

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

## 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A1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A1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/GaA s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A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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			Ш		٧ſ	七合	物	12	の	電	極	形	成	技征	おく	の意	急剰	まと	: 訪	愳題		-						2
		1	章	2	節			Ш		٧ſ	匕合	物	)電	極	技	術	の	概	略		·												4
				1		2		1		金属	冕半	導	体	接	触	特	性					1											4
				1		2		2		Ш -	- V	化	:合	物	へ	の	シ	Э	ッ	ト፥	キ貧	冟槓	k	-									8
				1	_	2		3		Ш -	- V	化	合	物	へ	の	オ		2	ック	ク冨	冟極	Ā	-								1	2
		1	章	3	節			本	研	究に	こ用	] ( )	た	分	析	方	法								• <b>-</b> - •						•	1	5
				1		3	_	1		7-	イク		プ	Π		ブ	オ		ジ:	r /	分材	F	-		• <b>-</b> - •							1	5
				1		3		2		Xź	泉・	電	子	線	口	折														·	· <b>-</b> -	1	8
				1		3	_	3		X ¥	泉光	電	子	分	光	`	真	空	紫夕	۴÷	光霄	官子	分	⟩光	-	· -					•	1	8
										第1	し章	iの	参	考	文	献																2	2
2	章		G	a	A	s		の	シ	Э "	ット	キ	電	極	の の	研	究															2	4
		2	章	1	節			2	章	の根	既要	i	-																			2	4
										2頁	<b>〕</b> 1	節	の	文	献		-															2	5
		2	章	2	節			Ρ	t	/(	Зa	A	s	•					• <del>••</del> ••													2	6
				2		2		1		序	-																					2	6
				2	_	2		2		実験	矣	-									•											2	6
				2	_	2	_	3		P t	:/	G '	a	A	s	反	応															2	8
				2	_	2	_	4		電匀	贰的	特	性		• -																	3	3
										(1	)	シ	Э	ッ	ኑ •	キ	障	壁	特性	ŧ	(理	目論	i)									3	3
										(2	2)	測	定	結	果	と:	考	察								·						3	7
				2		2	<del></del>	5		応月	月	-							· <b></b> ·													4	3
				2		2	_	6		本領	首の	ま	と	め		-																4	5
										2 章	£2	節	の	文	轪				· <b>-</b> - ·													4	6
		2	章	3	節			N	i	/0	} a	A	s		· -																	4	8
				2		3		1		序	-									• • •				· <b></b>								4	8
				2	_	3	_	2		実影	¢	-																	•		'	4	8
				2		3		3		熱셏	L理	に	伴	う	合	金	層	形	戎		•											4	9
				2		3	-	4		N i	. /	Ġ	a	Å	s į	反	応	に。	よる	50	Зa	ιA	s	界	·面	自ź	然	酸	ΈÆ	莫除	法	5	7
				2	—	3	-	5		熱ナ	]学	的	考	察		-																6	0
				2		3	_	6		本餌	うの	ま	と	め		-																6	4
										2 章	£ 3	節	の	文	锹													<u>.</u>				6	5
		2	章	4	節			A	1	/0	} a	A	s		· -																	6	7

		2	2 -	- 4		1	序	•												 		(	6 '	7
		2	2 -	- 4	. —	2	Α	. 1	電相	医加	工技	友術								 		(	68	3
		2	2 -	- 4		3	Α	1	ゲー	- ト	Ga	ı A	s I	ΜE	S F	ΈC	Г			 		1	7	1
		2	2 -	- 4		4	本	節	のま	ミと	め	-								 		1	78	3
							2	章	4 餌	うの	文南	ŧ.								 		1	78	3
	21	き 5	百百	þ		2 章	軍の	ま	とめ	)								·		 	·		8	1
3章	: ]	[ r	ı F	> ~	、の	ショ	ョッ	ኑ	キ貧	Ī極	の句	F究								 		ł	8 2	2
	31	〕	頧	ά		3 章	軍の	概	要	-								• • • • •		 		ł	8 2	2
							3	章	1 餌	ĵの	文南	£								 		ł	8 ;	3
	3₫	<b>〕</b> 2	2頁	ρ		Aυ	1 /	Ί	n F	>										 		8	8 4	4
		3	3 -	- 2	2 -	1	序	•												 		ł	8 4	4
		3	3 -	- 2	2 —	2	実	験												 		1	8 4	<b>1</b> ·
		3	3 -	- 2	2 –	3	A	u	/ I	n	РБ	え応								 		1	8	5
		3	3 -	- 2	2 —	4	A	u	/ I	n	РŻ	/ 3	ッ	トキ	特性	ŧ				 		9	9 4	4
		3	3 -	- 2	2 —	5	本	節	のま	ミと	め	-						• = •		 		9	9(	3
							3	章	2 餌	ĵの	文南	ť								 		9	98	8
	31	<b>〕</b> 〔	3 筤	節		Ρt	t /	Ί	n F	>										 		1 (	0 (	C
		3	3 -	- 3	3	1	序	;												 		1 (	0 (	C
		3	3 -	- 3	}	2	実	験												 		1 (	0 (	С
		3	3 -	- 3	3 —	3	Ρ	't	/ I	n	РБ	え応								 		1 (	0	С
		3	3 -	- 3	3 —	4	Ρ	't	/ 1	n	РÌ	/ Э	ッ	トキ	特性	ŧ			- <b></b>	 		1	0 2	2
		3	3 -	- 3	3 —	5	本	節	のす	きと	め	-						• ·		 		1	0 ·	4
							3	章	3 餌	首の	文南	ť								 		1 (	0 4	4
	31	<b>〕</b> 4	白色	p		Al	ι /	Ί	n F	>	• <b>-</b> -									 		1	0	5
		3	3 -	- 4	↓ —	1	序	•												 		1 (	0	5
		3	3 -	- 4	l —	2	実	験												 		1	0	5
		9	3 -	- 4	l —	3	A	. 1	/1	n	P♭	え応								 		1	0	6
		3	3 -	- 4	L —	4	A	. 1	/ ]	n	РÌ	/ <b>∃</b>	ッ	トキ	特性	ŧ				 		1	0	8
		ĉ	3 -	- 4	ł	5	A	r	イオ	トン	エッ	ノチ	し	たI	n I	P表ī	面への	の						
							A	. 1	ショ	ョッ	トキ	ド特	性	-						 		1	1	1
		ŝ	3 -	- 4	Į —	6	本	節	のす	きと	め	-								 		1	1	2
							3	章	4 貿	節の	文南	ť								 		1	1	2
	31	章 5	5 佰	節		3章	重の	ま	とめ	5							• • - • •			 		1	1	4
4章	ż (	Gε	a /	4 s	3~	のオ	1-	- ₹	ッノ	7 電	極の	D研	究	-						 		1	1	5
	41	<b>〕</b>	し自	茚		4 章	軍の	)概	要	-										 		1	1	5

	4章1節の文献	1	1	6
4章2節 Ni	/Au-Ge/GaAs	1	1	7
4 - 2 - 1	序	1	1	7
4 - 2 - 2	実験	1	1	8
4 - 2 - 3	合金深さの測定	1	1	9
4 - 2 - 4	マイクロプローブAES測定	1	2	1
4 - 2 - 5	X線回折	1	2	6
4 - 2 - 6	考察	1	2	9
4 - 2 - 7	まとめ	1	3	4
	4 章 2 節の文献	1	3	6
4章3節 Au	G e 系電極の熱的安定性 ·	1	3	8
4 - 3 - 1	序	1	3	8
4 - 3 - 2	実験	1	3	9
4 - 3 - 3	電極構造とその保管試験による変化	1	4	0
4 - 3 - 4	考察	1	4	7
. 4 - 3 - 5	まとめ	1	4	9
	4章3節の文献	1	5	0
4章4節 Ni	-Ge/GaAs	1	5	1
4 - 4 - 1	序	1	5	1
4 - 4 - 2	実験	1	5	1
4 - 4 - 3	結果及び考察	1	5	2
4 - 4 - 4	まとめ	1	5	7
	4 章 4 節の文献	1	5	8
4章5節 高濃	度ドーピング層の形成 (1)選択気相成長	1	5	9
4 - 5 - 1	序	1	5	9
4 - 5 - 2	実験	1	5	9
4 - 5 - 3	マスクパターンの方向に対する選択成長依存性	1	6	1
4 - 5 - 4	成長過程の観察(1)モホロジー	1	6	6
4 - 5 - 5	成長過程の観察(2)	1	7	3
4 - 5 - 6	選択化学機械研磨	1	7	5
4-5-7	電気的性質	1	7	6
4 - 5 - 8	FETの製作と特性	1	7	7
4 - 5 - 9	まとめ	1	8	1
	4 章 5 節の文献	1	8	2

.

— iii —

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 - 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 5-2-2 実験 ----- 206 5-2-3 Au-Zn/InPのオーミック特性と合金化反応 2075-2-4 Au-Zn/InPコンタクトの信頼性 ----- 2 1 3 5-2-5 本節のまとめ ----- 219 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 ------ 2 2 1 6章2節 オーミック電極形成の指針 ------224 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 酸素付着係数 ----- 232 7 - 2 - 37 - 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 ----- 2 4 2 7-3-1 序 ----- 242 7-3-2 実験 ------242

		7 - 3	- 3	G	a A	A s	の光励	起	促進表面	酸化	-	 	 	 2 4	4 (	3
		7 - 3	- 4	I	n F	סי	光励起	促	進表面酸	化		 	 · <b>-</b>	 2 4	48	3
		7 - 3	- 5	本	:節の	Dま	とめ	-				 	 	 2 !	5	1
				7	章 (	3節	の文献					 	 	 2 5	5	1
	7 章	4節	7	章の	まと	こめ						 	 	 2	5 2	2
8章	結	語 -										 	 	 2 8	5 8	3
		謝辞										 	 	 2 5	58	3
		本論文	に関	する	発表	長論	文およ	び	学会発表	· 		 	 	 2 8	5 9	9

•

### 1章 緒言

Ⅱ-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N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、Ⅱ-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。

■-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 II - V 化合物材料である G a A s および I n P 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 II - 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、G a A s およ び I n P と 金属薄膜の合金化反応が取り扱われ、7章で、G a A s、A 1 G a A s、I n P 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、 II-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、 II-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<sup>1)</sup>。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GaA s 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G aAs 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<sup>2)</sup>、この成功はGaA s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。

In P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Ga As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、II-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II-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<sup>3)</sup>。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A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As混晶を用い、酸素吸着過程と反応生成物のA1As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。 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<sub>B</sub>は、

$$\phi_{\rm B} = \phi_{\rm M} - \chi_{\rm S} \qquad \cdots \qquad (1-1)$$

であらわされる。ここで、φ<sub>M</sub>は金属の仕事関数、χ<sub>s</sub>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



(b)

- 4 -

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 $\phi_B$ は金属の仕事関数 $\phi_M$ 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 $\phi_B$ は(1 – 2)式であらわされる。

 $\phi_{\rm B} = {\rm s} \ (\phi_{\rm M} - \chi_{\rm S}) + {\rm a} \qquad \cdots \qquad (1-2)$ 

ここで s、a は半導体によってきまる定数である。Kurtinら<sup>4)</sup>は、化合物半導体 の構成元素の電気陰性度の差 $\Delta \chi$ とsをプロットし、図の1-2のような結果を得ている。 共有結合性の強い半導体では、sは0.1と小さな値をとり、障壁高さ $\phi_B$ 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II-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<sup>5</sup>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<sup>S</sup>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△X(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<sup>S</sup>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 ØM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、He ine<sup>6</sup>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<sup>7</sup>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Δχ依存性を説明した。すなわち、Δχの小さな共有結合性の強い半導体では、bo nd 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<sup>8</sup>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<sup>9)</sup>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  $\varepsilon$ 。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  $\varepsilon$ 。依存性はKurtin等<sup>4)</sup>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<sup>10)</sup>は、Si(111)面上のA u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<sup>11)</sup>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<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>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<sup>14)</sup>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、H eine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。

 $d = \{ 2 \varepsilon_{B} \varepsilon_{O} (\phi_{B} - E_{f}) / Ne \}^{1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot (1-3)$ ここで、 $\varepsilon_{O}$ 、 $E_{f}$ 、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。 $\phi_{B}$ 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 $\phi_{B}$ 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。

 $I = I_s \{ e x p (V - \phi_B + E_f) / n k T \} - 1 \cdot \cdot \cdot \cdot (1 - 4)$ 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 $\phi_B$ 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。 $\phi_B$ 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<sup>15)</sup>。

前項で述べたように、GaAsやInPでは共有結合性が強いため、 ØB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A1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。A1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、A1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、II-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、 $0.5 \sim 3 n m$ 程度の酸化層で覆われている<sup>16)</sup> ~<sup>20)</sup>。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<sup>21)</sup><sup>22)</sup>、 $\phi_B$  (CV法で求めた値)の増大<sup>18)</sup>、 耐圧の低下<sup>23)</sup>、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<sup>24)</sup>。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

半道体	n /n	<b>@ M</b>	n	Ø.1V	Ø, <sup>CV</sup>	Ø.FR	備 考(表面処理等)	参考文献
AlAs	n	Au Au		<u>гв</u>		1.2	<u> </u>	
70713	n	Pt				1.0	同 上	
AlSb	D	Au			0.53	0 55	[6] <u>1</u> :	233)
BP	p	Au			1.8	1.9	化学エッチ	Ţ
BN	p	Au			3.1		同上	]
Ga As	n	Au			0.95	0.90	真空へキ開	233)
			1.10	1.01	0 98		Br • MtOH 111B 而	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			080	0.80		233)
			1.10	083	0 81		Br• MtOH 111B 而	234)
			1.03	0.73			HCI 処理, 500℃無処理でφ <sub>B</sub> =082eV n=1.07に変化	201)
		Ag			0 93	0.88		233)
				082	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	081		233)
		Hf				072	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	078	0.76			234)
		Nt	1.05	0.78	0.00		$111 \text{ A Im } \phi_{\text{B}} = 0.67 \text{ eV}$ , $111 \text{ B Im } \phi_{\text{B}} = 0.90 \text{ eV}$	238)
			1.1	083	0.83			239)
		Pů Di			0.94	0.96		240)
		ΓL	1 12	0.02	1.02	0.00		233)
			1.12	0.00	0.02			241)
		Sh	1.08	0.90	0.86	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		2241
		50 Ta	1.00		0.85		Br • MtOrt	243)
		Ti	1.03	0.82	0.84		500℃でではない形成するか。米化したい	2437
			12	0.72	VC		480℃か切型で n = 109 dn = 0.79eV	245)
		Mo	1.06	0.67	0.77	<u> </u>	HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:5 400℃熱処理	212)
		W		0.64	07	<u> </u>		242)
			1.03	0.65	0.		500℃熱処理でも無劣化	196)
			1.02	0.81	0.81		WCle/H2 CVD被着	246)
			1.01	0 66			HCI(50%)	247)
		Au-Ga	1.08	0.75		1	400℃熱処理に耐える	235)
		Pd-Ge		0 67	Ì		熱処理後 Pd - Ge - PdGe になり de = 0.85 eV	248)
		Pt-Ni	1.04	0 95	0.94	0.95	Ni(5~20at9) 350°C 熱処理	195)
	Р	Au			0.48	042	真空へキ開	233)
		Al			0.63	0.50	同上	233)
		Ag		<u>† – – – – – – – – – – – – – – – – – – –</u>	0.44	1		233)
		_		0 48				238)
		Cu		1	0 52	1		233)
		Hf				0.68		236)
		Pt		1	0 48			233)
				0.34				238)
GaP	n	Au	1.1		1.31		Е 水	249)
			1.1	1.3	1.28	1.26		250)
		Ag	1	1.75	1.76	1.75	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : HNO <sub>3</sub> HF=3:6:1 にBr <sub>2</sub> 少鼠	251)
		AI			1.14	1.05		186)
		Cr	1.1	1.25	1.2	1	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	土水, 2 % Br • MtOH	253)
	р	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

<u> </u>			·····	1 19		1 00		
半導体	n/p	金属	n	$\phi_{\rm B}$	¢B	¢ <sup>r</sup>	備 考(表面処理等)	参考文献
InP	n	Au		5	0.49	0.52		233)
	ĺ		1.3	0.43	0 50		真空へキ開	254)
	Į			0.49	0 57		1 % Br • MtOH	254)
			0.97	043	0.53	1	(1 &Br • MtOH): グリセリン=3:1	255)
			1.05	0.49		Ì	0.5 % Br • MtOH	226)
•				0 44	0 45		340℃で反応しØB = 036 eVに劣化	257)
	[	Ag		0.42	0.47	1		254)
			1.07	0.58	0.59	1		256)
					0.54	0.57		233)
		A1		0.47	0 52	1		254)
			1.11	0.50	0 53		500℃執処理でも反応少ない。	255)
	Ì				0.49			254)
		Cu	100	0.44	0.44			256)
		Cr	1.00	leaky		<u> </u>		255)
	l	U U	16	014			9.0°K 不通守	256)
			1.0	0.14			80 K CIRILE	2507
		In	1.00	onumic				254)
			1.29	0.34			183 K C 砌足	250)
		NI		leaky				2557
			1.1	0.34	041		183°Kで創定	256)
		Au – Ti	1.07	0.51	0.53		Ti 1 %, 2 % Br • MtOH	258)
	.	Au / Ti	0.86	0.42			350℃無処理で Auが InP中に侵入	255)
		Pt	1.00	0 52	0.54			256)
	L	Sn	1.13	0 26			172°Kで測定	256)
	р	Au		ł	0 76			233)
				082				256)
		Ni		0.96	1			256)
		Cu		0 85				256)
InAs	п	Au	)					
		Ag	ohmic					233)
		Al	J					
	р	Au			047			233)
GaSb	n	Au			0.61	0 60		233)
						0.52	Br • MtoH	259)
		Pd		† —— ———		0 52	lid E	259)
	p	Au		ohmic				233)
InSb	n	Au		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0 17		77°Kで側定	233)
		Ag			0.18		li L	233)
		Au		ohmic			67.1	233)
	P	Au Cu Ag	 / )				77°Kで測定 CP-4後0196 Br• MtOH	260)
		In	ohmic				in the currer, or a provide the internation	2007
GaleP		Au	11~12	¦	Fu = 0.55		P:0~04の範囲	
Gansi			1.1 - 1.6		eV		1.0.040年2月,	261)
Callas		A	1.05	<i>-</i>			(4) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	060)
GANAS	n	Au	1.00				A1: 0~085の範囲で体的9~1.1ev	202)
					4 - 0/05		15 0 HUI 0 5 4 14 U 5 0 BT • MIUH	
1.0.1	n	Au, In	1.10~1.15		\$PB=2/3Eg		AI: U~U4, 5% BF• MtOH	263)
InGaAs	n	Au		$\phi_{\rm B} = 0.95$	- 1.90# + 0.90	) **	はは陸1オン則に使う。	264)
10.15					1		「「「「取」」「回致化水系:水平3:1:1	
InGaAsP	P	Au					陰イオン則に従う	265)
•		Ag		<u> </u>				

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 $\phi_B$ 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 $\Pi - V$ 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<sup>15)</sup>。

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。A u-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<sup>+</sup>-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 $\phi_B$ 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 $\phi_B$ 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、II-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。

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 95b) 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)
AIP	n	Ag-Ga	150℃熱処理	276)
		In	In球超音波ハンダ	278)
GaAs	п・р	Ag-In	25 % In - 75 % Ag 蒸着, 500 ℃ H2 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 ℃ H₂	281)
	р	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蒸音,H <sub>2</sub> 熱処理	284)
	р	Ag-Zn	90% Ag-10% Zn蒸音。 450℃ H2 10分	285)
	р	Au-Be	Au(1%Be) イオンクラスタビーム蒸着 (募板温度 300 ℃)	286)
	n	Au-Ge	Au(12%Ge)蒸着, 450℃N <sub>2</sub> 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) 115 mg +Ni 5 mg 蒸着, 450°-480℃ 45秒真空	290.)
			480 °C 3 <del>2</del> 7 H <sub>2</sub>	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°C 30秒 Ha, 光化解析	$292) \sim 294$
	n	Au-Si	Au-Si 蒸着, 425℃ H <sub>2</sub>	295.)
	n	Au-Sn	Au (20% Sn) 蒸着、450 ℃ 2 分 Ha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	207)
	n	Au-Te	Au (10% Te). $V - \# r = -n$	298)
			Au (2 % Te ) 蒸着。 500 ℃	276)
	р	Au-Zn	Zn, Auの連続スパッタ、 500 ℃ N。	200)
	n	In	Int. 300 CH2	2557
	n	In-Al	In, Al の連続蒸音, 320 ℃ フォーミングガス 90秒	201.)
	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)
	р	In-Zn	In - Zn 球	305)
			高抵抗GaAsへのオーミック	3061
	n	Pd-Ge	Pd/Ge/GaAs, 500°C 2時間シンター	307)
	n	Sn-Ni	Sn 落着後 Ni メッキ。フォーミングガス中で合金化	304)
	n	Sn-Sb	Sn (4 % Sb) 又はSn, 300-350 ℃ 15-30秒	308)
	n	Ni -Ge	Ni (1000 Å) / Ge (1000 Å)/GaAs, 550 °C フォーミングガス 5分	3681
			58 ℃ Ni - 42 % Ge 蒸着,500 ℃ 数分	369.)
GaP	р	Ag-In-Zn	(80% Ag-10% In-10% Zn) 合金の蒸着, 650°C Ar	309)
	р	Al	AI蒸着後熱処理	310)
	р	Au-Be	Au(1 % Be)落着(碁板 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(幕板 400 ℃)	286)
	n	Au-Ge	Au (3% Ge)	314)
	n	Au-Ni	Au-Ni (20:1) 蒸着,550℃ 2分 H <sub>2</sub>	315)
	n	Au-Si	Au(2 % Si ) 蒸着, 600 ℃ 5 分 不活性零囲気	276), 296)
			Au(2 % Si)蒸着, 500 ℃でシンター	316)
	n	Au-Sn	Au (38%Sn), 700 C 1~2秒フォーミングガス	317)
			Au (246 Sn)	318)
	n	Au-Te	Au (10% Te), $v - \# r = -w$	298)
	р	Au-Zn	Zn, Au の連続スパッタ, 500℃ N₂	299)
			Au-Zn合金烟苔, 650 CH <sub>2</sub> or Ar	309), 319)
	n	In	400 °C 11 <sub>2</sub>	3091
	n	ln-Sn	InSn 球の合金化	305)
	n	Ni-Sn	Ni無電解メッキ後 Sn 蒸着。 325 ℃ H₂	312)
GaN	-	Au	Zn F ー 7高抵抗 GaN へ蒸着	320)
	n	In	In ハンダ	320), 321)

