

GaAs表面の硫化物処理効果とその表面の観察

南 日 康 夫

筑波大学物質工学系 〒305 つくば市天王台

(1996年4月12日受理)

Sulfide-treated Surfaces of GaAs

Yasuo NANNICHI

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tennoudai, Tsukuba 305

(Received April 12, 1996)

GaAsは、未だに制御しきれていない材料である。Siと比べると、残留不純物は多く高濃度である。さらにストイキオメトリのずれのために、空格子点や格子間原子あるいは逆格子位置原子などの構造点欠陥が、多い上に、互いに反応して複合体を形成する。この材料の表面は、謎であった。酸素も含め、多くの金属の付着に際し、表面のフェルミ準位は、ほぼ同じ位置にピンングされた。(多)硫化アンモニウム溶液による表面処理は、表面(界面)での欠陥密度を減少させることによって、この束縛をほどこした。鍵は、硫黄原子の膜が、酸素をはじめとする他の原子をGaAsから隔離することにあった。硫黄が、GaAsと結合する原子と形態は、多相であり、さらに詳しく表面を観察するとその超構造は多段階(マルチステージ)的に変化する。この多段階的变化が、実的にどのような意義があるかは疑問であるが、理論的には面白い問題を提示している。硫黄による表面処理は、湿式・乾式で実行でき、実用には有用であり、幅広い応用分野が開けている。また程度の差はあるが、他のIII-V族化合物半導体と他のカルコゲン分子の間でも、類似の効果が見られている。

は し が き

数多い半導体の中には、表面(処理)を非常に気にするものと、そうでないものがある。固体増幅器のアイデアは、1925年のリリエンフェルトの表面伝導度変調応用の米国特許が最初である。しかし、これは現代の最先端技術をもってしても働かない代物である。選択された材料では、必要な界面特性が得られないからである。第二次大戦後、ベル研究所は固体増幅器の実現にチャレンジし、Geの点接触型から接合型トランジスタの発明へと続いたが、電界効果トランジスタ(FET)は失敗を重ねた。より難物だった材料Siとその熱酸化膜の組み合わせが彼らを救った。1960年に良質な界面と保護膜が同時に得られ、今日のLSIの出発点となった。

Siに続いて期待されていたGaAsなどのIII-V族化合物半導体(以下GaAs類と略)では、バルク欠陥はもとより、表面(界面)欠陥の制御に今も手こずっており、20年前とあまり変わっていない¹⁾。しかし硫黄による表面処理は²⁾、初めて表面(界面)欠陥密度の低減をもたらした

たことで、画期的なことであった^{3,4)}。

GaAs類のバルク結晶の研究も長い歴史を持つが、GeやSiと異なり残留不純物を除去しきれないうえに、欠陥相互の反応により多種の複合体欠陥が生成されるために、多くの欠陥レベルの正体は、はっきりしていない。表面欠陥の一部にこのバルク欠陥もあるとおもわれる。硫黄処理で改善される部分は、それ以外の部分であろう。

簡単な硫黄処理が何故有効なのかを理解することは、表面欠陥の謎を部分的に解く鍵となったが、表面の構造の変化が我々に大きなヒントを与えてくれた。ここではその歴史的な全体像の説明につとめたい。

1. GaAsとその表面

最初GaAsに期待されたことは、高い電子移動度による高速性と、直接型半導体としての高効率発光である。その後、伝導帯間遷移に基づくガン効果や、整合性の良い(Ga・Al)Asヘテロ接合の実現、高い量子効率の光電子面などで、新分野を開拓した。

一方で、なかなか制御しきれないショットキー接合と

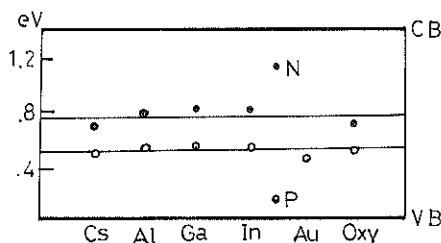


Fig. 1 Surface potential is unchanged with various metals on N(closed circle) and P(open circle) GaAs⁹.

