

トリチウムによるGaAs中の水素の解析 —放出特性からの室温での拡散定数の決定—

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in GaAs
—Determination of Tritium Diffusion Coefficient at Room Temperature—

高橋 裕*・斉藤 秀雄*・森 実*・石田 洋一*
Yutaka TAKAHASHI, Hideo SAITO, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. 緒 言

現在、半導体のデバイスはSiが主流であるがその特性の多様性から化合物半導体の研究・開発が精力的におこなわれている。なかでもIII-V族化合物半導体であるGaAsはSiより易動度が数倍速く、『ポスト・シリコン』材料としての将来が注目されている。

しかし実用化の段階になかなか至らないのは、GaAs中の欠陥が問題となってデバイスとしての信頼性が向上しないからである。つまり、

- (1) Asの解離により化学量論組成からのずれを生じやすい。
- (2) 原料中の不純物濃度が高い。(6N~7N程度の純度しかない)
- (3) 転位が入りやすい。(降伏応力はSiの1/10位である)

欠陥が材料固有の性質に起因するために、GaAsの欠陥対策はSiのそれとくらべて格段に難しい。

われわれのグループはこのような格子欠陥の化学的性質を評価するため、水素の同位体であるトリチウム(^3H)を用いる方法を検討している。すでに金属においては、水素の拡散・欠陥へのトラップについては数多くの報告がされてきた。ところが半導体中の水素に関してはアモルファスシリコンを除いてはほとんど研究されていないようである。半導体中の欠陥は金属と異なり、自由電子による遮蔽が働かないため、その化学的性質は相当違ったものとなり、水素との相互作用は顕著にあらわれると予想できる。

放射性物質をトレーサーに用いる方法は、大別してオートラジオグラフ法と放射線計数法にわけられるが、前者は不純物の分布を調べるときに用いられるのに対して¹⁾、後者はマクロな平均量を求めるのに用いられる²⁾。トリチウムの放出特性は後者に属し、電解チャージで水素を試料中に導入しておき、チャージ後試料表面からでく

るトリチウムの量の時間変化を調べる方法である。この放出過程の解析から水素との相互作用がわかる。

今回は欠陥密度の低い試料の放出特性を測定し、今後の欠陥の多い試料の結果と比較するための基礎データを得た。また、得られた放出特性曲線を簡単な拡散モデルにより解析した。そして、室温での拡散定数を決定し、モデルの妥当性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材はLEC法で<001>に引き上げられたインゴットの比較的下部より切り出された、0.4mmの厚さの2インチウエハーである。これにダイヤモンドペンシルでキズをつけ、へき開で10×15mmの長方形の試料を作製し、エッチング液($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:3:1$ または Br_2 25g+エタノール 800ml)で鏡面処理をおこなった。そして、長手方向の端に電極をつけ電解チャージ用の試料とした。

2.2 陰極電解チャージ

電解液の陰極側に試料を付け電気分解をおこなうと、試料表面がカソード分極して試料表面の吸着水素濃度を増加させる。この吸着水素濃度と平衡になるよう試料表面の固溶水素濃度が増加し、試料内に水素が拡散していく³⁾。この方法を陰極電解チャージといい、電気化学的な力で試料内に水素を導入するため、水素圧を加えて拡散させるより多量の水素が試料内に入る。

本実験では0.1Ci/ccの1N-NaOH 5ccを電解液に使用した。試料は10mmだけ電解液に浸し、電極は電解液に接触しないように設置して、定電流条件でチャージをおこなった。

2.3 放出過程の測定

チャージ後水素は試料表面より放出されるが、その量はトリチウムをトレーサーにして測定できる。トリチウム(^3H)は半減期12.3年エネルギー18keVで β^- 崩壊する。一方、シンチレーション試薬はこの β^- 線により化

