

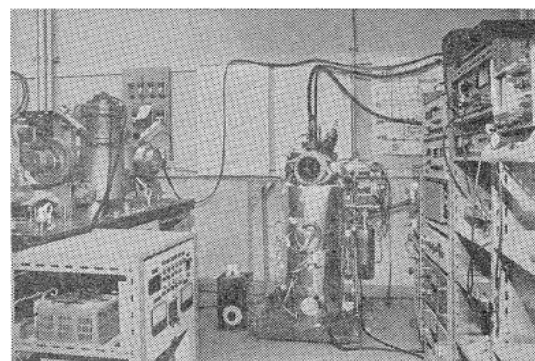
半導体と金属の接触界面にみられる低温固相反応

——半導体素子物性研究の一端——

平 木 昭 夫*

コンピュータをはじめ、エレクトロニクスの最近のめざましい発展は半導体素子製造技術の進歩に負うところ大である。これら半導体素子は外部回路と結合されなければ、その優れた機能を発揮することはない。この両者の結合は半導体（素子）と金属との接触（コンタクト）により可能である。さて、素子が正常に、また安定に動作するためには、このコンタクトが安定でかつ丈夫であることが当然要求される。これは、半導体と金属間のオーミック・コンタクトやショットキー・コンタクトを形成する問題として、半導体素子に関連する多くの研究（者）の重要な、しかもまだ完成していない課題なのである。この種の研究の意義は、LSI とか超 LSI やそれに附随するサブミクロン加工技術¹⁾などで象徴されるごとく半導体素子の（超）小形化に伴ってますます大きくなってきている。一方、この種の研究は、どうしても $10\text{\AA}$ から $1000\text{\AA}$ （サブミクロン）程度の極微少領域で起こる物理現象を観測し得る手段（極微少部分状態分析法）がなければ空念仏に終わってしまう。

幸いなことには、数年来、この種の分析手段（例えば、第1表に説明される AES, ESCA, SIMS 法など）の発展は著しく、これらによる研究が充分可能となってきた。さて、筆者らの属する研究室には、AES や ESCA などの分析装置（写真参照）が設置されており、それらを用いての“半導体と金属とは接触界面においてどう振舞うか？”という問題の解明に取り組ん



第1図 状態分析装置（その一部）
（左）ESCA/AES 装置（ダブルパス CMA）
（中）AES 装置（シングルパス CMA）
（右）上記装置用エレクトロニクス系

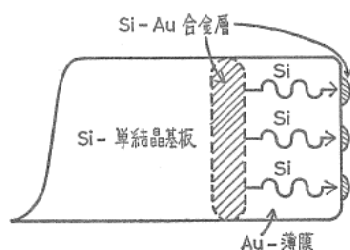
表1 状態分析手段一覧（筆者らの使用中のものに限る）

分析手段の名称	手段の内容およびそれより得られる情報
ESCA（化学分析光電子分光法）	表面および表面上物質のエネルギー帯構造と化学状態
LEED（低速電子線回析法）	表面の原子的構造
ELS（低エネルギー電子損失分光法）	表面の電子状態、エネルギー準位、プラズマ振動
AES（オージェ電子分光法）	表面および表面吸着物質・不純物の同定とその化学（結合）状態
SIMS（2次イオン質量分析法）	極微量の表面吸着物質と不純物の同定
イオンスパッタ法	清浄表面の作成および AES 法との併用による表面層の深さ方向分析
イオン励起オージェ電子分光法	例えば非晶質 Si-H 合金（太陽電池材料）中での H の分布分析に極めて有効
RBS（高速イオン後方散乱分光法）	表面層の組成を非破壊的に、短時間に行う
SEM（走査形電子顕微鏡法）	表面の地形、構造、組成の観測

* 平木昭夫 (Akio HIRAKI), 大阪大学工学部, 電気工学科, 第5講座電気物性研究室, 助教授, 理学博士, 電気物性

でいる。これは、上記コンタクトの問題の基礎に関するものである。

驚くべきことには、半導体と金属の両者は、その接触面において室温程度の低い温度でも互いの構成原子が移動する固相反応が容易に起こるのである。その顕著な例が筆者らによって見出された Si 半導体と Au との接触により生ずる次の現象である²⁾。すなわち、清浄表面をもつ Si 半導体基板上に Au 膜を蒸着すると、室温において両者は反応し、そのため Si/Au 界面の合金化や Au 膜上の Si-Au 合金層（超高真空中）や SiO₂ 膜（空气中）の生成などが認められるのである。また、この種の固相反応（第 2 図）は、Si と Au の系のみに特有なものでなく、エネルギー・ギャップ (Eg) が 2.5 eV 以下の半導体と金属との接触系ではほとんど例外なく起こることも最近明らかになってきた（第 2 表）³⁾。これら半導体 (Eg ≤ 2.5 eV) には、Si, Ge, GaAs, GaP など半導体素子として現在または