オーミック接触, いろいろな場面での特性劣化が浮かび上がってきた。しかし, 何しろどのような欠陥がどれだけ存在するかのデータの無いまま, 手探りで進んで来ているといっても過言ではない。

GaAsで, 良い特性のMOS(金属/酸化膜/半導体)構造が得られないので, 代わりにMES(金属/半導体)FETが作られ, ショットキー障壁が利用されている。理想的には半導体と種々の金属のショットキー接合の障壁高さ(バンド曲がり)は, 金属の仕事関数に大きく依存して変化するはずである。しかし, スタンフォード大のスパイサーらは1960年以来GaAs類の光電子スペクトラム(PES)を測定し, 実際はその依存性がないことを示した(Fig. 1)⁹。彼らはその説明として, 表面に吸着した原子が, 組成原子を吸い出して, 表面(あるいは界面)付近で禁制帯中に深い準位を持つ空格子を生成し, フェルミ準位をそこに固定(ピンング)し, バンドを曲げるためであるとした。もしこの説が正しいとなると, 表面欠陥は表面特有のものというよりは, むしろバルク性の欠陥に基づくことになる。

彼のグループのたゆみない技術改良の歴史を持つ一連の実験データは, それなりの説得性を有していた。超高真空中でうまく劈開されたと思われる表面*ではピンングされていないが, 原子がちょっとでも表面に吸着すると, バンドの曲がりが発生することも報告している。

また直接型半導体であることの多いGaAs類では, 発光特性は重要である。フォトルミネッセンスの測定中に, 発光強度の劣化が観測された。当時ベル研究所の林らが, バンド幅のより広い(Ga・Al)Asヘテロ接合の窓を通して, 界面付近からの発光特性を測ったところ, 劣化が見られなかったことが, それ以後のヘテロ接合の研究に大きなインパクトを与えた。表面での発光強度の劣化は, 後になって, 光励起によって表面から内部に向かって進

む酸化が原因であることが確かめられている。

空气中に放置されたGaAs表面が, 自然酸化膜で覆われるのはSiの場合と同様である。この自然酸化膜が, エピタキシャル結晶成長に際して望ましくないことは, 自明のことである。半導体レーザの急激な劣化で問題になったことであるが, エピタキシャル結晶成長のGaAsでは, しばしば基板との界面で, 多くの転位が発生する。この傾向は, (Ga・Al)As基板上にGaAsを成長させた場合に, 顕著に見られる。逆にGaAs基板上に(Ga・Al)Asを成長させた場合には, 発生転位はあまり見られない。このことは, 界面の吸着酸素に起因するものであり, (Ga・Al)As系半導体レーザの信頼性解決の鍵となった**。

ヘテロ結晶界面で, 格子常数の違いもあって構造欠陥(空格子点/格子間原子あるいは逆格子点原子)も多く存在するといわれているが, これについても勿論どんなものが, どのような形でどれだけの密度で存在するかについて, 知見と実験データは皆無である。半導体レーザの急激な劣化に際し転位の正の上昇運動によりGaAsの余剰面の形成がみられる。それにはIII族とV族の原子が同数個参集しなければならない。それらがどこかに存在した(格子間)原子が転位の周りに寄ってくると考えるよりは, 少なくとも一方の原子のフレンケル欠陥が転位で発生し, 原子は吸収され空格子点は拡散して散逸する考えた方が納得しやすい。半導体レーザの早い劣化の問題は, 既に技術的には解決済みであるとして片づけられているが, 本当の理解は得られないで, 推測のままに残されている⁹。

以上述べたように, GaAsなどでは表面や界面では, 酸素やバルクの構造欠陥に関連すると思われる深い準位が存在し, それらがデバイスの特性を左右し, さらに劣化の原因となっていた。

2. 硫黄による表面処理

2.1 研究のきっかけ

私自身, 半導体の欠陥に本格的に興味を持ったのは, 半導体レーザの劣化の問題がきっかけである。爾来, バルク・表面の欠陥の研究は, あまりにも不明のことが多いまま残されていると認識していた。

