

電解めっき法により作製した Ni/GaAs ショットキー接触の電気特性[†]

奥村次徳・山本伸一・志村美知子

東京都立大学工学部 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

(1992年4月8日受付, 1992年5月6日掲載決定)

Electrical Characteristics of Ni/GaAs Schottky Contacts Fabricated by Electrochemical Deposition

Tsugunori OKUMURA, Shin-ichi YAMAMOTO and Michiko SHIMURA

Faculty of Technology Tokyo Metropolitan University
1-1, Minami-ohsawa, Hachiohji-shi, Tokyo 192-03

(Received April 8, 1992; Accepted May 6, 1992)

This paper demonstrates that an electro-chemical process is suitable for fabrication of Ni/GaAs Schottky contacts in a controlled manner. Nearly ideal *I-V* characteristics have been achieved by means of an anodic-etching process, prior to electroplating in the same bath as for electroplating. The Schottky barrier height for the almost ideal Ni/n-GaAs contact prepared by the above process has been found to be 0.81 ± 0.01 eV.

1. はじめに

金属の半導体の界面にポテンシャル障壁が形成されると電流-電圧特性に整流性が現れる。この界面はショットキー接触とも呼ばれ、マイクロ波帯の検波ダイオードや電界効果トランジスタのゲート電極などに広く利用されている。一方で、整流性を示さない接触抵抗の小さなオーミック電極も半導体デバイスにとって不可欠の構成要素のひとつである。この場合に必要なのは、界面にはポテンシャル障壁が形成されないか、あるいは障壁が低いことである¹⁾。

このように、金属-半導体界面の障壁高さは、その目的に応じて制御できることが望ましい。しかしながら、GaAsに代表される化合物半導体では、ショットキー障壁高さが金属の仕事関数にほとんど依存しないこと、すなわち界面におけるフェルミ準位のピン止め効果が強いことが知られている²⁾。このことを説明するための有力なモデルとして、MIGS (metal-induced gap state) モデル³⁾と統一欠陥モデル⁴⁾がある。MIGSモデルにお

ける界面準位は、金属の電子波動関数の侵入によって半導体の結合-反結合状態の分離が不完全になった結果発生するもので、半導体固有の電子状態である。これに対して、統一欠陥モデルでは、金属原子が気相から堆積する際の凝集熱によって半導体表面に発生する欠陥に原因を求めている。いずれのモデルも、これまでの膨大な実験データをすべて説明できず、いまだに明快な結論は得られていない⁵⁾。

本報告では、統一欠陥モデルの前提になっている金属堆積時の凝集熱の影響の有無を検証することを目的として、GaAs表面に電解めっき法によりNiショットキー接触の形成を試みた結果について述べる。通常この種の試験に用いられている真空蒸着法と違って、めっき法では固液界面における電荷の移行のみによって、しかも室温で金属析出が起こる。しかし、化合物半導体表面は数nm程度の自然酸化膜に覆われているのが普通で、それによってショットキー障壁に影響を受けることも考えられる⁶⁾。そこで本実験では、めっき浴自身を用いてめっきプロセスの直前に「その場」で自然酸化膜の除去が可能かどうかについても検討した。

[†] 第11回表面科学講演大会(1991年12月2~4日)にて発表

2. 実験

2.1 試料の作製方法

実験に用いた GaAs 基板結晶は n 形で、面方位は (100) である。ドナー密度は $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。基板結晶の前処理としては、まず一般的な有機洗浄の後、硫酸系のエッチング液 ($5 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) を用いて機械的破損層を除去した。基板の裏面には、Ag/In-Sn を蒸着し 400°C で合金化することによってオーム性電極を形成した。一方、基板の表面側には、フォトリソを用いて円形 (3 mm 角の中に直径が 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 mm の 4 種類のパターンが含まれている) の開口部を形成することによりめっき領域を限定できるようにした。こうして作製したチップの裏面からリード線を取り出し、これをガラス管を通して半導体電極とした。半導体表面の開口部のみがめっき浴と接するように、チップの側面および裏面はエポキシ系の接着剤を用いて埋め込んだ。めっき浴に浸す直前に、上記のプロセス中に形成された自然酸化膜を極力除去する目的で、50% の塩酸でリンスを行った。

めっき浴として、100 ml の超純水に NiSO_4 24 g, NiCl_2 4.5 g (ともに試薬特級) を溶解したもの ($\text{pH}=2.7$) を用いた⁷⁾。対向電極は Ni 板 (純度 99.7%) で、めっき液はマグネティックスターにより攪はんした。固液界面の電気化学的挙動を把握するために、Ag/AgCl 電極を参照電極とするポテンショガルバノスタットを使用した。また、用いた GaAs 結晶は n 形であるため、基板表面に正孔を発生させる目的でキセノンランプからの光を照射して実験を行った。

