
第5章 InP系埋込型レーザにおけるドライエッチング加工表面の評価

InP系埋込型レーザにおけるメサストライプの加工にドライエッチングを用いる場合、試料表面に誘起されるダメージ層がレーザ動作時のリーク電流を増加させレーザ特性を劣化させるので問題となっていた。そこで、レーザ特性を向上させるためには、RIEにより誘起されるダメージ層を評価することが重要となっていた。

本章では、炭化水素系ガスを用いたRIEによるInP表面ダメージ層について検討した。5.1節では、レーザ動作時のリーク電流の主要因となるメサストライプ側壁におけるダメージ層について検討を行い、新しい評価法を提案するとともにメサ側壁へのn型のダメージ層の誘起を見出した。5.2節では(100)InPを用いてダメージ層について詳細な検討を行い、ダメージ層がリンの脱離により生じるIn過剰欠陥に起因することを考察した。5.3節では、RIEにより誘起された欠陥の評価を行い、ショットキー特性に影響（ドリフト現象）を与える残留欠陥を見出した。5.4節では、上述の結果を基にダメージ構造について検討した。

5.1 ドライエッチング加工メサ側壁のダメージ層の評価

光通信のInP系LDにおいて主に用いられている埋込型（BH）構造は、加工されたメサストライプ構造を電流狭窄層の成長で埋め込むことにより形成される。最近、エッチングの異方性を有し加工精度に優れることから、そのストライプの加工に反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching, RIE）が用いられるようになってきた。特に炭化水素系ガスであるメタン（ CH_4 ）またはエタン（ C_2H_6 ）を用いたRIEは腐食性が無く毒性も低いことから関心がもたれている[1-5]。しかし、エッチングに用いるプラズマ中のイオンの衝撃が試料表面にダメージ（欠陥や不純物）を与えるので問題となる。また、RIE時に酸化膜マスクに付着したポリマーを除去するために酸素プラズマ処理（アッシング）が必要となるので、表面酸化などの試料表面品質への影響も無視できない。

表面ダメージ層が再成長後に界面に残留して高い電気伝導度を有すると、LD動作時に駆動電流の1部が活性層を流れずに再成長界面を流れ（リーク電流）、しきい

値電流の増加、効率の低下、温度特性の劣化など LD 特性の劣化を招く。このとき、リーク電流はメサストライプ構造の側壁部を流れるので、その側壁のダメージ層の評価が重要となる。側壁のダメージ評価については、電気伝導性のチャネルを用いる手法[6-12]や pin フォトダイオードにおける暗電流を用いる手法[13]が報告された。これらの手法を用いる場合ダメージの程度は評価できたが、ダメージの電気的な性質や深さ方向分布に関する情報は十分に得られていなかった。また、側壁部にショットキー障壁を形成する手法[7]も報告されたが、側壁だけに電流を流すために複雑な素子構造を必要としていた。

本節では、5.1.1 節で簡単な素子構造を用いてメサ側壁のショットキー特性を抽出する評価法を提案する。5.1.2 節で実験に用いた試料について述べた後、5.1.3 節で評価結果を示し、メサ側壁におけるダメージ層構造とメサ側壁へのダメージ層が誘起される過程を検討する。

5.1.1 評価法の提案

評価に用いられた試料において、ショットキー障壁は図 5.1(a)に示すようにメサ構造の側壁と(100)面両面に形成される。この試料について順方向 I-V 測定を行うと、順方向電流 I_F はメサ側壁を流れる電流 I_{mesa} と(100)面を流れる電流 I_{100} からなるので、

$$I_F = I_{mesa} + I_{100} \quad (5.1)$$

そのとき、(100)面のショットキー障壁の幅 W を変化させると、 I_{mesa} が W に依存しないので I_{100} のみが W に比例する。そこで

$$I_F = I_{mesa} + J_{100} L W \quad (5.2)$$

ここで、 J_{100} は(100)面を流れる電流の密度、 L はショットキー障壁のストライプ方向

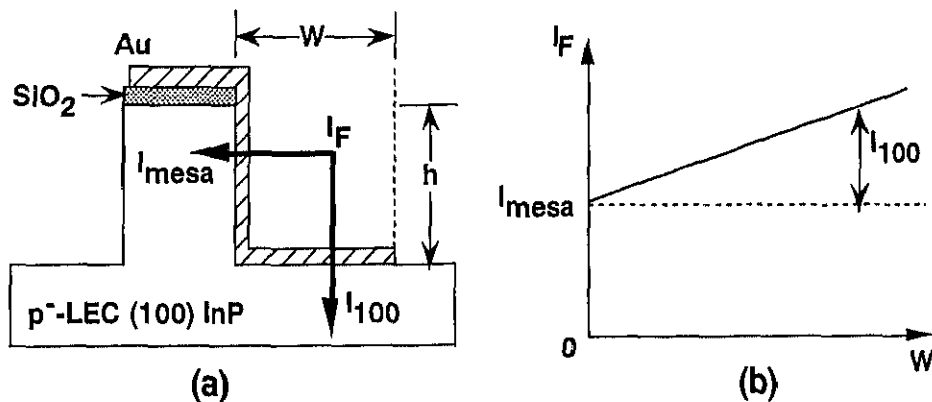


図 5. 1 評価法を説明するための図。(a)試料概略図、(b)評価のためのプロット

の長さである。式(5.2)において、 $W=0$ ののときに $I_F=I_{\text{mesa}}$ になるので、 W を x 軸、 I_F を y 軸にプロットすると、図 5.1 (b)に示すように、プロットの外層と y 軸の交点が I_{mesa} に相当する。

5.1.2 実験

5.1.1 節で提案した評価法を、 CH_4/H_2 -RIE により作製されたメサ構造の側壁におけるダメージ層の評価に適用した。評価に用いた試料は図 5.2 に示すように作製された。p 型 InP が n 型 InP より容易に良好なショットキー特性を得られるため、試料には Zn ドープ p 型 LEC InP ($p=2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$) を用いた。はじめに、図 5.2(a)に示すように、AuZnNi オーミックコンタクトを試料裏面に形成して、このコンタクト形成時の熱処理がダメージ層に影響を与えないようにした。試料表面には埋込型レーザにおけるストライプ方向である $\langle 011 \rangle$ 方向に SiO_2 ストライプマスクを形成した。次に、図 5.2(b)に示すように、 SiO_2 ストライプマスクを用いて CH_4/H_2 -RIE によりメサ構造を作製した。RIE は 20%の CH_4/H_2 を用いて 10Pa、200W で行われた。次に、RIE 時に試料表面に付着するポリマーを除去するために、アッシング（酸素プラ

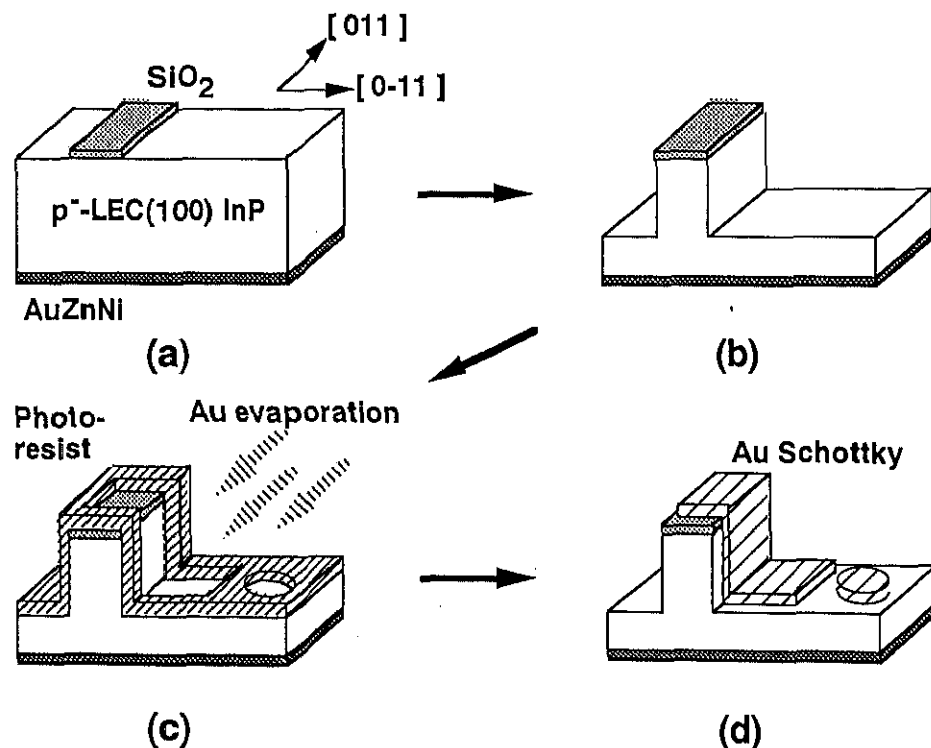


図 5. 2 試料作製プロセス：
 (a)裏面 AuZnNi オーミックコンタクトと表面 SiO_2 ストライプマスクの形成、
 (b)メサ構造の形成、(c)Au ショットキー障壁の形成。(d)測定用試料。

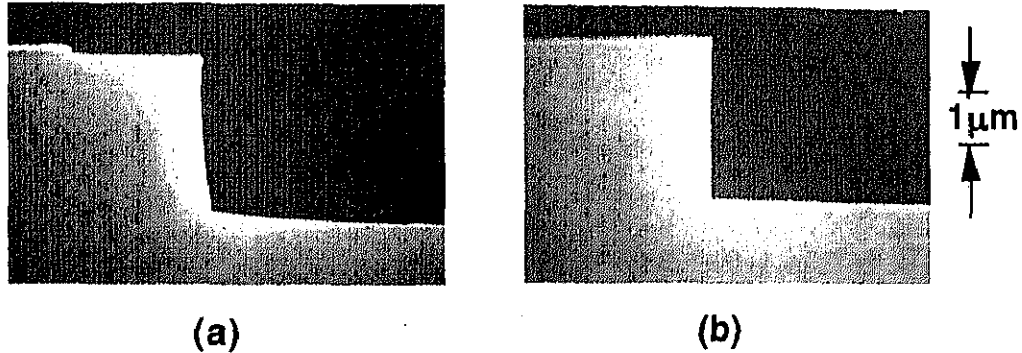


図 5. 3 メサストライプ構造の断面 SEM 写真。(a)RIE 試料、(b)WET 試料。

ズマ照射) と硫酸エッチングを行った。アッシングは 400W、270Pa、20 分間、硫酸エッチングは室温、1 分間で施された。このエッチング条件により試料表面から約 15nm 深さがエッチングされた (以降、RIE 試料とよぶ。)。また、RIE 試料と比較するために、メサ形成用ウエットエッチングにより作製したメサ構造も用意した。このウエットエッチングには塩酸と磷酸の混合液 (1:1) を用いた (以降、WET 試料とよぶ。)。図 5.3 に示すように、RIE 試料と WET 試料の断面 SEM 観察を行った結果、両者のメサ側壁形状に大きな相違がないことを確認した。最後に、図 5.2(c)に示すように、リフトオフ・プロセスにより Au ショットキー障壁をメサ側壁と(100)面両面に形成した。これらの試料について、メサ高さは $3\mu\text{m}$ 、(100)面上のショットキー障壁の幅は $1\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ まで変化させた。図 5.2(d)に作製された測定用試料を示す。ここで、メサ側壁と(100)面におけるダメージ層を比較するために、(100)面上のみに形成したショットキー障壁も用意した。

