



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フォトルミネセンス法によるInGaAs表面の評価
Author(s)	岩館, 弘剛; Iwadate, H.; 斉藤, 俊也 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 156, 59-66
Issue Date	1991-07-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42291
Type	departmental bulletin paper
File Information	156_59-66.pdf



フォトルミネセンス法によるInGaAs表面の評価

岩 館 弘 剛 齊 藤 俊 也 長谷川 英 機
(平成3年3月29日受理)

Characterization of InGaAs Surface by Photoluminescence

H. IWADATE, T. SAITOH, and H. HASEGAWA
(Received March 29, 1991)

Abstract

The band-edge photoluminescence (PL) intensity is known to be sensitive to the quality of the surface. It has been used for qualitative characterization of surface treatments for compound semiconductors. However, the PL intensity provides a rough measure of the effective surface recombination velocity S_{eff} , and there is no established theoretical qualitative relationship between the PL intensity and the surface state parameters. This report shows that the surface parameters, including the surface state density, fixed surface charge, band bending and effective surface recombination velocity, can be determined by comparing the measured dependence of the PL intensity on the intensity of the light with the calculated result using a rigorous computer simulation program. Using this method, the surface state parameters are obtained for sulfur treated InGaAs surface and passivated InGaAs surface using an ultrathin MBE-Si interface control layer.

1. はじめに

InGaAsを含む化合物半導体は、その表面に高密度な表面準位を有し、これにより絶縁体-半導体界面、金属-半導体界面において、表面のフェルミ準位を化合物半導体固有の位置に固定する、あるいはその動きを著しく妨げる、いわゆる表面フェルミ準位のピンニング現象を生じる。これは、化合物半導体を用いたMIS型ゲートデバイスの動作を困難にし、化合物半導体の集積化の実現を妨げているばかりでなく、化合物半導体を用いた他のデバイスにも様々な問題を生じさせている。例えば、HEMTやMESFETにおいては、表面空乏層による寄生抵抗の影響や、素子干渉(サイドゲート)現象の問題がある。また、HBTや発光・受光素子ではキャリアの表面再結合による効率の低下が問題となっている。従って、化合物半導体の表面および界面をよく理解しその改善を計ること、言い替えれば表面の電子状態を制御し、表面準位を低減するための方法確立することは、化合物半導体を用いた超高速集積回路を実現するためには欠かせない研究課題である。このような背景のもとで、近年、化合物半導体、特にGaAsやInPの表面準位の低減に関する具体的な試みが盛んになされている。なかでも、絶縁体により化合物半導体表面を不活性化することは、デバイス作製プロセスにおける半導体表面の保護と、絶縁ゲート電界効果トランジスタ実現とに極めて重要である。この具体的な試みとして、半導体表面のボンドの乱れを抑制し、

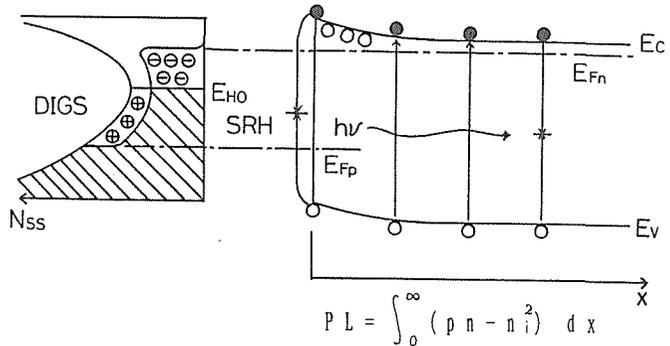
絶縁体への円滑な遷移を可能にする目的で絶縁体-半導体界面への界面制御層(ICL)の挿入が検討され、InP-MISFETのドリフト現象の抑制に有効であることが示された¹⁾。一方、GaAsの表面のフェルミ準位のピンニングを解消する目的で、光化学酸化²⁾、硫化処理³⁾、アンモニアガス中の光化学処理⁴⁾、塩化水素ガス雰囲気中の光化学処理⁵⁾、などの化学的表面処理が検討された。とくに、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ や Na_2S を用いた硫化処理は、光励起されたキャリアの表面再結合速度を減少させ、フォトルミネセンス(PL)強度の大幅な増大を引き起こすことが報告され⁶⁾、表面準位低減に対する有効性が叫ばれたが、一方で、PL強度の増大は他の原因によっても起こることが示され⁵⁾、その効果は未だ議論的となっている。

