

修士論文

多接合太陽電池の高効率化に向けた
表面活性化ウエハ接合界面の評価

**Evaluation of surface activated bonding
interface for high efficiency multi-junction
solar cells**

指導教員 杉山正和 准教授

2016年2月4日提出

電気系工学専攻 37-146498

山下 大之

目次

第 1 章	序論	1
1.1.	背景	1
1.1.1.	太陽電池の理論効率と多接合太陽電池	1
1.1.2.	ウエハ接合を用いた多接合太陽電池の作製	7
1.1.3.	ウエハ接合による多接合太陽電池の作製の先行研究	9
1.2.	本研究の目的	10
第 2 章	原理	12
2.1.	表面活性化接合	12
2.2.	Transmission line method (TLM) による電極の接触抵抗測定	14
2.3.	ショットキー接合のバンド構造と電気的特性について	19
2.4.	アドミタンススペクトロスコピー	20
第 3 章	実験結果と考察	25
3.1.	異なる 4 種類の FAB による n-GaAs/n-GaAs 接合試料の作製	25
3.2.	n-GaAs // n-GaAs 接合界面の TEM 像から観察される FAB 照射ダメージ	26
3.3.	イオン注入シミュレーションによる FAB 照射結晶ダメージ深さの検証	27
3.4.	フォトルミネッセンスによる FAB 照射ダメージの評価	28
3.5.	ガスクラスタイオンビーム(GCIB)照射ダメージの PL による評価	35
3.6.	AFM による表面粗さの変化の調査	36
3.7.	アドミタンススペクトロスコピーを応用した FAB 照射ダメージの評価	41
3.8.	n-GaAs/n-GaAs 接合試料の I-V 特性評価	53
3.9.	TLM による n-GaAs に対しての AuGeNi 電極の接触抵抗評価	55
3.10.	欠陥準位を考慮した n-GaAs/n-GaAs 接合界面のバンド図	56
第 4 章	結論	59
4.1.	各実験の結論	59
4.2.	まとめと本研究の成果	60
第 5 章	参考文献	62
第 6 章	本研究に関わる発表	66
第 7 章	謝辞	67

第1章 序論

1.1. 背景

1.1.1. 太陽電池の理論効率と多接合太陽電池

多接合太陽電池は、バンドギャップが異なる半導体材料からなる太陽電池を、バンドギャップが大きいものを上にして、トンネル接合を介して電氣的接続を取り積み重ねた構造を持つ。

太陽光をより幅広い波長域においてより効率よく利用できるため、2接合以上の多接合太陽電池の理論効率は単接合太陽電池を大きく上回る。多接合太陽電池の接合数を増加させていった際にどの様に理想効率が上昇するかを示したグラフが図 1 である。

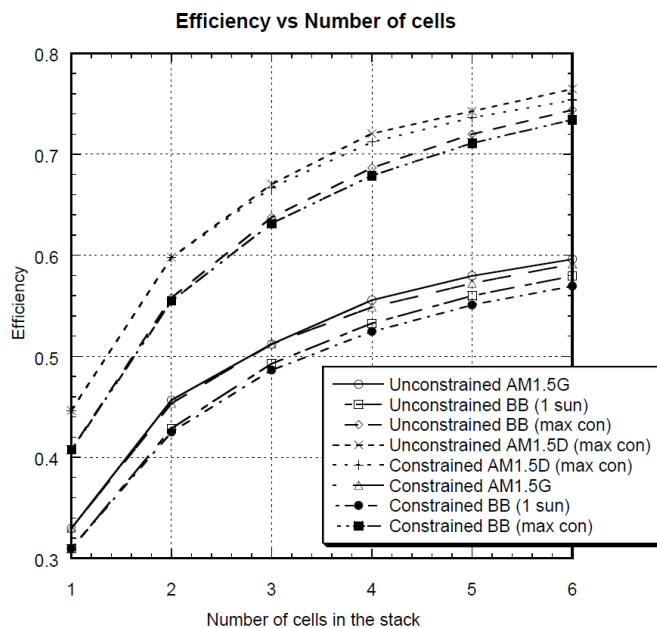


図 1. 多接合太陽電池の接合数と理想効率の関係[1]

また、多接合化により各太陽電池層でどの程度効率的に光-電力変換が行われているか簡略に図示したものが図 2 である。この様な表示方法により、単接合太陽電池と比較して、どの部分でどの程度多接合太陽電池が利点を持っているかが図によって判断出来る。

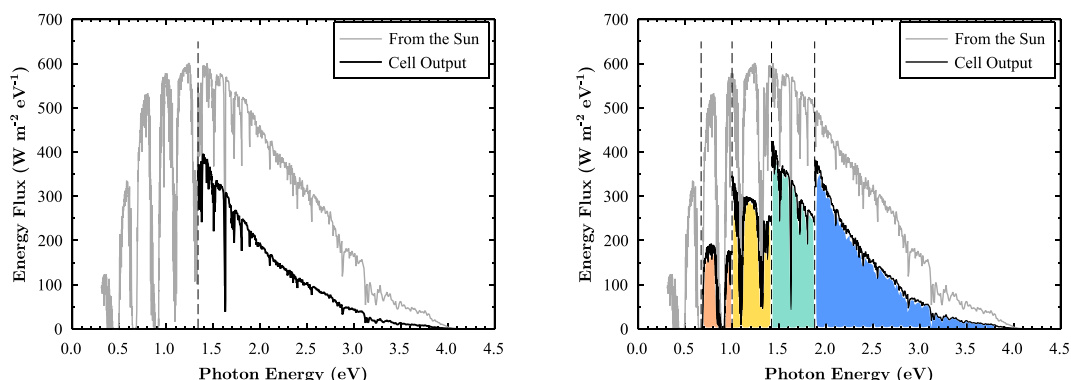


図 2. 単接合太陽電池（左）と多接合太陽電池（右）のおおよその効率を可視化したグラフ。灰色の線は積分すると全太陽光からのエネルギーとなる。黒い線の下にあたる部分が、その内太陽電池の出力となる。多接合太陽電池については、各太陽電池層からの寄与を色分けしてある。

まず、右の 4 接合太陽電池の下側 2 層の(オレンジ色・黄色)のバンドギャップは左の単接合太陽電池のバンドギャップと比較して小さいので、よりエネルギーの小さな光子も吸収して電力に変換している事が分かる。また、大きなエネルギーを持った光子の変換効率に関しても、4 接合太陽電池の方がより高い事が分かる。これには、透過ロスと緩和ロスと呼ばれる、半導体の光吸収の性質に関係する損失が関係している。

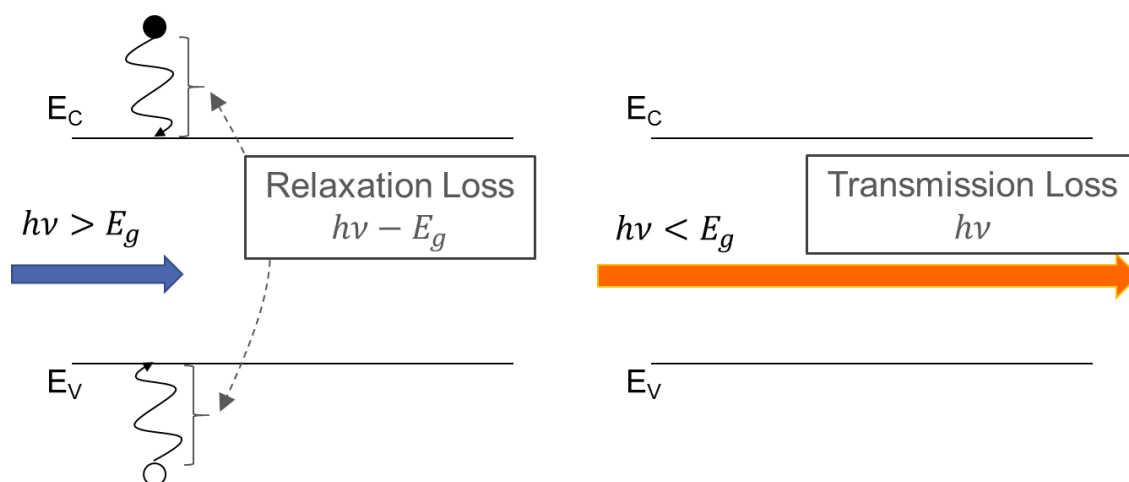


図 3. 緩和ロス (Relaxation loss) と透過ロス (Transmission loss) の概要

バンドギャップよりエネルギーの大きい光子が半導体に入射した場合、生成したキャリアは伝導帯端や価電子帯端から離れたエネルギー準位まで励起される。しかし速やかに熱としてエネルギーを失い、伝導帯端と価電子帯端までキャリアの持つエネルギーが減少する。これを緩和ロスと言う。バンドギャップよりエネルギーの小さい光子は、半導体のキャ

リア生成には寄与せず、透過してしまう。これを透過ロスと言う。これらのロスとその他の要素により、1 種類の半導体材料から作成した 1 つの p-n 接合のみによる太陽電池の理想効率率は図 4 のグラフに示すように、33%程度となる。これは Schottky と Queisser 等による詳細釣り合い論 (Detailed balance theory) として知られている[2]。

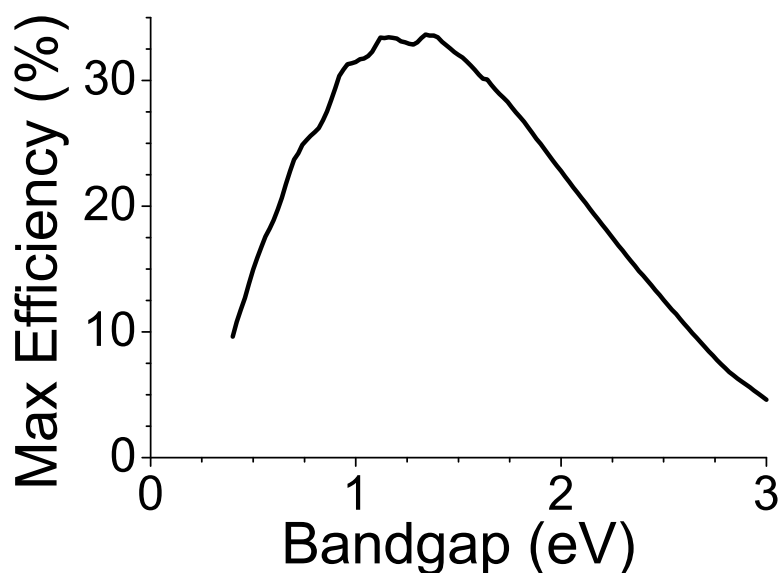


図 4. 単接合太陽電池のバンドギャップに対する効率の変化。太陽光 (AM1.5) の入射を仮定している。約 1.34 eV で 33% 程度の最大効率を示し、これは Shockley-Queisser limit とされる

対して多接合太陽電池は、バンドギャップが大きい順の層から光を吸収することで、透過ロスと緩和ロスの双方を抑える。概要を図 5 に示す。エネルギーの大きい光子をバンドギャップの大きな半導体で吸収することで、緩和ロスが小さくなる。この一層のみでは単にその分透過ロスが大きくなってしまいが、その下の層にバンドギャップがより小さい層を配置し、そこでも光子を吸収する。緩和ロスは、高々最初の層のバンドギャップと 2 番目の層のバンドギャップの差だけに抑えられる。これを繰り返すことで、単接合の場合よりも光吸収に関する損失を低減することが可能であり、高効率が実現できる。

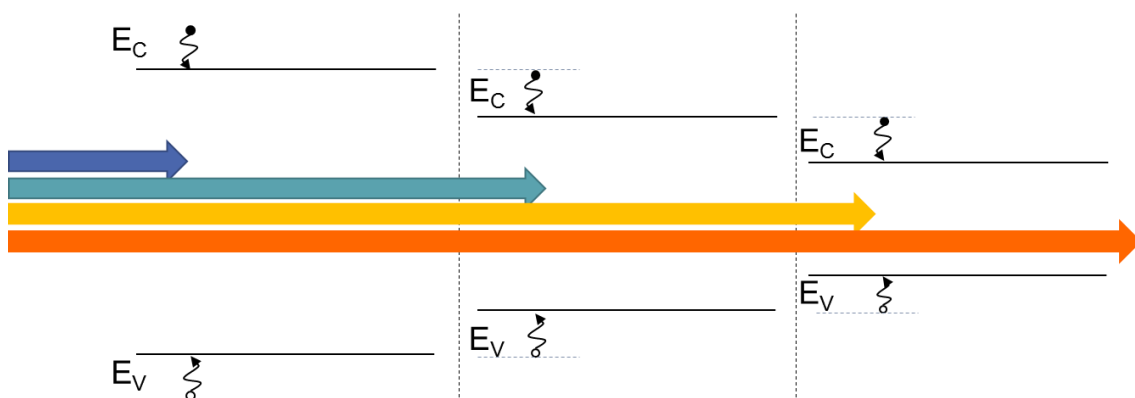


図 5. 多接合太陽電池における緩和ロスと透過ロスの概略図

なお、多接合太陽電池のすべてのサブセルは pn 接合で構成されており、単純に積み重ねたのみでは各セル間に電流が流れなくなってしまう。そのため、サブセル間で電流が流れるようにするために、トンネル接合層がサブセル間に挿入されている。バンド図の概略を図 6 に示す。非常に高い濃度でドーピングされた pn 接合層がトンネル接合（トンネルダイオード）であり、薄い障壁をトンネリングして電子とホールの再結合が生じ、電流が流れる。この構造は、その研究に関する第一人者の名からエサキダイオードとも呼ばれる。このトンネル接合層の電気抵抗はおおよそ数 $m\Omega$ 程度である [3]。

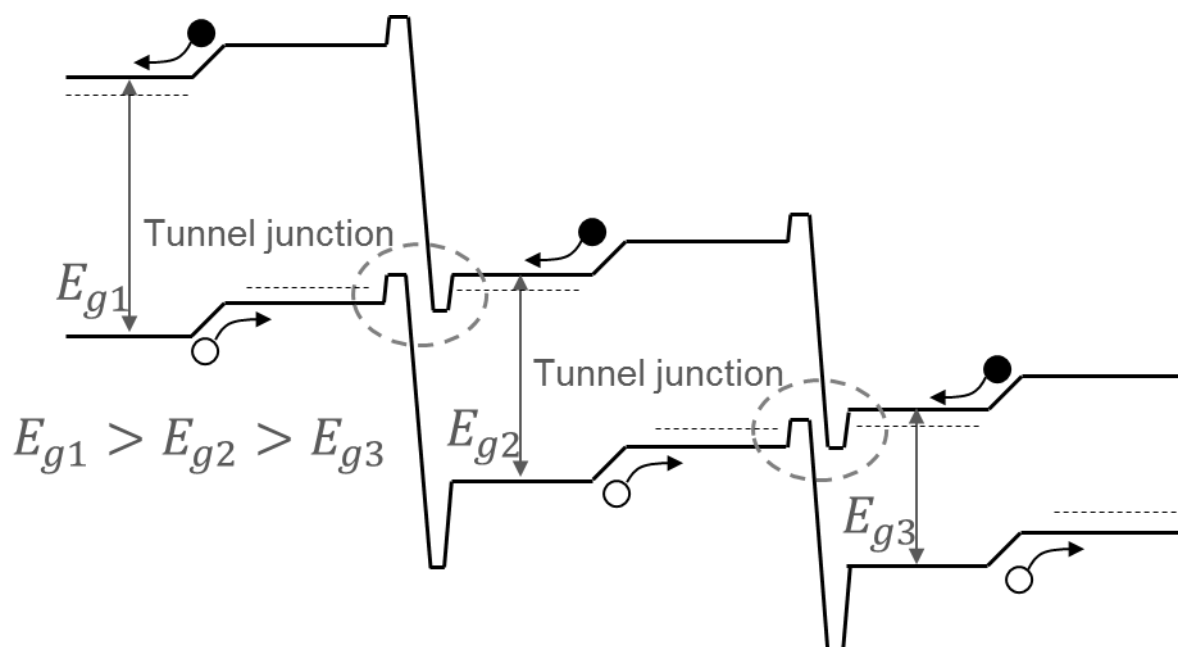


図 6. 多接合太陽電池（3 接合）の光照射時におけるバンド図の概略

このバンド図から明らかなように、多接合太陽電池の各サブセルは直列に接続されてい

るので、出力される電流は各サブセルの内最も小さいものに制限される。必然的に、効率を最大化するために、すべてのサブセルの出力電流は等しくなるようにバンドギャップ構成を設計することになる。

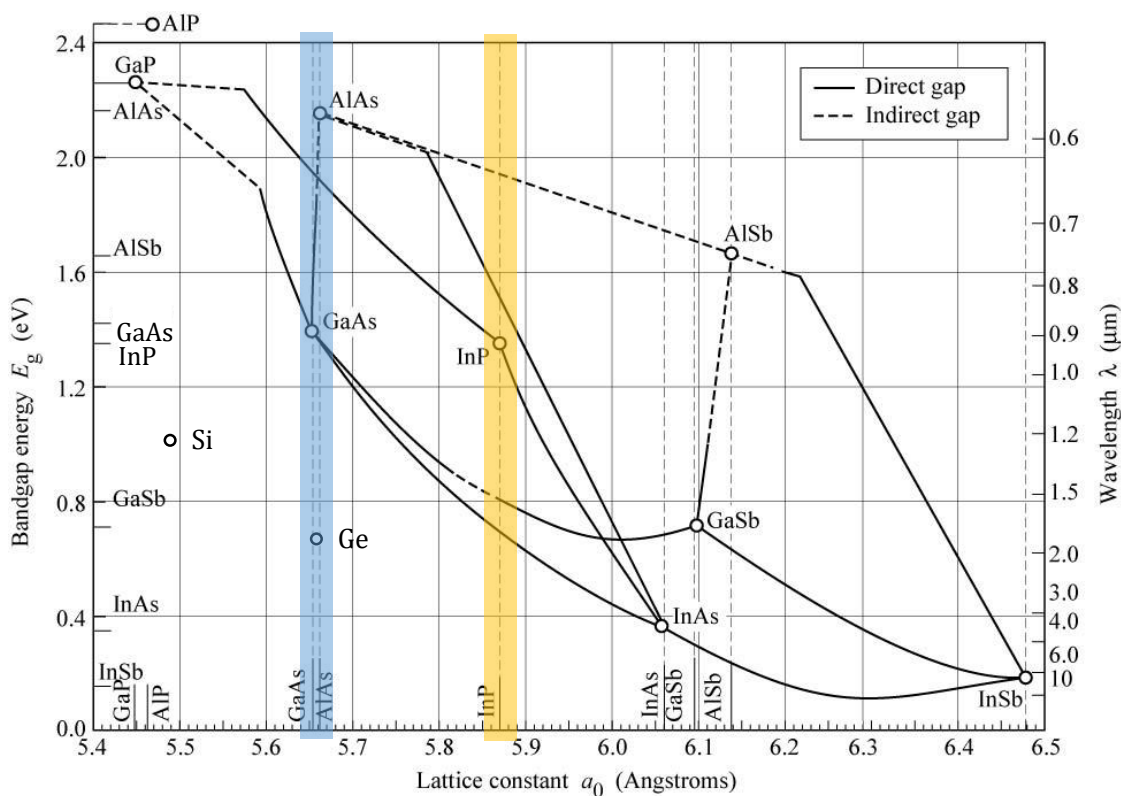


図 7. 半導体のバンドギャップと格子定数の関係

図 7 に、主に半導体産業で用いられている IV 属・III-V 属化合物半導体のバンドギャップと格子定数の関係図を示す。III-V 属化合物半導体は、3 種類または 4 種類の原子からなる混晶を構成する。3 原子の混晶であれば図 7 の頂点の間の直線上と対応し、4 原子の混晶であれば、4 つの頂点で囲まれる領域と対応する。格子定数やバンドギャップを混晶比によって変化させることが可能で、そのため多接合太陽電池のほとんどは III-V 属化合物半導体で構成される。

多接合太陽電池の作製のためには、サブセルやトンネル接合構造のために、これらの材料の積層構造を nm オーダーで制御する必要がある。これと生産性の観点から、主に有機金属気相成長法が用いられる。結晶成長法では、格子定数が異なる半導体材料の積層構造を十分に高品質な結晶により作製することが困難であり、結晶欠陥が増加する等といった悪影響が生じる。このため、結晶成長法によって積層できる半導体材料の組み合わせは限られる。図 7 の色を付けた領域は、III-V 族系の結晶成長において重要な基板である、GaAs, Ge, InP におおよそ格子整合する領域を示してある。

高効率な多接合太陽電池を作製することを目的とする際に、効率を最大化するバンドギャップ構成を格子整合する材料系のみで実現できる可能性は高くない。3接合太陽電池までは、Ge基板上に結晶成長を行ったInGaP/GaAs/Ge 3接合太陽電池が高い効率を実現している。しかし、4接合太陽電池を格子整合する材料系のみから構成することは、材料が存在しないため不可能である。

格子整合しないIII-V属化合物半導体の積層構造を結晶成長により作製することは不可能ではなく、メタモルフィック成長と呼ばれ一つの多接合太陽電池作製のための重要な技術となっている[4]。この技術を用いることで、InGaP/GaAs/InGaAs格子不整合系3接合太陽電池が作成され、3接合太陽電池では最も高い効率を示している(302倍集光、44.4%)。メタモルフィック成長は、格子定数が異なる層を成長する際にバッファ層という組成が段階的に変化する層を挟むことで、格子定数の変化を緩やかにし品質の高い結晶の積層を可能にする。バッファ層内では結晶欠陥がバルクよりも多く生じるが、格子定数差とそのため生じる結晶欠陥を組成や成長条件のコントロールによりバッファ層内に閉じ込め、バッファ層以外での欠陥密度を低減することが可能である。

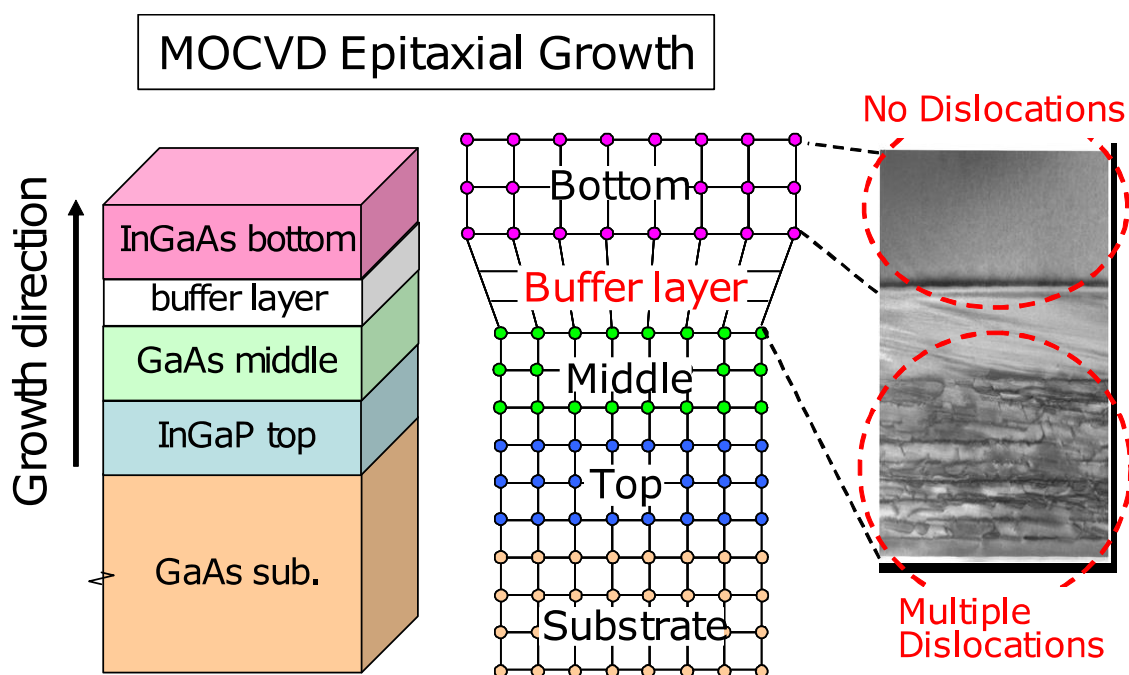


図 8. メタモルフィック成長技術の概要[4]

しかし、バッファ層内に完全に結晶欠陥を閉じ込めることは困難であり、バッファ層を挟んだ後の層では欠陥密度が増加してしまう。またバッファ層は多接合太陽電池にとっては単に欠陥の多い発電に寄与しない層であるため、この部分が存在する事によるロスも若干存在する。メタモルフィック結晶成長により高効率を実現している多接合太陽電池は、このロスよりも、より最適なバンドギャップ構成に近い構造にしたことによる利点が大い

ということになる。また、欠陥が蓄積されるその性質からメタモルフィック成長を 2 回以上行って多接合太陽電池を作製する研究例は、そうでない例と比較して若干低い程度の効率にとどまっており、結晶欠陥による損失が無視できないことに触れている[5][6][7]。

1.1.2. ウエハ接合を用いた多接合太陽電池の作製

上述のような理由から、高効率な、つまり接合数の多い多接合太陽電池を結晶成長のみで作製するには、格子定数による制限が問題となっていた。格子定数が異なっても、半導体結晶の積層構造が可能な半導体プロセス技術として、ウエハ接合技術が近年多接合太陽電池作製プロセスに応用される例が増えている。

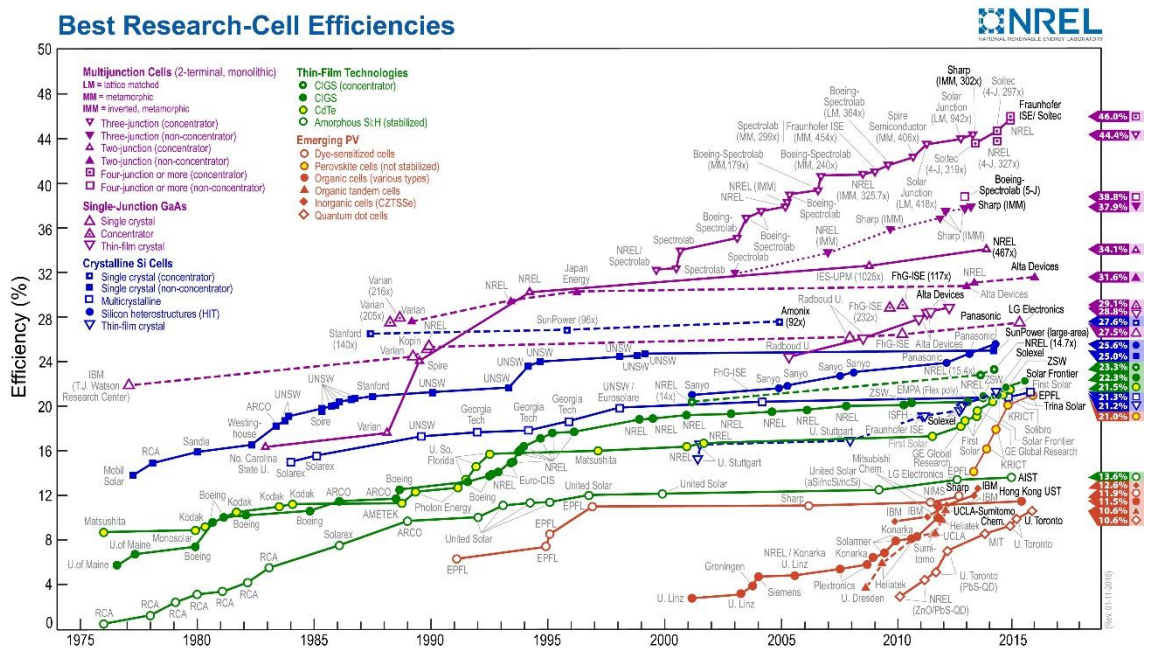


図 9. NREL による太陽電池の変換効率記録の推移記録

接合方法には、高い光透過率と低い電気抵抗を両立する方法が必要となる。多接合太陽電池は宇宙利用と地上利用の 2 つが行われており、地上利用の際には太陽光を光学系で集光し、低コストと高効率を両立することが重要となる。集光度が大きいほどその効果は大きくなるが、一つの指標として 1000 倍集光下での運用で十分にその恩恵が得られるとされている[8]。1000 倍程度の高集光下においては、多接合太陽電池を流れる電流密度はおおよそ 10 A cm⁻² にもなる。高電流密度では、太陽電池の直列抵抗による電圧降下が効率をより大きく低下させる。前述のトンネル接合の抵抗や電極の接触抵抗等の影響を考えると、接合界面の電気抵抗は 10 mΩ cm² (1 cm² あたりの電気抵抗が 10 mΩ の意) より小さいことが望ましいと考えられる。

