化合物半導体用コンタクト材料の メゾスコピック化

村上正紀* 奥 健夫** 小出康夫***
津久井克幸** 大槻 徹****

1. はじめに

電子デバイスに関しては何の知識もち合わせてなかった著者の一人が IBM の研究所に入社した時「従来の Si 半導体デバイスは10年後には高性能化に限界があり、超伝導を用いたジョセフソン・デバイスか化合物半導体デバイスが次世代のコンピュータ素子の主流になるから是非この分野に力を入れた方がよい」とボスに言われた20年前のことを今でも明確に覚えている。Si 半導体、化合物半導体、ジョセフソン・デバイスの性能比較図を見せつけられると真に10年後には Si 半導体は限界にきているように思えた。ところが20年後の今日でも Si 半導体素子の性能は天井知らずで向上し続けている。

コンピュータ素子の性能はデバイス内の信号の伝搬遅延時間と消費電力で決定される。デバイスの寸法が $1/K$ に縮小すれば遅延時間も $1/K$ になりさらに消費電力も $1/K^2$ に縮小し、デバイスの性能は向上する。このようにデバイスの寸法を縮小させる技術の進歩が Si 半導体では飛躍的に進んでいる。図1に Si/DRAM(dynamic random access memory) デバイス素子の性能を決定するゲート長の年次変化を示す⁽¹⁾。20年前は $1\ \mu\text{m}$ のゲート長のデバイスが限界であるといわれていたがそのような限界はすでに10年前に容易に越えてしまい、現在は $0.5\ \mu\text{m}$ のゲート長のものでもデバイスが作られている。勿論これらのデバイスの集積度は 64 Mbit(メガビ

図1 Si-DRAM デバイスの進展(1). 図中の“K”および“M”はメモリ容量を示す単位で、それぞれキロビットおよびメガビットを示す。

ット)にも達している。Si 半導体デバイスはミクロの領域($0.1\ \mu\text{m}$ 以上)を脱出して現在はメゾスコピックな領域($0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{nm}$)に達し、10~15年後にはナノの領域($10\ \text{nm}$ 以下)に突入しようとしている。

Si 半導体の微細化の目ざましい進展はジョセフソン素子や化合物半導体デバイスの進展を追い越し、コンピュータ素子は将来も Si 半導体が主流になると思われる。このような状況で化合物半導体デバイスはコンピュータ素子への応用からは少し遠のいたと思う。現在は Si 半導体より移動度が高

* 京都大学教授；大学院工学研究科材料工学専攻(〒606-01 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学助手；大学院工学研究科材料工学専攻

*** 京都大学助教授；大学院工学研究科材料工学専攻

**** 京都大学助手；大学院工学研究科エネルギー応用工学専攻

Development of Meso-scale Ohmic Contacts for Compound Semiconductors; Masanori Murakami*, Takeo Oku**, Yasuo Koide***, Katsuyuki Tsukui**, Akira Otsuki****(*,***,****Department of Engineering Science, Division of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. ****Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: ohmic contacts, compound semiconductor, blue laser diode, high frequency transistor, interfacial reaction

1995年4月21日受理

い化合物半導体を用いて高周波通信用デバイスへの適用および直接遷移型のバンド構造をもつ化合物半導体を用いて発光素子への適用が進められている。さらにバンドギャップの広い化合物半導体を用いて高温環境でも作動するデバイスが化合物半導体を用いて試作されている。

これらのデバイスに半導体内部と外部との電流の注入、注出の役目をするオーミック・コンタクト材料(以後コンタクト材と呼ぶ)が不可欠であるが、デバイスの縮小とともにコンタクト材も縮小する。デバイスは $1/K$ に縮小すれば性能が向上することを上記で述べたが、逆にコンタクト抵抗率は K^2 倍まで増加し、そのためにデバイスの性能も劣化する。

本稿では現在通信用および発光デバイスとして注目を浴びている化合物半導体デバイスがメゾスコピック領域に踏み込む際のコンタクト材開発の問題点と当面の研究課題を解説する。勿論化合物半導体は数多くあるが、紙面の関係上ここではGaAs, InP, GaN および ZnSe 半導体について述べる。

