



Title	シリコン(Si)/金属系にみられるSi原子の低温移動 : Si-Au系を中心にして
Author(s)	平木, 昭夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1977, 17, p. 6-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8850
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

シリコン(Si) / 金属系にみられる Si 原子の低温移動

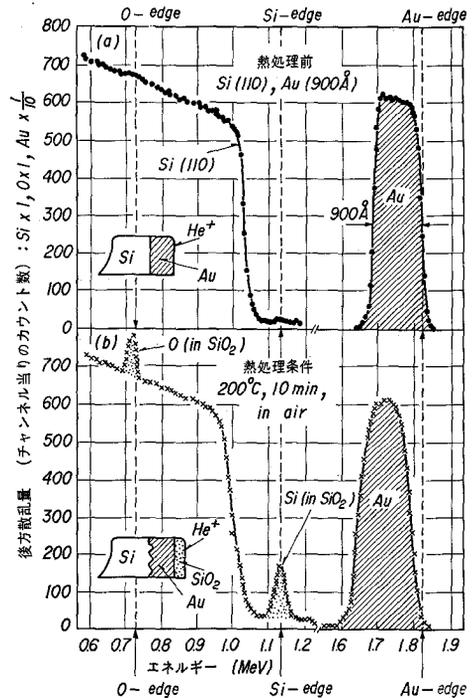
—— Si - Au 系を中心として ——

工学部 平木昭夫(吹田 4572)

コンピュータをはじめエレクトロニクスの最近のめざましい発展は、半導体素子製造技術の進歩に負うところ大である。これら半導体素子は外部回路と結合されなければ、その優れた機能を発揮することはない。この両者の結合は半導体(素子)と金属との接触(コンタクト)により可能である。さて、素子が正常に、また安定に動作するためには、このコンタクトが安定でかつ丈夫であることが当然要求される。これは、半導体の金属間のオーミック・コンタクトやショットキー・コンタクトを形成する問題として、半導体デバイス(素子)に関連する多くの研究者の重要な、しかもまだ完成していない課題なのである。この問題の解決には、まず半導体と金属とが接触界面においていかに振舞うか、またどのように反応するのかを知る必要がある。

驚くべきことには、両者は室温程度の低い温度でも互いに構成原子の移動を伴う固相間の反応を起し得るということが最近明らかになって来た。その顕著な例がシリコン(Si)半導体と金(Au)との系にみられる次の現象である。

Si 単結晶(基板)上に Au 薄膜(1000Å程度)を蒸着した試料を酸化雰囲気中、たとえば空气中で 200°C 前後の温度で熱すると、またたく間に Au 膜の黄金色が黒く変わる。この変色の原因は Au 膜上に約 1000 Å の Si の氧化物(SiO₂)が形成されるためであることが筆者らによるイオン後方散乱法(新しい、かつ有力な表面分析法の一つ)の測定により示された。この方法の説明は省略するが、第1図は上記現象を示す測定例である。この SiO₂膜の生成は Si が Si/Au 界面附近から放出され、それが Au 中を通過(粒界拡散)して Au 膜上で酸化されるという機構による(第2図)。Si は強い共有結合の結晶である[その融点は非常に高い(1400°C)]¹⁾。従って、上記低温*にて、Si-Si(共有)結合(結合エネルギー



