

学位論文題名

Formation and Control of Metal/III – V Compound
Semiconductor Nano-Scale Interfaces Using
In Situ Electrochemical Process(電気化学プロセスを用いた金属/III – V
族化合物半導体ナノスケール界面の形成と制御)

学位論文内容の要旨

GaAs、InP等のIII-V族化合物半導体は、Siにはない優れた電子輸送特性および光学特性を有し、急速に発展する高度情報化社会を支える有力な材料として期待されている。化合物半導体デバイスに対する、さらなる微細化、高性能化の要求にともない、デバイスの基本構成要素である半導体表面・界面の本質を理解し、より精密に制御することが重要になると考えられる。なかでも金属/半導体界面は、電気的特性の違いからショットキー接触、オーミック接触に大別され、どちらも半導体デバイスを構築する基本要素として盛んに研究されてきた。特に化合物半導体材料では、SiO₂/Si界面のような良好な絶縁体/半導体界面を形成することが難しく、デバイスのゲート制御にはショットキー接触が広く使われており、金属/半導体界面の特性がデバイスの基本性能を大きく左右するといえる。

理想的な金属/半導体界面に対してショットキー障壁の高さは、金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差で決まる。しかしながら、実際の金属/化合物半導体界面には一般に高密度の界面準位が存在し、界面でフェルミ準位が固定あるいはその動きが著しく妨げられる「フェルミ準位のピンニング現象」が生じている。このため、ショットキー障壁の高さは、接触させる金属の仕事関数を変えても、期待されるほど制御できない。一方、金属電極の寸法が界面に形成される空間電荷層の幅より小さくなると、電極寸法に対して電極端の占める割合が大きくなり、無限大の金属/半導体界面を仮定してきた従来の電流輸送モデルの適用に限界が生じる。このような微細電極では、金属/半導体界面のみならず、電極周囲の半導体自由表面におけるフェルミ準位のピンニングが、電気的特性に大きな影響を与えるものと思われる。現在までに表面・界面準位の起源、およびフェルミ準位ピンニングの機構に関するモデルがいくつか提案されているが、特定のモデルが一般に広く受けいられるに至っていない。このように、半導体表面・界面準位の発生を抑制し、ナノメートルの領域で精密に制御された金属/半導体界面を形成する技術の開発が一層重要になると考えられる。

本論文では、本研究室が独自に開発した金属/半導体界面形成法である「電気化学プロセス」を用いて、種々の金属/化合物半導体界面を形成し、その電気的特性および構造的特性等の詳細な評価結果から、フェルミ準位のピンニング機構について検討している。また、直径数10nmの微細ショットキー接触を形成し、電極周囲の半導体自由表面がその電気的特性に与える影響を、実験的・理論的手法を用いて評価するとともに、制御性の良い微細なショットキー電極形成技術の方向性を示している。

本論文は7章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に各章の概要を記している。

第2章では、金属/半導体界面の基本物性と、これまでに提案されている表面・界面準位の起源およびフェルミ準位ピンニング機構に関する主要なモデルについて説明している。また、ショットキー障壁の主要な評価法である電流-電圧 (I-V) 法、容量-電圧 (C-V) 法、および本研究で用いた走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、Raman分光法、X線光電子分光法 (XPS) の原理および特徴について述べている。

第3章では、本研究で用いた金属/半導体界面形成法である電気化学プロセスの原理、および本プロセスを理解する上で重要な半導体電極に関する電気化学の基礎について述べている。本プロセスは、半導体表面の陽極エッチングと金属の電解析出を同一溶液中で行う連続プロセスであり、これらの電気化学反応をパルス電圧で制御することを提案している。また、n-GaAs電極、n-InP電極の反応特性を、溶液中でのI-V測定法・C-V測定法を用いて評価している。

第4章では、電気化学プロセスを用いて形成した金属/半導体界面を、SEM、AFM、XPS法、およびRaman分光法を用いて評価している。化学エッチングと比較して、パルス制御した陽極エッチングは、エッチング表面の平坦性、深さの制御性がともに優れていることを明らかにしている。また、本手法を用いた金属の堆積初期の表面には、直径数10nmの金属微粒子の生成が確認され、その形状および大きさは堆積する金属の種類に強く依存し、印加するパルス条件により制御可能であることを示している。さらに、本プロセスの陽極エッチングおよび金属の堆積条件を最適化することにより、従来の化学エッチングと真空蒸着法で形成したものと比較して、界面ストレスがなく、酸化物等の汚染のない清浄な金属/半導体界面が得られることを示している。

第5章では、真空蒸着法、および電気化学プロセスを用いて形成した種々の金属/半導体界面の電気的特性を詳細に評価し、界面形成過程と電気的特性との相関性から、ショットキー障壁形成機構および障壁高さの制御性について議論している。電気化学プロセスを用いて形成したショットキー接触は、熱電子放出理論に従う理想的な電流輸送特性を示し、その障壁高さは、真空蒸着法を用いて形成したものと比べ、金属仕事関数に強く依存することを示している。また、電気化学プロセスによる金属堆積初期の表面モホロジーと、得られるショットキー障壁の高さには強い相関性があり、金属微粒子の粒径が小さく均一性の高い界面が得られるとき、障壁高さは理想極限に近づくことを示している。このような、障壁高さの強い金属仕事関数依存性および界面特性依存性は、統一DIGSモデルにより定性的に説明でき、パルス条件の最適化された電気化学プロセスを用いることにより、広範の化合物半導体材料に対して障壁高さを大幅に制御できる可能性があることを指摘している。