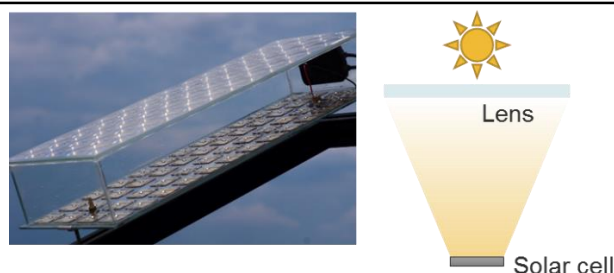


図 10. 集光型太陽光発電装置の例と、装置の概要。

そのような低い抵抗を実現できる、透明な接合界面の作製方法は複数の種類検討されている。まず、透明で導電性の高い接着剤を用いる接合方法が研究されている[9][10]。しかし、接合界面の抵抗や光の損失の低減が十分ではなく、 $0.1 \Omega \text{ cm}^2$ オーダーまでしか実現できていない。接着剤を用いずにウエハを接合する技術を応用することも検討されている。本論文では、この様なウエハ同士が中間の接着のための層無しに接合される様な接合方法を、「直接ウエハ接合」と呼ぶことにする。従来直接ウエハ接合と言えば、薬品による表面処理と仮接合の後に加熱処理を行い、表面原子同士の縮合反応により接合する技術を指す。日本語に対応する語句が無いが、英語では **fusion bonding** と表現される場合が多い。この手法を用いる際には、機械的な強度と低抵抗の実現のためには高温での加熱処理が必要である[11][12]。この際に接合を試みる2つの材料に熱膨張係数差が存在すると、ウエハが反ってしまったり剥離してしまったりといった問題が生じる(図 11)。従って、**fusion bonding** では熱膨張係数の異なる材料同士の低抵抗な接合を作製することが困難である。低温での接合を試みる研究も存在するが、接合界面の抵抗は大きい[13]。

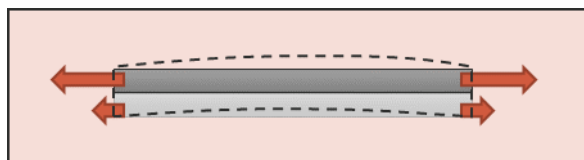


図 11. 熱膨張係数差による接合中ウエハの反り。上のウエハの方が熱膨張係数大きい。

対して表面活性化接合は、常温で半導体ウエハ等の接合が可能な接合技術である。原理については後述する。常温での接合により熱膨張係数差の問題は回避され、材料選択の幅は非常に広がる。この利点から、表面活性化接合を用いて多接合太陽電池を作製する研究が近年盛んに行われている。

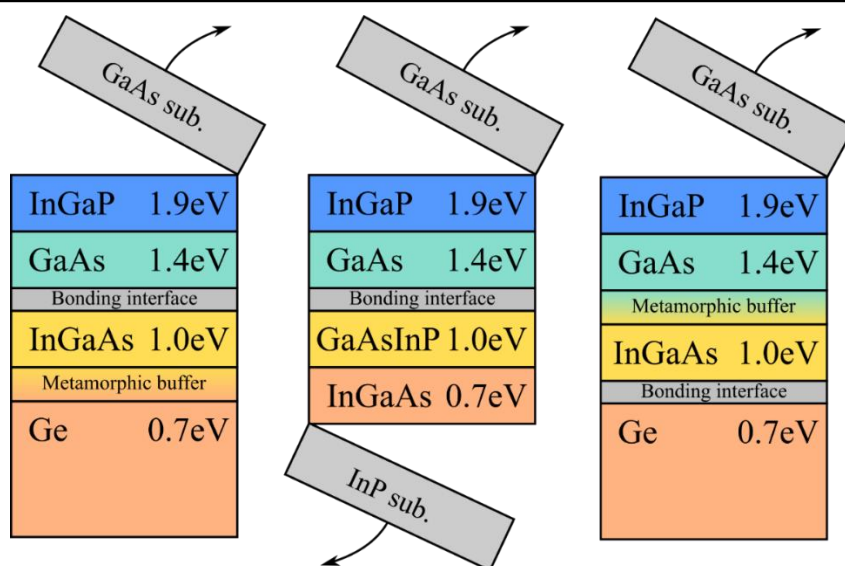


図 12. ウエハ接合を用いて作製することが想定されている高効率多接合太陽電池の設計案

1.1.3. ウエハ接合による多接合太陽電池の作製の先行研究

現在太陽光・電力の変換効率世界記録を持つ太陽電池は InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs 4 接合太陽電池であり、その効率は 508 倍集光下で 46.0% である。GaAs と InGaAsP サブセル間はウエハボンディングにより接合されているが、その接合方法の詳細については公開されていない。接合界面の電気抵抗については、太陽電池の I-V 特性から見積もられる接合界面抵抗は $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であるとされている[14]。

n-GaAs/n-Si 接合界面についても研究がされており、FAB 照射時の基板温度を 120°C にすることで低抵抗化を実現した例がある[15]。また接合界面の電気特性から、深いアクセプタ性の欠陥準位が接合界面に存在するならば接合界面の電気特性について説明が可能であることに触れている。さらに同じ研究グループが InGaP/GaAs//Si 3 接合太陽電池を初めて作製し[16][17]、サブセルの厚みを調整することにより効率の上昇を行っている[18]。また、接合界面に存在する、接合装置由来の Fe, Cr 原子といった不純物が微量に存在していることを示し、接合後の試料の I-V 特性から n-GaAs/p-Si 接合界面のバンドオフセットが変化していることを予想する研究例もある[19]。InGaP//Si 2 接合太陽電池への応用を視野に置いて、その表面活性化接合界面の電気抵抗について調査した研究例もある[20]。Si と III-V 族系のハイブリッドによる多接合太陽電池は、Si の低コストと多接合太陽電池の高効率の両方をバランス良く実現するデザインとして注目されている。

また、バンドギャップの大きな窒化物半導体を多接合太陽電池のトップセルにもちいるために n-GaN/p-Si の接合を行った研究も存在する[21]。

表面活性化接合による非常に低抵抗な接合界面の作成例として、p-GaAs と n-InP のトンネル接合があり、その抵抗は $2.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ である[22]。n-GaAs/n-InP の接合では非オーミック的な電気特性しか得られなかったことに触れられている。この現象に対する説明

として、表面活性化接合時に導入される欠陥準位が、**n-n, p-p** 同士の接合の際にはポテンシャル障壁を作り、**pn** 接合に対しては欠陥準位を介したトンネリングを促進し、トンネル接合としてより良い構造となっていることを予想している (図 13)。

リアクティブイオンエッチング装置で Ar によるエッチングを行った後に取り出し、空气中でそれらを接合することで低抵抗な直接接合界面を得るという研究例もある[23]。この研究例は **p-GaAs** と **n-Si** のトンネル接合であり、接合界面の抵抗は $8.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ と報告されている。この研究例も、欠陥準位を介したトンネリング促進が予想されている。

接合界面の電気特性について調査していない、精密工学系の立場から半導体同士のウエハ接合を検討した研究も存在する。例えば、**GaAs//Si, InP//Si** ウエハの接合が可能であることを示した例や[24]、**GaAs//Si** 接合界面の TEM 像や超音波顕微鏡像、高速原子ビーム照射後の AFM 等を用いた評価が行われてきた[25]。

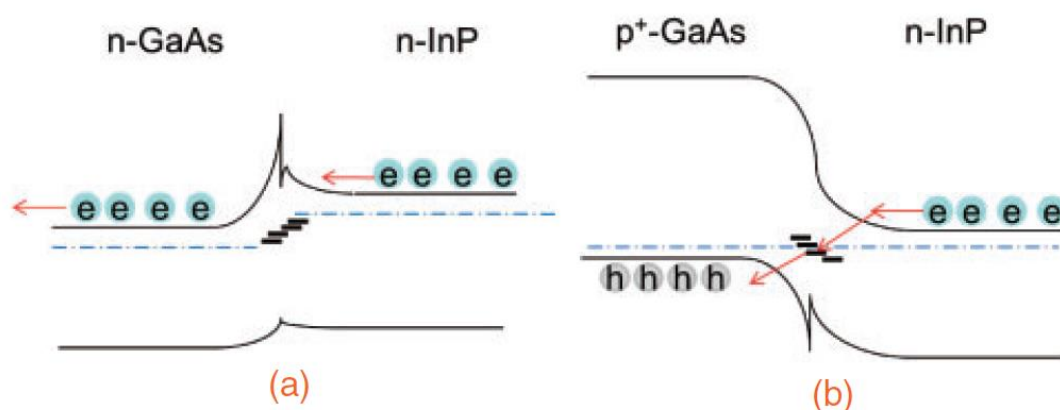


図 13. 様々な表面活性化接合及びそれに類する接合方法に共通する、接合界面に導入される結晶欠陥に由来する欠陥準位の、バンド構造と電気特性への影響の予想[22]

1.2. 本研究の目的

先行研究例では、恐らく接合界面には高速原子ビーム照射による結晶欠陥が存在していること、それが電気特性に大きな影響を与えていることが明らかになってきた。これまでの研究は、表面活性化接合と多接合太陽電池作製の間にある接合界面の電気特性という一つの課題に対処するために、試行錯誤で解決法を考案して低抵抗化を行ってきた。この際に、接合界面に存在する欠陥準位の存在を予想してはいたが、それ自体についての研究は積極的には行われず、その詳細は不明であった (図 14)。接合界面付近の非常に浅い領域に存在する欠陥の密度を調査することが、さまざまな表面分析法での調査を試みても難しかったのが理由であると考えられる。

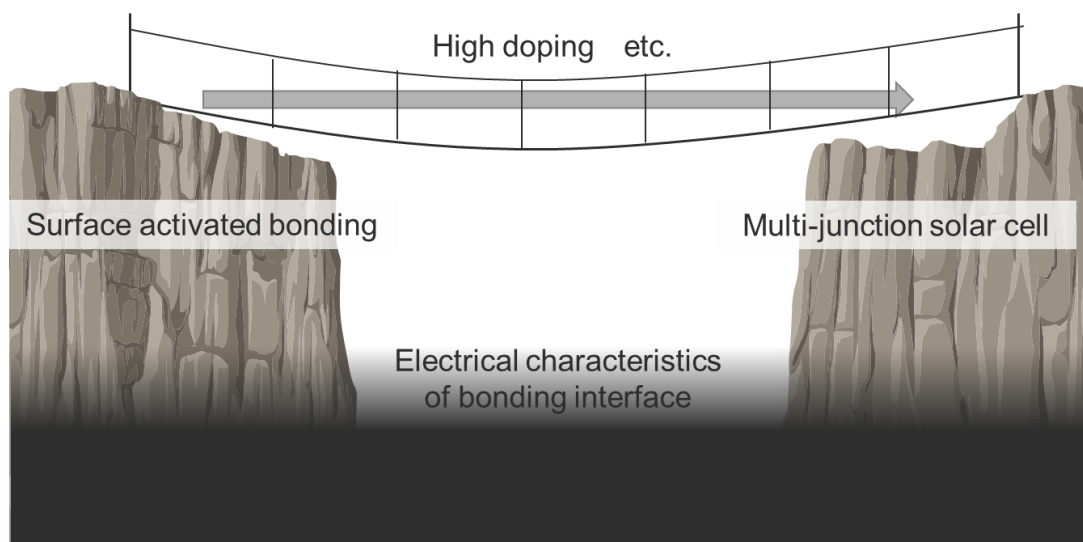


図 14. 多接合太陽電池作製のための表面活性化接合応用研究の現状を図で表現したもの

本研究では、接合界面の電気特性を決定する重要な要素である、接合界面付近に高速原子ビーム照射により導入される欠陥の性質を調査することが目的である。例として、欠陥密度と欠陥のエネルギー準位、およびそれらの深さ方向分布が重要な要素であると考えられる。これらを定量的に評価する手法を確立したい。

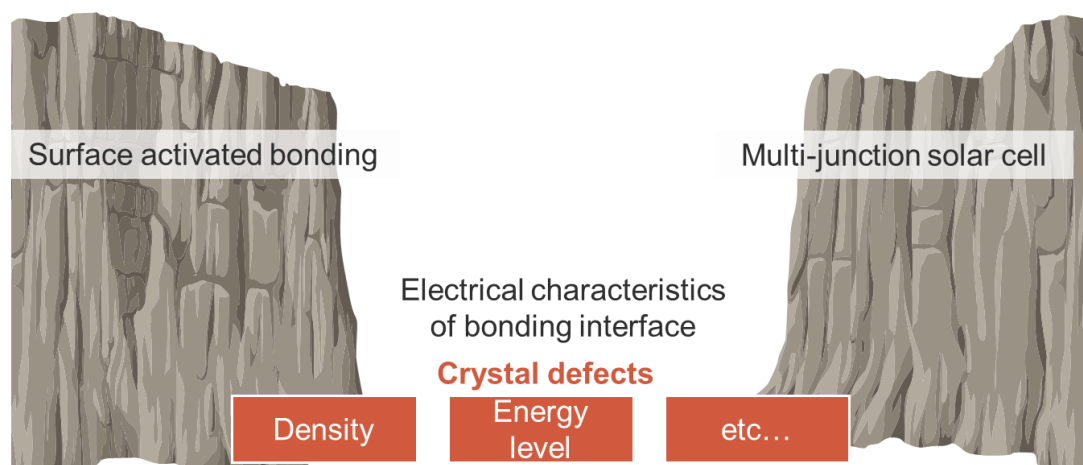


図 15. 本研究で明らかにしたいもの

本研究でこれらを明らかにすることで、表面活性化接合界面の電気特性について学術的な理解が深まる。そして、欠陥密度そのものを評価しそれを踏まえてプロセス条件を変化させ、欠陥密度そのものを必要なだけ減少させることが可能になる。つまり、試行錯誤でなくエンジニアリングによる低抵抗な接合界面の作製が可能になる。このような、プロセス評価技術としての価値も持つこととなると期待される。

第2章 原理

2.1. 表面活性化接合

表面活性化接合は、接着剤を用いずに常温で直接材料同士を接合することが出来る接合プロセスである。原理を図 16 に示す。空気中では自然酸化膜や付着した分子による汚染層が存在するため、そのまま接合したい材料を押し付けても材料を構成する原子同士が直接化学結合を形成することは無い。そこで高真空中で、中性化されたイオンビームである高速原子ビームを照射して表面の自然酸化膜や汚染層を除去する。その後速やかに表面同士を接触させると、

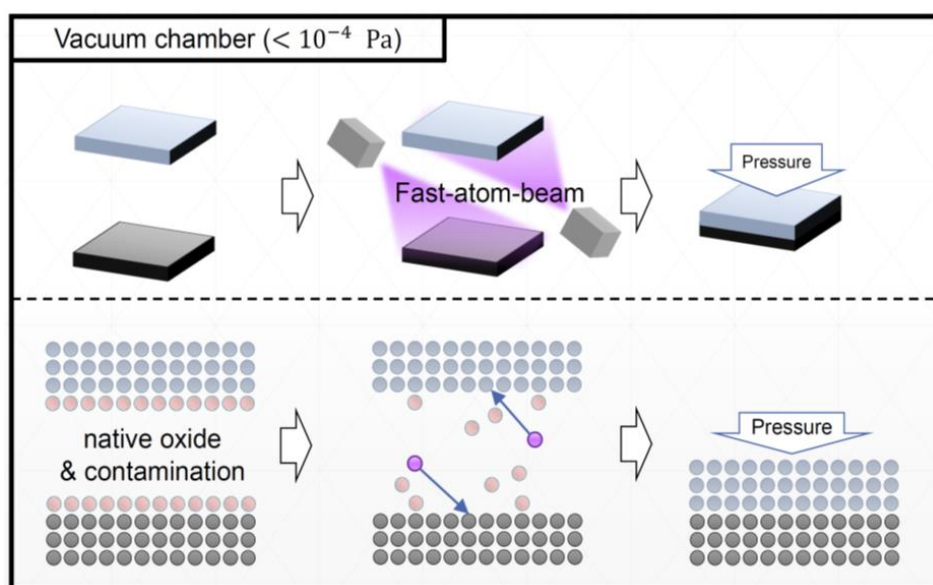


図 16. 表面活性化接合の原理

表面活性化接合における最も重要なプロセスである接合界面の自然酸化膜および汚染層の除去には、中性化されたイオンビームである高速原子ビームが用いられる。高速原子ビーム発生装置は図 17 および図 18 の様な構造になっており、装置内部で発生したプラズマが小さな穴を通過する際に電子と再度結びついて中性化されるという原理である。この装置では直流電界によるプラズマ発生が用いられる。プラズマ生成のために印加した電圧がおおよそ原子ビームの加速電圧となる。プラズマ生成の電圧と原子ビームの加速電圧は完全には別々にコントロール出来ず、ビームに用いるガスの流量による間接的なコントロールが行われる。ガス流量を増やすと、プラズマ生成のために必要な電圧は小さくなり、加速電圧も小さくなる。逆にガス流量を絞ると、プラズマ生成のために必要な電圧が大きくなり、加速電圧も大きくなる。また、高速原子ビームは中性化されたイオンビームであるためと、内部で発生したプラズマの一部のみがビームとして取り出されるため、そのドーズ量を正

確に測定することが難しい。電荷を持ったイオンビームのドーズ量はファラデーカップで測定出来るが、高速原子ビームに対しては中性化されていないままビーム源から出てきたイオンの量しか判断できない。また、プラズマ発生に用いた電流から判断しようとした場合も、装置内のプラズマの一部のみがビームとして取り出される特性上、その正確なドーズ量の判断が難しい。そのため、今まで高速原子ビームが実際にどの程度結晶構造にダメージを与えているかは、定量的な評価が今までなされないままであった。

高速原子ビームはある程度肉眼で観察できる。図 19 に、Ne-FAB 照射中の接合装置内部の写真を示す。赤みがかかった色は Ne のプラズマの色であり、適切にプラズマが生成されているかは肉眼での判断と、プラズマ生成に消費された電流値で確認する。

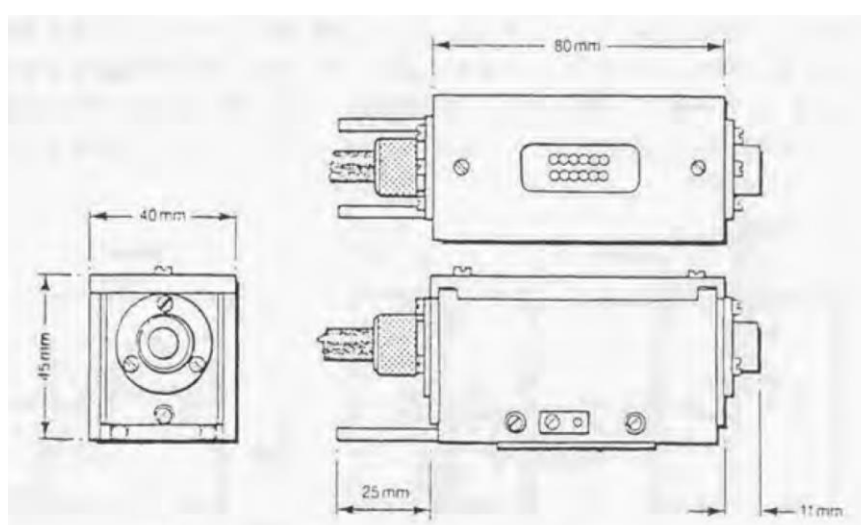


図 17. サドルフィールド型高速原子ビーム源の構造 (外観)

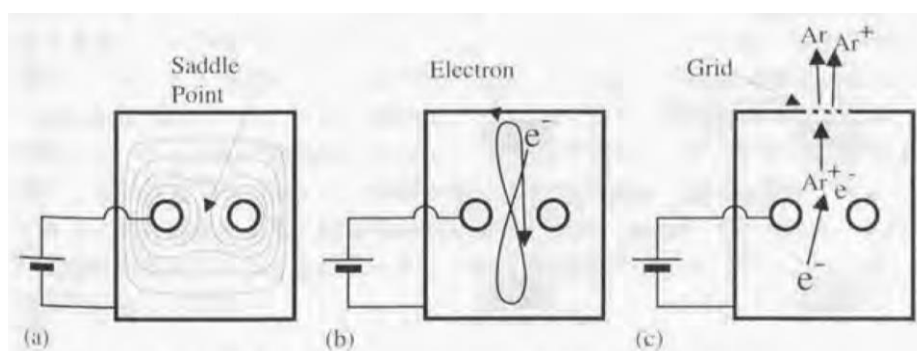


図 18. サドルフィールド型高速原子ビーム源の構造 (断面) とビーム生成の原理[27]

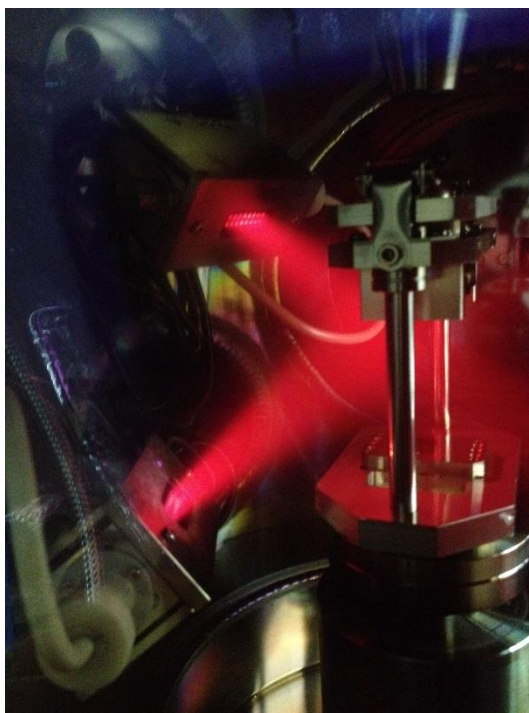


図 19. Ne-FAB 照射中のチャンバー内の写真。赤みがかったビームの色は Ne のプラズマの色を反映している。

2.2. Transmission line method (TLM) による電極の接触抵抗測定

オーミック電極と半導体との間には電極の接触抵抗 (contact resistance) と呼ばれるある電気抵抗が存在する。接合界面の電気特性を測定する際には予めその大きさを求めておき、接合界面の抵抗に対して無視できない程度であれば差分を取るなどする必要が有ることが予想される。

接触抵抗を求める手法の一つに Transmission line method (TLM)がある。この手法では、薄い膜状または板状の試料に対して、特定のパターン状に複数の電極を作製した試料が用いられる。電極パターンは、ある 1 つの電極から半導体導電層を介して別の 1 つの電極に電流を流した際に電流の流れる位置が予想でき、複数の電極の組み合わせに対して半導体中を電流が流れる距離が分かりかつそれが異なる組み合わせが存在するものが望ましい。例として、主に TLM において用いられるパターンである短冊状と同心円状の例を図 20 に示す。どちらも電流の経路を予想でき、半導体中を流れる電流経路の長さを計算することが容易である。また、電流経路の長さが異なる組み合わせが複数存在している。なお、短冊状の電極パターンについては電極間隔が広い場合に電流が広がって流れることも予想される。この電流の広がる程度を予想するのは困難であるので、この効果が無視できない場合にはパターンの周りをエッチングにより深く掘り下げるかダイシングや劈開により切り取ってしまうことが対策として考えられる。しかしエッチングや劈開、ダイシングを行った端面を電流が流れる場合に、結晶内部を流れる場合と異なる現象が起こることを影響を考慮しな

ければならない。同心円状のパターンを用いれば電流の平面方向の経路は 1 通りに限定されるので、これらの電流の経路を限定するためのプロセスやそれに伴う問題点は存在しない。しかし、後述する接触抵抗を抜き出す計算手続きに多少の困難が伴う。また電流の水平方向の経路の問題と同様に、試料の厚さによる効果も存在すると考えられる。この効果を確実に小さくするためには、導電層厚みに対して電極の縦横両方の大きさを十分大きくするか、薄い伝導層を持った構造に対して TLM を適応することが有効である。以下、短冊状のパターンに対して電流の経路が理想的になると仮定して、電極の接触抵抗を見積もる手続きを示す。

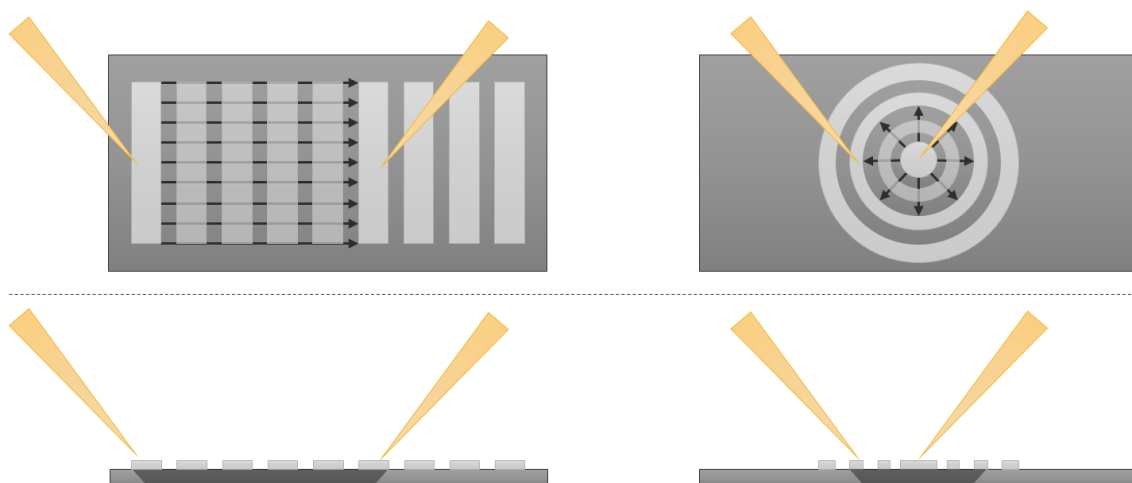


図 20. Transmission line method (TLM) で主に用いられる電極のパターンと、電流が流れる経路の概要

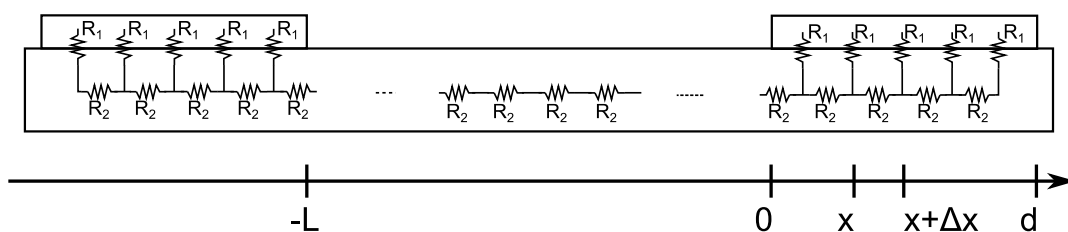


図 21. TLM の仮定する、十分薄い試料とその上部の電極の等価回路 (断面図)

