

高性能水素離脱測定装置

芦崎 馨介* 西川 泰央** 青木 彪***

A High-Performance System for Hydrogen Evolution Measurement

Keisuke ASHIZAKI, Yasuo NISHIKAWA, and Takeshi AOKI

Abstract:

The paper concerns a hydrogen evolution measuring system which adopts a minimized sample tube, VCR metal-sealing gaskets in a whole sampling system and personal-computerized temperature control and data processing. The quartz sample tube of 5mm diam. and 85mm length is welded to a Pyrex glass of glass-metal transition tube having a VCR joint at a metal end. The heating rate can be varied from 0.6°C/min to 60°C/min and kept constant within $\pm 10\%$ for the rate more than 5°C/min except for a start of H-evolution, using ramp-function generated by PC for a set-point and PID control algorithm. The minimum weight, of the sample i. e. a-Ge:H with hydrogen content of 10 at.% is estimated to be 3 μ g from the back-ground pressure of 1.4mTorr at 800°C. Its consistency with the experimental observation is discussed referring to molecular hydrogens trapped in the film. A preliminary observation of H-evolution spectra of a-Ge:H film produced by ECR plasma CVD also is described.

1. はじめに

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)や水素化アモルファスゲルマニウム(a-Ge:H)などのようなアモルファス半導体は、ダングリングボンドを水素原子で終端している。この水素原子は膜質（特に電子物性）の改善に役立っており、水素結合の評価は水素化アモルファス半導体の重要な膜質評価法の1つとなっている¹⁾。

一般に、水素結合の評価は赤外分光法(FT-IR)で行われる。しかし、この方法には以下のような問題点がある。

- ① 試料に近赤外光を当て透過量を測定するため、成膜基板として近赤外で吸収の少ないSi基板を用いなければならない。
- ② アモルファスネットワーク中に取り込まれている水素分子等は検出できない。
- ③ 1600 cm^{-1} 付近に水蒸気の吸収、2400 cm^{-1} 付近に二酸化炭素の吸収があるためこの波数付近はかなり感度が落ちる。

水素離脱測定法は、測定温度においてガス放出のない、または放出量の分かっている基板である限り成膜基板を選ばない。また、質量分析計でガスの種類と放出温度を調べておけば、本装置の最大温度(800°C)までに放出するガスはすべて測定できる、など利点があり、FT-IRや質量分析計等による測定と組み合わせることによりアモルファス半導体の構造解明に一步近づくことができる。

* 大学院工学研究科博士前期課程電子工学専攻

** 工学部電子工学科助手

*** 工学部電子工学科教授

1996年10月8日 受理

しかし水素離脱法はFT-IR法などに比べ、本質的に破壊検査であるため、なるべく試料の量を少なくしたい。しかし従来のものは容積が約250cm³であり、また最高温度におけるバックグラウンド圧力が高かったりして数百μg以上の試料を必要とし、精密な測定ができなかった^{2,3)}。本論文は比較的簡単に製作できて、少量の水素化アモルファス膜の水素離脱スペクトルを測定できる装置の製作を目的としている。

2. 水素離脱測定装置

2.1 測定原理

熱脱離法には2通りあり、1つは測定部を十分に排気し、その後測定部を排気系と遮断して試料の温度を上昇させ圧力の変化を測定する方法、他の1つは測定部を一定速度で排気し続けながら試料の温度を上昇し、質量分析計で放出ガスの分圧の変化を測定する方法である⁴⁾。本装置は前者を採用しており、以下に原理を述べる。