## 表 1 - 2 III-V化合物半導体への合金化オーミック電極

## 参考文献番号は文献15)記載のもの。

- 13 -

表1-2 つづき

半導体	n/p	金 山	形 成 方 法 等	文献
GaN	n	In-Al	In-Ai 合金	276)
GaSb		Au-Sn	Au-Snパルスメッキ, 350℃ 10秒H2	322)
0400	n	Au-Te	Au (10治 Te) , レーザアニール	298)
	n	In	In 蒸着. 400 ℃ 5分 H₂	323)
	n	In	In 合金化電極	324)
InAs	- <del>P</del>	Al	<u> </u>	325)
	D D	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	蒸音, 420 ℃ 2 分で合金化	329). 330)
	n	Au-Ge-Ni	蒸着, 500℃3分H2	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 素着,熱処理なしでオーミック,ρc 最少は 400~420℃3分	333)
			フォーミングガス	
			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	
	D	Au - Be	Au (1 ℃ Be ), Au の連続蒸音。 380 - 420 ℃ 3 分	333)
	1		フォーミングガス	
InP	p	Au-Zn	Au(2 光 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 追気メッキ。 475℃ シンター	336), 337)
	p	In	300-600℃で合金化	276)
	ſ,		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 凑着	338)
	 р	ln - 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)
GaAIP	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)
	р	Au-Zn	Au-Zn蒸着(基收 250 ℃ ), 500 ℃ フォーミングガス	340), 341).
	р	Al	Al 蒸着(基板 250 °C), 500 °C フォーミングガス	340)
	n	Au - Sn - Al	Au/Sn/Al/GaAlAs 蒸着, 420 ℃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	Nı -In	Ni-In 合金蒸着,500℃非酸化性零朗気	344)
	n	Au-Ge-Ni	Au-Ge‐Ni 蒸蒼(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)
	р	Au – Zn	Au-Zn 蒸着(碁板 250 ℃),400 – 500 ℃ フォーミングガス	340)
	р	AI	AI 蒸着(基板 250 ℃), 500 ℃ フォーミングガス	340)
GaAsSb	n	In-Te	450 °C H <sub>2</sub>	345)
	р	Au-Cr	Cr. Au の連続蒸着	346)
Galn As	n	ln	ln 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℃ N₂	351)
			In 糗, 450 ℃ H <sub>2</sub>	352)
	n	Sn		276)
	р	Ni - Au	メッキ	353)
AlGaAsSt	n	Au-Ge	Au/Pt / 88% Au- 12%Ge, 275℃ 2分, Sbの out diffusion 大きくオーミ	354)
			ックにならない。	
	1	Ag-Sn-Ni	Sn,Ag,Ni 連続蒸着, 400℃ - 425℃	354)
InGaAs	n	Au-Sn	Au/Sn/Au蒸音, 熱処理なしでオーミック	333)
	р	Au-Be	Au (1% Be), Au の連続蒸着, 380 - 420℃3分 フォーミングガス	333)
	р	Au-Zn	84% Au - 16 % Zn バルスメッキ, 450 ℃で合金化	355)
	n	Au-Ge	88% Au - 12% Ge, 425 - 510 °C 2010 H₂	229)

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(Electro n 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△∠は、スパッタリング深さ∠に比例し、最適な条件で行 ってもΔz/zは数%程度である<sup>25</sup>、

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<sup>26<sup>3</sup></sup>。次 いで、表面敏感なμ-AESに適用し<sup>27<sup>3</sup></sup>、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 Scie nce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。

 $\mu$  - AES分析には、ANELVA製EMAS-Iを用いた。試料表面の汚染層を1K V加速のArイオンスパッタで除去した後、0.5 $\mu$ m
ø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<sub>6</sub>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<sup>-7</sup>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<sup>28)</sup>。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 x₀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 
$$(\mathbf{x}_0) = 1/((2\pi)^{1/2} \cdot \sigma \cdot \mathbf{L}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} f(\mathbf{x}, \mathbf{z}) \exp \left[-(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2/2\sigma^2\right]$$
  
  $\cdot \exp(-\mathbf{z}/\mathbf{L}) d\mathbf{x} d\mathbf{z}$ 

 $\cdots (1-5)$ 

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  $(x > 0, z < x \tan \theta)$   $\cdots$  (1 - 6a)f  $(x, z) = \exp \left[-(z - x \tan \theta)^2 / a^2\right]$ 

(z>xtanθ)
 ・・・・(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
 Wmは(1-5)から次のように近似できる。

 $W_m \simeq [W^2 + (2.2L)^2 + (2.57 \sigma t a n \theta)^2]^{1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot (1 - 7)$ 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。

 $W_m \simeq [W^2 + (2.2L)^2 + (2.57\sigma t a n \theta)^2 + \delta^2]^{1/2} \cdot \cdot (1-8)$ 図1-5は、液相成長法で作製したInGaAsP/InPのP<sub>LVV</sub>オージェピークから求 めた界面幅を研磨角度を変えて測定した結果である。測定値(実験)は(1-8)式の第 3項の影響で角度とともに増大している。これを一定に補正するには、点線のように $\sigma$ = 230nm(電子ビームの半値巾として0.54 $\mu$ m)とすればよい。

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



図1-4 斜め研磨法を用いたマイクロプローブAESによる深さ方向分析の原理



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

δは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)<sup>27)</sup>。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<sup>-4</sup>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。AsLMM、Ge LMM、GaLMM、AuMNN、NiLMM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1 00KeV)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3μ m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A1K  $\alpha$ もしくはMgK  $\alpha$ 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 Photoelect ron 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、 $6 \times 10^{-8}$ Paで、X線源はMgKaおよびA1Ka、UV源 はHeIの共鳴線(22.4 eV)、イオンガンは差動排気型 最大加速1.5KVでA r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(Elect ron 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 A nalyzer: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 Diffrac tion: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、Nicole t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<sup>-9</sup>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(A ES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. <u>22</u>, 1433 (1969).
- 5) J. Bardeen, Phys. Rev. <u>71</u>, 717 (1947).
- 6) V. Heine, Phys. Rev. <u>A138</u>, 1689 (1965).
- 7) J. C. Phillips, Phys. Rev. <u>B1</u>, 593 (1970).
- 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. <u>28</u>, 69 (1972).
- A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 611 (1977).
- 10) K. Okuno, T. Itoh, M. Iwami and A. Hiraki, Solid State Commun. <u>34</u>, 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. <u>16</u>, 1422 (1979).
- 13) W. E. Spicer, I. Lindau, P. R. Skeath, C. Y. Su and P. W. Chye, Phys. Rev. Lett. <u>44</u>, 420 (1980).
- 14) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. <u>52</u>, 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. <u>120</u>, 408 (1973).
- 17)C. C. Chang et al, J. Vac. Sci. Technol. <u>14</u>, 943 (1977).
- 18)B. R. Pruniaux et al, J. Appl. Phys. <u>43</u>, 1980 (1972).
- 19) A. C. Adams et al, J. Electrochem. Soc. <u>120</u>, 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. <u>36</u>, 3843 (1965).
- 23)S. P. Murarka, Solid-State Electron. <u>17</u>, 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 <u>31</u>, 89 (1976).
- 26)K. Ohata and M. Ogawa, "12th Annual Proc. Reliability Physics 1974," p.178 (1974).
- 27) M. Ogawa, J. Appl. Phys. <u>51</u>, 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

G a A s 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G a A s 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G a A s 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<sup>1)</sup>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) <sup>2)</sup>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<sup>3)</sup>)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A1が多く用いられるようになった。近年のGaAs I C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<sup>4)</sup>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、Ga As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<sup>5)</sup>。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/G aAs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/Ga As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A1/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<sup>6)</sup>およびそのMES FET,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<sup>7)</sup>。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., <u>43</u>, 215(1964).
- 2) C.A. Mead, Proc. IEEE <u>54</u>, 307(1966).
- T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu, Jpn. J. Appl. Phys. <u>19</u>, L225 (1980).
- T. Ohnishi, N. Yokoyama, H. Onodera, S. Suzuki and A. Shibatomi, Appl. Phys. Lett. <u>43</u>, 600(1983).
- 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 <u>MTT-24</u>, 300(1976).

### 2-2-1 序

半導体表面への金属膜被着により形成するショットキ電極は、pn接合電極と較べ、少数キャリアの注入がなく高速応答する、製造プロセスが容易という利点を持つ一方、熱的・機械的安定度に欠ける、という問題をかかえている。Siでは、遷移金属との固相反応によって形成されるシリサイド電極が知られており、上記の欠点が回避されている。Kawamuraら<sup>1)</sup>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。<sup>2,3)</sup>

N i を添加しないP t のみの場合にも、G a A s と固相反応を起こすが、G a A s との反応の再現性が悪く、これに対し、P t 中に1~5重量%のN i を添加するとP t とG a A s 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、N i を微量添加したP t とG a A s のショットキ電極と電極反応であるが、N i は微量であるので、本質的にはP t / G a A s と同一である。N i 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<sup>+</sup>GaAs (100) 基板 (n~1×10<sup>18</sup> c m<sup>-3</sup>) 上に、ク ロライド法で5×10<sup>15</sup>~2×10<sup>16</sup> c m<sup>-3</sup>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<sup>-5</sup>Torr以下の真空度で行い、メタルマ スクを用いて直径500 $\mu$ m、厚さ0.2 $\mu$ m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<sup>4</sup>、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<sup>-4</sup>Torr、N






図2-2-2 光応答電流測定系の構成

- 27 -

iは1×10<sup>-1</sup>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 Therm opiles4)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-N i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、CuKa線をNiフィルターをとうし、金属側か ら照射し、回析角から同定した。合金化した結果、合金層はGaAs中 にくい込む。この くい込みの深さは、前述の斜め研磨で求められるが、用いたn型GaAs層のキャリア濃 度分布の変化からも測定できる。キャリア濃度分布の変化は、接合深さの変化と対応する からである。熱処理によるくい込み深さ(接合深さ)は、斜め研磨法とC-V測定による キャリア濃度分布変化の両者の測定法により決定した。

# 2-2-3 Pt/GaAs反応

図2-2-3は、0.2 $\mu$ mのPt-Ni膜をGaAs(100)上に被着したものを、 460°Cで熱処理後(熱処理方法は、2-2-2に述べた)、角度1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<sub>2</sub>は2極スパッタで 形成したもので、この厚さ(1.2 $\mu$ m)を尺度に合金層の厚さ、くい込み深さ(接合深 さ)を決定した。SiO<sub>2</sub>上の金属膜はCrであり、SiO<sub>2</sub>の厚さ(1.2 $\mu$ m)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<sub>2</sub>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、O.2 $\mu$ mのPt-Niは460°Cの熱処理によりGaAsと反応してO. 3 $\mu$ mの厚さの合金層を形成し、しかもGaAs中にO.15 $\mu$ mくい込んでいることが わかる。合金層とGaAsの接合界面は、平坦である。

接合深さを非破壊的に調べるため、 $30\mu$ m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<sup>-3</sup>、厚さ0. $6\mu$ mのGaAsを成長させたものである。Pt-Ni膜の膜厚は0. $2\mu$ mである。C-V測定から求めたショットキ接合面からのキャリア分布を図2-2-4に示す。熱処理を行っていない試料では、約0. $5\mu$ mからキャリア濃度は急激に減少する。この減少領域は、n-GaAsとCrドープ半絶縁性基板との境界領域に対応する。460°Cの熱処理では、キャリア分布は、正確に表面方向へ0. $15\mu$ m平行移動している。すなわち、ショットキ接合面と半絶縁性基板境界の間の距離が0. $6\mu$ mから0. $45\mu$ mに0. $15\mu$ mだけ減少したことを示している。460°Cという低温の熱処理でn-GaAs/CrドープGaAs界面が変化するとは考えられないので、上の結果は、熱処理によってPt-Ni膜とn-GaAsが反応し、合金層がGaAs中に深さ0. $15\mu$ m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0.23 μm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0.3 $\mu$ m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。Ga As、Ptからの回析に加えて、PtGa、PtAs<sub>2</sub>の回析が認められる。図でPtGa 2はCaF<sub>2</sub>型の結晶構造でFeS<sub>2</sub>型の構造をもつPtAs<sub>2</sub>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<sub>2</sub>の一部と重なるため分離出来なかった。したがって、 PtGa<sub>2</sub>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、G aAs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<sub>2</sub>あるいはPtGa<sub>2</sub>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。

P t と G a および A s 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 P t と G a A s の 反 応 は 、 固 相 と 固 相 の 間 で 進 行 し た 反 応 で あ る 。

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

 $3Pt+2GaAs \rightarrow 2PtGa+PtAs_2 \cdot \cdot \cdot \cdot (2-2-1)$ 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<sup>5)</sup>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。

7 P t + 2 G a A s  $\rightarrow$  2 P t<sub>3</sub>G a + P t A s<sub>2</sub> · · · · · (2-2-2) ここで生成される P t<sub>3</sub>G a は P t 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<sup>6)</sup>、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 P t<sub>3</sub>G a 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G a A s は P t 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<sup>7</sup>は、やはり筆者らより2年遅れてRBSを用い、PtとGa As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PtAs2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、PtAs2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Rhoderi ckの著書<sup>8)</sup>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 $\varepsilon_1$ 、厚さ $\delta$ )が存在す る時の接合界面のバンド図である。 $\delta$ 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 $v_a$ 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<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>以下であれば、空乏層障壁をトンネルにより通過する確





図2-2-8 中間層(誘電率 ɛi,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<sup>2</sup>exp(-q $\phi_b$ /kT) {exp(qV/kT)-1} ・・・(2-2-3) ここでA\*はリチャードソン常数(=4 $\pi$ m\*qk<sup>2</sup>/h<sup>3</sup>)でGaAsでは、8.2Acm -<sup>2</sup>K<sup>-2</sup>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<sub>b</sub>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、

 $\phi_{b} = \phi_{b0} + \beta V$  • • • (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、

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

 $J_0 = A^* T^2 e^x p (-q \phi_{b0} / k T) \cdot \cdot (2 - 2 - 6)$ 

 $1 \neq n = 1 - (\partial \phi_{b} \neq \partial V) \qquad \cdots \qquad (2 - 2 - 7)$ 

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。

 $J = J_0 e x p (q V / n k T)$ 

••• (2-2-8)

実験では、(2-2-8)式を用いて、試料のn因子およびφωを求めた。

次に φ<sub>b</sub>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<sub>b</sub>、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 $\phi$  と書くと、  $\phi$  = r ( $\phi$  -  $\chi$  =) + (1 - r) (E<sub>4</sub> -  $\phi$  o) · · · · (2 - 2 - 9)

 $\gamma = \varepsilon_{i} / (\varepsilon_{i} + q \,\delta D_{e}) \qquad \cdot \cdot (2 - 2 - 1 \,0)$ 

ここで、 $\phi_0$ 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 ( $cm^{-2} \cdot e V^{-1}$ )であって、フラットバンドの時の界面準位の荷電量は、

 $Q_{ss} = q D s \left[\phi_{s}^{2} + \phi_{0} - E_{s}\right] \qquad \cdot \cdot \left(2 - 2 - 1 1\right)$   $\tau s b b z h a_{s}$ 

次に、電圧が印加された時の  $\phi_{b}$ 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。

$\phi_{\rm b} = \phi_{\rm b}^{\rm 0} - \alpha  \mathrm{E}_{\mathrm{max}}$	•	•	٠	(2 - 2 - 1 2)
$\alpha = \delta \varepsilon_{\rm s} / (\varepsilon_{\rm i} + q \delta D_{\rm s})$	•	•	•	(2 - 2 - 1 3)

ここでEmax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、

 $E_{msx} = [2 q N_d / \varepsilon_s]^{1/2} (V_d - k T / q)^{1/2} \cdot \cdot (2 - 2 - 1 4)$ である。 (2 - 2 - 1 4)を用いて $\phi_b$ をVの関数として書けば、

 $\phi_{b} = \phi_{b}^{2} + \phi_{1} / 2 - \{ \phi_{1} (\phi_{b}^{2} + \phi_{1} / 4 - V - \xi - KT / q) \}^{1/2}$ 

 $\cdot \cdot \cdot (2 - 2 - 1 5)$ 

 $\sum \tilde{c} \phi_1 = 2 \alpha^2 q N_d / \varepsilon_B \qquad \cdots \qquad (2 - 2 - 1 6)$ 

(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。

$$n = 1 + \alpha / W \qquad \qquad \cdot \cdot \cdot (2 - 2 - 1 7)$$

ただし、Wは空乏層の厚さで

W=  $(2 \varepsilon_{s}/q N_{d})^{1/2} (V_{d} - KT/q)^{1/2}$  · · · · (2-2-18)中間層と界面準位の効果記述できたので、次に鏡像力の効果を示しておく。障壁ポテン シャルと鏡像力ポテンシャルの重ね合わせによって、ポテンシャルの最大位置は、界面か ら  $x_{m}$ だけ離れた位置に移動する。簡単な考察から、この時生じる障壁高さの低下 $\Delta \phi_{b1}$ は 次式のように書きあらわせる。

 $\Delta \phi_{\rm bi} = 2 \, {\rm x_m E_{max}} = 2 \, ({\rm q \, E_{max}} / 1.6 \, \varepsilon_{\rm g})^{-1/2}$ 

$$= \left\{ \frac{q^{3}N_{d}}{8\pi^{2}\varepsilon_{p}^{2}\varepsilon_{p}} \left(\phi_{b} - V - \xi - \frac{kT}{q}\right) \right\}^{1/4} \cdots \left(2 - 2 - 19\right)$$

ここで ε, 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, と等しいとしても大きな差はない。 n 因子は次式で与え られる。

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{q^{3} N_{d}}{\pi^{2} \varepsilon_{B}^{2} \varepsilon_{B}} \right)^{1/4} \left( \phi_{b} - V - \xi - \frac{k T}{q} \right)^{-3/4} \cdot \cdot \left( 2 - 2 - 2 0 \right)$$

次にトンネル電流の寄与を記述する。障壁項上から△E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、

 $P = e x p \{-2/3 \cdot \Delta E^{3/2} E_{oo}^{-1} V_{d}^{-1/2}\} \quad \cdots \quad (2 - 2 - 2 1)$ C.C.

$$E_{00} = \frac{h}{4 \pi} \left( \frac{N_{d}}{m^{*} \varepsilon_{s}} \right)^{1/2} \cdot \cdot \left( 2 - 2 - 2 2 \right)$$

トンネル電流による寄与は、Pがe<sup>-1</sup>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Δφは、

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

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~∆ φ / 3 Va ··· (2-2-24) 程度と見積もられる。

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

$$V_{I} = \phi_{b0} - \xi - \frac{k}{q} - \frac{k}{q} + \alpha \left( \frac{2 q N_{d}}{\varepsilon_{s}} \right)^{1/2} \left( \phi_{b0} - \xi - \frac{k}{q} \right)^{1/2} + \frac{q N_{d} \alpha^{2}}{2 \varepsilon_{s}} + \frac{(2 q N_{d})^{1/2}}{2 \varepsilon_{s}} + \frac{(2 q N_{d})^{1/2$$

通常行うように $V_I$ に $\xi + k T / q を 加えて得られる値は、電流測定から得られる<math>\phi_{b0}$ 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<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>のn型GaAs上に形成した直径500  $\mu$ m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 $\phi_{b0}$ 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 $\phi_{bo}$ 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、 $\phi_{b0}$ 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、 $\phi_{b0}$ 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<sub>I</sub>から求めたφ<sub>b0</sub>は電流 電圧特性から求めたφ<sub>b0</sub>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 $2mm \times 1mm$ 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  $\sim 0V$ )を示している。熱処理前の $\phi_{b0}=0.90V$ に対し、熱処理後は0.93Vに上 昇している。







