

## 研究論文

## 電気的特性による金属薄膜/GaAs 接触界面の研究

佐々木 亨,\* 浅野 清光\*

Interface Properties of GaAs/Metal Thin-Films Contacts by Electrical Measurements

Tohru SASAKI† and Kiyomitsu ASANO†

It has been important to understand interfacial phenomena of semiconductor/metal thin-films, like Fermi level pinning, and control them for highly reliable ULSI. GaAs is known as a valuable material used for high-frequency devices, high-efficient light-emitting devices, and so on. In order to understand and control interfacial phenomena on GaAs/metal contacts, electrical properties of GaAs/metal thin-films (Au, Pt, Cu, Al) contacts by RF magnetron sputtering have been studied by measuring I-V and  $1/C^2$ -V properties before and after annealing. The results showed that the slope of barrier heights  $\phi_B$  toward to metal work functions  $\chi_m$  was about 0.1; hence, Schottky model is probably unsuitable and Bardeen model may be well for GaAs, a covalent bond semiconductor. In cases of ohmic properties, the alloy of GaAs and metals formed by annealing and increased impurity concentration at interfaces may contribute for changing the electrical properties into ohmic ones.

**Key Words** : GaAs, RF magnetron sputtering, metal/semiconductor contacts, Schottky barrier, Bardeen model

## 1. 諸言

電子デバイスに用いられている GaAs は、現在広く用いられている Si と比べ Table 1 のような特徴を持っており、Si では達成できない種々の機能を持つデバイスの作製が可能である<sup>1)</sup>。

GaAs は室温において Si の約 6 倍の電子移動度を持つため、20GHz 以上の高周波デバイスが作製可能で、消費電力も抑えることができる。また GaAs は直接遷移型のバンド構造を持ち、ヘテロ構造の作製が容易なため、高効率の発光デバイスを作製することができる。さらに GaAs のバンドギャップは Si に比べ広いため、高温環境でも作動するデバイスを作製することができる。しかも GaAs は放射線の影響が少ないため、宇宙空間・原子炉用の耐放射線デバイス実現の可能性も秘めている<sup>2)</sup>。

これらのデバイスには、ショットキー接触、オーム性接触として必ず金属/半導体接触が用いられており、障壁高さは金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差に従うというショットキーモデルが成り立たないことも多い。また、近年素子の集積化によって、以前より膜厚が小さな薄膜が用いられている。その結果、低温界面反応などがデバイスの信頼性を左右するまでになってきており、金属/半導体接触界面の基礎的研究が重要となってきている。そこで本研究では、RF マグネトロンスパッタ法

Table 1 Comparison between GaAs and Si.

	GaAs	Si
Electron mobility [ $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]	0.85	0.15
Energy band structure	Direct transition	Indirect transition
Energy band gap [J]	$2.3 \times 10^{-19}$ (1.42eV)	$1.8 \times 10^{-19}$ (1.12eV)
Heterostructures	Easily formed	Difficult

により作製した金属薄膜 (Au, Al, Pt, Cu ; 厚さはいずれも  $1 \mu\text{m}$  に統一)/GaAs 接触試料を用いて電気的特性を測定し、界面状態についての考察を行ったので、ここに報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 RF マグネトロンスパッタ法による試料作製

RF マグネトロンスパッタ法により、2 inch  $\phi$  の n 型 GaAs (100) 面ウェハ基板に金属薄膜 (Au, Al, Pt, Cu) をスパッタした。使用した GaAs ウェハは、キャリア密度が  $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  で、鏡面研磨後、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  系の表面処理が行われている。Figure 1 に RF マグネトロンスパッタ法の概略を示す。RF マグネトロンスパッタ法では、真空蒸着法や CVD 法などよりも基板との密着性の良い膜が得られるので、より均一な界面を得やすい。

スパッタは  $1 \times 10^{-8} \text{Torr}$  ( $1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$ ) 以下の高真空まで排気し、約  $5 \times 10^{-3} \text{Torr}$  (0.67Pa) の高純度アルゴン中で行なった。13.56MHz の高周波水晶発振式電源 (最高 500W) を使用して、投入パワー 50W でスパッタ時間を 20 分間とし、金

平成14年11月5日受付

\* 秋田工業高等専門学校専攻科

〒011-8511 秋田市飯島文京町1-1

† Advanced Engineering Faculty, Akita National College of Technology, 1-1, Iijima-Bunkyo-cho, Akita, 011-8511, Japan

