

| | |
|--------------|---|
| Title | III-V化合物半導体表面への電極形成の研究 |
| Author(s) | 小川, 正毅 |
| Citation | 大阪大学, 1993, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3070501 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

III-V 化合物半導体表面への
電極形成の研究

1993年

小川正毅

III-V 化合物半導体表面への
電極形成の研究

1993年

小川正毅

要 旨

半導体電極形成用金属薄膜は、一般にごく薄い自然酸化膜で覆われた半導体表面に被着されるため、電極の合金化反応も自然酸化膜の存在により大きな影響を受ける。本研究は、自然酸化膜の効果に特に着目してⅢ-V化合物半導体電極の合金化反応を詳細に研究した結果をまとめたものである。

本論文は以下の8章から構成されている。

第1章では、Ⅲ-V化合物への電極形成研究の意義及びこれまでの研究に対する概観を与え、本研究の目的を明かにし、さらに、本研究で用いた実験手段について述べた。

第2章では、n型GaAsへのPt、NiおよびAlショットキ電極特性に関する研究結果を示した。PtおよびNiとGaAsとの固相反応を初めて明かにし、合金化に伴うGaAs界面の自然酸化膜の除去過程を検討しその機構を熱力学的に考察した。また、サイドエッチング現象を利用したAl微細電極形成法を開発し、これを用いて実現したサブミクロンゲート低雑音MESFETの特性について述べた。

第3章では、n型InPに対するAu、Pt、Alの電極反応及びショットキ特性に関する研究結果を示した。InP上のAuはGaAs上と異なり、界面での自然酸化膜の存在に妨げられずInPと反応することを示し、その理由をAuとAsおよびPとの反応物の生成エネルギーの違いによって説明した。

第4章ではNi/Au-Ge/GaAsオーミック電極の反応及びAu-Ge/GaAs系電極構造の高温保管による構造変化を明かにし、これらをもとに実現した高信頼性オーミック電極について述べた。低接触抵抗を得るために高濃度SnドープGaAsの選択成長技術を開発し、GaAsMESFETに適用した。更に、合金化反応におけるドーピング機構を理解するために、MBE法によるGaAsへのSiドーピングの研究を行い、低温成長により従来より3倍の高電子濃度が得られることを示し、Siペア形成モデルによりその機構を説明した。

第5章では、AuZn/p-InP電極の特性と合金化反応、信頼性について明らかにした。InPとの界面の不均一合金化について詳細に検討し、Au-PがAuとInの拡散のバリア層として働き、部分的に拡散パスの形成された場所で不均一合金化することを明らかにした。

第6章では2~5章の結果をもとに、Ⅲ-V化合物半導体へのショットキ電極およびオーミック電極形成の指針を示した。電極の合金化反応およびⅢ-V化合物半導体の表面自然酸化膜と電極金属の反応について熱力学的な考察を加え、表面自然酸化膜の存在に影響を受けない電極形成について議論した。

第7章では、自然酸化膜形成過程解明のために行った $Al_xGa_{1-x}As(100)$ 表面への酸素吸着実験結果を示した。また、GaAs及びInPの光促進酸化について検討し、

光促進効果の違いを酸化により誘起される表面準位のエネルギー位置の違いによって解釈した。

第8章では本研究のまとめを行った。

目次

| | |
|---------------------------------|----|
| 1章 緒言 | 1 |
| 1章1節 III-V化合物への電極形成技術の意義と課題 | 2 |
| 1章2節 III-V化合物電極技術の概略 | 4 |
| 1-2-1 金属半導体接触特性 | 4 |
| 1-2-2 III-V化合物へのショットキ電極 | 8 |
| 1-2-3 III-V化合物へのオーミック電極 | 12 |
| 1章3節 本研究に用いた分析方法 | 15 |
| 1-3-1 マイクロプローブオージェ分析 | 15 |
| 1-3-2 X線・電子線回折 | 18 |
| 1-3-3 X線光電子分光、真空紫外光電子分光 | 18 |
| 第1章の参考文献 | 22 |
| 2章 GaAsへのショットキ電極の研究 | 24 |
| 2章1節 2章の概要 | 24 |
| 2章1節の文献 | 25 |
| 2章2節 Pt/GaAs | 26 |
| 2-2-1 序 | 26 |
| 2-2-2 実験 | 26 |
| 2-2-3 Pt/GaAs反応 | 28 |
| 2-2-4 電気的特性 | 33 |
| (1) ショットキ障壁特性(理論) | 33 |
| (2) 測定結果と考察 | 37 |
| 2-2-5 応用 | 43 |
| 2-2-6 本節のまとめ | 45 |
| 2章2節の文献 | 46 |
| 2章3節 Ni/GaAs | 48 |
| 2-3-1 序 | 48 |
| 2-3-2 実験 | 48 |
| 2-3-3 熱処理に伴う合金層形成 | 49 |
| 2-3-4 Ni/GaAs反応によるGaAs界面自然酸化膜除去 | 57 |
| 2-3-5 熱力学的考察 | 60 |
| 2-3-6 本節のまとめ | 64 |
| 2章3節の文献 | 65 |
| 2章4節 Al/GaAs | 67 |

| | | |
|-------|--------------------------------|-----|
| 2-4-1 | 序 | 67 |
| 2-4-2 | Al電極加工技術 | 68 |
| 2-4-3 | AlゲートGaAsMESFET | 71 |
| 2-4-4 | 本節のまとめ | 78 |
| | 2章4節の文献 | 78 |
| 2章5節 | 2章のまとめ | 81 |
| 3章 | InPへのショットキ電極の研究 | 82 |
| 3章1節 | 3章の概要 | 82 |
| | 3章1節の文献 | 83 |
| 3章2節 | Au/InP | 84 |
| 3-2-1 | 序 | 84 |
| 3-2-2 | 実験 | 84 |
| 3-2-3 | Au/InP反応 | 85 |
| 3-2-4 | Au/InPショットキ特性 | 94 |
| 3-2-5 | 本節のまとめ | 96 |
| | 3章2節の文献 | 98 |
| 3章3節 | Pt/InP | 100 |
| 3-3-1 | 序 | 100 |
| 3-3-2 | 実験 | 100 |
| 3-3-3 | Pt/InP反応 | 100 |
| 3-3-4 | Pt/InPショットキ特性 | 102 |
| 3-3-5 | 本節のまとめ | 104 |
| | 3章3節の文献 | 104 |
| 3章4節 | Al/InP | 105 |
| 3-4-1 | 序 | 105 |
| 3-4-2 | 実験 | 105 |
| 3-4-3 | Al/InP反応 | 106 |
| 3-4-4 | Al/InPショットキ特性 | 108 |
| 3-4-5 | ArイオンエッチしたInP表面への Alショットキ特性 | 111 |
| 3-4-6 | 本節のまとめ | 112 |
| | 3章4節の文献 | 112 |
| 3章5節 | 3章のまとめ | 114 |
| 4章 | GaAsへのオーミック電極の研究 | 115 |
| 4章1節 | 4章の概要 | 115 |

| | | |
|-------|-------------------------|-----|
| | 4章1節の文献 | 116 |
| 4章2節 | Ni/Au-Ge/GaAs | 117 |
| 4-2-1 | 序 | 117 |
| 4-2-2 | 実験 | 118 |
| 4-2-3 | 合金深さの測定 | 119 |
| 4-2-4 | マイクロプローブAES測定 | 121 |
| 4-2-5 | X線回折 | 126 |
| 4-2-6 | 考察 | 129 |
| 4-2-7 | まとめ | 134 |
| | 4章2節の文献 | 136 |
| 4章3節 | AuGe系電極の熱的安定性 | 138 |
| 4-3-1 | 序 | 138 |
| 4-3-2 | 実験 | 139 |
| 4-3-3 | 電極構造とその保管試験による変化 | 140 |
| 4-3-4 | 考察 | 147 |
| 4-3-5 | まとめ | 149 |
| | 4章3節の文献 | 150 |
| 4章4節 | Ni-Ge/GaAs | 151 |
| 4-4-1 | 序 | 151 |
| 4-4-2 | 実験 | 151 |
| 4-4-3 | 結果及び考察 | 152 |
| 4-4-4 | まとめ | 157 |
| | 4章4節の文献 | 158 |
| 4章5節 | 高濃度ドーピング層の形成 (1) 選択気相成長 | 159 |
| 4-5-1 | 序 | 159 |
| 4-5-2 | 実験 | 159 |
| 4-5-3 | マスクパターンの方向に対する選択成長依存性 | 161 |
| 4-5-4 | 成長過程の観察(1) モホロジー | 166 |
| 4-5-5 | 成長過程の観察(2) | 173 |
| 4-5-6 | 選択化学機械研磨 | 175 |
| 4-5-7 | 電氣的性質 | 176 |
| 4-5-8 | FETの製作と特性 | 177 |
| 4-5-9 | まとめ | 181 |
| | 4章5節の文献 | 182 |

| | | |
|-------|-------------------------|-----|
| 4章6節 | 高濃度ドーピング層の形成 | |
| | (2) 高濃度SiドーピングGaAsの成長 | 183 |
| 4-6-1 | 序 | 183 |
| 4-6-2 | 実験 | 184 |
| 4-6-3 | Siドーピング特性 | 185 |
| 4-6-4 | 高濃度Siドーピング層の表面構造 | 191 |
| 4-6-5 | 高電子濃度特性の安定性 | 196 |
| 4-6-6 | 高濃度Siドーピングの機構 | 198 |
| 4-6-7 | 本節のまとめ | 202 |
| | 4章6節の文献 | 202 |
| 4章7節 | 4章のまとめ | 204 |
| 5章 | InPへのオーミック電極の研究 | 205 |
| 5章1節 | 5章の概要 | 205 |
| 5章2節 | Au-Zn/InP | 206 |
| 5-2-1 | 序 | 206 |
| 5-2-2 | 実験 | 206 |
| 5-2-3 | Au-Zn/InPのオーミック特性と合金化反応 | 207 |
| 5-2-4 | Au-Zn/InPコンタクトの信頼性 | 213 |
| 5-2-5 | 本節のまとめ | 219 |
| | 5章の文献 | 220 |
| 6章 | III-V化合物電極形成の指針 | 221 |
| 6章1節 | ショットキ電極形成の指針 | 221 |
| 6章2節 | オーミック電極形成の指針 | 224 |
| 7章 | III-V化合物表面酸化層の研究 | 227 |
| 7章1節 | 7章の概要 | 227 |
| 7章2節 | GaAs, AlGaAsへの酸素吸着 | 228 |
| 7-2-1 | 序 | 228 |
| 7-2-2 | 実験 | 228 |
| 7-2-3 | 酸素付着係数 | 232 |
| 7-2-4 | 酸素結合状態 | 236 |
| 7-2-5 | 本節のまとめ | 240 |
| | 7章2節の文献 | 240 |
| 7章3節 | GaAs, InPの光促進酸化 | 242 |
| 7-3-1 | 序 | 242 |
| 7-3-2 | 実験 | 242 |

| | | | |
|-------|--------------------|-------|-----|
| 7-3-3 | GaAsの光励起促進表面酸化 | ----- | 243 |
| 7-3-4 | InPの光励起促進表面酸化 | ----- | 248 |
| 7-3-5 | 本節のまとめ | ----- | 251 |
| | 7章3節の文献 | ----- | 251 |
| 7章4節 | 7章のまとめ | ----- | 252 |
| 8章 | 結語 | ----- | 253 |
| | 謝辞 | ----- | 258 |
| | 本論文に関する発表論文および学会発表 | ----- | 259 |

1章 緒言

Ⅲ－Ⅴ化合物半導体には、高電子移動度、直接遷移型バンド構造など、SiやGeに代表されるⅣ族半導体にはない性質を持ったものが多く、これらの性質を生かした種々のデバイス、すなわち、各種の超高速トランジスタ、ガンダイオード、インパットダイオード等の超高速デバイスや、半導体レーザ、発光ダイオード等の光デバイスが研究され実用化されてきた。これらのデバイスには、デバイスを駆動する、あるいは信号を印加したり、取り出したりするための電極が必要であり、Ⅲ－Ⅴ化合物半導体の電極形成の研究も近年活発に行われるようになった。

Ⅲ－Ⅴ化合物半導体の中で、現在とくに実用的に重要なものは、GaAsとInPである。前者は超高速デバイスおよび半導体レーザ用材料として、後者は長波長光デバイス用材料として用いられている。この中で、GaAsを用いたショットキ障壁ゲート型電界効果トランジスタ(MESFET)は、マイクロ波帯トランジスタとしての研究も長く、近年では、超高速集積回路の基本素子として、各所で精力的な研究が行われるに至っている。デバイスの高性能化、高信頼性化のために、MESFETでは、とくに優れた電極技術の開発が必要とされた。

Ⅲ－Ⅴ化合物半導体は、化学的性格が大きく異なるⅢ族元素とⅤ族元素とからなるため、電極形成に必要な金属との合金化反応はきわめて複雑である。デバイスプロセス中の電極形成は、さらに、複雑な条件下で制御されなければならない。例えば、工業的に利用される半導体表面は、常に自然酸化物を主体とした薄い膜で覆われている。金属との合金化反応も、金属と半導体との間にこのような酸化膜が介在した系において制御されなければならない。これらの複雑さのため、Ⅲ－Ⅴ化合物への電極技術は永らく錬金術的技術と見なされてきた。

本論文の目的は2つにわかれる。第1の目的は、重要なⅢ－Ⅴ化合物材料であるGaAsおよびInPと金属薄膜の合金化反応を研究し、電極形成技術の指針を導出することである。この際、先に述べたように、自然酸化膜存在が及ぼす影響を明確にする必要がある。第2の目的は、金属が直接接触するⅢ－Ⅴ化合物の表面酸化膜の性質、とくに生成過程を明らかにすることである。したがって本論文では2章から6章にわたって、GaAsおよびInPと金属薄膜の合金化反応が取り扱われ、7章で、GaAs、AlGaAs、InPの初期酸化現象が取り扱われる。

本章では、2章以下の具体的記述に先行して、本研究の位置づけを行う。1章1節では、Ⅲ－Ⅴ化合物への電極形成技術の産業的意義と研究の課題について述べる。1章2節では、Ⅲ－Ⅴ化合物に対する電極をショットキ電極とオーミック電極に大別し、その大略を与える。さらに、1章3節では、本研究で用いた実験手法について説明する。このうち特に著者らが開発した斜め研磨法によるマイクロプローブオージェ分析法について詳しい説明を与える。

1章1節 III-V化合物への電極形成技術の意義と課題

半導体デバイスには、電圧印加、電流注入や外部との信号のやりとりを行うために半導体上に形成された金属電極が不可欠である。したがって電極形成技術は、デバイス技術上欠くことのできない技術といえる。とくに超高集積化が進行しているシリコンデバイスでは高信頼化が重要な課題であって、デバイスを構成する他の部分、例えばシリコン結晶の品質等、が向上してきている現在では、電極の高信頼化が残された極めて重要な課題となっている。電極は、半導体と金属の接合部での電気的性質を利用したものであるから、電極の特性および信頼性は、半導体と金属の界面構造およびその安定性によって支配されているといえる。しかし、半導体と金属では、化学的性質や結晶構造が大きく異なっているため、半導体間の接合に比べ、安定な界面を制御よく形成することは容易なことではない。実際には、多くの場合、界面では半導体と金属が反応して合金層との接合部の電気的特性と理解されなければならないし、特性の信頼性も、半導体と合金層の界面構造の安定性と関係づけて理解されなければならない。このような事情を考慮して、電極研究の課題を2分してみれば、その1つは、半導体と金属膜との合金化反応を調べることとなり、他の1つは、接合部の界面構造と電気的性質との関係を調べることとなろう。本論文では、このうち半導体と金属膜の合金化反応の研究を主要な課題としている。

シリコンに対する電極では、シリコンとの合金化反応の研究が、X線回析、電子線回析、ラザフォード・バックスキャタリング法(RBS)等の分析手段を用いて精力的に進められてきた¹⁾。界面構造や特性に関しては、超高真空下で清浄なシリコン表面に数原子数程度の厚さの金属膜を被着した系について、低速電子線回析、電子顕微鏡によるその場観察、RBS、電子分光法等を用いて研究が進められている。一方、化合物半導体に対する電極では、合金化反応の研究においてもシリコンにおけるほどの展開をひろげるに至っていない。この理由は、化合物半導体を利用したデバイスがシリコンデバイスほど高度な発展を示すに至っていないため、研究の産業的な要求が低かったからであるが、近年GaAs MESFETを構成要素とする集積回路の研究が推進されるにつれ、詳細な電極研究が行われるようになってきた。

歴史的には、GaAs電極の研究は、本研究の開始と時期を一致して1970年よりGaAs MESFETの研究と密接に結びついて始められた。GaAs MESFETはマイクロ波帯での重要なトランジスタとして成功をおさめているが²⁾、この成功はGaAsへの電極の高性能化と高信頼化の確立によるところが大きいし、またGaAsへの合金化反応の研究は、優れたGaAs MESFETの要求と結びついて進められたといえる。

InPへの合金化反応は、約10年遅れて始まった。この研究は、長波長帯の発光・受光デバイスの要求に応じて進められた。合金化反応は、基板半導体の違いを反映してGaAsとはかなり異なったものとなっている。

本論文では、GaAsとInPに対する代表的な電極材料をとりあげ、その合金化反応を研究する。合金化反応の側面から、III-V化合物への電極形成技術の一般的指針を得るのが、本研究の課題である。このことによって、従来、経験的な技術であったIII-V化合物の電極技術をより設計可能な技術に高めようというのが、本研究の目的である。

実際に、半導体表面に電極を形成しようとするときに、次のようなやっかいな問題がある。すなわち、通常、電極は金属膜を真空蒸着法で半導体表面に被着し、作製するが、大気中にさらされた半導体表面には、10Å程度の薄い自然酸化膜が存在しているためこれを除去せずに金属膜を被着した時には、作製される試料の構造が金属と半導体界面に薄い酸化膜がはさまれた構造となってしまう。デバイス技術上からみると、このような構造の電極は、特性の安定性、信頼性の低下をひきおこす。このため、自然酸化膜の膜厚低減、除去が大きな技術的課題となっている。また、自然酸化膜が界面に存在する構造は、厳密には金属・半導体接触とは云えない。自然酸化膜の影響を避けるために、超高真空中で劈開したり、加熱によって自然酸化膜を除去したり、分子線エピタキシン法で半導体を成長させたりする方法で清浄な半導体表面をつくり、この表面上に金属膜を被着することも行われている。

しかし、このような清浄表面をデバイスの電極形成プロセス中で実現するのは困難である。多くの場合、化学エッチングによって表面清浄化を行っているが、この場合は、表面の汚染物は除かれるが、エッチングによって再び表面に酸化膜が形成されてしまい、結局、表面酸化膜上に電極を形成せざるを得ない。本研究の工業上の目的、すなわち、高性能、高信頼性電極を開発し、化合物半導体デバイスに適用するという目的のためには、したがって、合金化反応の研究においても自然酸化膜が存在する半導体表面と合金膜の系で行う必要がある。本研究では常に自然酸化膜の影響を考慮しながら合金化反応を調べる。これは、本研究の一つの特徴となっている。

自然酸化膜に関しては、多くの研究があるが、系統的な理解は得られていない³⁾。本研究では、清浄表面での酸素吸着過程を表面化学の立場から理解しようとしている。半導体材料として $Al_xGa_{1-x}As$ 混晶を用い、酸素吸着過程と反応生成物のAlAsモル比依存性を電子分光法を用いて詳細に調べている。さらに光照射下での酸化促進過程についても調べている。これらによって、自然酸化膜の構造と性質をあきらかにすることが本研究の最後の課題である。

1章2節 III-V化合物電極技術の概略

金属と半導体を接触させると、界面に電氣的ポテンシャル障壁が形成される。電極の整流性・非整流性はこの障壁の影響で生ずる。この節では、ポテンシャル障壁が形成される機構について、種々のモデルを紹介する。電極特性は、整流性の程度から、ショットキ電極とオーミック電極とに2分される。本節では、つづいて、III-V化合物のショットキ電極とオーミック電極の研究例をあつめ、整理する。この中で、本研究の具体的な位置づけが行われる。

1-2-1 金属・半導体接触特性

表面準位が禁止帯中にある半導体表面を考える。図1-1(a)は、このような半導体と金属が接触する前の状態を示す。金属と半導体が接触することによって、単に電荷の移動のみが生じるだけだとすると、接触後の界面は、図1-1(b)に示されるようになる。このとき、界面のポテンシャル障壁高さ(ショットキ障壁高さ) ϕ_B は、

$$\phi_B = \phi_M - \chi_S \quad \dots \dots (1-1)$$

であらわされる。ここで、 ϕ_M は金属の仕事関数、 χ_S は半導体の電子親和力である。接触

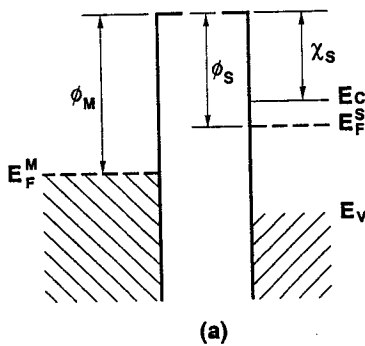
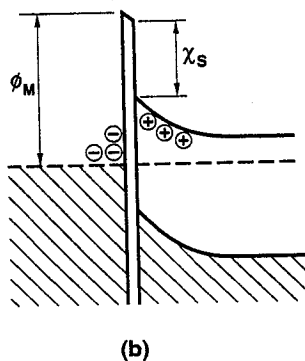


図1-1

金属・半導体接触界面のバンド図

(a) 接触前 (b) 極薄い間隙をもつて接触した場合



の結果、図1-1(b)では、金属側に負の電荷が、半導体側にそれと等量の正の電荷が誘起される。(1-1)式は、ショットキ障壁高さが金属の仕事関数に依存していることを示す。

イオン性の強い半導体では(1-1)式がよく成立するが、共有結合性の強い半導体では障壁高さ ϕ_B は金属の仕事関数 ϕ_M に対する依存性が少ないことが知られている。経験的には、障壁高さ ϕ_B は(1-2)式であらわされる。

$$\phi_B = s(\phi_M - \chi_s) + a \quad \dots \dots (1-2)$$

ここで s 、 a は半導体によってきまる定数である。Kurtinら⁴⁾は、化合物半導体の構成元素の電気陰性度の差 $\Delta\chi$ と s をプロットし、図の1-2のような結果を得ている。共有結合性の強い半導体では、 s は0.1と小さな値をとり、障壁高さ ϕ_B は金属の仕事関数に大きく依存する。 $s=1.0$ は(1-1)式に相当する故、これをSchottky極限とよび、 $s \sim 0$ をBardeen極限と呼んでいる。本研究でとり扱うIII-V化合物と金属の接触では、Bardeen型の障壁が形成される。

このような金属依存性の少ない特性を説明するために、Bardeen⁵⁾は、共有結合型の半導体表面には、禁止帯中に未結合手にもとづく高密度の表面準位が存在するために図1-3(a)のように、金属と接触する以前に既に表面準位と半導体中の空間電荷による電氣的2重層が形成されており、表面のフェルミ準位 E_F^S の禁止帯中の位置は半導体内部と異なっていると考へた。このように高密度の表面準位が存在すれば、金属と接触させた時(図1-3(b))には、表面準位と金属の間で電荷のやりとりが行われるので、表

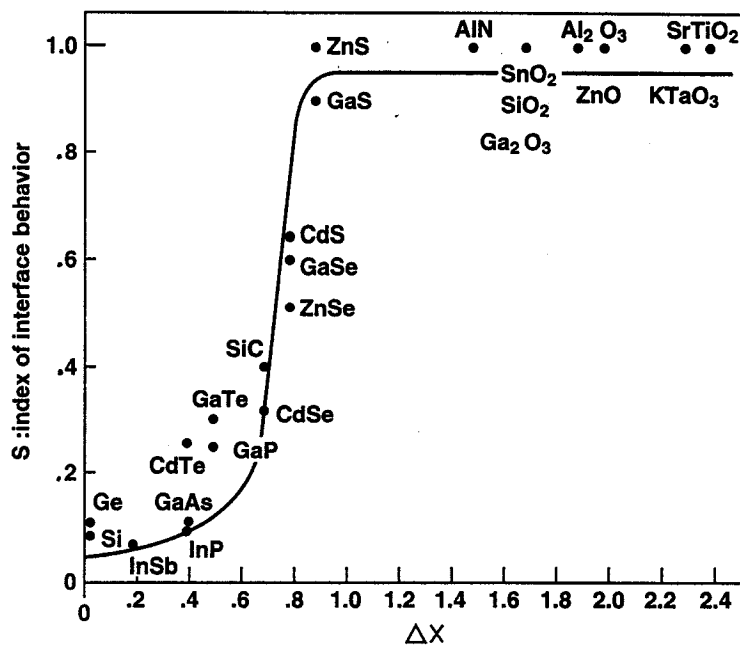


図1-2 s 値の ΔX (化合物半導体構成元素の電気陰性度差) 依存性⁴⁾

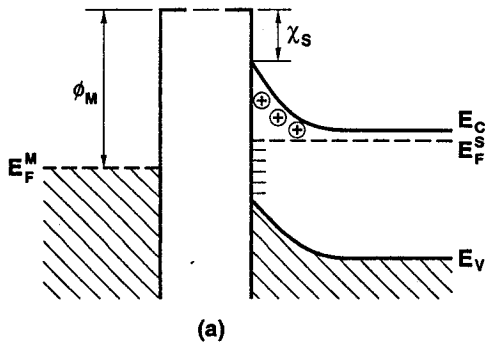
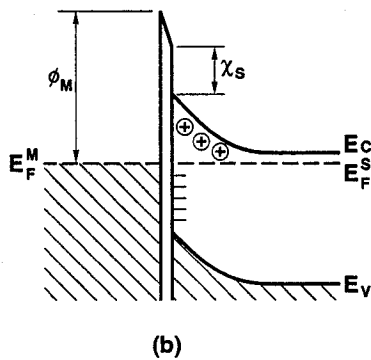


図 1 - 3

高密度の表面準位が存在する時の
金属・半導体接触界面のバンド図

(a) 接触前 (b) 接触後



面のフェルミ準位 E_F^S の位置は僅かしか変動しない。すなわち、金属と半導体間に生じる電場は、表面準位によって遮へいされるため、半導体中に入り込まないため、障壁高さは金属の仕事関数 ϕ_M に依存しなくなる。

Bardeen の考えた表面準位は、半導体表面の未結合手にもとづくものだが、Heine⁶⁾ は、これに対し、金属電子の波動関数が、半導体中に滲みだすことによって形成される共鳴表面準位 (resonance surface state) を考えた。一方、Phillips⁷⁾ は金属との接触による半導体表面の電荷分極を考えることにより、 s の $\Delta \chi$ 依存性を説明した。すなわち、 $\Delta \chi$ の小さな共有結合性の強い半導体では、bond gap energy が小さく、金属表面のプラズマ振動により励起されて半導体表面で容易に電荷分極が生じるため、金属との接触電位差が遮へいされると説明した。さらに Inkson と Anderson⁸⁾ は、金属と接触した共有結合型の半導体表面近傍 (1~2 Å) では、価電子帯の多体効果が増加するため、半導体が金属化し、バンドが閉じられ (band closure)、その結果、接触電位差が遮へいされると考えた。

このような金属と半導体の相互作用による界面形成のモデルに支持を与える実験結果が

Hirakiら⁹⁾によって示されている。すなわち種々の半導体と比較的厚い金属膜の室温における反応を調べ、比誘電率 ϵ_0 が8を境として、これより小さな(イオン性の強い)半導体では、界面反応が生じないのに、これより大きな(共有結合性の強い)半導体では界面反応が生じることを示した。界面反応の ϵ_0 依存性はKurtin等⁴⁾の s の $\Delta\chi$ 依存性(図1-2)と同一であり、フェルミ準位の固定が、金属・半導体間の相互作用と関係があることを物語っている。さらにHirakiグループ¹⁰⁾は、Si(111)面上のAuに対し、Auの膜厚が1~2単原子層であるときは、Auが共有結合的にSiの未結合手と結びつくため、Au-Siの共晶温度(370°C)以上の700°C迄昇温してもAuとSiの反応が生じないのに対し、膜厚が4単原子層を超えると室温においても、反応が生じることを示した。これらの結果からHiraki¹¹⁾は、膜厚が4単原子層以上では、被着金属は金属としての性格を持つため、金属中の電子による遮へい効果によって界面のSiの共有結合が破壊され、金属化し、この結果、金属と半導体の界面反応が進行すると説明し、Inskonらのモデルに支持を与えている。

一方、Spicerら¹²⁾は、III-V化合物のへき開(110)表面および、この表面に、各種の元素を吸着させた時のフェルミ準位位置を調べ、へき開表面では、表面の格子緩和により表面準位は禁止帯中には形成されず、したがって表面フェルミ準位の固定がない事、および、吸着後は、元素の違いによらず、一定の位置にフェルミ準位が固定されることを示した。この結果からSpicerら¹³⁾は、吸着により、半導体表面に、結晶欠陥が誘起され、この欠陥準位に表面フェルミ準位が固定されると考え、この現象のため、ショットキ障壁高さが金属の種類によらないと説明した。

これに対し、Tersoff¹⁴⁾は、数層程度の吸着では、欠陥準位はフェルミ準位固定に有効だとしても、実際のショットキ電極では、金属膜厚が厚く、金属中の電子により欠陥は遮へいされるため、フェルミ準位の固定には結びつかないと批判している。彼は、Heineのモデルを定量化し、金属によって誘起される準位位置を計算している。この準位位置は、共有性の強い半導体では、ショットキ障壁の高さの位置とよく一致している。

以上述べたように、金属・半導体接触の機構はまだ十分に解明されてはおらず、今後に残された課題となっている。

1-2-2 III-V化合物へのショットキ電極

前項で述べたように、金属と半導体の接合部には、電位障壁が存在している。この電位差によって、半導体中には、下式で与えられる厚さの空乏層が形成されている。

$$d = \{ 2 \varepsilon_B \varepsilon_0 (\phi_B - E_f) / N e \}^{1/2} \dots \dots (1-3)$$

ここで、 ε_0 、 E_f 、 N 、 e はそれぞれ真空の誘電率、半導体バルクのフェルミ準位、不純物ドーピング濃度、電子の電荷量である。 ϕ_B および不純物濃度の大小により、整流性（ショットキ特性）および非整流性（オーミック特性）を生ずる。有効質量 m^* が小さく、しかも ϕ_B が大きく、 N があまり大きくない場合には、接合部を流れる電流は、熱電子放射で記述され、下式のような整流性を示す。

$$I = I_s \{ \exp (V - \phi_B + E_f) / n k T \} - 1 \dots \dots (1-4)$$

ここで I 、 I_s 、 V は電流、飽和電流、印加電圧。 k はボルツマン常数、 T は温度、 n は n 因子と呼ばれる常数である。

ショットキ電極形成上重要な点は、(1) 障壁高さ ϕ_B が大きいこと、(2) n 因子が1に近いこと、(3) 接合界面構造が長期にわたって安定であり、したがって信頼性に優れていることである。 n 因子は、電流電圧特性（ I V 特性）から求まる。 ϕ_B は I V 特性、容量電圧特性（ C V 特性）、光応答特性（*photoresponse*）から求められる。上記の3点を満足するショットキ電極を形成するため、各半導体に対し、適切な金属を見出す努力が行われてきた。表1-1は、種々の化合物半導体のショットキ電極特性を筆者がまとめたものである¹⁵⁾。

前項で述べたように、 $GaAs$ や InP では共有結合性が強いため、 ϕ_B は金属の違いにあまりよらない。また n 因子は、半導体の表面状態と被着雰囲気注意到注意すれば、1.0に近い値が得られる。したがって、金属の選択にあたって一番重要なのは、接合界面構造が安定であることとなる。このため、オージェ分析、後方散乱法、X線・電子線回析等の分析手段を用いて、界面構造の安定性が調べられている。この他、実用的な要求（半導体との接着性、低比抵抗率、加工容易性等）にもとずいて、金属は選択される。

本研究では、金属と $GaAs$ 、 InP の合金化反応の解明に焦点がおかれている。この研究の結果、安定な接合界面を持つ金属の選択指針が得られる。2章では、 $GaAs$ へのショットキ電極金属として Pt と Ni および Al が取り扱われる。 Pt と Ni は、固相で $GaAs$ とよく反応し、 Si におけるシリサイドと類似したショットキ電極を形成することが、本研究により明らかとなった。 Al は、 $GaAs$ と反応しにくく、加工性に優れ、デバイス応用上最もひろく用いられている。ここでは応用的側面の結果が述べられる。3章では、 Au 、 Pt 、 Al の3種の金属と InP の合金化反応および電気的特性が述べられる。2章、3章の結果から、III-V化合物へのショットキ金属選定の指針が6章で検討される。

ショットキ金属の被着は、化学エッチングした半導体表面に、オイルフリーな真空での

抵抗加熱法もしくは電子ビーム蒸着法を用いて行われるのが一般的である。化学エッチング後の表面は、0.5～3 nm程度の酸化層で覆われている^{16)～20)}。このような酸化層が金属膜との間に存在すると、n因子の増大^{21) 22)}、 ϕ_B (CV法で求めた値)の増大¹⁸⁾、耐圧の低下²³⁾、経時変化等をひきおこす。酸化層の除去法としてイオンエッチングによる物理的除去があるが、同時に半導体中に欠陥が導入されるため、良好なショットキ特性が得られにくい²⁴⁾。被着金属と半導体が固相反応を生じる場合は、反応により、酸化層のない接合界面が実現する。GaAsに対しては、Niが特に、よく固相反応を起こすことを見出した。NiとGaAsの反応機構および酸化膜除去機構は、2章中で述べられる。

表 1 - 1 化合物半導体へのショットキー電極

(ϕ_B^{IV} , ϕ_B^{CV} , ϕ_B^{PR} はそれぞれ, IV法, CV法, Photoresponse法で求めた障壁高さ)

| 半 導 体 | n/p | 金 属 | n | ϕ_B^{IV} | ϕ_B^{CV} | ϕ_B^{PR} | 備 考(表面処理等) | 参考文献 |
|-------|------|------|------|---------------|---|---|---|--------------|
| AlAs | n | Au | | | | 1.2 | 真空へキ開 | 233) |
| | n | Pt | | | | 1.0 | 同 上 | |
| AlSb | p | Au | | | 0.53 | 0.55 | 同 上 | |
| BP | p | Au | | | 1.8 | 1.9 | 化学エッチ | |
| BN | p | Au | | | | 3.1 | 同 上 | |
| GaAs | n | Au | | | 0.95 | 0.90 | 真空へキ開 | |
| | | | 1.10 | 1.01 | 0.98 | | Br・MtOH 111B面 | 234) |
| | | | 1.04 | 0.86 | | | 250℃以上の熱処理で特性劣化 | 235) |
| | | | 1.04 | 0.95 | | 0.90 | 硫酸・過酸化水素・水(3:1:1) 260℃以上の熱処理で特性劣化 | 236) 207) |
| | | Al | | 0.80 | 0.80 | | | 233) |
| | | | 1.10 | 0.83 | 0.81 | | Br・MtOH 111B面 | 234) |
| | | | 1.03 | 0.73 | | | HCl 処理, 500℃熱処理で $\phi_B = 0.82\text{eV}$ $n = 1.07$ に変化 | 201) |
| | | Ag | | 0.93 | 0.88 | | | 233) |
| | | | 1.05 | 0.82 | 1.05 | | Br・MtOH 硫酸・酒石酸 | 237) 238) |
| | | Cu | | 0.82 | 0.87 | | | 233) |
| | | Bi | 1.09 | 0.89 | 0.92 | | Br・MtOH | 234) |
| | | Be | | 0.82 | | 0.81 | | 233) |
| | Hf | | | | 0.72 | 硫酸・過酸化水素・水(3:1:1) | 236) | |
| | In | 1.08 | 0.82 | 0.84 | | Br・MtOH | 234) | |
| | Mg | 1.08 | 0.78 | 0.76 | | 同 上 | 234) | |
| | Ni | 1.05 | 0.78 | | | 111A面 $\phi_B = 0.67\text{eV}$, 111B面 $\phi_B = 0.90\text{eV}$ | 238) | |
| | | 1.1 | 0.83 | 0.83 | | | 239) | |
| | Pd | | | 0.94 | | | 240) | |
| | Pt | | | 0.94 | 0.86 | | | 233) |
| | | 1.12 | 0.92 | 1.02 | | | 241) | |
| | | | 0.90 | 0.93 | | | 242) | |
| | Sb | 1.08 | | 0.86 | | Br・MtOH | 234) | |
| | Ta | 1.05 | | 0.85 | | | 243) | |
| | Ti | 1.03 | 0.82 | 0.84 | | 500℃でTiAs形成するか, 劣化しない。 | 244) | |
| | | 1.2 | 0.72 | | | 480℃熱処理で $n = 1.09$, $\phi_B = 0.79\text{eV}$ | 245) | |
| | Mo | 1.06 | 0.67 | 0.77 | | HF: H ₂ O ₂ : H ₂ O = 1:1:5, 400℃熱処理 | 212) | |
| | W | | 0.64 | 0.7 | | | 242) | |
| 1.03 | | 0.65 | | | 500℃熱処理でも無劣化 | 196) | | |
| 1.02 | | 0.81 | 0.81 | | WCl ₆ /H ₂ CVD被着 | 246) | | |
| | 1.01 | 0.66 | | | HCl(50%) | 247) | | |
| Au-Ga | 1.08 | 0.75 | | | 400℃熱処理に耐える | 235) | | |
| Pd-Ge | | 0.67 | | | 熱処理後Pd ₂ Ge-PdGeになり $\phi_B = 0.85\text{eV}$ | 248) | | |
| Pt-Ni | 1.04 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | Ni(5~20at%) 350℃熱処理 | 195) | | |
| p | Au | | | 0.48 | 0.42 | 真空へキ開 | 233) | |
| | | | | 0.63 | 0.50 | 同 上 | 233) | |
| | Ag | | | 0.44 | | | 233) | |
| | | | 0.48 | | | | 238) | |
| | Cu | | | 0.52 | | | 233) | |
| Hf | | | | 0.68 | | 236) | | |
| Pt | | | 0.48 | | | 233) | | |
| | | | 0.34 | | | 238) | | |
| GaP | n | Au | 1.1 | | 1.31 | | 王 水 | 249) |
| | | | 1.1 | 1.3 | 1.28 | 1.26 | | 250) |
| | | Ag | 1 | 1.75 | 1.76 | 1.75 | H ₂ SO ₄ : HNO ₃ HF = 3:6:1にBr ₂ 少量 | 251) |
| | | | | | 1.14 | 1.05 | | 186) |
| | | Cr | 1.1 | 1.25 | 1.2 | | 2% Br・MtOH | 252) |
| | | Cu | | | 1.35 | 1.20 | | 186) |
| | | Mg | | | 1.34 | 1.20 | | 186) |
| | | | 1 | 1.45 | 1.5 | | | 251) |
| | | Pt | | | 1.45 | 1.43 | | 250) |
| | | | 1.5 | | | | | 250) |
| | | Ni | 1.02 | | 1.18 | 1.17 | 王水, 2% Br・MtOH | 253) |
| | | p | Au | | 0.68 | 0.75 | 0.72 | |

参考文献番号は文献15)記載のもの。

表 1 - 1 つづき

| 半 導 体 | n/p | 金 属 | n | ϕ_B^{IV} | ϕ_B^{OV} | ϕ_B^{PE} | 備 考 (表面処理等) | 参考文献 |
|---------|----------------------------|----------------|-----------|---------------|-----------------------------------|-------------------|---|------|
| InP | n | Au | 1.3 | 0.43 | 0.49 | 0.52 | 真空へキ開 1% Br・MtOH (1% Br・MtOH): グリセリン=3:1 0.5% Br・MtOH 340°Cで反応し $\phi_B = 0.36$ eVに劣化 | 233) |
| | | | | 0.49 | 0.50 | | | 254) |
| | | | | 0.49 | 0.57 | | | 254) |
| | | | 0.97 | 0.43 | 0.53 | | | 255) |
| | | | 1.05 | 0.49 | | | | 226) |
| | | | 0.44 | 0.45 | 257) | | | |
| | | Ag | 1.07 | 0.42 | 0.47 | 0.57 | 254) | |
| | | | | 0.58 | 0.59 | | 256) | |
| | | Al | | | 0.54 | | 233) | |
| | | | 1.11 | 0.47 | 0.52 | 500°C熱処理でも反応少ない。 | 254) | |
| | Cu | | | 0.53 | | 255) | | |
| | | 1.00 | | 0.49 | | 256) | | |
| | Cr | | | 0.44 | | 254) | | |
| | | 1.6 | leaky | | | 255) | | |
| | In | | | 0.14 | | 80°Kで測定 | 256) | |
| | | 1.29 | ohmic | | | 183°Kで測定 | 254) | |
| | Ni | | | 0.34 | | 256) | | |
| | | 1.1 | leaky | | | 183°Kで測定 | 255) | |
| | Au-Ti Au/Ti Pt Sn | | | 0.34 | 0.41 | | 256) | |
| | | 1.07 | 0.51 | 0.53 | | Ti 1%, 2% Br・MtOH | 258) | |
| 0.86 | | 0.42 | | | 350°C熱処理で Auが InP中に侵入 | 255) | | |
| 1.00 | | 0.52 | 0.54 | | 172°Kで測定 | 256) | | |
| Sn | | | 0.26 | | | 256) | | |
| | 1.13 | | | | | | | |
| p | Au | | | 0.76 | | 233) | | |
| | | | | 0.82 | | 256) | | |
| | | | | 0.96 | | 256) | | |
| InAs | n | Au, Ag, Al | ohmic | | | | 256) | |
| | | | | | | | 233) | |
| GaSb | p | Au | | | 0.47 | | 233) | |
| | n | Au | | | 0.61 | 0.60 | 233) | |
| | | | | | 0.52 | Br・MtOH | 259) | |
| InSb | p | Au | ohmic | | | 0.52 | 同上 | 259) |
| | | | | | | | | 233) |
| InSb | n | Au, Ag | ohmic | | 0.17 | | 77°Kで測定 | 233) |
| | | | | | 0.18 | | 同上 | 233) |
| GaAsP | p | Au, Cu, Ag, In | ohmic | | | | 同上 | 233) |
| | | | | | | | 77°Kで測定, CP-4後 0.1% Br・MtOH | 260) |
| GaAsP | n | Au | 1.1~1.2 | | $E_g - 0.55$ eV | | P: 0~0.4の範囲, 硫酸: 過酸化水素: 水 = 3:1:100 | 261) |
| GaAlAs | n | Au | 1.05 | | | | Al: 0~0.83の範囲で ϕ_B 0.9→1.1eV | 262) |
| | | | | | | | 15% HClあるいは 0.5% Br・MtOH | |
| InGaAs | n | Au, In | 1.10~1.15 | | $\phi_B = 2/3 E_g$ | | Al: 0~0.4, 5% Br・MtOH | 263) |
| | | | | | | | | |
| InGaAs | n | Au | | | $\phi_B = 0.95 - 1.90x + 0.90x^2$ | | ほぼ陰イオン則に従う。 硫酸: 過酸化水素: 水 = 3:1:1 | 264) |
| InGaAsP | p | Au, Ag | | | | | 陰イオン則に従う | 266) |

1-2-3 III-V化合物へのオーミック電極

非整流性を得るには、障壁高さ ϕ_B の低減と半導体表面の不純物濃度 N の高濃度化が必要である。この2つを実現のために、実にさまざまな方法が試みられた。最も一般的に行われる方法は合金化法であって、幾種かの金属を被着し、熱処理により半導体と合金化させ、オーミックにする。表1-2は、種々のIII-V化合物への合金化オーミック電極を筆者がまとめたものである¹⁵⁾。

表からわかるように、ベース金属としてAu、Ag、In等を用い、高濃度層形成の為に不純物元素として、n型にはSi、Ge、Sn、Se、Teが、p型にはZn、Cd、Be、Mgを添加した系が多く用いられている。合金化に寄与する元素は、半導体構成元素を含めて4種以上にのぼる。したがって、反応はきわめて複雑となる。本研究では、この反応を解明し、合金化反応によるオーミック電極形成技術の指針を導出する。

4章では、n型GaAsのオーミック電極として最もひろく用いられているAu-Ge系電極の合金化反応を中心とした研究結果が示される。Au-Ge上にNi膜を被着したNi/Au-Ge電極が最も多く用いられている。この系の反応が詳細に述べられる。Au-Ge系として他の構造であるPt/Au-Ge電極の反応にも触れる。Au-Ge系電極の熱的安定性を調べ、電極構造の最適化を行う。さらに、接触比抵抗を低減するために行った高濃度ドーピングした n^+ -GaAs層の選択成長実験について述べる。n型不純物の高濃度ドーピング機構を知るために、分子線エピタキシャル法を用いたドーピング実験結果について述べる。

5章では、InPへのオーミック電極が取り扱われる。n型InPの障壁高さ ϕ_B は低いので、n型のオーミック電極形成は容易である。これに対し、p型InPに対する ϕ_B は大きいので、InPではp型オーミック電極技術の方が難しい。5章ではp型オーミック電極としてAu-Zn系電極の合金化反応と熱的安定性が述べられる。4章、5章の結果から、III-V化合物へのオーミック電極形成技術の指針が6章で検討される。

表 1 - 2 III-V化合物半導体への合金化オーミック電極

| 半導体 | n/p | 金 属 | 形 成 方 法 等 | 参 考 文 献 |
|------|-----|------------|---|----------------------------|
| AlAs | n+p | Au | 700℃熱処理 | 276) |
| | n | Au-Sb | Au (1% Sb) プローブを真空中でスパーク | 277) |
| | n | In | In 球ハンダ | 277) |
| | n | In-Te | 160℃熱処理 | 276) |
| AlP | n | Ag-Ga | 150℃熱処理 | 276) |
| | n | In | In球超音波ハンダ | 278) |
| GaAs | n+p | Ag-In | 25% In - 75% Ag 蒸着, 500℃ H ₂ 熱処理 | 279) |
| | n | Ag-In-Ge | 90% Ag - 5% In - 5% Geを基板加熱 180℃で蒸着, 600℃フォーミングガス Gaを加えて改良, As圧制御, 620℃ H ₂ | 280) 281) |
| | p | Ag-In-Zn | 80% Ag - 10% In - 10% Zn 蒸着, 600℃フォーミングガス Cu, Ti, Pt で表面を覆う。エージング後の劣化をEPMAで分析 | 280) 282) |
| | n | Ag-Sn | Ag (2% Sn) 蒸着, 550-650℃フォーミングガス30秒 Ag:Sn = 1:2 蒸着, H ₂ 熱処理 | 283) 284) |
| | p | Ag-Zn | 90% Ag - 10% Zn 蒸着, 450℃ H ₂ 10分 | 285) |
| | p | Au-Be | Au (1% Be) イオンクラスター蒸着 (基板温度 300℃) | 286) |
| | n | Au-Ge | Au (12% Ge) 蒸着, 450℃ N ₂ 2.5分急熱急冷 Au/Au-Ge/GaAs 蒸着 (基板 150℃), 450℃ 3分フォーミングガス | 287), 288) 289) |
| | n | Au-Ge-Ni | Au (12% Ge) 115mg + Ni 5mg 蒸着, 450-480℃ 45秒真空 480℃ 3分 H ₂ | 290) 284) 291) |
| | n | Au-Ge-Pt | Ni/Au-Ge/GaAs, 電極構造分析 (AES) Gaの outdiffusion Ni/Au-Ge/GaAs, 劣化解析 (EPMA) Ni 厚いと劣化 | 292) 292)~294) |
| | n | Au-Si | Pt/Au-Ge/GaAs, 500℃ 30秒 H ₂ , 劣化解析 | 295) |
| | n | Au-Sn | Au-Si 蒸着, 425℃ H ₂ | 276), 296) |
| | n | Au-SnNi-Au | Au (20% Sn) 蒸着, 450℃ 2分 H ₂ で合金化後 Ni メッキ 電気メッキ, 300℃で合金化 | 297) 298) |
| | n | Au-Te | Au (10% Te), レーザアニール | 276) |
| | p | Au-Zn | Au (2% Te) 蒸着, 500℃ Zn, Auの連続スパッタ, 500℃ N ₂ | 299) 300) |
| | n | In | In球, 300℃ H ₂ | 301) |
| | n | In-Al | In, Alの連続蒸着, 320℃フォーミングガス90秒 | 302), 303) |
| | n | In-Au | 90% In - 10% Au 蒸着, 550℃フォーミングガス30秒 In 蒸着後 Au 蒸着, フォーミングガス中で合金化 | 304) |
| | n | In-Ni | In 蒸着後 Ni 無電解メッキ, フォーミングガス中で合金化 | 304) |
| | p | In-Zn | In - Zn 球 高抵抗GaAsへのオーミック | 305) 306) |
| | n | Pd-Ge | Pd/Ge/GaAs, 500℃ 2時間シンター | 307) |
| | n | Sn-Ni | Sn 蒸着後 Ni メッキ, フォーミングガス中で合金化 | 304) |
| | n | Sn-Sb | Sn (4% Sb) 又は Sn, 300-350℃ 15-30秒 | 308) |
| | n | Ni-Ge | Ni (1000 Å) / Ge (1000 Å) / GaAs, 550℃フォーミングガス5分 58% Ni - 42% Ge 蒸着, 500℃ 数分 | 368) 369) |
| GaP | p | Ag-In-Zn | (80% Ag - 10% In - 10% Zn) 合金の蒸着, 650℃ Ar | 309) |
| | p | Al | Al 蒸着後熱処理 | 310) |
| | p | Au-Be | Au (1% Be) 蒸着 (基板 250℃), 420~570℃でシンター Au-Be 共晶 + 5% Ni Au (1% Be) イオンクラスター蒸着 (基板 400℃) | 311), 312) 313) 286) |
| | n | Au-Ge | Au (3% Ge) | 314) |
| | n | Au-Ni | Au-Ni (20:1) 蒸着, 550℃ 2分 H ₂ | 315) |
| | n | Au-Si | Au (2% Si) 蒸着, 600℃ 5分 不活性雰囲気 Au (2% Si) 蒸着, 500℃でシンター | 276), 296) 316) |
| | n | Au-Sn | Au (38% Sn), 700℃ 1~2秒フォーミングガス Au (2% Sn) | 317) 318) |
| | n | Au-Te | Au (10% Te), レーザアニール | 298) |
| | p | Au-Zn | Zn, Auの連続スパッタ, 500℃ N ₂ Au-Zn合金蒸着, 650℃ H ₂ or Ar | 299) 309), 319) |
| | n | In | 400℃ H ₂ | 309) |
| | n | In-Sn | In-Sn 球の合金化 | 305) |
| | n | Ni-Sn | Ni無電解メッキ後 Sn 蒸着, 325℃ H ₂ | 312) |
| | GaN | - | Au | Znドーパ高抵抗GaNへ蒸着 |
| n | | In | Inハンダ | 320), 321) |

参考文献番号は文献15)記載のもの。

表 1 - 2 つづき

| 半 導 体 | n / p | 金 属 | 形 成 方 法 等 | 文 献 |
|----------|-------|-------------|--|--|
| GaN | n | In-Al | In-Al 合金 | 276) |
| GaSb | n | Au-Sn | Au-Snバルスメッキ, 350°C 10秒 H ₂ | 322) |
| | n | Au-Te | Au (10% Te), レーザアニール | 298) |
| | n | In | In 蒸着, 400°C 5分 H ₂ | 323) |
| | p | In | In 合金化電極 | 324) |
| InAs | p | Al | 蒸 着 | 325) |
| | p | Au | Au 線の超音波ボンディング | 326) |
| | n | Sn-Te | Sn (1% Te) | 276) |
| InSb | n | Sn-Te | Sn (1% Te) | 276) |
| | InP | n・p | Au | Au 線, Pbメッキ Au 線を熱任着して合金化 |
| p | | Au-Cd | Au (2% Cd), 400-450°C フォーミングガス中でシンター | 328) |
| p | | Au-Cr | 蒸着, 420°C 2分で合金化 | 329), 330) |
| n | | Au-Ge-Ni | 蒸着, 500°C 3分 H ₂ | 331) |
| n | | Au-In-Ge | 蒸着, 合金化 | 332) |
| n | | Au-Sn | 蒸着, 430°C 2分 フォーミングガス Au/Sn/Au 蒸着, 熱処理なしでオーミック, ρ_c 最少は 400-420°C 3分 フォーミングガス | 329), 330) 333) |
| | | | Sn, Au の連続蒸着, 390°C 30秒 フォーミングガス | 334) |
| | | | X線回折, AES, RBS で構造分析 | |
| p | | Au-Be | Au (1% Be), Au の連続蒸着, 380-420°C 3分 フォーミングガス | 333) |
| InP | | p | Au-Zn | Au (2% Zn), 400-450°C フォーミングガス Au-Zn 合金, 500°C 5分 真空熱処理 |
| | | | Au/Zn/Au 電気メッキ, 475°C シンター | 336), 337) |
| | p | In | 300-600°C で合金化 オーミックにならない | 276) 328) |
| | n | In-Ga | In-Ga ハンダ | 254) |
| | n | In-Sn | In/Sn 蒸着 | 338) |
| | p | In-Zn | In (5% Zn), 400-450°C フォーミングガス中でシンター | 328) |
| | | | In-Zn, 500°C で合金化 | 339) |
| GaAlP | n | Sn | | 276) |
| GaAlAs | n | Au-Ge-Ni | Au-Ge-Ni 蒸着 (基板 250°C), 490°-540°C フォーミングガス | 340) |
| | n | Au-Sn | Au-Sn 蒸着, 500°C で合金化後 Au 蒸着 | 341) |
| | p | Au-Zn | Au-Zn 蒸着 (基板 250°C), 500°C フォーミングガス | 340), 341) |
| | p | Al | Al 蒸着 (基板 250°C), 500°C フォーミングガス | 340) |
| | n | Au-Sn-Al | Au/Sn/Al/GaAlAs 蒸着, 420°C 10分 フォーミングガス | 342) |
| | n | Au-Sn-Au-Al | Au/Sn/Au/Al/GaAlAs 蒸着, 420°C 10分 フォーミングガス | 343) |
| GaAsP | n | Ni-In | Ni-In 合金蒸着, 500°C 非酸化性雰囲気 | 344) |
| | n | Au-Ge-Ni | Au-Ge-Ni 蒸着 (基板 250°C), 530-580°C フォーミングガス | 340) |
| | n | Au-Sn | Au-Sn 蒸着, 450°C で合金化 | 276) |
| | p | Au-Zn | Au-Zn 蒸着 (基板 250°C), 400-500°C フォーミングガス | 340) |
| | p | Al | Al 蒸着 (基板 250°C), 500°C フォーミングガス | 340) |
| GaAsSb | n | In-Te | 450°C H ₂ | 345) |
| | p | Au-Cr | Cr, Au の連続蒸着 | 346) |
| GaInAs | n | In | In ハンダ | 347) |
| GaInSb | n | In-Te | In (1% Te) 球のハンダ | 348) |
| | n | In-Te | In (1wt% Te) 蒸着後合金化 | 349) |
| InAsP | n | In | In ハンダ | 350) |
| InAsSb | n | In-Te | | 277) |
| InGaAs | n | In | In 球, 440°C N ₂ In 膜, 450°C H ₂ | 351) 352) |
| | n | Sn | | 276) |
| | p | Ni-Au | メッキ | 353) |
| AlGaAsSb | n | Au-Ge | Au/Pt/88% Au-12% Ge, 275°C 2分, Sb の outdiffusion 大きくオーミックにならない。 | 354) |
| | | Ag-Sn-Ni | Sn, Ag, Ni 連続蒸着, 400°C-425°C | 354) |
| InGaAsP | n | Au-Sn | Au/Sn/Au 蒸着, 熱処理なしでオーミック | 333) |
| | p | Au-Be | Au (1% Be), Au の連続蒸着, 380-420°C 3分 フォーミングガス | 333) |
| | p | Au-Zn | 84% Au-16% Zn バルスメッキ, 450°C で合金化 | 355) |
| | n | Au-Ge | 88% Au-12% Ge, 425-510°C 20秒 H ₂ | 229) |

1章3節 本研究に用いた分析方法

本研究は、Ⅲ-V化合物と金属の合金化反応の解明を主要なテーマとしている。本研究の内容に入る前に、この節では、本研究で用いた主要な分析方法について説明を与える。合金化層中の元素の3次元分布分析としては、斜め研磨面上のEPMA (Electron Probe Micro-Analysis) とマイクロプローブオージェ分析を用いた。反応生成物の同定および配向関係は、X線回析法、電子線回析法(反射および透過)、X線光電子分光法を用いた。最後の方法は、Ⅲ-V化合物表面への酸素吸着の実験に主に用いた。

1-3-1 マイクロプローブオージェ分析

試料に $1\mu\text{m}$ 以下に絞った電子ビームを照射して内殻電子を励起すると外殻電子が内殻軌道に落ち込む。この時、輻射を伴う場合と伴わない場合があり、前者の輻射を分光するのがEPMAであり、後者の無輻射下に放出されるオージェ電子を分光するのが、マイクロプローブオージェ分析($\mu\text{-AES}$)である。EPMAで検出するX線は、入射電子の侵入深さ($\sim 1\mu\text{m}$)から放出される為、表面敏感ではない。AESでは、エネルギーを損失しない電子のみを検出する関係上、きわめて表面敏感となる($0.5\sim 2\text{nm}$)。したがって $\mu\text{-AES}$ を用いれば、2次元的な元素分布が得られる。イオンスパッタリングによって表面から少しずつエッチングしながら、そのつど、 $\mu\text{-AES}$ 分析を行えば、3次元的な情報が得られることになる。しかし、この方法は、情報を得るまで膨大な時間を要する他に、次のような欠点があるため、合金層の分析には適切でない。すなわち、スパッタリングは、元素選択性があるため、表面組成が実際とは異なってしまい、しかも通常用いる不活性ガス(例えばAr)では、スパッタとともに表面の凸凹が激しくなること、および、電子ビーム照射による増殖スパッタリングにより表面が不均一化する欠点である。深さ分解能1つをとっても、これらの欠点によってスパッタリング時間とともに低下してくる。実験的には、深さ分解能 Δz は、スパッタリング深さ z に比例し、最適な条件で行っても $\Delta z/z$ は数%程度である²⁵⁾。

試料を斜め研磨すると、深さ方向の構造が斜め研磨表面上に現れる。この表面上を2次元分析すれば、3次元的な情報が得られる。この方法を初めにEPMAに適用した²⁶⁾。次いで、表面敏感な $\mu\text{-AES}$ に適用し²⁷⁾、大きな成果を得た。

斜め研磨は、アクリル板上で、ダイヤモンドペースト(Structure Science社製、粒径 $0.25\mu\text{m}$)を用いて行った。試料は、微小角度($0.25^\circ\sim 2^\circ$)で研磨できる治具に固定した。仕上がった研磨表面は、ノマルスキー干渉顕微鏡で観察してほとんど研磨キズの見えない程度になる。研磨後の化学エッチングは行っていない。研磨角度は、偏光干渉顕微鏡で観察される干渉縞から $\pm 0.005^\circ$ 以内の精度で求めるこ

とができる。研磨した試料を十分に有機洗浄した後、直ちに分析を行った。

μ -AES分析には、ANELVA製EMAS-IIを用いた。試料表面の汚染層を1KV加速のArイオンスパッタで除去した後、 $0.5\mu\text{m}\phi$ 以下に絞った電子ビームを研磨表面の深さ方向に掃引することによって分析した。電子放出源は高輝度LaB₆を用い、試料照射電流は10~100nAである。分析時の真空度は $2\times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下に保った。放出されたオージェ電子は、シリンドリカル・ミラー型分析器(CMA)で分析し、電子増倍管で増巾した後、ロックインアンプで微分波形として検出した。

斜め研磨法で得られる深さ分析能を見積もろう²⁸⁾。この方法の分解能は、オージェ電子脱出深さ、入射電子ビーム径、研磨による表面荒れによって記述できる。図1-4に示す様な界面巾 a を持って分布する元素構造を斜め研磨した試料表面の掃引位置 x_0 におけるオージェ電子強度は次式で見積もることができる。

$$I(x_0) = 1 / ((2\pi)^{1/2} \cdot \sigma \cdot L) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} f(x, z) \exp[-(x-x_0)^2 / 2\sigma^2] \cdot \exp(-z/L) dx dz \dots (1-5)$$

ただし、 σ は、電子ビーム形状がガウス分布であるとした時の標準分散値であり、 L は測定元素のオージェ電子の脱出深さ、 z は研磨した表面からの深さである。 $f(x, z)$ は測定元素の分布関数で、次式のように表されると考える。

$$f(x, z) = 1 \quad (x > 0, z < x \tan \theta) \dots (1-6a)$$

$$f(x, z) = \exp[-(z - x \tan \theta)^2 / a^2] \quad (z > x \tan \theta) \dots (1-6b)$$

界面巾 W として分布関数 $f(x, z)$ が0.1, 0.9になるときの幅として定義すると、 W は、ほぼ $1.2a$ となる。一方オージェ電子強度 I の10%-90%に対応した界面幅 W_m は(1-5)から次のように近似できる。

$$W_m \simeq [W^2 + (2.2L)^2 + (2.57\sigma \tan \theta)^2]^{1/2} \dots (1-7)$$

第2項、第3項は各々、オージェ電子脱出深さによる広がりが入射電子ビームによる広がりの効果に対応する。

研磨による表面荒れが深さ δ に達している場合には(1-7)は次のように書きあらわされる。

$$W_m \simeq [W^2 + (2.2L)^2 + (2.57\sigma \tan \theta)^2 + \delta^2]^{1/2} \dots (1-8)$$

図1-5は、液相成長法で作製したInGaAsP/InPのP_{Lvv}オージェピークから求めた界面幅を研磨角度を変えて測定した結果である。測定値(実験)は(1-8)式の第3項の影響で角度とともに増大している。これを一定に補正するには、点線のように $\sigma = 230\text{nm}$ (電子ビームの半値巾として $0.54\mu\text{m}$)とすればよい。

もし試料界面が理想的にシャープであるとすると($W=0$)、図1-5から、表面荒れ

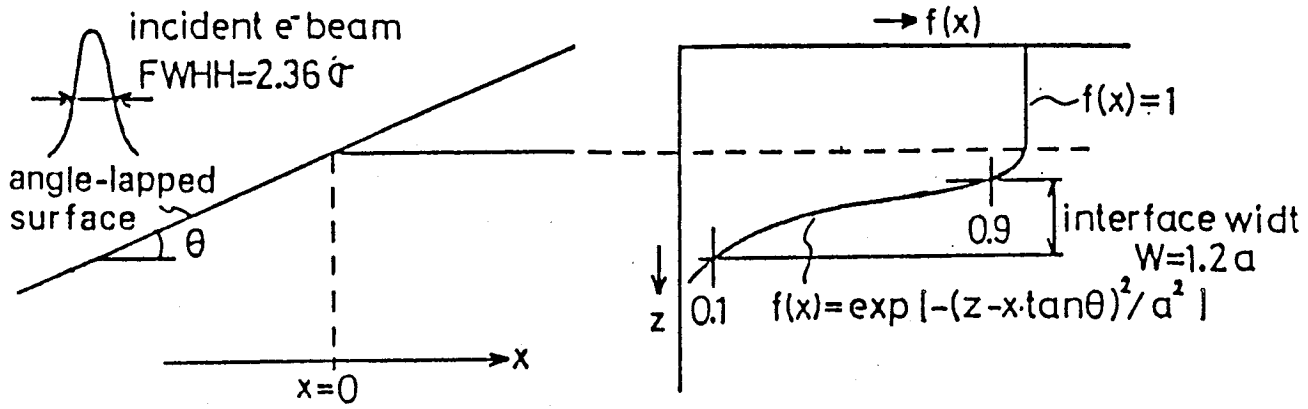


図1-4 斜め研磨法を用いたマイクロプローブAESによる深さ方向分析の原理

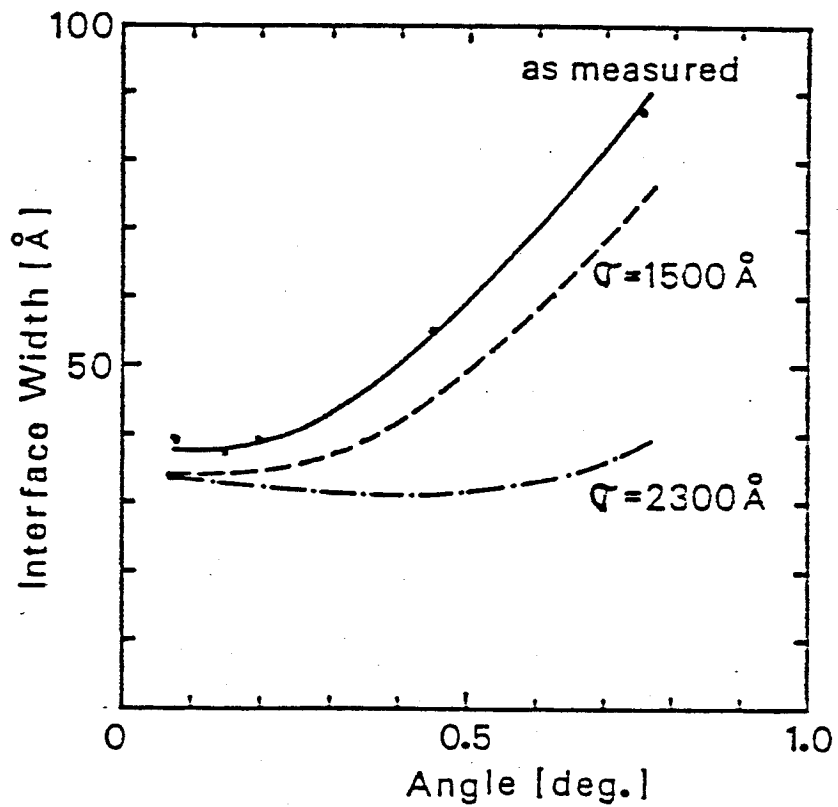


図1-5 μ -AESにより求めた液相成長InGaAsP/InP界面幅の斜め研磨角度依存性

δ は30Å程度となる。したがって、斜め研磨界面上の μ -AESにより、研磨角度を0.3°以下に選べば、約30Åの深さ分解能で、元素分布の測定が可能と云うことができる。本研究では、100Å程度の分解能があれば充分であるので、研磨角度として1°以下であれば目的が達成される。

n型GaAs(100)上に、0.14 μ mのAu-Ge(Ge組成27at.%)と0.12 μ mのNiを積層し、斜め研磨法とArスパッタ法の両方でオージェ測定をした(図1-6)²⁷⁾。電子ビーム径は0.5 μ m、加速10kV、試料電流0.1 μ Aであり、Arスパッタ時のAr圧は 4×10^{-4} Pa、Ar加速電圧は3kVである。

斜め研磨界面上の電子ビーム走査位置は図1-6(a)の中央部である。As_{LMM}、Ge_{LMM}、Ga_{LMM}、Au_{MNN}、Ni_{LMM}の各信号強度プロファイルは2次電子像上に重ねて記録してある。画面の右側は、研磨面のダレを防ぐためにコートしたCr膜表面で、左側は研磨されたGaAs表面である。NiとAu-Geの2層構造が明瞭に検出されている。スパッタ法で得られた分布図1-6(b)と比較すると、Geの分布位置が異なっている。すなわち、斜め研磨法でのGeの分布は、Auの分布と同一であるのに対し、スパッタ法でのGeの分布はNi側に移動している。この移動はスパッタ法での試料温度の上昇(電子ビームとArビームの長時間局所的照射が原因)によるものだと考えられる。これに対し、斜め研磨法ではビーム照射時間がきわめて短いため試料の昇温がない。

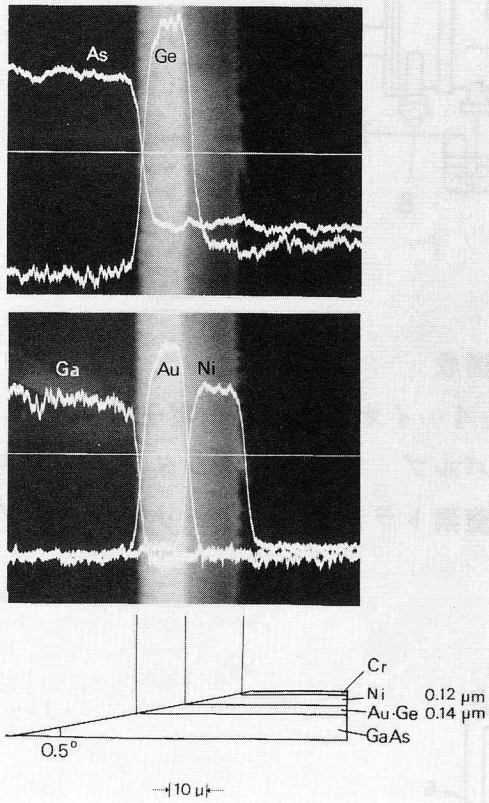
本研究で用いた斜め研磨面上の μ -AESは、従来のスパッタ法に較べ、(1)深さ分解能に優れている (2)測定時間が短い (3)試料の変質が少ない という利点を持っており、合金化層の分析に有力な手段である。

1-3-2 X線・電子線回析

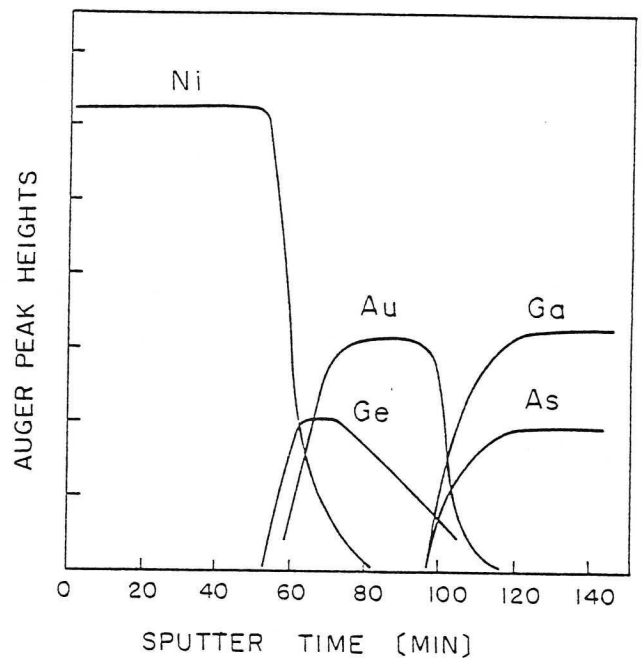
合金化層の反応生成物を同定するために、X線回析、電子線回析を行った。X線回析は通常のディフラクトメータを用いた。この方法では、基板を薄片化することなしに測定できる利点があるが、反応物が強く配向している場合には、回析ピークの数少なく同定が困難となる。電子線回析では、反射モードの測定には日本電子製JEM-7(最大加速100KeV)を、透過モードの測定には、日立製H-700(最大加速200KV)を用いた。透過用試料は、先ず15 μ mまで研磨により薄くし、次いで化学エッチングで3 μ mの厚さにし、最終的にArイオンスパッタリングで0.2 μ m程度まで薄片化した。

1-3-3 X線光電子分光、真空紫外光電子分光

本研究では、光電子分光を2章のNi/GaAs反応および7章の清浄表面への酸素吸着の研究に用いた。X線光電子分光(X-ray photoelectron Spectroscopy: XPS)はAlK α もしくはMgK α 線を固体表面に照射した時に放出される内殻電子を分析するもので、AESと同等の表面感性をもつと同時に、一電



(a)



(b)

図1-6 n-GaAs (100) 上に被着したNi/Au-Ge膜のAES分析結果
 (a) 斜め研磨法、(b) アルゴンスパッタ法。

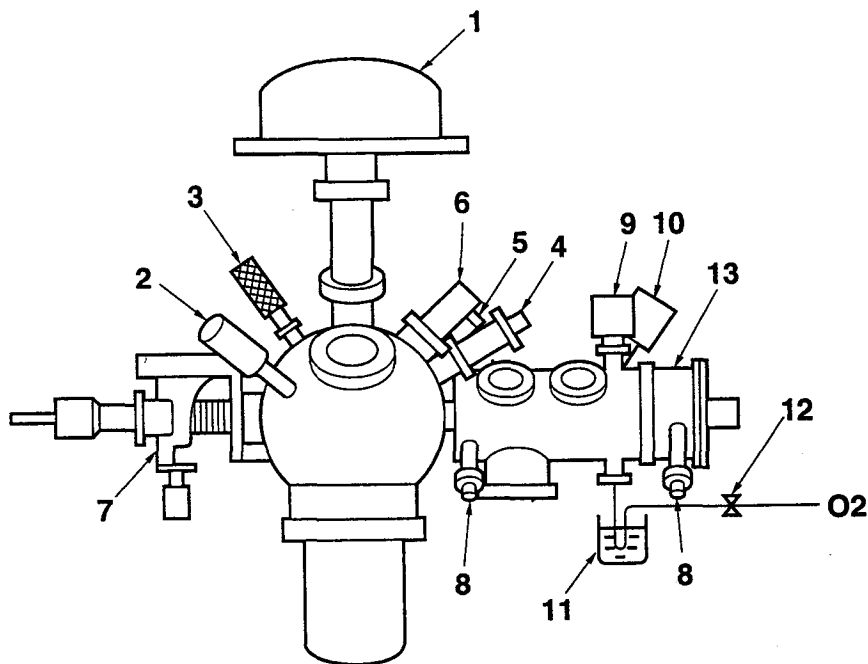


図1-7 光電子分光装置の構成

- 1…半球型分析器 2…X線源 3…真空紫外光源 4…イオン銃 5…電子銃
 6…質量分析器 7…マニピレータ 8…ゲートバルブ 9…キャパシタンスマノメータ
 10…トリガードペニングゲージ 11…液体窒素トラップ 12…リークバルブ
 13…荒引き室

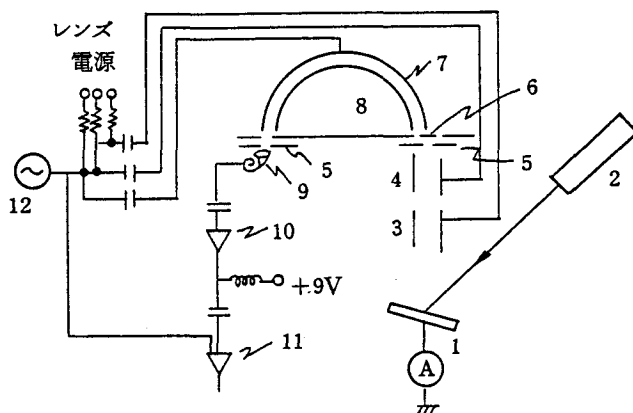


図1-8 AES/ELS測定系の構成

- 1…試料 2…電子銃 3, 4…アインツェルレンズ 5…スリット 6…阻止電極
 7…外球 8…内球 9…チャンネルトロン 10…プリアンプ 11…ロックインアンプ
 12…ジェネレータ

子過程であるため価電子状態の影響による内殻束縛エネルギーの化学シフトが解析しやすいという特徴がある。このため、酸化現象のような価電子状態が大きく変化する現象を調べるのに適している。照射光としてさらに長波長のものを用いると、バンド構造を直接観測できる。これが真空紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) である。本研究では主に吸着酸素の状態を調べるためにこれらの方法を用いた。

測定には、VG社製 ESCA LAB 5 に手を加えた物を用いた。図 1-7 は装置の概要である。到達真空度は、 6×10^{-8} Pa で、X線源は Mg K α および Al K α 、UV 源は He I の共鳴線 (22.4 eV)、イオンガンは差動排気型 最大加速 1.5 KV で Ar ガスを導入する。最大加速 3 KV の電子銃は、AES および電子損失分光 (Electron Loss Spectroscopy: ELS) 用に取り付けた。この他、試料表面からの脱離ガス分析用に四重極質量分析器 (Quadrupole Mass Analyzer: Q-Mass)、表面構造分析用に加速 15 KV の反射電子回折装置 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) を取り付けた。予備室も同一到達真空度に達しており、ここでは、金属の蒸着および酸素の吸着が可能となっている。酸素分子の解離を防ぐため、真空計としては BA ゲージを用いず、トリングード・ペニング・ゲージおよびキャパシタンス・マノメータを用いた。測定室、予備室共に 600°C 迄の試料加熱が可能である。

放出電子のエネルギー分析は、同心半球型分光器で行われる。XPS, UPS は、チャンネル出力をパルスカウントし、ミニコンピュータで処理される。AES, ELS は自作の簡単な構成 (図 1-8) で同じ半球の外球に変調電圧を印加し、ロックインアンプで 1 次微分ピーク、2 次微分ピークとして記録した。微少信号の場合には、Nicolet 製 1070 シグナル・アベレージャーで積算し、SN 比を改善した。

測定で特に注意したのはカーボン (C) の付着である。 7×10^{-9} Pa という超高真空度でも、12 時間放置で 0.2 単原子層の C 付着が認められた。この原因は装置排気に用いている拡散ポンプの油と考えられた。この油 (サンドバック 5) の蒸気圧はきわめて低いが、一度容器内に付着すると、壁からの脱離による油分子が残留ガス成分中に多く含まれることが十分に考えられる。そこで、180°C 16 時間ベーク後、3 時間ゆっくりと冷やし、装置が 70°C 程度のうち、トラップに液体窒素を入れ、あとは、液体窒素をかかさないようにした。この結果、12 時間放置でも C は全く付着しなくなった (AES 検出限界 ~ 0.004 原子層以下)。

1章の文献

- 1) 例えば "Thin Films-Interdiffusion and Reactions," Edited by J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer (John Wiley & Sons, New York, 1978).
- 2) 小川正毅 河村信雄 電子通信学会誌 第56巻 p. 657 (1973) .
- 3) 例えば L. Lindau and W. E. Spicer, in "Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications," vol.4 (Edited by C. R. Brundle and A. D. Baker, Academic Press, London, 1981) p.198.
- 4) S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, Phys. Rev. Lett. 22, 1433 (1969).
- 5) J. Bardeen, Phys. Rev. 71, 717 (1947).
- 6) V. Heine, Phys. Rev. A138, 1689 (1965).
- 7) J. C. Phillips, Phys. Rev. B1, 593 (1970).
- 8) P. W. Anderson, in "Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms," Part A, Nato Advanced Study Institute Series (Plenum Press, New York, 1974) p. 1. ; J. C. Inkson, Surface Sci. 28, 69 (1972).
- 9) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. 31, 611 (1977).
- 10) K. Okuno, T. Itoh, M. Iwami and A. Hiraki, Solid State Commun. 34, 493 (1980).
- 11) A. Hiraki, Surface Science Reports 3, 357 (1984).
- 12) W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1422 (1979).
- 13) W. E. Spicer, I. Lindau, P. R. Skeath, C. Y. Su and P. W. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420 (1980).
- 14) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 52, 465 (1984).
- 15) 「最新化合物半導体ハンドブック」 生駒俊明監修 サイエンスフォーラム社 (1982)、第3章 第1節.
- 16) I. Shiota et al, J. Electrochem. Soc. 120, 408 (1973).
- 17) C. C. Chang et al, J. Vac. Sci. Technol. 14, 943 (1977).
- 18) B. R. Pruniaux et al, J. Appl. Phys. 43, 1980 (1972).
- 19) A. C. Adams et al, J. Electrochem. Soc. 120, 408 (1973).
- 20) D. T. Clark et al, Thin Solid Films 70, 261 (1980).
- 21) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, Proc. 3rd Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 9, p.268 (1971).

- 22) C. R. Crowell et al, J. Appl. Phys. 36, 3843 (1965).
- 23) S. P. Murarka, Solid-State Electron. 17, 985 (1974).
- 24) R. C. Blanchet et al, "Gallium Arsenide and Related Compounds 1980," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 56, P. 613 (1981).
- 25) R. E. Honig, Thin Solid Films 31, 89 (1976).
- 26) K. Ohata and M. Ogawa, "12th Annual Proc. Reliability Physics 1974," p.178 (1974).
- 27) M. Ogawa, J. Appl. Phys. 51, 406 (1980).
- 28) 鳥飼俊敬 小川正毅、真空 23、557 (1980) .

2章 GaAsへのショットキ電極の研究

2章1節 2章の概要

GaAsへのショットキ電極としては、実用的な価値は移動度の大きなn型GaAsへのショットキ電極が高く、したがって多くの研究がn型GaAsに対して行われてきた。これは、1章の表1-1からもあきらかである。

n型GaAsへのショットキ電極の研究は、当初マイクロ波ダイオード¹⁾の研究と結びついて進められ、その後、ショットキ障壁ゲート型電界効果トランジスタ(MESFET)²⁾の研究が盛んになるにつれ活発化した。GaAsMESFETは、マイクロ波増幅用トランジスタとして、現在主要な地位を占めている。また、これを集積化したICの開発が、超高速デジタル応用を目的として進められている。変調ドーピングを応用した変調ドープトランジスタ(HEMT³⁾)もゲート構造にショットキ電極を用いており、GaAsを用いた超高速デバイスでは、ショットキ電極技術が最も重要な技術の1つとなっていると云っても過言ではない。

ショットキ電極金属としては、当初、蒸着の容易なAu等が用いられたが、加工容易性、特性の再現性、耐熱性の点からAlが多く用いられるようになった。近年のGaAs ICでは、イオン注入後のアニール工程に耐えるショットキ電極金属として、さらに耐熱性の高いWSi⁴⁾が検討されている。本章では、はじめにPtをとりあげる。Ptは、GaAsと固相反応性が高く、熱処理によりGaAsと金属間化合物を形成する。この特徴はSiにおけるシリサイドに似ている⁵⁾。この研究は、GaAsにおける電極反応研究として先駆的なものであった。Siにおけるシリサイドの重要性から考えると、今後、Pt/GaAsのような固相反応系が応用上重要になる可能性がある。2章2節では、Pt/GaAsショットキの電極特性と固相反応について述べ、その応用について触れる。

Pt/GaAsの反応の研究の中で、Pt中に微量のNiを添加すると固相反応が促進される現象を見い出した。NiはGaAs電極反応において特別な役割をはたしている。これは4章のオーミック電極の研究でも明らかになっている。2章3節に示すNi/GaAs電極反応の研究は、NiのGaAs電極反応におけるこの特別な役割を理解するために行ったものである。2章4節では、現在最も一般的に用いられているAl/GaAsについて、その特徴を整理し、筆者らが開発した自己整合型電極形成法⁶⁾およびそのMESFET, HEMTへの応用について述べる。GaAsMESFETがマイクロ波用トランジスタとして実用化され、その地位を確立したのには、この自己整合型電極形成法の成功によるところが大きい⁷⁾。2章5節では、本章で行った研究によって得られた結果のまとめを与える。

2章1節の文献

- 1) D. Kahng, Bell Syst. Tech. J., 43, 215(1964).
- 2) C.A. Mead, Proc. IEEE 54, 307(1966).
- 3) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu, Jpn. J. Appl. Phys. 19, L225 (1980).
- 4) T. Ohnishi, N. Yokoyama, H. Onodera, S. Suzuki and A. Shibatomi, Appl. Phys. Lett. 43, 600(1983).
- 5) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and A. Asanabe, "Proc. 3rd Int. Sympo. on GaAs and Related Compounds", Inst. Phys. Conf. Ser. No.9(1971), p. 268.
- 6) M. Ogawa and M. Ishikawa, US Patent, 3,994,758(1976).
- 7) M. Ogawa, K. Ohata, F. Furutuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques MTT-24, 300(1976).

2-2-1 序

半導体表面への金属膜被着により形成するショットキ電極は、pn接合電極と較べ、少数キャリアの注入がなく高速応答する、製造プロセスが容易という利点を持つ一方、熱的・機械的安定度に欠ける、という問題をかかえている。Siでは、遷移金属との固相反応によって形成されるシリサイド電極が知られており、上記の欠点が回避されている。Kawamura¹⁾は、PtSiをゲートとしたSi MESFET IC (ESBIC)を開発している。

筆者らは、GaAsでもシリサイドと同様な電極が存在すれば、ESBICを凌ぐ超高速MESFET ICが実現できるのではないかと考え、固相反応型のショットキ電極の研究を行った。その結果、Ptに微量のNiを添加した金属膜が、低温でGaAsと均一な固相反応を呈し、良好なショットキ電極特性を示すことを見出した。^{2, 3)}

Niを添加しないPtのみの場合にも、GaAsと固相反応を起こすが、GaAsとの反応の再現性が悪く、これに対し、Pt中に1~5重量%のNiを添加するとPtとGaAsの固相反応が促進され、得られた電気的特性も非常によい。本節で述べた結果は、Niを微量添加したPtとGaAsのショットキ電極と電極反応であるが、Niは微量であるので、本質的にはPt/GaAsと同一である。Niのはたす役割は次節でくわしく説明する。

2-2-2 実験

実験に用いたウェハは、 n^+ GaAs (100) 基板 ($n \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 上に、クロライド法で $5 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度のn型GaAsを気相成長させたものである。あらかじめ裏面にAu-Ge (Ge 12重量%)によりオーミック電極を形成し、さらにAuメッキをほどこしておく。ショットキ電極材料であるPt-Ni合金はアルゴン雰囲気中で高周波加熱して一様な合金とした後、電子ビーム蒸着の蒸着源とした。Pt-Ni蒸着前のGaAs表面は、硫酸15:過酸化水素1:水9 (体積比)で6°Cで30秒間エッチングし、フッ酸に3分間浸した後、水洗、チッ素ガスブローを行った。蒸着は、イオンポンプ排気下で $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下の真空度で行い、メタルマスクを用いて直径500 μm 、厚さ0.2 μm のPt-Ni電極を形成した。蒸着後の熱処理は水素雰囲気中で150°Cから3分間で所定の温度に到達させ、直ちに150°Cのゾーンに引き下げる方法で行った。

Pt-Ni合金は、組織の全域で固溶体をつくる⁴⁾。蒸着温度でのPtとNiの蒸着圧は約3桁異なるため、ソース成分比と蒸着膜成分比は異なってしまふ。例えば、Ni 5重量%のPt-Niの融点(1750°C)での蒸気圧は、Ptが $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、N

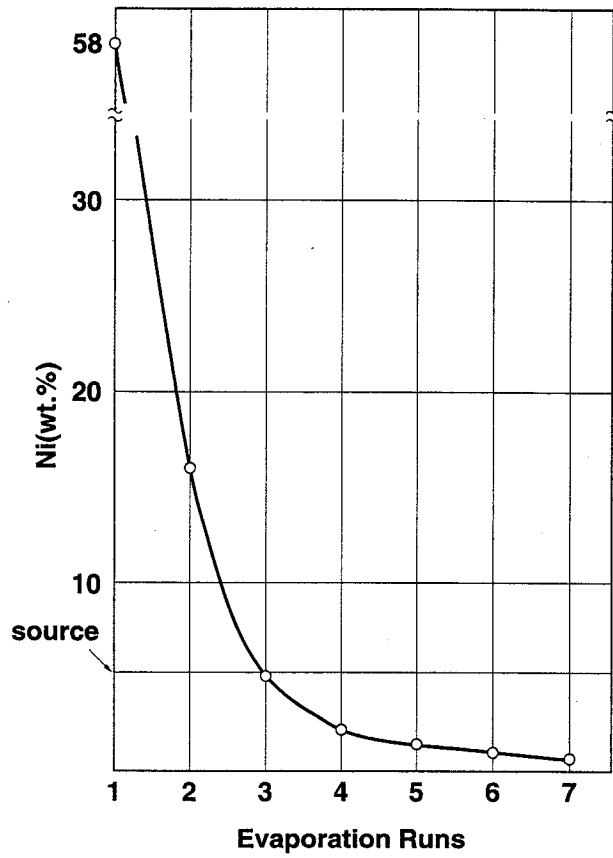


図2-2-1 被着Pt-Ni膜中のNi組成の蒸着回数による変化

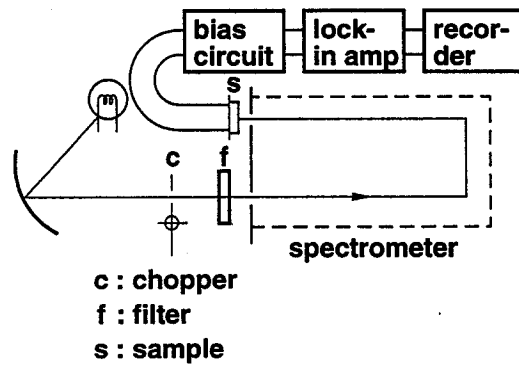


図2-2-2 光応答電流測定系の構成

i は 1×10^{-1} Torr である。Ni 5.64 重量%で 10 g の Pt-Ni を電子ビーム蒸着した場合 (1 回 $0.2 \mu\text{m}$ の厚さ) の蒸着膜中の Ni 量を図 2-2-1 に示す。一回の蒸着でソースの重量は 0.4 g 減少する。なお、蒸着膜中の Ni の定量は原子吸光法で行った。

膜中の Ni 組成が 30 重量%を越すものでは、 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の熱処理でショットキ特性の劣化 (n 因子の増大、耐圧の低下) を生じた。この特性は、Ni のショットキ特性とよく似ており、このように Ni を多量に含む電極は、Ni ショットキ的になるのだと思われる。一方、Ni が 1 重量%以下では、GaAs との合金化の進行が遅く、また進行度の再現性も悪かった。Ni 組成が 1~5 重量%では、GaAs との合金化速度、合金層の厚さが一定で、ショットキ特性も再現性のよいものが得られた。この組成のもの熱処理後の電極面は、 550°C まで変化は認められなかった。しかし、 550°C 以上では金属光沢が失われ、顕微鏡で観察すると、細かいヒビが認められ黄褐色に変化していた。以下の実験結果は、すべて蒸着膜組織が Ni 1~5 重量%のものに関する。

熱処理によるショットキ特性の変化は、作製したダイオードの順方向電流・電圧特性、容量・電圧特性、光応答電流測定から評価した。光応答電流測定は図 2-2-2 のような構成で行った。入射光のチョップは 300 Hz、分光器は Spex 1702、フィルターは Corning Glass CS7-56、ロックインアンプは PRC model HR-8 を用いた。入射光の強度特性は Bi-Ag の熱電対 (Eppley Thermopiles 4) を使い、光電流を入射 photon 数に対し規格化した。光を電極面から照射するため、Pt-Ni 膜の膜厚を 300 Å とした。熱処理後の GaAs と Pt-Ni の合金層厚さは、角度 1° で試料を斜め研磨し、光学顕微鏡で測定した。GaAs との固相反応により生成した反応生成物は、CuK α 線を Ni フィルターをとうし、金属側から照射し、回析角から同定した。合金化した結果、合金層は GaAs 中にくい込む。このくい込みの深さは、前述の斜め研磨で求められるが、用いた n 型 GaAs 層のキャリア濃度分布の変化からも測定できる。キャリア濃度分布の変化は、接合深さの変化と対応するからである。熱処理によるくい込み深さ (接合深さ) は、斜め研磨法と C-V 測定によるキャリア濃度分布変化の両者の測定法により決定した。

2-2-3 Pt/GaAs 反応

図 2-2-3 は、 $0.2 \mu\text{m}$ の Pt-Ni 膜を GaAs (100) 上に被着したものを、 460°C で熱処理後 (熱処理方法は、2-2-2 に述べた)、角度 1° でアルミ箔上でダイヤモンドペーストを用い角度研磨したものの表面写真である。図中 Cr は、熱処理後被着したもので、GaAs の表面を明確にするために被着した。SiO₂ は 2 極スパッタで形成したもので、この厚さ ($1.2 \mu\text{m}$) を尺度に合金層の厚さ、くい込み深さ (接合深さ) を決定した。SiO₂ 上の金属膜は Cr であり、SiO₂ の厚さ ($1.2 \mu\text{m}$) を明確

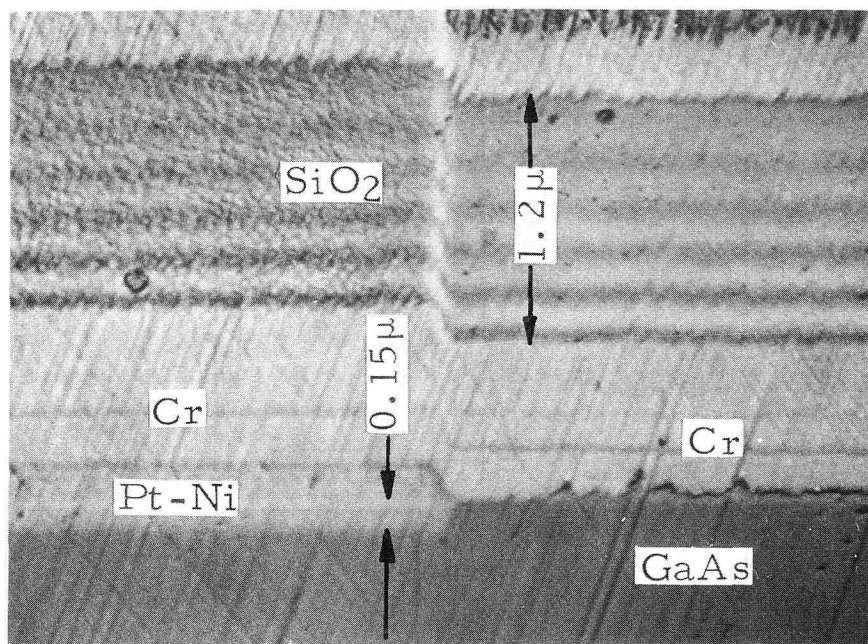


図2-2-3 460°Cで熱処理したPt-Ni (0.2 μm) / GaAs 界面。
斜め研磨角度は1度。

にするために被着している。SiO₂が縞状になっているのは、光の干渉のためである。

写真から、0.2 μmのPt-Niは460°Cの熱処理によりGaAsと反応して0.3 μmの厚さの合金層を形成し、しかもGaAs中に0.15 μmくい込んでいることがわかる。合金層とGaAsの接合界面は、平坦である。

接合深さを非破壊的に調べるため、30 μmゲート長のMESFETを作製し、そのゲートショットキ電極のC-V測定を行った。用いたウェハは、Crドープ半絶縁性GaAs (100) 基板に、n型 $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ0.6 μmのGaAsを成長させたものである。Pt-Ni膜の膜厚は0.2 μmである。C-V測定から求めたショットキ接合面からのキャリア分布を図2-2-4に示す。熱処理を行っていない試料では、約0.5 μmからキャリア濃度は急激に減少する。この減少領域は、n-GaAsとCrドープ半絶縁性基板との境界領域に対応する。460°Cの熱処理では、キャリア分布は、正確に表面方向へ0.15 μm平行移動している。すなわち、ショットキ接合面と半絶縁性基板境界の間の距離が0.6 μmから0.45 μmに0.15 μmだけ減少したことを示している。460°Cという低温の熱処理でn-GaAs / CrドープGaAs界面が変化するとは考えられないので、上の結果は、熱処理によってPt-Ni膜とn-GaAsが反応し、合金層がGaAs中に深さ0.15 μmくい込んだため生じたものと解釈される。この値は、先に示した斜め研磨の結果と一致している。このように、キャリア分布の変化を測定することにより、非破壊的に接合深さ(くい込み深さ)を求めることが可能

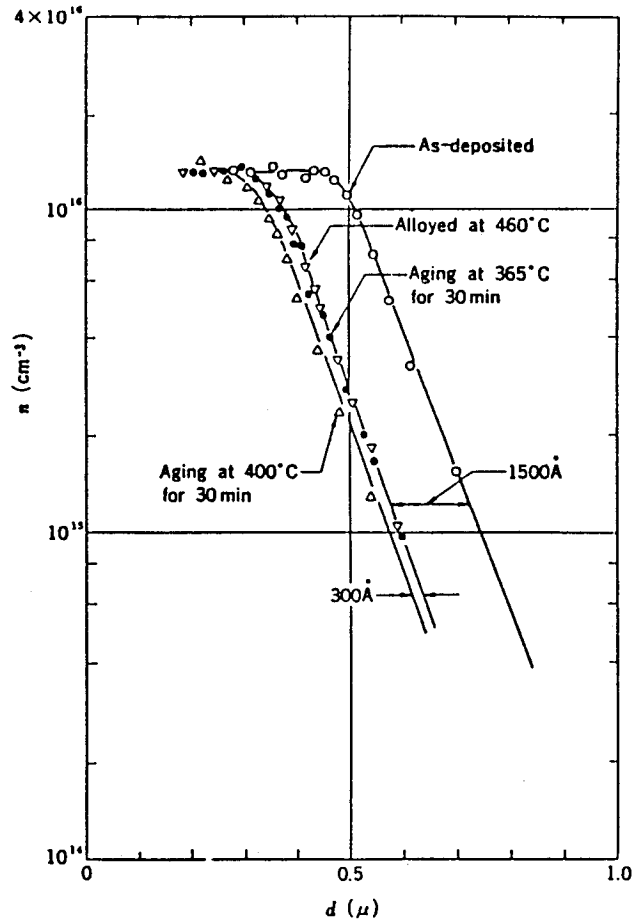


図 2 - 2 - 4 CV法から求めたキャリア分布の熱処理による変化。

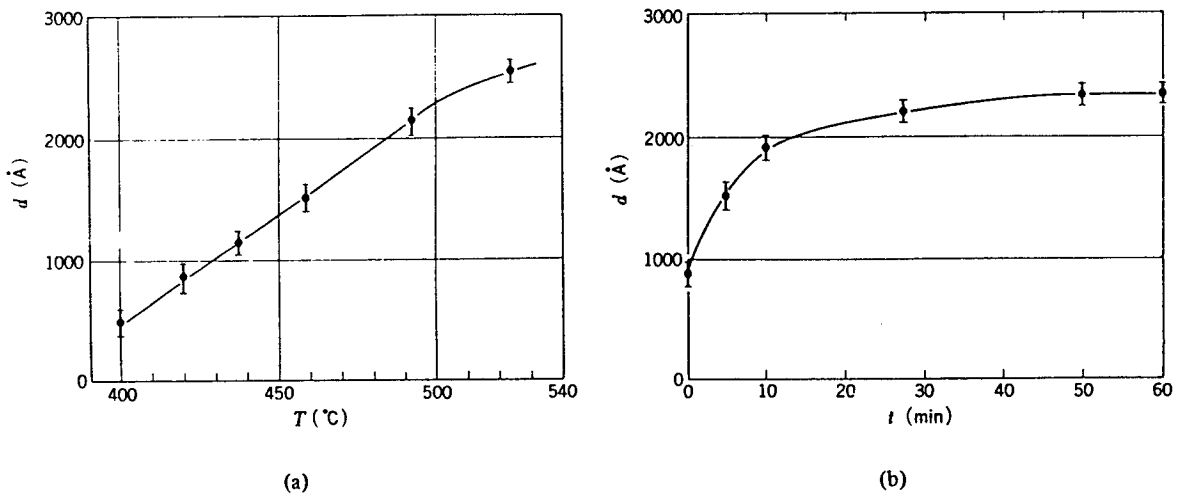


図 2 - 2 - 5 Pt-Ni/GaAsの接合の深さ。(a)は3分間昇温・急冷法による変化、(b)は420°Cでの熱処理時間による変化。

となった。図2-2-4からわかるように、460°Cの熱処理後365°Cで30分間さらに熱処理を行っても、接合深さは変化しないが、400°Cで30分間熱処理を行うと接合深さは0.03μm進行した。

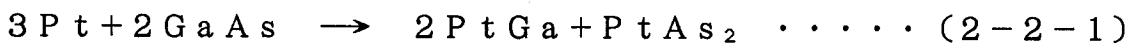
上に述べた非破壊的方法で求めた接合深さの熱処理による変化を図2-2-5に示す。3分間で昇温し、直ちに急冷する熱処理法では、0.2μmのPt-Niは400°C付近からGaAsと反応を開始し、525°Cでは、接合深さが0.25μmに達している。一方、熱処理温度を420°Cに固定した場合（この場合、昇温は3分間で行い、その後420°Cに保持する）には、時間とともに接合深さ上は大きくなり、60分で0.23μmにほぼ飽和する。

合金化によって生成した生成物を同定するために、X線回析を行った。図2-2-6は、GaAs(100)上にPt-Niを0.3μm被着し、508°Cで熱処理(3分間で昇温、急冷)したものの回析スペクトルである。同定にはASTMカードを用いた。GaAs、Ptからの回析に加えて、PtGa、PtAs₂の回析が認められる。図でPtGa₂はCaF₂型の結晶構造でFeS₂型の構造をもつPtAs₂と構造は異なるが、格子常数がほぼ等しく、回析ピークもPtAs₂の一部と重なるため分離出来なかった。したがって、PtGa₂の存在は否定できない。

熱処理温度に対する各回析ピーク強度の変化を図2-2-7に示す。蒸着直後では、GaAsとPtの回析ピークしか認められないが、410°Cの熱処理では、PtGaに相当するピークとPtAs₂あるいはPtGa₂に相当するピークが出現し、これからの生成物ピークは熱処理温度の上昇とともに増大し、550°CではPtのピークはほとんど消失する。これらの結果は、図2-2-5の接合深さの変化とよく対応する。なお、Niに関係したピークがあらわれていないのは、Niが微量であるため、ピーク強度が弱かったためである。

PtとGaおよびAsの化合物はいずれも高融点であり、この実験で用いた温度範囲で溶液になることはない。したがって、本実験で得られたPtとGaAsの反応は、固相と固相の間で進行した反応である。

次に、Ptとの反応で消費されたGaAsの量について考察しよう。X線回析からたしかなことは、Ptが消費されPtAs₂とPtGaが形成されるとである。したがって次のような反応を考える。



Ptはfccで格子常数3.92Å、GaAsはzinc-blend型で格子常数が5.63Åであるから、上の反応により消費されるGaAsの厚さはPt膜厚の1.98倍となる。一方、図2-2-5から2000ÅのPtを被着した場合、2500ÅのGaAsが消費されたにとどまっている。このことは、本実験では同定できなかったPt化合物が反応生成物に含まれることを示唆する。Kumar⁵⁾は、筆者らの結果から4年遅れ、P

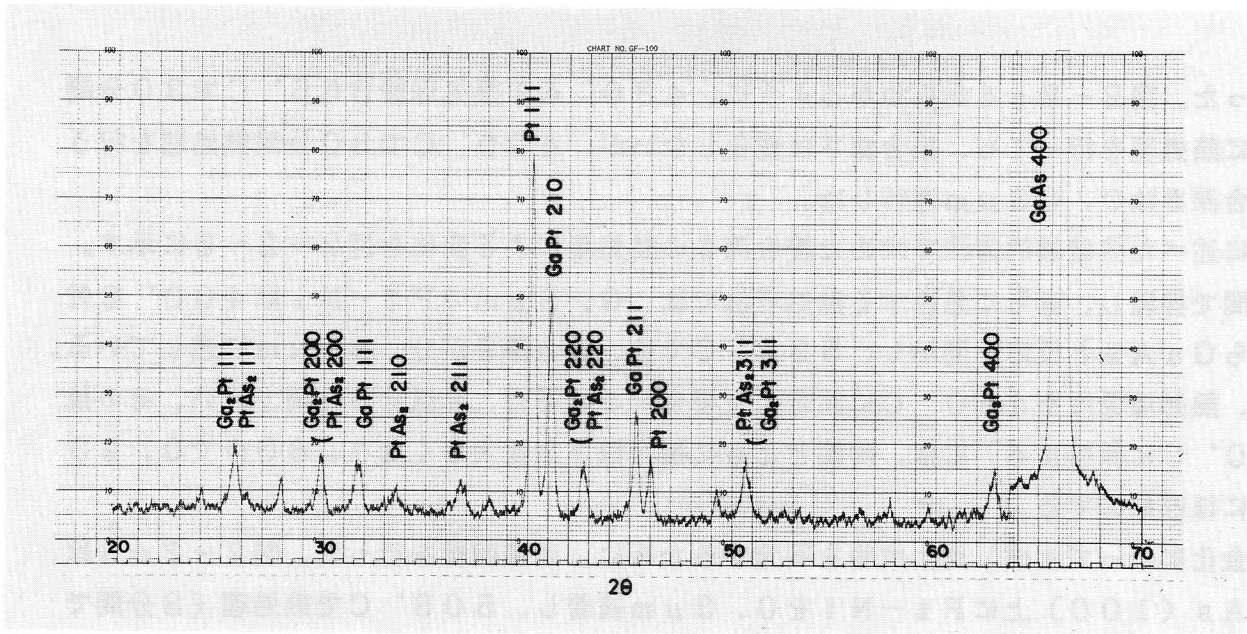


図 2-2-6 508°Cで3分間熱処理後のPt-Ni/GaAsのX線回折

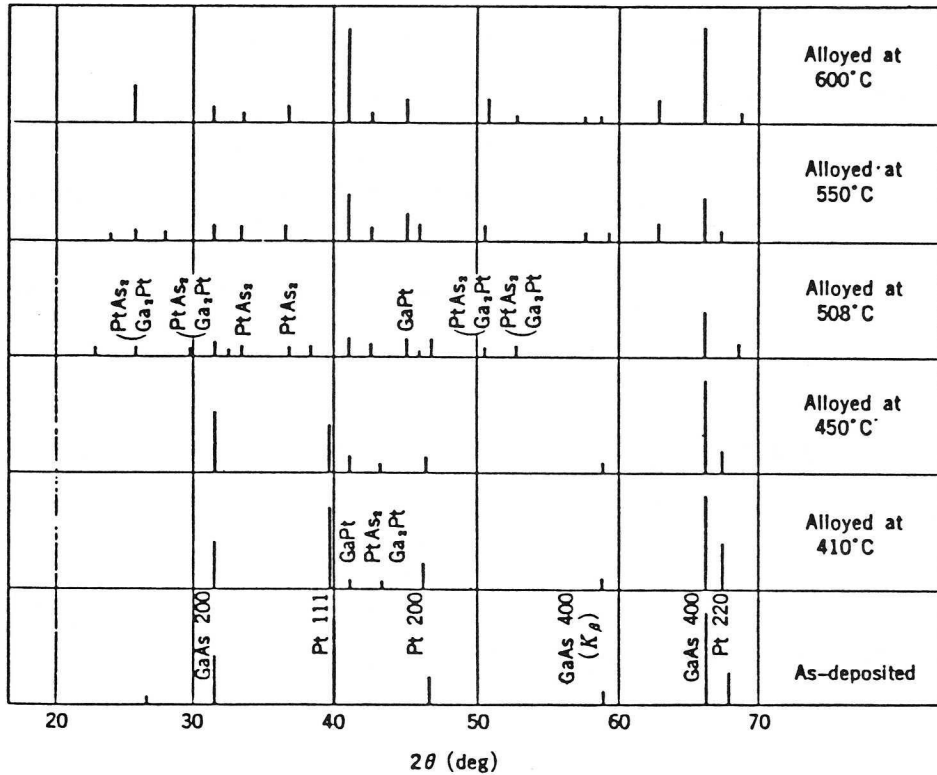
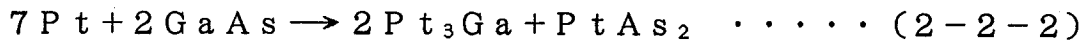


図 2-2-7 熱処理によるX線回折ピーク強度の変化。

t と GaAs の反応を X 線回線、ラザフォード後方散乱 (RBS)、AES を用いて詳しく調べている。この結果によると、(2-2-1) 式の反応は Pt と GaAs の最終的な反応であって、初期段階では、次の反応が存在する。



ここで生成される Pt_3Ga は Pt によく似た結晶構造で格子常数も 0.75% しか違わないため⁶⁾、X 線回析ピークが重なってしまう。我々の実験室では、このため Pt_3Ga を分離して区別することができなかつたのであろう。(2-2-2) の反応で消費される GaAs は Pt 膜厚の 0.86 倍となる。本実験で得られた 1.25 倍という値は (2-2-1) と (2-2-2) の反応の共存を考慮するとよく説明できる。

Sinha と Poate⁷⁾ は、やはり筆者らより 2 年遅れて RBS を用い、Pt と GaAs の反応を調べており、反応層の構造が二重構造であって、GaAs と接して $PtAs_2$ 層が、そして $PtAs_2$ 層上に PtGa 層が形成されることを見出している。このような二重構造は、すでに図 2-2-3 の斜め研磨写真上にもあらわれている。先に述べたように、金属学的な GaAs との界面と、ショットキ接合界面は正確に一致することを考慮に入れると、熱処理後のショットキ特性は、 $PtAs_2$ と GaAs 間の接合特性にほかないことが理解される。

2-2-4 電気的特性

前項では、主に X 線回析を用いて、Pt/GaAs 系の合金化反応を明らかにした。本項では、合金化反応に伴ってショットキ障壁特性に生じる変化について調べる。電極の電気的特性には、金属と半導体界面状態が反映されるので、ショットキ障壁特性の解析を通じて、前項の X 線回析ではとらえられなかつた微視的な界面状態に関する情報が得られるものと期待される。具体的には、種々の温度で熱処理した試料に対して、電流電圧特性、容量電圧特性、光応答特性の測定を行い解析することになる。

(1) ショットキ障壁特性 (理論)

1 章でショットキ障壁の電流電圧特性について簡単に触れたが、ここでは、実験結果を解析するために有用な式をさらに詳しくまとめておく。定式化は、すべて Rhoderick の著書⁸⁾ に従った。

図 2-2-8 (a) は半導体と金属の界面に薄い中間層 (誘電率 ϵ_1 、厚さ δ) が存在する時の接合界面のバンド図である。 δ が充分小さければ、電子が中間層を通り抜ける確率は 1 に近いとしてよい。この場合、電流は、空乏層内の電子輸送と空乏層端から金属中への電子放出の両者によって規定される。今、界面での電場 E_{max} の決める電子のドリフト速度 v_d が、電子の熱速度 v の界面に垂直な成分 ($v/4$) より充分大きければ、電流値を支配する因子は空乏層中での輸送 (拡散) ではなく、金属側への電子放出となる。さらに、半導体の不純物濃度が 10^{17}cm^{-3} 以下であれば、空乏層障壁をトンネルにより通過する確

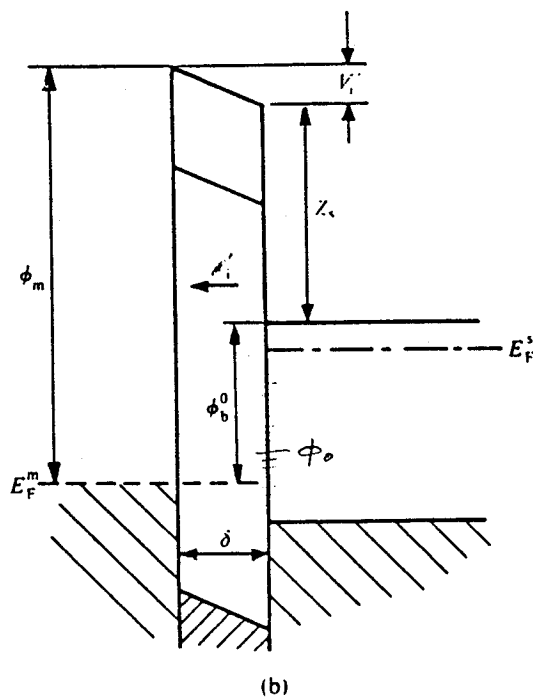
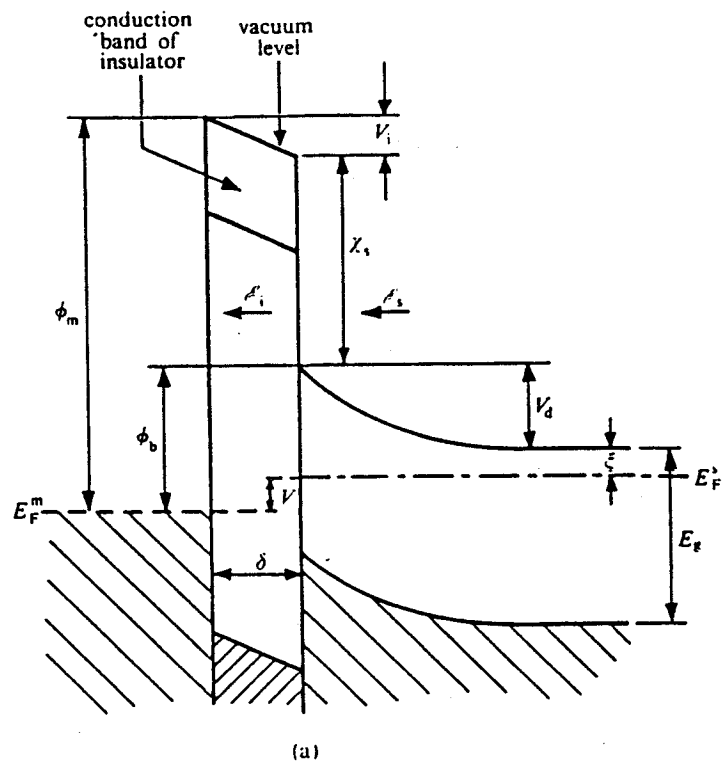


図2-2-8 中間層（誘電率 ϵ_1 ，厚さ δ ）がある場合のショットキ障壁のバンド図。
 (a) …arbitrary bias, (b) …flat band case.