5.1.3 評価法の適用結果と考察

(a) $I_{\text{mesa}}-V$ 特性

5.1.1 節で述べた評価法を用いて、メサ側壁における順方向 I-V 特性 ($I_{\text{mesa}}-V$ 特性) を評価した。図 5.4 に RIE 試料について順方向電流の W 依存性をプロットした結果を示す。印加バイアスは 0.1 V である。このプロットの外挿と y 軸の交点より、順方向バイアスが 0.1V の時の I_{mesa} が 0.27nA であることがわかった。順方向バイアスを 0V から 0.2 V に変化させて I_{mesa} を測定することにより、図 5.5 の実線に示すように、メサ側壁の順方向 $I_{\text{mesa}}-V$ 特性が得られる。同様にして得られた WET 試料の $I_{\text{mesa}}-V$ 特性を図 5.5 の点線に示す。これらの指数関数的に変化する $I_{\text{mesa}}-V$ 特性から求まるショットキー障壁高さ ϕ は、RIE 試料について 0.72eV、WET 試料について 0.67eV である。このように、RIE により ϕ が増加することがわかった。5.2.2 節に

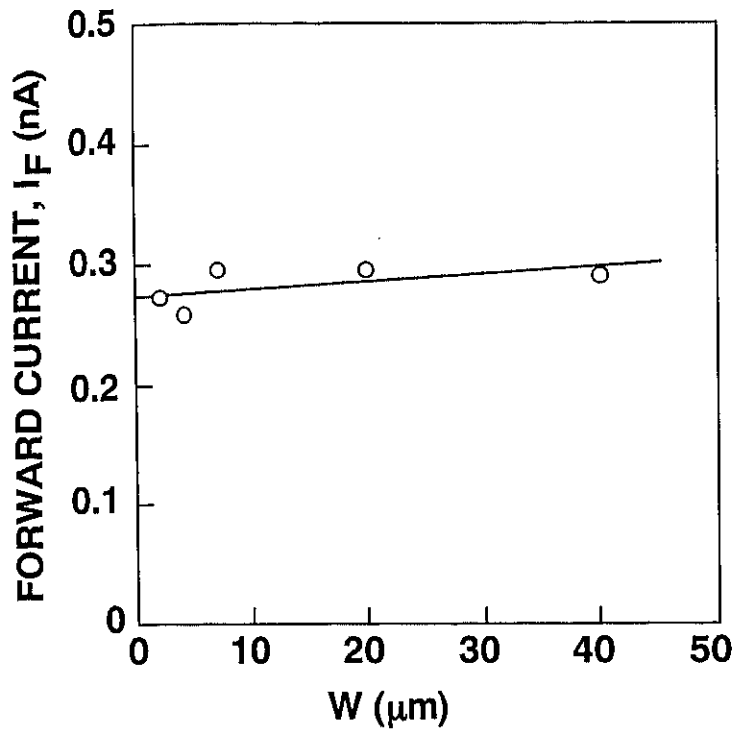


図 5. 4 実験的に得られた I_F vs W プロット (RIE 試料)

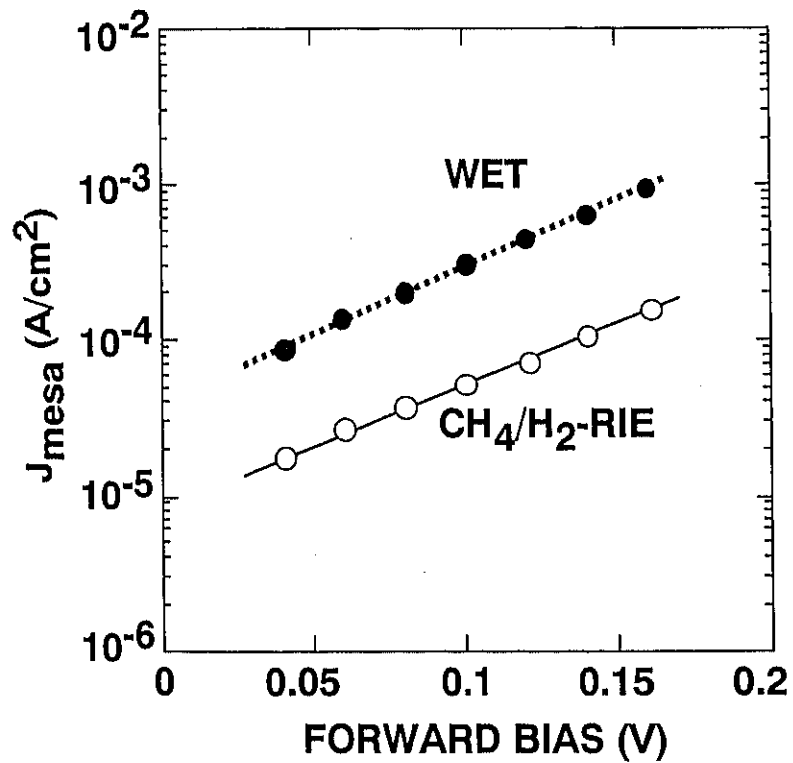


図 5. 5 メサ側壁の順方向 I_{mesa} - V 特性。
白丸と実線が RIE 試料、黒丸と点線が WET 試料を示す。

後述するように、RIE時のリンの表面脱離によりIn格子間原子やP空格子などのIn過剰欠陥が生じるものと考えられる[14, 15]。これらのIn過剰欠陥がn型を示すこと[16]から、高濃度n型表面層が ϕ を増加させる原因であると考えられる[17]。また、RIEプロセス中に混入する酸素や炭素などのn型不純物もその原因として考えられる。以上のように、 CH_4/H_2 -RIEによりメサ側壁にもダメージ層が誘起されることがわかった。

(b) ダメージ深さ

メサ側壁のダメージ深さを(100)面のそれと比較して評価するために、 ϕ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性を評価した。この評価のために、RIE、酸素プラズマ処理、硫酸エッチング後に、酸溶液により試料表面から7nmから40nmの深さまでエッチングした。これらの各試料表面にAuショットキー障壁を形成した。この場合の酸溶液エッチングは、硫酸、過酸化水素水、水を3:1:1の比で混合した溶液を用いて室温で行った。各試料について ϕ を評価した結果、図5.6に示すように、 $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性が得られる。ここで、 $\Delta\phi$ はRIE試

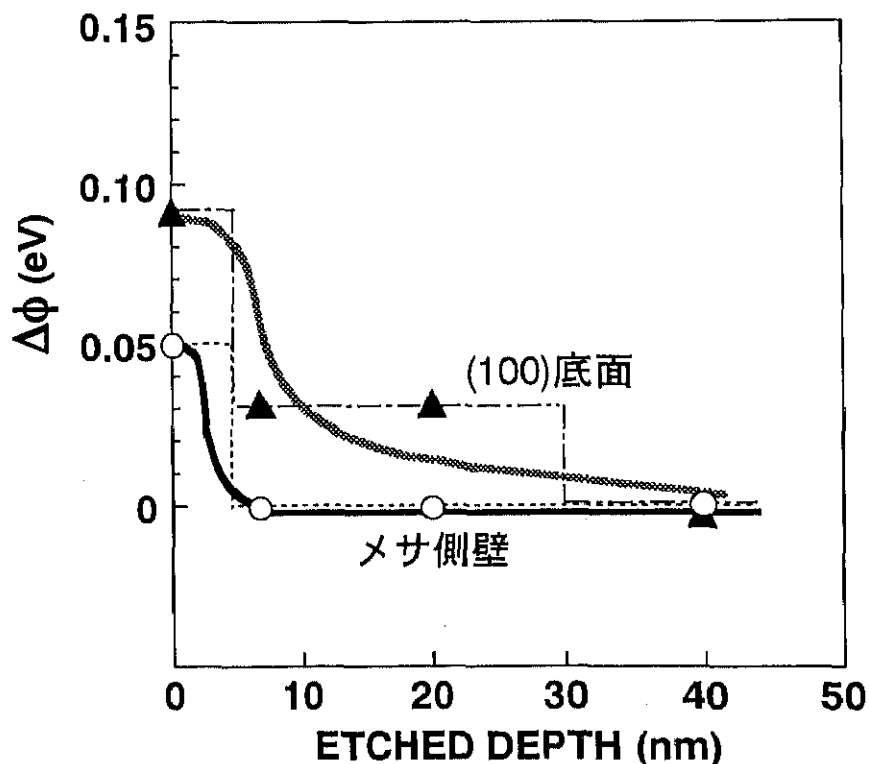


図5.6 RIE試料とWET試料の ϕ の差 $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性。ダメージによるドナー密度を概算する際に、メサ側壁における依存性(○、実線)は点線に示すステップにより近似された。また、(100)底面における依存性(▲、影線)は一点鎖線に示すステップにより近似された。

料と WET 試料の ϕ の差であり、ダメージの密度に関係する。

メサ側壁においては、酸溶液エッチングを施さない時（深さが零の時）には $\Delta\phi$ は 0.05eV である。7nm 深さを酸溶液によりエッチングすると、 $\Delta\phi$ は零になり RIE ダメージが検出されなくなる。一方、(100)面について酸溶液エッチング前の $\Delta\phi$ は 0.09eV である。7nm-20nm 程度の深さを酸溶液によりエッチングした時に $\Delta\phi$ は 0.03eV を示し、40nm 深さをエッチングすると零になる。これらの結果は、RIE→アッシング→硫酸エッチングを施した試料表面において、ダメージ層がメサ側壁では 7nm 深さまで、(100)面では 40nm 深さまで誘起されることを示す。

(c) ダメージによるドナー密度

上述した ϕ の変化からダメージにより導入される電氣的に活性なドナー密度の概算を試みた[17, 18]。図 5.6 に示すように、メサ側壁における $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性 (○、実線) を点線に示すように 1 ステップに近似する。前節で示したように n 型ダメージ層が表面近傍に局在するので、p 型層上に 1 ステップの n 型層があると仮定すると、表面近傍の空間電荷分布は図 5.7 に示すように考えられる。このとき、表面 n 型濃度 N_d と $\Delta\phi$ の関係は、

$$\Delta\phi = \epsilon_s \xi_m^2 / (2 q N_d) \quad (5.3)$$

である。ここで ξ_m は金属/半導体界面の最大電界強度であり、

$$\xi_m = q [N_d d_d - N_a (W - d_d)] \quad (5.4)$$

で表される。 d_d は n 型ダメージ層幅、 N_a は p キャリア濃度、 W は空乏幅である。ま

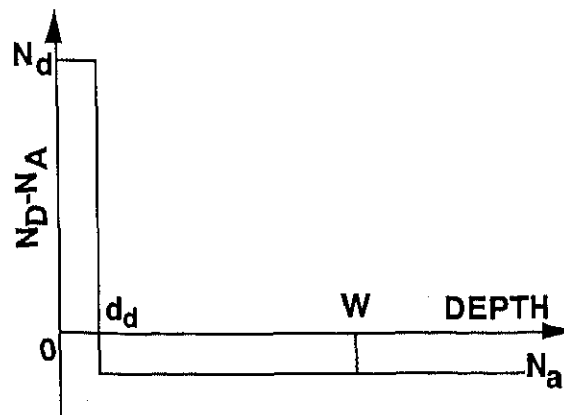


図 5.7 メサ側壁表面近傍における空間電荷分布の概略図 (1 ステップ近似)。

た、 q は素電荷、 ϵ_s は誘電率である[15]。式(5.3)と式(5.4)より、

$$N_d d_d^2 = \epsilon_s \Delta\phi / q + 2 d_d N_a (W - d_d) \quad (5.5)$$

が求まる。図 5.6 より $d_d < 7\text{nm}$ なので、 $d_d = 3\text{--}5\text{nm}$ 程度とする。式(5.5)を用いて、 $\Delta\phi = 0.05\text{eV}$ 、 $d_d = 3\text{--}5\text{nm}$ 、 $N_a = 2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 、 $W = 0.4\mu\text{m}$ より、 $N_d = 2\text{--}4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ が得られた。ここで、 N_a はメサ側壁と(100)面について同程度と仮定した。このとき、メサ側壁と(100)面における W の差は主に表面 n 型ダメージ層によるものと考えられる。後述するように、本実験の条件下で表面 n 型ダメージ層の影響により W は $0.4\text{--}0.5\mu\text{m}$ の範囲で変化する。しかしながら、この W の変化によって N_d の解析値は 10%以下の範囲で変化するにすぎない。このように、本実験の条件下において N_d を解析する上でメサ側壁と(100)面における W の差の影響は無視できる程度である。そこで、 W はメサ側壁と(100)面について同程度と仮定した。以上より、 N_a と W には $C\text{-}V$ 測定により(100)面について得られた値を用いた。ここで、水素パッシベーションにより、 N_a は未加工時の値($2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$)より $2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ に減少したものと考えられる。