E-mail : asano@ipc.akita-nct.ac.jp

属薄膜厚が約  $1 \mu\text{m}$  の試料を作製した。自然酸化膜の影響などを検討するため表面処理のないものについても試料を作製した。

## 2.2 電気的特性の測定方法

電気的特性の測定には、作製した試料を  $10 \sim 20 \text{mm}^2$  の大きさに分割して行った。電極には In-Ga 合金を使用し I-V 特性と、 $1/C^2$ -逆電圧特性を測定した。 $1/C^2$ -逆電圧特性はプレジジョン LCR (HP4285A,  $75 \text{kHz} \sim 30 \text{MHz}$ ) メータを用い、入力信号の周波数が  $75 \text{kHz}$ ,  $2 \text{MHz}$  の場合についてそれぞれ測定した。

## 2.3 試料の加熱

デバイスの信頼性を検討するため、作製した各試料の空气中

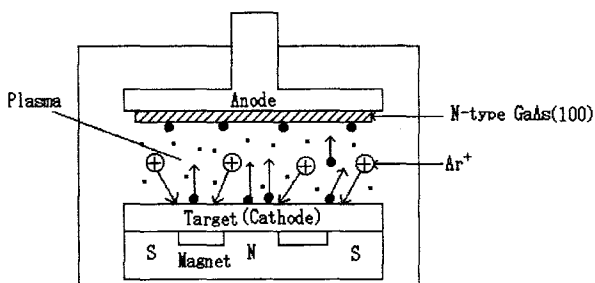


Figure 1 Overview of RF magnetron sputtering.

での加熱を行なった。 $350^\circ\text{C}$ と $500^\circ\text{C}$ で10分間それぞれ加熱して I-V 特性、 $1/C^2$ -逆電圧特性を測定し、加熱前の各試料との特性を比較した。

## 3. 測定結果及び考察

### 3.1 各試料における I-V 特性

得られた I-V 特性は、以下の4つのタイプに分類することができた。

タイプ1: ショットキー接触である(整流性接触)試料

タイプ2: ショットキー性とオーム性の中間の試料

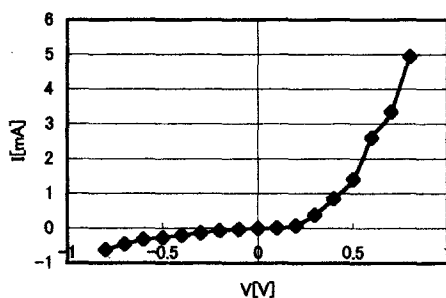
タイプ3: 逆方向での導電性が高い試料

タイプ4: オーム性接触の試料

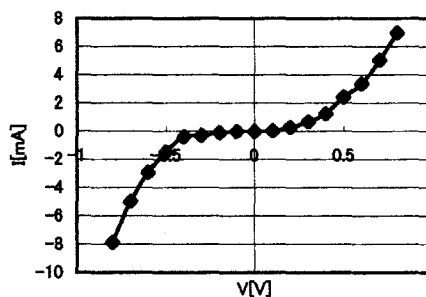
それぞれの代表例を Figure 2 に示す。また、すべての実験から得られたデータを Table 2 に示す。I-V 特性より理想因子  $n$  値と障壁高さを、 $1/C^2$ -逆電圧特性において直線性が得られたものに関しては、ドナー密度、空乏層幅、障壁高さをそれぞれ計算した。これらの各タイプについて考察をする。

#### 3.1.1 タイプ1 完全なショットキー性である場合について

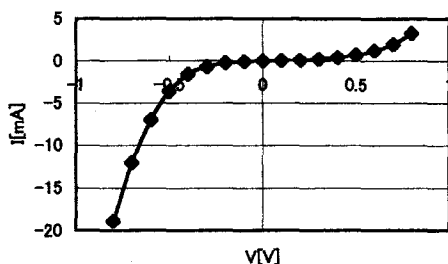
金属の仕事関数が  $n$  型半導体の電子親和力より大きい場合に成立するショットキー障壁が存在する場合があることが認められた。しかし、 $n$  値が大きかったことから熱電子放出理論をそのまま適用してショットキー障壁高さを決定することには限界があると考えられる。 $n$  値が大きいのということからは、トンネル電流の影響が大きかったことが予想される。事実、使用した GaAs のキャリア密度は  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  と高く、トンネル電流が無