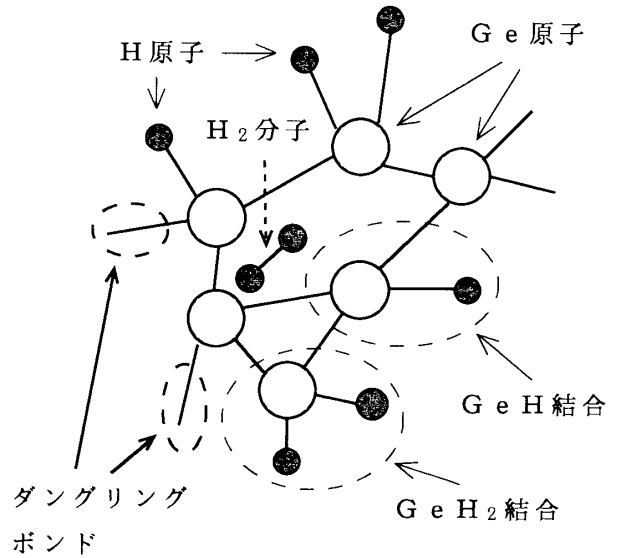


図1 a-Ge:Hのネットワーク・モデル (Network Model of a-Ge:H)

試料の温度が上昇すると、結合原子の熱振動を起こし、熱振動エネルギーが結合エネルギー以上になると、原子は結合から離れガスとなり放出される。つまり、結合エネルギーの高いものほど高

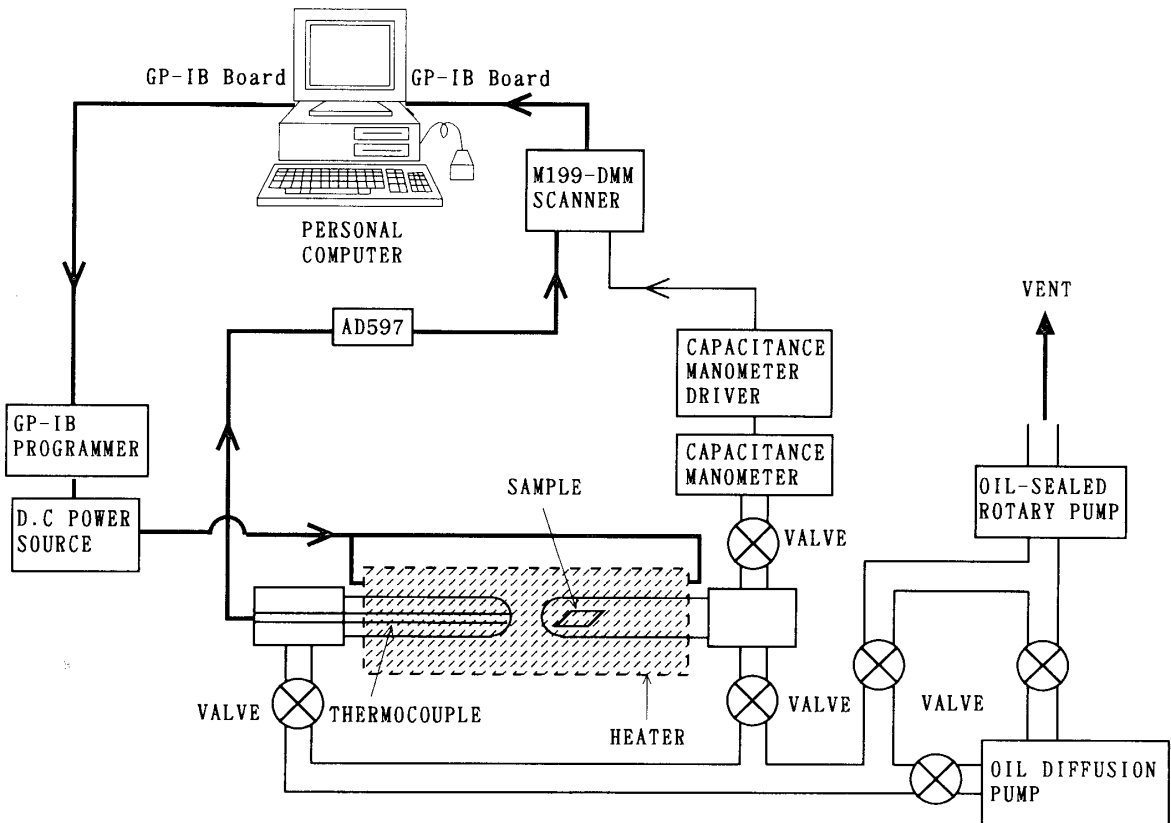


図2 水素離脱測定システム (System of Hydrogen Evolution Measurement)

