

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 情報・ネットワーク工学専攻 博士前期課程		
氏 名	WANG XINLEI	学籍番号	2031166
論 文 題 目	AlGaN LED 用 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛ヘテロ接合の作製と評価		

要 旨

紫外 (UV) 領域(200nm~350nm)の光源として、AlGaN LED が注目を浴びている。AlGaN LED は Al 組成を増加することで発光の短波長化が可能であるが、高い Al 組成の AlGaN は正孔ドーピングや、オーミック接触の形成などに課題であり、高い発光効率の AlGaN LED は実現されていない。効率向上に向けた手段の一つとして、トンネル接合を用いる方法が検討されている。具体的には、ホール濃度の低い p 型層に対して、高電子濃度の n 型層をトンネル接合し、n 型層からホールを注入する方である。その他、高濃度 n 型層をコンタクト層に用いることが可能になることで、オーミック接触の形成も容易となる利点がある。これまでトンネル接合層の材料として、バンドギャップの狭い InGaN や内部分極の大きい AlN などの組成の異なる窒化物半導体が検討されている。我々は、従来の窒化物半導体トンネル接合とは異なり、酸化亜鉛(ZnO)をトンネル層とする新たなトンネル接合型 AlGaN LED に注目している。ZnO は GaN と同程度に広いバンドキャップがあり、高濃度の n 型ドーピングが可能な材料である。低抵抗率で電極にも使える他、トンネル層として用いた場合、ZnO の電子濃度が高く、分極効果が強いため、バンドを大きく曲げられ、良好なトンネル接合を実現する可能性がある。

これまで、ZnO トンネル層を用いたトンネル接合型 LED の紫外発光が観測されたが、ZnO の成膜条件はまだ検討の余地がある。本研究では、成膜温度を中心に、異なる成膜温度 (室温と 300°C) で有機金属気相成長法による成膜した p 型窒化物半導体 (p-GaN と p-AlGaN) の上にそれぞれ n 型 ZnO を接合し、これら 4 種のヘテロ接合を電流-電圧測定 (I-V 測定) で評価した。結果として、300°C で成膜した n-ZnO と p-GaN のヘテロ接合だけ整流性が観察された。この結果は pn 接合が形成されていることを示している。また、バンドギャップより高いエネルギーを持つ紫外線で照射しながら I-V 特性を評価し、300°C 成膜した n-ZnO/p-GaN のヘテロ接合だけ pn 接合の空亡層で光生成した電子空孔による生成電流の増加が逆バイアス下で観察できた。このことは前述の I-V 特性と整合性のある結果である。また、300°C で成膜した n-ZnO と p-GaN のヘテロ接合では、-10V から電流が急激に増加したことにより、トンネル効果が生じていることを示唆している。残りのサンプルでは pn 接合は形成していないために、トンネル接合も形成していないと考えられる。

今後の課題について、p 型窒化物半導体/n-ZnO ヘテロ接合がトンネル効果を示すメカニズムを精査する。また、このトンネル接合を AlGaN LED に組み込み、発光効率の向上を目指す。

2022 年度 修士論文

**AlGaN LED 用 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛へテロ接
合の作製と評価**

学籍番号 2031166

氏名 WANG XINLEI

情報・ネットワーク工学専攻 電子情報学プログラム

主任指導教員 内田 和男 教授

副指導教員 田尻 武義 助教

提出日 2022 年 7 月 28 日

主任指導教員印	指導教員印

概要

紫外 (UV) 領域(200nm~350nm)の光源として、AlGaIn LED が注目を浴びている。AlGaIn LED は Al 組成を増加することで発光の短波長化が可能であるが、高い Al 組成の AlGaIn は正孔ドーピングや、オーミック接触の形成などに課題であり、高い発光効率の AlGaIn LED は実現されていない。効率向上に向けた手段の一つとして、トンネル接合を用いる方法が検討されている。具体的には、ホール濃度の低い p 型層に対して、高電子濃度の n 型層をトンネル接合し、n 型層からホールを注入する方である。その他、高濃度 n 型層をコンタクト層に用いることが可能になることで、オーミック接触の形成も容易となる利点がある。これまでトンネル接合層の材料として、バンドギャップの狭い InGaIn や内部分極の大きい AlN などの組成の異なる窒化物半導体が検討されている。我々は、従来の窒化物半導体トンネル接合とは異なり、酸化亜鉛(ZnO)をトンネル層とする新たなトンネル接合型 AlGaIn LED に注目している。ZnO は GaIn と同程度に広いバンドギャップがあり、高濃度の n 型ドーピングが可能な材料である。低抵抗率で電極にも使える他、トンネル層として用いた場合、ZnO の電子濃度が高く、分極効果が強いいため、バンドを大きく曲げられ、良好なトンネル接合を実現する可能性がある。

これまで、ZnO トンネル層を用いたトンネル接合型 LED の紫外発光が観測されたが、ZnO の成膜条件はまだ検討の余地がある。本研究では、成膜温度を中心に、異なる成膜温度 (室温と 300°C) で有機金属気相成長法による成膜した p 型窒化物半導体 (p-GaIn と p-AlGaIn) の上にそれぞれ n 型 ZnO を接合し、これら 4 種のヘテロ接合を電流-電圧測定 (I-V 測定) で評価した。結果として、300°C で成膜した n-ZnO と p-GaIn のヘテロ接合だけ整流性が観察された。この結果は pn 接合が形成されていることを示している。また、バンドギャップより高いエネルギーを持つ紫外線で照射しながら I-V 特性を評価し、300°C 成膜した n-ZnO/p-GaIn のヘテロ接合だけ pn 接合の空層で光生成した電子空孔による生成電流の増加が逆バイアス下で観察できた。このことは前述の I-V 特性と整合性のある結果である。また、300°C で成膜した n-ZnO と p-GaIn のヘテロ接合では、-10V から電流が急激に増加したことにより、トンネル効果が生じていることを示唆している。残りのサンプルでは pn 接合は形成していないために、トンネル接合も形成していないと考えられる。

今後の課題について、p 型窒化物半導体/n-ZnO ヘテロ接合がトンネル効果を示すメカニズムを精査する。また、このトンネル接合を AlGaIn LED に組み込み、発光効率の向上を目指す。

目録

第一章 序論.....	6
1.1 研究背景.....	6
1.2 研究目的.....	8
1.3 本論文の構成.....	8
第二章 半導体の基本物性と成膜方法.....	10
2.1 窒化物半導体.....	10
2.1.1 窒化物半導体の基本物性.....	10
2.1.2 有機金属気相成長法 (MOVPE)	11
2.1.3 Mg 活性化.....	12
2.2 トンネル接合.....	12
2.3 酸化亜鉛 (ZnO)	13
2.3.1 酸化亜鉛 (ZnO) の基本物性.....	13
2.3.2 RF マグネトロンスパッタリング法.....	15
2.4 電極の蒸着およびアニール.....	17
2.4.1 電極蒸着.....	17
2.4.2 電極アニール.....	18
第三章 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛ヘテロ接合の作製.....	19
3.1 作製概要.....	19
3.2 作製プロセス.....	20
3.2.1 MOVPE による p-GaN/p-AlGaN 層結晶成長.....	20
3.2.2 Mg 活性化.....	22
3.2.3 電極蒸着.....	22
3.2.4 RF マグネトロンスパッタリング法による n-ZnO 成膜.....	24
第四章 RF マグネトロンスパッタリング法による n-ZnO の成膜及び評価.....	26
4.1 n-ZnO の成膜.....	26
4.2 ホール測定による電気特性の評価.....	26
4.3 X線回折法による結晶評価.....	27
4.4 フォトルミネッセンス (PL) 測定による結晶構造の評価.....	27
第五章 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛ヘテロ接合の評価.....	30
5.1 電流-電圧 (I-V) 特性測定.....	30
5.2 275nm 紫外線照射された時の I-V 特性測定.....	31
5.3 エレクトロルミネッセンス (EL) 測定.....	33
5.3.1 n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合の発光メカニズム.....	33
5.3.2 エレクトロルミネッセンス (EL) 測定.....	34
第六章 結論および今後の課題.....	36
参考文献.....	37
謝辞.....	39
付録.....	40
A) RF マグネトロンスパッタリング.....	40
B) 電子ビーム蒸着.....	42

C)	ホール測定.....	43
D)	X線回折.....	44

第一章 序論

1.1 研究背景

発光ダイオード(light-emitting diode: LED)とは、ダイオードの一種で、順方向に電圧を印加する際に発光する半導体素子である。発光ダイオードは、半導体を用いた pn 接合と呼ばれる構造で作られている。発光はこの中で電子の持つエネルギーを直接、光に変換する方法で行われ、巨視的には熱や運動の介在を必要としない。電極から半導体に注入された電子と正孔は異なったエネルギー帯（伝導帯と価電子帯）を流れ、pn 接合部付近にて禁制帯を越えて再結合する。再結合時に、バンドギャップ（禁制帯幅）にほぼ相当するエネルギーが光として放出される。LED は、省エネの他にも、長寿命、小型軽量、低発熱量、応答速度が速い、耐衝撃性に優れるなどの利点を持ち、新型光源として注目されている。

LED は 20 世紀半ばに発明され[1]、革新的な技術の推進力の下で、発展を続けていて、未だに 70 年の歴史がある。LED で白色、あるいはフルカラーを発光させるには、青色 LED が必要です。1986 年に赤崎勇氏と天野浩氏が青色 LED に必要な窒化ガリウム (GaN) の単結晶化に成功し[2]、1989 年に青色 LED を開発した[3]。現在の LED につながる高輝度青色 LED の量産技術は、中村修二氏によって 1993 年に開発された[4]。現在、一般照明領域において、LED 照明が活躍している。

LED 光源の中に、波長は青色より短い紫外 (UV) 領域が注目を浴びている。我々の日常生活では、紫外線は日焼けなどの潜在的な危険性があるが、多くの分野で非常に有益な用途も提供できる。可視光線と同様に、紫外線の発展は各種の領域により多くの便利を与えられる。

従来の UV 光源は、水銀蒸気放電を利用して紫外線を発生させるものが主流であった。従来の水銀ランプと比べ、新型 AlGa_N 紫外 LED は多くのメリットを持っている。まず、衝撃に強く、動作電圧がわずか数ボルトである。また、予熱が不要で、寿命も 5000 時間に至る。水銀ランプの多波長発光と比べ、発光のピークが単一かつ波長連続に可制御である。環境保護及び省エネにおいて、環境に有害な物質を含まず、従来の紫外光源より約 70% のエネルギーを節約できる。したがって、AlGa_N 紫外 LED は新型固体光源として期待されている。

AlGa_N 半導体材料のバンドギャップは Al 組成を調整することで制御できるため、AlGa_N 紫外 LED は発光波長 200nm~365nm の範囲で連続的に調整できる。UV-A(315nm~400nm)の応用には、主にインク、コーティング、樹脂、接着剤の UV 硬化に使われている。蛍光標識の検出などのセンシングにも使われている。UV-B(280nm~315nm)において、主に皮膚治療と植物成長照明に使われている。UV-C(280nm 以下)の光は細菌ウイルスなどの微生物の DNA の化学結合を破壊でき、殺菌消毒への応用に期待されている[5]。

AlGa_N LED は Al 組成を増加することで発光の短波長化が可能であるが、高い Al 組成の AlGa_N の正孔ドーピング、オーミック接触の形成などに課題があり、高い発光効

率の AlGaN LED は実現されていない。図 1.1 に AlGaN LED の発光波長と外部量子効率 (EQE) の関係を示す。

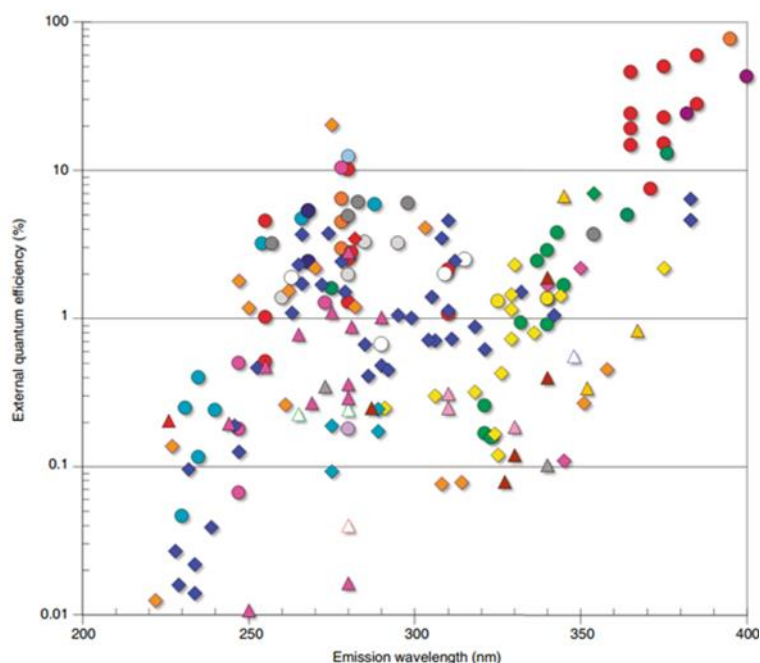


図 1.1 AlGaN LED の発光波長と発光効率 (外部量子効率) の関係[6]

従来この EQE を改善する方法では、**p-AlGaN** の上に電流拡散する為に **p-GaN** 層と大きい電極を使うが、**p-GaN** 層のバンドギャップが発光層のバンドギャップより小さいために UV 光を吸収する原因で、光取り出し効率が低下する。また、**p-AlGaN** の低いキャリア濃度によるコンタクト抵抗の増大、活性領域からの電子オーバーフロー、この二つ原因により内部量子効率は低下し、電気的損失も起きる。このため、今深紫外 LED の外部量子効率 (EQE) は依然 1~3% 程度にとどまり[7]、低いままである。

