Osaka University Knowledge Archive

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　電気的性質 ---------- 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ドープ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ドープ層の表面構造 ---------- 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かった。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練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、半導体間の接合に較べ、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・バックスキャッタリング法（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えて進められた。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、１０Ａ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、界面に電気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ない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、

$$\phi_B = \phi_M - \chi_S \qquad \cdots\cdots (1-1)$$

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

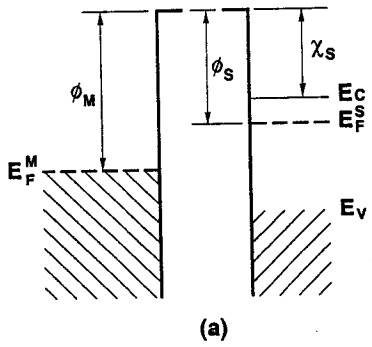
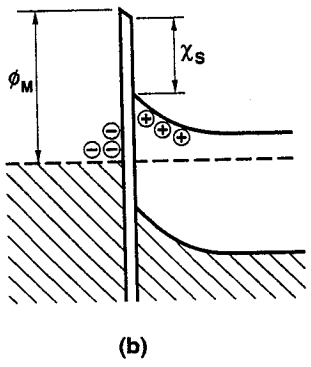


図1－1
金属・半導体接触界面のバンド図
（a）接触前　（b）極薄い間隙をもって接触した場合



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。

$$\phi_B = s\,(\phi_M - \chi_s) + a \qquad \cdots\cdots (1-2)$$

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Δχ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～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、Ｂａｒｄｅｅｎ[5]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ず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気的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えた。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

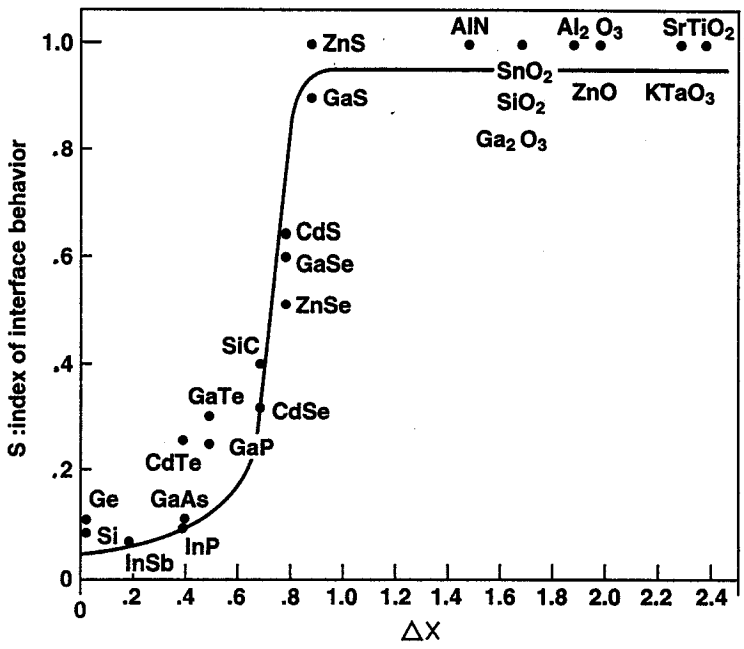


図１－２　　ｓ値のΔＸ（化合物半導体構成元素の電気陰性度差）依存性[4]

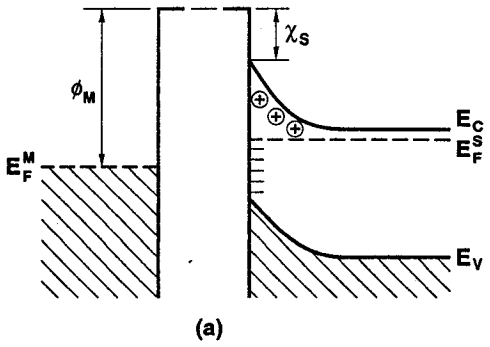
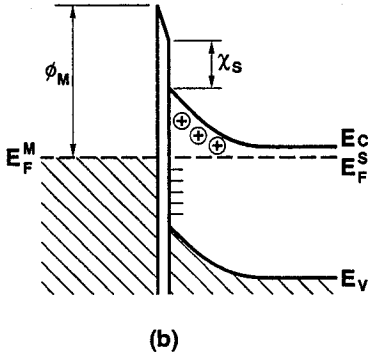


図１－３
高密度の表面準位が存在する時の
金属・半導体接触界面のバンド図
（ａ）接触前　（ｂ）接触後



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ずくものだが、Ｈｅｉｎｅ[6]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、Ｐｈｉｌｌｉｐｓ[7]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Ａｎｄｅｒｓｏｎ[8]は、金属と接触した共有結合型の半導体表面近傍（１～２Ａ）では、価電子帯の多体効果が変化するための、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_s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_s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相関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Ｈｉｒａｋｉ[11]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、Ｔｅｒｓｏｆｆ[14]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充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。

$$d=\{2\varepsilon_s\varepsilon_0(\phi_B-E_f)/Ne\}^{1/2} \quad \cdots\cdots (1-3)$$

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。

$$I=I_S\{\exp(V-\phi_B+E_f)/nkT\}-1 \quad \cdots\cdots (1-4)$$

ここでI、Is、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（IV特性）から求まる。ϕ_BはIV特性、容量電圧特性（CV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に注意すれば、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、０．５～３ｎｍ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	真空ヘキ開	
	n	Pt				1.0	同上	233)
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	真空ヘキ開	233)
			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)
						0.90	硫酸・過酸化水素・水（3：1：1）	236)
			1.04	0.95			260℃以上の熱処理で特性劣化	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ϕ_B＝0.82eV n＝1.07に変化	201)
		Ag			0.93	0.88		233)
				0.82	1.05		Br・MtOH	237)
			1.05	0.92			硫酸・酒石酸	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ϕ_B＝0.67eV，111B面ϕ_B＝0.90eV	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 Ti As 形成するが，劣化しない。	244)
			1.2	0.72			480℃熱処理で n＝1.09，ϕ_B＝0.79eV	245)
		Mo	1.06	0.67	0.77		HF：H_2O_2：H_2O＝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_2Ge-PdGeになりϕ_B＝0.85eV	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	真空ヘキ開	233)
		Al			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_2SO_4：HNO_3 HF＝3：6：1にBr_2少量	251)
		Al			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)
		Pt	1	1.45	1.5			251)
			1.5		1.45	1.43		250)
		Ni	1.02		1.18	1.17	王水，2% Br・MtOH	253)
	p	Au		0.68	0.75	0.72		186)

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^{CV}	ϕ_B^{PR}	備考（表面処理等）	参考文献
InP	n	Au			0.49	0.52		233)
			1.3	0.43	0.50		真空ヘキ開	254)
				0.49	0.57		1 % Br・MtOH	254)
			0.97	0.43	0.53		(1 %Br・MtOH): グリセリン＝3 : 1	255)
			1.05	0.49			0.5 % Br・MtOH	226)
				0.44	0.45		340℃で反応し ϕ_B = 0.36 eVに劣化	257)
		Ag		0.42	0.47			254)
			1.07	0.58	0.59			256)
					0.54	0.57		233)
		Al		0.47	0.52			254)
			1.11	0.50	0.53		500℃熱処理でも反応少ない。	255)
		Cu			0.49			254)
			1.00	0.44	0.44			256)
		Cr		leaky				255)
			1.6	0.14			80°Kで測定	256)
		In		ohmic				254)
			1.29	0.34			183°Kで測定	256)
		Ni		leaky				255)
			1.1	0.34	0.41		183°Kで測定	256)
		Au − Ti	1.07	0.51	0.53		Ti 1 %, 2 % Br・MtOH	258)
		Au / Ti	0.86	0.42			350℃熱処理で Au が InP 中に侵入	255)
		Pt	1.00	0.52	0.54			256)
		Sn	1.13	0.26			172°Kで測定	256)
	p	Au			0.76			233)
				0.82				256)
		Ni		0.96				256)
		Cu		0.85				256)
InAs	n	Au, Ag, Al	ohmic					233)
	p	Au			0.47			233)
GaSb	n	Au			0.61	0.60		233)
						0.52	Br・MtoH	259)
		Pd				0.52	同　上	259)
	p	Au		ohmic				233)
InSb	n	Au			0.17		77°Kで測定	233)
		Ag			0.18		同　上	233)
	p	Au		ohmic			同　上	233)
		Au, Cu, Ag, In	ohmic				77°Kで測定, CP−4後 0.1 % Br・MtOH	260)
GaAsP	n	Au	1.1〜1.2		Eg − 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 15 % HClあるいは 0.5% Br・MtOH	262)
	n	Au, In	1.10〜1.15		ϕ_B=2/3Eg		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	265)

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、高濃度層形成の為の不純物元素として、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プした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は低いため、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)
		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	280)
			Gaを加えて改良，As圧制御，620℃H_2	281)
	p	Ag-In-Zn	80％Ag－10％In-10％Zn 蒸着，600℃フォーミングガス	280)
			Cu，Ti，Pt で表面を覆う。エージング後の劣化をEPMAで分析	282)
	n	Ag-Sn	Ag（2％Sn）蒸着，550-650℃フォーミングガス30秒	283)
			Ag：Sn＝1：2蒸着，H_2 熱処理	284)
	p	Ag-Zn	90％Ag-10％Zn蒸着，450℃H_2 10分	285)
	p	Au-Be	Au（1％Be）イオンクラスタビーム蒸着（基板温度300℃）	286)
	n	Au-Ge	Au（12％Ge）蒸着，450℃N_2 2.5分急熱急冷	287)，288)
			Au/Au-Ge/GaAs蒸着（基板150℃），450℃3分フォーミングガス	289)
	n	Au-Ge-Ni	Au（12％Ge）115mg＋Ni 5mg蒸着，450°-480℃45秒真空	290)
			480℃3分H_2	284)
			Ni/Au-Ge/GaAs，電極構造分析（AES）Gaのoutdiffusion	291)
			Ni/Au-Ge/GaAs，劣化解析（EPMA）Ni厚いと劣化	292)
	n	Au-Ge-Pt	Pt/Au-Ge/GaAs，500℃30秒H_2，劣化解析	292)～294)
	n	Au-Si	Au-Si蒸着，425℃H_2	295)
	n	Au-Sn	Au（20％Sn）蒸着，450℃2分H_2で合金化後Niメッキ	276)，296)
	n	Au-SnNi-Au	電気メッキ，300℃で合金化	297)
	n	Au-Te	Au（10％Te），レーザアニール	298)
			Au（2％Te）蒸着，500℃	276)
	p	Au-Zn	Zn，Auの連続スパッタ，500℃N_2	299)
	n	In	In球，300℃H_2	300)
	n	In-Al	In，Alの連続蒸着，320℃フォーミングガス90秒	301)
	n	In-Au	90％In－10％Au蒸着，550℃フォーミングガス30秒	302)，303)
			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	305)
			高抵抗GaAsへのオーミック	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（1000Å）/Ge（1000Å）/GaAs，550℃フォーミングガス5分	368)
			58％Ni－42％Ge蒸着，500℃数分	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	311)，312)
			Au-Be共晶＋5％Ni	313)
			Au（1％Be）イオンクラスタビーム蒸着（基板400℃）	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	276)，296)
			Au（2％Si）蒸着，500℃でシンター	316)
	n	Au-Sn	Au（38％Sn），700℃1～2秒フォーミングガス	317)
			Au（2％Sn）	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	299)
			Au-Zn合金蒸着，650℃H_2 or Ar	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ドープ高抵抗GaNへ蒸着	320)
	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 パルスメッキ，350℃ 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℃ 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 線を熱圧着して合金化	327)
	p	Au-Cd	Au (2% Cd)，400 − 450℃ フォーミングガス中でシンター	328)
	p	Au-Cr	蒸着，420℃ 2分で合金化	329)，330)
	n	Au-Ge-Ni	蒸着，500℃ 3分 H_2	331)
	n	Au-In-Ge	蒸着，合金化	332)
	n	Au-Sn	蒸着，430℃ 2分 フォーミングガス	329)，330)
			Au/Sn/Au 蒸着，熱処理なしでオーミック，ρc 最少は 400〜420℃3分 フォーミングガス	333)
			Sn，Au の連続蒸着，390℃ 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℃ 3分 フォーミングガス	333)
InP	p	Au-Zn	Au (2% Zn)，400 − 450℃ フォーミングガス	328)
			Au-Zn 合金，500℃ 5分真空熱処理	335)
			Au/Zn/Au 電気メッキ，475℃ シンター	336)，337)
	p	In	300 − 600℃で合金化	276)
			オーミックにならない	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℃ フォーミングガス中でシンター	328)
			In-Zn，500℃で合金化	339)
GaAlP	n	Sn		276)
GaAlAs	n	Au-Ge-Ni	Au-Ge-Ni 蒸着（基板 250℃），490 − 540℃ フォーミングガス	340)
	n	Au-Sn	Au-Sn 蒸着，500℃で合金化後 Au 蒸着	341)
	p	Au-Zn	Au-Zn 蒸着（基板 250℃），500℃ フォーミングガス	340)，341)
	p	Al	Al 蒸着（基板 250℃），500℃ フォーミングガス	340)
	n	Au-Sn-Al	Au/Sn/Al/GaAlAs 蒸着，420℃10分フォーミングガス	342)
	n	Au-Sn-Au-Al	Au/Sn/Au/Al/GaAlAs 蒸着，420℃10分フォーミングガス	343)
GaAsP	n	Ni-In	Ni-In 合金蒸着，500℃非酸化性雰囲気	344)
	n	Au-Ge-Ni	Au-Ge-Ni 蒸着（基板 250℃），530 − 580℃ フォーミングガス	340)
	n	Au-Sn	Au-Sn 蒸着，450℃で合金化	276)
	p	Au-Zn	Au-Zn 蒸着（基板 250℃），400 − 500℃ フォーミングガス	340)
	p	Al	Al 蒸着（基板 250℃），500℃ フォーミングガス	340)
GaAsSb	n	In-Te	450℃ 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℃ N_2	351)
			In 膜，450℃ H_2	352)
	n	Sn		276)
	p	Ni-Au	メッキ	353)
AlGaAsSb	n	Au-Ge	Au/Pt/88% Au-12% Ge，275℃ 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℃ − 425℃	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℃ 3分 フォーミングガス	333)
	p	Au-Zn	84% Au-16% Zn パルスメッキ，450℃で合金化	355)
	n	Au-Ge	88% Au-12% Ge，425 − 510℃ 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１μｍφ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（μ－ＡＥＳ）である。ＥＰＭＡで検出するＸ線は、入射電子の侵入深さ（～１μｍ）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（０．５～２ｎｍ）。したがってμ－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、μ－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Δｚ／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μ－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０．２５μｍ）を用いて行った。試料は、微小角度（０．２５°～２°）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±０．００５°以内の精度で求めるこ

とができる。研磨した試料を充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、０．５μｍφ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LaB_6を用い、試料照射電流は１０～１００ｎＡである。分析時の真空度は2×10^{-7}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。

$$I(x_0)=1/((2\pi)^{1/2}\cdot\sigma\cdot L)\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} f(x,z)\exp[-(x-x_0)^2/2\sigma^2]\cdot\exp(-z/L)\,dx\,dz \quad \cdots\cdots(1-5)$$

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。

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

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

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。

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

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と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。

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

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σ＝２３０ｎｍ（電子ビームの半値巾として０．５４μｍ）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

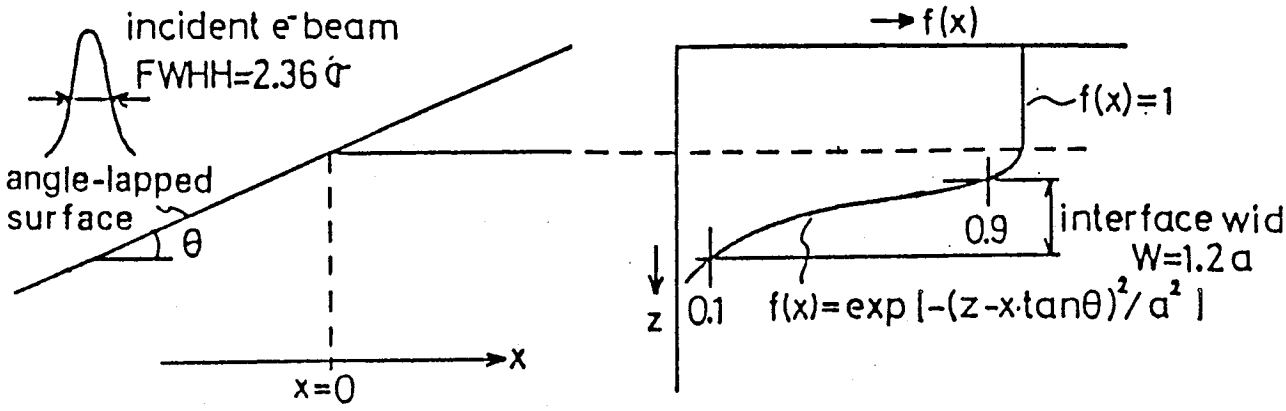


図１－４　　斜め研磨法を用いたマイクロプローブＡＥＳによる深さ方向分析の原理

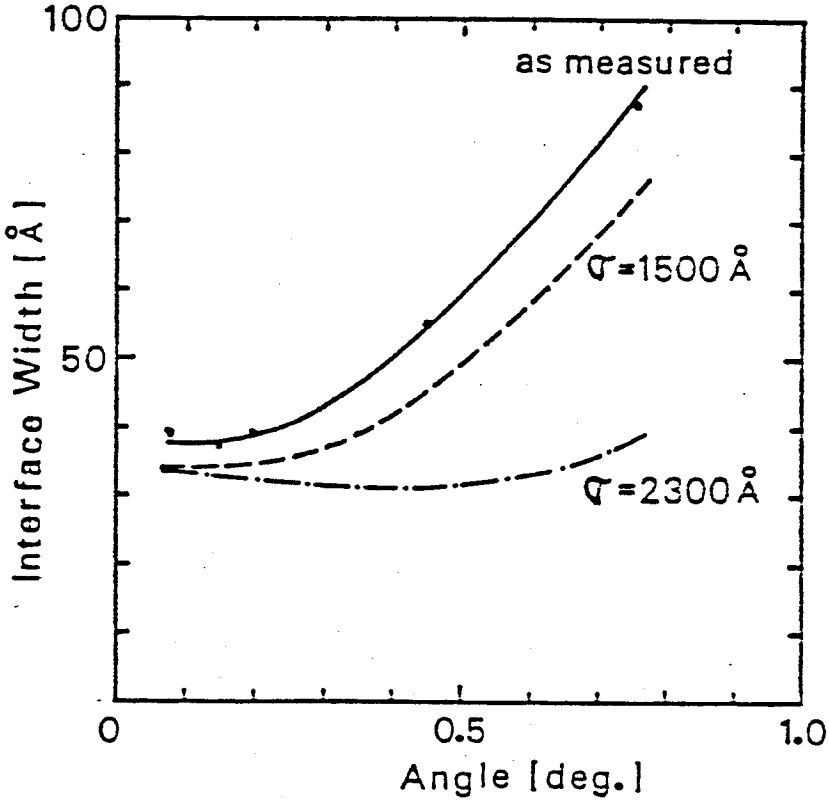


図１－５　　μ－ＡＥＳにより求めた液相成長ＩｎＧａＡｓＰ／ＩｎＰ界面幅の斜め研磨角度依存性

δは３０Ａ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３０Ａ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、１００Ａ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、０．１４μｍのＡｕ－Ｇｅ（Ｇｅ組成２７ａｔ．％）と０．１２μｍのＮｉを積層し、斜め研磨法とＡｒスパッタ法の両者でオージェ測定をした（図１－６）[27]。電子ビーム径は０．５μｍ、加速１０ｋＶ、試料電流０．１μＡ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。

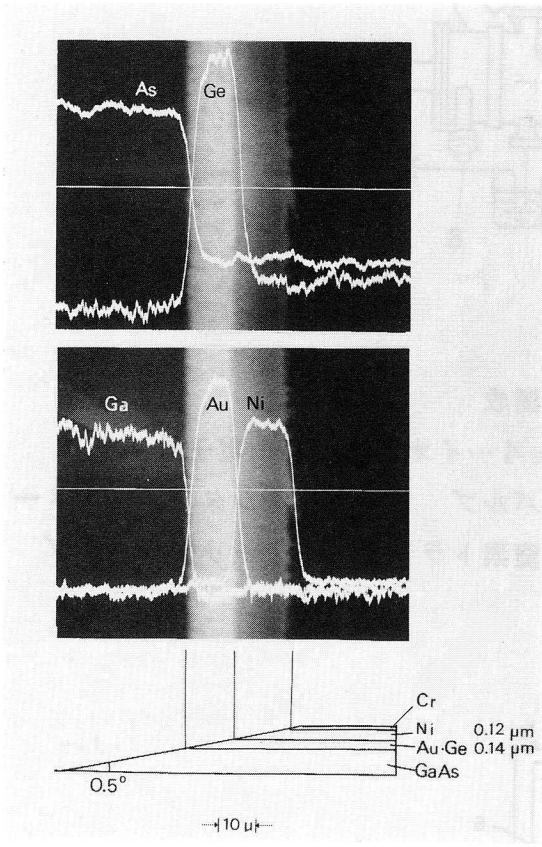
本研究で用いた斜め研磨面上のμ－ＡＥＳは、従来のスパッタ法に較べ、（１）深さ分解能に優れている　（２）測定時間が短い　（３）試料の変質が少ない　という利点を持っており、合金化層の分析に有力な手段である。

１－３－２　Ｘ線・電子線回析

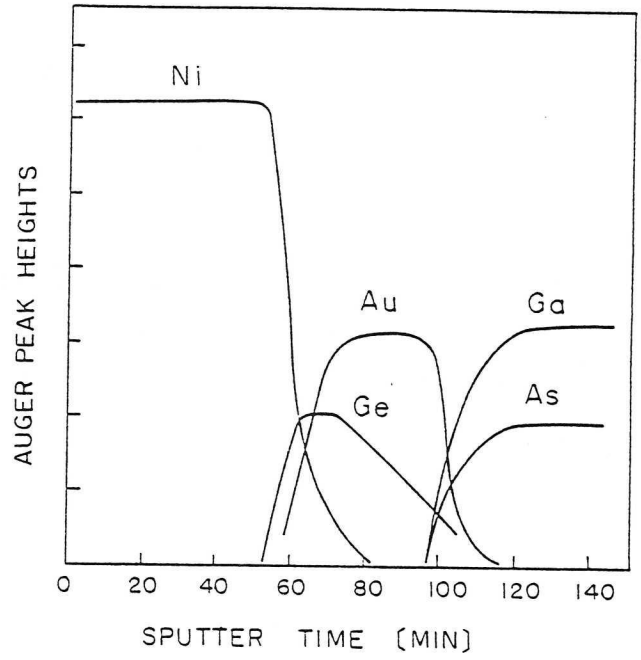
合金化層の反応生成物を同定するために、Ｘ線回析、電子線回析を行った。Ｘ線回析は通常のディフラクトメータを用いた。この方法では、基板を薄片化することなしに測定できる利点があるが、反応物が強く配向している場合には、回析ピークの数が少なく同定が困難となる。電子線回析では、反射モードの測定には日本電子製ＪＥＭ－７（最大加速１００ＫｅＶ）を、透過モードの測定には、日立製Ｈ－７００（最大加速２００ＫＶ）を用いた。透過用試料は、先ず１５μｍまで研磨により薄くし、次いで化学エッチングで３μｍの厚さにし、最終的にＡｒイオンスパッタリングで０．２μｍ程度まで薄片化した。

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ＡｌＫαもしくはＭｇＫα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と同等の表面敏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。

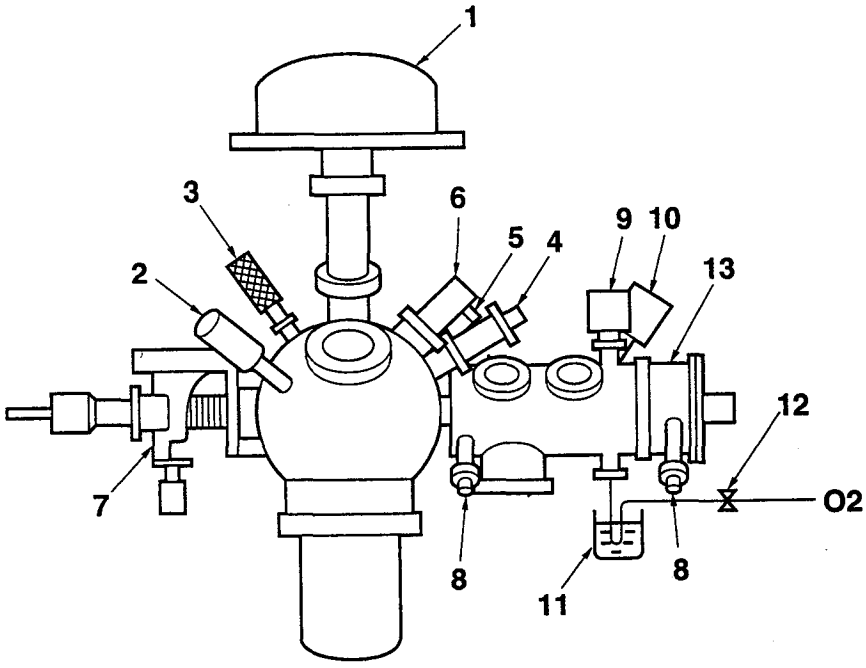


図１－７　光電子分光装置の構成

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…マニュピレータ　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

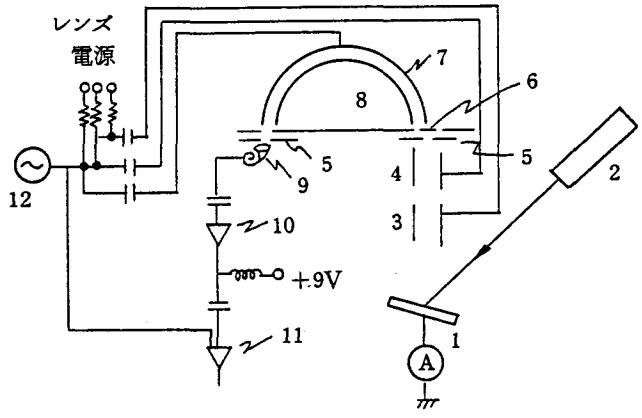


図１－８　ＡＥＳ／ＥＬＳ測定系の構成

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　ＬＡＢ５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ＭｇＫαおよびＡｌＫα、ＵＶ源はＨｅＩの共鳴線（２２．４ｅＶ）、イオンガンは差動排気型　最大加速１．５ＫＶでＡｒガスを導入する。最大加速３ＫＶ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（Ｑｕａｄｒｏｐｏｌｅ　Ｍａｓｓ　Ａｎａｌｙｚｅｒ：Ｑ－Ｍａｓｓ）、表面構造分析用に加速１５ＫＶの反射電子回析装置（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、トリンガード・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、チャネルトロン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充分に考えられる。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は全く付着しないようになった（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 Exitations 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 Sokid 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、超高速ディ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（ＨＥＭＴ[3)]）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ＷＳｉ[4)]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。ＧａＡｓ　ＭＥＳＦＥＴ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. Kawmura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques MTT-24, 300(1976).

２章２節　Ｐｔ／ＧａＡｓ[2,3,12,13]

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。Ｋａｗａｍｕｒａら[1]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い出した。[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解明する。

２－２－２　実験

実験に用いたウェハは、n^+ＧａＡｓ（１００）基板（$n \sim 1\times10^{18}cm^{-3}$）上に、クロライド法で$5\times10^{15}\sim2\times10^{16}cm^{-3}$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（Ｇｅ１２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1×10^{-5}Ｔｏｒｒ以下の真空度で行い、メタルマスクを用いて直径５００μｍ、厚さ０．２μｍ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う。例えば、Ｎｉ５重量％のＰｔ－Ｎｉの融点（１７５０°Ｃ）での蒸気圧は、Ｐｔが1×10^{-4}Ｔｏｒｒ、Ｎ

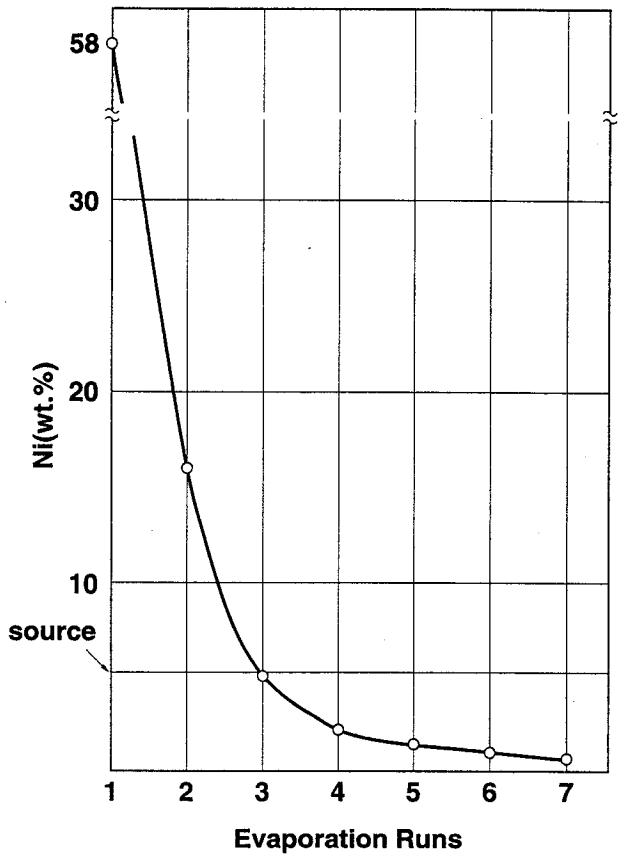


図２－２－１　被着Ｐｔ－Ｎｉ膜中のＮｉ組成の蒸着回数による変化

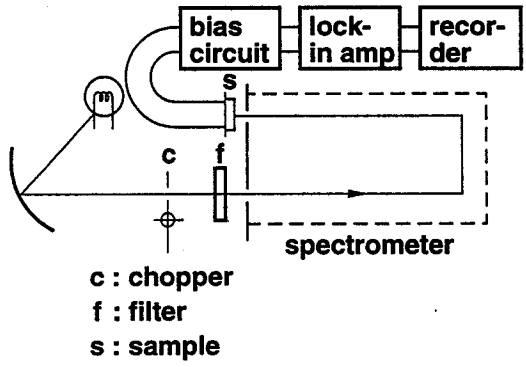


図２－２－２　光応答電流測定系の構成

ｉは１×１０$^{-1}$Ｔｏｒｒである。Ｎｉ５．６４重量％で１０ｇのＰｔ－Ｎｉを電子ビーム蒸着した場合（１回０．２μｍ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０．４ｇ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°Ｃ～４００°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Ｎｉ１～５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３００Ｈｚ、分光器はＳｐｅｘ１７０２、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　Ｔｈｅｒｍｏｐｉｌｅｓ４）を用い、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３００Ａ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、ＣｕＫα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、０．２μｍ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度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。SiO_2は２極スパッタで形成したもので、この厚さ（１．２μｍ）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。SiO_2上の金属膜はＣｒであり、SiO_2の厚さ（１．２μｍ）を明確

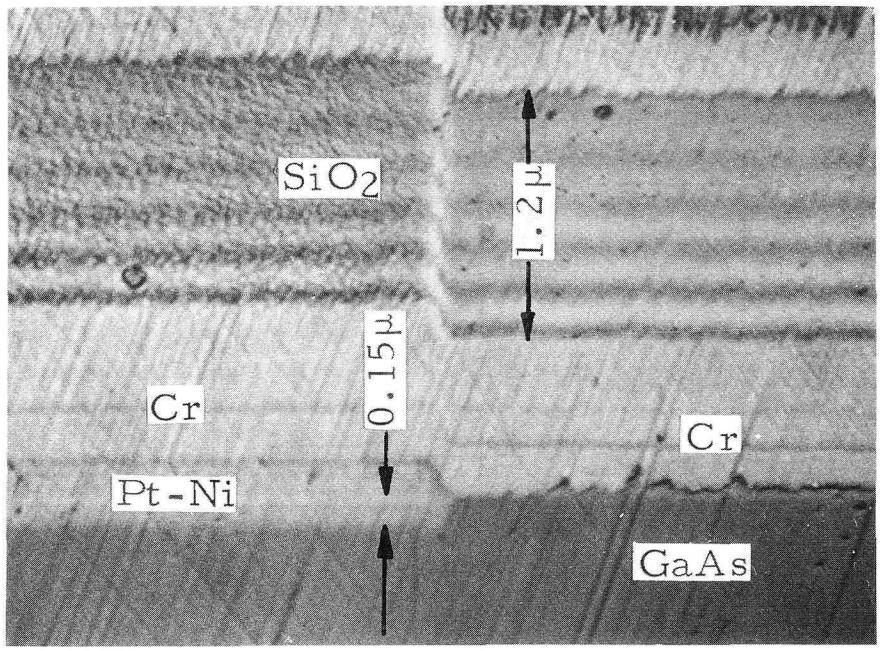


図２－２－３　　４６０Ｃで熱処理したＰｔ－Ｎｉ（０．２μｍ）／ＧａＡｓ界面。
斜め研磨角度は１度。

にするために被着している。SiO_2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、０．２μｍのＰｔ－Ｎｉは４６０°Ｃの熱処理によりＧａＡｓと反応して０．３μｍの厚さの合金層を形成し、しかもＧａＡｓ中に０．１５μｍ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、３０μｍ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）基板上に、ｎ型$1.3\times10^{16}cm^{-3}$、厚さ０．６μｍのＧａＡｓを成長させたものである。Ｐｔ－Ｎｉ膜の膜厚は０．２μｍ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０．５μｍ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０．１５μｍ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０．６μｍから０．４５μｍに０．１５μｍ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０．１５μｍ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

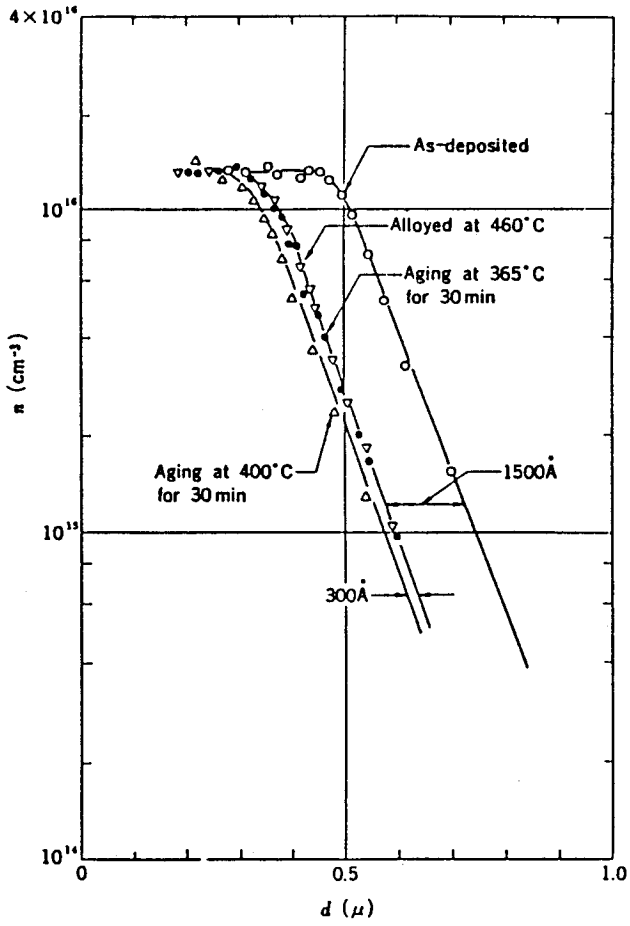


図２－２－４　　ＣＶ法から求めたキャリア分布の熱処理による変化。

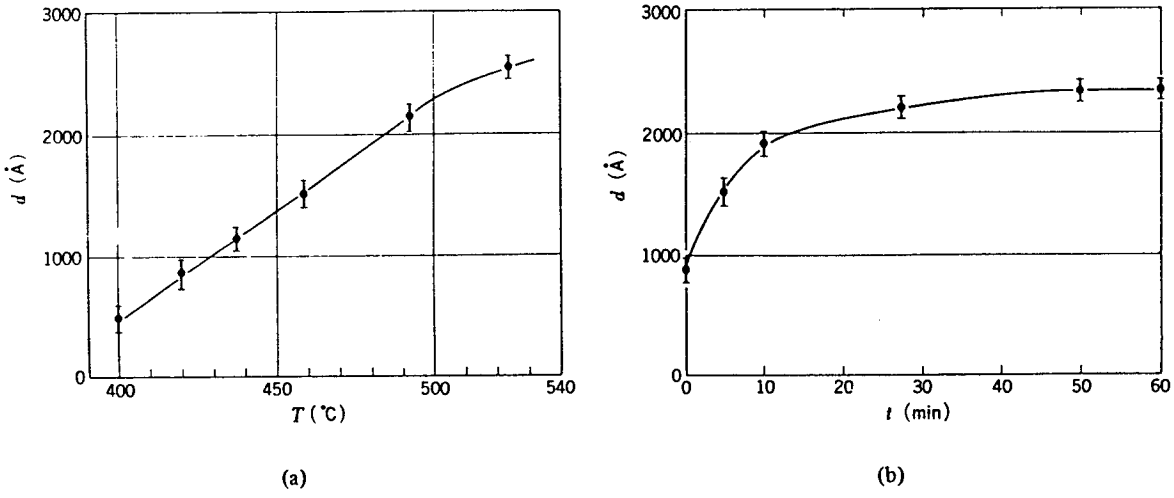


図２－２－５　Ｐｔ－Ｎｉ／ＧａＡｓの接合の深さ。（ａ）は３分間昇温・急冷法による変化、（ｂ）は４２０℃での熱処理時間による変化。

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、$PtAs_2$の回析が認められる。図で$PtGa_2$はCaF_2型の結晶構造でFeS_2型の構造をもつ$PtAs_2$と構造は異なるが、格子常数がほぼ等しく、回析ピークも$PtAs_2$の一部と重なるため分離出来なかった。したがって、$PtGa_2$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$PtAs_2$あるいは$PtGa_2$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$PtAs_2$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。

$$3Pt + 2GaAs \longrightarrow 2PtGa + PtAs_2 \quad \cdots\cdots (2-2-1)$$

Ｐｔはｆｃｃで格子常数３．９２Ａ、ＧａＡｓはｚｉｎｃ－ｂｌｅｎｄ型で格子常数が５．６３Ａ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２０００ＡのＰｔを被着した場合、２５００Ａ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。Ｋｕｍａｒ[5]は、筆者らの結果から４年遅れ、Ｐ

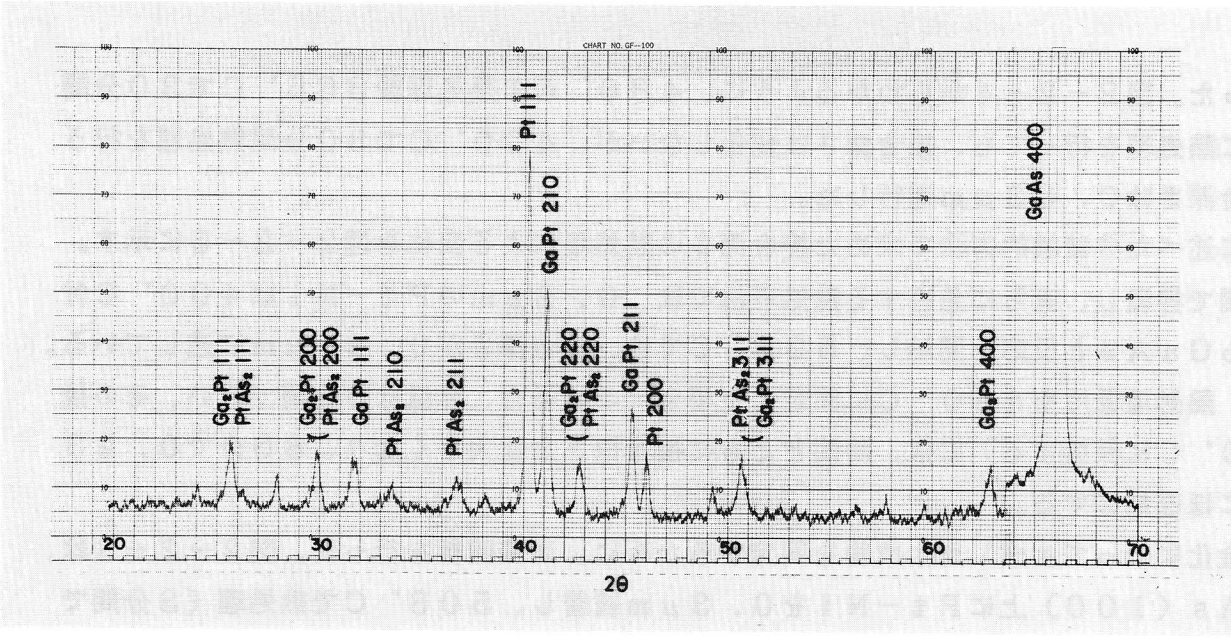


図２－２－６　５０８℃で３分間熱処理後のＰｔ－Ｎｉ／ＧａＡｓのＸ線回折

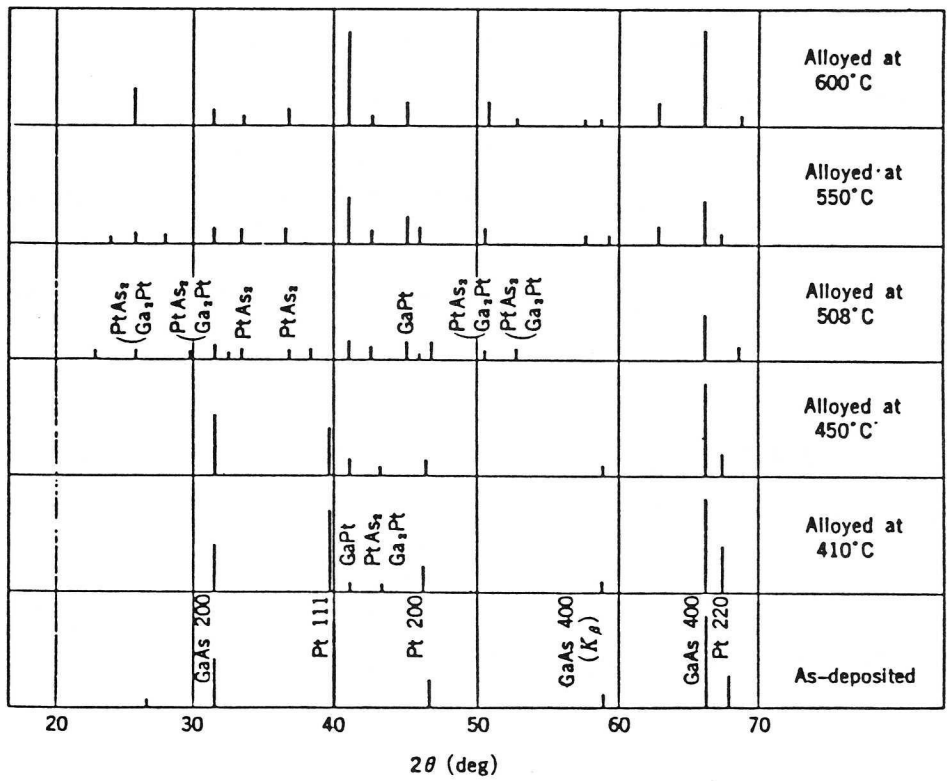


図２－２－７　　熱処理によるＸ線回折ピーク強度の変化。

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。

$$7Pt + 2GaAs \longrightarrow 2Pt_3Ga + PtAs_2 \quad \cdots\cdots (2-2-2)$$

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ったのであろう。（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Ｐｏａｔｅ[7]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。

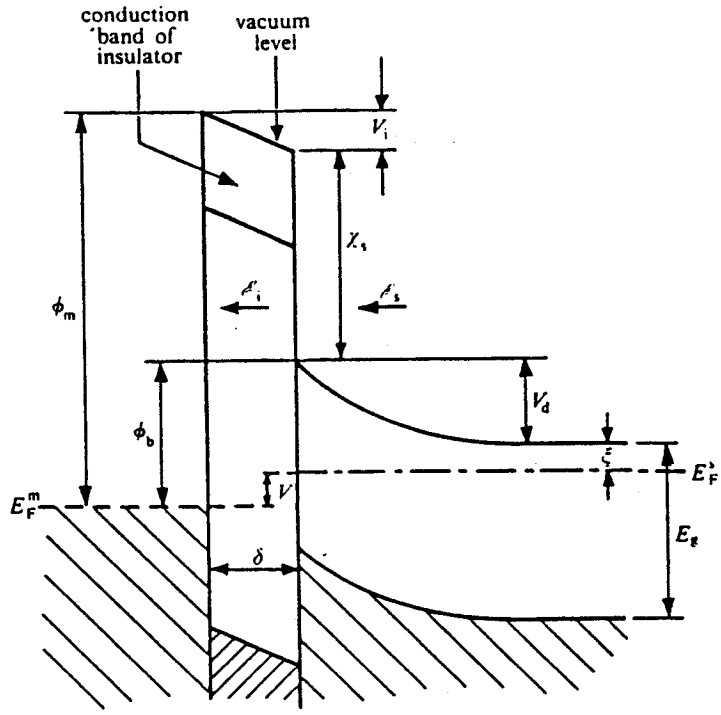
２－２－４　電気的特性

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っ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。

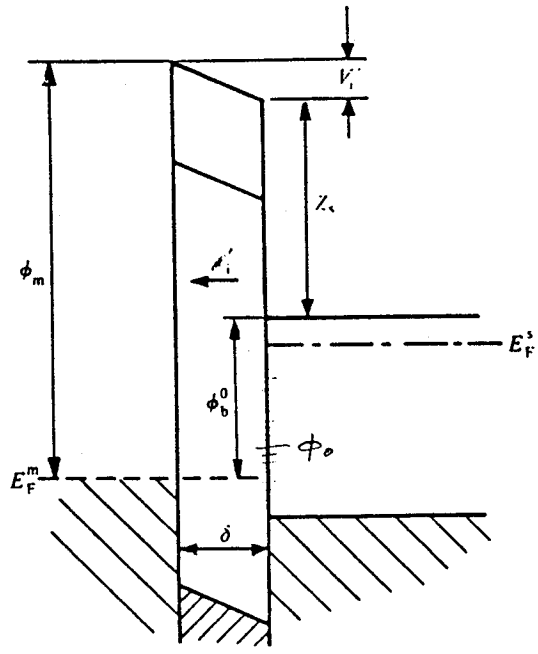
（１）ショットキ障壁特性（理論）

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_i、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



(a)



(b)

図２－２－８　中間層（誘電率 ε_i，厚さ δ）がある場合のショットキ障壁のバンド図。（a）…arbitary 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。

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

ここでA^{*}はリチャードソン常数（$=4\pi m^{*}qk^{2}/h^{3}$）でGaAsでは、8．2$Acm^{-2}K^{-2}$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ある。

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、

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

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、

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

ここで

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

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

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。

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

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、

$$\phi_b^0 = \gamma(\phi_m - \chi_s) + (1-\gamma)(E_g - \phi_0) \quad \cdots (2-2-9)$$

$$\gamma = \varepsilon_i/(\varepsilon_i + q\delta D_s) \quad \cdots (2-2-10)$$

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（$cm^{-2}\cdot eV^{-1}$）であって、フラットバンドの時の界面準位の荷電量は、

$$Q_{ss} = qDs[\phi_b^0 + \phi_0 - E_g] \quad \cdots (2-2-11)$$

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。

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

$$\alpha = \delta\varepsilon_s/(\varepsilon_i + q\delta D_s) \quad \cdots (2-2-13)$$

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、

$$E_{max}=[2qN_d/\varepsilon_s]^{1/2}(V_d-kT/q)^{1/2} \quad \cdots (2-2-14)$$

である。（２－２－１４）を用いてϕ_bをＶの関数として書けば、

$$\phi_b=\phi_b^0+\phi_1/2-\{\phi_1(\phi_b^0+\phi_1/4-V-\xi-KT/q)\}^{1/2} \quad \cdots (2-2-15)$$

ここで

$$\phi_1=2\alpha^2qN_d/\varepsilon_s \quad \cdots (2-2-16)$$

（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。

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

ただし、Ｗは空乏層の厚さで

$$W=(2\varepsilon_s/qN_d)^{1/2}(V_d-KT/q)^{1/2} \quad \cdots (2-2-18)$$

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$\Delta\phi_{bi}$は次式のように書きあらわせる。

$$\Delta\phi_{bi}=2x_mE_{max}=2(qE_{max}/16\varepsilon_s')^{1/2}$$

$$=\left\{\frac{q^3N_d}{8\pi^2\varepsilon_s'^2\varepsilon_s}\left(\phi_b-V-\xi-\frac{kT}{q}\right)\right\}^{1/4} \quad \cdots (2-2-19)$$

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。

$$\frac{1}{n}=1-\frac{1}{4}\left(\frac{q^3N_d}{8\pi^2\varepsilon_s'^2\varepsilon_s}\right)^{1/4}\left(\phi_b-V-\xi-\frac{kT}{q}\right)^{-3/4} \quad \cdots (2-2-20)$$

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、

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

ここで、

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

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、

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

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、

$$n-1 \sim \Delta\phi / 3V_d \qquad \cdots (2-2-24)$$

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$2/(q\varepsilon_s N_d)$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。

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

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５．５×１０^{15}cm^{-3}のｎ型ＧａＡｓ上に形成した直径５００μｍ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３００Ａと薄くし、面積は２ｍｍ×１ｍｍの形状に形成した。図２－２－１２は入射フォント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～０Ｖ）を示している。熱処理前のϕ_{b0}＝０．９０Ｖに対し、熱処理後は０．９３Ｖに上昇している。

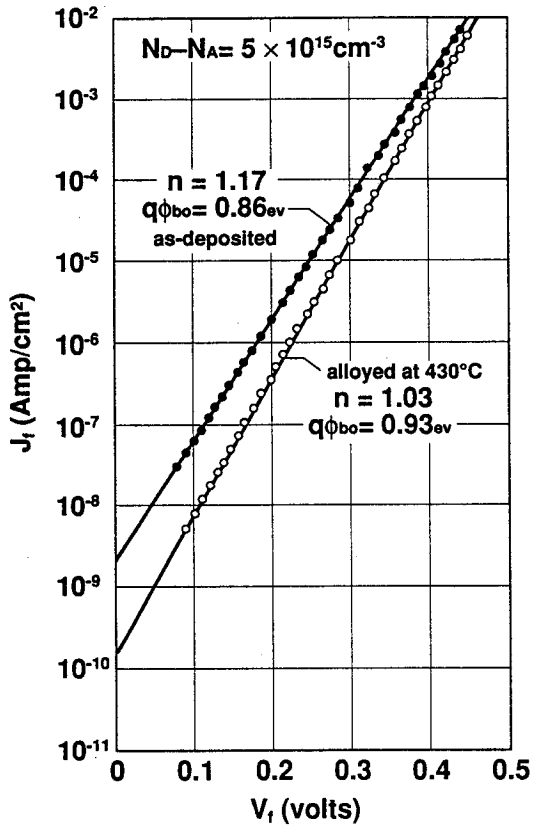


図２－２－９　Ｐｔ－Ｎｉ／ＧａＡｓの熱処理前後の順方向電流電圧特性

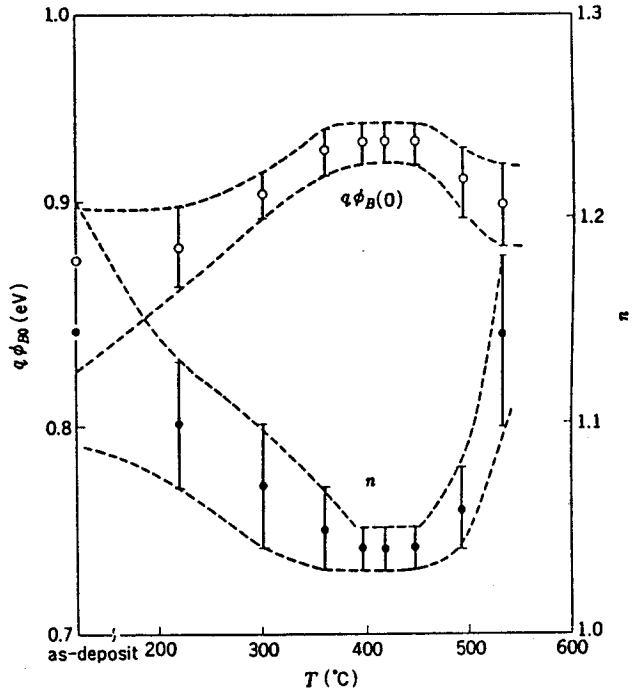


図２－２－１０　Ｐｔ－Ｎｉ／ＧａＡｓショットキの障壁高さ$\phi_b(0)$とｎ因子の熱処理温度特性

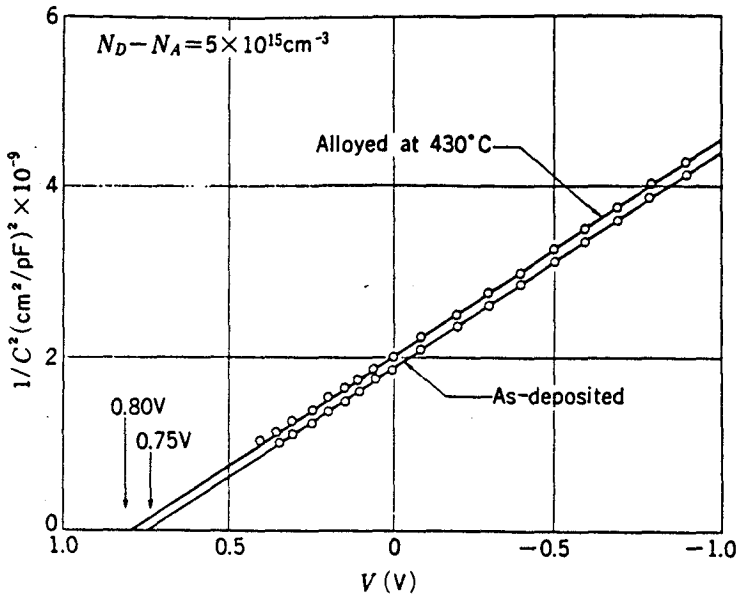


図２－２－１１　容量電圧特性

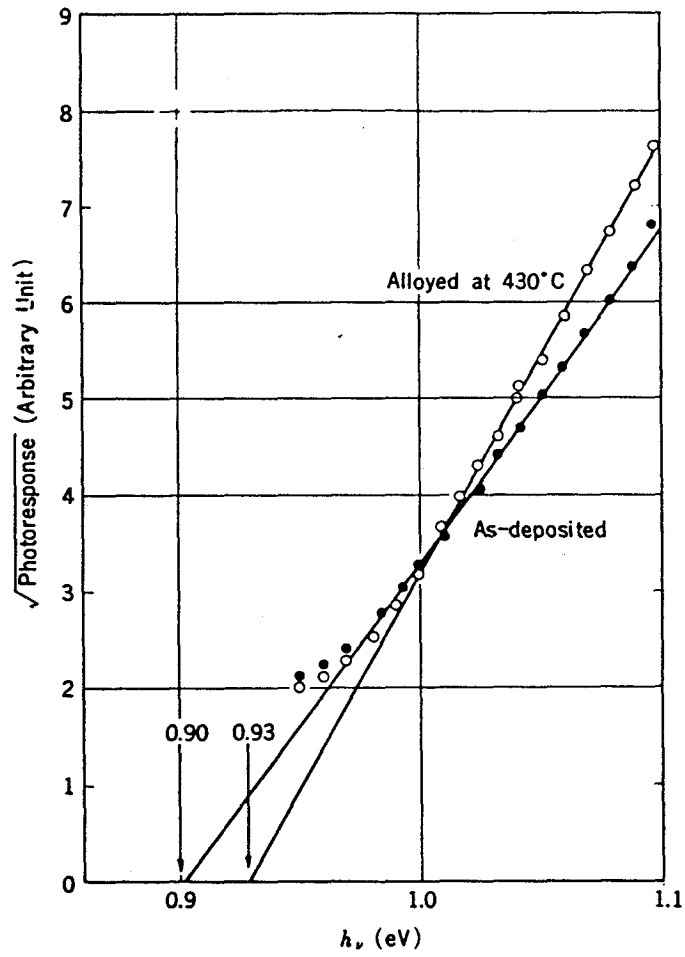


図２－２－１２　Ｐｔ－Ｎｉ／ＧａＡｓの光応答特性

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）	△φ（Ｖ）（鏡像力効果）	Δφ（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）　４３０Ｃ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）　４３０Ｃ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△ϕ_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。図でみ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$\delta\triangle\phi_b$をE_{max}に対してプロットしたのが図２－２－１４である。$\delta\triangle\phi_b$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るとよく説明できる。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１８Ａが得られる。この値は、例えば、界面準位密度Ｄｓが$1\times10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$で比誘電率５で厚さ１０Ａ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１０Ａ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、α＝１８Ａ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、測定結果を充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。

電気的特性測定の結果、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、ϕ_{b0}＝０．９６Ｖ）が得られる。この特性は、同時に、合金化層（$PtAs_2$）とＧａＡｓとの間には、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。

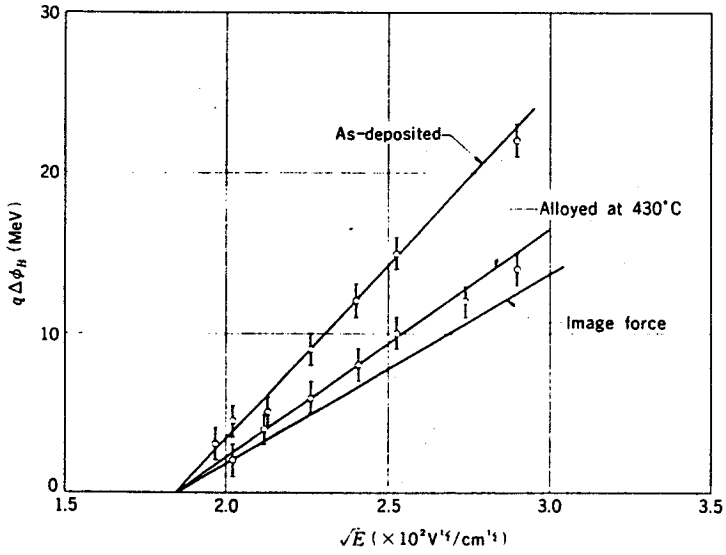


図２－２－１３　熱処理前後のショットキ障壁高さの最大電場強度依存性。
４３０Ｃで合金化したものは、鏡像力効果による変化に近い。

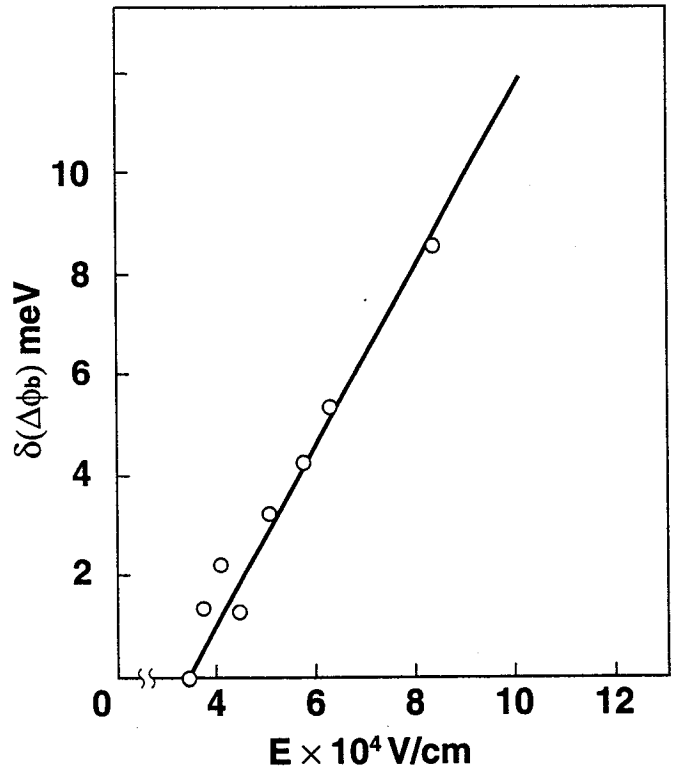


図２－２－１４　熱処理前後のショットキ障壁高さ変化δ（Δφ$_b$）。ショットキ空乏層内の最大電場強度と線形の関係がある。直線が原点を通らないのは、障壁高さ変化の原点を印加電圧０Ｖの時の値に定義したため。

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。

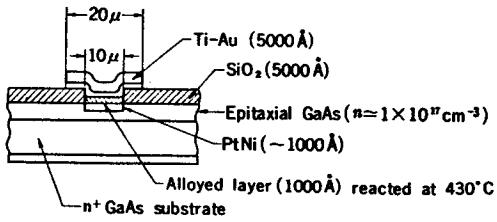
（ｂ）しかも、その特性は、４５０℃までの熱処理に対し安定である。

（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１．０μｍ、電子濃度ｎ＝１×１０^{17}cm^{-3}のｎ型ＧａＡｓを形成し、直径１０μｍ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。従来のミサキダイオードに較べ、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０．５μｍ、電子濃度６×１０^{16}cm^{-3}のｎ型ＧａＡｓを成長し、２μｍ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.

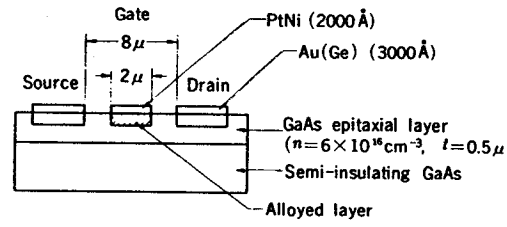


Schottky barrier contact; ϕ_{B0} = 0.95 eV, n = 1.05

I_F	>50 mA	(V_F=1.0V)
V_R	>7.0 V	(I_R=10μA)
C_{t0}	<0.1 pF	(f=1MHz, V=0V)
L_c	≲3.5 dB	(f=9GHz, P_L=2mW, V=0.35V, R_L=400Ω)
NF	≲5.0 dB	(f=9GHz, N_{if}=1.5dB, P_L=2mW)

Burn out rating ≳0.5 erg (2.5 nsec, single pulse) stable at high temperature (≃250°C).