一方、(100)面については、図 5.6 に示すように、 $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性 (\blacktriangle 、影線) を一点鎖線に示すように 2 ステップに近似する。そこで p 型層上に 2 ステップの n 型層があると仮定すると、表面近傍の空間電荷分布は図 5.8(a)に示すように考えられる。まず、図 5.8(b)に示すように $3\text{--}5\text{nm}$ (d_{d1}) から $20\text{--}40\text{nm}$ (d_{d2}) までの深さ領域について検討すると、 N_d と $\Delta\phi$ の関係は、

$$N_{d2} d_{d12}^2 = \epsilon_s \Delta\phi / q + 2 d_{d12} N_a (W - d_{d12}) \quad (5.6)$$

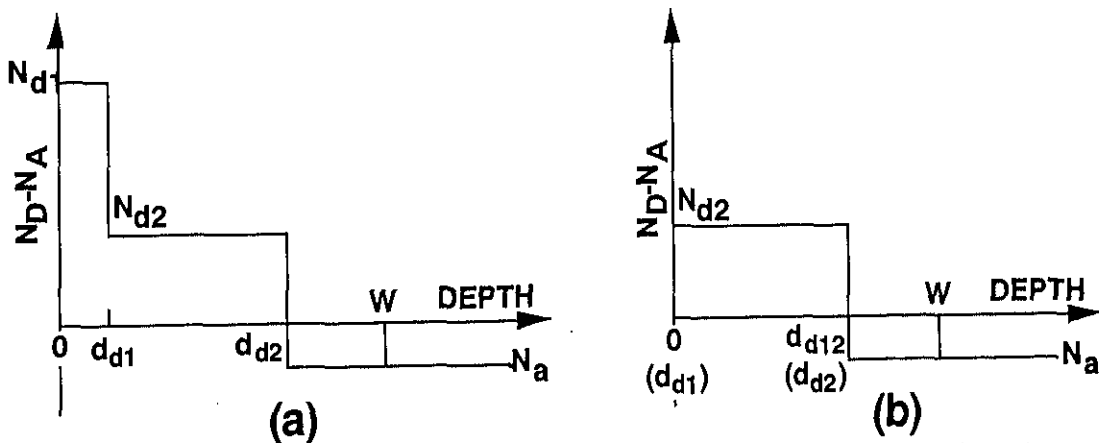


図 5. 8 (100)表面近傍における空間電荷分布の概略図 (2 ステップ近似)。
 (a) 最表面のステップのドナー密度の概算法を説明するための概略図。
 (b) 2 段目のステップのドナー密度の概算法を説明するための概略図。

で表される。ここで、 d_{d12} は $d_{d2}-d_{d1}$ である。式(5.6)を用いて、 $\Delta\phi=0.03\text{eV}$ 、 $d_{d12}=15-35\text{nm}$ 、 $N_a=2\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 、 $W=0.5\mu\text{m}$ より、 $N_{d2}=0.8-2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ が得られた。同様に、図 5.8(a)に示すように表面から 3-5nm の深さ領域における N_d と $\Delta\phi$ の関係は、

$$N_{d1} d_{d1}^2 = \epsilon_s \Delta\phi / q + 2 N_{d2} d_{d1} d_{d2} + 2 N_a d_{d1} (W - d_{d1} - d_{d2}) \quad (5.7)$$

で表される。式(5.7)を用いて、 $\Delta\phi=0.06\text{eV}$ 、 $d_{d1}=3-5\text{nm}$ 、 $d_{d2}=20-40\text{nm}$ 、 $N_{d2}=0.8-2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $N_a=2\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 、 $W=0.4\mu\text{m}$ より、 $N_{d1}=1\times 10^{17}-3\times 10^{18}/\text{cm}^3$ が得られた。

上述した結果から RIE、アッシング、硫酸エッチングにより作製されたメサ構造の側壁におけるダメージ層構造は以下に示すものと考えられる。

○n 型高濃度層 (3-5nm 厚、 $n=2-4\times 10^{18}/\text{cm}^3$)、

○水素パッシベーションによる p 型低濃度層 ($p=2\times 10^{15}/\text{cm}^3$)。

一方、同様のプロセスによる (100) 面のダメージ層構造は以下に示すものと考えられる。

○n 型高濃度層 (3-5nm 厚、 $n=1\times 10^{17}-3\times 10^{18}/\text{cm}^3$)、

○n 型高濃度層 (20-40nm 厚、 $n=8\times 10^{16}-2\times 10^{17}/\text{cm}^3$)、

○水素パッシベーションによる p 型低濃度層 ($p=2\times 10^{15}/\text{cm}^3$)。

以上のように、メサ側壁におけるダメージ層は(100)底面に比べて浅く、同程度もしくはそれ以上の高濃度で誘起されるものと推定される。

(d) メサ側壁におけるダメージ層 誘起の過程

メサ側壁における CH_4/H_2 -RIE によりダメージ層が誘起される過程を検討する。メサ側壁のダメージ誘起の過程には、物理的な過程と化学的な過程が考えられる。物理的な過程は試料表面への入射の際に方向性を有するイオンに起因するものである。まず、イオンが (100)面に入射した後に、(100)面から反跳イオンやスパッタ原子がメサ側壁に入射することによりダメージが誘起される過程が考えられる。また、図 5.3 で示すように、実際に RIE で形成されたメサ側壁は垂直面から 5° 程度の微小角度を有する。これは、 SiO_2 マスク端部が RIE 時のイオン衝撃により後退したため、あるいはレジストパターン端の傾斜が SiO_2 マスクに転写されたためと考えられる。このことを考慮すると、イオンがメサ側壁に直接、低角入射することによる過程も考えられる。一方、化学的な過程には、電氣的に中性であるため試料表面への入射の際に方

向性を有さない、化学的に活性なラジカルに起因するものが考えられる。

メサ側壁のダメージ層の誘起におけるイオンによる物理的な過程の影響を検討した。まず、実験的に検討するために、イオンによるダメージが支配的であると考えられる Ar イオンミリングにより作製したメサ構造について評価を行った。イオンミリング時の加速電圧は 500V である。この試料の作製において試料表面へのポリマーの付着はないので、アッシング、硫酸エッチングは施さなかった。作製されたメサ構造の側壁の傾斜角度は 10° であった。ダメージの深さ方向分布を評価するために、5.1.3(b)節に述べたように ϕ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性を測定した。図 5.9 はメサ側壁と(100)面における $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性である。各々の依存性を点線と一点鎖線で示すように近似して、5.1.3(c)節で述べたようにダメージによるドナー密度を概算した。式(5.5)より、メサ側壁において $\Delta\phi$ を 0.02eV 、ダメージ深さ (d_d) を $5\text{-}8\text{nm}$ とすると $N_d=3\text{-}7\times 10^{17}/\text{cm}^3$ が推定された。一方、(100)面においては、2ステップに近似した依存性における $\Delta\phi$ を各々 $\Delta\phi_1=0.11\text{eV}$ 、 $\Delta\phi_2=0.02\text{-}0.05\text{eV}$ 、ダメージ深さを各々 $d_{d1}=5\text{-}8\text{nm}$ 、 $d_{d2}=20\text{-}35\text{nm}$ とすると、 $N_{d1}=0.3\text{-}2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、 $N_{d2}=0.4\text{-}1.5\times 10^{17}/\text{cm}^3$ が推定された。以上のように

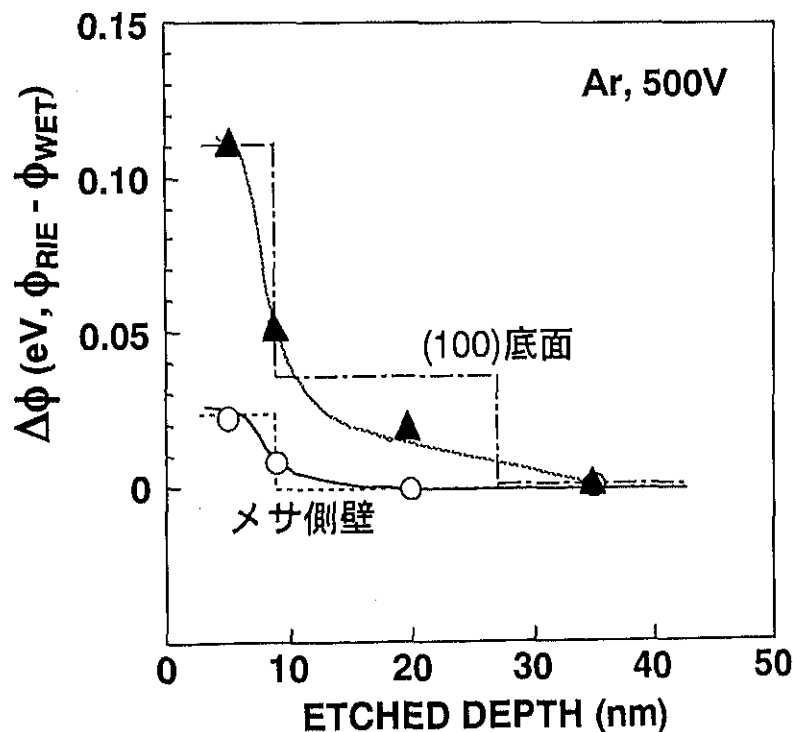


図 5. 9 Ar イオンミリングにより作製された試料における $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性。ダメージによるドナー密度を概算する際に、メサ側壁における依存性 (○、実線)、(100)底面における依存性 (▲、影線) は各々点線と一点鎖線に示すステップにより近似された。

に、イオンによる物理的な過程により(100)面だけでなくメサ側壁にもダメージが誘起されることが実験的に示された。

さらに、計算解析を用いてイオンによる物理的なダメージ誘起の影響の検討を試みた。計算解析はTRIM (Transport of Ions in Matter) 法[19]に基づいて行った。TRIM 法はイオンが試料表面に入射した後の軌道を、弾性散乱と非弾性散乱を考慮してモンテカルロ法により計算する手法であり、イオン注入によるドーピング分布の解析に適用されている[19]。計算解析において、ダメージ分布を以下のように求めた。TRIM 法により、1つの入射面 (X_n) において1個の入射イオンが誘起する欠陥の深さ方向の相対的な分布 (D_n) が得られる。実際のエッチング過程においては、図 5.10 に示すように、表面のエッチングにともないイオンの入射面が深さ方向に $X_0, X_1, X_2 \dots X_n$ と進行する時に、各入射面に欠陥 $D_0, D_1, D_2 \dots D_n$ が誘起され深さ方向に分布する。そこで、表面 X_n までエッチングが進行したときのダメージ分布は、 X_n より深い領域に分布した欠陥 D_0 から D_n (図 5.10 における斜線部) を積算したものとした。計算解析により CH_4/H_2 -RIE によるダメージについて検討した。図 5.11 に、 CH_4/H_2 -RIE について計算解析により得られるダメージ分布を示す。入射イオンに C を仮定して、加速電圧を 500 V、入射角度を 5° として計算した。その結果、

