

XPSによる純水中でのGaAs表面の酸化の評価

青木延枝・本間芳和・廣田幸弘*

NTT境界領域研究所 ☎180 武蔵野市緑町3-9-11

*NTT基礎研究所 ☎243-01 厚木市森の里若宮3-1

(1996年5月9日受付, 1996年7月3日掲載決定)

Oxidation of GaAs Surfaces in Deionized Water Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Nobue AOKI, Yoshikazu HOMMA and Yukihiro HIROTA*

NTT Interdisciplinary Research Laboratories

Midoricho, Musashino, Tokyo 180

*NTT Basic Research Laboratories

Morinosato, Atsugi, Kanagawa 243-01

(Received May 9, 1996; Accepted July 3, 1996)

Oxidation of GaAs surfaces in deionized water has been investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy with respect to the influences of dissolved oxygen, illumination intensity, carrier types, and carrier concentration. Illumination greatly accelerates the oxidation of the GaAs surface. The dissolved oxygen concentration also affects the oxidation rate; oxidation becomes dominant over dissolution of oxides for the dissolved oxygen concentration of more than 1 ppm. The carrier type as well as the carrier concentration is a determining factor of oxidation rate. The hole concentration at the GaAs surface is considered to affect the oxidation rate.

1. はじめに

GaAsのエピタキシャル成長やデバイス製造プロセスにおいて、低温で結晶欠陥の少ない清浄表面を得ることが重要である。これは、成長層の結晶性や純度、および、表面電子移動度や発光強度等の電気的、光学的特性が表面汚染、表面欠陥濃度等の表面状態に強く依存するためである。従来、表面の清浄化には、高温での熱処理、あるいはプラズマ等の手法が用いられてきた。しかし、これらの手法は、酸化物のない表面が得られるものの、結晶性の観点では、表面に結晶欠陥を誘起させるという問題がある。我々は、欠陥密度が低くかつ酸化物のない清浄表面を得るため、超純水（溶存酸素濃度：数ppb）によるGaAs表面の清浄化法を提案した¹⁾。本方法を用いると、純水中の溶存酸素濃度が極めて低い場合には、GaAs表面の酸化膜が数分間の洗浄により除去でき、かつ、低欠陥密度の表面が形成できることを明らかにした¹⁾。

超純水中では、GaAs表面において電気化学反応に基

づきGaAs酸化物の溶解反応とGaAs表面の酸化反応の両反応がおこると考えられ、溶存酸素濃度がきわめて低い場合には、酸化物の溶解反応が優性になるため酸化膜除去表面が出現するものと考えられる。しかしながら溶存酸素による表面酸化の過程自体は未だ不明の点が多く、その影響を具体的に検討した例は少ない。本報では、酸化過程に対する溶存酸素濃度の影響に加え、光照射、基板のキャリア濃度、導電型の影響について検討した結果を報告する。

具体的には、純水中の溶存酸素濃度、光照射光量、基板のキャリア濃度、導電型を変化させ、一定時間純水中に保持した条件下で形成される表面酸化物量を調べた。酸化物量は、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定した各酸化物の光電子強度から、表面の酸化膜が As_2O_3/Ga_2O_3 の2層構造をとると仮定して求めた²⁾。

2. 実験方法

実験に用いた試料は、Siドーブn型GaAs(100)基板2

種類 (キャリア濃度 $9.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ および $9.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Zn ドープ p 型 GaAs (100) 2 種類 (キャリア濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ および $2.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) である。キャリア濃度としては, SIMS で定量した各ドーパントの濃度を用いた。

GaAs 基板表面の歪み層を除去するため $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1: 1: 20) 混合液で $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度 (1 分間) エッチングした。エッチング時に表面に形成された酸化膜は, 有機アルカリ系半導体洗浄剤 (商品名: セミコクリーン 23) に 10 分間浸漬させることにより除去した。純水中の溶存酸素による酸化過程の検討は, GaAs 基板を溶存酸素濃度の異なる純水中に一定時間 (10 分～60 分間) 保持し, 表面に酸化物を形成させた後, トランスファベッセル (N_2 雰囲気) を用いて XPS 装置 (VG Micro-lab-MK II) に搬送し, 大気に曝すことなく装置内に導入した。以上の処理は, すべて大気中での酸化を防ぐため N_2 雰囲気で行った。純水中の溶存酸素濃度のコントロールは, N_2 ガスでバブリングし溶存酸素濃度を溶存酸素濃度計でモニターすることにより行った。XPS 測定では, 表面に対する感度を上げるため, 試料表面とアナライザのなす角度を 15° とし, 極表面から放出される光電子を検出した。励起源には $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV) を用い, 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と酸化物 (As_2O_3 , Ga_2O_3) の信号を分離した。また, 束縛エネルギーの補正は, GaAs 基板の As 3d を 40.9 eV と仮定して行った。XPS 分析時の試料室の圧力は $3 \sim 5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ であった。