本報告では、InGaAs表面の不活性化に対する具体的な手法として、光CVD-SiO₂/InGaAs界面にMBE-Si超薄膜の挿入を検討するとともに、PL法による半導体表面の電子状態の評価を試みた。PL法は、半導体表面ばかりでなく、透明な絶縁膜を有する絶縁体-半導体界面の情報を、比破壊、比接触に取り出し得る評価法としての有効性は一般的に知られているが、その理論的根拠や判定の量的基準は未だ不明確な状態にある。そこで、表面状態に極めて敏感なバンド端PL強度の励起光強度に注目して、理論解析および実験を行った結果について述べる。実験はInGaAsについて行いSi超薄膜界面制御層と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理の効果を検討している。また、InGaAs表面の化学的結合状態を知る手段としては新たにXPS法を用いた。

2. 理論解析の手法と結果

理論解析では、化合物半導体の表面電子状態のモデルとして、「統一DIGSモデル」^{7,8)}を仮定し

ている。これに従えば、図1に示すように表面準位密度分布(N_{ss})はU字形を示し、密度の絶対値そのものは、界面形成法に強く依存するものの、密度が最小となるエネルギー位置 E_{HO} は分布の中性点であり、半導体固有の位置である。また、表面準位はエネルギー的および空間的に連続分布しており、半導体表面でのボンドの結合および反結合状態を反映して、 E_{HO} から価電子帯側でドナ的に振舞い、 E_{HO} から伝導帯側でアクセプタ的に振舞う。このような性質を有する一次元の連続表面準位密度分布(N_{ss})をもつ表面について、SRH統計に基づき、Scharfetter-Gummelの一次元解析手法を用い



シミュレーション

統一DIGSモデル

SRH統計

Scharfetter-Gummel

考慮すべきこと: バンドの曲がり

電流連続

表面準位電荷

固定電荷

擬フェルミ準位

表面準位の占有関数

図1 シミュレーションのモデル

て、コンピュータシミュレーションを行い PL 強度を算出した。基本方程式としては、ポアソン方程式、電流方程式、電流連続の式を取り入れている。また励起光源には Ar イオンレーザ ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) を仮定している。

(1) 界面準位密度の影響

図 2 に界面準位密度の最小値 (N_{SS0}) を $2 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{12} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1})$ で変化させた場合の PL 強度の励起光強度依存性のシミュレーション結果を示す。PL 強度は励起光強度が高い極限で、表面状態に無関係に励起光強度に比例している。しかし、励起光強度が低いと、比例関係からのずれを示すようになり、そのずれは表面準位密度に強く依存していることがわかる。 N_{SS0} が $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 台以下の良好な表面では、比例関係が広範囲にわたって保たれるが、 N_{SS0} が大きな表面では、励起光強度が低いところで数倍から数 100 倍の PL 強度の比例関係からのずれが生じる。

(2) 表面固定電荷の影響

N_{SS0} が大きな表面に負の表面固定電荷が存在すると仮定した場合のシミュレーション結果を図 3 に示す。この場合も、PL 強度は、励起光強度が高い極限では、表面固定電荷の量に無関係に励起光強度に比例し、励起光強度が低くなるにしたがい、表面固定電荷の影響を強く反映して、比例関係からのずれを生じるようになる。一方、 N_{SS0} が小さい良好な表面の場合には、図 4 のように表面固定電荷の影響がほとんど見られなくなる。

これらの結果は、表面準位密度が大きな表面で、励起光強度が低いときには表面準位による表面フェルミ準位のピンニングや表面固定電荷により、表面にバンドの曲がりが生じ空乏層が存在しているが、励起光強度が高くなると、表面付近で光励起される高密度なキャリアにより、表面準位電荷や表面固定電荷が遮蔽されて、表面がフラットバンドに近づくことに対応していると解

