

フォスフィン (PH₃) プラズマによる III-V 化合物半導体の表面改質



研究ノート

白藤 純嗣*

1. はじめに

表面改質とは、金属加工品、繊維製品、プラスチック成形品などに種々の表面加工を施して、表面層に素材にはない優れた性質を持たせる技術である。歯車や切削工具の焼き入れは、その古典的手法の例であるし、身近なところではアルミニウムの陽極酸化によるアルマイト処理やパーシモンクラブヘッドの樹脂含浸処理もそうである。撥水性・親水性の付与、染色性の向上、接着性の改善など、繊維製品やプラスチック類の表面改質も広範囲に実用されている。

半導体に高エネルギーの不純物イオンを打ち込み、表面層の導電性を制御するイオン注入技術も表面改質の1つであるが、ここで取り上げる話題は少し趣きを異にしている。Siに比べて電子移動度が大きく、超高速電子デバイスの材料として有用なGaAsやInP、それらの混晶であるInGaAsやInGaAsPは、いずれもIII-V化合物と呼ばれる半導体グループに属し、AsやPのような昇華性で反応性に富んだ元素を主成分として含んでいる。1,000℃を超える高温でも昇華蒸発せず、その酸化物は化学的に安定で優れた電気絶縁材料である石英ガラス(SiO₂)となるSiとは極めて対照的である。そのため、GaAsやInPでは、原子空孔やanti-site欠陥が表面近くに多く存在し、それがフェルミ準位ピンニングと呼ばれる現象をひき起していると言われている。すなわち、ショットキー接合の障壁高さは電極金属の仕事関数の大きさには無関係にほぼ一定となり、GaAsでは0.8~0.9eV、InPでは0.4~0.5eVであることが

これまで報告されている。また、GaAsでは高密度の表面準位のため十分な表面電界効果を示さず、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MISFET)が作れず、金属-半導体電界効果トランジスタ(MESFET)でその場しのぎをしているのが現状である。

表面フェルミ準位ピンニングの機構については、表面欠陥以外にも様々なモデルが提案されているが、私共は表面欠陥がその元凶であるとの立場から、フォスフィン(PH₃)プラズマを用いてGaAsおよびInP結晶の表面改質を試みている。

2. フォスフィンプラズマ処理の効果

放電電力を極力抑えた穏やかなPH₃プラズマで表面処理を施すと、次のような色んな御利益がある。

- (a) 原子状水素によって自然酸化膜や汚れが取り除かれ、表面のクリーニングが行われる。
- (b) プラズマ中に過剰の磷原子が存在し、GaAs表面のAs空孔を埋めたり、InP表面からの磷原子の脱離を抑制する。
- (c) 磷原子は3角錐状に配置した3本の結合手を持ち、結晶表面の3個のダングリングボンドを終端し、不活性化する。
- (d) 原子状水素が表面近傍の欠陥を不動態化(passivate)する。

これらの色んな効果のうち、いずれが支配的であるかを結論できる段階ではまだないが、PH₃プラズマ処理が表面フェルミ準位のピンニングを弱める効果を有することが明らかになっている。InPでは(d)の効果によると思われる現象も見付かっている。以下、GaAsおよびInPの場合について少し具体的に述べる。

* 白藤純嗣(Junji SHIRAFUJI), 大阪大学工学部 電気工学科, 教授, 工学博士, 電気材料工学

3. GaAsの場合

n形GaAsを250℃に保ち、1時間、弱いPH₃プラズマに曝した後、AuまたはAgを真空蒸着してショットキー接合を作製する。その順方向の電流-電圧特性は図1のようになり、

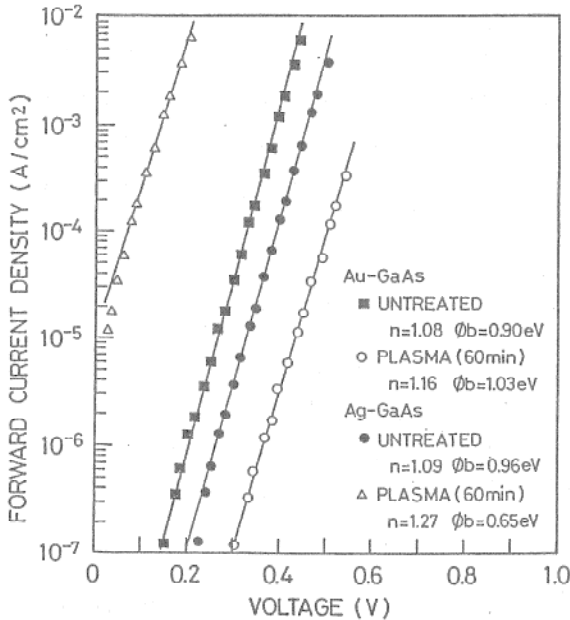


図1 Au/n-GaAsおよびAg/n-GaAsショットキー障壁接合の順方向電流-電圧特性。フォスフィンプラズマ処理により特性が著しく変わることを示している。

PH₃プラズマ処理を施さない場合に比べ、Auの場合には電流値は減少し、ショットキー障壁高さ Φ_{SB} が大きくなっている。一方、Agを蒸着した接合では電流値が増大し、 Φ_{SB} が小さくなっている。この結果は、 Φ_{SB} が金属の仕事関数 Φ_M に依存するようになったことを意味しており、PH₃プラズマ処理の結果、表面欠陥が減少し、フェルミ準位のピンニングが弱められたことを示している。種々の金属に対する Φ_{SB} と Φ_M の関係は図2のようになる。自然酸化膜の除去、エッチングおよび表面不動態化を同時に行うことのできる(NH₄)₂S処理の場合にも、図2と同様な結果が報告されていることから、PH₃プラズマ処理によって、(a)の表面クリーニングと(c)の磷原子による表面不動態化が行われていると推測される。なお、水素(H₂)プラズマではPH₃プラズマの時のような Φ_{SB} の変化は見られず、図1や図2の特性が、水素の脱離が起る350℃での焼鈍処理によっても目立った変化を示さないことから、(d)の水素による表面欠陥の不動態化は Φ_{SB} には直接関係していないと言える。

