

反射光膜厚変調法による GaAs 陽極酸過程の研究

山 岸 長 保*
 森 谷 明 弘**
 中 井 順 吉***

近年、GaAsの陽極酸化法が、デバイスの不活性化膜や、GaAs MOSFET のゲート絶縁膜の形成などへの応用を目的として、注目を集めている。陽極酸化膜は現在のところ、GaAs 自身の酸化膜 (Native Oxide) を形成する有望な方法であり、これを用いた GaAs MOSFET もいくつか試作されている¹⁾。しかしながら GaAs 陽極酸化の基礎的な研究は、まだ十分に なされているとはいえない。われわれは、陽極酸化膜の成長中または溶解中における反射率の変化を測定することにより、成長および溶解過程の研究を行なった²⁾。ここでは、反射光膜厚変調法とその測定法について述べ、得られた結果、特に初期酸化過程に関して検討する。

基板-電解液界面に膜厚 d の附着膜が存在する三相系を考える³⁾。このとき、系の複素反射率 ρ における相対的な変化は、次のように書ける。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(d) - \rho(o)}{\rho(o)} = \frac{(n_a + n_s)}{(n_a - n_s)} \times \frac{(n_a + n_f)(n_f - n_s)e^{ikd} + (n_a - n_f)(n_a + n_f)e^{-ikd}}{(n_a - n_f)(n_f - n_s)e^{ikd} + (n_a + n_f)(n_a + n_f)e^{-ikd}} - 1 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 n_a , n_f , n_s はそれぞれ、電解液、膜、基板の複素屈折率、 $k = 2\pi n_f \cos \phi / \lambda$ (ϕ は入射角、 λ は光の波長) は複素伝搬定数であ

* 山岸長保 (Choho YAMAGISHI), 大阪大学, 工学部, 電子工学科, 中井研究室, 大学院, 固体電子工学
 ** 森谷明弘 (Akihiro MORITANI), 大阪大学, 工学部電子工学科, 中井研究室, 助手, 工学博士, 固体電子工学
 *** 中井順吉 (Junkichi NAKAI), 大阪大学, 工工部, 電子工学科, 中井研究室, 教授, 工学博士, 固体電子工学

る。実際に観測される反射率 R は、 $R = \rho^* \rho$ の関係から

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(o)}{R(o)} = 2Re\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right) + \left|\frac{\Delta\rho}{\rho}\right|^2 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ΔR は、膜厚 d の酸化膜が付着したことによる反射率の変化分である。したがって、(1)式を(2)式に代入することにより、ある膜厚における $\Delta R/R$ の値を計算することが可能となる。

図1に本実験に用いた光学系を示す。S/E比を改善するため、2ビーム・1ディテクター系を採用した。同じように表面処理を施された2つの試料のうち、一方は参照用とし、他方を実際に陽極酸化を行ないながら、両者の反射光の差を測定するわけである。実験はほぼ垂直入射の条件となるよう、また2つの反射光がホトマル管面上の同一スポットにあたるよう注意した。2つの信号の分離にはゲートスイッチング

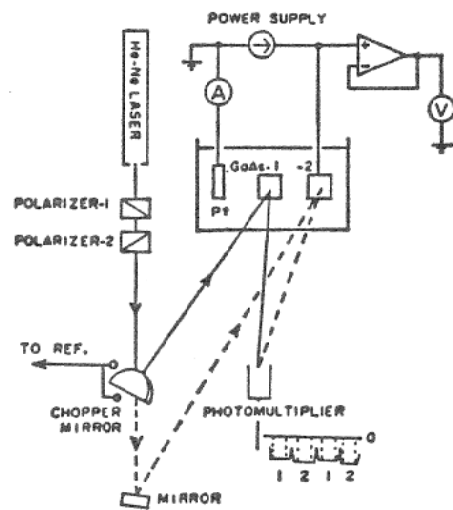


図1. 2ビーム・単受光器系の実験装置概略図。

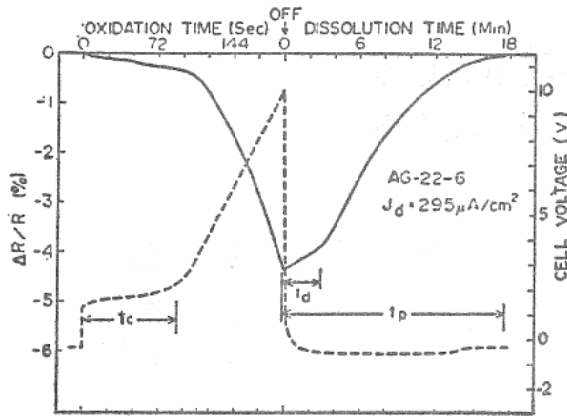


図2. 定電流化成→オープン・サーキットにしたときの $\Delta R/R$ - および V_c-t 特性.