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



Characteristics: (L = 2 μ, Z/L = 40)

	Gate	
	as-deposited	alloyed at 440°C
V_{th} (V)	-11	-6
g_{ms} (m℧)	5	7
C_g (pF)	0.23	0.19
f_0 (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Ｃｇ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ｇｍ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。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ＭＥＳＦＥＴ[11]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を必要とするディジタルＩＣ応用（ＥＳＢＩＣ[1]）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にマイクロ波増巾用に試作した２．６μｍＰｔ－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。

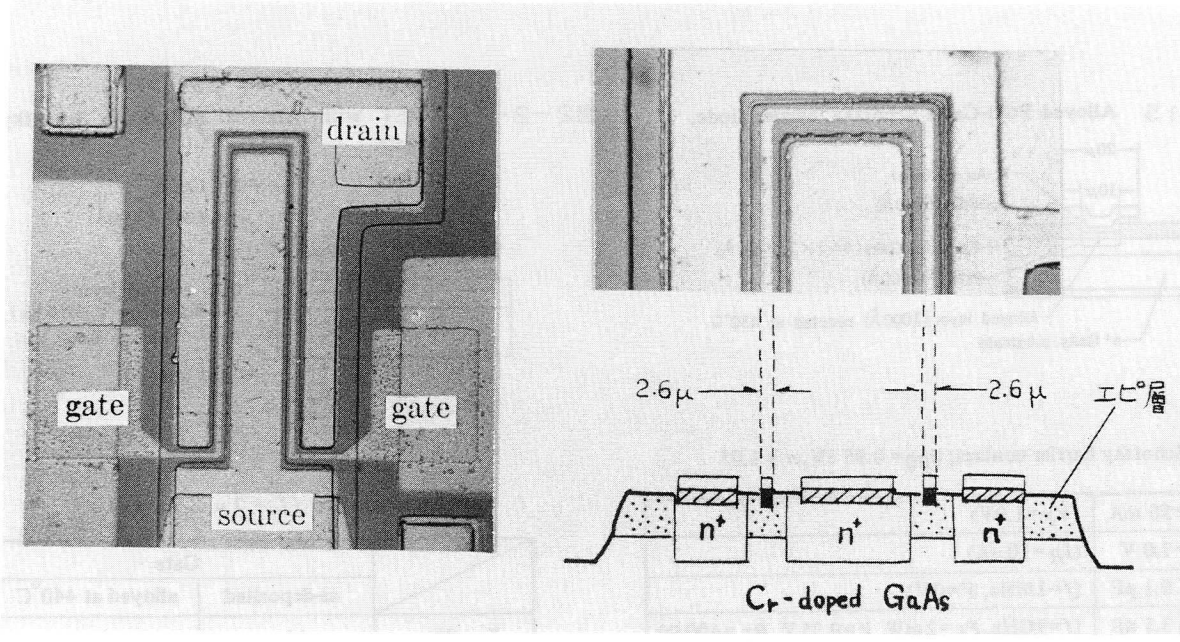


図２－２－１７　マイクロ波増幅用Ｐｔ－ＮｉゲートＧａＡｓＭＥＳＦＥＴの構造

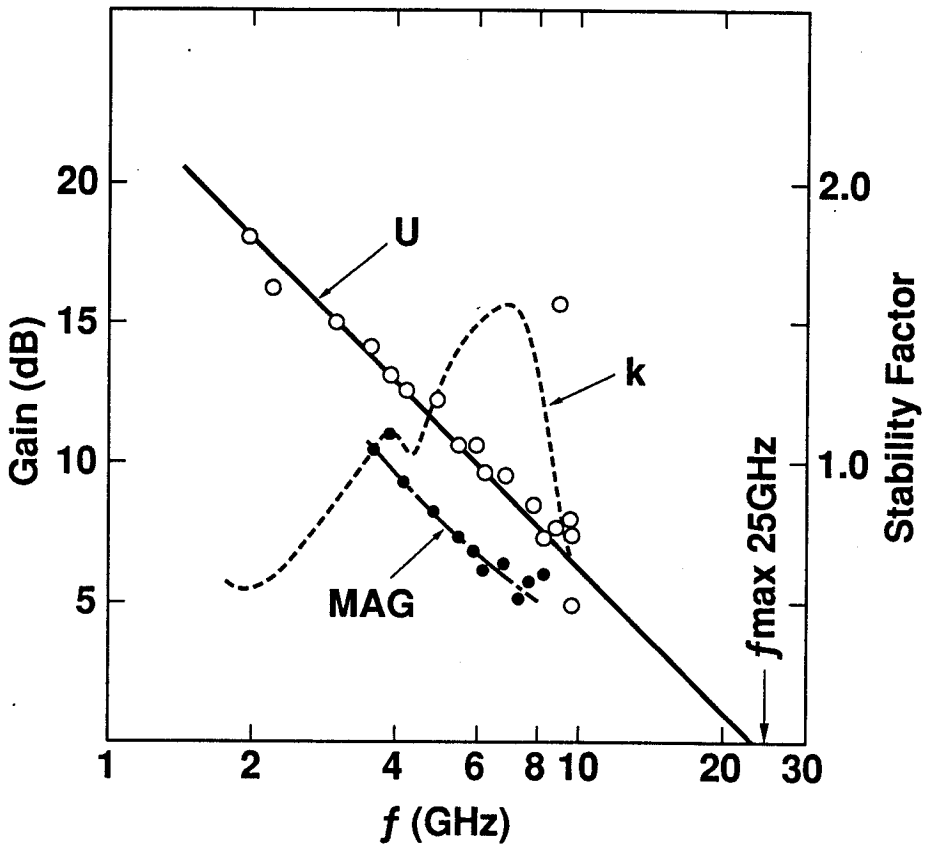


図２－２－１８　Ｐｔ－ＮｉゲートＭＥＳＦＥＴのマイクロ波特性

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}＝２５ＧＨｚ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者で調べた。

（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$PtAs_2$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、ϕ_{b0}＝０．９６ｅＶを得た。熱処理前の特性を解析した結果、熱処理前には、約１０Ａ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}＝２５ＧＨｚ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、Ｐｔ$Ａｓ_2$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ィジタル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", McGrow-Hill, New York, 1958, p.1031.
5) V. Kumar, J. Phys. Chem. Solids 36, 535(1975).
6) Landolt-Bornstein, New Series GroupⅢ, 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　斉藤毅　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較べ、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／ＧａＡｓ[3)]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の効果を調べるには、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、Ni_2GaAs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、$H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$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^{-7}Ｔｏｒｒ以下まで排気した後、電子ビーム蒸着法により１１００Ａ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、０．１μＡで直径０．３μｍ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１０Ａの自然酸化膜で表面が覆われたＧａＡｓ（１００）面にＸＰＳ装置内（～1×10^{-10}Ｔｏｒｒ）で１２０Ａ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℃５分熱処理した試料（Ｎｉ：１１００Ａ）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℃の熱処理中に生じたことがわかる。図の合金層とＧａＡｓの界面はスムースであり、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℃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℃で完了しており、それ以上の温度では、合金化深さ（１５００Ａ）、合金層厚（２３００Ａ）とも不変であった。

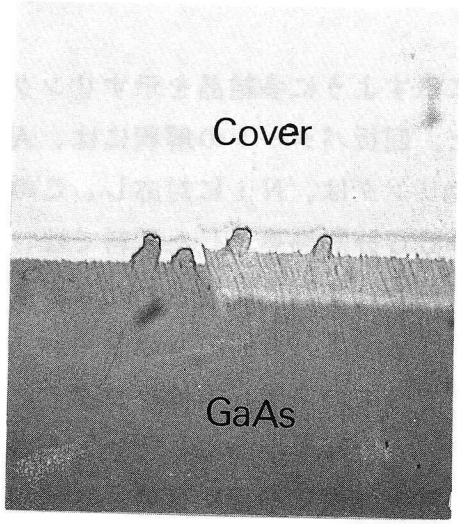


図２－３－１
３００Ｃ　５ｍｉｎ 熱処理したＮｉ／ＧａＡｓを０．５度で斜め研磨したもの。Ｎｉ膜厚は１１００Ａ、合金化深さ（ＧａＡｓ表面から食い込んだ深さ）は１５００Ａ、合金化層全体の厚さは２３００Ａ。カバー（Ｃｒ）が部分的に欠けている。

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にした時の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。

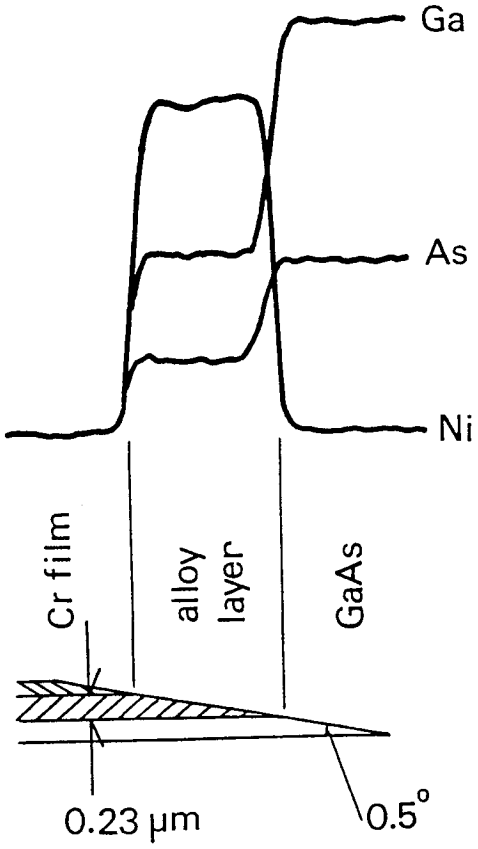
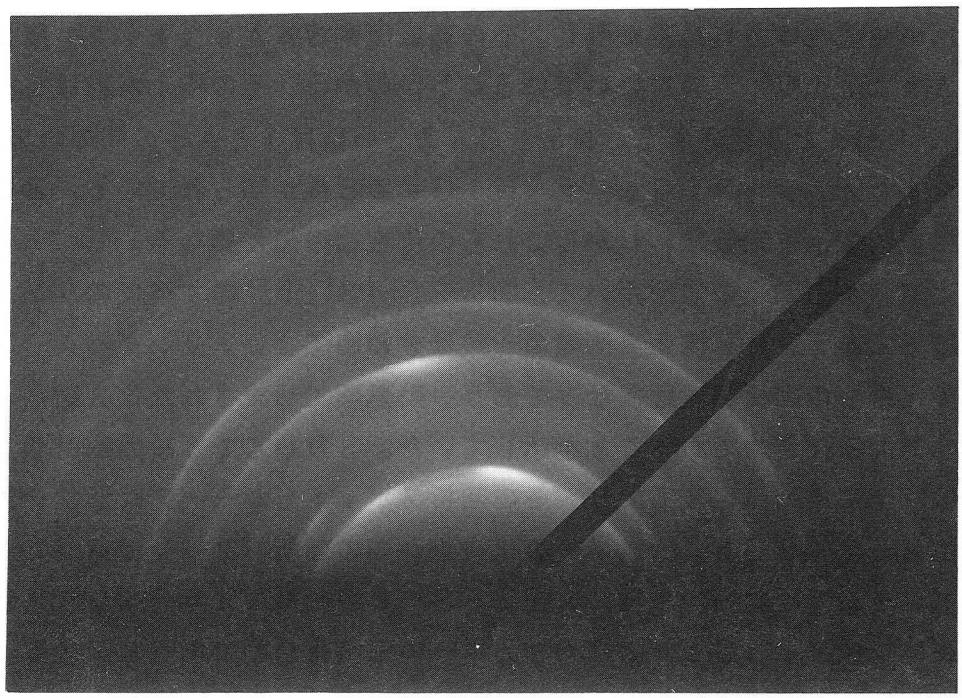
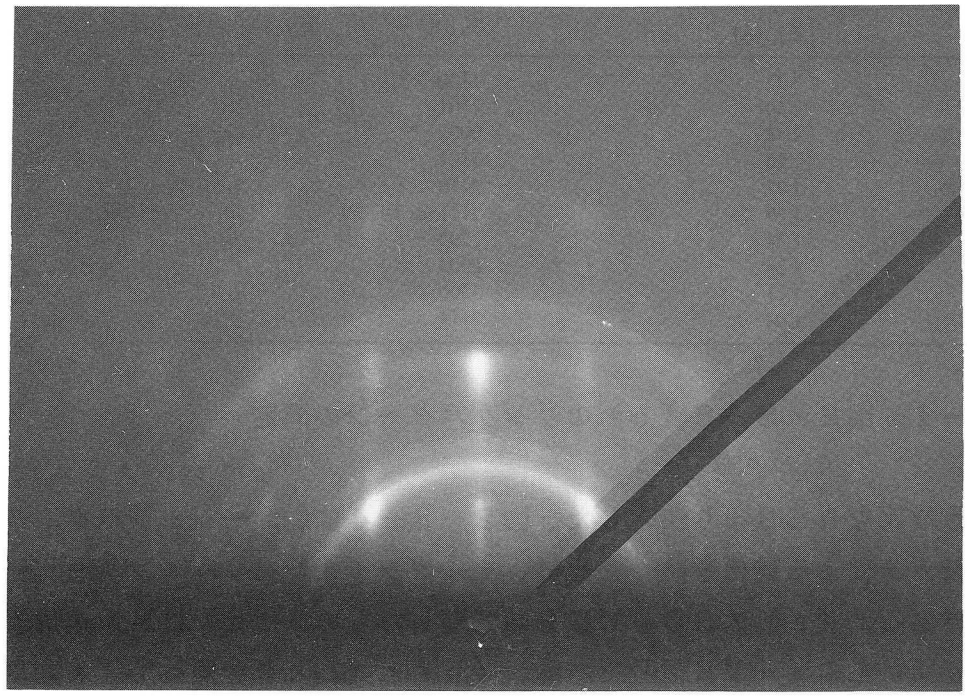


図２－３－２
３００Ｃ　５ｍｉｎ熱処理したＮｉ／ＧａＡｓのオージェプロファイル。図の右側はＧａＡｓ、左側はＣｒ。

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のっており、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（３００C　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//ＧａＡｓ〈２１１〉）では、スポットの水平方向間隔が図２－２－３（ｂ）と４／√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ＧａＡｓ（１１１）面に平行で、ａ軸がＧａＡｓ〈１１０〉方向をむいていることがわかる。その格子常数はa_0＝３．８４Ａ、c_0＝４．９６Ａ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、β－ＮｉＧａ、γ－ＮｉＧａの３種が知られている。３００℃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℃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の一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_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	
3.21	3.32	$1\bar{1}00$
2.72	2.76	$1\bar{1}01$
2.47	2.48	0002
1.98	1.98	$1\bar{1}02$
1.91	1.92	$2\bar{1}\bar{1}0$
1.79	1.79	$2\bar{1}\bar{1}1$ (or Ni200)
1.38	1.38	$2\bar{2}02$
1.23	1.24	0004
1.12	1.11	$3\bar{3}00$
1.04	1.04	$2\bar{1}\bar{1}4$

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℃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℃での反応生成物の組成比はＮｉ：Ｇａ：Ａｓ＝２：１：１である。このようにして、３００℃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、〈０

００１〉Ni_2GaAs//〈１１１〉ＧａＡｓかつ〈１１$\bar{2}$０〉Ni_2GaAs//〈１１０〉ＧａＡｓである。３００℃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。

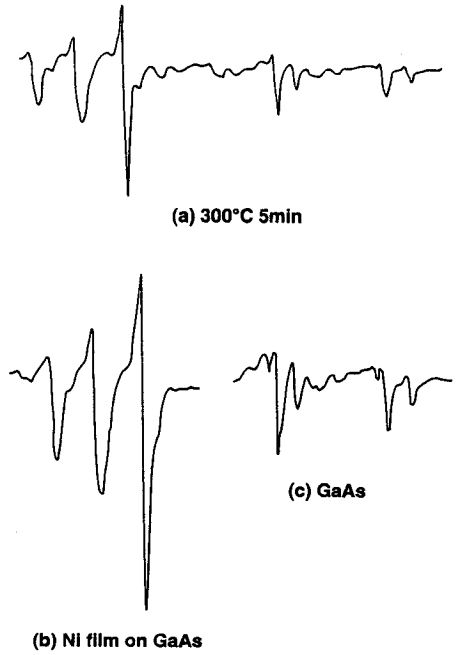


図２－３－４
Ｎｉ／ＧａＡｓのＡＥＳスペクトル（加速１０ＫＶ、０．５μＡ、変調電圧１０Ｖ、Ａｒスパッタ条件：３ＫＶ、３μＡ）。（ａ）は３００Ｃ　５分熱処理後、（ｂ）、（ｃ）は、参照試料でそれぞれ熱処理前のＮｉ膜及びＧａＡｓ（１００）面。

４００℃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℃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℃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℃）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（〈０００１〉//〈１１１〉ＧａＡｓ、〈１１$\bar{2}$０〉//〈１１０〉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β－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。

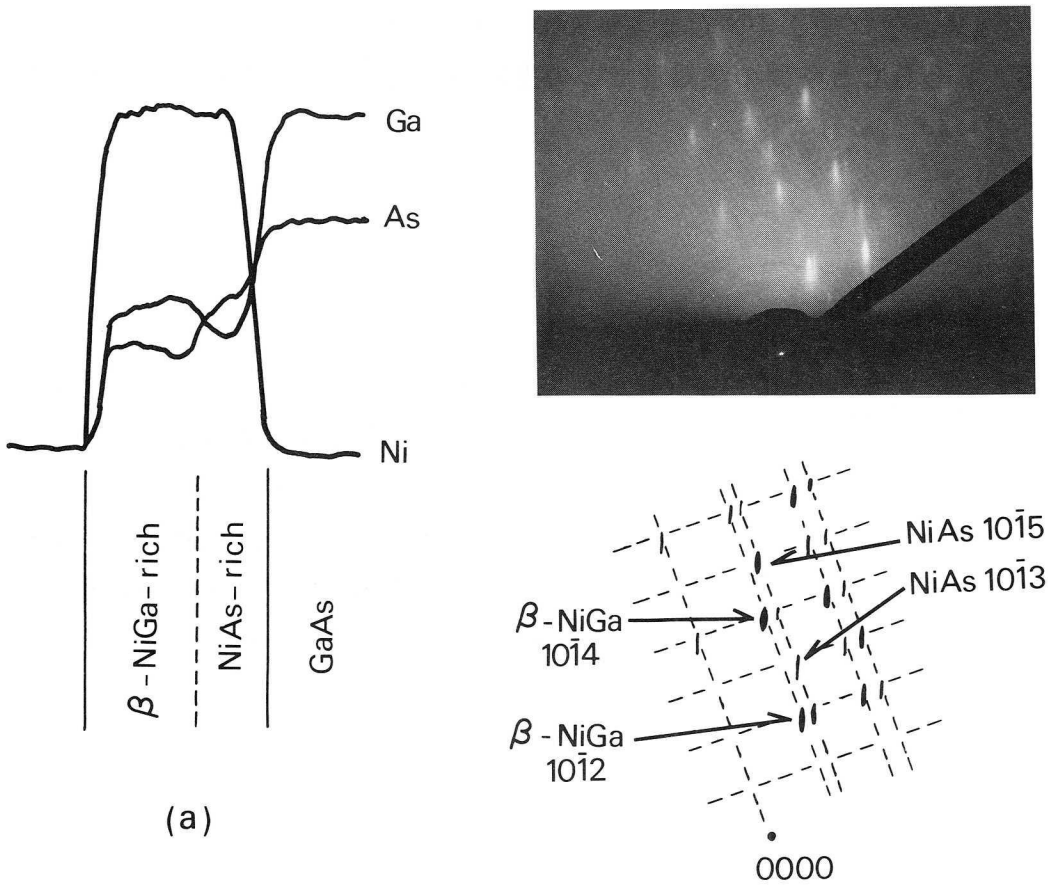


図２－３－５　５００C５分間熱処理したＮｉ／ＧａＡｓ。（ａ）オージェプロファイル、（ｂ）ＧａＡｓ（２１１）上にＮｉを被着したもののＲＨＥＥＤパターン。電子ビーム入射方向（azimuth）はＧａＡｓにたいしては＜１１＞、六方晶系反応物に対しては＜１$\bar{2}$１０＞。（ｃ）回折スポットの同定。

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に対応する回析が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からの回析は弱くなり、相対的にＮｉＡｓからの回析が強くなった。これらの結果は図２－３－４のオージェプロファイルとよく一致する。以上の結果から、５００℃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℃５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、〈０００１〉反応物 //〈１１１〉ＧａＡｓおよび〈１１$\bar{2}$０〉反応物 //〈１１０〉ＧａＡｓに配向する。このようなエピタキシャルの関係は、ＧａＡｓ〈１１１〉と六方晶系〈０００１〉は共に６回対称軸であること、および反応物のa_0（Ni_2GaAs ３．８４Ａ，ＮｉＡｓ ３．６１Ａ，β－ＮｉＧａ ４．０６Ａ）がＧａＡｓ（１１１）面上の最近接アニオン（カチオン）間の距離（４．００Ａ）に近い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／ＧａＡｓ[3]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、Ni_2GaAs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℃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。

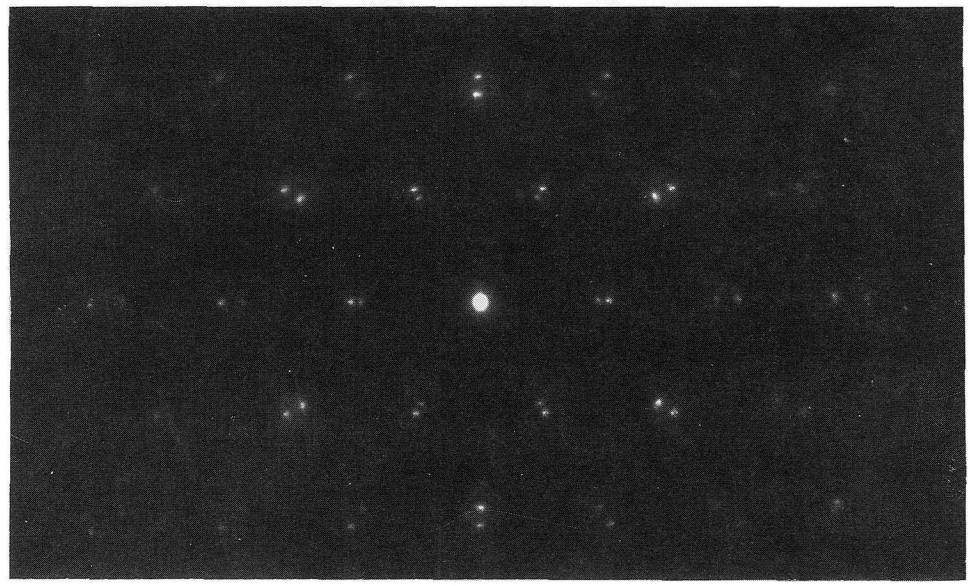


図２－３－６　５００Ｃ５分間熱処理したＮｉ／ＧａＡｓ（１１１）Ａの合金層に垂直方向から電子線を入射した時のの透過電子線回折。２つの回折スポットが重なっている。格子常数a_0の大きな方がβ－ＮｉＧａ、小さい方がＮｉＡｓ。

REACTION PRODUCTS FORMED DURING ANNEALING

Annealing	*Reaction product*	*Orientation*
200 °C for 5 min	Polycrystalline Ni_2GaAs at substrate interface	
300 °C for 5 min	Polycrystalline and single-crystal Ni_2GaAs	$\langle 0001\rangle \parallel \langle 111\rangle$ GaAs $\langle 11\bar{2}0\rangle \parallel \langle 110\rangle$ GaAs
300 °C for 5 h	Ni_2GaAs with superstructure	$\langle 0001\rangle \parallel \langle 111\rangle$ GaAs $\langle 11\bar{2}0\rangle \parallel \langle 110\rangle$ GaAs
400 °C for 5 min	Ni_2GaAs	$\langle 0001\rangle \parallel \langle 111\rangle$ GaAs $\langle 11\bar{2}0\rangle \parallel \langle 110\rangle$ GaAs
500 °C for 5 min	NiAs and β-NiGa	$\langle 0001\rangle \parallel \langle 111\rangle$ GaAs $\langle 11\bar{2}0\rangle \parallel \langle 110\rangle$ GaAs

表２－３－２　Ｎｉ／ＧａＡｓの熱処理に伴う反応生成物。

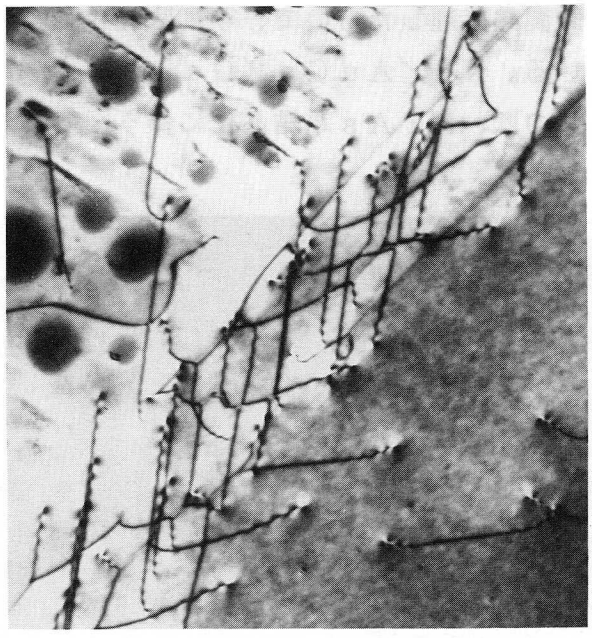


図２－３－７　　４００Ｃ５時間熱処理したＮｉ／ＧａＡｓのＧａＡｓ側に形成された滑り転位網の２００ＫＶＴＥＭ写真。

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ＭｇＫα１５ＫＶ２０ｍＡ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ＭｇＫαではＧａのオージェピークと重なるため、Ａｌ Ｋα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、As_2O_3，Ga_2O_3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０１ｓの平均自由行程をそれぞれ、２５Ａ，２０Ａ[13)]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１０Ａと見積もられる。

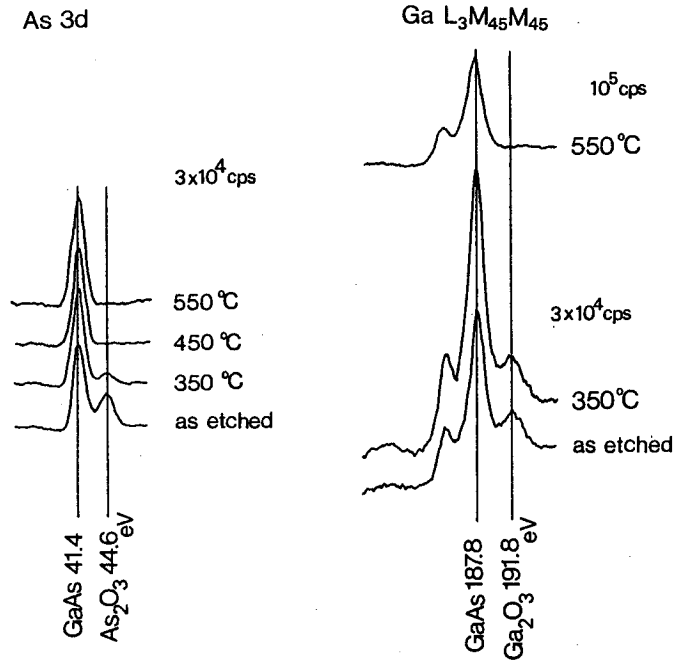


図２－３－８　ＧａＡｓ（１００）面のＸＰＳスペクトル。Ａｓ３ｄおよび Ｇａ ＬＭＭを示した。図中ａｓ　ｅｔｃｈｅｄがH_2SO_4：H_2O_2：H_2O＝３：１：１の６０Ｃ溶液でエッチングしたもの。他は超高真空中で各３０分間熱処理した時のスペクトル。

上述のような１０Ａの自然酸化膜を持つＧａＡｓ（１００）面に１２０Ａ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$_2$Ｏ$_3$として表面に存在しているのがわかる。Ａｓ$_2$Ｏ$_3$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２０Ａ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$_2$ＧａＡｓが形成されている。しがって図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$_2$ＧａＡｓ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。

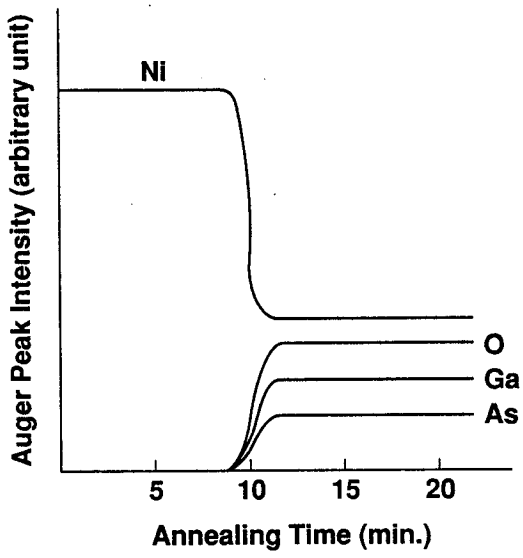


図２－３－９　１２０Ａ Ｎｉ on ＧａＡｓ（１００）の２５０Ｃ熱処理（１ｘ１０$^{-10}$ Ｔｏｒｒ）中の表面組成変化。測定は電子ビーム励起のＡＥＳで行った。

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、

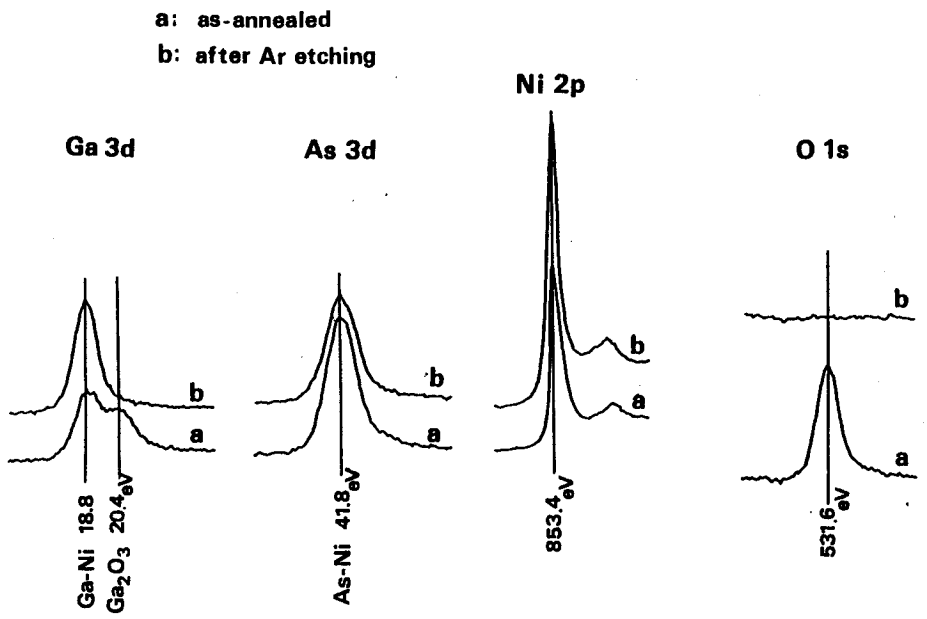


図２－３－１０　１２０Ａ　Ｎｉ　ｏｎ　ＧａＡｓ（１００）の２５０Ｃ３０分間熱処理後の表面のＸＰＳ。ａはアニール直後、ｂはＡｒスパッタにより表面から２０Ａエッチしたときのスペクトル。

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（Ni_2GaAs）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Ａｓ３ｄ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。

$$GaAs + 2Ni \rightarrow Ni_2GaAs \quad \cdots (2-3-1)$$

$$5Ni_2GaAs + GaAs \rightarrow 6NiAs + 2Ni_2Ga_3 \cdots (2-3-2)$$

（２－３－１）の Ni_2GaAs 形成反応は、２００℃から４００℃の熱処理でおき、（２－３－２）の Ni_2GaAs のＮｉＡｓおよび Ni_2Ga_3（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。Ni_2GaAs 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）。Ni_2GaAs 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 Ni_2GaAs であるという実験事実に的を絞って、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、

$$6GaAs + 10Ni \rightarrow 6NiAs + 2Ni_2Ga_3 \quad \cdots (2-3-3)$$

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、Ni_2Ga_3 の値はない。２元合金の生成エネルギーについては、Ｍｉｅｄｅｍａ[17]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 Ni_2Ga_3 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、現在充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△Ｈを半経験論的に次式のように表現した[17]。

$$\Delta H = \frac{2Pf(c^s)\ (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}}$$

$$\times [-e(\Delta\phi^*)^2 + Q/P(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P] \quad \cdots (2-3-4)$$

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_{ws}^Aおよびn_{ws}^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（1density of unit（d.u.）は約6×10^{22}electrons／cm^{-3}）。f（c_s）は表面積に換算した濃度係数で、液体または固溶体では、

$$f(c_s) = c_A^S \cdot c_B^S \quad \cdots (2-3-5)$$

規則合金では、

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

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

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

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$(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 = (n_{ws}^{A1/3} - n_{ws}^{B1/3})^2$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、Miedema[17]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、－61.2Kcalであり、Ni1モルに対するエンタルピー変化としても－6.1Kcal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℃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。

	△H（Kcal／mole）
GaAs	−19．5
NiAs	−17．2
Ni_2Ga_3	−37．5
As_2O_3	−218．5
Ga_2O_3	−258．8
NiO	−57．5

表２－３－３　Ｎｉ／ＧａＡｓ反応に関与する化合物の標準生成エネルギー（エンタルピー：２９８Ｋ）．Ni_2Ga_3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Ga_2O_3とAs_2O_3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。

$$Ni + 3/13\,Ga_2O_3 \rightarrow 2/13\,Ni_2Ga_3 + 9/13\,NiO \quad \cdots (2-3-8)$$

$$Ni + 1/5\,As_2O_3 \rightarrow 2/5\,NiAs + 3/5\,NiO \quad \cdots (2-3-9)$$

$$Ni + 1/6\,Ga_2O_3 + 1/6\,As_2O_3 \rightarrow 1/3\,GaAs + NiO \quad \cdots (2-3-10)$$

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、＋１４．１Ｋａｌ、＋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、

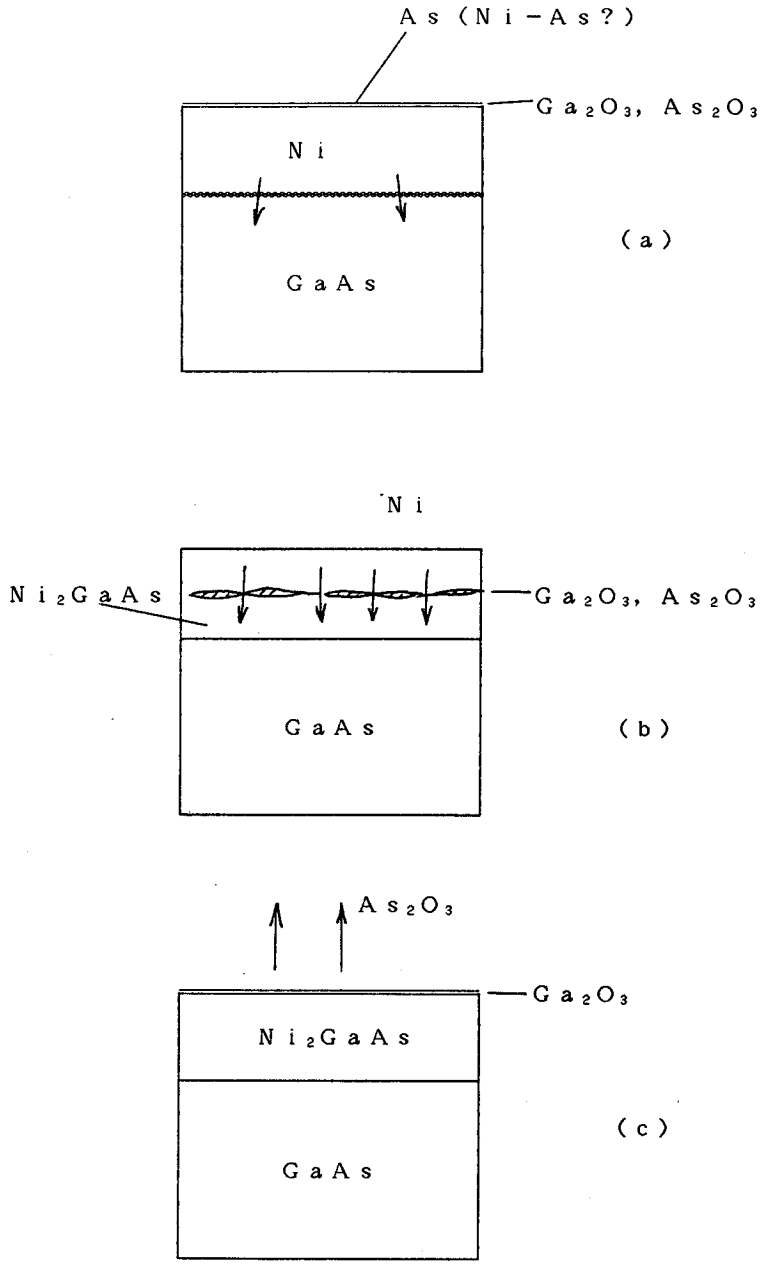


図２－３－１１　Ｎｉ／ＧａＡｓ反応に伴うＧａＡｓ自然酸化膜除去のモデル。（ａ）→（ｂ）→（ｃ）を経過して、反応とともに酸化膜が除去される。

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もち、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Ni_2GaAs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、Ni_2GaAs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（As_2O_3）は蒸気圧が高いので蒸発し、ガリウム酸化物（Ga_2O_3）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、Ni_2GaAsの組成をもちa_0＝３．８４Ａ、c_0＝４．９６Ａの準安定な六方晶系反応物を形成する。

（２）Ni_2GaAsは４００℃以下で安定で、ＧａＡｓに対して〈０００１〉Ni_2Ga

ＡｓÅ〈１１１〉ＧａＡｓ、かつ〈１１$\bar{2}$０〉Ni_2GaAsÅ〈１１０〉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Ni_2GaAsは分解してＮｉＡｓおよびNi_2Ga_3（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、Ni_2GaAs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、Ｎｉ１モル当たり－６．１Ｋｃａｌ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Ni_2GaAs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ＩｎＰ[23]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し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）。

Ni_2GaAs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. Tkhorik, 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", McGrow-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章４節　Ａｌ／ＧａＡｓ[22～28,33,38～41]

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ＳＩＭＳ[1]、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。Ｍａｓｓｏｕｓ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ヤ層（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５０Ａ程度被着する過程で、Ｇａ３ｄ、Ａｓ３ｄ、Ａｌ２ｐの化学シフトを測定し、５Ａ程度のＡｌ被着により

$$2Al + As_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + As_2\uparrow \qquad \cdots (2-4-1)$$

の反応によってＡｓ酸化物が還元され、さらに４０ＡまでのＡｌ被着により

$$2Al + Ga_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Ga \qquad \cdots (2-4-2)$$

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ー効果によって、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ電極は、Ａｌゲート電極の両側に正確に１．０μｍづ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

を有機溶済（アセトン）で溶かすことによって、容易に除去される。

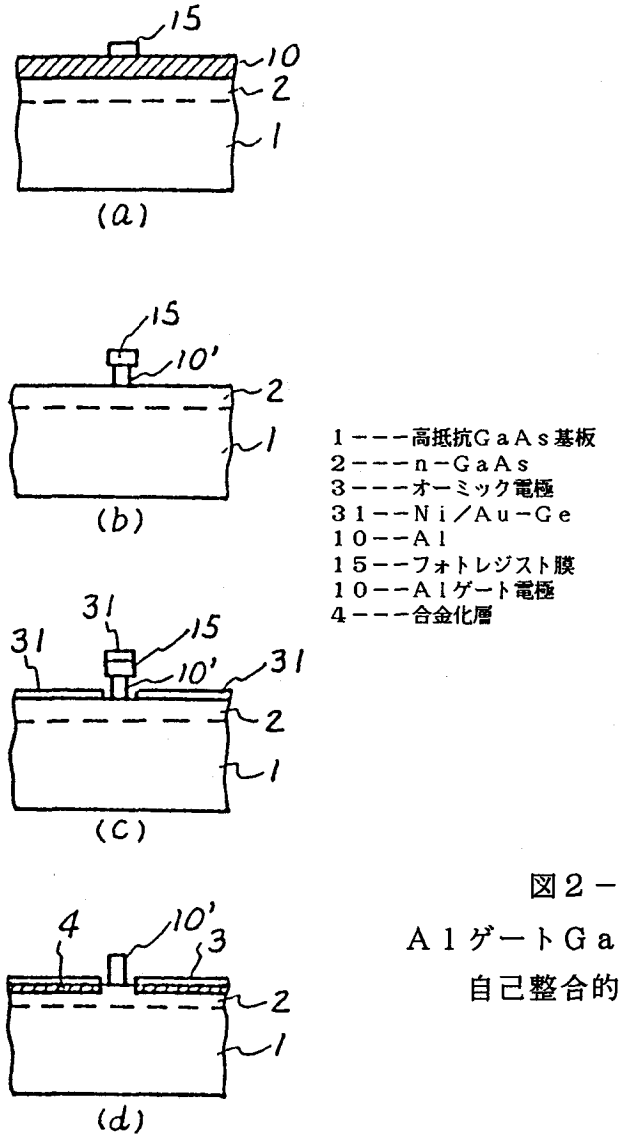


図２－４－１
ＡｌゲートＧａＡｓＭＥＴＦＥＴの
自己整合的電極形成法[22)]

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]。

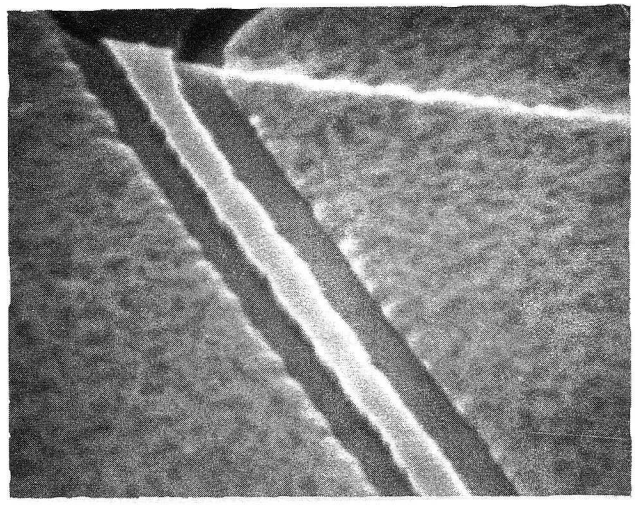


図２－４－２　　０．５μｍＡｌゲートＧａＡｓＭＥＳＦＥＴのＳＥＭ像

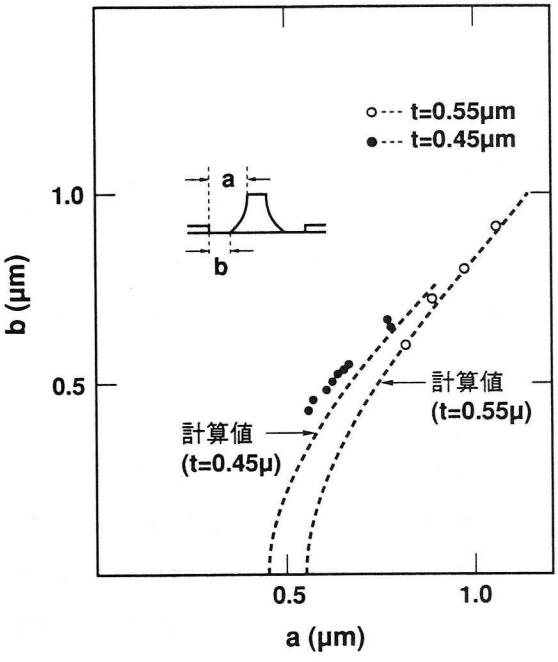


図２－４－３
サイドエッチングによるＡｌゲート電極断面構造の変化。等方的にエッチングされるとした場合に実験はよく一致する。

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／ＡｓＣｌ$_3$／Ｈ$_2$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、ＡｓＣｌ$_3$／Ｈ$_2$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10^{13}ｃｍ$^{-3}$台の純度を示した。

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Ｓｏｍｍｅｒｈａｌｄｅｒ[29]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

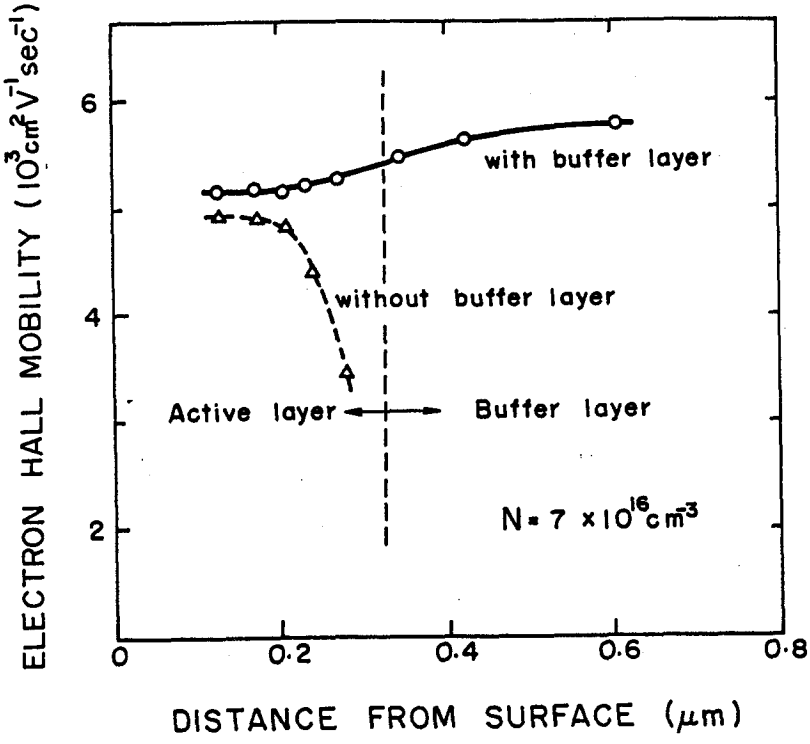


図２－４－４　バッファ層があるウェハとないウェハのホール測定により求めた電子移動度プロファイルの違い。

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１ｘ１０^{17}ｃｍ$^{-3}$のドーピング濃度の時に－１０Ｖ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０．６μｍの時にｎ＝２．５ｘ１０^{17}ｃｍ$^{-3}$でも－１０Ｖの耐圧が得られることを見いだした。以下のＭＥＳＦＥＴは ｎ＝２．５ｘ１０^{17}ｃｍ$^{-3}$の電子濃度のウェハを用いて作製した。

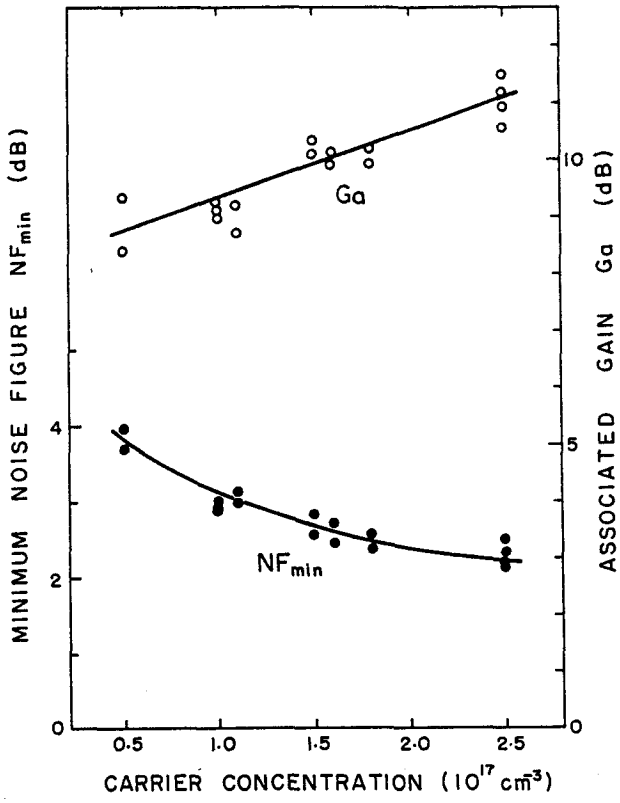


図２－４－５　　０．５μｍＭＥＳＦＥＴの最小雑音指数とその時の電力利得のｎ型能動層のキャリア濃度依存性。周波数は８ＧＨｚ、ドレイン電圧２．０Ｖ、ドレイン電流１０ｍＡ。

低雑音化を図るには、ソース抵抗Ｒｓとゲート抵抗Ｒｇを極力低減する必要がある。図２－４－７はＳｔａｔｚのモデル[31]を用いて計算したＧａＡｓ　ＭＥＳＦＥＴの１２ＧＨｚにおける最小雑音指数ＮＦ$_{min}$である。ＭＥＳＦＥＴとしては、ゲート長Ｌｇ＝０．５μｍ　ゲート幅Ｚ＝２８０μｍ　電子濃度２．５ｘ１０^{17}ｃｍ$^{-3}$を考えている。図より、１

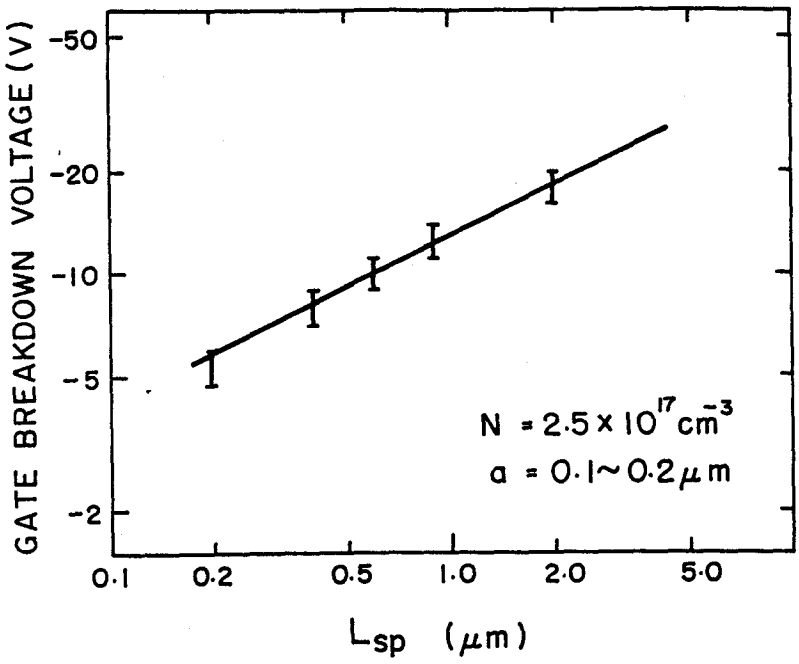


図２－４－６　ショットキゲート電極とオーミック電極間隔とゲート電極の逆方向耐圧の関係。逆方向耐圧はゲートリーク電流が１０μＡの時の値で定義。

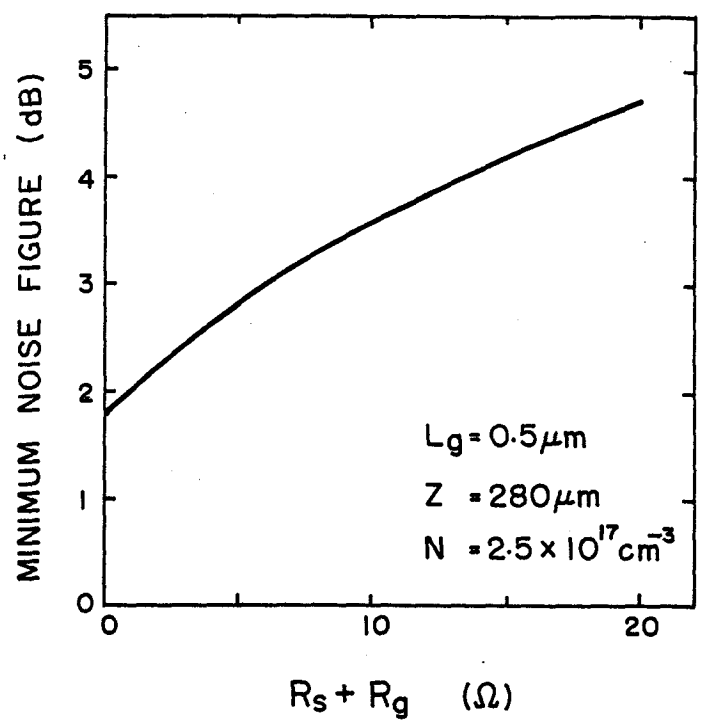


図２－４－７　０．５μｍゲートＭＥＳＦＥＴの１２ＧＨｚでの最小雑音指数の寄生抵抗依存性（寄生抵抗＝ソース抵抗＋ゲート抵抗、雑音指数は計算値）

２ＧＨｚで３ｄＢ以下の雑音指数を得るには、Ｒｓ＋Ｒｇとして５Ω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Ｒｇ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Ｒｓを下げるには、オ

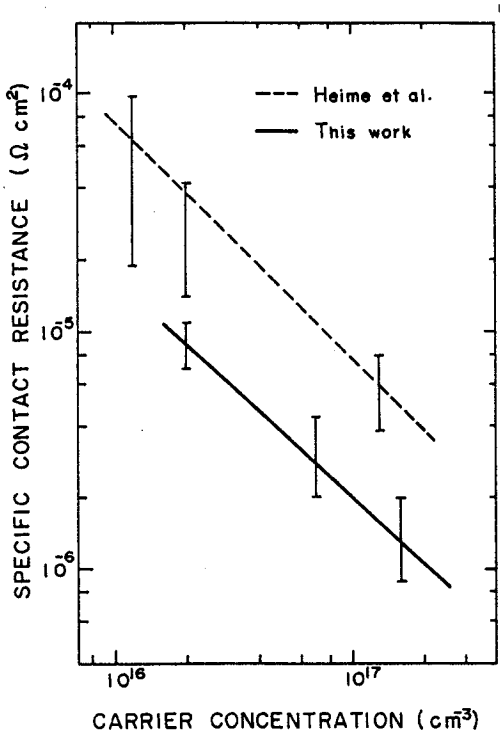


図２－４－８
本研究によるオーミック電極の接触比抵抗の基板キャリア濃度依存性。

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１５００Ａ、Ｎｉを５００Ａ被着し、４５０℃　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１μｍ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、５μｍの厚さの高純度バッファ層（$n=1\times10^{13}cm^{-3}$）上に厚さ０．

Device	Gate Length (μm) G_1	G_2	Electrode Separation (μm) S-G_1	G_1-G_2	S-D	Gate Width (μm)
0.5μm single-gate	0.5	—	0.8	—	2.3	280
1μm 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ＧａＡｓＭＳＦＥＴの構造パラメータ

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

表２－４－２　試作した３種類のＧａＡｓＭＳＦＥＴのＤＣ特性

１５μｍ　ｎ＝２．５ｘ１０^{17}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０．５μｍ。０．５μｍゲートＭＥＳＦＥＴではゲート配線抵抗Ｒｇ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Ｒｇはいずれも１Ω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１ｘ１０$^{-6}$Ω・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２Ωとなる。

図２－４－９は０．５μｍ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　Ｔｙｐｅ７５　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５０Ω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

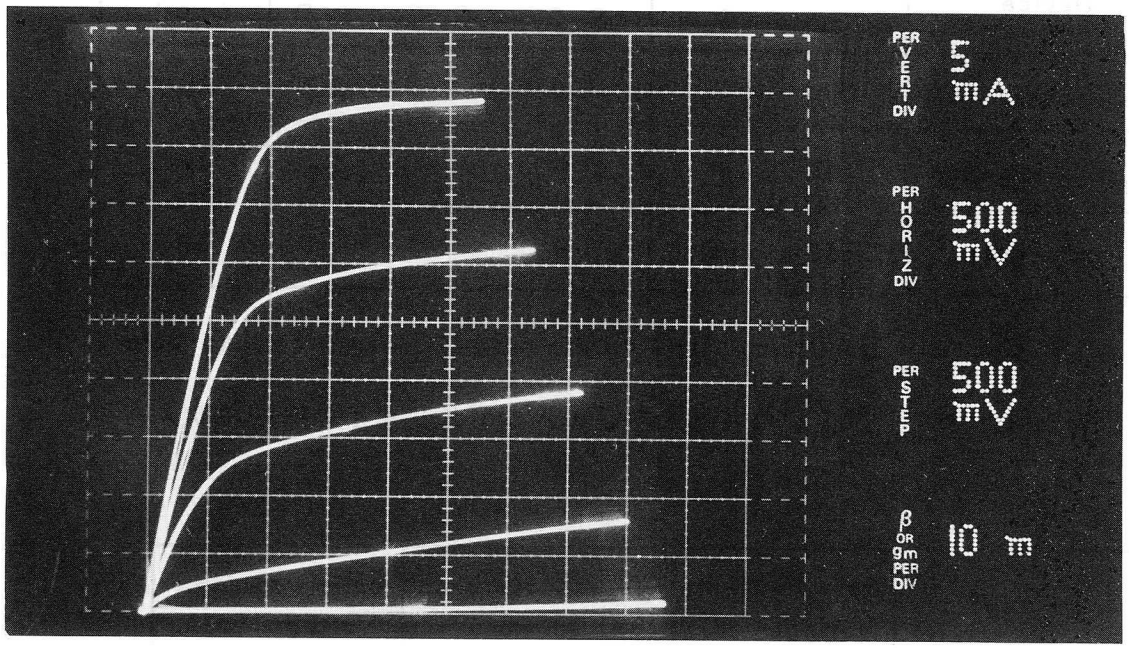


図２－４－９　　０．５μｍゲートＧａＡｓＭＥＳＦＥＴの電流電圧特性

Device \ Frequency		4 GHz		8 GHz		12 GHz	
		G(dB)	NF(dB)	G(dB)	NF(dB)	G(dB)	NF(dB)
0.5μm 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ＧａＡｓＭＳＦＥＴ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Ｇａ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。１２ＧＨｚで０．５μｍゲートＭＥＳＦＥＴで得られた雑音指数２．９ｄｂは、本研究以前に得られていた値（４～５ｄｂ[35]）よりはるかに優れた値である。このＭＥＳＦＥＴの２ＧＨｚから１６ＧＨｚのＳパラメータから計算した最大発

振周波数f_{max}は９０ＧＨｚに達した。

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

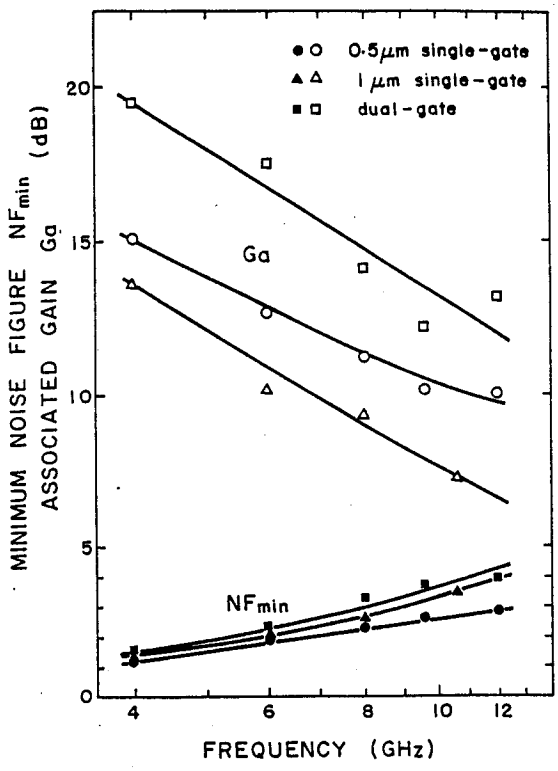


図２－４－１０
試作した３種のＭＥＳＦＥＴの最小雑音指数とその時の電力利得。バイアス条件は単ゲートＭＥＳＦＥＴに対してはドレイン電圧２Ｖ　ドレイン電流１０ｍＡ、双ゲートＭＥＳＦＥＴに対してはドレイン電圧４Ｖ　ドレイン電流１０ｍＡ。

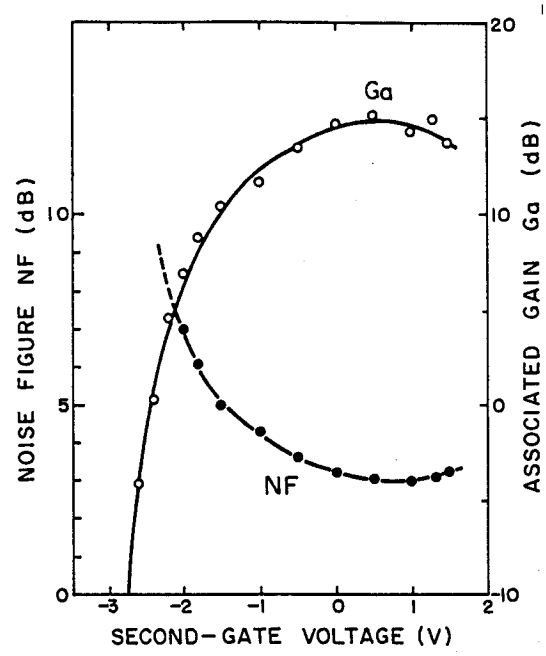


図２－４－１１
双ゲートＭＥＳＦＥＴの利得制御特性。

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とうりである。

（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いだし、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-Strate Commum. 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 Commum. 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 Compouds 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とうりである。

（１）ＰｔはＧａＡｓと固相反応し、多結晶のＰｔＧａとＰｔＡｓ$_2$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ϕ_{b0}＝０．９６ｅＶ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、２．６μｍのゲート長でf_{max}＝２５ＧＨｚを得た。

（３）Ｎｉは２００℃以上でＧａＡｓと固相反応し、準安定な六方晶系反応物Ｎｉ$_2$ＧａＡｓをつくる。Ｎｉ$_2$ＧａＡｓは＜０００１＞Ｎｉ$_2$ＧａＡｓ//＜１１１＞ＧａＡｓかつ＜１１$\bar{2}$０＞Ｎｉ$_2$ＧａＡｓ//＜１１０＞ＧａＡｓの配向関係を持ってエピタキシャルに単結晶化する。４５０℃以上では六方晶系のＮｉＡｓおよびＮｉ$_2$Ｇａ$_3$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_{max}＝９０ＧＨｚ、最小雑音指数２．９ｄｂ（１２ＧＨｚ）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、化学腐触した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Ｏｌｉｖｅｒ[3]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析（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1×10^{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1×10^{-7} Ｔｏｒｒの真空度で抵抗加熱法で行った。被着したＡｕの厚さは３００Ａ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５００μｍφとし、２００℃～５００℃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℃１０分までは表面はほとんど変化がない。３５０℃でも表面にシワがでるが、色は金色を保っている。４００℃では、薄紫色に変色する。４５０℃では、反応物が凝集し、ＩｎＰが露出してくる。５００℃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。

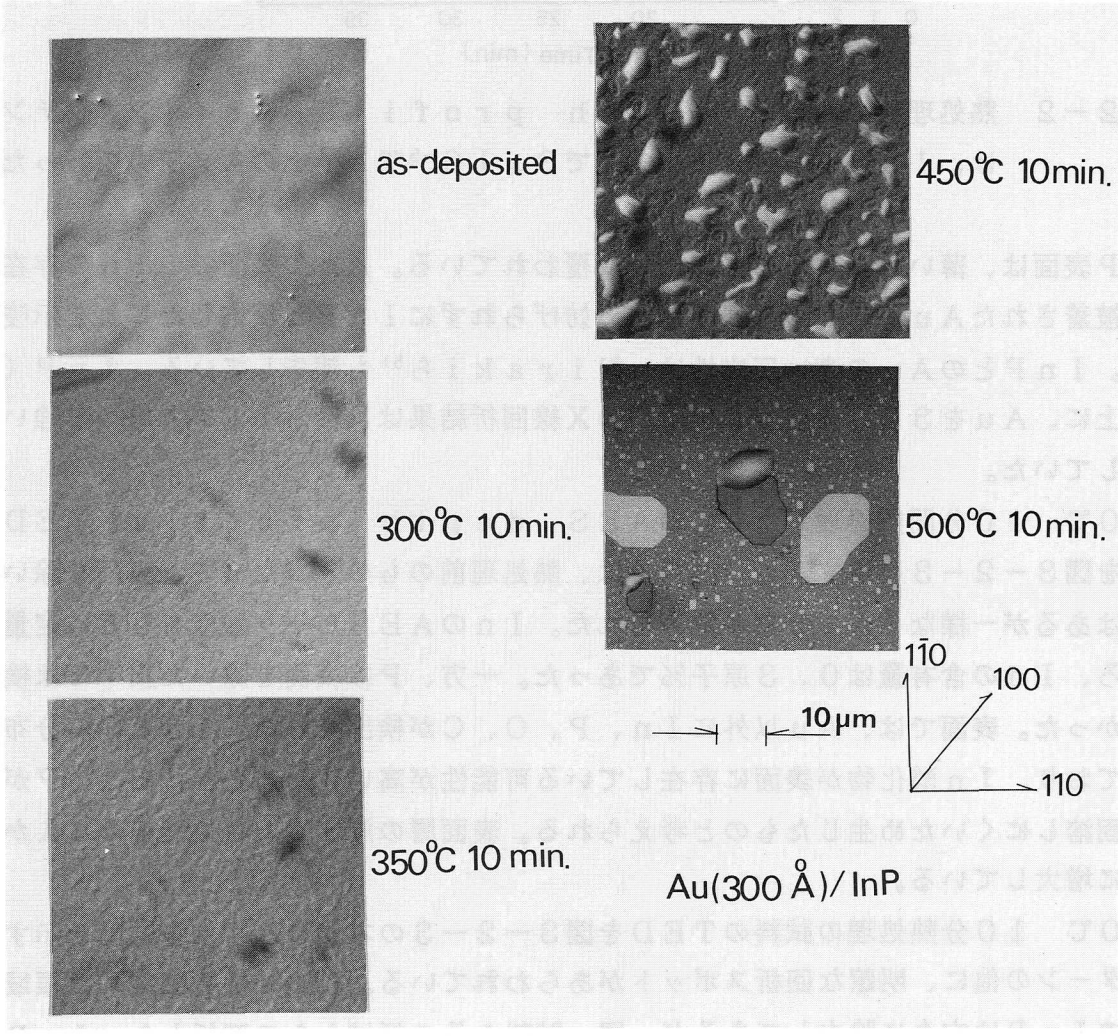


図３－２－１　　Ａｕ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）の水素中熱処理後の表面

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４Å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

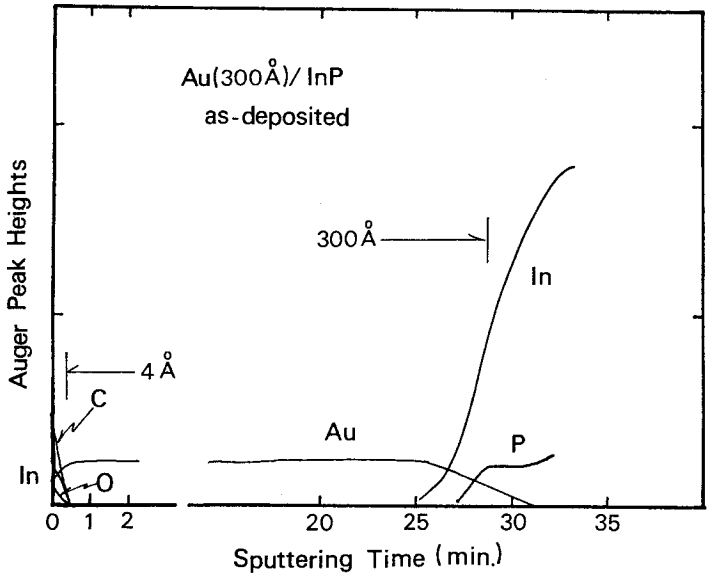


図３－２－２　熱処理前のＡＥＳ　ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。Ａｒイオンエッチングは、１ＫＶ　１０ｍＡの条件で３ｘ１０$^{-5}$ＴｏｒｒのＡｒ圧力で行った。

