

分子線エピタキシー法による。

GaAs 透過型光電面の研究

昭和56年3月

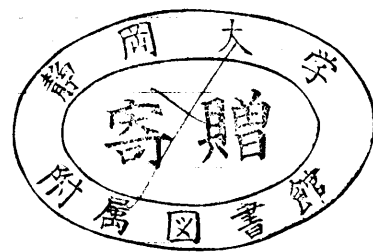
静岡大学図書

指導教官 萩野 奥 教授

静岡大学大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

知念 幸 勇



緒 言

本論文は分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて、近赤外から可視光領域にわたり光感度を有するGaAs透過型光電面を作製するための基礎研究に関する報告である。

従来の光電面に比較して負の電子親和力 (NEA) 状態にしたGaAs結晶表面からの光電子放出は高い量子効率と狭まいエネルギー分布特性を示すことから高感度・高分解能のイメージングデバイスへの応用が期待されている。

イメージングデバイスの応用に対して、電子光学系 (集束・増幅装置) を組み込む構造上透過型光電面が必要とされる。透過型光電面を作製する上で重要なことは光励起電子拡散長程度の薄い膜厚を有するGaAs単結晶膜を得ることである。一般的な方法はGaP等の半透明基板上にGaAsをヘテロエピタキシャル成長させる方法である。これまでのLPE法やCVD法においては成長膜厚の制御性、均一性などに対してまだ問題が残っている。

本研究ではこの分野において始めて分子線エピタキシー法を導入しGaP / GaAs構造の透過型光電面を作製した。分子線エピタキシー法は運動論的結晶成長法であるため従来の結晶成長法に比較し、膜厚制御性、均一性、組成制御性などの点で多くの有利な特徴を有している。しかも結晶成長雰囲気が高真空状態にあるため、表面分析に用いられた分析法で結晶成長状態の分析と制御が“そ

の場”で行なえる。このような分子線エピタキシー法は極めて清浄な雰囲気を要求する光電面の作成と分析評価にとって最も適した手段であるといえる。しかしながら具体的に光電面への応用研究がなされてきた報告がないため、明らかにされていない問題が多い。従って本研究ではGaP / GaAs構造透過型光電面を作製する過程で以下の諸点について実験的理論的検討を行なった。

(1) GaP基板上に成長したGaAs膜の結晶構造、内部組成、表面構造についての分析。

(2) GaAsへのアクセプト添加不純物の選択と添加法についての検討。

(3) GaP / GaAs光電面の光電子放出特性の検討。

(4) 分子線強度分布の問題点と解決法の検討。

(5) 傾斜組成を有する混晶膜の成長。

以上の研究は透過型光電面の研究のみならず、分子線エピタキシー法の他の分野への応用領域まで新しい知見を与えるものである。

緒言

目次

第1章 総論 1

1.1 半導体表面 1

1.2 NEA (Negative Electron Affinity) 2

1.3 NEA 透過型光電面 3

1.4 参考文献 5

第2章 III-V 族化合物半導体透過型光電面 7

2.1 はじめに 7

2.2 透過型光電面の構造と作成法 8

2.3 透過型光電面の歴史と現状 10

2.4 GaAs 透過型光電面の解析 14

2.5 参考文献 25

第3章 分子線エピタキシー (MBE) 法 27

3.1 はじめに 27

3.2 MBE の原理 28

3.3 MBE の歴史と現状 35

3.4 参考文献 39

第4章 MBE 分子線源の改良 48

4.1 はじめに 48

4.2 分子線源の諸特性 49

4.3	測定実験結果	57
4.4	マルチホールオリフィス分子線源	68
4.5	傾斜オリフィスからの分子線	74
4.6	参考文献	79

第5章 MBE法によるGaP / GaAs透過型 光電面の試作

5.1	はじめに	80
5.2	MBE装置	82
5.3	分子線源	86
5.4	Zn ⁺ イオンドーピング装置	92
5.5	GaAs膜の成長	103
5.6	MBE GaAs膜の評価	137
5.7	参考文献	165

第6章 GaP / GaAs透過型光電面の光電子 放出分光特性

6.1	はじめに	167
6.2	光電子放出測定装置	168
6.3	量子効率の測定	175
6.4	参考文献	187

第7章 BeドーピングGaAs膜の成長

7.1	はじめに	188
-----	------	-----

7. 2	MBE GaAs膜へのBeドーピングと GaP/GaAs 光電面光電子放出 “その場”測定	189
------	---	-----

7.	参考文献	203
----	------	-----

第8章	Graded GaAs _{1-x} P _x	204
-----	---	-----

8. 1	はじめに	204
------	------	-----

8. 2	Graded GaAsP 成長	209
------	-----------------	-----

8. 3	参考文献	215
------	------	-----

第9章	結論	216
-----	----	-----

9. 1	はじめに	216
------	------	-----

9. 2	本研究の成果	218
------	--------	-----

9. 3	今後の課題と展望	222
------	----------	-----

	謝 辞	223
--	-----	-----

付 録 A	7056/SiO ₂ /GaAs透過型光電面	224
-------	-----------------------------------	-----

A. 1	はじめに	224
------	------	-----

A. 2	7056/GaAs 熱圧着	225
------	---------------	-----

A. 3	電解エッチング法によるGaAsの薄膜化	231
------	---------------------	-----

A. 4	7056/SiO ₂ /GaAs 透過型光電面の 量子効率	236
------	---	-----

A. 5	参考文献	247
------	------	-----

第1章

総論

1-1

半導体表面

表面研究の歴史において 1947 年の Badeen, Schockley, Brattin による半導体表面上の局在準位を理論的・実験的に研究した成果がトランジスタの発明とつながったことはよく知られている。また 1957 年の Law, Meigs, 1960 年の Ligenza による Ge, Si 半導体表面の酸化機構の研究は MOS 素子, LSI 技術の発展の礎となった。

半導体表面研究の中には半導体/半導体, 半導体/金属, 半導体/誘電体, 半導体/真空などの界面研究があり, それは界面での電子ポテンシャル, 電子密度分布, 局在準位の特異な現象を対象とするものである。表面・界面における電子現象を応用することが今日の半導体研究の主要な課題であり, Ideal な結晶表面や界面を得る試みと Real な表面や界面の研究が精力的に行なわれている。

電子・光子・イオン等を取り出したり制御することは測定技術であると同時に情報(通信), エネルギーの制御手段でもある。半導体表面に光子を入射し電子を放出させる光電変換現象は光情報を電子的に処理できることから古くから研究されている研究対象である。

1-2 NEA (Negative Electron Affinity)

半導体/金属を用いた実用的光電面の研究は1930年の Campbell, Koller, Borner, 浅尾らの Ag-O-Cs 光電面に始まり, 1936年の Görtlich による Sb-Cs モノアルカリ光電面, 1939年の Sommer による Bi-O-Ag-Cs , 同じく 1955年の Sb-K-Na-Cs のマルチアルカリ光電面の研究と続いている。

1965年に Scheer と Van Larr により 劈開 GaAs 結晶表面を Cs で活性化した場合に $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 内部量子効率 55%, 外部量子効率 55% (ともに $h\nu = 3500 \text{ \AA}$) の高感度特性が観測され¹⁾, 半導体結晶表面近傍の電子親和力を実効的に負にすることができたことから負の電子親和力 (Negative Electron Affinity) 素子^{2~8)}は注目されるようになった。NEA の原理は電気力学的には陽電性の大きな Cs 原子吸着による双極子引力による電子の引き出しであり, ポテンシャルエネルギー的には半導体の伝導帯準位 真空準位の上にくるモデルで説明されている⁹⁾。

NEA 素子は高量子効率¹⁰⁾, 狭い電子放出エネルギー分布を示すことから冷陰極^{11~13)}, 自照度光, 赤外光検出用光電面¹⁴⁾に应用が期待されている。

1-3 NEA透過型光電面

NEA光電面をイメージングデバイス¹⁵⁾へ応用する際には Fig. 1.1 に示すようにNEA表面とは反対の方向から光情報(イメージ)を入射させる透過モードが要求される。

イメージングデバイスの限界感度は光電面の量子効率と装置能力によつて決まるが、現用のデバイスは前者によつて制限されている。とくに低照度・不可視光用のイメージングデバイスに対して可視光から近赤外までの領域で高感度・高分解能が期待できるGaAs₂NEA透過型光電面^{16,17)}の実用化が久しく切望されている。その一例はFig. 1.2 のようなイメージインテンシファイヤである。光電面から放出電子をMCP (Micro channel Plate)などの二次電子増幅装置で 10^6 倍程度に増幅し螢光面で結像したりT.V Cameraで撮像する構造になつており、光電面は透過型でなければならない。また二次電子増倍装置(TSE dynode)も透過型NEA素子で作製できる^{6,18)}。

NEA透過型光電面はイメージング・デバイスの他に光通信用受光素子にも応用できる。NEAの限界波長領域まではGaInAs 混晶の組成比を制御して作製できる。また光ファイバーの最小損失波長帯に対してもCs⁺/Ag/GaInAs構造を用いて電子親和力をField Assist 効果^{19~21)}で小さくすることによつて応用可能となる。またVLSI用一括転写装置光電面のような超高解像度素子へも応用できる。

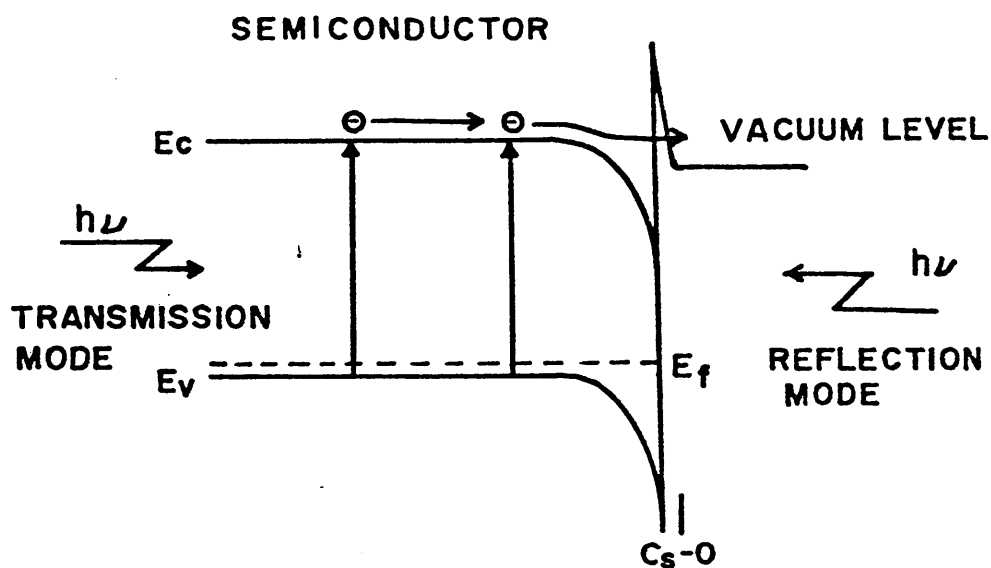


Fig.1.1. NEA 状態にある半導体のバンドモデル

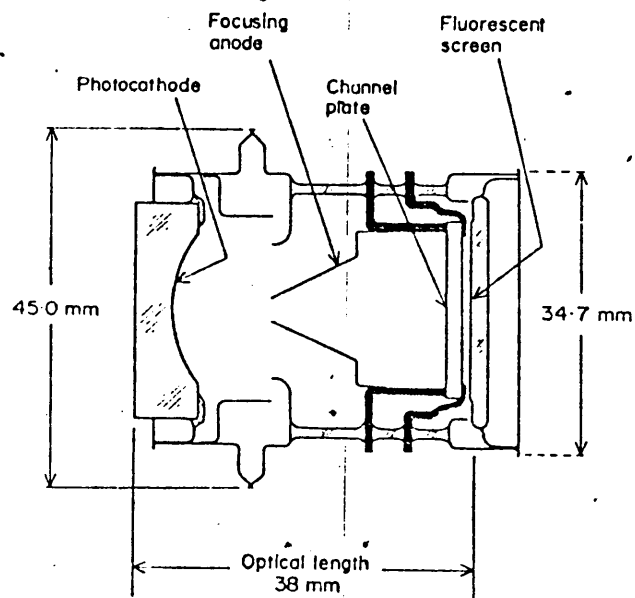


Fig. 1. Basic mechanical design of the channel-plate image intensifier.

Fig.1.2. イメージ・インテンシファイヤの構造

第1章の参考文献

1. J. J. Scheer and J. Van Laar, Solid State Commu., Vol. 3, 189 (1965)
2. G. A. Allen, Acta Electronica, 16, 3, 229 (1973)
3. R. L. Bell, "Negative Electron Affinity Devices" Monographs in Electrical and Electronic Engineering (P. Hammond, D. Walsh ed.) Oxford University Press, 1 (1973)
4. R. L. Bell, and W. E. Spicer, Pro. IEEE, Vol. 58, No. 11, 1788 (1970)
5. L. W. James, J. L. Moll, and W. E. Spicer, Symp. on GaAs, 34 (1968)
6. 萩野実, 助川徳三, テレビジョン学会誌, Vol. 32, No. 8, 670 (1978)
7. 萩野実, 助川徳三, 静岡大学電子工学研究所研究報告, Vol. 9, No. 2, 53 (1974)
8. H. R. Zwickler, "Topics in Applied Physics" (R. J. Keyes ed.) Springer Verlag Heidelberg Press, New York, Vol. 19, 149 (1977)
9. J. V. Laar, Acta. Electronica Vol. 16, No. 3, 215 (1973)
10. G. H. Olsen, D. J. Szostak, T. J. Zamerowski, and M. Ettenberg, J. Appl. Phys. Vol. 48, No. 3, 1007 (1977)
11. H. Kan, T. Nakamura, H. Katsuno, M. Hagino, and T. Sukegawa, IEEE. ED, Vol. ED-26, No. 11, 1759 (1979)

12. H. Kan, T. Nakamura, H. Katsuno, M. Hagino, and T. Sukegawa, Appl. Phys. Lett. 34(9) 545 (1979)
13. T. Sukegawa, H. Kan, T. Nakamura, H. Katsuno and M. Hagino, J. Appl. Phys. 50(5) 3780 (1979)
14. R. V. Martinell, D. G. Fisher, Proc. IEEE. Vol. 62, No. 10, 1339 (1974)
15. P. E. Gregory, J. S. Escher, S. B. Hyder, Y. M. Hwang and G. A. Antypas, J. Vac. Sci. Technol. 15 (4) 1483 (1978)
16. 樋渡 三男, 他, "不可視情報の画像化
テレビジョン学会編, 昭晃堂, 昭和54, 6, 30
17. 前田 敬二, 他, "光電変換デバイス", コロナ社, 昭和50.
18. C. Piaget, P. Guittand, J. P. André and P. Saget, Inst. phys. Conf. Ser., No. 24, (5), 266 (1974)
19. J. S. Escher, R. L. Bell, P. E. Gregory, S. B. Hyder, T. J. Maloney, G. A. Antypas; IEEE. ED, Vol. ED-27, No. 7, 1244 (1980)
20. P. E. Gregory, J. S. Escher, R. R. Saxena, and S. B. Hyder, Appl. Phys. Lett. 36(8) 639 (1980)
21. J. E. Escher, P. E. Gregory, G. A. Antypas, R. Sankaran, and Y. M. Hwang, J. Appl. Phys. Vol. 49, No. 1, 447 (1978)
22. A. L. Musatov, and V. L. Korotkikh, Sov. phys. Solid State, 20(3) 427 (1978)

第2章 III-V族化合物半導体透過型光電面

2-1 はじめに

透過型光電面を作製する方法は大別して(1)単結晶を導くして自己保持型にする, (2)半透明基板上に結晶膜を成長する, の2通りである。しかし前者は研磨, エッチング技術上の問題と取り扱い上の難しさがありほとんど取り組まれていない。従って主要なアプローチは後者に沿って行なわれており, エピタキシャル成長技術が重要な作製手段となつていふ。透過型光電面の場合には(1)光吸収過程が指数関数的変化を示す, (2)電子励起過程は光吸収長 $L_a = 1/\alpha(h\nu)$ ($\alpha(h\nu)$: 吸収係数) 領域で行なわれ, 励起電子は半透明基板との界面で最も多い, (3)励起電子は界面での再結合中心により矢れやすい, (4)励起電子が放出面まで到達する割合は結晶膜厚と少数キャリア拡散長によって決まり, などの要因があり反射型光電面の設計指針とは大きく異なる。従ってエピタキシャル成長膜は界面再結合中心が少なく少数キャリア拡散長が長い結晶でなければならぬが, 光電子脱出確率を高めるための高濃度のアクセプタ-添加は拡散長を減少させるので両者は相容れない。また透過型光電面の性能は最短波長光の量子効率で決まる。なぜなら界面の再結合中心と少数キャリア拡散長の影響が最も強くあらわれるからである。

2-2 透過型光電面の構造と作製法

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaAs}$ ^{1,2)}

半透明基板としてサファイヤ (Al_2O_3) を用い, その上に CVD (chemical Vapor Deposition) 法で GaAs を成長する。 Al_2O_3 は六方晶系 ($L_a = 3.18 \text{ \AA}$, $L_c = 5.16 \text{ \AA}$) であるため GaAs との格子定数や熱膨張係数の差異が小さくないため良質の GaAs 成長膜は得にくい。しかし禁制帯幅が 3.5 eV と大きいため 3550 Å までの紫外光を透過させるなど窓側材料としては理想的である。SO S (Silicon on Sapphire) 技術が完成の域に達していきこれから技術的に可能性はあるといえる。

(2) GaP / GaAs ³⁾

GaP と GaAs は同一結晶構造であり CVD 法や LPE (Liquid Phase Epitaxy) 法でエピタキシャル成長が十分可能である。格子不整合は 3.5%, 熱膨張係数差異は 7% である。この差異の影響を小さくするため GaAsP ⁴⁾, GaAlAs ^{5,7)}, GaInP ⁶⁾_{n,8)} などの Buffer 層を単一組成比あるいは Graded 組成で成長させる場合が多い。Buffer 層をはさむと窓側透過光の短波長領域 6000 Å ~ 6700 Å で遮断される。

(3) 7056 / GaAlAs / GaAs^{9,10)}

GaAs / GaAlAs / GaAs / GaAlAs の多層成長を LPE 法で行ない、最上層の GaAlAs 側を CORNING 7056 ガラスに熱圧着させ、基板 GaAs と GaAlAs を $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, HF でそれぞれ選択エッチングする。7056 ガラスの熱膨張係数は AlAs と GaAs の値の中間にある。窓側の透過光の短波長側遮断波長は GaAlAs の組成比と厚さによつてきまる。熱圧着技術は公表されていない。

(4) GaAlAs / GaAs¹¹⁾

GaAs / GaAlAs / GaAs を LPE 法で成長し基板 GaAs を研磨、エッチングで除去する。GaAlAs の膜厚をかなり厚くするため Al の組成比を大きくしなければならない。

GaAs のエピタキシャル成長法としては MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)¹²⁾ 法, Grapho Epitaxy^{13,14)} 法, CLEFT (Cleavage of Lateral Epitaxial Film for Transfer)¹⁵⁾ 法, MBE 法などが今後透過型光電面への応用として注目されているがまだ報告は一例もない。

2-3 透過型光電面の歴史と現状

これまで報告されてきた透過型光電面の研究を表2.1に示す。報告された結果を (i) 構造：使用基板，中間層，GaAs電子放出層の厚さ，(ii) 成長法 (iii) 拡散長 (L_n)，脱出確率 (P)，界面再結合速度 (S_b)，(iv) 短波長側遮断波長 (λ)，量子効率 (Y_t)，感度 (S_t) でまとめた。(iii) は理論計算曲線と実験値曲線を比較して求めらしたパラメータで実験値ではない。 Y_t は最高値を示してあり，入射波長-量子効率のプロファイルは一樣ではない。従って Y_t は長波長側の量子効率と考えてよく，異種接合型の透過型光電面の性能を評価する短波長側遮断波長における量子効率は Y_t より小さい。 S_t は 2856 K の標準タングステンランプを光源とした場合のルーメン感度の値であり，量子効率プロファイルが異なるので Y_t とは必ずしも対応しない。光電面と光照射測定面積は公表されていないものが多い。光反射防止膜は 7056 系の構造のみに SiO_2 膜がコートされており他は特別な処理を施していない。 Cs-O による活性化法はほとんど報告されていない。以上の諸点を考慮しながら主な透過型光電面の特性について検討してみる。

(1)，(2) の Al_2O_3 基板を用いた構造は GaAs 膜の結晶品質が問題であり，2 eV の Y_t は 10^{-3} 程度である。

(3) の GaP / GaAs は GaAs / GaP (Un doped, 75 μm)

/ GaAs ($n: 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を CVD 法で作成し, GaP と GaAs 基板の界面相互拡散を行なうために As 圧下で 20°C 1hr の熱処理を行っており。GaAs 基板はその後研磨とエッチングで除去する。2eV での η は 1% 程度と低い。 L_n が $0.63 \mu\text{m}$ であることから量子効率 η は GaAs 層 ($1.1 \mu\text{m}$) の中間から表面領域で吸収された長波長領域の光によるものが支配的であるといえる。(4), (6), (7) は GaP (111B) 面基板を使用しているのは脱出確率が高いといわれる¹⁶⁾ GaAs (111B) 面を得るためである。他は GaP (100) 面を使用している。(4) と (6) の構造的差異はないが η と S_b に違いがでてくる。これは GaAs 層の成長プロセスの違いによると思われるが他の電気的特性は全く同じである。(7) は GaAs の As rich 条件成長膜が脱出確率を高くできることから電子放出層を CVD 法で成長させ、少数キャリア拡散長を長くできる LPE 法で Buffer 層を成長させたものである。このような成長法を Hybrid 成長法と名付けている。(8) と (9) は中間層を傾斜組成にして格子不整合の影響を緩和させて量子効率の改善を行なったものである。しかし S_b は両方とも同じである。電子加速電界の効果が考えられる。(10), (11) は SiO_2 反射防止膜が存在すること、封じ切り管での測定、1mm 中光セームを用いた測定(10)では一次元走査で $\pm 5\%$ の感度一様性を示している)などの特徴があり必ずしも η が高いとはいえない。

(12) は $\text{GaP} / \nabla \text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P} (x: 0 \rightarrow 0.53, \approx 10 \mu\text{m}) / \text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P} (x: 0.53, \approx 5 \mu\text{m}) / \text{GaAs} (n_A = 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}, 1 \mu\text{m})$ の構造で反射防止膜なしに η_t が 15% 以上の値を得ているが、短波長遮断波長が $0.67 \mu\text{m}$ と長いのが欠点であり使用範囲を制限することになる。

以上のように様々な構造の透過型光電面を紹介してきたが、それぞれ感度波長範囲が異なり一律的な評価は行えないのが現状である。また構造上の工夫（結晶方位、中間層の有無、中間層の組成比、成長法、膜厚）が優位性を十分に裏づけているとはいえない。従って今後の研究は近赤外への長波長領域に高量子効率を求めめるのか、可視光領域から近赤外領域まで一様な高量子効率を求めめるのかに大別して考えなければならぬであろう。前者は(12)の結果よりほぼ満足する成果を得ていると考えられる。後者は9056系が注目されるが Al_2O_3 基板でのエピタキシャル成長技術などの改善も考慮されなければならぬであろう。GaPは両方の中間の特性を示し界面の研究次第でどちらかに統一されていく構造であるといえる。大面積化などの制御性から考えてLPE法やCVD法の改善とともに他のエピタキシャル成長技術も検討していかなければならぬであろう。

表 2.1 これまで報告された主な透過型光電面

	sub	buffer	emitter	growth	Ln	P	Sb	λ	γ_t	St			Ref
			(μm)		(μm)		(cm/s)	(μm)	(%)	($\mu\text{A}/\text{lm}$)			
(1)	Al_2O_3			CVD	3.9			0.44	0.1	1	service electro	1969	2
(2)	Al_2O_3		2.5	CVD	0.3	0.09		0.62	0.5		stanford	1970	1
(3)	GaP		1,1	LPE	0.63	0.35	10^7	0.55	6-8	330	night-vision	1973	3
(4)	GaP (111B)	GaAlAs Al=0.9		LPE	1.5	0.33		0.55	7	400	Philips	1973	17
(5)	GaAlAs Al=0.8		5-10	LPE	5-8	0.17			6-7.5	340	ITT	1973	11
(6)	GaP (111B)	GaAlAs Al=0.9	2-3	LPE	1.5	0.33		0.55	10	620	Philips	1974	5
(7)	GaP (111B)	GaAlAs Al=0.3	0.5-1.5	LPE + CVD	1	0.26	10^5	0.6	6-7	321	Night-vision	1974	3
(8)	GaP	GaAsP P=0.42	0.5-1.5	CVD	0.2-.5	0.1-.5	∞	0.65	6-9	200-300	RCA	1974	7
(9)	GaP	∇ GaAsP	0.5-1.5	CVD	0.2-.8	0.5-.5	∞	0.65	8-11	300-350	RCA	1974	7
(10)	7056	GaAlAs Al=0.5	1.5	LPE	3		5×10^3	0.62	8	390	Varian	1975	9
(11)	7056	GaAlAs	2	LPE	3	0.337	1.0	0.4	15	900	Varian	1978	4
(12)	GaP	∇ InGaP +InGaP	1	LPE	2	0.38	1.0	0.67	15-18	740	RCA	1979	8
			GaAs										

2-4 GaAs 透過型光電面の解析

Ⅲ-V 族化合物半導体を透過型光電面に利用する場合、は主に基礎吸収端エネルギーを半導体の選択基準にする。すなわち可視領域から近赤外領域 ($\sim 9000 \text{ \AA}$) までの光に対して感度を有する光電面の作成には GaAs が用いられる。それよりも長波長領域に感度領域を拡げる必要があれば GaInAs 等が選ばれる。GaInAs のような禁制帯幅の小さい半導体において、電子親和力が GaAs よりも大きい¹⁸⁾ため、表面を NEA 状態にするには C_s , O の活性化と外部電界印加を必要とする。そのため光電面の作成方法、光電子放出特性などが GaAs 光電面とは異なり、動作モデルの解析法が単なる拡散方程式で記述できるものではない。しかしながら表面空乏層領域における伝導帯の曲がりの影響を脱出確率などの因子に組み込んでしまえば GaAs と同様な解析は行なえる。GaAs 光電面においても脱出確率の理論的解析はほとんど不可能であるが、ある任意の値を仮定して現象論的に光電子放出特性の解析を行なっているのが現状である。

それゆえ、Ⅲ-V 族半導体光電面を代表して GaAs 光電面について考えてみる。具体的には GaP / GaAs 透過型光電面の光電子放出特性について調べる。

Fig. 2 GaP 側から光を入射すると反射率 R_0, R_1, R_2 を有する界面で反射と透過による多重反射を経て、

GaAs内部で少数キャリアを励起する。このような二層構造における電子生成関数 $G(x)$ は^{1,20)} Y.Z. Liu, W.E. Spicerにより求められておりが光路モデルの取り方に問題があり正確ではない。

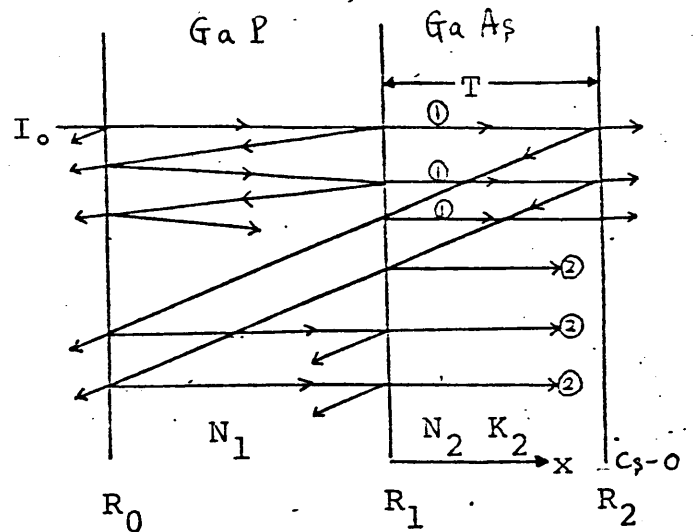


Fig. 2.1.

1)。

光路①によるGaAs内部での光強度は吸収係数を α とし

$$\sum_{\rightarrow} I_1 = I_0 (1-R_0)(1-R_1) \frac{1}{1-R_0 R_1} e^{-\alpha x} \quad (2-1)$$

となり、矢印は光路方向を示す。 $\sum_{\rightarrow} I_1$ が R_2 で反射して $\sum_{\rightarrow} I_2$ を生じるので

$$\begin{aligned} \sum_{\rightarrow} I_2 &= \sum_{\rightarrow} I_1 R_2 \left(R_1 e^{-2\alpha T} + (1-R_1)^2 \frac{R_0}{1-R_0 R_1} e^{-2\alpha T} \right) \\ &= \sum_{\rightarrow} I_1 \tau \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\text{ただし } \tau = R_2 \left(R_1 e^{-2\alpha T} + (1-R_1)^2 \frac{R_0}{1-R_0 R_1} e^{-2\alpha T} \right)$$

同様に $\sum_{\rightarrow} I_2$ が R_2 で反射し $\sum_{\rightarrow} I_2$ を生じ、次々と同じ過程を繰り返すので

$$I(x) = \sum_{\rightarrow} I_0 + \sum_{\rightarrow} I_0 t + \sum_{\rightarrow} I_0 t^2 + \dots$$

$$= \frac{I_0 (1-R_0)(1-R_1) e^{-\alpha x}}{1 - (R_0 R_1 + R_1 R_2 e^{-2\alpha T} + R_0 R_2 (1-R_1)^2 e^{-2\alpha T} + R_1^2 R_0 R_2 e^{-2\alpha T})} \quad (2-3)$$

となる。分母の $R_1^2 R_0 R_2 e^{-2\alpha T}$ の項は Liu の式には現われていない。ただし $R_1 \ll 1$ の場合には同じ結果になる。

I_{\rightarrow} は R_2 で反射して I_{\leftarrow} をもたらすので、GaAs 中での全光強度は

$$I(x) = I_{\rightarrow}(x) + I_{\leftarrow}(x) = I_{\rightarrow}(x) + I_{\rightarrow}(T) R_2 e^{-(T-x)} \\ = I_0 \frac{(1-R_0)(1-R_1)(e^{-\alpha x} + R_2 e^{-2\alpha T} e^{\alpha x})}{1 - R_0 R_1 - (R_1 R_2 + R_0 R_2 (1-R_1)^2 + R_1^2 R_0 R_2) e^{-2\alpha T}} \quad (2-4)$$

となり生成関数 $G(x) = \alpha I(x)$ は

$$G(x) = I_0 A (e^{-\alpha x} + B e^{\alpha x}) \quad (2-5)$$

$$A = \frac{\alpha (1-R_0)(1-R_1)}{1 - R_0 R_1 - (R_1 R_2 + R_0 R_2 (1-R_1)^2 + R_1^2 R_0 R_2) e^{-2\alpha T}}$$

$$B = R_2 e^{-2\alpha T}$$

となる。GaAs 内部で励起された電子の輸送現象は拡散方

程式

$$\frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{L_n^2} + \frac{G(x)}{D_n} = 0 \quad (2-6)$$

n : 電子密度, L_n : 電子拡散長, D_n : 電子拡散定数で表わされる²¹⁾。この方程式は次の境界条件を考慮して解ける。

$$D_n \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} = n(0) S_b \quad (2-7)$$

$$-D_n \frac{dn}{dx} \Big|_{x=T} = n(T) S$$

S_b : $x=0$ での再結合速度, $S = S_r + S_p$,

S_r : GaAs 放出面での再結合速度, S_p : 電子の放出速度

拡散方程式 2-6 の解法は斉次解を求めて, 非斉次解の一般解を求めることもできるが未知関数が 2 つでてくる。ラプラス変換による一般解は $n(0)$ のみが境界条件により求められる関数となる。式 2-6 のラプラス変換を境界条件を用いて

$$N(s) = \frac{1}{s^2 - \frac{1}{L_n^2}} \left\{ s n(0) + \frac{n(0)}{D_n} S_b - \frac{I_0 A}{D_n} \left(\frac{1}{s+\alpha} + B \frac{1}{s-\alpha} \right) \right\} \quad (2-8)$$

と書ける。逆変換は留数定理を用いて解け, 指数項でまとめると

$$\begin{aligned}
 n(x) = & \left[\frac{1}{2} n(0) \left(1 + \frac{S_b L_n}{D_n} \right) - \frac{I_0 A L_n^2}{2 D_n} \left(\frac{1}{1 + a L_n} + \frac{B}{1 - a L_n} \right) \right] e^{\frac{x}{L_n}} \\
 & + \left[\frac{1}{2} n(0) \left(1 - \frac{S_b L_n}{D_n} \right) - \frac{I_0 A L_n^2}{2 D_n} \left(\frac{1}{1 - a L_n} + \frac{B}{1 + a L_n} \right) \right] e^{-\frac{x}{L_n}} \\
 & + \left[\frac{I_0 A L_n^2}{2 D_n} \frac{1}{1 - a^2 L_n^2} \right] e^{-ax} + \left[\frac{I_0 A L_n^2}{2 D_n} \frac{2B}{1 - a^2 L_n^2} \right] e^{ax}
 \end{aligned} \quad (2-9)$$

境界条件 $-D_n \frac{dn}{dx} \Big|_{x=T} = n(T) S$ により $n(0)$ を求めて代入すると $n(x)$ が求まる。放出電子の量子効率 η は $x=T$ の流速条件より

$$\begin{aligned}
 \eta &= -\frac{S_P}{S I_0} D_n \frac{dn}{dx} \Big|_{x=T} \\
 &= \frac{S_P}{S} \frac{A L_n}{(1 - a^2 L_n^2)} \left\{ [2(c + a a L_n) + (1 - a a L_n) R_2 e^{-2dT}] \right. \\
 &\quad - (1 - b a L_n) e^{-dT} + R_2 (1 + b a L_n) e^{-dT} \\
 &\quad \times (c + a) e^{\frac{T}{L_n}} + (1 - a) e^{-\frac{T}{L_n}} \Big] \\
 &\quad + [(1 - a)(1 - b) e^{-\frac{T}{L_n}} - (1 + a)(1 + b) e^{\frac{T}{L_n}}] \\
 &\quad \left. + a L_n (1 - R_2) e^{-dT} \right\} \quad (2-10)
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{D_n}{S_b L_n}, \quad b = \frac{D_n}{S L_n}$$

となる。GaAs において $\tau = 10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$, $D_n = 10 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$, $a = 10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の現実的値を考えると

$$b a L_n = \frac{a D_n}{S} \ll 1 \quad (2-11)$$

となる。表面での再結合速度と脱出速度の和はほぼ無限大の速度を有するといえるので $s > 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ を考えるのは無理な仮定ではない。また同様に界面再結合速度が $S_b > 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ の接合条件を仮定すると同様に

$$a \alpha L_n = \frac{\alpha D_n}{S_b} \ll 1 \quad (2-12)$$

となる。更に同様な仮定で $a \ll 1$, $b \ll 1$ となり, a と b の項は除くことができる, より簡略化された式を得ることができる。

以上の条件のもとで Y_t のプロファイルを求めてみる。ただし

$$R_0 = \left(\frac{N_1 - 1}{N_1 + 1} \right)^2, \quad R_1 = \left(\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \right)^2, \quad R_2 = \frac{(N_2 - 1)^2 + K_2^2}{(N_2 + 1)^2 + K_2^2} \quad (2-13)$$

とし GaP での吸収は考慮せず $N_1 = 3.33$ とした。 N_2 (h μ), K_2 (h μ) は R.C. Eden²²⁾ の値を用いた。使用計算機は MELCOM-COSM-700 で結果は直接 X-Y プロッタで出力した。

GaP/GaAs 構造の GaAs 膜厚 $1 \mu\text{m}$, 界面再結合速度 $S_b = \infty$, 脱出確率 $P = 0.45$ の条件で GaAs 中の電子拡散長を 0.1 から $1.3 \mu\text{m}$ まで $0.2 \mu\text{m}$ ずつ変えた場合の入射光エネルギーに対する透過量子効率を図 2.2 に示す。量子効率は拡散長 L_n の増加とともに各入射エネルギーで増加するが, とくに高エネルギー側で増加率が多い。これは入射光の吸収長の波長依存性によるものである。

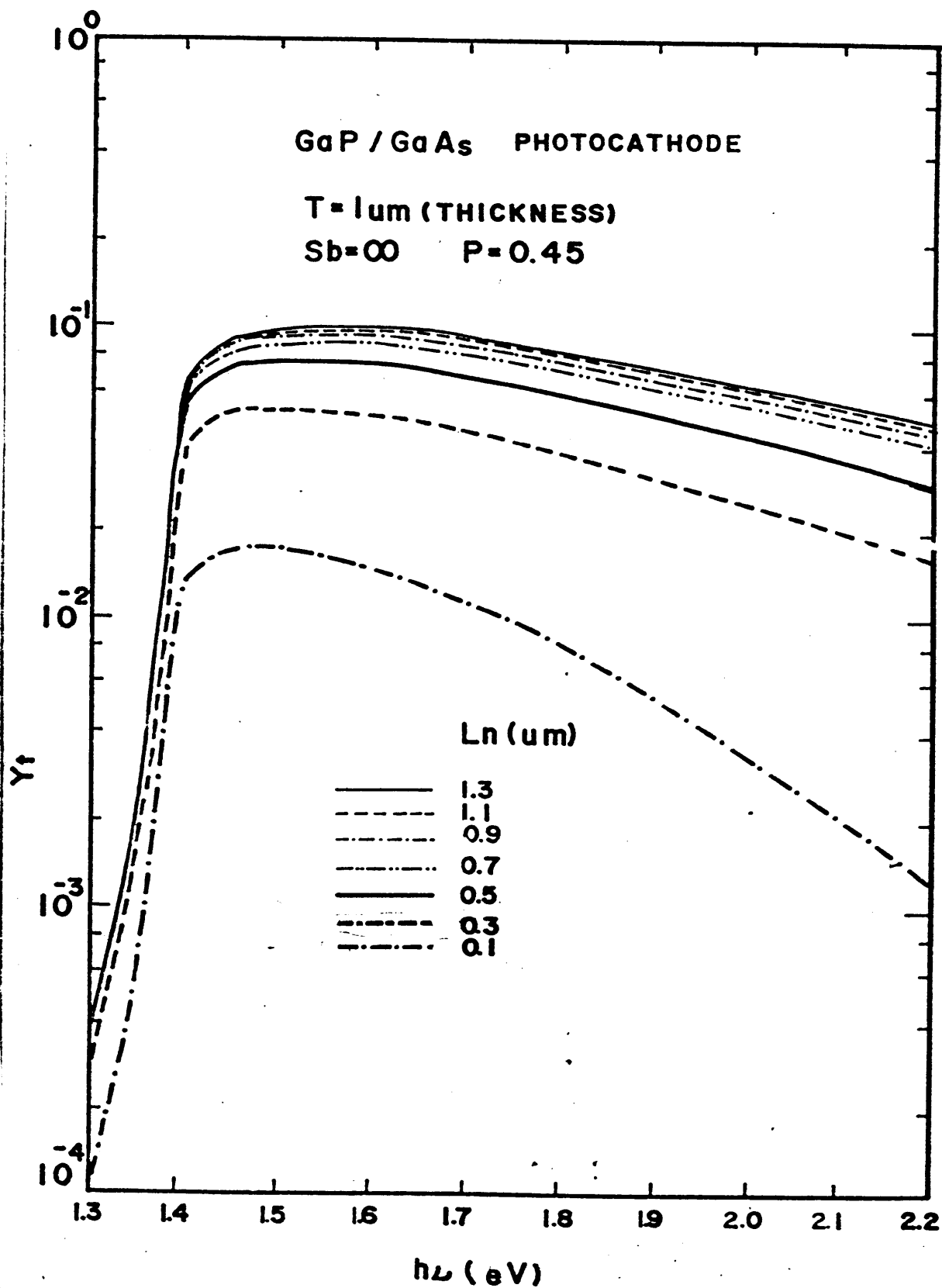


Fig. 2.2.

GaP/GaAs 透過型光電面量子効率の波長依存性
GaAs: 1 μ m における, 拡散長 L_n の異なる場合の
7° 073114.

拡散長が長くなると量子効率曲線の変化は飽和傾向を示し、GaAs膜厚の7~8割の拡散長であれば十分な透過モード量子効率を得られることを示している。従ってそれ以上拡散長を長くする必要はなく、脱出確率を向上させるためにアークセクターの高濃度添加をより強く行なうことが望ましいといえる。また光電面でのキャリア拡散によるMTF (Modulation Transfer Function, c/mm) 低下を小さくすることからも拡散長は膜厚の8~10割程度にすべきである。

膜厚 T と電子拡散長 L_n を等しくなるように作成した透過型光電面の量子効率を膜厚変化で示したのがFig. 2.3である。脱出確率 P は0.35である。膜厚増加とともに低エネルギー側は $0.3\mu m$ でほぼ飽和し減少する。しかし $0.5\mu m$ 膜厚でもそれほど大きな減少は示していない。低エネルギー側は飽和傾向がなく量子効率は上昇し続けるが入射光の吸収長から考えて $1.0 \sim 1.5\mu m$ 程度でほぼ飽和していると考えられる。 $S_b = 0$ の成長条件が達成できれば膜厚は $1\mu m$ 程度にするのが最適だといえるが、現実には S_b はある有限の値をもつためこれに応じて膜厚を設定することが望ましい。GaP/GaAs構造の場合は界面再結合速度はかなり大きいと考えられるが $S_b < \infty$ の条件で成長させることは可能であるため、膜厚は $0.3 \sim 0.5\mu m$ 程度でも十分な量子効率プロファイルを得ることは可能と思われる。長波長側の量子効率を高めするには

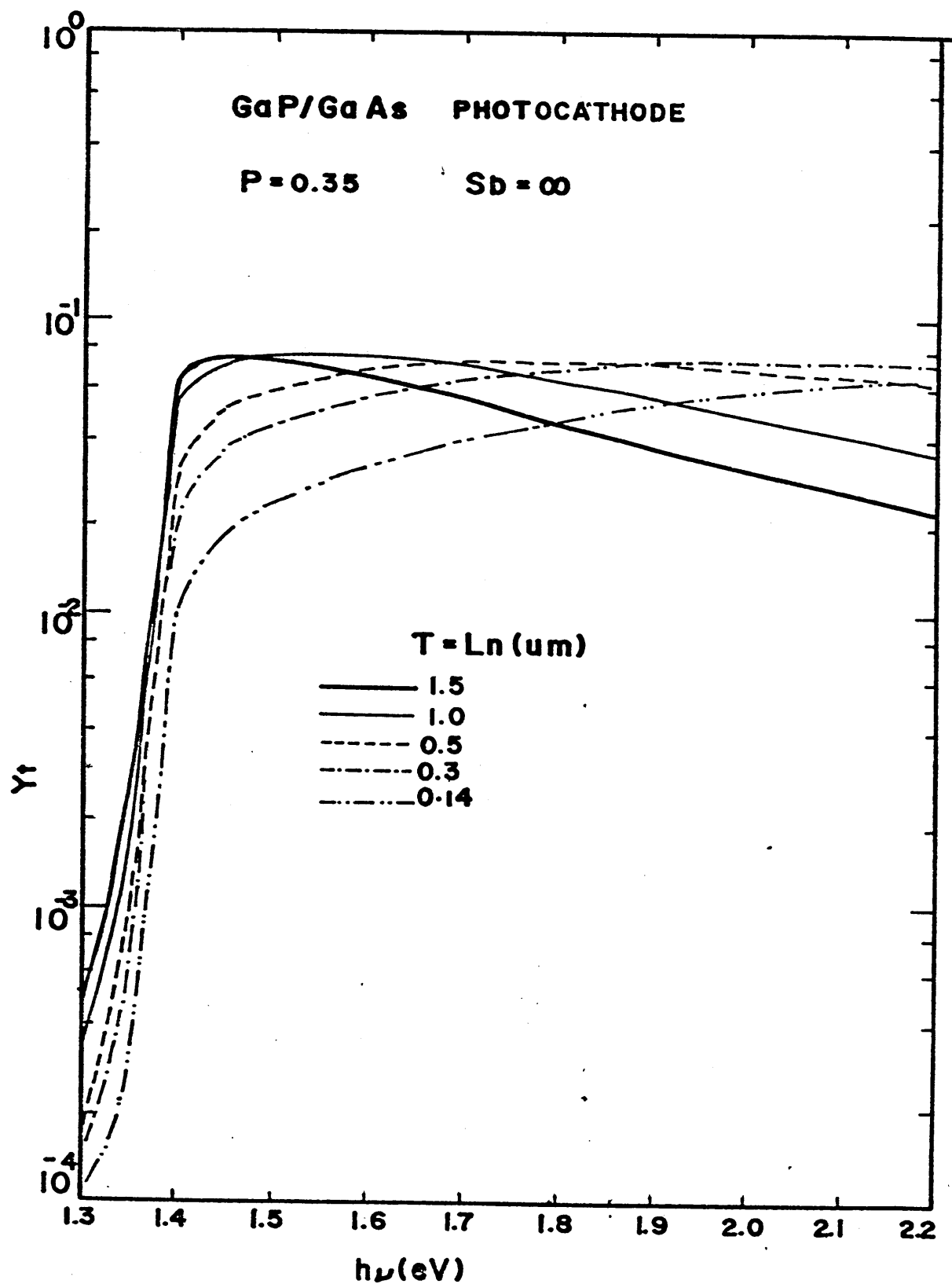


Fig. 2.3 GaP/GaAs 透過型光電面の量子効率波長依存性
GaAs 膜厚と拡散長を等しいとした場合の各膜厚で
の量子効率

膜厚増加とともに S_b を小さくするための成長法, 構造の改善を計らなければならない。

Fig. 2.4 は膜厚 $T = 1\mu m$, 拡散長 $L_n = 1\mu m$, 再結合速度 $S_b = \infty$ の条件で脱出確率を変えた場合の量子効率の変化を示したものである。脱出確率の変化は入射光エネルギーの値によらず全量子効率に大きな影響を与える。従って、2 アクセプター添加濃度と C_{S-O} の活性化法の条件は透過型光電面にとり、2 他の条件とともに重要な因子である。

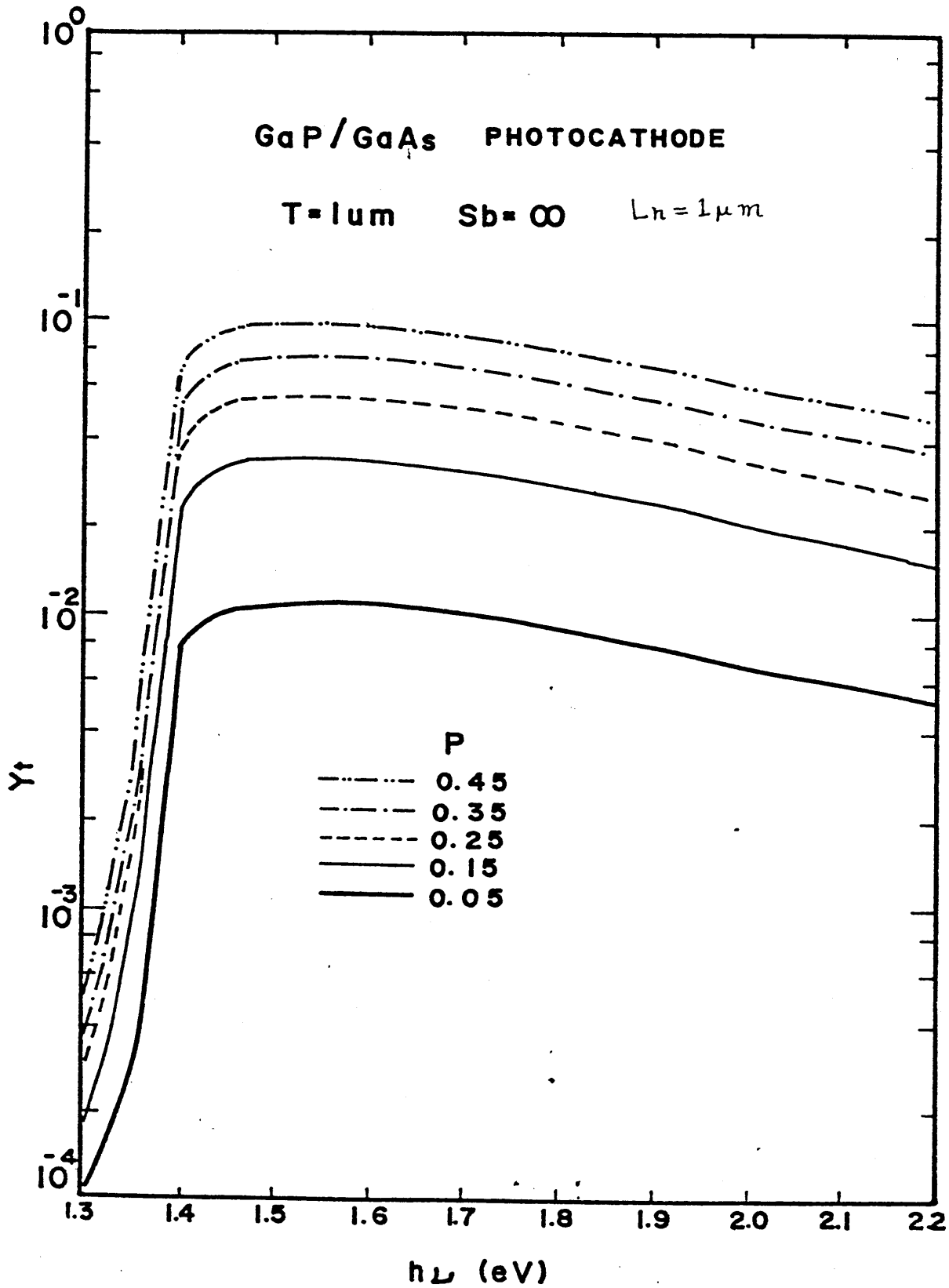


Fig.2-4. GaAs = 1 μm における脱出確率変化と量子効率の関係

第2章の参考文献

1. Y.Z. Liu, J.L. Moll, and Spicer, Appl. Phys. Lett., Vol. 17, No. 2, 60 (1970)
2. C.H.A. Syms, Proc. Symp. GaAs and Related Compounds, 399
3. W.A. Gutierrez and H.D. Pommerehne, Appl. Phys. Lett. Vol. 22, No. 6, 15, (1973)
4. G.A. Antypas, J.S. Escher, J. Edgecumbe, and R.S. Enck, Jr., J. Appl. Phys., 49 (7) 4301 (1978)
5. G. Frnk and S. Garbe, phys. Stat. Sol., (a) 26, K91 (1974)
6. H. Rouget and C. Baud, "Negative Electron Affinity photoemitters", Advance in Electronics and Electron physics, Vol. 48, 1 (1979)
7. D.G. Fisher, R.E. Enstrom, J.S. Escher, and H.F. Gossenberger, IEEE, T.E.D, Vol. ED-21, No. 10, 641 (1974)
8. D.G. Fisher, and G.H. Olsen, J. Appl. Phys., 50 (4), 2930 (1979)
9. G.A. Antypas and J. Edgecumbe, Appl. Phys. Lett., Vol. 26, No. 7, 371 (1975)
10. J.C. Richard, and E. Roux, Vacuum, Vol. 30, No. 11/12, 549 (1980)
11. Y.Z. Liu, C.D. Hollish, and W.W. Stein, D.E. Bolger, and P.D. Greene, J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 12, 5619 (1973)

12. H. M. Manasevit : Appl. Phys. Lett, 12, 156 (1968)
13. M. W. Geis, D. A. Antoniadis, D. J. Silnersmith, R. W. Mountain, and H. I. Smith, Appl. Phys. Lett. 37 (5) 454 (1980)
14. M. W. Geis, D. C. Flanders, and H. I. Smith, Appl. Phys. Lett. 35, 71 (1979)
15. R. W. McClelland and C. O. Bozler, and J. C. C. Fan, Appl. Phys. Lett. 37 (6), 15, 560 (1980)
16. L. W. James, G. A. Antypas, J. M. Edgcombe, R. L. Moon, and R. L. Bell, J. Appl. Phys. 42, 4976 (1971)
17. G. Frank, S. Garbe, Acta. Electronics, 16.3, 237 (1973)
18. J. S. Escher, R. L. Bell, P. E. Gregory, S. B. Hyder, T. J. Maloney, G. A. Antypas, IEEE. ED. Vol. ED-27, No. 7, 1244 (1980)
19. L. W. James, J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 3, 1326 (1974)
20. Y. Z. Liu, "Studies of the cleaning of GaAs Studies and of the photoemission from bulk GaAs and GaAs thin films on Sapphire", Doctor Paper in Stanford Univ. (1970), University Microfilms.
21. G. A. Allen, Acta Electronica, 16, 3, 229 (1973)
22. R. C. Eden, Technical Report No. 5221-1, U.S. Army Contract DA 44-009 AMC-1474 (T) (1967) Stanford University.

第3章 分子線エピタキシャル成長(MBE)法

3-1 はじめに

電子工学の研究分野は主に情報, エネルギー, 物性の
3つのカテゴリーに包括される。半導体電子工学はこの
中で最も広範に取りくまれている研究課題の1つであり
電子工学の主柱をなすものである。そしてこの中でも半
導体を用いた様々な機能素子の開発・実用化が最終目標
となっており, 半導体素子の基礎・応用研究が精力的に
進められている。

半導体機能素子のほとんどは半導体中の表面・界面近
傍のごく薄い領域における電子現象を利用しており, 半
導体機能素子に要求される半導体結晶は薄膜単結晶であ
るといえる。この薄膜単結晶を成長させる技術としてL
P E法やCVD法があるが, その制御性は $0.5\mu\text{m}$ 膜厚程
度に過ぎないであろう。従って機能素子の研究もこの領
域に制限される。しかし最近発展してきたMBE法は原
子サイズの膜厚・組成制御が可能であり, その特質を利
用した機能素子は半導体素子技術の分野に大きなインパ
クトを与えつつけている。既に量子現象を制御する三次
元構造の半導体機能素子の研究・開発に向け半導体電子
工業界のMBE研究の胎動は始ま, ているといえる。

3-2

MBEの原理

MBEの基本的な原理は真空蒸着である。ある温度に加熱された基板に、ある分子線源から飛来した原子は基板上で他原子との相互作用を行なって基板から再放出されるか、堆積する。この機構は運動論的現象で説明できるといって次式で表わすことができ^{1~3)}る。

$$\frac{dn}{dt} = J - \frac{n}{\tau} - \sum_k D \sigma_k n n_k \quad (3-1)$$

n : 単原子分子の表面濃度, J : 基板上に飛来する原子流速密度, τ : 基板上における飛来原子の平均滞在時間, D : 単原子の拡散係数, σ_k : 核 k の単原子に対する衝突係数, n_k : k 個の原子よりなる安定核濃度

この式の物理的内容を把握するために $\frac{dn}{dt} = 0$ の定常状態について考えてみる。すなわち基板上に入射した原子のうちある部分は再蒸発し、残りは堆積していく場合で薄膜の膜厚成長速度が一定の場合などである。入射原子のある部分が平均滞在時間後再蒸発する割合 $\frac{n}{\tau}$ を J から差し引けば表面上での全原子数 N の増加割合は

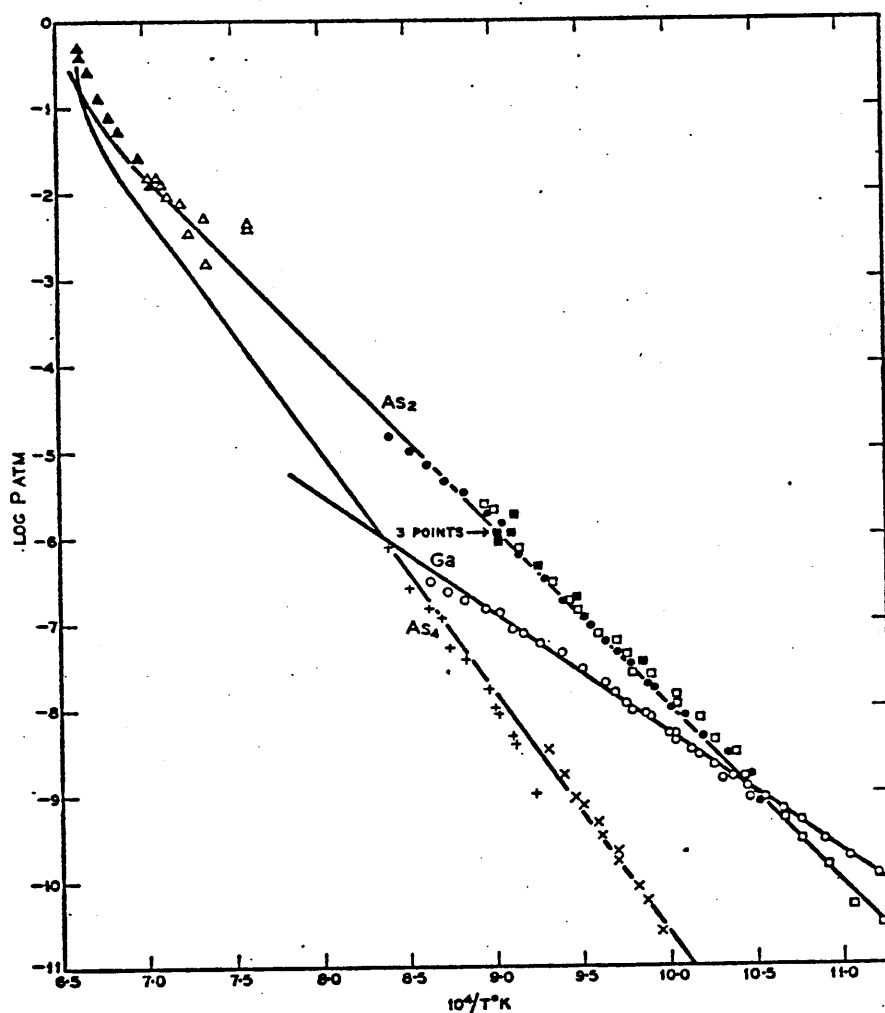
$$\frac{dN}{dt} = \sum_k D \sigma_k n n_k \quad (3-2)$$

となる。この式は次のように考えることができる。表面濃度 n の原子が核に捕獲される割合は、その原子の拡散係数と平均滞在時間で決まる拡散距離程度のラングミュール運動中に出会う衝突係数 ρ_k を有する核の密度によって決まり、表面上に堆積する原子の割合はその核全てに対する和で与えられるということである。

実際の薄膜成長においては更に複雑な機構が予想される。他の物理的因子が係わる可能性はあるが、現象論的把握としては(3-1)式の運動論的粒子モデルで十分である。それぞれの因子は原子固有の性質、基板と原子の相互作用エネルギー（活性化エネルギー、自由エネルギー）、基板温度などの物理的因子を包括した形になっている。薄膜初期成長過程は三次元核生成（Volmer-Weber型）、単層成長（Frank-Van der Merwe型）、単層上核生成（Stranski-Krastanov型）などのモデルで説明されているが、上述の式はこのような成長モードの区別を行なう因子は含んでいない。

具体的に二元系化合物半導体 GaAs を GaAs 基板上に成長させる機構について考えてみる。基板温度は Fig. 3.1 に示された調和蒸発温度 637°C 以下とする。分子線源として GaAs を使用した場合は Ga と As_2 の分子線強度と比が一義的に定まるため、成長速度と分子線強度比を制御できる分子線源法を用いる。Ga 分子線を基板に入射すると $T_{\text{substrate}} < 477^\circ\text{C}$ 以下では $\tau = \infty$ で (3-2) 式を

VAPOR PRESSURES AND PHASE EQUILIBRIA IN THE Ga-As SYSTEM

FIG. 3.1 Equilibrium pressures of As_2 , As_4 and Ga over GaAs.

- Δ, \blacktriangle —Richman's total pressure data
 $\times, +$ —Mass spectrometer data for As_4
 \circ —Mass spectrometer data for Ga
 \bullet, \blacksquare —Mass spectrometer data for As_2
 \blacksquare —Weight loss data

Curves are calculated from measured enthalpies and free-energy data in low-temperature region and from Richman's data in high-temperature region.

