

[研究]

金属/半導体界面のSchottky障壁制御技術における新展開 New Approaches on Controlling Schottky Barrier Heights

原 史 朗 寺 地 徳 之 大 串 秀 世 梶 村 皓 二
S. HARA T. TERAJI H. OKUSHI K. KAJIMURA

We have found that the Schottky barrier heights at metal/6H-SiC(0001) interfaces are controlled widely with Schottky limit by changing metal work functions when the 6H-SiC surface was boiled in a pure water before metallization. The surface is completely passivated by the boiling water dipping, resulting in the formation of the ideal interfaces with very low densities of interface states. We experimentally observed the charge neutrality level (CNL) at 0.76eV below the conduction band minimum. Further, we have developed a local clean process system *in situ* without exposing them to air for cleaning of semiconductor wafers and for metal depositions onto them. Using this local clean system, we have found that oxygen in cleaning solution and in air is the main origin of the leakage current in Schottky barriers of Al/Si(111) interfaces.

§ 1 はじめに

金属/半導体界面のSchottky障壁に関する研究は、電子デバイスにおける最重要課題の一つであることから、この半世紀にわたって研究が広くなされてきた。従来から、Schottky障壁高さ ϕ_b は、個々の半導体材料別に金属の仕事関数 ϕ_m への依存性 $S (\partial\phi_b/\partial\phi_m)$ を持っていることが知られている¹⁾。イオン性の程度が低くなるほど、 S 値は下がり、Schottky障壁は仕事関数への依存度を下げてゆく。Fig.1は、仮定値を含む種類の半導体の S 値の傾向を示している。1980年代までは、実際の実験による S 値の報告は、主にSiとGaAsによりなされ、 $S \sim 0.02$ (Si)¹⁾や $S \sim 0.07$ (GaAs)²⁾というかなり小さい値を持っていた。このことは、SiやGaAsでは、イオン性が小さいことに起因すると理解されてきた。

S 値が1より小さい値を持つということは、金属と半導体の界面に、界面準位が存在し、それにより半導体側から界面に電荷が流れ込んで蓄積し、それによって、Schottky障壁高さが、金属のフェルミ準位の影響を受けにくくなっている状況があることを示している。理論的には、この界面準位は、半導体中での金属誘起準位(MIGS)によると理解されている³⁻⁵⁾。この理論的モデルでは、金属からpenetrateしたMIGSの波動関数は、イオン性が高いほど半導体中でスクリーニングされるので、そ

の密度は減少してゆくと説明されている²⁾。いいかえれば、 S 値は、半導体材料固有であることが理論的に示されていた。

ところが、1980年代になると、 S 値の表面処理依存性を示すいくつかの重要な研究がなされた。Layら⁶⁾は、ダングリングボンドを水素で理想的に終端させたSi(111)表面上に反応性の低いPbを堆積させる事により、ショット

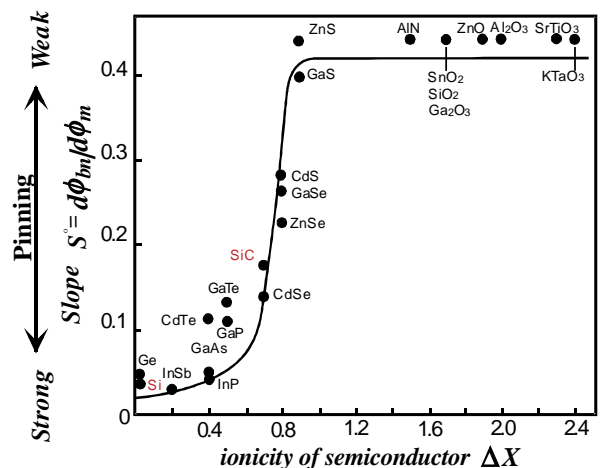


Fig. 1 Index of interface behavior S as a function of the electroegativity difference of the semiconductors, which is originally quoted from reference 1 and the S value for SiC has been revised by us.

