

原 著 論 文 (1)

超音波—超純水洗浄法による低欠陥・ 清浄 GaAs 表面の形成

廣田 幸弘・本間 芳和*・杉井 清昌・峰岸 延枝*

NTT 基礎研究所 *NTT 電子応用研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

(1991年1月25日 受理)

Clean and Damage-Free GaAs Surface Prepared by Using the Ultrasonic Running Deionized Water Treatment

Yukihiro HIROTA, Yoshikazu HOMMA*, Kiyomasa SUGII
and Nobue MINEGISHI*

NTT Basic Research Laboratories

* NTT Applied Electronics Laboratories

3-9-11, Midori-cho, Musashino-shi, Tokyo, 180

(Received January 25, 1991 : Accepted April 18, 1991)

Dissolution of arsenic and gallium oxides on GaAs surface during running deionized water (RDIW) and ultrasonic-running deionized water (U-RDIW) treatments is investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The U-RDIW treated (001) GaAs surfaces are also investigated by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The deionized water used in these treatments is thoroughly deoxygenated to less than 0.3 ppm by bubbling nitrogen gas.

RDIW treatment removes arsenic oxide more rapidly than gallium oxide. U-RDIW treatment accelerates the removal of both oxides from GaAs surface and produces oxide-free GaAs surface within 1 hr. After U-RDIW treatment, RHEED observation of the acid-etched surfaces shows a spotty (1×1) pattern at room temperature and a (2×1) streaky reconstruction pattern at 360°C. Ammonium-etched surfaces, on the other hand, show a (2×4) streaky reconstruction pattern at 310°C.

The experimental results indicate that chemically-clean and damage-free GaAs surfaces can be produced by U-RDIW treatment. They also show that As/Ga ratios between the acid- and ammonium-etched GaAs surfaces after the U-RDIW treatment are different.

1. はじめに (従来の清浄化法の問題点)

これまでにⅢ-V族化合物半導体表面上の酸化物を取り除くため、高温加熱、レーザー、プラズマ、あるいは反応性イオンエッチング (RIE) などのさまざまな方法が用いられてきた¹⁻⁷⁾。しかしこれらの方法は、化学的には酸化物のない表面が形成できるものの、表面近傍の結晶欠陥密度の低減化という点では限界が指摘されている。

たとえば、GaAs あるいは InP の熱処理では、300～400°C 以上に加熱するとV族元素の解離による表面の熱

劣化が生じることはよく知られている^{8,9)}。また、プラズマ過程では欠陥の形成の事実が数多く報告されている¹⁰⁻¹²⁾。Ar などの不活性ガスによる物理的スパッターは、結晶基板に大きな損傷を与え、表面組成の変化、表面構造の変化を生じさせる。RIE は、低温化、低損傷化、加工制御性の向上を目指し、これまでに検討が重ねられているものの、結晶損傷に加え表面汚染の問題が指摘されている¹³⁾。近年、この表面汚染を避けるため水素ガスを用いた清浄化法も提案されている^{14,15)}。比較的低エネルギーとして着目されているレーザー照射でも、表面からのV族元素の解離とこれに伴う表面組成の変化が

生じる^{16,17)}。Moison & Bensoussan は、GaAs, InP 基板にレーザー光を照射し、照射前後の状態を調べた。その結果、V族原子の解離に伴い表面構造が変化することを報告している。

以上の実験事実、高温加熱、プラズマ、レーザーあるいは RIE などを用いて III-V 族化合物半導体表面を清浄化した場合、清浄化の過程で表面損傷が必ず生じることを示唆している。これは、III-V 族化合物半導体中の結晶欠陥の形成エネルギーがきわめて小さく従来の清浄化法では容易に表面近傍に結晶欠陥が形成されるためである。Van Vechten らは、III-V 族化合物半導体の欠陥形成のエンタルピーの値を熱力学的計算より求めた。Table 1 に、この欠陥形成のエンタルピーの値を示す¹⁸⁾。ここで注目すべき点は、空孔形成のエンタルピー値が概して 2~3eV 程度の値であるのに対し、アンチサイト欠陥や複合欠陥では 1eV 以下と非常に小さいことである。たとえば、GaAs 結晶のアンチサイト欠陥は 0.35eV であり、また、複合欠陥でも 0.7eV 程度である。以上の点は、プラズマ過程 (10~1000 eV)、レーザー照射 (数 eV)、あるいは加熱処理などでは、結晶欠陥の形成が避けられないことを意味している (Fig. 1)。表面近傍の結晶欠陥の形成を避けるためには、少なくとも 1eV 以下の低エネルギーのプロセスを用いる必要がある。

表面清浄化処理に伴う結晶損傷(欠陥)は、表面構造の変化を生じさせる。この表面構造の評価には、RHEED が有効である。GaAs MBE 成長での RHEED で

Table 1 The enthalpy of various bulk defect formation (eV) estimated by Van Vechten.

Semi-conductor	H(V _A)	H(V _B)	H(B _A)	H(A _B)	H(B _A A _B)
GaP	2.98	2.64	0.68	0.38	1.06
GaAs	2.59	2.59	0.35	0.35	0.7
GaSb	2.03	2.56	0.32	0.08	0.40
InP	3.04	2.17	0.42	0.89	1.3
InAs	2.61	2.07	0.57	0.33	0.90
InSb	2.12	2.12	0.27	0.27	0.54

H(V_A): Enthalpy of formation of a neutral cation vacancy.

H(V_B): Enthalpy of formation of a neutral anion vacancy.

H(A_B): Enthalpy of formation of an antisite defect, cation on anion site.

H(B_A): Enthalpy of formation of an antisite defect, anion on cation site.

H(B_AA_B): Enthalpy of formation of a neutral anti-structure pair.

は、表面の As/Ga の組成比によって (2×4), (3×1), (4×2) などのさまざまな表面再構成が現れる^{19,20)}。このような種々の表面再構成は、表面再構成が表面組成比に依存し、かつ MBE 成長表面が低欠陥密度であることを示している。一方、水素ラジカルを用い清浄化した GaAs 表面では、平坦性の改善によってストリーク状の RHEED パターンが現れるものの、表面再構成は生じない^{14,15,21,22)}。これは、MBE 成長表面と比較し、清浄化 GaAs 表面に多数の結晶損傷が存在しているためである²²⁾。結晶損傷が大きい場合は、結晶性自体が失われ

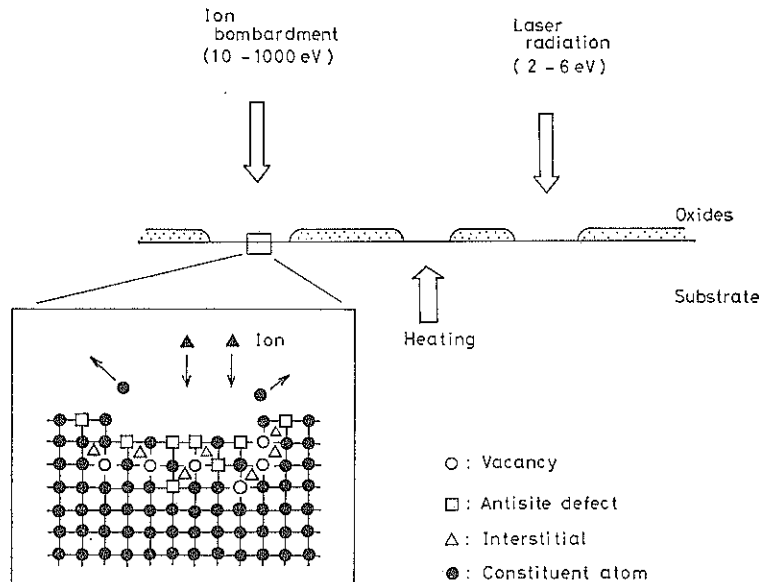


Fig. 1 Schematic drawing of surface cleaning methods. Surface defects are simultaneously induced in these treatments.