温でガス放出が起こる。

例えばa-Ge:Hは、図1のネットワーク・モデルで示す様にGe-Ge結合、monohydride(Ge-H)結合、dihydride(Ge-H₂)結合があり、更に成膜中にアモルファスネットワーク中に取り込まれるH₂分子があると考えられている。これら水素原子や水素分子が温度の上昇と共に膜中より水素分子となり放出される。

2. 2 装置

図2に水素離脱測定装置のシステム図を示す。試料を成膜した基板を石英ガラス管内（圧力測定部）に入れ、油回転ポンプ及び油拡散ポンプを用いて 1×10^{-6} Torr以下まで真空引きする。充分真空度が上がった後圧力測定部と排気系の間にあるバルブを閉め、基板温度を上昇させ、温度上昇に伴う放出ガスによる圧力上昇を測定する。圧力測定部の容積は約14cm³（測定管部 5.8cm³、マノメータ 8.3cm³）である。試料温度はK型シーチップ熱電対により電圧として測定され、熱電対信号処理IC（ANALOGDEVICES AD597）で10mV/°Cの電圧に変換して試料の温度データとする。そして、スキャナ（KEITHLEY 199 SYSTEM DMM/SCANNER）からGP-IBによりパーソナルコンピュータ（P C : PC-9801RA）へデータが送られる。試料温度はP Cによる計算

機P I D制御をしており、P Cのタイミングを用いてランプ関数を設定値とし、それと実測値の差より、P I D制御のアルゴリズムを用いて操作量すなわちヒータ電圧を決定する。つぎにGP-IBからGP-IBプログラマー（TAKASAGO AP-1210S）に信号を送りヒータ電源（TAKASAGO GP 055-5）を制御してヒータに電圧をかける。このように昇温率を一定にするため、図中太線に示すようにフィードバック・ループを作っている。

測定管内の圧力はキャパシタンス・マノメータ（DATAMETRICS TYPE650, 感度 0.1mTorr, FS 1Torr, 容積 8.3cm³）で測定して、上述のスキャナを通しGP-IBによりP Cへデータを送り処理している。

また、本来なら試料に直接熱電対を接触させて基板温度を測定した方がよいが、圧力測定部に熱電対を通すと容積が大きくなり感度が落ちる、表面積が大きくなるため管壁等からの放出ガスの影響が大きくなる、さらに継ぎ目が多くなるためリークが大きくなる等の問題が生ずる。この問題を退けるために波多野らの、試料と対称の位置の石英管内にダミー基板を入れ温度を測定する方法を採用した⁵⁾。