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３００Å被着した試料のＸ線回析結果は、＜１１１＞方向への強い配向を示していた。

２００℃　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、熱処理前のものと異なって、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４Åから２０Åに増大している。

２００℃　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

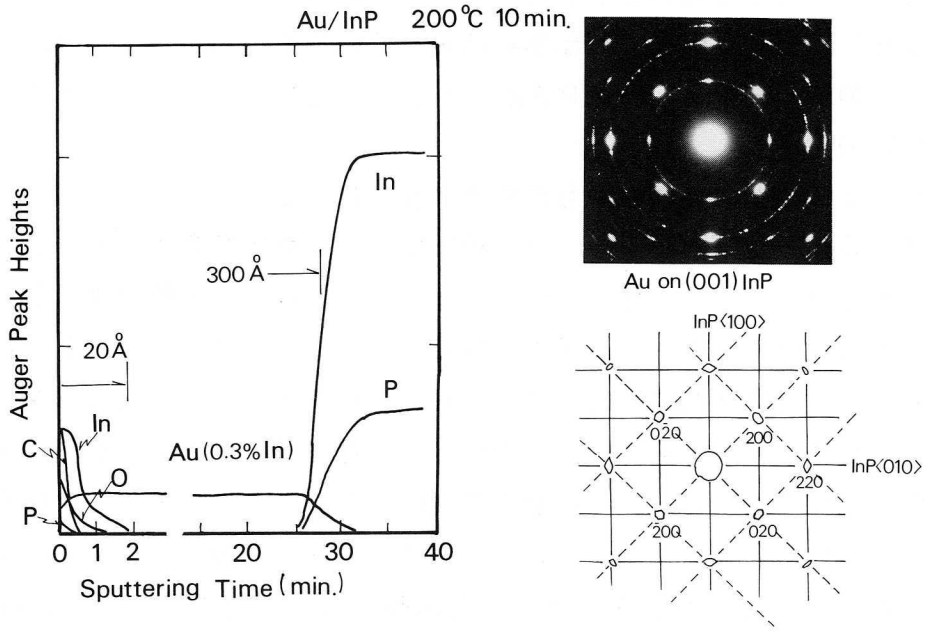


図３－２－３　　２００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

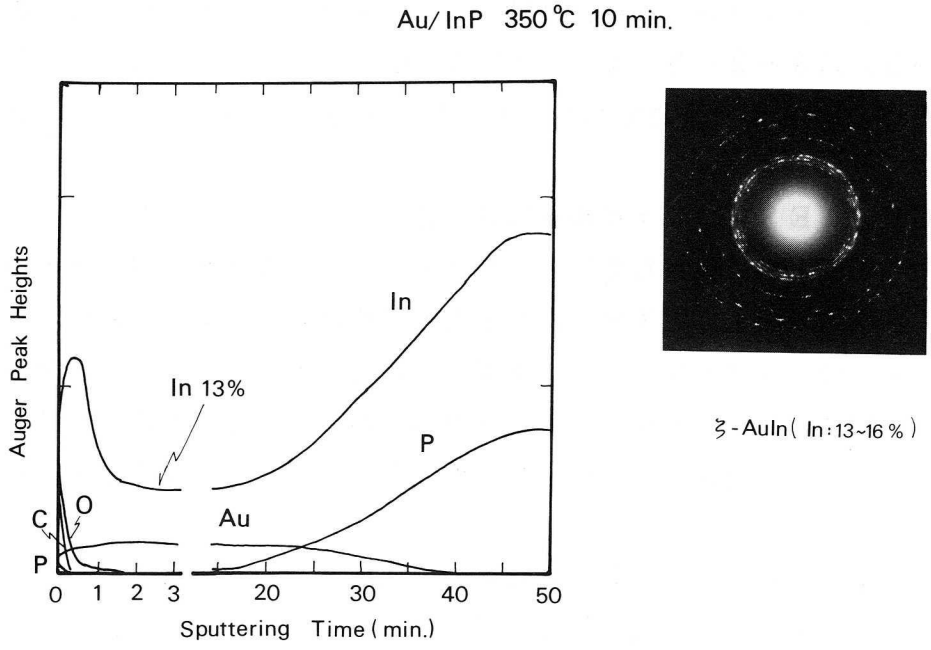


図３－２－４　　３５０Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

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２．０３９ÅがＩｎＰ（２２０）の２．０８Åに近い値を示すため生じやすいのである。

３００℃　１０分間熱処理したもののｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅは、２００℃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℃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℃のものと大差なかった。

３５０℃　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℃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℃　１０分間熱処理したものの図である。ＡＥＳプロファイルは３５０℃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$AuIn_2$が形成されており、$AuIn_2$＜１１１＞//ＩｎＰ＜１００＞の関係で単結晶化していた。

４５０℃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の中の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０．１５μｍ被着したものである。

図３－２－７は５００℃で熱処理したものの回析パターンである。$AuIn_2$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

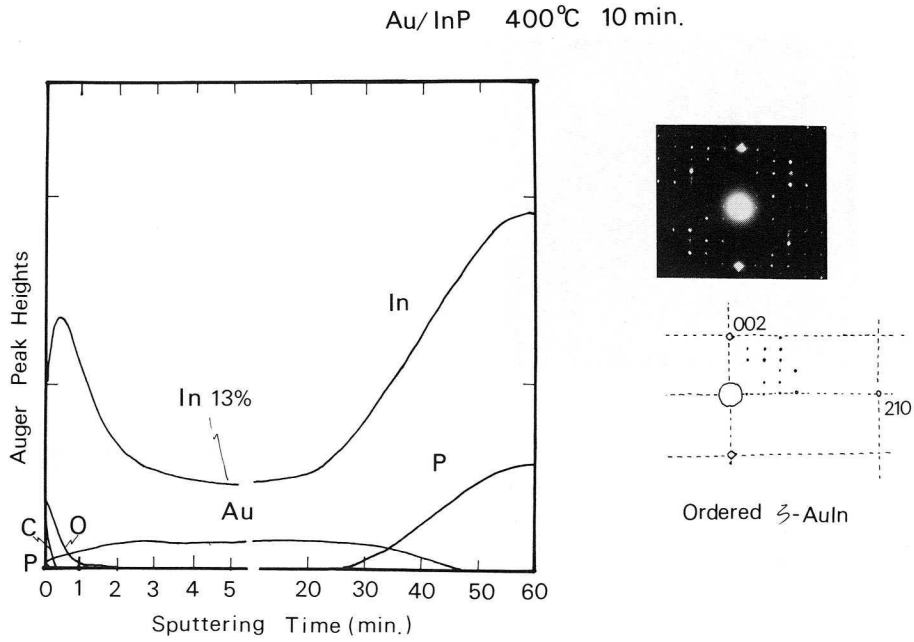


図３－２－５　　４００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

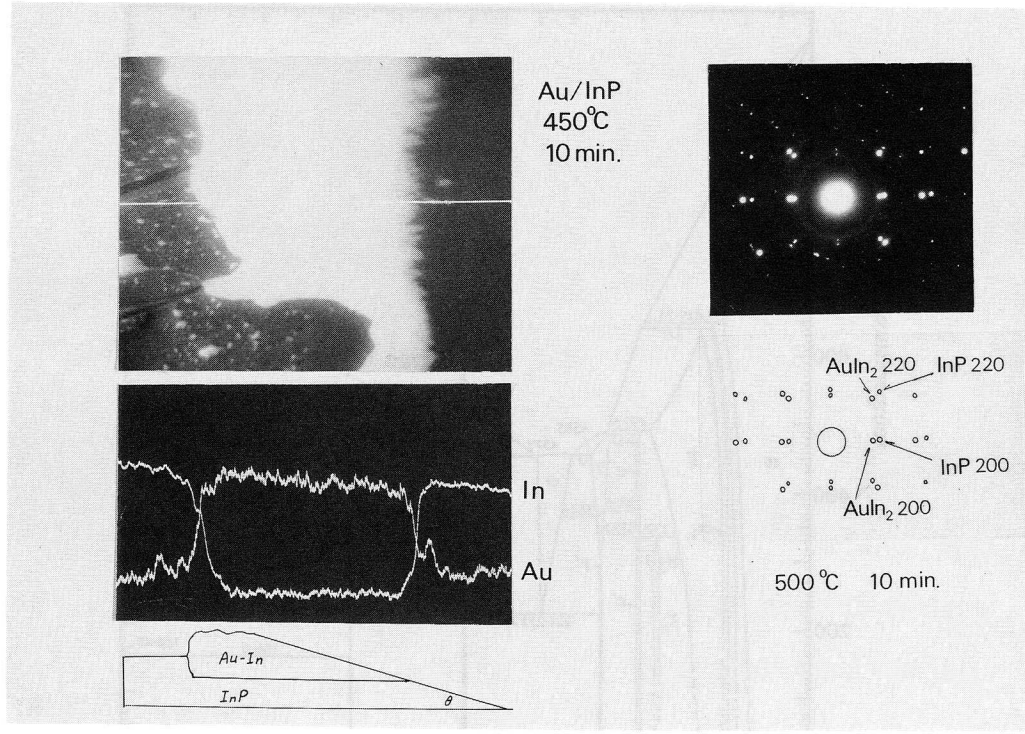


図３－２－６　　４５０Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのマイクロプローブＡＥＳ分析（Ａｕの被着膜厚は０．１５μｍ）

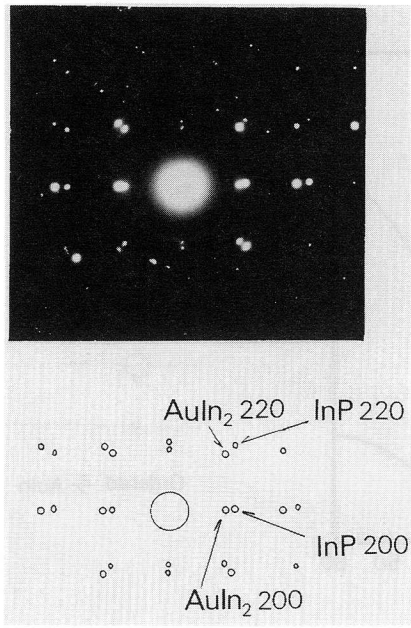


図３－２－７
５００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＴＥＤパターン

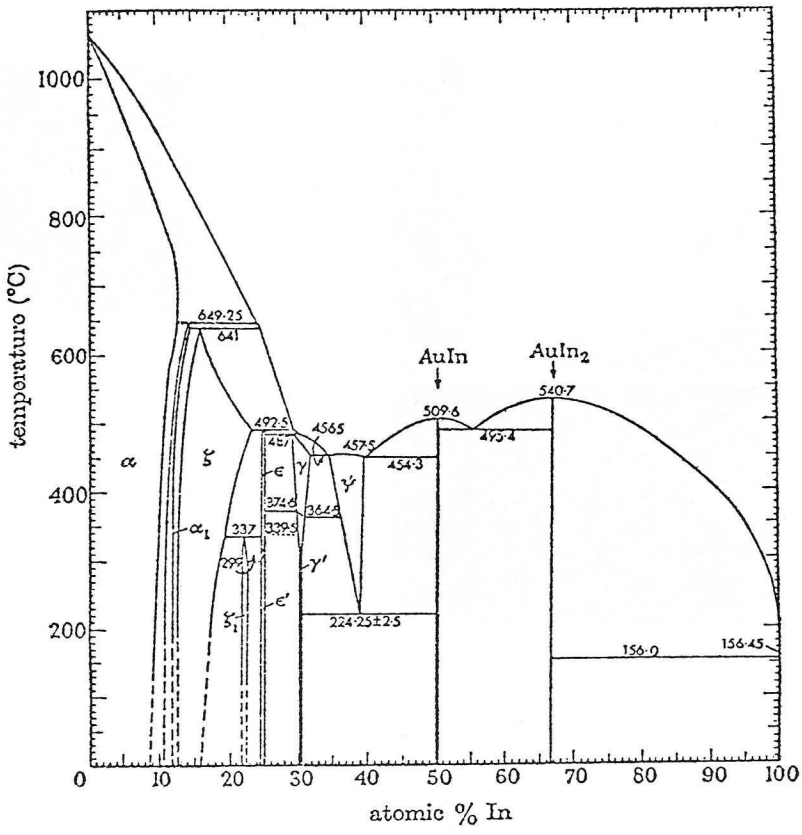


図３－２－８　　Ａｕ－Ｉｎの相図

うな現象はバンドギャップE_gが２．５ｅＶ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うけ、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$AuIn_2$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、$AuIn_2$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。

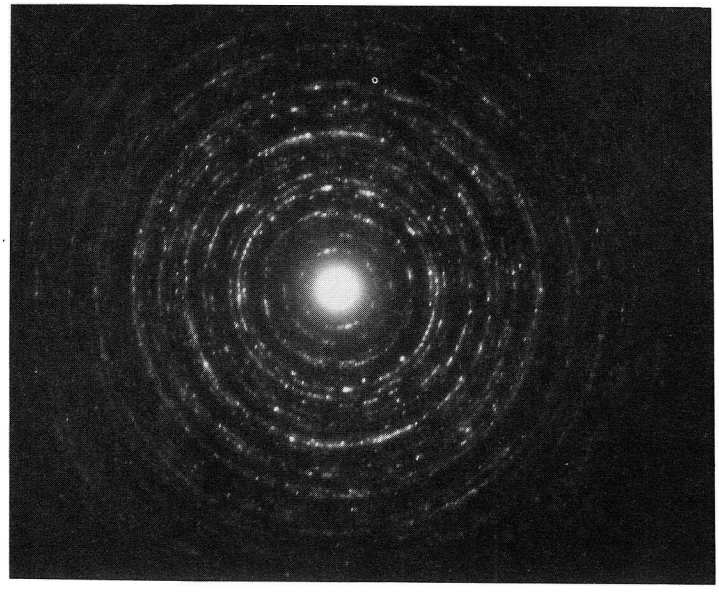


図３－２－９　　Ａｕ（１５００Ａ）／ＩｎＰを４３０Ｃに１分間で昇温し、４３０Ｃに達した後直ちに降温した時のＡｕ－Ｐ部からの電子線回折。

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析である。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＝５．８７Å、b_0＝１４．４Å、c_0＝４．６７Å）のAu_2P_3が形成されているこ

Interplaner Spacing		Index
d_{obs}(A)	d(Au_2P_3)(A)	
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。

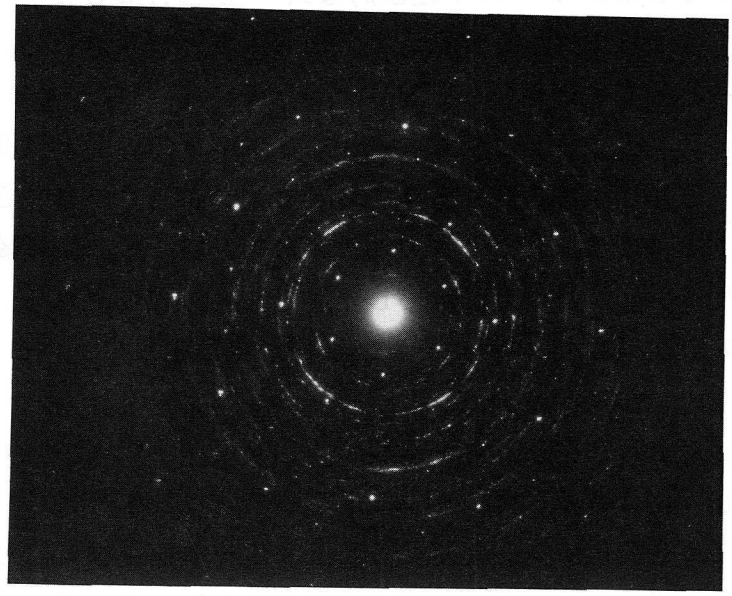


図３－２－１０　図３－２－９と同一試料でＡｕ－Ｉｎ部も残存した部分からの電子線回折。６回対称の回折スポットはφ－ＡｕＩｎ（Au_3In_2）に相当するものと思われる。

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析である。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析とするとa_0＝４．５６Åとなり、φ－ＡｕＩｎ（Au_3In_2：Ni_2Al_3型構造ａ＝４．５４Å、ｃ＝５．６６Å）の可能性が強い。

Ａｕ３００Å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、Ａｕ１５００Å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。

$$GaAs + Au \rightarrow AuGa + As \quad \cdots\cdots\cdots (3-2-1)$$

$$0.6InP + Au \rightarrow 0.6AuIn + 0.2Au_2P_3 \quad \cdots\cdots\cdots (3-2-2)$$

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（As_4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～$1\times10^{17}cm^{-3}$）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。

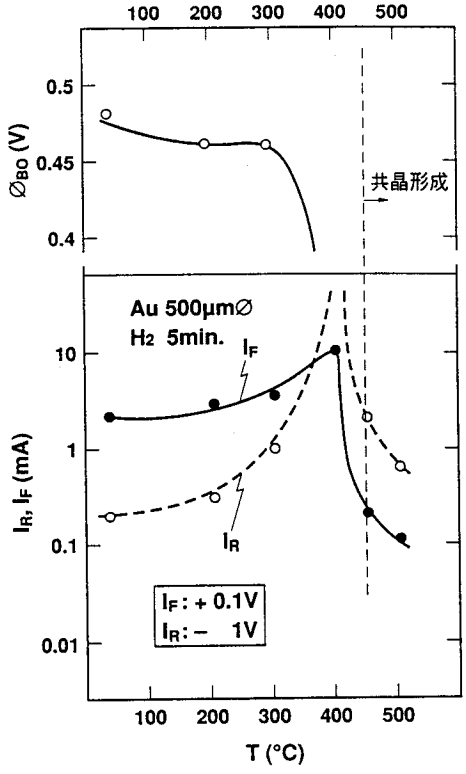


図３－２－１１　Ａｕ／ＩｎＰの熱処理による障壁高さの変化と順方向および逆方向電流特性の変化。

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＝１．７×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$と求められる。電圧軸との切片から拡散電位V_i＝０．４２Ｖ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０．４８ｅＶ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。

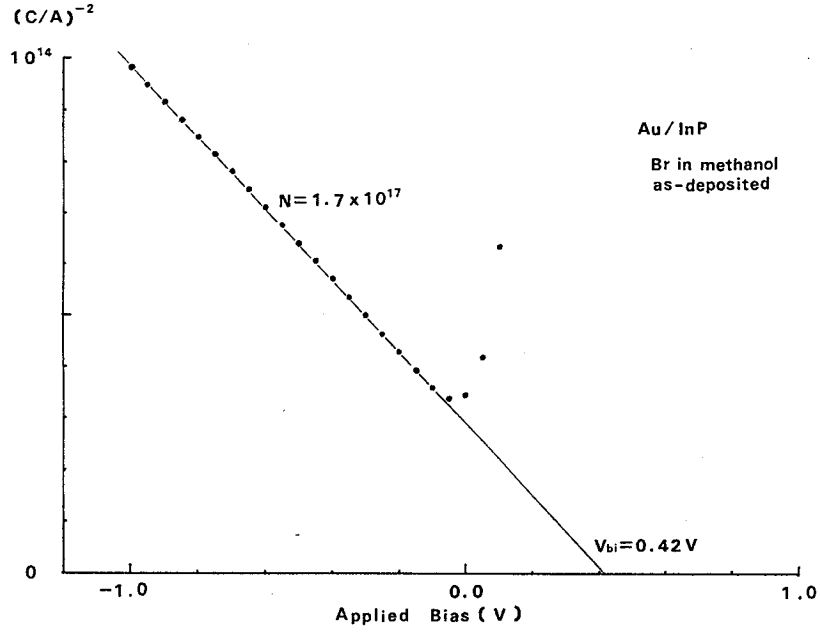


図３－２－１２　Ａｕ／ＩｎＰのＣＶ特性。試料は熱処理前のもの。

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（４００Ａ）／ＩｎＰ（１００）のショトキ障壁特性。ＩｎＰの電子濃度はｎ＝１．７ｘ１０^{17}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ζ－ＡｕＩｎ、ϕ－ＡｕＩｎが形成され、同時にＩｎＰとの界面にはAu_2P_3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（$AuIn_2$）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ζ－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Au_2P_3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ζ－ＡｕＩｎ→ϕ－ＡｕＩｎ→$AuIn_2$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$AuIn_2$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。$AuIn_2$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℃での反応をＴＥＭ、ＳＥＭＲＢＳを用いて調べている。３２０℃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Au_2P_3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＝５．８２８Å、ｃ＝４．３７２Å）のAu_3Inに変化した。我々の結果では、α－Ａｕからζ－ＡｕＩｎ（六方晶系a_0＝２．９１Å、ｃ＝４．７６Å、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Au_3In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＝４．５４Å、ｃ＝５．６６Å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。

Ｗａｄａ[14]はＡｕ（０．１５～２．２μｍ）／ＩｎＰ（１００）の反応を３４５℃から４６０℃の温度範囲で、ＳＥＭ、ＳＩＭＳ、ＡＥＳ、Ｘ線回析により調べている。３５５℃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℃から４５０℃の間で、ＷａｄａはAu_2P_3とAu_3Inの形成を報告している。Au_3In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、Au_3In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、Au_3Inと同定するのには問題が多い。４５０℃では、本研究と同様に$AuIn_2$形成を見出している。

ＴｓａｉとＷｉｌｌｉａｍｓ[15]はＡｕ（５５０Å）／ＩｎＰ（１００）の室温から５１０℃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℃ではζ－ＡｕＩｎ（Ｉｎ～２２ａｔ％）、３６０℃では、さらにAu_2P_3の形成を見出している。４５０℃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θ－２θ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。$AuIn_2$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Au_2P_3は検出していないが、Ａｕ－Ｉｎに関してはα－Ａｕ→ζ－ＡｕＩｎ→Au_9In_4（a_0＝９．８４３Å　ｃｕｂｉｃ）→$AuIn_2$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／ＩｎＰ[4)]

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＝２×１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のＩｎＰに対し、ｎ＝１．０、ϕ_b＝０．５２ｅＶ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℃でＩｎＰと反応し、立方晶系Ｐｔ$_3$Ｉｎ（a_0＝３．９９Å）が正方晶系に歪んだと思われる反応物（ａ＝３．９９Å、ｃ＝３．５５Å）を形成する。３７０℃ではＡｕとＰｔ$_3$Ｉｎの反応が開始し、α－Ａｕ（Ｉｎ）とＰｔＰ$_2$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１×１０^{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１×１０$^{-7}$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℃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℃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ノ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℃５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

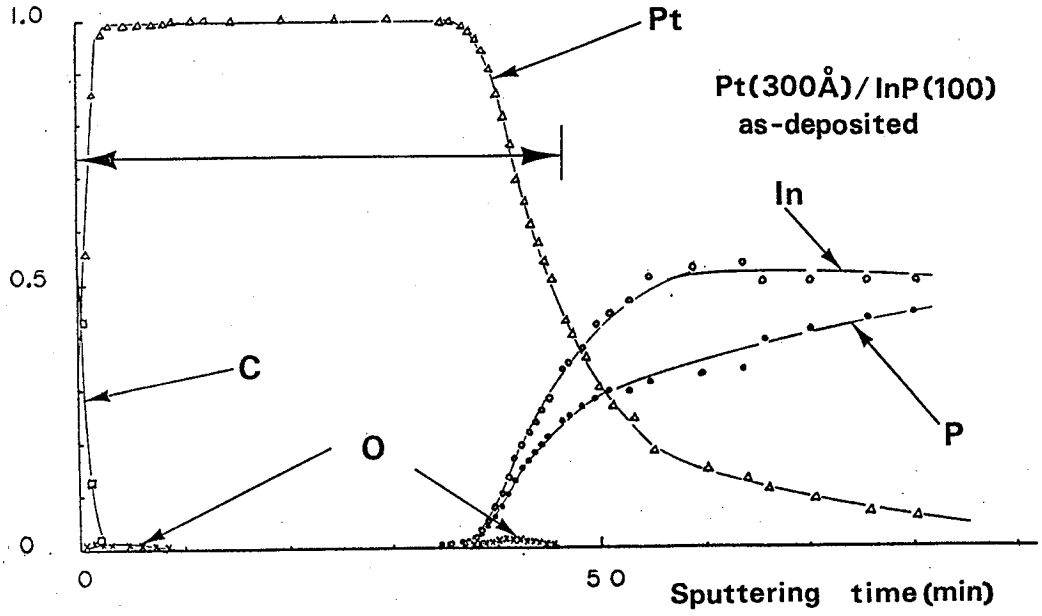


図３－３－１　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）熱処理前のＡＥＳプロファイル

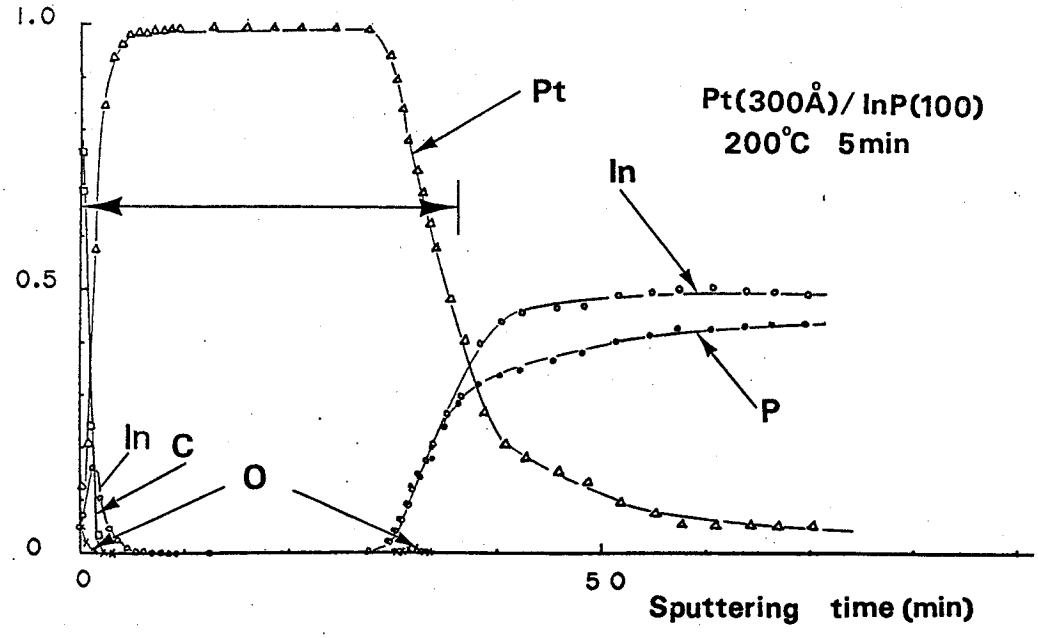


図３－３－２　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）２００Ｃ　５分の熱処理後のＡＥＳプロファイル

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℃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℃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ＰｔP_2とP_3Ｉｎ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℃、５００℃での構造は基本的には４００℃のものと同一であった。５００℃では界面の位置がさらに８０ÅＩｎＰ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。

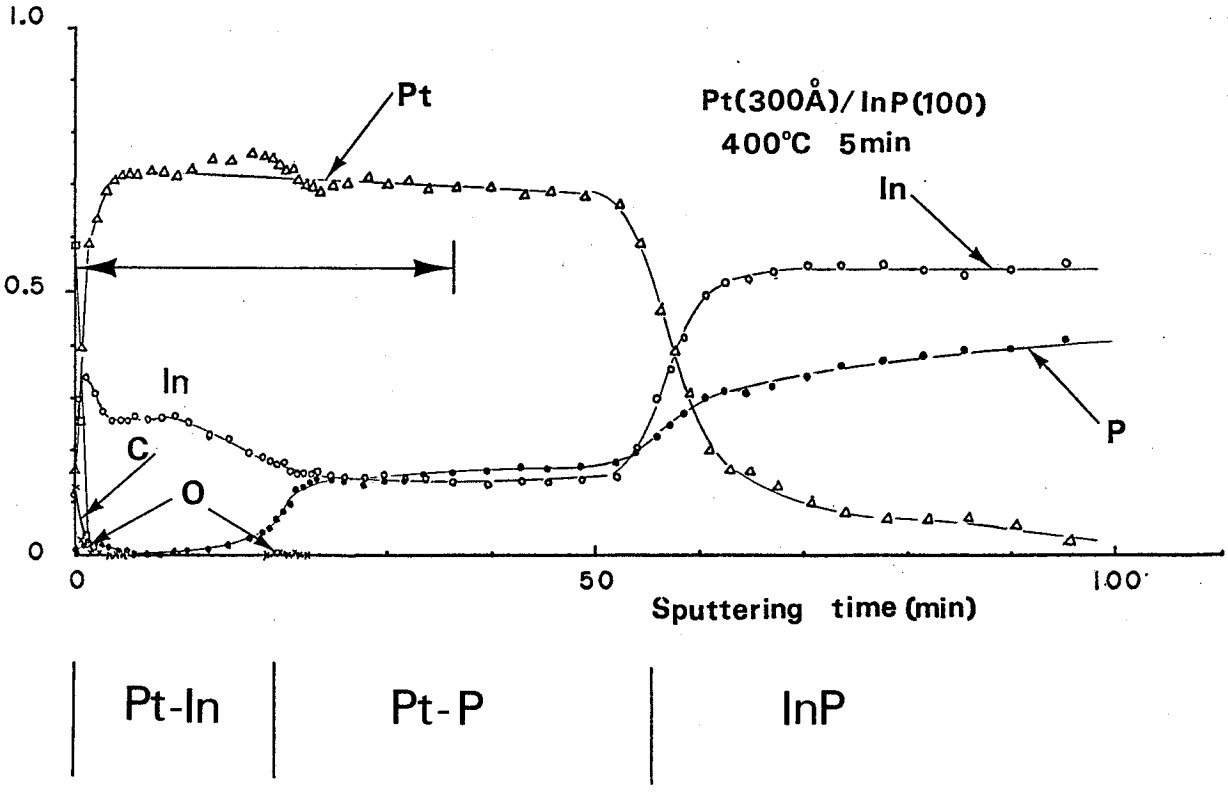
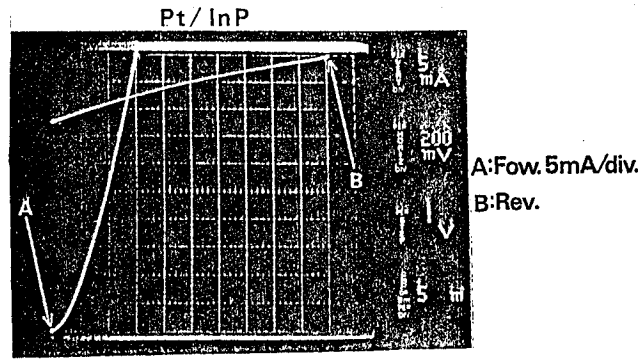


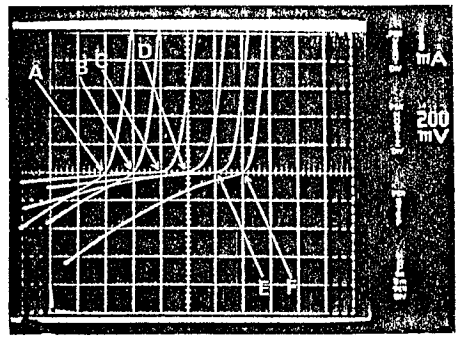
図３－３－３　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）４００Ｃ　５分の熱処理後のＡＥＳプロファイル

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℃までの熱処理による変化である。４５０℃まで整流性を保っている。５００℃では逆方向リークが増大している。この特性は、Ａｕ／ＩｎＰが４００℃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／



(a)



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

(b)

図３－３－４　Ｐｔ（３００Ａ）／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。

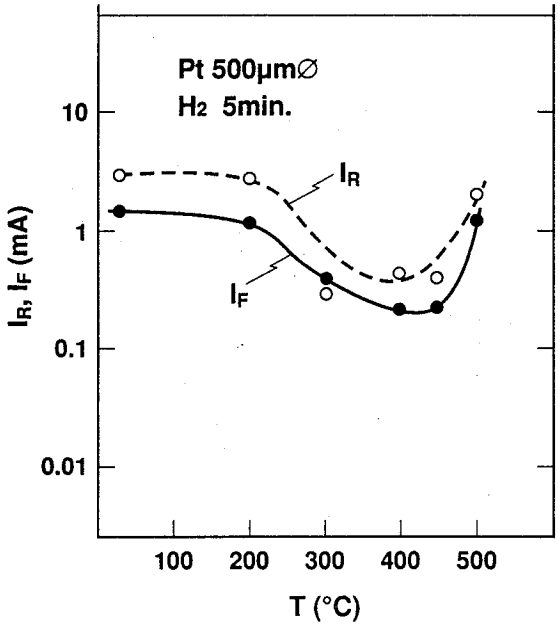


図３－３－５　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）の順方向０．１Ｖの時の電流値Ｉ$_f$及び逆方向－１Ｖの時の電流値の熱処理温度依存性。

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℃のものとほとんど同一である。

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／ＩｎＰ[4)]

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（０．２μｍ）／ＩｎＰ（１００）：ｎ＝１～３×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$の５００℃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℃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℃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＝３×１０^{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℃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℃から低下し、４００℃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℃から５００℃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℃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℃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１×１０^{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１０００Å、ＡＥＳ測定に用いたＡｌの厚さは１７５Åである。熱処理は水素雰囲気中で２００～５００℃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℃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Ｏ雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも

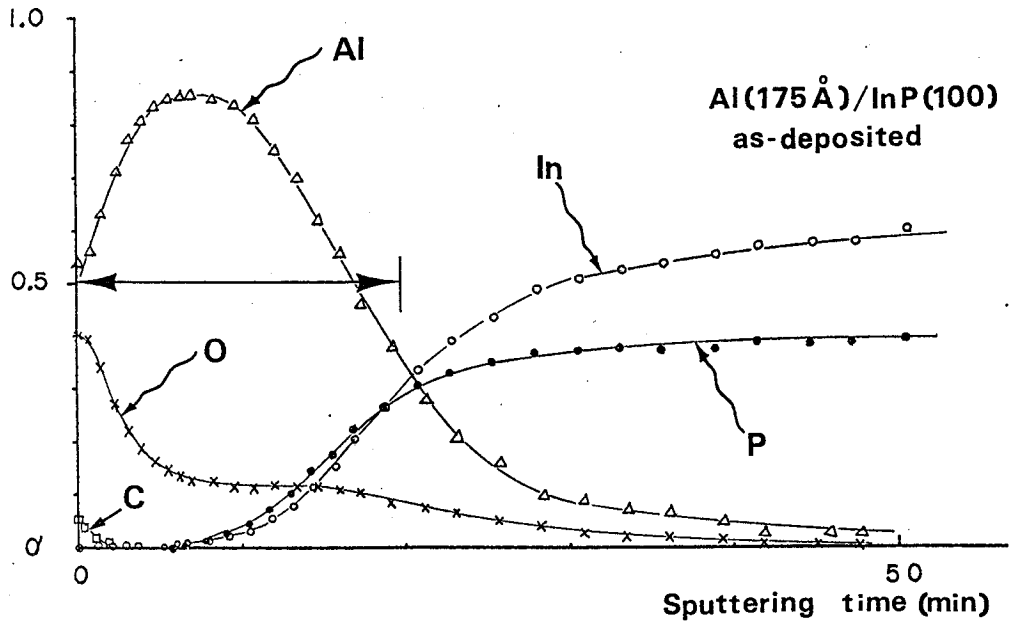


図３－４－１　　Ａｌ（１７５Ａ）／ＩｎＰ（１００）の熱処理前のＡＥＳプロファイル。

のと考えるべきであろう。ＡｌとＩｎＰの反応は認められない。２００℃５分間の熱処理でもｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅには変化がない（図３－４－２）。３００℃５分間の熱処理でも同様であった。４００℃５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℃５分（図３－４－４）では、Ａｌ／ＩｎＰの反応は進行し、界面がＩｎＰ側にくい込んでいる。

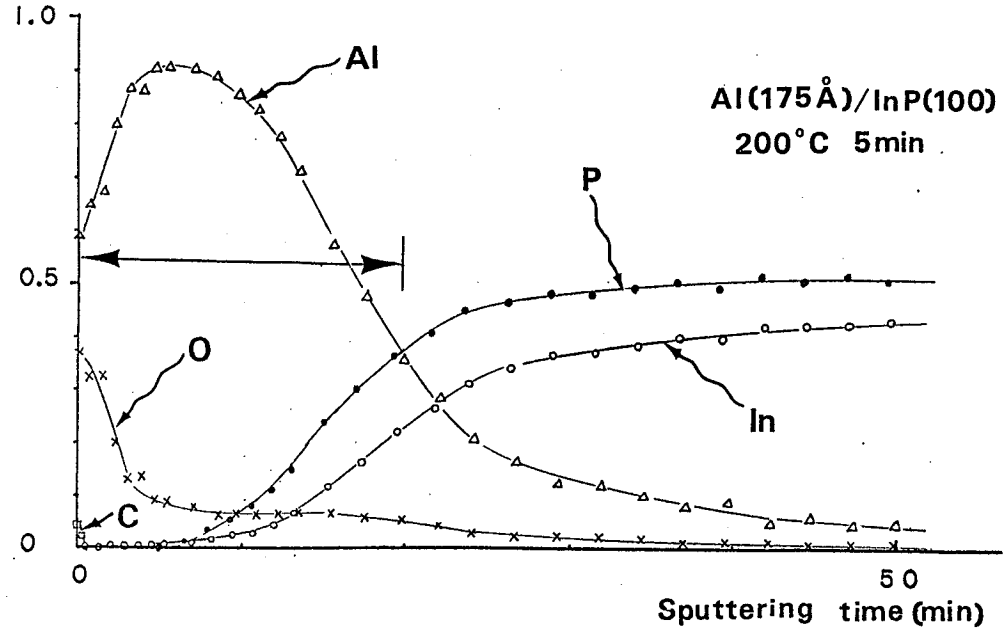


図３－４－２　　２００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

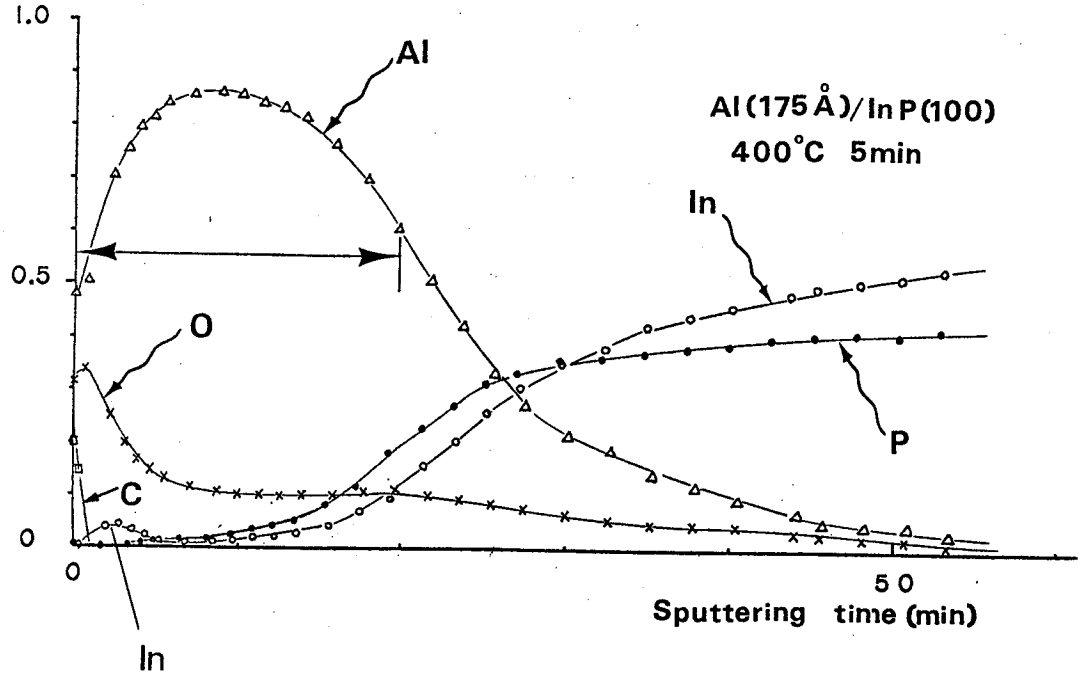


図３－４－３　　４００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

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

１Ｐの生成エネルギー（－３９．３Ｋｃａｌ／ｍｏｌ[6]）は、ＩｎＰの生成エネルギー（－１８．０Ｋｃａｌ／ｍｏｌ[6]）より大きい。

ＩｎＰ＋Ａｌ　→　ＡｌＰ＋Ｉｎ　　・・・・（３－４－１）

（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。

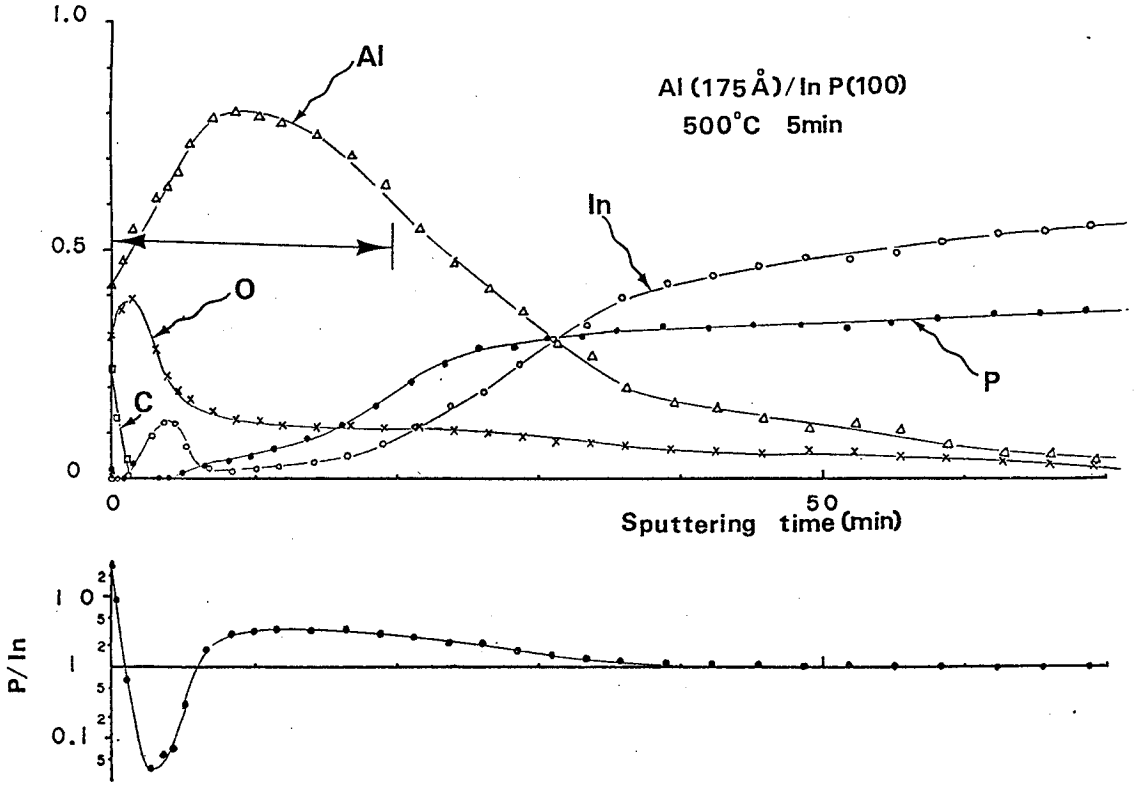


図３－４－４　　５００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

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℃までは整流性がよい。４００℃ではリーク電流が急激に増大し、４５０℃ではオーミックとなる。５００℃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℃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。$1/C^2$の傾きから$n=1.2\times10^{17}cm^{-3}$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℃の熱処理で０．４８ｅＶに増大した。４００℃、４５０℃の熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

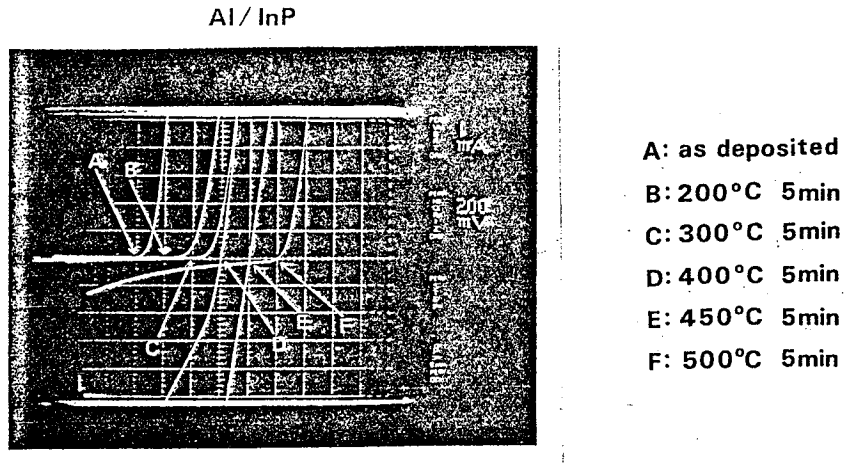


図３－４－５　　Ａｌ／ＩｎＰのＩ－Ｖ特性。

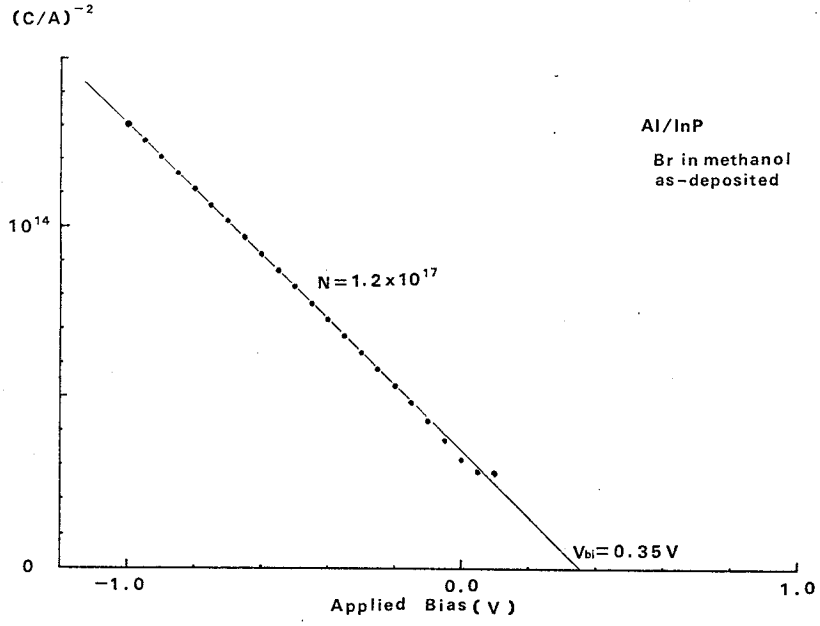


図３－４－６　　Ａｌ／ＩｎＰのＣ－Ｖ特性（熱処理前）。

容量測定はできなかった。５００℃では、０．５０ｅＶ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℃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ϕ_b＝０．３３ｅＶ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

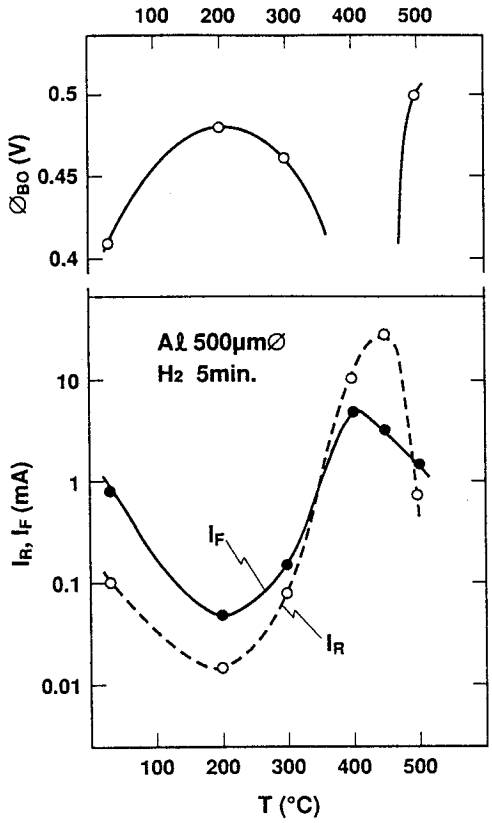


図３－４－７　　Ａｌ／ＩｎＰの順方向電流（０．１Ｖでの値）と逆方向電流（－１．０Ｖでの値）及びショトキ障壁ϕ_{b0}の熱処理温度依存性。

１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、ϕ_b＝０．２２ｅＶ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、０．２～０．３ｅＶ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（５～１０Å）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℃と４００℃の間と考えられる。３００℃では、表面近傍にＩｎのｐｉｌｅ　ｕｐがないのに、４００℃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０．５ｅＶにアクセプター的な表面準位が、伝導帯下０．１ｅＶ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０．１ｅＶ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、０．２～０．３ｅＶ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ϕ_{b0}＝０．５０ｅＶ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ϕ_{b0}＝０．４～０．５ｅＶ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

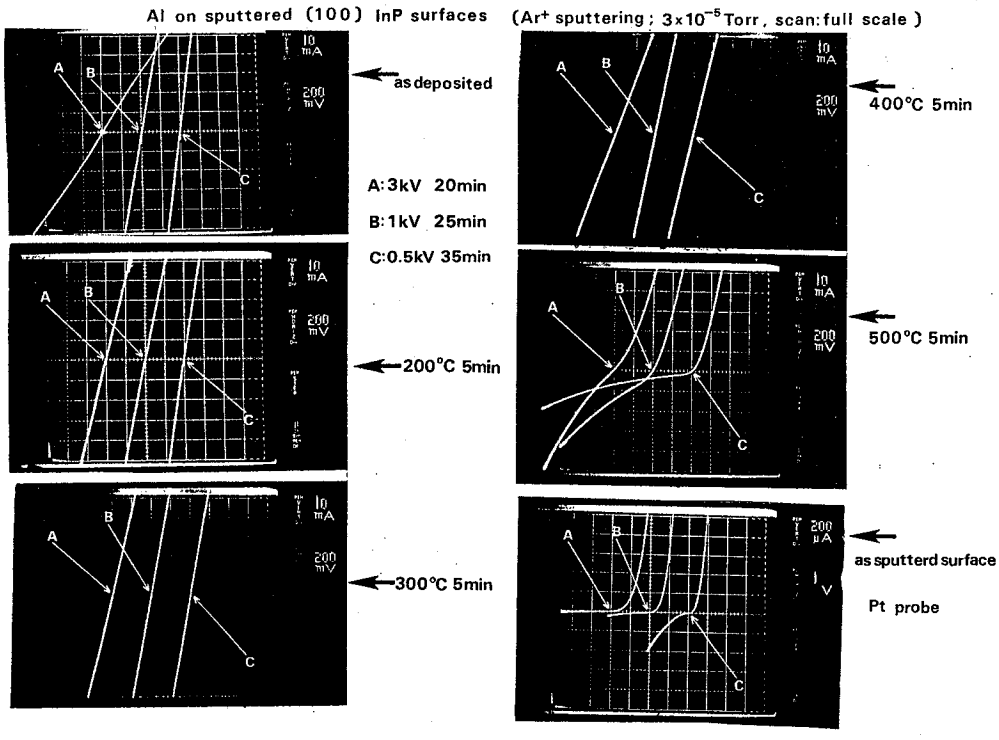


図３－４－８　　Ａｒイオンエッチしたｎ型ＩｎＰ表面へのショトキ障壁特性。

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_b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＝１．２×１０^{17}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、ϕ_{b0}＝０．４～０．５ｅＶ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（ＡｌＰ）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（ＡｌＰ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ϕ_{b0}＝０．５０ｅＶ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ＡｌＰ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(11985).

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Au_2P_3が形成された。３００℃まではφ$_{b0}$＝０．４６～０．４８ｅＶ、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→$AuIn_2$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、$AuIn_2$を形成する。５００℃では$AuIn_2$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$_{b0}$＝０．４～０．５ｅＶ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$_{b0}$＝０．５Ｖと整流性を回復した。

（９）ｎ型ＩｎＰに対し、高い障壁高さを持ち、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化しようとすると、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大要を理解できるようになり、オーミック電極形成技術も練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章２節　Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ[5,6]

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、練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、合金層構造を充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、充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ＥＰＭＡ[2]は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のＡＥＳ分析[3]とＲＢＳ[4]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０．１μｍ、深さ方向の分解能として１０Å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。

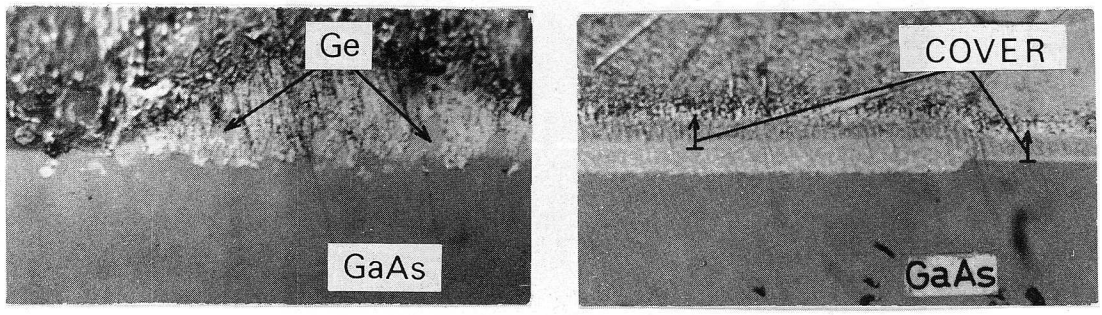
４－２－２　実験

（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（H_2SO_4：H_2O_2：H_2O＝３：１：１，６０℃）溶液でエッチングした後、真空チャンバにセットした。１×１０$^{-7}$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０．１４μｍの厚さのＡｕ－Ｇｅ膜を被着し、続いて同一真空内で０．１２μｍ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℃から５５０℃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℃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ＡＥＳ[7]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＜１×１０$^{-9}$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１０ＫＶでビーム径０．５μｍ、試料吸収電流０．２μＡである。ビーム径を０．０５μｍ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１ｎＡ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（２０Å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０．５μｍ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０．５μｍ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５０Åになる。ビーム径を０．０５μｍにまで絞り込めば、深さ方向分解能は５Å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１０Å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



Au-Ge/GaAs　　Ni/Au-Ge/GaAs

図４－２－１　　Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓの５００Ｃ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。

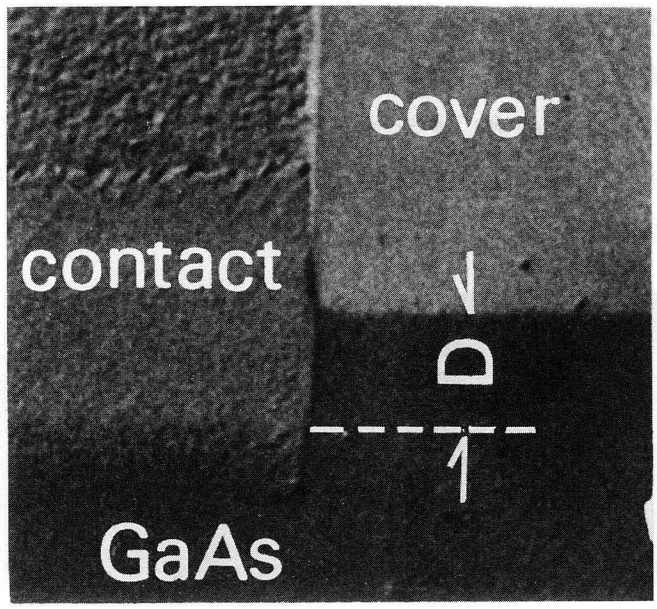


図４－２－２　　４５０Ｃ５分間アニールしたＮｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ。斜め研磨角度は０．５度。合金化深さＤは０．１９μｍ。ｃｏｖｅｒは研磨中に試料表面が傷つかないように被着したＣｒ膜。

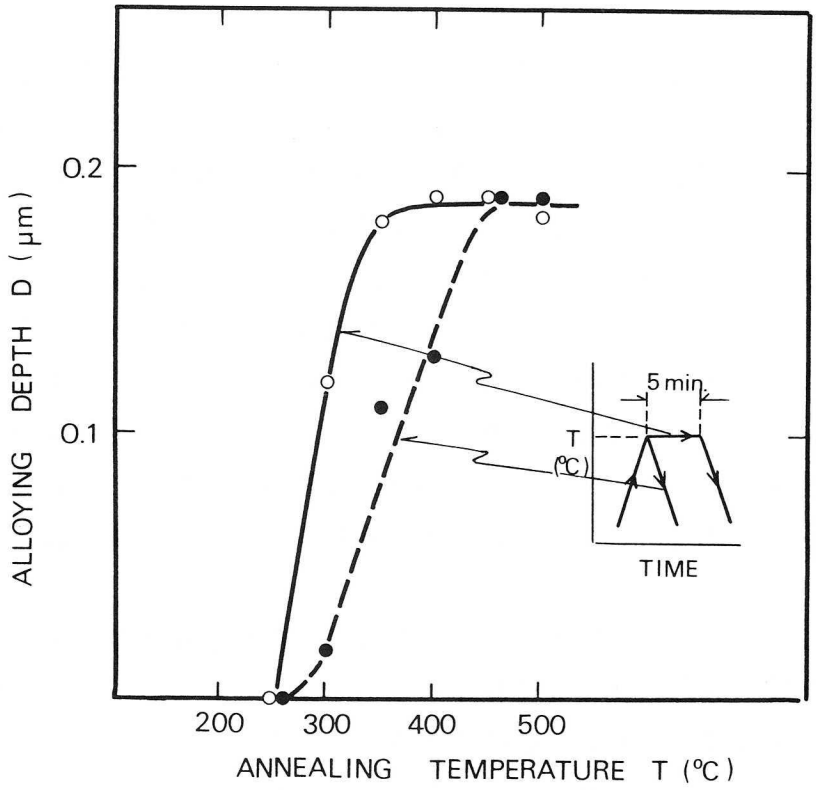


図４－２－３　　合金化深さの熱処理による変化。実線は５分間熱処理、点線は瞬間熱処理。

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。

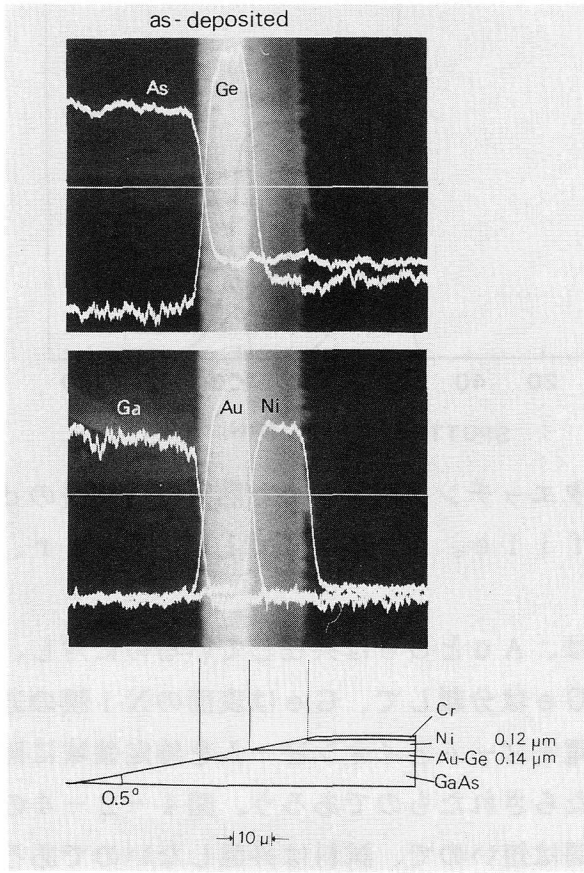


図４－２－４　熱処理前のＮｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓの斜め研磨面のＳＥＭ像と走査線（中央白線）上に沿ったＡｓ、Ｇｅ、Ｇａ、Ａｕ、ＮｉのＡＥＳ信号強度。写真の左側はＧａＡｓ、右側はＣｒカバー。電子ビーム径、加速電圧、試料吸収電流はそれぞれ０．５μｍ、１０ＫＶ、０．１μＡである。

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

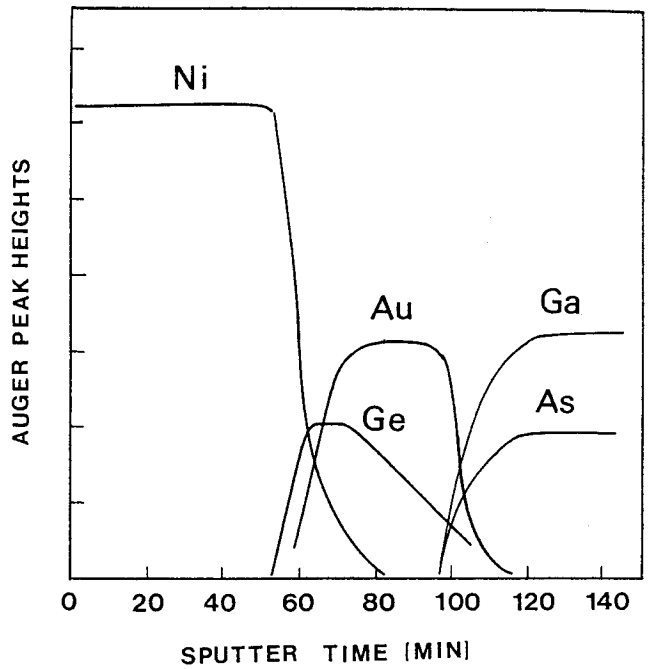


図４－２－５　　スパッタエッチング法で求めた熱処理前試料のｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。Ａｒ圧は3×10^{-5}Ｔｏｒｒ、加速は３ＫＶ。

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

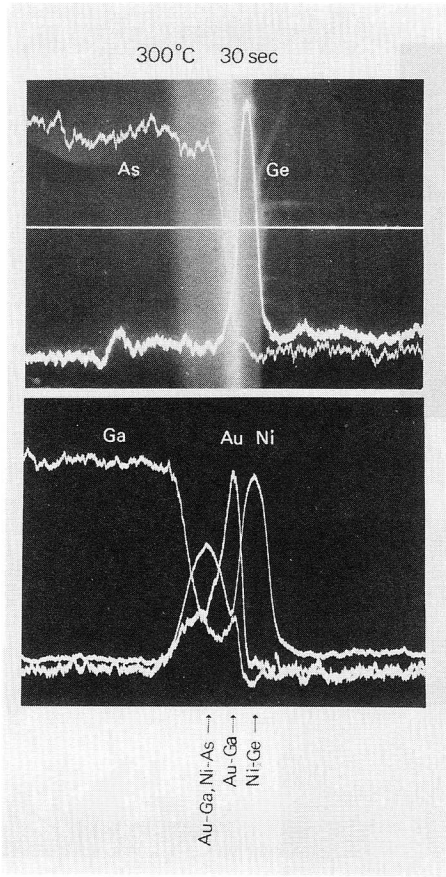


図４－２－６
３００Ｃ　３０秒間アニールした試料の
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

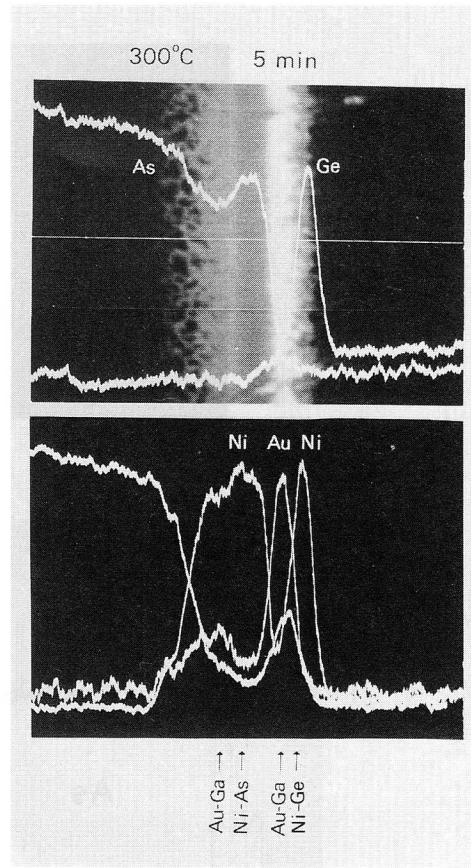
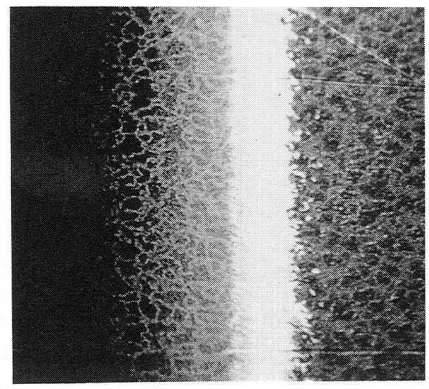


図４－２－７
３００Ｃ　５分間アニールした試料の
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

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構造がつくられる。

３００℃５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０．０５μｍ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



