

外96-61

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

GaAs 結晶の表面および界面
安定化に関する研究

申請者

菅原 裕彦

Hirohiko Sugahara

1997年 2月

1. 研究の背景

近年の半導体集積回路技術発展の背景には、半導体表面・界面物性に関する理解の進展がある。GaAs に代表される化合物半導体は、Si 以上に表面・界面の安定化が困難であるため、これを用いた素子の特性制御は必ずしも容易ではない。

化合物半導体表面・界面を理解する上での重要なテーマの一つは、GaAs 表面酸化の問題である。現実の半導体デバイス製作工程においては、例えばドライエッチングによる半導体表面化学状態の変化、ならびにそれに起因する素子特性の劣化がしばしば問題となる。このようなプラズマ照射半導体表面状態の解析および制御は、超高速デバイスの一層の高性能化・高信頼化を進める上で重要である。

化合物半導体デバイス特性により基本的な部分で影響を与えるのは、半導体表面フェルミレベル位置制御に関する問題である。例えば、GaAs MESFET (金属-半導体電界効果トランジスタ) のゲート・ショットキ障壁高さ、ならびに表面空乏層の制御には、GaAs 表面フェルミレベル位置に関する理解が重要である。また、HBT (ヘテロ接合バイポーラ・トランジスタ) の特性制御には、同様に外部ベース領域での表面フェルミレベル位置に関する理解が重要である。このように、化合物半導体デバイス特性を制御する上で、半導体表面状態を化学的ならびに構造的に安定化し、その結果として表面フェルミレベル位置を制御することが重要である。

さらに、金属-半導体界面の安定化は、GaAs MESFET においては、動作の基本にかかわる重要な問題である。金属-半導体界面における原子の拡散は、半導体素子の劣化を引き起こすことから、素子製作に必要な 800℃ 程度の高温アニール後も電気的、ならびに構造的に安定なショットキ障壁が求められる。従来、GaAs MESFET 用ショットキ電極材料として用いられているタンゲステン・シリサイドは、800℃ で Ga、As 原子の拡散を完全には阻止できないため、デバイスの電気的特性を制御することが必ずしも容易ではなかった。このため、より金属-GaAs 界面の安定性に優れた新しい高耐熱電極材料の開発が重要である。

以上述べたように、GaAs 表面・界面の安定化は、超高速デバイスを実現する上で基本となる重要な問題である。

2. 本研究の目的

本研究の目的は、GaAs 表面・界面の安定化機構を明らかにし、GaAs 超高速デバイス実現の基礎を確立することにある。

第2章では、GaAs MESFET のゲート窓あけ工程において問題となる $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ プラズマ照射による GaAs 表面酸化の問題を明らかにする。オーグエ電子分光法、X線光電子分光法を用いた表面化学状態解析結果に基づき、ショットキ障壁の電気的特性改善指針を示す。

第3章では、硫黄処理による GaAs 結晶表面の電気的、化学的、ならびに構造的安定化について述べる。放射光光電子分光解析結果に基づき、初めに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いたウェット硫黄処理 GaAs 表面の化学的結合状態を明らかにした後、電気化学セルを用いたドライ硫黄処理、さらには sulfur annealing 法 (SA 法) による GaAs 表面処理を提案する。硫黄処理 GaAs 表面でのバンドの曲がり、表面構造モデル、ならびに同表面上へのショットキ障壁形成初期過程について議論する。

第4章では、GaAs MESFET 用高耐熱電極材料 WSiN を提案し、X線吸収端微細構造 (EXAFS) 解析結果に基づき、金属/GaAs 界面安定化機構について議論する。最後に、WSiN の実際の半導体素子への応用例について触れる。

3. 本研究の内容

GaAs 超高速デバイス実現の基礎となる GaAs 結晶表面・界面安定化機構について検討し、以下の内容を明らかにした。

第2章では、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ プラズマ照射 GaAs 表面のオーグエ深さ方向プロファイル、および Ga 3d 光電子スペクトルの化学シフトより、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ プラズマ照射 GaAs 表面には、 Ga_2O_3 主体の酸化物層が形成されることを明らかにした。 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{F}$ 化学洗浄を用いて Ga_2O_3 主体の酸化物層を除去することにより、GaAs MESFET の電流-電圧特性を改善できることを明らかにした。