キーリミット($S=1$)のときに得られるはずの 0.12eV という障壁高さを得た。また、Fanらは、界面形成前のGaAs表面を S 終端させることにより、 S が従来の報告値である約 0.1 に比べて、 0.5 程度まで大きくなることを報告した⁷⁾。Changらは、 90K においてGaAs表面にAu及びAlを堆積させると、 S が室温での堆積時に比べて大きくなることを示した⁸⁾。これらの結果は、 S が半導体バルクの特性ではなく、表面の電子状態や界面反応と関係があることを示唆している。

本来、界面の電位障壁高さは、界面の電氣的ダイポールと、金属と半導体の間の静電ポテンシャル(内部仕事関数)差の和で表現される。従って、金属や半導体材料を変化させる実験では、 S 値のバルク物性依存性が実験的に発現するし、また、表面処理や界面の形成プロセスを変化させれば、界面ダイポールの影響が強くなり発現する。イオン性の低い半導体では、界面ダイポールよりも、内部仕事関数の影響が相対的に強いと理解することで、これまでの実験結果を包括的に理解することができる。逆に、イオン性の強いワイドバンドギャップ半導体では、逆に界面ダイポールの影響が強くなり発現することが考えられる。さらに、このような半導体では、イオン性により強い結合力をもっているため、界面化学反応が進みにくいという特徴をもっている。従って、 S 値は、他の半導体よりも表面処理に強く依存することが予測できる。

近年、パワー、高周波、発光などで、このようなワイドバンドギャップ半導体は、実用化に向けてさかんに研究がなされてきており、そのことから、バルクの結晶品質とエピタキシー技術が飛躍的に改善されてきている。このような背景から、もっとも研究が進んでいるSiCに対して、 S 値を調べることで、言い換えれば、表面処理とSchottky障壁高さの関係を調べることは、大変重要である。

Waldrop⁹⁾とPorter¹⁰⁾により報告されているSchottky障壁高さから $6\text{H-SiC}(0001)$ 表面に対する S 値を見積もると、約 0.25 となる。彼らの実験では、犠牲酸化膜を形成しその後それを除去する表面清浄化のための処理が行われている。しかし、それぞれの金属の仕事関数とSchottky障壁高さは必ずしも良い比例関係にはなく、大まかな傾向が見いだされているのみであった。このことは、よりアドバンスした表面処理法の開発が必要であることを意味している。本研究では、 $6\text{H-SiC}(0001)$ 基板に対して、表面準位密度を低減することを目的とした処理法を導入し、 S が表面処理法により大きく変化することを示す。さらに、界面準位密度が大幅に低減された $S=1$ のSchottky limitが実験的に得られることを実証する。

また、Schottky障壁形成の理解を妨げてきた、もう一つの要因は、表面処理の不完全性と、制御不能な界面化

学反応という、技術的問題点であった。通常の半導体表面は、その表面処理の不完全性から、かならず、表面準位を多量に有している。超高真空下で再配列構造を形成した場合でも、その再配列構造に起因した表面準位を発生する。このような表面準位を有する表面は、結果的に多量の界面準位を有する界面を形成する。さらに、金属堆積において、金属/半導体界面の界面化学反応が多かれ少なかれ進行し、それに伴い発生するダングリングボンド、つまり、界面準位密度は全く制御されてこなかった。これまでの金属/Si界面研究では、常温の金属堆積においても、界面化学反応の進行が確認されている。本研究では、界面準位密度を低減した理想界面を形成するために、まず、表面準位密度を徹底的に低減する局所清浄化処理環境構築し、それを利用してその中で表面処理を行った。また、そのような理想表面を界面形成後も保持するために、金属堆積時には、基板冷却を行い、界面化学反応を抑える機構を付加した。実例として、リーク電流の大幅な低減化に成功したAl/Si(111)系について、報告する。

§ 2 金属/SiC系での界面準位密度制御の実例

試料として、市販 $6\text{H-SiC}(0001)$ 基板を用いた。ドナー濃度はバルク基板では $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、エピタキシャル基板では $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。試料のいくつかは、石英チューブ中で酸化された。その酸化膜の厚さは、約 3nm である。酸化層は 5% フッ酸で除去した。未処理試料のいくつかを、その後 $p\text{H}$ 調整された希フッ酸または沸騰水に 19 分間浸した。その後、これらの試料を、超純水でリンスした。電極作製のために電子ビーム蒸着器で試料上にAl, Ti, Ni, Mo, Ptを堆積した。これらの電極には、一部のNi電極をのぞき一切熱処理を行わなかった。Ni電極試料の幾つかについては、純Ar中で 1000°C で 60 分間熱処理を行った。このNiを高温でアニールする手法は、 n 型 6H-SiC に対して最も広く行われているOhmic形成法である。

