UDC 537.311.322 : (546.681.191.1+546.622-31)

論文

57-A72

CVD 法により作成した Al₂O₃ と GaAs の界面特性

正員 田 中 国 昭 (千葉大)

正員 国 吉 繁 一 (千葉大)

正員 大 木 創 (千葉大)

1. ま え が き

GaAs や InP の MISFET に関する集積化に向けての研究が注目されているが、Si-SiO₂ 系に比べると絶縁膜とその界面に多くの問題がある⁽¹⁾。GaAs 上に絶縁膜を付ける方法は大きく二つに分けられる。一つは陽極酸化法、プラズマ酸化法、熱酸化法などにより成分元素それ自身の酸化物、いわゆる Native oxide を GaAs 上に成長させる方法であり、他はスパッタ法、CVD 法、電子ビーム蒸着法などにより SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ などを成長させる方法である。

一般に、Native oxide は界面の欠陥が少なく良好な界面状態が得られると考えられるが、GaAs の場合は酸化層-半導体界面に多量の界面準位が存在し、界面準位バンドを構成するとの報告⁽²⁾もあり、界面状態はかなり複雑であると考えられる。実用化の点から、

(1) ほとんどの強酸と強アルカリに溶ける

(2) 350°C 程度で不安定となる

など、デバイス化に多くの問題を残している。

本研究では 400°C 程度で成長可能な CVD 法を用いて GaAs 上にアルミナ膜を成長させ、熱処理により MIS 特性の改善を図ると共に、変成層の提案⁽³⁾もされている Al₂O₃-GaAs 界面について TSC, C-V 特性, DLTS 法により総合的な検討を行なった。

2. 試料製作と実験方法

図 1 に示すようなアルミニウムイソプロポキシド Al(OC₃H₇)₃ の熱分解反応を利用した CVD 装置により、GaAs (110) 面上にアルミナ膜を成長させた。使用した GaAs 基板は n⁺ ウェハ上のキャリア濃度 $5 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のエピタキシャル層である。基板をエッチング、超音波洗浄した後、CVD 装置内のポートに保持してアルミナ膜を成長させるが、このとき Si ウェハやステンレス鋼基板を同一ポート上に置き、特性比較用の Si MIS キャパシタあるいは MIM キャパシタとする。

アルミナ膜は 250°C から成長可能であるが、この程度の温度領域で成長させた膜は、膜の静電容量に周波数分散があり、抵抗率が低くピンホールを多く含む⁽⁴⁾⁽⁵⁾。このため、本研究では 350~400°C の基板温度を選んだ。熱処理は水素、窒素、酸素ふんい気中、種々の温度で試みた⁽⁶⁾が、ここでは特性改善に最も効果のあった水素中 550°C の結果を報告する。

図 1 CVD 装置の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

Electronic States at CVD-Al₂O₃/GaAs Interface. By Kuniaki Tanaka, Member, Shigekazu Kuniyoshi, Member & Hajime Ohki, Member (Faculty of Engineering, Chiba University).

田中国昭：正員，千葉大学工学部電気工学科
国吉繁一：正員，千葉大学工学部電気工学科
大木 創：正員，千葉大学工学部電気工学科

図 2 DLTS 測定装置

Fig. 2. DLTS measuring system.

上部電極として, Al を裏面 (n^+ 面) はカーボンダムで粗くした後 In を 1×10^{-6} Torr 中で蒸着した後, 純化水素中 160°C , 20 分間熱処理し In を合金化させた。

静電容量の測定は測定周波数 $10\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$ ではマルチフリケンシ LCR メータ (YHP 4275 A), 1 kHz と 120 Hz は低周波用 LCR メータ (YHP 4261 A) で行なった。テスト信号レベルはそれぞれ 10 mV および 50 mV である。容量の過渡応答が関与する測定は高速キャパシタンスメータ (Boonton 72 B) によって測定し, DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) スペクトルは図 2 のような測定回路を用いて $100 \sim 400\text{ K}$ の温度範囲で測定した。

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 MIM 構造の特性 Al-Al₂O₃-ステンレス鋼基板構造の MIM を製作し, MIS に使用するアルミナ膜の特性を検討した。図 3 は基板温度 350°C で 1

図 4 MIM 試料の I - V 特性Fig. 4. I - V characteristics of a MIM sample.