Fig. 3.1 GaAs の熱平衡蒸気圧 ⁴⁾

丁で割, 丁値すなわち付着係数は1であるが, 600°C 以上では τ は有限の値を示し

$$\tau = 2.5 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{2.6 \pm 0.2}{kT}\right) \text{ sec on (111)GaAs (3-3)}$$

となる。^{5,6)} τ は 600°C で数十秒のオーダーであり, その間に核が生成するに十分な分子線密度が入射し, 更に As_4 分子との化学結合が起これば n , n_k に比例した堆積速度が得られる。このような状態ではGaの付着係数はほぼ1である。 As は単独では高温基板上で $\tau=0$ であり付着することはないが, Gaが存在すると付着係数は0.1以上の有限な値をとる。⁸⁾ 従ってGa分子線の10倍以上の As 分子線強度があれば化学量論的組成比の GaAs が成長する。化学量論的組成比の研究は質量分析計やRHEEDを用いて行なわれており, 表面上のGa原子密度 n の変化割合は, Gaの付着係数を1として

$$\frac{dn}{dt} = J_{\text{Ga}} - 4(J_{\text{As}_4})S_{\text{As}_4} + 2R_{\text{As}_2} + D_{\text{Ga}} - D_{\text{As}} \quad (3-4)$$

で与えられる。⁷⁾ J_{Ga} , J_{As_4} は分子線強度, S_{As_4} は付着係数, R_{As_2} は GaAs 解離による As_2 分子の脱離速度, D_{Ga} , D_{As} はバルク内部から表面への原子拡散速度である。 S_{As_4} は表面上のGa単原子密度とGa単原子との衝突係数に比例す

する式で書き換えることもできる。(3-4)式は化学量論的組成比が、分子線源温度、基板温度などで制御できることを示している。また同様な機構で多元系粒子の相互作用を制御すること、多元系混晶膜の組成制御も自由に行なえることを意味する。従来の真空蒸着法や三温度成長法がこうした特質を十分に生かすことができなかったのは成長結晶膜の結晶学的・電気的品質が十分でなかったためである。MBE法は超高真空雰囲気中での薄膜成長がエピタキシーや結晶膜の品質において優れていることを応用したものであり液体窒素トラップの導入、脱ガスの徹底、高純度材料の使用等で成長結晶膜の品質を飛躍的に高めた。また Fig. 3-2 に示すように QMS (Quadrupole Mass Spectrometer), CMA (Cylindrical Mass Analyzer), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 等の表面構造分析機器を備えたシステムに向上させたことも特徴である。

しかし、これらの分析機器はMBEにとってもあくまでも補助的な測定システムに過ぎず、MBEの本質は(1)運動論的な結晶成長法である、(2)非常に清浄な雰囲気中の結晶成長法である、の2点である。この特質をどのように扱うかで他の測定・制御システムが選択されるにすぎない。従ってMBEの特徴は次の諸点に要約されるであろう。(1)成長膜の膜厚を数Åの精度で制御できる。(2)多元系混晶膜の組成比を自由に制御できる。(3)成長

中にアクセプターやドナの添加を行なうことができ濃度を自由に制御できる。(4) 成長膜の深さ方向の組成・ドーピングプロファイルが制御できる。(5) マス移動により成長膜表面上での二次元パターン成長ができる⁹⁾。

(6) イオニビームを用いた付着係数不純物のドーピングが可能である。(7) 大面積の成長膜が得られる。(8) エピタキシャル成長温度を低くできる。(9) 成長中の雰囲気が高真空状態にあるため不純物の取り込みを低減できる。(10) RHEED, AES, SIMS, QMS, XPS, LEEDなどの表面分析機器を用いて成長中に“その場”(in situ)測定分析ができる。(11) コンピュータにより成長プロセスの制御を成長状態の情報をフィードバックさせながら行なえる。(12) 基板を多量に準備しバッチ処理を行なうことができる。(13) 光電面などのように素子に応じて成長後、清浄な状態で大気に汚染されることなく装置組み込みができる。

問題点としては装置が高価であることが難点だが、用途に応じて設計すればかなり簡素化できる。しかも歩留まりがLTやCVDの数十倍であり、大面積のウェハからチップ量はかなり多いため、人件がほとんどいらなくなるためコストの問題は早晚解決されるであろう。

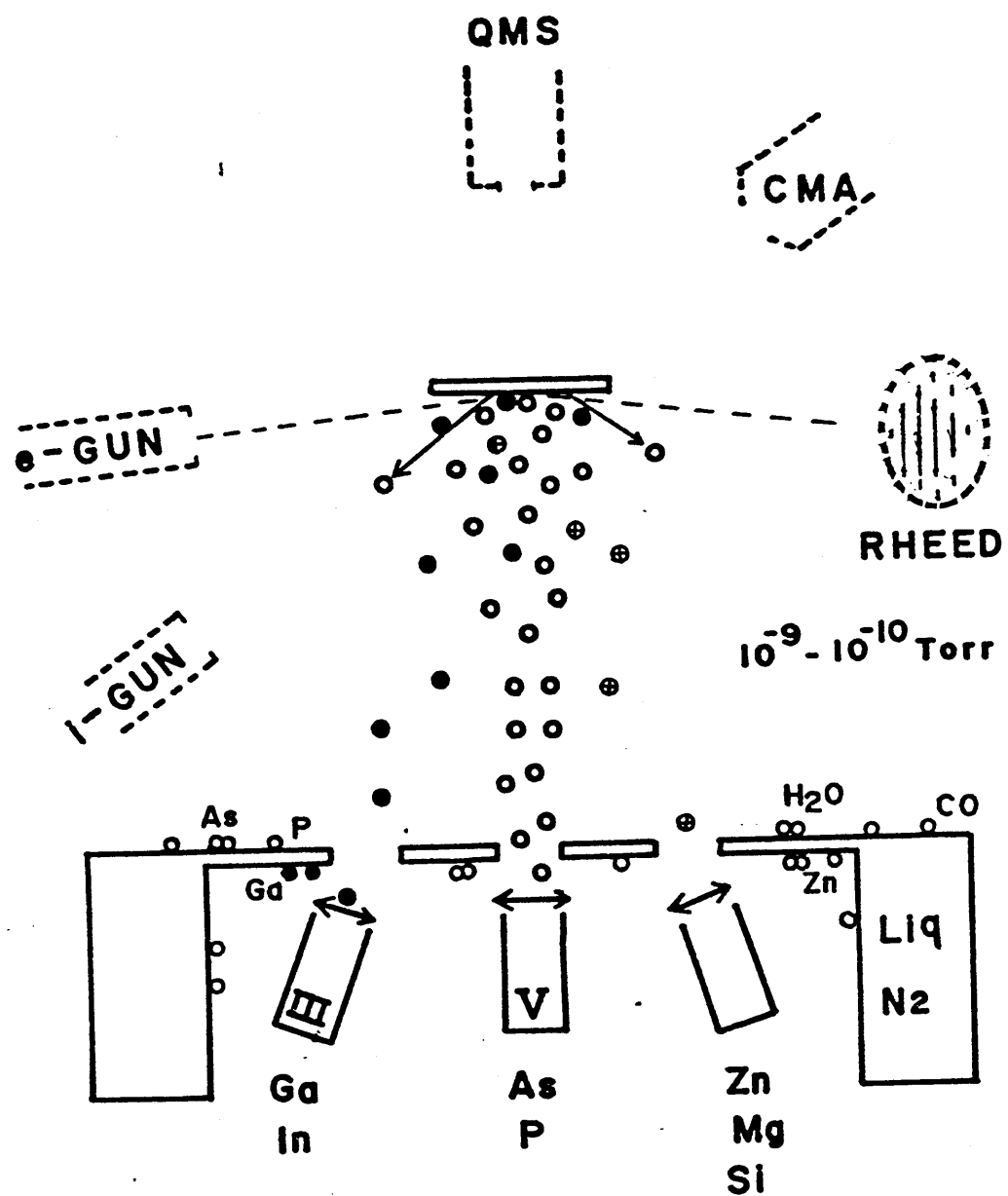


Fig. 3.2. MBEの基本構造

3-3 MBEの歴史と現状

前節で述べたようにGaAs成長過程におけるGaとAs分子線強度比の制御により1:1化学量論的組成比結晶膜が得られることがわかった。従ってFig. 3.1に示されたGaAsの蒸気圧表から所要のGaとAs₂比を定め、その温度でGaAsを加熱する1分子線源法でGaAs成長が行なえる。A.Y. Choは1969年頃にこのような手法でMBEを行なったが、論文では“Molecular Beam method”⁽¹⁰⁾という言葉を使用した。日本では“Molecular Beam 法”⁽¹⁰⁸⁾と紹介されていた。GaAsやGaPの多結晶粒を蒸発源に用いるとAsやPの揮発が速いため、成長膜厚が数百Å程度の実験にしか使用できなかったが、GaH₃上のヘテロエピタキシャルでGaAs、GaPの成長膜は光透過率やRHEED解析からバルクなみの良質な単結晶膜であった⁽¹¹⁾。GaとAs₂の分子線強度比を自由に制御できるように、Ga源と、As₂源としてGaAs多結晶を用いた二源法を採用した1970年頃から“Molecular Beam Epitaxy”と称するようになり、GaAsやGaPのMBE研究が精力的に開始された。MBEによる最初のP-N GaAsダイオードのElectroluminescenceの外部量子効率はいずれの素子の $\frac{1}{50}$ 程度に過ぎないことが報告されたのが1971年であった⁽¹²⁾。その後1980年にはLPE法を用いたものよりも優れた動作特性を示すDHレーザの報告⁽¹³⁾がなされるに至った。現在までにMBE法で

とりくまれている研究は半導体材料としてはⅢ-Ⅴ族の
 元素系では, GaAs ^{14, 30, 49~52, 104~105, 197)}, GaP ^{14, 19, 20, 31, 34, 70)},

GaSb ^{32, 35, 36)}, InSb ^{33, 37)}, InP ^{38~41)}, InAs ^{36, 42~44)}, 三元系では GaAlAs ^{14, 15, 45~47, 135)}, GaAsP ^{19, 20, 31, 34, 48, 53)}, GaInP ⁵⁴⁾, GaInAs ^{35, 36, 54, 55, 58~61)},

GaSbAs ^{25, 36, 55, 58)}, GaInSb ^{66~67)}, またⅡ-Ⅵ族では ZnTe ⁶⁸⁾, ZnSe ^{68, 69)},
 ZnSeTe ⁷¹⁾, ZnS ⁷²⁾, CdS ⁷³⁾, Ⅳ族では Si ^{74~79, 93~94)}, など"が主なも
 のでありⅣ-Ⅵ族^{80, 213)} もとりくまれている。

ド-ヒンク"では GaAs においては Zn^+ ^{81~87)}, Sn ^{88~91)}, Si ^{88, 92)}
 Ge ^{29, 95~97, 99, 100)}, Mn ¹⁰¹⁾, Be ^{102, 103)}, Cr ²⁴⁾, S ¹⁰⁶⁾, Se ¹⁰⁶⁾, Mg ⁸⁷⁾,

Si では Sb ^{75, 78)}, Ga ^{74, 110)}, Sb^+ ^{74, 110, 112~115)}, など"が研究されて

いる。GaAs に関する詳細な報告を表3-1にまとめた。

デバイスとしては P-n 接合^{12, 96, 111, 119, 120)}, MIS^{121~125)},

Schottky^{126~131)}, Ohmic Contact^{132~134, 136)}, Varactor^{93, 137, 138)},

Laser^{13, 61, 140~150)}, FET^{51, 79, 121, 136, 151~160)}, IMPATT,

光導波路^{126, 161~163)}, 多層周期構造素子^{56, 62~65, 164~181)}, など"が研究

されており, その中で報告されてきた主な動作特性を

表3-2に示す。これらの動作特性は LPE や CVD に比較

してもほぼ同等以上の値を示しており, 中には他の方法

では作成不可能な素子が少くない。また表面構造の研究

では Super Structure を始めとして Real Surface

の研究が活発に行なわれている。^{7, 26, 36, 77, 182~196)} その他 MB

E に関する Review や総合報告などがある。^{3, 98, 107~109, 198~214)}

表 3-1. GaAs のドープメント (MBE)

GaAs

dopants	type	sticking coefficient	remark	references
Si	p, n 1×10^{19}	1	*low amphoteric *Ga rich — p *As rich — n	(88) (92)
Ge	p, n 1×10^{19}	1	*high amphoteric *Ga rich — p *As rich — n	(29) (97) (95) (99) (96) (100)
Sn	n 1×10^{19}	1	*segregative *poor profiles *accumulative	(88) (89) (90) (91)
Te	n	1	*poor morphology	
Mn	p 1×10^{18}	1	*deep level *poor morphology	(101)
Mg	p 1×10^{19}	10^{-5}	*	(85)
Be	p 5×10^{19}	1	*shallow level *negligible diffusion	(102) (103)
Zn	p	0		
Zn ⁺	p 2×10^{19}	0.03 1		(81~87)
C	p		*shallow level	

表 3-2. MBE の 応 用 デ バ イ ス

MBE device applications

Metal contact

Ohmic contact ----- Sn/n-GaAs $R_s = 1.86 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}^2$
 Schottky mixer diode ---- GaAs conversion loss 5.3dB at 51.5GHz
 MIS ----- Al/Al₂O₃/GaAs $N_i = 4-6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

FET

Schottky FET ----- $n_F = 1.9\text{dB}$ at 11.6GHz
 Power FET ----- 1.3W $\eta = 35\%$ at 4.4GHz
 HEMT FET ----- $\mu = 32500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (77K)
 Si TFT ----- 10MHz
 InAs (1 μm)/GaAs ----- $\mu_e = 30000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

IMPATT

LOW-HIGH-LOW GaAs ---- $P = 3\text{W}$, $N_F = 44\text{dB}$ 18% 11.7GHz

Varactor

Hyperabrupt varactor -- $C \propto (\phi - V)^{-4}$

Optical wave guide

GaAs/GaAlAs --- loss $< 1 \text{ cm}^{-1}$ 1 μm thick GaAs stripe
 Tapper coupler ---- 100% 1.06 μm

LASER

DH Laser --- GaAs/GaAlAs $J_{th} = 0.8 \text{ kA/cm}^2$ $d = 1500 \text{ \AA}$
 MW-TJS Lser --- GaAlAs 4 wave lengths
 MQW Laser ---- GaAs (136 \AA)/Ga_{0.73}Al_{0.27}As (130 \AA) $J_{th} = 2 \text{ kA/cm}^2$

Periodic structures

GaAs/AlAs --- 1/4 stack $R = 0.5\% - 99\%$
 Super lattice --- GaAs (60 \AA)/GaAl_{0.5}As (10 \AA) 2V negative resistance

ZnSe --- $\rho = 1 \Omega \text{ cm}$

EL -- Au/ZnSe:Mn/n-GaAs $V_t = 3.8 - 4.8 \text{ V}$, $\eta = 7.6 \times 10^{-5}$

第3章の参考文献

1. 河津, 第8回薄膜表面物理セミナーテキスト, 応用物理学会, 1977, 7
2. 金原, 藤原, "薄膜" (物理学選書3), 裳葉房, 54, 6
3. 河津瑛, 真空, Vol.21, No.2, 37 (1978)
4. J.R.Arthur, J.Phys.Chem. Solids, 28, 2257 (1967)
5. J.R.Arthur, J. Appl. Phys., 39, 4032 (1968)
6. J.R.Arthur, Sur. Science., 43, 449, (1971)
7. J.H. Neave and B. A. Joyce, J. Cryst. Growth, 44, 387 (1978)
8. B. A. Joyce et al, J. Crystal. Growth, 31, 122 (1975)
9. W.T.Tsang and A.Y. cho, Appl. Phys. Lett, 32 (8) 15, 491 (1978)
10. A.Y. cho and Y.S. Chen, Solid State Comm, Vol.8, 377 (1970)
11. A.Y. cho, J. Appl. Phys., Vol.41, No.2, 782 (1970)
12. A.Y. cho and I. Hayashi, J. Appl. Phys., Vol.42, No.11, 4422 (1971)
13. W.T.Tsang, Appl. Phys. Lett. 36 (1), 11 (1980)
14. A.Y. cho, et al, Proc. Symp. GaAs., Instl. Phys., London, 18 (1971)
15. A.Y. cho and M.B. Panish, J. Appl. Phys., Vol.43, No.12, 5118 (1972)
16. T. Murotani et al, J. Crystal. Growth, 45, 302 (1978)
17. W.H. Haydl et al, Appl. Phys. Lett., 37 (6) 556 (1980)
18. R. Hechimgbottom et al, J. Electrochem. Soc.: S-S-S.T., 2, 444 (1980)
19. F.J. Morris et al, J. Vac. Sci. Tech., Vol.11, No.2, 506 (1974)
20. M. Naganuma et al, Phys. Stat. Sol. (a) 31, 189 (1975)
21. J.H. Neave et al, J. Cryst. Growth, 43, 204 (1978)
22. 和保孝夫 他, 電子通信学会技術研究報告 (電子デバイス) ED78-1

23. G. Weimann, Phys. Stat. Sol. (a), 1 173 (1979)
24. Hadis Morfoc and A.Y. Cho, J. Appl. Phys. 50 (10), 6413 (1979)
25. G.B. Scott et al, Inst. phys. Conf. Ser. No. 45, Chap. 3, PP. 181
26. K. plog, J. Vac. Sci. Technol., 16 (3), 838 (1979)
27. S. Hiyanizu et al, J. Electrochem. Soc; S-S-S-T, 127, 7, 1562 (1980)
28. H. Kroemer et al, Appl. phys. Lett. 36 (9) 763 (1980)
29. H. Künzel et al, Appl. phys. 22, 23 (1980)
30. J.H. Neave et al, Appl. phys. Lett. 36 (4) 311 (1980)
31. Y. Matsushima et al, J. J. Appl. Phys. Vol. 15, No. 11, 2093 (1976)
32. 永沼亮, 宮沢信太郎, 真空, 第23巻, 第7号, 326 (1980)
33. K. OE et al, J. J. Appl. phys., Vol. 19, No. 7, L 417 (1980)
34. 立石, 永沼, 高橋, 電気学会論文誌, 第95巻, 5号, 181 (1975)
35. M. Yano et al, J. J. Appl. phys. Vol. 17, No. 12, 2091 (1978)
36. R. Ludeke et al, IBM. J. Res. Develop. Vol. 22, No. 3, 304 (1978)
37. S. Baba et al, J. Appl. phys. 49 (6) 3632 (1978)
38. 権田, 広藤, 松島, 向井, 電線研彙報, 第40巻, 第8号, 709 (1976)
39. J.H. McFee et al, J. Electrochem. Soc. S-S-S-T, 124, 2, 259 (1977)
40. M.T. Norris et al, Appl. phys. Lett., 35 (8) 617 (1979)
41. M.T. Norris, Appl. phys. Lett. 36 (4) 282 (1980)
42. Chin-Am chang et al, J. Vac. Sci. Technol., 17, 603 (1980)
43. Chin-Am chang et al, Appl. phys. Lett., 37 (6) 538 (1980)
44. B.T. Meggitt et al, Appl. Phys. Lett., 33 (6) 15, 528 (1978)
45. Hadis Morfoc, J. Appl. phys. 51 (9) 4882 (1980)
46. W.T. Tsang et al., A. Phys. Lett., 36 (2) 118 (1980).

47. P.M. Petroff et al, J. Cryst. Growth., 46, 172 (1979)
48. Y. Matsushima, J. Cryst. Growth., 43, 281 (1978)
49. D.V. Lang et al, J. Appl. phys., 47 (6) 2558 (1976)
50. M. Ilegems et al, Inst. phys. Conf. Ser. No. 24, 1 (1975)
51. A.Y. Cho et al, J. Appl. phys., 46 (2) 783 (1975)
52. M. Ilegems et al, Pro. Symp. GaAs, (1974)
53. S. Gonda et al, J. Appl. phys. Vol. 47, No. 9, 4198 (1976)
54. C.T. Foxon et al, J. Cryst. Growth, 44, 75 (1978)
55. Chin-An Chang et al, Appl. phys. Lett., 31, 11, 759 (1977)
56. H. Sakaki et al, Appl. phys. Lett., 31 (3) 211 (1977)
57. L. Esaki et al, Phys. Rev. Lett., 33, 495 (1974)
58. Chin-An Chang et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2), 285 (1979)
59. B.I. Miller et al, J. Electr. chem. Soc. S-S-S-T, 125, 8, 1310 (1978)
60. Y. Kawamura et al, J. Appl. phys. 50 (6) 4457 (1979)
61. S. Hiyamizu et al, Sur. Science, 86, 137 (1979)
62. R. Ludeke et al, Appl. phys. Lett., 24, 417 (1974)
63. R. Ludeke et al, Phys. Rev. Lett., 33, 653 (1974)
64. L. Esaki, J. J. Soc. Appl. phys. 43, 452 (1974)
65. J.W. Mayer et al, J. Appl. phys., 44, 2322 (1973)
66. M. Yano et al, J. J. Appl. Phys. Vol. 18, No. 2, 387 (1979)
67. P. Blood et al, J. Appl. phys. 51 (3) 1790 (1980)
68. H. Kitagawa et al, J. Electrochem. Soc. S-S-S-T, 127, 4, 937 (1980)
69. T. Yao et al, Appl. phys. Lett. 35 (2) 97 (1979)
70. P.D. Sudlow et al, Phys. Solid. Stat. A, 16, K147 (1973)

71. T. Yao et al, J. Crystal. Growth, 45, 309 (1978)
72. T. Yao et al, 6th Int. Conf. Crystal Growth, Moscow (1980)
73. W. M. Tsang et al, Appl. phys. Lett, 34, 413 (1979)
74. Yusuke Ota, J. Appl. phys. 51(2) 1102 (1980)
75. J. C. Bean, Appl. phys. Lett., 33(7), 10, 654 (1978)
76. Y. Hirakawa et al, J. Crystal. Growth, 45, 287 (1978)
77. T. Narusawa, et al, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, 2, 366 (1979)
78. U. König et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (4) 985 (1979)
79. 電子材料, 9月号, P4, (1980)
80. D. L. Smith et al, J. Electrochem. Soc. S-S-S-T, 2042 (1978)
81. 松永, 永昭, 高橋, 電気学会論文誌, 95-A (1975)
82. M. Naganuma et al, Appl. phys. Lett, Vol. 21, No. 6, 342 (1975)
83. N. Matsunaga et al, J. J. Appl. phys. Vol. 16 (1977) Suppl. 16-1, 443
84. M. Naganuma et al, phys. Stat. Sol. 31, 187 (1975)
85. N. Matsunaga et al, J. Appl. phys. 49 (12) 5110 (1978)
86. J. C. Bean et al, Appl. phys. Lett., 35 (12) 925 (1979)
87. T. Suzuki et al, Thin Solid Films, 60, 85 (1979)
88. A. Y. Cho, J. Appl. phys., Vol. 46, No. 4, 1733 (1975)
89. D. M. Collins., Appl. phys. Lett., 35 (1) 67 (1979)
90. K. Plögg et al, J. Vac. Sci. Technol. 15 (2) 255 (1978)
91. C. E. C. Wood et al, J. Appl. phys., 49 (9) 4854 (1978)
92. A. Y. Cho et al, Metal. Trans., 2, 777, (1971)
93. Y. Ota, 11th conf. on Solid State Device, Tokyo, J. J. Ap. Vol. 19, 637 (1980)
94. J. C. Bean, Appl. phys. Lett. 36 (9) 741 (1980)

95. H. Künzel et al, Appl. phys., 22, 23 (1980)
96. K. Ploog et al, Appl. phys. 18, 353 (1979)
97. , Inst. phys. conf. Ser. No. 45. Chap. 1, 28 (1979)
98. C.E.C. Wood "Pro. Proble. and Appli. M.B. E" Phys. Thin Films. Vol. 11, 36 (1980)
99. W.H. Tseng et al, Appl. phys. Lett. 36 (6) 435 (1980)
100. G.M. Metzger et al, Appl. Phys. Lett. 37 (2) 15, 165 (1980)
101. M. Illegems et al, J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 7, 3059 (1975)
102. M. Illegems, J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 3, 1218 (1979)
103. W.V. McLevige et al, Appl. phys. Lett. 33 (2) 127 (1978)
104. D.W. Covington et al, J. Vac. Sci. Technol. 16 (3) 847 (1979)
105. C.T. Foxon et al, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34, 1693 (1973)
106. C.E.C. Wood, Appl. phys. Lett. 33 (8) 15, 770 (1978)
107. 高橋, 永昭, 電子材料, 2A, 132 (1974)
108. 永昭, 高橋, 材料科学, Vol. 9, (4) 221 (1972)
109. "Molecular Beam Epitaxy" B. R. Pamplin ed. Perg. Press (1980)
110. 杉山, 嶋田, 伊藤, 真空, 第21卷, 第11号, 386 (1978)
111. H. Kroemer et al, Appl. phys. Lett., 33 (8) 15, 749 (1978)
112. 杉浦, 山口, 真空, 第23卷, 第11号, 520 (1980)
113. H. Sugiura, Rev. Sci. Instrum., 50 (1), 84 (1979)
114. 杉浦英雄, 通研研究実用化報告, 第21卷, 第6号, 1329 (1978)
115. H. Sugiura, J. Appl. Phys., 51 (5) 2630 (1980)
116. C.L. Allyn et al, Appl. phys. Lett., 36 (5) 373 (1980)
117. A.Y. Cho et al, J. Appl. Phys. Vol. 45, No. 3, 1258 (1974)
118. J.C.C. Fian et al, Appl. phys. Lett., 35 (10) 804 (1979)

119. A. Y. Cho, J. Appl. phys., 41, (2) 782 (1970)
120. T. P. Lee et al, Appl. phys. Lett., 32 (1) 415 (1978)
121. H. Hiose et al, phys. Stat. Sol. (a) 45, K 175 (1978)
122. W. T. Tsang et al, Appl. phys. Lett. 34 (6) 15, 408 (1979)
123. K. ploog et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2) 290 (1979)
124. W. T. Tsang et al, Appl. phys. Lett., 34 (6) 413 (1979)
125. W. T. Tsang, Appl. phys. Lett. 33 (5) 426 (1978)
126. J. Massies et al, Surface Science, 80, 550 (1979)
127. A. Y. Cho et al, J. Appl. phys. Vol. 45, No. 3, 1258 (1974)
128. R. F. C. Farrow et al, J. Crystal Growth, 45, 292 (1978)
129. A. Y. Cho et al, J. Appl. phys. 49 (6) 3328 (1978)
130. A. Y. Cho, Appl. phys. Lett., Vol. 31, No. 3, 219 (1977)
131. B. W. Lee et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2) 514 (1979)
132. P. A. Barnes et al, Appl. phys. Lett., 33 (9) 651 (1978)
133. I. Mojszys et al, Thin Solid Films, 61, 27 (1979)
134. W. T. Tsang, Appl. phys. Lett. 33 (12), 1022 (1978)
135. A. Y. Cho et al, Solid State Comm. 9, 565 (1971)
136. J. V. Di Lorenzo et al, J. Appl. phys. 50 (2) 951 (1979)
137. A. Y. Cho et al, J. Appl. phys., Vol. 45, No. 4, 1812 (1974)
138. D. W. Covington et al, Electronics Lett., 14, (24) 752 (1978)
139. F. C. Farrow, J. phys. D, (1974)
140. A. Y. Cho et al, IEEE, J. Q. E. Vol. QE-11, No. 7, 467 (1975)
141. B. Z. Miller et al, Appl. phys. Lett. 33, 44 (1978)
142. W. T. Tsang, Appl. phys. Lett. 33 (3) 245 (1978)

143. W.T. Tsang et al, Appl. phys. Lett, 36 (9) 730 (1980)
144. W.T. Tsang, Appl. phys. Lett., 34 (11) 473 (1979)
145. W.T. Tsang et al, Appl. phys. Lett., 35 (9) 673 (1979)
146. W.T. Tsang, J. Appl. phys., 51 (2) 917 (1980)
147. A.Y. Cho et al, Appl. phys. Lett., 25, 288 (1974)
148. G.B. Scott et al, Appl. phys. Lett. 37 (1) 30 (1980)
149. W.T. Tsang et al, Appl. phys. Lett, 36 (2) 118 (1980)
150. W.T. Tsang, Appl. phys. Lett., 36 (6) 441 (1980)
151. 冷水, 南部, 杉井, 電子通信学会技術報告 (電子デバイス) ED-78-3
152. 室谷, 山島, 江, 大平, 三井, 電子通信学会技術報告 (電子デバイス) ED78-1
153. M. Watage et al, Electronics Letters, 14 (24) 759 (1978)
154. C.E.C. Wood et al, J. Appl. phys, 51 (4) 2074 (1980)
155. 三村, 冷水, 彦坂, 電子技術, 第22巻, 第12号, 85 (1980)
156. T. Himura et al, J. J. Appl. phys., Vol. 19, No. 5, L225 (1980)
157. S. Yokoyama et al, Thin Solid Films, 56, 81 (1979)
158. 日経エレクトロニクス, 1980, 7.21, PP. 66
159. 電子材料, 1980, 8, PP. 6
160. G.M. Metzger et al, Appl. phys. Lett, 37 (7) 628 (1980)
161. W.T. Tsang et al, Appl. phys. Lett., 35 (10) 792 (1979)
162. A.Y. Cho et al, Appl. phys. Lett., Vol. 21, No. 8, 15, 355 (1972)
163. 難波, 青柳, 真空, 第19巻, 第11号, 373 (1976)
164. C.E.C. Wood et al, J. Appl. phys. 51 (1) 383 (1980)
165. L.L. Chang et al, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 10 (5) 655 (1973)
166. R. Ludeke et al, Appl. phys. Lett., Vol. 23, (4) 15, 201 (1973)

167. L.L. Chang et al, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 10, No. 1, 11 (1973)
168. A.Y. Cho, Appl. phys. Lett., 19, 467 (1971)
169. J.W. Mayer et al, J. Appl. phys., 44, 2322 (1973)
170. Shih-Lin Chang et al, J. Appl. phys., 50(4) 2975 (1979)
171. R. Dingle et al, Phys. Rev. Lett., Vol 33, (4) 827 (1974)
172. L.L. Chang et al, Appl. phys. Lett., Vol. 28 (1) 39 (1976)
173. L.L. Chang et al, Appl. phys. Lett., Vol. 24, 593 (1974)
174. L.L. Chang et al, Phys. Rev. Lett., Vol. 38, (25) 1489 (1977)
175. J. Vander Ziel et al, J. Appl. phys., 49, (5) 2919 (1978)
176. Ed Caruthers et al, J. Vac. Sci. Technol., 15(4) 1459 (1978)
177. G. A. Sai-Halasz et al, Solid State Comm. Vol. 27 (935) (1978)
178. H. Sakaki et al, Solid State Comm. Vol. 26, 589 (1978)
179. L.L. Chang et al, Appl. phys. Lett., 35 (12) 939 (1979)
180. N.J. Kawai et al, Appl. phys. Lett., 36 (5) 369 (1980)
181. A.C. Gossard et al, J. Appl. phys., 51 (1) 357 (1980)
182. A.Y. Cho, J. Appl. phys., Vol. 42, No. 5, 2074 (1971)
183. A.Y. Cho, J. Appl. phys., Vol. 47, (7) 2841 (1976)
184. J. Massies et al, J. Vac. Sci. Technol., 17 (5) 1134 (1980)
185. P. Draethen et al, Surface Sci., 77, L162 (1978)
186. J.R. Arthur, Surface Sci., 38, 394 (1973)
187. C.E.C. Wood, Appl. phys. Lett., 33 (8) 770 (1978)
188. J. Massies et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (5) 1244 (1979)
189. J. Massies et al, Surface Science, 99, 121 (1980)
190. K.J. Acobi et al, Surface Science, 82, 270 (1979)

191. P. K. Larsen et al, J. phys. C: Solid State. phys. 12, L869 (1979)
192. B. Kübler et al, Surface Science, 92, 519 (1980)
193. 金持徹, 真空, Vol. 21, No. 2, 52 (1978)
194. 井野正三, 日本物理学会誌, 第33巻, 第10号, 851 (1978)
195. R. Ludeke, J. Vac. Sci. Tech., 17 (5) 1241 (1980)
196. M. Naganuma et al, J. Vac. Sci. Technol., 17 (2) 606 (1980)
197. A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Tech., Vol. 8, (5) 831 (1971)
198. 中村一雄, TONICS, 10, 20 (1978)
199. R. H. C. Farrow, 1976 Crystal growth and Mate., North-Holl., 1977
200. 永沼亮, 高橋清, 材料科学, Oct. Vol. 9, (4) 221 (1972)
201. 林巖雄, 真空, Vol. 16, No. 3, 91 (1973)
202. 高橋清, 应用物理, Vol. 45, No. 2, 45 (1976)
203. 樺田修一, 真空, 第19巻, 第11号, 365 (1976)
204. A. Y. Cho, J. J. Appl. phys., Vol. 16, Suppl. 16-i, 435 (1977)
205. "分子系エピタキシーの基礎と応用", 第7回結晶工学講習会資料 (1980)
206. 柳山脩, 真空, Vol. 21, No. 2, 63 (1978)
207. 大野英男, 应用物理, 第49巻, 1, 744 (1980)
208. B. R. Pamplin ed, "Molecular Beam Epitaxy" Pergamon Press (1980)
209. 柳山脩, 電子通信学会誌, Vol. 62, No. 9, 1021 (1979)
210. B. A. Joyce, Surface Science, 86, 92 (1979)
211. J. R. Arthur, J. Vac. Sci. Tech., Vol. 16, (2) 273 (1979)
212. A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Tech., Vol. 16 (2) 275 (1979)
213. D. L. Smith et al, J. Appl. phys., Vol. 46, (6) 2366 (1975)
214. A. Y. Cho, Progress in solid-State Chem., Vol. 10, (3) 157 (1975)

第4章 MBE 分子線源の改良

4-1 はじめに

MBE法は¹⁾薄膜単結晶を成長させる方法としては最も優れている²⁾が、この利点を更に有効に利用するには未だ多くの難問をかかえており、そのしつに分子線強度分布の不均一性があげられる。分子線強度の検出と制御に四重極質量分析器や原子吸光方式³⁾を用いているが、これらの検出機器は分子線強度の平均値、あるいは最大値の検出であり、分子線源からの分子線強度が不均一な現状では一様な混晶比、ドーピングプロファイルをもった薄膜を成長させることは殆んど不可能である。IBMのEsaki⁴⁾らはMBEを用いて半導体超格子構造(Super Lattice)を作成し量子井戸効果について研究しているが、その報告によると小角X線散乱法により基板上の 75 \AA GaAs - 50 \AA AlAs の多層膜の膜厚を測定し、 $1.27 \times 1.27 \text{ cm}^2$ 基板上のX方向では中央部と端が 3.4 \AA 、Y方向では端間で 8 \AA の膜厚差があり、その原因は基板に入射する分子線の不均一性だとしている。その構造が超微細構造だけに量子井戸効果に及ぼす影響も少なくないと思われる。

また最近活発に研究されている $1 \mu\text{m}$ 波帯の光エレクトロニクス

トロニクス素子として $\text{InP} / \text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As} / \text{InP}$ の
 ダブルヘテロタイプレーザーがあるが、 InP と格子整合
 をとるための3元素の混晶比はわずかなずれで格子歪み
 を導入し、劣化の原因となる⁵⁾。そのためGaとInの分
 子線空間分布を同一にする試みをGa-In合金を同一
 ルツボにいれ克服している (pre-mixing法⁶⁾)。しかし
 膜厚分布は一樣ではない。またGaとInの蒸気圧差は
 小さくないためGa-In合金の脱ガスは十分に行えず、
 Gaは独立セルの場合よりも純度は低下すると思われる。

以上の分子線強度分布の不均一性を克服する試みとし
 てマル千ホールを有するオリフィスを参考して実験、測
 定を行った。

4-2 分子線源の諸特性

4-2-1 分子線源の設計条件

ChoとArthur⁷⁾らは分子線源の望ましい条件として次
 の4点を挙げている。(1)小容量(2)ガス放出が少
 ない。(3)熱的応答速度が速い。(4)熱放射損失が
 少なく、一樣な温度分布である。

更に分子線強度分布の一樣性も必要条件として挙げら
 れるであろう。(1)と(3)は熱容量が小さくなり分
 子線強度の制御が容易になるということであるが、

inter-lock 機構を導入している現状では超高真空系内汚染を防止する上からも分子線源容量を大きくし、分子線材料の補充回数を少なくするべきであろう。(2)はガス放出の少ない P-BN を用いれば Ga や Al 等の物質との反応を抑え分子線中の不純物を除去できる。Ga にはグラファイトも有効である²⁾と考えられる。(4)の熱放射損失は熱遮蔽円筒を備えることで克服できるが、一様温度分布は分子線源の形状、熱伝導、熱放射を考慮しなければならないであろう。PID 制御等が $\pm 1^\circ$ 以内に温度コントロールを行っても測定端子の測定値と測定領域の設定値が一致するかは十分検討する必要がある。

4-2-2 分子線強度分布

分子線強度を表わす場合には熱平衡状態からの放出粒子を扱う クヌーセンの式が基礎となる⁸⁾。

熱平衡状態での分子線速度分布関数は Maxwell 分布に従い

$$\Phi(c^2) = \frac{4}{C_m^2 \sqrt{\pi}} c^2 \exp\left(-\frac{c^2}{C_m^2}\right) \quad (4-1)$$

C : 分子の速度

C_m : 最も高い確率を有する速度

で与えられる。クマセン・セル内部の全表面積に比較し無視できる程の微小口を中心軸から角 φ だけ傾いた方向に微小立体角 $d\omega$ 内に dt 時間内に放出される分子数は次式で与えられる。

$$dN(\varphi) = n c \Phi(c^2) dc dA dt \cos \varphi \frac{d\omega}{4\pi}$$

(4-2)

n : クマセンセル内の分子密度

分子の速さの平均値を

$$\bar{c} = \int_0^\infty c \Phi(c^2) dc$$

(4-3)

で近似し分子の質量を m とすると分子線により運ばれる重量は

$$M = \int_t \int_A m dN(\varphi) = M_e \cos \varphi \frac{d\omega}{\pi}$$

(4-4)

$$M_e = \int_t \int_A m \frac{1}{4} n \bar{c} dt dA$$

出口に平行な基板上での h だけ離れた微小面積 dA_r の膜厚は薄膜密度を ρ として

$$d = \frac{1}{\rho} \frac{dM}{dA_r} = \frac{1}{\rho} \frac{M_e}{\pi h^2} \cos \varphi \cos \theta$$

(4-5)

$\cos \theta = \cos \varphi$ なので $\theta = 0$ の基板上の膜厚を d_0 とすると

$$\frac{d}{d_0} = \cos^4 \theta \quad (4-6)$$

となり、膜厚分布はいわゆる余弦則に支配される。クヌーゼン条件は粒子間の衝突を考慮しないため、分子の平均自由行程

$$\lambda \approx \frac{10^{-2}}{P_r} \quad (\lambda: \text{cm}, P_r: \text{Torr}) \quad (4-7)$$

がオリフィス口径よりも十分短くなければならない。またオリフィスのホール長も零と仮定している。MBEには一般に開口した円筒型のラングミュア型セルも薄膜成長には使用されているが、クヌーゼンセルのオリフィス部を円筒型にしたものが熱平衡条件の満足度が高いので分子線分布を規定しやすい。しかしオリフィス部の壁面の効果は無視できない。権田⁹⁾らはモンテカルロ法により傾斜したオリフィスが基板との適当な距離を選べば基板上での分子線空間分布は一様になる計算機シミュレーションの結果を報告している。また永沼¹⁰⁾らは同様な手法でじょご型オリフィスからの均一分子線分布をシミュレーションしている。しかしながら現在まで均一分子線分布の実験報告はなされていない。その理由としてラングミュア型オリフィスからの分子線強度分布を表わす取扱

い易い理論がクヌーセンセルよりも定着してなかったことと、なによりも均一分子線分布を得る構造が製作困難なものであったことがあげられる。

本研究では NH_4 メーザの分子線源で扱われた理論¹¹⁾の一部がクヌーセン条件を円筒型オリフィスに適用したものであると考へ実験値との対応を調べることにした。対応が一致すれば、この理論式を拡張することにより、均一分子線源をマルチホールを用いて達成することができ

4-2-3 分子線源の構造

実験に用いた分子線源の構造を Fig. 4.1 に示す。材料充填部(セル)とオリフィス部を分離しオリフィス部を逐次交換可能な構造としてあり、高純度カーボンを加工して作製した。セルは石英円筒との熱膨張係数差を考慮して、外径 11.5mm 中で内部は 8mm 中 $\times 1.25\text{ pitch}$ のネジ穴で深さ 27.5mm である。この回りを内径 12mm 中 外径 15mm 中、長さ 90mm の石英円筒で囲み、円筒の周囲には 0.5mm 中の W あるいは Mo の加熱用ヒータ線を巻いた。全長の巻線抵抗は 0.5Ω で巻線分布密度は 2.7mm/turn である。また巻線密度分布による温度分布の影響を調べるために開口端と中央部の巻線密度比をかえてみた。W, Mo は通電加熱時に著しい熱膨張を示

し、巻線分布を変化させ接触断線の原因となるので、ヒータ線はアルミナ絶縁管で固定してある。セルの温度測定のための熱電対保護管は精度の高い測定を行えるように石英円筒内部に約 $1/3$ 押し込んである。熱遮蔽は 24 mm ϕ 、 21 mm ϕ のステンレス円筒で二重に行っている。

実験は 10^{-6} Torr の真空度で行った。今回は成長薄膜の品質のミクロな性質を問うものではないので不純物等の考慮が不要であるため、実験回数を増やせる真空度を選び超高真空装置は用いてない。この真空度における分子の平均自由行程は 10 m 程度であるため、超高真空状態と同様に分子線は他粒子との相互作用なしに直進できる。分子線材料は付着係数の小さい Zn と、ほぼ 1 の Ag を用いた。

4-2-4 分子線源の温度分布

セルとオリフィスは石英円筒に密着しているわけではないので加熱は主に石英円筒からの熱輻射による。

真空装置外部から石英円筒の中心軸に沿って、絶縁管で保護した熱電対を操作することにより中心軸上の各位置での温度測定を行う。測定位置はアルミナにあらかじめカッターで刻んである。アルミナ絶縁管の熱容量は全体の熱容量に比較し無視できる程小さいが各測定点での定常指示値に到達するまで十分時間を取り測定値とし

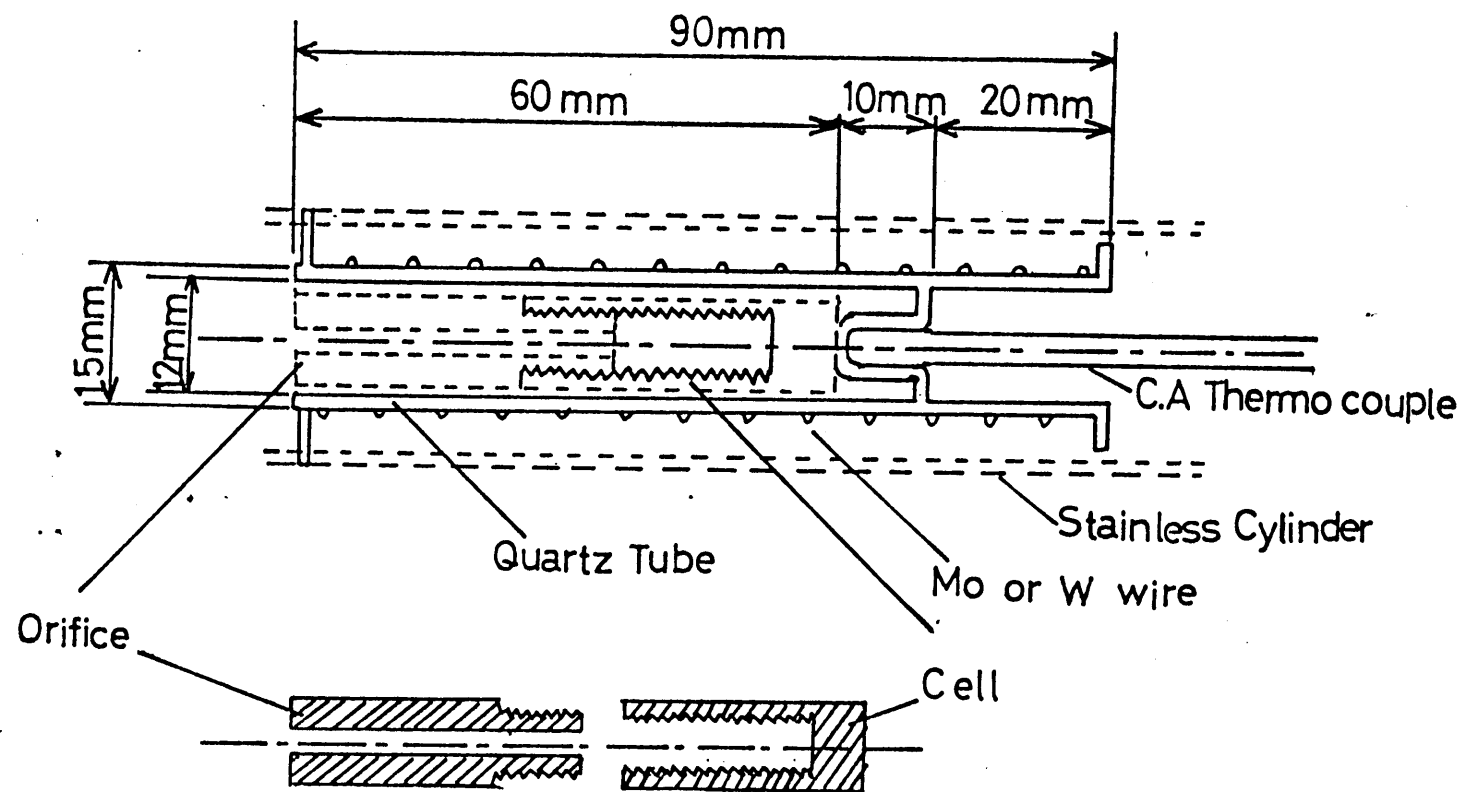


Fig. 4.1. 分子束源

た。

4-2-5 膜厚分布測定

基板はTOMAS社のCORROSION-RESISTANT MICRO SLIDES GLASS 7030とCORNING 2947で、トリクレン、アセトン、メチルアルコール、の順で煮沸洗浄した。洗浄後メチルアルコール中に保存し真空装置へ設置する直前に取り出し乾燥させる。2~3×10⁻⁶Torrの高真空度に排気した後、基板を400~600℃で30分程度加熱処理して基板の脱ガスを行い室温まで冷却し蒸着した。基板上の膜厚分布は当初多重干渉膜厚計を用いて測定したが、膜厚変化が存在するため測定値のバラツキが多く精度よく膜厚分布を得ることが困難であった。

薄膜に光を入射すれば自由電子の吸収あるいはバンド間遷移により入射光強度は減少し透過する。その減少量は膜厚に依存するため透過光強度と入射光強度の比を測定すれば膜厚の情報が得られ入射光をビーム状にして走査すれば膜厚分布が測定できる。理学電機社製のマイクロフォトメータ(MP-3)を用い、光電測定により入射光強度に対する透過光強度の比を直接Logスケールで膜厚の相対分布としてレコーダに記録した。このとき測定範囲がダイナミックレンジE/E₀<10³内にあるように光電管入力側のスリット幅を調整してある。入射光ビーム

の走査は 4 mm/min の速度で行った。入射光ビーム幅は $100\mu\text{m}$ 以下である。入射光ビーム波長はほぼ 4000 \AA でその場合の Ag 蒸着膜の光学定数は $n=2.5\sim 3$, $k=0.25$ である。ただし Ag が島状構造をとる極めて薄い膜厚の場合は膜厚依存性をもつ。今回の実験ではこのような島状構造が問題となる程薄い蒸着膜は扱っていない。

4-3 測定実験結果

4-3-1 温度分布

均一な巻線分布を有する加熱ヒータに電流を流し温度を上昇させると、供給電力に対応する定常温度が得られる。開口端からの石英円筒内部の各位置における温度を供給電力を変えて測定した結果を Fig. 4.2 に示す。開口端から 4 cm 付近の中央部で最高温度をとり、開口端方向へ向うに従って温度が低くなっている。

この不均一な温度 (T) の要因を検討するために $T^4 - T_R^4$ ($T_R = \text{室温}$) を各測定点で求め、供給電力との関係をプロットしてみた Fig. 4.3。測定位置を L_n で表わし n は開口端からの距離を示している。

各測定位置での測定温度の4乗と供給電力との関係は直線にのり各測定位置に対応した傾き K_{L_n} を有する。

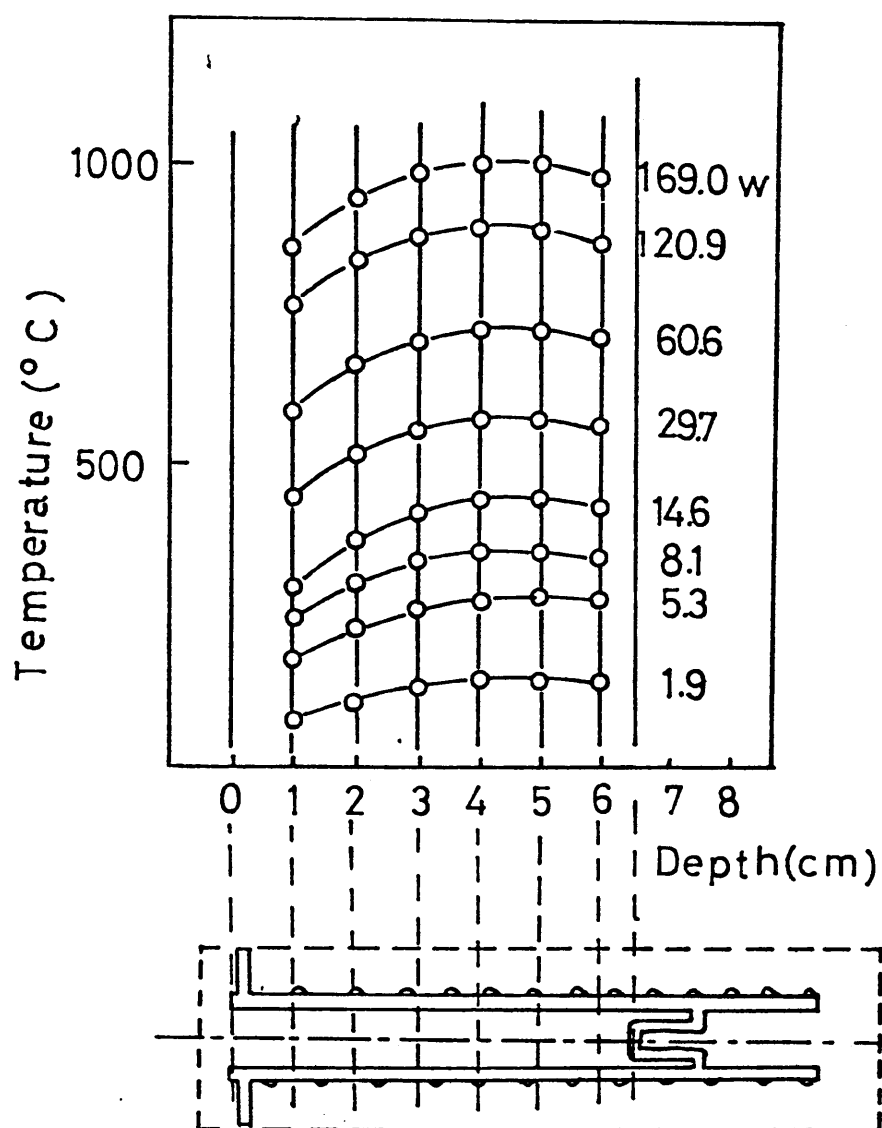


Fig. 4.2. 均一巻線分布における供給電力に対する
分子線源の温度分布。

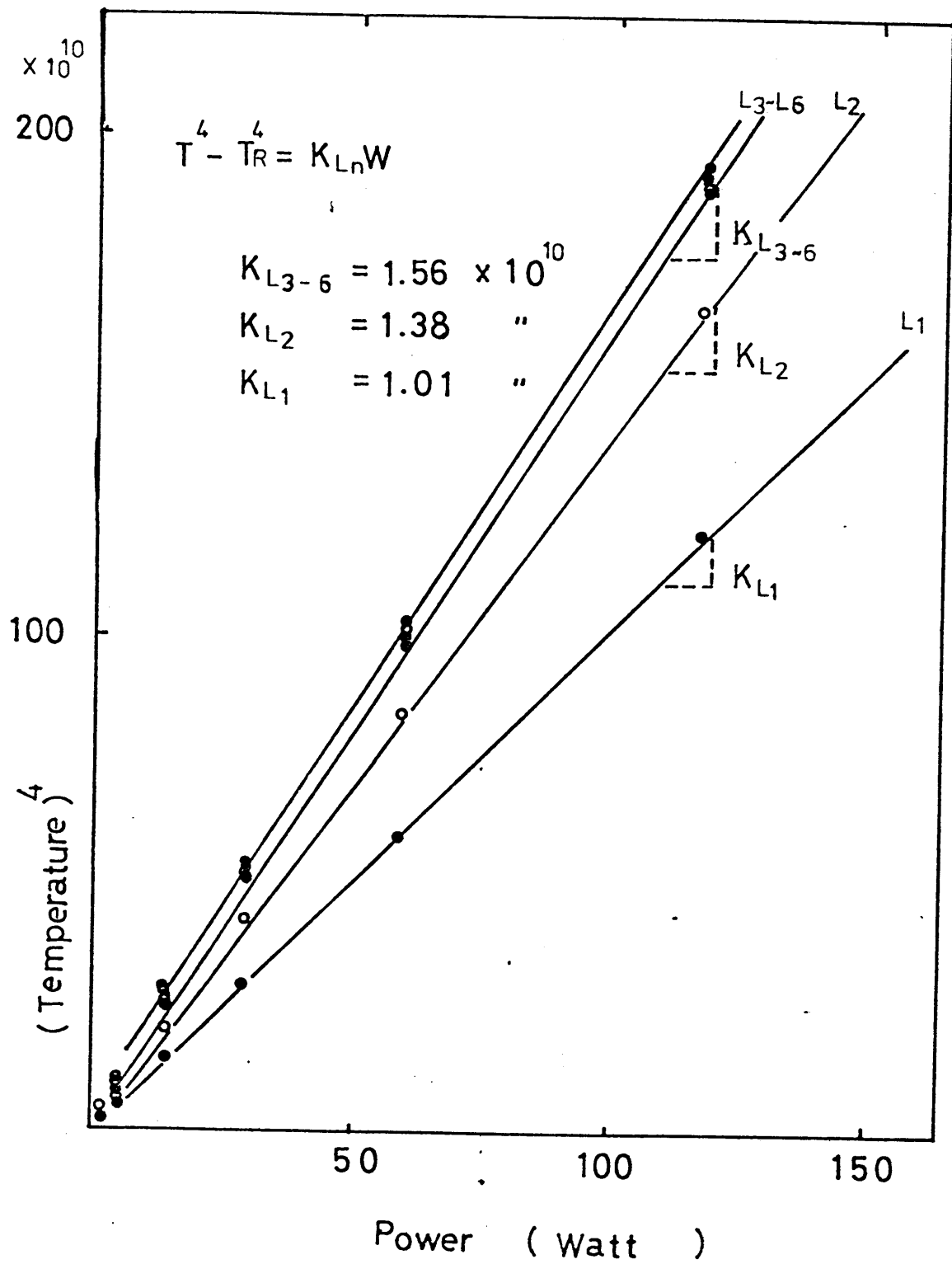


Fig. 4.3. 測定位置 K_{Ln} における供給電力と測定温度の4乗の関係.

このような直線関係は熱放射現象で説明されるものであり、各測定点への実効的な供給熱量は巻線に供給される電力のうちのある部分で、その割合は測定位置にのみ依存していることがわかる。

更にこれは Stefan - Boltzman の式

$$q_{o,k} = \epsilon_k \sigma T_k^4 + (1 - \epsilon_k) q_{i,k} \quad (4-8)$$

σ : Stefan - Boltzman 定数

ϵ_k : k 点での放射係数

$q_{o,k}$: k 点からの放射熱量

$q_{i,k}$: k 点への放射熱量

と熱エネルギーの平衡条件式

$$q_k = q_{o,k} - q_{i,k} \quad (4-9)$$

q_k : k 点への供給熱量

を、均一な供給熱量を与えた開放端円筒モデルに適用した場合に得られる円筒壁面の温度分布と類似している。¹²⁾ 式 4-8 と式 4-9 を円筒モデルに適用して壁面の温度分布を求めるには積分方程式を解かなければならないが均一供給熱量の場合には連立方程式で解ける。これらの解は形態因子すなわち円筒の形状によ、のみ決まる温度分

布を与える。結局、均一巻線分布では中央部に高温領域、開放端側に低温領域がなだらかに分布することは避けられない。そのゆえに分子線源の測定を一点でのみ行い決定することは危険である。Fig. 4.3 に見られるように供給電力を増加させて温度を上昇させると測定位置の違いによる温度差は大きくなる傾向にある。均一温度分布に近づけるには KL_n の値を各測定点で一致させることが要求される。そのためには L_1 で $L_3 \sim L_6$ の 1.5 倍の供給熱量が得られればよいことが分る。

各 L_n の供給熱量は円筒の全体から供給されているため、 L_1 での供給熱量を中央部よりも 1.5 倍するには L_1 付近での巻線分布密度を 1.5 倍しただけでは得られないが、2 倍程度にすると均一温度領域が広がる。開口端での巻線分布密度を 2 倍にして中央部までなだらかに減少する巻線密度分布を与えた場合の温度分布を最高温度値で規格化して Fig. 4.4(a) に示す。均一巻線分布 Fig. 4.4(b) に比較し供給電力の変化による不均一性も緩和され各供給電力の与える最高温度領域が広がっていることがわかる。Fig. 4.4(a) で最高温度領域がやや開口端部よりに近づいているのは開口端部 ($L = 9\text{cm}$) までの巻線密度分布を一定にしたためである。

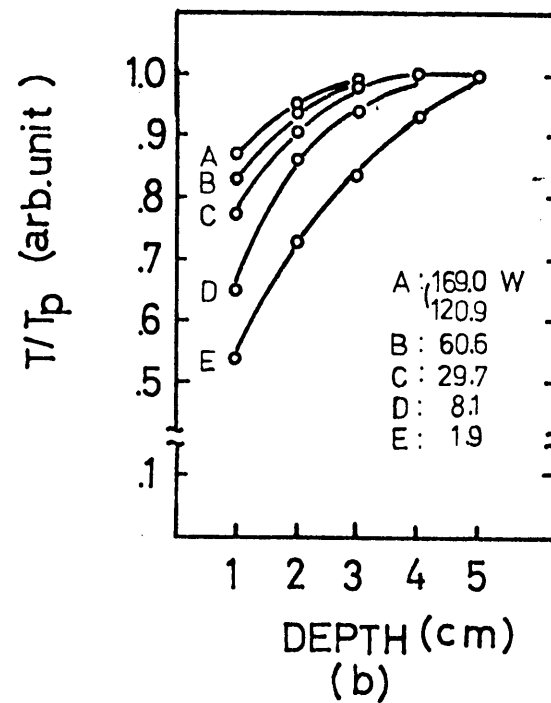
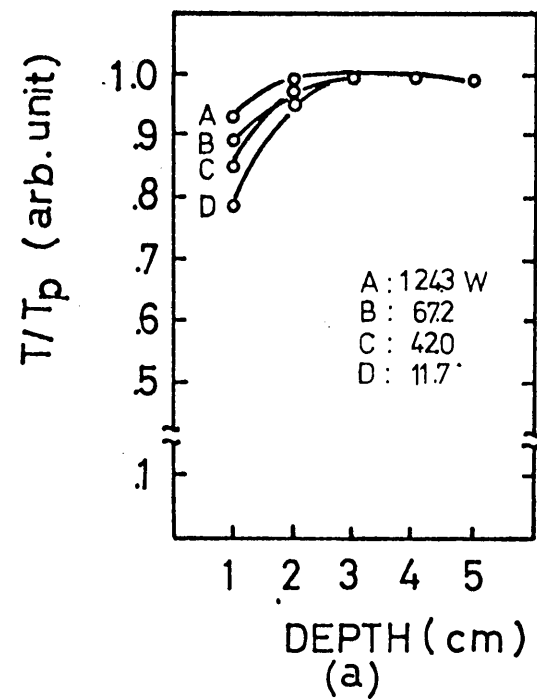


Fig.4.4. (a) 改良した巻線分布を有する
分子線源の温度分布.

(b) 均一巻線分布を有する
分子線源の温度分布.

