

内1-23

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

SiおむSiC/金属界面に関する研究

申請者

原 史朗

Hara Shiro

電気工学専攻 電子工学研究

平成元年12月

電子デバイスの高度先端産業および日常生活での利用が次第に不可欠になりつつある現在、電子デバイスはその応用範囲の拡大が必然的に求められている。一つの方向はより一層の集積化であり、それとは別な方向として、電子素子の過酷な環境への適用つまり新しい物質を用いた耐環境性デバイスの開発がある。これらの開発にあたっては、ミクロスコピックな視点にたった素子の電極特性、特に電極金属と基板半導体の界面の特性の解明が急務である。

本研究では、半導体/金属界面を理論と実験の両側面から議論している。ここで、Si以外の半導体/金属界面について研究を行っていくには、Siにない二、三の障害を覚悟しなければならない。それらの半導体の実用化及び理論的検討がSiに比較して立ち後れているために、研究が効率的に推進しにくい環境にあるのである。また、半導体/金属界面を研究しようとする場合、界面の電気的特性は非常に多くの要因によって左右されるが、Si以外の化合物半導体では、化合物であることによりさらにこの要因が複雑になってくる。従って、Si系半導体/金属界面を調べていく上では、その系での実験と同時にSi/金属界面での理論的検討も併せて行うのが種々の界面現象を解明するための近道である。このことを踏まえ、本研究ではまずSi/金属界面の中でも特に清浄な界面を作成し易いシリサイド/Si界面についてその電気的特性を理論的に考察し、その電位障壁であるSchottky障壁高さが、シリサイドの電子構造と深い結びつきを持っていることを明らかにしている。その後、本研究では、Siにない高い耐放射線性や耐熱性を本来的に備えているSi系半導体SiCの金属との界面の諸特性を実験面から総合的に検討している。

本論文ではまず、上述のシリサイド/Si界面のSchottky障壁高さを化学結合論的立場から理論的に議論している。以前から、n型Siに対するSchottky障壁高さ ϕ_{B0} がシリサイドの生成熱 ΔH_f と一次の良い相関を持っていることが知られていたが、つい最近、 ϕ_{B0} が遷移金属シリサイドの内殻準位のシリサイド化によるシフト量 ΔE_c と一次の直線性を持っていることが明らかになった。これらは、双方ともシリサイドの電子構造を反映した物理量である。このことは、 ϕ_{B0} がシリサイドの電子構造と密接な結びつきを持っていることを示しているが、それに具体的にどのような物理的関係が存在するのかはこれまで明らかではなかった。そこで本研究では、 ΔH_f と ΔE_c の相関関係を解明し、両者がシリサイドを構成する遷移金属原子のdバンドの占有率と強い相関を持っていることを見いだした。これは後で述べるようにSchottky障壁の成因を解明する有力な手がかりになった。以下では、このシリサイドの電子構造の統一的解釈について述べる。

シリサイドの内殻準位シフトは、周期表上で右にある遷移金属の作るシリサイド程高束縛エネルギー側へ大きくシフトする。このことは、 ΔE_c がそのd電子数と直接に関係があることを示唆する。なぜならば、d電子数は周期表上を右に行くほど増加するからである。そこで、シリサイドを形成する遷移金属の価電子構

造を調べてみると、エネルギーの低い方から順にSiとの結合d軌道、非結合d軌道、Siとの反結合d軌道の三つで構成されていることがわかる。さらに、その三つの特徴的な価電子軌道の中でも非結合d軌道はシリサイドの結晶格子中の原子の無い方向の空間へ大きく張り出している。従って、この非結合d軌道にd電子が収容される周期表上の右の方にあるシリサイド（これを貴金属シリサイドと呼ぶ）では、電子雲の広がりが大きくなり、その結果として価電子と内殻電子とのクローン反撥力は遷移金属がシリサイド化する前の純金属の時よりも弱まる。それが、内殻準位を高束縛エネルギー側へシフトさせることになるのである。

シリサイドの生成熱 ΔH_f も同様にd電子の増減つまりd軌道の占有度で説明できる。周期表上の左の方にある遷移金属シリサイド（高融点金属シリサイド）では、d軌道は、Siとの結合軌道にしか入っていない。従って、この結合軌道の生成時の安定化エネルギーがそのまま生成熱になるが、貴金属シリサイドでは、非結合軌道にもd電子が入ってくるのでその分が結合エネルギーに関係してこない。従って、生成熱は高融点金属よりも小さくなる。