ある時, GaAsの光化学洗浄処理法の論文を見かけて, 当時院生の太井川氏に追試してもらったが, これは本質的ではないと結論された。しばらくすると, Na₂S水溶液による処理法の発表があった。その報告によると, 接

*スパイサーによれば, 劈開面の平滑性は, 光学顕微鏡以上の仔細な観察をしなかった。バンド曲がりのない特性を示した表面はまれに得られただけなので, 今後の興味深い研究課題として残されている。

**NECの佐久間勇氏の実験結果であり, 半導体レーザの急激な劣化の問題を, 技術的に解決するのに役立った。

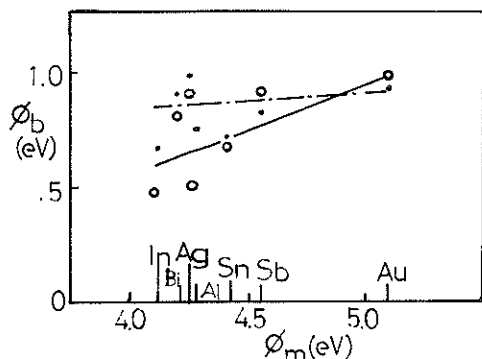


Fig. 2 Barrier heights of M/GaAs Schottky with various metals of different work functions without (broken line) and with sulfur treatment (solid line).

合トランジスタの電流増倍率が改善され、フォトルミネッセンス強度の劣化が抑えられる。しかしその処理効果は、水洗によって完全に失われる。すなわちこの効果は、表面に堆積した Na_2S 膜の電気双極子によってバンドが表面で曲げられることによって、表面準位のキャリア捕獲断面積が変化したのであって、欠陥密度が減少したのではなかった。しかも、その堆積膜は不均一であり、水溶性・潮解性があるため、処理効果の永続性は期待できなかった⁶⁾。

ついでながら、これに類似のものとしては、Cs-Oの堆積膜が、GaAs表面でバンドを曲げて、光電子の脱出を容易にし量子効率を改善する、いわゆる負の電子親和力効果が知られている。

Na_2S 処理効化の興味ある報告に接した時、我々はSiのMOS構造での Na^+ イオンの挙動を思い起こし、アルカリ金属を含まない硫化物を追求し、当時院生だった樊氏が、過剰の硫黄を含む $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ($x > 1$) で最良の効果が得られると結論した。実験のすべり出しは順調で、それまでだれも出せなかった“ショットキー接合の障壁高さと金属の仕事関数との相関性”を実現した³⁾ (Fig. 2)。MOSの界面トラップ密度が、それまでよりも3桁低い 10^{10}cm^{-2} 台に近いものも得られた。

蒸気圧の高い硫黄は、超高真空装置を汚染するので、嫌われ者であった。周囲に気兼ねしながらオージェ電子分光 (AES) 測定を行い、硫化アンモニウム溶液処理によって表面の酸素が激減していることを知った。幸いにも、硫化物を手掛けていた東大の小間教授の低速電子エネルギー損失分光 (LEELS) 装置を、大井川氏が夏休みの数日間だけ使うことができた。そのデータは、処理表面で酸素によって乱されていないGaAs結晶の特徴を示していた³⁾。ジャックポットを当てたと感じたのはこのときである。

Na_2S とは効果が一見類似のように思えるが、処理表面での吸着酸素の減少と処理効果に耐水性がある点で、断然硫化アンモニウムのほうが優れており、処理表面は明らかに異なっていた。急いでいろいろな電気特性を測定し、表面/界面での欠陥密度が実際に減少しているとの確信を持つことができた。また我々の処理表面では、電子回折像やオージェ電子スペクトルが熱処理で変化することもわかってきた⁶⁾。

この硫黄処理によって表面でどのような変化が起きているのか、また何故に効果的なのかなどの解明を急速に進めるために、いろいろな研究者に、この問題点の重要性を理解して頂き、短時間に強力な共同研究網ができたのは本当に運が良かったと今も感謝している。