従来の方法の代わりに、効率向上に向けた手段として、トンネル接合を用いる方法が検討されている[8~10]。具体的には、正孔濃度の低い **p** 型層に対して、高電子濃度の **n** 型層をヘテロ接合し、**n** 型層からトンネル効果を利用してキャリアを注入する方法である。これにより **p** 型 AlGaN の低いホール濃度を補償できることが期待される。他、高濃度 **n** 型層をコンタクト層に用いることが可能になることで、オーミック接触の形成も容易となる利点がある。これまでトンネル層の材料として、バンドギャップの狭い **InGaN** や内部分極の大きい **AlN** などの組成の異なる窒化物半導体が検討されている[11]。我々は、従来の窒化物半導体トンネル接合とは異なり、酸化亜鉛をトンネル層とする新たなトンネル接合を用いた AlGaN LED に注目している。

1.2 研究目的

ZnO は GaN と同程度に広いバンドギャップがあり、高濃度の n 型ドーピングが可能な材料である。抵抗率が低いため、電流拡散を担う電極としての使用が期待されている。また、ZnO の高い電子濃度と強い分極効果は、p 型窒化物半導体との接合面で、バンド構造を大きく変形するため、ホール注入を可能とするトンネル層としての応用も期待される。

先行研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により成膜された n-ZnO 層を AlGaIn LED の p 型層に接合したデバイス（図 1.2）より、紫外エレクトロルミネッセンスが観測されているが、n-ZnO と p 型層のヘテロ接合におけるトンネル効果などの発現可能性については明らかではない。本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により成膜された n-ZnO 膜に対して、結晶性や欠陥構造の基本物性の評価を行う。特に、異なる温度条件で成膜された n-ZnO 膜の評価を行う。また、n-ZnO 膜を p-GaN と p-AlGaIn のそれぞれに対して接合し、その電気特性を調べることで、ヘテロ接合におけるトンネル効果が生じる可能性を明らかにすることを目的とする。

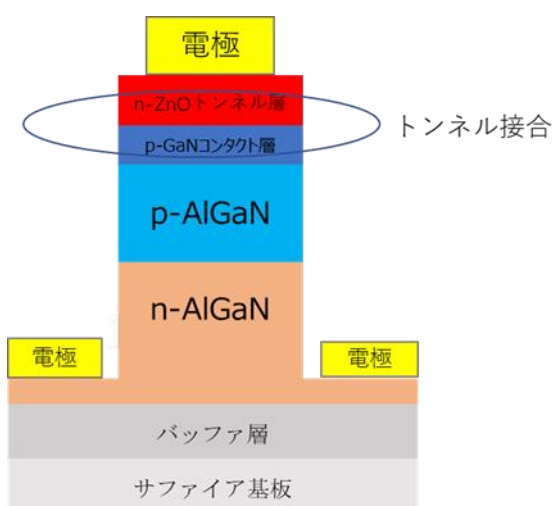


図 1.2 トンネル接合を用いた AlGaIn LED 構造

1.3 本論文の構成

本論文は以下のように構成している。

第一章では、本論文の背景、研究目的と構成を述べる。

第二章では、半導体の基本物性と成膜方法を述べ、トンネル接合などの理論について説明する。

第三章では、p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛ヘテロ接合の作製プロセスを紹介する。

第四章では、異なる成膜条件での $n\text{-ZnO}$ 成膜および評価について述べる。

第五章では、作製したヘテロ接合の評価および考察を述べる。

第六章では、本論文の結論および今後の課題を述べる

その以下の部分では、参考文献、付録および謝辞で構成している。

第二章 半導体の基本物性と成膜方法

2.1 窒化物半導体

2.1.1 窒化物半導体の基本物性

従来の第一世代 (Si) 第二世代 (GaAs、InP) 半導体材料と比べ、ワイドバンドギャップ、低誘電率、高パワー密度、化学性質安定などの利点を持つため、オプトエレクトロニクスデバイス、高温高周波、ハイパワーデバイスなどの領域に応用されている。Ⅲ族窒化物半導体材料は重要な第三世代半導体材料として、そのバンドギャップは InN の 0.5eV から AlN の 6.2eV まで幅広く調整できるため、対応するスペクトルには、可視光全域が含まれ、赤外線 (1.7 μm) から深紫外線(206nm)までカバーする。Ⅲ族窒化物半導体は真性キャリア濃度が低いため、広い温度範囲で低いリーク電流が確保する。そのうえ、直接遷移型のバンド構造を持ち、高効率発光が可能である。最後に熱または衝撃に強く、化学性質安定であるため、通常の半導体デバイスに比べて苛酷な環境・条件下での動作が可能である。以上に述べた特性により、Ⅲ族窒化物半導体材料は照明、医療、通信などの領域への応用が期待されている。以下の表 2.1 は主な窒化物半導体と他の半導体材料の物性特性の比較を示す。

表 2.1 主な半導体の物性特性[12]

材料	バンドギャップ [eV]	比誘電率	電子有効質量	電子移動度 [cm^2/Vs]	熱伝導率 [W/cmK]	絶縁破壊電界 [10^6V/cm]
InN	0.5	15.0	0.04	4000	0.8	2.0
GaN	3.4	9.5	0.22	1200	2.1	3.3
AlN	6.2	8.5	0.29	-	2.9	-
Si	1.1	11.8	0.19	1500	1.5	0.3
GaAs	1.4	12.8	0.067	8500	0.5	0.4
4H-SiC	3.3	10.0	0.3	1000	4.9	3.0
ダイヤモンド	5.5	5.5	0.2	1800	20.9	4.0

窒化物半導体のⅢ族原子、In、Al、Ga の濃度を変化させることで、様々なバンドギャップに変化させることができる。図 2.1 に格子定数、バンドギャップ及び波長の関係性を示す。

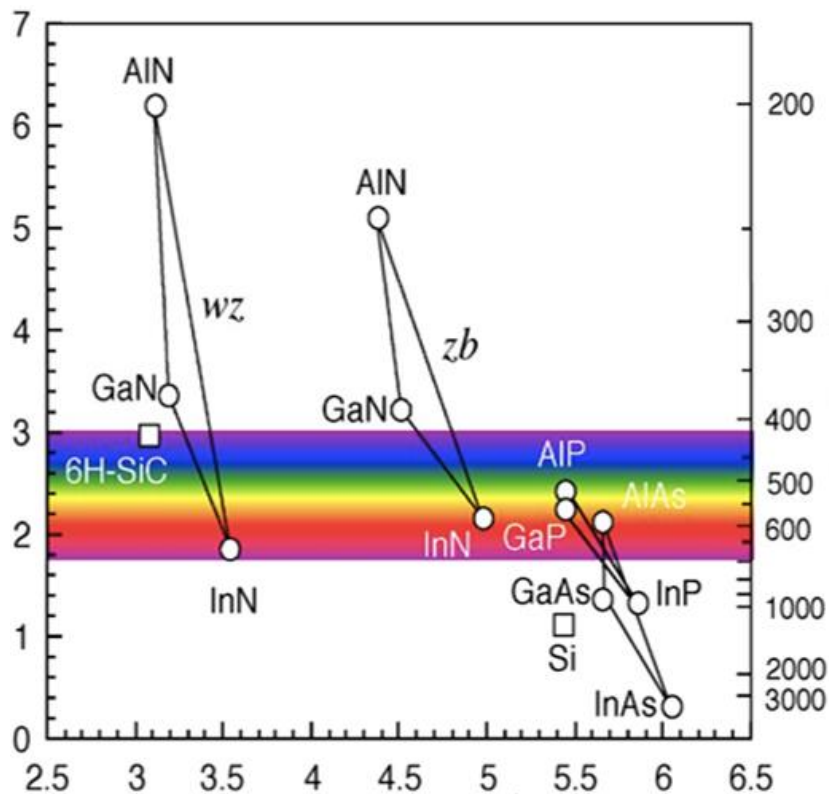


図 2.1 格子定数とバンドギャップと波長の関係性[13]

2.1.2 有機金属気相成長法 (MOVPE)

有機金属気相成長法(MOVPE : Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)は原料として有機金属やガスを用いた結晶成長方法であり、また MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)と呼ばれることもある。この MOVPE 法は、原料として有機金属やガスを使う結晶成長方法で、主に化合物半導体の製造に使用される。図 2.2 は MOVPE 装置の概略図を示す。

II,III,IV,V,VI 族元素の殆どに対して、種々の有機金属化合物や水素化物が存在するため、原料選択の自由度が大きい。有機金属化合物を使うのは、単体の金属元素と比較して蒸気圧が高く、基板上への原料の輸送が容易なことが理由である。混晶の組成は原料供給比で制御可能である。分子線エピタキシー法 (MBE : Molecular Beam Epitaxy) と異なり原料部での高温加熱を必要とせず、原料供給量の制御をガスの流量の制御のみで行うことができる。原料が気体であるため、ガス系のバルブ操作により複雑な多層構造の形成も可能である。またハイドライド気相成長法 (HVPE : Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法と比較すると、反応性の高いハロゲンを用いないため、成長装置に金属部分を多く用いても、腐食、エッチングの問題も少ない。

現在市販されている III 族窒化物半導体を用いた LED のうち、デバイス構造の下となる基板は MOVPE 法により大量生産されている。MOVPE 装置では、基板をヒータで加

熱しながら、圧力を常圧または減圧し、原料ガスの熱分解により薄膜成長する。

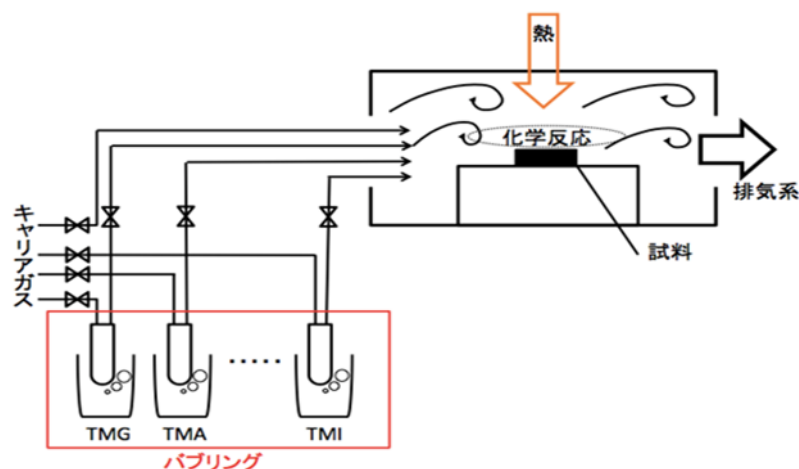


図 2.2 MOVPE の概略図

Al、Ga、In の有機金属化合物は、アルキル基としてメチル基、エチル基、あるいは一部ブチル基のものが用いられるのが一般的である。一方、V族元素の原料ガスは、水素化物であるアンモニアが一般的に用いられる。ドナー不純物は、シリコンが一般的である。原料ガスにはシランの有機金属化合物が用いられている。

MOVPE 法の最大の特徴は量産性である。III族窒化物半導体成長用の装置は年々大型化し、現在では6インチ基板24枚、同時にエピタキシャル成長できる装置も市販されている[14]。

2.1.3 Mg 活性化

MOVPE 法で窒化物半導体を p 型ドーピングする時、キャリアガスである水素が Mg アクセプターと結びつくことで Mg を不活性化してしまうため、Mg の活性化は必要である。

1989年、天野氏らは、Mg をドープした GaN に低エネルギーの電子放射を行って、ホール濃度 $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ の p-GaN が得られた[1]。1992年、中村氏らは窒素雰囲気中でラピッドサーマルアニール(RTA)を用いてアニールを行う事でホール濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の p-GaN が得られた[15]。本研究では、赤外線ランプ加熱方式のラピッドサーマルアニール(RTA)装置を用いてアニールによる熱処理を行った。

2.2 トンネル接合

トンネル効果とは、電子などの粒子が古典力学的には通過できないはずのエネルギーの壁を通り抜けて、壁の向こう側に抜けてしまう現象である。トンネル接合は、半導体に不純物を高濃度添加した pn 接合である。通常、pn 接合では電流は p 型半導体から n

型半導体のみに流れるが、トンネル接合では、その逆方向にも電流を流すことが可能である。図 1.2 に示した LED の構造において、ダイオードの順バイアスがトンネル接合に逆バイアスをもたらす。トンネル接合に逆バイアス電圧をかけるときのバンド図を図 2.3 に示す。p 型半導体の価電子帯から n 型半導体の伝導帯に電子が薄い空乏層をトンネルすることで、p 型半導体の価電子帯には正孔が、n 型半導体の伝導帯には電子がそれぞれ生成して電気伝導に寄与するため、活性層に有効に正孔を注入することができる。

窒化物半導体における p 層は n 層に比べ、抵抗率が二桁高く、電極との接触比抵抗も高く、また光吸収も大きい。したがって、トンネル接合により p 型層を n 層で置き換えることができれば、窒化物半導体発光素子の大幅な改善が期待できる。

これまでトンネル層の材料として、バンドギャップの狭い InGaN や内部分極の大きい AlN などの組成の異なる窒化物半導体が使われている研究がほとんどである[11]。我々は、従来の窒化物半導体トンネル接合とは異なり、酸化亜鉛をトンネル層として検討している。次に酸化亜鉛 (ZnO) について述べる。

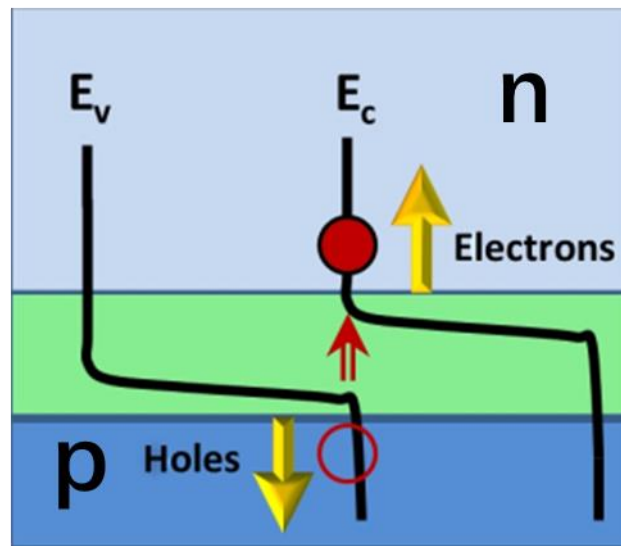


図 2.3 トンネル接合のバンド図[16]