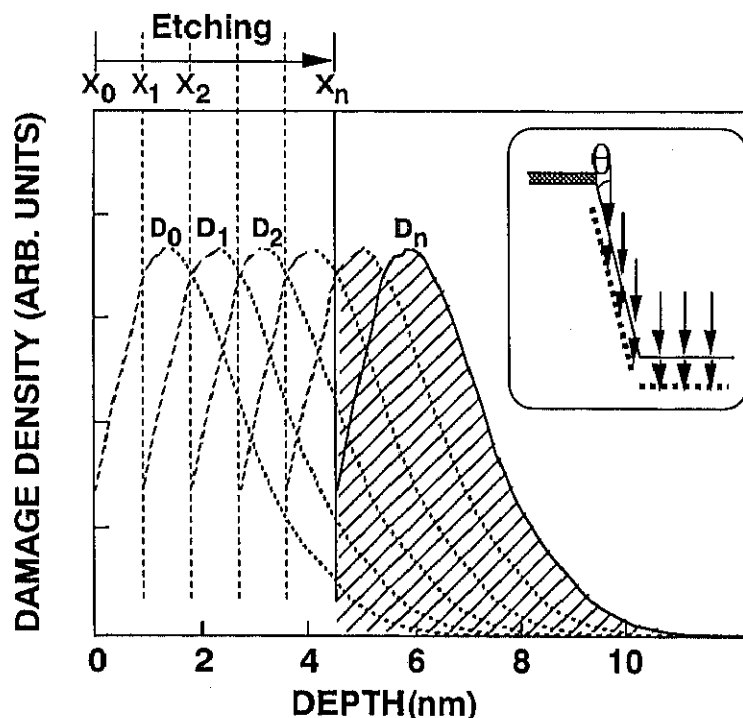


図 5. 1 0 ダメージ分布の計算解析を説明するための概略図。斜線部を積算したものをダメージ分布とする。挿入図にメサ側壁へのイオンの底角 (θ) 入射を示す (\downarrow がイオン入射方向)。

(100)底面だけでなくメサ側壁にもダメージが誘起されることがわかった。このように、計算解析により、イオンのメサ側壁への低角入射によりメサ側壁にダメージが誘起されることがわかった。また、計算解析によって、(100)面からの反跳イオンやスパッタ原子 (In, P) のほとんどは 10eV 以下のエネルギーしかもたないこともわかった。したがって、これらの反跳イオンや原子の影響は、メサ側壁のダメージ誘起において無視できるものと考えられる。以上の結果より、メサ側壁において CH_4/H_2 -RIE によりダメージが誘起される過程において、(100)面からの反跳イオンやスパッタ原子 (In, P) よりもイオンのメサ側壁への低角入射による物理的な過程が影響を与えるものと考えられる。

また、ラジカルによる化学的なダメージ誘起過程も重要な要因であると考えられる。ラジカルの化学的なダメージ誘起の原因としては、 CH_4/H_2 プラズマ中の水素ラジカルが InP 表面と反応することにより、表面のリンが脱離することなどが考えられる。RIE によるリンの表面脱離については 5.2.2(a)節に後述する。

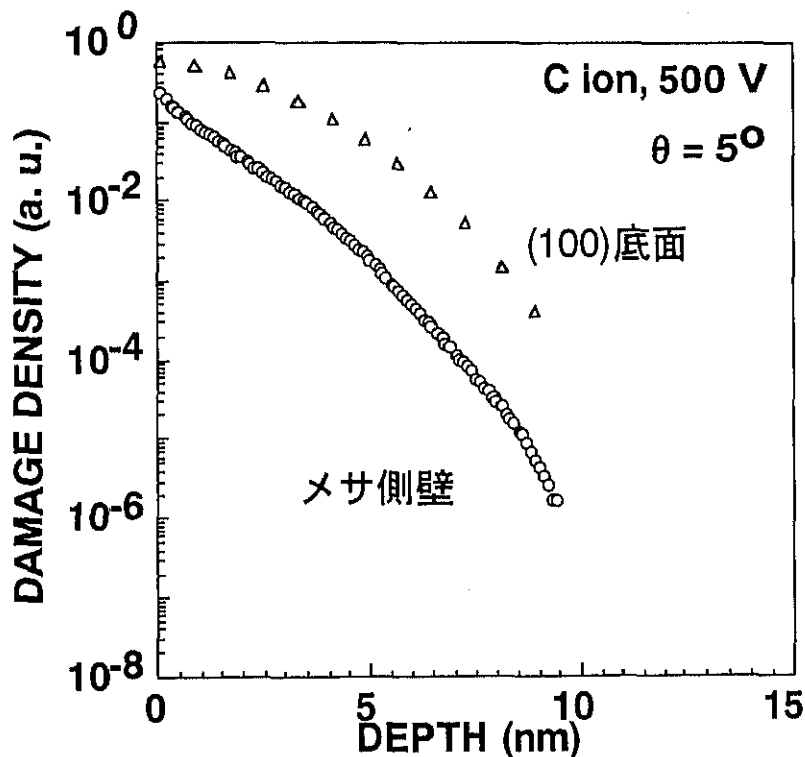


図5. 11 計算解析により得られた CH_4/H_2 -RIE によるダメージ分布

5. 2 ドライエッチングにより誘起されるダメージ層の評価

5.1 節で述べたメサ側壁における評価では、評価対象となる領域が狭いため評価手段が I-V 測定に限られ、ダメージ層に関する詳細な情報が得られなかった。本節では、(100)InP 表面についてより詳細なダメージ層の評価を行い、その成因や構造について定性的に検討する。また、炭化水素系 RIE プロセスの研究開発において初期にエタン (C_2H_6) が用いられ、後にメタン (CH_4) が用いられるようになった。そこで CH_4 を用いた場合と C_2H_6 を用いた場合の比較検討も行った。5.2.1 節で実験方法について述べた後、5.2.2 節で I-V、C-V 測定、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 測定の結果を示す。さらにアニールによるダメージ層の変化を検討する。

5.2.1 実験

埋込型 (BH) レーザ (LD) 作製プロセスにおける (100)InP 表面状態の変化を電氣的に評価するために、プロセス処理を施した表面にショットキー障壁を形成した。このとき、表面処理には BH-LD 作製プロセスを想定して、 CH_4 -RIE または C_2H_6 -RIE→アッシング (RIE 時に付着するポリマー除去のための酸素プラズマ照射)→酸溶液エッチング→再成長状態を再現するアニールを用いた。詳細な試料作製手順を以下に述べる。

試料には p 型 (100)InP 基板上に MOVPE 成長された p 型 InP ($1\mu m$ 厚、 $p=3\times 10^{17}/cm^3$) を用意した。ここで、n 型 InP に比べて良好なショットキー特性が得られるので p 型 InP を用いた。また、表面ダメージに対する測定感度を向上させるために、欠陥の少ない MOVPE 成長 InP を用いた。

はじめに、オーミックコンタクト形成時のアロイング時の熱処理によるダメージ層の変質を避けるため、試料裏面に AuZnNi オーミックコンタクトを形成した。

(a)前処理: 初めに自然酸化膜を除去するために硫酸により室温で 30 秒間処理した後、水洗、乾燥を行った。

(b)RIE: (a)前処理を施した試料表面全面を CH_4/H_2 (10%) または C_2H_6/H_2 (7%) ガスを用いた RIE により 10Pa、100W で $0.5\mu m$ 厚をエッチングした。

(c)RIE→アッシング: (b)RIE を施した後にアッシングを 400W、270Pa、10 分間行った。

(d) RIE→アッシング→酸溶液エッチング: (c)RIE→アッシングを施した試料表面を

酸溶液を用いて 70nm 厚をエッチングした。酸溶液エッチングは硫酸、過酸化水素水、水を 3:1:1 の比で混合した溶液を用いて室温で行った。

(e) RIE→アッシング→酸溶液エッチング→アニール : (d) RIE→アッシング→酸溶液エッチングを施した試料をアニールした。アニールは再成長直前の表面状態を再現する条件で行った。実際の BH-LD 作製プロセスの再成長においては、III 族原子 (In) を供給せずに加工した試料を高温で PH_3/H_2 雰囲気中に長時間放置すると、表面のリンの脱離が生じて残留した In がマイグレーションするため加工形状が変化することが問題となる。そこで、この変形を避けるために、実際の BH-LD 作製プロセスの再成長は成長温度に達すると同時に開始される。この点を考慮して、本実験におけるアニールは PH_3/H_2 雰囲気中、70Torr で、 630°C に昇温した後ただちに室温に降温することにより行った。この処理(e)においてのみ高温アニールによるオーミックコンタクトへの影響を避けるために、処理の後に裏面オーミックコンタクト形成した。

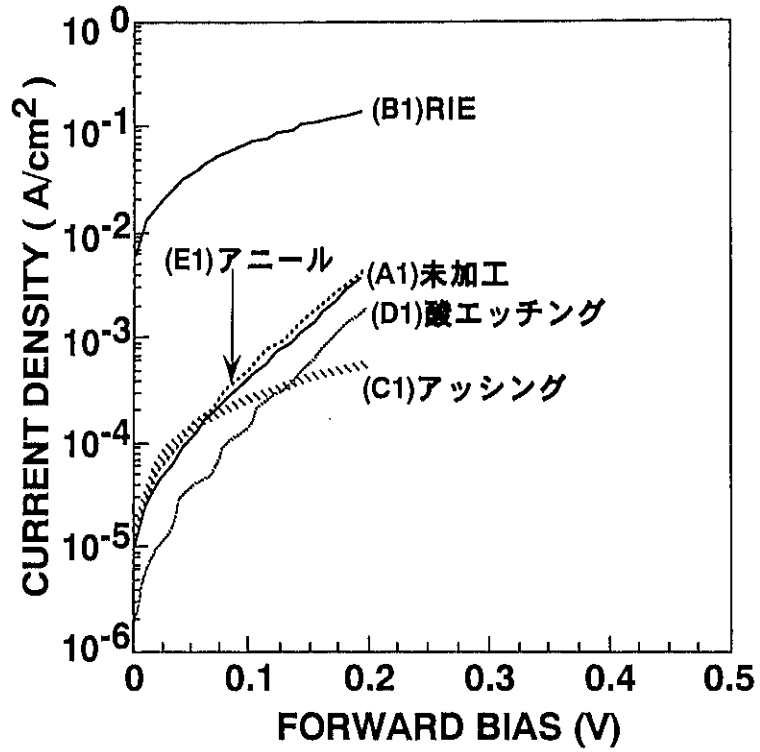
上述の処理(a)-(e)を施した表面に Au を蒸着してショットキー障壁を形成した。各試料を(A)未加工試料、(B) RIE 試料、(C) アッシング (RIE→アッシング) 試料、(D) 酸エッチング (RIE→アッシング→酸溶液エッチング) 試料、(E) アニール (RIE→アッシング→酸溶液エッチング→アニール) 試料とした。ここで CH_4/H_2 -RIE を用いて作製した試料を各々 A1-E1、 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIE を用いて作製した試料を各々 A2-E2 とした。

また、それぞれの表面状態を詳細に評価するために、X線光電子分光(X-ray Photon Spectroscopy, XPS) 測定も行った。X線源は Al K α 、入射角度は 30° である。