非晶質特有のハローパターンが現れる²³⁾。

表面近傍の結晶欠陥は、表面構造だけでなく、表面電子物性にも影響を及ぼす²⁴⁻²⁹⁾。GaAs 表面では、高い表面単位密度のために、表面フェルミ単位のピンニングが生じる。このため、GaAs 表面での、結晶欠陥と電子物性を関係付けた報告は少ない。これに対し、InP 表面では、比較的純密度が小さく表面電子物性の制御が可能であるため、表面近傍の結晶欠陥に関連した報告例がある。たとえば、MIS 構造の界面単位密度分布は、絶縁体堆積時の基板温度に依存し、基板温度の上昇に伴い増大し^{24,25)}、2次元電子移動度は、逆に減少することが報告されている^{26,27,29)}。フォトルミネッセンス (PL) 強度も、基板温度の上昇に伴い減少するとの報告もある³⁰⁾。以上の点は、InP では、界面 (表面) 単位密度分布、2次元電子移動度、および表面再結合速度が、基板の熱処理過程に依存し、表面近傍の結晶欠陥に密接に関係していることを示している。

Spicer らは、表面 (界面) 単位の起源が結晶欠陥にあるとして「統一欠陥モデル」を提唱している^{31,32)}。彼らは、光電子分光の結果から表面単位がアンチサイト欠陥に関係しているとした。Dow & Allen らは、GaAs InP 中のアンチサイト欠陥が作るエネルギー単位を計算し、Acceptor, Donor-like なエネルギー単位がバンドギャップ内にあり、表面単位となる可能性を指摘した^{33,34)}。この仮説に立てば、GaAs の表面フェルミ単位のピンニングは、酸素吸着によってミッドギャップ付近にエネルギー単位をもつアンチサイト欠陥結晶の発生により、また、InP の界面単位密度分布の基板温度依存性は、アンチサイト欠陥密度の増大により説明できる。筆者らは、InP 界面の2次元電子移動度の測定より、2次元電子移動度の温度依存性が絶縁体堆積時の基板温度に大きく依存し、界面近傍の結晶欠陥で説明できることを明らかにした²⁹⁾。これは、表面近傍の結晶欠陥が2次元伝導電子の散乱体として作用し、基板温度の上昇による結晶欠陥密度の増大が、2次元電子の散乱確率を増大させるためである。

以上に示したように、表面近傍の結晶損傷 (欠陥) は、表面構造、表面電子物性に大きな影響を及ぼす可能性がある。しかし、従来の清浄化法は、高エネルギー処理であるために結晶欠陥の形成が不可避であった。最近になって、表面電子物性を化学的な表面処理によって制御しようとする試みがなされている。GaAs 表面の硫化物 ((NH₄)₂S₂) 処理は、処理後のショットキー障壁が金属の仕事関数に依存し、また PL 強度が増大するため新しい表面処理法として注目を集めている³⁵⁻³⁸⁾。硫化物処理では、処理後の GaAs 表面を超高真空中で加熱した

場合に、200°C で (1×1) 構造、400°C で (2×1) 構造の RHEED パターンが観察されるなど、従来の酸化物表面と異なる特徴を示している³⁸⁾。

Contour らは、MBE 結晶成長の前処理として、超純水 ($\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) による洗浄を取り上げ、InP, GaAs などでは表面の酸化物が超純水洗浄で徐々に減少することを報告している³⁹⁻⁴¹⁾。彼らは、表面の酸化物が Ga 酸化物および As 酸化物の混じり合った単層膜であると仮定し、その処理時間依存性を検討した。その結果、GaAs 表面上の酸化物を取り除くには 4~5 時間程度の処理が必要であること、化学当量論的組成比はエッチャント種に依存していることを明らかにした。S. D. Offsey & Woodall は、超純水洗浄 (RDIW) 処理に関連して、超純水洗浄とレーザー照射を同時に行った場合に、GaAs のフォトルミネッセンス (PL) 強度が増大することを報告している^{42,43)}。

この RDIW 処理は、化学反応のみに基づくため本質的に低エネルギー処理であり、表面の清浄化法として見た場合に、より低欠陥密度の結晶表面を実現しうる可能性を秘めている。また、表面組成比がエッチャントに依存する点は、RDIW 処理を用いた表面構造、表面電子物性の制御の可能性を示している。RDIW 処理が、硫化物処理と異なり不純物元素の吸着を生じない点も、界面の不純物および電子物性制御上の利点としてあげられる⁴⁴⁾。さらに超純水洗浄によって PL 強度が増大することは、超純水洗浄を用いて表面の電子状態を変化させる可能性を示唆している。

しかし RDIW 処理にはいくつかの課題が残されている。第1は、酸化物を除去するのに長数時間を必要とする点である。これは RDIW 処理を実際のプロセスに適用するうえで、また酸化物の除去を再現性よく行ううえでの大きな障害である。第2は、酸化物の RDIW 処理時間依存性である。Contour らは酸化膜を単層膜と仮定し、酸化物の RDIW 処理時間依存性を求めた。しかし、III-V 族化合物半導体表面の酸化物は III 族および V 族酸化物からなり、III 族および V 族酸化物の溶解度が超純水中で異なる場合には、III 族および V 族酸化物の比率が RDIW 処理時間と共に変化する可能性がある。第3は、RDIW 処理後の表面組成と表面構造についてである。MBE 結晶成長表面では、表面組成比と表面構造は密接な関係があった^{19,20)}。もし、Contour らが指摘しているように表面組成比がエッチャント種に依存しているならば、組成比の変化は、表面再構成の差として現れるはずである。エッチャントによる表面組成比の変化と表面構造の関係を明らかにすることは、表面構造、表面電子物性の人為的制御の可能性を探るうえでも重要であ

る。以上の課題を解決するためには、より短時間に酸化物を除去する新しい表面清浄化法を見出すことが鍵となる。

本論文では、最初に、超純水中の溶存酸素の低減化法について述べる。超純水中の溶存酸素は従来あまり問題とされていないものの、酸化物の除去効果の再現性のうえで重要である。つぎにX線光電子分光 (XPS) を用いて各酸化物の RDIW 処理時間依存性を明らかにし、GaAs 表面の各酸化物量が処理時間によって大きく変化することを示す。また新しい表面清浄化法として超音波-超純水洗浄 (U-RDIW) 処理法を提案し、本方法が RDIW 処理より短時間で各酸化物を除去しうることを示す。さらに、反射高速電子線回折 (RHEED) を用いてこの U-RDIW 処理表面が低欠陥表面であり、処理後の表面組成が処理前のエッチャント種に依存していることを硫酸系およびアンモニア系エッチャントを例にとり明らかにする。最後に、フォトルミネッセンス (PL) 強度の RDIW 処理時間依存性の検討結果より、RDIW 処理 (あるいは U-RDIW 処理) が表面電子物性の改善にも有効であることを示す。

2. 実験方法

脱気処理を施さない超純水には数 ppm 程度 (25°C で約 8 ppm) の溶存酸素が含まれている。この超純水を用いて III-V 族化合物半導体表面の洗浄を行った場合には、酸化物の除去効果にばらつきが生じる。たとえば、超音波-超純水洗浄 (U-RDIW) 処理においても、脱気処理を施さない超純水を用いた場合には酸化物がごくわずかに表面に残留し完全に取り除けない。これは、酸化物の除去過程と溶存酸素による表面の酸化過程とが共存

し、また酸化物除去後に溶存酸素によって表面が酸化されるためと考えられる。超純水洗浄あるいは超音波-超純水洗浄処理の効果を明らかにするには、超純水中の溶存酸素濃度を低下させることが重要である。

本節では、低溶存酸素濃度の超純水を製造する方法を述べた後、具体的な超純水洗浄 (RDIW) 処理、超音波-超純水洗浄 (U-RDIW) 処理の方法、XPS, RHEED による測定方法ならびに PL 測定方法について説明する。