図 3 厚い MIM 試料の Poole-Frenkel プロット

Fig. 3. Poole-Frenkel plots of a MIM sample with a thick insulator.

時間成長させたアルミナ MIM の I - V 特性を Poole-Frenkel プロットしたものである。直線の傾きと測定容量からアルミナ膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$, 比誘電率 $\epsilon_r = 8.6$ を得る。

図 4 は膜厚 $2,400\text{ }\text{\AA}$ の I - V 特性である。両対数に対してほぼ直線となることから、膜が厚い場合と違って空間電荷制限電流が流れていることがわかる。 $0.6 \sim 1.5\text{ V}$ 付近に急激な電流の立上りが見られるが、これは Trap filled 特性によると考えられる⁷⁾。

膜厚 $2,400\text{ }\text{\AA}$ の MIM の熱刺激電流を図 5 に示す。熱刺激電流は 395 K でバイアス電圧 V_G を印加, 液体窒素温度まで急冷し, 短絡状態で昇温速度 $\beta = 0.3\text{ K/s}$ で測定した。 V_G は A: 8 V , B: 0.9 V , C: 0 V である。 370 K 付近に大きなピーク a を持ち, 430 K

図 5 MIM 試料の TSC

Fig. 5. TSC in a MIM sample.

図 6 TSC ピーク電流のバイアス電圧依存性
Fig. 6. Dependence of TSC peak current on bias voltage.

付近から負の方向への急激な立下り b が見られる。 a ピークのピーク電流 I_p はバイアス電圧 V_G に対して図 6 のように、 $V_G \approx 1.5$ V 程度から飽和の傾向を示す。この電圧は図 4 の Trap filled 電圧とほぼ一致していることから、 a ピークはアルミナ膜中の電子トラップによる熱刺激電流と考えられる。 b の立下りの測定される試料では、すべて $C-V$ 特性にイオンドリフト形ヒステリシス特性が観測されることから、 b の立下りはアルミナ膜中の可動イオンのかたよりによるものと推定される。 a ピークと立下り b について、初期立上り電流をアレニウスプロットするイニシャルライズ法によって活性化エネルギーを求めると、それぞれ $a: 0.48$ eV, $b: 1.5$ eV が得られた。

〈3.2〉 Si-MIS 構造の特性 CVD アルミナ膜を評価するため、Al-Al₂O₃-Si MIS 構造の容量-電圧 ($C-V$) 特性を測定し、図 7 に示す。アルミナ膜厚 1,400 Å, 基板 n 形 Si のキャリア濃度 2.8×10^{15} cm⁻³, 測定周波数 4 MHz である。 $C-V$ 特性はイオンドリフト形ヒステリシスを示し、アルミナ膜中に多

図 7 Al₂O₃-Si MIS 試料の $C-V$ 特性
Fig. 7. $C-V$ characteristics of an Al₂O₃-Si sample.

図 8 ターマン法で求めた Al₂O₃-Si MIS 試料の界面単位密度

Fig. 8. Interface state density of an Al₂O₃-Si sample calculated by the Terman method.

量の可動イオンが存在していることを示唆している。図中の破線は理想 $C-V$ 特性である。ターマン法によって求めた界面単位密度分布を図 8 に示す。これより本研究の CVD 法による Al₂O₃-Si 界面に存在する界面単位密度はほぼ 10^{11} cm⁻²・eV⁻¹ となり、通常の熱酸化 SiO₂-Si の界面単位密度と同程度の値が得られ、正常な蓄積および反転層が形成されることがわかる。

〈3.3〉 GaAs MIS 構造の TSC および $C-V$ 特性

395 K でバイアス電圧を印加して液体窒素温度まで急冷し、短絡状態で昇温速度 $\beta = 0.3$ K/s で測定した熱刺激電流 (TSC) を図 9 に示す。試料はキャリア濃度 1.1×10^{16} cm⁻³ の n 形 GaAs エピタキシャル層上にアルミナ膜を 400°C で 2,400 Å 成長させたものを用いた。

MIM の場合と同様に 360~370 K に a ピーク、

図 9 Al₂O₃-GaAs MIS 未処理試料の TSC
Fig. 9. TSC in an as-deposited Al₂O₃-GaAs MIS sample.

図 10 Al_2O_3 -GaAs MIS 未処理試料の C-V 特性

Fig. 10. C-V characteristics of an as-deposited Al_2O_3 -GaAs MIS sample.