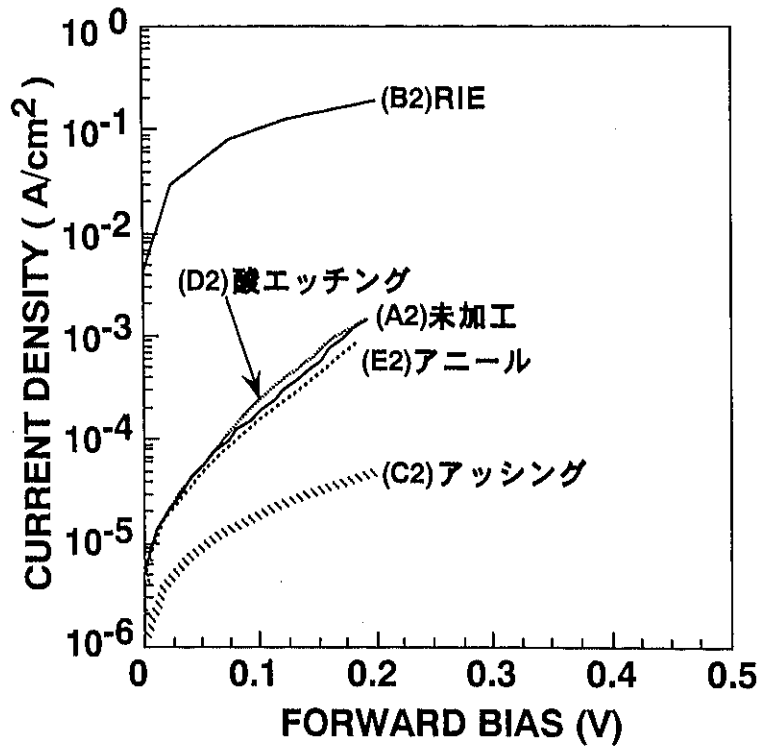
5.2.2 結果と考察

CH_4/H_2 と $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIE プロセスにおける表面ダメージ層の電氣的性質を I-V、C-V 測定、XPS 測定により評価した。はじめに、RIE プロセスを施した(100)InP 表面の電氣的性質を評価するために、その表面に形成した Au ショットキー障壁について I-V 特性を測定した。図 5.12(a)に CH_4/H_2 を、(b)に $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ を用いたプロセスによる各試料の順方向 I-V 特性を示す。この図からわかるように、 CH_4/H_2 を用いた場合と $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ を用いた場合とで大きな差は観測されなかった。図 5.13 に CH_4/H_2 を用いたプロセスによる各試料の XPS 測定による In_{3d} スペクトルと P_{2p} スペクトルを示す。各試料における I-V 特性、XPS スペクトルについて以下に述べる。

RIE プロセスを施さない未加工試料 A では、良好なショットキー特性が得られる。



(a)



(b)

図5. 12 (a) CH_4/H_2 -RIE、(b) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIEプロセスにおけるInP表面ショットキー順方向I-V特性

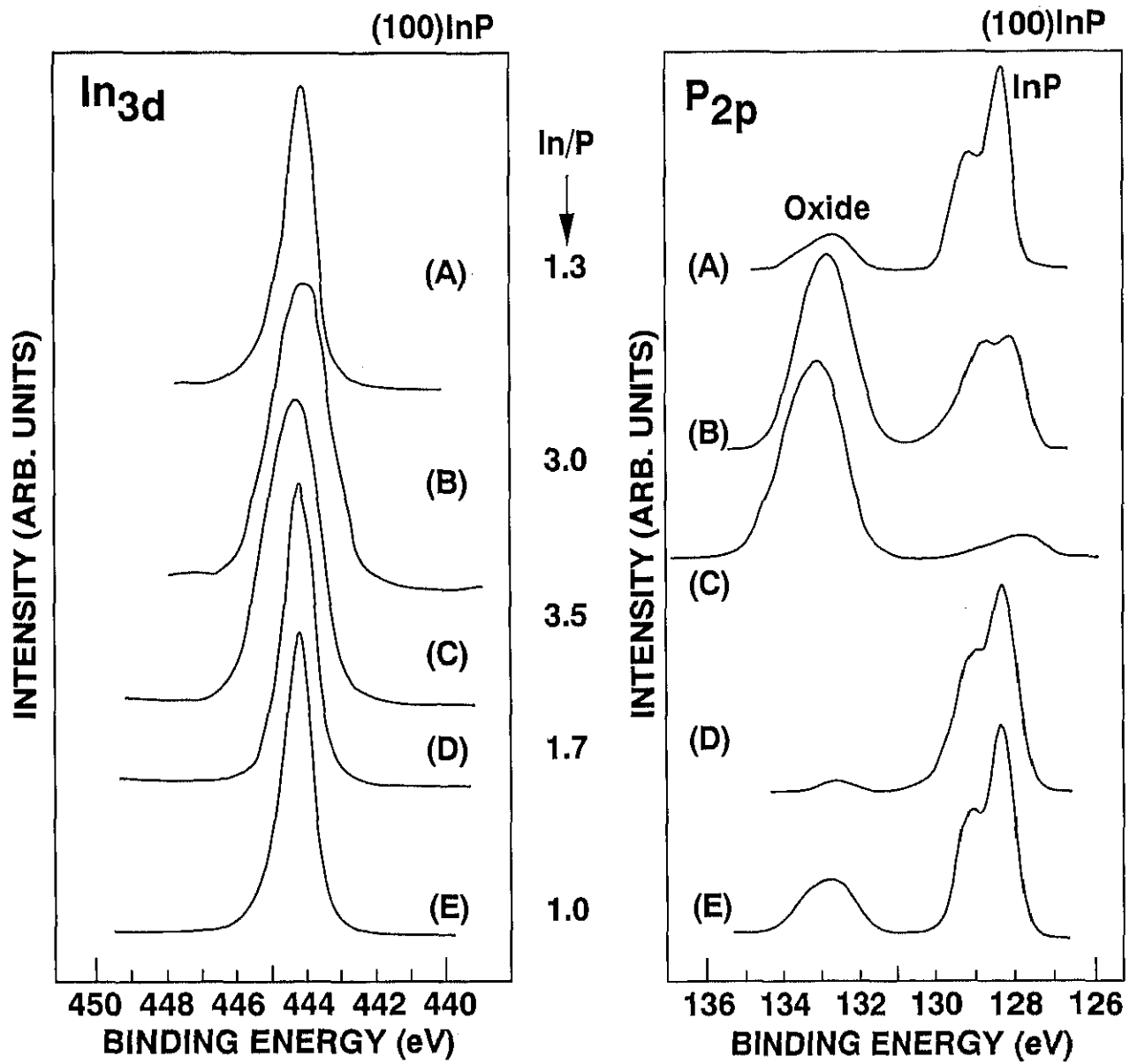


図5. 13 CH₄/H₂-RIEプロセスにおけるInP表面のXPS (In_{3d}とP_{2p}) スペクトル：
 (A)未加工、(B)RIE、(C)アッシング、(D)酸エッチング、(E)アニール

また、XPS スペクトルにおいても、In-P 結合によるピークが支配的である。P_{2p} スペクトルにおいて、リンの酸化物によるピークが 133eV 付近に若干観測される。これは、試料を XPS 測定装置に挿入する際の数分間の大気露出により、InP 表面が自然酸化したためと考えられる。

この試料に RIE を施した試料 B では、表面リーク電流が 3 桁以上増加してショットキー特性が劣化する。このとき順方向 I-V 特性は指数関数的に変化せずに線型的に変化する。このことは、金属/半導体界面がショットキー障壁というよりオーミック接触に近い状態になっていることを示す。また、XPS 測定により得られる In_{3d} スペクトルにおいては、RIE によるピークの半値幅の増加が観測された。このことは表面の結晶品質の劣化を示す。P_{2p} スペクトルにおいては、In-P の結合によるピークが減少して、リンの酸化物によるピークが増加する。このことは、RIE によって表面が酸化することを示す。これは、エッチングガス (CH₄/H₂) 内の混入酸素あるいは RIE 装置内残留酸素のプラズマにより酸化されたものと考えられる。また、RIE により In_{3d} スペクトルと P_{2p} スペクトルの強度比 (In/P) が増加することもわかった。このことは、RIE 時に InP 表面からリンが脱離して In 過剰層が生成されることを示す。このリンの表面脱離は、リンが水素のイオンやラジカルと反応することに起因すると考えられる[20]。上述の表面のオーミック状態は、このリンの表面脱離による In 過剰メタリック層に起因するものと考えられる[21]。

RIE 後にアッシングを施した試料 C においても、順方向 I-V 特性は指数関数的変化を示さない。このとき、XPS の P_{2p} スペクトルにおいては、さらに In-P の結合によるピークが減少してほとんど観測されなくなり、リンの酸化物によるピークが支配的になる。このことは、アッシングにより表面酸化が進行することを示す。このように、上述の I-V 特性の異常は、試料 B に比べて表面酸化が進行して酸化膜の影響が増加したためと考えられる。以上の試料 B、C においては、順方向 I-V 特性が指数関数的変化を示さないため正確な ϕ を評価できなかった。

この表面に酸溶液エッチングを施して 70nm 厚を除去した試料 D において、I-V 特性は順方向、逆方向ともに未加工状態とほぼ同等に回復する。また、XPS 測定により得られる In_{3d} スペクトルの半値幅が未加工試料の時とほぼ同等になる。P_{2p} スペクトルにおいては、In-P の結合によるピークが支配的になりリンの酸化物によるピークが減少する。また、In_{3d} スペクトルと P_{2p} スペクトルの強度比 (In/P) も 1 に近い値になり、表面の InP のストイキオメオリーがほぼ回復することを示す。このように、酸溶液エッチングにより表面ダメージ層がほとんど除去されることがわかった。

さらに、アニールした試料 E においても、I-V 特性、XPS スペクトルともに未加工状態とほぼ同等であった。このように、再成長条件下における熱による表面の劣化（リンの離脱など）は観測されなかった。

次に、表面近傍でのキャリア濃度を C-V 特性により測定した。図 5.14 に C-V 測定による表面キャリア濃度（p 型）を示す。ここで試料 B、C については、上記のように良好なショットキー障壁が形成されないため、正確にキャリア濃度を評価できなかった。RIE プロセスを施さない未加工試料 A におけるキャリア濃度は $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。RIE プロセスを施した試料 D においては、キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ に減少する。これは水素パッシベーションによるものと考えられる [22-25]。このときキャリア濃度についても、 CH_4/H_2 -RIE を用いた場合と $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIE を用いた場合とで顕著な差は見られなかった。さらに、アニールした試料 E においては、水素パッシベーションにより低下したキャリア濃度が未加工試料の値に回復することがわかった。以上のように、水素パッシベーションによるキャリア濃度の低下は再成長における昇温過程により回復するので、再成長界面の品質に影響を与えないことがわかった。上記の I-V 測定、C-V 測定の結果を表 5.1 にまとめた。

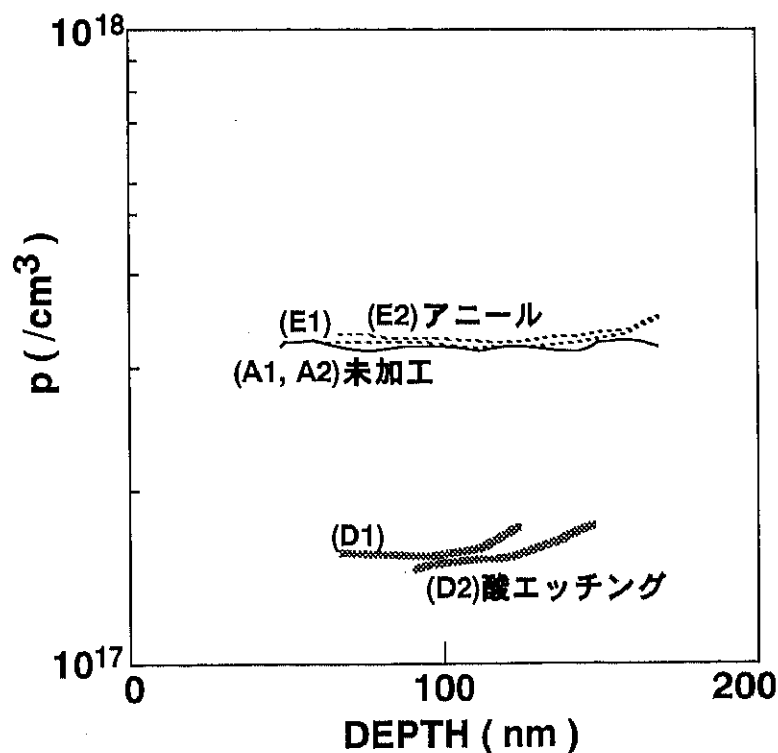


図 5. 1 4 CH_4/H_2 -、 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIE プロセスにおける C-V キャリア分布