図2-2-10 Pt-Ni/GaAsショットキの障壁高さφ₀(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 $\phi_{b0}$ 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 $\phi_{b0}$ はいずれも0.96V程度とよい一致を示している。

	実測値(Ⅴ)	△ ¢ (Ⅴ) (鏡像力効果)	∆ φ (V) (トンネル電流)	ф <sub>ъ°</sub> (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<sub>b</sub>。

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<sub>b</sub>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。この両者の差る△ φ<sub>b</sub>をE<sub>max</sub>に対してプロットしたのが図2-2-14である。δ△φ<sub>b</sub>はE<sub>max</sub>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1×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> e V<sup>-1</sup>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、 $\alpha = 18$ A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 $\phi_{b0}$ 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 $\phi_{b0}$ 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<sup>-3</sup>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<sup>9)</sup>や T。効果<sup>10)</sup>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G aAs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、 $\phi_{b0}$ とも大きくばらつく)は著しく改善され、理想的な特性(n = 1.03、 $\phi_{b0}$ =0.96V)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る(Δφ<sub>b</sub>)。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.  $0\mu m$ 、電子濃度 $n = 1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> on型 $GaAs を形成し、直径10\mu m o$ 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0.5 e r g 以上と2倍向上している。又250℃100時間の保管試験 でも特性変化は認められなかった。これらの特性は、GaAsとの合金化によって、密着 性のよい接合が形成されているため実現したものと考えられる。

図2-2-16は、MESFETに応用したものの構造及び特性を示す。Crドープ高 抵抗GaAs(100)上に厚さ0.5 $\mu$ m、電子濃度6×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>のn型GaAsを 成長し、2 $\mu$ mゲート長のMESFETを試作した。しきい値電圧V<sub>th</sub>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



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

IF	>50 mA	( <i>V<sub>F</sub></i> =1.0V)
VR	>7.0 V	( <i>I</i> <sub><i>R</i></sub> =10 μA)
Cto	<0.1 pF	(f=1MHz, V=0V)
L <sub>c</sub>	$\lesssim$ 3.5 dB	$(f=9 \text{ GHz}, P_L=2 \text{ mW}, V=0.35 \text{ V}, R_L=400 \Omega)$
NF	$\lesssim$ 5.0 dB	$(f=9 \text{ GHz}, N_{if}=1.5 \text{ dB}, P_L=2 \text{ mW})$

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



Characteristics:  $(L = 2 \mu, Z/L = 40)$ 

	Gate		
	as-deposited	alloyed at 440°C	
$V_{\rm th}$ (V)	-11	-6	
g <sub>ms</sub> (៣ប)	5	7	
<i>Cg</i> (pF)	0.23	0.19	
<i>f</i> <sub>0</sub> (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OVの時の容量C gの熱処理による減少は、 φ<sub>b0</sub>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<sup>11)</sup>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<sup>1)</sup>)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 ME SFET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<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>。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MESFE T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<sup>13)</sup>。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fmax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GaAsMESFET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GaA s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PtAs₂であった。

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

る。430℃熱処理した試料では、n = 1.03、 $\phi_{bo} = 0$ .96 e V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 ME SFET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。2.6 $\mu$ m長のゲート構造で、fmax=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<sup>5,7)</sup>。我々は、応用面では、PtAs2自体の比抵抗の高さに悩まさ れ、ゲート配線の低抵抗化に多くの努力を費やした。結局、我々は次節で述べるA1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<sup>14</sup>~<sup>17)</sup>。

### <u>2章2節の文献</u>

- 1) N. Kawamura, D. Shinoda, R. Igarashi, H. Muta and Y. Seki, Int. Electron Device Meeting 1970, Abstract No. 22-2, Washington D.C.
- 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.
- M. Ogawa, D. Shinoda, N. Kawamura, T. Nozaki and S. Asanabe, NEC Res. and Develop., <u>22</u>, 1(1971).
- M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGrow-Hill, New York, 1958, p.1031.
- 5) V. Kumar, J. Phys. Chem. Solids <u>36</u>, 535(1975).
- 6) Landolt-Bornstein, New Series GroupⅢ, Vol.6, Spriger-Verlag 1971.
- 7) A.K. Shinha and j.M. Poate, Appl. Phys. Lett., <u>23</u>, 666(1973).
- 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, <u>32</u>, 223(1986).

2章3節 Ni/GaAs<sup>9,10)</sup>

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<sup>1)、2)</sup>やAu/Ni/GaAs<sup>3)</sup>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G aAs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<sup>4)</sup>~<sup>8)</sup>。

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<sub>2</sub>GaAsという準安定反応物を形成し、さらに400℃以上では、NiAs  $\beta$ -NiGaに分解することがわかった<sup>99</sup>。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<sup>109</sup>。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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合液により、表面を約0.1 $\mu$ m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<sup>-7</sup>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、N i 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、0.1μ A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<sup>-10</sup>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<sup>9)</sup>

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。



#### $\boxtimes 2 - 3 - 1$

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(1228e V)、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/Ga As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  $\langle 211 \rangle$ )では、スポットの水 平方向間隔が図2-2-3(b)と4/ $\sqrt{3}$ 倍拡大されたスポットパターンがあらわれた。 これらの結果から、反応生成物は六方晶系に属し、その基底面がGaAs(111)面に 平行で、a軸がGaAs  $\langle 110 \rangle$ 方向をむいていることがわかる。その格子常数は $a_0$ = 3.84A、 $c_0$ =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、 $\beta$ -NiGa、 $\gamma$ -NiGaの3種が知られている。30 0℃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<sub>0</sub>とc<sub>0</sub>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	
doba (Å)	d <sub>cale</sub> (Å)		
3.21	3.32	1100	
2.72	2.76	1101	
2.47	2.48	0002	
1.98	1.98	1102	
1.91	1.92	2110	
1.79	1.79	2111 (or Ni200)	
1.38	1.38	2202	
1.23	1.24	0004	
1.12	1.11	3.100	
1.04	1.04	2114	

表2-3-1 図2-3-3(b)のリングパターンの同定

この反応生成物の組成比をAESより決定した。図2-3-4は、オージェスペクトル であり、装置中の残留ガスによる酸化を防ぐために、アルゴンイオンクリーニングを行い ながら測定した結果である。(a)は300℃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<sub>2</sub>GaAs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、く0 001>Ni<sub>2</sub>GaAs∥ <111>GaAsかつ <1120>Ni<sub>2</sub>GaAs∥ <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。



(a) 300°C 5min



# $\boxtimes 2 - 3 - 4$

N i / 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
N i 膜及びGaAs(100)面。

(b) Ni film on GaAs

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、Ni2GaAs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(500C)ではNi<sub>2</sub>GaAs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<sub>2</sub>GaAsと同様の配向関係(<0001> // <111> GaAs、 〈1 1 2 0 > ∥ 〈1 1 0 > G a A s )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<1210>。(c)回折スポットの同定。

N i A s と  $\beta$  - N i G a の存在は、G a A s (111) A 面上の試料のT E D 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 $\beta$  - N i G a である。試料表 面のG a - リッチ層をイオンエッチングで除去すると $\beta$  - N i G a からの回析は弱くなり、 相対的にN i A s 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、N i  $_{2}$ G a A s は 分解してN i A s と  $\beta$  - N i G a と な り、N i A s リッチの領域はG a A s 基板近傍に、  $\beta$  - N i G a 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、  $\langle 0 \ 0 \ 0 \ 1 \rangle$  反応物 //  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$  GaAsおよび  $\langle 1 \ 1 \ 2 \ 0 \rangle$  反応物 //  $\langle 1 \ 1 \rangle$ O> GaAsに配向する。このようなエピタキシャルの関係は、GaAs  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$  と六 方晶系  $\langle 0 \ 0 \ 0 \ 1 \rangle$  は共に6回対称軸であること、および反応物のa<sub>0</sub> (Ni<sub>2</sub>GaAs 3.84A, NiAs 3.61A,  $\beta$ -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<sup>3)</sup> 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<sub>2</sub>GaAsと $\beta$ -NiGaが見出されず、NiAsと $\alpha$ -AuGaや $\beta$ -AuGaが見出される<sup>3),11)</sup>。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。

N i 化合物がG a A s 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G a A s 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、T E M 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G a A s 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G a A s 部 分で、複雑な転位形成を示している。N i / A u G e / G a A s 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、N i A s 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。



 $\boxtimes 2 - 3 - 6$ 

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 $\beta$ -NiGa、小さい方が NiAs。

REACTION PRODUCTS FORMED DURING ANNEALING

Annealing	Reaction product	Orientation
200 °C for 5 min	Polycrystalline Ni <sub>2</sub> GaAs at substrate interface	
300 °C for 5 min	Polycrystalline and single- crystal Ni <sub>2</sub> GaAs	{<0001>//<111>GaAs} {<1120>//<110>GaAs}
300 °C for 5 h	$Ni_2GaAs$ with superstructure	{<0001>∥<111> GaAs} {<1120>∥<110> GaAs}
400 °C for 5 min	Ni <sub>2</sub> GaAs	{<0001>∥<111> GaAs} <<1120>∥<110> GaAs}
500 °C for 5 min	NiAs and $\beta$ -NiGa	{<0001}#<111>GaAs} <1120>#<110>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<sup>10</sup>

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G aAs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)。

 $H_2SO_4: H_2O_2: H_2O=3:1:1060 C 溶液でGaAs(100) ウェハをエッ$ チングした表面のXPSを図2-3-8に示す。X線はMgKa15KV20mAで励起し、半球型分析器で分解能O.4 e V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MgKaではGaのオージェピークと重なるため、A1Ka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60C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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる酸化層の存在がわかる(同定には文献12)、13)を参考)。As3dおよびO1sの平均自由行程をそれぞれ、25A, 20A<sup>13)</sup>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<sup>14)</sup>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。



⊠2-3-8

GaAs (100) 面のXPSスペクトル。As3dおよびGaLMM を示した。図中as etchedが $H_2SO_4$ : $H_2O_2$ : $H_2O=3$ :1 :1の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<sup>-10</sup>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XP S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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表面に存在しているのがわかる。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>G aAs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 (1x1 0<sup>-10</sup> 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、G aAs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。

N i がG a A s のG a および A s 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、N i の侵入とG a および A s との化合物形成 (N i 2 G a A s) に伴 い、酸化物は表面に順次押しやられるため、G a および A s 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 A s 酸化物は真空中に飛散し、G a 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N i 表面に、既に微量の A s (G a A sのA s 3 d 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G a A s 上にN i を被着した場合 でも、同程度のA s が被着N i 表面に認められた。これらのA s は、室温でのN i とG a A s との反応に伴い、分解されて生成したものがN i 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、A s の量が同程度であったという事実は、 N i とG a A s 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。

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

5Ni<sub>2</sub>GaAs+GaAs → 6NiAs+2Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>・・・(2-3-2) (2-3-1)のNi<sub>2</sub>GaAs形成反応は、200℃から400℃の熱処理でおき、 (2-3-2)のNi<sub>2</sub>GaAsのNiAsおよびNi<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>( $\beta$ -NiGa)への分解 は400℃以上でおきる。NiAsと $\beta$ -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<sup>15)</sup>。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<sub>2</sub>GaAs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 $\beta$ NiGa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<sub>2</sub>GaAs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<sub>2</sub>G aAs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。

N i / G a A s 反応を考える上で、最も重要なことは、A s 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、

6 G a A s + 1 0 N i → 6 N i A s + 2 N i 2 G a 3 · · · (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G a A s、N i A sの値は、K u b a s c h e w s k i のデータブック<sup>16)</sup>に記 載されているが、N i 2 G a 3 の値はない。2元合金の生成エネルギーについては、M i e d e m a <sup>17)</sup>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、M i e d e m a の考え方を簡単に紹介し、その方法を用いてN i 2 G a 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M i e d e m a 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<sup>17</sup>。

$$\Delta H = \frac{2 P f (c^{s}) (c_{A} V_{A}^{2/3} + c_{B} V_{B}^{2/3})}{(n_{ws}^{A})^{-1/3} + (n_{ws}^{B})^{-1/3}} \times [-e (\Delta \phi^{*})^{2} + Q/P (\Delta n_{ws}^{1/3})^{2} - R/P] \cdot \cdot (2 - 3 - 4)$$

ここで、 c<sub>A</sub>、 c<sub>B</sub>は合金中のA、B元素の原子分率、 V<sub>A</sub>、 V<sub>B</sub>はA、B元素のモル体積 (cm<sup>3</sup>)、 n<sub>ws</sub><sup>A</sup>および n<sub>ws</sub><sup>B</sup>はA、B各元素が金属状態にある場合のWigner-Sei t z セル境界での電子密度で、density of unitで表示される(1 density of unit (d. u.)は約6×10<sup>22</sup> electrons/cm<sup>-3</sup>)。f(c<sub>B</sub>)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<sub>s</sub>) = c<sub>A</sub><sup>s</sup>・c<sub>b</sub><sup>s</sup> · · · · (2-3-5) 規則合金では、

 $f(c_B) = c_A^S \cdot c_B^S (1+8(c_A^S \cdot c_B^S)^2)$  · · · · (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

 $c_A^s = c_A V_A^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})$  ・・・ (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-Seit z 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<sup>17</sup>)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<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>はM iedema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、Nil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 <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	-37.5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-218.5
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-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<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

 $Ni + 3 / 1 3 Ga_2O_3 \rightarrow 2 / 1 3 Ni_2Ga_3 + 9 / 1 3 NiO \cdot \cdot (2 - 3 - 8)$ 

 $Ni + 1 / 5 A s_2 O_3 \rightarrow 2 / 5 N i A s + 3 / 5 N i O \cdots (2 - 3 - 9)$ 

 $Ni + 1 / 6 Ga_2 O_3 + 1 / 6 As_2 O_3 \rightarrow 1 / 3 GaAs + NiO$   $\cdot \cdot \cdot (2 - 3 - 10)$ 

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、+14.1K a1、+2.3Kca1、+15.6Kca1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GaA s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。

N i 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<sup>18)</sup>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%<sup>15)</sup>)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、N i / G a A s 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、G a A s がN i の吸い込み口 として働き、その結果、N i 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<sub>2</sub>GaAs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<sub>2</sub>GaAs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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は蒸気圧が高いので蒸発し、ガリウム酸化物(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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、Ch enら<sup>19)</sup>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、N i がG a A s と高い反応性をもつことを 説明した。G a A s 自然酸化膜の存在に妨げられないで、200℃という低温からN i が G a A s 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、N i / G a A s 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) N i 蒸着膜は200C以上でG a A s と固相 – 固相反応し、N i <sub>2</sub>G a A s の組成を もち a <sub>0</sub> = 3.84 A、c <sub>0</sub> = 4.96 Aの準安定な六方晶系反応物を形成する。

(2) Ni<sub>2</sub>GaAsは400℃以下で安定で、GaAsに対して <0001> Ni<sub>2</sub>Ga

A s Å <1 1 1 > G a A s 、かつ <1 1 2 0 > N i 2 G a A s Å <1 1 0 > G a A s 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<sub>2</sub>GaAsは分解してNiAsおよびNi<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>(β-NiG
 a) に変化する。これらの2つの化合物も六方晶系であり、Ni<sub>2</sub>GaAs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-6.1 Kcalであることを示した。NiがGaAsと高い反応性をもつのは、このように熱力 学的に説明のつく現象である。

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

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

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

本研究は、Ni/GaAs反応に対して、はじめて金属学的な見地から詳細な検討を与 えた。化合物半導体に対して、化学量論的に整合のとれた反応物Ni<sub>2</sub>GaAsをはじめて 見出した。同様な反応物はPdとGaAs<sup>20</sup>~<sup>22</sup>、およびNiとInP<sup>23</sup>、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<sub>2</sub>GaAsが同じく六方晶系のNiAsと $\beta$ -NiGaに分解するという結果は、G aAs/meta1/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 $\beta$ -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. <u>18</u>, 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. <u>6</u>, 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) <u>13</u>, K115(1972).
- 6) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. <u>19</u>, 473(1976).
- 7) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. <u>19</u>, 481(1976).
- 8) P.D. Taylor and D.V. Morgan, Solid-State Electron. <u>19</u>, 935(1976).
- 9) M. Ogawa, Thin Solid Films <u>70</u>, 181(1979).
- 10) M. Ogawa, J. Sur.Sci. of Japan <u>2</u>, 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 <u>18</u>, 2792 (1978).
- 13) C.R. Brundle and D. Seybold, J. Vac. Sci. Technol. <u>16</u>, 1186(1979).
- 14) J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. <u>8</u>, 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 <u>100B</u>, 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. <u>48</u>, 803(1986).
- 20) T. Sands, V.G. Keramidas, R. Gronsky and J. Washburn, Mater. Lett. <u>3</u>, 409 (1985).
- 21) T. Sands, V.G. Keramidas, R. Gronsky and J. Washburn, Thin Solid Films <u>136</u>, 105(1986).
- 22) T.S. Kaun, J.L. Freeouf, P.E. Batson and E.L. Wilkie, J. Appl. Phys. <u>58</u>, 1519(1985).
- 23) T. Sands, C.C. Chang, A.S. Kaplan and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. <u>50</u>, 1346(1987).
- 24) A. Lahav and M. Eizenberg, Appl. Phys. Lett. <u>45</u>, 256(1984).
- 25) A. Lahav and M. Eizenberg, Appl. Phys. Lett. <u>46</u>, 430(1985).
- 26) A. Lahav and M. Eizenberg and Y. Komen, Mater. Res. Soc. Proc. <u>37</u>, 641(1985).
- 27) T. Sands and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. <u>48</u>, 402(1986).

2章4節 A1/GaAs<sup>22</sup>~<sup>28,33,38</sup>~<sup>41</sup>

2-4-1 序

A1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。

A1/GaAsの合金化反応はSIMS<sup>1</sup><sup>)</sup>、AES<sup>2</sup>~<sup>4</sup><sup>)</sup>を用いて調べられているが、5 00℃程度の温度でもGaAsとのマクロ的な反応は少なく<sup>1、3、4)</sup>、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<sup>4)</sup>はMBE成長したGaAs (100)面(c(2×8)構造)上にA1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、A1膜が多結晶でグレインサイズが小さい場合には、A1膜は GaAsと反応しやすくなる<sup>2、4)</sup>。電子線回析からA1Asと考えられる相が界面に検出 されていること<sup>3)</sup>を考慮するとGaとの置換反応によって形成されるA1As層が、A1 とGaAsとの反応を抑制していると予想され、A1膜の膜質によって形成されるバリヤ 層(A1As)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A1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<sup>5)</sup>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<sup>6</sup>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A1を50A程度被着する過程で、Ga3d、As3d、A12pの化学シフトを測定し、5A程度のA1被着により

 $2A1 + As_2O_3 \rightarrow A1_2O_3 + As_2\uparrow$  · · · (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A1被着により

 $2A1 + Ga_2O_3 \rightarrow A1_2O_3 + 2Ga$  · · · (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Willia msら<sup>7)</sup>も報告している。A1/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A1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が清浄なへ キ開(110)ではバンドギャプ中に存在しないことである<sup>8)</sup>。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 <sup>9)</sup>、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、A1/G aAs系を舞台に実験<sup>10</sup>~<sup>15)</sup>理論<sup>16</sup>~<sup>20)</sup>の両面から精力的な研究が行われている。

本項ではA1/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。A1/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 A1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 MES FET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<sup>21)</sup>、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A1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<sup>22)</sup>。図2-4-1にこの方法の概略を示す。蒸着したA1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A1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A1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、A1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





2

(d)



図2-4-2にこの方法で形成したGaAsMESFETのSEM像を示す。ゲートA 1 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0.5 $\mu$ m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A1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、A1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A1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A1が同 心円筒的にエッチングされるときの関係 b= (a<sup>2</sup>-t<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>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、A1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、A1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。

A1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<sup>23)</sup>。



図2-4-2 0.5 $\mu$ mA1ゲートGaAsMESFETのSEM像



## ⊠2-4-3

サイドエッチングによるA1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 A15-+GaAs MESFET<sup>23</sup>~<sup>28</sup>

本項では、前項の自己整合型A1ゲート形成法を用いて作製したGaAs MESFE T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<sup>27)</sup>。自己整合型A1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<sup>28)</sup>。高純度バッフ ァ層は、Ga/AsC1<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>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<sup>28)</sup>により開発された、AsC1<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>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<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>29</sup>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 カ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<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>のドーピング濃度の時に-10Vとなる <sup>30)</sup>。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0.6 $\mu$ mの 時にn=2.5x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>の電子濃度のウェハを用いて作製した。



 図2-4-5
 O.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<sup>31)</sup>を用いて計算したGaAs MESFETの12GH zにおける最小雑音指数NFminである。MESFETとしては、ゲート長Lg=0.5 $\mu$ m ゲート幅Z=280 $\mu$ m 電子濃度2.5x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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A1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M ESFET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(N i /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、N i 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A1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N i /Au-Ge電極の接触比抵抗を従来報告 されている値<sup>32)</sup>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MES FETを試作した。試作した3種のMESFETの寸法を表2-4-1に、その直流特性 を表2-4-2に示す。このうち双ゲートMESFETの2本のゲート間には、長さ1 $\mu$ mのNi/Au-Geからなる中間電極が配置されている<sup>33</sup>。GaAsエピタキシャルウ ェハとしては、5 $\mu$ mの厚さの高純度バッファ層(n=1x10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>)上に厚さ0.

