

X線光電子分光法による GaAs 表面の評価

徳田 豊・鈴木 均・井上彌治郎

Evaluation of GaAs Surfaces by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yutaka TOKUDA, Hitoshi SUZUKI and Yajiro INOUE

X-ray photoelectron spectroscopy has been used to study GaAs surfaces which recieved treatments in solution with a composition of $H_2O : HF (50\%) = 10 : 1$ and $NH_4OH (28\%)$ solution. Ga_2O_3 is almost removed by the above treatments which covers GaAs surfaces without treatments. As_2O_3 is dominant on GaAs surfaces without treatments. Elemental As and As-Ga bonding are dominant after HF and NH_4OH treatments, respectively, which indicates the different etching mechanism between them. The depth profiles accomplished by Ar ion sputtering are also shown.

1. はじめに

GaAs は、光 IC 用また超高速用 LSI 材料として適切な材料であり、結晶成長やデバイスプロセスの研究開発が今も精力的に進められている¹⁾²⁾。しかしながら GaAs は非常に蒸気圧の異なる 2 つの元素から成っている化合物半導体であり、単体半導体であるシリコンに比べてその理解や制御の方法の確立は遅れている。

本研究では、基本的なデバイスプロセスの 1 つであるショットキ接合製造プロセスを取り上げ、その中で行われるショットキコンタクト蒸着前の処理法による GaAs 表面の変化の様子を調べた。前処理は、表面の有機物、重金属等の汚染や酸化物の除去により清浄な表面を得ることを目的としており、デバイスの電気的特性を左右するものであり、その理解は大切である。また材料、プロセスに合った適切な前処理法の選択も重要である。

ここでは、前処理法として有機洗浄、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄を GaAs に行い、その表面を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) で観測した。XPS 法では、元素分析のみならずその結合状態に関する情報も得られるので、表面分析などに有用な手段である³⁾。

2. 実験方法

図 1 に、我々の所で行っている n 型 GaAs ショットキの製作フローを示す。n 型 GaAs を有機洗浄後 Au-Ge (12wt%) を裏面に真空蒸着する。その後

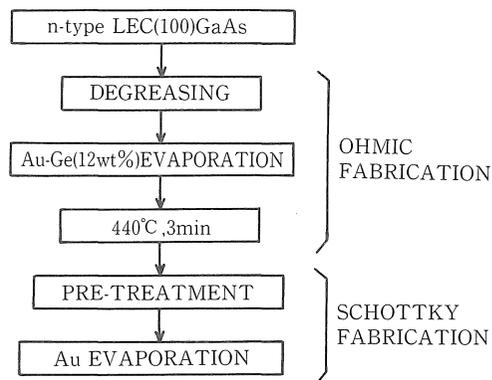


図 1 n型GaAsショットキ製作フロー

440°C、3分間の熱処理を N_2 ガス中まで行い、オーミックコンタクトを形成する。次に適切な前処理(有機洗浄、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄等)を行い、Au を真空蒸着して Au-GaAs ショットキ接合を形成する。真空蒸着の真空度は $\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr で、抵抗線加熱法により行っている。

XPS 測定は、(1)未処理の GaAs、(2)有機洗浄のみを行ったもの、(3)フッ酸洗浄のみを行ったもの、(4)アンモニア洗浄のみを行ったものに対して行い、個々の処理の効果を調べた。なおフッ酸洗浄は、 $H_2O : HF (50\%) = 10 : 1$ の混合液中で 10 分間処理を行ったもの、アンモニア洗浄は $NH_4OH (28\%)$ アンモニア水中で 20 分間処理を行ったものである。

図2に、用いたXPS測定装置(アルバック・ファイ ESCA/AES/SIMS 複合表面分析装置)の概要を示す⁴⁾。本測定装置はXPS(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA とも言う。)測定以外にオージェ電子分光測定(Auger Electron Spectroscopy: AES), 2次イオン質量分析(Second