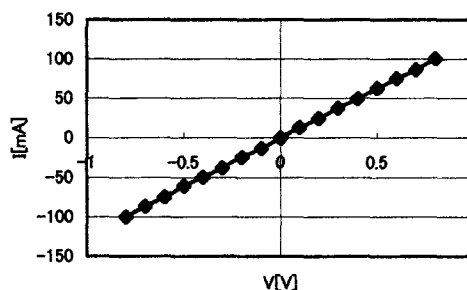
(a) type 1 Cu/GaAs (cleaned, no annealing)



(b) type 2 Pt/GaAs (cleaned, annealed at  $350^\circ\text{C}$ )



(c) type 3 Au/GaAs (cleaned, no annealing)



(d) type 4 Au/GaAs (cleaned, annealed at  $350^\circ\text{C}$ )

Figure 2 The four types of I-V properties. (a) type 1 Cu/GaAs (cleaned, no annealing). (b) type 2 Pt/GaAs (cleaned, annealed at  $350^\circ\text{C}$ ). (c) type 3 Au/GaAs (cleaned, no annealing). (d) type 4 Au/GaAs (cleaned, annealed at  $350^\circ\text{C}$ ).

Table 2 Electrical properties of GaAs/metal thin films contacts.

Metal/ semiconductor	Cleaning and annealing	Diode Ideal factor $n$	Donner density $N_D [1/m^3]$		Depletion layer width $d [m]$		Shottky barrier height $\phi_B [eV]$			Types of interface
			$f=75 [kHz]$	$f=2 [MHz]$	$f=75 [kHz]$	$f=2 [MHz]$	By $1/C^2-V$			
							By I-V	$f=75 [kHz]$		
Pt/GaAs	cleaned	1.889	-----	-----	-----	-----	0.88	-----	-----	type1
	cleaned, 350°C	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type2
	cleaned, 500°C	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type3
	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type2
Al/GaAs	cleaned	4.328	-----	-----	-----	-----	0.72	-----	-----	type1
	cleaned, 350°C	2.563	-----	-----	-----	-----	0.66	-----	-----	type1
	cleaned, 500°C	3.338	-----	-----	-----	-----	0.67	-----	-----	type1
	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type2
Au/GaAs	cleaned	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type3
	cleaned, 350°C	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type4
	cleaned, 500°C	4.864	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	type3
	---	2.372	-----	-----	-----	-----	0.69	-----	-----	type1
Cu/GaAs	cleaned	3.892	4.15E+22	-----	1.34E-07	-----	0.74	0.681	-----	type1
	---	6.010	-----	-----	-----	-----	0.73	-----	-----	type1

視できない可能性は十分にあると思われる。よって、トンネル電流によって I-V 特性に影響が及ぼされ、障壁高さが正確には計算されていない可能性はあると言える。

一方、これら障壁の高さは金属の種類、即ち金属の仕事関数にほとんど依存しておらず、障壁高さは金属の仕事関数に対して傾き0.1程度の直線であった (Figure 3)。つまり、障壁高さが金属仕事関数と半導体電子親和力の差となるショットキーモデルが成り立っていないことがわかる。これは金属/GaAs 接触界面において、後述するバーディーンモデルが成り立っているためと考えられる。

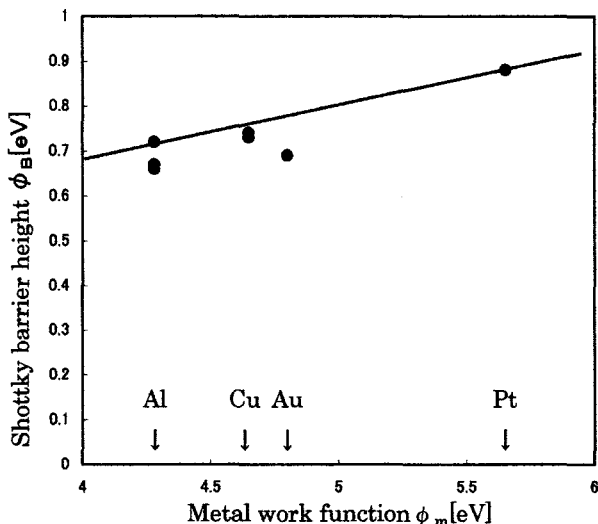


Figure 3 Shottky barrier heights  $\phi_B$  against metal work functions  $\phi_m$  for the metal/GaAs contacts.