2.3 酸化亜鉛 (ZnO)

2.3.1 酸化亜鉛 (ZnO) の基本物性

酸化亜鉛 (ZnO) は約 3.37eV のバンドギャップ (E_g) を持つ直接遷移型半導体であり、透明導電膜への応用は 1980 年代に研究開発が本格的にスタートした材料である。これまでにノンドープ、III 族、IV 族元素もしくはフッ素等をドープした ZnO で、85% 以上の高い平均可視光透過率と、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ オーダーの低い抵抗率を有する ZnO 透明導電膜が各種の成膜技術を用いて実現されている。ZnO は豊富で安価で資源問題が無く、毒性や環境汚染の心配が無いいため大面積・大量使用の薄膜太陽電池やフラットパ

ネル・ディスプレイ（FPD）用透明電極等においてITOの代替材料として期待されている。また、UV発光素子や可変抵抗素子、ピエゾ素子、ガスセンサーなど、ZnOは様々な用途に応用が期待されている[17]。

結晶構造について、GaNと同じ六方最密充填格子の六方ウルツ鉱結晶構造を持つ物質であり、構造図は図2.4に示す、その格子定数は $a=0.3253\text{nm}$ 、 $c=0.5205\text{nm}$ でC軸方向に極性がある[18]。このため、ZnOはGaNとほぼ同じ物性を持っている。ZnOに関する基本物性を表2.2に示す。

表 2.2 ZnO に関する基本物性[17]

化学式	ZnO
結晶構造	六方晶ウルツ鉱型
化学式量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	81.39
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	1975
真密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.5~5.7
硬度 (モース)	4~5
屈折率	1.9~2.0
溶解度 ($\text{g}/100\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$3 \sim 5 \times 10^{-4}$ (25°C)
熱容量 ($\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$)	40.3 (0°C)
熱伝導度 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	25.2 (93°C)
蒸気圧 (Pa)	1600 (1500°C) 1.0×10^5 (1950°C)
線熱膨張率	2.92×10^{-6} ($// c$) 4.75×10^{-6} ($\perp c$)

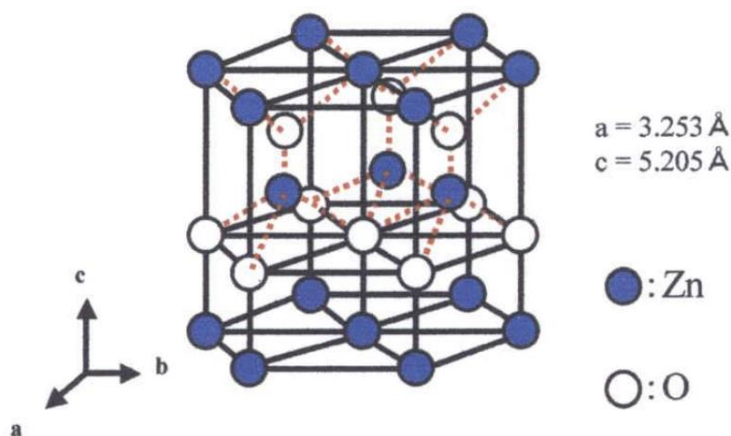


図 2.4 ZnO の結晶構造[18]

真性 ZnO は化学量論組成に近い状態では絶縁体のように振る舞うが、浅いドナー準位に關与する酸素欠陥、酸素が電気陰性度の大きな原子であることおよび格子間亜鉛によって化学量論組成からずれるため、n型伝導性を示す。ほぼ同様の理由からp型伝導性のZnOを作ることが困難であり、シリコンなどの第14族半導体などに遅れをとっていた。近年ではZnOをp型化する研究も活発であり、数多くの研究機関からp型ZnOの報告も発表されている。p型ZnOを形成するための不純物はV族元素のN、P、Asが用いられている。pn接合形成によるEL発光も観測されている[19]。

ZnO の欠陥について、通常、真性の ZnO には六つの欠陥状態があり：酸素空孔 (V_O)、格子間酸素(O_i)、亜鉛空孔(V_{Zn})、格子間亜鉛(Zn_i)、酸素アンチサイト(O_{Zn})、亜鉛アンチサイト(Zn_O) [20]。酸素空孔、格子間亜鉛、亜鉛アンチサイトはドナー欠陥で、亜鉛空孔、格子間酸素、酸素アンチサイトはアクセプター欠陥である。ZnO 薄膜における欠陥及び複合欠陥のエネルギー準位を図 2.5 に示す。

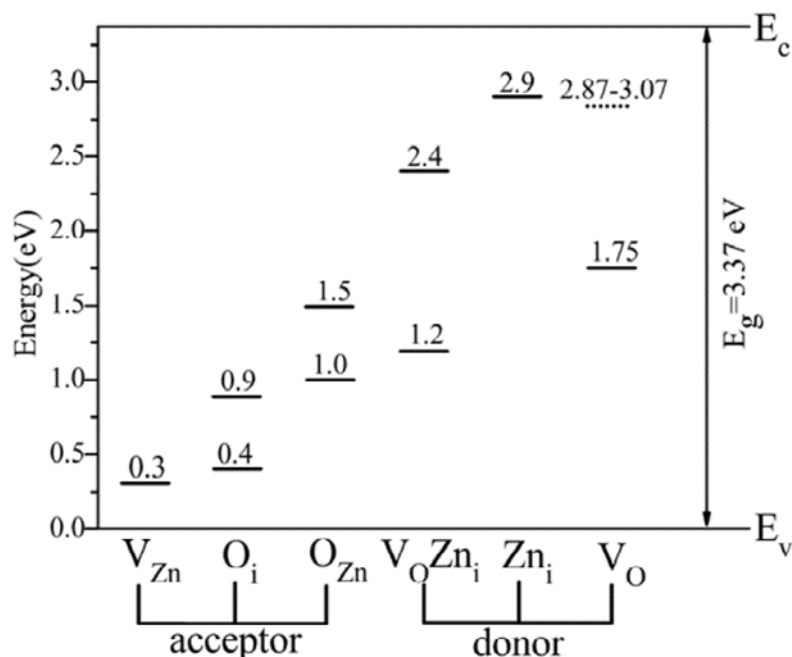


図 2.5 ZnO 薄膜における欠陥及び複合欠陥のエネルギー準位[20]

トンネル効率の高いトンネル接合を形成するには、高濃度、空乏層幅が小さいことは不可欠である。前に説明したように ZnO はアンドープ状態の時、常にキャリア濃度も高い n 型を示す。また、ZnO 自身による内部分極が高いため、バンドは大きく曲がられて、空乏層幅はより小さくなる。このため、ZnO はトンネル層として使うことでトンネル確率の上昇が期待できる。

ZnO の成膜に関して、スパッタリング法、分子線エピタキシー法(MBE :Molecular Beam Epitaxy)、有機金属気相成長法(MOVPE :Metal-organic Vapor-Phase Epitaxy)、パルスレーザーデポジション法(PLD : Pulsed Laser Deposition)など様々な成膜方法が使われているが、本研究では RF マグネトロンスパッタリング法によりサファイア基板と窒化物半導体の上に ZnO を成膜している。次に RF マグネトロンスパッタリング法について説明する。

2.3.2 RF マグネトロンスパッタリング法

高エネルギーの粒子が固体表面に照射されると、固体表面の構成原子は、この高エネルギーの照射粒子と弾性あるいは非弾性衝突し、後方散乱される。その結果、固体表面の構成原子は固体表面から蒸発する。この現象を後方スパッタリング(back-sputteri

ng)と称する。またこれをスパッタ蒸発(sputtering evaporation)あるいは簡単にスパッタと呼んでいる。

スパッタリング法は、高真空域に一度減圧して、不純物の減少ならびに平均自由行程が大きくなるように気体分子を減少させる。そこへ電圧を印加してグロー放電が発生する真空域 (10^{-1} Pa 程度) まで不活性ガスを導入する。すると不活性ガスがプラズマ化され、イオン原子がマイナス電位のターゲットへ加速して、激しいタ立のように高運動エネルギーでターゲットの表面に衝突・叩き続け、ターゲット材料の粒子 (原子・分子) が勢い良く飛び出し、成膜材料の組成を変えずに、安定して緻密で強い成膜が可能となる。また、スパッタリングに必要な不活性ガスに加えて、反応性ガス (O_2 , N_2 , など) を導入することで、酸化物や窒化物の成膜ができる、反応性スパッタリングも可能である。図 2.6 はスパッタリング過程を示す。スパッタリング法の特徴として、

- 成膜粒子のエネルギーが大きく付着力が強い
 - 成膜が緻密で膜質が強い
 - 成膜プロセスが安定していて膜質、膜厚の制御が高精度である。
 - 高融点金属、合金、化合物の成膜が可能である。
 - 反応性ガスの導入で酸化物、窒化物の成膜が可能である
- ことが挙げられる。

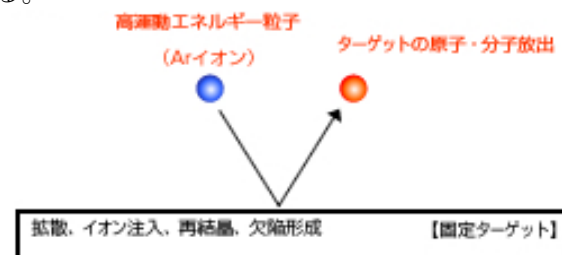


図 2.6 スパッタリング過程の略図[21]

マグネトロンスパッタリング法は、2極法スパッタリングの遅い成膜速度を改善するために開発された技術です。ターゲットの裏面に磁石を設置して磁界を発生させ、ガスイオン原子がターゲット表面に衝突し、叩きだされる二次電子をローレンツ力で捕らえてサイクロトロン運動で不活性ガスのイオン化を促進する。負イオンや二次電子を磁界で捕らえられるため、基材・基板温度の上昇が抑えられ、捕えた電子でガスイオン化が促進され、成膜速度を高速にでき、スパッタリングによる成膜技術の主流になっている。

DC スパッタリング装置のターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、正イオンがターゲットに衝突するたびにターゲット表面が正電位に帯電していく。そのため陽極とターゲット表面との電位差がなくなってしまうためスパッタ放電は持続しない。一方直流スパッタリング装置の直流電源を交流電源に代えると絶縁物ターゲットの表面に正イオンと電子が両方とも衝突するためターゲット表面における正電位の帯電は見られない。このため高周波(RF)電源を用いると絶縁物のターゲットにおいてもグロー放電が持続する。このときプラズマ放電中の電子はイオンよりも移動度が大きいためターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は負電位にバイア

スされつづけるために、絶縁物のターゲットでもスパッタされる。また、DC スパッタリング法と比較してプラズマ発生時の Ar 圧力が低く設定できるため比較的プラズマ放電が安定する。

本研究では、アネルバ株式会社製 F-210S-FH を使用し、ZnO の RF マグネトロンスパッタリング成膜を行った。装置の概略図を図 2.7 に示す。

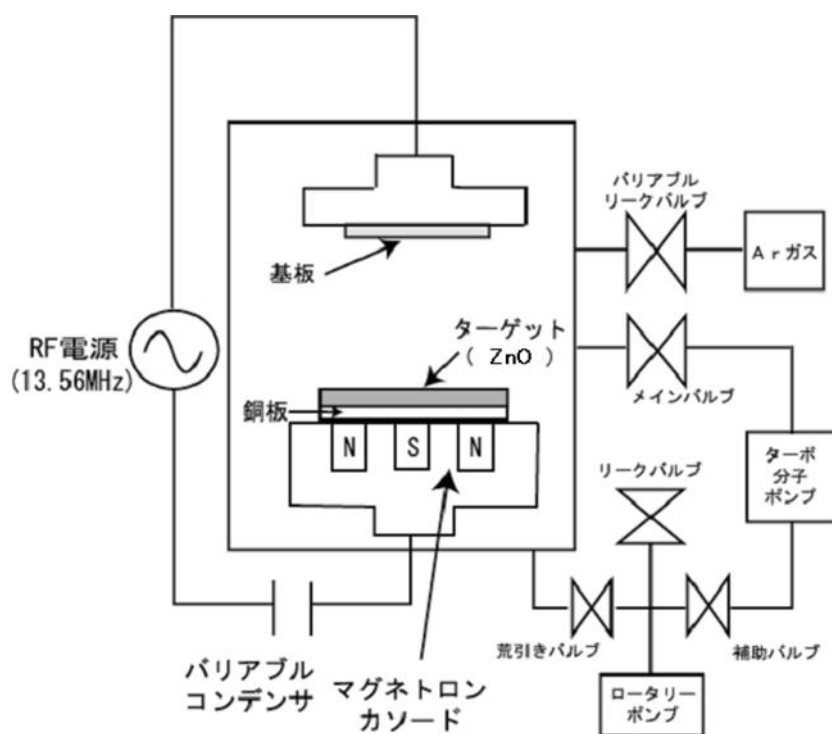


図 2.7 RF マグネトロンスパッタ装置 F-210S-FH の概略図

2.4 電極の蒸着およびアニール

2.4.1 電極蒸着

真空中で物質を加熱させると物質は蒸気となり、その温度に応じた蒸気圧が発生する。この蒸気を蒸着源から離して上部に設置した基板に付着させて薄膜を成長させる方法が真空蒸着法である。真空蒸着法は原理が簡便であり、多くの金属に適用できるが、膜厚の調整が困難なことや純度が低いなどといった欠点があるので、一般的には電極作成のような比較的膜厚の精度を要求されないような場合に用いられている。真空蒸着法には、抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法がある。本研究では、電子ビーム蒸着法を用いて電極を蒸着した。

