

氏名	まつ した こう いち 松 下 浩 一
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 7 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 53 年 3 月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 博士課程前期 2 年の課程修了
学位論文題目	化合物半導体のプラズマ・アシステド ・エピタキシー
論文審査委員	東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 佐藤 徳芳 東北大学教授 宮本 信雄 東北大学助教授 針生 尚

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

半導体デバイスの微細化，集積回路の多機能化のためにプロセスの低温化が必要とされ，結晶の低温エピタキシャル成長技術の開発が望まれている。本研究では，低温エピタキシャル成長法として，プラズマ・アシステド・エピタキシー (Plasma-Assisted Epitaxy ; PAE) 法¹⁾を取り上げ，プラズマが薄膜成長に及ぼす効果を明らかにするとともに，半導体デバイスに応用できるエピタキシャル膜を得る成長条件を見いだすことを目的として研究を行った。

第 2 章 プラズマ・アシステド・エピタキシー法

エピタキシャル成長の低温化には，表面泳動を促進するための運動エネルギーと化学反応を促進するための内部エネルギー，表面清浄化のためのエネルギーが，同時に基板表面に供給されることが望ましい。このことから，それを実現するための付加エネルギーとしてはプラズマを利用することが，また，原料供給法としては原料の分解反応が結晶成長を律速しない固体原料の抵抗加熱による供給法が PAE 法の特徴を明らかにするため有効であると考え，水素プラズマを付加する PAE 装置の設計・製作を行い化合物半導体の低温エピタキシャル成長に用いることとした。

第3章 PAE法におけるプラズマの状態

弱電離状態のプラズマを発生させるために印加する高周波電力の変化に伴う電子温度、電子密度、プラズマと基板との間にかかる電位 (V_p) 等の変化をプローブ法によって実測し、特に V_p が 20~30 V と表面泳動の促進のための運動エネルギーの付与にとって望ましい値であることを確認した。また、発光分光分析法により励起された Ga からの発光を観測し、その強度が Ga の供給量を増すと共に増加することから、固体から供給された Ga も内部エネルギーの高められた励起状態となっていることが分かった。

第4章 PAE法による薄膜の成長と評価

図1に、アルゴンプラズマを用いて成長させた GaAs 膜と GaAs 基板との界面及びプラズマを用いないで成長させた GaAs 膜と

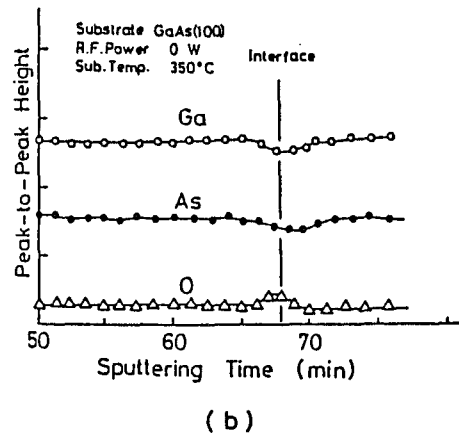
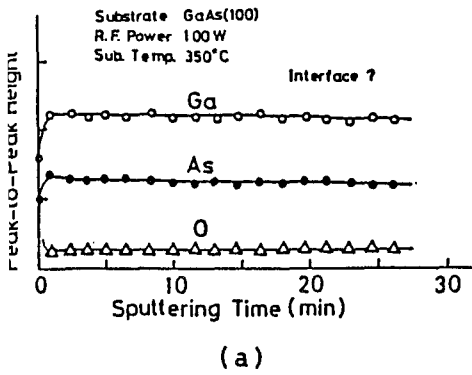


図1 GaAs 基板上に成長した GaAs 膜の界面付近の深さ方向組成分布 (オージェ電子分光分析法による) 薄膜成長時に (a) プラズマ印加 (b) プラズマなし