### 3. 1. 2 タイプ2 ショットキー性とオーム性の間である場合について

金属/GaAs 界面は後述のバーディーンモデルによって一般には整流性となると考えられるが、さまざまな要因によって整流性は劣化することが知られている。タイプ2も整流性が劣化しつつある、ショットキー性からオーム性への遷移状態と考えることができる。タイプ2はほとんどが加熱したものの、もしくは表面洗浄を行っていない試料であることから (Table 2)、加熱による界面の合金化と、不純物層の存在がオーム性への移行に寄与していると考えられる。

合金化が起こると、合金層/半導体のエネルギー障壁が金属/半導体の場合より低くなり、特性はオーム性へと近づく<sup>2)</sup>。スパッタ中におけるわずかの温度上昇でも、低温界面反応によって合金化が起こるというケースも報告されている<sup>3)</sup>。また、半導体のキャリア密度が高い場合、金属/半導体界面での接触抵抗は、トンネル電流の増加によって減少することが報告されている<sup>4)</sup>。

### 3. 1. 3 タイプ3 逆方向に導電性が高い場合について

ほとんどが加熱した試料であることから、この場合もタイプ2同様の理由でオーム性へと近づいたものであるといえるだろう。

### 3. 1. 4 タイプ4 オーム性である場合について

タイプ4型の試料は Au/GaAs を表面処理し、350度で加熱したものの1種類だけであった。この場合は加熱によって界面において完全な合金化が起こり、オーム性になったものと考えられる。

### 3. 1. 5 金属の種類による界面の特徴

Table 2より、界面の特徴は金属の違いによっても傾向があることがわかる。まずPt接触では加熱によって特性がタイプ1から2, 3へと変化しており、加熱による影響を受けやすいことがわかる。洗浄を行なわない場合はタイプ2であり、界面特性の劣化が認められる。Au接触にも加熱による変化が認められる。しかし、洗浄を行なわない場合は整流性となった。Al接触では加熱によってタイプが変化することはなかったが、加熱後では障壁高さが低下している。よって、やはり加熱によって界面特性の劣化が引き起こされたものと考えられる。洗浄を行なわなかった試料はタイプ2で、界面特性の劣化が認められる。Cuは洗浄の有無に関わらず、タイプ1であり、障壁高さもほぼ同値である。

### 3.2 各試料における $1/C^2$ -逆電圧特性

得られた $1/C^2$ -逆電圧特性は、Figure 4に示すような非直線となったものが多数を占めた。直線的になったものでも、傾きが小さく期待されるものと違う結果になったものがほとんどであった。これは、GaAsウェハのキャリア密度が高かったために逆方向リーク電流が大きくなり、測定に影響が出たからであると考えられる。なお、 $1/C^2$ -逆電圧特性の傾きは理論上、式

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 q N_D} \quad (1)$$

という形で表される<sup>5)</sup>。

### 3.3 半導体の共有性・イオン性と障壁の形成

今回の実験では先に述べたように、障壁高さが金属仕事関数と半導体電子親和力の差となるショットキーモデルが成り立っていない。この点について、半導体の共有性及びイオン性の強弱という観点から考察する。

#### 3.3.1 共有性半導体における障壁形成

共有結合性半導体の表面部分、つまり共有結合の終端部分では、半導体原子の共有結合が半導体外部に対しては満たされていないダングリングボンドが存在する。このダングリングボンドはフェルミ準位のピンングを起こすと考えられている(バー

ディーンモデル<sup>9)</sup>)。GaAsも共有性の半導体であるから、今回の実験結果についてこのバーディーンモデルを検討する必要がある。

一方、イオン性が強い半導体の場合は電荷密度が陰イオンに強く局在しており、共有性の半導体に比べて表面で電子が捕獲される割合は低い。よって、イオン性の強い半導体の場合は半導体表面においてダングリングボンドが少なく、障壁は金属の仕事関数で支配されるショットキーモデルによると考えられる<sup>6)</sup>。

#### 3.3.2 イオン性の強弱と障壁高さの式

障壁高さの式は、半導体のイオン性の強弱を考慮した結果、次の式<sup>6)</sup>で表される。

$$\phi_B = S^*(\phi_m - \chi_s) + (1 - S^*)(E_g - \phi_0) \quad (2)$$

ここで

$\phi_B$ : 障壁高さ

$S^*$ : 界面挙動指数

$\chi_s$ : 半導体の電子親和力

$\phi_0$ : 表面準位

$\phi_m$ : 金属の仕事関数

$S^*$ は次のように定義される<sup>6)</sup>

$$S^*(s) = d\phi_B / \chi_m \quad (3)$$

$\chi_m$ は金属の電気陰性度である。 $S^*$ の値は、種々の半導体について、半導体の電気陰性度差と $S^*$ の関係として求められている<sup>6)</sup>。