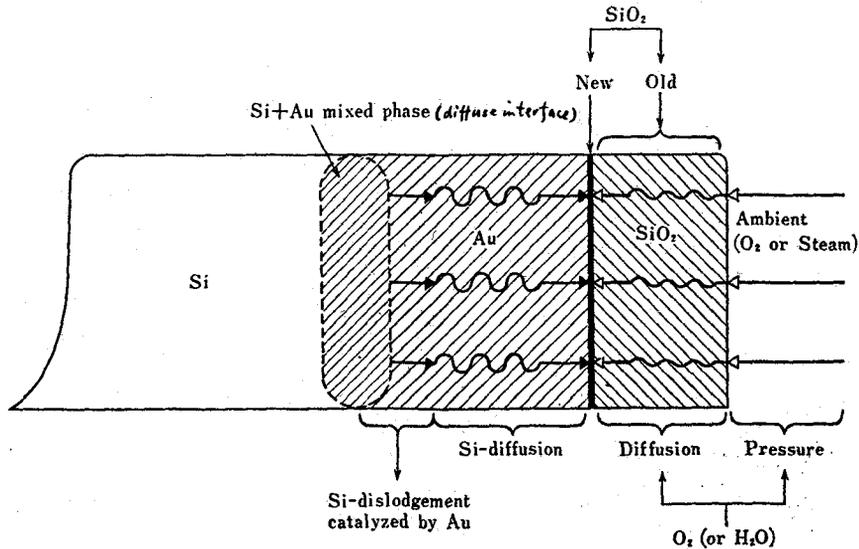
第1図 Si(基板)/Au(薄膜)試料の He⁺イオン後方散乱実験結果。(a) 熱処理前、(b) 酸化雰囲気中での低温熱処理後。図(b)から試料表面に Si と O から成る新しい層の形成されることがわかる。

* 室温でも SiO₂膜の生成が認められている —

1週間程度、室内に放置すると数 100 Å 程度の SiO₂が形成される。

~2 eV/bond)が切られることは困難だから、Si 原子の放出を可能にする事情が界面に存在しなくてはならぬことになる。

この事の重要性は、Si そのものを空气中で、このSi-Auの場合と同様の(~1000Å) SiO₂ を作るには、1000℃以上の高温で数時間という熱処理が必要である事実を考えると理解出来る。つまり、この場合SiO₂の生成はSi-Si結合を切ることで律速されているためである。これに対し、我々のSi-Auでは、SiO₂の生成は第2図で示される如く、酸素(O₂)又は水(H₂O)分子の既成の

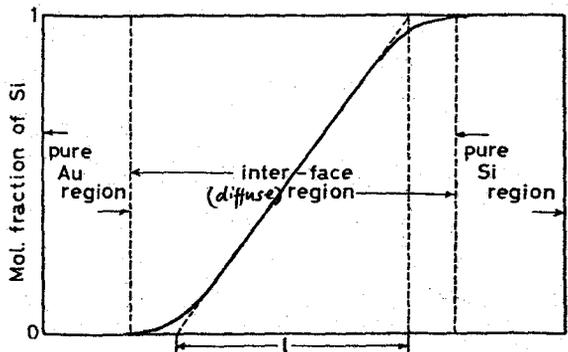


第2図 酸化雰囲気中での低温熱処理によって生じる Si-Au 系の反応(one way reaction)のモデル図。

SiO₂膜中の拡散(これは、低い温度で充分速い)にて律せられている。²⁾

そこで、何故このようにしてSi-Au界面からのSiの放出が低温でも可能なのかということを理解するため界面の一般的な性質を考えてみることにする。

さて、SiとAuの界面は少くとも蒸着直後では原子のスケールで急峻(sharp interface)であろう。しかし、一般に2物質間でのsharp interfaceは2つの表面エネルギーに由来する高い界面エネルギーをもつため、より安定な(第3図の如き)diffuse interface



第3図

SiとAuとの接触により期待されるdiffuse化した界面(interface)とその厚さ(ℓ)

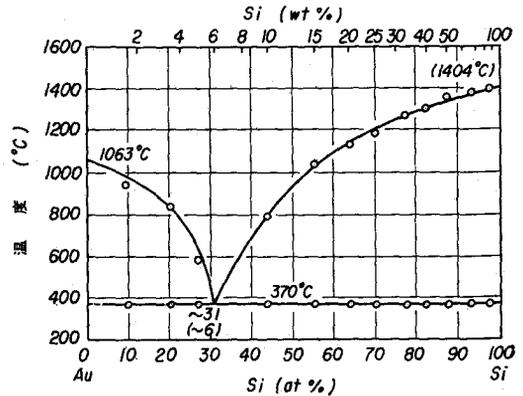
(厚さ l)に転移する傾向をもつことが、CahnとHilliard³⁾らによる非均一系の熱力学的考察より示されている〔これはmagnetic(又はferroelectric)domain wallのアナロジーからも理解出来る〕。このdiffuse interfaceに関して重要な点は、その化学的(又は電子的)状態が2元(合金)系相図(phase diagram)に認められるような平衡相と異り得ることである。Si-Au系の場合、この低温SiO₂生成現象が認められる温度での平衡相はpureなSiとAuとの単なる混合相である(第4図)。しかし、界面がdiffuse化していれば、Si/Au