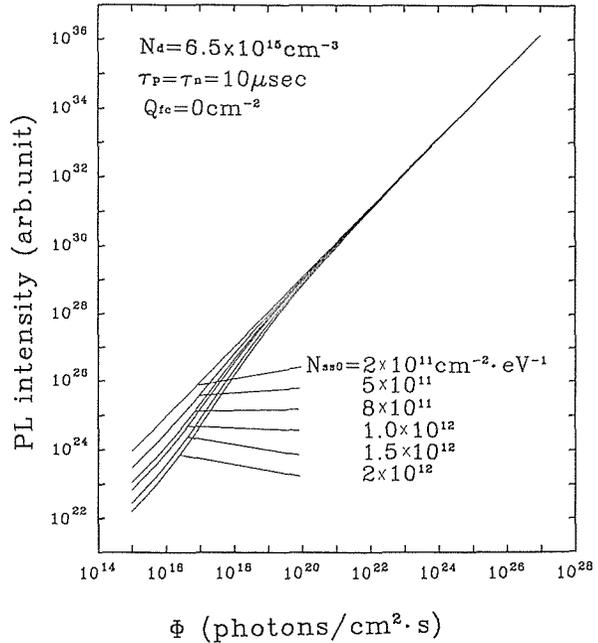


図 2 界面準位を仮定したシミュレーション

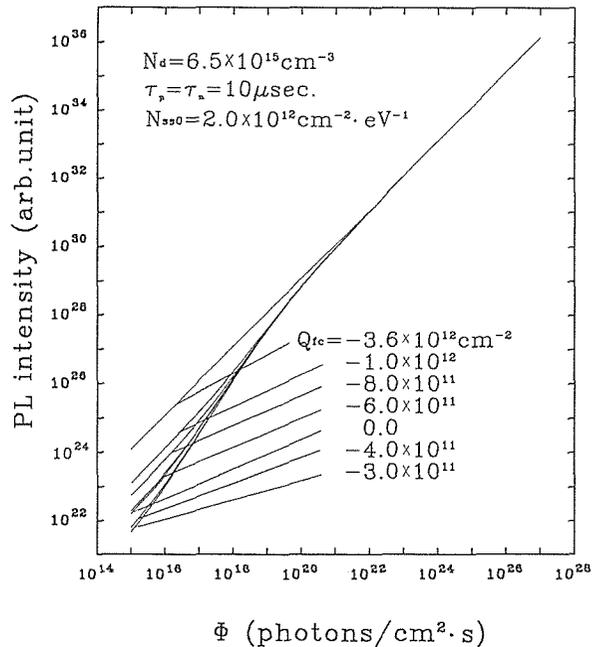


図 3 表面固定電荷を仮定したシミュレーション

積でき、界面準位密度の低い良好な表面では、比例関係が広範囲で保たれることを示している。これらのことを反映して、図5に示すように、実効表面再結合速度 (S_{eff}) は励起光強度に強く依存し、これが PL 強度の変化を引き起こしていると解釈できる。

3. MBE-Si 超薄膜による InGaAs 表面不活性化の評価

(1) 試料の作製法

まず、通常の MBE 装置により、 n^+ InP 基板 (100) を As_4 圧下で酸化膜除去した後、基板温度 470°C で、基板に格子整合する $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ を $1\ \mu\text{m}$ 程度成長する。ドーパントには Si を使用し、ドーピング濃度は $5 \times 10^{15} \sim 6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ とした。InGaAs 成長後、MBE チャンバ内で、As を十分に排気し、As を照射せずに基板温度 250°C で $10\ \text{\AA}$ 程度の Si 層を形成する。その後ただちに、試料を超高真空搬送室を介して、光 CVD チャンバに搬送する。CVD チャンバ内で、室温で O_2 に曝した後、ArF エキシマレーザ ($193\ \text{nm}$) を励起光源とする光 CVD 法により基板温度 250°C で SiO_2 膜の形成を行う。材料ガスには、 SiH_4 (Ar 希釈 10%) と N_2O を用いた。また、比較試料として、同様のプロセスで InGaAs 上に直接 SiO_2 を堆積した試料も作製した。本研究では、図6の様に、MBE, 光 CVD, XPS の各装置が超高真空に保たれた搬送用チャンバでつながれており、試料の形成および XPS 法による評価は一度も大気に曝すことなく行われた。

(2) XPS 法による評価

InGaAs 上に SiO_2 を $15\ \text{\AA}$ 程度堆積した後の Si 超薄膜のある場合と無い場合の比較結果を図7に示す。それぞれ、成長直後の InGaAs 清浄面から得られる $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{As}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ の各光

