

## 〔解説〕

# 金属/半導体界面特性に関する研究

## Studies on Metal/Semiconductor Interfaces

大 串 秀 世

H. OKUSHI

From Jan. 1993 to Mar. 1998, our group of Materials Fundamentals section (Materials Science division) concerned to study on metal/semiconductor interfaces. Targets of semiconductors are single crystalline oxides such as  $\text{SrTiO}_3$  and tetrahedral single semiconductors such as SiC, Si and diamond. The historical backgrounds, approaches, major results and future plans of these studies are presented.

### § 1 はじめに

特別研究「微視的界面反応制御による材料創製に関する研究」は、ラボ制が導入される平成10年3月まで、材料科学部を中心に展開されたが、ここでは旧材料制御研究室で行った金属/半導体界面特性についての研究について、その背景、体制、方法、概要等について紹介し、この稿に続く、金属/酸化物半導体、金属/SiC、金属/ダイヤモンドの研究の前書きにしたい。

平成5年1月、水素化アモルファスシリコンと金属のショットキー接合特性の研究の経験がある筆者が、材料制御研究室の室長になったのを契機に、酸化物超伝導体の研究に従事していた清水貴思現主任研究官が、酸化物超伝導体と半導体の界面特性の理解の第一歩として、金属と酸化物半導体の界面の研究を展開したこと、また同年4月、SiCの表面・界面に興味をもっている原史朗現主任研究官が室員になったこと、さらに筆者自身が新しい半導体材料創製の観点から、ダイヤモンド薄膜の研究を金属/ダイヤモンドの界面特性を通して展開したことから、「金属/半導体界面特性に関する研究」が研究室の大きなテーマとして動き出した。

### § 2 体 制

研究体制としては、酸化物半導体の研究では、清水貴思現主任研究官を中心に、東海大の篠崎直也君、東京理科大学の後藤直樹君が、また後半には中央大の臼居君と中川君が研究実習生として研究に協力してくれた。SiCは原史朗主任研究官を中心に、筑波大連携大学院生の寺地徳之君、北村順也君、東京理科大学の奥田和幸君、中央大

の池野太郎君が参加した。ダイヤモンドの研究は、筆者が中心になり、ダイヤモンドの合成経験のあった神戸製鋼電子技術研究所の林和志君、筑波大連携大学院の山中貞則君、渡辺幸志君、東海大の清田英夫君、松島栄一君、佐藤啓介君、三好比呂喜君、政井茂雄君、川田栄君、そして平成9年4月から職員の竹内大輔研究員が参加してくれた。

また、筑波大連携大学院の教授として、梶村皓二所長、東京理科大連携大学院教授として、荒井和雄材料科学部長に学生の指導とともに、研究そのものについても協力を仰いだ。さらに、外部の研究機関の方達にいろいろな協力を頂いたが、特にダイヤモンド薄膜の研究では、東北大学金研の関口隆史氏にカソードルミネセンスの研究で共同研究をさせて頂いた。

### § 3 方法と内容

金属/半導体界面特性は、半導体を電子デバイスへ応用するに当たって最も重要な機能の1つであり、その制御技術は現在電子デバイスの基盤材料となっているシリコンにおいても研究すべき対象になっており、制御技術の確立はエレクトロニクス産業において大きなインパクトとなる。

実用レベル使用されている電子デバイスの半導体材料、あるいは今後電子デバイス等に利用される各種半導体材料において、その金属/半導体の界面特性の制御を行うためには、界面での原子構造や電子状態の微視的な知見とその制御ができて初めて達成できると思われる。我々は本研究において、まず半導体表面での微視的空間（ナノスペース）の制御の観点からアプローチした。

まず、金属とチタン酸バリウムなどの酸化物単結晶半導体の界面特性の研究では、原子レベルで平坦化した酸化物半導体の表面に対し、そこに金属を接触する直前にオゾンによるガスによる表面処理を施し、大気に晒さず金属を蒸着することによって、従来と比較しダイオード特性として、数桁以上整流特性のよいショットキー接合特性が得られた。その後の詳しい研究から、この特性改善が主として、通常のプロセスで生じてしまう炭素原子の酸化物半導体表面での吸着が押さえられた効果によることが示唆された。さらに、この理想に近い金属/酸化物半導体のショットキー特性を詳細に検討し、誘電率が電界や温度によって大きく変化する酸化物半導体と金属との界面特性についての本質を明らかにした。