Fig.2に、従来の方法で作製された界面抵抗値が $4.5 \times 10^{-3}\ \Omega\text{-cm}^2$

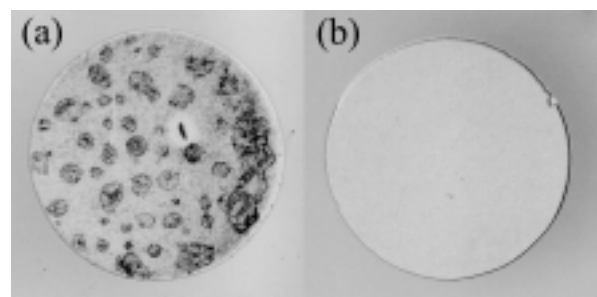


Fig. 2 Optical microscope images of (a) Ni and (b) Ti electrode surfaces. The diameter of the electrodes is 300mm .

のNi電極(a)と沸騰水処理による界面抵抗値が $6 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}^2$ のTi電極(b)の光学顕微鏡写真を示す。Ni電極の高温処理による不均一な構造は、熱処理を施していないTi電極では全くみられていないことがわかる¹²⁾。

Fig.3には、6H-SiC上に幾つかの金属を堆積したときの、Schottky障壁高さを示してある。横軸は、金属の仕事関数である。通常の前処理である5%フッ酸処理の場合は、Schottky障壁高さは、金属の仕事関数にほとんど依存せず、その傾きS値は、約0.2である。次にSiCを酸化/エッチング処理により、原子レベルの平坦化を進めると、 $S=0.8$ になり、ほとんどピンングフリーの状態になっていることがわかる。さらに沸騰水処理を施すと、 $S = 1.0$ になり、ピンングは完全にはずれている。もともとピンングする半導体に対して、ピンングフリーを制御性良く実現したのは本研究が最初である。この結果、金属の仕事関数をかえるだけで、Schottky障壁を自由にかえることができることが、この図にはっきりと示されている。また、同じ金属を使っても、原子レベルの平坦化処理の方法を変えるだけで、Schottky障壁高さが変化していることも示されている。尚、Ohmic性の得られたTi電極に対しては、その接触抵抗値から理論的に障壁高さを見積もって、その値を使って示してある。図中の挿入図には各処理において、傾きSから求められる界面準位密度 D_{it} を示してある。(a), (b)は、それぞれ 10^{14} , 5×10^{12} states/cm²/eVである。(c)では、 $S=1$ となり、計測不能な低い D_{it} を有する。

Fig.3の各処理による直線の交点が3直線ともMo電極

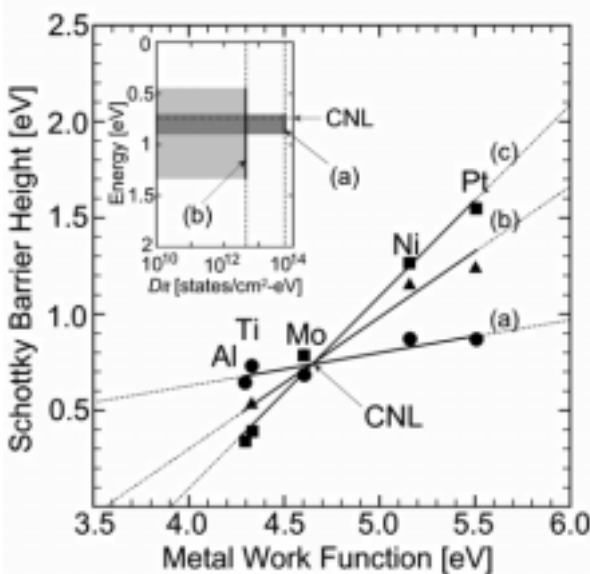


Fig. 3 Schottky barrier heights at metal/6H-SiC(0001) interfaces as a function of the metal workfunction. (a): 5% HF dip, (b): (a) oxidation (a), (c): (b) boiling water dip. CNL is the charge