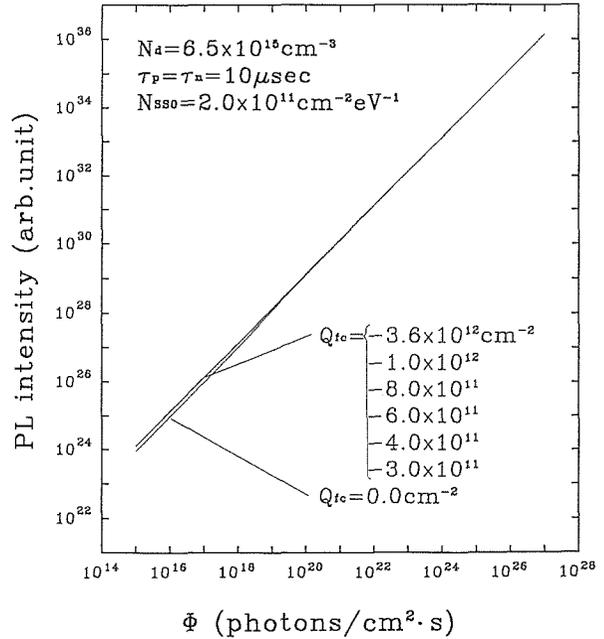


図4 界面準位が小さい場合のシミュレーション

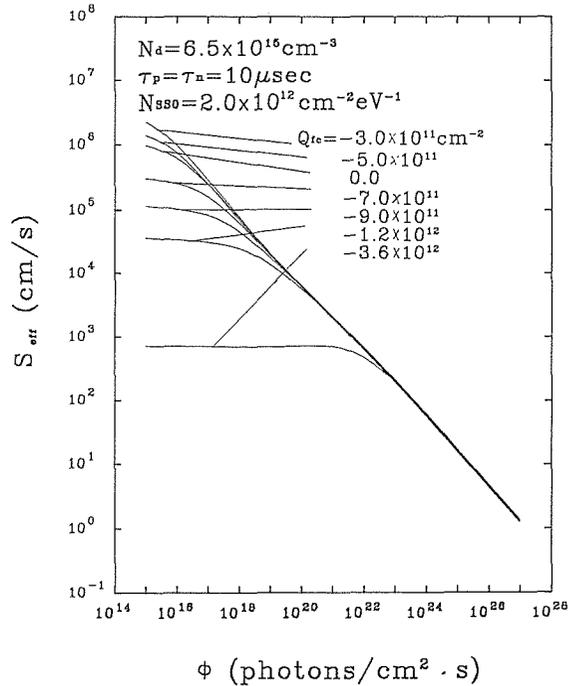


図5 S_{eff} の励起光強度依存性

電子スペクトルとの比較から、Si 超薄膜のある場合には、InGaAs 表面はほとんど酸化されないが、Si 超薄膜が無い場合には InGaAs 表面の Ga が選択的に酸化されることが示された。また、図 8 に示すように、SiO₂ 堆積後の Si2p スペクトルの観測結果から、Si 超薄膜は、SiO₂ 堆積の際にそのほとんどが酸化され、SiO₂ に変化していることがわかる。これらの結果から、Si 超薄膜は SiO₂ 堆積の際に InGaAs 表面の酸化を防ぐ保護膜としても働いていると理解される。

(3) フォトルミネセンス法による評価

図 9 に、Si 超薄膜のある場合と無い場合についてバンド端 PL 強度の励起光強度依存性の測定結果を示す。測定は、励起光源として用いた Ar イオンレーザ ($\lambda=514.5 \text{ nm}$) の出力を変化させながら、室温で行った。励起光強度はパワーメータにより決定し、光検出には液体窒素で冷却した InAs フォトディテクタを用いている。このように、Si 超薄膜があるものの PL 強度は、無いものにくらべて、強度が強く、しかも励起光強度に比例している。さらに、両者の PL 強度の励起光強