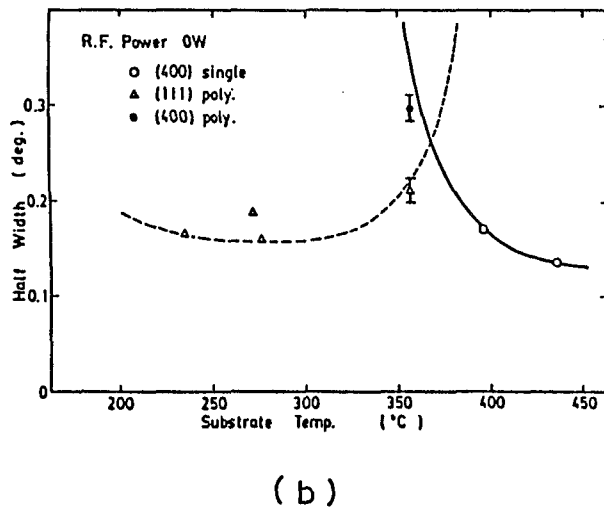
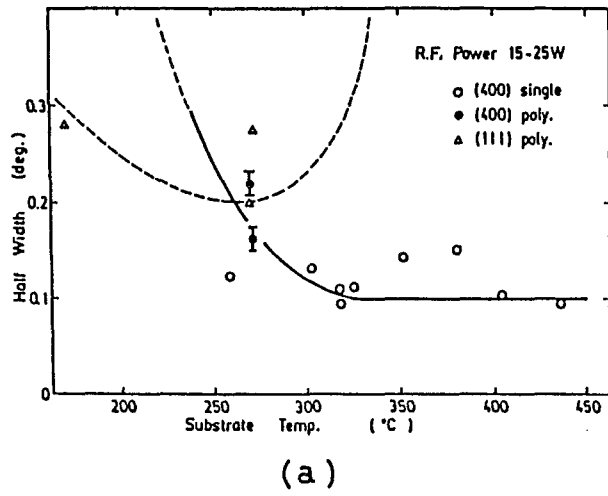


図2 GaAs 基板上に成長させた ZnSe 薄膜の X 線回折線の半値幅の基板温度依存性 薄膜成長時に (a) プラズマ印加 (b) プラズマなし

GaAs 基板との界面のオージェ電子分光分析法による深さ方向組成分布を示す。プラズマを用いることにより、エピタキシャル成長の低温化に大きな影響を及ぼす界面の清浄化、すなわち、プラズマクリーニングが、350°C程度の低温で可能であることが確認された。²⁾

図2に、GaAs 基板上に水素プラズマを用いて成長させたZnSe膜のX線回折線の半値幅の基板温度依存性を示す。(a)がプラズマクリーニングをした後に20W程度の水素プラズマ中で成長させた場合であり、(b)がプラズマクリーニングをした後にプラズマを印加しないで成長させた場合の値である。プラズマを印加しない場合には350°C程度まで多結晶であるのに対して、プラズマを印加した場合には250°Cにおいて単結晶が得られており、水素プラズマ中でのPAE法により、成長速度を低下させずに100°C程度低温でエピタキシャル成長可能である。³⁾

表1に、半絶縁性GaAs基板上に堆積させたPAEGaAs膜及びGaSb膜の電気的特性を示す。単体の放電ガスとしてアルゴンと水素を検討した結果、水素プラズマ中の成長によって、初めて半導体デバイスに応用できる程度のエピタキシャル成長膜の低温成長が可能となった。これは、主に励起水素原子の持つ化学的な作用によるものと考えられる。⁴⁾

図3に、基板温度を440°C、415°C、390°C、370°C一定として水素プラズマを用いてPAE法で成長させたGaSb膜の移動度の印加高周波電力依存性を示す。表面のプラズマクリーニングは、印加高周波電力が0Wの際にも行っている。この図から、

- 1) 基板温度一定の条件では、それぞれの基板温度において移動度を最大にする高周波電力の最適値が存在し、低い温度では、水素プラズマを印加することにより、しない場合より良質のGaSb薄膜が形成されている。
- 2) その移動度を最大にする高周波電力の最適値は、基板温度の低下と共に高電力側に移る。