率は小さい。実験に用いた試料は上述の条件を満たすので、結局、電流は熱電子放出で記述できる。したがって電流は次式で与えられる。

$$J = A^* T^2 \exp(-q \phi_b / kT) \{ \exp(qV / kT) - 1 \} \dots (2-2-3)$$

ここで A^* はリチャードソン常数 ($= 4 \pi m^* q k^2 / h^3$) で GaAs では、 $8.2 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ である。なお、各記号の一部の意味は図中に示してあり、他は通常の表記法に従っている。

実際には電子に対する障壁高さ ϕ_b が印加電圧 V によって変化する。電圧に対して1次の項までとれば、

$$\phi_b = \phi_{b0} + \beta V \dots (2-2-4)$$

ここで、添え字0は電圧0Vの時の値を意味する。(2-2-4)を(2-2-3)に代入し、 $\beta = 1 - 1/n$ とかきかえると、

$$J = J_0 \exp(qV / nkT) \{ 1 - \exp(-qV / kT) \} \dots (2-2-5)$$

ここで

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q \phi_{b0} / kT) \dots (2-2-6)$$

$$1/n = 1 - (\partial \phi_b / \partial V) \dots (2-2-7)$$

印加電圧 V が $3kT/q$ より大きければ(2-2-5)式は、よく用いられる次の関係式となる。

$$J = J_0 \exp(qV / nkT) \dots (2-2-8)$$

実験では、(2-2-8)式を用いて、試料の n 因子および ϕ_{b0} を求めた。

次に ϕ_b の電圧依存性について詳しく示す。電圧依存性の原因としては、中間層の存在、界面準位、鏡像力効果、トンネル電流等があるが、いずれも小さく、1次の寄与だけを考えれば充分である。

さらに各効果が ϕ_b 、したがって(2-2-7)式を通じて n 因子に与える影響は、加算的であるとする(互いの干渉効果は小さいとする)。まず簡単のために、フラットバンド(図2-2-8(b))から出発する。フラットバンドの時の障壁高さを ϕ_b^0 と書くと、

$$\phi_b^0 = \gamma (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma) (E_s - \phi_0) \dots (2-2-9)$$

$$\gamma = \epsilon_1 / (\epsilon_1 + q \delta D_s) \dots (2-2-10)$$

ここで、 ϕ_0 は界面準位の中性点エネルギー(価電子帯端より測定)、 D_s は界面準位密度 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$) であって、フラットバンドの時の界面準位の荷電量は、

$$Q_{ss} = q D_s [\phi_b^0 + \phi_0 - E_s] \dots (2-2-11)$$

であらわされる。

次に、電圧が印加された時の ϕ_b は、単純に中間層での電圧降下を見積もることにより、次式であらわされる。

$$\phi_b = \phi_b^0 - \alpha E_{\max} \dots (2-2-12)$$

$$\alpha = \delta \epsilon_s / (\epsilon_1 + q \delta D_s) \dots (2-2-13)$$

ここで E_{\max} は先にも述べた、障壁項上での電場であり、空乏層近似では、

$$E_{\max} = [2 q N_d / \epsilon_s]^{1/2} (V_d - k T / q)^{1/2} \quad \dots (2-2-14)$$

である。(2-2-14) を用いて ϕ_b を V の関数として書けば、

$$\phi_b = \phi_0 + \phi_1 / 2 - \{ \phi_1 (\phi_0 + \phi_1 / 4 - V - \xi - k T / q) \}^{1/2} \quad \dots (2-2-15)$$

ここで

$$\phi_1 = 2 \alpha^2 q N_d / \epsilon_s \quad \dots (2-2-16)$$

(2-2-12) あるいは (2-2-15) によって中間層が存在するときの障壁高さが記述できたので (2-2-7) 式を用いて n 因子が求められる。

$$n = 1 + \alpha / W \quad \dots (2-2-17)$$

ただし、 W は空乏層の厚さで

$$W = (2 \epsilon_s / q N_d)^{1/2} (V_d - k T / q)^{1/2} \quad \dots (2-2-18)$$

中間層と界面準位の効果記述できたので、次に鏡像力の効果を示しておく。障壁ポテンシャルと鏡像力ポテンシャルの重ね合わせによって、ポテンシャルの最大位置は、界面から x_m だけ離れた位置に移動する。簡単な考察から、この時生じる障壁高さの低下 $\Delta \phi_{b1}$ は次式のように書きあらわせる。

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{b1} &= 2 x_m E_{\max} = 2 (q E_{\max} / 16 \epsilon_s')^{1/2} \\ &= \left\{ \frac{q^3 N_d}{8 \pi^2 \epsilon_s'^2 \epsilon_s} (\phi_b - V - \xi - \frac{k T}{q}) \right\}^{1/4} \quad \dots (2-2-19) \end{aligned}$$

ここで ϵ_s' は熱速度で走向する電子に対して考えるべきものなので、高周波での半導体の誘電率となるが、静電誘電率 ϵ_s と等しいとしても大きな差はない。 n 因子は次式で与えられる。

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{q^3 N_d}{8 \pi^2 \epsilon_s'^2 \epsilon_s} \right)^{1/4} (\phi_b - V - \xi - \frac{k T}{q})^{-3/4} \quad \dots (2-2-20)$$

次にトンネル電流の寄与を記述する。障壁項上から ΔE 低いエネルギーをもつ電子の透過係数 P は、WKB法による計算により、

$$P = \exp \{ -2 / 3 \cdot \Delta E^{3/2} E_{00}^{-1} V_d^{-1/2} \} \quad \dots (2-2-21)$$

ここで、

$$E_{00} = \frac{h}{4 \pi} \left[\frac{N_d}{m^* \epsilon_s} \right]^{1/2} \quad \dots (2-2-22)$$

トンネル電流による寄与は、 P が e^{-1} 程度あたりから顕著となるから、この効果による障壁高さの低下 $\Delta \phi$ は、

$$\Delta \phi \sim \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} (E_{00})^{2/3} (V_d)^{1/3} \quad \dots (2-2-23)$$

程度となる。n 因子への影響は、印加電圧Vで微分することにより得られ、

$$n - 1 \sim \Delta \phi / 3 V_a \quad \dots (2-2-24)$$

程度と見積もられる。

ショットキ障壁高さの測定として、容量測定がよく行われる。半導体の不純物濃度が一定であれば、 $1/C^2$ は印加電圧と比例関係にあり、傾きは $2/(q \epsilon_s N_d)$ を与える。中間層の存在を考慮すると、 $1/C^2$ を外挿して得られる電圧 V_I から、障壁高さ ϕ_{b0} が次式により与えられる。

$$V_I = \phi_{b0} - \xi - \frac{kT}{q} + \alpha \left(\frac{2qN_d}{\epsilon_s} \right)^{1/2} \left(\phi_{b0} - \xi - \frac{kT}{q} \right)^{1/2} + \frac{qN_d\alpha^2}{2\epsilon_s} \quad \dots (2-2-25)$$

通常行うように V_I に $\xi + kT/q$ を加えて得られる値は、電流測定から得られる ϕ_{b0} より大きな値となる。容量測定では、トンネル電流や鏡像力の補正は必要がない。

(2) 測定結果と考察

図2-2-9は、電子濃度 $5.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のn型GaAs上に形成した直径500 μm のショットキ電極の300Kにおける順方向電流電圧特性の一例である。ただし縦軸は電流密度である。0.08Vから0.45Vの広範囲にわたって直線性が保たれている。図に示した ϕ_{b0} は(2-2-8)式から求めたもので鏡像力等の補正は行っていない。熱処理は、2-2-1で述べたように、水素雰囲気中で3分間で昇温後、直ちに急冷する方法で行っている。

図2-2-10は、熱処理温度に対する ϕ_{b0} とn因子の変化を示したものである。熱処理前のn因子は1.1~1.2と大きくばらつきも大きいのが、熱処理とともによくなり、特に380℃から450℃の間では、1.03と非常に良い値となっている。一方、 ϕ_{b0} は熱処理前の0.82~0.9Vから、同じく380℃から450℃の間では0.93Vと一定の値を示している。なお、図に示したこの温度領域でのn因子、 ϕ_{b0} のばらつきは、主に測定上の問題(直線近似の誤差および室温の変動)によるものである。

図2-2-9の試料の容量電圧特性を図2-2-11に示す。熱処理前後で、直線性は保たれ、傾きは変わらない。すなわち、電子濃度は変化せず、合金化による深い準位の形成や不純物の拡散もない。後に述べるように、図2-2-11の V_I から求めた ϕ_{b0} は電流電圧特性から求めた ϕ_{b0} とよく一致する。

熱処理前後の光応答測定結果を図2-2-12に示す。光が透過するようにPt-Niの被着膜厚は300Åと薄くし、面積は2mm×1mmの形状に形成した。図2-2-12は入射フォトン数で規格化した光電流の $1/2$ 乗と入射光エネルギーの関係(印加電圧 $\sim 0\text{V}$)を示している。熱処理前の $\phi_{b0} = 0.90\text{V}$ に対し、熱処理後は0.93Vに上昇している。

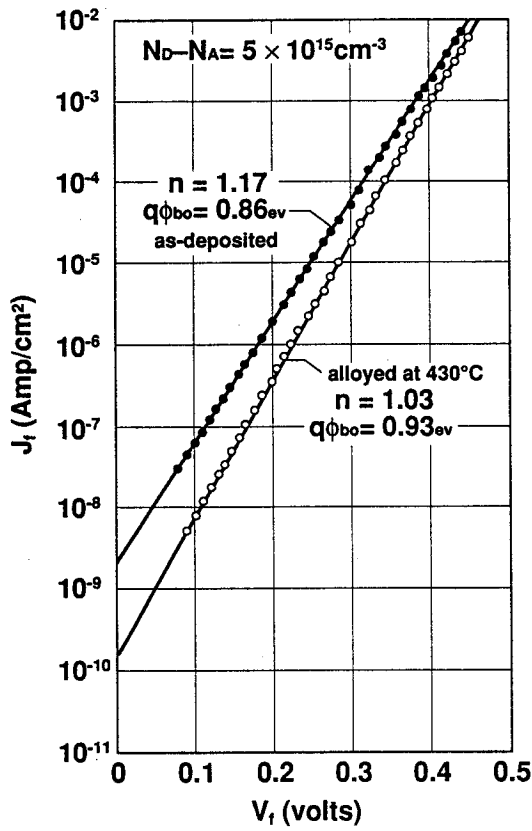


図2-2-9 Pt-Ni/GaAsの熱処理前後の順方向電流電圧特性

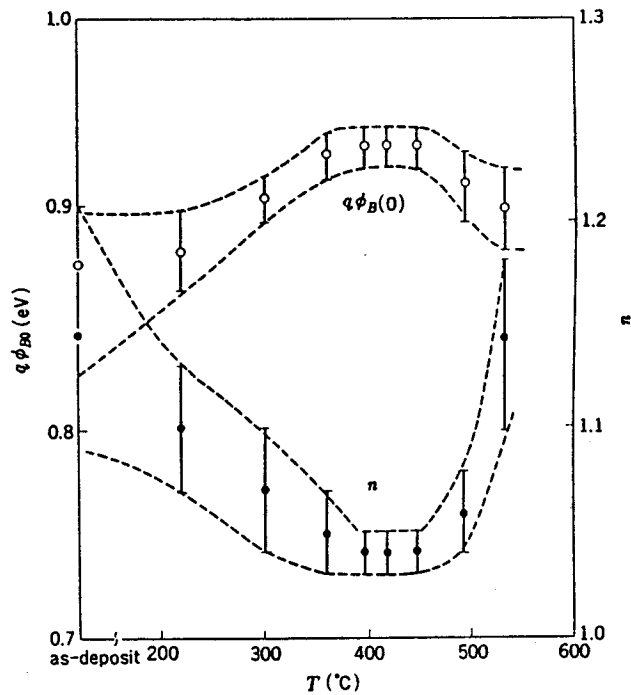


図2-2-10 Pt-Ni/GaAsショットキの障壁高さ $\phi_b(0)$ とn因子の熱処理温度特性

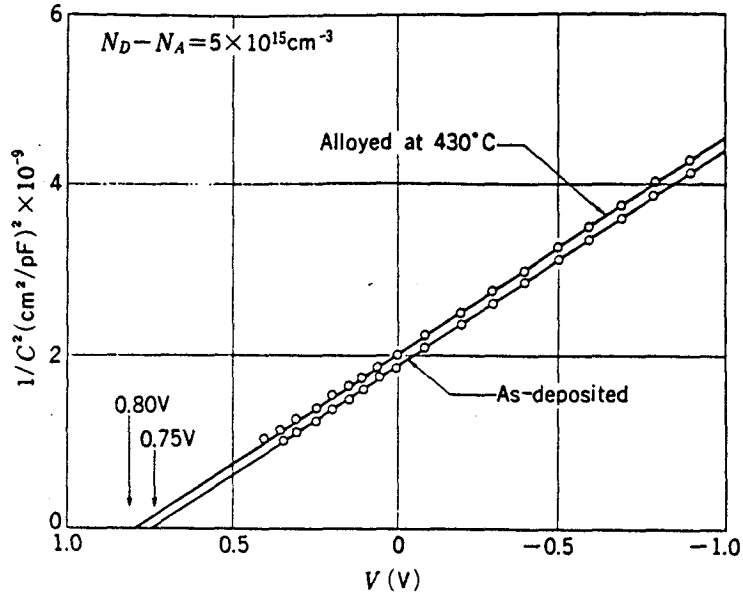


図 2 - 2 - 1 1 容量電圧特性

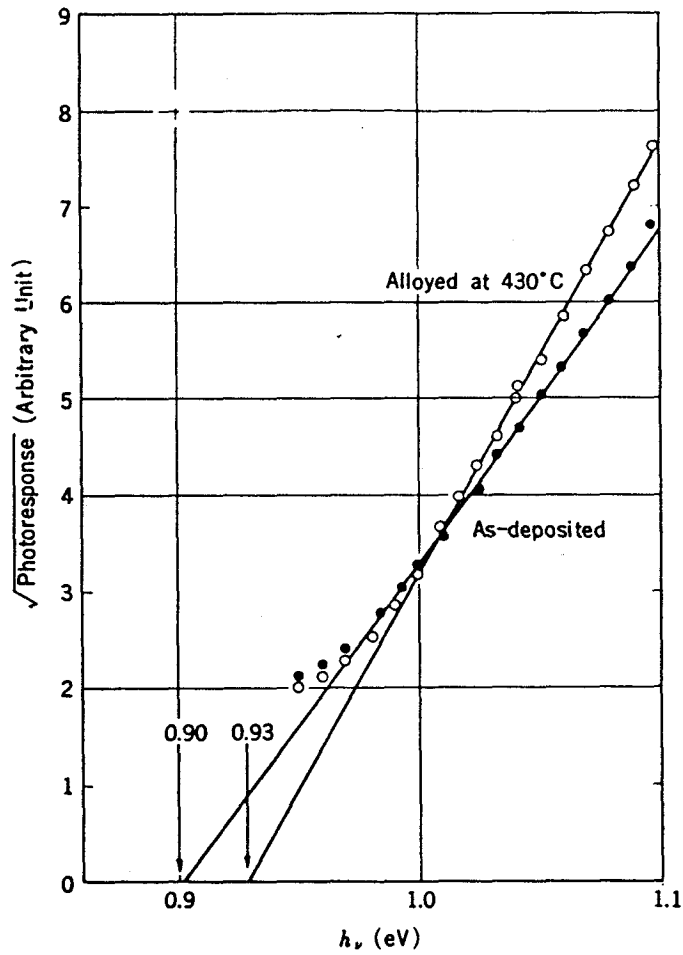


図 2 - 2 - 1 2 Pt-Ni/GaAs の光応答特性

まず、380℃から450℃の熱処理温度領域で得られた特性について考察する。表2-2-1 (a) は、3つの方法で求めた430℃熱処理後の障壁高さ ϕ_{b0} をまとめたものである。電流電圧値に対しては、鏡像力効果を(2-2-19)式より、トンネル電流効果を(2-2-23)式で見積り、補正した。容量測定値に対しては、中間層膜厚 $\delta=0$ (したがって $\alpha=0$)の時の(2-2-25)式で補正を行った。3つの測定から得られる ϕ_{b0} はいずれも0.96V程度とよい一致を示している。

| | 実測値 (V) | $\Delta\phi$ (V) (鏡像力効果) | $\Delta\phi$ (V) (トンネル電流) | ϕ_{b0} (V) |
|-------|---------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|
| 電流電圧法 | 0.93 | 0.023 | 0.016 | 0.97 |
| 光応答法 | 0.93 | 0.023 | 0.016 | 0.97 |
| 容量電圧 | 0.81 | | | 0.96 |

表 2-2-1 (a) 430℃熱処理後の ϕ_{b0} 。

表2-2-1 (b) は430℃熱処理後のn因子と鏡像力およびトンネル電流の効果から見積もられるn因子を比較したものである。ここで、鏡像力およびトンネル電流の効果は、印加電圧0.3Vに対して、(2-2-20)式および(2-2-24)式を適用して見積もった。実験値1.03は理論値1.02に極めて近い値であり、理想的なショットキ障壁が形成されていることがわかる。

| 実測値 | 理論値 | 鏡像力効果 | トンネル電流効果 |
|------|------|-------|----------|
| 1.03 | 1.02 | 0.007 | 0.009 |

表 2-2-1 (b) 430℃熱処理後のn因子

光応答測定では、直接、障壁高さが求まる。逆方向にバイアスして測定した時の結果を図2-2-13に示す。430℃で熱処理した時の $\Delta\phi_b$ のバイアス依存性は、鏡像力効果((2-2-19)式)によってかなり良く説明される。図で見られる若干の不一致はトンネル電流((2-2-23)式)の寄与まで考慮すれば、ほとんど解消する。この結果

も430℃熱処理後の特性が理想的なショットキ障壁特性であることを裏付けている。

次に、熱処理前の特性について考察しよう。図2-2-13で熱処理前の試料の障壁高さは、熱処理後のものに較べると大きなバイアス依存性を示している。この両者の差 $\delta \Delta \phi_b$ を E_{max} に対してプロットしたのが図2-2-14である。 $\delta \Delta \phi_b$ は E_{max} に対してほぼ比例関係にある。このような理想的ショットキ障壁からのズレは、熱処理前の界面に中間層が存在していると考えたとよく説明できる。図2-14の傾きに(2-2-12)式を適用すると(2-2-13)式で書き表われる α の値として18Åが得られる。この値は、例えば、界面準位密度 D_s が $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ で比誘電率5で厚さ10Åの中間層が存在したとした時の値に相当する。この程度の中間層は、エッチングしたGaAs表面の自然酸化膜として妥当なものである。このように考えると図2-2-13の結果は、熱処理前に界面に存在した10Å程度の膜厚の中間層が、熱処理による合金化反応によって除去され、430℃熱処理では理想的なショットキ障壁が形成されたと解釈できる。

さて、 $\alpha = 18 \text{Å}$ を与える中間層の存在が、熱処理前のショットキ障壁特性にどのような影響を与えるだろうか。(2-2-12)式および(2-2-25)式からわかるように ϕ_{b0} に与える影響は、たかだか0.01Vであり、非常に小さい。実際、図2-2-9の電流測定から得られた値に鏡像力およびトンネル電流効果の補正を行って得られる ϕ_{b0} は0.90Vで、図2-2-11の容量測定値に補正を行って得られる値も0.90Vであって、中間層の影響を考慮しなくてもよく一致する。 n 因子に対しても(2-2-17)式から中間層は 4×10^{-3} の上昇しか与えない。実測で得られた $n = 1.17$ (図2-2-9)は異常に大きな値であり、単純な中間層効果では全く説明できない。

金属被着前の半導体表面の清浄性が悪い時に、 n 因子が1.1~1.3と大きくなるのは良く知られた現象である。このような n 因子の異常の原因として再結合電流の寄与⁹⁾や T_0 効果¹⁰⁾が考えられているが、測定結果を十分に説明できるに至っていない。今回の熱処理まえの n 因子に対しても、明瞭な機構を与えることはできないが、この異常の原因が金属半導体界面に存在するのは明らかであろう。このことは、図2-2-5(a)と図2-2-9の2つの図から、 n 因子がGaAsとの合金化反応の進行と同時に著しく改善されており、 n 因子は界面の構造を敏感に反映していることから推察される。

電气的特性測定の結果、理解された事をまとめると次のようになる。『Pt-NiとGaAsの合金化反応の進行によって中間層は除去され、不完全なショットキ障壁特性(n 因子が大きく、 n 因子、 ϕ_{b0} とも大きくばらつく)は著しく改善され、理想的な特性($n = 1.03$ 、 $\phi_{b0} = 0.96 \text{V}$)が得られる。この特性は、同時に、合金化層(PtAs₂)とGaAsの間には、理想的な金属半導体界面が形成されていることを示している。』なお、450℃以上での特性劣化(図2-2-9)の機構は検討していないが、NiあるいはPtのGaAs中への拡散等の原因によって再結合電流が増加しているのではないかと考えている。

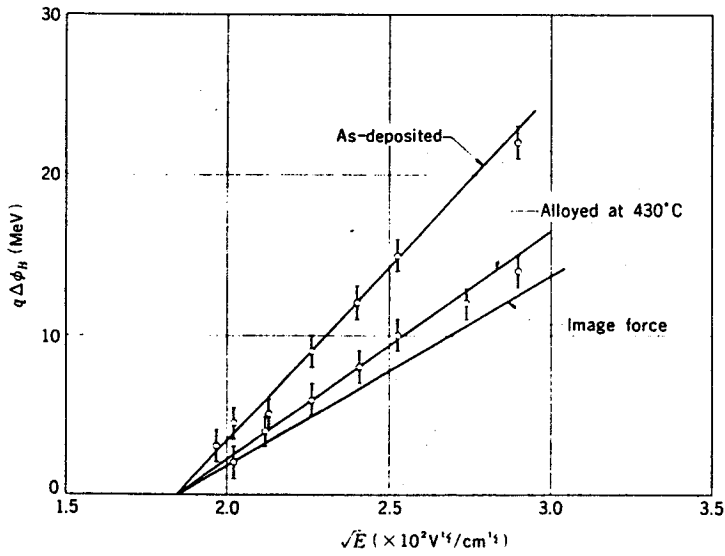


図 2-2-13 熱処理前後のショットキ障壁高さの最大電場強度依存性。
430°Cで合金化したものは、鏡像力効果による変化に近い。

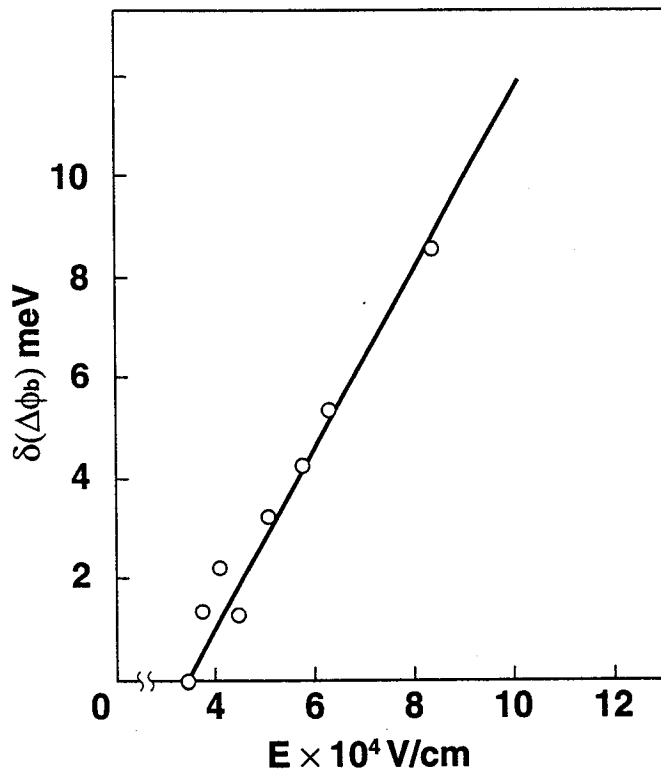


図 2-2-14 熱処理前後のショットキ障壁高さ変化 $\delta(\Delta\phi_b)$ 。ショットキ空乏層内の最大電場強度と線形の関係がある。直線が原点を通らないのは、障壁高さ変化の原点を印加電圧 0 V の時の値に定義したため。

2-2-5 応用

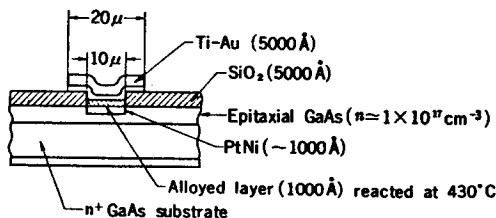
当研究によって得られたPt・Ni-GaAs合金型ショットキ電極は、応用面からみると次のような優れた特徴をもっている。

- (a) 蒸着前のGaAs表面処理や蒸着条件に左右されず理想的なショットキ障壁特性を示す。
- (b) しかも、その特性は、450℃までの熱処理に対し安定である。
- (c) 熱処理温度、時間により合金層の厚さが制御可能であり、したがってFETのしきい値電圧が制御可能である。

この合金型ショットキ電極をミキサダイオードおよびMESFETに応用した。図2-2-15はミキサダイオードの構造と特性を示す。 n^+ GaAs(100)面上に厚さ1.0 μm 、電子濃度 $n = 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のn型GaAsを形成し、直径10 μm のダイオードを形成した。熱処理は、430℃水素雰囲気中で行った。従来のミキサダイオードに較べ、焼損強度が0.5erg以上と2倍向上している。又250℃100時間の保管試験でも特性変化は認められなかった。これらの特性は、GaAsとの合金化によって、密着性のよい接合が形成されているため実現したものと考えられる。

図2-2-16は、MESFETに応用したものの構造及び特性を示す。Crドープ高抵抗GaAs(100)上に厚さ0.5 μm 、電子濃度 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のn型GaAsを成長し、2 μm ゲート長のMESFETを試作した。しきい値電圧 V_{th} は、440℃の熱処理により-11Vから-6Vへと変化した。合金化によってn型GaAs層厚が減少す

図2-2-15 Alloyed PtNi-GaAs Schottky barrier diode.

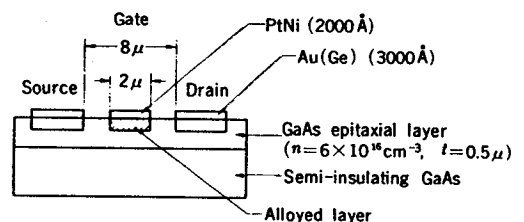


Schottky barrier contact; $\phi_{B0} = 0.95 \text{ eV}$, $n = 1.05$

| | | |
|----------|---------------------------|---|
| I_F | $> 50 \text{ mA}$ | $(V_F = 1.0 \text{ V})$ |
| V_R | $> 7.0 \text{ V}$ | $(I_R = 10 \mu\text{A})$ |
| C_{f0} | $< 0.1 \text{ pF}$ | $(f = 1 \text{ MHz}, V = 0 \text{ V})$ |
| L_c | $\lesssim 3.5 \text{ dB}$ | $(f = 9 \text{ GHz}, P_L = 2 \text{ mW}, V = 0.35 \text{ V}, R_L = 400 \Omega)$ |
| NF | $\lesssim 5.0 \text{ dB}$ | $(f = 9 \text{ GHz}, N_{if} = 1.5 \text{ dB}, P_L = 2 \text{ mW})$ |

Burn out rating $\geq 0.5 \text{ erg}$ (2.5 nsec, single pulse) stable at high temperature ($\approx 250^\circ\text{C}$).

図2-2-16 FET with Alloyed PtNi-GaAs Schottky barrier gate.



Characteristics: ($L = 2 \mu\text{m}$, $Z/L = 40$)

| | Gate | |
|-----------------------|---------------|--------------------------------|
| | as-deposited | alloyed at 440°C |
| $V_{th} \text{ (V)}$ | -11 | -6 |
| $g_{ms} \text{ (mS)}$ | 5 | 7 |
| $C_g \text{ (pF)}$ | 0.23 | 0.19 |
| $f_0 \text{ (GHz)}$ | ≈ 3.5 | ~ 6 |

るためこのようなしきい値電圧の制御が可能となっている。ゲート電圧0Vの時の容量C_gの熱処理による減少は、 ϕ_{b0} の増大による。一方、相互コンダクタンスg_mの増大は、ソース直列抵抗の減少によるものと思われるが、減少の理由は明確でない。これ等の効果により、計算上の遮断周波数f_cは倍近く増大している。

合金型ショットキを用いたMESFETのもう一つの特徴は、ソース直列抵抗からみるとリセス型MESFET¹¹⁾と等価な構造となっており、リセスプロセスというかなり難しいプロセスを用いなくても直列抵抗を低減できるところにある。この特徴は、エンハンスメント型MESFETを必要とするデジタルIC応用(ESBIC¹¹⁾)上では大きな利点となる。当時(1970年)、我々はエンハンスメント型Pt-Ni/GaAs MESFETを試作し、リング発振器を構成しようとしたが、CrドープGaAs基板とn型GaAs界面の深い準位¹²⁾のため、エンハンスメント型では相互コンダクタンスが小さく、しかも周波数分散が大きかったので断念した。それにかわってディプレッション型でマイクロ波増幅の応用を試み、一定の成功をおさめた¹³⁾。以下にその特性を簡単に述べる。

図2-2-17にマイクロ波増幅用に試作した2.6μm Pt-NiゲートMESFETの構造を示す。このMESFETでは、オーム性電極抵抗とゲート配線抵抗の低減の工夫を行っている。図2-2-18は2~10GHzのSパラメータ測定値から計算した単方向電力利得Uと最大有能電力利得MAGの周波数依存性である¹³⁾。2.6μmと比較的長ゲート構造であるにもかかわらず、最大発振周波数f_{max}は25GHzに達している。

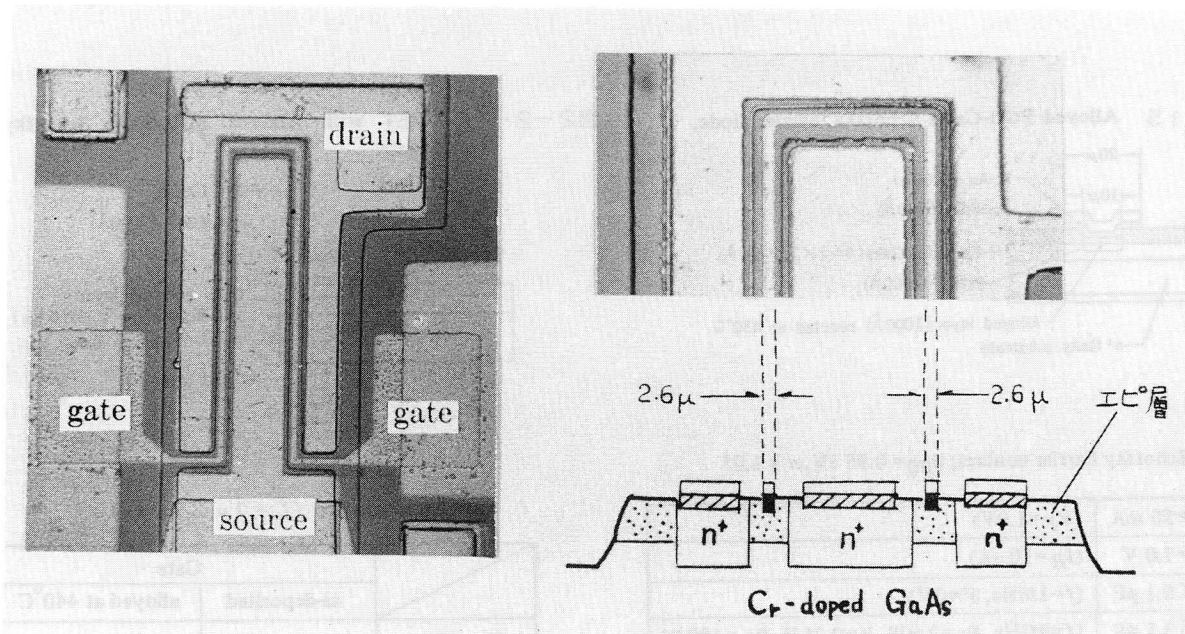


図2-2-17 マイクロ波増幅用Pt-NiゲートGaAsMESFETの構造

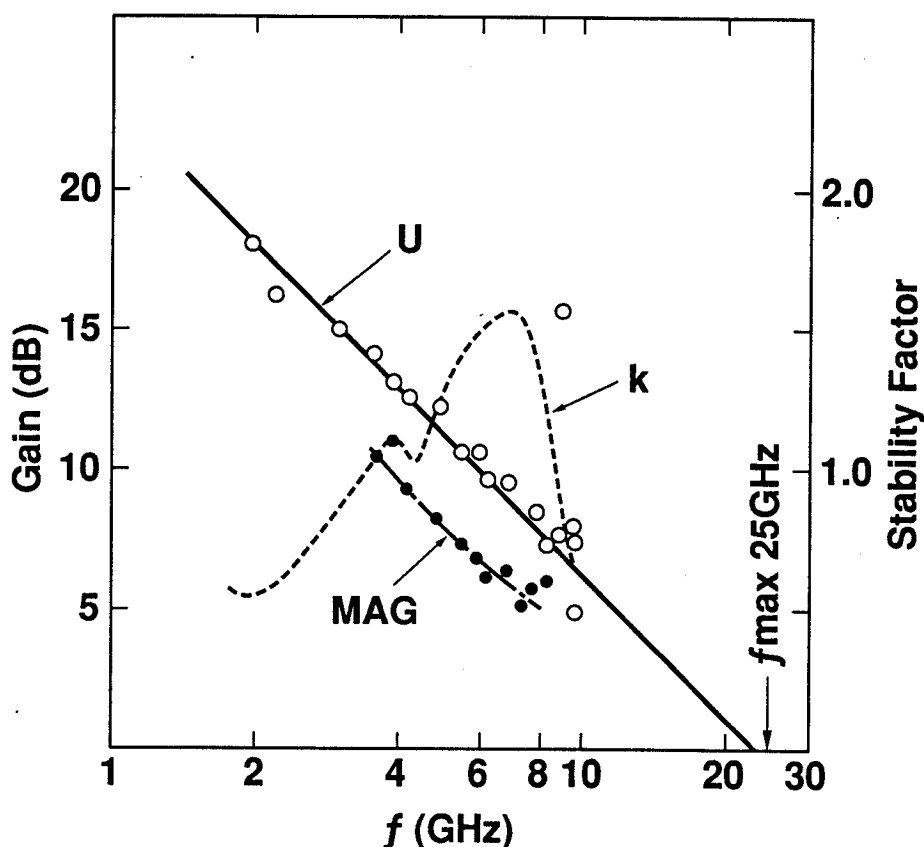


図2-2-18 Pt-NiゲートMESFETのマイクロ波特性

2-2-6 本節のまとめ

本研究では、PtがGaAsと固相反応し、シリサイド型のショットキ障壁をつくることをはじめて見出した。また、これをゲート電極に応用して、 $f_{max}=25\text{GHz}$ のGaAs MESFETを試作した。本研究で得られた結果をまとめると、以下のとおりである。

(1) Ptに1~5重量%のNiを添加した組成の蒸着膜は、GaAsと低温から一様に固相反応し、再現性のよいショットキ特性が得られる。Ni組成が30重量%を越すものは、300~400℃熱処理でn因子、耐圧の低下を生じる。以下では、1~5重量%のNiを含むPtとGaAsの接合について述べる。この系は、Pt/GaAs系とほぼ同一である。

(2) PtとGaAsの固相反応を、斜め研磨で直接観察する方法および、高抵抗GaAs上のn型GaAsのC-V測定から間接的に決定する方法の両方で調べた。

(3) Pt/GaAs反応は400℃から開始する。X線回析によって同定された反応生成物は、PtGaとPtAs₂であった。

(4) 熱処理に伴うショットキ障壁特性の変化をC-V法、I-V法、光応答法により測定し、結果を理論的に解析した。固相反応に伴ってn因子は改善され、障壁高さは増大す

る。430℃熱処理した試料では、 $n = 1.03$ 、 $\phi_{b0} = 0.96 \text{ eV}$ を得た。熱処理前の特性を解析した結果、熱処理前には、約10Åの中間層（自然酸化膜からなる）が存在していたと解釈された。熱処理による特性変化は、Pt/GaAsの合金化反応の進行によって中間層が除去された結果と解釈された。

(5) Pt/GaAs合金型ショットキを利用して、ミキサダイオードとGaAs MESFETを試作した。ミキサダイオードでは従来のものに較べ焼損強度が2倍向上した。GaAs MESFETでは、熱処理温度を選ぶことにより、しきい値電圧調制が可能なことを示した。2.6μm長のゲート構造で、 $f_{max} = 25 \text{ GHz}$ を得た。

Pt/GaAsの合金化反応を最初に調べたのは、我々であり、その後、我々に続いて多くの研究が行われた^{5,7)}。我々は、応用面では、PtAs₂自体の比抵抗の高さに悩まされ、ゲート配線の低抵抗化に多くの努力を費やした。結局、我々は次節で述べるAlをショットキ電極金属として採用するに至ったが、一方、1980年代に入って、GaAs結晶品質の向上に伴ってデジタルICの開発が盛んになるにつれ、Pt/GaAsは再び見直されているのが現状である^{14~17)}。

2章2節の文献

- 1) N. Kawamura, D. Shinoda, R. Igarashi, H. Muta and Y. Seki, Int. Electron Device Meeting 1970, Abstract No.22-2, Washington D.C.
- 2) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and A. Asanabe, "Proc. 3rd Int. Sympo. on GaAs and Related Compounds", Inst. Phys. Conf. Ser. No.9(1971), p. 268.
- 3) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, NEC Res. and Develop., 22, 1(1971).
- 4) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, 1958, p.1031.
- 5) V. Kumar, J. Phys. Chem. Solids 36, 535(1975).
- 6) Landolt-Bornstein, New Series Group III, Vol.6, Spriger-Verlag 1971.
- 7) A.K. Shinha and j.M. Poate, Appl. Phys. Lett., 23, 666(1973).
- 8) E.H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press, Oxford, 1978, Chapter 3.
- 9) *ibid.*, Chapter 3 p.105-107.
- 10) *ibid.*, Chapter 3 p.125-126.
- 11) K. Ohata, H. Itoh, F. Hasegawa and Y. Fujiki, IEEE Trans. Electron Devices, ED-27, 1029(1980).

- 12)小川正毅 野崎忠敏 早川喜進 齊藤毅 第17回応用物理学会講演会予稿 (1970).
- 13)小川正毅 五十嵐英一 昭和48年度電子通信学会全国大会講演番号319 (1973).
- 14)N. Toyoda et al., Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso, Japan
p.521(1981).
- 15)Y. Ikawa, N. Toyoda, M. Mochizuki and T. Terada, 1984 IEEE Intern. Solid-
State Circuits Conf. Digest of Technical Papers, p. 40(1984).
- 16)K. Nagano et al., Electron. Lett., 20, 549(1984).
- 17)K. Nagano et al., National Tech. Report, 32, 223(1986).

2章3節 Ni/GaAs^{9, 10)}

2-3-1 序

前節で述べたようにPtに微量のNiを添加すると、Pt/GaAs固相反応が促進される。また4章であきらかにするようにAu-GeにNiを添加した構造のオーミック電極では、Niを添加しないものと比べ、GaAsとの合金化がきわめて一様に進むようになる。このようなNiの効果は、一般に「NiがGaAsとのぬれをよくするため」と言われてきたが、その効果の正確な理解は本研究以前には得られていなかった。この理解のためには、Niを含む電極系の合金化反応を詳細に調べる必要があるが、従来行われてきたNi/AuGe/GaAs^{1), 2)}やAu/Ni/GaAs³⁾の研究では、反応に関与する元素の数が多すぎ、反応が複雑となり、Niのはたしている役割を明確にするのは困難であった。Niの効果調べるには、Niと他の電極構成元素との反応よりむしろNiとGaAsの反応が基本的である。しかし従来、Ni/GaAsの研究は電気的特性の研究にとどまっていた^{4) ~ 8)}。

本研究では、種々の温度で熱処理したNi/GaAs電極の構造をX線回析、マイクロプローブAES、反射電子線回析(RHEED)、透過電子線回析(TED)、X線電子分光(XPS)を用いて研究した。この結果、Niは200℃という低温からGaAsと反応し、Ni₂GaAsという準安定反応物を形成し、さらに400℃以上では、NiAsとβ-NiGaに分解することがわかった⁹⁾。これらの反応物はすべて六方晶系であり、GaAs〈111〉方向にc軸をあわせてエピタキシャルに形成される。また、XPSにより、薄い自然酸化膜に覆われたGaAsとNiの反応を調べたところ、NiとGaAsとの反応により界面GaAs酸化層が除去されることがわかった¹⁰⁾。これらの結果から、NiのGaAsに対する極めて強い固相反応性が、「NiがGaAsとのぬれをよくする」原因と判明した。

本節では、さらに、上記の強い固相反応性に対し熱力学的考察を加えた。

2-3-2 実験

実験に用いたGaAsウェハは(100)面、(111)A面、(211)面の3種であり、化学機械研磨の後、H₂SO₄-H₂O₂-H₂O混合液により、表面を約0.1μmエッチングした。このエッチングで形成される薄いGaAs表面酸化膜の膜厚をさらに低減する目的で、60℃のリン酸で表面を処理した後、直ちに真空蒸着装置にセットした。イオンポンプシステムで1×10⁻⁷Torr以下まで排気した後、電子ビーム蒸着法により1100ÅのNiを被着した。被着試料は150℃から500℃の温度で水素雰囲気中で熱処理した。

熱処理によって生じた合金層の膜厚と組成は、Ni膜を500μm×500μmのパタ

ーンに通常の光学露光法でパターンニングした試料に対して測定した。これらの試料は、熱処理後、表面にクロム膜を被着して表面を保護した後、 0.5° の角度で斜め研磨を行った。この方法により、合金化深さは、斜め研磨表面上に100倍の倍率で拡大される。合金層の深さ方向元素分布は、1章3節で述べたマイクロプローブAESを斜め研磨面上で行うことにより得ることができる。このとき照射した電子ビームは、10KV、 $0.1\mu\text{A}$ で直径 $0.3\mu\text{m}$ である。Niは酸化されやすいのでAES装置内の残留ガスの影響をさけるため、エッチング速度の遅い条件でアルゴイオンエッチングを行いながらAES測定を行った。また反応生成物の同定には、RHEEDおよびTEDを用いた。

NiとGaAsとの反応に伴う自然酸化膜の挙動は、1章3節で述べたXPSを用いて調べた。この実験では、膜厚10Åの自然酸化膜で表面が覆われたGaAs(100)面にXPS装置内($\sim 1 \times 10^{-10}\text{Torr}$)で120ÅのNiを被着した。熱処理もXPS装置内で行い、その表面を逐次XPSで測定した。

2-2-3 熱処理に伴う合金層形成⁹⁾

図2-3-1は300°C5分熱処理した試料(Ni:1100Å)の斜め研磨面の写真である。NiはGaAsと反応して反応物層を形成していることがわかる。Ni被着直後の熱処理前の試料では、図のようなGaAs中への合金層のくい込みは認められていなかった。したがって、合金層形成反応は300°Cの熱処理中に生じたことがわかる。図の合金層とGaAsの界面はスムーズであり、反応は固相で行われたことを物語っている。同様な斜め研磨を種々の熱処理温度試料に対して行ったところ、反応は200°Cから開始するが、GaAsの分解(合金層の合金化深さがGaAs分解量に対応)は300°Cで完了しており、それ以上の温度では、合金化深さ(1500Å)、合金層厚(2300Å)とも不変であった。

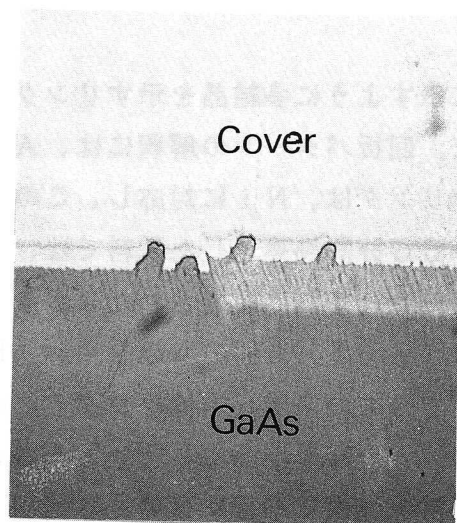


図2-3-1

300°C 5min 熱処理したNi/GaAsを 0.5° で斜め研磨したもの。Ni膜厚は1100Å、合金化深さ(GaAs表面から食い込んだ深さ)は1500Å、合金化層全体の厚さは2300Å。カバー(Cr)が部分的に欠けている。

反応層の組成と構造は、RHEEDとマイクロプローブAESで調べた。マイクロプローブAES結果は、Ni/GaAs反応は200℃から生じることを示していた。250℃熱処理では、GaおよびAsが金属中に、表面に向かって減少する明瞭なプロファイルをもって分布することが見出された。300℃5分の熱処理では、Ni、Ga、Asの各元素分布は合金層中で一様となった。図2-3-2はこの結果を示す。この図では、電子ビームを斜め研磨方向に平行に走査した時のGa(1070eV)、As(1228eV)、Ni(783eV)の各オージェ信号強度を示してある。図の右側はGaAsで、左側はカバーのCr膜である。

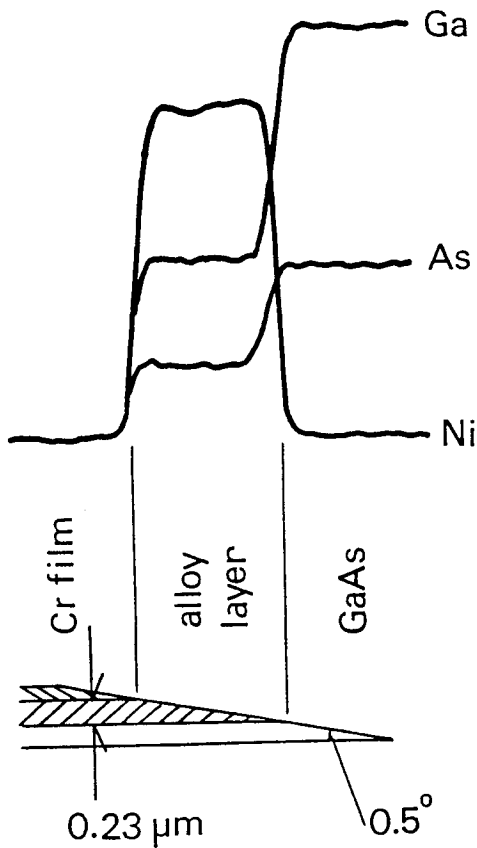
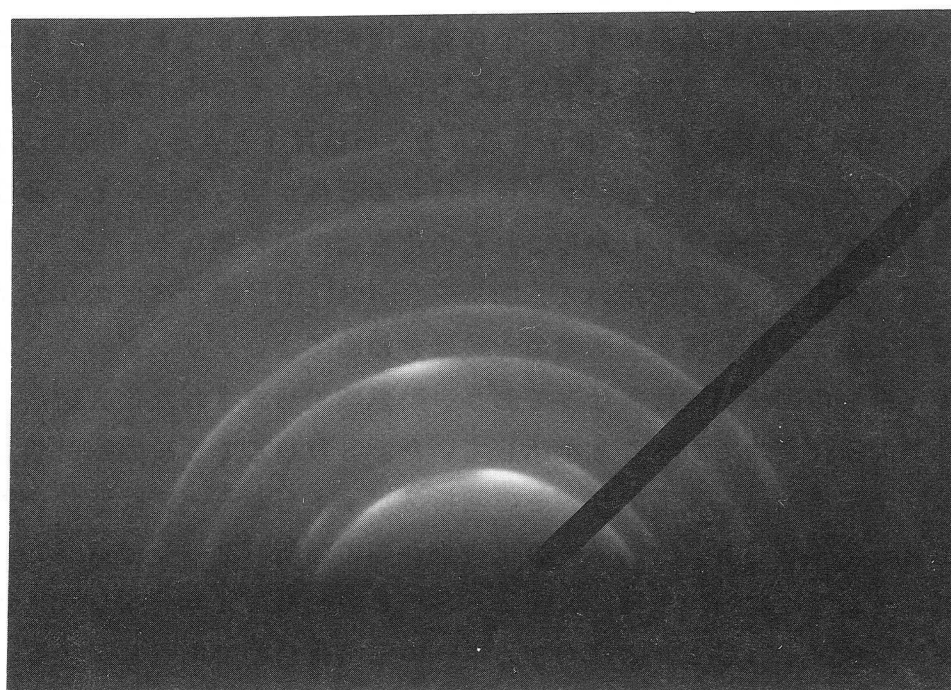


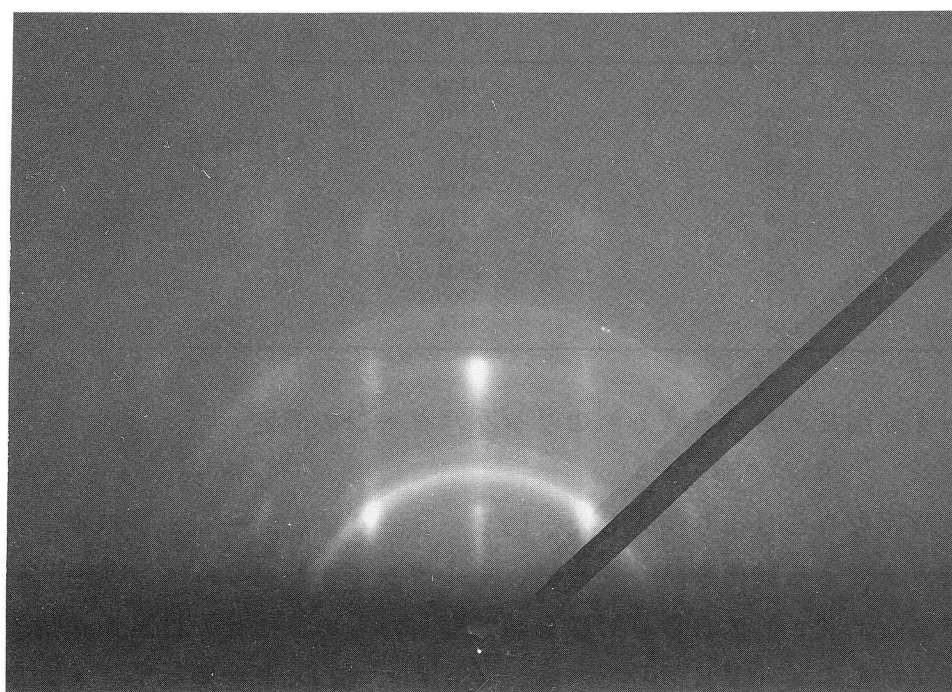
図2-3-2

300℃ 5min熱処理したNi/GaAsのオージェプロファイル。図の右側はGaAs、左側はCr。

被着直後の試料のRHEEDは図2-2-3(a)に示すように多結晶を示すリングパターンとなる。電子ビームの加速は50KVで測定した。回析パターンの解釈には、Auの蒸着膜のRHEEDを用いた。図2-2-3(a)のリングは、Niに対応し、この結果は、マイクロAESの結果と一致する。一方、300℃5分間熱処理した試料では、図2-2-3(b)のように、Niと異なったリングパターンとそれに重畳されたスポットパターンがあらわれる。ここで、GaAs基板としては(111)A面のものを用い、電子ビームはGaAs<110>方向から照射した。図のすべてのスポットはリング上になっており、リングパターンをもたらしている反応生成物は、一部単結晶化しているのがわかる。(b)のRHEEDパターンと同一のものは、試料を表面に平行に60°回転するたびに(即ち、入射ビーム方向nがGaAs<110>と平行な時に)あらわれた。これ



(a)



(b)

図2-3-3 熱処理前 (a) と熱処理後 (300°C 5min) (b) のRHEED。
GaAs基板は(111A)、電子ビームは加速50KVでGaAs表面にたいし<110>方向から照射した。

に対し、上記配置から 30° ずれた配置 ($n // \text{GaAs} \langle 211 \rangle$) では、スポットの水平方向間隔が図2-2-3 (b) と $4/\sqrt{3}$ 倍拡大されたスポットパターンがあらわれた。これらの結果から、反応生成物は六方晶系に属し、その基底面が $\text{GaAs} (111)$ 面に平行で、 a 軸が $\text{GaAs} \langle 110 \rangle$ 方向をむいていることがわかる。その格子常数は $a_0 = 3.84 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.96 \text{ \AA}$ と決定された。 Ni と Ga あるいは Ni と As の間の六方晶系化合物としては、 NiAs 、 $\beta\text{-NiGa}$ 、 $\gamma\text{-NiGa}$ の3種が知られている。 300°C 熱処理で生じた生成物の格子定数は、しかしこれらの化合物の値と異なる。

表2-3-1は、上述の a_0 と c_0 の値を用いて、図2-3-3 (b) のすべてのリングの指数づけを行った結果である。計算値と実測値の一致はきわめてよい。リングパターンの強度と上述の3種の化合物の回析強度は異なっており、熱処理で形成された化合物は、これらとは異なった六方晶系化合物であることを示していた。 300°C で5時間熱処理した試料では、生成物は完全に単結晶化しており、その回析スポットもシャープな形状を呈した。したがって、図2-3-3 (b) は、単一の化合物からの回析パターンであって、複数の化合物の合成パターンではない。さらに、図2-3-2の様な元素分布を考え合わせると、六方晶系反応物は Ni と Ga および As の単一の三元化合物であると云える。

THE IDENTIFICATION OF THE DIFFRACTION RINGS IN FIG. 2(b)

| Interplanar spacing | | Index |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| $d_{\text{obs}} (\text{\AA})$ | $d_{\text{calc}} (\text{\AA})$ | |
| 3.21 | 3.32 | 1100 |
| 2.72 | 2.76 | 1101 |
| 2.47 | 2.48 | 0002 |
| 1.98 | 1.98 | 1102 |
| 1.91 | 1.92 | 2110 |
| 1.79 | 1.79 | 2111 (or Ni200) |
| 1.38 | 1.38 | 2202 |
| 1.23 | 1.24 | 0004 |
| 1.12 | 1.11 | 3100 |
| 1.04 | 1.04 | 2114 |

表2-3-1 図2-3-3 (b) のリングパターンの同定

この反応生成物の組成比をAESより決定した。図2-3-4は、オージェスペクトルであり、装置中の残留ガスによる酸化を防ぐために、アルゴンイオンクリーニングを行いながら測定した結果である。(a) は 300°C 5分熱処理したもの、(b) は Ni 蒸着膜、(c) は清浄 GaAs 面からのオージェ信号である。(b) と (c) を参照して (a) の反応生成物の組成を決定できる。 300°C での反応生成物の組成比は $\text{Ni} : \text{Ga} : \text{As} = 2 : 1 : 1$ である。このようにして、 300°C での熱処理により、 Ni は GaAs と反応して Ni_2GaAs の六方晶系化合物を形成することがわかった。5分間の熱処理では、その一部は多結晶であり、残りは単結晶化している。単結晶化したものの配向関係は、 $\langle 0$

$001 \rangle \text{Ni}_2\text{GaAs} // \langle 111 \rangle \text{GaAs}$ かつ $\langle 11\bar{2}0 \rangle \text{Ni}_2\text{GaAs} // \langle 110 \rangle \text{GaAs}$ である。300°C 5時間の熱処理でこの生成物は完全に単結晶化し、しかも超構造を示した。

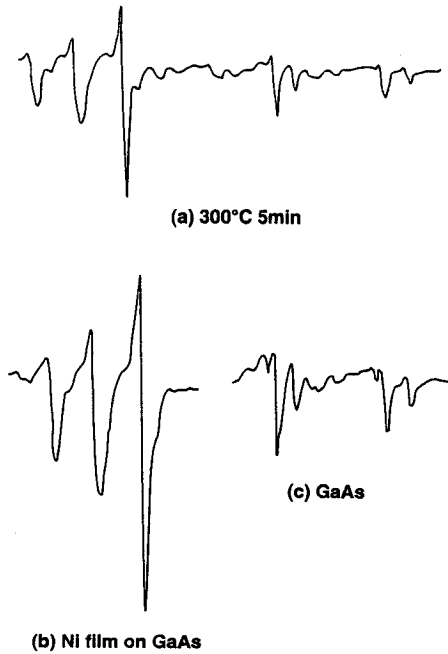


図2-3-4

Ni/GaAsのAESスペクトル(加速10KV、0.5 μ A、変調電圧10V、Arスパッタ条件:3KV、3 μ A)。(a)は300°C 5分熱処理後、(b)、(c)は、参照試料でそれぞれ熱処理前のNi膜及びGaAs(100)面。

400°C 5分間の熱処理試料のオージェプロファイルは、図2-3-2と同一であった。しかし、RHEEDではリングパターンは消失し、 Ni_2GaAs のスポットパターンのみが観察された。500°C 5分の熱処理では、合金層の構造は、大きく変化した。図2-3-5は500°C 5分間熱処理の試料の結果である。(a)は、オージェ深さ方向強度分布である。合金層は、あきらかに2層に分離している。GaAsと接しては、Asリッチな層が、表面近傍ではGaリッチな層が形成されている。合金化深さは変わっていないので、この熱処理温度(500°C)では Ni_2GaAs は不安定であり、他の化合物に分解したものと考えられる。GaAs(111)A上に形成した試料では、RHEEDスポットは極めてstreakyとなっていたが、2種類のパターンの重畳が識別された。菊地パターンが明瞭に見え、反応生成物の結晶性もよいと思われた。図2-3-5(b)はGaAs基板が(211)面であるときのRHEED回析パターンであり、2種類のパターンが重なっているのがわかる。試料を表面に平行に回転した時の回析パターンの変化から、2種類の反応生成物は Ni_2GaAs と同様の配向関係($\langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle \text{GaAs}$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle \text{GaAs}$)をもつ六方晶系化合物であることがわかった。これらの生成物の格子定数と回析強度からNiAsおよび $\beta\text{-NiGa}$ と同定された。図2-3-5(c)には、各回析スポットの指数を示した。

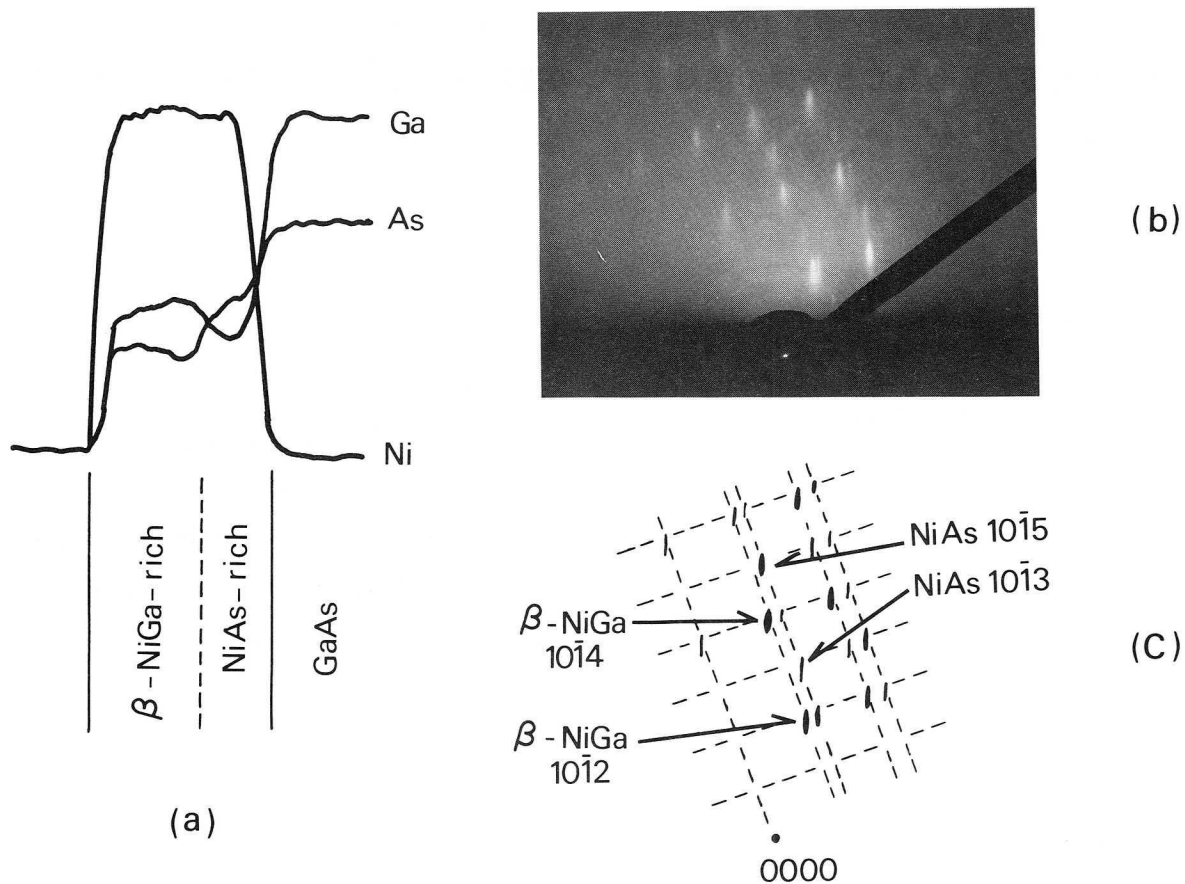


図2-3-5 500°C5分間熱処理したNi/GaAs。(a)オーグエプロファイル、(b)GaAs(211)上にNiを被着したもののRHEEDパターン。電子ビーム入射方向 (azimuth) はGaAsにたいしては $\langle 11 \rangle$ 、六方晶系反応物に対しては $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 。(c)回折スポットの同定。

NiAsと β -NiGaの存在は、GaAs(111)A面上の試料のTEDからも確認された(図2-3-6)。図で大きな a_0 に対応する回折が β -NiGaである。試料表面のGa-リッチ層をイオンエッチングで除去すると β -NiGaからの回折は弱くなり、相対的にNiAsからの回折が強くなった。これらの結果は図2-3-4のオーグエプロファイルとよく一致する。以上の結果から、500°Cでの熱処理により、 Ni_2GaAs は分解してNiAsと β -NiGaとなり、NiAsリッチの領域はGaAs基板近傍に、 β -NiGaリッチな領域は表面近傍に形成されることがわかった。

熱処理に伴うNi/GaAsの構造変化をまとめたのが表2-3-2である。本研究からNiはGaAsに対し高い固相反応性をもつことがわかった。この反応によるGaAsの分解は300°C5分の熱処理でほとんど完了する。六方晶系の反応生成物は容易に単結

晶化し、 $\langle 0001 \rangle$ 反応物 // $\langle 111 \rangle$ GaAs および $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 反応物 // $\langle 110 \rangle$ GaAs に配向する。このようなエピタキシャルの関係は、GaAs $\langle 111 \rangle$ と六方晶系 $\langle 0001 \rangle$ は共に 6 回対称軸であること、および反応物の a_0 (Ni₂GaAs 3.84 Å, NiAs 3.61 Å, β -NiGa 4.06 Å) が GaAs (111) 面上の最近接アニオン (カチオン) 間の距離 (4.00 Å) に近いことため実現したものと理解される。同様なエピタキシャルな関係は、Au/Ni/GaAs³⁾ および 4 章で述べる Ni/AuGe/GaAs でも認められるが、これらの系では Ni 化合物は NiAs だけである。Au を含む系では、Ni₂GaAs と β -NiGa が見出されず、NiAs と α -AuGa や β -AuGa が見出される^{3), 11)}。これについては 4 章で実験結果とともに詳しい議論を与える。

Ni 化合物が GaAs に対しエピタキシャルに生成するということは、同時に、単結晶合金層と GaAs 基板間のミスフィットストレスの存在を予想させる。実際、TEM 試料作製により薄片化した合金層は、強い内部歪みによってこなごなになるのが多かった。また、このようなストレスによる GaAs 基板側の転位網形成も認められた (図 2-3-7)。この図の試料は、400°C で 5 時間熱処理したもので、写真は、合金層直下の GaAs 部分で、複雑な転位形成を示している。Ni/AuGe/GaAs のオーミック電極短時間熱処理プロセスが適用されているのは、NiAs 単結晶化に伴う図のような転位発生を抑制するためと理解される。

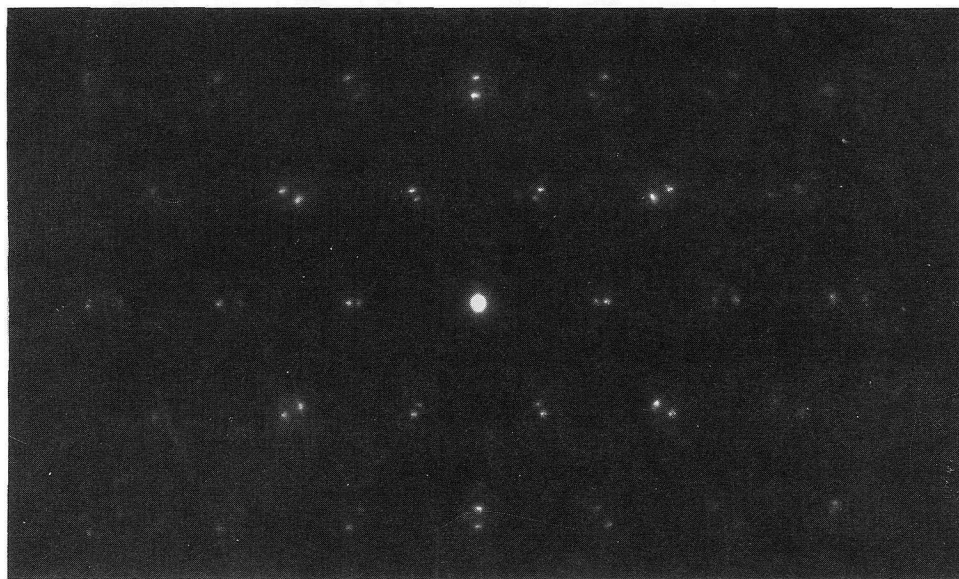


図 2-3-6 500°C 5 分間熱処理した Ni/GaAs (111) A の合金層に垂直方向から電子線を入射した時の透過電子線回折。2 つの回折スポットが重なっている。格子常数 a_0 の大きな方が β -NiGa、小さい方が NiAs。

REACTION PRODUCTS FORMED DURING ANNEALING

| Annealing | Reaction product | Orientation |
|------------------|---|--|
| 200 °C for 5 min | Polycrystalline Ni ₂ GaAs at substrate interface | |
| 300 °C for 5 min | Polycrystalline and single-crystal Ni ₂ GaAs | $\{ \langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle \text{ GaAs} \}$ $\{ \langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle \text{ GaAs} \}$ |
| 300 °C for 5 h | Ni ₂ GaAs with superstructure | $\{ \langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle \text{ GaAs} \}$ $\{ \langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle \text{ GaAs} \}$ |
| 400 °C for 5 min | Ni ₂ GaAs | $\{ \langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle \text{ GaAs} \}$ $\{ \langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle \text{ GaAs} \}$ |
| 500 °C for 5 min | NiAs and β-NiGa | $\{ \langle 0001 \rangle // \langle 111 \rangle \text{ GaAs} \}$ $\{ \langle 11\bar{2}0 \rangle // \langle 110 \rangle \text{ GaAs} \}$ |

表 2-3-2 Ni / GaAs の熱処理に伴う反応生成物。

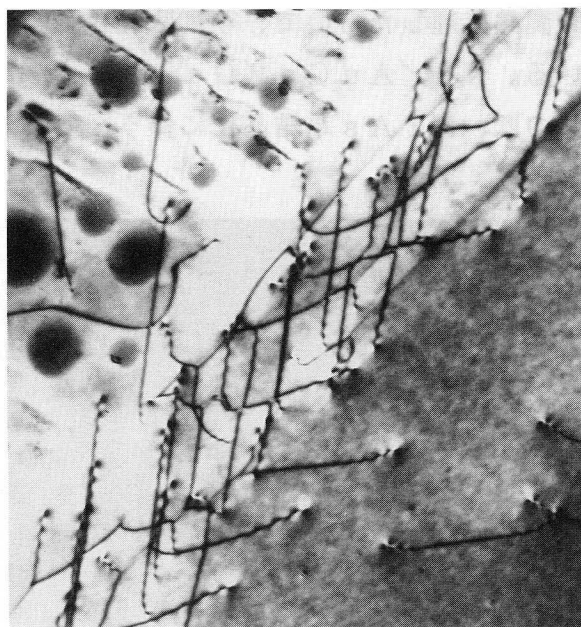


図 2-3-7 400°C 5 時間熱処理した Ni / GaAs の GaAs 側に形成された滑り転位網の 200KV TEM 写真。

2-3-4 Ni/GaAs反応によるGaAs界面自然酸化膜除去¹⁰⁾

前項では、Ni/GaAs固相反応を調べ、反応生成物を同定した。この反応の開始前には、界面に非晶質のGaAs自然酸化膜が存在している。それにもかかわらず、Ni反応生成物がGaAsに対してエピタキシャルに形成される。これは、反応進行に伴って、非晶質の自然酸化膜が取り除かれるためではないだろうか。そこでXPSによりNiとGaAsとの反応に伴う自然酸化膜の挙動を調べた(XPS測定については1章3節に述べた)。

$H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=3:1:1$ の60℃溶液でGaAs(100)ウェハをエッチングした表面のXPSを図2-3-8に示す。X線はMgK α 15KV20mAで励起し、半球型分析器で分解能0.4eVで測定した。汚染元素としてカーボンが主要な元素である。カーボンはMgK α ではGaのオージェピークと重なるため、AlK α で励起して測定したが、ほとんど検出されなかった。なお、図2-3-8の測定は、信号取り出し角度を試料面法線に対して60℃傾けて行っている。図2-3-8よりエッチング後の表面には、As₂O₃、Ga₂O₃からなる酸化層の存在がわかる(同定には文献12)、13)を参考)。As3dおよびO1sの平均自由行程をそれぞれ、25Å、20Å¹³⁾として、分析器に対する試料の傾きおよび各元素の感度因子¹⁴⁾を考慮して計算すると、酸化層の厚さは10Åと見積もられる。

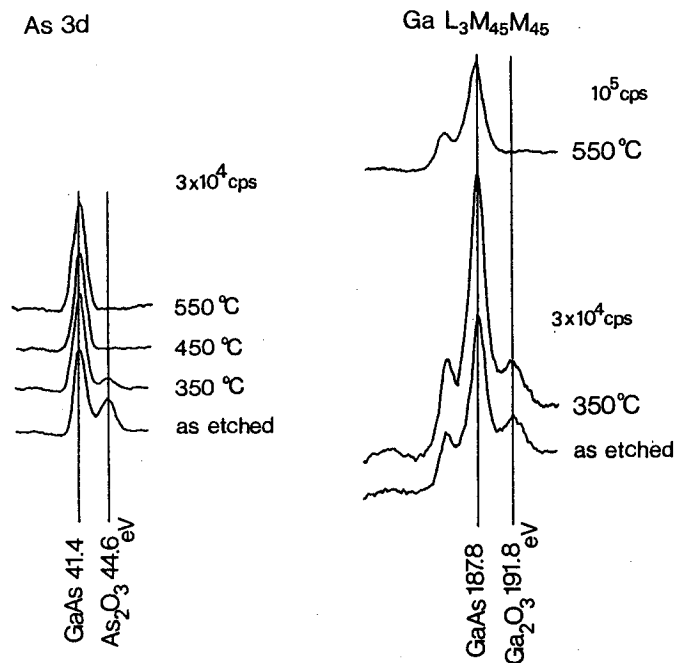


図2-3-8 GaAs(100)面のXPSスペクトル。As3dおよびGaLMMを示した。図中as etchedが $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=3:1:1$ の60℃溶液でエッチングしたもの。他は超高真空中で各30分間熱処理した時のスペクトル。

上述のような10Åの自然酸化膜を持つGaAs(100)面に120ÅのNiを被着し、真空を破らずに、250℃で熱処理しながら(真空度 1×10^{-10} Torr)、Ni表面のオージェ測定およびXPS測定を行った。図2-3-9は、熱処理時間に伴うオージェ信号強度変化を示す。熱処理開始10分後に酸素、ガリウム、砒素の3元素が同時に現れ、ニッケルが急減した。その後の表面の元素比率は不変であった。この熱処理後のXPSを図2-3-10に示す。図中aが熱処理後の表面のXPSであり、酸素はガリウムと結びついて Ga_2O_3 として表面に存在しているのがわかる。 As_2O_3 やNi酸化物は認められない。この酸化層は、アルゴンスパッタエッチングで消失し、表面20Å程に存在していることが判明した。Ga3d, As3dの結合エネルギーは、元素状のものとは異なる値で多分、Niとの化合物状態の値に対応しているものと思われる。前節で明らかにしたように、250℃熱処理では Ni_2GaAs が形成されている。したがって図2-3-10のbに示したGa, As, Niの結合エネルギー(フェルミ準位を基準とした値)は Ni_2GaAs の値と解釈するのが妥当であろう。アルゴンスパッタエッチングをNiスペクトルが消失するまで行ったが、GaAs界面に酸素は検出されなかった。

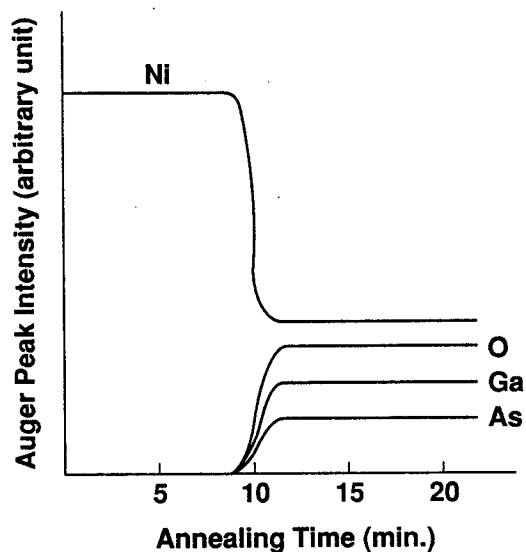


図2-3-9 120Å Ni on GaAs(100)の250℃熱処理(1×10^{-10} Torr)中の表面組成変化。測定は電子ビーム励起のAESで行った。

以上の実験結果は、次のように解釈される。NiはGaAs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GaおよびAsとの結合を切る。Ni酸化物は見出されなかった。これは、Niは酸化物を還元せず、GaAsのGaおよびAsと直接結合するのか、あるいはGaおよびAsの酸化物を還元する反応が存在したとしても、

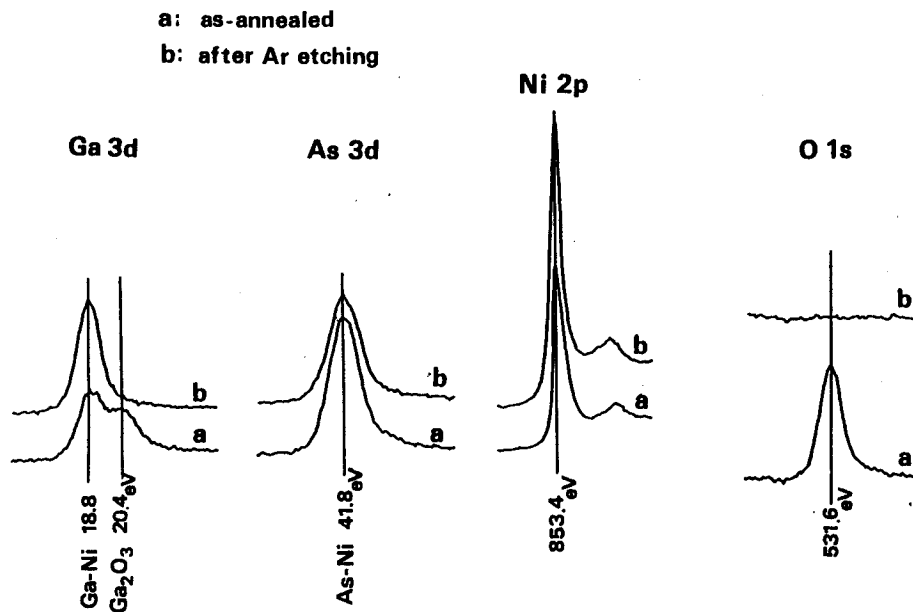
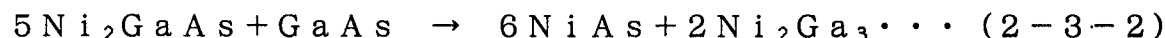


図2-3-10 120Å Ni on GaAs (100) の250°C30分間熱処理後の表面のXPS。aはアニール直後、bはArスパッタにより表面から20Åエッチしたときのスペクトル。

NiがGaAsのGaおよびAsと反応するに至る中間反応にすぎないことを示唆している。このようにして、Niの侵入とGaおよびAsとの化合物形成(Ni₂GaAs)に伴い、酸化物は表面に順次押しやられるため、GaおよびAsの酸化物は表面に浮かび上がってくる。この時、蒸気圧の高いAs酸化物は真空中に飛散し、Ga酸化物だけが表面に残されたのだろう。注目すべきことは、被着直後のNi表面に、既に微量のAs(GaAsのAs 3d信号強度の1/20)が認められたことである(データはここには示していない)。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が被着Ni表面に認められた。これらの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ものと考えられる。自然酸化膜の有無にかかわらず、Asの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。

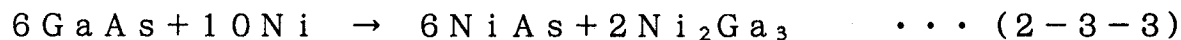
2-3-5 熱力学的考察

前項までの実験結果を理解するために、本項では簡単な熱力学的考察を加える。NiとGaAsの反応は、次のように書きあらわされる。



(2-3-1)のNi₂GaAs形成反応は、200℃から400℃の熱処理でおき、(2-3-2)のNi₂GaAsのNiAsおよびNi₂Ga₃(β-NiGa)への分解は400℃以上でおきる。NiAsとβ-NiGaはNiとAsおよびGaとの化合物のうち、最もAsおよびGaの組成比率の大きな反応物である¹⁵⁾。このような化合物が生成するのは、反応系中に占めるGaAs量の多さ(Niが薄膜であるということ)を考えれば、当然の結果である。Ni₂GaAsは、2-3-3であきらかにしたように、独立した相でありNiAsとβNiGaの混合物もしくはその超格子ではない(このことは、電子線回析強度等からたしかめられた)。Ni₂GaAsが不安定であるということは、(2-3-2)式の矢印の方向の反応のギブスの自由エネルギーが負であることを意味しているが、その理由の理解は、本研究の範囲を超えている。最終的な生成物がNiAsとNi₂GaAsであるという実験事実を的を絞って、以下ではNi/GaAsの反応で、この両者の反応物が生成される原因について定性的な検討を加えよう。

Ni/GaAs反応を考える上で、最も重要なことは、Asの散逸がほとんどないことである。これは、反応を熱力学的に考察する上で平衡論的なアプローチが妥当なことを保障する。反応が固相で進行することにより、エントロピーの項を無視しても、大きな誤りを生じない。したがって、問題は、



の反応のエンタルピーのみを考慮すればよいことになる。一般的に生成エネルギー(エンタルピー)は2元化合物においても、極めてデータが少なく、(2-3-3)式の化合物に対してもGaAs、NiAsの値は、Kubaschewskiのデータブック¹⁶⁾に記載されているが、Ni₂Ga₃の値はない。2元合金の生成エネルギーについては、Miedema¹⁷⁾による膨大な仕事があり、半経験論的に予測値を求めることができる。以下では、Miedemaの考え方を簡単に紹介し、その方法を用いてNi₂Ga₃の生成エネルギーを求めてみる。もちろん、密度汎関数を用いた第1原理からの計算は、現在十分な精度をもっており、このアプローチは可能であるが、種々の系の生成エネルギーを求めるに至るのは将来のことである。半経験論的なMiedemaの方法は、したがって現時点では実際的なアプローチといえる。

Miedemaは、相図および生成エネルギーの膨大な実験データに対し、定性的な考察を加え、2元合金の生成エネルギーΔHを半経験論的に次式のように表現した¹⁷⁾。

$$\Delta H = \frac{2 P f (c_B) (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})}{(n_{wB}^A)^{-1/3} + (n_{wB}^B)^{-1/3}} \times [-e (\Delta \phi^*)^2 + Q/P (\Delta n_{wB}^{1/3})^2 - R/P] \dots (2-3-4)$$

ここで、 c_A 、 c_B は合金中のA、B元素の原子分率、 V_A 、 V_B はA、B元素のモル体積 (cm^3)、 n_{wB}^A および n_{wB}^B はA、B各元素が金属状態にある場合のWigner-Seitzセル境界での電子密度で、density of unitで表示される (1 density of unit (d. u.) は約 $6 \times 10^{22} \text{ electrons/cm}^3$)。 $f(c_B)$ は表面積に換算した濃度係数で、液体または固溶体では、

$$f(c_B) = c_A^S \cdot c_B^S \dots (2-3-5)$$

規則合金では、

$$f(c_B) = c_A^S \cdot c_B^S (1 + 8 (c_A^S \cdot c_B^S)^2) \dots (2-3-6)$$

であらわされる。ただし、 c_A^S 、 c_B^S は表面積に換算した濃度で、例えば、 c_A^S は

$$c_A^S = c_A V_A^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}) \dots (2-3-7)$$

であらわされる。(2-3-4)中の〔 〕の中の第1項は、元素間の仕事関数の差の2乗 $(\Delta \phi^*)^2 = (\phi_A^* - \phi_B^*)^2$ であり、電気陰性度の違いにより、原子間で電荷移動が生じることによる結合力の寄与をあらわしている。同じく

$(\Delta n_{wB}^{1/3})^2 = (n_{wB}^{A1/3} - n_{wB}^{B1/3})^2$ に比例した第2項は、Wigner-Seitzセル境界の電子濃度のミスマッチが引き起こす反発エネルギーで、原子的な界面自由エネルギーに相当した項と解釈されている。第3項は、合金化によって結合形態が変化することによる補正項である。各パラメータおよび定数は、Miedema¹⁷⁾により経験的に与えられている。

表2-3-3は本項で問題とする化合物のエンタルピーである。ここで Ni_2Ga_3 はMiedemaの式から求めたもので、他はKubaschewskiが収集した実験値である。

NiとGaAsの反応(2-3-3)式のエンタルピー変化は、 -61.2 Kcal であり、Ni 1モルに対するエンタルピー変化としても -6.1 Kcal となり、大きな値である。したがってNiはGaAsと非常に反応しやすいことがわかる。Niが 200°C という低温からGaAsと反応するのは、上のように平衡系の熱力学の範囲で説明できることがわかった。

| | ΔH (Kcal/mole) |
|---------------------------------|------------------------|
| GaAs | -19.5 |
| NiAs | -17.2 |
| Ni ₂ Ga ₃ | -37.5 |
| As ₂ O ₃ | -218.5 |
| Ga ₂ O ₃ | -258.8 |
| NiO | -57.5 |

表2-3-3 Ni/GaAs反応に關与する化合物の標準生成エネルギー（エンタルピー：298K）. Ni₂Ga₃はMiedemaの式（2-3-4）により計算。他はKubaschewskiによる。

次にNiとGaAs自然酸化膜との反応性について検討してみる。自然酸化膜の主成分はGa₂O₃とAs₂O₃であるので（金属AsがGaAsとの界面に形成されており、この金属AsはNiと高い反応性をもっていると考えられるが、ここでは酸化物との反応性だけに着目する。）、以下の反応に対するエンタルピー変化を考えれば十分である。

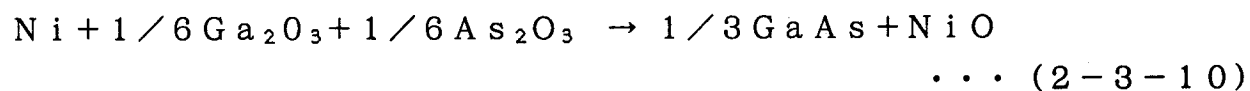
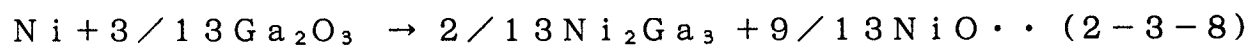


表2-3-3をもとに、上の反応のエンタルピー変化を求めるとそれぞれ、+14.1Kcal、+2.3Kcal、+15.6Kcalであり、反応は進行しにくいものと考えられる。前項のXPS測定でNiの酸化物が検出されなかったのは、このようにして説明できる。

GaAs 酸化物に対するNiの低い反応性にもかかわらず、界面のGaAs自然酸化層が除去される機構を前項の実験結果をもとに考えてみる。図2-3-11は前項のXPS測定結果から想像したNiとGaAsの反応の進行状況を示す。被着直後にNiはGaAs自然酸化膜をつきぬけてGaAsと反応し、GaAsを分解する。前項で述べたように、界面自然酸化膜の有無によらず、被着直後のNi表面にAsが検出された。このことは、

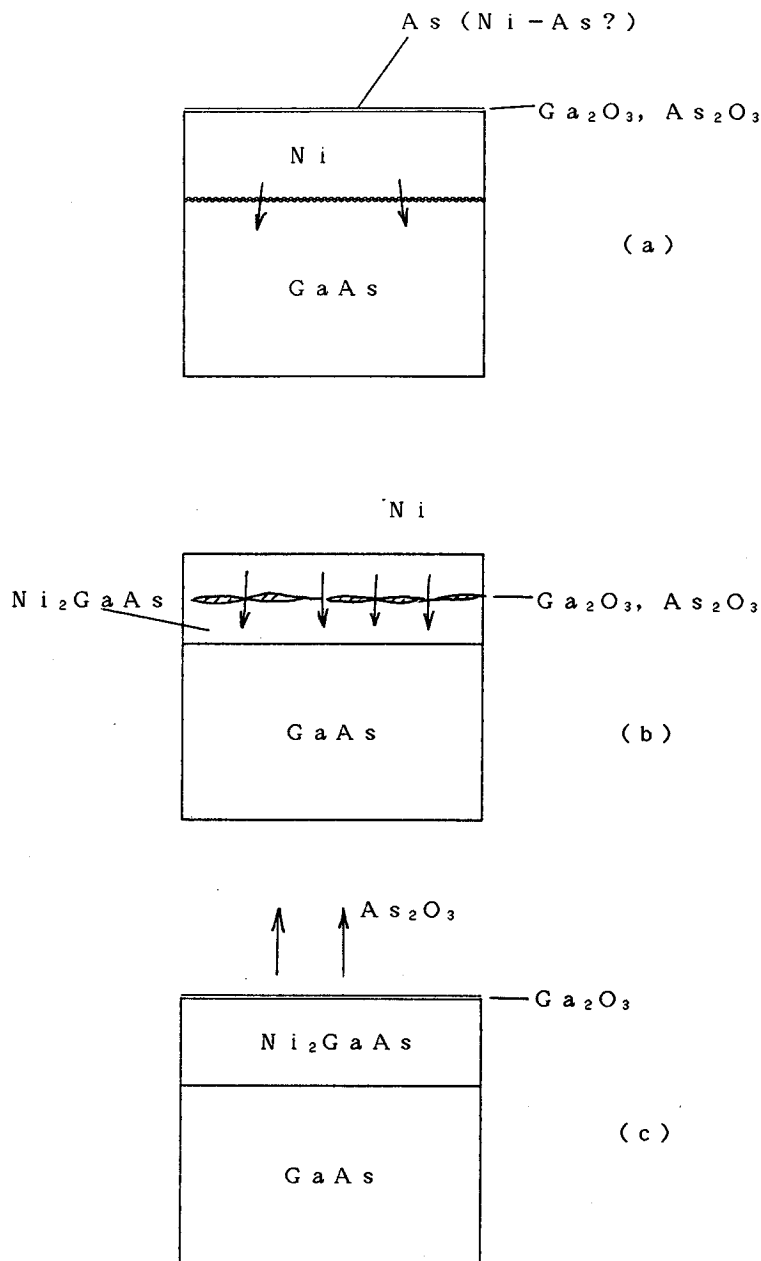


図2-3-11 Ni/GaAs反応に伴うGaAs自然酸化膜除去のモデル。(a) → (b) → (c)を経過して、反応とともに酸化膜が除去される。

NiがGaAsと強い反応性を持ち、室温でも表面のGaAsを分解することを意味している。同様なAsの表面でのpile upは、最近、Kendelewiczら¹⁸⁾も報告している。Gaが検出されていないのは、GaがAsとは異なってNi中で大きな固溶度(Ga:28at%、これに対しAs:4at%¹⁵⁾)を持つため、Ni膜中に一様に分散し、XPSの検出限界以下の濃度となる結果と解釈される。

一方、GaAsと反応性の低いAuの場合には、自然酸化膜の存在は、Au/GaAs反応進行の著しい妨げとなる。第4章で述べるAu-Ge/GaAsのボールアップは、これが原因となって生じる現象である。

以上述べたように界面自然酸化膜は、Ni/GaAs反応の妨げとならない。これは、(2-3-4)式の反応のエンタルピー変化が大きいため、GaAsがNiの吸い込み口として働き、その結果、Niが自然酸化膜中で大きな拡散係数を持ち、自然酸化膜中を容易に拡散するためと解釈される。

試料を加熱すると、Niの拡散は促進し、GaAsとの反応によりNi₂GaAs層が形成される。この結果、図2-3-11(b)に示すような形で、GaAs自然酸化膜が表面に向かっておしあげられていく。最終的には図2-3-11(c)のようにNiはすべてGaAsと反応し、Ni₂GaAsが形成される。表面にまで押し上げられた自然酸化膜の構成酸化物のうち、砒素酸化物(As₂O₃)は蒸気圧が高いので蒸発し、ガリウム酸化物(Ga₂O₃)のみが残る。図2-3-9のオージェ分析の結果は、図2-3-11(c)の状態に対応している。

図2-3-11(b)の中間状態はオージェの結果(Ga、As、Oの同時出現)から予想されることである。しかし、またこのような中間状態があり得るためには、拡散原子がNiであって、Ga、Asは拡散しないことが必要となる。実際、最近になって、Chenら¹⁹⁾は、横方向へのNi/GaAs反応を解析して、Niのみが拡散することを立証している。

以上、本項では、熱力学的考察にもとづき、NiがGaAsと高い反応性をもつことを説明した。GaAs自然酸化膜の存在に妨げられないで、200℃という低温からNiがGaAsと固相反応することを、この高い反応性により説明した。

2-3-6 本節のまとめ

本研究では、Ni/GaAs反応をはじめて系統的に研究し、以下のことを明らかにした。

(1) Ni蒸着膜は200℃以上でGaAsと固相-固相反応し、Ni₂GaAsの組成をもち $a_0=3.84\text{Å}$ 、 $c_0=4.96\text{Å}$ の準安定な六方晶系反応物を形成する。

(2) Ni₂GaAsは400℃以下で安定で、GaAsに対して $\langle 0001 \rangle$ Ni₂Ga

As \bar{A} $\langle 111 \rangle$ GaAs、かつ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Ni₂GaAs \bar{A} $\langle 110 \rangle$ GaAsの配向関係をもってエピタキシャルに単結晶化する。

(3) 450℃以上ではNi₂GaAsは分解してNiAsおよびNi₂Ga₃ (β -NiGa)に変化する。これらの2つの化合物も六方晶系であり、Ni₂GaAsと同じ配向関係をもってGaAs上で単結晶化する。

(4) Ni/GaAs反応に伴うエンタルピー変化を計算し、Ni 1モル当たり-6.1 Kcalであることを示した。NiがGaAsと高い反応性をもつのは、このように熱力学的に説明のつく現象である。

(5) Ni/GaAs反応に伴う界面GaAs自然酸化膜除去機構をXPSにより調べ、NiとGaAsの反応に対し、自然酸化膜が妨害しないことを実験的に示し、その理由を熱力学的に考察した。

(6) Ni/GaAs反応の進行では、Ga、Asは拡散せず、Niが拡散すると考えられる。

(7) NiはGaAsと高い反応性を持つが、一方で長時間高温で熱処理すると、反応層直下のGaAs基板領域に高密度のすべり転位網を発生させる。これは、GaAsと反応生成物の格子常数の不整合 (GaAs (111) 面に対する) によるストレスによって生じたものと考えられる。

本研究は、Ni/GaAs反応に対して、はじめて金属学的な見地から詳細な検討を与えた。化合物半導体に対して、化学量論的に整合のとれた反応物Ni₂GaAsをはじめて見出した。同様な反応物はPdとGaAs^{20~22)}およびNiとInP²³⁾の間でも最近見出されており、単一相シリサイド形成に対応する現象として注目を集めるに至っている。本研究は、このようにその後の化合物半導体の電極反応の研究に多大な影響を与えている (Ni/GaAsについては文献24~27)。

Ni₂GaAsが同じく六方晶系のNiAsと β -NiGaに分解するという結果は、GaAs/metal/GaAs系、もしくは半導体/金属超格子系のこれからの研究に重要な手がかりを与えている。すなわち、NiAsと β -NiGaの混晶もしくは超格子により、GaAs (111) 面に対し完全に格子整合した合金層形成が可能と考えられ、これを利用すれば、上記の全く新しいヘテロ系、超格子系の形成が可能となると予測されるのである。

2章3節の参考文献

- 1) G.Y. Robinson, Solid-State Electron. 18, 331(1975).
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Sympo., p.278

(New York: IEEE, 1974).

- 3) I.H. Scobey, C.A. Wallace, and R.C.C. Ward, J. Appl. Cryst. 6, 425(1973).
- 4) R. Hackman and P. Harrop, IEEE Trans. on Electron Devices ED-19, 1231(1972).
- 5) G.B. Seiranyan and Yu.A. Tkhonik, phys. stat. sol. (a) 13, K115(1972).
- 6) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. 19, 473(1976).
- 7) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. 19, 481(1976).
- 8) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. 19, 935(1976).
- 9) M. Ogawa, Thin Solid Films 70, 181(1979).
- 10) M. Ogawa, J. Sur.Sci. of Japan 2, 265(1981).
- 11) 本研究 4章2節
- 12) P. Pianetta, I. Lindau, C.M. Garner and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 18, 2792 (1978).
- 13) C.R. Brundle and D. Seybold, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1186(1979).
- 14) J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8, 12(1976).
- 15) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, 1958.
- 16) O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermo-Chemistry", 5th edition, 1979, Pergamon Press.
- 17) A.R. Miedema, P.F. de Chatel and F.R. de Boer, Physica 100B, 1(1980).
- 18) T. Kendelewicz, M.D. Williams, W.G. Petro, I. Lindau and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 32, 3758(1985).
- 19) S.H. Chen, C.B. Carter, C.J. Palmstrom and T. Ohashi, Appl. Phys. Lett. 48, 803(1986).
- 20) T. Sands, V.G. Keramidas, R. Gronsky and J. Washburn, Mater. Lett. 3, 409 (1985).
- 21) T. Sands, V.G. Keramidas, R. Gronsky and J. Washburn, Thin Solid Films 136, 105(1986).
- 22) T.S. Kaun, J.L. Freeouf, P.E. Batson and E.L. Wilkie, J. Appl. Phys. 58, 1519(1985).
- 23) T. Sands, C.C. Chang, A.S. Kaplan and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. 50, 1346(1987).
- 24) A. Lahav and M. Eizenberg, Appl. Phys. Lett. 45, 256(1984).
- 25) A. Lahav and M. Eizenberg, Appl. Phys. Lett. 46, 430(1985).
- 26) A. Lahav and M. Eizenberg and Y. Komen, Mater. Res. Soc. Proc. 37, 641(1985).
- 27) T. Sands and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. 48, 402(1986).

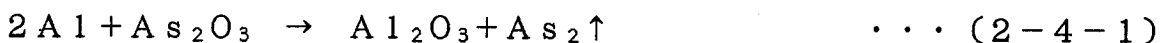
2-4-1 序

Alは低融点(m. p. = 660℃)なので蒸着が容易であり、加工し易く、電気伝導度が大きい等の利点により、GaAsMESFETゲート電極材料として最も広く用いられている。比較的良好なショットキ特性が容易に得られ、500℃までの熱処理でも劣化が少ない。

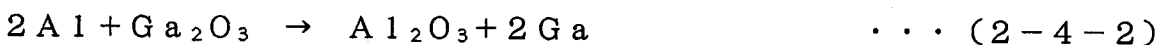
Al/GaAsの合金化反応はSIMS¹⁾、AES^{2~4)}を用いて調べられているが、500℃程度の温度でもGaAsとのマクロ的な反応は少なく^{1,3,4)}、合金化反応の研究対象としては興味の大きい系とは云えない。Massoussら⁴⁾はMBE成長したGaAs(100)面(c(2×8)構造)上にAl単結晶をMBEで被着した場合には、n因子は理想的な値(1.01)となり、500℃まで変わらず、しかもGaAsとの反応もないと報告している。一方、Al膜が多結晶でグレインサイズが小さい場合には、Al膜はGaAsと反応しやすくなる^{2,4)}。電子線回析からAlAsと考えられる相が界面に検出されていること³⁾を考慮するとGaとの置換反応によって形成されるAlAs層が、AlとGaAsとの反応を抑制していると予想され、Al膜の膜質によって形成されるバリア層(AlAs)の質(グレインサイズ等)が変わるため、上述のような反応性の違いが生じるものと解釈される。

応用上、重要なのはAlとGaAs自然酸化膜の反応性である。前節で述べたように、自然酸化膜の存在は、よいショットキ特性を得るのに望ましくない。Garnerら⁵⁾は、自然酸化膜の存在するGaAs表面上にAuを被着し、自然酸化膜組成とn因子の関係を調べている。Auは自然酸化膜との反応性が低いため、ショットキ特性に自然酸化膜の影響が顕著に現れる。彼等は自然酸化膜中にAs酸化物もしくは金属Asが多く含まれているとショットキ特性は劣化すると報告している。この結果は、逆に、被着金属の自然酸化膜との反応性が高ければ、自然酸化膜厚は低減し、良好なショットキ特性が得られる可能性を示唆している。

Kowalczykら⁶⁾は、金属とGaAs自然酸化膜の反応性をXPSを用いて調べた。化学エッチングしたGaAs(100)面上にAlを50Å程度被着する過程で、Ga3d、As3d、Al2pの化学シフトを測定し、5Å程度のAl被着により



の反応によってAs酸化物が還元され、さらに40ÅまでのAl被着により



の反応によってGa酸化物が還元されることを報告している。同様な結果はWilliamsら⁷⁾も報告している。Al/GaAsではGaAs表面状態の違いに比較的影響を受けずに、良好なショットキ特性と強い機械的接着性が得られるのは、自然酸化膜に対する

このような反応性の高さに依っていると考えられる。

清浄なGaAs表面と単原子層程度の厚さのAlとの相互作用の研究は数多くなされている。Ⅲ-V化合物半導体で重要なことは、2章2節で導入した界面準位Dsが清浄なヘキ開(110)ではバンドギャップ中に存在しないことである⁸⁾。このような(110)面上に金属を吸着させた実験では、表面のフェルミ準位はピニングされることを示しており⁹⁾、したがって金属吸着によって界面準位Dsがギャップ中に発生することを示している。このDsの起源の理解がショットキ障壁形成機構の研究上最重要な課題であり、Al/GaAs系を舞台に実験^{10~15)}理論^{16~20)}の両面から精力的な研究が行われている。

本項ではAl/GaAs系の研究経過と現状について概観を与えた。はじめに述べたように、本研究の主眼である合金化反応の立場からは、この系は反応性に乏しく、したがって本研究ではこの系の反応の実験は行わなかった。Al/GaAs系は、応用上極めて重要な系であるので、次項以後では、デバイス応用(GaAs MESFET)にかぎって、筆者らの結果を記述する。

2-4-2 Al電極加工技術

ショットキゲート金属膜を加工して短ゲート電極を形成する技術は、GaAs MESFETの高周波化にとって最も重要な技術である。現在では電子ビーム露光技術によって、0.25μmのゲート長構造が実用化されているが²¹⁾、筆者らがGaAs MESFET研究を行っていた1970年代前半では、光学露光技術が一般的であって、2μm以下の寸法の電極形成は困難であった。MESFETでは、さらにゲートの両側に、ソースおよびドレインのオーム性電極を正確な位置に設置する必要がある。このためには、通常マスク合わせ作業が不可欠となる。この作業の機械的精度が、高性能GaAs MESFETの実現を阻んでいる第2の理由であった。

筆者らは、2μm程度のパターン形成技術を用いて、0.5μmゲート長のゲートショットキ電極とソースおよびドレインのオーミック電極をマスク合わせ作業なしに形成する方法を考えた。筆者ら(小川、石川)は、フォトレジスト膜をマスクにAl膜を化学エッチングする時のサイドエッチング現象に注目して、これを利用した自己整合的電極形成技術を開発した²²⁾。図2-4-1にこの方法の概略を示す。蒸着したAl膜上にソース・ドレイン間隔に相当する2.5μmの寸法のフォトレジストマスク(AZ1350)を光学露光法で形成し、次いで60℃のリン酸により露出したAlを化学エッチングする。この時、エッチング時間を適切に選ぶと、図に示したようにAlはマスクの両側からサイドエッチングされ、0.5μm寸法に正確に加工できた。この状態で上方から、オーム性電極材料(Ni/Au-Ge/GaAs)を真空蒸着する。フォトレジストマスクのシャドウ効果によって、Ni/Au-Ge/GaAs電極は、Alゲート電極の両側に正確に1.0μmずつ分離された位置に形成される。マスク上に付着したNi/Au-Geはマスク

を有機溶剤（アセトン）で溶かすことによって、容易に除去される。

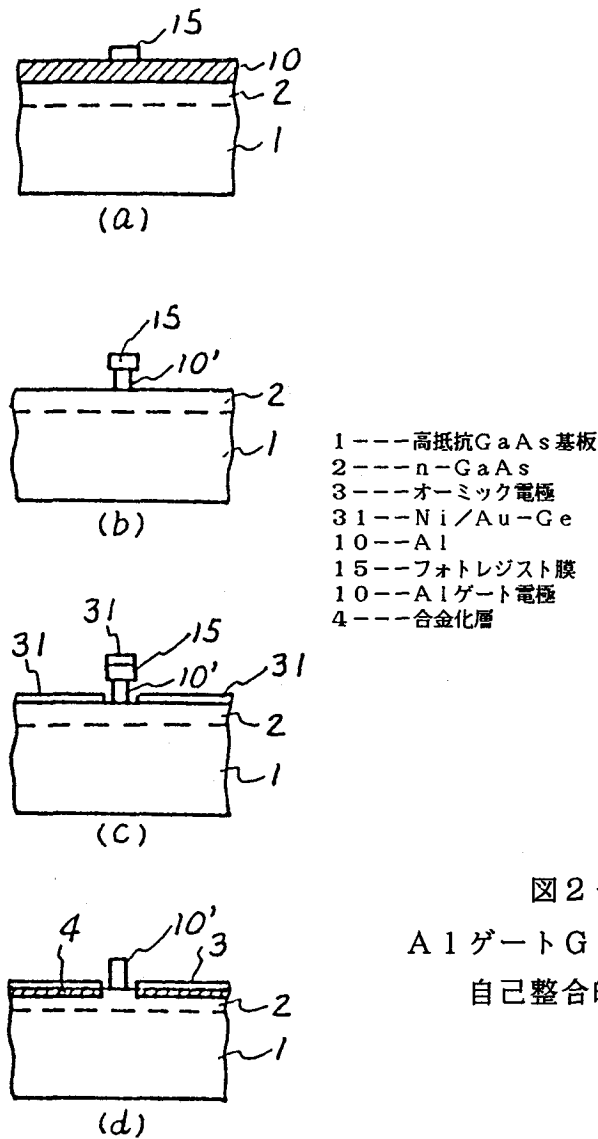


図2-4-1
 AlゲートGaAsMESFETの
 自己整合的電極形成法²²⁾

図2-4-2にこの方法で形成したGaAsMESFETのSEM像を示す。ゲートAl電極の両側にNi/Au-Geのオーム性電極が形成されている（写真は、500℃でNi/Au-GeとGaAsの合金化を行った後のものである）。図2-4-1の方法で、ゲート長0.5μmのMESFETが、光学露光法を用いて、しかもマスク合わせ作業を必要としないで形成できた。

図2-4-2をよく見るとAl電極はGaAsと接した下部の方が、上部より巾広く、同図下に示す断面形状となっているのがわかる。この形状から逆に、Alの化学エッチングの進行の仕方が推察できる。図2-4-3は図2-4-2のa、bの長さを実測し、両者の関係をAl膜厚をパラメータとしてプロットしたものである。図中、点線はAlが同心円筒的にエッチングされるときの関係 $b = (a^2 - t^2)^{1/2}$ を示したものである。実験

値は、この関係によく従っている。このことから、Alのエッチングは反応律速で進行し、マスク下のサイドエッチングは同心円筒的に行われる事が分かる。したがって、Alのサイドエッチングは、制御可能な現象である。実際、ゲート長は、エッチング溶液の温度とエッチング時間によって正確にしかも再現性良くコントロールできた。

Alのサイドエッチング量の精密制御が容易という特徴を生かした自己整合的な電極形成技術によって、GaAs MESFETの短ゲート化が実現し、1974年にはじめて工業化された²³⁾。

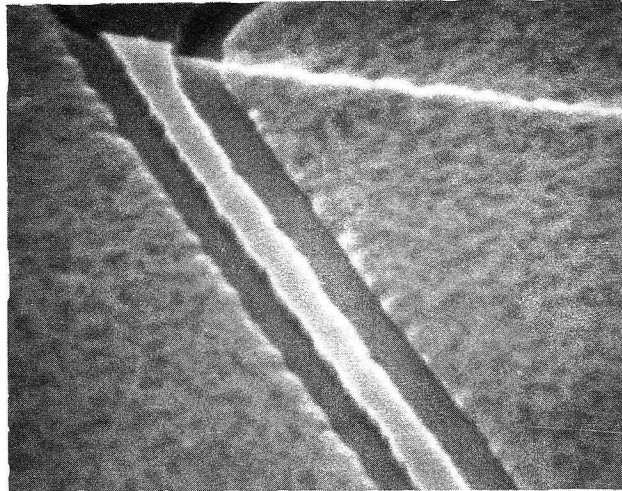


図2-4-2 0.5 μm AlゲートGaAs MESFETのSEM像

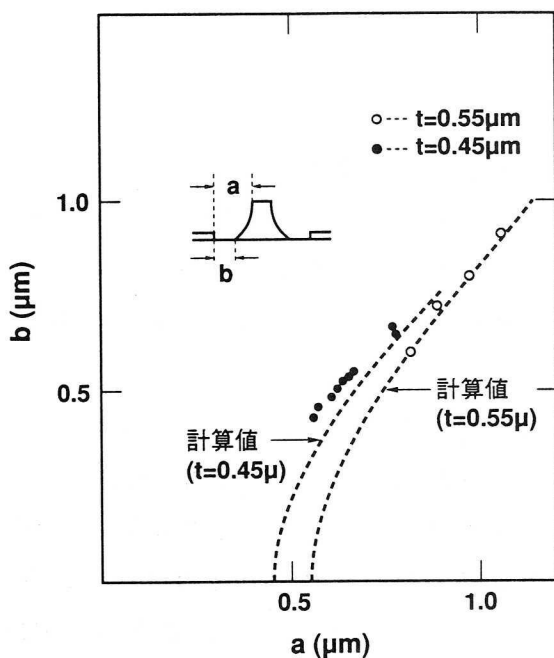


図2-4-3

サイドエッチングによるAlゲート電極断面構造の変化。等方的にエッチングされるとした場合に実験はよく一致する。

2-4-3 AlゲートGaAs MESFET^{23~28)}

本項では、前項の自己整合型Alゲート形成法を用いて作製したGaAs MESFETについて述べる。超高周波帯での低雑音化には、ゲート長短縮、電子走行領域であるn型GaAsと高抵抗GaAsとの境界領域の良好な結晶性（高移動度、急峻な電子濃度プロファイル、深い準位が無いこと）および寄生抵抗の低減（オーミック電極の低接触抵抗化、ゲート配線抵抗の低減）が重要である²⁷⁾。自己整合型Alゲート形成法は、このうちゲート長短縮のために開発した技術である。基板として用いるCrドープ高抵抗GaAsとの境界の結晶性は、エピタキシャル成長初期の非定常性やCrの拡散などにより完全とは言えない。この影響を取り除くために、高純度バッファ層を導入した²⁸⁾。高純度バッファ層は、Ga/AsCl₃/H₂系気相成長法でのn型不純物Siの混入過程に対する考察をもとに野崎ら²⁸⁾により開発された、AsCl₃/H₂系の導入法を用いて成長された。この方法によるバッファ層GaAsはn型の10¹³cm⁻³の純度を示した。

高相互コンダクタンスを得るには、n型GaAsと高抵抗GaAsとの境界の電子濃度が急峻に変化する必要があるが、それと同時に、電子移動度が界面で低下しないことが重要である。高純度バッファ層の導入により、電子移動度の界面での低下は防止された（図2-4-4）。

DrangeidとSommerhalder²⁹⁾は、MESFETの遮断周波数はn型GaAs層の電子濃度の増大とともに増大すると予見した。しかし、雑音特性がどのよう

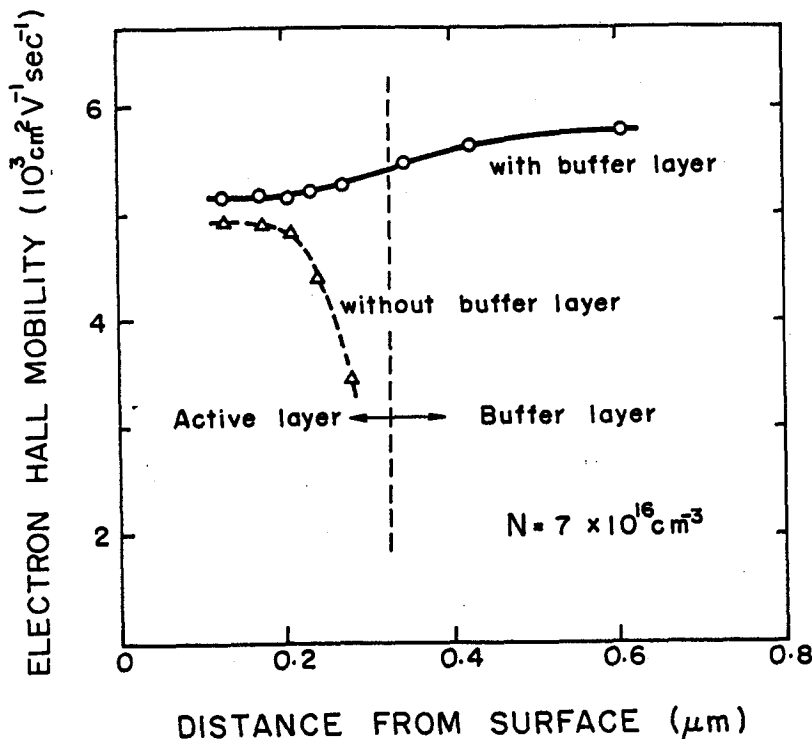


図2-4-4 バッファ層があるウェハとないウェハのホール測定により求めた電子移動度プロファイルの違い。

に変化するかについては、彼らの論文からは知る事が出来ない。我々は、雑音指数及び電力利得とも電子濃度の増大とともに改善される事を初めて示した(図2-4-5)。図2-4-5の結果から、チャンネル層のドーピング濃度はゲートショットキ電極の逆耐圧の上限まで増大させることが可能である。ショットキ電極の逆耐圧は、ドーピング濃度増大とともに減少しn型GaAsでは $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のドーピング濃度の時に -10 V となる³⁰⁾。しかし、このような関係はドーピング層が十分に厚い場合に成立し、MESFETのようにチャンネル層が薄い場合には成立しない。我々は、MESFETのゲート耐圧は図2-4-6のようにオーミック電極との間隔の $1/2$ 乗に比例し、この間隔が $0.6 \mu\text{m}$ の時に $n = 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ でも -10 V の耐圧が得られることを見いだした。以下のMESFETは $n = 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度のウェハを用いて作製した。

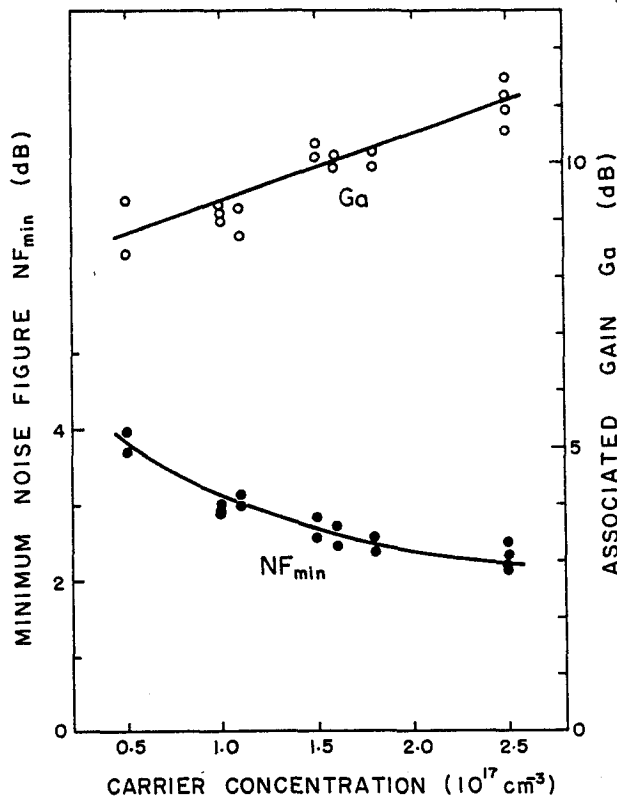


図2-4-5 0.5 μm MESFETの最小雑音指数とその時の電力利得のn型能動層のキャリア濃度依存性。周波数は8 GHz、ドレイン電圧2.0 V、ドレイン電流10 mA。

低雑音化を図るには、ソース抵抗 R_s とゲート抵抗 R_g を極力低減する必要がある。図2-4-7はStattzのモデル³¹⁾を用いて計算したGaAs MESFETの12 GHzにおける最小雑音指数 NF_{\min} である。MESFETとしては、ゲート長 $L_g = 0.5 \mu\text{m}$ ゲート幅 $Z = 280 \mu\text{m}$ 電子濃度 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を考えている。図より、1

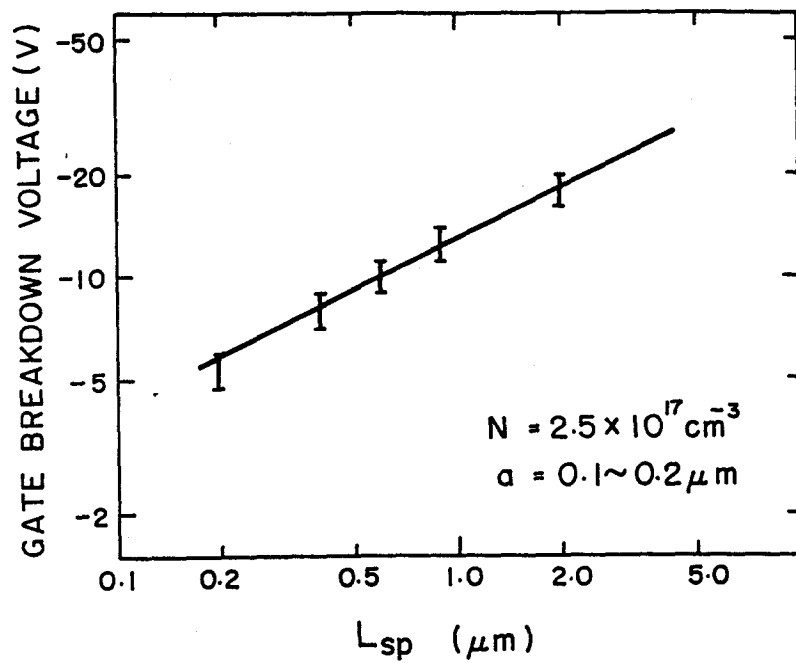


図2-4-6 ショットキゲート電極とオーミック電極間隔とゲート電極の逆方向耐圧の関係。逆方向耐圧はゲートリーク電流が $10 \mu\text{A}$ の時の値で定義。

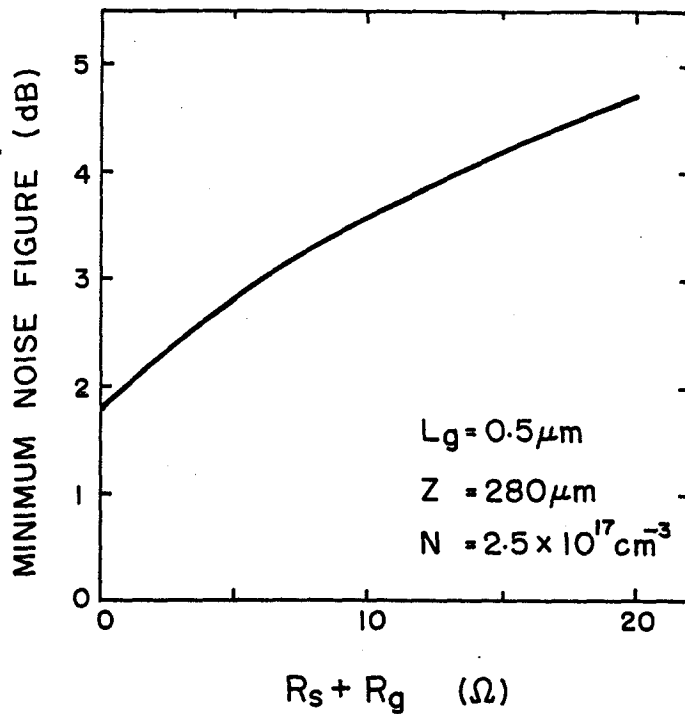


図2-4-7 $0.5 \mu\text{m}$ ゲートMESFETの12GHzでの最小雑音指数の寄生抵抗依存性 (寄生抵抗=ソース抵抗+ゲート抵抗、雑音指数は計算値)

2 GHzで3 dB以下の雑音指数を得るには、 $R_s + R_g$ として5 Ω 以下に低減する必要がある。計算の詳しい内容は双ゲートGaAs MESFETにたいして文献26)に示したのでここでは触れない。

図2-4-7からわかるように、低雑音特性を得るにはまずゲート配線抵抗 R_g を小さくしなければならない。この点でAlは、比抵抗が小さいので有利なゲート金属材料である。しかも、前項で示したように自己整合的なゲート電極加工が可能なので、短ゲートMESFETゲート金属材料としては非常に優れている。ソース抵抗 R_s を下げるには、オ

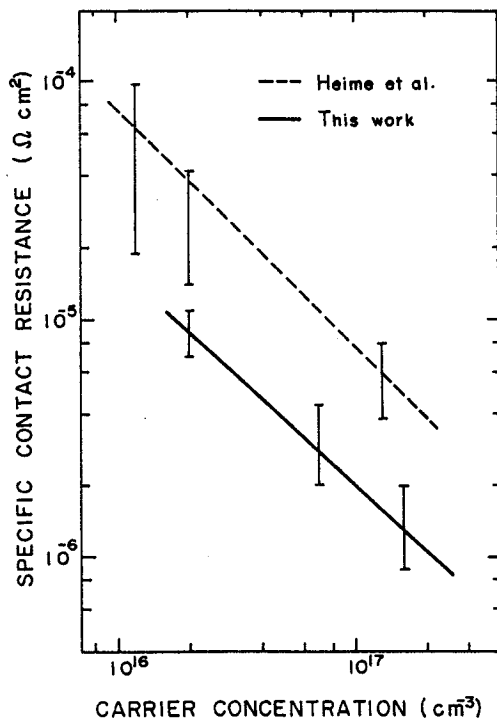


図2-4-8

本研究によるオーミック電極の接触比抵抗の基板キャリア濃度依存性。

ーミック電極(Ni/Au-Ge)形成工程を最適化する必要がある。共晶組成のAu-Geを1500Å、Niを500Å被着し、450°C 水素雰囲気中で熱処理した。接触比抵抗は、GaAs表面状態、特に自然酸化膜の存在に敏感であるが、前項で述べた図2-4-1の方法ではオーミック金属を被着する直前に被着領域のAl膜をリン酸で除去しており、この際GaAs自然酸化膜も除去されるので、極めて低い接触比抵抗が得られる。図2-4-8は、本研究の方法で形成したNi/Au-Ge電極の接触比抵抗を従来報告されている値³²⁾と比較したものである。従来より約1桁低い値を実現している。

以上に述べたGaAsエピタキシャル成長技術、電極形成技術を用いて3種類のMESFETを試作した。試作した3種のMESFETの寸法を表2-4-1に、その直流特性を表2-4-2に示す。このうち双ゲートMESFETの2本のゲート間には、長さ1 μm のNi/Au-Geからなる中間電極が配置されている³³⁾。GaAsエピタキシャルウェハとしては、5 μm の厚さの高純度パuffers層($n = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)上に厚さ0.

| Device | Gate Length (μm) | | Electrode Separation (μm) | | | Gate Width (μm) |
|-------------------------------|-------------------------------|-------|--|---------------|-----|------------------------------|
| | G_1 | G_2 | S- G_1 | G_1 - G_2 | S-D | |
| 0.5 μm single-gate | 0.5 | — | 0.8 | — | 2.3 | 280 |
| 1 μm single-gate | 1.0 | — | 1.0 | — | 3.0 | 300 |
| dual-gate | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 7.0 | 300 |

S : Source D : Drain G_1 : First-gate G_2 : Second-gate

表2-4-1 試作した3種類のGaAsMESFETの構造パラメータ

| Device | Gate Pinch-off Voltage (V) | Transconductance (mmho) | Gate Breakdown Voltage (V) |
|-------------------------------|----------------------------|---|--------------------------------|
| 0.5 μm single-gate | -2.0 | 24 ($V_D = 2.0\text{V}$ $I_D = 10\text{mA}$) | -13 ($I_G = -10\mu\text{A}$) |
| 1 μm single-gate | -2.0 | 24 ($V_D = 2.0\text{V}$ $I_D = 10\text{mA}$) | -15 ($I_G = -10\mu\text{A}$) |
| ~ dual-gate | -3.0 | 21 ($V_D = 4.0\text{V}$ $V_{G2} = 0\text{V}$ $I_D = 10\text{mA}$) | -15 ($I_G = -10\mu\text{A}$) |

表2-4-2 試作した3種類のGaAsMESFETのDC特性

15 μm $n = 2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のSnドープエピタキシャル層を成長させた構造のものを用いた。ゲートAl金属の膜厚は0.5 μm 。0.5 μm ゲートMESFETではゲート配線抵抗 R_g を低減するために取り出し電極を2個設置した。3種のMESFETの R_g はいずれも1 Ω 以下が実現している。Ni/Au-Geオーミック電極の接触比抵抗はTLM法³⁴⁾で測定したところ $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。この値をもとにして計算したソース抵抗は約2 Ω となる。

図2-4-9は0.5 μm 単ゲートMESFETのI-V特性である。3種のMESFETのマイクロ波特性をHP8410AネットワークアナライザとAiltech Type 75 精密自動雑音測定器を用いて測定した。各MESFETのソース電極は接地距離を低減した構造のパッケージに組み込んで接地し、ゲート、ドレイン電極は対向型の50 Ω ストリップラインに直付けした。表2-4-3は4GHz、8GHz、12GHzでの電力利得最大および雑音指数最小の各条件での電力利得G(dB)と雑音指数NF(d

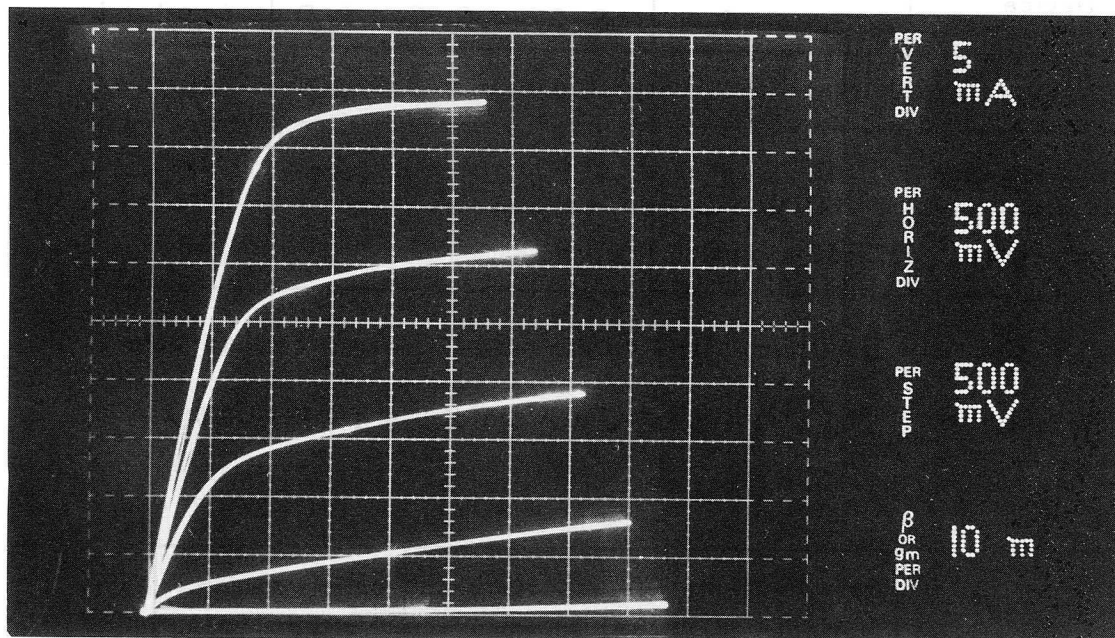


図 2-4-9 0.5 μmゲート GaAs MESFET の電流電圧特性

| Device \ Frequency | | 4 GHz | | 8 GHz | | 12 GHz | |
|-----------------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | | G (dB) | NF (dB) | G (dB) | NF (dB) | G (dB) | NF (dB) |
| 0.5 μm single-gate | G Max. | 18.9 | 1.6 | 13.8 | 2.7 | 12.3 | 4.3 |
| | NF Min. | 15.2 | 1.1 | 11.2 | 2.2 | 10.0 | 2.9 |
| dual-gate | G Max. | 20.6 | 2.4 | 14.9 | 4.2 | 13.5 | 5.0 |
| | NF Min. | 19.6 | 1.4 | 14.1 | 3.2 | 13.2 | 3.9 |

表 2-4-3 試作した 3 種類の GaAs MESFET の雑音最小及び利得最大の条件での電力利得と雑音指数

b) である。雑音指数最小の条件での電力利得 G_a と最小雑音指数 NF_{min} の周波数依存性を図 2-4-10 に示した。12 GHz で 0.5 μmゲート MESFET で得られた雑音指数 2.9 dB は、本研究以前に得られていた値 (4~5 dB³⁵⁾) よりはるかに優れた値である。この MESFET の 2 GHz から 16 GHz の S パラメータから計算した最大発

振周波数 f_{max} は 90 GHz に達した。

双ゲートMESFETの利得制御特性を図2-4-11に示す。8 GHzで11 dB以上の利得制御が得られている。このときのNFの劣化は5 dB以内に抑えられている。

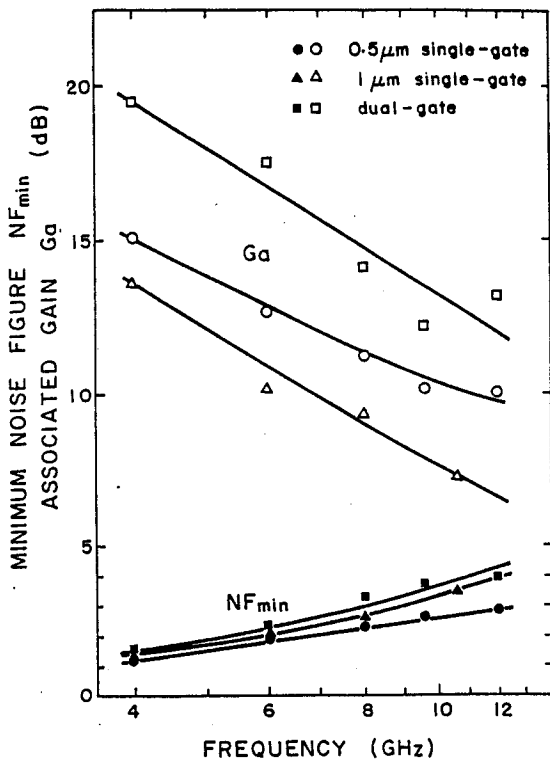


図2-4-10

試作した3種のMESFETの最小雑音指数とその時の電力利得。バイアス条件は単ゲートMESFETに対してはドレイン電圧2V ドレイン電流10mA、双ゲートMESFETに対してはドレイン電圧4V ドレイン電流10mA。

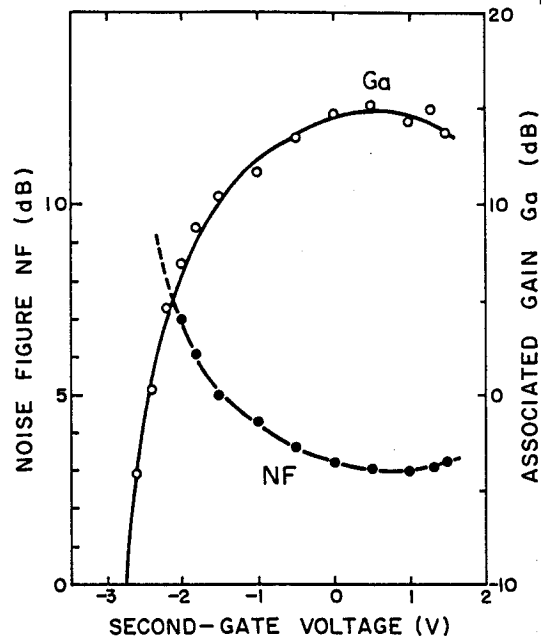


図2-4-11

双ゲートMESFETの利得制御特性。

本項では、Alをショットキゲート金属として応用したGaAs MESFETについて述べた。前項で述べた自己整合型電極形成法の採用とGaAsエピタキシャル成長技術、オーミック電極技術の最適化により本研究以前の報告を大幅に上回るGaAs MESFETを実現した。本項で述べたGaAs MESFETは 10^8 時間以上のMTFを示した³⁶⁾。1974年の開発後、約10年間にわたって低雑音マイクロ波トランジスタとして評価された。

2-4-4 まとめ

Alはn-GaAsに対して安定なショットキ特性を示す。Ⅲ族金属としては比較的融点が高く、しかもAsとのみ化合物を形成するだけなのでGaAsとのマクロ的な反応性に乏しい。また、比抵抗が小さく加工が容易であるためゲート金属として最も広く用いられている。本研究で得られた結果は以下の通りである。

(1) Alのサイドエッチング現象が制御可能な現象である事を見だし、これを利用した自己整合的MESFET電極形成技術を開発した。

(2) 上記技術およびGaAsエピタキシャル成長技術、オーミック電極形成技術等の開発により、低雑音マイクロ波GaAsMESFETを開発・実用化した。

本研究により開発されたAlゲート電極形成法は本研究の後に出現したHEMTのゲート電極形成にも利用された^{37~41)}。

2章4節の文献

- 1) H.B. Kim, G.G. Sweeney and T.M.S. Heng, "Gallium Arsenide and Related Compounds," Inst. Phys. Conf. Ser. 24 (Institute of Physics, London, 1974), p. 307.
- 2) A. Christou and H.M. Day, J. Appl. Phys. 47, 4217(1976).
- 3) N.M. Johnson, T.J. Magee and J. Peng, J. Vac. Sci. Technol. 13, 838(1976).
- 4) M. Missous, E.H. Rhoderick and K.E. Singer, J. Appl. Phys. 59, 3189(1986).
- 5) C.M. Garner, C.Y. Su, W.A. Sapaerstein, K.G. Jew, C.S. Lee, G.L. Pearson and W.E. Spicer, J. Appl. Phys. 50, 3376(1979).
- 6) S.P. Kowalczyk, J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Lett. 38, 167(1981).
- 7) R.H. Williams, A.B. McLean, D.A. Evans and W.G. Herrenden-Harker, J. Vac. Sci. Technol. B4, 966(1986).
- 8) A. Huijser and J. Van Laar, Surface Science 52, 202(1975).
- 9) W.E. Spicer, I. Lindau, P.R. Skeath, C.Y. Su and P.W. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420(1980).
- 10) P.R. Skeath et al, Electron Spectrosc. 17, 259(1979). I. Lindau and W.E. Spicer, "Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications," vol. 4, Edited by C.R. Brundle and A.D. Baker (Academic Press, 1981) Chap. 4.
- 11) N. Newman, W.E. Spicer, T. Kendelwicz and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. B4, 931(1986).
- 12) M.D. Williams, K.K. Chin, C.E. McCants, P.H. Mahowald and W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. B4, 939(1986).