のデータ付近でほぼ一致して重なっている。このことは、この点が電荷中性点(Charge Neutrality Level)であることを示している。電荷中性点にフェルミ準位がくると、界面は電氣的に中性になる。もし電荷中性点よりフェルミ準位が下にあると、電荷中性点からフェルミ準位までの界面電子状態は空になり、界面は正味の電荷を持つ。その一方、フェルミ準位が電荷中性点よりも上にあるときは、界面は負の電荷を持つ。Fig.3での電荷中性点のSchottky障壁高さは0.74eVで、バンドギャップ中の伝導帯から0.74eV下がったところに電荷中性点が存在することがわかる。またそれを与える仕事関数は4.65eVである。これは、ピンングされている時のn-6H-SiCの仕事関数は4.65eVであることを示している。従って、4.65eVの仕事関数を有する金属を接触させると、両者のフェルミ準位はもともと一致しているので、電荷のやりとりはなく、一見何も起こらない。界面準位密度が大きくても小さくても、フェルミ準位がエネルギー的にその位置に固定されていれば、同じように何も起こらないのである。従って、電荷中性点では、障壁高さの表面処理依存性がなくなっている。これが電荷中性点での挙動である。6H-SiCの場合は、Moがそのような金属になっている。

以上のように本研究において初めて、ギャップ中に固定された電荷中性点の存在が実験的に確認された。また、電荷中性点を実験的に求められることが明らかとなった。なお、MIGS理論から求められているn型6H-SiCに対するCNLは1.4eVであって、本結果と全く一致していない。MIGSに由来すると思われていた界面準位を本研究により大幅に低減できたこととともに、このCNLの不一致は、MIGS理論の有効性に本質的疑問を投げかけるものである。

本稿では、紙面の制限のため詳細は省略するが、上述のSchottky limitを実現した沸騰水処理SiC表面については、すでにオージェ電子分光、低速電子線回折、走査トンネル顕微鏡、透過電子線回折を用いてかなり解析を進めており、沸騰水処理により、この表面の一部は酸素で覆われることが明らかとなっている¹³⁾。とりわけ、表面原子ステップ端には、酸素の集中した吸着が見られた。また、断面透過電子線回折から、Ti/6H-SiC(0001)界面では、TiがエピタキシャルにSiC上に成長していることも観察されており(Fig.4)、このことから、テラス部分の界面には、水素終端などのターミネート原子は残留していないことも明らかになっている。結論のみ記述すると、沸騰水処理直後は、活性なステップ端は、酸素で終端されて不活性になっており、その他の部分は水素ないし、OH基で覆われている。金属蒸着により界面が形成すると、

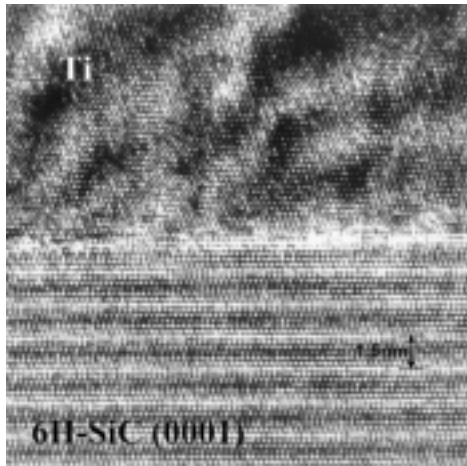


Fig.4 Ti/6H-SiC(0001) interface observed by cross-sectional Transmission Electron Microscopy. It is found that the deposited Ti layer is grown epitaxially on the SiC substrate.