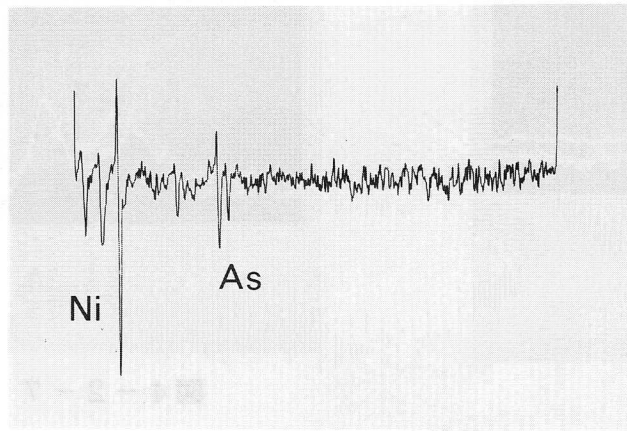


図４－２－８　　３００Ｃ　５分間アニールした試料の高分解能ＳＥＭ像（電子ビーム径０．０５μｍ）。ＧａＡｓ（左側）に合金層が不規則に侵入している。下のＡＥＳスペクトルは、不規則に侵入した先端部で測定したもの。

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／ＧａＡｓ[2)]とよく似ている。

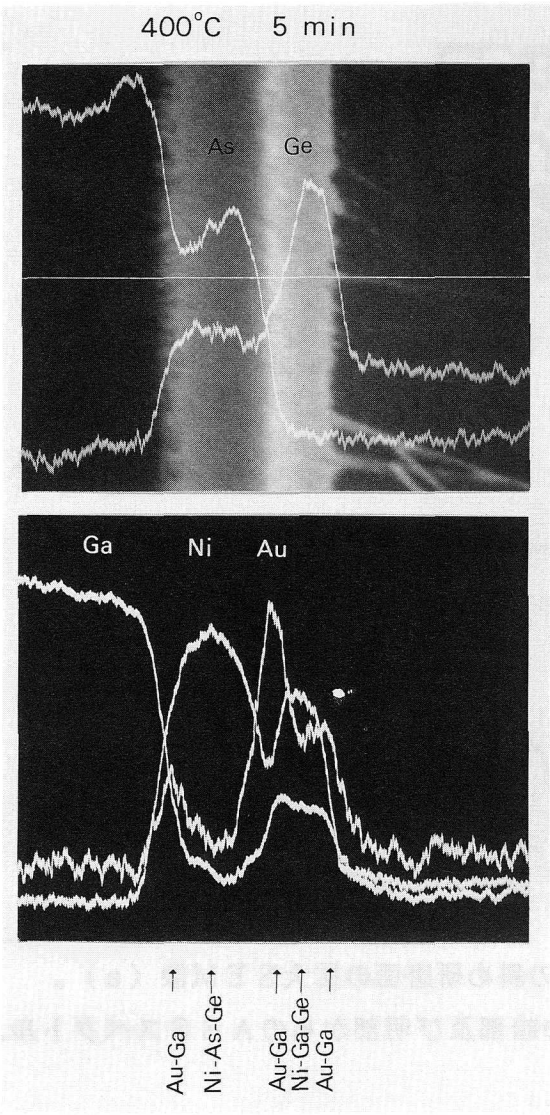


図４－２－９
４００Ｃ　５分間熱処理したものの
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

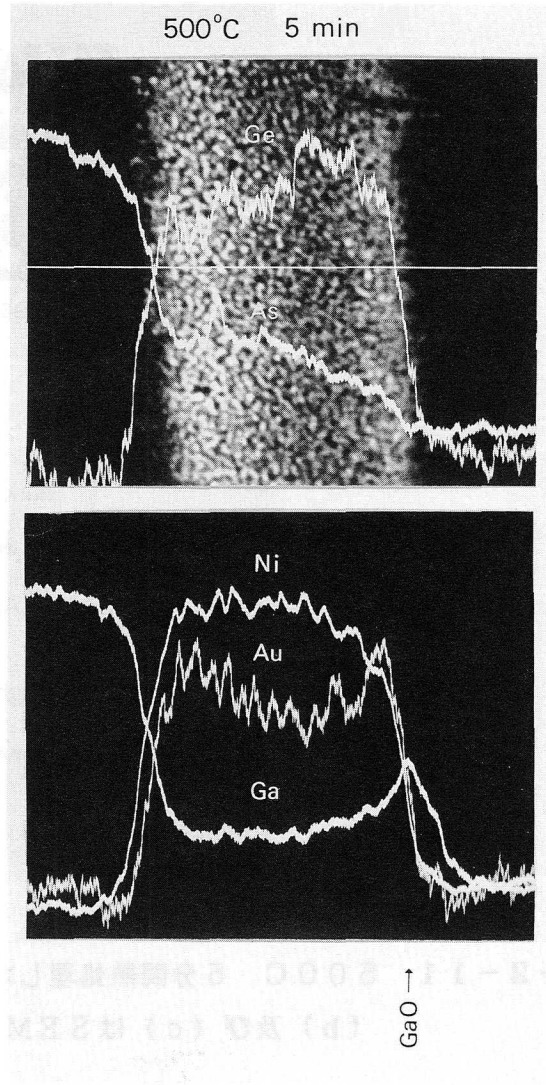


図４－２－１０
５００Ｃ　５分間熱処理したものの
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

５００℃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１μｍ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

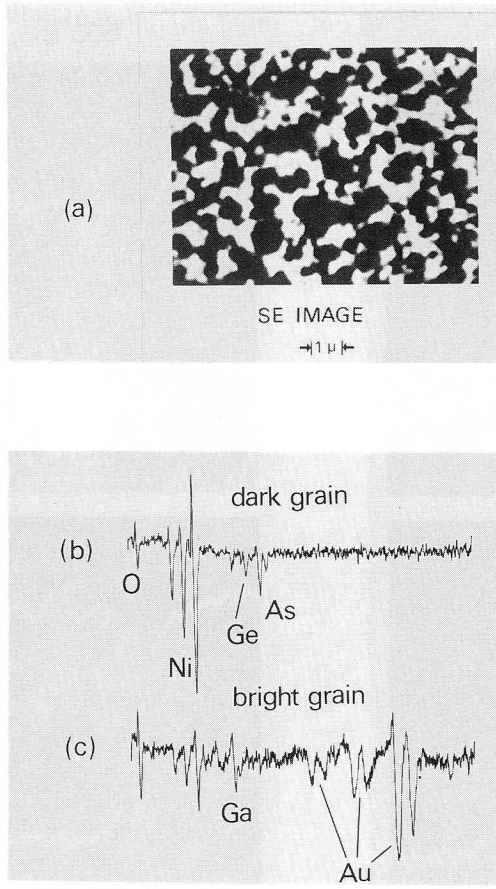


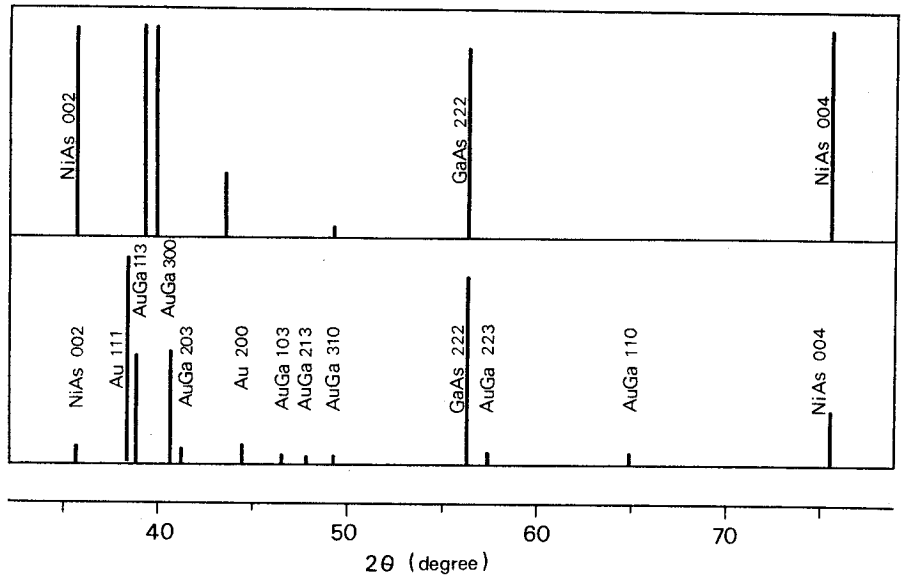
図４－２－１１　５００Ｃ　５分間熱処理した試料の斜め研磨面の拡大ＳＥＭ像（ａ）。
（ｂ）及び（ｃ）はＳＥＭ像中の暗部及び明部からのＡＥＳスペクトル。

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ホ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ホ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、ＣｕＫα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℃５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　３００Ｃと５００Ｃでそれぞれ５分間熱処理した試料のＸ線回折（３００Ｃ：下部、５００Ｃ：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線回析が認められた。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の回析の存在は、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、反射電子線回析（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℃５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つの強い回析ピークも、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からの回析は消失し、ＡｕとＧａ間の化合物に対応する回析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線回析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℃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回析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℃では最初の１０分間でＮｉＡｓ００４強度が急激に増加している。

回析強度は、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℃アニールでのはじめの１０分間での回析強度の増加は、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ＮｉＡｓ００４強度の増加は、ＮｉＡｓの配向の強まりを反映している。

(iii)５００℃以上での回析強度の飽和は、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。

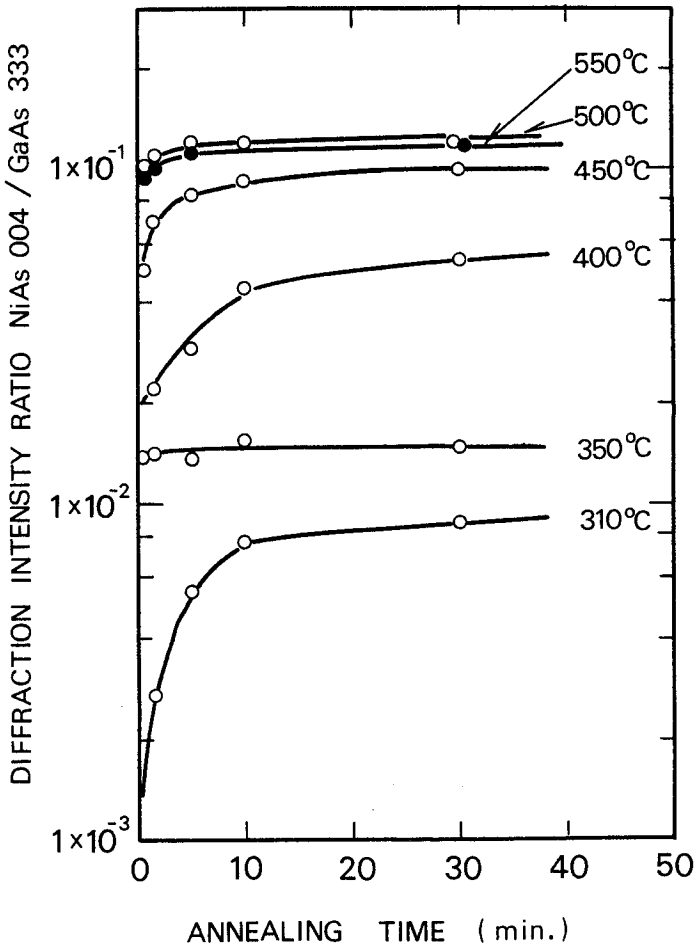


図４－２－１３　ＮｉＡｓ００４回折強度の熱処理温度と時間依存性。ＮｉＡｓ００４回折強度はＧａＡｓ３３３回折強度に対し規格化してある。

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。Ｒｏｂｉｎｓｏｎ[3]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、Ni_2GaAs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。

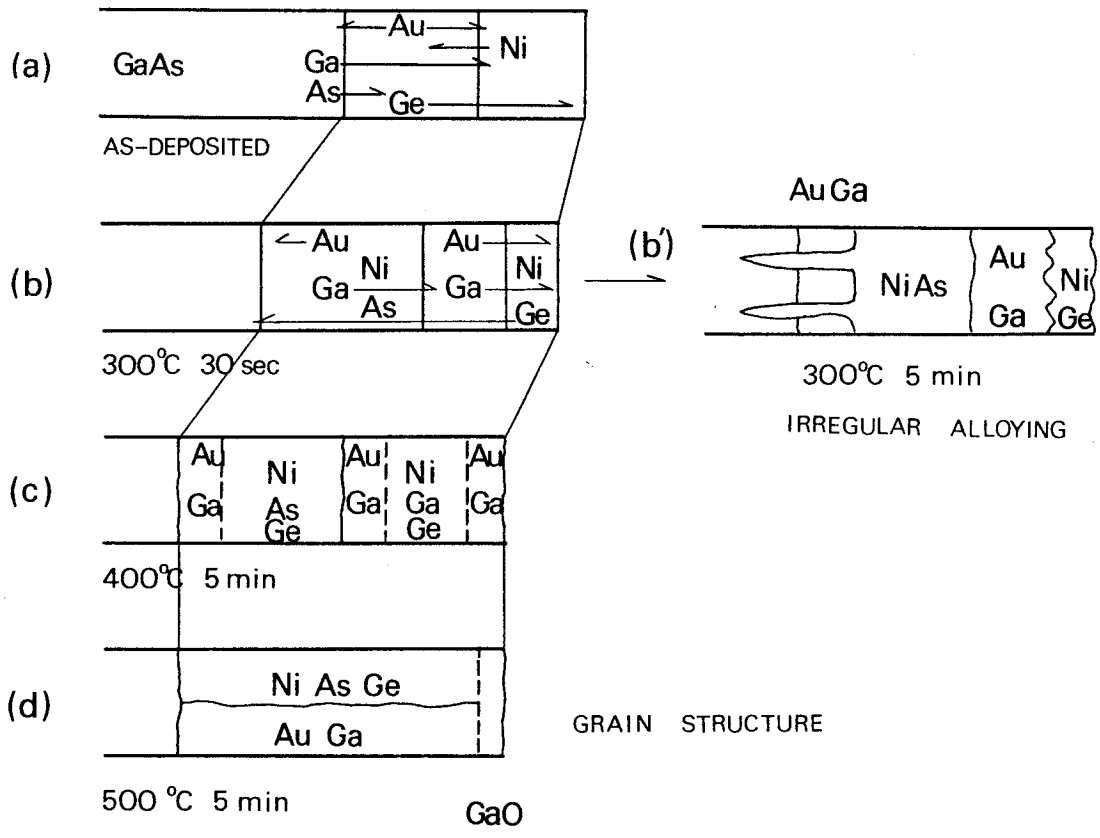


図４－２－１４　Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ電極の合金化の様相。

ａＡｓが分解すると考えるとよく説明がつく。Ｎｉ／ＧａＡｓの場合には、Ni_2GaAsが形成されるために、ＧａＡｓと一様に反応し、平坦な界面を形成する。しかし、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ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、ＧａＡｓと接するＡｕ－Ｇｅの領域を拡散してはじめて、ＧａＡｓの分解が進行する。又、逆に未反応のＡｕが、ＧａＡｓと接するＮｉ－Ａｓの領域を拡散してはじめて、ＧａＡｓの分解が進行する。

３００℃でＡｕ－ＧａとＮｉ－Ａｓの相分離が生じているのは、ＮｉがＡｕ－Ｇａ中に、ＡｕがＮｉ－Ａｓ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）を通っ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－Ａｓであるという事実は、Ｎｉ－Ａｓ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　「ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ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ＧａＡｓ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ＧａＡｓ分解が進行する。いっぽう、Ｎｉを被覆しない場合（Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ）では、固相ではＡｕ／ＧａＡｓ[10,11]と同様に、ＧａＡｓは僅かしか反応しない。Ａｕ／ＧａＡｓの弱い反応性のため、この反応は、ＧａＡｓ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／ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ分解が進んでいる部分に凝集し（ボールアップ現象）、この部分で局部的にＧａＡｓ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、SiO_2上に電極金属を被着し（Ｎｉ／Ａｕ／Ｇｅ／SiO_2）、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／SiO_2という構造となった。４５０℃５分の熱処理をした試料では、Ni_2Ge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ドープされた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ドープ層の形成には、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ドープ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ドープ層の厚さは１００Å程度は必要と見積もられる（障壁高さ０．８ｅＶ、$n=1\times10^{19}cm^{-3}$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ドープ層形成のもう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。Ｔｕ[13]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。SiO_2／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－Ｇｅ[2]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、ＯｈａｔａとＯｇａｗａのＥＰＭＡのの報告[2]と一致する。しかしＲｏｂｉｎｓｏｎ[3]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、ＮｉＡｓ００４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）半導体中にドープ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＜１１１＞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中にドープ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だした。

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。

Ｂｒａｓｌａｕ[17]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Ｐｉｅｒｃｙ[21]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Ｒｅｅｌｉｎｇ[22]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我々は考えている。

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Ｇｒａｎｔ[32]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、０．５μｍ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ｇｍの低下を引き起こす。厚いn^+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）に較べ、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－Ｇｅ[1] は、我々が開発した構造であり、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅに較べ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℃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２ｘ１０^{16}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（Ｇｅ１２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（３０００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの５種類である。電極形状は直径５００μｍ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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）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℃ ３０秒間。保管試験に用いた試料は、さらに電極上に２μｍ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℃で窒素雰囲気中で行った。

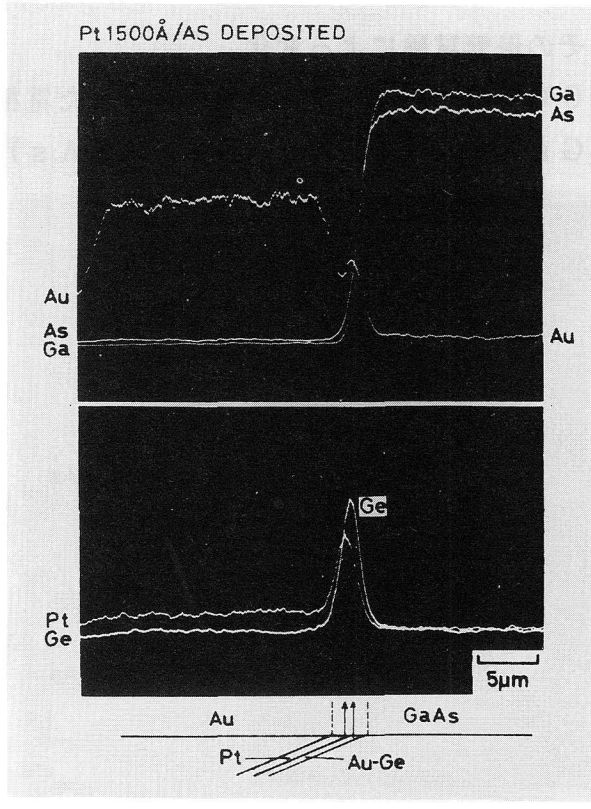


図４－３－１　　熱処理を行っていないＡｕ（２μｍ）／Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓのＸ線強度分布。

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Ｌα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（２μｍ）／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０．１μｍ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℃での保管試験中の抵抗の変化は、５００μｍ離れた直径１００μｍと２００μｍ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本づつ探針を立てる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℃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

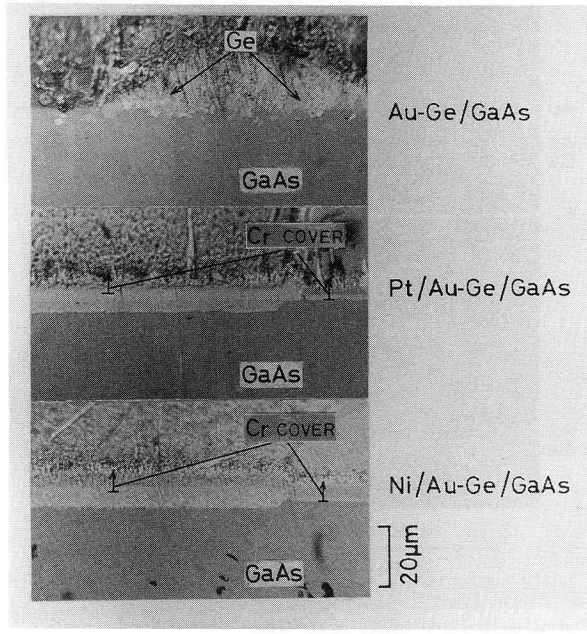


図４－３－２　Ａｕ－Ｇｅ（３０００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの角度研磨面。”ｃｏｖｅｒ”はＣｒ膜。

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（３０００Ａ）／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、充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。

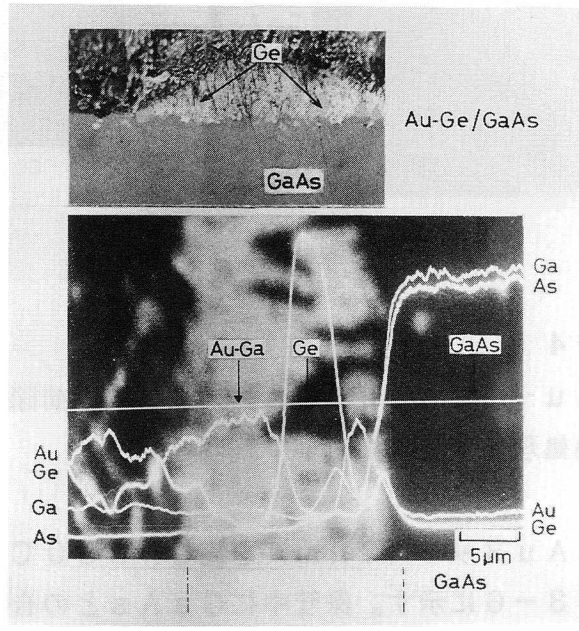


図４－３－３　　Ａｕ－Ｇｅ（３０００Ａ）／ＧａＡｓのＢＥ像とＸ線強度分布。ＢＥ像の明るい部分はＡｕ－Ｇａ、それに囲まれた暗い部分はＧｅ粒子。水平線は電子線の走査位置。

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（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００℃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。

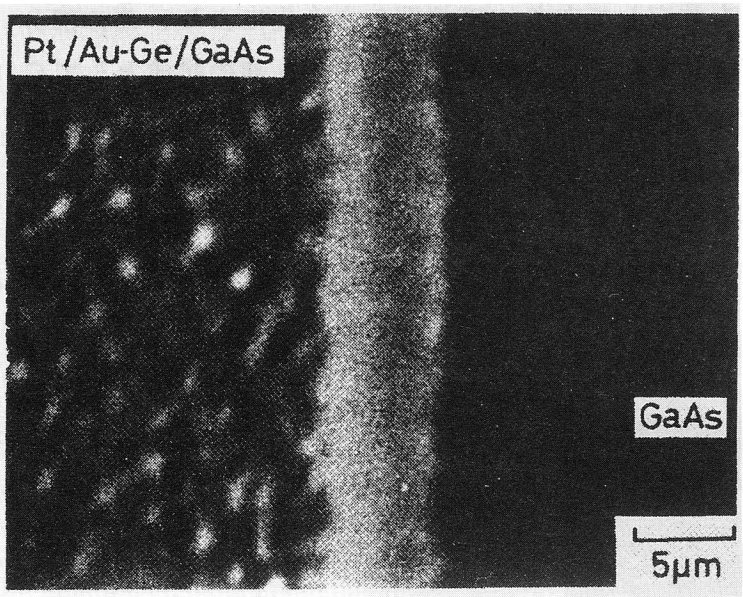


図４－３－４
Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＢＥ像。

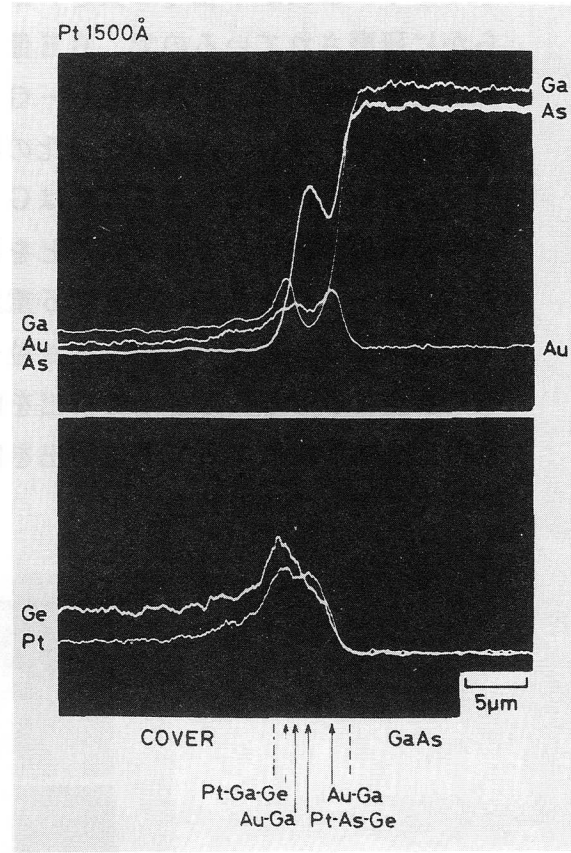


図４－３－５
前図の試料のＸ線強度分布。

図４－３－４の試料にＡｕメッキ（２μｍ）を施し、３３０℃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℃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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ）では、５００℃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℃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。

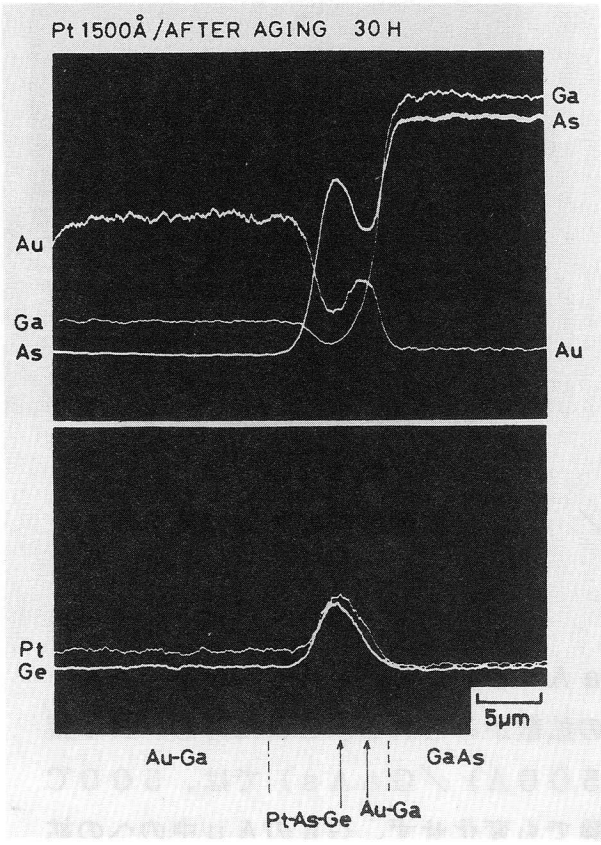


図４－３－６
Ａｕメッキ後３３０Ｃ３０時間アニール後（Ｐｔ１５００Ａ試料）の構造変化。

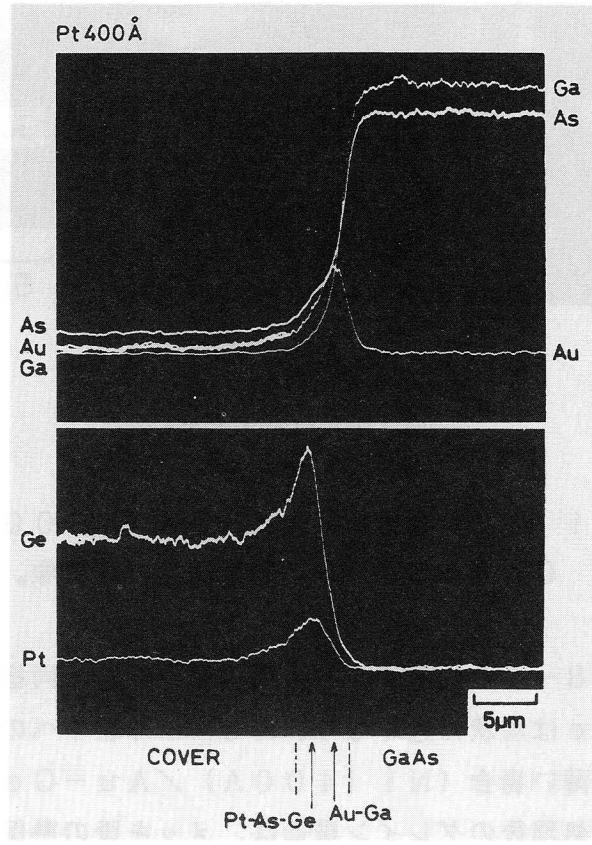


図４－３－７
Ｐｔ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＸ線強度分布。

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（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの５００℃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℃３０時間保管したもののＸ線強度分布を図４

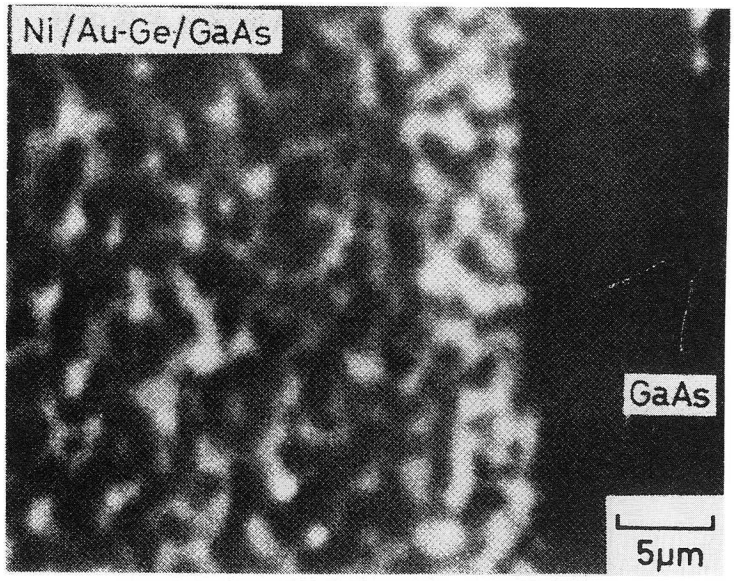


図４－３－８
Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／
ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＢＥ像。

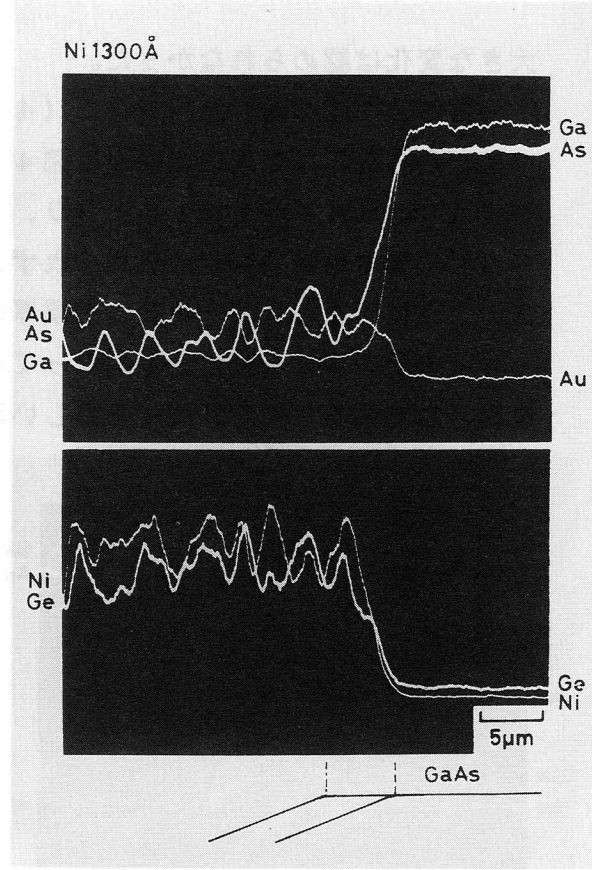


図４－３－９
前図試料のＸ線強度分布。

－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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ）では、５００℃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中の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℃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２ｘ１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のｎ型ＧａＡｓに対して２～３ｘ１０$^{-5}$ Ω・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１５００Ａでは、一時間後に接触比抵抗は５ｘ１０$^{-3}$Ω・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。

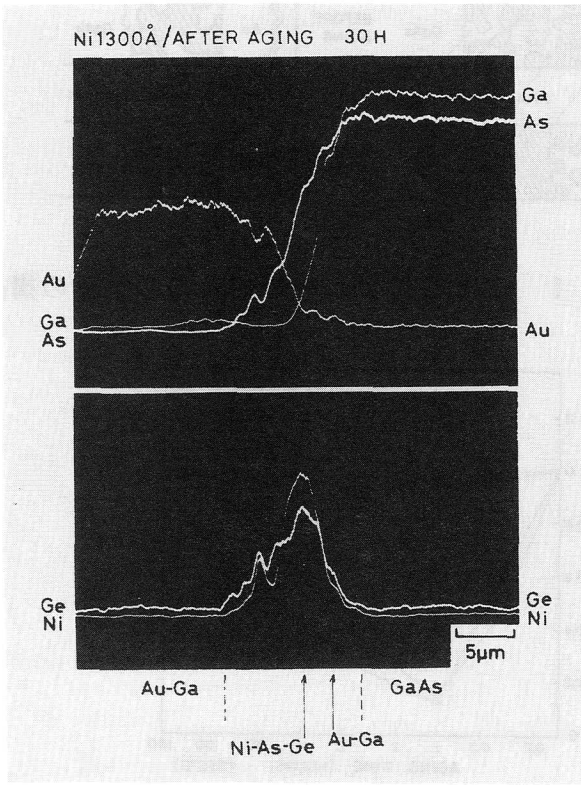


図４－３－１０　Ａｕメッキ後３３０Ｃ３０時間アニールしたもの（Ｎｉ１３００Ａ）のＸ線強度分布。

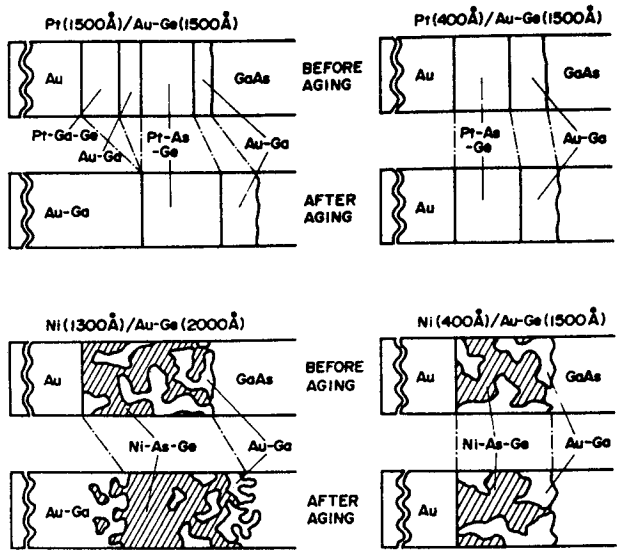


図４－３－１１　３３０Ｃアニール前後の各電極の構造。

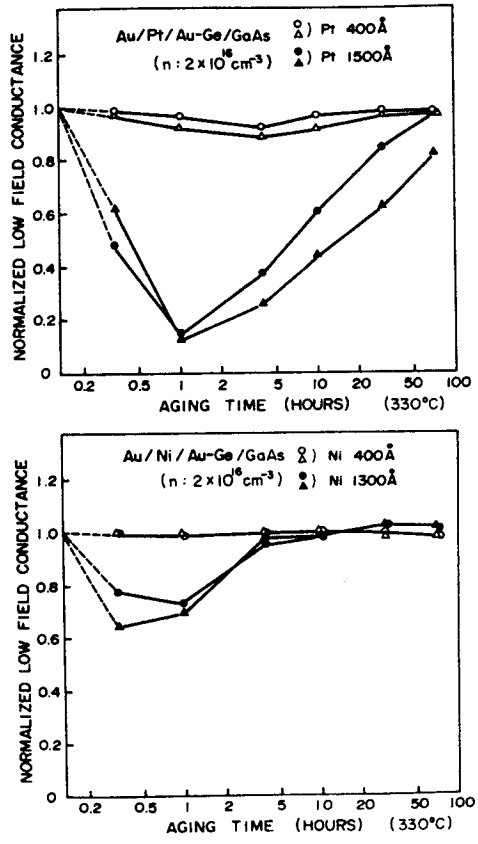


図４－３－１２　３３０Ｃ保管による電極間コンダクタンスの経時変化。上は被覆金属としてＰｔを採用したもの。下はＮｉを採用したもの。

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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ））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／$PtAs_2$／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（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ））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（△Ｈ＝－３４ＫＪ／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$2\times10^{16}cm^{-3}$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℃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℃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、Ｐｔ１５００Ａの試料（２μｍＡｕメッキ）を３３０℃１時間保管し、劣化させたものの接触抵抗を１００°Ｋ～３００°Ｋで測定した結果である。３００°Ｋでは$5\times10^{-3}\Omega\cdot cm^2$程度の接触比抵抗が、１００°Ｋ近くでは$2\times10^{-2}\Omega\cdot cm^2$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℃での合金化と同時にＧｅのドー

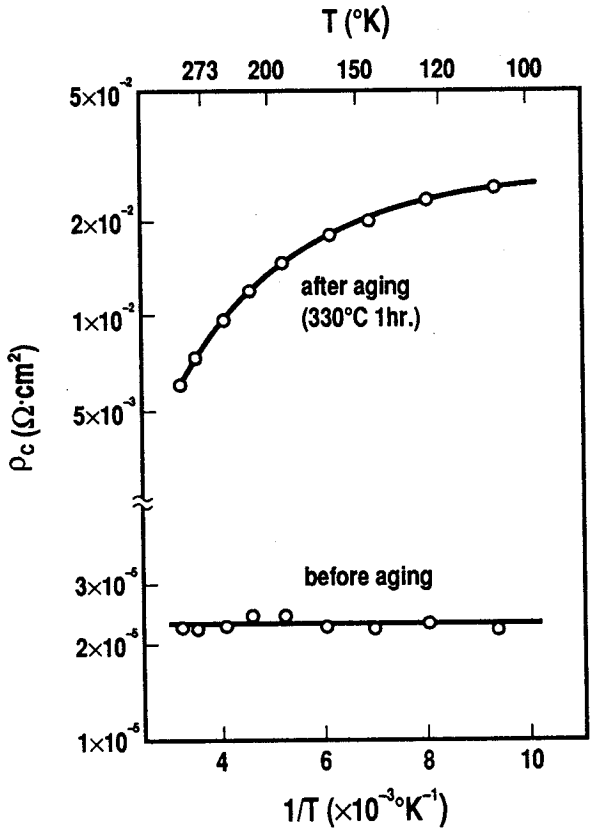


図４－３－１３　３３０Ｃ１時間保管後のＡｕ（２μｍ）／Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの接触比抵抗の温度依存性。

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うりである。

（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、構造的にも電気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、電気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、化学腐触した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Ｏｌｉｖｅｒ[3]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析（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1×10^{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1×10^{-7} Ｔｏｒｒの真空度で抵抗加熱法で行った。被着したＡｕの厚さは３００Ａ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５００μｍφとし、２００℃～５００℃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℃１０分までは表面はほとんど変化がない。３５０℃でも表面にシワがでるが、色は金色を保っている。４００℃では、薄紫色に変色する。４５０℃では、反応物が凝集し、ＩｎＰが露出してくる。５００℃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。

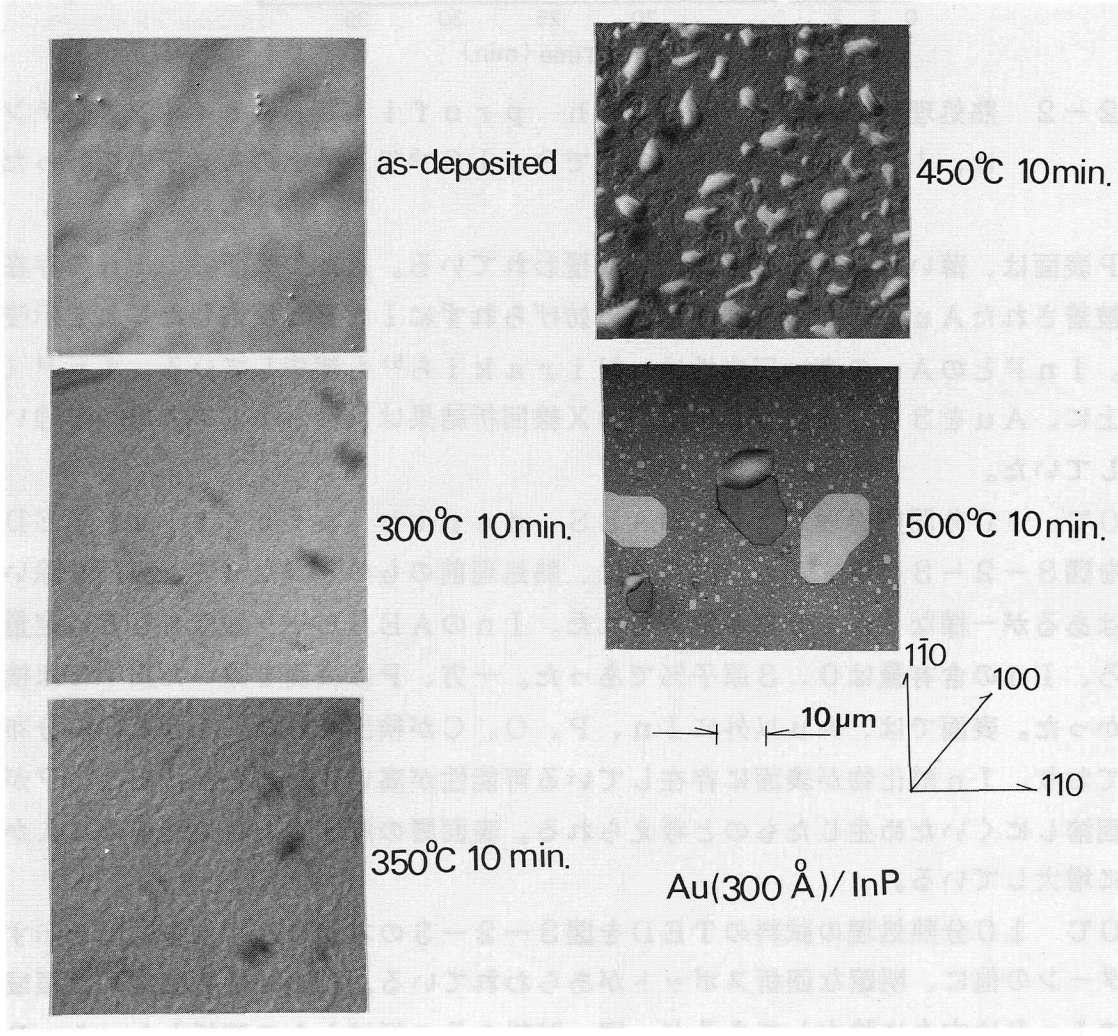


図３－２－１　　Ａｕ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）の水素中熱処理後の表面

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４Å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

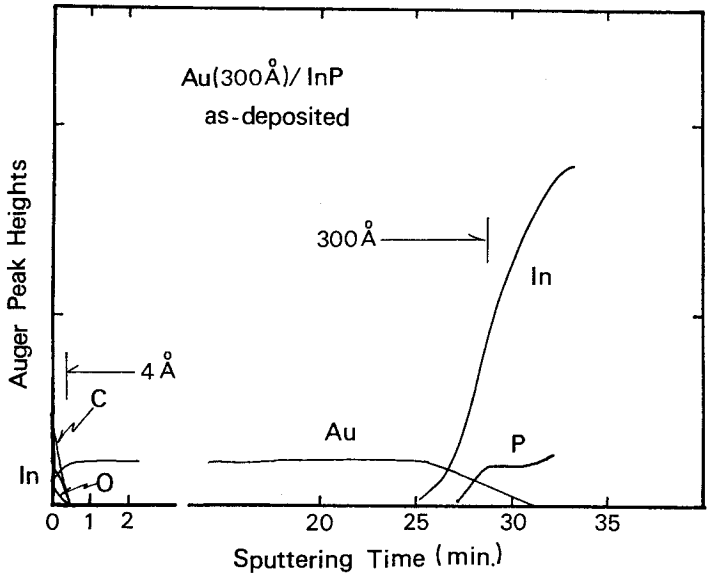


図３－２－２　熱処理前のＡＥＳ　ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。Ａｒイオンエッチングは、１ＫＶ　１０ｍＡの条件で３ｘ１０$^{-5}$ＴｏｒｒのＡｒ圧力で行った。

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３００Å被着した試料のＸ線回析結果は、＜１１１＞方向への強い配向を示していた。

２００℃　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、熱処理前のものと異なって、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４Åから２０Åに増大している。

２００℃　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

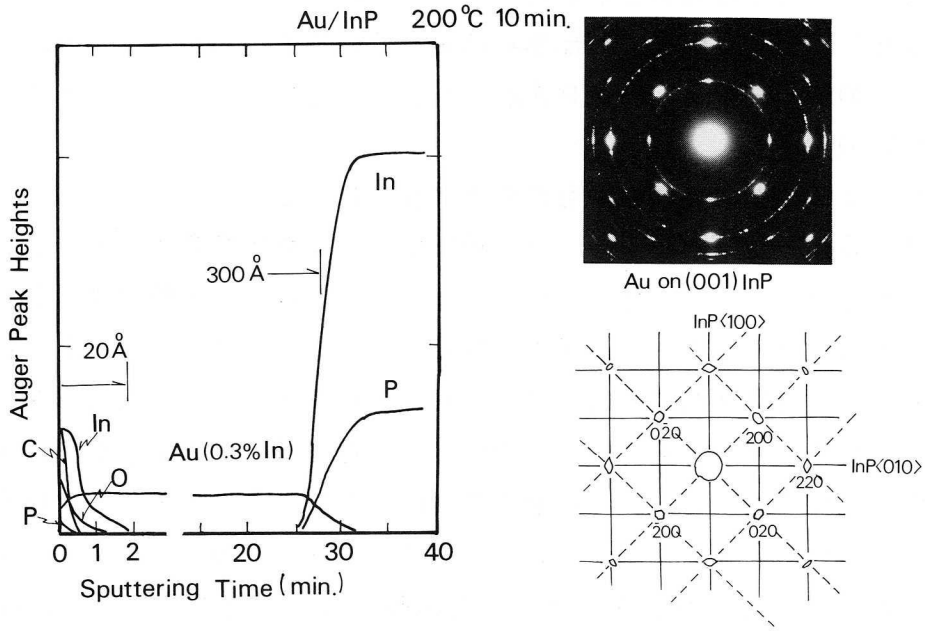


図３－２－３　　２００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

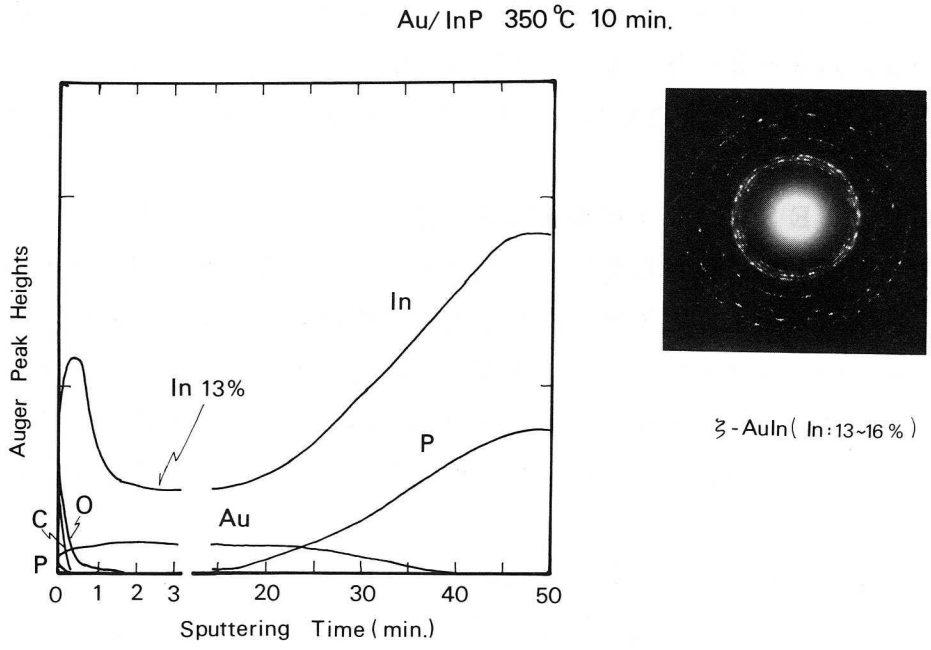


図３－２－４　　３５０Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

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２．０３９ÅがＩｎＰ（２２０）の２．０８Åに近い値を示すため生じやすいのである。

３００℃　１０分間熱処理したもののｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅは、２００℃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℃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℃のものと大差なかった。

３５０℃　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℃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℃　１０分間熱処理したものの図である。ＡＥＳプロファイルは３５０℃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$AuIn_2$が形成されており、$AuIn_2$＜１１１＞//ＩｎＰ＜１００＞の関係で単結晶化していた。

４５０℃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の中の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０．１５μｍ被着したものである。

図３－２－７は５００℃で熱処理したものの回析パターンである。$AuIn_2$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

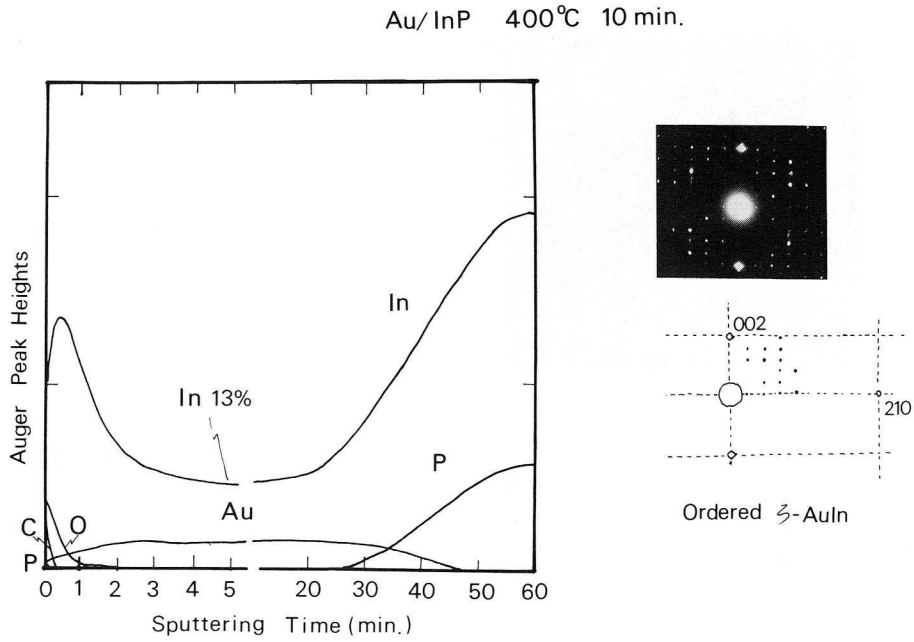


図３－２－５　　４００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＡＥＳプロファイルとＴＥＤパターン

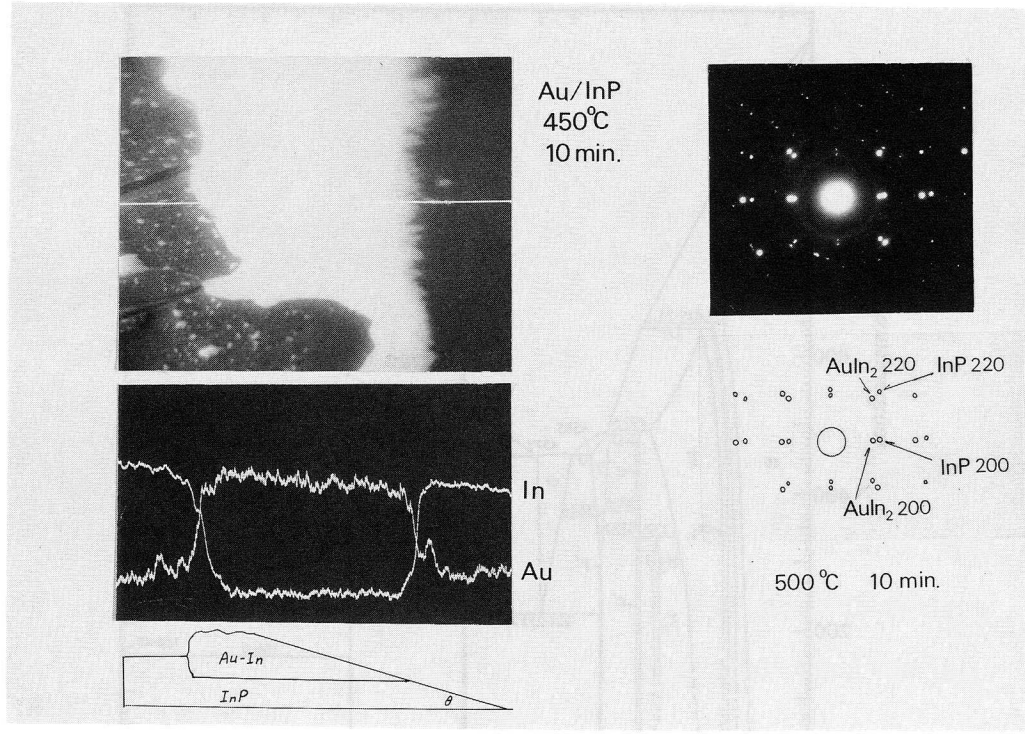


図３－２－６　　４５０Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのマイクロプローブＡＥＳ分析（Ａｕの被着膜厚は０．１５μｍ）

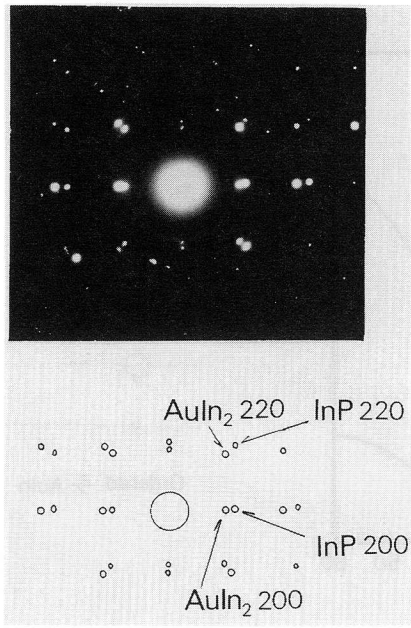


図３－２－７
５００Ｃ　１０分間熱処理したＡｕ／ＩｎＰのＴＥＤパターン

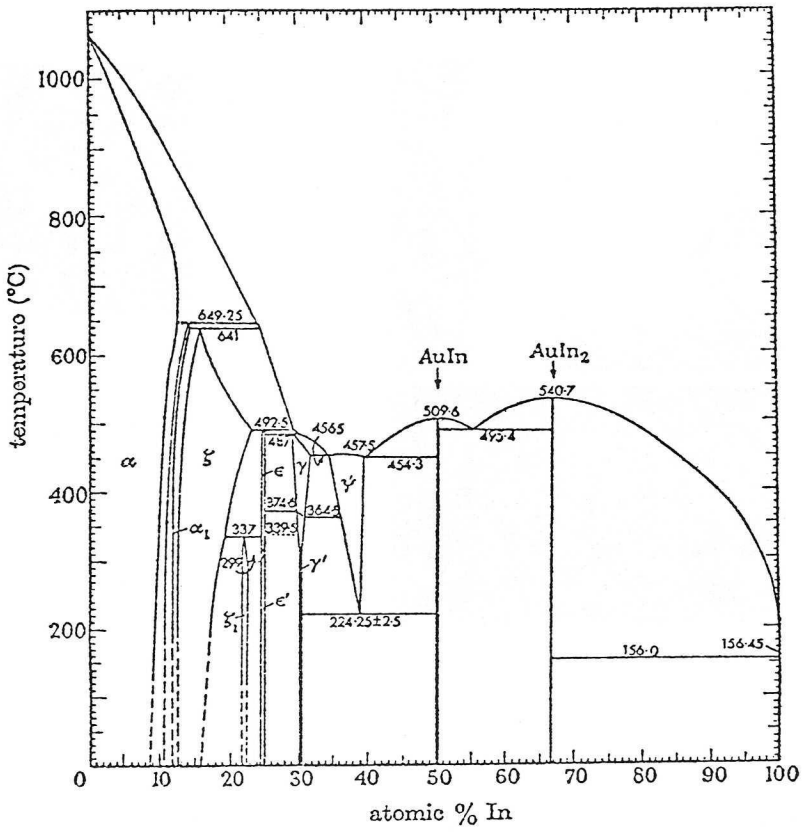


図３－２－８　　Ａｕ－Ｉｎの相図

うな現象はバンドギャップE_gが２．５ｅＶ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うけ、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$AuIn_2$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、$AuIn_2$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。

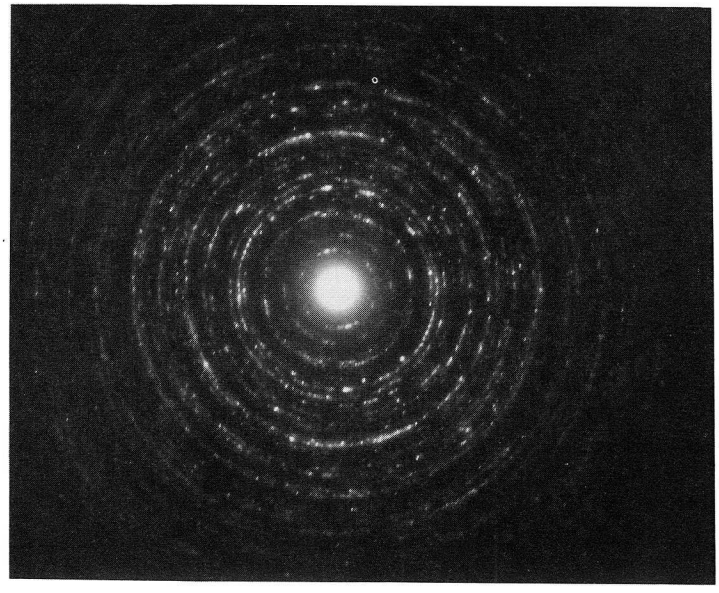


図３－２－９　　Ａｕ（１５００Ａ）／ＩｎＰを４３０Ｃに１分間で昇温し、４３０Ｃに達した後直ちに降温した時のＡｕ－Ｐ部からの電子線回折。

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析である。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＝５．８７Å、b_0＝１４．４Å、c_0＝４．６７Å）のAu_2P_3が形成されているこ

Interplaner Spacing		Index
d_{obs}(A)	d(Au_2P_3)(A)	
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。

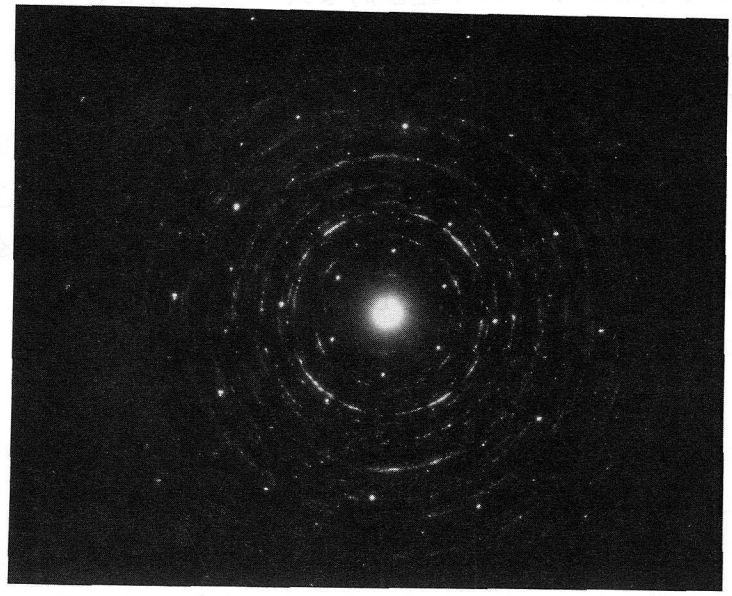


図３－２－１０　図３－２－９と同一試料でＡｕ－Ｉｎ部も残存した部分からの電子線回折。６回対称の回折スポットはφ－ＡｕＩｎ（Au_3In_2）に相当するものと思われる。

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析である。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析とするとa_0＝４．５６Åとなり、φ－ＡｕＩｎ（Au_3In_2：Ni_2Al_3型構造ａ＝４．５４Å、ｃ＝５．６６Å）の可能性が強い。

Ａｕ３００Å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、Ａｕ１５００Å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。

$$GaAs + Au \rightarrow AuGa + As \quad \cdots\cdots\cdots (3-2-1)$$

$$0.6InP + Au \rightarrow 0.6AuIn + 0.2Au_2P_3 \quad \cdots\cdots\cdots (3-2-2)$$

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（As_4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～$1\times10^{17}cm^{-3}$）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。

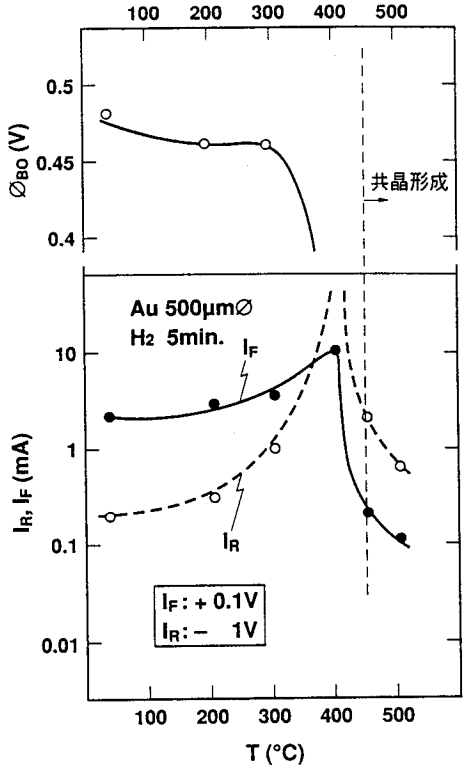


図３－２－１１　Ａｕ／ＩｎＰの熱処理による障壁高さの変化と順方向および逆方向電流特性の変化。

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＝１．７×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$と求められる。電圧軸との切片から拡散電位V_i＝０．４２Ｖ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０．４８ｅＶ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。

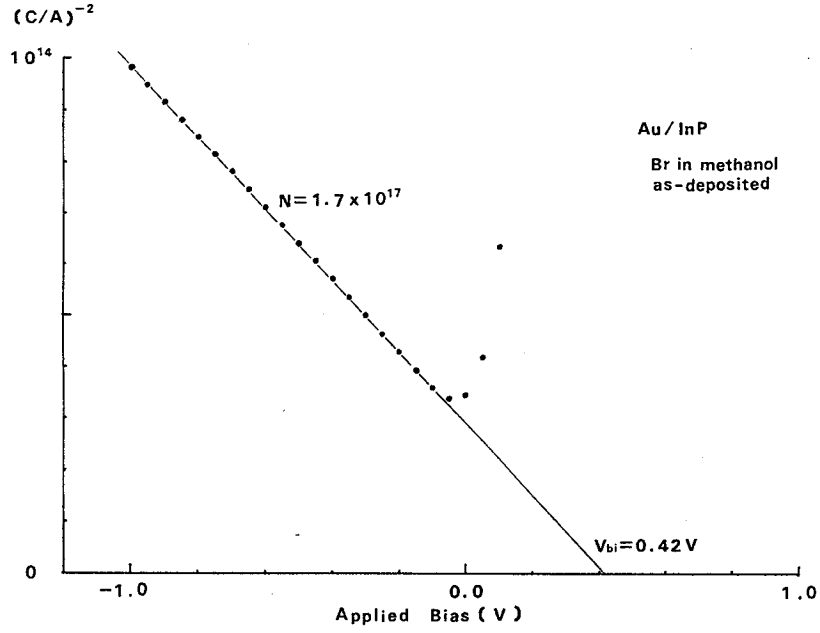


図３－２－１２　Ａｕ／ＩｎＰのＣＶ特性。試料は熱処理前のもの。

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（４００Ａ）／ＩｎＰ（１００）のショトキ障壁特性。ＩｎＰの電子濃度はｎ＝１．７ｘ１０^{17}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ζ－ＡｕＩｎ、ϕ－ＡｕＩｎが形成され、同時にＩｎＰとの界面にはAu_2P_3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（$AuIn_2$）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ζ－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Au_2P_3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ζ－ＡｕＩｎ→ϕ－ＡｕＩｎ→$AuIn_2$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$AuIn_2$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。$AuIn_2$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℃での反応をＴＥＭ、ＳＥＭＲＢＳを用いて調べている。３２０℃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Au_2P_3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＝５．８２８Å、ｃ＝４．３７２Å）のAu_3Inに変化した。我々の結果では、α－Ａｕからζ－ＡｕＩｎ（六方晶系a_0＝２．９１Å、ｃ＝４．７６Å、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Au_3In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＝４．５４Å、ｃ＝５．６６Å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。