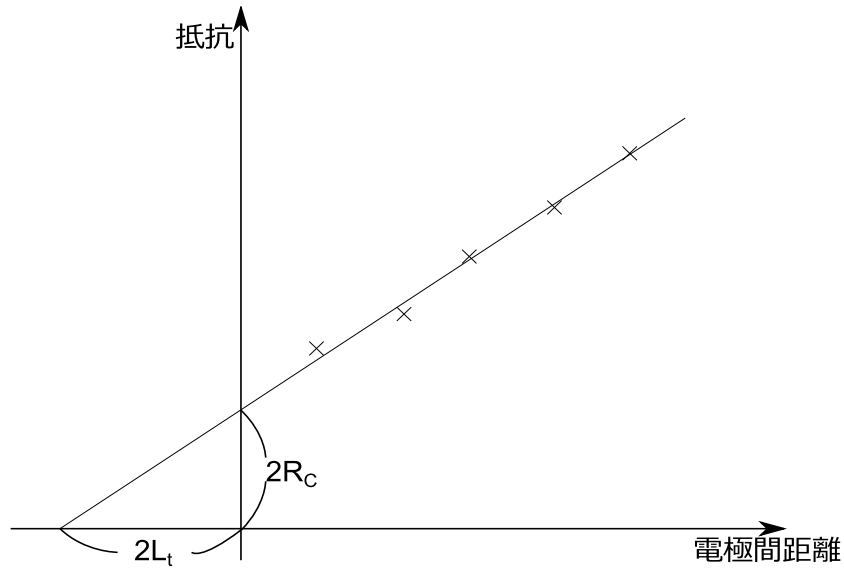


図 22. 電極間距離に対する電気抵抗の変化

図 21 の等価回路を分布定数回路として解析する、電極の幅を W 、電極の長さを d とする。この時、電極直下の電圧の分布 $V(x)$ について、次の式が成り立つ。

$$V(x + \Delta x) - V(x) = I(x)R_2 = I(x)\frac{R_S}{W}\Delta x \quad (1)$$

同様に、電流の分布に対して次の式が成り立つ。

$$I(x + \Delta x) - I(x) = \frac{V(x)}{R_1} = V(x)\frac{W}{\rho_C}\Delta x \quad (2)$$

R_S は TLM 試料の電極間のシート抵抗値で、 ρ_C は電極の接触抵抗（面積抵抗密度）である。 Δx を限りなく 0 に近づけることにより、

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I(x)R_S}{W} \quad (3)$$

$$\frac{dI}{dx} = \frac{I(x)W}{\rho_C} \quad (4)$$

これを $I(x)$ についてまとめると、

$$\frac{d^2 I(x)}{dx^2} = I(x)\frac{R_S}{\rho_C} = \frac{I(x)}{\lambda^2}, \quad \left(\lambda = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_S}} \right) \quad (5)$$

$x = 0$ における電流を I_0 とおくと、

$$I(x) = I_0 \frac{\sinh \frac{d-x}{\lambda}}{\sinh \frac{d}{\lambda}} \quad (6)$$

$$V(x) = I_0 \frac{\lambda R_S}{W} \frac{\cosh \frac{d-x}{\lambda}}{\sinh \frac{d}{\lambda}} \quad (7)$$

従って、電極全体での抵抗は

$$R_c = \frac{V(0)}{I(0)} = \frac{\lambda R_S}{W} \coth \frac{d}{\lambda} = \frac{\sqrt{\rho_c R_S}}{W} \coth \frac{d}{\lambda} \quad (8)$$

と表すことが出来る。ここで、TLM 用試料の電極間の抵抗と、電極間の距離をプロットしたグラフを作成する (図 22)。単位長さあたりの電極間の抵抗は R_S/W であるから、

プロットした点は、傾きが R_S/W の直線上に乗るはずである。そこで、プロットした点に最小二乗法により 1 次関数でフィッティングを行い、傾きと y 切片の大きさを得ることが出来る。また、それらの値から x 切片も計算できる。x 切片の半分を R_c , y 切片の半分の L_t とする。 R_c は、もしも 2 つの電極間の距離が 0 であった場合に、それらの間の抵抗値がどの程度になるかを教える。つまり、 R_c はこの試料の電極の接触抵抗であり、その大きさは式 (8) で表される。x 切片の大きさは、y 切片の大きさを傾きで割れば求められるから、式 (5) を用いて、次の式を得る。

$$L_t = \frac{R_c W}{R_S} = \lambda \coth \frac{d}{\lambda} \quad (9)$$

L_t と d は既知であるから、この式より λ の値が求まる。

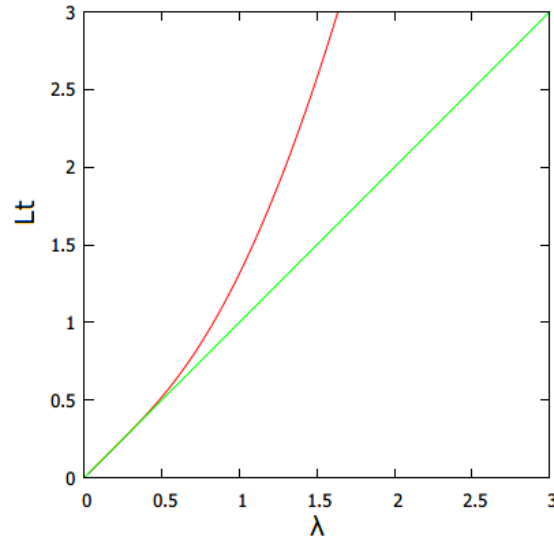


図 23. $d = 1$ の時の λ と L_t の関係をグラフに示す (赤)。比較のために、グラフ上に $L_t = \lambda$ の直線も示す (緑)

式(5)の λ の定義より、次の様にして電極の接触抵抗 (面積抵抗密度) ρ_C を計算出来る。

$$\rho_C = R_S \lambda^2 \quad (10)$$

なお、幾つかの特別な場合について、数式の一部を近似により単純化し、計算を簡略化出来る。図 23 のグラフより、 L_t が d に対して十分に小さい時には、 $L_t = \lambda$ として良いことが分かる。また逆に、 L_t が d に対して十分に大きい時には、 λ もまた d に対して十分大きくなる事を利用する。その場合は、式(8)の \coth をテイラー展開し、小さな項を無視する。

$$\begin{aligned} R_C &= \frac{\lambda R_S}{W} \coth \frac{d}{\lambda} = \frac{\lambda R_S}{W} \left(\frac{\lambda}{d} + \frac{d}{3\lambda} + \dots \right) \\ &= \frac{\rho_C}{Wd} + \frac{1}{3} R_S \frac{d}{W} \end{aligned} \quad (11)$$

これを ρ_C について解いて、

$$\rho_C = WR_C d - \frac{1}{3} R_S d^2 \quad (12)$$

を得る事が出来る。

なお以上はオーミック電極に対しての接触抵抗評価であり、ショットキー性の強い場合には同様な方法での解析はそのままでは不可能であるが、TLM を修正して対応することを

検討した研究例も存在する[28]。また、伝導層が薄い試料でかつオーミック電極作製のためにアニーリングと電極金属・半導体混晶の形成が必要である場合にも注意を要する。電極直下の伝導層の電気抵抗が変化しているため、その影響を抜き出すための工夫が必要になるとされている[29]。参考文献[28], [29], [30]に共通する4本のプローブを異なる電極の組に対して接触させる手法を用いれば、ショットキー電極界面の電流・電圧特性をある程度見積もることも可能である。

なお、多くの文献では伝搬長 L_t が電極の長さに対して十分に小さい場合のみ、つまり電極の接触抵抗が半導体中を電流が流れる際の抵抗に対して非常に小さい場合のみが取り扱われていることが多い。電極の長さよりも L_t が長くなる場合においては、 $\rho_C = R_S L_t^2$ とするのは、電極の面積のうちどの程度電流が流れるかの評価を誤っている。上述の計算手続きを用いれば、 L_t が電極長さに対して非常に大きい場合でも、電極の面積全体に等しく電流が流れているとした結果とほぼ同じ値になり、正しく評価がされていることが分かる。

2.3. ショットキー接合のバンド構造と電気的特性について

ショットキー接合とは、金属と半導体の接触面に現れる、整流性を示すバンド構造を指す。この整流性を用いたデバイスがショットキーダイオードである。半導体と、その半導体より仕事関数の大きな金属を欠陥が存在しない理想的な界面で接合した場合、単純なショットキーモデルに従うと考えると、そのバンド構造は次のようになる。

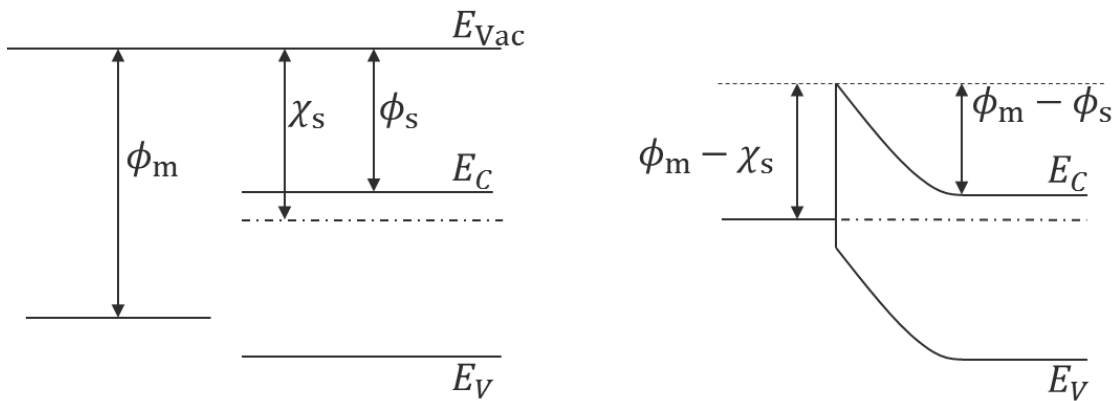


図 24. ショットキー接合のバンド図

代表的な例として、Al/Si ショットキー等の例が挙げられる[31]。

ショットキー障壁の空乏層幅は、誘電率が ϵ でドナー濃度が N_d の n 型半導体に対して、ビルトインポテンシャル $V_{bi} = \phi_m - \phi_s$ 、直流バイアス電圧 V とすると

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon(V_{bi} - V)}{qN_d}} \quad (13)$$

となる。従って空乏層容量は

$$C = A \sqrt{\frac{qN_d \epsilon}{2(V_{bi} - V)}} \quad (14)$$

である。

$1/C^2 - V$ プロットは Mott-Schottky プロットと呼ばれ、 $C - V$ 特性からの V_{bi} や N_d の決定に有用である。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN_d \epsilon A^2} (V_{bi} - V) \quad (15)$$

空乏層幅に対するキャリア密度が、次の式で求められる。

$$N_d(W) = \frac{2}{q \epsilon A^2} \left\{ \frac{d(1/C^2)}{dV} \right\}^{-1} \quad (16)$$

ここで、

$$W = \frac{\epsilon A}{C} \quad (17)$$

である。

2.4. アドミタンススペクトロスコピー

アドミタンススペクトロスコピー（縮めてアドミタンス法とも呼ばれる）は、欠陥準位と伝導帯または価電子帯間でのキャリアのトラップ・再放出過程を交流応答の容量成分として測定することで、欠陥準位のエネルギーとその密度を得る欠陥の評価手法である。アドミタンス法については、参考文献[32][33]にその原理と実際のデバイスへの応用が記されている。以下、その原理について示す。

まずキャリアと欠陥準位の間で起こる交流応答が、容量にどの様に影響するかを式で表す。

バンドギャップ中にあるエネルギー準位 E を持った欠陥準位が密度 N_t 存在しており、そのうち電子が存在する欠陥準位の密度を n_t であるとする。そのとき、 n_t の時間変化は次の式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{dn_t}{dt} = & \beta_n n (N_t - n_t) - \beta_p p n_t - \beta_n N_c n_t \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT}\right) \\ & + \beta_p N_v (N_t - n_t) \exp\left(-\frac{E - E_v}{kT}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

$\beta_{n,p}$ は電子およびホールの捕獲系数、 n, p は電子およびホールの密度、 N_c, N_v は伝導帯および価電子帯端での状態密度、 E_c, E_v は価電子帯および伝導帯端のエネルギーである。交流小信号によるキャリア密度の変化を考える。

$$n = n^{\bar{}} + \tilde{n}e^{i\omega t}, \quad p = p^{\bar{}} + \tilde{p}e^{i\omega t}, \quad n_t = n_t^{\bar{}} + \tilde{n}_t e^{i\omega t} \quad (19)$$

$n^{\bar{}}, p^{\bar{}}, n_t^{\bar{}}$ はそれぞれ、電子・ホール・欠陥準位に捕獲された電子の密度の直流成分である。
 $\tilde{n}, \tilde{p}, \tilde{n}_t$ はそれぞれ、電子・ホール・欠陥準位に捕獲された電子の密度の交流成分である。
 従って、欠陥準位に捕獲された電子の密度の時間変化は次の式ようになる。

$$\frac{dn_t}{dt} = i\omega \tilde{n}_t e^{i\omega t} \quad (20)$$

これを用いれば式(18)は次のように書くことができ、欠陥準位のエネルギー E と交流小信号の各周波数 ω が結びつく。

$$\begin{aligned} i\omega \tilde{n}_t e^{i\omega t} = & \beta_n (n^{\bar{}} + \tilde{n}e^{i\omega t})(N_t - n_t^{\bar{}} - \tilde{n}_t e^{i\omega t}) \\ & - \beta_p (p^{\bar{}} + \tilde{p}e^{i\omega t})(n_t^{\bar{}} + \tilde{n}_t e^{i\omega t}) \\ & - \beta_n N_c (n_t^{\bar{}} + \tilde{n}_t e^{i\omega t}) \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT}\right) \\ & + \beta_p N_v (N_t - n_t^{\bar{}} - \tilde{n}_t e^{i\omega t}) \exp\left(-\frac{E - E_V}{kT}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

この内直流成分のみに着目すると、次の式を得る

$$\begin{aligned} 0 = & \beta_n n^{\bar{}}(N_t - n_t^{\bar{}}) - \beta_p p^{\bar{}} n_t^{\bar{}} - \beta_n N_c n_t^{\bar{}} \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT}\right) \\ & + \beta_p N_v (N_t - n_t^{\bar{}}) \exp\left(-\frac{E - E_V}{kT}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

式(21)において、交流信号の積は十分に小さいとしてそれらの項を無視し、式(22)においてエネルギー E を持つ準位を電子が占める確率はフェルミ分布に従うことを利用すると、次式を得る。

$$\tilde{n}_t = \frac{1}{i\omega + \omega_0} [\beta_n \tilde{n} - f_n(E)(\beta_n \tilde{n} + \beta_p \tilde{p})] N_t \quad (23)$$

ここで、 ω_0 は以下の式で定義される。

$$\omega_0 = \beta_n n^{\bar{}} \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E_f - E}{kT}\right) \right\} + \beta_p p^{\bar{}} \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \right\} \quad (24)$$

ところで、キャリア密度の直流成分について次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} N_c \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT}\right) &= n^{\bar{}} \exp\left(-\frac{E_f - E}{kT}\right), \\ N_v \exp\left(-\frac{E - E_V}{kT}\right) &= p^{\bar{}} \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \end{aligned} \quad (25)$$

欠陥準位を介して流れる電流は、電子及びホールの寄与を考えると次の式のようになる

$$\begin{aligned}
 j = j^{\sim} + j^{\sim} &= q \left\{ \beta_n n (N_t - n_t) + \beta_p p n_t \right. \\
 &\quad \left. - \beta_n n_t n^{\sim} \exp\left(-\frac{E_f - E}{kT}\right) \right. \\
 &\quad \left. - \beta_p (N_t - n_t) p^{\sim} \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \right\}
 \end{aligned} \tag{26}$$

交流小信号電圧に対する電流が式(26)で与えられるのであるから、ここからアドミタンスを導出することが可能である。

$$\begin{aligned}
 C' = \frac{\text{Im}(j^{\sim})}{\omega \tilde{u}_{ext}} &= \frac{q \text{Im}(\tilde{n}_t)}{\omega \tilde{u}_{ext}} \left[\beta_p p^{\sim} \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \right\} \right. \\
 &\quad \left. - \beta_n n^{\sim} \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E_f - E}{kT}\right) \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{27}$$

ここで、 ω_1 は次式である。

$$\omega_1 = \beta_p p^{\sim} \left(1 + \exp -\frac{E - E_f}{kT} \right) - \beta_n n^{\sim} \left(1 + \exp -\frac{E_f - E}{kT} \right) \tag{28}$$

式(23)と式(27)から、

$$C' = \frac{q}{\tilde{u}_{ext}} \frac{\omega_1}{\omega^2 + \omega_0^2} \left[-\beta_n \tilde{n} + f_n(E) (\beta_n \tilde{n} + \beta_p \tilde{p}) \right] N_t \tag{29}$$

ここで、交流小信号による電子及び正孔の擬フェルミレベルの変異を \tilde{u}_p, \tilde{u}_n とすると、それらが十分に小さいことから次の近似が可能である。

$$\tilde{p} = p^{\sim} \frac{q \tilde{u}_p}{kT}, \quad \tilde{n} = n^{\sim} \frac{q \tilde{u}_n}{kT} \tag{30}$$

式(29)において、 $\omega \ll \omega_0$ の場合には次のようになる

$$C' = \frac{q^2}{kT} \frac{1}{\tilde{u}_{ext}} \frac{\omega_1}{\omega_0^2} \left[-\beta_n n^{\sim} \tilde{u}_n + f_n(E) (\beta_n n^{\sim} \tilde{u}_n + \beta_p p^{\sim} \tilde{u}_p) \right] N_t(E) \tag{31}$$

ω_1, ω_0 及び f_n はエネルギー依存性を持っているため、容量への寄与は欠陥のエネルギー準位に依存する。

$$\frac{\omega_1}{\omega_0^2} [-\beta_n n^- + f_n(E)(\beta_n n^- + \beta_p p^-)] \quad (32)$$

が最も重要なファクターである。

フェルミレベルが価電子帯に近い場合、

$$C'(E) = \frac{q^2}{kT} \frac{\tilde{u}_p}{\tilde{u}_{ext}} \frac{1}{2 + e^{-[(E-E_f)/kT]} + e^{-[(E_f-E)/kT]}} N_t(E) \quad (33)$$

と表せる。欠陥準位がエネルギーに幅を持って分布している場合には、次の式のようになる。

$$C''(E) = \frac{q^2}{kT} \frac{\tilde{u}_p}{\tilde{u}_{ext}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2 + e^{-[(E-E_f)/kT]} + e^{-[(E_f-E)/kT]}} N_t(E) dE \quad (34)$$

フェルミレベル近傍で欠陥密度が一定だとすれば比較的簡単に積分が可能で、次のようになる。

$$C'' = q^2 \frac{\tilde{u}_p}{\tilde{u}_{ext}} N_t(E_F) \quad (35)$$

以下、nip 接合を例として計算を行う。価電子帯からのフェルミレベルまでのエネルギー幅に関して次の式が成り立つ。

$$E = E_f = E_{fn\infty} - \frac{x}{w} U_d \quad (36)$$

欠陥準位の応答が起り始める閾値各周波数を ω とおくと、

$$\omega = \omega_0 = 2\beta_n N_v \exp\left(-\frac{E_\omega}{kT}\right); E_\omega = kT \ln \frac{2\beta_n N_v}{\omega} \quad (37)$$

となる。

これらの式から式(35)の積分を計算すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} C &= -\frac{q^2}{\tilde{u}_{ext}} \int_{x_1}^w \tilde{u}_n(x) N_t(E_f(x)) dx \\ &= -\frac{q^2}{\tilde{u}_{ext}} \int_{E_\omega}^{E_{fn\infty}} \tilde{u}_n(x(E)) N_t(E) \frac{w}{U_d} dE \end{aligned} \quad (38)$$

この式の両辺をエネルギーで微分し、次の関係を用いることで欠陥密度と容量変化の関係を導くことができる。

$$\frac{dC}{d\omega} = \frac{dC}{dE_\omega} \frac{dE_\omega}{d\omega}, \quad \frac{dE_\omega}{d\omega} = -\frac{kT}{\omega} \quad (39)$$

最も単純な例として、 $\tilde{u}_p = \text{const.} = \tilde{u}_{ext}$ である場合、式はここまで単純化される。

$$N_t(E_\omega) = -\frac{U_d}{qw} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT} \quad (40)$$

より良い近似として、 \tilde{u}_p の位置依存性を線形近似して取り入れる方法がある。

$$\tilde{u}_p = \tilde{u}_{ext} \frac{w-x}{w} \quad (41)$$

三角ポテンシャルの場合は次の式のようにになる。

$$N_t(E_\omega) = -\frac{U_d^2}{w[qU_d - (E_{fn\infty} - E_\omega)]} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT} \quad (42)$$

また、2次曲線で近似すれば次の式のようにになる。

$$N_t(E_\omega) = -\frac{2U_d^{3/2}}{w\sqrt{q}\sqrt{qU_d - (E_g - E_\omega)}} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT} \quad (43)$$

以上の式では、直流バイアスについて考慮されていない。以下、本研究で用いた直流バイアスを印加した際の欠陥密度の式を計算すると、

$$N_t(E_\omega) = -\frac{(U_a - V)^2}{w(E_\omega - E_{fn\infty})} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT} \cdot \frac{1}{A} \quad (44)$$

となる。

第3章 実験結果と考察

3.1. 異なる4種類のFABによるn-GaAs//n-GaAs 接合試料の作製

本研究において、FABの照射条件による接合界面の電気特性への影響を調査するために、n-GaAs//n-GaAs 接合試料を作製する。まずGaAsを選んだのは、多接合太陽電池に用いられるIII-V 属化合物半導体の代表的なものであることが理由である。また同種同士の接合としたのは、FAB照射によりどのような影響が接合界面の電気特性に影響するかを判断しやすくするためである。理想的な接合が形成されていれば、接合界面の電気特性はバルクのGaAsと同じになるはずである。

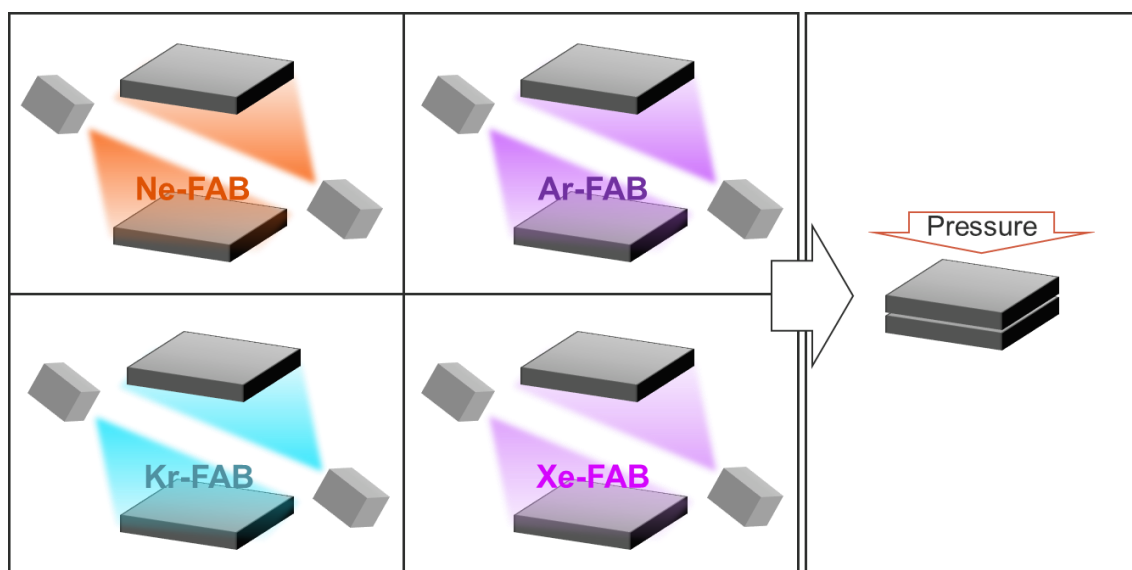


図 25. Ne, Ar, Kr, Xe-FAB による n-GaAs // n-GaAs 接合実験の概要

接合に使用した基板は、2 インチの(100)ジャスト方位のものである。導電率がおおよそ $0.006 \Omega \text{ cm}$ となるようにドーピング濃度が調節されており、その値はおおよそ $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。厚みは $350 \mu\text{m}$ であり、両面研磨の基板をダイシングにより正方形に切り分けたものを用いた。大きさは接合される2枚が異なるようになっており、片方が 5mm 角でもう片方が 8mm 角である。これは全く同じ大きさのチップ同士を接合する場合、位置を完全に合わせないと接合範囲が正方形にならないためである。

接合時、高速原子ビームの照射条件は加速電圧 1.4 kV, 照射角度 45°, 照射時間は 3 分に固定した。変化させる条件として、本研究では FAB に用いる原子種を変更した。Ne, Ar, Kr, Xe を同じ高速原子ビーム源に流入させることで、それぞれの原子による FAB を得ることができる。

原子の半径と質量が異なるため、ダメージの分布が異なることが予想される。例えば、Ne 原子ではその半径の小ささから結晶の奥まで進入する傾向が予想され、Xe 原子は逆に表面付近のみにダメージを与える事が予想される。

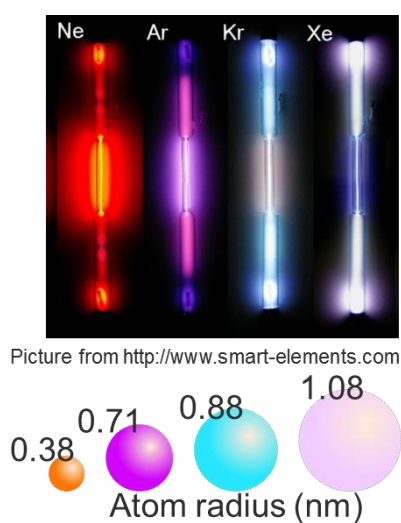


図 26. 原子半径の比較

3.2. n-GaAs // n-GaAs 接合界面の TEM 像から観察される FAB 照射ダメージ

実装系の分野では、半導体の表面活性化接合界面における TEM 像からの FAB 照射によるダメージ量の見積もりがよく行われる。多くの場合表面活性化接合による半導体の接合界面には非晶質状の結晶配列が乱れたような層が存在し、その厚さからダメージの程度を見積もれると考えられている。図 27 に、Ne, Ar, Kr, Xe-FAB による n-GaAs/n-GaAs 接合界面の TEM 像を示す。