* 東京大学生産技術研究所 第4部

学発光 (ケミルミネッセンス) するためフォトマルチアナライザーで単位時間当りの発光回数を計数すると試料外に放出されたトリチウムの量がわかる。

実際の測定法は、試料をシンチレーション試薬中に浸しておくとともに時間の経過とともに表面から試薬中にトリチウムが排出され、発光の計数値は増加する。

$$N(t) = \alpha Q_t(t) \quad (1)$$

ここで、 N は単位時間当りの係数值 (dpm),

Q_t は排出されたトリチウム量 (μCi),

$\alpha = 2.22 \times 10^6$ は比例係数である。(1)を微分して、

$$R = \alpha J_t \quad (2)$$

$$R = dN/dt \quad (3)$$

$$J_t = dQ_t/dt \quad (4)$$

ここで、 R (dpm/min)を放出率という。 J_t (μCi)は単位時間当りに試料外にでてくるトリチウム量であるから、 R は試料表面でのトリチウムの質量流束に比例する。さらに、水素とトリチウムの同位体効果を見無視すると、試料表面における水素+トリチウムの質量流束 J は J_t に比例する。したがって、 R を測定することにより放出過程は完全にわかってしまう。

今回の測定においては、Packard 社製液体シンチレーションカウンター TRI-CARB3380 を使用し、シンチレーション試薬はジオキサン系シンチレーターを用いた。放出過程の試料は $16 \pm 3^\circ\text{C}$ の定温条件に保たれ、適宜シンチレーター試薬を交換した。

3. 放出特性曲線の定性的解釈

図1はGaAs中のトリチウムの放出特性の1例である。放出初期は直線関係がよく成り立ち、拡散や伝熱の

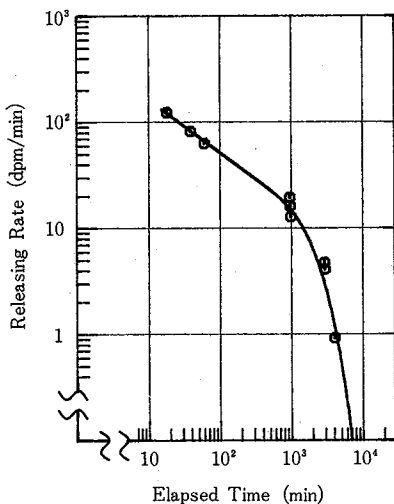


図1 GaAsにおけるトリチウムの放出特性

方面ではよく知られた、

$$R \propto t^{-0.6} \quad (5)$$

なる関係であらわせる。しかし、途中からこの関係から外れ、 R は急激に減少する。この現象の理解のため以下の簡単なモデルを考えてみる。

水素の拡散は拡散律速で、初期条件・境界条件は、

$$t=0, 0 < x < h \text{ で } c=c_0$$

$$t > 0, x=0 \text{ } x=h \text{ で } c=0$$

で与えられるものとする。ここで、 h は試料の厚みである。つまり、チャージ直後は試料中の濃度は一定で、放出過程では試料表面で濃度ゼロとする。

この解は、

$$c(x,t) = (4c_0/\pi) \sum_{j=0}^{\infty} 1/(2j+1) \sin\{(2j+1)\pi x/h\} \exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt] \quad (6)$$

となる⁹⁾。これを微分して $x=0$ と $x=h$ の両面からの質量流束の総和は、

$$q = D(\partial c/\partial x)_{x=0} + D(\partial c/\partial x)_{x=h} = (8c_0 D/h) \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt] \quad (7)$$

となる。(7)に無次元化時間 τ 、無次元化質量流束 \bar{q} を導入して書き換えると、

$$\bar{q} = 8 \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-\{(2j+1)\pi\}^2 \tau] \quad (8)$$