テラス内の終端原子は、金属原子と完全に置き換わる。ステップ端の原子は金属と結合しているかどうかは不明であるが、いずれにしてもダングリングボンドが発生していないことは、界面準位が大変低いという電気的測定の結果から理解される。この界面は400℃までは熱的に非常に安定で、全く電気的特性に変化を示さないこともわかっている¹⁴⁾。

§ 3 金属/Si系でのリーク電流制御の実例

Siなどのように、イオン性がないことから元来フェルミ準位が強くピンニングする傾向を持つものに対しては、Schottky障壁を真に制御するためには、表面準位密度を低減する完全な表面処理を行う必要がある。また、このようなイオン性の強くない半導体は一般に、原子同士の結合力が弱く、金属との界面化学反応が起きやすい傾向がある。現に、室温のSi上への金属堆積においても、金属の種類により程度は変わるが、数原子層程度の界面化学反応が起こることは広く知られている¹¹⁾。これまでのデバイスプロセスにおいては、この問題を回避するために、アニール処理によるシリサイド化が行われてきた。これにより、シリサイド/Si界面が、もともとのSi表面よりもSi結晶中に移動し、清浄な界面を形成でき、安定したSchottky障壁を形成できた。しかし、この方法は、埋もれてしまった界面に発生するダングリングボンドを制御することはできないという欠点を持っている。シリサイド化においては、より多量の界面準位を形成し、フェルミ準位を強くピンニングさせることでSchottky障壁高さに安定性を持たせている。表面清浄化プロセスにおける表面準位密度非制御の問題点から対症的に逃げている方法であることに変わりはない。アニールを施すこと

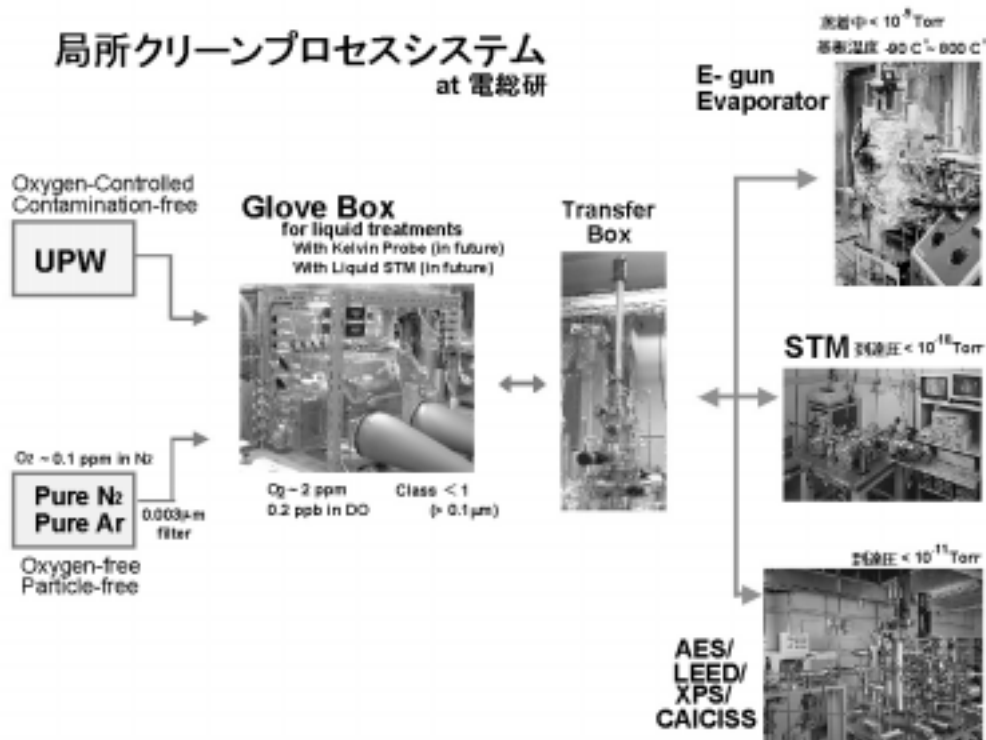


Fig. 5 Local clean process system at Electrotechnical Laboratory. We can transfer samples without exposing them to air through the transfer box.