Ｗａｄａ[14]はＡｕ（０．１５～２．２μｍ）／ＩｎＰ（１００）の反応を３４５℃から４６０℃の温度範囲で、ＳＥＭ、ＳＩＭＳ、ＡＥＳ、Ｘ線回析により調べている。３５５℃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℃から４５０℃の間で、ＷａｄａはAu_2P_3とAu_3Inの形成を報告している。Au_3In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、Au_3In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、Au_3Inと同定するのには問題が多い。４５０℃では、本研究と同様に$AuIn_2$形成を見出している。

ＴｓａｉとＷｉｌｌｉａｍｓ[15]はＡｕ（５５０Å）／ＩｎＰ（１００）の室温から５１０℃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℃ではζ－ＡｕＩｎ（Ｉｎ～２２ａｔ％）、３６０℃では、さらにAu_2P_3の形成を見出している。４５０℃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θ－２θ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。$AuIn_2$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Au_2P_3は検出していないが、Ａｕ－Ｉｎに関してはα－Ａｕ→ζ－ＡｕＩｎ→Au_9In_4（a_0＝９．８４３Å　ｃｕｂｉｃ）→$AuIn_2$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／ＩｎＰ[4)]

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＝２×１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のＩｎＰに対し、ｎ＝１．０、ϕ_b＝０．５２ｅＶ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℃でＩｎＰと反応し、立方晶系Ｐｔ$_3$Ｉｎ（a_0＝３．９９Å）が正方晶系に歪んだと思われる反応物（ａ＝３．９９Å、ｃ＝３．５５Å）を形成する。３７０℃ではＡｕとＰｔ$_3$Ｉｎの反応が開始し、α－Ａｕ（Ｉｎ）とＰｔＰ$_2$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１×１０^{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１×１０$^{-7}$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℃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℃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ノ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℃５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

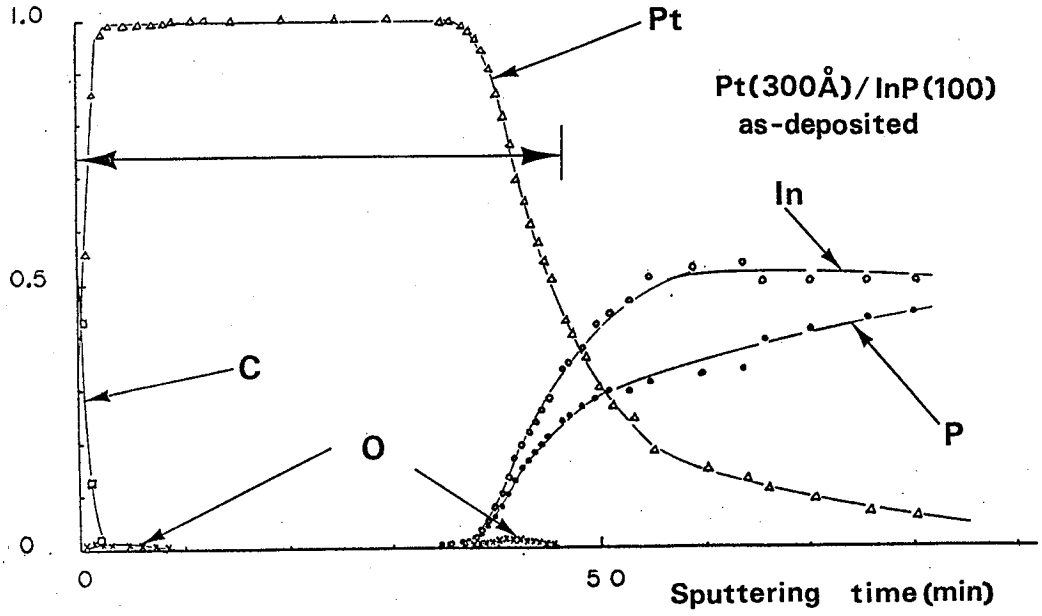


図３－３－１　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）熱処理前のＡＥＳプロファイル

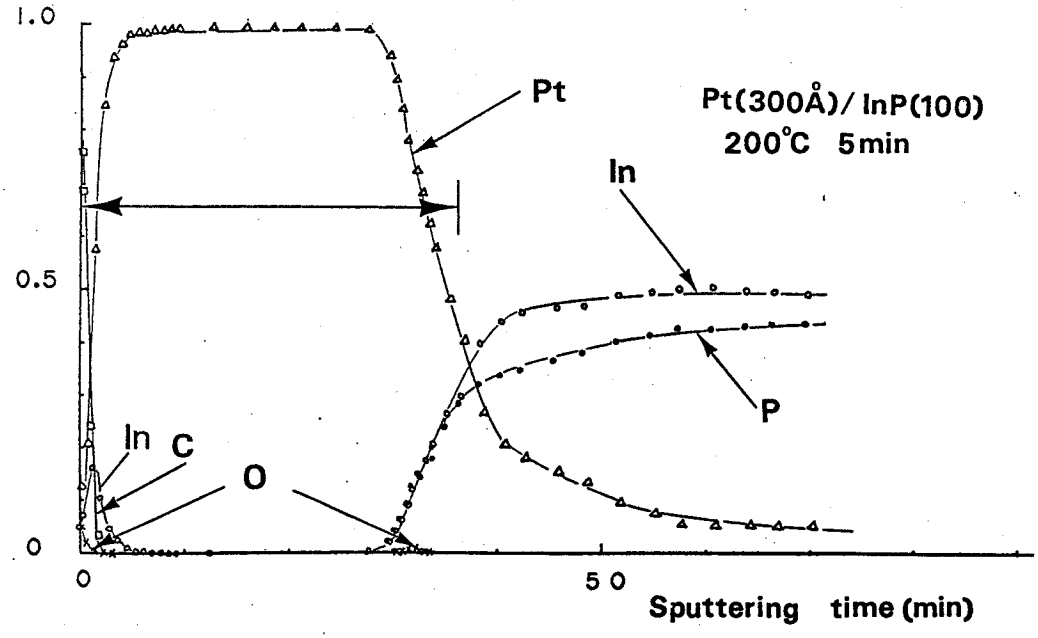


図３－３－２　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）２００Ｃ　５分の熱処理後のＡＥＳプロファイル

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℃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℃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ＰｔP_2とP_3Ｉｎ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℃、５００℃での構造は基本的には４００℃のものと同一であった。５００℃では界面の位置がさらに８０ÅＩｎＰ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。

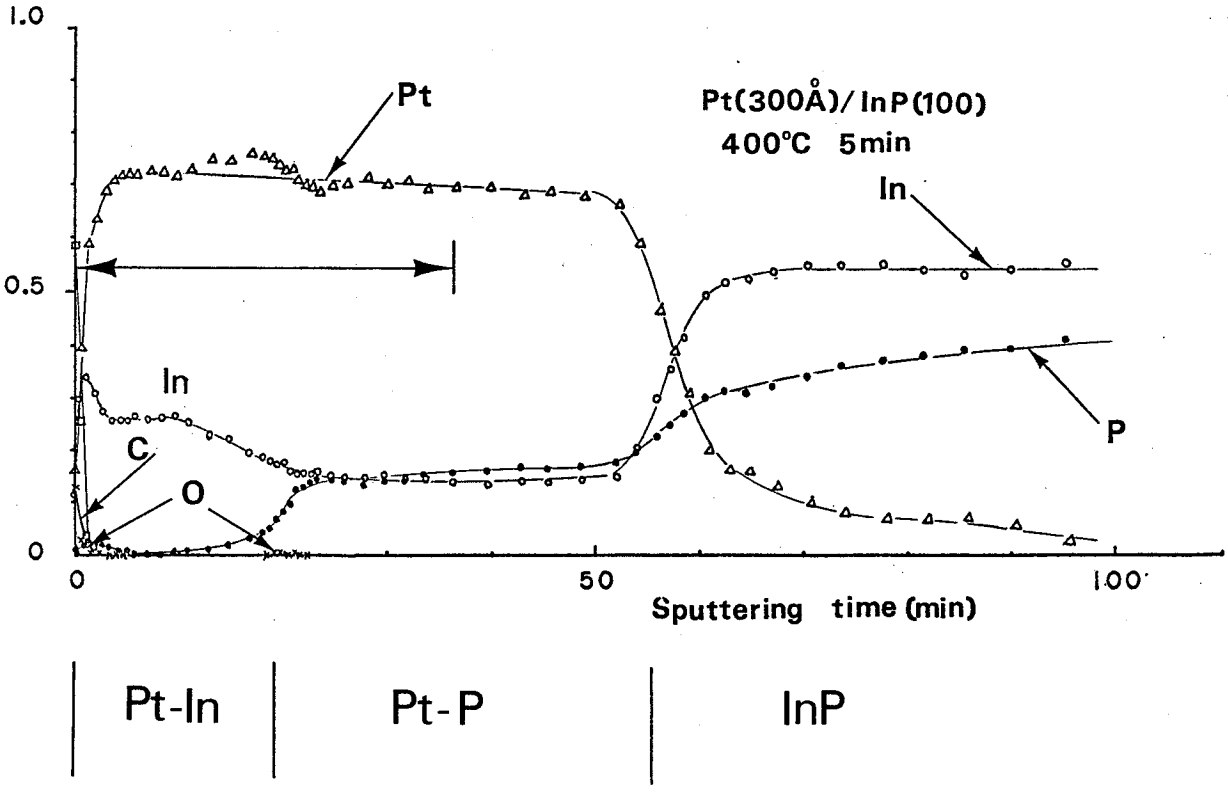
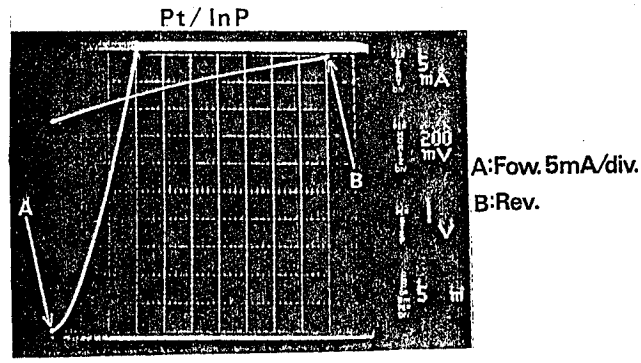


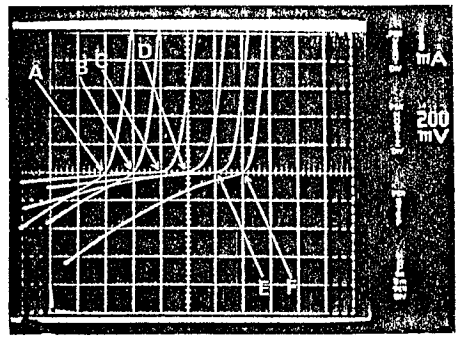
図３－３－３　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）４００Ｃ　５分の熱処理後のＡＥＳプロファイル

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℃までの熱処理による変化である。４５０℃まで整流性を保っている。５００℃では逆方向リークが増大している。この特性は、Ａｕ／ＩｎＰが４００℃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／



(a)



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

(b)

図３－３－４　Ｐｔ（３００Ａ）／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。

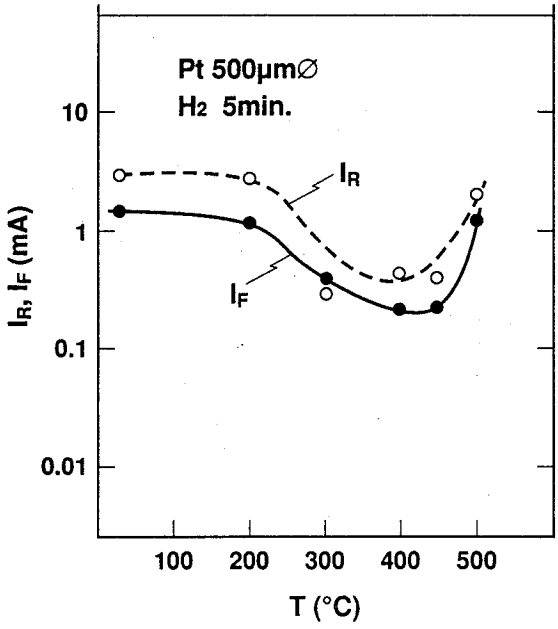


図３－３－５　Ｐｔ（３００Ａ）／ＩｎＰ（１００）の順方向０．１Ｖの時の電流値Ｉ$_f$及び逆方向－１Ｖの時の電流値の熱処理温度依存性。

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℃のものとほとんど同一である。

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／ＩｎＰ[4)]

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（０．２μｍ）／ＩｎＰ（１００）：ｎ＝１～３×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$の５００℃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℃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℃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＝３×１０^{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℃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℃から低下し、４００℃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℃から５００℃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℃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℃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１×１０^{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１０００Å、ＡＥＳ測定に用いたＡｌの厚さは１７５Åである。熱処理は水素雰囲気中で２００～５００℃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℃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Ｏ雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも

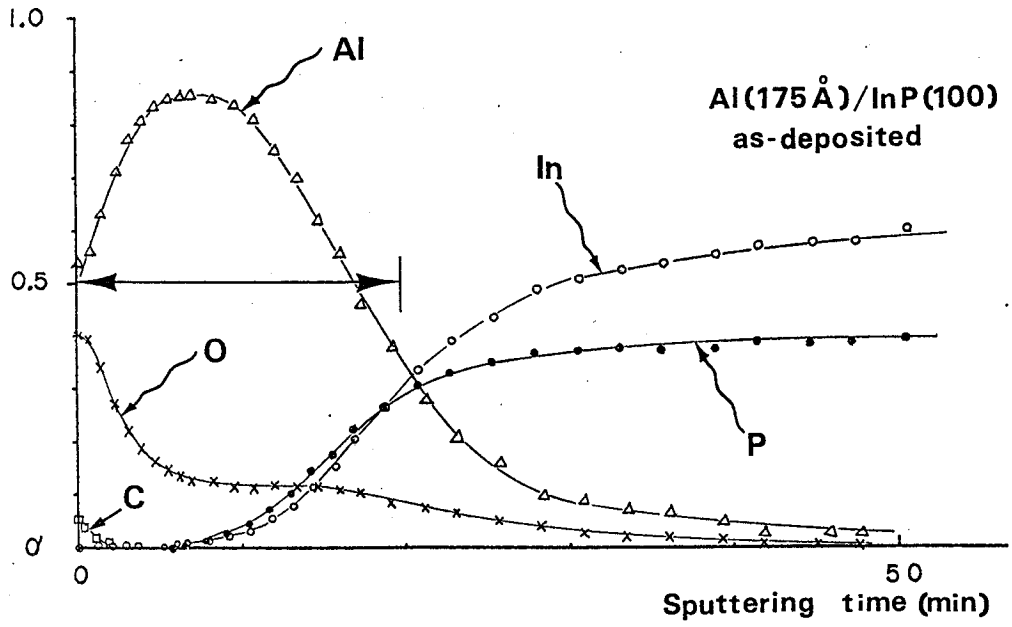


図３－４－１　　Ａｌ（１７５Ａ）／ＩｎＰ（１００）の熱処理前のＡＥＳプロファイル。

のと考えるべきであろう。ＡｌとＩｎＰの反応は認められない。２００℃５分間の熱処理でもｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅには変化がない（図３－４－２）。３００℃５分間の熱処理でも同様であった。４００℃５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℃５分（図３－４－４）では、Ａｌ／ＩｎＰの反応は進行し、界面がＩｎＰ側にくい込んでいる。

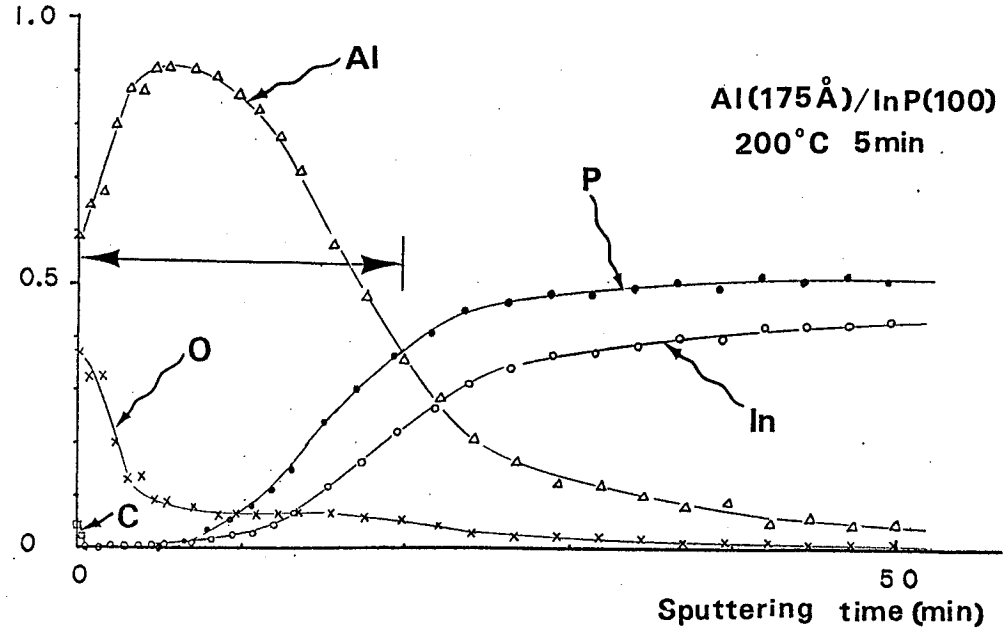


図３－４－２　　２００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

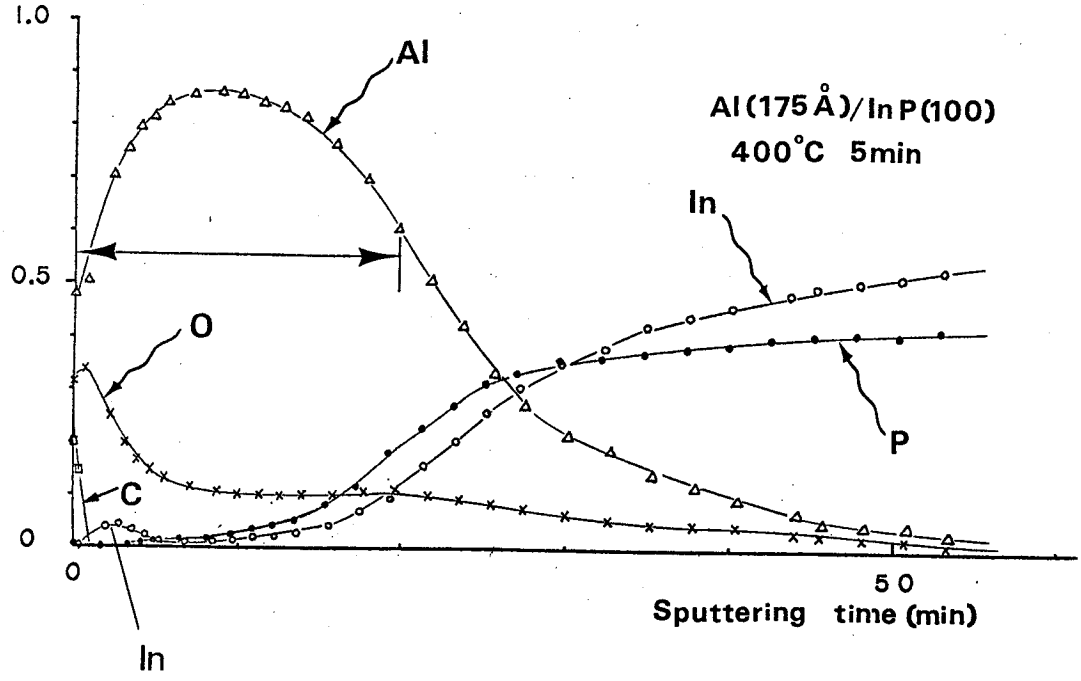


図３－４－３　　４００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

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

１Ｐの生成エネルギー（－３９．３Ｋｃａｌ／ｍｏｌ[6]）は、ＩｎＰの生成エネルギー（－１８．０Ｋｃａｌ／ｍｏｌ[6]）より大きい。

ＩｎＰ＋Ａｌ　→　ＡｌＰ＋Ｉｎ　　・・・・（３－４－１）

（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。

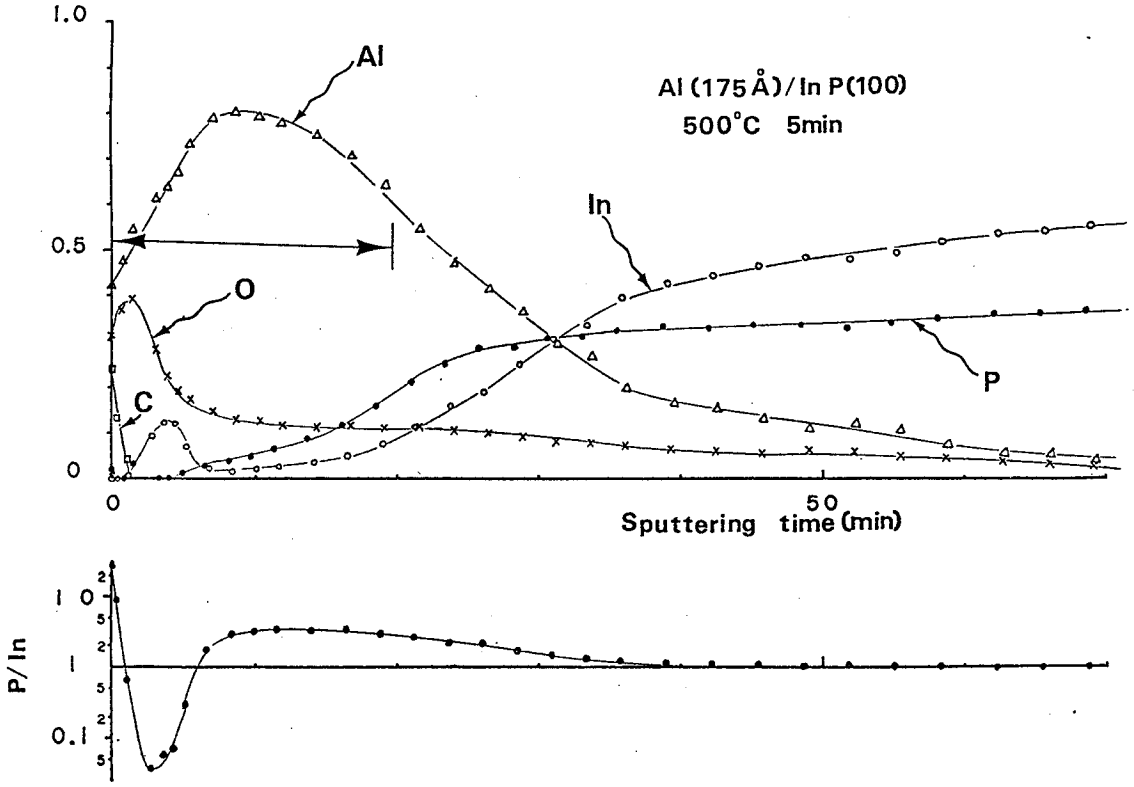


図３－４－４　　５００Ｃ　５分間水素雰囲気中でアニールした後のＡＥＳプロファイル。

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℃までは整流性がよい。４００℃ではリーク電流が急激に増大し、４５０℃ではオーミックとなる。５００℃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℃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。$1/C^2$の傾きから$n=1.2\times10^{17}cm^{-3}$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℃の熱処理で０．４８ｅＶに増大した。４００℃、４５０℃の熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

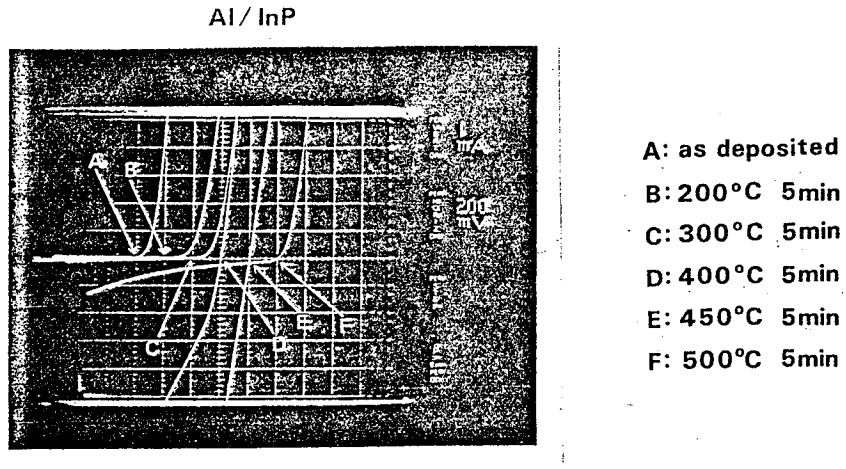


図３－４－５　　Ａｌ／ＩｎＰのＩ－Ｖ特性。

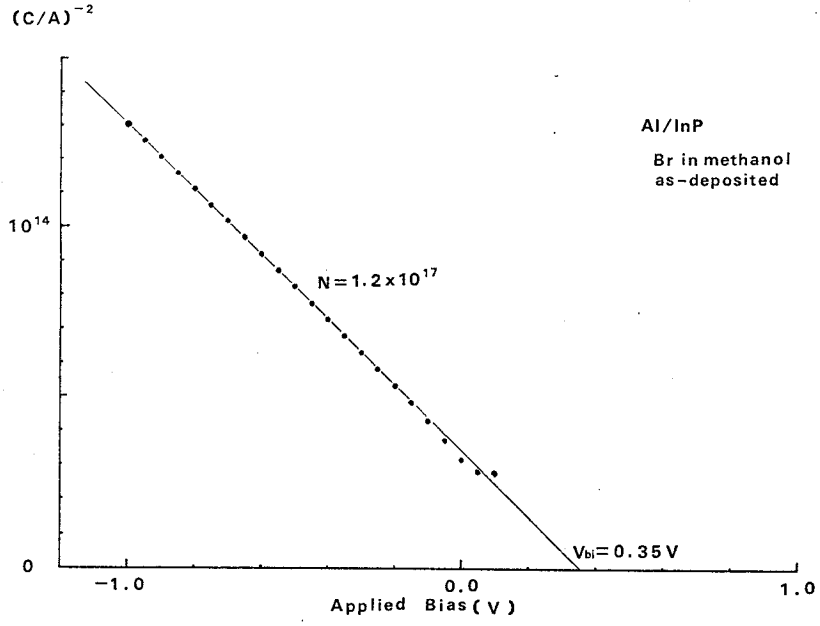


図３－４－６　　Ａｌ／ＩｎＰのＣ－Ｖ特性（熱処理前）。

容量測定はできなかった。５００℃では、０．５０ｅＶ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℃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ϕ_b＝０．３３ｅＶ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

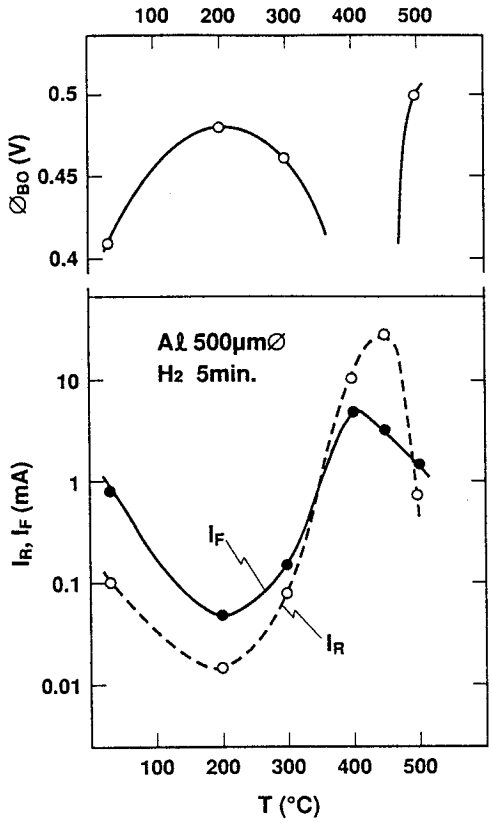


図３－４－７　　Ａｌ／ＩｎＰの順方向電流（０．１Ｖでの値）と逆方向電流（－１．０Ｖでの値）及びショトキ障壁ϕ_{b0}の熱処理温度依存性。

１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、ϕ_b＝０．２２ｅＶ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、０．２～０．３ｅＶ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（５～１０Å）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℃と４００℃の間と考えられる。３００℃では、表面近傍にＩｎのｐｉｌｅ　ｕｐがないのに、４００℃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０．５ｅＶにアクセプター的な表面準位が、伝導帯下０．１ｅＶ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０．１ｅＶ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、０．２～０．３ｅＶ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ϕ_{b0}＝０．５０ｅＶ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ϕ_{b0}＝０．４～０．５ｅＶ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

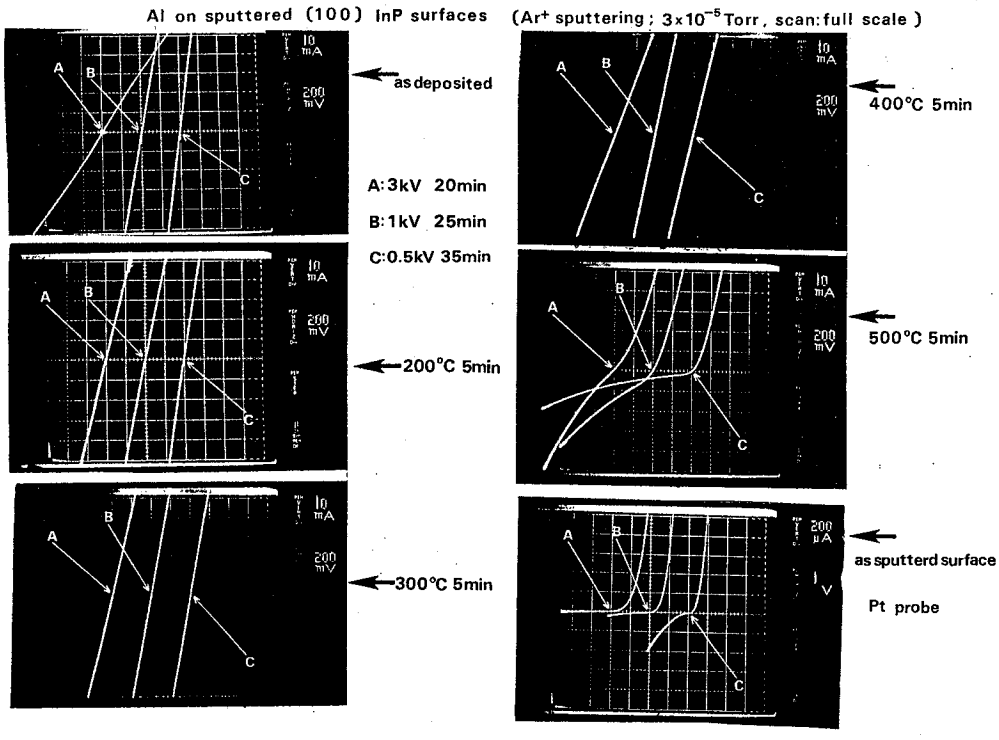


図３－４－８　　Ａｒイオンエッチしたｎ型ＩｎＰ表面へのショトキ障壁特性。

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_b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＝１．２×１０^{17}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、ϕ_{b0}＝０．４～０．５ｅＶ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（ＡｌＰ）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（ＡｌＰ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ϕ_{b0}＝０．５０ｅＶ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ＡｌＰ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(11985).

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Au_2P_3が形成された。３００℃まではφ$_{b0}$＝０．４６～０．４８ｅＶ、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→$AuIn_2$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、$AuIn_2$を形成する。５００℃では$AuIn_2$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$_{b0}$＝０．４～０．５ｅＶ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$_{b0}$＝０．５Ｖと整流性を回復した。

（９）ｎ型ＩｎＰに対し、高い障壁高さを持ち、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化しようとすると、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大要を理解できるようになり、オーミック電極形成技術も練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章２節　Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ[5,6]

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、練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、合金層構造を充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、充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ＥＰＭＡ[2]は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のＡＥＳ分析[3]とＲＢＳ[4]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０．１μｍ、深さ方向の分解能として１０Å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。

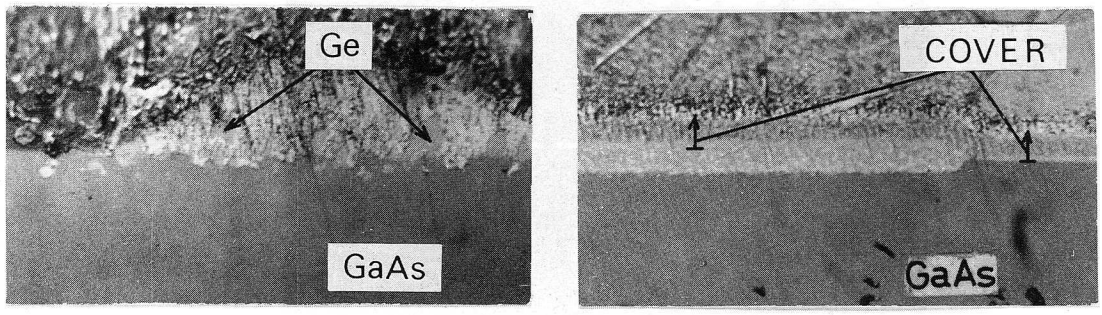
４－２－２　実験

（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（H_2SO_4：H_2O_2：H_2O＝３：１：１，６０℃）溶液でエッチングした後、真空チャンバにセットした。１×１０$^{-7}$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０．１４μｍの厚さのＡｕ－Ｇｅ膜を被着し、続いて同一真空内で０．１２μｍ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℃から５５０℃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℃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ＡＥＳ[7]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＜１×１０$^{-9}$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１０ＫＶでビーム径０．５μｍ、試料吸収電流０．２μＡである。ビーム径を０．０５μｍ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１ｎＡ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（２０Å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０．５μｍ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０．５μｍ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５０Åになる。ビーム径を０．０５μｍにまで絞り込めば、深さ方向分解能は５Å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１０Å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



Au-Ge/GaAs　　Ni/Au-Ge/GaAs

図４－２－１　　Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓの５００Ｃ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。

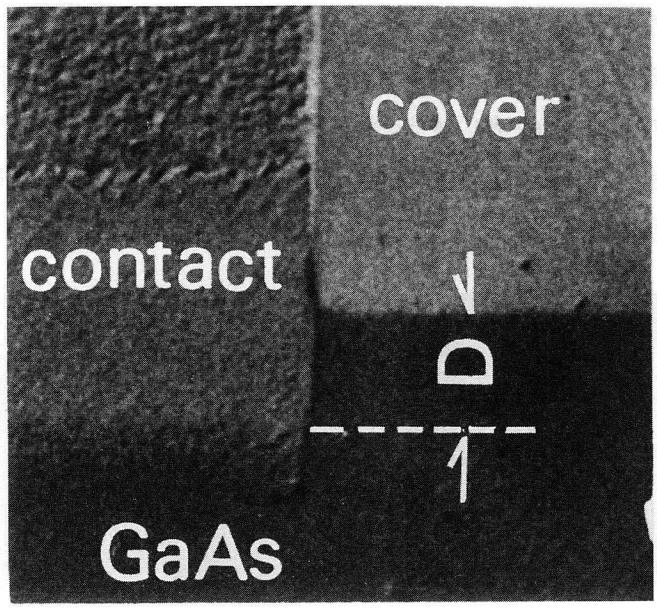


図４－２－２　　４５０Ｃ５分間アニールしたＮｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ。斜め研磨角度は０．５度。合金化深さＤは０．１９μｍ。ｃｏｖｅｒは研磨中に試料表面が傷つかないように被着したＣｒ膜。

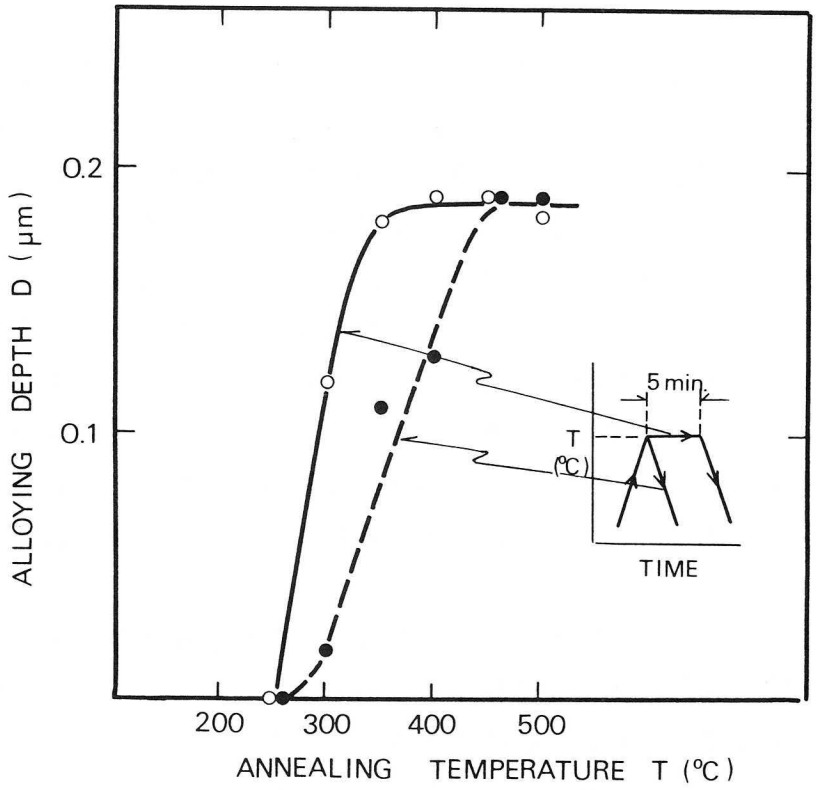


図４－２－３　　合金化深さの熱処理による変化。実線は５分間熱処理、点線は瞬間熱処理。

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。

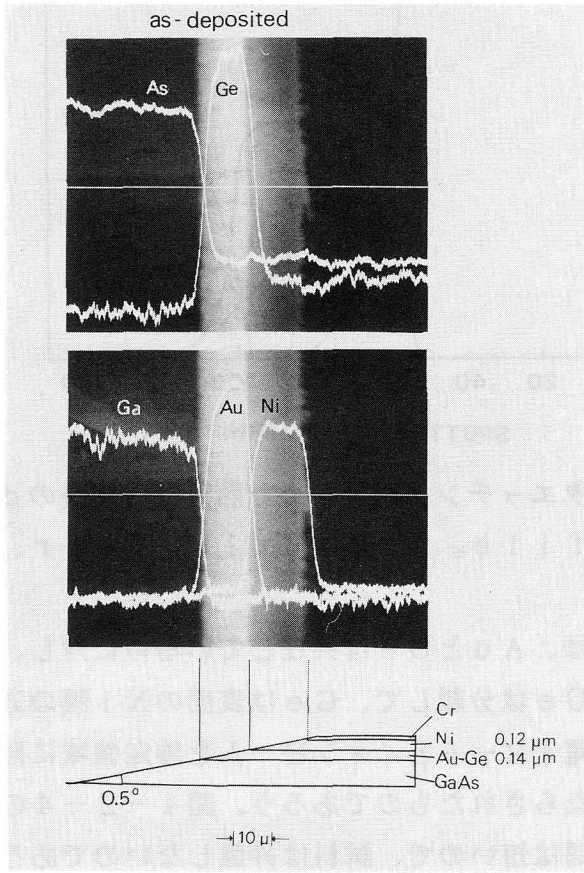


図４－２－４　熱処理前のＮｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓの斜め研磨面のＳＥＭ像と走査線（中央白線）上に沿ったＡｓ、Ｇｅ、Ｇａ、Ａｕ、ＮｉのＡＥＳ信号強度。写真の左側はＧａＡｓ、右側はＣｒカバー。電子ビーム径、加速電圧、試料吸収電流はそれぞれ０．５μｍ、１０ＫＶ、０．１μＡである。

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

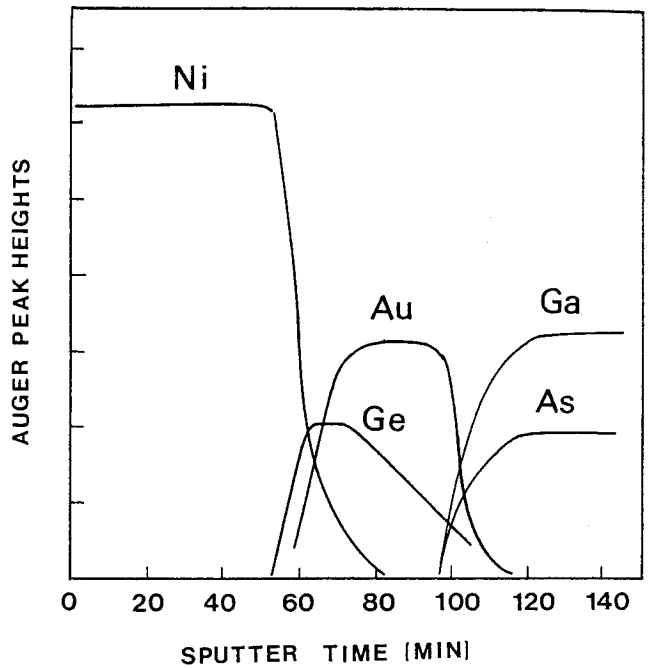


図４－２－５　　スパッタエッチング法で求めた熱処理前試料のｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。Ａｒ圧は3×10^{-5}Ｔｏｒｒ、加速は３ＫＶ。

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

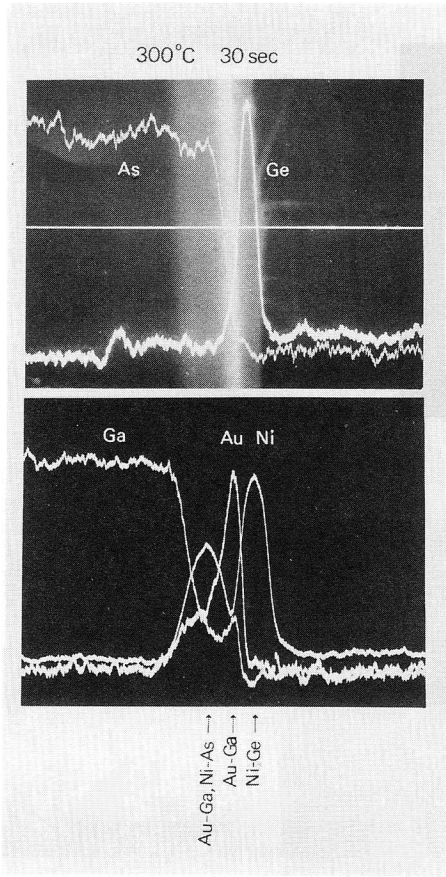


図４－２－６
３００Ｃ　３０秒間アニールした試料の
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

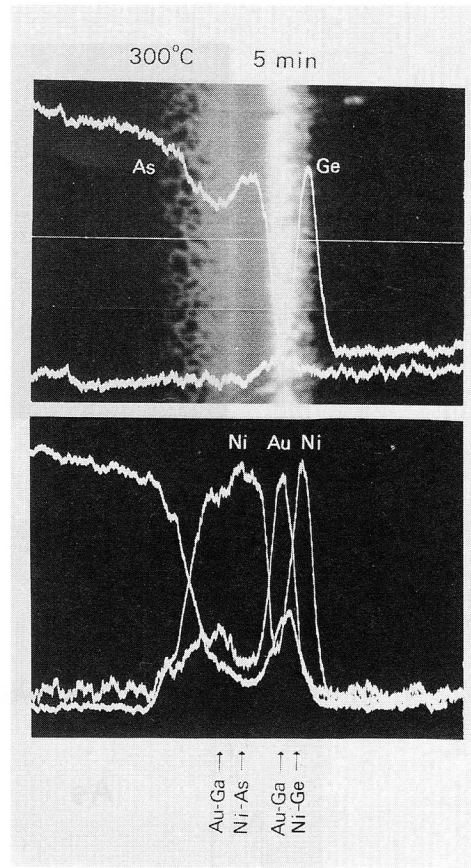
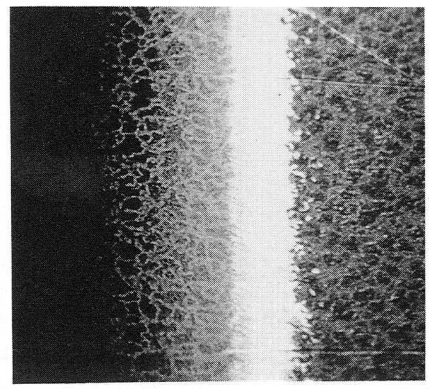


図４－２－７
３００Ｃ　５分間アニールした試料の
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

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構造がつくられる。

３００℃５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０．０５μｍ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



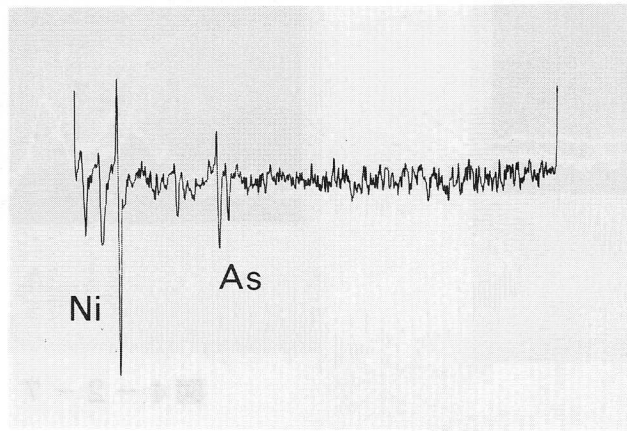


図４－２－８　　３００Ｃ　５分間アニールした試料の高分解能ＳＥＭ像（電子ビーム径０．０５μｍ）。ＧａＡｓ（左側）に合金層が不規則に侵入している。下のＡＥＳスペクトルは、不規則に侵入した先端部で測定したもの。

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／ＧａＡｓ[2)]とよく似ている。

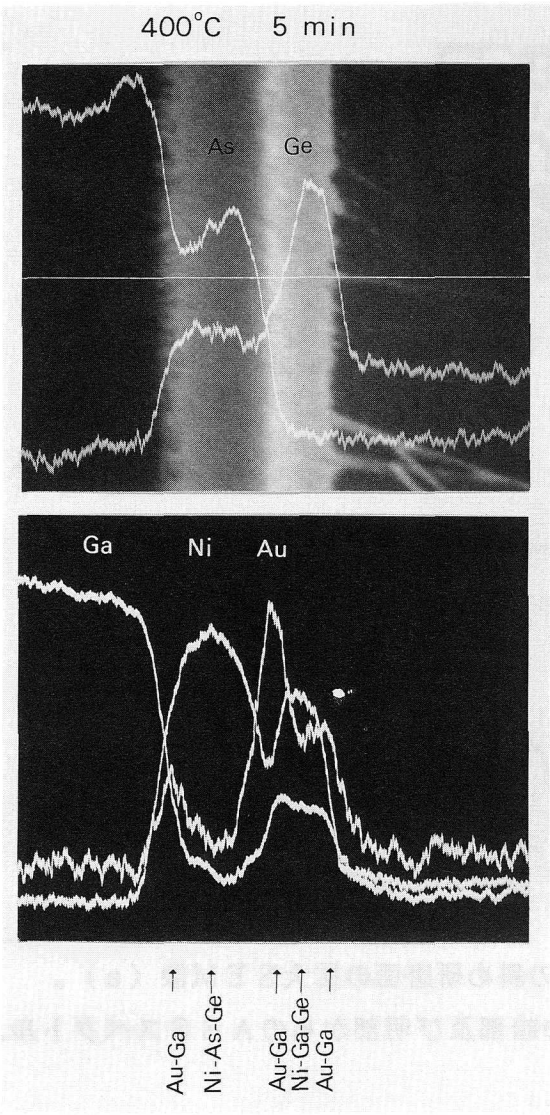


図４－２－９
４００Ｃ　５分間熱処理したものの
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

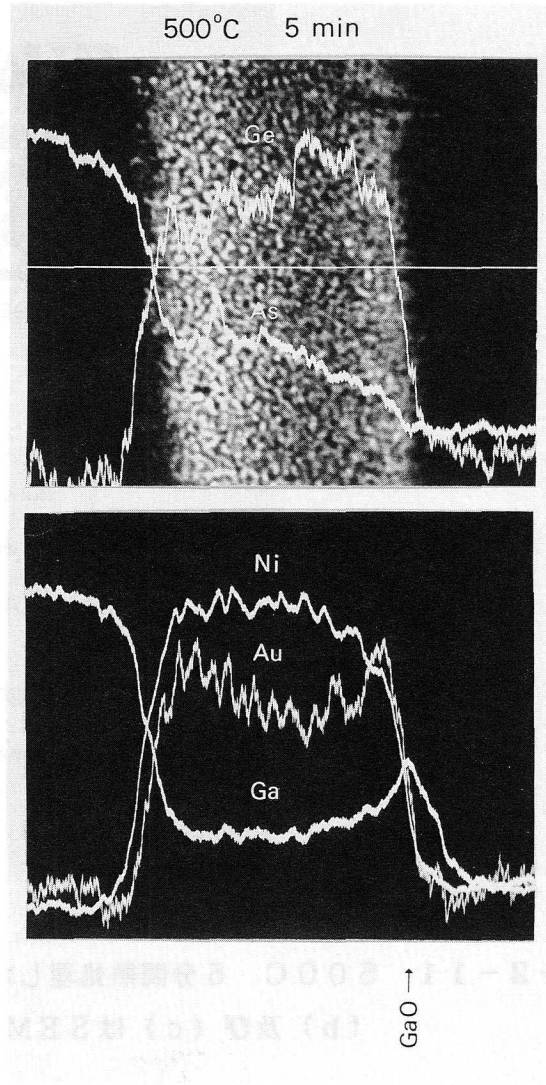


図４－２－１０
５００Ｃ　５分間熱処理したものの
ｄｅｐｔｈ　ｐｒｏｆｉｌｅ。

５００℃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１μｍ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

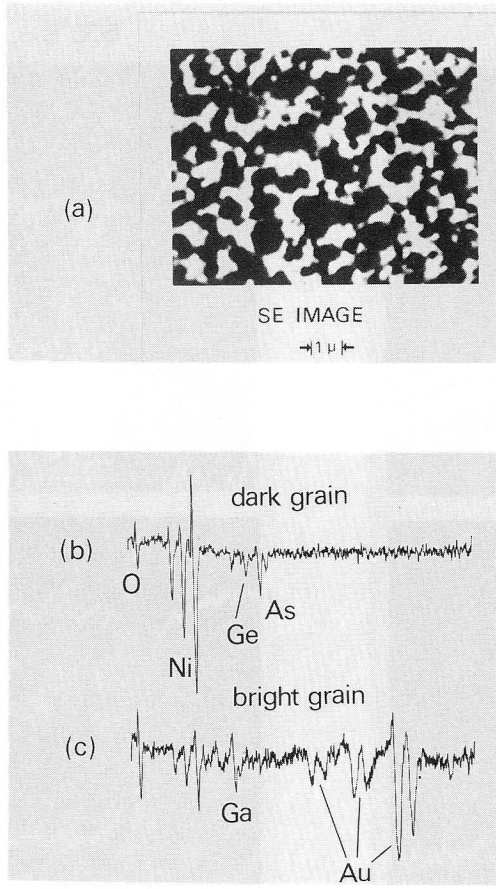


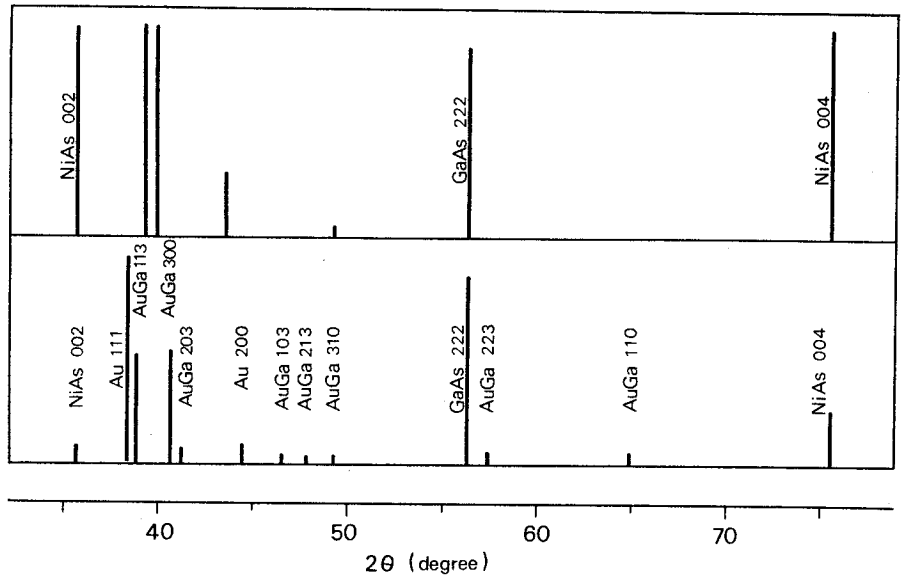
図４－２－１１　５００Ｃ　５分間熱処理した試料の斜め研磨面の拡大ＳＥＭ像（ａ）。
（ｂ）及び（ｃ）はＳＥＭ像中の暗部及び明部からのＡＥＳスペクトル。

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ホ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ホ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、ＣｕＫα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℃５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　３００Ｃと５００Ｃでそれぞれ５分間熱処理した試料のＸ線回折（３００Ｃ：下部、５００Ｃ：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線回析が認められた。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の回析の存在は、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、反射電子線回析（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℃５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つの強い回析ピークも、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からの回析は消失し、ＡｕとＧａ間の化合物に対応する回析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線回析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℃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回析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℃では最初の１０分間でＮｉＡｓ００４強度が急激に増加している。

回析強度は、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℃アニールでのはじめの１０分間での回析強度の増加は、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ＮｉＡｓ００４強度の増加は、ＮｉＡｓの配向の強まりを反映している。

(iii)５００℃以上での回析強度の飽和は、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。

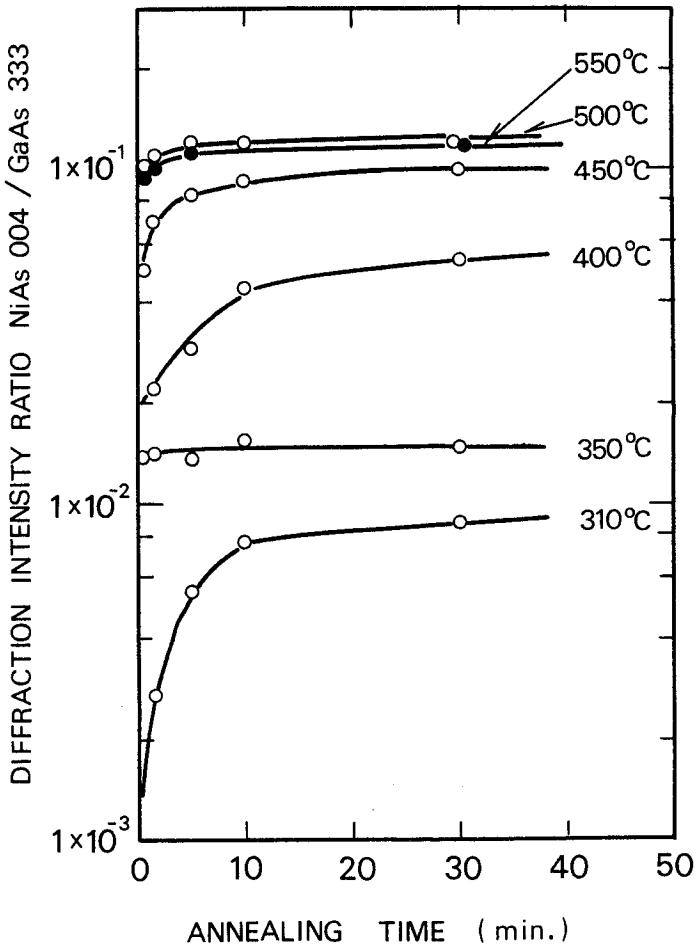


図４－２－１３　ＮｉＡｓ００４回折強度の熱処理温度と時間依存性。ＮｉＡｓ００４回折強度はＧａＡｓ３３３回折強度に対し規格化してある。

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。Ｒｏｂｉｎｓｏｎ[3]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、Ni_2GaAs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。

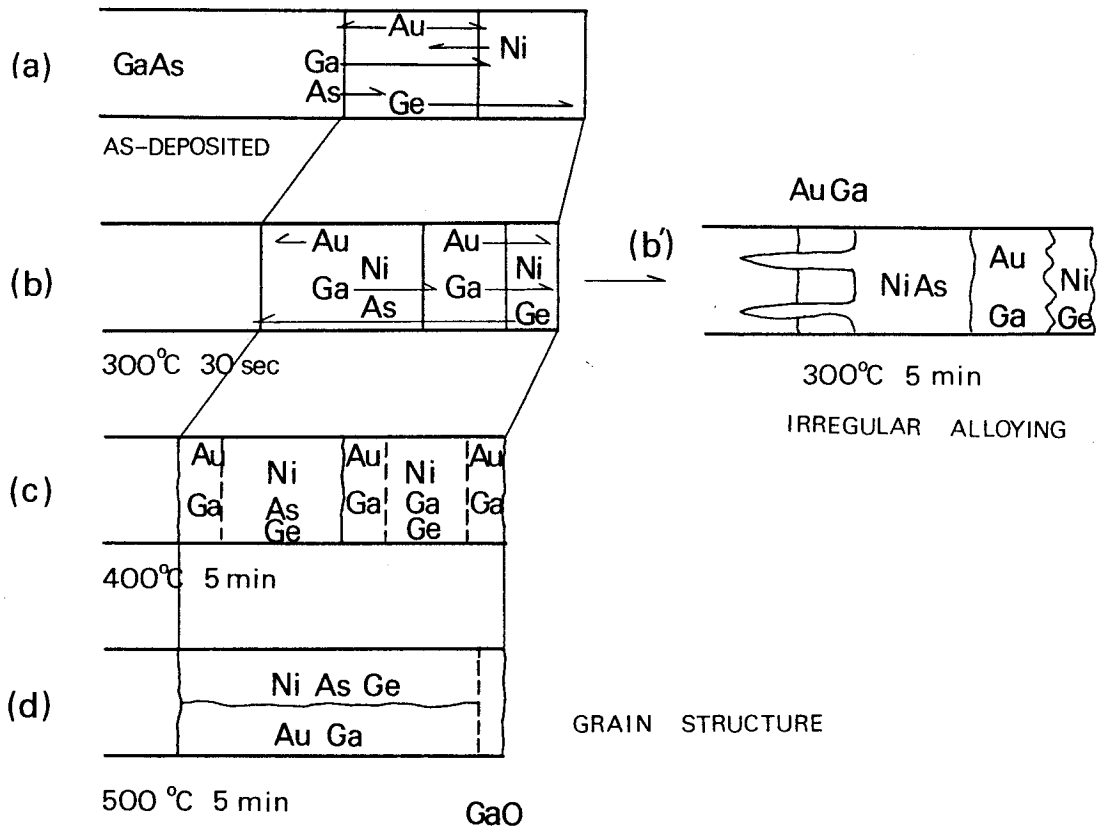


図４－２－１４　Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ電極の合金化の様相。

ａＡｓが分解すると考えるとよく説明がつく。Ｎｉ／ＧａＡｓの場合には、Ni_2GaAsが形成されるために、ＧａＡｓと一様に反応し、平坦な界面を形成する。しかし、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ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、ＧａＡｓと接するＡｕ－Ｇｅの領域を拡散してはじめて、ＧａＡｓの分解が進行する。又、逆に未反応のＡｕが、ＧａＡｓと接するＮｉ－Ａｓの領域を拡散してはじめて、ＧａＡｓの分解が進行する。

３００℃でＡｕ－ＧａとＮｉ－Ａｓの相分離が生じているのは、ＮｉがＡｕ－Ｇａ中に、ＡｕがＮｉ－Ａｓ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）を通っ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－Ａｓであるという事実は、Ｎｉ－Ａｓ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　「ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ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ＧａＡｓ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ＧａＡｓ分解が進行する。いっぽう、Ｎｉを被覆しない場合（Ａｕ－Ｇｅ／ＧａＡｓ）では、固相ではＡｕ／ＧａＡｓ[10,11]と同様に、ＧａＡｓは僅かしか反応しない。Ａｕ／ＧａＡｓの弱い反応性のため、この反応は、ＧａＡｓ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／ＧａＡｓ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、ＧａＡｓ分解が進んでいる部分に凝集し（ボールアップ現象）、この部分で局部的にＧａＡｓ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、SiO_2上に電極金属を被着し（Ｎｉ／Ａｕ／Ｇｅ／SiO_2）、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／SiO_2という構造となった。４５０℃５分の熱処理をした試料では、Ni_2Ge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ドープされた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ドープ層の形成には、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ドープ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ドープ層の厚さは１００Å程度は必要と見積もられる（障壁高さ０．８ｅＶ、$n=1\times10^{19}cm^{-3}$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ドープ層形成のもう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。Ｔｕ[13]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。SiO_2／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－Ｇｅ[2]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、ＯｈａｔａとＯｇａｗａのＥＰＭＡのの報告[2]と一致する。しかしＲｏｂｉｎｓｏｎ[3]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、ＮｉＡｓ００４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）半導体中にドープ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＜１１１＞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中にドープ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だした。

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。

Ｂｒａｓｌａｕ[17]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Ｐｉｅｒｃｙ[21]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Ｒｅｅｌｉｎｇ[22]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我々は考えている。

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Ｇｒａｎｔ[32]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、０．５μｍ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ｇｍの低下を引き起こす。厚いn^+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）に較べ、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－Ｇｅ[1] は、我々が開発した構造であり、Ｎｉ／Ａｕ－Ｇｅに較べ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℃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２ｘ１０^{16}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（Ｇｅ１２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（３０００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの５種類である。電極形状は直径５００μｍ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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）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℃ ３０秒間。保管試験に用いた試料は、さらに電極上に２μｍ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℃で窒素雰囲気中で行った。

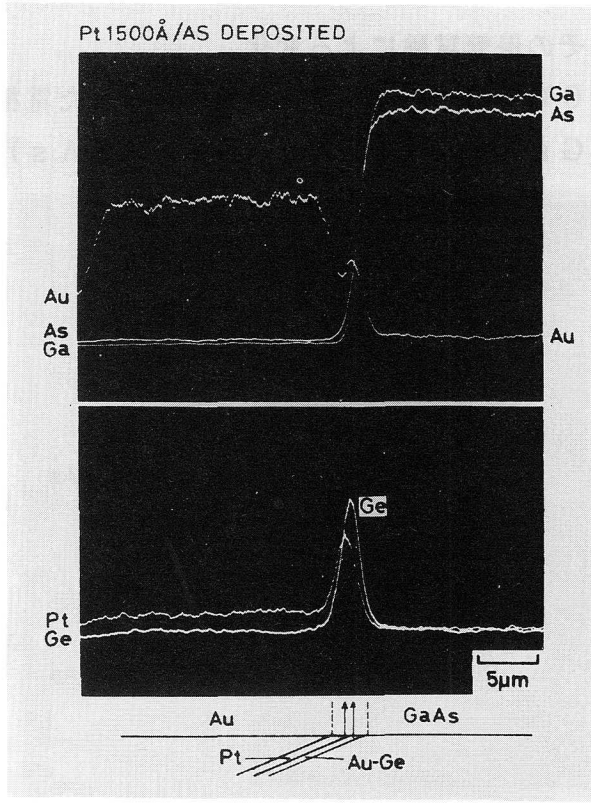


図４－３－１　　熱処理を行っていないＡｕ（２μｍ）／Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓのＸ線強度分布。

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Ｌα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（２μｍ）／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０．１μｍ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℃での保管試験中の抵抗の変化は、５００μｍ離れた直径１００μｍと２００μｍ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本づつ探針を立てる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℃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

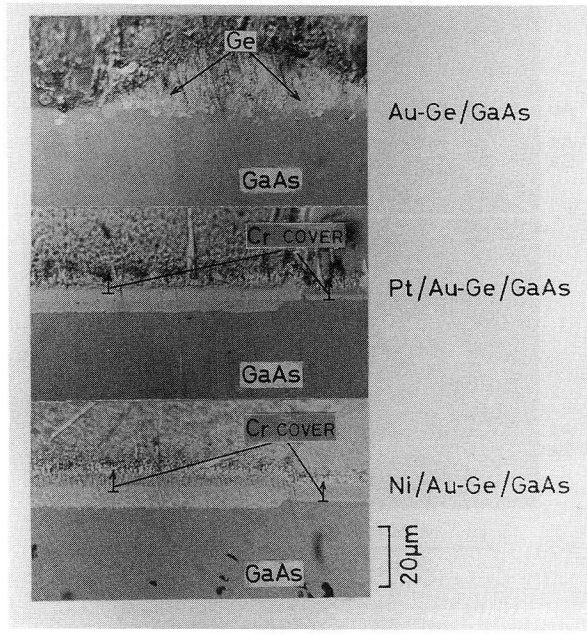


図４－３－２　Ａｕ－Ｇｅ（３０００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ、Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの角度研磨面。”ｃｏｖｅｒ”はＣｒ膜。

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（３０００Ａ）／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、充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。