- 13) N. Newman, M. van Schilfgaarde, T. Kendelewicz, M.D. Williams and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 33, 1146(1986).
- 14) M.K. Kelly, A. Kahn, N.Tache, E. Colavita and G. Margaritondo, Solid-State Comm. 58, 429(1986).
- 15) T. Kendelewicz, M.D. Williams, K.K. Chin, C.E. McCants, R.S. List, I. Lindau and W.E. Spicer, Appl. Phys. Lett. 48, 919(1986).
- 16) J.R. Chelikowsky, S.G. Louie and M.L. Cohen, Solid State Comm. 20, 641 (1976).
- 17) S.B. Zhang, M.L. Cohen and S.G. Louie, Phys. Rev. B 34, 768(1986).
- 18) J.C. Duran, G. Platero and F. Flores, Phys. Rev. B 34, 2389(1986).
- 19) M.S. Daw and D.L. Smith, Phys. Rev. B 20, 5150(1979).
- 20) R.E. Allen and J.D. Dow, Phys. Rev. B 25, 1423(1982).
- 21) P.C. Chao, P.M. Smith, S. Wanuga, W.H. Perkins and E.D. Wolf, IEEE Electron Device Lett. EDL-4, 326(1983).
- 22) M. Ogawa and M. Ishikawa, US Patent, 3,994,758(1976).
- 23) 小川、五十嵐、石川、大畑、電子通信学会電子装置マイクロ波研究会 ED73-67(1974)。
- 24) 小川、石川、河村、五十嵐、電子通信学会半導体トランジスタ研究会 SSD74-81(1975)。
- 25) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Technique MTT-24, 300(1976).
- 26) T. Furutsuka, M. Ogawa and N. Kawamura, IEEE Trans. on Electron Devices ED-25, 580(1978).
- 27) 小川、河村、電子通信学会誌 第56巻 657(1973)。
- 28) T. Nozaki, M. Ogawa, H. Terao and H. Watanabe, "Gallium Arsenide and Related Compound 1974," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 24, 46(1975).
- 29) K.E. Drangeid and R. Sommerhalder, IBM J. Res. Develop. 14, 82(1970).
- 30) S.M. Sze and G. Gibbons, Appl. Phys. Lett. 8, 111(1966).
- 31) H. Statz, H.A. Haus and P.A. Pucel, IEEE Trans. Electron Devices ED-21, 549 (1974).
- 32) K. Heime, U. Konig, E. Kohn and A. Wortmann, Solid-State Electron. 17, 835 (1974).
- 33) M. Ogawa, T. Frutsuka and M. Ishikawa, US Ptent 4,048,646(1977).
- 34) H.H. Berger, Solid-State Electron. 15, 145(1972).
- 35) W. Baechtold et al., Electron. Lett. 9, 232(1973).

- 36) T. Irie, I. Nagasako, H. Kohzu and K. Sekido, IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. MTT-24, 321(1976).
- 37) T. Baba, T. Mizutani, M. Ogawa and K. Ohata, Jpn. J. Appl. Phys. 23, L654 (1984).
- 38) K. Ohata, H. Hida, H. Miyamoto, M. Ogawa, T. Baba and T. Mizutani, 1984 IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Digest pp. 434-436(San Francisco, 1984).
- 39) K. Ohata, M. Ogawa, H. Hida and H. Miyamoto, "GaAs and Related Compounds 1984," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 74, 653(1985).
- 40) H. Hida, H. Miyamoto, K. Ohata, T. Itoh, T. Baba and M. Ogawa, "GaAs and Related Compounds 1984," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 74, 551(1985).
- 41) K. Hirose, K. Ohata, T. Mizutani, T. Itoh and M. Ogawa, "GaAs and Related Compounds 1985," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79, 529(1986).

2章5節 2章のまとめ

n型GaAsに対するショットキ電極金属としてPt、Ni、Alをとりあげ、GaAsとの合金化反応とショットキ特性を調べ、そのデバイス応用を行った。本章で得られた主な結果は以下の通りである。

(1) PtはGaAsと固相反応し、多結晶のPtGaとPtAs₂からなる合金層を形成する。合金化によりGaAsとの界面の自然酸化膜は除去され、 $n=1.03$ の理想的なショットキ特性を示す。障壁高さ $\phi_{b0}=0.96\text{ eV}$ であった。

(2) この合金型ショットキ電極を利用してGaAs MESFETを試作し、 $2.6\mu\text{m}$ のゲート長で $f_{\text{max}}=25\text{ GHz}$ を得た。

(3) Niは 200°C 以上でGaAsと固相反応し、準安定な六方晶系反応物Ni₂GaAsをつくる。Ni₂GaAsは $\langle 0001 \rangle \text{ Ni}_2\text{GaAs} // \langle 111 \rangle \text{ GaAs}$ かつ $\langle 1\bar{1}20 \rangle \text{ Ni}_2\text{GaAs} // \langle 110 \rangle \text{ GaAs}$ の配向関係を持ってエピタキシャルに単結晶化する。 450°C 以上では六方晶系のNiAsおよびNi₂Ga₃に変化する。

(4) Ni/GaAs反応に伴う界面自然酸化膜除去機構をXPSにより調べ、NiとGaAsの反応に対し自然酸化膜の妨害効果は小さいことを実験的に示し、また熱力学的な説明を与えた。

(5) 長時間の熱処理を行うと、Ni反応生成物とGaAsの格子ミスフィットストレスによりGaAs側にすべり転位網が発生する。

(6) サイドエッチング現象を利用したAl微細電極形成法および自己整合型電極形成技術を開発した。

(7) 上記技術を利用してサブミクロンゲートGaAs MESFETを開発・実用化し、 $f_{\text{max}}=90\text{ GHz}$ 、最小雑音指数 2.9 dB (12 GHz)の特性を得た。

3章 InPへのショットキ電極の研究

3章1節 3章の概要

n型InPへのショットキ電極は、当初、電力増巾用マイクロ波MESFET等の実現を意識して研究された。しかし、n型GaAsなみの高い障壁のショットキ電極を得るのは難しかった。InP表面に酸化層を形成して、金属を被着することも試みられているが¹⁾²⁾、この方法では、実験室的にC-V測定によるInPのキャリア濃度決定等に利用できても、ショットキ特性の再現性、安定性に乏しく、実用的に用いられるには至っていない。これは、薄い安定な表面酸化層の形成が難しいからである。

Spicerら³⁾は、清浄な(110)InP表面への金属吸着実験から、InPの表面のフェルミ準位が金属被着によって伝導帯から約0.5eV下にピニングされることを示した。彼らは、このピニングを金属被着に伴って導入されたInP表面の点欠陥形成によって説明している。第1章で述べたように、この欠陥モデルは、ショットキ障壁形成に対する有力なモデルの一つではあるが、定説となった考えではない。いずれにせよ、Spicerらの実験結果は、Williamsら⁴⁾の実験(清浄InP表面へのショットキ障壁形成)や、化学腐蝕したInP表面へのショットキ電極形成の結果⁵⁾をよく説明している。すなわち、Spicerらの結果は、n型InPに対する高い障壁のショットキ電極形成が本質的に困難であることの根拠となっている。

したがって、n型InPへのショットキ電極の研究は、主に、実用的な面からではなく、ショットキ障壁形成機構を理解するため、もしくは、金属/InP反応に対する興味から行われている。以下の節に述べる本研究は歴史的には、InPショットキ電極研究の初期(1970年代末)に行われたものである。本研究では、Au/InPの反応を詳しく調べ、またその他の代表的な金属として、PtおよびAlを取り上げ、電気的特性と反応との関係について調べた。Au/InPに対しては、電子線回析とAESを用いて、反応生成物を調べ、熱力学的にその反応を考察した。また、本研究以後に行われた他の研究についても議論した。熱処理によるショットキ特性の変化を調べ、Au/InP反応との関係について論じた。Pt/InP、Al/InPに対しては、AESを用いてその反応を調べ、電気的特性との関連について論じた。

3章1節の文献

- 1) D.V. Morgan, J. Frey and W.J. Devlin, J. Electrochem. Soc. 127, 1202(1988).
- 2) 上村喜一、鈴木永祐、酒井善雄、電気学会論文誌C 98巻、p. 321 (1978)
- 3) W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su and P. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420(1980).
- 4) R.H. Williams, R.R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 4545(1977).
- 5) H.B. Kim, A.F. Lovas, G.G. Sweeney and T.M.S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 33b, 145(1977).

3章2節 Au/InP^{6~8)}

3-2-1 序

AuはInPへのオーミック電極として、Ni/Au-Geという形やAu-Zn, Au/Beという形で広く用いられている。Au/InPの反応を調べることは、したがって、単にAu/InPのショットキ特性を理解するためだけではなく、Auをベースとした種々のオーミック電極の反応を理解するうえでも重要である。本研究以前にも、Au/InPの研究は報告されていたが、反応を金属学的見地から調べたものは少なく、特に反応によってどのような反応生成物が生じるか、またその結果、ショットキ特性はどのように変化するかに関係した詳細な研究はほとんど行われていなかった。

Kimら¹⁾は、Au/InPの反応を二次イオン質量分析(SIMS)によって調べている。彼らは、反応は350℃まで生じず、ショットキ特性も安定であるが、350℃以上では反応し、ショットキ特性も急激に劣化すると述べている。この反応では、AuとInの拡散が顕著であって、Pの拡散は少ない。またTuckら²⁾も同様な結果をSIMSによって得ている。SzydloとOliver³⁾は、120℃から340℃の間で熱処理したAu/InPの構造をAESで調べ、340℃でのショットキ障壁の高さの減少はInと酸素のAu膜中への拡散およびInP中へのAuと酸素の拡散と相関があると述べている。また、Chyeら⁴⁾は、ヘキ開したInP表面のAuが、直ちにInP表面と反応することを真空紫外電子分光法等を用いて見出している。このようなAuとInPの高い反応性は、Hirakiら⁵⁾のAESの結果と一致している。

Auの反応性をInPに対するものとGaAsに対するものを比較すると、InPの方が高い。しかし、その理由はよく理解されていない。Au/InPの反応を詳細に調べることにより、その反応を熱力学的に理解しようというのが本研究の第一の目的であり、Au/InP反応とショットキ特性の変化の対応を調べることが、第二の目的である。本研究では熱処理として200℃から500℃までの広い範囲で行い、反応をAESおよび透過電子線回折(TED)を用いて調べた。^{6~8)}

3-3-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで電子濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrを含むBr-メタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Auの蒸着は、イオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度で抵抗加熱法で行った。被着したAuの厚さは300Åである。熱処理は水素雰囲気中で200℃~500℃の温度で各10分間行った。熱処理後の電極の深さ方向の元素分布は、Arイオンエッチを利用したAES分析によって求めた。透過電子線回折用には、試料裏面のIn

Pを研磨とエッチングによって薄くした後、Arイオンエッチによってさらに薄片化した。測定は200KV加速の条件で行った。

ショットキ特性測定用の試料はAu電極形状を500 μ m ϕ とし、200 $^{\circ}$ C \sim 500 $^{\circ}$ C水素雰囲気中で5分間熱処理したものをPtもしくはAu細線プローブを接触させて測定した。裏面のn型InPへのオーミック電極はIn蒸着膜によって形成した。

3-2-3 Au/InP反応

図3-2-1は各温度で熱処理したAu/InPの表面の顕微鏡写真である。300 $^{\circ}$ C 10分までは表面はほとんど変化がない。350 $^{\circ}$ Cでも表面にシワができるが、色は金色を保っている。400 $^{\circ}$ Cでは、薄紫色に変色する。450 $^{\circ}$ Cでは、反応物が凝集し、InPが露出してくる。500 $^{\circ}$ Cでは、反応物は融体となり、この融体にInPはメルトバックされる。このため、反応物はInP(100)表面にInP<110>、InP<100>方向に辺を持った形状で固化している。

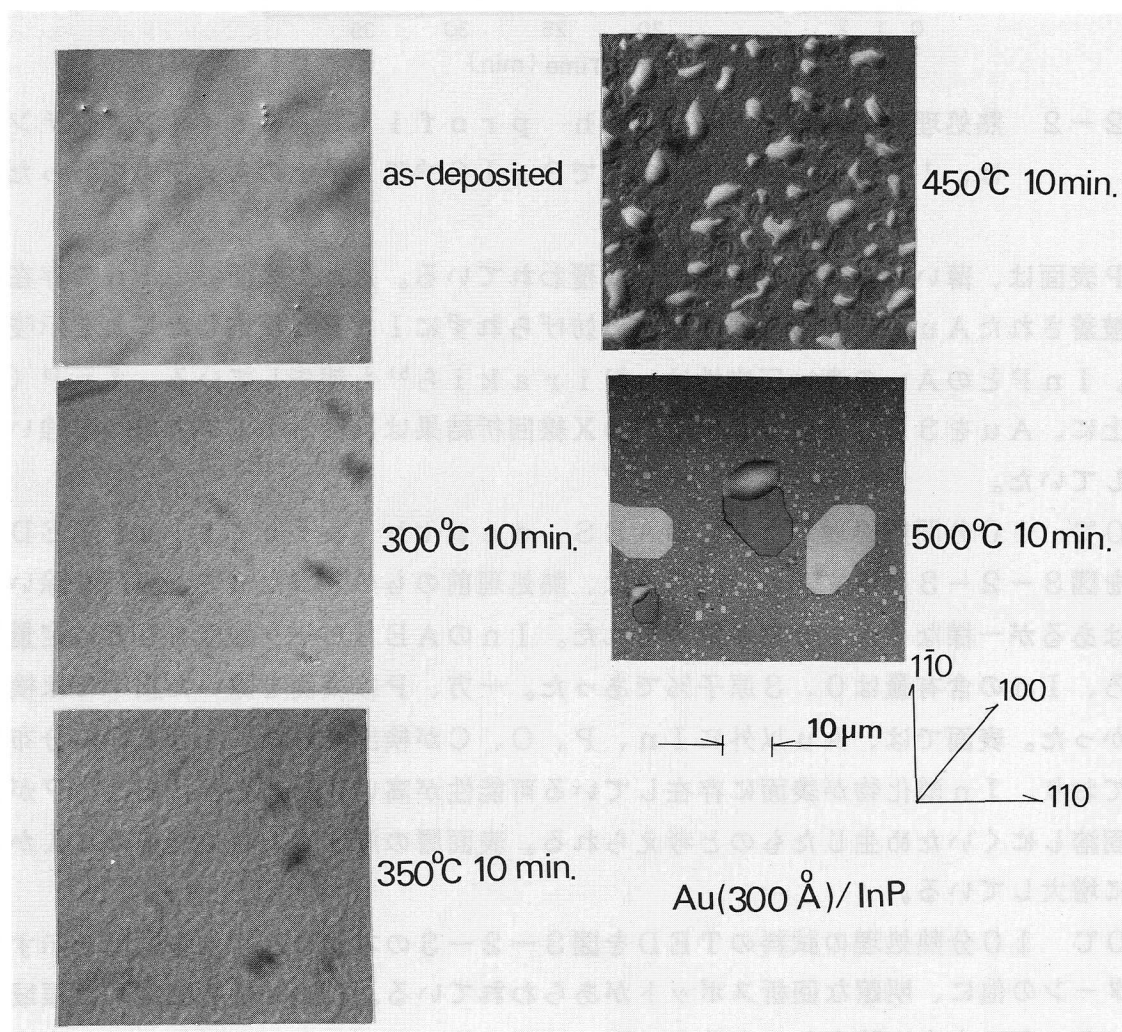


図3-2-1 Au(300Å)/InP(100)の水素中熱処理後の表面

熱処理した各試料の depth profile と透過電子線回析の結果を次に示す。図3-2-2は、熱処理前試料のAES depth profileである。表面から約4 Åの領域には、カーボン、酸素とInがAuのほかに検出された。Auを被着する前

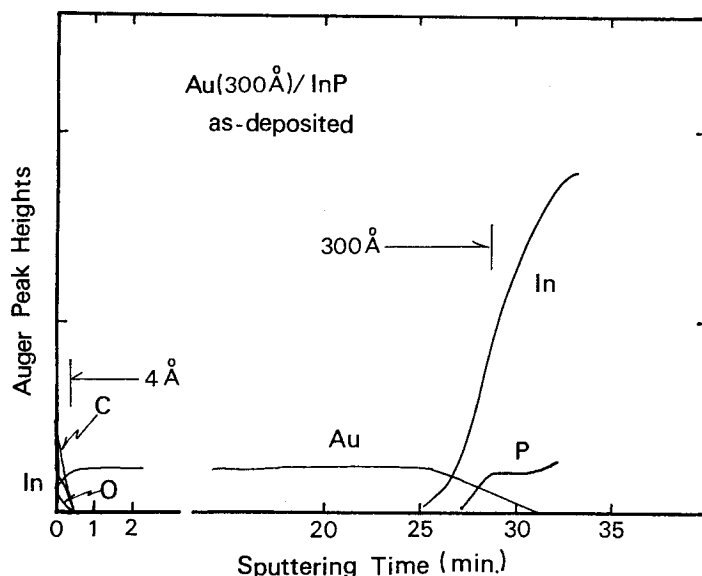


図3-2-2 熱処理前のAES depth profile。Arイオンエッチングは、1KV 10mAの条件で 3×10^{-5} TorrのAr圧力で行った。

のInP表面は、薄いInPの自然酸化膜に覆われている。Auの表面でのInの存在は、室温で被着されたAuが自然酸化膜の存在に妨げられずにInPと反応したことを示唆している。InPとのAuの高い反応性は、Hirakiら⁵⁾も報告している。InP(100)上に、Auを300 Å被着した試料のX線回析結果は、 $\langle 111 \rangle$ 方向への強い配向を示していた。

200°C 10分間熱処理したもののAES depth profileとTEDパターンを図3-2-3に示す。この試料では、熱処理前のもとは異なって、表面を除いて、微量ではあるが一様なInの分布が認められた。InのAESピーク強度をもとに定量したところ、Inの含有量は0.3原子%であった。一方、Pは表面を除いた膜中では検出されなかった。表面では、Au以外にIn、P、O、Cが検出された。InとOの分布形状は似ており、In酸化物が表面に存在している可能性が高い。Pの表面析出は、PがAu中に固溶しにくいため生じたものと考えられる。表面層の厚さも、熱処理前の4 Åから20 Åに増大している。

200°C 10分熱処理の試料のTEDを図3-2-3の右側に示す。多結晶を示すリングパターンの他に、明瞭な回析スポットがあらわれている。この回析を測定した領域では基板のInPは完全に除去してあるが、同一試料の他の領域からの回析から、InPの結晶軸と単結晶化したInを微量含むAu(α -Au)の結晶軸との関係を知ることがで

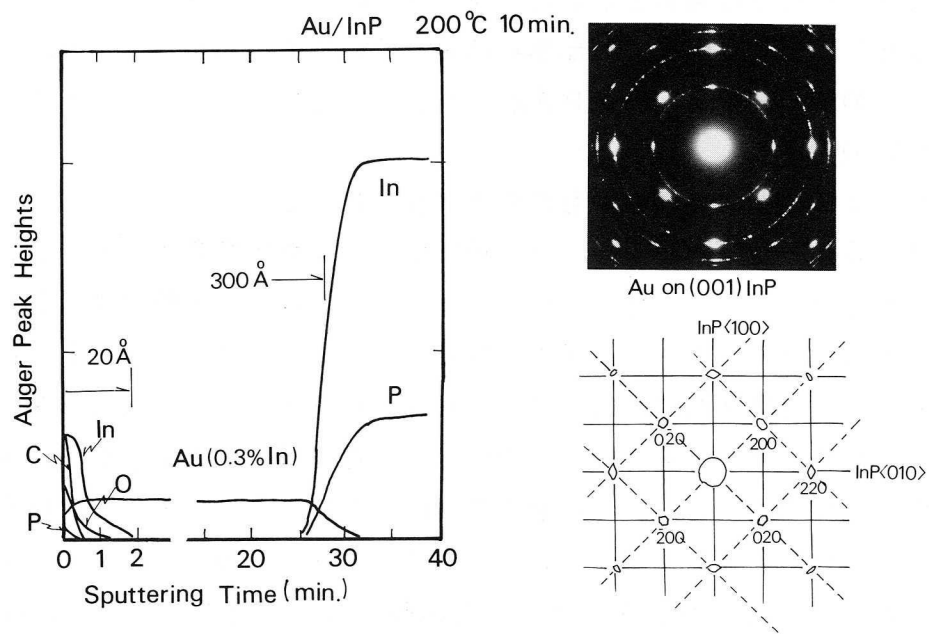


図3-2-3 200°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

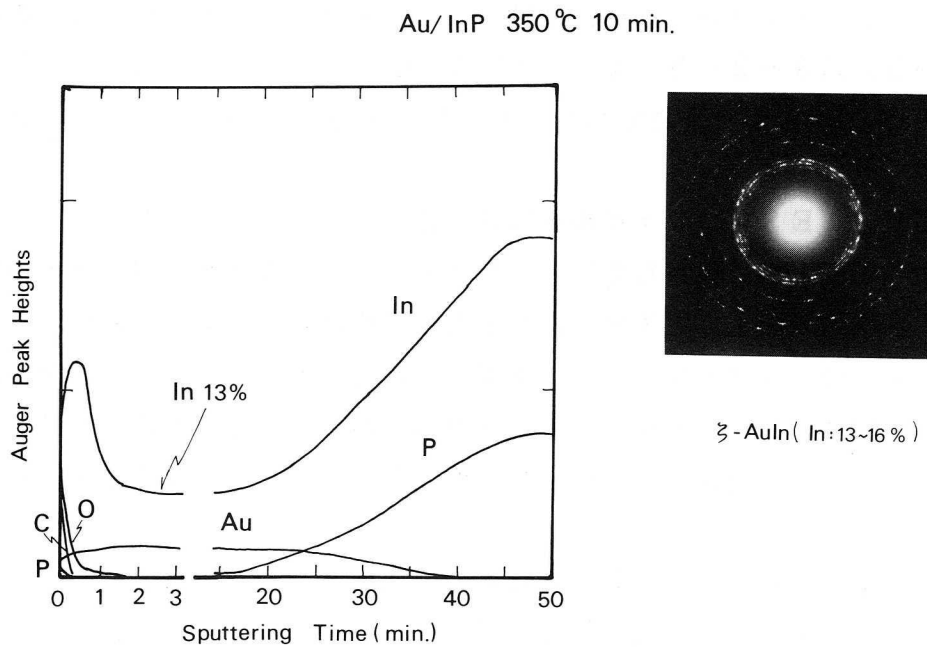


図3-2-4 350°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

きた。図には、それらの関係を示した。 α -AuはInP(001)上で<001>軸をあわせ、 45° 回転した配置で一部単結晶化しているのがわかる。このような配置は、Au(200)の格子間隔 2.039 \AA がInP(220)の 2.08 \AA に近い値を示すため生じやすいのである。

300°C 10分間熱処理したもののdepth profileは、200°Cのもの(図3-2-3)とほぼ同様であった。膜中にはPは検出されず、Inは前より増大して2.3原子%となった。Au層とInPの界面は、200°Cに較べdiffuseになった(遷移領域巾が倍になる)。透過電子線回析パターンは200°Cのものと同様であった。

350°C 10分間熱処理したもののAESプロファイルとTEDパターンを図3-2-4に示す。反応は著しく進行して、電極界面の遷移領域の巾は広がり、Au中のIn組成は13原子%に達している。反応層の厚さは約500Åに増大した。反応生成物の回析パターンも300°Cの試料とは一変した。図3-2-4右側に示すようにリング状のパターンがあらわれている。リングパターンを指数づけしたところ、反応物は ζ -AuIn(In:13~21at%)であることがわかった。

図3-2-5は400°C 10分間熱処理したものの図である。AESプロファイルは350°Cのものとはほとんど変わっていない。目視では金色から薄紫色に変化していたが、反応物の組成は変わっていない。Inの割合は13原子%である。回析パターンでは、リングパターンは消滅し、かわりにスポットパターンとなった。 ζ -AuInが単結晶化したものである。<210>方向には9倍、<002>方向には5倍の超構造パターンがあらわれている。図3-2-5には示していないが、電極表面付近には、よりInリッチな層であるAuIn₂が形成されており、AuIn₂<111>//InP<100>の関係で単結晶化していた。

450°CでのAESプロファイルを図3-2-6に示す。この温度では、図3-2-1に示したように反応物は凝集している。図3-2-6のAESプロファイルは、試料を斜め研磨して、研磨表面上に電子ビームを走査して得たものである。凝集したAu-In中のAu、Inの組成は一様である。凝集したAu-InはInP中に深さ数 μm もくい込んでいる。図3-2-6のオージェピーク強度から求めたInの割合は23at%であった。なお、この試料だけは、他の試料と異なり、Auを $0.15 \mu\text{m}$ 被着したものである。

図3-2-7は500°Cで熱処理したものの回析パターンである。AuIn₂がc軸をInP<001>にあわせ、a軸、b軸も<100>、<010>にあわせて単結晶化している。

以上に述べたAu/InPの反応をAu-Inの相図⁹⁾(図3-2-8)をもとにまとめよう。

①被着直後に、すでにAuとInPは反応を開始している。Hirakiら⁵⁾は、このよ

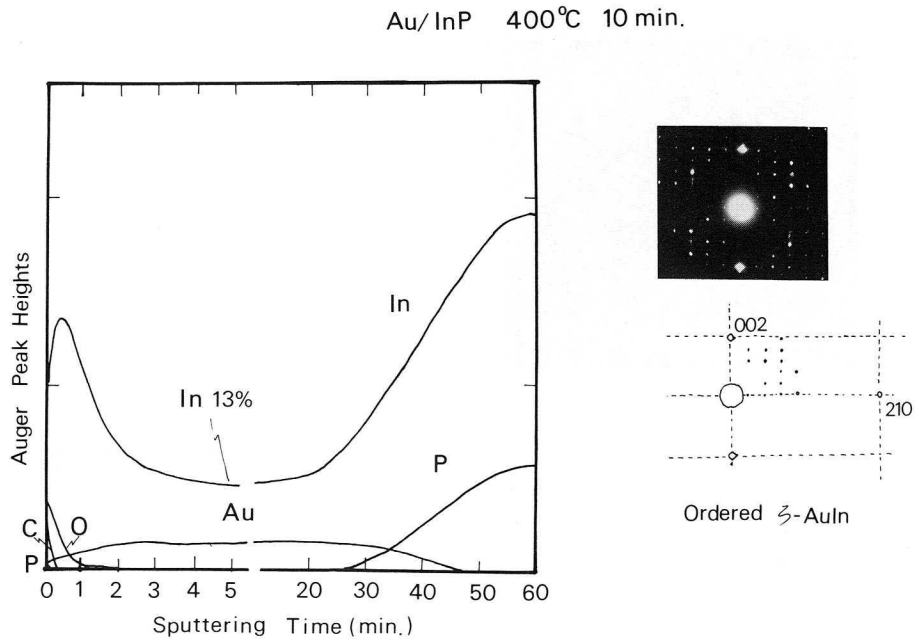


図3-2-5 400°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

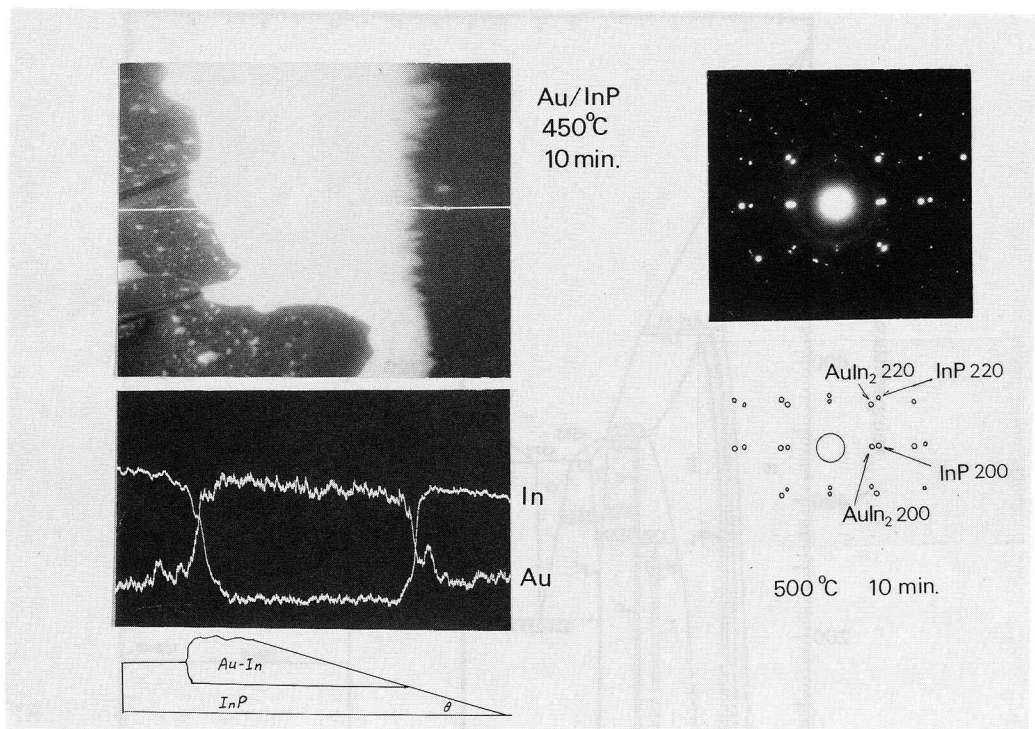


図3-2-6 450°C 10分間熱処理したAu/InPのマイクロプローブAES分析 (Auの被着膜厚は0.15μm)

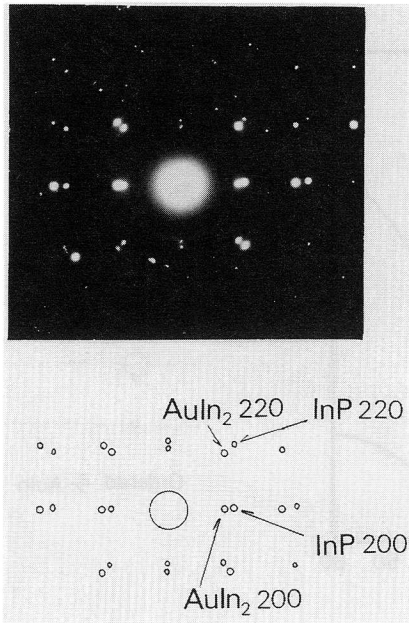


図3-2-7

500°C 10分間熱処理したAu/InP
のTEDパターン

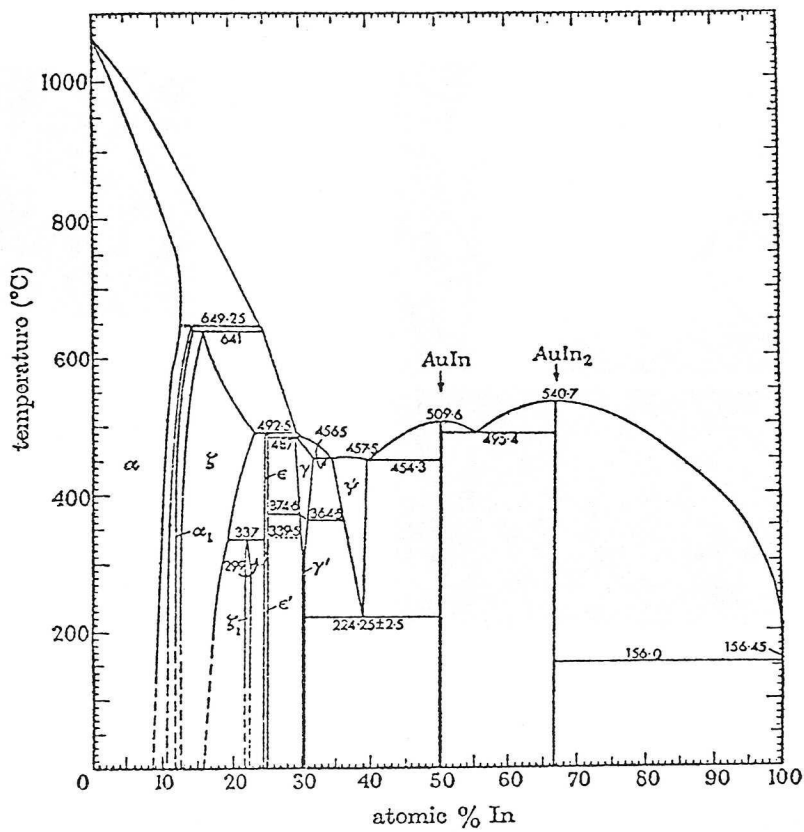


図3-2-8 Au-Inの相図

- うな現象はバンドギャップ E_g が2.5 eVより小さな半導体に固有な現象としている。
- ②200～300℃では、Au中にInが一様にとけ込み α 固溶体（格子常数はAuとほとんど同じ）を形成する。 α -AuはInPに対して強い配向関係をもって一部単結晶化する。
- ③350～400℃では、 ζ -AuIn（In～13at%）が形成される。400℃では ζ -AuInは単結晶化し、しかも超格子を形成している。
- ④450℃では、Au-Inがメルトし、島状に凝集する。AESではIn23at%であったが、図3-2-8からわかるようにこの組成ではIn23at%には液相はない。23%という値は、斜め研磨面上で測定したものであるため、表面酸化や汚染物の影響を受け、必ずしも信頼できる値とは言えない。この温度での融体化は、 γ -AuIn（In～30at%）と ϕ -AuIn（In～38at%）との共晶融体形成（共晶点456.5℃）の結果と考えられる。従って、In組成は30at%以上であろう。AuInが液相になれば、ボールアップして凝集する。図3-2-1の表面モホロジーはこのようにして形成されたのであろう。
- ⑤500℃ではボールアップしたAuIn中にさらにInがとけ込み、Pが蒸発してInPをメルトバックしながらAuIn（In：50at%）を形成するようになる。この温度では、Pの分解圧が大きくなるので、Inは析出しやすくなり、さらにInリッチな化合物AuIn₂との共晶組成融体（共晶点495.4℃）をつくる。Inの析出が進むと融体は固化するが、長時間熱処理では、AuIn₂とInの共晶系に移行して再び融体となる。このようになると、InPは際限なく分解されて非常に深いアロイピットを形成する。

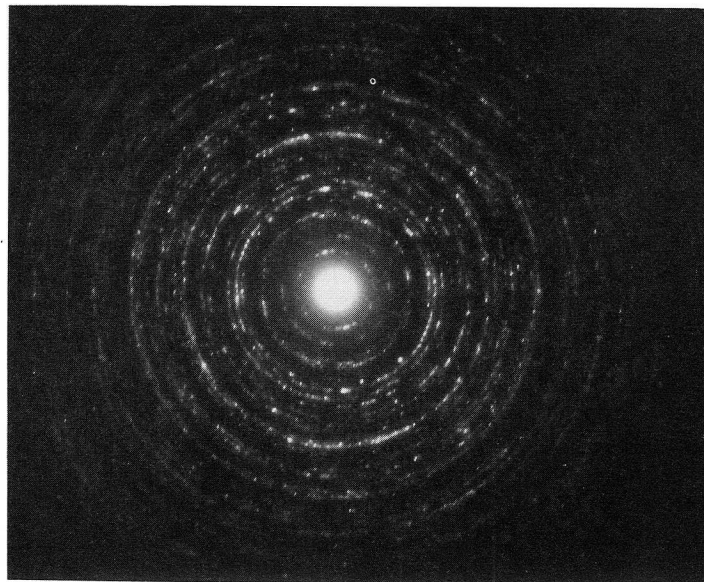


図3-2-9 Au（1500Å）／InPを430℃に1分間で昇温し、430℃に達した後直ちに降温した時のAu-P部からの電子線回折。

さて、以上の実験では、Pの蓄積もしくはPを含む反応生成物は見出されていない。これは、被着したAuが300Åと薄いのが原因と考えられる。すなわち、Auとの反応によって遊離したPは金属膜が薄いために、容易に雰囲気中に散逸する。もしくは、Pを含む反応生成物が形成されたとしても、同様に分解して雰囲気中にPが散逸するものと想像される。このことを確かめるために、InP<100>上に1500ÅのAuを被着して430℃で水素雰囲気中で熱処理した。AuIn合金が、硫酸・過酸化水素・水溶液（3：1：1、60℃）で選択的に除去されることを利用して、Au-P部のみを取り出した。図3-2-9は加速200KVで測定した透過電子線回折である。試料の熱処理は、試料温度を1分間で430℃まで昇温させ、430℃に達したら直ちに急冷する方法で行ったもの。比較的大きなグレイン構造であるため、明瞭なリングパターンとはなっていない。各リングを指数づけした結果を表3-2-1に示す。表からリングパターンは、単斜晶系（ $a_0=5.87\text{Å}$ 、 $b_0=14.4\text{Å}$ 、 $c_0=4.67\text{Å}$ ）の Au_2P_3 が形成されているこ

| Interplaner Spacing | | Index |
|---------------------|--------------------------------|--------------|
| d_{obs} (Å) | $d(\text{Au}_2\text{P}_3)$ (Å) | |
| 7.26 | 7.22 | 020 |
| 5.29 | 5.20 | 110 |
| 4.1 | 4.01 | 11 $\bar{1}$ |
| 3.8 | 3.78 | 021 |
| 3.65 | 3.64 | 130 |
| 3.2 | - | - |
| 3.0 | 2.97 | 111 |
| 2.84 | 2.80 | 041 |
| 2.63 | 2.58 | 220 |
| 2.44 | 2.41 | 060 |
| 2.31 | 2.30 | 11 $\bar{2}$ |
| 2.23 | 2.22 | 002 |
| 2.10 | 2.09 | 151 |
| 1.81 | 1.81 | 080 |

表3-2-1 図3-2-9の回折リングの指数づけ。 Au_2P_3 と同定される。

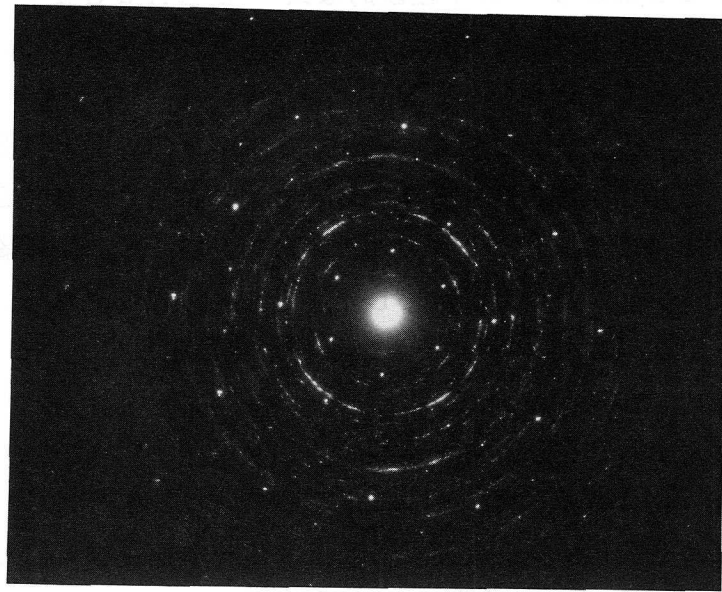
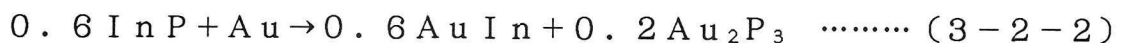


図3-2-10 図3-2-9と同一試料でAu-In部も残存した部分からの電子線回折。6回対称の回折スポットは ϕ -AuIn (Au_3In_2)に相当するものと思われる。

とがわかる。図3-2-10は、同じ試料でAu-In部が残存していた部分からの回折である。 Au_2P_3 のリングパターンに加えて、六回対称の単結晶スポットパターンが認められる。これだけからは断定できないが、六方晶系の基底面の回折とすると $a_0 = 4.56 \text{ \AA}$ となり、 ϕ -AuIn (Au_3In_2 : Ni_2Al_3 型構造 $a = 4.54 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.66 \text{ \AA}$)の可能性が強い。

Au 300 \AA の実験からは、PとAuの化合物の存在は確かめられなかったが、Au 1500 \AA の試料では明瞭な Au_2P_3 の存在が確かめられた。AuがGaAsと較べて、InPと反応しやすいのは、したがって定性的には以下のように考えられる。

AsおよびPはAu中で固溶度を持たない。このため、AuとGaAsあるいはInPとの反応によって生成したV族元素がAuと化合物を作らない場合は、大気中に散逸しなければ、単体として析出することになる。単体としての析出は生成エネルギー的には反応進行に不利なため、Auと半導体との反応進行を阻害する。AsはAuと化合物を作らないため、Au/GaAsの反応性は弱い。しかし、PはAuと Au_2P_3 という形で化合物を形成するため、Au/GaAsの反応性は高い。実際以下の様な2つの反応を考えてみよう。



ここで反応生成物として、AuとIII族元素の1:1化合物を考えた。これらの生成エンタ

ルピーは、Miedemaら¹⁰⁾の半経験的な式¹¹⁾からAuGa: -15.3Kcal/mole、AuIn: -10.0Kcal/moleと計算される。GaAs、InPの生成エンタルピーとしてKubaschewskiの値¹²⁾GaAs: -19.5Kcal/mole、InP: -18.0Kcal/moleを用いると(3-2-1)の反応の生成エンタルピーはAu1モル当り+4.2Kcal、(3-2-2)の反応の生成エンタルピーはAu1モル当り+0.1Kcalとなる。従って、平衡論的熱力学からもAuはGaAsとより、InPとの方が反応しやすいことが理解される。またAu/GaAsの反応は、Asの散逸(As₄の形)を考えないかぎり生じにくいことがわかる。

3-2-4 Au/InPショットキ特性

本項では、Au(400Å)/InP(100) ($n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)のショットキ特性の熱処理による変化について述べる。ダイオード直径は500μmである。図3-2-11は、水素雰囲気中200~500℃の各5分間の熱処理による障壁高さの変化と順方向0.1Vの時の電流値と逆方向-1Vの時の電流値の変化を示す。300℃以上の熱処理でリーク電流は増大し、400℃ではほとんど整流性を失う。しかし、450℃から再び整流性を回復している。

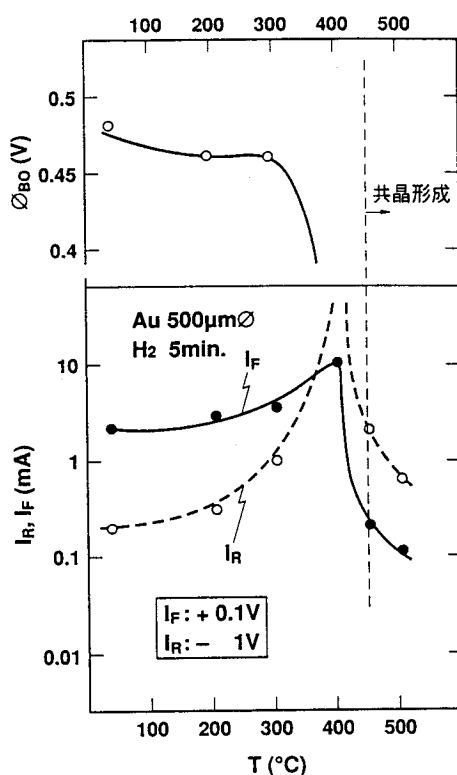


図3-2-11 Au/InPの熱処理による障壁高さの変化と順方向および逆方向電流特性の変化。

C-V測定結果の一例を図3-2-12に示す。この試料は熱処理前のものである。印加電圧-0.1Vまで $1/C^2$ の直線性はよい。傾きから求めたInPの電子濃度は $n = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。電圧軸との切片から拡散電位 $V_1 = 0.42 \text{ V}$ が求まる。さらにフェルミ準位の補正を行って求めた障壁高さ ϕ_{b0} は 0.48 eV となる。表3-2-2はこのようにして決定した ϕ_{b0} の熱処理依存性である。400℃以上の試料では、逆方向リーク電流が大きすぎて測定できなかった。

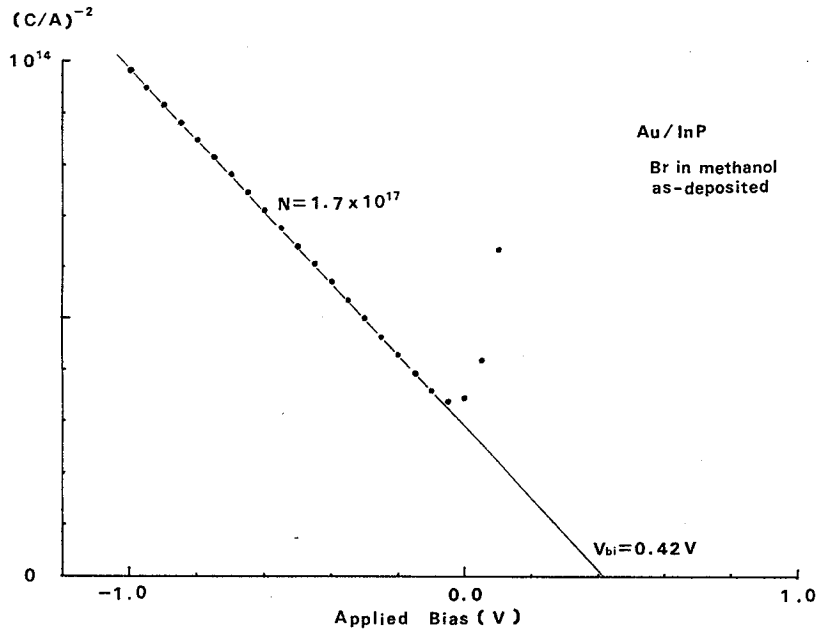


図3-2-12 Au/InPのCV特性。試料は熱処理前のもの。

| annealing | as-dep. | 200C 5min | 300C 5min | 400C 5min | 450C 5min | 500C 5min |
|------------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| ϕ_{b0} (eV) | 0.48 | 0.46 | 0.46 | - | - | - |

表3-2-2 Au(400Å)/InP(100)のショットキ障壁特性。InPの電子濃度は $n = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

前項のAu/InP反応の結果とあわせて上記のショットキ特性について考察しよう。300℃までの熱処理によって形成される反応物は α -Auである(200℃でIn0.3at%、300℃でIn2.3at%)。これは被着Auと構造がほとんどかわらない。

Au/InPの界面も300℃まではシャープである。300℃までショットキ特性を保っているのは、この温度以下でAuとInPが反応しても、InPの分解量が少なく、本質的にAuとInPの接合が保たれているためと解釈される。350℃以上では α -AuIn、 ϕ -AuInが形成され、同時にInPとの界面にはAu₂P₃が形成され、界面は著しくみだれてくる。整流性を失うのは、このようなAuとInPの不均一な反応に関係していると思われるが、詳しい機構はたぶん、非常に複雑なものであろう。450℃以上では、共晶融体の形成に伴い、InPの分解が進行し、同時にみだれた界面近傍の欠陥を多く含むInPも分解される結果、再び金属(AuIn₂)との比較的よい界面が形成されるのであろう。この結果、再び整流性を回復したものと考えられる。

3-2-5 本節のまとめ

本節では、Au/n-InP(100)の熱処理による反応を、AES、TEDにより詳しく調べた。また、その時のショットキ特性の変化を調べ、Au/InP反応との対応を議論した。本節で得られた結果は以下の通りである。

(1) 自然酸化膜で覆われているInP上に室温でAu被着した段階でAu/InPの界面反応は既に開始している。

(2) 300℃までの熱処理では、 α -Au(200℃でIn0.3at%、300℃でIn2.3at%)が形成される。この温度までは、障壁高さ ϕ_{b0} 0.46~0.48eVのショットキ特性を示す。

(3) 350℃では α -AuIn(In13at%)の多結晶が生成し、400℃では単結晶化し、超構造が形成された。Auの被着膜厚が厚い(1500Å)場合には、界面に多結晶Au₂P₃が見出された。Inとの合金層は、熱処理温度の上昇とともに α -AuIn \rightarrow ϕ -AuIn \rightarrow AuIn₂とIn組成を増大させていく。InPとの界面はみだれてくる。整流性がなくなる。ショットキ特性が失われるのは、このようなAu/InPの激しい反応により界面がみだれてくるのと相関がある。

(4) 450℃では、合金層は溶融・凝集する。合金層はAuIn₂である。500℃では、凝集は著しく進行し、InP中に深く合金化が進行する。AuIn₂は各軸をInPの<100>にあわせて単結晶化する。InPのメルトバックに伴い、ショットキ特性は回復してくる。

(5) Au/GaAsにくらべ、Au/InPの反応性が高い理由は、AuがAsとは化合物をつくらないのに対し、AuはPと化合物をつくることによる。平衡論的な熱力学の考察から、Au/InPの高い反応性を説明した。

本研究は、1979年に行われた。その後、本研究と同様な観点からの報告が数多くなされている。これらの報告と本研究の結果の反応について述べよう。Piotrowsk

a ら¹³⁾はAu 450 Å / InP (100) の320~360°Cでの反応をTEM、SEM RBSを用いて調べている。320°Cでは α -Au (In: 10%) がまず生成し、反応によって遊離したPはAuと反応してInPとの界面にAu₂P₃の析出粒を形成する。長時間の熱処理では、 α -Auは六方晶系 ($a_0=5.828$ Å、 $c=4.372$ Å) のAu₃Inに変化した。我々の結果では、 α -Auから ζ -AuIn (六方晶系 $a_0=2.91$ Å、 $c=4.76$ Å、In=13 at%) への変化となっている。また単結晶化した ζ -AuInはInP (100) 面内に c 軸を横たえていたが、PiotrowskaらのAu₃Inは c 軸がInP (100) 面と垂直であった。このような配置のものとして、我々は ϕ -AuIn (In: 40 at%、 $a=4.54$ Å、 $c=5.66$ Åの六方晶系) を見出している。Au-Inの相図は複雑なので、熱処理のやり方やAuの膜厚等の違いによって、種々の化合物が形成されて不思議はない。我々の結果とPiotrowskaらの結果に一部相違があるのは、このような理由によるのだろう。

Wada¹⁴⁾はAu (0.15~2.2 μ m) / InP (100) の反応を345°Cから460°Cの温度範囲で、SEM、SIMS、AES、X線回析により調べている。355°C 10分の熱処理でAu中にInが拡散しているのをAESにより見出している。我々の結果から判断すると、 α -Auが形成されているものと考えられる。我々の実験では、この温度では、Wadaの場合よりさらにInPとの反応が進行しており、 ζ -AuInの形成に至っている。この違いは、多分、膜厚の違いによるのであろう。すなわち、この温度では反応は固相で進行するため、Pの界面での蓄積と大気中への散逸が反応進行に大きな影響を及ぼす。Wadaの実験ではAuの膜厚が厚いため、Pの散逸が抑えられ、界面に蓄積し、この結果、Inの拡散が阻害されるため反応が顕著には進行しなかったものと思われる。380°Cから450°Cの間で、WadaはAu₂P₃とAu₃Inの形成を報告している。Au₃Inに関しては、X線回析によって(020) (021) (022)の回析を根拠としている。しかし、Au₃Inは ζ -AuInの a 軸を2倍にした六方晶系であるので、上記回析は ζ -AuInの(010) (011) (012)である可能性もある。この結果だけから、Au₃Inと同定するには問題が多い。450°Cでは、本研究と同様にAuIn₂形成を見出している。

TsaiとWilliams¹⁵⁾はAu (550 Å) / InP (100) の室温から510°Cまでの温度範囲の反応を、SEMとX線回析を用いて調べている。低温では α -Au、330°Cでは ζ -AuIn (In~22 at%)、360°Cでは、さらにAu₂P₃の形成を見出している。450°Cでは γ -AuIn (In~30 at%)、さらに高温では ϕ -AuIn (In~40 at%) の形成を報告している。彼等の測定は $\theta-2\theta$ スキャンの回析を用いた測定であるため、配向性の高い、特に単結晶化した反応物を検出するのは難しい。AuIn₂を検出していないのはこのような事情によるものかもしれない。 ζ 相、 ϕ 相のAuInの検出は、本研究と一致する。

Vandenbergら¹⁶⁾は、Au (1000Å) / InP (100)、(111)の130℃～550℃での真空アニールの際の構造変化を微小角入射X線カメラ法によってその場観察した。Pは真空中に散逸するためAu₂P₃は検出していないが、Au-Inに関しては α -Au \rightarrow ζ -AuIn \rightarrow Au₉In₄ (a₀=9.843Å cubic) \rightarrow AuIn₂の変化を見出しており、本研究結果とよく対応している。

以上に紹介したように、本研究の内容は、本研究後に行われた報告と細部において違いもあるが、大筋において一致している。Au/InPの反応では、相図にそった反応生成物が得られるのが特徴である。これは、Au-In系で α 相が組成の広い範囲で存在することと関連しているのだろう。 α 相では、Au中のInの拡散係数が大きいと考えられるので、平衡系に近い反応が行われると思われるからである。

3章2節の文献

- 1) H.B. Kim, A.F. Lovas, G.G. Sweeney and T.M.S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b, 145(1977).
- 2) B. Tuck, K.P. Ip and L.F. Eastman, Thin Solid Films 55, 41(1978).
- 3) N. Szydlo and J. Oliver, J. Appl. Phys. 50, 1445(1979).
- 4) P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C.M. Garner, S.Y. Su and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 18, 5545(1978).
- 5) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kanmura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. 31, 611(1977).
- 6) 小川正毅 「Au/InPの合金化反応」 第26回応用物理学会連合大会 (1979)
- 7) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会昭55年春期大会 (1980)
- 8) M. Ogawa, J. Sur. Sci. of Japan 2, 265(1981).
- 9) S.E.R. Hiscocks and W. Hume-Rothery, Proc. Royal. Soc. (London) Ser. A282, 318(1964).
- 10) A.R. Miedema et al., Physica 100B, 1(1980).
- 11) 本論文2章3節
- 12) O. Kubaschewski and C.B. Alock, "Metallurgical Thermo-Chemistry," 5th Edition, Pergamon Press (1979).
- 13) A. Piotrowska, P. Auvray, A. Guivarch, G. Pelous and P. Henoc, J. Appl. Phys. 52, 5112(1981).
- 14) O. Wada, J. Appl. Phys. 57, 1901(1985).
- 15) C.T. Tsai and R.S. Williams, J. Mater. Res. 1, 820(1986).

16) J.M. Vandenberg, H. Temkin, R.A. Hamm and M.A. DiGiuseppe, J. Appl. Phys. 53, 7385(1982).

3章3節 Pt/InP⁴⁾

3-3-1 序

PtはGaAsと固相反応し、n型GaAsに対し理想的なショットキ特性を示す¹⁾。これと同様な現象を期待して、Pt/InPの反応および電気的特性を調べた。Pt/InPの電気的特性はKorotchenkovら²⁾が報告しているだけである。n = $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のInPに対し、n = 1.0、 $\phi_b = 0.52 \text{ eV}$ を得ている。しかし、熱処理による影響は報告していない。Au/Pt/InPの構造の反応については、Vandenbergら³⁾が真空加熱下でのX線回析によるその場観察を行っている。Ptは310°CでInPと反応し、立方晶系Pt₃In ($a_0 = 3.99 \text{ \AA}$)が正方晶系に歪んだと思われる反応物 ($a = 3.99 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.55 \text{ \AA}$)を形成する。370°CではAuとPt₃Inの反応が開始し、 $\alpha\text{-Au(In)}$ とPtP₂が生成された。しかし、電気的特性の変化については調べていない。

本研究では、n型InP(100)上に被着したPtの熱処理による電気的特性の変化を調べた。またその時の構造変化をAESを用いて調べた⁴⁾。

3-3-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで、電子濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrを含むBr-メタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Ptの蒸着は、イオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度で電子ビーム法で行った。被着したPtの厚さは、300Åである。熱処理は水素雰囲気中で200~500°Cの温度で各5分間行った。熱処理後の電極の構造は、Arイオンエッチを利用したAES分析によって調べた。ショット特性は、PtもしくはAu細線プローブを接触させて、I-VおよびC-V特性から評価した。

3-3-3 Pt/InP反応

200~500°Cの熱処理によっても、光学顕微鏡で観察したかぎりでは変化はなかった。これらの熱処理による構造変化は、AESによって調べた。図3-3-1は、被着直後のAESによるdepth profileである。表面でのInまたはPの存在は認められていない。表面のカーボンは汚れである。InPとの界面に酸素が析出しているのは、InPの自然酸化層の存在によるものである。PtがInP内部に拡散しているように見えるのは、Arイオンスパッタによる凹凸もしくはロックオンの効果であって、実際には拡散していないと考えられる。200°C5分の熱処理(図3-3-2)では、Pt膜表面にInのpile upが見出されており、この温度でPt/InPの界面反応が開

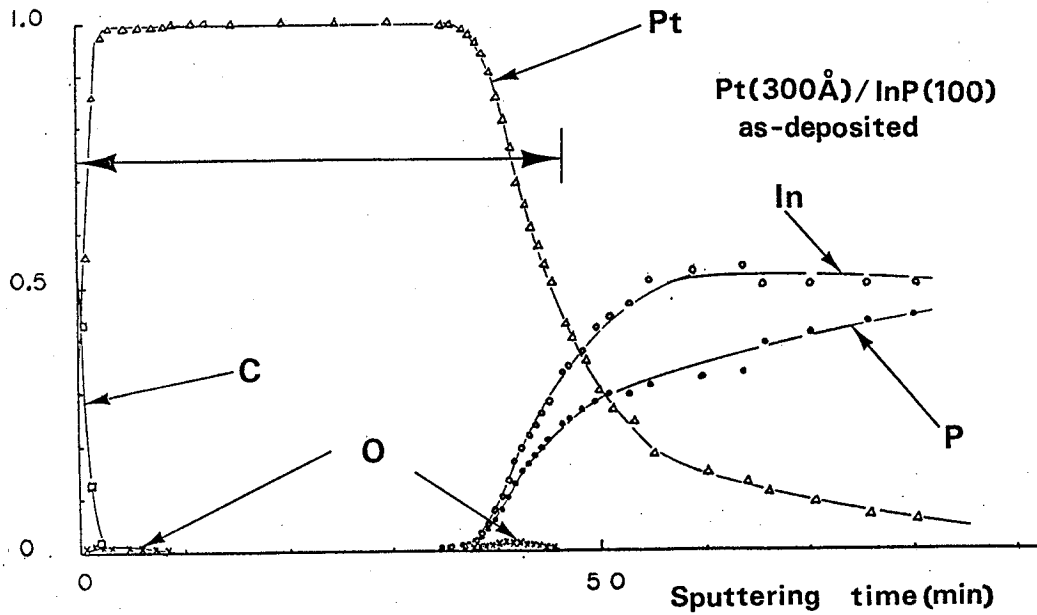


図3-3-1 Pt (300Å) / InP (100) 熱処理前のAESプロファイル

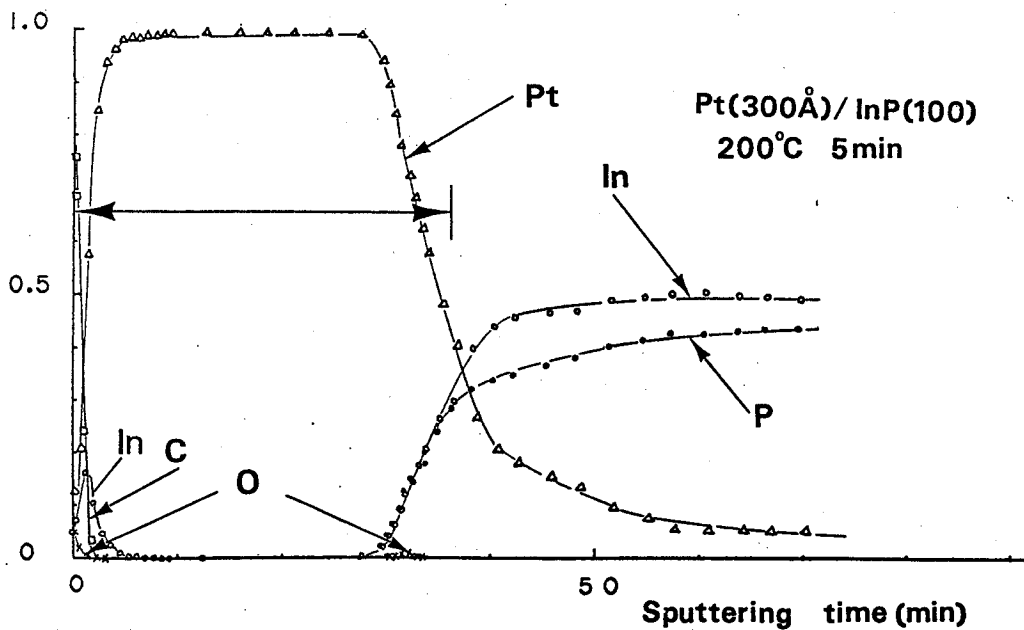


図3-3-2 Pt (300Å) / InP (100) 200°C 5分の熱処理後のAESプロファイル

始していることを示している。前節のAu / InPでは、熱処理前の表面にすでにこのようなInの存在が認められていた。Pt / InP界面の酸素の量は低減している。300°C 5分の熱処理では、表面のIn pile upは増大し、Pt膜中に僅かなPの存在が検出された。界面の酸素はほとんどなくなった。

400°Cではドラスティックな変化を生じた(図3-3-3)。Pt/InP界面が150Å InP側にずれ、Pt, In, Pの固相拡散が顕著になる。表面からPt-In層/Pt-P層の2相に分離しているのが明瞭に認められる。Vandenbergら³⁾によるPtP₂とP₃Inの形成に対応しているのかもしれない。半導体との界面に近く、PtのV族化合物が形成されて二層構造となるのは、Pt/GaAsと同じである¹⁾。450°C、500°Cでの構造は基本的には400°Cのものと同であった。500°Cでは界面の位置がさらに80Å InP側にずれており、PtとInPの反応が進行したことを示していた。

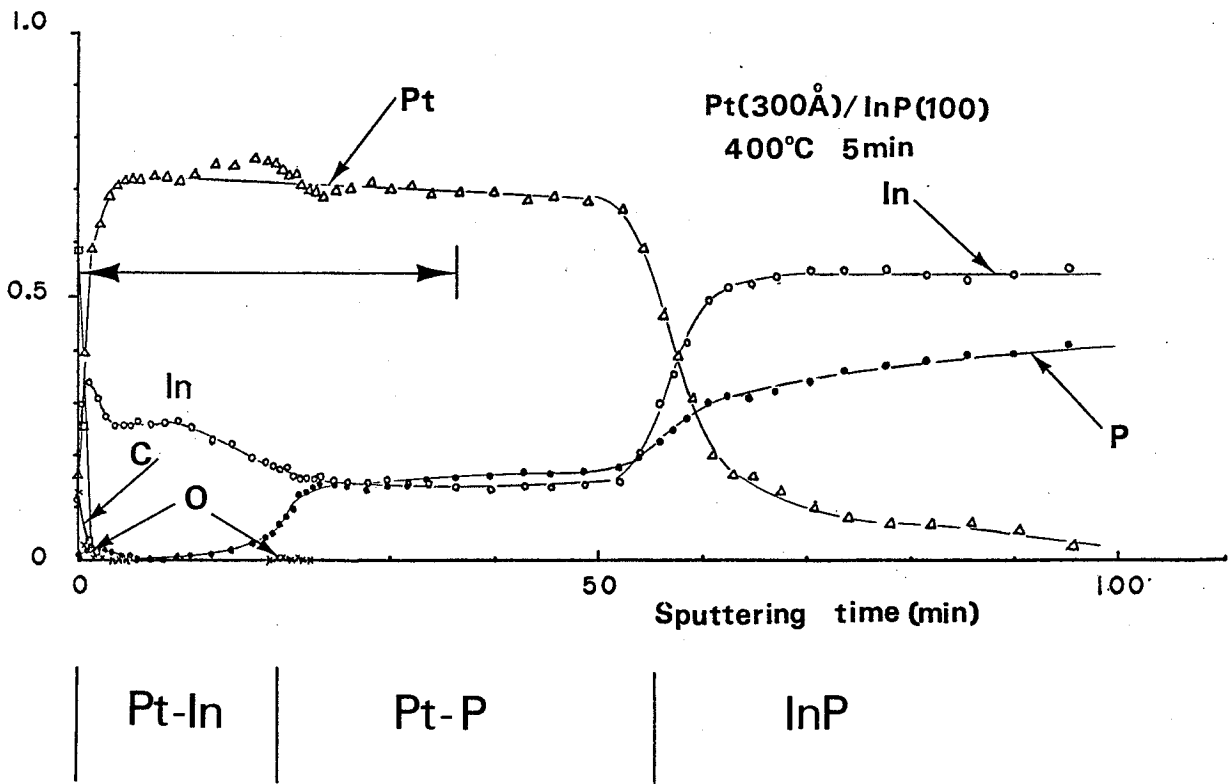


図3-3-3 Pt(300Å)/InP(100) 400°C 5分の熱処理後のAESプロファイル

3-3-4 Pt/InP ショットキ特性

Pt/InPのカーブトレーサで測定したI-V特性を図3-3-4に示す。図中(a)は熱処理前の順・逆方向特性である(原点は矢印で示した。)(b)は500°Cまでの熱処理による変化である。450°Cまで整流性を保っている。500°Cでは逆方向リークが増大している。この特性は、Au/InPが400°Cで整流性を失うのとは大きく異なっている。Au/InPでみられた不均一な反応がPt/InPでは生じないためと思われる。C-V測定も行ったが、リーク電流が大きすぎ、容量測定はできなかった。このため ϕ_{b0} は求めていない。リーク電流が大きすぎたのは、実験上の事情であって、Pt/

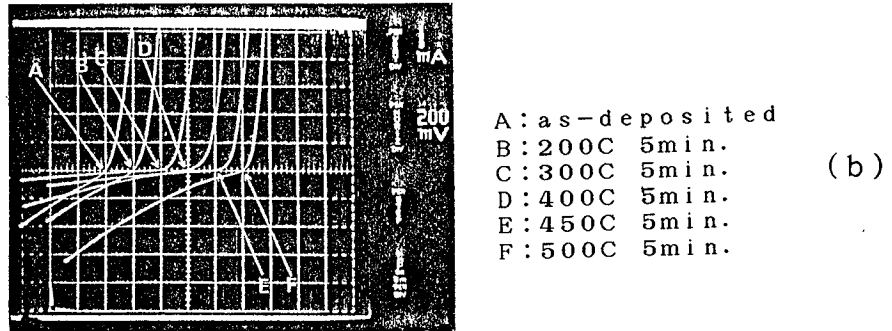
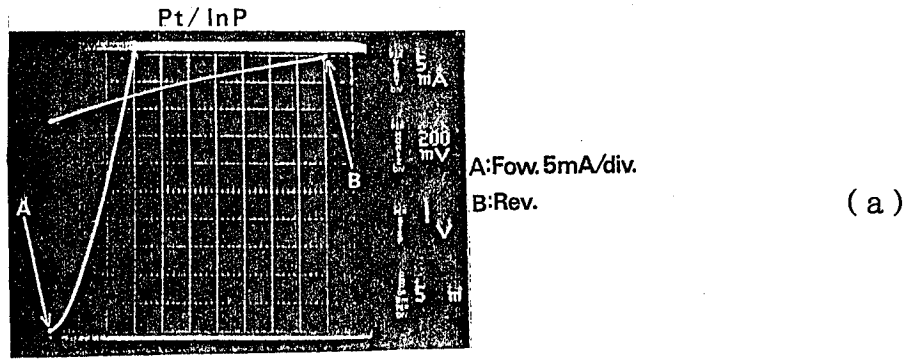


図3-3-4 Pt (300Å) / InP (100) のI-V特性。(a) 熱処理前の順方向及び逆方向特性。(b) 熱処理による変化。

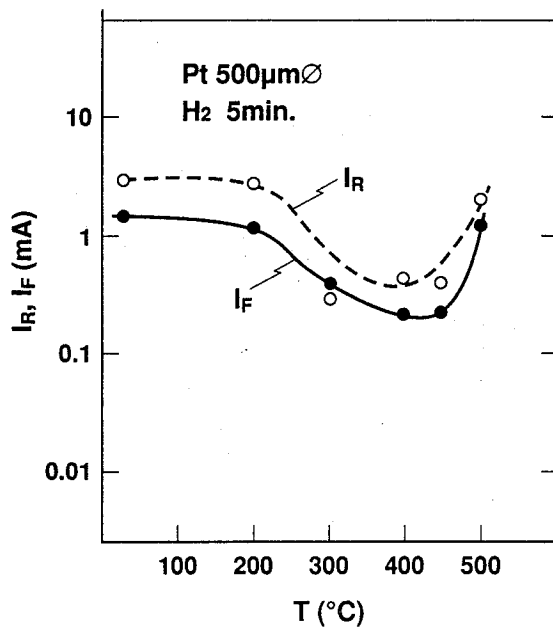


図3-3-5 Pt (300Å) / InP (100) の順方向0.1Vの時の電流値 I_F 及び逆方向-1Vの時の電流値の熱処理温度依存性。

InPに特定の現象でないのかもしれない。(Korotchenkovら²⁾は測定に成功している。) 図3-3-5はショットキ特性の結果をまとめたものである。この実験では、リーク電流が多すぎたが、Auのように高温で整流性を失うことはないことがわかった。Pt/InPはPt/GaAsと同様に固相反応を生じ、高温まで整流性を失わないようである。

3-3-5 本節のまとめ

Pt/InPの反応および電気的特性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 室温ではPtとInPは反応しない。
- 2) 300℃では僅かに反応し、Pt膜の表面にInのpile upが認められた。
- 3) 400℃では、InPと強く固相反応し、界面のInP自然酸化膜は完全に除去されPt-In/Pt-P/InPの構造を示す。
- 4) 500℃ではInPとの反応は若干進行するが、電極構造は400℃のものと同様である。
- 5) 500℃までの熱処理でも整流性を保っている。リーク電流が最小となるのは400℃であった。

3章3節の文献

- 1) 本研究2章2節
- 2) G. S. Korotchenkov and I. P. Molodyan, Sov. Phys. Semicond. 12, 141(1977).
- 3) J. M. Vandenberg and H. Temkin, J. Appl. Phys. 55, 3676(1984).
- 4) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会 昭55年春季大会 (1980)

3章4節 Al/InP⁴⁾

3-4-1 序

Alは電気抵抗が小さく、加工が容易であり、しかもGaAsに対して高温まで安定なショットキ特性を示すので、GaAsMESFETのゲート電極材料として広く用いられている¹⁾。AlがGaAsと高温処理でも反応しにくいのは、GaAsとの界面に薄いAlAs層が形成され、AlとGaAsの反応進行を阻害するためと考えられている。同様な現象は、Al/InPでも期待される。本研究はこのような背景に立って、InPに対しても高温でも安定なショットキ特性の実現を意図して行われた。

本研究が実施された(1979年)時点で、Al/InPの熱処理による変化の報告は2つあった。Kimら²⁾はAl(0.2 μ m)/InP(100):n=1~3 $\times 10^{17}$ cm⁻³の500 $^{\circ}$ Cまでの熱処理によるショットキ特性の変化と電極特性の変化について報告している。SIMSによるdepth profileから、Al/InPは500 $^{\circ}$ Cまでの熱処理に対し安定であると報告している。ショットキ特性もn因子が400 $^{\circ}$ Cで若干大きくなることを除いて、安定な特性(障壁高さ ϕ_{b0} =0.50~0.54eV)を示した。一方、Williamsら³⁾は、電子濃度n=3 $\times 10^{15}$ cm⁻³の(110)面をブロム・メタノール溶液でエッチングした表面に、Alを被着し、400 $^{\circ}$ Cまでの熱処理によるショットキ特性を調べている。Kimらと異なって、 ϕ_{b0} は300 $^{\circ}$ Cから低下し、400 $^{\circ}$ Cでは0.22eVになった。Al/InPの構造変化については、調べていない。

本研究⁴⁾では200 $^{\circ}$ Cから500 $^{\circ}$ Cの範囲の熱処理による構造変化をAESで、ショットキ特性の変化をI-V、C-V測定により調べた。Kimらの結果と同様に、構造変化は少なかったが、ショットキ特性は400 $^{\circ}$ Cで整流性を失い、Williamsらの結果と一致した。本研究では、近年のAl/InPの研究結果にもとづいて、これらの結果について議論する。

Farrowら⁵⁾はArイオンエッチング後250 $^{\circ}$ Cでアニールした表面にMBEの手法でAlを被着している。Alは(001)InP表面に(011)Al//(001)InP、[0 $\bar{1}$ 1]Al//[110]InPの関係をもってエピタキシャルに結晶化した。しかしショットキ特性は、障壁高さが0.1eVと殆ど整流性を示さなかった。本研究では、Arイオンエッチング後の表面に被着したAl/InPのショットキ特性の熱処理効果についても述べる。

3-4-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで、電子濃度は1 $\times 10^{17}$ cm⁻³のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrメタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Alの

蒸着はイオンポンプ排気の蒸着器で 1×10^{-7} Torrの真空度で抵抗加熱法で行った。電気的測定に用いたAlの厚さは1000 Å、AES測定に用いたAlの厚さは175 Åである。熱処理は水素雰囲気中で200~500°Cの各5分間行った。AES測定はArイオンエッチングを行いながら測定した。ショットキ特性は、PtもしくはAu細線プローブを接触させてI-VおよびC-V特性から評価した。

ArイオンエッチングしたInP(100)へのAlの被着は、イオンエッチングの条件として500V、1KV、3KVの3つの加速条件で処理した表面に対して行った。被着後500°Cまでのアニール(熱処理5分間)によるショットキ特性の変化を調べた。

3-4-3 Al/InP反応

図3-4-1は被着直後のAl/InPのdepth profileである。酸素が表面に多く存在するのは、Al被着膜表面のAl酸化層の存在によるが、膜中の酸素は実際に存在するのではなく、Arイオンエッチング雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも



図3-4-1 Al(175 Å)/InP(100)の熱処理前のAESプロファイル。

のと考えらるべきであろう。AlとInPの反応は認められない。200°C5分間の熱処理でもdepth profileには変化がない(図3-4-2)。300°C5分間の熱処理でも同様であった。400°C5分間の熱処理によってAlはInPと若干反応する(図3-4-3)。これは表面近傍でInがpile upしていることからわかる。Al/InPの界面にはPが蓄積している。AlPの形成に対応しているものと思われる。表面のInは、多分In酸化物の形で存在しているのではないだろうか。500°C5分(図3-4-4)では、Al/InPの反応は進行し、界面がInP側に食い込んでいる。

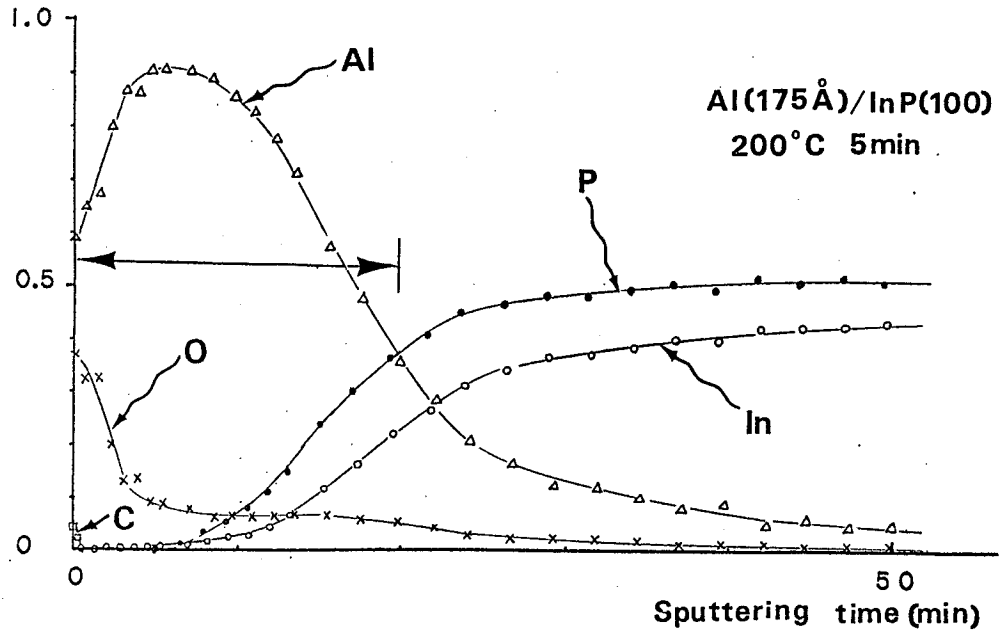


図3-4-2 200°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

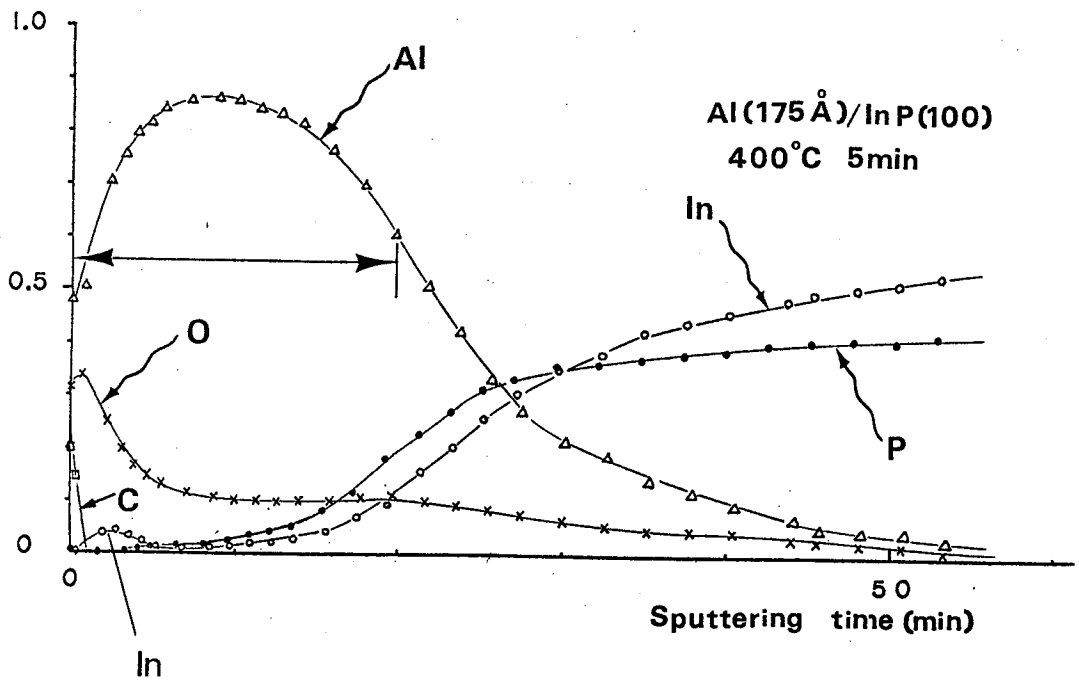
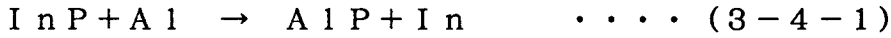


図3-4-3 400°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

表面のIn、界面のPの蓄積はより進行している。しかし、Alの主要部分は、依然、熱処理前の構造を保っており、Al/InPはKimら²⁾が報告しているように、極めて安定であることが確認された。界面のAl-P層の存在は、この系でもAl/GaAsと同様にAlとV族元素との化合物層形成が反応進行を阻害していることを示唆している。A

1 Pの生成エネルギー ($-39.3 \text{ Kcal/mol}^{6)}$) は、In Pの生成エネルギー ($-18.0 \text{ Kcal/mol}^{6}$) より大きい。



(3-4-1)の反応が、膜全体で進行しないのは、このようなAlP形成によって、AlとInの拡散が運動学的に阻止されるためと理解される。

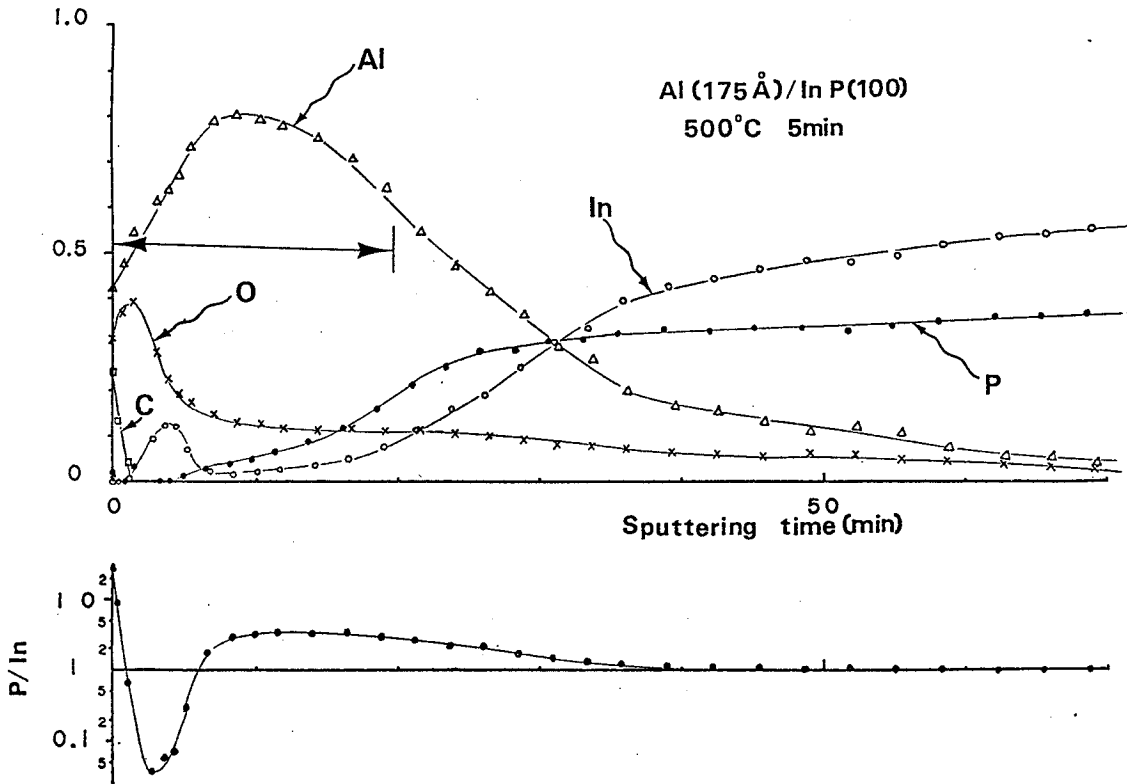


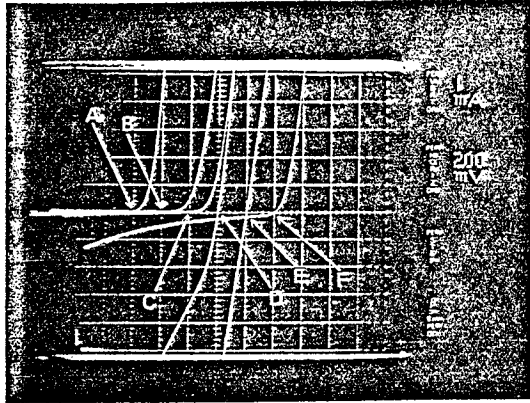
図3-4-4 500°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

3-4-4 Al/InPショットキ特性

熱処理によるI-V特性の変化を図3-4-5に示す。300°Cまでは整流性がよい。400°Cではリーク電流が急激に増大し、450°Cではオーミックとなる。500°Cでは再び整流性を回復する。これらの特性は、Au/InP (3章2節) とよく似ている。しかしAu/InPでは300°C以上で、激しい固相反応が進行したが、Al/InPでは、反応はほとんど生じていない。ショットキ特性の変化も、Au/InPとは異なった機構によるものと考えるのが妥当であろう。

図3-4-6は熱処理前のC-V特性である。1/C²の傾きから $n = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が求まる。電圧軸との切片から求まる拡散電位は0.35Vである。フェルミ準位等の補正を行って計算した障壁高さ ϕ_{b0} は0.41eVであった。 ϕ_{b0} は200°Cの熱処理で0.48eVに増大した。400°C、450°Cの熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

Al/InP



- A: as deposited
- B: 200°C 5min
- C: 300°C 5min
- D: 400°C 5min
- E: 450°C 5min
- F: 500°C 5min

図3-4-5 Al/InPのI-V特性。

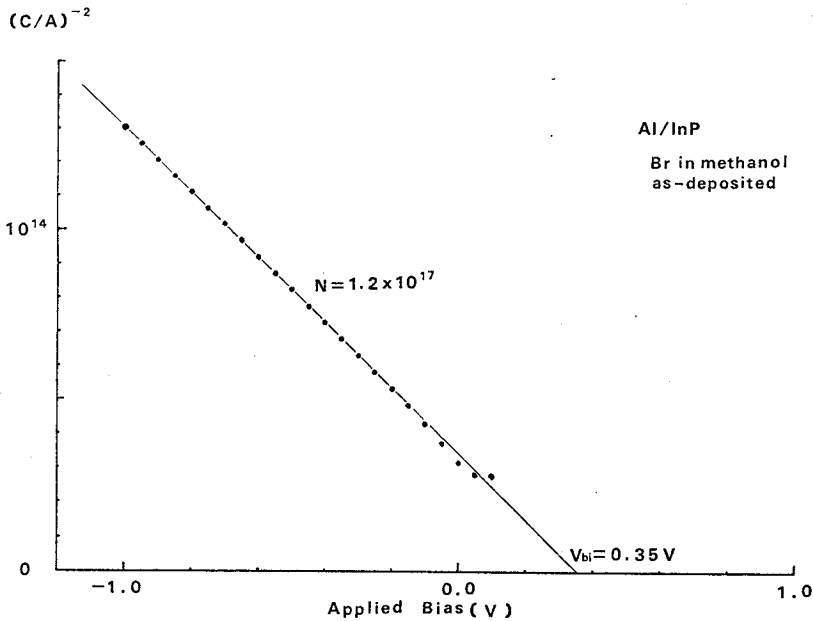


図3-4-6 Al/InPのC-V特性(熱処理前)。

容量測定はできなかった。500°Cでは、0.50 eVの値が得られた。図3-4-7はI-V、C-V測定の結果をまとめたものである。400°C付近で整流性を失うという本研究の結果は、Williamsら³⁾の報告と一致する。Kendelewiczら^{7,8)}は、n型InPへキ開(110)面に形成したAl/InPショットキ特性を調べ $\phi_b = 0.33$ eVという値を報告している。超高真空中でへキ開して形成したInP表面とAlは室温で界面にAlPを形成する。したがって、上記の ϕ_b の値は、AlPが界面に形成された時のショットキ特性と考えられる。この値は、大気に数時間さらしたへキ開面上にAlを被着した場合も変わらなかった⁹⁾。この程度の処理では、自然酸化膜の厚さは薄く、A

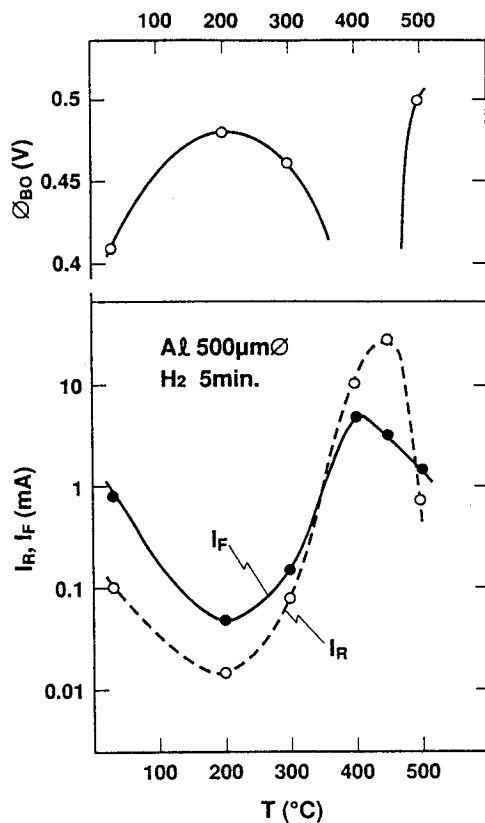


図3-4-7 Al/InPの順方向電流（0.1Vでの値）と逆方向電流（-1.0Vでの値）及びショットキ障壁 ϕ_{b_0} の熱処理温度依存性。

AlがInP表面に被着によって直ちに界面にAlPが形成されたのであろう。一方、Slowikら^{10,11)}は同様に真空へキ開した表面へのAl/InPを調べ、 $\phi_{b_0}=0.22\text{ eV}$ を報告している。このように、清浄なInP表面では障壁高さは、0.2~0.3 eVと極めて低い値となる。我々の実験ではAlは比較的厚い自然酸化膜（5~10 Å）で覆われたInP表面に被着している。AlがInPと反応するのは、熱処理を加えた後のことと考えられる。AES depth profileからこの温度は300°Cと400°Cの間と考えられる。300°Cでは、表面近傍にInのpile upがないのに、400°Cではpile upが認められるからである（図3-4-3）。同時に界面にAlP形成に対応すると考えられるPのpile up層が認められた。このようなAlP形成に伴って、障壁高さが低減し整流性を失ったものと解釈される。Spicerら¹²⁾は、光電子分光測定からInP表面には伝導帯下0.5 eVにアクセプター的な表面準位が、伝導帯下0.1 eVにはドナー的な表面準位が形成されるとしている。Slowikら¹¹⁾は0.1 eV準位はアクセプター的な表面準位としている。いずれにせよ、2つの準位の密度を適当に仮定すれば、0.2~0.3 eVのショットキ障壁高さは説明可能である。このような2つの表

面準位モデルに立てば、450℃でのオーミック特性、500℃での $\phi_{b0} = 0.50 \text{ eV}$ も反応に伴う表面準位密度の変化によって説明可能である。真の解明はこれからの課題である。

Kimら²⁾の400℃の熱処理でのデータは、本研究の結果およびWilliamsら³⁾の結果と異なっている。この違いは、Al被着前のInP表面の自然酸化膜の膜厚の違いを仮定すれば説明がつく。もし、KimらのInP表面の酸化膜が厚ければ、400℃の熱処理でも反応が妨げられ、AlP形成に至らないであろう。実際、我々は、この温度で表面でのInのパイルアップと界面でのAlP形成を見出しているが、KimらのSIMSにはあらわれていない。このことは、Kimらの自然酸化膜が厚かったことを示唆している。本実験、およびWilliamsらの実験で得られた熱処理前の障壁高さ $\phi_{b0} = 0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$ が、清浄表面の値と異なる理由として与えた先の議論が正しいとすれば、Kimらと本実験との違いも同様な理由、すなわちInP自然酸化膜の影響、によって生じていると考えるのはもっともなことであろう。

3-4-5 ArイオンエッチしたInP表面へのAlショットキ障壁

図3-4-8はArイオンエッチングによってInP表面の自然酸化膜を除去した後、再び大気に戻し、Alを被着したショットキ電極のI-V特性である。Arイオンの加速

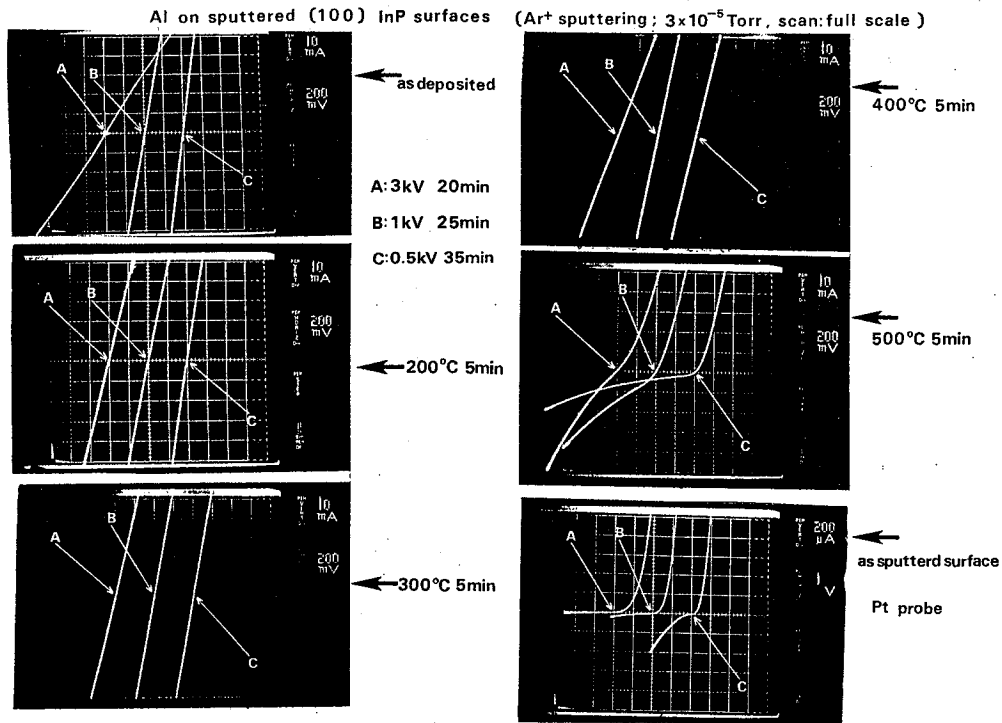


図3-4-8 Arイオンエッチしたn型InP表面へのショットキ障壁特性。

エネルギーとして3KV、1KV、500Vの3種類を選んだ。いずれも400℃までの熱処理では、オーミックであった。500℃では整流性を示したが、加速電圧が高い試料ほど整流性は悪かった。図では、Al蒸着前のInP表面にPtプローブを接触させ、裏面オーミック電流との間で測定したI-V特性も示してある。このI-Vでは、加速電圧が高いほど整流性がよい。Farrowら⁵⁾は、Arイオンエッチングした後、250℃で真空アニールした表面にAlを被着すると ϕ_{b0} は0.1V程度であったと報告している。本研究で示したオーミック特性は、彼らと同様にArイオンによって導入された表面欠陥の影響と考えられる。この特性は、400℃の熱処理でも回復せず500℃でも回復は充分ではなかった。

3-4-6 本節のまとめ

Al/InP(100) $n=1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の200~500℃の熱処理による反応および電気的特性を調べ、以下の結果を得た。

(1) Al/InPは、InP上の自然酸化膜の存在に妨げられて、300℃までは、界面反応を生じない。この温度範囲では、 $\phi_{b0}=0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$ のショットキ特性を示す。

(2) 400℃では、界面での反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P) Al膜の表面近傍にInリッチ層を生じる。同時に整流性は低下する。450℃ではオーミックになる。

(3) 上記の整流性の低下は、界面での構造が、清浄なInPとAlの接合構造(A1P形成)に近づいてくる結果と解釈された。

(4) 500℃では、Al/InPの反応はさらに進む。しかしAl膜の中央領域(膜厚に対し)は、熱処理前の構造を保っている。Al/InPは本質的に、反応が進行しにくい系である。この温度では、整流性を回復し $\phi_{b0}=0.50 \text{ eV}$ を示した。

(5) Al/InPの反応を熱力学的に考察した。界面に形成されるA1P層が、AlとInの相互拡散を妨げるため、反応が進行しにくいものと考えられた。

(6) ArイオンエッチングしたInP(100)表面にAlを被着したところ、400℃までの熱処理では、オーミックであったが、500℃で整流特性を示した。

3章4節の文献

- 1) 本研究 2章4節
- 2) H. B. Kim, A. F. Lovas, G. G. Sweeney and T. M. S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b, 145(1977).
- 3) R. H. Williams, R. R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. 10,

4545(1977).

- 4) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会 昭55年春季大会 (1980)
- 5) R.F.C. Farrow, A.G. Cullis, A.J. Grant, G.R. Jones and R. Clampitt, *Thin Solid Films* 58, 189(1979).
- 6) O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermo-Chemistry," 5th Edition, Pergamon Press(1979).
- 7) T. Kendelewicz, W.G. Petro, I. Lindau and W.E. Spicer, *Phys. Rev. B* 30, 5800 (1984).
- 8) T. Kendelewicz, N. Newman, R.S. List, I. Lindau and W.E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3, 1206(1985).
- 9) N. Newmann, T. Kendelewicz, L. Bowman and W.E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.* 46, 1176(1985).
- 10) J.H. Slowik, H.W. Richter and L.J. Brillson, *J. Appl. Phys.* 58, 3154(1986).
- 11) J.H. Slowik, L.J. Brillson and H. Richter, *J. Vac. Sci. Technol. B* 4, 974 (1986).
- 12) W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C.Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 1019 (1980).

3章5節 まとめ

本章では、n型InP(100)に対するAu、Pt、Alの200℃～500℃での反応およびショットキ特性の変化を研究した。本章で得られた結果は以下のとおりである。

(1) Au/InPは室温で自然酸化膜の存在にもかかわらず、界面反応が開始している。

(2) 300℃までは α -Au、350℃では多結晶の ζ -AuIn、400℃では、これが単結晶化し超構造を呈した。Auの被着膜厚の厚い場合は、界面にAu₂P₃が形成された。300℃までは ϕ_{b0} =0.46～0.48 eV、350℃～400℃では整流性を失う。Au-In化合物は熱処理温度とともに、相図に従って、 ζ -AuIn→ ϕ -AuIn→AuIn₂へとIn組成を増大させる。

(3) 450℃以上では、合金層は溶解、凝集し、AuIn₂を形成する。500℃ではAuIn₂は各軸をInP[100]にあわせ単結晶化する。InPはメルトバックされ、これに伴い整流性を回復する。

(4) Au/GaAsに較べAu/InPの反応性の高い理由は、AuがAsとは化合物をつくらぬのに対し、Pとは化合物をつくることによる。

(5) Pt/InPは200℃まで反応しない。300℃から反応が開始し、表面にInがpile upしてくる。400℃以上では固相反応し、Pt-In/Pt-P/InPの構造となる。500℃までの熱処理に対し整流性を失わない。リーク電流は400℃で最小となった。

(6) Al/InPは、InP自然酸化膜に妨げられ、300℃までは反応しない。 ϕ_{b0} =0.4～0.5 eVが得られた。400℃で反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P)、表面にInリッチ層を生じる。整流性は低下し、450℃ではオーミックとなる。

(7) (6)で述べたショットキ特性の変化を、清浄表面でのAlショットキ特性を参考に考察した。整流性の低下は、反応により界面構造が清浄なInPとAlの系に近づいてくる結果と解釈された。

(8) Al/InP反応は界面A1P形成により、運動学的に制限されるため、反応性に乏しい。500℃では ϕ_{b0} =0.5 Vと整流性を回復した。

(9) n型InPに対し、高い障壁高さをもち、熱的安定性の高いショットキ電極は形成困難である。この理由はショットキ障壁のピニング位置が伝導帯に近く、本質的に高い障壁を実現できないことによる。

4章 GaAsへのオーミック電極の研究

4章1節 本章の概要

金属/GaAs接触の界面電位は、GaAs伝導帯から約0.8eV下にピニングされる(第1章)。このため、GaAsへのオーミック電極形成は、p型に対するものよりも、n型に対するものの方が一般に難しくなる。n型GaAsへの低接触抵抗のオーミック電極技術は、実用上でもGaAs MESFET等の超高速デバイスの高性能化のための最も重要な技術の1つである。オーミック電極抵抗が寄生抵抗となって超高速動作を阻害し、雑音特性を劣化させるからである。この詳細については、2章4節に与えた。こららのデバイスをLSI化しようとする、素子寸法を小さくする必要があり、そのような寸法で、低接触抵抗化と高信頼化を実現する技術の確立が今後ますます重要となってくる。最近、GaAsを利用した超高速デバイスとして、ヘテロバイポーラトランジスタが注目されているが、このデバイスの高速化には、エミッタのオーミック電極抵抗を極限にまで低減する必要が指摘されている¹⁾。このようにn型GaAsへのオーミック電極技術の確立は今後とも非常に重要なテーマとして追求されていかなければならないし、実際これに向けて膨大な研究が続けられている。

n型GaAsへのオーミック電極として、現在、最も広く用いられている材料は、Au-Ge系のものである。本章ではAu-Ge系オーミック電極の反応を詳細に研究した。本章では、まずNi/Au-Ge/GaAs反応を、マイクロプローブAESおよびX線回析を用いて調べ、この系の複雑な反応をはじめて解明した²⁾。また、Ni/Au-Ge/GaAsおよびPt/Au-Ge/GaAs電極の劣化機構を、EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)を用いて調べ、信頼性の高い電極構造を実現した³⁾。この結果、GaAs MESFETの信頼性は飛躍的に向上した⁴⁾。本章では、さらに、浅い接合深さを有するオーミック電極として開発したNi-Ge/GaAs電極について述べる⁵⁾。これらの合金型のオーミック電極の研究から、高濃度にドナー不純物のドーピングされたGaAs層の形成が低接触抵抗化に本質的であることを指摘した。デバイス応用上は、高濃度ドーピング層を選択的に形成して、その上に電極形成する方法が、イオン注入法等を利用して採用されている⁶⁾。本章では、選択的形成法として気相成長を利用した技術の研究結果について述べる⁷⁾。また、高濃度ドーピング機構を理解するために、低温成長法であるMBEによって成長したGaAsへのドーピング機構の実験を行ったので、その結果についても述べる^{8,9)}。

本研究によって、合金型のオーミック電極形成技術の概要を理解できるようになり、オーミック電極形成技術も錬金術的な技術から設計可能な技術への進歩した。しかしながら、よりミクロな理解、とくに、不純物ドーピング機構に対する理解に関しては、本研究によって完全に解明されたわけではなく、今後の重要な課題として残されている。

4章1節の文献

- 1) H. Ito, T. Ishibashi and T. Sugeta, IEEE Electron Devices Lett. EDL-5, 214 (1984).
- 2) M. Ogawa, J. Appl. Phys. 51, 406(1980).
- 3) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p. 278.
- 4) T. Irie, I. Nagasako, H. Kohzu and K. Sekido, IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. MTT-24, 321(1976).
- 5) 大畑恵一 小川正毅 「n-GaAsへのNi-Geオーム性電極」 第35回応用物理学会学術講演会 (1974)
- 6) K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices ED-24, 1129(1978).
- 7) 小川正毅 [GaAs選択成長のGaAsFETへの応用] 第33回応用学会学術講演会 予稿集2 11p-a-6 p. 188 (1972)
- 8) M. Ogawa, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79 (GaAs and Related Compounds 1985), p. 103(1986).
- 9) M. Ogawa and T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L572(1985).

4-2-1 序

合金化法によるオーミック電極形成は、Ⅲ-V化合物に対して広く用いられている。ここでいう合金化法とは、半導体表面に金属膜を被着し、熱処理により半導体と合金化させ、同時に半導体表面に高濃度に不純物を含む半導体層を形成させる方法である¹⁾。この方法を用いて、GaAsMESFETやHEMT等、種々のデバイスのオーミック電極が作製されている。しかし、オーミック金属と半導体との合金化の詳細は、充分調べられておらず、本研究以前には、合金化法によるオーミック電極技術は、錬金術的な技術の一種とさえ考えられていた。

本研究で取り上げた電極系は、Ni/Au-Ge/GaAsである。この系は、現実のデバイスに最も広く用いられている。その理由は、GaAsと一様に合金化し、接触比抵抗が低く、しかも信頼性が高いからである。この電極を構成する金属のうち、AuはGaAsとの合金化反応上基本となるベース金属であり、Geはn型のドーピング不純物元素である。Ni膜は、Au-Ge/GaAs電極で生じる不規則な合金化を防ぐために、Au-Ge膜上に被着している。次節で述べるように、Ni膜は厚すぎると高温保管中に接触比抵抗が増大する²⁾。このため、Ni膜は、不規則な合金化を抑える範囲内で、できるだけ薄く被着する。GaAsとの合金化熱処理に関しては、500℃が最適とされ、しかも、急熱、急冷すると接触比抵抗の小さな値が得られるとされている。このような熱処理の仕方は、いわばノウハウ的なものとされ、それが何故必要なのかは理解されていなかった。これを理解するには、Ni/Au-Ge/GaAsの合金化反応を詳細に調べる必要があると我々は考えた。

Ni/Au-Ge/GaAsの反応には、5つの元素が関与するので、非常に複雑なものとなると予想される。EPMAを用いた初歩的な研究²⁾から、電極構造が平面的にも非常に複雑なものであることを我々は見出した。このような複雑な系の反応を明らかにするには、したがって、合金層構造を十分な空間分解能で調べる必要がある。本研究以前にも、Ni/Au-Ge/GaAsの反応の研究は行われていたが、十分な空間的な分解能を持つ分析手段は用いられていなかった。先に述べたEPMA²⁾は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のAES分析³⁾とRBS⁴⁾は横方向の分解能がほとんどない。この結果、Ni/Au-Ge/GaAsの反応は充分に理解されておらず、とくに(i)均一な合金化に果たすNiの役割、(ii)高濃度ドーピング層形成の機構、(iii)高温(500℃)熱処理した電極の構造は解明されてなかった。Ni/Au-Ge/GaAs電極の特性向上のためや、他のオーミック電極の開発への指針を得るためには、これらの問題をできる限り明瞭に解明する必要があった。

本研究^{5,6)}では、主な分析手段として、第1章で述べたマイクロプローブAESを用い

た。我々の開発した斜め研磨法を用いるとマイクロプローブAESにより、横方向分解能として $0.1\ \mu\text{m}$ 、深さ方向の分解能として $10\ \text{\AA}$ の精度で、合金化層の元素分布を調べることができる。この方法を用いて、種々の温度で熱処理した電極構造を調べた。反応により形成された化合物は、X線解析によって同定した。本研究ではこれらの測定から得られた結果をもとに、上述の3つの問題点に関して議論を与える。さらに、本研究をもとにしてIII-V化合物半導体への合金化法によるオーミック電極形成技術に対する指針を導出する。

4-2-2 実験

(100)もしくは(111)面を持つGaAsウェハを化学機械研磨した後、硫酸・過酸化水素・水($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$, 60°C)溶液でエッチングした後、真空チャンバにセットした。 $1\times 10^{-7}\text{ Torr}$ まで排気(イオンポンプ使用)した後、共晶組成のAu-Ge(12重量%Ge)ソースから抵抗加熱法で $0.14\ \mu\text{m}$ の厚さのAu-Ge膜を被着し、続いて同一真空内で $0.12\ \mu\text{m}$ の厚さのNi膜を電子ビーム蒸着法で被着した。試料の熱処理は、開放型の熱処理炉で水素雰囲気中で 200°C から 550°C の間で行った。試料のアニールは急熱・急冷法で行った。すなわち、所定の温度までに3分間で昇温し、冷却は1分間で 100°C 以下までに冷却した。

電極内の元素の深さ方向分布は、通常行われているアルゴンイオンによるスパッタエッチング法ではなく、斜め研磨法を行ったマイクロプローブAES⁷⁾により測定した。斜め研磨によって表面に傷つかないように、熱処理後の試料表面は真空蒸着法によるクロム膜で覆った。試料は、ダイヤモンドペーストを用い、アクリル板の上で、角度 0.5° で斜め研磨した。研磨した試料は、有機溶剤でよく洗浄した後、マイクロプローブAES装置にセットした。用いた装置はEMAS-II(アネルバ社製)であり、SEM用の電子光学系を持った超高真空仕様(到達真空度 $<1\times 10^{-9}\text{ Torr}$)のものである。試料表面に照射した電子ビームとしては、加速 10 KV でビーム径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、試料吸収電流 $0.2\ \mu\text{A}$ である。ビーム径を $0.05\ \mu\text{m}$ にまで絞ってAES測定を行なうことも可能である。この時の試料吸収電流は $1\ \text{nA}$ に減少するため、AESのSN比が悪くなる。これを改善するために信号の加算を行っている。AES測定は、有機洗浄によっても残存する表面の汚れをArスパッタエッチングで除去してから($20\ \text{\AA}$ エッチング)行った。元素のdepth profileは、電子ビームを研磨面上の深さ方向に走査した時の走査線上に沿ったAES強度の測定によって得た。ビーム径 $0.5\ \mu\text{m}$ で走査した場合には、深さと平行な方向に対しては、分解能 $0.5\ \mu\text{m}$ になる。深さ方向は、 0.5° の斜め研磨によって約100倍に拡大されているので、分解能 $50\ \text{\AA}$ になる。ビーム径を $0.05\ \mu\text{m}$ にまで絞り込めば、深さ方向分解能は $5\ \text{\AA}$ ということになるが、実際には、1章で示したように、斜め研磨表面の荒れによって、うまく研磨しても $10\ \text{\AA}$ 程度の値となる。

4-2-3 合金化深さの測定

はじめに、Ni膜を被着したNi/Au-Ge/GaAs電極とNi膜を被着しないAu-Ge/GaAs電極の合金化の違いを示す。図4-2-1は、この2つの電極を500℃瞬間熱処理（急熱・急冷法で熱処理した時に、500℃での滞在時間が0min.の熱処理）したものの斜め研磨写真である。一見して、Niを被着した場合には、GaAsとの

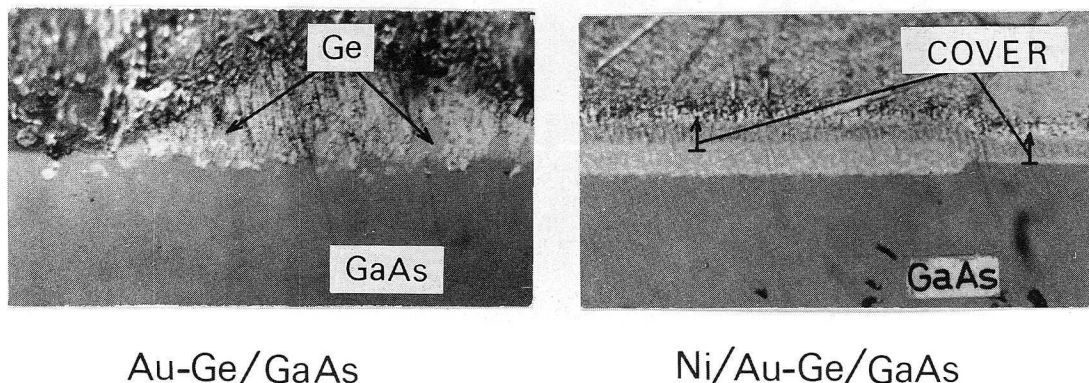


図4-2-1 Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAsの500℃熱処理による電極構造。Niを被覆しない場合には、Au-Geはボールアップし、しかも巨大なGe粒子が析出している。

界面が一様、平坦であるのに対し、被着しない場合には、極めて不規則であるのが見てとれるであろう。Au-Ge/GaAsでは、巨大なGe粒子の析出が認められる。これに対し、Ni/Au-Ge/GaAsでは、合金化層中に白点の存在が認められるにしても、その分布は一様である。図4-2-1から、Ni被着の効果は歴然としている。すなわち、Au-Ge/GaAsでは、熱処理時に電極が凝集し（この時、融体となっている）、凝集した部分でのみGaAsと反応し（ボールアップ現象）、しかも反応によって形成されたGaAsとの界面は、極めて不均一であり、かつ合金化層中には、巨大なGe粒子の析出が認められる。一方、Niを被着した場合には、GaAsとの合金化は一様であり、界面は平坦で合金化層中には、巨大なGe粒子の存在は認められない。この差は被着したNi膜がもたらしたものである。合金化反応に占めるNiの役割は次項以後の測定により明らかにされる。

図4-2-2は450℃で5分間アニールした試料の斜め研磨表面である。合金化深さは、反応によって分解されたGaAsの厚さに相当する。この値は0.19μmである。図4-2-3は、合金化深さの熱処理温度による変化であり、5分間熱処理と瞬間熱処理に対してしめした。GaAsの分解は250℃~300℃の間で開始され、5分間熱処理の場合は350℃で、瞬間熱処理の場合は450℃で飽和している。飽和値は0.19μmで、被着金属膜厚の0.7倍に相当していた。

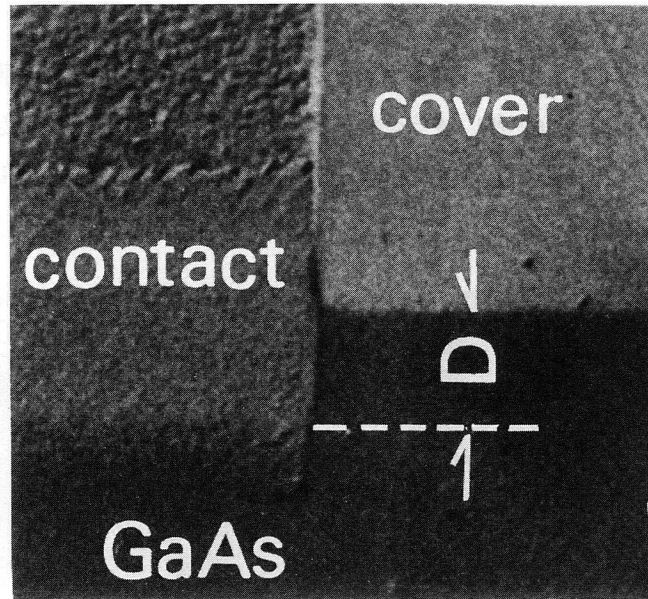


図4-2-2 450°C5分間アニールしたNi/Au-Ge/GaAs。斜め研磨角度は0.5度。合金化深さDは0.19 μ m。coverは研磨中に試料表面が傷つかないように被着したCr膜。

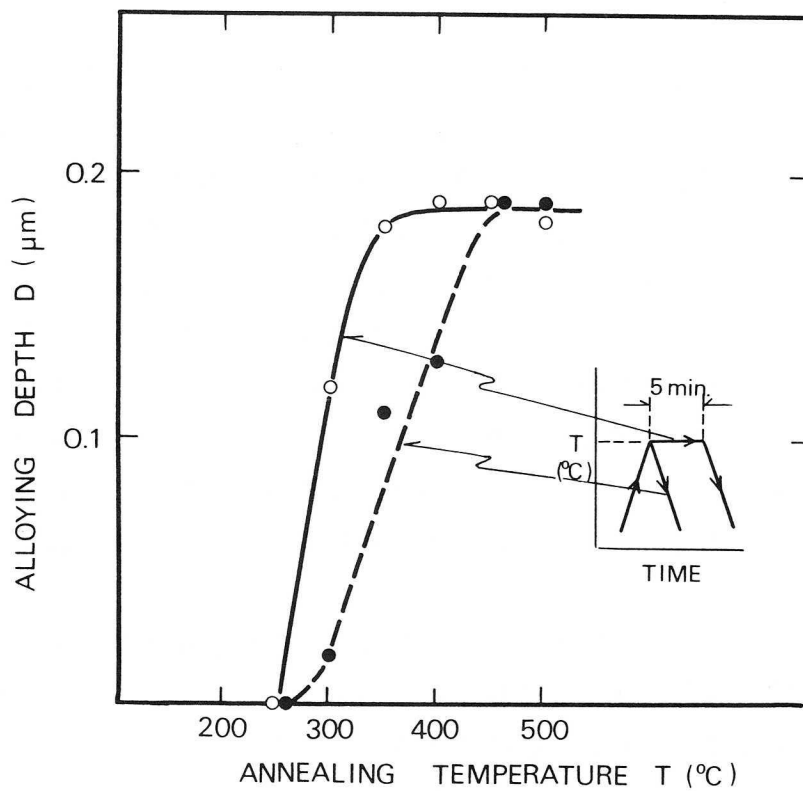


図4-2-3 合金化深さの熱処理による変化。実線は5分間熱処理、点線は瞬間熱処理。

4-2-4 マイクロプローブAES測定

図4-2-4は、Ni/Au-Ge/GaAsの熱処理前の試料のAES線分析結果である。ここでは走査領域のSEM像を重ね合わせてある。線分析は、中央部の白線に沿って行った。AES信号強度は、Ga、As、Ni、Au、Geに対し1070、1228、783、2024、1147eVの各ピークに対してプロットした。Ni/Au-Ge/GaAsの層構造が明瞭にあらわれている。図でGe信号(1147eV)のバックグラウンド強度がGaAsでCr部よりも小さくなっている。これは1147eVでAsのAESサブピーク(負方向)が重なっているためである。

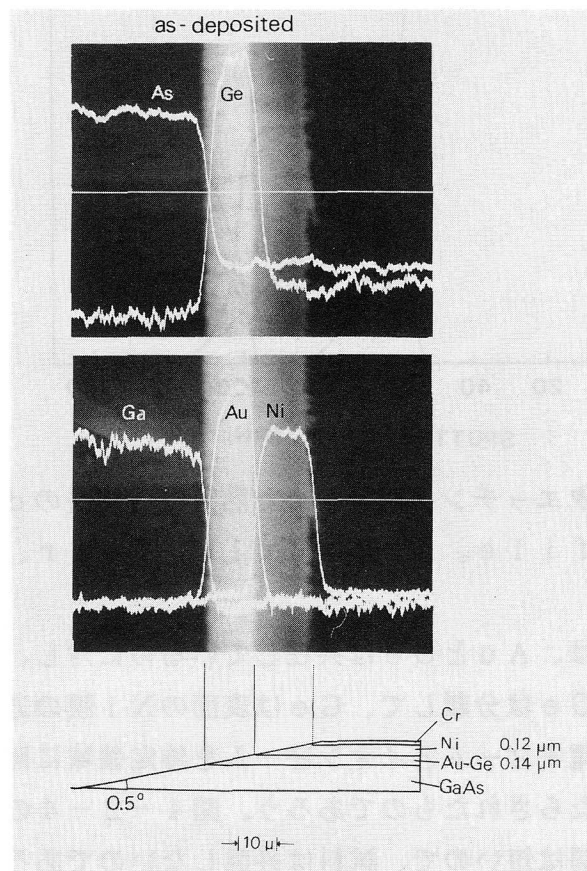


図4-2-4 熱処理前のNi/Au-Ge/GaAsの斜め研磨面のSEM像と走査線(中央白線)上に沿ったAs、Ge、Ga、Au、NiのAES信号強度。写真の左側はGaAs、右側はCrカバー。電子ビーム径、加速電圧、試料吸収電流はそれぞれ0.5 μm、10KV、0.1 μAである。

斜め研磨面上のマイクロプローブAES測定と通常のArスパッタ法を比較するために、3KV Arイオン加速の条件で、熱処理前の電極のdepth profileを測定した(図4-2-5)。Au、Ni、GaとAsのプロファイルは、図4-2-4と非常によく似ている。しかし、Geの分布は両者で異なっている。マイクロプローブAES線

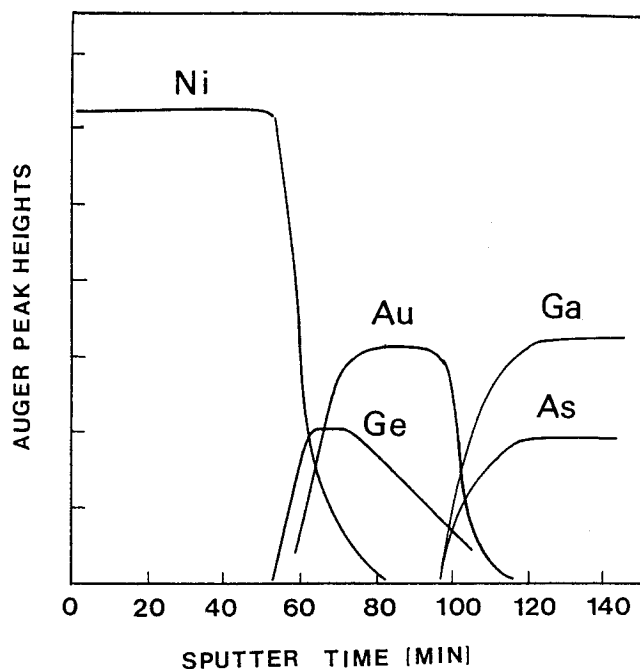


図4-2-5 スパッタエッチング法で求めた熱処理前試料のdepth profile。Ar圧は 3×10^{-5} Torr、加速は3KV。

分析(図4-2-4)では、AuとGeは共在しているのに対し、スパッタAES(図4-2-5)では、AuとGeは分離して、Geは表面のNi膜の方向に拡散している。このような拡散は、多分、電子ビームとイオンビームを特定領域に照射しつづけたために生じる試料昇温によってもたらされたものであろう。図4-2-4のような線分析では、各点での電子ビーム照射時間は短いので、試料は昇温しないのであろう。このため、Geは拡散せず、蒸着構造がそのまま分析できるものと思われる。さらに従来のスパッタ法では、Arイオンによるロックオン効果、選択スパッタリング、表面の荒れなどにより⁸⁾、元素分布が本来のものから変質するという厄介な問題がある。本研究で用いた斜め研磨法では上述のような問題は少なく、研磨が容易であれば定性的なプロファイルを得るのに優れた方法である。

250℃までの熱処理では、図4-2-4の構造に変化はなかった。しかし、300℃以上では、GaAsと被着金属が反応し、複雑な電極構造となり、しかもその構造は、熱処理温度によって大きく変化した。図4-2-6は300℃30秒間熱処理したもののプロファイルである。SEM像からも3層構造になっているのがよくわかる。Geは表面に