そこで本装置の特徴を述べると、

- ①試料を少量にするため、測定管の容積を小さく

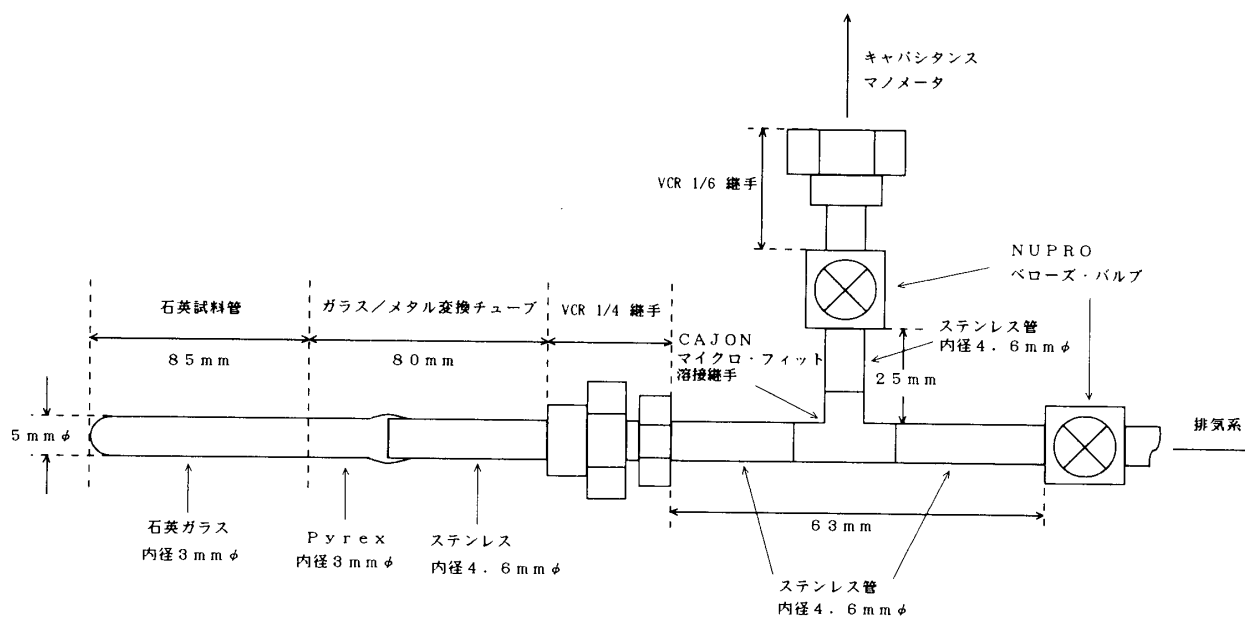


図3 圧力測定部
(Pressure-Measuring Part of Hydrogen Evolution System)

した。それによる測定中のリークの影響を極力減らすために圧力測定部は全て、試料交換等で接続を外す必要のある部分はVCR継手を用いメタル・ガスケットでシーリングし、他の接続部はすべて溶接またはロウ付けしている。図3はこの測定管部の詳細を示している。

②試料を800°Cまで加熱できる様に、測定管は高温に耐えられる石英ガラスをCAJONガラス/メタル変換チューブ(SWAGelok社)のパイレックス・ガラス部に溶接し、さらにメタル部にVCR継手を溶接した。これにより今まで不可能だった石英ガラス測定管のメタル・ガスケット式シーリングを可能とした。

③ICであるAD597の温度-電圧変換係数10mV/°Cには多少誤差があるためプログラム上で補正した。

④水素離脱スペクトルを求めるとき、圧力を温度で微分するため、昇温率を極力一定にしないとその変動が著しくスペクトルを乱す。本システムでは温度がPCの発生する正確な時間に対するランプ関数となる様に、PCによる計算機PID制御を導入し、試料の昇温率の一定化を図った^{6,7)}。

⑤PCによる波形処理により測定精度の向上を図った⁸⁾。

つぎに本装置の温度制御系の性能と感度の見積もりについて述べると、

①温度制御系の性能

測定温度は室温から800°Cまでであり、昇温率は最小0.6°C/minから最大60°C/minの広範囲に可変できるようにしている。さらに、ヒータやヒータ電源を変え、最適PIDパラメータにより最高温度は石英ガラスの軟化点まで、最大昇温率はヒータの性能限界まで上げることができる。また、最適PIDパラメータにより、最小昇温率を更に小さくすることも可能である。図4は10°C/minで昇温したときの温度特性である。実線は時間に対する試料の温度、○は昇温率を表している。この図より、昇温率dT/dtの誤差は立ち上がり時を除き±1°C/min(±10%)以内であり、試料温度はほぼ完全なランプ関数になっている。昇温率5°C/min以上では±10%に収まるが、1°C/minでは±50%であった。しかし、スムージング処理によりこれも