電子ビーム蒸着法とは、加速電圧を約 2～3kV 程度かけることによって熱電子を加速させ、その電子を金属に衝突させて蒸着させる方法である。電子ビーム蒸着は抵抗加

熱蒸着に比べると、ボートなどの蒸着源との反応が少ないために不純物の混入が少ない。また、Ni、Zr、W、Taのような高融点金属の蒸着が可能である。さらに、抵抗加熱蒸着法ではボートやフィラメントを頻繁に交換しなければならないが、電子ビーム蒸着法では部品の消耗が少ないので交換頻度が少ない。しかし、装置のコストが高いことや、金属堆積に時間がかかるという欠点もある[22]。

2.4.2 電極アニール

窒化物半導体は絶縁破壊電圧が高く高出力デバイス材料として有望であり、より高性能なデバイスを実現するにあたって、低抵抗コンタクト電極の形成が重要になる。n型Ga_{0.5}Nの電極において主に用いられているのがTi/Al系電極であるが、その金属を蒸着しただけでは低抵抗なコンタクトは形成できない。高温で熱処理を行うことで合金化することが出来る。Ti/Al系電極でのコンタクトの低抵抗化のメカニズムはまずTiNの形成に伴うNの空孔で表面のドナー濃度が上がることが報告されている[23]。加えて、Tiが表面の酸化膜などの高抵抗膜を除去する。また、低温アニールではTiはAl中に固相拡散し、半導体界面でのAl組成が高いほどショットキー障壁高さが下がり、抵抗が下がる。一方、高温のアニールでは、TiNの形成に伴い半導体表面に窒素空孔ができ、バリア層の厚みやフェルミ準位のピンニング位置が金属や半導体の組成によらなくなり、ほぼ一定のコンタクト抵抗になる[24]。

p型Ga_{0.5}NにおいてもNiが同様に半導体表面の酸化膜などの高抵抗膜を除去することでオーミック接触が期待できる。また、アニール時にAuがNiに拡散し、Niが表面で酸化されることで、障壁を下げることを期待される。

従来は加熱に電気炉を用いて行う方法が用いられていたが、この方法では電気炉の温度の応答性が悪いため、熱処理に数分～数十分かかっていたが、近年では加熱源に電気炉の代わりに赤外線ランプやレーザービームを用いた高温で短時間の急速熱処理（RTA：Rapid Thermal Anneal）が用いられるようになってきている。RTAは数秒～数十秒の短時間であるが高温であるため、アニールが問題のないレベルで行うことができる。本研究では電極を蒸着後、赤外線ランプ加熱方式のRTA装置を用いてアニールによる電極アニールを行った。

第三章 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛へテロ接合の作製

3.1 作製概要

異なる基板温度で成膜した n-ZnO 層を有する窒化物半導体(p-GaN/p-AlGaN)/n-ZnO ヘテロ接合の電気特性を調べるため、p-GaN と p-AlGaN 結晶基板の上に室温 (RT) と 300°C で n-ZnO をそれぞれ成膜し、四つのヘテロ接合を作製した。本研究で作製した四つのサンプルの違いと、サンプルの名称を以下の表 3.1 にまとめる。作製したデバイスの構造を図 3.1 に示す。ここで基板温度は加熱なしの場合は RT と表記し、それ以外はヒーター設定温度になる。

表 3.1 作製した四つのサンプルの違いとサンプルの名称

試料名	RT n-ZnO/p-GaN	300°C n-ZnO/p-GaN	RT n-ZnO/p-AlGaN	300°C n-ZnO/p-AlGaN
p 型層	p-GaN		p-AlGaN	
n-ZnO の成膜温度	RT	300°C	RT	300°C

c 面サファイア上に MOVPE 法を用いて結晶成長し、Mg 活性化された p-GaN/p-AlGaN ウェハに対して、ドーナツ状の電極を上面に形成し接触抵抗を下げるためアニールを行った後、RF スパッタリング法を用いて n-ZnO 層を成膜した。作製したデバイスの断面図と上面図を図 3.1 と図 3.2 に示す。



図 3.1 作製したデバイスの断面図

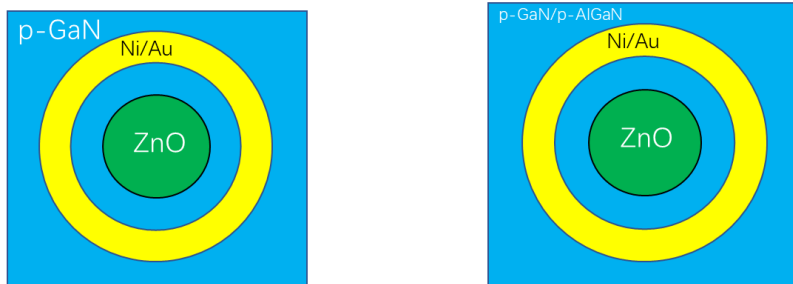


図 3.2 作製したデバイスの上面図

3.2 作製プロセス

p 型窒化物半導体/n-ZnO ヘテロ接合の作製では、先ず、MOVPE 法により、p-GaN と p-AlGaN の基板をそれぞれ結晶成長し、アニールによる Mg 活性化を行った。次に電極を蒸着し、接触抵抗を下げるためのアニールを行った後、RF スパッタリング法により n-ZnO を成膜した。作製プロセスを図 3.3 に示す。

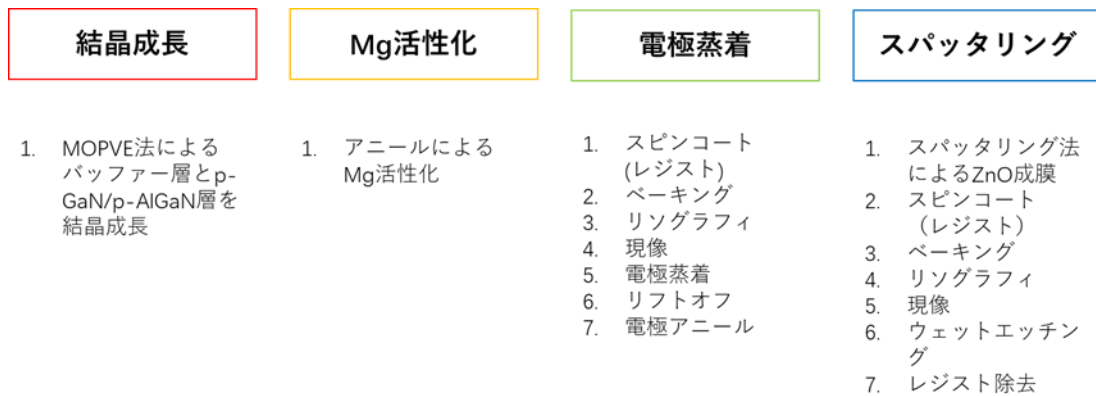


図 3.3 トンネル接合デバイスの作製プロセス図

3.2.1 MOVPE による p-GaN/p-AlGaN 層結晶成長

MOVPE 法を用いて、サファイア基板に GaN /AlN バッファー層と p-GaN/p-AlGaN 層を結晶成長した。成長後の断面図を図 3.4 に示す。AlGaN の仕事関数が高く、金属電極は p-AlGaN の上にオーミック接触を形成するのが難しいから、p-AlGaN の上に仕事関数の低い p-GaN 層をコンタクト層として成長した。

p-GaN の成長条件を表 3.2 に示す。原料はトリメチルガリウム (TMG)、アンモニア (NH_3)、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)である。



図 3.4 成長後の断面図

表 3.2 p-GaN の成長条件

温度	[°C]	1050
成長時間	[min]	30
TMG	[sccm]	15.3
	[$\mu\text{mol}/\text{min}$]	86.4
NH_3	[slm]	10.0
	[mol/min]	0.446
Cp_2Mg	[sccm]	17.4
	[$\mu\text{mol}/\text{min}$]	8.31×10^{-2}

p-AlGaN の成長条件を表 3.3 に示す。原料はトリメチルアルミ (TMA)、トリメチルガリウム (TMG)、アンモニア (NH_3)、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)である。

表 3.3 p-AlGa_N の成長条件

温度	[°C]	1000
成長時間	[min]	97.5
TMG	[sccm]	15.3
	[$\mu\text{mol}/\text{min}$]	86.4
TMA	[sccm]	26.2
	[$\mu\text{mol}/\text{min}$]	21.289
NH ₃	[slm]	3.5
	[mol/min]	0.156
Cp ₂ Mg	[sccm]	60
	[$\mu\text{mol}/\text{min}$]	0.275

3.2.2 Mg 活性化

p-GaN と p-AlGa_N のアクセプターとしての Mg を活性化するため、赤外線ランプ加熱方式のラピッドサーマルアニール(RTA)装置を用いてアニールによる熱処理を行った。アニール条件として、

- p-GaN: 窒素雰囲気 850°C 5min
- p-AlGa_N: 窒素雰囲気 850°C 15min である。

Mg 活性化した p-GaN と p-AlGa_N はホール測定をした。結果を表 3.4 に示す。

表 3.4 p-GaN と p-AlGa_N のホール測定結果

サンプル	p-GaN	p-AlGa _N
抵抗率(ohm/m)	3.90	30.48
キャリア濃度($1/\text{cm}^3$)	2.21×10^{17}	1.18×10^{16}
移動度($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	7.25	17.42

3.2.3 電極蒸着

電極蒸着のプロセス図を図 3.5 に示す。次に各プロセスについて説明する。p-AlGa_N のサンプルが p-GaN のサンプルと同じように電極を蒸着した。

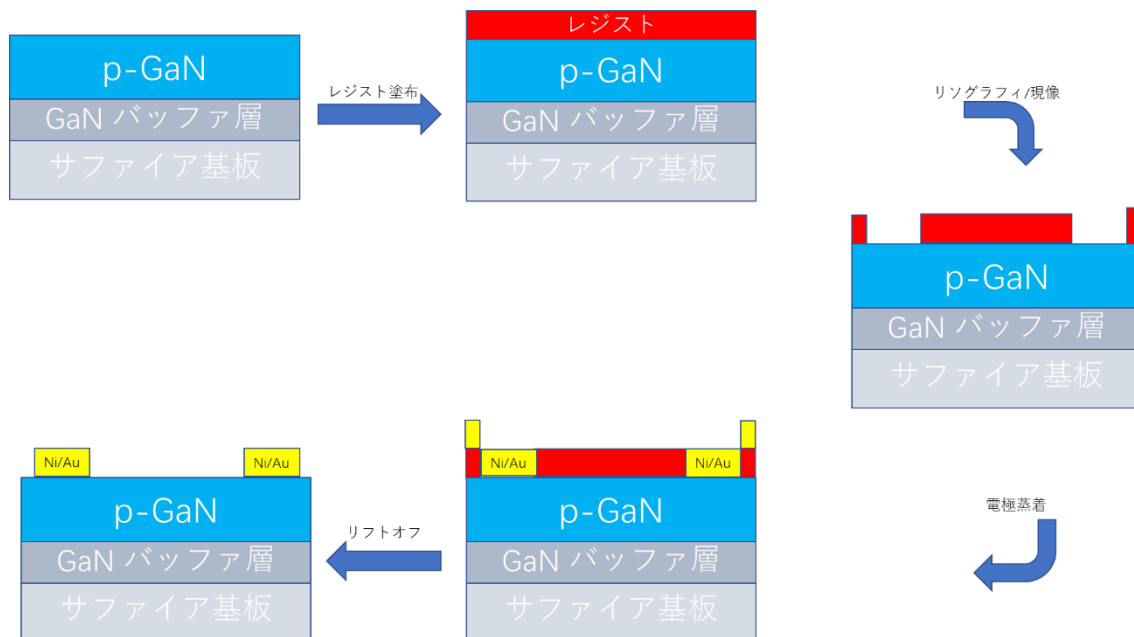


図 3.5 電極蒸着のプロセス

- ① 有機洗浄

基板をアセトン、エタノール、純水の順に入れ、それぞれ超音波洗浄を5分ずつ行った。窒素ガンで乾かす。
- ② レジスト塗布

フォトレジスト(PHOTO RESIST S1818、ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS)を基板の表面に垂らしスピナーで(2s, 1000rpm)、(30s, 5000rpm)の条件で塗布し、(110°C, 1min)でベークした。
- ③ リソグラフィ/現像

フォトマスクを用いて、(7.5s, Hard)の条件で露光を行った。その後、再び(90°C, 1min)でベークを1度行い、デベロッパー(現像液: MF-320 DEVELOPER、ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS)に基板を入れ(1min)現像し、露光された部分のフォトレジストを除去した。
- ④ 電極蒸着

電子ビーム蒸着を用いて、Ni(ニッケル)/Au(金)の蒸着を行った。それぞれ膜

厚は 50nm/100nm となるようにした。

⑤ リフトオフ

余分なレジストと金属を除去するため、リフトオフを行った。サンプルを 90°C で温めたリムーバに 30min 置き、その後、浸しておくことで余分な電極が浮いてくるから、電極とサンプルの間に注射器を用いて水圧をかけ余分な金属をはがした。最後は、アセトン、エタノール、純水の順に有機洗浄し、窒素ガンで乾す。

⑥ 電極アニール

電極蒸着後はデバイスと電極の間に良好なオーミック接触を形成するため、赤外線ランプ加熱方式のラピッドサーマルアニール(RTA)装置を用いてアニールによる電極アニールを行った。アニール条件として、窒素雰囲気 600°C 3min である。

3.2.4 RF マグネトロンスパッタリング法による n-ZnO 成膜

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、電極が付いている p-GaN/p-AlGaIn 基板の上に n-ZnO をそれぞれ成膜した。