4-3-2 分子線強度分布

MBEに用いられる蒸発材料は付着係数の大きいGaやAlと小さいAs, P, Zn等があり, 一般に付着係数の小さな材料は高い蒸気圧温度で比較的大量に蒸発させる場合が多い。

オリフィスホール長を37 mmとして, ホール径を変えてZnを 10^{-2} Torr程度の蒸気圧で蒸発させて分子線強度分布を調べてみた。得られた結果はオリフィスホール径2 mm中の分子線強度分布の半値幅が約10度, 1.5 mm中では約6度である Fig. 4.5, 4.6。この結果を検討するために円筒型オリフィスにクヌーセン条件を適用し, オリフィスホール壁面の影響も考慮した分子線強度分布を求めてみる。

Fig. 4.7の円筒型オリフィスから噴出する分子線は基板上から見て $\theta = 2\alpha/L$ を臨界角とすると, その角度より大きい基板領域ではオリフィスホールの入口すなわちセル内部の出口からの直接放射分子線を含まず, 壁面からの放射分子線のみである。(P.P 75 参照)

臨界角より小さい基板方向領域では壁面放射とセル内部からの直接放射による分子線が入射することになる。分子線強度の θ 方向の成分は壁面とホール入口の各微小面積にクヌーセン条件を当てはめて θ 方向に寄与する成分を加えていけばよい。壁面での分子密度はホールの入

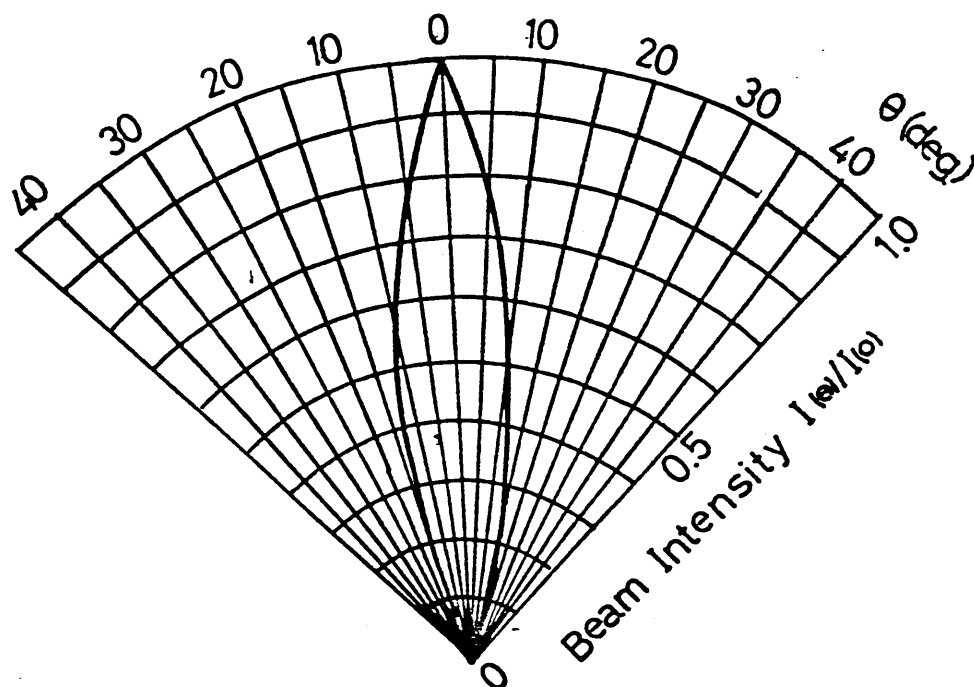


Fig. 4.5. オリフィスサイズ 2mmφ, 37mm の分子線源からの Zn 分子線の基板上における強度分布。

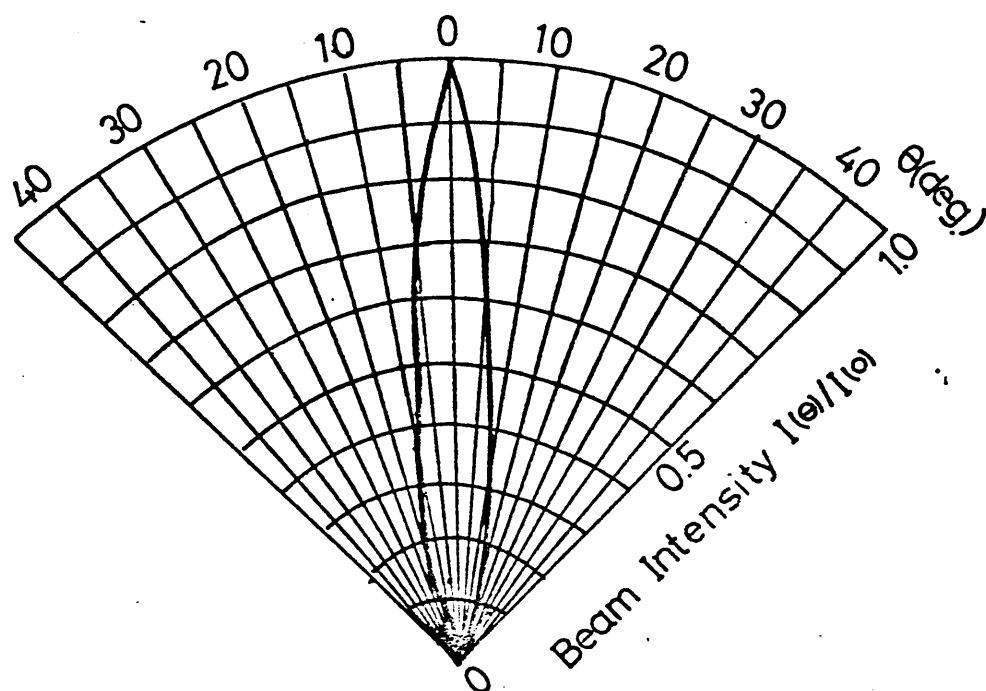


Fig. 4.6. オリフィスサイズ 1.5mmφ, 37mm の分子線源からの Zn 分子線の基板上における強度分布

口でセル内部の平衡蒸気圧によつて決まる値をもち、噴出口で0と考えると直線的な密度勾配を仮定することができる。θ方向₁₁₎の光子線強度を $I(\theta)$ とすると, Giorod-maines の式を用いて次のように表わせる。

$$(A) \quad \pi / 2a > \theta \geq \tan^{-1}(2a/L)$$

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{8a}{3\pi L} \frac{\cos^5 \theta}{\sin \theta} \quad (4-10)$$

$$(B) \quad \tan^{-1}(2a/L) > \theta \geq 0$$

直接放射成分

$$\frac{I_D(\theta)}{I(0)} = \frac{2}{\pi} [\cos^{-1} y - y(1-y^2)^{1/2}] \cos^4 \theta \quad (4-11)$$

$$y = L \tan \theta / 2a$$

壁面からの再放射成分

$$\frac{I_R(\theta)}{I(0)} = \frac{2 \sin \theta \cos^3 \theta}{\pi a L} \int_0^L z \left[1 - \left(\frac{z + a \tan \theta}{2a} \right)^2 \right]^{1/2} dz \quad (4-12)$$

結局, (B) の場合の光子線強度は

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{2 \cos^4 \theta}{\pi} \left[\cos^{-1} y - y(1-y^2)^{1/2} + \frac{2}{3} y \{ 1 - (1-y^2)^{3/2} \} \right] \quad (4-13)$$

で表わされる。

全体の分子線強度分布はそれぞれの成分の和として与えられることになる。

この理論式で得られる分子線強度分布のプロファイルでは、実験で得られた半値幅10度に対し約2.5度、6度に対し約2度が与えられており実験結果と一致しない。これは Zn の蒸気圧が高く平均自由行程が1cm程度になるため、ホール内部での分子間の相互作用が考えられることと、しばしば Zn は基板の裏側や石英円筒の側面にも付着するなど回り込みの激しい付着係数の小さな物質であることからクヌーセン条件では説明のつかない分子線強度分布を示すと考えられる。しかしながら 10^{-2} Torr程度の高い蒸気圧では同一形状のオリフィスからクヌーセン条件で求まる分子線強度分布の3~4倍の半値幅を有する分布をもたらすことを考慮すれば分子線源の設計の目安が得られる。

Zn と異なり Ag は付着係数が1程度(室温)であり 10^{-3} Torr程度の蒸気圧で蒸発させればクヌーセン条件を満足する。実験で得られた測定結果と式4-10, 4-13で求まる分子線強度分布をFig.4.8に示す。理論式は Ag 分子線強度分布とよく一致しており円筒型オリフィスからの分子線強度分布の式として扱えることがわかる。

そこでオリフィスホールの径と長さの比を変えて放出分子線強度分布を計算機により描かせてみた。Fig.4.9の破線は壁面からの再放出分子線強度成分であり、一点

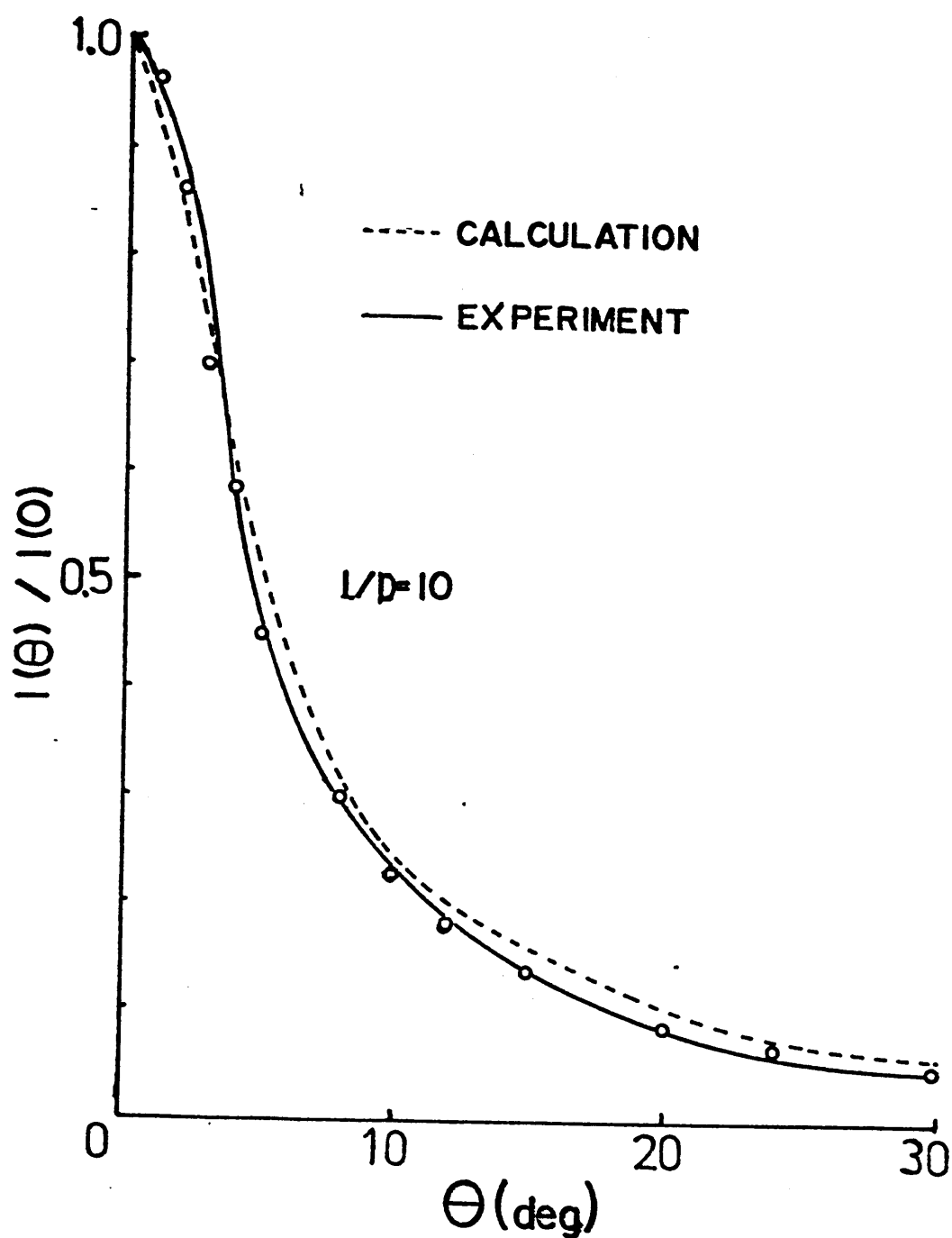


Fig. 4.8. オリフィスサイズ 1mm 中, 10mm の分子線源からの A_0 の分子線強度分布の測定曲線と理論曲線の対応。

鎖線はセル内部からの直接放出光子線強度成分である。実線はこれらの成分の和で全体の光子線強度分布を表わしている。このシミュレーションの結果はオリフィス長と口径の比を変えても、不要な光子線を抑え狭い角度に均一な分布を得ることができないことを示している。この欠点を克服するには新しい構造の光子線源を開発する以外にはない。

4-4 マルチホールオリフィス光子線源

前節までの実験結果、計算機シミュレーションの結果より、薄膜成長に寄与しない光子線強度を小さくし前方向強度の強い均一光子線強度を得るには従来の単一のホールを有する光子線源では達成不可能であることがわかった。

単一ホールオリフィスからの光子線の重畳効果を得るためにオリフィス部の中心軸に1本、半径2.5mmの同心円上に8本のホールを軸対称に配置した。それぞれのホール間の中心角は 45° である(Fig. 4.10)。

中心軸に平行に配置したマルチホール (source A) からの光子線強度の重畳は測定結果 Fig. 4.11 に見られるように狭角方向に鋭い光子線強度分布を示す。

MBEに用いられる光子線源は化合物半導体の組成やドープメントの種類等から6個以上の独立光子線源を配置

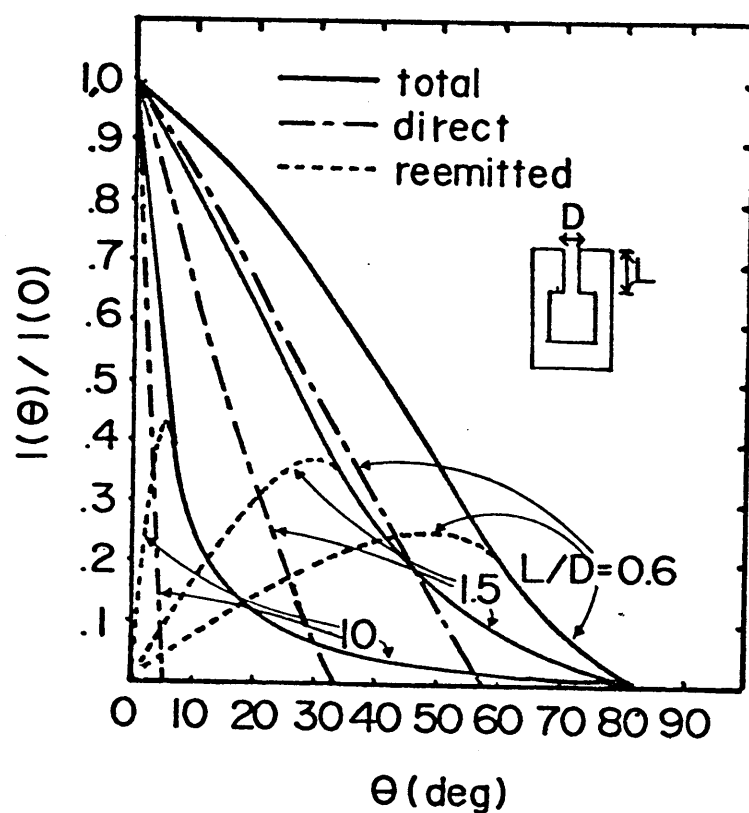


Fig. 4.9. 分子線源からの分子線強度分布。D:オリフィス径, L:オリフィス長, - · - ;オリフィス壁面との相互作用なしに直接噴出する強度分布, - - - ;オリフィス壁面から再放出された強度分布, — ;全体の強度分布。

することになる。また各分子線源の熱的隔離と他分子線による混入、汚染を防ぐ上からある程度の間隔をおく必要があり分子線源の径は制限されてくる。そのためマルチホール配置の配置半径を大きくすることはできなくなる。

また分子線強度をリングシェア型分子線源と同程度に得るにはマルチホールの本数を減少させることは望ましくないのでマルチホールに傾斜をもたせて克服することを試みた。

傾斜角は0度から5度まで変化させてみた。傾斜角 α が5度のマルチホール (Source C) からの分子線重畳効果の測定結果を Fig. 4.11 の C に示す。得られた結果は3個のピークを有する分子線強度分布となっている。均一な分子線分布は0~5度間のある最適傾斜角で得られることがわかる。得られた最適傾斜角3度のマルチホールオリフィス (Source B) からの重畳分子線強度分布の測定結果が Fig. 4.11 の B である。

実験結果に見られるように基板までの距離、ホールの個数、マルチホールの配置半径を一定にすれば重畳分子線強度分布はホールの傾斜角に強く依存する。

分子線強度を実用的な成長基板 (たとえば $1 \sim 2 \text{ cm}^2$) 上に集中させるには基板との距離が定まれば単一ホールの強度分布関数 $I_1(\theta)$ (式 4-3 + 式 4-6) の大きな値、すなわち θ の小さな領域を重ね合わせることになる。オリフィスホールが傾斜している場合は水平基板上でホー

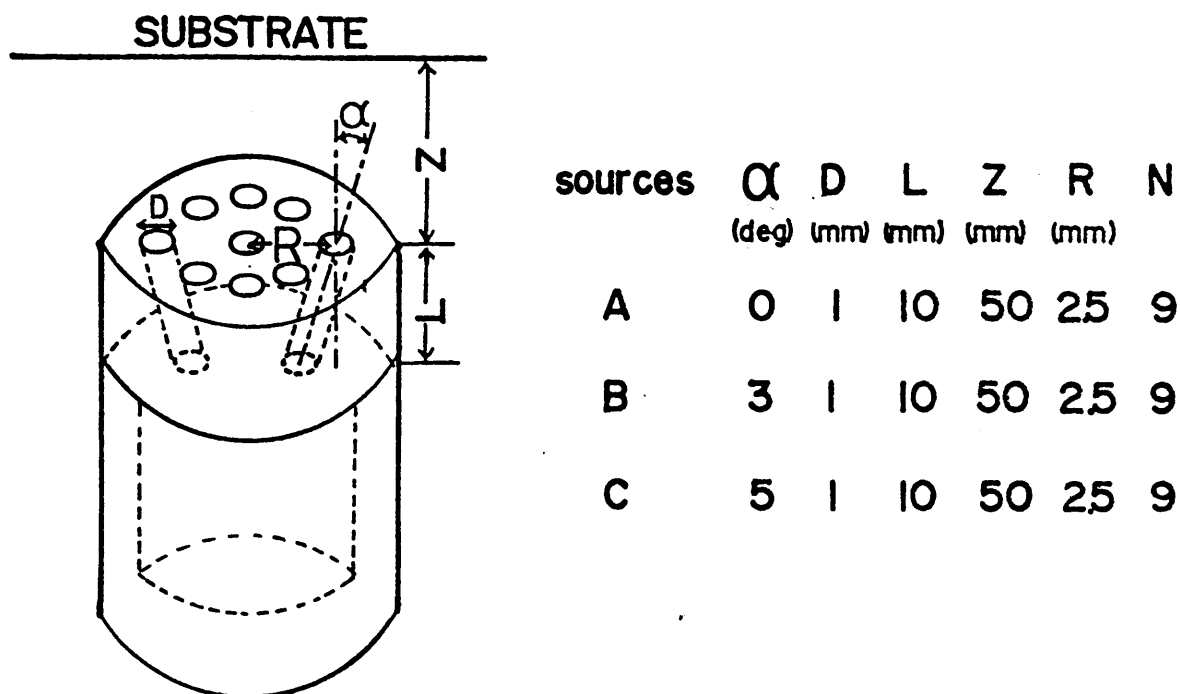
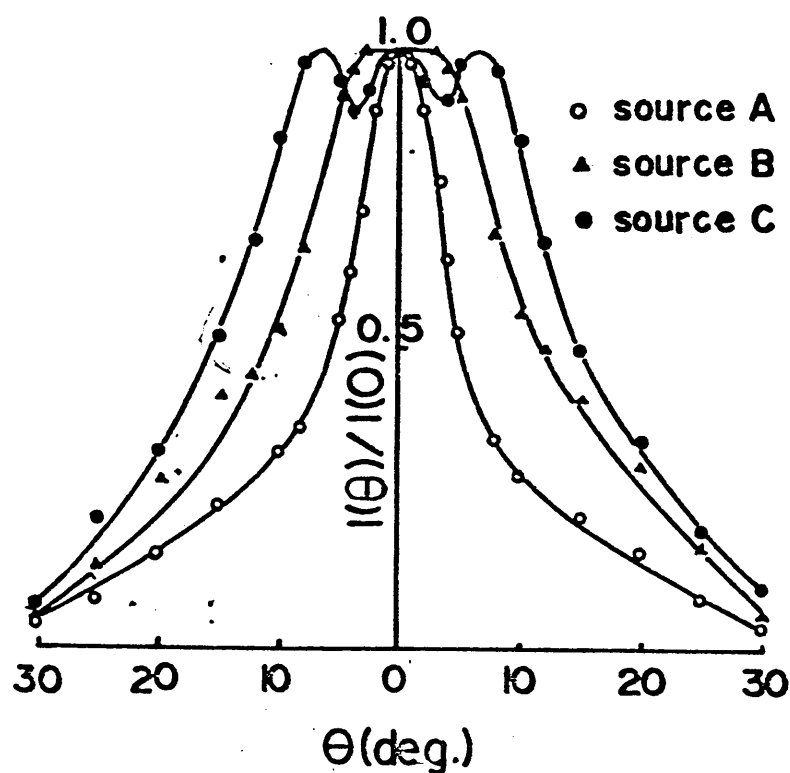


Fig. 4.10. マルチホールオリフィスを有する分子線源の構造

Fig. 4.11.

マルチホールオリフィスを有する分子線源の基板における分子線強度分布の測定結果。各分子線源の構造は Fig. 4.10 のものに
対応する。



ルから基板への中心軸を原点に $I_1(\theta)$ は楕円状の分布となる。

傾斜角 3 度の場合には中心軸上での強度偏差は 5.5×10^{-3} で水平基板上でもほぼ元の $I_1(\theta)$ 分布と考えてよい。マウホールによる水平基板上での分子線強度分布は Fig. 4.12 のように半径 $r = R + z \tan \alpha$ の円周上に分布する $I_1(\theta)$ の重ね合わせで決まる。実験結果にも見られるように α の変化は r に大きく影響を与えるので重ね合わせの効果が強くでくる。

先に述べたように傾斜角が小さい場合は $I_1(\theta)$ の分布はほぼ水平基板上で保持されているとして重ね合わせの計算を行った結果を Fig. 4.13 に示す。得られた測定結果との一致はかなりよい。測定精度がどの程度の膜厚偏差までを保証しているのか明確ではないが、所要の基板面積において従来の余弦則に従う単一ホールのオリフィスからの分子線強度分布よりも均一性はより改善されている。更に基板方向以外に噴出する分子線を極端に抑えることができる。

この分子線源の特徴はパラメータの自由度が大きいことである。従って基板面積、基板-分子線源距離などを自由に設定でき、その設定条件に対応するオリフィスのパラメータを選定することにより基板上で分子線強度分布を均一にすることができる。

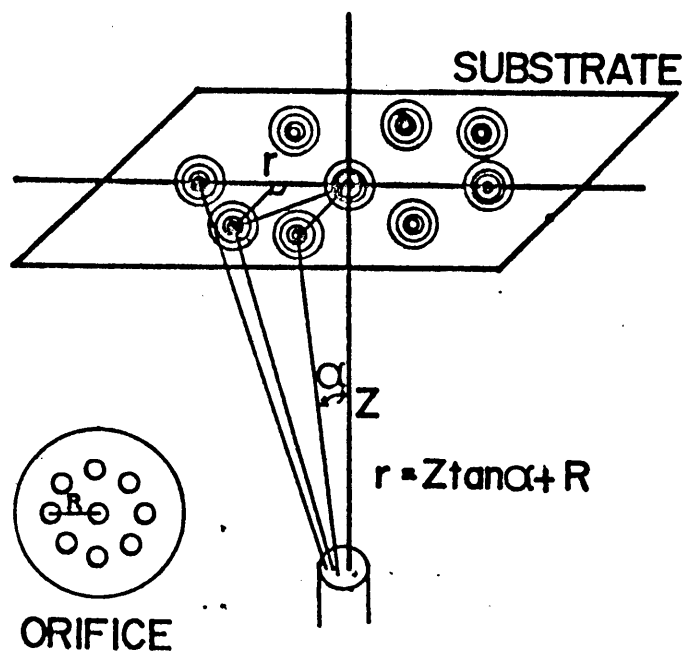


Fig. 4.12. マルチホーロオリフィスを有する分子線源から噴出した分子線の基板における重ね合わせ効果の概念図。

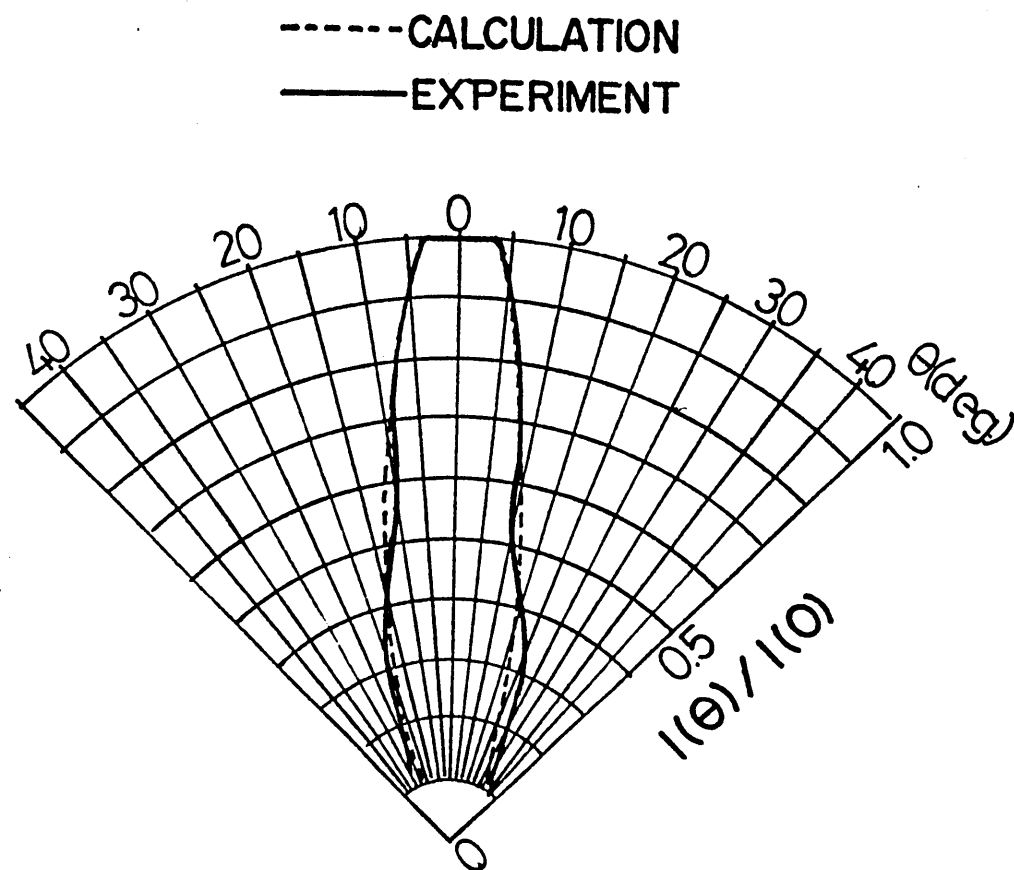


Fig. 4.13. Fig. 4.12 で示された重ね合わせの理論分布曲線と測定分布曲線の対応。

4-5 傾斜オリフィスホールからの分子線

マルチホール分子線源を実際のMBE装置に適用する場合は、基板の傾斜や z , R , θ , N 等の諸パラメータを要求する分子線分布に合致するように定めていかねければならない。その場合に必要となるのはマルチホールからの分子線強度分布を任意の設計条件で得られる式である。

Fig 4.14 の位置にあるマルチホールの1本のホールから噴出する基板上の任意の座標点での分子線強度分布関数を求める。

$(x_0, y_0, 0)$ は基板上でのマルチホール位置の垂直投影座標であり

$$\begin{aligned} x_0 &= r \cos \varphi \\ y_0 &= r \sin \varphi \end{aligned} \quad (4-14)$$

r : マルチホールの配置半径

φ : マルチホールの個数 N によって決まる

中心角 $= \pm 2\pi/N$ (符号はホール位置の象元によって決まる。)

$(x_1, y_1, 0)$ は基板上に入射する分子線の $\theta = 0$ の分子線成分が当たる位置である。

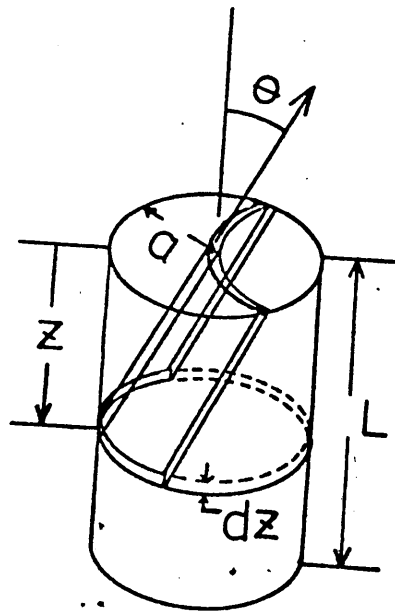


Fig. 4.7. 分子糸源泉のオリフィス部
オリフィス壁面の dz 領域
域から再放出された分
子糸の方向成分を示す。

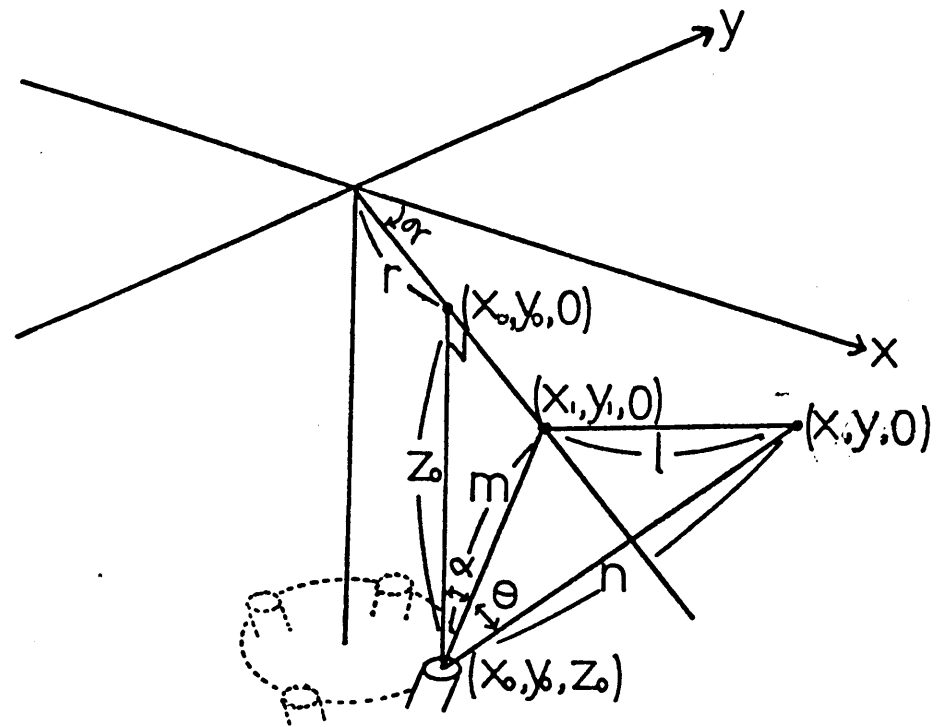


Fig. 4.14. マルチホールオリフィスの1本のオリフィスから噴出する分子線強度成分の基板座標(x, y)における値を求める場合の位置関係。

$$x_1 = (r + z_0 \tan \alpha) \cos \eta$$

$$x_2 = (r + z_0 \tan \alpha) \sin \eta \quad (4-1)$$

ホールを中心軸から任意の座標位置 $(x, y, 0)$ までの角 θ は, ホールの位置座標 (x_0, y_0, z_0) からの距離が求まれば次の式で与えられる。

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{m^2 + n^2 - l^2}{2mn} \right) \quad (4-16)$$

ただし

$$m = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 + z_0^2}$$

$$l = \sqrt{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2}$$

$$n = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + z_0^2}$$

ホールを中心軸と垂直で $(x_1, y_1, 0)$ と交わる基板上において, θ 方向に入射する分子線の飛翔距離は $m/\cos \theta$ である。ホールから θ 方向に $(x, y, 0)$ までの分子線飛翔距離 n と $m/\cos \theta$ との比の2乗が n と $m/\cos \theta$ 地点における分子線強度の比に対応する。

結局, ホール中心軸と $(x_1, y_1, 0)$ で垂直に交わる基板上へ入射する単一ホールオリフィスからの分子線強度分布関数を式 4-16 で決まる x, y の関数で表わし, 距

距離による補正関数

$$\left(\frac{n}{m} \cos \theta\right)^{-2} \quad (4-17)$$

を乗じればよいので次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{I(x, y)}{I(x_1, y_1)} &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{m^2 + n^2 - l^2}{n^2} \right)^2 \left[\frac{8a}{3L} \left(\frac{m^2 + n^2 - l^2}{2mn} \right) \right. \\ &\times \left\{ 1 - \left(\frac{m^2 + n^2 - l^2}{2mn} \right)^2 \right\}^{-1/2} + 2 \left\{ \cos^{-1} k - k(1 - k^2)^{1/2} \right. \\ &\left. \left. + \frac{2}{3} k [1 - (1 - k^2)]^{3/2} \right\} \right] \quad (4-18) \end{aligned}$$

ただし $k = \left\{ \left(\frac{m^2 + n^2 - l^2}{2mn} \right)^2 - 1 \right\}^{1/2}$

L : オリフィス長

a : オリフィスホール半径

式 4-18 はマルチホールの 1 本のホールから任意の距離における任意方向への、基板上での光子線強度分布を

$I(x_1, y_1)$ で規格化した式であり基板上の座標点 (x, y) を指定すれば一義的に光子線強度が決定できる。マルチホールからの重畳分布は、マルチホール設計条件の諸パ

ラメータを式.4-18に代入して3次元グラフィックディスプレイ上で計算・表示すればより手軽に最適均一分子線強度分布を得ることができると思われる。

このような新しい分子線源を用いることで、任意のMBE装置構造条件で正確な薄膜成長制御を"3次元的に均一に"行なうことができMBEの新しい分野を開拓することが可能といえる。

なお、基板の傾斜の場合においても上述した手法で拡張することで基板上の分子線強度分布が容易に得られる。

第4章の参考文献

1. J.R. Arthur, J. Appl. Phys., 39, 4032 (1968)
2. W.T. Tsang, Appl. Phys. Lett., 34, 473 (1979)
3. T.Y. Kometani and W. Wiegman, J. Vac. Sci. Technol. 12, 933 (1975)
4. L.L. Chang, Amin. Segmüller, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 28, 39 (1976)
5. Yuich Kawamura and Hiroshi Okamoto, J. Appl. Phys. 56, 4457 (1979)
6. B. I. Miller, J. H. McFee, R. J. Martin, and P. K. Tien, Appl. Phys. Lett., 33, 44 (1978)
7. A. Y. Cho, and J. R. Arthur, "Molecular Beam Epitaxy," Progress in Solid-State Chemistry., 10, 157 (1975)
8. Reinhold glang, "Vacuum Evaporation", Hand book of thin film technology. (Mcgraw-hill, 1970)
9. 権田俊一, 松島裕一, 西川孝, 電線研彙報, 37, 914 (1974)
10. 永沼亮, 東工大博士論文, 91 (1975)
11. J. A. Giorod mane, T. C. Wanh, J. Appl. Phys. 31, 463 (1960)
12. Siegel Howel, "Thermal radiation and heat transfer", McGRAW-HILL, 257 (1972)

第5章 MBE法によるGaP/GaAs透過型 光電面の試作

5-1 はじめに

近赤外から可視領域までの光に応答するGaAs透過型光電面を作成する方法の1つに半透明基板上へのエピタキシー法がある。半透明基板には一般にGaP, サファイヤ(Al_2O_3)等が選ばれ, GaPは禁制帯幅2.25eVに対応する5500Å以上の長波長領域に, サファイヤは1400Å以上の長波長領域において大きな透過率を示すが, サファイヤとGaAsの格子定数, 熱膨張係数の違いが大きいためからGaP結晶が一般に用いられる。

GaPとGaAsの結晶学的差異は1デロエピタキシーにとって重要な問題である。比較的エピタキシー成長が容易なAlAsとの比較を以下に示す。

	GaAs(100)	GaP(100)	AlAs(100)
格子定数(Å)	5.6531	5.4505	5.6622
格子不整(%)		3.6	0.16
格子不整転移間隔(μm)		0.011	0.25
界面準位密度(cm^{-2})		9.5×10^{13}	4.3×10^{12}
熱膨張係数($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	6×10^{-6}	5.81×10^{-6}	5.2×10^{-6}

GaP基板はAlAs基板に比較して界面準位が1桁大きい
が、熱膨張係数はGaAsにより近く、GaAsのエピタキシャル
成長基板として本質的な問題はないといえる。

NEA GaAs光電面にとって重要な他の要因にGaAsへの
アクセプター高濃度ドーピングがあるが、MBEにおい
てはドナードーピングに比較して最適なドーパントがな
く、 Zn^{+} 、Beなどを用いて研究している段階である。本
章では Zn^{+} イオンドーピング法を用いたMBE GaAsの成長
と成長膜の結晶学的評価について検討する。

5-2 MBE装置

本研究で用いたMBE装置のチャンバー部をFig. 5.1に示す。チャンバーサイズは $457.2\phi \times 578.2\text{ mm}$ でありステンレス製である。以後注記のない限りステンレスは一般に使用されているステンレス鋼SUS304(Fe:74, Cr:18, Ni:8)の材質であることを示す。

分子線源まわりは水冷用の銅製ブロックと液体窒素用のステンレス製容器の二重シェラウドで囲まれている。分子線源ホルダーは銅製ブロックをくり抜いた $30\phi \times 100\text{ mm}$ の円筒からなり、軸対称に6個準備されている。それぞれの分子線源ホルダーはシェラウド中心軸方向に約26度傾斜しており各分子線が基板上で交差するようになっている。

分子線源上部には液体窒素シェラウドに固定したコリメータ用の円板があり、その円板中心半径 40 mm の円周上に各分子線をコリメートする約 20 mm 中の穴があけてある。更にコリメータパネルの下部空間を各分子線の混入、汚染を防止するためにステンレス板で仕切られている。

各分子線のシャッターはコリメータ穴の上部にそれぞれ配置しており、外部から油圧のシリンダー操作により開閉できる。エアーコンプレッサーからの空気を分配・供給し数 kg/cm^2 圧でシリンダーを駆動し、ドロウ部を通じストローク 25 mm の運動をシャフト伝達によりシャッ

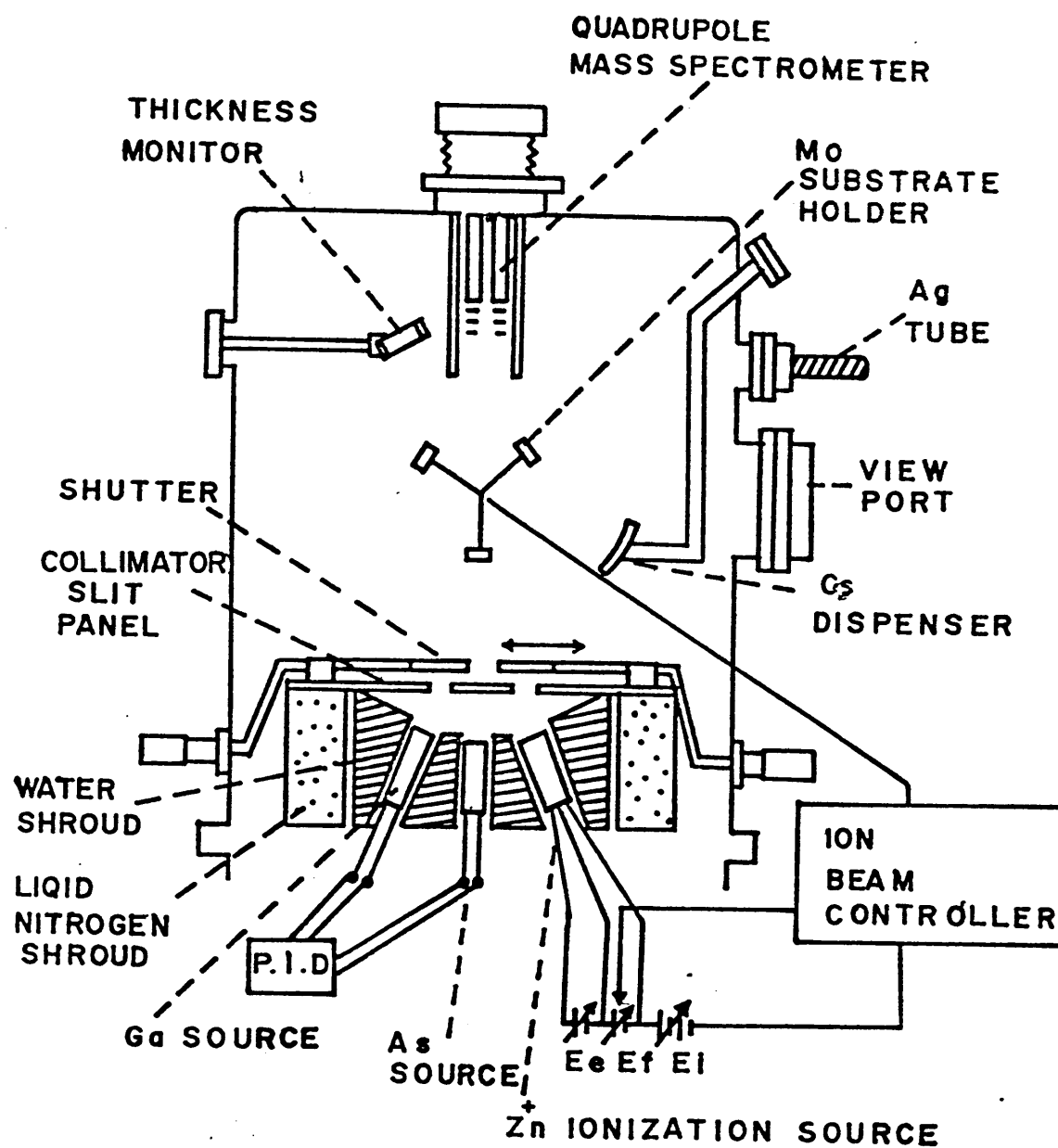


Fig.5.1. MBE装置

ターストローク 50 mm にしてある。これにより各シャッターは電氣的に制御可能でコンピューターに直結できる機構になっている。液体窒素の供給は 100 L 容器 (OD-100L, 大阪酸素社製) の昇圧弁を調整し自己加圧により 0.1 kg/cm^2 の圧力で液取出弁を調整しシュラウド中に送り込む方式にした。

基板ホルダーはモリブデン製の板でできっており、回転半径 80 mm 中、中心角 120 度の配置で 3 個準備した。各基板ホルダーは外部のベローズ回転導入端子を回転させて所要の位置に固定できる。基板加熱構造は 0.5 mm 中のタンガステン製を高純度アルミナ (99.5%) で絶縁し、モリブデン板で包み込むような構造になっている。基板温度は基板セット位置の裏側にアルメルクロメル熱電対先端をスポット融着して測定する。基板ホルダーは熱構造的に表裏が同一条件であるといえるので温度測定上特に問題はない。

Zn^{+} イオンビームの加速電極、光電子放出の実験等のため各基板は互いに電氣的に絶縁されており、チャンバーからも絶縁されている。各基板とチャンバーとの絶縁抵抗は約 10 M Ω であり、それゆえ各基板間絶縁抵抗は約 15 ~ 20 M Ω となっている。

分子線強度と系内の残留ガス分析のためチャンバー上部に四重極質量分析器¹⁾ (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer, 日本真空 K.K 製, MSQ 400 型) が設置され

ている。質量測定範囲は2-400 a.m.u (atomic mass unit) で分解能 $M/\Delta M = 2M$ (50% P.h.), 最小検出分圧 4×10^{-4} Torr (N_2 換算) である。QMS のイオン化室ヘッドの位置はベローズにより上下方向に移動できる。Ga 分子線の噴出方向には水晶振動子膜厚計 (ANELVA 社製, EVM-32B) ヘッドが設置しており, 水晶振動子周波数変化より成長膜厚を換算できる。

成長した GaAs 表面の光電子放出を 'その場' (in situ) 測定できるように Cs ディスペンサーが基板近くに, また酸素供給用に銀チューブがチャンバーに設置してある。

チャンバーの排気系は超高真空蒸着装置 (EBD-400S, 日本真空技術 K.K 製) の排気装置を用いており, 油回転ポンプ, ソープシヨーンポンプ (CPSM-10B X2), 液体窒素シェラウドパネル付き干タングスターポンプ (FGT-3), スパッターイオンポンプ (PST-24CT, 400 L/sec) から構成されている。

5-3 分子線源

Ga, In, Al, Be などの比較的低蒸気圧の分子線材料用に試作した分子線源を Fig. 5.2 に示す。セル部はホットプレス製 BN (窒化ボロン) を加工したものである。一般に MBE で使用されている気相成長 BN (Pyrolytic BN) 材質よりは解離温度や純度の点で劣るが、価格は P-BN の1/10 程度で入手しやすく加工性において優れている。両材質の比較を以下に示す。

ホットプレス BN
(H-C タイプ; バインダー CaO , B_2O_3)
東京電気化学 K.K 製

P-BN
(UNION CARBIDE
K.K 製)

気孔率 (%) 13.8 ~ 23

—

最高使用温度
(真空中)

2,000 °C
(1227°C で 10^6 Torr
の N_2 圧)

1500 °C で
OUT GAS TEL

成分

BN 95.9%

BN 99.99%

Ca 1.2%

Ca < 1ppm

Si < 100ppm

Cu < 1ppm

Mg < 100ppm

Si < 1ppm

Al < 100ppm

Fe < 10ppm

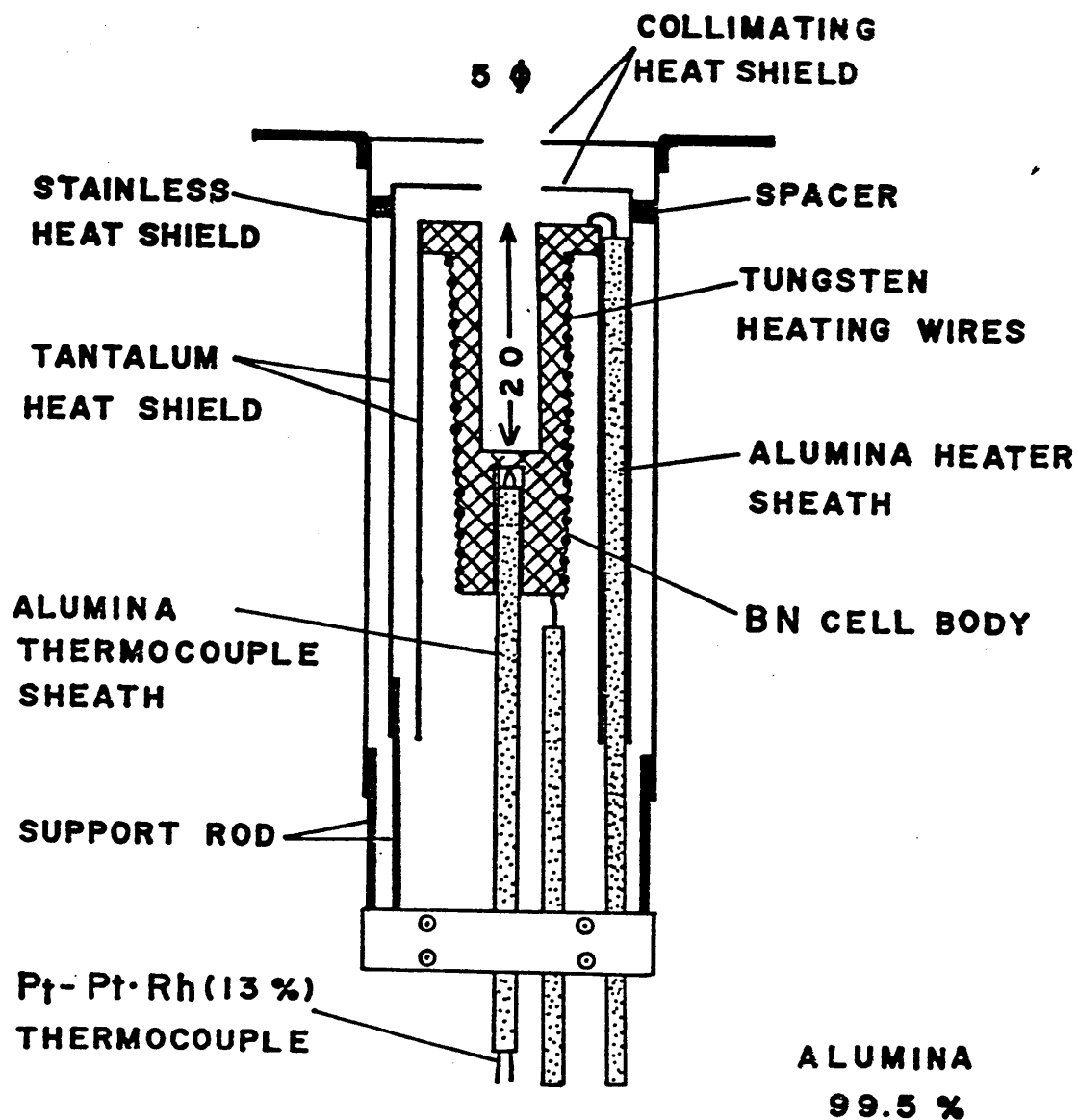


Fig. 5.2. 高温用 中子線源構造

15φ円柱のホットプレスBNを旋盤加工し、分子線材料充填部分として20×5φの穴と白金-白金(ロジウム13%添加)熱電対用測定孔25×3φをあけた。熱電対測定位置は温度測定精度を高めるために充填部の底5mm下で測定できる構造にした。ヒータ線は0.5mmφのタングステンでBNセルの周囲をネジ切りにし、そのみぞに17mmピッチで約21回巻いてある。熱電対、ヒータ線の絶縁管は3×0.8×100形状の高純度(99.5%)アルミナ(SSA-S型, 日本化学陶業K.K製)を用いた。熱効率を高めることとレウウド加熱によるアウトガスを防止するために、BNセルは3重の熱遮蔽円筒で囲まれている。内側の2個は0.05mm厚のタンタル板あるいはモリブデン板を加工し21φ×80と25φ×80のサイズで遮蔽間隔は約3mmであり一番外側はステンレス円筒である。

分子線源は1000℃～1200℃程度の高温度に加熱されるため使用材料は全て高融点の純度の高い材質を用いた。^{2,3)} タングステンヒータ線は10% NaOH水溶液中での電解研磨や酸洗いと脱脂処理を行なった。他の材料は酸洗いと脱脂処理を行なった。組み立てた分子線源は有機溶媒-水洗-乾燥後 10^{-6} Torrの真空中で600℃5～6時間の脱ガスをを行った後、温度特性を測定した。測定結果をFig. 5.3に示す。ヒータ抵抗は0.3Ωで、このヒータに電流を流して加熱温度を読みとった。MBE実験で使用する分子線源の温度1000～1100℃は50～60Wの供給電力で得ること

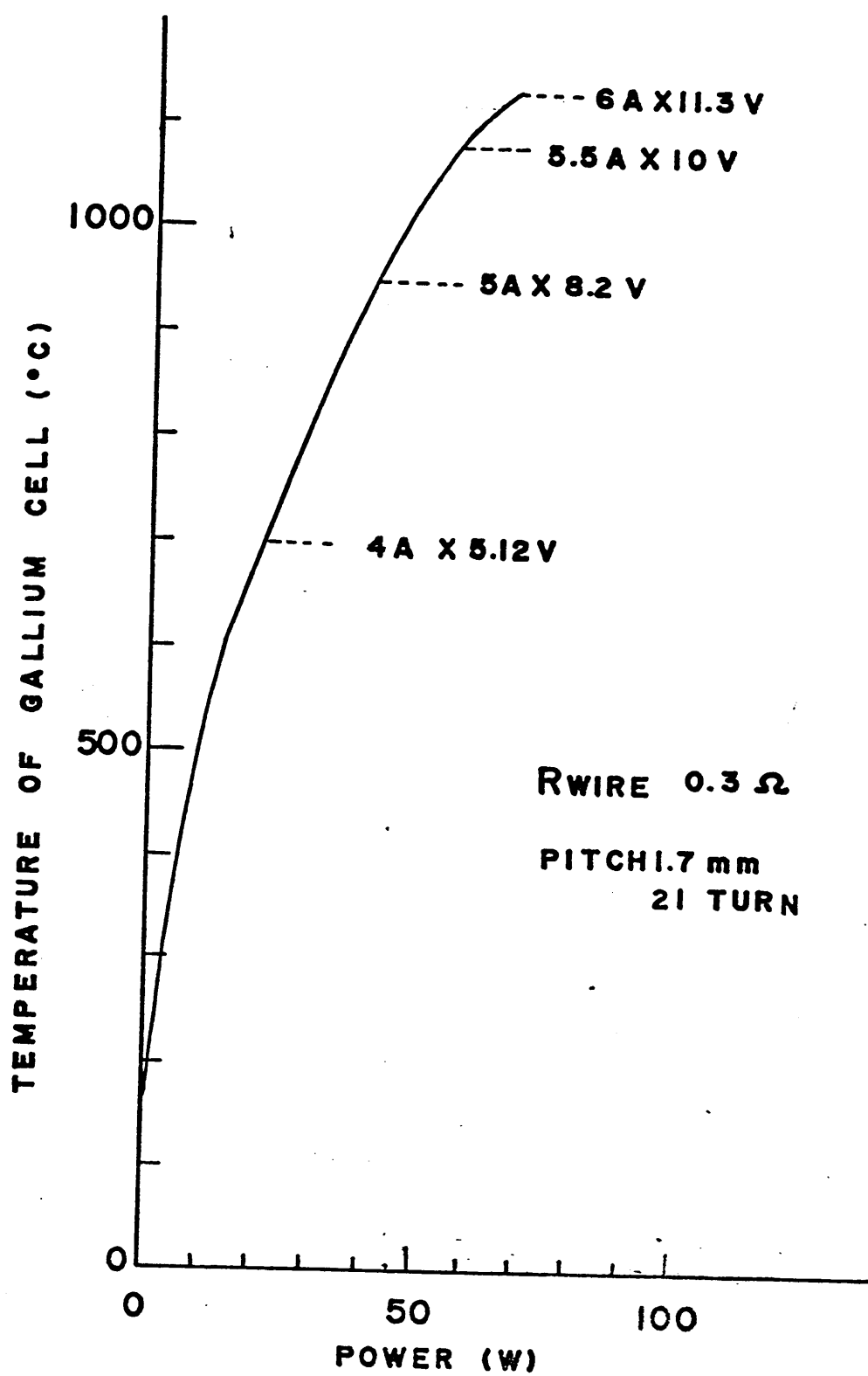
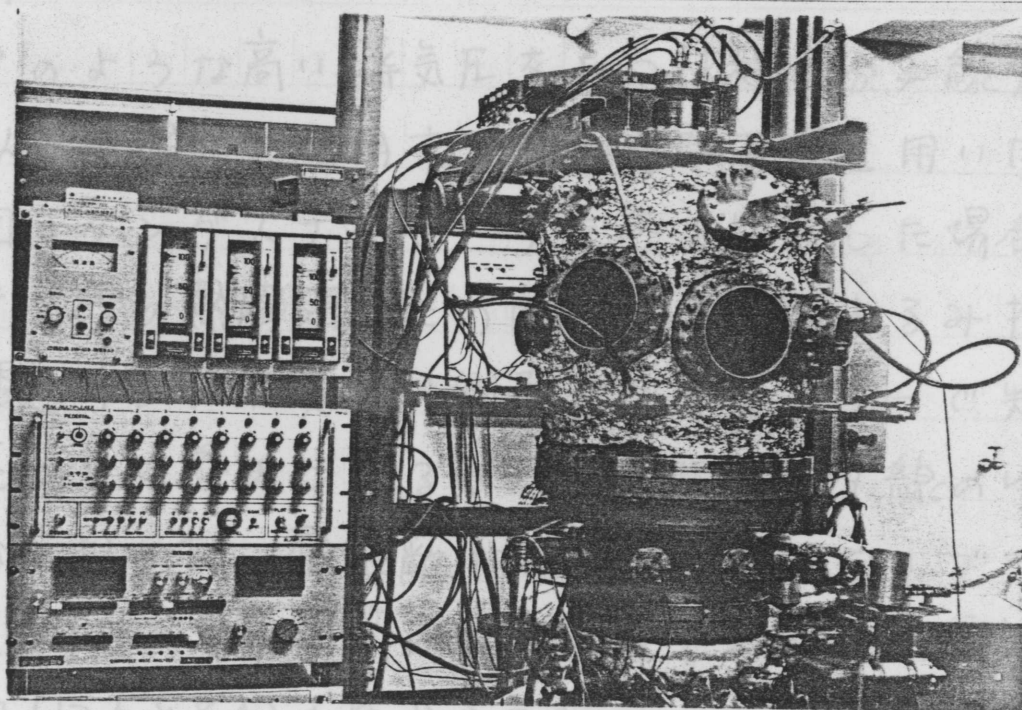
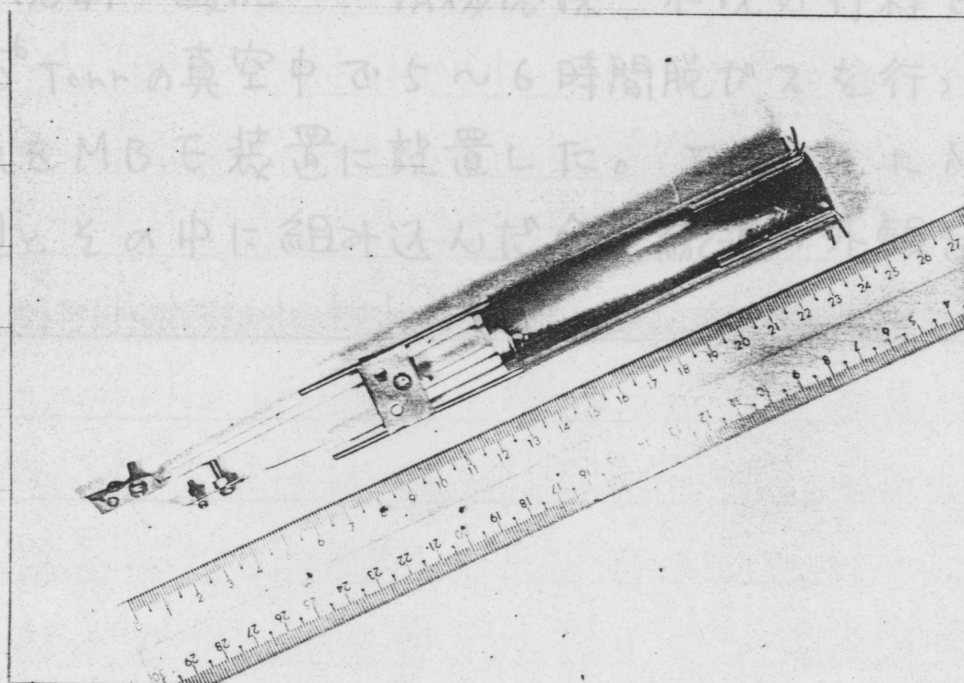


Fig. 5.3 分子線源の温度特性.



(a) MBE装置外観



(b) 分子線源外観

Fig. 5.4.

がでま、供給電力も10 A以下であるため制御も容易で熱効率も高いと言える。

AsやPのような高い蒸気圧をもつ材料の分子線源は300°C以下の温度で使用するため熔融石英を用いた。石英管周囲にタングステンヒータを巻き加熱した場合、タングステン線の熱膨張のためにヒータ線がゆるみ接触、断線を誘起する。石英管外側面をグラインダーで失透するまで荒くして巻きつける処理によりヒータ線のゆるみは全くなかった。熱遮蔽は0.05 mm厚のモリブデン製円筒とステンレス製円筒の二重構造である。熱電対で材料充填部(12φ×80)の底から20 mm内部に入り込んだ位置で測定できるように工夫してある。熱電対はアルミルークロメルである。

洗浄は洗剤-酸洗い-有機溶媒-水洗の行程で行ない乾燥後 10^{-6} Torrの真空中で5~6時間脱ガスを行った後、分子線源をMBE装置に設置した。Fig. 5.4にMBE装置の外観とその中に組み込んだ分子線源の外観を示す。

5-4 Zn^{+} イオンドーピング装置

LPE や CVD において GaAs 中で 0.014 eV の浅いレベルをもつ Zn は理想的なアクセプターとみなせるが, MBE においては $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の成長温度領域で GaAs 中に Zn の取り込まれる確率はほとんど零に等しい⁴⁾。これは Zn が高温基板上で Ga や As と結合することなく再蒸発するためであり, GaAs 中に取り込むためには何らかの方法で基板表面上における平均滞在時間を長くする, すなわち取り込み係数 (付着係数) を大きくする必要がある。その方法の 1 つに Zn 原子をイオン化し基板に照射する方法^{5,6)}がある。

半導体成長中のイオンドーピング機構はイオンインプランテーションによる不純物注入と同様な原理と考えられる。しかし最近までの研究ではイオン加速電圧は成長中のドーピング濃度に無関係で, 零電位で成長基板に照射した Zn^{+} イオンの取り込み係数は数百Vで加速した場合と変わらないといわれている^{5,6)}。このことは Zn^{+} イオンの活性化エネルギーによる電気化学的反応が成長基板上で進行し Ga や As との結合力を強め, 再蒸発するまでに 2 層の GaAs の成長が始まり結晶に取り込まれていくことを意味する。 Zn^{+} イオンの加速電圧は Zn^{+} イオン電流密度を大きくするために印加している場合が多い。

本研究で用いた Zn^{+} イオン化装置の原理図を図 5.5 に

示す。MBE本体への取付位置はFig. 5.1 に示してある。

Zn分子線源を $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ($P_{\text{Zn}} = 2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) の温度領域で加熱し、分子線源噴出口付近で熱電子による電離衝撃によりZn中性粒子をイオン化する。熱電子用フィラメントは 0.2 mm 中のタングステン線を用いている。

放出電子電流密度は飽和領域においてリチャード・ダッシーマンの式に従い

$$J_{\text{th}} = \eta A T^2 \exp(-\phi/kT) \quad (5-1)$$

k : ボルツマン定数, $A: 4\pi m e k^2 / h^3$, η : 透過率
 ϕ : 仕事関数

で表わされ、タングステンの場合には $A = 60 \text{ cm}^2 \text{ K}^{-2}$, $\phi = 4.58 \text{ eV}$ である。タングステンの蒸気圧は 2270°K で $5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ であるため加熱温度は $2200 \sim 2400 \text{ K}$ の範囲にとどめる必要がある。この温度範囲における飽和領域放出電子密度は $12 \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$ である。ある線径を有するタングステン線の通電電流値と発熱温度は一義的に定まり、このため、 $2200 \sim 2400 \text{ K}$ の温度を得るには 0.2 mm 中のタングステンの場合は $3 \sim 4 \text{ A}$ 程度の電流をフィラメントに流すように設計すればよい。フィラメントと陽極間の電子加速電圧は約 100 V までかけられるようにすれば十分といえる。

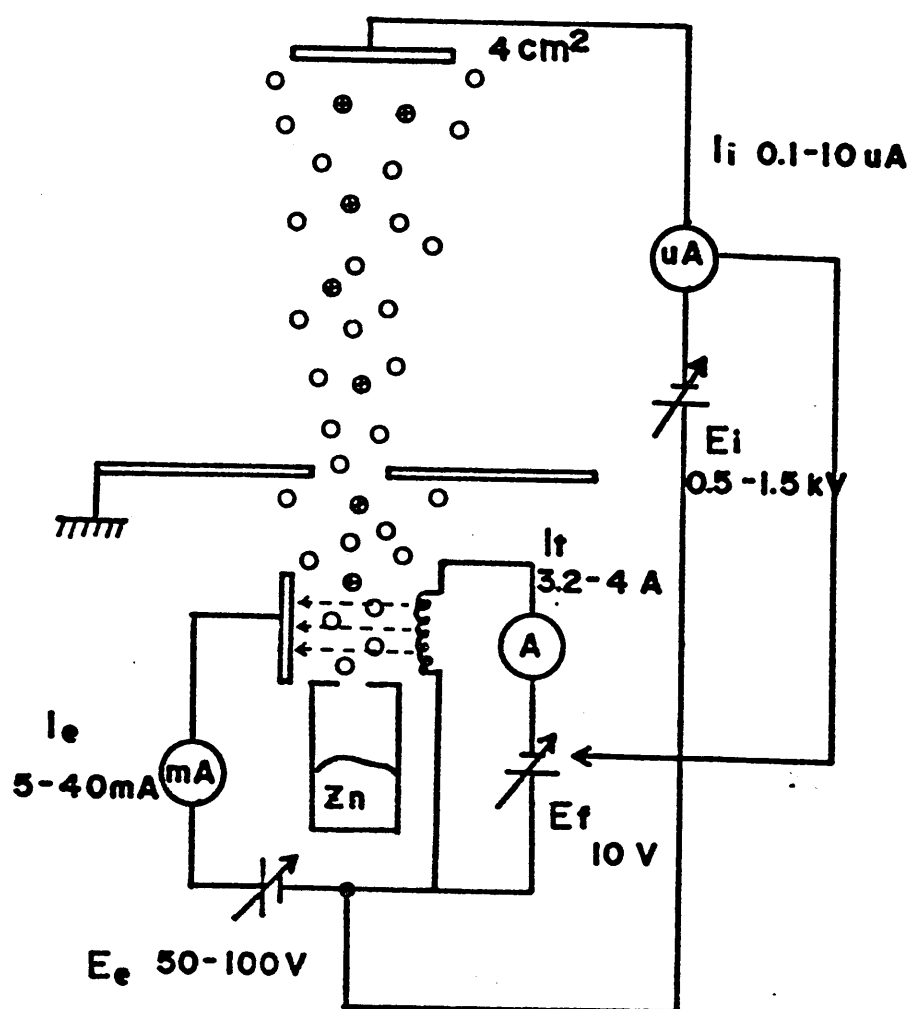


Fig. 5-5

Zn⁺イオンドーピング装置
の機構図

空間電荷制限電流

$$J_e = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{ze}{m} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{d^2} \quad (5-2)$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}, e = 1.6 \times 10^{-19}, m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

d = 電極間距離, V = 電極間印加電圧 (V)

において $V = 100 \text{ V}$ のとき $J_e = 25.8 \sim 58 \text{ mA/cm}^2$ を得るには $d = 2 \sim 3 \text{ mm}$ 程度に選べば良いといえる。

このような電子衝撃電離構造で得られる Zn^+ イオン電流は $T_{\text{Zn}} = 340^\circ \text{C}$ (10^{-2} Torr) で約 $10 \mu\text{A}$ であった。
 5 mm 径のオリフィス径面積 S から噴出する Zn 中性粒子数は単位時間当り

$$N_{\text{Zn}} = 3.535 \times 10^{22} \frac{P_{\text{Zn}} (\text{Torr})}{\sqrt{M_{\text{Zn}} T_{\text{Zn}}}} \times S (\text{cm}^2) \quad (\text{個/s})$$

であるから

$$N_{\text{Zn}} = 3.535 \times 10^{22} \frac{10^{-2}}{\sqrt{64 \times 613}} \times 0.76 = 1.35 \times 10^{17} (\text{個/s})$$

となる。 $10 \mu\text{A}$ の Zn^+ イオン粒子個数は $6.25 \times 10^{13} (\text{個/s})$ であるため

$$\frac{N_{\text{Zn}^+}}{N_{\text{Zn}}} = 4.6 \times 10^{-4} \quad (5-3)$$

となる。

このイオン化率は極めて小さいが、いわゆる一般のイオン銃に用いられているがス導入型プラズマ放電方式ではなく真空中に放出された希薄粒子の一部に対する電子電離衝撃方式であるためイオン化効率が小さいのはやむを得ないといえる。

電子衝撃部をZnセル内部にもちこた方式も試みたがフィラメント発熱によるZn材料加熱も同時に行なわれるということもあり、イオン化効率は高くなるが制御性の点で問題があった。また出口付近にZnが付着し電極短絡を誘起する場合が多かった。

Zn^+ イオンによるGaAs成長膜中のドーピング濃度は次式で表えることができる。

$$NA = \frac{I_{Zn^+}}{1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{\alpha_{Zn^+}}{d \times 10^{-8}} = 6.25 \times 10^{26} \frac{I_{Zn^+} \alpha_{Zn^+}}{d} \quad (5-4)$$

NA : アクセプター濃度 (cm^{-3})

I_{Zn^+} : Zn^+ イオン電流密度 ($A/cm^2 \cdot s$)

α_{Zn^+} : Zn^+ イオン付着係数 (取り込み係数)

d : GaAs成長速度 ($\text{\AA}/s$)

この式で $\alpha_{Zn} = 0.03$, $d = 600 \text{\AA}/h$ とすると $I_{Zn^+} = 0.1 \sim 1 \mu A/cm^2$ に対し $NA = 1.1 \sim 11 \times 10^{19} cm^{-3}$ となる。