により、表面処理との因果関係は、全く不明瞭になってしまうのである。このことを言い換えると、良質なSchottky障壁の形成法は、Siの場合に限ってシリサイド化手法として確立されているが、Schottky障壁におけるリーク電流のオリジンは何かという基本問題は未だに解決できていないということである。本研究では、因果関係を把握できるように、表面清浄化処理がそのまま、Schottky特性に反映するような実験を行った。具体的には、表面準位密度を徹底的に減らすことができる、局所クリーン環境を構築し、そこで表面洗浄を行った。また、基板温度を低温にできる蒸着装置を開発し、界面化学反応を極力抑えるSchottky電極作成を行った。

3.1 局所クリーンシステムの概要

局所クリーンシステムは、洗浄を行うグローブボックスを中心に、低温蒸着装置、超高真空走査型トンネル顕微鏡(UHV-STM)、極高真空表面分析装置と、それらの間の*in-situ*試料転送を行う、転送ボックスからなる(Fig. 5)。本グローブボックス内は、窒素雰囲気満たされており、残留酸素濃度は、通常作業中2ppmであり、大気酸素濃度の 10^{-5} という大変低い分圧に抑えられている。また、グローブボックス内で使用する超純水及び薬液内の溶存酸素濃度は、ヘンリーの法則を利用して、必要に応じて0.1ppb程度まで低減することができる。さらに、パーティクル濃度については、通常作業中においても、0.1mm以上の粒子において、カウントゼロ/m³という、理想環境を実現している。このような環境を簡便に実現するためには、グローブボックス内の圧力を数Torr程度陽圧にすることが肝要である。通常のグローブボックスは陰圧にすることにより、人体をグローブボックス内の有害物質から保護する目的で使用されるので、本システムでは、それとは全くコンセプトの異なる使用方法で利用している。また、紙面の関係で省略するが、このような理想環境の実効をあげるために、随所に半導体の最先端クリーン化技術のノウハウを導入してある。このようなULSI工場を越える局所クリーン環境は、ほぼ1千万円程度の環境構築費用をかけるだけで作成できる。ちなみに、グローブボックスの外は、クラス5 0万(/ft³, 0.3 mm)である。半導体デバイス工場でなくても、個人レベルでも、半導体デバイスのハイテクの最先端環境で実験を行うことは、このように不可能なことではない。

3.2 局所クリーンシステムを利用したAl/Si Schottky電極形成実験

本報告では、これまで未解明であった表面処理および、Schottky界面形成における、パーティクルと酸素の

影響を分離するために行った実験について報告する。実験には、キャリア密度 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のn-Si(111)基板を用いた。全ての試料は、脱脂洗浄の後5%のフッ酸でリンスした後、1100度で熱酸化し、その酸化膜は5%フッ酸リンスによって除去した。その後RCA(SC-1&SC-2)洗浄を行い、ケミカル酸化膜の形成した状態で、グローブボックス内に導入した。グローブボックス内では、5%フッ酸により、自然酸化膜を除去した後、40%のNH₄F溶液に5分間浸漬させた。NH₄F溶液は、溶存酸素を低減したものの(0.2ppm)とそうでないものの2種類利用した。最終的には、全ての試料は、溶存酸素フリー(0.2ppb)の超純水中でリンスされ、N₂ブロー処理後、サンプルホルダーに装着して、大気暴露しない状態を保ったまま、超高真空蒸着装置に運ばれ、約200度程度の超高真空加熱で水分除去後、アルミニウムを蒸着した。蒸着中の基板温度は、マイナス80度前後である。電子ビーム蒸着法であるにもかかわらず、初期膜形成時の真空度は、 2×10^{-10} Torr程度である。また、ベース真空度は、 5×10^{-11} Torr以下である。

Fig.6は、グローブボックス内でのクリーン化処理を行わず、アルミニウムを室温蒸着した場合(手順1)のSchottky障壁高さと理想係数nとの関係を示したものである。n値は極めて大きく、これはリーク電流が大変大きいことを意味する。またその量は、電極ごとに大幅に異なることがわかる。次に、溶存酸素の制御を行わないNH₄F処理をグローブボックス内で行い、かつ低温蒸着を行っ