成膜プロセスを図 3.6 に示す。次に各プロセスについて説明する。p-AlGaIn のサンプルが p-GaN のサンプルと同じように n-ZnO を成膜した。

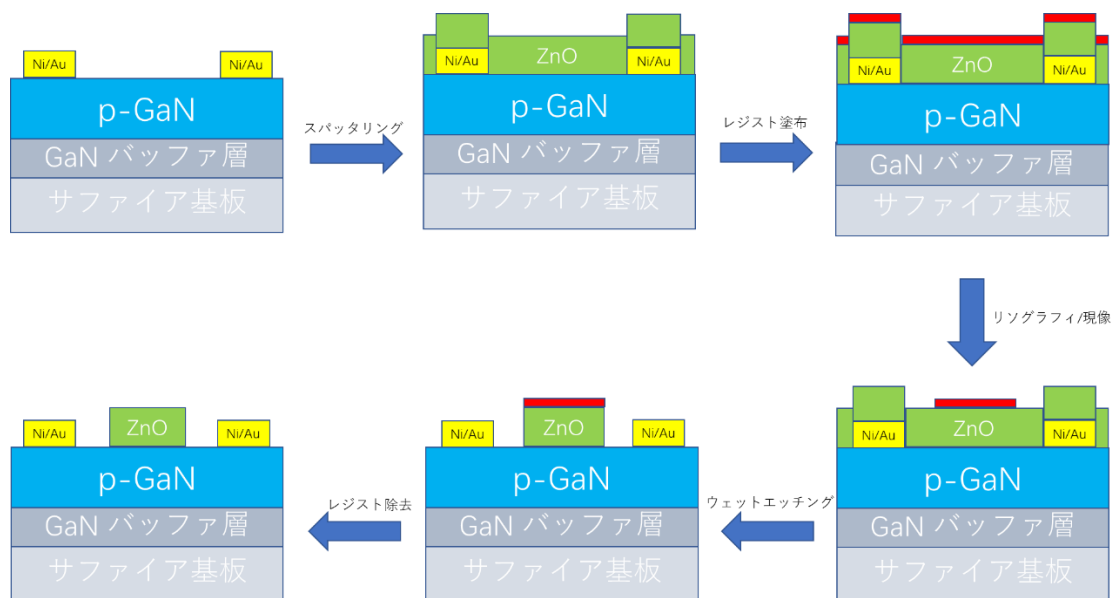


図 3.6 RF マグネトロンスパッタリング法による n-ZnO 成膜のプロセス

① 有機洗浄

基板をアセトン、エタノール、純水の順に入れ、それぞれ超音波洗浄を5分ずつ行った。窒素ガンで乾かす。

② n-ZnO 成膜

スパッタリングターゲット[ZnO-Al₂O₃(95:5%)]を使用して RF マグネトロンスパッタリング法により n-ZnO 薄膜を成膜した。成膜手順としては、チャンバー内アルゴン供給することにより、チャンバー内の圧力を 0.4Pa 維持し、RF 電力を 50w にし、室温 (RT) と 300°C の異なる基板温度で成膜した。成膜した n-ZnO 薄膜の厚みは 250nm(± 10nm)とした。

③ レジスト塗布

フォトレジスト(PHOTO RESIST S1818、ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS)を基板の表面に垂らしスピナーで(2s, 1000rpm)、(30s, 5000rpm)の条件で塗布し、(110°C, 1min)でベークした。

④ リソグラフィ/現像

フォトマスクを用いて、(7.5s, Hard)の条件で露光を行った。その後、再び(90°C, 1min)でベークを1度行い、デベロッパー (現像液 : MF-320 DEVELOPER、ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS) に基板を入れ(1min)現像し、露光された部分のフォトレジストを除去した。

⑤ ウェットエッチング

余分な ZnO を除去するため、ウェットエッチングを行った。現像したサンプルを塩酸 (塩化水素 36%) に浸し、5s でエッチングした。その後、純水で洗浄し、窒素ガンで乾かす。

⑥ レジスト除去

ウェットエッチングしたサンプルをリムーバに置き、残留したレジストを除去する。その後、純水で洗浄し、窒素ガンで乾かす。

第四章 RF マグネトロンスパッタリング法による n-ZnO の成膜及び評価

本章では、作製したヘテロ接合の電気特性を調べる前に、AlGaIn 紫外線 LED に組み込むためのトンネル層としての n-ZnO 薄膜の電気特性、結晶性、欠陥構造などを調べるため、異なる成膜温度（室温と 300°C）で c 面サファイア基板に成膜し、ホール測定、X 線回折測定とフォトルミネッセンス測定を行った。

4.1 n-ZnO の成膜

スパッタリングターゲット[ZnO-Al₂O₃(95:5%)]を使用して RF マグネトロンスパッタリング法により、有機洗浄をした c 面サファイア基板に n-ZnO 薄膜を成膜した。成膜手順としては、チャンバー内アルゴン供給することにより、チャンバー内の圧力を 0.4Pa 維持し、RF 電力を 50w にし、室温と 300°C の異なる基板温度で成膜した。成膜した n-ZnO 薄膜の厚みは 250nm(± 10nm)とした。

4.2 ホール測定による電気特性の評価

ホール効果とは、物質中に流れる電流に垂直方向に磁界を加えると電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象である。この現象を利用した測定方法をホール測定と呼び、半導体における基本的な物性である抵抗率、キャリア濃度、移動度を得ることができる。ホール測定の原理についての詳細は付録で述べる。

測定結果は表 4.1 に示す。ここで基板温度は加熱なしの場合は室温 (RT) と表記し、それ以外はヒーター設定温度になる。

表 4.1 : ホール測定の結果

基板温度	室温 (RT)	300°C
抵抗率(ohm/m)	0.0024	0.035
キャリア濃度(1/cm ³)	3.0~4.0×10 ²⁰	1.2~2.5×10 ¹⁹
移動度(cm ² /V*s)	6~9	8~13

移動度は、成膜温度に関わらずほぼ同程度であるが、RT の条件では高いキャリア濃度と低い抵抗率が得られることが分かった。

4.3 X線回折法による結晶評価

X線回折法（XRD :X-ray Diffraction）とは、試料に X 線を照射し、X 線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果で起こる回折された X 線の回折強度を測定することにより、結晶構造や歪みなどを評価できる方法である。X 線回折法の原理についての詳細は付録で述べる。

異なる基板温度で成膜した n-ZnO 薄膜の結晶性を調べるため、X 線回折法による結晶評価を行った。結果は図 4.1 に示す。

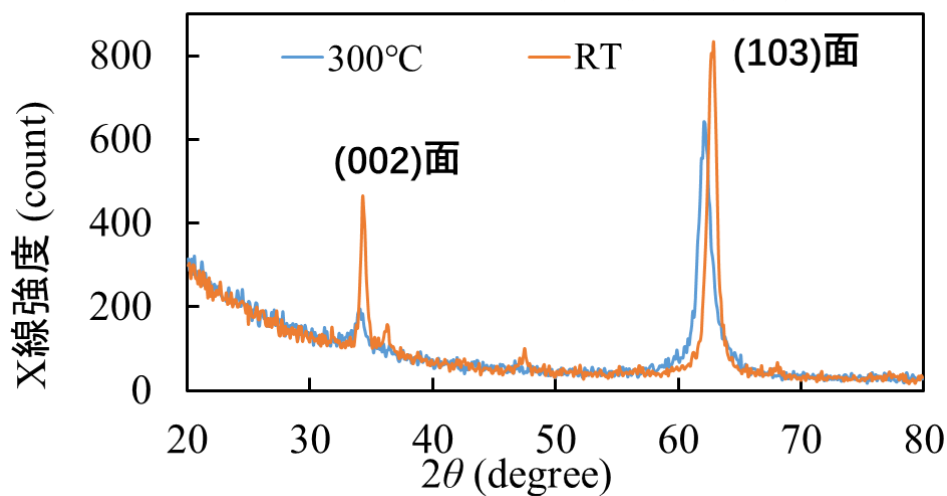


図 4.1 サファイア基板に異なる基板温度で成膜した n-ZnO の XRD 測定結果

002 ピークの FWHM 300°C: 0.697° RT: 0.495°

室温と 300°C で成膜した n-ZnO のグラフはオレンジと青で示している。300°C と比べて室温で成膜した n-ZnO 膜は、34.4 度 (<002> 方向) の回折ピークの強度が高く、また半値全幅 (FWHM) が狭いことが分かる。これは、室温で成膜した方が、<002> 方向に比較的良い配向性と結晶性を有することを示唆している。

4.4 フォトルミネッセンス (PL) 測定による結晶構造の評価

フォトルミネッセンス (PL : Photoluminescence) とは、光照射によって電子が高エネルギー状態に励起し、非平衡の電子・正孔対を生じ、それが再結合し、エネルギーが緩和されるとき放出されるルミネッセンスもことである。この PL 光には、その発光再結合 (Radiative recombination) により、結晶の様々な性質が反映されており、そのスペクトルを解析することによって、結晶中の不純物および欠陥等に関する情報を得ることができる。

異なる基板温度 RT と 300°C でサファイア基板に成膜した n-ZnO 薄膜の欠陥構造に関する情報を調べるため、PL 測定を行った。測定は励起光源として He-Cd レーザーを使用して室温で行った。レーザーの波長は 325nm で、強度に換算すると 3.82eV である。測定範囲は 300nm-700nm とした。分光器に入る光を制限するスリット幅は 2000um、500um、100um とした。測定結果を図 4.2~4.4 に示す。

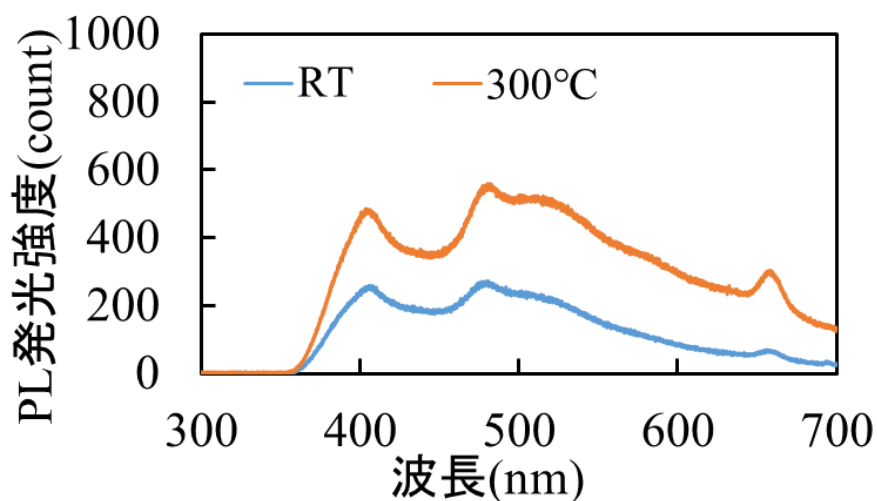


図 4.2 サファイア基板に成膜した n-ZnO の PL 測定結果 (スリット幅 : 2000um)

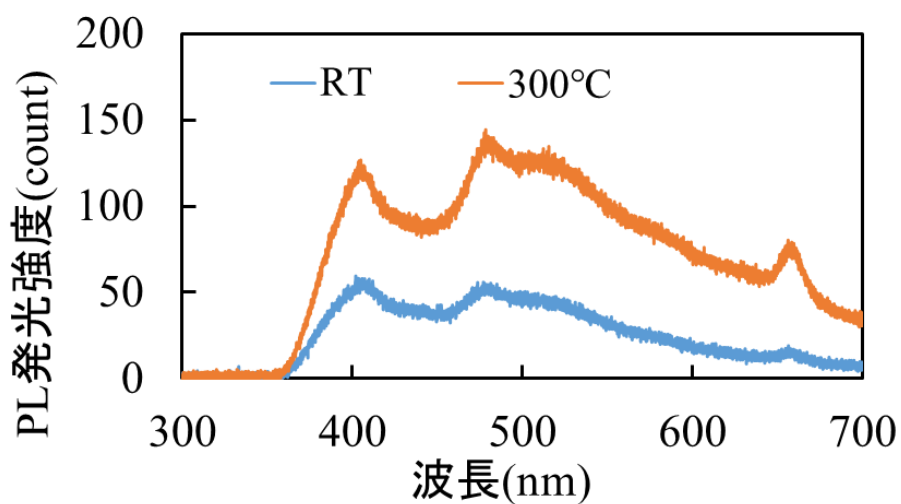


図 4.3 サファイア基板に成膜した n-ZnO の PL 測定結果 (スリット幅 : 500um)

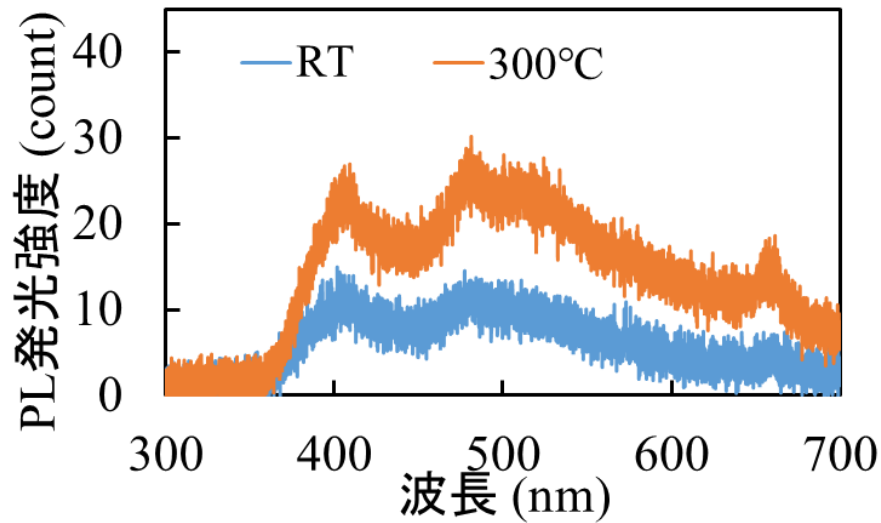


図 4.4 サファイア基板に成膜した n-ZnO の PL 測定結果 (スリット幅 : 100 μ m)