Zn^+ イオンの付着係数 α_{Zn^+} は $0.03 \sim 0.5$ 程度と報告さ

れており、まだ正確な値は分っていないが、本研究のイオン化システム構成の類似性より M. Naganuma and K. Takahashi⁵⁾らが報告した0.03の値が信頼できるといえる。100%イオンのみをMBE装置外部からイオン注入システムにより導入した場合に高い付着係数が得られており、Bell⁶⁾研究所から報告されている。また成長後熱処理を施すことで電気的特性が改善するといわれている。

基板に照射した Zn^{+} イオンは全て 4cm^2 基板上に集中するとは考えられず、基板の裏や基板支持棒などにも付着するといえる。実際に高濃度ドーピングに必要な Zn^{+} イオン電流は $1\sim 10\mu\text{A}$ 程度であるため Zn^{+} イオン電流密度は $0.25\sim 2\mu\text{A}$ の範囲で制御する必要があり、本イオン化システムの設計はその必要条件を満たしているといえる。

電子衝撃法によって生成されるイオン電流は次のように考えることができる。1個の電子が気体分子密度 n を有する気体に入射するとし走行中に衝突断面積 s と電子走行距離 l で囲まれた体積中に存在する分子と衝突した場合、次式のような関係式が成り立つ。^{1,7)}

$$I_i = \eta s n l I_e \quad (5-5)$$

I_i : イオン電流 (A), s : イオン化する電子の走行中のガス分子衝突断面積 (cm^2)

l : 電離衝撃用電子の実効走行距離 (cm)

n : ガス分子密度, I_e : 電離衝撃用電子電流 (A)

η : イオン化効率

この式が成立するには電子加速電圧が100 V程度のときで、この電圧値で一般に電離効率 は最大になるといわれている。

大きなイオン電流を得るには S は分子径に規定されているため、他の項をできるだけ大きくする必要がある。 n は蒸気圧で換算すれば $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Torr, l は数 mm, I_e は 100 mA 程度が容易に達成でき、この条件下で所要のイオン電流を得ることができれば十分といえる。 l は磁界を印加することによる電子のサイクロイド運動によって長くすることができるとは MB 装置内では容積制限や磁石材料からのガス放出等の問題がある。本実験に用いたイオン化装置における Zn^+ イオン電流について 5-5 式を用いて検討する。

η は 100 eV 電子エネルギーで 1 と考える。 S は Zn 分子の電子衝撃断面積で Zn 分子断面積 πr^2 ($r = 1.33 \text{ \AA}$) = $5.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ とする。また $l = 0.2 \text{ cm}$, $I_e = 50 \text{ mA/cm}^2$ であるとする。 $P(\text{erg/cm}^2) = n l T$ の関係より

$$n = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-16}} \frac{P(\text{Torr})}{T(K)} \cong 1 \times 10^{19} \frac{P(\text{Torr})}{T(K)}$$

を式 5-5 に代入すると

$$I^+ = \eta \cdot S \cdot l \cdot I_e \cdot \frac{P(\text{Torr})}{T(K)} \times 10^{19} \text{ [A/cm}^2\text{]} \quad (5-6)$$

である。

Zn噴出口電離衝撃部付近での蒸気圧は 10^{-4} Torr で $T=300\text{K}$ とすると, それぞれの条件値を代入して, イオン化部で達成される Zn^+ イオン電流密度は

$$I^+ = 1 \times 5.6 \times 10^{-16} \times 0.2 \times 50 \times 10^{-4} \times \frac{10^{-3}}{300} \times 10^{19} \\ = 19 \mu\text{A cm}^{-2}$$

となる。実際のイオン放出面積をZnセルの噴出口断面積 0.79cm^2 程度と仮定すると基板に照射するイオン電流を $10\mu\text{A}$ 程度にすることは可能といえる。

Zn^+ イオン電流密度はZn分子線源の加熱温度, フィラメント電流, などの変動に大きく影響されるため, 制御の他に安定化が必要となる。このイオン化システムには基板に入射した Zn^+ イオン電流値を検出し外部設定値と比較しその差を零にするようにフィラメント電流を制御するフィードバック回路を Fig. 5-6 に示す。基板から流れるイオン電流をOP3140で電流電圧変換を行ない2段目のOP141で電圧増幅し, 3段目のOP141で基準電圧値の設定値と比較増幅しオプト・アイソレータ電流を制御する。LED信号はフィラメント電流のゲース電位に伝達されフィラメント電流を制御する。オプト・アイソレータはLED-CdS型でも十分動作する。フィラメントに過大電流が流れないように電流リミッターがOP141を用いて定電流電源として構成されている。

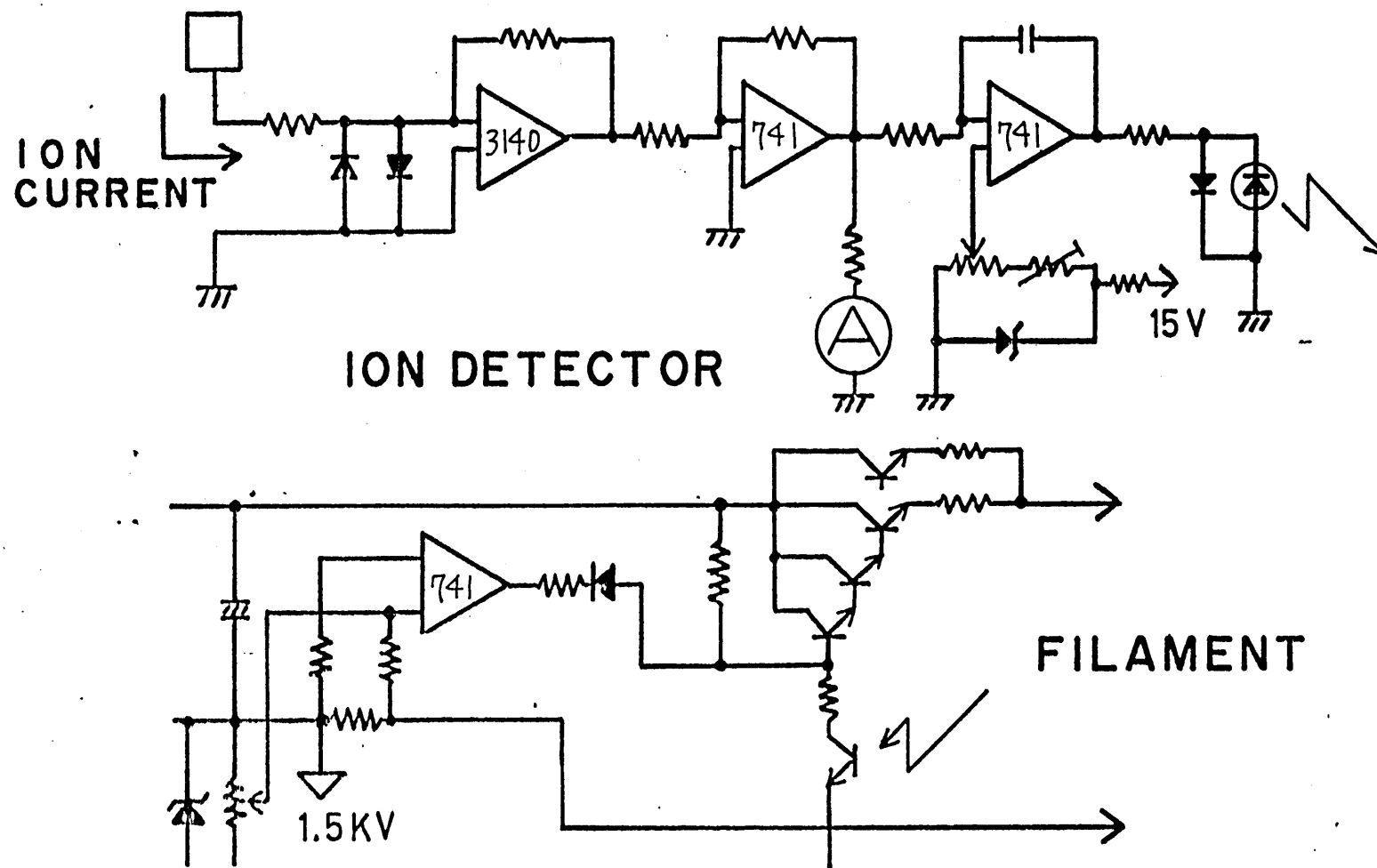
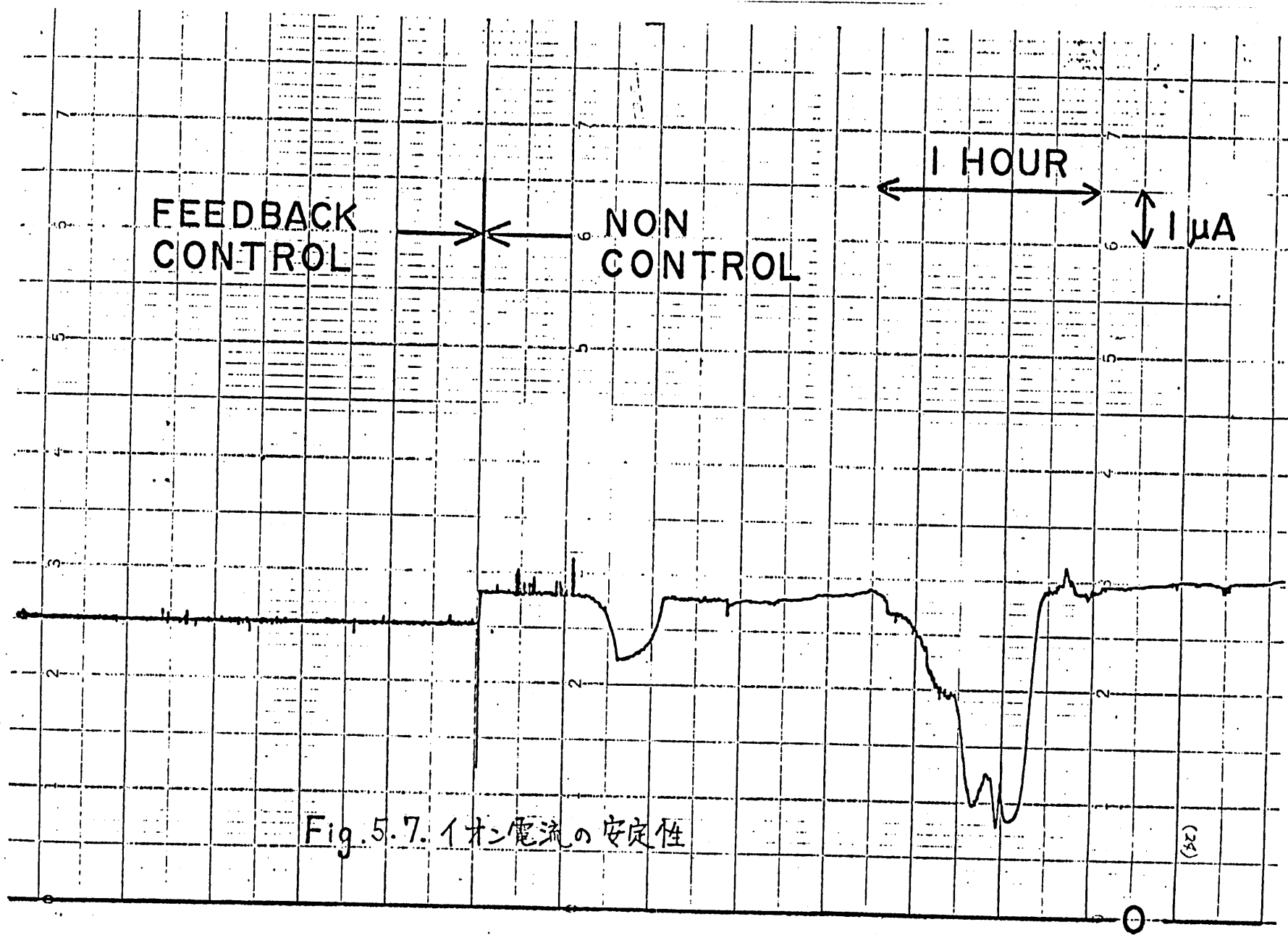


Fig.5.6. 1オニ電流安定化回路

所要のイオン電流値を得るには基準電圧部の可変抵抗
 を変えながら、イオン電流メータの指示値が所要の値を
 示すように調整する。実際の成長段階においては敏感に
 イオン電流値を設定しなければならないので、電子線
 源温度、フィラメント電流、電子電流、電子加速電圧、
 イオン加速電圧を先に設定しイオン電流が $10\mu A$ レンジに
 入るようにし基準電圧部可変抵抗を変えてイオン電流を
 所要の値に落していく方法が最も有効であった。

このフィードバック回路によるイオン電流安定性を示
 したのが Fig. 5-7 である。測定は 10^{-6} Torr の真空中
 で行ったものであり、 $T_{\text{zn}} = 340^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{A}} = 200\text{V}$,
 $I_{\text{f}} = 3.5\text{A}$ の条件でイオン電流 $5 \sim 6\mu A$ 程度に設定し
 た。フィード・バック制御を行わない場合には $0.2\mu A/\text{hr}$
 程度のドリフトが見られ液体窒素トラップが潤滑し、
 1桁程度真空度が悪化すると $4\mu A$ 程度のイオン電流の落
 ち込みが現われた。イオン電流変動の原因は不明だが、
 おそらくエミッション電流の減少によるものと考えられ
 る。フィードバック制御を行うと Fig. 5.7 に見られるよ
 うに、こうした外乱の影響を小さくすることができ、イ
 オン電流を長時間にわたり $\pm 1\%$ 以下の変動に安定化でき
 る。



5-5 GaAs膜の成長

5-5-1 MBE装置の排気

最初に油回転ポンプによりMBEチャンバー内(約50ℓ)を 10^{-2} ~ 10^{-3} Torrまで粗引排気を行なう。低真空度用測定子を取り付けてないため排気速度60ℓ/minの油回転ポンプの場合で約30分, 300ℓ/minの油回転ポンプで約15分程度排気を行なった。粗引排気は2個のソークションポンプのモレキュラーシーブ(吸着剤-人造ゼオライト)を通しての排気であるため油拡散の心配はない。この段階で油回転ポンプ作動音がバルブ開閉で変化しなければ大きなリークはない。油回転ポンプを止めて後, あらかじめ数時間の真空ベーキング処理(10回排気に1回程度行なう)をしたソークションポンプに液体窒素を注入し高真空排気を行なう。50ℓ容積のMBEチャンバーであれば約30分程度で 1×10^{-4} Torrに排気される。この段階でのリークチェックはMBEチャンバーと(イオンポンプ排気状態にある)マニホールド部の主バルブを徐々に開けイオンポンプの指示を読みとることで調べ, 10^{-5} ~ 10^{-6} Torrを示していれば問題はない。この方法だと 10^{-4} ~ 10^{-5} Torrの真空度にあるマニホールド部とイオンポンプ部を汚染することになり好ましいことではないが, 大きなフランジや多数のポート・フランジを開閉したりしてリーク箇所の存在

が予想されている場合は行う必要がある。試料交換等で1箇のポートフランジの開閉のみを行っていいのであれば、経験的に $10^5 \sim 10^6$ Torr台のリークチェックは行なえる。

ソーブション排気行程でチャンバーのゲーキング脱ガス処理を開始するため、この段階でのリークチェックは重要である。ソーブション排気1時間後にチャンバーの加熱を $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で4~5時間行なう。この脱ガス処理で大量の H_2O などの吸着物をソーブションポンプに取り込むことができ、イオンポンプの負担を軽減できる。ソーブション排気脱ガス処理中に主バルブを徐々に開けイオンポンプ真空度表示が $10^5 \sim 10^6$ Torrに下がり、再び上昇していく段階でソーブションバルブを閉じイオンポンプ排気に切り換える。同時にマニホールド部とイオンポンプの加熱を開始し $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で1~2日間の脱ガス処理を行なう。この段階では電離真空計を用いて系内の真空度を測定することができ、全系ゲーキング中は $10^6 \sim 10^7$ Torrに到達する。その後キタン・サブリメーションポンプを作動させる。一次電圧200Vで20~30回のON-OFFサイクル排気を行なうことでマニホールド内壁は新鮮なキタン単層膜で覆われ最大の排気能力をもつようになる。

この段階で $10^9 \sim 10^{10}$ Torrの真空度に到達し四重極質量分析計(QMS)を用いてリークチェックや残留ガス分析を行なう。

5-5-2 残留ガス分析

M B E の重要な条件の1つは超高真空状態であり⁸⁾ 10^{-9} ~ 10^{-10} Torr の到達圧力を要する。従来の三極管電離真空計のイオニコレクター形状と位置を改良し軟X線の影響を小さくした Bayard-Alpert 型電離真空計が 10^{-8} Torr 以下の圧力を測定する真空計として M B E では一般に使用されている。B-A 型電離真空計の測定限界は 10^{-4} Torr 程度であるため、これ以下の圧力を極超高真空と呼ぶ場合もあり、低、中、高、超高、極超高真空などの境界は測定真空計の原理・構造によって定められているといえる。

本 M B E 装置にともなう、使用する B-A 型電離真空計 (WIN-G 型) の真空度表示は次式によってなされている。

$$P = \frac{I_i}{K I_e} \quad (5-7)$$

ただし I_e : I ミッション電流 (A), I_i : イオン電流 (A)

K : 感度 (Torr^{-1}), P : 表示圧力 (Torr)

この式は前出の式

$$P (\text{Torr}) = \frac{k T}{\eta S l} \frac{I_i}{I_e} \times \frac{1}{1.33 \times 10^3} \quad (5-8)$$

に対応するもので

$$K = \frac{\eta S l}{k T} \times 1.33 \times 10^3 \text{ (Torr}^{-1}\text{)} \quad (5-9)$$

となる。

すなわち K というのは電離真空計の形状因子と測定する気体のイオン化効率、実効衝突断面積等によって定まる因子であるといえる。それゆえ K を定めるには真空計構造と気体分子を指定する必要がある。WING-G型の場合 N_2 分子において、 $I_e = 0.5 \text{ mA}$ で $K = 20.4 \pm 3.0$ と報告されている。 $S_{N_2} = 2.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $T = 300 \text{ K}$ とするとこの型の電子走行距離は 2.2 cm であることがわかる。

$10^9 \sim 10^{10}$ Torr の気体分子中には N_2 はほとんど存在しないのが普通であり、その場合の WING-G 型の $10^9 \sim 10^{10}$ Torr 表示 (実際はイオン電流表示) は一体何を意味するか全く不明である。たとえば超高真空の分子がほとんど H_2 でしめられていいると仮定すると、 H_2 の N_2 に対する比感度係数 $\alpha = K_{H_2}/K_{N_2}$ は 0.45 であるため実際の表示圧力よりも 2.2 倍の真空圧力、すなわち分子密度が存在していることになる。He にいたっては 6.7 倍である。何種類かの分子が混在している状態ではそれぞれの比感度係数は全く異なり N_2 校正値圧力とのずれははなはだ大きいものであるといえる。そのため電離真空計表示圧力 $10^9 \sim$

10^{-10} Torr 真空状態というのは、一気圧 = 760 Torr の百分の1というものではないし、分子種の密度を示すものでもなく、単なるイオン電流値であると考えて実験を行なわなければならない。

MBE装置の場合には、同じ 10^{-9} ~ 10^{-10} Torr でありイオンポンプを用いるのか放散ポンプ排気系を用いるのかで意見が異なるのはそのためと思われ、MBE成長に影響を与える分子種の密度が問題となるのである。

気体中の分子種と分子密度をより正確に特定できる測定装置が質量分析計であり、MBEでは磁界を必要としなければコンパクトな四重極質量分析計 (QMS) が一般に用いられる。QMSは気体分子のイオン化生部と質量分析部からなり、質量分析部は4本の円柱電極から構成され直流電圧 V と高周波電圧 $V \cos(2\pi f t)$ を重畳した $\pm(V + V \cos(2\pi f t))$ をそれぞれ電極に印加し、直流電場 V により特定イオン質量 (a.m.u) を選別し、高周波電場によりイオンを四重極の中央軸上で進行させ二次電子増倍管等を使用して検出・増幅する機構になっている。イオン化部は普通の電子衝撃電離型が用いられている。

本MBE装置の使用初期におけるマスマニュアルをFig. 5.8に示す。イオン生成室の条件は I_e (電子電流) = 1.19 mA, E_e (電子加速電圧) = 68.2 V, E_i (イオン加速電圧) = 10 V, E_f (イオン集束電圧) = -51 V である。この設定値のいくつかは最適値を得るために変化させることは可能

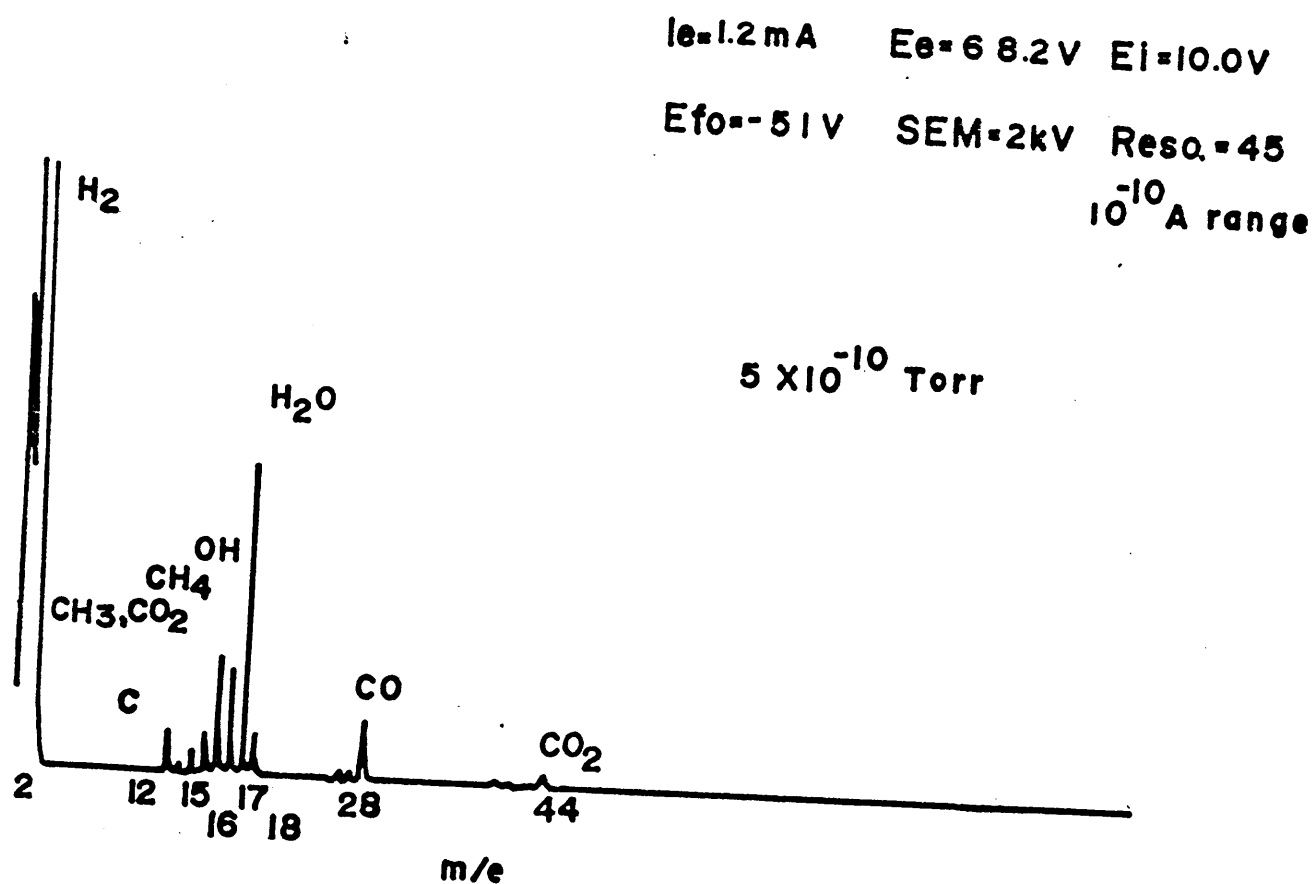


Fig. 5.8 $5 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ でのマスマススペクトル

である。また Resolution はマススペクトル間の分離を定めるパラメータであるが、 $M/e=1$ の分解ができるように45 の値に定めた。SEM (= 次電子増倍電圧) は 2.02 kV で、イオン電流シールドは 10^{-10} A である。真空表示は B-A 電離真空計によるもので 5×10^{-10} Torr を示した。

超高真空状態の残留ガスは質量数 1 ~ 100 (m/e) の範囲に集中しており、残留ガス分析は特別な条件でない限りこの範囲で行なうようにした。

質量数 (m/e) からの分子種同定は容易なものとうでないものがある。容易なものは、 $H_2=2$ (amu), $C=12$, $OH=17$, $H_2O=18$, $CO_2=44$ などである。同定が困難なものは $m/e=14, 16, 28$ などがあり、その理由としては (1) 一般にイオン価数は 1 価であるが二次イオン化により 2 価ともなり、 $CO^{2+}=14$ などがとうである。3 価はほとんどない。(2) イオン化室で分子の結合変化が生じ、メタン CH_4 (16) は CH_3^+ (15), CH_2 (14) になる。(1), (2) によるどれどれの m/e 強度比はフロッピング・パターン係数という分子種とイオン化室の条件により異なる。また (3) 同位体の存在によるものなどがある。Fig. 5.8 のマススペクトルでは C , CO_2 が見られることから $m/e=28$ は CO , $m/e=15$ は CO^{2+} , CH_3^+ と考えられ、 $m/e=16$ は $O_2^+=32$ が見られないことから CH_4 といえる。更に正確な同定はピーク分離精度を高め、 m/e の下 1 桁まで解読できるように

にするが容易ではない。

MBEでは Fig. 5.8 のマススペクトルに現われたH以外の残留ガス分子はできるだけ小さい方が望ましく、成長前や成長中には常にチェックしておく必要がある。各マススペクトル強度（イオン電流）の総和がB-A電離真空表示に比例するものと思われるが、イオン化条件、イオン化構造が異なるため等しいとは言えない。

結局、質量数 (m/e) のマススペクトル強度は

$$I_m^+ = K [a_{m1} \eta_1 S_1 n_1 + \dots + a_{mn} \eta_n S_n n_n] I_e \quad (5-10)$$

となり、¹⁾ 2次電子増倍管を用いて測定した場合は

$$I_{ms}^+ = k I_m^+ / \sqrt{M} \quad (5-11)$$

で表示される。

ただし $I_m^+ : (m/e) = m$ の位置に表示されたイオン電流値

K : イオン化室やQMSの構造及び電氣的パラメータによる定数

n_n : 質量数 n の分子密度

a_{mn} : 質量数 n の分子の $m/e = m$ でのクラッキン²⁾ パラメータ係数

η_n : 質量数 n の分子の電離効率

S_n : 質量数 n の分子の衝突断面積

111
 I_e : I ミッション電流

k : 定数 (構造因子)

M : I_m^+ のイオン電流中に含まれるイオン分子質量数

n_1, n_2 などのイオン化室に存在する各分子密度を求めるなら 5-10 式を各 m/e について連立方程式をたてる必要がある。主ピークのみのパターン係数が他の随伴ピークに比しかなり大きければ 5-10 式は簡単になるが、他の係数や構造因子を求めるのが困難なため (N_2 や Ar などの既知流量ガスを用いて校正すれば構造因子は求まる。) 分子密度を正確に求めることは容易ではない。しかもイオン化室の汚染によるガス放出は常に存在する。ここでも B-A 電離真空計と同じ問題は残っており、ある程度分子種の分離がなされたにすぎない。AMS の場合は α 分離された m/e のピーク値について比感度係数とクラッキングパターンを目印にだいたいの分子密度の相対値を求めることは可能である。従って今後の分析も主に相対的变化について考える。Fig. 5.8 の残留ガス分析の場合には N_2 換算比感度係数として H_2 で 0.45, H_2O で 0.77 ~ 2.0, CH_4 で 0.8 とし、これら以外はほぼ 1 をもつと考えるとよい。

使用した AMS 分析管にはクッキング装置がついていないため、フィラメントに通電した状態で 30 分 ~ 1 時間程度おいてから スパークトリパターンを測定した。連続実験中

はこのような処理だけでも、マススペクトルパターンのピーク強度は1桁程度変化する場合もある。

排気過程におけるリークチェックの方法については前述したが、 QMS を用いるのはその中でも最も有効な手段である。Fig. 5.9 にMBEチャンバー内に空気漏れが発見された場合のマススペクトル例を示す。 $m/e = 14, 32$ に注目すればそのピーク強度比はほぼ4:1にあり、大気中の組成比を表わしている。N₂はCOと重なるため4:1が成立しなくとも $m/e = 32$ は空気漏れのある場合には必ず存在する。

Zn, Arは明らかに分析管汚染によるものである。H₂O, OH, CH系は空気漏れと分析管、チャンバー汚染に起因するものと考えられる。このマススペクトルでは既に空気漏れが明らかであるため、その漏れ止めを行なうことが先決となる。漏れ箇所を探すのはMBEチャンバー外部から透過率の高いHeガスを吹き付けながら、 QMS の $m/e = 4$ のピーク強度変化を見て行なえば容易に漏れ箇所は発見できる。漏れ箇所は一般にフロンジの締め付けトルク不均一性が存在する箇所であるが、そうでない場合はシール剤を用いる必要がある。シール剤は主にエポキシ樹脂系のトール・シール (VARIAN社商品名) とシリコン樹脂系の Vacseal (Space Environment Laboratories Inc. 商品名) があり、使用最高温度はトール・シールが120°CでVacsealが400°Cである。トール・シール

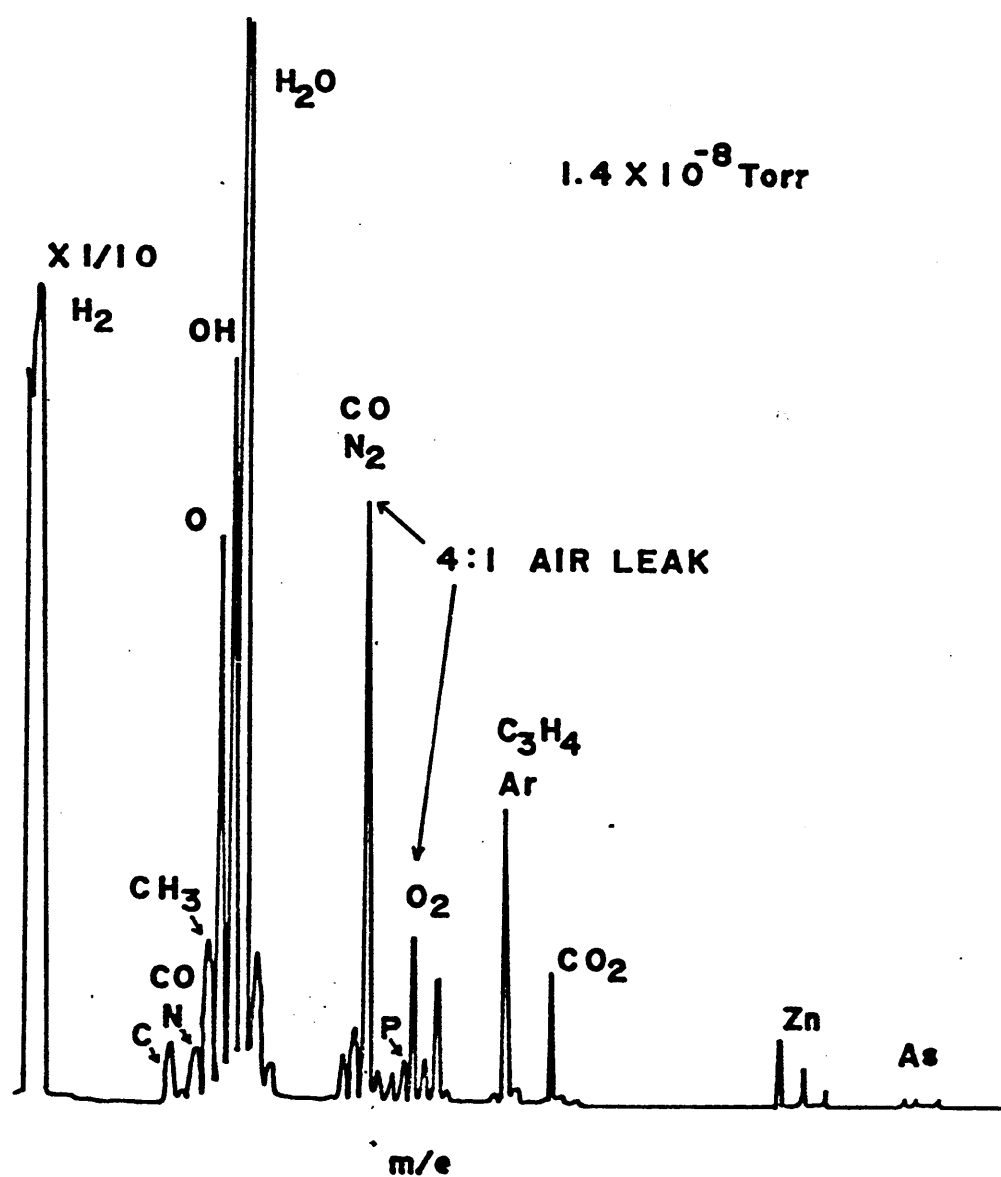


Fig. 5.9 air leak の存在する場合の
マススペクトル

はアールダイトと同様なもので目に見えり程の大きさなり
一ヶ箇所にも有効であるが Vacseal は液状であるため、
微小リークに向いてゐる。トールレーユは硬化後、除去
し難いが Vacseal は有機溶媒で簡単に除去できると利
点が多い。

がラス、金属を問わず超高真空装置には Vacseal が便
利であり、SR-82 (G.E社商品名) も Vacseal と全く
同じ性能なので同様に使用可能である。従つて本MBE
装置のリーク止めの応急処置は Vacseal を使用した。

5-5-3 脱ガス・ゲーキング

MBE装置の真空度を良くするためには全系のゲーキングが必要である⁸⁾。Fig. 5.10 はイオンポンプ排気中に全系ゲーキングを $\sim 200^\circ\text{C}$ で行なった場合のマススペクトルで (A) 時点でイオンポンプ部のゲーキングを止めると C ($m/e=12$) を除きほとんど全ての残留ガスが減少する。このことは他の部分もそうだが、全体の総程度の容積しかないイオンポンプ部からのガス放出がいかに多いかがわかる。

全系ゲーキング終了後に分子線源のゲーキングを行なうか、これは成長中に予想されるガス放出が高温に加熱される分子線源から発生し易いため、特に念入りに行なう必要がある。

Ga分子線源の脱ガスゲーキング中のマススペクトルをFig. 5.11 に示す。室温でのマススペクトルは H_2 , H_2O , CO , CO_2 , Ar が主成分であるが、 Ar は QMS 分析管のイオン化室でフィラメント加熱による脱離によるものと考えられ、他の成分も分析管汚染による影響が重畳されているはずでこのマススペクトルがMBE装置内の残留ガスそのものとは必ずしも言えない。

Ga分子線源温度を 300°C に加熱すると炭化水素系のガス放出が見られる。炭化水素系ガスの原因は油脂や有機物質等によるものがほとんどであり、超高真空装置内部

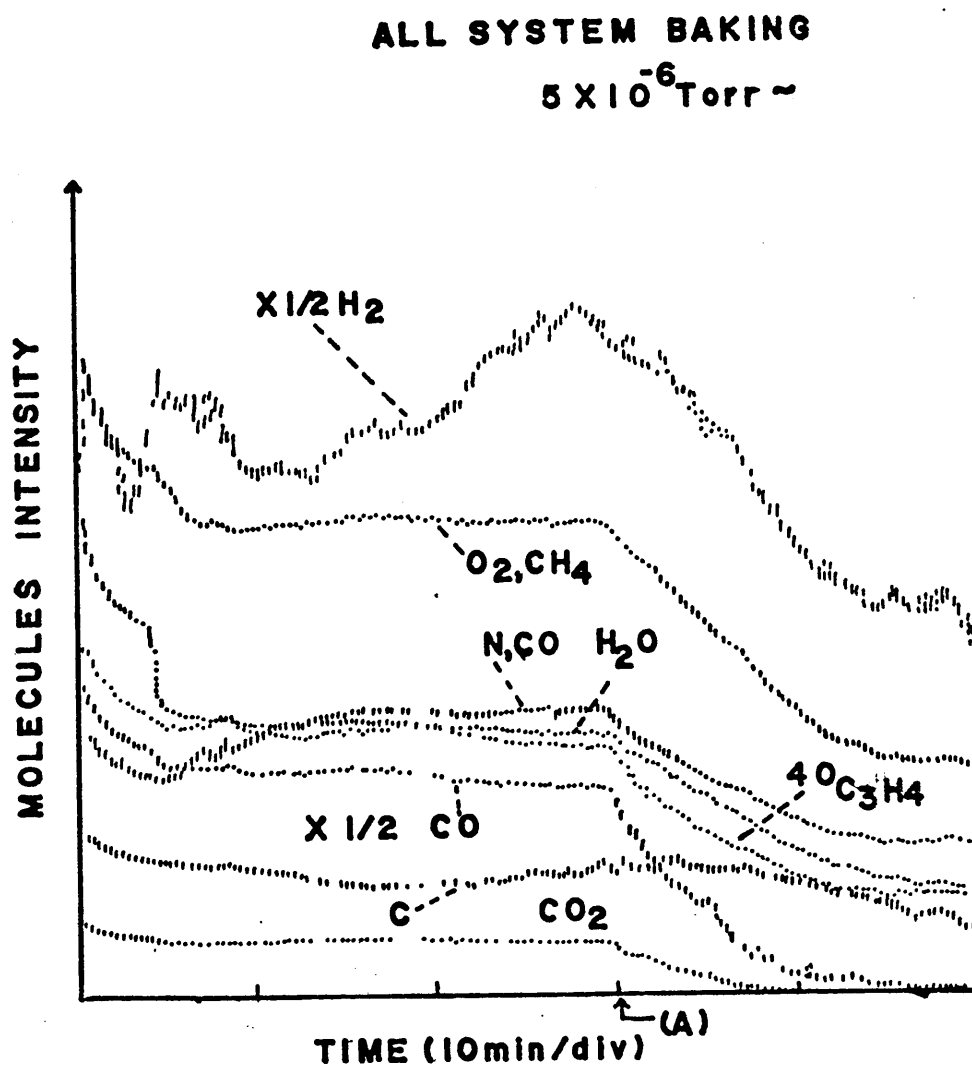


Fig. 5.10 MBE装置全系のバッキング中の
脱ガス過程

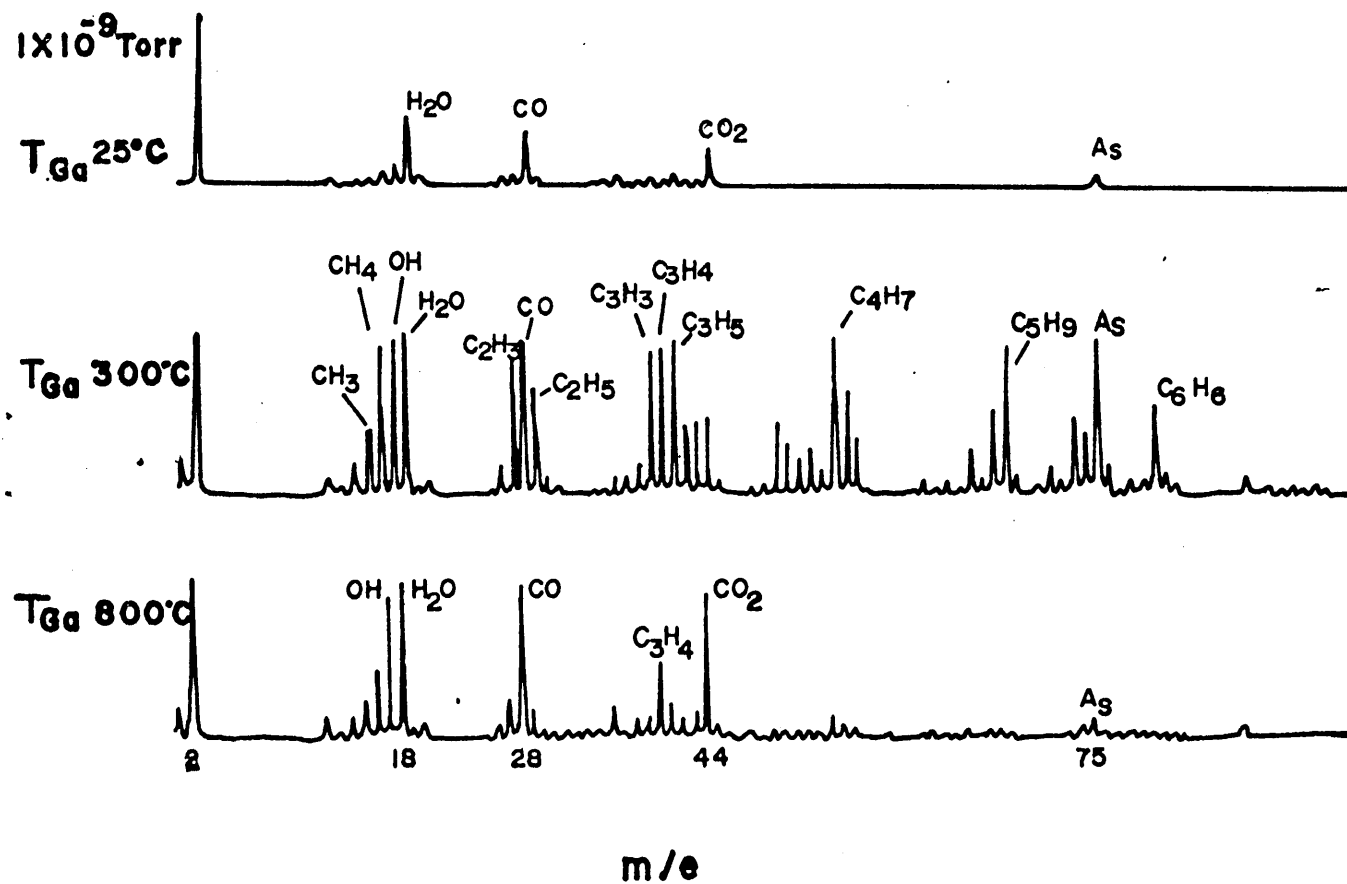


Fig. 5.11. Ga 分子線源脱ガス中のマススペクトル

を素手で触れたり、洗浄が十分でない場合によく見られる。この場合はGa分子線源の600℃ゲーキングと温度測定を油拡散ポンプ排気装置で行なうたことによる汚染、有機溶剤洗浄、銅ブロックシェラウド部（設置時にありて洗浄が不十分であった）の加熱、などによるものと思われる。

800℃に加熱温度を昇温すると大部分の炭化水素系ガスは除去できる。H₂O, OHがかなり大量にあるがGa分子線源は800℃の高温であるためH₂Oは完全に除去されているはずであり、周囲への熱伝導・熱輻射加熱による他の部分からの放出ガスである。全系ゲーキングヒータは装置外部ヒータにより行なうため内部のシェラウド部分の温度は真空装置壁面よりも低く脱ガスが有効に行なわれていないと思われる。そのため分子線源ゲーキング時のシェラウド部の加熱による脱ガスを十分に行なう必要がある。

基板交換時にMBE装置内を大気に曝した場合分子線源の予備ゲーキングを行なう。その時の残留ガスはFig. 5.12のように変化する。H₂Oはかなり減少し、加熱開始後数時間で飽和傾向にあるが10時間程度この予備ゲーキングを行なう。成長直前には成長温度より50~100℃程度加熱温度を上昇させてマススペクトルを見ながら脱ガスを行なう。一般に10時間程度加熱するが、成長サイクルによって随分様子が異なる場合が多い。目下

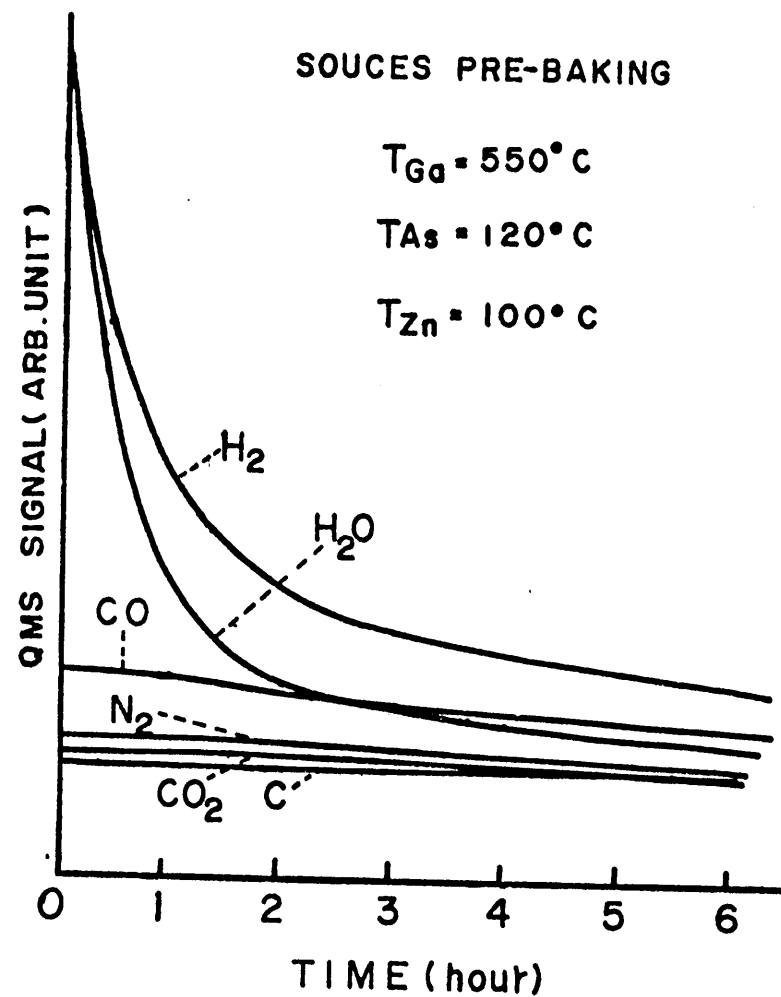


Fig. 5.12

分子線源脱ガス中のガス放出成分
強度変化

としては成長温度において加熱前と同程度の残留ガスス
テックトル強度を示すまで行なうようにすることである。
この処理による分子線源材料の消耗は少なくなっていると思わ
れる。

基板ホルダーのワーキングは基板を装着したままで行
なうため分子線源の場合と同様に基板解離温度が加熱上
限である。Fig. 5.13に示した(4)のマススペクトルは540℃
加熱時のパターンでC, CO, CO₂, CH₄などの炭化水
素化合物系のガス放出が多いことがわかる。630℃に加
熱後580℃まで降温すると、これらの炭素化合物系のガ
ス放出が多いことがわかる。630℃に加熱後580℃ま
で降温すると、これらの炭素化合物系ガス放出は減少す
るがH₂Oよりもまだ多い。この場合は更に長時間脱ガス
を行ない続ける。基板はマスク治具とともに基板ホルダ
ーに装着するがマスク治具は通常はデシケータ内に保管
されているが、これも大気汚染はまぬかれず、このマスク治具
からの放出ガスの寄与がかなり大きいのではないかと
考えられる。⁹⁾

以上のようにな全系ワーキング、分子線ワーキング、基
板ホルダーワーキングが脱ガス処理の主なプロセスにな
るが、残留ガス中にはH₂とH₂Oが、加熱時にはCO, CO₂
が主な放出ガスであり、どちらも除去するにはかなり徹
底的なワーキング処理が必要である。

これらのガスを成長中に成長前と同程度にまで減少さ

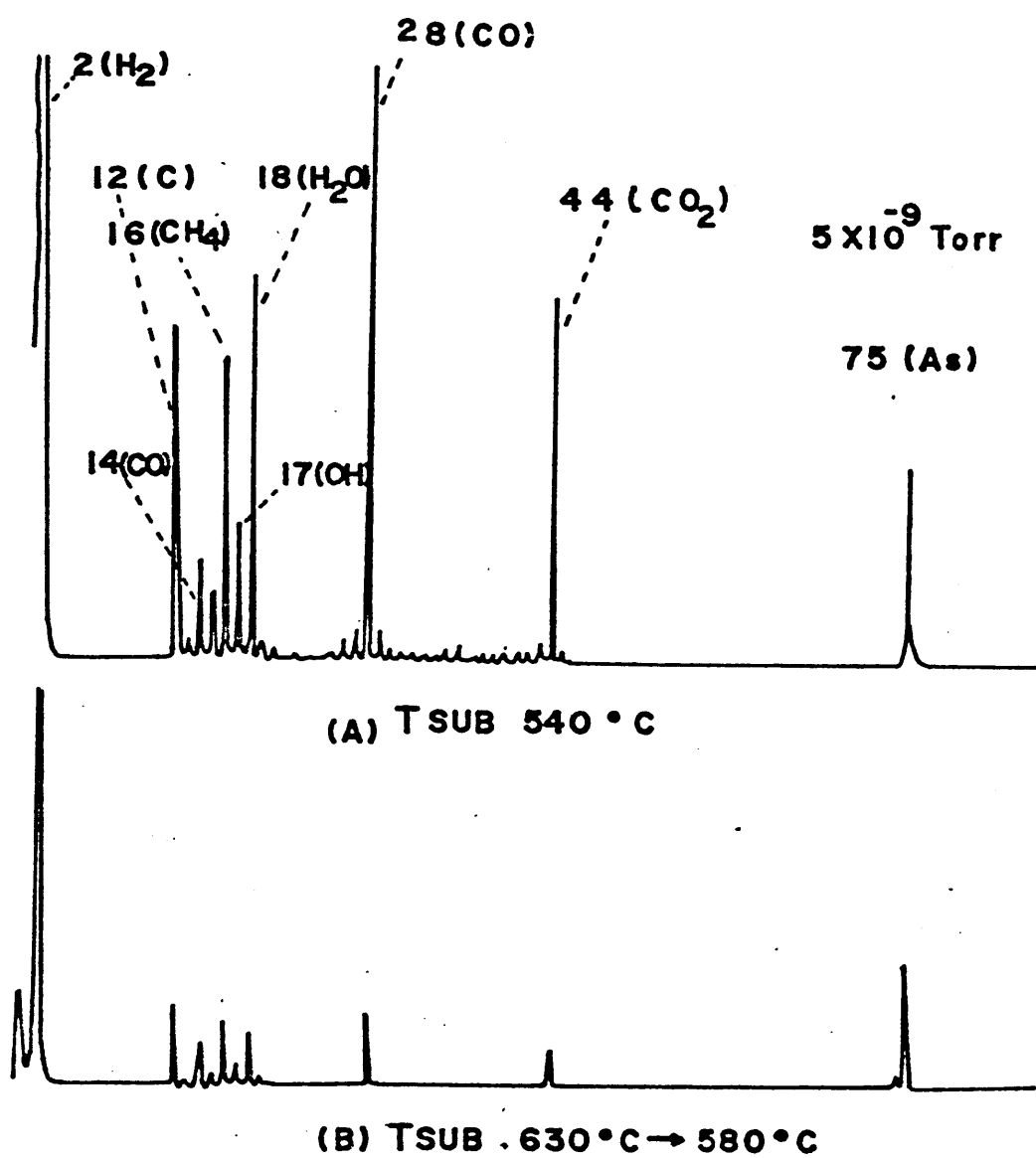


Fig. 5-13. 基板ホルダー脱ガス中のマススペクトル

せることは容易ではなく、成長サイクル時間の大部分を
費やすことが多い。このような時間的損失をさけるに
は基板交換を真空装置を大気に曝¹⁰⁾せずに行なえるイン
ターロック基板導入機構¹⁰⁾がどうしても必要となっ
てくる。

5-5-4

GaAs成長

GaAs成長基板としてはGaP単結晶を用いた。GaP基板は垂直型光電面においてはGaAs膜の保持と垂直光のフィルタリングの役目を有する窓創材料となっており。使用したGaP (日軽化エー・ケー製) は(100)面を有する $n = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Sドープ), $\rho = 4.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, $\mu_e = 1.1 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ の0.4 mm厚のウェファである。これを $5 \times 5 \text{ mm}$ にカットして用いた。基板は両面をSiC #3000 (5 μm 粒径), Al_2O_3 No.3 (1 μm 粒径) の研磨剤で機械的研磨を行ない, INSECP (大同化学社製) による機械的・化学的ポリッシングを行なった。ただし成長面でない面はこの処理を省いた。INSECPの成分は公表されていないがカダログの注記等から NaOCl 系の研磨エッチング剤と思われる。トリクレソール・アセトニメタノール, による煮沸洗浄後脱イオン水で超音波処理しエッチングを行なう。GaPエッチャントには次のような種類がある。¹¹⁾

(100) 面

1Br₂ - 99 CH₃OH2HCl - 2H₂O - 1HNO₃HCl - HNO₃

鏡面

"

"

0.25 $\mu\text{m}/\text{min}$ 2-5 $\mu\text{m}/\text{min}$
(45-50°C)0.6 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{min}$

HCl — HF	鏡面	0.19mg/cm ² /min.
~20%Br ₂ -CH ₃ OH	"	Pellon cloth polish

BC III) 面

HCl — HNO₃ — H₂O2HCl — 2H₂SO₄ — 2H₂O — 1HNO₃

その他

n-GaP 上の p-GaP の除去

1HF — 1H₂O₂

p-GaP 上の n-GaP の除去

7NaOCl (5.25 wt%) — HCl
の電解エッチ

==では鏡面を得るためにHCl:HNO₃あるいはHF:HNO₃系を用いて数回エッチングを行なった。GaAsのエッチングと異なりGaPの場合は透明度が高いため鏡面状態を確認するのに注意が必要である。

成長面は機械的研磨時においてワックス接着面にならないように順番を考へ、エッチング仕上げて常に他の物質、研磨台具、ビーカー、ピンセット、濾紙との接触を避け表面ダメージ、汚染を少なくするように心がけた。

エッチング終了後、脱イオン水で洗浄しホットプレート上で乾燥後1時間以内にM.B.E装置内の基板ホルダーに装着し蒸気と排気を行ない、大気汚染を極力少なくす

るようにした。

基板ホルダーには In と Ga で GaP 基板装着マスを融着した。Ga は液滴状になりやすく均一に塗布しにくい。また 600°C 程度の高温では Mo 板との反応も進行する。In は 100°C 程度で基板ホルダーに塗布することができが 600°C で 10^{-6} Torr の飽和蒸気圧をもち徐々に塗布量が減る。In と Ga を混合し 50°C 程度で基板ホルダー一面に塗布すると液滴がでえない。この処理がうまくいっていないと基板ホルダーからマスが落下しやすいので基板交換時には必ず塗布した。

分子線材料 Ga, As は純度 99.9999% の粒状あるいはチップ、Zn は 99.999 と 99.9999% のものを用いた。分子線材料はセル口径よりも小さい形状のものを使用するのが何かと便利である。

15 Fig. 5.14 に成長までのマススペクトルの例を示す。(a) は成長前の残留ガスで H_2 が主成分であり、Zn は天然同位体の質量数 63.9, 65.9, 66.9, 67.9 の4種類が検出されている。この段階で分子線源は加熱してないため Zn は分析管汚染によるものである。

20 液体窒素をエントラードに導入した場合のマススペクトルが (b) に示されている。 H_2O , CO_2 が激減しており液体窒素冷却が MBE 成長にとって雰囲気の高純度を高めるのに有効なものであることがわかる。(b) では $m/e = 28$ のピークが比較的強いが、 CO_2 が減少しているため

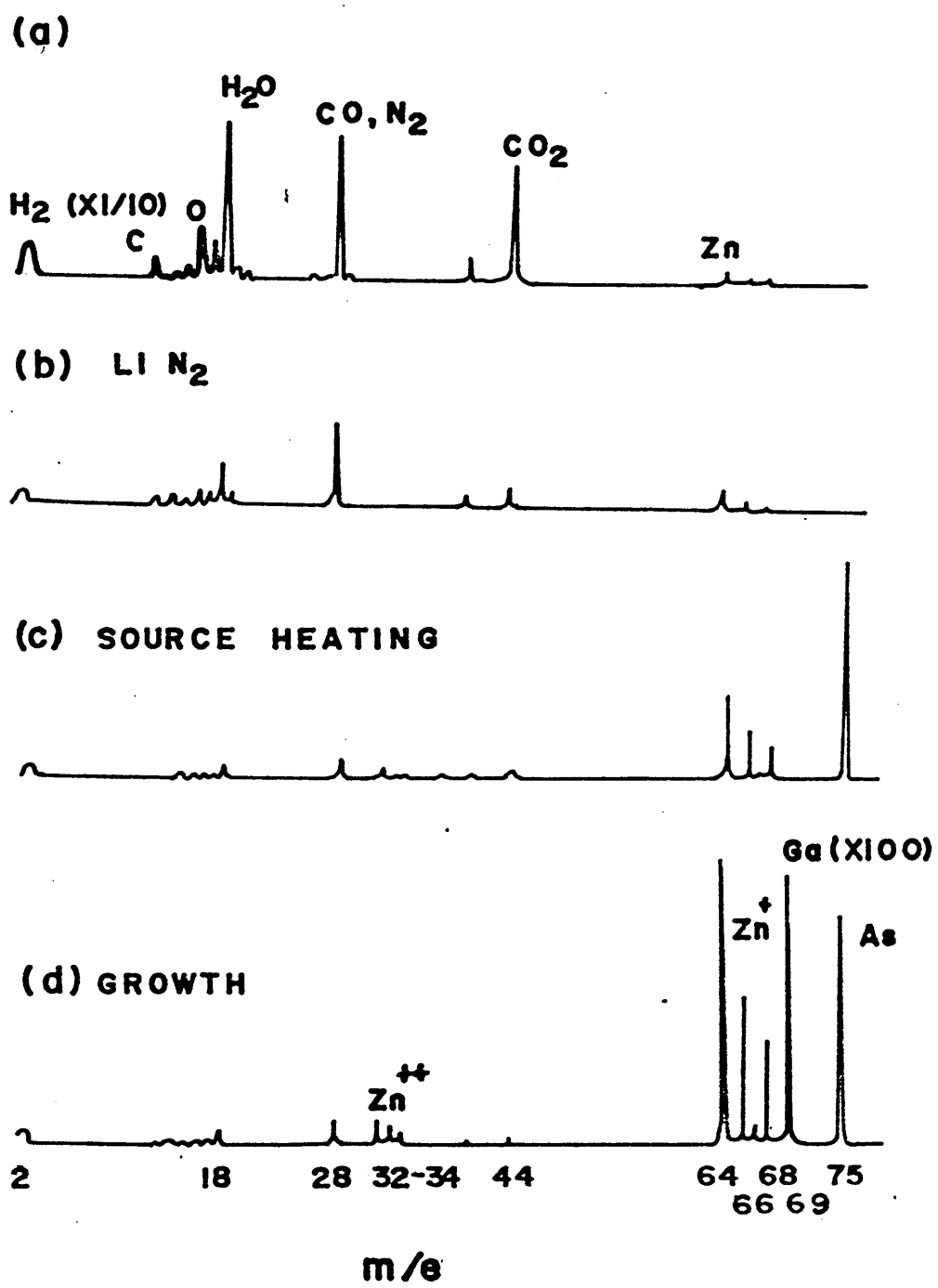


Fig. 5-14 MBE 成長過程
におけるマススペクトル

N_2 を検出していいるといえる。これは液体窒素シェラウドからの N_2 ガスのリークによるもので、液体窒素をシェラウドに急激に導入すると内部のクラック発生によりしばしば見られる現象であった。これを避けるには 0.1 kg/cm^2 圧で徐々に液体窒素を導入する必要があるが、ある程度のリークは防げることができない場合も時々あった。

液体窒素が定常状態になったから分子線源の加熱を開始する。その時のマススペクトルが(c)である。 N_2 ガスリークも止まり、 H_2O などの残留ガスもかなり減少していい。この段階では基板も加熱を開始し、基板温度が 500°C 以上になるとAs分子線、Zn分子線を照射し、GaPの解離による基板の損傷を防ぐ、 $630 \sim 650^\circ\text{C}$ で基板清浄化を15~30分間行ない、成長直前には Zn^{+} イオンビームも照射し $580^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 程度でGaのシャッターを開きGaAsの成長を行なう。成長中のマススペクトルが(d)である。Znの2価電離イオンも発生し $(m/e) = 32 \sim 34$ にもそれが検出されていい。Gaは68.9と70.9の同位体であるがピーク強度が小さいため70付近に検出されていい。

Asは74.9のみで同位体は存在しないが、 As_2 , As_3 , As_4 が見られ、 As_4 が主成分であり、As分子線源からは As_4 分子として蒸発することになる(Fig. 8.2)。

QMSは基板ホルダーの真上にあるため基板に直接入射する分子線を検出していいのではなく基板からはずれた分子線の一部を検出していい。

Ga分子線強度はAsやZnに対し $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 程度であるため検出感度は小さい上、使用したQMSのイオン化室入口にはSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 用のイオンエネルギーフィルター円筒管があり、大部分の分子線をマスクしてしまっているため、検出効率はいちじるしく小さい。この円筒管を除くとGa分子線の検出は容易になるが、各分子線によるイオン化室の汚染が激しくなると考えられ円筒管は装着したままで使用している。このような状態もZn等による汚染はイオン化室内の電極を短絡してしまい、しばしばQMSが動作しなくなることがありクリーニングを行なった。このようなQMSの汚染を防ぐにはイオン化室入口直前にオリフィスをもうけたり、分子線検出オリフィスを四重極部と直角な位置にあけるなどの対策が必要と考えられるが、SIMS併用が困難になるため用途に応じて他を犠牲にするしかないといえる。そのため補助的にGa分子線噴出方向に膜厚計の水晶振動子板をおき、Ga分子線強度検出を行なうことにした。この振動子はAs分子線からは直角方向に設置されているためAs分子線の付着はほとんど無視できず、Znの場合は $5 \sim 10$ 度入射角位置にあり影響は極めて大きい。従って、 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 程度GaAsの成長を行なってGa分子線強度(膜厚に比例する)を調べて実測膜厚と比較校正する方法をとった。

分子線源の温度はP.I.D (比例・積分・微分) 制御で行なった。P.I.D制御というのは指示温度が設定値に討

し、ある偏差をもつとき、その偏差の大きさ、時間的ドリフト、立ち上り立ち下り等に応じて供給電力を制御するもので次式で表わされる。

$$P = K \left(e + \frac{1}{T_I} \int e dt + T_D \frac{de}{dt} \right) \quad (5-12)$$

P : 出力信号, e : 温度偏差, K : 比例ゲイン
 T_I : 積分時間, T_D : 微分時間

使用した温度調節器はSR1631 (CHINO社製) であるがP・I・D定数は制御対象によって決める必要がある。設定値に近すぎるだけ一致させるには比例帯幅すなわちeの許容範囲を小さくすることになるが、供給電力の変動は大きくなり不安定になりやすい。そこである程度偏差許容範囲を大きくすると安定化するが応答速度は小さくなり、設定値とのオフセットも存在するようになる。これを補うために積分を行ないオフセットを打ち消すように制御し、積分時間を制御し短かくすれば速やかに設定値に近づく。各定数の設定にはジグラー・ニュルスの方法があるが実際に温度測定を行ないながら行なうのが精度が高い。とくに今回は供給電力用電源として可変直流電流電圧電源を用いたのでP・I・D温度調節器からの制御信号(0-100%)をオプトアイリレーA (LED-CdS型, HTV製) を介して電源電圧を制御することができたので、P・I・D

