

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**

小林智司

Satoshi KOBAYASHI

学位論文：博士(工学) 甲108

1998 年

岐阜大学 大学院 工学研究科

博士後期課程

電子情報システム工学専攻

目次

第 1 章 序論

1-1 はじめに	1
1-2 III 族窒化物半導体の魅力とその研究の現状	2
1-3 薄膜トランジスタの研究と現状	3
1-4 本研究の目的および概要	4

第 2 章 反応性スパッタ法によるナノ結晶 GaN 薄膜およびアモルファス AlN 薄膜の作製

2-1 緒言	7
2-2 反応性スパッタリング法と単結晶 GaN 薄膜の作製方法	7
2-3 ナノ結晶 GaN 薄膜作製装置	11
2-4 アモルファス AlN 薄膜作製装置	15
2-5 Al 電極作製用蒸着装置およびマスク	16

第 3 章 基礎物性評価に用いた測定手法

3-1 緒言	19
3-2 構造に関する評価に用いた測定	
3-2-1 X 線回折法	19
3-2-2 X 線小角散乱法	20
3-2-3 X 線光電子分光法	23
3-2-4 原子間力顕微鏡による表面観察	23
3-3 電気的評価に用いた測定	
3-3-1 暗電気伝導測定	24
3-3-2 光電気伝導測定	26
3-4 光学的評価に用いた測定	
3-4-1 光透過率法	27
3-4-2 光熱偏向分光法	27
3-4-3 電子スピン共鳴法	30
3-4-4 フォトルミネッセンス法	31

第 4 章 ナノ結晶 GaN 薄膜の基礎物性評価

4-1 緒言	33
4-2 ナノ結晶 GaN 薄膜の構造	33
4-3 ナノ結晶 GaN 薄膜の電気的性質	38
4-4 ナノ結晶 GaN 薄膜の光学的性質	44

4-5 結言	46
 第 5 章 ナノ結晶 GaN 薄膜の局在準位の制御	
5-1 緒言	53
5-2 投入電力の違いによる構造および電氣的・光学的性質の変化	53
5-3 基板温度の違いによる構造および電氣的・光学的性質の変化	56
5-4 nc-GaN 薄膜の水素化とアニール処理による構造および電氣的・光学的性質の変化	59
5-5 結言	65
 第 6 章 ナノ結晶 GaN 薄膜の薄膜トランジスタへの応用	
6-1 緒言	63
6-2 薄膜トランジスタの動作原理とその測定系	63
6-3 nc-GaN/SiO ₂ /n ⁺ Si 構造のボトムゲート型 TFT	
6-3-1 TFT 構造	69
6-3-2 熱アニールによる nc-GaN TFT のトランジスタ特性の変化	69
6-3-3 nc-GaN TFT における活性層 (nc-GaN/a-AlN/ITO) の膜厚依存性	71
6-3-4 成膜温度の違いによる nc-GaN TFT のトランジスタ特性の変化	72
6-3-5 高温下における nc-GaN TFT の動作特性	73
6-3-6 光照射下の nc-GaN TFT の動作特性	75
6-4 Al/a-SiO ₂ /nc-GaN 構造のトップゲート型 TFT のトランジスタ特性	77
6-5 nc-GaN/a-AlN/ITO 構造のボトムゲート型 TFT のトランジスタ特性	79
6-6 結言	81
 第 7 章 総括	
83	
謝辞	86
著者略歴	87
業績リスト	88

第1章 序論

1-1 はじめに

社会の情報化が急速に進展する現在において、薄膜トランジスタ駆動の液晶ディスプレイ(TFT/LCD)は特に脚光をあびているフラットパネルディスプレイの1つである。TFT/LCDは、高画質だけでなく、ブラウン管方式に比べ軽量・薄型および低消費電力である。そのため、机上のディスプレイにとどまらず、携帯用コンピュータ、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ナビゲーションシステムなどのモニタに広く応用されているように、マンマシンインターフェイスとして多種多様な応用製品としての展開が進んでいる。そのTFT/LCDの発展は、画素の駆動素子である水素化アモルファスシリコンTFT(a-Si:H TFT)のトランジスタ特性の向上とともになされてきた。a-Si:H TFTを用いることによる最大の利点は生産コストを低く押さえられ、かつ大面積化が容易な点である。結晶のバルク半導体と異なり、a-Si:Hは一般のガラス基板上に低温で均質な薄膜が作製可能だからである。最近では、より高速動作を実現するためにポリシリコンTFT(poly-Si)も実用化されている。しかし、これらのTFTには今後要求されている課題に対して決定的な欠点がある。それは、TFTそのものが不透明なため、画素の高精細化を図る際に輝度の低下を引き起こす点である。さらに、その低下した輝度を補うために光源(バックライト)自体の輝度を増加すれば、消費電力も増加してしまう。

GaNはエネルギーギャップが室温において約 $\sim 3.4\text{eV}$ の直接遷移型の透明半導体であり、多くの研究機関において青色・紫色および紫外光ダイオードやレーザーなどへの応用を目指して研究開発がなされている。発光素子として実用化を実現するためには高品質な結晶を作製する必要があり、高温での作製プロセスは品質を高めるためには必要不可欠な要素である。

今まで、結晶性の良い試料が得られないGaN薄膜の低温製膜は、その応用上のターゲットが不明確であったためほとんど研究されることはなかった。本研究にて、反応性スパッタリング法により低温製膜で得られるナノメートルサイズの微結晶を含むナノ結晶GaN(nc-GaN)薄膜において、その電氣的・光学的性質を明らかにすることにより十分にデバイスへの応用が可能な材料であることを示した。特に、nc-GaN薄膜が透明な半導体であることは、先に示した不透明なa-Si:HTFTやpoly-Si TFTが抱えている問題を解決できる材料であることが明らかにされた。

1-2 III族窒化物半導体の魅力とその研究の現状

GaNをはじめとするAlN、InNおよびそれらの混晶はIII族窒化物半導体に分類される。それらは、ウルツ鉱型の直接遷移型半導体で室温大気圧下において安定であり、III族元素の組成によりそのバンドギャップを赤外から紫外領域まで連続的に制御できる(図1-1参照)。そのため、短波長光源や耐環境デバイスへの応用の可能性を十分秘めている。応用物理学会においてもIII族窒化物半導体は、III-V族エピタキシャル結晶から独立して分科会を開くなど、研究対象として扱う機関が年々増加している分野である。特に青色光源材料としてのGaNは1969年のH. P. MaruskaとJ. J. Tietjenらの気相成長法

による単結晶薄膜作製の成功[1]以降、その研究は急速に進展した。しかし、その応用の面においては、1つの大きな問題の前に足踏みせざるを得ない状況が10数年続いた。その問題とは、GaNおよびAlNにはヘテロエピタキシャル成長において格子整合する基板がない、つまり結晶性の良い単結晶薄膜を成長させることができる適切な基板がなかったことである。現在もそのような基板は存在しない。1986年にH. AmanoとI. Akasakiらが開発した緩衝層(バッファ層)技術[2]は状況を一変させた。それまでのGaN単結晶薄膜は、基板や作成方法に因らず表面の平坦性が悪く、ドーピングをしていないにも関わらず非常に低抵抗なn型を示すものしか得られなかった[3]。ところが、緩衝層技術は表面平坦性を確保し、電氣的・光学的特性の飛躍的な向上を実現した。今日のGaN系の青色発光素子[4]の実用化および高電力デバイス[5]への応用は、この緩衝層技術に因るところが非常に大きい。

AlNおよびInNは、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ や $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 等のGaとの混晶としての研究のほか、それぞれ単体としてのデバイス応用に向けた研究もなされている。AlNは圧電性を有するため、絶縁体としての応用以外にも弾性表面波デバイスへの応用も想定した研究が進められている[6]。また最近、n型ドーピングが成功すればAlNは負性電子親和力を有する可能性があるため、電子放出素子への応用を視野に入れた研究も始まりつつある[7]。一方InNに関しては、その光学ギャップが既に実用化されているGaAsPの範囲に当たる1.9 eVであることから発光素子としての報告はほとんどされていない。しかし、電気

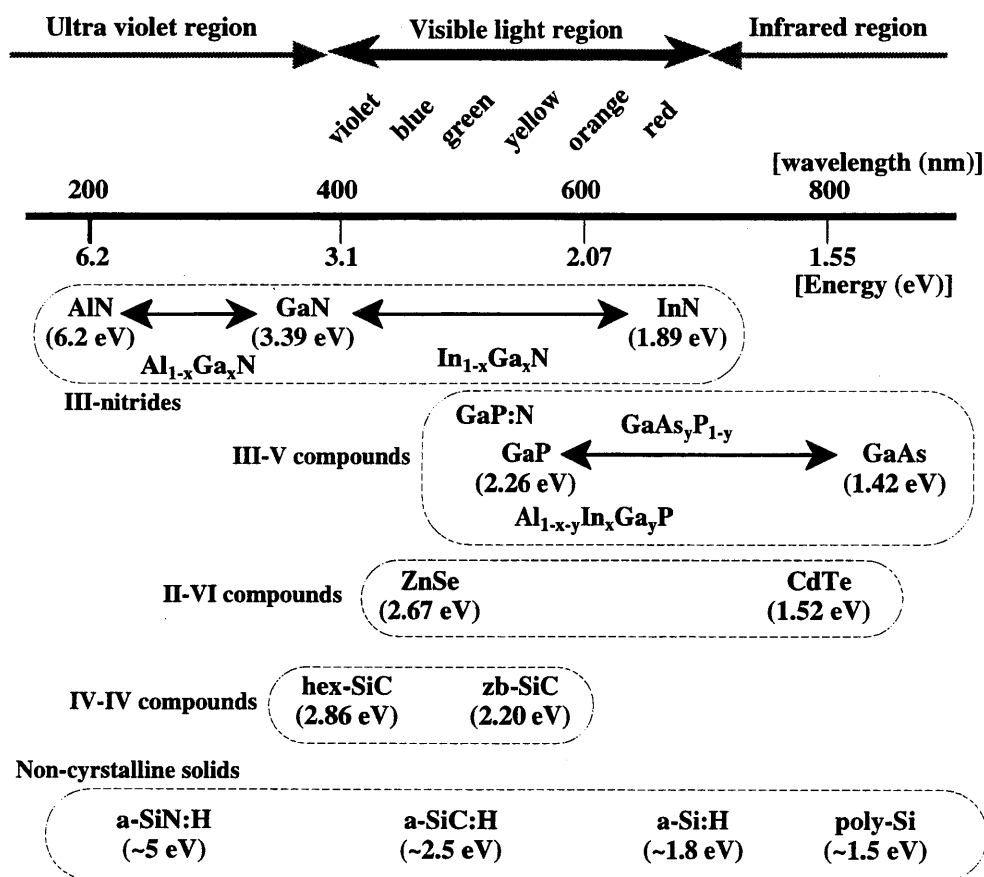


図1-1 各種結晶および非晶質半導体のバンドギャップ

化学的手段により可逆的に色が変化する(エレクトロクロミック)現象が示され[8, 9]、今後はそれを利用した調光カーテンなどへの応用の可能性が指摘されている。

1-3 薄膜トランジスタの研究と現状

TFT/LCDの特徴は、構成されている材料面にある。駆動回路を構成するTFTの活性層には、非晶質材料のa-Si:Hが利用されている。このようなアモルファス半導体材料が商品として、またビジネスとして成功した例は、コピーマシンに用いられているアモルファスSe感光体を除いては、極めてまれである。それ故、実用までの道のりは決して平坦なものではなかった。1962年、P.K.Weimerらが報告したCdSを活性層に用いたTFTが最初であった[10]。当初のねらいは、計算機用論理素子であった。一方液晶は、19世紀末にO.Lehmannによってその"固体と液体の間"という概念[11]のもとに見いだされていたが、ディスプレイへの応用が提唱されたのはそれから約80年後、G. H. Heilmeierらの報告[12]からである。このように同じ60年代にCdS TFTとディスプレイへの液晶の応用は提唱されたが、これら2つが試作というかたちで結びついたのは1973年であった[13]。時は移り、1つの非晶質材料の分野に革命的発表がW. E. SpearとP. G. LeComberによってなされた。それは、アモルファスシリコンの水素化により、局在準位の低減および置換型不純物ドーピング制御の実証であった[14]。その応用として、太陽電池が先行することになった[15]が、a-Si:H TFTもその4年後には報告され、その時初めてa-Si:H TFTのLCDへの適用が指摘された[16]。実際に試作に成功したのは1982年である[17]。今日のようにa-Si:H TFT/LCDが普及したのは以下の理由による[18]。

- 1). 大面積にわたり均質でかつ再現性のある膜生成が可能。
- 2). 低温堆積(低コスト)が可能。
- 3). 固い膜であるが微細加工も可能。
- 4). アンダーコート膜の比抵抗が高い。
- 5). 毒性がない。

これらは、すべてCdSにない長所である。

現在あるいは近い将来、LCDに求められている重要な課題として、

- 1). 高速動作
- 2). 高精細化
- 3). 低消費電力化

が挙げられる。1)に関しては、TFTの移動度の向上によって達成できる。a-Si:Hの移動度 μ は、研究室レベルでは $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を越えるもの[19]も得られてはいるが、実際量産されているものは $\mu = 0.3 \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値が平均的なところである。この状況を打破する目的で開発・応用が進められているのがpoly-Si TFTである。伝導チャネルが結晶であれば、当然その移動度も向上する。実際に、その移動度はa-Si:H TFTより高い $\mu = 10 \sim 650 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。しかし、活性層そのものの比抵抗がa-Si:Hより2~3桁程度高いため、後述するオフ電流の低減の面で問題となる。これを解決するために、ドーピン

グによる内部電界を利用して、より n チャネル電界効果型トランジスタに近い構造(チャネルを p 型に、ドレイン・ソース電極直下の部分は n 型に)についても検討がなされている(ただし生産コストは、さらに作業行程が増すため増加する)。高精細化に関しては、TFTの微細化が重要である。 $a\text{-Si:H}$ および poly-Si TFT はともに不透明で光感度が高い。そのため TFT のチャネル部分に可視光が照射されないように不透明な遮光膜(金属薄膜)が必要となる。よって、その TFT 部分は光が透過せず、画素を縮小する際 TFT 自体も縮小しなければその画素の輝度を低下させる。仮に、1画素がおよそサブミリオーダー前後に対して TFT が数 $10\text{ }\mu\text{m}$ オーダーであるとすれば、数 10% の面積が光を透過しないデッドゾーンとなる。TFT の微細化に関しては、LSIで蓄積された技術のよって、ここ数年間で 30% ほど改善されている [18]。しかし、その微細化においても限界があることは周知の通りである。最後に挙げた課題の低消費電力化は、TFT/LCDに限らず電機製品においては最も重要な課題の一つである。現在主流である透過型TFT/LCDにおいて、最も消費電力が高い部分はバックライトである。光源を装備している分、その画質の面では優れているが、十分な明度を確保するためにはバックライトの出力を上げる必要がある。またその応用上、屋外での使用頻度が高いにも関わらず、輝度は一定であるため屋外でのコントラスト比の低下を招いている。このような状況において最近では、周囲の光を反射させて表示する反射型のカラーLCDの開発が盛んになってきた[20]。反射型の場合、バックライトがない分だけ消費電力が低く、かつさらに薄膜化および軽量化を図ることが可能である。もともとLCDは、白黒表示の反射型のものから計算機などに実用化された。しかし、カラー化において透過型にその座を奪われたが、現在では反射効率の改善[21]によって市販されるまでに到っている。またTFTでの消費電力も問題である。これを解決するためにはしきい値電圧の低減すればよい。しきい値電圧が高ければ、オン状態を確保するためにより大きなゲートバイアスが必要となる。一般に、 $a\text{-Si:H}$ および poly-Si TFT のしきい値電圧はおよそ 2 V 前後 [18] である。また、オフ状態時の電流が高ければその分消費電力は増加する。TFTの低消費電力化を図るには、しきい値電圧およびオフ電流の低減を図る必要がある。このように、今後要求される課題に対しての改善点はそれぞれ明確なものであり、各研究機関においてこれらの問題点の克服のため様々な取り組みがなされている。

1-4 本研究の目的および概要

TFT/LCDの応用製品の展開を拡大させる上で、LCDに対する課題は確実に克服しなければならない。しかし、シリコン系TFTでは高精細化と低消費電力化において、光伝導性が高いことや光学ギャップが小さいこと、要するに活性層自体の特徴が災いしてその妨げとなっている。今後は、反射型のLCDが主流になると考えられるが、その場合限られた周囲の光を効率的に液晶パネル内に取り込み反射させる必要がある。その際、画素がデッドゾーンを有するのは、輝度を確保する上で欠点となる。そうであるなら、透明な TFT によって画素を駆動させれば、デッドゾーンの問題は一気に解決できる。現在の TFT において、透明でない部分は活性層と電極および遮光膜である。しかし、活性層が透明で光生成キャリアがほとんどない半導体を用いれば、遮光膜は不要となり電極も透明電極(TCO)に置き換えることによって透明 TFT は実現する。今までに、透明半導体を用いた TFT の研究はなさ

