

技術報告

InP、InAs、InSb 表面清浄化の検討

野々上 寛¹⁾、児島 淳子²⁾、中村 誠³⁾、電子材料分科会

1) 三洋電機 (株) ニューマテリアル研究所 〒573 枚方市走谷 1-18-13

2) (株) 松下テクノリサーチ 技術部 〒570 守口市八雲中町 3-1-1

3) 富士通 (株) デバイス開発部 〒211-88 川崎市中原区上小田中 4-1-1

(1998年1月7日受理 ; 1998年1月13日掲載決定)

3種類の In 系化合物半導体 (InP, InSb, InAs) についての表面清浄化法を検討した。また、データ処理には表面分析研究会提供のソフト COMPRO Version5 を利用し、その有効性を確認した。As received、HF エッチング処理、真空中破断の試料について XPS スペクトルを比較測定した結果、1) Ar 雰囲気中での HF 処理は、酸化膜および表面汚染の除去に有効である、2) 大気中での HF 処理は汚染の除去に必ずしも有効ではないが、酸化膜は除去できるので、化学結合状態を議論するだけであれば利用できる可能性がある、3) COMPRO Version 5 を用いたエネルギー軸較正により、機関間のデータ比較に関する信頼性が上がる、事が分かった。

Surface Cleaning Method for InP, InAs and InSb Wafers

H. NONOUE¹⁾, A. Kojima²⁾, M. Nakamura³⁾ and the Electronic Materials Group

1) SANYO Electric Co., Ltd. 1-18-13, Hashiridani, Hirakata, Osaka 573

2) Matsushita Technoresearch Inc. 3-1-1, Yagumo-nakamachi, Moriguchi, Osaka 570

3) FUJITSU Ltd. 4-1-1, Kamikodanaka Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-88

(Received January 7 1998; accepted January 13 1998)

We investigated a method for cleaning the surface of InP, InAs and InSb wafers. "COMPRO Version 5" software supplied by Surface Analysis Society of Japan was used for data processing, and the validity was confirmed. The following was revealed by comparing the results of XPS spectra for the surfaces of samples as-received, HF-etched and cleaved in a vacuum. 1) HF treatment in an Ar atmosphere is effective for removing the oxidation layer and the surface contamination layer. 2) HF treatment in atmosphere offers possible application, which can be used if only the chemical conditions are relevant because it can remove only the oxidation layer. 3) Reliability in data comparison between some institutions can be increased by the energy scale correction, which was used for COMPRO Version 5.

1. はじめに

表面分析研究会電子材料分科会では、InP、InSb、InAs を用いた光電子ピークおよびオージェ電子ピークの化学シフトに関するラウンドロビンを計画している。この目的は、In の光電子あるいはオージェ電子ピークのシフト量が、相手方のV族元素の種類によって異なるかどうかを評価することにある。しかしながら、各試料はメーカーから購入した状態であり、表面は酸化・あるいは汚染があると考えられる。したがってこれらの In 系化合物半導体そのものの化学シフトを調べるためには、化学状態を損なわずに表面汚染層を除去する必要がある。

In 系化合物においては過去に表面処理の影響が報告されており[1][2][3]、P. A. Bertrand は、InP において、In:P の組成比や化学状態を損なわずに、表面酸化層を除去する方法として、HF によるエッチングを挙げている[1]。本報告では、InP、InSb、InAs の3種の化合物半導体について、アルゴンガスパージしたグローブボックス中および大気中の HF エッチングを行い、X線光電子分光 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) スペクトルを測定した結果を示す。測定結果を装置内で破断を行った表面のスペクトルと比較することにより、以下の考察を行った。

- 1) ピーク強度比から、表面の酸化層および有機物汚染がどの程度除去可能であるかについて。
- 2) 光電子ピークのシフト量が小さい In についても、試料帯電の影響なく評価ができる修正オージェパラメータ[4]を用いて、ピークエネルギーの化学シフトについて評価が可能であるかについて。