まず高エネ研の宮原氏に、NTT (現在東大) の尾嶋氏を紹介してもらい、しかも運よく待つ間もなく光電子分光 (PES) のデータが次々と得られた。理研の青野氏とは、イオン散乱分光 (CAICISS) の共同研究で表面原子の種類と位置をきめることができた。本学の重川氏と同道して、東北大学の桜井氏を訪ね、走査トンネル顕微鏡 (STM) による表面観察の共同研究もお願いし、どこでも嫌われ者の硫黄を気にしない超高真空への自信に感銘した。なかなか手こずったが、まずSe処理面が、そのうちにS処理面も見えるようになってきた。このようにして表面の構造とその変化が次第に明らかになってきた。本質的なことと、副次的なことの差もわかってきた。以下述べることは、多面的な観察に基づいた現時点での結論である。

2.2 処理表面のモデル

室温の硫化アンモニウム溶液にGaAsを数秒間浸すだけで処理効果は現れるが (Fig. 3)、より確実にするためには、10分以上浸す。処理液の硫黄飽和度と温度、さらに結晶面で大きく異なるが、GaAs表面はエッチされる。取り出した表面に付着した液滴をきれいな圧搾気体で吹き飛ばす。処理表面には、以下に述べる4つの状態 (相) があり、持続的効果を得るためには、③の状態を保つことが必要である⁶⁾。

① GaAs表面および表面付近に存在した欠陥層がエッチされる。電子回折の観察から、この表面は、通常の化学エッチされた面よりも平滑である。また、この際Gaが選択的にエッチされ、残されたAsの結合手がSで終端される。さらにその上に過剰のS分子が堆積し、酸素の吸着は妨げられる。処理表面は黄色みがかっている。

② 試料を真空中に入れると硫黄は昇華し、黄色みは次第に薄れる。Fig. 4に示すPESの解析から⁶⁾、以下のことが明らかとなった。最初はS-S結合が多く存在し、残留硫黄分子がある。同時にAs-S結合が見られる。この時

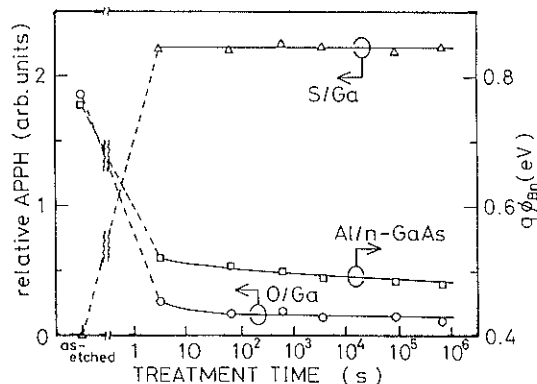


Fig. 3 Changes in the AES signals of S and O (left scale), and that in Schottky barrier height of Al/n-GaAs (left scale) with the treatment time.

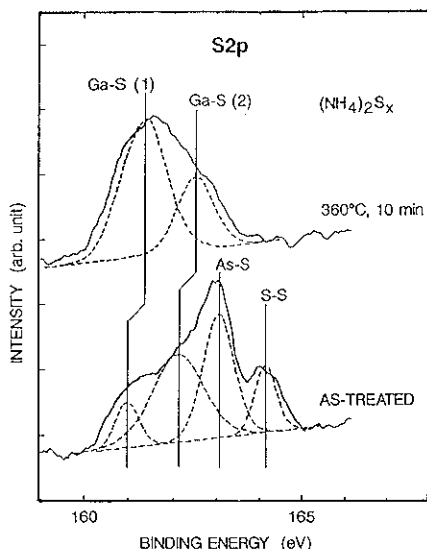


Fig. 4 PES signals for S-S, As-S, Ga-S (1) and Ga-S (2) before (lower curves) and after (upper curves) heat treatment at 360 °C.

