III-V 化合物半導体表面へのメタライゼーション*

小 川 正 毅

日本電気(株)基盤技術研究所 〒 213 川崎市高津区宮崎 4-1-1

(1981年 9 月28日受理)

Metallization on III-V Compound Semiconductor Surfaces

Masaki OGAWA

Basic Technology Research Laboratories, Nippon Electric Co., Ltd.,
4-1-1, Miyazaki, Takatsu-ku, Kawasaki 213

(Received September 28, 1981)

Alloying reactions of metal films deposited on chemically etched GaAs and InP surfaces, (Ni/Au-Ge and Ni films for GaAs, Au and Au-Zn films for InP), were studied using micro-probe Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, reflection and transmission electron diffraction, and X-ray diffraction. The chemically etched surfaces are covered with thin native oxide layers (5-10 Å thick). Metallization without interfacial native oxide layers is realized by depositing metals, (Ni for GaAs and Au for InP), which have a capability to produce compounds with both III and V group elements.

1. 序

半導体デバイス上でメタライゼーションとは、一般に、素子間の配線および電極形成を意味する。素子間の配線では、金属膜は絶縁膜上に被着されることが多いのに対し、電極形成では、半導体表面上に被着されることが多い。本研究で取扱うメタライゼーションとは、後者の意味でのメタライゼーションである。III-V 化合物半導体表面へのメタライゼーションは、とくに超高周波デバイスや光エレクトロニクスデバイスの電極形成上重要な問題である。ショットキ電極として用いるにせよ、オーミック電極として用いるにせよ、電極特性は金属と半導体の接触を利用したものである以上、界面状態に大きく左右される。現実のデバイス製造に用いられる半導体表面には、ごく薄い自然酸化膜が存在している。このような酸化層が電極界面に残されると、ショットキ障壁高さの不安定や、接触抵抗の増大等望ましくない現象を

ひきおこす。したがって、良好な電極特性を得るためには、界面の酸化層を除去する必要がある。このための方法としては、金属膜の被着前に自然酸化層を除去するか、あるいは、熱処理することにより金属膜と半導体を合金化させ、界面の自然酸化層を除去する方法が考えられる。前者の方法として分子線エピタキシー成長法で用いられている表面清浄化方法、即ち、イオンエッチングにより自然酸化層を除去した後、加熱してイオンエッチングによる結晶のダメージを回復させる方法¹⁾、あるいは、500°C 前後での超高真空中加熱によって自然酸化膜を除去する方法²⁾がある。しかしこれらの方法では、加熱温度が製造プロセス上高すぎたり、結晶ダメージの回復が充分でなかったりする欠点³⁾があり、現実のデバイス製造には適用されるに至っていない。金属には、半導体とよく反応するものが多く、この性質を適切に利用すれば、後者の方法はデバイスプロセスに適用が容易であるので、現実的な方法といえる。本報告は、III-V 化合物半導体として代表的な GaAs および InP への電極反応を調べることによって、合金化に伴う自然酸化層除去機構の理解を目的としている。

* 本研究の一部は通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「光応用計測制御システムの研究開発」にもとづいて行われたものである。

2. 実験

実験に用いた GaAs, InP は n 型 (100), (111) A および B 面のもので, GaAs に対しては, 60°C の硫酸・過酸化水素・水 (3 : 1 : 1) 混合液で 60 秒エッチングし, 純水洗浄した後, 窒素ガスでブローし, InP に対しては, Br メタノール溶液 (Br 0.2 %) で室温で 90 秒エッチングした後, メタノール洗浄, 純水洗浄, 窒素ガスブローを行った。これらの試料は, 直ちに真空チャンバーにセットし, イオンポンプで排気し, 1×10^{-7} Torr 以下の真空度で金属膜を被着した。GaAs 上に被着した金属膜は, Ni/Au-Ga, 二層膜 (Ge 12 wt % の Au-Ge を被着した後, Ni を被着) および Ni 膜の二種であり, InP 上に被着した金属膜は Au-Zn 膜 (Zn 3 wt. %) および Au 膜の二種である。Ni は電子ビーム蒸着法で被着し, 他は抵抗加熱法で被着した。被着後, 大気中に取り出し 200~500°C で水素雰囲気中 (開管) で熱処理した。エッチング後の結晶表面は XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy) で測定し, 熱処理後の電極構造は, 斜め研磨法を用いたマイクロプローブオージェ分析⁴⁾, X線回折, 反射および透過電子線回折により調べた。

3. 結果

3.1 表面酸化層

Fig. 1 は, 硫酸・過酸化水素・水 溶液でエッチングした後の GaAs 表面の XPS 結果と, 真空加熱による変化を示す。試料は純水洗浄・窒素ガスブロー後, 直ち

Fig. 1 X-ray photoelectron spectra of chemically etched GaAs substrate and spectral variation under annealing in vacuum.