れており、F. J. Clough らは、約 2.5 eV の光学ギャップを有するテトラヘドラル-アモルファスカーボンを活性層に用いた TFT について報告している [22]。しかし、その TFT の特性は a-Si:H TFT のものと比較すると移動度で約 4 桁、オン電流とオフ電流の比(スイッチング比 I_{on}/I_{off})で4桁以上低く、性能が劣っている。また、透明導電膜を活性層に用いる試みもなされているが、実用化レベルには到っていない。

本研究の最大の目的は、nc-GaNを活性層に用いたTFTによって、先に示されたシリコン系TFTにおける問題を解決可能であることを実証する点にある。nc-GaNは数10 nmの結晶粒子サイズを持つ微結晶薄膜であり、可視光領域で透明である。またそれは、反応性スパッタリング法により、200°C ~ 300 °Cという低温において作製できるため、低コストで大面積化が可能である。nc-GaN薄膜はシリコン系TFTの作製上の利点を有するだけでなく、それらの問題を解決できる可能性を秘めた薄膜材料なのである。この目的を達成するために本研究では、nc-GaN薄膜の基礎物性評価と局在準位の低減および透明TFTの試作とその構造についての検討を行った。

以下に本論文の概要を示す。

第2章 反応性スパッタ法によるナノ結晶GaN薄膜およびアモルファスAlN薄膜の作製

本研究で用いた、nc-GaN 薄膜作製用スパッタリング装置、a-AlN 薄膜作製用スパッタリング装置および Al 電極用蒸着装置はすべて自作のものである。それぞれの用途に応じた様々な工夫・改良を施されており、それらの構成と特徴についてまとめた。

第3章 基礎物性評価に用いた測定手法

nc-GaN薄膜の構造的・電気的および光学的な評価をする際に用いた測定手法について説明した。

第4章 ナノ結晶GaN薄膜の基礎物性評価

nc-GaN薄膜の膜厚依存性を中心に構造的・電気的および光学的性質を評価した結果をまとめた。

第5章 ナノ結晶GaN薄膜の局在準位の制御

nc-GaN薄膜の局在準位の制御のために、投入電力・基板温度依存性と水素化およびアニール温度依存性についての成果についてまとめた。

第6章 ナノ結晶GaN薄膜の薄膜トランジスタへの応用

nc-GaN 薄膜を活性層に用いたボトムゲート型 TFT を試作し、その特性を a-Si:H TFT および poly-Si TFTの結果と比較し、シリコン系TFTで問題となる高温下および光照射下での動作について検討した。また、さらなる移動度の向上とa-AlN薄膜を絶縁層に用いた透明TFTの作製のため、nc-GaN/SiO₂/Al 構造を有するトップゲート型 TFT および nc-GaN/a-AlN/TCO 構造を有するボトムゲート型 TFTを作製し、それらのトランジスタ特性について検討した。

第 7 章 総括

本研究で得られた成果をまとめ、残された課題と今後の展望について示した。

参考文献

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1996).
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [3] 例えば、佐野雅敏・青木昌治：応用物理 第 52 巻 第 5 号 (1983) p.374.
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, J. Crystal Growth 189/190, (1998).
- [5] S. C. Binari, H. B. Dietrich, W. Kruppa, G. Kelner, N. S. Saks, A. Edwards, J. M. Redwing, A. E. Wickenden and D. D. Koleske, J. Crystal Growth 189/190, (1998).
- [6] T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda and A. Kawabata, Appl. Phys. Lett. 36, 643 (1980).
- [7] K. WongChotigul, S. Wilson, C. Dickens, J. Griffin, X. Tang, P. Zhou, V. Dmitriev and M. G. Spencer, J. Crystal Growth 189/190, (1998).
- [8] 高井治：島津表面分析研究懇談会講演予稿集, 3-1.
- [9] M. Ohkubo, S. Nonomura, H. Watanabe, T. Gotoh, K. Yamamoto and S. Nitta, Applied Surface Science 113/114, 476 (1997).
- [10] P. K. Weimer, Proc. IRE 50, 1462 (1962).
- [11] O. Lehmann, Z. Physicol Chem. 4, 462 (1889).
- [12] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanon and L. A. Barton, Proc. IEEE 56, 1162 (1968).
- [13] T. P. Brody, J. A. Asars and G. D. Dixon, IEEE Trans. Electron Devices ED-20, 995 (1973).
- [14] W. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975).
- [15] D. E. Carlson, and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).
- [16] P. G. LeComber, W. E. Spear and A. Gaith, Electron. Lett. 15, 179 (1979).
- [17] Y. Ohkubo, T. Nakagiri, Y. Asada, M. Sugata, N. Kitahara and K. Hatanaka, Dig. Tech. Papers Society for Information Displays (SID) Int. Symp., San Diego, 1982, p.40 (1982).
- [18] 塚田俊久, 応用物理 第 65 巻 第 10 号 (1996) p.1014.
- [19] G. Ganguly I. Sakata and A. Matsuda. J. Non-Cryst. Solids, 198-200, 300 (1996).
- [20] 内田龍男, 応用物理 第 67 巻 第 10 号 (1998) p.1150.
- [21] 例えば、中村浩三, 水嶋繁光, 応用物理 第 67 巻 第 10 号 (1998) p.1155.
- [22] F. J. Clough, B. Kleinsorge, W. I. Milne and J. Robertson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 423, 39 (1996).

第2章 反応性スパッタリング法によるナノ結晶 GaN 薄膜の作製

2-1 緒言

青色発光素子を主なターゲットとしている結晶 GaN の製膜は、有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法および分子線エピタキシー (MBE) 法が主流である。これらの手法は、より高い結晶性を得るために MOCVD 法では 1000 °C 前後、MBE 法では 600 °C 以上の高温で製膜する必要がある。そのため基板の温度分布や熱対流により、大面積素子への応用には不向きである。また、高温製膜および高温に耐える基板材料を必要とするため生産コストは高くなる。一方反応性スパッタリング法は、低温において製膜できかつ広範囲にわたって均質な薄膜を製膜できる手法である。本研究で扱ったナノ結晶 GaN (nc-GaN) 薄膜は、TFT/LCD の画素を駆動させる薄膜トランジスタへの応用をターゲットとしている。そのため、実用化されている a-Si:H や poly-Si の作製上の利点である "大面積化が容易かつ低温製膜で低コストでの製膜可能" という条件をも満たさなくてはならない。そのために、その条件を満たすことのできる 1 つの手法である反応性スパッタリング法を採用した。

本章では、nc-GaN 薄膜の作製に用いた反応性スパッタリング法と、単結晶 GaN 薄膜の作製に用いられている MOCVD 法および MBE 法の原理と特徴についてまとめ、それらの比較を行った。続いて、nc-GaN 薄膜、a-AlN 薄膜および Al 電極の作製に用いた装置の概要について述べた。ここに挙げられている装置は自作したものである。それらの装置の特徴と、試料作製の実現に到るまでの問題点とその解決策をまとめた。

2-2 単結晶 GaN 薄膜の作製方法と反応性スパッタリング法の比較

[単結晶 GaN 薄膜の作製方法]

GaN 薄膜の特性を大きく向上させるバッファ層は、600 °C 程度の温度で堆積された GaN あるいは AlN 薄膜である。その特徴は、多数の結晶成長核を含んだ非晶質からなっている点にある。この結晶核は単結晶化するには温度が低く、また基板との格子定数差により非常に小さな粒である。しかし、その結晶核の配向は基板材料によって決まり、例えばサファイア (0001) 面 (c面) 上に堆積した GaN 薄膜は c 軸配向となる。図 2-1 を用いて、バッファ層を用いない場合 (図 2-1 A) と用いた場合 (図 2-1 B) の結晶 GaN 薄膜の成長 [1] について説明する。基板に直接成長させた場合は、発現した結晶核がそれぞれ三次元成長するため、平坦性に欠けた膜となる。また、結晶核同士の間には多数のピット (隙間) も存在する。一方バッファ層上に堆積する GaN は、その結晶核上に成長核を作る。その成長核は、まず擬二次元成長 (膜厚方向の成長以前に横方向の成長が促進される) によってそれぞれが合体し、その表面はピットのない初期成長層となる。これは、バッファ層上に到達した成長前駆体の運動エネルギーの損失が少ないことを示している。この点が、バッファ層を用いない場合と最も異なる点である。物性の面においても、バッファ層を用いて得られた GaN 薄膜は、残留電子密度は 10^{16} cm^{-3} 程度でありバッファ層を用いないものに比べて 3 桁以上低く、移動度も $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ で約 1 桁改善される [1]。また、

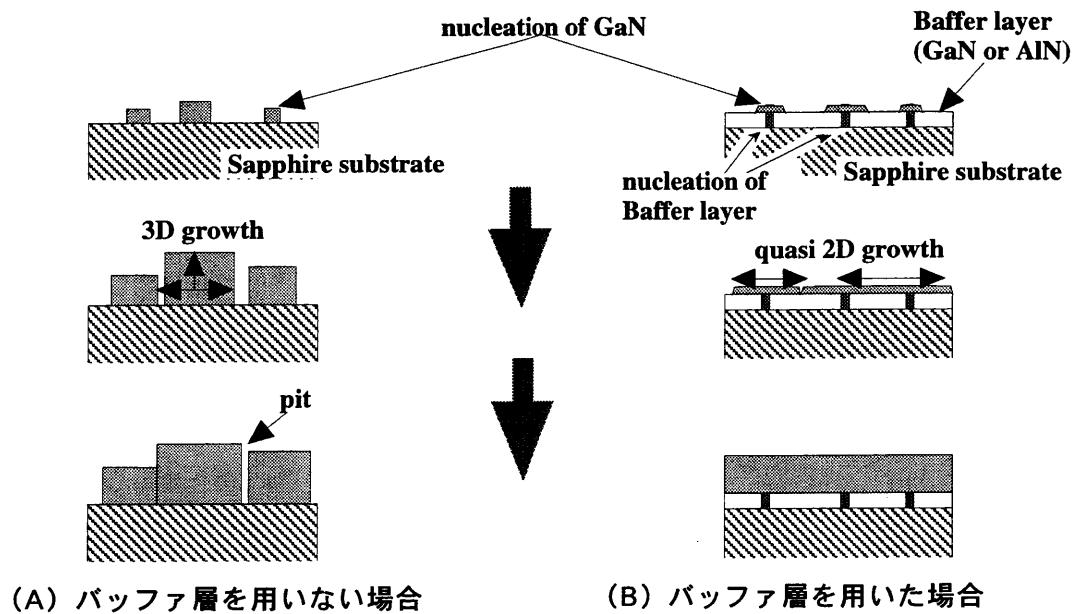


図2-1 結晶 GaN 薄膜の成長

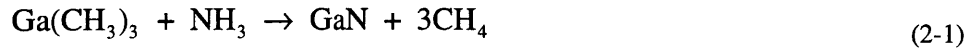
青色・紫外光レーザーに応用する際問題となる深い準位からの黄色発光も減少する[1]。バッファ層技術は、以下に紹介する様々な作製方法に因らず、より良い結晶性を持つ GaN を作製する上でのキーテクノロジーとなっている。

表 2-1 は、1998 年秋季応用物理学会における GaN およびその混晶関係の発表でも値いられた作製方法の分布である[2]。なお、有機金属化学的気相成長法(MOCVD)と有機金属気相エピタキシー法(MOVPE)は同じものとして数えている。その比率において、MOCVD による作製が群を抜いて高いのが解る。特に企業による発表は、その 2/3 程度を占めている。一方全体の約 25 % を占める分子線エピタキシー法(MBE)では、大学関係の発表がその 4/5 程度を占めている。これは発火性に富んだ有機金属を原料に用いても問題のない設備を備えているかどうかの違いの現れであると考えられる。図2-2を用いて、MOCVD法 [3] による製膜について説明する。Ga 源の有機金属は、Ga 原子に 3 個のメチル基(CH_3)の付いたトリメチルガリウム(TMG)あるいは 3 個のエチル基(C_2H_5)の付いたトリエチルガリウム

表2-1 応用物理学会における GaN およびその混晶の作製方法の比率 (III-V 族窒化物の分科会におけるシミュレーションおよび AlN、InN を除く全 93 件を集計した結果)

method	有機金属化学的気相成長法 (MOCVD) 有機金属気相エピタキシー法 (MOVPE)	分子線エピタキシー法 (MBE)	ハロゲン化物気相エピタキシー法 (HVPE)	その他
ratio (%)	62	25	5	8

(TEG)が用いられる。これらの材料は、発火性が高いためその取り扱いが難しい反面、1050 °C 程度の温度でメチル基やエチル基が解離し原子状のGaを得ることができる。また窒素源には、熱分解されやすいアンモニア(NH₃)がほとんどである。これらのガスは水素ガスとともに導入され、1050 °C 程度に加熱された基板に吹き付けられる。その際の熱分解反応は、



で表される [4]。原料ガスを熱分解するに不十分な基板温度 900 °C 以下では、膜中にメチル基や水素の残留を許し、膜質を低下させる。この方法の最大のポイントは、原料を熱分解することのできる十分な温度を基板の全範囲で維持するところである。MBE法[5]については、図2-3を用いて説明する。その最大の特徴は、加熱・蒸発させた原子状 Ga とアンモニアの反応を利用している点にある。Ga の蒸発には通常高出力レーザが用いられている。その際の化学反応は、



である。最近では、活性窒素の供給量を増やす目的で、高周波プラズマ併用によるアンモニアや窒素ガスの活性化が図られている[4]。ハイドライド気相成長法(HVPE)は、MOCVD以前の作製方法の主流

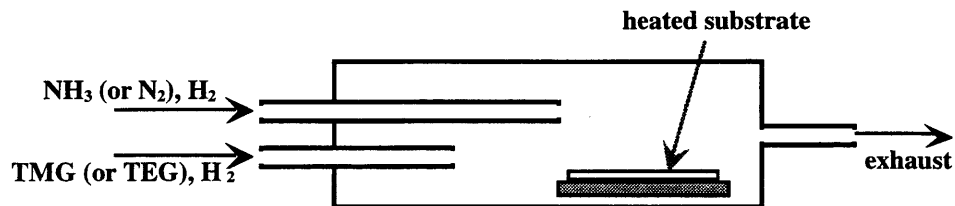


図2-2 有機金属法気相成長法による結晶 GaN 薄膜作製装置の略図

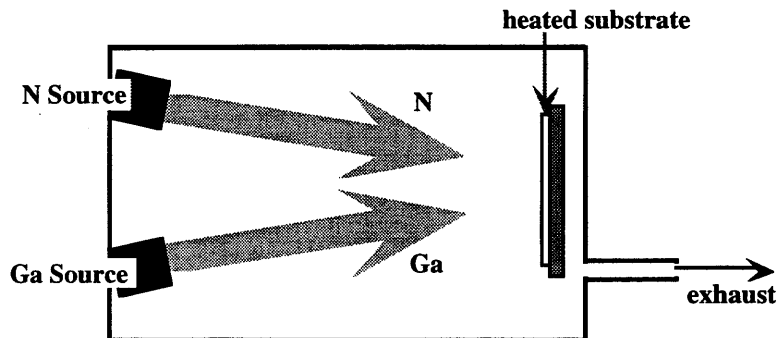


図2-3 分子線エピタキシー法による結晶 GaN 薄膜作製装置の略図

であった。その方法はGa源の供給にハロゲン化物を用いている他はMOCVDと大きく変わらない。ただし、その成長速度はMOCVDの10倍程度と大きい($10\text{ }\mu\text{m/h}$)ため、あまり膜厚制御の面から実用化には向いていない [6]。その他にも、溶液成長法 [6]・融液法 [6] あるいは GaAs 基板の窒化 [2] 等の手法が試みられているが、それらは一般的でなくその明確な応用ターゲットも不鮮明なのでここでの説明は省略する。

[反応性スパッタリング法]

高品質な単結晶 GaN 薄膜を得るためには高温製膜は必要不可欠の条件である。しかし、作製時の消費電力が高く、また基板は高温に耐えうるものに制限され基板自身の価格も高くなる。さらに、作製時の成長表面付近に発生する熱対流によって、大面積において均質な膜を得るのは困難である。一方スパッタリング法による低温製膜では、膜質の良い単結晶薄膜を得ることは困難であるが、生産コストの面および大面積化の面においては非常に有利である。加えて、スパッタリング法のターゲットに金属 Ga を用いれば、原料面においても安全性を確保することができる。