3. 結 果

3.1 GaAs 表面酸化膜の除去

GaAs 表面の酸化状態の変化を調べるには, 初期状態として酸化膜のない GaAs 表面を作製する必要がある。

Fig. 1 にセミコクリーンに 10 分浸漬後の GaAs 表面の As 3d, Ga 3d XPS スペクトルを示す。Fig. 1(a) は, 未処理の GaAs 表面, Fig. 1(b) はセミコクリーン処理後, N_2 乾燥したもの, Fig. 1(c) は, セミコクリーン処理後, 水洗し N_2 乾燥したものである。Fig. 1(b) では, 僅かに As 酸化物, Ga 酸化物が検出されているが, Fig. 1(c) では, As 酸化物, Ga 酸化物は検出感度以下で検出されていない。以上の結果は, セミコクリーン処理後, 水洗を行うことにより表面に残留していた酸化物が除去され, 酸化物のない表面が形成されることを示している。

3.2 純水中での GaAs 表面酸化

3.2.1 光量の効果

今回, 純水中での GaAs 表面の酸化状態を評価するにあたり, 測定データにばらつきが見られた。そこで, データがばらつく原因の一つとして考えられる実験室内の

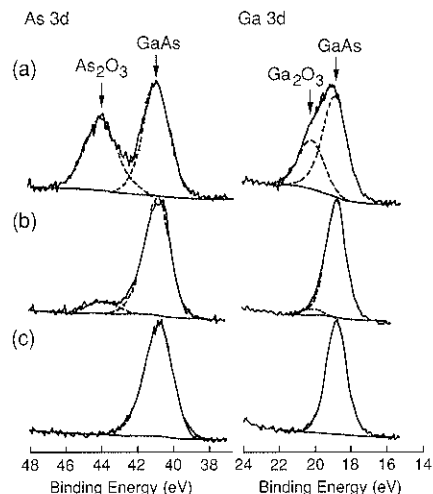


Fig. 1 Ga 3d and As 3d photoelectron spectra of GaAs surfaces. (a) H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O etched; (b) Semicoclean-treatment without deionized water rinse; (c) Semicoclean-treatment followed by deionized water rinse.

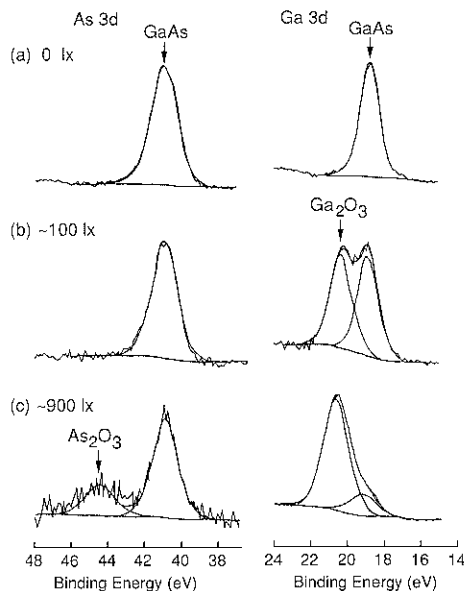


Fig. 2 Ga 3d and As 3d photoelectron spectra of GaAs surfaces dipped in deionized water with dissolved oxygen of 5 ppm for 30 min. (a) Without illumination; (b) Under illumination of about 100 lx; (c) Under illumination of about 900 lx.

