

RF マグネトロンスパッタ法による Au 薄膜-Si 接触のショットキー障壁

浅野清光・千田 誠*

Schottky Barrier for Si-Au Thin Films Contacts Formed by R F Magnetron Sputtering

Kiyomitsu ASANO and Makoto CHIDA*

(1999年11月30日受理)

Silicon is the most important semiconductor used for integrated circuits. The electrical characteristics of I-V and $1/C^2-V$ were measured for Si-Au thin films contacts formed by RF magnetron sputtering. The Schottky barrier heights for this system were 0.788~0.799 eV. The very thin SiO₂ layers (~5 Å) were detected on the Si-Au contacts by Auger Electron Spectroscopy (AES) after heating at 200°C for 2 hours.

1. はじめに

金属-半導体接触 (M-S 接触) は、点接触ダイオードの初期の頃から研究が続けられ、最近では、その特徴を生かして高速スイッチングダイオードや電界効果トランジスタなどに広く用いられており、半導体集積回路などの電子工業において重要な役割を果たしている¹⁾。最近の著しい情報量の増加に伴い、情報処理の高度化と高速処理が求められ、集積回路を構成する素子の寸法は小さくなってきていて、集積回路中にはショットキー接触やオーミック接触として M-S 接触が必ず含まれている。一方、素子の小型化に伴い M-S 界面での低温界面反応や相互拡散が、素子の最小単位のスケールと同程度までに進行し、これが素子の信頼性を左右するまでになっている。

現在非常に広く実用されている半導体は、シリコン (Si) であるが、これに対する電極としてアルミニウム (Al) が使われてきた。Al が Si に対する電極として選ばれた理由として、

- ・ Si および SiO₂ に対して接着性がよい
- ・ 電気抵抗が低い
- ・ 耐腐食性が高い

などがあげられる²⁾。最近まで、Si に対する Al の電極についてほとんど問題がないものと考えられてき

たが、近年の素子の小型化により問題が生じた。以前は、p-n 接合の界面は、表面から数 μm の深さに位置するのが普通だったが、その間隔は現在、1 μm 以上も小さく、実用上無視されてきた Al-Si 接触での相互作用に基づく化学反応が、素子の性能に影響を与えるようになった。Al と Si が接触すると両者は低い温度で反応を起こし、この反応が半導体素子の素子機能を破壊してしまう²⁾。

しかし、一方で低温反応は素子製造に利用されている。その一例は、安定なシリコン化合物 (シリサイド)³⁾ をもちいた M-S 接触が、化合物の融点よりはるかに低い温度で形成される場合である。この場合、M-S 界面がもとの半導体表面ではなく、その内部に形成されるためにより素子が得られる。Si-LSI 技術においてシリサイドは、拡散バリア、ゲート電極、配線などに用いられる重要な材料の一つであるが、その形成過程には、未だ解明されていない部分が多いのが現状である。

Si 単結晶 (基板) 上に Au 膜を蒸着した試料を 200°C 前後で熱すると、金色だった Au 膜が黒く変色する。この現象は、蒸着によって基板から Si 原子が界面より放出されて、Au 中を通過して Au 膜上に現れて酸化されることにより起こり、Au 膜上には約 1000 Å の SiO₂ 膜ができる。Si は、共有結合結晶のため結合を切るためには 1400°C ほどの温度が必要で、200°C 程の低温で切れることは困難である。よって、

* 秋田高専専攻科学生

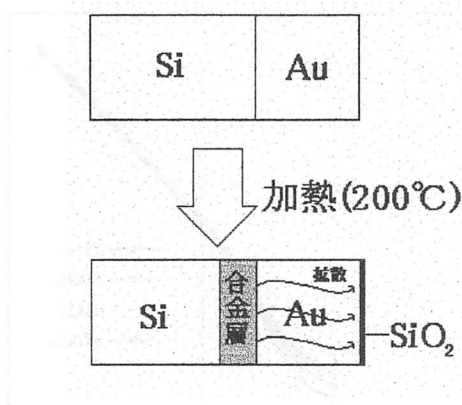


図1 Au-Si 低温界面反応図²⁾

Au との接触によって結合が弱まったという事が考えられ、この現象を低温界面反応という²⁾ (図1)。この原因として、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るとするスクリーニングモデルが提案されている²⁾。