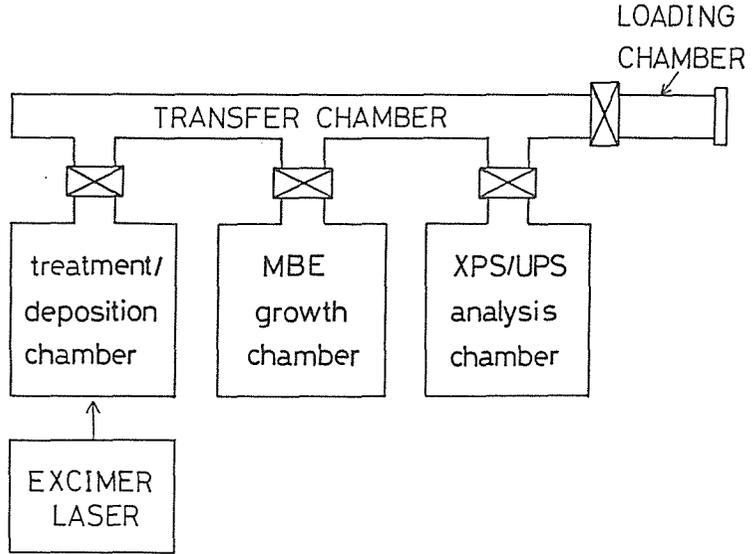


図 6 試料形成に用いた装置

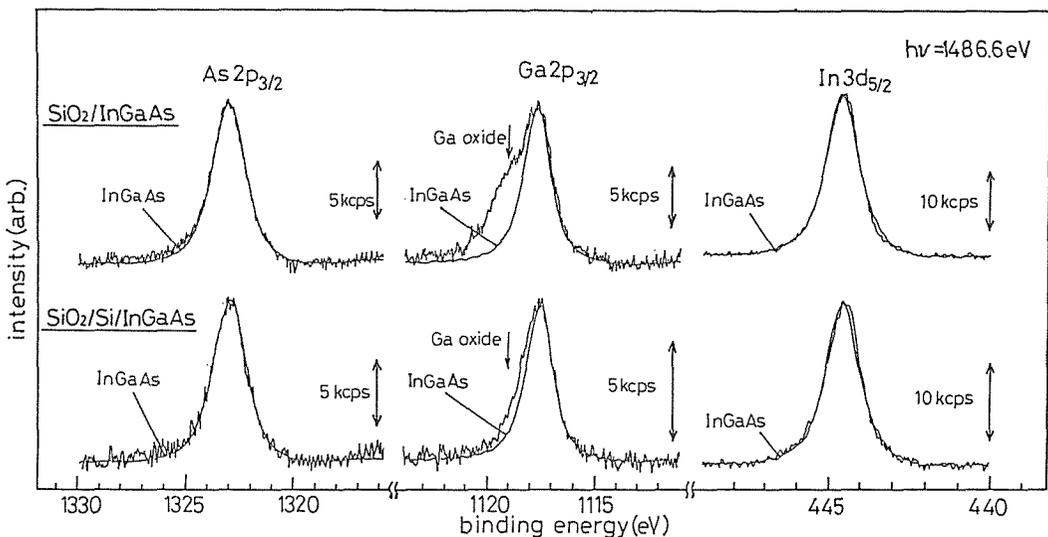


図 7 XPS による表面不活性化膜の評価

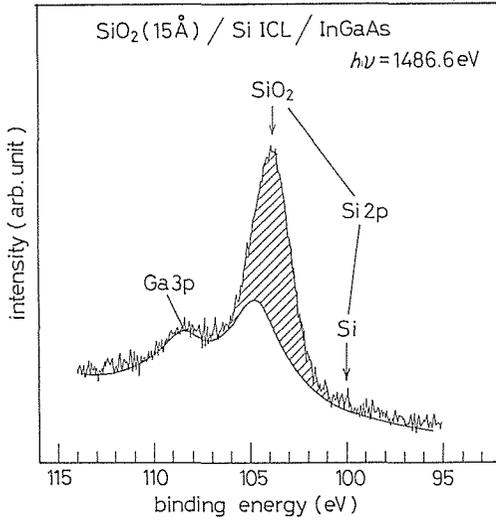


図 8 SiO₂ 形成後の Si2p の様子

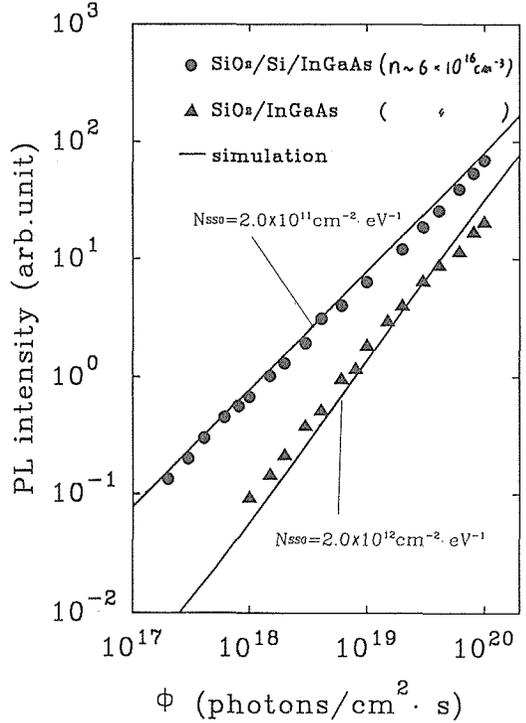


図 9 SiO₂/InGaAs, SiO₂/Si/InGaAs の

PL 法による評価

度依存性は、別途 C-V 測定で得られた N_{SS} 分布, Si 超薄膜がある場合には $N_{SS0} = 2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$, 無い場合には $N_{SS0} = 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ を仮定したシミュレーション結果とよい一致を示した。

4. (NH₄)₂S_x 処理された InGaAs 表面の評価

(1) (NH₄)₂S_x 処理の方法

