水溶液中の不純物によるゲルマニウム およびシリコン表面の汚染*

阿部 敏雄** 大井 昇*** 飯田 光雄**

Toshio Abe, Noboru Oi and Mitsuo Iida: Contamination of the Surface of Germanium and Silicon Caused by Impurities in Aqueous Solutions. Using the radioactive tracers, ^{198}Au , ^{111}Ag , ^{59}Fe , and ^{64}Cu , experiments have been made to see how metallic impurities are absorbed on the surface of Ge, Si, Mo, clear quartz, and polyethylene from several kinds of aqueous solution, and how the absorbed impurities are desorbed by acid etching or NaCN aq. treatment. Besides, using the resistivity change of Ge by heat treatment in clean atmosphere, Cu concentration absorbed on Ge surface from water under various conditions has been measured. The experimental results are as follows: (1) Over 10^{13} atoms/cm² of the metallic elements are absorbed on Ge and Si surfaces by dipping the crystals into water containing Au^{+++} , Ag^+ , or Cu^{++} ion (10^{14} ions/c.c) for 30 min. (2) Fe ($\approx 10^{14}$ atoms/c.c) in water is scarcely absorbed on any of the substances ($< 10^{10}$ atoms/cm²) for 30 min at pH=1, but absorbed largely ($> 10^{12}$ atoms/c.c) at pH=7. (3) Au, Ag ($\approx 10^{14}$ atoms/c.c) in HF+HNO₃, and Au ($\approx 10^{14}$ atoms/c.c), Fe

** 東京芝浦電気株式会社, 管球事業部 (Lamp and Tube Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kanagawa)

*** 東京芝浦電気株式会社, 中央研究所 (Central Re-

search Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

* 1959 年 11 月本会大阪大会に一部発表

($\approx 10^{15}$ atoms/c.c) in NaCN aq. can be absorbed considerably ($10^{10} \sim 10^{13}$ atoms/cm² for 30 min) on Ge and Si surface. The degree of cleanness of the surface of Ge, or Si as etched with acid, dipped in NaCN aq. and washed with pure water, is limited by the facts (1), (2) and (3).

(Received December 11, 1961)

I. 緒 言

ゲルマニウム, シリコンなど半導体材料を, 高温で熱処理すると, 半導体材料の電氣的性質, すなわち比抵抗, 伝導型, 少数キャリアの寿命などが著しく変化する⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾. そしてその原因の中で, 不純物によるものとしては, 熱処理前半導体材料表面に吸着されていた金属不純物, および加熱時に石英, グラファイトなど容器材料から蒸発する金属不純物が, 熱処理時に半導体材料中に拡散侵入することが最も重要な現象であることはよく知られてきた⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

本報告は材料としてはゲルマニウム, シリコン, およびこれらの半導体材料を取扱う時, 同時にひろく用いられる石英, モリブデン, ポリエチレンを選び, これらの材料を各種金属不純物を含む水溶液に浸漬した場合の吸着, および吸着された不純物の各種化学処理による脱着についての実験結果をまとめたものである.

II. 放射 性 同 位 元 素 を 用 いた 実 験

1. 実験 方法

用いた不純物は金, 銀, 鉄, 銅である. ^{198}Au , ^{111}Ag , ^{59}Fe は Oak Ridge National Lab. から輸入された. おのおのは AuCl_3 の塩酸性溶液, AgNO_3 の硝酸酸性溶液, FeCl_3 の塩酸性溶液になっていた. またおのおのの比放射能は Au が $3.4 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5$ mc/g, Fe は $6 \times 10^3 \sim 1.53 \times 10^4$ mc/g, Ag は無担体であった. これらの水溶液を 0.01 mL のマイクロベットの採取, 水および各種水溶液で希釈する. この一定量 (1 cc 程度) の放射能を測定し, 金属原子当りの比放射能を決定した*. 次に希釈された溶液中に, 適当に表面処理された幾何学的表面積 2~100 cm² の試料をある時間浸漬後, 脱イオン水洗滌, 乾燥して測定にかけた. 液の攪拌はかなり効果があるので, 石英製のがごに試料をのせて溶液中で半径約 5 cm の円運動を行なった. 回転数は約 3 r.p.m. である. また水洗時間によつては吸着量はほとんど変化しないことは予め確めた. つぎに試料の表面処理について記す. Ge, Si の試料は厚さ 2~3 mm の薄片で表面は (111) 面である. この試料をあらかじめ $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (1:1) で酸食, 水洗したものを実験に用いた. 石英板は材質は透明石英ガラスであり, HF で酸食, 水洗したものを用いた. Mo 板は HCl で酸食, 水洗したものを用いた. ポリエチレン板はトリクロロエチレンで脱脂

後, アセトン, および純水で洗滌したものを用いた.