2.1 低溶存酸素濃度の超純水

低溶存酸素濃度の超純水を製造する方法には、真空脱気、膜脱気、不活性ガスのバブリング、触媒樹脂を用いた活性酸素と溶存酸素を反応させる方法などがある⁴⁵⁾。本実験では、簡易な方法である窒素ガスのバブリングを用いた。Fig. 2 に、装置の構成図を示す。処理前の 1 次純水 (抵抗率 ρ : 1~2 M Ω ·cm, 溶存酸素濃度 DO: 5~8 ppm) は、いったん水槽に貯められた後、高純度窒素ガスのバブリングによって低溶存酸素濃度化される。これは、溶存酸素がヘンリーの法則に従って、分圧分だけ N₂ ガス中に取り込まれ N₂ ガスと共に排出されるためである。DO 値は、約 1 時間の N₂ バブリングの後には約 0.3 ppm 以下まで低下する。脱気処理された 1 次純水は、超純水装置の通過で不純物が除去され高抵抗化される。本実験では、この低溶存酸素濃度・高抵抗の超純水 (DO<0.3 ppm, ρ : 17.8~18.0 M Ω ·cm) を用いて、RDIW 処理あるいは U-RDIW 処理を行った。なお、超純水の流量は、約 1 L/min である。

2.2 具体的な実験方法

実験に用いた GaAs 基板は、無添加 N 型 (001) 面 (キャリアー濃度 n : $7 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 移動度 μ : $4 \sim 5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) である。GaAs 基板は、Br・メタノー

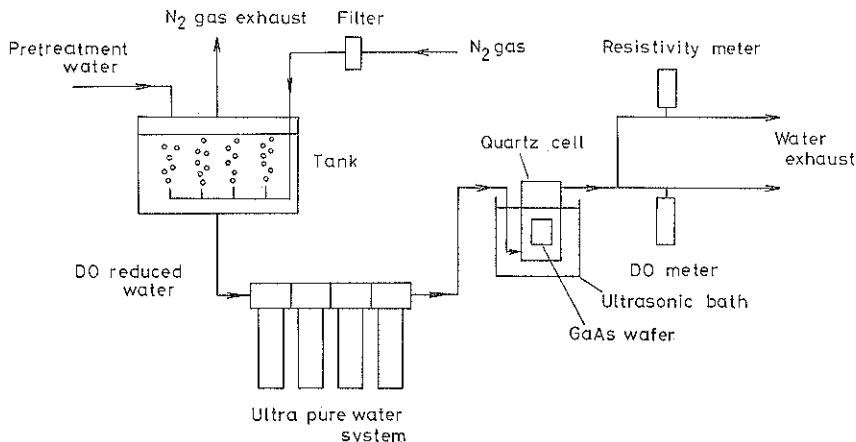


Fig. 2 Schematic presentation of Ultrasonic Running Deionized Water treatment system. This system poses a dissolved oxygen reduced ultra pure water system.

ル溶液による研磨の後、表面の研磨歪を取り除くため、「 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5:1:1)」混合液 (あるいは「 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:20)」混合液) によるエッチングを行った。エッチング時の溶液温度および時間は、 40°C 、1分間である。エッチング後の基板は、石英製容器 (容量: 約 50cm^3) に挿入し RDIW 処理あるいは U-RDIW 処理を行った。U-RDIW 処理は石英製容器自体を超音波洗浄槽 (超音波: $f \sim 38\text{kHz}$, 45W) に入れて行った (Fig. 2 参照)。

大気中での表面の酸化を避けるため、処理後の GaAs 基板は、高純度の窒素で満たしたグローブボックス中において石英製容器から試料台に移した後、トランスファーボックスを用いて XPS (VG 社製 Microlab Mk II) および RHEED 装置に持ち込んだ。XPS 分析では、表面感度を上げるために、基板と放出電子の検出角度 (θ) を 15° とした。X線源としては $\text{MgK}\alpha$ (1253.6eV) を用いた。XPS 信号は、Gaussian/Lorentzian (50%/50%) 曲線によるフィッティングにより基板構成元素 (Ga, As) 信号と酸化物 (Ga_2O_3 , As_2O_3) 信号を分離した。XPS 分析時の真空度は約 $4 \times 10^{-10}\text{Torr}$ である。

RHEED 観察は電子線の電圧 25kV の条件下で、 $[110]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向について行った。電子線の入射角度は基板に対し $1 \sim 2^\circ$ である。RHEED 観察時の基板温度は、室温から約 400°C までとし、温度測定は赤外線放射温度計を用いた。なお、赤外線放射温度計の温度補正は基板裏面に設けた熱電対により行った。RHEED 観察時の真空度は、約 $3 \times 10^{-9}\text{Torr}$ である。

PL 測定は、RDIW 処理下の GaAs 基板に石英製容器を通して Ar レーザー光 ($\lambda: 514.5\text{nm}$) を照射し、バンド間遷移に基づく発光 (870nm) 強度を求めることにより行った。PL 強度自体は、無添加 GaAs 基板ではキャリアー濃度の減少に伴い増大する。このため、RDIW 処理の効果をより明確にするため、PL 測定では比較的低キャリアー濃度 ($n \sim 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, $\mu \sim 5.9 \times 10^3\text{cm}^2/\text{Vs}$) の基板を用いた。また、PL 強度の RDIW 処理時間依存性の測定は、レーザー照射による基板損傷を極力避けるため、各処理時刻でのレーザーのスポット位置を順次変えて行った。参考として硫酸系エッチング処理 GaAs 表面および硫化物処理 GaAs 表面の PL 測定も行った。硫化物処理は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中にエッチング処理後の GaAs 基板を、室温で2時間浸すことで行った³⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 表面化学状態 (XPS による表面分析)

3.1.1 超純水洗浄 (RDIW) 処理

Fig. 3 に、硫酸系エッチャントによるエッチング処理後、(a) 約 10 分間大気に曝した場合の GaAs 表面の XPS 信号、およびエッチング処理後に超純水洗浄 (RDIW) 処理時間を (b) 20 分間、(c) 1 時間、(d) 3 時間と変えた場合の GaAs 表面の XPS 信号を示す。ここで、破線は L/G フィッティング曲線である。各信号の 3-d 結合エネルギーのピーク位置は、炭素の 1-s 信号の結合エネルギーピーク位置を用いて補正した。

Fig. 3 より、Ga 3d, As 3d の結合エネルギーのピーク位置は、それぞれ $19.1 \pm 0.2\text{eV}$, 20.3 ± 0.2 , 41.2 ± 0.2 , $44.3 \pm 0.2\text{eV}$ にあり、これらの値は基板の Ga 元素、Ga 酸化物 (Ga_2O_3)、および基板の As 元素、As 酸化物 (As_2O_3) の結合エネルギー値に対応している⁴⁶⁾。As の過酸化物である As_2O_5 は、従来報告されている結合エネルギーピーク位置 (約 45eV) には検出されなかった⁴⁷⁾。以上の結果は、硫酸エッチング処理後空気に曝した GaAs 表面は、主に Ga_2O_3 および As_2O_3 で覆われていることを示している。単体 As 元素は、結合エネルギー値が基板の As 元素と近く、本実験では分離できなかった。なお、Ga 元素、Ga 酸化物、金属 As、As 酸化物の半値幅 (FWHM) 値は、それぞれ $1.1 \sim 1.7\text{eV}$, $1.3 \sim 1.7\text{eV}$, $1.4 \sim 1.8\text{eV}$ および $1.7 \sim 2.0\text{eV}$ である。

Fig. 3(b), (c) と (a) の比較より、RDIW 処理後の GaAs 表面では As_2O_3 の積分強度は非常に小さいことがわかる。Fig. 3(d) では、 As_2O_3 の XPS 信号がほとんど認められない。これは、 As_2O_3 が短時間の RDIW 処理によって除去されるためである。一方、 Ga_2O_3 は、Fig. 3(a), (b) および (c) に示すように約 1 時間の RDIW 処理でも減少しない。しかし、3 時間の RDIW 処理の後 (Fig. 3(d)) では、 Ga_2O_3 は、Fig. 3(a), (b), (c) よりもいくぶん減少する。これは、RDIW 処理によって、難溶性の Ga_2O_3 も徐々に除去されうること示唆している。この各酸化物の RDIW 処理時間依存性の差は、超純水中での溶解度が大きく異なるためと考えられる⁴⁸⁾。

