

Si への Ag-Cu 系合金オーミックコンタクト (蒸着法)

小 沼 義 治*
小 山 恒 夫**

(昭和37年12月27日受理)

1. 緒 言

ダイオード、トランジスタその他半導体素子を製作する上において、金属と半導体、半導体と半導体の間に障壁を最良の状態に作ることは大切であり、したがってその研究も数多くなされているが、一方そのような接合を有する半導体素子から電極を取り出すのに半導体素子と電極間に障壁、絶縁層が形成されず直線性が得られるように作ることも接合を作ると同様に半導体工学において必要とされ、これに関する研究も多い。本研究は Ag-Cu 系合金を用い、蒸着法を適用しオーミックコンタクト(抵抗性接触)を得ようとするものである。一般に貴金属類 Cu, Ag, Au 等は展性に富みまた耐蝕性が大であるので、ろうづけ合金殊に銀ろうとして鉄の接合、金銀細工などに使われ、その機械的強度が大なる特性をもっている。しかも Ag と Cu の共晶点が Ag, Cu それ自身の融点よりかなり低い所にあることから半導体素子電極材料として Ag-Cu 系合金を見出したのである。真空蒸着法によれば低温にて電極付が可能であり電極面上には一般に使用される Sn-Pb 系ハンダがよく付着する。Ag-Cu 系合金を用い蒸着法によりその特徴を生かせば広い用途はあると思われる。なお Ag, Cu, Ag-Cu 系合金の他比較検討のため Bi, Pb, Zn 等の蒸着電極についても実験を行っている。

2. 蒸着による金属膜電極の生成

2・1 蒸着装置

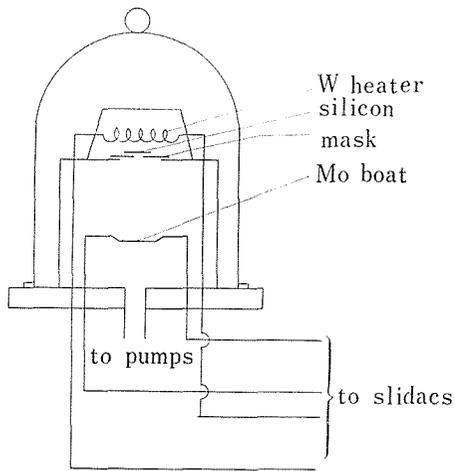
半導体 p-n 接合、固体回路をつくるのに蒸着面形状を任意にとり得る点、低温にて p-n 接合が得られる点等を考慮すれば電気化学的鍍金法、合金法に比較し蒸着法は有利とされている。

抵抗性接触を得る場合も同様、電極形状を任意に取り得る点低温にて半導体素子金属膜間に強固な接触が得られる等抵抗性接触を得る他の方法に比し有利の点が多い。Si 基板に電極用金属を真空蒸着するのに使用した装置は第 1 図である。

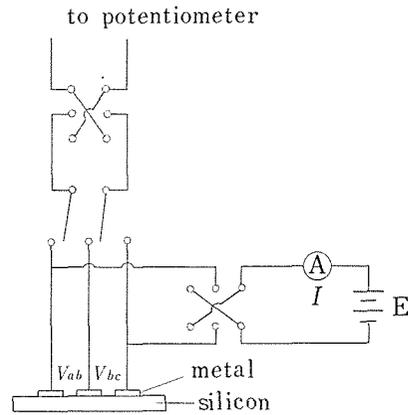
電極用金属を蒸発させるための Mo ボートとその 2.5cm 上方に Si 基板を保持するた

* 電気工学教室, 助手

** 電気工学教室, 教授



第1図 蒸着装置



第2図 電気的特性測定装置

めの支持台ならびにマスク、支持台の直上に Si 基板を適当な温度に加熱するための W ヒータとより成り、ベルジャ内の真空度は油拡散ポンプにより 10^{-4} mmHg 程度に引く Si 基板加熱を要することは、金属膜と半導体の熱膨脹係数が異なるため、基板加熱をしない場合容易にはく離しやすく、これを避ける上に非常に重要である。

蒸着膜の厚さは $d = k \cdot m / 4\pi r^2$ より算出する方法、断面の顕微鏡撮影の結果決める方法等があるがここでは、金属蒸発源と Si 基板の距離 2.5cm 一定とし、一回の蒸発金属量約 50mg を時間30~40秒の間に蒸発させた。