- 3) ピーク半値幅から前処理法の効果について。
- 4) データ処理に用いた表面分析研究会作成のソフト COMPRO Version5 の有用性について。

2. 試料および実験

試料は市販のウェハを用いた。詳細を Table 1 に示す。

HF エッチングの条件は、以下の通りである。
 機関 DD (三洋電機) : Ar パージしたグローブボックス中で、HF46%水溶液に1分間浸漬、純水洗浄後、アセトン洗浄し、ろ紙上で乾燥後、トランスファベッセルを用いて装置内に搬入。

機関 AN (松下テクノロジー) : 大気中で、HF10%水溶液に1分間浸漬、N2により脱気した純水で洗浄後、N2ブローにより乾燥し、装置内に搬入。

測定条件を以下に示す。

機関 DD : 装置…PHI5600ci
 X線源…単色化 Al K α
 光電子取り出し角…45度
 エネルギーステップ…0.05eV
 分解能…0.85eV (Au4f_{7/2})
 分析面積…800 μm^2

機関 AN : 装置…PHI5400
 X線源…Al K α
 光電子取り出し角…45度
 エネルギーステップ…1.0eV
 分解能…1.30eV (Au4f_{7/2})
 分析面積…1100 μm^2

機関 DD の単色化 Al K α X線源のエネルギーは以下の方法で校正し、1486.8eVを得た。

- 1) Mg K α X線源により、その値が 1253.6eV

Table 1 Overview of the investigated samples.

Specimen	Indium Phosphide (InP)	Indium Antimonide (InSb)	Indium Arsenide (InAs)
Sample supplier	Japan Energy	Sumitomo Electric Industries	Sumitomo Electric Industries
Lot No.	1S5388PZN2	504591-025	504592-015
Impurity*	Zn:5.8E18 atoms/cm ³	S:<7E15atoms/cm ³ , Se:<6E14atoms/cm ³ , Te:<4E15atoms/cm ³	S:4E17atoms/cm ³
Crystallinity	single_(100)	Single_(111)	single_(111)
Crystal structure	Zinc Blend, a=5.868A	Zinc Blend, a=6.479A	Zinc Blend, a=6.057A
Homogeneity	homogeneous	Homogeneous	homogeneous

* Measured by SIMS at NTT-AT

として、Ag を測定し、Ag3d_{5/2} ピークのエネルギー値が 368.15eV となるよう、ワークファンクションを合わせる。

- 2) その状態で、単色化 Al K α X線源で Ag を測定し、Ag3d のエネルギーが 368.15eV となるよう、X線エネルギー値をシフトして合わせる。

また、装置内での真空破断は、試料にダイヤモンドポイントにて傷を付けた後、へこみ付きフォルダに装着し、測定室に導入、固定後、下方に移動させ、試料挿入棒にて突いて試料を折るという手順で、機関 DD にて行った。破断測定面はウェハ壁面になるため、分析面積は 400 μm^2 に絞った。なお、破断の際の真空度は、約 8×10^{-8} Torr であった。

3. 結果および考察

3.1 ピーク強度比

Fig. 1 に In3d_{5/2} ピークを 1 としたときの O 1s、C 1s および V 族元素ピーク (P 2p、As 3d、Sb 3d_{5/2}) の面積強度比を示す。ただし、Sb 3d_{5/2} と O 1s は重なるため、Sb 3d_{3/2} ピークの 3/2 倍を Sb 3d_{5/2} とし、その面積を重ねたピークから差し引いたものを O 1s ピーク面積とした。Ar 中、大気中のいずれにおいても HF エッチングを行うことにより、as received 表面と比べて表面の O は減少する。いずれの試料においても Ar 中の方が減少率は大きい。C については、Ar 中では減少するが、大気中においては、むしろ増加する傾向にある。したがって、試料表面の HF エッチングには、表面の酸化膜を除去する効果があるが、コンタミの除去に関しては、処理雰囲気によっては効果がないか、むしろ悪化させる要因となりうる。また、HF エッチングにより、as received 表面と比べて In と V 族元素の比率は変化する。InP においては P がわずかに減少し、InAs、InSb においては As、Sb が増加する。この傾向は Ar 中、大気中いずれにおいても同じである。しかし、いずれの試料においても、HF エッチングにより真空中破断における表面組成比に近づいているという明確な傾向は見られないため、HF エッチングによるピーク強度変化が、単純に酸化膜の除去による効果なのか、組成の変化を引き起こしているのかは不明である。