もし半導体が強くイオン性であるならば、 $S^* \rightarrow 1$ となり、(2)式は

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (4)$$

となり、金属仕事関数と半導体電子親和力の差となる(ショットキーモデル)。

しかし、半導体が共有性の結晶であるならば $S^* \rightarrow 0$ となり、(2)式は

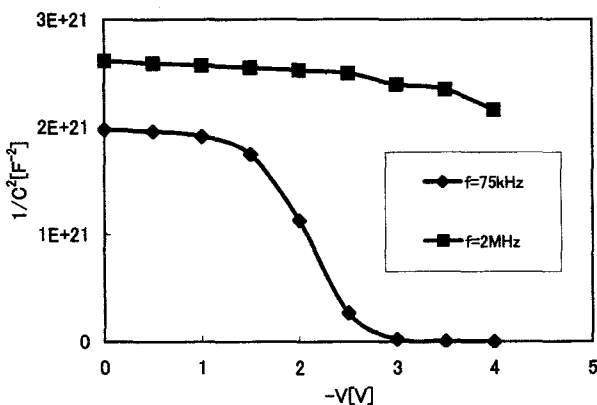


Figure 4  $1/C^2$ -V properties for the Al/GaAs contact (cleaned, no annealing).

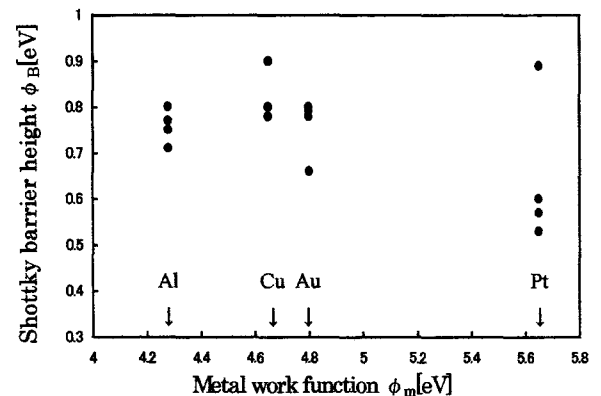


Figure 5 Shottky barrier heights  $\phi_B$  toward to metal work functions  $\phi_m$  for the metal/Si contacts.

$$\phi_B \equiv E_g - \phi_0 \quad (5)$$

となるから、金属の仕事関数には依存しなくなる（バーディーンモデル）。 $S^* = 0$ の状態はバーディーン極限、 $S^* = 1$ の場合はショットキー極限とそれぞれ呼ばれる<sup>9)</sup>。

Ge, Si, GaAs について  $S^*$  は 0.1 程度であると報告されている<sup>7)</sup>。また式 (3) より  $S^*$  は  $\phi_B$  の金属の仕事関数に対するプロットの傾きを表すので、Figure 3 において傾きが 0.1 程度となることを説明できる。

Figure 5 に以前測定した (Au, Al, Pt, Cu)/Si 接触についての障壁高さのプロットを示す。共有性半導体の Si においてもショットキーモデルが成り立っていないことが認められる。

### 3. 4 金属/半導体接触の他のモデル

障壁高さが金属仕事関数に依存しないモデルは他にもある。金属が半導体に接触すると、金属原子が半導体に浸透して MIGS (Metal Induced Gap States) を発生させ、MIGS と半導体の電荷中性準位が一致しフェルミ準位をピンニングするモデルが近年議論されている<sup>8)</sup>。これらのモデルでは、障壁高さが半導体の電荷中性準位によって決まるので、障壁高さは半導体の界面準位、即ち  $S^*$  の値に依存せず半導体それぞれの電荷中性準位に対応した値をとる。今後の  $S^*$  が 1 に近いイオン性の強い半導体と金属との接触界面を研究する上で考慮する必要があるだろう。

J.C.Inkson and P.W.Anderson は、金属の種類によらない障壁高さがなぜ形成されるかを理解するために、金属の存在が半導体にどんな影響を及ぼすかを定性的に計算した<sup>8)</sup>。その結果、Figure 6 (b) のように温度 0K では共有結合性の強い半