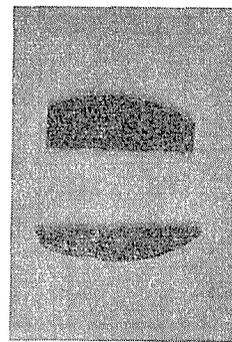
2・2 測定電極ならびに測定装置

Si 素子と蒸着金属膜間の接合状況すなわち半導体金属間の抵抗性接触を調べるには、比抵抗測定を行うに用いると類似の四点法、三点法など考えられるが、ここでは簡単のため三点法と二点法を採用した。

測定回路は第2図に示す。外側電極間に加える電圧を正逆反転させ、直流電位差計により各電極相互間の電圧 V_{ab} , V_{bc} , V_{ac} ならびに回路に流れる電流 I を測定した。

なお試料としては厚さ約0.5mmのウエハから巾約3mm×長さ約12mmのものを切り出し、試料表面を SiC 粉末 1200メッシュでラッピング後 HF (60%) : HNO₃ (50%) : CH₃COOH (99%) = 3 : 5 : 1 の混合エッチ液で鏡面上に仕上げ、蒸着直前には再び HF にて念のため酸化膜を取り去つてから蒸留水にて洗滌し試料とした。

測定用電極は3点とも同一金属を蒸着し、いずれも直径1mmを有し(2点法の場合は2mm)、隣接電極間は2.5mm(2点法の場合は5mm)である。3点法の場合、中



第3図 測定資料

央端子は電圧測定用電極，外側 2 端子は電圧測定用，被測定用ならびに電流端子を兼ねる。測定資料の写真を第 3 図に示す。

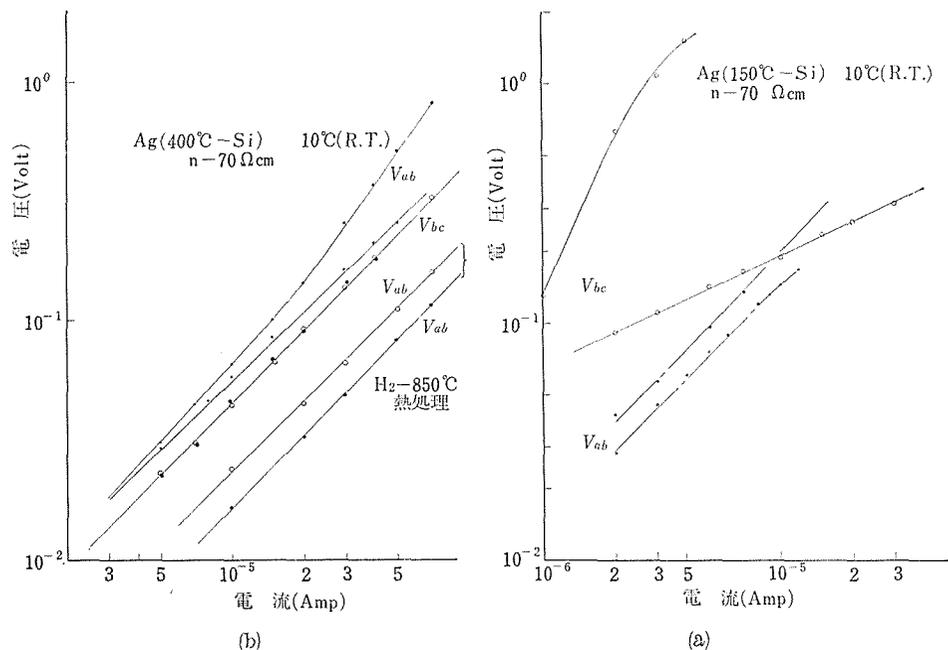
蒸着前の試料の処理は化学的に研磨することの他にただ SiC 粉末でラッピング処理のみを施す方法も採用したが，Si 基板へ加熱蒸着後の表面観察に都合のよい前者の処理法を多く採用した。