ZnO のバンドギャップエネルギーは約 3.37eV であり、これを波長に換算すると約 370nm となる。両サンプルともこのようなバンド端発光のピークは観察されていなくて、欠陥発光が多いと考えられる。両サンプルの発光ピークが同じ波長のところにあると観察された。

n-ZnO の PL である図 4.2~4.4 を表 4.2 にまとめた、404nm、475nm、662nm にピークがあり、エネルギー換算では 3.06eV、2.61eV、1.87eV となる。3.06eV 付近のピークは電子が酸素空孔から価電子帯に遷移した結果であり、2.61eV 付近のピークは格子間亜鉛から亜鉛空孔に遷移した結果と酸素空孔から亜鉛空孔に遷移した結果であり、1.87eV 付近のピークは格子間亜鉛から酸素アンチサイトに遷移した結果と酸素空孔から酸素アンチサイトに遷移した結果であると考えられる。

表 4.2 サファイア基板の上に成膜した n-ZnO の PL 測定結果のまとめ

ピーク波長	エネルギー(eV)換算	発光遷移過程
404nm	3.06eV	酸素空孔(2.87eV~3.07eV) → 価電子帯
475nm	2.61eV	格子間亜鉛(2.9eV) → 亜鉛空孔(0.3eV)、酸素空孔(2.87eV~3.07eV) → 亜鉛空孔(0.3eV)
662nm	1.87eV	格子間亜鉛(2.9eV) → 酸素アンチサイト(1.0eV)、酸素空孔(2.87eV~3.07eV) → 酸素アンチサイト(1.0eV)

第五章 p 型窒化物半導体/n 型酸化亜鉛へテロ接合の評価

5.1 電流-電圧 (I-V) 特性測定

表 3.1 に示すように、RT n-ZnO/p-GaN、300°C n-ZnO/p-GaN、RT n-ZnO/p-AlGa_N、300°C n-ZnO/p-AlGa_N 四つのサンプルの I-V 特性を測定した。図 5.1 に、縦軸を片対数プロットで測定結果を示す。測定範囲は-15V~15V とする。蛍光灯からの紫外線の影響を排除するために、測定は暗所で行った。

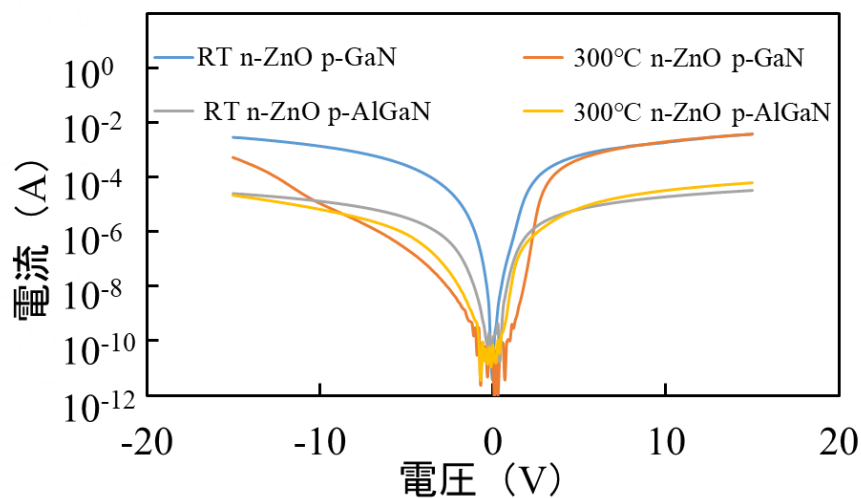


図 5.1 I-V 特性測定結果

図 1.2 に示すトンネル接合を用いた LED 構造では、LED が順バイアスで動作するとき、トンネル接合は逆バイアスで動作する。逆バイアス (0~-15V) 特性については、p-GaN と p-AlGa_N の両サンプルにおいて、RT で成膜した n-ZnO 層を有する方がより高い逆バイアス電流が流れることが確認できた。理想的な pn 接合では、少数キャリアで制限されるため、逆バイアス電流は飽和する。300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルは、逆バイアスにおいて、-10V から電流が急激に増加することがわかり、降伏が生じている可能性がある。降伏の種類について、-10V から発生し、 $-4E_g/q(13.48V)$ より低いことより、ツェナー降伏の可能性が大きく、すなわちトンネル効果が生じている可能性が大きい[25]。順バイアスについては、高電圧領域 (5V~15V) において、成膜温度に関わらず、n-ZnO/p-GaN の試料は、n-ZnO/p-AlGa_N の試料より 2 桁程度高い電流が流れることが確認された。これは高電圧領域では、p-AlGa_N の抵抗が高いため、その抵抗成分が支配的となり、n-ZnO/p-AlGa_N の接合に流れる電流が小さくなったためと考えられる。

順バイアスと逆バイアスの電流の差を比較すると、300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルだけ整流比一桁の整流性が確認できた。これは pn 接合が形成されていることを示唆している。300°C n-ZnO/p-AlGa_N のサンプルにおいて、順バイアス電流は逆バイアス電流

より2倍程度大きいことが確認できた。この結果はpn接合が一部形成されていることを示唆している。RT n-ZnO/p-GaN と RT n-ZnO/p-AlGaN のサンプルにおいて、順バイアス電流と逆バイアス電流がほぼ同じ程度で、pn接合が形成されていないことを示唆している。

5.2 275nm 紫外線照射された時の I-V 特性測定

逆バイアス下のpn接合における空乏層では、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光照射で生成-再結合電流が発生する。これより光照射下の逆バイアス I-V 特性を調べることによりpn接合による空乏層の形成の有無を確認することができる。n-ZnO/p-GaN と n-ZnO/p-AlGaN の接合界面に空乏層が形成されていることと、そこに流れる電流の性質を調べるため、GaN(3.4eV)とZnO(3.37eV)の E_g よりエネルギーの大きい波長275nm(4.51eV)の紫外線を照射しながら、I-V特性の測定を行った。測定結果を図5.2

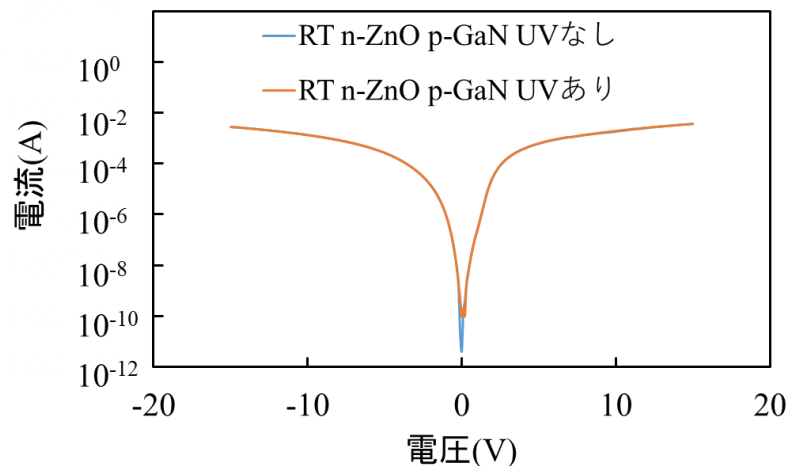


図 5.2 RT n-ZnO/p-GaN サンプルの 275nm 紫外線照射されるとときと照射されていないときの I-V 特性の比較

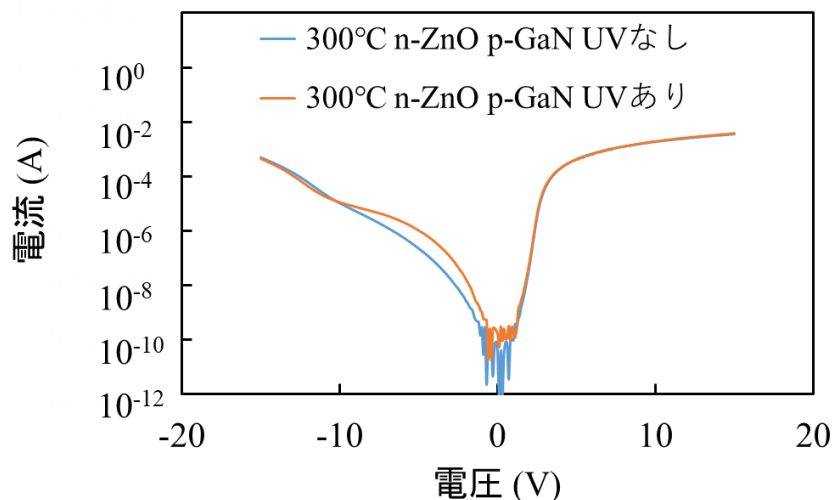


図 5.3 300°C n-ZnO/p-GaN サンプルの 275nm 紫外線照射されるとときと照射されていないときの I-V 特性の比較

～5.5 に示す。

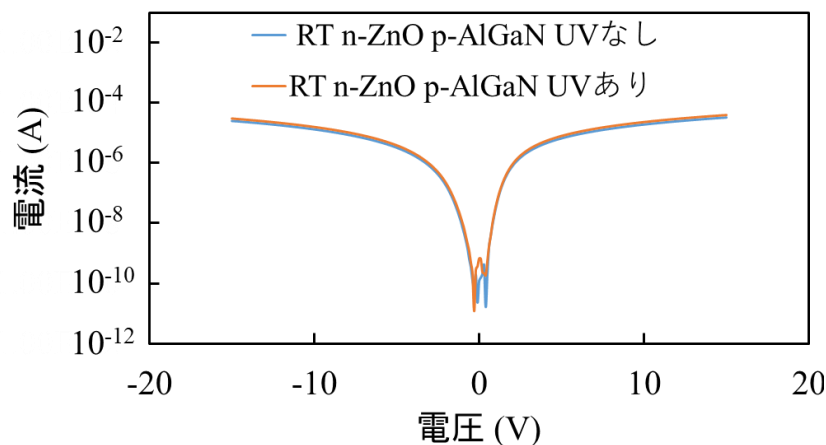


図 5.4 RT n-ZnO/p-AlGaN サンプルの 275nm 紫外線照射されるとときと照射されていないときの I-V 特性の比較

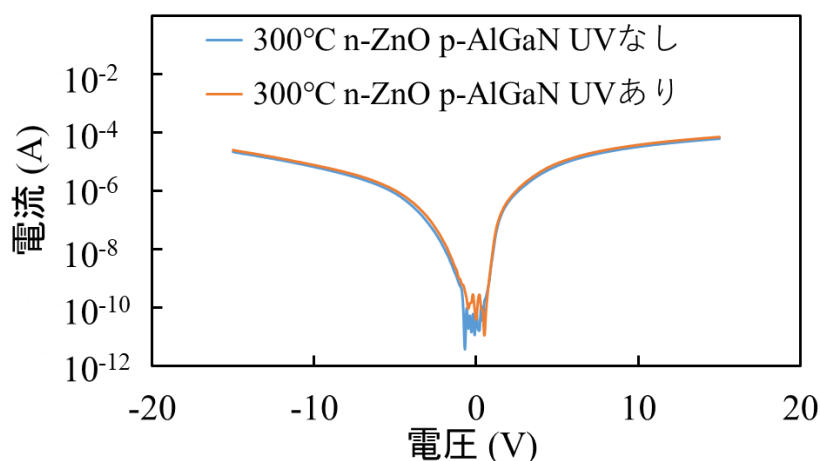


図 5.5 300°C n-ZnO/p-AlGaN サンプルの 275nm 紫外線照射されるとときと照射されていないときの I-V 特性の比較

図 5.2、5.4、5.5 より、RT n-ZnO/p-GaN、RT n-ZnO/p-AlGaN、300°C n-ZnO/p-AlGaN のサンプルは紫外線照射による電流増加がほぼなかったことが確認された。これは pn 接合が形成されていないことを示唆している。原因として、表 3.3 と 4.1 に示すように、RT で成膜した n-ZnO のキャリア濃度は ($10^{20}/\text{cm}^3$ 程度) は p-GaN のキャリア濃度 ($10^{17}/\text{cm}^3$ 程度) より 3 桁大きく、n-ZnO は金属のような性質を示し、pn 接合が形成されていないと考えられる。p-AlGaN のサンプルでは、低いキャリア濃度 ($10^{16}/\text{cm}^3$ 程度) による高抵抗で、pn 接合が形成されていないと考えられる。

図 5.3 より、300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルは、0~10V の範囲において、紫外線照射で逆バイアス電流が明らかに増加したことが確認された。バンドギャップよりエネルギーの大きな光に照射されると、空乏層で電子-正孔ペアが励起され、生成-再結合電流が増えたと考えられる。順バイアス電流は、多数キャリアの拡散電流がメインとして働く

ため、紫外線照射による影響が非常に小さい。この結果により、このサンプルは pn 接合が形成されていることが分かった。300°Cで成膜した n-ZnO のキャリア濃度と抵抗率が適切であったことと、高温により接合界面の急峻性が改善されたことが原因と考えられる。また、-10V から逆バイアス電流が急激に増加することは、トンネル効果が生じていることを示唆している。この結果は整流性を 5.1 節に示した I-V 測定結果と整合性がある。

5.3 エレクトロルミネッセンス (EL) 測定

表 3.1 に示す四つのサンプルの中、RT n-ZnO/p-GaN だけ pn 接合が形成されていることを示唆する現象が観察され、pn 接合の形成を確認するため、エレクトロルミネッセンス (EL) 測定を行った。

5.3.1 n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合の発光メカニズム

n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合に対して、キャリア再結合特性を分析するため、Anderson バンドモデルが多く使われている[26-29]。図 5.6 は Anderson バンドモデルに基づいたバンド図である。