比較のため、通常の真空蒸着法による Ni 膜の堆積も行った。基板結晶は、めっきの場合と表面状態を同一にするために 50% 塩酸でリンスしてすぐに真空チャンバ内にセットした。イオンポンプを用いて $4 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ まで排気したのち、抵抗加熱および電子ビーム加熱の 2 つの方法で Ni を蒸着した。膜厚は 200~300 nm 程度である。

2.2 ショットキー接触の評価

作製したショットキー接触の評価は、主に電流-電圧 (I - V) 特性の測定により行った。ショットキー接触の電流-電圧特性の実験式は以下のように表現される⁸⁾。

$$I = S J_s [\exp(qV/nkT) - 1], \quad (1)$$

ここで、 S は電極面積、 J_s は逆方向飽和電流密度、 q は電荷素量、 V は印加電圧、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 n は理想因子あるいは n 値と呼ばれる量で、ショットキー接触界面が理想的に急峻で、しかも熱電子放出過程によって電流が支配されている場合に初め

て 1 となる。自然酸化膜のような界面介在層や欠陥が高密度に存在したりして理想状態からずれるほど n は大きな値となる。 J_s は、ショットキー障壁高さを $q\phi_B$ 、実効リチャードソン定数を A^{**} (ここでは、GaAs 中の電子に対して $8.16 [\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}]$ の値を用いた) とすれば、

$$J_s = A^{**} T^2 \exp(-q\phi_B/kT), \quad (2)$$

で与えられる。

電流-電圧特性は、エレクトロメータを用いて室温で μA から mA の範囲で測定した。得られた順方向特性 ($V > 0$) から (1) および (2) 式にしたがって n 値と $q\phi_B$ を決定した。こうして得られた $q\phi_B$ は鏡像力効果による低下分が含まれているので、ドナー密度の実測値を用いてこれを補正して I - V 法による障壁高さ $q\phi_{B,IV}$ とした。

一方、 I - V 法とは独立なショットキー障壁の測定法である、空乏層容量の電圧依存性 (C - V 特性) の測定も行った。ショットキー接触における空乏層容量 C は、印加電圧に対して以下の式で与えられる⁹⁾。

$$C^{-2} = S^{-2} [2(V_D - V - kT/q) / q\epsilon N_D], \quad (3)$$

ここで、 V_D は拡散電位、 ϵ は GaAs の誘電率 ($1.16 \times 10^{-12} \text{ F/cm}$)、 N_D はドナー密度である。したがって、 C^{-2} - V のプロットから V_D が求められるので、障壁高さ $q\phi_{B,CV}$ は以下の式を使って決定できる。

$$q\phi_{B,CV} = qV_D + kT \cdot \ln(N_C/N_D), \quad (4)$$

ここで、 N_C は GaAs の伝導帯の実効状態密度 ($4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) である。

3. 結果および考察

3.1 真空蒸着法との比較

真空蒸着法との比較のための電解めっきは、GaAs 側を参照電極に対して -0.9 V にして行った。また、この場合には、後述するめっき浴を用いた陽極エッチングは行っていないが、めっき浴に浸してできる限り速やかにめっきを開始した。

Fig. 1 に、電解めっき、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着により作製した Ni/n-GaAs のショットキー障壁高さと n 値を比較した結果を示す。めっき法で作製した場合には n 値は 1.09 で、真空蒸着法に比べて良好であることがわかる。ここで用いた基板のドナー密度は $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。これくらいのドナー密度では、熱電子放出過程に加えて電界放出電流の成分が無視できなくなる。ここで得られた、1.09 の値はこのことを考慮した理論値に近い⁹⁾。

ここで比較した試料については、金属堆積前の基板の表面処理は基本的にはすべて同じである。したがって、蒸着法で作製した試料の I - V 特性がよくない原因とし

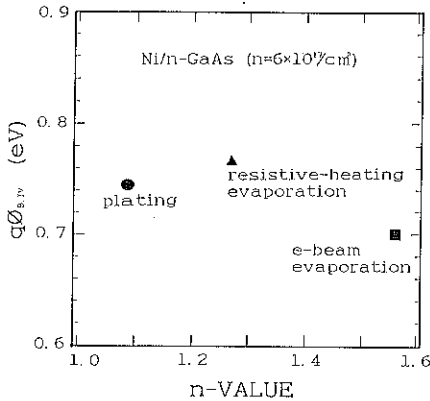


Fig. 1 Schottky barrier height ($q\phi_{B,IV}$) vs. the ideality factor (n -value) of Ni/n-GaAs Schottky contacts fabricated by plating, resistive-heating evaporation and e-beam evaporation techniques.