3.2 ピークのエネルギー値

Table 2 に各測定におけるピークのエネルギー値を示す。値の比較には In の修正オージェパラメータ (In MNN 運動エネルギーと In3d_{5/2} 結合エネルギーの和) を用いた。Fig. 2 に各試料各条件の In の修正オージェパラメータをプロットしたグラフを示す。Fig. 3、Fig. 4 に、機関 DD による InP の In3d、InMNN ピークをそれぞれ示す。InAs、InSb の as received 表面では、真空中破断、HF エッチング表面に比べて In MNN ピークが低エネルギー側に、In3d ピークが高エネルギー側に観測される。これは、In が酸化物であることを示している。HF エッチングにより各試料の修正オージェパラメータ

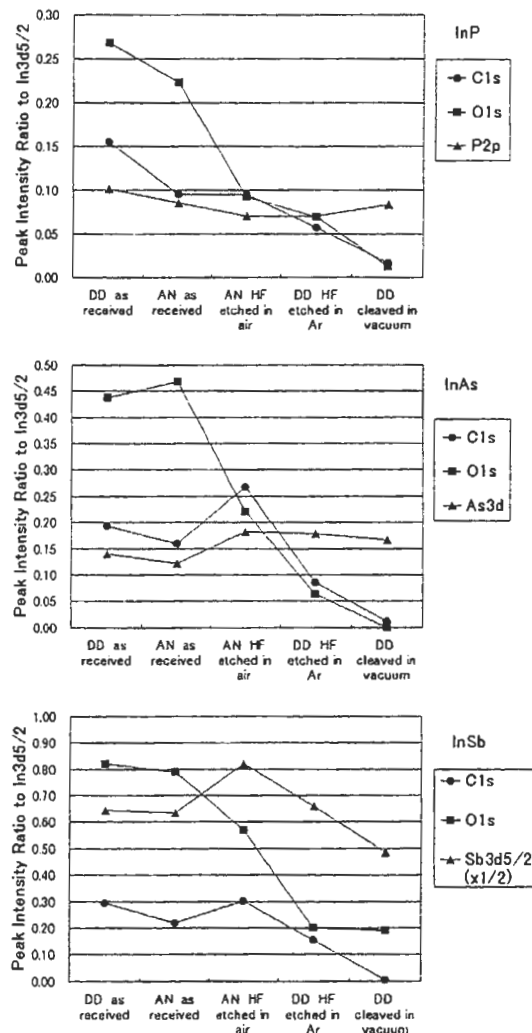


Fig. 1 Peak intensity ratios of C1s, O1s, P2p, As3d, Sb3d_{5/2} to In3d_{5/2}.

Table 2 Measured XPS Auger kinetic energies, Photoelectron binding energies and modified auger parameters for InP, InAs and InSb

	Institute	Treatment*	In MNN(K.E.)	In 3d _{5/2} (B.E.)	In auger parameter	
InP						
	DD	(1)	408.4	444.3	852.7	
	DD	(2)	408.4	444.2	852.6	
	DD	(3)	408.4	444.2	852.6	
	AN	(1)	408.1	444.8	852.9	
	AN	(4)	408.4	444.6	853.0	
InAs						
	DD	(1)	405.5	444.5	445.2	850.0 850.7
	DD	(2)	408.7	444.2	852.9	
	DD	(3)	408.6	444.4	853.0	
	AN	(1)	405.1	445.3	850.4	
	AN	(4)	408.6	444.7	853.3	
InSb						
	DD	(1)	406.0	445.0	851.0	
	DD	(2)	409.1	444.4	853.5	
	DD	(3)	409.2	444.3	853.5	
	AN	(1)	405.7	445.1	850.8	
	AN	(4)	408.9	444.7	853.6	