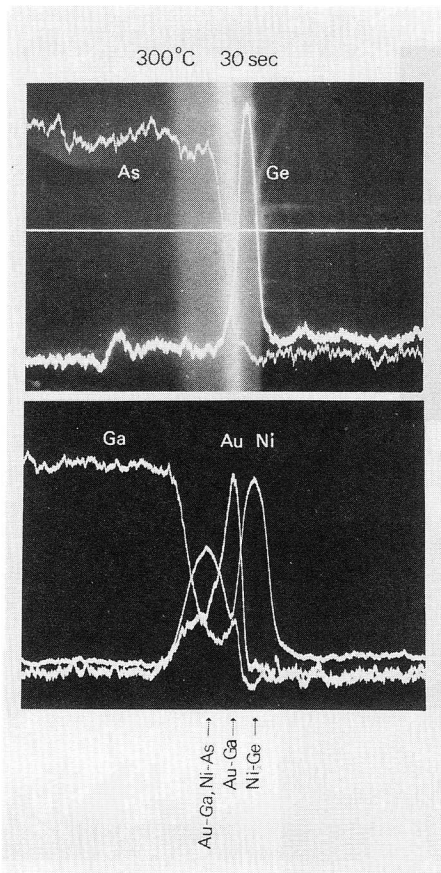


図4-2-6

300°C 30秒間アニールした試料の
depth profile。

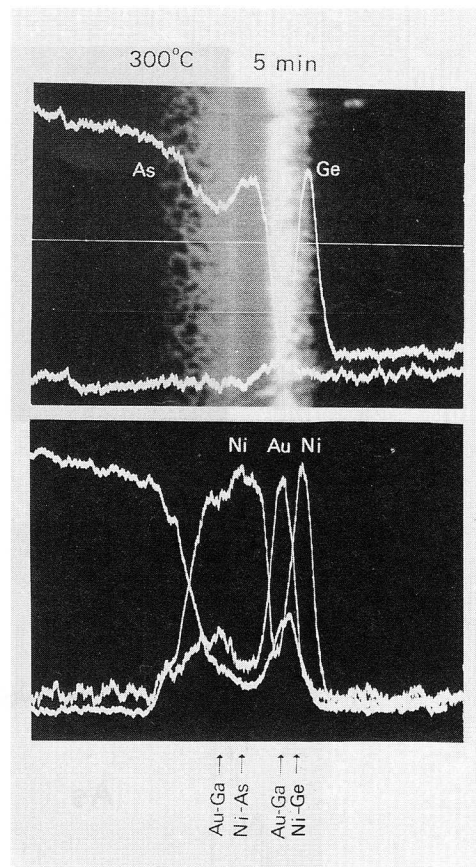


図4-2-7

300°C 5分間アニールした試料の
depth profile。

拡散し、Niの一部がGaAs界面へ拡散し、界面のGaAsは分解され、GaはSEM像で明るい部分(Auが存在)にたまり、Asは界面に拡散したNiと共存している。このようにして、Ni-Ge/Au-Ga/Au-Ga-Ni-As/GaAs構造が作られる。

300°C5分間のアニールでは、GaAsはさらに分解される(図4-2-7)。GaAs基板に隣接した層は2つの層に分離する。すなわち、GaAs基板に近い方にAu-Gaリッチ層が、そしてそれと接してNi-Asリッチ層が形成される。このようにして4層構造(Ni-Ge/Au-Ga/Ni-As/Au-Ga/GaAs)が形成される。図4-2-7のSEM像では、GaAs基板近傍のAu-Gaリッチ層と表面近傍のAu-Ga層のコントラストが違っている。前者は后者より2次電子放出が少なく暗いコントラストとなっている。この違いは、両者の元素構成が異なっているためである。また、このSEM像では、図4-2-6と違って、GaAsとの界面での合金化が極めて不規則に乱れている。さらに詳しく調べるために、ビーム径を0.05μmに絞り込んで、SEM像をとり、オージェ分析を行った(図4-2-8)。合金化の先端が極めて不規則なのが

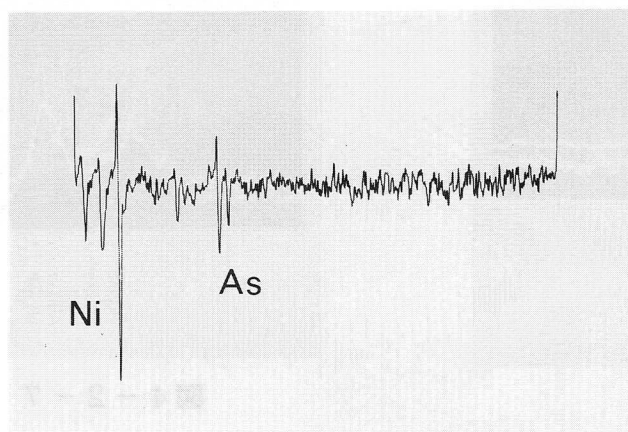
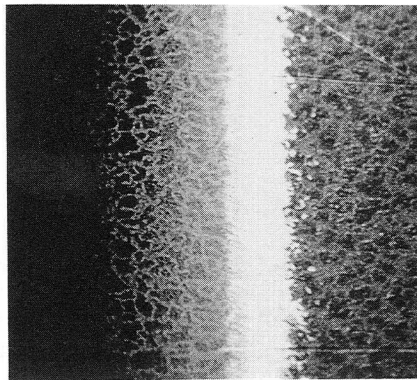


図4-2-8 300℃ 5分間アニールした試料の高分解能SEM像（電子ビーム径0.05 μ m）。GaAs（左側）に合金層が不規則に侵入している。下のAESスペクトルは、不規則に侵入した先端部で測定したもの。

よくわかる。この先端部分からのオージェスペクトルを図4-2-8の下に示した。オージェ信号は微弱であったため、NIC1070シグナルアベレージャーで信号を積算してSN比を改善した。このスペクトルからGaAs中に侵入している合金物質は、Ni-Asリッチな組成であるのがわかる。

400℃以上でオーミックとなる。400℃5分間熱処理した試料のプロファイルを図4-2-9に示す。300℃では最上層中に含まれていたGeが下層中に拡散した。この結果、300℃の表面近傍のNi-GeとAu-Gaの2層は混合されていく。しかし、400℃での熱処理でも、試料構造はまだ、層構造を保っている。この構造はAu-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/Ni-As-Ge/Au-Ga/GaAsである。厚いPt膜でAu-Geを覆ったPt/Au-Ge/GaAsを500℃で熱処理した時の構造Pt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAs²⁾とよく似ている。

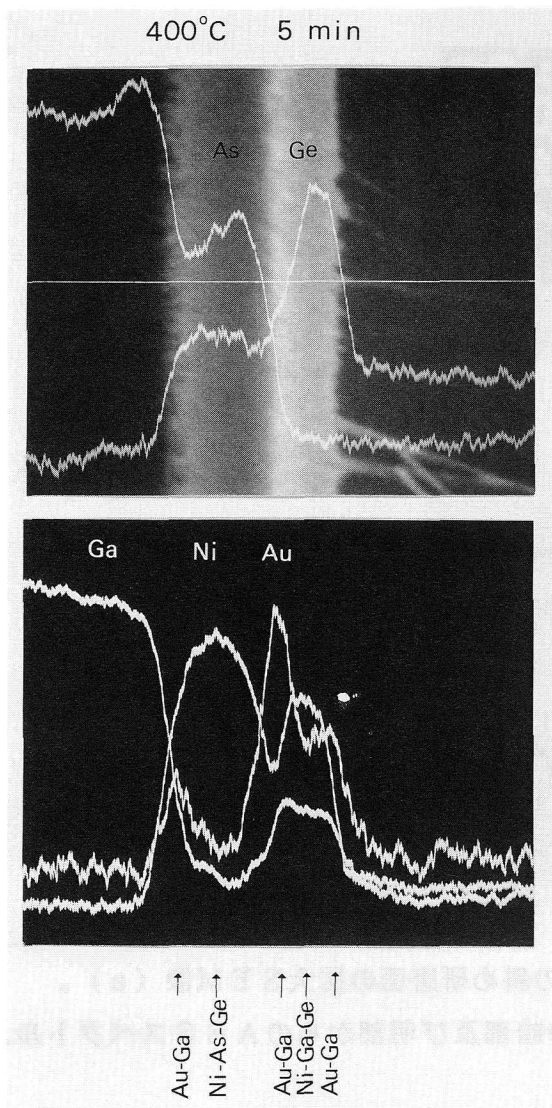


図4-2-9
400°C 5分間熱処理したものの
depth profile。

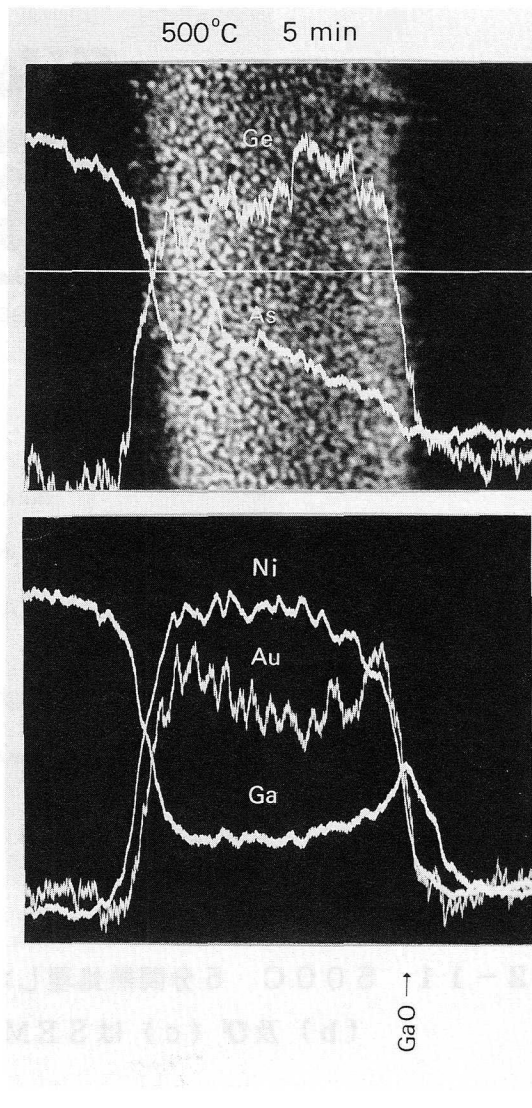


図4-2-10
500°C 5分間熱処理したものの
depth profile。

500°Cのアニールで、層状構造はグレイン構造へと変化した。グレインサイズは1 μ m程度であるため、図4-2-10では細かな構造がわかりにくい。そこで、より拡大したSEM像上でAES測定を行った(図4-2-11)。この図で(a)は、斜め研磨表面のSEM像である。2次電子放出の高い明るいグレインと2次電子放出の低い暗いグレインの入り混じった構造となっている。(b)は暗いコントラストのグレインからのAESスペクトルである。この中にはAuとGaは含まれず、Ni-As-Geの組成である。(c)は、明るいコントラストのグレインからのAESスペクトルで、(b)とは逆にAu-Gaリッチの組成である。AESは、さらに、電極表面が薄いGa酸化物で覆われて

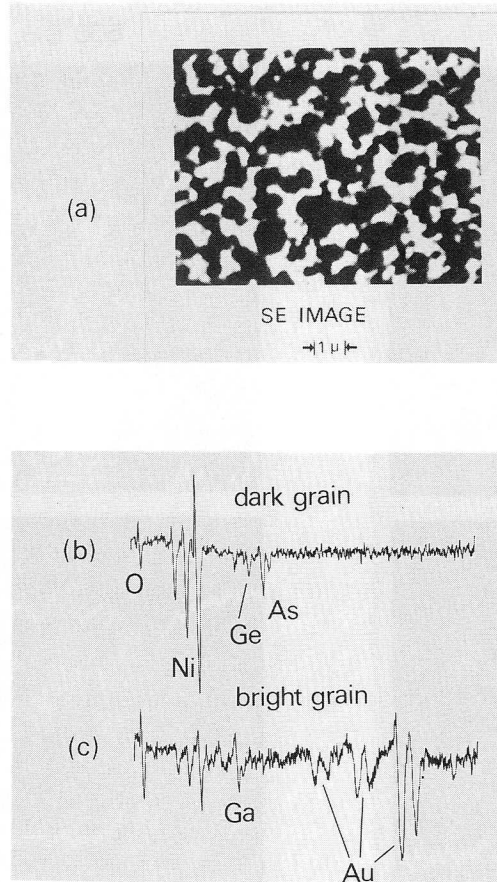


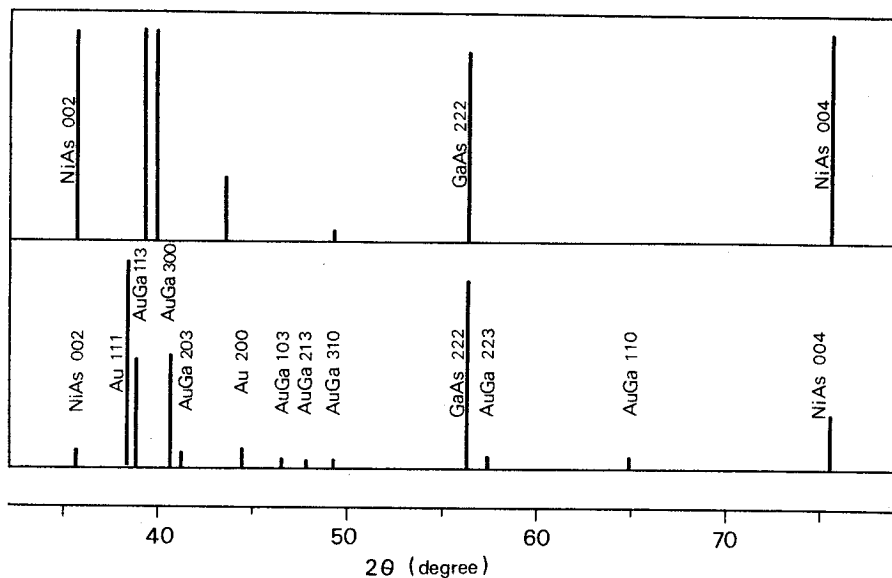
図4-2-11 500°C 5分間熱処理した試料の斜め研磨面の拡大SEM像 (a)。
 (b) 及び (c) はSEM像中の暗部及び明部からのAESスペクトル。

いるのを示していた。この酸化物は、熱処理中の水素雰囲気に含まれている残留酸素によって形成されたものである。熱処理炉の開管部の口径を絞って、大気の混入を抑えた場合には、このようなGa酸化物は形成されなかった。しかし、この時の合金化層の表面モロロジーは平坦ではなく、所々で、合金化物がもり上がった。グレイン構造には変化はなく、接触抵抗も変わらなかった。雰囲気中の若干の酸素が平坦なモロロジーを得るのには必要である。

4-2-5 X線回析

図4-2-12は、アニールによって生成された反応物を同定するために行ったX線回析の結果である。試料には、CuK α 線をNiフィルターを通して照射した。試料はGaAs(111)面上に形成したものである。

300°C5分間のアニールにより β -AuGa(21at%Ga)、 α -AuGa(13at%Ga)とNiAsが生成した。 β -AuGaと α -AuGaは(111)GaAs



X-RAY DEFFRACTION LINES OF ANNEALED Ni/AuGe on (111) GaAs

図4-2-12 300°Cと500°Cでそれぞれ5分間熱処理した試料のX線回折
(300°C:下部、500°C:上部)。GaAsウェハは(111)面。

sウェハを用いた試料だけではなく、(100)と(211)GaAsウェハを用いた試料からもX線回折が認められた。これらの反応物は多結晶である。一方、NiAsはそのc軸をGaAs<111>に一致させており、きわめて強く配向していた。Au111と200の回折の存在は、Auの一部はまだ未反応であることを示している。この熱処理の表面層組成はNi-Geである(図4-2-7)。NiとGeの化合物形成を調べるために、反射電子線回折(RHEED:加速50KV)を行った。表面酸化層を除去するために、フッ酸で処理した後測定したが、弱いNiのリングパターンしか認められなかった。

500°C5分間のアニール(図4-2-12の上部)後では、NiAsは非常に強く配向していた。2θ=39°付近にある2つの強い回折ピークも、配向した反応物のものと思われるが、それが何であるかは同定できなかった。六方晶系のAuGaからの回折は消失し、AuとGa間の化合物に対応する回折は検出できなかった。この試料のAESはAu-Gaのグレインの存在を示している(図4-2-11(c))。このグレインからのX線回折が得られていないのは、Au-Gaグレインが(i)GaAs(111)面に平行な低指数面をもたずに単結晶化しているのか、あるいは(ii)連続的に組成の変化したAu-Ga合金を形成しているためであろう。(ii)の可能性は、Au-Ga二元系には、融点が500°C以下の包晶があるので⁹⁾有り得ることである。

図4-2-13はNiAs004回折強度の種々のアニール温度における熱処理時間依存性を示した。ここでNiAs004強度はGaAs基板の333回折強度に対して規格化している。310°Cでは最初の10分間でNiAs004強度が急激に増加している。

回折強度は、熱処理温度とともに増加するが、500℃以上では飽和する。図4-2-3の合金化深さの変化とあわせて考えると、図4-2-13の結果は次のように解釈される。

(i) 310℃アニールでははじめの10分間での回折強度の増加は、NiAsがGaAs分解と同時に生成していることを示唆している。NiAsの生成は310℃10分後には、ほぼ完了する。

(ii) 310℃以上でのNiAs 004強度の増加は、NiAsの配向の強まりを反映している。

(iii) 500℃以上での回折強度の飽和は、合金化層内での構造変化の完了を意味している。500℃以上で熱処理した電極構造は、したがって安定である。

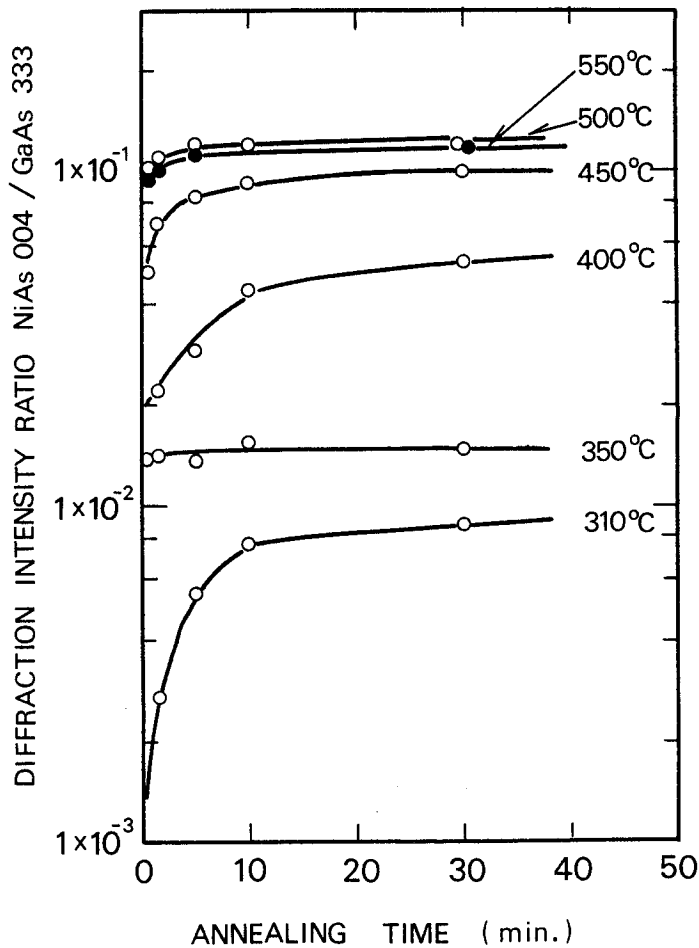


図4-2-13 NiAs 004回折強度の熱処理温度と時間依存性。NiAs 004回折強度はGaAs 333回折強度に対し規格化してある。

4-2-6 考察

本項では、前項までの結果に基づきNi/Au-Ge/GaAsの電極反応について考察し、さらにⅢ-V化合物半導体に対するオーミック電極形成技術について論じる。表4-2-1は、熱処理による電極構造の変化をまとめたものであり、図4-2-14は、それを模式的に示したものである。これらをもとに、まず、Ni/Au-Ge/GaAsの電極反応を考察しよう。

(A) 300℃での反応 (図4-2-14 (b))

Geは表面に拡散し、Niにとらえられる。大量のNiが内部に拡散し、GaAs界面に到達する。界面のGaAsは分解され、生じたAsはNiと結びついて六方晶系反応物であるNiAsを形成する。Gaは表面方向に拡散して、 β -AuGaと α -AuGaを形成する。Robinson³⁾も熱処理によるNiの速い拡散を観察しており、GaAs界面でのNiの拡散が、Au-Ge電極とGaAsのぬれをよくしていると指摘している。この現象について、とくにGaAsの分解に関連づけて、ここでは立ち入って議論しよう。

Au/GaAs反応の研究^{10,11)}は、GaAsは300℃より反応し、GaとAsが表面に拡散すると報告している。しかし、分解するGaAsの量は、僅かであり、本研究の分解量はAuとGaAsの反応では説明できない。2節3節で示したように、NiはGaAsと300℃で顕著に反応し、Ni₂GaAsという三元の化合物を形成する¹²⁾。Ni/Au-Ge/GaAsの反応に、NiとGaAsの反応が大きな役割をはたしているのは確かである。NiAsのc軸がGaAs<111>と一致しているという結果は、NiAsとGaAsが直接接触している、すなわちNiは直接GaAsと接触してGaAsと反応していることを示唆している。

しかし、GaAsの分解は、Niとの反応のみによっては行われてはいないであろう。図4-2-6 (300℃30秒)と図4-2-9 (400℃5分)の界面の主な組成は、Au-Gaである。したがって、分解の主要な部分はAuによるものであろう。この系でのAuとGaAsの反応は、NiとAsの反応によって促進されている。すなわちAu+GaAs→Au-Ga+Asの反応は、遊離したAsがさらにNi+As→NiAsの反応によってNiAsを形成するため、Niがない場合に較べ、著しく高められているのであろう。Niの速い拡散には、NiのGaAsに対する高い反応性だけでなく、遊離したAsとの高い反応性が駆動力として働いているのであろう。その結果として、300℃でのGaAsの分解量を主に規程しているのは、表面からの拡散によって、界面に供給されるNiの量となる。

Ni/GaAsのGaと異なって、Ni/Au-Ge/GaAsでのGaがNiと結合しないでAuと結合するのは、AuがAsと化合物をつくらないためである。NiがAsと化合物を生成し、AuがGaを形成すれば、反応によって全系のエンタルピーは大幅に減少するからである。300℃5分間の熱処理による界面の荒れは、上の反応に従ってG

| Sample annealing | Contact structure | Interface smoothness |
|------------------|--|----------------------|
| As-deposited | Two layers Ni/Au-Ge | Smooth |
| 300 °C, 30 sec | Three layers Ni-Ge/Au-Ga/Au-Ga-Ni-As | Smooth |
| 300 °C, 5 min | Four layers Ni-Ge/Au-Ga/Ni-As/Au-Ga | Irregular |
| 400 °C, 5 min | Five layers Au-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/ Ni-As-Ge/Au-Ga | Smooth |
| 500 °C, 5 min | Grain structure Ni-As-Ge and Au-Ga grains | Smooth |

表 4 - 2 - 1 熱処理による電極構造の変化。

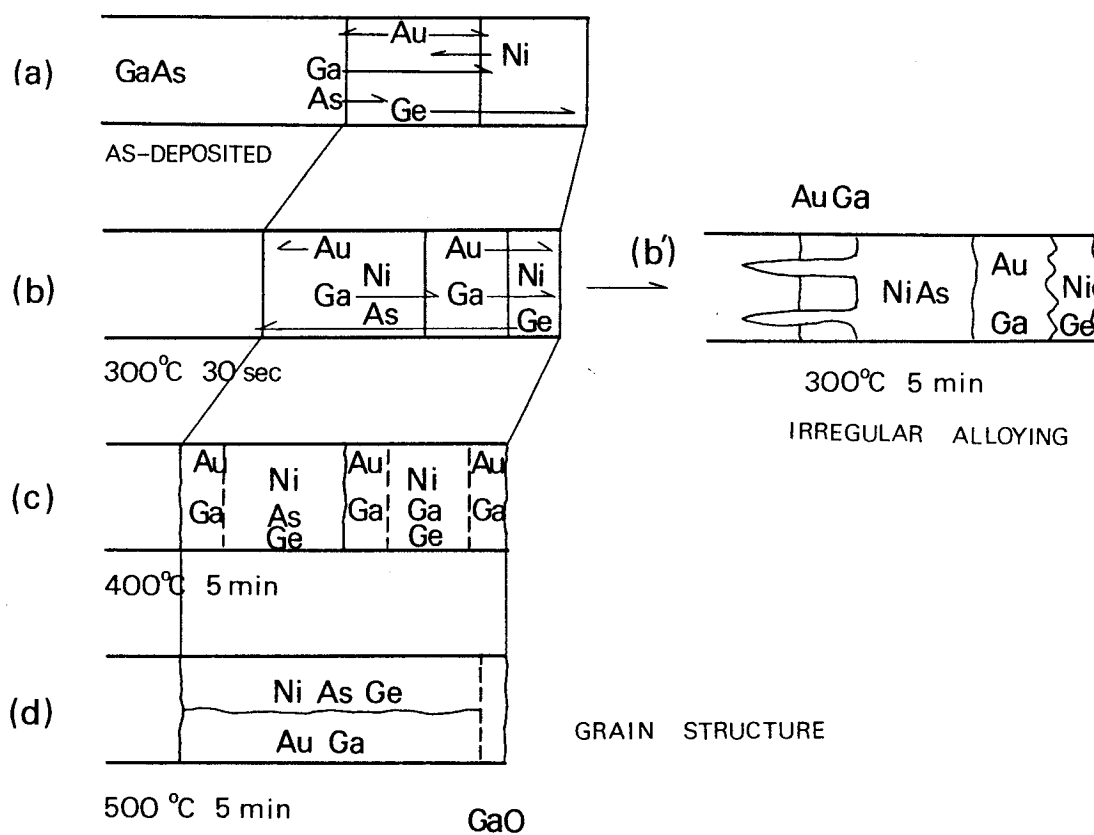


図 4 - 2 - 1 4 Ni / Au - Ge / GaAs 電極の合金化の様相。

a A s が分解すると考えるとよく説明がつく。Ni / Ga A s の場合には、Ni₂Ga A s が形成されるために、Ga A s と一様に反応し、平坦な界面を形成する。しかし、Ni / Au - Ge / Ga A s では、界面に Ni と Au の両者が共に存在するときに生じる反応が全体の反応を規定している。未反応の Ni が、Ga A s と接する Au - Ge の領域を拡散してはじめて、Ga A s の分解が進行する。又、逆に未反応の Au が、Ga A s と接する Ni - A s の領域を拡散してはじめて、Ga A s の分解が進行する。

300℃で Au - Ga と Ni - A s の相分離が生じているのは、Ni が Au - Ga 中に、Au が Ni - A s 中にとけ込みにくいためである。したがって、上記の拡散過程は、各領域中の特殊な経路（多結晶質であれば粒界）を通過して行われるであろう。図4-2-8の界面荒れは、このような未反応元素の輸送過程のために生じたのであろう。合金反応物の侵入先端が Ni - A s であるという事実は、Ni - A s 中の Au の拡散が支配的であるのではなく、Au - Ga 中の未反応 Ni の拡散が支配的であることを支持している。これは、先の結論「Ga A s の分解量を規定しているのは、表面からの拡散によって界面に供給される Ni の量である」と矛盾しない。

オーミック形成時のアニールでは、300℃で5分間も保持しない。この温度に滞在する時間は非常に短い。したがって、実際のアニールで試料温度が300℃の時の構造は、図4-2-6（300℃30秒）に近いものとなろう。この図では、Ga A s の分解は始まったばかりで、分解量も少なく、界面荒れはない。オーミック形成にとって重要なのは、Ga A s との反応が、一様均一に開始されることである。Ni を被覆した場合には、Ni の Ga A s に対する高い反応性のために、300℃という低温で固相において、電極反応が開始する。このため、図4-2-6に見られるような、一様均一な界面での Ga A s 分解が進行する。いっぽう、Ni を被覆しない場合（Au - Ge / Ga A s）では、固相では Au / Ga A s^{10,11)}と同様に、Ga A s は僅かしか反応しない。Au / Ga A s の弱い反応性のため、この反応は、Ga A s 表面に存在する自然酸化膜によって妨げられるだろう。したがって、固相での Au / Ga A s 反応は、自然酸化膜の薄い部分等で行われ、不均一に進行するであろう。温度が Au - Ge の共晶温度（356℃）以上に達すると、Au - Ge 融体は、Ga A s 分解が進んでいる部分に凝集し（ポールアップ現象）、この部分で局部的に Ga A s との反応が進行する。この反応は、凝集したメルトに Ga が飽和するまで続くであろう。この結果、合金化の先端は、図4-2-1に見られたように著しく不規則な形状となる。

Wittmerら⁴⁾は、SiO₂上に電極金属を被着し（Ni / Au / Ge / SiO₂）、その反応を調べている。300℃1時間のアニールでは、界面の Ge のほとんどすべてが、Ni 層中に拡散し、Ni - Ge / Au / SiO₂という構造となった。450℃5分の熱処理をした試料では、Ni₂Ge と NiGe が見出された。我々はこれに対応した回析を見出していないが、本研究での Ge の速い拡散は、Wittmerらが見出した現象と同一の

ものであろう。このようなGe-Niの反応は、Geの再結晶化(図4-2-1)を妨げ、一様な合金化を助けている。

(B) 400℃での反応

電極の表層にトラップされていたGeは、再び内部に拡散する。一部はNiAsに捕らえられ、他は界面に到達する。このような速いGeの拡散は、Au-Gaの共晶点(341℃)およびAu-Geの共晶点(356℃)以上で電極の一部が融体化するためと説明できる。この温度以上で、GeドーパされたGaAs層が電極直下に形成され、オーミックとなるのであろう。このGeドーパ層の形成には、よくAu-Ga-Geの融体からのGaAsの液相成長によって説明されるが¹⁾、この機構は正しくない。以下にその理由について延べ、Geドーパ層形成機構について考察する。

単純なショットキ障壁の考察から、Geドーパ層の厚さは100Å程度は必要と見積もられる(障壁高さ0.8eV、 $n=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を仮定)。Au-Ga-Ge融体からの再成長するGaAsの量は、この融体中に溶け込んだAsの量によって規程される(電極中にはAs化合物としてNiAsが形成されているが、このNiAsが分解してAsの供給源となるとは思えない。X線回析(図4-2-13)からNiAs004強度は熱処理温度、時間により増えはすれ、減りはしないからである。)融体中に溶け込んだAsの量は、近似的にはAu、Ga、Ge中のAsの溶解度によって決定される。これらの値は400℃以下では 10^{-4} 以下であり、再成長GaAs層は存在しても1Å程度の厚さしかならないはずである。

Geドーパ層形成のもう1つの機構は、GeのGaAs中への拡散である。報告されている400℃でのGeのGaAsへの拡散係数は非常に小さく、アニール時間(<1分間)中に100Åも拡散するとは思えない。Geの拡散係数が小さいのは、400℃でのGaAsの熱平衡での空孔濃度が低いからであるが、もしGaAs表面に大量の空孔が形成されていれば、事情は異なるはずである。このような空孔の発生は、GaAsと電極物質の反応の結果、生じている可能性がある。Tu¹³⁾は、低温でのシリサイド形成反応を説明するのに、格子間位置に拡散した金属原子が、Si共有結合の価電子を奪うことにより、Si-Siボンドを弱めるという機構を提唱している。このようなことがありうるとすれば、空孔の発生も相当容易になるはずである。また、電極反応過程では、反応熱が放出されるので熱平衡状態以上の高濃度の空孔Ga生成していても不思議はない。Ga空孔とAs空孔の比率は、隣接する電極層の状態に大きく依存すると考えられる。例えば、隣接層でGaが未飽和で、Asが過剰飽和だとすれば、Ga空孔がAs空孔より多くなる。SiO₂/GaAsを高温で熱処理した場合には、これに相当する¹⁴⁾。Au-Ge系のオーミック電極で注目すべきなのは、反応において常にAu-Gaリッチ層が境界にあることである。このような現象はNi/Au-Geだけでなく、Au-Ge、Pt/Au-Ge²⁾でも認

められている。これらの事実はオーミック熱処理中の反応が主にGaAsとAu-Gaの境界で行われていることを示している。もちろん、この反応は、先に述べたようにNiの存在によって助けられたものではあるが、Au-Ga層がGaで未飽和でないかぎり、GaAsとの反応は進行しないはずである。GaAsに隣接するAu-Ga層が、このようにGa不足であって、しかもAs過剰であれば、Ga空孔濃度の方がAs空孔濃度より多くなり、Geは拡散してGaサイトを占め、n型の縮退層が形成されるはずである。

(C) 500℃での反応

500℃で熱処理したものは、Ni-As-GeとAu-Geからなるグレイン構造を示す。この結果は、OhtaとOgawaのEPMAの報告²⁾と一致する。しかしRobinson³⁾は、電子ビーム径が50μmφと太かったため、このような構造を見出すに至っていなかった。一般に、このようなモホロジーは2つの成分(現在の場合、Ni-As-GeとAu-Ga)の反応性が低く、しかも、アニール中に片方(Au-Ga)は融体化し、片方(Ni-As-Ge)は固体を保つ場合に生じる¹⁵⁾。Ni-As-Geが500℃でも融けないのは、X線回折結果(図4-2-13)から明かである。もし融ければ、Asは容易に雰囲気中に散逸し、NiAsO₄強度は、熱処理とともに減少しなければならないからである。このようなNiAsの安定性がこの温度での不規則な合金化の進行を阻止し、良好なオーミック特性を保証している。

さらに重要なのは、このグレイン構造をもつ電極が、保管試験において高信頼性を示すことである。これは、電極反応が500℃で完了しているからである。グレイン状の構造自体にも、NiAsの強い配向による応力を緩和する働きがあるものと思われ、高信頼性に貢献しているのかもしれない。

(D) 急熱・急冷の必要性

低接触比抵抗と高信頼性を得るには、急熱・急冷による熱処理が必要とされている。実際、300℃ 5分間(図4-2-8)のアニールでは、NiAsが不規則にGaAs中に侵入しており、もしゆっくりと昇温すれば同様な不規則な合金化が生じ、オーミック特性にも悪影響を及ぼすのに違いない。一方、急熱法により昇温した場合には、500℃でもこのような不規則な合金層の侵入は認められない。

これに対し、急熱後ゆっくり冷やした場合には(500℃からの冷却速度3℃/min)、電極構造は急冷のものと同じで変わりがなかった。この場合は、他の要因(例えば、Geの再分布や電極とGaAs界面での応力集中による転位の発生¹⁶⁾)が、オーミック特性不良の原因になっているのだろう。

(E) 合金化法によるオーミック電極形成機構

本研究の結果から、Ⅲ-V化合物半導体の合金化法によるオーミック電極形成機構は以下のように理解される。

電極金属はベース金属とドーピング不純物元素を含み、かつ、これらは比較的低温で共晶を形成する。ドーピングの機構は、電極金属と半導体との反応によって支配されている。ベース金属としてAuを選ぶと、AuとⅢ族元素間の合金形成(Au-Ge/GaAsの場合はAu-Ga合金)に伴って界面近傍の基板側に大量のⅢ族空孔が発生する。ドーパントは、拡散してこのⅢ族空孔を占める。

電極金属が半導体と固相下でありあまり反応しない場合には、電極金属の共晶点以上で不規則に半導体と反応する。これを防ぐには第3の金属を添加する。この元素は次のような性質を持っている必要がある。(1) 基板半導体と固相で大きな反応性を持つ。(2) V族元素と高融点の化合物を形成する。(3) 半導体中にドーブしても不活性である。(4) この元素とV族元素およびⅢ族元素間の化合物はベース金属合金と反応しない。

急熱・急冷による熱処理は、不規則な合金化を避け、また、合金層と半導体の界面のストレスによる転位発生を抑えるために必要である。

4-2-7 本節のまとめ

マイクロプローブAESとX線回折によりNi/Au-Ge/GaAsオーミック電極の熱処理による構造変化を調べ、以下のような結論を得た。

(1) 300℃では、Geは電極表面に向かって急速に拡散し、Niの一部に捕らえられる。残りのNiは内部に拡散する。電極と基板の界面では、GaAsは部分的にはNiとの固相反応によって、残りの大部分はAuとの固相反応によって分解される。後者の反応では、NiがAsと結びつきNiAsを形成することによってAuとの反応性を高めている。

(2) この電極の一様・均一な反応は、NiがGaAsと固相で高い反応性を持つために生じている。

(3) 六方晶系の反応物である β -AuGa、 α -AuGa、NiAsが300℃アニールで生成される。NiAsはc軸をGaAsの $\langle 111 \rangle$ にあわせて強く配向する。

(4) 400℃では、表面にトラップされていたNiが内部に拡散する。Geの一部はNiAsに捕らえられ、他は界面に到達する。Geはこの温度でGaAs中にドーブされると考えられる。

(5) 500℃でアニールしたものの構造は、Ni-As-GeとAu-Gaのグレインが入り交じったグレイン構造である。

(6) 500℃で熱処理した電極の高い信頼性は、このグレイン構造の熱的な安定性による。

(7) 急熱する熱処理法は、NiがGaAs中に不規則に侵入するのを防ぐために必要で

ある。

(8) 本研究の結果から、III-V化合物に対するオーミック電極形成技術の指針を導き出した。

本研究により、Ni/Au-Ge/GaAsオーミック電極の反応は詳細に解明された。Au-Ge系電極の研究は、現在でも精力的に続けられている。以下では、本研究の後の経過について簡単にまとめてみる。

Braslau¹⁷⁾は、接触比抵抗について考察している。彼は、Geを多く含むNi-As-Geグレイン下に n^+ GaAsが形成され、その結果、電流はこのグレイン部に局所的に分布して流れると考え、接触比抵抗のGaAs電子濃度依存性を説明した。Kaunら¹⁸⁾は、TEMとEDAXを用いてNi-As-GeがNiAsとほとんど同一の格子常数を持つ六方晶系の反応物 Ni_2GeAs であると報告している。Murakamiら¹⁹⁾はAES、XPS、X線回折を用い、Raiら²⁰⁾はTEMを用い、BruceとPiercy²¹⁾はSTEM (Scanning TEM)を用い、GaAsとの界面に占める Ni_2GeAs の面積が大きいほど、接触比抵抗が小さくなると報告している。また、これらの報告では、 Ni_2GeAs の界面面積を大きくする電極形成方法について述べている。

BothaとReeling²²⁾は、Ni/Au-Ge/GaAsとAu-Ge/Ni/GaAsの接触比抵抗を調べ、前者ではGeがNi-Ge (GaAsとの界面にはAu-Ga層があり、Ni-Ge層はその上にある) にトラップされるため、GaAsにドーピングされ難く接触比抵抗が高くなるのに対し、後者では界面にNi-Geがあるので容易にGeがGaAs中にドーピングされ低抵抗となると述べている。

これらの結果^{18~22)}は、Braslauのモデルを支持している。それでは、Au-Gaを含まないNi-Ge-As電極で接触比抵抗の小さな理想的なオーミック電極が得られるであろうか。これに対して、我々はNi-Ge/GaAs電極の特性を詳しく調べたが(本章4節)、本節で得られたものより低い接触比抵抗は得られなかった。Ni-Ge-AsからGeがGaAs中にドーピングされるのだとしても、Auの存在、すなわちAu-Gaの形成がドーピング効率に大きな影響を与えていると考えた本節の仮説は妥当なものといえる。

合金化に伴う転位の導入については、Lilientalら²³⁾が調べ、転位発生により接触比抵抗が小さくなると述べている。2章4節で指摘したように²⁴⁾、接触比抵抗は被着前のGaAsの表面状態に敏感である。Callegariら²⁵⁾は、GaAs表面をスパッタリングで清浄化して低接触比抵抗を得ている。この他、電極パターンの(100)面上での方向と接触比抵抗との関係²⁶⁾、アニール昇温方法の検討^{27,28)}、イオンビームミキシングの効果²⁹⁾、 SiO_2 カバーによるAs散逸防止の効果^{30,31)}の報告がある。また、WaldropとGrant³²⁾は、オーミック電極の界面構造に対応した薄い電極層を形

成して、XPSにより界面フェルミ準位のピーニング位置を調べ、オーミック形成機構について考察している。

4章2節の文献

- 1) V.R. Rideout, Solid-State Electron. 18, 541(1975).
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p. 278.
- 3) G.Y. Robinson, Solid-State Electron. 18, 331(1975).
- 4) M. Wittmer, R. Pretorius, J.W. Mayer and M-A. Nicolet, Solid-State Electron. 20, 433(1980).
- 5) M. Ogawa, J. Appl. Phys. 51, 406(1980).
- 6) M. Ogawa, 1978 Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces, July 1978, Tokyo.
- 7) T. Torikai and M. Ogawa, J. Vac. Soc. of Japan 21, 557(1980).
- 8) P.S. Ho and J.E. Lewis, Surf. Sci. 55, 335(1976).
- 9) C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, J. Less-Common Metal 10, 42(1966).
- 10) G.Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. 13, 884(1976).
- 11) A. Hiraki, K. Shuto, S. Lim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. 31, 611(1977).
- 12) M. Ogawa, Thin Solid Films 70, 181(1979).
- 13) K.N. Tu, Appl. Phys. Lett. 27, 221(1975).
- 14) K.V. Vaidynathan et al., J. Electrochem. Soc. 124, 1781(1977).
- 15) B. Chalmers, "Principles of Solidification," Wiley, New York, 1964.
- 16) T.J. Magee and J. Peng, Phys. Status Solidi A 32, 695(1975).
- 17) N. Braslau, J. Vac. Sci. Technol. 19, 803(1981).
- 18) T.S. Kaun, P.E. Batson, T.N. Jackson, H. Rupprecht and E.L. Wilkie, J. Appl. Phys. 54, 6952(1983).
- 19) M. Murakami, K.D. Childs, J.M. Baker and A. Callegari, J. Vac. Sci. Technol. B 4, 903(1986).
- 20) A.K. Rai, A. Ezis, A.W. McCormick, A.K. Petford-Long, D.W. Langer, J. Appl. Phys. 61, 4682(1987).
- 21) R.A. Bruce and G.R. Piercy, Solid-State Electron. 30, 729(1987).
- 22) A.P. Botha and E. Relling, "Thin Films-Interfaces and Phenomena," edited by R.J. Nemanich, P.S. Ho and S.S. Lau, MRS Symposia Proc. 54, 421(1986).
- 23) Z. Liliental and R.W. Carpenter, Ultramicrosc. 14, 135(1984).

- 24) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Technique MTT-24, 300(1976).
- 25) A. Callegari, E.T-S. Pan and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 46, 1141(1985).
- 26) M. Kamada, T.Suzuki, F. Nakamura, Y. Mori and M. Arai, Appl. Phys. Lett. 49, 1263(1986).
- 27) A.K. Kulkarni and J.T. Lukowski, J. Appl. Phys. 59, 2901(1986).
- 28) F. Lonnum and J.S. Johannessen, Electron. Lett. 22, 633(1986).
- 29) R.S. Bhattacharya, A.K. Rai, A. Ezis, M.H. Rashid and P.P. Pronko, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2316(1985).
- 30) A.A. Lakhani, J. Appl. Phys. 59, 2082(1986).
- 31) A.J. Barcz, IEEE Electron Device Lett. EDL-8, 200(1987).
- 32) J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Lett. 50, 250(1987).

4章3節 Au-Geオーミック電極の信頼性^{2,3)}

4-3-1 序

GaAs MESFETのオーミック電極に要求される性質には、低接触抵抗、均一でかつ浅い合金層の形成、微細加工性、そして高信頼性がある。この中でGaAs MESFETを実用化に導くには、特にオーミック電極の高信頼化を達成する必要があった。デバイスの信頼性が、オーミック電極の信頼性によって規定されていたからである。

電極の高信頼化を計るには、まず、劣化した電極の構造を分析する必要がある。しかし、実際のデバイスの寸法は微細なのでその構造解析は必ずしも容易ではない。そこで、本研究では、現実のFETと同一の加速試験を経た大面積のオーミック電極を用い、その構造を調べることによって、現実のFET電極劣化の機構を調べようとした。電極の劣化が、通電条件によらず単に高温保管によって加速されるため、このような解析法によっても現実の劣化機構を調べることができたのである。電極の微視的構造は、斜め研磨面上を電子線走査した時に各元素から発生する特性X線強度分布から求めた。(当時は、マイクロプローブAESは、まだ世にでていなかった。) 上述の分析法(EPMA)でも加速電圧を低く選ぶことにより、表面の元素分布を定性的に捉えることができる。

GaAs MESFETのオーミック電極は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄い動作層上に直接設置され、電極部の直列抵抗はチャンネル部の抵抗と同程度になる。このため、接触抵抗が少しでも増大するか、増加しないまでもアロイの深さが深くなるだけでコンタクト部の抵抗が増加し、MESFETの相互コンダクタンス g_m の低下を引き起こす。厚い $n^+\text{GaAs}$ 層上に電極を形成する他のデバイス(インパットダイオード、ガンダイオード、レーザダイオード等)に比べ、電極構造の変化は敏感にデバイス劣化に結び付く。

GaAs MESFETのオーミック電極としては、Au-Geを直接GaAsに被着し合金化させるという簡単な構造は用いられない。この電極では、前節で述べたようにボールアップが激しく、微細なデバイス形成が困難だからである。これを改善するために前節で述べたNi/Au-Ge構造およびPt/Au-Ge構造が採用されている。Pt/Au-Ge¹⁾は、我々が開発した構造であり、Ni/Au-Geに比べGaAsとの合金化層がより均一で一様という特徴がある。実用上は、合金化処理した電極上にワイヤボンディングを容易にするために、Auの厚膜を設けることが多い。したがって、オーミック電極の信頼性の研究もAuが被着された構造に対して行われる必要がある。

本研究は、GaAs MESFETに用いられる電極、すなわちPt/Au-Ge/GaAsとNi/Au-Ge/GaAsにAuメッキ層を設けた電極の 330°C 高温保管時の劣化を含む変化を電気的および金属組織学的に調べたものである^{2,3)}。本研究により、Au-Ge膜厚に対するPtおよびNi膜厚の適正値の存在が判明した。また、この値より大きくなると高温保管中にGaAsとの合金化が進行し、電極特性が劣化することが判

明した。本研究では、さらに、劣化機構に関する考察を与える。

4-3-2 実験

用いたGaAs基板は、ボート成長法によるn型GaAs（電子濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、(100)面）である。化学エッチングにより清浄化した表面に共晶組成のAu-Ge（Ge 12重量%）を抵抗加熱法で、さらに連続的にNiあるいはPtを電子ビーム法で被着した。被着中にはGaAs基板は加熱していない。作製した試料は、Au-Ge（3000Å）/GaAs、Pt（400Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Pt（1500Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Ni（400Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Ni（1300Å）/Au-Ge（2000Å）/GaAsの5種類である。電極形状は直径 $500 \mu\text{m}$ の円形で、リフトオフ法により形成した。裏面のオーミック電極には、Pt（400Å）/Au-Ge（1500Å）を蒸着した。オーミック化のための熱処理は、水素雰囲気中で 500°C 30秒間。保管試験に用いた試料は、さらに電極上に $2 \mu\text{m}$ の厚さのAuを電気メッキにより付着させた。保管試験は、 300°C で窒素雰囲気中で行った。

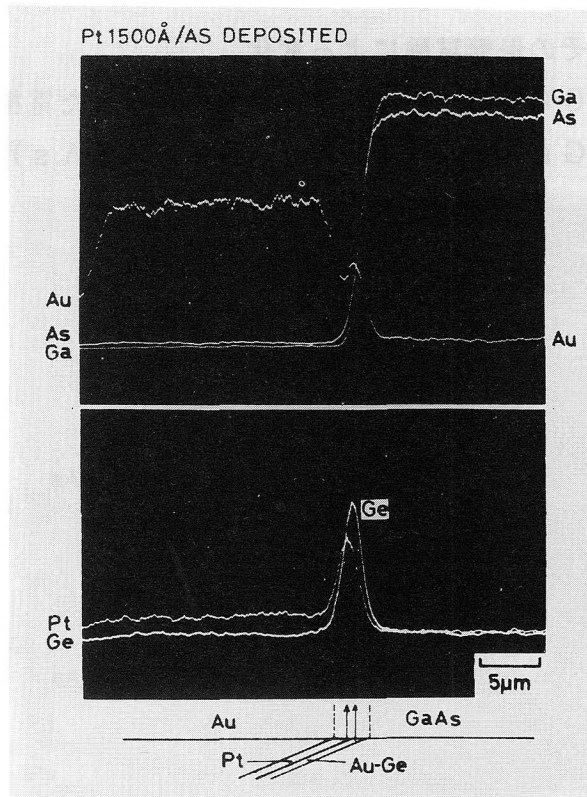


図4-3-1 熱処理を行っていないAu（ $2 \mu\text{m}$ ）/Pt（1500Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAsのX線強度分布。

合金層の構造を調べるために、試料表面をクロム膜で保護した後、角度6°で斜め研磨し合金層を露出させ、EPMAで分析した。電子ビームの潜り込みを浅くするために、加速電圧は15kVに選び、検出X線はすべての元素に対しL α 線で検出した。

角度研磨によって深さ方向は約10倍に研磨面上に拡大される。放出されたX線の試料内での減衰は少ないので、深さ方向の分解能は入射電子線の侵入深さによって規定される。我々の実験での分解能を調べるために、熱処理をしていない試料にAuメッキを行い、EPMA分析を行った。図4-3-1はAu(2 μ m)/Pt(1500A)/Au-Ge(1500A)/GaAsの試料の斜め研磨面上を電子ビームで走査した時の各元素のX線強度分布である。被着した層状構造は正確に反映されている。従って深さ方向の分解能は0.1 μ mと見積られる。オーミック電極の接触比抵抗は、電極径を変えた一連のオーミック電極と裏面間の抵抗から求めた⁴⁾。330°Cでの保管試験中の抵抗の変化は、500 μ m離れた直径100 μ mと200 μ mの2つの電極間の抵抗測定から求めた。この抵抗変化は、接触比抵抗変化を定性的に反映している。各電極への接触は、ワイヤボンディング工程でのストレスによるオーミック特性の劣化を避けるため、金の探針を用い、抵抗測定は各電極上に2本ずつ探針を立てる4端子法で行った。

4-3-3 電極構造とその保管試験による変化

図4-3-2は、500°Cでのオーミック化熱処理を行った電極(Au-Ge/GaAs、Pt/Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAs)の角度研磨面の顕微鏡

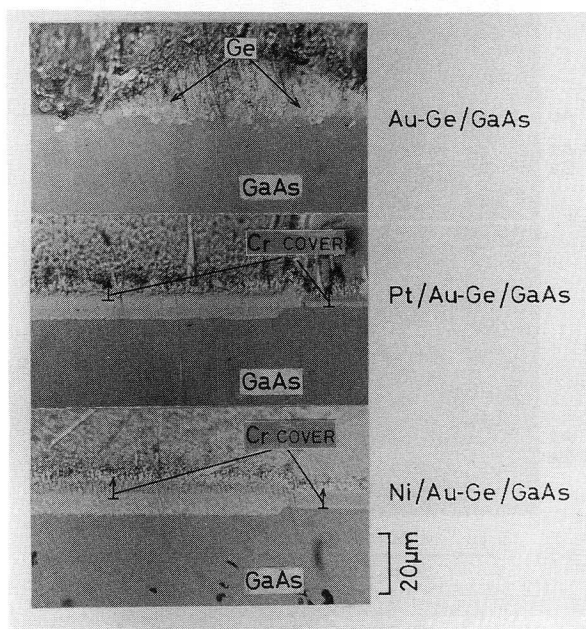


図4-3-2 Au-Ge(3000A)/GaAs、Pt(1500A)/Au-Ge(1500A)/GaAs、Ni(1300A)/Au-Ge(2000A)/GaAsの角度研磨面。”cover”はCr膜。

写真である。PtあるいはNi膜を被着したものは、GaAsと一様に合金化しているのに対し、Au-Ge/GaAsでは、合金化物質の著しいボールドアップと不均一な合金化先端部構造が認められる。またPt膜被着の場合には、合金化層が分離しているのに対し、Ni膜被着の合金化層は、グレイン構造（前節）を呈している。

図4-3-3にAu-Ge (3000Å) / GaAsを500℃ 30秒間熱処理したもののEPMAを示す。図では、斜め研磨面の後方散乱電子像（BE像）上の測定線（水平線）とこの線上からのX線強度分布を示してある。一般にBE像は試料表面の凹凸に敏感であり、また原子番号の大きい原子に対して敏感である。用いた試料表面は、十分に滑らかに研磨されているので、BE像の明暗は分布元素の原子番号の大小を反映している。X線強度分布から、明部はAu-Ga、暗部はGe粒子と同定される。合金層にはAsは認められていない。Asは合金化の際に雰囲気中に蒸発したものであると思われる。なお、一部にAsピークがあるが、ここではGaも共存しており、不規則な合金化により、この部分では合金化が進行していないことを反映している。大畑は、Au-Ga部の組成としてGaは20～25重量%、Geは5重量%と推定した⁵⁾。GeがAu-Ga中にこのように僅かしかとけ込まないため、Ge粒子が析出したのである。GaAsとの反応によって一様に合金化させるにはGeの析出を防ぐことも重要である。Pt膜およびNi膜は、Geとの化合物形成によってその析出を防ぐ効果を持っている。このことは、以下のEPMAの結果によって示される。

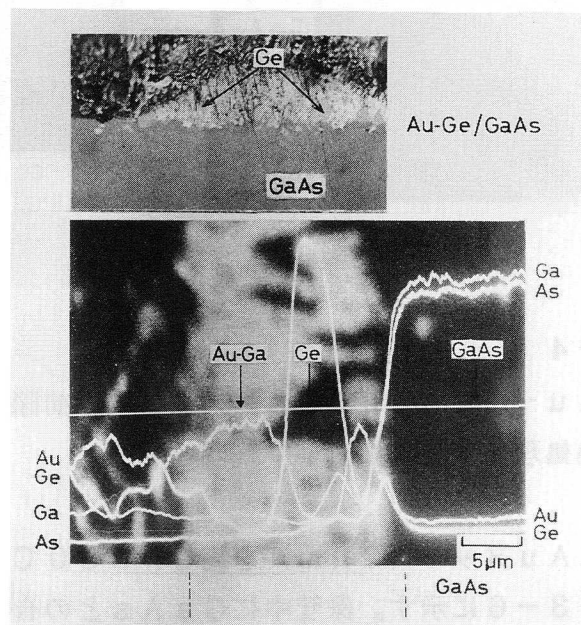


図4-3-3 Au-Ge (3000Å) / GaAsのBE像とX線強度分布。BE像の明るい部分はAu-Ga、それに囲まれた暗い部分はGe粒子。水平線は電子線の走査位置。

Pt/Au-Ge/GaAs電極の構造とAuメッキを施したものの保管試験中での構造変化について次ぎに調べた。図4-3-4は、Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å)/GaAsの500°Cで合金化したもののBE像である。図4-3-2ですでに認められているように、この系では合金層が層状構造をなしているのがわかる。この層状構造は、図4-3-5のX線強度分布からPt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造であることが判明した。図ではそれほど明瞭ではないが、PtおよびAu-Geの膜厚が厚い試料では、層構造がよりはっきりと認められた。

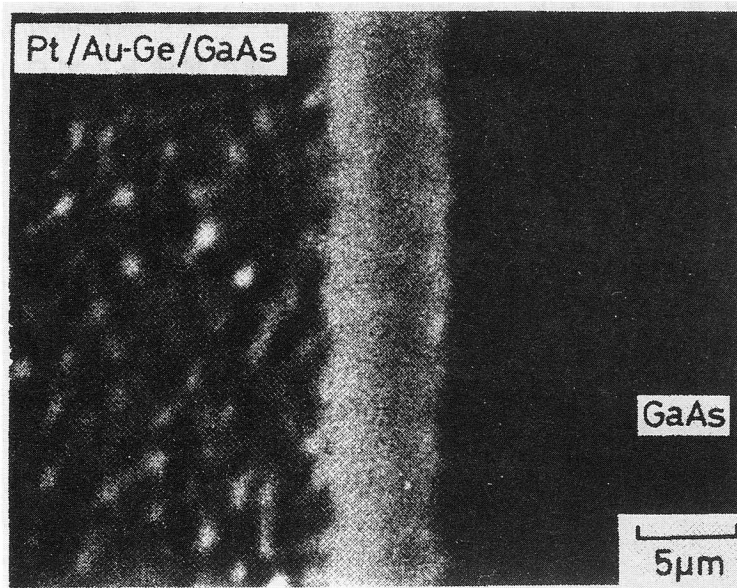


図4-3-4

Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å)/GaAsの500°C熱処理後のBE像。

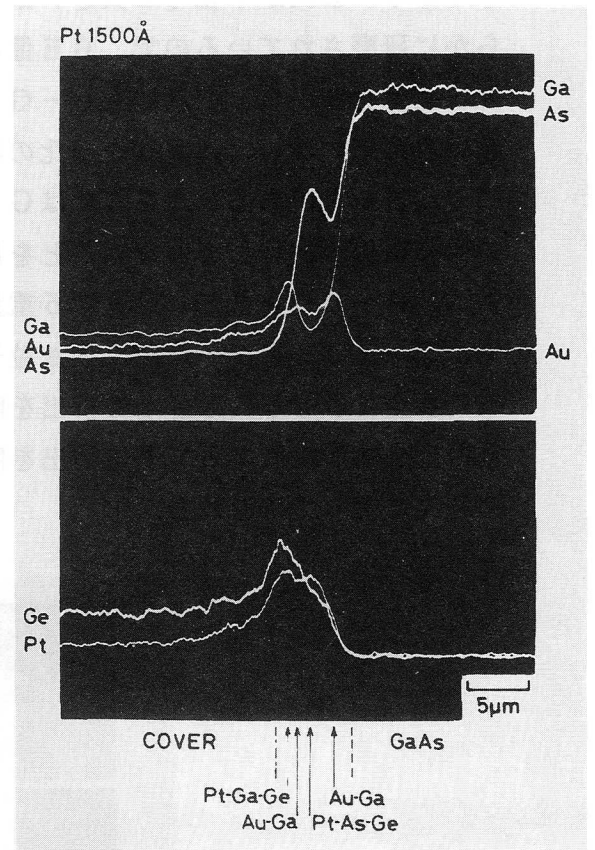


図4-3-5

前図の試料のX線強度分布。

図4-3-4の試料にAuメッキ(2 μm)を施し、330°Cで30時間保管したもののX線強度分布を図4-3-6に示す。保管中にGaAsとの合金化が進行し、同時にAuメッキ層中にGaが拡散している。さらに、保管前に存在したPt-Ga-Geが消失し、かわりにPt-As-Ge層が厚くなっている。330°Cの保管時間に対して構造がどう変化していくかを詳細に調べた。その結果、図4-3-6の構造は保管開始後2時間のうちに形成され、その後の保管では、GaAsとの界面が若干不規則になるのを除いて

大きな変化は認められなかった。

一方、Pt膜の薄い試料 (Pt (400Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAs) では、500°C熱処理後の構造は図4-3-7に示すように、2層構造 (Pt-As-Ge / Au-Ga / GaAs) となり、4層構造とはならない。しかも、Auメッキ後の330°C保管でも構造変化は認められず、Auメッキ層中へのGaの拡散も生じなかった。このように、上に被着するPtの膜厚の違いにより合金層の構造が異なり、しかもAuメッキ後の熱保管でも安定性が異なっている。後に述べるように、この違いは電気的特性に反映されて来る。反応に関する詳しい議論は後ほどに与える。

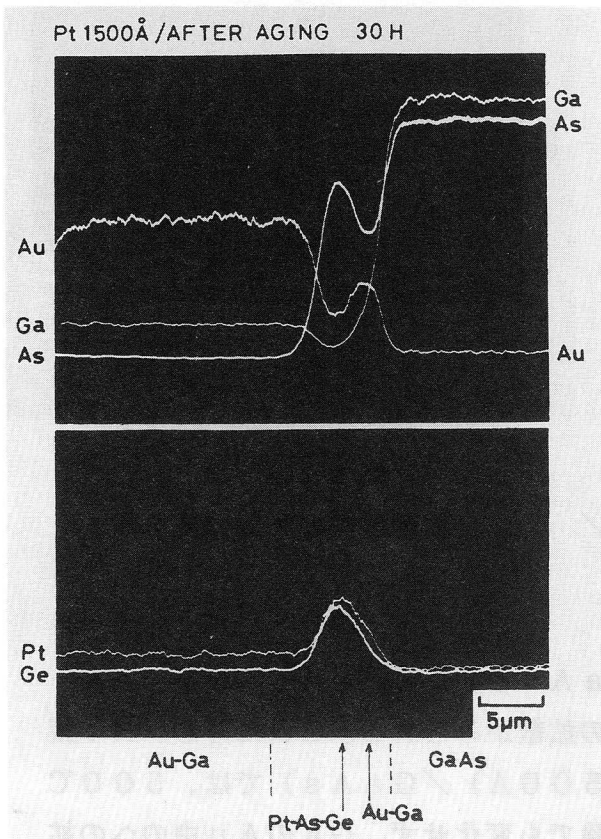


図4-3-6

Auメッキ後330°C30時間アニール後 (Pt 1500Å試料) の構造変化。

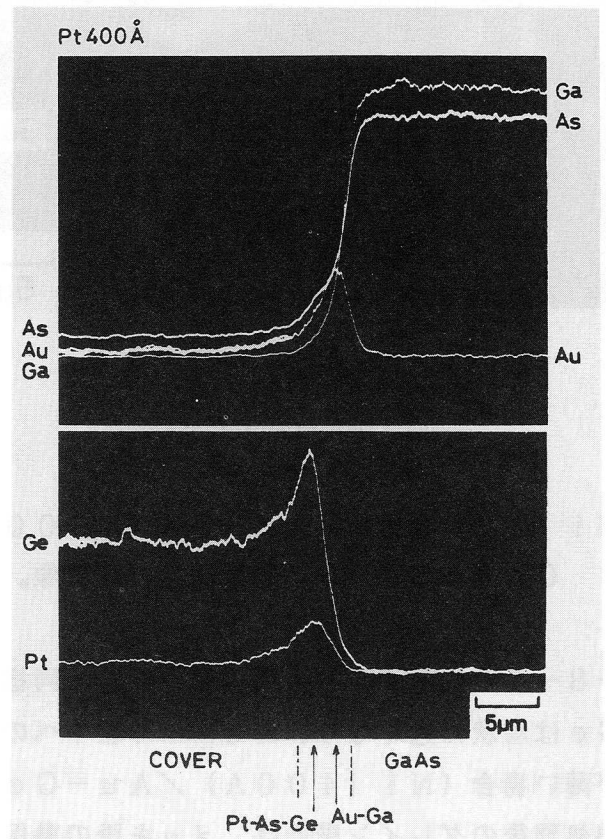


図4-3-7

Pt (400Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの500°C熱処理後のX線強度分布。

次に、Ni / Au-Ge / GaAsの構造と保管による構造変化について示す。図4-3-8、図4-3-9は、それぞれNi (1300Å) / Au-Ge (2000Å) / GaAsの500°C熱処理後のBE像とX線強度分布を示す。前節のマイクロプローブAESに較べると分解能において劣るが、Ni-As-GeとAu-Gaのグレインからなる構造は明瞭である。Auメッキ後、330°C30時間保管したもののX線強度分布を図4

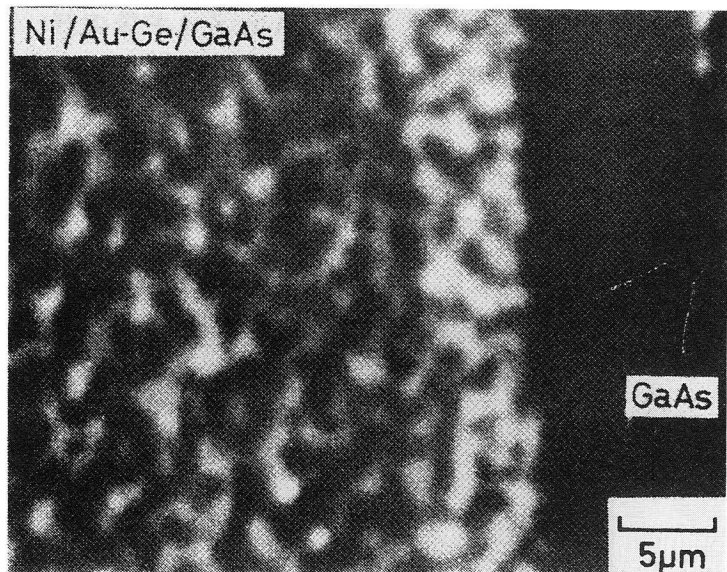


図4-3-8

Ni (1300Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの500°C熱処理後のBE像。

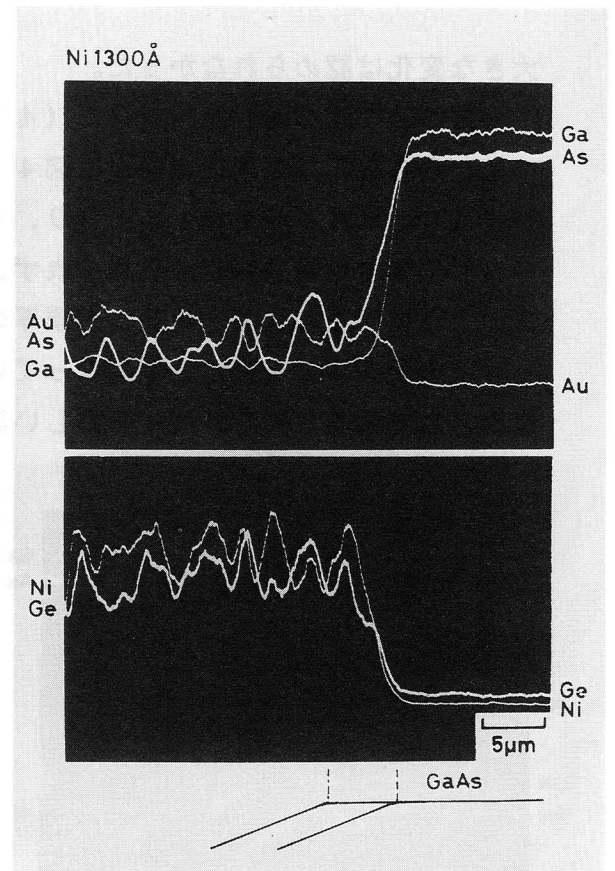


図4-3-9

前図試料のX線強度分布。

-3-10に示す。Pt膜の厚い場合と同様にGaAsとの反応が進行し、Ni-As-Geは層状に近くなり、Auメッキ層中へのGaの拡散がみられる。これに対し、Ni膜が薄い場合(Ni(400Å) / Au-Ge(1500Å) / GaAs)では、500°C熱処理後のグレイン構造は、メッキ後の熱保管試験でも変化せず、GaのAu中への拡散も認められなかった。

図4-3-11は、各電極の構造と熱保管前後の変化を図式的にまとめたものである。

NiあるいはPt膜を被着した電極を500°Cで熱処理した時の接触抵抗は、NiおよびPtの膜厚によらず、電子濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のn型GaAsに対して $2 \sim 3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ と良好な値を示した。500µm離れて形成した2つの電極間コンダクタンスの保管中の変化を図4-3-12に示す。上はPt膜被着のもので、下はNi膜被着のものである。これらの膜厚が厚い場合には、最初の1時間で著しく劣化し、その後徐々に回復していく。Pt膜1500Åでは、一時間後に接触比抵抗は $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで上昇した。一方、膜厚の薄い場合には、特性劣化はない。これらの結果は、被覆膜厚の厚い場合の抵抗回復を除いて、電極構造の変化(図4-3-11)とよい対応を示してお

り、保管中の合金化反応の進行が電気的特性の劣化の原因となっていることを示している。なお、高抵抗GaAs基板上に0.3μmのn型GaAsを成長したエピタキシャルウェハに電極を形成し、保管試験を行ったものでは被覆膜厚の厚い場合の劣化の回復は認められなかった。すなわち、保管1時間で劣化し、その後の回復は認められなかった。合金化進行により合金層がエピタキシャル層を突き抜けてしまい、電極とGaAsの界面が高抵抗GaAs内に形成されるため、コンダクタンスが回復しないものと考えられる。

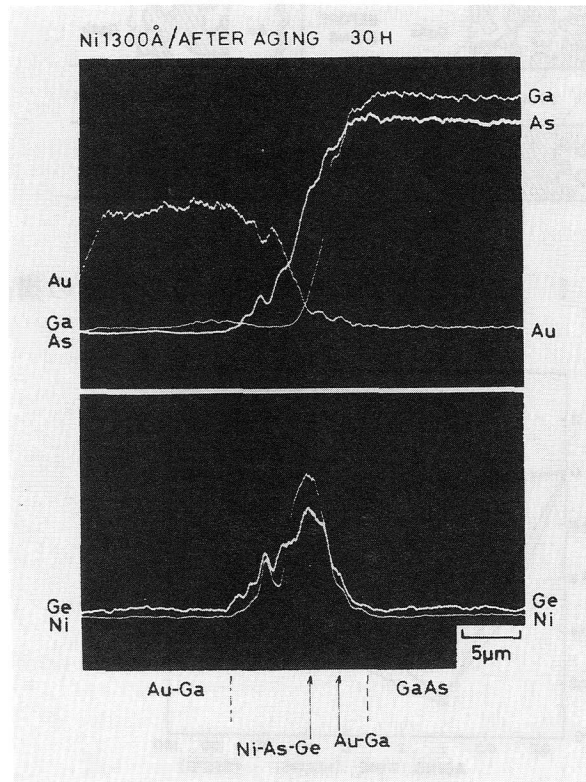


図4-3-10 Auメッキ後330C30時間アニールしたもの(Ni1300Å)のX線強度分布。

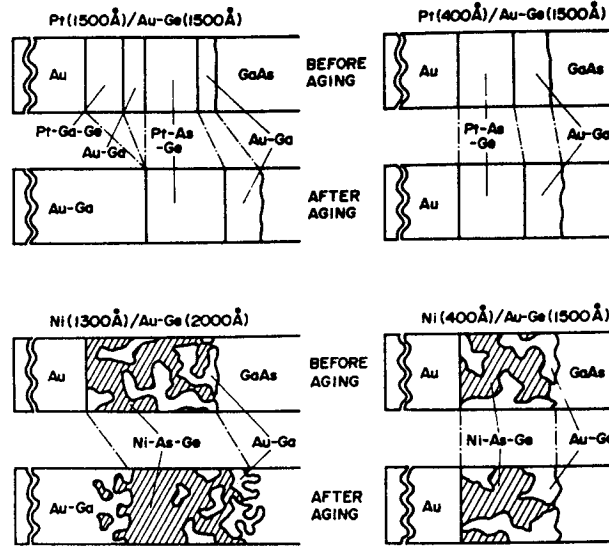


図4-3-11 330°Cアニール前後の各電極の構造。

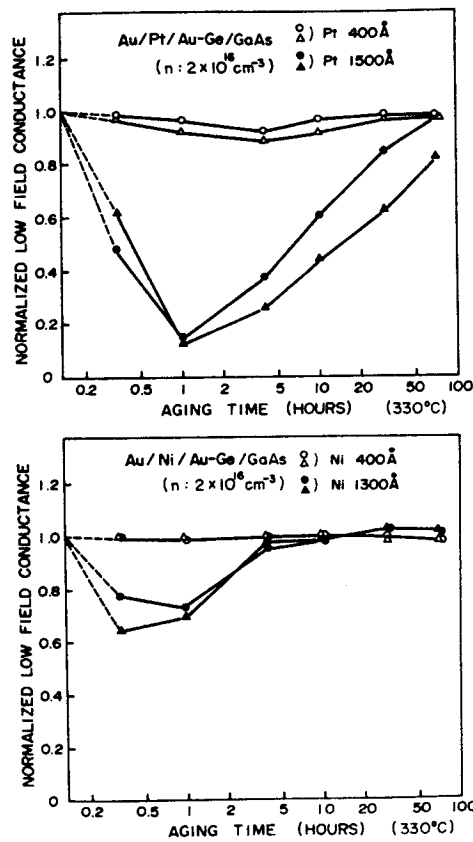


図4-3-12 330°C保管による電極間コンダクタンスの経時変化。上は被覆金属としてPtを採用したもの。下はNiを採用したもの。

4-3-4 考察

Ni/Au-Ge/GaAsの反応に対しては、前節で詳しい議論を行ったので、本項ではPt/Au-Ge/GaAsの反応について考察しよう。Au-GeとGaAsの反応によりAu-Ga合金が形成されると、GaAs分解によって生じたAsとAu-Geに含まれたGeが余分となる。この2つの元素はPtと反応するため、Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの構造(図4-3-11: Pt(400Å)/Au-Ge(1500Å))となる。しかし、Ptが厚い場合には、PtがAs、Geと結合してもまだ過剰のPtが残る。第2章で示したように、Ptは単体でもGaAsと反応し、PtGa/PtAs₂/GaAsの層状構造となる^{6,7)}。したがって、過剰なPtはGaAsと反応し、Pt-As-GeとともにPt-Ga-Geの形成に至る。このため、Pt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造(図4-3-11: Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å))となる。

一方、330℃保管中の反応過程は次のように記述されるだろう。

- ①Pt-Ga-Ge中のGaがAuメッキ層中に拡散するため、Pt-Ga-Ge中のPtは、Ga不足になり、GaAsに対する反応性を回復する。
- ②このため、GaAsが保管中に分解され、AsはPtと結合してPt-As-Geを形成し、GaはAuメッキ層中に拡散する。
- ③上述の反応によって、Pt-Ga-GeがすべてPt-As-Geに変化してしまえば、PtはGaAsに対する反応性を失い、それ以上GaAsの分解は進行しない。

合金層の先端には、Au-Gaが存在している。このことは、GaAsとの反応が主としてAu-GaとGaAs間で行われることを示している。GaAsの分解は、Pt-Ga-Geの不安定性が引金となってGaが界面から表面メッキ層方向に拡散して、この結果、界面のAu-Ga中のGa濃度が低下するために生じているのであろう。つまり、Pt-Ga-Geの不安定性によって、将棋倒し的に反応が進行している。この不安定性はAu-Gaの生成エンタルピーが負($\Delta H = -34 \text{ KJ/mol. atoms}^{8)}$)であるため生じている。Pt膜が薄い場合には、Auメッキ層と接する層はPt-As-Geであり、Gaは含まれない。AuはPt、As、Ge、特にAsとは化合物を形成しないため、Pt-As-GeはAuと接していても安定である。このため、保管試験中にGaAsと反応しない。GaAsの分解が生じないためには、Pt-As-Ge層がGa(Pt-As-Ge層下のAu-Ga中のGa)の拡散バリアである必要があると思われるが、Au/Ni/Au-GeでもNiが薄い場合には劣化しないことから(この場合、グレイン構造であるためメッキAuとAu-Gaグレインは接している)、Au/Au-Gaの安定性のため、バリア特性がなくてもGaAsの分解は生じないのかも知れない。

次に、電気的特性の変化について考察しよう。保管前の電極の接触比抵抗の温度特性(100°K~300°K)を調べたが、抵抗の温度依存性は少なかった。従って、オー

ミック特性は、トンネル電流によって規定されている。基板濃度は $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と低いので、通常なら熱放射電流となるはずである。トンネル電流が支配的であるという結果は、 500°C のオーミック化熱処理によって電極下に n^+ 層が形成されていることを示唆している。しかし、KCN系のエッチング液（GaAsをほとんどエッチングせず、合金層を選択的に除去する）で電極部を除去し、その後、表面にショットキ電極を形成しCV測定を行っても、 n^+ 層の存在の確証は得られなかった。 n^+ 層は存在してもきわめて薄いのだと思われる。

330°C の保管に伴う合金化の進行によって（Ni、Pt膜の厚い場合）、ドナー不純物（Ge）が同時にGaAs中にドーピングされないならば、合金化によって n^+ 層が消失し、結果としてオーミック接触からショットキ接触へと移行するはずである。図4-3-13は、Pt1500Åの試料（ $2 \mu\text{m Au}$ メッキ）を 330°C 1時間保管し、劣化させたものの接触抵抗を $100^\circ\text{K} \sim 300^\circ\text{K}$ で測定した結果である。 300°K では $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度の接触比抵抗が、 100°K 近くでは $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増大している。このような温度依存性は、 n^+ 層が反応によって消失した結果、熱放射電流が支配的になったためと解釈される。あるいは、 330°C での合金化と同時にGeのドー

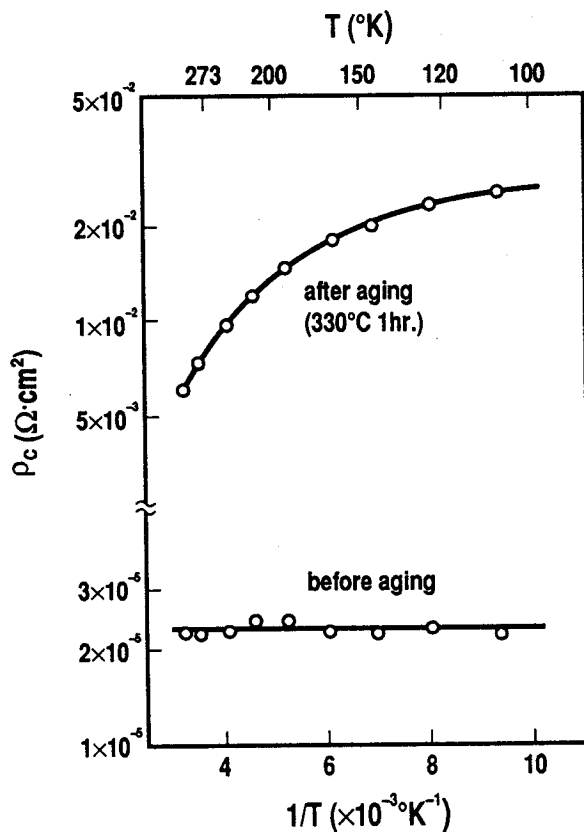


図4-3-13 330°C 1時間保管後のAu ($2 \mu\text{m}$) / Pt (1500Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの接触比抵抗の温度依存性。

ピングが行われているとしても、反応が固相で進行するため、コンタクト周辺部に応力歪みを生じ、高密度の点欠陥や転位が発生したのか⁹⁾、あるいは、GaAs分解によって、Ga空孔が発生し、ドナーの補償が生じ、これらの結果によってn⁺層が消失したとも考えられる。

オーミック特性の回復は次のように推測される。すなわち、長時間の熱保管によってGeが再分布し、Ga空孔部分を占め、電極直下に再びn⁺層が形成されるためか、あるいは、焼鈍効果によって欠陥(Ga空孔)が消滅するためと考えられる。エピタキシャル層を用いた場合に回復しないのは、合金化層がエピタキシャル層を突き抜けてしまったため、n型GaAsとの接触面積が横方向だけとなり、著しく面積減少した結果と解釈される。

4-3-5 まとめ

Au-Geオーミック電極の金属学的反応と電気特性を調べ、その信頼性に関する知見を得た。得られた結論は以下のとおりである。

(1) 500℃で熱処理したPt/Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAsは極めて一様かつ浅い接合をもち、GaAs MESFET等の微細な電極構造を要求されるデバイスのオーミック電極として優れている。

(2) 合金層の構造は、Pt膜が厚い場合にはPt-Ga-As/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造、薄い場合にはPt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの2層構造で、Ni膜被着の場合には、Ni-As-GeとAu-Gaのグレイン構造である。

(3) 上記の構造の電極上にAuメッキを施し、330℃で保管試験を行った。PtあるいはNi膜の薄い場合には、構造的にも電氣的にも安定で信頼性が高い。一方、これらの被覆膜が厚い場合には、顕著な合金化が進行し、電氣的特性もこれに対応して劣化した。

(4) 劣化したものの最終的な構造は、Au-Ga(メッキ層)/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsおよびAu-Ga(メッキ層)/Ni-As-Ge/Au-Ga(グレイン状)/GaAsとなる。

(5) Ptで被覆した電極でのPtの合金化反応に果たす役割を明らかにし、Pt膜の厚さの違いによる保管試験中の安定性を熱力学的に説明した。

(6) 保管試験中での劣化は、合金化反応の進行に伴うn⁺層の消滅によるものと考えられ、その後の回復はGeの再分布によるn⁺層の再形成、あるいは欠陥の消滅が原因と考えられる。

本研究により、GaAs MESFETのオーミック電極の劣化は解明され、PtあるいはNi膜厚の最適化によってその信頼性は飛躍的に向上した¹⁰⁾。

4章3節の文献

- 1) 小川正毅 五十嵐英一 石川昌興 大畑恵一 電子通信学会 電子装置マイクロ波研究会 ED-73-67 (1974)
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p.278.
- 3) 小川正毅 大畑恵一 電子通信学会 半導体デバイス研究会 SSD74-23 (1974)
- 4) R.H. Cox and H. Strack, Solid-State Electron. 10, 1213(1967).
- 5) K. Ohata: unpublished.
- 6) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, 1970 Sympo. on GaAs, p. 268 (1971).
- 7) A.K. Shinnha and J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 23, 666(1973).
- 8) A.R. Miedema, P.F. de Chatel and F.R. de Boer, Physica 100B, 1(1980).
- 9) R.H. Cox and T.E. Hasty, "Ohmic Contact to Semiconductors," Edited by B. Swartz, Electron. Chem. Soc., New York, p. 88 (1969).
- 10) H. Kohzu, I. Nagasako, M. Ogawa and N. Kawamura, 1975 Intern. Electron Devices Meeting, Dig. Tech. Papers, pp.247-250.

3章 InPへのショットキ電極の研究

3章1節 3章の概要

n型InPへのショットキ電極は、当初、電力増巾用マイクロ波MESFET等の実現を意識して研究された。しかし、n型GaAsなみの高い障壁のショットキ電極を得るのは難しかった。InP表面に酸化層を形成して、金属を被着することも試みられているが¹⁾²⁾、この方法では、実験室的にC-V測定によるInPのキャリア濃度決定等に利用できても、ショットキ特性の再現性、安定性に乏しく、実用的に用いられるには至っていない。これは、薄い安定な表面酸化層の形成が難しいからである。

Spicerら³⁾は、清浄な(110)InP表面への金属吸着実験から、InPの表面のフェルミ準位が金属被着によって伝導帯から約0.5eV下にピニングされることを示した。彼らは、このピニングを金属被着に伴って導入されたInP表面の点欠陥形成によって説明している。第1章で述べたように、この欠陥モデルは、ショットキ障壁形成に対する有力なモデルの一つではあるが、定説となった考えではない。いずれにせよ、Spicerらの実験結果は、Williamsら⁴⁾の実験(清浄InP表面へのショットキ障壁形成)や、化学腐蝕したInP表面へのショットキ電極形成の結果⁵⁾をよく説明している。すなわち、Spicerらの結果は、n型InPに対する高い障壁のショットキ電極形成が本質的に困難であることの根拠となっている。

したがって、n型InPへのショットキ電極の研究は、主に、実用的な面からではなく、ショットキ障壁形成機構を理解するため、もしくは、金属/InP反応に対する興味から行われている。以下の節に述べる本研究は歴史的には、InPショットキ電極研究の初期(1970年代末)に行われたものである。本研究では、Au/InPの反応を詳しく調べ、またその他の代表的な金属として、PtおよびAlを取り上げ、電気的特性と反応との関係について調べた。Au/InPに対しては、電子線回析とAESを用いて、反応生成物を調べ、熱力学的にその反応を考察した。また、本研究以後に行われた他の研究についても議論した。熱処理によるショットキ特性の変化を調べ、Au/InP反応との関係について論じた。Pt/InP、Al/InPに対しては、AESを用いてその反応を調べ、電気的特性との関連について論じた。

3章1節の文献

- 1) D.V. Morgan, J. Frey and W.J. Devlin, J. Electrochem. Soc. 127, 1202(1988).
- 2) 上村喜一、鈴木永祐、酒井善雄、電気学会論文誌C 98巻、p. 321 (1978)
- 3) W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su and P. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420(1980).
- 4) R.H. Williams, R.R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 4545(1977).
- 5) H.B. Kim, A.F. Lovas, G.G. Sweeney and T.M.S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 33b, 145(1977).

3章2節 Au/InP^{6~8)}

3-2-1 序

AuはInPへのオーミック電極として、Ni/Au-Geという形やAu-Zn, Au/Beという形で広く用いられている。Au/InPの反応を調べることは、したがって、単にAu/InPのショットキ特性を理解するためだけではなく、Auをベースとした種々のオーミック電極の反応を理解するうえでも重要である。本研究以前にも、Au/InPの研究は報告されていたが、反応を金属学的見地から調べたものは少なく、特に反応によってどのような反応生成物が生じるか、またその結果、ショットキ特性はどのように変化するかに関係した詳細な研究はほとんど行われていなかった。

Kimら¹⁾は、Au/InPの反応を二次イオン質量分析(SIMS)によって調べている。彼らは、反応は350℃まで生じず、ショットキ特性も安定であるが、350℃以上では反応し、ショットキ特性も急激に劣化すると述べている。この反応では、AuとInの拡散が顕著であって、Pの拡散は少ない。またTuckら²⁾も同様な結果をSIMSによって得ている。SzydloとOliver³⁾は、120℃から340℃の間で熱処理したAu/InPの構造をAESで調べ、340℃でのショットキ障壁の高さの減少はInと酸素のAu膜中への拡散およびInP中へのAuと酸素の拡散と相関があると述べている。また、Chyeら⁴⁾は、ヘキ開したInP表面のAuが、直ちにInP表面と反応することを真空紫外電子分光法等を用いて見出している。このようなAuとInPの高い反応性は、Hirakiら⁵⁾のAESの結果と一致している。

Auの反応性をInPに対するものとGaAsに対するものを比較すると、InPの方が高い。しかし、その理由はよく理解されていない。Au/InPの反応を詳細に調べることにより、その反応を熱力学的に理解しようというのが本研究の第一の目的であり、Au/InP反応とショットキ特性の変化の対応を調べることが、第二の目的である。本研究では熱処理として200℃から500℃までの広い範囲で行い、反応をAESおよび透過電子線回折(TED)を用いて調べた。^{6~8)}

3-3-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで電子濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrを含むBr-メタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Auの蒸着は、イオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度で抵抗加熱法で行った。被着したAuの厚さは300Åである。熱処理は水素雰囲気中で200℃~500℃の温度で各10分間行った。熱処理後の電極の深さ方向の元素分布は、Arイオンエッチを利用したAES分析によって求めた。透過電子線回折用には、試料裏面のIn

Pを研磨とエッチングによって薄くした後、Arイオンエッチによってさらに薄片化した。測定は200KV加速の条件で行った。

ショットキ特性測定用の試料はAu電極形状を500 $\mu\text{m}\phi$ とし、200 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ 水素雰囲気中で5分間熱処理したものをPtもしくはAu細線プローブを接触させて測定した。裏面のn型InPへのオーミック電極はIn蒸着膜によって形成した。

3-2-3 Au/InP反応

図3-2-1は各温度で熱処理したAu/InPの表面の顕微鏡写真である。300 $^{\circ}\text{C}$ 10分までは表面はほとんど変化がない。350 $^{\circ}\text{C}$ でも表面にシワができるが、色は金色を保っている。400 $^{\circ}\text{C}$ では、薄紫色に変色する。450 $^{\circ}\text{C}$ では、反応物が凝集し、InPが露出してくる。500 $^{\circ}\text{C}$ では、反応物は融体となり、この融体にInPはメルトバックされる。このため、反応物はInP(100)表面にInP<110>、InP<100>方向に辺を持った形状で固化している。

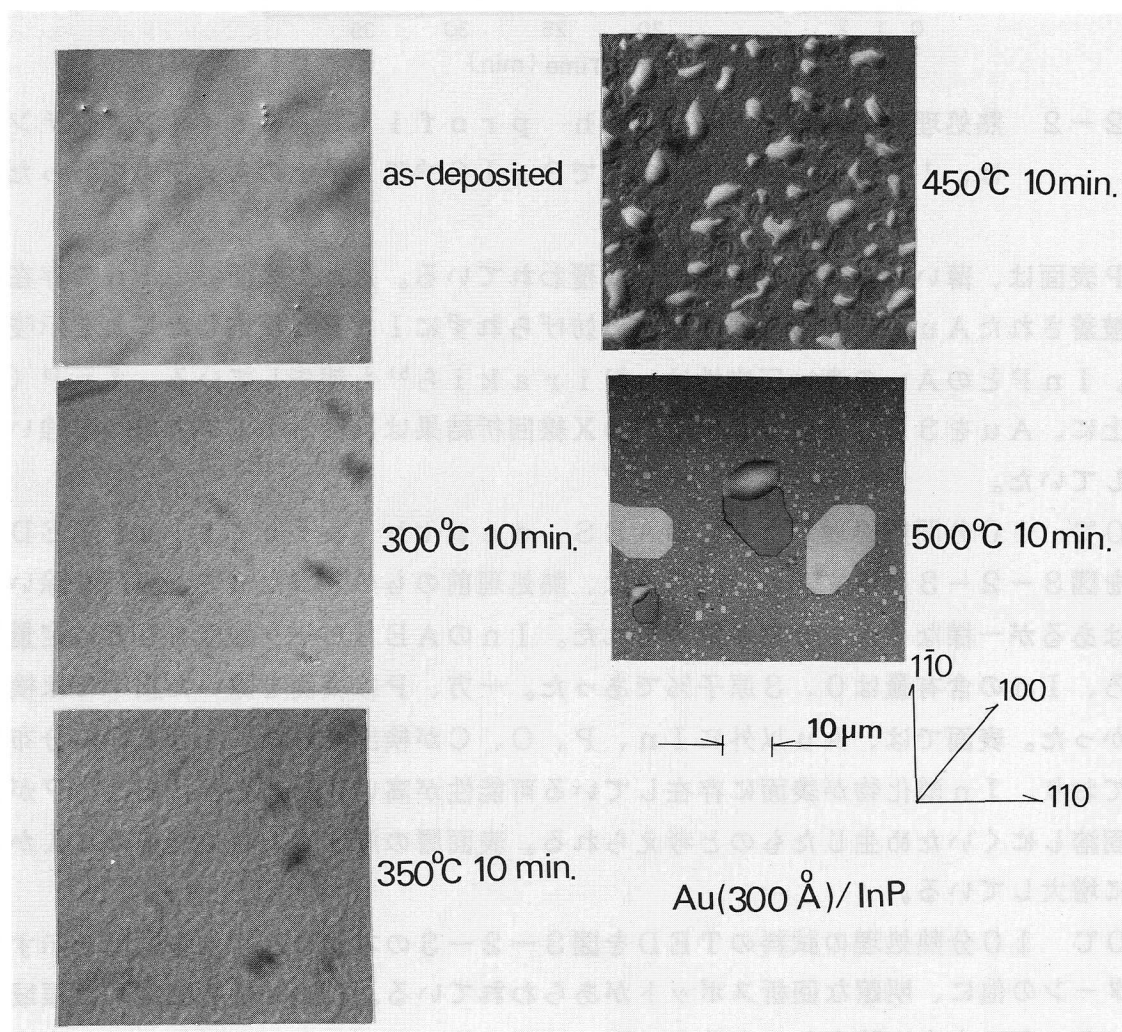


図3-2-1 Au(300Å)/InP(100)の水素中熱処理後の表面

熱処理した各試料の depth profile と透過電子線回析の結果を次に示す。図3-2-2は、熱処理前試料のAES depth profileである。表面から約4 Åの領域には、カーボン、酸素とInがAuのほかに検出された。Auを被着する前

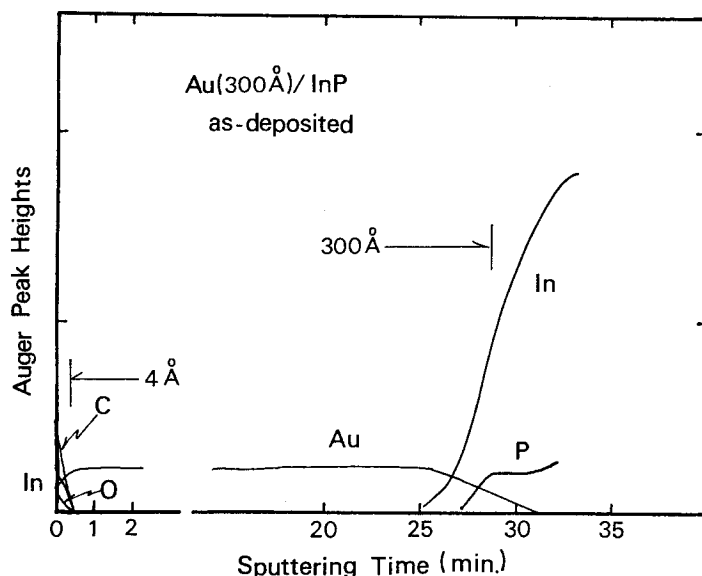


図3-2-2 熱処理前のAES depth profile。Arイオンエッチングは、1KV 10mAの条件で 3×10^{-5} TorrのAr圧力で行った。

のInP表面は、薄いInPの自然酸化膜に覆われている。Auの表面でのInの存在は、室温で被着されたAuが自然酸化膜の存在に妨げられずにInPと反応したことを示唆している。InPとのAuの高い反応性は、Hirakiら⁵⁾も報告している。InP(100)上に、Auを300 Å被着した試料のX線回析結果は、 $\langle 111 \rangle$ 方向への強い配向を示していた。

200°C 10分間熱処理したもののAES depth profileとTEDパターンを図3-2-3に示す。この試料では、熱処理前のもとは異なって、表面を除いて、微量ではあるが一様なInの分布が認められた。InのAESピーク強度をもとに定量したところ、Inの含有量は0.3原子%であった。一方、Pは表面を除いた膜中では検出されなかった。表面では、Au以外にIn、P、O、Cが検出された。InとOの分布形状は似ており、In酸化物が表面に存在している可能性が高い。Pの表面析出は、PがAu中に固溶しにくいため生じたものと考えられる。表面層の厚さも、熱処理前の4 Åから20 Åに増大している。

200°C 10分熱処理の試料のTEDを図3-2-3の右側に示す。多結晶を示すリングパターンの他に、明瞭な回析スポットがあらわれている。この回析を測定した領域では基板のInPは完全に除去してあるが、同一試料の他の領域からの回析から、InPの結晶軸と単結晶化したInを微量含むAu(α -Au)の結晶軸との関係を知ることがで

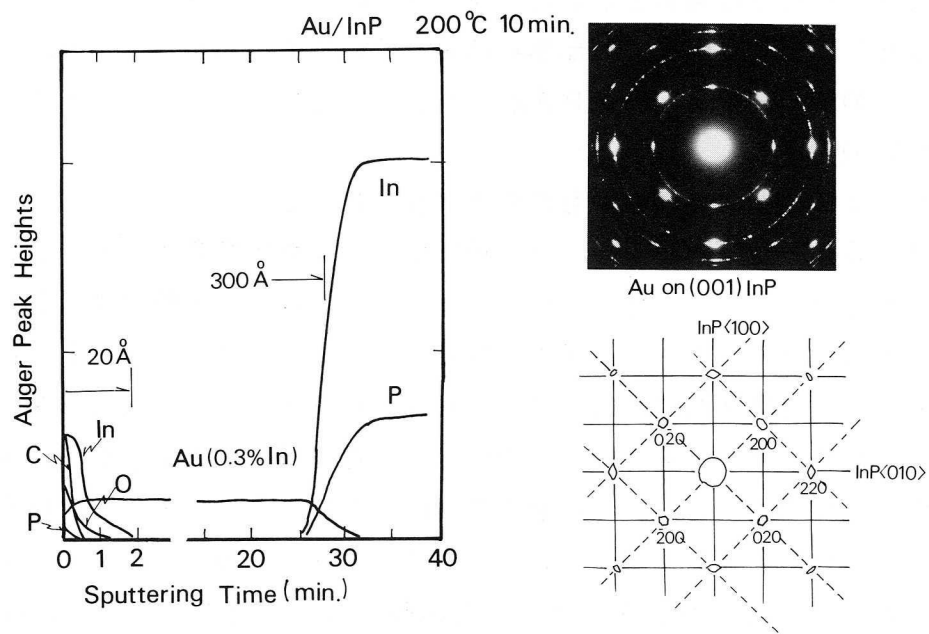


図3-2-3 200°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

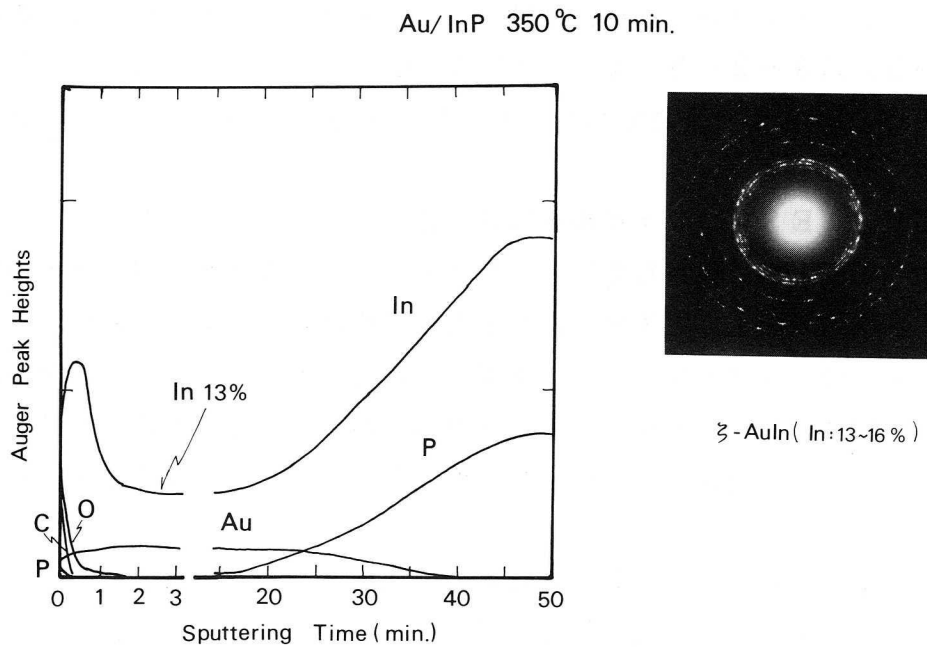


図3-2-4 350°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

きた。図には、それらの関係を示した。 α -AuはInP(001)上で<001>軸をあわせ、 45° 回転した配置で一部単結晶化しているのがわかる。このような配置は、Au(200)の格子間隔 2.039\AA がInP(220)の 2.08\AA に近い値を示すため生じやすいのである。

300°C 10分間熱処理したもののdepth profileは、200°Cのもの(図3-2-3)とほぼ同様であった。膜中にはPは検出されず、Inは前より増大して2.3原子%となった。Au層とInPの界面は、200°Cに較べdiffuseになった(遷移領域巾が倍になる)。透過電子線回析パターンは200°Cのものと同様であった。

350°C 10分間熱処理したもののAESプロファイルとTEDパターンを図3-2-4に示す。反応は著しく進行して、電極界面の遷移領域の巾は広がり、Au中のIn組成は13原子%に達している。反応層の厚さは約500Åに増大した。反応生成物の回析パターンも300°Cの試料とは一変した。図3-2-4右側に示すようにリング状のパターンがあらわれている。リングパターンを指数づけしたところ、反応物は ζ -AuIn(In:13~21at%)であることがわかった。

図3-2-5は400°C 10分間熱処理したものの図である。AESプロファイルは350°Cのものとはほとんど変わっていない。目視では金色から薄紫色に変化していたが、反応物の組成は変わっていない。Inの割合は13原子%である。回析パターンでは、リングパターンは消滅し、かわりにスポットパターンとなった。 ζ -AuInが単結晶化したものである。<210>方向には9倍、<002>方向には5倍の超構造パターンがあらわれている。図3-2-5には示していないが、電極表面付近には、よりInリッチな層であるAuIn₂が形成されており、AuIn₂<111>//InP<100>の関係で単結晶化していた。

450°CでのAESプロファイルを図3-2-6に示す。この温度では、図3-2-1に示したように反応物は凝集している。図3-2-6のAESプロファイルは、試料を斜め研磨して、研磨表面上に電子ビームを走査して得たものである。凝集したAu-In中のAu、Inの組成は一様である。凝集したAu-InはInP中に深さ数 μm もくい込んでいる。図3-2-6のオージェピーク強度から求めたInの割合は23at%であった。なお、この試料だけは、他の試料と異なり、Auを $0.15\mu\text{m}$ 被着したものである。

図3-2-7は500°Cで熱処理したものの回析パターンである。AuIn₂がc軸をInP<001>にあわせ、a軸、b軸も<100>、<010>にあわせて単結晶化している。

以上に述べたAu/InPの反応をAu-Inの相図⁹⁾(図3-2-8)をもとにまとめよう。

①被着直後に、すでにAuとInPは反応を開始している。Hirakiら⁵⁾は、このよ

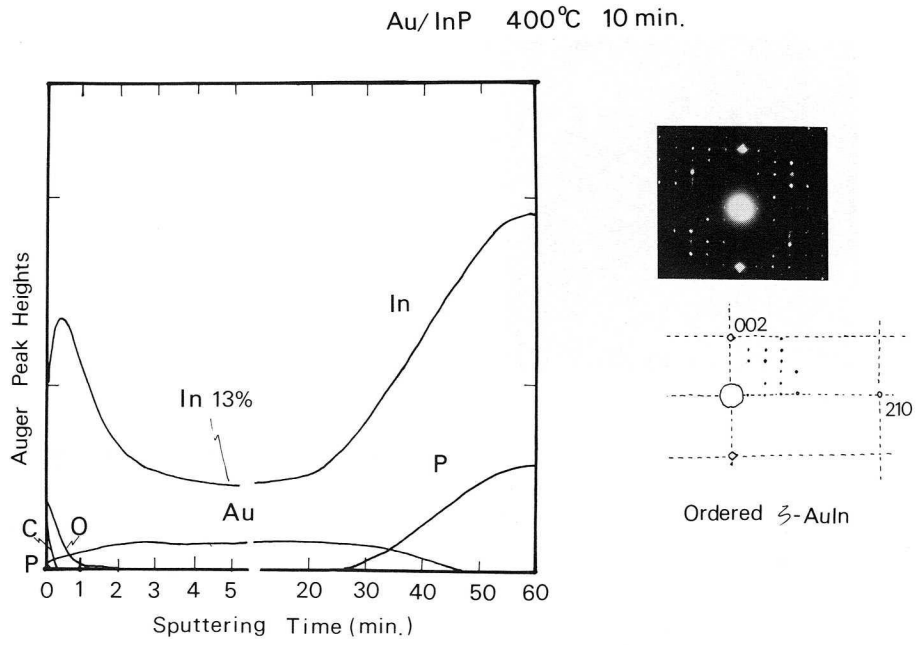


図3-2-5 400°C 10分間熱処理したAu/InPのAESプロファイルとTEDパターン

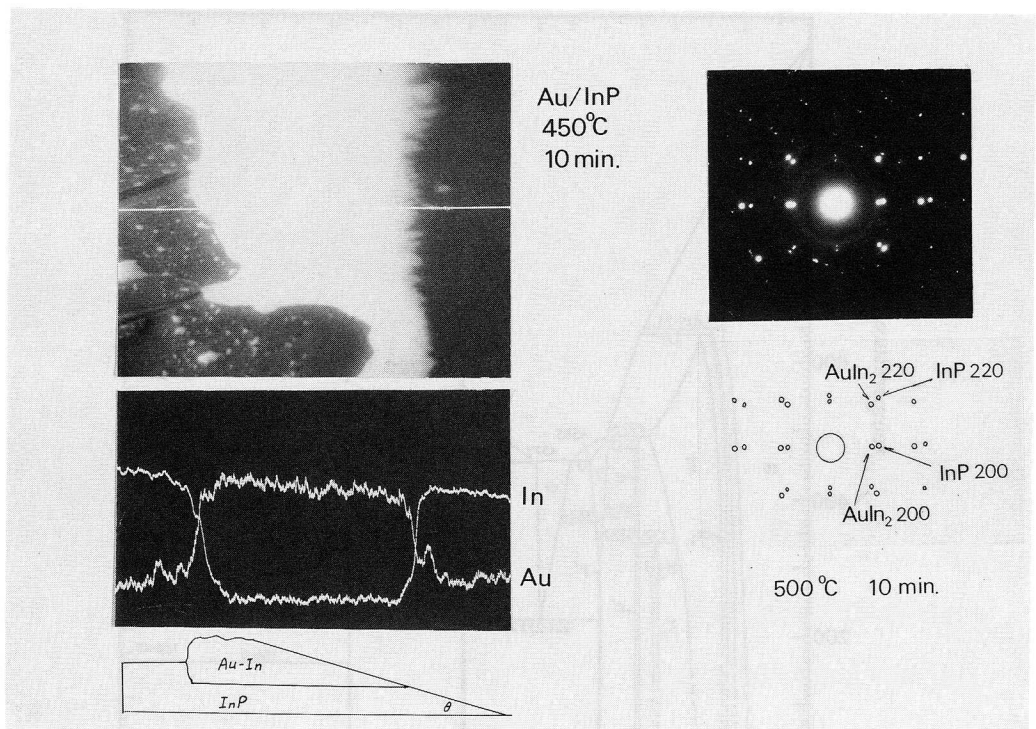


図3-2-6 450°C 10分間熱処理したAu/InPのマイクロプローブAES分析 (Auの被着膜厚は0.15 μm)

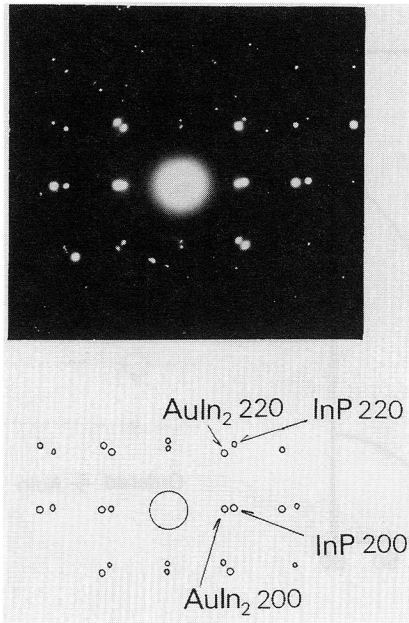


図3-2-7

500°C 10分間熱処理したAu/InP
のTEDパターン

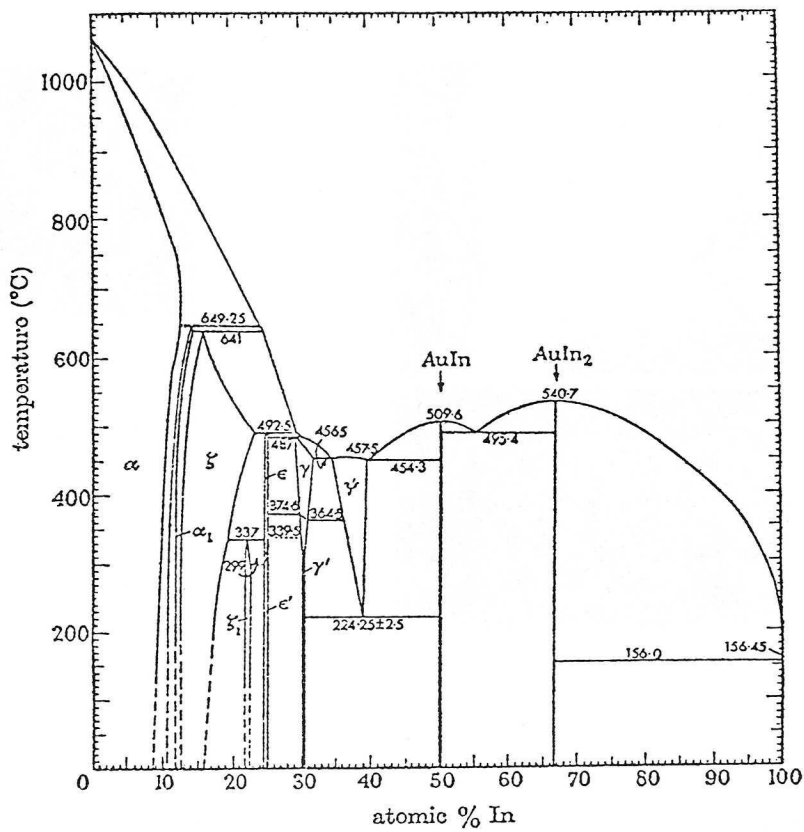


図3-2-8 Au-Inの相図

- うな現象はバンドギャップ E_g が2.5 eVより小さな半導体に固有な現象としている。
- ②200～300℃では、Au中にInが一様にとけ込み α 固溶体（格子常数はAuとほとんど同じ）を形成する。 α -AuはInPに対して強い配向関係をもって一部単結晶化する。
- ③350～400℃では、 ζ -AuIn（In～13at%）が形成される。400℃では ζ -AuInは単結晶化し、しかも超格子を形成している。
- ④450℃では、Au-Inがメルトし、島状に凝集する。AESではIn23at%であったが、図3-2-8からわかるようにこの組成ではIn23at%には液相はない。23%という値は、斜め研磨面上で測定したものであるため、表面酸化や汚染物の影響を受け、必ずしも信頼できる値とは言えない。この温度での融体化は、 γ -AuIn（In～30at%）と ϕ -AuIn（In～38at%）との共晶融体形成（共晶点456.5℃）の結果と考えられる。従って、In組成は30at%以上であろう。AuInが液相になれば、ボールアップして凝集する。図3-2-1の表面モホロジーはこのようにして形成されたのであろう。
- ⑤500℃ではボールアップしたAuIn中にさらにInがとけ込み、Pが蒸発してInPをメルトバックしながらAuIn（In：50at%）を形成するようになる。この温度では、Pの分解圧が大きくなるので、Inは析出しやすくなり、さらにInリッチな化合物AuIn₂との共晶組成融体（共晶点495.4℃）をつくる。Inの析出が進むと融体は固化するが、長時間熱処理では、AuIn₂とInの共晶系に移行して再び融体となる。このようになると、InPは際限なく分解されて非常に深いアロイピットを形成する。

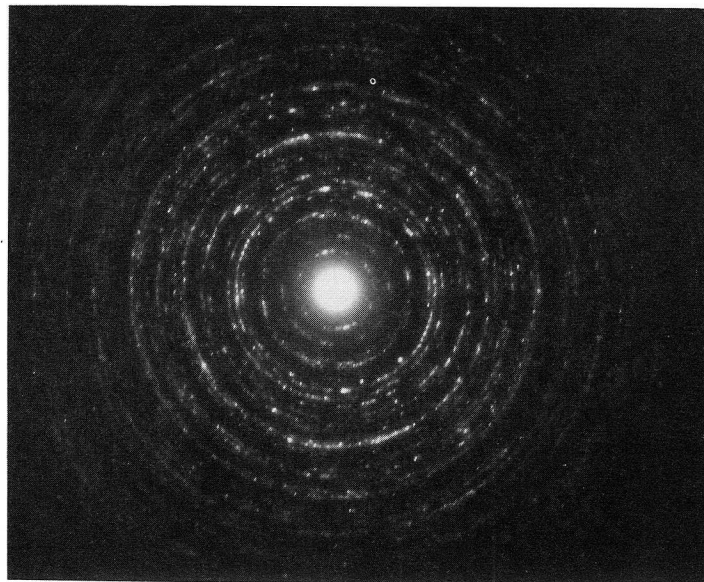


図3-2-9 Au（1500Å）／InPを430℃に1分間で昇温し、430℃に達した後直ちに降温した時のAu-P部からの電子線回折。

さて、以上の実験では、Pの蓄積もしくはPを含む反応生成物は見出されていない。これは、被着したAuが300Åと薄いのが原因と考えられる。すなわち、Auとの反応によって遊離したPは金属膜が薄いために、容易に雰囲気中に散逸する。もしくは、Pを含む反応生成物が形成されたとしても、同様に分解して雰囲気中にPが散逸するものと想像される。このことを確かめるために、InP<100>上に1500ÅのAuを被着して430℃で水素雰囲気中で熱処理した。AuIn合金が、硫酸・過酸化水素・水溶液（3：1：1、60℃）で選択的に除去されることを利用して、Au-P部のみを取り出した。図3-2-9は加速200KVで測定した透過電子線回折である。試料の熱処理は、試料温度を1分間で430℃まで昇温させ、430℃に達したら直ちに急冷する方法で行ったもの。比較的大きなグレイン構造であるため、明瞭なリングパターンとはなっていない。各リングを指数づけした結果を表3-2-1に示す。表からリングパターンは、単斜晶系（ $a_0=5.87\text{Å}$ 、 $b_0=14.4\text{Å}$ 、 $c_0=4.67\text{Å}$ ）の Au_2P_3 が形成されているこ

| Interplaner Spacing | | Index |
|---------------------|--------------------------------|--------------|
| d_{obs} (Å) | $d(\text{Au}_2\text{P}_3)$ (Å) | |
| 7.26 | 7.22 | 020 |
| 5.29 | 5.20 | 110 |
| 4.1 | 4.01 | 11 $\bar{1}$ |
| 3.8 | 3.78 | 021 |
| 3.65 | 3.64 | 130 |
| 3.2 | - | - |
| 3.0 | 2.97 | 111 |
| 2.84 | 2.80 | 041 |
| 2.63 | 2.58 | 220 |
| 2.44 | 2.41 | 060 |
| 2.31 | 2.30 | 11 $\bar{2}$ |
| 2.23 | 2.22 | 002 |
| 2.10 | 2.09 | 151 |
| 1.81 | 1.81 | 080 |

表3-2-1 図3-2-9の回折リングの指数づけ。 Au_2P_3 と同定される。

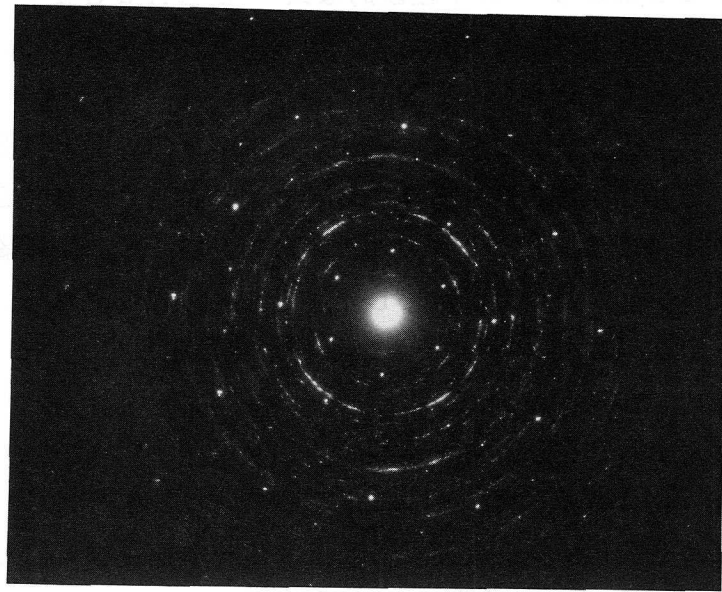
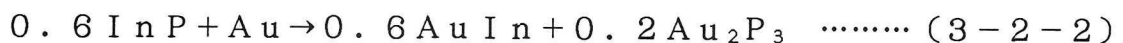


図3-2-10 図3-2-9と同一試料でAu-In部も残存した部分からの電子線回折。6回対称の回折スポットは ϕ -AuIn (Au_3In_2)に相当するものと思われる。

とがわかる。図3-2-10は、同じ試料でAu-In部が残存していた部分からの回折である。 Au_2P_3 のリングパターンに加えて、六回対称の単結晶スポットパターンが認められる。これだけからは断定できないが、六方晶系の基底面の回折とすると $a_0 = 4.56 \text{ \AA}$ となり、 ϕ -AuIn (Au_3In_2 : Ni_2Al_3 型構造 $a = 4.54 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.66 \text{ \AA}$)の可能性が強い。

Au 300 \AA の実験からは、PとAuの化合物の存在は確かめられなかったが、Au 1500 \AA の試料では明瞭な Au_2P_3 の存在が確かめられた。AuがGaAsと較べて、InPと反応しやすいのは、したがって定性的には以下のように考えられる。

AsおよびPはAu中で固溶度を持たない。このため、AuとGaAsあるいはInPとの反応によって生成したV族元素がAuと化合物を作らない場合は、大気中に散逸しなければ、単体として析出することになる。単体としての析出は生成エネルギー的には反応進行に不利なため、Auと半導体との反応進行を阻害する。AsはAuと化合物を作らないため、Au/GaAsの反応性は弱い。しかし、PはAuと Au_2P_3 という形で化合物を形成するため、Au/GaAsの反応性は高い。実際以下の様な2つの反応を考えてみよう。



ここで反応生成物として、AuとIII族元素の1:1化合物を考えた。これらの生成エンタ

ルピーは、Miedemaら¹⁰⁾の半経験的な式¹¹⁾からAuGa: -15.3Kcal/mole、AuIn: -10.0Kcal/moleと計算される。GaAs、InPの生成エンタルピーとしてKubaschewskiの値¹²⁾GaAs: -19.5Kcal/mole、InP: -18.0Kcal/moleを用いると(3-2-1)の反応の生成エンタルピーはAu1モル当り+4.2Kcal、(3-2-2)の反応の生成エンタルピーはAu1モル当り+0.1Kcalとなる。従って、平衡論的熱力学からもAuはGaAsとより、InPとの方が反応しやすいことが理解される。またAu/GaAsの反応は、Asの散逸(As₄の形)を考えないかぎり生じにくいことがわかる。

3-2-4 Au/InPショットキ特性

本項では、Au(400Å)/InP(100) ($n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)のショットキ特性の熱処理による変化について述べる。ダイオード直径は500μmである。図3-2-11は、水素雰囲気中200~500℃の各5分間の熱処理による障壁高さの変化と順方向0.1Vの時の電流値と逆方向-1Vの時の電流値の変化を示す。300℃以上の熱処理でリーク電流は増大し、400℃ではほとんど整流性を失う。しかし、450℃から再び整流性を回復している。

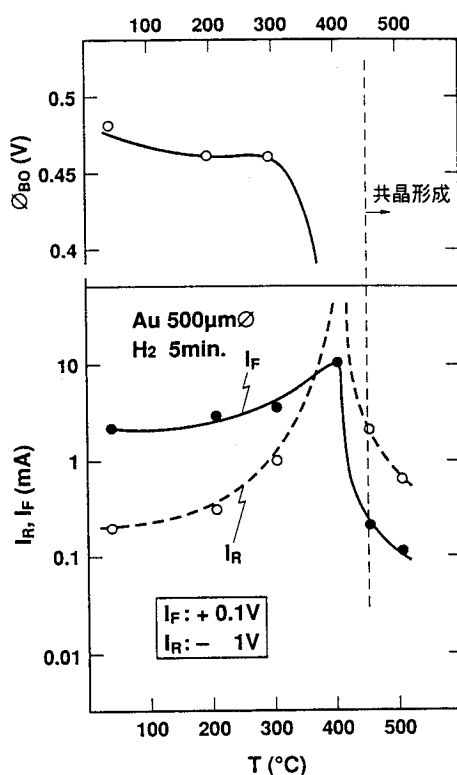


図3-2-11 Au/InPの熱処理による障壁高さの変化と順方向および逆方向電流特性の変化。

C-V測定結果の一例を図3-2-12に示す。この試料は熱処理前のものである。印加電圧-0.1Vまで $1/C^2$ の直線性はよい。傾きから求めたInPの電子濃度は $n = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。電圧軸との切片から拡散電位 $V_1 = 0.42 \text{ V}$ が求まる。さらにフェルミ準位の補正を行って求めた障壁高さ ϕ_{b0} は 0.48 eV となる。表3-2-2はこのようにして決定した ϕ_{b0} の熱処理依存性である。400℃以上の試料では、逆方向リーク電流が大きすぎて測定できなかった。

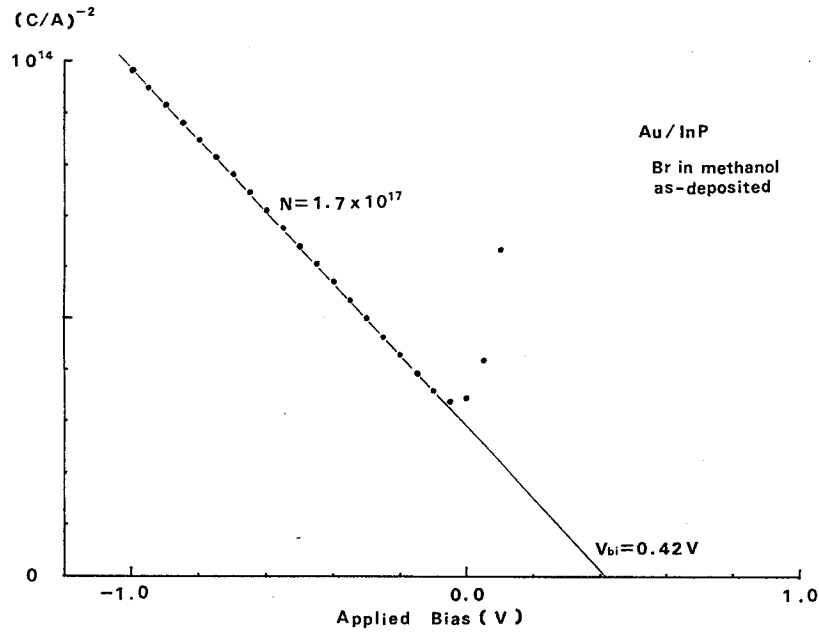


図3-2-12 Au/InPのCV特性。試料は熱処理前のもの。

| annealing | as-dep. | 200C 5min | 300C 5min | 400C 5min | 450C 5min | 500C 5min |
|------------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| ϕ_{b0} (eV) | 0.48 | 0.46 | 0.46 | - | - | - |

表3-2-2 Au(400Å)/InP(100)のショットキ障壁特性。InPの電子濃度は $n = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

前項のAu/InP反応の結果とあわせて上記のショットキ特性について考察しよう。300℃までの熱処理によって形成される反応物は α -Auである(200℃でIn0.3at%、300℃でIn2.3at%)。これは被着Auと構造がほとんどかわらない。

Au/InPの界面も300℃まではシャープである。300℃までショットキ特性を保っているのは、この温度以下でAuとInPが反応しても、InPの分解量が少なく、本質的にAuとInPの接合が保たれているためと解釈される。350℃以上では ϵ -AuIn、 ϕ -AuInが形成され、同時にInPとの界面にはAu₂P₃が形成され、界面は著しくみだれてくる。整流性を失うのは、このようなAuとInPの不均一な反応に関係していると思われるが、詳しい機構はたぶん、非常に複雑なものであろう。450℃以上では、共晶融体の形成に伴い、InPの分解が進行し、同時にみだれた界面近傍の欠陥を多く含むInPも分解される結果、再び金属(AuIn₂)との比較的よい界面が形成されるのであろう。この結果、再び整流性を回復したものと考えられる。

3-2-5 本節のまとめ

本節では、Au/n-InP(100)の熱処理による反応を、AES、TEDにより詳しく調べた。また、その時のショットキ特性の変化を調べ、Au/InP反応との対応を議論した。本節で得られた結果は以下の通りである。

(1) 自然酸化膜で覆われているInP上に室温でAu被着した段階でAu/InPの界面反応は既に開始している。

(2) 300℃までの熱処理では、 α -Au(200℃でIn0.3at%、300℃でIn2.3at%)が形成される。この温度までは、障壁高さ ϕ_{b0} 0.46~0.48eVのショットキ特性を示す。

(3) 350℃では ϵ -AuIn(In13at%)の多結晶が生成し、400℃では単結晶化し、超構造が形成された。Auの被着膜厚が厚い(1500Å)場合には、界面に多結晶Au₂P₃が見出された。Inとの合金層は、熱処理温度の上昇とともに ϵ -AuIn \rightarrow ϕ -AuIn \rightarrow AuIn₂とIn組成を増大させていく。InPとの界面はみだれてくる。整流性がなくなる。ショットキ特性が失われるのは、このようなAu/InPの激しい反応により界面がみだれてくるのと相関がある。

(4) 450℃では、合金層は溶融・凝集する。合金層はAuIn₂である。500℃では、凝集は著しく進行し、InP中に深く合金化が進行する。AuIn₂は各軸をInPの<100>にあわせて単結晶化する。InPのメルトバックに伴い、ショットキ特性は回復してくる。

(5) Au/GaAsにくらべ、Au/InPの反応性が高い理由は、AuがAsとは化合物をつくらないのに対し、AuはPと化合物をつくることによる。平衡論的な熱力学の考察から、Au/InPの高い反応性を説明した。

本研究は、1979年に行われた。その後、本研究と同様な観点からの報告が数多くなされている。これらの報告と本研究の結果の反応について述べよう。Piotrowsk

a ら¹³⁾はAu450Å/InP(100)の320~360°Cでの反応をTEM、SEM、RBSを用いて調べている。320°Cでは α -Au(In:10%)がまず生成し、反応によって遊離したPはAuと反応してInPとの界面にAu₂P₃の析出粒を形成する。長時間の熱処理では、 α -Auは六方晶系($a_0=5.828$ Å、 $c=4.372$ Å)のAu₃Inに変化した。我々の結果では、 α -Auから ζ -AuIn(六方晶系 $a_0=2.91$ Å、 $c=4.76$ Å、In=13at%)への変化となっている。また単結晶化した ζ -AuInはInP(100)面内に c 軸を横たえていたが、PiotrowskaらのAu₃Inは c 軸がInP(100)面と垂直であった。このような配置のものとして、我々は ϕ -AuIn(In:40at%、 $a=4.54$ Å、 $c=5.66$ Åの六方晶系)を見出している。Au-Inの相図は複雑なので、熱処理のやり方やAuの膜厚等の違いによって、種々の化合物が形成されて不思議はない。我々の結果とPiotrowskaらの結果に一部相違があるのは、このような理由によるのだろう。

Wada¹⁴⁾はAu(0.15~2.2 μ m)/InP(100)の反応を345°Cから460°Cの温度範囲で、SEM、SIMS、AES、X線回析により調べている。355°C10分の熱処理でAu中にInが拡散しているのをAESにより見出している。我々の結果から判断すると、 α -Auが形成されているものと考えられる。我々の実験では、この温度では、Wadaの場合よりさらにInPとの反応が進行しており、 ζ -AuInの形成に至っている。この違いは、多分、膜厚の違いによるのであろう。すなわち、この温度では反応は固相で進行するため、Pの界面での蓄積と大気中への散逸が反応進行に大きな影響を及ぼす。Wadaの実験ではAuの膜厚が厚いため、Pの散逸が抑えられ、界面に蓄積し、この結果、Inの拡散が阻害されるため反応が顕著には進行しなかったものと思われる。380°Cから450°Cの間で、WadaはAu₂P₃とAu₃Inの形成を報告している。Au₃Inに関しては、X線回析によって(020)(021)(022)の回析を根拠としている。しかし、Au₃Inは ζ -AuInの a 軸を2倍にした六方晶系であるので、上記回析は ζ -AuInの(010)(011)(012)である可能性もある。この結果だけから、Au₃Inと同定するには問題が多い。450°Cでは、本研究と同様にAuIn₂形成を見出している。

TsaiとWilliams¹⁵⁾はAu(550Å)/InP(100)の室温から510°Cまでの温度範囲の反応を、SEMとX線回析を用いて調べている。低温では α -Au、330°Cでは ζ -AuIn(In~22at%)、360°Cでは、さらにAu₂P₃の形成を見出している。450°Cでは γ -AuIn(In~30at%)、さらに高温では ϕ -AuIn(In~40at%)の形成を報告している。彼等の測定は $\theta-2\theta$ スキンの回析を用いた測定であるため、配向性の高い、特に単結晶化した反応物を検出するのは難しい。AuIn₂を検出していないのはこのような事情によるものかもしれない。 ζ 相、 ϕ 相のAuInの検出は、本研究と一致する。

Vandenbergら¹⁶⁾は、Au (1000Å) / InP (100)、(111)の130℃～550℃での真空アニールの際の構造変化を微小角入射X線カメラ法によってその場観察した。Pは真空中に散逸するためAu₂P₃は検出していないが、Au-Inに関しては α -Au \rightarrow ζ -AuIn \rightarrow Au₉In₄ (a₀=9.843Å cubic) \rightarrow AuIn₂の変化を見出しており、本研究結果とよく対応している。

以上に紹介したように、本研究の内容は、本研究後に行われた報告と細部において違いもあるが、大筋において一致している。Au/InPの反応では、相図にそった反応生成物が得られるのが特徴である。これは、Au-In系で α 相が組成の広い範囲で存在することと関連しているのだろう。 α 相では、Au中のInの拡散係数が大きいと考えられるので、平衡系に近い反応が行われると思われるからである。

3章2節の文献

- 1) H.B. Kim, A.F. Lovas, G.G. Sweeney and T.M.S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b, 145(1977).
- 2) B. Tuck, K.P. Ip and L.F. Eastman, Thin Solid Films 55, 41(1978).
- 3) N. Szydlo and J. Oliver, J. Appl. Phys. 50, 1445(1979).
- 4) P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C.M. Garner, S.Y. Su and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 18, 5545(1978).
- 5) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kanmura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. 31, 611(1977).
- 6) 小川正毅 「Au/InPの合金化反応」 第26回応用物理学会連合大会 (1979)
- 7) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会昭55年春期大会 (1980)
- 8) M. Ogawa, J. Sur. Sci. of Japan 2, 265(1981).
- 9) S.E.R. Hiscocks and W. Hume-Rothery, Proc. Royal. Soc. (London) Ser. A282, 318(1964).
- 10) A.R. Miedema et al., Physica 100B, 1(1980).
- 11) 本論文2章3節
- 12) O. Kubaschewski and C.B. Alock, "Metallurgical Thermo-Chemistry," 5th Edition, Pergamon Press (1979).
- 13) A. Piotrowska, P. Auvray, A. Guivarch, G. Pelous and P. Henoc, J. Appl. Phys. 52, 5112(1981).
- 14) O. Wada, J. Appl. Phys. 57, 1901(1985).
- 15) C.T. Tsai and R.S. Williams, J. Mater. Res. 1, 820(1986).