スパッタリング法は、ターゲットにイオンを衝突させ、ターゲット原子を叩きだし、その叩き出された原子を目的の基板上につけて薄膜を作製する方法である。スパッタリング法には放電の発生の仕方、電極の形状などにより、直流スパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、反応性スパッタリングなどに分類される。ここでは、本研究に用いた反応性高周波スパッタリング法の原理 [7] について述べる。

交流スパッタリングは、直流スパッタリングに比べターゲット材料の選択の面において制限を受けず、様々な薄膜の作製が可能である。なぜなら、直流スパッタリングではターゲットが絶縁物の場合、ターゲット表面が正電位に帯電し陽極とターゲット間の電位差が消失するので、放電が持続できず安定した製膜が続かない。一方交流スパッタリングでは、ターゲットが絶縁物であっても自己バイアスによって放電が持続できるため、安定した製膜が可能となる。図2-4は、一对の陰極と陽極からなる2極グロー放電管の模式図である。高周波電圧をターゲットと基板(反応室本体)に印加すると、電極となるターゲットあるいは基板ホルダーから電子が放出される(図2-4A)。放出された電子は、電

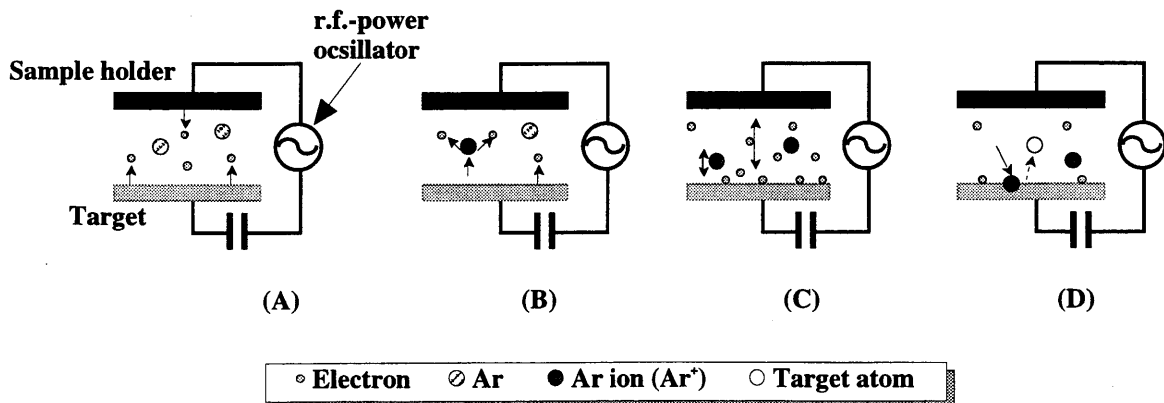


図2-1 高周波スパッタリングの原理

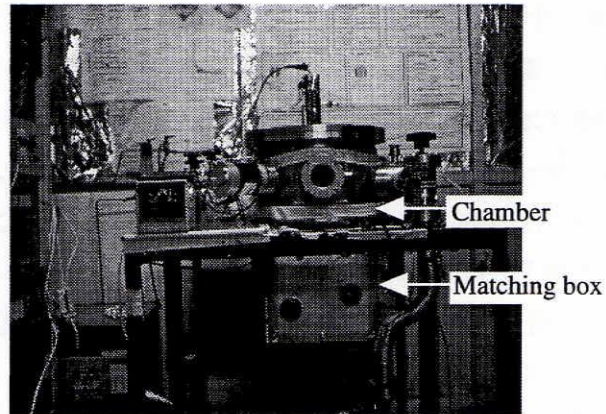
界によって加速され運動エネルギーを持つ。その加速された電子がスパッタリングガスの アルゴン (Ar) 原子に衝突する際に、その電子が持つ運動エネルギーよりも Ar 原子の電離エネルギーが低い場合にはその Ar は電離し陽イオンになる(図2-4B)。電子は陽極にたどり着くまでに Ar 原子との衝突を繰り返えし行うことにより、電極間に Ar プラズマが形成される。交流電圧が印加されているため、ターゲットの表面付近では陽イオンと電子が交互に衝突する。その際、プラズマ中の電子はイオンよりも移動度が高いため、ターゲット表面に電子が過剰に飛来することになる。このとき、ターゲットが絶縁物あるいは導体でも高周波電源とターゲットとの間に直列にコンデンサーを結合することにより、ターゲットに飛来した電子の電源への流れはせき止められ、ターゲット表面は直流的に負にバイアス(自己バイアス)される(図2-4C)。そのため、プラズマ中の陽イオンはターゲット側のみに衝突し、ターゲットが絶縁物でもスパッタリングが可能となる(図 2-4D)。

化合物薄膜を製膜する際に、その化合物をターゲットに用いる方法とスパッタリングガスとともにターゲット物質と反応しやすい気体を反応室に導入する方法がある。後者は反応性スパッタリングと呼ばれ、ターゲット物質のスパッタリングと反応ガスのプラズマ分解による活性化を同時に起こす。それによって、ターゲット原子と反応ガス原子を基板上で化学反応させ化合物薄膜を作製する方法である。窒化物薄膜および酸化物薄膜の作製では広く用いられている方法である。

2-3 ナノ結晶 GaN 薄膜作製装置の概要

本研究に用いたスパッタリング装置は、東京大学物性研究所の薄膜 Si 用 CVD 装置を改良した [8, 9] ものである。図2-5に作製装置の外観写真を示す。この装置は、(A)図に示されているように上部が反応室 (Chamber)、下部が高周波電力用マッチングボックス (Matching box) となっている。(B) 図および (C)図は装置を上方から見下ろした写真およびその略図である。本装置の排気は、ロータリーポンプ (ALCATEL社製 PASCAL2010) およびイオンポンプ (VARIAN 社製 STARCEL R)によって行っている。スパッタリング法に限らず、試料を作製する上で不純物の混入を極力さける必要がある。本装置では VCR 継手および最小限の O リングの使用により、チャンバー内で 1×10^{-6} Torr 以下、および各ポンプのレギュレータの2次側までで 3×10^{-6} Torr 以下に背圧を下げるができる。作製装置および配管系は、アンモニア(その他の反応中の副産物も含む)による腐食を極力さけるため、バックリングプレート、O リングおよびバルブ部分の銅製のガスケット以外はステンレス製の部品を使用した。Ar、N₂ および H₂ ガスの供給ラインおよび N₂ 置換用リークラインは、途中まで AlN 薄膜用スパッタリング装置と共有である。なお、使用した窒素源用 N₂ ガス・NH₃ ガスおよびスパッタリングガスの Ar ガスの純度は 99.9999 % である。反応室上部からでているコードは温度コントローラ (CHINO 社製 KP100) およびサイリスタ (SHIMADEN 社製 PAC15P003081-NO) に接続されており、基板の温度制御はこれらのユニットにより自動で行った。

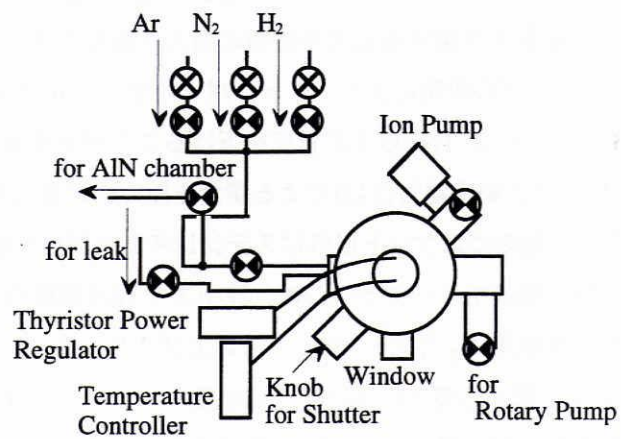
図2-6はスパッタリング装置の反応室内の略図および写真である。反応室内は(A)図に示されているように、上部には試料ホルダーを、また下部にターゲットおよびその遮蔽板を配置した。試料ホルダ



(A) 正面から見た nc-GaN 薄膜作製用スパッタリング装置



(B) 上部から見た nc-GaN 薄膜作製用スパッタリング装置



(C) 上部から見た nc-GaN 薄膜作製用スパッタリング装置の略図

図2-5 nc-GaN 薄膜作製用スパッタリング装置の外観写真と配管および装置の略図

一は、温度の安定性を確保するため、銅の円柱ブロックをステンレスのパイプに打ち込んだものを用いた。基板温度のモニターおよび基板の加熱には、クロメル-アルメル熱電対およびカートリッジヒータ (WATLOW 社製 E1A53 (120V, 150W)) 2 本によって行った。研究当初は、100 W 以上の投入電力では、基板加熱用ヒーター端子の導入部分および圧着端子による接着部分から激しい火花放電が生じ

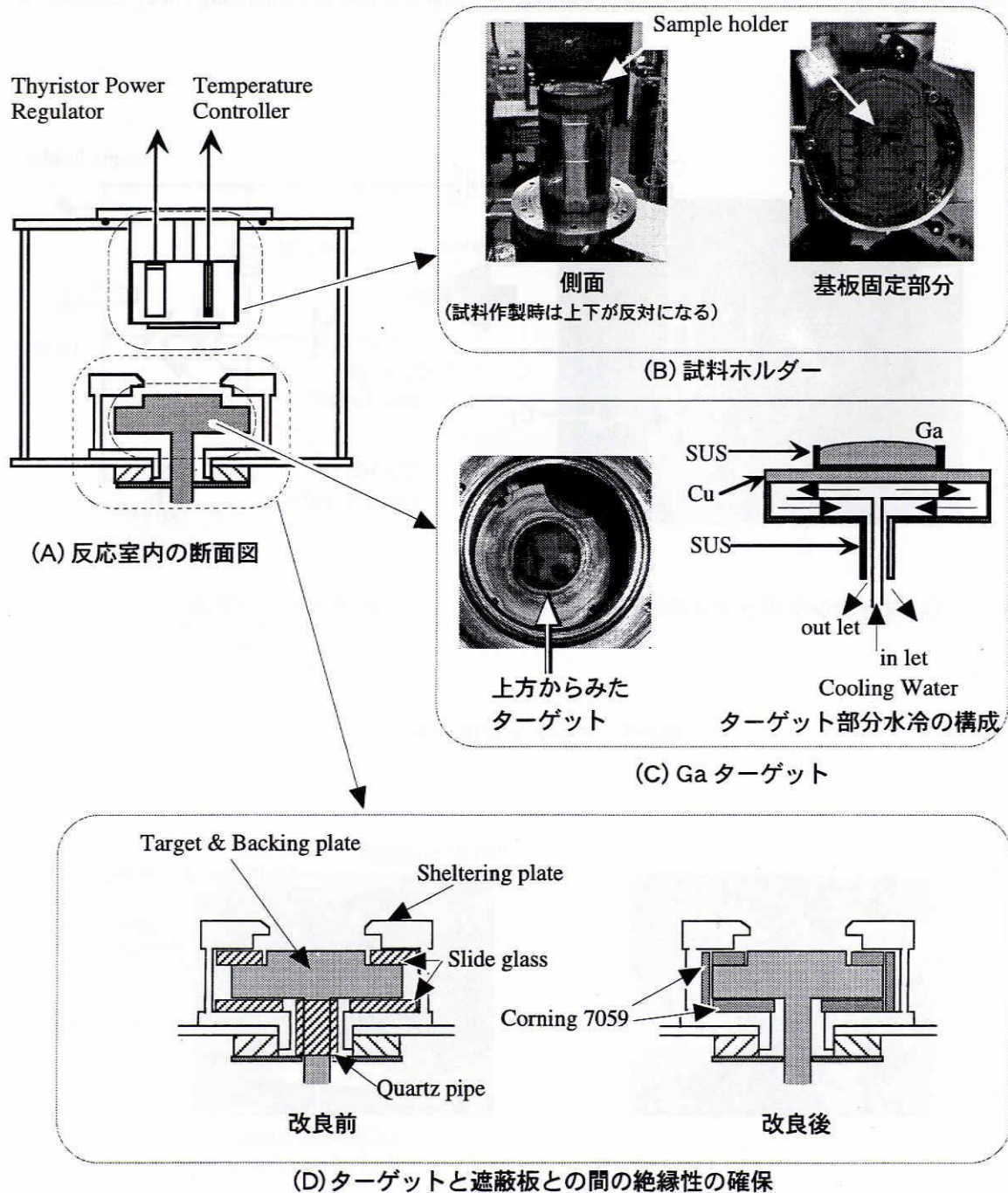


図2-6 nc-GaN 薄膜スパッタリング装置内部

た。また、熱電対による温度計測も不安定であった。これらは、ヒータ配線のむき出しになっている部分が r.f.-プラズマによってチャージアップし、そして放電を起こしていることが分かった。そこで図2-6(B)にあるように、ホルダーの下部をすべて厚さ0.1 mmのステンレス製薄板で覆い、それをチャンバー本体に接地することにより解決した。また基板は、その構造上少々衝撃などでは位置がずれないようにするため、ステンレス製薄板で基板を押さえた(図2-6B 右図)。図2-6Cの写真において、その中央部が Ga ターゲット、その周囲の干渉がみられる部分が遮蔽板 (Sheltering Plate) である。ター

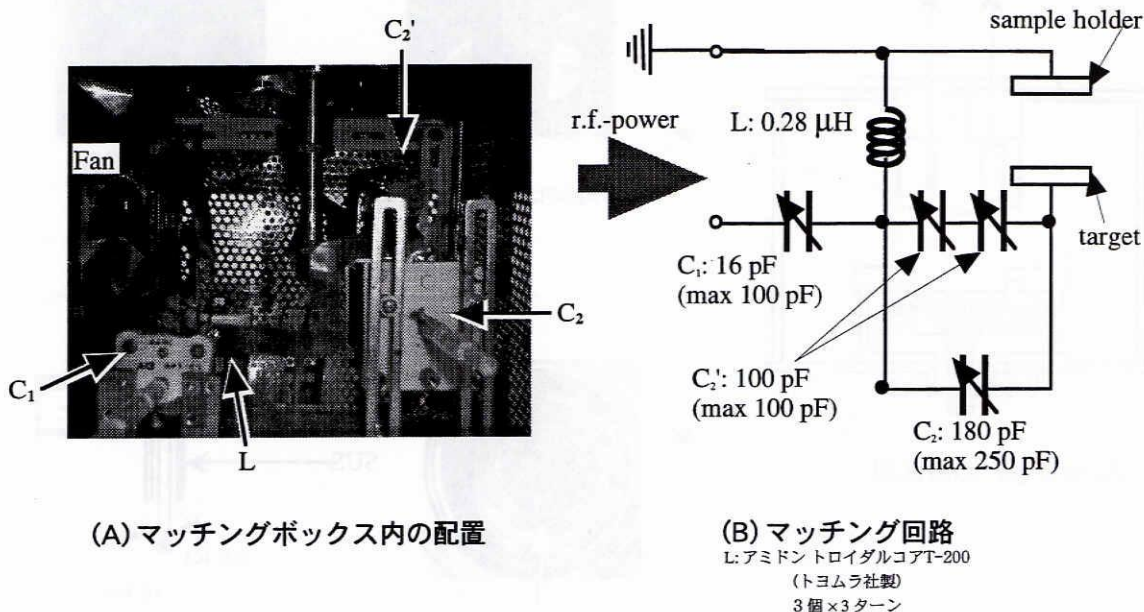


図2-7 マッチングボックス

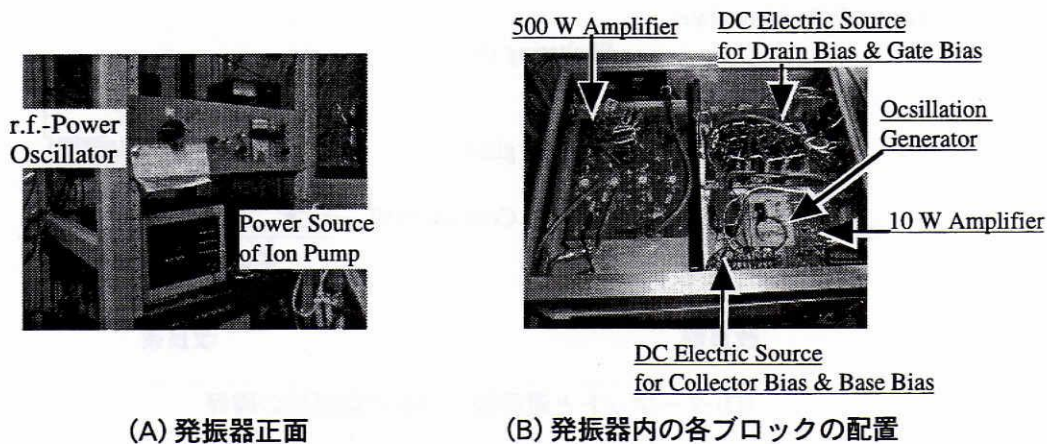


図2-8 高周波発振器

ターゲット表面がやや黒っぽく見えるのは、撮影の際に大気に触れ酸化したためである。ターゲット材の Ga は、大気圧下での融点が約 30 °C と非常に低いため、それ自身を直接バックングプレートに接着できない。そのため、ステンレス製の皿状バックングプレートを用意し、その上で純度 99.99999 % の Ga の粒 (75 g) を融解し、皿の形状に併せて固化させた。また、真夏の高温下で融解し変形するのをさけるため、ターゲット部分は冷却用の水を常に流しておく必要があり、冷却の効率を考え水は矢印のような経路で循環させた。ターゲット周辺部の構成は (D) 図に示されている。バックングプレートと冷却水用パイプは、ねじ止めおよび熔接により一体化した。当初は図の改良前のように、バックングプレート下部にはスライドガラス(厚み約 1 mm) をスペーサーとして挿入してあったが、耐圧が低かったため幾度か絶縁破壊を引き起こしていた。また、冷却水用パイプを石英管に通すことによって横方向の安定性を確保していた。しかし、バックングプレートとパイプとの熔接部分の凹凸によりその石英管が徐々に破損してしまった。これらをふまえ、現在では図の改良後に示すように、スライドガラスの代わりに Corning 7059 基板(厚み 0.5 mm) を 2 枚重ねて用い、また、石英管を取り除く代わりに Corning 7059 基板をバックングプレートと遮蔽板の間に挿入した。