に XPS 装置 (VG 社 ESCA LAB 5) にセットした。装置は 3 室構成であるため, 10 分後には 1×10^{-10} Torr に到達した。MgK α 15 kV 20 mA で励起し, 半球型分析器で分解能 0.4 eV の条件で分析器に対し試料面法線を 60° 傾むけて測定した。カーボンは MgK α では Ga のオージェピークと重なるため, Al K α で励起して測定したが, ほとんど検出されなかった。Fig. 1 からエッチング後の表面には, As₂O₃, Ga₂O₃ からなる酸化層が存在することがわかる。(同定には文献⁵⁾, ⁶⁾ を参考とした。) As 3d および O 1s の平均自由行程をそれぞれ 25 Å, 20 Å⁶⁾ として, 分析器に対する試料の傾きおよび各元素ピークの感度因子⁷⁾ を考慮して計算すると, 酸化層の厚さは 10 Å と見積られる。 5×10^{-10} Torr 以下の真空で 30 分間加熱すると, As₂O₃ は 350°C でかなり減少し, 450°C では完全に消失する。(なお, Fig. 1 では結合エネルギーはフェルミレベルから測ったものである。加熱により各ピークは, 表面電位の変化に応じてシフトするが, Fig. 1 では加熱前の位置に重ねて表示してある。) 一方, Ga₂O₃ は 350°C では減少せず, 550°C の加熱で除去された。Fig. 2 は, エッチング後の InP に対し, Fig. 1 と同様の測定を行ったもので, P 酸化物は, 350°C でも除去されず, 450°C で除去された。In は 3d, 4d とともに InP と In₂O₃ の化学シフトが少ないことが報告されている⁸⁾。MNN オージェピークでは, In₂O₃ で 2.2 eV の化学シフトが報告されているが⁹⁾, オージェピークはブロードなため, 酸化の程度が少ないと明瞭なスペクトル変化としては現われてこない。Fig. 2 で示した MNN オージェスペクトルでは, このような事情のため, 酸化ピークが分離できていない。GaAs と同様な方法で見積った酸化層の厚さは 5~6 Å であっ

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of chemically etched InP substrate and spectral variation under annealing in vacuum.

た。図には示していないが、O1s の量は、Fig. 2の P 酸化物ピーク面積から見積られる量よりかなり多かった。このことは In 酸化物の存在を示唆しているものと思われる。実際、試料傾角 0° と 75° に対する In4d および In LMM スペクトルを比較したところ、脱出深さが浅く表面に敏感な 75° のスペクトルに In_2O_3 の存在を示唆するスペクトル形状変化が現われており、In 酸化物が存在することは間違いない。Fig. 2 で、 450°C 加熱で MNN スペクトルが変化しているのは、表面に In が析出したためである¹⁰⁾。

Fig. 1, Fig. 2 で示したように、エッチング後の表面には、 $5\sim 10\text{ \AA}$ 程度の酸化層が存在する。これを真空加熱法で除去しようとする、 400°C 以上の高温にしなければならず、通常のデバイスプロセスへの適用には困難がある。また単なる真空加熱では、V 族元素の飛逸が著しく、化学量論的に良好な表面が得られない。とくに InP では、分解温度 365°C ¹¹⁾ 以上に加熱するため、In の析出に至ってしまい、V 族雰囲気なしには良好な表面が得られない等、メタライゼーションへの適用には、困難な点がある。

3.2 GaAs 表面へのメタライゼーション

GaAs で重要な電極として Au-Ge を用いた n 型 GaAs へのオーミック電極がある。とくに MESFET (ショットキ障壁ゲート型電界効果トランジスタ) に適用する場合には、低接触抵抗性と同時に、GaAs との均

一な合金化、微細形状加工性が要求される。Fig. 3 は 500°C で 30 秒間熱処理した Au-Ge/GaAs と Ni/Au-Ge/GaAs を 2° で斜め研磨したものの研磨面を示す。Au-Ge のみでは、Au-Ge 共晶温度 (356°C) 以上で、被着膜は凝集して、いわゆるボールアップ (ball-up) 現象を示し、局所的にのみ GaAs と合金化する。またボールアップした部分には、大きな Ge の粒子が析出している。一方、Ni 膜で覆ったものではボールアップもなく、GaAs との合金化も均一である。Au-Ge のみでボ

Fig. 3 Bevelled surfaces of Au-Ge/GaAs and Ni/Au-Ge/GaAs contacts annealed at 500°C for 30 seconds. Large Ge grains are noted in ball-up portion of Au-Ge/GaAs. Cr cover film was deposited after annealing to protect the sample surface from the damage caused during bevelling.