回路⁴⁾を用いた。試料は、光の影響を考慮して、p-GaAs (100) 面, $N_A=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ を用いた。また用いた電解液は、3%酒石酸水溶液 + プロピレングリコールの混合液 (pH=2.2~2.4) である⁵⁾。

図2に、定電流→Open Circuit にしたときの反射率の変化を示す。図2で特徴的なことは、まず $t=0$ から $t=t_c$ までは、セル電圧 V_c の変化はほとんどみられず、時刻 t_c を過ぎてのち、急激な増加がみられることである。 $\Delta R/R$ 特性にもこれに対応した部分がみられる。さらに電流“OFF”後、 t_d 時間中に“難溶”な部分が観測された。これは、酸化膜中の残留イオンによって、Open Circuit にしたのちも、皮膜の成長がおこっていて、みかけ上、難溶性を示すものと考えられる。

図2から明らかなように、初期酸化部分ではそれ以降と異なった皮膜成長機構、すなわち、Szpak が示唆する2次元成長によって被覆されていると考えられる⁶⁾。一定の膜厚 d_0 の酸化膜が2次的に成長する場合、表面被覆率 θ について次の関係が成立することが知られている。

$$d\theta/dt = J_f M / z F \rho_m d_0 \triangleq J_f / q_m \quad \dots\dots(3)$$

ここで、 J_f : 膜形成に消費される電流密度, M : 膜の分子量, z : イオン価数, F : ファラデー定数, ρ_m : 膜の密度, q_m : 単位面積被覆するのに要する電荷量である。またこのとき、光学的に検知される膜厚は、平均の厚さ $d_0\theta$ である。したがって、初期酸化部分の膜厚変化

から、 θ の変化を推定することができる。さて、陽極酸化膜の2次的核成長に関しては、古くから金属電析論の中にとり上げられ、数多くの研究がなされている⁷⁾。そこで問題となるのは、何がある系の中で最も遅いプロセスであり、膜の成長速度を律速しているかである。定電位法の場合の解析から、興味ある2つの場合が考えられる。すなわち、(A)金属溶解律速と(B)膜成長律速であり、 θ は次のように与えられることが示されている⁷⁾

(A) 金属溶解律速

$$\theta = 1 - \exp(-t/\tau) \quad \dots\dots(4)$$

(B) 膜成長律速

$$\theta = 1 - \exp(-at^2) \quad \dots\dots(5)$$

ただし、 τ , a は定数である。われわれの実験結果は、(A)の場合と類似しているように思われる。

図3は初期酸化部分の膜厚 ($x\theta$) が(4)式で示される時間依存性を持つことを示している。破線で示した理論曲線は、時定数 $\tau=6.5 \text{sec}$, 核の厚さ $d_0=35 \text{\AA}$ として計算したものである。両者はよく一致している。皮膜が3次的に成長を始めると、もはや(4)式は成り立たなくなり、膜厚は時間に比例して直線的な増加を示す。(3), (4)式から、膜形成電流を求めると