2・3 Si と蒸着金属膜間の電気的特性ならびに検討

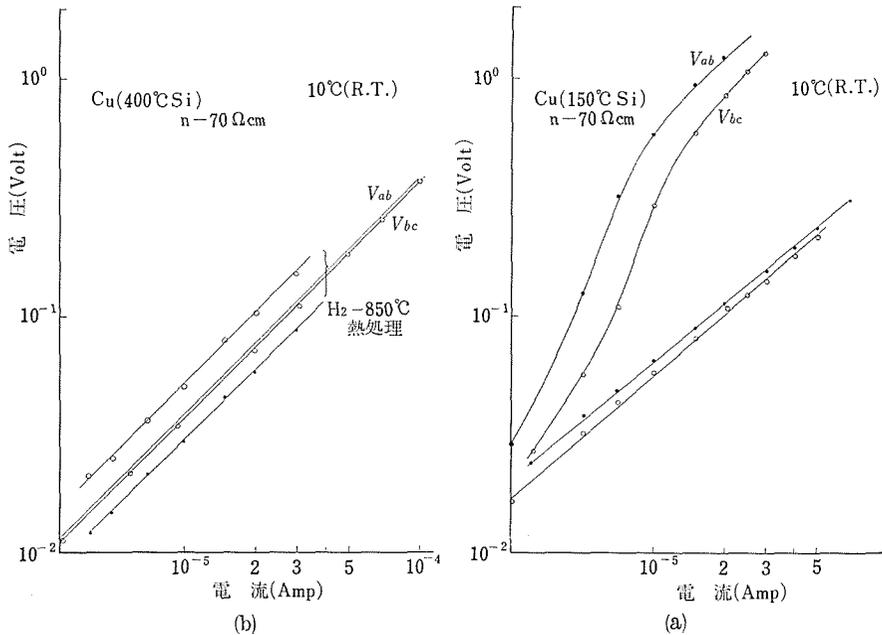
半導体と金属との接触において，その接触面間に整流作用が現われるか否かは半導体の型ならびに金属の仕事函数に依存し，半導体表面に電着するかもしくは蒸着する場合に顕著に現われる。ここでは，加熱基板に金属を蒸着させた後急冷し半導体金属間を抵抗性にしようとするものである。

本実験に用いた主金属は Ag, Cu である。つけ足しとして Zn, Pb, その他の金属を用いており，Ag-Cu 合金が電氣的にも機械的にもこの目的にかなっていることがわかった。使用した金属の純度はいずれも 99.9% 以上のものである。

まず前述の方法で表面処理した n 型比抵抗 $70\Omega\text{cm}$ 寿命 $100\mu\text{s}$ の Si 基板を加熱せず，真空度 10^{-4}mmHg 程度の中で Ag, Cu をそれに蒸着して生ずる金属薄膜との間の電氣的特性は整流性 $I=A(e^{aV}-1)$ を示す。基板温度を 150°C に加熱した場合にも同様である。第 4 図 (a)，第 5 図 (a) はこれを示す。更に基板加熱温度を上昇した場合，Cu においては 300°C 以上では抵抗性になるのに反し，Ag においては 300°C ないし 400°C で



第 4 図 (a) Si と蒸着 Ag 膜間の電圧電流特性 (基板加熱 150°C)
(b) Si と蒸着 Ag 膜間の電圧電流特性 (基板加熱 400°C)

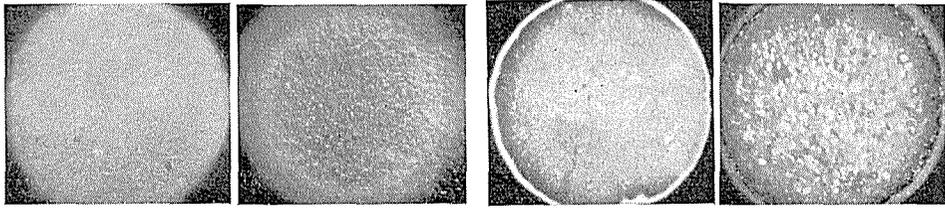


第5図 (a) Siと蒸着Cu膜間の電圧電流特性(基板加熱150°C)
 (b) Siと蒸着Cu膜間の電圧電流特性(基板加熱400°C)

も整流性が含まれている。第4図(b) 第5図(b)は蒸着温度400°Cの場合である。

なおnSiにAlを合金化する過程において、再結晶層が形成されないよう急冷したものは抵抗性を示す実験と同様ここでも基板加熱保持60秒で急冷したものである。Si基板加熱温度が低く(150°C)、整流性を示す資料でも金属とSiの共晶温度以上(850°C)、 H_2 ガス雰囲気中に入れ1時間熱処理した資料では前特性が表われず抵抗性に変化することは第4図(b)、第5図(b)に示す通りである。初期の整流性を示す場合に表われる正方向特性の抵抗に比しいずれも低い値に出ている。これによると金属がSiに深く拡散し測定用端子電極が深く広くなつたと思われる。