InGaAs 表面を磷酸系溶液 (H₃PO₄ : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 38) で 1 分間程度エッチングし, 超純水で洗浄した後, N₂ ガスで乾燥し (NH₄)₂S_x 溶液 (硫黄 6%) に 2 ~ 3 時間浸す。その後, 溶液から試料を取り出し, 超純水によるリンスあるいは高速スピノフにより, 表面にある余分な (NH₄)₂S_x を取り除く。

(2) フォトルミネセンス法による評価

図 10 に n 型 InGaAs ($n = 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) の処理前の PL 強度を 1 としたときの, 処理後の相対強度と時間経過に対する PL 強度の変化を測定した結果を示す。励起光強度は, $2 \times 10^{18} \text{ (photons/cm}^2 \cdot \text{s)}$ とした。このように,

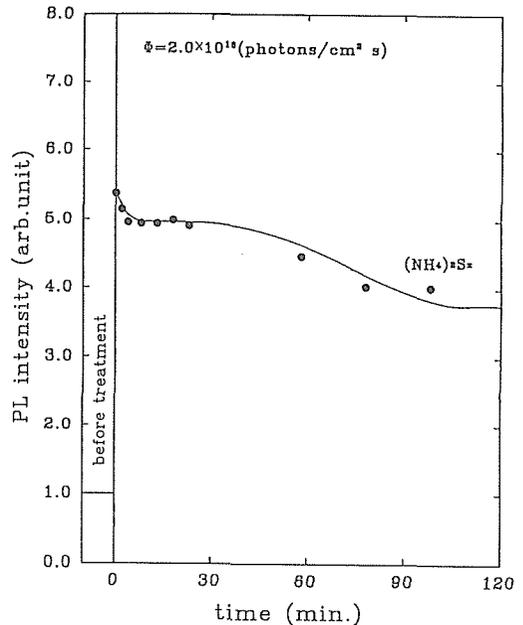
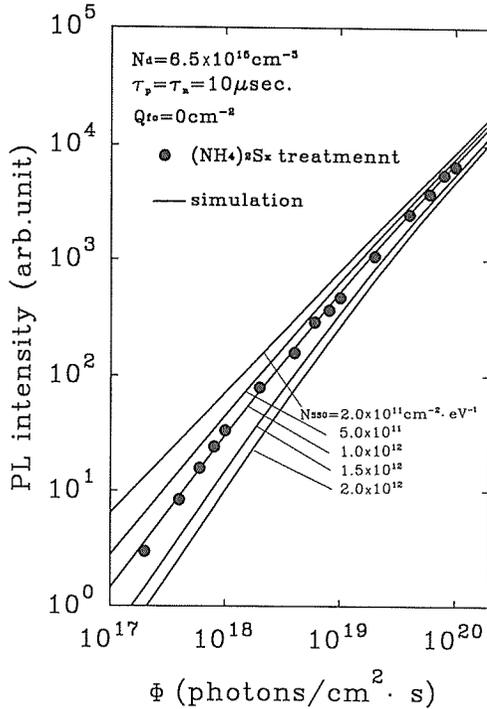
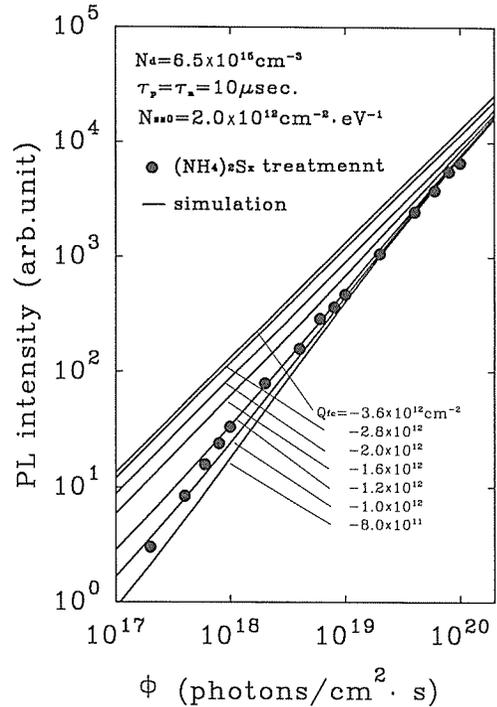