このような反応が起こる半導体の条件は、エネルギーギャップが2.5 eV 以下または、比誘電率が8 以上とされている²⁾。また金属の膜厚にも条件があり、例えば Si-Au 接触では、Au の膜厚が3ML (ML: 原子層) 以上なければ反応は起こらない²⁾。

本研究では Au-Si 接触におけるショットキー障壁を評価するため

- ・ RF マグネトロンスパッタリングによって作成した Au 薄膜-Si 接触試料の電流-電圧特性および $1/C^2$ -電圧特性の測定
- ・ 作成した試料を加熱し、オージェ電子分光法 (AES) により加熱前後の Au 薄膜-Si 接触表面の測定

などの実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 薄膜作成方法とショットキー障壁の評価方法

試料は、n 型 Si (100) ウェハ基板 (ミラー研磨面側) に Au 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法で作成した。スパッタ装置は、SBR-1104 型 (日本真空技術 K.K) を使用し、 1×10^{-8} Torr の高真空までクライオポンプで排気し、約 5×10^{-3} Torr の高純度アルゴン中で約20分間スパッタした。スパッタリングには13.56 MHz の高周波水晶発振式電源 (最高500 W) を使用して、投入パワー50 W で (反射パワー 0

W) 20分間行った。これによってできた試料の Au の膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ であった。また投入パワー200 W (反射パワー20 W) でも30分間行い、このときできた試料の Au の膜厚は、約 $50 \mu\text{m}$ であった。膜厚の測定にはレーザーフォーカス変位計 (LT-8000 KEYENCE) を用いた。

作成した試料を約10~20 mm² の大きさにして、電圧-電流特性と $1/C^2$ -電圧特性を測定し、それぞれからショットキー障壁の高さを算出した¹⁴⁾。 $1/C^2$ 特性にはプレジション LCR メータ (HP4285A 75 kHz~30 MHz) を使用した。

2.2 $1/C^2$ -電圧特性の周波数依存性

電流-電圧特性および $1/C^2$ -電圧特性を測定するため、Si 上の Au 膜の反対側の面には In-Ga 合金を付着させ電極とした。

$1/C^2$ -電圧特性の測定では、電極の接触状態によって $1/C^2$ -電圧特性が周波数に依存することがあった。周波数に依存した場合と依存しなかった場合の $1/C^2$ -電圧特性を、それぞれ図2. 1 と図2. 2 に示す。しかし、障壁高さなどの値を求めるためには、周波数を変化させても同じ値がでてくることが望ましい。今回の測定では1つの試料に対し、約100 k~1000 kHz の範囲で周波数を変えて数回ずつ測