図 2-7 は、装置の下部にあるマッチングボックスの写真および回路図である。矢印で示されている C_1 , C_2 , C_2' および L は、マッチング調整用の平行平板バリャブルコンデンサおよびコイルを示している。 C_1 は 16 pF、 C_2 は 250 pF 程度で反射電力の少ない (1 W 以下) 良いマッチングがとれることが分かり、大きくそれらの値からずれることはなかった。また、スパッタリング中にそのマッチングボックス内のバリャブルコンデンサの電極間において、弱い放電がみられた。これは、コイルを冷却するために用いているファンにより C_1 および C_2 に関係なくバリャブルコンデンサの隙間にゴミやほこりが付着し、その部分の電界強度が変化したことが原因であった。これらをふまえ、現在では図 2-7 に示されている回路構成となっており、時折、スパッタリングを 4~8 回行った後、常にマッチングボックス内の清掃を行う必要がある。r.f.-電力の供給源は、自作の高周波発振器(発振周波数 13.56 MHz、最大出力 300 W) [8] を用いた(この発振器は a-AlN 薄膜作製装置と共用している)。その発振器の外観および内部写真を図 2-8 に示す。その特徴は、自作であるにもかかわらず、取り扱いやすい点にある。また、短絡等により故障してしまっても、その修復が容易に行えるという利点もある。図 2-8 (B) に示されているように、この発振器は直流バイアス電源を含めた発振段から最終 500 W 増幅段までが 1 つの電磁波遮断ケースに収まっている。その中でも、特に故障しやすい発振段および 500 W 増幅段は、修復しやすい位置に配置されており、その回路構成も簡素である。安定性の面においても良好で、後述する a-AlN 薄膜は成長レートが低く 150 W 前後で 10 時間以上連続使用するが、この発振器は安定した動作を継続することができる。

2-4 アモルファス AlN 薄膜作製装置の概要

図 2-9 は、a-AlN 薄膜作製に用いたスパッタリング装置 [8] の外観図および反応室内部の断面図である。このスパッタリング装置では、反応室の上部がマッチングボックスである。ターゲットおよびバックングプレートの反応室への固定は O リングおよびボルトで行っている(図 2-8 (B))。電氣的なグ

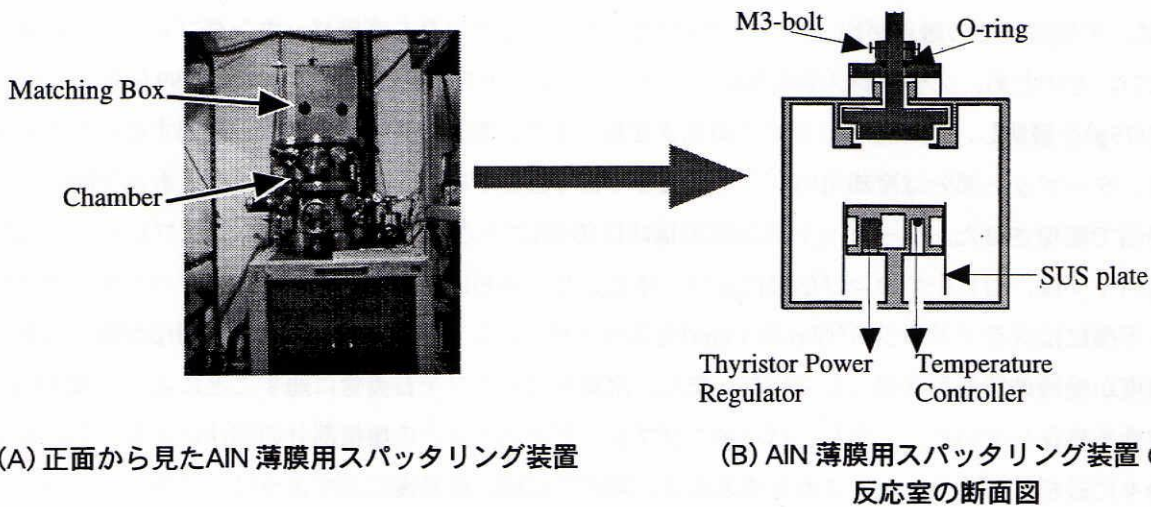


図2-9 AlN 薄膜用スパッタリング装置

ランドとなる反応室本体とターゲットとの絶縁状態を確保するためにも、重力や気圧差による上下方向のずれが起こらないように十分注意を払って固定する必要がある。a-AlN 薄膜は、nc-GaN TFT の絶縁層に用いることを目的としている。そのため、nc-GaN 薄膜の作製温度以上(300 °C 以上)での製膜が必要となる。しかし、試料ホルダーの熱容量が大きく、温度の保持には適しているが、温度の上げ下げにかなりの時間を必要としていた。特に、100°C程度から室温まで下がるのに5時間以上もかかっていた。この欠点を改良するために、試料ホルダーの外回りおよび中心付近を(B)図のように削り取ることによって、試料ホルダーの熱容量を低減し、製膜時間の短縮を図った。現時点では500 °C までの基板加熱が可能である。また、nc-GaN薄膜用スパッタリング装置と同様にヒーター線からの異常放電を防ぐために、ステンレスの薄板でホルダーから下の部分を覆った。これらにより、160Wまでの投入電力下において効率的にかつ安定した試料の作製が行えた。

試料作製時に Ar ガスを導入すると成長レートが低下するため、a-AlN 薄膜は窒素ガス 0.2 Torr のみで製膜した。TFT のゲート絶縁膜としての a-AlN 薄膜は、基板温度 300 °C、投入高周波電力 60 W にて作製した。

2-5 Al 電極作製に用いた蒸着装置およびマスク

図 2-10 は Al 電極の作製に用いた蒸着装置 [10] の写真である。この装置は、窒素置換中での試料の導入・導出が可能である。反応室の排気には、オイルフリーであるダイアフラムポンプおよびターボ分子ポンプ(TMP)が用いられている。到達真空度は 10^{-6} Torr以下に達する。本研究では、純度99.99999 %のワイヤー状の Al 源(直径約 1 mm)を約 1 cm に切り分け、一回の蒸着につきそれを2本使用した。Al 源の加熱には Mo ポートを用いた。蒸着は、反応室の真空度が $2 \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr に達した後に行った。Mo ポートに流した電流は約 40 A であった。シャッターの開放時間は、モニター用の基板につい

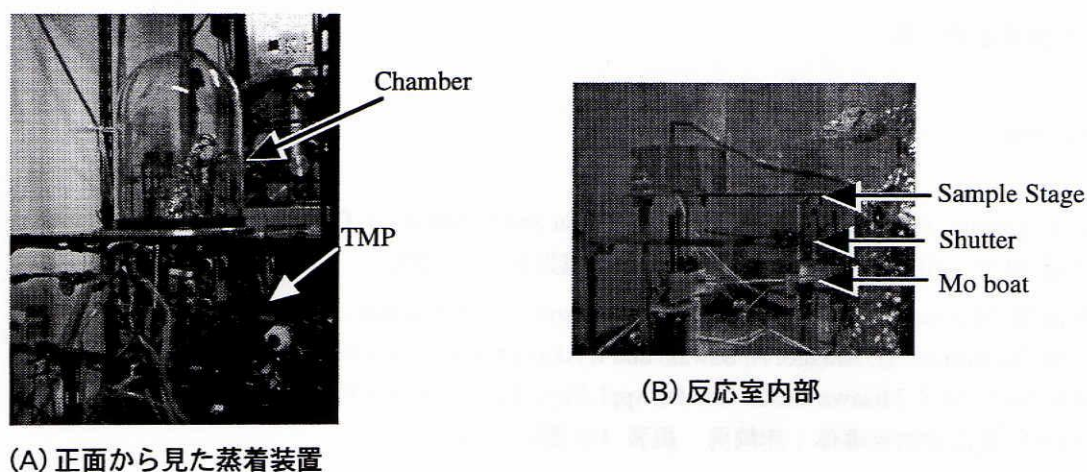


図2-10 Al電極作製用蒸着装置

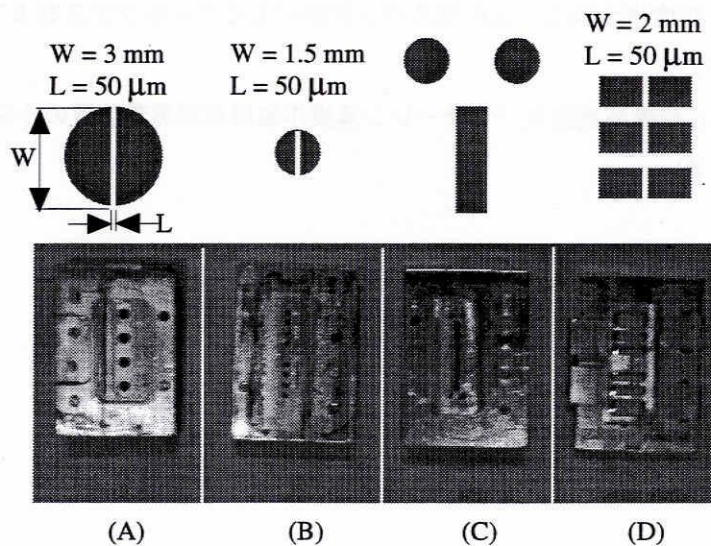


図2-11 電極作製用マスク

た Al の様子を見て判断したが、約 10 秒前後であった。図 2-11 に電極作製用に用いたマスクを示す。図中に示されている W はギャップ型電極の幅を示しており、L はその電極間の距離を示している。(A)は、主に TFT 以外の電気伝導用試料に用いた蒸着用マスクである。(B)は、ボトムゲート型 TFT におけるドレインおよびソース電極用マスクである。(C)および(D)は、トップゲート型 TFT において使用したゲート電極用およびドレイン・ソース電極用マスクである。これらは、岐阜大学工学部の機械工場にて、厚さ1~2mmのAlの板を使って自作したものである。蒸着では、希望する形状の電極を得るために、マスクの電極用の穴をボートに対して垂直にセットしなければならない。特に上記のマスクでは、マスク材そのものが1~2mmと厚いため、電極用の穴がボートに対して垂直にセットさ

れていない場合は、試料上に蒸着されたAlの面積は減少し、場合によっては電極幅も変わってしまうので注意を要する。

参考文献

- [1] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Crystal Growth 98, 209 (1998).
- [2] 第 59 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 No. 1. p.283.
- [3] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, J. Electrochem. Soc., 118, 1864 (1971).
- [4] M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, J. Crystal Growth 68, 163 (1984).
- [5] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 42, 427 (1983).
- [6] III-V 族化合物半導体：赤崎勇 編著（培風館） p.333.
- [7] 和佐清孝, 早川茂：スパッタリング技術（共立出版）.
- [8] 河合英則：平成 5 年度修士論文「スパッタ装置の作製とアモルファスシリコンを用いたメモリーデバイスに関する研究」（岐阜大学）.
- [9] 小林智司：平成 7 年度修士論文「反応性スパッタ法によるアモルファスおよび微結晶薄膜の作製とその性質」（岐阜大学）.
- [10] 守川正宏：平成 6 年度卒業論文「フラーレン薄膜作製用真空蒸着装置の作製とC₆₀薄膜の光学的性質の評価」（岐阜大学）.

第3章 基礎物性評価に用いた測定手法

3-1 緒言

材料の基礎的物性を把握しなければ、その材料がどんなデバイスに応用可能であるのか、あるいはそのデバイスの性能向上の鍵が何なのか知ることにはできない。薄膜材料の基礎的物性の評価に用いられる測定法は多種多様であるが、本章では nc-GaN の構造、電気的および光学的性質の評価に用いた測定手法についてまとめた。

3-2 構造評価に用いた測定手法

3-2-1 X線回折法 (XRD, X-ray diffraction)

XRD によって得られる情報には、(1) 結晶構造 (配向性)、(2) 結晶粒子のサイズ、(3) 結晶化度が挙げられる。結晶は、その構造を保つ最も最小なもの "基本単位格子" の3本の基本並進ベクトルと、それらがつくる3つの角度の大きさによって表現できる。図3-1は、六方晶の基本単位格子を示している。六方晶は、底面の一辺が等しい六角柱であり、基本並進ベクトル a 、 b および c は底面の中心を始点として図のように与えられる。回折現象を起こす格子面は、面指数またはミラー指数 (hkl) を用いて表される。格子面ごとの面間距離 d は、 $|a|$ 、 $|b|$ 、 $|c|$ 、 h 、 k 、 l を用いて表すことができる。例えばナノ結晶 GaN が取り得る構造の六方晶の場合は、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-1)$$

となる。この d はおよそ Å オーダーである。そのため、波長が同程度の X 線が入射した場合、それらの格子面は X 線に対して回折格子の役割を果たし、入射方向と異なる方向に回折線が現れる。図3-2の場合を考える。X 線の干渉によって波が強められる条件は、隣り合った面から反射された波の光路差が入射 X 線の波長の整数倍のときである。このとき、X 線の波長と入射角度 θ の間には

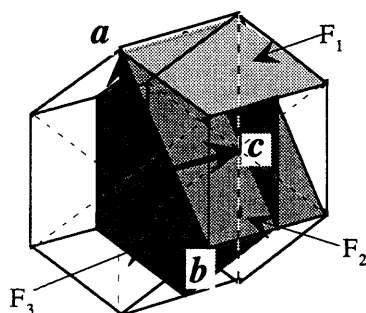


図3-1 六方晶の基本単位格子

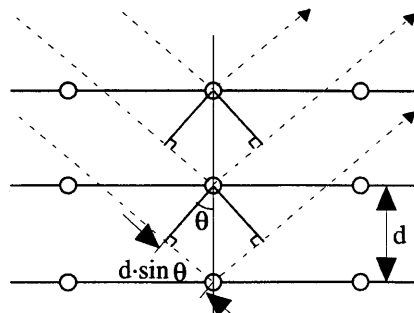


図3-2 ブラッグの反射条件

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3-2)$$

という関係が成立し、これをブラッグの反射条件という[1]。この式から、面間距離が異なれば、回折が表れる角度が異なる。その回折が現れている角度から、その結晶構造およびその配向性が確認できる。

被測定試料が単結晶でない場合、その回折線は測定試料中の結晶子の大きさや不均一ひずみ、積層不整により散乱され、図3-3のようにその回折ピークは半値幅(β)の大きいブロードなピークとなる。このとき、結晶に不完全性がなく、回折ピークの広がりか結晶子の大きさだけによると仮定し、さらにその大きさが均一であると仮定したとき、結晶子の大きさDは、

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3-3)$$

で表せることがScherrer [2] によって導かれている。ここで、 λ はX線の波長で、本研究ではCuK α_1 線を用いているのでその波長は1.5406 Åである。 β はそのピークの半値幅（ラジアン）、Kは定数である。つまり、測定によって得られた回折ピークの半値幅とその角度によって、その回折を引き起こす結晶粒子の平均的な大きさが算出できる。