表 5. 1 炭化水素系 RIE プロセスにおける InP 表面ショットキー I-V、C-V 特性

試料	I-V 特性			ショットキー 高さ: ϕ (eV)	C-V 特性 キャリア濃度 (cm^{-3})
	J_F at 0.1 V (A/cm^2)	J_R at 0.5 V (A/cm^2)	n値		
CH₄/H₂-RIE					
(A1)未加工	4.64×10^{-4}	1.45×10^{-4}	1.5	0.67	3.0×10^{17}
(B1)CH ₄ /H ₂ -RIE	0.76×10^{-1}	1.25×10^{-1}	-----	-----	-----
(C1)アッシング	2.53×10^{-4}	6.62×10^{-4}	-----	-----	-----
(D1)酸エッチング	2.32×10^{-4}	4.76×10^{-5}	1.2	0.71	1.0×10^{17}
(E1)アニール	6.72×10^{-4}	2.08×10^{-4}	1.5	0.67	3.0×10^{17}
C₂H₆/H₂-RIE					
(A2)未加工	1.94×10^{-4}	6.62×10^{-5}	1.6	0.69	3.0×10^{17}
(B2)C ₂ H ₆ /H ₂ -RIE	1.04×10^{-1}	4.62×10^{-1}	-----	-----	-----
(C2)アッシング	1.83×10^{-5}	4.55×10^{-5}	-----	-----	-----
(D2)酸エッチング	2.30×10^{-4}	5.30×10^{-5}	1.4	0.70	1.0×10^{17}
(E2)アニール	1.52×10^{-4}	5.02×10^{-5}	1.6	0.70	3.0×10^{17}

5. 3 ドライエッチングにより誘起される欠陥の評価

5.2 節で述べたように RIE プロセス後に酸溶液エッチングを施した試料 D では、ショットキー障壁高さは回復して、表面近傍における水素パッシベーションによるキャリア濃度の低下のみがダメージ層として観測された。本節では、この試料 D の表面近傍において新たに観測される RIE 誘起欠陥の電気的な振る舞い（ドリフト）について述べる。また、本節で述べるドリフトは炭化水素系プロセスの研究開発において C_2H_6 ガスを用いていた初期に詳細な検討が進められた。そこで、本節では C_2H_6/H_2 -RIE を用いたときの結果を示すが、後に CH_4/H_2 -RIE を用いたときにも同様のドリフトが観測されることが確認された。

5.3.1 実験

試料は 5.2.1 節と同様に未加工試料（5.2.1 節における試料 A）、加工試料（試料 D）が用意された。また、再成長時の状態を検討するためにアニール試料（試料 E）も用意された。ここで未加工試料 A については、ショットキー障壁形成直前（オーミック電極形成後）に硫酸エッチングが施された。そこで、オーミック電極形成時のアニールが試料表面に与える影響は無視できる。一方、アニール試料 E は高温（630°C）でのアニールがオーミック電極に影響を与えることを避けるために、高温アニールの後にオーミック電極が形成された。このため、オーミック電極形成時のアニールが試料表面に影響を与える可能性がある。そこで、オーミック電極形成時のアニールが試料表面に与える影響を調べるために、未処理試料にオーミック電極を形成した後に硫酸エッチングを施さずにショットキー障壁を形成した試料も用意した（以降、未処理試料 E0 とよぶ。）。上述の試料作製において RIE には C_2H_6/H_2 を用いた。

各試料の順方向 I-V 特性について、順方向バイアス（0.3V）の一定時間印加による変化を測定した。図 5.15 に本測定におけるバイアス印加を示す。順方向バイアス印加時間 t_n (t_1-t_8) を 0-1000 秒で変化させながら、順方向バイアス印加→順方向 I-V 測定を繰り返し行った。

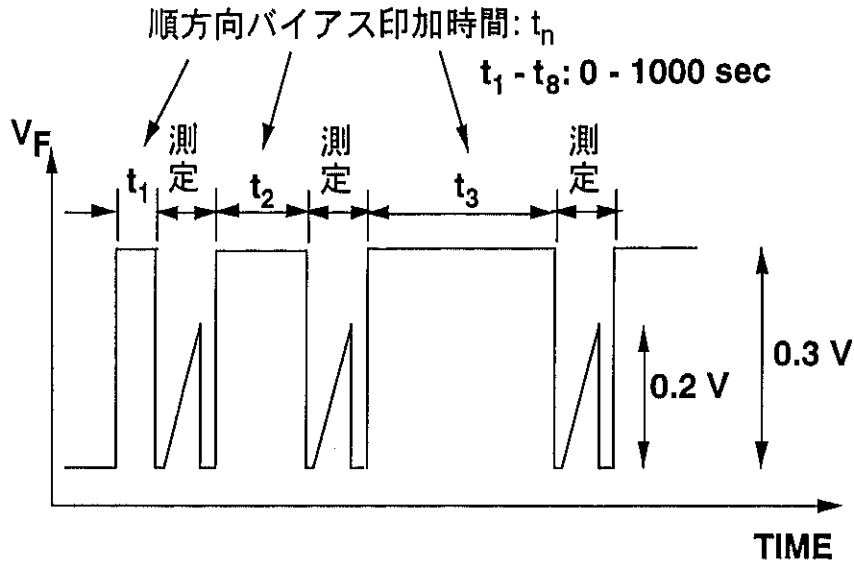


図 5. 15 本測定における順方向バイアス印加

5.3.2 結果と考察

(a) 順方向バイアス印加による I-V 特性の変化 (ドリフト)

図 5.16 に加工試料について 0.3V の順方向バイアスを一定時間印加した後に測定された順方向 I-V 特性を示す。後述のように、I-V 測定中のショットキー障壁高さ ϕ の変化は無視できる範囲にあるので、バイアス時間はそれぞれの順方向バイアス印加時間 t_n を積算した時間 ($t_1 + t_2 + \dots + t_n$) として、0 秒から 1770 秒 (約 30 分) まで変化させた。電流はバイアス時間の増加にともない減少して、1770 秒間のバイアス印加後は 1 桁以上減少する。各バイアス時間での I-V 特性について ϕ を求めた。図 5.17 に未加工試料と加工試料における $\Delta\phi$ のバイアス時間依存性を示す。 $\Delta\phi$ はバイアス印加前後でのショットキー障壁高さ ϕ の変化量である。ここで I-V 測定時に印加される順方向バイアスも ϕ を増加させるが、その増加量は 0.01eV 以下の微小な変化であり、本測定では無視できる範囲であることも確認された。未加工試料において順方向バイアス印加によって $\Delta\phi$ は変化しない。一方、加工試料においては、バイアス時間の増加にともない $\Delta\phi$ は増加する。バイアス印加時間が 1770 秒のとき $\Delta\phi$ は 0.09eV である。また、逆方向バイアス印加後に I-V 特性を測定した時には $\Delta\phi$ の変化は観測されなかった。このように、順方向バイアス印加が I-V 特性を変化させる現象は、未加工試料では観測されず加工試料のみで観測された。したがって、この現象は RIE プロセスにより誘起された欠陥に起因するものと考えられる。

この現象の可逆性を検討するために、増加した ϕ の室温放置による回復を測定した。

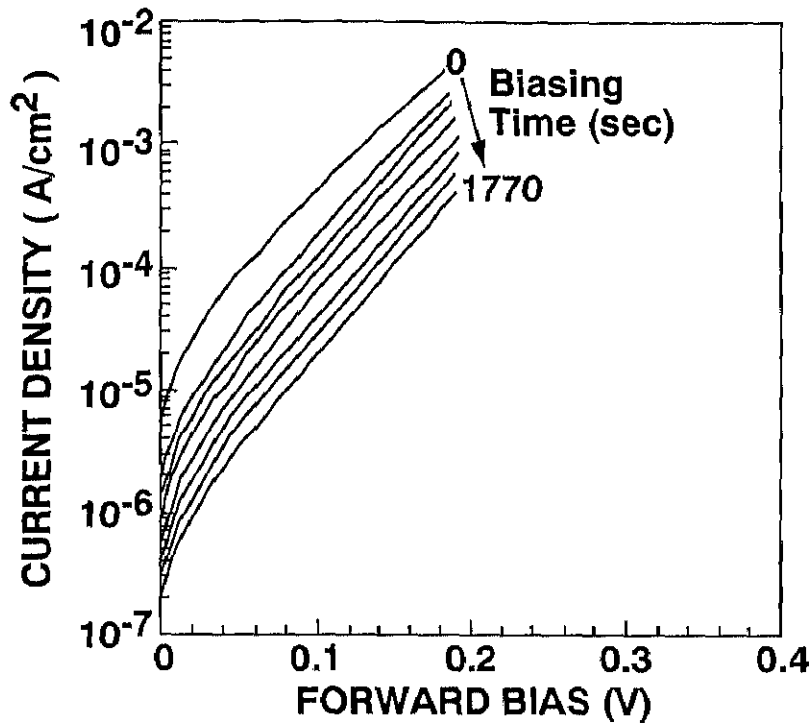


図5. 16 加工試料 D について順方向バイアスを一定時間印加した後に測定された順方向 I-V 特性 (印加バイアス : 0.3V、印加時間 : 0-1770sec)。

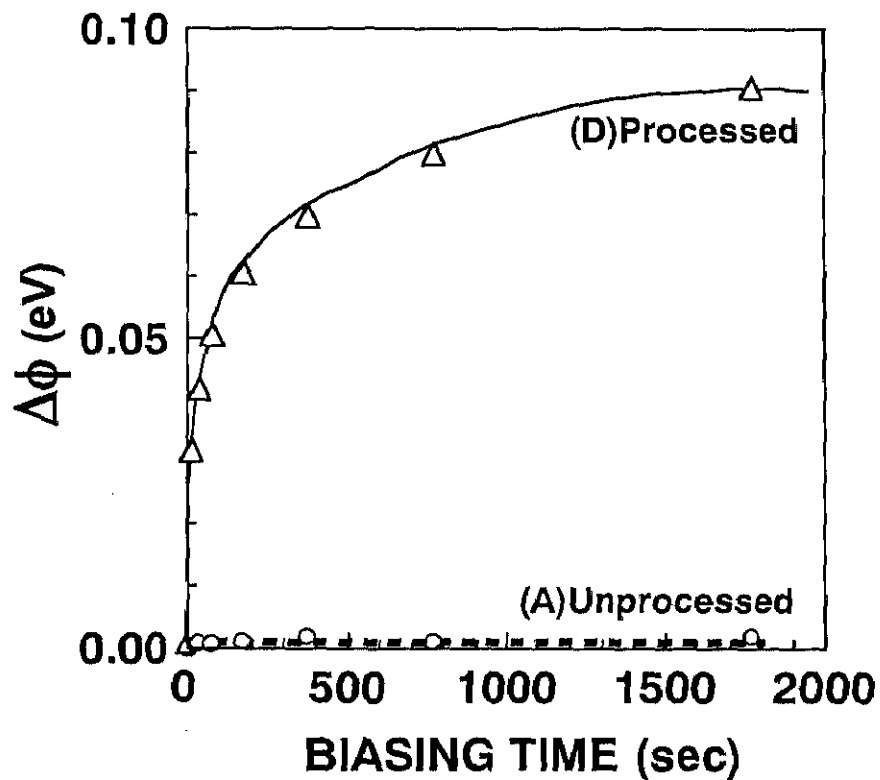


図5. 17 ショットキー障壁高さの変化量 $\Delta\phi$ のバイアス時間依存性。点線が(A)未加工試料、実線が(D)加工試料を示す。

図 5.18 に順方向バイアスを除去して室温放置した後の $\Delta\phi$ の時間変化を示す。増加した ϕ は室温放置の時間経過にともない徐々に回復して、10 時間程度の室温放置で初期の値に戻ることがわかった。

