

氏名 (本籍)	小林 智司 (長野県)
学位の種類	博士 (工学)
学位記号番号	甲第 108 号
学位授与年月日	平成 11 年 3 月 25 日
専攻	電子情報システム工学専攻
学位論文題目	「ナノ結晶GaN薄膜の作製と物性評価およびその薄膜トランジスタへの応用」 (The preparation and characterization of nano-crystalline GaN thin films and their application for the thin film transistor)
学位論文審査委員	(主査) 教授 仁 田 昌 二 (副査) 教授 清 水 宏 晏 教授 安 田 直 彦 教授 野々村 修 一 助教授 伊 藤 貴 司

## 論文内容の要旨

本論文は、反応性スパッタリング法を用いてナノ結晶窒化ガリウム薄膜半導体とアモルファス窒化アルミニウムの作製を可能にした。さらにその構造にナノ結晶が含まれていること、光学ギャップは3 eV程度の透明な薄膜で電気伝導度の制御光および光電気伝導を有する等の基本的な物性を明らかにした。またナノ結晶窒化ガリウムを薄膜トランジスタの活性層に利用し、透明トランジスタの可能性を示した。本論文はこれらの重要な研究結果を含んでおり、審査の結果合格と判定した。

nc-GaN 薄膜作製のための金属 Ga をターゲットにした大面積化可能な反応性スパッタリング法を開発し、300℃の低温での成膜を可能にした。ガラス基板上に製膜したGaN薄膜は、六方晶の結晶がランダムな配向で成長していることを示し、製膜温度や投入電力によって5~76 nmのナノサイズの六方晶ナノ結晶が含まれている事を示した。

nc-GaN薄膜は透明で、光学エネルギーギャップは $E_{\text{opt}} > 3.0$  eV以上であった。室温での暗電気伝導度 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は製膜条件および膜厚によって $10^{-11}$ から $10^{-3}$  S/cmまで変化させることができた。熱起電力測定から、nc-GaN薄膜はn型であることを明らかにした。nc-GaN薄膜はn型化は不純物である酸素の混入と窒素のポイドが原因と考えられる事を示した。

nc-GaN 薄膜は光導電性を示すことを示し、nc-GaN 薄膜においてPPC現象が観測でき、DCベンディング法により得られる光照射により誘起される体積変化とPPCが強い関係を持つことを見いだした。

X線小角散乱測定における散乱強度は、基板温度の増加に伴い減少した。このことから、基板温度を高くすることにより試料の均質性が向上できることが分かった。300℃で製膜した試料は、局在準位が少なく $E_{\text{c}}$ が約290 meV、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 40$  cm<sup>-1</sup>であった。また、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は $\sim 10^{-8}$  S/cmで比較的高抵抗であった。一方400℃で製膜した試料では、フリーキャリア吸収が1.8 eV以下のフォトンエネルギー領域において観測され、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は $\sim 10^{-3}$  S/cmと非常に抵抗の低い試料であった。結晶性の向上に伴う不純物のドーピング効率の増加が原因であると考えた。

nc-GaNの水素化は、ギャップ内に局在準位を形成するがスピンレスであることを示した。しかし、アニール処理を行うことにより、Ga-Hの水素がN-Hの水素より低温で脱離し、スピンセンター(g値 $\sim 2.004$ )が増加することが分かった。スピン密度は600℃のアニール処理後が最大で、約 $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>であった。さらに800℃のアニールによって試料中の水素は赤外吸収測定では検出できない程度まで脱離し、スピンセンターも $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>以下まで減少した。アニール処理によって、X線強度および結晶サイズが増加していることから、アニールによって試料が再構成し、結晶化が促進したと考えた。水素化されていないnc-GaN薄膜のアニール処理において、

600 °C 以下のアニール処理によって、局在準位は増加した。また、製膜直後の試料では測定限界以下であったスピン密度は約  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで増加した。それに伴い、試料は高抵抗化した。しかし、800 °C アニールによって局在準位およびスピン密度は nc-GaN:H 同様に減少し、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$  およびスピン密度は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であった。フォトルミネッセンス法を用いて約 2.4 eV および 3.2 eV 付近にブロードな発光ピークが観測された。また 800°C アニール後は非輻射的再結合センターの減少により、3.2 eV 付近の発光強度は増大した。X線回折では強度および結晶サイズにおいて大きな変化は認められなかったが、これらの変化は微結晶粒界や基板との界面付近などのアモルファス構造部分の再構成によって生じている可能性を示した。

nc-GaNの最適化の結果、nc-GaN /SiO<sub>2</sub>/n+ Si 構造のボトムゲート型 TFT において、基板温度 300 °C、投入電力 60 W で作製し、800 °C でアニール処理を行った nc-GaN TFT で、移動度  $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、スイッチング比  $> 10^6$  およびしきい値電圧 5 V 以上である結果を得た。実際に実用化されている a-Si:H TFT や poly-Si TFT の特性と比較すると、しきい値電圧を除き移動度およびスイッチング比においてはほぼ同等レベルにまで向上できた。加えて、a-Si:H TFT や poly-Si TFT で問題となる高温下や可視光照射下においても、安定した動作が得られることを見いだした。また、赤外光・可視光を入射を気にせずに使用できる紫外線センサーへの応用も実現できる可能性を示した。

Al/a-SiO<sub>2</sub>/nc-GaN 構造トップゲート型 TFT において、アニールを行わずに  $19 \text{ cm}^2/\text{V}$  という高い移動度が得られた。また、アモルファス AlN 薄膜をゲート絶縁膜へ応用した nc-GaN/a-AlN/ITO 構造ボトムゲート型の透明 TFT を試作した。移動度は熱処理した nc-GaN TFT および a-Si:H TFT と同等の  $0.4 \text{ cm}^2/\text{V}$  まで向上した。低温プロセスのみによって実用化レベルのトランジスタ特性を有する nc-GaN TFT の作製方法を開発することができた。