点でGa-S結合も微弱ながら観測される。また(111) Ga面でも、As-S結合が多いことから、エッチ後の面はAs過剰であるといえよう。

③ある遷移温度(約250°C)以上で熱処理した表面では、それまであったS-S結合とAs-S結合は消滅し、代わって、より安定なGa-S結合が主力となり、S原子層が表面全体を覆う。このS原子層が、他の原子特に酸素の吸着を阻止することによって、安定した硫黄処理効果を与えると結論された。

また、STMの観察によると、この熱処理によって表面は更に平滑になる⁸⁾(Fig. 5)。熱処理温度を少しずつ昇温すると、表面の超構造が発生し、変化することがわかった(Fig. 6)。後に述べるようにこの変化は多段階(マルチステージ)で、S原子の表面被覆率と関連がある。

④更にある脱離温度(>500°C)以上に加熱すると、Ga-S結合は急激に減少し、やがてSの信号は消滅する。この脱離温度は、結晶面で異なり、(111) A・(100)・(111) B面の順に高くなり、Sをつなぎ止めている結合手の数との関連がみられる。

さらに、その後のいろいろな半導体と処理元素の組み合わせの観察から、上記の被覆原子層の表面での形態と効果は、大筋としてGaAs類全体に共通していることであり、またS以外のカルコゲン元素Se, Teでも類似の効果があることがわかってきた。

勿論、効果の程度の違いは存在する。例えば、②相から③相への遷移温度、あるいは③相でのステージ間の遷移温度、さらに④相の脱着温度はそれぞれの条件で異なっている。また、水や酸素との強い反応性を持つAl成分比の高い(AI・Ga)Asでは、水を含まないキシレン溶媒などを使用し、酸素を遮断しなければならないなどの留意が必要である。

これまで述べた簡単なモデルでは、構成要素とその結合状態がわかっただけであり、もっとはっきりした構造を明らかにしたいが、実は様々の実験的制約から、デー

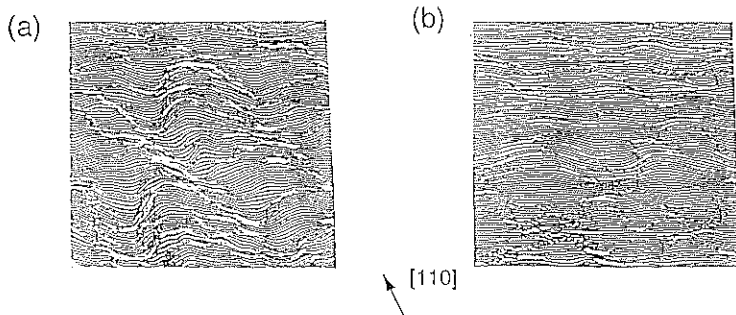


Fig. 5 (a) A rough surface of Stage 2 of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs is (b) smoothed at Stage 3 after heat treatment at 400 °C for 15min. Scanned area is 10 nm × 10 nm.

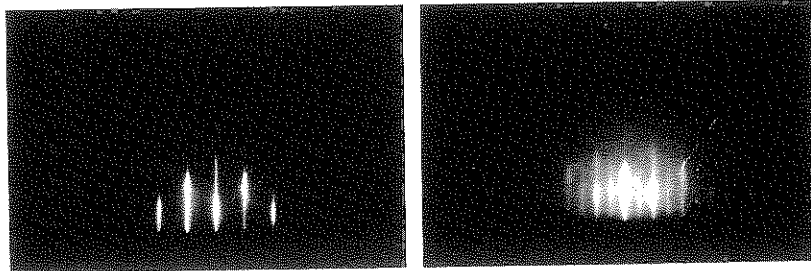


Fig. 6 Surface structure in RHEED change of Se/GaAs changes from a) 1×1 to b) 1×2 after heat treatment at 360°C .