定数の設定は容易であつた。まずある一定値電圧をCDSに直列に接続した可変抵抗で設定し、設定温度付近に指示温度値がくるようにしP・I・D出力信号が50%程度になるように調整すると、出力信号はある一定値の数%以内で変動するだけで温度偏差を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に抑えることができた。

ここで分子線源温度と分子線強度の関係について検討してみる。

分子線強度と平衡蒸気圧の関係は次式で定まる。

$$\begin{aligned} J &= (2\pi m k T)^{-\frac{1}{2}} P \text{ (dyn}\cdot\text{cm}^{-2}) \\ &= (2\pi \frac{M}{N_A} k T)^{-\frac{1}{2}} \times 1.33 \times 10^3 P_{(\text{Torr})} \\ &= 3.535 \times 10^{22} \frac{P_{(\text{Torr})}}{\sqrt{MT}} \end{aligned} \quad (5-13)$$

P : 平衡蒸気圧, M : 分子量 (mol^{-1})

N_A : アボガドロ数

平衡蒸気圧の式はランキン-デュプレの式より

$$\log_{10} P_{(\text{Torr})} = -A T^{-1}(\text{K}) + B \log_{10} T + C T + D T^2 + E \quad (5-14)$$

ここで A, B, C, D, E の係数は A が分子の固有の昇華熱や気化熱に B, E が比熱に関する定数であるが,

こゝではB, C, Dを零としてA, Eのみを考える。このように考えてもMBEで通常使用する分子線源温度の領域で、一般に報告されている各物質の平衡蒸気圧-温度の関係を表わすことが出来る。従って

$$P_{(\text{Torr})} = 10^{-\left(\frac{A}{T} - E\right)} \quad (5-15)$$

として主な物質について算出したA, Eを次に示す。

	A	E
Ga	1.385×10^4	8.535
As ₄	7.998×10^4	11.696
P ₄	6.451×10^3	12.090
In	1.221×10^4	8.046
Be	1.626×10^4	8.952
Zn	6.727×10^3	8.885
ΣCs	3.751×10^3	6.760

この定数を用いてGaの場合は $T = 1273 \text{ K}$ と $T = 1273.5 \text{ K}$ の 0.5°C の温度変化に対し分子線強度変化は

$$\frac{J_{(1273.5\text{K})}}{J_{(1273\text{K})}} = \frac{P_{(1273.5\text{K})}}{P_{(1273\text{K})}} = \sqrt{\frac{1273}{1273.5}} = 1.010$$

で1%にすぎない。これはEsaki¹³⁾氏らの計算機制御値と同じである。1℃の温度変化でも分子線強度変化は1.95%である。従って本研究におけるMBEにはこの程度の温度制御で十分といえる。

基板温度は熱電対と基板加熱ヒータ線がZn⁺イオン加速電極と共通になり、こゝより高圧を印加するため絶縁トランスを介してスライダックにより定電流制御を行なうため成長中の温度測定はできないが、ノンドーフ成長時に±3℃程度に制御されていることを確認してある。

Zn⁺イオンノンドーフGaAs成長中のGa, As, Znの分子線源温度と水晶振動子膜厚計出力変化をFig. 5.15に示す。

水晶振動子計の振動数変化は

$$d\nu = -\frac{\nu^2}{N} \cdot \frac{1}{\rho} \rho_f dx \quad (5-16)$$

$d\nu$: 振動数変化, N : 定数, ρ : 水晶密度

ρ_f : 付着物密度, dx : 付着物膜厚変化

で与えられるもので付着物の質量変化を示すものである。屈折点は膜厚増加の折れ返し点であり、振動数変化の絶対値が膜厚増加を示している。Znの蒸気圧がかなり大きいのでこの膜厚増加の9割以上がZn付着によるものである。

ここでGaAsの成長速度について考えてみる。分子線源

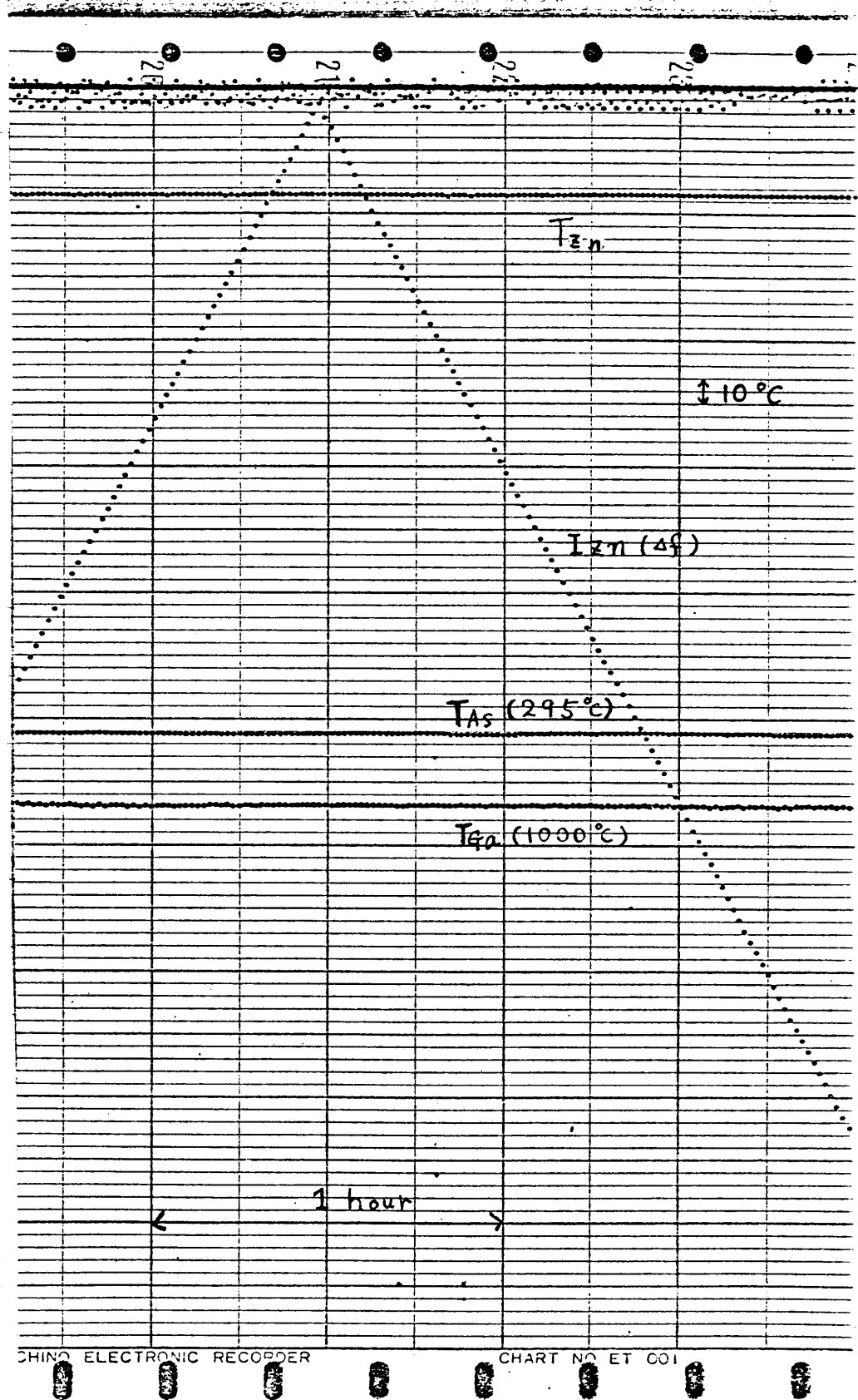


Fig. 5.15

$Zn^{+}N-2^{\circ}GaAs$ 成長中の
分子線=原温度と水晶振動子指示値

が理想的なフューゼンセルの場合は温度が定まれば一義的に基板上での分子線密度が定まり、リングフェーズセルの場合は構造因子を考慮して

$$J = 3.535 \times 10^{22} \frac{S'}{\pi r^2} \frac{P}{\sqrt{MT}} \times K \quad (\text{個/s} \cdot \text{cm}^2) \quad (5-17)$$

S' : オリフィス面積 (cm^2), r : 基板からの距離 (cm)

M : 分子量, T : 絶対温度

P : 平衡蒸気圧 (Torr), K : 構造因子

となる。ただしこの式は分子線強度の空間分布を考慮せず、噴出方向が狭い領域に制限されている場合に適用できるものである。今回の成長基板は噴出方向角度度以内にあるため問題はない。

GaAs膜のGaAs分子個数密度は $2.209 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ であるから単位面積当たり $2.209 \times 10^{14} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$ のGaが入射すれば成長膜厚は $1 \text{ \AA} / \text{s}$ となるのでGaAs成長速度は

$$T (\text{\AA} / \text{s}) = \frac{3.535 \times 10^{22}}{2.209 \times 10^{14}} \frac{S'}{\pi r^2} \frac{P}{\sqrt{MT}} K \quad (5-18)$$

である。成長条件 $S' = 0.196 \text{ cm}^2$, $r = 15 \text{ cm}$, $T = 1273 \text{ K}$ を代入すると $2406 \times K (\text{\AA} / \text{hr})$ の成長速度が得られる。基板温度 580°C の実験では成長膜厚を干渉膜厚計で求めて約 $600 \text{ \AA} / \text{hr}$ を得ているので $K \approx \frac{1}{4}$ となる。

このKの値は、實際上構造、温度分布、分子線コリメータ、基板位置などの因子を含んだ実験定数と考えることにより成長温度と成長速度の関係を求めるのに役立つ。

GaAsの成長条件は特別な場合を除いて次のように定めた。

Ga分子線源温度	~1000°C
As "	280 ~ 300°C
基板温度	580 ~ 600°C
成長速度	~600 Å/hr

Ga分子線源温度は使用したホットプレスBNの材質からBN解離、バインダーガス放出の問題があるため上限温度付近ではないかと考えられることと、低成長速度がエピタキシーを容易にするのではないかと考えて定めた。ただし残留ガス取り込み確率は大きくなる。

基板と成長結晶膜が同一結晶構造をもつものである場合は基板方位に依存して結晶が成長する場合を狭義のエピタキシーと称するが、成長初期段階では飛来原子付着挙動が重要と考えられる。基板格子ポテンシャルに捕獲されるまでランダムウォークを行なうが、基板温度が低かったり、付着量が多いと本来の格子ポテンシャル位置以外の場所で核形成が進行し単結晶の成長がとどまられる。また残留ガスの平均滞在時間を短かくし取り込み係数が小さくなることから、成長温度は成長膜の調和蒸発温度

15~17)

以下で比較的高い方が望ましい。また成長膜構造に特別な制約がない限り成長基板と構造的になじむ界面相互拡散現象が期待できる。従って基板上での温度分布等のことを考え $580^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度に設定した。

5-6 MBE GaAs膜の評価

5-6-1 X線回折法による評価

GaP (100) 面上に成長したGaAs膜の結晶構造・面方位等についてX線回折法で調った。使用したX線回折装置は粉末結晶回折用 (RAD, 理学電気社製) である。ターゲットはCuを用い30kV, 15mAの条件で回折に用いたX線波長は $K\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ である。

測定試料からのX線回折パターンは(400)と(200)のみに回折ピークを示しGaP (100) 面上に方位配向した単結晶GaAs膜が成長していることがわかった。

GaAs成長膜厚が約3000 Å程度の試料から得られた(400)での回折パターンをFig. 5.16に示す。GaAs(400)ピークは $2\theta = 66.1$ の位置にありブラッグの回折条件式

$$Q_0 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5-19)$$

に $(h, k, l) = (4, 0, 0)$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $\theta = 33.05$ を代入すると $Q_0 = 5.651 \text{ \AA}$ であり室温でのGaAs単結晶の格子定数 5.653 \AA にほぼ等しい。

GaAs膜の 2θ 半値幅は約0.4度でGaP基板の半値幅0.1度の4倍程度の広がりをもつ。この差の原因としていくつか考えられる。まずGaAs膜の格子歪等の存在(お

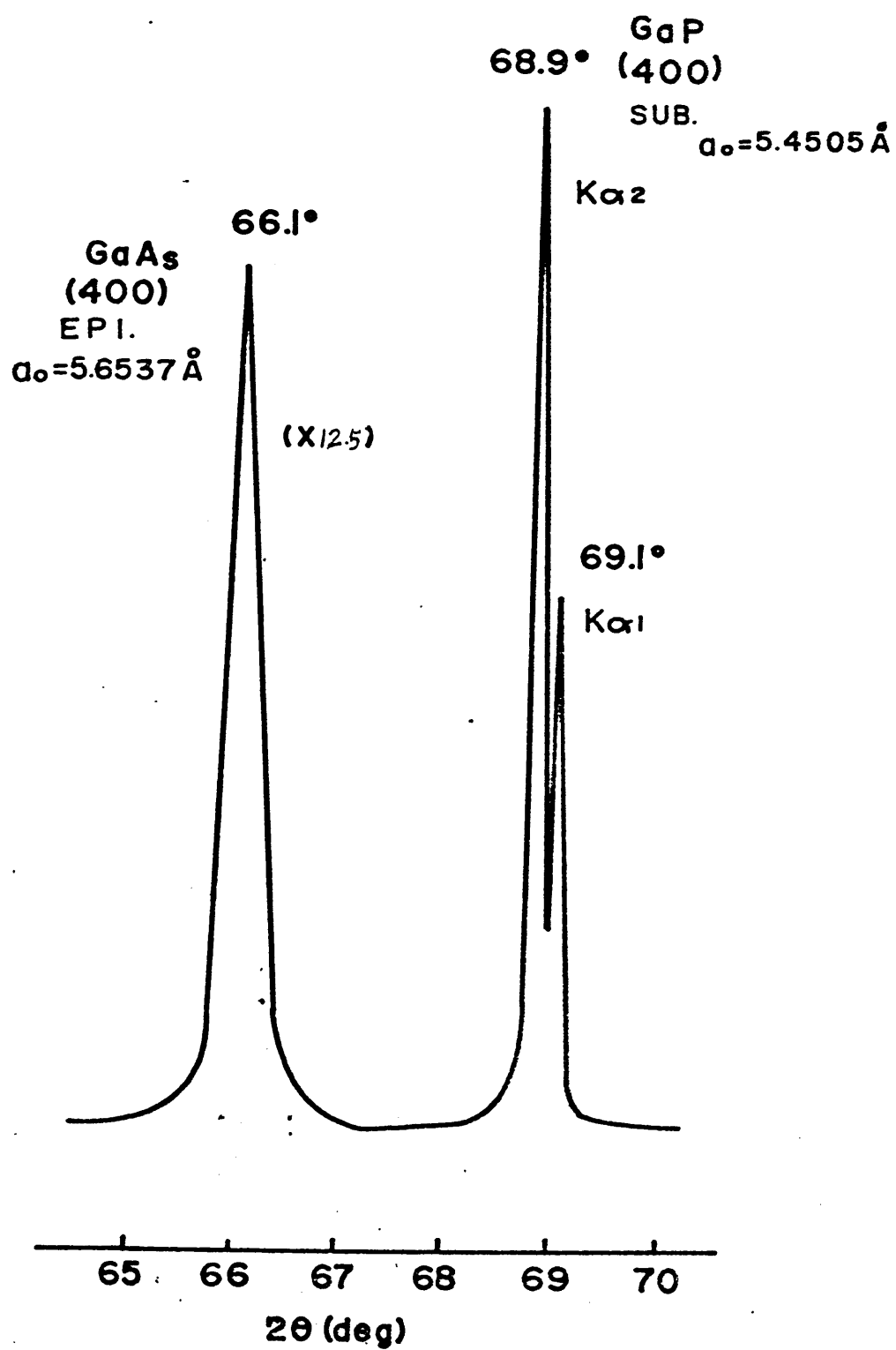


Fig. 5.16

GaAs 成長膜の X 線回折
 194-

とら<残留応力歪>)。次に結晶膜が薄い場合には本質的に存在する半値幅の広がり度で、次の Scherer の式で示される。¹⁸⁾

$$B (\text{ラディアン}) = \frac{0.9 \times \lambda (\text{\AA})}{t(A) \cos \theta} \quad (5-20)$$

B : 半値幅, t : 膜厚, θ : 回折ピーク位置,
 λ : X線波長

この式に得られた条件を代入すると $B = 0.03$ 度であり $B = 0.4$ 度の場合には 236.9\AA の膜厚でなければならない。しかし GaP 基板の回折パターン半値幅 0.1 度においては 965.7\AA の膜厚ということになり、 $300 \mu\text{m}$ 程度の GaP 基板厚さとの差は大き過ぎるといえる。これは X線の平行度、試料位置などの回折装置固有の分解能によるものが影響していると考えられるが、 $300 \mu\text{m}$ GaP の計算値幅 3.2×10^{-5} 度と実験値 0.1 度の比を考えると成長膜の半値幅が決して大きい値とは言えない。

特に粉末用回折装置の場合は試料板が固定されているため試料結晶を試行錯誤的に修正して回折ピークを採るため、回折ピーク位置が一定値でもピーク強度値や半値幅が変化する場合もある。

回折ピーク強度は測定試料が薄い場合には X線吸収量に依存し

$$G_x = 1 - \exp(-2\mu x / \sin \theta) \quad (5-21)$$

G_x : 回折ビーグ強度比, μ : X線質量吸収係数
 x : 膜厚 (cm), θ : 回折ビーグ位置
 (cm⁻¹)

で表わされる。¹⁸⁾

GaAs の μ は混晶膜 $A_x B_y C_z \dots$ の質量吸収係数 $= \frac{x\mu_A + y\mu_B + z\mu_C}{x+y+z}$

より

$$\mu_{GaAs} = \frac{\mu_{Ga} + \mu_{As}}{2} = \frac{401.2 + 477.9}{2} = 440$$

であるから $G_x = 4.7\%$ となり。 G_x を 100% にするには $15\mu m$ 以上あればよい。実際 GaAs ビーグ値は GaP 基板のビーグ値の約 7% であるが、このような膜厚効果を考えれば低い値とはいえない。

上述の X 線回折条件式から薄い膜の場合は回折ビーグ位置 2θ が小さい値をとるで測定すればよいことがわかる。Fig. 5.17 に Fig. 5.16 とともに現われた (200) からの回折パターンを示す。格子定数位置から予想される回折ビーグ値 (GaAs: 31.65 度, GaP: 32.86 度) からはかなりずれた 2θ の値であり、小角方向での測定には精度の高い単結晶回折装置を用いなければ、より詳細な検討が困難ではないかと考えられる。従って X 線回折分析で得られる結果は GaP (100) 面上に方位配向エピタキシャル成長した GaAs (100) 単結晶の確認に留まる。

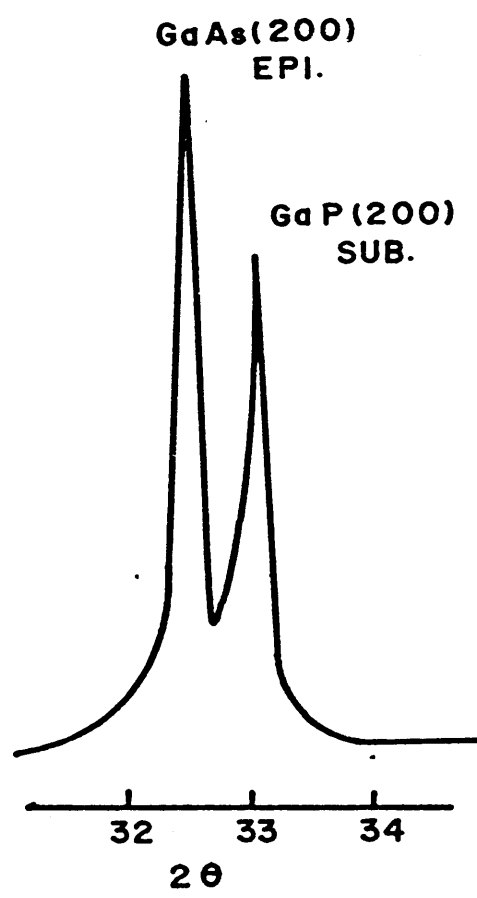


Fig. 5.17

GaAs 成長膜の X 線回折
(200) 面

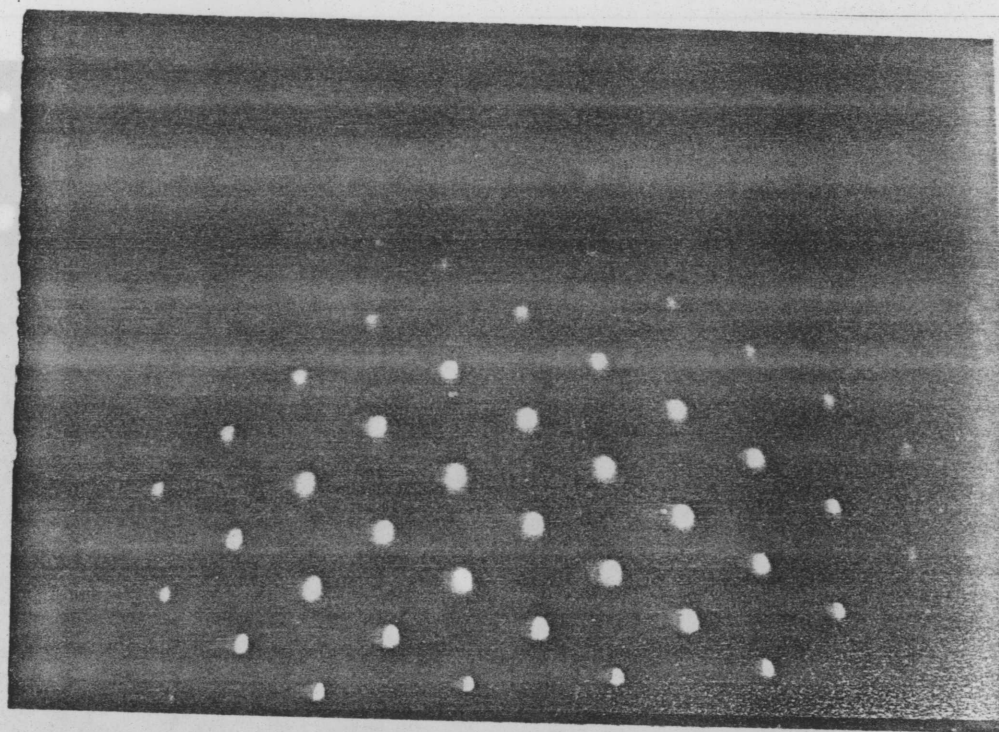
5-6-2 高速反射電子線回折法 (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) による評価

X線と比較し、電子線の物質との相互作用は大きく、散乱強度は 10^6 倍ほど^{9,10)}もある。そのため、結晶構造の回折パターンを見るには100 keVの高速電子線を用いても1000 Å以下の薄い結晶を準備しなければならないことになる。

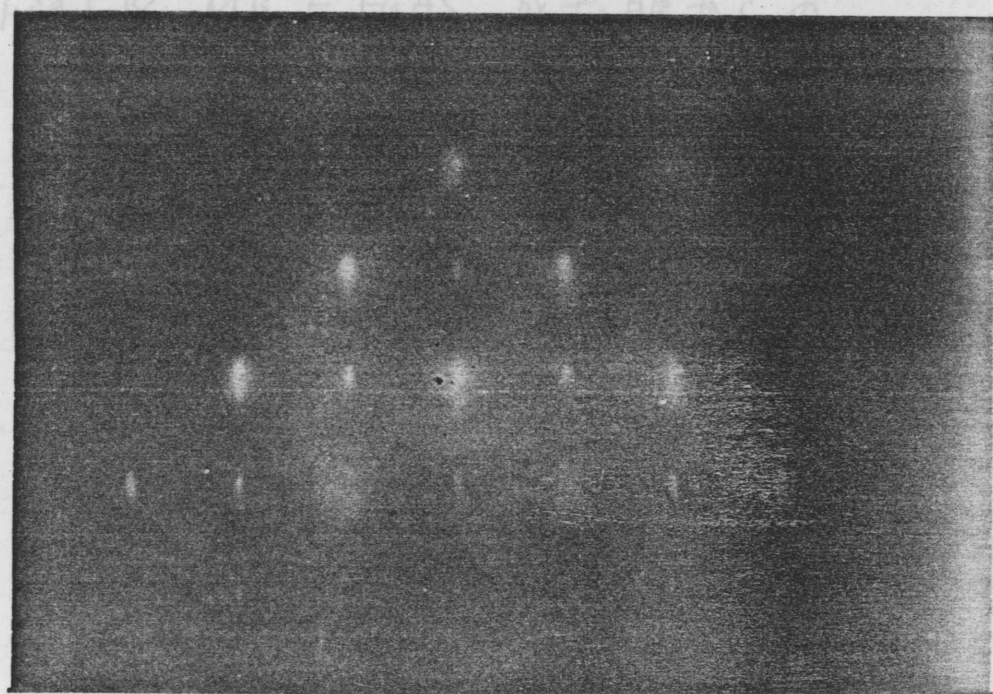
しかしながら結晶表面に数度以下の浅い角度で電子線を入射させると、結晶の3次元網目パターンが観察できることはよく知られている。これは結晶表面に存在する凹凸部を透過することによる回折パターンであり、結晶構造解析と同時に数Å程度の結晶表面層の情報を得ることができるとを示している。

GaP (100) 面上に成長したMBE GaAs膜をこの高速反射電子線回折法で観測した。使用した装置はJEM-100 (日本電子KK製) で80 keV加速電子線を用いた。

観測されたパターンの中で、結晶構造を示す網目パターンは明瞭な回折スポットであった。網目パターンのうち容易に識別できる3種類のスポットパターンをFig. 5.18に示す。これらのパターンは電子線入射方向を $[100]$ 軸回わりに回転させていくと $(A) \rightarrow (C) \rightarrow (B) \rightarrow (C) \rightarrow (A)$ と変化する。 $(A) \leftrightarrow (C)$ は約25度、 $(B) \leftrightarrow (C)$ は約20度、 $(A) \leftrightarrow (B)$ は約45度、 $(A) \leftrightarrow (A)$ は約90度の回転



(A) $\langle 011 \rangle$ 方向入射



(B) $\langle 010 \rangle$ 方向入射

Fig. 5.18

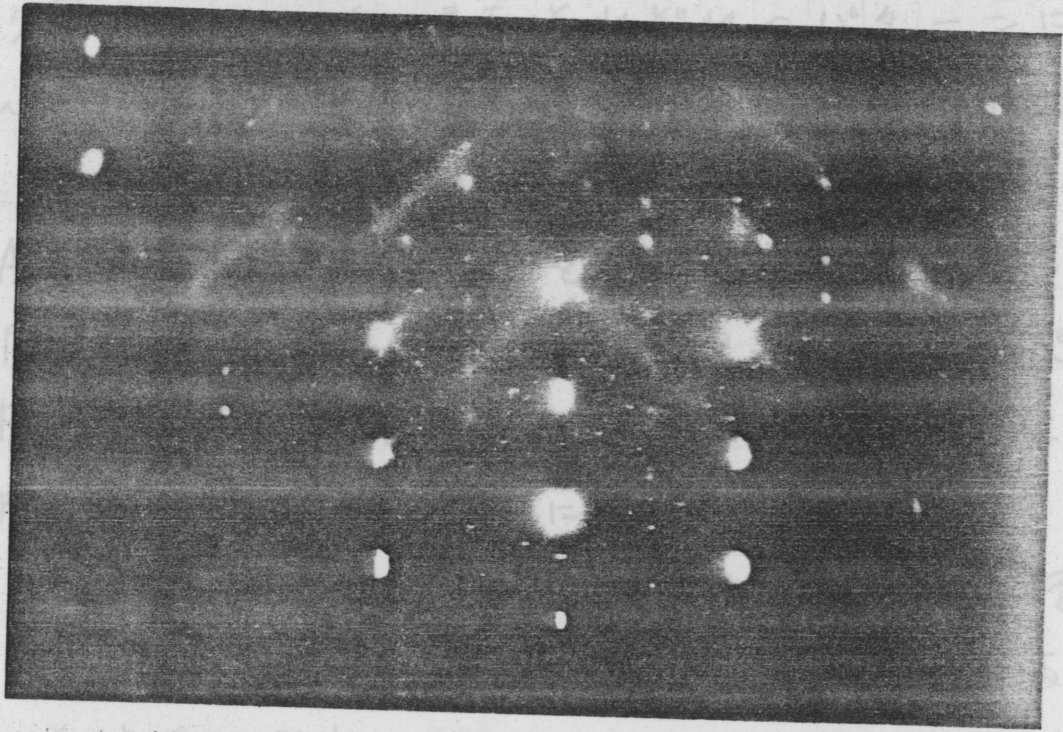
(C) $\langle 031 \rangle$ 方向入射

Fig. 5.18 MBE GaAs 成長膜からの

高速反射電子線回折パターン。

$\langle 010 \rangle : 45^\circ$, $\langle 011 \rangle \leftrightarrow \langle 031 \rangle : 26.5^\circ$, $\langle 010 \rangle \leftrightarrow \langle 031 \rangle : 18.5^\circ$ で測定結果とはほぼ一致している。

測定した GaAs 成長膜のうちスポットパターンを示すものは全てこのような回折パターンを示し、(100) 面上に方位配向した単結晶であることが確認された。

しかし試料によらずには基本パターンの他に extra スポットやリング状のパターンが重なりて現われる場合もある。 $\langle 011 \rangle$ 方向からの回折パターンに見られた extra スポットを Fig. 5.19 に示す。この extra スポットは、

で移り変わり、ていく。またそれぞれのパターンに特有な Kikuchi バンドも共に変化していくのが明瞭に観察できる。

GaAs 結晶は面心立方格子をもただけ面心立方格子内で対角方向にずらせた、いわゆるジューブレンド（閃亜鉛鉱型）構造を持つ、ている。ここで簡単なモデルとして基本単位胞である面心立方格子について考えてみる。面心立方格子の逆格子は Fig. 5.19 に示すように立方格子で表わされる。結晶面が (100) 方位を持つ場合に反射電子線の入射方向を回転させていくと Fig. 5.20 のような回折パターンが観測できる。この逆格子パターンは観測された回折パターンによく一致し、電子線方向と観測パターンの対応は $\langle 011 \rangle \rightarrow (A)$, $\langle 010 \rangle \rightarrow (B)$, $\langle 031 \rangle \rightarrow (C)$ である。これは Diamond Structure の 2 重回折を考慮した GaAs の逆格子パターンである。

また電子線入射角の位置関係は $\langle 011 \rangle \leftrightarrow \langle 010 \rangle : 45^\circ$, $\langle 011 \rangle \leftrightarrow \langle 031 \rangle : 26.5^\circ$, $\langle 010 \rangle \leftrightarrow \langle 031 \rangle : 18.5^\circ$ で測定結果とほぼ一致している。

測定した GaAs 成長膜のうちスポットパターンを示すものは全てこのような回折パターンを示し、(100) 面上に方位配向した単結晶であることが確認された。

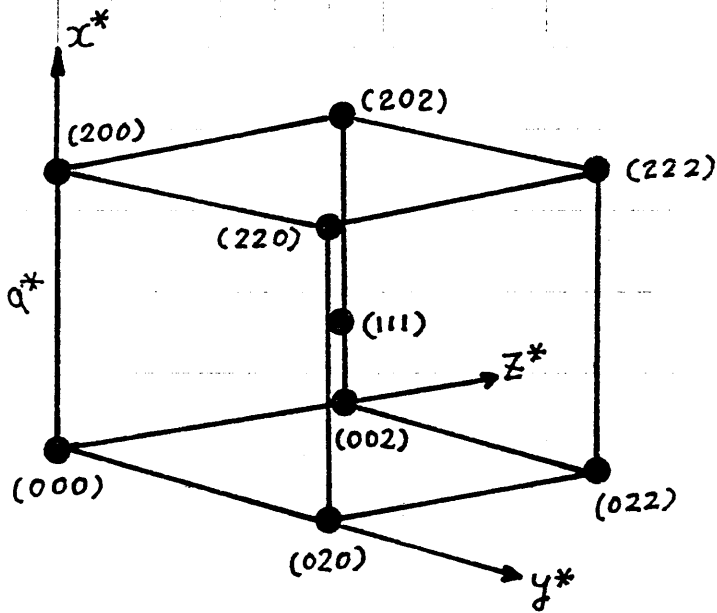
しかし試料によつては基本パターンの他に extra スポットやリング状のパターンが重なって現われる場合もあった。 $\langle 011 \rangle$ 方向からの回折パターンに見られた extra スポットを Fig. 5.21 に示す。この extra スポットは、

a : 実格子間隔

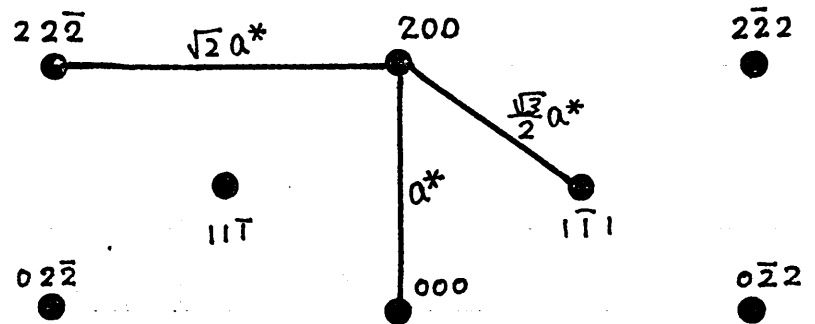
$$\frac{1}{a} = a^*$$

Fig. 5.19

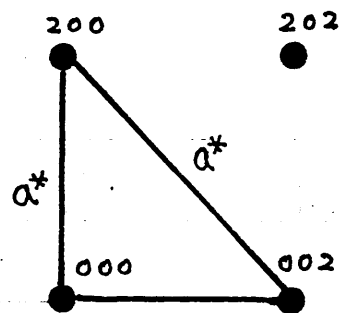
面心立方格子
の逆格子



(A) \rightarrow
 $\langle 011 \rangle$ 方向

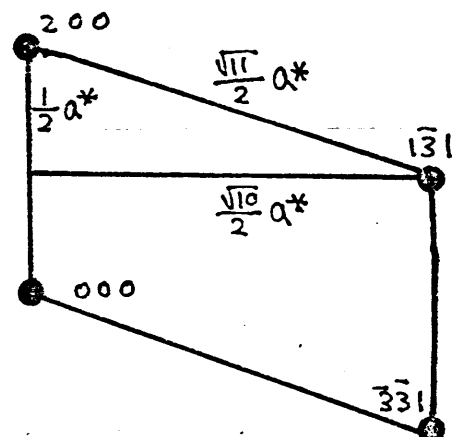


\leftarrow (B) $\langle 010 \rangle$ 方向



(C) \rightarrow
 $\langle 031 \rangle$ 方向

$13\bar{1}$



電子線入射方向

Fig. 5.20. 110 面からの回折スポット $\bullet 33\bar{1}$

回折パターンとの $\langle 111 \rangle$ 軸に関して鏡像の関係にある。
 従って $\langle 111 \rangle$ を双晶軸とする $\{111\}$ 双晶面が入射電子
 と平行な位置に存在することを意味する。⁹⁾ このような双
 晶スポットは GaAs_{1-x} on GaAs のホモエピタキシャル成長
 の試料からも見られた, Fig. 5.22。従ってこの双晶は
 ヘテロエピタキシャル成長に固有なものではなく, 初期
 の核成長段階に基板に付着した汚染物質や基板温度等の
 成長条件に起因したものであることがわかる。更に基本
 回折パターンに重なるリング状のパターンは Fig. 5.23
 に見られるようなものがあり, いわゆる繊維構造, 多結
 晶構造を有する領域が単結晶領域に存在していると考え
 られる。このリング状のパターンも双晶スポットの場合
 と同様に電子線入射のある位置, ある角度でのみ見られ
 る場合が多く, その原因は双晶の成因と同様なものでは
 ないかと考えられる。すなわち基板上の汚染物の影響で
 あるが, 今回の実験で採用している加熱による基板清浄
 方式で除去不可能な物質は炭素であり, この炭素の被覆
 度が重要な問題である。この炭素を除去するには基板洗
 浄時の適切な処理(薬品や脱イオン水の純度向上)とス
 パッタクリーニングが必要である。また基板温度が低い
 場合は核生成の段階で炭素の影響が強くあらわれるため
 結晶の品質が低下することもよく知られている。

X線の場合には全く見られなかったこのような微細な
 構造も反射電子線回折像では容易に観測できるが, 反射

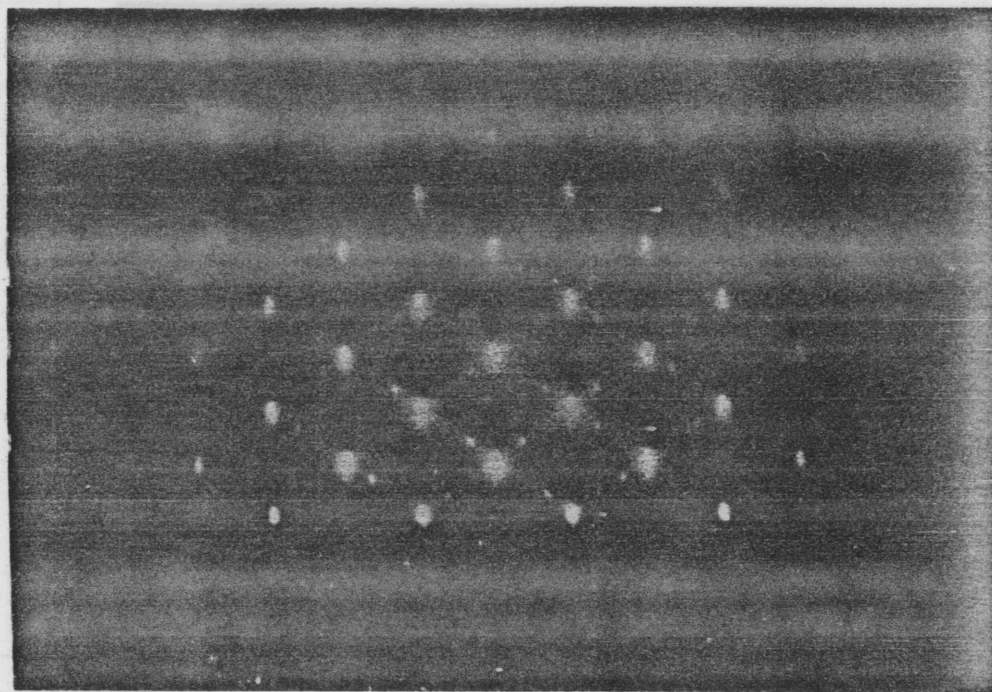


Fig. 5.21

GaAs on GaP でみられ
た双晶スポットを含む回折
パターン。

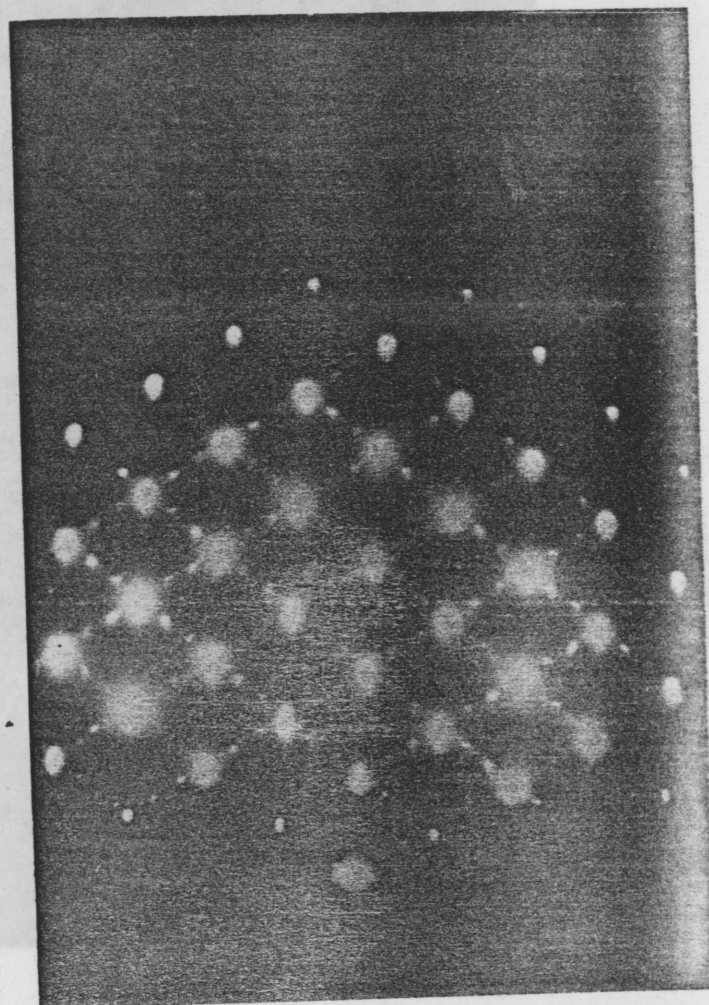
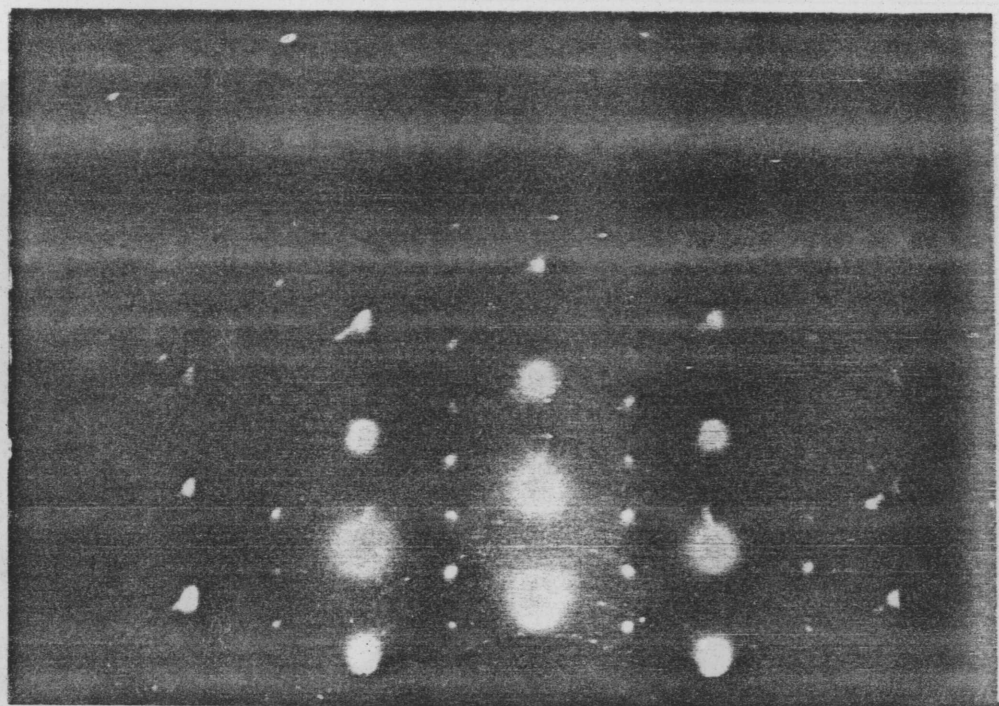


Fig. 5.22

GaAs on GaAs でみられ
た双晶スポットを含む回折
パターン

(A)



(B)

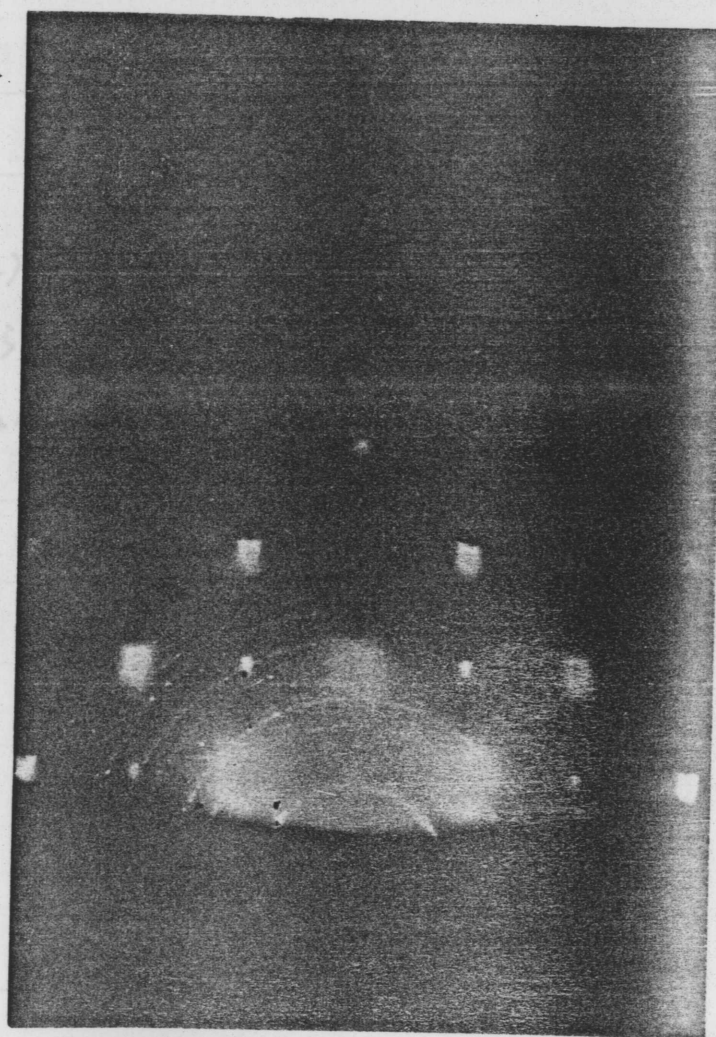
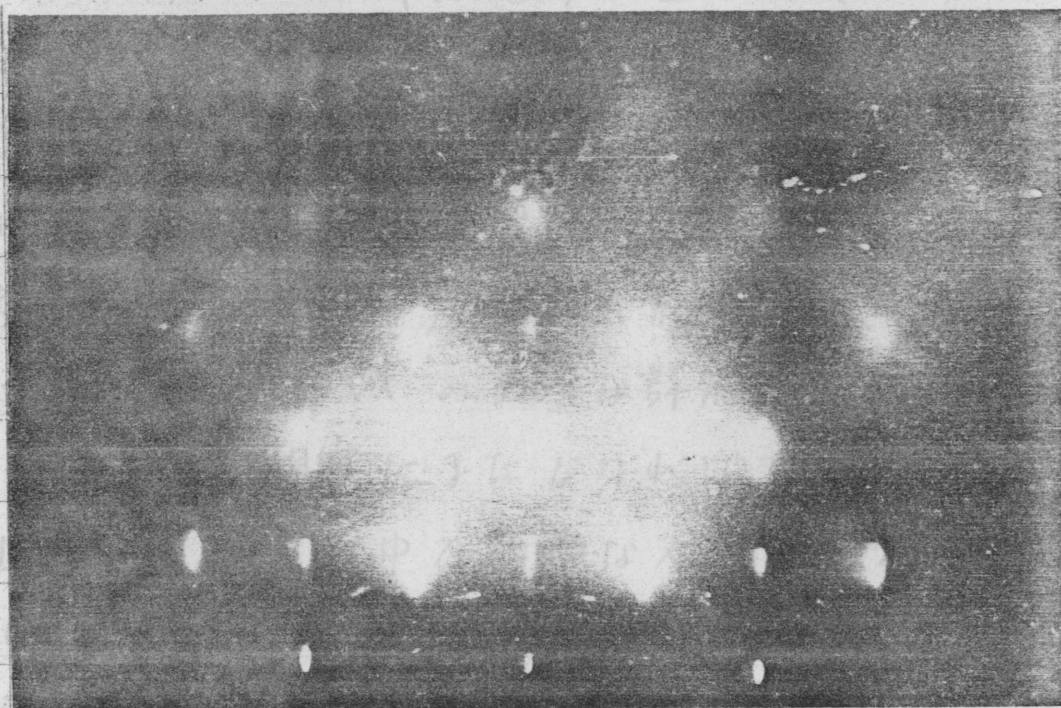


Fig. 5.23



(c)

Fig. 5.23. (A), (B), (C) の回折パターンでリング状に見られるパターンは繊維構造領域が単結晶領域に現われる場合に見られる。

一般にGeltは基板の研磨とエッチングの際に基板周辺部が相対的に薄くなり、基板が丸み曲じであり均一性の優れた成長膜が得られともストリーフ像は得にくく。平坦な基板を得るにはでえりたり不面積の基板を準備し、研磨・エッチングを行なった後、所要のチップにカットすればよいが、チズやスラッシュが入り易く注意が必要である。

また成長基板の清浄化を確かめに行なうことも重要である。とくに今回入るうにGeltバリスタ層を成長した

電子線回折パターンは成長表面の極めて薄い数十～数百Å厚の領域からの情報であるため回折パターンの観測時における表面汚染も大きな影響を与えり。今回の測定試料の中には表面活性化実験後に測定したものもあり、大気汚染による酸化膜や炭化水素系の不純物付着も予想されるため *ex situ* の正確な評価にはMBE成長室内での“その場”観察にまたなければならぬであろう。

測定回折パターンの中で明瞭なストリーク回折パターンを示したものを Fig. 5.24 に示す。成長表面が原子尺度的に平坦な場合は電子線は表面をなめるように入射し本来の反射回折²¹⁾を行なう。この場合には電子線透過の三次元構造を与えり回折スポットが二次元構造からストリークパターンに変化していることを示している。平坦度が高くなるにつれ Fig. 5.24 に示すようなストリーク像が現われる。

一般にGaP基板の研磨とエッチングの際に基板周辺部が相対的に薄くなり、基板は丸曲しており均一性の優れた成長膜が得られともストリーク像は得にくい。平坦な基板を得るにはでえりだけ大面積の基板を準備し、研磨・エッチングを行なった後、所要のチップにカットすればよいが、キズやスラッシュが入り易く注意が必要である。

また成長基板の清浄化をしっかりと行なうことも重要である。とくに今回のようにGaPバッファ層を成長した

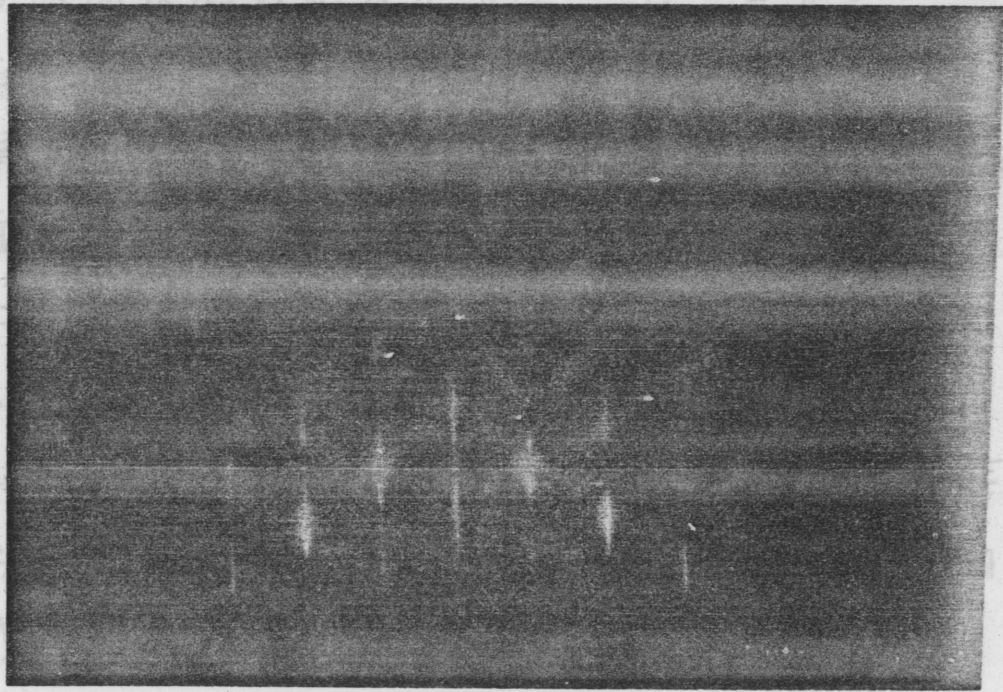
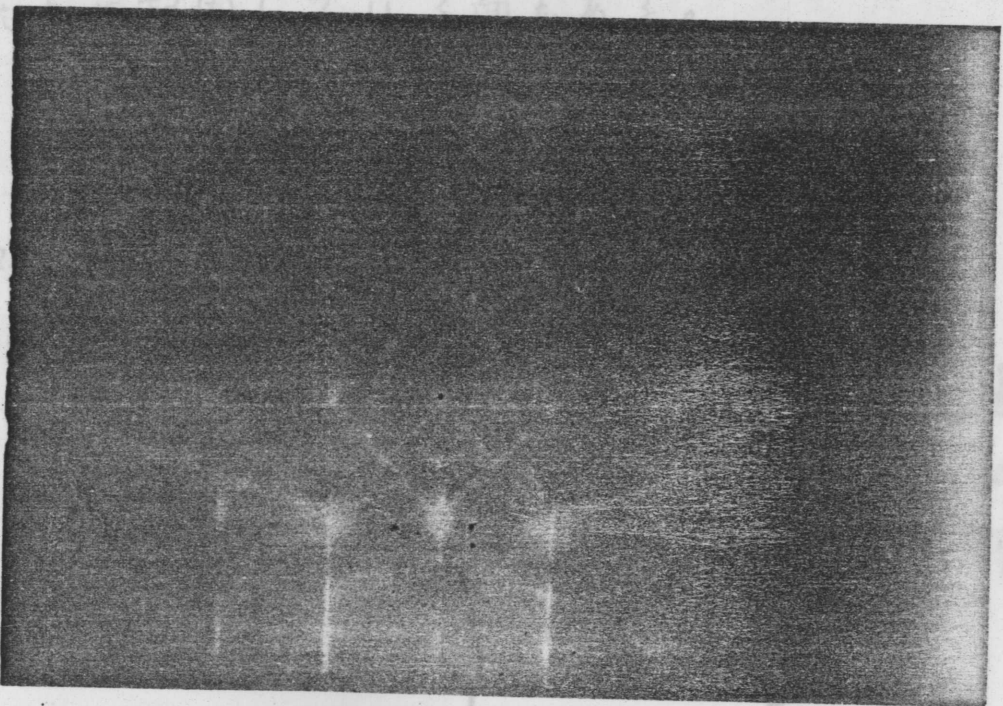
(a) $\langle 011 \rangle$ 方向入射(b) $\langle 010 \rangle$ 方向入射

Fig. 5-24. MBE GaAs 膜からのストリークパターン

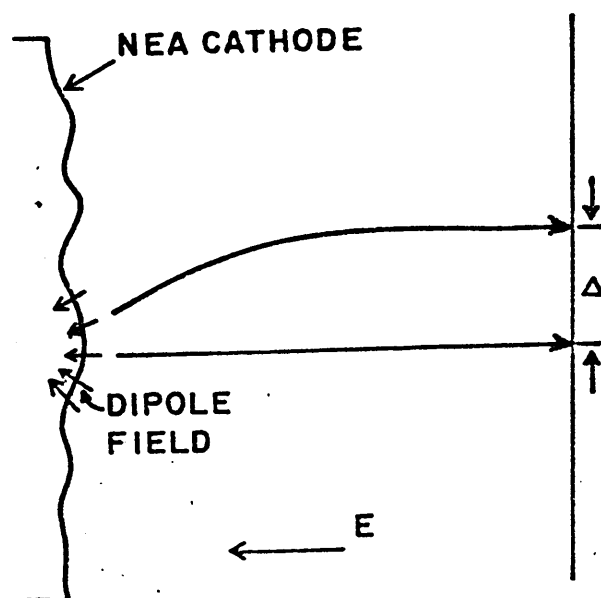
「場合は表面状態の影響が大きい」といえる。

MBEで成長したGaAs結晶表面はこうしたストリーク像が観察できる程平坦であり、光電面に用いた場合、NEA表面におけるダイポール電界方向が一樣にコレクター方向に一致する。ところがLPEやCVDでしばしば見られる成長表面の波やうねりはFig. 5.25に示すような光電子放出プロットの不均一性により、分解能の低下をもたらすことになり、光電面の分解能向上の面からもMBE成長膜の優位性が明らかである。勿論、スポット像を示すMBE膜の表面でもLPEやCVDと比較してはるかに鏡面で平坦性は優れている。

GaAs光電面のMTFは理論的には 900 c/mm もあるが実際のGaAs光電面の限界解像が 45 c/mm と低いのは表面の荒さに起因している面もある。⁽³⁶⁾

Fig. 5.25

荒い表面からの
光電子軌跡



5-6-3 AES (Auger Electron Spectroscopy) 法による成長膜の評価

原子に何らかのエネルギー（ここでは特に電子線によるエネルギーを考慮する）を与えると、その電子は散乱するかあるいは内殻準位にある電子を二次電子として放出させることができる。この電子の抜けた準位Aにより高いエネルギー準位Bにある電子が落ち込み、その際に放出されるエネルギーを得て他の準位Cの電子が真空中に放出される時、この放出電子をAuger電子ABCと称し、原子の内殻情報を含んでいるため元素分析に利用することができ、一般にこの放出電子のエネルギー値から原子の同定を行なう。二次電子は内殻電子のうち外殻よりの電子が放出されやすいので原子番号 n によらず、 $n=1$ の電子エネルギーが異なり、 $n < 16 \rightarrow KLL$, $12 < n < 45 \rightarrow LMM$, $40 < n < 80 \rightarrow MNN$ の遷移エネルギーをもつ。Auger電子が放出できる深さは 10\AA 以下であり、表面単原子層の0.1%程度の元素量を検出できる感度をもつ。このため物質表面の元素同定分析に最適である。本質的に非破壊分析であるが深さ方向の元素分析にはスパッタ・エッチング法を併用した破壊分析を行なうこともできる。

Fig. 5.26にMBE GaAs成長膜のAuger電子エネルギープロファイルを示す。

Fig. 5.26 (a)には成長表面で C_{KLL} と O_{KLL} が現われているが、これは大気中の汚染によるものである。前節の炭素汚染の議論を裏付けている。成長層の構成元素である $Ga_{L3}M_{4}M_{4}$ 、 $As_{L3}M_{4}M_{4}$ 以外には他の不純物の存在は認められない。

Fig. 5.26 (b) は成長層をいくらかスパッタエッチングにより掘り下げた表面の Auger プロファイルである。 Ar_{LMM} が現われるが、これはスパッタエッチングに用いた Ar^+ のノックオンによるものである。その他に P_{LMM} が現われているのが注目される。成長層を完全に除去した場合は Ga_{LMM} と P_{LMM} のみが認められ成長に用いた GaP 基板表面があらわれる。

成長層の内部組成を調べるためにスパッタエッチング進行中に Auger 分析を試みたのが Fig. 5.27 である。分析室を 10^{-9} Torr の超高真空に排気した後、高純度 Ar がスを導入して 5×10^{-5} Torr にする。 Ar^+ イオンの加速エネルギーは 0.5 keV であり、試料面のスパッタ領域は 5 mm^2 の円形である。一次電子線はこのスパッタ領域のほぼ中央の $100 \mu\text{m}$ 以下の領域に照射して Auger 電子を放出させる。従ってスパッタ面のエッジ効果²²⁾による問題は少ないと思われる。この場合のスパッタ速度は成長膜厚から換算してほぼ $10 \text{ \AA} / \text{min}$ であった。大気汚染による C や O は表面層の $10 \sim 50 \text{ \AA}$ に存在しスパッタエッチ後 10 分程度でこれらの Auger 信号は雑音レベルにまで低下し、

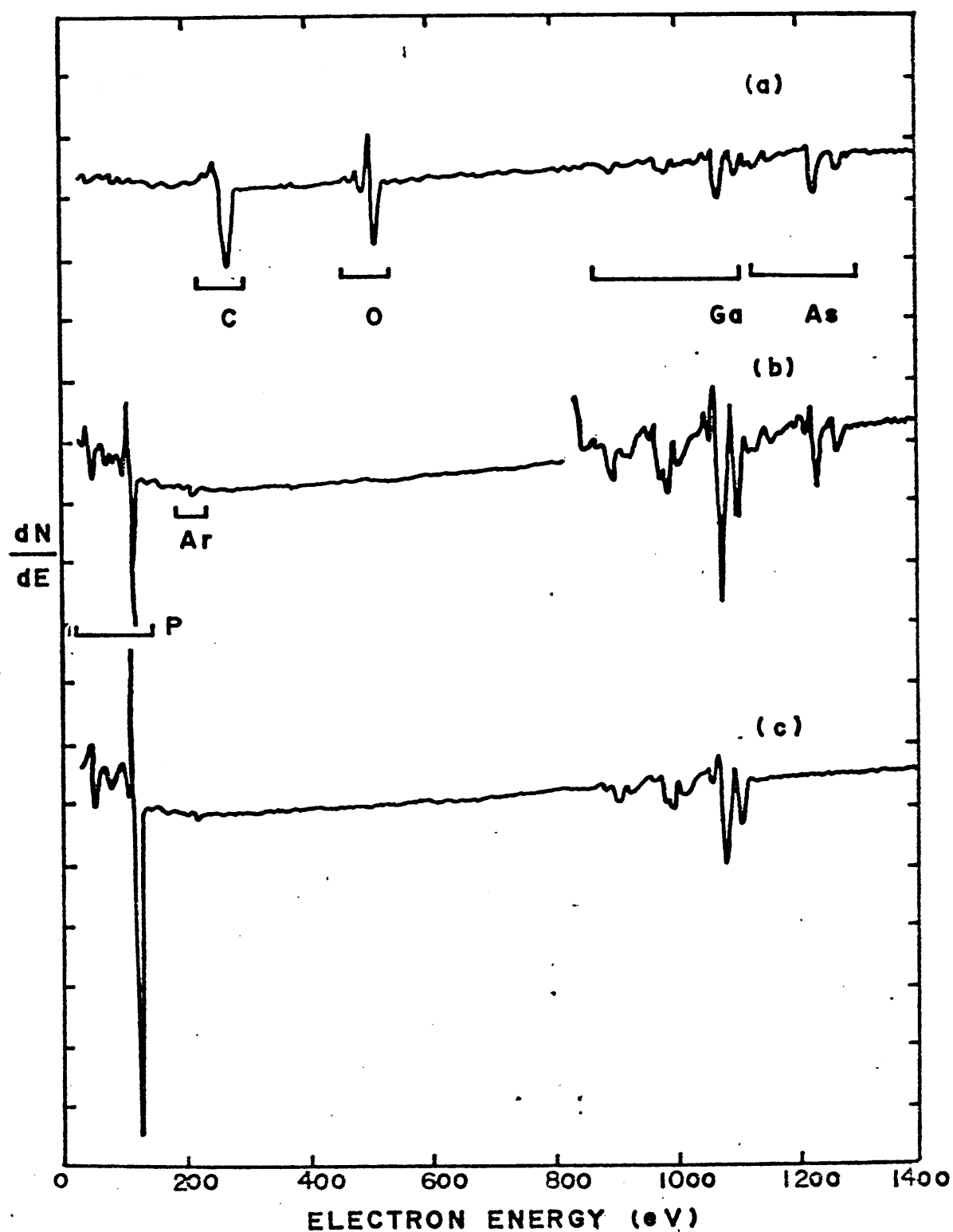


Fig. 5-26. (a) MBE GaAs 表面のオージェ分析,
(b), (c), スパッタエッチ後の表面オージェ分析。

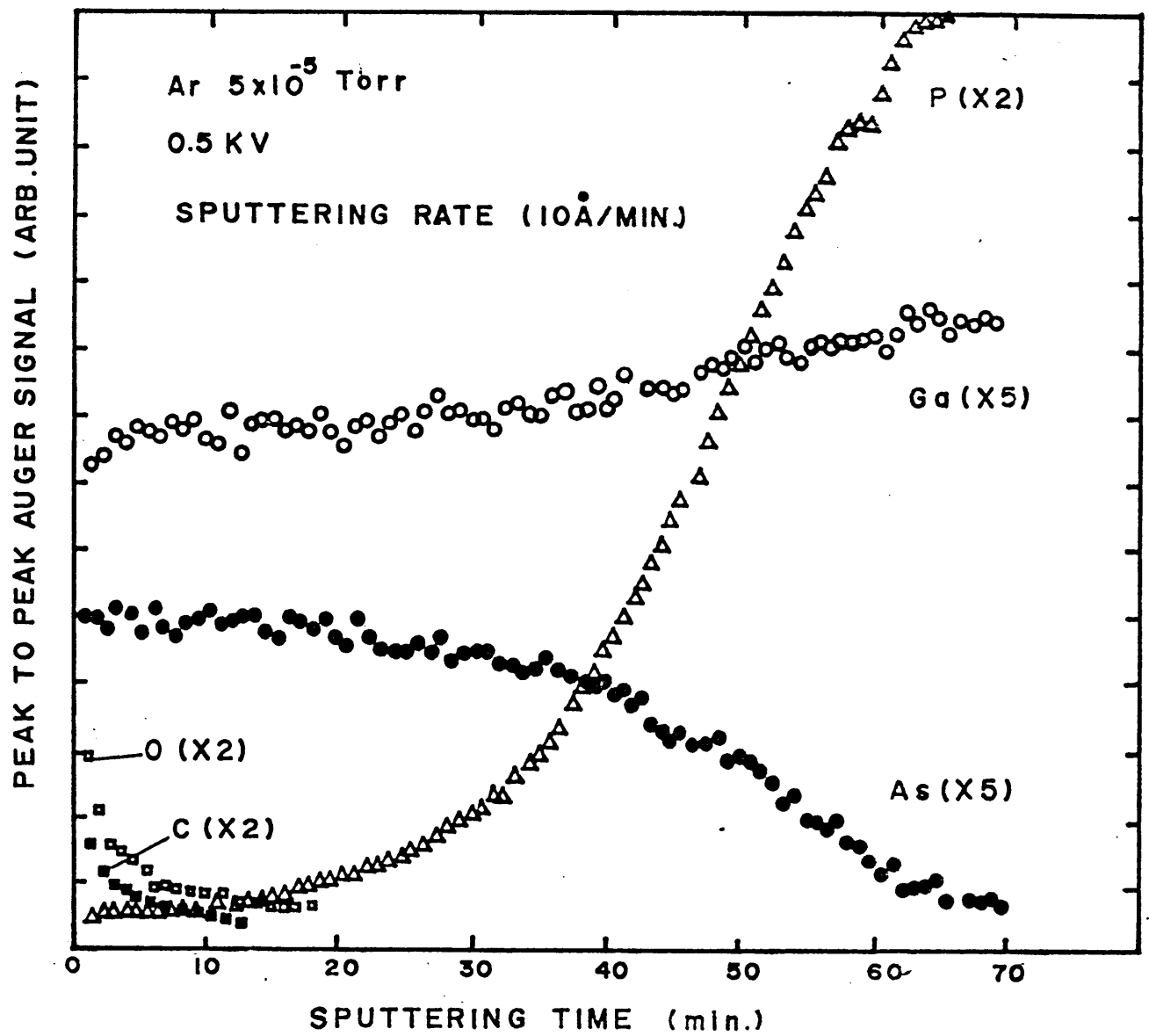


Fig. 5.27 MBE GaAs on GaP 構造の組成分析

CやOは除去されていることがわかる。

Augerピーク値からの元素定量分析は容易ではないうが、
ある一次近似として元素濃度は次式で与えられる。

$$N_x = \frac{I_x}{I_0 \cdot S \cdot M} \quad (5-22)$$

N_x : 元素xの濃度, I_x : 試料からのAugerピーク,
 I_0 : 標準試料(一般にAg)のオージェピーク,
 S : Agに対するxの相対比感度, M : 元素xの
Augerピーク測定スケールファクター