では、蒸着時に GaAs 基板表面に欠陥が導入されたことが考えられる。このことは、電子ビーム蒸着法のほうが抵抗加熱法よりもさらに特性が悪いことからもうかがわれる。実際、電子ビーム蒸着法では反射電子線やX線により基板結晶が放射損傷の影響を受けショットキーダイオードの特性が劣化することが指摘されている¹⁰⁾。

3.2 GaAs とめっき液界面の電気化学的挙動

電解めっき法により、特性の良好なショットキー接触を形成できることがわかった。しかし、GaAs 基板を電解液につけてから単純にめっきを開始した場合には、基板の表面に存在しているであろう自然酸化膜を残したまま金属の析出が起こることが考えられる。もし、めっき浴自身を用いて自然酸化膜または GaAs 自身をエッチングできれば、めっき直前に基板の表面状態を制御したうえで金属の堆積が可能となる。

そこで、GaAs 電極の電気化学的挙動を明らかにするために、サイクリックボルタモグラムの測定を行った。測定は、25°C、Xe ランプ照射下で行い、電圧掃引速度は 30 mV/s である。Fig. 2 にその結果を示す。Ag/AgCl 電極基準で +0.6 V 付近に顕著な酸化波がみられる。後に示すように、この電位に固定し電流の過渡的な変化を観測すると時間と共に減少することから、この酸化波は GaAs 表面に酸化膜が形成されていることを反映していると考えられる。

一方、+0.1 V 付近には還元波が現れる。このピークの通過電荷量は、一見すると +0.6 V における酸化波の通過電荷量とは一致しないように見える。そこで、電位を +0.6 V から +0.1 V にステップ的に変化した場合の過渡電流を測定した。Fig. 3 に示したように、

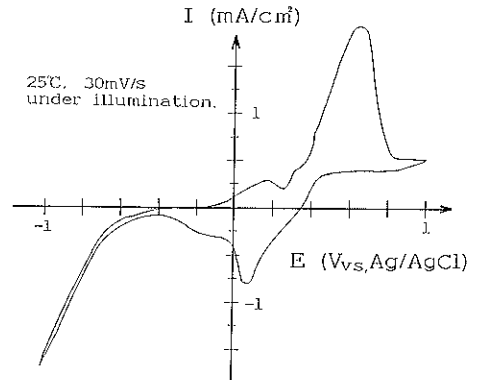


Fig. 2 Current-potential curve for an n-GaAs electrode under illumination in Ni-plating bath.

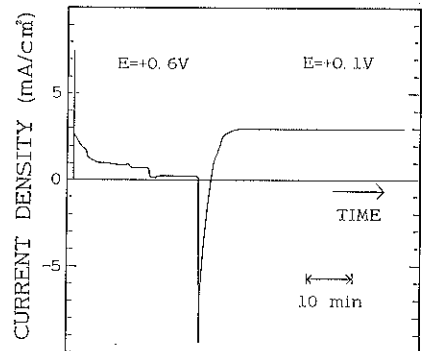


Fig. 3 Transient current behavior at potentials of $E = +0.6$ V and $E = +0.1$ V (vs. Ag/AgCl).

+0.1 V における電流は、酸化に要した電荷量に見合った分の過渡的な還元電流と、定常的な酸化電流からなっていることがわかる。この酸化電流は時間に対して一定であることから、+0.1 V 付近において不動態化膜の形成を伴うことなく GaAs の電解エッチングがおきていると考えられる。

つぎに、+0.1 V におけるエッチング量を調べるために、通過電荷量を変えて走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。エッチングされた GaAs 表面は非常に平坦で、特にピットのようなものはみられなかった。Fig. 4 に、通過電荷量に対するエッチング深さの関係を示す。これからエッチング速度を算出すると、約 $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$ となる。これは、Ga と As 原子で平均すると、1 原子あたり 2 個の正孔が関与している計算になる。エッチング過程の詳細についてはさらに検討を進めている。

3.3 GaAs の表面状態を制御した電解めっきにより形成したショットキー接触

以上の結果から、GaAs 電極の電位をしかるべき値に

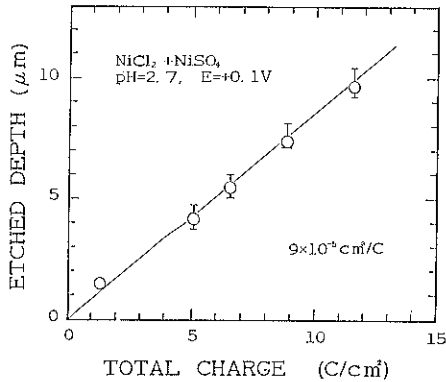


Fig. 4 Etched depth vs. total passed-charges.