これら金属の付着状況を考察するには二元合金系⁹⁾ Si-Cu、Si-Agの容積係数、状態図¹⁰⁾を参考にする。Siの原子直径2.34Å⁹⁾に対しCuのそれは2.55Å⁹⁾で近接しているのでSi-Cuの容積係数は良く、Agの直径は2.88Å⁹⁾でSiの原子直径からはずれるのでSi-Agの容積係数は悪い。また状態図からSi-Agの固溶限は極めて小さく、Si-Cuのそれは低原子価金属における固溶限が原子率14.0%、高原子価金属における固溶限が<2.0%であるといわれる。したがってSiにCuあるいはAgを加熱蒸着した状態では低温においてもCuの方がAgよりもSiと合金化し易いと考えられる。SiにCuを蒸着した場合、比較的低温の基板加熱で、金属膜にSiがとけ出し、また付着CuがSiに拡散していることは、付着エッチ液で除去したSi表面の顕微鏡観察からよくわかる。しかしAgの蒸着膜とSi面間においては、このような変化は顕著に現われず、その仕事



(a) 基板加熱400°C (b) H₂中850°C熱処理
第6図 Si 面上に蒸着された Cu 面 (×50)

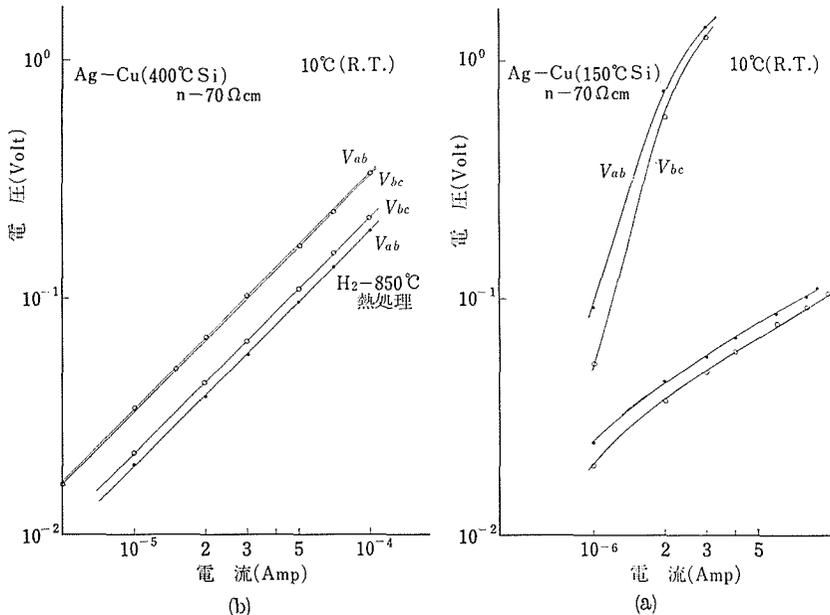
(a) 基板加熱400°C (b) H₂中850°C熱処理
第7図 Si 面上に蒸着された Ag 面 (×50)

両数の差から整流性を示すと考えられる。

Si 面上に蒸着された金属が Cu のみのときは抵抗性接触がかなり低温度で得られる。しかし蒸着銅面は第6図 (a), (b) にも示されているような基板加熱 400°C の場合でも、H₂ 雰囲気中 850°C 熱処理した表面ともに微粒子の集合の状態を示し、異物の接触でけずり落とされる不安定な面である。また Ag のみでは Cu の場合に抵抗性を示す加熱温度でも直線性とならないことは前述の通りである。しかし Cu の蒸着面より強固な面を得ることができる。第7図 (a), (b) はこれを示す。

二元合金系 (Si-Cu), (Si-Ag) において、前者の方が固溶限は大きく、Si 面上の蒸着面は Ag 系の方が強固である。この二点を加味すれば、抵抗性接触を得てしかも安定面にすることが可能と考えられるので以下に Ag-Cu 系合金による蒸着を試みた。

Ag と Cu の合金系において、夫々の金属融点より共晶点 (Cu : Ag = 28.1 : 71.9;

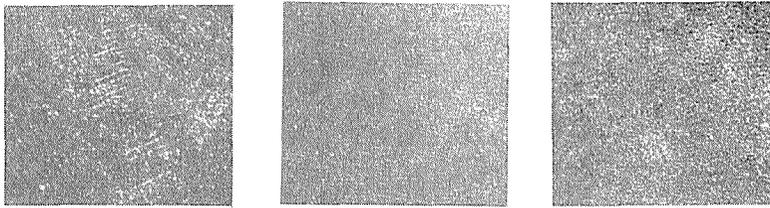


第8図 (a) Si と蒸着 Cu₂₈Ag₇₂ 膜間の電圧電流特性 (基板加熱 150°C)
(b) Si と蒸着 Cu₂₈Ag₇₂ 膜間の電圧電流特性 (基板加熱 400°C)