3.1.2 超音波-超純水洗浄 (U-RDIW) 処理

Fig. 4 に、(a) エッチング処理後に大気中に 10 分間曝した場合、および (b)~(d) 処理時間を変えて超音波-超純水洗浄 (U-RDIW) 処理を行った場合の GaAs 表面に対する Ga 3d および As 3d の XPS 信号を示す。Fig. 4(b), (c) および (d) の U-RDIW 処理時間は、20 分間、40 分間および 60 分間である。ただし U-RDIW 処理では、炭素の 1s ピーク強度が小さく Ga 元素の (LMM) オージェピークと重なり区別できない。このため、基板の As 元素の 3d 結合エネルギーのピー

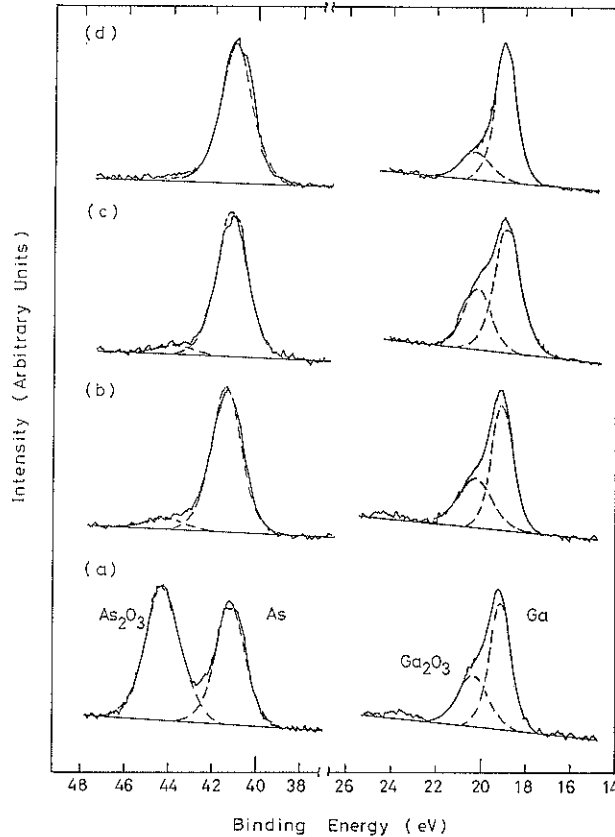


Fig. 3 Ga 3d and As 3d photoelectron spectra.

(a) Acid-etched and air-exposed GaAs surface.

(b) After 20-min RDIW treatment.

(c) After 1-hour RDIW treatment.

(d) After 3-hour RDIW treatment.

ク値を 41.2 eV と仮定し、他の XPS 信号を補正した。なお、Fig. 3 (a) と比較し、Fig. 4 (a) の As_2O_3 および Ga_2O_3 の XPS 信号強度がいくぶん異なるのは、硫酸エッチング時に形成される酸化物量差のためである。これは、酸化物量が、エッチング時の温度、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 比などに依存し、酸化物量の制御が困難であることによる。

As_2O_3 に関して、Fig. 3 (b) と Fig. 4 (b) を比較してみると、同一の処理時間 (20 分間) に対し、U-RDIW 処理では As_2O_3 が完全に除去されていることがわかる。また、Fig. 4 (c), (d) に示すように、処理時間が 40 分間、60 分間に増大しても As_2O_3 の除去された状態は保持されている。一方、 Ga_2O_3 は、40 分以内の U-RDIW 処理 (Fig. 4 (c)) によって急激に減少し、60 分後 (Fig. 4 (d)) には完全に除去される。これは、U-RDIW 処理によって、 Ga_2O_3 および As_2O_3 を短時間かつ効率的に除去できることを示している。また、Fig. 4 (d) は、低溶存酸素濃度化された超純水中では、酸化物

の除去の後にも GaAs 表面が酸化されないことを意味している。

3.1.3 GaAs 表面酸化物の超純水洗浄および超音波・超純水洗浄処理時間依存性

RDIW および U-RDIW 処理時間に対する Ga_2O_3 および As_2O_3 量の変化をより明らかにするため、各酸化物量を平均酸化膜厚 (d) に換算し、平均膜厚の RDIW および U-RDIW 処理時間依存性を検討した。平均膜厚は、 As_2O_3 が短時間の処理で取り除かれるため、処理初期は $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ の 2 層構造、 As_2O_3 の除去後は Ga_2O_3 の一層構造と仮定して求めた。酸化物の膜厚は均一であるとした。ただし、洗浄処理前の表面酸化物量は、主にエッチング条件に依存し正確な制御は困難である。この初期の酸化物量差は、純水洗浄による酸化物の除去率が一定と考えると、洗浄処理時刻上の平均膜厚のばらつきとして現れる。このため、本文中では RDIW、U-RDIW 処理での各処理時刻での平均膜厚をばらつきの

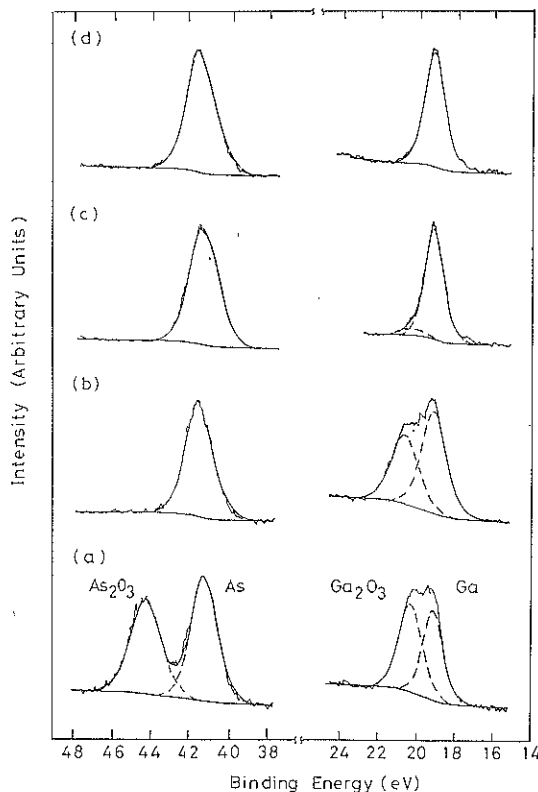


Fig. 4 Ga 3d and As 3d photoelectron spectra.
(a) Acid-etched and air-exposed GaAs surface.
(b) After 20-min U-RDIW treatment.
(c) After 40-min U-RDIW treatment.
(d) After 60-min U-RDIW treatment.

範囲として記述した。Table 2 に、 As_2O_3 、 Ga_2O_3 量の平均膜厚への換算に用いた値を示す。

Fig. 5 に、 As_2O_3 および Ga_2O_3 の平均膜厚の RDIW 処理および U-RDIW 処理時間依存性を示す。Fig. 5 中の Δ 、 $\square$ 印は RDIW 処理、 $\blacktriangle$ 、 $\blacksquare$ 印は U-RDIW 処理である。処理以前の平均の As_2O_3 および Ga_2O_3 の膜厚は、それぞれ約 $2.7 \sim 3.5 \text{ \AA}$ 、 $1.5 \sim 2.3 \text{ \AA}$ の範囲にある。Fig. 5 に示すように、RDIW 処理では As_2O_3 膜厚は 10 分以内に急激に減少し、10 分以後は As_2O_3 膜厚は約 $0.5 \text{ \AA}$ 以下となる。この As_2O_3 は、2~3 時間後にはほぼ完全に表面から取り除かれる。しかし、 Ga_2O_3 は 3 時間後においても $0.6 \sim 1.0 \text{ \AA}$ まで減少するものの完全に除去されない。

U-RDIW 処理は、 As_2O_3 および Ga_2O_3 を RDIW 処理より短時間にかつ効率よく取り除ける。Fig. 5 の $\blacktriangle$ 印で示すように、完全に除去するのに数時間必要とした As_2O_3 は、U-RDIW 処理では 10 分以内で完全に除去される。この除去効率の増大は、U-RDIW 処理によっ

Table 2 Numerical parameters used in calculating oxide layer thicknesses.

	Density (g/cm^3)	Escape depth ($\text{\AA}$)
As_2O_3	5.95 ⁽⁴⁹⁾	15
Ga_2O_3	4.15 ⁽⁵⁰⁾	15.5
GaAs	5.3	12

Escape depths for As_2O_3 , Ga_2O_3 and GaAs were calculated following Pen's method⁽⁴¹⁾.