バイアス条件は異なるが、この現象と同様のドリフトと呼ばれる現象が Ar プラズマ照射された p 型 GaAs について報告された[26]。このドリフトは GaAs 表面にプラズマ誘起された欠陥の電荷状態の変化に起因するものと考えられた[26]。本実験により観測されたドリフトも詳細なメカニズムはわからないが、InP 表面に RIE により誘起された欠陥の電荷状態の変化に起因するものと考えられる。

さらに、この欠陥の深さ方向分布を検討するために、酸溶液(硫酸:過酸化水素水:水=3:1:1)により表面をエッチングした試料について $\Delta\phi$ を測定した。図 5.19 に $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性を示す。酸溶液エッチング前に 0.09eV だった $\Delta\phi$ が、150nm 深さの酸溶液エッチングによって観測されなくなる。この結果からドリフトに関与する欠陥が表面近傍 150nm 深さまで分布することがわかった。

上述したドリフトに関する実験結果を以下にまとめる。

- 順方向バイアス印加後に ϕ の増加が観測される。
- 逆方向バイアス印加後は観測されない。
- RIE を施した試料において観測される。
- 試料表面近傍 (150nm 深さ) において観測される。
- ドリフトした ϕ は室温放置により回復する。

以上の結果から、ドリフトは 詳細なメカニズムはまだわからないが、RIE 誘起欠陥の電荷状態の変化に起因するものと考えられる。このように、酸溶液により表面ダメージ層をエッチングして ϕ が未加工試料と同程度に回復した表面にも、まだ RIE により誘起された欠陥が残留していることがわかった。

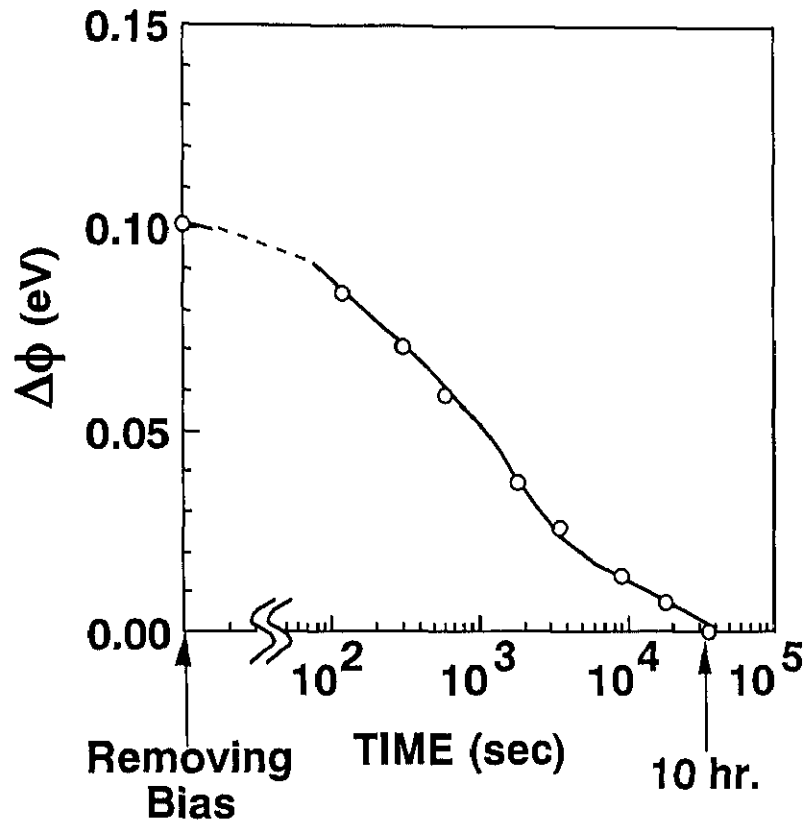


図5. 18 順方向バイアスを除去して室温放置した後の $\Delta\phi$ の時間変化

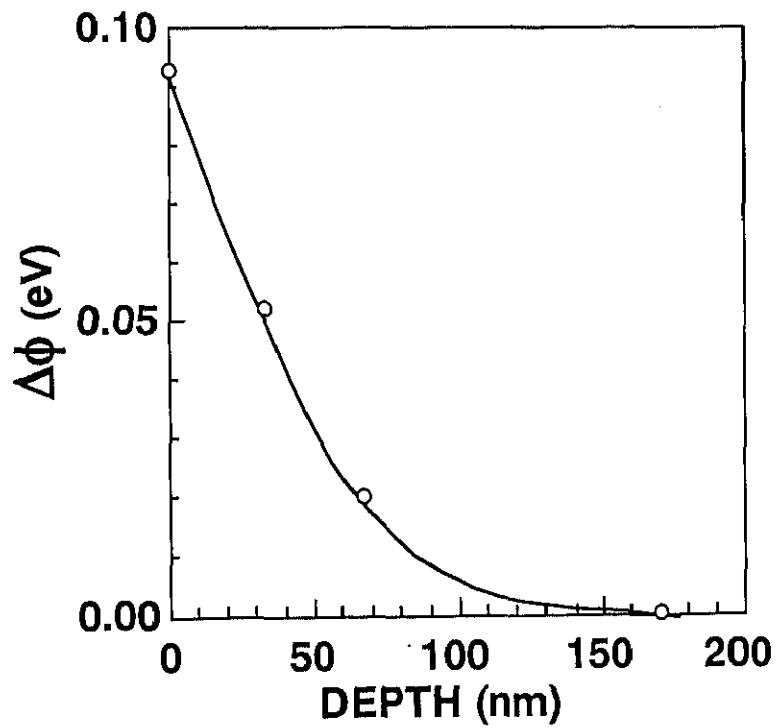


図5. 19 $\Delta\phi$ の酸溶液エッチングされた深さに対する依存性

(b) ドリフトに關与する欠陥の活性化エネルギー

ドリフトに關与する RIE 誘起欠陥の活性化エネルギーについて検討する。ドリフトにおいて表面近傍に局在するドナー型欠陥による影響が大きいので式(5.5)における第1項>>第2項と仮定すると、 $\Delta\phi$ とドナー型深い準位欠陥の濃度 N_T の關係は、

$$\epsilon_s \Delta\phi / q = N_T d^2 \quad (5.8)$$

で表される。ここで d は欠陥が分布する深さ、 q は素電荷、 ϵ_s は誘電率である。このとき、ドリフトの回復過程が欠陥の電荷状態の変化（たとえば、欠陥準位からのキャリアの放出）によるものと仮定すると、 $\Delta\phi$ は指数関数的 [$\exp(-t/\tau)$ 、時間 t 、時定数 τ とする。] に変化すると考えられる。

図 5.20 にドリフトした ϕ の回復過程の温度変化を示す。温度は室温 (298K) から 338K まで変化させた。室温の回復過程では、速い時定数 τ_1 と遅い時定数 τ_2 の2つの指数関数から成り立つことがわかる。このことは、ドリフトした ϕ の回復過程が2つの過程によることを示唆する。さらに、温度の増加によりドリフトした ϕ の回復が早くなることもわかった。また、338K の回復過程における第1の速い過程（時定数：

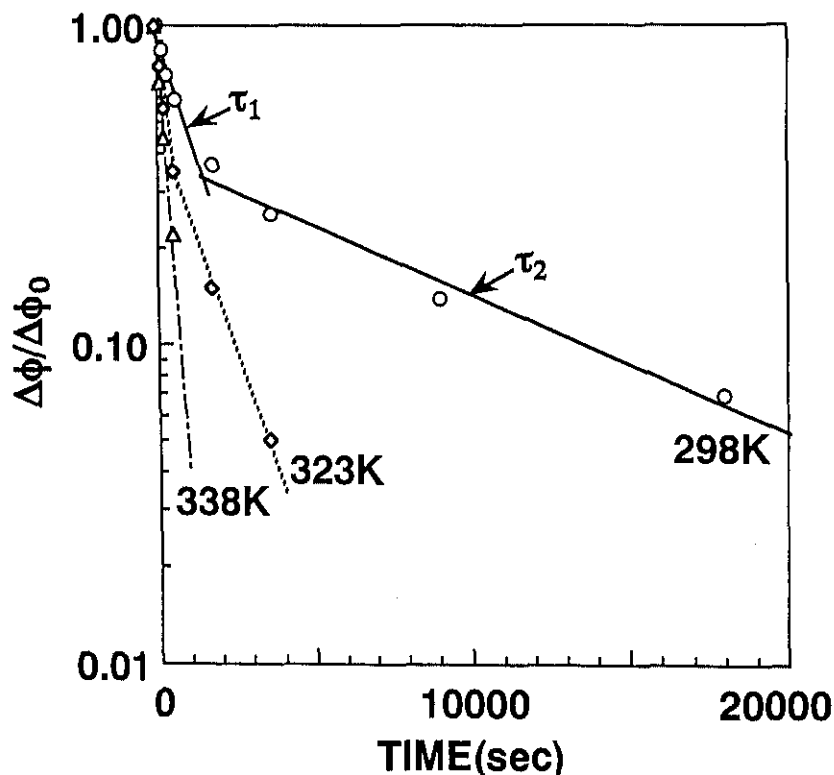


図 5. 20 ドリフトした ϕ の回復過程の温度依存性。測定温度は 298 K (○と実線)、323 K (◇と点線)、338K (△と一点鎖線) である。縦軸の ϕ の変化量 $\Delta\phi$ は総変化量 $\Delta\phi_0$ により規格化されたものである。

τ_1) は観測されなかった。これは、温度の増加に伴いこの放出過程が速くなり、本測定で用いた条件では観測できなくなったためと考えられる。

次に時定数の温度変化から各過程の活性化エネルギーを検討した。図 5.21 に各過程のアレニウスプロットを示す。このアレニウスプロットより活性化エネルギーが第 1 の過程について 0.34eV、第 2 の過程について 0.65eV であることがわかった。

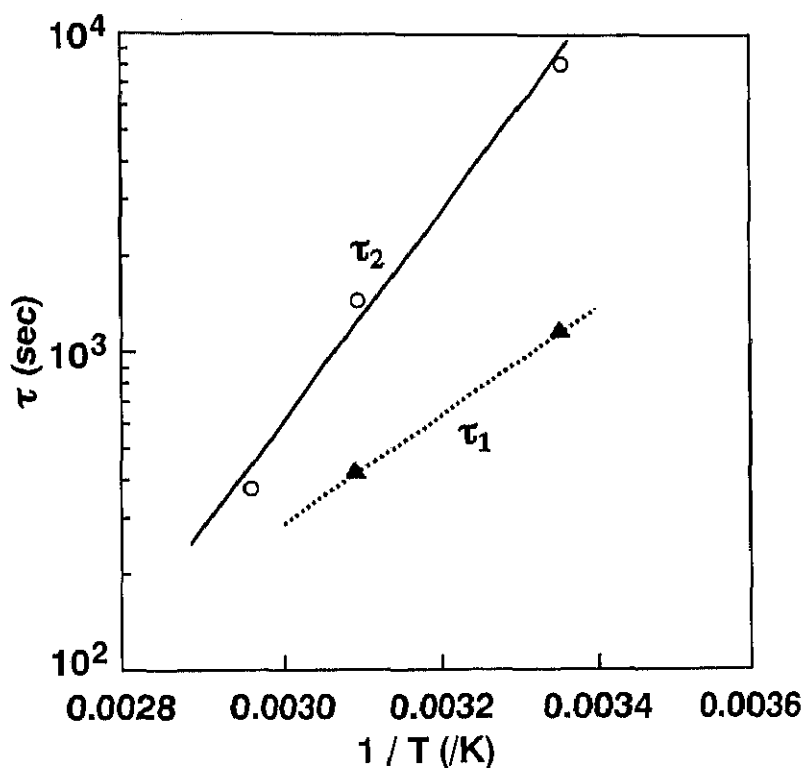


図 5. 21 ドリフトした ϕ の回復過程に関するアレニウスプロット。第 1 の速い過程 (時定数： τ_1) に関するプロットを▲と点線、第 2 の遅い過程 (時定数： τ_2) に関するプロットを○と実線で示す。338K において第 1 の速い過程は観測されなかった。