鏡面型分析機で、光電子のエネルギー分析を行っている。

3. 実験結果および検討

3-1 GaAs表面

図3に、典型的なGaAs表面の結合エネルギー全測定範囲にわたるXPS信号を示す。試料は有機洗

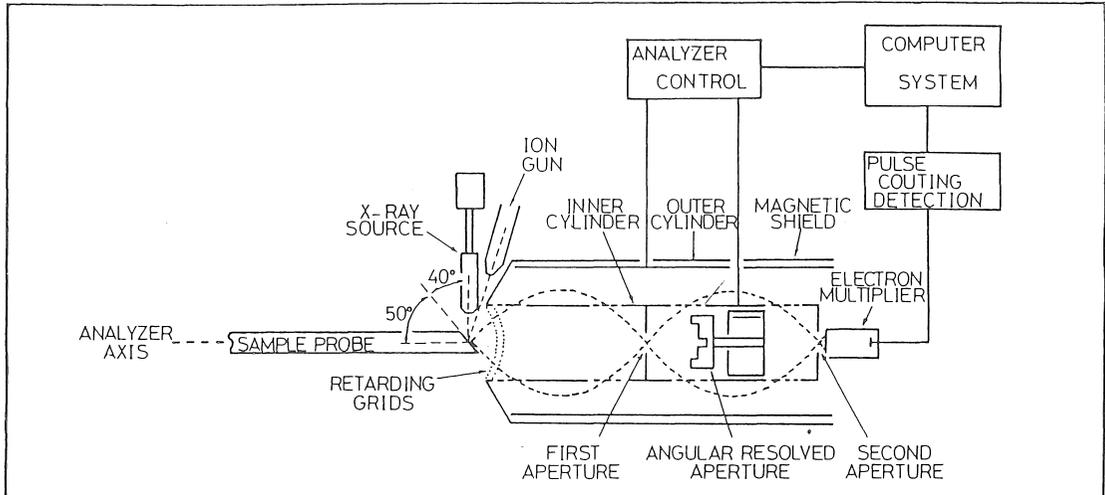


図2 XPS測定系⁴⁾

dary Ion Mass Spectroscopy: SIMS)の機能も備えているが、図2には本研究に関係したXPS測定系のみを示した。

X線源としては、この装置はAlK α , MgK α 線を備えているが、本実験ではAsを評価する関係で光子エネルギーの大きいAlK α 線(1486.6eV)を用いた。深さ方向分析は、Arイオンで試料をスパッタしながら行った。イオンビーム電圧は3kVで、ラスタ面積は5mm \times 5mmである。XPS測定は $\sim 10^{-10}$ Torrの超高真空中で行われ、二重収束円筒

浄のみを行ったものである。高結合エネルギー(BIND-ENERGY)側から、Gaに関して $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, 3s, 3p, 3dのピークが観測される。400eV付近に観測されるのはGa(LMM)オージェ信号である。Asについても $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, 3s, 3p, 3dのピークと300eV付近にオージェ信号が見られる。また炭素(C)の信号が見られるが、これは洗浄後XPS測定装置の試料室に試料をセットする間の何らかの汚染によるものと考えられる。これは表面を軽くArスパッタすることによりほとんど消える。さらに酸素(O)が観測されるが、本実験の目的はこの酸素がGa, Asとどういう結合をしているのか、また前処理の条件でその酸化物がどう変化するかを調べることである。

そこでGa, Asの結合状態のより詳細な解析を行うため、信号強度の最も強いGa $2p_{3/2}$, As $2p_{3/2}$ のXPS測定を重点的に行い、その信号の分離、ピーク位置の決定を行った。

図4に、Ga $2p_{3/2}$ のXPS信号を示す。図4(a)は未処理のGaAs表面、(b)は有機洗浄を行ったもの、(c)はフッ酸洗浄したもの、(d)はアンモニア洗浄したものに対するXPS信号である。また図5(a)~(d)には、図