## 学位論文等審査結果の要旨

本論文は、反応性スパッタリング法を用いてナノ結晶窒化ガリウム薄膜半導体とアモルファス窒化アルミニウムの作製を可能にした。さらにその構造にナノ結晶が含まれていること、光学ギャップは 3 eV 程度の透明な薄膜で電気伝導度の制御光および光電気伝導を有する等の基本的な物性を明らかにした。またナノ結晶窒化ガリウムを薄膜トランジスタの活性層に利用し、透明トランジスタの可能性を示した。本論文はこれらの重要な研究結果を含んでおり、審査の結果合格と判定した。

nc-GaN 薄膜作製のための金属 Ga をターゲットにした大面積化可能な反応性スパッタリング法を開発し、300°C の低温での成膜を可能にした。ガラス基板上に製膜した GaN 薄膜は、六方晶の結晶がランダムな配向で成長していることを示し、製膜温度や投入電力によって 5~76 nm のナノサイズの六方晶ナノ結晶が含まれている事を示した。

nc-GaN 薄膜は透明で、光学エネルギーギャップは  $E_{\text{opt}} > 3.0 \text{ eV}$  以上であった。室温での暗電気伝導度  $\sigma_{\text{r.t.}}$  は製膜条件および膜厚によって  $10^{-11}$  から  $10^{-3} \text{ S/cm}$  まで変化させることができた。熱起電力測定から、nc-GaN 薄膜は n 型であることを明らかにした。nc-GaN 薄膜は n 型化は不純物である酸素の混入と窒素のポイドが原因と考えられる事を示した。

nc-GaN 薄膜は光導電性を示すことを示し、nc-GaN 薄膜において PPC 現象が観測でき、DC ベンディング法により得られる光照射により誘起される体積変化と PPC が強い関係を持つことを見いだした。

X線小角散乱測定における散乱強度は、基板温度の増加に伴い減少した。このことから、基板温度を高くすることにより試料の均質性が向上できることが分かった。300°C で製膜した試料は、局在準位が少なく  $E_{\text{v}}$  が約 290 meV、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$  であった。また、 $\sigma_{\text{r.t.}}$  は  $\sim 10^{-8} \text{ S/cm}$  で比較的高抵抗であった。一方 400°C で製膜した試料では、フリーキャリア吸収が 1.8 eV 以下のフォトンエネルギー領域において観測され、 $\sigma_{\text{r.t.}}$  は  $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$  と非常に抵抗の低い試料であった。結晶性の向上に伴う不純物のドーピング効率の増加が原因であると考えた。

nc-GaN の水素化は、ギャップ内に局在準位を形成するがスピンレスであることを示した。しかし、アニール処理を行うことにより、Ga-H の水素が N-H の水素より低温で脱離し、スピンセンター (g 値  $\sim 2.004$ ) が増加することが分かった。スピン密度は 600°C のアニール処理後が最大で、約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。さらに 800 °C のアニールによって試料中の水素は赤外吸収測定では検出できない程度まで脱離し、スピンセンターも  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下まで減少した。アニール処理

によって、X線強度および結晶サイズが増加していることから、アニールによって試料が再構成し、結晶化が促進したと考えた。水素化されていない nc-GaN 薄膜のアニール処理において、600 °C以下のアニール処理によって、局在準位は増加した。また、製膜直後の試料では測定限界以下であったスピン密度は約  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで増加した。それに伴い、試料は高抵抗化した。しかし、800 °Cアニールによって局在準位およびスピン密度は nc-GaN:H 同様に減少し、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$  およびスピン密度は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であった。フォトルミネッセンス法を用いて約 2.4 eV および 3.2 eV 付近にブロードな発光ピークが観測された。また 800°Cアニール後は非輻射的再結合センターの減少により、3.2 eV 付近の発光強度は増大した。X線回折では強度および結晶サイズにおいて大きな変化は認められなかったが、これらの変化は微結晶粒界や基板との界面付近などのアモルファス構造部分の再構成によって生じている可能性を示した。

nc-GaNの最適化の結果、nc-GaN /SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup> Si 構造のボトムゲート型 TFT において、基板温度 300 °C、投入電力 60 W で作製し、800 °Cでアニール処理を行った nc-GaN TFT で、移動度 ~0.3 cm<sup>2</sup>/V、スイッチング比 >10<sup>6</sup> およびしきい値電圧 5 V以上である結果を得た。実際に実用化されている a-Si:H TFT や poly-Si TFT の特性と比較すると、しきい値電圧を除き移動度およびスイッチング比においてはほぼ同等レベルにまで向上できた。加えて、a-Si:H TFT や poly-Si TFT で問題となる高温下や可視光照射下においても、安定した動作が得られることを見いだした。また、赤外光・可視光を入射を気にせず可以使用できる紫外線センサーへの応用も実現できる可能性を示した。

Al/a-SiO<sub>2</sub>/nc-GaN 構造トップゲート型 TFT において、アニールを行わずに 19 cm<sup>2</sup>/V という高い移動度が得られた。また、アモルファス AlN 薄膜をゲート絶縁膜へ応用した nc-GaN/a-AlN/ITO 構造ボトムゲート型の透明 TFT を試作した。移動度は熱処理した nc-GaN TFT および a-Si:H TFT と同等の 0.4 cm<sup>2</sup>/Vまで向上した。低温プロセスのみによって実用化レベルのトランジスタ特性を有する nc-GaN TFT の作製方法を開発することができた。