照明等による実験時の光量の違いに着目し, 光が GaAs 表面の酸化に及ぼす影響について調べた。

実験は, n 型 GaAs 基板を純水中に通常光 ($\sim 100 \text{lx}$) のもとで 30 分放置した場合と, 蛍光灯で光照射 ($\sim 900 \text{lx}$) しながら放置した場合, 暗室 (0lx) で放置した場

合について行い, GaAs表面に形成された酸化膜厚を調べた。

Fig. 2に一定の溶存酸素濃度(～5 ppm)のもとで光量を100 lx, 900 lxにし, 純水中に放置したGaAs (Si: $9.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 基板のGa 3d, As 3d XPSスペクトルを示す。Fig. 2より～100 lxではGa酸化物(Ga_2O_3), ～900 lxでは, As酸化物(As_2O_3)とGa酸化物(Ga_2O_3)が共に検出されている。900 lxでは, 100 lxの場合と比較して酸化物の増加が顕著である。また, 0 lxでは, 酸化物は検出感度以下で検出されていない。

Fig. 3に, 光量と平均酸化膜厚との関係を示す。平均膜厚は, 酸化膜が $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ の2層構造であると仮定して求めた¹²⁾。光量が大きくなるに従って酸化膜厚は増大し, 光量が酸化の進行に大きな影響を与えていることがわかる。なお, As酸化物の方がGa酸化物より少ないのは, As酸化物の方が水溶性が高いためである。

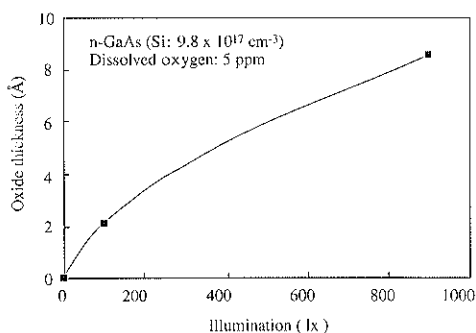


Fig. 3 Illumination intensity dependence of oxide thickness on GaAs surface dipped in deionized water with 5 ppm dissolved oxygen for 30 min.

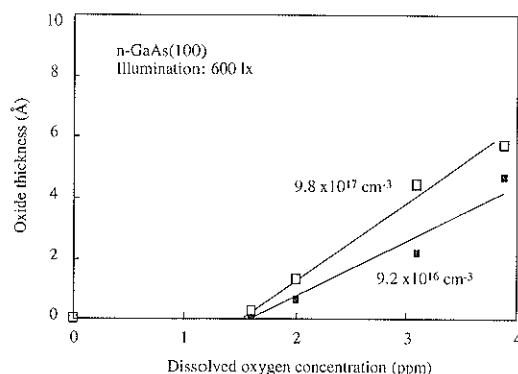


Fig. 4 Dissolved oxygen concentration dependence of oxide thicknesses on n-GaAs surfaces dipped in deionized water for 30 min.

3.2.2 純水中の溶存酸素の影響

溶存酸素濃度の低い純水中ではGaAs酸化物のエッチングが生じるのに対し, 前述のように溶存酸素濃度～5 ppmの純水中では酸化が生じた。エッチングと酸化のどちらが優勢になるかは, 純水中の溶存酸素濃度に依存すると考えられる。そこで, 溶存酸素濃度を変化させた純水中にGaAs基板を放置し, GaAs表面に形成された酸化膜の膜厚を調べた。

Fig. 4に, 溶存酸素濃度を変化させた純水中にn型GaAs基板を30分放置した時の酸化膜厚を示す。実験は, 一定の光量約600 lxの照明のもとで溶存酸素濃度: 1～4 ppmの純水中にn型GaAs (Si: $9.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を30分間放置することにより行った。GaAs基板を30分放置した場合, 溶存酸素濃度1 ppmでは, 酸化物は検出感度以下で検出されていないが, 1.5 ppmを越えると酸化膜が形成され始め, 純水中の溶存酸素濃度が高くなるに従ってGaAs表面に形成される酸化膜厚が増加していることがわかる。

3.2.3 キャリア濃度および基板導電型の影響

Fig. 4より, キャリア濃度の異なる2種類のn型基板間で酸化膜厚を比較すると, キャリア濃度が高い方(～ 10^{18} cm^{-3})が酸化膜が厚く形成されている。これより, 純水中でのGaAs表面酸化膜形成状態は, キャリア濃度の違いによって異なることがわかった。

さらに, GaAs基板導電型(n型, p型)の違いによる純水中でのGaAs表面酸化状態の違いを調べるため, n型GaAs (Si ドープ: $9.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), p型GaAs (Zn ドープ: $5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) について酸化速度を比較した。酸化膜厚と純水中放置時間との関係をFig. 5に示す。n型GaAsでは, 放置時間が長くなると共に酸化が進み, 60分では, 飽和傾向を示すが約1 nmの酸化膜が形成されている。p型GaAs (キャリア濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)では, n型GaAsより酸化の進行は遅いが, 純水中放置時