以上のように、内殻準位と生成熱はd軌道の占有度で説明されることが見いだされた。生成熱は一般には内殻とは関係の無い価電子構造（外殻）の物理量と考えられているが、以上の議論から、これが内殻と直接的な相関関係を持っていることが明らかとなった。化学結合環境の内殻との関係を議論することは、基礎物理でも全く新しいつい最近話題になりだした概念であり、本研究のこの成果はこの方面の物理へ今後大きく寄与するものと思われる。また、元来Schottky障壁高さは、半導体と金属との電子ポテンシャルの差つまりフェルミ準位差で決まってくるものであり、言い替えば両者の内部仕事関数差で決まるものということが出来る。一方、d軌道の占有度は内部仕事関数つまり化学ポテンシャルを直接決定する。従って、d軌道の占有度はSchottky障壁高さとは強い相関を持つことになる。このようなSchottky障壁高さのバルクシリサイドとの強い関係は、Schottky障壁が界面そのものの性質のみを反映するとする最近の幾多のモデルに警鐘を鳴らすものである。Schottky障壁は、バルク要因と界面要因の両方が作用して形成するのである。

次に、本研究では実際のSi系半導体/金属界面研究の基礎として、SiC表面の緻密な検討を行った。実験に用いた表面分析方法は、中速イオン散乱分光、Auger電子分光、低速電子線回折などである。 β タイプのSiC(001)基板表面にSi分子線を超高真空中で照射すると表面のSi/C比の比率が増大することが知られている。また、 β -SiC(001)表面を1000°C以上で熱処理するとSi/C比が低下することも知られている。そこで本研究では、Si分子線を照射した表面を1065°Cで熱処理し、表面の組成を詳細に検討した。低速電子線回折の結果、加熱を進めるに従って、表面は(3×2)、(5×2)、c(4×2)、(2×1)、(1×1)、c(2×2)と変化していった。中速のイオン散乱を用いて表面近傍の元素組成を定量的に分析した結果、(3×2

)、 (5×2) 、 $c(4 \times 2)$ 、 (2×1) の表面は完全にSi層を第一層に持っており、また $c(2 \times 2)$ では、C層が第一層であることがわかった。さらに、 (3×2) と (5×2) 表面には、完全なSi層の上にそれぞれ $1/3$ 原子層と $1/5$ 原子層のSi層がdimer列の形で存在する可能性が高いことを見いだした。これをadditional dimer rowモデルと呼ぶことにする。従来は、 $1/3$ 原子層と $1/5$ 原子層のSi層がSiの表面2原子層から欠落しているmissing dimer rowモデルが主流であったが、本研究結果では、このような全く異なったdimer配列を持っていることが明らかとなった。各dimer列は非常に離れており、従来では考えられないような長距離相関が存在していることになる。また、 $c(2 \times 2)$ 表面は、完全なC最表面であることが初めて明らかにされた。 (3×2) 、 (5×2) 、 $c(4 \times 2)$ 、 $c(2 \times 2)$ などの高次の表面再配列は、Si(001)では観察されることがないが、SiC(001)では、格子定数がSiに比較して20%小さいことにより表面でのdimer同士の長距離相関が強くなっていることがそのような高次の表面再配列を生み出したと理解される。

以上のSi終端表面とC終端表面にMoを超高真空中で蒸着してみた。金属としてMoを選んだ理由は、Moが高融点金属でありSiCによる耐熱素子を考える上で整合性があるからである。Moの超薄膜の蒸着では、室温蒸着の段階でSi終端表面の場合、Moとの間に1原子層のSiとMoのmixing領域を作り、これがその後の高温熱処理時に拡散障壁として作用する。一方、C終端表面の場合、そのようなmixing領域は観察されず、SiC表面に存在したC原子は加熱処理を行う前からMoの表面に拡散していた。一般に、室温での金属の蒸着において表面まで下地の原子が拡散することは非常に稀であり、炭素がMo中を非常に拡散し易いということがわかる。この炭素の挙動は、Moの厚膜($\sim 200\text{nm}$)を蒸着した場合でも見られた。この場合、 1200°C 、1時間の熱処理により、 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$ という多層構造が形成した。これは、炭素がSiよりも速く拡散していることを示唆する。

このようにMo/SiCという系では、Cの拡散が非常に速いという特徴を持っている。このことは、この系の電気的特性にも関係してくるはずである。実際、界面の電流-電圧特性を測定したところ、室温蒸着の段階で低いオーミック性を示し、Schottky障壁は形成していなかった。この原因は、炭素の拡散にあるはずで、Schottky障壁形成に界面要因が強く働いている良い例であると考えられる。

以上のように本研究では、将来耐熱性素子の電極に応用されるであろう高融点金属/SiC界面の基本的挙動を明らかにすることができた。また、その電気的特性の基礎として、Schottky障壁とバルク電子構造の関係が明らかになった。