* (1)as received (2)etched by HF in argon (3)cleaved in vacuum (4) etched by HF in air

** O1s peak is overlapped by Sb3d_{5/2} peak

タは真空中破断にかなり近い値となる。InSb に関しては、スペクトルを観察すると、Fig. 5 に示すように高結合エネルギー側にショルダーがあり、実際には酸化物成分を含んでいると考えられる。さらに、Fig. 6 に示すように Sb 3d ピークは真空中破断面においても酸化物成分を含んでおり、3 試料の中では最も酸化されやすいと考えられる。

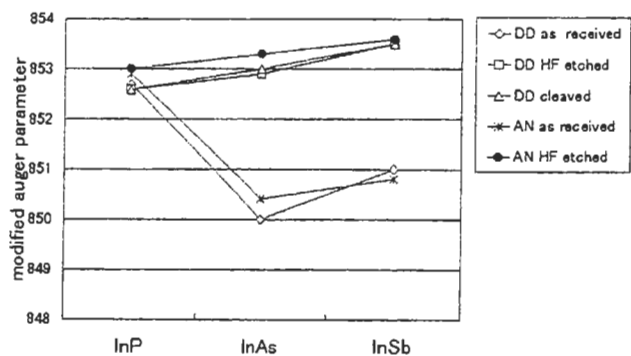


Fig. 2 Modified auger parameters of In for InP, InAs, InSb.

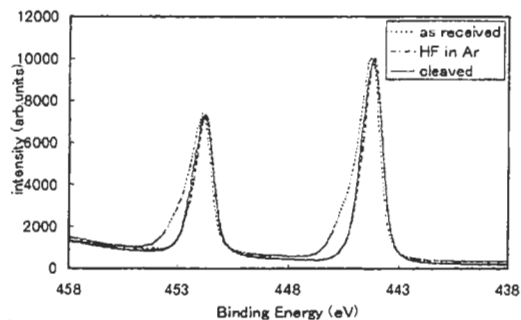


Fig. 3 The peak profile of In3d of InP measured at DD.

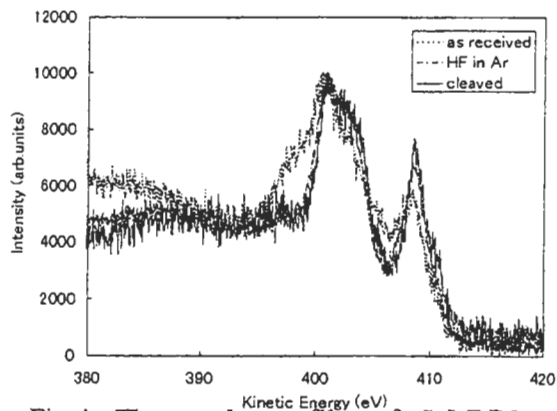


Fig.4 The peak profile of InMNN of InP measured at DD.

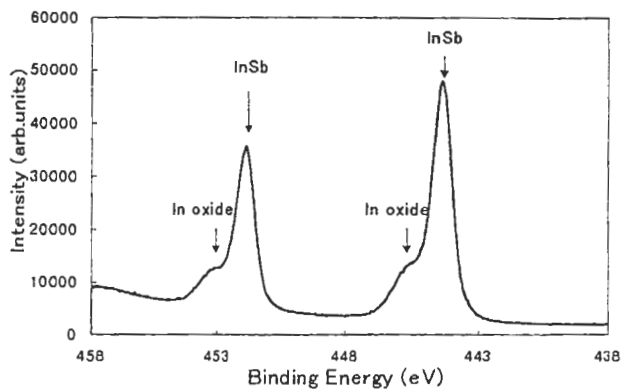


Fig. 5 The peak profile of In3d for HF etched in argon surface of InSb measured at DD.