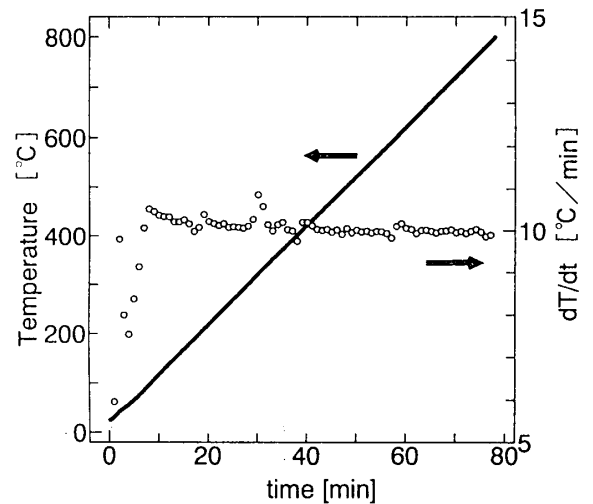


図4 昇温特性

Temperature and dT/dt vs time

±5%以内に納めることができた。

②感度の見積もり

圧力測定部の容積が約14cm³であり、キャパシタンスマノメータの分解能を考えると、測定において0.1mTorr以上の圧力上昇を検知できる。理想気体の状態方程式PV=nkT(P;圧力、V=14[cm³]、k;ボルツマン定数、T;絶対温度)より、室温(T=300K)ではn≒4.5×10¹⁴×P[mTorr]個となる。また、ヒータで加熱しているのは圧力測定部の一部(すなわち測定管で、その容積は0.5cm³程度)なので、圧力測定部はほぼ室温と考える。よって約4.5×10¹³個の分子が放出されると、P=0.1mTorrとして本装置で検出できる。しかし、後述するように測定管内などの吸着分子の放出やリーク等の影響のため、10°C/minで昇温したときT=800°Cでは測定圧力に1.4mTorr程度のバックグラウンドが生ずるため、その約14倍の6×10¹⁴個の分子数が必要になる。T. Drüsedauらによるとa-Ge:Hの原子密度は4×10²²cm⁻³(c-Geの90%)であるとされており⁹⁾、Ge結晶の比重は5.3であるので、a-Ge:Hの比重は4.8になる。一方、FT-IRの結果より、我々が成膜しているa-Ge:Hの水素含有率は約10at.%である¹⁰⁾。従って、6×10¹⁴個の水素分子すなわち、1.2×10¹⁵個の水素原子に対するa-Ge:Hの重量は、(1.2×10¹⁵/4×10²²)×9×4.8≒1.3μgとなる。また、体積は2.7×10⁻⁷cm³つまり膜厚が1000Åなら2.7×10⁻²cm²の

a-Ge:H膜が要求されることになる。

2.3 ソフトウェア

本装置は、温度制御及びデータ処理をPCにより自動化している。図5にプログラムの流れを示す。ここでtimeは秒である。

- ① 昇温率 α ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、終了温度 T_{end} を入力しスタートする ($\text{time}=0$)。
 - ② スタート時の温度 $T(0)$ を測定する。設定温度ランプ関数 $T_{\text{set}} = T(0) + \text{time} \times \alpha / 60$ を決定する。スタート時の圧力 $P(0)$ を測定する。
 - ③ 前回、変数 time に数値代入したときから1秒経つまで待っている。
 - ④ 試料温度 T_{mes} を測定する。
 - ⑤ ここで測定温度 T_{mes} と終了温度 T_{end} を比較し、測定温度が終了温度以上なら測定を終了する。
 - ⑥ 偏差 $e = T_{\text{set}} - T_{\text{mes}}$ の計算を行う。この偏差を用いて本質的には次式であるPID制御のアルゴリズムによりヒータ電圧 V を決定する。
- $$V = kp \times \left(e + \frac{1}{Ti} \int e dt + Td \frac{de}{dt} \right)$$
- ただし、 kp : 比例ゲイン、 Ti : 積分係数 (時間)、 Td : 微分係数 (時間) である^{6,7)}。
- ⑦ ⑥で決定した電圧をコマンドにしてGP-IBプログラマーに送り、ヒータ電源を制御する。
 - ⑧ time が理論上 (T_{set} において) 前回の圧力測定から試料温度が 1°C 上昇する値 (例えば、昇温率が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合は $\text{time}=6 \times N$: N は整数) ならば⑨へ、違う場合は③へ戻る。
 - ⑨ 圧力 $P(N)$ を測定する。この時の T_{mes} を $T(N)$ とし、 $P(N)$ と $T(N)$ をメモリに格納する。その後③へ戻る。
 - ⑩ メモリ上のデータをフロッピーディスクに書き込みプログラムを終了する。