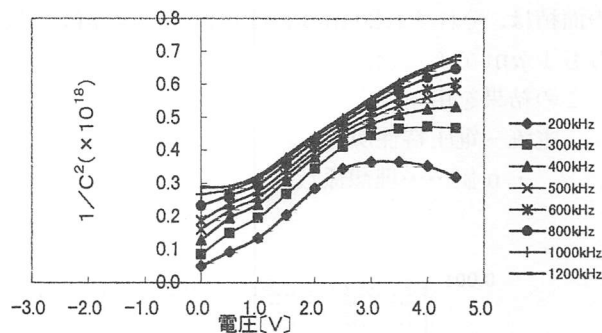


図2. 1 接触状態が悪い場合の $1/C^2$ -電圧特性

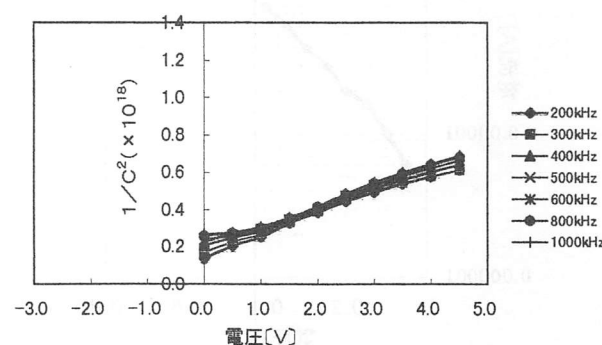


図2. 2 接触状態が良い場合の $1/C^2$ -電圧特性

定し、接触状態が良好かを確認して、良いものからドナー密度、空乏層幅、拡散電位、障壁高さの各値を計算した。

2.3 オージェ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy ; AES) の測定方法

Si 基板に Au 膜をスパッタした試料のオージェスペクトルの測定には、AES-350B 型 (日電アネルバ) を使用した。加熱前後の試料を、サンプルホルダーにセットし、試料交換室に入れ、オイルフリー⁵⁾のドライポンプ (ALCATEL) で 10^{-5} Torr 程度まで真空排気し、交換室と分析室の間のゲート弁を開けて、サンプルホルダーを分析室内に導入した⁶⁾。試料導入機構には差動排気を用いた。その後、ゲート弁を閉じて、ターボ分子ポンプ (400 l/s, ALCATEL) で 1×10^{-9} Torr まで排気し、オージェスペクトルを測定した。電子エネルギー分析には、電子銃とイオン銃内蔵型の円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA) を用いた。

3. 実験結果

試料 1 と試料 2 について、Si-Au 接触の電流-電圧特性および $1/C^2$ -電圧特性を図 3 (試料 1 は図 3. 1, 試料 2 は図 3. 2) に示す。試料 1, 試料 2 の面積は、それぞれ 20 mm^2 , 11 mm^2 で、膜厚はどちらも $1 \mu\text{m}$ であった。

この結果を用いて

電流-電圧特性から

- ・ n 値……理想係数

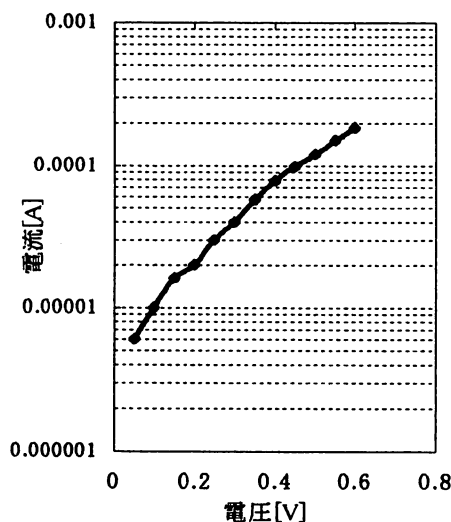


図 3. 1(a) 試料 1 に対する電流-電圧特性

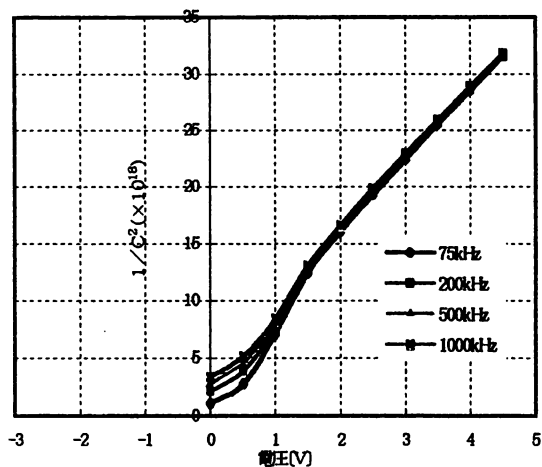


図 3. 1(b) 試料 1 に対する $1/C^2$ -電圧特性

- ・ Φ_B ……障壁高さ

$1/C^2$ -電圧特性から

- ・ N_D ……ドナー密度
- ・ d ……空乏層幅
- ・ V_d ……拡散電位
- ・ Φ_B ……障壁高さ

を求めた。この結果を表 1. 1 に示す。

試料 1 と同様に試料 2 の諸定数を求めた (表 1. 2)。

次に試料を約 200°C で 2 時間、空気中で過熱した。加熱後の試料の Au 膜表面には、所々粒状の斑点が見られたが、極端な色の変化は無かった。加熱後の $1/C^2$ -電圧特性を測定した。この結果を図 4 に示す。

