

博士論文（要約）

スパッタリング成長不純物添加  
GaN の評価に関する研究

博士（工学）学位論文

2016 年 12 月

東京大学 大学院 工学系研究科  
応用化学専攻

荒川 靖章

## 論文の内容の要旨

論文題目      スパッタリング成長不純物添加GaNの評価に関する研究

氏      名      荒川 靖章

第一章では、III 族窒化物半導体の特徴、一般的な結晶成長手法、本研究で結晶成長手法として用いるパルススパッタ堆積 (PSD) 法に関する背景を概論した後、本研究の目的について述べる。III 族窒化物半導体は 0.64 から 6.0 eV の範囲内の直接遷移型バンドギャップをもち、特に青色・緑色発光を示す InGa<sub>x</sub>N 混晶は LED 材料として広く社会に普及している。また、窒化物半導体は電子飽和速度が高く良好な電子輸送特性をもつことから、AlGa<sub>x</sub>N/GaN ヘテロ界面に蓄積した二次元電子ガスを利用した HEMT は通信分野を中心に実用化が進んでいる。これらの窒化物半導体素子は、これまで主に有機金属気相成長 (MOCVD) 法を用いて 1000°C 以上の高温において結晶成長が行われてきた。一方、最近開発された PSD 法は、III 族金属を高エネルギー状態で間欠的に供給することで基板表面でのマイグレーションを促進し、低温においても高品質な窒化物薄膜の作製が可能な手法である。実際にこれまでに、大面積素子やフレキシブル素子等、新たな応用を目指し、LED や MISFET、HEMT 等の素子が PSD 法で作製されてきた。このような素子の高性能化や LD、VICSEL、縦型パワーデバイス等の新規素子の作製には、GaN 薄膜中の n 型および p 型ドーパント、また In 原子といった不純物を ppm から at.% オーダーまで幅広い濃度範囲にわたって任意に変化させ、その物性を制御しなければならない。しかしながら、PSD 法で作製した不純物添加 GaN の諸物性について詳細な評価は十分に行われていない。

そこで本研究では、現状における PSD 法で作製した不純物添加 GaN の諸物性解明を目指した評価を行った。具体的には、まず PSD 法でノンドープ GaN 薄膜を作製し、発光特性・残留不純物濃度の評価を行った。その後 n 型および p 型ドーパントとして Si および Mg をドーピングした GaN 薄膜を作製し、電気特性を評価することで、不純物濃度とキャリア輸送特性との関係を解明する。最後に、PSD 法で In をドーピングすることで作製した InGa<sub>x</sub>N 混晶を太陽電池へと応用し、その物性制御性について述べる。またその結果から、本手法の III 族窒化物半導体素子作製への有用性を明らかにする。

第二章では、PSD 法で作製したノンドープ GaN の発光特性と残留不純物濃度の評価について述べる。低温フォトルミネセンス (PL) 測定 (T=16 K) の結果から、自由励起子 A に起因した鋭く強い発光が 3.495 eV に観測され、残留不純物濃度の低い GaN 薄膜が作製できたことが示唆された。実際、このような試料の SIMS 分析から、最も高濃度であった残留 H でも  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度以下と残留不純物が低濃度であることがわかった。このことか

ら PSD 法で n 型および p 型ドーピングを行うことで広範囲にキャリア濃度を制御可能であることが明らかとなった。

第三章では PSD 法で作製した Si ドープ GaN の電子濃度の制御性および電子輸送特性について述べる。はじめに室温における電気特性を評価したところ、Si 添加量を変化させることで電子濃度を  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で制御可能であった。低濃度ドーピング領域では電子移動度は  $1008 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高く、MOCVD 法で作製した試料のトップデータと比較しても遜色ない値であった。さらに MOCVD 法で作製が困難である  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える高濃度領域においても、電子濃度  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度  $110 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と良好な値が得られた。この移動度は同程度の抵抗率を持つ ITO (Indium Tin Oxide) に比べて大幅に高く、高濃度 Si ドープ GaN 薄膜が透明電極としても有望であることを示している。

次に、電子の伝導機構を解明するために、電子移動度のもっとも高かった試料について電子移動度の温度依存性を評価した。電子移動度は室温から低温に向けて増加し、 $165 \text{ K}$  で最大値  $1920 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達した。また、複数の電子の散乱機構を考慮し電子移動度を計算したところ、電子移動度は室温付近で有極性光学フォノン散乱に、 $165 \text{ K}$  近傍の低温領域でイオン化不純物散乱により制限されていることが明らかになった。このように PSD 法による Si ドープ n 型 GaN 薄膜の電子の輸送機構は単純な半導体物性理論により説明可能であり、室温付近における電子濃度および移動度の制御範囲は、MOCVD 法と同等以上であることがわかった。