Agに対する各元素の比感度 S は C: 0.2, O: 0.5,
P: 0.55, Ga: 0.13, As: 0.08 ($I_p = 3 \text{ eV}$ の場合)
である。Fig. 5.27 において表面でのOとCのAuger
ピーク比は測定値における雑音レベルを差引いておよ
2.5倍でありから式5-22より $N_O / N_C = 1$ となり, Gaと
Asの測定値比は1.67で $N_{As} / N_{Ga} \div 1.026$, 基板のGa
とPの測定値比は0.64で $N_P / N_{Ga} = 0.92$ となる。電
子の脱出深さやバックスキャタリング²³⁾, ノットオン効
果, 化学効果などの影響も存在すると考えられるが, Ga
As表面はほぼ1:1の化学量論的組成比をもっている
と考えられる。GaP基板はPのAuger peakが測定範囲
からはみだしているためややPの組成比が小さい値にな

、たと思われろ。

二の Auger in-depth プロファイルに注目すべきことは、 E が基板方向になだらかに増加してゐることである。同時に A_{As} は減少してあり、成長界面で相互拡散が生じていることがわかる。

二のような相互拡散が生じるのは基板温度が MBE 成長温度として比較的高い $580 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 GaAs 成長が $600 \sim 700 \text{ \AA/hr.}$ の非常にゆっくりした速度で行なわれているため顕著に現われたと考えられる。

Chang, Esaki 氏らの GaAlAs/GaAs のスーパーラティスの場合はイオンスプロッタによる Auger 分析で界面の E が梁走方向で大きくなっているが、小角 X 線散乱法で調べてみるとほとんど界面の相互拡散は生じていないと述べている²⁴⁾。しかしながら $\text{GaAs}(100)$ 面上に 2×10^{-10} Torr の真空度、 $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ で $\text{Al}(100) 2000 \text{ \AA}$ を MBE 成長させて相互拡散を調べた報告では 530°C 、30 分の $P = -10$ で 1500 \AA 程度の GaAlAs 混晶層が成長していることを示している²⁵⁾。

MBE GaP/GaAs 界面の研究報告はないが、CVD 法での研究では $T_{\text{sub}} = 815^\circ\text{C}$ で $60 \sim 90 \mu\text{m/h}$ の GaP on GaAs の成長速度で $200 \mu\text{m}$ に及び GaAsP 層の存在を EPMA で測定してあり、 H_2 の供給量が少ないうち相互拡散が著しい。そして LEIS のエミュージョンエネルギーのシフトにその影響が現われている²⁶⁾。

また Au や Pt を GaAs (100) に成長した場合の相互拡散についてもよく知られてい²⁷⁾る。

Ⅲ_AⅢ_BⅤ_A / Ⅲ_AⅤ_A 構造の場合のⅢ族元素の相互拡散よりもⅢ_AⅤ_A / Ⅲ_AⅤ_B 構造の場合のⅤ族元素相互拡散の方がより大きいと推定されるため GaP / GaAs の P と As の拡散層よりも顕著に現われる。

とは言え、測定結果に見られるように 300 Å 程度の薄さではある。しかしかし全体の成長膜が薄いためその役割は大きい。

ホスト元素の拡散以上に速い拡散を示すのはドーパントの Zn である。600 °C で Zn は S, Sn のような n-type ドーパントと比較しその拡散定数は $10^6 \sim 10^9$ 倍もある。たとえば GaAl_{0.38}As (Sn) / GaAs (Zn) の LPE では成長温度 840 °C で Zn は GaAlAs 中に 7000 Å も入りこみ、界面での GaAlAs 傾斜バンドを形成し光応答波長プロフィールに顕著な変化を与えてい²⁸⁾る。更に Zn の場合はとくに高濃度に添加する程、拡散定数が大きくなるのが特徴である。

Auger の分析感度は 10^{19} cm^{-3} しゃるの Zn を検出する程高くない上、Ga のピークと重なり Zn のピークの検出はできな²⁹⁾か、²⁹⁾たか、GaP 側への拡散はより深いと思われる。

GaP / GaAs 界面でのこうした GaAsP 傾斜組成層の形成は GaP と GaAs の格子不整 3.3 ~ 3.5 % による界面での格子欠陥や転位の影響を抑えることができること³⁰⁾がで³⁰⁾る。それは

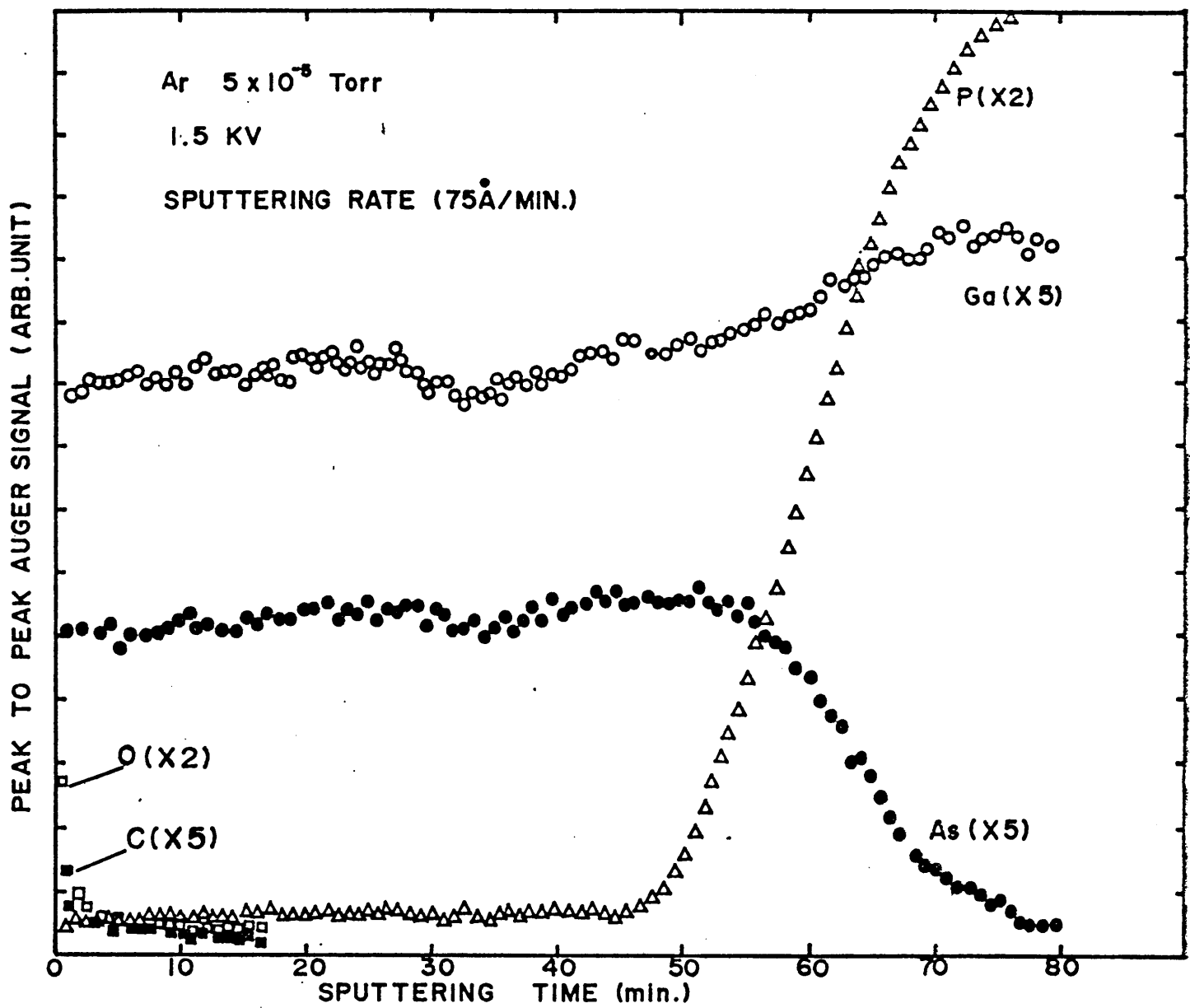


Fig. 5-28 GaAs 成長膜厚 6000Å にあつての組成分布

の2~3割に光子にすぎず、 ν で律速する拡散効果に依存していただけでは十分なGaAsP膜厚を得ることはできない。

GaAs成長膜厚が薄い場合は格子不整を緩和する弾性変形が期待できるが、厚く光子に従う弾性変形エネルギーは大まくなり転位の発生確率が高くなることを考えればGaAsP層の厚さはGaAs成長膜厚に比例して大きくしていく必要がある。

弾性変形が組成勾配によりどの程度の範囲まで許容できるのか十分に分らないが、界面における相互拡散に依存しているだけでは制御限界がある。しかしながらGaAs成長膜厚が数千Åと薄い場合はその効果は十分に期待できるといえる。

ここでスパッタ Auger分析の精度について考えてみる。考慮すべき問題として Auger電子の脱出深さ、knock-on効果によるArとホスト元素の打ち込み、選択スパッタリング効果などがあるが、脱出深さはオーミック電子エネルギーに依存し100~1000 eV程度の範囲にあれば数十Å以下である。Knock-onによるホスト元素の打ち込みは不純物イオンイオン化プラズマの例から考えて0.5~1.5 keVで数十Å~数十Å程度にすぎないであろう。^{33,34)} 選択スパッタリング効果は組成比やイオン化エネルギー依存性を有するが明確な影響は明らかではない。

スパッタ深さが浅い場合はスパッタイオンエネルギーが

の大きさは 0.5 eV 以下にすぎている。スパッタ梁が $1 \mu\text{m}$ 以上になるとスパッタ梁土の変化、電子プローブ位置でのスパッタ加速効果等の問題が生じる。更に界面の状態を正確に測定するには断面の走査オーグメント分析が優れているが、断面の研磨、エッチング等による形状変化、破壊層の導入による影響の問題もある。

従って本研究における 0.5 eV のスパッタイオンエネルギーと数 mA の梁土の場合は $\pm 50 \text{ \AA}$ 程度の精度であると存えられる。³⁵⁾

第5章の参考文献

- (1) 不破, 藤井, "四重極質量分析計", 講談社, 1977
- (2) D. W. Covington et al, J. Vac. Sci. Technol. 16 (3) 847 (1979)
- (3) R. H. C. Farrow et al, Thin Solid Films, 55, 303 (1978)
- (4) J. R. Arthur, Sur. Sci., 38, 394 (1973)
- (5) M. Naganuma et al, Appl. Phys. Lett., 27 (6) 342 (1975)
- (6) J. C. Bean et al, Appl. Phys. Lett., 35 (12) 925 (1979)
- (7) 中山勝矢, "真空技術実務読本", 才-4社 (1978)
- (8) H. Morroc, J. Appl. Phys., 50 (10) 6413 (1979)
- (9) D. W. Covington et al, J. Vac. Sci. Technol. 16 (3) 847 (1979)
- (10) T. Fleisch et al, J. Vac. Sci. Technol., 15 (5) 1756 (1978)
- (11) W. Kern, R.C.A. Review, 39, 278 (1978)
- (12) R. E. Honig et al, R.C.A. Review, 30, 285 (1969)
- (13) L. L. Chang et al, Appl. Phys. Lett., 28 (1) 39 (1976)
- (14) A. Y. Cho et al, J. Appl. Phys., 41 (2) 782 (1970)
- (15) Tsang et al, Appl. Phys. Lett., 36 (2) 118 (1980)
- (16) J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 36 (9) 781 (1980)
- (17) 植田, 松島, 牧田, 向井, 電子総合技術研究所彙報, 第39巻(5)361,
- (18) カリテ "X線分光要論", 松村源太郎訳, アナキ, 1961
- (19) P. B. Hirsch et al "透過電子顕微鏡法" 幸田監修, 諸佐他訳, 加計社
- (20) 安達, 石原, 岡田, 小野, 田辺, 田本, "電子顕微鏡利用の基礎" 共立出版
- (21) R. Ludeke, IBM J. Res. Develop. Vol. 22, (3) 304 (1978)
- (22) D. W. Hoffman et al, J. Vac. Sci. Technol. 17 (2) 613 (1980)

- (23) 染野, 安盛 "表面分析" 講談社サイエンス, (1976)
- (24) L.L. Chang et al, J. Appl. phys., 46, 842 (1975)
- (25) A. Christou et al, J. Appl. phys., 50 (2) 1139 (1979)
- (26) E.G. Diertsche et al, J. Appl. phys., 41 (1) 321 (1970)
- (27) C.C. Chang et al, J. Appl. phys., 46 (10) 4237 (1975)
- (28) D.T. Cheung et al, J. Appl. phys., 46 (12) 5226 (1975)
- (29) M.S. Abrahams et al, J. Material Sci., 4, 223 (1969)
- (30) H. Kressel et al "Semiconductor Laser. and H.J. LED" (1977) ^{"Aca. Press"}
- (31) 物性編集委員会編 "半導体技術の最近の進歩" 槇書店, (1974)
- (32) Chin-An Chang et al, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2) 285 (1979)
- (33) 伊藤 他 "イオン-1.75 = テ-230 = 理論と応用" 昭晃堂, (1976)
- (34) 学振 132 編 "電子・イオンビームの応用" 日刊工業新聞社, (1974)
- (35) C.M. Garmner et al, J. Appl. phys., 50 (5) 3383 (1979)
- (36) D.G. Fisher et al, "Negative Electron Affinity Materials for Imaging Devices" Image Pick up and Display, (B. Kazan, ed) Vol. 1. Academic Press, New York, 71 (1974)

第6章 GaP/GaAs 透過型光電面の光電子 放出分光特性

6-1 はじめに

GaP (100) 上に MBE 法で成長した GaAs からの光電子放出特性について検討する。測定試料の製作条件は次の通りである。基板温度: $580 \sim 600^{\circ}\text{C}$, Ga 分子線源温度: $1000^{\circ}\text{C} (\pm 0.5^{\circ}\text{C})$, As 分子線源温度: $280 \sim 300^{\circ}\text{C}$, GaAs 成長速度: $\approx 600 \text{ \AA/hr}$, Zn^{+} イオン電流密度: $1 \sim 2 \mu\text{A/cm}^2$ 。その他の条件は第5章で詳述した。従って本章で検討する透過型光電面は伝導型が異なりバッファ層を含まない異種接合構造であり、アクセプタードーパントは Zn^{+} イオンにより添加されたものである。

透過型光電面の量子効率¹⁾は, GaAs 光電子放出層の結晶学的品質, 窓側基板と GaAs 膜の界面における励起電子再結合速度, GaAs 膜の厚さ, 少数キャリア拡散長, アクセプター濃度, GaAs 表面の清浄化度合, C_2 と O_2 による活性化プロセス, 測定雰囲気における残留ガス密度と成分などの要因に大きく影響される。しかもこれらの要因が全て同等の重みをもっている。本章ではこれらの要因を考慮し, MBE 法で作成した透過型光電面の有用性について検討する。

6-2 光電子放出電流測定装置

GaP / GaAs 透過型光電面の量子効率を測定するために用いた装置を Fig. 6.1 に示す。パイレックスガラス球内側に NE S A (SnO_2) コーティングを施し、光電子電流のコレクターとした。試料はタンタル製ホルダーで保持し 9 mm^2 の窓を両側にあけてある。試料側の電極はタンタル板との接触に依存しているが、Ga の液滴を試料側面とホルダーの間に注入し電気抵抗を小さくするように工夫した。試料温度はホルダーに圧着したクロメル-アルメル熱電対で測定した。試料の加熱は GaP 側のタンガス・ステンフィラメントを加熱し熱電子を 100 eV で衝撃することにより行なった。測定用入射光は試料面の両側方向にコバールガラス窓と石英ガラス窓から照射できる。両窓材質の屈折率はそれぞれ 1.48 と 1.46 で反射率は 3.7% と 3.5% である。光波長 $4000\text{ \AA} \sim 10,000\text{ \AA}$ の領域にわたり透過率はほぼ一定であり測定範囲を十分にカバーしている。

C_s 源は S A E S 社の Cs デイスポンサーを用い、酸素源は銀キューブ加熱による選択拡散酸素を用いた。

排気系はスパッタイオンポンプと干タンスァリメーションポンプを併用し $10^{-9} \sim 10^{-10}\text{ Torr}$ の真空度が達成できる。全系を $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で十数時間ベーキングすることにより最高到達真空度は $2 \times 10^{-10}\text{ Torr}$ であった。

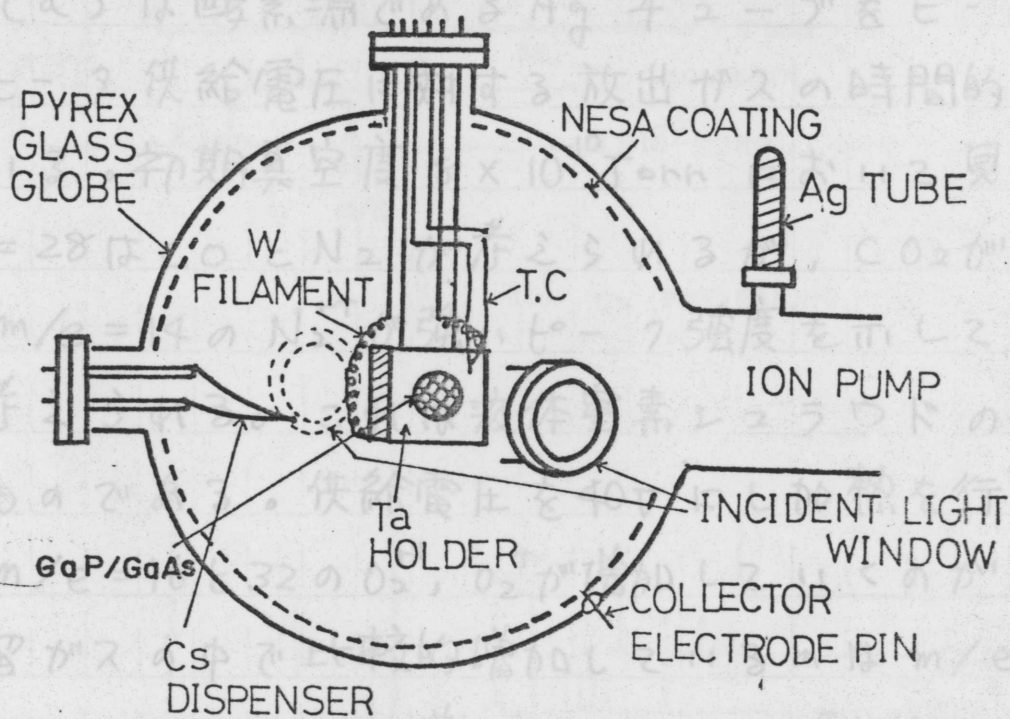
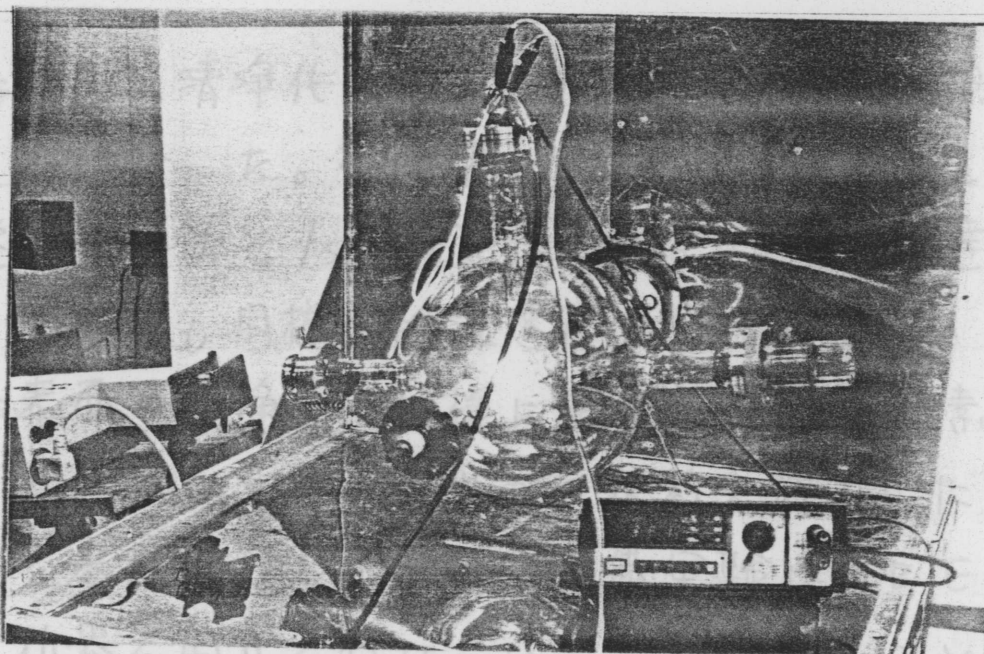


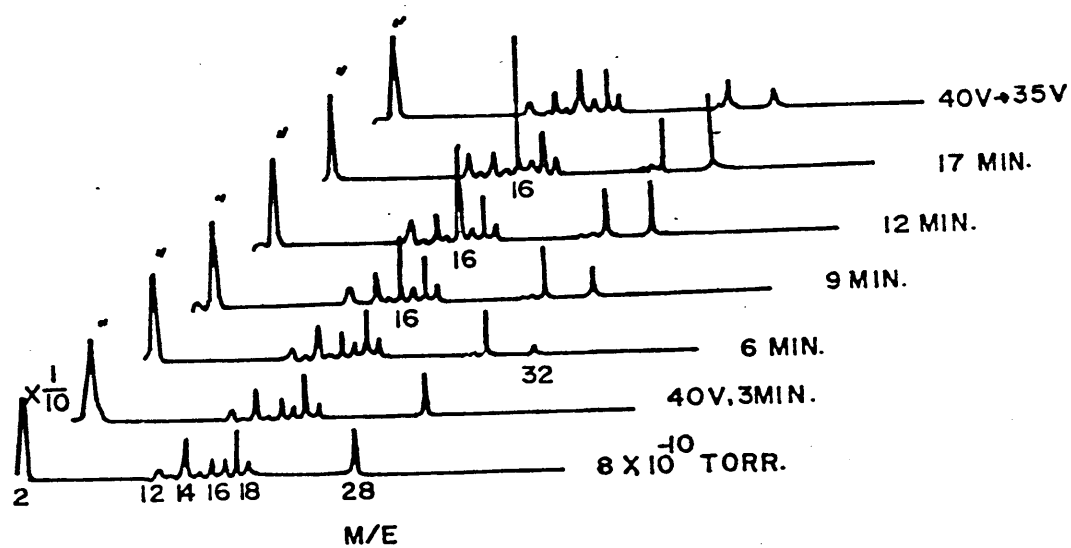
PHOTO EMISSION MEASUREMENT

Fig. 6.1 光電子放出電流測定用超高真空装置

GaAs表面の清浄化は熱電子衝撃で試料を加熱することによ、て行な、た。熱膨張による歪みの発生を防ぐため昇温速度を $\sim 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 程度にし、 600°C に到達した段階で数分間加熱し同様な降温速度で室温に戻す。

GaAs表面の清浄化と同様に重要な C_s 源と酸素源のプライミングプロセスは放出ガス分析を行な、た予備実験の結果を参考にし、て定めた。予備実験はMBE装置内で質量分析器を用い、て行な、た。測定結果をFig. 6.2に示す。(a)は酸素源であるAgチューブをヒータで加熱し、ヒータ供給電圧に対する放出ガスの時間的变化を示してゐる。初期真空度 8×10^{-10} Torr において見られる $m/e = 28$ は CO と N_2 が考えられるが、 CO_2 が現われ、てなく $m/e = 14$ の N_2^+ が強いピーク強度を示してゐるので N_2 と考えられる。これは液体窒素シュラウドのリークによるものである。供給電圧を40Vにし加熱を行な、ていくと $m/e = 16$ と32の O_2^+ 、 O_2^+ が増加していくのがわかる。他の残留ガスの中で比較的增加してゐるのは $m/e = 12$ の C^+ であり CO もいくらか増加してゐる。活性化で用ゐる供給電圧条件35V程度にすると残留ガスはほぼ加熱前と同じ程度の濃度である。銀チューブの場合は汚染の度合いが小さければ脱ガスは容易であることがわかる。注目すべきことは酸素の必要量は他の残留ガスを無視できる程大きい値ではないと考えられることである。しかしこの場合は酸素源とQMSとの距離の問題もあり、試料

(a) Ag PRE-BAKING



(b) Cs PRE-BAKING

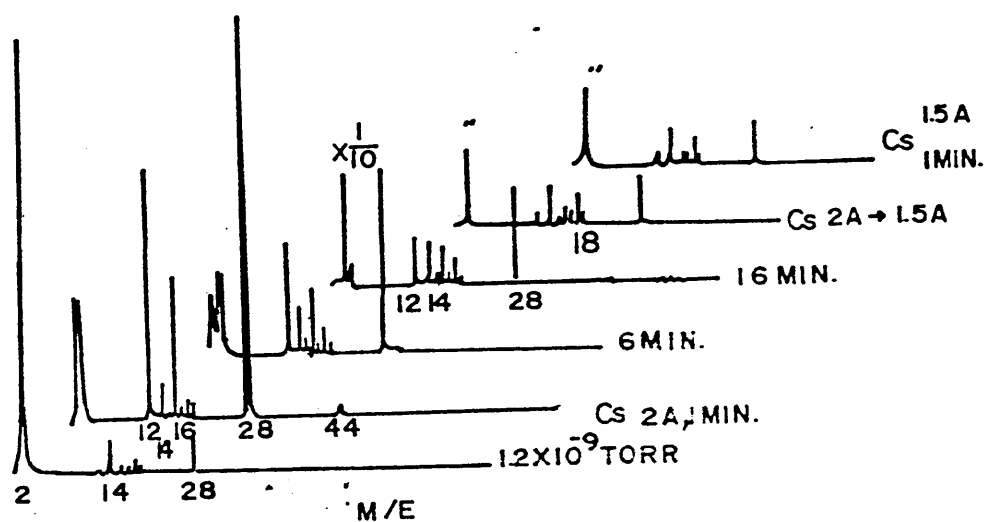


Fig. 6.2. 金42-7"とCs三層の脱ガス分析

表面での酸素等価分圧は更に大きい場合もありうる。

H_2O の残留ガスの存在は酸素を供給して二段階において活性化面の C_s-O 層に影響を与えることが予想される。この H_2O の問題は系全体の脱ガスの度合に依存するので単に真空度表示のみを基準にして判断することは妥当であるかどうかは今後検討していかねばならない課題と言えり。

(b) は C_s 源の脱ガス分析パターンのである。初期真空度 1.2×10^{-9} Torr において見られる $m/e = 14, 28$ は (a) の場合と同様に液体窒素ニユラウドからのリークであると考えられる。活性化における C_s 通電電流値は $1.1 \sim 1.8 A$ 程度であるため脱ガスは $2 A$ で行なう。通電電流 $2 A$ 1分後に $m/e = 12, 16, 28$ の急激な増加が見られるが、これは C, CH_4, CO と考えられる。6分後にはこれらのピーク値は半減するが16分間通電でもまだ大きな値を示している。通電電流を $1.5 A$ にすると $m/e = 18$ の H_2O は残留しているが炭素化合物系はほぼ初期真空度における値にまで減少している。

C_s 源の噴出方向と質量分析器の分析管の入口方向が90度ずれているため C_s 源からの検出はできなかったが活性化を行なう場合に必要とされる C_s 供給量は $1.5 A$ 以下でも十分であり (ただし C_s 源と試料表面を数 cm 以内の距離で接近させた場合である) このような脱ガスプロセスで炭素化合物を初期真空度における値と同等なレベルまで削減

できるといえる。しかしながら銀キューブの場合とは異なりCs源の脱ガス時にはCs量を減らすことは避けられないので、脱ガス温度、脱ガス時間には上限がある。

そこで次のような脱ガスを行なった。光電子測定装置には電離真空計しか残留ガス量を推定できるものはないので、この真空度表示を見ながらCs源に1A通電し真空度の低下が飽和するまで加熱する。次に通電電流値を小さくして同様な観察をすると真空度低下の飽和後、真空度が向上していくのが見られ再び飽和する。1A以上のこの飽和はCs蒸気圧に制限されたものだと思われる。ただし測定系容量が小さく電離真空計までの距離が短い場合か、Cs蒸気圧がかなり高い場合にのみ言えることである。この真空圧力の低下が初期圧力の2〜3桁低い値で飽和した段階で通電加熱を止める。

銀キューブとCs源の脱ガスは試料表面の清浄化段階の前に行ない、試料表面の加熱時に放出されたガスが試料表面の前面にあるCs源を再び汚染するので、試料温度が最高値に到達した時点でCs源を再び脱ガス処理する。銀キューブの場合は試料面からかなり離れているので再処理は必要ではないと思われる。

10^{10} Torrの超高真空雰囲気では脱ガス過程の残留ガス量の変化が電離真空計でも敏感にとらえることができるので、この指示値の変化を見ながら経験的に脱ガスプロセスを定めいくことが必要である。質量分析計がみられ

により正確な脱ガスが行なえる。

なお実際に用いた試料ホルダーは改良型で同時に2個の試料が測定できるようになっているが、1個ずつのホルダーは上述した構造と同じである。

6-3 量子効率の測定

試料表面の清浄化と C_s , O_2 源の脱ガスを終えて後, $GaAs$ 表面の $Cs-O$ による活性化を行なう。活性化過程は $GaAs$ 面に白色光を照射し放出した光電子電流値を測定しながら定めるが, Cs と酸素を交互に供給する方法を用いた。

その活性化過程を Fig. 6.3 に示す。最初に Cs を供給する(この場合の真空圧力の上昇は1桁以下である)と光電子電流が増加し飽和後減少する。この飽和値で測定試料の光電子放出特性の良否をほぼ推定できる。更に Cs を供給し続け光電子電流が減少し飽和すると Cs の供給を止める。この光電子電流の減少が見られない場合は測定系内の残留ガス量(とくに H_2O , OH , CO)が大きいうことで、真空度が 10^{-8} ~ 10^{-9} Torr と良くない範囲にあるということになる。このような雰囲気では光電子電流の最大値で Cs 供給を止めると光電子電流は徐々に低下していく。これは Cs 供給時に既に $Cs-O$ 活性化過程と同様な反応を行なっているため Cs 供給停止後は酸素などの残留ガスが過剰に吸着するためであると考えられる。光電子電流が最高値に到達し減少し飽和した段階で Cs 供給を停止して徐々に光電子電流が増加して後減少していく場合も同様に残留ガス中の酸素分圧が大きいうことを示す。

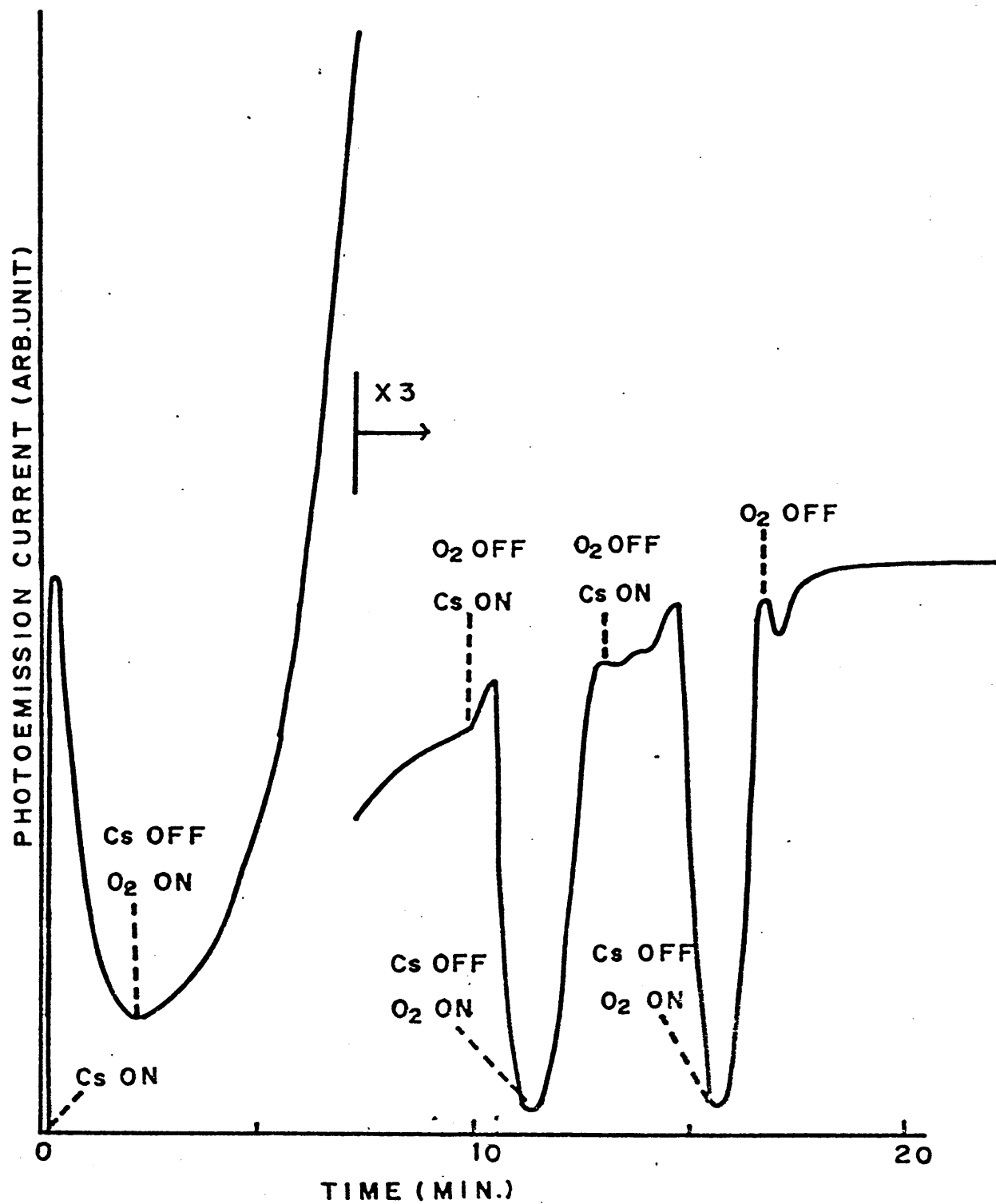


Fig. 6.3 Cs-Oによる三酸化セシウム

空気漏れの確認をした 3×10^{-9} Torr の真空度で $Cs-O$ 活性化後、1週間程度放置し Cs のみで再度活性化を行なうと急激に光電流の減少する過程が見られた。その後すぐにリーク止めを行ない 2×10^{-10} Torr の真空度にした後、同様に Cs のみによる活性化を行なうと 3×10^{-9} Torr の場合と同じような光電流の急激な減少過程を示した。この場合はいずれも熱処理清浄化を行っていないため、長期間の放置中に $Cs-O$ 活性化表面に多量の残留ガスが吸着し表面が汚染された状態での測定結果である。このことは表面が汚染されている場合は真空度の程度にかかわらず Cs の脱離による影響が強いことを意味する。

清浄な表面で真空圧力が低い場合、Fig. 6.3 に見られるように Cs と酸素の交互供給はほぼ3~4サイクルで光電子電流の最高値を示し、活性化を終えると一定値で安定する。

この段階で再度表面清浄化と活性化を行なうと光電子電流が増加した結果を Fig. 6.4 に示す。測定は GaP 側から単色光を入射して透過モードで行なった。表面清浄化温度は 580°C であるが加熱プロセスは1回目と同様である。この再清浄化の過程における真空度の変化は一定のプロファイルを示す。たとえば 3×10^{-10} Torr の初期真空度は約 100°C の試料温度で急激に低下し $2 \sim 3 \times 10^{-9}$ Torr になり、更に温度を上昇させると $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ まで徐々に低下するが 5×10^{-9} Torr 程度が最高である。この段階

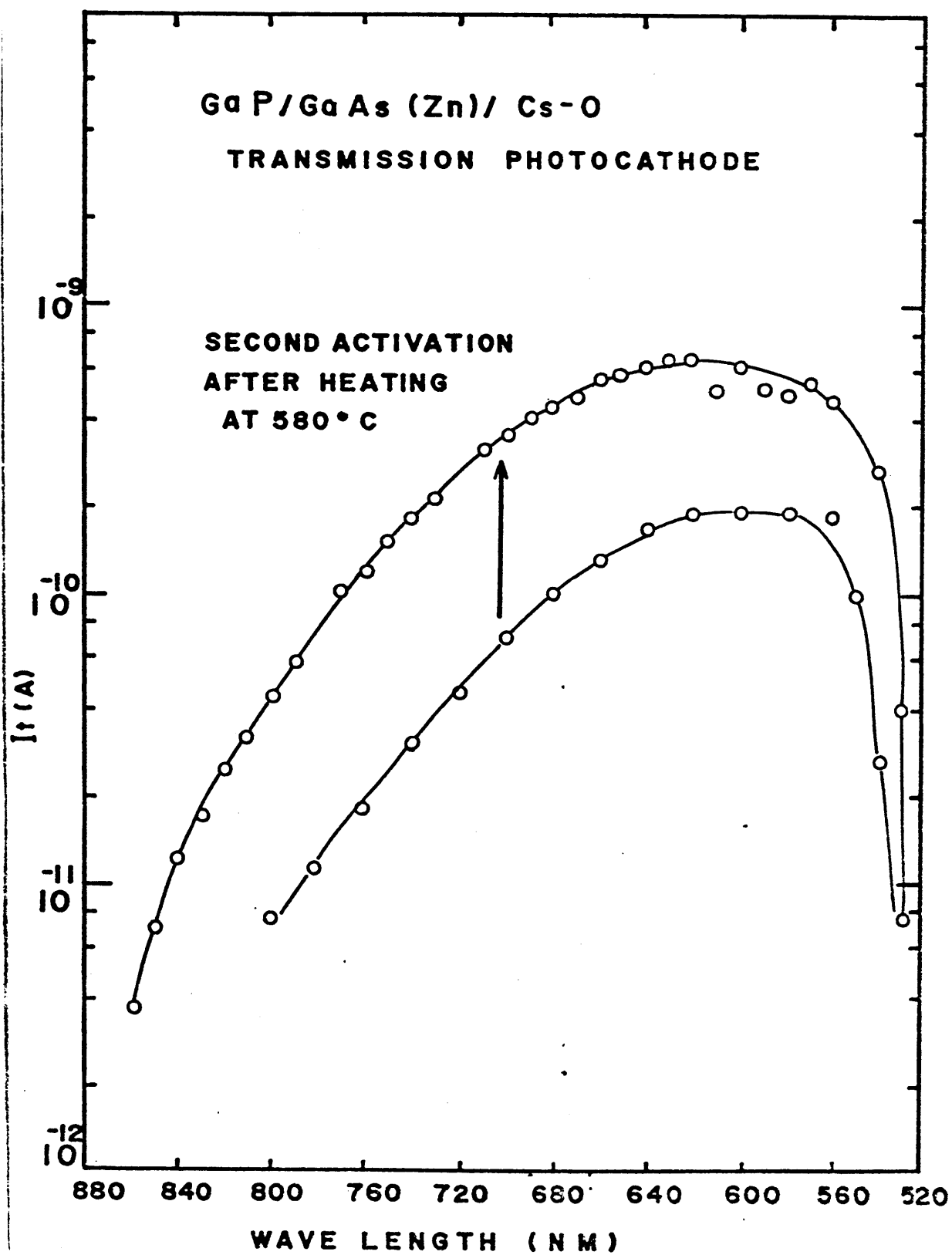


Fig. 6.4. 再清浄化に於て電流の増加

ではイオンポンプ電流の増加が見られ、 C_s による影響ではないかと考えられる。この温度以上になると急激に真空度は良くなり 5×10^{-10} Torr になる。500℃以上になると 7×10^{-10} Torr まで再び徐々に増加する。

2回目の清浄化処理で光電子電流が増加するのは1回目の清浄化で除去できなかった残留不純物が C_s-O の結合、解離、脱離過程で何らかの化学結合変化を行ない除去されるようになったのではないかと推測される。 C_s 源と Ag_4 ユーブの脱ガスがより徹底されていることも考えられるが、脱ガス過程での温度は活性化過程の温度よりも高く、処理時間も長いので、その効果は小さいはずである。

表面清浄化は2回以上行なう、これも光電子電流の増加はほとんど見なかつたので徐々に脱ガスが進行する現象とは結びつかない。この再清浄化処理は試料によらず、効果が異なり試料表面の付着物質、付着量によるものと考えられる。

白色光で最大光電子電流を確認した後、測定球全体を静電シールド箱で囲い、GaAs面に単色光を入射して反射モードの光電子電流を測定する。その後GaP面に単色光を入射し透過モードの光電子電流を測定した。

単色光用光源はハロゲンランプであり、分光器で分光しフィルタで高次波長成分を除き試料に照射した。照射単色光の光強度は、あらかじめ量子効率を測定した光電管S-1（浜松テレビ社製）で求めた。

GaAs膜厚が 1400 \AA と 3000 \AA の試料について測定した量子効率と入射光エネルギーの関係をFig. 6.5に示す。この結果を示した量子効率は入射光窓やGaP, GaAsなどの反射による影響を除いてないいわゆる外部量子効率である。

入射光エネルギー 2.1 eV 以上の高エネルギー領域を除き、反射モードよりも透過モードの量子効率が高くなっている。一般に透過モードの量子効率は反射モードよりも同程度か低い。実験で用いたGaAs膜の厚さが、従来のLPE法やCVD法で報告されてきた厚さの数分の1と薄く、更にGaP/GaAsの界面における相互拡散層GaAsPによる励起電子加速電界のため透過モードの量子効率はフラットバンドを有する同じ膜厚のGaAsよりも高くなっていると考えられる¹⁾。膜厚が薄い場合には、それだけにGaP表面とGaAs表面の反射率の差、ほぼ10%が両モードの量子効率の差による影響は顕著になってくるはずで

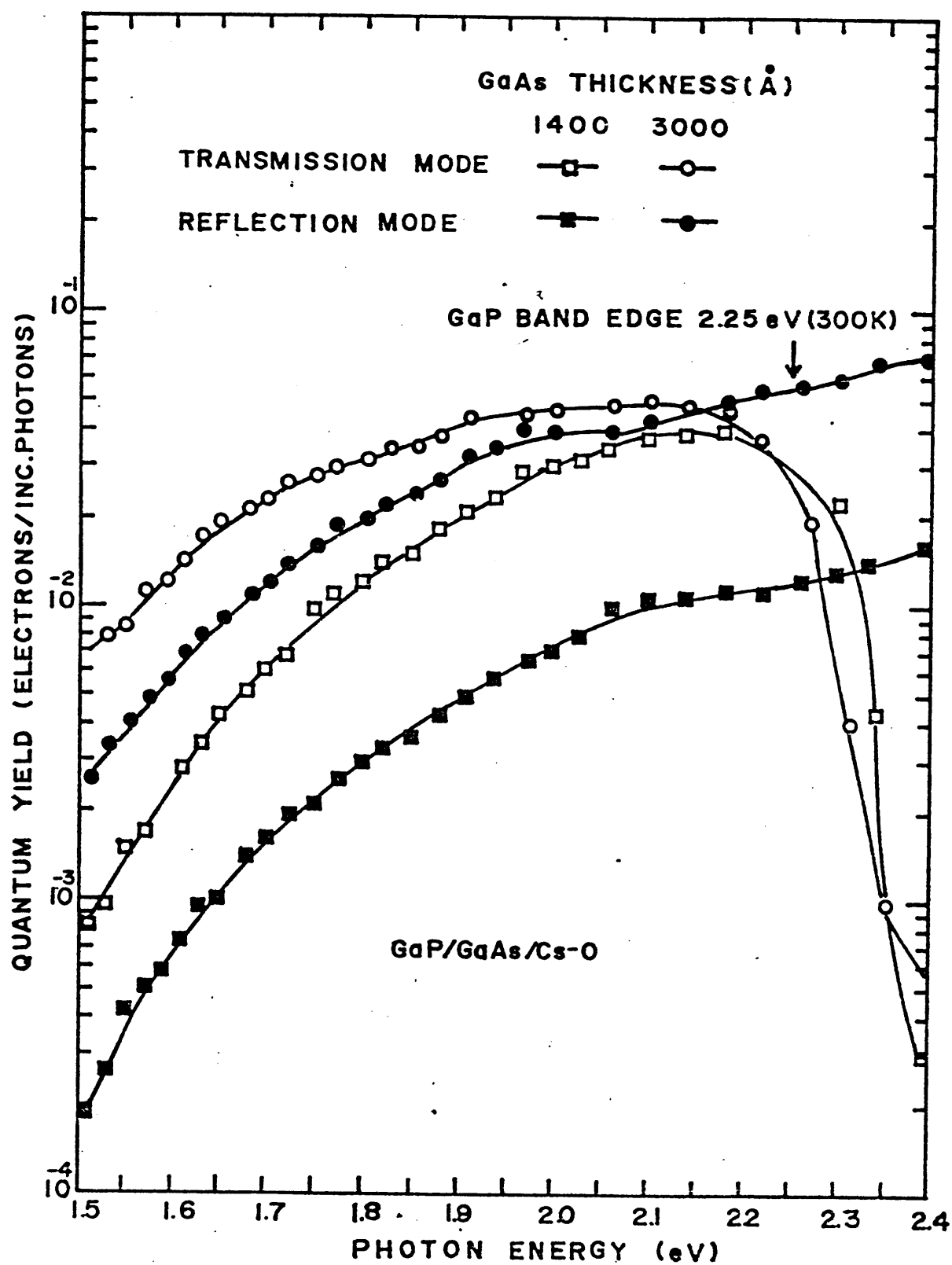


Fig. 6.5. GaP/GaAs 透過型光電面の量子効率

ある。しかしながら測定結果に見られる量子効率の差は大き過ぎるため何らかの他の要因が存在するのではないかと考えられる。その一つに活性化表面における C_s-O の経時変化による光電子電流の変化があげられる。測定対象領域での光電子電流の測定は数分程度で行なわれているため経時変化は無視できず、反射モード測定から透過モード測定に移行する段階で30分~1時間の時間経過があり、この間の光電流の増加が量子効率の差をより大きくしていると考えられる。光電子電流が増加する経時変化は活性化プロセスの最終段階を C_s 供給で終えた場合に生じ易い。 C_s-O 層に過剰 C_s が吸着していると残留ガス中の酸素を取り込み光電子電流が増加する。最終段階を酸素で終える場合は銀キューブ加熱時の熱容量が大きいため酸素供給の制御が難しくなることがある。今回の活性化においても最終段階で C_s 供給を行なって飽和させる場合もあったが経時変化は1時間程度をほとんどないことを予備実験で確認した。Fig. 6.3に飽和後の初期の安定性を見ることができる。しかしFig. 6.5の測定は同様な活性化条件のもとで行なったので経時変化の確認は行なっていない。

次にこの測定結果より得られる知見は、GaAs膜厚が厚くなると反射モードの量子効率はほぼ各入射光エネルギーに対し増加傾向を示すが、透過モードの量子効率は低エネルギー側の増加割合に対し高エネルギー側の増加割合

合が小さいことである。

低エネルギー側の増加は膜厚が厚くなったことによる光吸収励起電子の増加によるものであるが、高エネルギー側では吸収係数が大きいため、より光励起電子が増加しているはずである。この様子を Fig. 6.6 の透過モードの光透過率の測定結果に見ることが出来る。膜厚増加に伴う高エネルギー側の吸収量が大きいことがわかる。この測定試料は Fig. 6.5 の試料と同一条件で作成したものである。

短波長側で光感度の増加割合が小さい原因として考えられるのは (1) 少数キャリア拡散長が短かく界面で励起された電子のうち放出面に到達する割合が減少した。

(2) 界面での電子再結合中心により励起電子の再結合により減少。の2点であるが、前者は浸透距離がより深い低エネルギー側の光による励起された電子にも同等の影響を及ぼすはずであり結果とは矛盾する。指数関数的な入射光子量の減衰特性を考慮することでの解釈は裏付けられる。

Fig. 6.5 と Fig. 6.6 の GaP 基礎吸収端エネルギー 2.25 eV (波長 5500 \AA に相当) 付近での変化より、高エネルギー領域で吸収された光による励起電子は電子放出面方向に流れ光電子電流に寄与していることがわかる。このことは GaP 側のポテンシャルの曲がり加減、GaP と GaAs の界面で Graded GaAsP 層の存在と Zn 拡散によ

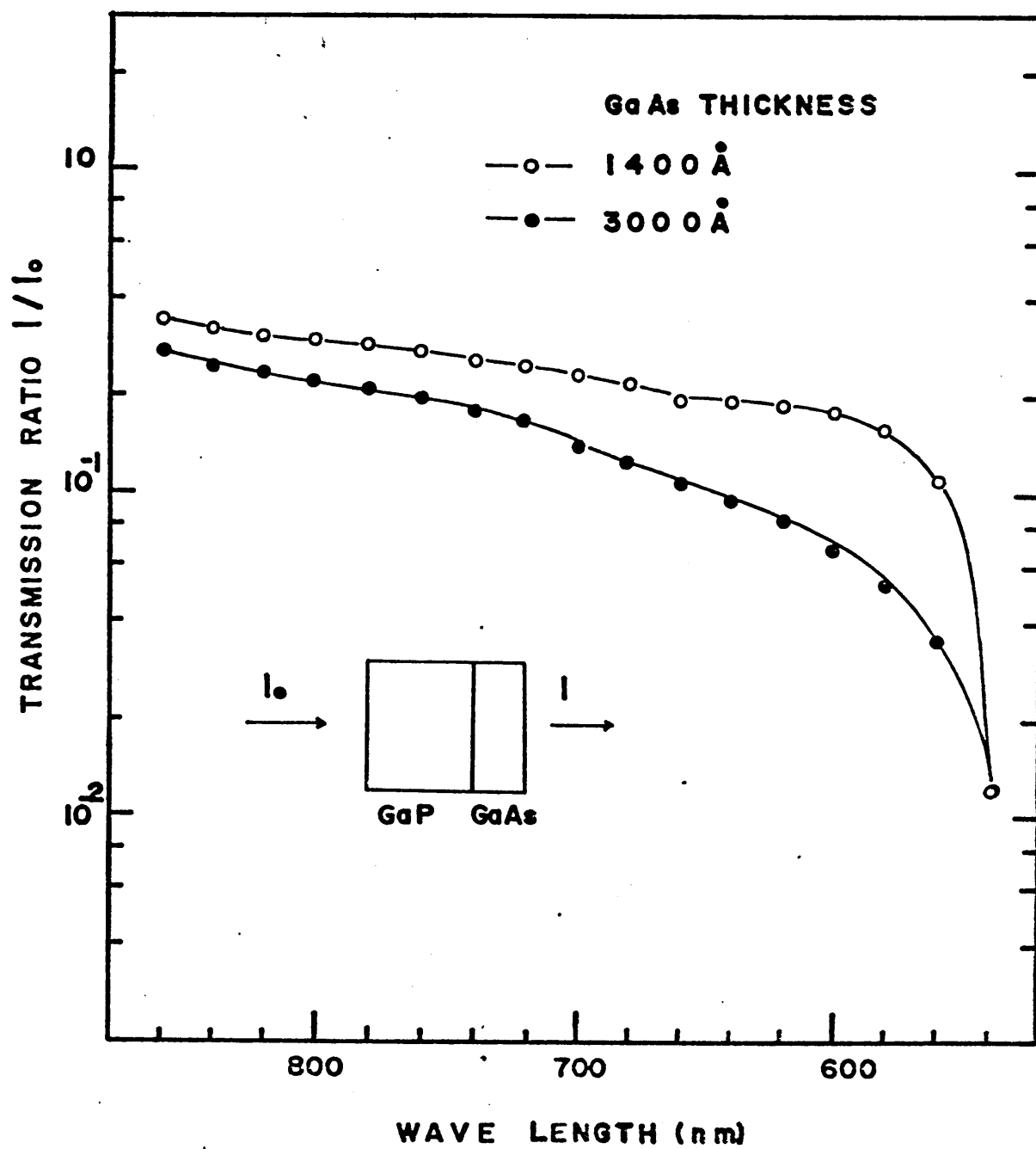


Fig. 6.6 GaP/GaAs の光透過率

るフェルミレベルの価電子帯へのシフトも裏づけられている。もし伝導型と禁止帯幅の異なったアブラウトな異種接合バンドモデルを適用するならこのような現象は現われないうが、界面で励起された電子はほとんどGaP側方向に吸い込まれ光電子電流には寄与しない。

イオニスパッタ併用オーミック分析で見らしたGaAsP層は界面での格子不整による結晶欠陥の影響を緩和するものであるが、このGaAsP層は相互拡散によって作られたものであるため成長膜厚に比例して増加する割合は小さい。このため格子不整による影響を緩和する割合が飽和してきたと考えられる。¹⁾

透過モードの量子効率²⁾は膜厚の増加とともに低エネルギー領域は更に上昇し、高エネルギー領域は漸次増加し最終的に少数キャリア拡散長を規定した値に飽和すると考えられる。従って量子効率は7~10%までは、このような構造でも達成できるのではないかと推定される。

Fig. 6.7 に市販のLEC GaAs結晶からの反射モード量子効率の分光特性をMBE GaP/GaAs光電面透過モード量子効率分光特性と比較した。LEC GaAsは#3000, 1 μ m SiC, Insec (NaOH), と機械的・化学的研磨を行ない、5H₂SO₄:1H₂O₂:1H₂Oで鏡面エッチングを施した。エッチング前の処理はセミユクリンと脱イオン洗浄である。Cs-O活性化過程及び再清浄化処理、光照射面積、真空度等はGaP/GaAsの場合と全く同じである。

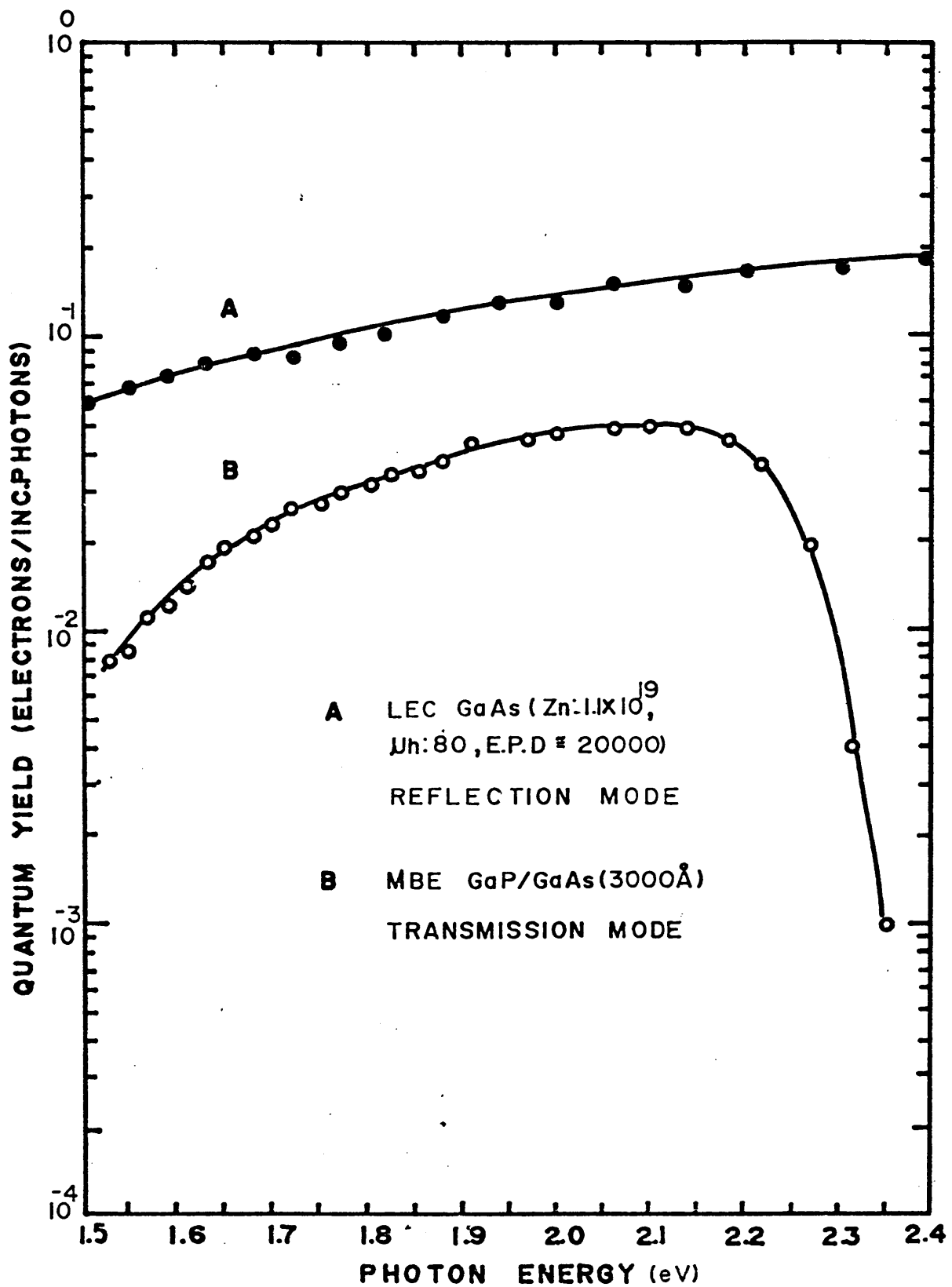


Fig. 6.7. LEC GaAs 反射モード量子効率と MBE GaP/GaAs 透過モード量子効率

第6章の参考文献

- 1) L.W. James, J. Appl. phys. 45 (3) 1326 (1974)
- 2) W.A. Gutierrez et al, Appl. phys. Lett., 22 (6) 292 (1973)
- 3) D.G. Fisher et al, "Negative Electron Affinity Materials for Imaging Devices" Image pick up and Display (B.Kazan, ed) Vol.1. Academic Press, 71 (1974)

オク章 BeドープMBE GaAs膜の成長

7-1 はじめに

GaAsをMBEで成長させる場合にP-typeのドーパントとして有望な元素の1つにベリリウム(Be)がある。Beは原子番号4, 原子量9の軽元素であり, 性質は一般にMgやAlと似ており活性な物質である。

BeがMBEにとって有効なドーパントとなることの重要な要素にGa等と同じく低蒸気圧の物質であることがあげられる。MgやZnのようなアクセプター元素はGaAs成長温度500~600℃で 10^{-1} ~1 Torrの飽和蒸気圧を示すほど活性化エネルギーは小さく, 従って表面で滞在時間が短くなり, GaAs成長層に取り込まれる割合が小さい。ところがBeはGaより活性化エネルギーが大きい^{1,10)}ため, 付着係がほぼ1と考えられ容易に高濃度ドープが可能である。

しかしながらBeが他のドーパントと同様に機構でGaAs中に取り込まれ理想的なアクセプターとしての機能を十分果たすかどうかはほとんど解明されてないのが現状である。

更にGaAs光電面の特性にどのような影響を与えるのかは全く不明である。

ここでは(1) GaAs中でのBeドーパント濃度と光電子

放出特性の関係, (2) BeドーピングGaAs成長条件と光電子放出特性の関係について 'その場' (in situ) 測定を行なった。

7-2 Beドーピング濃度と光電子放出特性 "その場" 測定

使用したBeは99.9%純度(フルウキ化学社製)のもので国内で入手できる最高純度の材料である。分子線源はGa分子線源に使用した構造とほぼ同じである。

Gap (100) 基板上にGaAsを 580°C で $3000\text{\AA}/\text{hr}$ $T_{\text{Ga}} = 1100^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{As}} = 260^{\circ}\text{C}$ の成長条件で成長させ成長膜厚 3000\AA ごとに成長表面を Cs で活性化し, MBE装置外部から白色光を入射して光電子放出電流を測定した。

Be分子線源はあらかじめ定めた温度に設定し un doped GaAs成長膜厚 1500\AA に達した段階でBeのシャッターを開けドーピングを行なった。Un doped 層をもうけたのは各成長膜厚間のドーピング濃度による影響を少なくするためである。

光電子放出測定後, 再成長段階では基板をAs分子線照射のもとで 600°C , 10~15分程度の表面清浄化を行なっており Cs あるいは微量の $\text{Cs}-\text{O}$ は完全に除去されており, 同一条件で各層の成長は行なわれているといえる。

Fig. 7.1 に全成長膜厚と光電子放出電流の関係を示

す。特性上に示した数値は各点での成長時のBe分子線源温度 (T_{Be}) である。光電子電流のうち 6000 \AA 入射光波長より長波長領域で励起された部分は10%以下であることをフィルタを挿入して確認しており、そのほとんどが 6000 \AA より短波長領域の光による光電子であり成長表面のごく近傍で励起されていると考えられる。測定結果に見られるように膜厚増加と光電子電流の相関関係は小さく、各成長層で独立にBeドーピング濃度の評価が行なわれていることを示している。GaP (100) 面上のGaAs成長というヘテロエピタキシャル成長条件でこのような判定を行なったのは、透過型光電面の作製段階に直接フィードバックさせるため、より実際上の成長条件に近づけるということを考慮したためである。

GaAs膜厚が $3.5 \mu m \sim 4 \mu m$ とかなり厚い領域で光電子放出特性の有用な変化が現われているため、GaP上への薄いGaAs層のヘテロエピタキシャル成長と条件が同一とは言えないが、GaAs on GaAs成長で行なう実験よりも本研究が目指す透過型光電面の場合の条件に近い。この結果で重要なことはヘテロエピタキシャル成長の初期の $1 \sim 1.5 \mu m$ を除いては成長膜厚による影響は見られないということである。すなわち予想されるGaAs層の結晶学的変化(格子欠陥や転移など)よりもBeドーピング濃度の影響が大きいと言える。

光電子放出電流の増加は T_{Be} が $900^\circ C$ 以上になると顕

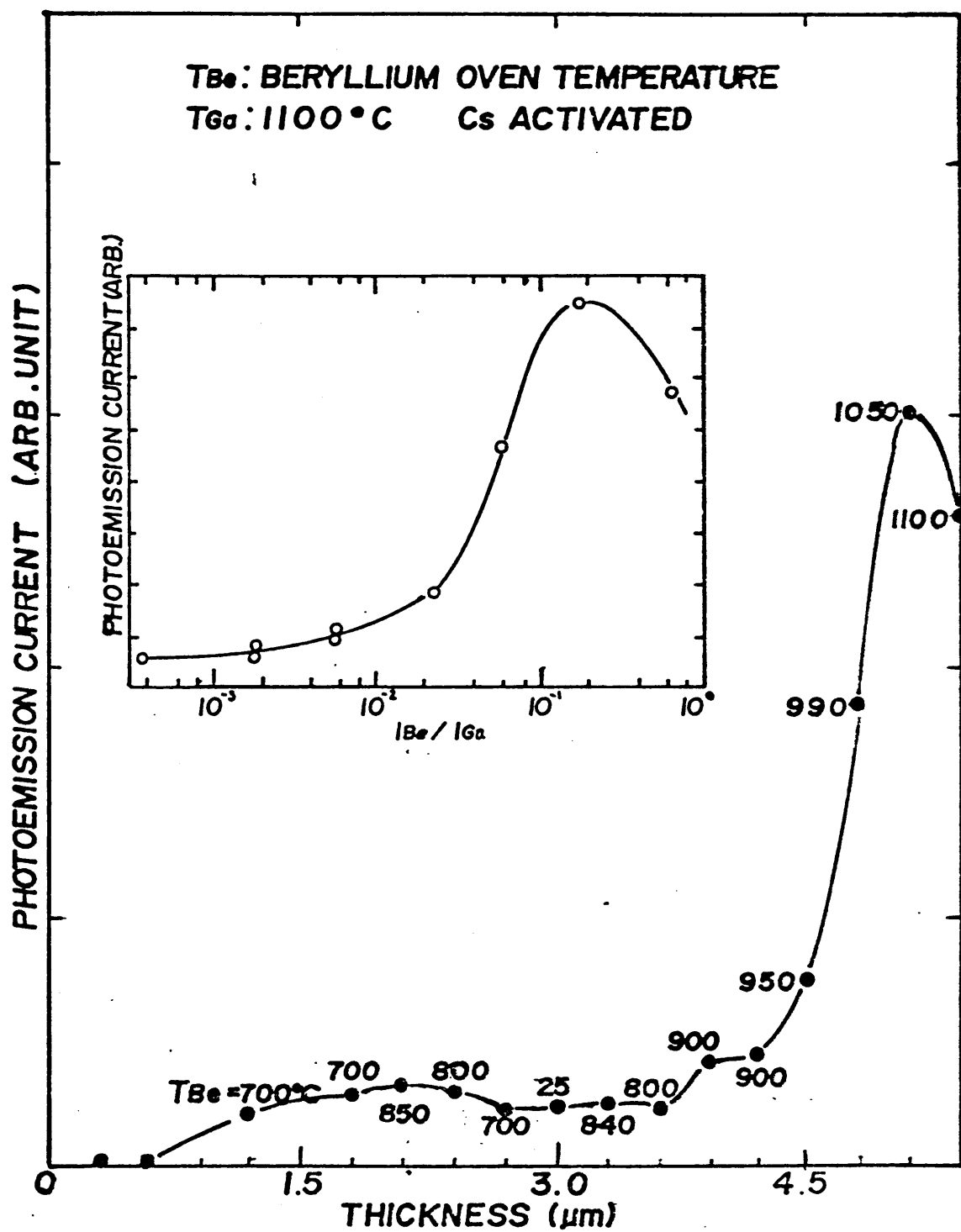


Fig. 7.1. Be分子線源温度と光電流の
関係.