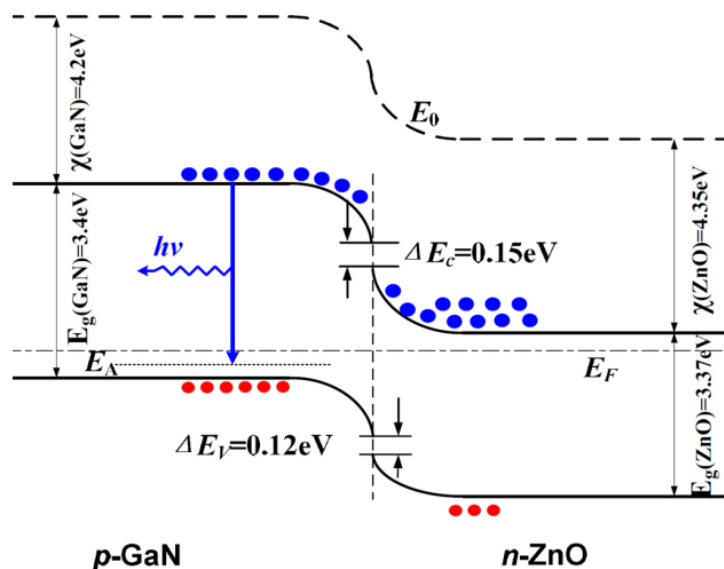


図 5.6 Anderson バンドモデルに基づいた n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合のバンド図[29]

ZnO と GaN のバンドギャップは 3.37eV と 3.4eV である。それに対する電子親和力は 4.35eV と 4.20eV である。Anderson 則により、

$$\Delta E_c = X_{ZnO} - X_{GaN} = 0.15eV \quad (5.1)$$

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c = 0.12eV \quad (5.2)$$

計算結果により、n-ZnO と p-GaN の界面における伝導帯の差の価電子帯の差がほぼ同じであることを示唆している。これは、n-ZnO と p-GaN の界面において、n-ZnO の電子と p-GaN の正孔の相互への注入に対して実質的に等しい障壁を持っていることを意味する。したがって、電子が n-ZnO 側から p-GaN 側に移動すると、正孔も p-GaN 側から n-ZnO 側に移動する。このことから、順バイアスでは、n-ZnO / p-GaN ヘテロ接合のエレクトロルミネッセンススペクトルは、n-ZnO 側からの発光と p-GaN 側からの発光で構成されているはずであると考えられる。

ただし、実験結果と理論計算が一致しない。Aliov らは n-ZnO : Ga/p-GaN ヘテロ接合 LED の青色発光 (430 nm) を報告した以来、多くの研究グループがこの現象を説明している[30]。一般に、p-GaN のドーピング濃度が低いため、p-GaN の正孔の濃度は、n-ZnO の電子の濃度よりもはるかに低い。したがって、n-ZnO / p-GaN ヘテロ構造を作製した後、界面の両側でキャリア濃度に大きな差が生じ、n-ZnO の電子が p-GaN に注入されやすくなり、正孔との再結合はほとんど p-GaN 側で発生する。

5.3.2 エレクトロルミネッセンス (EL) 測定

15V の順バイアス電圧を印加したときの EL 測定結果を図 5.7 に示す。発光が弱くて、ノイズが多いため、実験データを平滑化処理した。平滑化の処理内容としては、発光時の各波長のデータ点で左右それぞれ二つと自身を含めた計五点の平均値を算出し、それを光っていない時の各波長のデータで割る計算を行った。

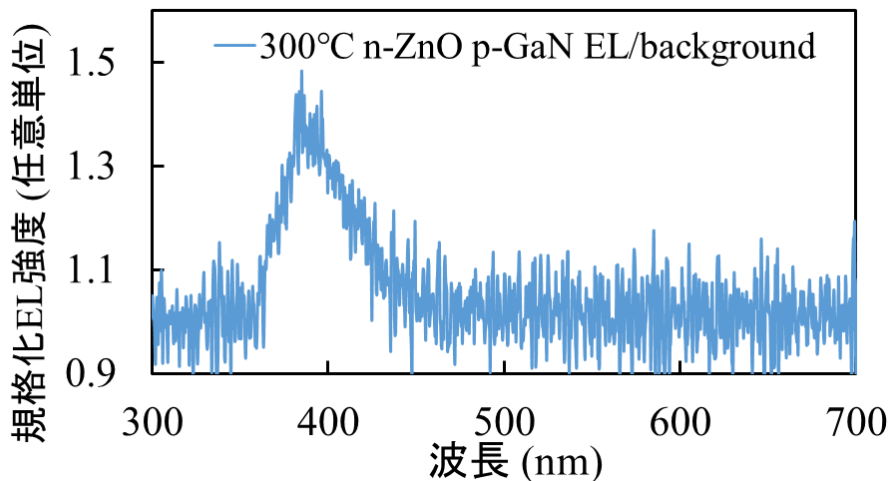


図 5.7 300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルの EL 測定結果 (平滑化処理)

EL 測定結果を分析するため、Mg 活性化された p-GaN の PL 測定結果を図 5.8 に示す。

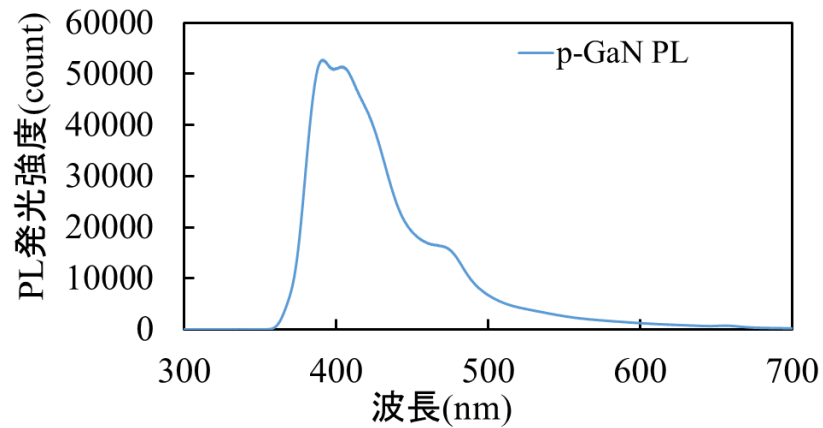


図 5.8 Mg 活性化された p-GaN の PL 測定結果

300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルの EL 測定結果と p-GaN の PL 測定結果を見ると、両方とも 400nm 付近に二つ非常に近いピークがある。これは 5.3.1 節に述べたように、発光が p-GaN 側で行った。ただし、PL 測定のピークより EL 測定のピークが短波長側にシフトしている。原因は電子正孔の注入濃度の差と考えられる。PL 測定において、393 nm(3.16eV)と 405nm(3.06)付近にあるピークは、電子が伝導帯から Mg アクセプターエネルギー準位に遷移した結果と考えられる[31-33]。この結果は、300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルは pn 接合が形成されていることが分かった。

第六章 結論および今後の課題

本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により、RT および 300°C の基板温度で c 面サファイア基板に n-ZnO を成膜し、結晶性と電気特性を評価した。RT で成膜した n-ZnO は 300°C で成膜した n-ZnO より高い電子濃度、低い抵抗率と良い結晶性を持つという結果が得られた。その上、p-GaN と p-AlGaInN の上に RT および 300°C の基板温度で n-ZnO を成膜し、RT n-ZnO/p-GaN、300°C n-ZnO/p-GaN、RT n-ZnO/p-AlGaInN、300°C n-ZnO/p-AlGaInN 四つのヘテロ接合を作製し、電気特性と光学特性を評価した。結果として、300°C n-ZnO/p-GaN のサンプルだけ pn 接合が形成されていることが確認された。また、逆バイアスの -10V から電流が急激に増加したことにより、トンネル効果が生じていることを示唆している。ほかの三つのサンプルは、pn 接合が形成されていなく、トンネル接合も形成されていないことが確認された。最後に、300°C n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合の EL 測定結果を分析し、n-ZnO/p-GaN ヘテロ接合の発光は n-ZnO 側から p-GaN 側に注入されたキャリアが p-GaN 側で再結合し、発光することが分かった。

今後の課題は、p 型窒化物半導体に n-ZnO を接合した場合、トンネル接合が形成するメカニズムを精査することである。さらに、トンネル接合を AlGaInN LED に組み込むことで、発光効率が向上する可能性を明らかにする。

参考文献

- [1] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson Phys. Rev. Lett. 9, 366 (1962)
- [2] H.Amano,N.Sawaki and I.Akasaki Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986)
- [3] Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki Jpn. J. Appl. Phys. 28 L2112(1989)
- [4] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh Masayuki Senoh and Takashi Mukai Takashi Mukai Jpn. J. Appl. Phys. 32 L8(1993)
- [5] Hiroshi Amano et al J. Phys. D: Appl. Phys. 53 503001 (2020)
- [6] M. Kneissl, T. Seong, J. Han and H. Amano, Nat. Photonics 13, 233 (2019).
- [7] Hideki Hirayama et al Jpn. J. Appl. Phys. 53 100209 (2014)
- [8] T. Takeuchi, G. Hasnain, S. Corzine, M. Hueschen, R. P. Schneider Jr.,C. Kocot, and L. W. Cook, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L861 (2001).
- [9] I. Ozden, E. Makarona, A. V. Nurmikko, T. Takeuchi, and M. Krames, Appl. Phys. Lett. 79, 2532 (2001).
- [10] S. R. Jeon, Y. H. Song, H. J. Jang, G. M. Yang, S. W. Hwang, and S. J. Son, Appl. Phys. Lett. 78, 3265 (2001).
- [11] Yuewei Zhang et al Jpn. J. Appl. Phys. 58 SC0805 (2019)
- [12] 赤崎勇 ,『III族窒化物半導体』 培風館 (1999)
- [13] 加賀充 他 ,『窒化物半導体トンネル接合の作製』 IEICE Technical Report (2011-5)
- [14] 赤崎勇、松原弘之 (2013) 『ワイドギャップ半導体』 培風館
- [15] S Nakamura, T Mukai, M Senoh et al Jpn.J.Appl.Phys.1992,31:139
- [16] M.H. Crawford Semicond. Semimet. Volume 96, p.3-44(2017)
- [17] 加藤 怜 平成 16 年度 卒業論文 RF マグネトロンスパッタリング法による酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の成膜と評価 電気通信大学
- [18] 秋葉敦也 平成 18 年度 修士論文 ZnO 薄膜の低温成長 三重大学
- [19] 八百隆文 ZnO 系の最新技術と応用 酸化亜鉛系トランジスタとその応用 シーエムシー出版(2007).
- [20] Dongyu Fang, Doctoral Dissertation, Study on the Structure, Surface Morphology and Optical Properties of Doped ZnO Thin Films. Tianjin University (2013)
- [21] 尾池工業株式会社 HP : www.oike-kogyo.co.jp
- [20] Alexey A. Sokol,Samuel A. French, Stefan T. Bromley, C.Richard A. Catlow, Huub J. J. van Dam and Paul Sherwood Faraday Discuss. 134, 267–282(2007)
- [22] 高橋秀和 平成 13 年度 修士論文 p-GaN へのオーミックコンタクトとナノクラスタカーボンの導電特性に関する研究 高知工科大学
- [23] M.E.Lin et al Appl. Phys. Lett. 64, 1003 (1994)
- [24] 笠原健資 他 『n-AlGaIn/GaN における低温アニール Ti/Al オーミックコンタクト』 (1994)
- [25] S.M.Sze 他 『半導体デバイス：基礎理論とプロセス技術』 産業図書 (2004)

- [26] R. L. Anderson. IBM J. Res. Dev., 1960, 4, 283-287
- [27] Bo Hyun Kong, Won Suk Han, Young Yi Kim, Hyung Koun Cho, Jae Hyun Kim. Applied Surface Science, 2010, 256, 4972-4976.
- [28] Sheng Xu, Chen Xu, Ying Liu, Youfan Hu, Rusen Yang, Qing Yang, Jae-Hyun Ryou, Hee Jin Kim, Zachary Lochner, Suk Choi, Russell Dupuis, Zhong Lin Wang. Adv. Mater., 2010, 22, 4749-4753.
- [29] T.P. Yang, H.C. Zhu, J.M. Bian, J.C. Sun, X. Dong, B.L. Zhang, H.W. Liang, X.P. Li, Y.G. Cui, G.T. Du. Materials Research Bulletin, 2008, 43, 3614-3620
- [30] Ya. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, B. M. Ataev. Appl. Phys. Lett., 2003, 83,2943-2945.
- [31] Chang L L, Esaki, Tsu R. Appl. Phys. Lett.1974,24(12):593-595
- [32] Shur M, Davis R F. World Scientific, 2004:55-58
- [33] Jones A C O'Brien P. CVD of Compound Semiconductors: Development and Applications,2008:122-127

謝辞

本論文の作成にあたり、終始適切な助言を賜り、また丁寧に指導して下さいました内田和男先生と田尻武義先生に感謝します。そして卒業した孫先輩と博士課程に進学した浮田先輩は研究と実験の知識を色々教えていただきありがとうございました。また、浮田先輩からたくさんのアドバイスを頂き、知識を深めて実りのある実験生活を送ることが出来ました。

SVBL 棟を利用する際には、実験装置の問題に逐一对処していただいた加藤匡也さんに、深くお礼申し上げます。そして学生としての生活を同室で一緒に、楽しく過ごした M2 の陳君と B4 の諸君、ありがとうございました。