420 K 付近に電流の立下り b が見られる。更に MIM では観測されなかった 130 K 付近にピーク (これを d ピークとする) が観測された。 a ピークと立下り b について前と同様に活性化エネルギーを求めると a : 0.48 eV, b : 1.5 eV が得られ MIM と一致した。

この試料の C-V 特性をゲート電圧掃引速度 40 mV/s, 真空中 25°C で測定し, 図 10 に示す。反転側 (負バイアス側) では負側への電圧掃引で容量が一時減少し, その後増加するという異常なディープ・ディプレッション特性を示す。また, -10 V で正側への掃引になってからのディープ・ディプレッションからの回復時間も長い。蓄積側には容量の周波数分散が見られるが, これについては次節で検討する。

〈3.4〉 Al_2O_3 -GaAs MIS 構造の熱処理と界面特性

アルミナ膜を 400°C で成長させ, 水素中 550°C で 20 分間アニールした後 Al ゲート電極を蒸着した $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -GaAs 構造の試料の熱刺激電流を図 11 に示す (測定条件は 〈3.3〉 節と同じである)。未処理試料の結果 (図 9) と比べると, アルミナ膜中の電子トラップによると考えられる a ピークの値が 1/100 以下に減少し, 400 K 付近のドリフトイオンによると考えられる電流の立下り b が消失することがわかる。このことから, 水素中アニールによってアルミナ膜中のドリフトイオンはほとんどなくなり, 電子トラップも大幅に減少することがわかった。

280 K 付近に見られる鋭いピーク e は蓄積側バイアスで生じ, 反転側バイアスのときには測定されない。また, このピークの電流方向はゲート電極から流出する方向である。これらのことから, e ピークは Al_2O_3 -GaAs の界面準位による TSC で, そこに捕獲され

図 11 熱処理した Al_2O_3 -GaAs MIS 試料の TSC

Fig. 11. TSC in an annealed Al_2O_3 -GaAs MIS sample.

図 12 TSC のアレニウスプロット

Fig. 12. Arrhenius plots of TSC.

た電子が温度上昇により解放されて半導体中に移動する過程と対応するものと考えられる。 e ピークの立下り部分から 0.4 eV の活性化エネルギーが得られる。図 12 に a , b , e のイニシャルライズのアレニウスプロットを示す。

熱処理試料の C-V 特性を図 13 に示す。ゲート電圧の掃引速度は 40 mV/s である。負バイアス側ではディープ・ディプレッション特性が見られるが, 掃引が正に反転した後の回復時間は 2 V 間の掃引に対応する程度で, 図 10 に比べてかなり早くなっている。負バイアス側では各周波数で容量が一定であり, アルミ

図 13 熱処理した Al₂O₃-GaAs MIS 試料の C-V 特性

Fig. 13. C-V characteristics of an annealed Al₂O₃-GaAs MIS sample.

ナ膜容量とキャリア濃度から計算した反転容量にほぼ一致している。このことから、高い負バイアス電圧の領域では反転層が形成されていることがわかる。ヒステリシスは注入形となり、電圧シフトも 1.5 V 程度となり、図 10 のイオンドリフト形のシフトに比べて小さい。これらは TSC の a ピークおよび b の電流立下りの大幅な減少と一致する。

正バイアス側では容量の周波数分散が見られ、蓄積状態が形成されていないことがわかる。この周波数分散は陽極酸化 GaAs MIS キャパシタ⁽⁸⁾、プラズマ酸化 GaAs MIS キャパシタ⁽⁹⁾でも報告されている。5 V 付近までの高周波容量から Al₂O₃-GaAs 界面の表面電位 ψ_s を計算し図 14 に示す。界面準位のない理想 MIS の計算値 (○印) に比べ、図 13 の測定値から計算した結果 (×印) では $d\psi_s/dV_g$ がかなり小さな値となり、高密度の界面準位が存在することが推定される。

図 14 からターマン法によって界面準位密度分布を求めると、図 15 が得られる。禁制帯の下半分では界面準位密度 N_{ss} は $10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 程度であるが、禁制帯中央付近から急激に増加して $10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 以上になる。このためゲート電極に高い正バイアス電圧を印加しても、界面でのフェルミレベルは伝導帯の下 0.5~0.6 eV 付近にクランプされてしまうものと考えられる。図 13 の正バイアス側の周波数分散は、この高密度界面準位の応答時定数による分散であると理解することができる。図中、破線で示した陽極酸化 GaAs MIS キャパシタの結果⁽⁸⁾と比べると N_{ss} が 1/4 程度に減少していることがわかる。参考までに未処理試

図 14 高周波 C-V 特性から求めた表面電位 ψ_s のゲート電圧 V_g 依存性

Fig. 14. Dependence of surface potential ψ_s on gate voltage V_g calculated from high frequency C-V characteristics.