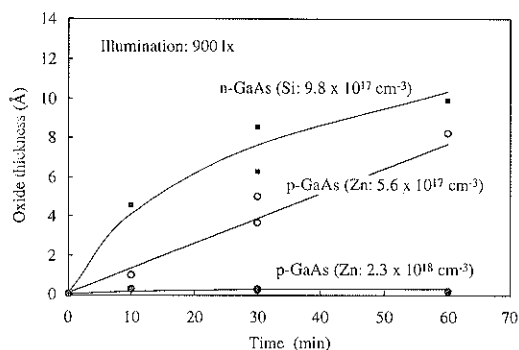
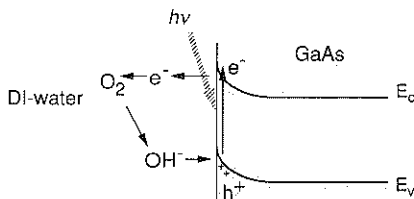


Fig. 5 Dipping time dependence of oxide thicknesses on n- and p-GaAs surfaces in 5 ppm-dissolved oxygen water.

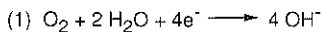
間が長くなると共に酸化膜厚が増加し、60分で約0.8 nmの酸化膜が形成されている。一方、キャリア濃度 $2.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の p 型 GaAs では、純水中に60分放置した表面においても酸化膜は僅かに検出される程度である。これより、n 型 GaAs 基板より p 型 GaAs 基板の方が酸化の進行が遅いこと、また、p 型 GaAs 基板の場合、n 型とは逆にキャリア濃度の低い方が酸化の進行が速いことがわかった。

4. 純水中での GaAs 表面酸化モデル

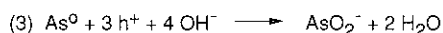
光量依存性、導電型依存性、キャリア濃度依存性が現れる理由を考察する。Fig. 6は、純水中での GaAs 表面の酸化のモデルを示したものである³⁾。光の役割は、電子-正孔ペアの生成と考えられる。蛍光灯の光は可視領域に広いスペクトルを持つが⁴⁾、可視光は GaAs のバンド間遷移(室温で 1.4 eV)を励起するのに十分なエネルギーを有する。光励起により生成された電子は、伝導帯あるいはバンド内の表面準位を経由して GaAs 表面から純水中の酸化還元準位に放出され、これにより、水と溶存酸素の反応 (1) に従い表面近傍に OH 基が生じる(溶存酸素の解離過程)。OH 基は、正孔 (h^+) を介した (2), (3) の反応過程によって、表面の Ga と As を酸化する (GaAs 表面の酸化過程)^{5~7)}。ここで生成した GaO_3^{3-} や AsO_2^- のイオンが、さらに Ga_2O_3 , As_2O_3 に変化し、純水中で表面酸化物層が徐々に形成されると考えられる (Ga, As 酸化物形成過程)。光量の増大に伴う酸化反応の増大は、光照射により電子・正孔の発生が増大し、これが上記の溶存酸素の解離による OH 基の形成、GaAs 表面の酸化反



Dissolution of oxygen



Oxidation



Oxide formation

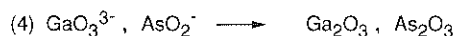


Fig. 6 A model of GaAs surface oxidation in water.

応を増大させるためと考えられる。また、溶存酸素濃度の増大による酸化反応の増大も表面近傍の OH 基の増加によって説明が可能である。

導電型の違いによる酸化速度の差は、光照射によって誘起された表面近傍の正孔濃度の違いとして説明される。

Fig. 7は、p 型 GaAs, n 型 GaAs それぞれの場合について、酸化反応に関与する表面での正孔濃度を定性的に比較したものである。酸化物残留 GaAs 表面ではフェルミ準位がドーパント濃度に依らず一定のエネルギーレベルに固定される(ピンニング)ことが知られており、フェルミ準位は p 型, n 型とも、価電子帯のトップから 0.6 ~ 0.7 eV の位置にある⁸⁾。光照射下の純水中において、同様に表面フェルミ準位のピンニングが生じていると仮定すると、p 型と n 型では表面でのバンドの曲がりの方向が逆になり、正孔に対しては p 型では空乏層、n 型では蓄積層が形成される。すなわち、光で励起されて生じた正孔が、n 型では表面に蓄積されるのに対し、p 型では表面から排除される。この結果、n 型の方が p 型よりも表面の正孔濃度が高くなる。一方、キャリア濃度の効果は、空乏層や蓄積層の厚さがキャリア濃度の平方根に反