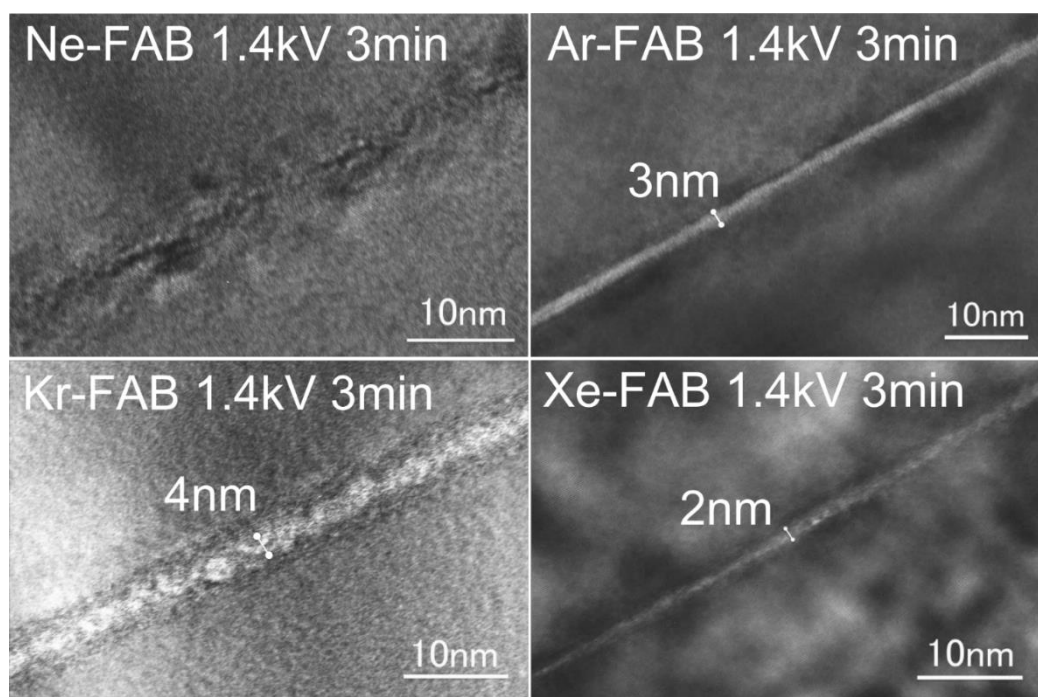


図 27. Ne, Ar, Kr, Xe-FAB による n-GaAs // n-GaAs 接合界面の TEM 像

4つのサンプル全てについて、接合界面付近にバルクの像とは異なる部分が存在することが分かる。Ar, Kr, Xe-FAB 照射サンプルは接合界面部分にはっきりとした白く写っている領域が存在し、FAB 照射によるダメージを受けたと思われる層の存在が確認できた。しかし Ne-FAB 照射サンプルについては白く写る部分は存在しておらず、その代わりに接合界面から 10 nm 程度に渡ってもやがかかった様な部分が有ることが判明した。

TEM 像からの判断は恣意的な部分も否めないため、より定量性に優れる手法によるダメージ評価が望ましいと考えられる。

3.3. イオン注入シミュレーションによる FAB 照射結晶ダメージ深さの検証

FAB による加速された希ガス原子の半導体結晶に対する照射は、基本的な半導体プロセスの一つであるイオン注入プロセスによく似ている。様々な半導体結晶に対して、様々なイオンをある加速電圧・角度で入射させた場合に、照射したイオンがどの程度の深さに分布し、結晶がどの程度ダメージを受けるのか、シミュレーションにより予想することが可能である。

本節では、イオン注入シミュレーションプログラムである SRIM により、表面活性化接合時に n-GaAs 表面に導入される欠陥密度について予想を行った結果を示す。なお SRIM は古くから開発されているソフトウェアであり、最近のパソコンで起動するためには、SRIM の依存する ActiveX ライブラリ DLL を適切にレジストリへ登録する必要が有る。

詳しい使用方法については、付録に記述した。

照射する原子として、Ne, Ar, Kr, Xe の4種類の希ガス原子を指定した。照射条件は n-GaAs/n-GaAs 接合実験時と同じ、加速電圧:1.4 kV 照射角度:45° とした。イオンの注入数は 99999 個とし、ダメージ算出のモードには衝突により結晶原子や希ガス原子が弾き飛ばされ、別の場所で衝突を起こす現象を考慮する”Detailed calculation with full damage cascades”モードを用いた。

シミュレーション結果によると、加速電圧 1.4 kV, 照射角度 45° で照射された希ガス原子による結晶欠陥は、原子半径が大きい物ほど浅い部分に集中しており、逆に深い部分では密度が小さいことが分かる。

なお、このシミュレーションには結晶表面がエッチングされる影響やダメージが蓄積される影響が考慮されておらず、実際のダメージ分布も同様になるかは明確ではない。

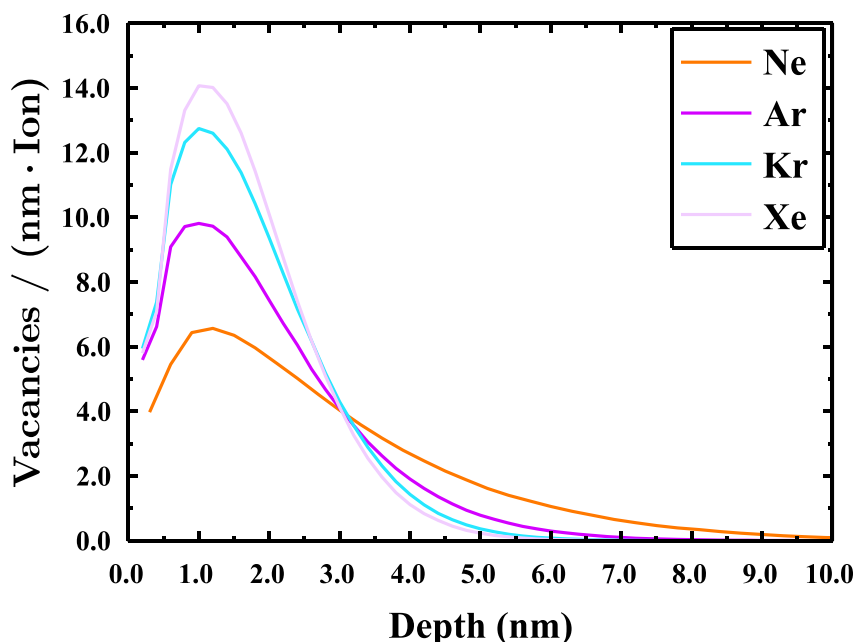


図 28. 加速電圧 1.4kV, 照射角度 45° で原子を加速し GaAs に照射した際のダメージ分布シミュレーション結果

3.4. フォトルミネッセンスによる FAB 照射ダメージの評価

FAB 照射により接合界面に導入される結晶欠陥の密度を、接合する前に評価する手法として、フォトルミネッセンス現象を利用したものが考えられる。

有機金属気相結晶成長により、GaAs 基板上に発光層として InGaAs 量子井戸、その上に GaAs キャップ層を成長した試料を作製した。その概要を 図 29 に示す。この研究に類似する実験の例として、参考文献[34]が有る。

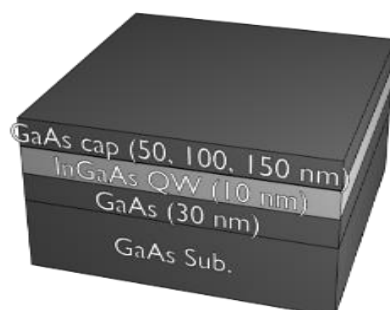


図 29. FAB 照射による結晶ダメージの PL による評価を行う際に用いた試料の構造概要

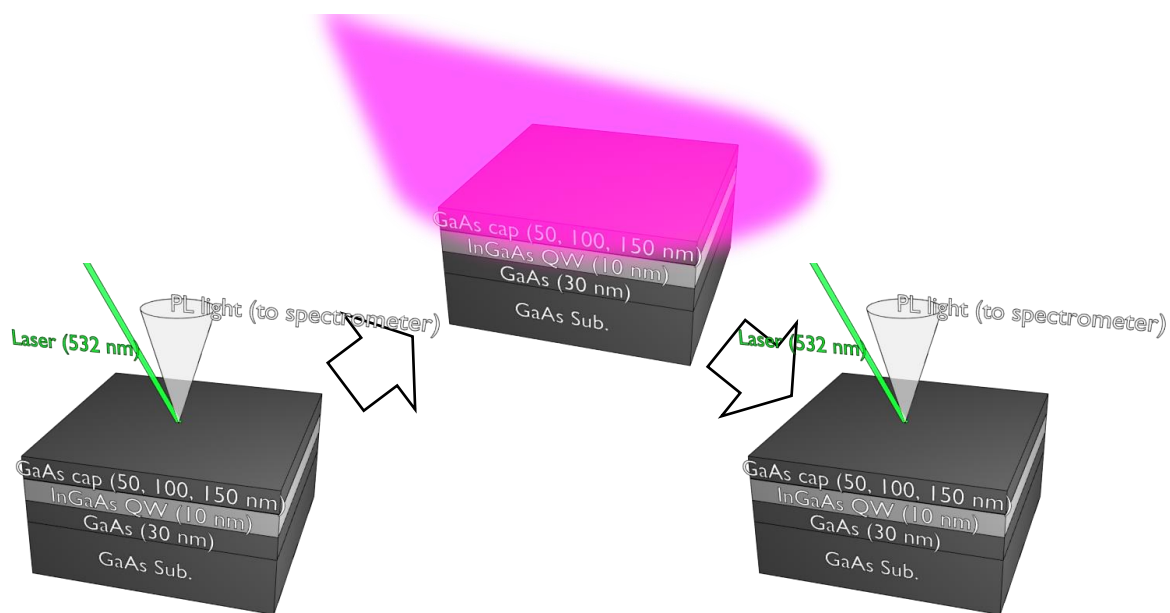


図 30. 実験の概要図。FAB 照射前後の PL 発光強度を測定する。

本実験では、結晶欠陥がどの程度の深さまで導入されるかを判断するために、キャップ層の厚さは 50, 100, 150 nm の 3 種類を用意した。

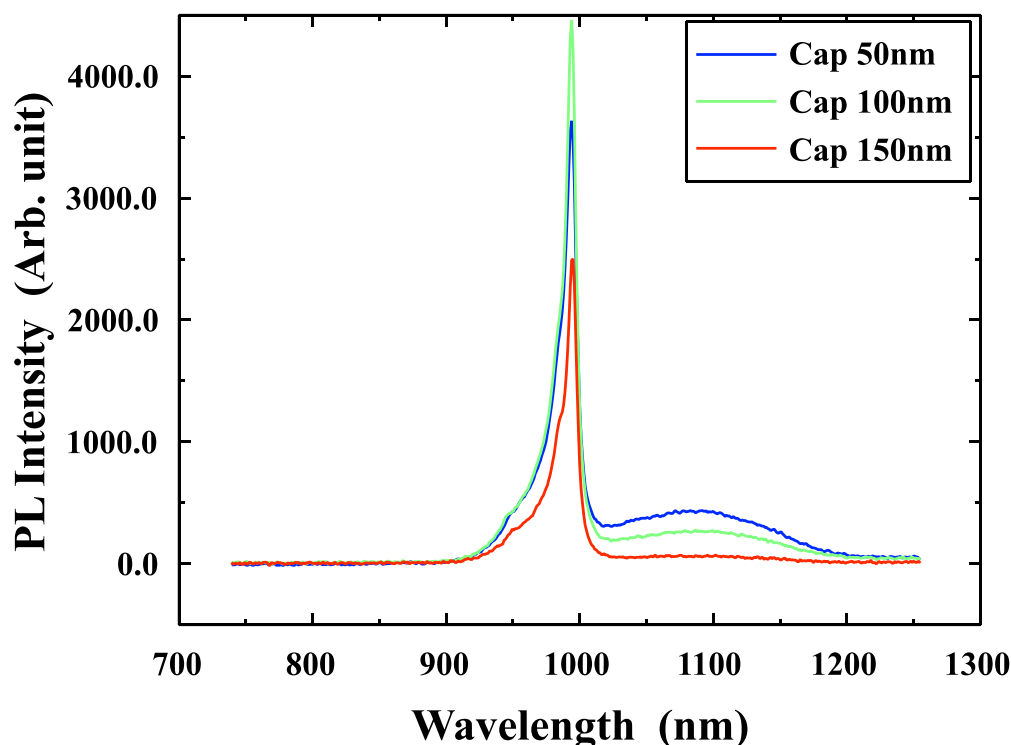


図 31. キャップ層厚みが異なる PL 試料からの発光スペクトル比較

図 31 に、キャップ層厚みが異なる PL 試料からの発光スペクトル比較を示す。このグラフの縦軸は、実験に用いた測定系の赤外線検出器から出力されるカウント数である。波長 1000 nm のピークは量子井戸からの発光であり、その強度はキャップ層厚みによって異なる。発光が最も強いのはキャップ層厚みが最も大きい 150 nm の試料であり、逆に発光強度が最も弱いのはキャップ層厚みが 100 nm の試料であった。キャップ層厚みに対して単純な正・負の相関関係にならないのは、量子井戸付近での光励起されたキャリアの量と関係していると考えられる。量子井戸が試料表面により近い場合、光照射により励起されるキャリアの数は表面が最も多く、量子井戸での発光再結合がより多くなることが期待される。しかし最表面では表面再結合が生じるため、励起されたキャリアはその部分で多くが再結合を起こしてしまい、量子井戸での発光再結合を減少させることが考えられる。このトレードオフのため、キャップ層厚みに対して量子井戸の発光強度が直感的でない変化をされると考えられる。また、波長 1100 nm 付近に非常に幅が広いピークが全てのサンプルについて存在している。サンプル裏側からの PL 発光強度を測定するとこのピークのみがより大きな強度で測定されるため、これは EL2 準位を介した n-GaAs 基板からの発光であると考えられる[35]。

この非常に幅が広いピークについて、光検出器感度の波長依存性であるとの指摘を受け

たので、それについての検討を行った。図 32 に、当実験に使用した光検出器の外部量子効率をデータシートから抜粋して示す。この光検出器の感度は、量子井戸および基板からの発光波長において十分に高くかつ一定の外部量子効率を持つため、感度の問題では無いことが分かる。

これまで当研究室で該当装置を用いた PL 測定ではこの様な基板からの発光は観測されなかったが、それはこれまでほとんどの場合において、測定対象は十分な光吸収率を実現する様な厚みを持った太陽電池構造であったからだと考えられる。このサンプルは試料表面から基板までの厚みが高々 200 nm 程度であるため、同程度の GaAs に対しての侵入長を持つ 532 nm の波長の光は、基板にもその多くが吸収される。そのため、基板における発光が観測されると考えられる。

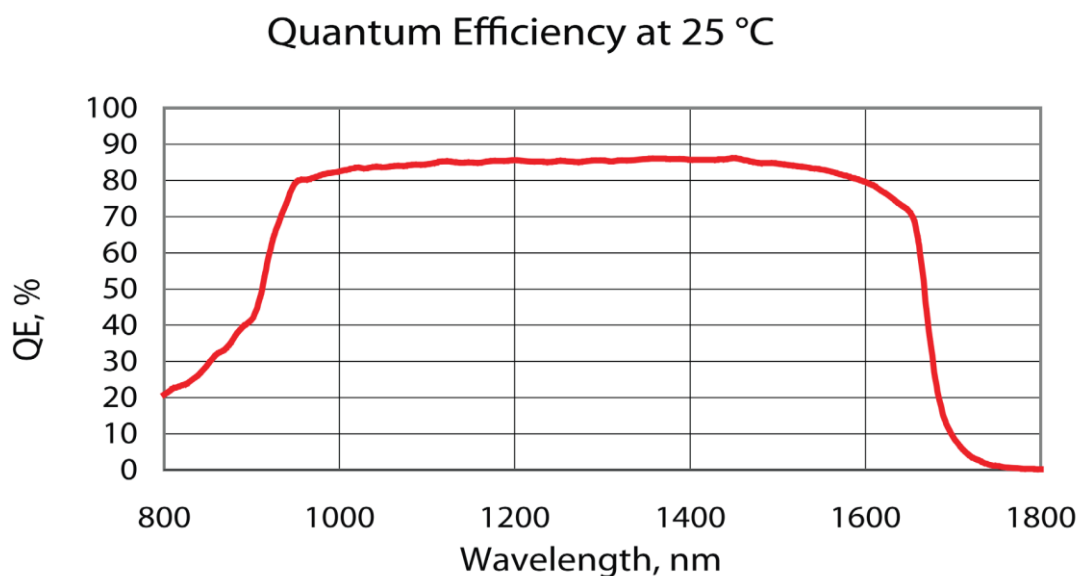


図 32. Horiba Synapse IGA-1700 デテクタの外部量子効率の波長依存性
(http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/Synapse_IGA_1700_rev_C_512_x_1_25_x_500.pdf より抜粋)

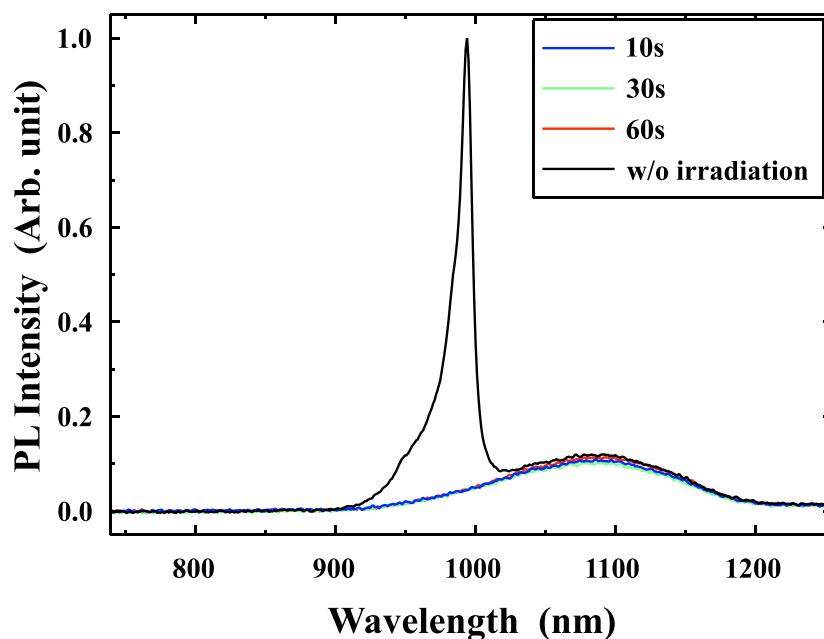


図 33. キャップ層厚み **50 nm** の試料に対して、加速電圧 1.4 kV 照射角度 45° で Ar-FAB を 10 s, 30 s, 60 s 照射した場合の量子井戸からの PL 発光強度の変化。発光強度は照射前を 1.0 に規格化してある。

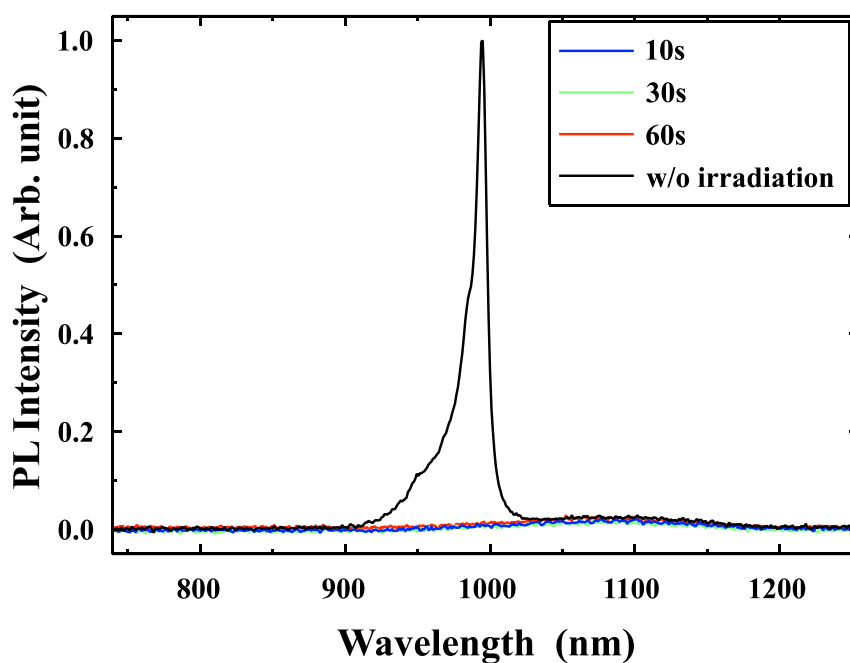


図 34. キャップ層厚み **100 nm** の試料に対して、加速電圧 1.4 kV 照射角度 45° で Ar-FAB を 10 s, 30 s, 60 s 照射した場合の量子井戸からの PL 発光強度の変化。発光強度は照射前を 1.0 に規格化してある。

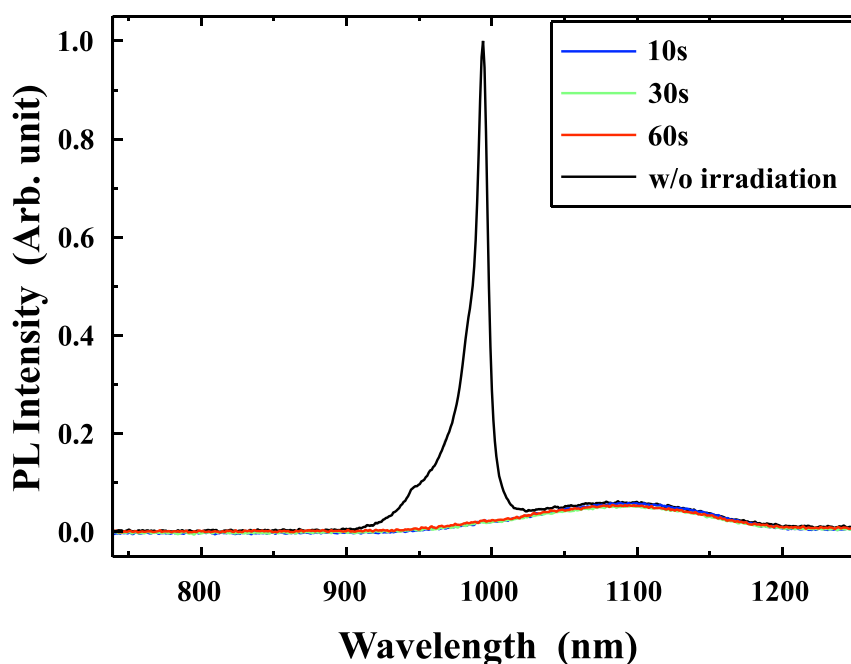


図 35. キャップ層厚み **150 nm** の試料に対して、加速電圧 **1.4 kV** 照射角度 **45°** で Ar-FAB を **10 s, 30 s, 60 s** 照射した場合の量子井戸からの PL 発光強度の変化。発光強度は照射前を **1.0** に規格化してある。

図 33 から図 35 に Ar-FAB を **10 s, 30 s, 60 s** 照射した際の PL スペクトルの測定結果を示す。照射時間以外の FAB 照射条件は、加速電圧 **1.4 kV**、照射角度 **45°** とした。量子井戸からの PL 光は、全てのキャップ層厚みと照射時間の組み合わせに対してほぼ完全に消失した。対して基板からの発光はほぼ変化が無かった。

僅か **10 s** の FAB 照射により完全に量子井戸からの PL が観測できなくなるという現象がどのように引き起こされているのか考察する。まず、FAB のエッチング速度は 1 分間に数 **nm** 程度と非常に遅く、キャップ層や量子井戸そのものは存在しているはずである。図 28 に示すイオン注入シミュレータを利用した FAB ダメージが導入される深さの推定結果から、表面付近で何らかの構造的な変化が生じていた場合、そのスケールは高々 **10 nm** 程度であることが予想される。この大きさは波長に対して十分に小さいため、光の侵入・放出は FAB が照射された表面においても障害はされない。光励起により生成したキャリアへの影響を考えると、FAB 照射によって導入されたダメージにより結晶欠陥が多量に導入されており、その部分で再結合が生じることが予想される。この効果は量子井戸における PL 発光強度を低下させる。キャリアは拡散によってその濃度が小さい方へと移動するため、ごく表面におけるキャリア密度の極端な減少がある程度の深さに存在する量子井戸の発光へ影響を持つことが考えられる。

照射時間を **5 s** に短くし、Ar 以外の原子による FAB を照射した試料について測定した結

果を図 36 に示す。やはり発光は完全に消失してしまい、表面における非常に高い再結合レートが予想される。

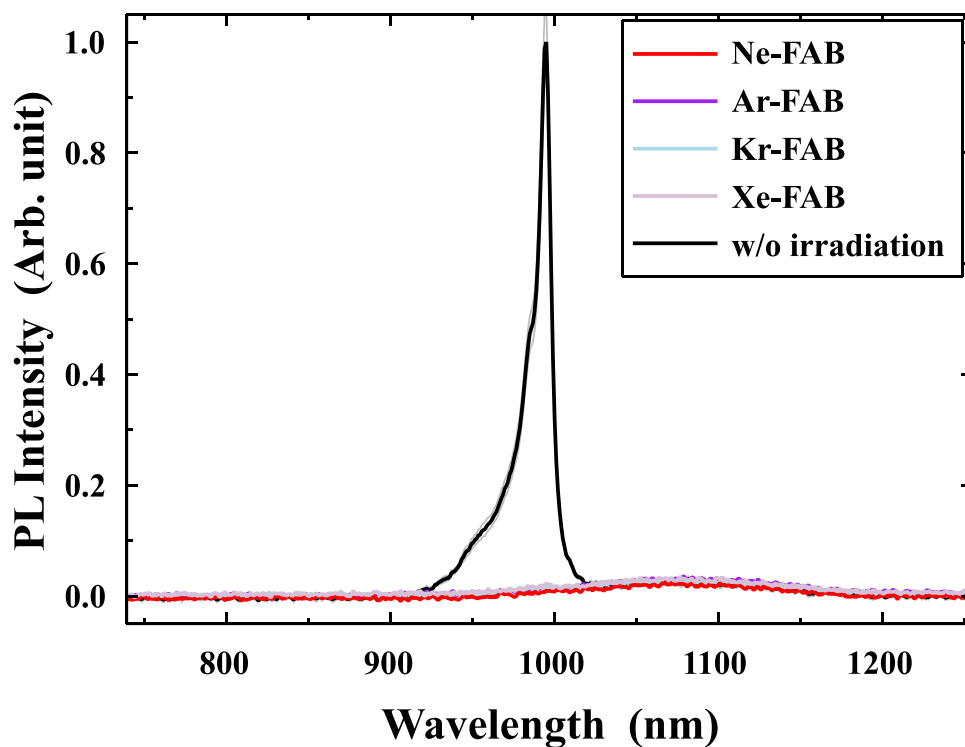


図 36. Ne, Ar, Kr, Xe-FAB を 5 秒間照射した場合の PL 発光の変化。照射時間は 5 秒で、加速電圧は 1.4kV の場合。

図 37 には、唯一量子井戸からの PL が残存した、Kr-FAB を加速電圧 1.5kV で 5 秒間、試料に対してほぼ水平 (10°) から照射した試料の PL スペクトルを示す。照射角度を浅くすることで、FAB 照射によるダメージを低減できることが示された。同時に、この評価方法は FAB 照射によるダメージの程度に対して感度こそ非常に高いものの、連続的な変化を示すことが示唆された。