また、加熱前、加熱後の試料表面をオージェ電子

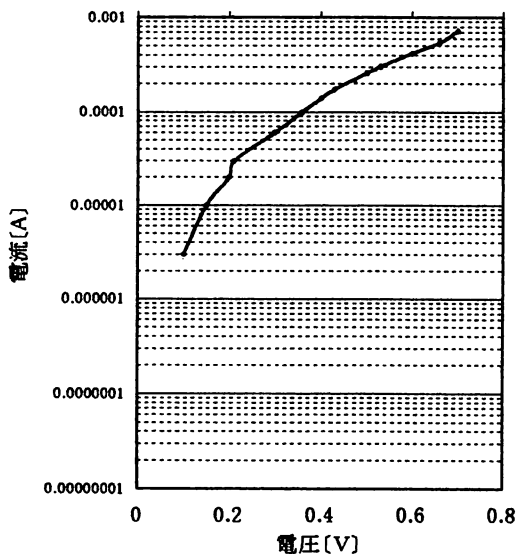


図 3. 2(a) 試料 2 に対する電流-電圧特性

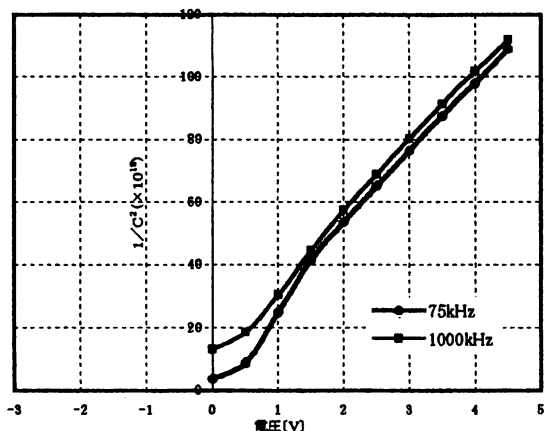


図 3. 2 (b) 試料 2 に対する $1/C^2$ —電圧特性

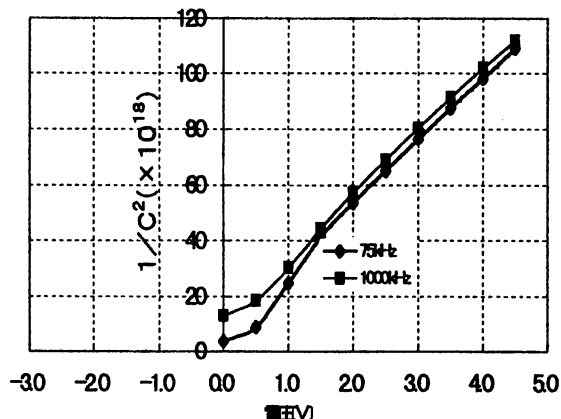


図 4 加熱後の試料の $1/C^2$ —電圧特性

分光法で観測した。その結果を図 5 に示す。(加熱前は図 5. 1, 加熱後は図 5. 2)

4. 考 察

$1/C^2$ —電圧特性のグラフはほぼ直線になったため、作成した試料からショットキー特性が得られることがわかる。測定結果から算出した値を用いて、

表 1. 1 諸定数 (試料 1)

(電流—電圧特性の測定より)

n値	1.6
Φ_B	0.74eV

($1/C^2$ —電圧特性の測定より)

N_D	$2.02 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$
d	46750 Å
V_d	0.6V
Φ_B	0.788eV

表 1. 2 諸定数 (試料 2)

(電流—電圧特性の測定より)

n値	1.681
Φ_B	0.664eV

($1/C^2$ —電圧特性の測定より)

N_D	$5.87 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$
d	36800 Å
V_D	0.5V
Φ_B	0.799eV