Device	Gate Lei G <sub>1</sub>	ngth( $\mu$ m) G <sub>2</sub>	Electrode S-G <sub>1</sub>	Separati G <sub>1</sub> -G <sub>2</sub>	on (µm) S-D	Gate Width (µm)
0.5µm single-gate	0.5	·	0.8	-	2.3	280
l $\mu$ m 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<sub>1</sub>:First-gate G<sub>2</sub>: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	$24 \begin{pmatrix} V_{D} = 2 \cdot OV \\ I_{D} = 10 \text{ mA} \end{pmatrix}$	-13 (I <sub>g</sub> =-10µА)
lμm single-gate	-2.0	$24 \begin{pmatrix} V_D = 2 \cdot OV \\ I_D = 10 \text{ mA} \end{pmatrix}$	-15 ( I <sub>g</sub> =-10μA)
∼ dua1-gate	-3.0	$21 \begin{pmatrix} V_{D} = 4.0V \\ V_{G2} = 0V \\ I_{D} = 10mA \end{pmatrix}$	-15(Ι <sub>6</sub> =-10μΑ)

表2-4-2 試作した3種類のGaAsMSFETのDC特性

15μm n=2.5x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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A1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<sup>34)</sup>で測定したところ1x10<sup>-6</sup>Ω・cm<sup>2</sup>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MESF ETのマイクロ波特性をHP8410AネットワークアナライザとAiltech Ty pe75 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5 0Qストリップラインに直付けした。表2-4-3は4GHz、8GHz、12GHzで の電力利得最大および雑音指数最小の各条件での電力利得G(db)と雑音指数NF(d



図 2 - 4 - 9 0.5 μ m ゲートG a A s M E S F E T の 電流 電圧 特性

Frequency		4 GHz		8 GHz		12 G Hz	
Device		G(dB)	NF(dB)	G(db)	NF(dB)	G(dB)	NF(dB)
0.5µm	G Max.	18.9	l· 6	13.8	2.7	12.3	4.3
single-gate	NF Min.	15.2	1.1	11.2	2.2	10.0	2.9
	G Max.	20.6	2.4	14.9	4.2	13.5	5.0
aua I – ga te	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NFminの周波数依存性 を図2-4-10に示した。12GHzで0.5 $\mu$ m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<sup>35)</sup>)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<sub>max</sub>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。



⊠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 - 1 1 双ゲートMESFETの利得制御特性。

本項では、A1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 MESF ETを実現した。本項で述べたGaAs MESFETは10<sup>8</sup>時間以上のMTFを示した <sup>36</sup>。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 #20

A1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) A1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A1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<sup>37</sup>~<sup>41)</sup>。

## <u>2章4節の文献</u>

- 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. <u>47</u>, 4217(1976).
- 3) N.M. Johnson, T.J. Magee and J. Peng, J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u>, 838(1976).
- 4) M. Missous, E.H. Rhoderick and K.E. Singer, J. Appl. Phys. <u>59</u>, 3189(1986).
- 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. <u>50</u>, 3376(1979).
- 6) S.P. Kowalczyk, J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Lett. <u>38</u>, 167(1981).
- R.H. Williams, A.B. McLean, D.A. Evans and W.G. Herrenden-Harker, J. Vac. Sci. Technol. <u>B4</u>, 966(1986).
- 8) A. Huijser and J. Van Laar, Surface Science <u>52</u>, 202(1975).
- 9) W.E. Spicer, I.Lindau, P.R. Skeath, C.Y. Su and P.W. Chye, Phys. Rev. Lett. 44, 420(1980).
- P.R. Skeath et al, Electron Spectrosc. <u>17</u>, 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. <u>B4</u>, 931(1986).
- 12) M.D. Williams, K.K. Chin, C.E. McCants, P.H. Mahowald and W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. <u>B4</u>, 939(1986).

- N. Newman, M. van Schilfgaarde, T. Kendelewicz, M.D. Williams and W.E. Spicer, Phys. Rev. B <u>33</u>, 1146(1986).
- 14) M.K. Kelly, A. Kahn, N.Tache, E. Colavita and G. Margaritondo, Solid-Strate Commum. <u>58</u>, 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. <u>48</u>, 919(1986).
- 16) J.R. Chelikowsky, S.G. Louie and M.L. Cohen, Solid State Commum. <u>20</u>, 641 (1976).
- 17) S.B. Zhang, M.L. Cohen and S.G. Louie, Phys. Rev. B <u>34</u>, 768(1986).
- 18) J.C. Duran, G. Platero and F. Flores, Phys. Rev. B <u>34</u>, 2389(1986).
- 19) M.S. Daw and D.L. Smith, Phys. Rev. B <u>20</u>, 5150(1979).
- 20) R.E. Allen and J.D. Dow, Phys. Rev. B <u>25</u>, 1423(1982).
- 21) P.C. Chao, P.M. Smith, S. Wanuga, W.H. Perkins and E.D. Wolf, IEEE Electron Device Lett. <u>EDL-4</u>, 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 <u>MTT-24</u>, 300(1976).
- 26) T. Furutsuka, M. Ogawa and N. Kawamura, IEEE Trans. on Electron Devices <u>ED-25</u>, 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. <u>14</u>, 82(1970).
- 30) S.M. Sze and G. Gibbons, Appl. Phys. Lett. <u>8</u>, 111(1966).
- H. Statz, H.A. Haus and P.A. Pucel, IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-21</u>, 549 (1974).
- 32) K. Heime, U. Konig, E. Kohn and A. Wortmann, Solid-State Electron. <u>17</u>, 835 (1974).
- 33) M. Ogawa, T. Frutsuka and M. Ishikawa, US Ptent 4,048,646(1977).
- 34) H.H. Berger, Solid-State Electron. <u>15</u>, 145(1972).
- 35) W. Baechtold et al., Electron. Lett. <u>9</u>, 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. <u>23</u>, 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、A1をとりあげ、GaA s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<sub>2</sub>からなる合金層を形成 する。合金化によりGaAsとの界面の自然酸化膜は除去され、n=1.03の理想的な ショットキ特性を示す。障壁高さ $\phi_{b0}=0.96$  eVであった。

(2) この合金型ショットキ電極を利用してGaAs MESFETを試作し、2.6 $\mu$  mのゲート長でf<sub>max</sub>=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<sub>2</sub>GaA sをつくる。Ni<sub>2</sub>GaAsは<0001>Ni<sub>2</sub>GaAs//<111>GaAsかつ<1 120>Ni<sub>2</sub>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<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>に変化する。

(4) N'i/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G aAs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A1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<sub>max</sub>=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 <sup>1) 2)</sup>、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<sup>3)</sup>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、Sp icerらの実験結果は、Williamsら<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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A1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、A1/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. <u>127</u>, 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. <u>44</u>, 420(1980).
- 4) R.H. Williams, R.R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. <u>10</u>, 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<sup>6</sup>~<sup>8</sup>)

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,A u/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<sup>1</sup>)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I nの拡散が顕著であって、Pの拡散は少ない。またTuckら<sup>2)</sup>も同様な結果をSIMS によって得ている。Szyd1oとO1iver<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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、A u/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。<sup>6</sup>~<sup>8)</sup>

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1x10<sup>17</sup>cm <sup>-3</sup>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 ー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1x10<sup>-7</sup>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 C 10分までは表面はほとんど変化がない。350 Cでも表面にシワがでるが、色は金色を 保っている。400 Cでは、薄紫色に変色する。450 Cでは、反応物が凝集し、InP が露出してくる。500 Cでは、反応物は融体となり、この融体にInPはメルトバック される。このため、反応物はInP(100)表面にInP<110>、InP<100 >方向に辺を持った形状で固化している。



図3-2-1 Au (300A) / In P (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4A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<sup>-5</sup>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<sup>5)</sup>も報告している。InP(1 00)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A u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。 $\alpha$  - A u は I n P (001)上で<001>軸を あわせ、45<sup>°</sup>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、A u (200)の格子間隔2.039Åが I n P (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 C 10分間熱処理したものの図である。AESプロファイルは 350 C のものとはほとんど変わっていない。目視では金色から薄紫色に変化していたが、 反応物の組成は変わっていない。Inの割合は13原子%である。回析パターンでは、リ ングパターンは消滅し、かわりにスポットパターンとなった。 $\zeta$  - 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<sub>2</sub>が形成されており、AuIn<sub>2</sub><111>//InP<100>の関係で 単結晶化していた。

450 CでのAES プロファイルを図3-2-6に示す。この温度では、図3-2-1 に示したように反応物は凝集している。図3-2-6のAES プロファイルは、試料を斜 め研磨して、研磨表面上に電子ビームを走査して得たものである。凝集したAu-In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 $\mu$ mもくい 込んでいる。図3-2-6のオージェピーク強度から求めたInの割合は23at%であ った。なお、この試料だけは、他の試料と異なり、Auを0.15 $\mu$ m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。AuIn2がc軸をI nP<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<sup>99</sup> (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



うな現象はバンドギャップE<sub>s</sub>が2.5 e V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 $\alpha$ 固溶体(格子常数はAuとほ とんど同じ)を形成する。 $\alpha$  – 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、 $\gamma$ -AuIn(In ~30at%)と $\phi$ -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In P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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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) / In P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。 A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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>が形成されているこ

Interplaner	Spacing	Index
d <sub>obs</sub> (A)	d(Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> )(A)	
7.26	7.22	020
5.29	5.20	110
4.1	4.01	11 T
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	112
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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>3</sub>In<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 $a_0=4.56$ Åとなり、 $\psi$ -AuIn(Au<sub>3</sub>In<sub>2</sub>:Ni<sub>2</sub>A1<sub>3</sub>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、Au1 500Åの試料では明瞭なAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>の存在が確かめられた。AuがGaAsと較べて、I nP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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 → AuGa+As ………(3-2-1)
 0.6InP+Au→0.6AuIn+0.2Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub> ………(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<sup>10)</sup>の半経験的な式<sup>11)</sup>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<sup>12)</sup>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Aulモル当り+4.2Kcal、(3-2-2)の反応の生成エン タルピーはAulモル当り+0.1Kcalとなる。従って、平衡論的熱力学からもAu はGaAsとより、InPとの方が反応しやすいことが理解される。またAu/GaAs の反応は、Asの散逸(As4の形)を考えないかぎり生じにくいことがわかる。

3-2-4 Au/InPショットキ特性

本項では、Au(400Å)/InP(100)( $n \sim 1 \times 10^{17} cm^{-3}$ )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500 $\mu$ mである。図3-2-11は、水素雰囲気中200~500℃の各5分間の熱処理による障壁高さの変化と 順方向0.1Vの時の電流値と逆方向-1Vの時の電流値の変化を示す。300℃以上の 熱処理でリーク電流は増大し、400℃ではほとんど整流性を失う。しかし、450℃か ら再び整流性を回復している。



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

C - V測定結果の一例を図3 - 2 - 12に示す。この試料は熱処理前のものである。印 加電圧-0.1Vまで $1/C^2$ の直線性はよい。傾きから求めたInPの電子濃度はn=1.  $7 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>と求められる。電圧軸との切片から拡散電位 $V_1 = 0.42V$ 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 $\phi_{b0}$ は0.48 eVとなる。表3 - 2-2はこのようにして決定した $\phi_{b0}$ 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
¢ <sub>ъ°</sub> (eV)	0.48	0.46	0.46	_	-	-

表3-2-2 Au (400A) / In P (100) のショトキ障壁特性。In Pの電子 濃度はn=1.7x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>。

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InO. 3 a t%、300℃でIn2.3 a t%)。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、ψ-AuInが形成され、同時にInPとの界面にはAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>)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 In P上に室温でAu 被着した段階でAu/In P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<sub>b0</sub>0.46~0.48e
 V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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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-AuI  $n \rightarrow \phi$ -AuIn→AuIn<sub>2</sub>とIn組成を増大させていく。InPとの界面はみだれてく る。整流性がなくなる。ショットキ特性が失われるのは、このようなAu/InPの激し い反応により界面がみだれてくるのと相関がある。

(4)450℃では、合金層は溶融・凝集する。合金層はAuIn2である。500℃では、 凝集は著しく進行し、InP中に深く合金化が進行する。AuIn2は各軸をInPの<1 00>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<sup>13)</sup>はAu450Å/InP(100)の320~360℃での反応をTEM、SEM RBSを用いて調べている。320℃では $\alpha$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>の析出粒を形成する。長 時間の熱処理では、 $\alpha$ -Auは六方晶系( $a_0$ =5.828Å、c=4.372Å)のAu <sub>3</sub>Inに変化した。我々の結果では、 $\alpha$ -Auからζ-AuIn(六方晶系 $a_0$ =2.91 Å、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、Piotrowska6のA u<sub>3</sub>In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 $\phi$ -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Piotrowska6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<sup>14</sup> はAu (0.15~2.2 $\mu$ m) / 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、 $\alpha$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>とAu<sub>3</sub>Inの形成を報告し ている。Au<sub>3</sub>In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<sub>3</sub>In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<sub>3</sub>Inと同定するのには問題が多い。450℃では、本研究と同様 にAuIn<sub>2</sub>形成を見出している。

T s a i とW i 1 1 i a m s<sup>15</sup> はA u (550Å) / I n P (100) の室温から51 0℃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 $\alpha$  – A u、 330℃ではζ – A u I n (I n ~ 22 a t %)、360℃では、さらにA u 2 P  $_3$ の形成 を見出している。450℃ではr – A u I n (I n ~ 30 a t %)、さらに高温では $\phi$  – A u I n (I n ~ 40 a t %)の形成を報告している。彼等の測定は $\theta$  – 2 $\theta$ スキャンの 回析を用いた測定であるため、配向性の高い、特に単結晶化した反応物を検出するのは難 しい。A u I n 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、 $\phi$ 相のA u I n の検出は、本研究と一致する。 Vandenbergら<sup>16</sup>、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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>は検出していないが、Au-Inに 関しては $\alpha$ -Au→ζ-AuIn→Au<sub>9</sub>In<sub>4</sub> ( $a_0$ =9.843Å cubic)→Au In<sub>2</sub>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。

<u>3章2節の文献</u>

- 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. <u>50</u>, 1445(1979).
- 4) P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C.M. Garner, S.Y. Su and W.E. Spicer, Phys. Rev. B <u>18</u>, 5545(1978).
- 5) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kanmura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 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).
- S.E.R. Hiscocks and W. Hume-Rothery, Proc. Royal. Soc. (London) Ser. <u>A282</u>, 318(1964).
- 10) A.R. Miedema et al., Physica <u>100B</u>, 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. <u>52</u>, 5112(1981).
- 14) O. Wada, J. Appl. Phys. <u>57</u>, 1901(1985).
- 15) C.T. Tsai and R.S. Williams, J. Mater. Res. <u>1</u>, 820(1986).
16) J.M.Vandenberg, H. Temkin, R.A. Hamm and M.A. DiGiuseppe, J. Appl. Phys. <u>53</u>, 7385(1982).

3章3節 Pt/InP4>

### 3-3-1 序

PtはGaAsと固相反応し、n型GaAsに対し理想的なショットキ特性を示す<sup>1)</sup>。 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/I nPの電気的特性はKorotchenkovら<sup>2)</sup>が報告しているだけである。n=2×  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>のInPに対し、n=1.0、 $\phi_{b}$ =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、Vand enbergら<sup>3)</sup>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31 0℃でInPと反応し、立方晶系Pt<sub>3</sub>In(a<sub>0</sub>=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 <sub>3</sub>Inの反応が開始し、 $\alpha$ -Au(In)とPtP<sub>2</sub>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<sup>4)</sup>。

### 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<sup>17</sup> c m<sup>-3</sup>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B r-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<sup>-7</sup>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20 0~500℃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 C5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1 50Å 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<sup>3</sup> によるPtP<sub>2</sub>とP<sub>3</sub>In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<sup>1</sup>)。4 50℃、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 $\phi_{b0}$ は求めていない。リーク電流が大きすぎたのは、実験上の事情であって、Pt/



図3-3-4 Pt(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<sub>t</sub>及び逆方向-1Vの時の電流値の熱処理温度依存性。

Ⅰ n P に特定の現象でないのかもしれない。(Korotchenkovら<sup>2)</sup>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. <u>12</u>, 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 A1/InP4)

3-4-1 序

A1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<sup>1)</sup>。A1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A 1As層が形成され、A1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、A1/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、A1/InPの熱処理による変化の報告は 2つあった。Kimら<sup>2)</sup>はA1(0.2 $\mu$ m)/InP(100):n=1~3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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、A1/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 $\phi_{b0}$ =0.50~0.54 eV)を示 した。一方、Williamsら<sup>3)</sup>は、電子濃度n=3×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>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、A1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、 $\phi_{bo}$ は300℃から低下し、 400℃では0.22 eVになった。A1/InPの構造変化については、調べていない。

本研究<sup>4</sup>)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A1/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<sup>5</sup> 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A1を被着している。A1は(001)InP表面に(011)A1//(001)I nP、[011]A1//[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A1/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 I n P は、ノンドープ n 型(100)ウェハで、電子濃度は1×10<sup>17</sup> c m<sup>-3</sup>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B r 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。A 1の 蒸着はイオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7}$ Torrの真空度で抵抗加熱法で行った。 電気的測定に用いたA1の厚さは1000Å、AES測定に用いたA1の厚さは175Å である。熱処理は水素雰囲気中で $200 \sim 500$ ℃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A1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 A1/InP反応

図3-4-1は被着直後のA1/InPのdepth profileである。酸素が 表面に多く存在するのは、A1被着膜表面のA1酸化層の存在によるが、膜中の酸素は実際に存在するのではなく、Arイオンエッチング雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも



図3-4-1 A1 (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。A1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A1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。A 1/InPの界面にはPが蓄積している。A1P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、A1/InPの反応は進行し、界面がInP側にくい込んでいる。







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、A1の主要部分は、依然、熱処理前の構造を保っており、A1/InPはKimら<sup>2)</sup>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A1-P層の存在は、この系でもA1/GaAsと同様にA1とV族元素との化合物層形成が反応進行を阻害していることを示唆している。A

1 Pの生成エネルギー(-39.3Kcal/mol<sup>6</sup>)は、InPの生成エネルギー (-18.0Kcal/mol<sup>6</sup>)より大きい。

 $InP+A1 \rightarrow A1P+In$  ・・・・(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A1P形成によって、A 1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 A1/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、A1/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.  $2 \times 10^{17}$  c m<sup>-3</sup>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 $\phi_{b0}$ は0.41eVであった。 $\phi_{b0}$ は200 $\mathbb{C}$ の熱処理で0.48eVに増大した。400 $\mathbb{C}$ 、450 $\mathbb{C}$ の熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

AI / InP







図3-4-6 A1/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<sup>3)</sup>の報告と一致する。Kendelewiczら<sup>7,8)</sup> は、n型InPへキ開(110)面に形成したA1/InPショットキ特性を調べ $\phi_{b}=0$ . 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A1は 室温で界面にA1Pを形成する。したがって、上記の $\phi_{b}$ の値は、A1P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A1 を被着した場合も変わらなかった<sup>9)</sup>。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 A1/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<sub>bo</sub>の熱処理温度依存性。

1 被着によって直ちに界面にA1Pが形成されたのであろう。一方、S1owikら<sup>10.1</sup> <sup>1)</sup> は同様に真空へキ開した表面へのA1/InPを調べ、 $\phi_b = 0.22 \text{ eV}$ を報告してい る。このように、清浄なInP表面では障壁高さは、 $0.2 \sim 0.3 \text{ eV}$ と極めて低い値 となる。我々の実験ではA1は比較的厚い自然酸化膜( $5 \sim 10$ Å)で覆われたInP表 面に被着している。A1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A1P形成に対応すると

はりか認められるからてある(図3-4-3)。向時に非面にAIF形成に内心すると 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<sup>12)</sup>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<sup>11)</sup>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<sub>b0</sub>=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<sup>2)</sup>の400℃の熱処理でのデータは、本研究の結果およびWilliamsら <sup>3)</sup>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SI MSにはあらわれていない。このことは、Kimらの自然酸化膜が厚かったことを示唆し ている。本実験、およびWilliamsらの実験で得られた熱処理前の障壁高さ $\phi_{b0}$ = 0.4~0.5 eVが、清浄表面の値と異なる理由として与えた先の議論が正しいとすれ ば、Kimらと本実験との違いも同様な理由、すなわちInP自然酸化膜の影響、によっ て生じていると考えるのはもっともなことであろう。

3-4-5 Arイオンエッチした In P表面へのA1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、A1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、A1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<sup>5)</sup>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A1を被着すると $\phi_b$ 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

A1/InP(100) n=1.2×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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) A1/InPは、InP上の自然酸化膜の存在に妨げられて、300℃までは、界面反応を生じない。この温度範囲では、 $\phi_{b0}=0.4\sim0.5eVのショットキ特性を示す。$ 

 (2)400℃では、界面での反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P)A1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A1の接合構造(A1P 形成)に近づいてくる結果と解釈された。

(4) 500℃では、A1/InPの反応はさらに進む。しかしA1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。A1/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<sub>b0</sub>=0.50 e Vを示した。

(5) A1/InPの反応を熱力学的に考察した。界面に形成されるA1P層が、A1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A1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
- 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. <u>10</u>,

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 <u>58</u>, 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 <u>30</u>, 5800 (1984).
- 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. <u>46</u>, 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 <u>4</u>, 974 (1986).
- 12) W.E. Spicer, I.Lindau, P. Skeath and C.Y. Su, J. Vac. Sci. Technol. <u>17</u>, 1019 (1980).