第3章では、硫黄処理による GaAs 結晶表面の安定化機構について検討した。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液を用いたウェット硫黄処理 GaAs (100) 表面原子の結合状態を放射光光電子分光法により調べた結果、処理直後の GaAs 表面には、Ga-S、As-S、S-S 結合が存在すること、および本表面は真空中での 360℃、10分間の加熱により安定な Ga-S 結合主体の表面へと変化することを明らかにした。これらの結果は Ga 硫化物の生成熱が As 硫化物のそれより大きいことにより説明できる。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 n-GaAs (100) 結晶の表面フェルミレベル位置は、真空中での加熱により伝導帯の底方向へ移動し、最終的に Ga-S 結合に覆われた n-GaAs (100) 安定化表面では伝導帯の底より 0.5 eV の位置となることを見出した。GaAs 結晶表面の安定化には、Ga-S 結合が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

次に電気化学セルを用いたドライ硫黄処理を試み、本処理後の GaAs 表面状態は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液処理の場合とほぼ同様であることを明らかにした。低速電子線回折、ならびに放射光光電子分光解析結果に基づき、Ga-S 結合により終端された真空加熱後の S/GaAs (100) 表面構造モデルを提案した。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理 n-GaAs 上へのショットキ障壁形成初期過程について調べた結果、放射光光電子分光法により求められる Al/S/n-GaAs、Au/S/n-GaAs、In/S/n-GaAs

の障壁高さは、それぞれ 0.4, 0.7, 0.3 eV であり、金属/S/n-GaAs 系の障壁高さは、金属の仕事関数に強く依存することを明らかにした。酸素原子の存在しない金属/n-GaAs 界面の生成、ならびに界面硫黄原子の存在が、金属に依存するショットキ障壁形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

次に、ドライ硫黄処理をさらに発展させた GaAs 表面処理法「sulfur annealing 法」(SA 法)を提案した。本処理法は、超高真空中で Ag/AgI/Ag₂S/Pt 電気化学セルにより生成した硫黄原子を GaAs 表面に照射しながら基板を加熱するものである。光電子スペクトル測定により、SA 処理 GaAs (100) 表面には酸化物が存在しないこと、および表面は Ga-S 結合により終端されていることを明らかにした。硫黄雰囲気中での GaAs 表面清浄化に必要な最低の温度は約 590℃であることを見出した。硫黄層厚 0.15 nm の SA 処理 GaAs (100) 表面からは 4x1 LEED パターンが、また 0.24 nm の表面からは 2x1 LEED パターンがそれぞれ観測され、硫黄層厚、ならびに表面再配列構造は、硫黄原子供給停止温度を調整することにより制御できることを明らかにした。n-GaAs (100) 表面のバンドの曲がり、従来の As ビーム照射を用いる表面クリーニングではやや増加するのに対し、SA 処理の場合は、0.2 ~ 0.3 eV 減少することから、従来法に比べてより安定化された表面が実現できているものと考えられる。SA 処理 n-GaAs (100) 表面上に形成した Pd/n-GaAs ショットキ障壁の障壁高さを光電子スペクトル・ピーク位置より求めた結果、Pd の仕事関数より予測される約 0.8 ~ 0.9 eV という値が得られた。SA 処理による GaAs 表面安定化技術は、半導体結晶成長前、ならびに金属、絶縁膜堆積前の GaAs 基板表面処理法として有望である。

第 4 章では、GaAs MESFET 用高耐熱電極材料 WSiN を提案した。Au/WSiN/GaAs 系の熱的安定性について検討し、WSiN-GaAs、Au-WSiN 界面は、少なくとも 800℃まで安定であることを明らかにした。タンゲステン L3 吸収端の X線吸収端微細構造 (EXAFS) 測定により求めた WSiN 膜の動径分布関数より、W-N 原子間距離は、W-Si 原子間距離より小さく、窒素原子は、W 原子と Si 原子とによって構成されるネットワークの格子間位置的な隙間を埋めていることを明らかにした。WSiN 膜は、800℃熱処理後も粒界のないアモルファス構造を保つとともに、窒素原子が格子間位置的な原子の隙間を埋めているため、Ga、As、Au 原子の拡散阻止機能を有することを明らかにした。WSiN/GaAs ショットキ障壁は、10 Gb/s を越える超高速 GaAs IC に採用され、多くの通信システムにおいてその真価を発揮している。

本研究により、GaAs 結晶表面・界面の電氣的、化学的、ならびに構造的安定化機構について新たな知見を得、GaAs 超高速デバイス実現への基盤を確立した。