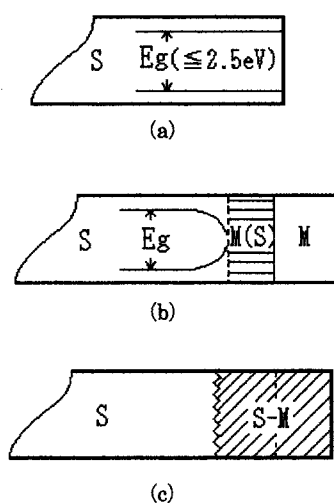


Figure 6 The change of the semiconductor band gap ( $E_g \leq 2.5\text{eV}$ ) and the S-M alloy formed at room temperature. (a) Before metal deposition; (b) after metal deposition ( $\geq 4\text{ML}$ ) at extremely low temperature ( $\sim 0\text{K}$ ); and (c) after metal deposition ( $\geq 4\text{ML}$ ) at room temperature: M(S) forms S-M alloy by immediate reaction with M<sup>8)</sup>.

導体と金属が接触すると、半導体のエネルギーギャップが界面付近で閉じてしまい、半導体 (S) は金属状 (M (S)) になってしまう。また、室温では界面で S-M の合金化がおこる。

Hiraki のスクリーニングモデルでは、Si 結晶の共有結合の原因を担っているクーロン相互作用が、蒸着金属膜の自由電子によって弱められ、低温で S-M 合金化がおこると報告されている<sup>8)</sup>。

今回の実験において、加熱により合金化が起こったとされる試料については、これらのモデルによって説明ができる可能性がある。

## 4. 結言

本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により金属 (Al, Pt, Au, Cu) 薄膜/GaAs 試料を金属薄膜の膜厚  $1\mu\text{m}$  で作製し、GaAs ウェハ表面洗浄のあるものとないもの、 $350^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  で加熱したものそれぞれについて I-V 特性および  $1/C^2$ -逆電圧特性を測定した。そして I-V 特性の結果からそれらを分類し、それぞれについて考察を行った。その結果、以下のことがわかった。

1. 整流性を示す結果となったタイプ 1 では、障壁高さの接触金属の仕事関数に対するプロットから、バーディーンモデルが成り立っていることがわかった。更に Si との比較から、界面挙動指数  $S^*$  が 0 に近い Si と GaAs では一般にいわれているショットキーモデルは成り立たないことが確認された。

2. タイプ 2, 3 は整流性からオーム性への遷移段階で、加熱による合金化や不純物層の存在や高濃度のキャリアによる接触抵抗の減少が、これに寄与しているものと考えられる。オーム性になったタイプ 4 は加熱後の試料であることから、界面での合金化が起こり、合金層と GaAs の間でオーム性になったと推測できる。

本研究では界面挙動指数  $S^*$  の小さい共有結合性半導体について、電気的特性の測定から界面状態の考察を行った。現在はより  $S^*$  の大きいイオン性の強い化合物半導体について同様の研究を行っており、障壁高さと  $S^*$  の関係を考察するとともに、オージェ電子分光法によって電気的特性と界面状態との関連をより詳細に検討していく予定である。

また、今回はキャリア密度が  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  のオーダと比較的高い GaAs ウェハを用いた。そのために、良好なショットキー接触が得られないものが多かった可能性がある。このキャリア濃度による I-V, C-V 特性への影響も、今後の検討課題と考えられる。

## 参考文献

- 1) 奥健夫, 内堀千尋, 村上正紀: GaAs 半導体のコンタクト材料の問題点と最近の研究, あたりあ, 33-6, p.703 (1994)
- 2) 小間篤, 白木靖弘, 齊木幸一郎, 飯田厚生: シリコンの物性と評価法 (1987), 丸善株式会社, p.74
- 3) 村上正紀, 奥健夫, 小出康夫, 津久井克幸, 大槻徹: 化合物半導体用コンタクトのメゾスコピック化, あたりあ, 34-8, p.988 (1995)
- 4) 岸野正剛: 半導体デバイスの物理 (1995), 丸善株式会社, pp.109-110

- 
- 5) 國岡昭夫, 上村喜一: 新版基礎半導体工学 (1997), 朝倉書店, p.131
- 6) 曾根純一: 表面・界面の物理 (1996), 丸善株式会社, pp.206-207
- 7) B.L.Sharma : Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junction and Their Applications (1984), Plenum Press New York and London, pp.10-11
- 8) 平木昭夫, 成沢忠: 表面・界面の分析と評価 (1994), オーム社, pp.29-32