$$\tau = (D/h^2)t \quad (9)$$

$$\bar{q} = (h/c_0 D)q \quad (10)$$

となり、これをプロットしたのが図2である。

図2で放出初期は誤差関数を使った近似解から得られ

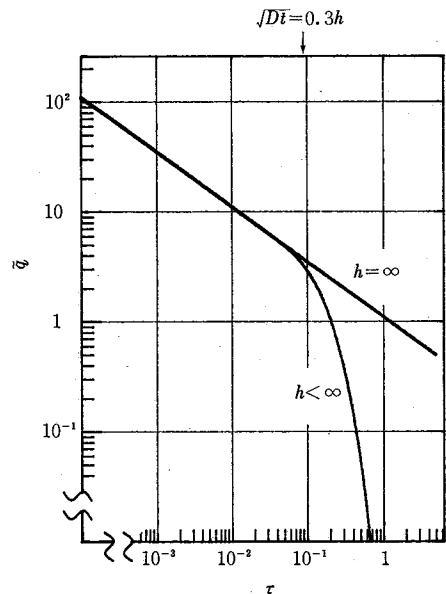


図2 試料内で濃度一定の場合の放出特性

研 究 速 報

る

$$\bar{q} = (2/\pi)\tau^{-0.5} \quad (11)$$

がよく成り立つが、 $\tau=0.1$ つまり(9)より $\sqrt{Dt}=0.3h$ ぐらいから急激に下に折れ曲る。このことは、拡散距離 $2\sqrt{Dt}$ が厚みの60%程度になると $x=0$ と $x=h$ からの拡散層が衝突して、もはや(11)の近似が成り立たないことを示す。

したがって、2.3で述べたように放出率と水素の質量流束は比例するため、図1での折れ曲りは試料の厚みが有限であることからおこることがわかる。図中の実線は(7)の拡散定数をパラメータにして fitting したもので、当てはまりの程度は良い。これは試料中の欠陥が少ない(転位密度が $10^4/\text{cm}^2$ 程度と金属と比較してけた違いに少ない。不純物、ストイキオメリーからのずれに注意して作製された。単結晶であり粒界が存在しない。)ために、水素の拡散が完全に拡散方程式で記述できることを意味する。

次節ではこのモデルを拡張し、より精密に拡散定数を決定するモデルを考える。

4. 放出過程の理論曲線

前節では放出過程直前(チャージ直後)の濃度プロファイルは試料内で一定としたがこのことは試料厚み h 、拡散定数 D 、チャージ時間 t_0 の兼ね合いで決まる。つまり、チャージによる拡散相 $2\sqrt{Dt_0}$ が h の60%程度以上でなければ試料内で濃度一定の仮定は成立しない。したがって、チャージ中の拡散方程式を解きそれを放出過程初期の濃度プロファイルにして放出過程の拡散方程式を解く必要がある。

これを解くために以下の初期条件・境界条件を以下のように設定する。

チャージ前は $c=0$

チャージ中は試料表面で $c=c_0$

放出過程中は試料表面で $c=0$

この条件で解くと放出過程初期の濃度プロファイルは、

$$f(x) = c_0 - (4c_0/\pi) \sum_{j=0}^{\infty} 1/(2j+1) \sin\{(2j+1)\pi x/h\} \exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt_0] \quad (12)$$

となり、これを初期条件として放出過程の拡散方程式は、

$$c(x,t) = (4c_0/\pi) \sum_{j=0}^{\infty} \{1/(2j+1)\} (1 - \xi_{2j+1}) \sin\{(2j+1)\pi x/h\} \exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt] \quad (13)$$

$$\xi_{2j+1} = \exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt_0] \quad (14)$$

と解ける。したがって、質量流束は、

$$q = (c_0 D/h) \sum_{j=0}^{\infty} (1 - \xi_{2j+1})$$

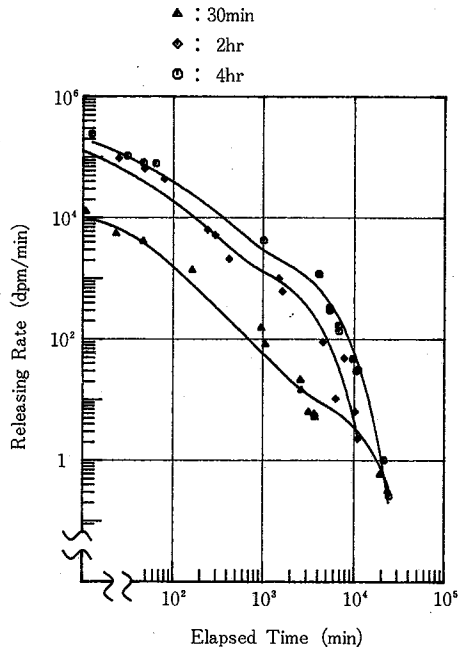


図3 チャージ時間を変えた場合の放出特性

$$\exp[-\{(2j+1)\pi/h\}^2 Dt] \quad (15)$$

となる。(15)において、 $t_0=\infty$ とすると $\xi_{2j+1}=0$ となるため、(15)と(7)は一致するが、これは $f(x)=c_0$ より当然である。