Au-Si ショットキー接触のエネルギー帯図を図 6 (試料 1 は図 6. 1, 試料 2 は図 6. 2) に示す。算出したショットキー障壁の値 0.788~0.799 eV は、これまで報告されている 0.79 eV と非常によく一致している⁴⁾。この結果は、Au の仕事関数 4.80 eV, Si の電子親和力 4.01 eV とすると、ショットキーモデルと一致している。このショットキー障壁の高さは、共有結合半導体である Si (界面挙動指数 $\psi = 0$) に対しては金属の種類によらず決まるバーディーン障壁となる⁷⁾が、今後、仕事関数のより大きな Pt (5.30 eV) について測定する予定である。さらに、比誘電率 ϵ が 8 より小さな共有結合性とイオン結合性の中間にある ZnSe ($\psi = 0.5$) や、イオン結合性の強い ZnO ($\psi = 1.0$) についても同様な測定

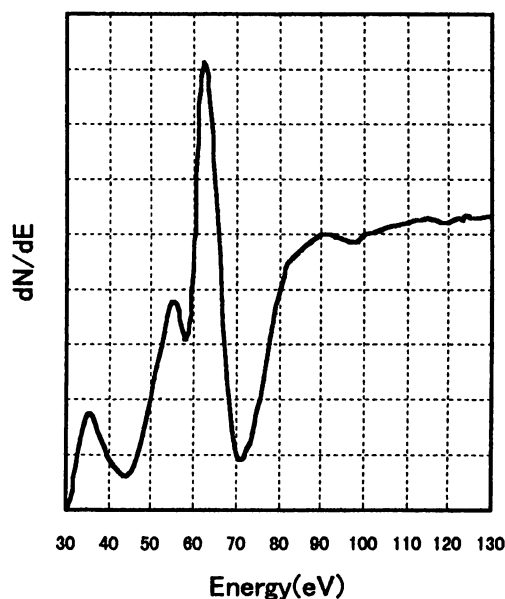


図 5. 1 加熱前の Au-Si 表面に対するオージェスペクトル

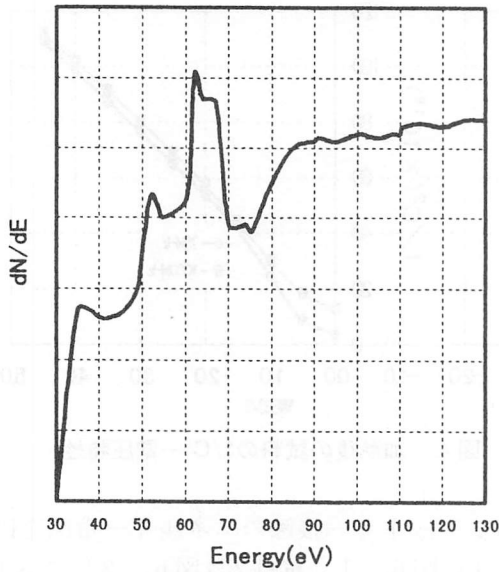


図 5. 2 加熱後の Au-Si 表面に対するオージェスペクトル

を行う予定である。電極の接触状態による周波数依存性については、Al をスパッタして電極とし、In-Ga 合金付着電極と比較検討する予定である。

加熱後の試料の表面に粒状の斑点がみられたが、電気的特性は、加熱前の測定結果とほとんど変化はなかった。しかし、加熱後の試料のオージェ電子分光法による観測(図 5. 2)では、純粋な Au のオージェスペクトル(図 5. 1)に重なって約 70 eV ピークの高エネルギー側に SiO₂ からのケミカルシフトした Si オージェピークが見られていることがわかる。加熱後の試料表面の色の変化は見られなかったことから、この SiO₂ 膜は非常に薄いため、電気的特性には変化が見られなかったものと考えられる。オージェスペクトルにおいて、SiO₂ 層の下の Au 膜が観測されるためには、70 ないし 80 eV における電子の平均自由行程から、SiO₂ 層の厚さは、約 5 Å 程度と考えられる。SiO₂ 膜が非常に薄い原因として、Au 膜スパッタ前の Si ウェハ表面の酸化層や汚染層の存在、蒸着法とスパッタ法の違いなどが挙げられる。しかし、SiO₂ 層が Au 膜上に形成されたことは、低温界面反応が生じていることを示している。平木のスクリーニングモデルは、バーティーン障壁を形成する $\epsilon \geq 8$ の半導体が低温界面反応を生じることをよく説明している²⁾。