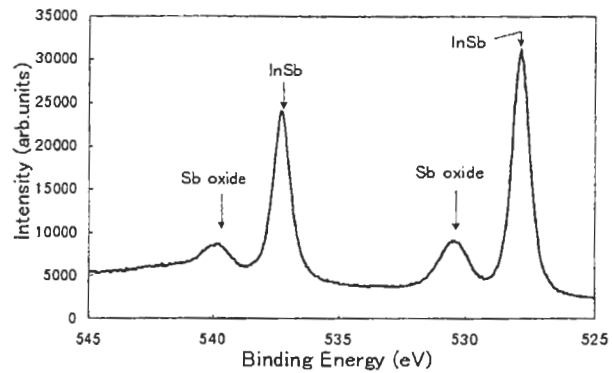


Fig. 6 The peak profile of Sb3d for cleaved surface of InSb measured at DD.

Table 3 Linearly corrected (with Au 4f_{7/2}, Cu 2p_{3/2}) XPS Auger kinetic energies, Photoelectron binding energies and modified auger parameters for InP, InAs and InSb.

	Institute	Treatment*	In MNN(K.E.)	In 3d _{5/2} (B.E.)	In auger parameter	
InP						
	DD	(1)	408.4	444.3	852.7	
	DD	(2)	408.4	444.2	852.6	
	DD	(3)	408.4	444.2	852.6	
	AN	(1)	408.0	444.7	852.7	
	AN	(4)	408.3	444.5	852.8	
InAs						
	DD	(1)	405.5	444.5	850.0	850.7
	DD	(2)	408.7	444.2	852.9	
	DD	(3)	408.6	444.4	853.0	
	AN	(1)	404.9	445.2	850.1	
	AN	(4)	408.6	444.6	853.2	
InSb						
	DD	(1)	406.0	445.0	851.0	
	DD	(2)	409.1	444.4	853.5	
	DD	(3)	409.2	444.3	853.5	
	AN	(1)	405.7	445.0	850.7	
	AN	(4)	408.9	444.6	853.5	

* (1)as received (2)etched by HF in argon (3)cleaved in vacuum (4) etched by HF in air

** O1s peak is overlapped by Sb3d_{5/2} peak

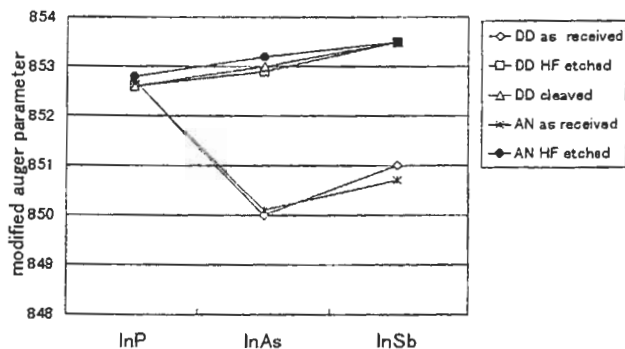


Fig. 7 Modified auger parameters of In (using linearly corrected energy with Au4f_{7/2}, Cu2p_{3/2}) for InP, InAs, InSb.

吉原らが中心となって、表面分析研究会が提供しているデータ共通処理ソフト[5]の最新バージョン COMPRO Version 5 を用いて、エネルギー軸較正を行った。較正のための標準には同時に測定した Au 4f_{7/2} および Cu 2p_{3/2} ピークのエネルギー値を用いた。堂前らの報告[6]によれば、この2つのピークを用いることによって、機関間のデータのばらつきを 0.2eV 以内に抑えることができる。較正後の値を Table 3 に、それを用いた修正オージェパラメータのプロットを Fig. 7 に示す。機関 DD と機関 AN

Table 4 Full width at half maximum of In3d_{5/2} and In4d for InP, InAs, InSb

Institute		Treatment*	In 3d _{5/2}	In 4d
InP				
DD	(1)		1.2	1.8
DD	(2)		1.0	1.7
DD	(3)		1.1	1.7
AN	(1)		1.6	2.0
AN	(4)		1.5	2.1
InAs				
DD	(1)		2.0	2.2
DD	(2)		0.9	1.5
DD	(3)		0.9	1.5
AN	(1)		2.3	2.5
AN	(4)		1.4	1.9
InSb				
DD	(1)		1.4	1.9
DD	(2)		0.9	1.6
DD	(3)		0.8	1.5
AN	(1)		1.8	2.1
AN	(4)		1.4	1.9