本研究では、理学電機製ガイガーフレックス RAD-2C を使用した。フィラメント電流は15 mA 加速電圧は30 kV で、 θ -2 θ 法により測定を行った。

3-2-2 X線小角散乱法 (SAXS, Small angle X-ray Scattering)

SAXS では、100 nm 程度の "中距離" 構造の情報が得られる。言い換えれば、試料中の密度の異なる領域で屈折率の違いから生じる散乱を観測することによって、その散乱を引き起こした粒子の分布状態を観測することができる。図3-4を用いてその原理について説明する。均質な媒質中であればX線は直進する。X線が屈折率(n_A)の小さな媒質Aから屈折率(n_B)の大きな媒質Bに入射し、また媒質AにX線が抜けていく場合を考える。X線は電子雲による散乱を受けるため、屈折率の異なる媒質を通過する際に $\theta_1 < \theta_2$ によって進行方向が変化(散乱)する。この媒質Bのような屈折率の異なる媒質中に分布している散乱粒子の慣性半径 R_0 と X 線が散乱される角度 θ は、Guinier によって以下の2式のように関係付けられている [3]。

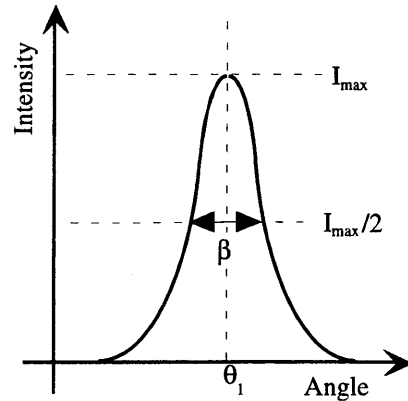


図3-3 半値幅の導出

$$I = I_e \cdot M \cdot n^2 \cdot \exp\left(-\frac{h^2 \cdot R_0^2}{3}\right) \quad (3-5)$$

$$h = \frac{4\pi\theta}{\lambda} \quad (3-6)$$

ここで、 I_e は1個の粒子による散乱強度、 M は粒子の個数、 n は1粒子中の電子の個数、 h は散乱ベクトルを表す。この2式から、サイズが小さな粒子による散乱は大きな粒子による散乱に比べより高角度側で観測されることになる。また R_0 は粒子が球形であるならその半径 R を用いて

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot R \quad (3-7)$$

で表すことができる。式 (3.5) において、両辺の対数を取ると

$$\log I = \log K_0 - h^2 \cdot \frac{R_0^2 \cdot \log e}{3} \quad (3-5')$$

となる。ここで、 K_0 は $I_e \cdot M \cdot n^2$ である。この式から、縦軸に $\log I$ を、横軸に h^2 をとったギニエプロット(図 3-5 参照)を行い、その散乱強度の傾き($\tan\alpha$)を用いて慣性半径 R_0 が得らる。その R_0 から散乱粒子半径 R が見積もられる。また、散乱粒子のサイズが不均一の場合、そのギニエプロットは曲線となる。この場合、Fankuchen 法 [3] によりまず高角度側から、つまり小さな粒子のものから図 3-6 のように接線を引いて順次ギニエ法を適用する(process1)。そして、その分を差し引いて残ったものにも同様にギニエ法を順次適用して(process2)、異なる粒径サイズを求めればよい。このように SAXS では、密度の違いにより生じる散乱から、その散乱を生じさせる散乱粒子のサイズを算出でき、またその大き

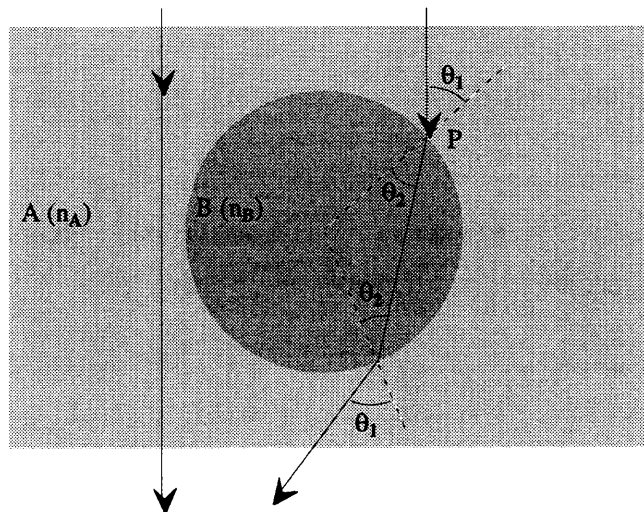


図3-4 X線散乱の説明図（ここでは $n_A < n_B$ とした）

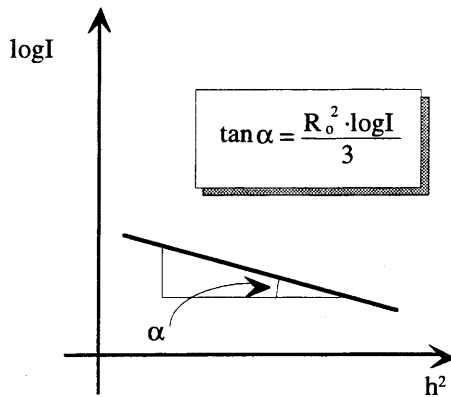


図3-5 ギニエプロットの傾き α と慣性半径 R_o との関係

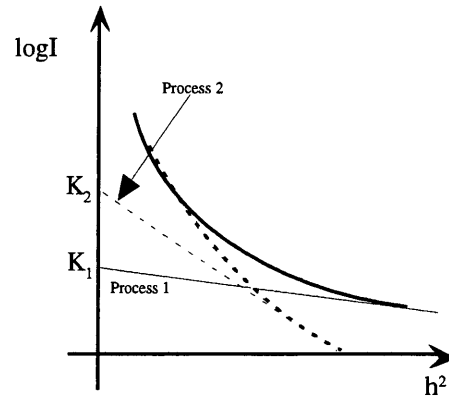


図3-6 Fankuchen 法によるサイズの不均一な散乱粒子を含む試料の解析手順

さの分布についても検討できる測定である [3]。また、その接線の y 切片 K_n (ギニエ法では対数値でなく真数値を用いる) は散乱量に比例し、この切片の値を用いて重量比 $W(R_{on})$ を求めることができる。 $W(R_{on})$ は

$$W(R_{on}) = \frac{K_n}{K \cdot R_{on}^3} \quad (3-8)$$

で表せる [3]。ここで、 R_{on} は n 番目の慣性半径、 K_n は n 番目の切片の値、 k は定数である。なお、この重量比が意味を持つのは、屈折率 n_A の媒質中に屈折率 n_B の散乱粒子のみが存在している場合のみで、屈折率の異なる散乱粒子が混在しているような系では成立しない。

測定には、XRD 測定装置である理学電機製ガイガーフレックス RAD-2C を使用した。フィラメント電流 40 mA 加速電圧 40 kV の $\text{CuK}\alpha_1$ 線 (1.5406 Å) を用いた。SAXS は、基板に対して平行に X 線を入射させる反射型と、基板に対して垂直に入射させる透過型がある。この装置はどちらも行えるが、本研究では X 線が十分透過する Al 薄膜 (市販のアルミニウム箔、厚み 15 μm) を基板として用いることにより、透過形にて測定を行った。

3-2-3 X線光電子分光法 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS は $\text{MgK}\alpha$ 線などの軟 X 線を試料に照射し、飛び出してきた光電子の運動エネルギーを測定し、電子の結合エネルギーを求める分光法である。この測定により、被測定試料を構成する原子の同定とその組成比を見積もることができる。その原理を図3-7を用いて説明する。固体中の電子は、許容帯のうち低いものから順に占有している。それらの電子が原子核の拘束から解かれて自由になるのに必要なエネルギー (E_B) は、その原子固有の値であり、また内殻電子ほどそのエネルギー値は大きくな

る。しかし、 E_B よりも大きなエネルギーを吸収することができれば、その電子は光電子となって固体中から放出される。その際電子は、吸収したエネルギーと E_B の差分を運動エネルギー(E_k)として有することになる。XPSはこの E_k を測定することによって、電子の結合エネルギー(E_B)の分布を計測する。 E_B は元素固有の値であり、その数量は元素の組成に依存するので、XPSの測定によってその固体の構成元素と、その組成比を知ることができる[4]。

本研究で用いた装置は島津製作所製 ESCA-850 で、X線源にはMgK α 線(1253.6 eV)を使用した。

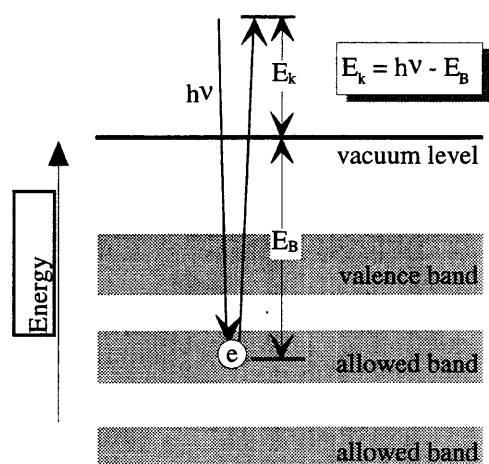


図3-7 XPSの測定原理

3-2-4 原子間力顕微鏡（AFM, Atomic Force Microscope）による表面観察

AFM では、試料に非常に小さなたこ(レバー)を近づけて、試料表面とレバーとの間に働く力(原子間力)を検出することによって、試料表面の形状を観察する装置である。表面観察をする装置には、探針と試料間に流れるトンネル電流を用いた走査型トンネル顕微鏡(STM)もある。しかし STM では試料はトンネル電流が流れる導体もしくは低抵抗な半導体に限られるため、被測定試料に制限がある。一方、AFMでは原子間力さえ働けば、試料の制限はないに等しい。図3-8を用いてAFMの原理を説明する。図のようにレバーを試料表面に近づけてゆくと、原子間力によりレバーは実線のようにたわむ。その探針の背面でレーザー光を反射させ、その反射光の位置変化を離れた位置のフォトダイオードによって検出する。測定では、この原子間力が一定になるよう試料との距離を制御しながら試料表面に沿って操作し、この制御量を試料表面像として画像化する。この観察によって、試料表面の形状やラフネスの大きさ等の情報が得ることができる[5]。

本研究では、島津製作所 SPM-9500 を用いて試料の表面観察を行い、試料表面のラフネス(粗さ)について検討した。

3-3 電気的性質の評価に用いた測定手法

3-3-1 暗電気伝導測定

電気伝導度 σ は、キャリア数 n および移動度 μ によって

$$\sigma = ne\mu \quad (3-9)$$

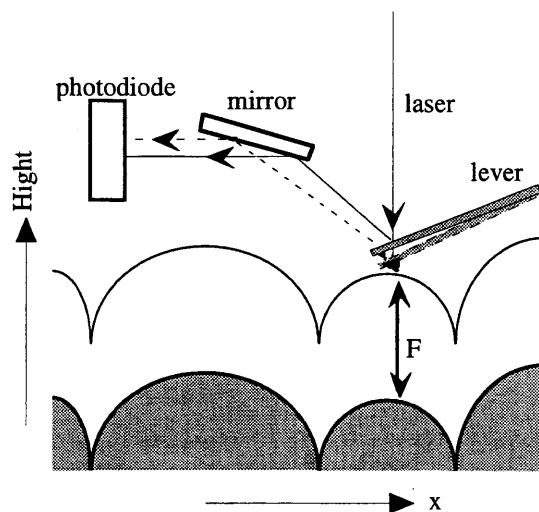


図3-8 AFMの測定原理

で与えられる。また、固体中の電子は、フェルミ・ディラックの分布則

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (3-10)$$

に従う。 k はボルツマン定数(8.617×10^{-5} eV/K)、 T は温度である。電気伝導に寄与するキャリア濃度は、そのキャリアのフェルミ準位から伝導帯までのエネルギー差(以降、活性化エネルギー E_a と表す)を、式 3-10 の指数部分の分子に代入した分布関数に比例する。実際には、室温による熱エネルギーに比べ活性化エネルギーの方が1~2桁大きい($E_a \gg kT$ (例えば室温 $T = 300$ K の時 $kT = 0.025851$ eV))ため、分母の1は無視できる。いま、移動度が一定で、外部からのエネルギーの吸収が熱エネルギーのみであるとすると、伝導率は

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3-11)$$

で表すことができる。ここで σ_0 は測定により得られる因子(pre-factor)[6]である。この式の両辺の対数をとれば、

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{k}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (3-11')$$

で表され、 $\ln \sigma$ は温度の逆数に比例することが分かる。この伝導率と温度との関係をグラフ表示する際に一般によく用いられる手法が図3-9のアレニウスプロットである。縦軸には伝導率(対数表示)が、横軸には温度の逆数(一般的に1000倍されて扱いやすい数値表示となっている)が示されている。このように温度依存性から得られた活性化エネルギーは、フェルミ準位から移動度端までのエネルギー差であるから、その半導体における移動度端からのフェルミ準位の深さを知ることができる。

図 3-10(A)に本研究で用いた電気伝導の測定系を示す。測定は試料を真空中に保持するためにクライオスタット(図 3-10 (B)および(C))を用いた。このクライオスタットには試料表面に光照射ができるように石英窓が取り付けられているが、暗電気伝導の測定の際にはアルミ箔によりそれを覆い、外部からの光の入射を遮断している。測定温度のモニターおよび試料の加熱には、アルメル・クロメル熱電対および

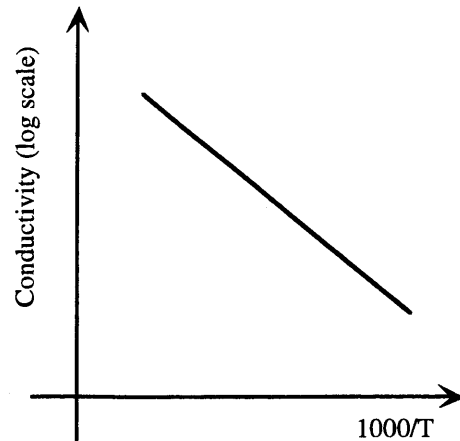
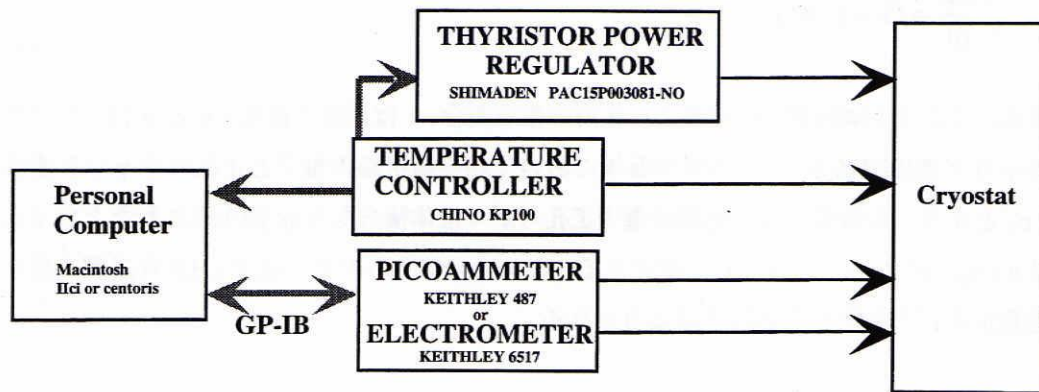
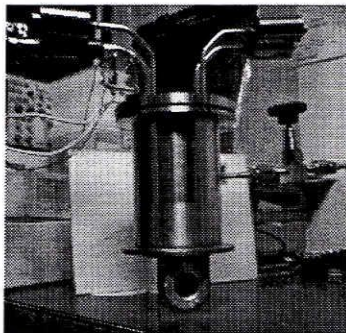


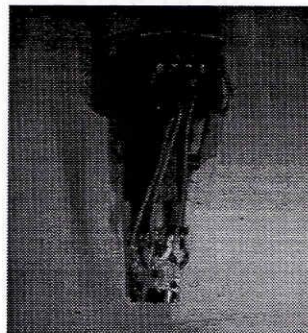
図3-9 伝導度のアレニウスプロット



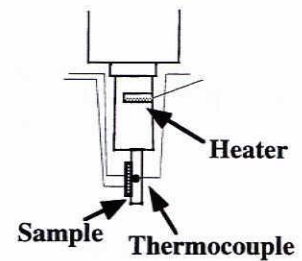
(A) 電気伝導測定系



(B) 測定に用いた
クライオスタット



(C) クライオスタットの
内部の写真



(D) 試料ホルダー付近
の配線図

図3-10 電気伝導測定系

カートリッジヒーター(WATLOW 社製 E1A53 (120 V, 150 W)) 1 本行った(図 3-10 (D))。測定の際の昇温率・降温率は1°C/minで行った(アニール処理のみの場合の昇温率・降温率は100°C/hourで行った)。電流・温度および時間測定はコンピュータを用い自動計測した。