重量比)が低い(779.4°C)ことに着目して, Ag—Cu を合金化しこれを用いて Si 面上に蒸着した金属膜と Si との接触は第 8 図に示すように, 基板加熱温度 150°C では整流性を示し (a), 更に温度をあげたとき 400°C では (b) に示されるようによい抵抗性であることがわかる。

この他 $Cu_x Ag_{(1-x)}$ において x を種々変えた場合 $x=28.1$ の近傍であれば, 基板加熱をほどこすことによりいつでも抵抗性接触であることがわかった。

混合割合が $x=28.1$, 基板加熱温度 400°C のとき, 第 9 図 (a) の顕微鏡写真に示されるように, 金属表面の状態がシマ模様を示し, 機械的に安定化している。この表面上には一般に使用される Sn—Pb 系ハンダをよく附着させることのできることは明らかである。この蒸着 Ag—Cu 膜をエッチ液で除去後の Si 表面の写真が第 9 図 (c) で Si と Cu とが互に溶け合っている状態がわかる。第 9 図 (b) は H_2 雰囲気 850°C で熱処理したときの蒸着金属膜の表面であり初期に整流性を示しても第 8 図 (b) に併記される通り抵抗性に変る。



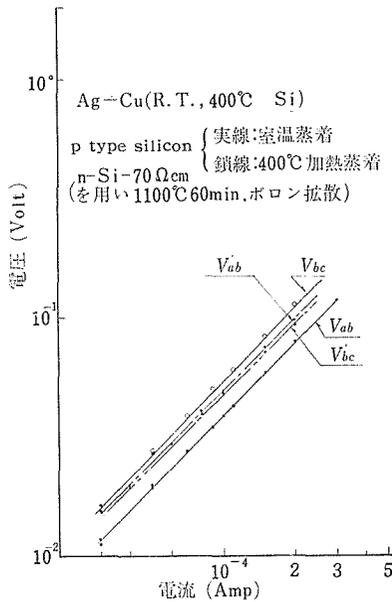
(a) 基板加熱 400°C (b) H_2 中 850°C 熱処理 (c) 蒸着金属膜の除去後の Si 面
第 9 図 Si 面上に蒸着された $Ag_{72}Cu_{28}$ 合金面 (×50)

Ag—Cu の合金膜を Si 面上につくるには, 最初から共晶組成物質をつくっておき, これを適量蒸着させる方法によつても, 共晶組成をなす金属を別々に計量して蒸着ポートに入れ一諸に飛ばす方法によつても, 同じ様な金属表面と電気的特性を示す。

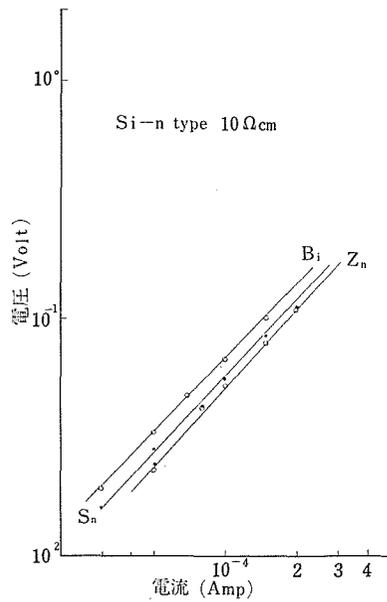
p 型 Si に対しても以上と同じ実験をするため, n 型 Si にボロンを 1100°C, 1 時間拡散し, Si 表面を p 型に変化させたものを使用した。 $Cu_{28}Ag_{72}$ 合金を蒸着するとき, 基板を加熱しなくても (室温 10°C) また基板 400°C にしても, 蒸着膜と Si との間の電気的特性はいずれも抵抗性接触を示す。第 10 図がこの特性である。基板加熱温度にかかわらず抵抗性を示すが, 強固な安定面を得るには基板加熱が望まれる。

この他 n 型 Si (10Ωcm) に Bi, Zn, Pb 等蒸着した結果は, 基板 Si を加熱しない (室温 10°C) でも抵抗性を示す。しかし機械的に非常に弱く, また基板加熱温度を上げれば, 蒸着金属が Si 面に凝固する傾向にあつて, Ag—Cu 合金のように濡れが悪く, リードの基礎としては望ましくない。第 11 図参照。