3. 結果

図6は、我々が独自に開発したヘリカルアンテナ励起ECRプラズマCVD装置¹⁰⁾を用いSi基板上に成膜した約23 μg のa-Ge:Hを昇温率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した結果である。成膜条件は基板温度 155°C 、圧力5mTorr、 GeH_4 濃度1.52%、投入電力8.7W

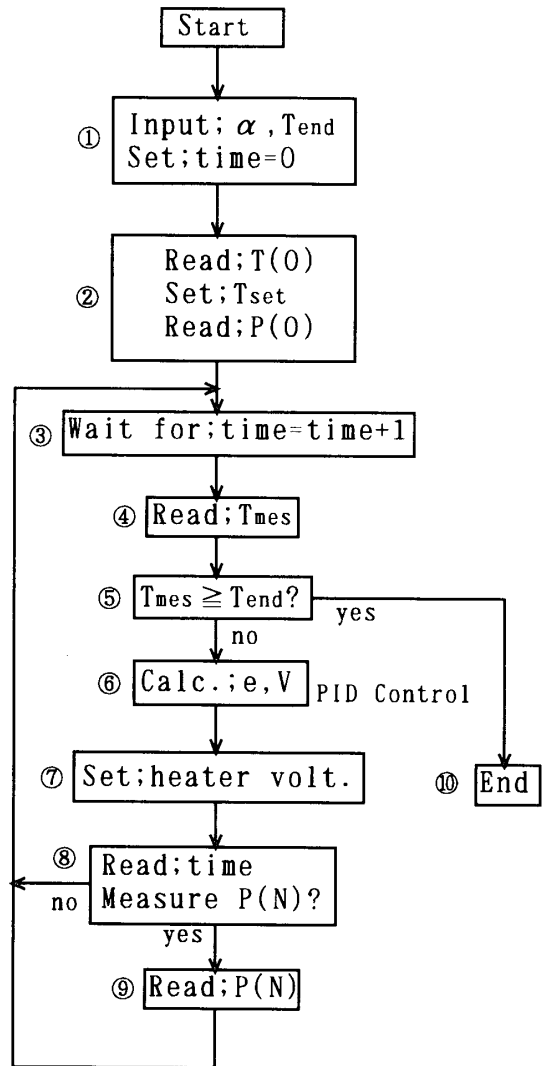


図5 プログラムの流れ(Program Flowchart)

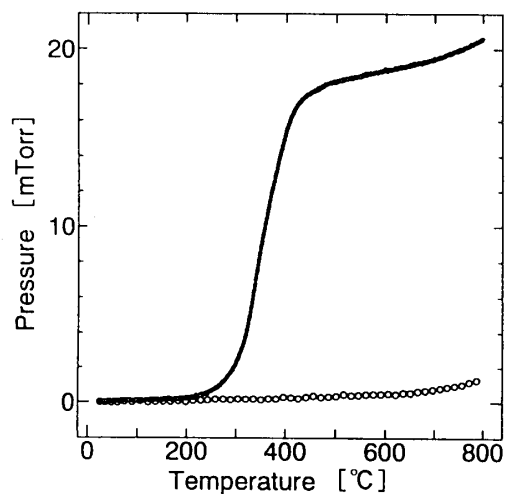


図6 温度-圧力特性 (Pressure vs Temperature)