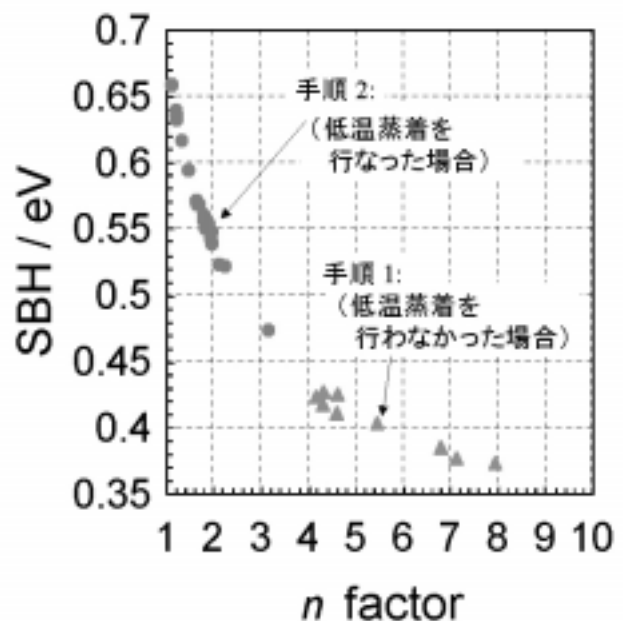


Fig. 6 Schottky barrier heights of Al/Si(111) electrodes. In process 1 Al was deposited on Si(111) samples at room temperature. In process 2 Al was deposited on samples at 193K.

幅にリーク電流の減少が見られたが、依然として n 値は、1から2の間に広く分布している。

Fig.7は、手順2と、溶存酸素を低減した NH_4F 薬液を用いた場合の手順3とを併せて示している。手順3では、約50個の全電極の85%が $n < 1.05$ の範囲に収まるといふ、 n 値の劇的な改善が見られた。このことは、これまで無視されてきた、 NH_4F 薬液中の溶存酸素が、Si表面の表面準位密度と密接な関係があることを示唆している。

次に、酸素ガスの影響を調べた。通常、液体処理試料は、処理後大気にさらしてしまうので、酸素の影響は避けられないが、本システムでは、その効果を知ることができる。Fig.8は、手順3において、最終超純水リンス後に、酸素20%、窒素80%のパーティクルフリー人工大気に

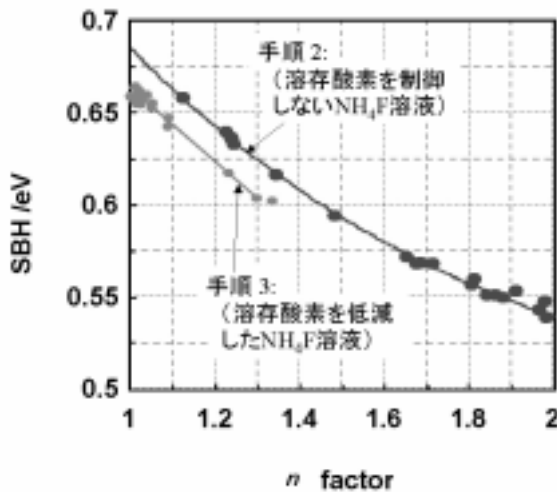


Fig. 7 Schottky barrier heights of Al/Si(111) electrodes. In process 2 samples were cleaned by NH_4F solution without controlling dissolved oxygen. In process 3 samples were cleaned by NH_4F solution with dissolved oxygen of 0.2ppm.

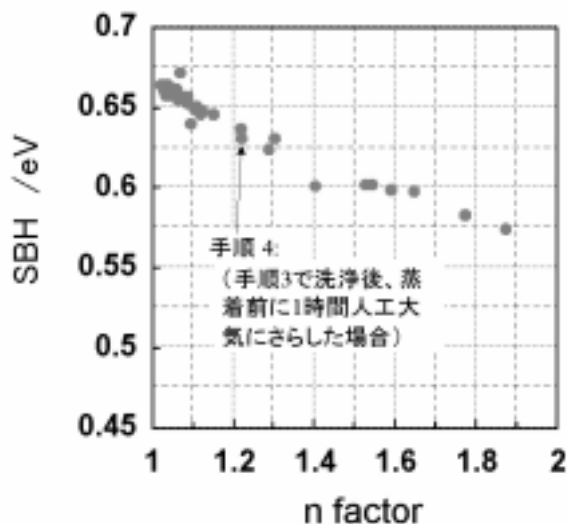


Fig. 8 Schottky barrier heights of Al/Si(111) electrodes. In process 4 samples were cleaned by NH_4F solution with dissolved oxygen of 0.2ppm followed by exposing them to pure artificial air for 1 hour before metallization.