3-3-2 光電気伝導測定

半導体にバンドギャップエネルギー(E_g)以上のエネルギーを有するフォトン($h\nu$)が照射された場合、電子正孔対が生成され(図3-11)伝導度は増加する。バンド間に電子や正孔を捕獲するような準位がなく、光照射によって過剰に生成された少数キャリアが直接再結合によってのみ減少していくと仮定するとき、少数キャリアの時間変化は

$$\frac{dp}{dt} = G - r \cdot n \cdot p \quad (3-12)$$

で示される。ここで t は時間、 G は電子正孔対の生成割合、 r は再結合確率、 n と p はそれぞれ電子と正孔のキャリア濃度である。今、 n 型半導体において熱平衡状態の電子と正孔のキャリア濃度をそれぞれ n_0 , p_0 とする。光吸収により過剰の電子正孔対が単位体積あたり p' 個生成されたとするとキャリア濃度は $n = n_0 + p'$ および $p = p_0 + p'$ に変化する。 $G = r n_0 p_0$ であるので、式(3-12)より過剰少数キャリアである過剰正孔 p' の時間変化は以下のようになる。

$$\frac{dp'}{dt'} = r \cdot n_0 \cdot p_0 - r \cdot (n_0 + p') \cdot (p_0 + p') \cong -r \cdot (n_0 + p_0) \cdot p' = -\frac{p'}{\tau} \quad (3-13)$$

ここで、 $n_0, p_0 \gg (p')^2 = 0$ とし、 $\tau = \{r \cdot (n_0 + p_0)\}^{-1}$ としている。式(3-13)は、

$$p' = p_0' \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3-14)$$

が解となる。このことから、バンド間に電子や正孔を捕獲するような準位がない半導体において、過剰少数キャリアは指数関数的に減少することがわかる。また、 τ は少数キャリアの寿命(Lifetime)とよばれ、過剰少数キャリアが $t=0$ のときの $1/e$ になるまでの時間として与えられる [8]。しかし、局在準位が多数存在する場合、その過剰少数キャリアの減少は指数関数に従わない。4章に示したが、本論文の研究対象である nc-GaN 薄膜の光照射後の伝導度は指数関数的な減少ではなく、本来の伝導度(光照射前の暗伝導度)の値まで減少するのに非常に長い時間を要する。この光照射後長時間にわたる伝導度の増加状態を永続光伝導現象 (persistent Photoconductivity: PPC) といい、様々な材料で観測されて

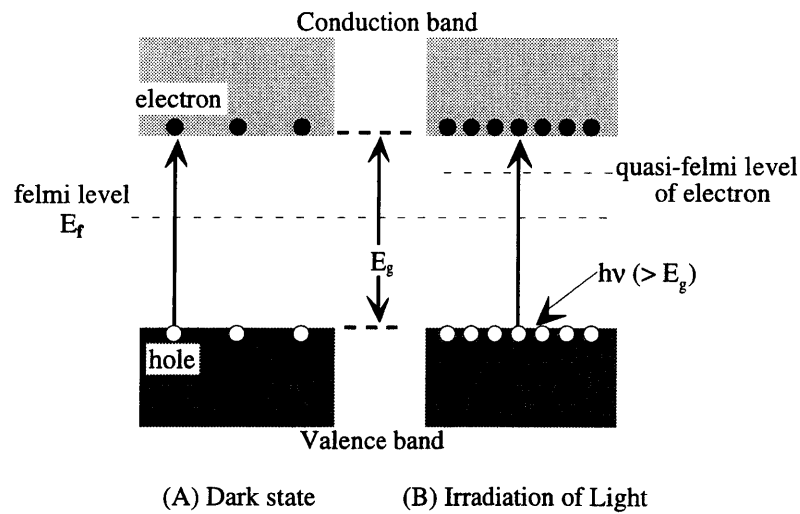


図3-11 光照射による電子正孔対の増加

いる。それらの PPC の発現機構が各材料において提案されているが、それらについては4章にて述べる。

本研究では、暗電気伝導の測定に用いた同じ測定系で光照射の実験を行った。光源には、水フィルターを通して赤外光をカットした Xe ランプを、もしくは He-Cd レーザー(Omnichrome 社製 3056-10M 発振波長 325 nm)および He-Ne レーザー(日本メレスグリオ社製 05-LHR-141 発振波長 632.8 nm)を用いた。

3-4 光学的性質の評価に用いた測定手法

3-4-1 光透過率法

局在準位は、半導体の特性あるいはデバイスの性能を大きく左右する。そのため、半導体中に分布する局在準位の把握は、デバイスへの応用を検討する上で、またデバイス性能の向上を図る上で極めて重要である。本研究ではその局在準位を光透過率測定および光熱偏向分光法により決定される吸収係数スペクトルによって検討した。

入射光は試料中での吸収が少ないときには多重干渉を生じる。消衰係数 $k \approx 0$ として解析することにより試料の屈折率および膜厚を決定できる。本研究では、測定装置には日立製作所製 330 型自記分光光度計を使用し、200 ~ 2600 nm の波長領域についての光透過率を調べた。基板は、赤外から紫外にわたって光吸収の少ない石英基板(信越石英社製 無水合成石英 (viosil))を用いた。その測定から得られる透過率スペクトルから、屈折率および膜厚を解析用にプログラムソフト [9] を用いて算出した。

3-4-2 光熱偏向分光法 (PDS, Photothermal deflection spectroscopy)

PDSは、光学ギャップエネルギー以下の光吸収スペクトル測定において高感度な測定法である。この手法の原理を図 3-12 を用いて説明する。測定領域(0.3 eV 以上)全体にわたって光吸収が非常に小さい石英基板(信越石英社製 無水合成石英(viosil))上に堆積させた試料を、偏向媒質(CCl_4)中に封入し、試料表面に分光された励起光を照射する。試料中の電子はその励起光を吸収し励起され、輻射過程もしくは非輻射過程を経て正孔と再結合する。この際、非輻射過程により放出された熱的エネルギーは、試料から偏向媒質に伝搬する。これにより、光照射されている試料近傍の偏向媒質の温度は上がり、その屈折率が変化する。試料近傍付近にプローブ光を通過させると、屈折率の変化によりプローブ光の進行方向が変えられる。このプローブ光の位置変化は位置検出素子(PSD)により観測される。この進行方向の変化は、媒質の温度が変化した量およびその範囲に比例する。言い換えれば、この位置変化は試料の光吸収の量を反映した量となる。この測定により光透過率測定では算出不可能な低エネルギー領域の吸収係数を求めることができる。

図 3-13 を用いて吸収係数スペクトルについて説明する。吸収係数は図 3-13 のように大きく3つの領域に分けて考察できる。Aはバンド間遷移による吸収、Bはバンド端付近の浅い準位を介した吸収、C

はギャップ内の深い準位を介した吸収とみなすことができる。B領域において、その傾きは構造の乱れや不純物混入によるドナー準位の量的目安を与える。実際には、その傾きは次式

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (3-16)$$

で表されるアーバックテイルエネルギー E_u として表され、その大小関係から構造の乱れや不純物混入によるドナー準位について評価する。この傾きの値が大きいものほど、浅い局在準位が多いと一般的に考えられる。なお、このB領域は、バンド端の指数関数的変化を表していることから裾領域、または式(3-16)が成立することからアーバックテイル領域とも呼ばれる。C領域は欠陥領域と呼ばれる。この領域に現れる吸収は、例えば a-Si:H 中のダングリングボンドのように、試料中の結合が切断されることなどによって生成された深い局在準位を介したものである。

半導体および絶縁体の光学的エネルギーギャップ(E_{opt})は、吸収係数スペクトルから得ることができる。直接型バンド間遷移による光吸収係数 α は、光子エネルギー $h\nu$ および比例定数 B を用いて、

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_{opt})^{1/2}}{h\nu} \quad (3-17)$$

の形で与えられる [10]。いま、式(3-17)の両辺の2乗を取ると

$$(\alpha h\nu)^2 = B^2 \cdot (h\nu - E_{opt}) \quad (3-17')$$

という関係が得られる。これを用いて縦軸に $(\alpha h\nu)^2$ を横軸に光子エネルギー $h\nu$ を取ったグラフを

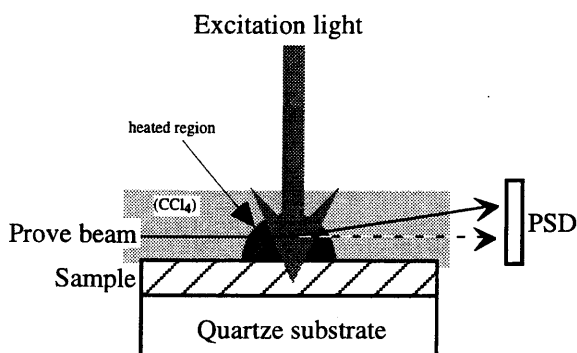


図3-12 PDSの測定原理

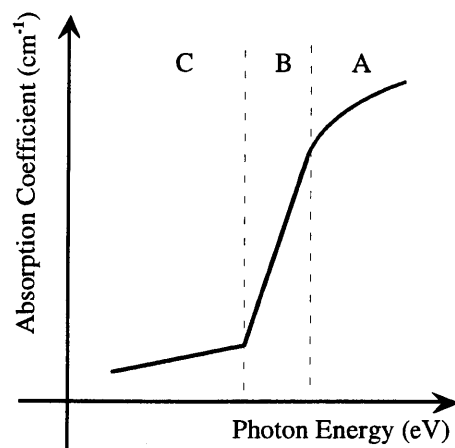


図3-13 アモルファス半導体の吸収係数スペクトル

描くと、図3-14のように E_{opt} はx切片で与えられる。アモルファスや微結晶薄膜の場合は、その構造の乱れなどにより先に述べたアーバックテイル領域の吸収係数スペクトルは傾きを持つ。アモルファス半導体の場合には、吸収係数が十分大きいと見なすことができる吸収係数の値が5000あるいは10000 cm^{-1} に対応する光子エネルギー($E_{0.5}$ および $E_{0.4}$)を E_{opt} として目安として用いる場合がある。

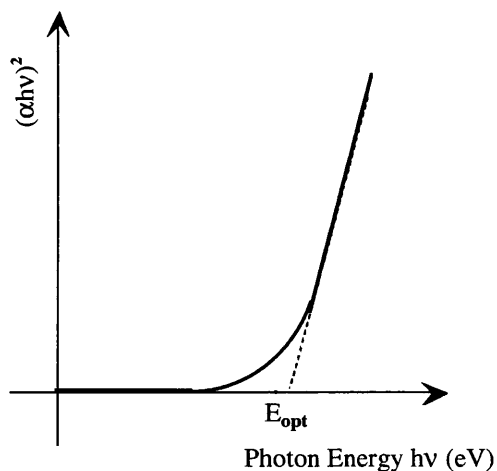


図3-14 光学的エネルギーギャップの導出

本研究では、当研究室のPDS 測定装置を用いた。この装置の測定感度は $\alpha d \sim 10^{-5}$ であり、他に類をみない高感度な測定装置である

[13]。このPDS測定装置の高エネルギー側の測定限界は4.1 eV までであり、膜厚の薄いnc-GaN薄膜ではPDSスペクトルの飽和領域が観測できないので、PDSのみで吸収係数の絶対値を得ることはできない。そのため、それより高エネルギー側の吸収係数スペクトルが絶対値として得られる光透過率測定から求めた結果と、フィッティングさせて低エネルギー側の吸収係数の絶対値を求めた。本研究では、結晶とアモルファスおよび結晶粒界との混在している nc-GaN の光学的エネルギーギャップは $E_{0.4}$ を用いて評価した。浅い局在準位については、吸収係数スペクトルからアーバックエネルギー E_a を求めて検討した。また深い局在準位については、nc-GaN 薄膜では光子エネルギーが 1.5 eV のところ(nc-GaN 薄膜の $E_{0.4}$ は 3 eV 以上であり、1.5 eV はそのミッドギャップに相当するから)の吸収係数 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ を用いて評価した。

3-4-3 電子スピン共鳴法 (ESR, Electron Spin Resonance)

図 3-15を用いて、ESR の原理について説明する。電子がすべて帯電子の軌道にあり、閉殻しているときPauliの原理によって各電子の軌道はそれぞれスピンの異なった2個の電子で占領され、スピンによる磁気はうち消されてしまう。つまり、1つのエネルギー準位が2重に縮退していることになる。ところが不対電子の場合は、縮退している準位に1個しか電子が存在しない(A)。いま、この試料に磁場を掃引した場合を考える。電子は自身の回転によって磁場を生じている。そこへ外部磁場が掃引されることにより、電子の軌道エネルギー準位は自身の磁場と外部磁場の相互作用によっていくつかの準位に分裂し(ゼーマン分裂)、電子はその分裂によってできた最も低いエネルギー準位から占有することになる(B)。この状態に、その分裂によってできたエネルギー差に相当するマイクロ波を照射する。このとき、その電子はマイクロ波の吸収により高い準位への遷移が可能となる(C)。これが電子スピン共鳴である。ESRでは、マイクロ波照射下で磁場を掃引することにより、図3-16のようなマイクロ波吸収の微分曲線を得る。この微分曲線を積分すれば、マイクロ波吸収スペクトルが得られる。ESRではこの吸収スペクトルから、マイクロ波の吸収量を算出し、既知の試料(Strong coal: JEOL

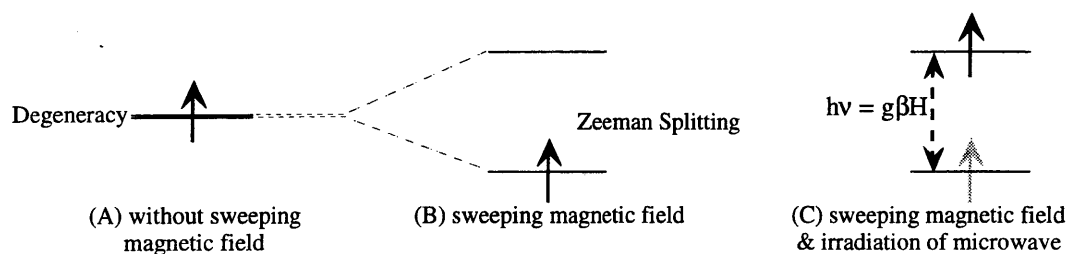


図3-15 ESR の原理

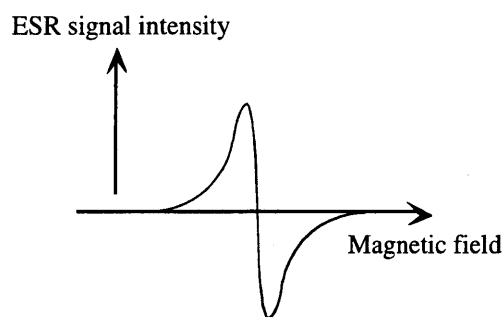


図3-16 ESR スペクトル

31100506)と比較してこの試料の不対電子の密度を求めることができる。この共鳴における磁場(H)とマイクロ波のエネルギー(hv)の間には、

$$hv = g\beta H \quad (3-18)$$

が成り立つ。ここで、 β はボーア磁子を表し、 g はその試料の構成原子および周囲の環境によって決まる試料固有の定数(g 値)である。また、先に述べたマイクロ波吸収スペクトルの半値幅も固有の値となる。つまり、ESR 測定によって得られる g 値および半値幅から、不対電子対の種類を特定することができる [14]。実際には、既に g 値の分かっている基準試料(MnO)と同時に測定し、未知の試料の g 値を算出する。

測定には、日本電子製 JES-FE1X を使用し、試料基板には無水合成石英基板(Viosil)を用いた。なお、基板サイズは $7 \times 15 \times 0.5$ mm とし、変調磁場 6.3 Gauss、中心磁場 3260 Gauss、マイクロ波のパワーは 10 mW で測定を行った。

3-4-4 フォトルミネッセンス法 (PL, Photoluminescence)

図 3-17 のように、何らかのエネルギーを得て励起した電子が正孔と再結合する際、エネルギーを輻射的もしくは非輻射的に放出する。輻射遷移では、エネルギーは光子として放出され、これをル