第6章では、電気化学プロセスを用いて直径数10nmの微細ショットキー接触を形成し、その電気的特性を実験的および理論的立場から調べている。導電性プローブを有するAFMを用いた電気的特性の評価から、微細ショットキー接触の電流輸送特性は、整流性を示すものの熱電子放出特性から大きくずれることを示している。このような微細電極における電気的ふるまいは、周辺フェルミ準位のピンニングが電流輸送特性に大きな影響を与えた結果であることを、計算機シミュレーションから明らかにしている。さらに、微細ショットキー電極のゲート制御性は、電流輸送特性と同様に周辺フェルミ準位のピンニングの影響を強く受けることを示し、高い障壁を実現し周辺のピンニングを緩和することが重要であることを示している。

第7章では、本論文の結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷川 英 機
副 査 教 授 雨 宮 好 仁
副 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 助 教 授 橋 詰 保

学 位 論 文 題 名

Formation and Control of Metal/III – V Compound Semiconductor Nano-Scale Interfaces Using In Situ Electrochemical Process

(電気化学プロセスを用いた金属/III – V
族化合物半導体ナノスケール界面の形成と制御)

シリコンにはない優れた電子輸送特性および発光・受光特性をもつ GaAs、InP 等の III-V 族化合物半導体は、高度情報化社会を支える電子システムのキーデバイス材料の地位を確立するに至った。化合物半導体では、SiO₂/Si 界面のような良好な絶縁体/半導体界面を形成することが難しい。このため化合物半導体デバイスでは、通常、金属/半導体界面に形成される「ショットキー障壁」を利用したショットキーゲートが用いられる。理想的な場合、この障壁の高さは、金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差で決まる。しかし、現実の界面には高密度の界面準位が存在し、界面でフェルミ準位が固定される「フェルミ準位のピンニング現象」が生じ、障壁高さは金属の仕事関数に殆ど依存しない。化合物半導体デバイスに対するさらなる微細化、高性能化の要求にともない、ナノメータスケールの金属/半導体界面のピンニング現象のふるまいを本質的に理解し、障壁特性をより精密に制御することは、極めて重要な課題である。

本論文は、このような背景のもとに、独自の「電気化学プロセス」を用いて、ナノメータスケールの金属/化合物半導体界面を形成し、その構造および電気的特性を詳細に検討し、フェルミ準位のピンニング機構を解明すると共に、制御性の良い微細ゲート電極を形成する方法について検討を行ったものである。本論文は7章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に各章の概要を記している。

第2章では、金属/半導体界面における、表面・界面準位の起源およびフェルミ準位のピンニング機構に関してこれまでに提案されている主要なモデルにつ

いて概観するとともに、ショットキー障壁の構造と物性の主要な実験的評価手法について述べている。

第3章では、本研究で用いた電気化学プロセスの原理および具体的手法について述べている。本プロセスは、半導体表面の陽極エッチングと金属の電解析出を同一溶液中で連続的に行うインシツプロセスである。特筆すべきは、制御性向上のために電気化学反応をパルス電圧で制御することが提案され、その効果が、実証されていることである。

第4章では、電気化学プロセスを用いて形成した金属/半導体界面の構造および化学的組成特性を評価している。化学エッチングと比較して、パルス制御した陽極エッチングは、エッチング表面の平坦性、深さの制御性がともに優れている。また、金属堆積の初期表面には、直径数 10nm の金属微粒子が生成され、その寸法が印加するパルス条件により制御可能であることが見出された。さらに、本手法を最適化すると、真空蒸着法で形成した界面と比較して、界面におけるストレスが抑制され、酸化物等の汚染がなく、半導体のストイキオメトリが保たれた清浄な金属/半導体ナノスケール界面が得られることが示されている。

第5章では、電気化学プロセスを用いて形成した多数のナノ微粒子からなる金属/半導体界面のマクロスコピックな電気的特性を詳細に評価すると共に、ショットキー障壁の形成機構について検討している。本プロセスを用いて形成したショットキー接触は、熱電子放出理論に従う理想的な電流輸送特性を示し、障壁高さの金属仕事関数依存性が増大することが示されている。また、初期表面に形成される金属微粒子が小さくナノスケールにおいて均一性の高い界面が得られるとき、障壁高さは理想極限に近づくことを示している。このような障壁高さのふるまいを、「統一 DIGS モデル」により説明するとともに、本手法により、種々の化合物半導体に対して障壁高さを大幅に制御できる可能性があることが指摘されている。

第6章では、電気化学プロセスを用いて直径数 10nm の微細ショットキー電極を形成し、個々の電気的特性を導電性の原子間力顕微鏡を用いて評価している。実験的および理論的検討の結果、微細電極の周囲の半導体自由表面におけるフェルミ準位のピンニングが、微細コンタクトの電流輸送特性に大きな影響を与えることを初めて明らかにした。さらに、微細ショットキーゲート電極のゲート制御特性を向上させるためには、高い障壁を実現するとともに、周辺ピンニングを緩和することが重要であることを指摘している。

第7章では、本論文の結論が述べられている。

これを要するに、本論文は、パルス法を用いた電気化学プロセスにより、構造的、電気的に精密に制御された金属/化合物半導体ナノスケール界面を実現し、その界面特性の詳細な評価から、障壁形成の機構を解明すると共に、優れたポテンシャル制御性をもつナノショットキー電極を形成する方法について、いくつかの有益な知見を得たものであり、半導体工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。