Fig. 4 SEM image and Auger line profile of Ni/Au-Ge/GaAs sample annealed at 300°C for 30 seconds. Auger signal intensities were measured along the scanning line (the horizontal line at the center of the upper figure). The right-hand and left-hand sides of the photographs correspond to the Cr cover film and the GaAs substrate. The primary probe diameter, the accelerating voltage and the sample current are $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 10 kV and $0.1\text{ }\mu\text{A}$.

ールアップするのは, Au の GaAs との固相反応性が低い¹²⁾ために, 昇温時に自然酸化層の薄い部分で GaAs と局所的にのみ反応し, その反応した部分に融点以上に加熱されて液体化した Au-Ge が凝集するためと説明される¹³⁾. Ni で覆った効果を理解するために, 200°C ~ 500°C で熱処理した試料を斜め研磨し, マイクロプロブオージェによりその構造を分析した. Fig. 4 は, 300°C, 30 秒熱処理したもので, Ni が GaAs 界面に拡散し, Ga および As は金属中に拡散しており, 被着膜との固相反応により GaAs が分解されていることがわかる. X 線回折の結果, 多結晶の α' -AuGa (13 at. % Ga) および β -AuGa (21 at. % Ga) と同時に, GaAs $\langle 111 \rangle$ に c 軸を強く配向させた NiAs の形成が認められた. GaAs との合金化深さを斜め研磨法で測定したところ, 合金化深さは, 300°C, 5 分で飽和していた. このことは, Ni/Au-Ge 電極では, GaAs の分解が, このような低温でほとんど完了していることを示している. Ni 被覆の効果をさらに理解するために, Ni/GaAs の合金化反応を調べた. Ni は電子ビーム蒸着法により 0.1 μm の厚さに被着した. オージェ分析から Ni は 200°C から GaAs と反応しはじめることがわかった. Fig. 5 は, 300°C, 5 分熱処理したもののオージェプロファイルと, その時の反射電子線回折パターンを示す. GaAs との反応性および反応生成物の配向関係の GaAs 基板面

Fig. 5

- (a) Auger depth profile for Ni/GaAs sample annealed at 300°C for 5 min. Auger signal intensities were measured along the electron beam scanning line on the bevelled surface.
- (b) Reflection electron diffraction pattern taken from the sample annealed at the same conditions as (a). The GaAs substrate is $\langle 111 \rangle$ A and the azimuth is $\langle 110 \rangle$ for GaAs and $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ for the hexagonal reaction product.

方位依存性は認められなかった. Fig. 5 では, 回折パターンの対称性のよい GaAs $\langle 111 \rangle$ A 面を用いている. 電子線は 50 kV 加速で, GaAs $\langle 110 \rangle$ 方位に照射している. 回折像にはリングパターンとスポットパターンが重っており, しかもすべてのスポットはリング上にあることから, 生成物は一部単結晶化していることがわかる. 図と同一のパターンは, 試料を 60° 回転するたびに見え, 生成物が六方晶系でかつ単結晶化したものは, $\langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle$ GaAs, $\langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle$ GaAs の関係を持っていることがわかった. オージェプロファイルは, 反応層中で均一であり, Ni: Ga: As = 2: 1: 1 の組成比に相当したピーク強度比を示した. またリングパターンは格子定数 $a_0 = 3.84 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.96 \text{ \AA}$ の六方晶系で指数づけできた. これらの結果から, 300°C 5 分の熱処理で, Ni_2GaAs の組成を持つ六方晶系の生成物が形成されたということができる. この反応物は 300°C, 5 時間の熱処理ですべて単結晶化し, かつ超構造を持っていた. 500°C 5 分の熱処理では, Ni_2GaAs は分解し, やはり六方晶系でかつ GaAs に対して Ni_2GaAs と同一の配向関係をもった β -NiGa と NiAs の形成が, 反射および 200 kV 加速の透過電子線回折で確認された. これらの生成物の a_0 (Ni_2GaAs 3.84 $\text{\AA}$, NiAs 3.61 $\text{\AA}$, β -NiGa 4.06 $\text{\AA}$) は GaAs $\langle 111 \rangle$ 面上の最近接原子間間隔 4.00 $\text{\AA}$ と近いこと, エピタキシャルに生成したものである. Ni との反応に伴う自然酸化膜の挙動を調べるために, 膜厚 10 $\text{\AA}$ の自然酸化膜を持つ GaAs $\langle 100 \rangle$ 面に 120 $\text{\AA}$ の Ni を被着し, 真空を破らずに, 250°C で熱処理しながら (真空度 1×10^{-10} Torr) Ni 表面のオージェ分析を行った. 熱処理 10 分後に Ni が 50% 程度に急減し,