* (1)as received (2)etched by HF in argon
(3)cleaved in vacuum (4) etched by HF in air

の as received 表面オージェパラメータの差が極めて近くなり、このエネルギー軸較正が、異なる装置・機関で測定されたデータの比較に有効であることが分かった。しかし、単色化X線によるデータと非単色化X線によるデータの比較については、系統的な報告がない。較正後のデータにおいても機関 DD の Ar 中処理と機関 AN の大気中処理でオージェパラメータが若干異なっているが、これらの違いが、組成、結晶構造、表面形状、表面汚染等を反映したものか、X線源の違い等により較正しきれない部分であるのかについては、この結果からだけでは議論できない。

3. 3 ピーク半値幅

Fig. 8 に In4d スペクトルを、Table 4 に In3d_{5/2}, In4d ピークの半値幅を示す。HF 処理後のピーク形状が、機関間で大きく異なるのは、主にX線源の違いによる分解能の差が原因である

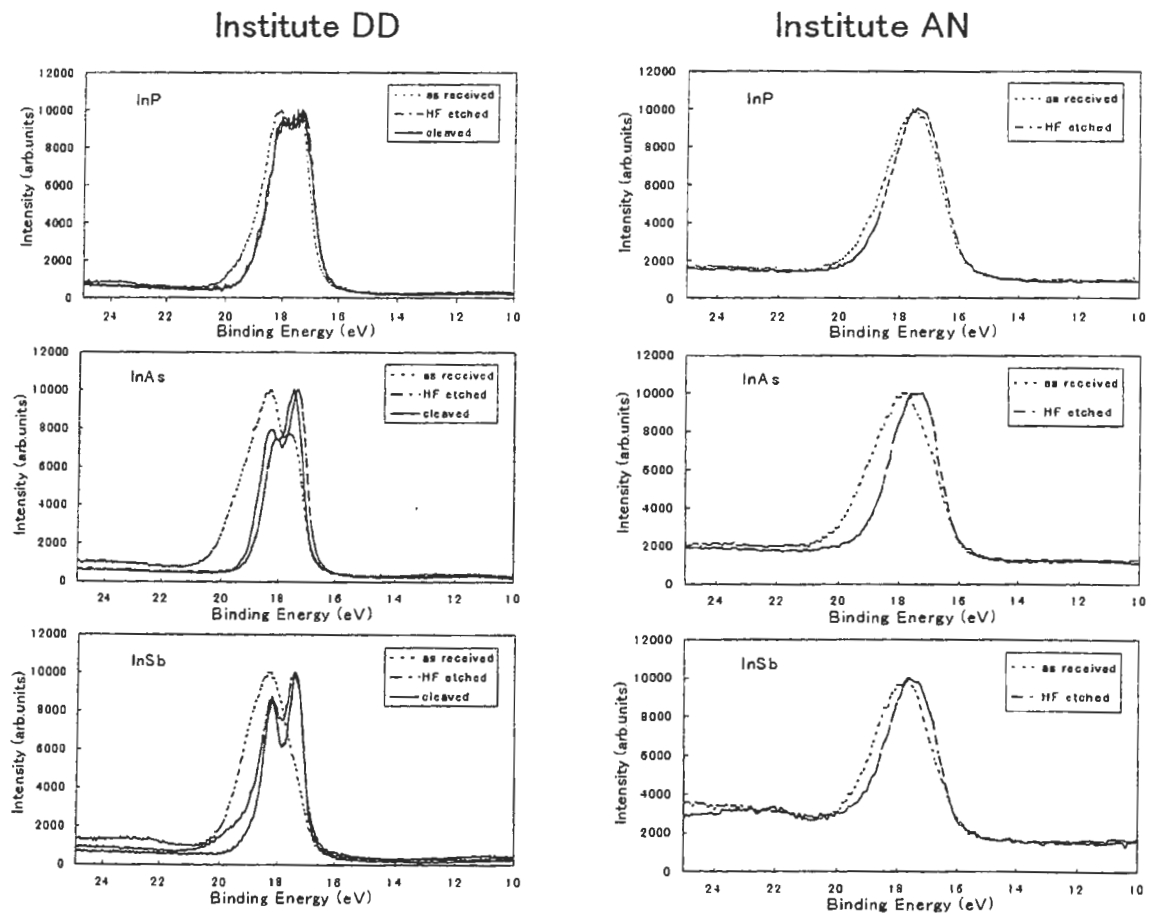


Fig. 8 The peak profiles of In4d for InP, InAs, InSb.

と考えられる。したがって、X線源、測定条件が異なる機関間での比較はできないが、In3d_{5/2}、In4d ピークともに HF 処理後は as received 表面よりも明らかに半値幅が小さく、表面酸化物等の化合物が減少あるいは除去されたと推定できる。また、機関 DD の HF 処理と真空中破断を比較すると、半値幅はほぼ同じである。したがって、HF 処理で、ほぼ表面酸化物等の化合物が除去され、単結晶に近い清浄表面が得られたと考えられる。InP の In3d ピークにおいて、HF 処理の方が真空中破断よりも半値幅が若干小さい原因としては、表面凹凸、結晶方位等の違いが関係している可能性が考えられるが、この結果だけでは断定できない。

4. まとめ

In 系化合物半導体 InP, InAs, InSb について表面を HF によりエッチング処理して、X線光電子分光法により測定し、化学シフトに関するラウンドロビンのための前処理として適当かどうかをしらべた。その結果、以下のことが分かった。

1. Ar 中での処理においては、In の修正オージェパラメータおよび In 光電子ピーク半値幅は、ほぼ真空破断の値と一致した。実際には若干の酸素が検出され、酸化物と思われる成分が観察されるため、完全とは言えないが、酸化膜および表面汚染の除去に有効な方法であると考えられる。