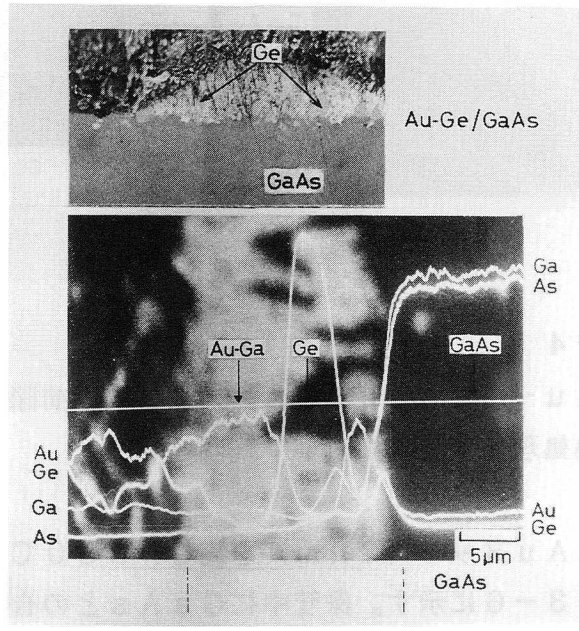


図４－３－３　　Ａｕ－Ｇｅ（３０００Ａ）／ＧａＡｓのＢＥ像とＸ線強度分布。ＢＥ像の明るい部分はＡｕ－Ｇａ、それに囲まれた暗い部分はＧｅ粒子。水平線は電子線の走査位置。

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（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００℃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。

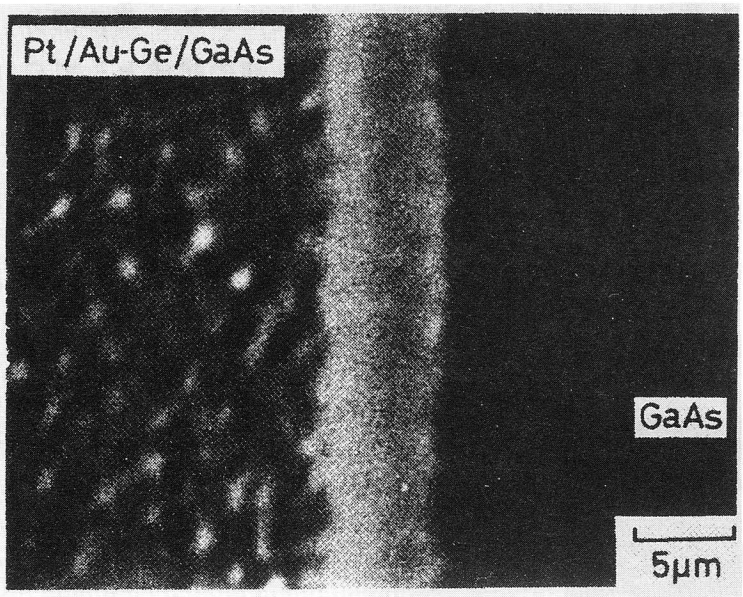


図４－３－４
Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＢＥ像。

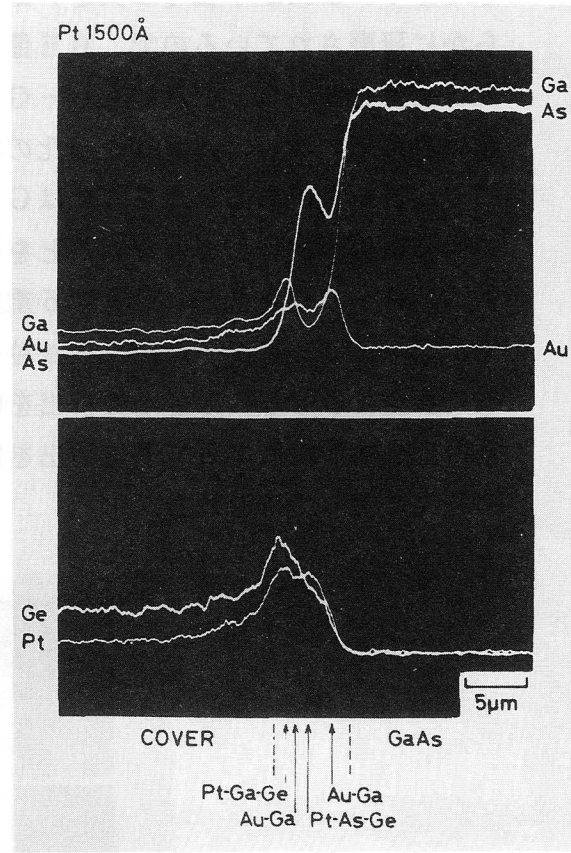


図４－３－５
前図の試料のＸ線強度分布。

図４－３－４の試料にＡｕメッキ（２μｍ）を施し、３３０℃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℃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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ）では、５００℃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℃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。

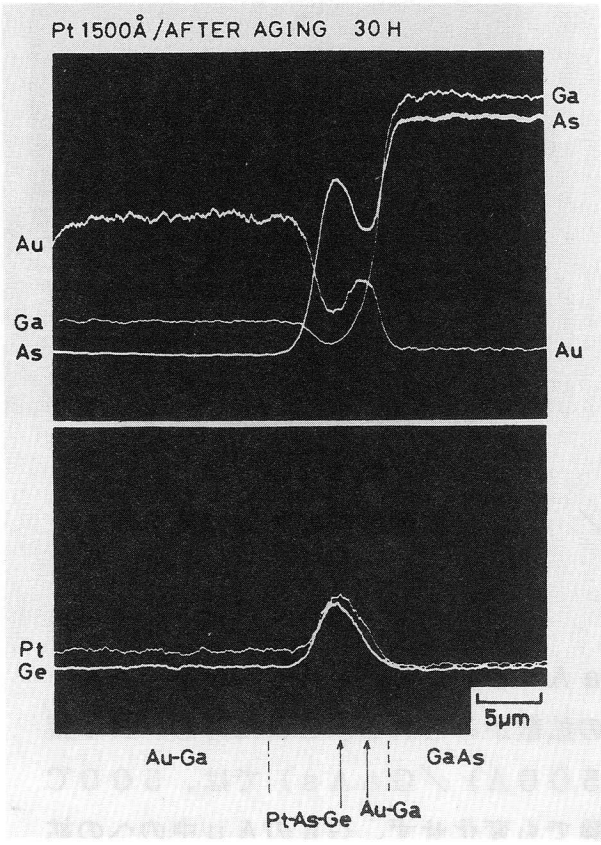


図４－３－６
Ａｕメッキ後３３０Ｃ３０時間アニール後（Ｐｔ１５００Ａ試料）の構造変化。

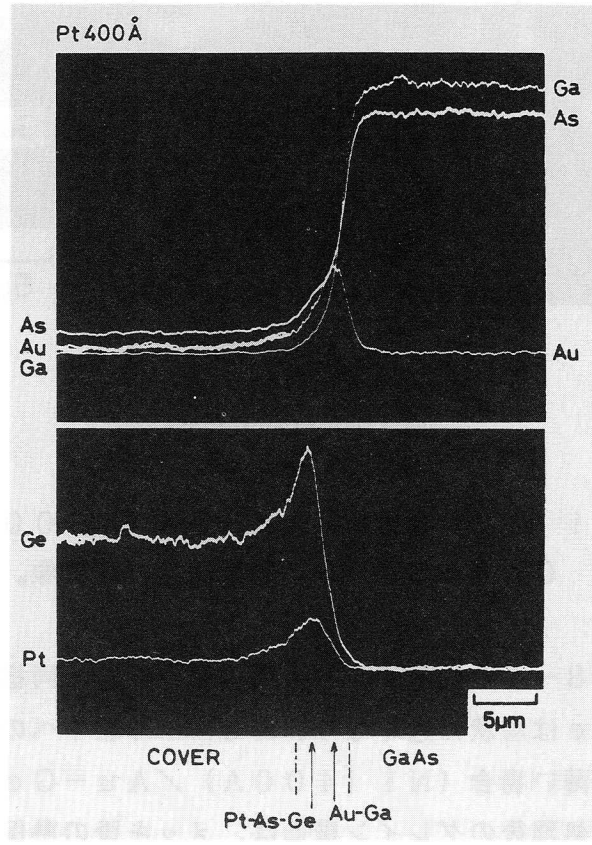


図４－３－７
Ｐｔ（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＸ線強度分布。

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（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（２０００Ａ）／ＧａＡｓの５００℃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℃３０時間保管したもののＸ線強度分布を図４

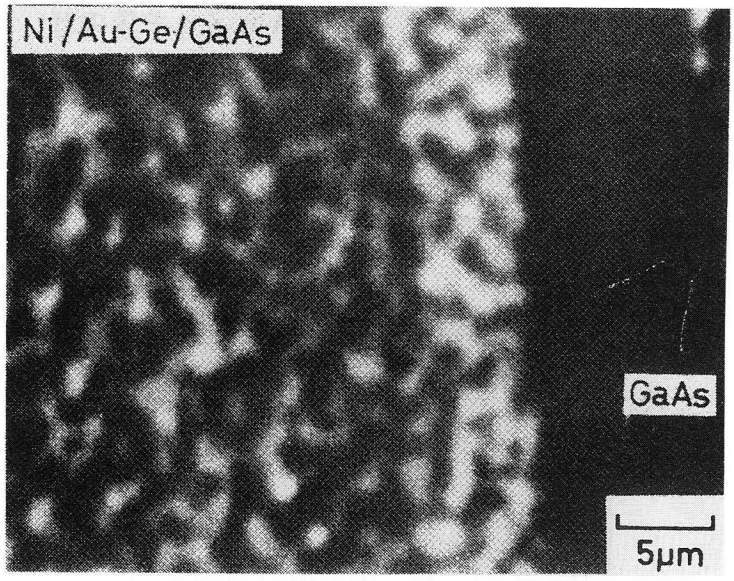


図４－３－８
Ｎｉ（１３００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／
ＧａＡｓの５００Ｃ熱処理後のＢＥ像。

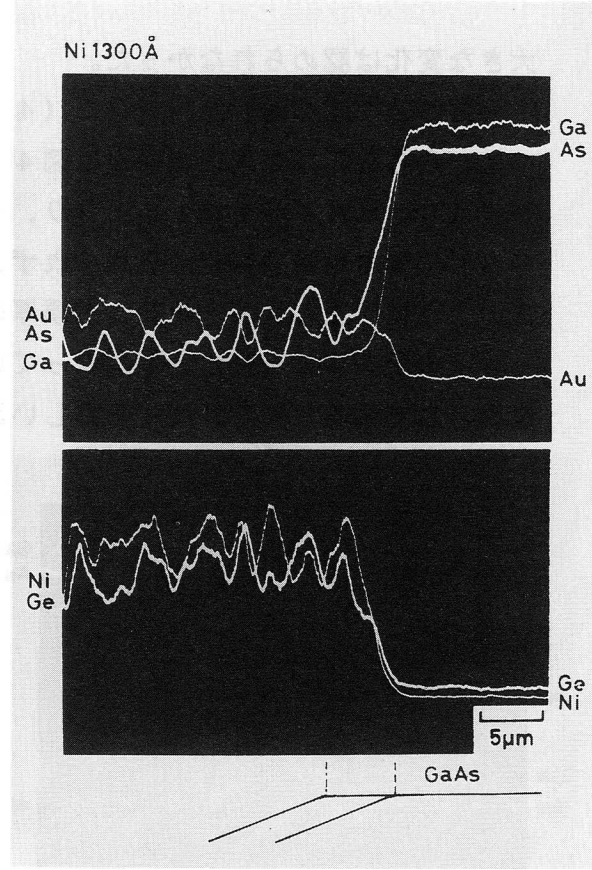


図４－３－９
前図試料のＸ線強度分布。

－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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓ）では、５００℃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中の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℃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２ｘ１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のｎ型ＧａＡｓに対して２～３ｘ１０$^{-5}$ Ω・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１５００Ａでは、一時間後に接触比抵抗は５ｘ１０$^{-3}$Ω・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。

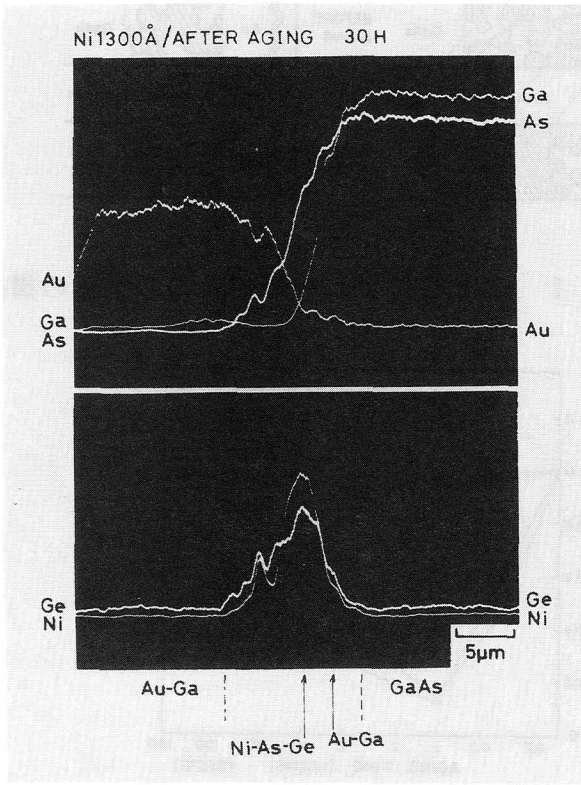


図４－３－１０　Ａｕメッキ後３３０Ｃ３０時間アニールしたもの（Ｎｉ１３００Ａ）のＸ線強度分布。

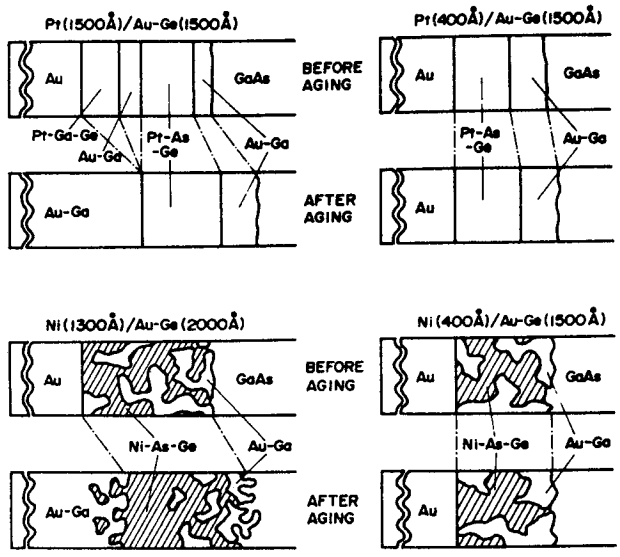


図４－３－１１　３３０Ｃアニール前後の各電極の構造。

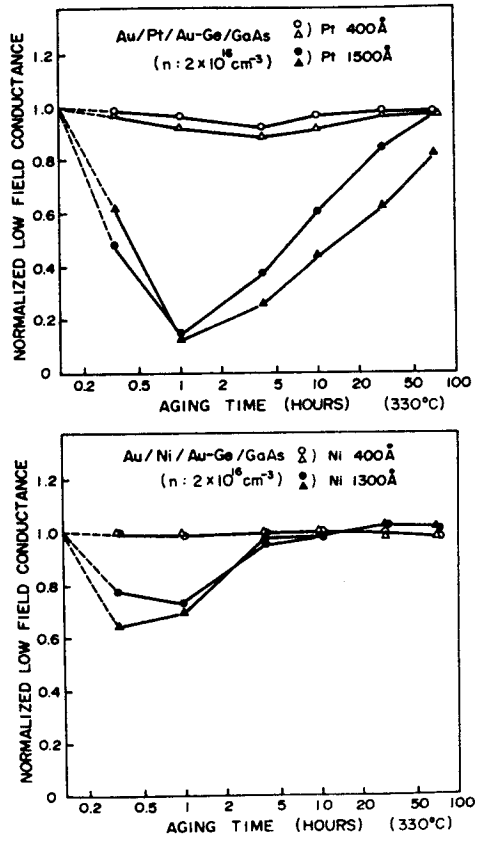


図４－３－１２　３３０Ｃ保管による電極間コンダクタンスの経時変化。上は被覆金属としてＰｔを採用したもの。下はＮｉを採用したもの。

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（４００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ））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／$PtAs_2$／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（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ））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（△Ｈ＝－３４ＫＪ／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$2\times10^{16}cm^{-3}$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℃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℃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、Ｐｔ１５００Ａの試料（２μｍＡｕメッキ）を３３０℃１時間保管し、劣化させたものの接触抵抗を１００°Ｋ～３００°Ｋで測定した結果である。３００°Ｋでは$5\times10^{-3}\Omega\cdot cm^2$程度の接触比抵抗が、１００°Ｋ近くでは$2\times10^{-2}\Omega\cdot cm^2$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℃での合金化と同時にＧｅのドー

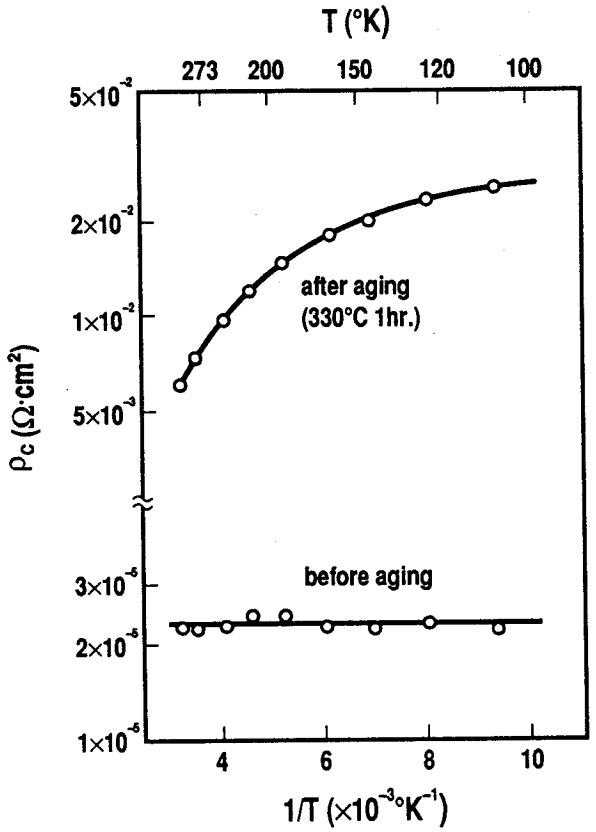


図４－３－１３　３３０Ｃ１時間保管後のＡｕ（２μｍ）／Ｐｔ（１５００Ａ）／Ａｕ－Ｇｅ（１５００Ａ）／ＧａＡｓの接触比抵抗の温度依存性。

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うりである。

（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、構造的にも電気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、電気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／ＧａＡｓ[1)]

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１０００Ａ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－Ｇａ－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－Ｇａ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－Ｇａ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。

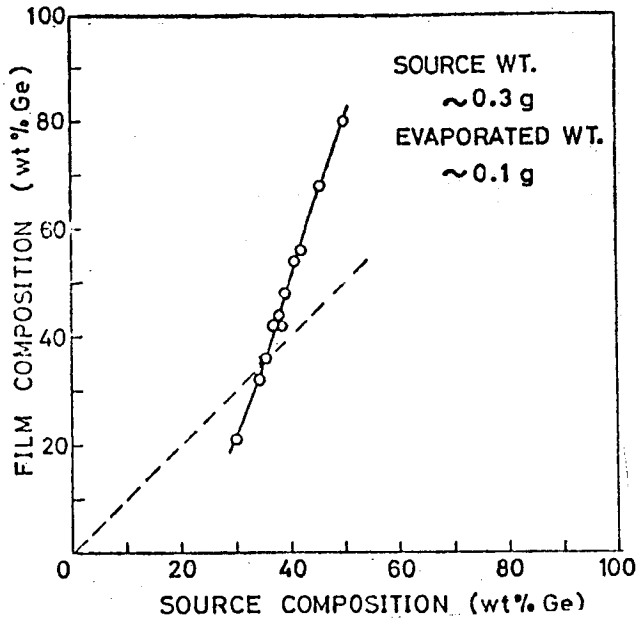


図４－４－１　　Ｎｉ－Ｇｅソース組成と蒸着膜組成の関係。

オーミック電極形成に用いたＧａＡｓは、ボートグローンの電子濃度２ｘ１０^{16}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。

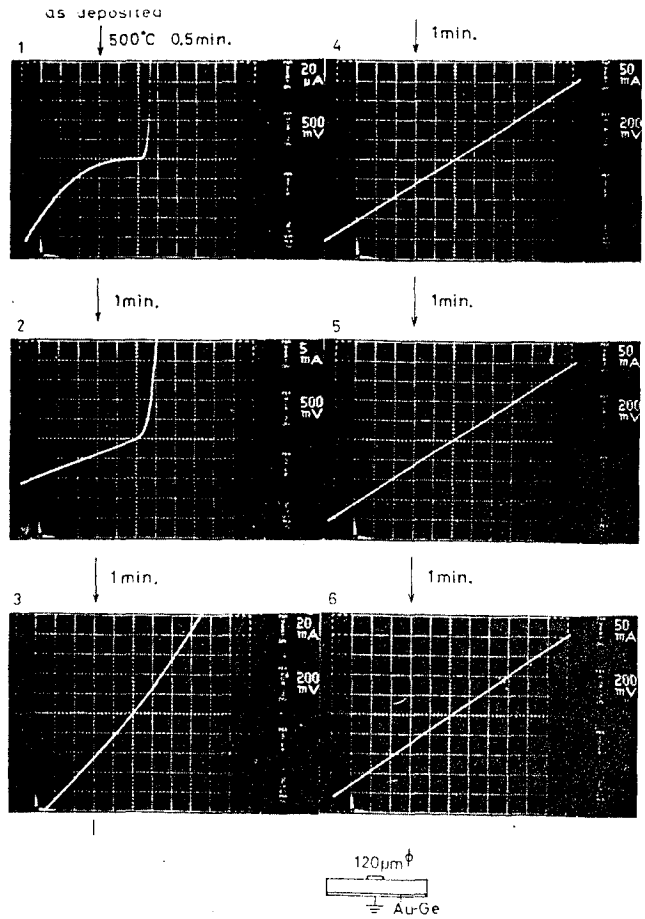


図４－４－２　　Ｇｅ４２重量％のＮｉ－Ｇｅ（１５００Ａ）膜電極の５００Ｃ水素雰囲気熱処理による電流電圧特性の変化。

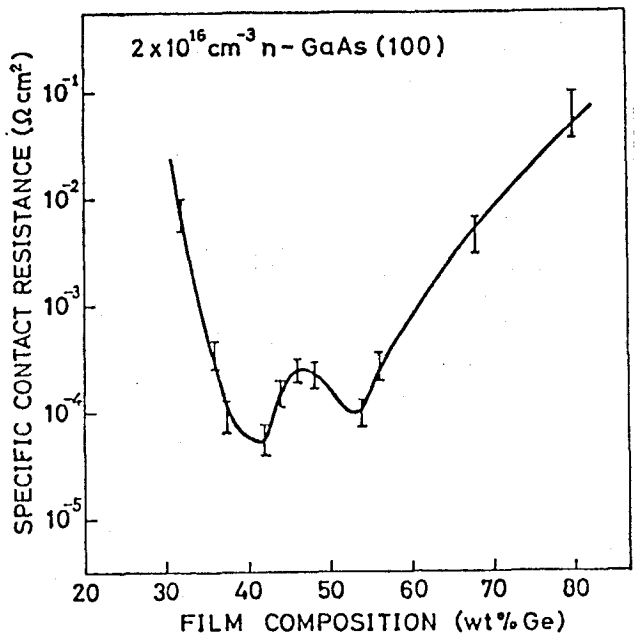


図４－４－３　　Ｎｉ－Ｇｅ電極（５００Ｃ熱処理）の接触比抵抗の電極組成依存性。

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。

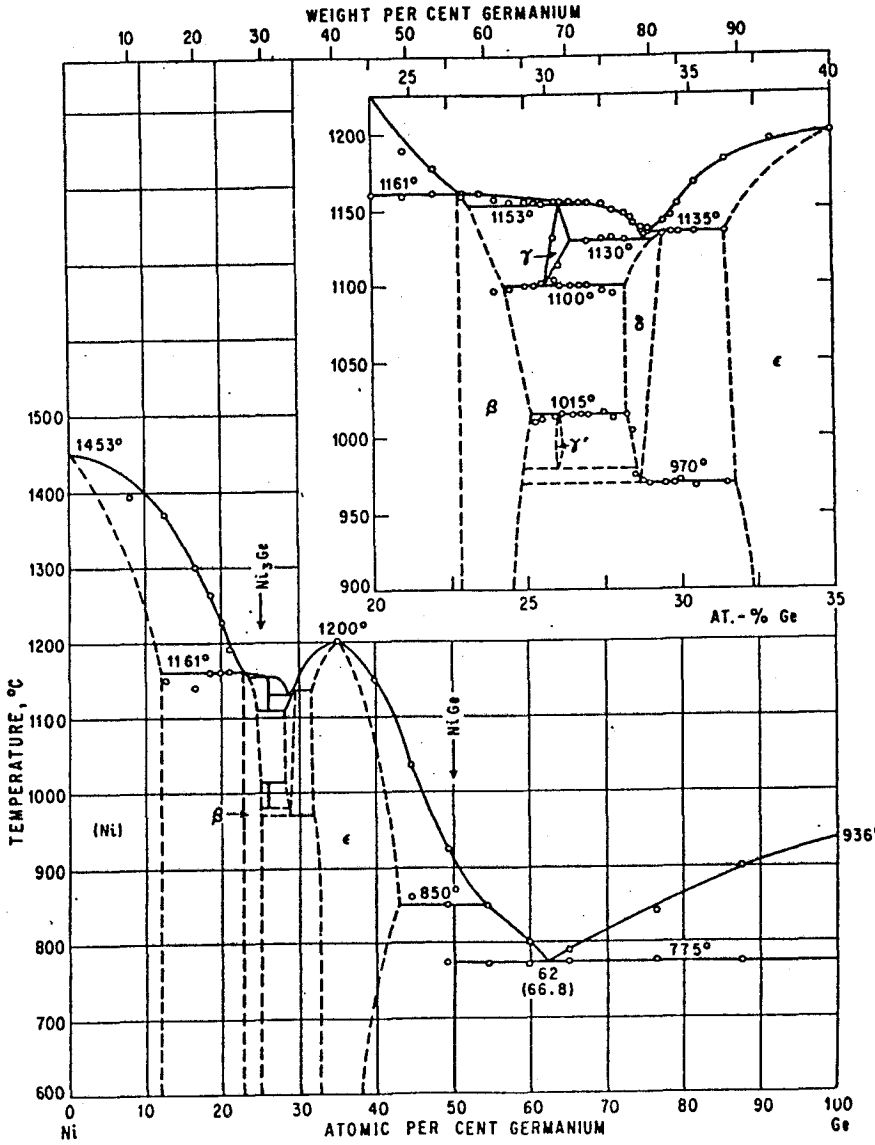


Fig. 422. Ge-Ni

図４－４－４　　Ｎｉ－Ｇｅの相図。

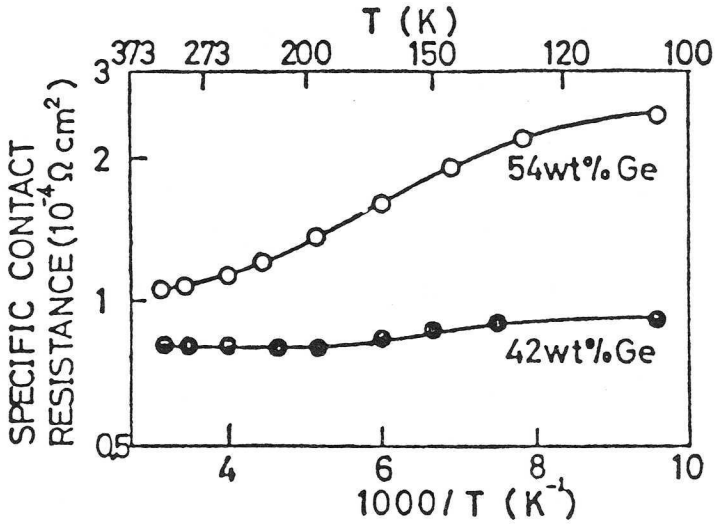
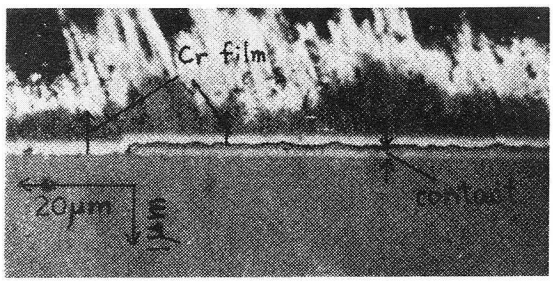
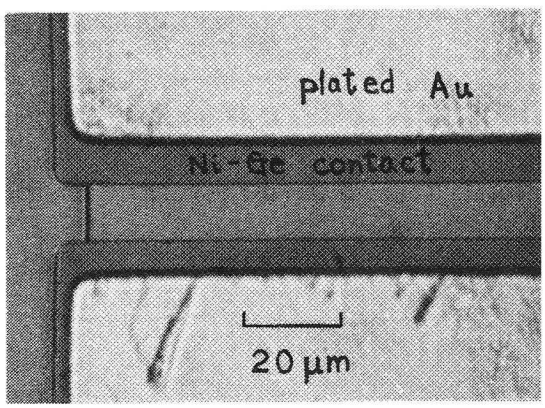


図４－４－５　　Ｇｅ４２重量％および５４重量％（それぞれε－ＮｉＧｅ、ＮｉＧｅに対応）の電極の接触比抵抗の温度依存性。



（ｂ）



（ａ）

図４－４－６　　Ｇｅ４２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。Ｇｅ４２重量％では５００℃　５分間の熱処理によって３ｘ１０$^{-5}$ Ω・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１５００Ａ、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２００Ａ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、それにと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５００μｍ離れた２００μｍφと１００μｍφ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２μｍの厚さのＡｕメッキ層を電極

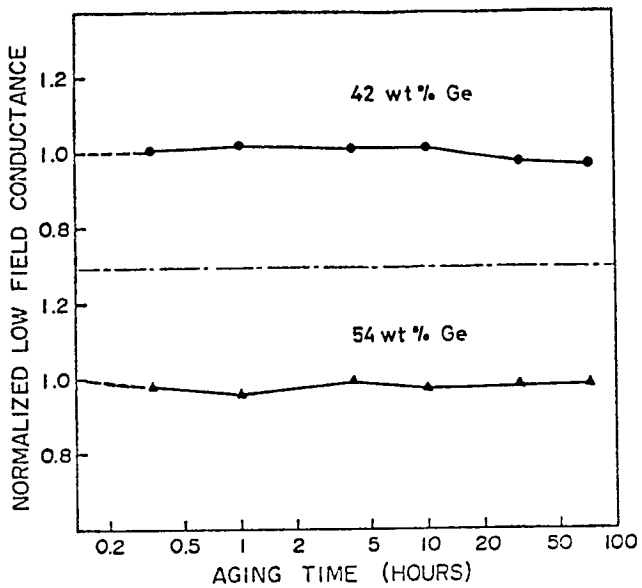


図４－４－７　　Ｎｉ－Ｇｅオーミック電極の高温保管特性（３３０Ｃ、窒素雰囲気中）。

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。

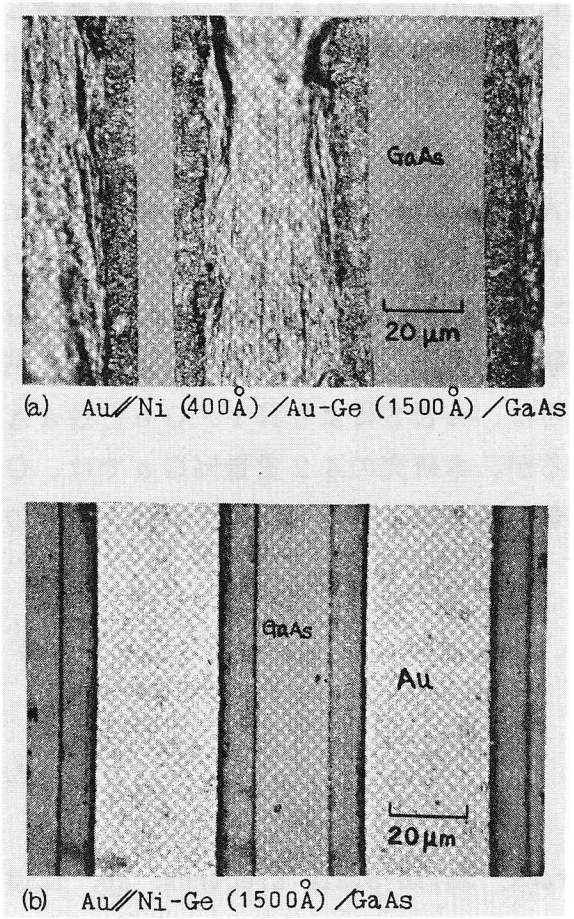


図４－４－８　　５００Ｃ　窒素雰囲気中４分間アニール後の電極の外観。（ａ）はＮｉ／Ａｕ－Ｇｅ、（ｂ）はＮｉ－Ｇｅ。

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（Ｇｅ４２重量％）およびＮｉＧｅ（Ｇｅ５４重量％）のとき極小となる。特に、４２重量％のものを５００℃５分間熱処理したものは、ｎ＝２ｘ１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のＧａＡｓに対し、３ｘ１０$^{-5}$Ω・ｃｍ^{2}の接触比抵抗を示した。

（４）ＧａＡｓとの合金化深さは２００Ａ以下（被着Ｎｉ－Ｇｅ１５００Ａ、Ｇｅ４２重量％）と極めて浅い。

（５）Ｎｉ－Ｇｅ電極上に２μｍの厚さのＡｕメッキ層を被着した構造で、３００℃　７０時間、５００℃　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１０００Ａエピタキシャル成長した後、連続的に多結晶Ｎｉを１０００Ａ被着している。ｎ型ＧａＡｓの電子濃度１．１ｘ１０^{17}ｃｍ$^{-3}$ に対し、５５０℃で５分間熱処理した時に３ｘ１０$^{-5}$ Ω・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オーム性電極」　第３５回応用物理学会学術講演会　（１９７４）。

2) R.H. Cox and H. Strack, Solid-State Electron. 10, 1213(1967).

3) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," McGrow-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、ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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ｇｍ，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。（Ｔｕｎｅｒ[1)]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ドープ高抵抗ＧａＡｓ基板(１００面)上に気相成長によりＳｎドープエピタキシャル層（電子濃度～$5\times10^{16}cm^{-3}$，厚さ～０．５μｍ）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。　③SiO_2をマスクに１μｍ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。　⑤SiO_2上にオーバー・グロースしたＧａＡｓを化学研磨により０．６μｍ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

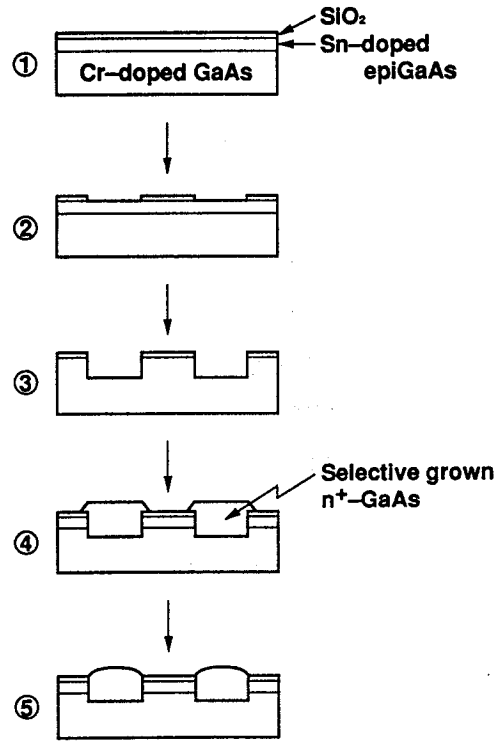


図４－５－１　　ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴのn^+選択成長コンタクトの形成工程

動度が変化しないこと。

(ii) 選択成長面が平坦でウェハー面と段差が少ないこと。（０．６μｍ以上の段差があると、その後のＦＥＴ製作工程で、フォトレジスト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ＧａＡｓ　ＭＥＳＦＥＴ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、１μｍ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℃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℃バブル）　水素２００ｃｃ／ｍｉｎ　ソースゾーン８５０℃　サブストレートゾーン７５０℃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スパッタのウエハ前処理としては、有機洗

浄 → 0．1μmGaAsエッチング（1H_2O_2：15H_2O溶液40 cc＋$H_2SO_4$60ccを用い7℃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 → N_2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℃，～20分間）の熱処理でSiO_2膜にクラックが生ずる。スパッタ条件はRF電力400W，アルゴン雰囲気、圧力6×10^{-3}mmHgで、SiO_2の付着速度は120A／min。ウェハ表面は280℃に自然昇温していた。

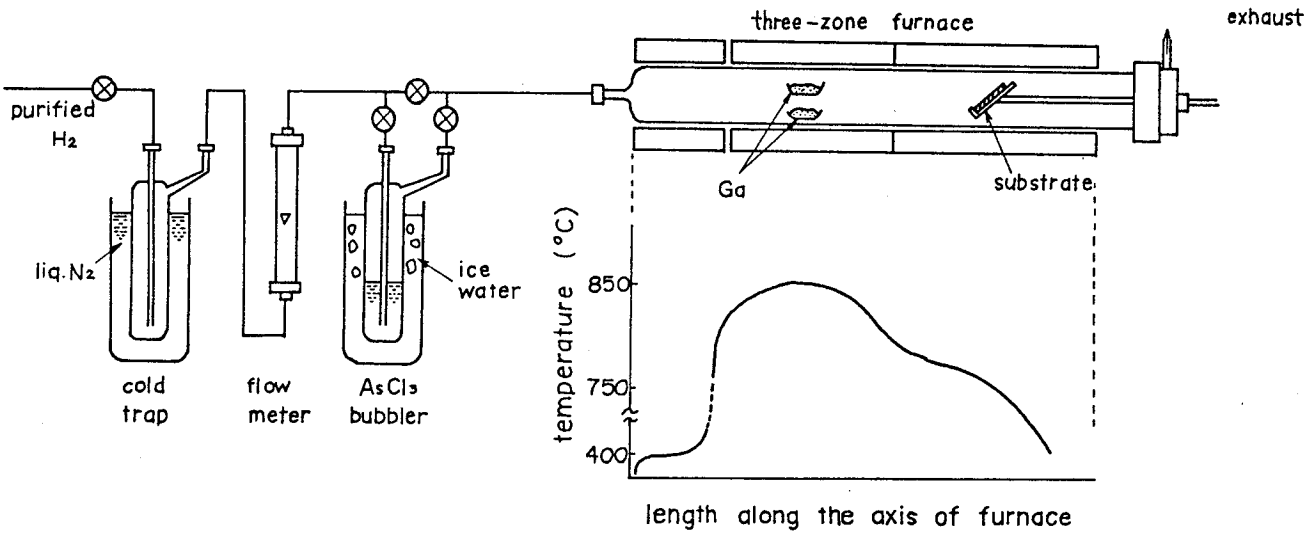
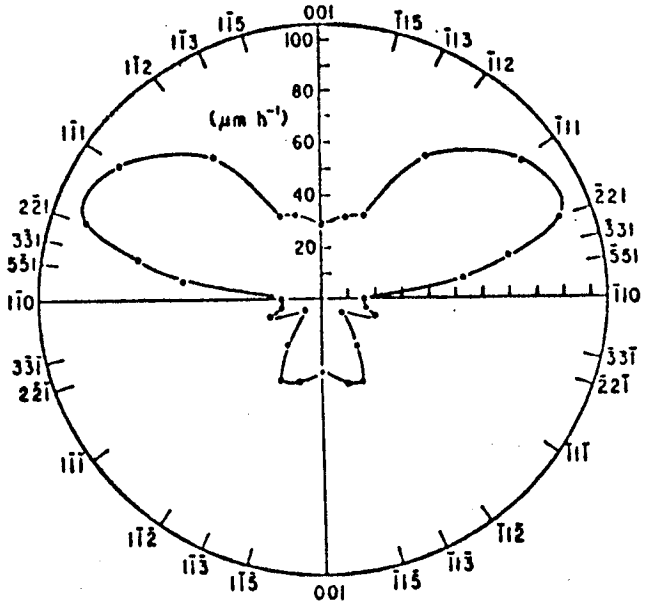


図4－5－2　n^+GaAs選択成長に用いた気相成長装置の概略

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は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もち、｛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）。

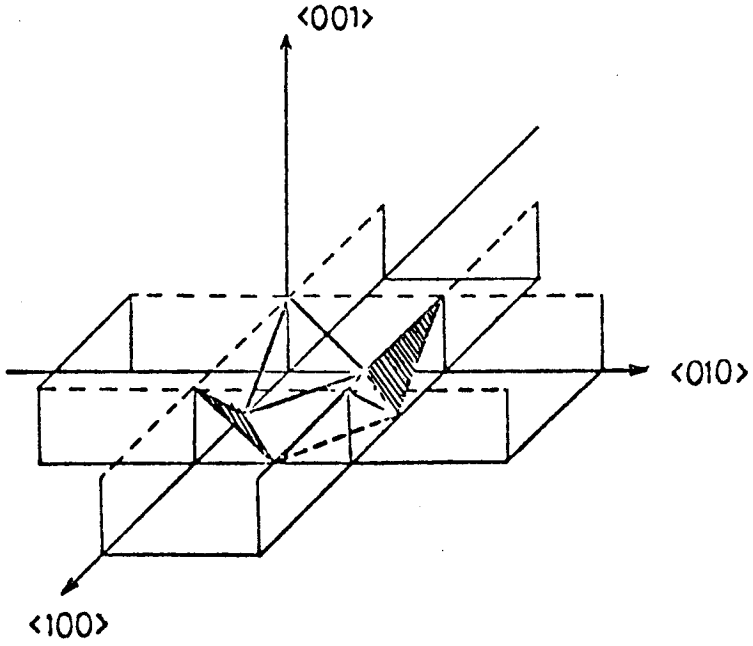


図４－５－４　　（００１）面上で＜１００＞、＜０１０＞方向にスリットを開けたときの｛１１１Ａ｝面（斜線面）の出現位置。

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（Ｓｈａｗ[2]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＜１００＞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、側方へのひろがりが抑えられる。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＜１００＞，＜０１０＞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＜１００＞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１２μｍ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

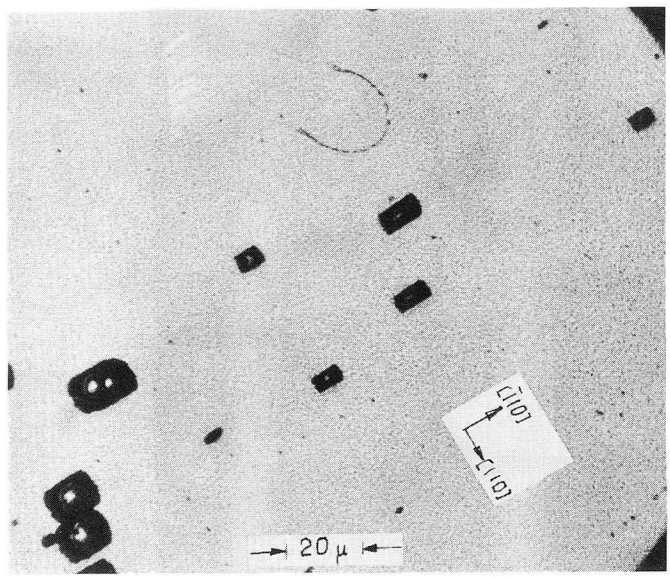
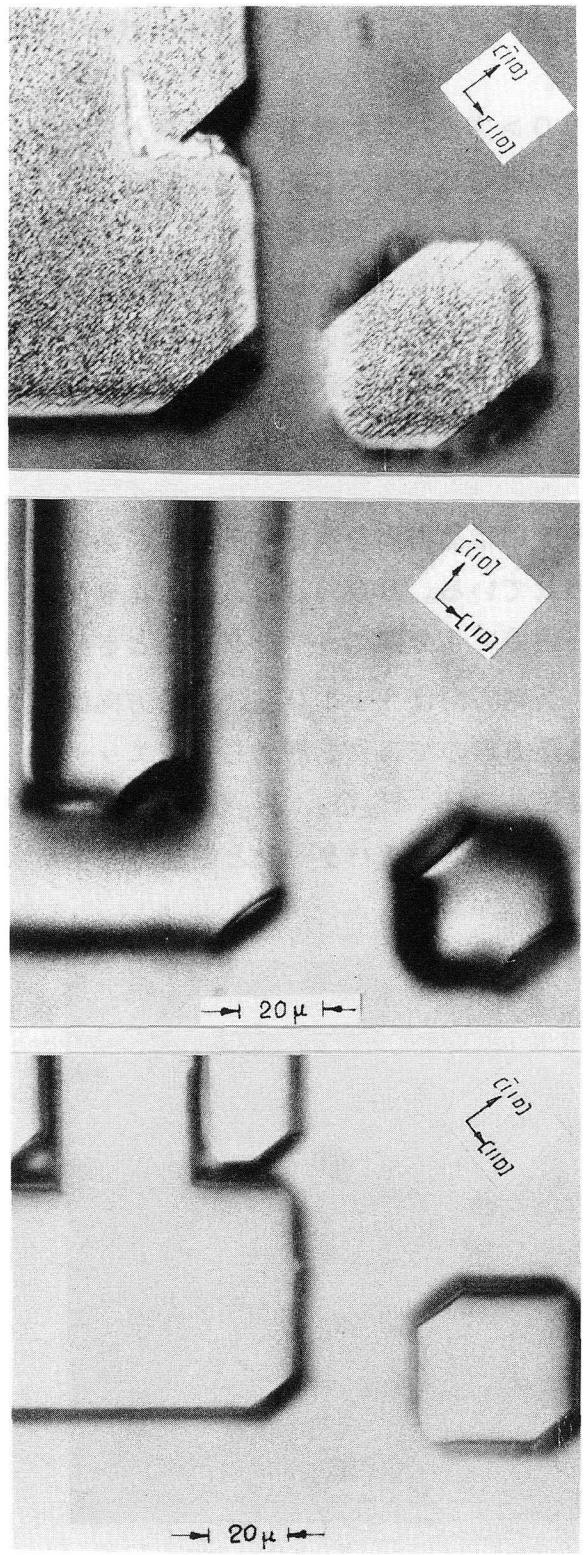


図４－５－５　　Ｓｉｒｔｌエッチによる$GaAs$（１００）面のエッチピット。

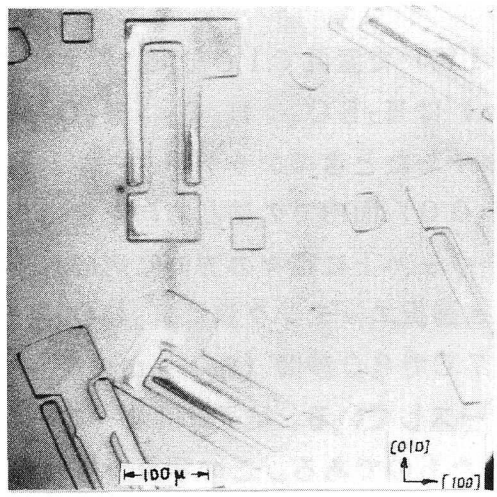


(a)

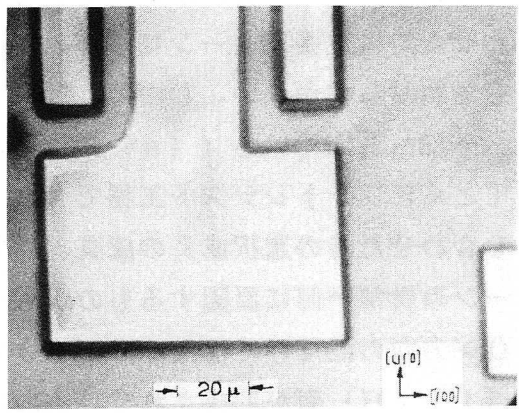
(b)

(c)

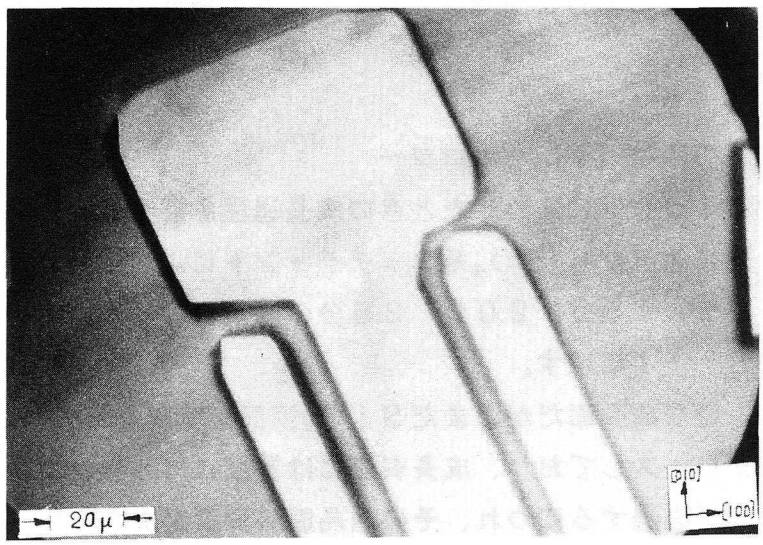
図４－５－６　マスクを用いてＧａＡｓ（１００）面を１０μｍ程度エッチングした時の表面。（ａ）はＮａＯＨ系エッチング液、（ｂ）はブロム系エッチング液、（ｃ）は硫酸系エッチング液。



(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１０μm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℃　１０分間　１０μmエッチしたときのエッチパターンと結晶方位を示す。

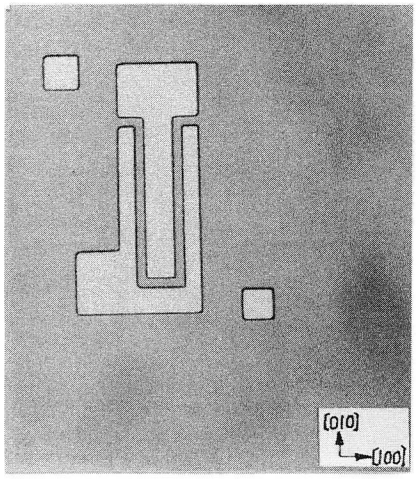
上に述べたような方法で｛１００｝面内での結晶方向をきめた後、ＦＥＴのソース・ドレインのマスクパターンを同一ウェハ上に種々の方向に形成し選択成長を行った。マスクのSiO_2は４００Ａ。ＧａＡｓ選択エッチング液はH_2SO_4（６０cc）＋H_2O_2（２．５cc）＋H_2O（３７．４cc）。７℃で６０秒間（約１μmの深さ）エッチし、成長時間は２５分間でかなりオーバー・グロースしている。結果は図４－５－７に示す。図中（ｂ）、（ｃ）は（ａ）の一部を拡大したものである。この写真からわかるように、マスクパターンが＜１００＞から傾いている時は＜１００＞方向があらわれて成長パターンがゆがむのに対し、＜１００＞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＜１００＞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レジスト工程で大きな支障となる。以下＜１００＞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＜１００＞方向の陵だけではなく＜１１０＞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＜１００＞にあわせた時は、＜１１１＞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。

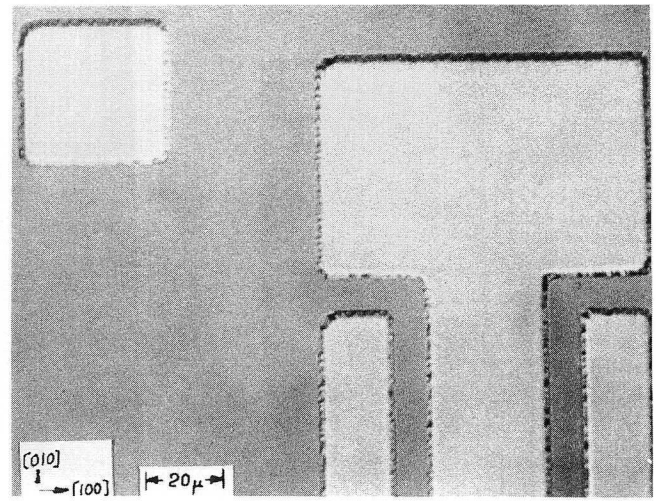
４－５－４　成長過程の観察（１）モホロジー

パターンの縦横を＜１００＞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３３００Ａ。先に述べたH_2SO_4系エッチチャントにより１．０μm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。

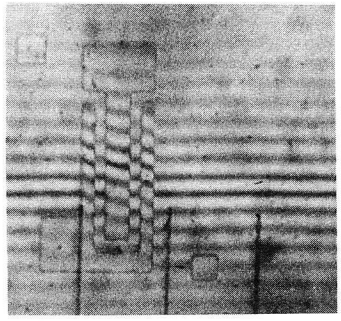
１０分のものは、平坦な成長面だが、まだSiO_2膜面まで成長していない。１５分以上のものはオーバー・グロースしており、成長表面には基板に対し僅か傾いた平坦な結晶面があらわれ、成長時間が経過するにつれ、その結晶面の面積が大きくなっていく。この結晶面の成長速度は遅く、結晶面が現れた部分では、SiO_2膜上に横方向の成長が進行しパターンがゆがんでくる。それに対し底面に平行に成長してきた部分は、表面は平滑ではないが、成長速度は早く、側面にあらわれる成長速度の遅い面（１１０面）によりかこまれた台形状をなしパターンのゆがみは少ない。正方形パターンの４つの角は等価ではなく、２つの（１１１Ｂ）の結晶面があらわ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）

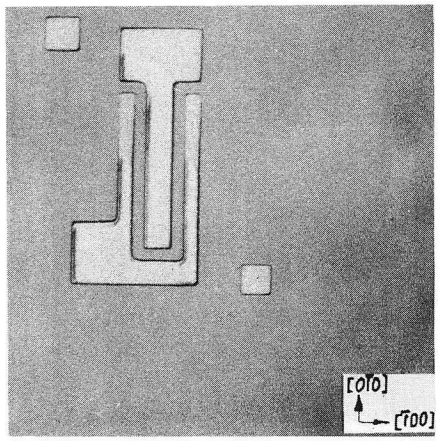


（b）

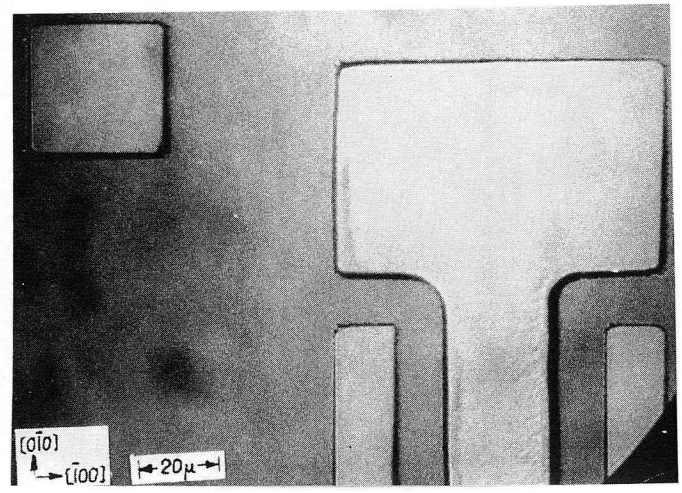


（c）

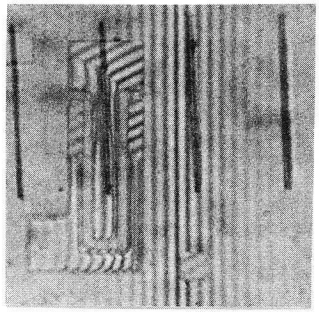
図４－５－８
選択成長１０分後の表面（（a）と（b））。
（c）は干渉顕微鏡写真。



（a）

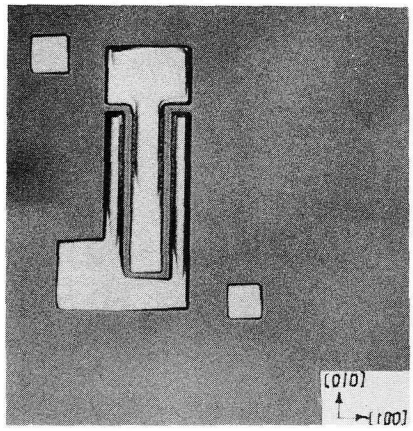


（b）

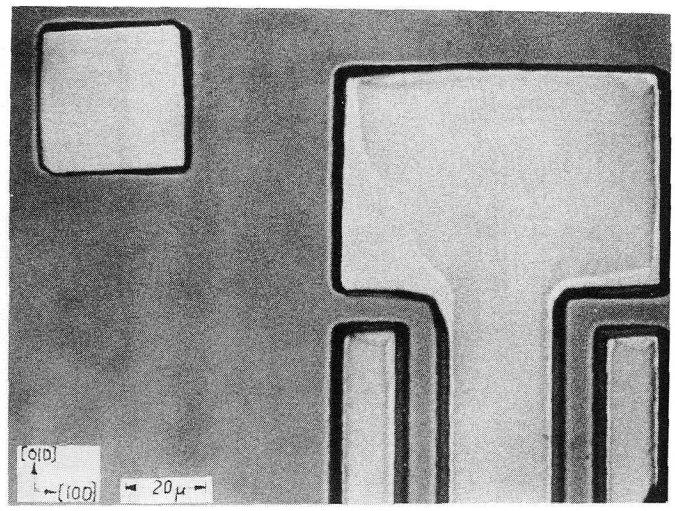


（c）

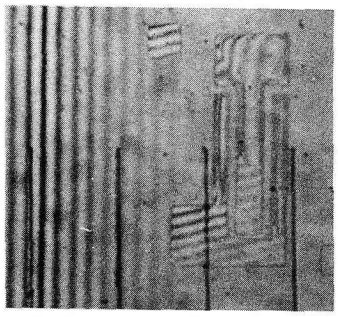
図４－５－９
選択成長１５分後の表面（（a）と（b））。
（c）は干渉顕微鏡写真。



（a）

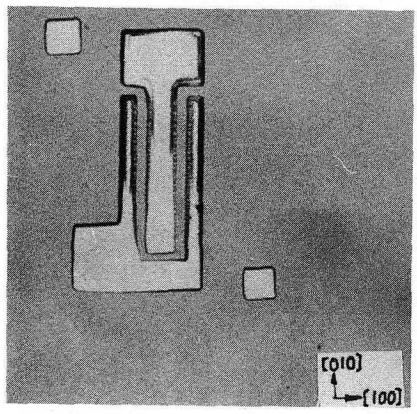


（b）

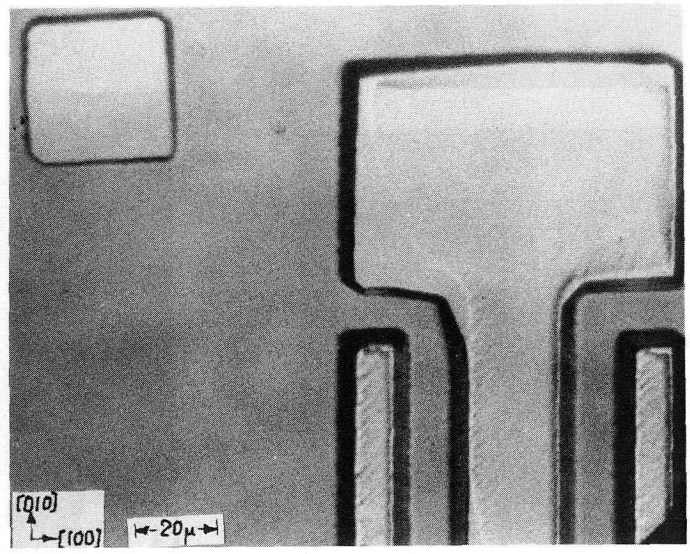


（c）

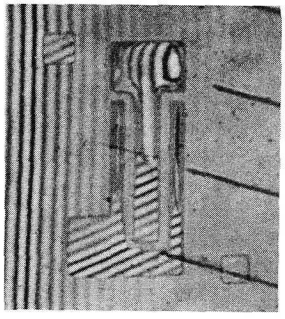
図４－５－１０
選択成長２０分後の表面（（a）と（b））。
（c）は干渉顕微鏡写真。



（a）

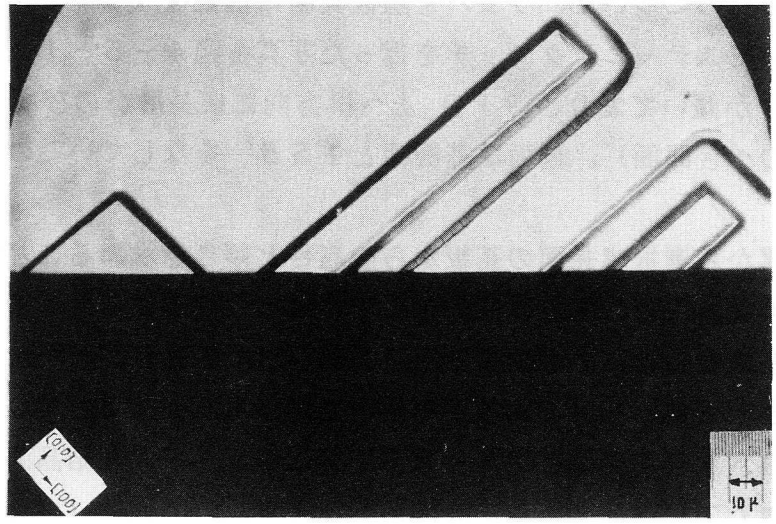


（b）

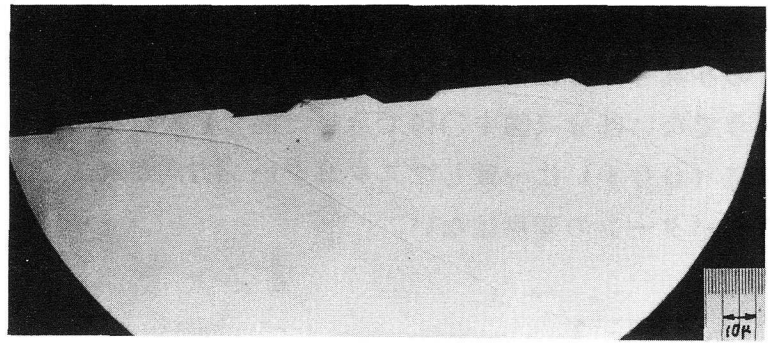


（c）

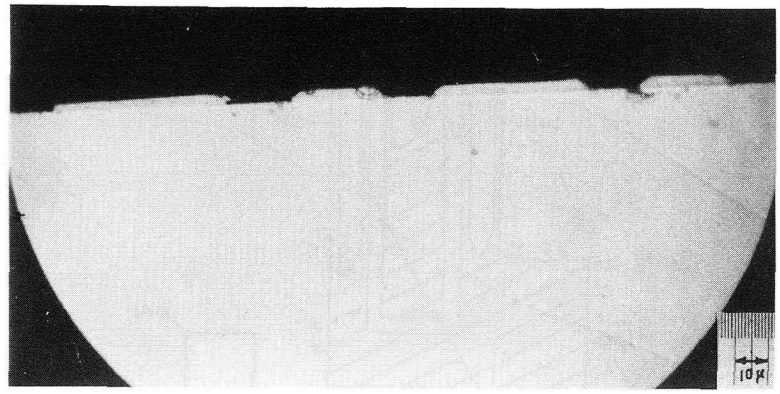
図４－５－１１
選択成長２５分後の表面（（a）と（b））。
（c）は干渉顕微鏡写真。



（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）は上からみたもの。（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傾いており、SiO_2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と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線回析により、この面は（００１）であることがわかった。図５中にＸ線回析により求めた（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SiO_2膜厚９００Ａ、７５０℃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が著しい。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。