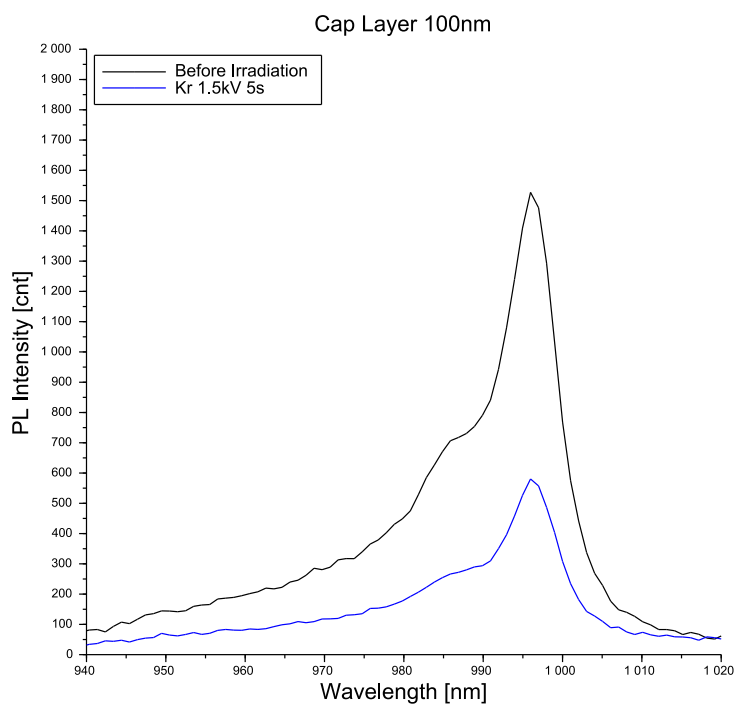
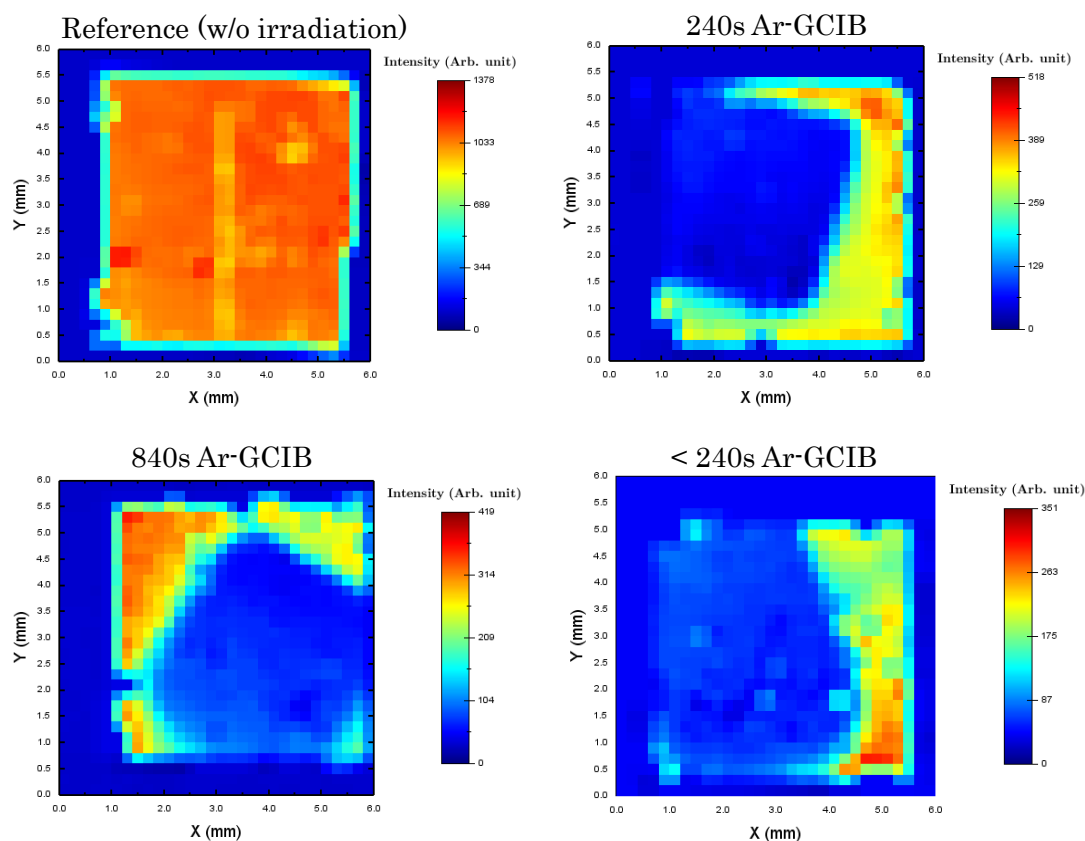


図 37. Kr-FAB を試料に対してほとんど水平(10°)にした場合の PL スペクトルトルの変化。加速電圧は 1.5kV, 照射時間は 5 秒。

3.5. ガスクラスターイオンビーム(GCIB)照射ダメージの PL による評価

本研究の流れと少し逸れるが、Institut Lavoisier の Aureau Damien 氏らの協力で、1000-2000 個の Ar 原子のクラスターを結晶表面に照射する、ガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB) を照射して頂き、PL 発光の変化を観察した。エッチングされる深さは、240s の照射で約 10 nm, 840s の照射で約 30 nm である。



GCIBを照射したサンプルには、試料の中央付近に四角形のスポットが存在している。このスポットは、GCIBの掃引範囲だと考えられる。スポット内の発光はほとんど消失しており、GCIBでも結晶ダメージが存在している事が分かる。この様に、この手法はエッチング深さが10 nm程度という小さなダメージがcm単位の広い範囲に存在する場合に対して、その範囲をはっきりと測定することが出来るという利点を持つと言える。

3.6. AFMによる表面粗さの変化の調査

FABは1分間に数nm程度のエッチングレートで半導体結晶表面をエッチングする。その際に表面の平坦度がどの様に変化するか把握することは、接合界面原子状態の様子を推察するのに役立つはずである。

以下、本研究で使用したGaAs基板にFABを照射した際の表面の形状をAFMで測定したデータを示す。その際に、表面粗さを与える各種パラメータを計算したのも示す。

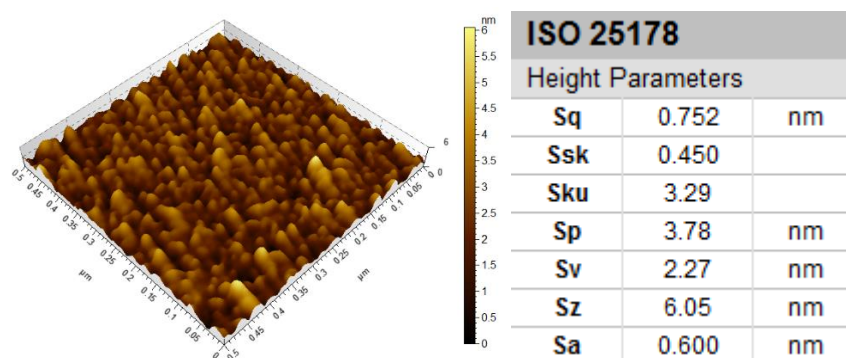


図 38. GaAs 基板の AFM による表面粗さ測定結果

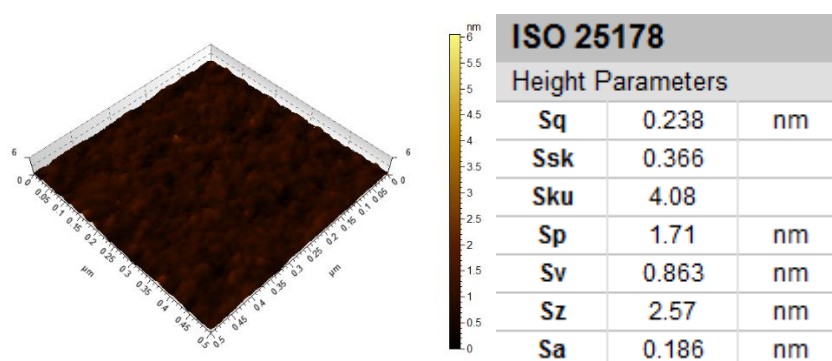


図 39. GaAs 基板に 45 秒の Ar-FAB (加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°) を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

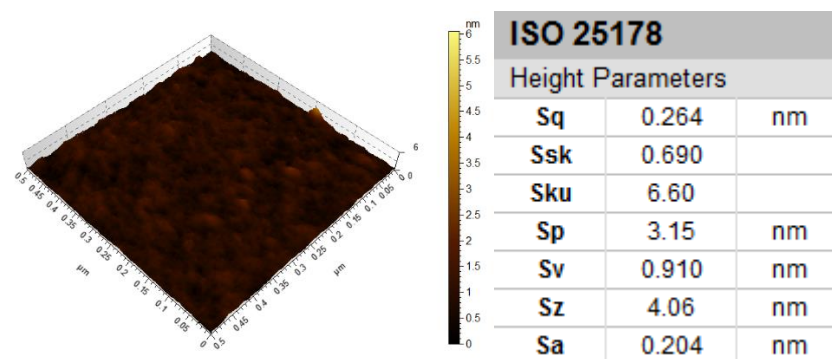


図 40. GaAs 基板に 180 秒の Ar-FAB (加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°) を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

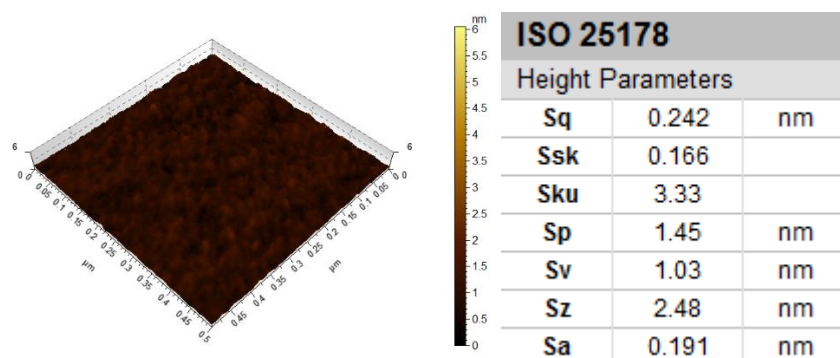


図 41. GaAs 基板に 180 秒の Ne-FAB (加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°) を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

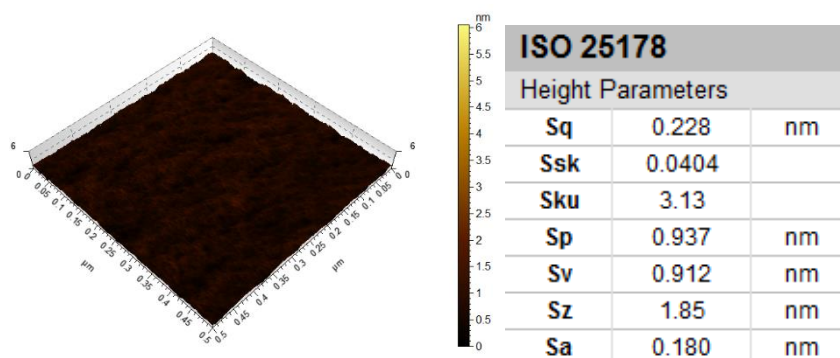


図 42. GaAs 基板に 180 秒の Kr-FAB (加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°) を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

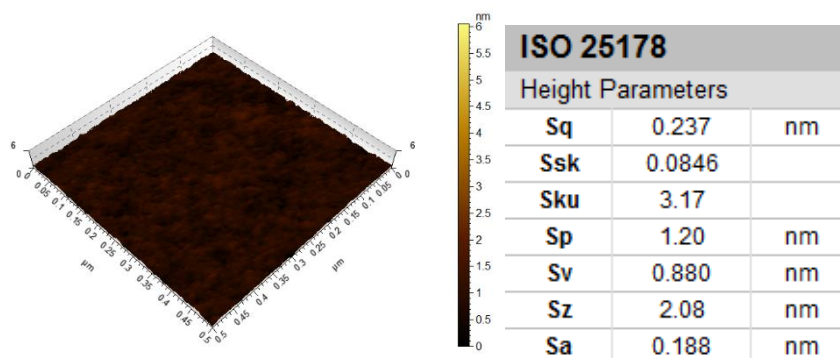


図 43. GaAs 基板に 180 秒の Xe-FAB (加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°) を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

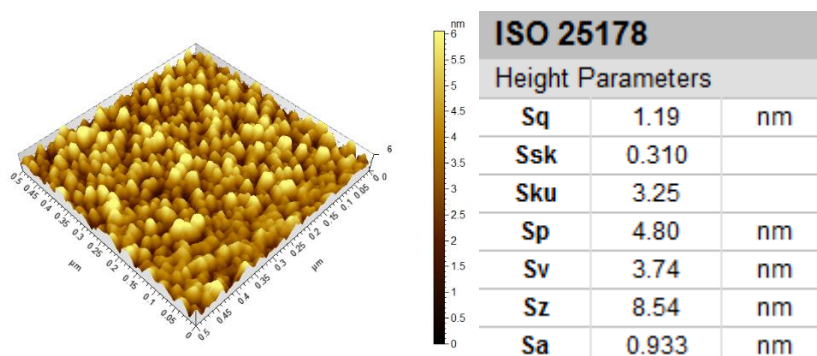


図 44. GaAs 基板に 240 秒の Ar-GCIB を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

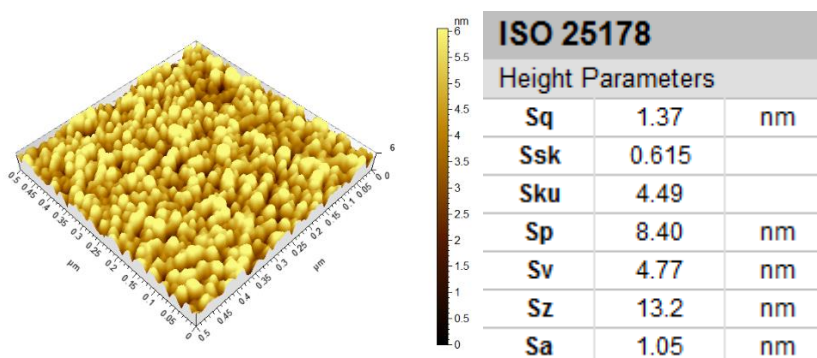


図 45. GaAs 基板に 840 秒の Ar-GCIB を行った後の AFM による表面粗さ測定結果

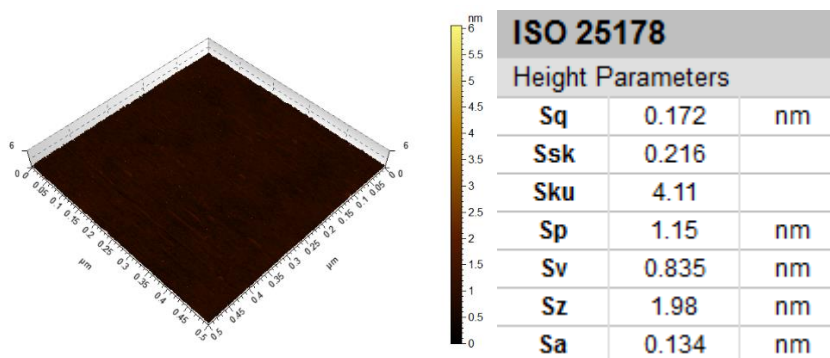


図 46. PL 用試料 (キャップ層厚み 50nm) の AFM による表面粗さ測定結果

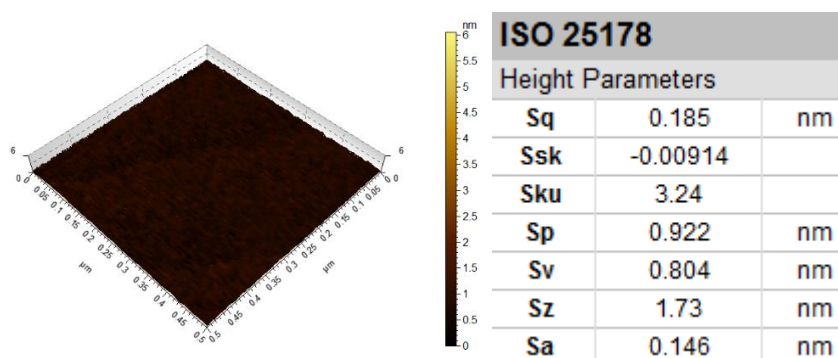


図 47. PL用試料（キャップ層厚み 50nm）に Ar-FAB（加速電圧 1.4kV, 照射角度 45°）を 120 秒間照射した後の AFM による表面粗さ測定結果

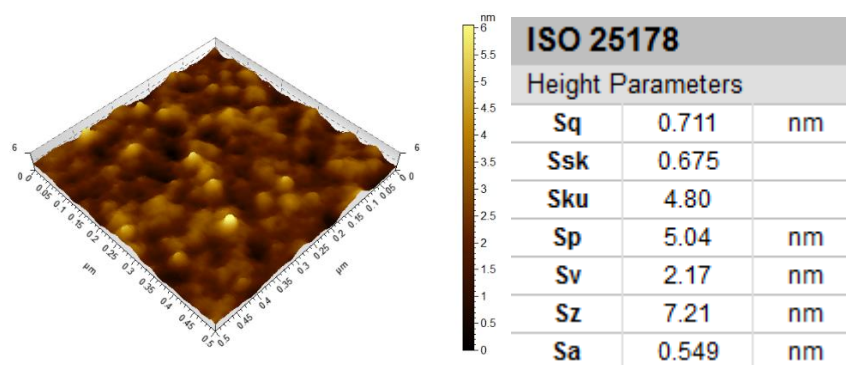


図 48. PL用試料（キャップ層厚み 50nm）に Ar-GCIB（240s）を照射した後の AFM による表面粗さ測定結果

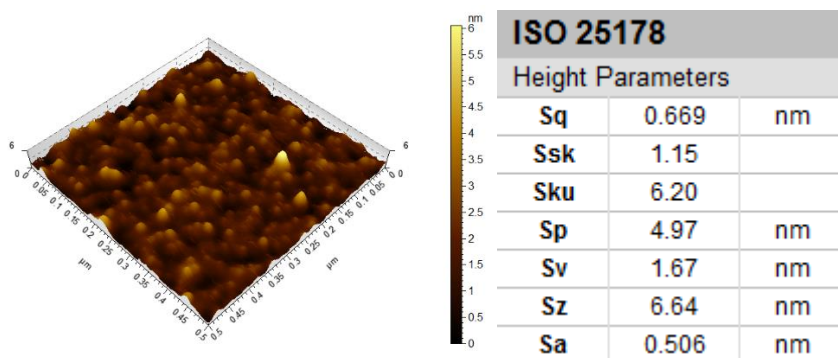


図 49. PL用試料（キャップ層厚み 50nm）に Ar-GCIB（840s）を照射した後の AFM による表面粗さ測定結果

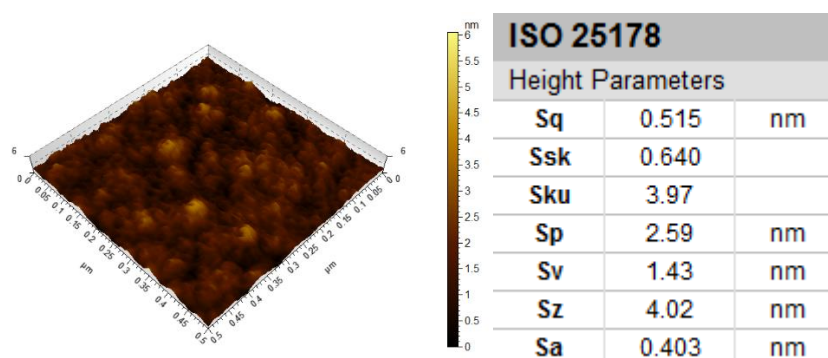


図 50. PL 用試料（キャップ層厚み 50nm）に Ar-GCIB (<240s) を照射した後の AFM による表面粗さ測定結果

まず、FAB 照射前の GaAs 基板の表面粗さは、Sq 値で 0.75 程度であった。FAB の照射によって、GaAs 基板の表面粗さは減少することが確認された。表面活性化接合に適すると言われる表面粗さの範囲は Sq 値で 0.5 nm 程度と言われるため、FAB 照射による表面活性化プロセスは平坦度の観点から見ると非常に優秀であると言える。GCIB を照射した試料の表面平坦度は逆に低下してしまった。

FAB に用いる原子種毎の平坦度の差は小さく、表面粗さの差による接合界面の電気特性の差は小さいと考えられる。

3.7. アドミタンススペクトロスコピーを応用した FAB 照射ダメージの評価

接合界面の電気特性は、接合界面における欠陥準位が大きな影響を持っていると考えられる。そこで、接合界面付近に FAB 照射により導入される欠陥密度を測定することが重要であると考えられる。この考えは、接合後の評価に重点を置いた先行研究と本研究が異なる、一つの特徴的な点である。まず、FAB 照射によって導入される欠陥密度をより直接的に測定するために、接合直前の FAB 照射のみを行った試料が有用であると考えられる。また、電気特性に影響を与える欠陥の影響を調査するのであるから、電氣的に測定するのが最も本質的であると考えられる。

以上の要件を満たした測定方法として、アドミタンススペクトロスコピーを用いるものを提案した。まず GaAs 基板表面に FAB を照射し、照射した表面にはショットキー電極を、裏面にはオーミック電極を形成する。そしてショットキー接合の交流応答、具体的には容量・周波数特性(C-f 特性)を測定した。

C-f 特性測定時は、交流信号電圧に 30 mV を用いた。

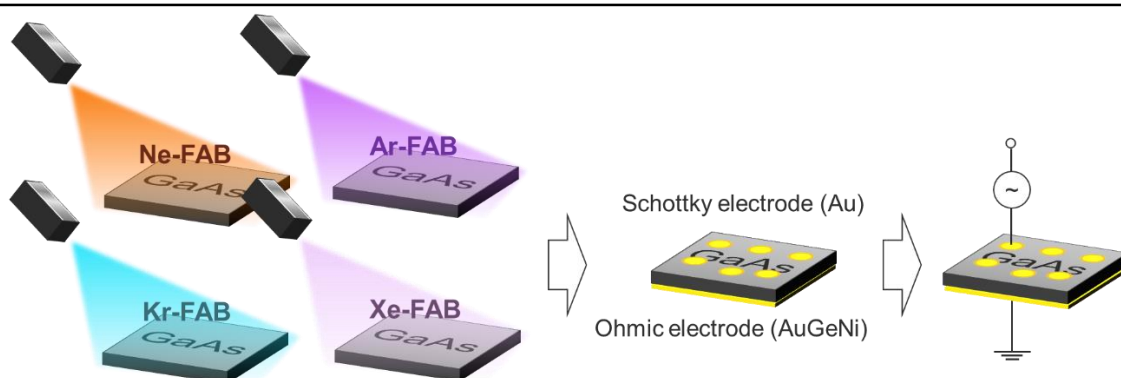


図 51. 本研究で行ったアドミタンススペクトロスコピーによる FAB 照射ダメージの評価方法の概要

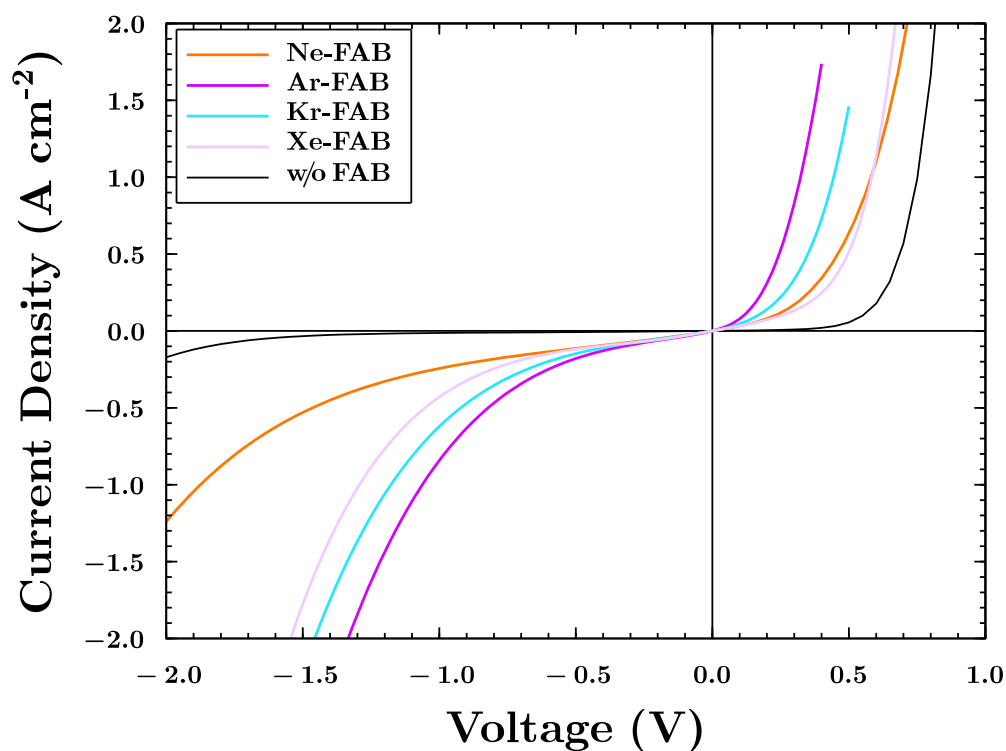


図 52. FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合の I-V 特性

図 52 に、FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合における I-V 特性を示す。FAB を照射しなかった場合と比較すると、順逆方向の電流は同じ直流バイアス電圧において大きくなった。

FAB を照射した試料内で比較すると、順方向電流から見れば電流の大きい順に Ar, Kr, (Xe または Ne) となっており、Xe と Ne の順方向電流の大小については判断が困難であっ

た。逆方向でみるとはっきりと Ar, Kr, Xe, Ne の順になっている。

順方向電流は、キャリアが直流バイアスによりショットキー障壁を超えることで流れる電流、もしくは薄い障壁をトンネル現象によりキャリアが通過することで流れる電流である。これが異なることから、ショットキー障壁のポテンシャル高さが FAB に用いる希ガスによって異なるか、または障壁厚みが小さくなったことと、トンネル現象を助長する欠陥準位が導入されたことが予想される。

逆方向電流は、ショットキー障壁をキャリアがトンネリングにより通過する場合、または非常に大きな逆方向電圧が印加された際に空乏層に大きな電界が生じ、ブレイクダウン現象を起こした場合に流れる電流である。今回の測定において直流電圧は-3.0 から 1.0 V 程度しか印加していないので、トンネル現象による電流であると考えられる。ショットキー障壁における逆方向のトンネル電流が異なることから、障壁の厚みが FAB 照射によって薄くなったか、トンネリングを助長する欠陥準位が導入された事が考えられる。また、その程度が FAB に用いる希ガスによって異なることが、順方向と同様に考えられる。