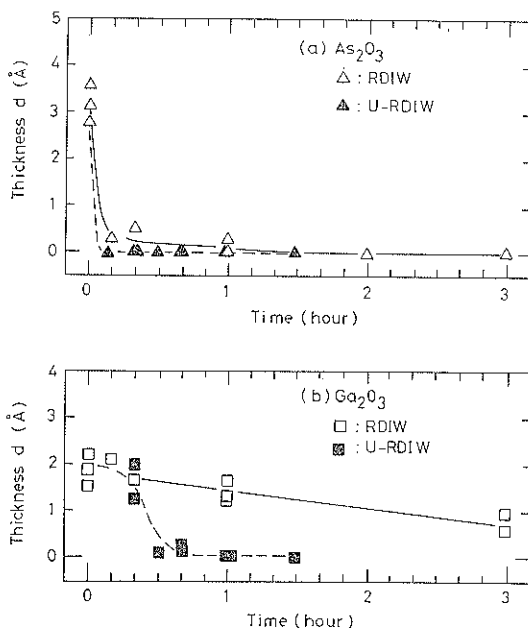


Fig. 5 Oxide thicknesses of As_2O_3 and Ga_2O_3 vs. time during RDIW and U-RDIW treatments. Open symbols indicate application of only RDIW treatment. Black symbols indicate application of U-RDIW treatment.

て表面近傍の相対的流速が増大するためと考えられる。 Ga_2O_3 については、 $\blacksquare$ 印に示すように、20 分間では $1.2 \sim 2 \text{ \AA}$ 程度の酸化膜厚が残っているものの、30 分以上では急激に減少し $0.3 \text{ \AA}$ 以下になる。さらに、1 時間以上の U-RDIW 処理によって、 Ga_2O_3 は表面より完全に取り除かれる。U-RDIW 処理による Ga_2O_3 の除去効率の増大の原因は 4 節で考察する。

3.2 超音波・超純水洗浄 GaAs 表面の構造 (RHEED による観察)

RHEED は、定量性に乏しいものの、表面の酸化物の有無、表面損傷の有無、表面の平坦性、および最表面の構造などを調べることができる。表面の酸化物の有無は、ハローパターンの有無により判断できる。酸化物のある場合には、酸化物のアモルファス構造による電子線の散乱によってハローパターンとなり、酸化物のない場

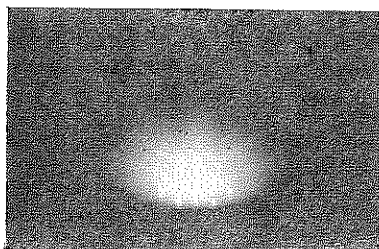
合には表面構造に対応した回折パターンが現れる。表面の平坦性は、結晶表面の凹凸が減少するに従い、RHEED が菱型格子状の透過パターンからストリークパターン、ラウエゾーン上のスポットパターンへと変化するため定性的な評価ができる⁵²⁾。表面再構成の有無は、表面損傷の目安となる²²⁾。異なる表面再構成が現れる場合には、表面の As/Ga 組成比を MBE 成長のデータから類推できる。

本節では、硫酸系およびアンモニア系によるエッチング後、U-RDIW 処理を行った GaAs 表面での酸化物質の有無、表面平坦性、表面構造などを RHEED を用いて検討した結果を示す。なお、アンモニア系エッチャントによるエッチング後の酸化物の状態、および酸化物の U-RDIW 処理時間依存性については本論文ではふれないが、XPS 分析によれば 30~40 分間の U-RDIW 処理によって表面の酸化物は完全に除去されている。

3.2.1 硫酸系エッチャント

Fig. 6 は、(a)硫酸系エッチング後、および(b)硫酸系エッチング後に約 2 時間の U-RDIW 処理を行った GaAs 表面の RHEED パターンである。観察時の基板温度は、室温である。Fig. 6 (a) の GaAs 表面上の酸化物の平均膜厚は約 5~6 Å である。硫酸エッチング後の

(a)



(b)



Fig. 6 25-KeV RHEED patterns of GaAs (001) surfaces

- (a) Acid-etching+10-minute air exposure. Oxide thickness is estimated to be about 5-6 Å.
- (b) After 2-hour U-RDIW treatment.

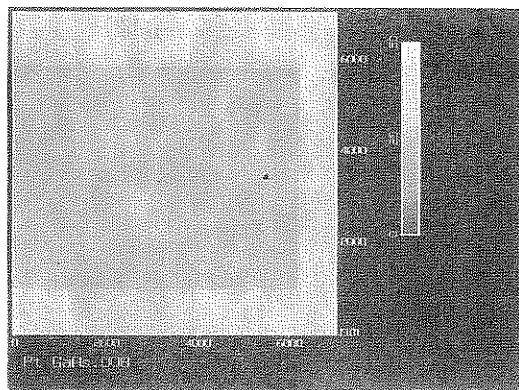


Fig. 7 Air-STM observation of the acid-etched GaAs surface. The acid-etched GaAs surface is coated with Pt thin layer (~40 Å) for STM observation. The observation area is about 7000×7000 nm².

GaAs 表面では、ハローパターンとスポットとの重なった RHEED パターンとなる。これは、GaAs 表面の酸化物がアモルファス構造であり、また薄い酸化膜を透過した電子線が基板の結晶構造を反映するためである。一方、U-RDIW 処理後の GaAs 表面 (Fig. 6 (b)) は、回折斑点が菱型格子状の (1×1) 構造と菊池線を示す。この (1×1) 構造は、電子線の透過によって生じ、硫酸系エッチング後の表面にはかなりの表面凹凸が存在していることを示している⁵²⁾。実際に、硫酸系エッチング後の表面を、大気中-走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察してみると、Fig. 7 に示すように硫酸系に特有の梨地状の構造が認められる (STM: 硫酸系エッチング処理後、Pt を約 40 Å 蒸着、走査領域は約 7×7 μm²)。このような表面パターンは、走査電子顕微鏡 (SEM) でも確認している。しかし、RHEED 観察においてハローパターンのない点は、U-RDIW 処理によって酸化物が除去されていることを示している。

U-RDIW 処理 GaAs 表面と酸化物残留 GaAs 表面の顕著な差は、熱処理後の表面再構成の有無にある。Fig. 8(a), (b) は、U-RDIW 処理後の GaAs 基板を真空中で 360°C および 400°C に加熱した場合の RHEED パターンである。Fig. 8(a) に、[110] 方向に 2 倍のストリーク状のパターン、[1 $\bar{1}$ 0] 方向に菱型格子状のスポット状のパターンが認められる。ストリークパターンは、熱処理によって表面の平坦性が改善されたことを示している。この (2×1) 構造は、真空中で一昼夜放置しても保存される。380°C までの加熱で、この (2×1) 構造は消失し、400°C 以上では、Fig. 8(b) に示すように再び菱型格子状の (1×1) 構造が現れる。高温での (1×1) 構造の出現は、結晶表面から As 原子が蒸

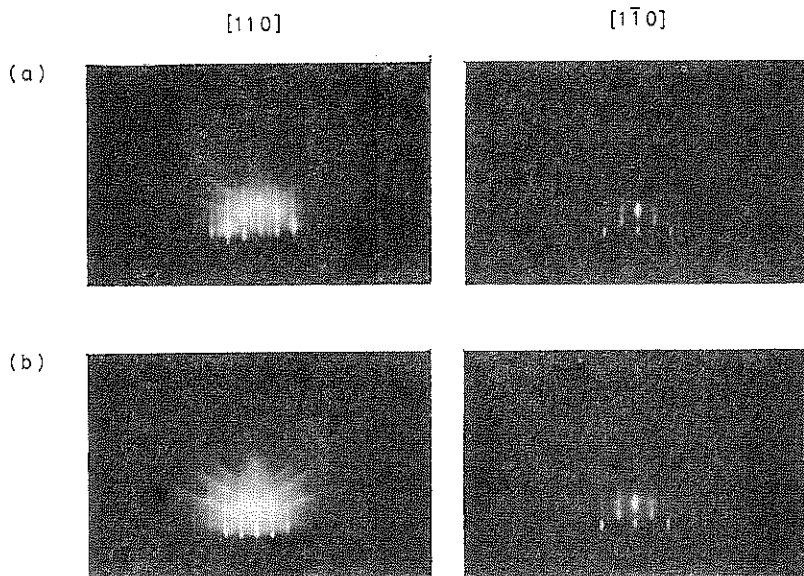


Fig. 8 25-KeV RHEED patterns of U-RDIW treated GaAs (001) surfaces along $[110]$ and $[1\bar{1}0]$ azimuths. Left-hand side is RHEED patterns along $[110]$ azimuth. Right-hand side is RHEED patterns along $[1\bar{1}0]$ azimuth.