著になり 1050°C でほぼ飽和し, 1100°C では逆に減少している。

E_{Ga} と T_{Be} の値から換算した Ga 分子線強度に対する Be 分子線強度の比 $I_{\text{Be}}/I_{\text{Ga}}$ と光電子電流の値の関係を Fig. 7.1 の中に示す。二二で用いた式は

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{Be}}}{I_{\text{Ga}}} &= \frac{\sqrt{M_{\text{Be}} T_{\text{Be}}}}{\sqrt{M_{\text{Ga}} T_{\text{Ga}}}} \frac{P_{\text{Be}}}{P_{\text{Ga}}} \\ &= \frac{\sqrt{M_{\text{Be}} T_{\text{Be}}}}{\sqrt{M_{\text{Ga}} T_{\text{Ga}}}} \frac{10^{-\left(\frac{A_{\text{Be}}}{T_{\text{Be}}} - B_{\text{Be}}\right)}}{10^{-\left(\frac{A_{\text{Ga}}}{T_{\text{Be}}} - B_{\text{Ga}}\right)}} \quad (7-1) \end{aligned}$$

M : 分子量

である。A, B の定数は $A_{\text{Be}} = 1.6255 \times 10^4$, $B_{\text{Be}} = 8.9523$, $A_{\text{Ga}} = 1.4387 \times 10^4$, $B_{\text{Ga}} = 8.24$ である¹¹⁾。この定数は報告^{2,11)}により異なっているため Fig. 7.2 に示すような違いができる。従って正確な $I_{\text{Be}}/I_{\text{Ga}}$ 比を求めるにはまだ十分なデータはそろっていないのが現状である。Fig. 7.2 に示したアクセプター濃度は B のプロファイルに対応する定数を用いた場合の他の研究者による Hall 測定結果³⁾ から算出した値である。A の場合の定数を用いて算出しても同様にシフトして A のプロファイルと対応させることができる。QMS の測定は Be の分子線強度が小さいた

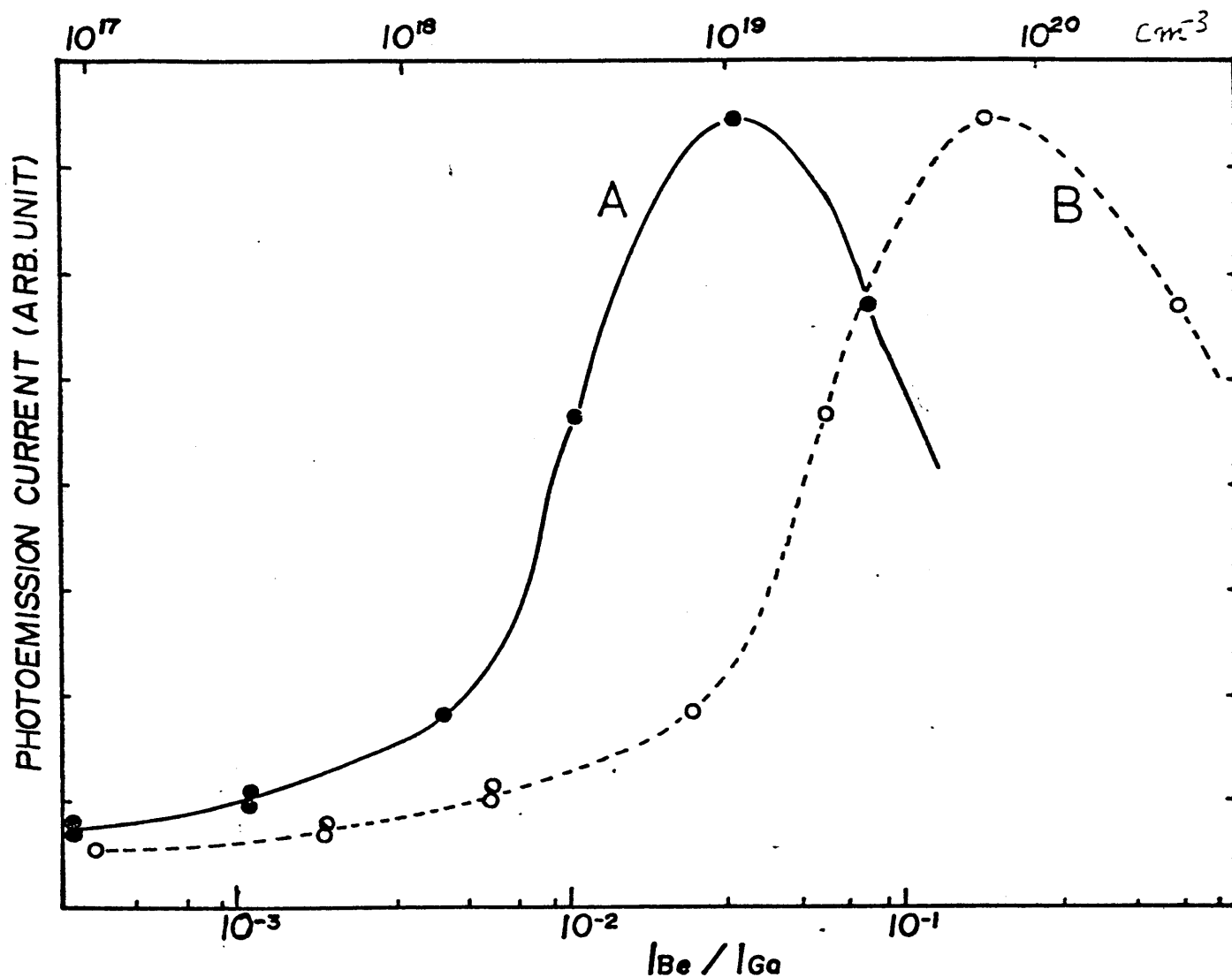


Fig. 7.2. 分子線温度換算ドーピング

濃度と光電流の関係。AとB

はそれぞれ異なる蒸気圧定数から

算出した700ファイル。AとBは I_{Be}/I_{Ga}

に対してシフトしている。アケマ濃度はBに対

応しており、Aに対応させるにはAとBのシフト

分だけ移動させればよい。

め困難であり、校正フローブガスを必要とするので今回は行なわれなかった。

本実験の結果の光電子電流最大値は 10^{19} cm^{-3} 領域にあることが推定でき、それもかなり高い濃度領域にあると考えられる。Hall測定実験による確認を試みたが、成長膜厚が薄いため基板との界面状態による影響が大きいと考えられ、再現性のある結果は得られなかった。今後SIMS等を用いて何らかの克服方法を見い出す必要がある。

$I_{\text{Be}}/I_{\text{Ga}}$ - 光電子電流のプロファイルから $I_{\text{Be}}/I_{\text{Ga}}$ の1桁ほどの変化でほぼ指数関数的な上昇を見ることができ、光電面ではドーピング濃度の設定が重要であることを示している。この場合には少数キャリア拡散長との関係も存在するが、本実験方法のような「その場」測定により最大感度を有するドーピング濃度の決定は容易に行なえる。

最適値を越えた過剰なドーピングは逆効果となっており、これがわかる。これはおそらくGaAs成長膜の結晶性の劣化による電子再結合中心の増加が光電子電流を低下させているものと考えられる。

BeドーピングGaAs成長の場合にTAsを変えてGa分子線強度に対するAs分子線強度を変えてみるとFig. 7.3のような結果が得られた。この結果はGa rich条件に近づくにつれ光電子電流が増加することを示しており、同様

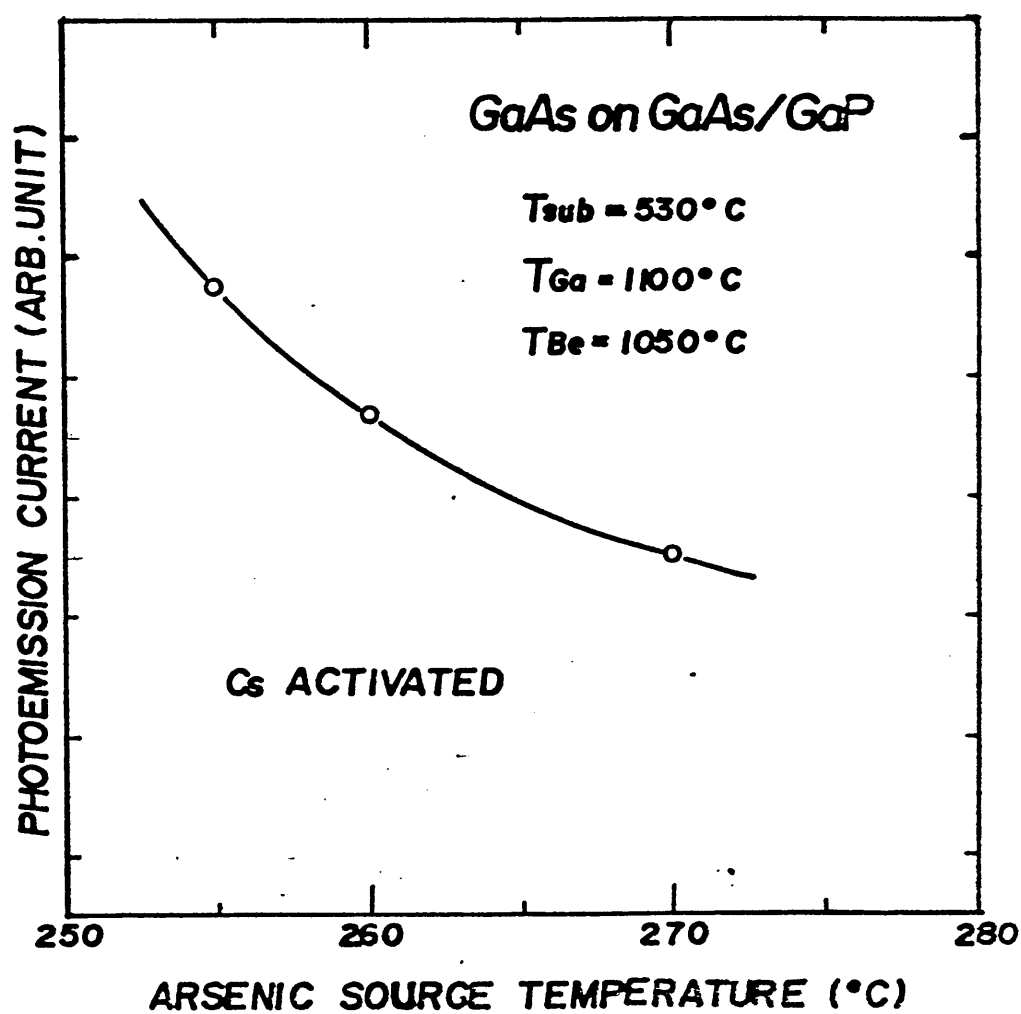


Fig. 7.3 Beトーチで GaAs 光電面の
As 源温度依存特性

なことは Fig. 7.4 の基板温度変化の場合にも見られて
いる。

GaAs 成長膜の化学量論的組成比を制御する二つの条件
で同一の傾向が得られたことは、明らかに Ga rich 条件
が光電子放出にとって好ましい条件と言え^{4,5)}る。この原因
として、Be 材料や残留ガスからの不純物取り込みによる
電子再結合中心が Ga 安定化面で減少することが考えられ
る。Be は 99.9% ではあるが、Fe, Al, Si, C, O など
の不純物が最大数 ppm 存在する。その中でとくに
Fe は Deep Level をつくり高抵抗 GaAs を成長するのに用
いられている。Si による補償, O による電子トラップなど
とも同様に悪影響を及ぼす。

これらの残留不純物が全て取り込まれても 0.1% であ
り 10^{19} cm^{-3} 濃度の Be ドーピングで 10^{16} cm^{-3} のトラップ
密度にすぎず, C, O を除き Fe, Si は Be よりも低蒸
気圧であり, Al はほぼ同等の蒸気圧を示すがトラップと
して作用するものではない。Be の場合は Al や Mg と同様に
活性な物質であるため, GaAlAs の成長や Mg ドーピング
で問題となる酸素の吸着による影響は十分考えられる。
どの因子が支配的であるかは即断できないが, Ga rich
条件はこのような悪影響を少なくするということが明らか
である。

Un doped GaAs 成長膜において Ga rich 条件の場合
には As rich 条件よりも電子トラップが極端に少ないこと

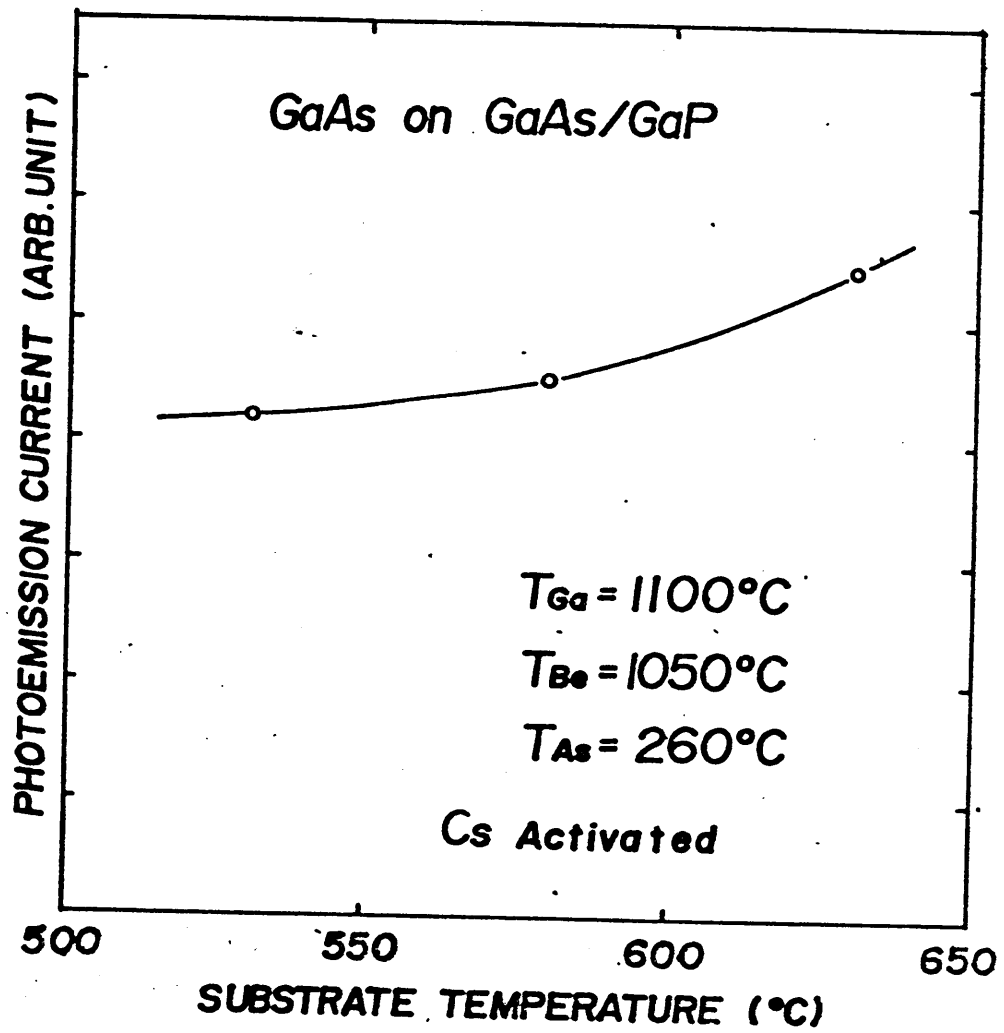
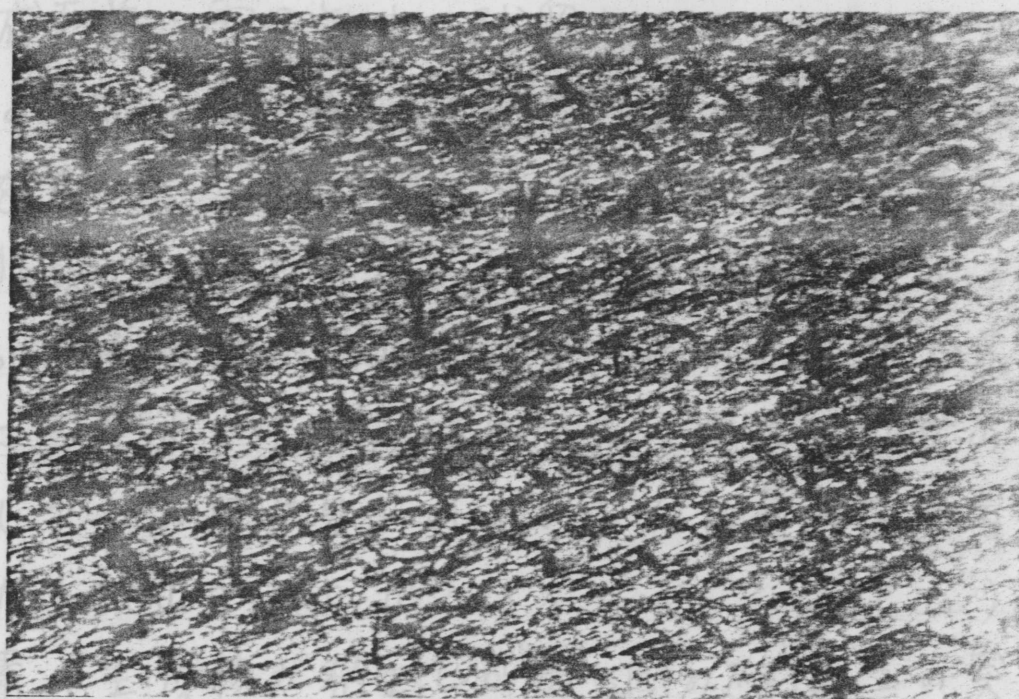


Fig. 7.4. Be ν - ν γ GaAs 光電面の
成長基板温度依存特性

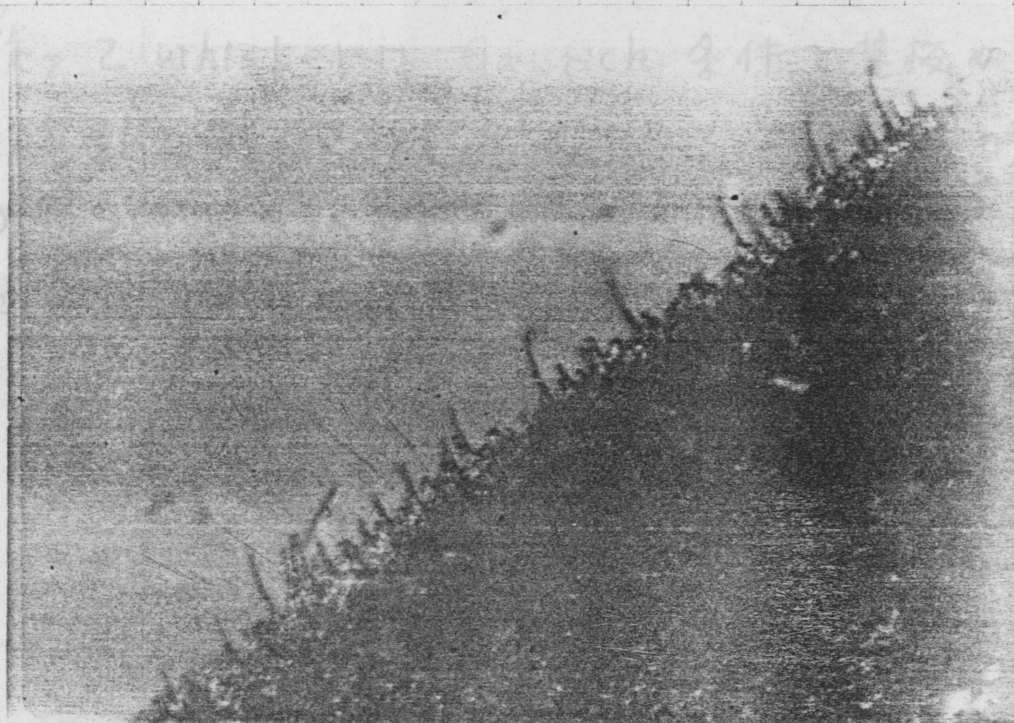
は良く知られている。とくにBeのように活性な材料を不純物を取り込みやすい物質がGaAsに取り込まれる場合はGa rich 条件の優位性が顕著になると考えられる。Ga rich 条件での成長はGa原子が基板上で動きまわる距離(平均自由行程)が長くなり、より安定な基板結晶格子位置に定着する確率が高くなり、それだけに残留ガス分子との結合確率も高くなるはずであるが、残留ガスの取り込みが小さいということは、Ga原子そのものの性質に起因しているのではないかと考えられる。

Ga rich 条件はより平坦な成長面をもたらすことができるが、Gaがより過剰になり過ぎるとFig. 7.5に示すように成長面が荒れ、Whiskerが成長する。それゆえGaとAsの分子線強度比と基板温度を正確に制御する必要がある。一般にAs rich 条件が容易な成長条件であるのに対しBe添加のGaAs成長はより厳しい条件下で行わなければならないということがわかる。この問題を克服するにはBe材料の純化と真空度の改善が必要となるであろう。

またFig. 7.6に見られるような成長時のホットプレスBNからの放出ガス、 N_2 、Caなどを低減させる必要がある。 N_2 はBNの解離によるものであり、Caはバインダの解離によるものである。この放出ガスはホットプレスBNを使用している限り避けることはできない。特に低濃度不純物制御を行なう場合には大きな問題となる。



(a) 荒れた表面, whiskerが析出している。



(b) 成長膜の縁

Fig. 7.5. 過剰Ga成長条件下での成長表面 (x200)。

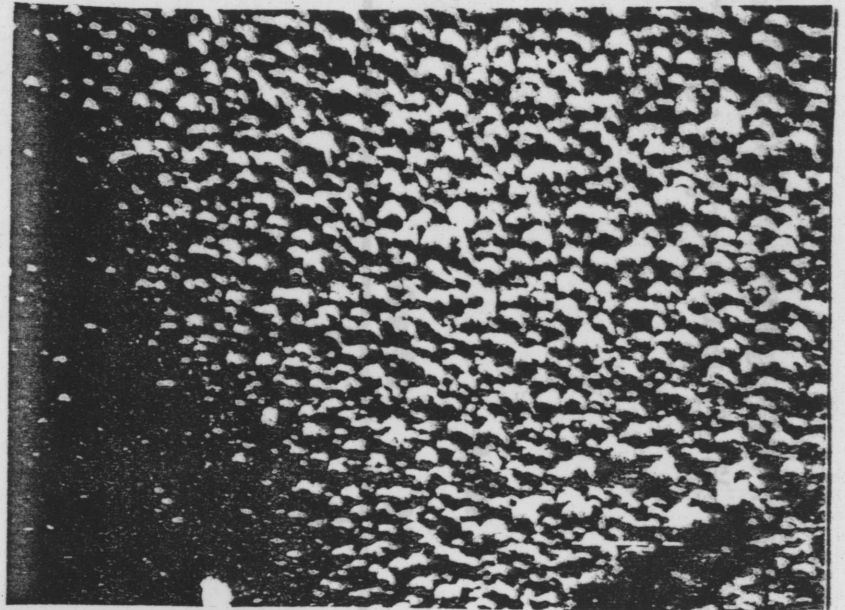
ただし $T_{Ga} = 1000^{\circ}\text{C}$ の場合にはこの不純物のガス放出は成長前の雰囲気中の残留ガスレベル以下である。

Fig. 7.7 に本実験の多層成長膜の干渉顕微鏡像と SEM 像を示す。この試料はマスク端における基板移動によって作成されたものであり、単層膜厚はほぼ 3000 \AA である。成長条件が最適な場合は極めて平坦な表面が得られることがわかる。同時にマスク近傍に粒状の突起物が成長している層が見られる。これは基板温度昇温時にマスクから放出されたガス（主に C , CO , CO_2 ）で汚染された炭素の生成核が発生し成長したものである。この突起物は SEM 像より丸みがかった頭部を有する円柱状であることがわかる。この形状は典型的な whisker を示すものである。従って whisker は Ga rich 条件と基板の炭素汚染によって引き起こされたものであると言える。このような膜が得られたのは基板温度が通常成長時の温度以上に加熱され、ガス放出がマスク近傍の成長膜領域に影響を及ぼしたためであると考えられる。

(a). マスク移動による成長膜立端のずれ。黒い部分は粒状析出部分。下側表面は基板。1層の膜厚は約3000Å。1マス干涉顕微鏡像。

← 15000 μm

(b). (a)の黒い領域の拡大SEM像 (×10,000)。スケールは1μmを示す。45°傾斜像。



(c). GaP上に一層だけ成長させた場合に見られたマスク近傍の粒状析出物。350°傾斜SEM像 (×10,000)。スケールは1μm。

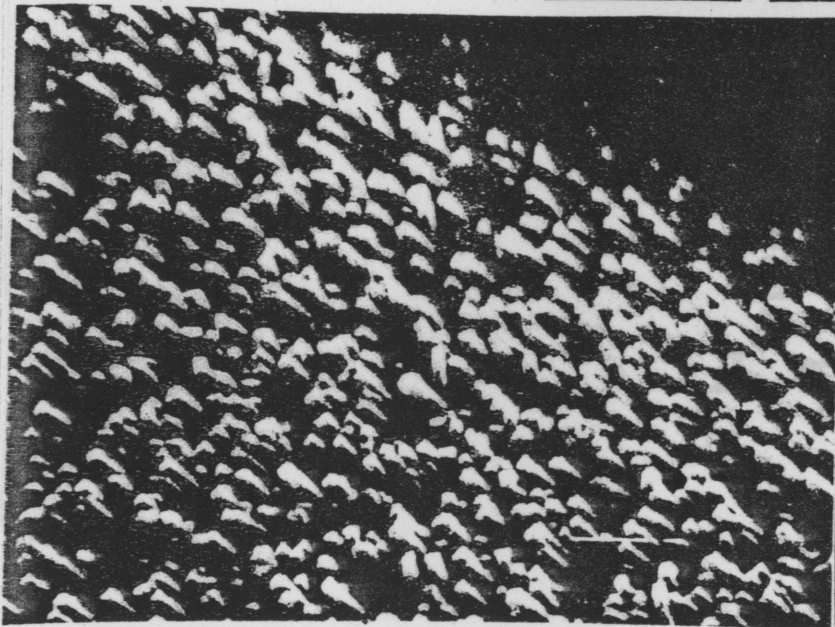


Fig. 7.7. マスク近傍に見られた粒状析出物。マスク高温加熱時に放出される不純物(特に炭素)による影響が支配的。

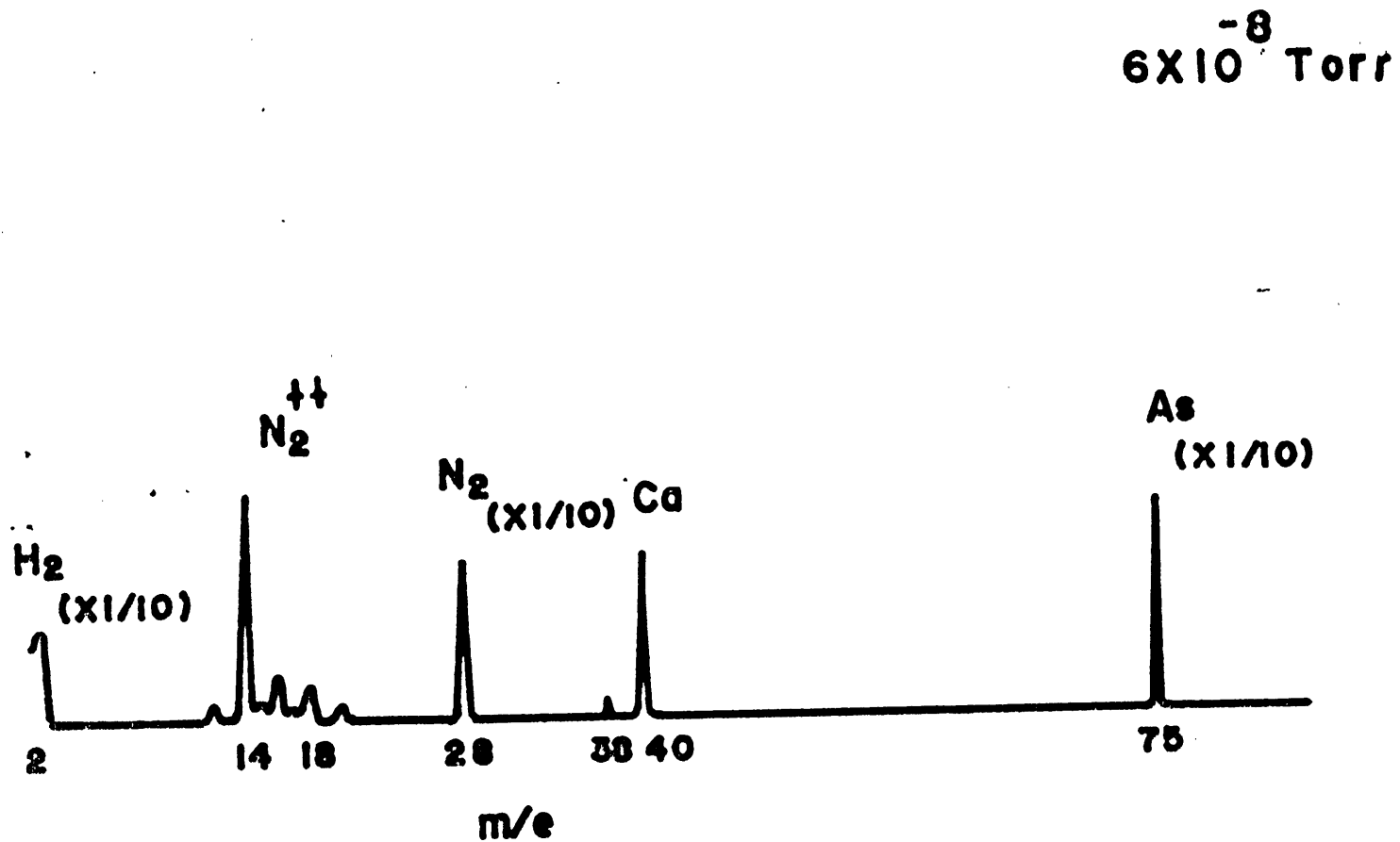


Fig. 7.6. Ga 分子線源温度が 1100°C の場合の成長中マスマイクトリ
 ホットフォレス BN の解離とバイナリ解離による N_2 , Ca が検出された。

第7章の参考文献

- (1) W. V. McLevige et al, Appl. phys. Lett. 33(2)(1978)127.
- (2) R. E. Honig et al, R. C. A. Rev., 30, 285 (1969)
- (3) 三島, 高橋, 第41回秋季応用物理学会予稿 17p-M-7.
- (4) M. Ilegems et al, Proc. Symp. GaAs. Related Com. P.1. Inst. Phys. (1975)
- (5) 松島他, 電子総合技術研究所彙報, 39(5) 361
- (6) J. H. Neave et al, J. Crys. Growth, 43, 204 (1978)
- (7) N. T. Norris et al, Appl. phys. Lett., 35(8) 617 (1979)
- (8) R. L. Barnes et al, J. Appl. Phys., 36, 2296 (1965)
- (9) K. plog, J. Vac. Sci. Technol., 16(3) 838 (1979)
- (10) M. Ilegems, J. Appl. Phys., 48(3) 1278 (1979)
- (11) R. E. Honig, RCA Review, 23, 567 (1962)

第8章 Graded GaAs_{1-x}P_x

8-1 はじめに

GaP と GaAs の間に GaAs_{1-x}P_x 混晶層を傾斜をもって成長させることは格子不整緩和と加速電界の形成にとって重要な課題であるが、一般に MBE 法によって III-V_AV_B の V 族系の混晶比を制御することは困難で、MBE に残された重要な課題の 1 つである。それは第 1 に V 族系の分子線強度の制御が困難であること、第 2 に V 族系の付着係数が基板温度依存性をもつことなどの理由による。後者は逆に基板温度を変えることで組成比を変えることができることを示しているが、ここでは As と P の付着係数の違いを用いた Graded GaAs_{1-x}P_x 層の成長について考えてみる。P の組成比 x は次の式で表わされる。

$$\frac{S_P}{S_{As}} = \frac{x}{1-x} \frac{n_{As}}{n_P}$$

より

$$x = \frac{1}{\frac{S_{As}}{S_P} \frac{n_{As}}{n_P} + 1} \quad (8-1)$$

ただし S_{As} : As の付着係数, S_P : P の付着係数
 n_{As} : As の分子線強度, n_P : P の分子線強度

基板温度が 580°C のときは $S_{\text{As}}/S_{\text{P}}$ はほぼ 5 である。又 $n_{\text{As}}/n_{\text{P}}$ の関係を Fig. 8.1 に示す。 n_{P} を一定にし n_{As} を上昇させていった場合は $\text{GaP} \rightarrow \text{GaAs}$ へあるプロファイルをもつて組成が変化することがわかり、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の傾斜バンドを成長させることができる。実際の成長の場合は As の分子線強度を QMS で測定しながら行なうことが可能である。しかしながら Fig. 8.2 に示すように As の分子線強度は MBE 装置内の様々な条件で不安定になりやすく、シユロウド内の液体窒素量の変化により QMS の指示値が変動する。液体窒素供給量を一定にしても、一般に V 族系の分子線源容量が大きいため熱的応答速度が小さく制御性にまだ問題を残している。正確な制御は電算機の援助にまたなければならぬであろう。

しかしながらある程度の制御はマニュアルでも可能である。ここでは As 分子線源温度の一定速度上昇による方法を考えこみ。

As の分子線強度と温度の関係は式 5-13 より次式で表わされる。

$$n_{\text{As}} = K_1 \frac{10^{-\left(\frac{7.32 \times 10^3}{T_{\text{As}}}\right)}}{\sqrt{T_{\text{As}}}} \quad (8-2)$$

ただし K_1 : 定数, T_{As} : As 分子線源温度

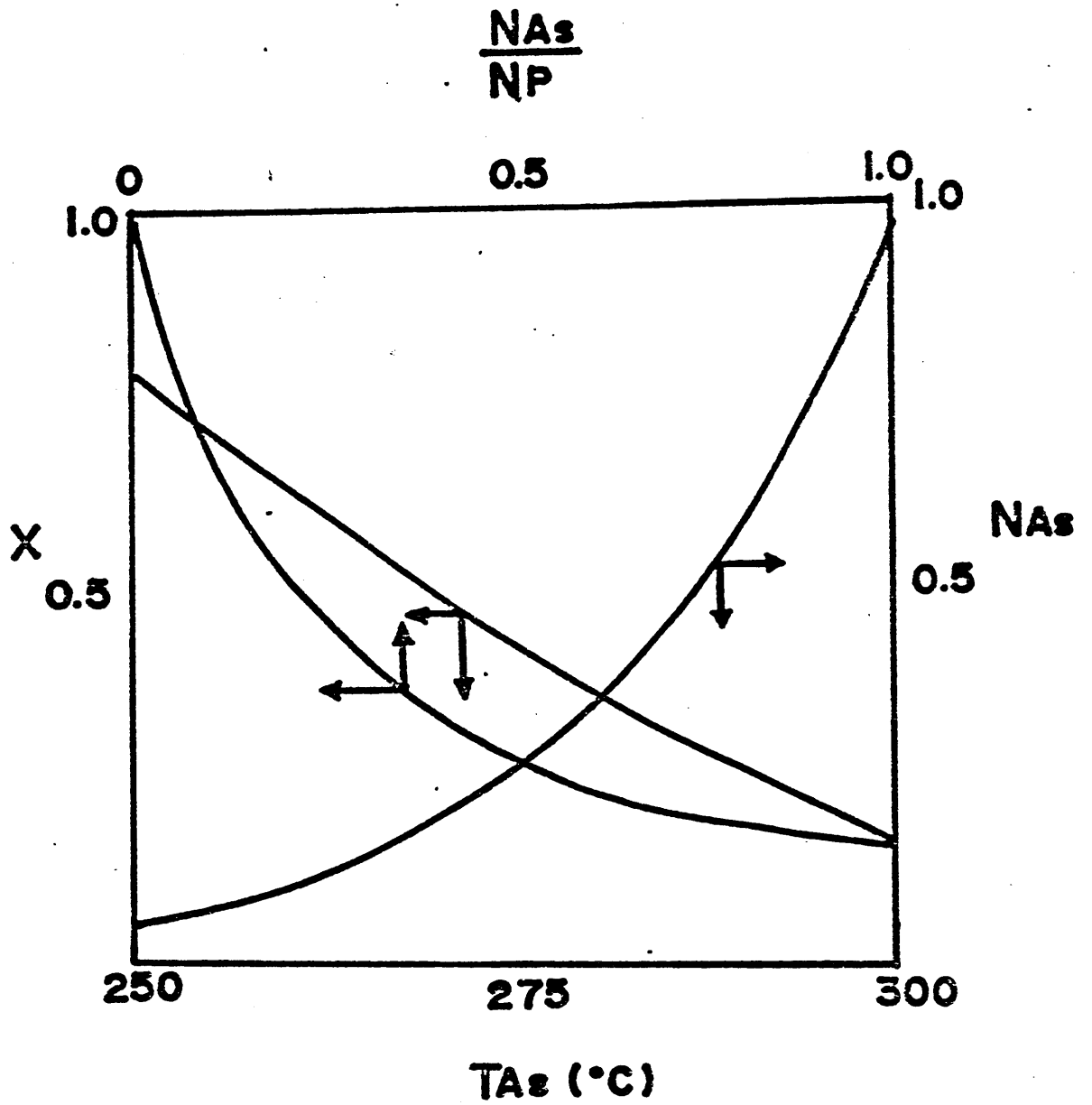


Fig. 8.1. $GaAs_{1-x}P_x$ 成長における As 分子
線源温度, 分子線強度, 組成比
の関係.

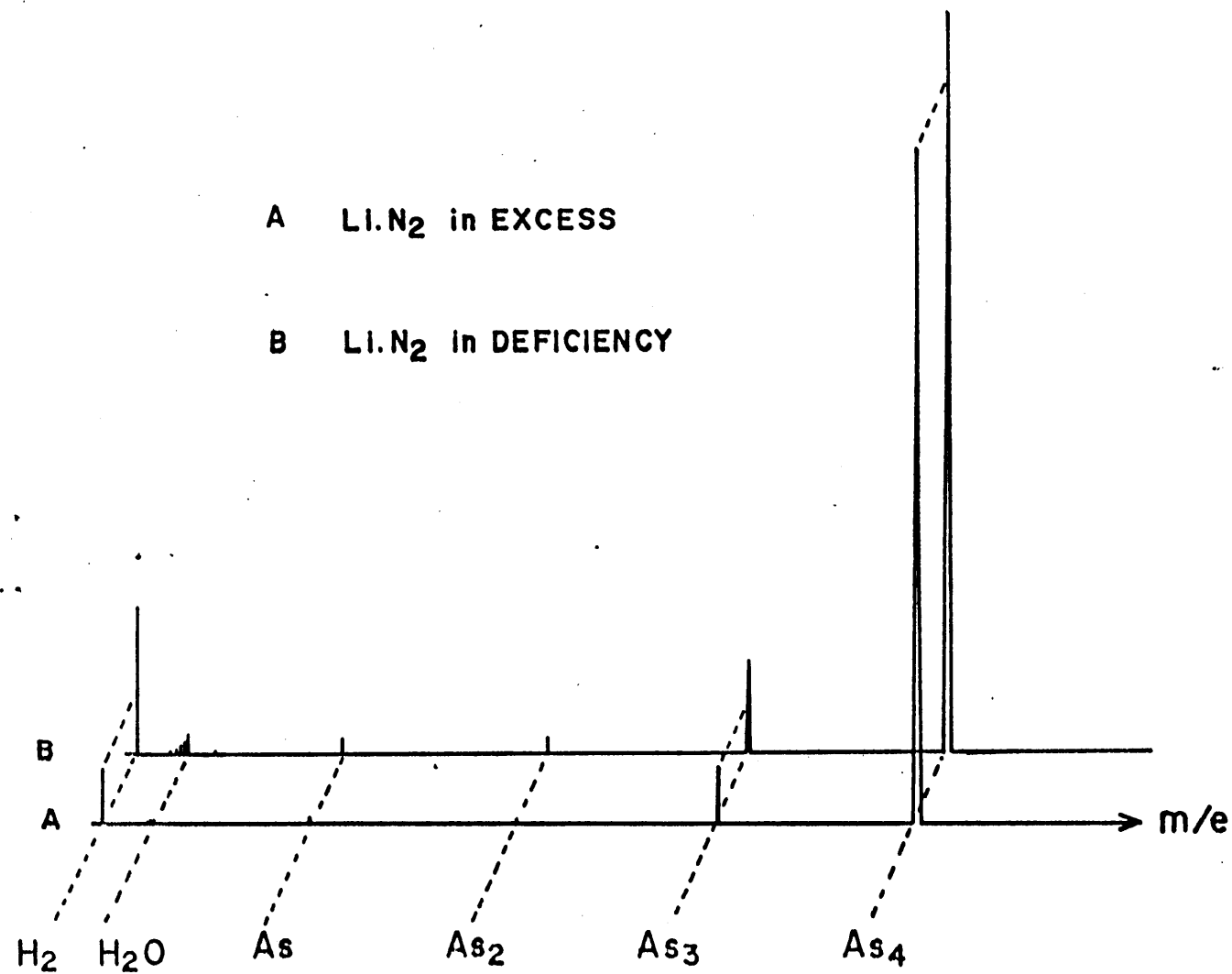


Fig. 8.2. 液体窒素供給量変化が As 分子線強度検出に及ぼす影響

T_{As} と n_{As} の関係は Fig. 8.1 に示されており, 一定速度で温度を上昇させると, 組成は

$$x = \frac{1}{K_2 \left(\frac{10^{\left(\frac{7.32 \times 10^3}{T_{As}} \right)}}{\sqrt{T_{As}}} \right) + 1} \quad (8-3)$$

$$K_2: \text{定数} \left(= \frac{5k_1}{n_p} \right)$$

で与えられるほぼ直線的に変化することがわかる, Fig. 8-1。

T_p は GaP を成長させる温度 (Ga の 100 倍程度の P 分子線強度を与える) であり, $T_{Ga} = 1100^\circ\text{C}$ ($\sim 3000 \text{ \AA/h}$ に相当する) の場合には $T_p = 290^\circ\text{C}$ 程度である。 T_{As} は 260°C 以上であればほぼ GaAs 成長に必要な As 分子線を供給するので, P 分子線強度に対する比を考慮して $280^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 程度まで上昇させれば良いことがわかる。GaP から GaAsP 成長への移行はほぼ $T_{As} \simeq 200^\circ\text{C}$ である。この温度から所要の厚さを得るよう T_{As} を定速度で上昇させればよいことになる。

8-2

Graded GaAsP 成長

成長プロセスのプログラムを Fig. 8.3 に示す。GaP 上に GaP のバッファ層を成長し、その間 T_{As} を上昇させ、 200°C に達した段階で As 分子線源のシャッターを開け所要の時間 T_{As} を上昇させていく。As が P の分子線強度と同等になる領域から GaAs の成長が支配的になり T_P を下降させていく（この場合には P のシャッターを閉じてもよい）。GaAs_{1-x}P_x から GaAs₁ の遷移領域を小さくして GaAs のエミッター層の厚さを正確に成長したい場合は P シャッターを閉じるのがよいと考えられる。

このような温度制御で成長した膜の組成プロファイルを Fig. 8.4 に示す。P は Auger 信号のバロツキ程度の変動でほぼ直線的に変化していることがわかる。GaAs 層に表われている P の信号は Auger 測定系の雑音レベルによるものである。

GaP 基板方向への P の増加プロファイルは測定できなかったが、スパッタ時間が数時間に及んでいるため厚い膜の組成分析は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ が限度でありそれ以上の厚さになると断面の走査オービエ分析や EPMA を用いなければならぬ。その場合には電子プローブの径によって測定位置の精度が決まる。

GaP (sub) / Graded GaAsP (6000 \AA) / GaAs (1000 \AA) の試料から得られた X 線回折パターンを Fig. 8.5 に示

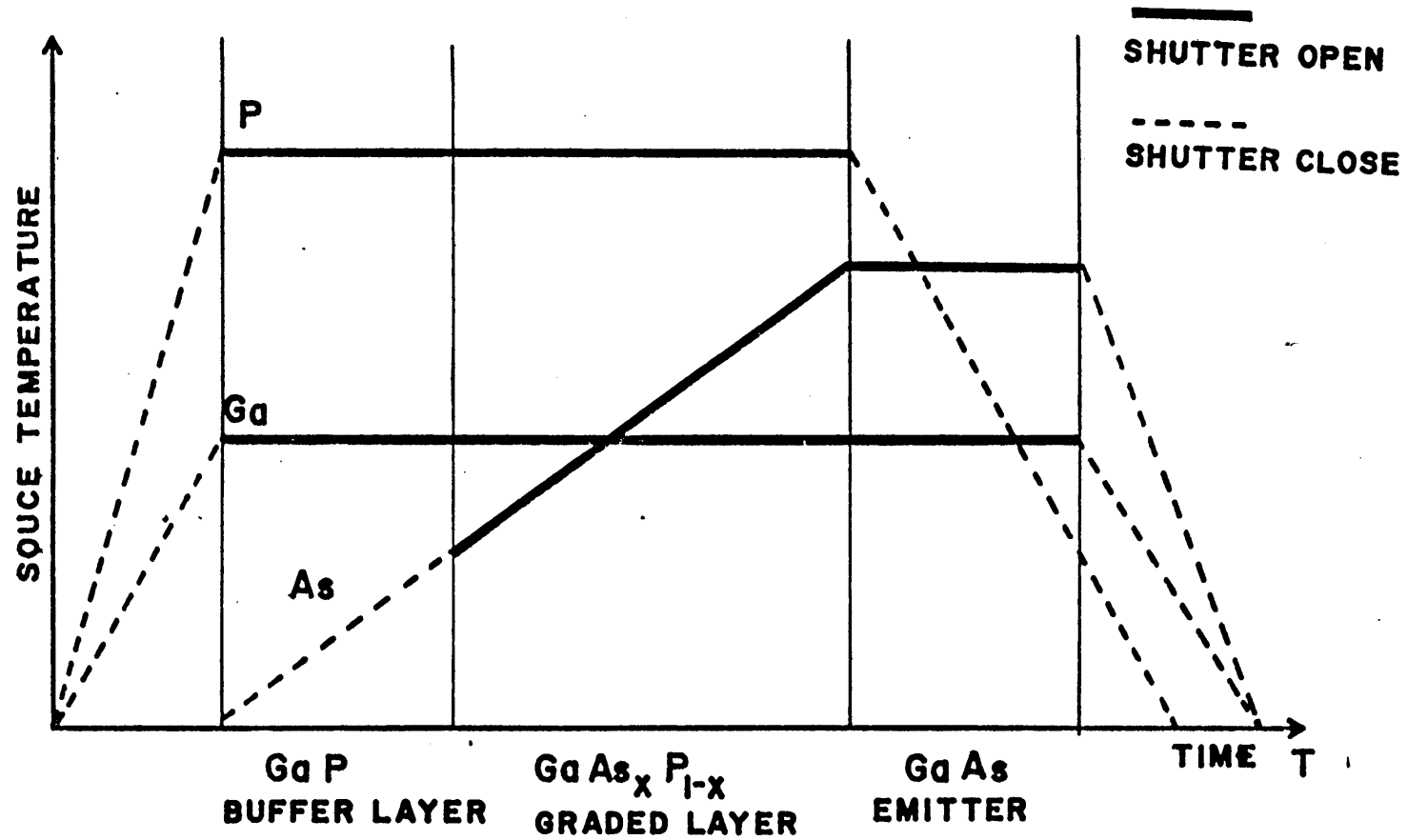


Fig.8.3. Graded GaAsP 成長 700℃.

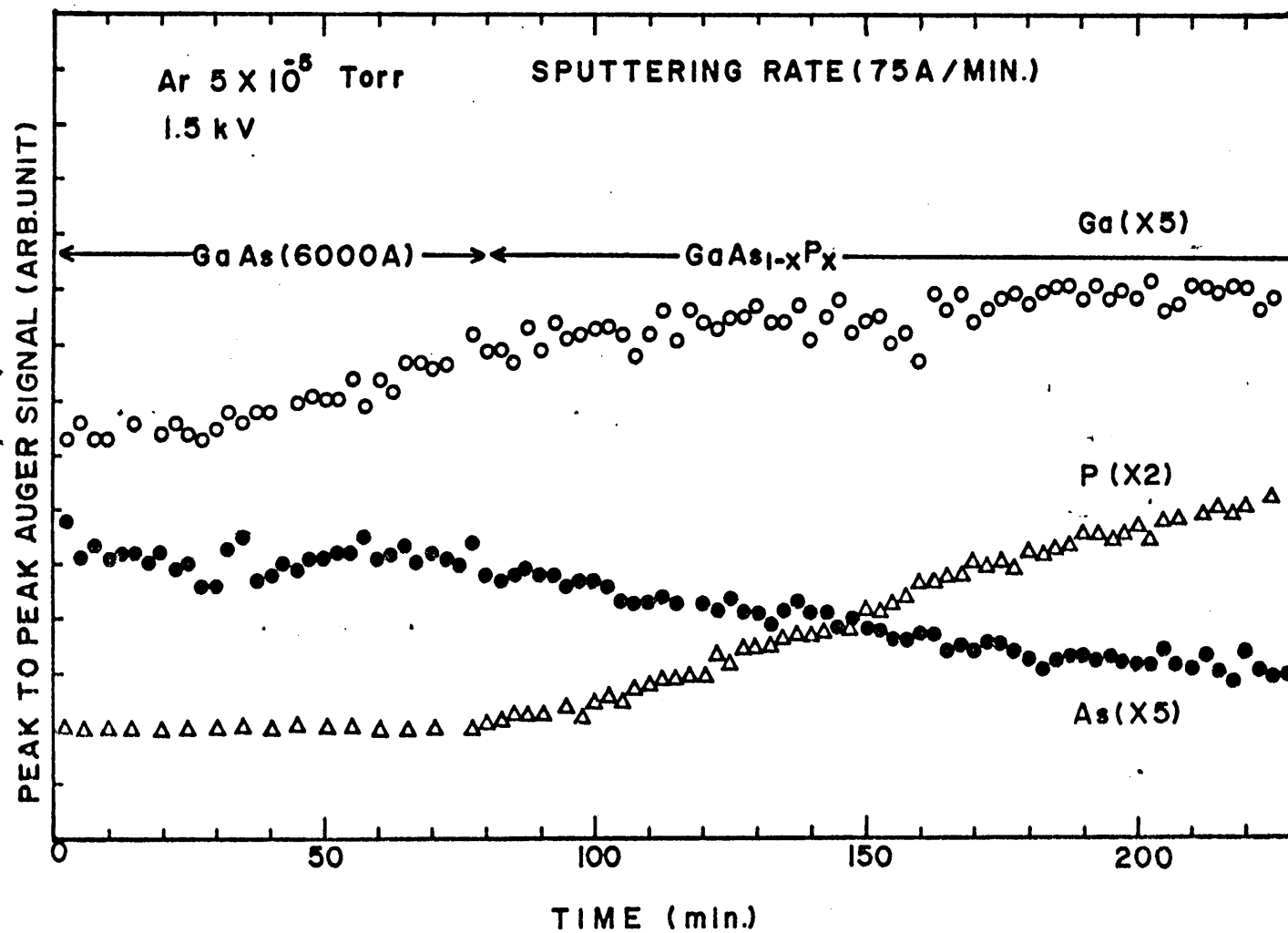


Fig. 8.4. Graded GaAsP 成長層の in-depth 分析

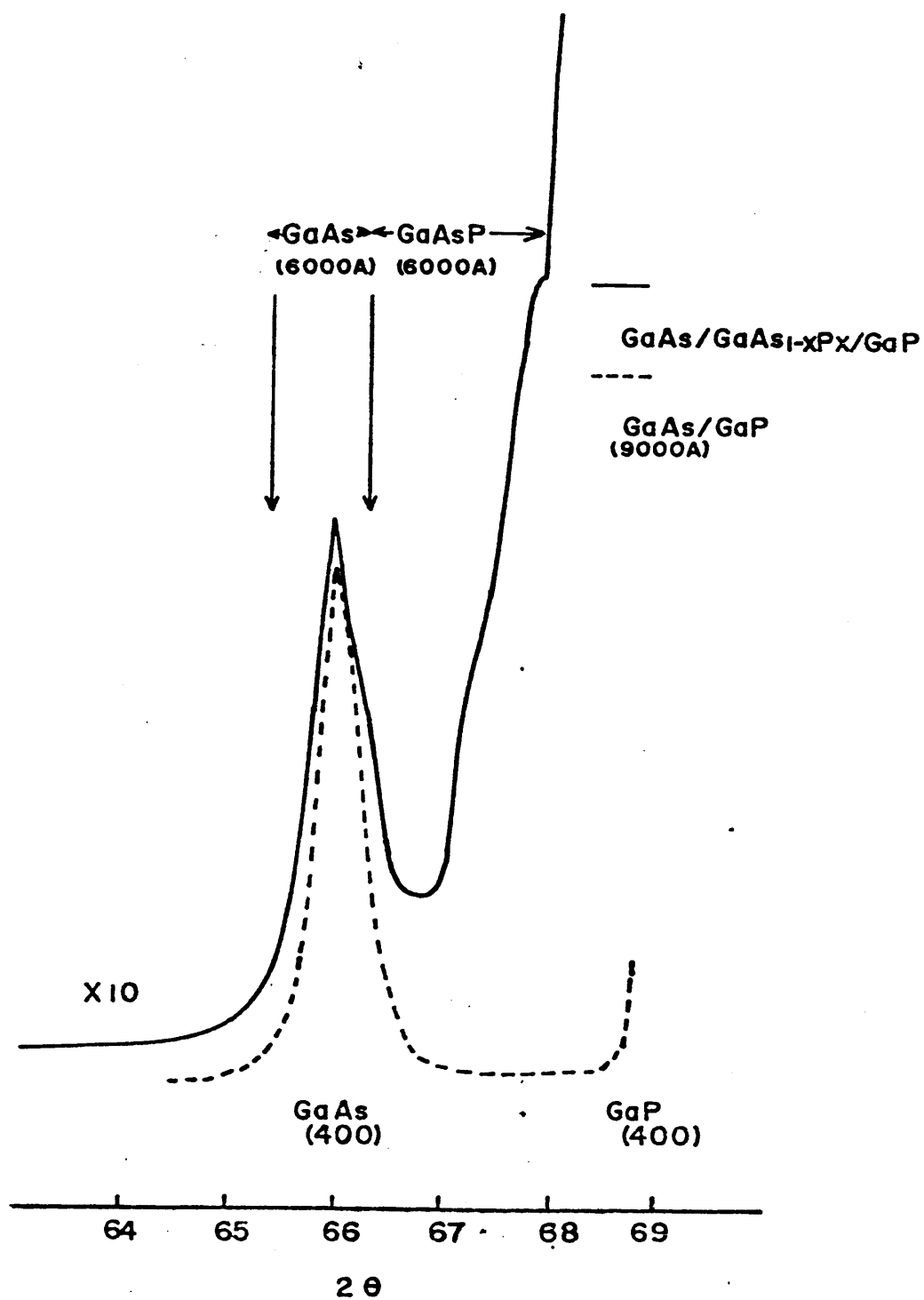


Fig. 8-5. Graded GaAsP 成長膜からの X線回折パターン。

す。GaAs(400)のピークをGaP(400)のピークの間
にややブロードなプロファイルが見られGaAsPからの回折
パターンと差えられる。GaP(300nm)/GaAs(9000Å)
の場合にはこのようなブロードなパターンは見られてい
ない。