2. 大気中の処理においては、as received 表面に比べて酸素は減少したが、炭素についてはむしろ増加したものもあり、汚染の除去にかならずしも有効とはいえない。しかし、In の修正オージェパラメータは、as received 表面に比べて、真空破断の値にかなり近づき、In 光電子ピーク半値幅が小さいことから、化学結合状態を議論するだけであれば利用できる可能性がある。
3. COMPRO Version 5 を用いたエネルギー較正により、機関間のデータ比較に関する信頼性が上がる。

参考文献

- [1] P.A. Bertrand J. Vac. Sci. Technol., 18, 28 (1981)

- [2] K.A. Stair et al. Applied Surf. Sci., 26, 381 (1986)
[3] J.P. Contour et al. J.J.A.P., 24, L563 (1985)
[4] C.D. Wagner et al. Anal. Chem., 51, 466 (1979)
[5] 吉原一紘 J. Surf. Anal. 1, 420 (1995)
[6] 堂前和彦 他 J. Surf. Anal. 3, 565 (1997)

査読者との議論

吉原一紘氏 (金材技研)
薄木智亮氏 (住友金属)

吉原

本論文は In 系化合物の清浄表面を得る方法として HF による表面エッチングが有効な方法であるかどうかを異なる機関間の共同実験により検証したものであり、実用上有用な情報をもたらす論文であり、JSA への掲載を薦めます。掲載する上で、以下の点に関する記述を付加されるとよりわかりやすくなると思われます。

吉原

1) Fig. 5 と Fig. 6 に関しては機関 DD で取得したものであること、Fig. 5 は Ar 中での HF 処理であることを明記されることを勧めます。

著者

ご指摘の通り明記しました。

吉原

2) Fig. 7 のオージェパラメータのグラフから、著者は「これらの違いが、真に化学状態を反映したものか、X線源の違い等により較正しきれない部分であるのかについては、この結果からだけでは議論できない」とされていますが、ここでいっておられる「化学状態」とは表面汚染層を示すと思われ、In の対V族による違いではないでしょうから、混乱を避けるためにはむしろ「真に化学状態を反映したものか」を「表面の汚染を表すものか」に変更されてはいかがでしょうか。