である。○は試料を入れない場合のバックグラウンドである。我々のa-Ge:Hでは200°C付近から圧力が上がり始めていることが分かる。しかし、この図ではガス放出の様子が分かりにくいので、微分を取りスムージング処理をして、図7の様に温度に対する放出rateの水素離脱スペクトルを得る。図6と同様に○はバックグラウンドであり、細い実線はW. Paulらにより報告された水素希釈RFグロー放電法によって成膜されたa-Ge:H(成膜温度150°C)の水素離脱スペクトラムである¹¹⁾。この図から、我々の試料(成膜温度155°C)は200°C付近から放出が始まり350°C付近でピークとなり、400°C付近にショルダーをもち、500°C付近で放出が終わっていることが分かる。また、このピークの高温側の裾(470°C付近)にも小さなピークがある。一方、W. Paulらのa-Ge:Hは200°C付近から著しく放出rateは上昇し、250°C付近にピークを持ち、400°C付近にもう1つの明らかなピークがある。この高い方のピークは我々の試料のショルダーに対応している。成膜温度が5°C低いとは言え、我々のものに比べガス放出が明らかに低温で起こっている。質量分析計の結果より、我々の試料ではこの放出ガスは水素の放出であることを確認している。また、同じ昇温率で50°Cおきにアニールし、FT-IRで測定したところ、300°C付近からGe-H結合が減りはじめ、500°C付近で無くなり、Ge-H₂による吸収は初めから見られなかった。これらの結果より300°C以下の水素放出は結合していない膜中H₂の放出であり、500°Cまでにa-Ge:Hからの水素の放出が完結していることが分かる。

次に、同じ1枚の試料を分割し、試料の量(重量)に対する800°Cにおける圧力と水素放出スペクトルのピーク強度をプロットした結果について図8に示す。ここで、800°Cにおける圧力は図6に示されているバックグラウンド(1.4mTorr)を引いてある。a-Ge:Hの重量に対して800°Cでの圧力、スペクトルのピーク強度両者とも3μgまでほとんど正比例しているので本装置の検出感度はa-Ge:Hでは3μg以下に及ぶことが分かり、厚さ1000Åのa-Ge:Hでは2.5×2.5mm²の大きさでよいことになる。図中破線は、前述の2.2における感度の見積もり

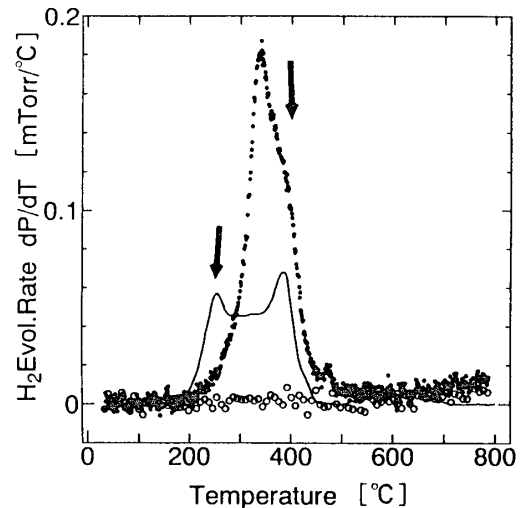


図7 a-Ge:Hの水素放出スペクトル
(Hydrogen Evolution Spectra of a-Ge:H)

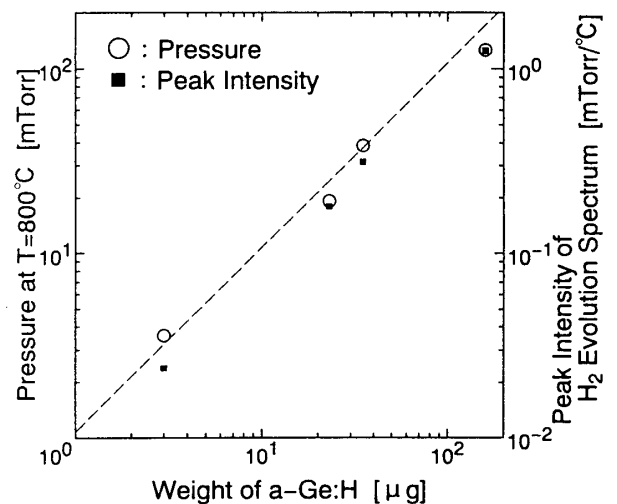


図8 a-Ge:Hの重量に対するT=800°Cでの圧力
及び水素放出スペクトルのピーク強度
(Pressure at T=800°C and Peak Intensity of
H₂ Evolution Spectrum vs Weight of a-Ge:H)