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra of Ni film (120 $\text{\AA}$ thick) deposited on chemically etched GaAs surface in ultrahigh vacuum (1×10^{-10} Torr). The sample was annealed in the same vacuum at 250°C for 30 min. Spectra were taken from as-annealed surface and Ar ion etched surface (20 $\text{\AA}$ removed).

同時に酸素, Ga, As が出現した。表面の組成はその後約3分間で一定状態に移行した。Fig. 6 は30分間熱処理した表面, および 0.5 kV 加速のアルゴンイオンで酸素が消失するまで表面をエッチングした (約 20 Å 除去) 試料の XPS スペクトルである。熱処理表面では Ga3d, GaLMM に Ga_2O_3 ピークが顕著に認められるが, アルゴンイオンエッチングによって消失する。一方, As3d, Ni 2p はアルゴンエッチングによっても形状の変化がない。さらにエッチングを行ったが, GaAs 界面には, 酸素は検出されなかった。これらのことは, Ni が自然酸化膜中を拡散し, GaAs と反応することにより, 酸化物と基板側の As および Ga との結合を切り, Ni の侵入と Ga および As との化合物形成 (Ni_2GaAs) に伴い, 酸化物を表面方向に押しやる機構が支配的に働いていると解釈できる。Ga および As の酸化物は表面に浮かび上がってくるが, 蒸気圧の高い As 酸化物は飛散し, Ga 酸化物だけが, 表面に残されたのであろう。この解釈を裏付けるには, しかし, さらに詳細な実験が必要である。被着直後の Ni 表面には, 微量の As (GaAs の As 3d 信号の 1/20) が認められた。アルゴンエッチングによって表面を清浄化した GaAs 上に Ni を被着した場合でも, 同程度の As が認められた。この As は, 室温での Ni と GaAs との反応に伴い, 分解されて生成したものが Ni 中を拡散して表面に出現したと考えられる。自然酸化膜の有無にかかわらず, As 量が同程度であったという事実は, Ni と GaAs の反応では, 自然酸化膜がほとんど妨げとなっていないことを意味しているのだと考えられる。

これらの結果から, Ni/Au-Ge 電極での Ni の役割は次のように考えられる。即ち, 表面の Ni は Au-Ge 中を拡散し, GaAs 酸化層をも拡散し, GaAs を低温 ($\sim 300^\circ\text{C}$) で分解し, 界面の自然酸化膜を除去することにより均一な電極反応を進行させる。Ni/AuGe では分解された Ga は Au と結合して AuGa を形成し, As が Ni と結合して NiAs を形成している。 Ni_2GaAs を形成するより系全体の自由エネルギーが下がるため, このような反応が進むのだと考えられる。

3.3 InP 表面へのメタライゼーション

Au-Zn 電極は, p 型 InP へのオーミック電極としてとくにレーザダイオード等の光エレクトロニクスデバイスで重要である。この電極でオーミックにするには, $410^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ で熱処理する必要がある。Fig. 7 は, Br・メタノール溶液でエッチングした InP (100) 面上に $0.13\ \mu\text{m}$ の Au-Zn 膜 (Zn 3 wt. % のソースを使用し抵抗加熱法で蒸着) を被着し, 430°C で熱処理した

Fig. 7 SEM image and Auger spectra of Au-Zn/InP sample annealed at 430°C . Auger spectra were measured at the points indicated in SEM image as A, B, and C.