測定はウエルタイプのシンチレーションスペクトロメータ (1.5 インチ ϕ , ウエル 0.6 インチ ϕ) を用いて行なつた. 試料は濾紙に包むか, またはポリエチレンの棒瓶に入れ, クリスタル中に置き測定した. 前に述べた金属原子当りの放射能と試片の測定値を比較することにより, 試片表面に吸着されている金属状不純物の総量を求めることができる. なお比放射能から逆算して Au, Ag, Fe の検出可能の最低量の原子数はおのおの約 10^{10} , 2×10^{11} , および 6×10^{10} であつた.

^{64}Cu は高純度の金属銅 (99.999%) を JRR-1 実験炉, No. 16 (中性子束 5×10^{11} /cm², sec) で 2 時間照射して得た. 試料到着 (このときの比放射能は約 200 mc/g) 後直ちに HNO_3 に溶解し, Au などと同様に実験を行なつた. なお半減期の測定による ^{64}Cu の放射化学的純度は 99.9% 以上であつた. 検出可能な最低量の原子数は ^{1013}Cu 原子で Au など に比してかなり感度が低いので, 水中 Cu 濃度の低い場合の Ge 表面に対する吸着量は, $2 \times 2 \times 0.8$ mm のベレット 10 g (約 380 cm² の表面積を持つ) を用いて表面積当りの感度を上げて測定した.

2. 実験 結果

Fig. 1 は水中 Au, Ag, Fe, Cu 濃度と, その中に 30 分間

Fig. 1 The relations between the surface concentration absorbed from water containing metallic impurities for 30 min, and the concentration of each metallic elements in water. Dot dash lines were obtained from resistivity change caused by heat treatment, assumed that the ρ change was only due to Cu absorbed on Ge surface during the dipping for 30 min.

浸漬した場合の Ge, Si, 透明石英板, Mo 板, ポリエチレン板表面の吸着量の関係である. とくに断わりのないもの

- (1) H. Letaw: J. Phys. Chem. Solid, **1** (1956), 100.
 - (2) G. Bemski and J. D. Struthers: J. Electrochem. Soc., **105** (1958), 588.
 - (3) H. C. Theuerer, J. M. Whelan, H. E. Bridgers and E. Buehler: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 721.
 - (4) 加藤, 阿部: 東芝レビュー, **15** (1960), 584.
 - (5) 村岡, 阿部, 金沢: 本誌に近く発表の予定.
- * 濃度の数値は R.I. についていた Specification の数値を用いた.

は pH=5~6 で行なつた実験データである。図にはまた熱処理による比抵抗変化から求めた Ge 表面に対する Cu 吸着量の実験結果も示した (実験方法については後述する)。

Fig.2 は NaCN 30% 水溶液中の Fe および Au 錯イオン

Fig.2 The relation between the surface concentration absorbed from NaCN 30% aq. for 30 min, and the concentration of Au and Fe atoms in NaCN 30% aq.

の濃度と、30 分間の Ge, Si 表面吸着量の関係である。石英, Mo, ポリエチレンでは NaCN 水溶液中 Au の吸着は検知できなかった。また NaCN 水溶液中 Ag, および Cu は, Ge, Si, 石英, Mo, およびポリエチレンのいずれの表面に対する吸着も検知できなかった。

Fig.3 は HF (石英の場合), または HF+HNO₃ (その他の場合) 中の Au, Ag 濃度と表面吸着量の関係である。なお王水中 Ag (約 $7 \times 10^{13}/\text{cc}$) の Si 表面に対する吸着は検知出

Fig.3 Relation between surface concentration absorbed for 30 min and concentration of Au and Ag in acid.