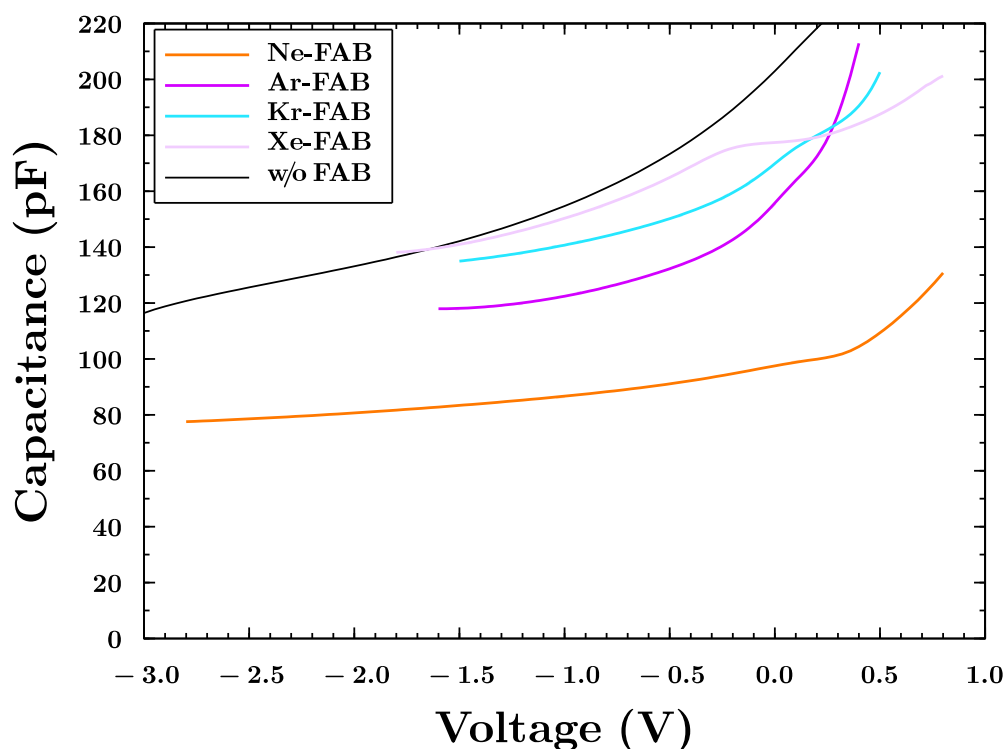


図 53. FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合の C-V 特性. 交流周波数 : 2 MHz

図 53 に FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合の C-V 特性を示す。FAB を照射しない試料と比較して、容量は低下した。容量低下の程度は、Xe, Kr, Ar, Ne の順で

大きくなり、これは原子半径が大きい順となっている。

ショットキー接合のキャパシタンスは式・・・によって定まる。誘電率、ドーパ濃度、障壁高さ等様々な要因にキャパシタンスは依存しており、従って容量の差異の原因として複数の可能性が考えられる。電流-電圧特性の比較と合わせて検討すると、障壁高さが変化によってこれらの空乏層容量の変化が説明することが可能かどうかに興味深い点であると考えられる。空乏層容量は障壁高さが大きい程減少することから、C-V 特性のみから判断した場合の障壁高さは高い順から Ne, Ar, Kr, Xe の順となる。しかしこの順は I-V 特性のみから判断した障壁高さの予想とは矛盾する。

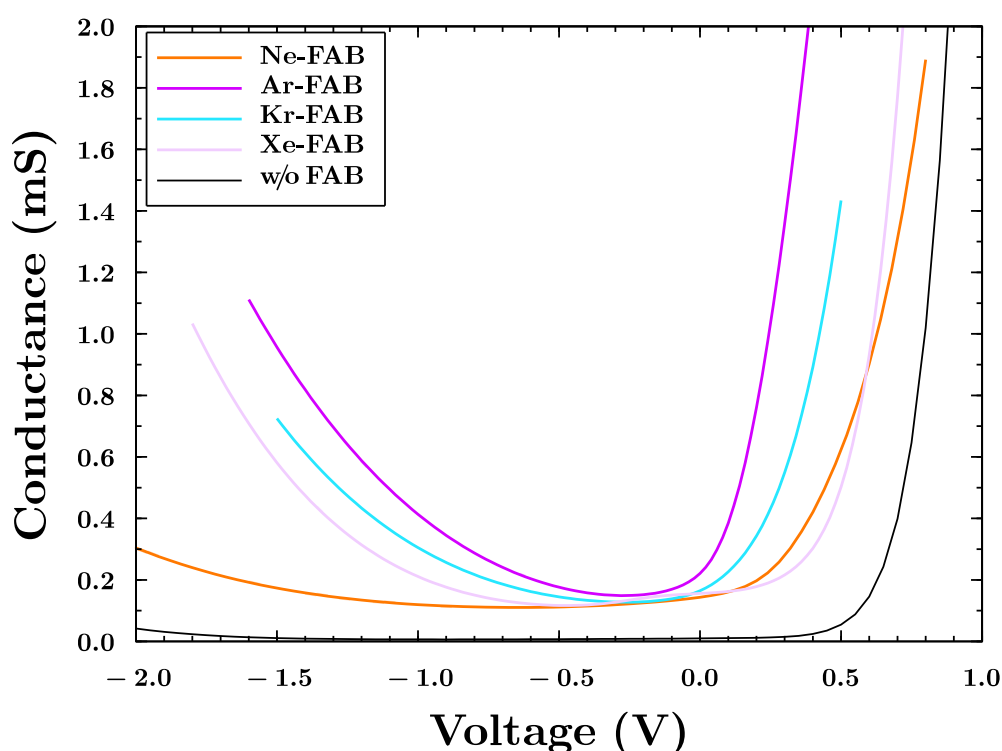


図 54. FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合のコンダクタンス-直流バイアス特性. 交流周波数 : 2 MHz

図 54 に FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合のコンダクタンス-直流バイアス特性を示す。FAB を照射した試料のコンダクタンスの最低値が 0 でないのが不自然であるが、その理由については今回考察し切ることが出来なかった。恐らく、測定時に仮定されている容量とコンダクタンス成分の並列接続回路と、実際のデバイスの等価回路が若干異なるためであると考えられる。

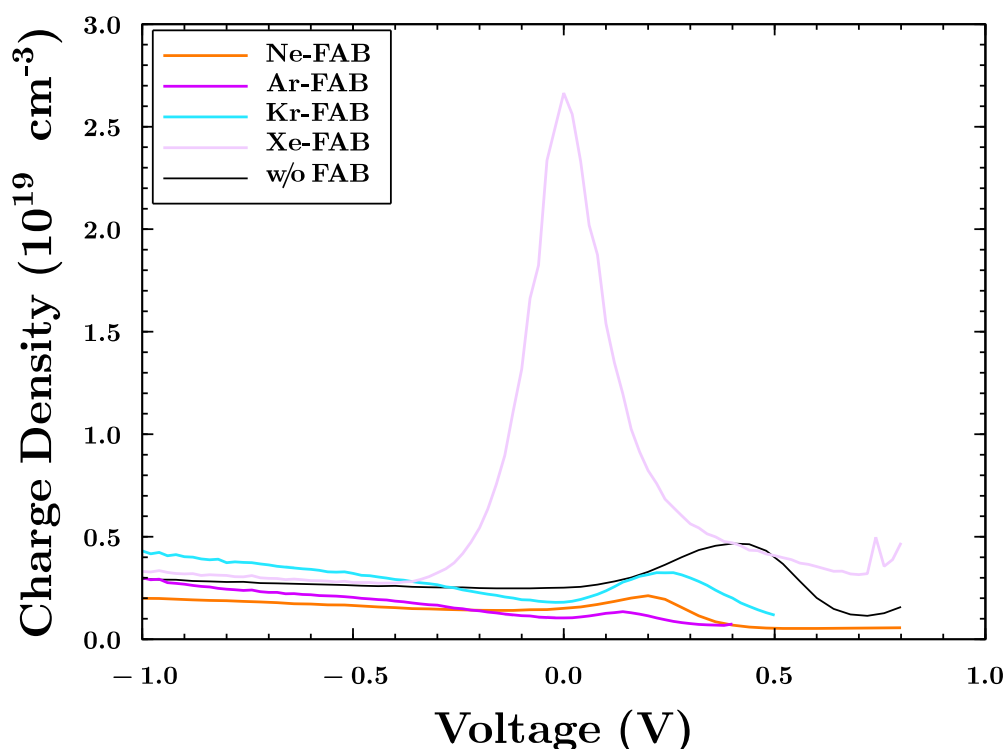


図 55. FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー接合の容量-直流バイアス特性から推定される電荷密度. 交流周波数 : 2 MHz

図 55 に、C-V 特性から式(16)に従って計算した固定電荷密度を直流バイアス毎に示す。逆バイアスが大きい領域においては、すべての試料についておおよそドナー濃度である $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度を示す。また順バイアス側では固定電荷密度の推定値にピークが生じており、その大きさは試料毎に異なっている。FAB を照射しない試料についてもこのピークが生じていることから、これは全ての試料に共通する特徴から現れていると考えられる。しかし、Xe-FAB 照射試料については他の試料と比較して明らかに大きなピークとなっており、この場合のみ特別な要因も考えられる。

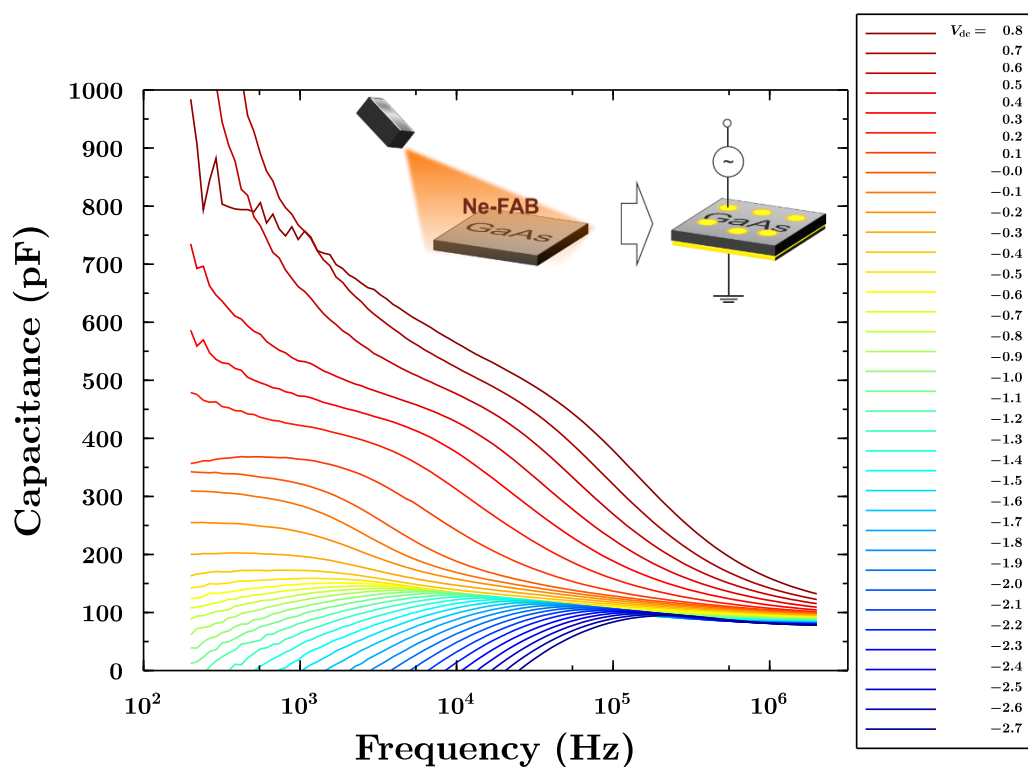


図 56. Ne-FAB 照射 n-GaAs 表面の Au ショットキー電極における、直流バイアスごとにプロットした容量・周波数特性

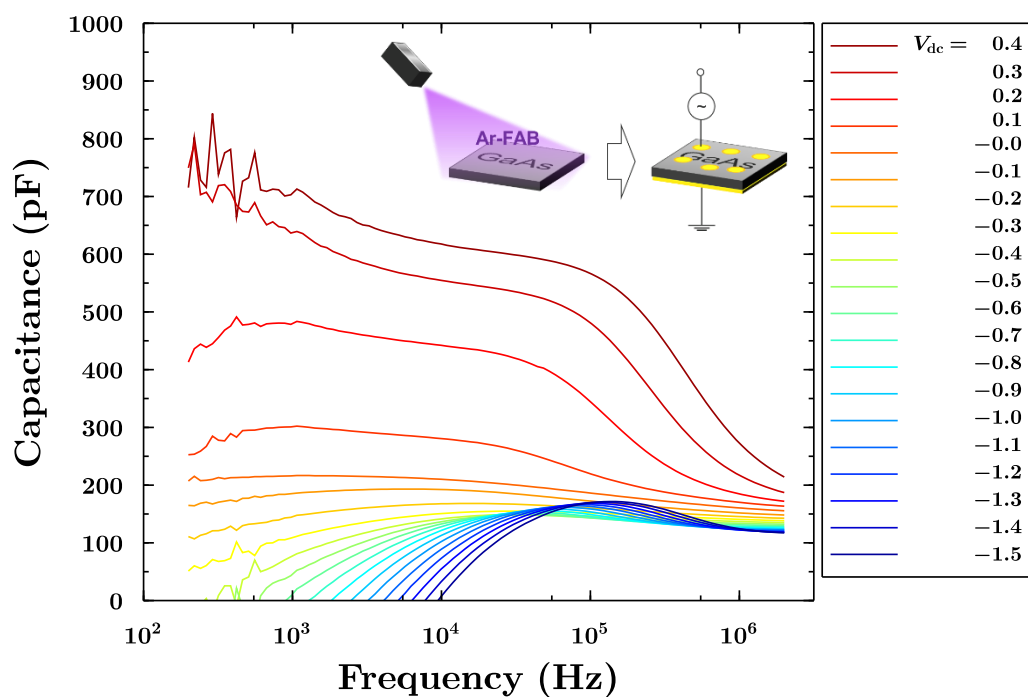


図 57. Ar-FAB 照射 n-GaAs 表面の Au ショットキー電極における、直流バイアスごとにプロットした容量・周波数特性

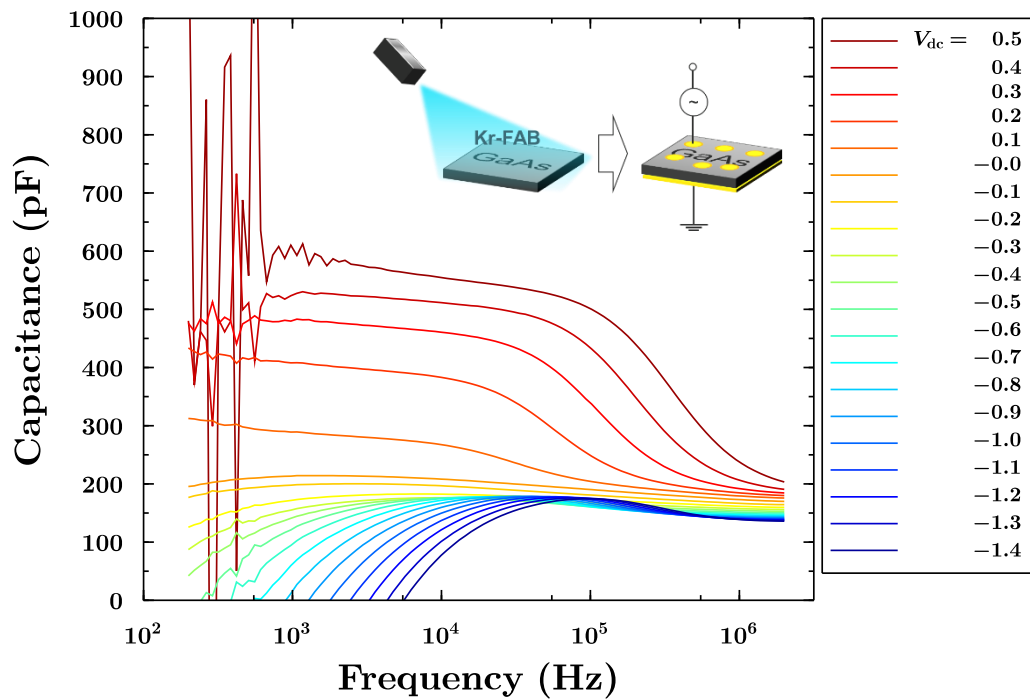


図 58. Kr-FAB 照射 n-GaAs 表面の Au ショットキー電極における、直流バイアスごとにプロットした容量・周波数特性

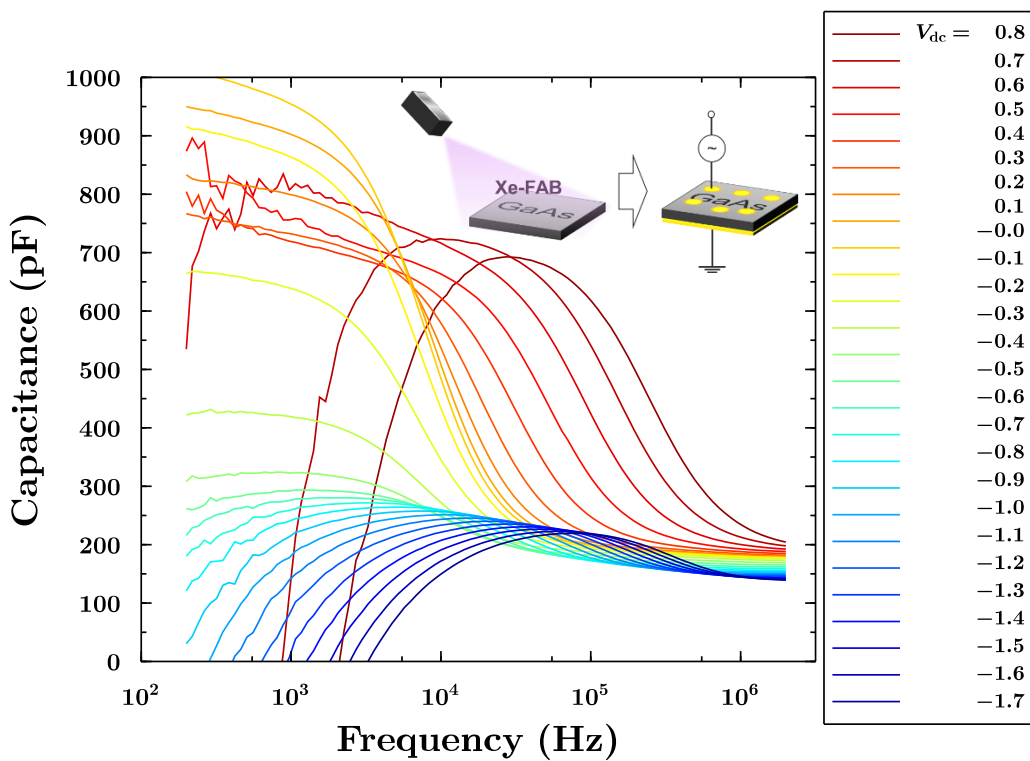


図 59. Xe-FAB 照射 n-GaAs 表面の Au ショットキー電極における、直流バイアスごとにプロットした容量・周波数特性

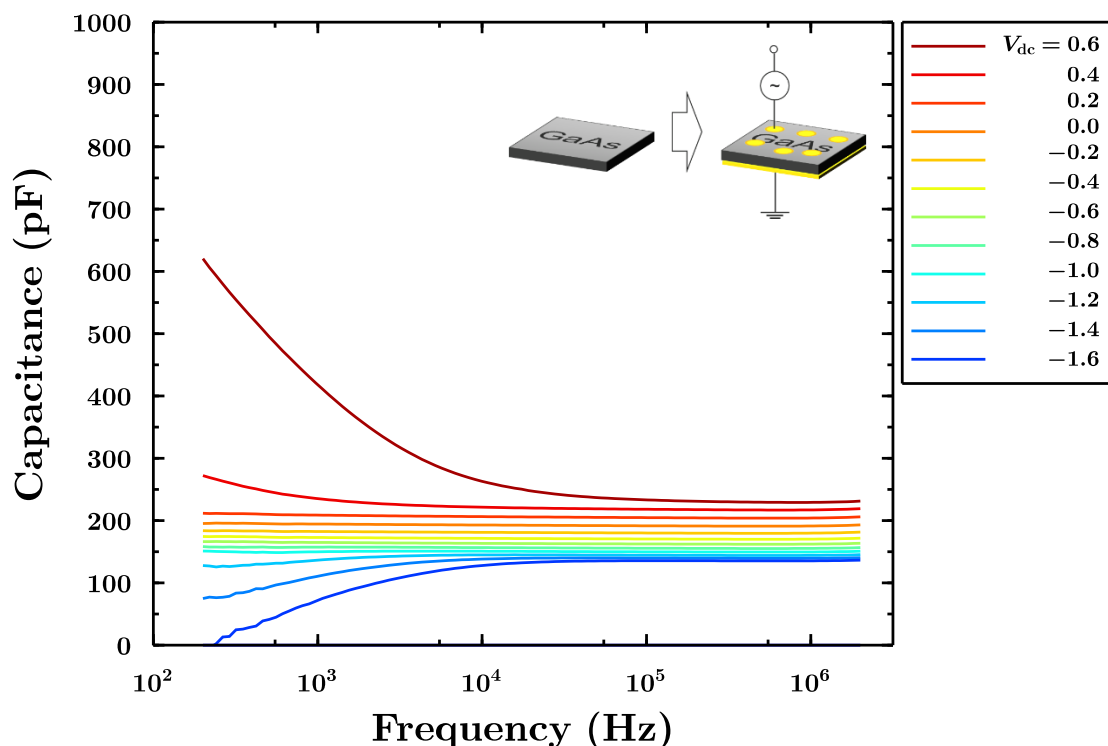


図 60. FAB 照射なしの n-GaAs 表面 Au ショットキー電極における、直流バイアスごとにプロットした容量-周波数特性

図 56 から図 59 に、FAB を照射した n-GaAs 表面の Au ショットキー電極の容量-周波数特性を示す。周波数が低い領域で容量が増加している。高周波数の測定における極限では空乏層容量が測定される。しかしある閾値周波数を下回る交流信号に対しては、欠陥準位と伝導帯間でキャリアが遷移する速度が交流信号に追従できるようになり、それも容量成分として測定される。順・逆バイアス電圧が大きい測定においては、大きな直流電流が流れるため交流少信号の応答の抜き出しが困難になる。また、同じバイアス電圧でも周波数が低い交流信号は直流（周波数 0 Hz）に近くなるため、この場合も測定結果に大きな雑音が含まれたり急激に容量が低下し場合によっては負の容量を示す様に見えたりといった結果が得られる。これは本来のデバイス特性ではなく、その部分は重要な物理的意味を反映していない。

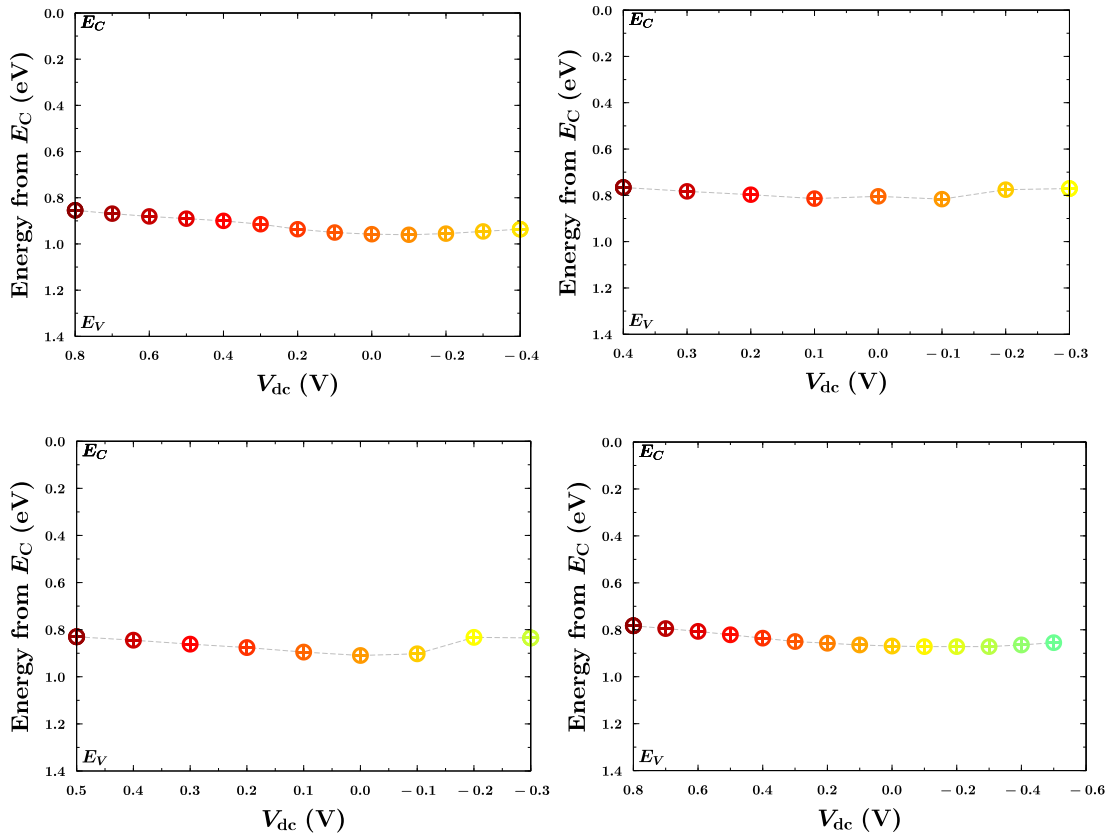


図 61. バイアス電圧毎の欠陥深さ測定結果 (左上: Ne, 右上: Ar, 左下: Kr, 右下: Xe)

図 60 には、FAB 照射なしの n-GaAs 表面の Au ショットキー電極の容量-周波数特性を示す。容量は周波数に対してほぼ一定となるが、順・逆バイアス電圧が大きく周波数が小さい領域での測定結果は FAB を照射した試料と同様に、バイアス電圧に依存して本来のデバイス特性を反映しない変化をする状態になっている。

まず、FAB を照射した 4 種類の試料の容量-周波数特性に対して、容量の角周波数の対数に対する変化 $dC/d(\ln \omega)$ が最も大きくなる様な角周波数を数値計算によって求め、第 2 章原理 2.4 節 アドミタンススペクトロスコピーにおける式 (37) に従って、伝導帯からの欠陥準位のエネルギーをバイアス電圧毎に求めた。