図 15 ターマン法で求めた Al₂O₃-GaAs 熱処理試料の界面準位密度

Fig. 15. Interface state density of an annealed Al₂O₃-GaAs sample calculated by the Terman method.

料の結果を点線で示す。

〈3.5〉 DLTS による解析 図 16 に熱処理した試料の DLTS スペクトルを示す。270 K 付近の比較的鋭いピークと 340 K 付近のブロードなピークがあり、DLTS 信号が負であることから、この二つのピークはどちらも電子トラップによる信号であることがわかる。またバイアス電圧は 9 V で注入パルスは 11 V であるが、高周波 C-V 特性から見てもこの電圧範囲では空乏層は極めて狭い幅でしか変化しないので、この信号が空乏層中のトラップによることは考えにくい。270 K 付近のピークについて、界面準位からの信号としてその諸量を計算すると表 1 のような

図 16 熱処理した Al_2O_3 -GaAs 試料の DLTS スペクトル

Fig. 16. DLTS spectrum of an annealed Al_2O_3 -GaAs sample.

る。ここで、界面単位密度の導出には高周波 C - V 特性から得られる $V_G=9\text{V}$ と 11V のときの表面電位の差 $\Delta\phi_s=0.064\text{eV}$ を用いた。

このようにして求めた界面単位からの電子の放出率 e_n を、そのときのピーク温度 T_m でアレニウスプロットすると、図 17 のように活性化エネルギー $E_t=0.58\text{eV}$ が得られる。これを C - V 特性から得られる結果と比較すると、試料のバルクフェルミレベルは伝導帯の下端から 0.09eV にあり、 $V_G=9\text{V}$ のときの表面電位 -0.484eV (表面電位は慣例に従って下向きを正としている) と合せた値 0.574eV と良く一致していることがわかる。

電子の平均熱速度 v_{th} を $5 \times 10^7\text{cm/s}$ 、伝導帯の実効状態密度 N_c を $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とすると

$$e_n = \sigma_n v_{th} N_c \exp(-E_t/kT) \dots\dots\dots (1)$$

に含まれる界面単位の捕獲断面積 σ_n は、縦軸との切片から $3 \times 10^{-13}\text{cm}^2$ と求めることができる。

また、良く知られている熱刺激放出過程の関係式

$$\frac{E_t}{kT_m^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_t}{kT_m}\right) \dots\dots\dots (2)$$

に図 11 の界面単位による TSC ピーク温度 $T_m=275$

表 1 DLTS 信号から計算した諸定数

Table 1. Some constants calculated from DLTS signal.

t_1 (ms)	t_2 (ms)	時定数 τ_m (s)	放出割合 e_n (1/s)	$\Delta C(0)$ (pF)	N_{SS} ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$)
2.5	12.5	6.21×10^{-3}	1.61×10^4	22.8	2.03×10^{12}
5	25	1.24×10^{-2}	8.05×10^4	20.4	1.84×10^{12}
7.5	37.5	1.86×10^{-2}	5.37×10^4	19.8	1.78×10^{12}
5	15	9.1×10^{-3}	1.1×10^5	20.6	1.86×10^{12}
10	30	1.82×10^{-2}	5.49×10^4	19.4	1.73×10^{12}

図 17 界面単位からの電子の放出率 e_n のアレニウスプロット

Fig. 17. Arrhenius plots of electron emission rate from interface states.