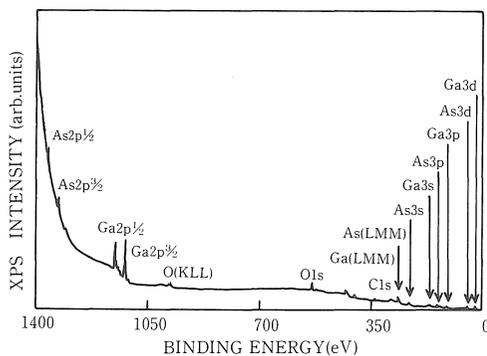


図3 有機洗浄GaAs表面のXPS信号

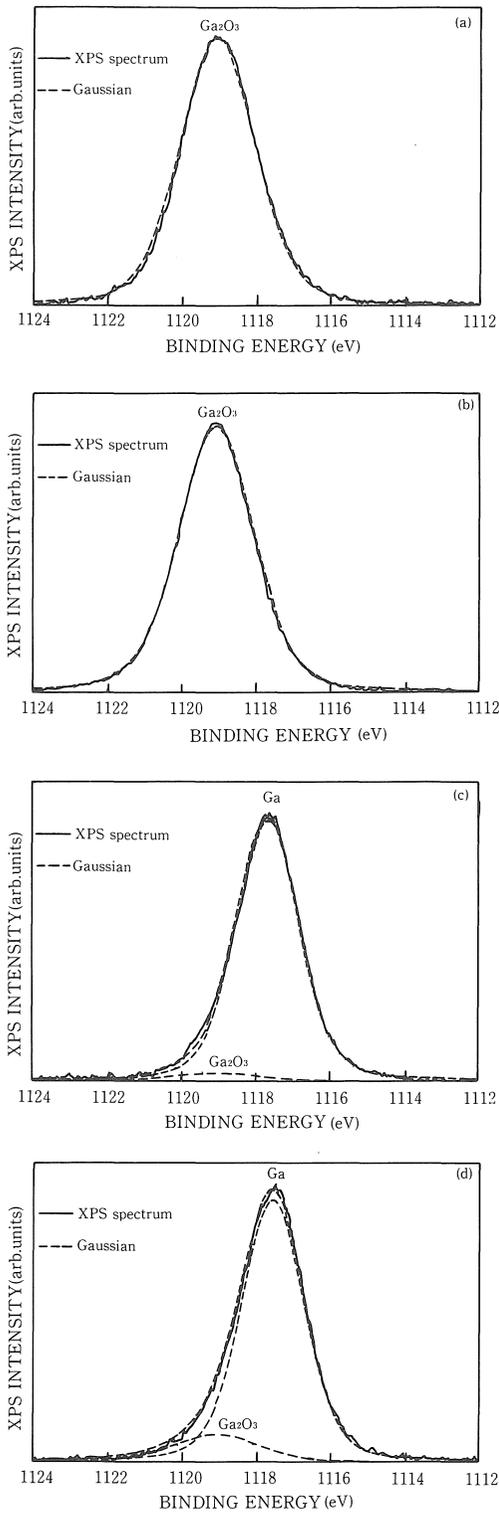


図4 GaAs表面の $Ga2p_{3/2}$ のXPS信号 (a) 未処理, (b) 有機洗浄, (c) フッ酸洗浄, (d) アンモニア洗浄

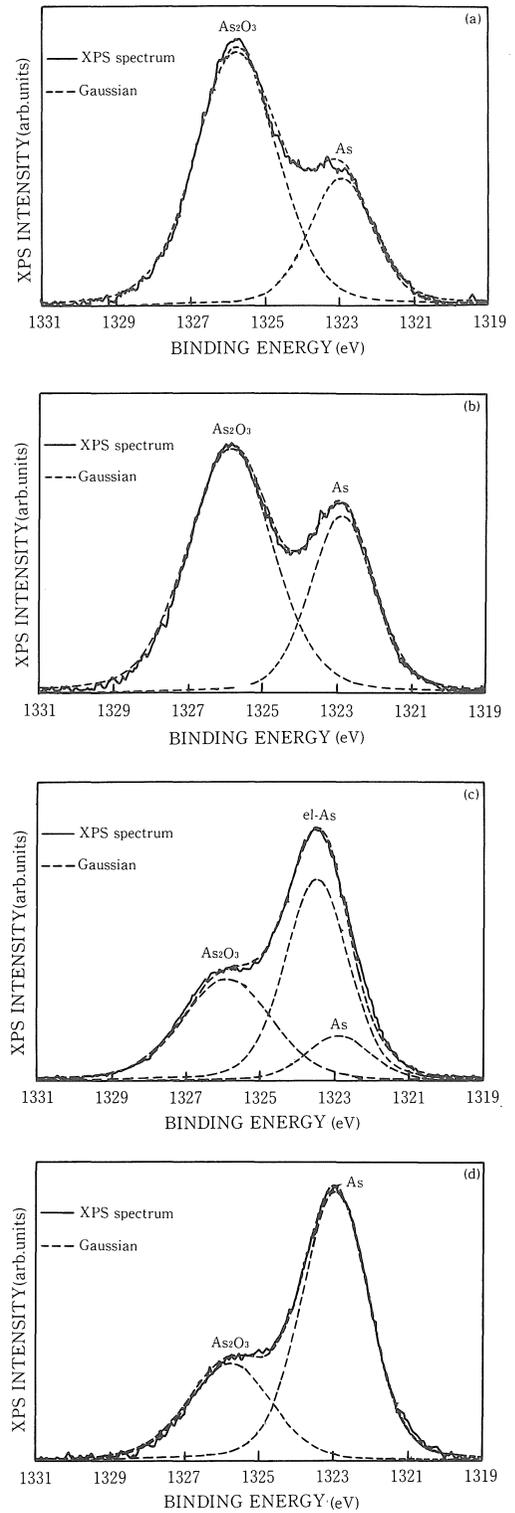


図5 GaAs表面の $As2p_{3/2}$ のXPS信号 (a) 未処理, (b) 有機洗浄, (c) フッ酸洗浄, (d) アンモニア洗浄

4に対応してAs $2p_{3/2}$ のXPS信号を示した。図4(a)からわかるように、未処理のGaAsでは、Gaは全て酸素と結合してGa $_2$ O $_3$ (結合エネルギー1119.0eV)となっている。長時間空気にさらされたため酸化したものと考えられる。図4(a),(b)を比較すると、有機洗浄では信号の変化はなくGa $_2$ O $_3$ でおおわれていることがわかる。有機洗浄は表面の汚れを落とす目的で行われ、Gaの酸化物がそのまま残っているのは理解できる。しかしながらGaAsをフッ酸洗浄すると、図4(c)からわかるように、微量のGa $_2$ O $_3$ の信号は残るもののほとんどはAsと結合したXPS信号(結合エネルギー1117.6eV)を示すようになる。