設定すれば、Ni めっき液自身を用いて電解エッチングができることが明らかになった。そこで、以下の4種類の手順で電解めっきを行い、GaAs 基板の表面状態の違いがショットキー接触の電気的性質にどう影響するかを調べる実験を行った。また、3.1で使用した GaAs のようにドナー密度が高い場合には、たとえ理想的な界面が形成できてもトンネル電流成分のため n 値は1にはならないので、この実験ではドナー密度が約 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の基板を用いた。この場合の n 値の理論値は 1.01 未満である⁹⁾。

行った4つのプロセスは、

- (a) 即座にめっきを開始 ($0 \rightarrow -0.9 \text{ V}$ 。めっき電位はいずれのプロセスにおいても Ag/AgCl 電極基準で -0.9 V とした。Fig. 5 および Fig. 6 中では「I $\rightarrow$ P」と記す。)
- (b) 電解エッチングを行ったのちめっきを開始 ($0 \rightarrow +0.1 \rightarrow -0.9 \text{ V}$ 。「I $\rightarrow$ E $\rightarrow$ P」)
- (c) まず陽極酸化を行い、その後(b)の手順を経てめっきを開始 ($0 \rightarrow +0.6 \rightarrow +0.1 \rightarrow -0.9 \text{ V}$ 。「I $\rightarrow$ A $\rightarrow$ E $\rightarrow$ P」)
- (d) 酸化膜を強制的に形成したのちめっきを開始 ($0 \rightarrow +0.6 \rightarrow -0.9 \text{ V}$ 。「I $\rightarrow$ A $\rightarrow$ P」)

である。めっきにより堆積した Ni 膜の厚さは $1 \mu\text{m}$ 程度である。電解エッチングは通過電荷量が 5.4 C/cm^2 になるまで行った。すなわち、GaAs は約 $5 \mu\text{m}$ エッチングされている。一方、陽極酸化は通過電荷量が、(c)では 2.1 C/cm^2 、(d)においては、 2.1 および 0.15 C/cm^2 の2つの条件で行った。

Fig. 5 に、上記4種類の方法で作製したショットキー接触の I - V 特性の結果を示す。まず、すぐにめっきを行った試料(a)では n 値は 1.06 で、理論値に比べて悪い。Allongue と Souteyrand も電解めっき法で、われわれの(a)と同様のプロセスで GaAs ショットキー

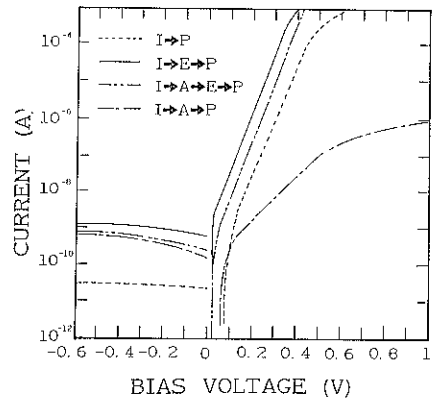


Fig. 5 I - V characteristics of Ni/ n -GaAs contacts fabricated by four different procedures. I $\rightarrow$ P: only plated, I $\rightarrow$ E $\rightarrow$ P: plated just after anodic etching, I $\rightarrow$ A $\rightarrow$ E $\rightarrow$ P: plated after anodic oxidation and etching, I $\rightarrow$ A $\rightarrow$ P: plated after anodic oxidation.

接触を作製している¹¹⁾。彼らも $n = 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の基板を用いているが、得られた n 値は 1.08 である。これに対して、電解エッチングを加えたプロセスで作製した試料、(b)および(c)では、 n 値は 1.00 ± 0.003 となり、ほぼ理想的な値が得られている。

一方、故意に陽極酸化した試料(d)では n 値は約3となっている。また、電流値が 10^{-7} A を越えるあたりから、直列抵抗の影響により特性が直線からはずれてくる。図には示していないが、陽極酸化の時間を短くすると n 値が小さくなるとともに、直列抵抗の影響も小さくなる。この結果を踏まえると、単純にめっきした試料(a)においても、 10^{-4} A を越えると直列抵抗の影響がみられ、GaAs 表面に薄い酸化膜(基板の前処理後に残存する自然酸化膜)の影響が現れているものと考えられる。また、陽極酸化を行わないで電解エッチングをした試料(b)でも、わずかに直列抵抗の影響が出始めている。陽極酸化をしてからエッチングした場合には、 10^{-3} A でも I - V 特性は直線のままである。このことは、空气中で酸化されてきた自然酸化膜を完全に除去するには、あらかじめ陽極酸化をしておくことが効果的であることを示唆している。