来なかった。また $\text{Fe} 5 \times 10^{15}/\text{cc}$ を含む HNO₃, HF+HNO₃ 中浸漬, または酸食による Si 表面の吸着は検知できなかった。なお上記の HF+HNO₃ で Ge または Si を酸食した場合は, 褐色の煙を出すまで酸食を行なつたので, その時間は一定ではない。

また KCN 粉末を Cu と同様に JRR-1 で中性子照射したものを水にとかし ($10^{19}/\text{cc}$) た中に Ge ペレット (150 cm^2 の表面積をもつ) を 30 分間浸漬後水洗したが, 検出感度 $2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ で吸着量を検知することができなかった。

つぎに Fig.4 は各種物質表面に吸着された Cu, Au が NaCN 30% 水溶液中で脱着してゆく様子を示したものである。また Fig.5 は Si 表面の Au が HF+HNO₃ (1:2) による酸食によつて減少してゆく様子を示したものである。

Fig.4(a) Aspect of desorption of absorbed ⁶⁴Cu on surface of Si, Ge and polyethylene caused by NaCN 30% aq. treatment.

Fig.4(b) Aspect of desorption of absorbed ¹⁹⁸Au on surface of Si, Ge, Mo, clear quartz, and polyethylene caused by NaCN 30% aq. treatment.

Fig.5 Aspect of reduction of absorbed Au on Si surface caused by repeated etching using HF+HNO₃ (1:2).

酸食液およびポリエチレンビーカーは 1 回ごとに新しいものにとりかえて実験を行なつた。また各種物質に吸着された Au, および Fe は王水処理によつても Fig.4(b) と同程度, またはそれ以上の速度で脱着することにも明らかになつた。

III. 水中銅イオンの Ge 表面への吸着*

* 本節の一部は (4) に発表したものである。

Geの熱処理による電気的性質の変化の原因となる不純物の大部分は銅であるとされている⁽¹⁾。そのためにも、より精密な実験が望ましいのであるが、⁶⁴Cuを用いる方法は現在では前述のように感度が低い。ここではGe中Cuの拡散係数が著しく大きい⁽⁶⁾ことを利用して、熱処理によるGeの比抵抗変化を用いてGe表面のCu吸着量を測定することに成功したのでその結果を記す。

1. 実験方法

比抵抗(ρ),伝導型(熱起電力による)を測定したGe試片をHF+HNO₃(1:1)で酸食する。用いた試料は主にSbを添加した ρ が30 Ω cmでN型のGeで厚さは約4mmの薄片である。つぎに試料をKCN水溶液に5時間以上浸漬後、脱イオン水、または脱イオン水をさらに全透明石英製連続2回蒸溜装置で蒸溜したもので洗滌し、つぎに種々の濃度のCuイオンを含む水中に浸漬する。その後試片を純水洗滌乾燥してから、Cuイオン濃度の高い水中に浸漬したものは、Mo管中*、純水またはCuイオン濃度の低い水中に浸漬したものは通電加熱法**で約850°Cに1時間保持する。冷却後、 ρ ,伝導型を再測定し、加熱前後の ρ ,伝導型の変化はGe表面に吸着されていたCuがGe内部に均一に拡散したためであるとして、加熱前Ge表面に吸着されていたCuの量を求める。それにはまず、Ge中に固溶したCuは禁止帯中に三つのアクセプタ準位を作るとして⁽⁷⁾, Sb=4 $\times 10^{13}$ /cc(N型30 Ω cmに相当する),および種々の濃度のCuを固溶する場合の ρ ,伝導型とCu濃度の関係をグラフにしておく。このグラフと加熱後の ρ からGe中に侵入したCu濃度を求める。そしてこの値に試料の容積と表面積の比を乗じてGe表面のCu吸着量を求める。液の攪拌の条件はR.I.を用いた実験の場合と同様である。Cuイオン吸着後の水洗時間、および850°Cの熱処理時間(1時間と2時間)による差はほとんど認められないことはあらかじめ確かめた。

2. 実験結果

吸着速度を支配する因子はかなり多い。著者らは水中のCuイオン濃度[Cu⁺⁺]_w,水のpH,陰イオン(NO₃⁻とSO₄²⁻),水の温度,水中の酸素,水の攪拌,試料の結晶面,比抵抗,伝導型,浸漬時間などとGe表面吸着Cu濃度[Cu]_sの関係を求めたが,その全体を統一的なモデルで説明することはできなかった。それ故,以下には結果の中で重要と思われるものについてのみ述べる。

Geの比抵抗,伝導型,光の照射,表面酸食処理の種類(平滑な面与えるもののみ),陰イオンの種類には吸着速度は依存しないらしい。また結晶面は大部分(111)面について

実験を行なった。少数の(100)面について得られたデータと比較すると,(100)面の方が若干吸着速度が大きいらしいが,データーのばらつきにかくされて明らかではない。また水中の酸素含有量が多いほど,吸着速度は小であることも明らかになった。以下の実験はすべてGeの(111)面に対するもので,水は空気中の酸素で飽和している場合についてなされた。Fig.