16) J.M. Vandenberg, H. Temkin, R.A. Hamm and M.A. DiGiuseppe, J. Appl. Phys. 53, 7385(1982).

3章3節 Pt/InP⁴⁾

3-3-1 序

PtはGaAsと固相反応し、n型GaAsに対し理想的なショットキ特性を示す¹⁾。これと同様な現象を期待して、Pt/InPの反応および電気的特性を調べた。Pt/InPの電気的特性はKorotchenkovら²⁾が報告しているだけである。n = $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のInPに対し、n = 1.0、 $\phi_b = 0.52 \text{ eV}$ を得ている。しかし、熱処理による影響は報告していない。Au/Pt/InPの構造の反応については、Vandenbergrら³⁾が真空加熱下でのX線回析によるその場観察を行っている。Ptは310°CでInPと反応し、立方晶系Pt₃In ($a_0 = 3.99 \text{ \AA}$)が正方晶系に歪んだと思われる反応物 ($a = 3.99 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.55 \text{ \AA}$)を形成する。370°CではAuとPt₃Inの反応が開始し、 $\alpha\text{-Au(In)}$ とPtP₂が生成された。しかし、電気的特性の変化については調べていない。

本研究では、n型InP(100)上に被着したPtの熱処理による電気的特性の変化を調べた。またその時の構造変化をAESを用いて調べた⁴⁾。

3-3-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで、電子濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrを含むBr-メタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Ptの蒸着は、イオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度で電子ビーム法で行った。被着したPtの厚さは、300Åである。熱処理は水素雰囲気中で200~500°Cの温度で各5分間行った。熱処理後の電極の構造は、Arイオンエッチを利用したAES分析によって調べた。ショット特性は、PtもしくはAu細線プローブを接触させて、I-VおよびC-V特性から評価した。

3-3-3 Pt/InP反応

200~500°Cの熱処理によっても、光学顕微鏡で観察したかぎりでは変化はなかった。これらの熱処理による構造変化は、AESによって調べた。図3-3-1は、被着直後のAESによるdepth profileである。表面でのInまたはPの存在は認められていない。表面のカーボンは汚れである。InPとの界面に酸素が析出しているのは、InPの自然酸化層の存在によるものである。PtがInP内部に拡散しているように見えるのは、Arイオンスパッタによる凹凸もしくはロックオンの効果であって、実際には拡散していないと考えられる。200°C5分の熱処理(図3-3-2)では、Pt膜表面にInのpile upが見出されており、この温度でPt/InPの界面反応が開

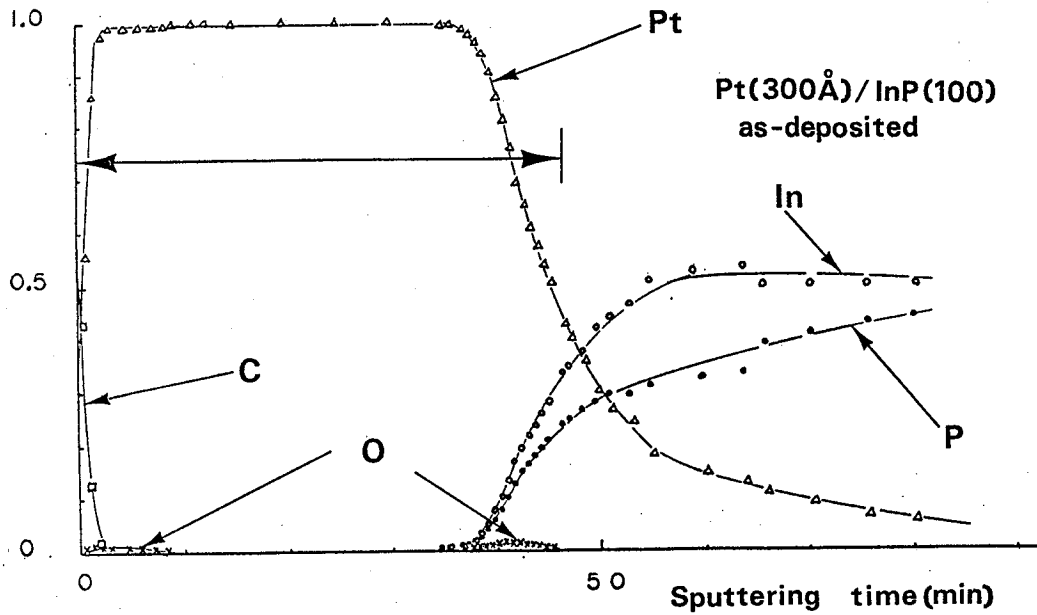


図3-3-1 Pt (300Å) / InP (100) 熱処理前のAESプロファイル

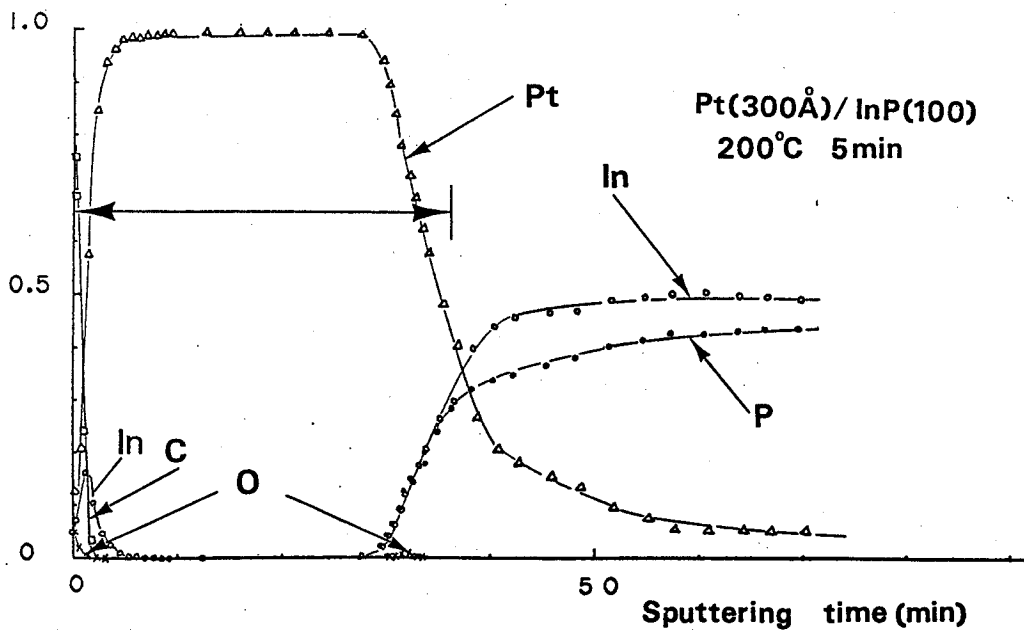


図3-3-2 Pt (300Å) / InP (100) 200°C 5分の熱処理後のAESプロファイル

始していることを示している。前節のAu / InPでは、熱処理前の表面にすでにこのようなInの存在が認められていた。Pt / InP界面の酸素の量は低減している。300°C 5分の熱処理では、表面のIn pile upは増大し、Pt膜中に僅かなPの存在が検出された。界面の酸素はほとんどなくなった。

400°Cではドラスティックな変化を生じた(図3-3-3)。Pt/InP界面が150Å InP側にずれ、Pt, In, Pの固相拡散が顕著になる。表面からPt-In層/Pt-P層の2相に分離しているのが明瞭に認められる。Vandenbergら³⁾によるPtP₂とP₃Inの形成に対応しているのかもしれない。半導体との界面に近く、PtのV族化合物が形成されて二層構造となるのは、Pt/GaAsと同じである¹⁾。450°C、500°Cでの構造は基本的には400°Cのものと同であった。500°Cでは界面の位置がさらに80Å InP側にずれており、PtとInPの反応が進行したことを示していた。

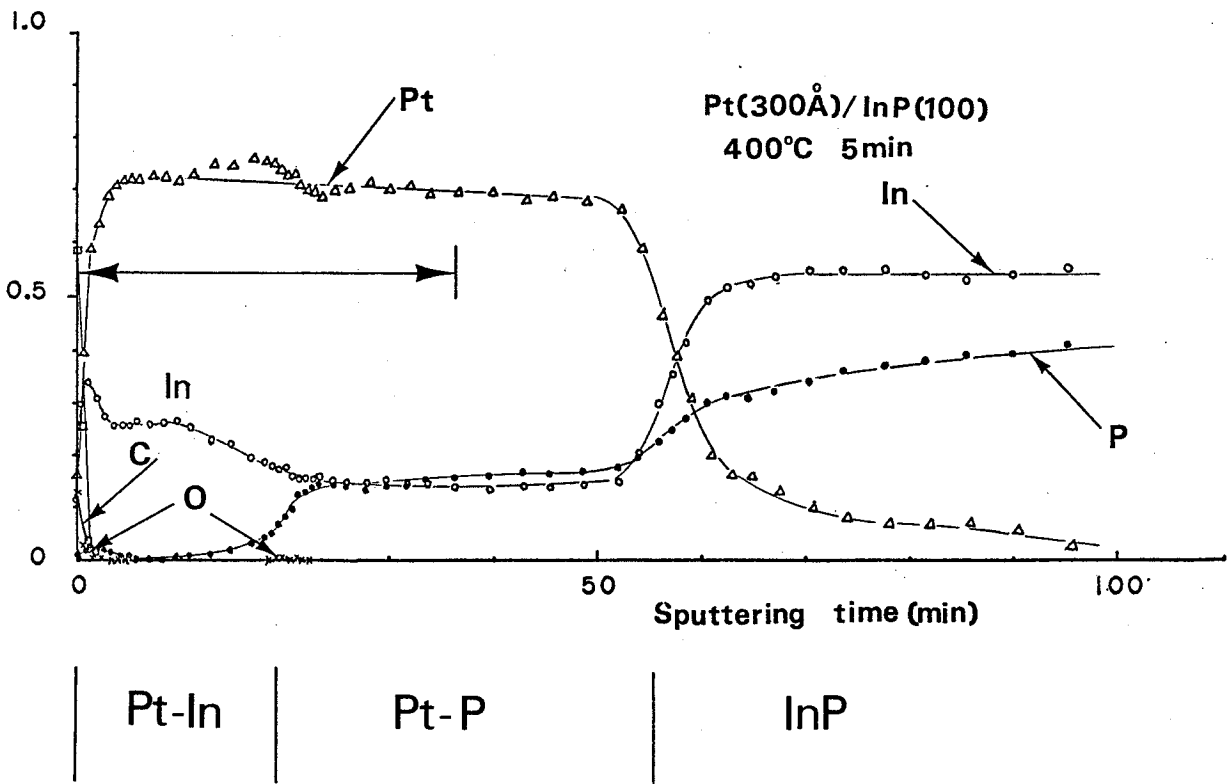


図3-3-3 Pt(300Å)/InP(100) 400°C 5分の熱処理後のAESプロファイル

3-3-4 Pt/InP ショットキ特性

Pt/InPのカーブトレーサで測定したI-V特性を図3-3-4に示す。図中(a)は熱処理前の順・逆方向特性である(原点は矢印で示した。)(b)は500°Cまでの熱処理による変化である。450°Cまで整流性を保っている。500°Cでは逆方向リークが増大している。この特性は、Au/InPが400°Cで整流性を失うのとは大きく異なっている。Au/InPでみられた不均一な反応がPt/InPでは生じないためと思われる。C-V測定も行ったが、リーク電流が大きすぎ、容量測定はできなかった。このためφ_{b0}は求めていない。リーク電流が大きすぎたのは、実験上の事情であって、Pt/

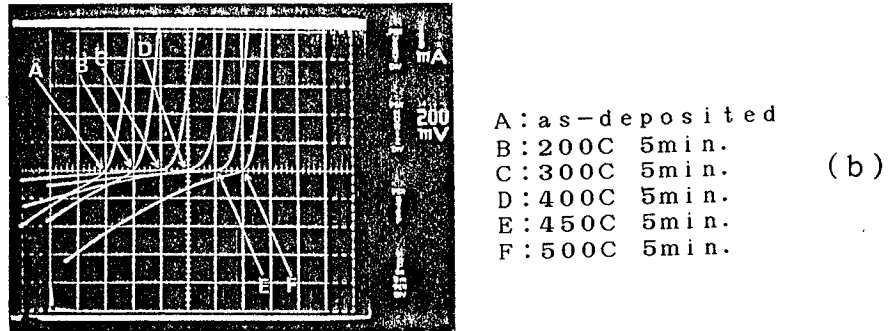
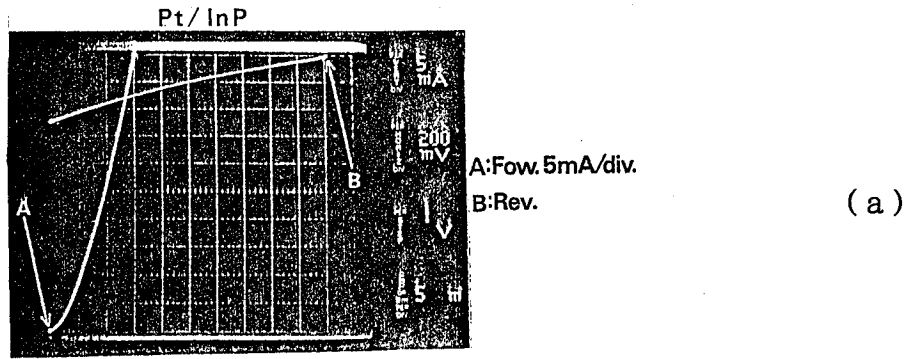


図3-3-4 Pt (300Å) / InP (100) のI-V特性。(a) 熱処理前の順方向及び逆方向特性。(b) 熱処理による変化。

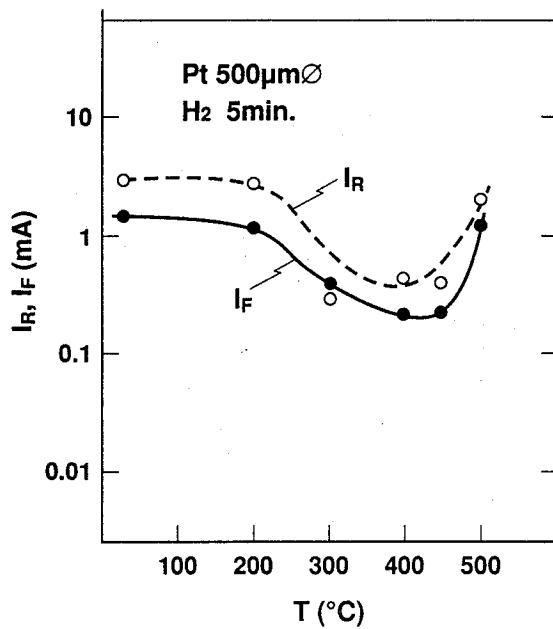


図3-3-5 Pt (300Å) / InP (100) の順方向0.1Vの時の電流値 I_F 及び逆方向-1Vの時の電流値の熱処理温度依存性。

InPに特定の現象でないのかもしれない。(Korotchenkovら²⁾は測定に成功している。) 図3-3-5はショットキ特性の結果をまとめたものである。この実験では、リーク電流が多すぎたが、Auのように高温で整流性を失うことはないことがわかった。Pt/InPはPt/GaAsと同様に固相反応を生じ、高温まで整流性を失わないようである。

3-3-5 本節のまとめ

Pt/InPの反応および電気的特性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 室温ではPtとInPは反応しない。
- 2) 300℃では僅かに反応し、Pt膜の表面にInのpile upが認められた。
- 3) 400℃では、InPと強く固相反応し、界面のInP自然酸化膜は完全に除去されPt-In/Pt-P/InPの構造を示す。
- 4) 500℃ではInPとの反応は若干進行するが、電極構造は400℃のものと同様である。
- 5) 500℃までの熱処理でも整流性を保っている。リーク電流が最小となるのは400℃であった。

3章3節の文献

- 1) 本研究2章2節
- 2) G. S. Korotchenkov and I. P. Molodyan, Sov. Phys. Semicond. 12, 141(1977).
- 3) J. M. Vandenberg and H. Temkin, J. Appl. Phys. 55, 3676(1984).
- 4) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会 昭55年春季大会 (1980)

3章4節 Al/InP⁴⁾

3-4-1 序

Alは電気抵抗が小さく、加工が容易であり、しかもGaAsに対して高温まで安定なショットキ特性を示すので、GaAsMESFETのゲート電極材料として広く用いられている¹⁾。AlがGaAsと高温処理でも反応しにくいのは、GaAsとの界面に薄いAlAs層が形成され、AlとGaAsの反応進行を阻害するためと考えられている。同様な現象は、Al/InPでも期待される。本研究はこのような背景に立って、InPに対しても高温でも安定なショットキ特性の実現を意図して行われた。

本研究が実施された(1979年)時点で、Al/InPの熱処理による変化の報告は2つあった。Kimら²⁾はAl(0.2 μ m)/InP(100):n=1~3 $\times 10^{17}$ cm⁻³の500 $^{\circ}$ Cまでの熱処理によるショットキ特性の変化と電極特性の変化について報告している。SIMSによるdepth profileから、Al/InPは500 $^{\circ}$ Cまでの熱処理に対し安定であると報告している。ショットキ特性もn因子が400 $^{\circ}$ Cで若干大きくなることを除いて、安定な特性(障壁高さ ϕ_{b0} =0.50~0.54eV)を示した。一方、Williamsら³⁾は、電子濃度n=3 $\times 10^{15}$ cm⁻³の(110)面をブロム・メタノール溶液でエッチングした表面に、Alを被着し、400 $^{\circ}$ Cまでの熱処理によるショットキ特性を調べている。Kimらと異なって、 ϕ_{b0} は300 $^{\circ}$ Cから低下し、400 $^{\circ}$ Cでは0.22eVになった。Al/InPの構造変化については、調べていない。

本研究⁴⁾では200 $^{\circ}$ Cから500 $^{\circ}$ Cの範囲の熱処理による構造変化をAESで、ショットキ特性の変化をI-V、C-V測定により調べた。Kimらの結果と同様に、構造変化は少なかったが、ショットキ特性は400 $^{\circ}$ Cで整流性を失い、Williamsらの結果と一致した。本研究では、近年のAl/InPの研究結果にもとづいて、これらの結果について議論する。

Farrowら⁵⁾はArイオンエッチング後250 $^{\circ}$ Cでアニールした表面にMBEの手法でAlを被着している。Alは(001)InP表面に(011)Al//(001)InP、[0 $\bar{1}$ 1]Al//[110]InPの関係をもってエピタキシャルに結晶化した。しかしショットキ特性は、障壁高さが0.1eVと殆ど整流性を示さなかった。本研究では、Arイオンエッチング後の表面に被着したAl/InPのショットキ特性の熱処理効果についても述べる。

3-4-2 実験

実験に用いたInPは、ノンドープn型(100)ウェハで、電子濃度は1 $\times 10^{17}$ cm⁻³のものである。ウェハは化学機械研磨によって鏡面にした。0.5%のBrメタノール溶液でエッチングした後、エタノール洗浄、水洗、窒素ガスブローで乾燥した。Alの

蒸着はイオンポンプ排気の蒸着器で 1×10^{-7} Torrの真空度で抵抗加熱法で行った。電気的測定に用いたAlの厚さは1000 Å、AES測定に用いたAlの厚さは175 Åである。熱処理は水素雰囲気中で200~500°Cの各5分間行った。AES測定はArイオンエッチングを行いながら測定した。ショットキ特性は、PtもしくはAu細線プローブを接触させてI-VおよびC-V特性から評価した。

ArイオンエッチングしたInP(100)へのAlの被着は、イオンエッチングの条件として500V、1KV、3KVの3つの加速条件で処理した表面に対して行った。被着後500°Cまでのアニール(熱処理5分間)によるショットキ特性の変化を調べた。

3-4-3 Al/InP反応

図3-4-1は被着直後のAl/InPのdepth profileである。酸素が表面に多く存在するのは、Al被着膜表面のAl酸化層の存在によるが、膜中の酸素は実際に存在するのではなく、Arイオンエッチング雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも

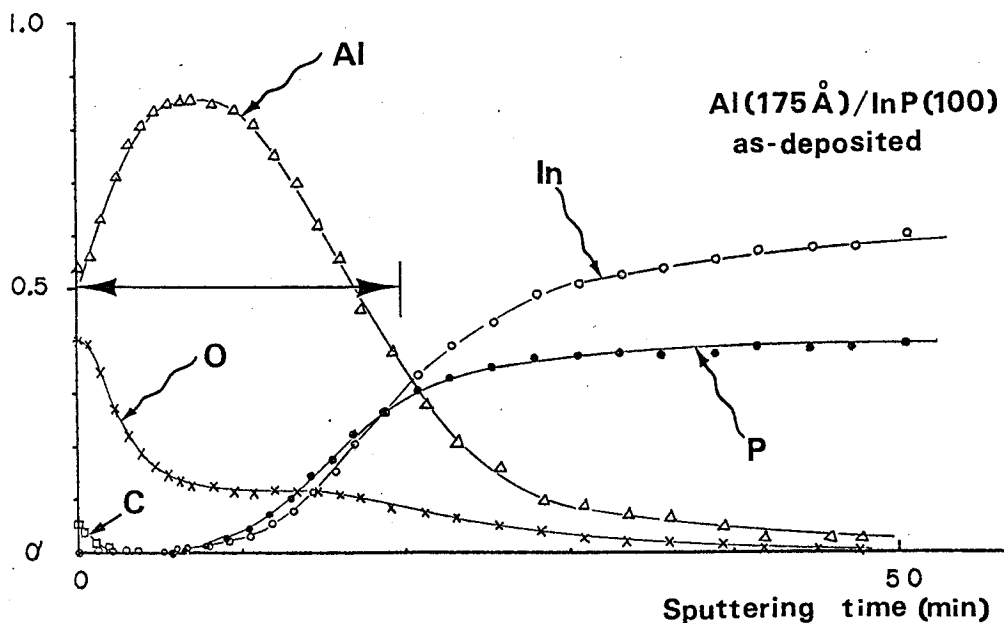


図3-4-1 Al(175 Å)/InP(100)の熱処理前のAESプロファイル。

のとお考えるべきであろう。AlとInPの反応は認められない。200°C5分間の熱処理でもdepth profileには変化がない(図3-4-2)。300°C5分間の熱処理でも同様であった。400°C5分間の熱処理によってAlはInPと若干反応する(図3-4-3)。これは表面近傍でInがpile upしていることからわかる。Al/InPの界面にはPが蓄積している。AlPの形成に対応しているものと思われる。表面のInは、多分In酸化物の形で存在しているのではないだろうか。500°C5分(図3-4-4)では、Al/InPの反応は進行し、界面がInP側に食い込んでいる。

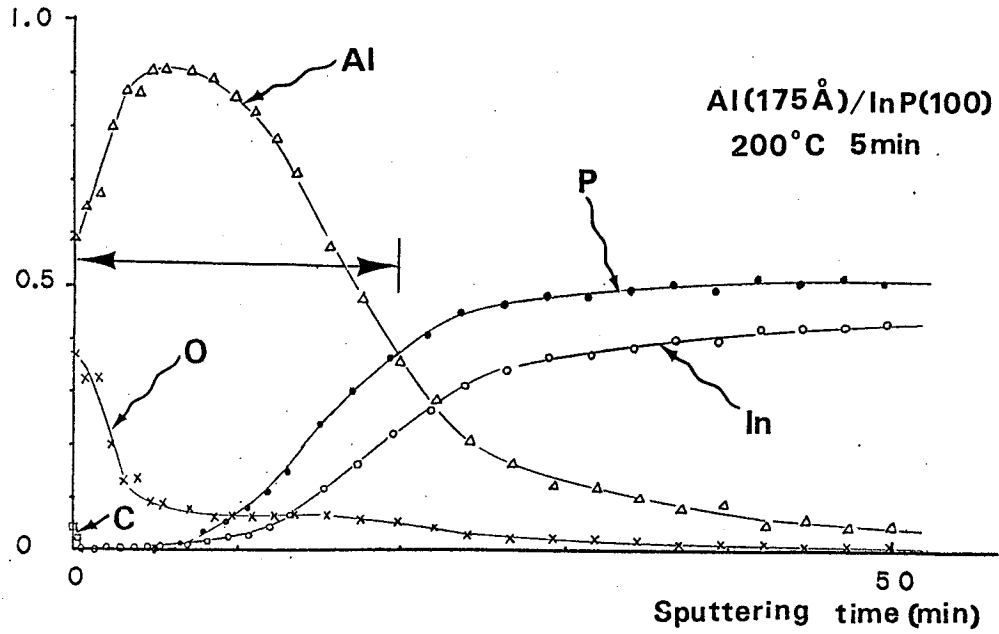


図3-4-2 200°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

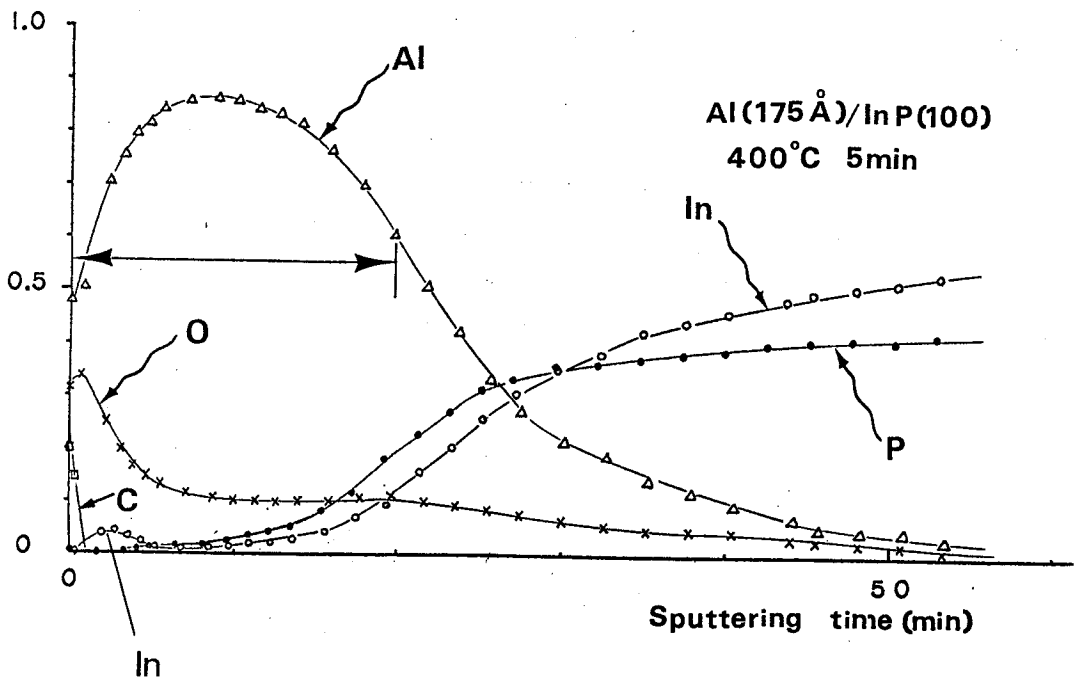
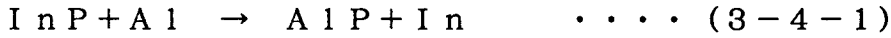


図3-4-3 400°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

表面のIn、界面のPの蓄積はより進行している。しかし、Alの主要部分は、依然、熱処理前の構造を保っており、Al/InPはKimら²⁾が報告しているように、極めて安定であることが確認された。界面のAl-P層の存在は、この系でもAl/GaAsと同様にAlとV族元素との化合物層形成が反応進行を阻害していることを示唆している。A

1 Pの生成エネルギー ($-39.3 \text{ Kcal/mol}^{6)}$) は、In Pの生成エネルギー ($-18.0 \text{ Kcal/mol}^{6}$) より大きい。



(3-4-1)の反応が、膜全体で進行しないのは、このようなAlP形成によって、AlとInの拡散が運動学的に阻止されるためと理解される。

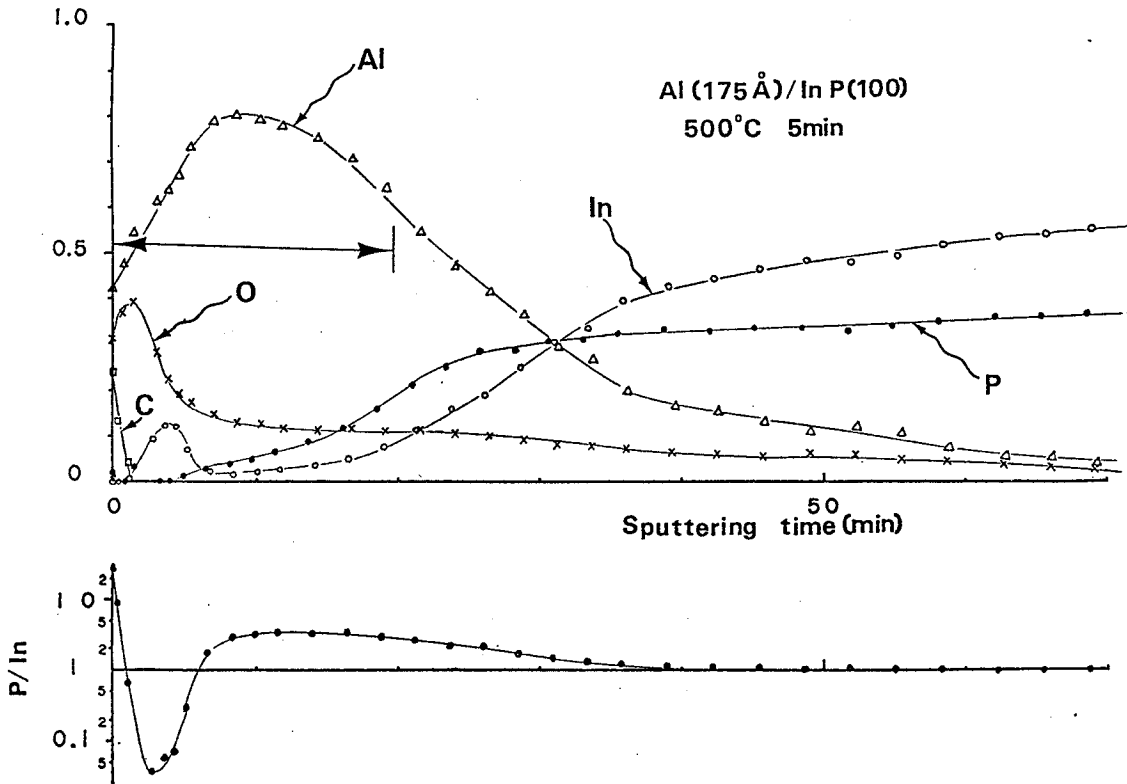


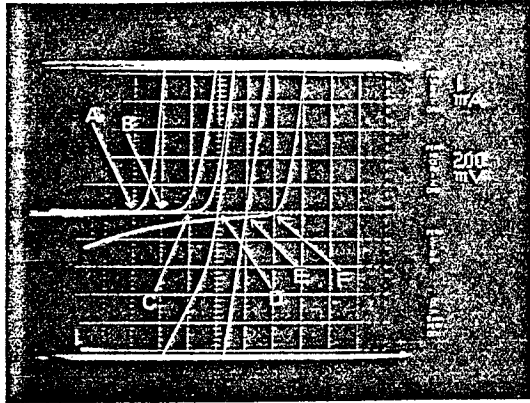
図3-4-4 500°C 5分間水素雰囲気中でアニールした後のAESプロファイル。

3-4-4 Al/InPショットキ特性

熱処理によるI-V特性の変化を図3-4-5に示す。300°Cまでは整流性がよい。400°Cではリーク電流が急激に増大し、450°Cではオーミックとなる。500°Cでは再び整流性を回復する。これらの特性は、Au/InP (3章2節) とよく似ている。しかしAu/InPでは300°C以上で、激しい固相反応が進行したが、Al/InPでは、反応はほとんど生じていない。ショットキ特性の変化も、Au/InPとは異なった機構によるものと考えるのが妥当であろう。

図3-4-6は熱処理前のC-V特性である。1/C²の傾きから $n = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が求まる。電圧軸との切片から求まる拡散電位は0.35Vである。フェルミ準位等の補正を行って計算した障壁高さ ϕ_{b0} は0.41eVであった。 ϕ_{b0} は200°Cの熱処理で0.48eVに増大した。400°C、450°Cの熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

Al/InP



- A: as deposited
- B: 200°C 5min
- C: 300°C 5min
- D: 400°C 5min
- E: 450°C 5min
- F: 500°C 5min

図3-4-5 Al/InPのI-V特性。

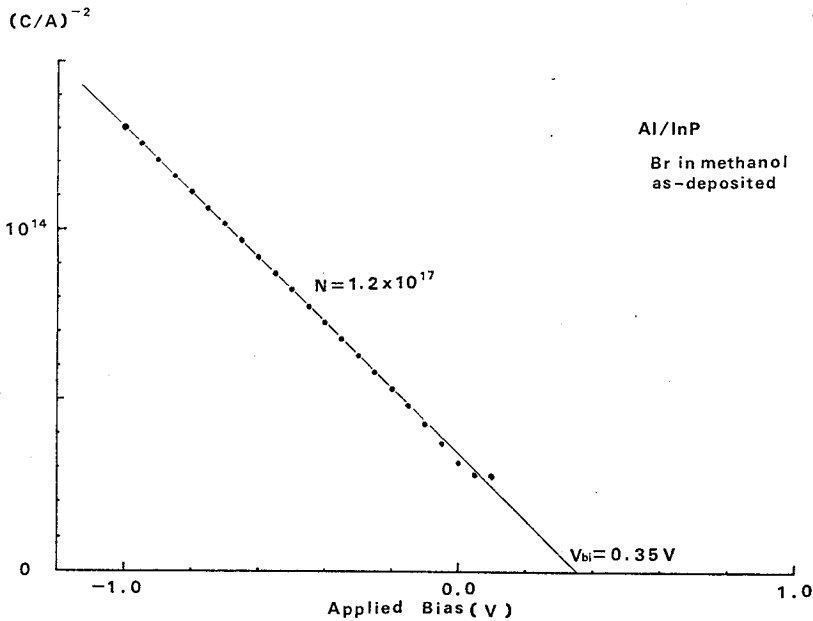


図3-4-6 Al/InPのC-V特性(熱処理前)。

容量測定はできなかった。500°Cでは、0.50 eVの値が得られた。図3-4-7はI-V、C-V測定の結果をまとめたものである。400°C付近で整流性を失うという本研究の結果は、Williamsら³⁾の報告と一致する。Kendelewiczら^{7,8)}は、n型InPへキ開(110)面に形成したAl/InPショットキ特性を調べ $\phi_b = 0.33$ eVという値を報告している。超高真空中でへキ開して形成したInP表面とAlは室温で界面にAlPを形成する。したがって、上記の ϕ_b の値は、AlPが界面に形成された時のショットキ特性と考えられる。この値は、大気に数時間さらしたへキ開面上にAlを被着した場合も変わらなかった⁹⁾。この程度の処理では、自然酸化膜の厚さは薄く、A

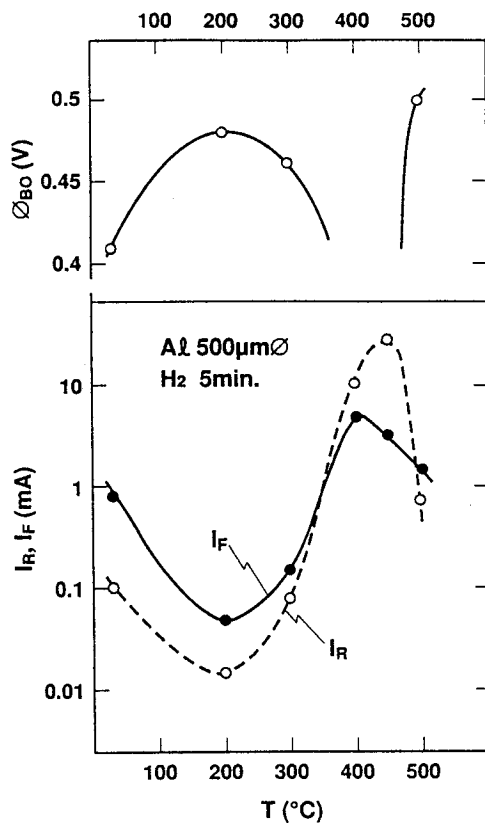


図3-4-7 Al/InPの順方向電流(0.1Vでの値)と逆方向電流(-1.0Vでの値)及びショットキ障壁 ϕ_b の熱処理温度依存性。

Al被着によって直ちに界面にAlPが形成されたのであろう。一方、Slowikら^{10,11)}は同様に真空へキ開した表面へのAl/InPを調べ、 $\phi_b=0.22\text{ eV}$ を報告している。このように、清浄なInP表面では障壁高さは、0.2~0.3 eVと極めて低い値となる。我々の実験ではAlは比較的厚い自然酸化膜(5~10 Å)で覆われたInP表面に被着している。AlがInPと反応するのは、熱処理を加えた後のことと考えられる。AES depth profileからこの温度は300°Cと400°Cの間と考えられる。300°Cでは、表面近傍にInのpile upがないのに、400°Cではpile upが認められるからである(図3-4-3)。同時に界面にAlP形成に対応すると考えられるPのpile up層が認められた。このようなAlP形成に伴って、障壁高さが低減し整流性を失ったものと解釈される。Spicerら¹²⁾は、光電子分光測定からInP表面には伝導帯下0.5 eVにアクセプター的な表面準位が、伝導帯下0.1 eVにはドナー的な表面準位が形成されるとしている。Slowikら¹¹⁾は0.1 eV準位はアクセプター的な表面準位としている。いずれにせよ、2つの準位の密度を適当に仮定すれば、0.2~0.3 eVのショットキ障壁高さは説明可能である。このような2つの表

面準位モデルに立てば、450℃でのオーミック特性、500℃での $\phi_{b0} = 0.50 \text{ eV}$ も反応に伴う表面準位密度の変化によって説明可能である。真の解明はこれからの課題である。

Kimら²⁾の400℃の熱処理でのデータは、本研究の結果およびWilliamsら³⁾の結果と異なっている。この違いは、Al被着前のInP表面の自然酸化膜の膜厚の違いを仮定すれば説明がつく。もし、KimらのInP表面の酸化膜が厚ければ、400℃の熱処理でも反応が妨げられ、AlP形成に至らないであろう。実際、我々は、この温度で表面でのInのパイルアップと界面でのAlP形成を見出しているが、KimらのSIMSにはあらわれていない。このことは、Kimらの自然酸化膜が厚かったことを示唆している。本実験、およびWilliamsらの実験で得られた熱処理前の障壁高さ $\phi_{b0} = 0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$ が、清浄表面の値と異なる理由として与えた先の議論が正しいとすれば、Kimらと本実験との違いも同様な理由、すなわちInP自然酸化膜の影響、によって生じていると考えるのはもっともなことであろう。

3-4-5 ArイオンエッチしたInP表面へのAlショットキ障壁

図3-4-8はArイオンエッチングによってInP表面の自然酸化膜を除去した後、再び大気に戻し、Alを被着したショットキ電極のI-V特性である。Arイオンの加速

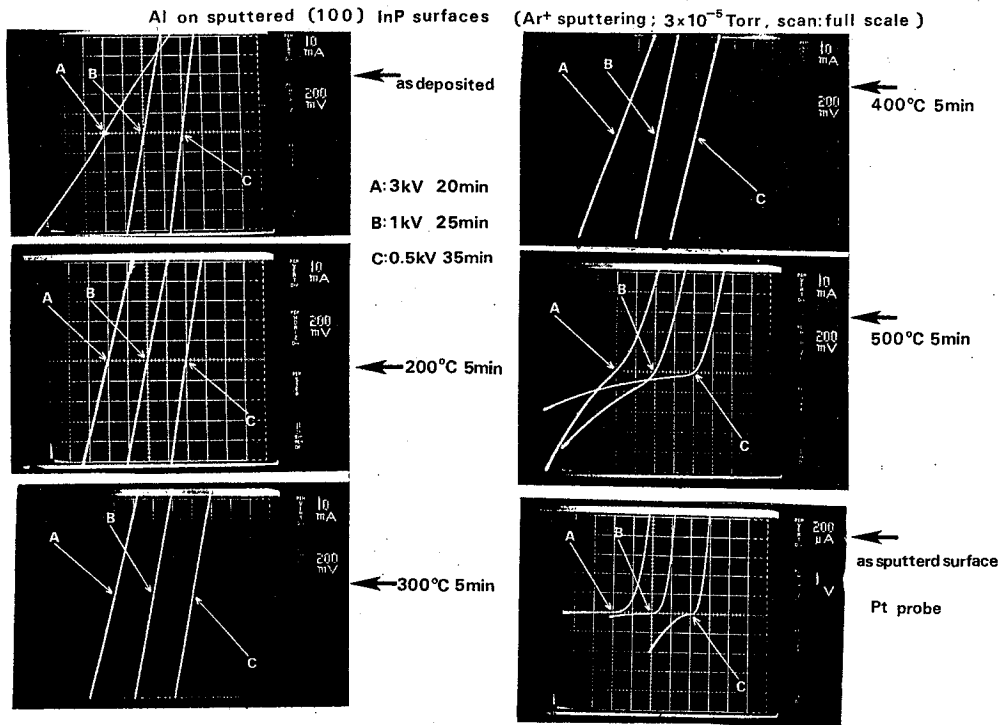


図3-4-8 Arイオンエッチしたn型InP表面へのショットキ障壁特性。

エネルギーとして3KV、1KV、500Vの3種類を選んだ。いずれも400℃までの熱処理では、オーミックであった。500℃では整流性を示したが、加速電圧が高い試料ほど整流性は悪かった。図では、Al蒸着前のInP表面にPtプローブを接触させ、裏面オーミック電流との間で測定したI-V特性も示してある。このI-Vでは、加速電圧が高いほど整流性がよい。Farrowら⁵⁾は、Arイオンエッチングした後、250℃で真空アニールした表面にAlを被着すると ϕ_{b0} は0.1V程度であったと報告している。本研究で示したオーミック特性は、彼らと同様にArイオンによって導入された表面欠陥の影響と考えられる。この特性は、400℃の熱処理でも回復せず500℃でも回復は充分ではなかった。

3-4-6 本節のまとめ

Al/InP(100) $n=1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の200~500℃の熱処理による反応および電気的特性を調べ、以下の結果を得た。

(1) Al/InPは、InP上の自然酸化膜の存在に妨げられて、300℃までは、界面反応を生じない。この温度範囲では、 $\phi_{b0}=0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$ のショットキ特性を示す。

(2) 400℃では、界面での反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P) Al膜の表面近傍にInリッチ層を生じる。同時に整流性は低下する。450℃ではオーミックになる。

(3) 上記の整流性の低下は、界面での構造が、清浄なInPとAlの接合構造(A1P形成)に近づいてくる結果と解釈された。

(4) 500℃では、Al/InPの反応はさらに進む。しかしAl膜の中央領域(膜厚に対し)は、熱処理前の構造を保っている。Al/InPは本質的に、反応が進行しにくい系である。この温度では、整流性を回復し $\phi_{b0}=0.50 \text{ eV}$ を示した。

(5) Al/InPの反応を熱力学的に考察した。界面に形成されるA1P層が、AlとInの相互拡散を妨げるため、反応が進行しにくいものと考えられた。

(6) ArイオンエッチングしたInP(100)表面にAlを被着したところ、400℃までの熱処理では、オーミックであったが、500℃で整流特性を示した。

3章4節の文献

- 1) 本研究 2章4節
- 2) H. B. Kim, A. F. Lovas, G. G. Sweeney and T. M. S. Heng, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b, 145(1977).
- 3) R. H. Williams, R. R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. 10,

4545(1977).

- 4) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会 昭55年春季大会 (1980)
- 5) R.F.C. Farrow, A.G. Cullis, A.J. Grant, G.R. Jones and R. Clampitt, *Thin Solid Films* 58, 189(1979).
- 6) O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermo-Chemistry," 5th Edition, Pergamon Press(1979).
- 7) T. Kendelewicz, W.G. Petro, I. Lindau and W.E. Spicer, *Phys. Rev. B* 30, 5800 (1984).
- 8) T. Kendelewicz, N. Newman, R.S. List, I. Lindau and W.E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3, 1206(1985).
- 9) N. Newmann, T. Kendelewicz, L. Bowman and W.E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.* 46, 1176(1985).
- 10) J.H. Slowik, H.W. Richter and L.J. Brillson, *J. Appl. Phys.* 58, 3154(1986).
- 11) J.H. Slowik, L.J. Brillson and H. Richter, *J. Vac. Sci. Technol. B* 4, 974 (1986).
- 12) W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C.Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 1019 (1980).

3章5節 まとめ

本章では、n型InP(100)に対するAu、Pt、Alの200℃～500℃での反応およびショットキ特性の変化を研究した。本章で得られた結果は以下のとおりである。

(1) Au/InPは室温で自然酸化膜の存在にもかかわらず、界面反応が開始している。

(2) 300℃までは α -Au、350℃では多結晶の ζ -AuIn、400℃では、これが単結晶化し超構造を呈した。Auの被着膜厚の厚い場合は、界面にAu₂P₃が形成された。300℃までは ϕ_{b0} =0.46～0.48 eV、350℃～400℃では整流性を失う。Au-In化合物は熱処理温度とともに、相図に従って、 ζ -AuIn→ ϕ -AuIn→AuIn₂へとIn組成を増大させる。

(3) 450℃以上では、合金層は溶解、凝集し、AuIn₂を形成する。500℃ではAuIn₂は各軸をInP[100]にあわせ単結晶化する。InPはメルトバックされ、これに伴い整流性を回復する。

(4) Au/GaAsに較べAu/InPの反応性の高い理由は、AuがAsとは化合物をつくらないのに対し、Pとは化合物をつくることによる。

(5) Pt/InPは200℃まで反応しない。300℃から反応が開始し、表面にInがpile upしてくる。400℃以上では固相反応し、Pt-In/Pt-P/InPの構造となる。500℃までの熱処理に対し整流性を失わない。リーク電流は400℃で最小となった。

(6) Al/InPは、InP自然酸化膜に妨げられ、300℃までは反応しない。 ϕ_{b0} =0.4～0.5 eVが得られた。400℃で反応が進行し、界面にPリッチ層(AlP)、表面にInリッチ層を生じる。整流性は低下し、450℃ではオーミックとなる。

(7) (6)で述べたショットキ特性の変化を、清浄表面でのAlショットキ特性を参考に考察した。整流性の低下は、反応により界面構造が清浄なInPとAlの系に近づいてくる結果と解釈された。

(8) Al/InP反応は界面AlP形成により、運動学的に制限されるため、反応性に乏しい。500℃では ϕ_{b0} =0.5 Vと整流性を回復した。

(9) n型InPに対し、高い障壁高さをもち、熱的安定性の高いショットキ電極は形成困難である。この理由はショットキ障壁のピニング位置が伝導帯に近く、本質的に高い障壁を実現できないことによる。

4章 GaAsへのオーミック電極の研究

4章1節 本章の概要

金属/GaAs接触の界面電位は、GaAs伝導帯から約0.8eV下にピニングされる(第1章)。このため、GaAsへのオーミック電極形成は、p型に対するものよりも、n型に対するものの方が一般に難しくなる。n型GaAsへの低接触抵抗のオーミック電極技術は、実用上でもGaAs MESFET等の超高速デバイスの高性能化のための最も重要な技術の1つである。オーミック電極抵抗が寄生抵抗となって超高速動作を阻害し、雑音特性を劣化させるからである。この詳細については、2章4節に与えた。こららのデバイスをLSI化しようとする、素子寸法を小さくする必要があり、そのような寸法で、低接触抵抗化と高信頼化を実現する技術の確立が今後ますます重要となってくる。最近、GaAsを利用した超高速デバイスとして、ヘテロバイポーラトランジスタが注目されているが、このデバイスの高速化には、エミッタのオーミック電極抵抗を極限にまで低減する必要が指摘されている¹⁾。このようにn型GaAsへのオーミック電極技術の確立は今後とも非常に重要なテーマとして追求されていかなければならないし、実際これに向けて膨大な研究が続けられている。

n型GaAsへのオーミック電極として、現在、最も広く用いられている材料は、Au-Ge系のものである。本章ではAu-Ge系オーミック電極の反応を詳細に研究した。本章では、まずNi/Au-Ge/GaAs反応を、マイクロプローブAESおよびX線回析を用いて調べ、この系の複雑な反応をはじめて解明した²⁾。また、Ni/Au-Ge/GaAsおよびPt/Au-Ge/GaAs電極の劣化機構を、EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)を用いて調べ、信頼性の高い電極構造を実現した³⁾。この結果、GaAs MESFETの信頼性は飛躍的に向上した⁴⁾。本章では、さらに、浅い接合深さを有するオーミック電極として開発したNi-Ge/GaAs電極について述べる⁵⁾。これらの合金型のオーミック電極の研究から、高濃度にドナー不純物のドーピングされたGaAs層の形成が低接触抵抗化に本質的であることを指摘した。デバイス応用上は、高濃度ドーピング層を選択的に形成して、その上に電極形成する方法が、イオン注入法等を利用して採用されている⁶⁾。本章では、選択的成形法として気相成長を利用した技術の研究結果について述べる⁷⁾。また、高濃度ドーピング機構を理解するために、低温成長法であるMBEによって成長したGaAsへのドーピング機構の実験を行ったので、その結果についても述べる^{8,9)}。

本研究によって、合金型のオーミック電極形成技術の概要を理解できるようになり、オーミック電極形成技術も錬金術的な技術から設計可能な技術への進歩した。しかしながら、よりミクロな理解、とくに、不純物ドーピング機構に対する理解に関しては、本研究によって完全に解明されたわけではなく、今後の重要な課題として残されている。

4章1節の文献

- 1) H. Ito, T. Ishibashi and T. Sugeta, IEEE Electron Devices Lett. EDL-5, 214 (1984).
- 2) M. Ogawa, J. Appl. Phys. 51, 406(1980).
- 3) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p. 278.
- 4) T. Irie, I. Nagasako, H. Kohzu and K. Sekido, IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. MTT-24, 321(1976).
- 5) 大畑恵一 小川正毅 「n-GaAsへのNi-Geオーム性電極」 第35回応用物理学会学術講演会 (1974)
- 6) K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices ED-24, 1129(1978).
- 7) 小川正毅 [GaAs選択成長のGaAsFETへの応用] 第33回応用学会学術講演会 予稿集2 11p-a-6 p. 188 (1972)
- 8) M. Ogawa, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79 (GaAs and Related Compounds 1985), p. 103(1986).
- 9) M. Ogawa and T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L572(1985).

4-2-1 序

合金化法によるオーミック電極形成は、Ⅲ-V化合物に対して広く用いられている。ここでいう合金化法とは、半導体表面に金属膜を被着し、熱処理により半導体と合金化させ、同時に半導体表面に高濃度に不純物を含む半導体層を形成させる方法である¹⁾。この方法を用いて、GaAsMESFETやHEMT等、種々のデバイスのオーミック電極が作製されている。しかし、オーミック金属と半導体との合金化の詳細は、充分調べられておらず、本研究以前には、合金化法によるオーミック電極技術は、錬金術的な技術の一種とさえ考えられていた。

本研究で取り上げた電極系は、Ni/Au-Ge/GaAsである。この系は、現実のデバイスに最も広く用いられている。その理由は、GaAsと一様に合金化し、接触比抵抗が低く、しかも信頼性が高いからである。この電極を構成する金属のうち、AuはGaAsとの合金化反応上基本となるベース金属であり、Geはn型のドーピング不純物元素である。Ni膜は、Au-Ge/GaAs電極で生じる不規則な合金化を防ぐために、Au-Ge膜上に被着している。次節で述べるように、Ni膜は厚すぎると高温保管中に接触比抵抗が増大する²⁾。このため、Ni膜は、不規則な合金化を抑える範囲内で、できるだけ薄く被着する。GaAsとの合金化熱処理に関しては、500℃が最適とされ、しかも、急熱、急冷すると接触比抵抗の小さな値が得られるとされている。このような熱処理の仕方は、いわばノウハウ的なものとされ、それが何故必要なのかは理解されていなかった。これを理解するには、Ni/Au-Ge/GaAsの合金化反応を詳細に調べる必要があると我々は考えた。

Ni/Au-Ge/GaAsの反応には、5つの元素が関与するので、非常に複雑なものとなると予想される。EPMAを用いた初歩的な研究²⁾から、電極構造が平面的にも非常に複雑なものであることを我々は見出した。このような複雑な系の反応を明らかにするには、したがって、合金層構造を十分な空間分解能で調べる必要がある。本研究以前にも、Ni/Au-Ge/GaAsの反応の研究は行われていたが、十分な空間的な分解能を持つ分析手段は用いられていなかった。先に述べたEPMA²⁾は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のAES分析³⁾とRBS⁴⁾は横方向の分解能がほとんどない。この結果、Ni/Au-Ge/GaAsの反応は充分に理解されておらず、とくに(i)均一な合金化に果たすNiの役割、(ii)高濃度ドーピング層形成の機構、(iii)高温(500℃)熱処理した電極の構造は解明されてなかった。Ni/Au-Ge/GaAs電極の特性向上のためや、他のオーミック電極の開発への指針を得るためには、これらの問題をできる限り明瞭に解明する必要があった。

本研究^{5,6)}では、主な分析手段として、第1章で述べたマイクロプローブAESを用い

た。我々の開発した斜め研磨法を用いるとマイクロプローブAESにより、横方向分解能として $0.1\ \mu\text{m}$ 、深さ方向の分解能として $10\ \text{\AA}$ の精度で、合金化層の元素分布を調べることができる。この方法を用いて、種々の温度で熱処理した電極構造を調べた。反応により形成された化合物は、X線解析によって同定した。本研究ではこれらの測定から得られた結果をもとに、上述の3つの問題点に関して議論を与える。さらに、本研究をもとにしてIII-V化合物半導体への合金化法によるオーミック電極形成技術に対する指針を導出する。

4-2-2 実験

(100)もしくは(111)面を持つGaAsウェハを化学機械研磨した後、硫酸・過酸化水素・水($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$, 60°C)溶液でエッチングした後、真空チャンバにセットした。 $1\times 10^{-7}\text{ Torr}$ まで排気(イオンポンプ使用)した後、共晶組成のAu-Ge(12重量%Ge)ソースから抵抗加熱法で $0.14\ \mu\text{m}$ の厚さのAu-Ge膜を被着し、続いて同一真空内で $0.12\ \mu\text{m}$ の厚さのNi膜を電子ビーム蒸着法で被着した。試料の熱処理は、開放型の熱処理炉で水素雰囲気中で 200°C から 550°C の間で行った。試料のアニールは急熱・急冷法で行った。すなわち、所定の温度までに3分間で昇温し、冷却は1分間で 100°C 以下までに冷却した。

電極内の元素の深さ方向分布は、通常行われているアルゴンイオンによるスパッタエッチング法ではなく、斜め研磨法を行ったマイクロプローブAES⁷⁾により測定した。斜め研磨によって表面に傷つかないように、熱処理後の試料表面は真空蒸着法によるクロム膜で覆った。試料は、ダイヤモンドペーストを用い、アクリル板の上で、角度 0.5° で斜め研磨した。研磨した試料は、有機溶剤でよく洗浄した後、マイクロプローブAES装置にセットした。用いた装置はEMAS-II(アネルバ社製)であり、SEM用の電子光学系を持った超高真空仕様(到達真空度 $<1\times 10^{-9}\text{ Torr}$)のものである。試料表面に照射した電子ビームとしては、加速 10 KV でビーム径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、試料吸収電流 $0.2\ \mu\text{A}$ である。ビーム径を $0.05\ \mu\text{m}$ にまで絞ってAES測定を行なうことも可能である。この時の試料吸収電流は $1\ \text{nA}$ に減少するため、AESのSN比が悪くなる。これを改善するために信号の加算を行っている。AES測定は、有機洗浄によっても残存する表面の汚れをArスパッタエッチングで除去してから($20\ \text{\AA}$ エッチング)行った。元素のdepth profileは、電子ビームを研磨面上の深さ方向に走査した時の走査線上に沿ったAES強度の測定によって得た。ビーム径 $0.5\ \mu\text{m}$ で走査した場合には、深さと平行な方向に対しては、分解能 $0.5\ \mu\text{m}$ になる。深さ方向は、 0.5° の斜め研磨によって約100倍に拡大されているので、分解能 $50\ \text{\AA}$ になる。ビーム径を $0.05\ \mu\text{m}$ にまで絞り込めば、深さ方向分解能は $5\ \text{\AA}$ ということになるが、実際には、1章で示したように、斜め研磨表面の荒れによって、うまく研磨しても $10\ \text{\AA}$ 程度の値となる。

4-2-3 合金化深さの測定

はじめに、Ni膜を被着したNi/Au-Ge/GaAs電極とNi膜を被着しないAu-Ge/GaAs電極の合金化の違いを示す。図4-2-1は、この2つの電極を500℃瞬間熱処理（急熱・急冷法で熱処理した時に、500℃での滞在時間が0min.の熱処理）したものの斜め研磨写真である。一見して、Niを被着した場合には、GaAsとの

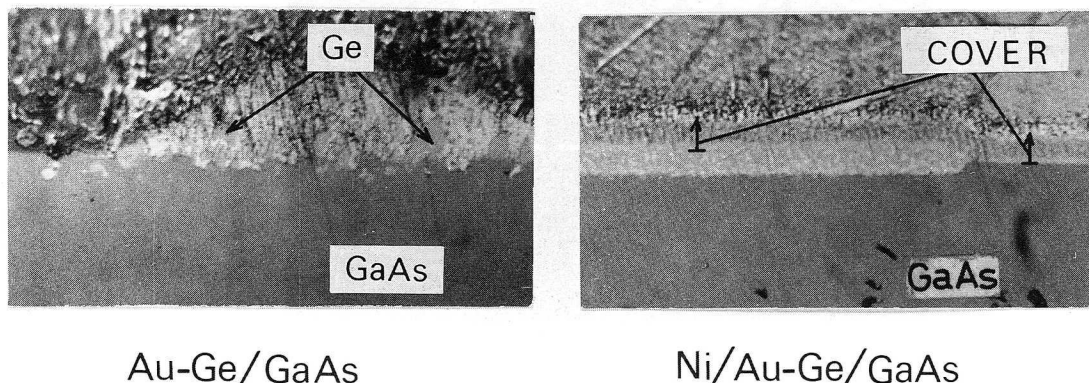


図4-2-1 Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAsの500℃熱処理による電極構造。Niを被覆しない場合には、Au-Geはボールアップし、しかも巨大なGe粒子が析出している。

界面が一様、平坦であるのに対し、被着しない場合には、極めて不規則であるのが見てとれるであろう。Au-Ge/GaAsでは、巨大なGe粒子の析出が認められる。これに対し、Ni/Au-Ge/GaAsでは、合金化層中に白点の存在が認められるにしても、その分布は一様である。図4-2-1から、Ni被着の効果は歴然としている。すなわち、Au-Ge/GaAsでは、熱処理時に電極が凝集し（この時、融体となっている）、凝集した部分でのみGaAsと反応し（ボールアップ現象）、しかも反応によって形成されたGaAsとの界面は、極めて不均一であり、かつ合金化層中には、巨大なGe粒子の析出が認められる。一方、Niを被着した場合には、GaAsとの合金化は一様であり、界面は平坦で合金化層中には、巨大なGe粒子の存在は認められない。この差は被着したNi膜がもたらしたものである。合金化反応に占めるNiの役割は次項以後の測定により明らかにされる。

図4-2-2は450℃で5分間アニールした試料の斜め研磨表面である。合金化深さは、反応によって分解されたGaAsの厚さに相当する。この値は0.19μmである。図4-2-3は、合金化深さの熱処理温度による変化であり、5分間熱処理と瞬間熱処理に対してしめした。GaAsの分解は250℃~300℃の間で開始され、5分間熱処理の場合は350℃で、瞬間熱処理の場合は450℃で飽和している。飽和値は0.19μmで、被着金属膜厚の0.7倍に相当していた。

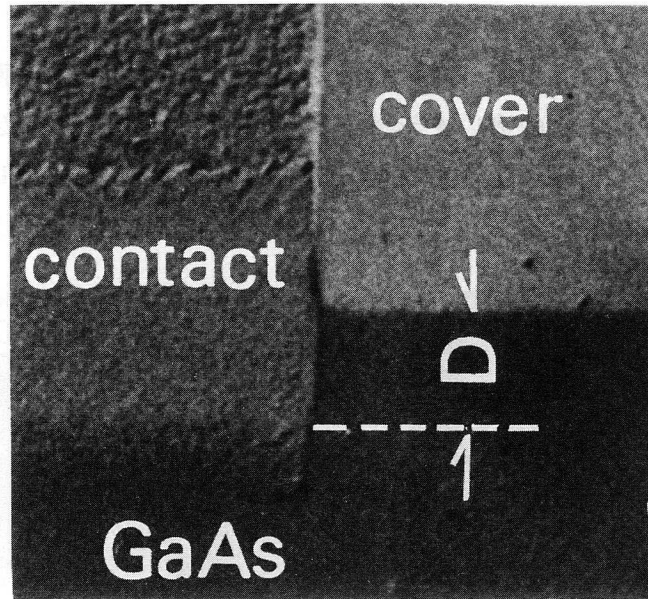


図4-2-2 450°C5分間アニールしたNi/Au-Ge/GaAs。斜め研磨角度は0.5度。合金化深さDは0.19 μ m。coverは研磨中に試料表面が傷つかないように被着したCr膜。

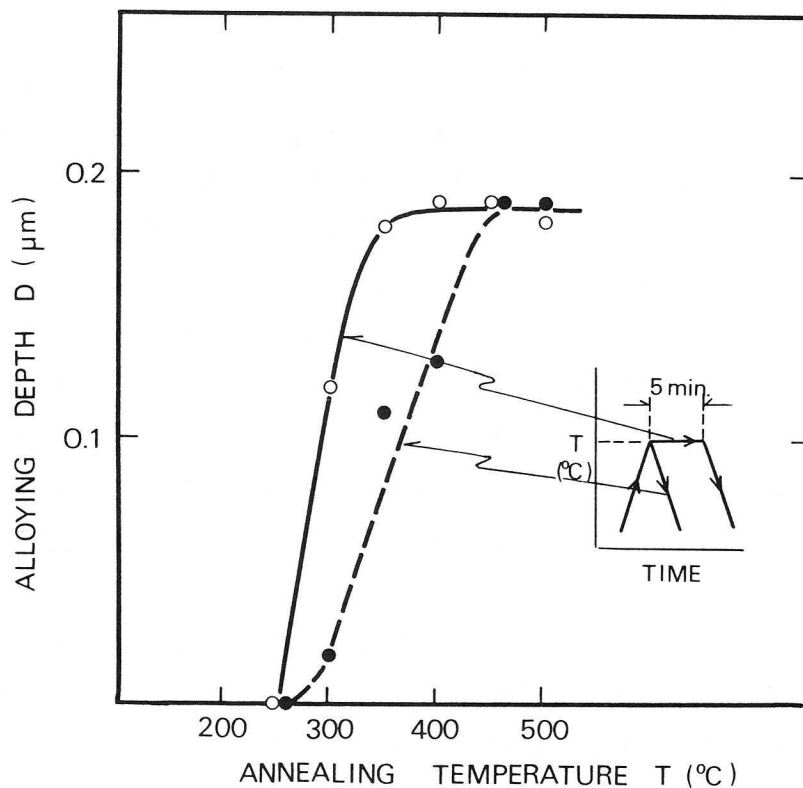


図4-2-3 合金化深さの熱処理による変化。実線は5分間熱処理、点線は瞬間熱処理。

4-2-4 マイクロプローブAES測定

図4-2-4は、Ni/Au-Ge/GaAsの熱処理前の試料のAES線分析結果である。ここでは走査領域のSEM像を重ね合わせてある。線分析は、中央部の白線に沿って行った。AES信号強度は、Ga、As、Ni、Au、Geに対し1070、1228、783、2024、1147eVの各ピークに対してプロットした。Ni/Au-Ge/GaAsの層構造が明瞭にあらわれている。図でGe信号(1147eV)のバックグラウンド強度がGaAsでCr部よりも小さくなっている。これは1147eVでAsのAESサブピーク(負方向)が重なっているためである。

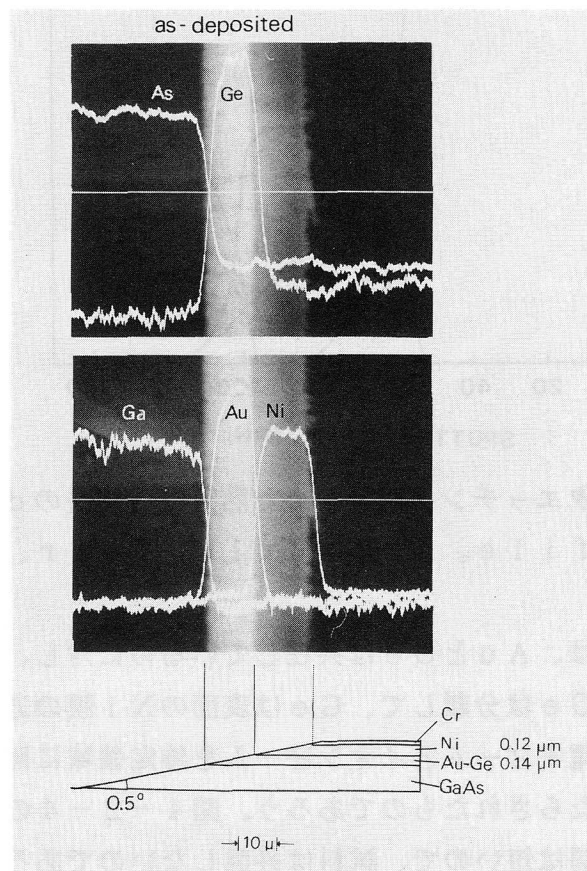


図4-2-4 熱処理前のNi/Au-Ge/GaAsの斜め研磨面のSEM像と走査線(中央白線)上に沿ったAs、Ge、Ga、Au、NiのAES信号強度。写真の左側はGaAs、右側はCrカバー。電子ビーム径、加速電圧、試料吸収電流はそれぞれ0.5μm、10KV、0.1μAである。

斜め研磨面上のマイクロプローブAES測定と通常のArスパッタ法を比較するために、3KV Arイオン加速の条件で、熱処理前の電極のdepth profileを測定した(図4-2-5)。Au、Ni、GaとAsのプロファイルは、図4-2-4と非常によく似ている。しかし、Geの分布は両者で異なっている。マイクロプローブAES線

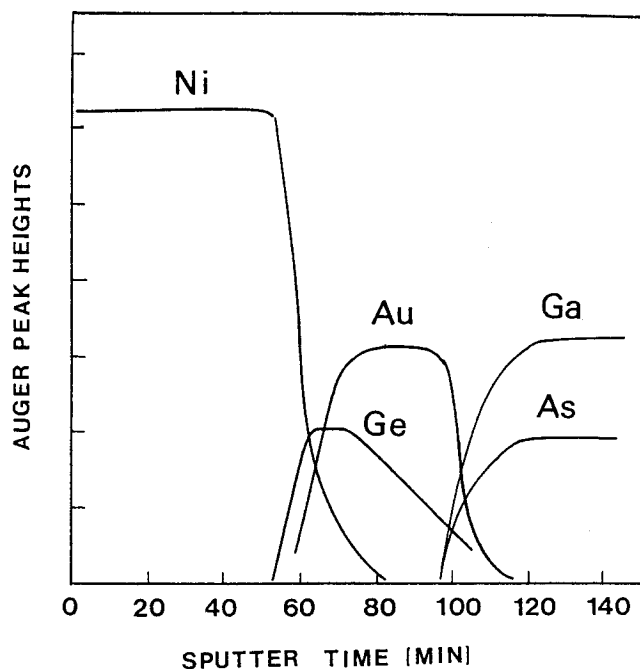


図4-2-5 スパッタエッチング法で求めた熱処理前試料のdepth profile。Ar圧は 3×10^{-5} Torr、加速は3KV。

分析(図4-2-4)では、AuとGeは共在しているのに対し、スパッタAES(図4-2-5)では、AuとGeは分離して、Geは表面のNi膜の方向に拡散している。このような拡散は、多分、電子ビームとイオンビームを特定領域に照射しつづけたために生じる試料昇温によってもたらされたものであろう。図4-2-4のような線分析では、各点での電子ビーム照射時間は短いので、試料は昇温しないのであろう。このため、Geは拡散せず、蒸着構造がそのまま分析できるものと思われる。さらに従来のスパッタ法では、Arイオンによるノックオン効果、選択スパッタリング、表面の荒れなどにより⁸⁾、元素分布が本来のものから変質するという厄介な問題がある。本研究で用いた斜め研磨法では上述のような問題は少なく、研磨が容易であれば定性的なプロファイルを得るのに優れた方法である。

250℃までの熱処理では、図4-2-4の構造に変化はなかった。しかし、300℃以上では、GaAsと被着金属が反応し、複雑な電極構造となり、しかもその構造は、熱処理温度によって大きく変化した。図4-2-6は300℃30秒間熱処理したもののプロファイルである。SEM像からも3層構造になっているのがよくわかる。Geは表面に

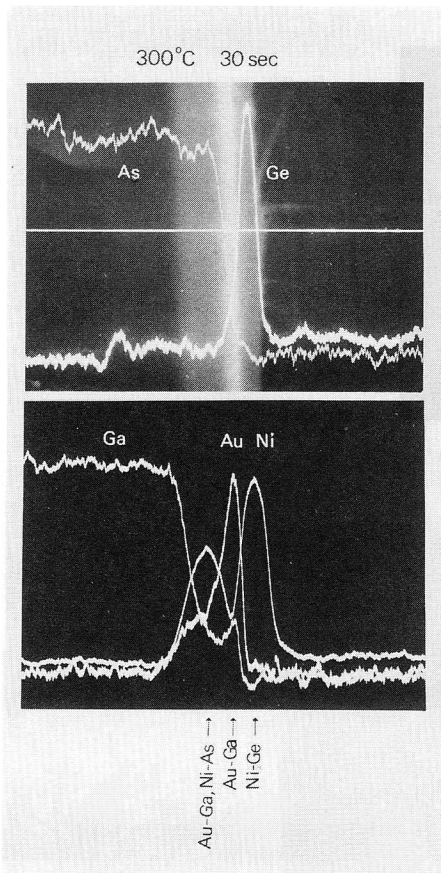


図4-2-6

300°C 30秒間アニールした試料の
depth profile。

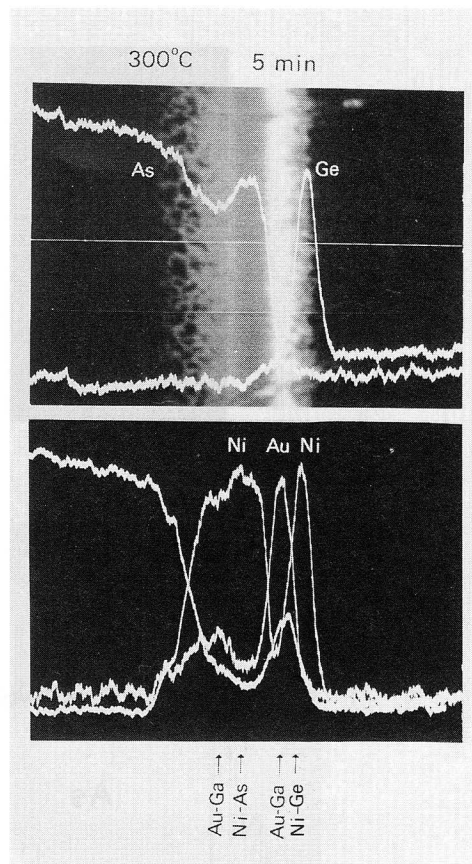


図4-2-7

300°C 5分間アニールした試料の
depth profile。

拡散し、Niの一部がGaAs界面へ拡散し、界面のGaAsは分解され、GaはSEM像で明るい部分（Auが存在）にたまり、Asは界面に拡散したNiと共存している。このようにして、Ni-Ge/Au-Ga/Au-Ga-Ni-As/GaAs構造が作られる。

300°C5分間のアニールでは、GaAsはさらに分解される（図4-2-7）。GaAs基板に隣接した層は2つの層に分離する。すなわち、GaAs基板に近い方にAu-Gaリッチ層が、そしてそれと接してNi-Asリッチ層が形成される。このようにして4層構造（Ni-Ge/Au-Ga/Ni-As/Au-Ga/GaAs）が形成される。図4-2-7のSEM像では、GaAs基板近傍のAu-Gaリッチ層と表面近傍のAu-Ga層のコントラストが違っている。前者は後者より2次電子放出が少なく暗いコントラストとなっている。この違いは、両者の元素構成が異なっているためである。また、このSEM像では、図4-2-6と違って、GaAsとの界面での合金化が極めて不規則に乱れている。さらに詳しく調べるために、ビーム径を0.05 μmに絞り込んで、SEM像をとり、オージェ分析を行った（図4-2-8）。合金化の先端が極めて不規則なのが

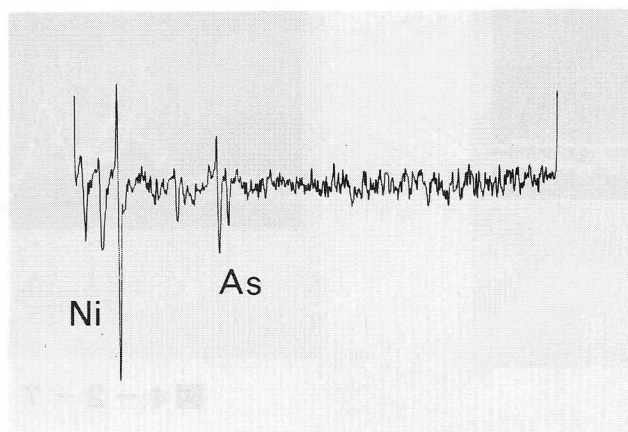
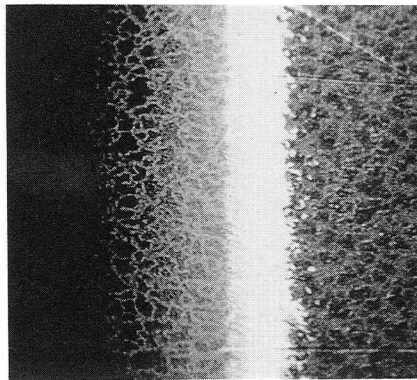


図4-2-8 300℃ 5分間アニールした試料の高分解能SEM像（電子ビーム径0.05 μ m）。GaAs（左側）に合金層が不規則に侵入している。下のAESスペクトルは、不規則に侵入した先端部で測定したもの。

よくわかる。この先端部分からのオージェスペクトルを図4-2-8の下に示した。オージェ信号は微弱であったため、NIC1070シグナルアベレージャーで信号を積算してSN比を改善した。このスペクトルからGaAs中に侵入している合金物質は、Ni-Asリッチな組成であるのがわかる。

400℃以上でオーミックとなる。400℃5分間熱処理した試料のプロファイルを図4-2-9に示す。300℃では最上層中に含まれていたGeが下層中に拡散した。この結果、300℃の表面近傍のNi-GeとAu-Gaの2層は混合されていく。しかし、400℃での熱処理でも、試料構造はまだ、層構造を保っている。この構造はAu-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/Ni-As-Ge/Au-Ga/GaAsである。厚いPt膜でAu-Geを覆ったPt/Au-Ge/GaAsを500℃で熱処理した時の構造Pt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAs²⁾とよく似ている。

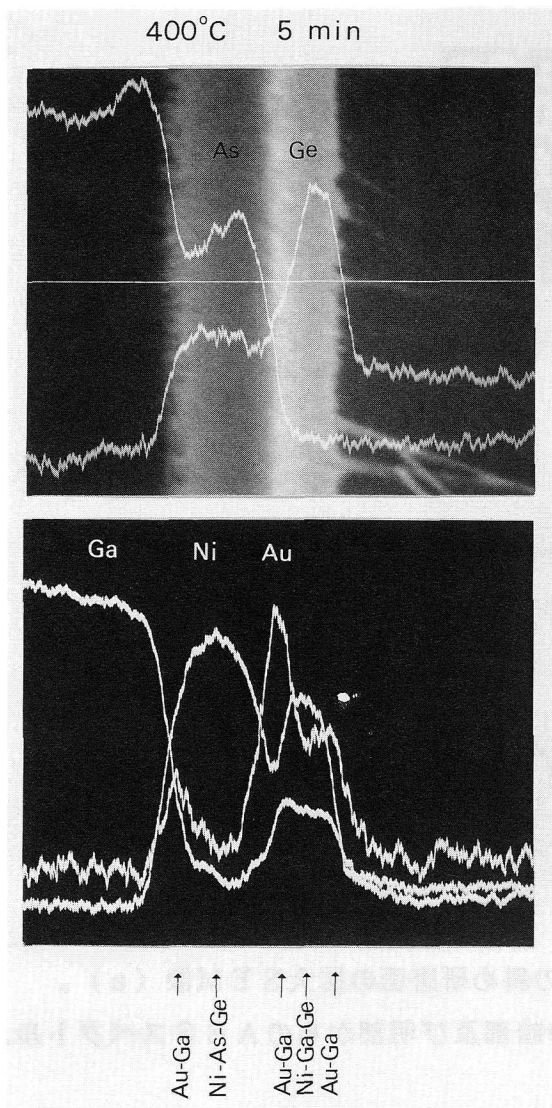


図4-2-9
400°C 5分間熱処理したものの
depth profile。

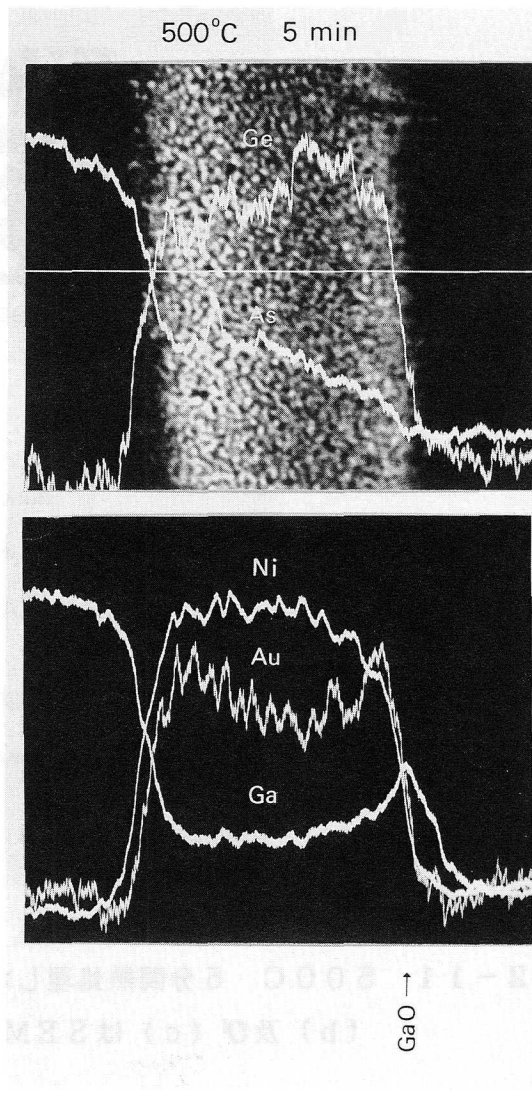


図4-2-10
500°C 5分間熱処理したものの
depth profile。

500°Cのアニールで、層状構造はグレイン構造へと変化した。グレインサイズは1 μ m程度であるため、図4-2-10では細かな構造がわかりにくい。そこで、より拡大したSEM像上でAES測定を行った(図4-2-11)。この図で(a)は、斜め研磨表面のSEM像である。2次電子放出の高い明るいグレインと2次電子放出の低い暗いグレインの入り混じった構造となっている。(b)は暗いコントラストのグレインからのAESスペクトルである。この中にはAuとGaは含まれず、Ni-As-Geの組成である。(c)は、明るいコントラストのグレインからのAESスペクトルで、(b)とは逆にAu-Gaリッチの組成である。AESは、さらに、電極表面が薄いGa酸化物で覆われて

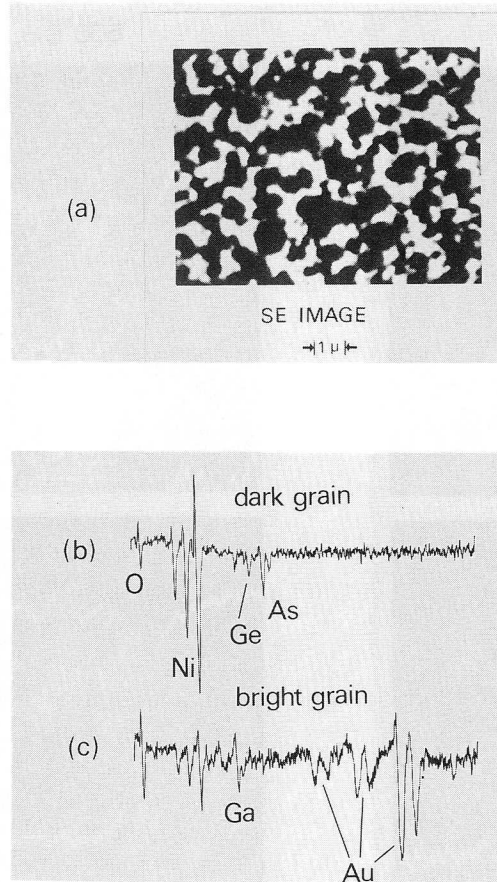


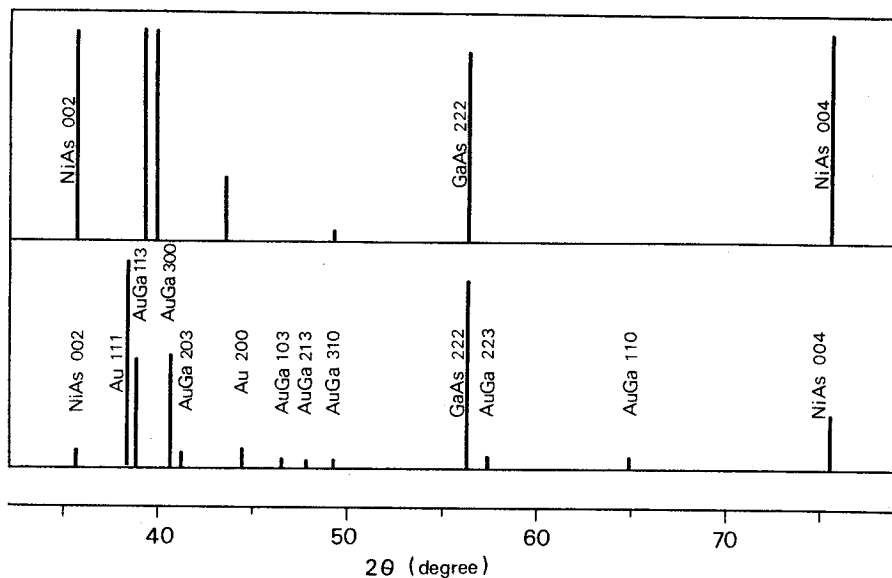
図4-2-11 500°C 5分間熱処理した試料の斜め研磨面の拡大SEM像(a)。(b)及び(c)はSEM像中の暗部及び明部からのAESスペクトル。

いるのを示していた。この酸化物は、熱処理中の水素雰囲気に含まれている残留酸素によって形成されたものである。熱処理炉の開管部の口径を絞って、大気の混入を抑えた場合には、このようなGa酸化物は形成されなかった。しかし、この時の合金化層の表面モロロジーは平坦ではなく、所々で、合金化物がもり上がった。グレイン構造には変化はなく、接触抵抗も変わらなかった。雰囲気中の若干の酸素が平坦なモロロジーを得るのには必要である。

4-2-5 X線回析

図4-2-12は、アニールによって生成された反応物を同定するために行ったX線回析の結果である。試料には、CuK α 線をNiフィルターを通して照射した。試料はGaAs(111)面上に形成したものである。

300°C5分間のアニールにより β -AuGa(21at%Ga)、 α -AuGa(13at%Ga)とNiAsが生成した。 β -AuGaと α -AuGaは(111)GaA



X-RAY DEFFRACTION LINES OF ANNEALED Ni/AuGe on (111) GaAs

図4-2-12 300°Cと500°Cでそれぞれ5分間熱処理した試料のX線回折
(300°C:下部、500°C:上部)。GaAsウェハは(111)面。

sウェハを用いた試料だけではなく、(100)と(211)GaAsウェハを用いた試料からもX線回折が認められた。これらの反応物は多結晶である。一方、NiAsはそのc軸をGaAs<111>に一致させており、きわめて強く配向していた。Au111と200の回折の存在は、Auの一部はまだ未反応であることを示している。この熱処理の表面層組成はNi-Geである(図4-2-7)。NiとGeの化合物形成を調べるために、反射電子線回折(RHEED:加速50KV)を行った。表面酸化層を除去するために、フッ酸で処理した後測定したが、弱いNiのリングパターンしか認められなかった。

500°C5分間のアニール(図4-2-12の上部)後では、NiAsは非常に強く配向していた。2θ=39°付近にある2つの強い回折ピークも、配向した反応物のものと思われるが、それが何であるかは同定できなかった。六方晶系のAuGaからの回折は消失し、AuとGa間の化合物に対応する回折は検出できなかった。この試料のAESはAu-Gaのグレインの存在を示している(図4-2-11(c))。このグレインからのX線回折が得られていないのは、Au-Gaグレインが(i)GaAs(111)面に平行な低指数面をもたずに単結晶化しているのか、あるいは(ii)連続的に組成の変化したAu-Ga合金を形成しているためであろう。(ii)の可能性は、Au-Ga二元系には、融点が500°C以下の包晶があるので⁹⁾有り得ることである。

図4-2-13はNiAs004回折強度の種々のアニール温度における熱処理時間依存性を示した。ここでNiAs004強度はGaAs基板の333回折強度に対して規格化している。310°Cでは最初の10分間でNiAs004強度が急激に増加している。

回折強度は、熱処理温度とともに増加するが、500℃以上では飽和する。図4-2-3の合金化深さの変化とあわせて考えると、図4-2-13の結果は次のように解釈される。

(i) 310℃アニールでははじめの10分間での回折強度の増加は、NiAsがGaAs分解と同時に生成していることを示唆している。NiAsの生成は310℃10分後には、ほぼ完了する。

(ii) 310℃以上でのNiAs 004強度の増加は、NiAsの配向の強まりを反映している。

(iii) 500℃以上での回折強度の飽和は、合金化層内での構造変化の完了を意味している。500℃以上で熱処理した電極構造は、したがって安定である。

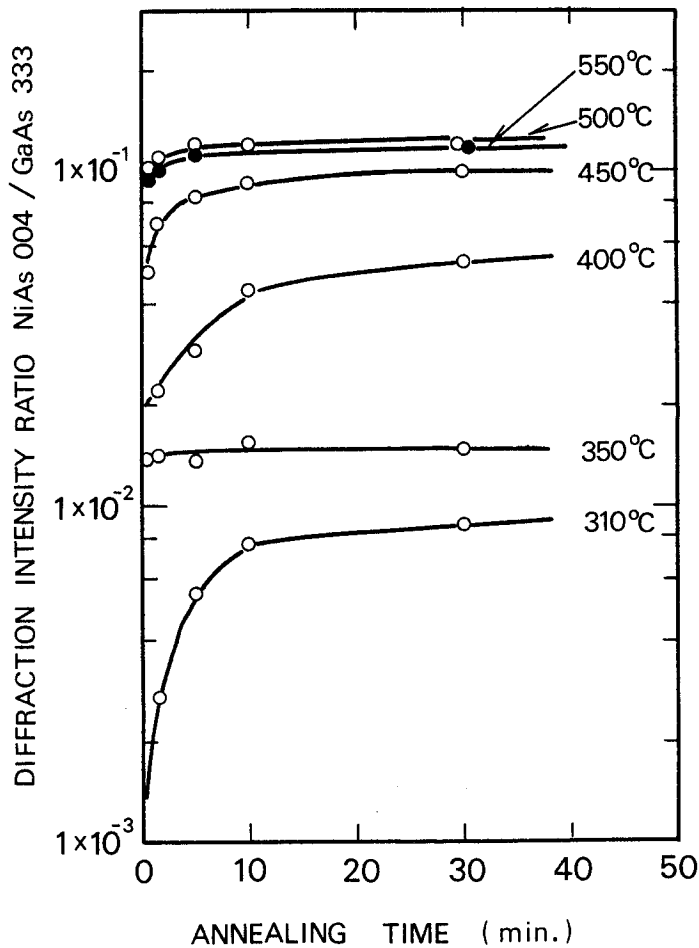


図4-2-13 NiAs 004回折強度の熱処理温度と時間依存性。NiAs 004回折強度はGaAs 333回折強度に対し規格化してある。

4-2-6 考察

本項では、前項までの結果に基づきNi/Au-Ge/GaAsの電極反応について考察し、さらにⅢ-V化合物半導体に対するオーミック電極形成技術について論じる。表4-2-1は、熱処理による電極構造の変化をまとめたものであり、図4-2-14は、それを模式的に示したものである。これらをもとに、まず、Ni/Au-Ge/GaAsの電極反応を考察しよう。

(A) 300℃での反応 (図4-2-14 (b))

Geは表面に拡散し、Niにとらえられる。大量のNiが内部に拡散し、GaAs界面に到達する。界面のGaAsは分解され、生じたAsはNiと結びついて六方晶系反応物であるNiAsを形成する。Gaは表面方向に拡散して、 β -AuGaと α -AuGaを形成する。Robinson³⁾も熱処理によるNiの速い拡散を観察しており、GaAs界面でのNiの拡散が、Au-Ge電極とGaAsのぬれをよくしていると指摘している。この現象について、とくにGaAsの分解に関連づけて、ここでは立ち入って議論しよう。

Au/GaAs反応の研究^{10,11)}は、GaAsは300℃より反応し、GaとAsが表面に拡散すると報告している。しかし、分解するGaAsの量は、僅かであり、本研究の分解量はAuとGaAsの反応では説明できない。2節3節で示したように、NiはGaAsと300℃で顕著に反応し、Ni₂GaAsという三元の化合物を形成する¹²⁾。Ni/Au-Ge/GaAsの反応に、NiとGaAsの反応が大きな役割をはたしているのは確かである。NiAsのc軸がGaAs<111>と一致しているという結果は、NiAsとGaAsが直接接触している、すなわちNiは直接GaAsと接触してGaAsと反応していることを示唆している。

しかし、GaAsの分解は、Niとの反応のみによっては行われてはいないであろう。図4-2-6 (300℃30秒)と図4-2-9 (400℃5分)の界面の主な組成は、Au-Gaである。したがって、分解の主要な部分はAuによるものであろう。この系でのAuとGaAsの反応は、NiとAsの反応によって促進されている。すなわちAu+GaAs→Au-Ga+Asの反応は、遊離したAsがさらにNi+As→NiAsの反応によってNiAsを形成するため、Niがない場合に較べ、著しく高められているのであろう。Niの速い拡散には、NiのGaAsに対する高い反応性だけでなく、遊離したAsとの高い反応性が駆動力として働いているのであろう。その結果として、300℃でのGaAsの分解量を主に規程しているのは、表面からの拡散によって、界面に供給されるNiの量となる。

Ni/GaAsのGaと異なって、Ni/Au-Ge/GaAsでのGaがNiと結合しないでAuと結合するのは、AuがAsと化合物をつくらないためである。NiがAsと化合物を生成し、AuがGaを形成すれば、反応によって全系のエンタルピーは大幅に減少するからである。300℃5分間の熱処理による界面の荒れは、上の反応に従ってG

| Sample annealing | Contact structure | Interface smoothness |
|------------------|--|----------------------|
| As-deposited | Two layers Ni/Au-Ge | Smooth |
| 300 °C, 30 sec | Three layers Ni-Ge/Au-Ga/Au-Ga-Ni-As | Smooth |
| 300 °C, 5 min | Four layers Ni-Ge/Au-Ga/Ni-As/Au-Ga | Irregular |
| 400 °C, 5 min | Five layers Au-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/ Ni-As-Ge/Au-Ga | Smooth |
| 500 °C, 5 min | Grain structure Ni-As-Ge and Au-Ga grains | Smooth |

表 4 - 2 - 1 熱処理による電極構造の変化。

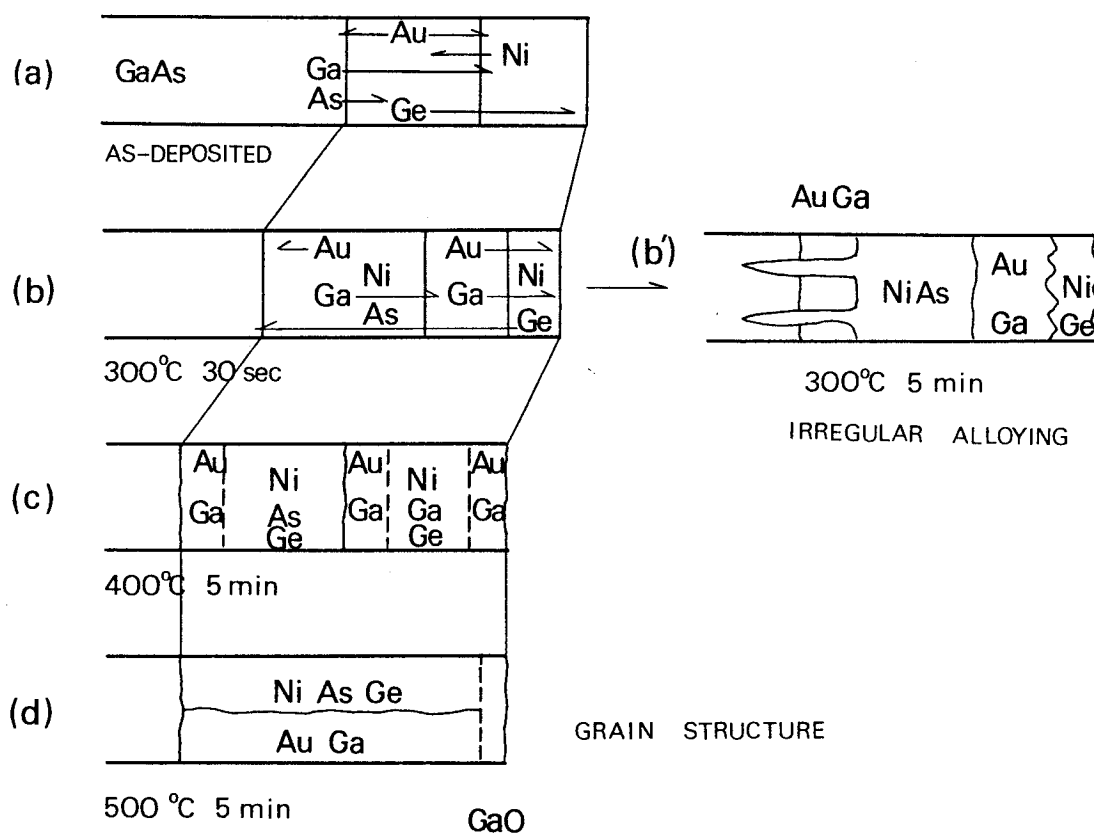


図 4 - 2 - 1 4 Ni / Au - Ge / GaAs 電極の合金化の様相。

a A s が分解すると考えるとよく説明がつく。Ni / Ga A s の場合には、Ni₂Ga A s が形成されるために、Ga A s と一様に反応し、平坦な界面を形成する。しかし、Ni / Au - Ge / Ga A s では、界面に Ni と Au の両者が共に存在するときに生じる反応が全体の反応を規定している。未反応の Ni が、Ga A s と接する Au - Ge の領域を拡散してはじめて、Ga A s の分解が進行する。又、逆に未反応の Au が、Ga A s と接する Ni - A s の領域を拡散してはじめて、Ga A s の分解が進行する。

300℃で Au - Ga と Ni - A s の相分離が生じているのは、Ni が Au - Ga 中に、Au が Ni - A s 中にとけ込みにくいからである。したがって、上記の拡散過程は、各領域中の特殊な経路（多結晶質であれば粒界）を通過して行われるであろう。図4-2-8の界面荒れは、このような未反応元素の輸送過程のために生じたのであろう。合金反応物の侵入先端が Ni - A s であるという事実は、Ni - A s 中の Au の拡散が支配的であるのではなく、Au - Ga 中の未反応 Ni の拡散が支配的であることを支持している。これは、先の結論「Ga A s の分解量を規定しているのは、表面からの拡散によって界面に供給される Ni の量である」と矛盾しない。

オーミック形成時のアニールでは、300℃で5分間も保持しない。この温度に滞在する時間は非常に短い。したがって、実際のアニールで試料温度が300℃の時の構造は、図4-2-6（300℃30秒）に近いものとなろう。この図では、Ga A s の分解は始まったばかりで、分解量も少なく、界面荒れはない。オーミック形成にとって重要なのは、Ga A s との反応が、一様均一に開始されることである。Ni を被覆した場合には、Ni の Ga A s に対する高い反応性のために、300℃という低温で固相において、電極反応が開始する。このため、図4-2-6に見られるような、一様均一な界面での Ga A s 分解が進行する。いっぽう、Ni を被覆しない場合（Au - Ge / Ga A s）では、固相では Au / Ga A s^{10,11)}と同様に、Ga A s は僅かしか反応しない。Au / Ga A s の弱い反応性のため、この反応は、Ga A s 表面に存在する自然酸化膜によって妨げられるだろう。したがって、固相での Au / Ga A s 反応は、自然酸化膜の薄い部分等で行われ、不均一に進行するであろう。温度が Au - Ge の共晶温度（356℃）以上に達すると、Au - Ge 融体は、Ga A s 分解が進んでいる部分に凝集し（ポールアップ現象）、この部分で局部的に Ga A s との反応が進行する。この反応は、凝集したメルトに Ga が飽和するまで続くであろう。この結果、合金化の先端は、図4-2-1に見られたように著しく不規則な形状となる。

Wittmer⁴⁾らは、SiO₂上に電極金属を被着し（Ni / Au / Ge / SiO₂）、その反応を調べている。300℃1時間のアニールでは、界面の Ge のほとんどすべてが、Ni 層中に拡散し、Ni - Ge / Au / SiO₂という構造となった。450℃5分の熱処理をした試料では、Ni₂Ge と NiGe が見出された。我々はこれに対応した回析を見出していないが、本研究での Ge の速い拡散は、Wittmer⁴⁾らが見出した現象と同一の

ものであろう。このようなGe-Niの反応は、Geの再結晶化(図4-2-1)を妨げ、一様な合金化を助けている。

(B) 400℃での反応

電極の表層にトラップされていたGeは、再び内部に拡散する。一部はNiAsに捕らえられ、他は界面に到達する。このような速いGeの拡散は、Au-Gaの共晶点(341℃)およびAu-Geの共晶点(356℃)以上で電極の一部が融体化するためと説明できる。この温度以上で、GeドーパされたGaAs層が電極直下に形成され、オーミックとなるのであろう。このGeドーパ層の形成には、よくAu-Ga-Geの融体からのGaAsの液相成長によって説明されるが¹⁾、この機構は正しくない。以下にその理由について延べ、Geドーパ層形成機構について考察する。

単純なショットキ障壁の考察から、Geドーパ層の厚さは100Å程度は必要と見積もられる(障壁高さ0.8eV、 $n=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を仮定)。Au-Ga-Ge融体からの再成長するGaAsの量は、この融体中に溶け込んだAsの量によって規程される(電極中にはAs化合物としてNiAsが形成されているが、このNiAsが分解してAsの供給源となるとは思えない。X線回析(図4-2-13)からNiAs004強度は熱処理温度、時間により増えはすれ、減りはしないからである。)融体中に溶け込んだAsの量は、近似的にはAu、Ga、Ge中のAsの溶解度によって決定される。これらの値は400℃以下では 10^{-4} 以下であり、再成長GaAs層は存在しても1Å程度の厚さしかならないはずである。

Geドーパ層形成のもう1つの機構は、GeのGaAs中への拡散である。報告されている400℃でのGeのGaAsへの拡散係数は非常に小さく、アニール時間(<1分間)中に100Åも拡散するとは思えない。Geの拡散係数が小さいのは、400℃でのGaAsの熱平衡での空孔濃度が低いからであるが、もしGaAs表面に大量の空孔が形成されていれば、事情は異なるはずである。このような空孔の発生は、GaAsと電極物質の反応の結果、生じている可能性がある。Tu¹³⁾は、低温でのシリサイド形成反応を説明するのに、格子間位置に拡散した金属原子が、Si共有結合の価電子を奪うことにより、Si-Siボンドを弱めるという機構を提唱している。このようなことがありうるとすれば、空孔の発生も相当容易になるはずである。また、電極反応過程では、反応熱が放出されるので熱平衡状態以上の高濃度の空孔Ga生成していても不思議はない。Ga空孔とAs空孔の比率は、隣接する電極層の状態に大きく依存すると考えられる。例えば、隣接層でGaが未飽和で、Asが過剰飽和だとすれば、Ga空孔がAs空孔より多くなる。SiO₂/GaAsを高温で熱処理した場合には、これに相当する¹⁴⁾。Au-Ge系のオーミック電極で注目すべきなのは、反応において常にAu-Gaリッチ層が境界にあることである。このような現象はNi/Au-Geだけでなく、Au-Ge、Pt/Au-Ge²⁾でも認

められている。これらの事実はオーミック熱処理中の反応が主にGaAsとAu-Gaの境界で行われていることを示している。もちろん、この反応は、先に述べたようにNiの存在によって助けられたものではあるが、Au-Ga層がGaで未飽和でないかぎり、GaAsとの反応は進行しないはずである。GaAsに隣接するAu-Ga層が、このようにGa不足であって、しかもAs過剰であれば、Ga空孔濃度の方がAs空孔濃度より多くなり、Geは拡散してGaサイトを占め、n型の縮退層が形成されるはずである。

(C) 500℃での反応

500℃で熱処理したものは、Ni-As-GeとAu-Geからなるグレイン構造を示す。この結果は、OhtaとOgawaのEPMAの報告²⁾と一致する。しかしRobinson³⁾は、電子ビーム径が50μmφと太かったため、このような構造を見出すに至っていなかった。一般に、このようなモホロジーは2つの成分(現在の場合、Ni-As-GeとAu-Ga)の反応性が低く、しかも、アニール中に片方(Au-Ga)は融体化し、片方(Ni-As-Ge)は固体を保つ場合に生じる¹⁵⁾。Ni-As-Geが500℃でも融けないのは、X線回折結果(図4-2-13)から明かである。もし融ければ、Asは容易に雰囲気中に散逸し、NiAsO₄強度は、熱処理とともに減少しなければならないからである。このようなNiAsの安定性がこの温度での不規則な合金化の進行を阻止し、良好なオーミック特性を保証している。

さらに重要なのは、このグレイン構造をもつ電極が、保管試験において高信頼性を示すことである。これは、電極反応が500℃で完了しているからである。グレイン状の構造自体にも、NiAsの強い配向による応力を緩和する働きがあるものと思われ、高信頼性に貢献しているのかもしれない。

(D) 急熱・急冷の必要性

低接触比抵抗と高信頼性を得るには、急熱・急冷による熱処理が必要とされている。実際、300℃ 5分間(図4-2-8)のアニールでは、NiAsが不規則にGaAs中に侵入しており、もしゆっくりと昇温すれば同様な不規則な合金化が生じ、オーミック特性にも悪影響を及ぼすのに違いない。一方、急熱法により昇温した場合には、500℃でもこのような不規則な合金層の侵入は認められない。

これに対し、急熱後ゆっくり冷やした場合には(500℃からの冷却速度3℃/min)、電極構造は急冷のものと同じで変わりがなかった。この場合は、他の要因(例えば、Geの再分布や電極とGaAs界面での応力集中による転位の発生¹⁶⁾)が、オーミック特性不良の原因になっているのだろう。

(E) 合金化法によるオーミック電極形成機構

本研究の結果から、Ⅲ-V化合物半導体の合金化法によるオーミック電極形成機構は以下のように理解される。

電極金属はベース金属とドーピング不純物元素を含み、かつ、これらは比較的低温で共晶を形成する。ドーピングの機構は、電極金属と半導体との反応によって支配されている。ベース金属としてAuを選ぶと、AuとⅢ族元素間の合金形成(Au-Ge/GaAsの場合はAu-Ga合金)に伴って界面近傍の基板側に大量のⅢ族空孔が発生する。ドーパントは、拡散してこのⅢ族空孔を占める。

電極金属が半導体と固相下でありあまり反応しない場合には、電極金属の共晶点以上で不規則に半導体と反応する。これを防ぐには第3の金属を添加する。この元素は次のような性質を持っている必要がある。(1) 基板半導体と固相で大きな反応性を持つ。(2) V族元素と高融点の化合物を形成する。(3) 半導体中にドーブしても不活性である。(4) この元素とV族元素およびⅢ族元素間の化合物はベース金属合金と反応しない。

急熱・急冷による熱処理は、不規則な合金化を避け、また、合金層と半導体の界面のストレスによる転位発生を抑えるために必要である。

4-2-7 本節のまとめ

マイクロプローブAESとX線回折によりNi/Au-Ge/GaAsオーミック電極の熱処理による構造変化を調べ、以下のような結論を得た。

(1) 300℃では、Geは電極表面に向かって急速に拡散し、Niの一部に捕らえられる。残りのNiは内部に拡散する。電極と基板の界面では、GaAsは部分的にはNiとの固相反応によって、残りの大部分はAuとの固相反応によって分解される。後者の反応では、NiがAsと結びつきNiAsを形成することによってAuとの反応性を高めている。

(2) この電極の一様・均一な反応は、NiがGaAsと固相で高い反応性を持つために生じている。

(3) 六方晶系の反応物である β -AuGa、 α -AuGa、NiAsが300℃アニールで生成される。NiAsはc軸をGaAsの $\langle 111 \rangle$ にあわせて強く配向する。

(4) 400℃では、表面にトラップされていたNiが内部に拡散する。Geの一部はNiAsに捕らえられ、他は界面に到達する。Geはこの温度でGaAs中にドーブされると考えられる。

(5) 500℃でアニールしたものの構造は、Ni-As-GeとAu-Gaのグレインが入り交じったグレイン構造である。

(6) 500℃で熱処理した電極の高い信頼性は、このグレイン構造の熱的な安定性による。

(7) 急熱する熱処理法は、NiがGaAs中に不規則に侵入するのを防ぐために必要で

ある。

(8) 本研究の結果から、III-V化合物に対するオーミック電極形成技術の指針を導き出した。

本研究により、Ni/Au-Ge/GaAsオーミック電極の反応は詳細に解明された。Au-Ge系電極の研究は、現在でも精力的に続けられている。以下では、本研究の後の経過について簡単にまとめてみる。

Braslau¹⁷⁾は、接触比抵抗について考察している。彼は、Geを多く含むNi-As-Geグレイン下に n^+ GaAsが形成され、その結果、電流はこのグレイン部に局所的に分布して流れると考え、接触比抵抗のGaAs電子濃度依存性を説明した。Kaunら¹⁸⁾は、TEMとEDAXを用いてNi-As-GeがNiAsとほとんど同一の格子常数を持つ六方晶系の反応物 Ni_2GeAs であると報告している。Murakamiら¹⁹⁾はAES、XPS、X線回折を用い、Raiら²⁰⁾はTEMを用い、BruceとPiercy²¹⁾はSTEM (Scanning TEM)を用い、GaAsとの界面に占める Ni_2GeAs の面積が大きいほど、接触比抵抗が小さくなると報告している。また、これらの報告では、 Ni_2GeAs の界面面積を大きくする電極形成方法について述べている。

BothaとReeling²²⁾は、Ni/Au-Ge/GaAsとAu-Ge/Ni/GaAsの接触比抵抗を調べ、前者ではGeがNi-Ge (GaAsとの界面にはAu-Ga層があり、Ni-Ge層はその上にある) にトラップされるため、GaAsにドーピングされ難く接触比抵抗が高くなるのに対し、後者では界面にNi-Geがあるので容易にGeがGaAs中にドーピングされ低抵抗となると述べている。

これらの結果^{18~22)}は、Braslauのモデルを支持している。それでは、Au-Gaを含まないNi-Ge-As電極で接触比抵抗の小さな理想的なオーミック電極が得られるであろうか。これに対して、我々はNi-Ge/GaAs電極の特性を詳しく調べたが(本章4節)、本節で得られたものより低い接触比抵抗は得られなかった。Ni-Ge-AsからGeがGaAs中にドーピングされるのだとしても、Auの存在、すなわちAu-Gaの形成がドーピング効率に大きな影響を与えていると考えた本節の仮説は妥当なものといえる。

合金化に伴う転位の導入については、Lilientalら²³⁾が調べ、転位発生により接触比抵抗が小さくなると述べている。2章4節で指摘したように²⁴⁾、接触比抵抗は被着前のGaAsの表面状態に敏感である。Callegariら²⁵⁾は、GaAs表面をスパッタリングで清浄化して低接触比抵抗を得ている。この他、電極パターンの(100)面上での方向と接触比抵抗との関係²⁶⁾、アニール昇温方法の検討^{27,28)}、イオンビームミキシングの効果²⁹⁾、 SiO_2 カバーによるAs散逸防止の効果^{30,31)}の報告がある。また、WaldropとGrant³²⁾は、オーミック電極の界面構造に対応した薄い電極層を形

成して、XPSにより界面フェルミ準位のピニング位置を調べ、オーミック形成機構について考察している。

4章2節の文献

- 1) V.R. Rideout, Solid-State Electron. 18, 541(1975).
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p. 278.
- 3) G.Y. Robinson, Solid-State Electron. 18, 331(1975).
- 4) M. Wittmer, R. Pretorius, J.W. Mayer and M-A. Nicolet, Solid-State Electron. 20, 433(1980).
- 5) M. Ogawa, J. Appl. Phys. 51, 406(1980).
- 6) M. Ogawa, 1978 Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces, July 1978, Tokyo.
- 7) T. Torikai and M. Ogawa, J. Vac. Soc. of Japan 21, 557(1980).
- 8) P.S. Ho and J.E. Lewis, Surf. Sci. 55, 335(1976).
- 9) C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, J. Less-Common Metal 10, 42(1966).
- 10) G.Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. 13, 884(1976).
- 11) A. Hiraki, K. Shuto, S. Lim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. 31, 611(1977).
- 12) M. Ogawa, Thin Solid Films 70, 181(1979).
- 13) K.N. Tu, Appl. Phys. Lett. 27, 221(1975).
- 14) K.V. Vaidynathan et al., J. Electrochem. Soc. 124, 1781(1977).
- 15) B. Chalmers, "Principles of Solidification," Wiley, New York, 1964.
- 16) T.J. Magee and J. Peng, Phys. Status Solidi A 32, 695(1975).
- 17) N. Braslau, J. Vac. Sci. Technol. 19, 803(1981).
- 18) T.S. Kaun, P.E. Batson, T.N. Jackson, H. Rupprecht and E.L. Wilkie, J. Appl. Phys. 54, 6952(1983).
- 19) M. Murakami, K.D. Childs, J.M. Baker and A. Callegari, J. Vac. Sci. Technol. B 4, 903(1986).
- 20) A.K. Rai, A. Ezis, A.W. McCormick, A.K. Petford-Long, D.W. Langer, J. Appl. Phys. 61, 4682(1987).
- 21) R.A. Bruce and G.R. Piercy, Solid-State Electron. 30, 729(1987).
- 22) A.P. Botha and E. Relling, "Thin Films-Interfaces and Phenomena," edited by R.J. Nemanich, P.S. Ho and S.S. Lau, MRS Symposia Proc. 54, 421(1986).
- 23) Z. Liliental and R.W. Carpenter, Ultramicrosc. 14, 135(1984).

- 24) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Technique MTT-24, 300(1976).
- 25) A. Callegari, E.T-S. Pan and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 46, 1141(1985).
- 26) M. Kamada, T.Suzuki, F. Nakamura, Y. Mori and M. Arai, Appl. Phys. Lett. 49, 1263(1986).
- 27) A.K. Kulkarni and J.T. Lukowski, J. Appl. Phys. 59, 2901(1986).
- 28) F. Lonnum and J.S. Johannessen, Electron. Lett. 22, 633(1986).
- 29) R.S. Bhattacharya, A.K. Rai, A. Ezis, M.H. Rashid and P.P. Pronko, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2316(1985).
- 30) A.A. Lakhani, J. Appl. Phys. 59, 2082(1986).
- 31) A.J. Barcz, IEEE Electron Device Lett. EDL-8, 200(1987).
- 32) J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Lett. 50, 250(1987).