$$J_f = (q_m/\tau) \exp(-t/\tau) = J_1(1-\theta) \quad \dots\dots(6)$$

となる。ここで、 $J_1=q_m/\tau$ は皮膜のない表面での電流密度と考えられる。すなわち、(6)式は金属溶解律速の基本式そのものを示している⁷⁾。

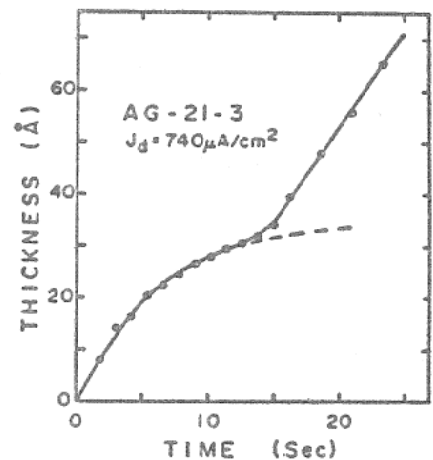


図3. 陽極酸化初期部分における膜厚変化の様子。破線は、(4)式を用いて計算している。

われわれはまた、得られた $\Delta R/R-t$ 曲線をベストフィットすることにより、種々の定数を決定することができる。酸化曲線は、初期部分においては、後半と異なった機構で膜が成長していること、また表面処理などの影響もみられることから、これをベストフィットすることは好ましくない。

一方、溶解曲線では、溶けきった時点で、表面処理などの影響のほとんどない非常に清純な酸化膜-GaAs 界面が現われると考えられる。そこで、溶けきった時点から清浄表面に膜が一定の割合で成長していくと逆に考えてベストフィットを行なった。その結果、溶解速度として $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、また波長 6328 \AA における酸化膜の屈折率として 1.79 ± 0.05 の値を得た。なお、計算に際して $n_a = 1.40$ (水とプロピレングリコールの屈折率の平均値) と $n_s = 3.85 + 0.19i$ を仮定した⁸⁾。ベストフィットの結果より、得られた $\Delta R/R$ 特性から膜厚の変化の様子を知ることが可能となった。実用面から最も一般的な膜形成法である定電流 (c.c.) → 定電圧 (c.v.) の条件下での膜厚変化を、Open Circuit 以降の酸化膜溶解の様子とともに図4に示す。2つ

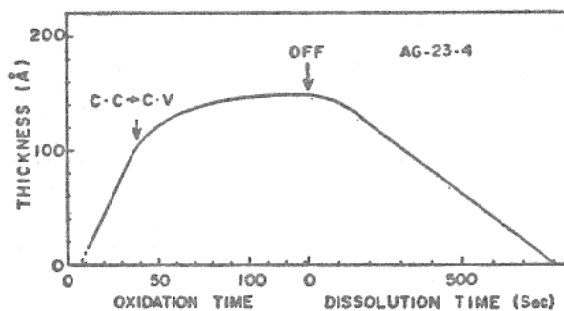


図4. 定電流化成 (c.c.) → 定電圧化成 (c.v.) → オープン・サーキットにしたときの膜厚変化の様子。

の矢印は定電流 ($765 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) から定電圧 (6.6V) に移行した時刻および、Open Circuit にした時刻を示す。定電流化成では、3次元の成長ののち、一定の成長速度 (電流密度に依存) で酸化膜が成長している。定電圧に移行したのちも、ある膜厚 (印加電圧に依存) に達するまで、ゆるやかな膜成長が 20 \AA 程度みられ、全体の膜厚は約 120 \AA となった。また溶解側では、“難溶部分” を経てのち、一定の溶解速度で酸化膜が溶けていることが明らかとなった。

以上、われわれは、GaAs 陽極酸化過程および溶解過程を光学的な in situ 測定により観察した。特に初期酸化過程に注目して解析した結果、このときの酸化膜成長は、基板が電解液中に溶解する過程によって律速された2次元の核発生、成長機構により行なわれていると推定される。さらに $\Delta R/R$ 特性から溶解速度、酸化膜の屈折率などが得られた。

REFERENCES

- 1) B. Bayraktaroglu, E. Kohn, and H. L. Hartnagel, *Electron. Lett.*, **12**, 53 (1976).
- 2) A. Moritani, H. Kubo, and J. Nakai, *J. Appl. Phys.*, Vol.48, 2638 (1977).
- 3) D. E. Aspnes, *J. Opt. Am.*, **63**, 1380 (1973).
- 4) A. Moritani, K. Kondo, and J. Nakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1549 (1976).
- 5) H. Hasegawa and H. L. Hartnagel, *J. E. Electrochem. Soc.*, **123**, 713 (1976).
- 6) S. Szpak, *ibid.*, **124**, 107 (1977).
- 7) D. A. Vermilyea, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 3, P. Delahay, Editor, John Wiley & Sons, New York, 211 (1963).
- 8) R. C. Eden, Ph. D. thesis (Stanford University, 1976) (unpublished)