しかし逆にチャージ時間が短いと放出特性曲線のようなすはかなり異なり、放出初期から急激に減少し明確な折れ曲りを示さない。実際の実験データはこの中間の状態を示し、(15)を fitting することにより拡散定数を決定することができる。

5. 実験結果

今回の実験ではチャージ時間を変化させて放出特性を測定した。前節で述べたようにチャージ時間 t_0 の長さにより放出特性のようすは変化するが、(15)の当てはめにより定められた拡散定数 D は一定の値を示さなければならない。

図3は電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $t_0=30\text{min}, 2\text{hr}, 4\text{hr}$ のチャージをした試料の放出特性である。図中の実線は(15)を当てはめた曲線であり、一致度は良い。また、得られた

表1 GaAsにおけるトリチウムの拡散定数

| チャージ時間 | 拡散定数 (m^2/s) |
|--------|--------------------------------|
| 30 min | 4.3×10^{-14} |
| 2 hr | 1.7×10^{-13} |
| 4 hr | 1.1×10^{-13} |

拡散定数を表 1 にまとめた。この結果、GaAs 中の水素の拡散定数は 95% 信頼区間をとって、

$$D = 10^{-13.03 \pm 0.34} \text{ m}^2/\text{s} \quad (16^\circ\text{C})$$

であることがわかった。

6. 今後の課題

金属においては種々の方法で拡散定数の決定がなされ問題点が指摘されてきたが⁷⁾、これは半導体にもあてはまる。これを列挙すると、

- (1) 拡散過程が完全な拡散律速にならず、内容の確定しにくい表面反応の影響をうける⁸⁾。
- (2) 欠陥へのトラップにより見かけの拡散定数が遅くなる⁹⁾。
- (3) 電解液から水素の吸蔵は表面の変化(拡散障壁形成⁹⁾¹⁰⁾や内部変化(blisters・cracks 形成¹¹⁾¹²⁾)をひきおこし、チャージにより欠陥を導入している。などの指摘がなされ、透過法、吸収法、放出法などによる測定法の差により、室温レベルで 2~5 桁ほどバラついている。

本測定を用いるにあたって今後答えるべきことは、(1) に対しては試料厚みを変えて表面効果の寄与分を評価し厚み $\rightarrow \infty$ に外挿する。(2) に対しては現在用いている試料は金属と比較して十分に欠陥の少ないものを用いているがトラップ効果がないという保障はない。そのため欠陥(転位および不純物)と見かけの拡散定数の相関を調べる。(3) については、走査電子顕微鏡、透過電子

顕微鏡を用いて過飽和水素による水素損傷の有無を確認することである。

最後に、本研究をおこなうにあたってトリチウム関係は東京大学・アイソトープ総合センターに御協力いただいた。また、試料は古河電気工業株式会社より御提供いただいた。以上あわせて関係の方々に深く謝意を表します。
(1985年9月3日受理)

参 考 文 献

- 1) G. Backenstoss : Phys. Rev., **108** (1957), 1416.
- 2) 中沼, 林, 羽田 : 物性, **2**, (1961), 457.
- 3) J. A. Burton : Physica, **20** (1954), 845.
- 4) W. E. Baker and D. M. J. Compton : IBM Journal, Jul. (1960), 269.
- 5) 羽木 : 日本金属学会誌, **47**(1983), 724.
- 6) P. G. Shewmon (笹木, 北沢訳) : 固体内の拡散, コロナ社, (1981), 19.
- 7) 浅野, 藤嶋, 大谷 : 日本金属学会誌, **37**(1973), 301.
- 8) S. Wach and A. P. Miodownik : Corrosion Sci., **8** (1968), 271.
- 9) A. McNabb, P. K. Foster : Trans. Met. AIME, **227** (1963), 618.
- 10) S. Wach, A. P. Miodownik and J. Mackowiak : Corrosion Sci., **A290** (1966), 271.
- 11) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis : Proc. Roy. Soc., **A290** (1966), 220.
- 12) J. O'M. Bockris and P. K. Subramanyan : J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 1114.