この結果は、フッ酸洗浄がGa酸化物を取り除くのに有効であることを示している。一方図4(d)に示したように、アンモニア洗浄ではGaのXPS信号は、Ga-AsとGa $_2$ O $_3$ の2つの信号に分離でき、GaAs表面にはもともとあったGa $_2$ O $_3$ の一部が残ってしまうことがわかる。

Asに関しては、図5(a)に示したように未処理のものでもGaAs表面は全てAsの酸化物As $_2$ O $_3$ (結合エネルギー1325.8eV)になっているわけではなく、Gaと結合したAs-Ga(結合エネルギー1322.8eV)もあり、Gaに比べてAsの方が酸化される割合は少ないと言える。有機洗浄では図5(b)からわかるように未処理のXPS信号とほとんど変わらないのは、Gaの場合と同じである。やや少し、As-GaとAs $_2$ O $_3$ の比が未処理と有機洗浄のもので変わっているが、これは測定試料の初期状態の差であると考えられる。一方図5(c)に見られるように、フッ酸洗浄によってもAsの酸化物は完全には取り除かれずかなりの量が残っており、Gaの場合と異なっている。さらに未処理あるいは有機洗浄後には観測されない単体ヒ素(結合エネルギー1323.1eV)が現われてくる。アンモニア洗浄では、図5(d)に示したようにAs酸化物は低減しているが、フッ酸洗浄と異なり単体ヒ素は見られない。いずれにしてもGaの酸化物と異なり、Asの酸化物はフッ酸洗浄、アンモニア洗浄とも完全には取り除くことはできないことがわかる。