第 1 表には測定に 3 点法と 2 点法を採用した際に現われる正方向抵抗値と整流性の有無を, 各電極材料と加熱条件についてまとめた。なほ半導体基板が半無限長と見做される場合, 蒸着電極の接触抵抗は $\frac{\rho}{2d}$ (ρ : 比抵抗, d : 電極直径) で示されるが表の実験



第10図 pSi と蒸着 Cu₂₅Ag₇₅ 膜間の電圧電流特性



第11図 Si と蒸着金属膜との電圧電流特性

第1表

Cu _x Ag _{-x}	基板加熱温度			H ₂ 中 850°C
	150°C	300°C	400°C	
x = 1 *1	整流性 5.8KΩ		3.7KΩ	3 KΩ
x = 0 *1	整流性 18.5		整流性 5.6	2.8
x = 28 *1	整流性 10		3.4	2.3
x = 25 *2		2.7		
x = 28 *2		2.8		2.4
x = 28 *3	3.8		4.9	

*1 三点法にて測定 Si-n-70Ωcm
 *2 二点法 Si-n-70Ωcm
 *3 三点法 Si-p (Si-n-70 に Boron を拡散)

値はこの式より計算される値より大きい。半導体金属間に抵抗分が含まれることその他使用した半導体がスライスであり、電極に対して巾、長さともに短いことのため大きい値を示すと考えられる。しかし適当な条件のもとでは、整流比が1に近く、半導体上の蒸着金属が強固な面を形成するので、電力用整流器の電極に向くと思われる。第1表の各列における抵抗値のバラツキの原因として、1. 資料の厚さ、形状、2. 蒸着時金属がマスクから漏れ入る電極形状、3. Si面の状態の相違等があげられ、また400°C列と850°C列の抵抗値の違いは高温では各金属がSi中に拡散し電極が深く入つたと考えられる。

2. 結 言

Si からリードをとり出すためには適当な装置で各種の方法を用いて Au, Ni, Cu, Al 等を使用しているが、ここではリードをとり出すために設けられる端子用金属として Ag—Cu 系合金、とくに $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ なる組成を有する合金が、蒸着法を適用すれば、温度 ($300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$) の Si 加熱で抵抗性接触を示すことを見出した。Si 加熱を適当にすれば n および p 型ともに有用である。

本研究に関し、御指導頂いている東京工大酒井善雄教授ならびに研究室の方々に深謝いたします。また Si 材料について御協力頂いた 信越化学工業株式会社磯部工場の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) F. J. Biondi; Transistor Technology, vol. 3. 163.
- 2) 酒井, 大下, 小沼; “Ga—In—Sb 薄膜の磁電効果について” 1353, “フェライトを基板とした InSb 薄膜” 1354, 36年電気四学会連合大会.
- 3) L. Halland; Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman & Hall, (1960.)
- 4) 伝田, 菊池; “Ge への Ohmic Contact” 電試彙法, 20, 1, 34.
- 5) 三上, 小松; “シリコンの表面酸化処理”, 研究実用化報告, 9, 11, 1341, (1960).
- 6) E. C. Wurst, Jr., and E. H. Borneman; “Rectification Properties of Metal—Silicon Contacts.” J. A. P., 28, 235 (1957).
- 7) Sheldon L. Matlaw and E. L. Ralph; “Ohmic Aluminum—n—Type Silicon Contact.”, J. A. P., 30, 541 (1959).
- 8) C. B. Collins and R. O. Carlson; “Properties of Silicon Doped with Iron or Copper”, P. R., 108, 1409 (1957).
- 9) 西 村; 金属材料, 工業図書.
- 10) 岩瀬, 岩本; 二元合金標準状態図, 日刊工業 (1953).

Summary

Ohmic Contacts to Silicon using Ag-Cu Alloys

Yoshiharu ONUMA

Tsuneo KOYAMA

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

In general, noble metals, Ag and Cu, are malleable and stable against corrosion, so that these metals are used with other metals to obtain soldering materials, such as silver solder, german silver solder.

It has been found out that alloys $Cu_x Ag_{1-x}$ in the Ag-Cu system, especially $Cu_{28} Ag_{72}$, are suitable to obtain ohmic contacts to p and n type silicon, heating substrates above $300^{\circ}C$ and evaporating the alloy on it in vacuum.

Metal surfaces obtained by means of evaporation method using Ag-Cu alloys, are acceptable in soldering Sn-Pb alloy generally used to the surfaces consistently.