K と図 17 の縦軸との切片から求めた $\nu \equiv \sigma_n v_{th} N_c = 5.3 \times 10^{12}/\text{s}$ を代入して E_t を計算すると、 $E_t=0.76\text{eV}$ が得られる。

この値を C - V 特性から得られる結果と比較してみると、図 14 の表面電位 ϕ_s - V_G 関係より、表面 (アルミナ GaAs 界面) での伝導帯の底から測った結晶表面でのフェルミ単位 ($\phi_s + E_F$ (結晶内部でのフェルミ単位)) は $V_G=0\text{V}$ のとき -0.85eV 、 $V_G=4\text{V}$ のとき -0.67eV となり、前述の TSC ピークから得られた $E_t=0.76\text{eV}$ が妥当なものであることがわかる。

図 16 の DLTS の高温側のブロードなピークは t_1 、 t_2 を変化させてもピーク位置は変わらず、 t_1/t_2 が一定であってもピーク値が大きく変化する。このことから、この DLTS 信号は単純に界面に局在しているトラップによるものではないと考えられる。しかしターマン法で界面単位密度を算出するときは、この時定数の長い高温側ピークのトラップも等価的に含み込んでしまうことが予想される。DLTS 信号から得られた表 1 の $N_{SS} \approx 2 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ に比べて、ターマン法で求めた図 15 の結果が大きくなるのはこのためであると考えられる。

4. ま と め

CVD 法により Al_2O_3 -GaAs MIS 構造を製作し、熱刺激電流、 C - V 特性、DLTS スペクトルの結果を解析することにより以下の諸点が明らかとなった。

(1) CVD 法による Al_2O_3 膜は高密度の電子トラップと可動イオンを含んでおり、それらの活性化エネ

ルギーは 0.48 eV, 1.5 eV である。

(2) 水素中 550°C で熱処理することによって可動イオンはほとんどなくなり、電子トラップも 1/100 以下に減少する。

(3) Al₂O₃-GaAs 界面には高密度の界面準位が存在する。特に禁制帯の上半分には 10¹³/cm²・eV 以上の界面準位があり、蓄積側にバイアスしても界面のフェルミレベルは伝導帯の下 0.5~0.6 eV 付近にクランプされ、ほとんど動かない。

(4) 禁制帯の下半分では界面準位密度は 10¹²/cm²・eV 以下となり、反転層は正常に形成される。

(5) 熱処理試料で観測される 270 K 付近の鋭い TSC ピークは、フェルミレベルがクランプされる付近の界面準位から放出される電子によるものである。

(6) 界面準位の捕獲断面積は 10⁻¹³ cm² 程度である。

(7) C-V 法と DLTS 法から算出した活性化エネルギーが一致することから、高密度界面準位の電子は伝導帯と直接電子の授受を行なうと考えられる。

(8) DLTS の測定では、高温側に単純なショックレイ・リード・ホール形の統計に従う界面トラップとは考えられない時定数の長いピークが存在し、ターマン法ではこれらが含まれてしまうため、界面準位密度

の正確な計算が困難であることがわかった。

終りに、本研究を進めるにあたり協力された高稿宏政氏（現、富士通研究所）に心から感謝する。

（昭和 57 年 1 月 12 日受付，同 57 年 6 月 21 日再受付）

文 献

- (1) 長谷川・沢田：「Ⅲ-V 族半導体の MIS 界面とその応用」，応用物理，50，1289（昭 56-12）
- (2) H. Hasegawa & T. Sawada: "Interface State Band Between GaAs and Its Anodic Native Oxide", *Thin Solid Films*, 56, 183 (1979)
- (3) 上村・酒井：「熱刺激電流による GaAs-Al₂O₃ 界面の特性」，電学論 A, 98, 177（昭 53-4）
- (4) K. Tanaka, H. Takahashi, S. Kuniyoshi & H. Ohki: "Electrical Properties of CVD Al₂O₃-GaAs MIS Capacitors", *Solid State Electronics*, 23, 1093 (1980)
- (5) 国吉・田中・大木：「熱刺激電流による誘電体・半導体の界面電荷の解析」，電気学会第 13 回電気絶縁材料シンポジウム，No. P-1, 153（昭 55）
- (6) 国吉・高橋・出田・田中・大木：「CVD Al₂O₃-GaAs MIS 構造の熱刺激電流」，昭 55 電気学会全大，No. 207
- (7) M. A. Lampert & P. Mark: "Current Injection in Solids" (1970) Academic Press
- (8) H. Hasegawa & T. Sawada: "Electronic Properties of Interface Between GaAs and Its Anodic Native Oxide", *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces*, Vienna (1977)
- (9) F. Koshiga & T. Sugano: "The Anodic Oxidation of GaAs in an Oxygen Plasma Generated by a D.C. Electrical Discharge", *Thin Solid Films*, 56, 39 (1979)