半導体の湿式エッチングは、一般に表面を酸化し、その酸化物を液中に溶解させるという過程をくり返し行い、実行される¹⁾。GaAsでは、酸化剤としては硝酸、過酸化水素などが用いられ、溶解剤としてはフッ酸、硫酸、アンモニアがある。従って過酸化水素、アンモニアあるいは硝酸、アンモニアのような組み合わせの溶液がそれぞれ適当な混合比でエッチング液として用いられる。本実験のような場合は、

GaAsのエッチングが目的ではなく、保存中にすでに成長した酸化物の除去がデバイス作成の前処理として必要であるので、フッ酸あるいはアンモニアといった酸化物の溶解剤のみから成る溶液で前処理を行っている。

図4からわかるようにGa酸化物を除去するにはフッ酸洗浄の方が有効である。しかしアンモニア洗浄でも、その溶液の濃さあるいは洗浄時間を最適化すればGa $_2$ O $_3$ を取り除ける可能性はあり、これは今後の課題である。一方図5からわかるように、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄ともAsの酸化物は完全には取り除けない。これも処理溶液を最適化する必要があると思われるが、Asの酸化物の除去は容易ではないと考えられる。アンモニア洗浄では見られない単体ヒ素がフッ酸洗浄では観測されるという大きな相違がある。これはAs酸化物の除去機構がフッ酸洗浄とアンモニア洗浄では異なることを示唆している。フッ酸洗浄では、As酸化物は一担分解し、酸素はGaと結合してGaの酸化物を形成し、単体ヒ素を残す⁵⁾。その後Ga酸化物がフッ酸で除去されるという機構が存在すると考えられるが、詳細についてはさらに検討が必要と思われる。

3-2 深さ方向分析

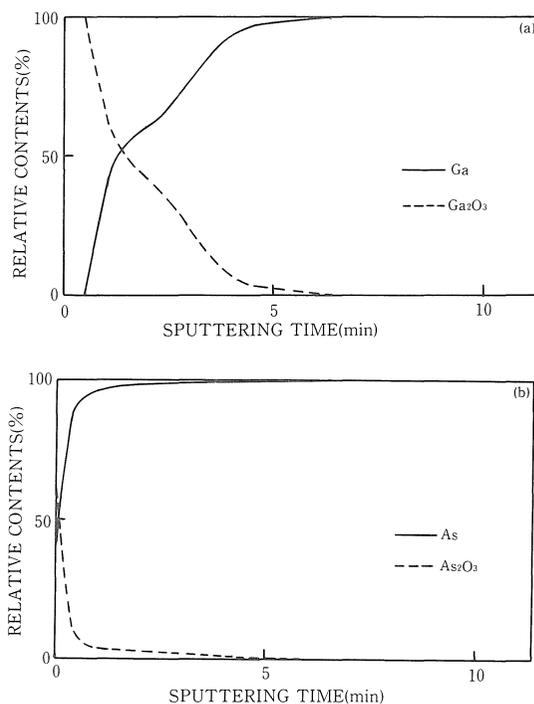


図6 未処理のGaAsに対する深さ方向分布 (a), Ga, (b) As

図6に、未処理の試料に対する $Ga_{2p_{3/2}}$, $As_{2p_{3/2}}$ の深さ方向分布を示す。図6(a)はGaに対するものであり、XPS信号分離によりGa-As, Ga_2O_3 の深さ方向分布が示してある。図6(b)はAsに対するものであり、As-Ga, As_2O_3 の深さ分布を示した。Gaの酸化物は、6分スパッタ後にはほとんど観測されなくなり、GaはGa-Asの結合状態となっている。またAsの酸化物も6分スパッタ後には観測されなくなっている。