(a) After annealing at 360°C for 1 minute.

(b) After annealing at 400°C for 1 minute.

発し表面の凹凸が増大するために3次元の透過パターンが再び現れたためである。この400°C以上での表面凹凸の増大はSEMでも確認している。

酸化物残留 GaAs 表面では、このような表面再構成は現れない。基板温度を360°Cまでに徐々に上げた場合、アモルファス構造の As_2O_3 が基板表面より蒸発するためハローパターンはしだいに消失する。400°C以上では、基板のAs元素の蒸発によって表面凹凸が増大し3次元の透過パターンが現れる。以上の結果は、表面上に酸化物がない場合に表面再構成が出現することを示唆している。

この表面再構成の出現は、U-RDIW処理表面が低欠陥表面であることを意味している。従来のArイオンエッチング、反応性イオンエッチング、あるいは水素ラジカル照射ではストリークパターンが現れるとの報告がされているものの表面再構成の報告はない^{14,15)}。高真空中で劈開したGaAs表面では、ラウエゾーン上にスポット状の回折斑点を示す²²⁾。この表面をArスパッターによって人為的に表面損傷を導入した場合には、熱処理後にストリークパターンが現れるものの、表面の損傷は回復しないために表面再構成は現れない^{12,22,23)}。これは表面再構成が表面損傷に対してより敏感であるためと考えられる。ラウエゾーン上のスポット状の回折斑点からストリークパターンへの変化は、劈開面の表面平坦性が

Arスパッターによって劣化したためと考えられる。

3.2.2 アンモニア系エッチャント

アンモニア系エッチャントでは、硫酸系と比較しより平坦な表面が得られることが知られている⁵³⁾。また、エッチャント種の変化(pHの変化)は、エッチング後の酸化物・基板界面およびU-RDIW処理後のAs/Ga組成比を変化させ、硫酸系と異なるRHEEDパターンを生じさせる可能性がある。

Fig. 9に、(a)アンモニア系エッチャントによるエッチングの後、2時間のU-RDIW処理を行った場合(室温)、および(b)さらに310°Cに熱処理した場合のGaAs基板のRHEEDパターンを示す。Fig. 9(a)に示すように、U-RDIW処理直後のRHEEDパターンは硫酸系エッチングと異なり0次のラウエゾーン上に (1×1) の回折斑点を示す。また、1次のラウエゾーン上の回折斑点および菊池線も明瞭に認められる。この0次のラウエゾーン上の回折斑点は、より平坦な表面が現れていることによる⁵²⁾。

表面の平坦性の改善のほかに硫酸系と大きく異なる点は、熱処理時の表面再構成である。Fig. 9(b)より明らかに、アンモニア系エッチャントではGaAs表面は、310°Cの熱処理後に $[110]$ 方向に2倍のストリークパターン、および $[1\bar{1}0]$ 方向に0次のラウエゾーン上のスポットを中心に4倍のストリークパターンを示す。これ

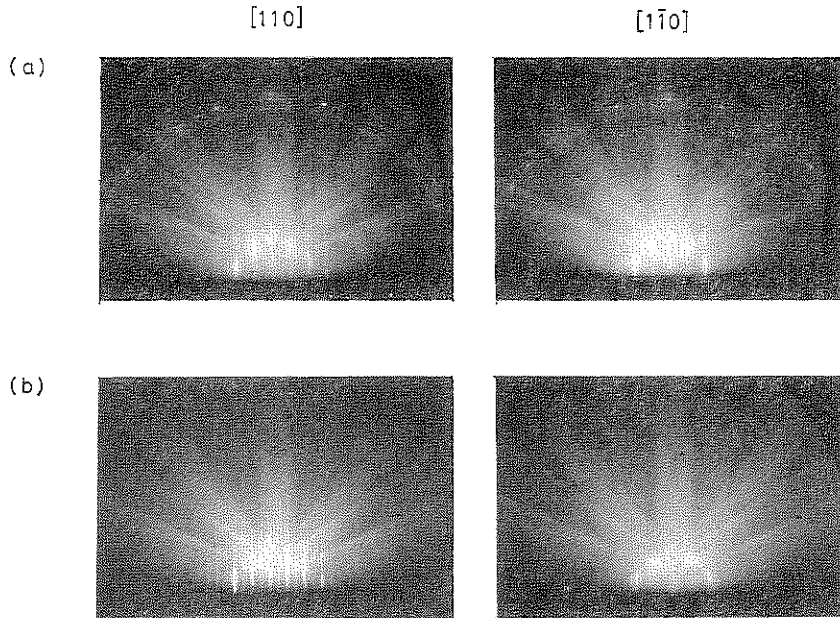


Fig. 9 25-KeV RHEED patterns of $(\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$ -etched and U-RDIW treated GaAs (001) surfaces along $[110]$ and $[1\bar{1}0]$ azimuths. Left-hand side is RHEED patterns along $[110]$ azimuth. Right-hand side is RHEED patterns along $[1\bar{1}0]$ azimuth.

(a) At room temperature.

(b) After annealing at 310°C for 1 minute.

までの MBE 成長 GaAs 表面の報告に基づけば、この (2×4) 構造は、硫酸系エッチャントと比較し As 不足の表面が現れたためと考えられる。これは、U-RDIW 処理後の As/Ga 組成比が、硫酸系とアンモニア系では異なることを意味している^{19,20)}。

実際に XPS 分析では、U-RDIW 処理 GaAs 表面の組成比が硫酸系とアンモニア系では異なることを支持している。XPS 分析において放出光電子の分析角を $\theta=90^\circ$ とした場合には、感度補正後⁵⁴⁾の基板の As および Ga 元素の信号強度比が、硫酸系、アンモニア系ともほぼ 1 であるのに対し、 $\theta=15^\circ$ では、硫酸系で約 2、アンモニア系で約 1.4 となる。この結果は、 $\theta=90^\circ$ では結晶中 ($15\text{\AA}$ 程度) の、 $\theta=15^\circ$ では表面近傍 (数 $\text{\AA}$) の組成を XPS 信号が反映していると考え、アンモニア系エッチャントでは表面でより As 不足 (あるいはより Ga 過剰) の表面が現れていることを示している。Ga 元素の信号強度を基準とし硫酸系の As 被覆率を 100% と仮定すると、アンモニア系では約 70% ($\sim 1.4/2$) となる。

4. 超音波-超純水洗浄処理 (U-RDIW)

GaAs 表面モデル

以上より、U-RDIW 処理によって低欠陥-清浄な

GaAs 表面が形成可能であることが明らかとなった。しかし U-RDIW 処理時および処理後の GaAs 表面には、他原子・分子の化学吸着が当然生じており、従来の高真空下での MBE などによる結晶成長表面と同等の表面が形成されているとすることは、これまでの実験結果を理解できない。唯一可能な説明は、U-RDIW 処理時に表面が純水中の水素で原子が終端される場合である。水分子は OH^-+H^+ に電離し、純水の抵抗値自体はこの水分子の解離率で決まる。

U-RDIW 処理時には、 As_2O_3 が初期に取り除かれるため、表面の酸化物は主に Ga_2O_3 である。 Ga_2O_3 は超純水中の水酸基イオン OH^- と反応し $\text{Ga}(\text{OH})_3$ に変換し不安定となる^{39,55-58)}。 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ の溶解度自体は Ga^{3+} イオンと OH^- イオンとの濃度積によって決まる。もしも、U-RDIW 処理によって表面近傍での相対的流速が増大するならば、この流速の増大に伴い表面近傍での Ga^{3+} イオンが急速に減少し、U-RDIW 処理時の溶解度は増大することになる。この結果、難溶性の Ga_2O_3 自体も徐々に表面から取り除かれる。 Ga_2O_3 の除去後と同時に As 終端 GaAs 清浄表面に水素イオン H^+ が吸着するならば⁵⁶⁾、この吸着水素は GaAs 表面の保護層として作用し、他分子・原子の吸着を防ぐと考えられる