ものの斜め研磨面の SEM 写真と写真上の各点でのオーグեսペクトルを示す。熱処理は水素雰囲気中で行い, 試料温度が 430°C に達した後, 直ちに急冷した。InP との境界は乱れているが, Au-Ge/GaAs のようなボールアップはない。A 点は Au-In, B 点は Au-P, C 点は基板の InP である。図からわかるように, 熱処理された電極は, Au-In/Au-P/InP の構造を示している。被着後の構造としては, Zn が蒸気圧が高いため先に被着され Au/Zn/InP を示していたが, 200°C 以上で Au 中に拡散し, 300°C 以上では, 熱処理雰囲気中に大部分飛散した。残った Zn が $410^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ で InP 中にドーブされ p^+ 層を形成するものと考えられる。高分解能 SEM による観察を行ったところ, Fig. 7 の InP 界面での乱れの部分には, 電極表面に向う Au-In の細いパイプが見出された。これらのことは, Au-P 層が Au と InP の固相反応のバリア層として働き, Au と In は Au-P のグレイン境界を拡散することにより電極反応が進行するという解釈を支持している。また, 界面

Fig. 8 Transmission electron diffraction pattern of the Au-P rich region. Polycrystalline pattern corresponds to Au_2P_3 .

の乱れは、パイプ形成部でとくに InP の分解が大きいために生じたものだと考えられる。Fig. 8 は、Au-P 部の透過電子線回折像である。硫酸・過酸化水素・水溶液 (3: 1: 1, 60°C) で Au-In 部分を除去した後、研磨とイオンエッチングにより InP 基板を除去して Au-P 部分をとりだした。多結晶を示すリングパターンは、Au₂P₃ に相当している。一方、Au-In 部からの回折では、350°C 10 分の熱処理では ζ -AuIn (In 13~21 at. %), 400°C 10 分では ζ -AuIn と AuIn₂ の混在した構造が観察された。

ここでは示さないが、自然酸化層のないヘキ開 InP 表面に Zn を含まない Au のみを被着した試料においても、Fig. 7 と同様の合金化が認められた。このことは、Au-Zn/InP での合金化反応が、本質的に Au/InP と同一であり、かつ InP 表面の自然酸化層の影響を受けにくいことを示している*。これらの特徴は、自然酸化層の影響を強くうける Au-Ge/GaAs, Au/GaAs と大きく異っている。

4. 考 察

自然酸化膜で覆われた GaAs に対しては、Au は自然酸化膜に妨げられ、均一な反応を示さない。共晶合金系のコンタクト Au-Ge/GaAs では、このため、共晶温度以上に加熱した時に、液体化した Au-Ge が Au と GaAs の反応した部分に局部的に凝集するボールアップ現象を呈してしまう。Au-Ge/GaAs コンタクトを Ni で覆うとボールアップをおこさず、均一に合金化する。Ni は熱処理中に Au-Ge を拡散し、固相反応により GaAs を均一に分解している。Ni と GaAs の反応を調べた結果、Ni は自然酸化膜の妨げをうけずに 200°C から GaAs と反応することがわかった。また、GaAs との反応に伴って界面の酸化層は除去され、かわって電極表面に Ga₂O₃ が見出された。これらのことから自然酸化膜除去には次のような機構が支配的に働いていると考えられる。すなわち、Ni は自然酸化膜中を拡散し、GaAs と反応することにより、酸化物と基板の Ga および As との間の結合を切る。そして、Ni の侵入と Ga および As との化合物形成に伴い、酸化物は表面方向に押しやられる。この機構が有効であるためには、Ni 原子が自然酸化膜中を容易に輸送される必要がある。一般に輸送の大きさは、拡散係数の大きさと同時に、濃度勾配によって決定される。Ni は Ga と As の両者と化合物を形成するため GaAs との反応性が高い。すなわち、GaAs