3章5節 まとめ

本章では、n型InP(100)に対するAu、Pt、A1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 $\alpha$ -Au、350℃では多結晶の $\zeta$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>が形成さ れた。300℃までは $\phi_{b0}$ =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、 $\zeta$ -AuIn→ $\phi$ -Au In→AuIn<sub>2</sub>へとIn組成を増大させる。

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

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

(5) Pt/InPは200℃まで反応しない。300℃から反応が開始し、表面にIn がpile upしてくる。400℃以上では固相反応し、Pt-In/Pt-P/In P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) A1/InPは、InP自然酸化膜に妨げられ、300℃までは反応しない。φ<sub>b0</sub>
 =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(A1P)、
 表面にInリッチ層を生じる。整流性は低下し、450℃ではオーミックとなる。

(7)(6)で述べたショットキ特性の変化を、清浄表面でのA1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A1の系に近づいて くる結果と解釈された。

(8) A1/InP反応は界面A1P形成により、運動学的に制限されるため、反応性に 乏しい。500℃では $\phi_{b0}$ =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<sup>1)</sup>。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<sup>29</sup>。また、Ni/Au-Ge /GaAsおよびPt/Au-Ge/GaAs電極の劣化機構を、EPMA(Elect ron Probe Micro-Analysis)を用いて調べ、信頼性の高い電極 構造を実現した<sup>39</sup>。この結果、GaAs MESFETの信頼性は飛躍的に向上した<sup>49</sup>。 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/G aAs電極について述べる<sup>59</sup>。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<sup>69</sup>。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<sup>79</sup>。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<sup>8,59</sup>。

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。 <u>4章1節の文献</u>

- H. Ito, T. Ishibashi and T. Sugeta, IEEE Electron Devices Lett. <u>EDL-5</u>, 214 (1984).
- 2) M. Ogawa, J. Appl. Phys. <u>51</u>, 406(1980).
- 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. <u>MTT-24</u>, 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)
- K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-24</u>, 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)
- 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<sup>5,6)</sup>

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<sup>1)</sup>。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Ga As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、A u-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<sup>2)</sup>。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<sup>2)</sup>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<sup>2)</sup>は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のAES分析<sup>3)</sup>とRBS<sup>4)</sup>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II-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=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<sup>-7</sup>Torrまで排気(イオンポンプ使用)した 後、共晶組成のAu-Ge(12重量%Ge)ソースから抵抗加熱法で0.14 $\mu$ mの厚 さのAu-Ge膜を被着し、続いて同一真空内で0.12 $\mu$ mの厚さのNi膜を電子ビー ム蒸着法で被着した。試料の熱処理は、開放型の熱処理炉で水素雰囲気中で200℃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<sup>7</sup> 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ータ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0.2 µA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(20Aエッチング)行った。元素のde pth 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50A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5 & 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10A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A u-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50 0℃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N i 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0.19 $\mu$ m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0.19 $\mu$ m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A ES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depthprofile。Ar圧は $3x10^{-5}$ 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<sup>69</sup>、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

- 122 -



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 C 5 分間のアニールでは、G a A s はさらに分解される(図4 - 2 - 7)。G a A s 基板に隣接した層は2つの層に分離する。すなわち、G a A s 基板に近い方にA u - G a J ッチ層が、そしてそれと接してN i - A s J ッチ層が形成される。このようにして 4 層構造(N i - G e / A u - G a / N i - A s / A u - G a / G a A s ) が形成される。 図4 - 2 - 7 の S E M 像では、G a A s 基板近傍のA u - G a J ッチ層と表面近傍のA u - G a 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 S E M 像では、図4 - 2 - 6と違って、G a A s との界面での合金化が極めて不規則に 乱れている。さらに詳しく調べるために、ビーム径を0.05  $\mu$  mに絞り込んで、S E M 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

As Ni

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-A sリッチな組成であるのがわかる。

400C以上でオーミックとなる。400C5分間熱処理した試料のプロファイルを図 4-2-9に示す。300C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、300C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、 400C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<sup>2)</sup>とよく 似ている。





⊠4-2-9 400C 5分間熱処理したものの 500C 5分間熱処理したものの depth profile.

⊠ 4 - 2 - 1 0 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1µ m程度であるため、図4-2-10では細かな構造がわかりにくい。そこで、より拡大し たSEM像上でAES測定を行った(図4-2-11)。この図で(a)は、斜め研磨表 面のSEM像である。2次電子放出の高い明るいグレインと2次電子放出の低い暗いグレ インの入り混じった構造となっている。(b)は暗いコントラストのグレインからのAE S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A u-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Ga As(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(1 3at%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。2 $\theta$ =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<sup>99</sup>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II-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、 $\beta$  – AuGaと $\alpha$  – AuGaを 形成する。Robinson<sup>3)</sup>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<sup>10,11)</sup>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<sub>2</sub>GaAsという三元の化合物を形成する<sup>12)</sup>。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、Ni As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。

N i / G a A s の G a と異なって、N i / A u - G e / G a A s での G a が N i と結合 しないでA u と結合するのは、A u が A s と化合物をつくらないためである。N i が A s と化合物を生成し、A u が G a 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	Smooth
300 °C, 30 sec	Ni/Au-Ge Three layers	Smooth
300 °C, 5 min	Four layers	Irregular
400 °C, 5 min	Five layers Au-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/	Smooth
	Ni-As-Ge/Au-Ga	S
500°C, 5 mm	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<sub>2</sub>GaAs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/<math>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<sup>10,11</sup>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<sup>4</sup>は、SiO<sub>2</sub>上に電極金属を被着し(Ni/Au/Ge/SiO<sub>2</sub>)、 その反応を調べている。300C1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<sub>2</sub>という構造となった。450C5分の熱処 理をした試料では、Ni<sub>2</sub>Ge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(34 1℃)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<sup>1)</sup>、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0.8 eV、n=1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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A s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<sup>-4</sup>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Ga As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<sup>13</sup>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、S i-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G aが未飽和で、Asが過剰飽和だとすれば、Ga空孔がAs空孔より多くなる。SiO2/ GaAsを高温で熱処理した場合には、これに相当する<sup>14)</sup>。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<sup>2)</sup>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、G aAs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<sup>2)</sup>と一致する。しかしR obinson<sup>3)</sup>は、電子ビーム径が50 $\mu$ m $\phi$ 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<sup>15)</sup>。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<sup>16></sup>)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N iAs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<sup>17</sup>, 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<sup>+</sup>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<sup>18</sup>, 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<sub>2</sub>GeAsであると報告している。Murakamiら<sup>19</sup>, はAES、XPS、X線回折を用い、Raiら<sup>20</sup>, はTEMを用い、BruceとPier cy<sup>21</sup>, はSTEM (Scanning TEM)を用い、GaAsとの界面に占めるNi <sub>2</sub>GeAs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<sub>2</sub>GeAs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<sup>22</sup>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<sup>18</sup>~<sup>22)</sup>は、Braslauのモデルを支持している。それでは、Au-G a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A u-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<sup>23)</sup>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<sup>24)</sup>、接触比抵抗は被着 前のGaAsの表面状態に敏感である。Callegariら<sup>25)</sup>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<sup>26)</sup>、アニール昇温方法の検討<sup>27,28)</sup>、イオンビームミキ シングの効果<sup>29)</sup>、SiO<sub>2</sub>カバーによるAs散逸防止の効果<sup>30,31)</sup>の報告がある。また、 WaldropとGrant<sup>32)</sup>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. <u>18</u>, 541(1975).
- 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 <u>21</u>, 557(1980).
- 8) P.S. Ho and J.E. Lewis, Surf. Sci. <u>55</u>, 335(1976).
- 9) C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, J. Less-Common Metal <u>10</u>, 42(1966).
- 10) G.Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u>, 884(1976).
- 11) A. Hiraki, K. Shuto, S. Lim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 611(1977).
- 12) M. Ogawa, Thin Solid Films <u>70</u>, 181(1979).
- 13) K.N. Tu, Appl. Phys. Lett. <u>27</u>, 221(1975).
- 14) K.V. Vaidynathan et al., J. Electrochem. Soc. <u>124</u>, 1781(1977).
- 15) B. Chalmers, "Principles of Solidification," Wiley, New York, 1964.
- 16) T.J. Magee and J. Peng, Phys. Status Solidi A <u>32</u>, 695(1975).
- 17) N. Braslau, J. Vac. Sci. Technol. <u>19</u>, 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 <u>4</u>, 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. <u>30</u>, 729(1987).
- 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. <u>54</u>, 421(1986).
- 23) Z. Liliental and R.W. Carpenter, Ultramicrosc. <u>14</u>, 135(1984).

- 24) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Technique <u>MTT-24</u>, 300(1976).
- 25) A. Callegari, E.T-S. Pan and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. <u>46</u>, 1141(1985).
- 26) M. Kamada, T.Suzuki, F. Nakamura, Y. Mori and M. Arai, Appl. Phys. Lett. <u>49</u>, 1263(1986).
- 27) A.K. Kulkarni and J.T. Lukowski, J. Appl. Phys. <u>59</u>, 2901(1986).
- 28) F. Lonnum and J.S. Johannessen, Electron. Lett. <u>22</u>, 633(1986).
- 29) R. S. Bhattacharya, A. K. Rai, A. Ezis, M. H. Rashid and P. P. Pronko, J. Vac. Sci. Technol. A <u>3</u>, 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<sup>2,3)</sup>

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 MES FET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<sup>+</sup>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<sup>1)</sup> 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/G aAs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<sup>2、3)</sup>。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<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>、 (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)/Ga Asの5種類である。電極形状は直径500 $\mu$ mの円形で、リフトオフ法により形成した。 裏面のオーミック電極には、Pt (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2 $\mu$ mの厚さのAuを電気メッキにより付着させた。保管試験は、 300℃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、E PMA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<sup>4)</sup>。330℃での保管試験中の抵抗の変化は、5 00µm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/GaA s、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-G
 e (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G aは20~25重量%、Geは5重量%と推定した<sup>59</sup>。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。



 $\boxtimes 4 - 3 - 3$ 

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。





⊠4-3-5

前図の試料のX線強度分布。

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

図4-3-4の試料にAuメッキ(2 $\mu$ m)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-G e/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3 30℃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。

Pt (400A) / Au-Ge (1500 A) / 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)/G aAs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AE S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<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のn型GaAsに対して2~3x10<sup>-5</sup>Ω・cm<sup>2</sup>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<sup>-3</sup>Ω・cm<sup>2</sup>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O.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 (15 00A))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<sub>2</sub>/GaAsの層状構造となる<sup>6、7</sup>。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P t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-G a-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、P t-Ga-Geの不安定性によって、将棋倒し的に反応が進行している。この不安定性は Au-Gaの生成エンタルピーが負( $\Delta$ H=-34KJ/mol.atoms<sup>69</sup>)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GaA s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)の拡散パ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2x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>層の存在の確証は得られなかった。n<sup>+</sup>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が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(2 $\mu$ mAu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5x10<sup>-3</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>程度の接触比抵抗が、100°K近くでは2x10<sup>-2</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>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<sup>99</sup>、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<sup>+</sup>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G eが再分布し、Ga空孔部分を占め、電極直下に再びn<sup>+</sup>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  $\pm b$ 

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-A s-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造、薄い場合にはPt-As-Ge/Au-G a/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/A u-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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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<sup>10</sup>、。 4章3節の文献

- 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).
- 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 <sup>1) 2)</sup>、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<sup>3)</sup>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、Sp icerらの実験結果は、Williamsら<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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A1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、A1/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. <u>127</u>, 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. <u>44</u>, 420(1980).
- 4) R.H. Williams, R.R. Varma and A. McKinley, J. Phys. C: Solid State Phys. <u>10</u>, 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<sup>6</sup>~<sup>8</sup>)

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,A u/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<sup>1</sup>)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I nの拡散が顕著であって、Pの拡散は少ない。またTuckら<sup>2)</sup>も同様な結果をSIMS によって得ている。Szyd1oとO1iver<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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、A u/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。<sup>6</sup>~<sup>8)</sup>

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1x10<sup>17</sup>cm <sup>-3</sup>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 ー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1x10<sup>-7</sup>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 C 10分までは表面はほとんど変化がない。350 Cでも表面にシワがでるが、色は金色を 保っている。400 Cでは、薄紫色に変色する。450 Cでは、反応物が凝集し、InP が露出してくる。500 Cでは、反応物は融体となり、この融体にInPはメルトバック される。このため、反応物はInP(100)表面にInP<110>、InP<100 >方向に辺を持った形状で固化している。



図3-2-1 Au (300A) / In P (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4A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<sup>-5</sup>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<sup>5)</sup>も報告している。InP(1 00)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A u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。 $\alpha$  - A u は I n P (001)上で<001>軸を あわせ、45<sup>°</sup>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、A u (200)の格子間隔2.039Åが I n P (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 C 10分間熱処理したものの図である。AESプロファイルは 350 C のものとはほとんど変わっていない。目視では金色から薄紫色に変化していたが、 反応物の組成は変わっていない。Inの割合は13原子%である。回析パターンでは、リ ングパターンは消滅し、かわりにスポットパターンとなった。 $\zeta$  - 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<sub>2</sub>が形成されており、AuIn<sub>2</sub><111>//InP<100>の関係で 単結晶化していた。

450 CでのAES プロファイルを図3-2-6に示す。この温度では、図3-2-1 に示したように反応物は凝集している。図3-2-6のAES プロファイルは、試料を斜 め研磨して、研磨表面上に電子ビームを走査して得たものである。凝集したAu-In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 $\mu$ mもくい 込んでいる。図3-2-6のオージェピーク強度から求めたInの割合は23at%であ った。なお、この試料だけは、他の試料と異なり、Auを0.15 $\mu$ m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。AuIn2がc軸をI nP<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<sup>99</sup> (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



うな現象はバンドギャップE<sub>s</sub>が2.5 e V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 $\alpha$ 固溶体(格子常数はAuとほ とんど同じ)を形成する。 $\alpha$  – 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、 $\gamma$ -AuIn(In ~30at%)と $\phi$ -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In P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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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) / In P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。 A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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>が形成されているこ

Interplaner	Spacing	Index
d <sub>obs</sub> (A)	d(Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> )(A)	
7.26	7.22	020
5.29	5.20	110
4.1	4.01	11 T
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	112
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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>3</sub>In<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 $a_0=4.56$ Åとなり、 $\psi$ -AuIn(Au<sub>3</sub>In<sub>2</sub>:Ni<sub>2</sub>A1<sub>3</sub>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、Au1 500Åの試料では明瞭なAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>の存在が確かめられた。AuがGaAsと較べて、I nP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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 → AuGa+As ………(3-2-1)
 0.6InP+Au→0.6AuIn+0.2Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub> ………(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<sup>10)</sup>の半経験的な式<sup>11)</sup>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<sup>12)</sup>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Aulモル当り+4.2Kcal、(3-2-2)の反応の生成エン タルピーはAulモル当り+0.1Kcalとなる。従って、平衡論的熱力学からもAu はGaAsとより、InPとの方が反応しやすいことが理解される。またAu/GaAs の反応は、Asの散逸(As4の形)を考えないかぎり生じにくいことがわかる。

3-2-4 Au/InPショットキ特性

本項では、Au(400Å)/InP(100)( $n \sim 1 \times 10^{17} cm^{-3}$ )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500 $\mu$ mである。図3-2-11は、水素雰囲気中200~500℃の各5分間の熱処理による障壁高さの変化と 順方向0.1Vの時の電流値と逆方向-1Vの時の電流値の変化を示す。300℃以上の 熱処理でリーク電流は増大し、400℃ではほとんど整流性を失う。しかし、450℃か ら再び整流性を回復している。



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

C - V測定結果の一例を図3 - 2 - 12に示す。この試料は熱処理前のものである。印 加電圧-0.1Vまで $1/C^2$ の直線性はよい。傾きから求めたInPの電子濃度はn=1.  $7 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>と求められる。電圧軸との切片から拡散電位 $V_1 = 0.42V$ 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 $\phi_{b0}$ は0.48 eVとなる。表3 - 2-2はこのようにして決定した $\phi_{b0}$ 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
¢ <sub>ъ°</sub> (eV)	0.48	0.46	0.46	_	-	-

表3-2-2 Au (400A) / In P (100) のショトキ障壁特性。In Pの電子 濃度はn=1.7x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>。

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InO. 3 a t%、300℃でIn2.3 a t%)。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、ψ-AuInが形成され、同時にInPとの界面にはAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>)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 In P上に室温でAu 被着した段階でAu/In P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<sub>b0</sub>0.46~0.48e
 V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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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-AuI  $n \rightarrow \phi$ -AuIn→AuIn<sub>2</sub>とIn組成を増大させていく。InPとの界面はみだれてく る。整流性がなくなる。ショットキ特性が失われるのは、このようなAu/InPの激し い反応により界面がみだれてくるのと相関がある。

(4)450℃では、合金層は溶融・凝集する。合金層はAuIn2である。500℃では、 凝集は著しく進行し、InP中に深く合金化が進行する。AuIn2は各軸をInPの<1 00>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<sup>13)</sup>はAu450Å/InP(100)の320~360℃での反応をTEM、SEM RBSを用いて調べている。320℃では $\alpha$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>の析出粒を形成する。長 時間の熱処理では、 $\alpha$ -Auは六方晶系( $a_0$ =5.828Å、c=4.372Å)のAu <sub>3</sub>Inに変化した。我々の結果では、 $\alpha$ -Auからζ-AuIn(六方晶系 $a_0$ =2.91 Å、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、Piotrowska6のA u<sub>3</sub>In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 $\phi$ -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Piotrowska6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<sup>14</sup> はAu (0.15~2.2 $\mu$ m) / 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、 $\alpha$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>とAu<sub>3</sub>Inの形成を報告し ている。Au<sub>3</sub>In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<sub>3</sub>In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<sub>3</sub>Inと同定するのには問題が多い。450℃では、本研究と同様 にAuIn<sub>2</sub>形成を見出している。

T s a i とW i 1 1 i a m s<sup>15</sup> はA u (550Å) / I n P (100) の室温から51 0℃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 $\alpha$  – A u、 330℃ではζ – A u I n (I n ~ 22 a t %)、360℃では、さらにA u 2 P  $_3$ の形成 を見出している。450℃ではr – A u I n (I n ~ 30 a t %)、さらに高温では $\phi$  – A u I n (I n ~ 40 a t %)の形成を報告している。彼等の測定は $\theta$  – 2 $\theta$ スキャンの 回析を用いた測定であるため、配向性の高い、特に単結晶化した反応物を検出するのは難 しい。A u I n 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、 $\phi$ 相のA u I n の検出は、本研究と一致する。 Vandenbergら<sup>16</sup>、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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>は検出していないが、Au-Inに 関しては $\alpha$ -Au→ζ-AuIn→Au<sub>9</sub>In<sub>4</sub> ( $a_0$ =9.843Å cubic)→Au In<sub>2</sub>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。

<u>3章2節の文献</u>

- 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. <u>50</u>, 1445(1979).
- 4) P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C.M. Garner, S.Y. Su and W.E. Spicer, Phys. Rev. B <u>18</u>, 5545(1978).
- 5) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kanmura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 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).
- S.E.R. Hiscocks and W. Hume-Rothery, Proc. Royal. Soc. (London) Ser. <u>A282</u>, 318(1964).
- 10) A.R. Miedema et al., Physica <u>100B</u>, 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. <u>52</u>, 5112(1981).
- 14) O. Wada, J. Appl. Phys. <u>57</u>, 1901(1985).
- 15) C.T. Tsai and R.S. Williams, J. Mater. Res. <u>1</u>, 820(1986).