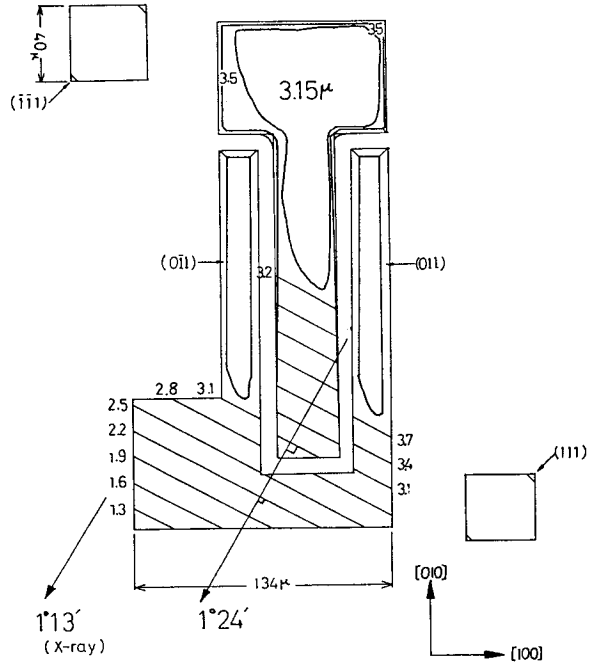


図４－５－１３　選択成長面と基板との傾き。

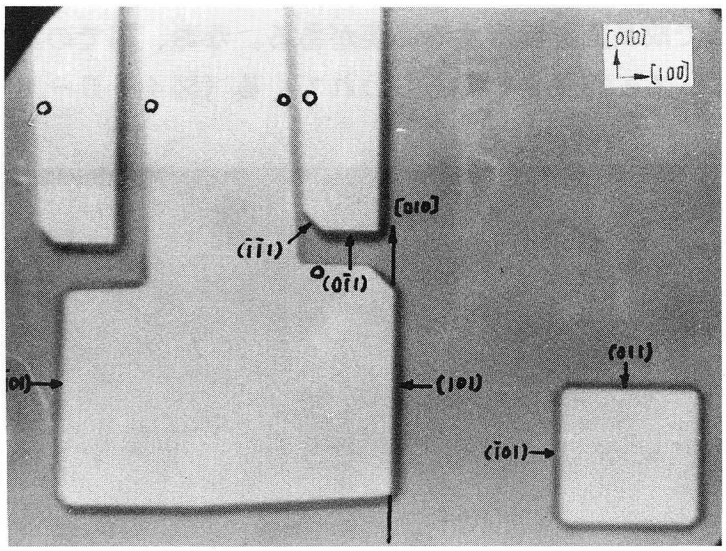


図４－５－１４　横方向成長によるパターンの歪みの例。○印で示した箇所では横方向の広がりが著しい。

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なくぼみが生じる。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＜１００＞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＜１００＞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＜１００＞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、±５°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１００μｍ（縦）×２０μｍ（横）×１μｍ（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０．１μmに抑えるには、基板面は（００１）面に対し±０．０６°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。

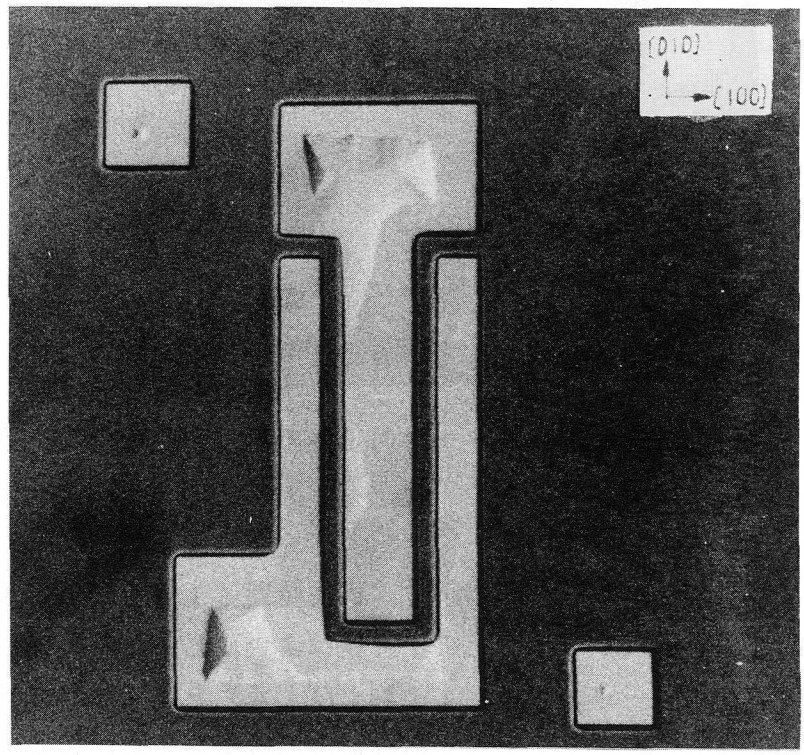


図４－５－１５　基板表面が（１００）に、マスクパターン方向が＜１００＞にほぼ一致したときの選択成長表面。

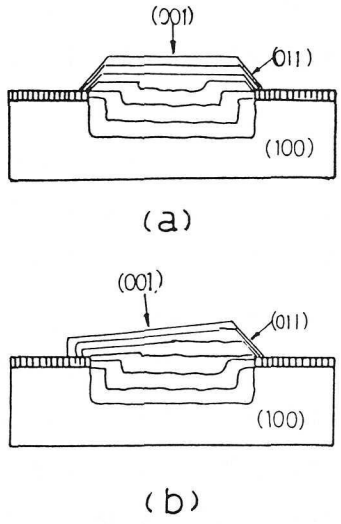
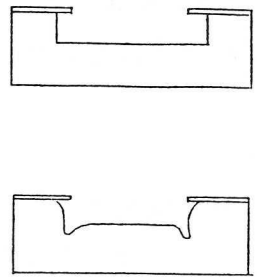


図４－５－１６
選択成長表面の形状変化。（ａ）は基板表面が（００１）に一致している時。（ｂ）は（００１）から傾いている時。

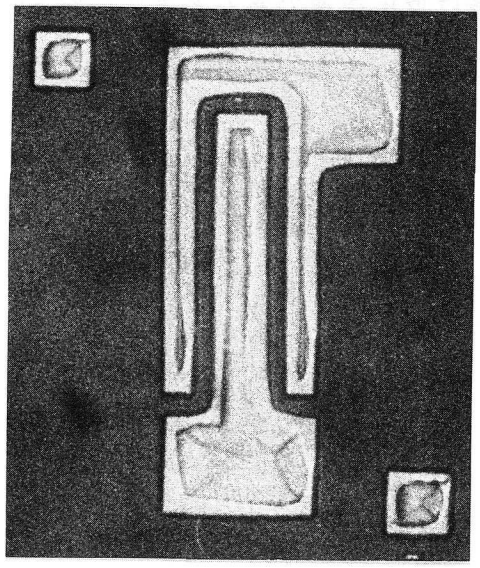
４－５－５　成長過程の観察（２）

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２者の及ぼす影響について述べる。

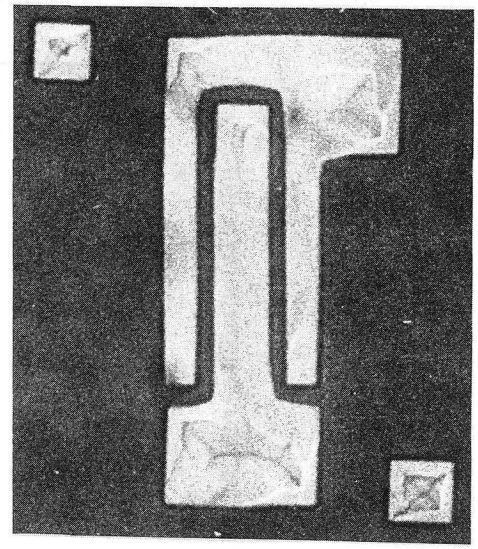
SiO_2を０．０９μｍ、０．７μｍ、２．０μｍ　二極スパッタにより付着させ、ＦＥＴのソース・ドレインパターンを形成し、ＧａＡｓを各々１．０μｍ　H_2SO_4系エッチング溶液で選択エッチし１７分間成長したが、これらの間で有意義な差は認められなかった。



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

図４－５－１７　（ａ）ＧａＡｓ選択エッチ（深さ～０．５μｍ）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１μｍ（５３℃，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１μｍ（７℃，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０．３μｍ，マスクの縦横は＜１００＞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１μｍ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で、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いで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。

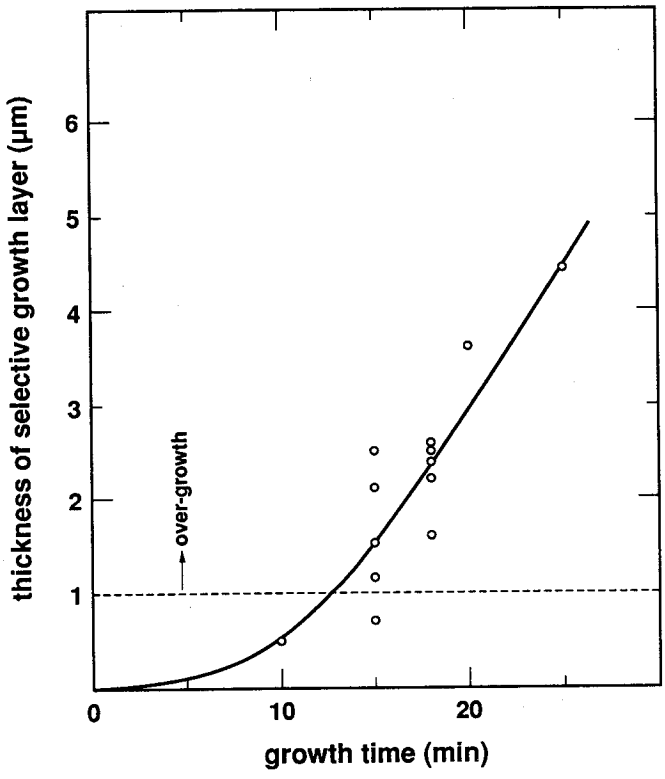


図４－５－１８　選択成長層厚と成長時間の関係。選択エッチ深さは１．０μｍ。

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と、フォトレジス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０．５～１．０μｍ以上の凹凸がウェハにあると、フォトレジス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ため、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。ここではブロムー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レジス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表面に傷がはいりうまくいかなかった。

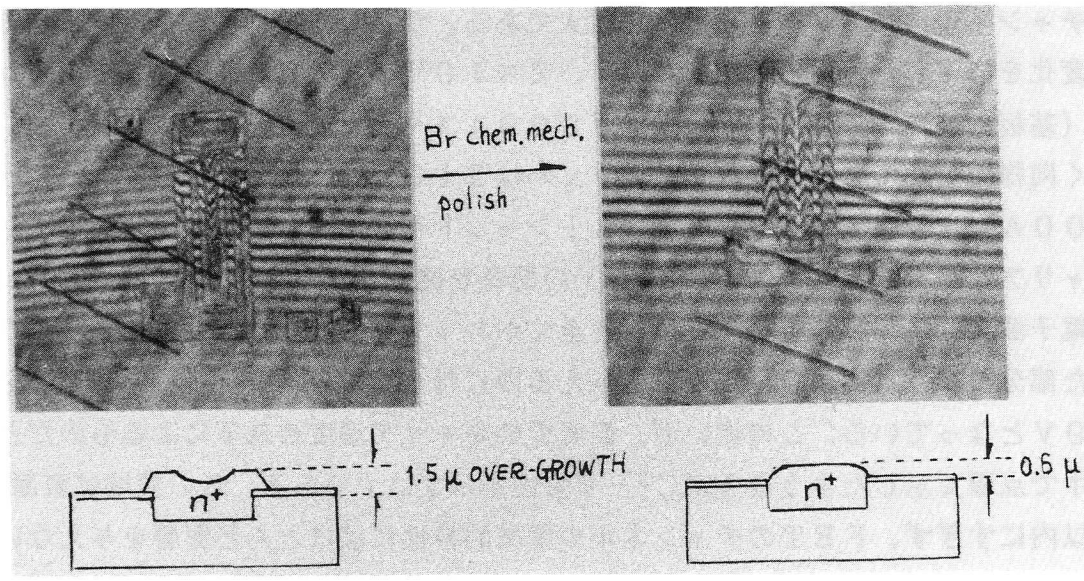


図４－５－１９　Ｂｒ－ＥｔＯＨ選択化学研磨による選択成長面の平滑化。

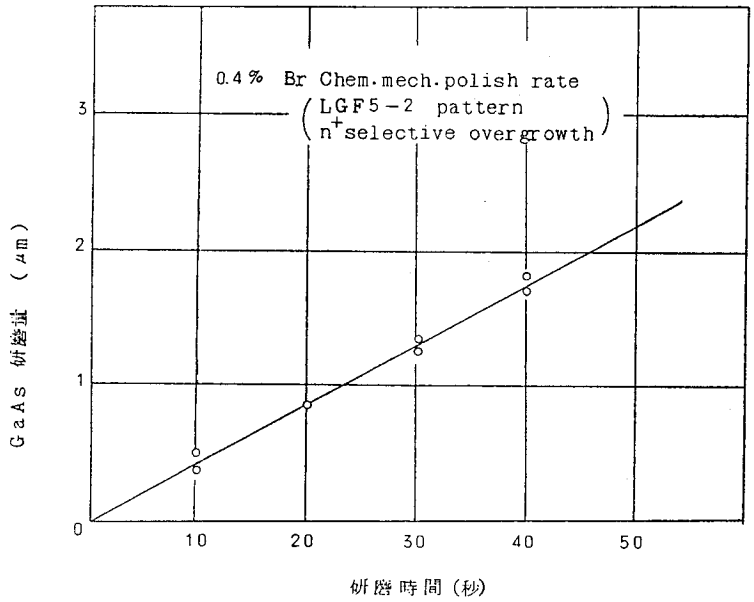


図４－５－２０　Ｂｒ－ＥｔＯＨ選択化学研磨によるＧａＡｓの研磨量と研磨時間の関係。

４－５－７　電気的性質

SiO_2－ＧａＡｓ系ではSiO_2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SiO_2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$7.2\times10^{16}cm^{-3}$のＳｎドープエピタキシャルウェハ（基板n^+ＧａＡｓ）。SiO_2は３３００Ａ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SiO_2除去後ステップエッチ（６００Ａ，２０００Ａ）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。$1/C^2-V$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$7.2\times10^{16}cm^{-3}$と全くかわっていない。６００Ａ，２０００Ａ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$1/C^2-V$特性を示すはずである。この領域は表面から６００Ａ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２０００Ａ である。ここで用いたウェハはＳｎドープ$5\times10^{16}cm^{-3}$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１００μｍφ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。

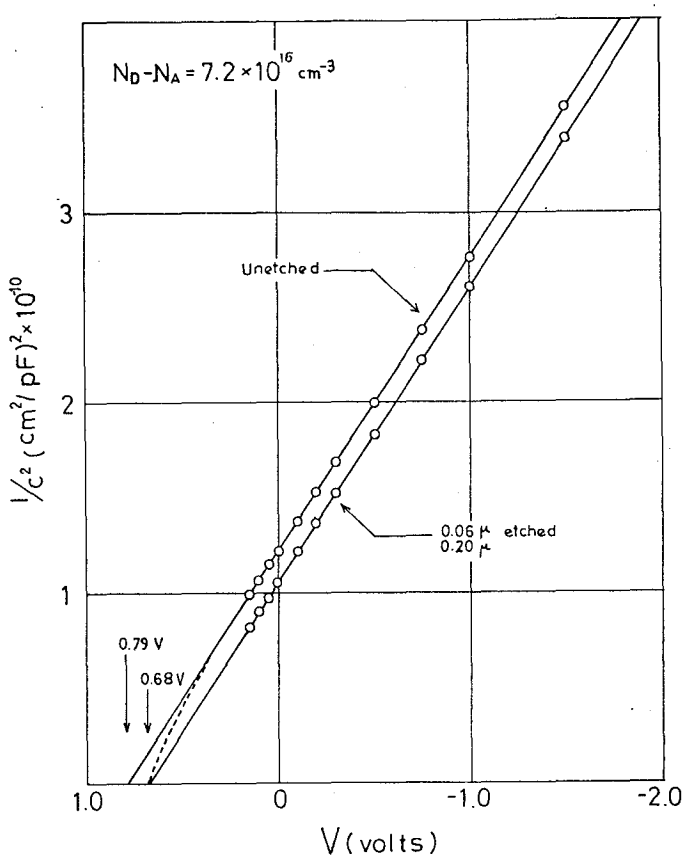


図４－５－２１　ＧａＡｓエピタキシャル層の電子濃度プロファイルに対する選択成長による影響。７５０Ｃ　２０分の熱履歴によっても電子濃度の変化はない。

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～６×１０^{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。SiO_2膜厚は３３００Ａ，SiO_2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SiO_2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１．０μｍ。n^+ＧａＡｓ選択成長は１５分間。オーバー・グロースは０．７±０．２μｍ（ウェハ内）と比較

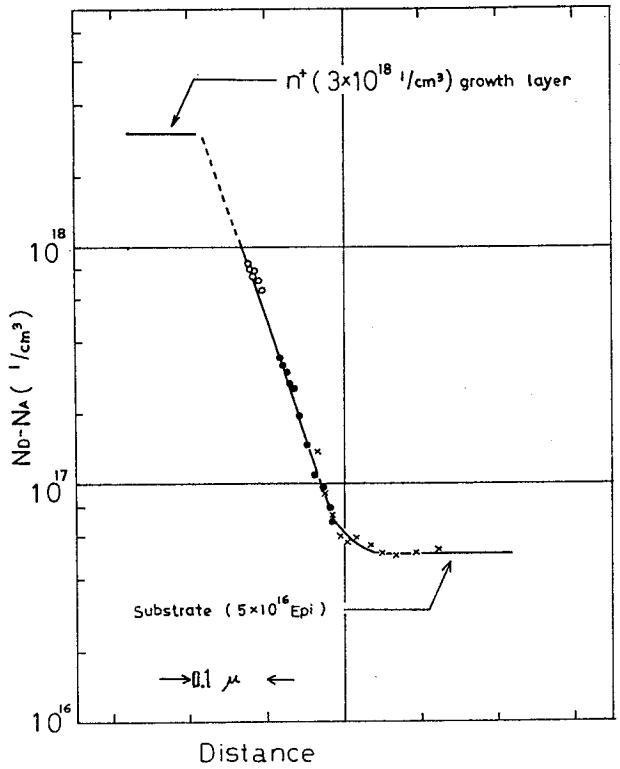


図４－５－２２
n⁺選択成長層と基板境界のキャリアプロファイル。

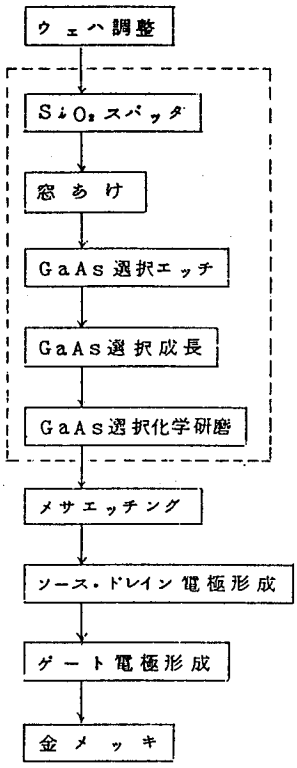


図４－５－２３
n⁺選択成長コンタクトＧａＡｓ
ＭＥＳＦＥＴの試作工程。

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（Ｇｅ１２ｗｔ％）０．１μｍ，Ｐｔ－Ｎｉ（Ｎｉ２ｗｔ％）０．１２μｍを２層蒸着し、水素雰囲気中４００℃でＧａＡｓと合金化させた。ゲート金属電極はＰｔ－Ｎｉ（Ｎｉ２ｗｔ％）を０．１８μｍの厚さに蒸着し、水素雰囲気中４００℃でＧａＡｓと３００Ａ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Ｐｔ０．２μｍ，Ａｕ０．５μｍ電解メッキした。試作したＧａＡｓＭＥＳＦＥＴは２章２節に示した。

図４－５－２４に電流一電圧特性を示す。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Ｖｇ依存性を測定することにより、シリーズ抵抗Ｒｓ＋Ｒｄを求めることができる。図４－５－２４にＲを｛１－（－Ｖｇ＋Ｖｉ）$^{1/2}$（－Ｖｐ＋Ｖｉ）$^{-1/2}$｝に対してプロットした。ここでＶｉはショットキ障壁の拡散電位、Ｖｐはピンチオフ電圧である。図４－５－２５で縦軸を切る値７ΩがＲｓ＋Ｒｄ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	2．6μm
ゲート巾	Z	440μm
電子濃度	N	$4.5\times10^{16}cm^{-3}$
電子移動度	μ	$3520cm^{2}sec^{-1}V^{-1}$
エピ層厚さ	a	0．367μm
ピンチオフ電圧	Vp	−4．0V
拡散電位	Vi	0．84V
相互ｺﾝﾀﾞｸﾀﾝｽ	gm	25mmho
シリーズ抵抗	Rs（＝Rd）	3．5Ω
バルク抵抗	Rsb	5．0Ω

表4－5－1　試作したMESFETのパラメータ

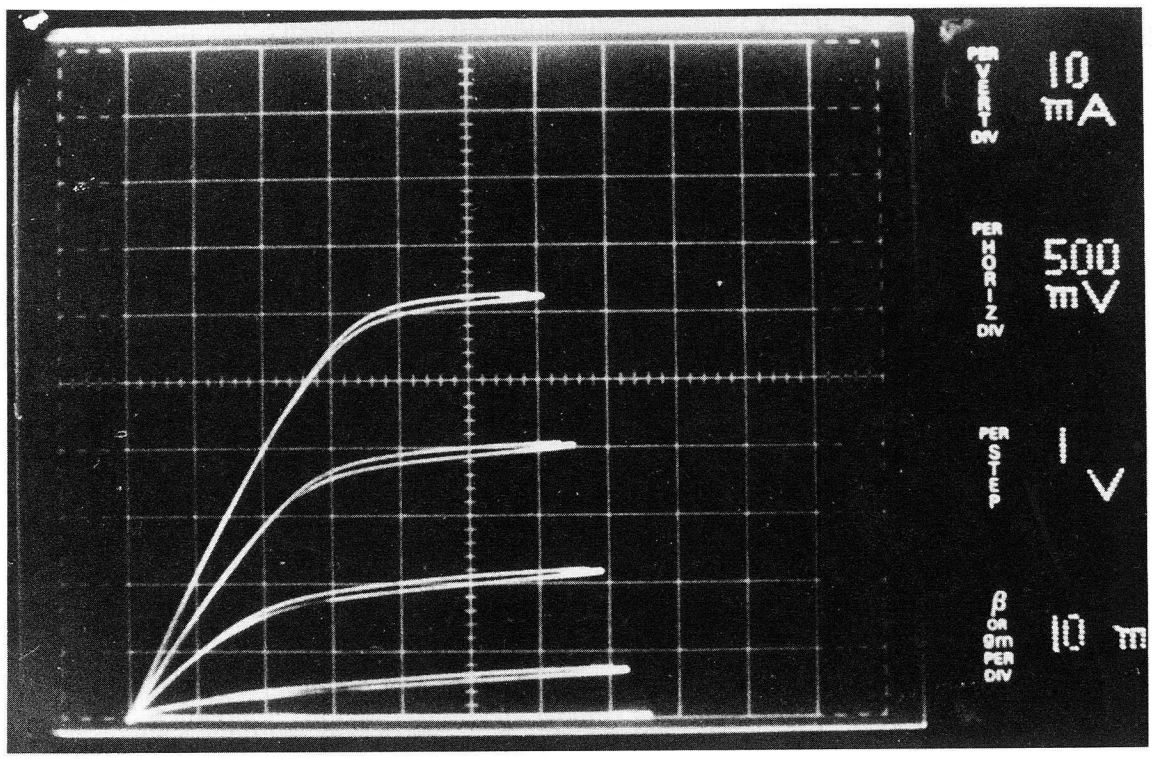


図4－5－24　試作したMESFETのIV特性。

ここでバルク抵抗Ｒｓｂ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Ｒｓは、バルク抵抗Ｒｓｂ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Ｒｓがバルク抵抗Ｒｓｂ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]（Ｒｓ＝８．６Ω，Ｒｓｂ＝６Ω）に較べて大きな改善が得られた。（なおＲｓ＜Ｒｓｂ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２．０μｍ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２．５μｍ～３．０μｍ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立する必要が残されている。ＧａＡｓウェハ表面の平滑さは、短ゲートＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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２５ＧＨｚであった。

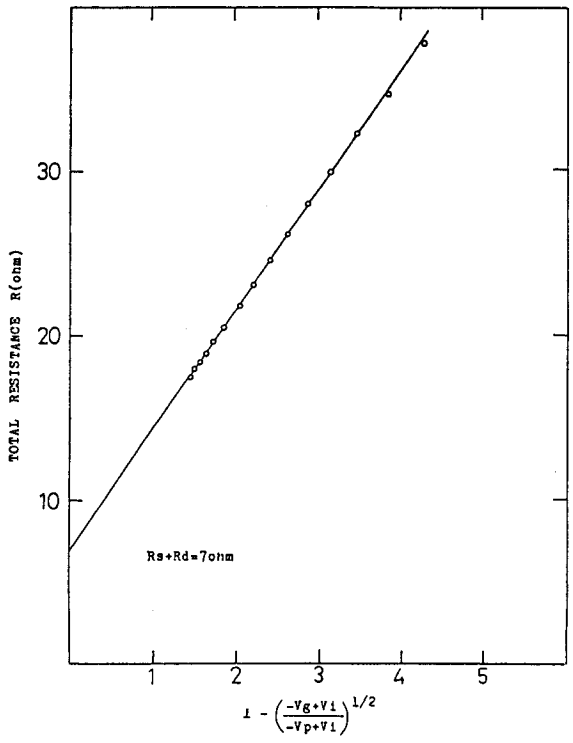


図４－５－２５　試作したＭＥＳＦＥＴのシリーズ抵抗。

４－５－９　まとめ

ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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＜１００＞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5×10^{16}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０．１μｍ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２．６μｍ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２５ＧＨｚであった。本研究では、ＧａＡｓ気相選択成長技術をＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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１０Ｇｂｉｔ／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（ディジタルエピタキシ）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ドープ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型不純物ドープ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、不純物ドープ層のドナー濃度は$10^{19}cm^{-3}$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（～５００℃）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。高濃度ドープ層を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プ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。通常の条件では、最大電子濃度は$6\times10^{18}cm^{-3}$である[1,2]。オーミック電極形成に応用するのには$10^{19}cm^{-3}$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≧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プ構造[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、超ドープ構造中への高濃度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、$6\times10^{18}cm^{-3}$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0．1μm／hrに下げることにより最大電子濃度$1.1\times10^{19}cm^{-3}$の実現を報告している[11]。しかし、成長膜厚は0．2μm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をさらにドープ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℃以下に下げることにより、最大電子濃度$1.8\times10^{19}cm^{-3}$のSiドープ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ドープGaAsの特性と低温成長による高濃度Siドープ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Riber2300Pを用い、Crドープ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0．5μm／hrで成長した。SiドープGaAs層厚は0．5μm、Siドープ層と基板間にはノンドープGaAs層（0．02～0．2μm）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℃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をドープしたAlAs／n－GaAs超格子（超ドープ構造[6]）の構造は、15AのAlAsと25AのGaAsを交互に125周期積層させたもの（合計0．5μm）で、不純物Siは25AのGaAsの中心部15Aにのみドープした。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、0．5μmの厚さのアンドープ$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$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±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。

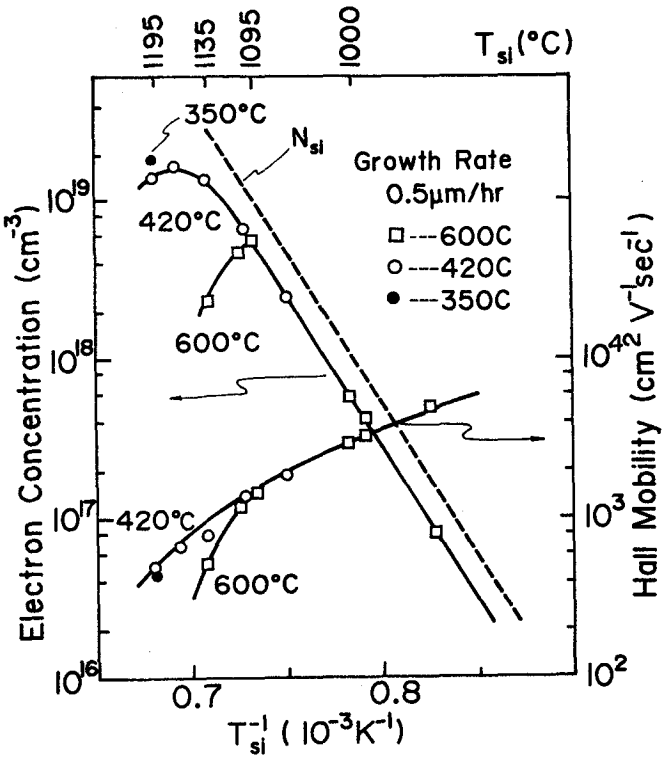


図４－６－１　ＳｉドープＧａＡｓの電子濃度及び電子移動度のＳｉセル温度依存性。各値はＨａｌｌ測定（３００Ｋ）より求めたもので、成長温度は６００Ｃ（□）、４２０Ｃ（○）、３５０Ｃ（●）。点線は補償比N_A／N_Bを０．３としたときのＧａＡｓ中のＳｉ濃度N_{Si}。

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６×１０^{18}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．

６×１０^{19}cm^{-3}、電子移動度７６０cm^{2}／ｖ・ｓｅｃを得た。さらに基板温度を３５０℃と下げた試料では、作製試料は１つしかないが、１．８×１０^{19}cm^{-3}、電子移動度４４０cm^{2}／ｖ・ｓｅｃが得られている。この値は、６００℃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℃の結果と４２０℃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＜６×１０^{18}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℃）には、ドナー化効率が大巾に低下する。これに対し、低温成長（４２０℃，３５０℃）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、１．８×１０^{19}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。

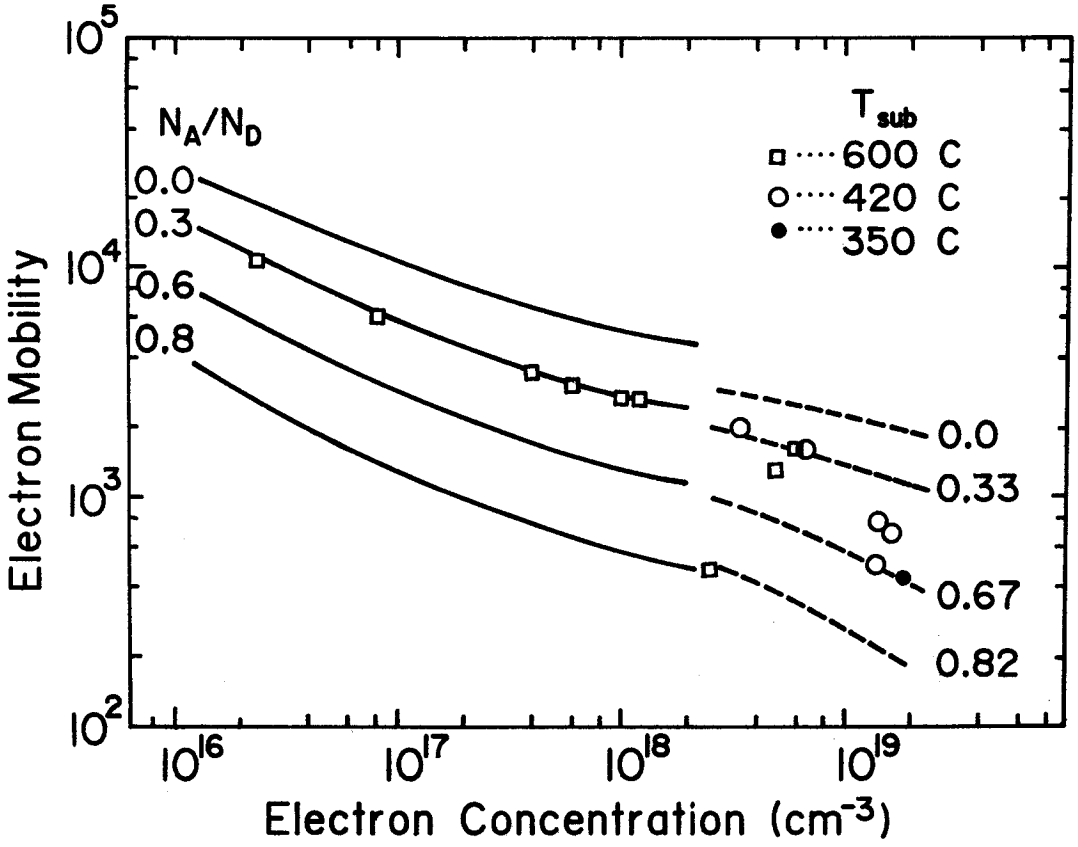


図４－６－２　ＳｉドープＧａＡｓの電子濃度とホール移動度の関係。測定は７７Ｋで行ったもの。実線はＷａｌｕｋｉｃｚら[14]による計算で、点線はＲｏｄｅとＫｎｉｇｈｔ[15]によるもの。

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らのよる計算[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、$6\times10^{18}cm^{-3}$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ドープに伴い、非発光センタが増加しているので、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ドープしたＧａＡｓの表面写真（ノマルスキー顕微鏡使用）である。Ｔｓｉ＝１１３５℃，Ｔｓｕｂ＝６００℃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、Ｔｓｉ＝１１９５℃，Ｔｓｕｂ＝３５０℃で成長した＃１２３６は完全な鏡面である。基板温度６００℃の場合は、最大電子濃度６×１０^{18}cm^{-3}以上を得ようとＳｉをさらにドープ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℃の試料では、３５０℃成長の＃１２３６と同様にすべて完全鏡面であった。

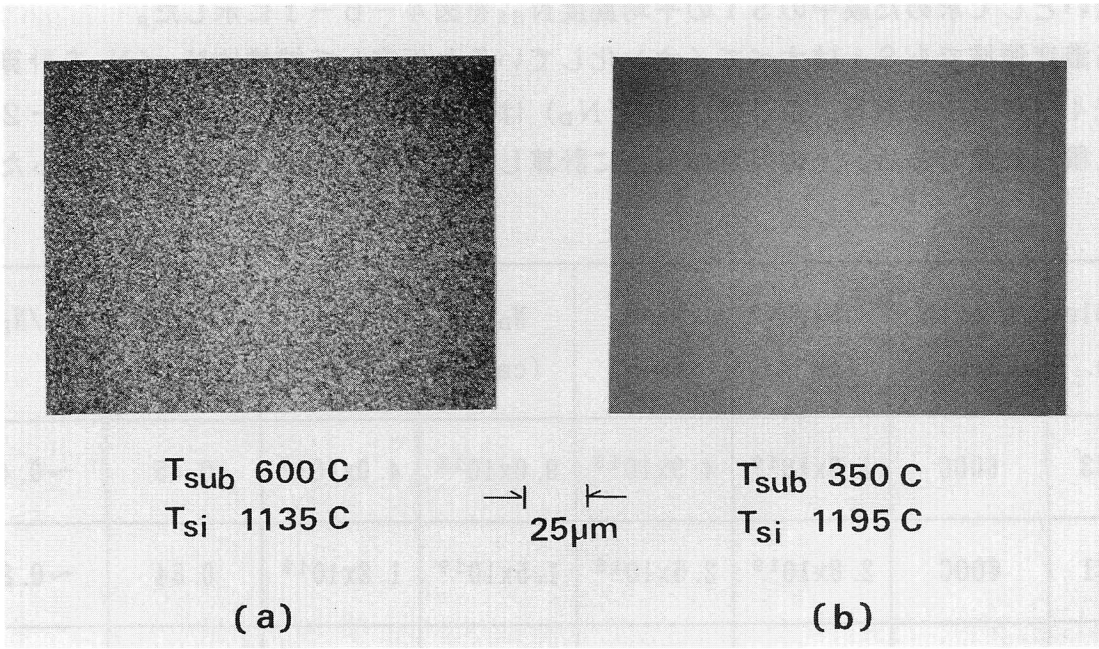


図４－６－３　ノマルスキー顕微鏡による成長表面の写真。（ａ）は基板温度６００ＣでN_{Si}＝２．８ｘ１０^{19}ｃｍ$^{-3}$ドープした時のＧａＡｓ表面。（ｂ）は基板温度３５０ＣでN_{Si}＝１．１ｘ１０^{20}ｃｍ$^{-3}$ドープした時のＧａＡｓ表面。

図４－６－４は、電子濃度１．３５×１０^{19}cm^{-3}、４２０℃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プされていることがわかる。この結果は、ｎ＝１．１×１０^{19}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℃で成長している。図４－６－４は、低温成長を行えば、高濃度ドープでもＳｉは均一にドープ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。

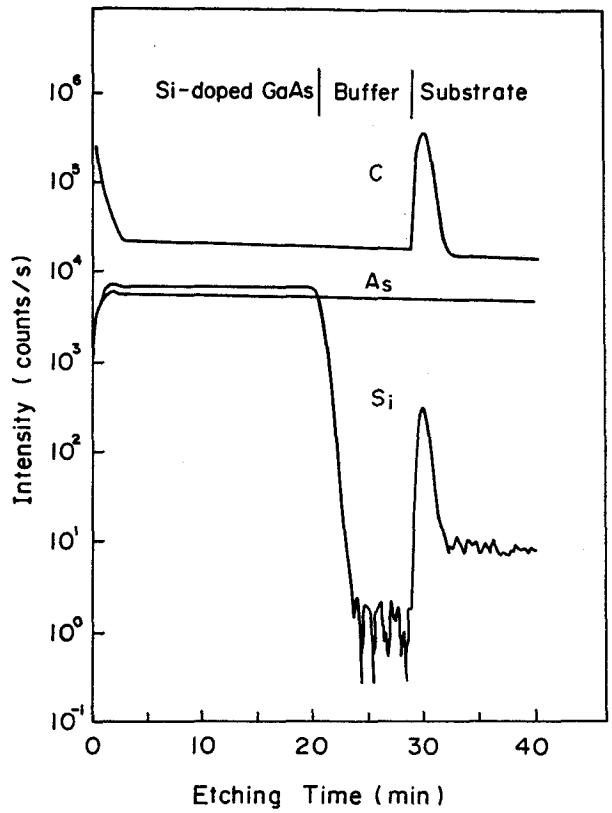


図４－６－４　　ＳＩＭＳによる深さ方向元素分布。試料は成長温度４２０Ｃ、電子濃度ｎ＝１．３５ｘ１０^{19}ｃｍ$^{-3}$のＳｉドープＧａＡｓ。高抵抗ＧａＡｓとの界面にＳｉと酸素がパイルアップしているのは、加熱クリーニングが十分でなかったためと思われる。

図４－６－５は、５２０℃および４２０℃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±１５ｎｍ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、$Al_xGa_{1-x}As$混晶に対応させるとｘ＝０．３１±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℃成長の試料の最大電子濃度は、２．７×１０^{18}cm^{-3}であり、４２０℃成長では、この値は９×１０^{18}cm^{-3}となる。４２０℃の実験の範囲内では、まだ電子濃度は飽和して

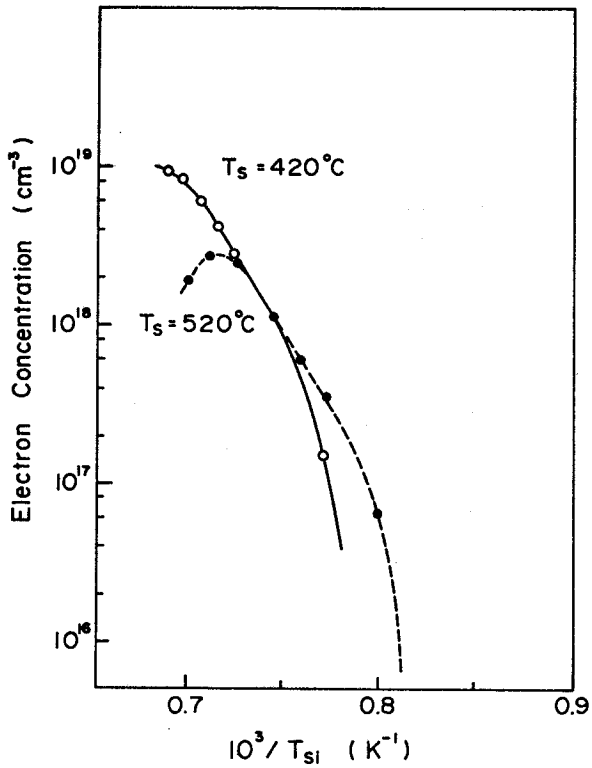


図４－６－５　ＡｌＡｓ／ＳｉドープＧａＡｓ超格子（超ドープ構造）の室温で測定した電子濃度のＳｉセル温度依存性。実線（○）は基板温度４２０Ｃ、点線（●）は基板温度５２０Ｃ。

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$1\times10^{18}cm^{-3}$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℃で成長した$9\times10^{18}cm^{-3}$の試料を７７Ｋに冷やした時の電子濃度は$6.8\times10^{18}cm^{-3}$であった。

超ドープ構造での実験で重要なことは、５２０℃成長に較べて、４２０℃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℃成長での$9\times10^{18}cm^{-3}$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、$9\times10^{18}cm^{-3}$という値が得られたことは、ドープし

たＧａＡｓ層では２．７×１０^{19}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中に一様にドープした時の最大値１．６×１０^{19}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（５Ａ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５Ａ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２００cm^2／Ｖ・ｓであり、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$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（２００cm^2／Ｖ・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ドープ層の表面構造

成長温度６００℃と４２０℃でのＳｉドープＧａＡｓの表面モホ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、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$中にＳｉを原子的にプレーナドープ（ドープ面のＳｉ密度を体積密度に換算すると２×１０^{20}cm^{-3}に対応）した時の試料で、Ｎｓｉの値は、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$中の平均Ｓｉ濃度に対応する。プレーナドープの時には、ドープ中にはＳｉ分子線とＡｓ分子線しか照射していない。一様にドープし

	N_{Si}＜１．２x１０^{19}cm^{-3}	N_{Si}＜１．２x１０^{19}cm^{-3}
ＧａＡｓ T_S＝６００Ｃ	mirror	milky
ＧａＡｓ T_S＝４２０Ｃ	mirror	mirror
ＡｌＧａＡｓ T_S＝６００Ｃ		mirror (planar doped sample)

表４－６－２　成長表面のモホロジー。ＧａＡｓは一様ドープ。ＡｌＧａＡｓはＡｌ組成０．３で、Ｓｉはドープ密度２ｘ１０^{20}cm^{-3}のプレーナドープ。

た場合の表面モホロジーの劣化は、６００℃成長では、Ｎｓｉ＞１．２×１０^{19}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$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$では、６００℃成長でかつＳｉ濃度が高くても、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のドープ濃度（平均濃度）によって決まるのではなく、成長の過程（平均的にドープするか、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プ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（As_4／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（８×２）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（８×２）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、As_4／Ｇａ＞５とＡｓフラックスを増大させた場合には、Ｓｉを高濃度にドープしても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、高濃度ドープの条件でも、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ドープ下での表面構造と表面のストイキオメトリーの関係をＲＨＥＥＤとＡＥＳで調べてみた。まず、Ｓｉ高濃度ドープにより、（３×２），ｃ（８×２）（又は（４×２））が出現するどうか調べた。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プしたＧａＡｓであり、ＲＨＥＥＤは、成長中に測定したものである。表中で、（２×４*）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を同時にドープすると、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にとどめる。Ｓｉドープにより（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１．５×１０^{20}cm^{-3}でもアンドープの構造（２×１）を保っていた。

Growth Temp.	Growth Rate μm/hr	As_4/Ga	$N_{Si}(cm^{-3})$					
			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。すべて一様ドープのＧａＡｓ。空欄は実験していない。
２ｘ４*は２ｘ４がぼんやりしていて２ｘ１に近くなっていることを意味する。

６００℃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℃成長で現われるこの（３×２）構造は、As_4／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As_4／Ｇａ＝０．５と定義した。）でも、８×$10^{19}cm^{-3}$では未だ現われず、Ｎｓｉ＝１．５×$10^{20}cm^{-3}$になって出現している。
Ｈｅｉｂｌｕｍらの結果では電子濃度６×$10^{18}cm^{-3}$（Ｎｓｉ～９×$10^{18}cm^{-3}$）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℃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℃の高濃度ＳｉドープでＳｉ（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。

Ｔｓ＝６００℃，γ＝１．１，成長速度０．２５μｍ／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５～７μＡ。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に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う。そこで３３ｅＶのＡｓM_4ＶＶと５５ｅＶのＧａ$M_2M_4M_4$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Ａｓ$M_2M_4M_4$であり、Ｓｉ（３×２），Ｓｉ（４×２）ともＡｓ（２×４）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。

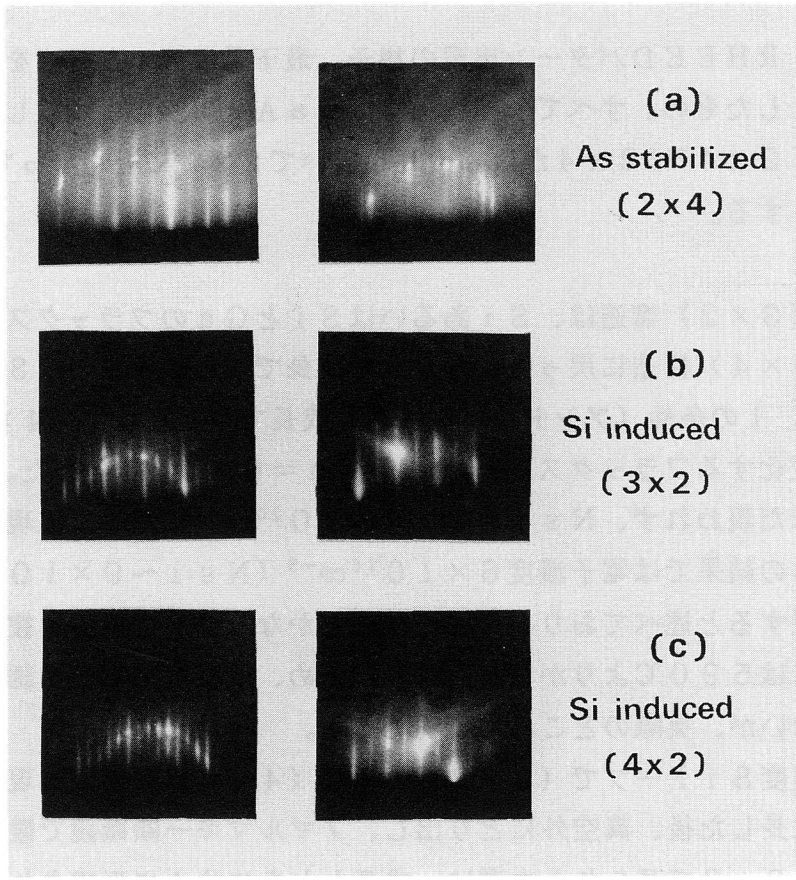


図４－６－６　基板温度６００Ｃ、Ａｓ$_4$／Ｇａ＝１．１の条件で成長したＳｉドープＧａＡｓ（１００）のＲＨＥＥＤ。（ａ）Ｎ＝２．３ｘ１０^{18}ｃｍ$^{-3}$、（ｂ）Ｎ＝１．５ｘ１０^{20}ｃｍ$^{-3}$、（ｃ）Ｎ＝２．５ｘ１０^{20}ｃｍ$^{-3}$。

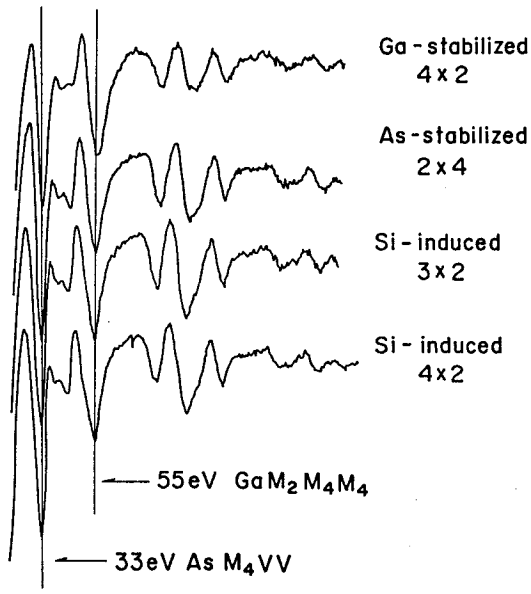


図４－６－７　　ＳｉドープＧａＡｓ表面のオージェスペクトル。

	As(2x4)	Ga(4x2)	Si(3x2)	Si(3x2)
$AsM_4VV/GaM_2M_4M_4$	1.95	1.37	1.81	1.86

表４－６－４　　$AsM_4VV/GaM_2M_4M_4$比

Ｓｉドープした表面では、９３ｅＶ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２～４×１０^{20}cm^{-3}となり、ドープしたＳｉと同程度の量である。このことは、１０^{20}cm^{-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～５Ａ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１０^{20}cm^{-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。（２×１０^{20}cm^{-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、８０Ａ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℃）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℃と４２０℃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℃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と、数百Ａ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As_4は10^3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℃から５０℃きざみで７００℃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℃以上のアニールで急激な電子濃度の低下（１．３５×１０^{19}cm^{-3}→３×１０^{18}cm^{-3}）と顕著な電子移動度の上昇（７６０cm^2／ｖ・ｓｅｃ→１０４０cm^2／ｖ・ｓｅｃ）を示し

試料番号	成長温度	N_{Si}:cm^{-3}	n_0:cm^{-3}	μ_0:cm/V・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 ﾊﾝﾀﾞ
#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。

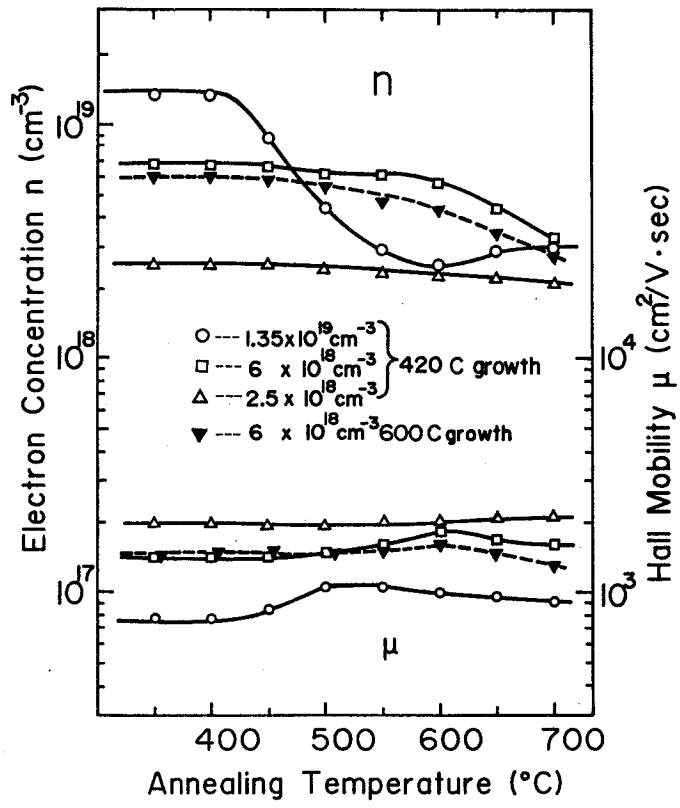


図４－６－８　ＳｉドープＧａＡｓの電子濃度及びホール移動度の水素アニールによる変化。３つの試料（$n=1.35\times10^{19}cm^{-3}$、$6\times10^{18}cm^{-3}$, $2.5\times10^{18}cm^{-3}$）は４２０Ｃ成長のもの、残りの１つ（$n=6\times10^{18}cm^{-3}$）は６００Ｃ成長のもの。

た。一方、２．５×１０^{18}cm^{-3}の＃１２２４は、７００℃のアニールでもほとんど特性が変化しない。この中間の６×１０^{18}cm^{-3}の＃１２２９では６００℃から電子濃度が低下し、７００℃では３×１０^{18}cm^{-3}になっている。以上の試料は４２０℃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℃と高い。しかしアニール特性は４２０℃のものと大差がない。

これらの結果から①低温成長（４２０℃）でも、電子濃度が６×１０^{18}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（１．３５×１０^{19}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（～４００℃）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６×１０^{18}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。

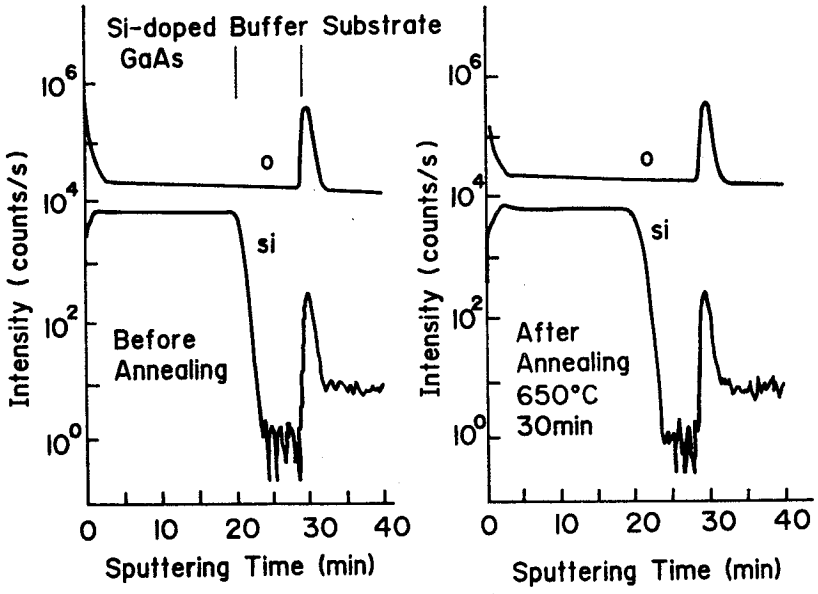


図４－６－９　　４２０Ｃ成長、電子濃度１．３５ｘ１０^{19}ｃｍ$^{-3}$の試料の６５０Ｃ　３０分間（水素雰囲気中）熱処理前後のＳｉおよび酸素の深さ方向分布。

図４－６－９は、６５０℃３０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、ドープされた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 ($cm^{-3}/V\cdot sec$)	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　　４２０Ｃ成長、ｎ＝１．３５ｘ１０^{19}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、高濃度ドープによって、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℃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（電気的に中性なもの）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[8]からＧａＡｓ中のＳｉは５５０℃３０分で～１０Ａ程度拡散すると考えられる。$N_{Si}=3.1\times10^{19}cm^{-3}$のＳｉ間の平均距離は約４０Ａである。４０Ａ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、$Si_{As}-Si_{Ga}$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$Si_{As}-Si_{Ga}$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$Si_{As}-Si_{Ga}$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$Si_{Ga}-Si_{As}$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。低ドープ領域では、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、ハイドープ領域では、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。このためハイドープ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プで表面が曇るのは、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がドープされる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、$2.7\times10^{19}cm^{-3}$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Portal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$2\times10^{19}cm^{-3}$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ＧａＡｓＭＢＥ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～４００℃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、$2\times10^{19}cm^{-3}$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４００～５００℃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が。

４章６節の文献

1) Y.G. Chain, R. Chow and C.E.C. Wood, Appl. Phy. 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., Phusical 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　３１ｐ－ＺＡ－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０．３～０．５ｅＶである[1]。このため、ｎ－ＩｎＰに対してはショットキ電極の障壁高さは０．３～０．５ｅＶ[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－Ｇｅ[4]等）は容易となる。ｐ－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、０．８～１．０ｅＶ[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℃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ヤ層について検討し、合金化層とＡｕ層との間へのＰｔ／Ｔｉ層バリヤ層導入により大幅な劣化の改善を見い出した。

５章２節　Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰ[8)]

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、$1\times10^{19}cm^{-3}$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０．８～１．０ｅＶ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$1\times10^{18}cm^{-3}$に対して$5\times10^{-5}\Omega cm^2$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～$1\times10^{18}cm^{-3}$）をＢｒメタノールで約１０μｍエッチした後、ＡｕＺｎ（Ｚｎ３ｗｔ％）をオイルフリー下で抵抗加熱法で被着し１００μｍφの電極を形成した。ＡｕＺｕの膜厚は３００Ａ、７００Ａ、１３００Ａの３種類を試みた。ＩｎＰとの合金化は、水素雰囲気で、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やすとなる。電極抵抗Ｒは実験的には１Ω程度であり、ρｃは～$5\times10^{-5}\Omega\cdot cm^2$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１３００Ａ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℃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１３００Ａ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。

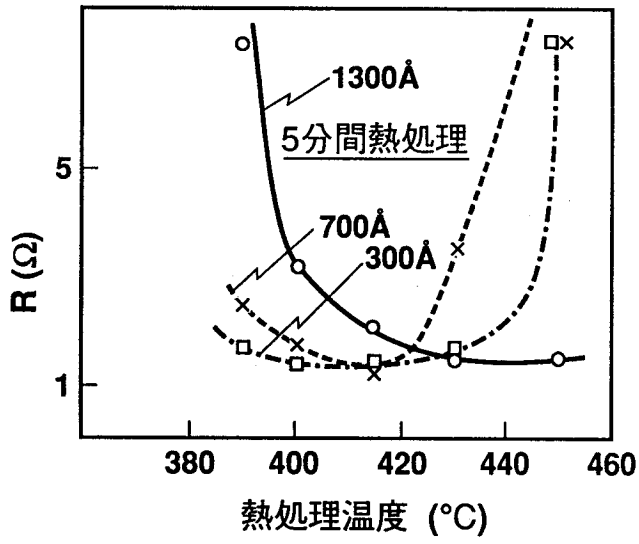


図５－２－１　Ａｕ－Ｚｎ（３００Ａ，７００Ａ，１３００Ａ）／ＩｎＰ　１００μｍφ電極間（間隔５００μｍ）の抵抗２Ｒの熱処理温度による変化。ＩｎＰは（１００）面、　＝１×１０^{18}cm^{-3}。熱処理は水素中５分間。

４５０℃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。１３００Ａの試料ではこの温度は４６０℃程度であった。

１３００Ａで４３０℃瞬間熱処理試料のマククロプローブオージュー分析結果を図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

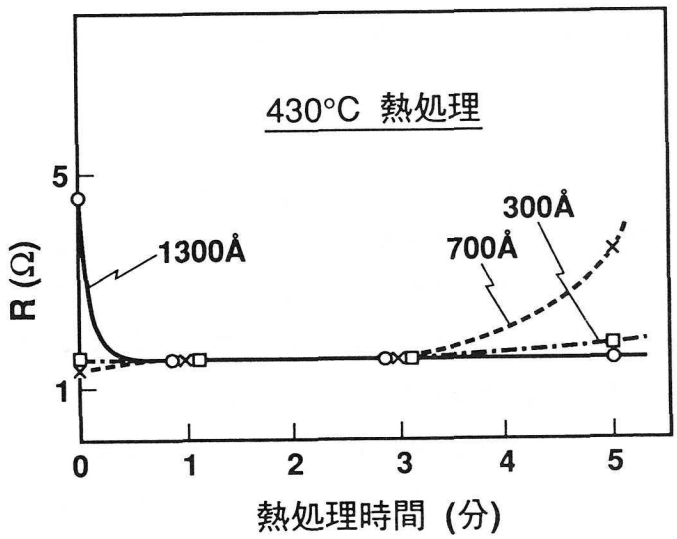


図５－２－２　　Ａｕ－Ｚｎ電極抵抗Ｒの４３０℃での熱処理時間依存性。

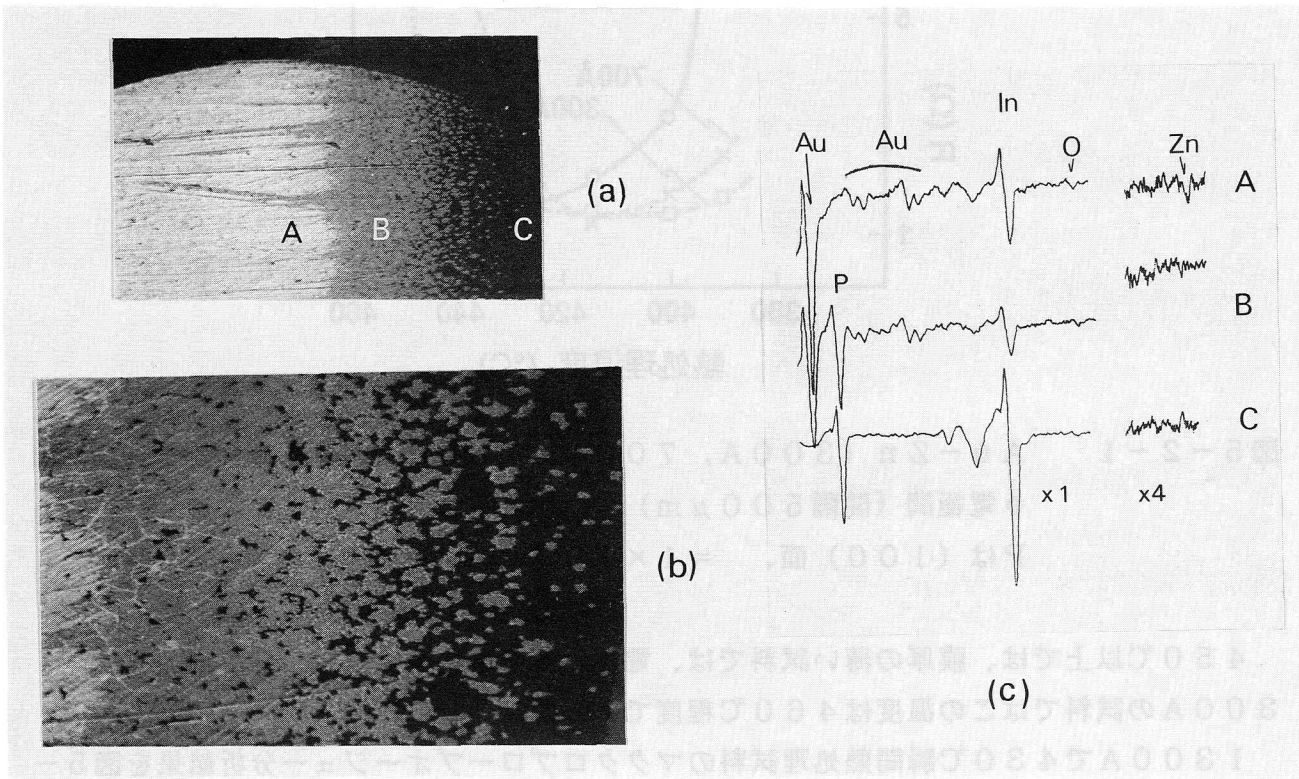


図５－２－３　　Ａｕ－Ｚｎ（１３００Ａ）／ＩｎＰ４３０℃瞬間熱処理電極の斜め研磨面ＳＥＭ像（ａ）、（ｂ）およびＡＥＳスペクトル（ｃ）。

（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℃でAu中に一様に拡散し、InPとの合金化反応がはじまる350℃以上では、膜中にほとんど検出されず、一部はInP中にドープされ、大部分は熱処理雰囲気（H_2）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Au_2P_3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－Zn1300Aの430℃瞬間熱処理のものであるが、同じ膜厚でも430℃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Au_2P_3）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（700Aおよび300A）でも同様に少なかった。このことは、Au_2P_3は400℃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。Pugh[11]らはAu_2P_3と平衡するP_4の蒸気圧を調べ、600Kで1×10^{-5}Torrという値を報告している。

界面のAu_2P_3の存在と電極抵抗の間には相関がある。図5－2－2の1300Aの試料に着目すると、430℃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Au_2P_3も減少していた。又5分間熱処理（図5－2－1）では、430℃以上でRは1Ωに低減するが、同時に界面のAu_2P_3も大巾に減少した。膜厚700A、300Aの試料では400℃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Au_2P_3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0．6μmである。被着したAu－Znの厚さの0．13μm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AuZn700Aでストライプ巾10μmのパターンを430℃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0．6μmの深さにまで不規則な合金化を呈している。この深さは、AuZn1300A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0．35μm、スト

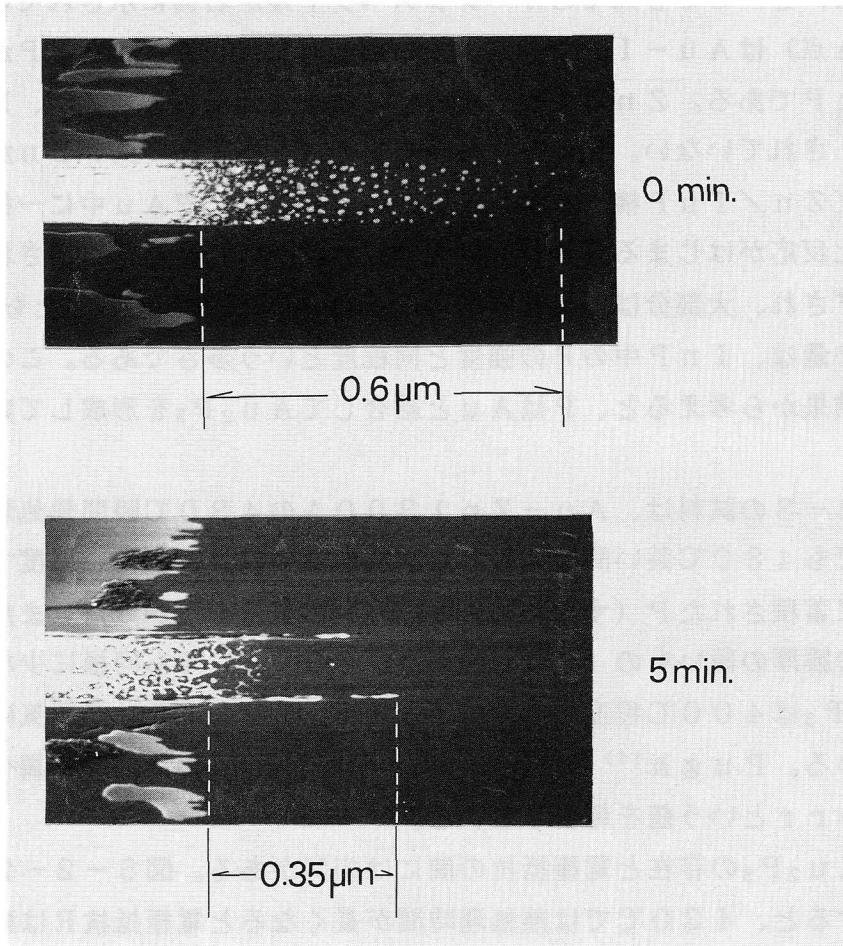


図５－２－４　　Ａｕ－Ｚｎ（７００Ａ）／ＩｎＰ４３０℃熱処理ストライプ電極の斜め研磨面ＳＥＭ像。上は瞬間熱処理、下は５分間熱処理。

ライプ中心部で０．１０μｍ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℃と同一であり、しかも４３０℃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℃以上で分解して散逸しやすい。４３０℃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℃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℃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Au_2P_3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Au_2P_3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Au_2P_3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。

$$InP + Au \rightarrow \zeta\text{-}AuIn + Au_2P_3 \qquad \cdots\cdots (5\text{-}2\text{-}1)$$