図 10 (NH₄)₂S_x 処理された InGaAs の PL 強度

図11 (NH₄)₂S_x処理の界面準位に対する効果図12 (NH₄)₂S_x処理の表面固定電荷に対する効果

PL強度は処理前に比べ、処理後は5倍程度増加するが、時間がけいかするに従いPL強度は減少しており、(NH₄)₂S_x処理された表面が不安定であることを示唆している。一方、SiO₂あるいはSi超薄膜で表面不活性化された試料のPL強度の経時変化はなかった、また、PL強度の励起光強度依存性(図11)は、比例関係から大きくずれていて、依然としてInGaAs表面には高密度な表面準位が存在していることを示唆している。いろいろな表面準位密度を仮定したシミュレーション結果(図11)と、表面固定電荷を仮定したシミュレーション結果(図12)との対応から、PL強度の増大は、表面準位が大幅に低減(N_{ss0}が $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 以下)したためではなく、表面固定電荷の発生と表面準位密度の若干の低減で説明される。

5. まとめ

コンピュータシミュレーションおよび実験結果から、バンド端PL強度の励起光強度依存性により表面準位や表面固定電荷に関する情報を非破壊・非接触に取り出し得ることが示された。InGaAs表面の不活性化を目的に、光CVD法によるSiO₂層を表面に直接形成した場合には、InGaAs表面のGaの選択的酸化が確認された。一方、超薄膜Si界面制御層を挿入し、SiO₂膜を堆積した場合にはInGaAs表面の酸化はほとんど起こらず、Si界面制御層はInGaAs表面の酸化を防ぐ効果があることが明らかになった。また、PL法による評価結果からも、超薄膜Si界面制御層による表面不活性化の有効性が明らかになった。さらに、PL法による評価から、(NH₄)₂S_x処理されたInGaAsのバンド端PL強度の増大は、表面準位が大幅に低減し良好な表面が得られたのではなく、表面での負の固定電荷の発生や表面準位の若干の低減で説明された。

- 1) H. Hasegawa, presented at 1st Int. conf. on InP and Rel. Comp. for Advanced Electronics and Optical Devices (Mar. 1988 Norman, Oklahoma).
- 2) S. D. Offsey, J. M. Woodall, A. C. Warren, P. D. Kirchner, T. I. Chappell and G. D. Pettit, Appl. Phys. Lett. , 50(1986)475.
- 3) C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bishoff and R. Bhat, Appl. Phys. Lett. , 51(1987)33.
- 4) N. Yoshida, K. Mizuguchi, T. Murotani and K. Fujikawa, Extended Abstracts 1986 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (1986, Tokyo, Japan)p. 133.
- 5) H. Hasegawa, T. Saitoh, S. Konishi H. Ishii, and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L2177.
- 6) J. F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. , 27(1988)L1331.
- 7) H. Hasegawa and H. Ohno, J. Vac. Sci. Technol. , B4(1986)1130.
- 8) E. Ikeda, H. Hasegawa, S. Ohtuka and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. , 27(1988)180