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

3章3節 Pt/InP4>

#### 3-3-1 序

PtはGaAsと固相反応し、n型GaAsに対し理想的なショットキ特性を示す<sup>1)</sup>。 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/I nPの電気的特性はKorotchenkovら<sup>2)</sup>が報告しているだけである。n=2×  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>のInPに対し、n=1.0、 $\phi_{b}$ =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、Vand enbergら<sup>3)</sup>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31 0℃でInPと反応し、立方晶系Pt<sub>3</sub>In(a<sub>0</sub>=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 <sub>3</sub>Inの反応が開始し、 $\alpha$ -Au(In)とPtP<sub>2</sub>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<sup>4)</sup>。

#### 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<sup>17</sup> c m<sup>-3</sup>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B r-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<sup>-7</sup>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20 0~500℃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 C5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1 50Å 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<sup>3</sup> によるPtP<sub>2</sub>とP<sub>3</sub>In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<sup>1</sup>)。4 50℃、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 $\phi_{b0}$ は求めていない。リーク電流が大きすぎたのは、実験上の事情であって、Pt/



図3-3-4 Pt(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<sub>t</sub>及び逆方向-1Vの時の電流値の熱処理温度依存性。

Ⅰ n P に特定の現象でないのかもしれない。(Korotchenkovら<sup>2)</sup>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. <u>12</u>, 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 A1/InP4)

3-4-1 序

A1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<sup>1)</sup>。A1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A 1As層が形成され、A1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、A1/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、A1/InPの熱処理による変化の報告は 2つあった。Kimら<sup>2)</sup>はA1(0.2 $\mu$ m)/InP(100):n=1~3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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、A1/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 $\phi_{b0}$ =0.50~0.54 eV)を示 した。一方、Williamsら<sup>3)</sup>は、電子濃度n=3×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>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、A1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、 $\phi_{bo}$ は300℃から低下し、 400℃では0.22 eVになった。A1/InPの構造変化については、調べていない。

本研究<sup>4</sup>)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A1/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<sup>5</sup> 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A1を被着している。A1は(001)InP表面に(011)A1//(001)I nP、[011]A1//[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A1/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 I n P は、ノンドープ n 型(100)ウェハで、電子濃度は1×10<sup>17</sup> c m<sup>-3</sup>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B r 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。A 1の 蒸着はイオンポンプ排気の蒸着器で $1 \times 10^{-7}$ Torrの真空度で抵抗加熱法で行った。 電気的測定に用いたA1の厚さは1000Å、AES測定に用いたA1の厚さは175Å である。熱処理は水素雰囲気中で $200 \sim 500$ ℃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A1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 A1/InP反応

図3-4-1は被着直後のA1/InPのdepth profileである。酸素が 表面に多く存在するのは、A1被着膜表面のA1酸化層の存在によるが、膜中の酸素は実際に存在するのではなく、Arイオンエッチング雰囲気中の残留酸素が表面に吸着したも



図3-4-1 A1 (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。A1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A1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。A 1/InPの界面にはPが蓄積している。A1P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、A1/InPの反応は進行し、界面がInP側にくい込んでいる。







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、A1の主要部分は、依然、熱処理前の構造を保っており、A1/InPはKimら<sup>2)</sup>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A1-P層の存在は、この系でもA1/GaAsと同様にA1とV族元素との化合物層形成が反応進行を阻害していることを示唆している。A

1 Pの生成エネルギー(-39.3 K c a 1 / m o 1<sup>6</sup>) は、 I n P の生成エネルギー (-18.0 K c a 1 / m o 1<sup>6</sup>) より大きい。

 $InP+A1 \rightarrow A1P+In$  ・・・・(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A1P形成によって、A 1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 A1/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、A1/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.  $2 \times 10^{17}$  c m<sup>-3</sup>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 $\phi_{b0}$ は0.41eVであった。 $\phi_{b0}$ は200 $\mathbb{C}$ の熱処理で0.48eVに増大した。400 $\mathbb{C}$ 、450 $\mathbb{C}$ の熱処理ではリーク電流が大きすぎて、

AI / InP







図3-4-6 A1/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<sup>3)</sup>の報告と一致する。Kendelewiczら<sup>7,8)</sup> は、n型InPへキ開(110)面に形成したA1/InPショットキ特性を調べ $\phi_{b}=0$ . 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A1は 室温で界面にA1Pを形成する。したがって、上記の $\phi_{b}$ の値は、A1P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A1 を被着した場合も変わらなかった<sup>9)</sup>。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 A1/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<sub>bo</sub>の熱処理温度依存性。

1 被着によって直ちに界面にA1Pが形成されたのであろう。一方、S1owikら<sup>10.1</sup> <sup>1)</sup> は同様に真空へキ開した表面へのA1/InPを調べ、 $\phi_b = 0.22 \text{ eV}$ を報告してい る。このように、清浄なInP表面では障壁高さは、 $0.2 \sim 0.3 \text{ eV}$ と極めて低い値 となる。我々の実験ではA1は比較的厚い自然酸化膜( $5 \sim 10$ Å)で覆われたInP表 面に被着している。A1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A1P形成に対応すると

はりか認められるからてある(図3-4-3)。向時に非面にAIF形成に内心すると 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<sup>12)</sup>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<sup>11)</sup>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<sub>b0</sub>=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<sup>2)</sup>の400℃の熱処理でのデータは、本研究の結果およびWilliamsら <sup>3)</sup>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SI MSにはあらわれていない。このことは、Kimらの自然酸化膜が厚かったことを示唆し ている。本実験、およびWilliamsらの実験で得られた熱処理前の障壁高さ $\phi_{b0}$ = 0.4~0.5 eVが、清浄表面の値と異なる理由として与えた先の議論が正しいとすれ ば、Kimらと本実験との違いも同様な理由、すなわちInP自然酸化膜の影響、によっ て生じていると考えるのはもっともなことであろう。

3-4-5 Arイオンエッチした In P表面へのA1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、A1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、A1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<sup>5)</sup>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A1を被着すると $\phi_b$ 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

A1/InP(100) n=1.2×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>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) A1/InPは、InP上の自然酸化膜の存在に妨げられて、300℃までは、界面反応を生じない。この温度範囲では、 $\phi_{b0}=0.4\sim0.5eVのショットキ特性を示す。$ 

 (2)400℃では、界面での反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P)A1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A1の接合構造(A1P 形成)に近づいてくる結果と解釈された。

(4) 500℃では、A1/InPの反応はさらに進む。しかしA1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。A1/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<sub>b0</sub>=0.50 e Vを示した。

(5) A1/InPの反応を熱力学的に考察した。界面に形成されるA1P層が、A1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A1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
- 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. <u>10</u>,

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 <u>58</u>, 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 <u>30</u>, 5800 (1984).
- 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. <u>46</u>, 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 <u>4</u>, 974 (1986).
- 12) W.E. Spicer, I.Lindau, P. Skeath and C.Y. Su, J. Vac. Sci. Technol. <u>17</u>, 1019 (1980).

3章5節 まとめ

本章では、n型InP(100)に対するAu、Pt、A1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 $\alpha$ -Au、350℃では多結晶の $\zeta$ -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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>が形成さ れた。300℃までは $\phi_{b0}$ =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、 $\zeta$ -AuIn→ $\phi$ -Au In→AuIn<sub>2</sub>へとIn組成を増大させる。

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

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

(5) Pt/InPは200℃まで反応しない。300℃から反応が開始し、表面にIn がpile upしてくる。400℃以上では固相反応し、Pt-In/Pt-P/In P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) A1/InPは、InP自然酸化膜に妨げられ、300℃までは反応しない。φ<sub>b0</sub>
 =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(A1P)、
 表面にInリッチ層を生じる。整流性は低下し、450℃ではオーミックとなる。

(7)(6)で述べたショットキ特性の変化を、清浄表面でのA1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A1の系に近づいて くる結果と解釈された。

(8) A1/InP反応は界面A1P形成により、運動学的に制限されるため、反応性に 乏しい。500℃では $\phi_{b0}$ =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<sup>1)</sup>。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<sup>29</sup>。また、Ni/Au-Ge /GaAsおよびPt/Au-Ge/GaAs電極の劣化機構を、EPMA(Elect ron Probe Micro-Analysis)を用いて調べ、信頼性の高い電極 構造を実現した<sup>39</sup>。この結果、GaAs MESFETの信頼性は飛躍的に向上した<sup>49</sup>。 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/G aAs電極について述べる<sup>59</sup>。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<sup>69</sup>。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<sup>79</sup>。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<sup>8,59</sup>。

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。 <u>4章1節の文献</u>

- H. Ito, T. Ishibashi and T. Sugeta, IEEE Electron Devices Lett. <u>EDL-5</u>, 214 (1984).
- 2) M. Ogawa, J. Appl. Phys. <u>51</u>, 406(1980).
- 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. <u>MTT-24</u>, 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)
- K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-24</u>, 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)
- 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<sup>5,6)</sup>

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<sup>1)</sup>。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Ga As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、A u-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<sup>2)</sup>。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<sup>2)</sup>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<sup>2)</sup>は深さ方向の分解能に乏しい。また通常のAES分析<sup>3)</sup>とRBS<sup>4)</sup>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II-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=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<sup>-7</sup>Torrまで排気(イオンポンプ使用)した 後、共晶組成のAu-Ge(12重量%Ge)ソースから抵抗加熱法で0.14 $\mu$ mの厚 さのAu-Ge膜を被着し、続いて同一真空内で0.12 $\mu$ mの厚さのNi膜を電子ビー ム蒸着法で被着した。試料の熱処理は、開放型の熱処理炉で水素雰囲気中で200℃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<sup>7</sup> 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ータ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0.2 µA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(20Aエッチング)行った。元素のde pth 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50A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5 & 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10A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A u-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50 0℃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N i 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0.19 $\mu$ m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0.19 $\mu$ m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A ES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depthprofile。Ar圧は $3x10^{-5}$ 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<sup>69</sup>、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

- 122 -



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 C 5 分間のアニールでは、G a A s はさらに分解される(図4 - 2 - 7)。G a A s 基板に隣接した層は2つの層に分離する。すなわち、G a A s 基板に近い方にA u - G a J ッチ層が、そしてそれと接してN i - A s J ッチ層が形成される。このようにして 4 層構造(N i - G e / A u - G a / N i - A s / A u - G a / G a A s ) が形成される。 図4 - 2 - 7 の S E M 像では、G a A s 基板近傍のA u - G a J ッチ層と表面近傍のA u - G a 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 S E M 像では、図4 - 2 - 6と違って、G a A s との界面での合金化が極めて不規則に 乱れている。さらに詳しく調べるために、ビーム径を0.05  $\mu$  mに絞り込んで、S E M 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

As Ni

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-A sリッチな組成であるのがわかる。

400C以上でオーミックとなる。400C5分間熱処理した試料のプロファイルを図 4-2-9に示す。300C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、300C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、 400C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<sup>2)</sup>とよく 似ている。





⊠4-2-9 400C 5分間熱処理したものの 500C 5分間熱処理したものの depth profile.

⊠4-2-10 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1µ m程度であるため、図4-2-10では細かな構造がわかりにくい。そこで、より拡大し たSEM像上でAES測定を行った(図4-2-11)。この図で(a)は、斜め研磨表 面のSEM像である。2次電子放出の高い明るいグレインと2次電子放出の低い暗いグレ インの入り混じった構造となっている。(b)は暗いコントラストのグレインからのAE S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A u-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Ga As(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(1 3at%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。2 $\theta$ =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<sup>99</sup>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II-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、 $\beta$  – AuGaと $\alpha$  – AuGaを 形成する。Robinson<sup>3)</sup>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<sup>10,11)</sup>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<sub>2</sub>GaAsという三元の化合物を形成する<sup>12)</sup>。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、Ni As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。

N i / G a A s の G a と異なって、N i / A u - G e / G a A s での G a が N i と結合 しないでA u と結合するのは、A u が A s と化合物をつくらないためである。N i が A s と化合物を生成し、A u が G a 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	Smooth
300 °C, 30 sec	Ni/Au-Ge Three layers	Smooth
300 °C, 5 min	Four layers	Irregular
400 °C, 5 min	Five layers Au-Ga/Ni-Ga-Ge/Au-Ga/	Smooth
	Ni-As-Ge/Au-Ga	S
500°C, 5 mm	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<sub>2</sub>GaAs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/<math>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<sup>10,11</sup>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<sup>4</sup>は、SiO<sub>2</sub>上に電極金属を被着し(Ni/Au/Ge/SiO<sub>2</sub>)、 その反応を調べている。300C1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<sub>2</sub>という構造となった。450C5分の熱処 理をした試料では、Ni<sub>2</sub>Ge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(34 1℃)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<sup>1)</sup>、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0.8 eV、n=1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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A s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<sup>-4</sup>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Ga As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<sup>13</sup>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、S i-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G aが未飽和で、Asが過剰飽和だとすれば、Ga空孔がAs空孔より多くなる。SiO2/ GaAsを高温で熱処理した場合には、これに相当する<sup>14)</sup>。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<sup>2)</sup>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、G aAs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<sup>2)</sup>と一致する。しかしR obinson<sup>3)</sup>は、電子ビーム径が50 $\mu$ m $\phi$ 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<sup>15)</sup>。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<sup>16></sup>)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N iAs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<sup>17</sup>, 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<sup>+</sup>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<sup>18</sup>, 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<sub>2</sub>GeAsであると報告している。Murakamiら<sup>19</sup>, はAES、XPS、X線回折を用い、Raiら<sup>20</sup>, はTEMを用い、BruceとPier cy<sup>21</sup>, はSTEM (Scanning TEM)を用い、GaAsとの界面に占めるNi <sub>2</sub>GeAs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<sub>2</sub>GeAs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<sup>22</sup>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<sup>18</sup>~<sup>22)</sup>は、Braslauのモデルを支持している。それでは、Au-G a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A u-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<sup>23)</sup>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<sup>24)</sup>、接触比抵抗は被着 前のGaAsの表面状態に敏感である。Callegariら<sup>25)</sup>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<sup>26)</sup>、アニール昇温方法の検討<sup>27,28)</sup>、イオンビームミキ シングの効果<sup>29)</sup>、SiO<sub>2</sub>カバーによるAs散逸防止の効果<sup>30,31)</sup>の報告がある。また、 WaldropとGrant<sup>32)</sup>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. <u>18</u>, 541(1975).
- 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 <u>21</u>, 557(1980).
- 8) P.S. Ho and J.E. Lewis, Surf. Sci. <u>55</u>, 335(1976).
- 9) C.J. Cooke and W. Hume-Rothery, J. Less-Common Metal <u>10</u>, 42(1966).
- 10) G.Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. <u>13</u>, 884(1976).
- 11) A. Hiraki, K. Shuto, S. Lim, W. Kammura and M. Iwami, Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 611(1977).
- 12) M. Ogawa, Thin Solid Films <u>70</u>, 181(1979).
- 13) K.N. Tu, Appl. Phys. Lett. <u>27</u>, 221(1975).
- 14) K.V. Vaidynathan et al., J. Electrochem. Soc. <u>124</u>, 1781(1977).
- 15) B. Chalmers, "Principles of Solidification," Wiley, New York, 1964.
- 16) T.J. Magee and J. Peng, Phys. Status Solidi A <u>32</u>, 695(1975).
- 17) N. Braslau, J. Vac. Sci. Technol. <u>19</u>, 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 <u>4</u>, 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. <u>30</u>, 729(1987).
- 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. <u>54</u>, 421(1986).
- 23) Z. Liliental and R.W. Carpenter, Ultramicrosc. <u>14</u>, 135(1984).

- 24) M. Ogawa, K. Ohata, T. Furutsuka and N. Kawamura, IEEE Trans. on Microwave Theory and Technique <u>MTT-24</u>, 300(1976).
- 25) A. Callegari, E.T-S. Pan and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. <u>46</u>, 1141(1985).
- 26) M. Kamada, T.Suzuki, F. Nakamura, Y. Mori and M. Arai, Appl. Phys. Lett. <u>49</u>, 1263(1986).
- 27) A.K. Kulkarni and J.T. Lukowski, J. Appl. Phys. <u>59</u>, 2901(1986).
- 28) F. Lonnum and J.S. Johannessen, Electron. Lett. <u>22</u>, 633(1986).
- 29) R. S. Bhattacharya, A. K. Rai, A. Ezis, M. H. Rashid and P. P. Pronko, J. Vac. Sci. Technol. A <u>3</u>, 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<sup>2,3)</sup>

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 MES FET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<sup>+</sup>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<sup>1)</sup> 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/G aAs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<sup>2、3)</sup>。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<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>、 (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)/Ga Asの5種類である。電極形状は直径500 $\mu$ mの円形で、リフトオフ法により形成した。 裏面のオーミック電極には、Pt (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2 $\mu$ mの厚さのAuを電気メッキにより付着させた。保管試験は、 300℃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、E PMA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<sup>4)</sup>。330℃での保管試験中の抵抗の変化は、5 00µm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/GaA s、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-G
 e (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G aは20~25重量%、Geは5重量%と推定した<sup>59</sup>。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。



 $\boxtimes 4 - 3 - 3$ 

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。





⊠4-3-5

前図の試料のX線強度分布。

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

図4-3-4の試料にAuメッキ(2 $\mu$ m)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-G e/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3 30℃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。

Pt (400A) / Au-Ge (1500 A) / 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)/G aAs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AE S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<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のn型GaAsに対して2~3x10<sup>-5</sup>Ω・cm<sup>2</sup>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<sup>-3</sup>Ω・cm<sup>2</sup>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O.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 (15 00A))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<sub>2</sub>/GaAsの層状構造となる<sup>6、7</sup>。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P t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-G a-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、P t-Ga-Geの不安定性によって、将棋倒し的に反応が進行している。この不安定性は Au-Gaの生成エンタルピーが負( $\Delta$ H=-34KJ/mol.atoms<sup>69</sup>)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GaA s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)の拡散パ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2x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>層の存在の確証は得られなかった。n<sup>+</sup>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が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(2 $\mu$ mAu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5x10<sup>-3</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>程度の接触比抵抗が、100°K近くでは2x10<sup>-2</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>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<sup>99</sup>、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<sup>+</sup>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G eが再分布し、Ga空孔部分を占め、電極直下に再びn<sup>+</sup>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  $\pm b$ 

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-A s-Ge/Au-Ga/GaAsの4層構造、薄い場合にはPt-As-Ge/Au-G a/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/A u-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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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<sup>10</sup>、。 4章3節の文献

- 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).
- 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<sup>1</sup>

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<sup>1)</sup>。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A u-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<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> (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<sup>2)</sup>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 <sup>3</sup>。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。







 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。





(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  $^{-5} \Omega \cdot cm^2$ 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 - N i G e の融点は1200℃と高い(図4-4-4)。N i およびG e とG a、A sとの化合物としては、N i A s(融点970℃)、N i <sub>3</sub>G a<sub>2</sub> (融点1220℃)、G e A s(融点737℃)があるが、これらと比較してもε - N i G e の融点は高い方であ る。このため、ε - N i G e はG a A s 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N i - G e のN i の一部がG a A s と反応して N i <sub>3</sub>G a<sub>2</sub> を形成し、それにと もなって生成されるG a 空孔をG e が占有して n<sup>+</sup>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200µm $\phi$ と100µm $\phi$ の2電極間のコンダクタンスの経時 変化を測定した(図4-4-7)。Ge組成が42重量%および54重量%の両試料とも 70時間の保管中にほとんど変化を生じない。これは、構造を最適化したAu-Ge系電 極の信頼性と同程度である<sup>4</sup>、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-G e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G aAs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 $\varepsilon$ -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 $^{\circ}$ 5分間熱処理したものは、n=2x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のGaAsに対し、3x10<sup>-5</sup> $^{\circ}$ ・cm<sup>2</sup>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℃ 7
 0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<sup>5</sup>、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<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>に対し、550℃で5分間熱処理した時に3x10<sup>-5</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>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. <u>10</u>, 1213(1967).
- 3) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," McGrow-Hill, p. 769 (1958).
- 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,fmax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SiO2膜中へのGaの拡散係数が大きくSiO2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 $n^{+}$ GaA s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。(T uner<sup>1)</sup>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<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ga 系の気相成長法での(100)面上のn<sup>+</sup>選択成長法について検討し、これを用いてGaA s MESFETを試作した。

4-5-2 実験

MESFETのn<sup>+</sup>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~5×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>,厚さ~0.5 $\mu$ m)を成長し、更にその表面に 選択成長のマスクとして用いるSiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>を取り除く。 ③SiO<sub>2</sub>をマスクに1 $\mu$ mの深さの選択エッチングを 行う。 ④AsCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ga系によりエッチングにより掘った穴をn<sup>+</sup>GaAs選択成 長層で埋める。 ⑤SiO<sub>2</sub>上にオーバー・グロースしたGaAsを化学研磨により 0. 6 $\mu$ m以内の高さに整形する。

上の工程で形成した選択成長コンタクトがMESFETのソース・ドレイン電極として 使用できるためには、次の条件を満たしている必要がある。

(i) 選択成長マスクとして用いるSiO₂の形成時および選択成長(750℃,~20分)
 中にSiO₂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<sup>+</sup>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G aAs 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、AsC1<sub>3</sub>(0℃バブル) 水素200c c/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SiO2膜を用いた。SiO2スパッタのウエハ前処理としては、有機洗


図4-5-2 n<sup>+</sup>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



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<sup>2</sup>)による)。これから成長速度極小の面、 {1 11B}, {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<sup>3)</sup> 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(0 01) 面内で<100>, <010>をむいたスリット状の穴で{111A}, {111 B} 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(Sirt1) 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〔110〕,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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O(4g:8cc:100cc) 53℃, 6分 深さ12 $\mu$ mエッチしたときのエッチパターンと結晶方位を示す。(b) はブロム