ＰはＡｕとAu_2P_3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Au_2P_3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Au_2P_3を形成する。このため、Au_2P_3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Au_2P_3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$AuIn_2$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／Au_2P_3／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、Au_2P_3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。）。Au_2P_3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、Au_2P_3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Au_2P_3の粒界に沿って形成されるのだろう。

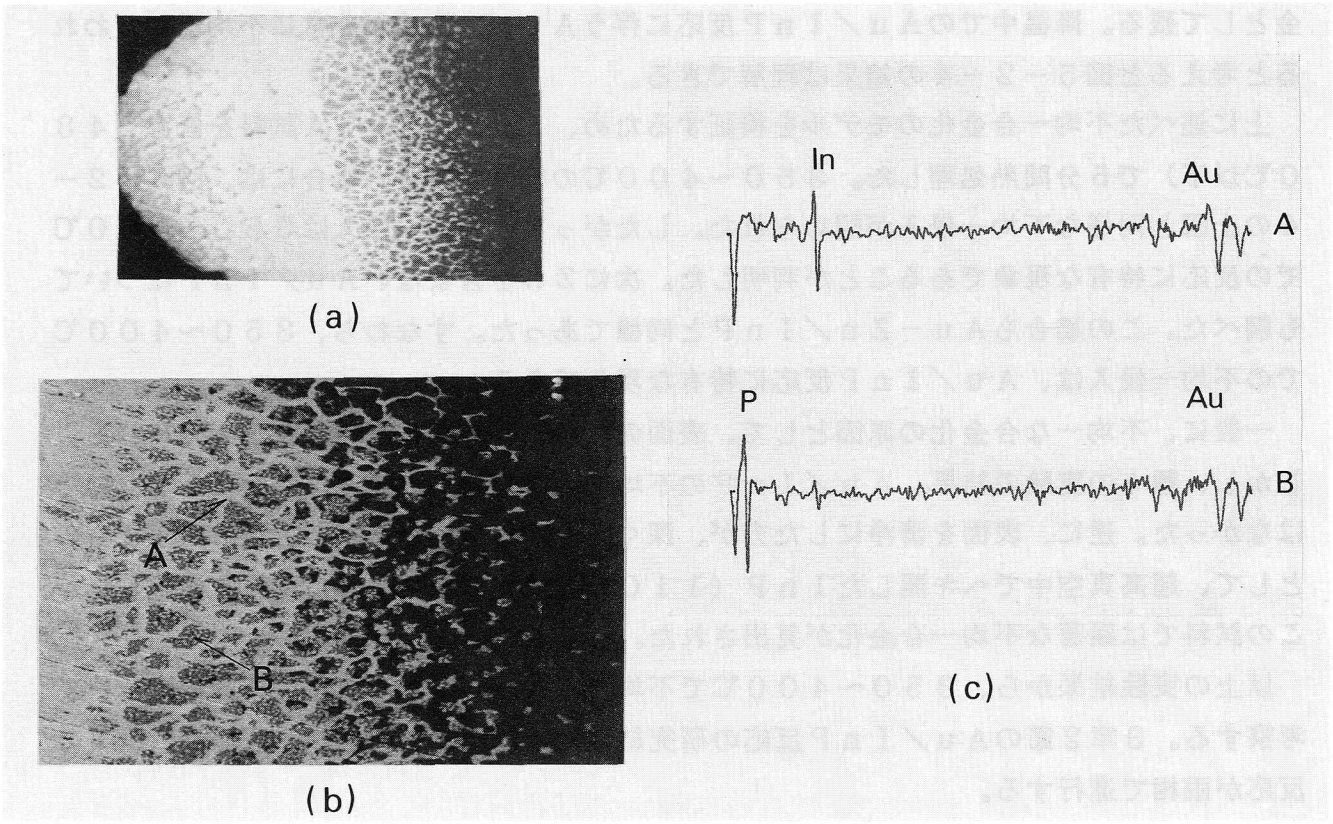


図５－２－５　Ａｕ－Ｚｎ（１３００Ａ）／ＩｎＰ４３０℃瞬間熱処理後、再び４３０℃１０分間熱処理したもの。（ｂ）中のＡ点、Ｂ点のＡＥＳスペクトルを（ｃ）に示した。

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。Au_2P_3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。Au_2P_3の多結晶の粒径は、この程度のものと考えられる。

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、比較的スムースな界面が得られる。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。

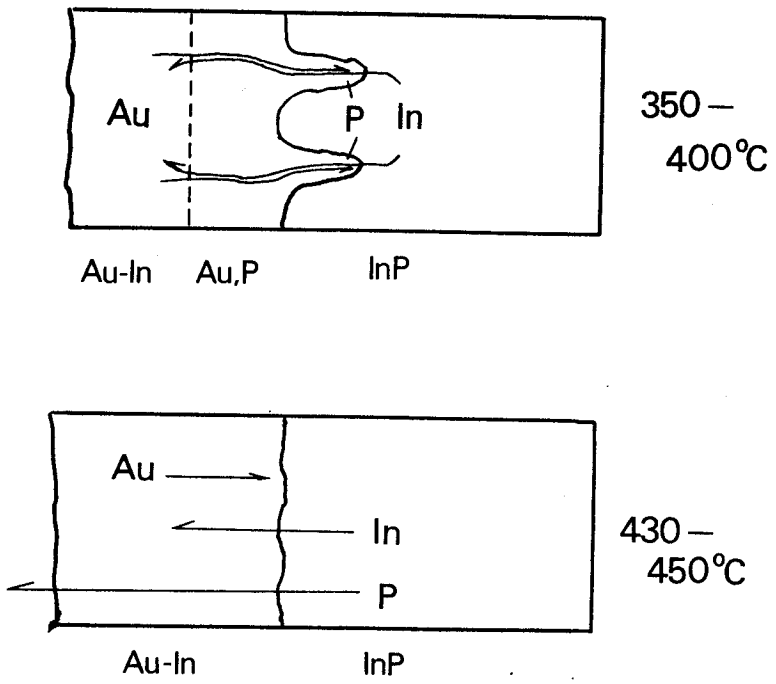


図５－２－６　　Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰ反応の模式図。

５－２－４　ＡｕＺｎ／ＩｎＰコンタクトの信頼性

ＡｕＺｎ（１３００Ａ）／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Au_2P_3の不安定性と関係がありそうである。（Au_2P_3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。）

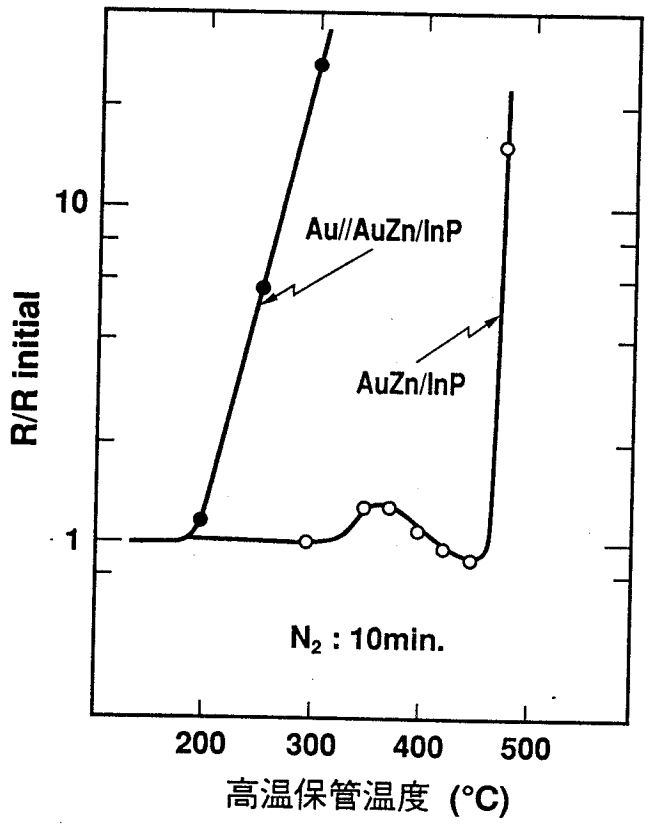


図５－２－７　Ａｕ－Ｚｎ（１３００Ａ）／ＩｎＰ４３０℃瞬間熱処理電極上に、Ａｕ３μｍメッキしたものの電極抵抗のアニール特性。Ａｕ／／Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰはメッキあり。Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰはメッキなし。

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０．５μｍ、０．５μｍ、０．２μｍであった。３５０℃１０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０．７μｍ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℃１０分のアニールから劣化している。２５０℃１０分では電極抵抗は５倍に増大している。２５０℃１０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のものとほとんどかわらなかった。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

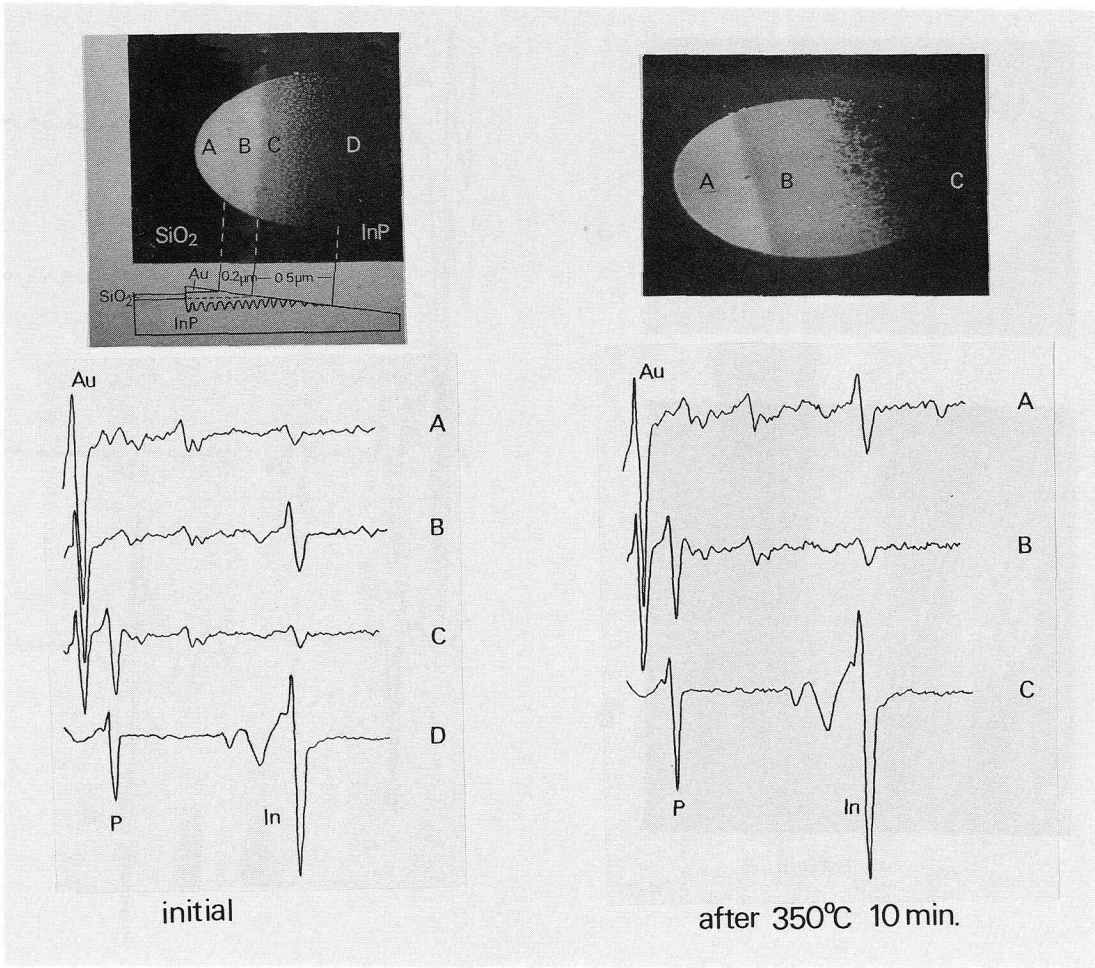


図５－２－８　　３５０℃１０分間のアニール前後の電極斜め研磨面のＳＥＭ像とＡＥＳスペクトル。

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０．２μｍから０．４μｍに増大しているのがわかる。多分、これは２５０℃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（＜５００Ａ）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５００Ａ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生じる現象である。

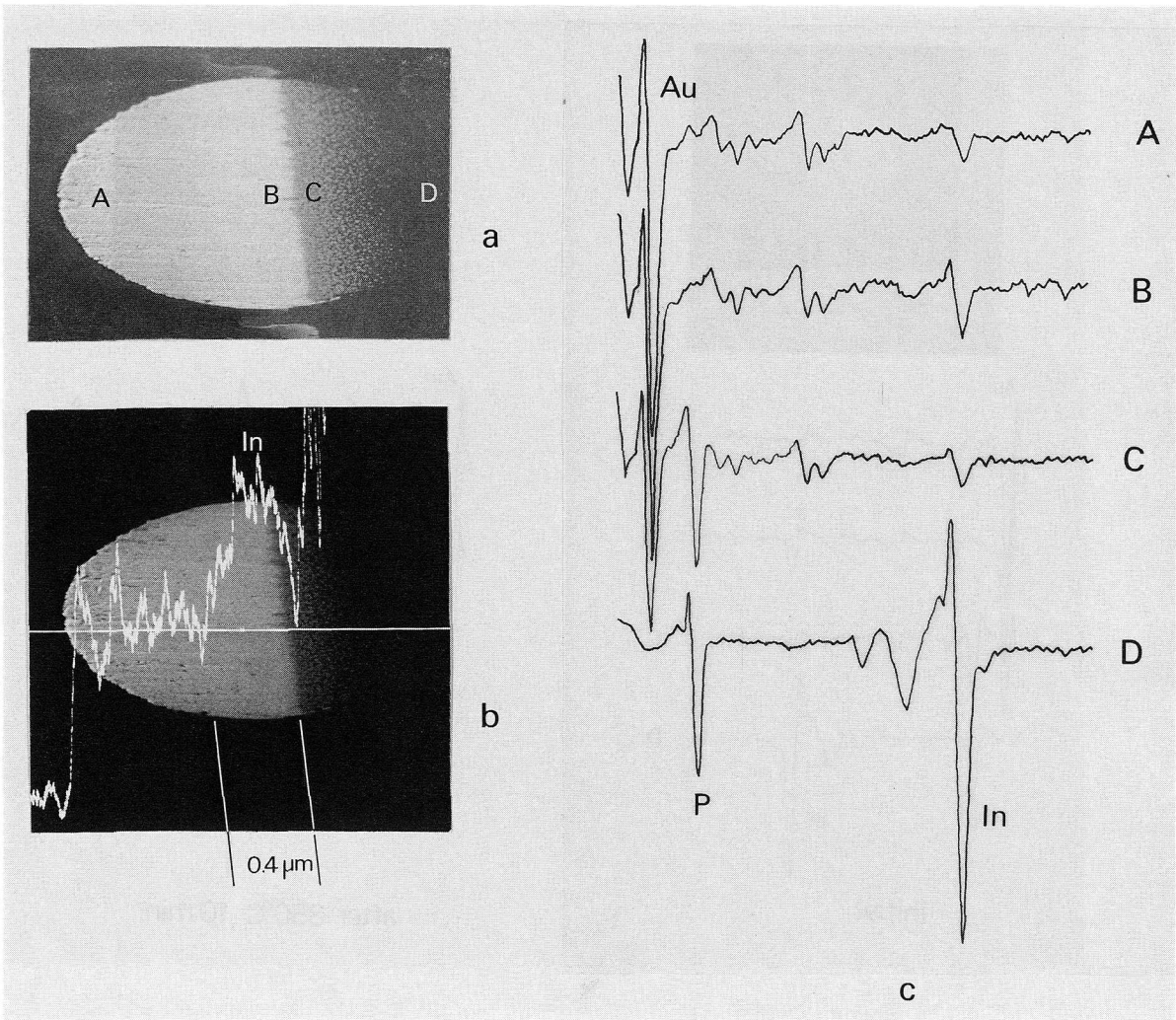


図５－２－９　　２５０℃１０分間のアニール前後の電極斜め研磨面のＳＥＭ像とＡＥＳスペクトル。

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（１３００Ａ）／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

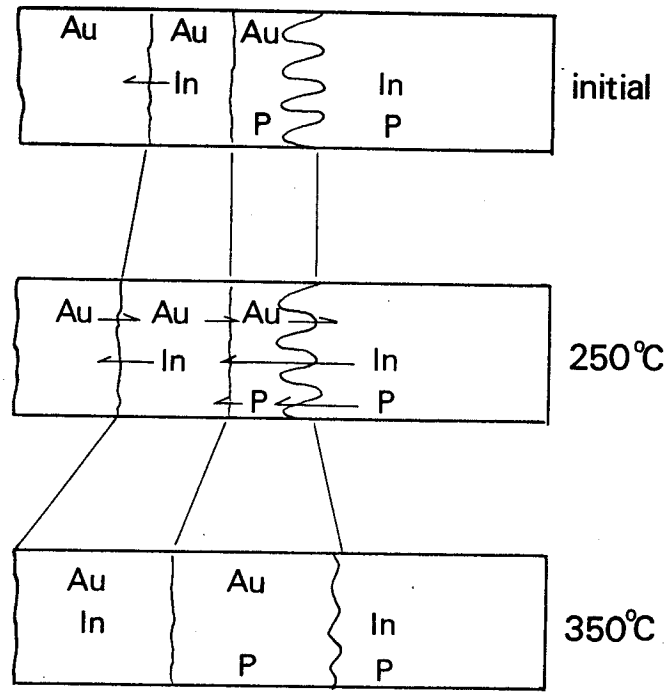


図５－２－１０　Ａｕ//Ａｕ－Ｚｎ／／ＩｎＰのアニールによる構造変化の模式図。

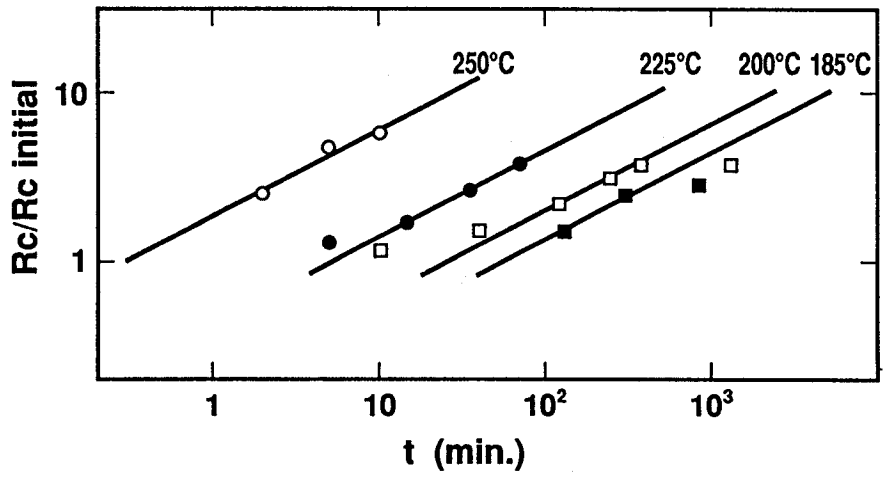


図５－２－１１　Ａｕ//Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰ電極抵抗のアニール時間による変化。

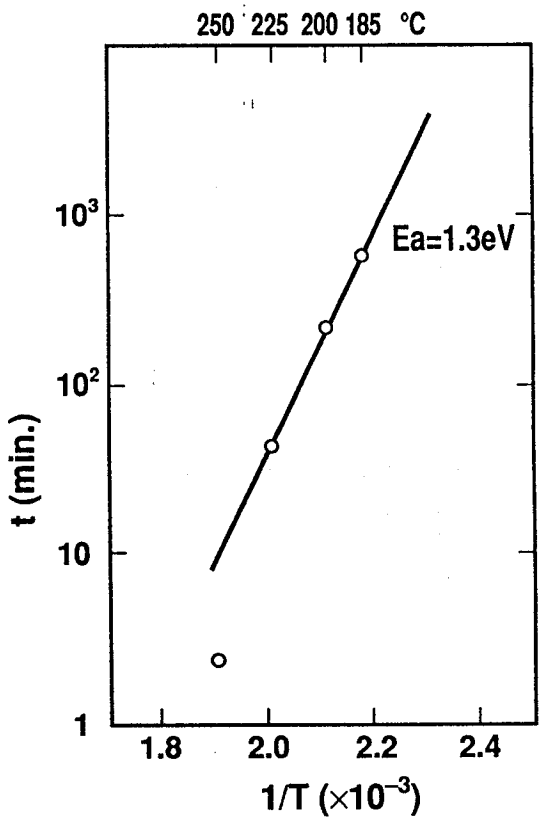


図５－２－１２　Ａｕ//Ａｕ－Ｚｎ／ＩｎＰ電極抵抗劣化のアレニウスプロット。

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（Ｐｔ０．２μｍ　Ｔｉ０．１μｍ）では図５－２－１３に示すように３３０℃の保管まで劣化しなかった。４００℃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らいていた。

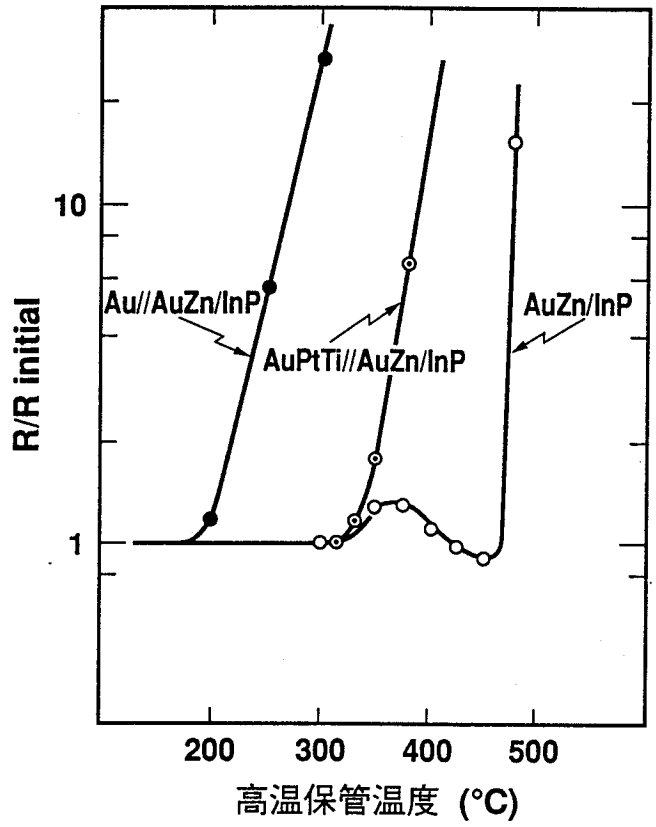


図５－２－１３　バリア層としてＰｔＴｉを用いた構造の採用による信頼性の向上。

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（３ｗｔ％）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中にドープされる。

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℃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℃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ドープ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１．３ｅＶ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（～０．６ｅＶ以上）、その値が厳密に制御されている。

②ｎ因子が１．０に近い。

③ϕ_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－ＧａＡｓでは０．６ｅＶ以上のϕ_bが実現するのに対し、ｎ－ＩｎＰでは～０．５ｅＶ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（～１０Ａ）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Ｓｈｏｔｔｏｋｙ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Ｓｉ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（Ｉｎのように金属そのものの融点が低いもの。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（Au_2P_3）。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Au_2P_3がＩｎの拡散を阻害し、Au_2P_3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ず、このことはショットキ障壁高さも１０ｍＶ以下のばらつきに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章の結果にもとずいて考察する。

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～$6\times10^{18}cm^{-3}$に限られるため、単なる金属接触では低い接触比抵抗（～$10^{-6}\Omega\cdot cm^2$）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－Ｇａの共晶点は３４１℃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０．１μｍの場合には５００℃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？（降温時に再ドープ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、１０Ａ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（ボートグローン　電子濃度$1\times10^{17}cm^{-3}$）、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$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１０Ａ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（ＥＳＣＡ　ＬＡＢ５：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）の組成が一様だとすると、

$$1-\exp(-\alpha/\lambda\cos\theta) \qquad \cdots\cdots (7-2-1)$$

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（ＭｇＫα励

起の場合～２０．０Ａ）、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±０．１７Ａと見積られた。

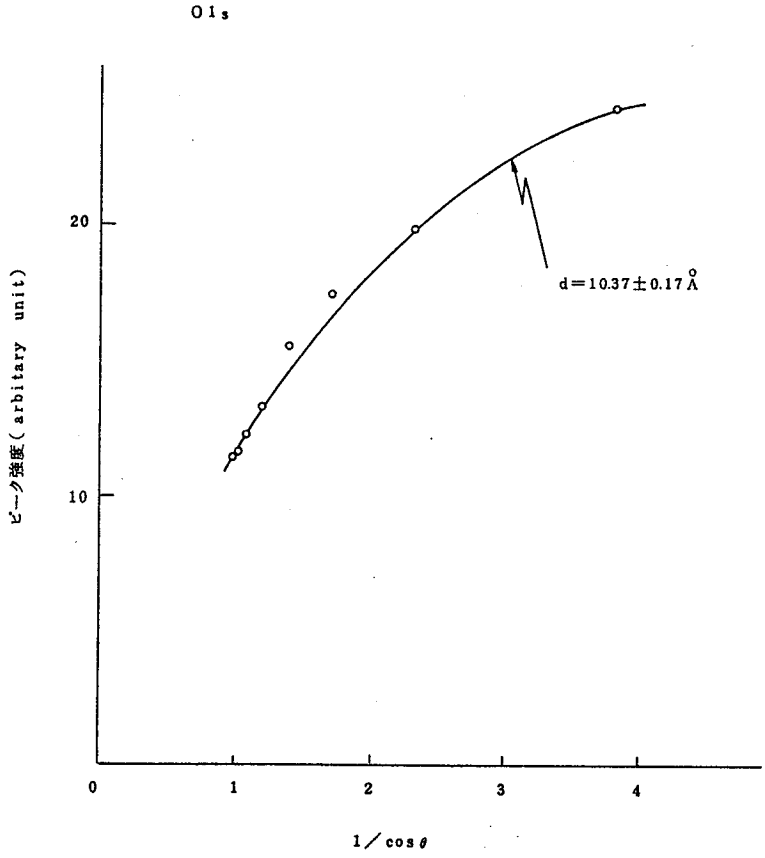


図７－２－１　　角度分解ＸＰＳによるＧａＡｓ（１００）上の自然酸化膜厚の測定。

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２．５ｘ１０$^{-5}$Ｔｏｒｒ（差動排気型のイオンガンを使用）、１ｃｍ^{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

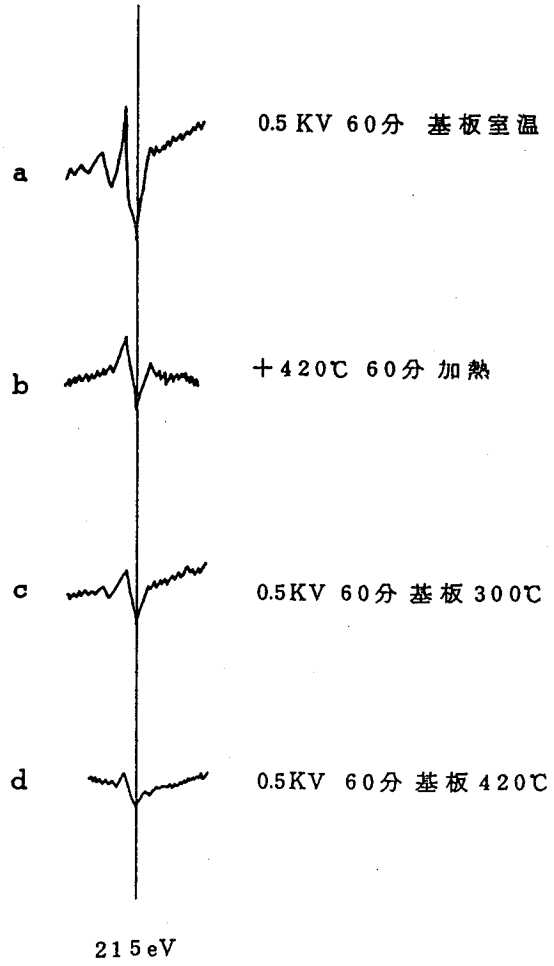


図７－２－２　ＡｒスパッタリングによりＧａＡｓ（１００）に埋め込まれたＡｒと加熱による変化。ＡｒＬＭＭピーク強度の変化を示した。

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０．５～０．６ｅＶにピンされていた（化学エッチング後では１．０ｅＶ、加速５ＫＶでスパッタした場合には０．２ｅＶ）。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（～$1 \times 10^{13} cm^{-2}$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5×10^{-11}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ノ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、ＭｇＫα（１２５３．６ｅＶ）あるいはＡｌＫα（１４８６．６ｅＶ）励起によるＸＰＳおよびＨｅＩ（２１．２２ｅＶ）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度、ＵＰＳ測定時は０度である。得られたＸＰＳスペクトルは、まずバックグランドを除去した後、Ａｌ２ｐ、Ｇａ３ｄ、Ａｓ３ｄ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。

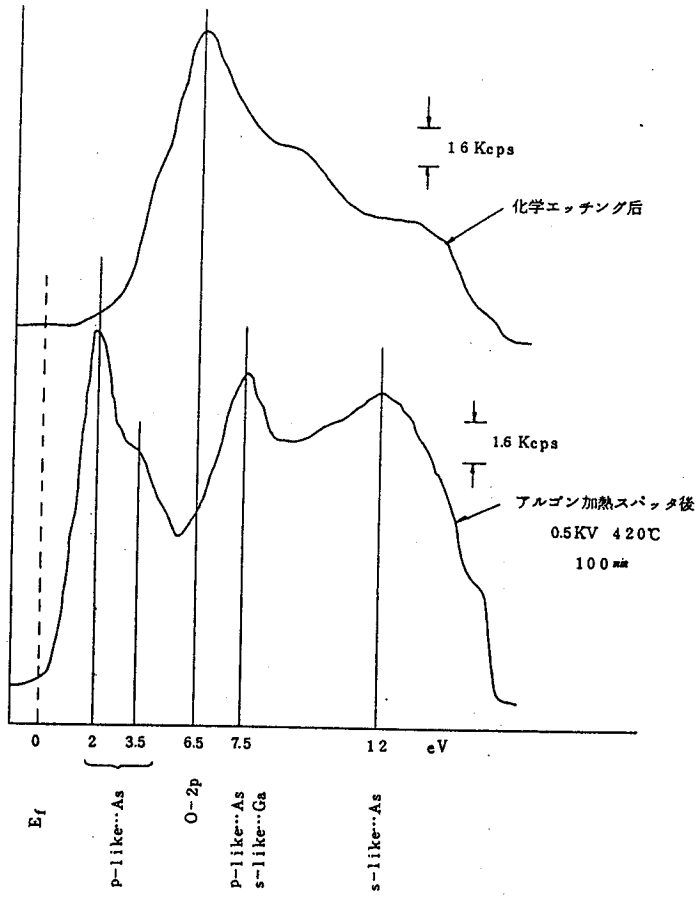
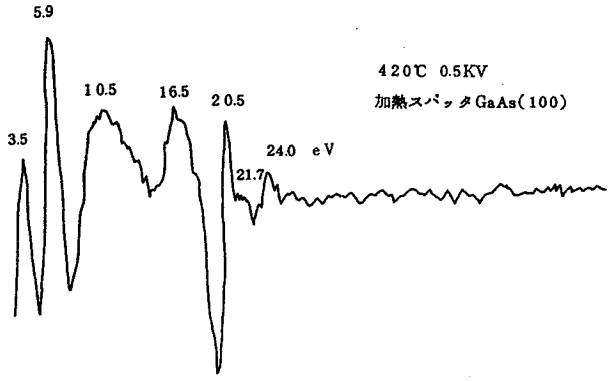
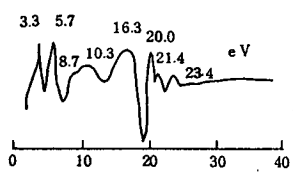


図７－２－３　　加熱スパッタリング前後のＧａＡｓ（１００）に対するＨｅＩ励起ＵＰＳ。





c(8×2)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	Ga3d(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、Ｌｕｄｅｋｅ[17]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１．２ｘ10^{11}ラングミュアの酸素を露出したもの。Ａｌ２ｐは７４ｅＶと７５ｅＶに分離される。前者はＡｌ－Ａｓ、後者はＡｌ－Ｏピークに対応する。Ｇａ３ｄについても同様で主ピークより約１ｅＶ大きな結合エネルギーに酸化ピークが現れている。
Ａｓ３ｄは３つのピークに分離でき、主ピークより約１ｅＶ高いものは元素状に遊離したＡｓであり、約３ｅＶ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０．６～０．７ｅＶの化学シフト、As_2O_3は３．２～３．４ｅＶ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５３１．２ｅＶの主ピークと５３３．０ｅＶ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ＯＩ、後者をＯⅡと記述することにする。

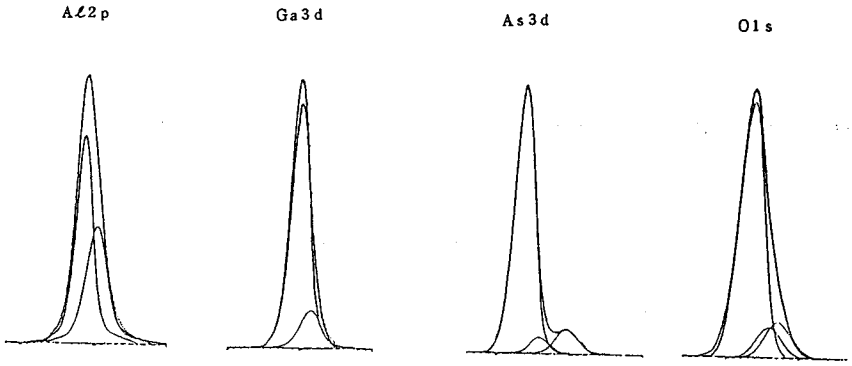
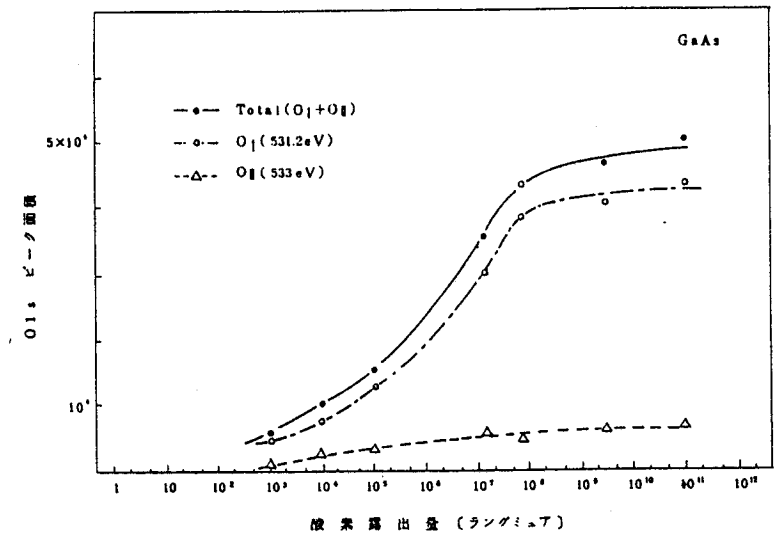


図７－２－５　　$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$（１００）に１．２x１０^{11}Lの酸素を露出したときのＸＰＳスペクトル。

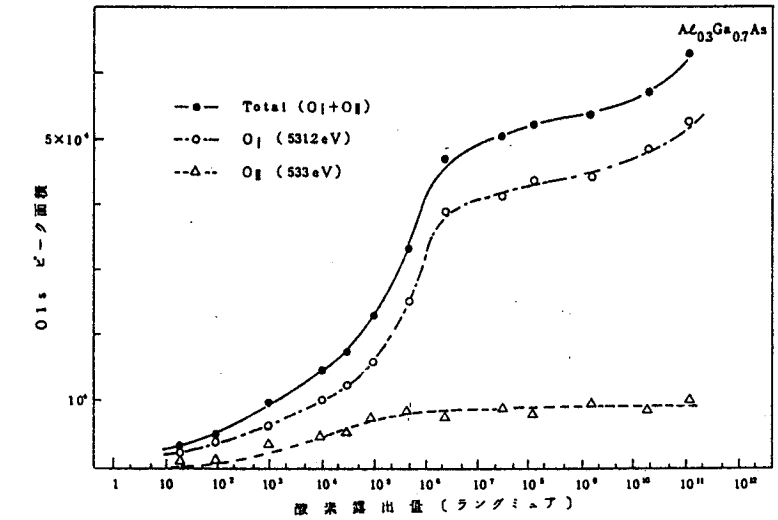
この項で問題とするのは、酸素付着量と酸素付着係数である。これを議論するためには、まず、定量を行わなくてはならない。図７－２－６はＧａＡｓ（１００）、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$（１００）、$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$（１００）の酸素１ｓピーク面積強度の酸素露出量依存性である。Ａｌ組成の増加と共に明瞭さは失われて行くが、いずれの場合にもピーク強度に肩が認められる。特にＧａＡｓでは１０^{8}Ｌ（Ｌ：ラングミュア）付近で顕著な肩を示し、それ以上の露出量では飽和する。一般に固体表面へのガス分子の吸着は、被覆率θ＝１で吸着量が飽和する傾向にあり、図７－２－６の各肩は、θ＝１に対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、γー１．７としたときに被覆率θ＝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θ＝１に対応することを支持していると言えよう。

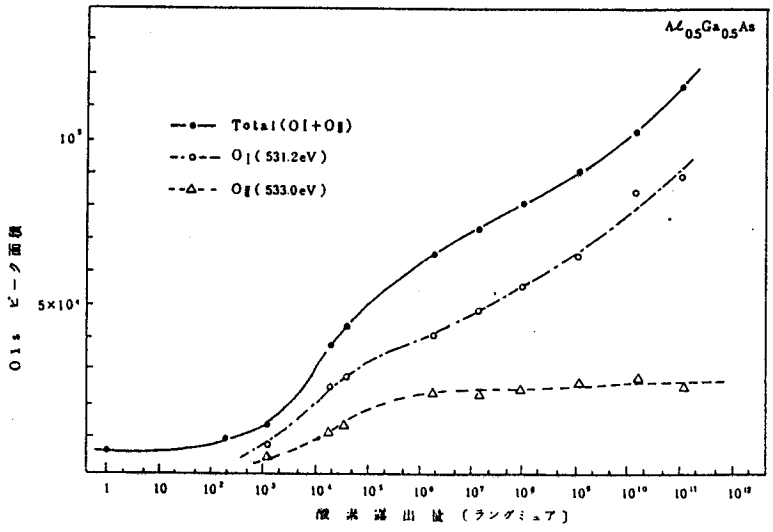
被覆率が決定されれば、気体分子運動論の考察から、露出量の微分をとることによって付着確率ｓが計算できる。図７－２－７はＧａＡｓ、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$、$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$、ＡｌＡｓの各試料に対し、付着確率の被覆率依存性を示したものである。図から明らかなことの第１は、Ａｌモル比が大きくなればなるほど酸素の付着確率が増加することであり、第２は被覆率の小さい領域と大きい領域では付着確率の変化の仕方が異なっていることである。被覆率の小さい領域では、付着係数は指数関数で減少し、



(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、ＯＩおよびＯⅡに分離した後の各面積強度をプロットした。

$$s = s_{01} \exp(-\beta\theta) \qquad \cdots\cdots (7-2-2)$$

であらわされる。この変化は、エロビッヒの関係式[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、

$$s = s_{02} (1-\theta)^2 \qquad \cdots\cdots (7-2-3)$$

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。

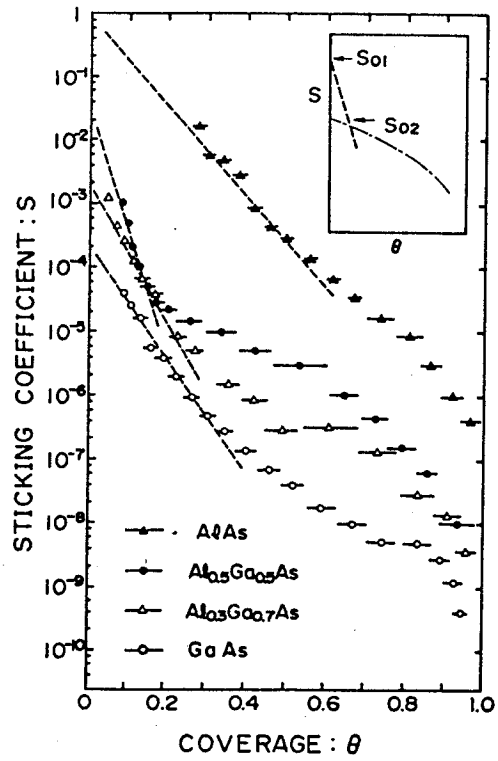


図７－２－７　　$Al_xGa_{1-x}As$（１００）の酸素付着係数の被覆率依存性。

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ＯＩとＯⅡ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ＯＩ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。

このことはエロービッヒ吸着（θ＜０．３）段階においてもＯＩとＯⅡ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（エロービッヒ吸着）、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（～１ｅＶ）、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（Ａｌ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Ｇａ３ｄおよびＧａＬＭＭ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±０．１ｅＶ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１６９．５ｅＶと１．４ｅＶ増大している。Ｇａ３ｄ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、Ga_2O_3の値は自然酸化膜に対する測定値である（この

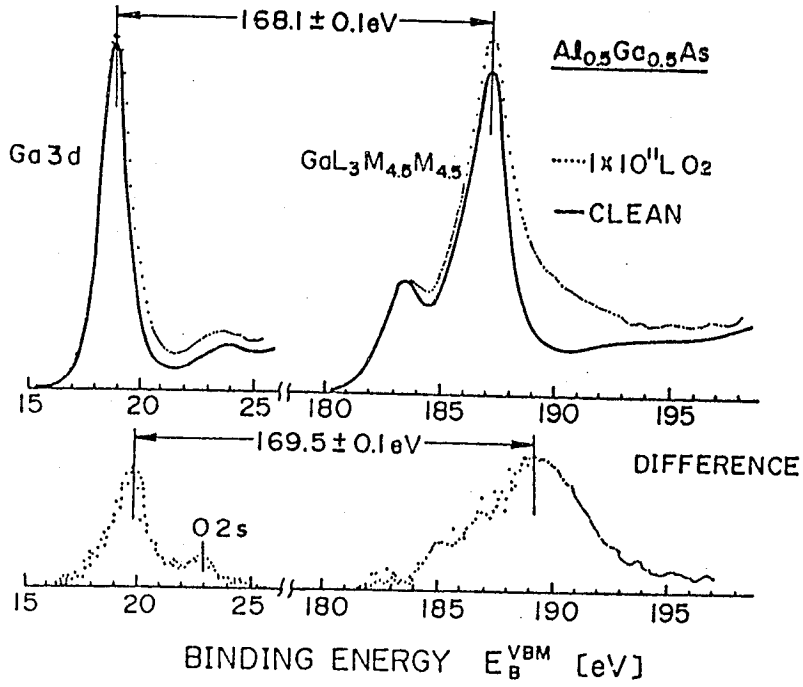


図７－２－８　$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$（１００）に１ｘ１０^{11}Ｌの酸素を露出したときのＧａ３ｄ及びＧａＬＭＭの変化。

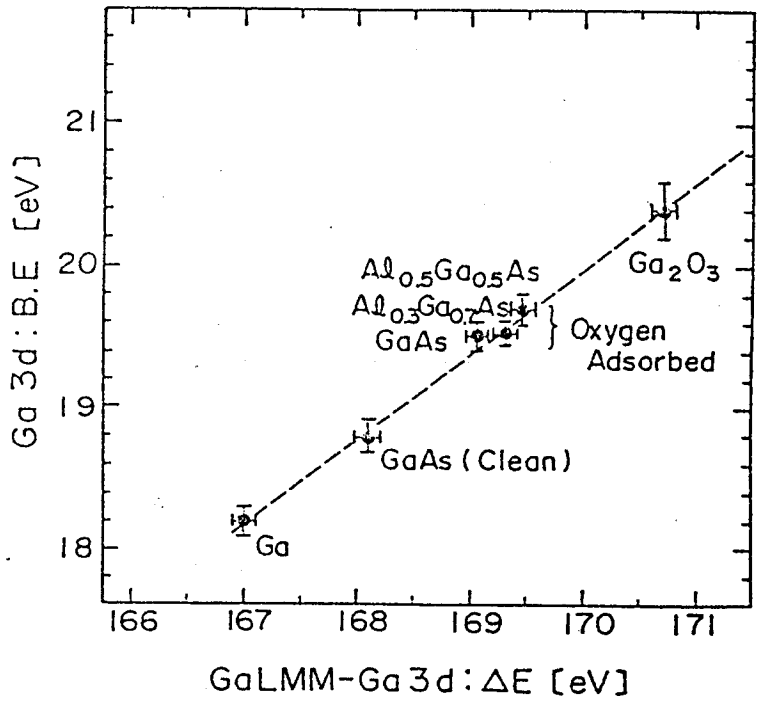


図７－２－９　ＧａＡｓ、$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$、$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$の（１００）面の酸素吸着後のＧａ３ｄ及びオージェパラメータ。比較のためにＧａ、ＧａＡｓ、Ga_2O_3の各清浄試料の値を示した。

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Ga_2O_3となっていることを示している。）。Ａｌ組成が大きい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Ga_2O_3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Ｓｅｙｂｏｌｄ[20]の提唱するGa_2O_3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０．９ｅＶ、ＡｌＡｓで１．２ｅＶであり、Ｇａの場合と同様にAl_2O_3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、Ａｓ３ｄに関しては元素状のＡｓとAs_2O_3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As_2O_3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（As_2O_3の値に近づく）にシフトする。

ＧａＡｓ（１００）の10^{10}～10^{11}Ｌ酸素露出時のＡｓ３ｄ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ると納得がいく。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Ｇａ３ｄおよびＡｓ３ｄ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１０Ａ）下の５－１０Ａ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Ｏ１ｓそのものから検討しよう。前項で、Ｏ１ｓは２種類のピークＯＩとＯⅡに分離され、バルク的な酸化にはＯＩが関与していることを示した。図７－２－１０は、１．２ｘ10^{11}Ｌの酸素を露出した$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$（１００）を５ｘ10^{-11}Ｔｏｒｒ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。ＯⅡピークは２００Ｃで急激に減少し、ＯＩピークは若干増大している。このことから、ＯⅡは弱い結合状態の酸素に対応し、ＯＩは強い結合状態の酸素に対応していると言える。２００Ｃ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ＯＩは余

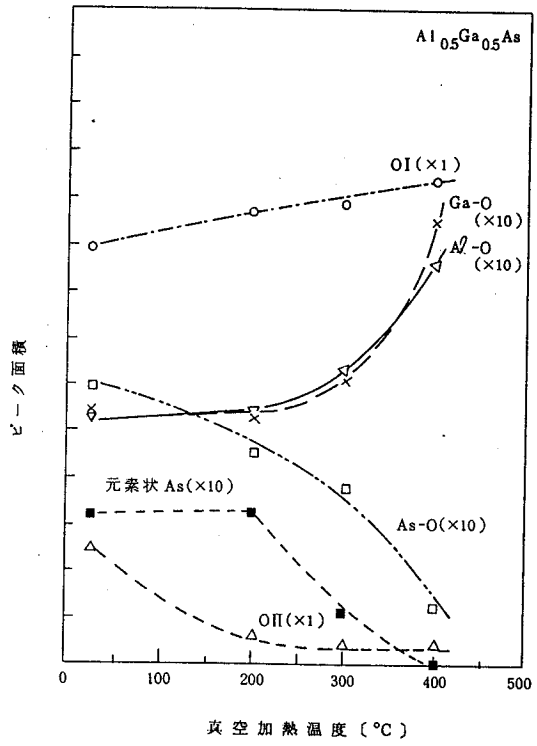


図７－２－１０　１．２ｘ１０^{11}Ｌの酸素露出したＡｌ$_{0.5}$Ｇａ$_{0.5}$Ａｓ（１００）の真空加熱に伴う各ＸＰＳピーク強度の変化。

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のであろう。２００Ｃ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ＯⅡはほとんど検出されない。これらの事実からＯＩ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。

ＯＩとＯⅡ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、ＯⅡはＯＩ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、ＯⅡ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ＯＩに変化している（図７－２－１０）。これらを考慮すると、ＯⅡは最外表面に存在するもので、しかもＯＩ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ＯⅡ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になる。

① 酸素吸着によりＧａ、Ａｌは表面サブオキサイドをつくる。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$_2$Ｏ$_3$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ＯＩは酸化に関与する強い結合状態である。ＯⅡ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った。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いだし、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った。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（$n=2\sim3\times10^{15}cm^{-3}$）、（１１０）ＧａＡｓへき開試料（ボートグローン、$n=3\times10^{16}cm^{-3}$）、（１１０）ＩｎＰへき開試料（ＳｎドープＬＥＣ結晶、$n=2\times10^{18}cm^{-3}$）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（４８８０Ａ）を２２０Ｈｚでチョップして照射（ビーム径３０μｍで８．３ｍＷ。これは3×10^{21}光子／cm^2・ｓｅｃ、１．２ｋＷ／cm^2に対応）、分解能３０Ａ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０．１μｍ）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０．１５μｍの厚さの$Al_{0.07}Ga_{0.93}As$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８Ａ／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２～３ｘ$10^{15}cm^{-3}$）をＨＣｌでエッチングしたのち、４８８０Ａ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））。

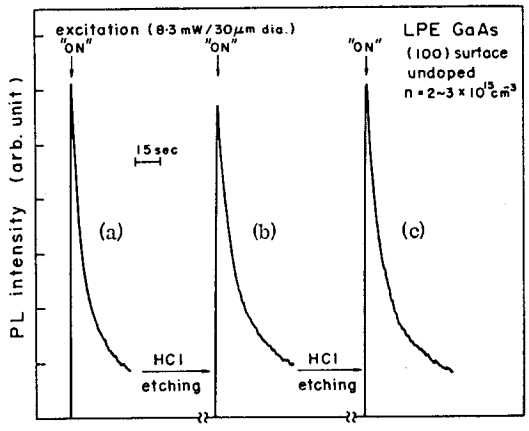


図７－３－１　ＧａＡｓ（１００）のＰＬ強度の時間的変化。（ａ）はＨＣｌで表面処理後ＡｒレーザＣで励起したときのＰＬ強度、（ｂ）、（ｃ）は劣化後再びＨＣｌで表面処理をして（ａ）と同様の測定を行ったもの。

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。

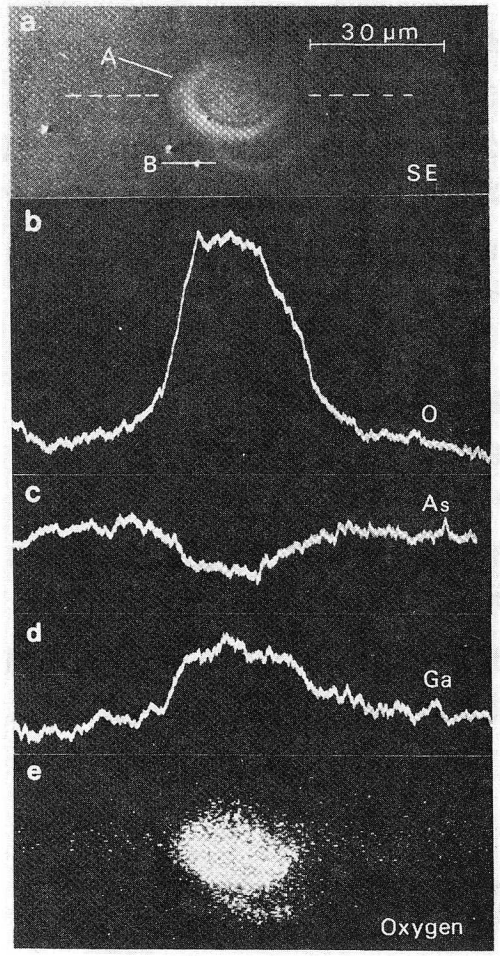


図７－３－２　空気中でのレーザ照射によりＰＬが劣化したＧａＡｓ（１１０）へき開面の２次電子像とオージェ分析結果。（ａ）は２次電子像。Ａに示した同心円状パターンは３０分間レーザを照射した部分、Ｂは５分間照射した部分。（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）は（ａ）の点線上に電子ビームを照射したときのオージェ信号強度であり、（ｅ）は酸素５１０ｅＶで測定したオージェ像。

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（ｄ）に示した。これらの結果から、レーザ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）はアンドープのボートグローン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（Ｇａ１０７０ｅＶに対し規格化したもの）。試料（１）はアンドープＬＰＥＧａＡｓ、（２）はアンドープボートグローンＧａＡｓ、（３）は陽極酸化したＧａＡｓ。

レーザ照射の効果が局部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気中で１１０Ｃ　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１０Ｃ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１．０６μｍをボートグローンＧａＡｓのへき開面に照射した。照射パワーは１ｋＷ／ｃｍ^{2}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。ＡｌＧａＡｓＤＨ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ＳｉO_2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１５μｍ、活性層の厚さは０．１５μｍである。動作試験は２００ｍＡの駆動電流、乾燥窒素雰囲気で５０～１３，０００時間行った。初期のＣＷレーザパワーは各端面当り３～１０ｍＷ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、１ｋＶ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５１０ｅＶ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（７０Ａ除去後）、（ｂ）は３０分間のスパッタ後（２５０Ａ除去後）、（ｃ）は４０分間のスパッタ後（３５０Ａ除去後）、（ｄ）は６０分間のスパッタ後（５００Ａ除去後）である。７０Ａ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。２５０Ａ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。３５０Ａ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。５００Ａ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６００Ａで、その組成は表７－３－１の陽極酸化膜のものとよく似ている。

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４０－５０Ａであった。劣化速度は最初の１００時間では大きいが、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]。

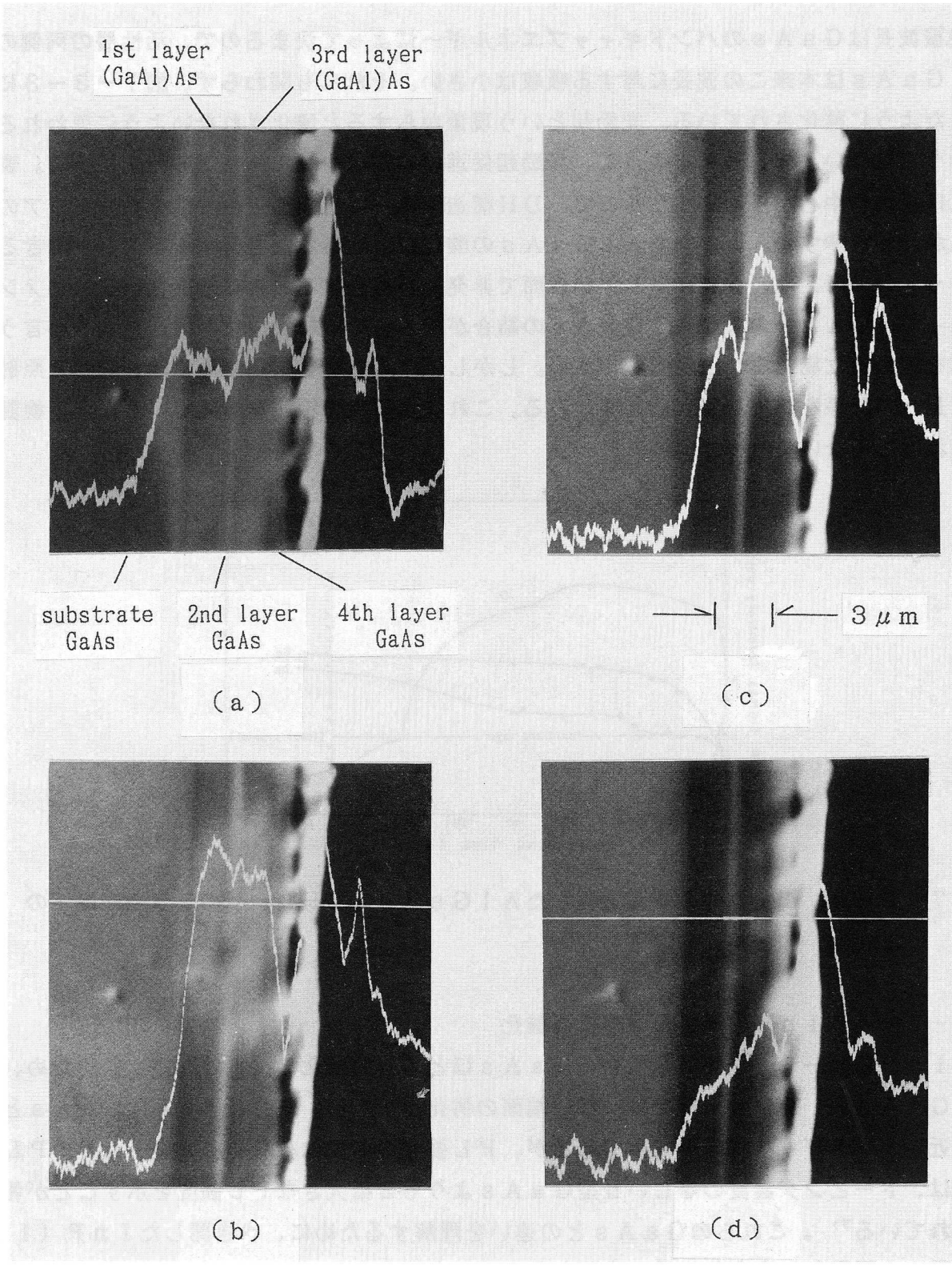


図７－３－３　１３，０００時間連続動作させたＡｌＧａＡｓ　ＤＨレーザのミラー端面の２次電子像とオージェ線分析（酸素５１０ｅＶ）結果。（ａ）は１ｋＶアルゴンイオンで８分間スパッタした表面、（ｂ）は３０分間、（ｃ）は４０分間、（ｄ）は６０分間スパッタしたもの。

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言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。

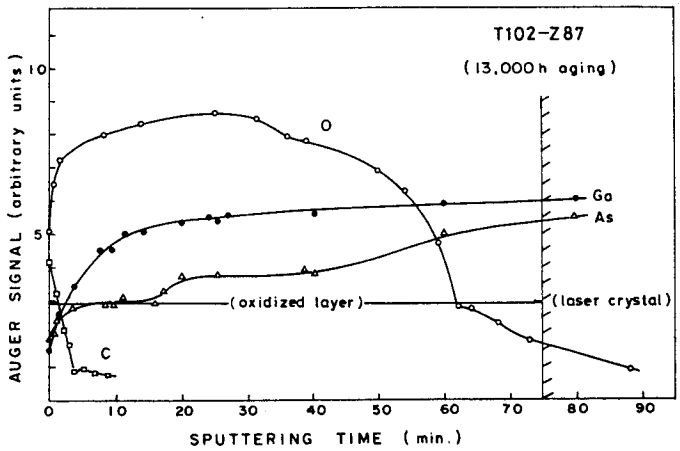


図７－３－４　１３０００時間通電したＡｌＧａＡｓ　ＤＨレーザのミラー端面下のオージェ深さ方向分析

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）を種々の雰囲気にさらし、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（$n = 2 \times 10^{18} cm^{-3}$）のもので、４８８０ＡのＡ

ｒレーザを３０μｍの直径に絞って（約１ｋＷ／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１０Ａ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_{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ζ＝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。空気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、空気中でへき開したものに較べ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、空気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.
$I_{PL}(0)$	1	~1	~1	~ $\frac{1}{10}$	~ $\frac{1}{10}$	~ $\frac{1}{10}$
$\zeta(0)$	$\lesssim 1$	$\lesssim 1$	$\lesssim 1$	$\gtrsim 10$	$\gtrsim 10$	$\gtrsim 10$
$I_{PL}(t)$ (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ニング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１０Ｌ程度と見積られる。Ｃｈｙｅ[9]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０．８ｅＶ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、１０Ｌ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。空気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、１．３μｍ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４０Ａ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。５１０ｅＶ（酸素ＫＬＬピーク位置）と５５０ｅＶ（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。

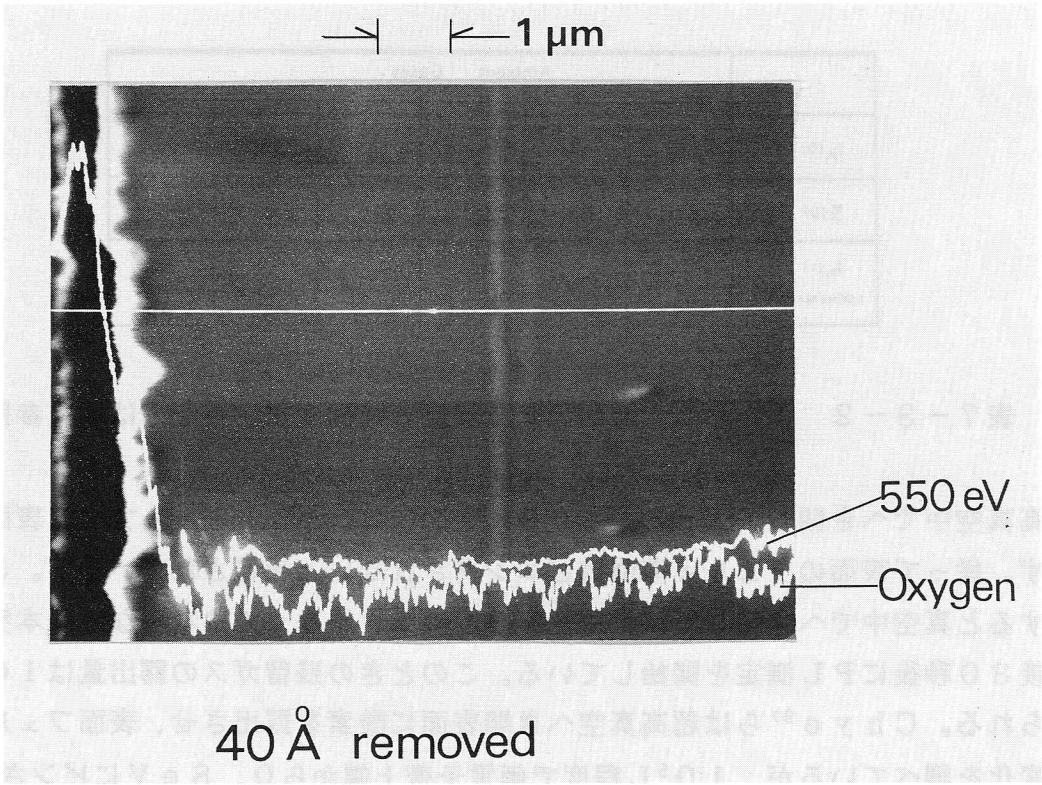


図７－３－５　２２２５時間連続動作させたＩｎＧａＡｓＰ　ＤＨレーザのミラー端面の２次電子像とオージェ線分析結果。４０Ａスパッタした表面では酸素は検出されない。

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（エロービッヒ吸着）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、As_2O_3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ずいて、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って、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$PtAs_2$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　Ni_2GaAs、ＮｉＡｓ、Ni_2Ga_3 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→ζ－ＡｕＩｎ→φ－ＡｕＩｎ→$AuIn_2$）を形成し、Ｐとは界面にAu_2P_3を形成した。Au_2P_3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。$AuIn_2$の融点（～４５

０Ｃ）以上では合金相は溶融、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、ϕ_{b0}～０．５ｅＶ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。ϕ_{b0}＝０．４～０．５ｅＶ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プされ、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つの根拠を与ていよう。

ＩｎＰの表面ピニ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中にドープされる。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２００Ｃ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練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。Ａｌ１ＧａＡｓ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、ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴ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厳夫博士、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 exitation-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　石川昌興　大畑恵一　「１μｍ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　「１μｍ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　石川昌興　河村信雄　大畑恵一　「０．５μｍ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　「$Al_xGa_{1-x}As$（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).
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（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　「$Al_xGa_{1-x}As$（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).
16) 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).

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.