欠陥深さは伝導帯からおおよそ 0.8 eV 程度で一定であり、全ての試料に対してほぼ共通であった。

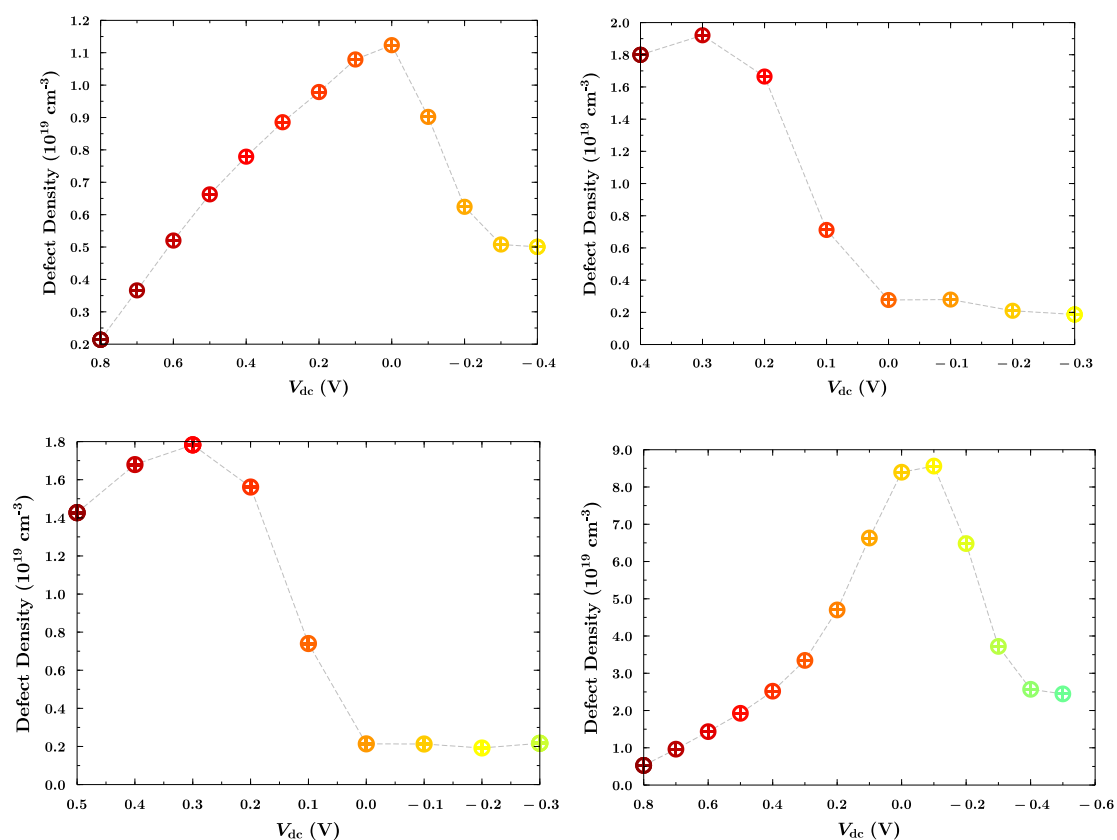


図 62. バイアス電圧毎の推定される欠陥密度 (左上:Ne, 右上:Ar, 左下:Kr, 右下:Xe)

以上で求めた欠陥深さの推定値を用いて、式(44)からバイアス電圧毎の欠陥密度の計算を行った。なお、ハイドープされているためフェルミレベルは伝導帯とほぼ一致していると仮定して計算した。結果を図 62 に示す。Ne, Ar, Kr-FAB を照射した試料については推定される欠陥密度はおよそ $1.0 - 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となっているが、Xe-FAB を照射した試料のみは $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度と非常に大きくなっていった。C-V 特性のグラフも Xe のみ特異的な変化をしていることと関係があると考えられる。また、欠陥密度のピーク値を与える直流バイアス電圧値は、試料毎に異なっていた。

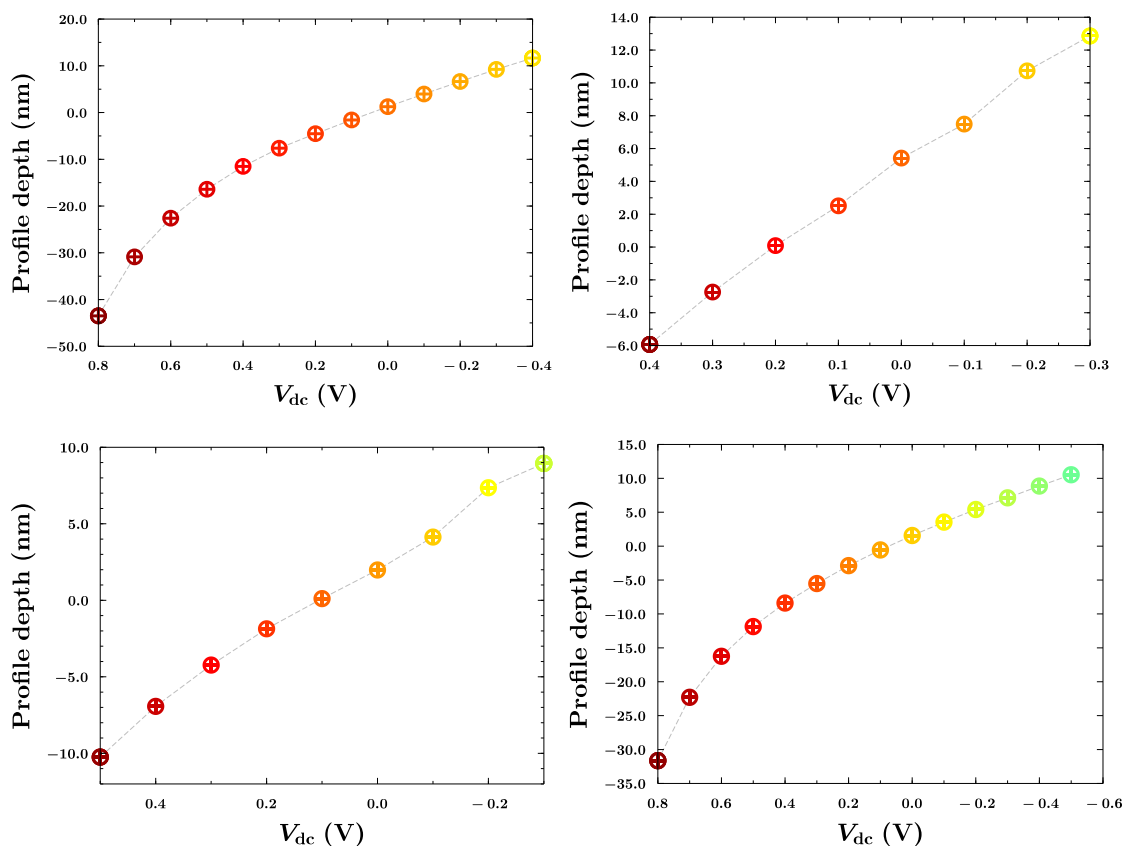


図 63. バイアス電圧毎の推定プロファイル深さ (左上: Ne, 右上: Ar, 左下: Kr, 右下: Xe)

また、ショットキー障壁のバンド曲がりをも三角ポテンシャルで近似し、フェルミレベル（電子の擬フェルミレベル）は空乏層中でも中性領域における伝導帯端にほぼ揃っていると仮定すると、直流バイアス電圧に対応するプロファイル深さ x が次の式で求まる。

$$x = \frac{V_{bi} - V - \Delta E}{V_{bi} - V} \cdot w \quad (45)$$

w は空乏層幅である。図 63 に、バイアス電圧と欠陥のエネルギー準位から推定されるプロファイル深さを示す。

順バイアス側ではプロファイル深さが浅くなり、逆バイアス側では深くなる傾向は全ての場合について共通であるが、容量変化が大きかったバイアス電圧範囲が試料毎に異なるためグラフの電圧の範囲が異なる。

図 61 から図 63 までの結果を図 64 の様にまとめて、プロファイル深さに対しての欠陥密度分布をプロットしたのが図 65 である。欠陥密度はすべての FAB 照射サンプルについてドーパ濃度である $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度を大きく超えている。なお、プロファイル深さが

負になっている範囲はバンドの曲がり方が過程と合わないと考えられるため、プロットの範囲に入れなかった。

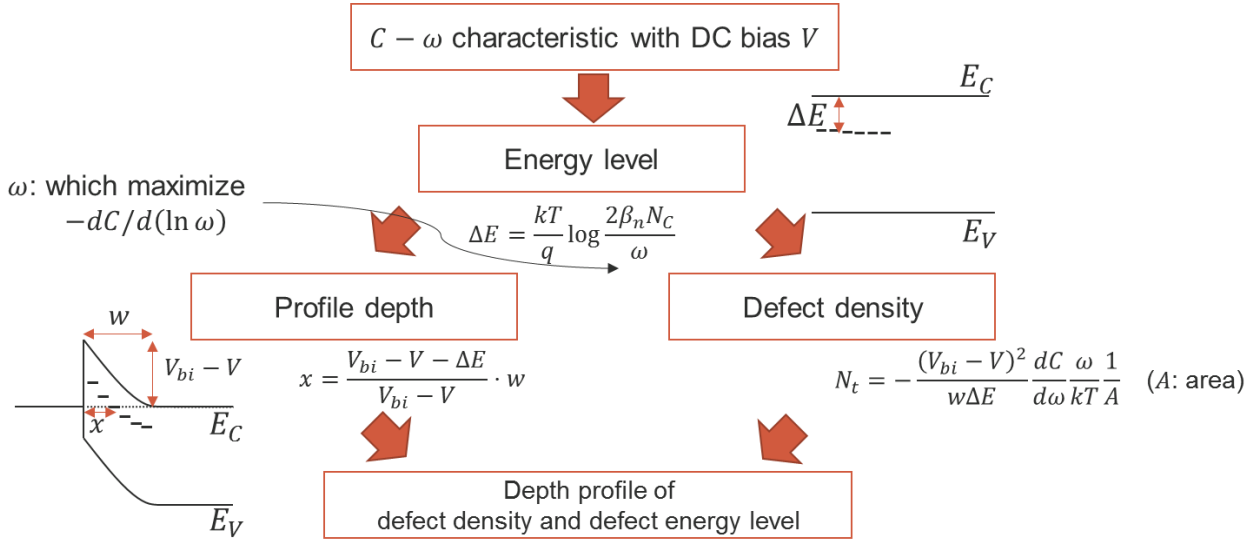


図 64. 欠陥密度の深さ方向プロファイルの計算方法

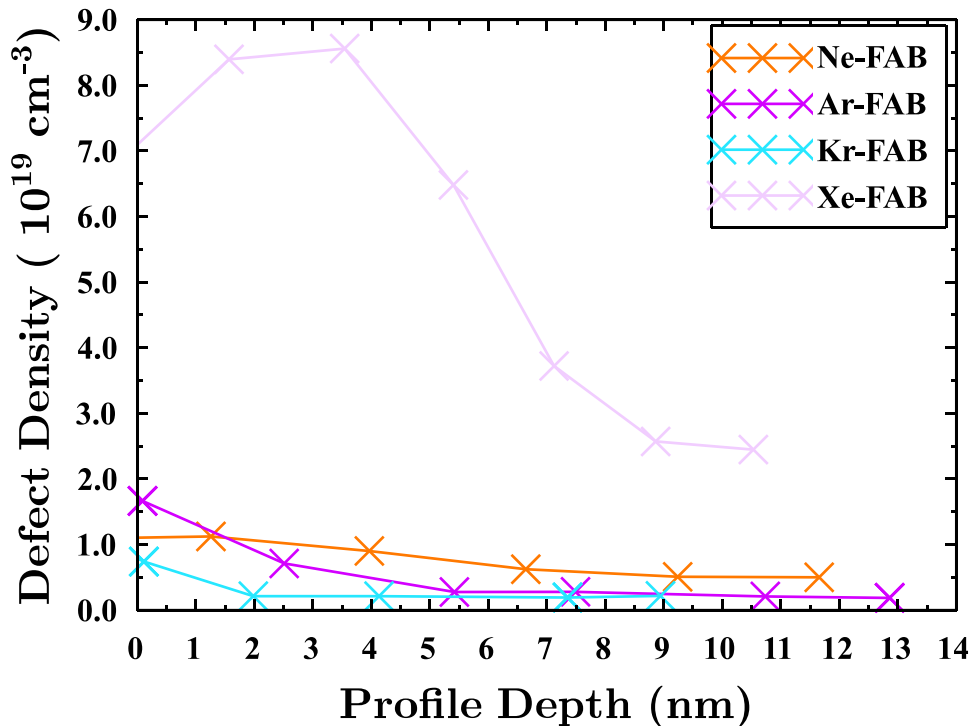


図 65. アドミタンススペクトロスコピーから推定される結晶欠陥密度の深さ方向分布

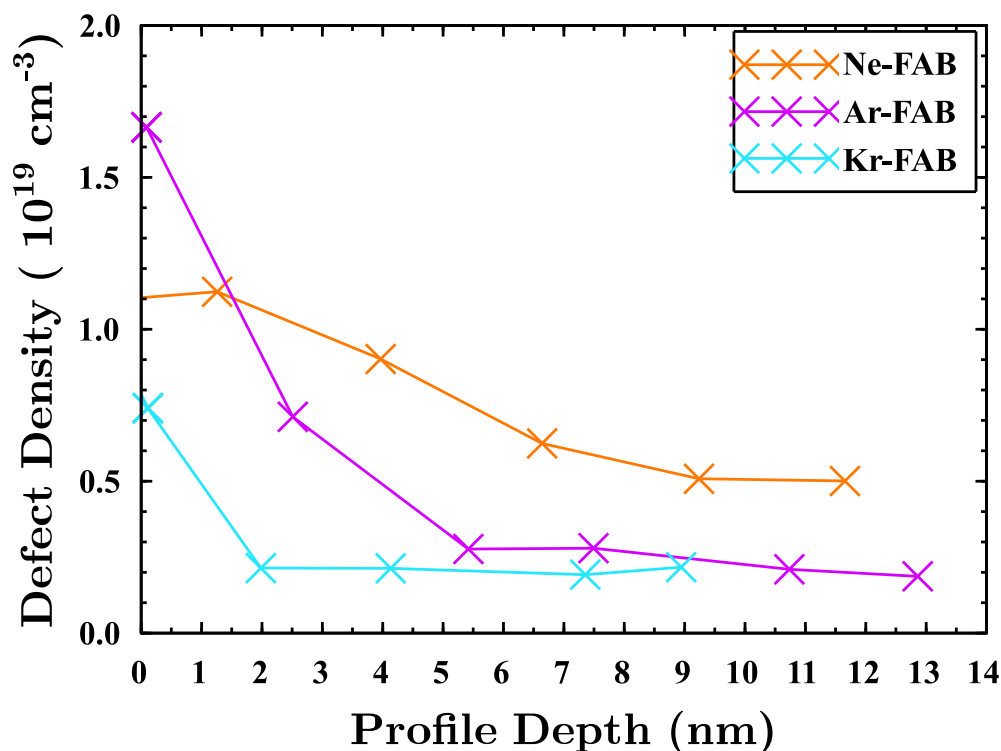


図 66. Ne, Ar, Kr 三種類の FAB 照射により導入される欠陥密度

FAB の照射により、表面ではキャリア密度を大きく超える欠陥密度が導入されていることが判明した。欠陥密度が表面から深くまで導入されている順に着目すると、 $\text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne} < (\text{Xe})$ であった。なお、Xe の測定結果は C-V 特性が歪んでいることやそこからキャリア密度の解析結果にも他のサンプルには無い大きな歪みが見られ、適切に測定できていない可能性が考えられる。可能性の一つとして、Xe による欠陥は深さ方向分布をあまり持たず、表面準位のごく浅い部分に大きな密度で集中している可能性などが考えられる。

3.8. n-GaAs/n-GaAs 接合試料の I-V 特性評価

接合した n-GaAs/n-GaAs 試料の表裏に AuGeNi オーミック電極を作製した。熱蒸着により AuGe の合金と続いて Ni を試料表面に蒸着し、 390°C 2 分の加熱処理を行った。図 67 に、そのようにして作成した異なる希ガス FAB による n-GaAs/n-GaAs 表面活性化接合界面の電流-電圧特性を示す。

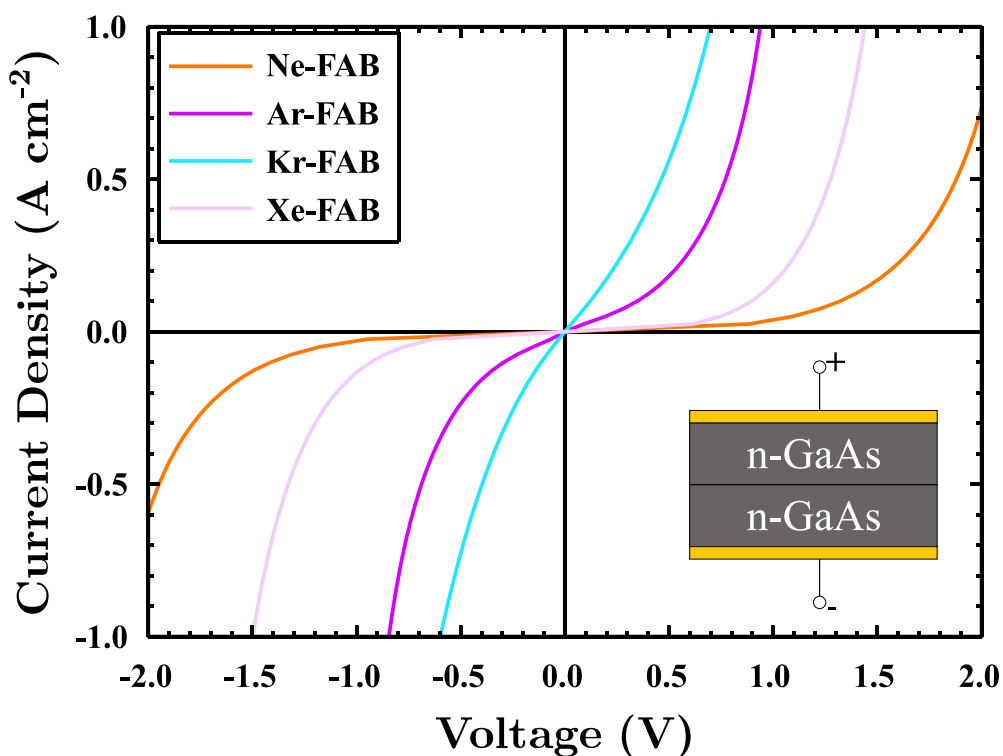


図 67. 異なる希ガス FAB による n-GaAs/n-GaAs 表面活性化接合界面の電流-電圧特性

電流-電圧特性はどれも若干 S 字状であり、接合界面にポテンシャル障壁が存在することを示唆している。これは、キャリア密度より大きな密度の欠陥準位にトラップされた電子がもつ電荷自体がポテンシャル障壁となるためである (図 68)。同じ電圧において電流が大きい順に Kr, Ar, Xe, Ne であった。この傾向は、欠陥密度の適切な評価に失敗した Xe-FAB 照射サンプルを除いては、欠陥密度が深くまで導入されている順と一致している。ここから、ポテンシャル障壁の幅が大きいほど、抵抗も大きくなることが予想される。

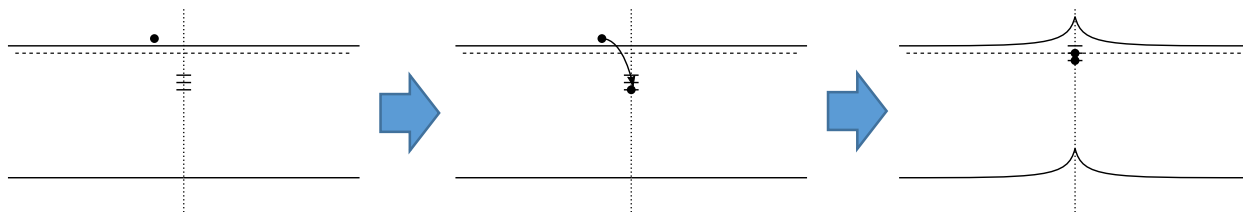


図 68. 接合界面付近に結晶欠陥が存在する場合の n 型同半導体接合界面のバンド図

3.9. TLM による n-GaAs に対しての AuGeNi 電極の接触抵抗評価

図 67 のグラフを得るに先立って、電極の接触抵抗が接合界面の電気抵抗に対して無視できるほど小さいかどうかを確認した。TLM による電極の接触抵抗評価を行った。

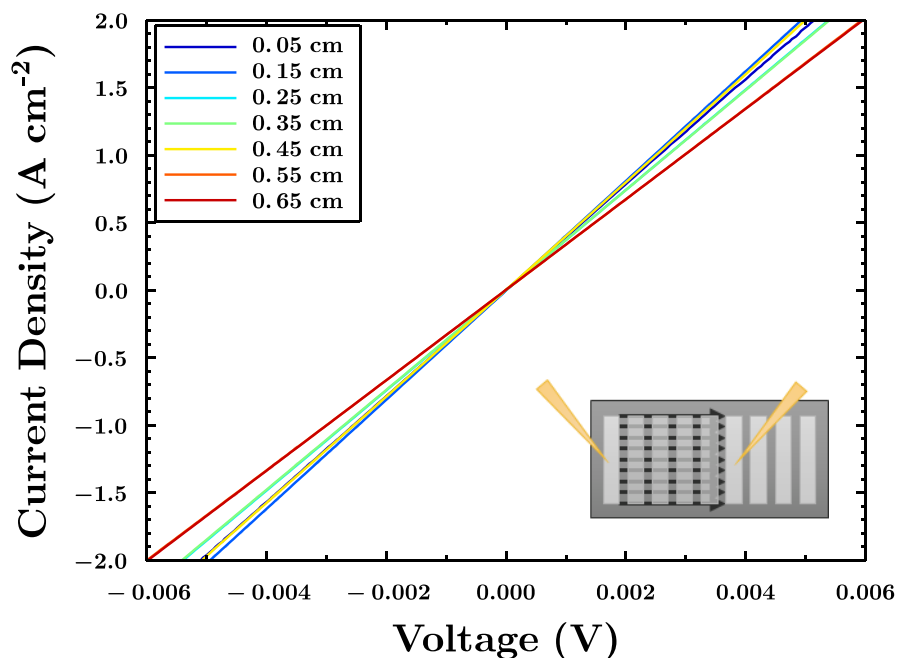


図 69. TLM 試料の I-V 特性測定結果

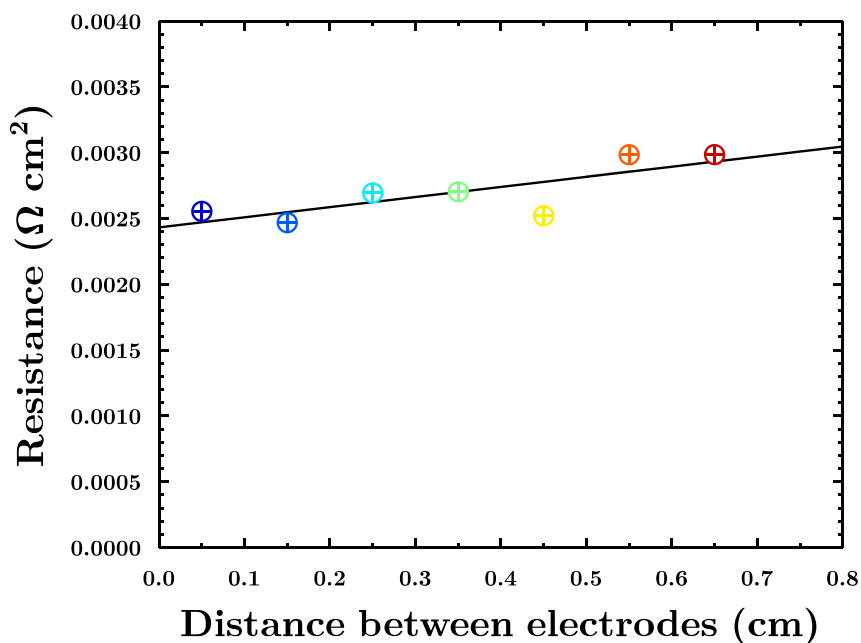


図 70. TLM 試料の電極間距離ごとの抵抗値の測定結果

図 69 と図 70 に、n-GaAs 基板に対して作成した AuGeNi 電極の TLM 測定結果を示す。ここから、電極の接触抵抗は $1.31 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ と評価される。従って、接合試料の I-V 特性のうち電極の与える影響は無視できる。

3.10. 欠陥準位を考慮した n-GaAs/n-GaAs 接合界面のバンド図

前節から、FAB 照射によりキャリア密度を超える密度の欠陥が接合界面付近に導入されていることが判明した。そこで、キャリア密度を超える欠陥密度が存在する場合の接合界面のバンド図を、Helmholtz-Zentrum Berlin が公開している無料で使用できる半導体シミュレータである AFORS-HET を用いて計算した。さらに、電流-電圧特性のシミュレーションを行った。

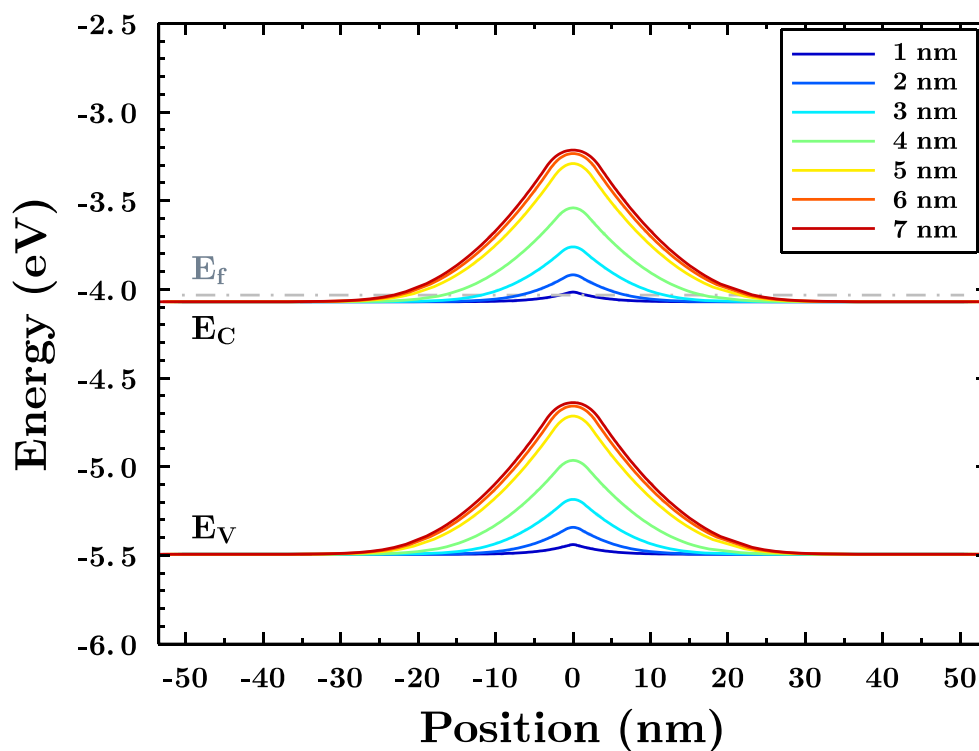


図 71. n-GaAs/n-GaAs 接合界面にキャリア密度 ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を超える欠陥密度がある幅を持った深さに存在する場合のバンド図 (数値計算結果)。欠陥が導入されている幅は 1-7 nm の範囲で変化させており、その範囲で欠陥密度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で一定とした。