著者

ここで言う化学状態は、バルク組成、結晶状態、表面形状、表面汚染等もろもろの状態に

ついて書いたつもりでした。誤解されやすいので表現を改めました。

吉原

3) Fig. 8 のエッチング後のスペクトル形状が Ar 中と大気中で著しく異なっています。本文中では半値幅に関する考察が主体で、形状の違いに関する記述がないようです。スペクトル形状の違いを解説していただくとより有用な情報となると思います。

著者

X線源の違いにより、分解能に差が出るのが分かるよう、あえて 3d ではなく、4d ピークを載せました。その意味でおっしゃる通り形状の違いに言及する必要があるので、記述を追加しました。

薄木

ラウンドロビンの方法の検討として非常に重要な研究と思います。また、非常に多くのデータをまとめるのに大変だったと推察いたします。この情報を、もっと盛り込んでいただけたらと考え、次の点について、追加記載していただけないでしょうか。

薄木

1) 3. 1 下から 6 行目の記述に関して：(Fig1 より) InP, InAs は、HF 処理で真空破断の表面組成に近づいているように私には思えます。しかし、InSb は、変化が大きいと思います。この Sb/In 比は O1s/In 比の変化と同じように変化しています。このことから、HF 処理と真空破断で Sb の酸化量が異なったといえるのではないのでしょうか。すなわち Sb が表面酸化する大気中 HF 処理では表面 Sb 量が多く、酸化量の少ない真空破断では表面 Sb 量が少なく観察されたのでは。データがあれば、確認していただけないでしょうか。

著者

ご指摘の通り、InSb の Sb3d ピークを見ると、大気中 HF 処理は、破断あるいは Ar 中 HF 処理に比べ、Sb 酸化物が多いようです。また、In3d ピークから、In 酸化物はほとんど存在しないと考えられます。ただ、Sb が選択的に酸化さ

れただけでは表面の Sb が多いことの説明が付きません。エッチング処理で、溶けにくい Sb 酸化物が表面に選択的に残った可能性は十分考えられますが、本結果からだけでは断定は出来ないため、本文への記述は控えさせていただきます。

薄木

2) 3. 2 オージェパラメータについて：table2 あるいは 3 を見ますと、as の試料の分析値に関して、InAs と InSb では、DD、AN ともオージェ値はいずれも HF 処理等に比べますと低値を、In3d は高値を (DD の InAs は、2 種) 示しています。これは、In の酸化物を示しているピークであると考えますが、明記できませんか。

著者

ご指摘の通り、これらは酸化物に基づくピークですので、その旨、本文に明記しました。

薄木

3) できたら、どれか一つの試料で、as と HF、真空破断の In のスペクトルを示していただけたら大変参考になるとと思いますが、ちょっと無理でしょうね。

著者

分解能比較の意味で、In4d ピークのみ載せましたが、In MNN と In3d ピークもあった方がよいと思いますので、InP のスペクトルを Fig. 3, 4 に載せました。

薄木

4) 実験条件：光電子取り出し角を記してください。

著者

測定条件に追記しました。

薄木

5) 同上：分析面積を絞ったとき、分解能は変わりませんか。

著者

ご指摘の通り、分析面積が小さい方が分解能

が上がります。今回、機関DDでは、真空破断試料のみ $400\ \mu\text{m}\phi$ 、その他は $800\ \mu\text{m}\phi$ で測定しました。

以前、Ag3d5/2 ピークで比較したところ、今回と同じパスエネルギーでの半値幅は、 $400\ \mu\text{m}\phi$ 時 0.66eV 、 $800\ \mu\text{m}\phi$ 時 0.71eV でした。Table 4 に示した測定データの半値幅は $0.8\text{eV}\sim 2.2\text{eV}$ であり、真空破断試料のデータ (DD (3)) のみが他に比べて 0.05eV 程度小さい値となっている可能性があります。誤差範囲と考えられるため、本文中では言及していません。