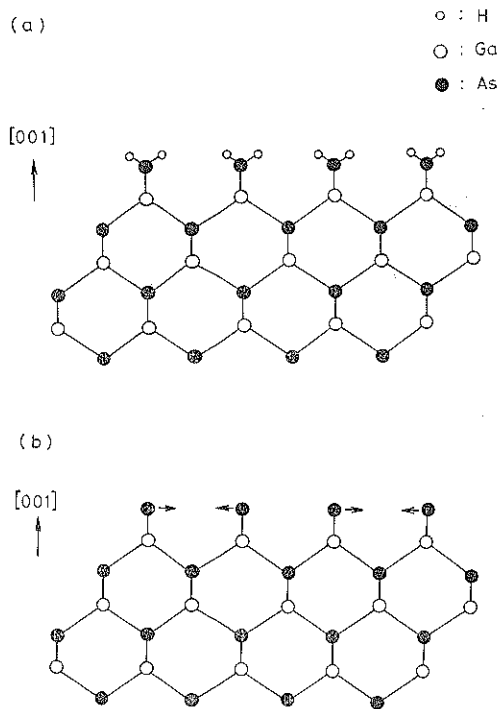


Fig. 10 A hydrogen passivated GaAs surface model.

- (a) Before annealing.
(b) After annealing.

(Fig. 10 (a)).このような、水素終端表面は、HF 処理後の Si 表面でも見られる⁶⁹⁻⁷²⁾。

U-RDIW 処理後の水素終端モデルが正しければ、これまでの RHEED 観察の結果は容易に理解できる。水素終端 GaAs 表面は室温では As 格子点に対応した 1 倍構造を示すであろう。もし熱処理によって As 格子点上の水素が解離し As ダイマーを形成する (Fig. 10 (b))⁶³⁾、あるいはイオン処理 GaAs 表面と同様にブリッジボンドを形成するならば⁶⁴⁾、加熱後の [110] 方向に 2 倍の表面再構成が現れる。

アンモニア系エッチャントでの [1 $\bar{1}$ 0] 方向の 4 倍構造は、最近の STM による直接観察の結果に従うならば、[1 $\bar{1}$ 0] 方向の 4 倍周期に対応した As ダイマーの消失によって生じたと解釈される^{65,66)}。STM では、(2×4) 構造は As ダイマーの消失によって As の表面被覆率は全体の 75% となる。これは、As/Ga 組成比が (2×4) 構造では (2×1) 構造より小さい XPS 分析の結果 (70%) と一致する。

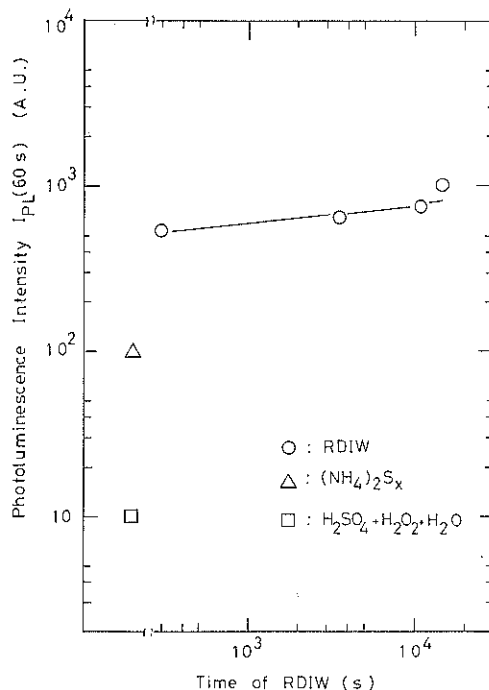


Fig. 11 Band gap photoluminescence from GaAs sample at room temperature as a function of RDIW time. $I_{PL}(60\text{ s})$ is the photoluminescence intensity after 60 sec-laser irradiation.

5. 超純水洗浄 (RDIW) 処理による フォトルミネッセンス強度の増大

Fig. 11 に PL 強度の RDIW 処理時間依存性を示す。硫酸系エッチャントによるエッチング直後の GaAs 表面と比較し、RDIW 処理後の PL 強度は、10 分以内で約 50 倍に急増する。この値は、硫化物処理 GaAs 表面の PL 強度値より大きく (約 5 倍)、表面再結合速度が減少しより表面単位密度の少ない表面が形成されている可能性がある^{67,68,69)}。また、PL 強度は、急増の後、処理時間の増加に伴い徐々に増大する。約 4 時間の後には PL 強度はエッチング表面の約 100 倍まで増大する。この PL 強度の RDIW 処理時間依存性は、本論文で示した As 酸化物、Ga 酸化物の RDIW 処理時間依存性と比べてよく一致し、表面の酸化物の状態が、PL 強度に関係していることを示している⁶⁹⁾。

PL 強度自体は、キャリアーの表面再結合速度、表面バンド状態および表面電子 (正孔) 密度に依存しており、RDIW 処理による酸化物組成がこれらの因子にどのように作用するか検討が必要である。このため、超純水洗浄による酸化物組成の変化と表面電子状態を結びつ

けるより詳細な検討が必要と考えられる。

6. む す び

本論文では、従来の超純水洗浄処理の再検討を行うと共に、Ⅲ-V 族化合物半導体の新しい表面清浄化技術として超音波-超純水洗浄法を提案した。GaAs 表面上の酸化物が、超純水処理および超音波-超純水洗浄処理によってどのように変化するかを述べると共に、超音波-超純水洗浄後の表面構造の検討結果を報告した。また、RDIW 処理効果の一例として、PL 強度の増大と RDIW 処理時間依存性が表面の酸化物組成の変化に関連している可能性を指摘した。

ここでは GaAs 結晶表面に限って U-RDIW 処理の効果について説明したが、InP, InAs などの他の Ⅲ-V 族化合物半導体、あるいはこれらの混晶族化合物半導体でも、そのⅢ族酸化物が純水中で可溶性に変化するならば、低欠陥-清浄な表面を同様に形成することが可能と考えられる。また、Ⅲ-V 族化合物半導体以外でも、その酸化物が可溶性に変化するならば低欠陥-清浄な表面を形成しうる可能性がある。最近の Si 表面が超純水中で徐々にエッチングされるとの報告は、この可能性を示唆していると考えられる⁷⁰⁾。

U-RDIW 処理の具体的応用としては、結晶成長の前処理、あるいは MIS 型デバイスの作製のあるいは半導体レーザーの端面保護の前処理が考えられる。U-RDIW 処理を結晶成長の前処理に用いた場合、低欠陥かつ酸化物のない清浄な表面を形成できるため、ヒロックなどの表面荒れの抑制、結晶成長温度の低下、さらには炭素などの結晶成長層内への拡散の減少などの効果が期待される。MIS 型デバイス作製の前処理として用いた場合には、表面酸化物あるいは結晶欠陥に起因する界面単位密度、トラップ密度、再結合中心および散乱体の少ない界面が形成でき、表面 Fermi 準位の制御、表面(界面)電子移動度の増大などの素子特性の改善、さらには素子特性の安定化の可能性を秘めている。また、半導体レーザー端面保護の前処理としては、表面暗電流の低下により、素子特性の向上および安定化の可能性がある。

MIS 型デバイス、あるいは光素子に対する超音波-超純水洗浄の有するこれらの利点を実現させるには、水素終端 GaAs 表面モデルの検討を手始めに、超音波-超純水洗浄処理後の表面構造と表面電子状態を直接結びつける必要がある。さらには種々の原子が吸着したときの化学状態、表面構造および電子状態の変化を明らかにし、絶縁体形成に対する指針を見出さなければならない。これらの検討は、Ⅲ-V 族半導体表面の姿を理解し、表面