第 2 図 Si-Au 界面にみられる低温固相反応に伴う諸現象——類似の現象は他の半導体—金属系（第 2 表参照）でも認められる。

将来使用されるものが多く含まれているのでこの事実は重要である。また、興味深いことには、これら半導体のほとんどは強い共有結合により結晶が構成されていることである。例えば、Si の場合、Si-Si の（共有）結合エネルギーは（1つの結合当り）約 2 eV と大きく、そのため融点も約 1400°C と極めて高い。この強い結合が室温程度の低温で熱的に切れることは困難だから、この種の固相反応が起こるには Si への Au の接触効果のため界面付近で Si-Si 結合が非常に弱まるというような事情（または機構）がどうしてもなくてはならないことになる。少し話がこみ入るが、金属の接触により界面での半導体の電子状態が大きく変化する可能性は、一昨年（1977 年）のノーベル物理学賞受賞者の一人である米国ベル研究所の Anderson らにより指摘されている⁴⁾。これは、かつての、同じくノーベル賞受賞者である Bardeen が 30 年前に提案した表面準位 (surface states) により従来理解されてきた次の歴史的な現象⁵⁾についての新しい理論的説明のためのものであった。すなわち、ある種の半導体においては、それに接触する金属の仕事関数に依存しない電位障壁 (potential barrier) が、半導体—金属（接合）間に生ずる現象のことである。この barrier は彼の名にちなんだ Bardeen barrier とも呼ばれている。はからずも Bardeen barrier が認められるある種の半導体とは、筆者

表 2 半導体—金属接触系において認められる低温（界面）反応および電位障壁 (potential barrier) の金属依存性の有無と半導体のエネルギー・ギャップ (Eg) との関係

半 導 体	Eg	低温固相反応	電位障壁の金属依存性	
HgSe	-0.15	有	無	(理想的な Bardeen barrier である)
InSb	0.18	有	無	(")
Ge	0.67	有	無	(")
Si	1.11	有	無	(")
InP	1.26	有	無	(")
GaAs	1.35	有	無	(")
GaP	2.24	有	無	(")
CdS	2.4	有	少しある	(不完全な Bardeen barrier である)
SiC	2.9	無	少しある	(")
SiO ₂	6.5	無	有	(理想的なショットキ接合である)
NaCl	7.7	無	有	(")

らが見出した低温界面反応を起こすものと全く同じもの、すなわち、 $E_g \leq 2.5$ eV をみたす半導体なのである。この事実は Anderson の指摘がこの低温反応の原因とも大いに関係することを暗示している。なぜなら、電子状態の変化は、とりもなおさず結晶構成の凝集機構の変化を意味するからである。

この電子状態変化の内容について、筆者らの理論的なサイドからの協同研究者である 興地（工学部応用物理教室助教授）らは、最近、半導体（非金属）のあまり大きくない E_g が電子相関（多体効果）に由来している場合には、金属が接触しているこの非金属の数原子層部分が金属に転移する（一種の金属-非金属転移）可能性があることを示した⁶⁾。では、なぜ、このように金属に接する半導体が界面で金属に転移すれば、室温程度の低温で上記固相反応が起こるのかという問題が次にくる。これらについての議論⁵⁾は省略するが結論からいえば筆者らはこれが充分期待されるという立場に立って現在これを実証する実験を進めている。

さて、前述の例のように、半導体素子は、一般に、半導体（基板）表面に接して作られるので、その特性は半導体表面（または界面）の性質に強く支配される。物質（結晶）の表面は、そこで物質を構成している原子間の結合が切断されているため、物質内部に比して熱力学的自由エネルギーの非常に高い状態にある。その結果、表面のもつ化学的活性度も極めて強く、表面現象と総称される従来の科学知識では理解できない奇妙な現象が数多く（表面では）認められる。そこで、半導体素子工学の分野には、この種の表面現象が関与する多くの難問題が存在すると思わねばならず、また、実際そうであり表面電子工学とか、表面エレクトロニクスと呼ばれる新しい研究⁷⁾が出現してきたのもそのためである。特に、超 LSI で代表される素子への最近の強いニーズを考えると、これら素子が超小形であるため表面（界面）の果す役割が内部に比べ極めて増大するから問題は更に深刻になる。この点は、半導体（結晶）内部の諸性質が“半導体物性工学”の名の下で、すでに多くの研究がなされ、ほとんど完成の域にあるのと