金属/SiCの研究では、シリコンLSIプロセスで成果がでていた溶液による表面処理技術を活用することにより、次世代電力素子用として期待されているSiCと金属の界面特性の研究を展開した。基本的には表面を原子レベルで平坦化する酸化/エッチング処理および沸騰水処理を施したあと金属を蒸着することにより、その金属と半導体と電気的障壁の高さが金属の仕事関数の変化の大きさに一致して変化する結果が得られた。通常、金属/半導体界面には半導体表面における欠陥等が原因になって界面準位を形成し、この電子状態の存在によって、金属と半導体のつくる電気的障壁の高さは金属の仕事関数の変化に一致して変化する事が出来ない。このSiCでの結果は、その実効的な界面準位密度が障壁の高さに影響しない程度に押さえられたことを意味しており、金属/半導体特性制御という観点で注目すべき結果になっている。

本研究では、沸騰水処理等で何故界面準位密度の低減が達成できたか、断面TEMやSTMの微視的評価法を含めいろいろな観点から検討を加え、原子レベルによる平坦化に伴う表面準位の低減と水素原子による表面ダングリングボンドの終端化及びステップ端に存在する微量な酸素原子による欠陥準位の低減の可能性があることが明かになった。

金属/ダイヤモンド薄膜の界面特性については、表面処理についてはまだ本格的な検討をせず、標準的な金属蒸着プロセスに対してその特性を調べ、膜の半導体としての機能特性の評価という観点の研究を展開した。ここで注目したのは、ダイヤモンド薄膜表面形態とショットキー特性との関連である。その結果、単純に表面を原子レベルで平坦化するだけで、理想に近いショットキー特性が実現されることが分った。これは、ダイヤモンド薄膜の表面は、製膜直後から製膜時に用いた水素原子によって終端されていて、且つかなり原子間結合が強いので、かなり化学的に安定で理想的な水素終端の表面がで

きるからと考えられる。このため、それほど金属/半導体の形成プロセスに注意をしなくても、理想に近いショットキー特性が実現されると思われる。

#### § 4 まとめと今後の展望

以上、平成5年から平成9年まで、材料制御研究室で展開した、「金属/半導体の界面特性に関する研究」についての概要を述べた。研究開始の早い段階で、酸化物半導体でのオゾン処理効果やSiCでの沸騰水処理効果による界面制御の結果が得られ、研究の全体の展開としては期待した以上にスムーズに運んだと思われる。しかし、後半の微視的観点からの研究およびそれによる界面特性の機構に関する研究段階では、かなり詳細な点まで注意深く検討をしなければならず、前半と比べると研究のスピードが遅くなった感がある。特に、室長であった筆者の立場としては、酸化物半導体、SiC、ダイヤモンドという異なる原子結合状態を有する半導体を研究室で同時に研究対象にした点を生かして、これらの半導体と金属の界面特性を系統的に理解する研究をまとめてみたかったが、時間切れになったしまったのが残念であった。

ラボ制への移行とともに、本特別研究「微視的界面反応制御による材料創製に関する研究」は発展的に解消し、ここで紹介した金属/半導体界面の研究は平成10年度から開始した特別研究の中項目「極限プロセスを活用した半導体材料制御に関する研究」でその発展した内容で引き受けられている。この中項目は、「極限プロセスを活用した半導体界面制御に関する研究」(半導体界面科学ラボ担当)と「極限プロセスを活用した半導体材料創製に関する研究」(先進半導体材料技術ラボ担当)に分かれている。

半導体界面科学ラボは現在原ラボリーダーのもと、SiCでの研究成果を現在のエレクトロニクスの基盤材料であるSiに適用する展開を試みている。先進半導体材料技術ラボは筆者がラボリーダーになり、酸化物半導体とダイヤモンド半導体という新しい半導体材料に力点を置いた研究を展開している。酸化物半導体では成果を得た界面特性の知見をもとに、酸化物特有の界面機能に注目し、将来の応用を見据えた研究に着手している。ダイヤモンドは20~30年先の電子デバイスの材料を目指し、そのために越えなければならない、電子デバイス用半導体としての可能性の実験的検証、伝導性制御、大面積化のための高品質ヘテロエピタキシャル成長技術の開発を視野にいれて研究を展開している。

(1999.3.5 受付)