表1 PAE法により半絶縁性GaAs基板上に堆積させたGaAs薄膜及びGaSb薄膜の電気的特性

成長薄膜	放電ガス	不純物	伝導形	キャリア密度 (cm^{-3})	Hall移動度 (cm^2/Vsec)
GaAs	Ar	non	p	$> 10^{16}$	-
		Sn	n	$10^{16} \sim 10^{18}$	90
		C	p*	$10^{17} \sim 10^{18}$	900
	H ₂	non	n	3×10^{17}	3500
GaSb	Ar	non	p	$10^{17} \sim 10^{18}$	430
		Te	n	$10^{18} \sim 10^{19}$	700
	H ₂	non	p	6×10^{16}	750
		C	p*	$10^{18} \sim 10^{20}$	110

** : annealed at 850°C for 30 min in H₂

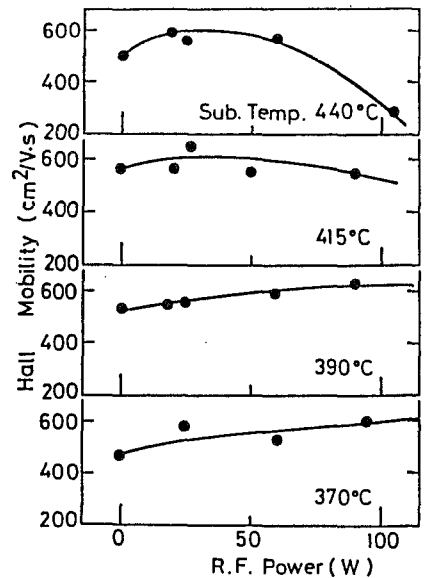


図3 水素プラズマを用いたPAE法で半絶縁性GaAs基板上に成長したGaSb膜の移動度の基板温度、印加高周波電力依存性

という傾向が見られる。このような結果は、水素プラズマによる清浄化効果と共に、成長面での原子の表面泳動の促進効果によって説明される。

第5章 デバイス及び積層構造の製作

本方法の特徴の1つである不純物の高いドーピング効率を生かす試みの1つとして、Teを高濃度にドーピングしたGaAs層の生成を行い、電子濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $900 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の n^+ GaAs膜を得た。⁵⁾

また、格子不整合率の大きな組み合わせとして、GaSbをGaAs基板上に390°Cで成長させてヘテロ接合ダイオードを製作し、ホモダイオードと比較して暗電流を格段に減少させることができることを示した。図4に、その外部量子効率の分光特性を示す。6Vの逆バイアス時で波長 $0.9 \mu\text{m}$ において9.7%、 $1.55 \mu\text{m}$ において2.5%程度の外部量子効率を得られており、大きな格子不整合にもかかわらず、空乏層とキャリアの拡散長の和が $1 \mu\text{m}$ 以上であるとして予想した外部量子効率の $1/6 \sim 1/10$ 程度の光応答が得られている。

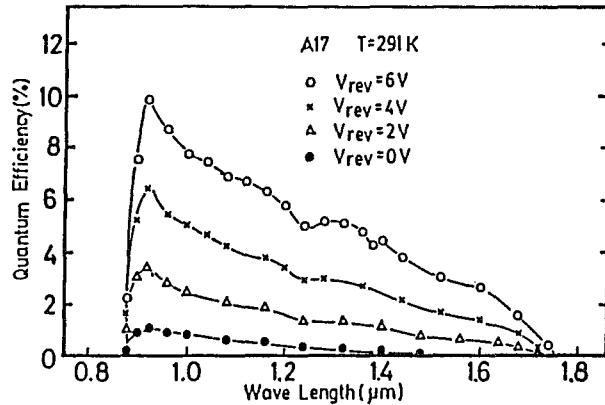


図4 水素プラズマを用いたPAE法で成長したGaSbを用いたn-GaAs/p-GaSbヘテロ接合ダイオードの光応答分光特性

さらに、GaSb/AlSb積層構造やGaAs/ZnSe/GaAs3層構造の製作の結果からみて、プラズマによる基板損傷は無視でき、PAE法は半導体積層構造の低温エピタキシャル成長法として有望であることが分かった。