界面は非平衡合金の性質を呈し得る。さればこの合金中でのSiの結合は共有結合の場合に比して恐らく弱く弱くであろう。そのためSiの界面からの放出が室温程度でも可能になっているのではないかと我々は考えたのである。

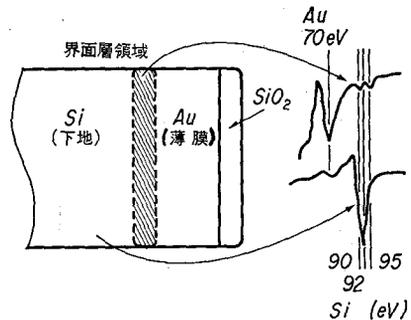
実際界面を調べると、上記SiO₂生成現象が認められる場合のそれはdiffuseであることが、オージェ電子分光法(AES)の測定⁴⁾より、①界面でのSiの価電子状態がpureなSiと異なることを示す新しいスペクトル(第5図)が認められたこと、②界面の厚さ l 〔すなわち、新スペクトルのみられる部分〕がSi基板の面指数に依存することから結論された。なお、 l は温度にも依存するが、例えば50℃では、Si(110)面上で $\sim 70\text{\AA}$ (111)で $\sim 30\text{\AA}$ である〔この面依存性はSi(110)が(111)より高い表面(従って界面)エネルギーをもつことから、diffuse interfaceの存在を示すものとして理解出来る〕。

また、このdiffuse interfaceでのSiの価電子状態は軟X線分光法(SXS)⁵⁾測定及びその結果のTerakuraの理論⁶⁾による解析などからAuと金属結合をしているSiのそれ(簡単のため金属性Siと呼ぶ)であることがわかった(Auのd電子がSiの3s, 3pの電子状態密度に強い影響を及ぼしている)。

この界面に存在するものと類似を(同じAESスペクトルを示す)金属性SiはSi-Ag⁷⁾、Auの熔融状態(Si濃度は30at.%以下)



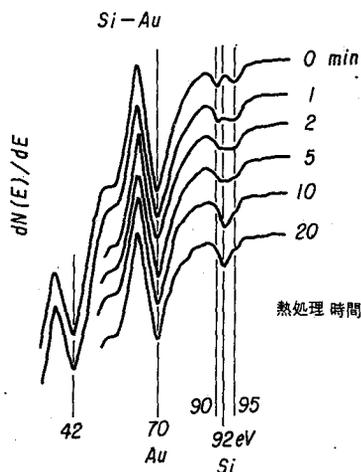
第4図 Si-Au合金系の相平衡状態図(その後の研究から共晶組成は19at% Si付近と言われている)。



第5図

Si-Au系のdiffuse界面で認められる価電子(Vで表わす)状態を反映するSiの(LVV)オージェスペクトル。これは明らかにpureな共有結合性半導体Si(下地基板)のそれと明らかに異なる。

を急冷することにより生ずる非平衡相や(第6図の急冷直後のスペクトルと第5図とを参照されたい), Si-Cu系に存在するHume-Rothery型合金に於ても認められる。この非平衡相Si-Au合金は非常に不安定で、例えば100°Cにて5分程度で第6図に示すように、平衡相(すなわちpureなSiとAu)の2相に分離する。この相分離はSi及びAu原子の長距離(数 μm)にわたる拡散により達成される