Fig. 6 Relation between surface concentration of Cu absorbed on Ge surface for 30 min, and hydrogen ion concentration of water containing 2.4×10^{14} ions/cc of Cu ion.

した場合の[Cu]_sとpHの関係を示す。以後の実験はすべてpH=5~6で行われたものである。

Fig.1に示されている2本の鎖線は[Cu⁺⁺]_wと30分間浸漬の場合の[Cu]_sの関係を二つの攪拌条件について求めたものである。

Fig.7は[Cu⁺⁺]_w= 2.4×10^{14} /ccで,水温を種々に変

Fig.7 Dipping time dependence of surface concentration of Cu on Ge surface absorbed from water containing 2.4×10^{14} ions/cc of Cu ions.

えた場合の[Cu]_sと浸漬時間の関係である。同図より同一[Cu]_sにおける吸着速度を求め1/Tとともにグラフにプロットしてみたが,単一の活性化エネルギーを得ることができなかった。

IV. 考 察

1. 吸着の機構

本研究は各材料表面に対する水溶液中不純物の吸着の機構を明らかにするために行われたものではなく,汚染の程度の推定と,汚染の除去法の確立のためになされたものである。それ故吸着の機構を論ずるにはデーターが不完全である。ここではGe表面へのCuの吸着に対するやや詳細な実験結果と,他のデーターを組合せて若干の考察を行なう。

(1) Ge, Si上 Au, Ag, Cu

(6) F.C.Frank and D.Turnbull: Phys. Rev., 104 (1956), 617.

* Mo管中850°C×1hr加熱によるCu侵入量はGe単位表面積当り $\leq 10^{12}$ Cu原子/cm²である⁽⁴⁾。

** 内径70mmの透明石英管中で3×3×40mmの試片をMo電極にクランプして通電加熱する。

(7) H.H.Woodbury and W.W.Tyler: Phys. Rev., 105(1957), 84.

水溶液から Ge, Si 表面に吸着された Au, Ag, Cu が水洗でほとんど脱着しないことは、機構が物理吸着ではないことを示している。Fig. 7 の実験結果より活性化エネルギーを得ることができなかつたこと、および Fig. 7 の $[Cu]_0$ と時間の関係が Elovich の関係式を満足しないことは、Ge 表面に対する Cu の吸着の機構の複雑であることを示している。また水中酸素含有量により $[Cu]_0$ が異なることは、Ge の溶解速度*が吸着速度に影響をおよぼしている可能性があることを示している。また pH と $[Cu]_0$ の関係より $[H^+]$ が吸着に利いていることがわかるが、このことも温度依存性を複雑にしている一因となる可能性がある。

Ge, Si に対する Ag の挙動は Cu に近いと考えられるが、Au は NaCN 水溶液からも吸着される点が異なる。

(2) Ge, Si 上 Fe

Ge, Si 表面への Fe の吸着に対する pH の影響は非常に大きい。pH=5 では水中の $Fe(OH)_3$ の溶解積より Fe^{+++} の溶解度は $2 \times 10^{10}/cc$ 程度となり、本実験条件の水中 Fe の大部分は $Fe(OH)_3$ のコロイドとして存在していることになる。すなわち pH $\approx$ 7 で Fe の吸着量が急増しているのはコロイド状 $Fe(OH)_3$ の吸着によるものと考えられる。

(3) その他

石英, Mo, ポリエチレン表面に吸着されたものも水洗で簡単にはとれない。とくにポリエチレンに吸着したものは、Fig. 4 からわかるように非常に脱着し難い。これらはいずれも吸着の機構が化学吸着であることを示していると思われるが、より精密に論ずるにはデータが不足である。

Ge 上 Cu の吸着のデータは ^{64}Cu によるものと、熱処理による比抵抗変化から求めたものとが比較的良好に一致している。 $[Cu^{++}]_w$ の小である範囲で、両者の値がくい違っているのは、この範囲の ^{64}Cu による実験結果は、前述したように大量のペレットを用いたため、ペレット同志が重なり合つて有効表面積が減少したためと考えられる。

2. 表面清浄化の最適条件

加工した Ge, Si 試料表面には大量の不純物が付着していると考えられる。そして通常これを取除くには、HF+HNO₃ 溶液で酸食後、純水で洗滌を行なう。本節では以下に表面の清浄化に関して酸食、水洗の最適条件について考察を行なう。