第6章 結論

PAE法による、デバイス応用が可能な化合物半導体エピタキシャル結晶の低温成長が可能であることが実証され、これは界面の清浄化、励起原子の化学的効果、原子の表面泳動の促進によるものである。放電ガスとしては、水素が良いが、成長膜の電氣的・光学的特性の向上のためには、プラズマの状態等の成長条件を物質により最適化する必要がある。

参考文献

- 1) K. Takenaka, T. Hariu and Y. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, Suppl. 19-2, pp183-186, 1980, (Proc. of the 1st Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan, 1979)
- 2) 松下浩一, 佐藤泰史, 針生 尚, 柴田幸男, 真空, 第27巻, 第7号, pp 569-580, 1984.

- 3) H. Sato, O. Osada, K. Matsushita, T. Hariu and Y. Shibata, *Vacuum*, Vol. 36, No. 1-3, pp133-137, 1986.
- 4) K. Matsushita, T. Sato, Y. Sato, Y. Sugiyama, T. Hariu and Y. Shibata *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol. ED-31, No. 8, pp1092-1096, 1984.
- 5) K. Matsushita, Y. Sugiyama, S. Igarashi, T. Hariu and Y. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 22, No. 9, ppL602-L604, 1983.

審 査 結 果 の 要 旨

半導体デバイスの高性能化，高集積化や新材料物性の創出を可能とする制御された材料組成，微細構造の実現のためには低温プロセスの開発が要求され，特に，化合物半導体では構成元素の熱的，化学的性質が異なるので，その成長過程を十分制御できる低温エピタキシャル成長技術の確立が強く望まれる。

著者は上記の観点に立ち，プラズマ中で構成元素の内部エネルギーと運動エネルギーの両者が高められることを利用する成長法，すなわちプラズマ・アシストド・エピタキシー (PAE) 法の研究を行い，デバイスにも用い得る程度のエピタキシャル膜の低温成長が可能であることを実証した。本論文はその研究の成果をまとめたもので，全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では，低温エピタキシャル成長に対するPAE法の効果を考察し，それを実証するための原料供給法や成長条件についての検討，更にPAE装置の設計，製作を行った結果を述べている。

第3章では，PAE装置におけるプラズマ状態のプローブ法，発光分光分析法による測定結果を述べている。ここで，供給元素が励起状態となっていること，及び基板に対するプラズマポテンシャルは20～30Vであり，これによるイオンの運動エネルギーは成長面における原子の表面泳動を促進するのに役立つが，イオン衝撃による損傷はもたらさない程度で，低温成長に効果的なプラズマ状態の形成されることを明らかにしている。

第4章では，まず基板と成長層の界面のオーージェ分析によってPAE法では基板表面の酸化膜が除去され清浄化が行われていることを確かめ，これが低温エピタキシャル成長を可能にする1つの要因であるとしている。次に放電ガスとして水素を用いることにより電氣的，光学的特性のよい成長膜が得られること，プラズマ発生のための高周波電力には最適値があり，これは基板温度の上昇と共に低下すること等を見出しているが，これらは重要な知見である。

第5章では，以上の結果に基づきGaSb/GaAsヘテロ接合ダイオード，GaSb/AlSb及びGaAs/ZnSe/GaAsの積層構造を作成し，熱膨張係数等が異なる化合物半導体積層構造の低温形成にPAE法が有利であることを示している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は，水素ガスプラズマを用いる成長により他のエピタキシャル成長法によるものと同程度の特徴をもつエピタキシャル膜が，物質により異なるが，従来の方法より100℃程度低温で，成長速度を低下させずに成長可能であることを示したもので，電子材料工学，半導体工学に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。