

学位論文題名

Characterization and Control of
III-V Semiconductor Surfaces and Interfaces

(III-V半導体表面および接合界面の評価と制御)

学位論文内容の要旨

シリコン (Si) は半導体材料の中核であるが、光デバイス応用の観点からは、ガリウム砒素 (GaAs)、インジウムリン (InP)、窒化ガリウム (GaN) 等の直接遷移型 III-V 半導体が優位である。なかでも青色～紫外の短波長光デバイスとして注目されてきたのが、GaN を中心とするワイドギャップ半導体であり、近年、青色 LED・LD が実用化されるなど、今後もますます注目される材料である。一方、赤色～赤外の領域においては、GaAs や InP を中心とした材料が用いられている。また、III-V 半導体は、高い飽和電子速度や電子移動度を有しており、電子デバイス応用においても非常に有望な材料である。特に GaN は高周波高出力デバイスとしてのポテンシャルが示されつつあり、また InP 系材料は、耐圧は低いものの、超高速デバイスとしての特性は GaN を凌駕し、1THz 帯の動作が期待されている。

現在までの半導体デバイス技術の進展は、Si デバイスの微細加工技術の進展でもある。最近では量産化レベルの 32 nm プロセスが報告された。しかし、それ以降の次世代半導体デバイスの指針において、Si だけでなく他の材料との融合による技術進展が提唱されるに至った。一例としては、Si デバイスを基礎とし、チャネル部分を III-V 半導体に置き換えることによる高性能化への試みが挙げられる。しかしながら、III-V 半導体では、 SiO_2/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困難であったため、現在の多くの III-V 半導体デバイスのゲート制御には金属/半導体界面に形成される「ショットキー障壁」が広く用いられており、金属/半導体界面の特性が、III-V 半導体デバイスの基本性能を大きく左右する。そのため、III-V 半導体表面・界面の評価は今後ますます重要となってくる。特に GaN 系材料においては、結晶成長技術が未成熟であり、結晶中の残留不純物や結晶欠陥により、ショットキー界面において大きなリーク電流が流れるという問題がある。また、InP 系材料においては、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」により、接触させる金属の仕事関数を変えてもショットキー障壁高さ (SBH) が制御できず、SBH が総じて低いという問題がある。

このような背景のもと、本論文では、III-V 半導体表面および接合界面の評価と制御について検討を行なった。GaN においては、高温熱処理や不純物混入が GaN 表面および金属接合界面の電気的・化学的特性に与える影響について検討を行なった。InP においては、電気化学プロセスによりフェルミ準位ピンニングを緩和した Pt/InP ショットキーダイオードの作製を行ない、さらにガスセンサへの応用を試みた。

本論文は 6 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、本研究の背景と目的を述べると共に、各章の概要を記した。

第2章では、半導体表面・界面準位に関して述べた。まず、半導体表面・界面準位とフェルミ準位ピンニングについて簡単に説明し、続いて、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紹介した。

第3章では、金属/半導体界面の基本物性と、界面における電流輸送機構に関して述べた。また、金属/半導体界面の構造と物性の実験的評価方法について説明した。

第4章では、GaN 表面および接合界面の電気的・化学的特性に関して評価した。まず、保護膜として SiN_x 膜を電子サイクロトロン共鳴化学気相堆積法 (ECR-CVD) により堆積した $\text{SiN}_x/\text{n-GaN}$ 構造を窒素雰囲気中において $1000\text{ }^\circ\text{C} \cdot 2$ 時間の高温熱処理をし、その後 n-GaN 表面を評価した。X線光電子分光法 (XPS) および電流-電圧 (I-V) 特性の結果より、高温熱処理により n-GaN 表面に Ga 空孔およびその複合欠陥が生成している可能性を見出した。続いて、デバイスプロセス中における意図しない不純物混入、特に炭素不純物が GaN 表面特性に及ぼす影響に関して検討するため、炭素源として窒化炭素 (CN_x) を用いた $\text{SiN}_x/\text{CN}_x/\text{GaN}$ 構造を高温熱処理することにより、炭素を意図的に GaN 中へと混入させ、その表面特性に関して評価した。XPS の結果から、 SiN_x/GaN 構造と同様に Ga の外方拡散が起こっていることを確認した。また、二次イオン質量分析法 (SIMS) により、高温熱処理により炭素が GaN 中へ混入していることを確認した。その後、ショットキーダイオードを作製し、その I-V 特性を初期試料と比較したところ、炭素混入試料ではリーク電流が大きく増加していた。また、 $150\text{K} \sim 300\text{K}$ の範囲で、I-V 特性に温度依存性がほとんどみられなかった。これは、GaN において両極性不純物である炭素が、Ga と置換することで浅いドナーとして振る舞い、さらに GaN 表面に高濃度で存在するためにショットキーポテンシャルが薄層化し、そのためショットキー界面においてトンネル電流が支配的となるという Thin Surface Barrier (TSB) モデルで説明が可能である。そして、実際に TSB モデルに基づいたフィッティングにより、I-V 特性がほぼ完全に再現された。また、2層ホール解析により炭素混入 GaN 層のみのキャリア密度を求め、その結果が SIMS の結果と矛盾していないことを示した。