Fig. 3 より王水中 Ag^+ は Si 表面に吸着されないが、HF+HNO₃ で酸食した場合には、Au も Ag も Ge, Si 表面に吸着することがわかる。また Fig. 2 より NaCN 中の Au や Fe も Si, Ge 表面に吸着する。そしてこれらの事実は常に Fig. 4 および 5 などの脱着の実験結果と考え合わせることが必要である。すなわち Fig. 4 および 5 で測定しているのは吸着放射能の減少の程度であつて、実際に NaCN 水溶液洗滌、または酸食をくり返して表面の清浄化を図る場合には、最終的な表面の汚染の程度は Fig. 2 または 3 の

関係で決定されるのである。それ故表面清浄化に当つては、当然のことながら、使用する薬品の純度が問題となる。そして汚染を極小にする目的では JIS 特級程度の純度では不十分である。しかし HF, KCN などそれ以上の精製が容易ではない。試薬の精製の容易さから考えると、蒸溜によつて精製することが可能な HCl, HNO₃ の使用が好ましい。筆者らの用いた全透明石英製 1 回蒸溜装置では ^{59}Fe を加えた HCl および HNO₃ を蒸溜すると、溜分は ^{59}Fe が約 1/5000 に低下することを確めた。また通常使用している脱イオン水はコロイド状不純物(とくに Fe)が含まれている可能性が大である。そして Fig. 1 より明らかにコロイド状 Fe はとくに吸着され易い。このコロイド状 Fe を除去するため我々は全透明石英製連続 2 回蒸溜装置を用いた。Ge, Si 試料表面の金属不純物による汚染を極小にするには、試料を酸食後、上記のように蒸溜した HCl および HNO₃ を用いて作つた王水中に数時間浸漬し、その後上記の脱イオン水を 2 回蒸溜した純水で注意深く洗滌するのが好ましいであろう。またこのとき用いられるポリエチレン容器にも充分留意しなければならないことは明らかである。Fig. 4 より明かなようにポリエチレンに吸着された不純物はきわめて脱着しにくく、後に徐々に水中に不純物を放出する。新しいポリエチレン容器は使用前に上記蒸溜王水で充分長時間洗滌すべきであり、また一旦強い汚染をうけたポリエチレン容器を用いるのは好ましくない。そして汚染されている試料を酸食する場合に用いる容器と、王水処理に用いると容器とは区別して用いるのが好ましいこともわかる。王水処理、および水洗の場合はむしろ透明石英製ピーカーの方が好ましいと思われる。

筆者らは上記のように充分留意して表面処理を行なつた 100 μ sec の小数キャリアの寿命をもつ浮遊帯熔融法によつて製造された Si 単結晶を水冷石英容器中で高周波により直接約 1200°C に 1 時間加熱後急冷したが、寿命は常に 60 μ sec 以上を示した。この値は上記試料を酸食後脱イオン水洗滌して同様な熱処理を加えた場合に得られる $\leq 20 \mu$ sec の寿命と比較して、相当表面が清浄化されていることを示していると思われる。

V. 総 括

(1) 各種水溶液で処理した場合の Ge, Si, 石英, Mo, ポリエチレン表面の汚染の程度を放射性同位元素の使用、および加熱による Ge の比抵抗変化の測定によつて検討した。

(2) 水中に含まれる $10^{13}/cc$ (< 0.01 ppm) の濃度の Au, Ag, Cu の各イオンは Ge, Si 表面に 30 分後 $10^{12}/cm^2$ 以上の表面濃度に吸着される。

(3) 水中の Fe は pH=1 ではほとんど吸着されないが、pH $\approx$ 7 では非常に吸着され易くなる。これは $Fe(OH)_3$ のコロイド状物質で吸着されることを示していると思われる。

* W.W. Harvey and H.C. Gatos: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), 654 によると水中酸素濃度が増大すると Ge の水による溶解速度も増加する。

(4) $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 中 Au, Ag, NaCN 水溶液中 Au, Fe は、
Ge, Si 表面に吸着される。このこと、および純水中不純物の吸着が、酸食、NaCN 水溶液浸漬後水洗した Ge, Si 試料の表面清浄化の限界を決定する。

(5) Ge および Si 試料表面清浄化の好適条件について考

察を行なった。

終りに本研究遂行に当り種々御指導、御援助を頂いた東芝中央研究所 多田格三主任研究員、藤井 勲氏、管球事業部半導体技術部の加藤 宏課長、および実験を担当された根本 忠氏、および三輪政博氏に深謝します。