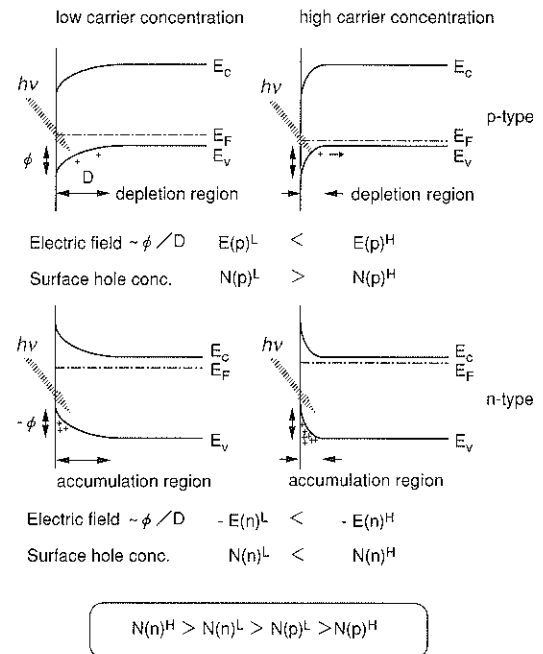


Fig. 7 Comparison of energy-band diagrams and surface hole concentrations between n- and p-GaAs under illumination in water. $N(n)$, $N(p)$; hole concentration. $E(n)$, $E(p)$; electric field. Suffixes L and H denote low and high carrier concentrations, respectively.

比例するため、空乏層や蓄積層中での電界の強さの違いとして現れる。n型、p型とも、キャリア濃度が高いほどバンドの曲がり急峻になり、電界が強くなる。この結果、キャリア濃度が高いとn型ではより多くの正孔が蓄積されるのに対し、p型では、逆に強い電界により正孔が排除され表面での正孔の濃度が低くなる。このため、最表面での正孔濃度は高ドーピングn型、低ドーピングn型、低ドーピングp型、高ドーピングp型の順になる。表面の酸化は、最表面層から逐次反応が進行し、酸化速度が表面のホール濃度に比例するとすれば、酸化速度も表面での正孔濃度の順となると考えられ、実験結果の傾向を定性的に説明することができる。

5. 結 論

純水中では、GaAs 表面においてGaAs 酸化物の溶解反応と酸化の両反応が生じる。そのため、溶存酸素濃度がppb 台の超純水ではGaAs 酸化物の解離反応が優性となるため酸化物のない表面を得ることができる。一方、高溶存酸素濃度（～ppm）の純水中では逆に酸化反応が優性となるためGaAs 表面に酸化物が形成される。酸化反応の大きさは、また、光照射量、キャリア濃度、導電型にも依存することが明らかになった。これらは、表面近傍

に誘起される正孔濃度の大きさに影響し、正孔濃度が酸化速度を規定していると考えられる。

本報では、酸化反応に対して正孔の役割を重視したが、本来は、光照射による価電子帯からの電子励起による反応過程も影響するはずである。分光学的方法による酸化反応、光波長依存性については、今後の検討課題である。

文 献

- 1) 廣田幸弘, 本間芳和, 杉井清昌, 峰岸延枝: 表面科学 **12**, 380 (1991).
- 2) Y. Hirota, K. Sugii and Y. Homma: J. Electrochem. Soc. **38**, 799 (1991).
- 3) Y. Hirota: J. Appl. Phys. **75**, 1798 (1994).
- 4) 久保田広, 浮田祐吉, 會田軍太夫: “光学技術ハンドブック” (朝倉書店, 1975), p.343.
- 5) P. Alongue and S. Blonkowski: J. Electroanal. Chem. **317**, 77 (1991).
- 6) P. Alongue, S. Blonkowski and E. Souteyrand: Electrochim. Acta **37**, 781 (1992).
- 7) P. Alongue and S. Blonkowski: J. Electroanal. Chem. **316**, 57 (1991).
- 8) W. Chen, M. Dumas, D. Mao and A. Kahn: J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1886 (1992).