電子物性的人為的制御に道を開く可能性を秘めていると考えられる。

謝辞 本研究の遂行にあたり、有益な討論をしていただいた堀越佳治博士、ならびに RHEED の解釈などに協力いただいた日比野浩樹氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1216 (1986).
- 2) S. Sinharoy and R. A. Hoffman: IEEE **ED 31**, 1090 (1984).
- 3) P. Brewer, S. Halle and R. M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. **45**, 475 (1984).
- 4) P. Brewer, D. McClure and R. M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. **47**, 310 (1985).
- 5) R. H. Burton and G. Smolinsky: J. Electrochem. Soc. **129**, 1599 (1982).
- 6) G. A. Lincoln, M. W. Geis, S. Pang and N. Efremow: J. vac. Sci. Technol. **B 1**, 1043 (1983).
- 7) E. L. Hu and R. E. Howerd: Appl. Phys. Lett. **37**, 1022 (1980).
- 8) W. F. Stickle and K. D. Bomben: Thin Solid Films **154**, 301 (1987).
- 9) T. Nakamura, A. Ushirokawa and T. Katoda: Appl. Phys. Lett. **38**, 13 (1981).
- 10) M. Kawabe, N. Kanzaki, K. Masuda and S. Namba: Appl. Optics **17**, 2558 (1978).
- 11) J. Massies and F. Lemaire-Dezaly: J. Appl. Phys. **55**, 3136 (1984).
- 12) H. J. Kang, Y. M. Moon, T. W. Kang, J. Y. Lee, J. J. Lee and D. S. Ma: J. Vac. Sci. Technol. **A 7**, 3251 (1989).
- 13) S. Semura and H. Saitoh: J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 474 (1984).
- 14) A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, E. Miyauchi and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L142 (1987).
- 15) S. Sugata, A. Takamori, N. Takado, K. Asakawa, E. Miyauchi and H. Hashimoto: J. Vac. Sci. Technol., **B 6**, 1087 (1988).
- 16) J. M. Moison and M. Bensoussan: Surface Sci. **126**, 294 (1983).
- 17) J. M. Moison and M. Bensoussan: Appl. Surface Sci. **20**, 84 (1984).
- 18) J. A. Van Vechten: J. Electrochem. Soc. **122**, 423 (1975).
- 19) J. H. Neave and B. A. Joyce: J. Crystal Growth **44**, 387 (1978).
- 20) R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson: J. Vac. Sci. Technol. **19**, 335 (1981).
- 21) A. Y. Cho: Thin Solid Film **100**, 291 (1983).
- 22) Reflection High Energy Electron Diffraction and Electron Imaging of Surfaces: NATO ASI series.

- 23) T. Hara, J. Hiyoshi and H. Hamanaka: *J. Appl. Phys.* **67**, 2836 (1990). Plenum Pub. **188**, 140 (1987).
- 24) T. Kobayashi, T. Ichikawa, K. Sakuta and K. Fujisawa: *J. Appl. Phys.* **55**, 3876 (1984).
- 25) Y. Hirota and M. Okamura: *Solid State Electronics*, **33**, Supplement, 437 (1990).
- 26) Y. Hirota, T. Hisaki and O. Mikami: *Inst. Phys. Conf. Ser.* (Adam Hilger Ltd.), **79**, 313 (1986).
- 27) Y. Iwase, F. Arai and T. Sugano: *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1437 (1988).
- 28) S. Takagi and T. Sugano: *J. Appl. Phys.* **62**, 2387 (1987).
- 29) Y. Hirota, M. Okamura, E. Yamaguchi and T. Hisaki: *J. Appl. Phys.* **65**, 1328 (1989).
- 30) B. Sautreuil, P. Victrovitch and R. Blanchet: *J. Appl. Phys.* **57**, 2322 (1985).
- 31) W. E. Spicer, Z. Liliental-Weber, N. Newman, T. Kendelewieg, R. Cao, C. McCant, P. Mahowald, K. Miyano and I. Lindau: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6**, 1245 (1988).
- 32) W. E. Spicer, N. Mewman, C. J. Spindt, Z. Liliental-Weber and E. R. Weber: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 2084 (1990).
- 33) O. F. Sankey, R. E. Allen, S. Ren and J. D. Dow: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 3**, 1162 (1985).
- 34) S. Ren and R. E. Allen: *Solid State Comm.* **64**, 589 (1987).
- 35) J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1331 (1988).
- 36) H. Oigawa, Jia-Fa Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L340 (1989).
- 37) L. J. Brillson, R. E. Viturro, C. Milliont, J. L. Shaw, N. Tache, J. Mckinley, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirehner, G. D. Pettit and S. L. Wright: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6**, 1263 (1988).
- 38) H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2565 (1989).
- 39) L. Massies and J. P. Conntour: *J. Appl. Phys.* **58**, 806 (1985).
- 40) L. Massies and J. P. Contour: *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1150 (1985).
- 41) J. P. Contour, J. Massies and A. Saletes: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L563 (1985).
- 42) S. D. Offsey, J. M. Woodall, A. C. Warren, P. D. Kirchner, T. I. Chappell and G. D. Pettit: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 475 (1986).
- 43) C. W. Wilmsen, P. D. Kirchner, J. M. Baker, D. T. McInturf, G. D. Pettit and J. M. Woodall: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6**, 1180 (1988).
- 44) 大井川治宏, 倉田 靖, 樊 申法, 南日康夫: 第 37 回応用物理学会学術講演会 (1990 年, 春季), 30 a-M-9.
- 45) 半導体基盤研究会編: 超純水の科学 (リアライズ社, 1990).
- 46) Y. Mizokawa: *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomina* **14**, 129 (1978).
- 47) R. P. Vasquez, B. F. Lewis and F. J. Grunthner: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1**, 791 (1983).
- 48) CRC handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed., 79 (CRC Boca Raton, Florida, 1981-2).
- 49) ASTM index of Powder Diffraction File.
- 50) R. C. West: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Cleaveland, Ohio, 1975).
- 51) D. R. Penn: *J. Electron Spectrosc and Related Phenomina* **9**, 29 (1976).
- 52) Reflection High Energy Electron Diffraction and Electron Imaging of Surfaces: NATO ASI series, Plenum Pub. **188**, 162 (1987).
- 53) R. Richter and H. L. Hartnagel: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2879 (1990).
- 54) J. H. Scofield: *J. Electron Spectrosc. and Related Phenomina* **8**, 129 (1976).
- 55) D. E. Aspnes and A. A. Studna: *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1071 (1985).
- 56) 中戸義禮, 坪村 宏: 表面科学 **8**, 48 (1987).
- 57) B. P. Minks, D. Vanmaekelbergh and J. J. Kelly: *J. Electroanal. Chem.* **273**, 133 (1989).
- 58) D. Graf, M. Grundner, D. Ludeck and R. Schulz: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 1955 (1990).
- 59) M. Grundner, H. Jacob: *Appl. Phys.* **A 39**, 73 (1986).
- 60) Y. J. Chabal, G. S. Higashi and K. Raghavachari: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 7**, 2104 (1989).
- 61) T. Takahagi, A. Ishida, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito and S. Wakao: *J. Appl. Phys.* **68**, 1 (1990).
- 62) Y. Nagasawa, H. Ishida, T. Takahagi, A. Ishitani and H. Kuroda: *Solid State Electron* **33**, 129 (1990).
- 63) P. K. Larsen, J. F. van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J. H. Neave and B. A. Joyce: *Phys. Rev.* **B 26**, 3222 (1982).
- 64) C. J. Sandroff, M. S. Hedge, L. A. Farrow, C. C. Chang and J. P. Harbison: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 362 (1989).
- 65) M. D. Pashley, K. W. habern, W. Friday, J. M. Woodall and P. D. Kirchner: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2176 (1988).
- 66) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup and L. E. Swartz: *Phys. Rev.* **41**, 5701 (1990).
- 67) N. A. Ives, G. W. Stupian and M. S. Eung: *Appl. Phys. Lett.* **50**, 256 (1987).
- 68) 廣田幸弘, 本間芳和, 峰岸延枝: 第 37 回応用物理学会学術講演会 (1990 年, 春季), 30 a-M-3.
- 69) R. Toba and M. Tajima: *J. Crystal Growth* **103**, 28 (1990).
- 70) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 562 (1989).