4. InPの場合

GaAsと同じように、PH₃プラズマ処理によって Φ_{SB} は Φ_M に依存するようになる。しかし、

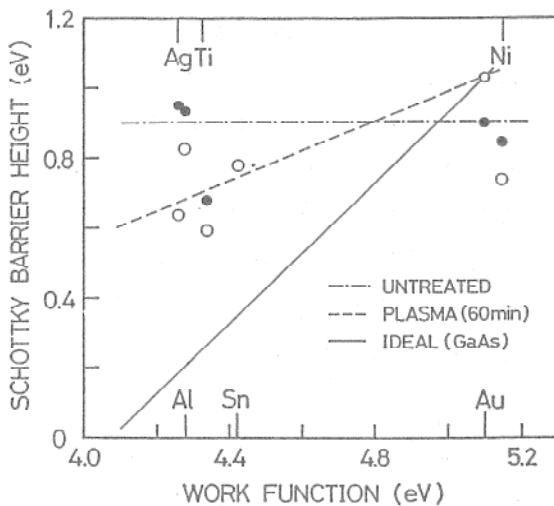


図2 フォスフィンプラズマ処理を施したn-GaAs上に形成したショットキー障壁接合の障壁高さの金属仕事関数依存性。
● プラズマ処理を施さない時
○ プラズマ処理を施した時

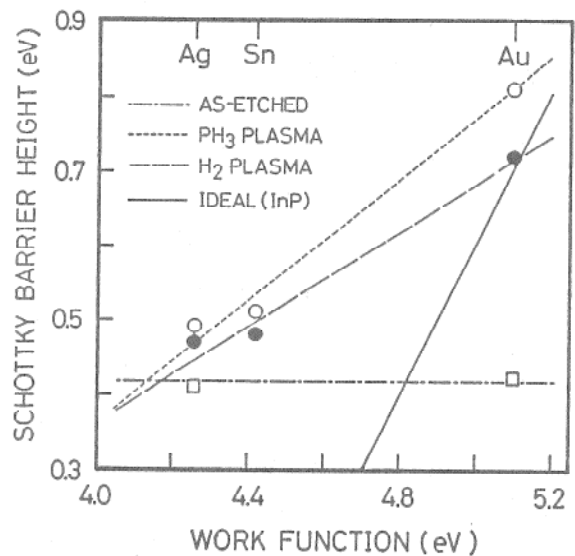


図3 フォスフィンプラズマ処理を施したn-InP上に形成したショットキー障壁接合の障壁高さの金属仕事関数の関係。

GaAsと異っているところがある。それは H_2 プラズマでも、 PH_3 プラズマと同様の効果が認められることである。図3は PH_3 および H_2 プラズマ処理によって、 Φ_{SB} が Φ_M に依存するようになる様子を示している。 H_2 プラズマ処理が PH_3 プラズマと同様な効果をもたらすことは、(d)の原子状水素による表面欠陥の不動態化が、InPでは表面フェルミ準位のピンニングを弱めるのに効果があることを示唆している。このことは、 H_2 プラズマ処理後、直ちに同じチャンパー内で $350^\circ C$ の焼鈍処理を加えると、 Φ_{SB} に対する H_2 プラズマ処理の効果が消失することからも裏付けられる。また、 H_2 プラズマ処理後、一たん空気に曝してから電極を蒸着すると、そのまま空気に曝さずに蒸着した時に比べ、 Φ_{SB} が約 $0.1eV$ 高くなる。このことは酸化膜が Φ_{SB} の見かけの上昇をひき起すことを示している。

5. おわりに

PH_3 プラズマ処理はGaAsやInPのようなIII-V化合物半導体の表面改質に有効であること

を実験によって示した。しかし、図2や図3で明らかなように、実験から求めた Φ_{SB} と Φ_M の関係は、理想的なショットキー接合が満すべき関係 $\Phi_{SB} \simeq \Phi_M - \Phi_s$ (Φ_s はn形半導体の仕事関数)からはまだ遠いところにある。残留不純物のないきれいな雰囲気中で念入りのプラズマ処理を施すこと、電極金属と半導体の界面での反応を極力抑えるよう $100K$ 程度の低温で蒸着を行うことなど、更に改良を加えることによって、より理想的な状態に近いショットキー接合が形成できるものと期待される。しかし、GaAs表面で磷原子がどのように化学結合しているのか、InPでは水素原子はどのように表面欠陥を不動態化しているのかなど、今後に残された課題も多い。

最後に、本稿の研究は本誌平成元年春号に掲載された「水素化によるIII-V化合物半導体結晶欠陥の制御」の研究の延長上にあり、杉野隆助教授の指導の下で、山田隆史、坂本善史、山本浩之の諸君が行ったものであることを申し添え、感謝します。