最後に、研究活動を行う上で関わった皆様に再度感謝の意を示し、謝辞と代えさせていただきます。本当にありがとうございました。

2022 年 7 月 15 日
WANG XINLEI

付録

A) RF マグネトロンスパッタリング

直流スパッタリング装置のターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、正イオンがターゲットに衝突するたびにターゲット表面が正電位に帯電していく。そのため陽極とターゲット表面との電位差がなくなってしまうためスパッタ放電は持続しない。一方直流スパッタリング装置の直流電源を交流電源に代えると絶縁物ターゲットの表面に正イオンと電子が両方とも衝突するためターゲット表面における正電位の帯電は見られない。このため高周波電源を用いると絶縁物のターゲットにおいてもグロー放電が持続する。

このときプラズマ放電中の電子はイオンよりも移動度が大きいためターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は負電位にバイアスされつづけるために、絶縁物のターゲットでもスパッタされる。また、DC スパッタリング法と比較してプラズマ発生時の Ar 圧力が低く設定できるため比較的プラズマ放電が安定する。図 A-1 に代表的な高周波スパッタリング装置の構成を示す。高周波スパッタ装置は基本的には、DC スパッタリング装置の電源部分を高周波電源に置換したものである。電力が放電によく反映されるように高周波電源との間にマッチング回路が挿入されている。

一方で工業利用として用いられてきたのがマグネトロンスパッタリング法である。このスパッタ法の特徴としては、

1. 放電ガスの圧力を $10^{-1}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ まで下げることができるため、ターゲットからスパッタリングされた原子、分子が放電ガスの原子に散乱されて基板に到達できなくなる割合が減少する。
2. ターゲット面に平行な磁界を発生させ 2 次電子を捕獲しターゲット面に衝突させることによって堆積速度を向上させる。

などがあげられる。

また、ターゲット近傍での電子の運動を考える。電場 \mathbf{E} 、磁束密度 \mathbf{B} の存在する空間で電荷 e 、質量 m の電子に働くローレンツ力は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})] \quad (\text{A.1})$$

であらわされる。ここでは、電子の速度を \mathbf{v} 、時間を t とする。

ターゲット面に原点 \mathbf{O} をとり、面上に y 、 z 軸、面の法線方向に x 軸をとる。電場は $-x$ 方向、磁束密度は z 方向を向いているとし、その大きさをそれぞれ E 、 B とする。よって式 (A.1) は速度 \mathbf{v} の各成分を v_x 、 v_y 、 v_z とおくと、

$$m \frac{dv_x}{dt} = -e[-E + (v_y \times B)] \quad (\text{A.2})$$

$$m \frac{dv_y}{dt} = -e[-(v_x \times B)] \quad (\text{A.3})$$

$$m \frac{dv_z}{dt} = 0 \quad (\text{A.4})$$

と書くことができる。簡略化のため、それぞれの初期条件を $t=0, x=y=z=0, v_x=v_y=v_z=0$ とおくと式(A.2)~(A.4)の解は

$$x = \frac{v_0}{\omega_c} (1 - \cos \omega_c t) \quad (\text{A.5})$$

$$y = v_0 \left(t - \frac{1}{\omega_c} \sin \omega_c t \right) \quad (\text{A.6})$$

$$v_0 = \frac{E}{B} \quad \omega_c = \frac{eB}{m} \quad (\text{A.7})$$

となる。このときの電子軌道を図 A-2 に示す。図 B-3 に示すように、理想的条件下では電子の電場方向の運動は $0 \leq x \leq 2v_0/\omega_c$ の間に限られるため多量の電子がターゲット近傍で運動するということになる。このようにマグネトロンスパッタ法の特徴は磁場を用いて電子をターゲット近傍に閉じ込めることにある。この場合の磁場方向はターゲットと垂直としているが、実際にはターゲットと垂直な磁場を形成するのは困難であり、実際のスパッタリング装置では図 A-3 で示すような磁力線を形成している。この場合、磁場がターゲットと平行に近い部分でローレンツ力は大きくなる。そのためターゲットの一部分に集中してスパッタリングが起こってしまい、ターゲットの利用効率は 20% ~30%にとどまってしまうという欠点を抱えている。

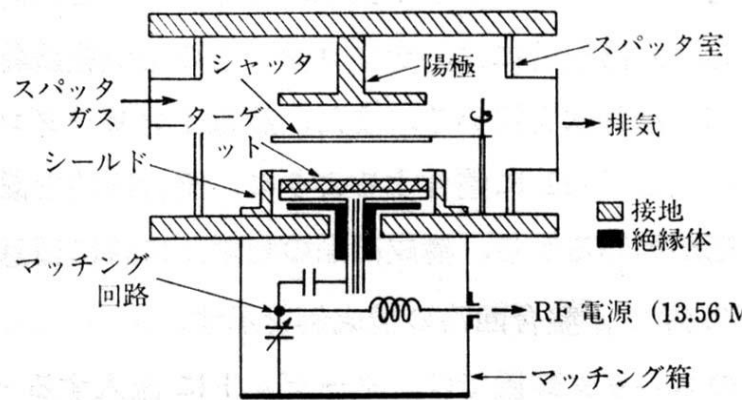


図 A-1 RF スパッタリング装置の構造

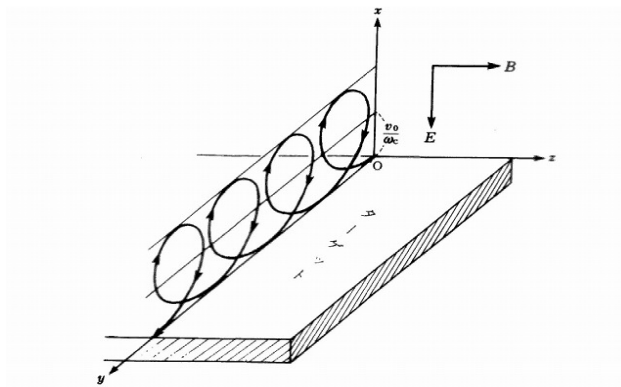


図 A-2 理想的条件化における電子軌道

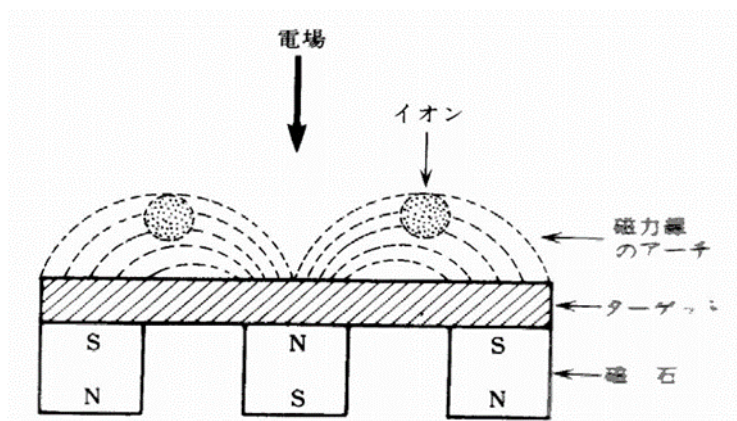


図 A-3 マグネトロンスパッタ装置における磁力線の形成図

B) 電子ビーム蒸着

薄膜形成技術には化学気相成長法 (CVD) と物理的気相成長法 (PVD) がある。PVD 法の一つとして 10^{-4} 以下の真空中において固体を加熱蒸発させ、この蒸気を一定の温度に保った基板上に冷却凝縮(蒸着)させて薄膜化する真空蒸着法がよく知られている。この真空蒸着には蒸着源の加熱方法によって抵抗加熱法・電子ビーム蒸着法・高周波誘導加熱法の3種類がある。電子ビーム蒸着とは、図 B-1 に示すような回路を用いて蒸発材料に電子線を照射し、加熱蒸着させる方法である。原理的には、加速電圧を約 2~3kV 程度かけることによって加熱されたフィラメントから電子ビームによる電流が供給され、電界によって加速された電子が磁界で曲げられ蒸着材に衝突し、その蒸着材が加熱され蒸発する。電子線の収束により局所的な高温が得られ、また、銅製のつぼを充分冷却することによって高温を得ることが可能になり、Pt, Ni, Mo, W などの高融点金属などの材料の薄膜形成も可能となる。抵抗加熱法と比べ、ボートなどの蒸着源との反応が少ないため不純物の混入が少なく、高純度の薄膜形成が可能である。さらに、蒸発源の寿命が非常に長い・蒸発速度が大きい・熱応答性がよいので正確に蒸発速度を制御できる・合金や化合物を容易に蒸発できる・取り扱いが容易である、などの特長がある。しかし一方でコストが高いという欠点もある。

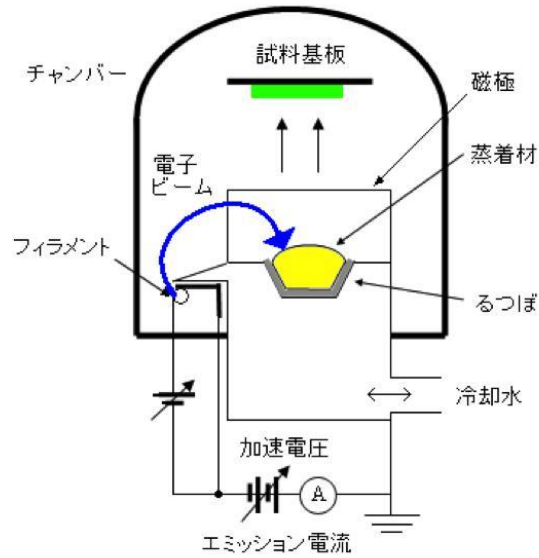


図 B-1 電子ビーム蒸着装置概略図

C) ホール測定

薄膜試料のホール測定として六端子ホールバー構造を用いたものと van der Pauw 法が有効である。前者はリソグラフィーが必要だが、後者は必要が無く、一般的によく使われており、本研究でもそちらを利用している。本来任意の形状の試料に対しても有効とされているが、電極間の測定電圧が不均一になる誤差が生じないように図 4 のような対象性の高い形状にする。なお今回はクローバー形で、理想的な形状に近くなるようなサンプルを作製した。

ホール効果とは電流の流れている材料にその電流と垂直になるように磁界をかけると電流と磁界両方に直交する方向に起電力が生じる現象で、これにより求まるホール電圧 (V_H) をもとにホール係数 (R_H) を求め、ここからキャリア密度や移動度を求める

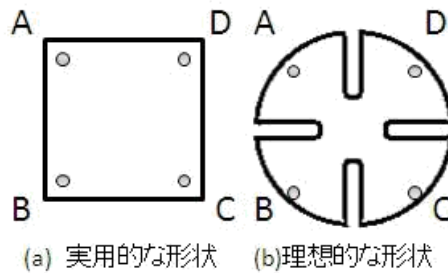


図 C-1 ホール測定の試料形状

事ができる。電極 AB 間に電流 I_{AB} を流し、CD 間の電圧 V_{CD} を測定して抵抗 $R_{AB,CD}$ を次式で定義する。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (C.1)$$

同様にしてBC間に電流 I_{BC} を流し、DA間の電圧 V_{DA} を測定して抵抗 $R_{BC,DA}$ を次式で定義する。

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (C.2)$$

次にAC間に電流 I_{AC} を流して試料に垂直になるように磁束密度 B_z の磁界を印加し、この時にBD間に生じる電圧 V_{BD} から

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (C.3)$$

とすると、抵抗率 ρ 、キャリア密度 n 、ホール移動度 μ はそれぞれ次のように求められる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (C.4)$$

$$n = \frac{B}{qd\Delta R_{AC,BD}} \quad (C.5)$$

$$\mu = \frac{d}{B_z} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (C.6)$$

なお、 d は膜厚、 f は試料の形状補正係数であり、理想的な対称性を持つ電極の場合は $f=1$ となる。

D) X線回折

原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長(0.5Å~3Å)を持つX線が入射すると、各原子に所属する電子によりX線が散乱される。散乱したX線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。これがX線の回折現象である。回折現象を表したものを図D-1に示す。

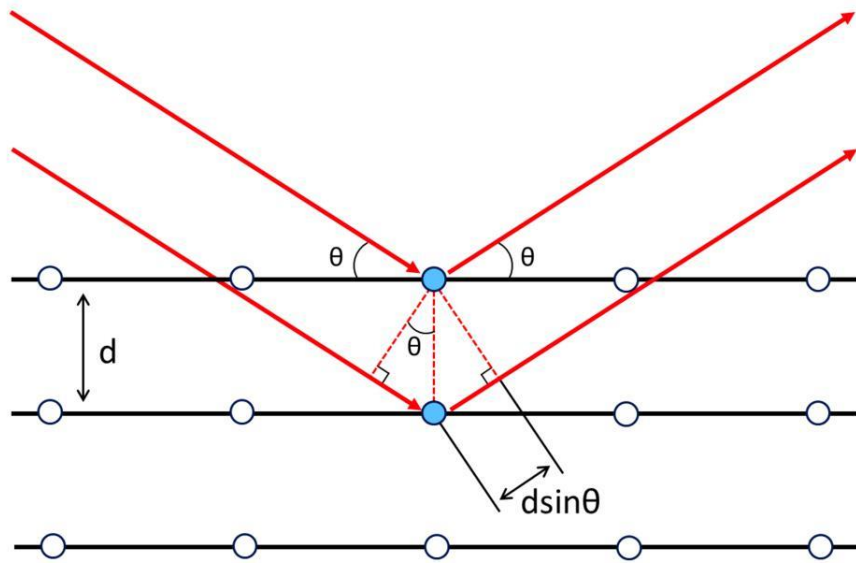


図 D-1 回折現象の模式図

第一格子面で散乱されるX線と、第二格子面で散乱されるX線の行路差は、一般に $2d \sin\theta$ になる。ここで d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 2θ は回折角 (入射X線方向と回折X線方向とのなす角度) である。この行路差が入射X線の波長 λ の整数 n 倍のとき、山と山が重なり強め合う。これをまとめると次式になる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{D.1})$$

これをブラッグの式と言い、この式からわかるように、既知波長 λ の入射X線を物質に入射し、回折角 2θ とそのX線強度を測定することによって、X線回折パターンを得ることが出来る。