4章3節 Au-Geオーミック電極の信頼性^{2,3)}

4-3-1 序

GaAs MESFETのオーミック電極に要求される性質には、低接触抵抗、均一かつ浅い合金層の形成、微細加工性、そして高信頼性がある。この中でGaAs MESFETを実用化に導くには、特にオーミック電極の高信頼化を達成する必要があった。デバイスの信頼性が、オーミック電極の信頼性によって規定されていたからである。

電極の高信頼化を計るには、まず、劣化した電極の構造を分析する必要がある。しかし、実際のデバイスの寸法は微細なのでその構造解析は必ずしも容易ではない。そこで、本研究では、現実のFETと同一の加速試験を経た大面積のオーミック電極を用い、その構造を調べることによって、現実のFET電極劣化の機構を調べようとした。電極の劣化が、通電条件によらず単に高温保管によって加速されるため、このような解析法によっても現実の劣化機構を調べることができたのである。電極の微視的構造は、斜め研磨面上を電子線走査した時に各元素から発生する特性X線強度分布から求めた。(当時は、マイクロプローブAESは、まだ世にでていなかった。)上述の分析法(EPMA)でも加速電圧を低く選ぶことにより、表面の元素分布を定性的に捉えることができる。

GaAs MESFETのオーミック電極は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄い動作層上に直接設置され、電極部の直列抵抗はチャンネル部の抵抗と同程度になる。このため、接触抵抗が少しでも増大するか、増加しないまでもアロイの深さが深くなるだけでコンタクト部の抵抗が増加し、MESFETの相互コンダクタンス g_m の低下を引き起こす。厚い $n^+\text{GaAs}$ 層上に電極を形成する他のデバイス(インパットダイオード、ガンダイオード、レーザダイオード等)に比べ、電極構造の変化は敏感にデバイス劣化に結び付く。

GaAs MESFETのオーミック電極としては、Au-Geを直接GaAsに被着し合金化させるという簡単な構造は用いられない。この電極では、前節で述べたようにボールアップが激しく、微細なデバイス形成が困難だからである。これを改善するために前節で述べたNi/Au-Ge構造およびPt/Au-Ge構造が採用されている。Pt/Au-Ge¹⁾は、我々が開発した構造であり、Ni/Au-Geに比べGaAsとの合金化層がより均一で一様という特徴がある。実用上は、合金化処理した電極上にワイヤボンディングを容易にするために、Auの厚膜を設けることが多い。したがって、オーミック電極の信頼性の研究もAuが被着された構造に対して行われる必要がある。

本研究は、GaAs MESFETに用いられる電極、すなわちPt/Au-Ge/GaAsとNi/Au-Ge/GaAsにAuメッキ層を設けた電極の 330°C 高温保管時の劣化を含む変化を電気的および金属組織学的に調べたものである^{2,3)}。本研究により、Au-Ge膜厚に対するPtおよびNi膜厚の適正値の存在が判明した。また、この値より大きくなると高温保管中にGaAsとの合金化が進行し、電極特性が劣化することが判

明した。本研究では、さらに、劣化機構に関する考察を与える。

4-3-2 実験

用いたGaAs基板は、ボート成長法によるn型GaAs（電子濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、(100)面）である。化学エッチングにより清浄化した表面に共晶組成のAu-Ge（Ge 12重量%）を抵抗加熱法で、さらに連続的にNiあるいはPtを電子ビーム法で被着した。被着中にはGaAs基板は加熱していない。作製した試料は、Au-Ge（3000Å）/GaAs、Pt（400Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Pt（1500Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Ni（400Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAs、Ni（1300Å）/Au-Ge（2000Å）/GaAsの5種類である。電極形状は直径 $500 \mu\text{m}$ の円形で、リフトオフ法により形成した。裏面のオーミック電極には、Pt（400Å）/Au-Ge（1500Å）を蒸着した。オーミック化のための熱処理は、水素雰囲気中で 500°C 30秒間。保管試験に用いた試料は、さらに電極上に $2 \mu\text{m}$ の厚さのAuを電気メッキにより付着させた。保管試験は、 300°C で窒素雰囲気中で行った。

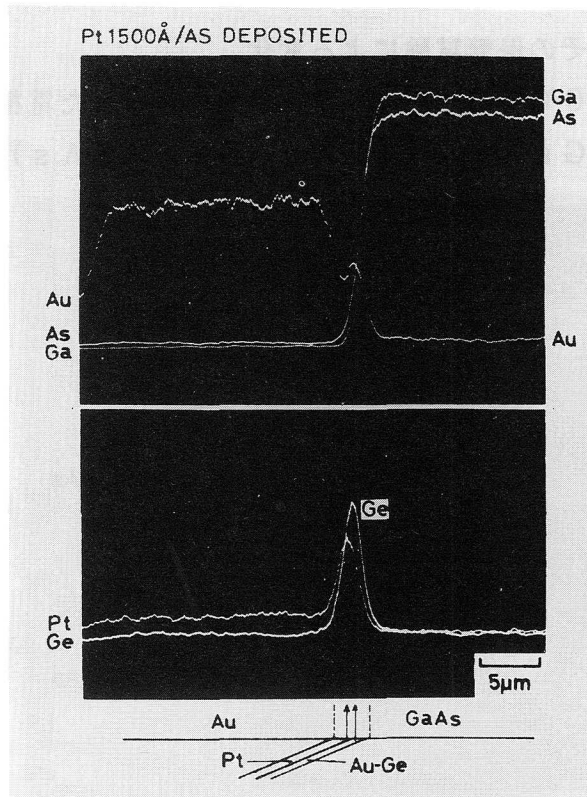


図4-3-1 熱処理を行っていないAu（ $2 \mu\text{m}$ ）/Pt（1500Å）/Au-Ge（1500Å）/GaAsのX線強度分布。

合金層の構造を調べるために、試料表面をクロム膜で保護した後、角度6°で斜め研磨し合金層を露出させ、EPMAで分析した。電子ビームの潜り込みを浅くするために、加速電圧は15kVに選び、検出X線はすべての元素に対しL α 線で検出した。

角度研磨によって深さ方向は約10倍に研磨面上に拡大される。放出されたX線の試料内での減衰は少ないので、深さ方向の分解能は入射電子線の侵入深さによって規定される。我々の実験での分解能を調べるために、熱処理をしていない試料にAuメッキを行い、EPMA分析を行った。図4-3-1はAu(2 μ m)/Pt(1500A)/Au-Ge(1500A)/GaAsの試料の斜め研磨面上を電子ビームで走査した時の各元素のX線強度分布である。被着した層状構造は正確に反映されている。従って深さ方向の分解能は0.1 μ mと見積られる。オーミック電極の接触比抵抗は、電極径を変えた一連のオーミック電極と裏面間の抵抗から求めた⁴⁾。330°Cでの保管試験中の抵抗の変化は、500 μ m離れた直径100 μ mと200 μ mの2つの電極間の抵抗測定から求めた。この抵抗変化は、接触比抵抗変化を定性的に反映している。各電極への接触は、ワイヤボンディング工程でのストレスによるオーミック特性の劣化を避けるため、金の探針を用い、抵抗測定は各電極上に2本ずつ探針を立てる4端子法で行った。

4-3-3 電極構造とその保管試験による変化

図4-3-2は、500°Cでのオーミック化熱処理を行った電極(Au-Ge/GaAs、Pt/Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAs)の角度研磨面の顕微鏡

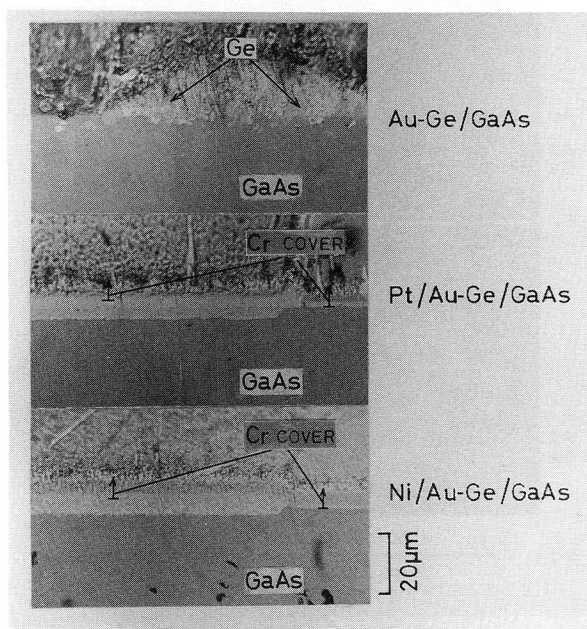


図4-3-2 Au-Ge(3000A)/GaAs、Pt(1500A)/Au-Ge(1500A)/GaAs、Ni(1300A)/Au-Ge(2000A)/GaAsの角度研磨面。”cover”はCr膜。

写真である。PtあるいはNi膜を被着したものは、GaAsと一様に合金化しているのに対し、Au-Ge/GaAsでは、合金化物質の著しいボールドアップと不均一な合金化先端部構造が認められる。またPt膜被着の場合には、合金化層が分離しているのに対し、Ni膜被着の合金化層は、グレイン構造（前節）を呈している。

図4-3-3にAu-Ge (3000Å) / GaAsを500℃ 30秒間熱処理したもののEPMAを示す。図では、斜め研磨面の後方散乱電子像（BE像）上の測定線（水平線）とこの線上からのX線強度分布を示してある。一般にBE像は試料表面の凹凸に敏感であり、また原子番号の大きい原子に対して敏感である。用いた試料表面は、十分に滑らかに研磨されているので、BE像の明暗は分布元素の原子番号の大小を反映している。X線強度分布から、明部はAu-Ga、暗部はGe粒子と同定される。合金層にはAsは認められていない。Asは合金化の際に雰囲気中に蒸発したものであると思われる。なお、一部にAsピークがあるが、ここではGaも共存しており、不規則な合金化により、この部分では合金化が進行していないことを反映している。大畑は、Au-Ga部の組成としてGaは20～25重量%、Geは5重量%と推定した⁵⁾。GeがAu-Ga中にこのように僅かしかとけ込まないため、Ge粒子が析出したのである。GaAsとの反応によって一様に合金化させるにはGeの析出を防ぐことも重要である。Pt膜およびNi膜は、Geとの化合物形成によってその析出を防ぐ効果を持っている。このことは、以下のEPMAの結果によって示される。

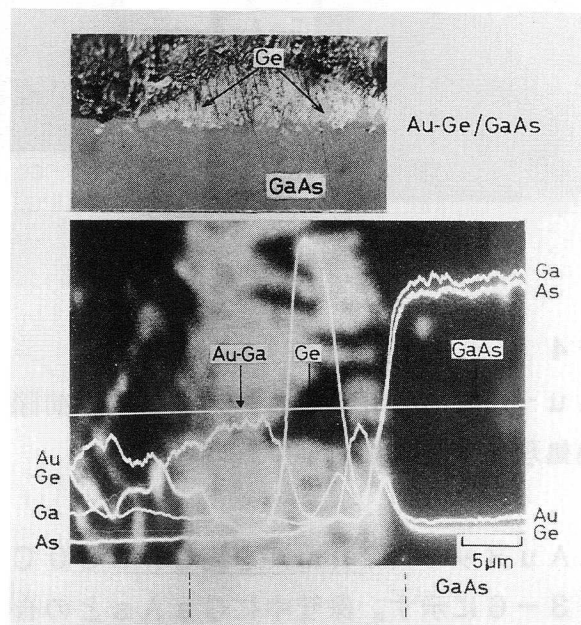


図4-3-3 Au-Ge (3000Å) / GaAsのBE像とX線強度分布。BE像の明るい部分はAu-Ga、それに囲まれた暗い部分はGe粒子。水平線は電子線の走査位置。

Pt/Au-Ge/GaAs電極の構造とAuメッキを施したものの保管試験中での構造変化について次ぎに調べた。図4-3-4は、Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å)/GaAsの500°Cで合金化したもののBE像である。図4-3-2ですでに認められているように、この系では合金層が層状構造をなしているのがわかる。この層状構造は、図4-3-5のX線強度分布からPt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造であることが判明した。図ではそれほど明瞭ではないが、PtおよびAu-Geの膜厚が厚い試料では、層構造がよりはっきりと認められた。

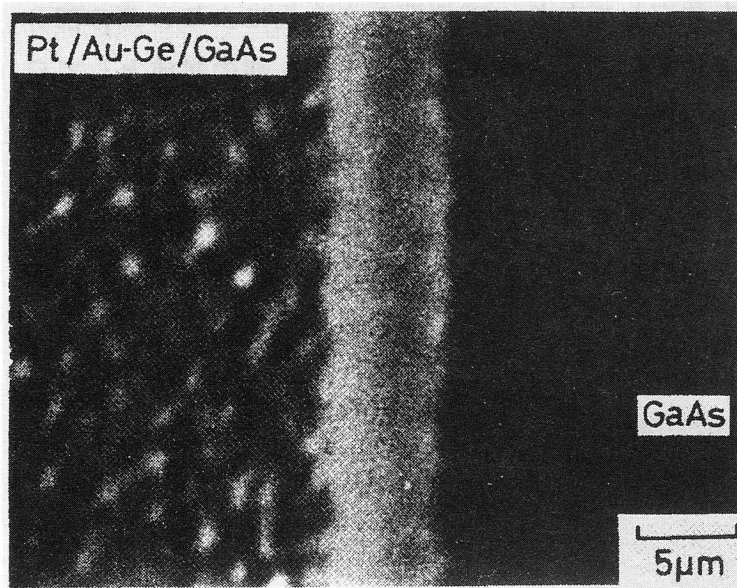


図4-3-4

Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å)/GaAsの500°C熱処理後のBE像。

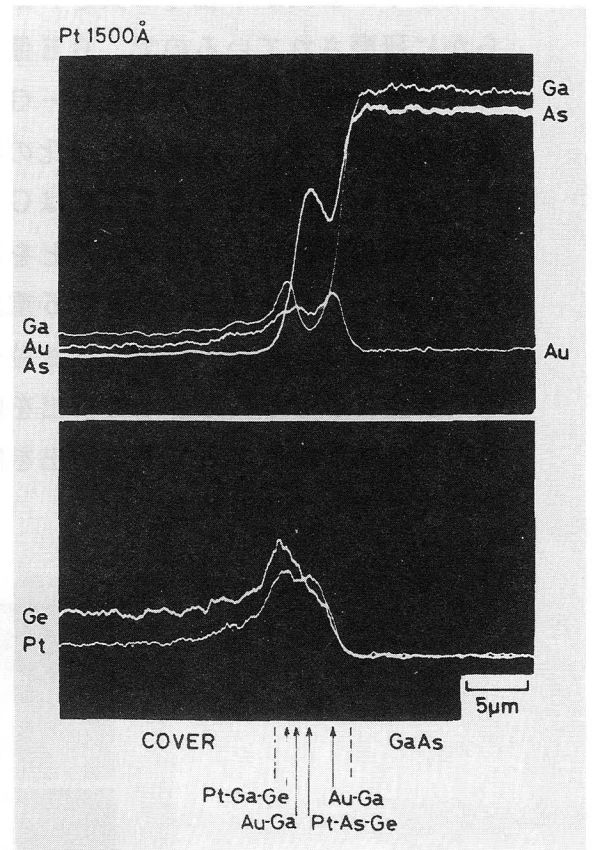


図4-3-5

前図の試料のX線強度分布。

図4-3-4の試料にAuメッキ(2 μm)を施し、330°Cで30時間保管したもののX線強度分布を図4-3-6に示す。保管中にGaAsとの合金化が進行し、同時にAuメッキ層中にGaが拡散している。さらに、保管前に存在したPt-Ga-Geが消失し、かわりにPt-As-Ge層が厚くなっている。330°Cの保管時間に対して構造がどう変化していくかを詳細に調べた。その結果、図4-3-6の構造は保管開始後2時間のうちに形成され、その後の保管では、GaAsとの界面が若干不規則になるのを除いて

大きな変化は認められなかった。

一方、Pt膜の薄い試料 (Pt (400Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAs) では、500°C熱処理後の構造は図4-3-7に示すように、2層構造 (Pt-As-Ge / Au-Ga / GaAs) となり、4層構造とはならない。しかも、Auメッキ後の330°C保管でも構造変化は認められず、Auメッキ層中へのGaの拡散も生じなかった。このように、上に被着するPtの膜厚の違いにより合金層の構造が異なり、しかもAuメッキ後の熱保管でも安定性が異なっている。後に述べるように、この違いは電気的特性に反映されて来る。反応に関する詳しい議論は後ほどに与える。

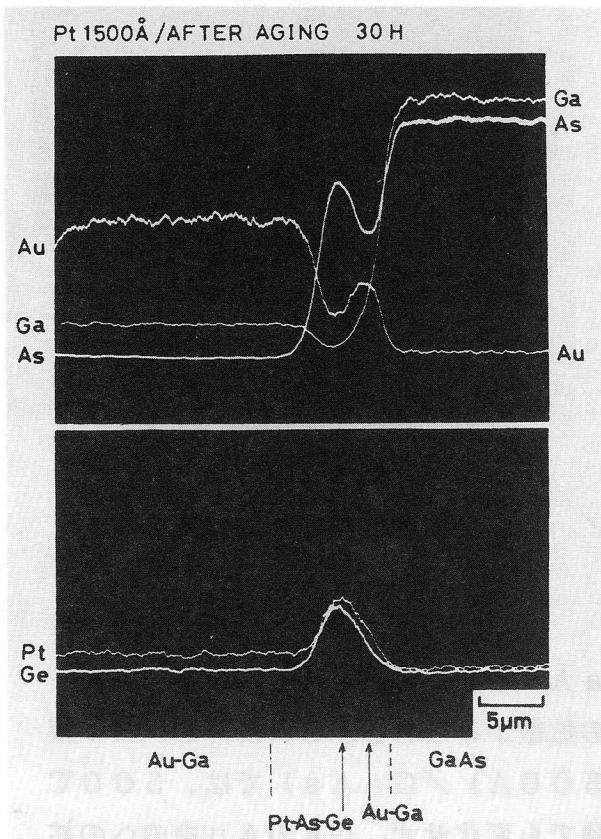


図4-3-6

Auメッキ後330°C30時間アニール後 (Pt 1500Å試料) の構造変化。

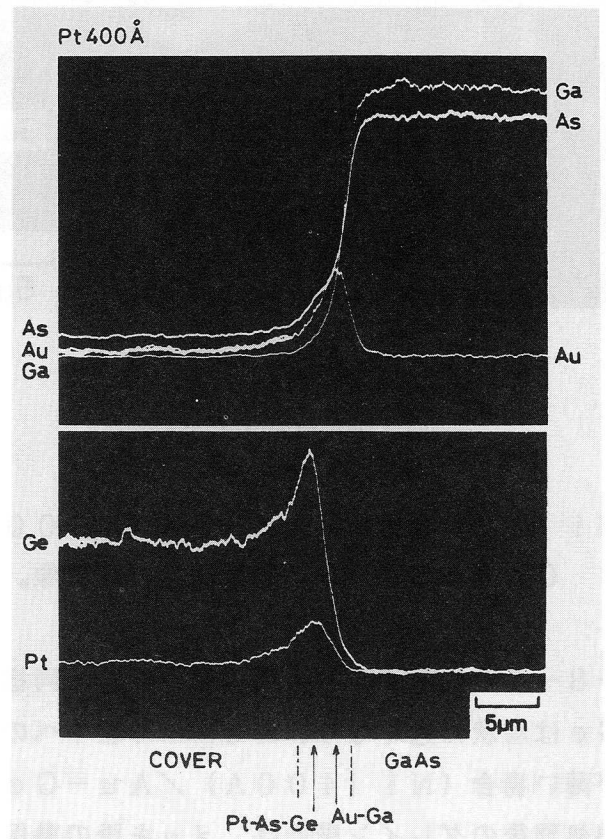


図4-3-7

Pt (400Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの500°C熱処理後のX線強度分布。

次に、Ni / Au-Ge / GaAsの構造と保管による構造変化について示す。図4-3-8、図4-3-9は、それぞれNi (1300Å) / Au-Ge (2000Å) / GaAsの500°C熱処理後のBE像とX線強度分布を示す。前節のマイクロプローブAESに較べると分解能において劣るが、Ni-As-GeとAu-Gaのグレインからなる構造は明瞭である。Auメッキ後、330°C30時間保管したもののX線強度分布を図4

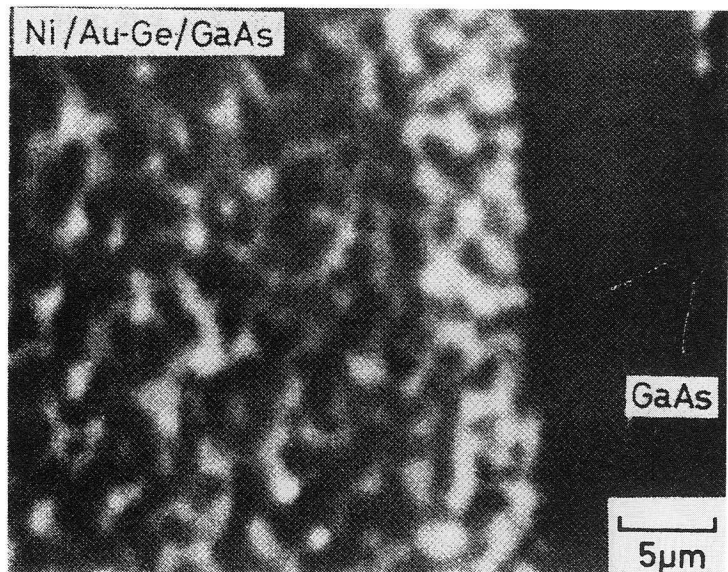


図4-3-8

Ni (1300Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの500°C熱処理後のBE像。

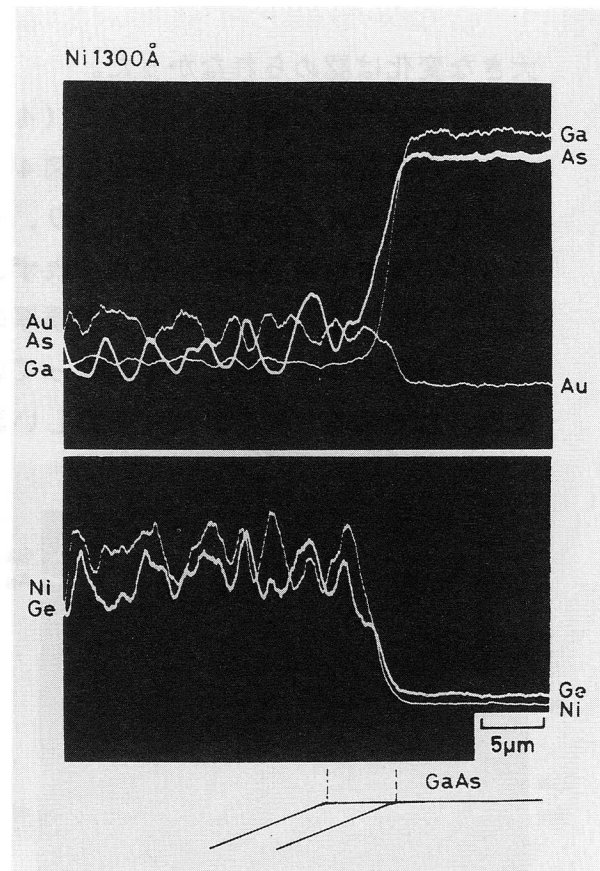


図4-3-9

前図試料のX線強度分布。

-3-10に示す。Pt膜の厚い場合と同様にGaAsとの反応が進行し、Ni-As-Geは層状に近くなり、Auメッキ層中へのGaの拡散がみられる。これに対し、Ni膜が薄い場合(Ni(400Å) / Au-Ge(1500Å) / GaAs)では、500°C熱処理後のグレイン構造は、メッキ後の熱保管試験でも変化せず、GaのAu中への拡散も認められなかった。

図4-3-11は、各電極の構造と熱保管前後の変化を図式的にまとめたものである。

NiあるいはPt膜を被着した電極を500°Cで熱処理した時の接触抵抗は、NiおよびPtの膜厚によらず、電子濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のn型GaAsに対して $2 \sim 3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ と良好な値を示した。500µm離れて形成した2つの電極間コンダクタンスの保管中の変化を図4-3-12に示す。上はPt膜被着のもので、下はNi膜被着のものである。これらの膜厚が厚い場合には、最初の1時間で著しく劣化し、その後徐々に回復していく。Pt膜1500Åでは、一時間後に接触比抵抗は $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで上昇した。一方、膜厚の薄い場合には、特性劣化はない。これらの結果は、被覆膜厚の厚い場合の抵抗回復を除いて、電極構造の変化(図4-3-11)とよい対応を示してお

り、保管中の合金化反応の進行が電気的特性の劣化の原因となっていることを示している。なお、高抵抗GaAs基板上に0.3μmのn型GaAsを成長したエピタキシャルウェハに電極を形成し、保管試験を行ったものでは被覆膜厚の厚い場合の劣化の回復は認められなかった。すなわち、保管1時間で劣化し、その後の回復は認められなかった。合金化進行により合金層がエピタキシャル層を突き抜けてしまい、電極とGaAsの界面が高抵抗GaAs内に形成されるため、コンダクタンスが回復しないものと考えられる。

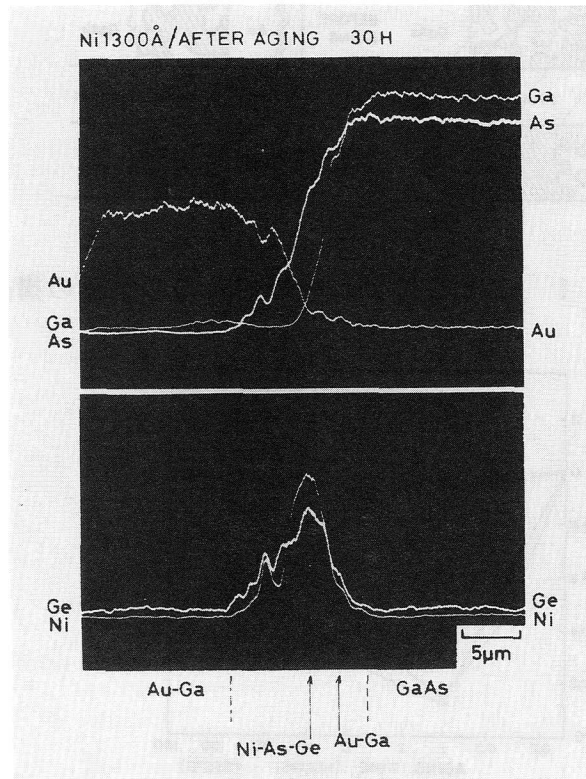


図4-3-10 Auメッキ後330°C30時間アニールしたもの(Ni1300Å)のX線強度分布。

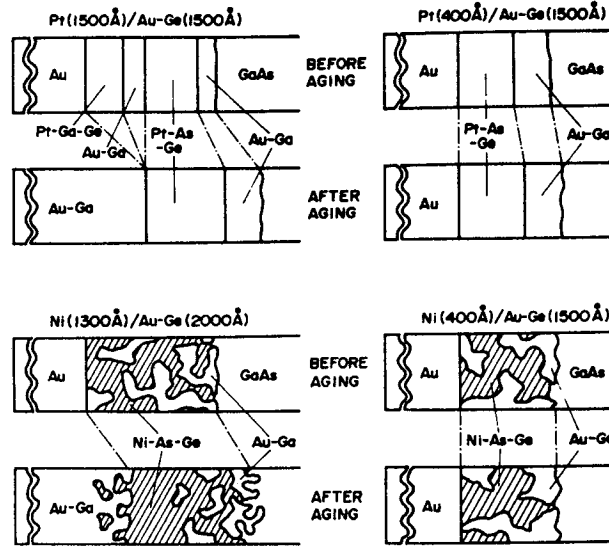


図4-3-11 330°Cアニール前後の各電極の構造。

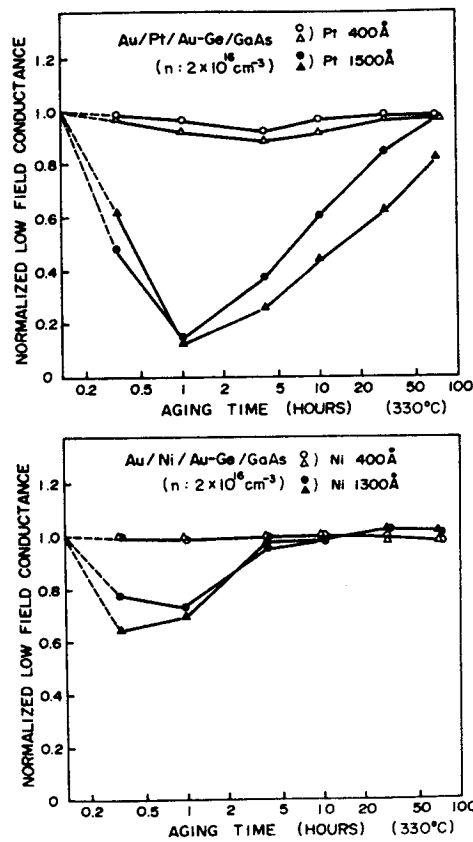


図4-3-12 330°C保管による電極間コンダクタンスの経時変化。上は被覆金属としてPtを採用したもの。下はNiを採用したもの。

4-3-4 考察

Ni/Au-Ge/GaAsの反応に対しては、前節で詳しい議論を行ったので、本項ではPt/Au-Ge/GaAsの反応について考察しよう。Au-GeとGaAsの反応によりAu-Ga合金が形成されると、GaAs分解によって生じたAsとAu-Geに含まれたGeが余分となる。この2つの元素はPtと反応するため、Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの構造(図4-3-11: Pt(400Å)/Au-Ge(1500Å))となる。しかし、Ptが厚い場合には、PtがAs、Geと結合してもまだ過剰のPtが残る。第2章で示したように、Ptは単体でもGaAsと反応し、PtGa/PtAs₂/GaAsの層状構造となる^{6,7)}。したがって、過剰なPtはGaAsと反応し、Pt-As-GeとともにPt-Ga-Geの形成に至る。このため、Pt-Ga-Ge/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造(図4-3-11: Pt(1500Å)/Au-Ge(1500Å))となる。

一方、330℃保管中の反応過程は次のように記述されるだろう。

- ①Pt-Ga-Ge中のGaがAuメッキ層中に拡散するため、Pt-Ga-Ge中のPtは、Ga不足になり、GaAsに対する反応性を回復する。
- ②このため、GaAsが保管中に分解され、AsはPtと結合してPt-As-Geを形成し、GaはAuメッキ層中に拡散する。
- ③上述の反応によって、Pt-Ga-GeがすべてPt-As-Geに変化してしまえば、PtはGaAsに対する反応性を失い、それ以上GaAsの分解は進行しない。

合金層の先端には、Au-Gaが存在している。このことは、GaAsとの反応が主としてAu-GaとGaAs間で行われることを示している。GaAsの分解は、Pt-Ga-Geの不安定性が引金となってGaが界面から表面メッキ層方向に拡散して、この結果、界面のAu-Ga中のGa濃度が低下するために生じているのであろう。つまり、Pt-Ga-Geの不安定性によって、将棋倒し的に反応が進行している。この不安定性はAu-Gaの生成エンタルピーが負($\Delta H = -34 \text{ KJ/mol. atoms}^{8)}$)であるため生じている。Pt膜が薄い場合には、Auメッキ層と接する層はPt-As-Geであり、Gaは含まれない。AuはPt、As、Ge、特にAsとは化合物を形成しないため、Pt-As-GeはAuと接していても安定である。このため、保管試験中にGaAsと反応しない。GaAsの分解が生じないためには、Pt-As-Ge層がGa(Pt-As-Ge層下のAu-Ga中のGa)の拡散バリアである必要があると思われるが、Au/Ni/Au-GeでもNiが薄い場合には劣化しないことから(この場合、グレイン構造であるためメッキAuとAu-Gaグレインは接している)、Au/Au-Gaの安定性のため、バリア特性がなくてもGaAsの分解は生じないのかも知れない。

次に、電気的特性の変化について考察しよう。保管前の電極の接触比抵抗の温度特性(100°K~300°K)を調べたが、抵抗の温度依存性は少なかった。従って、オー

ミック特性は、トンネル電流によって規定されている。基板濃度は $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と低いので、通常なら熱放射電流となるはずである。トンネル電流が支配的であるという結果は、 500°C のオーミック化熱処理によって電極下に n^+ 層が形成されていることを示唆している。しかし、KCN系のエッチング液 (GaAsをほとんどエッチングせず、合金層を選択的に除去する) で電極部を除去し、その後、表面にショットキ電極を形成しCV測定を行っても、 n^+ 層の存在の確証は得られなかった。 n^+ 層は存在してもきわめて薄いのだと思われる。

330°C の保管に伴う合金化の進行によって (Ni、Pt膜の厚い場合)、ドナー不純物 (Ge) が同時にGaAs中にドーピングされないならば、合金化によって n^+ 層が消失し、結果としてオーミック接触からショットキ接触へと移行するはずである。図4-3-13は、Pt1500Åの試料 ($2 \mu\text{m Au}$ メッキ) を 330°C 1時間保管し、劣化させたものの接触抵抗を $100^\circ\text{K} \sim 300^\circ\text{K}$ で測定した結果である。 300°K では $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度の接触比抵抗が、 100°K 近くでは $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増大している。このような温度依存性は、 n^+ 層が反応によって消失した結果、熱放射電流が支配的になったためと解釈される。あるいは、 330°C での合金化と同時にGeのドー

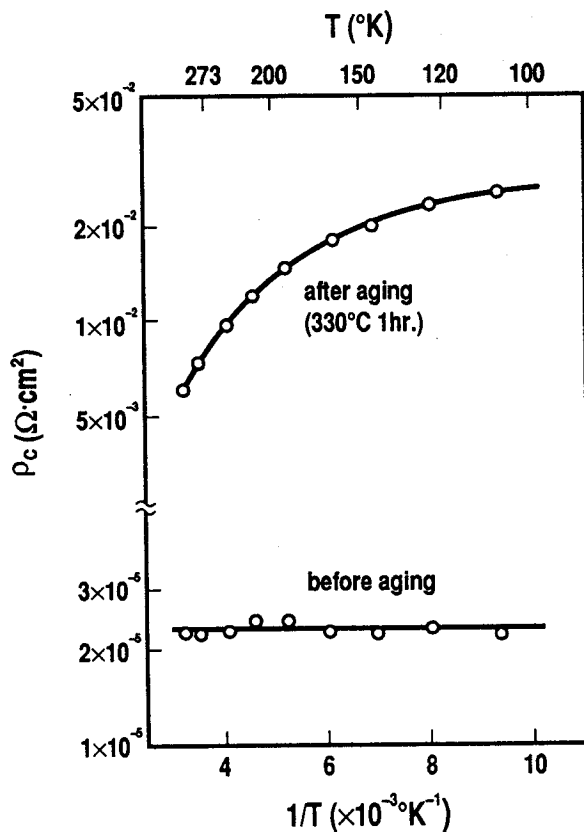


図4-3-13 330°C 1時間保管後のAu ($2 \mu\text{m}$) / Pt (1500Å) / Au-Ge (1500Å) / GaAsの接触比抵抗の温度依存性。

ピングが行われているとしても、反応が固相で進行するため、コンタクト周辺部に応力歪みを生じ、高密度の点欠陥や転位が発生したのか⁹⁾、あるいは、GaAs分解によって、Ga空孔が発生し、ドナーの補償が生じ、これらの結果によってn⁺層が消失したとも考えられる。

オーミック特性の回復は次のように推測される。すなわち、長時間の熱保管によってGeが再分布し、Ga空孔部分を占め、電極直下に再びn⁺層が形成されるためか、あるいは、焼鈍効果によって欠陥(Ga空孔)が消滅するためと考えられる。エピタキシャル層を用いた場合に回復しないのは、合金化層がエピタキシャル層を突き抜けてしまったため、n型GaAsとの接触面積が横方向だけとなり、著しく面積減少した結果と解釈される。

4-3-5 まとめ

Au-Geオーミック電極の金属学的反応と電気特性を調べ、その信頼性に関する知見を得た。得られた結論は以下のとおりである。

(1) 500℃で熱処理したPt/Au-Ge/GaAs、Ni/Au-Ge/GaAsは極めて一様かつ浅い接合をもち、GaAs MESFET等の微細な電極構造を要求されるデバイスのオーミック電極として優れている。

(2) 合金層の構造は、Pt膜が厚い場合にはPt-Ga-As/Au-Ga/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造、薄い場合にはPt-As-Ge/Au-Ga/GaAsの2層構造で、Ni膜被着の場合には、Ni-As-GeとAu-Gaのグレイン構造である。

(3) 上記の構造の電極上にAuメッキを施し、330℃で保管試験を行った。PtあるいはNi膜の薄い場合には、構造的にも電氣的にも安定で信頼性が高い。一方、これらの被覆膜が厚い場合には、顕著な合金化が進行し、電氣的特性もこれに対応して劣化した。

(4) 劣化したものの最終的な構造は、Au-Ga(メッキ層)/Pt-As-Ge/Au-Ga/GaAsおよびAu-Ga(メッキ層)/Ni-As-Ge/Au-Ga(グレイン状)/GaAsとなる。

(5) Ptで被覆した電極でのPtの合金化反応に果たす役割を明らかにし、Pt膜の厚さの違いによる保管試験中の安定性を熱力学的に説明した。

(6) 保管試験中での劣化は、合金化反応の進行に伴うn⁺層の消滅によるものと考えられ、その後の回復はGeの再分布によるn⁺層の再形成、あるいは欠陥の消滅が原因と考えられる。

本研究により、GaAs MESFETのオーミック電極の劣化は解明され、PtあるいはNi膜厚の最適化によってその信頼性は飛躍的に向上した¹⁰⁾。

4章3節の文献

- 1) 小川正毅 五十嵐英一 石川昌興 大畑恵一 電子通信学会 電子装置マイクロ波研究会 ED-73-67 (1974)
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p.278.
- 3) 小川正毅 大畑恵一 電子通信学会 半導体デバイス研究会 SSD74-23 (1974)
- 4) R.H. Cox and H. Strack, Solid-State Electron. 10, 1213(1967).
- 5) K. Ohata: unpublished.
- 6) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, 1970 Sympo. on GaAs, p. 268 (1971).
- 7) A.K. Shinnha and J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 23, 666(1973).
- 8) A.R. Miedema, P.F. de Chatel and F.R. de Boer, Physica 100B, 1(1980).
- 9) R.H. Cox and T.E. Hasty, "Ohmic Contact to Semiconductors," Edited by B. Swartz, Electron. Chem. Soc., New York, p. 88 (1969).
- 10) H. Kohzu, I. Nagasako, M. Ogawa and N. Kawamura, 1975 Intern. Electron Devices Meeting, Dig. Tech. Papers, pp.247-250.

4章4節 Ni-Ge/GaAs¹⁾

4-4-1 序

n型GaAsへのオーミック電極としては、4章2節、3節に示したNi/Au-Ge、Pt/Au-Geがよく用いられており、低接触比抵抗化と高信頼化の実現のためにその構造と熱処理方法の最適化が追求されてきた。しかし、GaAs MESFETのようなきわめて薄いn型GaAs層上にこれらの電極を形成するにはまだ不満足な点が2点ある。1つは、GaAsとの合金化によって、電極金属層がGaAs中に深く侵入する点である。この現象は、被着金属とGaAsが化合物を形成するため生ずるもので、これらのオーミック電極に本質的な問題である。通常、侵入深さは1000Å以上にも達する。薄いエピタキシャル結晶上に形成される場合には、この接合部の深さが深くなると電極直下の半導体層の厚さが減少し、層抵抗が増大する結果、電極部の抵抗が増大する。したがって、同じ接触比抵抗であれば接合部が浅い方が望ましい。2つめの問題は、耐熱性である。これらのAu-Ge系電極では、Au-Ge-Asの3元共晶点(～341℃)および合金化後の電極形成物であるAu-Geの融解温度(～330℃)が低く、耐熱性に問題がある。また、前節で述べたように、合金化後のオーミック電極表面にAuメッキをほどこすと、さらに耐熱性が劣化するという問題もある。

本研究は、従来の材料に変わる新しい材料として、Ni-Geに着目し、そのオーミック特性を調べたものである¹⁾。この電極は以下のような優れた特性を持つことが判明した。

- ①表面は平滑で、微細加工性が良好。
- ②GaAsとほとんど反応せず、接合界面が非常に平坦。
- ③耐熱性に優れ、Auメッキ層を被着した場合の安定性も優れている。

Ni-Geに着目したのは、合金化後のNi/Au-Ge電極がNi-Ge-AsとAu-Geのグレインから構成されており、その1つのグレインであるNi-Ge-Asで電極形成できれば、オーミック電極が得られるのではないかと考えたからである。電極材料としてAsを含むものは、実験上容易ではないので、Ni-Geを試みたわけである。本節では、Ni-Ge電極の特性について、特にNi-Ge組成とオーミック特性との関係に焦点を合わせて述べる。

4-4-2 実験

Ni-Geは抵抗加熱による真空蒸着法でn型GaAs(100)上に被着した。蒸着に用いたソースは、5N以上の純度のNiとGeを石英ルツボに入れ、タングステンヒータで加熱して作製した。このソースをタンタル3層反射板で熱シールドしたアルミナルツボに入れて真空蒸着を行った。被着膜の組成は、EPMAにより決定した。NiとGeの蒸気圧は大きく異なるため、ソース組成と蒸着膜組成は一般には一致しない。0.3gの

ソースで1/3程度重量が減少するまで被着した時(約1500A)のEPMAから求めた蒸着膜組成を図4-4-1に示す。ソース組成がGe35重量%の時にソース組成と蒸着膜組成が一致している。ソースのGe量が多い場合には、膜組成はソース組成よりGeリッチとなり、Ge量が少ない場合には、ソース組成よりNiリッチとなる。図4-4-1の結果は、Ni-Ge融体がGe35重量%付近に安定構造を持っており、この組成からずれたものは、NiもしくはGeが優先的に蒸発して安定構造の組成になろうとすることを示している。

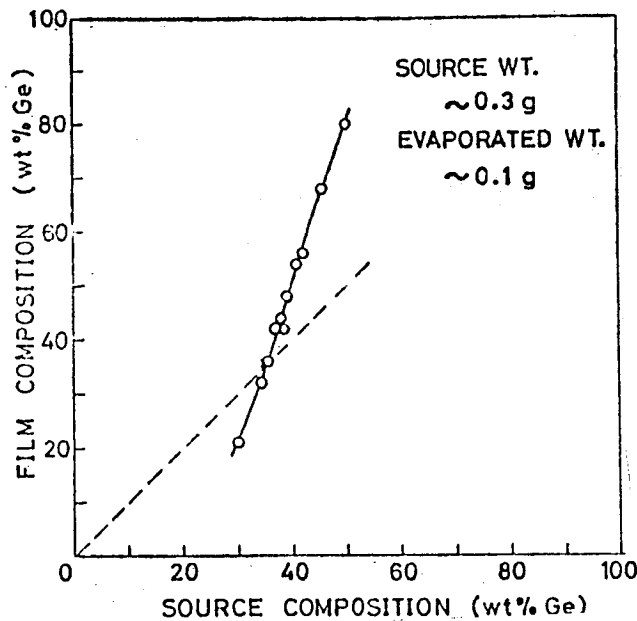


図4-4-1 Ni-Geソース組成と蒸着膜組成の関係。

オーミック電極形成に用いたGaAsは、ポートグローンの電子濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (アンドープ)(100)ウェハである。被着後の熱処理は水素雰囲気中で行った。接触比抵抗は、種々の径の電極を作製し、裏面に一様に形成したAu-Ge電極との間の抵抗を測定し、CoxとStrackの方法²⁾で求めた。測定上の寄生抵抗を避けるために、各電極にはAuメッキをほどこし、4端子法で抵抗を測定した。

4-4-3 結果および考察

図4-4-2はGe42重量%のNi-Ge(1500A)の500℃熱処理後の電流電圧特性である。Au-Ge系の電極と異なって、高温で熱処理しないとオーミックにならない。図では500℃で3.5分間の熱処理でオーミックになった。接触比抵抗が一定値に落ち着くのに要する500℃での熱処理時間は、Ge組成45重量%を境として、これ以上では2分程度、これ以下では5分程度であった。

図4-4-3は、500℃熱処理による接触比抵抗のNi-Ge膜組成依存性である。

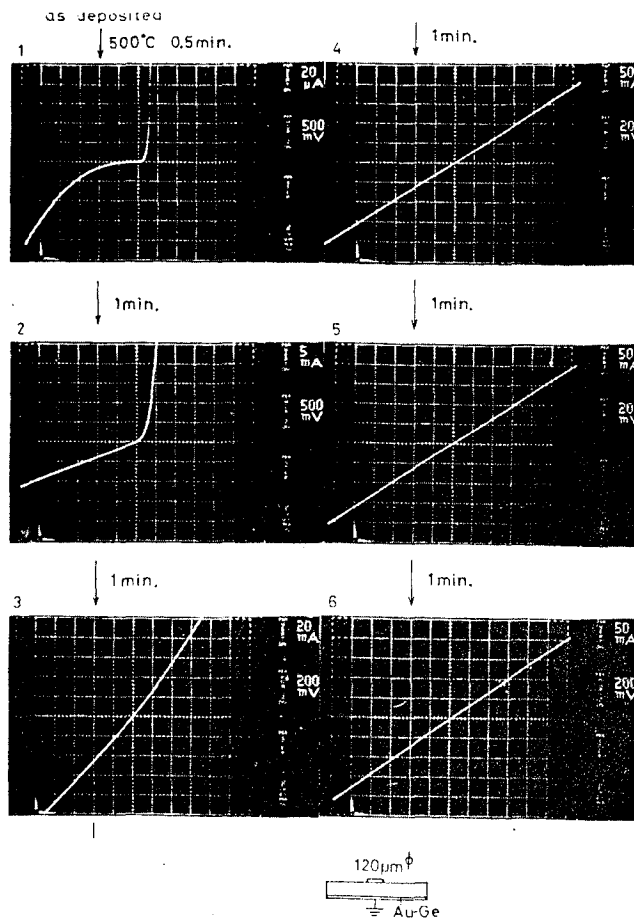


図4-4-2 Ge 42重量%のNi-Ge (1500Å)膜電極の500°C水素雰囲気熱処理による電流電圧特性の変化。

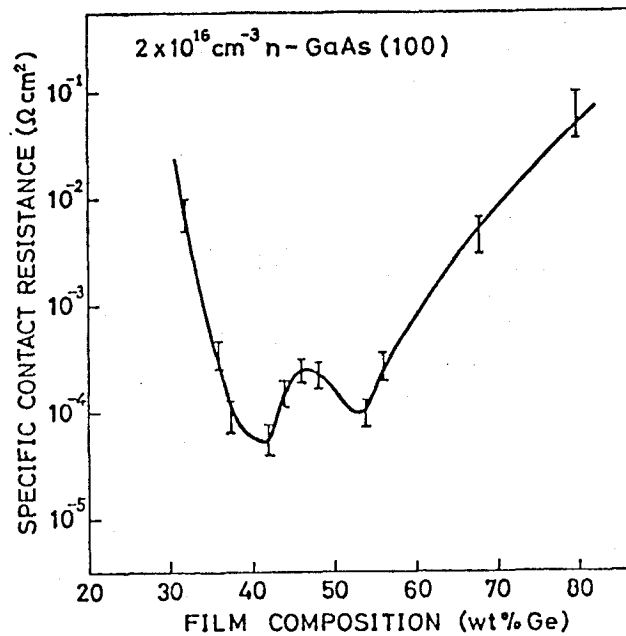


図4-4-3 Ni-Ge電極 (500°C熱処理)の接触比抵抗の電極組成依存性。

熱処理時間は、各組成に対して接触比抵抗が最小になるように最適化してある。Ge重量として、42%と54%に極小点が存在する。図4-4-4はNi-Geの相図である³⁾。Geが42重量%のものは ϵ 相、54重量%はNiGeに対応する。この両者の接触比抵抗の温度変化を図4-4-5に示す。42重量%のものは温度変化がほとんどないので、トンネル電流が支配的である。一方、54重量%では、低温で接触比抵抗が増大しており、トンネル電流に加え熱放射電流の寄与があるものと考えられる。

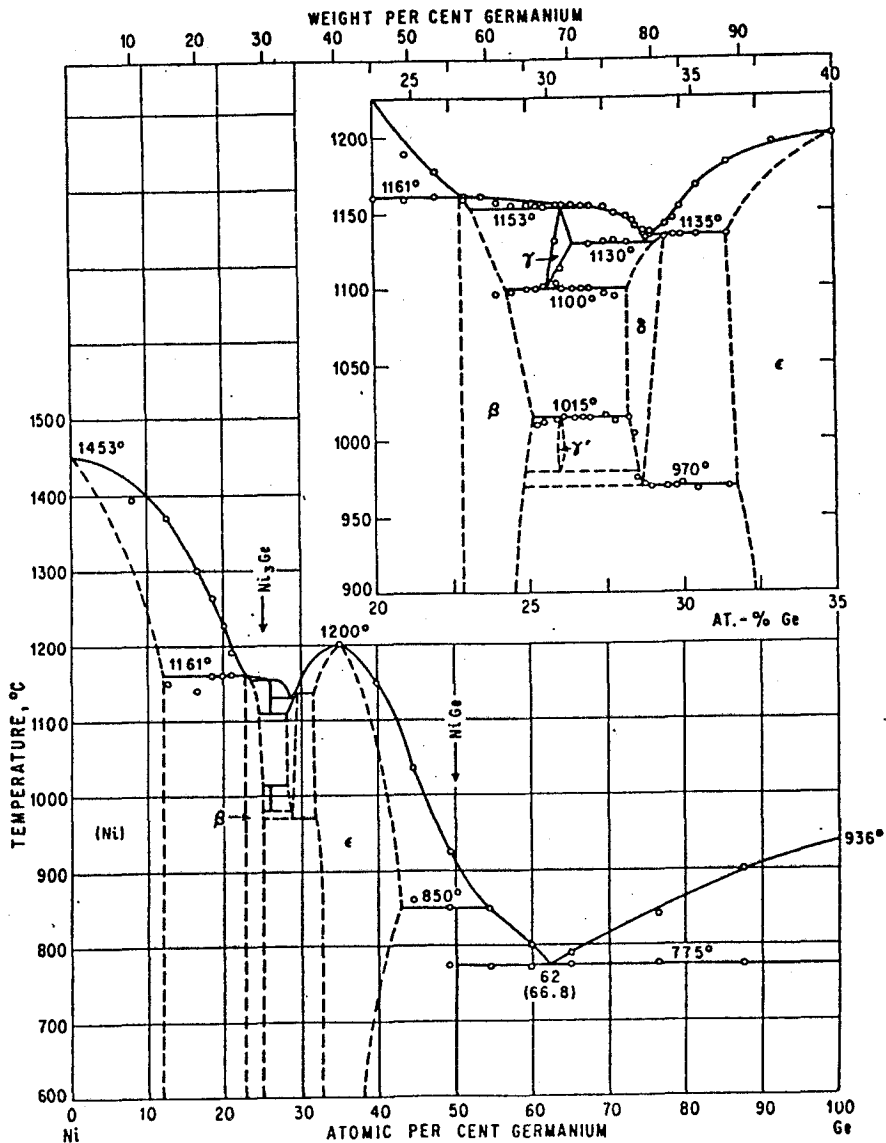


Fig. 422. Ge-Ni

図4-4-4 Ni-Geの相図。

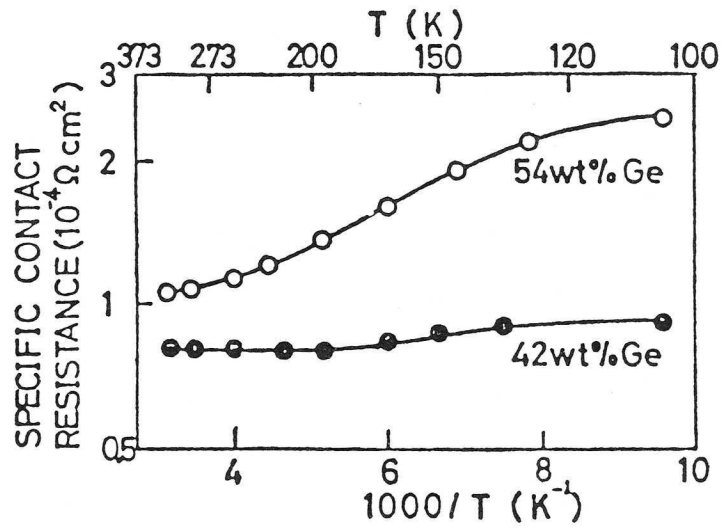
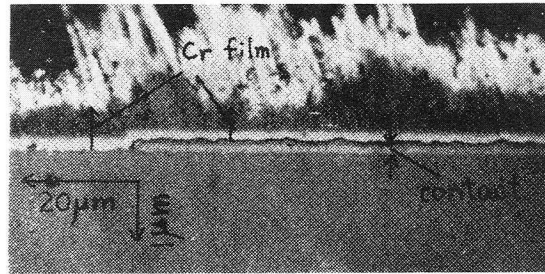
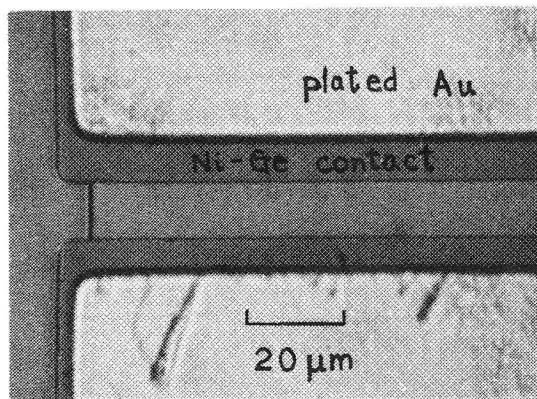


図4-4-5 Ge 42重量%および54重量% (それぞれε-NiGe、NiGeに対応) の電極の接触比抵抗の温度依存性。



(b)



(a)

図4-4-6 Ge 42重量%のNi-Ge電極。(下:外観。上:斜め研磨面。)

図4-4-3でGeリッチで抵抗が増大するのは、電極構造がGe/GaAsヘテロ接合的になるからであり、Niリッチで抵抗が増大するのは、Ni/GaAsショットキ接合的になるからである。Ge 42重量%では500℃ 5分間の熱処理によって $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ というNi/Au-Geに匹敵する低い接触比抵抗が得られている。図4-4-6(a)は、42重量%の電極(厚さ1500Å、500℃ 5分間熱処理)の表面写真である。Au-Ge系と異なって極めて平滑である。図4-4-6(b)は斜め研磨写真である。接合部界面は非常に平坦で、接合深さも200Å以下と非常に浅い。

ϵ -NiGeの融点は1200℃と高い(図4-4-4)。NiおよびGeとGa、Asとの化合物としては、NiAs(融点970℃)、 Ni_3Ga_2 (融点1220℃)、GeAs(融点737℃)があるが、これらと比較しても ϵ -NiGeの融点は高い方である。このため、 ϵ -NiGeはGaAsと反応しにくく、接合深さが浅くなるのであろう。被着したNi-GeのNiの一部がGaAsと反応して Ni_3Ga_2 を形成し、それにもなって生成されるGa空孔をGeが占有して n^+ 層が形成されてオーミック特性となるのではないだろうか。54重量%での接触比抵抗の極小も現象的には明瞭な形で現れているが、それがどうして生じるのかは現在のところ説明困難である。

Ni-Ge電極の信頼性を調べるために、330℃窒素中での高温保管試験を行った。互いに500 μm 離れた200 $\mu\text{m}\phi$ と100 $\mu\text{m}\phi$ の2電極間のコンダクタンスの経時変化を測定した(図4-4-7)。Ge組成が42重量%および54重量%の両試料とも70時間の保管中にほとんど変化を生じない。これは、構造を最適化したAu-Ge系電極の信頼性と同程度である⁴⁾。さらに高温においては、Au-Ge系のものでは実現不可能な耐熱性を示した。図4-4-8は、500℃で4分間熱処理した時のNi/Au-Ge電極とNi-Ge電極の表面写真である。両者とも2 μm の厚さのAuメッキ層を電極

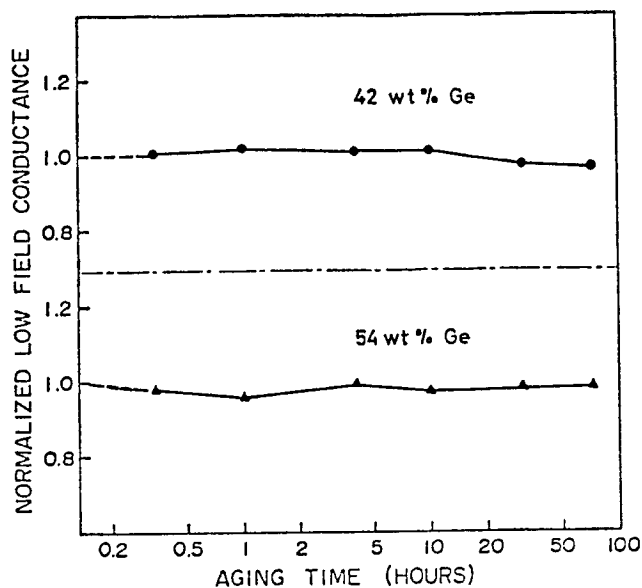


図4-4-7 Ni-Geオーミック電極の高温保管特性(330℃、窒素雰囲気中)。

上に形成している。Ni/Au-Geでは、Auメッキ層のAuがGaAsと激しく反応し、電極は原型をとどめないほどに変質してしまう。パターンに近接した部分ではショートしてしまい、電極としての機能を失っている。一方、Ni-GeではAuメッキ層はGaAsと反応せず、変質は生じない。15分間の保管まで安定であった。このように安定なのは、Ni-GeがAuの拡散を阻止しているからである。

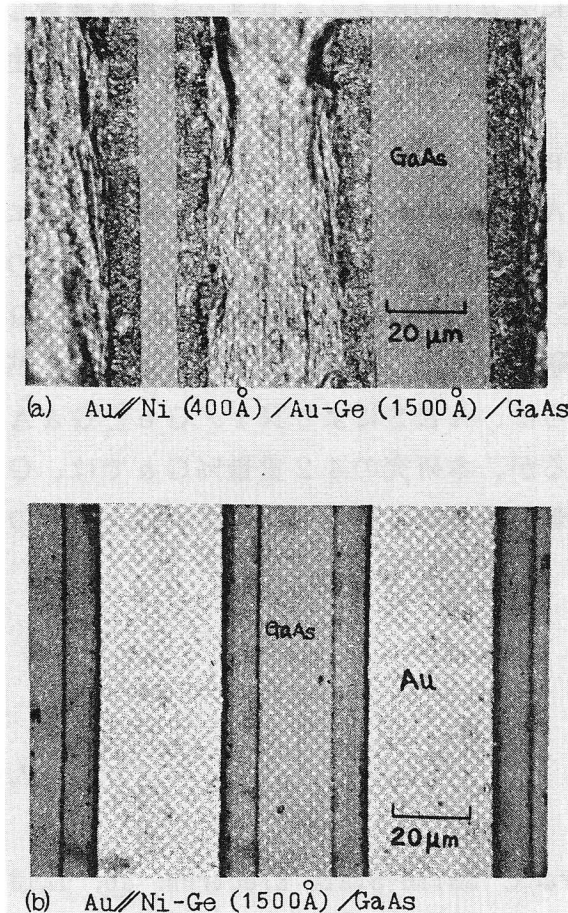


図4-4-8 500C 窒素雰囲気中4分間アニール後の電極の外観。(a)はNi/Au-Ge、(b)はNi-Ge。

4-4-4 まとめ

本節の結果は、以下のようにまとめられる。

- (1) n型GaAsへのオーミック電極Ni-Geを開発した。この電極の特徴は、GaAsとの合金化深さが従来のものと較べて著しく浅い点にある。
- (2) Ni-Ge融体はGe35重量%に安定構造を持つと思われ、この組成では、congruentに蒸発し、これからはずれた組成では、残余のソースが35重量%になるように蒸発する。

(3) n型GaAsとの接触比抵抗は、被着組成が ϵ -NiGe (Ge 42重量%) およびNiGe (Ge 54重量%) のとき極小となる。特に、42重量%のものを500°C 5分間熱処理したものは、 $n = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のGaAsに対し、 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ の接触比抵抗を示した。

(4) GaAsとの合金化深さは200Å以下 (被着Ni-Ge 1500Å、Ge 42重量%) と極めて浅い。

(5) Ni-Ge電極上に2 μm の厚さのAuメッキ層を被着した構造で、300°C 70時間、500°C 15分間の高温保管を行っても特性変化は生じなかった。

本研究の後に、Andersonらは、Ni/Ge/GaAsオーミック電極を報告している⁵⁾。彼らは、GaAs (100) 上にGeを1000Åエピタキシャル成長した後、連続的に多結晶Niを1000Å被着している。n型GaAsの電子濃度 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に対し、550°Cで5分間熱処理した時に $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ の接触比抵抗を得ている。この値は、本研究の値より悪い。Ni-Geの組成が最適化されていないためと考えられる。また、彼らは、AESによりNi/GeとGaAsが固相で著しく反応しているのを見いだしているが、本研究の42重量%Geでは、GaAsとの反応はきわめて少ない。この差異も被着膜構造および組成比の違いによるものと考えられる。

4章4節の文献

- 1) 大畑恵一 小川正毅 「n-GaAsへのNi-Geオーミック電極」 第35回応用物理学学会学術講演会 (1974)。
- 2) R. H. Cox and H. Strack, Solid-State Electron. 10, 1213(1967).
- 3) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," McGraw-Hill, p. 769 (1958).
- 4) K. Ohata and M. Ogawa, Proc. 12th Ann. Reliability Physics Symposium (IEEE, New York, 1974), p. 278.
- 5) W. T. Anderson JR., A. Christou and J. E. Davey, IEEE J. Solid-State Circuit, SC-13, 430(1978).

4章5節 高濃度ドーピング層の形成 (1) 選択気相成長

4-5-1 序

この研究は、GaAs MESFETのソース・ドレインオーミックコンタクトとして信頼性が高く接触抵抗の小さいコンタクトを開発するために行ったものである。FETのソース側のオーミック接触抵抗と拡がり抵抗は g_m , f_{max} の低下や、NFの増大の原因となり、マイクロ波用トランジスタとしての性能の低下に大きな影響をおよぼす。

従来、 n^+ 不純物を含んだ合金を直接蒸着し、熱処理によりGaAsと合金化させる合金オーミックコンタクトがひろく用いられているが、接触抵抗の値も大きいし、ばらつきも大きい。そのため n^+-n コンタクトを用いることが望ましい。熱拡散の技術は、 n^+ 拡散温度(1000℃以上)でのAsの蒸気圧が高く、良好な n^+-n 境界を得ることが難しいこと、拡散マスク SiO_2 膜中へのGaの拡散係数が大きく SiO_2 との界面にAsの堆積層ができる等の難点があり、GaAs MESFETの n^+ オーミックコンタクト形成技術としては適していない。 n^+ 領域形成法としては選択エピタキシャル成長法による n^+ GaAs領域を形成する方法がシャープなドーピングプロファイルを得る点で優れている。(Turner¹⁾らは、この方法によるGaAs MESFETを報告しているが、詳細については明らかにしていない。)

選択エピタキシャル成長法としては液相からのものより、気相からのものの方が成長層の厚さの制御、表面の平滑さの点からもすぐれている。本研究では $AsCl_3/H_2/Ga$ 系の気相成長法での(100)面上の n^+ 選択成長法について検討し、これを用いてGaAs MESFETを試作した。

4-5-2 実験

MESFETの n^+ 選択成長コンタクトの試作工程を図4-5-1に示す。これを説明すると ①Crドーブ高抵抗GaAs基板(100面)上に気相成長によりSnドーブエピタキシャル層(電子濃度 $\sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 厚さ $\sim 0.5 \mu\text{m}$)を成長し、更にその表面に選択成長のマスクとして用いる SiO_2 を形成する。②写真蝕刻法によりソース・ドレイン電極部の SiO_2 を取り除く。③ SiO_2 をマスクに $1 \mu\text{m}$ の深さの選択エッチングを行う。④ $AsCl_3/H_2/Ga$ 系によりエッチングにより掘った穴を n^+ GaAs選択成長層で埋める。⑤ SiO_2 上にオーバー・グロースしたGaAsを化学研磨により $0.6 \mu\text{m}$ 以内の高さに整形する。

上の工程で形成した選択成長コンタクトがMESFETのソース・ドレイン電極として使用できるためには、次の条件を満たしている必要がある。

(i) 選択成長マスクとして用いる SiO_2 の形成時および選択成長(750℃, ~ 20 分)中に SiO_2 膜下のエピタキシャル層(MESFETのチャンネル層に相当)の電子濃度と移

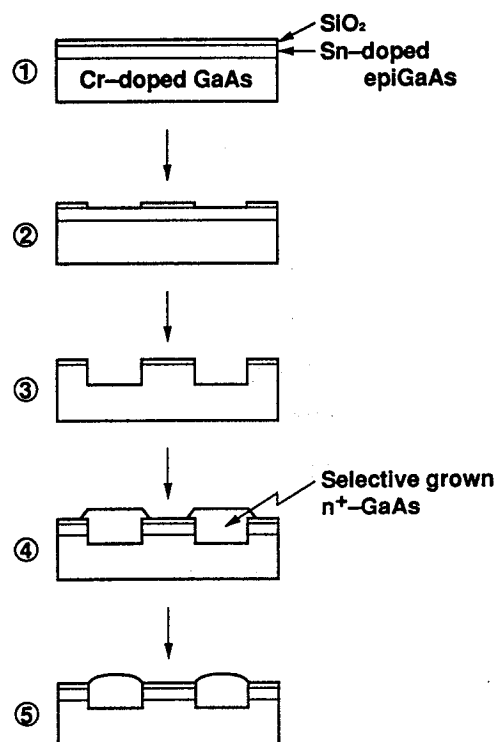


図4-5-1 GaAsMESFETの n^+ 選択成長コンタクトの形成工程

動度に変化しないこと。

(ii) 選択成長面が平坦でウェハ一面と段差が少ないこと。(0.6 μm 以上の段差があると、その後のFET製作工程で、フォトリソ膜厚の不均一さがはなはだしくなり、精確なパターンを形成できなくなる。) また、成長層の形状がマスク・パターンに忠実であること。

(iii) 形成した選択成長電極のコンタクト抵抗が合金電極に対し十分小さいこと。

上のような条件を満たす選択成長の技術について検討し、最適化された技術を用いてGaAsMESFETを試作することが本研究の目的である。

成長表面の平滑さや、1 μm 程度の薄膜成長という点では、気相成長法は液相成長法に較べてすぐれている。用いた成長系を図4-5-2に示した。前段の400 $^{\circ}\text{C}$ ゾーンは反応管先端にヒ素が付着して成長初期の成長速度が不安定になるのを避けるために設定した。Snを1at%をGa中にいれたソースを用い、 AsCl_3 (0 $^{\circ}\text{C}$ バブル) 水素200 c/min ソースゾーン850 $^{\circ}\text{C}$ サブストレートゾーン750 $^{\circ}\text{C}$ の条件で成長した。用いた温調は大倉EC53/2でオーバーシュートを抑えながら20分間で昇温し、5分後成長を開始した。

選択成長マスクとしては形成の手軽さ、膜厚制御の容易さ、均一さの点から、二極スパッタリングによる SiO_2 膜を用いた。 SiO_2 スパッタのウェハ前処理としては、有機洗

浄 → 0.1 μm GaAs エッチング (1 H₂O₂ : 15 H₂O 溶液 40 cc + H₂SO₄ 60 cc を用い 7°C で 10 秒間 エッチング する) → 純水中で 水洗 → エチルアルコール置換 → N₂ ガスブロー。この際、スパッタ前のウエハ上の水分を十分除去することが必要であり、エチルアルコール置換を行わないと、選択成長 (750°C, ~20 分間) の熱処理で SiO₂ 膜にクラックが生ずる。スパッタ条件は RF 電力 400 W, アルゴン雰囲気、圧力 6 × 10⁻³ mmHg で、SiO₂ の付着速度は 120 Å/min。ウエハ表面は 280°C に自然昇温していた。

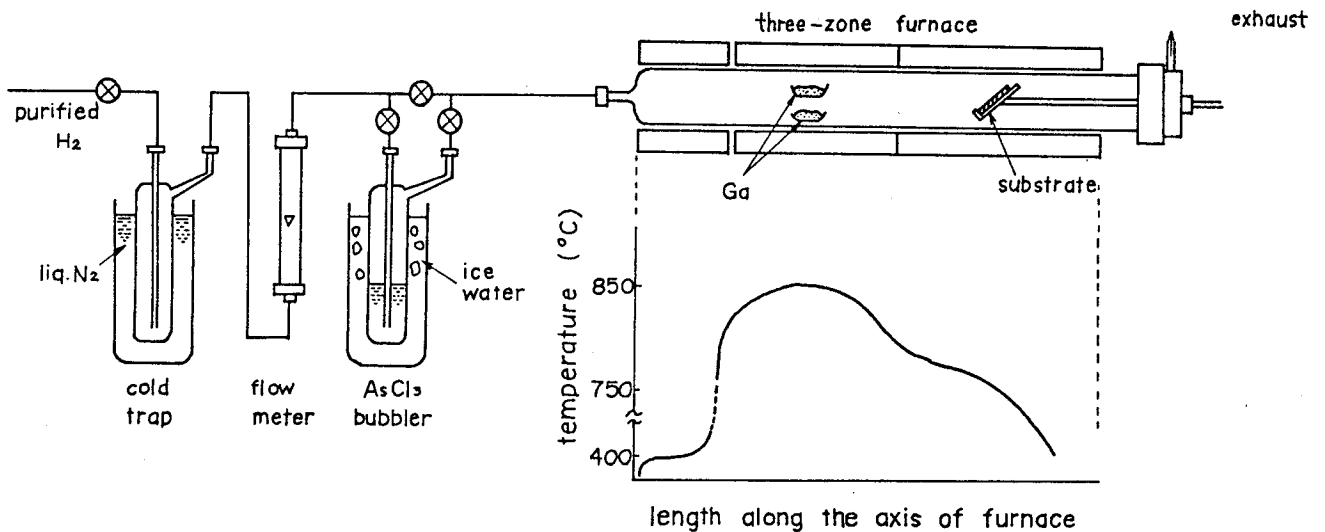
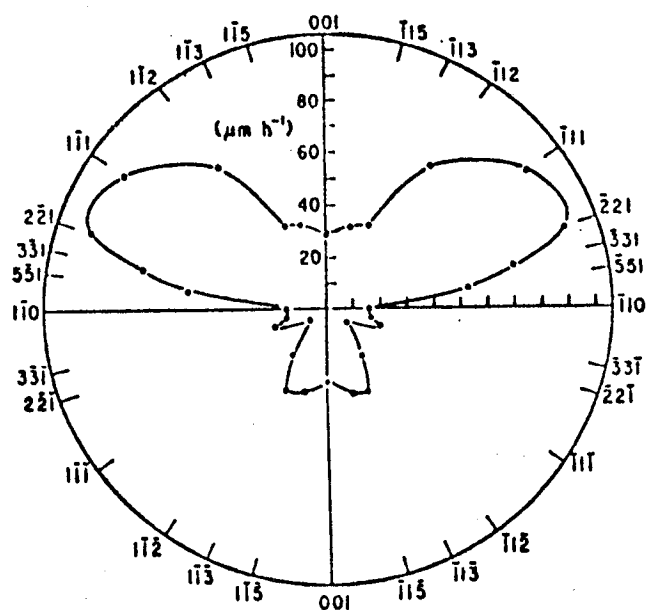


図 4-5-2 n⁺GaAs 選択成長に用いた気相成長装置の概略

4-5-3 マスクパターンの方向に対する選択成長依存性

選択成長は、通常の成長に較べはるかに複雑である。それは、成長が穴の底面からだけでなく側面からも成長が行われるため、成長パターンが側面からの成長速度に敏感となるからである。実用上求められる平滑な選択成長面を得るには、したがって基板結晶面の選定と同時に、側面をどう選ぶか、すなわち、マスクパターンの方向の選定が重要となる。

通常の GaAs エピタキシャル成長と同様に、我々は基板面を {100} 面に選んだ。GaAs は <111> 方向に極性をもつ有極性結晶であるため、成長速度の面異方性も極性を持ち、{100} 面上での選択成長パターンも Si とは異ったマスクパターン方向依存性を示す。マスクパターン方向依存性は、成長面がマスク面より上にオーバー・グロースした際にも大きくあらわれる。このとき成長面は成長速度の小さい面によりかこまれたパターンとなる。実際に成長を行うときには、成長面がマスク面に一致した時に成長を停止するのは難しく、図 4-5-1 中の④のようにオーバーグロースする。したがって、側



| Orientation | Deposition rate (microns h ⁻¹) |
|-------------|--|
| {001} | 29 |
| {115} | 32 |
| {113} A | 34 |
| {112} A | 67 |
| {111} A | 87 |
| {221} A | 92 |
| {331} A | 70 |
| {551} A | 51 |
| {110} | 14 |
| {331} B | 15 |
| {221} B | 20 |
| {111} B | 6 |
| {112} B | 24 |
| {113} B | 37 |

図4-5-3 GaAs気相成長速度の面方向依存性(文献2)より)。

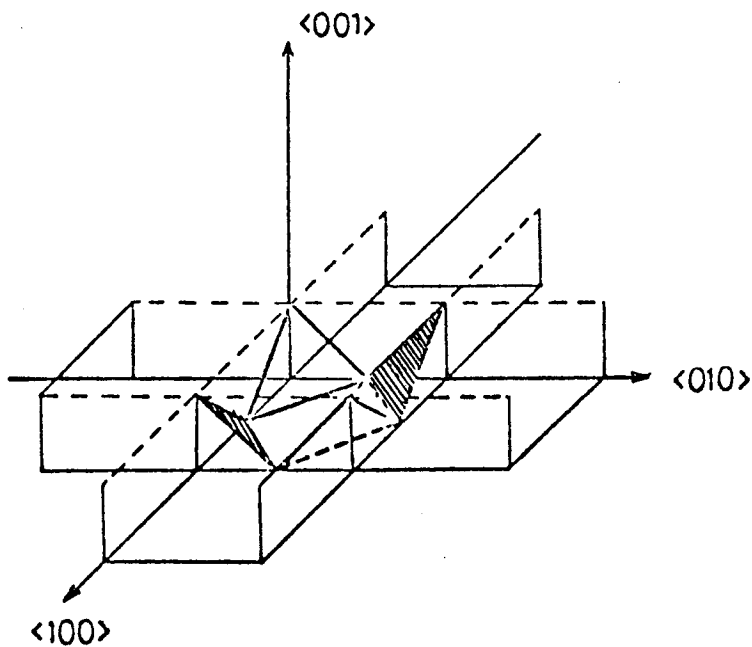


図4-5-4 (001)面上で<100>、<010>方向にスリットを開けたときの{111A}面(斜線面)の出現位置。

方へのひろがりの少ない方向に穴の縦横をきめる必要がある。そのためには、縦横の側面に成長速度極小の面があらわれるようにすればよい。参考のため図4-5-3に{11x}

での成長速度の面依存性を示す (Shaw²³による)。これから成長速度極小の面、 $\{111B\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{113A\}$ が、オーバー・グロースの際にあらわれる結晶面であると予想される。

伊藤³⁾らは穴の縦横を $\langle 100 \rangle$ 方向にあわせると、成長パターンのゆがみが少ないと報告している。このときの穴の側面は底面と同じ極性のない $\{100\}$ でかこまれている。また、オーバー・グロースしたときは、側面に極性のない $\{110\}$ 面があらわれ、側方へのひろがりや抑えられる。しかし、パターンの隅は等価ではない。図4-5-4に (001) 面内で $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ をむいたスリット状の穴で $\{111A\}$ 、 $\{111B\}$ 面のあらわれ方が鏡像の関係にあることを示す。このような隅の極性のちがいを反映し、マスクの縦横を $\langle 100 \rangle$ 方向に合わせた時でも、成長パターンは異方性を示すことが考えられる。

まず、最初に $\{100\}$ 面内での結晶方向を決定する必要がある。通常これは、ジルトル (Sirtl) エッチで行われている。30%クロム酸：49%フッ酸を1：2で混合した溶液を用い、攪拌しながら室温で4分間エッチングしたときに現れたエッチピットパターンを図4-5-5に示す。長軸方向は $[\bar{1}10]$ 、短軸方向は $[110]$ である。上と同様なパターンは、ウェハに正方形のマスクを形成し選択エッチを行った時にも認められる。図4-5-6で (a) はNaOH： H_2O_2 ： H_2O (4g：8cc：100cc) 53℃、6分 深さ12 μ mエッチしたときのエッチパターンと結晶方位を示す。(b) はブロム

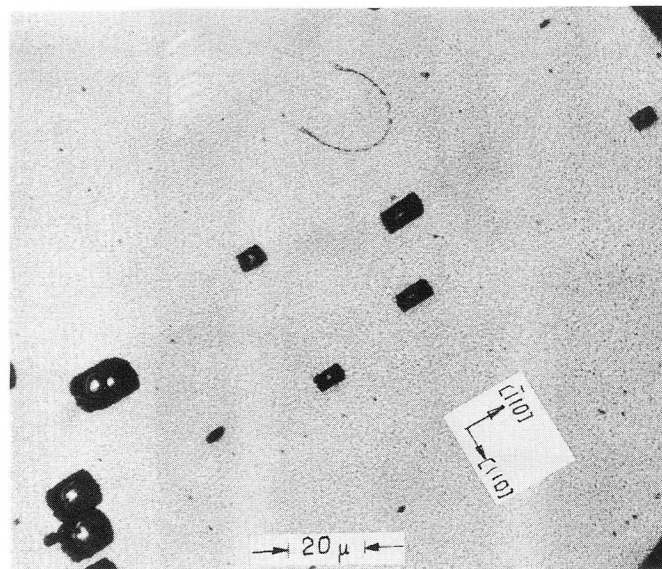
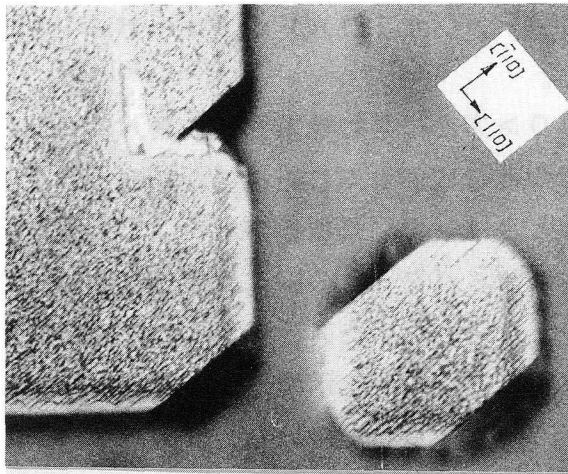
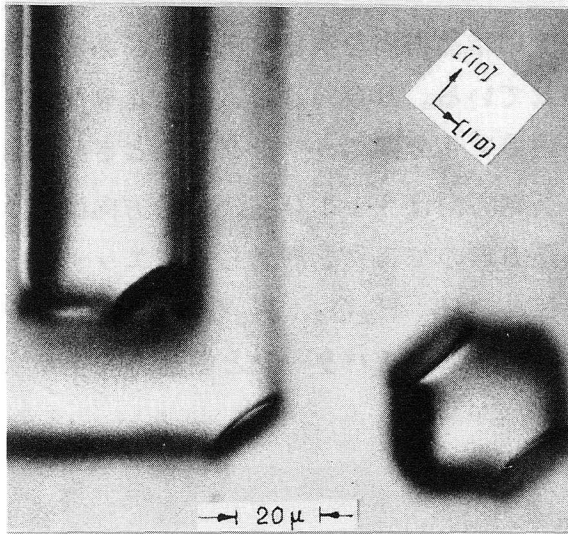


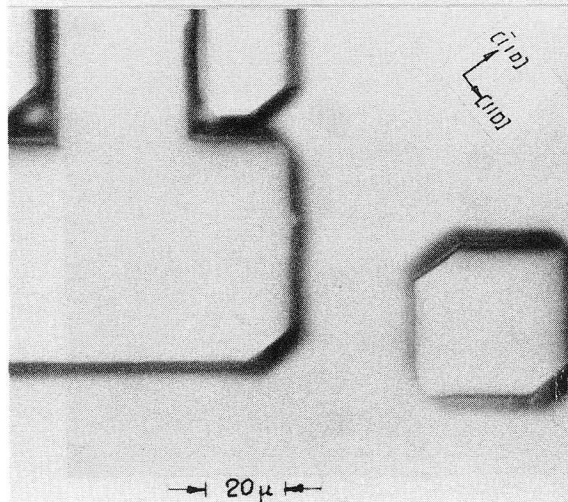
図4-5-5 SirtlエッチによるGaAs (100)面のエッチピット。



(a)

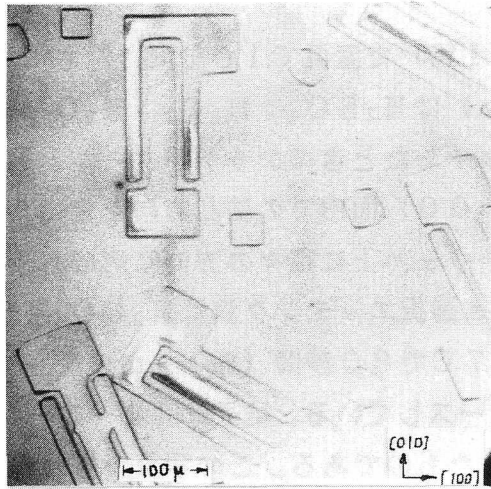


(b)

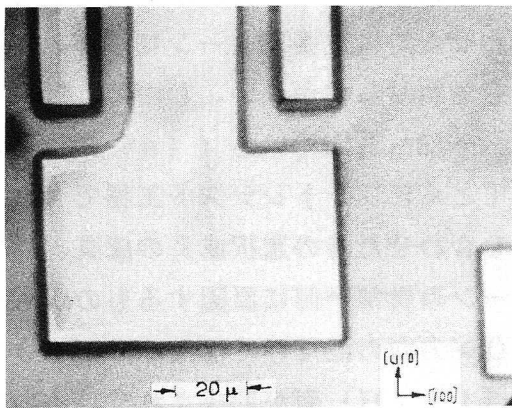


(c)

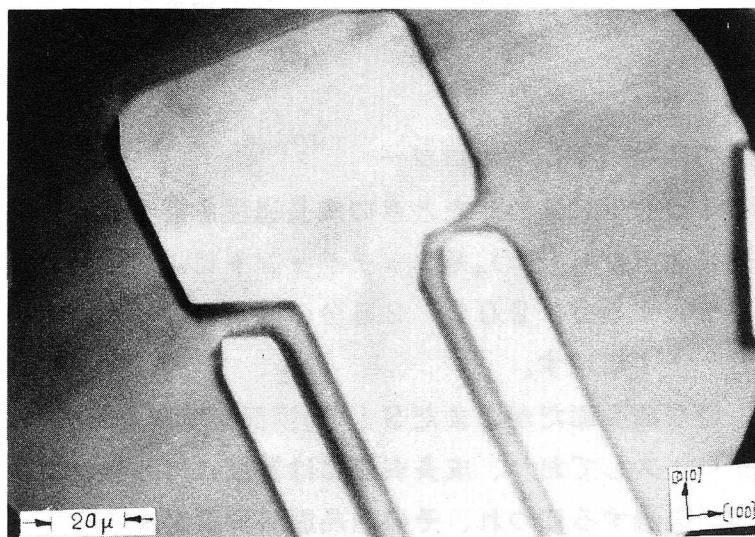
図4-5-6 マスクを用いてGaAs(100)面を $10\mu\text{m}$ 程度エッチングした時の表面。(a)はNaOH系エッチング液、(b)はブロム系エッチング液、(c)は硫酸系エッチング液。



(a)



(b)



(c)

図4-5-7 (a)はGaAs (001)上に種々の方向にマスクパターンを形成したときの選択成長パターン。(b)、(c)は(a)の拡大写真。

エタノール溶液 (Br_2 : 0.1%) で室温で10分間 深さ $10\ \mu\text{m}$ エッチしたときのエッチパターンと結晶方位、(c) は H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O (60:2.5:37.5) 7°C 10分間 $10\ \mu\text{m}$ エッチしたときのエッチパターンと結晶方位を示す。

上に述べたような方法で {100} 面内での結晶方向をきめた後、FETのソース・ドレインのマスクパターンを同一ウェハ上に種々の方向に形成し選択成長を行った。マスクの SiO_2 は $400\ \text{\AA}$ 。GaAs 選択エッチング液は H_2SO_4 (60 cc) + H_2O_2 (2.5 cc) + H_2O (37.4 cc)。 7°C で60秒間 (約 $1\ \mu\text{m}$ の深さ) エッチし、成長時間は25分間でかなりオーバー・グロースしている。結果は図4-5-7に示す。図中 (b)、

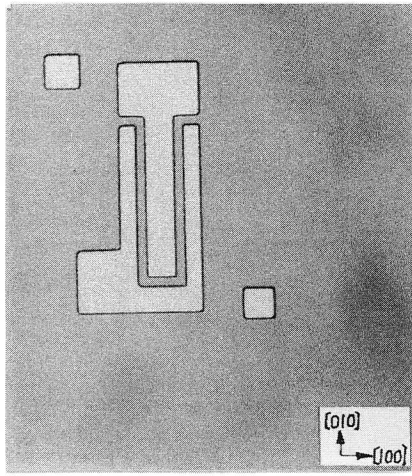
(c) は (a) の一部を拡大したものである。この写真からわかるように、マスクパターンが $\langle 100 \rangle$ から傾いている時は $\langle 100 \rangle$ 方向があらわれて成長パターンがゆがむのに対し、 $\langle 100 \rangle$ 方向にあわせた時は成長パターンにゆがみが少ない。したがって $\langle 100 \rangle$ 方向にマスクパターンをあわせるのがよい。しかし、写真をよくみると、成長面がすべて平坦というのではなく、一部へこんでいる ((a) の白い部分)。このような凹凸は、実際の素子製作にあたってとくにフォトリソ工程で大きな支障となる。以下 $\langle 100 \rangle$ 方向にマスクパターンを合わせた時の選択成長の成長過程を観察することにより、これらの凹凸などの成長パターンの異常が何に原因するものかしらべた。

なお (c) をみると $\langle 100 \rangle$ 方向の陵だけでなく $\langle 110 \rangle$ 方向にも陵があらわれているのがわかる。ここには {111B} 面が形成されているのだと思われる。しかしマスクパターンを $\langle 100 \rangle$ にあわせた時は、 $\langle 111 \rangle$ の極性のあらわれ方 (隅にあらわれるはず) は少ないようだ。

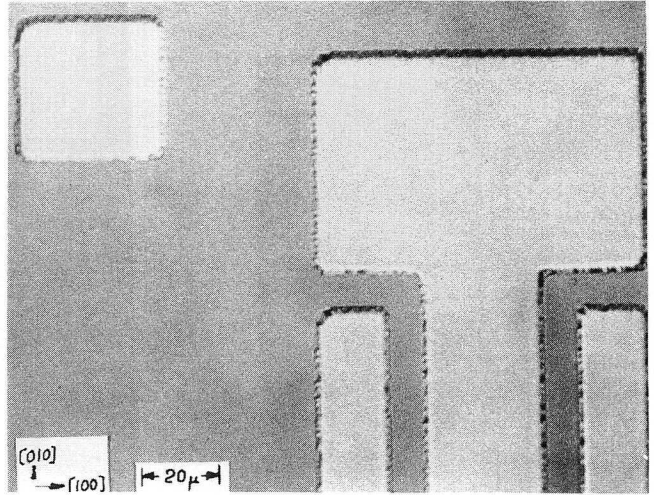
4-5-4 成長過程の観察 (1) モホロジー

パターンの縦横を $\langle 100 \rangle$ にあわせたときの成長過程を観察した。マスクの SiO_2 膜厚は $3300\ \text{\AA}$ 。先に述べた H_2SO_4 系エッチャントにより $1.0\ \mu\text{m}$ エッチを行ったものに対して、10分、15分、20分、25分の成長を行った。その写真と干渉顕微鏡写真を図4-5-8~11に示す。

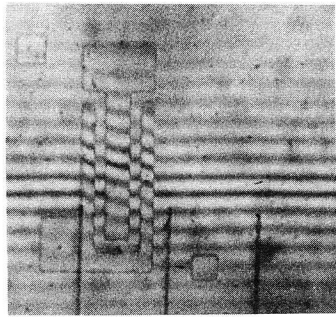
10分のは、平坦な成長面だが、まだ SiO_2 膜面まで成長していない。15分以上のものはオーバー・グロースしており、成長表面には基板に対し僅か傾いた平坦な結晶面があらわれ、成長時間が経過するにつれ、その結晶面の面積が大きくなっていく。この結晶面の成長速度は遅く、結晶面が現れた部分では、 SiO_2 膜上に横方向の成長が進行しパターンがゆがんでくる。それに対し底面に平行に成長してきた部分は、表面は平滑ではないが、成長速度は早く、側面にあらわれる成長速度の遅い面 (110 面) によりかこまれた台形状をなしパターンのゆがみは少ない。正方形パターンの4つの角は等価ではなく、2つの (111B) の結晶面があらわれているのだと思われる (図4-5-10 (a) および図4-5-11 (b))。



(a)



(b)

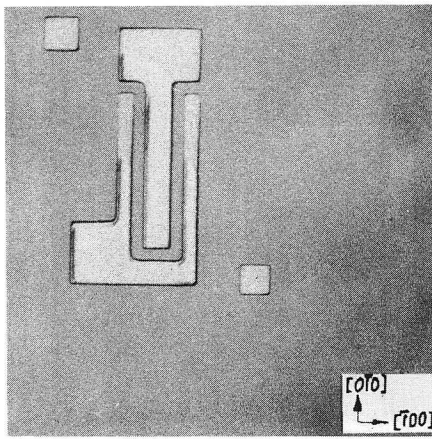


(c)

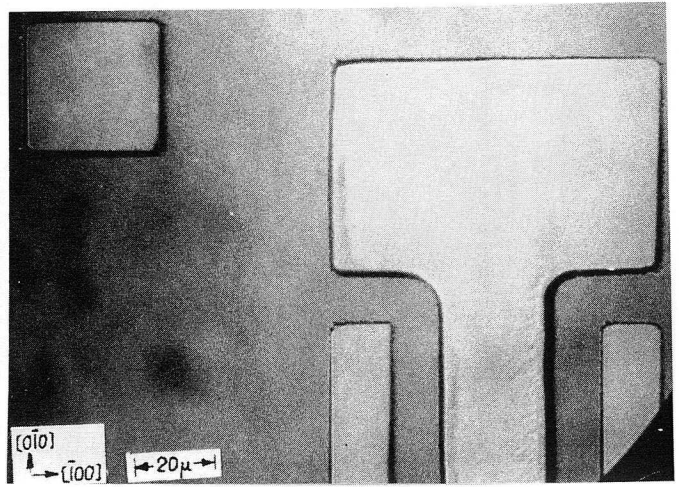
図4-5-8

選択成長10分後の表面((a)と(b))。

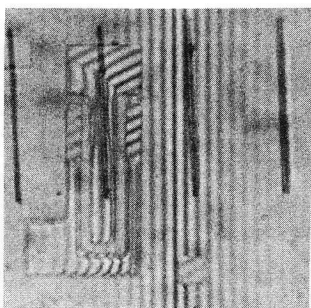
(c)は干渉顕微鏡写真。



(a)



(b)

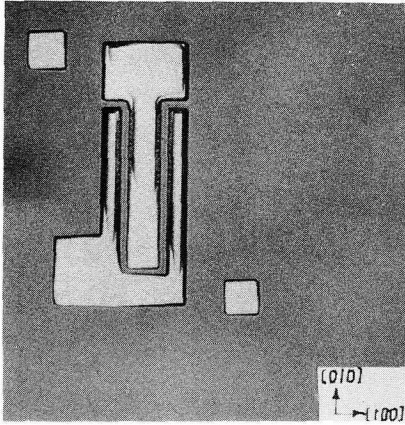


(c)

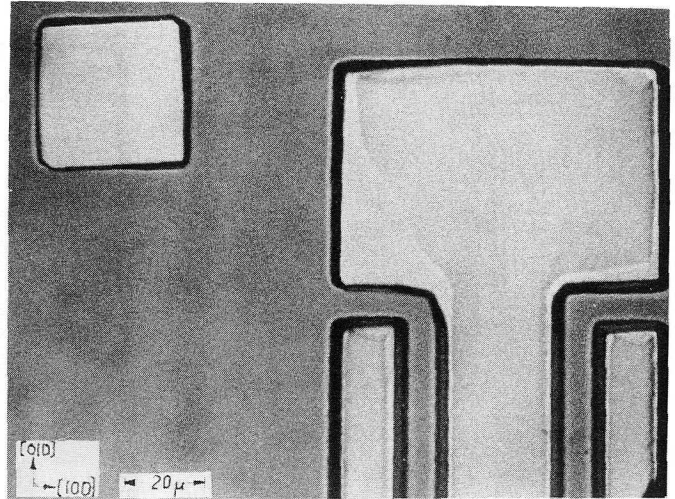
図4-5-9

選択成長15分後の表面((a)と(b))。

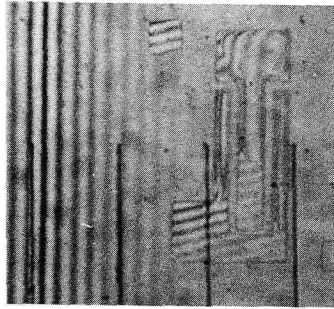
(c)は干渉顕微鏡写真。



(a)



(b)

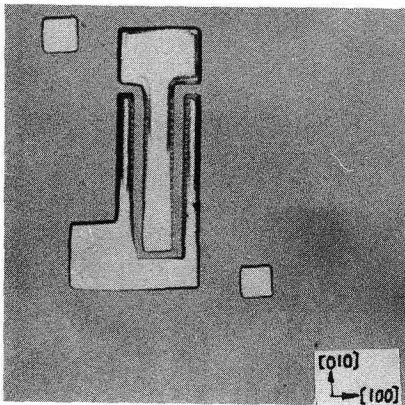


(c)

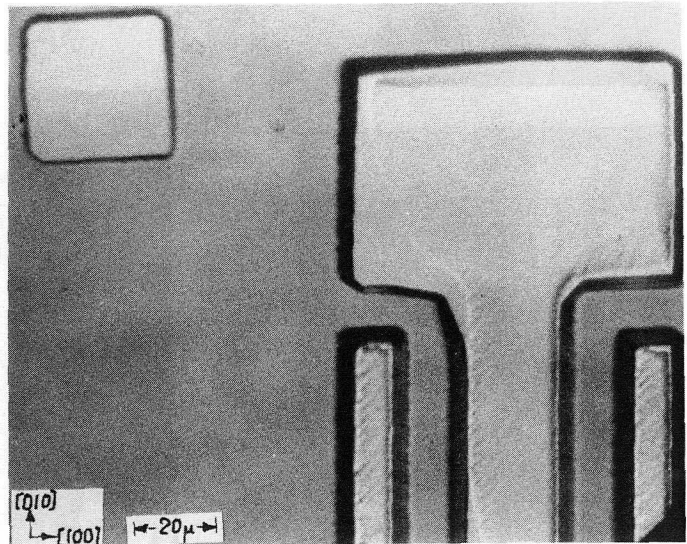
図4-5-10

選択成長20分後の表面((a)と(b))。

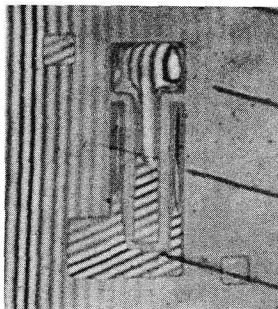
(c)は干渉顕微鏡写真。



(a)



(b)

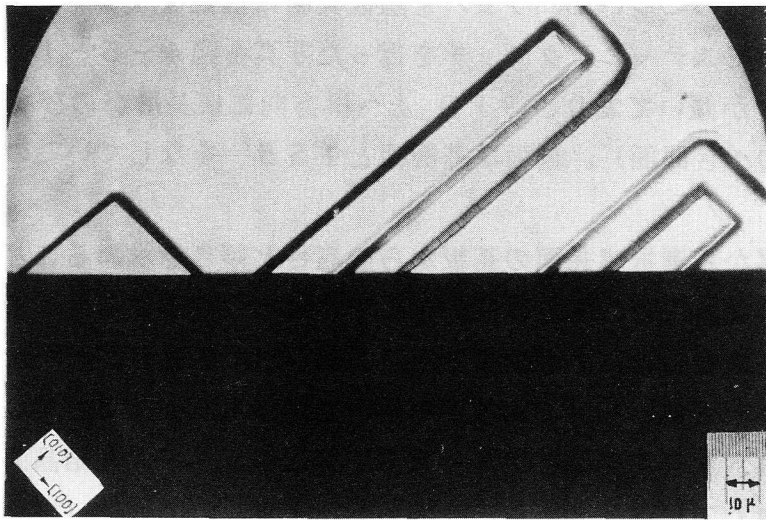


(c)

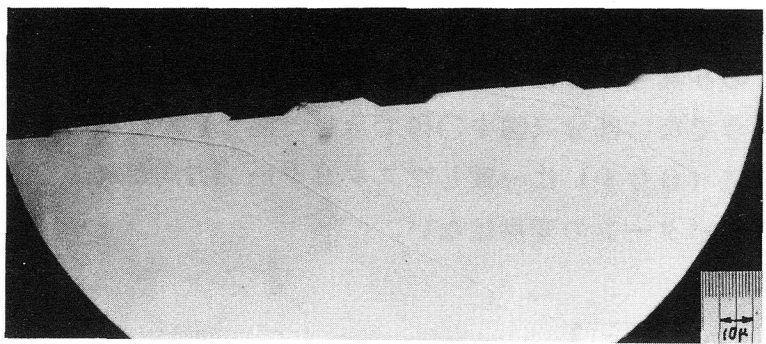
図4-5-11

選択成長25分後の表面((a)と(b))。

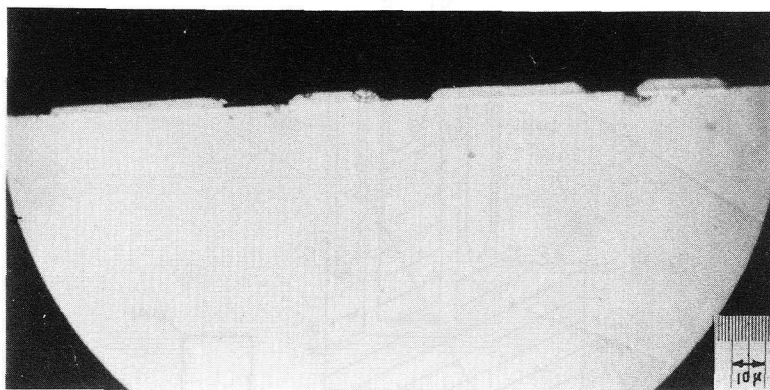
(c)は干渉顕微鏡写真。



(a)



(b)



(c)

図4-5-12 20分選択成長した試料をへき開したもの。(a)は上から見たもの。(b)はへき開断面。(c)は(b)をエッチングしたもの。

20分の成長のものについて、ウェハを基板表面に垂直な(110)面でへき開した写真と、それについてステーニングエッチを行った写真を図4-5-12に示す。平滑な面は基板に対しわずかに傾いており、SiO₂上へ横方向に成長層がのびているのが見られる((b)の左端のへき開面)。側面は基板面と155°をなしているので、この面は{110}である。

干渉顕微鏡写真から選択成長面の基板からの高さや傾きを求めることができる。成長面上の各点での干渉縞と基板のそれと同一色の干渉縞との間隔に何本の干渉縞があるかによってその点での基板からの高さが求まる。成長面各点での高さがわかれば、成長面が基板に対してなす傾きが求まるわけである。干渉顕微鏡写真をもとにして25分成長のものに対し、成長層の高さを等高図的に図4-5-13に示す。平滑な結晶面は矢印の方向に1°24'基板に対し下に傾いている。X線回折により、この面は(001)であることがわかった。図5中にX線回折により求めた(001)面の傾きの方向と角度も示した。

(001)の平滑な結晶面がでると、横方向の成長が進みパターンが変形することがあるが、その著しい例を図4-5-14に示す。成長はSiO₂膜厚900Å、750°C 25分間成長。この写真を見ると側面に{110}があらわれている部分は横方向の成長は遅くなるが、そうでない部分(図中○印で示した部分)では横方向へのひろがり著しい。基板面が正確に(001)に一致しマスクパターン方向が<100>に一致しているならば、このようなパターンの変形はない。

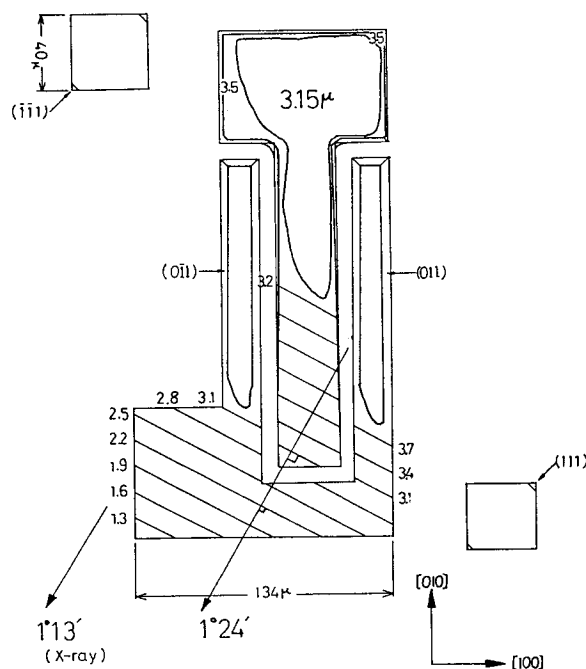


図4-5-13 選択成長面と基板との傾き。

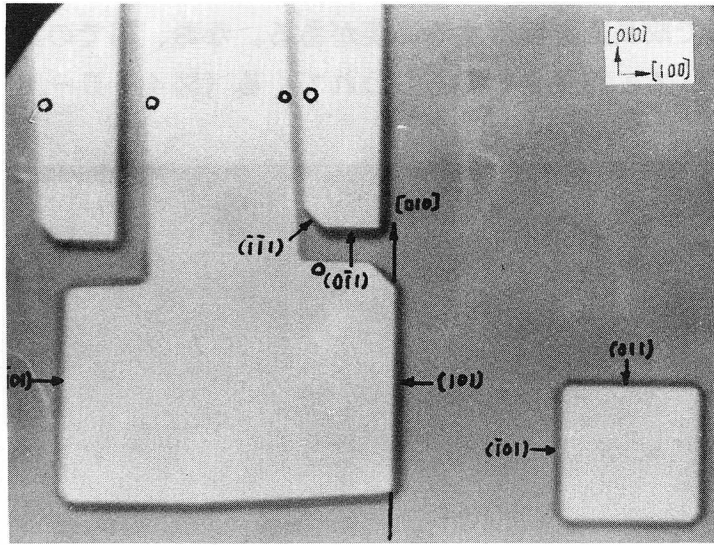


図4-5-14 横方向成長によるパターンの歪みの例。○印で示した箇所では横方向の広がりが著しい。

そのような成長例を図4-5-15に示す。成長時間は15分間。干渉顕微鏡写真でわかるように基板面と成長面(001)との平行性はよい。しかし、基板が(001)から傾いた時の写真(図4-5-9、10、11および14)とは異って図で見られるようにくぼみが生じる。これは選択エッチでつくられた穴の各側面からの成長の上面には成長速度の遅い(001)結晶面(図4-5-15の平滑部)ができ、側面には{100}から傾いた成長の早い面があらわれ、側面からの成長は、上方向に遅く側面方向に早く、しかも、基板面は正確に(001)面なので底面からの成長は遅く、結局、穴の側面方向からの成長により穴が埋まるという成長過程が現れているものと考えられる。したがって、図4-5-15をさらに成長させるとこのくぼみも埋って全体は平坦な(001)面が形成される。

以上、マスクパターンを $\langle 100 \rangle$ にあわせたときの成長パターンの様相を述べたが、これをまとめて模式的に示す(図4-5-16)。(a)は基板面が(001)と一致している時、(b)は不一致の時、各々について成長過程の断面の経過を描いたものである。

これまで観察してきたように、選択成長パターンの様相は、マスクパターンの $\langle 100 \rangle$ 方向からのずれに敏感であることがわかった。マスクパターンは、ウェハをへき開し、へき開面が基板と 45° をなすへき開線に縦横をあわせればよい。この時 $\langle 100 \rangle$ 方向からのずれは、はなはだしいオーバー・グロースを行なわない限り、 $\pm 5^\circ$ 程度の誤差は許される。しかし、基板面の(001)からのずれには成長パターンは敏感で、例えば $100\mu\text{m}$ (縦) $\times 20\mu\text{m}$ (横) $\times 1\mu\text{m}$ (深さ)の穴に選択成長を行うときに、選択成

長面と基板との高さのずれを $0.1\mu\text{m}$ に抑えるには、基板面は (001) 面に対し $\pm 0.06^\circ$ の精度にある必要がある。このようなことは、ほとんど不可能であるので、選択成長後、機械的な方法で成長面を整形する必要がある。なお、隅での異方性はこれらの結晶的な方位のずれによって、誇張されてあらわれてくる(図4-5-14)ものと思われる。

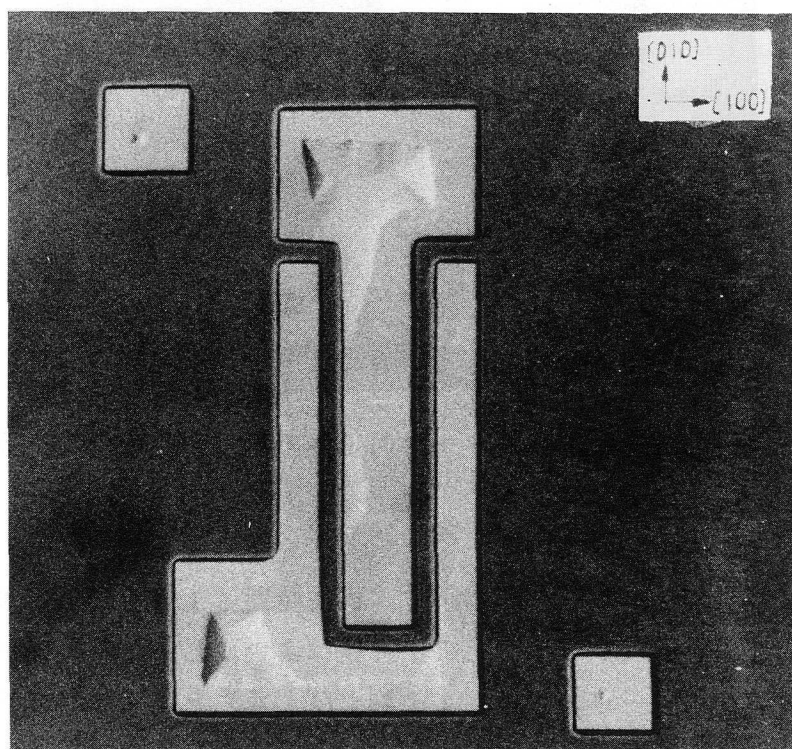
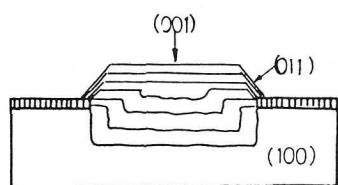
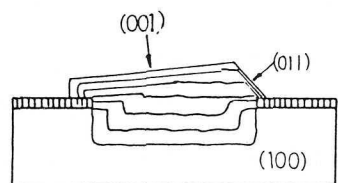


図4-5-15 基板表面が (100) に、マスクパターン方向が $\langle 100 \rangle$ にほぼ一致したときの選択成長表面。



(a)



(b)

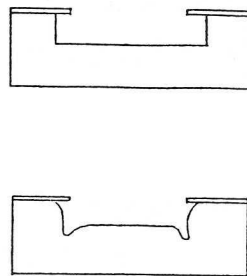
図4-5-16

選択成長表面の形状変化。(a)は基板表面が (001) に一致している時。(b)は (001) から傾いている時。

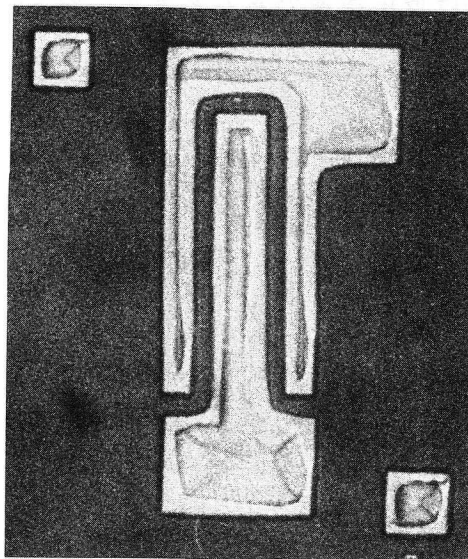
4-5-5 成長過程の観察(2)

結晶学的な方位以外に成長パターンに影響する要因として成長条件(成長温度、水素ガスの流量など)、 SiO_2 の厚さ、 GaAs エッチング液の種類が考えられる。本項では成長条件は一定(4-5-2)としており、ここでは後二者の及ぼす影響について述べる。

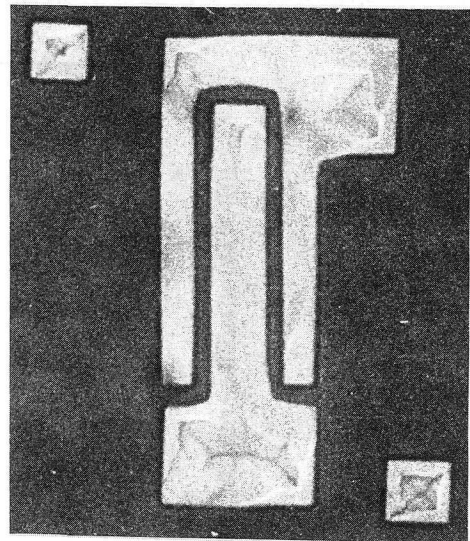
SiO_2 を $0.09\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 二極スパッタにより付着させ、FETのソース・ドレインパターンを形成し、 GaAs を各々 $1.0\mu\text{m}$ H_2SO_4 系エッチング溶液で選択エッチし17分間成長したが、これらの中で有意義な差は認められなかった。



(a)



(b)



(c)

図4-5-17 (a) GaAs 選択エッチ(深さ $\sim 0.5\mu\text{m}$)の断面。上図は NaOH 系、下図はブロム系や硫酸系。(b) NaOH 系でエッチ後選択成長したものと(c)硫酸系でエッチ後選択成長したものの表面。

GaAsエッチング液のうち、NaOH系は反応律速のためエッチ面は平坦だが、 H_2SO_4 系、 Br_2 系は拡散律速のためエッチマスク境界が深くエッチされる（図4-5-17(a)）。選択成長では、底面からの成長と同時に側面からの成長も重要なので、エッチング液の違いにより、成長パターンが異なることが考えられる。NaOH系で $1\mu m$ （ $53^\circ C$ ，25秒，組成は4-5-3で述べた）エッチングを行った試料と、 H_2SO_4 系で $1\mu m$ （ $7^\circ C$ ，70秒，組成は4-5-3で述べた）エッチングを行った試料に対し同時に選択成長したときの写真を図4-5-17(b)，(c)に示す。 SiO_2 膜厚は $0.3\mu m$ ，マスクの縦横は $\langle 100 \rangle$ にあわせた。成長時間は18分間。若干成長パターンは異なるが、差異は少ない。

NaOH系、 Br_2 系ではエッチング液の組成が時間とともに変化し不安定なのに対し、 H_2SO_4 系では安定であり、エッチ面の清浄性も定評がある⁴⁾。したがって H_2SO_4 系が選択エッチ液としてすぐれている。

選択成長層の厚さと成長時間の関係を図4-5-18に示す。これは $1\mu m$ の深さにGaAsを選択エッチ行ったものについて成長させたものである。15分以下では成長不足だが、15分では応々にしてオーバー・グロースになる。このように成長層の厚さにばらつきがあるのは、成長初期の非平衡期の制御が悪いため、温調や炉の温度分布等に問題があるのだろう。ウェハはマスクを用いなくて一様に成長させた場合も、成長速度はさほど違いはなかったもので、我々の条件での成長は反応律速であると考えられる。

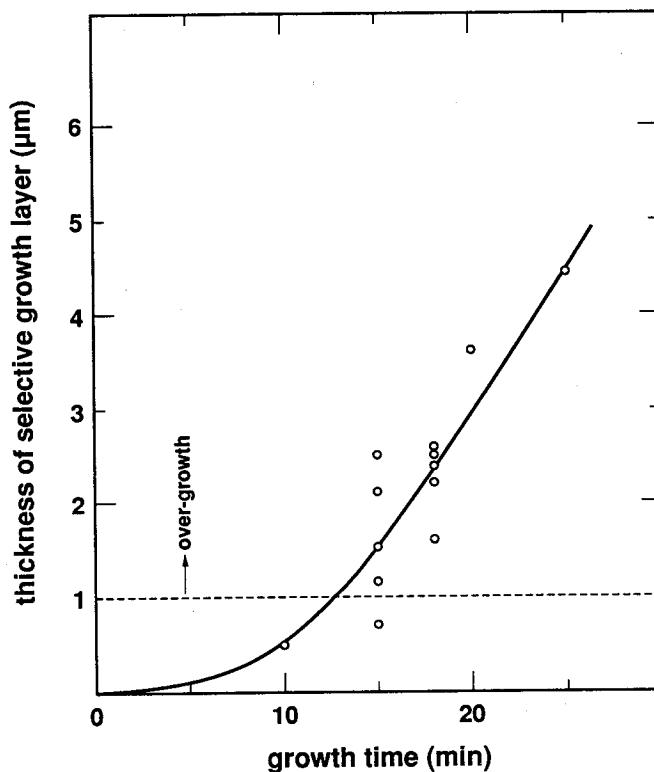


図4-5-18 選択成長層厚と成長時間の関係。選択エッチ深さは $1.0\mu m$ 。

4-5-6 選択化学機械研磨

実際に選択 n^+ 層をソースドレインに持ったFETを製作しようとする、フォトリソト技術をもちいて微細な金属電極パターンを形成しなければならないが、この時 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 以上の凹凸がウェハにあると、フォトリソトの切れは非常に悪くなる。選択 n^+ 層の形状は先に述べたように基板表面が 100 面から僅かにずれても凹凸が大きくなる。また、成長速度のばらつきが大きい、成長層が基板面に達したときに成長を停止することも難しい。そのため、オーバー・グロースや凹凸をならすためには成長層を整形する必要がある。ここではブロムエタノールの化学機械研磨を試みた。成長層の整形は良好であった。研磨マスクには成長マスクの SiO_2 をそのまま用いた。ブロム濃度は 0.4% 。研磨支具に試料を接着し、NAP研磨布で手で軽く動かしながら行った。研磨前後の干渉顕微鏡写真を図4-5-19に示す。突起はとれなだらかになっており、この程度ならフォトリソト工程にも問題は少ない。図4-5-20にエッチング量と時間の関係を示す。なお、ダイヤモンドペーストによる研磨を行ってみたが、 SiO_2 も研磨され、GaAs表面に傷はいりうまうまかかなかった。

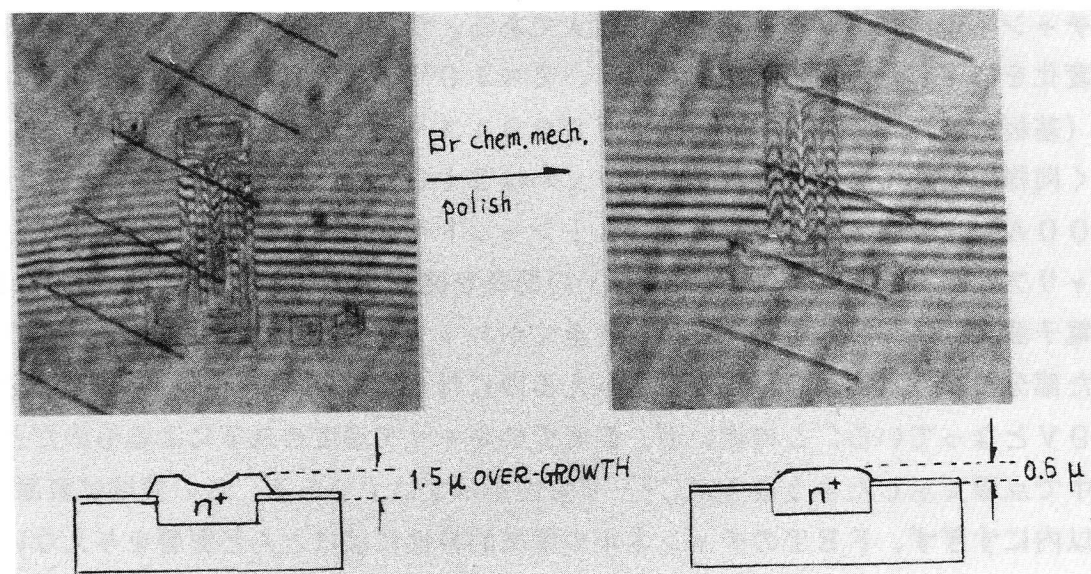


図4-5-19 Br-etchingによる選択成長面の平滑化。

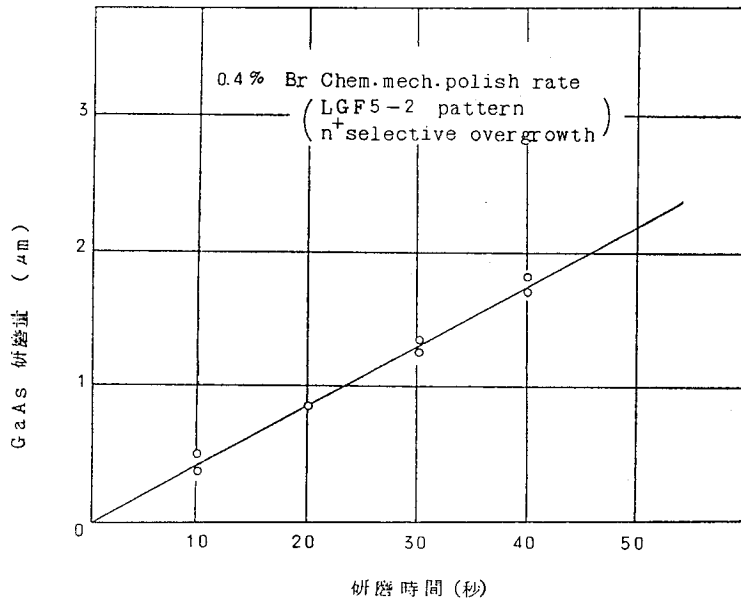


図4-5-20 Br-EtOH選択化学研磨によるGaAsの研磨量と研磨時間の関係。

4-5-7 電気的性質

SiO₂-GaAs系ではSiO₂中へのGaの拡散が大きいため、選択成長中(750℃)に成長マスクのSiO₂層下のGaAsの結晶性が劣化する心配がある。この部分は、FETのチャンネル部に相当するので特に重大である。750℃熱処理前後のウェハの電子濃度の変化を測定した。用いたウェハは $7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のSnドープエピタキシャルウェハ(基板n⁺GaAs)。SiO₂は3300Åスパッタ。熱処理は成長炉中で、成長時と全く同様の条件で20分間行った。ウェハはSiO₂除去後ステップエッチ(600Å, 2000Å)を行い、500μmφのAlショットキダイオードを形成し、C-V法によりキャリア濃度を測定した。1/C²-Vの関係を図4-5-21に示す。この傾きから求めた電子濃度は $7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と全くかわっていない。600Å, 2000Åエッチした部分の拡散電位は0.68Vを与えるのに対し、エッチを行っていない部分では0.79Vとなっている。この違いが、表面でのキャリア濃度の低下によるものだとすれば、図中で点線で示したような1/C²-V特性を示すはずである。この領域は表面から600Å以内にすぎず、FETのチャンネルの電気的特性にはほとんど影響を与えないとみてよい。

基板のnエピタキシャル層と成長層のn⁺の境界に高抵抗層が存在すると、接触抵抗は上昇する。この境界の不純物分布をC-V法により測定した。その結果を図4-5-22に示す。境界にはdipは存在していない。n⁺-nの遷移領域は2000Åである。ここで用いたウェハはSnドープ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のエピタキシャルウェハ。n⁺成長は、選択的ではなく一様に成長させた。成長層の厚さは不均一なので、成長層をエッチングしていく

と表面に一部n層が露出してくる。この段階で100 μ m ϕ のショットキダイオードを形成し、C-V測定を行ったものである。

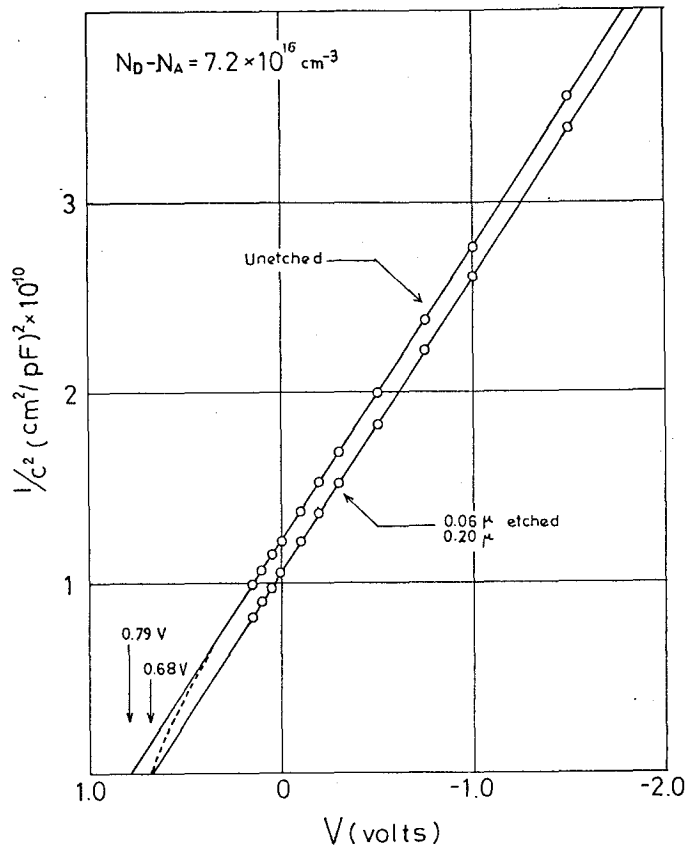


図4-5-21 GaAsエピタキシャル層の電子濃度プロファイルに対する選択成長による影響。750C 20分の熱履歴によっても電子濃度の変化はない。

4-5-8 FETの製作と特性

ソース・ドレイン電極にn⁺GaAs選択成長層を用いたGaAs MESFETを試作した。製作工程を図4-5-23に示す。点線で囲んだ部分がn⁺選択オーミックコンタクトを用いたことにより導入された工程である。用いたGaAsエピタキシャルウェハはCrドープ高抵抗GaAs基板（日軽化工製）上に気相成長したもので、Snドープ電子濃度 $\sim 6 \times 10^{16} 1/cm^3$ のものである。ウェハの端をへき開し<100>の方向だしを行っておく。SiO₂膜厚は3300Å, SiO₂窓あけはフォトレジストNMR30を用い、通常のバッファードHFエッチでSiO₂をエッチングした。パターンの縦横は<100>方向にあわせる。OMRフォトレジスト剥離剤でNMRを除去したのち、充分有機洗浄を行い露出したGaAs表面を清浄化する。GaAs選択エッチは深さ1.0 μ m。n⁺GaAs選択成長は15分間。オーバー・グロースは0.7 \pm 0.2 μ m（ウェハ内）と比較

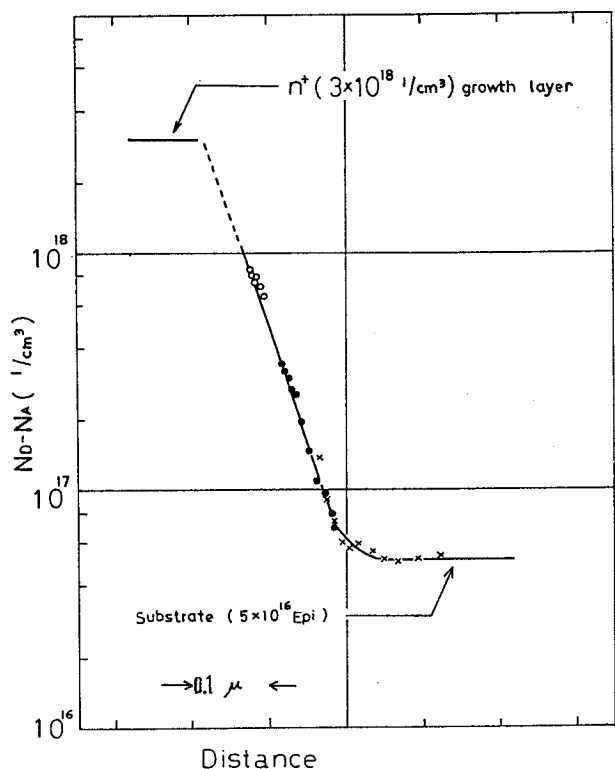


図 4-5-22

n^+ 選択成長層と基板境界のキャリアプロファイル。

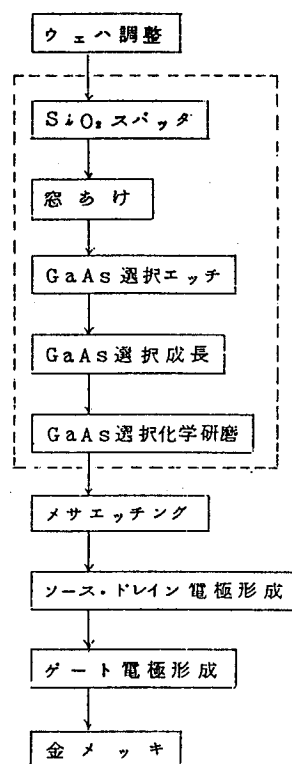


図 4-5-23

n^+ 選択成長コンタクト GaAs MESFETの試作工程。

的少なかったので選択化学研磨は行わなかった。

ソース・ドレイン金属電極は Au・Ge (Ge 12 wt%) 0.1 μ m, Pt-Ni (Ni 2 wt%) 0.12 μ m を 2 層蒸着し、水素雰囲気中 400°C で GaAs と合金化させた。ゲート金属電極は Pt-Ni (Ni 2 wt%) を 0.18 μ m の厚さに蒸着し、水素雰囲気中 400°C で GaAs と 300 A 程合金化させ、合金型ショットキコンタクト⁵⁾とした。ゲートの配線抵抗を低減させるため、各電極は Pt 0.2 μ m, Au 0.5 μ m 電解メッキした。試作した GaAs MESFET は 2 章 2 節に示した。

図 4-5-24 に電流-電圧特性を示す。三極管領域でのソース・ドレイン間の抵抗 R のゲート電圧 V_g 依存性を測定することにより、シリーズ抵抗 $R_s + R_d$ を求めることができる。図 4-5-24 に R を $\{1 - (-V_g + V_i)^{1/2} (-V_p + V_i)^{-1/2}\}$ に対してプロットした。ここで V_i はショットキ障壁の拡散電位、 V_p はピンチオフ電圧である。図 4-5-25 で縦軸を切る値 7 Ω が $R_s + R_d$ に相当する。さらにエピタキシャル層の電子濃度を推定するために、ゲートショットキ障壁の C-V 測定を行った。これらの測定から求めた FET の特性パラメータを表 4-5-1 に示す。

| | | |
|---------|---------------|--|
| ゲート長 | L | 2.6 μm |
| ゲート巾 | Z | 440 μm |
| 電子濃度 | N | $4.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ |
| 電子移動度 | μ | $3520 \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$ |
| エピ層厚さ | a | 0.367 μm |
| ピンチオフ電圧 | V_p | -4.0 V |
| 拡散電位 | V_i | 0.84 V |
| 相互コンタクト | gm | 25 mmho |
| シリーズ抵抗 | $R_s (= R_d)$ | 3.5 Ω |
| バルク抵抗 | R_{sb} | 5.0 Ω |

表4-5-1 試作したMESFETのパラメータ

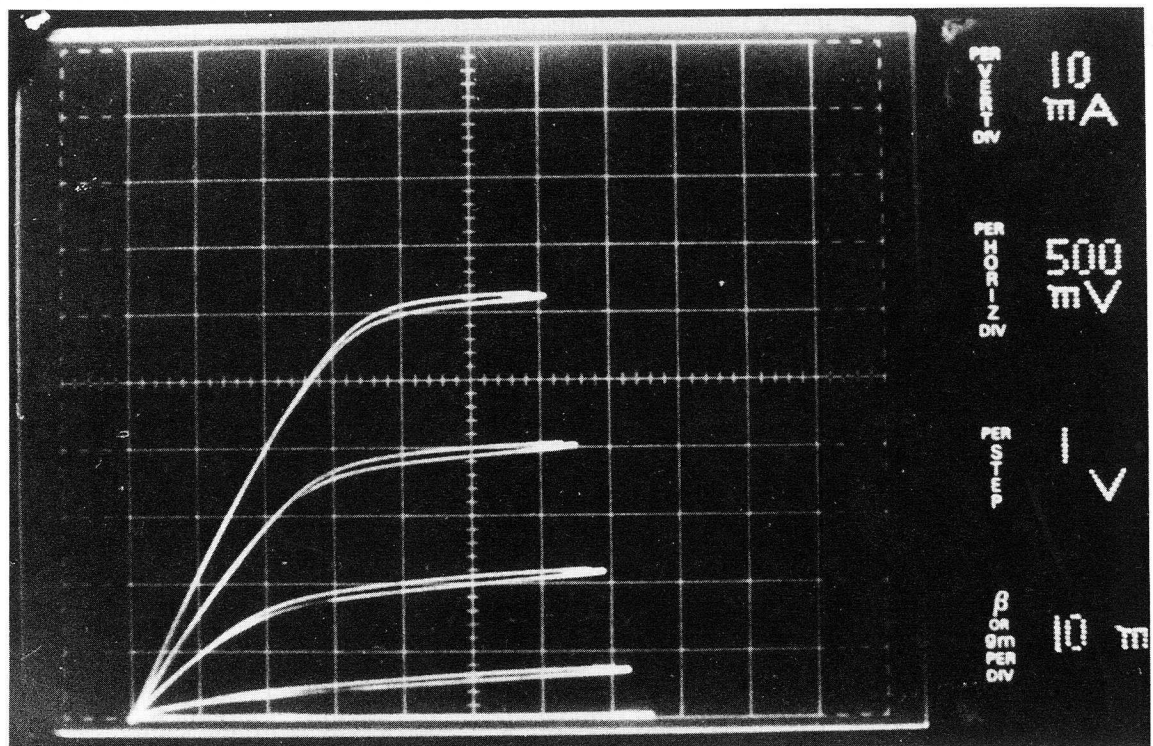


図4-5-24 試作したMESFETのIV特性。

ここでバルク抵抗 R_{sb} はソース電極と、チャンネルのソース端間のエピタキシャル層の抵抗である。通常シリーズ抵抗 R_s は、バルク抵抗 R_{sb} とオーミック接触抵抗とひろがり抵抗の和であらわされる。我々の試作した n^+ 選択成長層コンタクトは上で見られるようにシリーズ抵抗 R_s がバルク抵抗 R_{sb} より小さくなっており、従来の Pt-Ni/Au-Ge のみの合金オーミックコンタクト⁴⁾ ($R_s = 8.6 \Omega$, $R_{sb} = 6 \Omega$) に較べて大きな改善が得られた。(なお $R_s < R_{sb}$ となるのは、GaAs 選択エッチング工程で横方向へのエッチングが行われ実質的にソース・ゲート間距離が縮まっていることが関係しているものと考えられる。) ゲート長 L はマスク上は $2.0 \mu\text{m}$ であるが、フォトレジトパターン形成工程で選択成長層の凹凸のため、パターン幅が広がったためとゲートメッキ工程で金が横方向にもひろがったため $2.5 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ となってしまったものである。とくに凹凸を少なくするため、選択化学研磨の技術を確認する必要がある。GaAs ウェハ表面の平滑さは、短ゲート GaAs MESFET 製作に決定的に重要である。平滑な選択成長表面を得る条件をさらに追求すること(本研究では取り扱わなかった基板結晶面依存性、成長条件(温度、流量)依存性等)と同時に成長表面を整形する技術の確立は、選択成長コンタクトをマイクロ波用 GaAs MESFET のソース・ドレイン電極に採用するために不可欠な条件である。

試作した GaAs MESFET のマイクロ波特性は既に 2 章 2 節で与えた。最大発振周波数 f_{max} は 25 GHz であった。

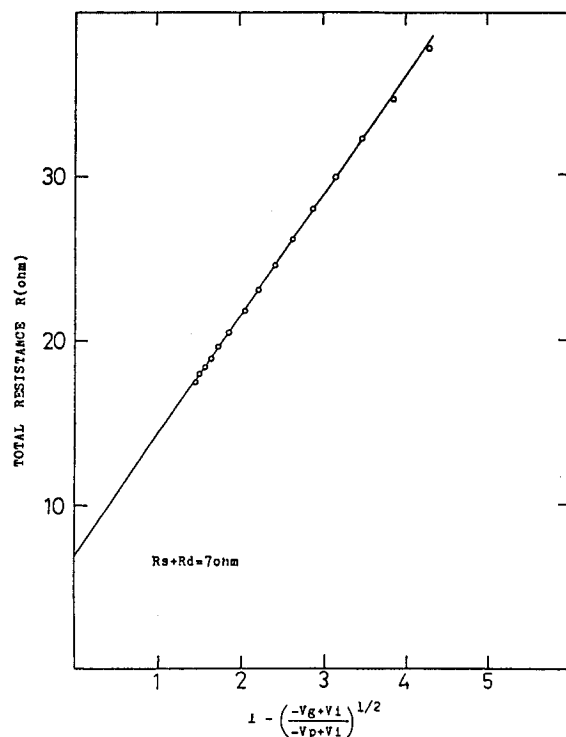


図 4-5-25 試作した MESFET のシリーズ抵抗。

4-5-9 まとめ

GaAs MESFETのオーミックコンタクトとして、GaAs 気相選択成長法による n^+ コンタクトを検討した。GaAs 選択成長層はGaAs 基板にエッチングにより形成した穴に精度よく埋め込むことが必要であるが、GaAs 成長速度の面異方性により成長層は一般に一様平滑にはならない。GaAs (100) 面に対して実験を行い、マスクパターンを $\langle 100 \rangle$ 方向にあわせたとき成長パターンのゆがみが少ないことを明らかにした。この条件でも、基板結晶表面の(100)からのわずかなずれに成長パターンは非常に敏感であった。本研究の実験条件下では成長表面の凹凸は避けられない。しかしこの凹凸はブロム系の選択化学機械研磨によりある程度除去が可能である。このようなGaAs 選択成長表面の整形の問題と、凹凸の少ない最適基板表面、成長条件(流量・温度)を見出すことが、今後この技術をGaAs MESFETのオーミックコンタクトに応用するために残された問題である。 n 型 $5 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ のGaAs エピタキシャル層と n^+ 層との境界は電子濃度1桁の変化に対し $0.1 \mu\text{m}$ の傾斜で滑らかに連結されている。またこのとき成長マスク SiO_2 下のエピタキシャル層の電気的性質の変化は認められない。

この n^+ 選択成長コンタクトを用いてゲート巾 $2.6 \mu\text{m}$ のGaAs MESFETを試作し、従来のPt-Ni/Au-Ge合金オーミックコンタクトの場合に較べシリーズ抵抗を $1/2$ に低減することができた。最大発振周波数 f_{max} は 25 GHz であった。本研究では、GaAs 気相選択成長技術をGaAs MESFETへの応用という面からアプローチしたが、この手法は他のGaAs デバイス(各種マイクロ波GaAs ダイオードのプレーナー化、GaAs マイクロ波モノリシックIC化)や、他の化合物半導体でのLED、LDのIC化等にも有用であろう。

本研究は⁷⁾1972年に行われた。その後選択成長にかわって、 n^+ イオン注入技術⁸⁾が確立され現在のMESFET LSIに適用されている。しかし、近年になって選択成長技術は再び見直されてきている⁹⁾。特に、Si LSIではLOCOSにかわる分離技術¹⁰⁾や、ソフトエラー対策に SiO_2 上にオーバーグロースした層を利用する試み¹¹⁾があらわれ、選択成長技術は今後の超々LSIの基本的な技術として注目を集めるに至っている。本報告で指摘した、オーバーグロース部分の選択的な整形は、洗練された形で発展し¹²⁾、選択研磨と選択成長は対をなす技術として完成に向かっている。化合物半導体では、塩素を含む原料を用いた選択成長の応用として、高抵抗InPの埋め込み技術が進展している。これを用いた 10 Gbit/sec の超高速変調可能なレーザが開発されている¹³⁾。さらに、碓井は、この系統の技術を用いて従来の気相成長とは本質的に異なる成長方法(デジタルエピタキシ)を開発した¹⁴⁾。この方法では、III族原子層とV族原子層を交互に一層ずつ成長してIII-V化合物を形成する。この方法は、単分子吸着を利用した大気圧下の成長技術であり、マスクパターン依存性のない理想的な選択成長が可能となっている。この技術を用いて δ ドープFETが試作されている。MBEに劣らない特性が得られており、

結晶品質も問題がない。化合物半導体では、このような選択成長技術が、今後、重要な成長技術として発展していくと思われる。

4章5節の文献

- 1) J.A. Turner et. al., 1970 Sympo. on GaAs, p. 234(1971).
- 2) D.W. Show, 1968 Sympo. on GaAs, p. 50(1969).
- 3) 伊藤和弘 飯田進也 武田豊 第31回応用物理学会学術講演会 予稿集2
11p-A-6 p. 41 (1970)。
- 4) M. Ogawa, M. Ishikawa and N. Kawamura: unpublished.
- 5) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, 1970 Sympo. on GaAs, p. 268(1971).
- 6) P. Wolf, IBM J. Res. Develop. 14, 125(1970).
- 7) 小川正毅 第33回応用物理学会学術講演会 予稿集2 30a-H-3
p. 188 (1972)
- 8) K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices ED-24,
1129(1978).
- 9) N. Vodjdani, M. Erman and J.B. Theeten, J. Crystal Growth 71, 141(1985).
- 10) H. Kitajima, A. Ishitani, N. Endo and K. Tanno, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L783
(1983).
- 11) L. Jastrzebski, A. C. Ipri and J.F. Corboy, IEEE Electron Device Letters
EDL-4, 32(1983).
- 12) T. Hamaguchi, N. Endo, M. Kimura and M. Nakamae, Intern. Electron Devices
Meeting, Washington D.C., Dec. 1985, Technical Digest, p. 688(1985).
- 13) Y. Kato, K. Kasahara, S. Sugao, T. Yanase and N. Henmi, Extended Abstracts
of 19th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1987, p. 95(1987).
- 14) A. Usui, Extended Abstracts of 19th Conf. on Solid State Devices and
Materials, Tokyo, 1987, p. 471(1987).