2. オーミック・コンタクトとは

半導体内の電気の流れの担い手となるキャリアの濃度が低い、金属と半導体界面でのエネルギー障壁が高い化合物半導体にコンタクト材(金属が主であるが金属以外の元素も含まれる)を図2の上図のように直接接触させ、二つのコンタクト間に電圧をかけ、電流-電圧(I - V)特性を測定する。一般には I - V 特性は図2下図のAのように直線性を示さない(整流性と呼ばれている)。このような界面をショットキ・コンタクトと呼ぶ。これはコンタクト材が接触している半導体表面にキャリアが存在しにくい空乏層が存在するためである。コンタクト材と半導体間をキャリアが移動する際、エネルギー障壁を越えるか、空乏層をトンネル通過しなければならないため、小さな電圧をコンタクト間に負荷しても電流は

図2 オーミック・コンタクトの原理図。

流れにくい。

このようなショットキ(整流)性を示すコンタクト材を用いてデバイスを作製するとコンタクト材と半導体界面には電流注入(および注出)効率が非常に悪くなる。その上、界面で高い電気抵抗が生じるため、電流を流すとジュール熱が発生し、界面反応を促進する。そのため半導体内にコンタクト材より不純物拡散を誘発してデバイスの性能を劣化させる。高い接触抵抗のコンタクト材を用いると信頼性の低いデバイスになる。

デバイスの電流注入効率および信頼性を向上させるためには図2(下図)のAのような整流性をもつ I - V 特性をBのような直線性を示す特性にしなければならない。この直線性は一般にオーム性と呼ばれている。AをBに変換させる一般的な方法はコンタクト材を真空またはスパッタ蒸着法で付着させ、高温で焼鈍(アニール)し、界面に新しい半導体を形成する方法である。図3にアニール前後のコンタクト材と半導体界面の断面構造を示す。アニール前(上図)のコンタクト間の I - V 特性は図2のAのような整流性を示す。アニールすることにより金属層と半導体界面に新しい半導体層が形成される。この層内に含まれるキャリア濃度は半導体基板内の濃度よりはるかに高いか、あるいは金属層と新しい半導体層間に生じるエネルギー障壁が半導体基板とコンタクト材間に生じる障壁高さより低ければ I - V 特性は改善され図2のBに近づく。他の条件として半導体基板と新しい半導体界面のバンド不整合により新たな障壁が生じるがその不連続性は小さくなければならない。

化合物半導体とSi半導体の大きな相違は化合物半導体はバンド構造の異なるヘテロ構造が形成できることである。低エネルギー障壁表面半導体層が形成できればコンタクトはアニールなしに図2のBの I - V 特性を示すものが作製できる。

図3 アニール前後におけるコンタクト材と半導体界面の断面図。

アニールなしでオーム性を示すヘテロ構造の組合せを見出すことについては別の機会に解説する。今回はアニールにより A から B に近づく際経なければならない数段階の開発過程について次節に述べる。

3. コンタクト材料のメゾスコピック領域への発展過程

アニール法を用いたコンタクト材開発過程は図 4 に示すように 4 段階に分けられる。第 I 期は二つのコンタクト間(図 2)に電圧をかけ、ショットキ性を示す I - V 特性を(オーム性を示さなくとも)少しでも多くの電流が流れるように開発する過程である。多くの場合はリーキ(leaky)なショットキ特性を示すコンタクト材が得られこの開発過程をリーキ・ショットキ期と名付ける。第 I 期で開発された材料は殆どの場合再現性および作製法に問題があり、とにかくオーム性を示すだけの材料が多い。このような I - V 特性を示すコンタクト材は半導体そのものの物性(例えば移動度など)の評価するのには十分である。この第 I 期での研究目標はリーキ・ショットキ性をオーム性に変換することである。

オーム性を示すコンタクト材、アニール温度、時間が決定されると再現性よいオーム性を示すコンタクト材作製プロセスの確立に主力がおかれ、第 II 期に移る。このようなコンタクト材は初期の LSI (large scale integrated circuit) デバイスに適用でき、この開発過程をオーミック初期と名付ける。

ミクロ領域の MLSI (medium-large scale integrated circuit) デバイスにはコンタクト抵抗率やプロセスの再現性だけでなく、コンタクト表面形状、熱安定性および浅い拡散距離が重要な課題になる。第 II 期で開発されたコンタクト材の