で得られた1.3μgのa-Ge:Hに対するT=800°C(すべての水素が放出されたとき)での圧力1.4mTorrに対応する比例関係を示す直線である。実験と一致があるものの膜中の水素分子(H₂)を考慮すれば実際の圧力はもっと大きくなるはずである。これは、マノメータ等の室温の管壁に放出された水素が吸着して、その分が観測した圧力に表れてこないことも理由の一つと考えられる。なお本システムの感度と精度をさらに上げるためには、I)排気系

をドライポンプ+ターボ分子ポンプのオイルフリー真空排気系に変え、かつ外気の管内への吸着を避けるためロードロック・システムを導入する、II) キャパシタンスマンオメータの容積や精度、安定度の高いものと変える、などが考えられる。

4. 結論

小容積の測定管の水素離脱測定装置を製作するため、石英ガラス測定管をガラス/メタル変換チューブに熔接し、さらにVCR継手を溶接することにより、リークを抑えることができた。PCによる計算機PID制御により昇温率を $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と広範囲に変化でき、かつ、室温から 800°C までの昇温率の変動は、立ち上がり時を除き $\pm 10\%$ 以内に制御し、水素離脱スペクトルのバックグラウンドを抑えることができた。さらにPCによるデータ処理を行うことにより、水素含有量約10at.%の試料(a-Ge:H)の最小検出可能重量を $3\mu\text{g}$ 以下とする水素離脱測定装置を製作した。

我々のECRプラズマCVD装置で成膜した、a-Ge:H膜を水素離脱測定したところ 200°C から 500°C の間で水素の放出があり、W. Paulらのa-Ge:H膜より放出温度が高く膜質の高い膜であることが分かった。

謝辞

本装置の基礎を築いた本研究室の卒業生、菱谷陽一氏(日立製作所(株)、物故)及び木村勝則氏(日立東京エレクトロニクス(株))に感謝致します。GeH₄ガスの納入について御協力いただいた三井東圧化学(株)に感謝致します。さらに、細い石英ガラスとパイレックス・ガラスの困難な熔接に努力して頂いた尾崎理化(株)に感謝致します。また、本研究の一部は日本私学振興財団による学術研究振興資金及び文部省科学研究費補助金(一般研究C)により行われました。

参考文献

- 1) J. C. Knight 「The Hydrogenated Amorphous Silicon I eds. : J. P. Joannopoulos and G. Lucovsky」 Topics in Appl. Phys. Springer-Verlag vol. **55**, 5(1984).
- 2) M. H. Brodsky, M. A. Frisch, and J. F. Ziegler : 「Quantitative analysis of hydrogen in glow discharge amorphous silicon」, Appl. Phys. Lett. **30**, 56(1977).
- 3) H. Fritzsche, M. Tannielian, C. C. Tsai, and P. J. Gaczi : J. Appl. Phys. **50**, 3368(1979).
- 4) Suha Oguz and M. A. Paesler : 「Kinetic analysis of hydrogen evolution from reactively sputtered amorphous silicon-hydrogen alloys」, Phys. Rev. **B22**, 6213(1980).
- 5) 波多野晃継, 仁田昌二 : 「ガス放出スペクトルの精密測定」, 固体物理, Vol. 19, No. 5, p283-289 (1984).
- 6) 須田信英(著者代表) : 「PID制御、システム制御情報ライブラリー6」(1992) 朝倉書店.
- 7) 市川栄一 : 「デジタルPID制御のシミュレーション」, 温度・湿度センサハンドブック, CQ出版, p146-157.
- 8) 南 茂夫 : 「科学計測のための波形データ処理」 CQ出版, p84-110.
- 9) T. Drüsedau and B. Schröder : 「Optimization of process parameters for the deposition of improved a-Ge:H by dc magnetron sputtering」, J. Appl. Phys. **75**, 2864(1994).
- 10) T. Aoki, S. Kato, Y. Nishikawa, and M. Hirose : 「Hydrogen Dilution Effects on Properties of ECR Plasma Deposited a-Ge:H」, J. Non-Cryst. Solids **114**, 798(1989).
- 11) W. Paul, S. J. Jonea, W. A. Turner, and P. Wickboldt, 「Structural properties of amorphous hydrogenated germanium」, J. Non-Cryst. Solids **141**, 271(1992).