第四章では PSD 法で作製した Mg ドープ GaN について、正孔濃度の制御性および電子輸送特性について述べる。MOCVD 法では、成長原料に起因した残留 H が Mg アクセプタと複合欠陥を生成しアクセプタを補償するため、p 型伝導を得るためには成長後に残留 H 濃度を低減するための高温アニール処理を必要とすることが知られている。一方、PSD 法では成長原料に水素を含まず、残留 H 濃度の低い高品質な Mg ドープ GaN 薄膜の作製が期待できる。実際、Mg 濃度を段階的に変化させた GaN 薄膜の SIMS 濃度分布からは、Mg 濃度変化に拘らず残留 H 濃度が検出限界の  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下であることがわかった。また、MOCVD 法では成長温度が高く Mg 原子の拡散やメモリー効果が報告されているが、低温成長である PSD 法においてそのような現象は見られず、急峻な Mg 濃度分布を得られた。このような特性を有する Mg ドープ GaN は界面急峻性の求められる pn 接合やトンネル接合の作製に有効である。

次に、ホール効果測定による評価結果から、このような残留 H 濃度の低い試料は活性化アニール処理を施すことなく明瞭な p 型伝導を示すことがわかった。また、正孔濃度は Mg ドーピングにより  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台から  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  後半まで制御できた。正孔移動度は正孔濃度の減少に対して単調増加し、 $34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値にまで達した。さらに、試料の正孔伝導機構を解明するために、正孔移動度の温度依存性を評価した。 $400 \text{ K}$  以上の温度域では、正孔移動度は音響フォノン散乱の影響が支配的であった。一方  $200 \text{ K}$  付近の低温域では Mg ドーピング濃度の減少にしたがって正孔移動度は増加し、最も低濃度ドーピングの試料で最大正孔移動度  $62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。このように PSD 法による Mg ドーピングでは、残留 H および Mg-H 複合欠陥濃度の低い高品質な p 型 GaN 薄膜の作製が可能であることが分かった。

第五章では PSD 法で In をドーピングすることで作製した InGaN 混晶を量子井戸 (MQW) 構造太陽電池へ応用し、InGaN 混晶の膜厚および In 組成と光電流の関係について述べる。

太陽電池作製において、PSD 法による低温成長技術を活かして総膜厚 120 nm と厚膜であり、30%と高 In 組成の InGa<sub>0.3</sub>N 混晶を光吸収層に用いた。作製した太陽電池の 1015 回折逆格子マップ測定結果から、顕著な相分離を伴わない InGa<sub>0.3</sub>N 混晶の作製、また MQW の急峻なヘテロ界面および GaN に対するコヒーレント成長の実現を確認した。さらに本試料の QW 総膜厚 (120 nm) は、In<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N/GaN ヘテロ界面における臨界膜厚の計算値を大きく超えていた。これは、低温成長によってミスフィット転位の導入が抑制されたためと考えられる。室温 PL 測定から、量子井戸に起因する波長 540 nm の単一ピークの強い発光が得られた。A. M. 1.5 の光源を 1 sun の強度で照射し、電流電圧特性を評価した結果、明瞭な光起電力を得られ開放端電圧と短絡電流密度は 1.24 V および 1.76 mA/cm<sup>2</sup> と良好な値を示した。この結果は低温成長で高い開放端電圧と短絡電流密度を有する窒化物太陽電池を作製可能であり、PSD 法が高 In 組成を有する素子作製に効果的であることを示している。

第六章では、本論文のまとめと今後の展望について述べる。PSD 法を用いて Si および Mg ドープの GaN を作製・評価したところ、キャリア濃度範囲を電子に関して 10<sup>16</sup> から 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、正孔に関して 10<sup>16</sup> から 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 後半と広範囲に制御可能であることがわかった。PSD 法で作製した Si または Mg ドープの GaN は室温で高い移動度を示し、もっとも低濃度の試料で電子移動度 1008 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、正孔移動度 34 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> であった。また Mg ドープ GaN 薄膜は活性化アニール処理を施すことなく p 型伝導を示した。さらに、PSD 法を用いて In を添加することで 30%と高 In 組成の InGa<sub>0.3</sub>N 混晶を作製でき、厚膜であり高品質な InGa<sub>0.3</sub>N 光吸収層を用いることで短絡電流密度 1.76 mA/cm<sup>2</sup> と高い値を示す素子を実現した。以上のように PSD 法は、高品質なノンドープ GaN、ドーピングで緻密に諸物性を制御可能な n 型、p 型 GaN および InGa<sub>0.3</sub>N 混晶を実現できることから、素子作製に有効な手法であり、今後、低温、スケーラブルといった特徴から大面積フレキシブル素子等や次世代パワーデバイスへの応用が期待できる。