電気特性を保持しながら、材料学的弱点を改良する時期が第 III 期であり、オーミック中期と名付ける。勿論この時期にコンタクト抵抗率の低下も期待できる。

さらに VLSI (very-large scale integrated circuit) デバイスに適用するには抵抗率の桁違いの低下が要求され、これが最終の第 IV 期である。このようなコンタクト材は化合物半導体では未だ見出されていないが Si 半導体の n 型コンタクト材は第 IV 期まで達していると考えられ、VLSI デバイスに実用されている。p 型 Si コンタクト材開発に関しては現在は III ~ IV 期であると考えられる。

以下に図 4 に基づいて GaAs, InP, GaN および ZnSe 化合物半導体用のコンタクト材の開発現状と今後の課題について説明する。

(1) GaAs コンタクト材

GaAs コンタクト材の研究開始(第 I 期)は 1960 年代より行われ、すでに 35 年間の経過し、現在は第 III 期に達し、化合物半導体の中では最も研究が進展している(第 I 期から第 II 期までの発展については最近の解説書⁽²⁾に記述されているのでここでは省略する)。

第 III 期に要求される条件を満足するコンタクト材は高融点金属間化合物を形成する NiGe に Ga とは結合が強く As とは弱い第三元素を微量(~5 nm 位)に添加すると作成できることが明らかになった⁽³⁾。これらの元素は Au, Ag, Pd および Pt であり、いずれの元素を添加しても抵抗値は図 5 に示す如く低下する。また、微量の In を添加して GaAs と NiGe コンタクト間に低エネルギー障壁をもつ InGaAs 層を GaAs 上にエピタキシャル成長させても抵抗率の低いコンタクト材が形成されることが明らかになっている⁽⁴⁾。この n

	第 I 期	第 II 期	第 III 期	第 IV 期
名称	リーキ(leaky)ショットキ期	オーミック初期	オーミック中期	オーミック後期
I - V 特性
研究目標	ショットキ → オーミックへの変換	コンタクト抵抗低下 プロセス確立	MLSI 適合 (平坦表面, 熱安定, 浅い拡散距離)	VLSI 適合 (超微小抵抗)

図 4 アニール法を用いたオーミック・コンタクト材の開発過程。

図5 n型GaAsに対するNiGe(M)[M=Au, Ag, Pd, Pt, In]オーミック・コンタクト材のコンタクト抵抗と第3元素(M)の膜厚との関係。

型GaAsコンタクト材の将来の開発課題はVLSIデバイス適合のため平坦表面、高い熱安定性を損なわず抵抗率を $10^{-11} \Omega\text{m}^2$ 以下に低下させることである。このようなコンタクト材を開発するには従来とは異なった新しい概念の導入が必要であると思われる。

(2) InPコンタクト材

長距離大容量の光通信を可能とするために、石英光ファイバの伝送損失の少ない長波長帯を利用した光通信システムが実用化されつつある。この波長帯の発光・受光デバイスにはInPをベースとした材料が用いられている。InP系のコンタクト材はGaAsに関して実績のあるものがそのまま流用されている場合が多く、GaAsとの特性の差を考慮し、最適化されているとは言い難い。

n型InPのエネルギー障壁は 0.077 eV (0.48 eV)とp型(約 0.13 eV (0.89 eV))に比べ小さく、しかも 10^{-13} m^{-3} 以上のアクセプタ濃度が得られるため比較的簡単にコンタクト材は作製できる。n型InPの場合にはn型GaAsで実績のあるAuSn系やAuGe系が古くから用いられ、 $10^{-11} \Omega\text{m}^2$ の低抵抗が得られている。しかしこれはGaAs系の第Ⅱ期に相当し、表面平坦性および熱安定性などが問題である。

p型InPはn型に比べキャリア濃度は一桁少なく、しかもバリア障壁高さも2倍の高さである⁽⁵⁾。したがってコンタクト抵抗率はn型より2桁高い。この種のコンタクト材もGaAsのp型のコンタクト材が用いられ現在はAuZn, AuBeおよびPdMnなどが用いられているが、現時点では $10^{-9} \Omega\text{m}^2$ 以下のコンタクト抵抗率は得られない。表面の平坦性に乏しいことおよび金属の拡散深さが深いことが大きな問題であり、図4の開発過程に従うと第Ⅱ期に該当する。