第6図

共晶組成附近のSi-Au溶融合金を急冷した直後(0min)のオージェスペクトルと100°Cで熱処理したときのオージェスペクトルの変化。10分程度で非平衡Si-Au合金相から平衡相であるpureなSiとAuに相分離することがわかる。

が、その拡散係数($D \sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ at 50°C)⁸⁾より、この合金中での両原子の挙動は液体中のそれに近いことがわかる。このことから、Siの状態がこの非平衡合金と類似であるSi/Auのdiffuseな界面でもSi(及びAu)原子が低い温度で活発に運動しており、そのため、Siの低温放出が充分可能であると考えてよいものと思われる。なお、金属と結合しているSiは、本来の共有結合をしている場合に比して、その結合力が極めて弱くなるであろうことは、たとえば、Si-Cu合金の融点($\sim 800^\circ\text{C}$)はSi($\sim 1400^\circ\text{C}$)やCu($\sim 1100^\circ\text{C}$)に比して可成り低いこと、またSi-Auのもつ異常に低い共晶点($\sim 370^\circ\text{C}$)などからわかることである。

このSi-Au系にみられるような低い温度での界面反応は、Si-Al, Si-Pd, Si-Pt, Si-Ni……………など多くのSi-金属系に於いて見出されている。⁹⁾これは主として米国に於て、ここ数年来、このSi-Auでの現象が引き金となり精力的に研究された結果であるが、その原因もSi-Auの場合と同様界面に存在する金属性Siにあるものと一応結論してよいようである。

しかし、この低温現象の理解には、もう一つ重要なポイントが残っている。これをはつきりさせるため、今迄のことを簡単に整理してみよう。

さて、Si基板に金属膜を付着せしめると、すぐ界面がdiffuse化する—すなわち、界面でのSiは金属と弱く結合(一種の合金化)する様になる。そうして、我々の低温現象は、このdiffuse界面からのSi原子の速やかな金属膜中への放出に由来するものと理解される。

このようにまとめてみると、『何故diffuse界面が簡単に形成されるのか?』というのが重要な問題として浮び上って来るであろう。しかしながら、この点については残念ながらわかっていない。

この解明には、diffuse化反応を起す以前のsharpな界面でのSiと金属との電子的及び原子的両面での相互作用を知ることが必要であろう。

これは理論的には、共有結合半導体の電子状態に及ぼす金属の影響として、界面での電子相関を取り扱っているInksonら^{10),11)}の最近の仕事とも関係するであろう—勿論、金属膜中に存在する多くの格子欠陥(蒸着膜だから)の原子的な役割りも大きな意味をもつ筈である。¹²⁾

また、実験的には、極低温に於ける(界面のdiffuse化を防止するために必要)数原子層金属膜のSi基板への蒸着と、この膜およびこれに接するSi表面(すなわち界面)の電子状態をエネルギー損失分光(ELS)、真空紫外線電子分光(UPS)及びAESなどによる測定が考えられる。この実験の際には、低温センターの御理解と御助力を是非、お願いしたいものである。

(文 献)

- 1) 平木昭夫：物性 13(1972)489.
- 2) A.Hiraki and J.W.Nayer：J.appl.Phys. 43(1972)3643.
- 3) J.W.Cahn and J.E.Hilliard：J.Chem.Phys. 28(1958)258.
- 4) T.Narusawa and A.Hiraki：Appl.Phys.Letters 22(1973)389.
- 5) K.Tanaka and A.Hiraki：Appl.Phys.Letters 27(1975)529.
- 6) K.Terakura：J.Phys.Soc.Japan 42(1976)450.
- 7) A.Hirakietal：Appl.Phys.Letters 26(1975)57 及び平木昭夫，岩見基弘：物性 15(1975)669.
- 8) K.Nakashima and A.Hiraki：Thin Solid Films 25(1975)423.
- 9) 平木昭夫，岩見基弘：金属学会会報 15(1976)665.
- 10) J.C.Inkson：J.Phys.C 6(1973)1350.
- 11) 平木昭夫：固体物理(1977年2月号)。