4章6節 高濃度ドーピング層の形成 (2) ^{12, 13)}

—高濃度SiドーピングGaAsの成長—

4-6-1 序

合金化法によるn型GaAsへのオーミック電極形成では、合金化反応に伴って高濃度のn型不純物ドーピング層が電極直下に形成されている。4章2節で示した簡単な試算では、不純物ドーピング層のドナー濃度は 10^{19}cm^{-3} を上まわることになるが、そのような高濃度の不純物のドーピング機構については現在のところよくわかっていない。この機構を理解するためには、合金化熱処理温度 ($\sim 500^\circ\text{C}$) におけるGaAs中のドーピング不純物のふるまいを知る必要、特に、この温度で活性化するドナーの最大濃度について知る必要がある。実際の電極形成では、このドーピング層の厚さは極めて薄いため、実験的に正確にドーピング量を知るのは困難である。不純物としては、Ge, Si等が用いられているが、これらは両性不純物であり、合金化反応時の界面GaAs層の化学量論比によってドナー (Gaサイト占有時) となったり、アクセプター (Asサイト占有時) となることが予想される。しかし、この化学量論比を合金化反応中でコントロールすることもかなり困難である。したがって、ドーピング機構を知るためには、より単純な、調べやすい系で研究し手がかりをつかむ必要があるだろう。本研究では、合金化熱処理温度と同程度の低い温度で成長可能な分子線エピタキシャル成長法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) をもちいて、GaAs中への高濃度Siドーピング機構を調べた。MBEでは、Gaフラックスに対するAsフラックスの比率をかなり広い範囲で制御でき、したがって、ドーピング中での化学量論比をある程度制御することが可能なものと考えられる。

一方、前節 (4章5節) でも述べたように、超高速デバイスおよびそのICの性能は、オーミック電極の性能 (低接触比抵抗化、浅い接合の実現、高信頼性) に大きく依存している。高濃度ドーピング層をGaAs中につくり込んで、高融点金属を接触させてオーミック電極とする方法は、今後のデバイスの電極技術として極めて重要となってくる。この方法では、GaAsとの合金化によってドナー不純物をドーピングするのではなくあらかじめ n^+ 層を形成しておくので、GaAsと反応しにくい高融点金属を用いて高信頼性かつ浅い接合のオーミック電極が形成可能と考えられるからである。この場合のn型不純物としては、Siがひろく用いられている。拡散係数が小さいのが1つの利点である。Siは、高融点固体ソースであるためドーピング量を高精度で制御できる。通常の場合では、最大電子濃度は $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である^{1, 2)}。オーミック電極形成に応用するには 10^{19}cm^{-3} 以上の濃度が要求される。最大電子濃度を決めている機構を調べるとともに、 10^{19}cm^{-3} 以上の濃度を実現するのが本研究の目的である。

GaAs中のGaサイトを占めるSiは、単純な水素原子モデルで記述される浅いドナ

一準位を形成する。しかしながら、 $Al_xGa_{1-x}As$ 中では、同じSiがDXセンタと呼ばれる深い準位³⁾を形成する。DXセンタの出現はAl組成 $x \geq 0.3$ で顕著となる⁴⁾。Siの関係するDXセンタは、 $Al_xGa_{1-x}As$ のかわりに短周期AlAs/GaAs超格子を用い、そのGaAs層の中央付近にSiをドーピングした場合には、あらわれない⁵⁾。我々はこの超格子を超ドーブ構造⁶⁾と呼びDXセンタが出現しない原因やHEMTへの応用^{9, 10)}を研究した。本研究では、超ドーブ構造中への高濃度Siドーピングについても述べる。この結果は、高濃度ドーピング機構を理解するうえでの手がかりを与えているからである。

通常のMBE成長で、 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の高電子濃度を得ようとしてSiを高濃度にドーピングすると、表面モホロジーが劣化し¹¹⁾、しかも電子濃度は低下し、移動度も急激に低下する²⁾。Heiblumらは、 As_4/Ga 比を5以上に高め、成長速度を $0.1 \mu\text{m/hr}$ に下げることにより最大電子濃度 $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の実現を報告している¹¹⁾。しかし、成長膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ と薄く、しかもSiの膜中の分布は表面で高濃度であり、不均一であった。Siをさらにドーブすると表面モホロジーも劣化した。

我々は、GaAsの成長温度を 420°C 以下に下げることにより、最大電子濃度 $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のSiドーブMBE成長に成功した。膜中のSi分布は均一であり、表面は完全鏡面であった。

本研究では、高濃度SiドーブGaAsの特性と低温成長による高濃度Siドーブ機構に焦点をあわせて、その結果について述べる^{12, 13)}。

4-6-2 実験

MBE成長はRiber 2300Pを用い、CrドーブGaAs(100)面上に成長した。 As_4/Ga 比は2~4、基板温度は赤外線温度計により制御し、成長速度 $0.5 \mu\text{m/hr}$ で成長した。SiドーブGaAs層厚は $0.5 \mu\text{m}$ 、Siドーブ層と基板間にはノンドープGaAs層($0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$)を挿入した。低温で成長する場合には、このノンドープ層を成長している間に当初の成長温度の 600°C から降温し、一定温度に達した後 n^+ 層を成長した。GaAs層にのみSiをドーブしたAlAs/n-GaAs超格子(超ドーブ構造⁶⁾)の構造は、15ÅのAlAsと25ÅのGaAsを交互に125周期積層させたもの(合計 $0.5 \mu\text{m}$)で、不純物Siは25ÅのGaAsの中心部15Åにのみドーブした。この場合、超格子層と基板GaAsとの界面に発生する2次元電子層形成^{5, 9)}を避けるため、 $0.5 \mu\text{m}$ の厚さのアンドーブ $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ バッファ層を超格子層と基板GaAsの間に挿入した。MBE成長は、基板温度、分子線強度、シャッター開閉をPC9800デスクトップコンピュータで制御して行った。

各試料のドーピング層の膜厚は、斜め研磨法で干渉顕微鏡により測定した。測定誤差は $\pm 5\%$ であった。電子濃度、電子移動度はvan der Pauw法で測定した。電子

濃度決定には、上述の実測膜厚を用いた。成長中のSiの分布はCsイオンガンを用いたSIMS測定により決定した。高濃度ドープ機構を調べるため、成長表面をRHEED、AESで分析し、成長後およびその後の熱処理による電気的特性の変化とSiの分布の変化をそれぞれHall測定、SIMSにより分析した。

4-6-3 Siドーピング特性

図4-6-1は、SiドープGaAsの300Kで測定した電子濃度と電子移動度のSiセル温度依存性である。成長時の基板温度は350℃、420℃、600℃の3種である。

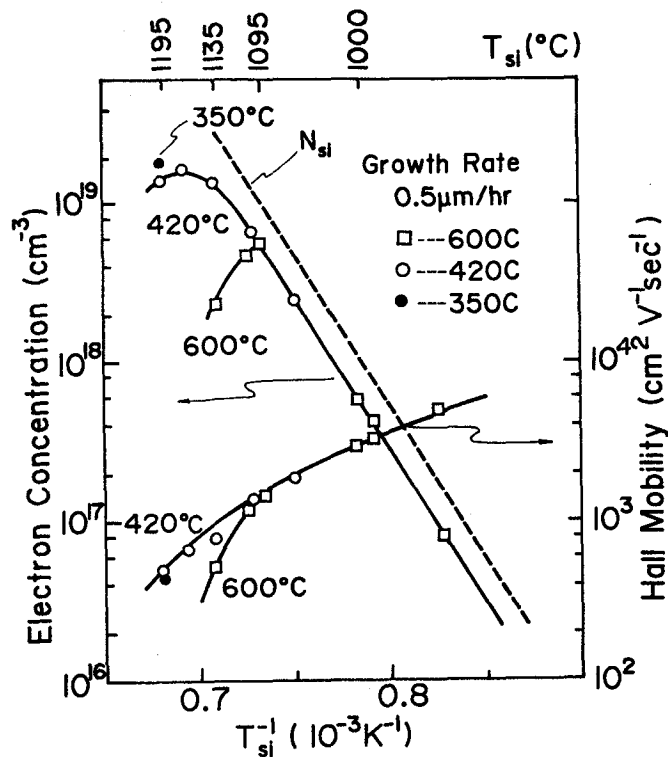


図4-6-1 SiドープGaAsの電子濃度及び電子移動度のSiセル温度依存性。各値はHall測定(300K)より求めたもので、成長温度は600℃(□)、420℃(○)、350℃(●)。点線は補償比 N_A/N_B を0.3としたときのGaAs中のSi濃度 N_{Si} 。

基板温度が600℃(通常のGaAs成長条件)では、Siセル温度を上げると電子濃度 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のドーピング領域で急激に電子濃度が低下し、電子移動度も低下する。これは、従来の報告^{1, 2)}とよく一致する。一方基板温度が420℃では、600℃成長で電子濃度が低下するドーピング領域でも電子濃度は上昇し、最大電子濃度として1.

$6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度 $760 \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{sec}$ を得た。さらに基板温度を 350°C と下げた試料では、作製試料は1つしかないが、 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度 $440 \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{sec}$ が得られている。この値は、 600°C 成長のものに較べて3倍の電子濃度であり、また、Heiblumら¹¹⁾が報告した値と較べても1.5倍の値である。図4-6-1の電子濃度のセル温度依存性の直線部分から求めた活性化エネルギーはSiの蒸気圧のそれと一致した。直線部分では、 600°C の結果と 420°C の結果が同一直線上にのっている。このことは、低Siフラックス領域 ($n < 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) では、SiがGaAs中でドナー化する機構に基板温度依存性がないことを示している。これに対し、高Siフラックス領域では、ドナー化機構が著しい基板温度依存性を持っている。すなわち、基板温度が高い場合 (600°C) には、ドナー化効率が大幅に低下する。これに対し、低温成長 (420°C , 350°C) では、高Siフラックス領域でもドナー化効率の低下が抑制される。このため、 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と従来の3倍の高電子濃度が実現したと理解される。

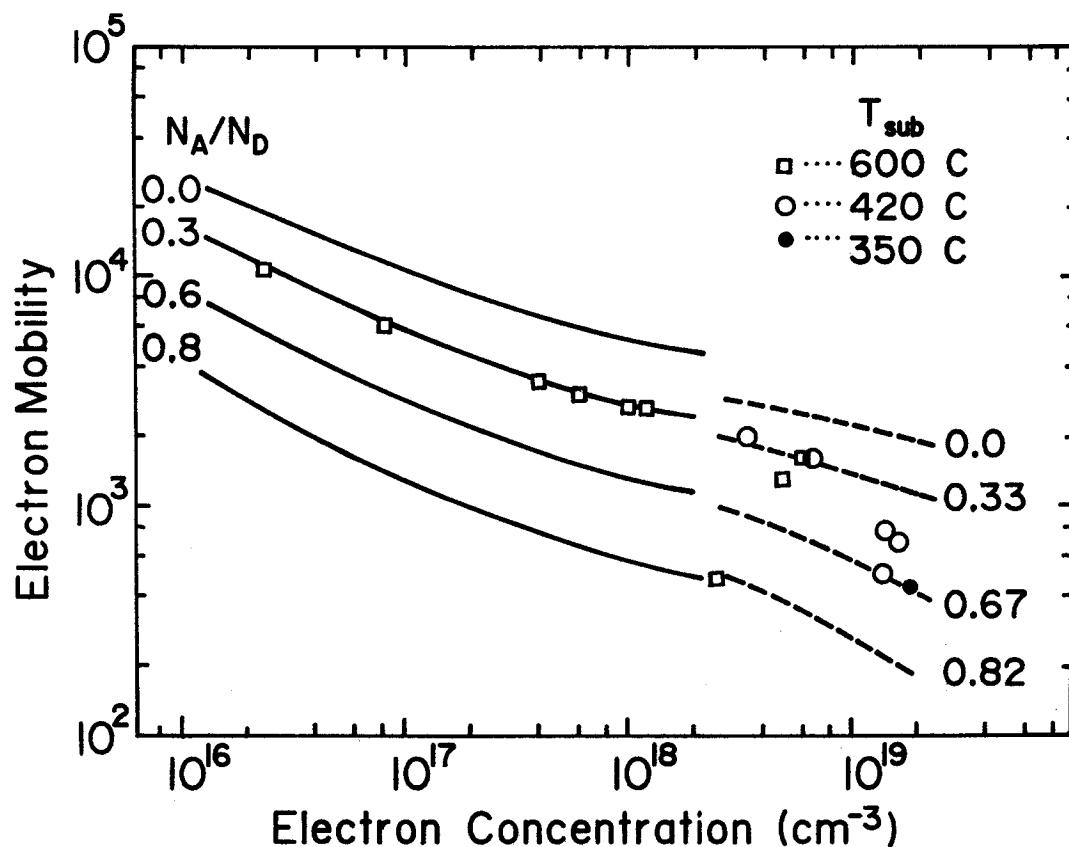


図4-6-2 SiドープGaAsの電子濃度とホール移動度の関係。測定は77Kで行ったもの。実線はWalukiczら¹⁴⁾による計算で、点線はRodeとKnight¹⁵⁾によるもの。

なお、420℃と低温で成長したノンドープGaAsのPL半値巾は47meVで600℃成長のものと同一であり、結晶性もかなり良好と考えられる。

図4-6-2は、図4-6-1試料の77Kでの電子移動度の電子濃度依存性である。ただし420℃以下で成長した高濃度試料(#1212, #1230, #1231, #1236)は、77Kで光を照射しないで測定した場合には、濃度はかわらず移動度だけが20~30%室温値より上昇し、光照射下では移動度だけが室温値に戻るという異常なふるまいをした。このため、これらの試料では300Kの移動度をプロットした。実線はWalukiczらによる計算¹⁴⁾で、 10^{18}cm^{-3} 以下では $N_A/N_D=0.3$ によくのっている。点線は300KでのRodeらによる計算¹⁵⁾であり、 $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の領域まで $N_A/N_D=0.3$ としてよいことを示している。Siの付着係数がSiフラックス密度に依存しないとして求めた膜中のSiの平均濃度 N_{Si} を図4-6-1に示した。

高濃度領域でもSiはすべてイオン化していると仮定して補償比 N_A/N_D を計算したのが表4-6-1である。ここで(N_A/N_D)は、電子移動度の値から図4-6-2を用いて見積った値である。上の仮定のもとに計算した補償比と電子移動度から見積った理論値

| Sample No. | Growth Temp. | N_{Si} (cm^{-3}) | $N_D - N_A$ (cm^{-3}) | N_D (cm^{-3}) | N_A (cm^{-3}) | N_A/N_D | (N_A/N_D) |
|------------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|---------------|
| #1323 | 600C | 1.3×10^{19} | 4.9×10^{18} | 9.0×10^{18} | 4.0×10^{18} | 0.45 | ~0.4 |
| #1321 | 600C | 2.8×10^{19} | 2.5×10^{18} | 1.5×10^{19} | 1.3×10^{19} | 0.84 | ~0.8 |
| #1212 | 420C | 3.1×10^{19} | 1.4×10^{19} | 2.2×10^{19} | 9.0×10^{18} | 0.41 | ~0.5 |
| #1230 | 420C | 6.0×10^{19} | 1.6×10^{19} | 3.8×10^{19} | 2.2×10^{19} | 0.58 | ~0.5 |
| #1231 | 420C | 1.1×10^{20} | 1.4×10^{19} | 6.2×10^{19} | 4.8×10^{19} | 0.77 | ~0.7 |
| #1236 | 350C | 1.1×10^{20} | 1.8×10^{19} | 6.4×10^{19} | 4.6×10^{19} | 0.72 | ~0.7 |

表4-6-1 高濃度SiドープGaAsの補償比。 N_D 、 N_A 、 N_A/N_D はSiがすべてイオン化していると仮定して $N_D - N_A$ から求めた値。(N_A/N_D)は電子移動度の値から図4-6-2を用いて求めた値。

とはかなりよい一致を示している。しかし、これらの試料のPL強度は弱く、高濃度Siドーピングに伴い、非発光センタが増加しているため、電子移動度だけから補償比を決定するのは危険である。後のドーピング機構の議論は、これをふまえて展開する。

図4-6-3は高濃度SiドーピングしたGaAsの表面写真（ノマルスキー顕微鏡使用）である。 $T_{Si} = 1135^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{Sub} = 600^{\circ}\text{C}$ で成長した試料#1321では、表面が荒れている（肉眼で白濁）のに対し、 $T_{Si} = 1195^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{Sub} = 350^{\circ}\text{C}$ で成長した#1236は完全な鏡面である。基板温度 600°C の場合は、最大電子濃度 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上を得ようとSiをさらにドーピングすると表面が劣化すると報告されている。図4-6-3の写真はこれに対応する。一方、基板温度 420°C の試料では、 350°C 成長の#1236と同様にすべて完全鏡面であった。

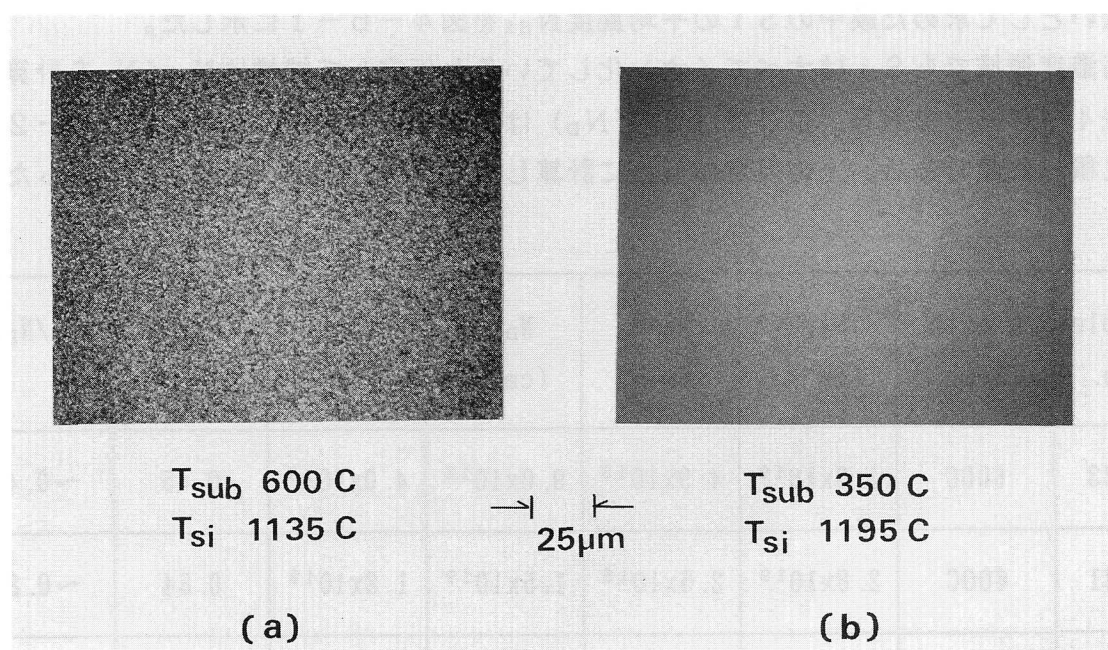


図4-6-3 ノマルスキー顕微鏡による成長表面の写真。(a)は基板温度 600°C で $N_{Si} = 2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ドーピングした時のGaAs表面。(b)は基板温度 350°C で $N_{Si} = 1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ドーピングした時のGaAs表面。

図4-6-4は、電子濃度 $1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、 420°C 成長した試料のSIMSによるdepth profileである。表面でのCのpile upは、表面汚染のためであり、Siは極めて一様にドーピングされていることがわかる。この結果は、 $n = 1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に対して表面でのSiのpile upを報告したHeiblumらの結果と異っている。彼等は基板温度 590°C で成長している。図4-6-4は、低温成長を行えば、高濃度ドーピングでもSiは均一にドーピングされることを示している。なお、基板界面の

C, Siのpile upは、成長前の表面処理 (thermal cleaning) が最適化されていないために生じたものと考えられる。

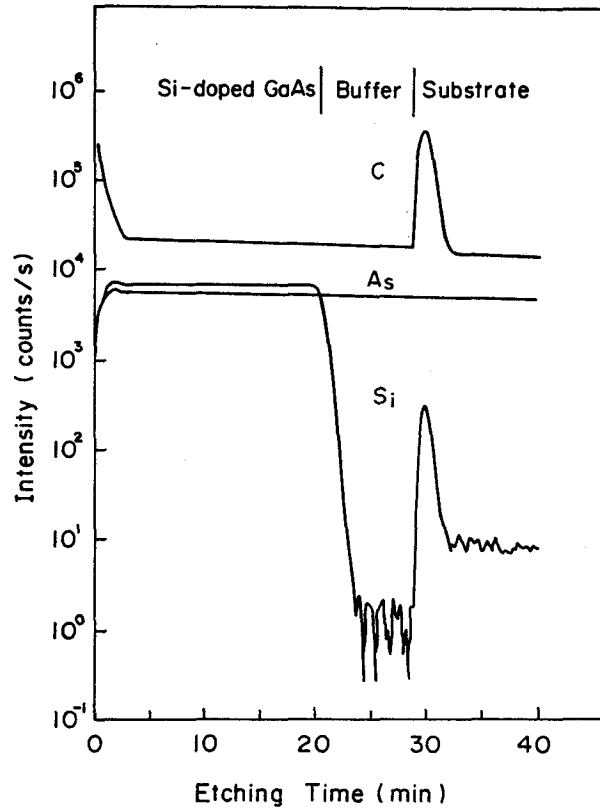


図4-6-4 SIMSによる深さ方向元素分布。試料は成長温度 420°C 、電子濃度 $n = 1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のSiドープGaAs。高抵抗GaAsとの界面にSiと酸素がパイルアップしているのは、加熱クリーニングが十分でなかったためと思われる。

図4-6-5は、 520°C および 420°C で成長したAlAs/n-GaAs超格子の室温で測定した電子濃度である。成長したすべての試料の表面は完全な鏡面であった。超格子のバンドギャップをフォトルミネッセンスの発光波長によって評価した。発光ピーク波長は、 $685 \pm 15 \text{nm}$ の範囲におさまっていた。この若干のバラツキは、コンピュータによるAlおよびGaの分子線強度の設定に誤差を許したためである。この発光波長は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶に対応させると $x = 0.31 \pm 0.03$ の組成と等価である。超格子構造をもとにクローニッヒ・ペニーモデルで計算した発光波長は、実験とよい一致を示した¹⁰⁾。

520°C 成長の試料の最大電子濃度は、 $2.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であり、 420°C 成長では、この値は $9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となる。 420°C の実験の範囲内では、まだ電子濃度は飽和して

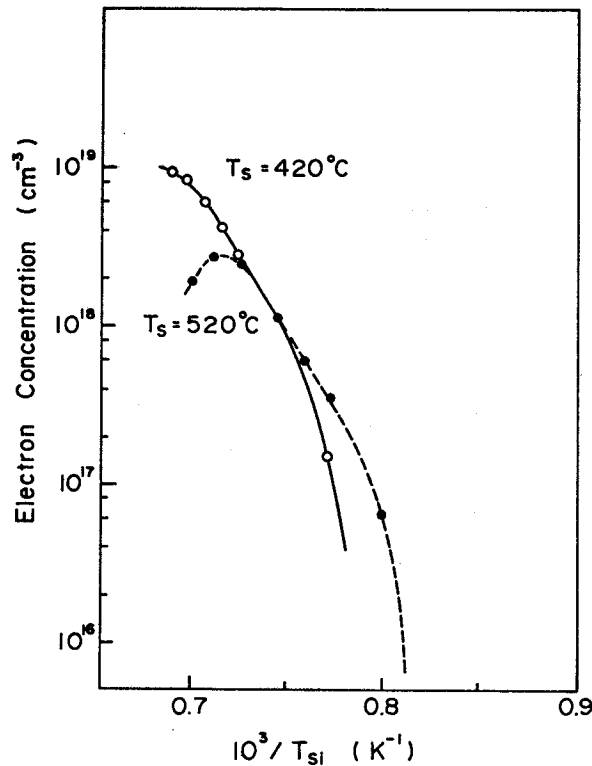


図4-6-5 AlAs/SiドープGaAs超格子(超ドープ構造)の室温で測定した電子濃度のSiセル温度依存性。実線(○)は基板温度420°C、点線(●)は基板温度520°C。

いない。Siのドープ量を増大させれば、最大電子濃度はさらに上昇するかもしれない。Al_xGa_{1-x}As混晶(0.25 < x < 0.6)では、よく知られているように、ドープされたSiは深いドナー準位(DXセンター¹⁶⁾)となる。このため、x=0.3付近のAl_xGa_{1-x}Asでは、室温での最大電子濃度は1×10¹⁸cm⁻³程度であり、しかも低温では、電子はDXセンターに凍結されるため、急激に減少する²⁾。しかし、超ドープ構造では、SiはDXセンターをつくらず、浅いドナーとして機能する⁵⁾。このため、室温での最大電子濃度も大きく、低温でも電子濃度の減少が非常に少ない。420°Cで成長した9×10¹⁸cm⁻³の試料を77Kに冷やした時の電子濃度は6.8×10¹⁸cm⁻³であった。

超ドープ構造での実験で重要なことは、520°C成長に較べて、420°C成長での最大電子濃度が3倍以上大きいことである。この効果は、GaAsへのドーピングの場合と同様に、低温成長による結果である。さらにここで注目したいのは、420°C成長での9×10¹⁸cm⁻³という値である。超ドープ構造では、GaAs層の中央部にしかSiをドープしていない。したがってこの試料では、超ドープ層の全体の厚さの1/3にしかドープされていない。それにもかかわらず、9×10¹⁸cm⁻³という値が得られたことは、ドープし

たGaAs層では $2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のSiが活性化していることを意味している。この値は、単にGaAs中に一様にドーブした時の最大値 $1.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ より1.7倍大きい。超格子中Siの活性化が高まる原因については、後で考察するが、少なくとも成長中にSiが隣接するアンドープGaAs層（5Åの厚さ）に拡散した結果とは思えない。何故なら、AlAs境界から5Å離れたGaAs中では、Siは深い準位を形成するからである⁸⁾。

図4-6-5で420℃成長では、520℃成長に較べSiセル温度が低い領域で電子濃度が小さくなっている。これは、低温成長によってAlAs中に深いアクセプタが発生したためと思われる。成長した超格子の電子移動度はドーピングレベルによらず $200 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の約1/3であった。別の実験で、超格子の電子移動度と超格子のバンドギャップエネルギーとの関係を調べたが、強い相関があった。今回の実験値（ $200 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）には、したがって、超格子のバンド構造（有効質量もしくは、多谷散乱）が寄与していると思われるが、詳しいことはわかっていない。

4-6-4 高濃度Siドーブ層の表面構造

成長温度600℃と420℃でのSiドーブGaAsの表面モロロジーをまとめると表4-6-2のようになる。表の3段目は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 中にSiを原子的にプレーナドーブ（ドーブ面のSi密度を体積密度に換算すると $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ に対応）した時の試料で、 N_{Si} の値は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 中の平均Si濃度に対応する。プレーナドーブの時には、ドーブ中にはSi分子線とAs分子線しか照射していない。一様にドーブし

| | $N_{\text{Si}} < 1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ | $N_{\text{Si}} < 1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ |
|-------------------------------|---|---|
| GaAs $T_s = 600\text{C}$ | mirror | milky |
| GaAs $T_s = 420\text{C}$ | mirror | mirror |
| AlGaAs $T_s = 600\text{C}$ | | mirror (planar doped sample) |

表4-6-2 成長表面のモロロジー。GaAsは一様ドーブ。AlGaAsはAl組成0.3で、Siはドーブ密度 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のプレーナドーブ。

た場合の表面モホロジーの劣化は、600℃成長では、 $N_{Si} > 1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で発生しており、この領域での電子濃度の低下（図4-6-1）と対応している。一方、420℃成長では、全域で鏡面が得られており、電子濃度の劣化と相関がない。プレーナドープ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ では、600℃成長でかつSi濃度が高くて、鏡面を保っている。なお、この場合の電子濃度は低く、SiはDXセンターとなっているものと思われた。上の実験から、簡単に判断することはできないが、基板温度が高い場合に白濁するのは、単にSiのドーピング濃度（平均濃度）によって決まるのではなく、成長の過程（平均的にドーピングするか、プレーナドープするか）にも依存しているように思われる。Heiblumらは、590℃成長でAsフラックスを増大させると高濃度ドーピングでも鏡面が得られると述べている¹¹⁾。プレーナドープの場合には、Siをドーピングしている間はGaビームを照射しておらず、極端なAs過剰条件にある。白濁の機構については、RHEEDによる表面構造の実験結果および、オージェ電子分光による表面組成分析の結果を与えた後、考察する。

表面構造の実験を行ったのは、Heiblumらが¹¹⁾、Asフラックスが小 ($\text{As}_4/\text{Ga} < 5$) の成長条件（成長温度590℃）では、表面はAs安定化 (2×4) 構造を示さず、はじめSi誘起 (3×2) 構造を示し、さらに成長していくと $c(8 \times 2)$ 構造が現われて表面白濁に至ると述べているからである。 $c(8 \times 2)$ 構造はGa安定化条件で成長した時に現われる構造であり、彼等はSiが高濃度の場合には、As安定化の成長条件でも、表面はGa安定化構造となり、このため白濁化するのだと考えている。成長後の表面モホロジーは、Ga安定化条件で成長した場合によく似ていることがその1つの根拠となっている。さらに、 $\text{As}_4/\text{Ga} > 5$ とAsフラックスを増大させた場合には、Siを高濃度にドーピングしてもAs安定化面 (2×4) が保たれ、モホロジーが改善されているのが第2の根拠である。しかしながら、Siフラックスは、高濃度ドーピングの条件でも、Gaフラックスの 10^{-3} にすぎないので、Si照射によってGa安定化表面に転ずると考えるのには、非常な無理がある。そこで、高濃度Siドーピング下での表面構造と表面のストイキオメトリーの間をRHEEDとAESで調べてみた。まず、Si高濃度ドーピングにより、 (3×2) 、 $c(8 \times 2)$ （又は (4×2) ）が出現するかどうか調べた。結果を表4-6-3にまとめる。試料はすべて不純物を一様ドーピングしたGaAsであり、RHEEDは、成長中に測定したものである。表中で、 $(2 \times 4^*)$ と記したのは、 (2×4) がボンヤリして (2×1) に近くなっているのを意味する。SiとBeを同時にドーピングすると、これまでに報告されていない (2×3) や (3×4) の構造が出現したが、ここでは、詳しくは検討しない。ドーピングによって表面構造が変化するのは、Siだけでなく、他にも認められる現象だということを指摘するととどめる。Siドーピングにより (3×2) および (4×2) の構造が成長温度600℃で出現した。420℃では、Si濃度 $1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ でもアンドープの構造 (2×1) を保っていた。

| Growth Temp. | Growth Rate $\mu\text{m/hr}$ | As_4/Ga | $N_{\text{Si}} (\text{cm}^{-3})$ | | | | | |
|---------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------------|--------|--------|----------------|---------------|--------|
| | | | 0 | 2.3E18 | 3.6E19 | 8E19 | 1.5E20 | 2.5E20 |
| 600C | 0.1 | 2.7 | 2x4 | 2x4 | 2x4* | 2x1 | | |
| | 0.25 | 1.1 | 2x4 | 2x4 | | 2x1 | 3x2 | 4x2 |
| 420C | 0.25 | 1.1 | 2x1 | | | | 2x1 | |
| 600C Si&Be | 0.25 | 1.1 | Be8E19 2x3 | | | Be4E19 2x4* | Be8E19 3x4 | |

表4-6-3 RHEEDパターン出現の様子。最下段はSiとBeを同時にドピングしたもの。すべて一様ドーピングのGaAs。空欄は実験していない。
2x4*は2x4がぼんやりしていて2x1に近づいていることを意味する。

600°Cでの(3×2)構造は、SiあるいはSiとGaのフラックスを止めると、再びAs安定化(2×4)構造に戻った。600°C成長で現われるこの(3×2)構造は、 $\text{As}_4/\text{Ga}=1.1$ の条件(アンドープGaAs成長でGa安定化(4×2)とAs安定化(2×4)が変化するフラックス比を $\text{As}_4/\text{Ga}=0.5$ と定義した。)でも、 $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ では未だ現われず、 $N_{\text{Si}}=1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ になって出現している。Heiblumらの結果では電子濃度 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($N_{\text{Si}} \sim 9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)以上で(3×2)が出現すると述べており、今回の結果とかなり異っている。彼等の実験では、基板温度が実際には590°Cよりかなり高かったため、低濃度でもSi誘起表面構造が現れたのかもしれないが、実際のところは不明である。

600°Cの高濃度Siドーピングで(3×2)および(4×2)表面が出現した状態を保ったまま500A成長した後、真空外にとり出し、ノマルマキー顕微鏡で観察したが、鏡面であった。図4-6-3で見られた白濁は、成長とともに徐々に形成されていったものと考えられる。表面の白濁と表面構造、および最大電子濃度はお互いに関連はあり、共に、成長温度に密接に結びついているが、これらの出現は一律ではない。微視的構造からはじまって、巨視的構造が形成されていくのには、時間的な遅れがあるのを反映しているのだ

ろう。

$T_s = 600^\circ\text{C}$, $r = 1.1$, 成長速度 $0.25 \mu\text{m/hr}$ で (3×2) , (4×2) 出現させ、直ちにすべてのビームを切り、降温し（この間表面構造は不変を確認）オージェ測定を行った。加速 3KV , 変調電圧は 5V , 照射電流は $5 \sim 7 \mu\text{A}$ 。表面敏感な低エネルギースペクトルを測定した。比較のために As 安定化 (2×4) 面と、 Ga 安定化 (4×2) 面のスペクトルも測定した。

RHEED, AESの結果を図4-6-6, 図4-6-7に示す。変調電圧が大きいため 60eV 以上のピークは As からのものと Ga からのものがかさなってしまふ。そこで 33eV の AsM_4VV と 55eV の $\text{GaM}_2\text{M}_4\text{M}_4$ のピーク比を比較した（表4-6-4）。 (3×2) , (4×2) は As 安定化面にほぼ等しい As/Ga 比を保っていることがわかる。即ち Si 照射によって形成された (4×2) は RHEED では Ga 安定化 (4×2) と同じようにみえるが、 Ga 安定化面ではない。オージェスペクトルの 44eV は $\text{AsM}_2\text{M}_4\text{M}_4$ であり、 $\text{Si}(3 \times 2)$, $\text{Si}(4 \times 2)$ とともに $\text{As}(2 \times 4)$ と同様に明瞭にあらわれていることも、 As 安定化された表面であることの証拠である。

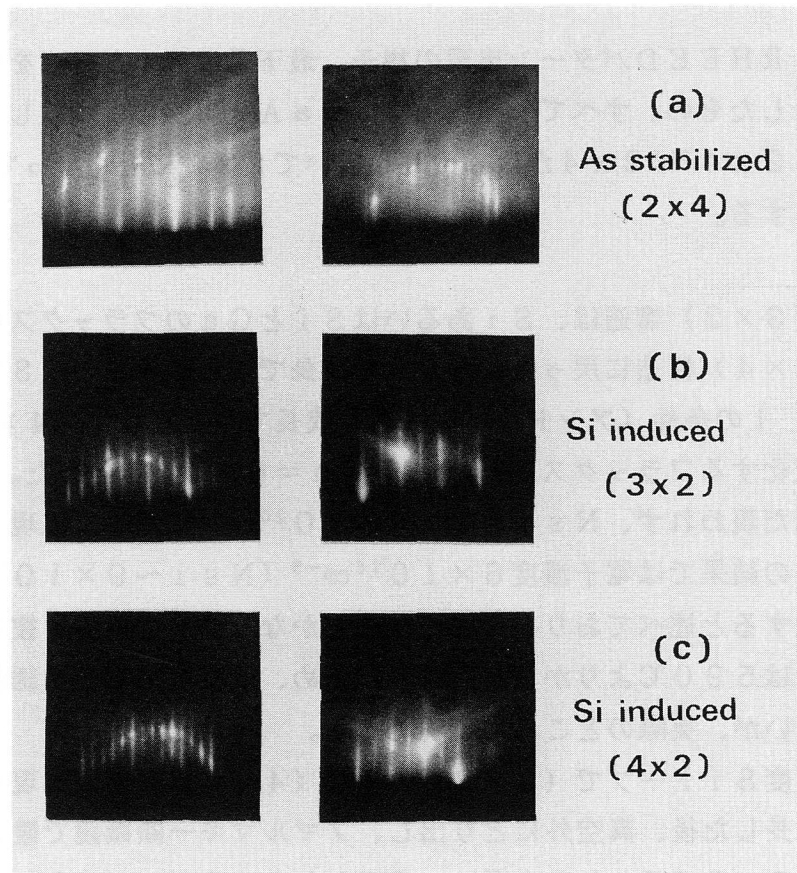


図4-6-6 基板温度 600°C 、 $\text{As}_4/\text{Ga} = 1.1$ の条件で成長した Si ドープ $\text{GaAs}(100)$ の RHEED。(a) $N = 2.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、(b) $N = 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、(c) $N = 2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

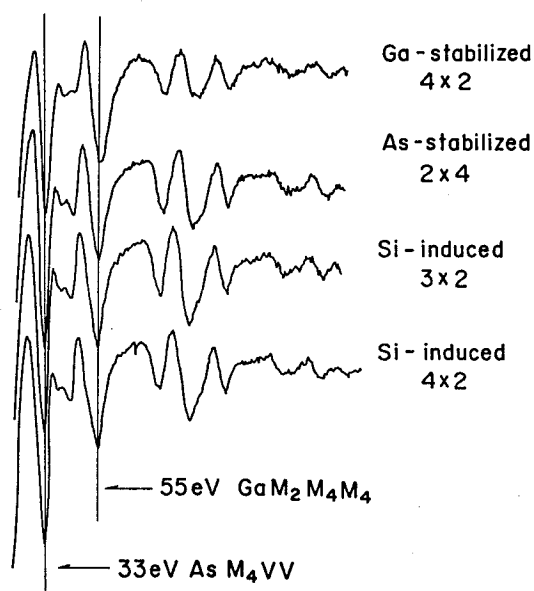


図4-6-7 SiドープGaAs表面のオージェスペクトル。

| | As(2x4) | Ga(4x2) | Si(3x2) | Si(3x2) |
|--|---------|---------|---------|---------|
| AsM ₄ VV/GaM ₂ M ₄ M ₄ | 1.95 | 1.37 | 1.81 | 1.86 |

表4-6-4 AsM₄VV/GaM₂M₄M₄比

Siドープした表面では、93 eVのピークがAs(2×4)より増大している。これは、SiのLVVピークが重なっているためである。PHIのハンドブック¹⁷⁾を参照してSiの量を見積ると2~4×10²⁰cm⁻³となり、ドープしたSiと同程度の量である。このことは、10²⁰cm⁻³台の高濃度ドープでも、Siが表面に蓄積されることはなく、比較的一様にドープされていることを示している。(オージェ脱出深さ~5Åの領域で蓄積がない。)

以上の実験から

①表面劣化は表面ストイキオメトリーの変化で生じたものではない。

②Siの表面蓄積は10²⁰cm⁻³のドープでもおきていないことが立証された。

そこで(3×2), (4×2)はSi induced surface defectによる表面構造であると考えるのが自然となる。この構造は、何も3×2, 4×2に対

応してSiが核となる表面構造をとっていると考える必要はない。表面にSiの関係したdefectがあって、表面エネルギーを最小にするために表面が再配列した結果が(3×2), (4×2)だと考えてよいであろう。(2×10²⁰cm⁻³のSiは表面原子数の1/200にすぎない。欠陥が表面にのびていて、表面欠陥密度が成長膜厚とともに増大すると考えると、80Å程度の成長で表面欠陥密度は、表面原子数の1/10程度に増大するが、それ以上の成長では欠陥だらけとなってしまう。この結果表面構造は刻々と変化しなければならないがそのようなことはない。)

この表面欠陥は低温成長(420°C)では完全に抑制される。このSiに原因した欠陥として最も考えやすいのは、Si自身を含む欠陥すなわちSiの複合体(Si-Siペア)であろう。何故ならば、Siにとって600°Cと420°Cの大きな違いは、Siの表面でのmean free pathの違いである。低温ではSiの表面移動速度が小さいし、ステップ密度も増大するので、mean free pathが短くなる¹⁸⁾。この結果SiとSiが会合することは少なくなり、したがってSi-Siペア形成は抑制されるはずである。高温では表面空孔が増えるため、Siはきわめて容易に動きまわり、しかもステップ密度が少ないので、SiとSiが会合する機会が多い。As圧増大で600°Cで(3×2), (4×2)が抑制されるのも、As圧増大によるステップ密度増大で説明されよう。

この表面のSi-Siペアはuntiphase domainの核になるなどして、異常成長をひきおこしていくと考えられる。それでは、表面でどの位の割合で核をつくるかということ、数百ÅのSi誘起(4×2)成長でも鏡面であったことから、核の形成確率はそれほど大きなものとは考えにくい。表面の核密度が成長とともに徐々に増大するにつれ、表面が劣化していくものと考えられる。

上に述べたように、表面でのSi-Siペア形成による表面劣化の機構は、これまでに得られた結果を良く説明できる。プレーナードープではSiに較べAs₄は10³倍も多量に照射されるため、SiはAsと結合し、SiとSiが会合することがないため、鏡面成長するものと理解できる。

4-6-5 高電子濃度特性の安定性

高濃度SiドープGaAsの電子濃度の熱的安定性を調べるために、アニール実験を行った。用いた試料は表4-6-5に示した。

アニール実験の開始前に電極の熱処理は行っていない。アニールは水素雰囲気中で350°Cから50°Cきざみで700°Cまで30分間各温度でそれぞれ同一試料で順次行った。Hall測定の結果を図4-6-8に示す。電子濃度の大きな#1212は、成長温度420°C以上のアニールで急激な電子濃度の低下(1.35×10¹⁹cm⁻³→3×10¹⁸cm⁻³)と顕著な電子移動度の上昇(760cm²/v·sec→1040cm²/v·sec)を示し

| 試料番号 | 成長温度 | $N_{Si}:cm^{-3}$ | $n_0:cm^{-3}$ | $\mu_0:cm/V\cdot s$ | 電極 |
|-------|------|-----------------------|-----------------------|---------------------|----------|
| #1224 | 420C | 4.7×10^{18} | 2.51×10^{18} | 1950 | Au/Au-Ge |
| #1229 | 420C | 1.35×10^{19} | 6.42×10^{18} | 1406 | Au/Au-Ge |
| #1212 | 420C | 3.1×10^{19} | 1.35×10^{19} | 758 | In ハンタ |
| #1322 | 600C | 1.2×10^{19} | 5.9×10^{18} | 1413 | Au/Au-Ge |

表4-6-5 アニール実験に用いた試料。 n_0 、 μ_0 は300Kで測定したアニール前の電子濃度と電子移動度。電極のシンターは特性変化を避けるため行っていない。

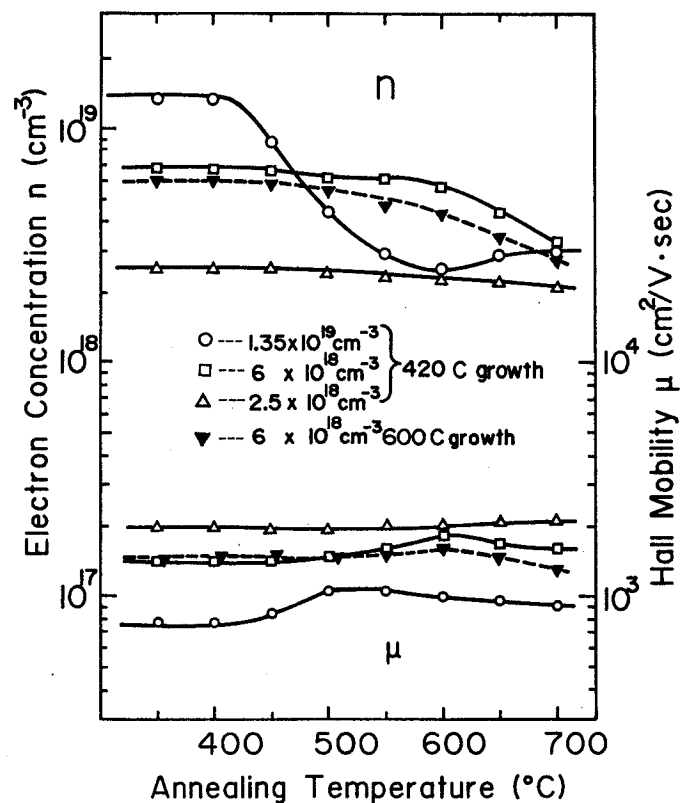


図4-6-8 SiドープGaAsの電子濃度及びホール移動度の水素アニールによる変化。3つの試料 ($n = 1.35 \times 10^{19} cm^{-3}$ 、 $6 \times 10^{18} cm^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{18} cm^{-3}$) は420C成長のもの、残りの1つ ($n = 6 \times 10^{18} cm^{-3}$) は600C成長のもの。

た。一方、 $2.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の#1224は、 700°C のアニールでもほとんど特性が変化しない。この中間の $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の#1229では 600°C から電子濃度が低下し、 700°C では $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ になっている。以上の試料は 420°C で成長したものであるが、アニール特性は、成長温度だけできまらず、電子濃度に大きく依存することを示している。

#1322は、#1229と同程度の電子濃度の試料だが、成長温度が 600°C と高い。しかしアニール特性は 420°C のものと大差がない。

これらの結果から①低温成長 (420°C)でも、電子濃度が $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度以下の試料では、アニールによる特性変化が少ない。②高電子濃度 ($1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)特性は、成長温度以上で急激に劣化することがわかった。従って、高電子濃度の特徴を生かすには、成長温度 ($\sim 400^\circ\text{C}$)以下でプロセスを行う必要があると云える。

4-6-6 高濃度Siドーピングの機構

前項で示したように低温成長で得られた高電子濃度特性は、成長温度以上のアニールで不安定となる。電子濃度が $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下の試料では、このようなことはなく、高電子濃度試料に特有の現象である。劣化は同時に顕著な電子移動度の上昇を伴っている。これらの試料での電子移動度は、イオン化したSi濃度によって支配されている。したがって、アニールによる電子移動度の増大は、イオン化したSi濃度が減少したと考えるとよく説明ができる。このような減少が、膜中のSi濃度の減少によってもたらされたものか調べるために、SIMS測定を行った。

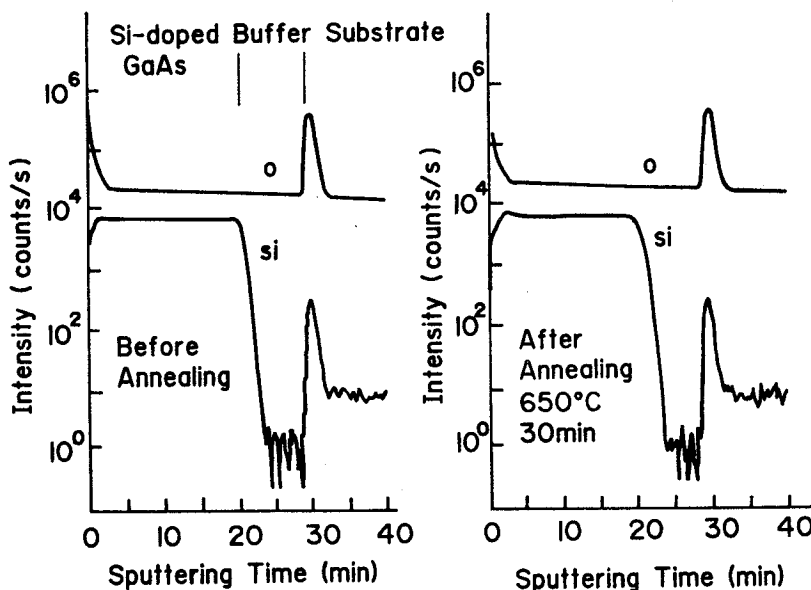


図4-6-9 420°C 成長、電子濃度 $1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料の 650°C 30分間(水素雰囲気中)熱処理前後のSiおよび酸素の深さ方向分布。

図4-6-9は、650°C30分水素中でのアニール前後のdepth profileである。アニール後のものはアニール前のものと全く変化がない。つまり、ドーブされたSi濃度は全く変化しないにもかかわらず、イオン化したSi濃度が減少していることになる。これをうらずけるために、アニールにより、GaサイトのSiがAsサイトにうつることにより（つまり $N_D + N_A$ （イオン化Si濃度）が一定）、電子濃度が減少したと仮定して求めた $N_A/N_D^{(1)}$ と、実際の電子移動度の電子濃度依存性から推定した $N_A/N_D^{(2)}$ とを表4-6-6に示した。

| | 電子濃度 (cm^{-3}) | 電子移動度 ($\text{cm}^{-3}/\text{V}\cdot\text{sec}$) | $N_A/N_D^{(1)}$ | $N_A/N_D^{(2)}$ |
|---------|------------------------------|---|-----------------|-----------------|
| initial | 1.35×10^{19} | 760 | 0.39 | ~ 0.5 |
| 450C | 8.5×10^{18} | 840 | 0.57 | ~ 0.52 |
| 500C | 4.3×10^{18} | 1040 | 0.76 | ~ 0.55 |
| 550C | 2.9×10^{18} | 1040 | 0.83 | ~ 0.60 |
| 600C | 2.5×10^{18} | 1000 | 0.85 | ~ 0.65 |
| 650C | 2.8×10^{18} | 960 | 0.83 | ~ 0.65 |
| 700C | 3.0×10^{18} | 900 | 0.82 | ~ 0.7 |

表4-6-6 420°C成長、 $n = 1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料の水素アニールによる補償比の変化。 $N_A/N_D^{(1)}$ は電子濃度の変化が、Siのサイト変化によると考えて求めた値であり、 $N_A/N_D^{(2)}$ は、電子濃度とホール移動度に対するRodeら¹⁵⁾の計算を用いて求めた値。

initialで電子移動度から求めた $N_A/N_D^{(2)}$ が $N_A/N_D^{(1)}$ より大きな値となっているのは、高濃度ドーブによって、他の副次的な結晶欠陥が導入されて移動度が低下しているのだと解釈できる。注目すべきことは、500°C以上のアニールでも $N_A/N_D^{(2)}$ は

大きな上昇を見せないことである。このことから、アニールにより、単にGaサイトのSiがAsサイトに転換することにより、電子濃度が低下するのではないことがわかる。考えられる可能性は(1)アニール中に不純物が拡散してSiと複合体(電氣的に中性なもの)を形成した。(2)GaサイトのSi(Si_{Ga})とAsサイトのSi(Si_{As})がペアを形成した。の2つである。もし(1)が原因であったら、電子濃度の低い他の試料(#1229, #1224)でもアニールによる電子濃度の低下があるはずだが、実際はない。従って(1)は否定される。(2)はプラスに荷電した Si_{Ga} とマイナスに荷電した Si_{As} 間のクーロン力を考慮すると可能性の高い機構である。この機構についてさらに詳細に考察しよう。

AlAs/n-GaAs超格子の成長実験⁵⁾およびアニール実験⁶⁾からGaAs中のSiは550℃30分で~10Å程度拡散すると考えられる。 $N_{Si} = 3.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のSi間の平均距離は約40Åである。40Å離れたドナーとアクセプタは互いのクーロン力によりすでに非会合ペアを形成している¹⁹⁾。これがアニール中の拡散運動によって会合型ドナ・アクセプターペア(即ち、隣りあう $Si_{Ga} - Si_{As}$ ペア)を形成すると考えるのは、極めて自然である。会合型ペアは、Si-Siボンドの強さのために容易には、分解しないだろう。しかし、700℃程度のアニールになると、ペア形成可能な孤立 Si_{Ga} と Si_{As} 濃度はペア形成の結果減少し、一方で $Si_{Ga} - Si_{As}$ ペアは増大するので、ペア形成とペア分解にバランスがとれてくると考えられる。このため図4-6-8にしめしたように電子濃度の減少が飽和する。 $Si_{Ga} - Si_{As}$ ペアは、深い準位を形成しているかも知れないし、または中性になっているのかも知れない。しかし、いずれの場合にも、ペア形成によってイオン化したSi濃度は減少する。

ここで、ペア形成によって残る孤立Siは Si_{Ga} だけになるとの疑問が生じるかもしれない。しかし、これは拡散の機構および、補償比の起源を考えれば、そうではないことに気付くだろう。

すなわち、 Si_{Ga} の拡散には V_{Ga} の存在による第2近接位置へのjumpingと、 V_{As} 存在による第1近接位置へのjumpingの2つが有力なプロセスとして考えられる。とくに、後者のプロセスのエネルギー障壁は低い。この時は、 Si_{Ga} は Si_{As} に変換して、その位置を変える。 Si_{As} についても同様なプロセスの存在が考えられる。このようにSiの拡散は、GaサイトからAsサイト、またその逆の変換プロセスが含まれているはずである。このことは孤立したSiの補償比は結晶中の V_{Ga} と V_{As} の濃度によって支配されることを意味している。つまり、残った孤立Siもjumpingにより、一定の補償比で Si_{Ga} と Si_{As} に配分されるはずである。したがって、アニールによって、Siはペア形成に必要な平均距離間隔以上に離れ、かつペア形成と分解のバランスがとれるまでペア形成するが、残ったSiは V_{As} と V_{Ga} の反応により、一定の補償比に配分されるものと考えられる。以上述べたように、低温成長で得られた高電子濃度特性は、高温アニール

では不安定で、 $\text{Si}_{\text{As}}-\text{Si}_{\text{Ga}}$ ペアを形成し、電子濃度は低下すると考えられる。

このことは、逆に、低温成長で得られた高電子濃度特性は、結晶バルク中での $\text{Si}_{\text{As}}-\text{Si}_{\text{Ga}}$ 形成を妨げることにより達成されている可能性を示している。

高温成長では先に述べたように表面でのペア形成が生じると考えると、そもそも高電子濃度特性が得られにくいのが理解できる。しかし、Heiblumら¹¹⁾が試みたように As_4/Ga 比を高めて、表面でのペア形成を抑制しても、30分以上の熱処理(MBE成長時間に相当)により、バルク中で $\text{Si}_{\text{As}}-\text{Si}_{\text{Ga}}$ ペアが形成されるため、高電子濃度特性は得られない。実際彼等はノンアロイコンタクトの実験を行っており、表面に直接金属を被着した場合には、比較的低い接触抵抗が得られるが、僅か表面をエッチングした後に金属を被着した場合には、接触抵抗が著しく増大すると報告している。このことは、彼等の成長では、内部のGaAsでは、成長中の基板加熱による熱処理効果により $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ ペアが形成され、電子濃度低下をきたしていることを強く示唆している。

同様にして、ペア形成モデルでSiドーピングの成長温度依存性を説明しよう。低ドーブ領域では、Si原子間の距離が大きいので、600℃成長でもペア形成に至らないが、ハイドーブ領域では、この距離は短くなり、成長期間中に拡散によりペア形成する。このためハイドーブしても電子濃度は増加しない。一方、低温成長では拡散が抑制されるため高電子濃度が得られる。

ペア形成は成長表面でも生じているだろう。4-6-4項で述べたように、高温成長のハイドーブで表面が曇るのは、成長中の表面ペアが異常成長の核となり3次元成長するのではないかと考えられる。一方、低温成長では、表面ステップ密度が増大するため¹⁸⁾、Si原子の表面拡散距離が減少し、表面でのペア形成が妨げられ、高電子濃度が得られると同時に、鏡面成長するのだろう。

4-6-3項で述べた420℃成長のAlAs/n-GaAs超格子の高電子濃度特性も、ペア形成抑制から説明されるのかもしれない。RHEED振動の実験から知られているように、AlAs成長表面のステップ密度はGaAs表面に較べると著しく大きいと考えられている。このため、SiがドーブされるGaAs表面は、下層のAlAsの影響を受けて、単にGaAsのみを成長した場合よりステップ密度が大きくなっている可能性がある。このため、低温成長での高電子濃度実現の機構と同様にして、表面でのペア形成が妨げられ、 $2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ものSiが浅いドナーとして活性化したのかもしれない。その他、超格子では、伝導帯の状態密度がGaAsよりもはるかに大きいため、DXセンターに相当する共鳴準位の影響を受けず、このため、高電子濃度が実現しているのかもしれない(最近Porta1ら²⁰⁾、Mooneyら²¹⁾は、GaAsのDXセンターへの電子のトラッピングを主張しており、この結果、GaAsでは最大電子濃度が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で抑えられると述べている。)

結論として高濃度Si添加下での鏡面成長および高電子濃度特性を支配しているのは、

$Si_{Ga}-Si_{As}$ ペアの形成（表面およびバルクでの）と考えられ、 Si をドーパントとして用いるかぎり、本質的な問題と考えられる。高濃度 Si ドープの時に Si_{As} が増大するという報告が RBS と PIXY を使って行われている²²⁾。この報告は、 $Si_{Ga}-Si_{As}$ ペア形成機構を強く支持している。

4-6-7 本節のまとめ

Si をドーパントとして用いた $GaAs$ MBE 成長で、従来の 3 倍もの高電子濃度特性と完全鏡面表面を得た。この成功は、成長基盤温度を $\sim 400^\circ C$ と低温化することによって得られたものである。

ホール測定、SIMS, RHEED, AES により、 Si の高濃度ドープ機構を調べた。低温成長により、表面での $Si-Si$ ペア形成が抑制されるため鏡面成長し、バルク中での $Si-Si$ ペア形成が抑制されるために高電子濃度特性が得られたものと考えられた。

本研究の結果わかったことは、低温での MBE 成長では、 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ 近くの高電子濃度特性が得られることで、この特性は、 $Si-Si$ ペア抑制の効果によって説明された。合金化法での熱処理温度は $400 \sim 500^\circ C$ と低温であり、しかも熱処理時間は 1 分間程度と非常に短い。合金化法で電極下に形成されていると思われる高電子濃度層は、MBE と同様な機構、すなわちペア抑制の結果により実現しているものと考えるのは自然であろう。もちろん、合金化法では、4 章 2 節で述べたように、複雑な電極反応を伴っており、その結果生成される高密度の空格子点が、高電子濃度層形成に大きな役割を果たしていると思われ、MBE でのドーピングほど機構は単純ではないであろう。

4 章 6 節の文献

- 1) Y.G. Chain, R. Chow and C.E.C. Wood, Appl. Phys. Lett. 39, 800(1981).
- 2) T. Ishibashi, S. Tarucha and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L476(1982).
- 3) 小川正毅 応用物理 第 54 巻 p. 1176 (1985)
- 4) R.J. Nelson, Appl. Phys. Lett. 31, 351(1977).
- 5) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L627(1983).
- 6) M. Ogawa, T. Baba and T. Mizutani, Extended Abstracts of the 17 th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, p. 197(1985).
- 7) T. Baba M. Ogawa and T. Mizutani, Surface Science 174, 408(1986).
- 8) N. Iwata, Y. Matsumoto, T. Baba and M. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L349 (1986).
- 9) T. Baba, T. Mizutani, M. Ogawa and K. Ohata, Jpn. J. Appl. Phys. 23, L654

- (1984).
- 10) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, J. Appl. Phys. 59, 526(1986).
 - 11) M. Heiblum, W. I. Wang, L. E. Osterling and V. Deline, J. Appl. Phys. 54, 6751 (1983).
 - 12) M. Ogawa, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79 (GaAs and Related Compounds 1985), p. 103(1986).
 - 13) M. Ogawa and T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L572(1985).
 - 14) W. Walukicz, J. Lagowski and H. C. Gatos, J. Appl. Phys. 53, 769(1982).
 - 15) D. L. Rode and S. Knight, Phys. Rev. B 3, 2534(1971).
 - 16) D. V. Lang, R. A. Logan and M. Jaros, Phys. Rev. B 19, 1015(1979).
 - 17) "Handbook of Auger Spectroscopy," 2nd Edt., Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota.
 - 18) 福永敏明 横塚達男 太田恒明 小林啓介 中島尚男 第32回応用物理学会関係
連合講演会 予稿集 31 p - Z A - 9 p. 743 (1985)。
 - 19) F. Williams, phs. stat. sol. 25, 493(1968).
 - 20) J. C. Portal et al., Abstracts in 14th Intern. Symp. on GaAs and Related
Compounds (Creta, Greece, 1987), p. 16.
 - 21) P. M. Mooney et al, ibid., p. 17.
 - 22) T. Narusawa, Y. Uchida, K. L. I. Kobayashi, T. Ohta, H. Nakajima and H.
Nakashima, Proc. 11th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Biarritz
1984, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 74, p. 127(1985).

4章7節 本章のまとめ

本章の研究により得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) Ni/Au-Ge/GaAsの電極反応をマイクロプローブAESとX線回析を用いて調べ、特に電極反応におけるNiの役割をあきらかにした。また、化合物半導体に対するオーミック電極形成技術の指針をあきらかにした。

(2) Au-Ge/GaAsオーミック電極の構造の熱保管による変化と電気的特性の関連を調べ、結果を熱力学的に考察した。また、電極構造の最適化を行い、高信頼度のオーミック電極を実現した。

(3) n型GaAsへの新しいオーミック電極Ni-Geを開発した。この電極の特徴は、GaAsとの合金化深さが極めて浅く、耐熱性に優れている点にある。

(4) オーミック接触抵抗を小さくするために、SnドープGaAsの選択気相成長技術を開発した。この技術を用いてGaAsMESFETを試作した。

(5) 高電子濃度層の形成機構を理解するために、MBE法によるGaAsへのSiドーピングの研究を行った。低温成長により、従来より3倍の高電子濃度を実現し、その原因について考察した。

5章 InPへのオーミック電極の研究

5章1節 本章の概要

InPの表面フェルミ準位のピニング位置は伝導帯下 $0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$ である¹⁾。このため、 $n\text{-InP}$ に対してはショットキ電極の障壁高さは $0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$ ²⁾となり、整流性のよい電極形成は困難となる³⁾。しかし、逆にオーミック電極形成(Ni/Au-Ge⁴⁾等)は容易となる。 $p\text{-InP}$ に対しては、これらの関係は逆転する。ショットキ電極の障壁高さは、 $0.8 \sim 1.0 \text{ eV}$ ⁵⁾と大きく、形成容易であるのに対し、接触比抵抗の小さなオーミック電極形成は難しい。したがって、InPへのオーミック電極研究の主要な目的は、低接触比抵抗のp型オーミック電極の実現にむけられている。

p型InPへのオーミック電極としては、Au-Zn系⁴⁾、Au-Be系⁶⁾、Au-Mg系⁷⁾がよく調べられている。いずれもAuをベース金属としたものである。このうち、ドーピング不純物としてBeを用いるのは毒性の点から問題があり、Mgを用いるのはMgが酸化物となりやすいため、被着が技術的に難しいという問題がある。このため、実用的にはAu-Zn系がひろく用いられている。

本研究では、Au-Zn/p型InPのオーミック特性と合金化反応を詳しく調べた。とくに合金化に伴う不規則でしかもInP中に深く侵入するアロイスパイクの成因の解明とその制御について研究した。さらに、オーミック電極の信頼性についても検討を行った。ボンディングを容易とするため、合金化後の表面にAuを被着すると 200°C という低温からオーミック特性が劣化した。その原因をマイクロプローブAESを用いて調べ、その機構を明らかにした。このような劣化を防ぐために種々のバリア層について検討し、合金化層とAu層との間へのPt/Ti層バリア層導入により大幅な劣化の改善を見出した。

5章2節 Au-Zn/InP⁸⁾

5-2-1 序

AuZnコンタクトはp型InPにとって重要であり、レーザダイオード、発光ダイオード等に広く用いられている。一般に低い接触比抵抗を得るためには、高濃度のp層と低い障壁高さが必要であるが、InPでは通常の拡散法では、 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度のドーピングしか行えず、また種々の金属に対する障壁高さも0.8~1.0 eVと大きいため、GaAsで可能であったコンタクト形成法、すなわち高濃度拡散層上にGaAsと反応性の低いクロム等の高融点金属を被着する方法では、接触比抵抗を低めることはできないし、実際にはオーム性も得られない。そこで、p型InPでは、低温(~350℃)でInPと反応する金をベースとし、p型ドーパントである亜鉛を含ませたAuZnを蒸着し、420~440℃で熱処理することによってInPと合金化させる合金型コンタクトが広く用いられている⁴⁾。接触抵抗も $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ に対して $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ が得られている。

合金型コンタクトでは、低温でInPと反応するために、高融点金属を用いたショットキコンタクトに較べ信頼性が低いのが問題だと一般に受けとめられている。とくに、発光素子では、GaAs系では、結晶欠陥増殖による素子劣化が顕著であったためコンタクト劣化が問題化しなかったのに対し、InP系では、結晶欠陥による劣化が少ないためコンタクト劣化が問題化している^{9, 10)}。

本研究では、AuZnコンタクトの反応機構と高温保管したときの劣化機構をマイクロプローブ オージェ分析を用いて調べた結果について述べる。

5-2-2 実験

化学機械研磨したInPウェハ((100)面 $p \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)をBrメタノールで約10μmエッチした後、AuZn(Zn3wt%)をオイルフリーで抵抗加熱法で被着し100μmφの電極を形成した。AuZnの膜厚は300Å、700Å、1300Åの3種類を試みた。InPとの合金化は、水素雰囲気、350℃~500℃の範囲で行った。試料の昇温、降温は1分間以内で行い、熱処理温度での保持時間は0~5分間を試みた。隣接する2電極(距離500μm)間の抵抗2Rは四端子法で測定した。InPバルクの抵抗は、充分小さいので、測定された抵抗Rは接触抵抗と電極周辺での拡がり抵抗の和となり、Rの大きさは接触抵抗の目安となる。電極抵抗Rは実験的には1Ω程度であり、 ρ_c は $\sim 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度であった。

高温保管試験は、窒素雰囲気中で200℃~500℃で行った。高温保管試験を用いた試料は、AuZn膜厚1300Åで、430℃瞬間熱処理(保持時間0分)を行ったもので、熱処理後電極面に何も被着しないものと、Auを3μmの厚さにメッキ法で被着したものの2種類である。これらの試料は、保管前R~1Ωで、よい接触抵抗が得られていた。

合金化熱処理後および高温保管後の試料のマイクロプローブオージェ分析は、各試料を1°で斜め研磨し、斜め研磨面を走査することにより深さ方向および平面方向の元素分布を測定した。

5-2-3 AuZn/InPのオーミック特性と合金化反応

図5-2-1に各熱処理温度で5分間水素中熱処理したときの抵抗Rを、図5-2-2に430°Cで熱処理時間をかえた時の抵抗Rを示す。AuZnの膜厚が薄いものでは低温から低接触抵抗となるが、膜厚が厚いとより高い温度でかつ熱処理時間も長くした方が低接触抵抗となる。瞬間熱処理（熱処理時間0分）では、AuZnの1300Åのものでは、Rにバラツキ（ウェハ毎のバラツキ）があった。図5-2-2に示した試料では、5Ω近い値であったが、違うロットでは1Ω程度の値を示した。これに対し、AuZnの薄い試料ではRのバラツキはほとんどなかった。

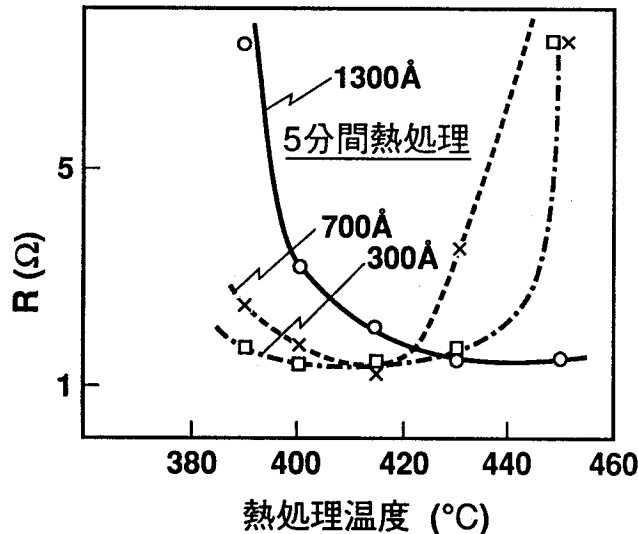


図5-2-1 Au-Zn (300Å, 700Å, 1300Å) / InP 100μm φ電極間 (間隔500μm) の抵抗2Rの熱処理温度による変化。InPは(100)面、 $n = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。熱処理は水素中5分間。

450°C以上では、膜厚の薄い試料では、電極物質の凝集が生じ³⁾、Rが増大した。1300Åの試料ではこの温度は460°C程度であった。

1300Åで430°C瞬間熱処理試料のマクロプローブオージェ分析結果を図5-2-3に示す。プローブ径は約0.1μmである。SE像(a), (b)で左側は電極表面で右側はInP基板に相当している。SE像(a)でわかるように電極は深さ方向に明るい部分と暗い部分の2層に分離した構造を示しており、しかも暗い部分とInP境界は、かなり不規則な合理化を呈している(拡大像(b)に明瞭にあらわれている。)。SE像

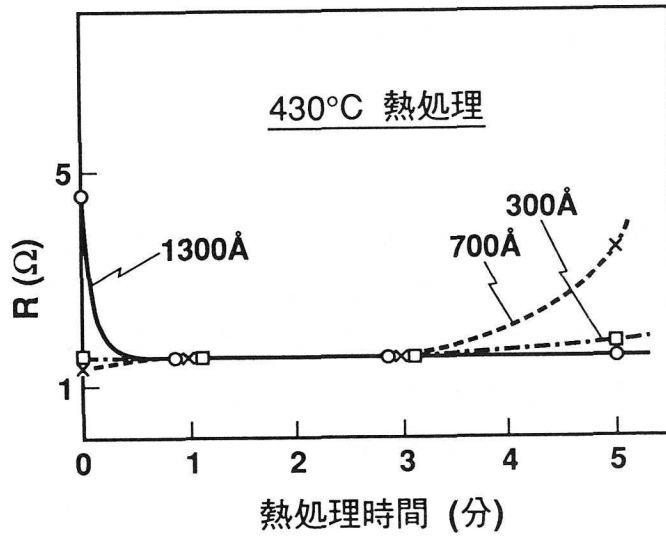


図5-2-2 Au-Zn電極抵抗Rの430°Cでの熱処理時間依存性。

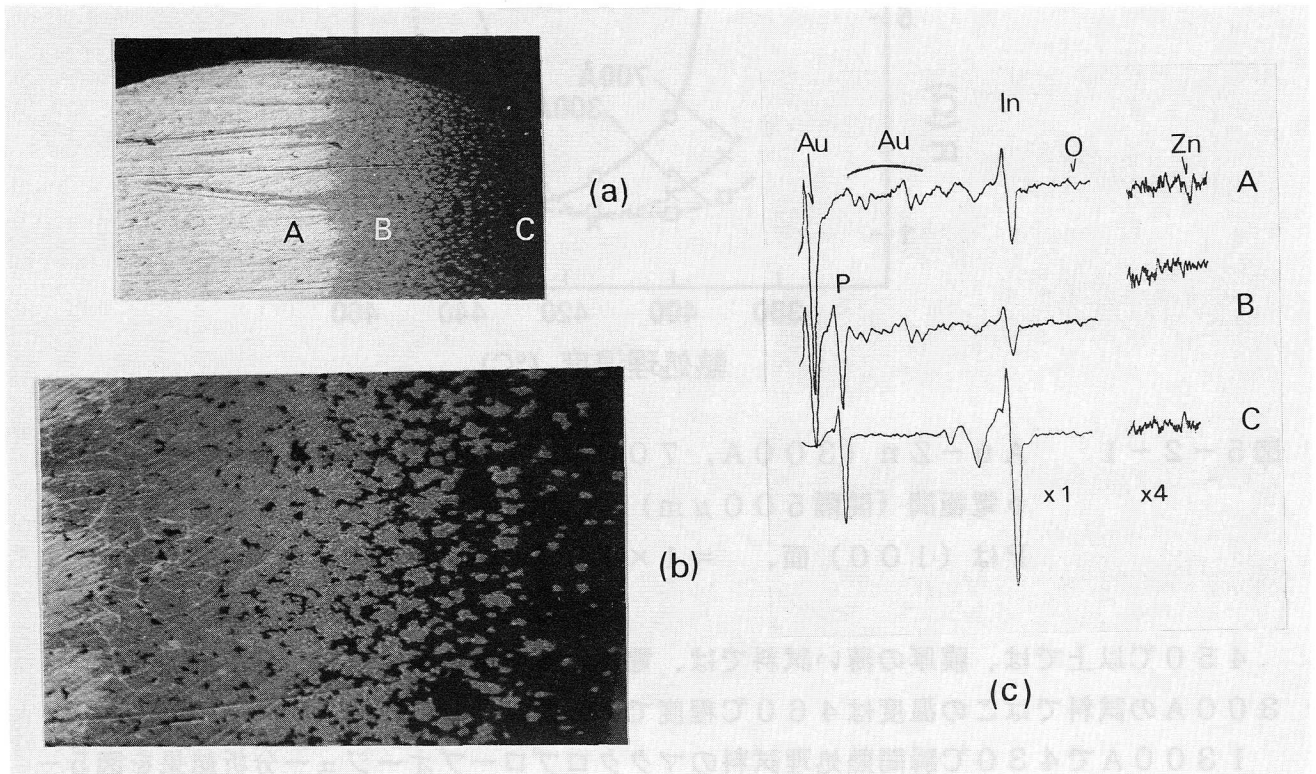


図5-2-3 Au-Zn (1300Å) / InP 430°C瞬間熱処理電極の斜め研磨面SEM像 (a)、(b) およびAESスペクトル (c)。

(a) の A、B、C の各点でのオージュスペクトルが右側に示されている。SE 像で明るい部分 (A 点) は Au-In であり、暗い部分 (B 点) では Au と P が検出された。C 点は基板 InP である。Zn は Au-In 中に僅かに含まれているが、B 点では検出 (検出限界 1%) されていない。蒸着直後の膜の構造は、蒸気圧の高い Zn が InP 境界に存在する Au/Zn/InP 構造を呈していたが、200°C で Au 中に一様に拡散し、InP との合金化反応が始まる 350°C 以上では、膜中にほとんど検出されず、一部は InP 中にドーピングされ、大部分は熱処理雰囲気 (H₂) 中に飛逸していったものと思われる。暗い部分での P 量は、InP 中の P の強度と同程度という多さである。この事実と 3 章 2 節で得られた結果から考えると、P は Au と結合して Au₂P₃ を形成しているとしてよいであろう。

図 5-2-3 の試料は、Au-Zn 1300 Å の 430°C 瞬間熱処理のものであるが、同じ膜厚でも 430°C 長い間熱処理した試料あるいは、より高い温度で熱処理した試料では、界面に蓄積された P (すなわち Au₂P₃) の量は少なかった。また、瞬間熱処理で Au-Zn の膜厚の薄いもの (700 Å および 300 Å) でも同様に少なかった。このことは、Au₂P₃ は 400°C 程度の温度で不安定で、分解して P は雰囲気に飛逸しやすいことを示している。Pugh¹¹⁾ らは Au₂P₃ と平衡する P₄ の蒸気圧を調べ、600 K で 1×10^{-5} Torr という値を報告している。

界面の Au₂P₃ の存在と電極抵抗の間には相関がある。図 5-2-2 の 1300 Å の試料に着目すると、430°C では熱処理時間が長くなると電極抵抗 R は減少する。この時界面の Au₂P₃ も減少していた。又 5 分間熱処理 (図 5-2-1) では、430°C 以上で R は 1 Ω に低減するが、同時に界面の Au₂P₃ も大巾に減少した。膜厚 700 Å、300 Å の試料では 400°C ですでに P は飛逸しており、同時に電極抵抗も小さくなっている。P の飛逸した試料の構造は Au-In/InP であり、P の飛逸により Au と InP の固相反応は促進されている。Au と InP の反応により、多分 In 空孔が多量につくりだされて、残存している Zn が In サイトに入ることにより、p⁺層が電極直下に形成されオーミックになるのだろう。

図 5-2-3 で Au₂P₃ は、不均一に InP 中に侵入している。この侵入深さは InP 表面から約 0.6 μm である。被着した Au-Zn の厚さの 0.13 μm と比較すると、非常に大きな値である。このような深く不均一な合金化は GaAs のオーミック電極 (Au-Ge, Ni/Au-Ge 等) では認められない。この原因について検討した。図 5-2-4 は AuZn 700 Å でストライプ巾 10 μm のパターンを 430°C で熱処理後、斜め研磨した試料の SE 像である。熱処理時間として瞬間熱処理 (上図) と 5 分間熱処理 (下図) の 2 つのものを示した。瞬間熱処理では、InP 表面から 0.6 μm の深さにまで不規則な合金化を呈している。この深さは、AuZn 1300 Å 瞬間熱処理 (図 5-2-3) と同一であった。一方、5 分間熱処理では、ストライプ周辺で 0.35 μm、スト

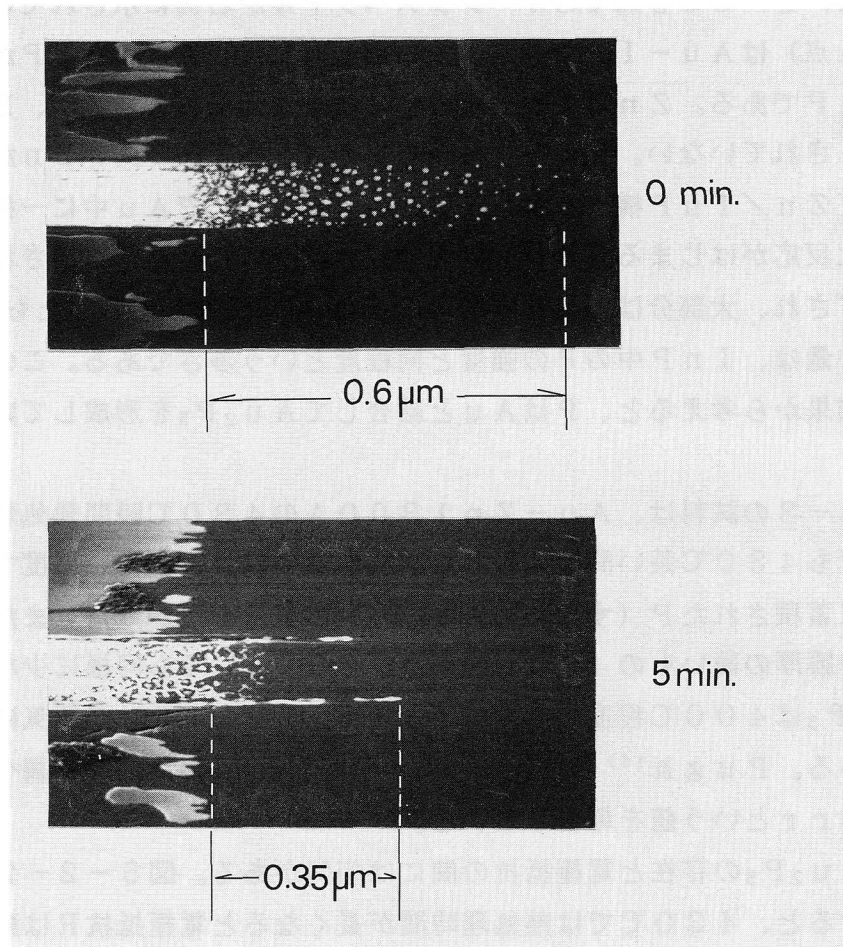


図5-2-4 Au-Zn (700A) / InP 430°C熱処理ストライプ電極の斜め研磨面SEM像。上は瞬間熱処理、下は5分間熱処理。

ライブ中心部で $0.10\mu\text{m}$ と、瞬間熱処理に較べると不規則合金化の深さは小さくなっている。

この2つの試料で熱処理温度は 430°C と同一であり、しかも 430°C までの昇温過程は同一である。瞬間熱処理の方が不規則合金化が激しいのは、したがって、この合金化が瞬間熱処理の降温過程で生じたことを示している。先に述べたように Au_2P_3 のPは、 400°C 以上で分解して散逸しやすい。 430°C で5分間保持している間に、このため、AuとInPの反応によってAu-Inのみが電極組成合金として残る。このような場合には、不規則合金化は比較的少ない。 430°C 5分で反応は終了しているので、降温時に反応がさらに進行することはない。

一方、瞬間熱処理の場合は、 430°C に到達した瞬間には、AuとInPの反応はまだ開始したばかりで未反応のAuが残存している。降温中にAuとInPの反応が進み、 Au_2P_3 が界面に形成されていく。この温度では、AuとInPの反応が進み、 Au_2P_3 が

界面に形成されていく。この温度ではAu₂P₃は分解しないので、降温後にも電極組成合金として残る。降温中でのAu/InP反応に伴うAu₂P₃形成が非常に不均一に行われると考えると図5-2-4の結果は理解できる。

上に述べた不均一合金化のモデルを検証するため、AuZn700A試料を低温（430℃以下）で5分間熱処理した。350～400℃の範囲で行った場合には、図5-2-4の上図と同様な不均一侵入が認められた。したがって、不均一侵入は350～400℃での反応に特有な現象であることが判明した。次にZnを含まないAu/InPについても調べた。この場合もAu-Zn/InPと同様であった。すなわち、350～400℃での不均一侵入は、Au/InP反応に特有な現象である。

一般に、不均一な合金化の原因として、表面の汚れ、自然酸化膜の存在が考えられる。しかし、種々の実験の結果、Au/InPの不均一合金化はこのような原因によるものではなかった。逆に、表面を清浄にした方が、深く侵入する傾向があった。最も清浄なものとして、超高真空中でヘキ開したInP（110）上にAuを被着した試料を作製したが、この試料では顕著な不均一合金化が見出された。

以上の実験結果から、350～400℃で不均一なAu₂P₃が形成される機構について考察する。3章2節のAu/InP反応の研究結果によれば、この温度範囲では、以下の反応が固相で進行する。



PはAuとAu₂P₃以外の化合物をつくらず、しかもPはAuに固溶せず、またAuはAu₂P₃に固溶しない¹²⁾。したがって、InPの分解によって生じたPは、直ちに析出してAu₂P₃を形成する。このため、Au₂P₃が分解しないかぎり、未反応Au中へのPの拡散は生じにくい。この結果、InPとの界面にAu₂P₃層が形成される。一方、InはAuとα-Auからはじまって、Inの組成増加に従ってAuIn₂まで多様な化合物を形成する。ζ-AuInはα-Auに隣接する相であるので、InPの分解によって生じたInは、未反応Auの中にα相限界まで固溶した後、ζ-AuIn形成に至る。すなわち、未反応のAuが存在すれば、Inは未反応Auの方向に拡散していく。このため、ζ-AuIn/Au₂P₃/InPの層構造が形成される。

この層構造がInPと一様な界面をもつためには、Au₂P₃をはさんで存在するAuとInが容易に拡散できる必要がある。もし、全く拡散しないならば、反応は停止してしまう（このような例としてAl/InP（3章4節）がある。この場合も一様な界面となる。）Au₂P₃層に局所的に拡散通路が形成されれば、この通路のInP接点周辺でAu/InPの（5-2-1）式の反応が進行するであろう。その結果、合金層のフロントは著しくみだれたものになるに違いない。3章2節で見たように、Au₂P₃の電子線回析は、結晶粒の比較的大きな多結晶構造を示していた。上記の拡散通路はこのAu₂P₃の粒界に沿って形成されるのだろう。

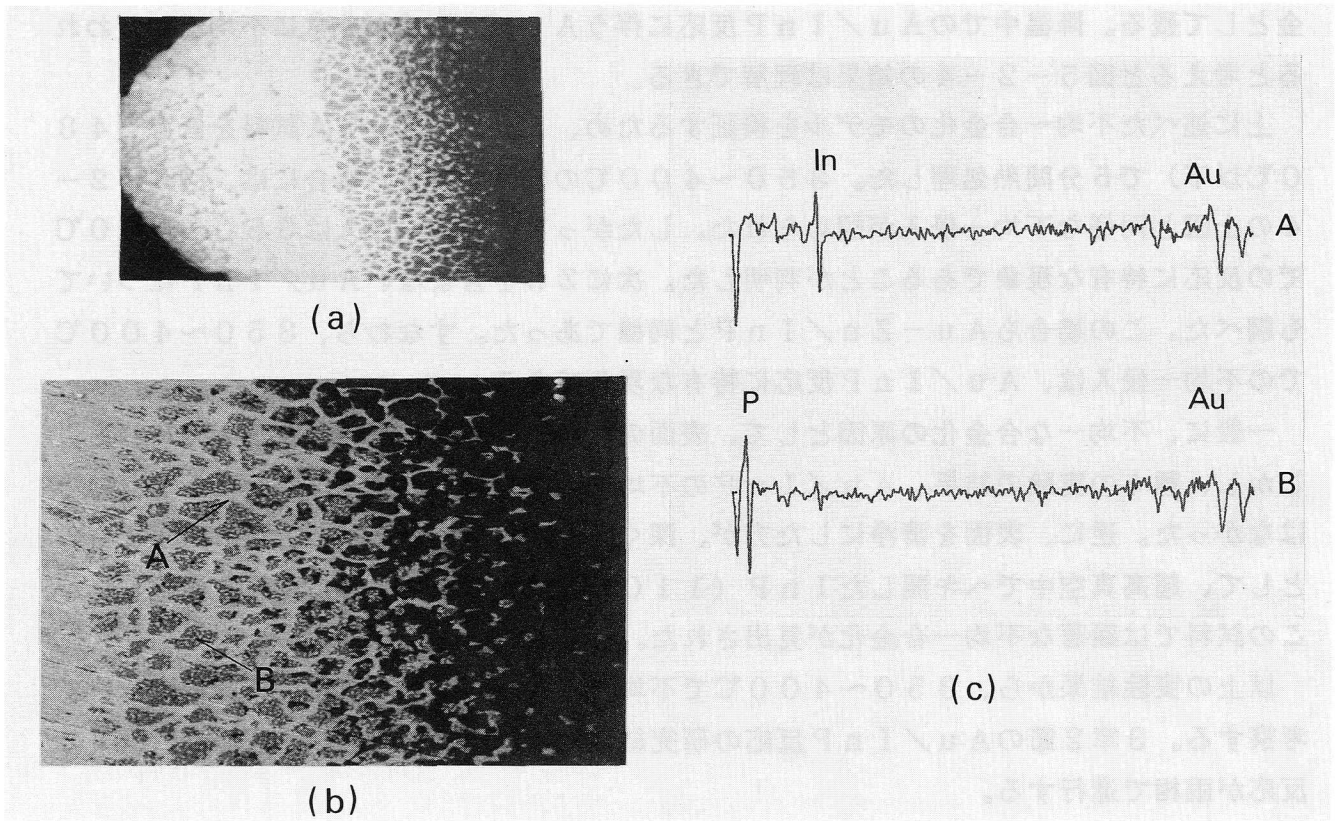


図5-2-5 Au-Zn (1300Å) / InP 430℃瞬間熱処理後、再び430℃10分間熱処理したもの。(b)中のA点、B点のAESスペクトルを(c)に示した。

このようなInの拡散通路は、図5-2-3の(b)のSEM像でも認められている。Au₂P₃中に白い筋が見えるのがそれである。この試料(430℃瞬間熱処理)を再び430℃に昇温して10分間熱処理したのが、図5-2-5である。(a)、(b)はSEM像で、(b)は(a)のInP界面付近を拡大したものである。(c)は(b)中の白い網目パターン部Aと網目にかこまれた暗部Bからのオージェスペクトルである。白い網目はAu-Inであり、暗部はAu-Pであることがわかる。図5-2-3と対比させると、10分間の熱処理によって、拡散通路が明瞭に認められる程にまで太くなっているのがわかる。この結果は、先の拡散通路形成による不均一反応進行のモデルの正しさを立証している。なお図5-2-5の網目に囲まれた暗部は霜降り状になっており、内部にはAu-Inの細かな微小拡散通路が多数形成されているものと思われる。Au₂P₃の多結晶の粒径は、この程度のもと考えられる。

図5-2-6は、以上の実験と考察にもとづいてAu-Zn/InPの350~400℃での反応および430~450℃での反応を模式的に示したものである。430~

450℃では、Pが雰囲気中に散逸するため、比較的スムーズな界面が得られる。Au系電極のInPとの反応を制御する上で、最も重要なのは、このPの散逸をいかに円滑に行わせるかである。図5-2-4の5分間熱処理の試料でストライプの周辺で深く合金化していたのは、この部分では、InP表面が露出しているため、Pの飛散が盛んで、したがって、Au/InP反応が異常に進行するためと考えられる。

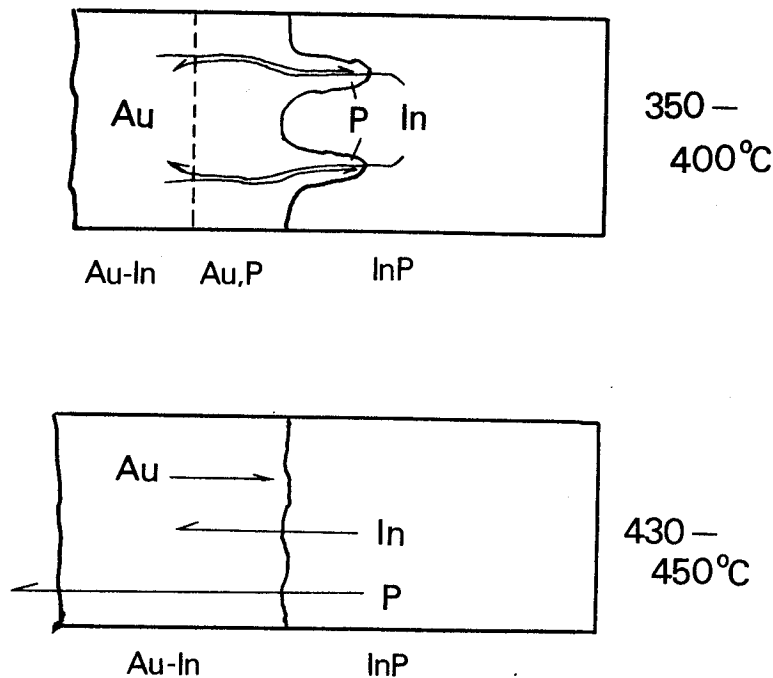


図5-2-6 Au-Zn/InP反応の模式図。

5-2-4 AuZn/InPコンタクトの信頼性

AuZn(1300Å)/InPを430℃で瞬間熱処理(R~1Ω良好)したものと、これにAuをメッキで3μm被着したものの高温保管結果を図5-2-7に示す。Auを被着していないものはAuIn共晶温度の450℃迄劣化しないのに対し、上にAuを被着したものでは200℃から劣化した。この劣化は、Auを0.3μm蒸着法で被着したものでも同様であり、また合金化の熱処理時間、AuZnの厚さにも相関はなかった。AuZn/InPは330℃~450℃で若干のRの変動がある。マイクロプローブオージェの結果では、InP層中のPの飛逸がこの温度範囲で認められており、図5-2-7の若干のRの変動は、合金層中のAu₂P₃の不安定性と関係がありそうである。(Au₂P₃を含む層は、金属光たくを失っており、この層そのものの比抵抗も大きいものと考えられる。)

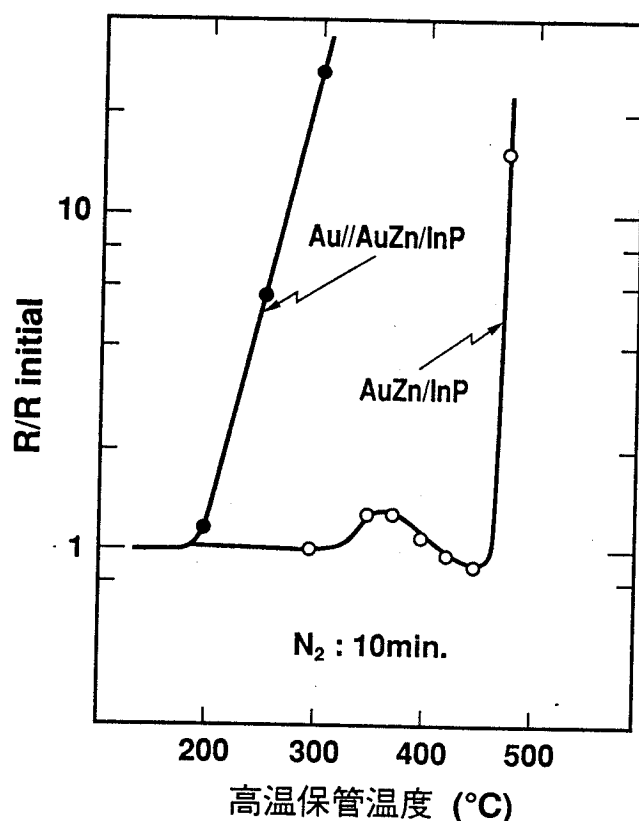


図5-2-7 Au-Zn (1300A) / InP 430°C瞬間熱処理電極上に、Au 3 μ mメッキしたものの電極抵抗のアニール特性。Au//Au-Zn / InPはメッキあり。Au-Zn / InPはメッキなし。

上にAuを被着した試料のオージェ結果を図5-2-8に示す。initialのA点はAuメッキ層、B点はAu-In部、C点はAu-P部、D点はInP部である。initialの合金化深さ、Au-P部厚さ、Au-In部厚さはそれぞれ0.5 μ m、0.5 μ m、0.2 μ mであった。350°C10分間のアニール後では、メッキしたAu中にInが拡散し、Au-Inとなった。この図でA点はAu-In部、B点はAu-P部、C点はInP部である。合金化深さは0.7 μ mに深くなっており、アニール中にInPの分解が進行している。この結果、電極とInP界面のInP側に存在するZnドープ層が分解され、オーミック特性が劣化したと考えられる。

図5-2-7ではオーミック特性は200°C10分のアニールから劣化している。250°C10分では電極抵抗は5倍に増大している。250°C10分アニール試料の界面構造もSEMとAESで調べたが、InPとの界面状態は図5-2-8のinitialのものと同様で変わらなかった。これを図5-2-9に示す。aでA点はAuメッキ部、B点はAu-In部、C点はAuP部、D点はInP部であり、それぞれでのAESスペク

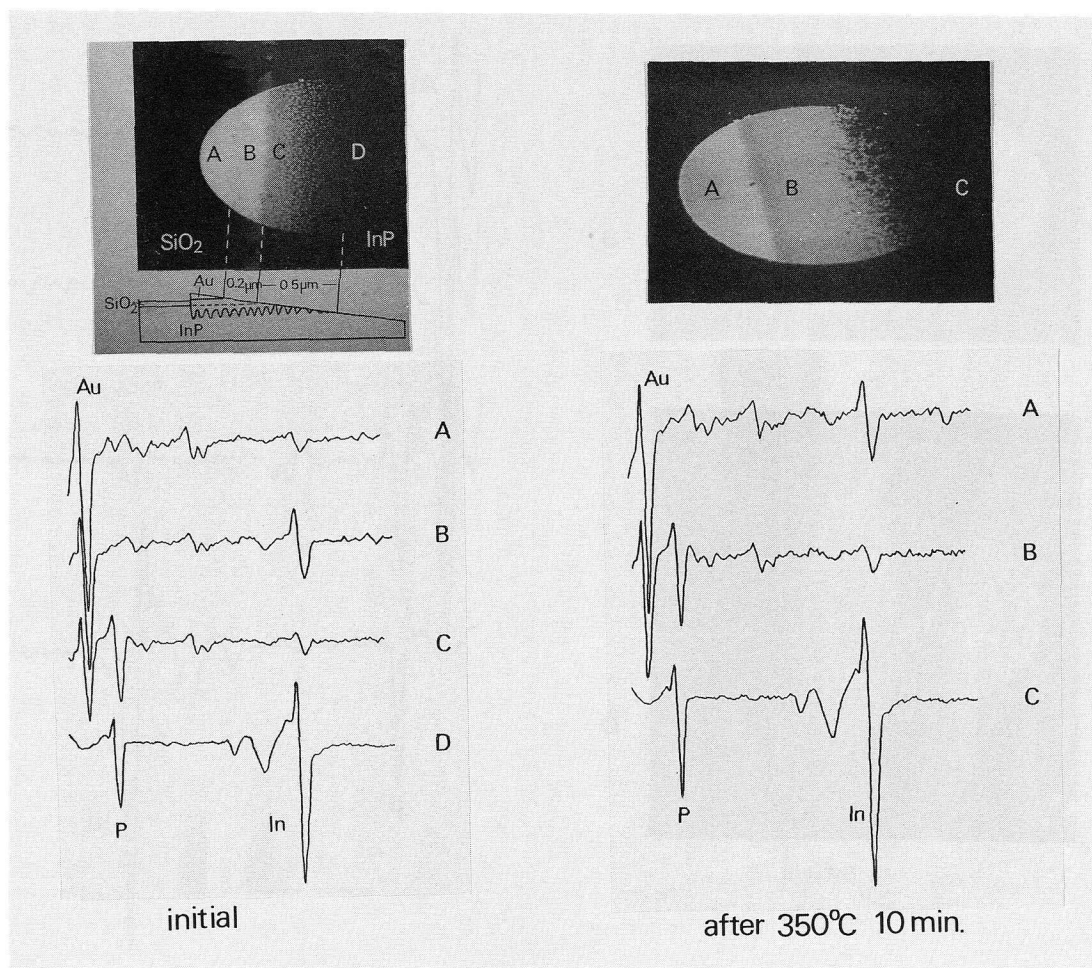


図5-2-8 350°C 10分間のアニール前後の電極斜め研磨面のSEM像とAESスペクトル。

トルをcに示す。bは斜め研磨面の電子ビーム走査線に沿ったInのAES信号強度である。界面状態のSEM像aはinitialと大差ないが、Au-In部の厚さはアニールによって0.2 μ mから0.4 μ mに増大しているのがわかる。多分、これは250°C 10分のアニールでInPの分解が進行したために生じたものであろう。SEMとAESで検出できない程度の界面反応の進行 (<500Å) によってZnドープ層は分解され、オーミック特性が劣化したのであろう。もし、そうだとすると、Au-Zn/InPで形成されたZnドープInP層の厚さは500Åよりも薄いことになる。

以上のアニール時の電極構造の変化を模式的に図5-2-10に示した。合金化したAu-Zn/InP上にAuを被着した時の著しい劣化は、AuとAu-Inの間でのAuおよびInの拡散がひきがねになって、未反応AuがInP界面に生じ、固相でAu/InP反応が進行するために、ZnドープInP層が破壊されてしまっている現象である。

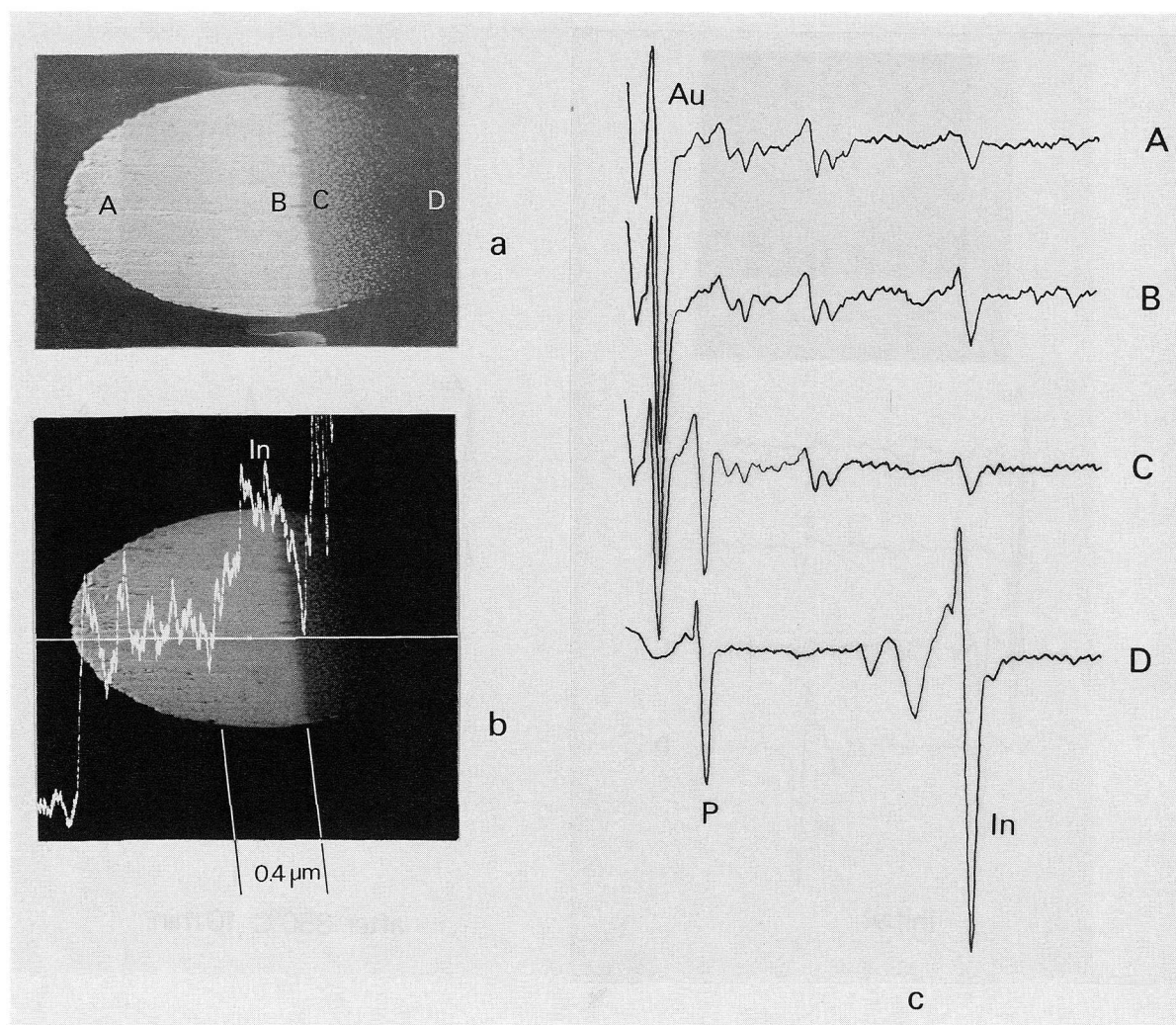


図5-2-9 250℃10分間のアニール前後の電極斜め研磨面のSEM像とAESスペクトル。

各アニール温度での電極抵抗の増大を熱処理時間に対してプロットしたのが図5-2-11である。この試料もAuZn(1300Å)/InPを430℃瞬間熱処理した後に3μmのAuをメッキで被着したものである。抵抗の増大は時間に対して1/2乗で変化している。抵抗が初期値の3倍に増大した時間をアニール温度の逆数に対してプロットしたのが図5-2-12である。これから、180~250℃での劣化の活性化エネルギーEaは1.3eVと求まる。山腰ら⁹⁾は、InGaAsP/InP LEDのDSD(Dark Spot Defect)の出現が、活性層中の析出物出現を伴っており、しかも、1.2eVの活性化エネルギーであると報告している。DSD出現に至る時間も本研究での電極抵抗劣化の程度の時間であり、両者の劣化には関連があるのかもしれない。

以上であきらかになったようにAu/AuZn/InPは熱的にきわめて信頼性に乏し

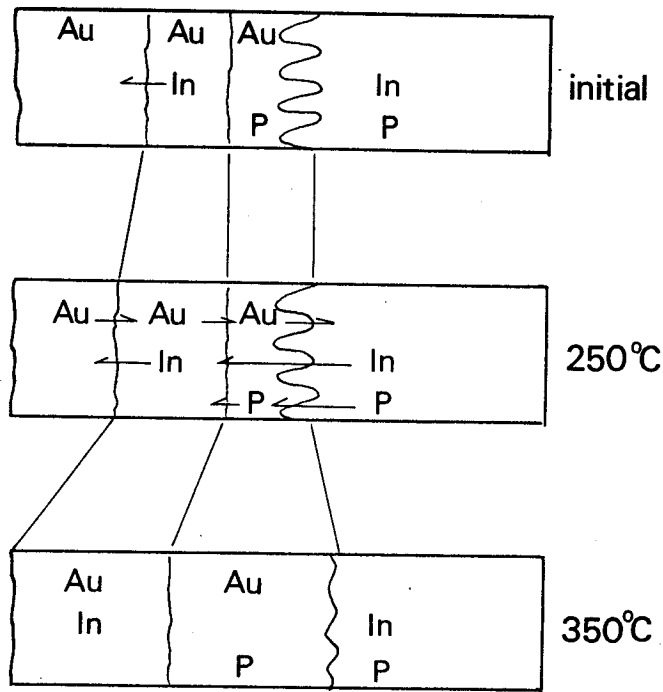


図5-2-10 Au//Au-Zn//InPのアニールによる構造変化の模式図。

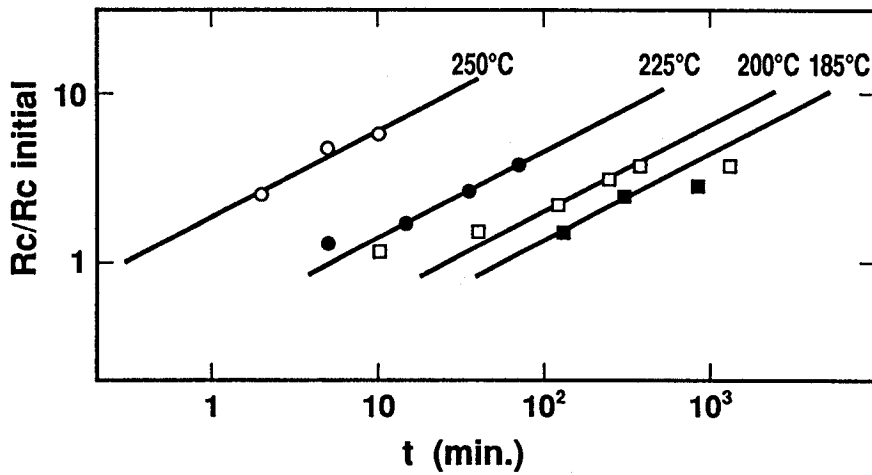


図5-2-11 Au//Au-Zn//InP電極抵抗のアニール時間による変化。

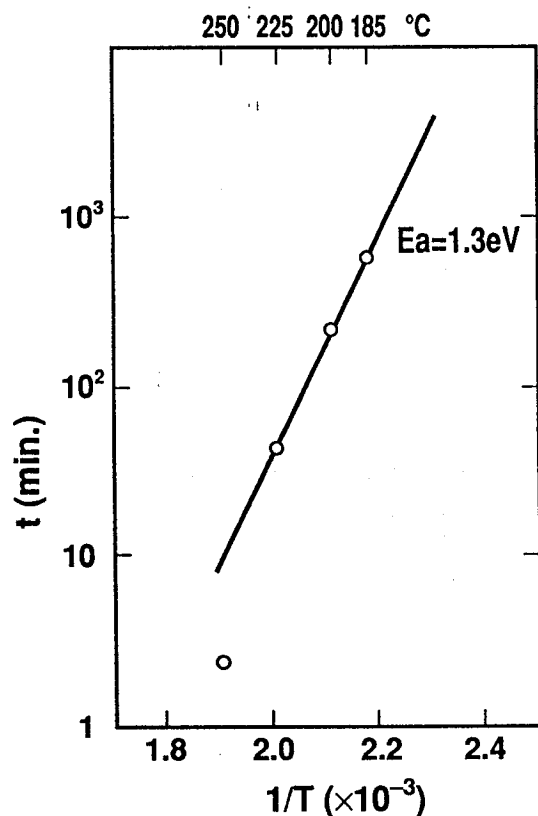


図5-2-12 Au//Au-Zn/InP電極抵抗劣化のアレニウスプロット。

く、プロセス中にも劣化してしまう危険がある。この劣化は、被着したAuと電極合金中のAu-Inの間で生じるIn, Auの拡散がひきがねとなっており、これを防ぐためには、Au-InとAuの間に高融点金属などのバリア層をはさむことが有効であろう。バリア層としては、Cr, Moを試みたが、これらの金属膜は、すき間の大きいグレインを形成するためか(Moの柱状化はよく知られている)粒界拡散的にIn, Auが拡散してバリア効果は少なかった。TiPtをはさむAu/Pt/Ti/AuZn/InPの構造(Pt 0.2 μ m Ti 0.1 μ m)では図5-2-13に示すように330°Cの保管まで劣化しなかった。400°C保管したものの構造をオージェで調べたが図5-2-8のようなInPの大きな分解は認められず、Pt/Tiはよいバリアとしてはたっていた。

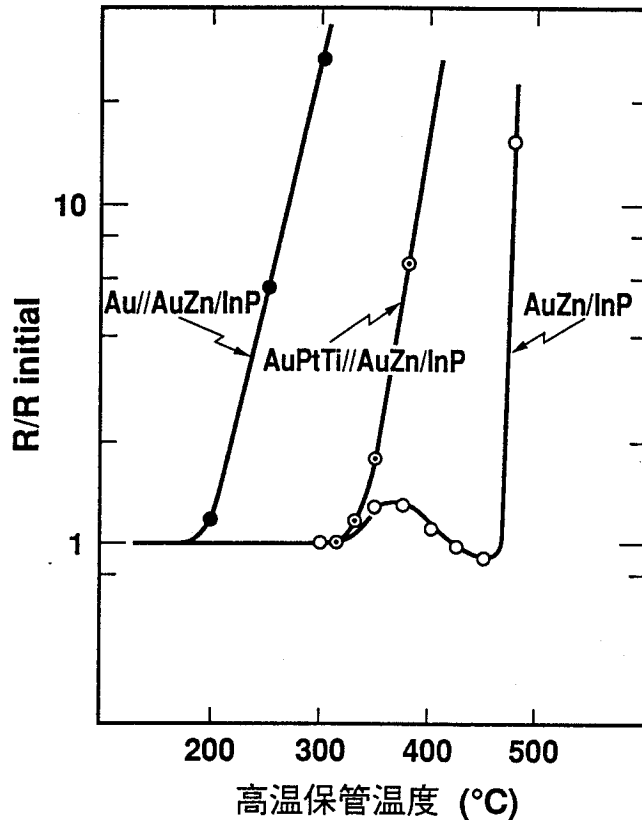


図5-2-13 バリア層としてPtTiを用いた構造の採用による信頼性の向上。

5-2-5 本節のまとめ

AuZn/InPのオーミック特性と合金化反応、信頼性について調べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

- 1) 接触抵抗の最低値は、AuZn (3 wt%) の厚さに依存しない。
- 2) 合金化された電極の構造はAu-In/Au-P/InPの層状構造。Znの大部分は、熱処理中に雰囲気中に飛散し、一部がInP中にドーピングされる。
- 3) AuZnが薄いほどPが逃げやすく低温からInPとよく反応し、接触抵抗も低温で小さい値が得られる。
- 4) 合金化フロント (InPとの境界) は不均一である。これはAu/InPの反応により形成されたInP境界のPリッチ層が、Au, Inの拡散のバリア層として働き、部分的にpathが形成されたところで不均一に合金化するというモデルで説明される。
- 5) AuZn/InPは上にAuを積まないかぎり450°Cまで劣化せず、電極構造、合金化深さもほとんど変化しない。
- 6) 上にAuを積んだ場合には200°Cから劣化する。この劣化はAu/Au-Inの間で、In, Auが拡散することにより、電極中のIn濃度が低下しInPとの固相反応がさらに進み、Znドーピング層が破壊されるためである。

- 7) 上にAuを積んだ場合の劣化の活性化エネルギーは1.3 eVである。
- 8) Au/Pt/Ti/AuZn/InPの構造では330℃まで劣化せず、Pt/TiはAu、Inのバリア層として有効である。

5章の文献

- 1) W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su and P. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420(1980).
- 2) N. Newman, T. Kendelwicz, L. Bowman and W.E. Spicer, Appl. Phys. Lett. 46, 1176(1985).
- 3) 本研究 第3章
- 4) E. Kuphal, Solid-State Electron. 24, 69(1981).
- 5) N. Newman, M. van Schilfgaarde and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 35, 6298(1987).
- 6) H. Temkin, R.J. McCoy, V.G. Keramidas and W.A. Bonner, Appl. Phys. Lett. 36, 444(1980).
- 7) L.P. Erickson, A. Waseem and G.Y. Robinson, Thin Solid Films 64, 421(1979).
- 8) 小川正毅 「Au-Zn/p-InPオーミックコンタクト」 応用物理学会昭55年春季大会(1980)。
- 9) 山腰、和田、安部、古宮、遠山、電子通信学会 OQE79-68(1979)。
- 10) O. Wada, S. Yamakoshi, S. Komiya, K. Akita and T. Yamaoka, Appl. Phys. Lett. 36, 300(1980).
- 11) J.H. Pugh and R.S. Williams, J. Mater. Res. 1, 343(1986).
- 12) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, First Supplement (McGraw-Hill, New York, 1958).