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



(a)

(b)

(c)

図4-5-6 マスクを用いてGaAs(100)面を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<sub>2</sub>:0.1%) で室温で10分間 深さ10 $\mu$ mエッチしたときのエ ッチパターンと結晶方位、(c)はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O(60:2.5:37.5) 7  $\mathbb{C}$  10分間 10 $\mu$ mエッチしたときのエッチパターンと結晶方位を示す。

上に述べたような方法で {100} 面内での結晶方向をきめた後、FETのソース・ド レインのマスクパターンを同一ウェハ上に種々の方向に形成し選択成長を行った。マスク のSiO<sub>2</sub>は400A。GaAs選択エッチング液はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(60cc) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(2.5 cc) + H<sub>2</sub>O(37.4cc)。7℃で60秒間(約1 $\mu$ mの深さ)エッチし、成長時間は2 5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<1 00>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<1 00>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SiO2 膜厚は3300A。先に述べたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系エッチチャントにより1.0 $\mu$ mエッチを行っ たものに対して、10分,15分,20分,25分の成長を行った。その写真と干渉顕微 鏡写真を図4-5-8~11に示す。

10分のものは、平坦な成長面だが、まだSiO2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、SiO2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))。







図 4 - 5 - 8 選択成長 1 0 分後の表面((a)と(b))。 (c)は干渉顕微鏡写真。



(b)

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)

図 4 - 5 - 1 0 選択成長 2 0 分後の表面((a)と(b))。 (c)は干渉顕微鏡写真。



(b)



(a)

[100]

(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。









(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<sub>2</sub>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{1 10}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 <sup>-</sup> 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SiO₂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(図中〇印で示した部分)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。〇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1 00μm(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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>をO.O9μm、O.7μm、2.Oμm 二極スパッタにより付着させ、FE Tのソース・ドレインパターンを形成し、GaAsを各々1.Oμm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。













(c)

図4-5-17 (a) GaAs選択エッチ(深さ~0.5µm)の断面。上図はNaO
 H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 2SO4系、Br2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4-5-1 7(a))。選択成長では、底面からの成長と同時に側面からの成長も重要なので、エッ チング液の違いにより、成長パターンが異なることが考えられる。NaOH系で1 $\mu$ m (53℃,25秒,組成は4-5-3で述べた)エッチングを行った試料と、H2SO4系 で1 $\mu$ m(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。SiO2膜厚は0. 3 $\mu$ m,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。

N a O H 系、B r 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、 H2SO4系では安定であり、エッチ面の清浄性も定評がある<sup>4</sup>、したがってH2SO4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<sup>+</sup>層をソースドレインに持った F E T 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<sup>+</sup>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>-GaAs系ではSiO<sub>2</sub>中へのGaの拡散が大きいため、選択成長中(750 C)に成長マスクのSiO<sub>2</sub>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7.2×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のSnドープエピタキシャ ルウェハ(基板n<sup>+</sup>GaAs)。SiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>除去後ステップエッチ(600 A,2000A)を行い、500 $\mu$ m $\phi$ のA1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<sup>2</sup>-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7.2×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>2</sup>-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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>-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5×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>のエピタキシャルウェハ。n<sup>+</sup>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

- 176 -

と表面に一部 n 層が露出してくる。この段階で100 μ m φ のショットキダイオードを形成し、C – V 測定を行ったものである。



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

4-5-8 FETの製作と特性

ソース・ドレイン電極にn+GaAs選択成長層を用いたGaAs MESFETを試作 した。製作工程を図4-5-23に示す。点線で囲んだ部分がn+選択オーミックコンタク トを用いたことにより導入された工程である。用いたGaAsエピタキシャルウェハはC r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<sup>16</sup>1/cm<sup>3</sup>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<sub>2</sub>膜厚は3300A,SiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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フォトレジスト剝離剤でNMRを除去したのち、充分有機洗浄を 行い露出したGaAs表面を清浄化する。GaAs選択エッチは深さ1.0 $\mu$ m。n+Ga As選択成長は15分間。オーバー・グロースは0.7±0.2 $\mu$ m(ウェハ内)と比較





⊠4-5-23

n<sup>+</sup>選択成長層と基板境界のキャリアプロファイル。

⊠ 4 - 5 - 2 2

n<sup>+</sup>選択成長コンタクトG a A s 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
 <sup>5)</sup>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,Au0.5µ m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7 $\Omega$ 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	-	ト	長	L	2.6 µ m
ゲ	-	$\mathbb{P}$	巾	Z	4 4 0 μ m
電	子	濃	度	Ν	4. $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
電	子 移	\$ 動	度	μ	$3 5 2 0 \text{ cm}^2 \text{ s e c}^{-1} \text{V}^{-1}$
I	ピ層	厚厚	さ	a	0.367 $\mu$ m
Ŀ.	ンチオ	フ電	Ē圧	V p	-4.0V
拡	散	電	位	V i	0. 84V
相	互コンダ	゛クタ	シス	g m	2 5 m m h o
シ	リー	ズ抵	抗	R s (= R d)	3. 5Ω
バ	ルク	,抵	抗	R s b	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/A  $u-Geのみの合金オーミックコンタクト<sup>4</sup>) (Rs=8.6\Omega, Rsb=6\Omega) に較べて$ 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。)ゲート長しはマスク上は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 キエ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<sub>max</sub>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<sup>+</sup>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<sup>16</sup>1/cm<sup>3</sup>のGaAsエピタキシャル層とn<sup>+</sup>層との 境界は電子濃度1桁の変化に対し0.1 $\mu$ mの傾斜で滑らかに連結されている。またこの とき成長マスクSiO2下のエピタキシャル層の電気的性質の変化は認められない。

この $n^+$ 選択成長コンタクトを用いてゲート巾2.6 $\mu$ mのGaAs MESFETを試作し、従来のPt-Ni/Au-Ge合金オーミックコンタクトの場合に較ベシリーズ抵抗を1/2に低減することができた。最大発振周波数fmax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<sup>7)</sup>1972年に行われた。その後選択成長にかわって、n<sup>+</sup>イオン注入技術<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>。特に、Si LSIではLOCOSにかわる分離技術<sup>10)</sup> や、ソフトエラー対策にSiO<sub>2</sub>上にオーバーグロースした層を利用する試み<sup>11)</sup>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<sup>12)</sup>、 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/secoの超高速変調可能なレーザが開発されている<sup>13)</sup>。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<sup>14)</sup>。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。

## <u>4章5節の文献</u>

- 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)
- K. Ohata, T. Nozaki and N. Kawamura, IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-24</u>, 1129(1978).
- 9) N. Vodjdani, M. Erman and J.B. Theeten, J. Crystal Growth <u>71</u>, 141(1985).
- H. Kitajima, A. Ishitani, N. Endo and K. Tanno, Jpn. J. Appl. Phys. <u>22</u>, L783 (1983).
- L. Jastrzebski, A. C. Ipri and J.F. Corboy, IEEE Electron Device Letters EDL-4, 32(1983).
- 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)<sup>12,13)</sup>

 – 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<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>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 (G a サイト占有時)となったり、アクセプター(A s 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 Epit a x y:MBE)をもちいて、G a A s 中への高濃度 S i ドーピング機構を調べた。MB E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<sup>+</sup>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6×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>である<sup>1,29</sup>。オーミック電極形成に応用するのには10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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

ー準位を形成する。しかしながら、A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As中では、同じSiがDXセンタと呼 ばれる深い準位<sup>3)</sup>を形成する。DXセンタの出現はA1組成 x  $\ge$  0.3で顕著となる<sup>4)</sup>。 Siの関係するDXセンタは、A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asのかわりに短周期A1As/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 <sup>5)</sup>。我々はこの超格子を超ドープ構造<sup>6)</sup>と呼びDXセンタが出現しない原因やHEMTへ の応用<sup>9,10)</sup>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、 $6 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>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<sup>11</sup>、しかも電子濃度は低下し、移動度も急激 に低下する<sup>2</sup>、Heiblumらは、As<sub>4</sub>/Ga比を5以上に高め、成長速度を0.1  $\mu$ m/hrに下げることにより最大電子濃度1.1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>の実現を報告している<sup>11</sup>、 しかし、成長膜厚は0.2 $\mu$ mと薄く、しかもSiの膜中の分布は表面で高濃度であり、 不均一であった。Siをさらにドー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 ×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>12,13</sup>。

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<sub>4</sub>/Ga比は2~4、基板温度は赤外線温度計により制御し、成長速度0.5 $\mu$ m/hrで成長した。SiドープGaAs層厚は0.5 $\mu$ m、Siドープ層と基板間には ノンドープGaAs層(0.02~0.2 $\mu$ m)を挿入した。低温で成長する場合には、 このノンドープ層を成長している間に当初の成長温度の600℃から降温し、一定温度に 達した後n<sup>+</sup>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<sup>6)</sup>)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0.5 $\mu$ m)で、不純物Siは25AのGaAsの中心部15 A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<sup>5,9</sup>)を避けるため、0.5 $\mu$ mの厚さのアンドープAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>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 ック開閉を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S i セル温度依存性である。成長時の基板温度は350℃,420℃,600℃の3種であ る。



図4-6-1 SiドープGaAsの電子濃度及び電子移動度のSiセル温度依存性。
 各値はHall測定(300K)より求めたもので、成長温度は600
 C(□)、420C(○)、350C(●)。点線は補償比NA/NBを
 0.3としたときのGaAs中のSi濃度Nsi。

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<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>1,2)</sup>とよく一致する。一方基板温度が420℃では、600℃成長で電子濃度が低下するドーピング領域でも電子濃度は上昇し、最大電子濃度として1.

 $6 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>、電子移動度760 cm<sup>2</sup>/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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>、電子移動度440 cm <sup>2</sup>/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<sup>11)</sup>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<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)では、SiがGaA s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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>14</sup>)による計算で、点線は RodeとKnight<sup>15</sup>)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60 0℃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,#1 236)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W a1ukiczらのよる計算<sup>14</sup>,で、10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>以下ではN<sub>A</sub>/N<sub>D</sub>=0.3によくのってい る。点線は300KでのRodeらによる計算<sup>15</sup>,であり、6×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>の領域までN<sub>A</sub> /N<sub>D</sub>=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<sub>S1</sub>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<sub>A</sub>/N<sub>D</sub>を計算したの が表4-6-1である。ここで(N<sub>A</sub>/N<sub>D</sub>)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 <sub>si</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>D</sub> -N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>A</sub> /N <sub>D</sub>	(N <sub>A</sub> /N <sub>D</sub> )
#1323	600C	1. 3x10 <sup>19</sup>	4. 9x10 <sup>18</sup>	9. 0x10 <sup>18</sup>	4. 0x10 <sup>18</sup>	0. 45	~0.4
#1321	600C	2. 8x10 <sup>19</sup>	2. 5x10 <sup>18</sup>	1.5x10 <sup>19</sup>	1. 3x10 <sup>19</sup>	0.84	~0.8
#1212	420C	3. 1x10 <sup>19</sup>	1. 4x10 <sup>19</sup>	2. 2x10 <sup>19</sup>	9. 0x10 <sup>18</sup>	0. 41	~0.5
#1230	420C	6. 0x10 <sup>19</sup>	1.6x10 <sup>19</sup>	3. 8x10 <sup>19</sup>	2. 2x10 <sup>19</sup>	0. 58	~0.5
#1231	420C	1. 1x10 <sup>20</sup>	1. 4x10 <sup>19</sup>	6. 2x10 <sup>19</sup>	4.8x10 <sup>19</sup>	0. 77	~0.7
#1236	350C	1. 1x10 <sup>20</sup>	1.8x10 <sup>19</sup>	6. 4x10 <sup>19</sup>	4. 6x10 <sup>19</sup>	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 <sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sub>si</sub>=2.8x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>ドープした時のGaAs表面。(b)は
 基板温度350CでN<sub>si</sub>=1.1x10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>ドープした時の
 GaAs表面。

図4-6-4は、電子濃度1.35×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>、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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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A1As/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A1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、 A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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<sup>10)</sup>。

520℃成長の試料の最大電子濃度は、2.7×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>であり、420℃成長では、 この値は9×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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 A1As/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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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<sup>16)</sup>)となる。このため、x=0.3付近の Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asでは、室温での最大電子濃度は1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>2)</sup>。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<sup>5)</sup>。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 9×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>の試料を77Kに冷やした時の電子濃度は6.8×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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× 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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、9×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>という値が得られたことは、ドープし たGaAs層では2.7×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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、A1As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<sup>6</sup>。

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A1As中に深いアクセプタが発生 したためと思われる。成長した超格子の電子移動度はドーピングレベルによらず200 cm<sup>2</sup>/V・sであり、A1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>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<sup>2</sup>/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、A1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>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<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>に対応)した時の 試料で、Nsiの値は、A1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>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

	$N_{si} < 1. 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$N_{si} < 1$ . 2 x 1 0 <sup>19</sup> c m <sup>-3</sup>
G a A s T <sub>s</sub> = 6 0 0 C	mirror	milky
$GaAs$ $T_{s} = 420C$	mirror	mirror
$A 1 G a A s$ $T_{s} = 6 0 0 C$		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。A1GaAsはA1組
 成0.3で、Siはドープ密度2x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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、42 0℃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A10.3Ga0.7As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<sup>11)</sup>。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<sup>11</sup>、Asフラックスが小(As₄/ 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、As₄/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、  $(3 \times 2)$ , c  $(8 \times 2)$  (又は $(4 \times 2)$ )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、 S i 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 <sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>でもアンドープの構造(2×1)を保っていた。

Growth	Growth Rate μm/hr	As4/Ga	N <sub>si</sub> (cm <sup>-3</sup> )						
iemp.			0	2. 3E18	3.6E19	8E19	1. 5E20	2. 5E20	
6000	0.1	2.7	2x4	2x4	2x4*	2x1			
0000	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<sub>4</sub>/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<sub>4</sub>/Ga=0.5と定義した。)でも、8×  $10^{19}$ cm<sup>-3</sup>では未だ現われず、Nsi=1.5×10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>になって出現している。 Heiblumらの結果では電子濃度6×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>(Nsi~9×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>)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(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℃, r=1.1,成長速度0.25 $\mu$ m/hrで(3×2),(4×2) 出現させ、直ちにすべてのビームを切り、降温し(この間表面構造は不変を確認)オージ ェ測定を行った。加速3KV,変調電圧は5V,照射電流は5~7 $\mu$ A。表面敏感な低エ ネルギースペクトルを測定した。比較のためにAs安定化(2×4)面と、Ga安定化 (4×2)面のスペクトルも測定した。

RHEED, AESの結果を図4-6-6, 図4-6-7に示す。変調電圧が大きいた めに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<sub>4</sub>VVと55eVのGaM<sub>2</sub>M<sub>4</sub>M<sub>4</sub>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44e VはAsM<sub>2</sub>M<sub>4</sub>M<sub>4</sub>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<sub>4</sub>/Ga=1.1の条件で成長したSiドープGa
 As (100)のRHEED。(a) N=2.3x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>、(b)
 N=1.5x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、(c) N=2.5x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>。



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)
AsM4VV/GaM2M4M4	1.95	1.37	1.81	1.86

表4-6-4 As  $M_4$  V V / G a  $M_2M_4M_4$ 比

Siドープした表面では、93 e V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<sup>17)</sup>を参照して Siの量を見積ると2~4×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>となり、ドープしたSiと同程度の量である。こ のことは、10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>のドープでもおきていないことが立証された。

そこで $(3 \times 2)$ ,  $(4 \times 2)$  はSi induced surface defect t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 $3 \times 2$ ,  $4 \times 2$ 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<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>18)</sup>。この結果S i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As₄は10<sup>3</sup>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35 0℃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4 20℃以上のアニールで急激な電子濃度の低下(1.35×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>→3×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) と顕著な電子移動度の上昇(760 cm<sup>2</sup>/v・sec→1040 cm<sup>2</sup>/v・sec)を示し

試料番号	成長温度	N <sub>si</sub> :cm <sup>-3</sup>	n <sub>0</sub> :cm <sup>-3</sup>	$\mu_0: cm/V \cdot s$	電極
#1224	420C	4.7x10 <sup>18</sup>	2. 51x10 <sup>18</sup>	1950	Au/Au-Ge
#1229	420C	1. 35x10 <sup>19</sup>	6. 42x10 <sup>18</sup>	1406	Au/Au-Ge
#1212	420C	3. 1x10 <sup>19</sup>	1. 35x10 <sup>19</sup>	758	In ハンタ゛
#1322	600C	1. 2x10 <sup>19</sup>	5.9x10 <sup>18</sup>	1413	Au/Au-Ge

表4-6-5 アニール実験に用いた試料。no、µo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。



⊠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=1.35x10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>、6x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,
2.5x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)は420C成長のもの、残りの1つ(n=6x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)は600C成長のもの。

た。一方、2.5×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>の#1229では600℃から電子濃度が低下し、 700℃では3×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>)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<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>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<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>の試料の650C
 0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 profil e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<sub>D</sub>+N<sub>A</sub>(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<sub>A</sub>/N<sub>D</sub><sup>(1)</sup>と、実際の電子移動度の電子濃度依存性から推定したN<sub>A</sub>/N p<sup>(2)</sup>とを表4-6-6に示した。

	電子濃度 (c m <sup>~3</sup> )	電子移動度 (cm <sup>-3</sup> /V⋅sec)	N <sub>A</sub> /N <sub>D</sub> <sup>(1)</sup>	N <sub>A</sub> /N <sub>D</sub> <sup>(2)</sup>
initial	1.35x10 <sup>19</sup>	760	0. 39	~ 0.5
450C	8.5x10 <sup>18</sup>	840	0. 57	$\sim$ 0.52
500C	4. 3x10 <sup>18</sup>	1040	0.76	<b>∼</b> 0.55
550C	2.9x10 <sup>18</sup>	1040	0.83	∼ 0.60
600C	2.5x10 <sup>18</sup>	1000	0.85	$\sim$ 0.65
650C	2.8x10 <sup>18</sup>	960	0. 83	<b>∼</b> 0.65
700C	3.0x10 <sup>18</sup>	900	0. 82	~ 0.7

表4-6-6 420C成長、n=1.35x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>の試料の水素アニールによ る補償比の変化。N<sub>A</sub>/N<sub>D</sub><sup>(1)</sup>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<sub>A</sub>/N<sub>D</sub><sup>(2)</sup>は、電子濃度とホール移動度 に対するRodeら<sup>15)</sup>の計算を用いて求めた値。

initialで電子移動度から求めた $N_A / N_D$ <sup>(2)</sup>が $N_A / N_D$ <sup>(1)</sup>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 $N_A / N_D$ <sup>(2)</sup>は

- 199 -

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S i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<sub>Ga</sub>)とAsサイトのSi(Si<sub>As</sub>)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<sub>Ga</sub>とマイナスに荷電し たSi<sub>As</sub>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。

A1As/n-GaAs超格子の成長実験<sup>5)</sup> およびアニール実験<sup>8)</sup> 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<sub>S1</sub>=3.1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 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<sup>19)</sup>。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<sub>Ga</sub>-Si<sub>As</sub>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<sub>Ga</sub> とSi<sub>As</sub>濃度はペア形成の結果減少し、一方でSi<sub>Ga</sub>-Si<sub>As</sub>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<sub>Ga</sub>-Si<sub>As</sub>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Siga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、Sigaの拡散にはVgaの存在による第2近接位置へのjumpingと、V AB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、SigaはSiABに変換して、 その位置を変える。SiAB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VgaとVAB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SigaとSiAB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VABとVga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、SiAs-SiGa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<sub>AB</sub>-Si<sub>Ga</sub>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<sup>11)</sup>が試みたように As<sub>4</sub>/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<sub>As</sub>-Si<sub>Ga</sub>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<sub>Ga</sub>-S i<sub>As</sub>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<sup>18</sup>、 S i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A1As/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、A1As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A1As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、2.7×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>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Porta16<sup>20)</sup>、Mooney6<sup>21)</sup>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2×10<sup>19</sup> cm -<sup>3</sup>で抑えられると述べている。)。

結論として髙濃度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、

Siga-SiAs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SiAsが増大する という報告がRBSとPIXYを使って行われている<sup>22)</sup>。この報告は、Siga-SiAs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、2×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>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. <u>39</u>, 800(1981).
- 2) T. Ishibashi, S. Tarucha and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. <u>21</u>, 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. <u>22</u>, 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 <u>174</u>, 408(1986).
- N. Iwata, Y. Matsumoto, T. Baba and M. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. <u>25</u>, L349 (1986).
- 9) T. Baba, T. Mizutani, M. Ogawa and K. Ohata, Jpn. J. Appl. Phys. <u>23</u>, L654

(1984).