は対照的である。極言するならば、これら超小形素子の研究には全く新しい視野が必要で従来の半導体物性のアナロジーを適用することは極めて危険である。このように、今後の半導体素子工学の研究は困難も多いが、一方では、その強い社会的ニーズも含めて、極めてチャームングな新しい研究素材を多く持つものといえよう。その意味で、状態分析手段（第1表に示した AES, ESCA, SIMS, RBS, LEED, ELS 法など）は、このまだまだ未開といえる分野の開拓に必須の武器である——事実、これらの手段を駆使した、新しい研究成果が最近の学術誌をにぎやかなものにしてきている⁸⁾。同様なことが、最近、太陽電池素子の材料として有望視されている非晶質物質についてもあてはまる⁹⁾。筆者の経験によると、これら物質（例えば非晶質 Si）も、結晶の表面と類似して、強い化学的活性をもつため、従来の結晶物質のセンスでは理解できない諸現象が観測され、やはり、上記状態分析の手段を用いて研究を進めなければならない。

以上が筆者らの研究グループ（筆者、岩見講師、井村助手ら）が行っている半導体素子物性研究の一端である。なお、これら研究に威力を発揮している上記 AES や ESCA などの分析装置の設置の際には、故川辺教授と難波教授（基礎工学部）に特にお世話になったことを深く感謝する。

参考文献

- 1) 例えば、難波、豊田、塩川：応用物理，Vol. 45, 689 (1976)。また、本学基礎工学部にこれに関する研究施設（難波進教授）あり。
- 2) A. Hiraki, E. Lugujo and J. W. Mayer: J. Appl. Phys. 43, 3643 (1972), T. Narusawa, S. Komiya and A. Hiraki: Appl. Phys. Letters, 20, 272 (1972), A. Hiraki: Point Defects, ed. M. Doyama and S. Yoshida, Univ. Tokyo Press, 1977, p. 293, および平木昭夫：物性，Vol. 13, 489 (1972)。
- 3) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kammura and M. Iwami: Appl. Phys. Letters, 31, 611 (1977)。
- 4) P. W. Anderson: Elementary Excitation in Solids, Molecules and Atoms, Part A, Plenum Press, 1974。

- 5) 平木昭夫：固体物理, Vol. 12, 109 (1977)
および A. Hiraki, 他：Surf. Sci., 1979 (印刷中).
- 6) A. Okiji, H. Kasai and S. Terakawa :
Surf. Sci., 1979 (印刷中)
- 7) 1975年より3年間にわたり「表面エレクトロニクス」が特定研究(科学研究費)として発足した。また、この種の分野内容については菅野、御子柴、平木共著編「表面電子工学(コロナ社・近刊)」を参照されたい。
- 8) 上記の他、半導体—金属接触界面等を表1のような状態分析手段で調べた最近の研究例については下記の文献を参照されたい。J. M. Poate, 他：Thin Films, John Wiley and Sons, 1978, 平木、岩見：金属学会会報, Vol. 15, 753 (1976), および岩見、平木：表面, Vol. 17 (1979).
- 9) A. Hiraki, S. Kim, T. Imura and M. Iwami : Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979).

本会の事業内容

1. 技術研究

大阪大学工学部を中心とする大学各教室との共同研究は、本会目的の大きな事業として歴史と幾多の成果を挙げております。

2. 出張指導

生産工程上設備を実施観察する必要があると判断されたものに対しては出張指導を実施致しております。

3. 水処理研究会

昭和49年4月より年1回実施、本年11月13日(月)大阪科学技術センターで実施いたします。

4. 研究会、講習会、見学会、懇談会等の開催

年2回以上主催または共催による上記各会を実施、毎回好評を博しております。

5. 出張研究会の開催

社内教育訓練、幹部講習会等到大阪大学生産技術研究会々員教授より必要に応じ講師の派遣を行なっております。

6. 会館の利用

大阪大学工業会館を当協会々員として使用することができます。

7. 機関誌の刊行

機関誌「生産と技術」は大阪大学生産技術研究会編集のユニークな季刊総合技術雑誌(4月, 7月, 10月, 1月)として会員への無料配布及び学内講義用, 社内教育訓練用テキスト, 各国公私立大学附属図書館への送付一般頒布等を致しております。

会員の種類と会費

個人会費	年額	15,000円
法人会員	年額	30,000円
特別会員	年額	40,000円以上

※会計年度4月1日～3月31日