InPのコンタクト材の材料学的な弱点はコンタクト元素にAuが多量に含まれているためInP基板のInと反応し、非常に融点の低いAuIn₂化合物がコンタクト材とInP界面に形成されるためである。そのため、熱安定性は非常に悪く、コンタクト材はInP基板内にアニール後深く拡散している。このようなコンタクト材は発光・受光素子デバイスには適用できない。

一桁低い抵抗率($\sim 10^{-10} \Omega\text{m}^2$)を有する新材料の開発には金属と半導体界面の電気伝導機構の解明、界面構造と電気特性の関連づけの基礎研究が必要となる。GaAsで経験した高融点の金属間化合物形成条件が発掘できればコンタクト材の改良は飛躍的に進展するものと思われる。

(3) GaNコンタクト材

長年待望されていた高輝度の青色発光素子(LED)がGaNを用いることにより1993年に実現し、1 cd(カンデラ)の青色のLEDが商品として売り出された。その翌年には緑色のLEDがInGaNを用いて実用化され、光の三原色である赤、緑、青のフルカラー・ディスプレイが可能となった。現在では交通信号を始めとする多くの応用が期待され、各社鎬を削っている。

GaNはMOVPEで作製され、一般には高濃度のドーナが含まれ、n型のコンタクト材はアニールなしに形成できる。反面n型の不純物を制御することとp型のアクセプタの高効率活性化が非常に困難であり、p型GaNコンタクト材の形成が容易でなく長年LEDは実用化されなかった。最近になり電子線照射⁽⁶⁾や高温アニール⁽⁷⁾することによりアクセプタのMgを高効率で活性化することに成功し、初めて青色LEDの実用化が成し遂げられた。

p型GaNのコンタクト材の研究はまだ日が浅く殆ど系統的な研究がなされていないのが現状である。現在ではNiAuが実用p型コンタクト材として用いられているが、未だオーム性は得られていない。この図より673 K以上の高温アニールすれば抵抗率は殆ど一桁くらい低下することが明らかとなった。これはコンタクト材がGaNに直接接触したためだと考えられる。しかし現時点では未だ $10^{-6} \Omega\text{m}^2$ 位の抵抗率である。このコンタクト材開発過程は第Ⅰ期中期に相当し、未来の研究課題はまずオーム性を得る材料を発掘することが先決である。

そのためには図3(下図)で示したようにコンタクト材とGaNが反応して新しい半導体層が形成されねばならない。オーム性を示す金属を発掘するためにGaNと873 Kで反応する元素をまず見出し、その後その元素にGaNのアクセプタとなる不純物を添加するか、低エネルギー障壁半導体を形成する元素を添加する研究が必要と思われる。

現時点では、GaNを用いて青色半導体レーザー(LD)を作製しようとする試みがなされている。電流注入効率のよいLDを作製するにはコンタクト抵抗率は $10^{-8} \Omega\text{m}^2$ 以下でな

けれどもならないが上記で述べた GaN と反応する元素が発掘されれば低下の可能性がでてくる。

(4) ZnSe コンタクト材

ZnSe を用いて1993年にパルス発振の青色 LD が発表されて以来、室温で連続発振する LD の開発が各国で盛んに行われている。このコンタクト材も n 型は比較的容易にできるが p 型は非常に困難でオーム性のかげりも得られていない。

MBE 成長されたままの ZnSe に Ni を蒸着した I - V 特性は図 4 の第 I 期に相当し加電圧が 10 V 位までは電流が殆ど流れないがそれ以上の電圧ではかなりの電流が流れる。この立上り電圧をしきい電圧 (V_T) と呼ぶ。ZnSe の表面層は、ZnO, SeO_x および炭素により形成されていることが X 線光電子分光 (XPS) で明らかになった。これを飽和ブロム水溶液で ZnSe の表面をエッチすると表面層は完全に除去され V_T は 3 V まで低下し、表面バリア層の除去が V_T 低下に大きく影響することが明白となった⁽⁸⁾。仕事関数の異なる種々の元素を ZnSe に蒸着して I - V を測定してもオーム性は得られていない。Cd を蒸着してアニールにより低エネルギー障壁の CdZnSe 層を ZnSe 上に形成することに成功しているがやはり V_T は 5 V 位である。このコンタクト材開発は今回解説した種々の化合物半導体の中で最も遅れ第 I 期の初期の段階である。とにかくオーム性を得るには図 3 に示す新しい半導体の形成が必須である。しかも ZnSe は 573 K 位の温度で不安定になるため高温で安定な ZnSe の成長が望まれる。