(c) アニール効果

ドリフトに關与する欠陥が BH-LD 作製プロセスに与える影響を調べるために、埋込再成長と同条件でのアニールによるドリフトの変化を測定した。図 5.22 に加工試料 (試料 D) とアニール試料 (試料 E)、未処理試料 (試料 E0) における $\Delta\phi$ の順方向バイアス印加時間依存性を示す。未処理試料 E0 においては、バイアス印加時間が 1770 秒 (約 30 分) 間の時に $\Delta\phi$ は 0.01eV 程度観測された。この試料 E0 には RIE が施されていないことから、観測された $\Delta\phi$ は自然酸化膜やオーミック電極形成時に表面に混入する欠陥等によるものと考えられる。5.3.2 節に述べたように、加工試料 D においては、バイアス印加時間が 1770 秒間の時に $\Delta\phi$ が 0.09eV 程度観測された。一方、アニール試料 E における $\Delta\phi$ は、未処理試料 E0 と同程度であった。このように $\Delta\phi$ はアニールによって著しく減少する。この結果はアニールによりドリフトの起因となる RIE 誘起欠陥は消失することを示す。以上より、RIE 誘起欠陥は再成長における昇温過程により消失し、再成長界面の品質には影響を与えないことがわかった。

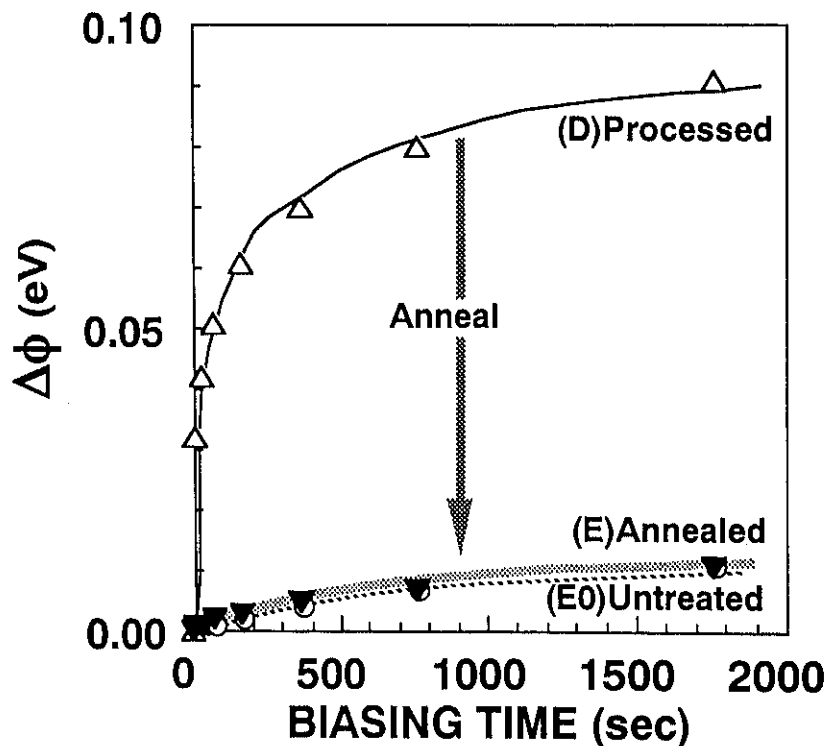


図 5. 2 2 ϕ の順方向バイアス印加時間依存性：(D)加工試料 (実線)、(E)アニール試料 (影線)、(E0)未処理試料 (点線)。

5. 4 ドライエッチングダメージ層構造

5.1 節、5.2 節、5.3 節で述べた結果から、本研究で用いられた炭化水素系 RIE プロセスにより誘起される表面ダメージ層構造は、

- [i] 表面酸化層、
- [ii] In メタリック層、
- [iii] n 型高濃度層、
- [iv] p 型低濃度層。

からなるものと考えられる。

ダメージ層 [i] は、RIE→アッシング時に酸素プラズマにより表面が酸化されるものと考えられる。ダメージ層 [ii] は、RIE 時のイオンによる物理的な過程やラジカルによる化学的な過程によりリンが表面から脱離すること、I-V 特性がオーミック特性を示すことから、In 過剰のメタリック層であると考えられる。

ダメージ層 [iii] は、上述した RIE 時のリンの表面脱離とともにショットキー障壁高さが増加することから、In 格子間原子(I_{In})、リン空孔子などの In 過剰欠陥、あるいは炭素や酸素などの n 型不純物によるものと考えられる。

ダメージ層 [iv] は、水素パッシベーションにより p 型キャリア濃度が低下したものと考えられる。また、表面に I-V 特性におけるドリフト現象を引き起こす RIE 誘起欠陥を有する。このダメージ層 [iv] は再成長状態を再現するアニールによって回復する。

この結果は、再成長前にダメージ層 [i] - [iii] を除去すれば、高品質の再成長界面が得られることを示す。実際の BH-LD 作製プロセスにおいて、選択性 (InP と InGaAsP 混晶に対するエッチング速度の違い) がない酸溶液を用いた再成長前エッチングによりダメージ層 [i] - [iii] を除去した後に埋込み再成長を行った結果、BH-LD 動作時のしきい値電流が 20mA から 8mA に低減された[5]。

5. 5 まとめ

埋込型 LD 特性の劣化要因となるメサ構造の側壁のドライエッチングダメージ層の電氣的評価法を提案した。この評価法を用いて、 CH_4/H_2 -RIE により作製されたメサ構造の側壁におけるダメージ層について評価した。その結果、RIE により(100)面上だけでなくメサ側壁にも n 型のダメージ層が誘起されることを見出した。このメサ側壁におけるダメージ層は(100)面におけるダメージ層と比べて浅く、無視できない程度の濃度で誘起されることもわかった。

ダメージ層に関する詳細な情報を得るために、BH-LD 作製プロセス各段階 (CH_4 または $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ -RIE、アッシング、酸溶液エッチング、再成長条件でのアニール)における(100)InP 表面におけるダメージ層の評価も行った。その結果、ダメージ層が下記の層構造からなることがわかった。

[i] 表面酸化層、

[ii] In メタリック層、

[iii] In 過剰欠陥あるいは n 型不純物による n 型高濃度層、

[iv] 水素パッシベーションによる p 型低濃度層。

ここで、ダメージ層 [iv] には RIE により誘起された欠陥が残留しており、I-V 特性におけるドリフト現象 (順方向バイアス印加によるショットキー障壁高さの増加)を引き起こすこともわかった。また、ダメージ層 [iv] は再成長条件でのアニールによって回復できることがわかった。以上の結果より、再成長前にダメージ層 [i] - [iii] を除去すれば、高品質の再成長界面が得られることがわかった。BH-LD 作製プロセスにおいて、選択性 (InP と InGaAsP 混晶に対するエッチング速度の違い)がない酸溶液を用いた再成長前エッチングにより CH_4/H_2 -RIE ダメージを除去した結果、BH-LD 特性の改善が達成された[5]。

参考文献

- [1] T. Matsui, K. Ohtsuka, H. Sugimoto, Y. Abe, and T. Ohishi: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1641.
- [2] O. Kjebon, S. Lourdudoss, B. Hammarlund, S. Lindgren, M. Rask, P. Ojala, G. Landgren, and B. Broberg: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 253.
- [3] S. Matsumoto, M. Fukuda, K. Sato, Y. Itaya, and M. Yamamoto: *Electron. Lett.* **30** (1994) 1305.
- [4] M. Yamamoto, Y. Itaya, and T. Sugie: *Proc. 8th Int. Conf. InP and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996* (Inst. Electrical and Electronics Engineers, New York, 1996) p. 376.
- [5] Y. Kondo, K. Kishi, M. Ito, H. Oohashi, Y. Itaya, and M. Yamamoto: *Proc. 8th Int. Conf. InP and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996* (Inst. Electrical and Electronics Engineers, New York, 1996) p. 384.
- [6] R. Cheung, S. Thoms, I. McIntyre, C. D. W. Wilkinson, and S. P. Beaumont: *J. Vac. Sci. Technol.* **B6** (1988) 1911.
- [7] R. Cheung, S. Thoms, M. Watt, M. A. Foad, C. M. Sotomayor-Torres, C. D. W. Wilkinson, U. J. Cox, R. A. Cowley, C. Dunscombe, and R. H. Williams: *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992) 1189.
- [8] M. Rahman, N. P. Johnson, and M. A. Foad: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2335.
- [9] M. A. Foad, S. Thoms, and C. D. W. Wilkinson: *J. Vac. Sci. Technol.* **B11** (1993) 20.
- [10] K. Tsutsui, E. L. Hu, and C. D. W. Wilkinson: *J. Vac. Sci. Technol.* **B11** (1993) 2233.
- [11] M. Rahman, C. D. W. Wilkinson, P. D. Wang, W. Parkes, C. M. Sotomayor-Torres, and N. Cameron: *J. Vac. Sci. Technol.* **B11** (1993) 2237.
- [12] S. Murad, M. Rahman, N. P. Johnson, S. Thoms, S. P. Beaumont, and C. D. W. Wilkinson: *J. Vac. Sci. Technol.* **B14** (1996) 3658.
- [13] Th. Böttner, H. Kräutle, E. Kuphal, K. Miethe and H. L. Hartnagel: *Proc. 8th Int. Conf. InP and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996* (Inst. Electrical and Electronics Engineers, New York, 1996) p. 115.
- [14] K. Ohtsuka, T. Ohishi, Y. Abe, H. Sugimoto, and T. Matsui: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2361.
- [15] K. Ohtsuka, H. Sugimoto, T. Isu, and T. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4430.

- [16] M. J. Tsai, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 2696.
- [17] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed., Chap. 5, p. 295.
- [18] Shou-Qian Shao, H. T. Kaibe, and T. Okumura: *Inst. Phys. Conf. Ser.* **129** (IOP, Bristol, 1993) p. 657.
- [19] J. P. Biersack, and L. G. Haggmark: *Nucl. Instrum. Methods* **174** (1980) 257. (<http://www.research.ibm.com/ionbeams/home.htm>)
- [20] D. Gallet, G. Hollinger, and C. Santinelli: *J. Vac. Sci. Technol.* **B10** (1992) 1267.
- [21] D. K. Skinner: *J. Electron. Mater.* **9** (1980) 67.
- [22] T. R. Hayes, W. C. Dautremont-Smith, H. S. Luftman, and J. W. Lee: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 56.
- [23] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, and F. A. Baiocchi: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1633.
- [24] T. R. Hayes, M. A. Dreisbach, P. M. Thomas, W. C. Dautremont-Smith, and L. A. Heimbroke: *J. Vac. Sci. Technol.* **B7** (1989) 1130.
- [25] T. R. Hayes, U. K. Chakrabarti, F. A. Baiocchi, A. B. Emerson, H. S. Luftman, and W. C. Dautremont-Smith: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 785.
- [26] K. Yamada, and K. Wada: *Semi-insulating III-V materials* (World Scientific, Singapore, 1994) p. 251.