ミネッセンスという。励起エネルギーに光を使用した場合のルミネッセンスがフォトルミネッセンス(PL)である。そのほか、電子線励起によるカソードルミネッセンス(CL)、電場励起によるエレクトロルミネッセンス(EL)などがある。これらルミネッセンスは物質のエネルギー構造と、不純物や格子欠陥の電子状態に強く依存しているため、材料の電子状態および局在準位の評価において極めて有効な測定手法の一つである。また、その試料を発光素子などに応用する際に、その発光特性を制御する上で重要な測定となる。

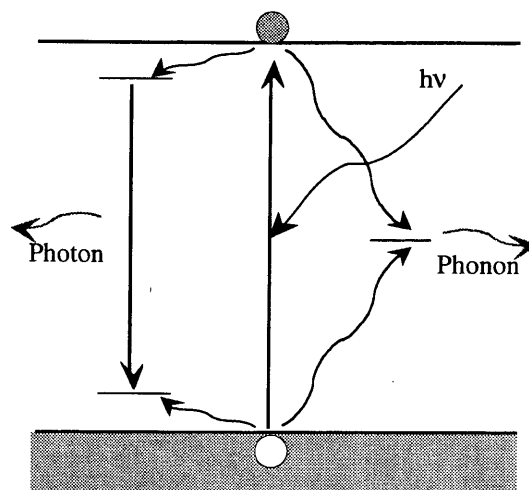


図3-17 PLの原理

測定は、本研究室のPL測定系および筑波大学のPL測定系を用いて行った。どちらも励起光には、発振波長325 nmのHe-Cdレーザーを用い、本研究室では液体窒素温度(77 °K)で、筑波大学では液体ヘリウムを利用して2 °Kで行った[15]。

参考文献

- [1] 固体物理学入門(上)：宇野良清 津屋昇 森田章 山下次郎 共訳(丸善) p.38.
- [2] 理学電機株式会社 X線回折の手引き.
- [3] 理学電機株式会社 X線回折の手引き 付録4.
- [4] 島津製作所 ESCA-850 取扱説明書.
- [5] 島津製作所 SPM-9500 取扱説明書.
- [6] アモルファスシリコン：応用物理学会編 田中一宜 他著(オーム社).
- [7] N. F. Mott, Philos. Mag. B49 (1981) L75, B51 (1985) 19, B52 (1985) 177, B58 (1988) 369.
- [8] 半導体工学：高橋清著(森北出版).
- [9] 伊藤貴司：平成元年度修士論文(岐阜大学).
- [10] 光物性物理学：櫛田孝司 著(朝倉書房).
- [11] 半導体の物理：御子柴宣夫(培風館).
- [12] アモルファス半導体の基礎：田中一宜編(オーム社).
- [13] 例えば、S. Nonomura, T. Gotoh, M. Kawade and S. Nitta, Progress in Natural Science Suppl. Vol. 6, S18-21 (1996).
- [14] 実用ESR入門：石津和彦編(講談社).
- [15] 阿部浩一：平成9年修士論文「微結晶GaN薄膜の基礎物性とその応用」(岐阜大学).

第4章 ナノ結晶 GaN 薄膜の基礎物性

4-1 緒言

MOCVD 法や MBE 法による GaN 薄膜の高温製膜に関する研究は非常に盛んで、多くの研究成果が報告されている。しかし、今までに GaN 薄膜の 300 °C 程度での低温製膜はあまり報告されていない。本研究では、反応性スパッタリング法により低温製膜した nc-GaN 薄膜の薄膜トランジスタへの応用を最大の目的としている。その実現のためには、nc-GaN 薄膜の基礎的な性質を把握する必要がある。そこで本章では、3 章で示した測定手法を用いて評価した nc-GaN 薄膜の構造および電氣的・光学的性質についてまとめた。

4-2 ナノ結晶 GaN 薄膜の構造

本節では、反応性スパッタリング法により投入電力 80 W 基板温度 200 °C で製膜した膜厚の異なる nc-GaN 薄膜の結果を中心に、nc-GaN 薄膜の構造について考察を行った。

図 4-1 に、ガラス基板上に堆積させた膜厚の異なる nc-GaN 薄膜、および MOCVD 法によりバッファ層上に製膜した結晶 GaN (c-GaN) 薄膜の XRD パターンを示した。32.4 °、34.6 °、36.8 ° および 57.8 ° 付近の破線は、六方晶 GaN において得られる回折ピークの回折角度を示している。なお、図中にはそ

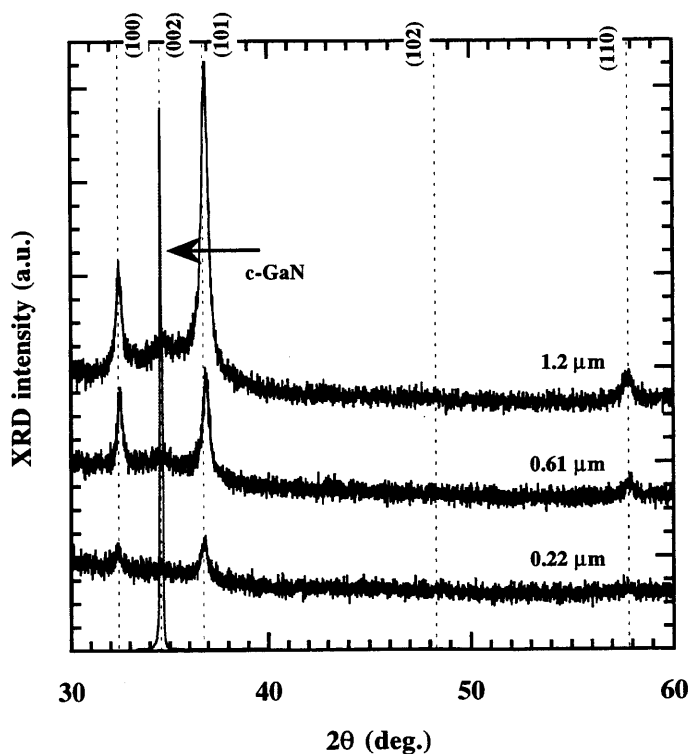


図4-1 膜厚が 1.2、0.61 および 0.22 μm の nc-GaN 薄膜の X 線回折パターン

表4-1 六方晶 GaN の XRD 測定における回折面とピーク位置および回折強度の関係

面指数	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)
ピーク位置 (°)	32.39	34.57	36.84	48.10	57.78
回折強度	60	50	100	60	90

の結晶面の指数も示した。測定は比較的多くの結晶面の情報が得られる $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で行った。計算によって求めた結晶面のピーク位置、および回折強度を表4-1にまとめた。c-GaNの場合、GaNと基板との格子定数の差はバッファ層により緩和[1]され(002)面に配向しているため、その強いシャープな回折ピークが観測されるのみである。一方 Corning 7059 ガラス基板上に直接堆積した nc-GaN 薄膜では、六方晶の(100)、(002)、(101)および(110)面の幅の広いピークが観測され、無配向であることが分かった。このような無配向性は c-Si 基板やアルミニウム箔を基板に用いた nc-

GaN 薄膜においても観測された(第5章参照)。これらの測定結果を解析するために、シェラーの式を用い算出した結晶粒子サイズ、および回折強度の膜厚依存性を図4-2に示した。左縦軸は四角印で示されている粒子サイズを、右縦軸は丸印で示されている回折強度を示している。同じ作製条件において作製した nc-GaN 薄膜中の結晶粒子のサイズは、図のように膜厚の変化に伴う大きな変化はなく、およそ20nmであった。一方回折強度は、膜厚の増加に伴い増加した。これらの結果から、試料の厚みにより結晶化度が異なっていることが分かった。基板との界面に近い nc-GaN 薄膜の初期成長層はアモルファス構造の比率が高く、また膜厚の増加に伴いその自由表面付近の結晶化度は増加して行くことが分かった。

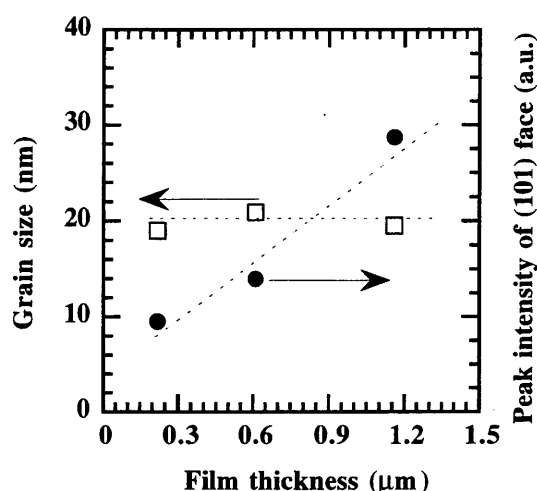


図4-2 nc-GaN薄膜の結晶粒子サイズおよび回折強度の膜厚依存性

図4-3に、SAXSの測定結果を示した。比較のために、PECVD法により作製した良質な a-Si:H および基板に用いたアルミニウム箔(厚さ 15 μm)のみの結果も示した。SAXSではマイクロボイドやGaの組成比が大きな部分のように"電子密度の異なる領域(粒子)"のサイズにより散乱される角度が異なる。比較的大きなものは低角度側で観測され、小さなものは高角度側で観測される。我々の装置の感

度では、nc-GaN薄膜では、図のように0.3°以下において大きな信号が得られている。これは、a-Si:Hに比べ、密度の異なる大きな粒子が多数存在していることを示している。この結果から、その粒子サイズの大きさや、その重量比も算出ができる。それらについては4章でまとめた。

図4-4は、AFM観察により得られたnc-GaN薄膜の表面像である。この像において、直径が約20 nmサイズの粒が多数確認できる。図4-5にそのAFM測定から得られた粒の直径の膜厚依存性を四角印で示した。

表面粒の直径は19~27 nmと膜厚による大きな依存性はみられなかった。しかし、その直径のサイズは、シェラーの式より算出した結晶粒子サイズと対応しており(図4-2参照)、nc-GaN薄膜は結晶成長核が島状成長しているものと推測される。試料の膜厚で規格化した表面ラフネスの膜厚依存性を図4-5の丸印で示した。また、比較のため膜厚1 μmのa-Si:Hの表面ラフネスを三角印で示した。a-Si:Hでは膜厚に対し1%程度の表面ラフネスであったが、a-Si:Hと同じ低温でグロー放電プラズマ化学的気相成長法(CVD)により作製した微結晶シリコン薄膜では、その表面ラフネスは1桁程度大きく、結晶性の高い試料ほど大きくなることが報告されている[2]。一方nc-GaN薄膜では、a-Si:Hの表面ラフネ

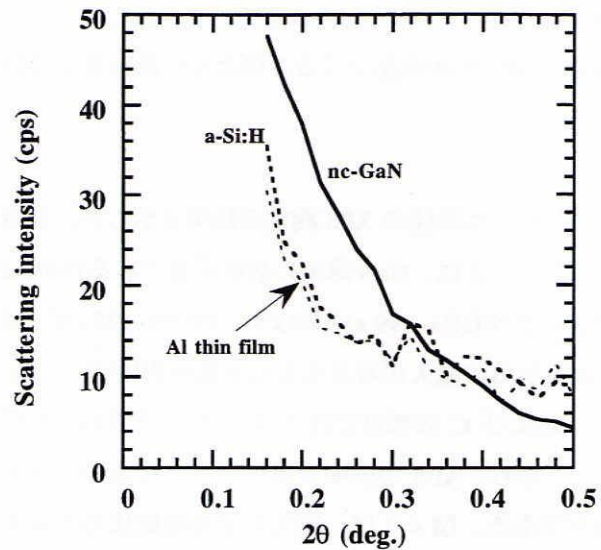


図4-3 SAXSによるnc-GaN薄膜、a-Si:H薄膜およびアルミニウム箔の散乱強度の比較

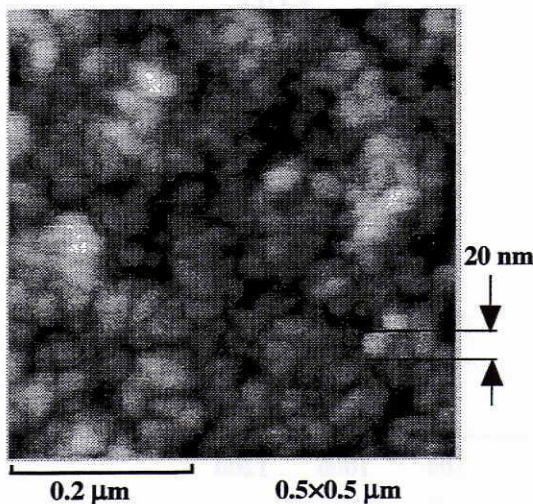


図4-4 AFM観察によるnc-GaN薄膜の表面像

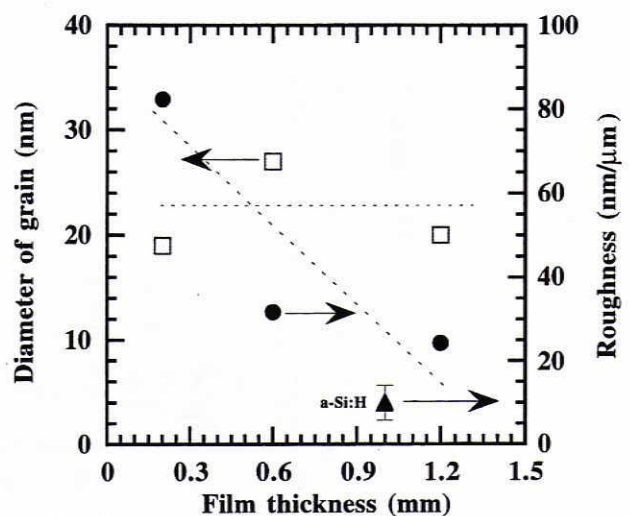


図4-5 AFM観察から得られた表面粒の直径と表面ラフネスの膜厚依存性

スよりも大きな値のラフネスを観測し、膜厚が0.2 μm 、0.6 μm および1.2 μm の試料では膜厚に対して8%、3%および2.5%に相当するラフネスの値であった。a-Si:H 薄膜のような平坦的な膜成長と異なり、nc-GaN 薄膜は微結晶シリコンのように島状長しているためにラフネスが大きくなると考えられる。

図4-6に、nc-GaN 薄膜の XPS 測定の結果を示した。測定は0~1200 eVの範囲で行った。測定によって観測されたピークは、GaN 薄膜の構成元素である Ga(Ga2p_{1/2}~1144 eV、Ga2p_{3/2}~1116 eV、Ga3p~105 eV)と N(N1s~399 eV)のほか、O(O1s~532 eV)および C(C1s~284 eV)のピークも検出された。しかし、装置からの混入が考えられる金属元素(例えば Cu(Cu2p_{3/2}~931 eV)や Fe(Fe2p_{3/2}~707 eV))などは、N、O および C の感度に比べ 5~15 倍大きいにも関わらず明確なピークとして検出されなかった。このことから、XPS の感度の最小が1%であることを考えると、O および C 以外の不純物の混入は1%以下である。図4-7は、XPS による組成比のエッチング時間依存性で、膜厚方向に対する組成比の変化を示している。ここで、N/Ga および O/Ga はそれぞれ含有 Ga に対する含有窒素および含有酸素の比率である。図中の四角が nc-GaN の結果である。nc-GaN において試料によってばらつきはあるが、N/Ga 比は表面(Ar Etching time = 0)で0.4~0.8であった。しかし、内部では0.2程度までさらに減少した。一方 O/Ga 比は、表面では0.8~1.2であったが、内部では0.45程度まで減少した。このように XPS による nc-GaN 薄膜の組成評価では、窒素よりも酸素が多いという結果が得られた。同じ装置において、Ar ガスのみを用いてスパッタリングを行い、窒素を含まない Ga 金属薄膜(sp-Ga で表す)