図7(a), (b)にはアンモニア洗浄をした試料に対するGaとAsの結果を示した。Gaの酸化物, Asの酸化物とも15秒前後のスパッタでほぼ観測されなくなっている。

AsやGa酸化物のスパッタリング速度は、我々が用いたArスパッタ条件に対して得られていないが、スパッタ時間から、初期の酸化物はアンモニア洗浄によりエッチングされ、その厚さは1/24まで減少していることがわかる。実際はアンモニア洗浄で酸化物は完全に除去されており、処理後に観測されるものは、洗浄後高真空のXPS装置に試料をそう入(～7分)するまでに再成長した可能性もある。酸化物の厚さを、 SiO_2 膜に対して我々のスパッタ条件で得られているスパッタリング速度 $66 \text{ \AA}/\text{min}$ で

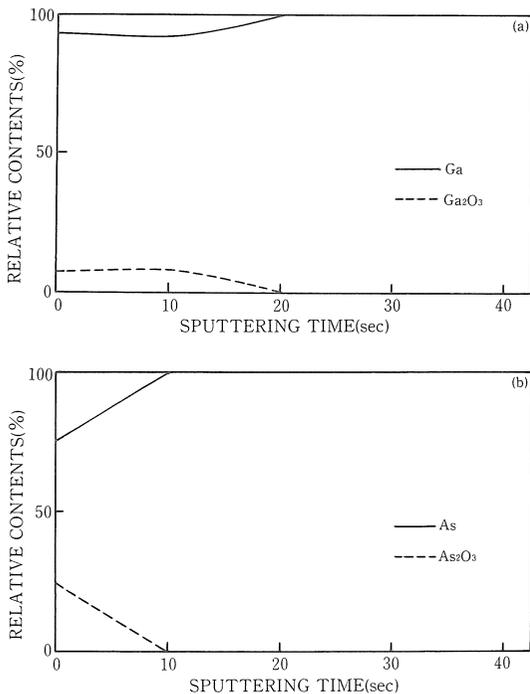


図7 アンモニア洗浄GaAsに対する深さ方向分布
(a) Ga, (b) As

見積もってみると、未処理では 396 \AA 、アンモニア洗浄に対しては 16.5 \AA となる。この値は参考程度のものであるが、おおよその目安とはなろう。一方、フッ酸洗浄で観測された単体ヒ素は、20秒スパッタ後で観測されなくなった。

4. まとめ

GaAs表面を、X線光電子分光法(XPS)で調べることにより、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄の効果を調べた。その結果、未処理で表面をおおっていたGa酸化物(Ga_2O_3)は、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄でほぼ取り除かれることがわかった。また未処理では As_2O_3 が支配的であったが、フッ酸洗浄後には単体Asが、アンモニア洗浄ではAs-Gaが支配的となることがわかった。深さ方向分析の結果、未処理の試料ではGaAsのXPS信号を示すのに～6分のスパッタ時間が必要であったのに対し、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄のものでは数10秒程度のスパッタでGaAsのXPS信号を示した。

このようなGaAs表面状態に金を蒸着してショットキ接触を形成するものであるが、これに関しての詳細な検討は今後の課題である。Ga, As酸化物量の違い、また単体ヒ素の有無がショットキ接合の電気特性にどのように影響するかは興味深い。本実験で行ったXPS測定のような構造分析手段とデバイスの電気特性を組み合わせた評価の重要性は今後一層増すと考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、昭和61年度私立大学研究装置補助金の援助により行われたものである。

6. 参考文献

- 1) 生駒俊明他：最新化合物半導体ハンドブック，サイエンスフォーラム，1982
- 2) 生駒俊明他：半導体材料の欠陥評価技術—GaAs基板評価・Si MOS界面評価，サイエンスフォーラム，1985
- 3) 染野檀他：表面分析，講談社サイエンティフィク，1985
- 4) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1979
- 5) U. König and E. Sasse: J. Electrochem. Soc. 130, 950, 1983

(受理 平成3年3月20日)