5. まとめ

RF マグネトロンスパッタ法により作成した Au

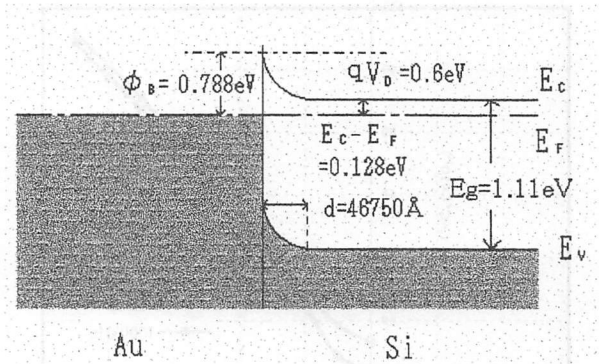


図 6. 1 Au-Si ショットキー接触のエネルギー帯図 (試料 1)

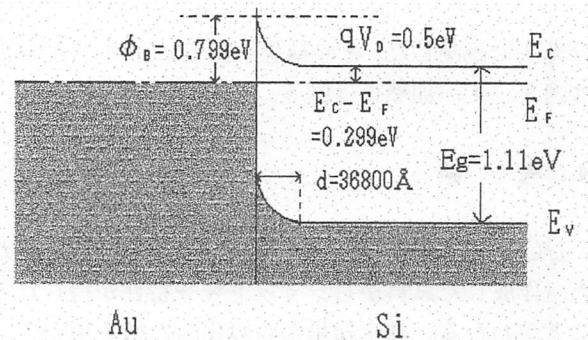


図 6. 2 Au-Si ショットキー接触のエネルギー帯図 (試料 2)

薄膜-Si 接触試料の電流-電圧特性および $1/C^2$ -電圧特性の測定を行った。その結果、ショットキー障壁の高さは 0.788~0.799 eV であった。200°C で 2 時間加熱後、オージェ電子分光法により Si-Au 接触表面上に約 5 Å の SiO₂ 層が形成されることがわかった。

今後、Si 清浄表面への Au 膜スパッタとの比較、Pt, Al, Ni, Cu, W, Mo 等の仕事関数の異なる他の金属のスパッタを行い、金属-Si, GaAs, ZnSe, ZnO および金属-SiO₂ 層-Si 系などの電気的特性に対する表面界面の影響を検討していく予定である。さらに、クリーンルームなどの半導体実験には必須の環境が整えば、RF マグネトロンスパッタ法により、半導体ホモ及びヘテロ接合、超伝導接合などを形成し、高性能光・電子デバイス作製のための基礎研究を進めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) B.L. Sharma, Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junction and Their Applications,

- Plenum Press New York and London, 1984.
- 2) 平木昭夫, 成沢忠, 表面・界面の分析と評価, オーム社, 1994.
 - 3) S.P. Murarka, Silicides for VLSI Applications, Academic Press New York and London, 1983.
 - 4) 國岡昭夫, 上村喜一, 新版基礎半導体工学, 朝倉書店, 1997.
 - 5) K. Asano, E. Ezura, T. Furuya, H. Ishimaru, Y. Maeda, S. Mitsunobu, T. Tajima and T. Takahashi, Proc. of the Contamination-its Measurement and Control in Vacuum System, A Workshop for Semiconductor Fabrication and Accelerator Technology, Thomas Jefferson National Accelerator Facility, Newport News, VA, USA, pp. 28~29, March 26~27, 1997. (Selected paper)
 - 6) 浅野清光, 試料表面分析用真空排気装置, 特願平 8-300943.
 - 7) 平木昭夫, 固体物理, 12 (1997) 109.