6章 III-V化合物電極形成の指針

6章1節 ショットキ電極形成の指針

ショットキ電極に要求される性質をまとめると次のようになる。

- ①障壁高さが高く ($\sim 0.6 \text{ eV}$ 以上)、その値が厳密に制御されている。
- ② n 因子が1.0に近い。
- ③ ϕ_b と n が長期にわたって安定である。特に、プロセス中に変動あるいはバラつくことがない。
- ④電極の金属部分のシート抵抗が小さい。
- ⑤微細加工が容易である。
- ⑥半導体との接着強度が大きい。
- ⑦応力歪みが小さい。

III-V化合物に対して上の要求を満足するショットキ電極の形成法について、本節では2章および3章の結果にもとずいて考察する。

ショットキ電極の障壁高さは、1章で述べたように実用的なIII-V化合物では金属の仕事関数依存性が少ない。この理由は1章で述べたように金属との界面の半導体側に高密度の界面準位が存在し、しかもそのエネルギー分布が金属の違いにさほどよらず、半導体が決まればほぼ決ってしまうからである。この界面準位のために界面のフェルミ準位の位置は、金属の違いに敏感ではなくなり、障壁高さは金属が異なってもあまり変わらなくなるのである。半導体へのドーピングの違いにもよらないため、 n 型に対して ϕ_b が大きければ p 型に対しては小さくなる。

このため、 $n\text{-GaAs}$ では 0.6 eV 以上の ϕ_b が実現するのに対し、 $n\text{-InP}$ では $\sim 0.5 \text{ eV}$ 以下となって実用的なショットキ電極の形成は困難となる。この困難を解決するには接触界面に異なった半導体を挿入するしかない。一般に異種の半導体間では格子不整合があるので、ミスフィット転位が発生しない臨界膜厚以下に挿入する半導体の膜厚を設定するのが望ましい。このような手法を発展させると次のような障壁高さの制御法が考えられよう。

1章で述べたようにイオン性の高い半導体では ϕ_b は金属の仕事関数依存性が高い。したがって、イオン性の高い半導体層を界面に挿入すれば金属を変えることにより障壁高さを変えることが可能となるはずである。例としてSiのショットキについて考えよう。Si表面に極薄い ($\sim 10 \text{ \AA}$) 酸化膜 SiO_2 を形成し、ショットキ金属をこの上に被着する。この場合 SiO_2 は充分薄いので電子は容易にトンネルする。 SiO_2 とSiの界面準位密度も低いのでこのような系ではBardeen型ではなくShotokky型の障壁高さ特性が得られるであろう。 SiO_2 は理想的な非晶質なのでミスフィットの問題もない。

しかし、工業的な応用の場面では上に述べた界面の酸化層は厄介な影響をショットキ電極に及ぼす。Ⅲ－Ⅴ化合物表面の自然酸化膜は元素状のⅤ族原子を含み不安定であり、また界面準位密度も S_i に較べると非常に大きい。このような自然酸化膜が界面に存在するショットキ電極構造では、障壁高さの値も再現性に乏しくプロセス中での変動も大きい。 n 因子も小さな値が得られない。したがってこの自然酸化膜を除去する必要がある。

金属被着前の自然酸化膜除去は実際のデバイスプロセスではきわめて困難である。したがって金属膜との相互作用によって界面の自然酸化膜が除去されるような金属をショットキ金属として選定すべきである。相互作用としては自然酸化膜との反応性とⅢ－Ⅴ化合物との反応性の両面から検討する必要がある。

Ⅲ－Ⅴ化合物との反応性の違いに着目して金属を大別すると、(1) 半導体と反応して低い温度で液相を形成するもの(Ⅰ n のように金属そのものの融点が高いもの。AuのようにⅢ族元素と低融点の共晶を形成するもの。)、(2) 半導体構成元素のすべてと安定な化合物を形成するもの(Pt、Ni等)、(3) 半導体構成元素の一部とのみ化合物を形成するもの(Al等)、(4) 高融点金属化合物、に分類されよう。このうち(1)の液相を形成するものは不規則な接合界面を形成し、また不純物の半導体中への拡散をはやめて深い準位を導入しやすいのでショットキ金属としては適切ではない。

(2)の金属はⅢ－Ⅴ化合物と一様に固相反応する。Pt/GaAsは代表例であるが、自然酸化膜が厚いと反応は阻害される。Ptが酸化物を還元できないためである。このためPtを被着する前の化学処理は自然酸化膜が厚くならないように選ぶ必要がある。固相反応での拡散種が金属原子の場合は、反応の進行とともに接合界面から自然酸化膜は除去される。

Ni/GaAsでは自然酸化膜の存在に妨げられずに固相反応が進行する。Niは酸化物をつくるので、自然酸化膜中で大きな拡散係数をもつためと考えられる。しかしこの場合、合金化反応による生成物(GaAsに対しエピタキシャルの関係を持って形成される)とGaAsとの格子不整合により接合界面には大きな歪が生じるため、ショットキ特性は劣化する。Pt/GaAsでは、反応生成物が多結晶であるためかえって歪が少ない。

(2)の金属は一般にⅤ族元素との化合物の比抵抗が大きいという欠点がある。シート抵抗を下げるためにAu等の低比抵抗の金属を電極上に被着する時には、被着金属を含めた系での熱的安定性を検討する必要がある。熱的安定性の予測には、マクロな熱力学で充分である。(本研究の開始当初には、電極反応の系では膜厚が薄いので表面特有な現象によって反応が支配されるのでは、と考えたが、実際には反応はほとんどマクロな熱力学で支配されることがわかった。)また、反応生成物のエンタルピーの見積りには2章3節で紹介したMiedemaの半経験式が有用である。

Ⅲ族とのみ、もしくはⅤ族とのみ化合物をつくる金属((3)の金属)について述べよう。Au/GaAsではAuはGaとしか化合物をつくらない。AuGaのエンタルピー

は大きくないので、Asの飛散によるエントロピーの増大がないとGaAsとの合金化は進行しない。AuGaの共晶点以上でAuがGaAsと反応するのは、融体化によってAsが飛散するからである。この場合は、(1)の金属となるため、ショットキ電極金属としては不適切である。一方、AuはInPに対してはPとも化合物をつくる(Au₂P₃)。このため、(2)の分類の金属となる。自然酸化膜の除去はInPとの合金化によってスムーズに行われるが、InPとの界面は乱れている。界面に形成されるAu₂P₃がInの拡散を阻害し、Au₂P₃の粒界を通じてInが拡散するためInPとの界面は不規則になるのである。

AlはⅢ族金属であるので他のⅢ族元素とは化合物をつくらない。したがって、(3)の金属に相当する。Alの酸化物のエンタルピーは大きいため、界面のⅢ-V化合物の酸化物はAlにより還元され、それと同時にAlとV族元素との化合物層が形成される。このような界面での反応によって自然酸化膜が整理されるため、ショットキ特性は比較的安定している。さらにAlとV族の化合物層はⅢ族元素に対するバリア特性が大きいため、反応は界面だけにとどまり、Alの低比抵抗性が損なわれることがない。また、微細加工性も良いのでMESFETのゲート電極用材料としては優れている。欠点はSiLSIで問題となったようにマイグレーション耐性に劣ることである。これは特に電力増幅用のMESFETで問題となっている。

(4)の高融点金属化合物(Wシリサイド等のシリサイドや金属窒化物)は熱力学的に安定なのでショットキ電極材料としては有望である。本研究の開始当時シリサイドとGaAsのショットキ接触を系統的に調べたが化学量論的な組成のシリサイド膜の被着が難しく良好な特性を得るには至らなかった。しかし、現在ではその被着は困難ではなく、電力増幅用のMESFETやMESFETLSIに応用されている。

(4)の金属化合物の欠点は、それ自体安定であるため自然酸化膜を除去する機能が小さい点とシート抵抗が大きい点にある。自然酸化膜除去に関しては、除去能力の大きな(3)の金属を界面に極薄く挿入するのが有効だろう。また、シート抵抗低減には、低比抵抗金属との積層構造の採用が必要となるが、この場合は(4)の金属化合物との間の熱的安定性に注意する必要がある。しかし、このような対策は必然的に電極構造の複雑化を招く。

本節で述べた指針は、低雑音マイクロ波トランジスタや電力増幅用マイクロ波トランジスタ等のディスクリートデバイスのショットキ電極形成技術を工業的に確立する上では充分である。しかし、化合物LSIを実現するには、さらに大きなブレークスルーが必要とされよう。化合物LSIではトランジスタのシキイ値のばらつきを10mV以下に抑えなければならない、このことはショットキ障壁高さも10mV以下のばらつきを抑える必要を意味しており、これを工業的に保証するにはさらなる努力が必要となるからである。

6章2節 オーミック電極形成の指針

オーミック電極に要求される性質は次の点である。

- ①接触比抵抗が十分に低い。
- ②耐熱性、信頼性に優れている。
- ③接合深さが浅い。
- ④応力歪が小さい。

Ⅲ-V化合物に対して上の性質を満足するオーミック電極の形成法について4章および5章の結果にもとづいて考察する。

接触比抵抗を低めるには、ショットキ障壁高さ ϕ_b を小さくし、電極直下のドーピング濃度を高めればよい。障壁高さは前節でも述べたように、半導体によって一意的に決まるので、障壁高さの制御にはヘテロ構造を導入せざるをえない。これについては後に述べる。

ドーピング濃度を高めるには、 n^+ 層を電極直下につくり込めばよい。 n 型GaAsに対しては、4章5節で述べた n^+ 選択成長技術やイオン注入技術が適用されている。しかしながら、これらの技術で得られる最大電子濃度は $\sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に限られるため、単なる金属接触では低い接触比抵抗($\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$)は得られない。このため、 n^+ 層を導入する場合でも合金化法によりオーミック電極を形成している。

合金化法では、GaAsとの合金化反応にともなって大量のGa空孔が生成し、これらの空孔をドーピング不純物が占有することにより、通常得られる値を越える最大電子濃度が実現されていると考えられる。したがって、電極材料には、半導体との反応によって空孔をつくりだすベース金属とドーパントとなる元素が含まれる必要がある。

ベース金属としては、Ⅲ族元素と低融点の共晶をつくり合金化時に液相を形成する金属(Au、Ag等)や、それ自体低融点金属であるInが用いられる。液相をつくる利点は、活動度が増大するため基板の分解反応速度が増大し、その結果として、基板中の空孔濃度が増大し、高濃度ドーピングが容易となる点にある。特に、Ⅲ族元素とベース金属が共晶をつくる場合は液相中へのⅢ族元素の溶解度が非常に大きいため、基板界面でのⅢ族空孔密度が増大する。

ドーパント元素としては、 n 型に対してはⅣ族元素であるSi、Ge、SnやⅥ族元素であるSe、Teが、 p 型に対してはⅡ族元素であるZn、Cd、Be、Mgが用いられる。

n 型GaAsへの代表的なオーミック電極金属であるAu-Geの反応を例として、合金化反応の特徴について述べよう。Au-Geの共晶点は 341°C である。しかし、AuはAsと化合物をつくらず、Au中へのAsの溶解度は非常に小さいため、共晶点付近ではGaAsは分解しない。実際、Geを含まないAuのみをGaAsに被着した場合には、液相形成温度はGaAs分解によって生じるAsの飛散の容易さ、すなわち、Au膜の厚さに依存し、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の場合には 500°C 前後となる。共晶組成のAu-Geを被

着した場合には、Au-Geの共晶点356℃で液相が形成される。液相が形成されればAsは容易に飛散するため、GaAsの分解およびAu-Ga-Ge融体形成が進行する。このようにして、Au-Ge共晶点以上でGeは高濃度ドーピングされるのである。

以上の反応は、清浄なGaAs表面でのAu-Geの反応である。実際には、GaAs表面には自然酸化膜が存在する。このため、GaAsが分解するのは自然酸化膜の薄い部分に限られ、この部分にAu-Ge融体が凝集し、いわゆるボールアップと呼ばれる不規則な合金化が進行してしまう。

このような不規則な合金化を防ぐには、合金化反応そのものによって自然酸化膜が除去できるように電極金属を設計する必要がある。すなわち、ベース金属、ドーパント元素に加えて第3の金属を添加する必要がある。第3の金属としては基板と固相反応して自然酸化膜を除去できるものを選択する。この金属は前節で述べた「(2)の金属」に相当する。すなわち、Ⅲ族およびⅤ族と化合物を形成できる金属で、Ni、Pt、Pdなどがこれに相当する。

上に述べたように、自然酸化膜の存在に影響されずに良好なオーミック電極を合金化法で形成するには、電極金属材料としてはベース金属、ドーパント金属、基板と容易に固相反応する金属の3種を含む必要がある。Ni/Au-Geはn型のⅢ-Ⅴ化合物に対しこの条件を満たすゆえ、種々のデバイスに適用されている。

信頼性および耐熱性について述べる。高信頼性を保証するには、第1に合金後の構造が基板との反応の最終構造である必要がある。さらに、シート抵抗やワイヤボンディング容易性を確保するために、熱処理後にAu等の金属を被着する場合には、これらの金属の被着後の熱的安定性も含めて検討しなければならない。電極構造の設計は、ショットキ電極の時と同様に熱力学的に考慮して行えばよい。一般には、熱処理後の電極表面にバリア金属を被着した後、Au等のシート抵抗低減のための金属を被着する。5章で述べたAu/Pt/Ti/Au-Zn/InPでのPt/Ti層はバリア層として導入している。この系では、Auが低温でInおよびPの両者に対して化合物を形成するので、バリア層は信頼性を確保するために必須となる。

一方、Ni/Au-Ge/GaAs(4章2節)では、Niの膜厚を適切に選べば、直接Auを被着しても300℃程度の熱処理では安定である。Ni/Au-Ge/GaAsの500℃でのオーミック熱処理後の構造はNi-As-GeとAu-Gaからなるグレイン構造であるので、上にAuを被着した時の熱力学的安定性はAu/Ni-As-Ge/GaAsおよびAu/Au-Ga/GaAsの2つの系に対して考察すればよい。前者ではNi-As-Geそのものがバリア層として機能しているため、極めて安定であり、後者ではAu中へのAsの固溶度が極めて小さいため、Au-Gaの共晶点までは少なくとも安定である。この結果、特にバリア層を挿入しなくても信頼性が保証されるのである。

Ni/Au-Ge/GaAsでもNi膜が厚い場合はNi-Ga-Geが生成する。こ

のため、Auを被着するとNi-Ga-Ge中のGaがAu中に拡散し、活性化したNiがGaAsを分解するので、オーミック特性は300℃程度の熱保管で劣化する。

以上に述べた合金化法によるオーミック電極は、低い接触比抵抗などの優れた性質を示すが、接合深さを浅くする上では不利である。4章4節で示したNi-Ge/GaAsのように、基板と容易に固相反応する金属（前節の「(2)の金属」とドーパント元素との高融点金属化合物を直接化合物半導体に被着すれば、浅い接合深さで耐熱性の良いオーミック電極が得られる。この場合の問題点は n^+ 層を電極反応でいかに形成するかである。実験的な確証はないが、被着組成を安定組成から僅かに(2)の金属よりにシフトさせるのが鍵となろう。ようするに、基板との固相反応によってⅢ族空孔を生成すればよいのであって、この他にも他の金属を若干添加する方法も考えられるであろう。

n 型GaAsオーミック電極の大きな問題は n^+ 層の電子濃度の値を高くするのが難しい点にある。合金化法によって電子濃度を高めても、高温に保持すれば低下してしまうのではないだろうか？（降温時に再ドーピングされるかもしれない。）本質的な解決はヘテロ構造を利用することである。In系の n 型半導体に対するショットキ障壁高さは小さく、しかも、最大電子濃度はGaAsよりも大きくなる。In系の半導体を電極直下に形成するのが現在得られているよりさらに低接触比抵抗を得るために有効な策であろう。

本研究により確立され、現在実用化されているNi/Au-Ge電極はディスクリートデバイスでは十分な特性が得られているが、LSIに適用するには不十分である。浅い接合深さと低い接触比抵抗そして耐熱性・信頼性を満足する電極の開発の努力が今後必要となる。

7章 III-V化合物表面酸化層の研究

7章1節 7章の概要

2章から6章では、自然酸化膜の存在するIII-V化合物表面での電極反応を取り扱った。本章では、表面自然酸化膜について、特にその構造と形成機構に焦点を合わせて行った研究の内容について述べる。電極形成に用いられるIII-V化合物半導体の表面は、10Å程度の自然酸化膜で覆われている。この表面酸化膜は、主に金属被着前に行う表面化学処理（例えば、GaAsでは、硫酸・過酸化水素・水の混合液によるエッチング処理）によって形成されたものであり、その表面酸化膜の構造についても、AES、XPS等を用いて調べられている。しかし、形成機構に関しては、溶液中での酸化過程を調べるのが困難なため解明されていない。そこで、本研究では、清浄なIII-V化合物半導体表面への酸素吸着過程を調べることによって、表面酸化膜の初期形成過程の理解の手がかりを得ようと試みた。このアプローチで得られる情報は、酸素分子と半導体表面の反応に限られるため、実際の化学処理中で生じている酸化過程を完全に解明することはできない。しかし、酸化過程でどのような反応物が生成されるか、半導体の違いによって酸化の進行度合がどう異なるかなどの重要な情報を与えてくれる。また、残留酸素による表面酸化は、エピタキシャル成長やドライエッチングなどの電極形成以外のプロセス技術では、重要な現象であり、この過程を理解することは、それ自身、工業的にも重要な意義を持っている。

本研究では、スパッタクリーニング法で形成した(100)GaAs, AlGaAs表面での酸素吸着過程をXPS、UPSを用いて詳細に調べた。その内容は7章2節で述べる。本研究によって、初期酸化機構が初めてモデル化され、また酸化進行度合のAl組成依存性($Al_xGa_{1-x}As$)が初めて明かにされた。

7章3節では、自然酸化膜形成による表面の半導体の性質の変化をフォトルミネッセンスを用いて評価した結果及び表面酸化反応の光促進効果について述べる。酸化膜形成によって著しく非発光中心が表面近傍に形成されることが初めて明らかにされた。この結果は、7章2節の構造的な研究結果と整合する。また、禁止帯幅以上のエネルギーを持つ光を半導体表面に照射すると、自然酸化膜成長が促進されることを初めて見いだした。この結果の精密な解釈は、本研究の枠外であり、今後の巧緻な実験を待つほかはない。しかし、現象論的には、半導体レーザの未解明であった長期劣化モードを解明した重要な実験であった。

本章のテーマは、表面第1層レベルで生ずる化学反応を舞台としている。本研究は、多くの事実を明らかにしたが、その本質的解明は十分ではない。正確な理解は、まず、原子レベルでの構造変化の解明をベースに得られるものと信じられる。本研究で扱った清浄な半導体表面への酸素吸着のテーマは、現象が簡明なだけ今後の原子レベルでの表面吸着の研究の発展に重要な寄与をなすテーマであろう。

7章2節 GaAs AlGaAsへの酸素吸着

7-2-1 序

清浄なⅢ-V化合物半導体表面への酸素吸着の研究は、自然酸化膜の形成機構を知る上で重要である。へき開したGaAs(110)表面への酸素吸着の実験は数多く行われているが¹⁻⁹⁾、GaAs(100)表面に対する報告は少ない¹⁰⁾。また、GaAs以外のⅢ-V化合物に対する実験も少なく、特に、デバイス応用上重要な材料であるAlGaAsに対する実験はほとんど行われていない。本研究では、スパッタクリーニング法で清浄化したGaAs(100)表面及び $Al_xGa_{1-x}As(100)$ 表面への酸素吸着を行い、XPS、UPSを用い酸素付着係数、表面生成物、酸素結合状態を詳細に検討した¹¹⁻¹⁶⁾。なお、本研究は、鳥飼俊敬氏と共同で行ったものである。

7-2-2 実験

実験に用いた試料は、GaAs(ポルトグロウン 電子濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ と $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ (共に液相エピタキシャルウェハ アンドープ)及びAlAs(MOCVD成長、アンドープ)の4種類である。表面はすべて(100)である。AlAsは大気中での酸化を抑えるために、MOCVDで数10ÅのGaAsを連続的に成長させて表面保護している。各々の試料の清浄表面は、光電子分光装置(ESCALAB5:VG社)内で試料を250C~350Cに加熱した状態で500V加速のアルゴンスパッタによって得た(装置構成は第1章図1-7に示した。)。加熱スパッタによって得られた表面は、通常のスパッタアニール法に較べ、埋め込まれるアルゴンの量が少なく、表面の秩序性は良かった。

表面清浄化法について、GaAs(100)試料を例にとり、さらに詳しく述べる。GaAs(100)試料はまず硫酸・過酸化水素・水(3:1:1)60C溶液で1分間エッチングする。エッチングされたGaAs表面には薄い自然酸化膜が形成されている。この厚さは、酸素1sピークの角度依存性を測定することにより決定可能である。実際のXPSスペクトル強度には、測定系の角度依存性(X線照射密度変化および分析器の感度変化によって生じるもの)を含んでいるので、この影響を取り除かなければならない。この影響は、Siウェハの表面をアルゴンイオン(加速3KV)でスパッタして非晶質化した試料のSi2p信号の角度依存性を求めておき、GaAsからの酸素1s信号をSi2pで規格化すれば除去できる。非晶質化が必要な理由は、光電子の回折効果を取り除くためである。このようにして規格化した酸素1s強度Iは、自然酸化膜(厚さがd)の組成が一樣だとすると、

$$1 - \exp(-\alpha/\lambda \cos \theta) \quad \dots \quad (7-2-1)$$

に比例した単純な角度依存性を示す。ここで λ は酸素1s光電子の脱出深さ(MgK α 励

起の場合 $\sim 20.0 \text{ \AA}$)、 θ は極角である。測定結果を図7-2-1に示す。図中の実線は(7-2-1)を用いて最小2乗法でフィッティングしたもので、酸化膜厚は $10.37 \pm 0.17 \text{ \AA}$ と見積られた。

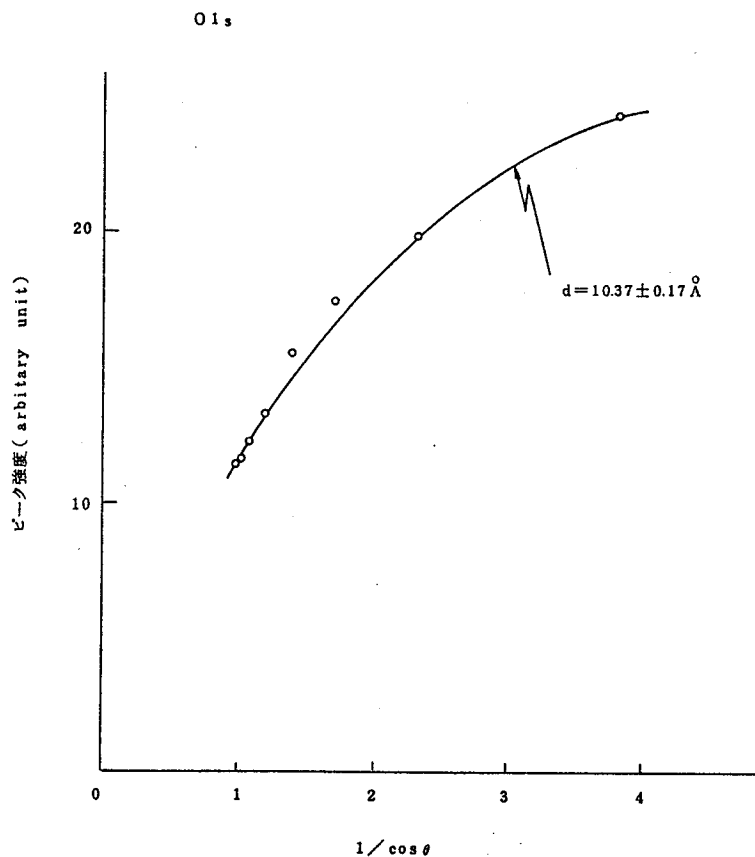


図7-2-1 角度分解XPSによるGaAs(100)上の自然酸化膜厚の測定。

酸素吸着実験を行うには、ESCA装置内でGaAs自然酸化膜を除去する必要がある。GaAsでは、超高真空中で630Cまで加熱するとGa安定化された清浄表面が得られるが、AlGaAsでは、この方法ではAl酸化物を除去できない。このためアルゴンイオンによるスパッタを用いて酸化物を除去した後、加熱して結晶性を回復させる方法(スパッタアニール法)が一般に用いられている。しかし、この方法ではスパッタ中にアルゴンが表面に埋め込まれ、加熱によってもなかなかアルゴンを取り除けない。我々は、基板を加熱しながらスパッタを行うことにより埋め込まれるアルゴンを低減した。図7-2-2は、各表面処理後の表面から得られるArLMM AESピーク強度を示す。スパッタ条件は、加速500Vでイオン化室真空度 $2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (差動排気型のイオンガンを使用)、 1 cm^2 の試料が均一にスパッタされるようにビームラスタを行っている。420Cで加熱しながらスパッタした場合(d)には、埋め込まれたアルゴン量は通常の方法に較べて約1/3に低減した。この表面を大気にとりだし50KV加速のRHEED

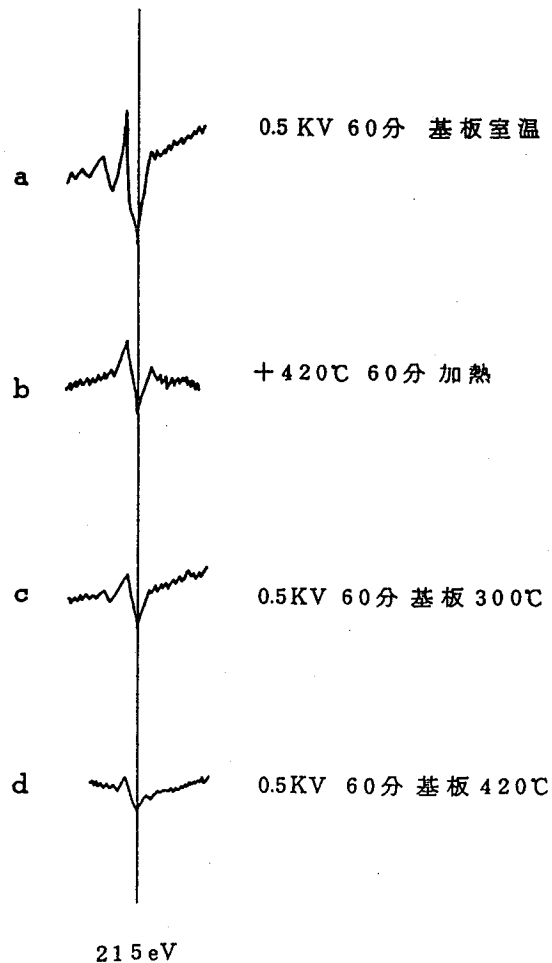


図7-2-2 ArスパッタリングによりGaAs(100)に埋め込まれたArと加熱による変化。Ar LMMピーク強度の変化を示した。

で観測したが強いストリークパターンと低いバックグラウンド強度が得られ、表面の完全性も他の方法に較べ改善されていた。この表面のフェルミレベルは価電子帯端から0.5~0.6 eVにピンされていた(化学エッチング後では1.0 eV、加速5KVでスパッタした場合には0.2 eV)。さらにUPSによる価電子帯スペクトル(図7-2-3)、低エネルギー電子損失スペクトル(図7-2-4)も原子配列に乱れの少ない清浄表面が得られていることを支持している。特に、電子損失スペクトルは、c(8x2)Ga安定化表面とよく似たスペクトル¹⁷⁾となっている(図7-2-4)。これらの結果から加熱スパッタによって清浄化したGaAs(100)面は、Arが若干埋め込まれてはいるが($\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度…AESによる定量から)、原子配列の乱れの少ない(RHEED、UPS、角度分解XPS、電子損失スペクトルから)MBEでつくられるGa安定化面とよく似た表面になっていることがわかる。

上述のようにして清浄化した試料表面に、到達真空度 $5 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ のESCA予備室で酸素吸着実験を行った。試料温度は室温である。酸素露出時に炭素系汚染物が付着

すると極わずかでも酸素吸着は著しく妨げられる。このため、酸素導入系の清浄化及び排気系からの汚染の防止には十分な注意を払った。酸素露出量は、導入酸素分圧の低い領域（露出量 10^6 ラングミュアまで）はトリガードペニングゲージで測定し、それ以上の領域ではキャパシタンスマンオメータを用いて測定した。これらの2つのゲージはBAゲージを用いて較正した。

酸素吸着に伴う試料表面の変化は、 $MgK\alpha$ (1253.6 eV) あるいは $AlK\alpha$ (1486.6 eV) 励起によるXPSおよび $He\ I$ (21.22 eV) 励起のUPSで調べた。XPS測定時の光電子の検出角（極角）は 62.5° 、UPS測定時は 0° である。得られたXPSスペクトルは、まずバックグラウンドを除去した後、 $Al\ 2p$ 、 $Ga\ 3d$ 、 $As\ 3d$ については清浄表面から得られたスペクトルを用いてカーブ合成することによって酸化に伴うスペクトルを分離した。酸素 $1s$ はガウス関数を用いて同様にスペクトル分解した。UPSスペクトルは清浄表面のものとの差分をとって酸化による変化分を取り出した。

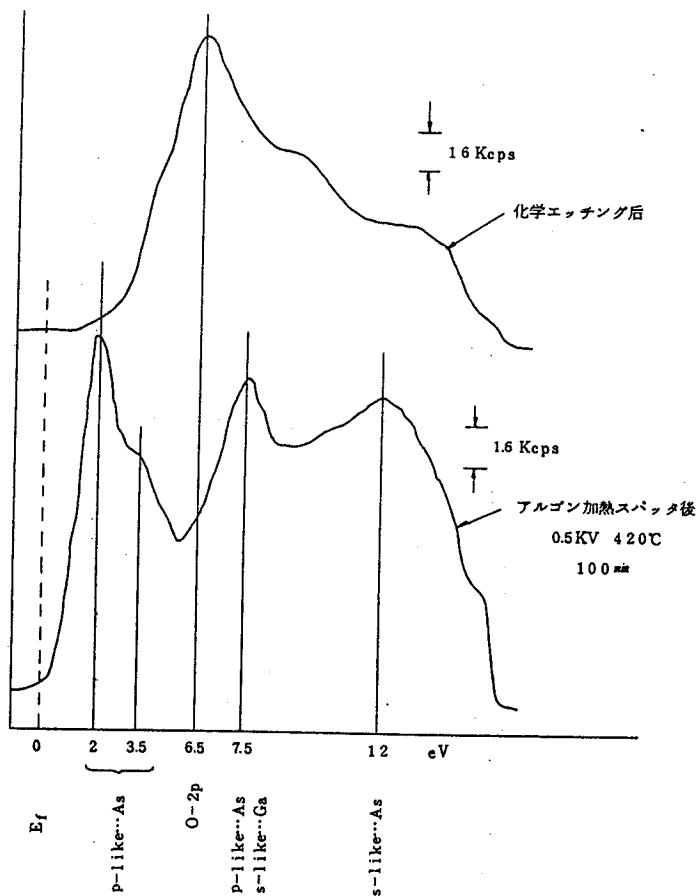
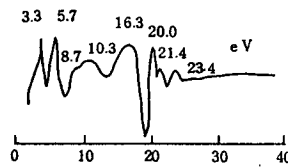
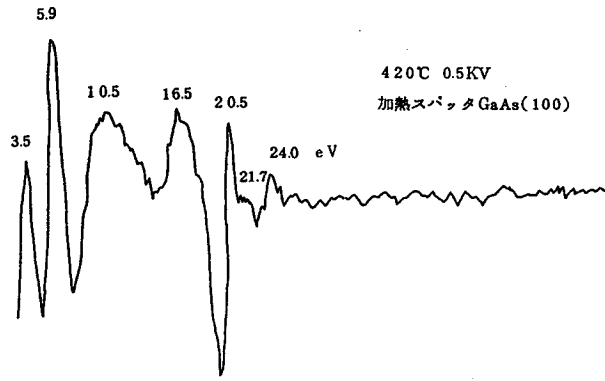


図7-2-3 加熱スパッタリング前後のGaAs(100)に対するHe I励起UPS。



c(8x2)Ga安定化GaAs(100)
R.Ludeke
IBM. J. Res. Develop
22. p. 304('78)

- 3.3 VB-CB
- 5.7 VB-CB
- 8.7 BB-DB(Ga)
- 10.3 BB-DB(Ga)
- 16.3 plasmon
- 20.0 Ga 3d(j=3/2)-DB(Ga)
- 21.4 Ga(3d)-CB
- 23.5 Ga(3d)-CB

図7-2-4 加熱スパッタしたGaAs(100)のELS。下図は、Ludeke¹⁷⁾によるc(8x2)Ga安定化GaAs(100)のELS。

7-2-3 酸素付着係数

酸素吸着した表面からのXPSの典型的な例を図7-2-5に示す。試料は $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ で 1.2×10^{11} ラングミュアの酸素を露出したもの。Al 2pは74 eVと75 eVに分離される。前者はAl-As、後者はAl-Oピークに対応する。Ga 3dについても同様で主ピークより約1 eV大きな結合エネルギーに酸化ピークが現れている。As 3dは3つのピークに分離でき、主ピークより約1 eV高いものは元素状に遊離したAsであり、約3 eV大きな結合エネルギーのピークは酸素と結び付いたAsに対応している(文献9に示されている金属Asは0.6~0.7 eVの化学シフト、 As_2O_3 は3.2~3.4 eVの化学シフトであり上記の値と若干異なる。この理由は、吸着層の化学シフトとバルクの化学シフトとは異なるためと考えられる。)。酸素1sは、3つのピークに分離される。このうち531.2 eVの主ピークと533.0 eV付近の2つのサブピークは、後に述べるように酸素露出量に対する強度増加の様子が異なる。ここでは前者をO I、後者をO IIと記述することにする。

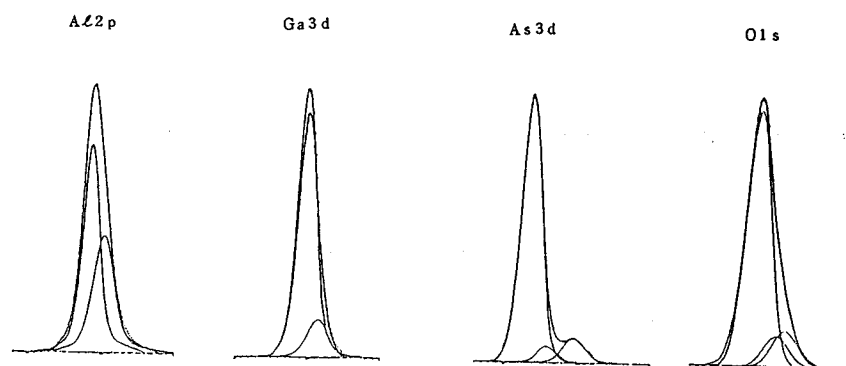
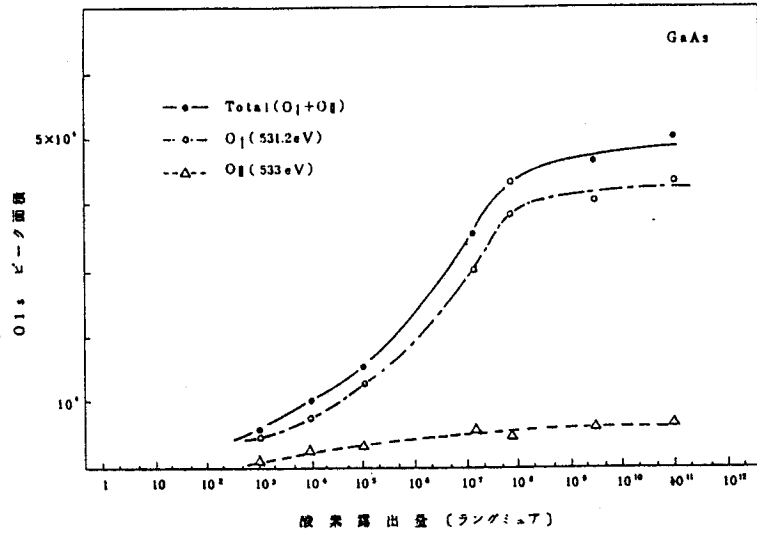


図7-2-5 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (100) に 1.2×10^{14} L の酸素を露出したときのXPSスペクトル。

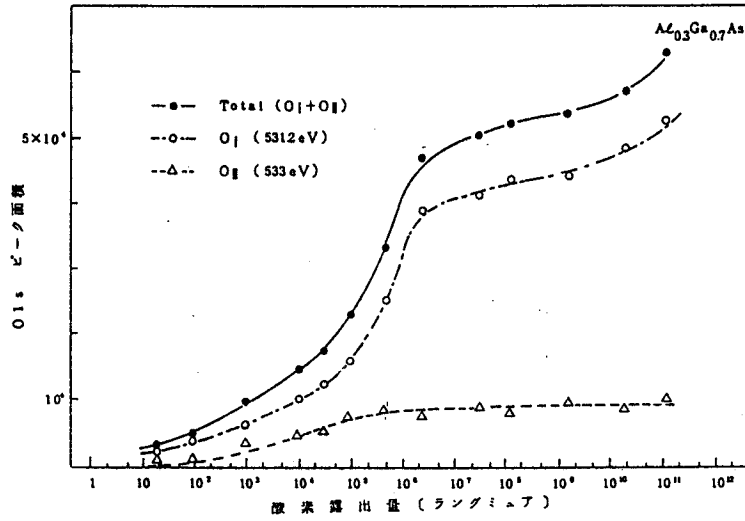
この項で問題とするのは、酸素付着量と酸素付着係数である。これを議論するためには、まず、定量を行わなくてはならない。図7-2-6は GaAs (100)、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (100)、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (100) の酸素1sピーク面積強度の酸素露出量依存性である。Al組成の増加と共に明瞭さは失われて行くが、いずれの場合にもピーク強度に肩が認められる。特に GaAs では 10^8 L (L:ラングミュア) 付近で顕著な肩を示し、それ以上の露出量では飽和する。一般に固体表面へのガス分子の吸着は、被覆率 $\theta = 1$ で吸着量が飽和する傾向にあり、図7-2-6の各肩は、 $\theta = 1$ に対応していると予想される。このことを定量的に検討してみる。

図7-2-6の結果は、酸素は単層吸着的に吸着することを示唆している。このモデルのもとに、酸素1s強度と結晶下地元素からの光電子放出強度との比から、簡単な考察により被覆率 θ が求められる。表面原子1個に対し酸素原子が γ 個吸着しうると仮定し、光イオン化断面積及び分析器の透過能、吸着層厚、格子面間隔等を考慮して計算を行うと、図7-2-6の肩は、 $\gamma - 1$ としたときに被覆率 $\theta = 1$ を与えることが判明した。酸素原子半径が小さいことと(100)表面のダングリングボンド(1原子あたり2個)を考えると、この γ の値は不自然ではない。このことは逆に図7-2-6の肩が $\theta = 1$ に対応することを支持していると言えよう。

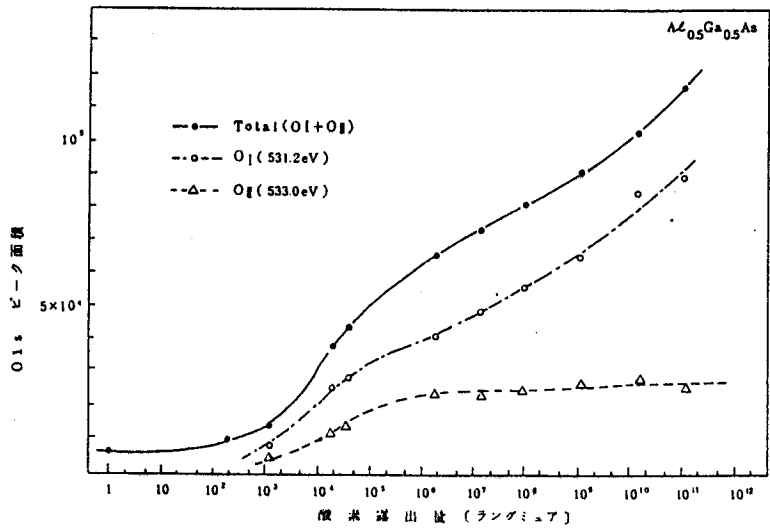
被覆率が決定されれば、気体分子運動論の考察から、露出量の微分をとることによって付着確率 s が計算できる。図7-2-7は GaAs 、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 、 AlAs の各試料に対し、付着確率の被覆率依存性を示したものである。図から明らかなることの第1は、Alモル比が大きくなればなるほど酸素の付着確率が増加することであり、第2は被覆率の小さい領域と大きい領域では付着確率の変化の仕方が異なっていることである。被覆率の小さい領域では、付着係数は指数関数で減少し、



(a)



(b)



(c)

図 7-2-6

清浄表面への酸素吸着曲線。(a)はGaAs (100)、(b)は $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 、(c)は $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ である。図では酸素1sの全面積強度、O IおよびO IIに分離した後の各面積強度をプロットした。

$$s = s_{01} \exp(-\beta \theta) \quad \dots (7-2-2)$$

であらわされる。この変化は、エロピッヒの関係式¹⁸⁾として知られるもので、吸着がすばやく始まり、吸着の活性エネルギーが被覆率と共に増加する場合に適用される。表面欠陥やステップ等の不完全部分での吸着がこれに相当する。一方、被覆率の大きな領域での変化は、

$$s = s_{02} (1 - \theta)^2 \quad \dots (7-2-3)$$

に従っており、よく知られたラングミュアの解離吸着に相当する。表7-2-1は各試料に対し、これらの初期吸着係数をまとめたものである。

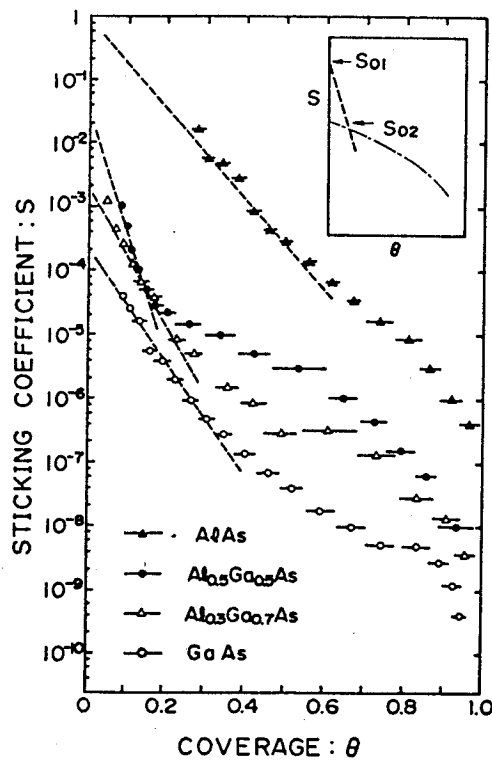


図7-2-7 $Al_xGa_{1-x}As(100)$ の酸素付着係数の被覆率依存性。

図7-2-6に示されているように、GaAsでは $\theta = 1$ で酸素吸着量が飽和するのに対し、AlGaAsでは $\theta = 1$ に肩を見せるが、それ以上の酸素露出に対しても吸着量が増加する。その程度はAl組成比が大きいほど顕著である。この酸素量の増加は、AlGaAsではバルクの酸化が進行しているとして解釈される。先に酸素にはO IとO IIの2種類があると述べたが、バルクの酸化に対応しているのは、図7-2-6から明かなようにO Iである。これらが化学的にどのようなものに対応するのかについては、後の項で議論するが、少なくとも吸着モードの違い(ステップへの吸着か否か)とは無関係である。

このことはエローピッチ吸着 ($\theta < 0.3$) 段階においてもO IとO IIの比が変化していないことからあきらかである。

| | S ₀₁ | S ₀₂ |
|--|--------------------|--------------------|
| GaAs | 2×10^{-4} | 1×10^{-7} |
| Al _{0.3} Ga _{0.7} As | 3×10^{-3} | 1×10^{-6} |
| Al _{0.5} Ga _{0.5} As | 3×10^{-2} | 1×10^{-5} |
| AlAs | ~1 | 3×10^{-4} |

表7-2-1
(100) 表面に対する酸素の
初期吸着係数

本項で明らかになったことをまとめると以下のようなになる。

- ① 酸素はまず、ステップやキンク等の不均一部に吸着し(エローピッチ吸着)、ついで平坦部で解離吸着(ラングミュア吸着)する。GaAs(100)では、単層で吸着はほぼ終了し、このときの酸素吸着原子数は(100)表面原子数の約1.7倍である。
- ② AlGaAs(100)では、Al組成が大きいほど単層吸着に続くバルク酸化が顕著となる。
- ③ 初期吸着係数はAl組成と共に著しく増大する。

7-2-4 酸素結合状態

GaAs表面で酸素はどの原子とどの様に結合しているかに関して多くのモデルが提唱されているが、不明な点が多い⁹⁾。特にⅢ族元素の化学シフトは小さく(~ 1 eV)、化学シフトからその酸化状態を同定することは難しい。ここでは、Gaに対してオージェピークとXPSピークの差を調べるMizokawaの方法¹⁹⁾を採用した。この方法は化学シフトに敏感だからである(AIに対しては、オージェピークが他のピークと重なるので2pで評価した。)

図7-2-8は、Al_{0.5}Ga_{0.5}As清浄表面に 1×10^{11} Lの酸素を露出させたときのGa 3dおよびGa LMMを示す。主ピークはGaAsのGaからの信号であり、オージェパラメータ(エネルギー差)は、 168.1 ± 0.1 eVである。酸素吸着による効果は差スペクトルに現れている。この場合のオージェパラメータは169.5 eVと1.4 eV増大している。Ga 3dとオージェパラメータの測定結果を図7-2-9にまとめた。図中Gaは文献値¹⁹⁾であり、Ga₂O₃の値は自然酸化膜に対する測定値である(この

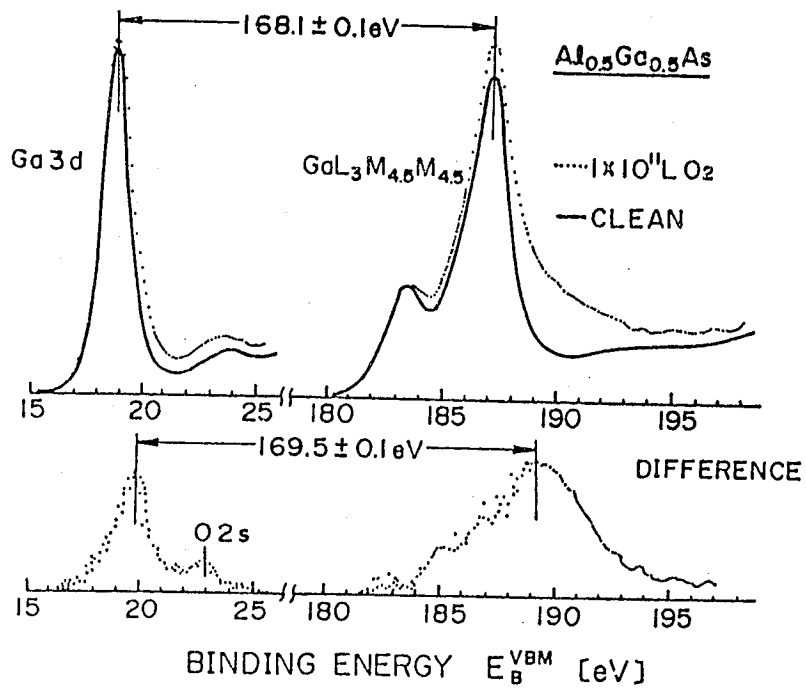


図7-2-8 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ (100) に $1 \times 10^{11} L$ の酸素を露出したときの Ga 3d 及び Ga LMM の変化。

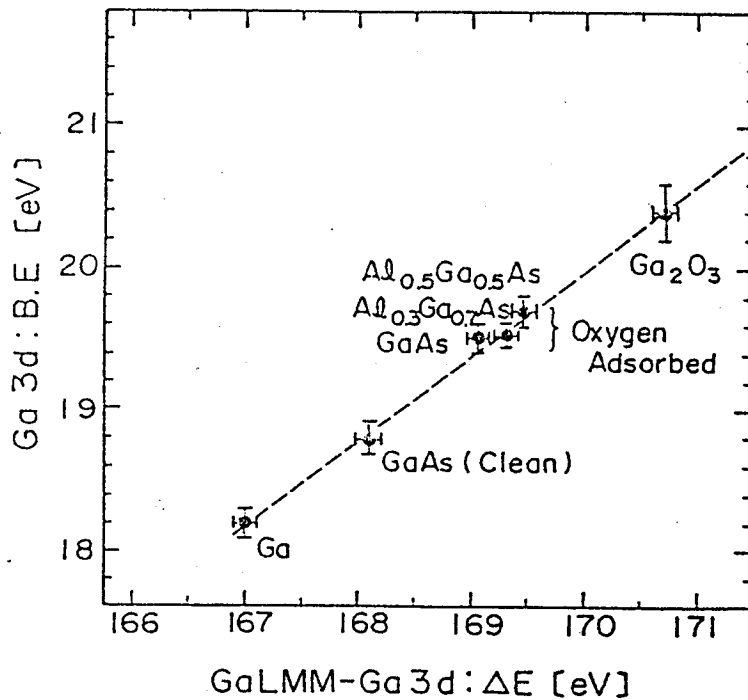


図7-2-9 GaAs、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 、 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ の (100) 面の酸素吸着後の Ga 3d 及び オージェパラメータ。比較のために Ga、GaAs、 Ga_2O_3 の各清浄試料の値を示した。

値は文献値¹⁹⁾と一致しており、化学エッチングによって生じた自然酸化膜中のGaはGa₂O₃となっていることを示している。)。Al組成が大きいくほど測定されたオージェパラメータは大きくなる傾向があるが、それでもGa₂O₃のオージェパラメータよりはるかに小さな値である。これらの結果からBrundleとSeyboid²⁰⁾の提唱するGa₂O₃の直接形成は否定される。Al₂pについても同様にして調べたが、その化学シフト量はAl_{0.3}Ga_{0.7}Asで0.9 eV、AlAsで1.2 eVであり、Gaの場合と同様にAl₂O₃の直接形成は認められなかった。

図7-2-5に示したように、As 3dに関しては元素状のAsとAs₂O₃の前駆状態の2つのピークが酸素吸着によって現れる。Al組成の増加にともなって、元素状Asピーク強度は著しく増大する。そのエネルギー位置はAl組成増加にしたがって低エネルギー側にシフト(金属Asの値に近づく)する。一方As₂O₃の前駆状態のピークは、Al組成の増加にともなって相対的に減少し、そのピーク位置も高エネルギー側(As₂O₃の値に近づく)にシフトする。

GaAs(100)の10¹⁰~10¹¹L酸素露出時のAs 3d差分スペクトルは、超高真空へき開(110)で得られているもの^{20, 21)}と極めてよく一致した。また、酸素1sピーク強度の露出量依存性(図7-2-6に示したGaAs(100)面のデータ)もGaAs(110)のもの⁹⁾とよく一致している。本実験で用いたGaAs(100)はさきに述べたようにGa安定化面であって、非極性面であるGaAs(110)へき開面とはその表面構造が大きく異なる。それにも関わらず酸素の吸着の様子に関しては非常によく似ている。また両者で共に認められた元素状Asの存在は、酸素吸着によって極めて一様でない反応が表面で生じていることを示唆している。これらの事実は、室温吸着の初期段階で面方位依存性を持たないほどの非秩序性がGaAs結晶側に生じていると考えたと納得がいく。この乱れは表面の近傍に限られているだろう。実際、化学エッチング後の表面でもGa 3dおよびAs 3dピークのGaAs結合寄与成分は明瞭な回折効果を示しており、従って、自然酸化膜(厚さ10Å)下の5-10Åの結晶状態は乱れていない。このことを考慮すると酸素吸着により生じた乱れは、GaAs最上層に限られていると考えても良いであろう。

次に、酸素の結合状態をO 1sそのものから検討しよう。前項で、O 1sは2種類のピークO IとO IIに分離され、バルク的な酸化にはO Iが関与していることを示した。図7-2-10は、1.2 x 10¹¹Lの酸素を露出したAl_{0.5}Ga_{0.5}As(100)を5 x 10⁻¹¹Torrの超高真空中で加熱したときのXPSピーク強度変化である。各温度での熱処理時間は各々30分間である。O IIピークは200°Cで急激に減少し、O Iピークは若干増大している。このことから、O IIは弱い結合状態の酸素に対応し、O Iは強い結合状態の酸素に対応していると言える。200°C以上の加熱でGaとAlの酸化ピークは著しく増大するのに対し、Asの酸化ピークは逆の傾向を呈する。この温度範囲でO Iは余

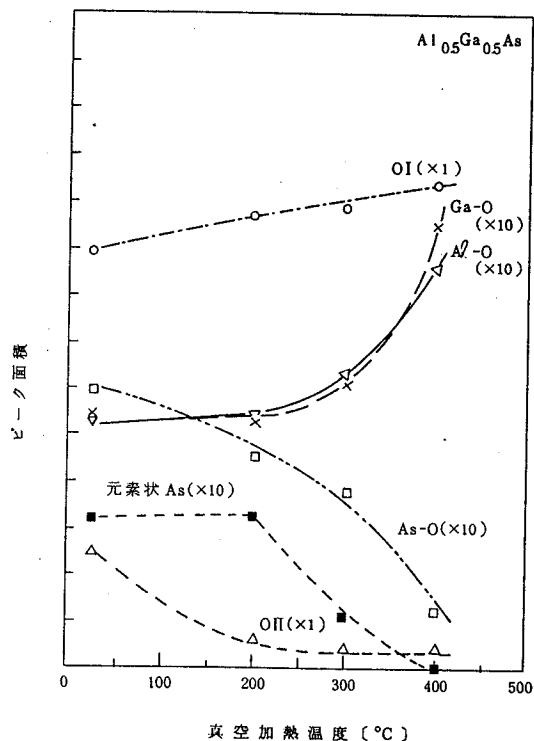


図7-2-10 1. 2×10^{11} Lの酸素露出した $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ (100)の真空加熱に伴う各XPSピーク強度の変化。

り変化していないことを考慮すると、Asと結び付いた酸素が解離し、 $AlGaAs$ を酸化していると解釈される。解離によって生じたAsは As_4 の形で表面から脱離するであろう。200°C以上での元素状のAsの急激な現象も同様な脱離で説明できる。この温度範囲でO IIはほとんど検出されない。これらの事実からO IはⅢ族とV族の各元素の酸化ピークに関与していると結論される。

O IとO IIの関係を調べるために、各々の強度の角度依存性を調べた。その結果、O IIはO Iと較べてより表面に存在することがわかった。加熱の実験が示すように、O IIは表面と弱い結合状態にある酸素に相当し、しかも、加熱により一部は脱離するが、一部はO Iに変化している(図7-2-10)。これらを考慮すると、O IIは最外表面に存在するもので、しかもO Iの前駆的な状態と考えることができる。ここでいう前駆状態とは、酸化物表面に弱く束縛された状態と考えるべきであろう。図7-2-6で示されたO II強度の飽和は、これを考えれば納得がいく。

本項で明らかになったことをまとめると以下のようなになる。

- ① 酸素吸着によりGa、Alは表面サブオキไซด์をつくる。バックボンドは切れていないものと考えられる。
- ② 同時に元素状のAsと As_2O_3 前駆状態が形成される。これらの状態に対するバックボンドは切れているものと考えられる。

③ 酸素吸着により、GaAs表面の原子配列は乱れる。その結果、吸着に対する面方位依存性はほとんど生じない。

④ 酸素1sのO Iは酸化に関与する強い結合状態である。O IIは、酸化表面に弱く束縛された状態に対応するものと考えられる。

7-2-5 本節のまとめ

本節では、加熱スパッタクリーニングにより清浄化した $Al_xGa_{1-x}As(100)$ 表面での酸素吸着をXPSとUPSを用いて詳しく調べた。完全性の高い表面を得るために、従来のスパッタリングを行ってから加熱するスパッタ加熱法を改良した加熱しながらスパッタリングを行う加熱スパッタ法を開発した。得られた表面では、従来法に較べ埋め込まれるアルゴンの面密度が $1/3$ に低減された。この表面をRHEED、UPS、ELSで調べたが、MBE法で作成されたGa安定化面(100)と良く似た表面が得られていた。この清浄表面に対し酸素吸着の実験を行った。光電子分光の測定は、十分なSN比を得るまで加算し、スムージング、ピーク分離等の手法でデータ処理を行った。この結果、高い信頼性で酸素吸着に伴うスペクトル変化を抽出することができた。

酸素は、まず表面の不完全性部分(ステップ、キンク等)に吸着し、ついで完全部分で解離吸着する。GaAs(100)では、単層で吸着はほぼ終了するが、Al組成が増大するにつれ、各々の吸着モードの初期吸着係数は著しく増大し、かつ単層吸着完了後にバルクの酸化へと連続的に移行する。GaAs(100)への酸素吸着曲線は、GaAs(110)へき開面のものとほとんど同一であり、酸化ピークもよく似ていた。このことは、酸素吸着に面方位依存性がないこと、すなわち吸着によってGaAs表面第1層の秩序性が失われることを示している。化学シフトの分析からGa、Alは酸素と結び付いてもバックボンドは切れず、Asに対してはバックボンドが切れ、 As_2O_3 に近い状態のものと元素状のAsの形成に至る。秩序性が失われるのはこのようなバックボンドの切断も関与しているものと考えられる。酸素のXPSスペクトルから各元素の酸化状態に寄与するピークと酸化表面に弱く束縛された状態に対応するピークが分離された。

本研究の意義は、精密なXPS測定により、AlGaAs表面への酸素吸着を初めて明らかにした点にある。

7章2節の文献

- 1) J. Stohr, R.S. Bauer, J.C. McMenamin, L.I. Johansson and S. Brennan, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1195(1979).
- 2) C.D. Thuault, G.M. Guichar and C. A. Sebenne, Surface Science 80, 273(1979).

- 3) H. Luth, M. Buchel, R. Dorn, M. Liehr and R. Matz, Phys. Rev. B 15, 865(1977).
- 4) R. Dorn, H. Luth and G. J. Russel, Phys. Rev. B 10, 5049(1974).
- 5) M. Liehr and H. Luth, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1200(1979).
- 6) P. Pianetta, I. Lindau, P.E. Gregory, C.M. Garner and W.E. Spicer, Surface Science 72, 298(1978).
- 7) C.C. Chang, P.H. Citrin and B. Schwartz, J. Vac. Sci. Technol. 14, 943(1977).
- 8) P. Pianetta, I. Lindau, C.M. Garner and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 18, 2792 (1978).
- 9) I. Lindau and W.E. Spicer, in "Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications," Vol. 4, C.R. Brundle and A.D. Baker, eds (Academic Press, London, 1981), p. 198.
- 10) R. Ludeke and A. Koma, J. Vac. Sci. Technol. 13, 241(1976).
- 11) 小川正毅 鳥飼俊敬 「加熱スパッタ GaAs (100) 表面の評価」 応用物理学会昭57年 秋季大会 (1982).
- 12) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $Al_xGa_{1-x}As$ (100) 表面への酸素吸着と酸化初期段階 (I) フェルミ準位ピニング現象」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 13) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $Al_xGa_{1-x}As$ (100) 表面への酸素吸着と酸化初期段階 (II) 内殻準位の化学シフト」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 14) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $Al_xGa_{1-x}As$ (100) 表面への酸素吸着と酸化初期段階 (III) 吸着機構と酸化初期段階」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 15) 鳥飼俊敬 小川正毅 「酸素吸着した $Al_xGa_{1-x}As$ (100) 面の光電子分光による評価」 応用物理学会昭58年秋季大会 (1983).
- 16) T. Torikai and M. Ogawa, Extended Abstracts of the 16th Conf. on Solid State Devices and Materials, pp. 197-200, 1984.
- 17) R. Ludeke, IBM. J. Res. Develop. 22, 304(1978).
- 18) S.R. Morrison, "Surface Physics of Phosphors and Semiconductors," G. Scott and C.E. Reed, eds (Academic Press, London, 1975) pp.221-265.
- 19) Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani and S. Nakamura, J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom. 14, 129(1978).
- 20) C.R. Brundle and D. Seybold, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1186(1979).
- 21) C.Y. Su, I. Lindau, P.W. Chye, P.R. Skeath and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 25, 4045(1982).

7章3節 GaAs、InPの光励起促進表面酸化

7-3-1 序

本節では、GaAs、InPの自然酸化膜形成における光照射効果について述べる。酸化膜形成が光照射によって促進される現象は、古くから液相中の酸化で知られている。また、気相中の酸化に対しても紫外光照射による酸化促進が研究されている。気相での光照射促進という点では本研究はこれと似ているが、本質は異なっている。すなわち、紫外光照射では酸化種を直接光励起して酸化反応を促進しているのに対し、本研究では酸化種を励起できない長波長の光を照射している。この光が半導体を励起できる波長であれば、半導体の励起を通じて間接的に酸化が促進されるという現象である。この促進の度合は、紫外光照射に較べ小さいが、自然酸化膜オーダーの酸化現象に対しては、大きな影響を与えている。

我々はこの現象を1977年に初めて見いだした。発見の契機は半導体レーザの長期劣化機構解明の研究の中にあつた。筆者らはこの劣化がレーザダイオードのへき開端面の局部的な変質に原因があると考えていた。一方、本節の共同研究者である鈴木徹氏は、GaAsのフォトルミネッセンス(PL)が励起レーザ光の照射時間と共に急速に低下する現象を捉えており、この原因が表面の変質にあると考えていた。鈴木氏と筆者は、GaAs(110)へき開面のPL劣化を系統的に調べ、レーザ光を照射した表面をマイクロプローブAESで分析した。その結果レーザ光照射部に酸化の促進を見だし、酸化とPL強度劣化に対応関係があることを明らかにした。当時、半導体レーザでは長寿命化が大きな課題であり、本研究の結果はこの課題に重要な寄与をした。一方、半導体レーザのもう一つの課題は、InPをベースとしたレーザダイオードの開発であつた。そこで、本節ではGaAsとInPを対象として光促進酸化の研究を行った結果について述べた。

本研究の内容は自然酸化膜形成機構と関連があるため、本章の1節として含めたものである。

7-3-2 実験

実験に用いた試料は、液相エピタキシャル成長による(100)GaAs($n=2\sim3\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)、(110)GaAsへき開試料(ポトグローン、 $n=3\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)、(110)InPへき開試料(SnドープLEC結晶、 $n=2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)である。InPのへき開は種々の雰囲気中(真空、酸素、窒素、加湿窒素、アルゴン)で行った。フォトルミネッセンス測定は、アルゴンレーザ(4880Å)を220Hzでチョップして照射(ビーム径30 μm で8.3mW。これは 3×10^{21} 光子/ $\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 、1.2kW/ cm^2 に対応)、分解能30Åの分光器で分光した。照射面は10kV加速のマイクロプローブAES(ビーム径0.1 μm)で分析した。

光励起促進酸化に対応した半導体レーザでの現象をマイクロプローブAESを用いて測定した。測定試料は $0.15\mu\text{m}$ の厚さの $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{As}$ 層を活性層に持つダブルヘテロ(DH)レーザで、 200mA で 13000 時間まで連続発振させて出力が 30% 低下したものである。この端面を分析した。深さ方向の元素分析は 1kV 加速アルゴンスパッタ(スパッタ速度は GaAs 陽極酸化膜に対して $8\text{A}/\text{min}$)を行いながら端面に電子ビームを絞って照射して行った。

7-3-3 GaAsの光励起促進表面酸化

図7-3-1は、液相エピタキシャル法で成長したGaAsの(100)面(アンドープ電子濃度 $2\sim 3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)をHClでエッチングしたのち、 4880\AA のArレーザを照射したときのPL強度変化を示したものである。GaAsのPL強度はArレーザ照射とともに急激に低下し、30分後には初期強度の 1.6% までに減少した。このようなPL劣化はその後の窒素中(150C 50分間)の熱処理でも全く回復しなかったが、HClで1分間表面を処理すると初期強度に回復した。その後のPL強度劣化の様子は最初の様子を再現した(図7-3-1の(b)および(c))。

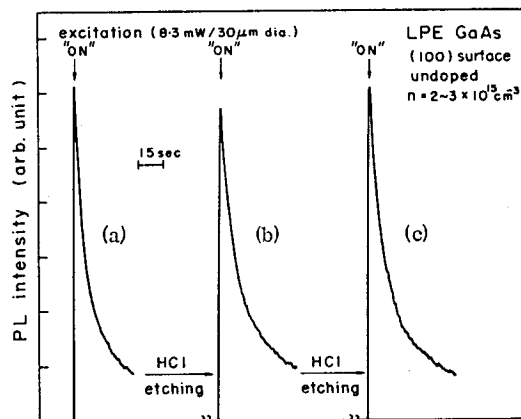


図7-3-1 GaAs(100)のPL強度の時間的变化。(a)はHClで表面処理後Arレーザで励起したときのPL強度、(b)、(c)は劣化後再びHClで表面処理をして(a)と同様の測定を行ったもの。

HClはGaAsをエッチングせず、GaAs上の自然酸化膜を除去するだけである。従って図7-3-1のPL劣化はGaAs表面に原因があって、GaAsバルク内部に原因があるのではない。ここでは示さないが、GaAsのへき開面(110)に照射した場合にも同様なPL劣化が現れた。この場合は、劣化後のHCl処理によって完全にへき開直後の強度に回復するのではなく、強度として 65% に回復するにとどまった。

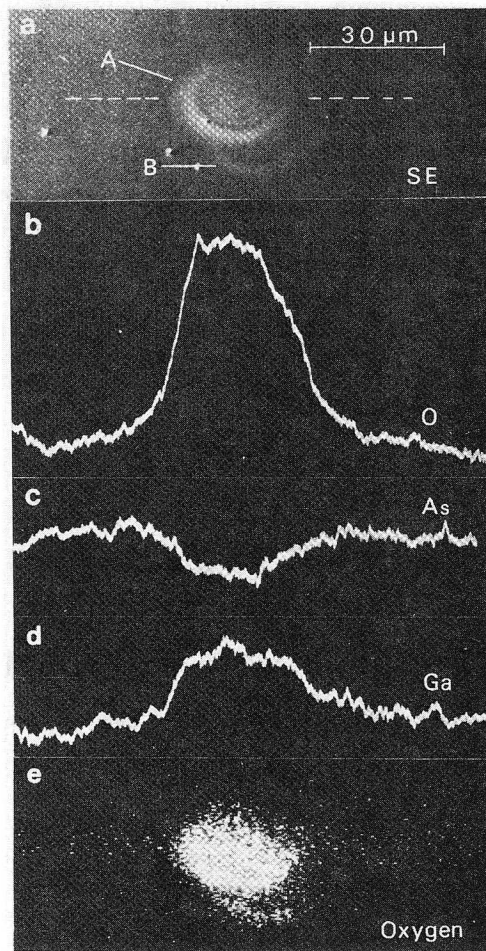


図7-3-2 空気中でのレーザー照射によりPLが劣化したGaAs(110)へき開面の2次電子像とオージェ分析結果。(a)は2次電子像。Aに示した同心円状パターンは30分間レーザーを照射した部分、Bは5分間照射した部分。(b)、(c)、(d)は(a)の点線上に電子ビームを照射したときのオージェ信号強度であり、(e)は酸素510eVで測定したオージェ像。

PL劣化した表面の変化を調べるために、マイクロオージェ測定を行った。レーザー照射によってPL強度が劣化したGaAs(110)へき開面の2次電子像が図7-3-2(a)に示されている。図中Aで示した部分は、30分間レーザーを照射した部分であり、Bで示した部分は5分間照射した部分である。Aでは同心円上に2次電子放出強度が変化している。レーザー光は円形の絞りを通して集束させているので干渉効果により同心円状に強度が変化している。図の同心円状の2次電子放出強度変化は、照射レーザー光強度変化を反映しているものと考えられる。図7-3-2(a)の点線に沿ったオージェ信号強度の変化を図7-3-2(b)(酸素510eV)、(c)(As1228eV)、(d)(Ga1070eV)に示した。また、酸素510eVピークにあわせたオージェ像を図7-3-2(e)に示した。これらの結果から、レーザー光照射強度の大きな部分では、酸

素が著しく増大しているのがわかる。この部分ではGaは若干増大し、Asは逆に減少している。

表7-3-1は酸素、As、Gaのオージェピーク強度をまとめたものである。ここで試料(1)はアンドープのLPEGaAs(図7-3-1と同じ試料)であり、試料(2)はアンドープのポートグロウンGaAs(図7-3-2と同じ試料)である。試料(3)は陽極酸化法⁴⁾で形成したGaAs酸化膜である。レーザ照射部の表面組成は、陽極酸化膜の組成にほぼ近いことがわかる。As及びGaのオージェピークの低エネルギー側に、バルクプラズモン励起に伴う損失ピークが現れ、そのエネルギー位置は、GaAsとその酸化膜では異なっている。従って、このエネルギーを測定することによって、AsおよびGaが酸化状態にあるのか否かを判定できる。レーザ照射部でのAsおよびGaのバルクプラズモン損失ピークは、陽極酸化膜のものと一致した。従って、図7-3-2の酸素の増大は、レーザ照射によるGaAsの酸化促進を意味している。

| Samples | O(510 eV) | As(1228 eV) | Ga (1070 eV) |
|-------------------------------|-----------|-------------|--------------|
| (1) (100) irrad. | 2.4 | 0.42 | 1 |
| (100) unirrad. | 1.7 | 0.77 | 1 |
| (2) (110) irrad. | 2.6 | 0.61 | 1 |
| (110) unirrad. | 1.4 | 0.88 | 1 |
| (3) anodically oxidized (100) | 3.0 | 0.51 | 1 |

表7-3-1 酸素、As、Gaのオージェピーク強度(Ga 1070 eVに対し規格化したもの)。試料(1)はアンドープLPEGaAs、(2)はアンドープポートグロウンGaAs、(3)は陽極酸化したGaAs。

レーザ照射の効果が局所的な昇温によるのか、光励起によるのかを調べるために、レーザを照射せずに試料を空气中で110°C 10分間加熱したが、PL強度劣化は認められなかった。レーザ照射による昇温は、PLピーク位置のシフトから10°C以下と見積られるので、レーザ照射による酸化促進は熱的なものではなく、光励起によるものと結論できる。

次にレーザ波長依存性を調べた。YAGレーザの1.06 μmをポートグロウンGaAsのへき開面に照射した。照射パワーは1 kW/cm²で45分間である。この照射によって、PL強度はほとんど変化しなかった。すなわち、光励起による酸化促進には照射波長依存性がある。後に述べるレーザダイオードの端面劣化の結果を考え合わせると、酸化促進に本質的なのは、バンドギャップより大きなエネルギーの光照射であり、これにともなう結晶表面での少数キャリアの発生であると考えられる。

陽極酸化したGaAs表面からのPL強度は非常に弱く、レーザ光照射によっても強度はほとんど変化しなかった。本実験で明らかにしたように、PL強度の減少とGaAs表面酸化は対応している。PL強度の減少は、酸化による表面近傍の非発光中心の増大によって説明できる。前節で、酸素吸着はGaAs表面に著しい乱れをもたすことを明らかにした。このみだれと非発光中心とは相関があるものと考えられる。

光励起促進酸化の一例として、AlGaAsダブルヘテロ(DH)レーザのミラー端面劣化について述べる。AlGaAs DHレーザのミラー端面は長期動作によって変質し、それとともにレーザ出力の低下が進行することが報告されている^{5,6)}。このような劣化は、端面のSiO₂保護膜形成によって改善され、従って劣化の原因となる端面変質は、大気中での局所的な化学反応によって生じていると考えられてきたが、詳細な研究は行われていなかった。本研究では、マイクロプローブAESを用いて劣化したレーザ端面を調べ、変質が発振レーザ光による光励起促進酸化によって生じたものであることを立証した。

レーザダイオードは、Zn拡散法によって形成したプレーナストライプ構造で、ストライプ幅は15 μm、活性層の厚さは0.15 μmである。動作試験は200 mAの駆動電流、乾燥窒素雰囲気中で50~13,000時間行った。初期のCWレーザパワーは各端面当たり3~10 mWであった。13,000時間の連続発振動作によって出力が初期値の30%に劣化した試料のミラー端面をマイクロプローブAESで調べた。端面の2次電子像からは明瞭にはわからなかったが、1 kV加速のArスパッタで表面の汚染物を除去すると酸化に対応した構造が現れてきた(酸化部分では2次電子は放出されやすいので、明るく見える)。図7-3-3は、Arスパッタした端面の2次電子像と酸素510 eVのオージェピーク強度の線分析結果を重ね合わせたものである。(a)は8分間のスパッタ後(70 A除去後)、(b)は30分間のスパッタ後(250 A除去後)、(c)は40分間のスパッタ後(350 A除去後)、(d)は60分間のスパッタ後(500 A除去後)である。70 A除去後の2次電子像では、DH構造がはっきり現れており、発光部分に近い基板GaAsが白く光っている。線分析では、この部分で酸素信号強度が大きい。図7-3-2と同様に酸化領域の2次電子放出効率が大きい。250 A除去後の表面では、基板GaAs上の酸化領域は除去されており、発光部分のみが白く光っている。350 A除去では、基板側のn型AlGaAs上の酸化領域が薄くなっている。500 A除去では、端面発光部の変質層はほとんどなくなっている。図7-3-4は、活性層発光部の深さ方向元素分布である。酸化領域の厚さは約600 Åで、その組成は表7-3-1の陽極酸化膜のものによく似ている。

50時間動作後のレーザでは、出力が初期値の約3/4に低下していた。この端面の酸化層の厚さは40~50 Åであった。劣化速度は最初の100時間では大きいですが、その後は小さくなる。このような出力低下は、乾燥窒素中の残留水分あるいは酸素によって端面の発光部分が光励起促進酸化され、ミラーの反射率が低下するためであると説明された²⁾。

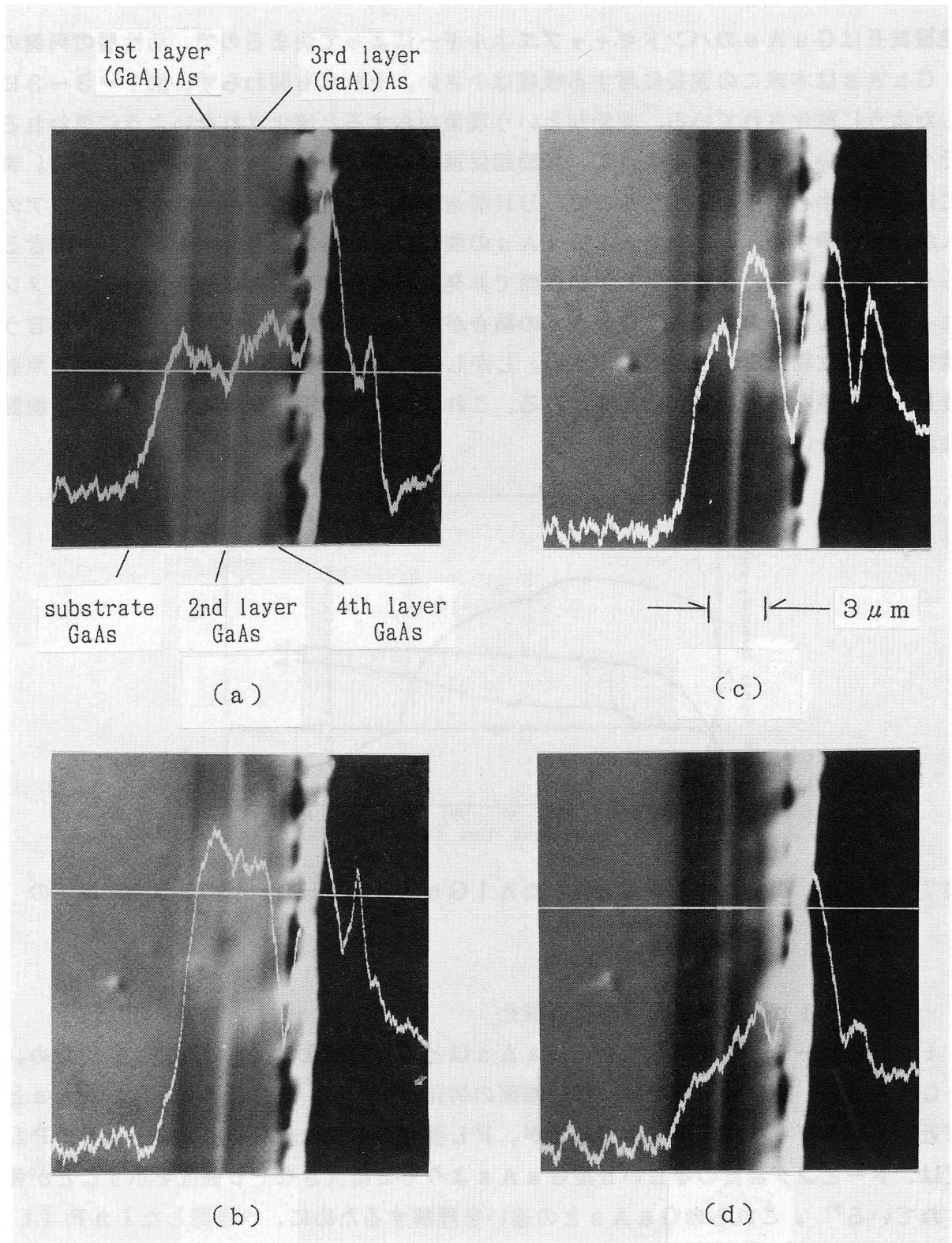


図7-3-3 13,000時間連続動作させたAlGaAs DHレーザのミラー端面の二次電子像とオージェ線分析(酸素510eV)結果。(a)は1kVアルゴンイオンで8分間スパッタした表面、(b)は30分間、(c)は40分間、(d)は60分間スパッタしたもの。

発振波長はGaAsのバンドギャップエネルギーによって決まるので、活性層の両側のAlGaAsは本来この波長に対する吸収は小さい。それにも関わらず、図7-3-3に示したように酸化されている。光励起という現象からすると酸化されないように思われるが、そうではない。先に述べたように、光励起促進の本質は少数キャリアの発生にある。表面には再結合中心が多く存在するので、DH構造であっても表面近傍では少数キャリアの注入が行われやすい。このためAlGaAsの酸化が促進されたと解釈することができるだろう。この考えは、少数キャリアが表面で非発光再結合するときに放出されるフォノンによって、GaAsおよびAlGaAsの結合が緩み、その結果酸化が促進されるという機構を認める立場に立つと理解しやすい。しかし、この機構を立証するには、酸化と照射光波長との関係を詳細に調べる必要がある。これは本研究の範囲を越えている。今後検討されねばならないテーマであろう。

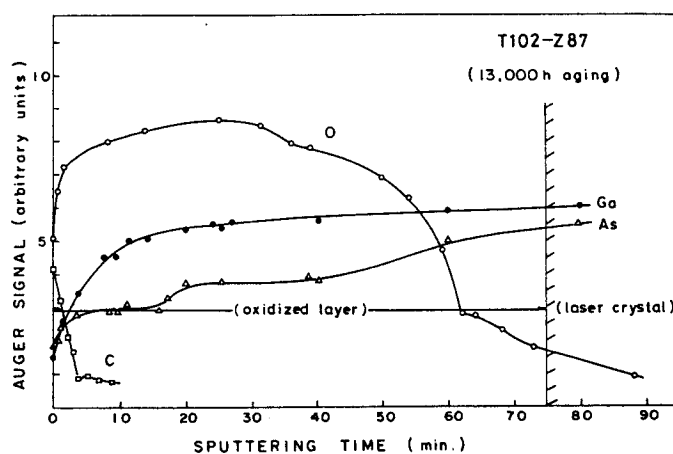


図7-3-4 13000時間通電したAlGaAs DHレーザのミラー端面下のオージェ深さ方向分析

7-3-4 InPの光励起促進表面酸化

InPにレーザ光を照射しても、GaAsほど著しい酸化の促進はない。このため、InGaAsP DHレーザではミラー端面の劣化が少ない。また、InPはGaAsとほぼ近いバンドギャップの半導体であるが、PL強度の劣化は少ない。n型InPのPL強度は、ドーピング濃度の等しいn型GaAsよりも2桁大きなPL強度を示すことが報告されている⁷⁾。これらのGaAsとの違いを理解するために、へき開したInP(110)を種々の雰囲気さらに、その表面からのPLを測定した。

雰囲気ガスは、空気、酸素、窒素、アルゴン、0Cの水蒸気で飽和させた窒素である。酸素、窒素、アルゴンは純度99.99%以上で露点が-70C以下のものを使用した。また、比較のために、高真空(4×10^{-7} Torr)下でへき開した試料のPL強度も測定した。用いたInPはスズドープ($n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)のもので、4880AのA

rレーザを $30\mu\text{m}$ の直径に絞って(約 1 kW/cm^2)へき開面に照射した³⁾。へき開表面のステップは、微分干渉顕微鏡(ステップ高さ 10 \AA を識別可能)を用いて観察し、レーザ光の照射は顕微鏡を使ってステップのない領域に絞りこんで照射した。ステップがあると表面のフェルミ準位の位置が変化するので⁸⁾、これを避けるためにステップのない領域にレーザを照射したのである。

表7-3-2は、各雰囲気下でへき開したInP(110)からのPL強度をまとめたものである。表で、 H_2O の雰囲気は水蒸気で飽和させた窒素ガスであり、 $I_{\text{PL}}(0)$ はレーザ光照射直後のPL強度、 ζ は表面再結合速度の大きさを示すもので、表面再結合速度を S 、少数キャリアの拡散長と拡散係数をそれぞれ L および D としたとき $\zeta = SL/D$ で表現される量である。前項で示したGaAsとはPL劣化の様相が著しく異なっている。空气中でへき開した試料からのPL強度は非常に大きく、しかも劣化は緩やかである。一方、高真空中でへき開し同一真空中で引き続きレーザ光を照射したときのPL強度は、空气中でへき開したものに比べ $1/10$ 程度と小さい。窒素中、アルゴン中でへき開した場合は、初期の弱いPLから徐々に(数分間で)増大し、空气中でへき開した時の初期値と同程度の強度で飽和する。この変化は、窒素、アルゴン中の残留酸素あるいは水分の吸着による効果と考えられる。







| | Ambient Gases | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| | air | O_2 | H_2O | N_2 | Ar | Vac. |
| $I_{\text{PL}}(0)$ | 1 | ~ 1 | ~ 1 | $\sim \frac{1}{10}$ | $\sim \frac{1}{10}$ | $\sim \frac{1}{10}$ |
| $S(0)$ | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≥ 10 | ≥ 10 | ≥ 10 |
| $I_{\text{PL}}(t)$ (SCHEMATIC) |  |  |  |  |  |  |

表7-3-2 InPへき開面のPL強度の時間変化。各記号は本文参照。

超高真空中でへき開したInP(100)表面には、バンドギャップ中に表面準位が存在せず、従って表面のフェルミ準位はピンギされないと報告されている⁹⁾。これが正しいとすると真空中でへき開した試料のPL強度は大きくなくてはならない。本実験ではへき開後30秒後にPL測定を開始している。このときの残留ガスの露出量は 10 L 程度と見積られる。Chye⁹⁾らは超高真空へき開表面に酸素を露出させ、表面フェルミ準位位置の変化を調べているが、 10^5 L 程度で価電子帯上端から 0.8 eV にピンされ、さらに露出量を増やすと 10^{12} L でほぼ伝導帯下端にピンされると述べている。我々の真空へき開の実験が表面に何も吸着物のない状態に対応するのか、あるいは、 10 L の露出に間にフェルミ準位がピンされたのか、判定するのは困難である。超高真空でのへき開とPL測

定の実験が必要である。

酸素に十分さらした InP (110) に対する Chye らの結果 (フェルミ準位が伝導帯下端にピンされる) は、我々の実験結果 (強い PL) とよく一致する。すなわち、 InP では GaAs とは異なって、酸化によって表面再結合速度の大きなセンターは形成されない。空气中でレーザ照射を行い PL 強度の低下の進行した試料をマイクロプローブ AES で調べたが、酸化の促進はみられるものの GaAs (図 7-3-2) ほど顕著な光励起促進酸化は生じていなかった。さらに、 $1.3\ \mu\text{m}$ 帯の InGaAsP PCW レーザを室温で 2225 時間動作させたもののミラー端面を観察した。図 7-3-5 は、表面を $40\ \text{\AA}$ スパッタした時のミラー端面である。中央の縦の白い領域が活性層である。水平の白線はオージェ線分析位置を示す。 $510\ \text{eV}$ (酸素 KLL ピーク位置) と $550\ \text{eV}$ (オージェ信号が検出されないエネルギー位置) での走査結果が示されている。図 7-3-5 から明らかなように、 InGaAsP レーザではミラー端面はほとんど酸化されていない。これらの結果は、酸素吸着によって導入される表面準位が伝導帯下端に形成されるため、少数キャリアの再結合中心としては機能しにくく、従って、非発光再結合に伴うフォノン放出が少なく、酸化は促進されにくいと考えるとよく説明できる。このように、 InP の光促進酸化の実験は前項で述べた酸化機構の傍証となっている。

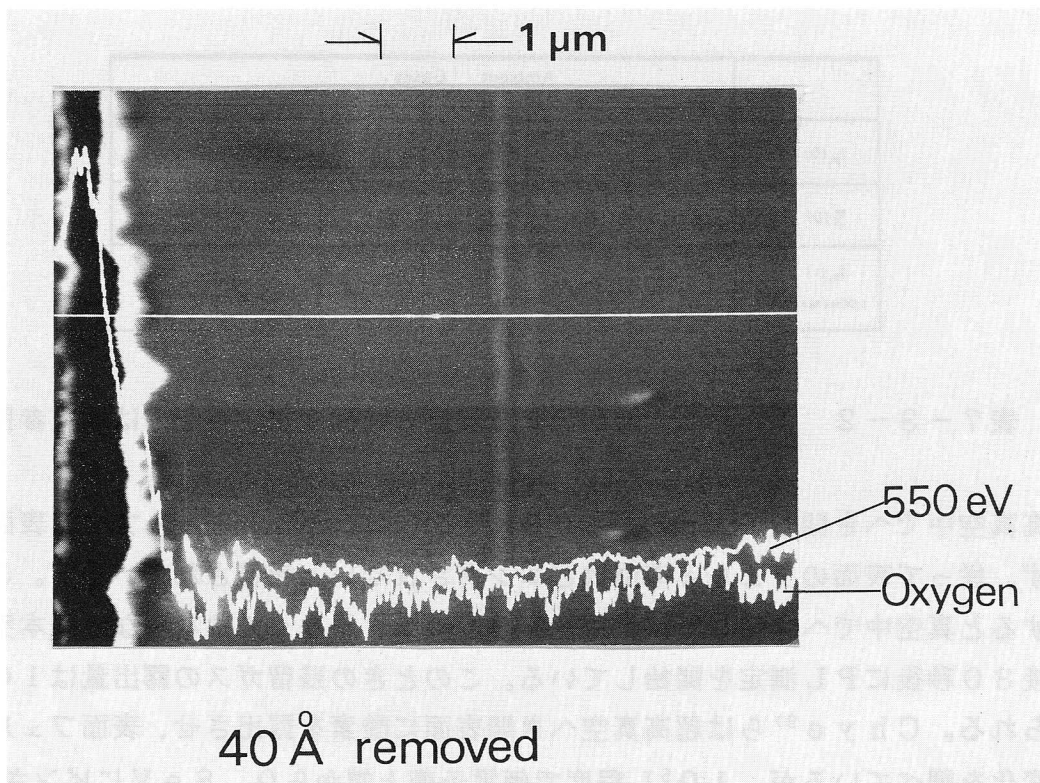


図 7-3-5 2225 時間連続動作させた InGaAsP DH レーザのミラー端面の 2 次電子像とオージェ線分析結果。40 Å スパッタした表面では酸素は検出されない。

7-3-5 本節のまとめ

本節では、GaAsおよびInPの自然酸化膜形成に対する光励起酸化について調べた。GaAsではバンドギャップ以上のエネルギーの光の照射によって、著しく酸化が促進される。酸化にともなってGaAsPL強度は著しく低下する。この低下は、酸化によって界面に少数キャリアの非発光再結合センターが導入されたためと解釈された。AlGaAs DHレーザを長時間動作させると、ミラー端面が変質し、発振出力が低下する。この原因は、発光端面が光励起促進効果によって選択的に酸化されるためとわかった。

一方、InPではこのような光励起促進効果は少ない。これに対応してPL強度の低下も少ない。このような違いは、酸化にともなって発生する表面準位のエネルギー位置の違いによる。GaAsでは禁止帯のほぼ中央に位置するのに対し、InPでは伝導帯直下に位置する。InPでは、このため、少数キャリアの非発光再結合中心としては機能しにくく、したがって光励起により少数キャリアを発生させても発光して再結合し（フォトルミネッセンス）、そのエネルギーが酸化促進に使われない。

以上のように、本節ではGaAsとInPの光励起促進酸化を調べることにより、自然酸化膜形成に対する光照射効果の本質が非発光再結合センターの生成にあること、すなわち酸化によって導入される表面準位の禁止帯中でのエネルギー位置にあることを明らかにした。

7章3節の文献

- 1) T. Suzuki and M. Ogawa, Appl. Phys. Lett. 31, 473(1977).
- 2) T. Yuasa, M. Ogawa, K. Endo and H. Yonezu, Appl. Phys. Lett. 32, 119(1978).
- 3) T. Suzuki and M. Ogawa, Appl. Phys. Lett. 34, 447(1979).
- 4) H. Hasegawa, K. Forward and H. Hartnagel, Electron. Lett. 11, 53(1975).
- 5) I. Ladany and H. Kressel, Appl. Phys. Lett. 25, 708(1974).
- 6) N. Chinone, H. Nakashima and R. Ito, J. Appl. Phys. 48, 1160(1977).
- 7) H.C. Casey, Jr and E. Buehler, Appl. Phys. Lett. 30, 247(1977).
- 8) A. Huijser, J. van Laar and T.L. van Rooy, Surf. Sci. 62, 472(1977).
- 9) P.W. Chye, C.Y. Su, I. Lindau, C.M. Garner, P. Pianetta and W.E. Spicer, Surf. Sci. 88, 439(1979).

7章4節 本章のまとめ

本章の研究により得られた結果は、次のようにまとめられる。

1. GaAsを300C程度に加熱しながらアルゴンスパッタを行うことにより、アルゴンの埋め込みの少ないGa安定化面をつくることができる。
2. GaAs、AlGaAs(100)面の酸素吸着には、不完全部への吸着(エローピッヒ吸着)と完全部へのラングミュア解離吸着の2段階が存在する。
3. 各吸着過程の初期吸着係数はAl組成比とともに急増する。
4. 酸素は、表面のⅢ族元素(Al、Ga)と結び付く場合にはそのバックボンドは切れないのに対し、Ⅴ族元素(As)と結び付く場合にはバックボンドが切れ、As₂O₃に近い状態の酸化物と元素状のAsを形成する。
5. 酸素1sは各元素の酸化状態に寄与するピークと酸化表面に弱く束縛された状態に対応するピークとに分離される。
6. GaAsでは、酸化にともない界面に非発光再結合センターが導入される。このため、禁制帯幅以上の光を照射すると少数キャリアの非発光再結合が生じ、酸化が促進されるものと考えられる。
7. InPでは、酸化によって表面のフェルミ準位は伝導帯下端にピンされる。このため、禁制帯幅以上の光を照射しても少数キャリアの表面再結合は少なく酸化は促進されない。

8章 結語

本研究の目的は、薄い自然酸化膜で覆われたⅢ-V化合物半導体の電極反応を解明し、電極形成に関する指針を得るところにあった。このために、Ⅲ-V化合物として、代表的な材料であるGaAs及びInPを取り上げ、それぞれに対し、種々のショットキ電極金属及びオーミック電極金属を被着した際の半導体との合金化反応を詳細に調べた。合金化反応は、界面の薄い自然酸化膜の存在によって大きな影響を受ける。界面自然酸化膜は、金属・半導体固相反応により除去されることを実験的に示した。本研究では、さらに、自然酸化膜の形成過程を、清浄な半導体表面に酸素を吸着させる実験から詳細に調べた。実用的な見地からは、理想的な電極特性を得ること、及び高信頼度の電極構造を得ることが重要である。ショットキ電極としては、金属・半導体固相反応により、界面自然酸化膜が除去されるのにしたがって、理想的かつ再現性のよい電極特性が得られることを示した。オーミック電極としては、半導体との反応にともなって界面に高濃度に不純物がドーピングされた半導体層の形成が、低接触比抵抗を得るために基本的に重要となる。本研究では、低温での高濃度ドーピング機構に対する手がかりを得るために、合金化反応に伴う不純物元素の挙動を調べると共に、分子線エピタキシによる高濃度ドーピングの実験を行った。本研究では、高信頼性電極を得るには、電極構造が高温でも安定である必要を実験的に指摘し、電気的特性と信頼性の両者に対し最適化された電極構造を実現した。以上の実験結果に対し、熱力学的な考察を加え、Ⅲ-V化合物半導体に対する電極形成の指針を導出した。

1章では、Ⅲ-V化合物への電極形成研究の意義及びこれまでの研究に対する概観を与え、さらに、本研究で用いた実験手段について述べた。2章では、GaAsへのショットキ電極の研究結果とその応用について述べ、3章では、InPへのショットキ電極の研究結果、4章ではGaAsへのオーミック電極の研究結果及び高濃度不純物ドーピング層形成について述べ、5章ではInPへのオーミック電極の研究結果について述べた。6章では、2章から5章の実験結果にもとづいて、電極形成の指針を導出した。7章では、Ⅲ-V化合物表面の自然酸化膜形成を理解するために行った清浄表面への酸素吸着の実験結果及び光促進酸化の実験結果を与えた。

1章では、Ⅲ-V化合物への電極形成研究の意義及びこれまでの研究に対する概観を与え、さらに本研究で用いた実験手段について述べた。現実の電極形成は、必ず薄い自然酸化膜で覆われた半導体表面に対して行われる。従って、電極形成の研究もこの自然酸化膜の存在を考慮して行われなければならない。この点が本研究の大きな特徴になっている。この章では、まず化合物半導体・金属接触の研究、ショットキ電極研究、オーミック電極研究の経過に対する概観を与え、本研究の課題を明らかにした。さらに、本研究の詳細を述べるに先だて、この章では、本研究に用いた主な実験手段と方法について述べた。本研究では、巨視的な電極反応を微視的な解析手段を用いて解明しようとしている。このため開発した斜め研磨法を利用したマイクロプローブオージェ分析法について、その原理と測定精度について、詳述した。また、酸素吸着実験に用いた光電子分光測定についても簡単な説明を与えた。

2章では、Pt/GaAs、Ni/GaAs、Al/GaAsにたいする研究結果を示した。n型GaAs上に被着したPtを熱処理することによって、初めてⅢ-V化合物に対する合金型のショットキ電極を実現した。PtとGaAsの固相反応によってPtGaとPtAs₂が形成される。同時にGaAs界面の自然酸化膜は除去され、n因子1.03、障壁高さ0.96eVの非常によいショットキ特性が得られた。自然酸化膜の除去過程を電気的特性の変化から解析した。合金型ショットキゲートGaAsMESFETを試作し、ゲート長2.6μm、最大発振周波数 f_{max} 25GHzを実現した。

Niは、金属とGaAsの濡れを良くする目的で種々の電極系に用いられている。Niの効果を理解するためにNi/GaAs反応を調べた。200C以上でGaAs<111>にc軸をあわせて単結晶化する六方晶系の反応生成物Ni₂GaAs、NiAs、Ni₂Ga₃の形成を見いだした。電極反応に伴う界面自然酸化膜除去機能をXPSにより調べ、Miedemaの半経験論的な生成エネルギーの式を用いて熱力学的に考察した。

サイドエッチング現象を利用したAl微細電極形成法及び自己整合型MESFET形成技術を開発し、ゲート長0.5μmで f_{max} 90GHz、12GHzでの最小雑音指数2.9dBの特性を実現した。

3章では、n型InP(100)に対するAu, Pt, Alの200C~500Cでの電極反応及びショットキ特性の変化を研究した。Au/GaAsと異なりAu/InPでは、界面での自然酸化膜の存在にも関わらず、室温で反応を開始している。熱処理によって、AuはInとはほぼ相図にしたがった反応生成物(α -Au \rightarrow ζ -AuIn \rightarrow ϕ -AuIn \rightarrow AuIn₂)を形成し、Pとは界面にAu₂P₃を形成した。Au₂P₃は高温で容易に分解し、電極構造はAuとInの化合物だけで構成される。AuIn₂の融点(~45

0C) 以上では合金相は熔融、凝集し、InPはメルトバックされる。反応が顕著でない300Cまでは、 $\phi_{b_0} \sim 0.5$ eVのショットキ特性を示すが、350C以上では整流性を失う。Au/GaAsに較べAu/InPの反応性が高い理由は、AuがAsとは化合物をつくらないのに対し、Pとは化合物をつくるためである。

PtはInPと300Cから反応を開始し、400C以上ではPt-In/Pt-P/InPの構造となる。500Cまでの熱処理に対し整流性を失わない。リーク電流は400C最小となった。

Al/InPはInP自然酸化膜に妨げられ、300Cまでは反応しない。 $\phi_{b_0} = 0.4 \sim 0.5$ eVが得られた。400Cで反応が進行し、界面にPリッチ層(AlP)、表面にInリッチ層を生じる。整流性は低下し、450Cではオーミックになる。GaAsの場合と同様に、界面でのAl-V族化合物形成によりキネマティカルに制限されるため、InPとの反応性は乏しい。

n-GaAsへのオーミック電極の研究は、応用上極めて重要である。4章では最も一般的に使われているNi/Au-Ge/GaAsの電極反応をマイクロプローブAESとX線回折を用いて調べ、特に反応におけるNiの役割を明らかにした。マイクロプローブAESを用いることにより反応の進行状況を微視的に解明でき、この複雑な系の電極反応を初めて明らかにすることができた。この結果をもとに化合物半導体へのオーミック電極形成にたいし一般的な考察を行った。さらに、Au-Ge/GaAs系電極構造の高温保管による構造変化と電気的特性変化の関連を調べ、電極構造の最適化を行い、高信頼性オーミック電極を実現した。

n-GaAsへの新しいオーミック電極Ni-Geを開発した。この電極の特徴は、GaAsとの合金化深さが極めて浅く、しかも耐熱性に優れている点にある。

低接触抵抗を得るには、電極直下にn⁺層が形成される必要がある。合金化反応では、反応に伴ってGeなどのドナー不純物がドーピングされ、n⁺層が形成されるが、結晶成長法を用いてn⁺層を形成すると更に低接触抵抗となる。本研究では、デバイス応用を考え、SnドーピングGaAsの選択成長技術を開発し、GaAsMESFETに適用した。更に、合金化反応におけるドーピング機構を理解するために、MBE法によるGaAsへのSiドーピングの研究を行った。低温成長により従来より3倍の高電子濃度を実現し、Siペア形成モデルによりその機構を説明した。実際の合金化反応での機構は非常に複雑なものであろうが、このモデルは合金化反応によりn⁺層が形成される1つの根拠を与えよう。

InPの表面ピンング位置は伝導帯に近く、このためn-InPへのショットキ電極形成は困難となる。同時にp-InPへのオーミック形成も難しい。5章では、AuZn/p-InP電極の特性と合金化反応、信頼性について調べた。400Cの熱処理でよいオ

ーミックとなる。このときの構造は、Au-In/Au-P/InPで、Znの大部分は熱処理中に雰囲気中に飛散し、一部がInP中にドーブされる。InPとの界面は、不均一に合金化している。これは、Au-PがAuとInの拡散のバリア層として働き、部分的に拡散パスの形成された場所で合金化するというモデルで説明される。熱処理後にAuを被着すると200°Cから劣化する。このときの反応を調べ、Auの下にバリア層のPt/Tiを導入して劣化を抑制した。

Ⅲ-V化合物半導体は、化学的性格の大きく異なるⅢ族元素とV族元素とからなるため、電極金属との合金化反応は極めて複雑である。6章では2～5章の結果をもとに、ショットキ電極およびオーミック電極形成の指針を示した。電極の合金化反応およびⅢ-V化合物半導体の表面自然酸化膜と電極金属の反応について熱力学的な考察を加え、表面自然酸化膜の存在に影響を受けない電極形成について議論した。熱的安定性は電極上に形成するメタライゼーションを含めて最適化される。オーミック電極については、合金化反応の際の n^+ 層形成も含めて電極金属の選定指針を与えた。Ⅲ-V化合物電極技術はその複雑さのためにながらく錬金術的な技術と見なされていたが、本研究は、この技術の近代化に寄与した。

7章では、Ⅲ-V化合物半導体表面酸化層の形成過程について研究した。清浄な半導体表面を超高真空中で形成し、その表面への酸素吸着過程をXPSを用いて調べた。酸素吸着により表面超構造は破壊されるが、GaAs(100)上では、酸素露出量に対し1単分子層吸着でラングミュア型吸着の特徴である明瞭なプラトーを示す。AlGaAsでは、Alモル比増大にしたがってプラトーは不明瞭となり、バルク的な酸化が進行する。この違いは、酸化物生成熱の大きさにより半導体表面に導入される乱れの程度が異なるためと解釈された。

GaAsの酸化は、GaAsの禁制帯幅以上のエネルギーの光を照射すると著しく促進される。InPも光促進酸化されるがその程度はGaAsに較べると小さい。フォトルミネッセンス強度は酸化によりGaAsでは急速に低下したが、InPでは低下は小さかった。これらの結果は、酸化により誘起される表面準位のエネルギー位置の違いによって統一的に解釈された。

本研究により、Ⅲ-V化合物への電極形成技術は原理的に解明され、デスクリートレベルの電極形成技術は確立された。しかし、これらを大規模に集積した化合物LSIを実現するには未解決な問題が多々残されている。特に、コスト的にSiLSI技術に対抗できる化合物半導体の電極形成技術の実現は、きわめて困難である。

化合物技術は、Si技術と競合するのではなく、融合してこそ、その発展がある。その

ような応用が開かれれば、Si とのコスト的な比較は無意味となる。本研究を越えてLSI レベルの電極形成技術を追求することがIII-V化合物技術の将来を切り開く鍵となろう。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、多年にわたって御指導して頂いた大阪大学工学部平木昭夫教授に厚く御礼申し上げると同時に、筆者の怠惰の故、本論文の完成が大幅に遅延し、多大な御迷惑をおかけしたことをお詫び致します。

本研究論文をまとめるにあたり、御批判・御指導を頂いた大阪大学工学部白藤純嗣教授、大阪大学産業科学研究所中島尚男教授に深く感謝致します。

本研究を進める上で、直接指導して頂いた河村信雄博士、篠田大三郎博士、朝鍋静生博士に心から感謝致します。

本研究を行うにあたっては日本電気(株)中央研究所の多くの方々のお世話になりました。これらの方々の御支援・御協力に深く感謝致します。とりわけ、GaAsMESFE Tの電極技術の研究に関しては共同研究者として御協力頂いた大畑恵一氏、石川昌興氏、古塚岐氏に感謝致します。また、InPショットキ電極技術の研究は北島洋氏の協力によるものです。氏に感謝致します。斜め研磨法によるマイクロプローブAES技術の研究およびIII-V化合物表面への酸素吸着の研究は、鳥飼俊敬氏との共同研究であり、氏の御協力に感謝致します。光励起促進酸化の研究は、鈴木徹氏との共同研究であり、氏の御協力に感謝致します。

本研究をまとめるにあたり、筆者の怠惰に対し叱咤激励し、完成に導いて頂いた林巖夫博士、南日康夫教授、河村力博士、松井純爾博士、石田宏一博士、亀島泰文博士、野崎忠敏博士、鴨志田元孝博士、辻力氏に感謝致します。

本論文に関する発表論文および学会発表

発表論文

- 1) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, "GaAs alloy type Schottky barrier contacts," Inst. Phys. conf. Ser. No. 9, GaAs and Related Compounds 1970, pp. 268-275, 1971. M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, "GaAs alloy type Schottky barrier contacts," NEC Res. and Develop. 22, pp. 1-7, 1971.
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, "Degradation of gold-germanium ohmic contact to GaAs," 12th Annu. Proc. IEEE Reliability Phys. Symp., pp. 278-283, 1974.
- 3) T. Nozaki, M. Ogawa, H. Terao and H. Watanabe, "Multi-layer epitaxial technology for the Schottky barrier GaAs field-effect transistor," Inst. Phys. conf. Ser. No. 24, GaAs and Related Compounds 1974, pp. 46-54, 1975.
- 4) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, "Sub-micron single-gate and dual-gate MESFET's with improved low noise and high gain performance," IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-24, pp. 300-305, 1976.
- 5) T. Suzuki and M. Ogawa, "Degradation of photoluminescence intensity caused by excitation-enhanced oxidation of GaAs surfaces," Appl. Phys. Lett. 31, pp. 473-475, 1977.
- 6) T. Yuasa, M. Ogawa, K. Endo and H. Yonezu, "Degradation of (AlGa)As DH lasers due to facet oxidation," Appl. Phys. Lett. 32, pp. 119-121, 1978.
- 7) T. Furutsuka, M. Ogawa and N. Kawamura, "GaAs dual-gate MESFET's," IEEE Trans. Electron Devices ED-25, pp. 580-586, 1978.
- 8) T. Suzuki and M. Ogawa, "In situ measurements of photoluminescence intensities from cleaved (110) surfaces of n-type InP in a vacuum and gas ambients," Appl. Phys. Lett. 34, pp. 447-449, 1979.
- 9) M. Ogawa, "Alloying behavior of Ni/Au-Ge films on GaAs," J. Appl. Phys. 51, pp. 406-412, 1980.
- 10) M. Ogawa, "Alloying reaction in thin Ni films deposited on GaAs," Thin Solid Films 70, pp. 181-189, 1980.
- 11) T. Torikai and M. Ogawa, "Highly depth-resolved Auger analysis in conjunction with angle-lap profiling method and its application to semiconductor devices," J. Vac. Soc. of Japan 21, pp. 557-560, 1980.
- 12) M. Ogawa, "Metallization on III-V compound semiconductor surfaces," J. Sur.

Sci. of Japan 2, pp. 265-271, 1981.

13) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, "Elimination of persistent photoconductivity and improvement in Si activation coefficient by Al spacial separation from Ga and Si in Al-Ga-As:Si solid system," Jpn. J. Appl. Phys. 22, pp. L627-L629, 1983.

14) K. Ohata, H. Hida, H. Miyamoto, M. Ogawa, T. Baba and T. Mizutani, "A low noise AlGaAs/GaAs FET with p-gate and selectively doped structure," 1984 IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Digest, pp. 434-436, San Francisco, 1984.

15) T. Torikai and M. Ogawa, "Initial oxidation stage of $Al_xGa_{1-x}As$ and $(Al,Ga)_{0.5}In_{0.5}P$ surfaces studied by photoemission spectroscopy," Extended Abstracts of the 16th Conf. on Solid State Devices and Materials, pp. 197-200, 1984.

16) T. Baba, T. Mizutani, M. Ogawa and K. Ohata, "High performance (AlAs/n-GaAs super-lattice)/GaAs 2DEGFETs with stabilized threshold voltage," Jpn. J. Appl. Phys. 23, L654-L666, 1984.

17) K. Ohata, M. Ogawa, H. Hida and H. Miyamoto, "Planar p-gate E/D technology for n-AlGaAs/GaAs selectively doped high speed IC's," Ins. Phys. Conf. Ser. No. 74, GaAs and Related Compounds 1984, pp. 653-658, 1985.

18) H. Hida, H. Miyamoto, K. Ohata, T. Itoh, T. Baba and M. Ogawa, "Planar AlGaAs/GaAs selectively doped structure with high performances and high stabilities," Ins. Phys. Conf. Ser. No. 74, GaAs and Related Compounds, pp. 551-556, 1984.

19) M. Ogawa, T. Baba and T. Mizutani, "Super-doped structure," Extended Abstracts of the 17th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp. 197-200, 1985.

20) M. Ogawa and T. Baba, "Heavily Si-doped GaAs and AlAs/n-GaAs superlattice grown by molecular beam epitaxy," Jpn. J. Appl. Phys. 24, pp. L572-L574, 1985.

21) M. Ogawa, "Mechanism of high Si-doping into MBE grown GaAs," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79, GaAs and Related Compounds 1985, pp. 103-108, 1986.

22) K. Hirose, K. Ohata, T. Mizutani, T. Itoh and M. Ogawa, "700 mS/mm 2DEGFETs fabricated from high mobility MBE-grown N-AlInAs/GaInAs heterostructures," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79, GaAs and Related Compounds 1985, pp. 529-534, 1986.

23) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, "AlAs/n-GaAs superlattice and its application to high quality two dimensional electron gas systems," J. Appl. Phys. 59, pp. 526-532, 1986.

- 24) N. Iwata, Y. Matsumoto, T. Baba and M. Ogawa, "DX center-like trap in selectively Si-doped AlAs/GaAs superlattices," Jpn. J. Appl. Phys. 25, pp. L349-L352, 1986.
- 25) T. Baba, M. Ogawa and T. Mizutani, "Shallow-deep instability of impurity states in Al-Ga-As system and its control by superlattice structure," Surface Science, 174, pp. 408-419, 1986.

国際会議発表

- 1) M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, "GaAs alloy type Schottky barrier contacts," Inst. Phys. conf. Ser. No. 9, GaAs and Related Compounds 1970, pp. 278-275, 1971.
- 2) K. Ohata and M. Ogawa, "Degradation of gold-germanium ohmic contact to GaAs," 12th Annu. Proc. IEEE Reliability Phys. Symp., pp. 278-283, 1974.
- 3) T. Nozaki, M. Ogawa, H. Terao and H. Watanabe, "Multi-layer epitaxial technology for the Schottky barrier GaAs field-effect transistor," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 24, GaAs and Related Compounds 1974, pp. 46-54, 1975.
- 4) T. Yuasa, M. Ogawa, K. Endo and H. Yonezu, "Degradation of (AlGa)As DH lasers due to facet oxidation," 1977 IOOC.
- 5) T. Suzuki and M. Ogawa, "Effects of gas species on surface recombination velocity," 1978 Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces, July 1978, Tokyo.
- 6) M. Ogawa, "Alloying behavior of Ni/Au-Ge films on GaAs," 1978 Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces, July 1978, Tokyo.
- 7) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, "Elimination of persistent photoconductivity and improvement in Si activation coefficient by Al spacial separation from Ga and Si in Al-Ga-As:Si," Electric Material Conf., 1984.
- 8) K. Ohata, H. Hida, H. Miyamoto, M. Ogawa, T. Baba and T. Mizutani, "A low noise AlGaAs/GaAs FET with p-gate and selectively doped structure," 1984 IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Digest, pp. 434-436, San Francisco, 1984.
- 9) T. Torikai and M. Ogawa, "Initial oxidation stage of $Al_xGa_{1-x}As$ and $(Al,Ga)_{0.5}In_{0.5}P$ surfaces studied by photoemission spectroscopy," Extended Abstracts of the 16th Conf. on Solid State Devices and Materials, pp. 197-200, 1984.
- 10) K. Ohata, M. Ogawa, H. Hida and H. Miyamoto, "Planar p-gate E/D technology

for n-AlGaAs/GaAs selectively doped high speed IC's," Ins. Phys. Conf. Ser. No. 74, GaAs and Related Compounds 1984, pp. 653-658, 1985.

11) H. Hida, H. Miyamoto, K. Ohata, T. Itoh, T. Baba and M. Ogawa, "Planar AlGaAs/GaAs selectively doped structure with high performances and high stabilities," Ins. Phys. Conf. Ser. No. 74, GaAs and Related Compounds, pp. 551-556, 1984.

12) M. Ogawa, "Mechanism of high Si-doping into MBE grown GaAs," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79, GaAs and Related Compounds 1985, pp. 103-108, 1986.

13) K. Hirose, K. Ohata, T. Mizutani, T. Itoh and M. Ogawa, "700 mS/mm 2DEGFETs fabricated from high mobility MBE-grown N-AlInAs/GaInAs heterostructures," Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79, GaAs and Related Compounds 1985, pp. 529-534, 1986.

15) T. Baba, M. Ogawa and T. Mizutani, "Shallow-deep instability of impurity states in Al-Ga-As system and its control by superlattice structure," MSS-II, Kyoto, 1985.

主要国内発表（本研究関連で論文化していないもの）

1) 小川正毅 野崎忠敏 早川喜進 斉藤毅 「ガリウム砒素エピタキシャル層の電気的性質」 第17回応用物理関係連合講演会予稿（1970）.

1) 小川正毅 「GaAs選択成長のGaAsFETへの応用」 第33回応用物理学会学術講演会 予稿集2 11p-a-6, p. 188 (1972).

2) 小川正毅 五十嵐英一 「GaAsショットキゲートFET」 昭48年度電子通信学会全国大会講演番号319 (1973).

3) 五十嵐英一 小川正毅 「FETを用いた6GHz帯増幅器」 昭48年度電子通信学会全国大会 (1973).

4) 小川正毅 五十嵐英一 石川昌典 大畑恵一 「1 μ mゲートGaAsSBFETの試作」 電子通信学会 電子装置マイクロ波研究会 ED73-67 (1974).

5) 五十嵐英一 小川正毅 「1 μ mゲートGaAsSBFETの雑音と利得の電源アドミッタンス特性」 昭49年度電子通信学会全国大会 (1974).

6) 小川正毅 大畑恵一 「Au-Ge/GaAsオーミックコンタクトの信頼性」 電子通信学会半導体デバイス研究会 SSD74-23 (1974).

7) 大畑恵一 小川正毅 「n-GaAsへのNi-Geオーム性電極」 第35回応用物理学会学術講演会 (1974).

8) 小川正毅 石川昌典 河村信雄 大畑恵一 「0.5 μ mゲートGaAsSBFET」

電子通信学会半導体トランジスタ研究会 SSD-74-81 (1975).

- 9) 小川正毅 「Au/InPの合金化反応」 第26回応用物理学会連合大会 (1979).
- 10) 小川正毅 北島洋 「n-InPへのショットキ特性と合金化反応」 応用物理学会昭55年春季大会 (1980).
- 11) 小川正毅 「Au-Zn/p-InPオーミックコンタクト」 応用物理学会昭55年春季大会 (1980).
- 12) 小川正毅 鳥飼俊敬 「加熱スパッタGaAs(100)表面の評価」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 13) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $A_{1-x}Ga_xAs(100)$ 表面への酸素吸着と酸化初期段階(I) -フェルミ準位ピニング現象-」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 14) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $A_{1-x}Ga_xAs(100)$ 表面への酸素吸着と酸化初期段階(II) -内殻準位の化学シフト-」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 15) 鳥飼俊敬 小川正毅 「 $A_{1-x}Ga_xAs(100)$ 表面への酸素吸着と酸化初期段階(III) -吸着機構と酸化初期段階-」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).
- 16) 鳥飼俊敬 小川正毅 「酸素吸着した $A_{1-x}Ga_xAs(100)$ 面の光電子分光による評価」 応用物理学会昭58年秋季大会 (1983).

解説

- 1) 小川正毅 河村信雄 "ガリウム砒素ショットキゲートFETの現状と将来"、電子通信学会会誌 56巻 pp.657-664, 1973.
- 2) 松本良成 小川正毅 「最新化合物半導体ハンドブック」(生駒俊明監修 サイエンスフォーラム社)第3章第3節 "拡散・合金化技術"、 pp.153-178, 1982.
- 3) 小川正毅 "AlGaAs中のDXセンター" 応用物理 54巻, pp. 1176-1182, 1985.
- 4) 小川正毅 「化合物半導体の結晶成長と評価 その2」半導体研究27(西沢潤一編工業調査会 1987) "MBE結晶成長とドーピング技術" pp.155-174, 1987.
- 5) 小川正毅 "n型半導体へのAuGe系合金コンタクト" 応用物理 60巻, pp. 171-172, 1991.