タは完全ではない。すなわち、制御された一つの材料ないし試料で様々な実験を行い、全体像が得られたのではなく、制約の為やむなくそれらを代えて実験している。SとSe、あるいはGaAs類の中では、効果と形態が類似なのでこのようなものだろうと示しているだけで、隙間の埋まっていないモザイク像であることを認識している。そのうちに、実験上の制約が解けたときに、改めて再検討していただければ幸いである。

3. S処理表面の構造

3.1 S/GaAs (111)

X線の定在波を用いて、原子間距離を正確に測定し、(111) A面と(111) B面での、Sの正確な位置をきめた⁹⁾。A面では、表面のGa原子に吸着しその一本の結合手の長さは $2.49 \text{ \AA}$ 、またB面では表面に存在すべきAsのサイトにありその3本の結合手の長さとして $2.34 \text{ \AA}$ の値を得た (Fig. 7)。因みに、バルクのGa-As bond長は、 $2.44 \text{ \AA}$ である。

この結果は、PESのデータからの結合エネルギーの大小の評価、あるいはA面でのSの脱離温度 (586°C) が、B面のそれ (618°C) よりも、低いことも符合する。またLEEDの観察で 1×1 パターン以外は観察されないことから(111)面内でのSの移動はないと思われる。

3.2 S/InAs (001)

CAICISSは、表面付近での原子の種類とサイト、さらにはサイトのずれも検知できる有用な測定法である。しかし残念なことに、原子質量が近接しているために、S/GaAsの組み合わせでは信号を分離できないことが危惧されたので、GaAsの代わりにInAsを使用した。GaAsの(001)面では、②から③に移るときに電子回折像が 1×1 から 1×2 に変化し、同じ現象がInAsでもみられる。さらに、ショットキー障壁の変化やPESのデータも類似であることを確かめた。

ただ一つ気がかりだったことは、InAsは処理液のエッチング速度がGaAsよりも数十倍早いし、より低い脱離

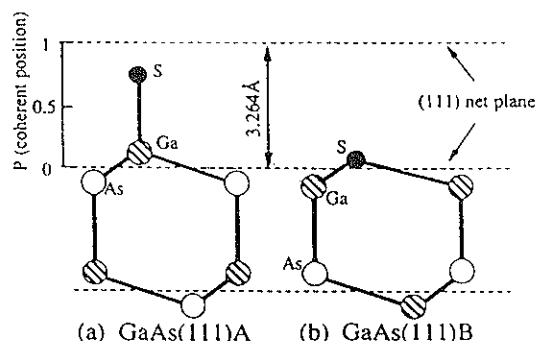


Fig. 7 Exact plane position, hence the bond length is determined by X-ray Standing Wave measurements.

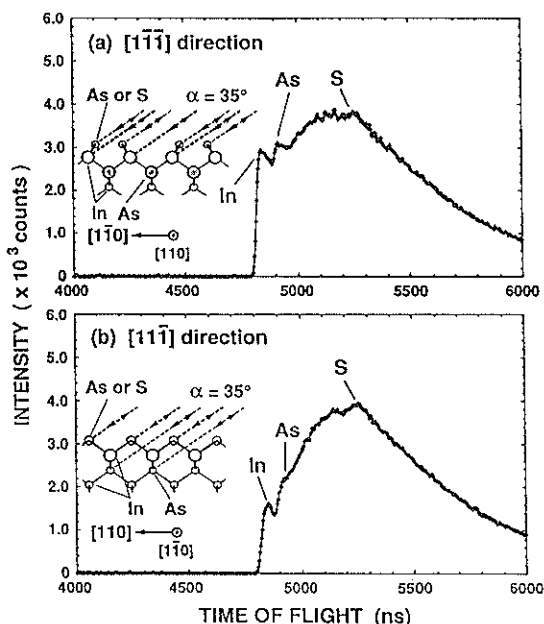


Fig. 8 Atomic sites and drift in the position are deduced by use of CAICISS data.