は Ni 原子の吸込み口 (sink) として働く。このため濃度勾配が大きくなり、Ni 原子は容易に輸送される。これに対し、Au は Ga とは化合物を形成するが、As とは形成しないため、As が蒸発等によって取り除かれないうきざり、GaAs とは強く反応できない。したがって GaAs は Au 原子の有効な吸込み口とならないため、Au 原子は自然酸化膜中を拡散しにくい。一方、InP に対しては、Au は In および P の両者と化合物を形成するため、InP が Au 原子の吸込み口となる。したがって、この場合には、自然酸化膜中を容易に拡散し、自然酸化膜に妨げられず反応し、界面に酸化層を残さない。このように、III-V 化合物半導体との界面に酸化層のないメタライゼーションを行うには、III 族および V 族元素の安定な化合物を形成しうる金属を被着することが、一つの方法といえる。Pt も Ni と同様に GaAs と強い固相反応性を示すが、自然酸化膜の存在する GaAs 表面では様な合金化が起りにくく、Pt 中に 1% 程度 Ni を混ぜると様な合金化が進行することが知られている¹⁴⁾。これは、Ni の強い自然酸化膜除去作用を利用したものといえるが、同時に、自然酸化膜除去には、III 族と V 族の両者と化合物を形成しうるという性質のみだけではなく、酸化膜を還元しうるという性質も寄与していることを示しているのかもしれない。すなわち、Ni は酸素との結合力が大きいので、界面の自然酸化膜を一部還元し、自然酸化膜を疎にする結果、Pt が GaAs と反応しやすくなっているのかもしれない。GaAs 自然酸化膜上の Ni にこのような還元作用があるかどうかを調べることは今後の課題である。自然酸化膜の還元反応は、酸化物生成エネルギーの大きな Al で顕著なことが報告されている¹⁵⁾。しかし、Al は Ga との結合力をもたないので、GaAs との固相反応が乏しく、単に、Ga₂O₃, As₂O₃ を還元して Al₂O₃ になるだけで、界面に Al₂O₃ からなる酸化層が残ってしまう。したがって、半導体との強い固相反応性を持たなければ、界面の酸化層を除去できない。種々の金属が III-V 化合物と固相反応性をもつかは、III 族および V 族元素との合金の生成エネルギーがわかれば、判断がつく。合金の生成エネルギーの測定値はきわめて乏しいが、Miedema¹⁶⁾ の半経験的な値はかなり参考になる。

5. ま と め

デバイスプロセスに用いる GaAs, InP の表面には、5~10 Å 程度の自然酸化膜が存在する。真空加熱により、GaAs 上の As 酸化物は 350°C で減少し、450°C で完全に消失したが、Ga 酸化物の除去には、550°C の加熱が必要であった。InP 上の酸化物は 450° で除去さ

* もちろん自然酸化膜厚が厚い時は、反応は妨げられる。実際、InP 上の自然酸化膜厚 20 Å の時は、一部に不均一な反応が認められた。

れたが、同時に、In の折出が認められた。自然酸化膜の存在する GaAs 上に被着された Au および Au-Ge は自然酸化膜に妨げられ不均一な合金化を示した。Ni はこのようなことがなく、均一に合金化し界面に酸化膜を残さない。Au-Ge 上に Ni を被覆することによって、Au-Ge の不均一な合金化は改善される。一方 InP 上では、Au は自然酸化膜に妨げられず合金化する。XPS, オージェ, X 線および電子線回折による分析の結果、GaAs に対する Ni, および InP に対する Au の自然酸化膜除去作用は、Ni が Ga および As と化合物を形成し、Au が In および P と化合物を形成するため、それぞれ GaAs および InP に対して高い固相反応性をもつことに起因していると考えられた。

おわりに、本研究を進めるにあたって、励ましと助力を与えて下さった松井純爾、石田宏一両氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. R. Arthur: Surface Science **43** (1974) 449.
- 2) A. Y. Cho and M. B. Panish: J. Appl. Phys. **43** (1972) 5118.
- 3) R. C. Blanchet, D. J. Delhomme and J. J. Urgell: presented at 8th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Vienne, Autriche, Sept. 22/24 1980.
- 4) 鳥飼俊敬, 小川正毅: 真空, **23** (1980) 557.
- 5) P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer: Phys. Rev. B **18** (1978) 2792.
- 6) C. R. Brundle and D. Seybold: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1186.
- 7) 光イオン化断面積 (J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. **8** (1976) 12.) と分析器透過率のエネルギー依存性から見積った。
- 8) D. T. Clark, T. Fok, G. G. Roberts and R. W. Sykes: Thin Solid Films **70** (1980) 261.
- 9) H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura: Surface Science **86** (1979) 811.
- 10) R. F. C. Farrow: J. Phys. D: Appl. Phys. **8** (1975) L 87.
- 11) R. F. C. Farrow: J. Phys. D: Appl. Phys. **7** (1974) 2436.
- 12) G. Y. Robinson: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 884.
- 13) M. Ogawa: J. Appl. Phys. **51** (1980) 406.
- 14) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe: Proc. 3rd Int. Symp. on GaAs and Related Compounds in Inst. Phys. Conf. Ser. **9** (1971) 268.
- 15) S. P. Kowalczyk, J. R. Waldrop and R. W. Grant: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 167.
- 16) A. R. Miedema: Phillips Tech. Rev. **36** (1976) 217.