4. お わ り に

デバイスサイズを縮小することにより Si 半導体デバイスは日毎に性能が向上し、今やミクロの領域を越えメゾスコピックの領域でデバイスが作製されている。Si とは異なる特性を有する化合物半導体デバイスも Si 半導体デバイスに追従すべく縮小化が進んでいる。勿論化合物半導体の種類によってデバイス開発段階は異なるが、最も開発が進んでいる GaAs 半導体デバイスはミクロな領域から脱出せんとする段階にきている。ここ二、三年間にめざましい発展をとげた青色発光素子デバイスはまだミクロの領域にも突入していないのが現状である。デバイスの性能に直接影響を及ぼすオーミック・コンタクト材料の開発もデバイスの開発段階に比例し、さまざまな進展状況である。

この書では Si 半導体とは異なった特徴を生かし、高周波通信、発光および高温環境デバイス素子に応用がなされている GaAs, InP, GaN および ZnSe 系半導体用オーミック・コンタクト材料の開発の現状について述べてきた。表 1 に本稿で定義した開発段階、当面の課題、現時点の障壁を打ち破るために要求されるイノベーションを簡単にまとめる。勿論 SiC をはじめとする他の多くの二元および多元系化合物半導

表 1 化合物半導体“annealed”コンタクト材料の課題。

	開発過程	当面の課題	イノベーション
p-ZnSe	第 I 期 (初期)	とにかくオーム性 (leaky Schottky) を示すコンタクト材開発	低温で界面物性制御 高温で安定な ZnSe 成長
p-GaN	第 I 期 (中期)	オーム性 (linear) を示すコンタクト材開発	GaN と反応する金属 基板表面清浄法
p-InP	第 II 期 (中期)	抵抗率低下 熱安定性	金属-半導体界面物性 制御 高融点金属間化合物形成
n-GaAs	第 III 期 (後期)	超微小抵抗率コンタクト材の開発	新しいコンタクト形成 の概念導入

体についても同様な問題点が存在する。機会があればこれらについても解説したい。

本稿を通じてこの分野に関連しておられる方に自分の将来の研究目標の位置づけに役立てば幸いである。さらに構造材料で培われた知識、経験がコンタクト材を初めとする機能材料開発に不可欠であり、一人でも多くの方がこのような分野に目を向けられることを期待しながらこの書を終える。

文 献

- (1) 鳥海 明: 私信, 日本電子工業振興協会「超微細構造電極材料専門委員会」。
- (2) M. Murakami: Mater. Sci. Rep., **5**(1990), 273.
- (3) H. R. Kawata, T. Oku, A. Otsuki and M. Murakami: J. Appl. Phys., **75**(1994), 2530.
- (4) T. Oku, H. Wakimoto, A. Otuki and M. Murakami: J. Appl. Phys., **75**(1994), 2522.
- (5) E. Kuphal: Solid-State Electronics, **24**(1981), 69.
- (6) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L2112.
- (7) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), 139.
- (8) H. Ishikawa, K. Tsukui, Y. Koide, M. Murakami, N. Teraguchi and M. Tomomura: 未発表。

略 号

- DRAM: dynamic random access memory, 逐次書き込み可能メモリ。
- LSI: large scale integrated circuit, 大規模集積回路。
- MLSI: medium-large scale integrated circuit, 中大規模集積回路。
- VLSI: very-large scale integrated circuit, 超大規模集積回路。
- MBE: molecular beam epitaxy, 分子線エピタキシー。
- MOVPE: metalorganic vapor phase epitaxy, 有機金属化合物気相成長。
- LED: light emitting diode, 発光ダイオード。
- LD: laser diode, レーザダイオード。