- 10) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, J. Appl. Phys. <u>59</u>, 526(1986).
- M. Heiblum, W. I. Wang, L.E. Osterling and V. Deline, J. Appl. Phys. <u>54</u>, 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. <u>24</u>, L572(1985).
- 14) W. Walukicz, J. Lagowski and H.C. Gatos, J. Appl. Phys. <u>53</u>, 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 <u>19</u>, 1015(1979).
- 17) "Handbook of Auger Spectroscopy," 2nd Edt., Phusical Electronics Industries, Inc., Minnesota.
- 18) 福永敏明 橫塚達男 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0.3~0.5 e Vである<sup>1</sup>)。こ のため、n-InPに対してはショットキ電極の障壁高さは0.3~0.5 e V<sup>2</sup>)となり、 整流性のよい電極形成は困難となる<sup>3</sup>)。しかし、逆にオーミック電極形成(Ni/Au-Ge<sup>4</sup>)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、0.8~1.0 e V<sup>5</sup>)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<sup>4</sup>)、Au-Be系<sup>6</sup>)、Au-Mg系<sup>7</sup>)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M g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<sup>8</sup>

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、1×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>程度のドーピ ングしか行えず、また種々の金属に対する障壁高さも0.8~1.0 eVと大きいため、 GaAsで可能であったコンタクト形成法、すなわち高濃度拡散層上にGaAsと反応性 の低いクロム等の高融点金属を被着する方法では、接触比抵抗を低めることはできないし、 実際にはオーム性も得られない。そこで、p型InPでは、低温(~350℃)でInP と反応する金をベースとし、p型ドーパントである亜鉛を含ませたAuZnを蒸着し、 420~440℃で熱処理することによってInPと合金化させる合金型コンタクトが広 く用いられている<sup>4</sup>、。接触抵抗も1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>に対して5×10<sup>-5</sup>Ω cm<sup>2</sup>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<sup>9,10</sup>。

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 I n P ウェハ ((100) 面  $p \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )をBrメタノー ルで約10 $\mu$ m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100 $\mu$ m々の電極を形成した。AuZuの膜厚は300A、700A、130 0A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500 $\mu$ m)間の抵抗2Rは四端子法で測定した。In P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10程 度であり、 $\rho$ cは~5×10<sup>-5</sup> $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>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 100μm φ電極間(間隔500μm)の抵抗2Rの熱処理温度による変化。In Pは(100)面、 =1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>。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<sup>3)</sup>、Rが増大した。1 300A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<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)の量は少なかった。また、瞬間熱処理でA u-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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sup>11)</sup>らはAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>と平衡するP<sub>4</sub>の蒸気圧を調べ、600Kで1x 10<sup>-5</sup>Torrという値を報告している。

界面のAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 / In Pであり、Pの飛逸によりAuとIn Pの固相反応は促進されている。AuとIn P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<sup>+</sup>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>は、不均一にInP中に侵入している。この侵入深さはInP 表面から約0.6 $\mu$ mである。被着したAu-Znの厚さの0.13 $\mu$ m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(A u-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10 $\mu$ m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0.6 $\mu$ m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0.35 $\mu$ m、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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>のPは、4 00℃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、A u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、A u<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>が 界面に形成されていく。この温度ではAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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(43 0℃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、超高真空中でへキ開した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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 → ζ-AuIn+Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub> …… (5-2-1) PはAuとAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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A  $u_{2}P_{3}$ に固溶しない<sup>12)</sup>。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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>を形成する。このため、Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>層が形成される。一方、InはA  $u \ge \alpha - Au$ からはじまって、Inの組成増加に従ってAuIn<sub>2</sub>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I n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-A uIn/Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>/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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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A1/InP(3章4節)がある。この場合も一様な界面となる。) 。Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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/I nP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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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 I n の拡散通路は、図5-2-3の(b)のSEM像でも認められている。 A u<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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4 30℃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SE M像で、(b)は(a)の I n P 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A u - I n であり、暗部はA u - 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A u - I n 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。A u<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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。



Au \_\_\_\_\_ In 430 - 450 °C Au-In InP

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~1 $\Omega$ 良好)したものと、 これにAuをメッキで3 $\mu$ m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0.3 $\mu$ m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。A uZn/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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>の不安定性と関係がありそうである。(Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub> 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、Au
 3µm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。in itialの合金化深さ、Au-P部厚さ、Au-In部厚さはそれぞれ0.5 $\mu$ m、0. 5 $\mu$ m、0.2 $\mu$ mであった。350C10分間のアニール後では、メッキしたAu中に Inが拡散し、Au-Inとなった。この図でA点はAu-In部、B点はAu-P部、 C点はInP部である。合金化深さは0.7 $\mu$ mに深くなっており、アニール中にInP の分解が進行している。この結果、電極とInP界面のInP側に存在するZnドープ層 が分解され、オーミック特性が劣化したと考えられる。

図5-2-7ではオーミック特性は200℃10分のアニールから劣化している。25 0℃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 3 5 0 ℃ 1 0 分間のアニール前後の電極斜め研磨面の S E M 像と A E S 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 I nのAES信号強度であ る。界面状態のSEM像 a は i n i t i a 1 と大差ないが、Au – I n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 I n P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 / I n Pで形 成されたZnドープ I n P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A u-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/I nP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 2 5 0 ℃ 1 0 分間のアニール前後の電極斜め研磨面の S E M 像と A E S 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<sup>99</sup>は、InGaAsP/InP LEDのDSD(D ark 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 (Pt0.2 $\mu$ m Ti0.1 $\mu$ m)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) A u Z n が薄いほど P が逃げやすく低温から I n P 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1.3 e V 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

- W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su and P. Chye, Phys. Rev. Lett. <u>44</u>, 420(1980).
- N. Newman, T. Kendelwicz, L. Bowman and W.E. Spicer, Appl. Phys. Lett. <u>46</u>, 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 <u>35</u>, 6298(1987).
- H. Temkin, R.J. McCoy, V.G. Keramidas and W.A. Bonner, Appl. Phys. Lett. <u>36</u>, 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).
- 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).
- 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(~0.6 e V以上)、その値が厳密に制御されている。

② n 因子が 1. 0 に近い。

③ Ø 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II-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<sub>b</sub>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<sub>b</sub>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  $\phi_b$  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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> は充分薄いので電子は容易にトンネルする。SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。II-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(A1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。

N i / G a A s 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。N i 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(G a A s に対しエピタキシャルの関係を持って形成される)とG a A s 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。P t / G a A s 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A s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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)。 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<sub>2</sub>P<sub>3</sub>がInの 拡散を阻害し、Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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。

A1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。A1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A1により還元され、それと同時にA1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A1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、A1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M ESFET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Ga As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<sub>b</sub>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。 $n 型 G a A s に対しては、4章5節で述べた<math>n^+$ 選択成長技術やイオン注入技術が適用されている。しかしながら、これらの技術で得られる最大電子濃度は $\sim 6 x 1 0^{18} c m^{-3}$ に限られるため、単なる金属接触では低い接触比抵抗( $\sim 1 0^{-6} \Omega \cdot c m^2$ )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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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N i / A u - G e 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、L S I 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, A1GaAs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A1組成 依存性(A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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 $\Pi - V$ 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<sup>1-9)</sup>、GaAs(100)表面に対する報告は少ない<sup>10)</sup>。また、GaAs以外の $\Pi$ - 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A1GaAs 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A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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<sup>11-16)</sup>。 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1x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>)、A1 o. 3Gao.7AsとA1o.5Gao.5As(共に液相エピタキシャルウェハ アンドープ)及 びA1As(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。A1As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(ESC A 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。G aAs(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X PS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1は、自然酸化膜(厚さがd)の組成が 一様だとすると、

 $1 - exp(-\alpha / \lambda cos \theta)$  · · · · · (7 - 2 - 1) に比例した単純な角度依存性を示す。ここで $\lambda$ は酸素1s光電子の脱出深さ(MgK  $\alpha$  励 起の場合~20.0A)、 $\theta$ 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、A1GaAsでは、この方法ではA1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<sup>-5</sup>Torr(差動排気型のイオン ガンを使用)、1cm<sup>2</sup>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~ 0.6 e Vにピンされていた(化学エッチング後では1.0 e V、加速5KVでスパッタ した場合には0.2 e V)。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<sup>17)</sup>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 (~1x10<sup>13</sup>cm<sup>-2</sup>程度…AESによる定量から)、原子配列の乱れの少ない(RHE ED、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5x10<sup>-11</sup>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<sup>6</sup>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、MgKa(1253.6eV)あるいはA1Ka (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、A12p、Ga3 d、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。

- 231 -



図7-2-4 加熱スパッタしたGaAs (100)のELS。下図は、Ludeke<sup>17</sup> 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A10.5Ga 0.5Asで1.2x10<sup>11</sup>ラングミュアの酸素を露出したもの。A12pは74eVと75 eVに分離される。前者はA1-As、後者はA1-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、As2O3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OIEと記述することにする。



図 7 - 2 - 5 A 1<sub>0.5</sub>G a<sub>0.5</sub>A s (100) に1.2 x 10<sup>11</sup>Lの酸素を露出したと きの X P S 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)、A1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100)、A1<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>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。A1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<sup>8</sup>L(L:ラングミュア)付近で顕著な肩を 示し、それ以上の露出量では飽和する。一般に固体表面へのガス分子の吸着は、被覆率 $\theta$ =1で吸着量が飽和する傾向にあり、図7-2-6の各肩は、 $\theta$ =1に対応していると予 想される。このことを定量的に検討してみる。

図7-2-6の結果は、酸素は単層吸着的に吸着することを示唆している。このモデル のもとに、酸素1s強度と結晶下地元素からの光電子放出強度との比から、簡単な考察に より被覆率 $\theta$ が求められる。表面原子1個に対し酸素原子がr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、r-1.7としたときに被覆率 $\theta$ =1を与えることが判明した。酸 素原子半径が小さいことと(100)表面のダングリングボンド(1原子あたり2個)を 考えると、このrの値は不自然ではない。このことは逆に図7-2-6の肩が $\theta$ =1に対 応することを支持していると言えよう。

被覆率が決定されれば、気体分子運動論の考察から、露出量の微分をとることによって 付着確率sが計算できる。図7-2-7はGaAs、Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.</sub> 5As、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、



⊠7-2-6

清浄表面への酸素吸着曲線。(a)はGaAs(100)、(b)は A1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、(c)はA1<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>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。

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

であらわされる。この変化は、エロビッヒの関係式<sup>18)</sup>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、

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

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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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θ=1で酸素吸着量が飽和するのに 対し、A1GaAsではθ=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A1組成比が大きいほど顕著である。この酸素量の増加は、A1G aAs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OI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( $\theta < 0$ .3)段階においてもOIとOIの比が変化していないことからあきらかである。

	S 01	S <sub>02</sub>
GaAs	2 x 1 0 - 4	1 x 1 0 <sup>-7</sup>
A 1 <sub>0.3</sub> G a <sub>0.7</sub> A s	3 x 1 0 - 3	1 x 1 0 - 6
A 1 <sub>0.5</sub> G a <sub>0.5</sub> A s	3 x 1 0 <sup>-2</sup>	1 x 1 0 <sup>-5</sup>
AlAs	~ 1	3 x 1 0 - 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 A1GaAs(100)では、A1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A1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<sup>9)</sup>。特にⅢ族元素の化学シフトは小さく(~1 e V)、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<sup>19)</sup>を採用した。この方法は化学 シフトに敏感だからである(A1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、A1<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As清浄表面に1x10<sup>11</sup>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. 4 eV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<sup>19)</sup>であり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値は自然酸化膜に対する測定値である(この





A 1<sub>0.5</sub>G a<sub>0.5</sub>A s (100) に1 x 10<sup>11</sup>Lの酸素を露出したときの G a 3 d 及びG a L M M の変化。



図7-2-9
 GaAs、Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>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、G
 aAs、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各清浄試料の値を示した。

値は文献値<sup>19)</sup>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。)。A1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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>20)</sup>の提唱するGa<sub>2</sub> O<sub>3</sub>の直接形成は否定される。A12pについても同様にして調べたが、その化学シフト量 はA1<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>AsでO.9eV、A1Asで1.2eVであり、Gaの場合と同様に A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の前駆状態 の2つのピークが酸素吸着によって現れる。A1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A1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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の前駆状態のピークは、A1 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 値に近づく)にシフトする。

GaAs(100)の10<sup>10</sup>~10<sup>11</sup>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<sup>20,21)</sup>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G aAs(110)のもの<sup>9)</sup>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<sup>11</sup>Lの酸素を露出したA1<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As(100)を5x 10<sup>-11</sup>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、OII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A1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<sup>11</sup>Lの酸素露出したA1<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>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、A1GaAsを酸 化していると解釈される。解離によって生じたAsはAs₄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。

○IとOI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、OI 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、OIは表 面と弱い結合状態にある酸素に相当し、しかも、加熱により一部は脱離するが、一部はO Iに変化している(図7-2-10)。これらを考慮すると、OI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、A1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As₂O₃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A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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、A1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、A1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、As2O3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、A1GaAs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

- 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 <u>80</u>, 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. <u>16</u>, 1200(1979).
- 6) P. Pianetta, I. Lindau, P.E. Gregory, C.M. Garner and W.E. Spicer, Surface Science <u>72</u>, 298(1978).
- 7) C.C. Chang, P.H. Citrin and B. Schwartz, J. Vac. Sci. Technol. 14, 943(1977).
- P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner and W. E. Spicer, Phys. Rev. B <u>18</u>, 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 「A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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 「A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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 「A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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. <u>22</u>, 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. <u>14</u>, 129(1978).
- 20) C.R. Brundle and D. Seybold, J. Vac. Sci. Technol. <u>16</u>, 1186(1979).
- 21) C.Y. Su, I. Lindau, P.W. Chye, P.R. Skeath and W.E. Spicer, Phys. Rev. B <u>25</u>, 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、Ga As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=2~3 x10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>)、(110)GaAsへき開試料(ボートグローン、n=3 x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)、(110)InPへき開試料(SnドープLEC結晶、n=2 x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)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30 $\mu$ mで8.3mW。これは3 x10<sup>21</sup>光子/cm<sup>2</sup>・sec、1.2 kW/cm<sup>2</sup>に対応)、分解能30Aの分光器で分光した。照射面は10 kV加速のマイクロプローブAES(ビーム径0.1 $\mu$ m)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A1<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>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2~3x10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>)をHC1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、HC1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HC1で表面処理
 後Arレーザで励起したときのPL強度、(b)、(c)は劣化後再びH
 C1で表面処理をして(a)と同様の測定を行ったもの。

HC1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HC1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<sup>4)</sup>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GaA sのへき開面に照射した。照射パワーは1kW/cm<sup>2</sup>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、A1GaAs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。A1GaAsDH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<sup>5,6</sup>、。このような劣化は、 端面のSiO<sub>2</sub>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、乙n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3 0%に劣化した試料のミラー端面をマイクロプローブAESで調べた。端面の2次電子像 からは明瞭にはわからなかったが、1 k V 加速のA r 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A1GaAs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<sup>29</sup>。



図7-3-3 13,000時間連続動作させたA1GaAs 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A 1GaAs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A1GaAs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A1GaAs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 In P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、I nGaAsP 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<sup>77</sup>。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(4x10<sup>-7</sup>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=2x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>)のもので、4880AのA r レーザを30μmの直径に絞って(約1kW/cm<sup>2</sup>)へき開面に照射した<sup>3</sup>, 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<sup>6</sup>、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<sub>2</sub>Oの雰囲気は水蒸気で飽和させた窒素ガスであり、I<sub>PL</sub>(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	0 <sub>2</sub>	H₂O	N <sub>2</sub>	Ar	Vac.
I <sub>PL</sub> (0)	1	~1	~1	$-\frac{1}{10}$	~ 10	$-\frac{1}{10}$
3(0)	1 ≿ ا	\$1	ړ≿	≥10	210	210
I <sub>FL</sub> (1) (SCHEMATIC)		7	<b>_</b>			

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<sup>99</sup>。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<sup>99</sup>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<sup>5</sup>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<sup>12</sup>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 I n P (110)に対する C h y e 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 P L)とよく一致する。すなわち、 I n Pでは G a A s 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 P L 強度の低下の進行した試料をマイクロプローブ A E Sで調べたが、酸化の促進はみられるものの G a A s (図7-3-2)ほど顕著な光励起 促進酸化は生じていなかった。さらに、1.3 μ m 帯の I n G a A s P P C W 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。510 e V (酸素 K L L ピーク位置)と550 e V (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、I n G a A s P 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、I n P 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。A1GaA s 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. <u>31</u>, 473(1977).
- 2) T. Yuasa, M. Ogawa, K. Endo and H. Yonezu, Appl. Phys. Lett. <u>32</u>, 119(1978).
- 3) T. Suzuki and M. Ogawa, Appl. Phys. Lett. <u>34</u>, 447(1979).
- 4) H. Hasegawa, K. Forward and H. Hartnagel, Electron. Lett. 11, 53(1975).
- 5) I. Ladany and H. Kressel, Appl. Phys. Lett. <u>25</u>, 708(1974).
- 6) N. Chinone, H. Nakashima and R. Ito, J. Appl. Phys. <u>48</u>, 1160(1977).
- 7) H.C. Casey, Jr and E. Buehler, Appl. Phys. Lett. <u>30</u>, 247(1977).
- 8) A. Huijser, J. van Laar and T.L. van Rooy, Surf. Sci. <u>62</u>, 472(1977).
- 9) P.W. Chye, C.Y. Su, I. Lindau, C.M. Garner, P. Pianetta and W.E. Spicer, Surf. Sci. <u>88</u>, 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A1組成比とともに急増する。

4.酸素は、表面のⅢ族元素(A1、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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. In P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 $\Pi$ -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<sub>2</sub>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2.6 $\mu$ m、最大発振周波数fmax25GHz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<sub>2</sub>GaAs、NiAs、Ni  $_2$ Ga<sub>3</sub>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A1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<sub>max</sub>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,A1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( $\alpha$ -Au→ζ-AuIn→ $\phi$ -A uIn→AuIn<sub>2</sub>)を形成し、Pとは界面にAu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>を形成した。Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>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<sub>2</sub>の融点(~45 OC)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、 $\phi_{bo}$ ~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40 0C最小となった。

A1/InPはInP自然酸化膜に妨げられ、300Cまでは反応しない。 $\phi_{bo}=0$ . 4~0.5eVが得られた。400Cで反応が進行し、界面にPリッチ層(A1P)、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A1-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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>層が形成されるが、結晶成長法を用いてn<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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 ーに合金化している。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<sup>+</sup>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、II-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。A1GaAsでは、 A1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。

G a A s の酸化は、G a A s 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。I n P も光促進酸化されるがその程度はG a A s 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G a A s では急速に低下したが、I n P 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、II-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LS Iレベルの電極形成技術を追求することがII-V化合物技術の将来を切り開く鍵となろう。

••

本研究をまとめるにあたり、多年にわたって御指導して頂いた大阪大学工学部平木昭夫 教授に厚く御礼申し上げると同時に、筆者の怠惰の故、本論文の完成が大幅に遅延し、多 大な御迷惑をおかけしたことをお詫び致します。

本研究論文をまとめるにあたり、御批判・御指導を頂いた大阪大学工学部白藤純嗣教授、 大阪大学産業科学研究所中島尚男教授に深く感謝致します。

本研究を進める上で、直接指導して頂いた河村信雄博士、篠田大三郎博士、朝鍋静生博士に心から感謝致します。

本研究を行うにあたっては日本電気(株)中央研究所の多くの方々のお世話になりまし た。これらの方々の御支援・御協力に深く感謝致します。とりわけ、GaAsMESFE Tの電極技術の研究に関しては共同研究者として御協力頂いた大畑恵一氏、石川昌興氏、 古塚岐氏に感謝致します。また、InPショットキ電極技術の研究は北島洋氏の協力によ るものです。氏に感謝致します。斜め研磨法によるマイクロプローブAES技術の研究お よびII-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

 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. <u>22</u>, pp. 1-7, 1971.

 K. Ohata and M. Ogawa, "Degradation of gold-germanium ohmic contact to GaAs," 12th Annu. Proc. IEEE Reliability Phys. Symp., pp. 278-283, 1974.
 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.
 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 b y exitation-enhanced oxidation of GaAs surfaces," Appl. Phys. Lett. <u>31</u>, 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. <u>32</u>, pp. 119-121, 1978.
7) T. Furutsuka, M. Ogawa and N. Kawamura, "GaAs dual-gate MESFET's," IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-25</u>, 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. <u>34</u>, pp. 447-449, 1979.

9) M. Ogawa, "Alloying behavior of Ni/Au-Ge films on GaAs," J. Appl. Phys. <u>51</u>, pp. 406-412, 1980.

10) M. Ogawa, "Alloying reaction in thin Ni films deposited on GaAs," Thin Solid Films <u>70</u>, 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 <u>21</u>, 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. <u>22</u>, pp. L627-L 629, 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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As and (Al,Ga)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>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. <u>24</u>, 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. <u>59</u>, 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. <u>25</u>, 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, <u>174</u>, 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.

 K. Ohata and M. Ogawa, "Degradation of gold-germanium ohmic contact to GaAs," 12th Annu. Proc. IEEE Reliability Phys. Symp., pp. 278-283, 1974.
 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.
 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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As and (Al,Ga)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>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).

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).

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 「A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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ー」 応用物理学会昭57年秋季大会 (1982).

15) 鳥飼俊敬 小川正毅 「A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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A1<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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.