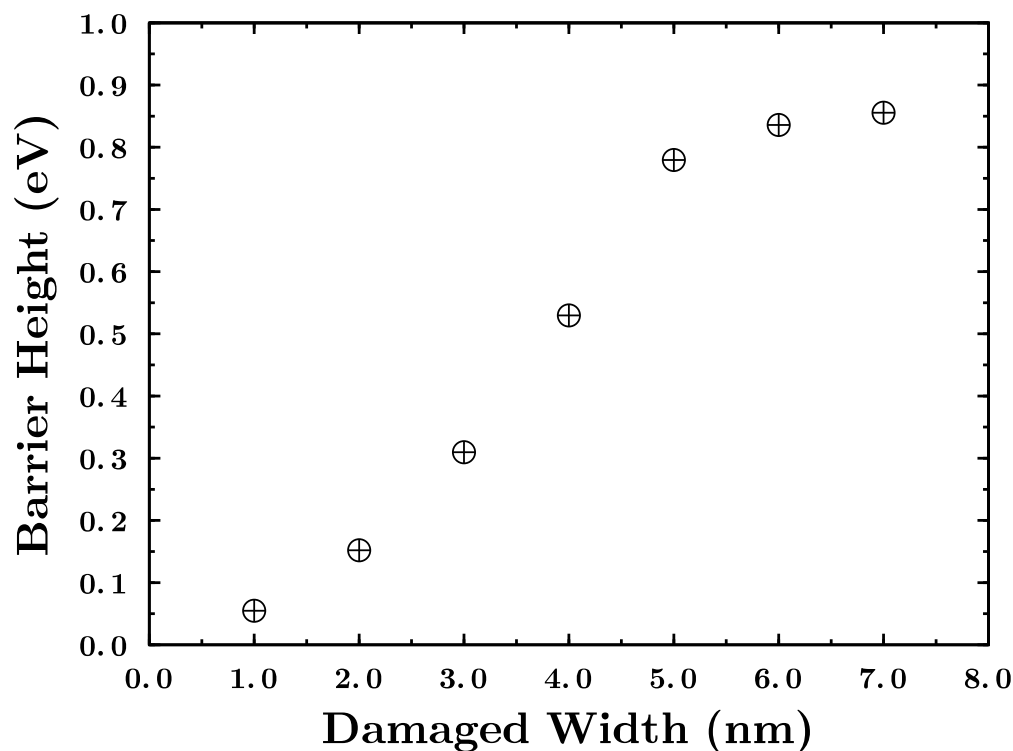


図 72. 上のバンド図における障壁高さと欠陥が導入されている深さの関係

図 71 に、接合界面にキャリア密度を超える欠陥密度の層がある場合、その厚さによってバンド図がどのようになるかを計算したものを示す。キャリア密度の高い層の厚みによって、ポテンシャル障壁の高さ自体も変化することが分かる。空乏層は固定電荷密度が小さい方に伸びるという事実を用いてこの現象を解釈することが出来る。ポテンシャル障壁が存在すると、同時に空乏層も生じる。この空乏層は、固定電荷密度がトラップされた電子の電化によって打ち消されている、欠陥が多い層に向かって伸びる割合が高いと考えられる。空乏層厚みが欠陥の存在する層の厚みと同程度になる場合には、ポテンシャル障壁の高さは小さいことが予想される。逆に欠陥が存在する層の厚みが空乏層幅よりも厚くなる場合には、欠陥深さとほぼ同程度のポテンシャル障壁となることが考えられる。欠陥が存在する層の厚みとポテンシャル障壁の高さについてプロットしたのが図 72 である。

欠陥密度がキャリア密度より高い層の厚さが厚い程、まずポテンシャル障壁の高さが高くなり、欠陥深さと同程度に高くなるとポテンシャル障壁の厚みが増加する。従って表面での欠陥密度がキャリア密度より高い場合には、電気抵抗は欠陥が深くまで分布する場合ほど電気抵抗が高くなると考えられる。

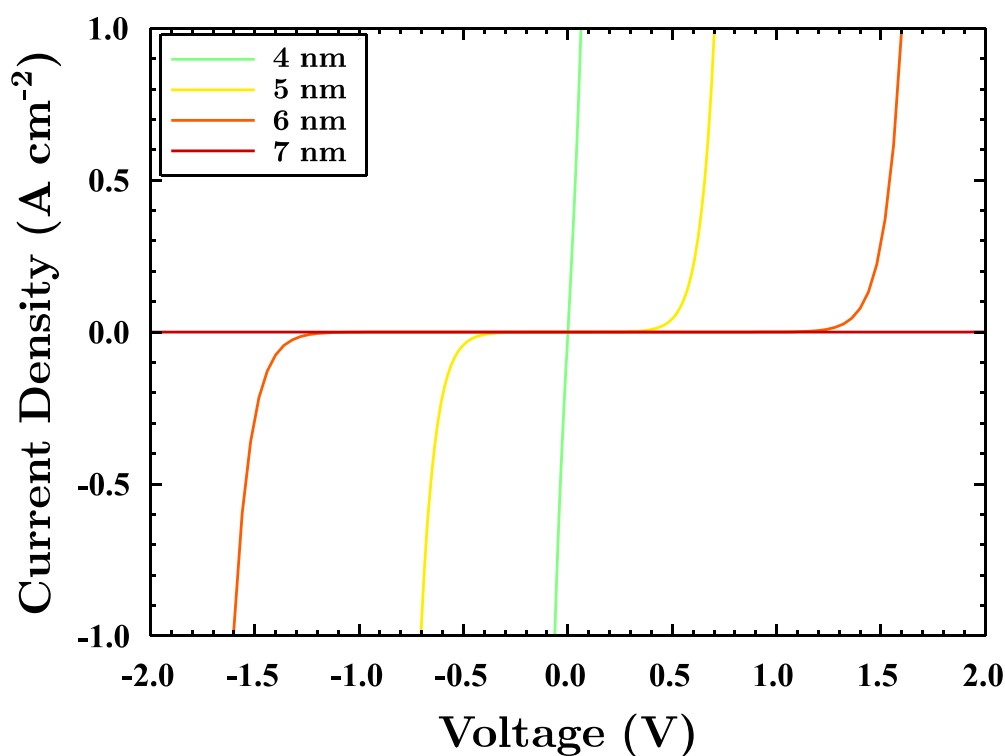


図 73. n-GaAs/n-GaAs 接合界面にキャリア密度 ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を超える欠陥密度がある幅を持った深さに存在する場合の電流-電圧特性。図 71 と対応している。

図 73 に、図 70 のバンド図と対応する I-V 特性のシミュレーション結果を示す。欠陥が導入される厚みが 4 nm から 7 nm の範囲で非常に大きく電気特性が変化していることが分かる。なお、それ以下やそれ以上の厚みではグラフの範囲内で電流が全く流れないまたは逆に非常に大きく流れるため、プロットから除外した。グラフの範囲は図 67 と一致しており、その傾向を良く再現する。

この事実から、ジャスト基板同士の n-GaAs/n-GaAs の接合界面の電気特性は、FAB 照射によって導入される結晶欠陥による影響でほぼ説明できる事が考えられる。

第4章 結論

4.1. 各実験の結論

本研究において、表面活性化接合の接合界面における電気特性のより深い理解のために、

- FAB 照射による GaAs 同士の表面活性化接合界面に導入される欠陥の TEM 像による観察
- FAB 照射後の GaAs 表面近傍量子井戸からの発光強度変化のフォトルミネッセンスおよびその分布測定
- FAB 照射後の GaAs 表面粗さの変化の測定
- FAB 照射後の GaAs 表面に作製したショットキー接合における交流応答測定による欠陥密度の推定
- FAB により導入された欠陥密度がキャリア密度を上回る場合の接合界面のバンド図と電気特性のデバイスシミュレーション

を行った。

はじめに、表面活性化接合による n-GaAs/n-GaAs 接合界面の TEM 像から、接合界面に存在する FAB 照射によるダメージの存在を確認した。イオン注入シミュレーションとの結果と合わせて、より詳細な欠陥の分布についての考察が必要であると判断した。

2 番目に、FAB 照射後の GaAs 表面近傍量子井戸からの発光強度変化のフォトルミネッセンスおよびその分布測定から、FAB を照射した GaAs 結晶表面には結晶欠陥が導入されており、その影響で GaAs 表面近傍の量子井戸からの PL 発光が消失することが予想された。試料表面から量子井戸までの深さが 150 nm の場合において、5 秒の FAB 照射により発光が消失する程の非常に高い感度の測定法である点が特徴的であった。イオン注入シミュレータを用いて照射された原子の侵入長を推定すると、おおよそ 10 nm 以下であることから、量子井戸層が直接ダメージを受けたのではなく、浅い領域に導入された大量の欠陥準位によってキャリアの非発光再結合レートが大きくなり、量子井戸での発光再結合が起こる頻度が著しく低下している可能性が考えられた。しかしこの手法は非常に感度が高く、可能な限りの低ダメージ化を試みても発光が完全に消失してしまい、接合条件による導入されるダメージの比較はほぼ不可能であった。唯一、非常に浅い角度(約 10°)から FAB を照射した試料のみ発光が残存し、この測定方法はダメージ量との相関関係を持っていることと、浅い角度からの FAB の照射が導入される欠陥密度の低減に有効な手段の一つであることが示唆された。

3 番目に、FAB を照射した後の GaAs 表面粗さの変化を AFM による表面形状測定から確認することで、FAB が非常に優秀な表面平坦性を示す事が判明した。照射前は表面粗さが Ra 値で 0.9 nm 程度であったが、FAB 照射によるエッチングで Ra = 0.2 nm 程度に今回検討した接合条件においては表面の平坦性はほとんど一定でかつ非常に小さく、n-GaAs/n-GaAs 接合試料における表面の未結合手が接合界面の電気抵抗に寄与している量

は、FAB に用いた希ガス種による影響よりも小さい事が予想された。

4 番目に、FAB 照射後の GaAs 表面に作製したショットキー接合における交流応答測定による欠陥密度の推定から、Ne, Ar, Kr, Xe-FAB を照射した試料についてドーパ濃度を超える欠陥密度が導入されている事が示唆された。欠陥密度の深さ方向分布について、Ne, Ar, Kr-FAB 照射試料はイオン注入シミュレーションと近い結果が得られた。また、欠陥密度がキャリア密度を大きく超えるような深さの範囲について Kr, Ar, Ne の順であり、これは n-GaAs/n-GaAs 接合界面において抵抗が小さい順と一致することが分かった。しかし、Xe-FAB については表面から深い位置に多くの欠陥準位が導入されている結果となり、イオン注入によるシミュレーションと異なる傾向を示した。これは、表面近傍に非常に多くの欠陥準位が存在するためフェルミレベルが強く表面付近にピンニングを起こしており、アドミタンススペクトロスコピーを行う際に必要なバンド図やフェルミレベル位置についての仮定が適当でなくなっていると考えられる。

最後に、アドミタンススペクトロスコピーから推定された様な欠陥密度がキャリア密度を上回る部分が接合界面に存在する場合のバンド構造と、その際の電流電圧特性をデバイスシミュレーションにより計算した。その結果、キャリア密度を大きく超える欠陥密度が導入されるとその部分にポテンシャル障壁が導入されることが判明した。n-GaAs/n-GaAs 接合界面の電気抵抗は、欠陥評価が適切であると考えられる Ne, Ar, Kr については欠陥密度の分布からほぼ説明が可能である。Xe に関しては、前述のように実際は Ar, Kr より更に浅い領域に集中して存在しているため、適切に評価できていないと考えられる。

4.2. まとめと本研究の成果

フォトルミネッセンス測定による表面近傍の量子井戸発光の FAB 照射前後の変化から、非常に高い精度で FAB 照射によるダメージの有無を確認することが可能である。この評価方法は、FAB 照射の有無を広い範囲で調査する際に有効であると考えられる。

アドミタンススペクトロスコピーを応用することで、FAB により導入される結晶欠陥の深さ方向分布を始めとする性質が明らかになった。そこから接合界面の電気特性は、同じ半導体結晶同士で結晶面方位の揃った接合に関しては、FAB 照射によって導入される結晶欠陥により説明できることが n-GaAs/n-GaAs の場合から示唆された。本研究は、これまで試行錯誤的な要素が排除できなかったこれまでの表面活性化接合による低抵抗な接合界面の作製を目的とした接合条件の検討に、初めて定量的かつ直接的な指標を与えるを試み、FAB に用いる原子種を変化させた幾つかの場合について成功した。

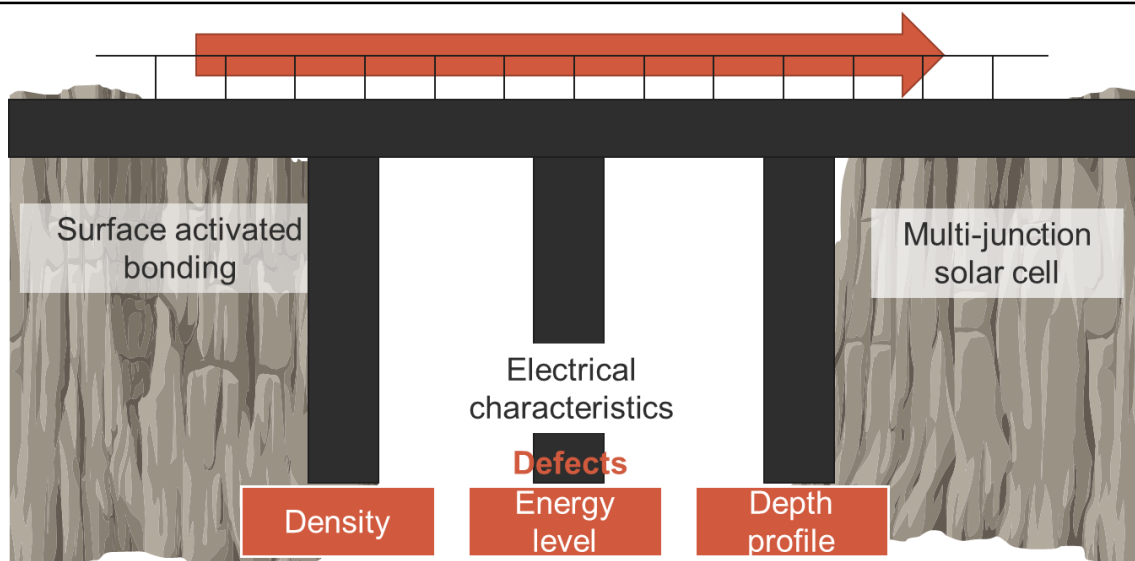


図 74. 本研究によって表面活性化接合界面の電気特性の大きな要因である、接合界面付近に導入される結晶欠陥の性質が明らかになった。その結果を利用して、欠陥密度の定量的評価とそれに基づく欠陥密度自体の低減による低抵抗な接合の作製等、より柔軟なプロセスが可能になると考えられる。

第5章 参考文献

- [1] A. S. Brown and M. a Green, “Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 96–100, Apr. 2002.
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [3] J. F. Wheeldon, C. E. Valdivia, A. Walker, G. Kolhatkar, D. Masson, B. Riel, S. Fafard, A. Jaouad, A. Turala, R. Ar??s, V. Aimez, T. J. Hall, and K. Hinzer, “GaAs, AlGaAs and InGaP tunnel junctions for multi-junction solar cells under concentration: Resistance study,” in *AIP Conference Proceedings*, 2010, vol. 1277, pp. 28–31.
- [4] T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imaizumi, M. Takahashi, S. Systems, and D. Group, “World’s highest efficiency triple-junction solar cells fabricated by inverted layers transfer process,” *Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 35th, pp. 412–417, 2010.
- [5] J. Geisz, D. Friedman, and J. Ward, “40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions,” *Appl. Phys. ...*, 2008.
- [6] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, V. Ley, P. Patel, P. Sharps, and T. Varghese, “High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 8, pp. 1370–1374, 2010.
- [7] P. Patel, D. Aiken, A. Boca, B. Cho, D. Chumney, M. B. Clevenger, A. Cornfeld, N. Fatemi, Y. Lin, J. McCarty, F. Newman, P. Sharps, J. Spann, M. Stan, J. Steinfeldt, C. Strautin, and T. Varghese, “Experimental results from performance improvement and radiation hardening of inverted metamorphic multijunction solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 3, pp. 377–381, 2012.
- [8] M. Yamaguchi, “III–V compound multi-junction solar cells: present and future,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 1–2, pp. 261–269, Jan. 2003.
- [9] S. Yoshidomi, M. Hasumi, and T. Sameshima, “Investigation of conductivity of adhesive layer including indium tin oxide particles for multi-junction solar cells,” *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 4, pp. 2113–2118, Apr. 2014.

-
- [10] T. Sameshima, J. Takenezawa, M. Hasumi, T. Koida, T. Kaneko, M. Karasawa, and M. Kondo, "Multi Junction Solar Cells Stacked with Transparent and Conductive Adhesive," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 052301, May 2011.
- [11] A. Plöchl and G. Kräuter, "Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 25, pp. 1–88, 1999.
- [12] M. Jackson, "Reduction of the potential energy barrier and resistance at wafer-bonded n-GaAs/n-GaAs interfaces by sulfur passivation," *J. Appl. ...*, 2011.
- [13] K. Tanabe, K. Watanabe, and Y. Arakawa, "III-V/Si hybrid photonic devices by direct fusion bonding," *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–6, 2012.
- [14] T. Tibbits, P. Beutel, E. Oliva, and C. Karcher, "New Efficiency Frontiers with Wafer-Bonded Multi-Junction Solar Cells," *ise.fraunhofer.de*, no. September, pp. 1–4, 2014.
- [15] S. Essig, O. Moutanabbir, a. Wekkeli, H. Nahme, E. Oliva, a. W. Bett, and F. Dimroth, "Fast atom beam-activated n-Si/n-GaAs wafer bonding with high interfacial transparency and electrical conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 203512, 2013.
- [16] F. Dimroth, T. Roesener, S. Essig, C. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefert, K. Volz, T. Hannappel, D. Haussler, W. Jager, and A. W. Bett, "Comparison of Direct Growth and Wafer Bonding for the Fabrication of GaInP/GaAs Dual-Junction Solar Cells on Silicon," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 2, pp. 620–625, Mar. 2014.
- [17] K. Derendorf, S. Essig, E. Oliva, and V. Klinger, "Fabrication of GaInP/GaAs//Si solar cells by surface activated direct wafer bonding," *IEEE J. Photovoltaics*, pp. 1–6, 2013.
- [18] S. Essig, J. Benick, M. Schachtner, A. Wekkeli, M. Hermle, and F. Dimroth, "Wafer-Bonded GaInP/GaAs//Si Solar Cells With 30% Efficiency Under Concentrated Sunlight," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 3, pp. 977–981, 2015.
- [19] J. Liang, T. Miyazaki, and M. Morimoto, "Electrical properties of p-Si/n-GaAs heterojunctions by using surface-activated bonding," *Appl. Phys. Express*, 2013.
- [20] J. Liang, M. Morimoto, S. Nishida, and N. Shigekawa, "Band structures of Si/InGaP heterojunctions by using surface-activated bonding," *Phys. Status Solidi*, vol. 10, no. 11, pp. 1644–1647, Nov. 2013.
- [21] N. Shigekawa and J. Liang, "Fabrication of nitride/Si tandem cell structures with
-

- low environmental burden by surface activated bonding,” *Phys. status solidi ...*, pp. 1–4, 2014.
- [22] S. Uchida, T. Watanabe, and H. Yoshida, “Room-temperature GaAs/InP wafer bonding with extremely low resistance,” *Appl. Phys. ...*, vol. 112301, 2014.
- [23] S. Kim, D.-M. Geum, M.-S. Park, C. Z. Kim, and W. J. Choi, “GaAs solar cell on Si substrate with good ohmic GaAs/Si interface by direct wafer bonding,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 372–376, 2015.
- [24] T. Chung, L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga, “Room temperature GaAs□ Si and InP□ Si wafer direct bonding by the surface activated bonding method,” *Nucl. Instruments Methods ...*, 1997.
- [25] T. Chung, L. Yang, N. Hosoda, H. Takagi, and T. Suga, “Wafer direct bonding of compound semiconductors and silicon at room temperature by the surface activated bonding method,” *Appl. Surf. Sci.*, 1997.
- [26] A. G. Milnes and D. L. Feucht, *Heterojunctions and metal semiconductor junctions*. New York and London: Academic Press, 1972.
- [27] 高木秀樹, “表面活性化法によるシリコンウェハの常温接合,” 東京大学, 1999.
- [28] Y. Wang, W. Chen, Q. Wei, W. Chen, R. Li, Y. Pan, Z. Yang, G. Zhang, and X. Hu, “Modified transmission line model to investigate non-Ohmic contact behavior and its application on GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 086105, 2007.
- [29] M. Ahmad, a. P. Shah, D. K. Sharma, N. R. Roy, and B. M. Arora, “Determination of semiconductor resistance under a contact,” *Solid. State. Electron.*, vol. 46, no. 4, pp. 505–512, Apr. 2002.
- [30] G. Reeves and H. Harrison, “Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements,” *Electron Device Lett. IEEE*, vol. EDL-3, no. 5, pp. 111–113, 1982.
- [31] H. C. Card, “Aluminum-Silicon Schottky barriers and ohmic contacts in integrated circuits,” *Electron Devices, IEEE Trans.*, vol. 23, no. 6, pp. 538–544, 1976.
- [32] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H. W. Schock, “Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 80, pp. 4411–4420, 1996.
- [33] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, and M. Burgelman, “Investigation of defects by admittance

-
- spectroscopy measurements in poly (3-hexylthiophene):(6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, 2011.
- [34] S. Mestanza and N. Frateschi, “Electron cyclotron plasma etching damage investigated by InGaAs/GaAs quantum well photoluminescence,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2006.
- [35] 田島 道夫, “GaAs中の深い準位EL2の発光遷移,” 応用物理, vol. 57, no. 1, pp. 2–19, 1988.
- [36] "P.W. Yu and C. E. Stutz", “Effects of heat treatment on the 0.8 eV photoluminescence emission in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures,” *J.Electr.Mat.*, vol. 22, no. 12, pp. 1441–1444, 1993.

第6章 本研究に関わる発表

国際学会

- 1) ○Daiji Yamashita, Genki Kono, Takuya Hoshii, Kentaroh Watanabe, Masakazu Sugiyama, Tadatomo Suga, Yoshitaka Okada, Yoshiaki Nakano. The Effect of Fast-Atom-Beam Ion Species in the Surface Activated Bonding Process for Multi-Junction Solar Cells. European PV Solar Energy Conference 2015. 4B0.10.1. CCH Congress Centre, Hamburg, Germany. 15/9/2015.
- 2) ○Genki Kono, Masahisa Fujino, Daiji Yamashita, Kentaroh Watanabe, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, Tadatomo Suga. Effects of Ion Species for the Surface Activated Bonding of GaAs Wafers on the Characteristics of the Bonded Interfaces. 2015 International Conference on Electronics Packaging & iMAPS All Asia Conference. TE2-5. Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan. 16/4/2015.
- 3) ○Genki Kono, Masahisa Fujino, Daiji Yamashita, Kentaroh Watanabe, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, Tadatomo Suga. Surface activated Ge/GaAs wafer bonding for multi-junction solar cells. 2014 International Conference on Electronics Packaging. FE3-5. Toyama International Convention Center, Toyama, Japan. 25/4/2014.
- 4) ○Genki Kono, Masahisa Fujino, Daiji Yamashita, Kentaroh Watanabe, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, Tadatomo Suga. Directly bonded Ge/GaAs by surface activated bonding for high efficiency III-V multi-junction solar cells. 2014 4th IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration. 16/7/2014.

国内学会

- 5) ○山下大之, 河野元紀, 渡辺健太郎, 杉山正和, 須賀唯知, 中野義昭, 多接合太陽電池への応用に向けた GaAs/Ge 表面活性化接合技術の検討、第 61 回度応用物理学会春季学術講演会、[19p-F4-9]、神奈川県相模原市中央区淵野辺 5-10-1 青山学院大学相模原キャンパス、2014 年 3 月 19 日
- 6) ○山下大之, 河野元紀, 渡辺健太郎, 杉山正和, 須賀唯知, 中野義昭, 多接合太陽電池応用に向けた GaAs/Ge 表面活性化接合技術の検討、第 62 回度応用物理学会春季学術講演会、[13p-P19-16]、神奈川県平塚市北金目 4-1-1 東海大学湘南キャンパス、2015 年 3 月 13 日

第7章 謝辞

本研究を進めるにあたってお世話になった多くの方々に、短くではありますが感謝の意を示したいと思います。

杉山正和准教授には指導教員として常日頃数多くの助言を頂き、困難の多い共同研究をなんとか形にするために、力を尽くして頂きました。研究を進めるにあたって問題が生じた際相談すべき時期を逃してしまい、多くの場でご迷惑をお掛け致しましたが、最後まで支えて頂いたことにまことに感謝申し上げます。

渡辺健太郎講師には様々な実験操作について丁寧にご指導を頂き、プロセスの実践的基礎についてご指導頂きました。研究の方針についても多くのご意見を頂き、停滞していた時期に厳しい言葉も頂きましたが、常に何らかの形で助けようとして頂きましたことに感謝申し上げます。

中野義昭教授には、発表練習等の機会の研究や発表内容に対するご意見を頂きました。共同研究を進めるにあたって憔悴していた際も声を掛けて頂き、大変感謝しております。

種村拓夫助教にも本研究について気にかけて頂き、今後の自分の研究の参考となる意見を度々聞かせて下さいました。どうもありがとうございました。

河野元紀氏には、東京大学大学院 精密工学専攻 須賀研究室での1年上の先輩として、全ての接合実験を行っていただきました。1年分の研究に対する考え方の差の分引っ張って頂き、感謝致します。

須賀研究室の藤野真久助教には、無理を言ってお忙しい中少ない機会を使って故障箇所が残る接合装置でのFAB照射実験を代わりに全て行って頂きました。ありがとうございました。

須賀唯知教授には、共同研究の節目での打ち合わせで厳しい意見を頂きました。研究の進みが遅いために否定的な意見を多く頂きましたが、最後まで共同研究を許して頂き、ありがとうございました。本研究は、須賀研究室の皆様の協力無しには成し得ないものでした。重ねて感謝申し上げます。

東京大学 先端科学技術研究センター 岡田研究室の星井拓也助教には、欠陥評価についての基本的知識と実験操作について、大変丁寧にご指導を頂きましたことに感謝申し上げます。

岡田至崇教授には、岡田研究室の研究設備をお借りしての測定を快諾して下さい、大変感謝しております。本研究の要であるアドミタンススペクトロスコーピーによる欠陥評価は、岡田研究室の皆様のお力により、初めて達成されたものです。どうもありがとうございました。

研究室の先輩方には、研究を進めるに当たって多くの方々に助けを頂きました。中村亮裕様には、AFMの使用方法を始めとし、本研究に関する多くのアドバイスを頂きました。トープラサートポン カシディット様には、実験操作や研究方針についてのご意見を数多く頂

き、国際学会でも大変多くの幅広いご助力を頂きました。井上智之様には、研究について話を
する機会が多く、自分と研究に対する考え方のレベルの差を感じ、学ばなければいけない
事を多く感じさせられました。

また、共に研究を行ってきた同期からも多くの支えを頂きました。川端祐斗氏、鈴木健太
郎氏、鈴木道洋氏、千枝航氏、福田将治氏らを始めとする研究室同期のメンバーと修士とし
て共に過ごした時間は、研究以上に価値の有るものでした。

後輩からも、多くの助けを頂きました。AFM の使用方法について教えて頂いた小林竜馬
氏、本郷の測定装置関連で助けを頂いた小松憲人氏、TLM 解析のミスを訂正して頂いた長
岡恵里奈氏を始めとして、それぞれの研究について私の興味本位の質問に対して丁寧に答
えて頂いていた皆様に感謝したいと思います。

中野杉山種村研の皆様のおかげをもちまして、研究生活も日々の生活も大変有意義なも
のとなりました。ここで紹介させて頂いた方々以外のメンバーの方々にも、重ねてお礼を申
し上げます。大変お世話になりました。