に60分間暴露するプロセスを挿入した場合(手順4)を示してある。Fig.7の手順3と比較してFig.8では、 n 値の大幅な劣化が見られ、人工大気暴露の影響は明らかであった。暴露時間を5分間に限定した実験でも、ほぼ同様なリーク効果が確認できた。また、同時間本物の大気にさらしたのも、この人工大気暴露試料とほぼ同様のリーク特性を示した。このことは、界面のリーク特性には、パーティクルよりも、酸素の効果が大変大きいことを示している。

従来、Si表面の酸化は、Siのバックボンドから発生すると言われていたが、このように完全に水素終端した場合には、その前段階としてもっと別の非常に速い吸着現象が存在し、それが、界面形成の時にリーク電流の原因として問題となって現れる、ということがわかった。

§ 4 結論

本報告では、この半世紀の間半導体の最重要課題の一つとして取り組まれながら未だに解決をみていない、Schottky障壁の高さとリーク電流における非制御性の問題に対して、新しい取り組みを示した。SiCなどワイドギャップ系半導体では、従来考えられていたよりも、界面準位密度の制御が容易であり、そのため、表面処理方法が直にSchottky障壁高さに効いてくることがわかった。また、沸騰水処理を用いることにより、界面準位を徹底的に抑えた完全界面が形成できることもわかった。

また、局所クリーン化プロセスシステムを新たに開発することにより、ULSI工場を越える酸素フリー、パーティクルフリー環境の構築に成功した。このシステムを用いて、界面リーク電流の起源をさぐるための実験をAl/Si(111)を例に取って行い、その結果、薬液中の溶存酸素と、環境に存在する酸素ガスが、結果として形成しているAl/Si界面のリーク特性を大幅に劣化させることが見いだされた。逆に酸素フリーな環境での表面清浄化試料では、 $n=1$ のリークの大幅に抑えられた理想的Schottky障壁がシリサイド形成なしに実現できた。

今後は、この局所クリーンシステムを利用して、Schottky障壁形成メカニズムの全容解明に取り組んでゆく。

参 考 文 献

- 1) S.Kurtin, T.C.McGill, and C.A.Mead, Phys.Rev.Lett. 22 (1969) 1433.
- 2) M. Schluter, Phys.Rev. B17 (1978) 5044.
- 3) V. Heine, Phys.Rev. 138 (1965) A1689.

- 4) J. Tersoff, Phys.Rev.Lett. 52 (1984) 465.
- 5) W. Monch, J. Appl. Phys. 80 (1996) 5076.
- 6) G. Le Lay, V. Yu. Aristov, K. Hricovini, A. Taleb-Ibarahimi, P. Dumas, R. Gunther, J. Osvald, and G. Indlekofer, "Control of Semiconductor Interfaces", eds. I. Ohdomari, *et al.* (Elsevier) 39 (1994).
- 7) J. F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2125.
- 8) R. E. Viturro, S. Chang, J. L. Shaw, C. Mailhiot, L. J. Brillson, A. Terrasi, Y. Hwu, G. Margaritondo, P. D. Kirchner, and J. M. Woodall, J. Vac. Sci. Tech. B7 (1989) 1007.
- 9) J. R. Waldrop and R. W. Grant, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 557.
- 10) L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim, R. W. Carpenter, and R. C. Glass, J. Mater. Res. 10 (1995) 668 .
- 11) "This Films - Interdiffusion and Reactions", eds. J. M. Poate, *et al.* (John Wiley & Sons, Inc. 1978.)
- 12) T. Teraji, S. Hara, H. Okushi, and K. Kajimura, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 689.
- 13) S. Hara, T. Teraji, H. Okushi, and K. Kajimura, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) 394.
(1999. 3. 5受付)