第5章では、まず、金属/半導体接合における界面準位の影響を緩和する手法の一つとして電気化学プロセスを用い、従来フェルミ準位ピンニングの影響によりショットキー障壁高さ (SBH) が低いことが問題となっていた InP 系材料を対象として、Pt/InP ショットキーダイオードを作製した。電気化学プロセスは、半導体表面のエッチングと金属の堆積を連続的に行なう in-situ プロセスである。その結果、 $650\text{--}810\text{ meV}$ という高い SBH を実現した。これは、電気化学プロセスにより得られる金属/半導体界面が、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、酸化物等の汚染が無く、半導体のストイキオメトリが保たれた清浄な金属/半導体界面が得られることを示している。続いて、金属/半導体接合を利用したデバイスアプリケーションの一つとしてガスセンサを提案し、Pt/InP ショットキーダイオードを用いた水素センサに関して、その動作特性とセンシングメカニズムに関して述べた。Pt/n-InP ショットキーダイオードの I-V 特性は、水素ガスを照射することで、逆方向電流が大きく増加した。また、容量-電圧 (C-V) 測定の結果、 $\text{C}^{-2}\text{-V}$ プロットが平行移動を示した。これは、バルク中のドナー密度が変化せずに SBH が変化したことを示している。以上の結果より、次のようなセンシングメカニズムを提案した。水素分子は Pt 表面上で分離し、原子状水素 (H^*) を形成する。その後、 H^* は Pt 層を拡散し、ショットキー界面に到達する。それらが界面ダイポールを形成し、SBH を減少させることにより、ダイオードの逆方向電流が増加する。上記のモデルに基づいた解析により、水素照射に対する電流のオン反応やその飽和電流値に関して説明が可能であることを示した。

第6章では、本論文の結論を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 橋 詰 保
副 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 准教授 葛 西 誠 也

学 位 論 文 題 名

Characterization and Control of III-V Semiconductor Surfaces and Interfaces

(III-V 半導体表面および接合界面の評価と制御)

現在までの半導体デバイス技術の進展は、Si デバイスの微細加工技術の進展でもある。しかし、それ以降の次世代半導体デバイスの指針において、Si だけでなく他の材料との融合による技術進展が提唱されるに至った。一例としては、Si デバイスを基礎とし、チャンネル部分を III-V 半導体に置き換えることによる高性能化への試みが挙げられる。しかしながら、III-V 半導体では、酸化 Si 膜/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困難であったため、現在の多くの III-V 半導体デバイスのゲート制御には金属/半導体界面に形成される「ショットキー障壁」が広く用いられており、金属/半導体界面の特性が、III-V 半導体デバイスの基本性能を大きく左右する。また、半導体デバイス・集積回路の高性能化を目指して種々のナノ構造が利用されている。このようなナノ構造ではデバイス全体に占める表面積の割合が増すため、その特性は表面欠陥や表面特有の構造に起因する表面電子準位に非常に敏感となる。そのため、III-V 半導体表面・界面の評価は今後ますます重要となってくる。

このような背景のもと、本論文では、III-V 半導体表面および接合界面の評価と制御について系統的な検討を行なっている。窒化ガリウム (GaN) においては、高温熱処理や不純物混入が GaN 表面および金属接合界面の電氣的・化学的特性に与える影響を系統的に考察している。インジウムリン (InP) については、電気化学プロセスによりフェルミ準位ピンニングを緩和した Pt/InP ショットキーダイオードの作製を行ない、さらにガスセンサへの応用を試みている。

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の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、半導体表面・界面におけるフェルミ準位ピンニングについて概説し、続いて、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まとめている。

第3章では、金属/半導体界面の基本物性と、界面における電流輸送機構に関して述べている。また、金属/半導体界面の構造と物性の実験的評価方法について説明している。

第4章では、GaN表面および接合界面の電氣的・化学的特性に関して評価している。まず、Si窒化膜/n-GaN構造を評価し、保護膜が設けられていても、1000℃程度の高温熱処理によりn-GaN表面にGa空孔およびその複合欠陥が生成している可能性を指摘した。続いて、デバイスプロセス中における意図しない不純物混入、特に炭素不純物がGaN表面特性に及ぼす影響に関して検討している。炭素源として窒化炭素(CN_x)を用いたSiN_x/CN_x/GaN構造を高温熱処理することにより、炭素を意図的にGaN中へと混入させ、GaN表面の特性を評価した。高温熱処理により炭素がGaN中へ混入していることを確認し、その表面に形成したショットキーダイオードの評価より、炭素混入試料ではリーク電流が大きく増加することを明らかにした。さらに詳しい評価により、GaNにおいて両極性不純物である炭素がGaと置換することで浅いドナーとして振る舞い、GaN表面に高濃度で存在するためにショットキーポテンシャルが薄層化し、そのためショットキー界面においてトンネル電流が支配的となるという機構を提案している。

第5章では、金属/半導体接合における界面準位の影響を緩和する手法の一つとして電気化学プロセスを用い、Pt/InPを対象として650-810 meVという高い障壁高さを実現した。これは、電気化学プロセスにより得られる金属/半導体界面が、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、酸化物等の汚染が無く、半導体表面の化学量論的組成が保たれた金属/半導体界面が得られることを示している。さらにこの構造を水素ガスセンサに応用し、その動作特性とセンシング機構を詳しく解析した。その結果、水素分子はPt表面上でPtの触媒作用により解離し原子状水素(H*)を形成する。その後、H*はPt層を拡散し、ショットキー界面に到達する。それらが界面ダイポールを形成し、ショットキー障壁高を減少させることによりダイオードの逆方向電流が増加するというモデルを確立し、このモデルにより水素ガス導入に対する電流の時間変化やその飽和電流値を説明できることを示している。

第6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、プロセス条件や不純物混入がIII-V半導体表面に与える影響と金属/III-V半導体界面の詳細な評価に基づく接合特性の制御を検討しており、ここで得られた基礎的知見は、次世代半導体デバイス研究に貢献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者と認める。