Fig. 8.6 に成長中のマスキングを示す。T_{ga}=1100°C
であるためN₂⁺, Ca⁺の放出ガスが見られる。この材料の
改良が必要と思われる。

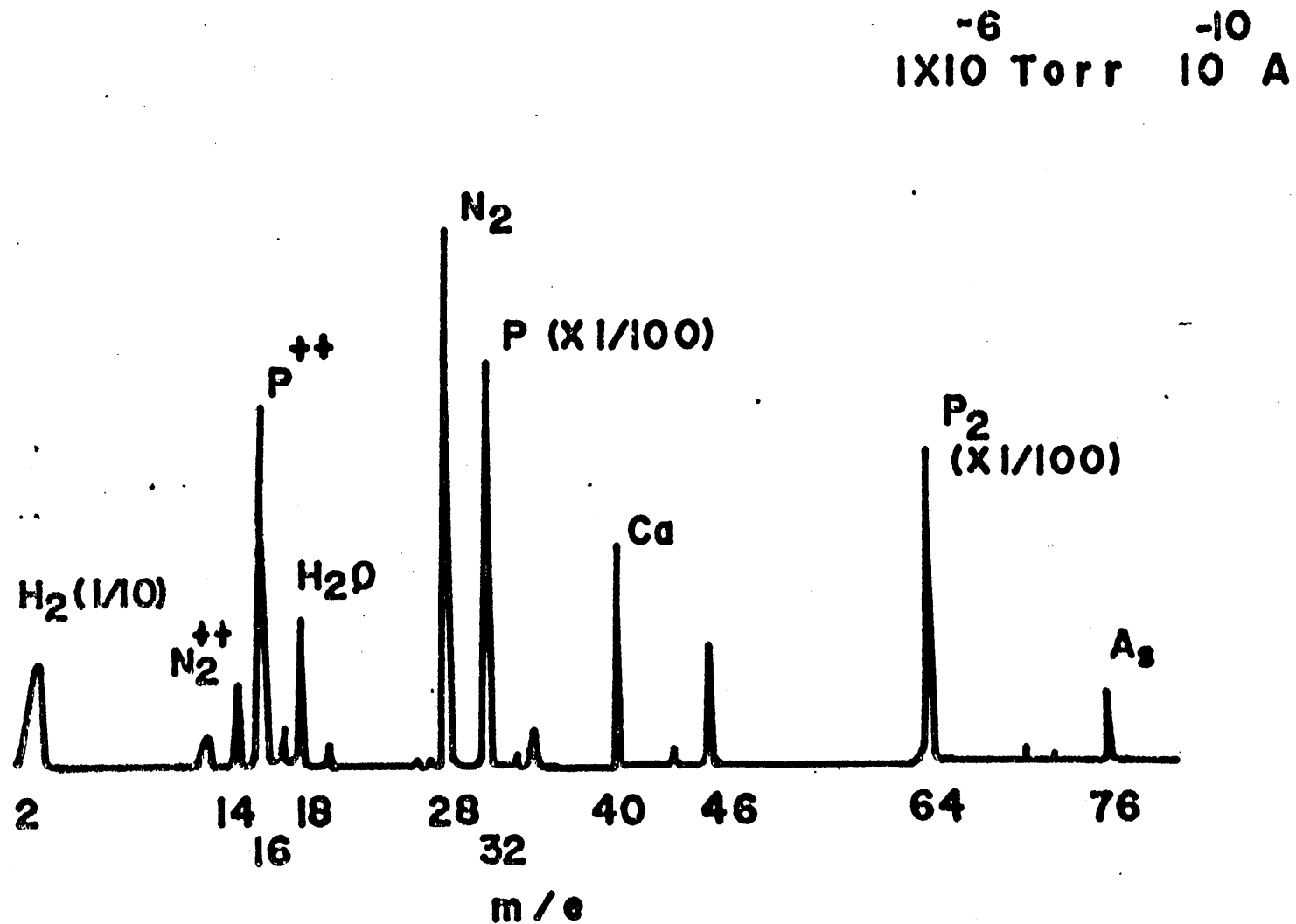


Fig. 8.6. GaAsP 成長中のマススペクトル。 $T_{Ga} = 1100^\circ C$ のため BN 分解が見られる。

第 8 章の参考文献

- (1) 立石, 永昭, 高橋, 電気学会論文誌 A, 95 (5) 181 (1975)
- (2) Y. Matsushima et al, J.J. Appl. Phys., 15, 2093 (1976)
- (3) M. S. Abrahams et al, J. Material Sci., 4, 223 (1969)
- (4) H. Kressel et al "Semiconductor Lasers and H.J. LEDs" Acad. Press (1977)
- (5) 物性編集委員会編, "半導体技術の最近の集積" 槇書店, (1974)

第 9 章

結 論

9 - 1

はじめに

本研究の目的, (1) GaAs 透過型光電面を作製する, (2) MBE法を導入しGaP基板上にGaAsをエピタキシャル成長する, (3) MBE法の有効性について検討する, の以上3項に沿って理論的・実験的研究を行なってきた。その具体的な研究項目は以下のようなものである。

(1) 透過型光電面GaP / GaAs構造における光電子放出特性を計算機シミュレーションで検討した。

(2) MBE法を用いてGaP (100)基板にGaAs (100)を高温基板温度 (580 ~ 600 °C), 低成長速度 (600 ~ 700 Å/h) で成長した。

(3) GaAs成長薄膜結晶構造をX線回折法, 反射高速電子線回折法, オージェ電子分光法を用いて検討した。

(4) Zn^{+} イオンドーピング法を用いてGaAs薄膜結晶へのアクセプター添加の制御を行なった。

(5) Zn^{+} イオンドーピング法を用いたMBE GaP / GaAs 透過型光電面の量子効率を測定した。

(6) GaP / GaAs界面における格子不整合緩和と少数キャリア加速電界効果をもたらす傾斜組成GaAsP混晶層をAsとPの分子線強度を制御して作成した。

(7) Zn^{2+} イオンの他にMBE GaAsにとって注目されているアクセプタードープポイントBeを用いて, Beドープ濃度と光電子放出特性の関係, As分子線強度と成長基板温度のBeドープ濃度GaAsからの光電子放出特性に及ぼす影響, について“どの場”測定を行なって検討した。

(8) CORNING 7056 ガラス熱圧着 7056/GaAs 透過型光電面をゾレット電解エッチング法で試作し量子効率を求めた。

(9) 所要の分子線噴出方向に制限された領域で均一な面積の成長膜を得るために, 分子線強度分布の計算機シミュレーション, 膜厚分布測定からマロウホールオリフィスを有する新型分子線源を試作し測定実験を行った。

9-2

本研究の成果

前述の理論的・実験的研究で得られた結果はといて次のようなものである。

(1) 透過型光電面 GaP / GaAs の光電子放出特性で、GaAs 成長膜の少数キャリア拡散長が膜厚の $7 \sim 8$ 割であれば量子効率ほぼ飽和し、少数キャリア拡散長をこれ以上大きくする必要はないこと、このような条件では GaAs 膜厚 $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ であれば十分な量子効率特性が得られること、などが明らかになった。

(2) MBE GaP / GaAs 成長薄膜結晶は X 線回折から (400) , (200) 回折ピークを示す方位配向した (100) 面単結晶であった。高速反射電子線回折からは GaAs (100) 面からの鮮明な回折スポットパターンが入射電子線の全ての方向で確認できた。平坦な GaAs 成長表面からはストリーク状の回折パターンが見られ、MBE GaAs 成長膜が原子尺度的に平坦であり、良質な GaAs 光電を作成できることがわかった。このような平坦な表面は高分解能のイメージングデバイスに適している。

オーギー電子分光分析では GaAs 以外の不純物が検出されず、ほぼ化学量論的組成比をもつことがわかった。AES イオンスパッタ法を併用した深さ方向のオーギー分析では GaP / GaAs 界面における傾斜組成 GaAsP 層の

存在が認められ、成長条件に依存する界面相互拡散層であると推定できる。この層はエドワード・パントの大きな拡散速度と相乗して格子不整合緩和、少数キャリア加速電界をもたらすと考えられる。

(4) Zn^{+} イオンドープ MBE GaP / GaAs 透過型光電面の入射光エネルギー-量子効率関係のプロファイルは GaAs 膜厚により変わり、高エネルギー側の量子効率飽和傾向が予想された。この構造で成長した GaAs 膜厚 3000 \AA で $5 \sim 6\%$ の最大量子効率が得られ、更に高い量子効率は 10% 程度までこのような構造で達成できると考えられる。

(5) 傾斜組成 GaAsP の成長を As 分子線源温度を定速度昇温変化により行ない、X線回折、イオンスプッタリング電子分析よりほぼ直線的組成変化を有する GaAsP 成長膜の制御が確認された。MBE法を用いれば組成変化、成長膜厚の制御が自由に行なえることが明らかになった。

(6) GaAs 光電面からの光電子放出電流は Be 分子線源温度 900°C 程度から急激に上昇し、 1050°C 程度で最高値を示した。また Be ドーピング光電面は Ga-rich 条件に近づくにつれて光電子放出電流が増加し、 Be 材料の純度、残留ガスの取り込み機構が影響していると考えられる。

(7) マルチホールホリコイスからの基板上的における分

子線強度分布の平坦性が確認され、オリフィス構造の自由度が高いことから任意の設計条件で均一分布成長膜（組成比，膜厚，ドーピング濃度）を得ることができ
 子。

(8) GaAs 透過型光電面の透過モード量子効率
 は反射モードよりも2桁程低く，熱圧着プロセス，ジエ
 ット電解エッチング処理の制御性についてはまだ問題
 を残している。

以上の結果から結論できることは次の2点である。

(A) 透過型光電面にとって重要となる要因，結晶膜の
 品質，成長膜厚制御，成長膜の組成制御，ドーピング，
 成長膜の平坦性と均一性，大面積，などがMBE法を
 導入することで，従来のLPE，CVD法に比して自
 由に正確に制御できるようになった。

とくに数千Åの薄い GaAs 成長膜がバッファ層を含まず
 に5~6%の量子効率を示したことから，その実用性
 はかなり大きいと言える。GaP (undoped) / GaAs (1 μm)
 構造のCVD透過型光電面の量子効率と比肩しう結果を，
 より薄いMBE GaAs 膜で得たことは結晶の品質
 においてもCVD法によるものと同等であるといえる。
 (B) またMBE研究の分野においてもこのような光電
 面への応用研究は始めてであり，新しい領域を拓いた

たといえる。特にMBE成長室内での“その場”測定で光電面の光電子放出特性を調べたことは、半導体膜の評価法においてNEA活性化法を導入することが有効であることを示した。

更に光電面作製後、評価・分析を行ない大気に汚染されることなくイメージング・デバイスへ組み込むことは光電面の性能、再現性を飛躍的に高めることになる。このようなプロセスは従来のLPEやCVD法では不可能なことといえる。

9-3 今後の課題と展望

(1) 今回の研究で行なわれなかったバッファ層導入 $1\mu\text{m}$ 膜厚 GaAs 電子放出層, ドーピングプロファイルの及ぼす影響などの研究が残された課題の1つである。

(2) エアロック機構, RHEED 装置などの分析機器の整備と, MBE の心臓部とも言える分子線源ルツボを P-BN に換える必要がある。グラファイトも有効である。

(3) ZnSe の窓側材料を用いれば格子不整合の緩和, 入射光波長の短波長領域への拡大など改善される点が多い。LPE や CVD では困難な GaAs on ZnSe ヘテロエピタキシャル成長は MBE では十分可能である。

(4) $1\mu\text{m}$ 波帯の光検出, イメージ変換などに期待がもたれている GaInAs, GaInAsP 等の透過型光電面の作製には数十 Å 厚の Ag 膜を表面に成長させる必要があるが, MBE 法を用いれば Ag 膜の膜厚制御, 界面特性, 品質など有利な面が多い。

(5) MBE で成長可能な多層周期構造膜によるトンネル効果高速光検出光電面やバンドパスフィルタ効果を用いた光電面の作製も期待できる。

(6) 非晶質がうす基板上的の大面積 GaAs 光電面のシオタキシー。

など MBE 法を応用した研究は多彩である。

謝 辞

本研究の全体を通し萩野実教授には大局的な立場から深い御指導をいただきました。また本研究を遂行する機会を与えて下さり適切な助言のもとでこのような成果を得るに至りましたことに深く感謝致します。助川徳三助教授には実験上の便宜をはかっていただき、有益な助言を頂きました。三橋広二教授、藤井忠邦教授には本論文を作成するに当り多くの御指導を頂きました。ここに深く感謝致します。

宮尾正大助手には実験遂行上適切な助言を頂きました。栗野春之技官には実験上の便宜をはかっていただきました。ここに深く感謝致します。

MBEを開始するに当たり激励を頂きました東工大の高橋清教授に深く感謝致します。

分子線源の基礎実験に多大な御協力を頂きました若山和男氏(東芝)、新垣実(浜松テレビ)氏、また装置の便宜をはかって頂きました画像電子装置研究室、超高周波研究室の方々に深く感謝致します。測定装置を心良く使用させて頂きました電子物理研究室、電子計測研究室、またAES測定に多大の援助をしていただきました原勝男氏(浜松テレビ)に深く感謝致します。イオンビーム測定装置の製作には松田肇氏、NEA活性化の実験には松本研二氏の御協力を頂きました。ガラス工作室の御協力に感謝致します。

付録A. 7056ガラス/SiO₂/GaAs 透過型 光電面の試作

A - 1 はじめに

透過型光電面を得る簡便な方法の1つとして市販のGaAs単結晶を化学エッチング等で薄膜化することが考えられる。この場合に重要なことは、(1) GaAs膜の取扱い上の保護機能をもつ構造 (2) GaAs平面に対し一様でかつ深さ方向に対し精度の高いエッチング速度制御が可能なエッチング法の採用、の2点である。

オ1点に関してはGaAs結晶の周辺部分の縁を残し中央領域のみを薄膜化することが考えられるが、薄膜領域の面積が大きくなるにつれ中央領域のボウイングが顕著になり好ましくない。薄膜領域全体を保持するうえで、光学的、熱的、機械的特性の整合した透明基板との融着が可能であればそのような透明基板の使用が望ましい。その条件を満たす材料の1つに CORNING 7056 GLASSがある。

オ2点に関しては、GaAsの場合有効な化学エッチング液の種類は限られており、それぞれが異なる性質をもつため、要求されるような性能をもった混合比、エッチング方法を選択することになる。エッチング速度の制

御としては電解エッチング法が最も優れており、両者を併用するのが望ましい。

A. 2 7056 ガラス/GaAs 結晶の熱圧着

A.2.1. 7056 ガラス

7056 は CORNING 社で製造した硼硅酸系ガラスのコード番号であり。その光学的・物理的性質を下に示す。

組成 (Wt %)

SiO_2 (68) , B_2O_3 (19) , Al_2O_3 (3.1)
 Li_2O (0.8) , K_2O (0.2)

熱的性質

軟化点 (Softening Point, $10^{7.6}$ poises) 718°C

(Littleton の軟化点ともいい規定の形状、加熱条件下で規定の自重引伸し速度を示す温度)

変形点 (Deformation Point, 10^{11} poises)

(転移点を越えて異常膨張を示した後、膨張の伸びを示さない点で自重により変形が始まる温度)

徐冷点 (Annealing Point, 10^{13} poises) 512°C

(転移点を越えて異常膨張を開始する温度)

転移点 (Transformation Point,)
(異常膨張の変異点, T_g)

歪点 (Strain Point,) 472℃
(応力の緩和がなくなる温度)

熱膨張係数 (Thermal expansion) $51.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$
(0—300℃)

光学定数 (Index of Refraction) $N = 1.487$
($\lambda = 589.3 \text{ nm}$)

光透過率 90%
(350—2000 nm)

GaAs との熱圧着は, 10^{10} P の粘度状態にある 7056 ガラス
と GaAs の圧着面が鏡面平坦の状態では界面相互拡散と分子
間引力により固着することを利用する。

A.2.2. 熱圧着プロセス

(a) GaAs 結晶は市販の Zn 添加, $n_p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 160 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\text{E.P.D} \approx 7100 \text{ cm}^{-2}$ 品質のものを用いた。

$5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ に切断し, 片面を #3000, $1 \mu\text{m}$ 粒径アルミナ研磨剤でそれぞれ機械的研磨を行い, INSEC (NaOCl 系) で機械的・化学的研磨を行ない鏡面仕上げをする。更に最終仕上げとして $3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ エッチングを行う。

う。

(b) 7056 ガラスとの接着面は機械的損傷を受けやすいので SiO_2 膜をコートする必要がある。 SiO_2 膜は高周波スパッタリング法でコートする。スパッタリング装置系内を 5×10^{-6} Torr の真空度まで排気後、酸素を導入し酸素がス流入量を真空度が $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr になるように調整し、拡散ポンプ主バルブを調整しながら $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr で SiO_2 スパッタリングを行なう。スパッタ膜の成長速度は、加速電圧 1 kV, 供給電力 120W (H) - 50W (B) 条件で約 300 \AA/hr であり、8 時間で 2500 \AA 程度の膜厚を得る。

SiO_2 膜の役割はガラス接着時の GaAs 面の保護の他に反射防止機能があるが、GaAs の屈折率が $3.6 \sim 4.6$ であるのに対し、7056 の屈折率が 1.49 であるため SiO_2 の 1.46 では十分な反射防止効果は期待できない。

(c) 7056 ガラスは $125 \phi \times 10 \text{ mm}$ の円板を $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ に切断し #3000, $1 \mu\text{m}$ 粒径のアルミナ研磨で面を鏡面にして用いた。研磨剤がガラス面に残留していると接着後粒状の泡が界面で発生する場合があります、超音波洗滌で完全に残留物を除去する必要がある。

(d) 7056 ガラスと GaAs 結晶との熱圧着のための試作治具を Fig. A.1 に示す。材料は圧着板、ネジ部ともにカーボンである。 SiO_2 スパッタ膜面と 7056 ガラスを合わせ圧着板ではさみ両面が一樣に合うように界面のすき

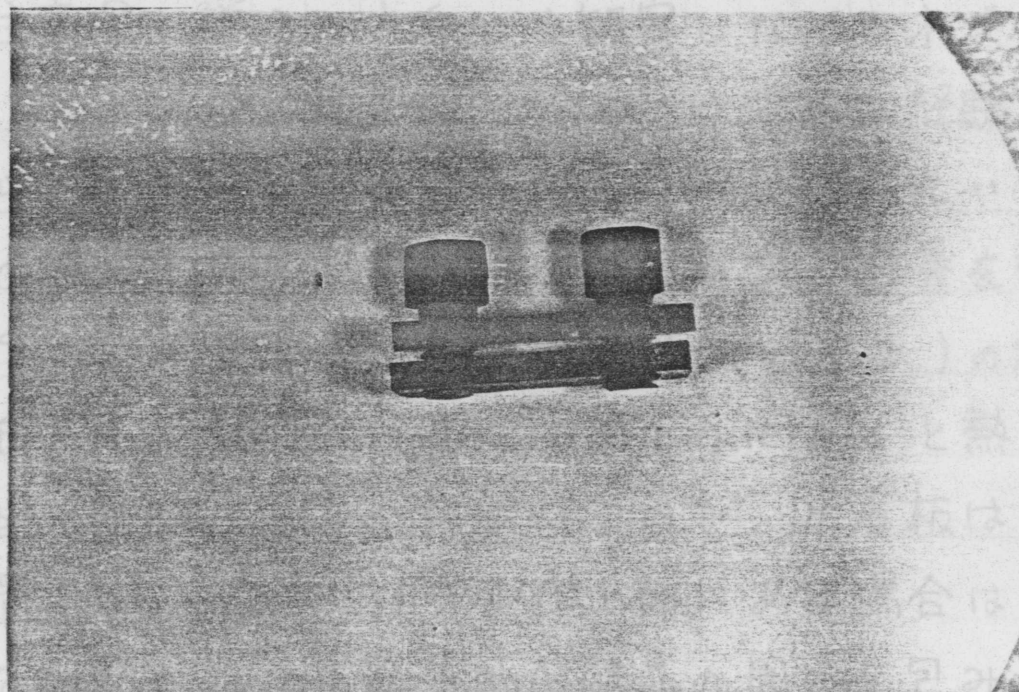


Fig. A-1 熱圧着治具

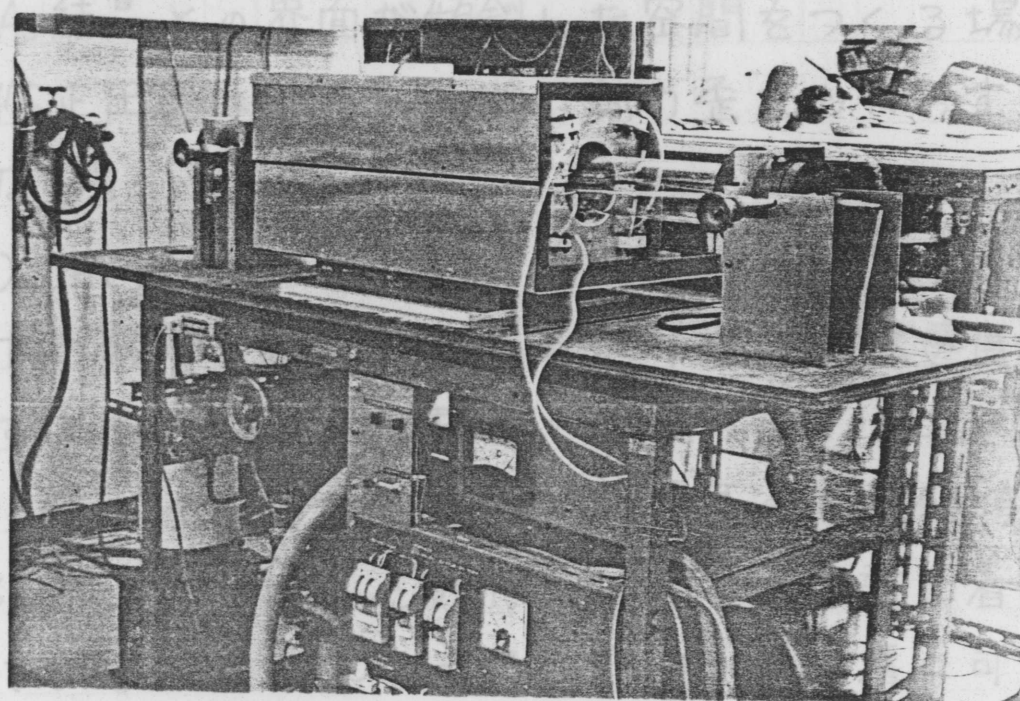


Fig. A-2 熱圧着真空装置

間を注意深く様々な方向から観察しながらネジ部を操作する。この場合の圧着板の締めつけ強度は経験的だものに頼らざるを得ないが、界面の接触状態が良い場合はほとんど締めつける必要はない。圧着後、治具を熱圧着用に試作した真空排気・加熱装置 (Fig. A.2) の炉に入れる。治具を圧着板が垂直になるように置くと熱圧着後圧着板間の試料が治具から離れるので、圧着板は水平方向に設置する。7056 ガラスが上部にある場合は変形点を越えて加熱された状態で GaAs 結晶の周辺を包み込むようになり、接着界面の接触状態がいくらか悪くとも全体的に一様な融着が可能である。7056 ガラスが下部にある場合は、圧着板圧力の不均一性の影響があらわれ易く部分的な融着状態になり易い。融着状態が悪く 7056 ガラスと GaAs 結晶との界面が傾斜した空間をつくる場合は、再度の修正圧着は GaAs への強い応力歪をもたらすため好ましくない。

(c) Fig. A.3 に示す熱圧着プロセスについて説明する。熱応力の影響を緩和するために昇温・降温速度は $\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ にしてある。約 2 時間程度で室温から 600°C まで昇温する。 600°C の温度は GaAs の解離温度の下限領域であり、7056 ガラスの変形点と軟化点の間にあり熱圧着が可能な領域である。 $550\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で熱圧着は可能であるが、低温領域は歩留りの点で好ましくなく避けることにした。熱圧着時間も $30\sim 60$ 分の範囲で試みたが、60分

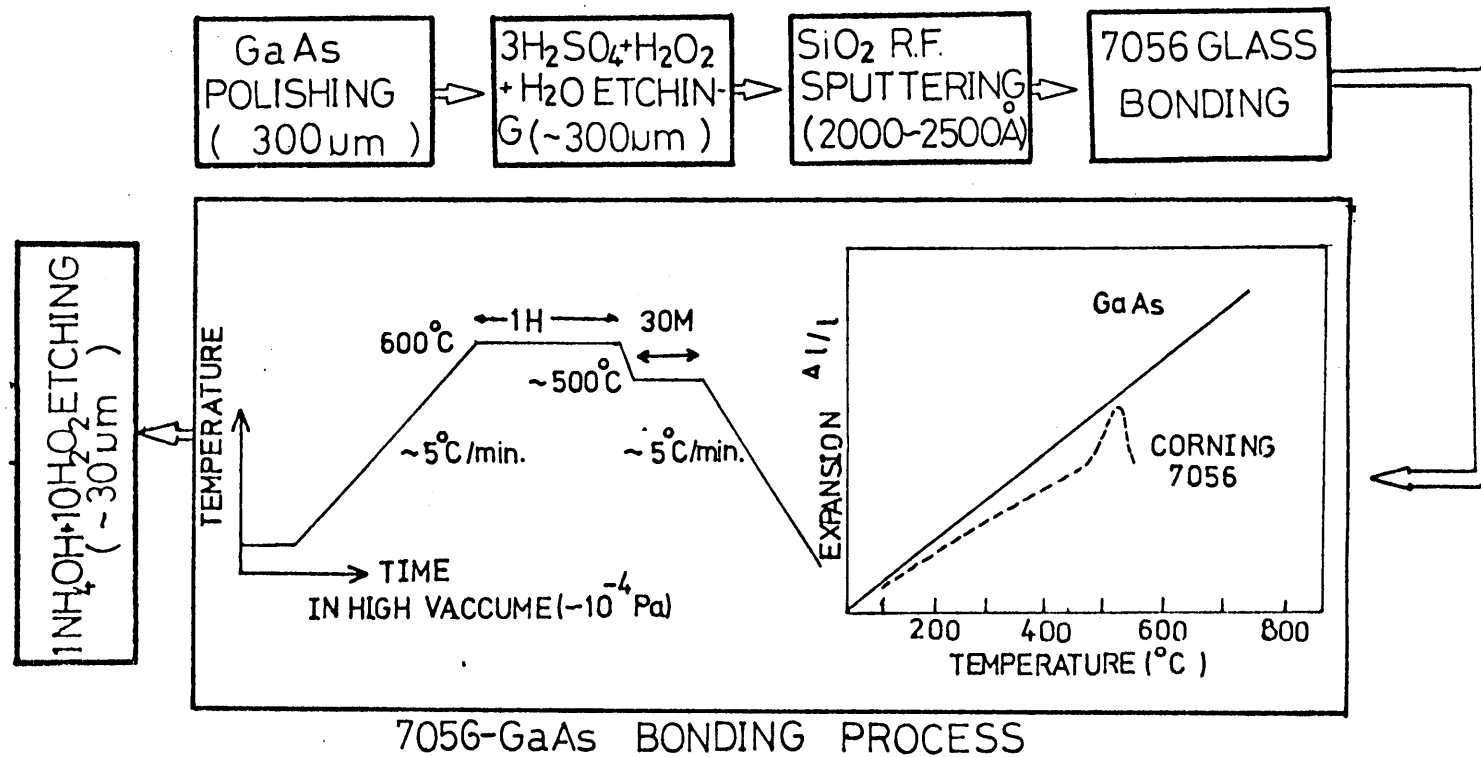


Fig. A.3. 7056/GaAs 熱圧着プロセス

程度で熱圧着が確実にできた。降温過程ではGaAsと7056ガラスとの熱膨張係数差による応力が発生し易い。変形点から応力の立ち上りが開始する。徐冷点-転移点領域にある500℃の温度で約30分間 $\alpha = -1V$ し残留応力を緩和した。歪点472℃以下になるともはや応力の緩和はなく、固着後のGaAs結晶と7056ガラスとの熱膨張係数差による応力は室温まで累積していく。従って残留応力による結晶への影響を緩和するために $\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度でゆるやかに降温冷却した。

A.3 電気的・化学的エッチング法による GaAs結晶の薄膜化

A.3.1 化学エッチング

接着を完了した7056/ SiO_2 /GaAs試料を $1\text{NH}_4\text{OH} + 10\text{H}_2\text{O}_2$ エッチング液に浸しGaAs層を薄くする。エッチング液中で試料のGaAs面を水平に置く場合に比較し、傾斜させて置く方がエッチング速度を速くすることができた。これはGaAs面を傾斜させると $1\text{NH}_4\text{OH} + 10\text{H}_2\text{O}_2$ エッチング液中で発生する気泡の上昇により生じる対流の効果であり、拡散律速側から反応律速側へエッチングが進行するためで 25°C の室温で $5 \sim 6 \mu\text{m}/\text{min}$ のエッチング速度となった。スライドガラス上にエレクトロニックス

で固定し、ビーカー中で傾斜させると Fig. A.4 で見られるように GaAs 結晶の上部方向のエッチングが進行が速かった。このため一定時間ごとに 90 度づつスライドガラスを回転させた。40~50 分程度のエッチングで GaAs 結晶膜を約 30 μm 程度の厚さまで薄くすることができる。

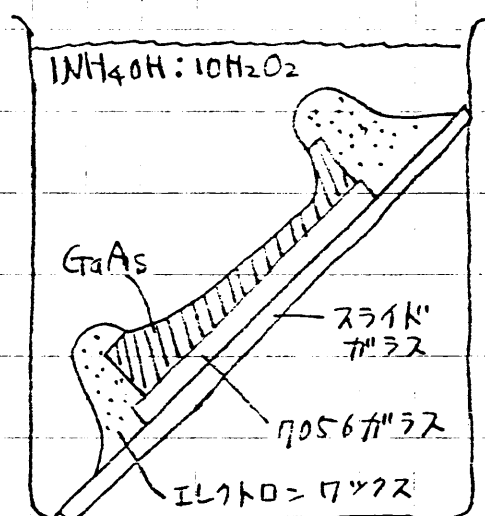


Fig. A.4

A.3.2

ジェット電解エッチング

30 μm 程度の膜厚を有する GaAs を更に薄くするには、通常の化学エッチング法では制御性が悪く適当ではない。

ここでは 10% NaOH 液を用い膜厚測定を行いながら電解エッチングを試みた。電解エッチングは電圧-電流特性曲線上のある領域で独特の性質を示す。この性質は電解エッチングが結晶表面の酸化-不働態化と電解イオン流体膜との相互作用という機構に支配されているために生じたものであり、試料表面の凹凸を滑らかにすることができるとを示唆している。実際に攪拌やバブリングエッチングにより電解機構を制御して平坦なエッチングを進行させることが行なわれている。また電圧サイクル制御により酸化-不働態化サイクルを促進することによって試料の

厚さと同じ程度の凹凸を平滑化することもできる。また電解液をジェット状に試料面に噴出せば任意の部分のエッチングを制御できる。今回用いた全体のシステムを Fig. A-5 に示す。10% NaOH 液をポリエチレン洗滌瓶に入れ、ジェット噴出口から 0.2 mm 中の電極線を出す。ジェット液は電極線に沿って噴出し、0.5 mm ~ 1 mm の流径を有するジェット流となる。電極線は C-A 熱電対線 (Ni: 90 ~ 94%) を利用した。GaAs 側の陽極電極は同様の材質であり、その電極線を結晶の縁に Ag プーストで接着した。

エッチング中の GaAs 膜厚モニターはモノクロメーターからのチョッピングされた単色光をフィルタ、集束レンズを通して GaAs 試料に入射し、透過光を光電管 (P-1) で検出して行なう。検出光はチョリパーとの同期をロックインアンプでとることにより微弱な信号でも測定できる。入射光 I_0 と透過光 I の比は

$$\frac{I}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (A-1)$$

R : 試料反射率, α : 吸収係数, x : 膜厚

で表わされるため、 R と α が既知であれば x が求まる。エッチング中の気泡の変化や表面状態の変化のため R の正確な値は得られない場合が多いが、モノクロメーターからの入射光波長を変えて求められる式

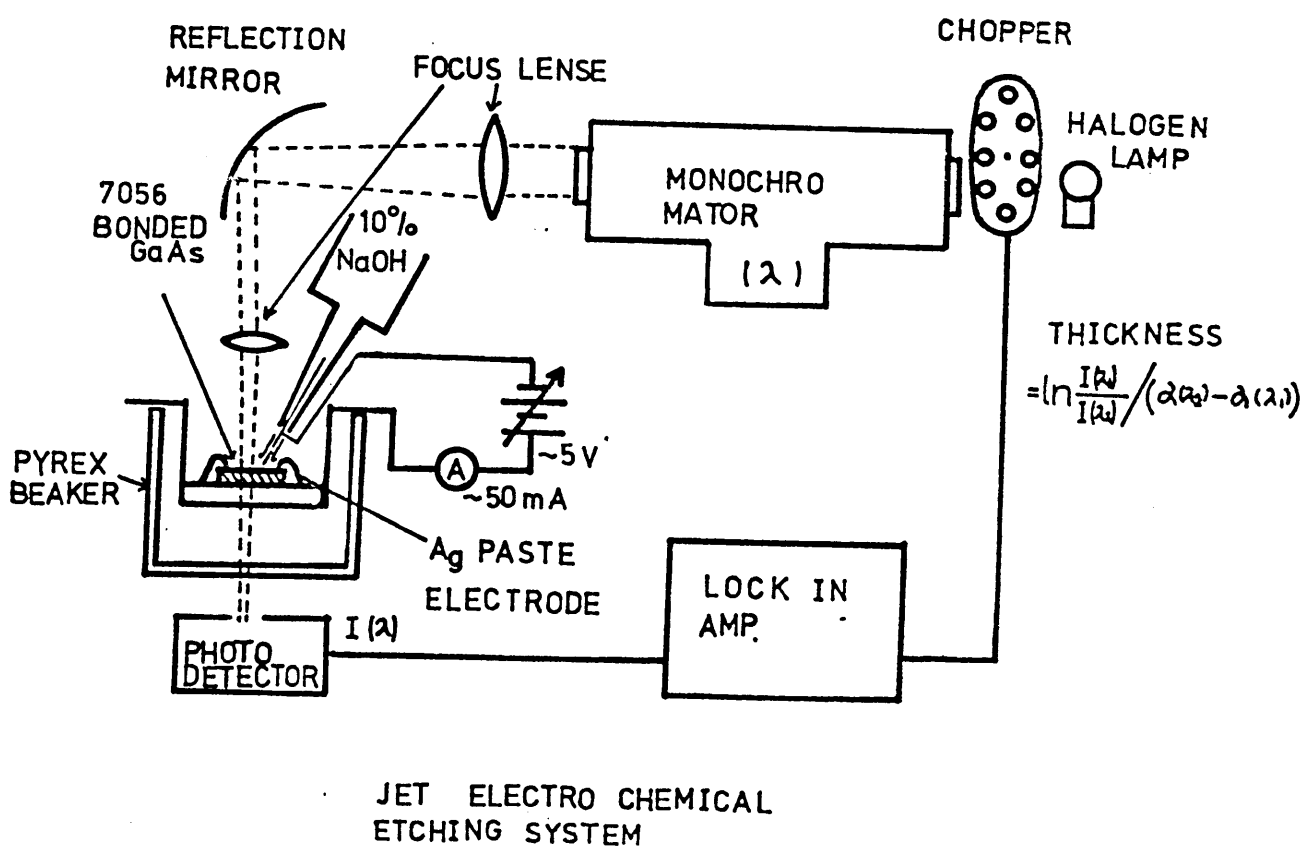


Fig. A-5. ジェット電解エッチングシステム

$$x = \ln \frac{I(h\nu_1)}{I(h\nu_2)} / [-\alpha(h\nu_1) + \alpha(h\nu_2)] \quad (A-2)$$

を用いれば、 R の値が未知であつても透過光強度のみで膜厚を示すことができる。バルクの吸収係数を用いて 8868 \AA と 8621 \AA の入射光波長で測定すると、膜厚が $5 \mu\text{m}$ の場合には $I(h\nu_1)/I(h\nu_2) = 43$ でありロックインアンプで容易に求めることができる。 I の変化は指数関数的に上昇するため膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上になると測定が困難となる。

10% NaOH 側を負に GaAs 側を正に約 5 V でバイアスし、 $\sim 50 \text{ mA}$ 程度のイオン電流の電解条件下で所要の透過光強度を得るまでエッチング速度を制御する。この方法で GaAs 結晶の $3 \times 3 \text{ mm}$ 領域で再現性よく得られる膜厚は $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であった。更に薄くしていくと GaAs の (100) 面エッチピットと思われる円型ピットあるいは気泡付着による影響などのために選択的にエッチングが進行し穴があくことがしばしば見られた。部分的に薄い円型領域を避けながら注意深く電解エッチを行うことにより $1.5 \mu\text{m}$ 膜厚の試料を 2 個作成することができた。

A.4 7056ガラス/SiO₂/GaAs 透過型光電面 光電子放出測定

A.4.1 量子効率測定

(a) 試料を透過型光電面測定用超高真空排気装置のタンタル製ホルダーにセットする。タングステン線のクリップでGaAsの縁(化学エッチング時に1mm程度周辺部分を残してある)を押えてオーミック電極をとる。系内を 10^{-9} ~ 10^{-10} Torrの圧力まで排気し、熱電子衝撃法によ、
て $\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でGaAsを加熱する。約 530°C で十数加熱しGaAs表面を清浄化した後、同様の速度で降温し室温まで冷却する。6000Å波長光をGaAs表面に入射し光電子放出電流をモニターしながらCsとO₂による表面
活性化を行なう。活性化プロセスをFig.A.6に示す。Csのみで活性化すると40分程度で光電流値は約半分程度に減少する。その後Csを供給しながら酸素を供給していくと光電流は上昇し、Csの供給を止めれば光電流の値は減少する。酸素の供給時間と間隔を調整しながら最高の光
電子電流が得られた段階で表面活性化を終了する。その後光電流は1時間以上安定であり、量子効率の測定ができるようになる。

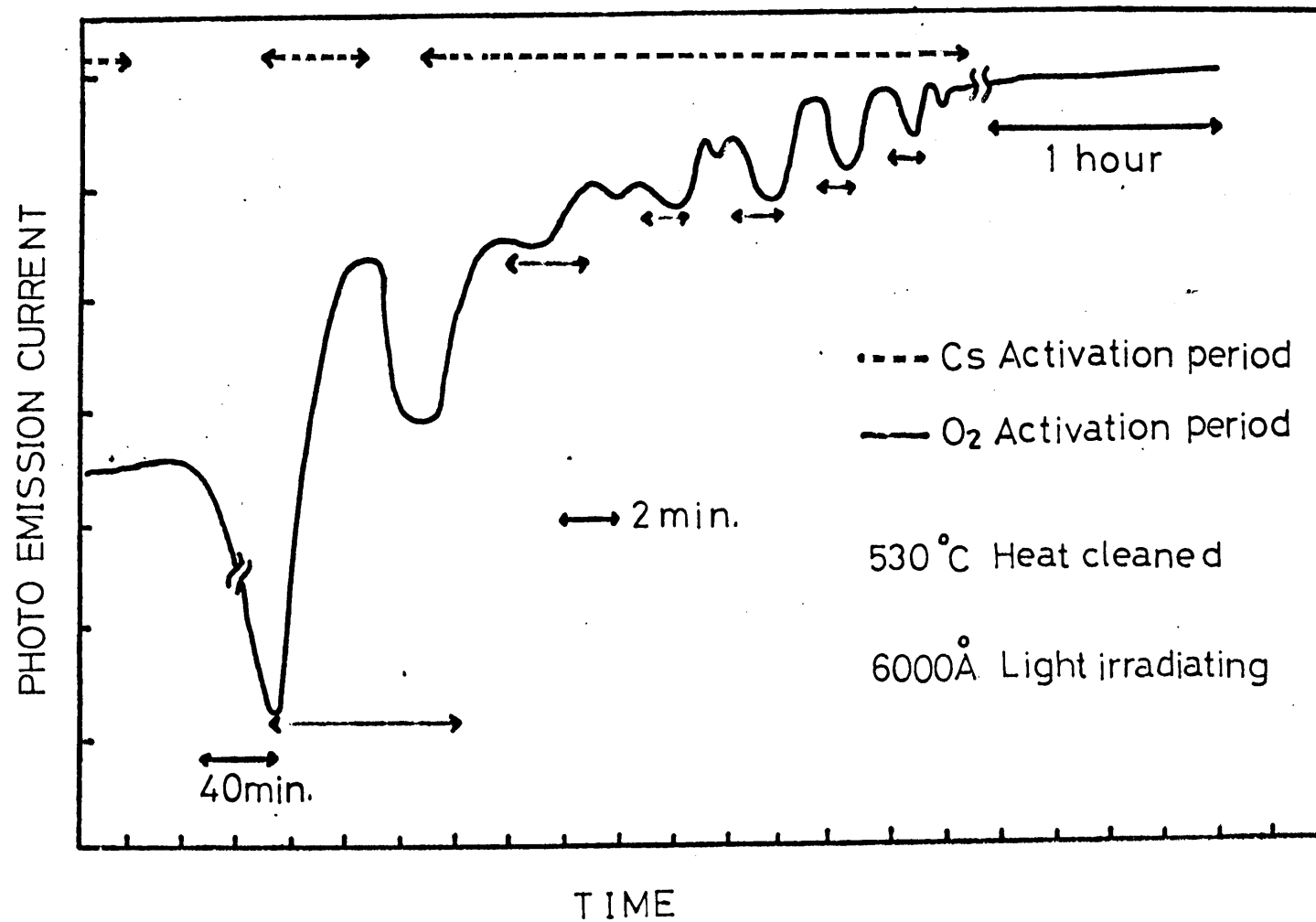


Fig. A.6. 三層性化プロセス

(b) GaAs膜厚が $\sim 3\mu\text{m}$ 程度の試料について、単色光の波長を変えて反射モードと透過モードで測定した外部量子効率(試料の反射係数と入射光窓の影響を較正しない条件下での効率)をFig. A.7に示す。

透過モードの量子効率は反射モードの場合よりも $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 程度低いがGaAsの基礎吸収端エネルギー $\sim 1.44\text{eV}$ から 3eV までの入射光エネルギーに対しほぼ一様な量子効率を示している。このプロファイルの解釈は以下のようを考えることができる。

(1) GaAsの膜厚は平均的な厚さであり、 $3 \times 3\text{mm}$ の光電面領域において膜厚の薄い領域と厚い領域が存在する。Fig. A.7で示した透過モード特性はGaAs膜厚の異なる場合の量子効率特性の重ね合わせである。(2) 少数キャリア拡散長以下程度のGaAs膜厚を有する領域のみが透過モード光電流に寄与できるが、反射モードの特性と比較して、そのような条件を満足する領域はかなり小さいと言える。(3) 透過モードの量子効率が 3eV の入射光エネルギー領域まで高い値を示していることから、数分の $1\mu\text{m}$ 程度の膜厚領域(おそらく円型ピットによる選択エッチング領域)が高エネルギー入射光領域特性を支配しており、少数キャリア拡散長程度(おそらく $1\mu\text{m}$ 程度)の膜厚領域が低エネルギー側の量子効率特性を支配していると考えられる。しかも量子効率の値からみて比較的厚い膜厚の領域の寄与は小さいと言える。

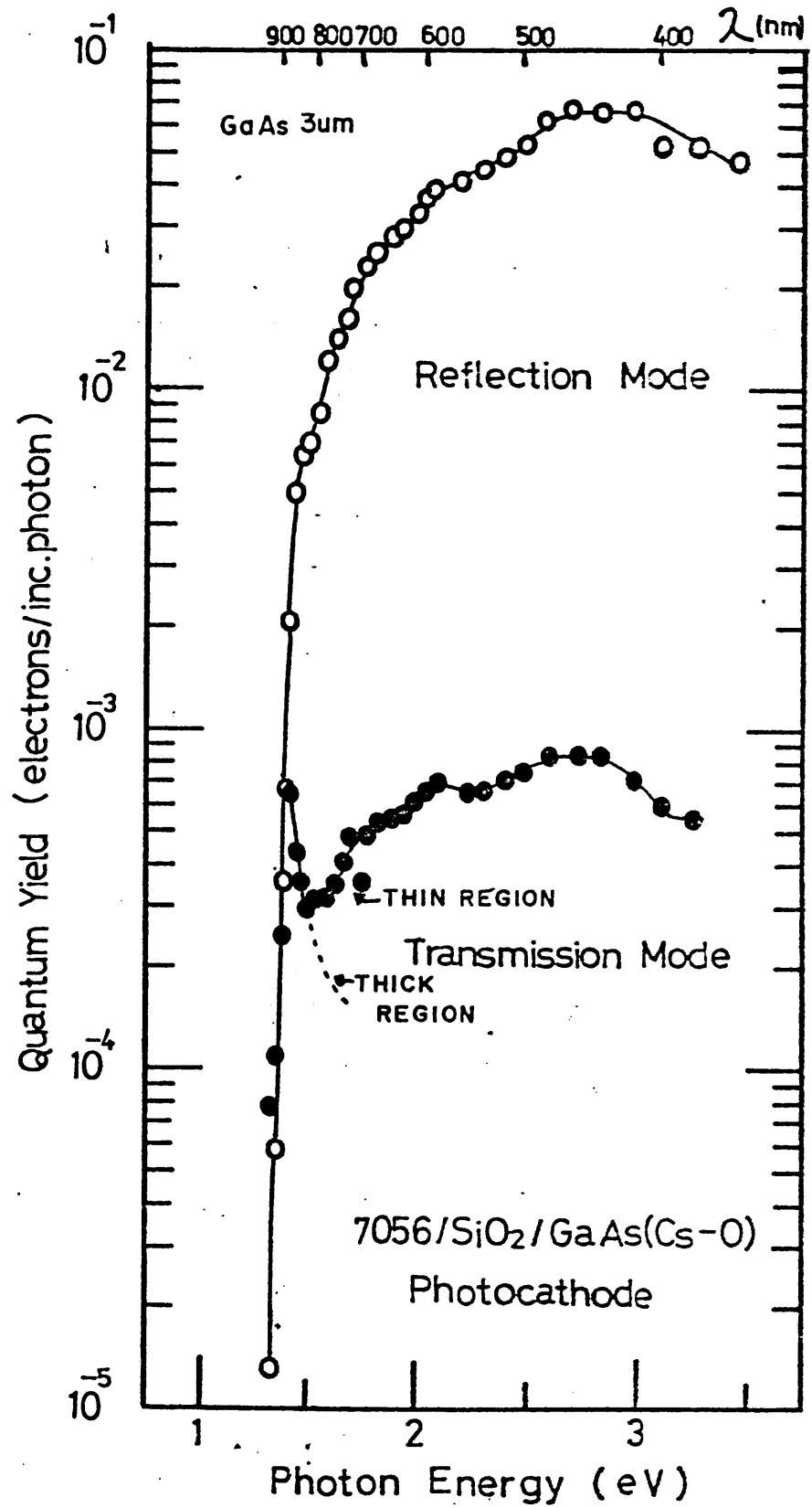


Fig. A.7. 7056/SiO₂/GaAs(3 μ m) 透過型
光電面量子効率

(c) GaAs結晶の膜厚が約 $1.5\mu\text{m}$ のものからの外部量子効率特性を Fig. A.8 に示す。Csのみによる活性化と $\text{Cs}+\text{O}_2$ による活性化の2つの条件で量子効率を測定した。透過モードの量子効率は $3\mu\text{m}$ 厚の GaAs の場合よりも高くなっており、依然 10^3 程度である。しかし長波長領域の入射光エネルギーに対する特性がより改善されており、より均一な膜厚が得られているといえる。高エネルギー側の量子効率が低くなっていることから (1) 極端に薄い領域は少ない、(2) GaAs 膜の内部応力歪みにより少数キャリア拡散長が減少、GaAs / Ga_2O_3 界面における再結合中心の増加、などが考えられる。透過モードにおいて Cs と $\text{Cs}+\text{O}_2$ の活性化による違いが低エネルギー側で顕著な変化を示し、高エネルギー側での変化はより小さいことから高エネルギー側の量子効率は $3\mu\text{m}$ GaAs の場合と同様に極めて薄い円形ピット領域からの特性が支配的であることを示している。そのような極めて薄い円形ピットの寄与は $3\mu\text{m}$ 厚 GaAs の場合と比較して、 $1.5\mu\text{m}$ 厚 GaAs の方が相対的に少ない。すなわち $1.5\mu\text{m}$ 程度まで薄くするには円形ピット密度が小さく、選択的なエッチング領域が少ない結晶やエッチング法を採用する必要があることを示している。

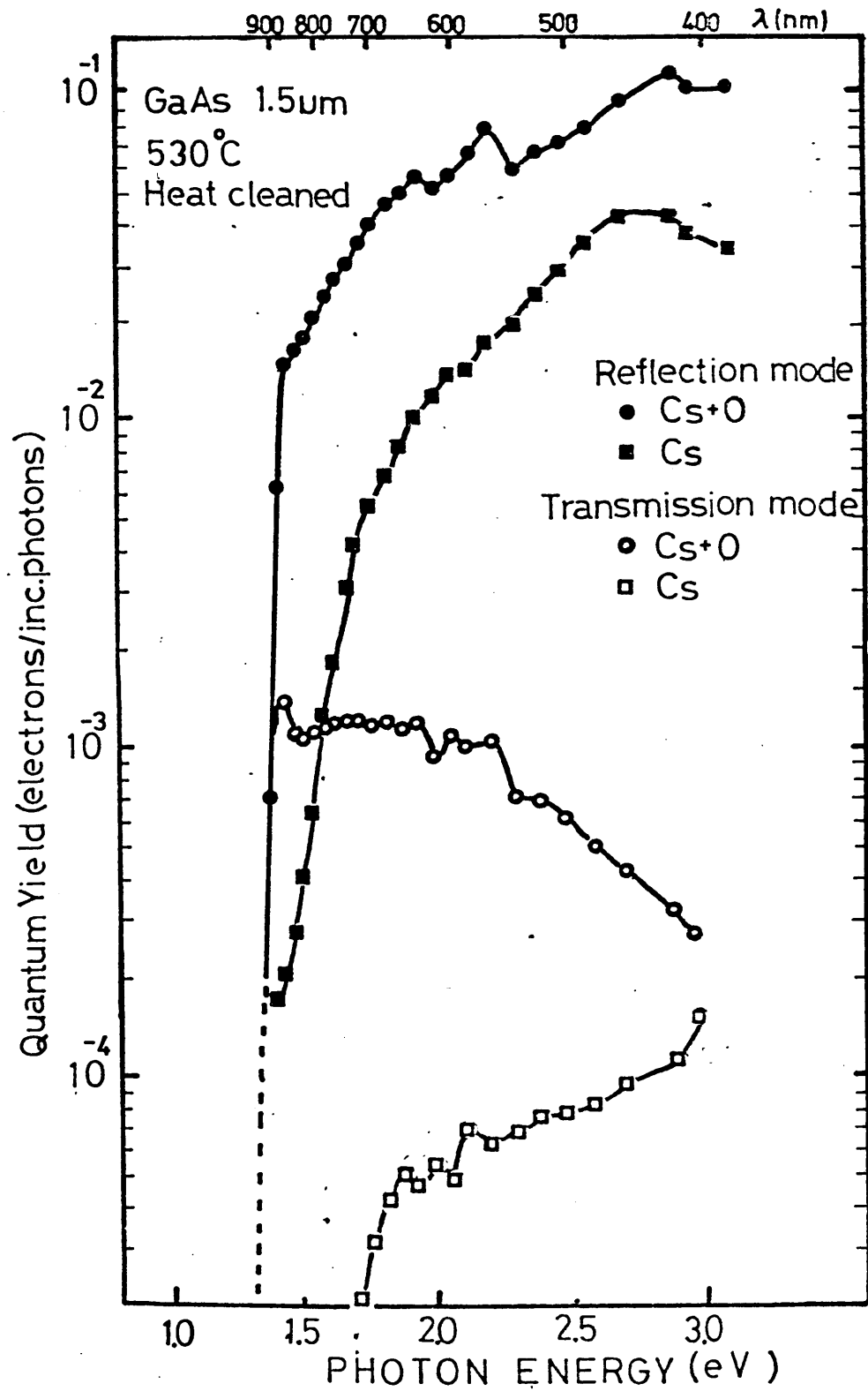


Fig. A. 8. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{GaAs}$ (1.5 μ m) 垂直型光電面
量子効率特性.

A-4-2. 光電子放出エネルギー分布

Fig. A.9 に $15\mu\text{m}$ GaAs からの光電子放出エネルギー分布を示す。(a) は反射モード, (b) は透過モードにおける光電子放出エネルギー分布である。反射モードにおいては入射光エネルギーが高くなるについで高エネルギーバンドの光電子放出強度が支配的になる。透過モードにおいては伝導帯に thermalize された光電子放出強度が比較的大きい。

透過モードにおいて高エネルギーバンドの影響もかなり大きいのは, GaAs 膜厚の薄い領域において光電子放出面近かくまで入射した高エネルギー領域の光による励起電子の寄与があるためと考えられる。量子効率の特性と同様に膜厚の不均一な GaAs 層からの放出電子エネルギー分布特性となっており。

コレクタ電圧の変化範囲がバンド帯エネルギー幅に比較し1桁程大きくなっている理由として(1) GaAs 表面の清浄化が 530°C と低い温度で行なわれているため表面酸化膜が十分除去されていない, (2) GaAs の電極接触抵抗がかなり高い, (3) 光電子放出電流の空間電荷制限領域での判定などが考えられるが, 明確な原因はつかめてない。

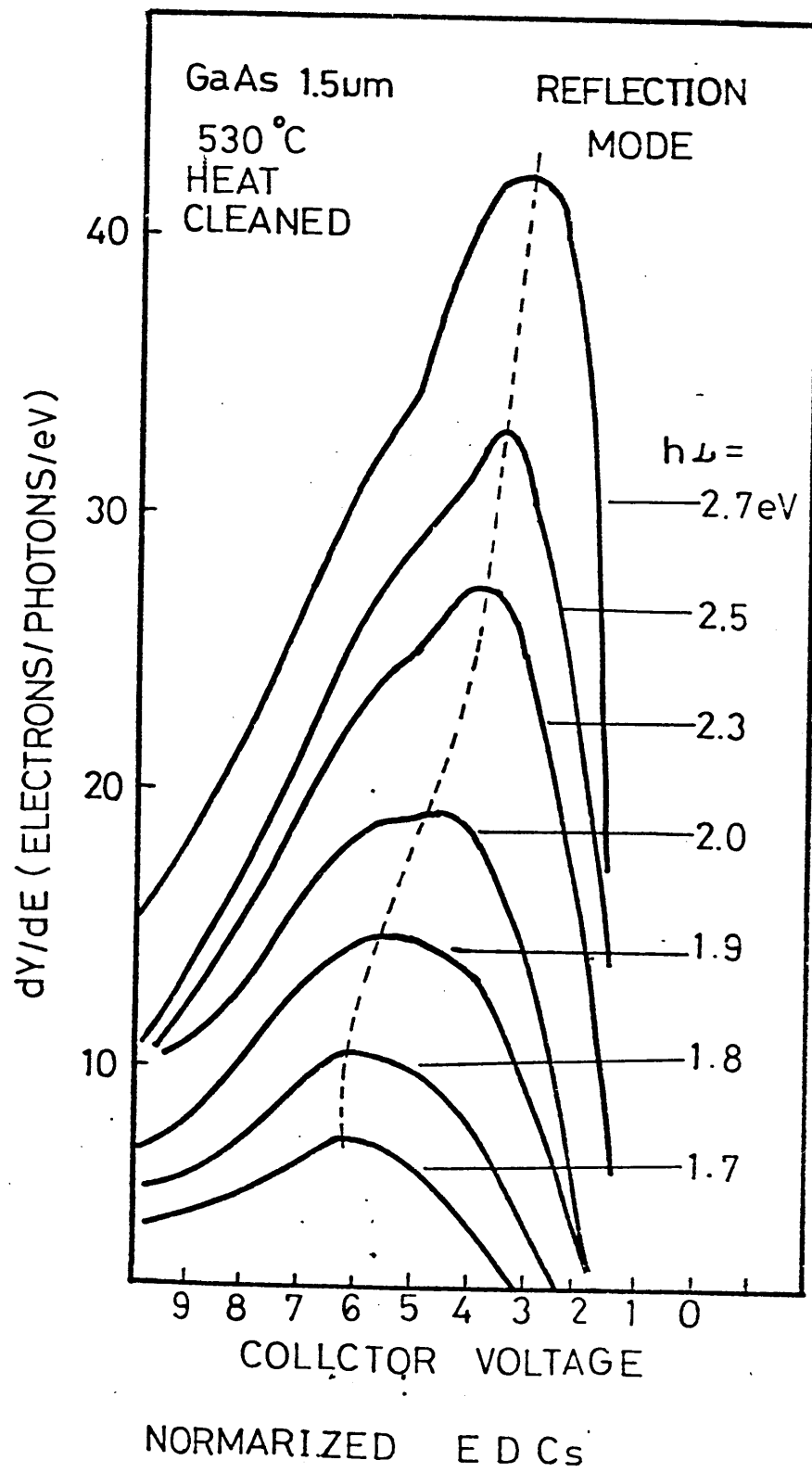


Fig. A.9. (a) 反射モードエネルギー分布

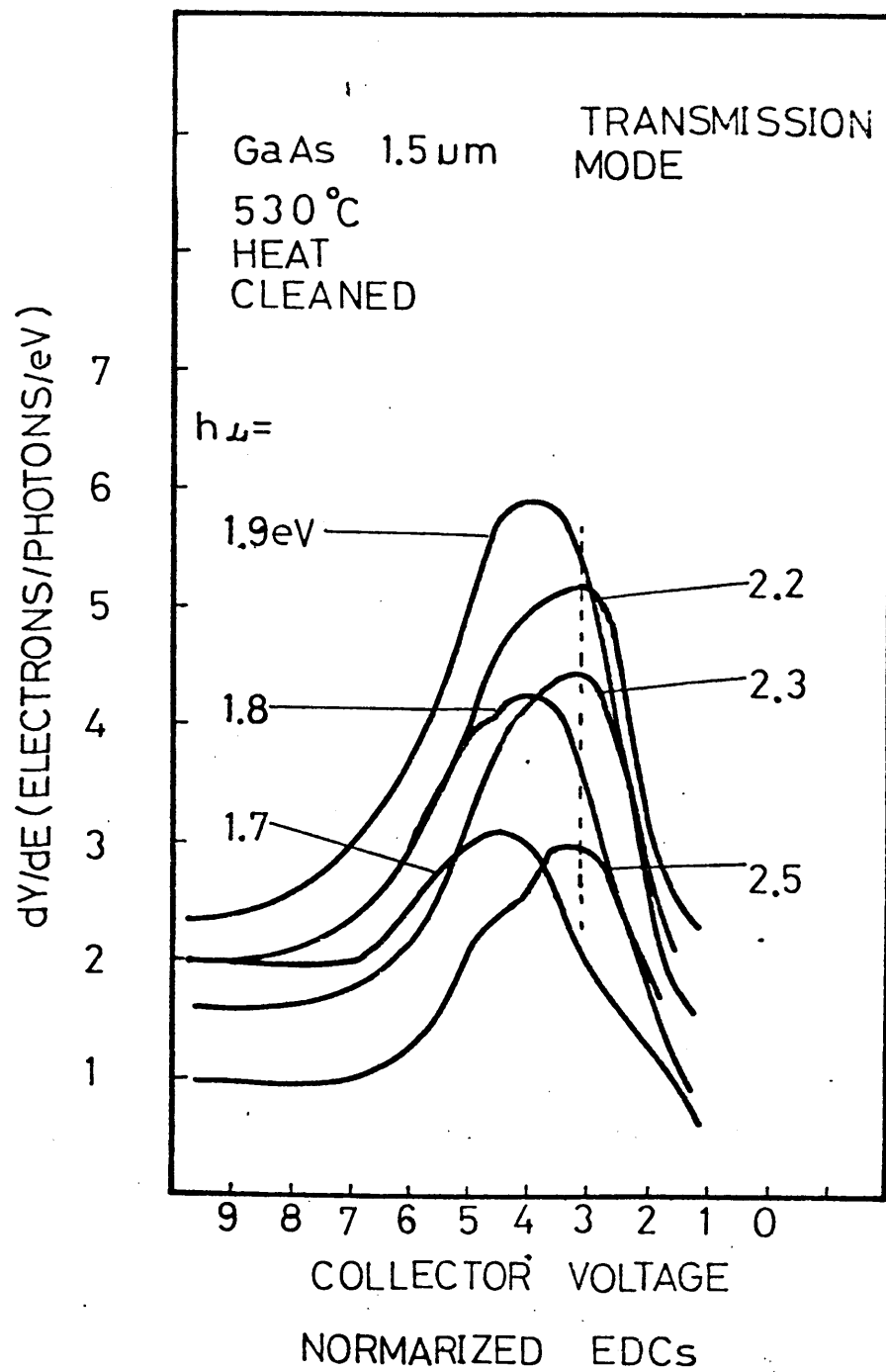


Fig. A.7
(b)

透過モードエネルギー分布

A.4.3.

まとめ

- (1) 速いエッチング速度を有する $1\text{NH}_4\text{OH}+10\text{H}_2\text{O}_2$ 化学エッチング法と制御性の優れたジエット NaOH 電解エッチング法の併用により、数 μm 膜厚の GaAs 透過型光電面の作成は可能である。
- (2) GaAs と CORNING 7056 ガラスの熱圧着法の技術を 7056 ガラスの熱的性質を分析することにより確立することができた。
- (3) 7056 ガラス / SiO_2 / GaAs 透過型光電面の量子効率率は、反射モードより数十分の 1 程度の値を示した。

問題点と今後の方向

- (1) 化学エッチング法、電解エッチング法ともに均一平坦性という点ではまだ再現性が悪い。その原因は
- (A) 機械的研磨を行った段階で GaAs 結晶の膜厚平行度が完全でない。
- (B) $1\text{NH}_4\text{OH}+10\text{H}_2\text{O}_2$ 系は、エッチング速度は速いが拡散律速系であるため、エッチング条件により GaAs 試料の縁あるいは中央部が選択的にエッチングされたりする。
- (C) GaAs 結晶の転位、欠陥などがエッチング過程で

大きな影響を及ぼす。

などである。

その克服法としては、P-n 接合、GaAlAs/GaAs などの界面におけるエッチング・ストッピン現象やジェット流の当たる領域の厚さをモニターしながら二次元走査することなどを利用する方法が考えられる。

(2) 7056 がラス熱圧着の段階で GaAs 結晶に及ぼす応力欠陥生成についてのミクロな情報がほとんどなく今後 7056 がラス/GaAs 構造の研究において最も重要な課題となると言える。圧着の段階での力学的影響を少なくするにはスライドライPE の様な手法で溶融 7056 がラスを積み上げる方法が考えられる。

(3) 圧着治具はカーボンを用いたが、熱膨張係数が $56 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ のモリブデンも最適と考えられる。

(4) CORNING 7056 がラスの他に国産の GS-70L703 ソルダ- がラス (東芝) が市販されており軟化点が 703°C と低く熱膨張係数も $54 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と GaAs に近い。粉末ではあるが、使用法によつては優れた形状・材質である。France では陶磁器の釉薬 (うわぐすり) émail 1 を用いて研究をしており、がラス材料の研究も重要と考えられる。

A.5 付録 A の参考文献

- (1) B.D. Chase et al, J. Electrochem. Soc, Elec. Sci. Tech., 119 (3) 2310 (1972)
- (2) E.J. Thrush et al, J. phys, E. Sci. Inst., 11, 327 (1978)
- (3) E.S. Meieran, J. Appl. Phys., 36 (8) 2588 (1965)
- (4) L. Hollan et al, J. Electro. Soc. S-S-S-T, 126, (5) 855 (1979)
- (5) C. Prigent et al, ACTA Electronica, 20, 4, 333 (1977)

本論文に関する研究発表

論文発表

1. 分子線源の設計条件について (マルチホールオリフィス分子線源の試作)

知念幸勇, 新垣実, 宮尾正大, 萩野実

静岡大学大学院電子科学研究科報告, 第1号(1980)

PP.15-24

2. GaAs Transmission Photocathode Grown by MBE

K. Chinen, M. Niigaki, M. Miyao and M. Hagino

J. J. Appl. Phys. Vol.19, No.11, (1980), L703-L706.

学会発表

1. 7056ガラス/SiO₂/GaAs 透過型光電子放出面

知念幸勇, 栗野春之, 宮尾正大, 萩野実

第40回応用物理学会学術講演会予講集, 30p-Q-11(1979)

2. マルチホールオリフィスからの分子線空間分布

新垣実, 知念幸勇, 宮尾正大, 萩野実

第40回応用物理学会学術講演会予講集, 4a-P-1(1979)

3. 分子線エピタキシー法によるNEA透過型
光電子放出素子

知念幸勇, 新垣実, 宮尾正大, 萩野実

テレビジョン学会全国大会予講集, 3-6 (1980)

4. MBEのNEA透過型光電面への応用

知念幸勇, 新垣実, 宮尾正大, 萩野実

才41回応用物理学会学術講演会予講集, 19a-C-11(1980)

5. 負の電子親和力状態GaAs光電面の温度特性

知念幸勇, 宮尾正大, 松本研二, 萩野実

才41回応用物理学会学術講演会予講集, 19p-X-4(1980)

6. MBE GaAs光電面光電子放出“どの場”測定

知念幸勇, 新垣実, 宮尾正大, 萩野実

才28回応用物理学関係連合会講演会予講集, 29a-F-5
(1981)