温度を持つことであった。

この材料で得られた結論は、遷移温度と脱離温度の差があまり無いので、GaAsで得られた表面のS単原子層の存在がはっきりしなかったことである。すなわちデータからいえることは、Sは第1層だけではなく、内部のAsをも、一部置換しているようである¹⁰⁾ (Fig. 8)。

3.3 Se/GaAs (001)

当時GaAsの表面をSTMで観察する試みは、多くの研究者の努力にも拘わらず成功していなかった。我々は、その原因が表面の酸素かも知れないと漠然と考えていたので、S/GaAs面なら簡単に見れるのではないかと期待した。S/GaAs (001) 面は、電子回折像が安定してはっきり見えるし、成功間違いなしと確信していたが、実際は期待はずれの失敗だった。

表面のS原子が思ったほど安定ではなく、動き回るからかと思った。試料を低温にするか、より動きにくい原子を使うことを考えた。手近に低温STMはなかったので、Seを使って初めてSTMで超構造を観察に成功した¹¹⁾ (Fig. 9)。Se/GaAs (111) A面では、 2×1 , 4×1 , 2×3 , 4×3 , 4×1 などの複雑な超構造マルチステージの変化が観察された。

我々があれほど苦労したS/GaAsの表面像は、その後多くの研究者の努力によって、今ではきれいな像が得られるようになっていく^{12~14)}。さらに、より複雑な 2×6 の構造も報告されている¹⁵⁾。S原子膜の安定性は、相によって異なったが、同相内のステージ間でどのような差異があるのかについては、今後の問題として残っている。

おわりに

実用的な面からいえば、硫化物処理法は簡単で、湿

式・乾式の双方が用いられ、しかもいろいろな場面で有用である。しかし、酸素・光・熱などの外的刺激に対して、完全強固ではないので、更なる保護処理が不可欠である。

学術的には、表面欠陥の本質を、部分的ながら明らかにしてくれた。複雑な超構造のマルチステージは、理論家および実験家に恰好の問題を提供している。

謝 辞

文中にあげた以外にも謝辞を申さなければならない方々は、ちょっと数えただけで数十名に達する。ここで、この問題に興味を持った方々も含めて深く感謝いたします。

また、重川氏には写真のお世話になりました。

文 献

- 1) 南日康夫：応用物理 **46**, 558, (1977).
- 2) 大井川治宏, 樊 甲法, 南日康夫, 重川秀美：表面科学 **11**, 469 (1990).
- 3) J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1331 (1988).
- 4) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi and A. Koma: Ext. Abstr. SSDM, Tokyo, 263 (1988).
- 5) W. Spicer and I. Lindau: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1422 (1979).
- 6) Y. Nannichi, J. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2367 (1988).
- 7) H. Sugawara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa and Y. Nannichi: J. Appl. Phys. **69**, 4349 (1991).
- 8) M. Yoshimura, R. Shiota, A. Kuroki, N. Ara, M. Kageshima, H. Shigekawa, H. Oigawa, Y. Nannichi, Y. Saito and A. Kawazu: Hyomen Kagaku, **8**, 931 (1990).
- 9) M. Sugiyama, S. Maeyama, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi and H. Hashizume: Appl. Phys. Lett. **60**, 3247 (1992).
- 10) M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L786 (1991).
- 11) H. Shigekawa, T. Hashizume, H. Oigawa, K. Motai, Y. Mera, Y. Nannichi and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett. **59**, 2986 (1991).
- 12) N. Yokoi, H. Andoh and M. Takai: Appl. Phys. Lett. **64**, 2578 (1994).
- 13) 谷本文, 横山春喜, 篠原正典, 井上直久：表面科学, **15**, 288. (1994).
- 14) 太田昌弘, 上山仁司, 菅原康弘, 森田清三：応用物理 **64**, 583 (1995).
- 15) S. Tsukamoto and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1185 (1994).

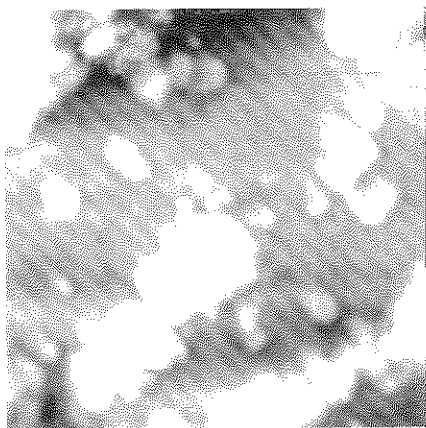


Fig. 9 First successful STM image of Se/GaAs. $V_s = -2.0$ V, $I_s = 20$ pA, $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$.