 3. イオン注入の熱処理用保護膜 4. 拡散および選択エピタキシャル成長のマスク 5. エピタキシャル成長層の膜厚制御 6. MIS 形発光ダイオード |
|---|

最後にこれらの絶縁膜の応用について表3に示す。イオン打込み層の熱処理時の保護膜, 拡散マスク等のプロセス応用に対しては化学的, 熱的に安定で半導体表面に結晶欠陥を残さないことが必要であり, 発光ダイオードや電界効果トランジスタの表面安定化膜としては経時変化に対して安定でかつ界面単位密度が $10^{12} / \text{cm}^2$ 以下であることが必要である。その他の応用についてもそれぞれ膜が備えていなければならない性質が列挙されるが, 必ずしも定量的にそれらの条件が判っている訳ではなく, 今後こうした研究も必要となろう。

(本研究は一部文部省特定研究, また一部, 本所選定研究 (昭和51年度) の援助を受けた。)

(1977年4月21日受理)

参考文献

- 1) 中村勝吾, 昭和52年度春応物学会, 28 p-P-6
- 2) F. Koshiga, T. Sugano, Proc. 8th Conf. Solid State Devices, 475, Tokyo (1976)
- 3) M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc., 113, 540 (1966)
- 4) Ludeca (IBM), 私信
- 5) M. L. Korwin-Pawlowski, E. L. Heasell, Phys.

Stat. Sol., (a) **27**, 339 (1975)

6) T. Sugano, Y. Mori, J. Electrochem. Soc., **121**, 113 (1974)

7) R. P. H. Chang, A. K. Sinha, Appl. Phys. Lett., **29** 56 (1976)

8) B. Schwartz, J. Electrochem. Soc., **118**, 657 (1971)

9) B. Schwartz, W. J. Sundburg, J. Electrochem. Soc., **120**, 576 (1973)

10) 横溝, 生駒, 昭和49年度春応物学会, 2a-N-10

11) R. L. Hartman, B. Schwartz, M. Kuhn, Appl. Phys. Lett., **18**, 304 (1971)

12) 柿本昇一, 石津顕, 中田仗祐, 昭和49年度信学会全国大会, 421

13) B. Schwartz, J. C. Dymant, S. E. Haszko, 4th Int. Conf. on GaAs, 187 (1972)

14) A. G. Revesz, K. H. Zaininger, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 606 (1963)

15) 手島, 垂井, G. L. Pearson, 昭和46年度信学会全国大会, 902 (1971)

16) C. J. Dell'Oca, G. Yan, L. Young, J. Electrochem. Soc., **118**, 89 (1971)

17) T. Ikoma, H. Yokomizo, IEEE, ED-23, 521 (1976)

18) E. B. Stoneham, J. Electrochem. Soc., **121**, 1382 (1974)

19) H. Hasegawa, K. E. Forward, H. L. Hartnagel, Electron. Lett. **11**, 53 (1975)

20) H. Müller, F. H. Eisen, J. W. Mayer, J. Electrochem. Soc., **122**, 651 (1975)

21) D. Law, C. A. Lee, J. Electrochem. Soc., **123**, 768 (1976)

22) 嶋野, 森谷, 中井, 昭和51年度秋応物学会, 1P-V-10 (1976)

23) B. M. Arora, M. G. Bidnurkar, Solid-State Electronics, **19**, 657 (1976)

24) B. Schwartz, F. Ermanis, M. H. Brastad, J. Electrochem. Soc., **123**, 1089 (1976)

25) J. F. Dewald, J. Electrochem. Soc., **104**, 244 (1957)

26) A. Etchells, C. W. Fischer, **47**, 4605 (1976)

27) D. L. Lile, D. A. Collins, **28**, 554 (1976)

28) W. Kern, J. P. White, RCA Review, **31**, 771 (1970)

29) J. A. Cooper, E. R. Ward, R. J. Schwartz, Solid-State Electronics, **15**, 1219 (1972)

30) 伊藤, 酒井, 信学論, 93-A, 11 (1973)

31) 生駒, 横溝, 本所 電気談話会報告, **23**, No 31 (1973)

32) T. Ikoma, H. Tokuda, H. Yokomizo, Y. Adachi, Proc. 8th Conf. Solid State Devices, Tokyo, 475 (1976)

33) 山科, 橋場, 渡辺, 長谷川, 昭和51年度春応物学会, 29p-E-6

次号予告(9月号)

退官記念講演

ある建築環境学研究..... 勝田 高司

研究速報

粒界転位透過電顕像の電子計算機シミュレーションによるバーガース・ベクトルの決定(Ⅲ)..... { 森小川 実
-両側の結晶が二波回折条件にあたる時の解析- } 石田 洋 進

有限要素法によるクラック問題特異解の解析..... 藤谷 義信
(その1 二次元クラック問題)

Effect of Particle Size Distributions on the Moments of Adsorption Uptakes or..... { 茅原 一 之
Chromatographic Elution Curves } 鈴木 基 邦太朗
河添 邦太朗

製鉄・製鋼スラグを用いたコンクリートの圧縮強度について..... { 小 林 一 輔
伊 藤 利 治

塩化物によるコンクリート中の鉄筋の発錆とインヒビータの効果..... { 小 林 一 輔
田 中 恭 一

鉄筋の両引付着試験方法による鋼繊維補強コンクリートのひびわれ拘束性能の評価について..... { 趙 力 采
小 林 一 輔

Branching in Distributed Cracks..... { 萩生田 善 明
松 永 正 久

高速冷却した稀土類金属-遷移金属合金の研究..... { 川野 敏 志
西 井 野 博 郎
西 川 精 一