Fig. 6 に、4つの方法で作製したショットキー接触の n 値と $q\phi_{B,IV}$ の関係をまとめた。すぐにめっきを行った場合には、試料間のばらつきも大きい。(c)の条件で作製した試料が最も特性がよいことがわかる。ショットキー障壁高さは $0.81 \pm 0.01 \text{ eV}$ となる。Fig. 7 に I - V 法と C - V 法により求めたショットキー障壁高さの比較を示す。電解エッチングを行った試料では、2つ

の独立な測定法により求めた障壁高さの一致が良いことがわかる。

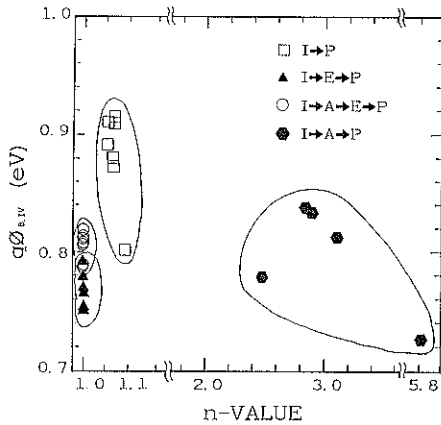


Fig. 6 Schottky barrier height ($q\phi_{B,IV}$) vs. ideality factor (n -value) of the Ni/n-GaAs Schottky contacts fabricated by various electro-chemical processes. The notations are the same as those in Fig. 5.

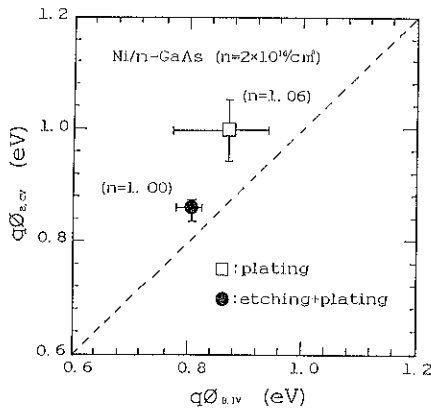


Fig. 7 Comparison between Schottky barrier heights determined by C-V ($q\phi_{B,CV}$) and I-V techniques ($q\phi_{B,IV}$).

4. ま と め

(1) n 形 GaAs に電解めっき法により Ni の堆積を行いショットキー接触を形成した。電気特性は真空蒸着法で作製したものに比べて良好である。

(2) Ni めっき浴自身を用いて GaAs 基板を電解エッチングできる条件を見出した。

(3) 電解エッチングを行ってすぐにめっきを行うことにより、ほぼ理想的なショットキー特性が得られた。その結果、Ni/ n -GaAs 界面の障壁高さとして、 0.81 ± 0.01 eV の値を得た。

謝 辞

本研究の一部は、文部省重点領域研究「金属-半導体界面」の援助によって行われたので、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) E. H. Rhoderick and R. H. Williams: "Metal-Semiconductor Contacts" 2nd ed. (Oxford Sci., London, 1988).
- 2) S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead: Phys. Rev. Lett. **22**, 1433 (1969).
- 3) V. Heine: Phys. Rev. **A 138**, 1689 (1965), S. G. Louie, J. R. Chelikowsky and M. L. Cohem: Phys. Rev. **B 15**, 2154 (1977).
- 4) W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1019 (1980).
- 5) I. P. Batra (ed.): "Metallization and Metal-Semiconductor Interface" NATO ASI Ser. B, Vol. 195 (Plenum, NY, 1989).
- 6) G. P. Schwartz and B. Schwartz: Thin Solid Films **103**, 1 (1983).
- 7) 電気鍍金研究会編: "めっき教本" p. 83 (日刊工業新聞社, 1986).
- 8) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" 2nd ed., Chap. 5 (Wiley, NY, 1981).
- 9) E. H. Rhoderick and R. H. Williams: "Metal-Semiconductor Contacts" 2nd ed., p. 115 (Oxford Sci., London, 1988).
- 10) 石見芳夫, 奥村次徳: 真空 **32**, 552 (1989).
- 11) P. Allongue and E. Souteyrand: J. Vac. Sci. Technol. **B 5**, 1644 (1987).