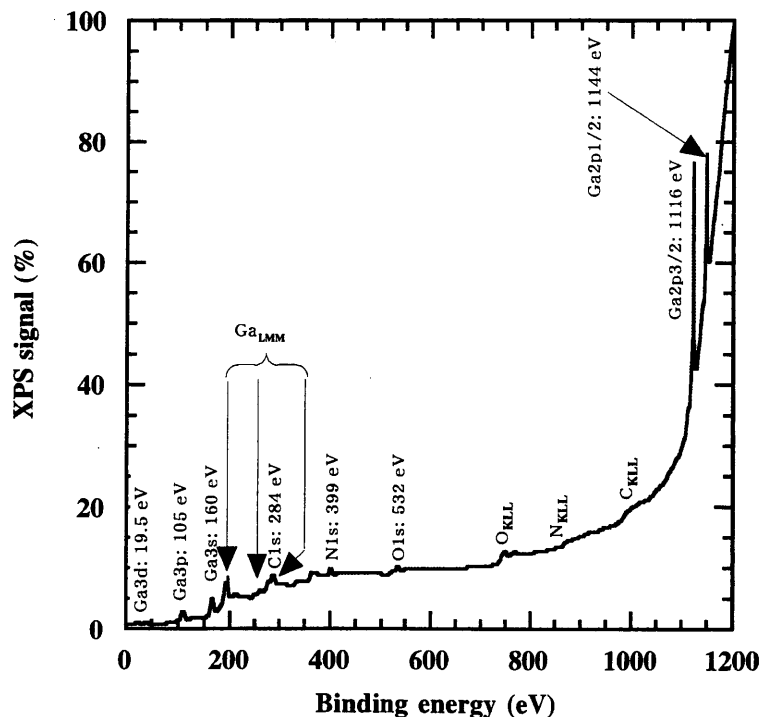


図4-6 nc-GaN 薄膜の XPS スペクトル

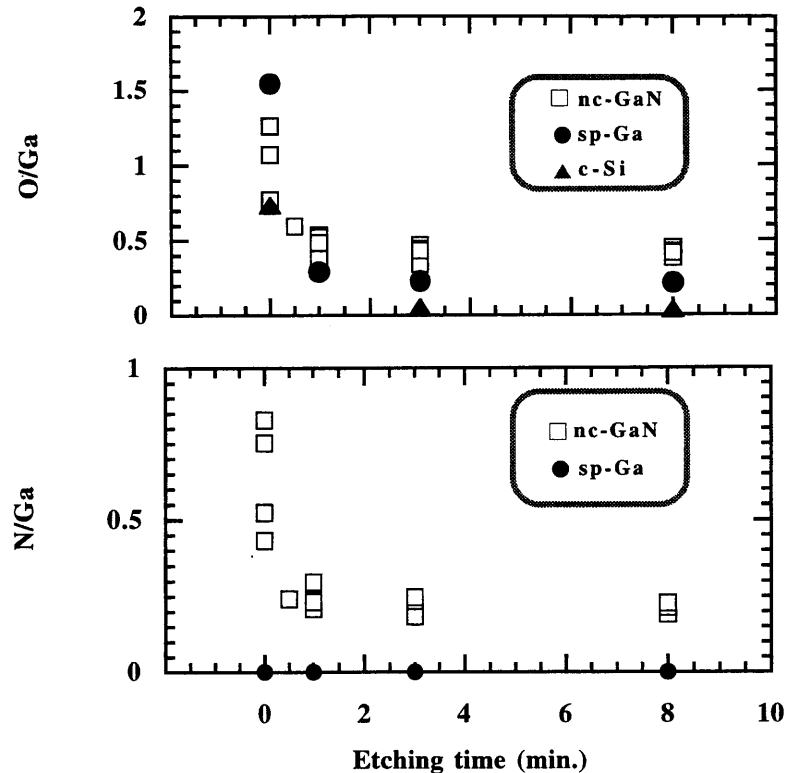


図4-7 XPSによる組成比のエッチング時間依存性

を作製し、その組成比について検討した。図 4-7 の丸印が sp-Ga 膜の結果を示している。XPS 測定装置の Ar イオンエッチングによる sp-Ga 膜内部の組成評価において、窒素は検出されなかったが、酸素が $O/Ga = 0.21$ 存在することが確認された。また XPS 測定装置の酸素に対するバックグラウンドレベルをみるために、c-Si 基板に対する酸素の組成を調べた。その結果が、三角印で示されている。c-Si 基板は、フッ酸にて洗浄したものをできる限り素早く装置に搬入したが、表面は 0.7 程度の比率で酸化していた。しかし、XPS 測定装置の Ar イオンエッチング後の内部評価では、酸素は $O/Si = 0.05$ を下回っており、測定装置から供給される酸素の量は測定にほとんど影響しないことを確認した。このことから試料作製中もしくは作製後に酸素が混入している可能性があることが分かった。本研究に用いているスパッタリング装置には、ロードロック方式のような反応室の大気による汚染を防ぐ構造を有していない。また、単結晶では化学的に安定であることから成膜後に試料の酸化が迅速に進行することはないと考えられる。しかし、本研究で扱っている試料は配向の異なるナノサイズの結晶粒子が混在した薄膜であり、それらの結晶粒子による界面の総面積は大きいと考えられる。そのため、作製後に試料の界面が酸化している可能性がある。今、酸素より窒素の量が少ない結果が事実であるとしたら、XRD の測定において六方晶 GaN に対応する角度に回折ピークが得られる事実、さらに光学的ギャップも結晶のものにほぼ等しい 3.1~3.3 eV になることを説明できない。III-V 系化合物の XPS による組成評

価は研究室の内外で多くの人に疑いが持たれている。M. Ohkubo は InN 薄膜において、エッチングに用いるArイオンの照射面積および加速電圧によって試料内部の窒素の組成が変化することを示した[3]。つまり、窒素はエッチング条件によってスパッタされる量が異なる、言い換えれば窒素はIII族金属よりも選択的にエッチングされていることを意味している。このことから、nc-GaN薄膜中の窒素および酸素の組成比をエッチングを用いない測定により評価すれば現在の結果と異なる可能性もある。本研究では XPS 測定によって nc-GaN 薄膜の内部に酸素が混入していることを確認したが、より正確な組成を知るためにはさらに他の実験(例えば、ラザフォード後方散乱(RBS)など)と照らし合わせて評価する必要がある。

4-3 ナノ結晶 GaN 薄膜の電気的性質

本節では、反応性スパッタリング法により投入電力 80 W 基板温度 200 °C で製膜した膜厚の異なる nc-GaN薄膜の結果を中心に、暗電気伝導度の温度依存性から得られる活性化エネルギーと膜厚の関係について検討した。また、nc-GaN 薄膜の光電気伝導性と光照射後に観測される永続光伝導現象に関してその発現機構について検討した。

図 4-8 に、投入電力 80 W、基板温度 200 °C で製膜した膜厚の異なる nc-GaN 薄膜の暗電気伝導度のアレニウスプロットを示した。室温から150 °C程度まで温度範囲での電流-電圧特性を調べた。室温での伝導度 $\sigma_{r.t.}$ は膜厚の増加に伴い増加した。一方、活性化エネルギー E_a は0.16~0.10 eVに減少した。

熱起電力の測定によりnc-GaN薄膜のpn判定を行った。測定には、基板温度 ~ 200 °C および投入電力 ~ 120 W で製膜した膜厚 ~ 0.7 μm の nc-GaN 薄膜を用いた。電極には、ギャップ長およびギャップ幅がそれぞれ ~ 0.05 mm および ~ 3 mm のギャップ形Al電極で行った。その結果を図 4-9 に示した。測定は図 4-9 の挿し絵のように 2 つの電極(A,B)を交互に加熱した時、B電極に対してA電極側に生じた温度差および電位差を記録した。図 4-9 において $\Delta T > 0$ の範囲はA電極が高温状態であり、その時A電極側はB電極側に比べ高電位であっ

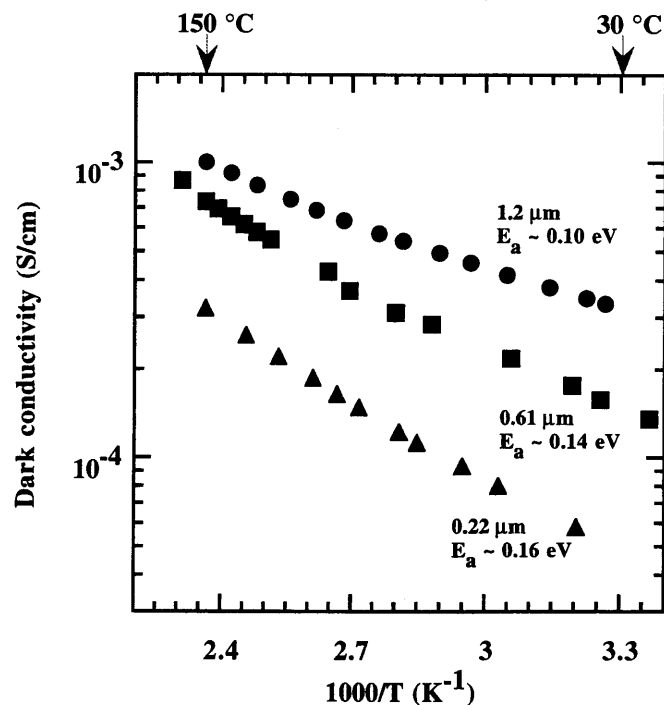


図4-8 膜厚が 1.2、0.61 および 0.22 μm の nc-GaN 薄膜の暗電気伝導度

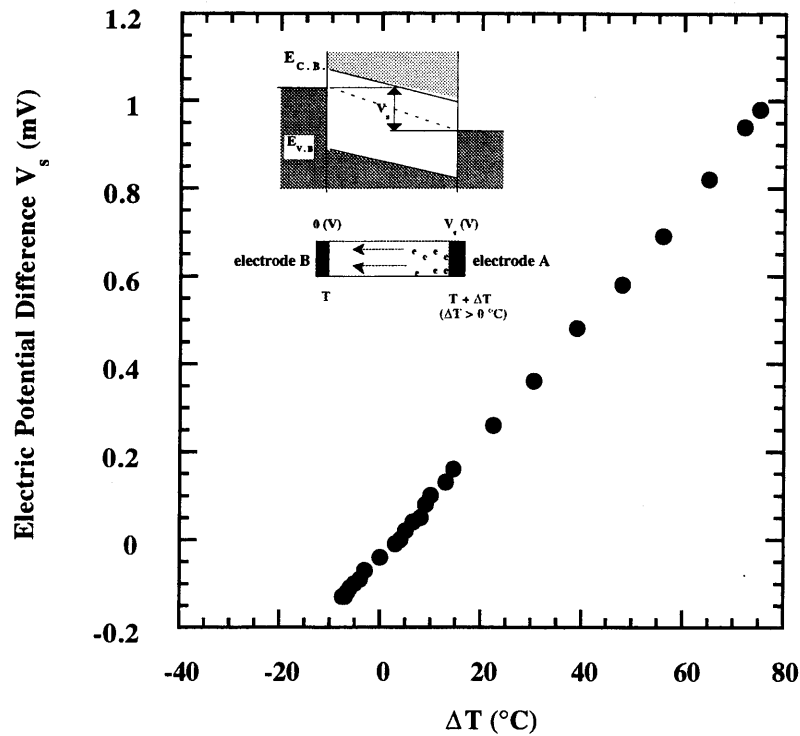


図4-9 nc-GaN薄膜の熱起電力測定の結果

た。一方B電極が高温状態となる $\Delta T < 0$ の範囲では、B電極側が高電位となった。熱起電力測定は、熱的に増加したキャリアが低温側へ拡散することにより、残ったイオン化した原子と拡散したキャリアによる電位差を測定する。よって、高温側が常に高電位になる結果であったので、nc-GaN薄膜の多数キャリアは電子であると判断した。このことより、フェルミレベルは伝導帯側にシフトしていることになる。次節で検討するが、これらの試料の光学ギャップはおよそ3.1～3.3 eVであることから、意図的にドーピングしていないにも関わらずフェルミレベルが禁制帯の中央(ミッドギャップ)に位置せず、伝導帯側へシフトしていることが確認された。また、フェルミレベルの伝導帯側へのシフト量は結晶性が良い厚い試料の方が顕著であった。この理由として、1)結晶性の向上による深い準位の低減が考えられる。言い換えれば、深い準位が低減した分、浅い準位の影響が大きくなったとも考えられる。2)その結晶性の向上により、GaNではドーパントとして働く酸素のドーピング効率が向上している可能性がある。GaとOによって構成される Ga_2O_3 は Al_2O_3 (サファイア)と同様絶縁体である。初期成長部分のようにアモルファス的な部分では、OはGaと結合しても構造の乱れによりドーパントとして機能しない可能性が強いが、結晶性の増加によりNのサイトにOが置換されればドナーとなる可能性がある。結晶のGaNにおいても、バッファ層技術の導入前は成膜後の試料はn型を示し、窒素雰囲気中でのアニールによってのみ高抵抗な試料を得ていた。バッファ層導入後も、以前に比べ高抵抗なものが得られるようになってはいるが、完全に真性なものは得られていないのが現状である[4]。それらの原因は、窒素の空格子(V_N)説[5]が主流であったが、最近のWalleらのシミュレーション結果では、 V_N を形成するエネルギーは非常に高いため、GaNの低抵抗化をすべて V_N で説明できず、むしろ

酸素などの不純物の可能性が高いと指摘している [4]。現在、結晶 GaN の低抵抗化する主因についての決着は得られていないが、おそらく本研究の nc-GaN の低抵抗化も結晶 GaN と同じ原因であると考えられる。

図4-10に基板温度 $\sim 200^\circ\text{C}$ 、投入電力 $\sim 80\text{ W}$ で製膜した膜厚 $\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ の nc-GaN 薄膜の光照射中および光照射後の電気伝導度の変化を示した。光源には水フィルターを用いて赤外光をカットしたXeランプ光源を用い、白色光の光強度が試料表面で 100 mW/cm^2 になるよう調整して電極間に照射

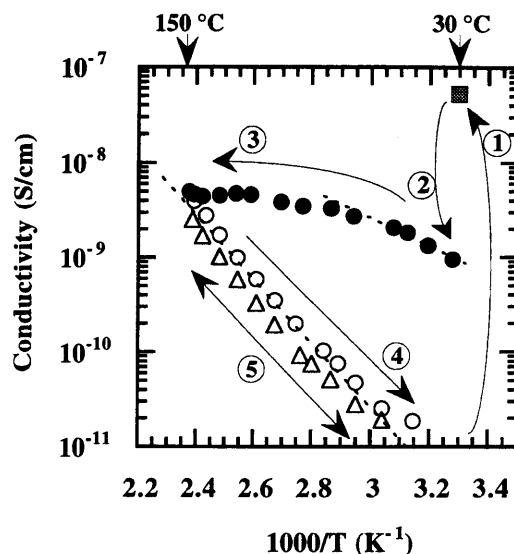


図4-10 光照射および照射後の伝導度の変化

した。この試料の暗状態時の $\sigma_{r,t}$ は約 10^{-11} S/cm であったが、光照射により伝導度は図中の矢印 (1) で示したように $\sim 5.7 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$ まで増加した。このことから、nc-GaN 薄膜を光関係のデバイスへの応用が可能であることが示された。光照射終了後、伝導度は瞬時に $\sim 10^{-9}\text{ S/cm}$ まで減少した(図中の矢印 (2))が、それ以降の減少は非常に遅く、元の伝導率の大きさまで戻るのに1週間かかった。このような現象は"永続光電気伝導(PPC)"といわれる。光照射により伝導度が増加した状態の試料を、暗状態を維持しながら図中の矢印 (3) で示したように室温から 150°C まで温度を連続的に変化させた時の伝導度の変化を図中の黒丸で示した。伝導度は熱的に活性化($E_a \sim 0.36\text{ eV}$)させられ増加するが、 110°C ($1000/T \sim 2.6\text{ K}^{-1}$)で飽和し極大値($\sigma \sim 5 \times 10^{-9}\text{ S/cm}$)に達した。さらに温度が増加するといったんは減少したが 135°C ($1000/T \sim 2.45\text{ K}^{-1}$)以上では熱的に活性な状態となった。この試料を 150°C で1時間維持した後冷却した際の伝導度を白丸(図中の矢印 (4))で示した。このときの伝導度の変化は図のアレニウスプロットにおいてほぼ線形に減少し、室温での伝導度は光照射前の 10^{-11} S/cm に戻った。この時の活性化エネルギーは $E_a \sim 0.7\text{ eV}$ であった。室温近くまで冷却した試料を、さらにもう一度暗状態を維持して温度を変化させた際の伝導度の変化(図中の矢印 (5))を三角印で示した。この時の変化は図の丸印に示された変化と同様な結果であった。このことからPPC状態は試料を 110°C 高温に維持することによって解消されることが分かった。図4-11に室温(30°C)、 70°C および 100°C および 150°C において測定したPPC現象の経時変化の結果を示した。図に示されているように、高温ほどその緩和速度が速いことが確認できた。また、その温度依存性において光照射の終了20、50、100および200秒後の暗電気伝導度から得られたアレニウスプロットを図4-12に示した。これより得られたPPC状態における活性化エネルギーは約 0.4 eV であった。ボルツマン定数を用いて室温での熱エネルギーを算出すると、 $kT \sim 0.025\text{ eV}$ 程度である。これが 150°C であったとしても、その熱エネルギーは 0.036 eV にすぎない。このことから、このPPC現象は 150°C 程度まで温度を上げても瞬時に緩和されることが確認できた。このように nc-GaN 薄膜では、光照射による PPC 状態から試料本来の暗状態の伝導度に戻す

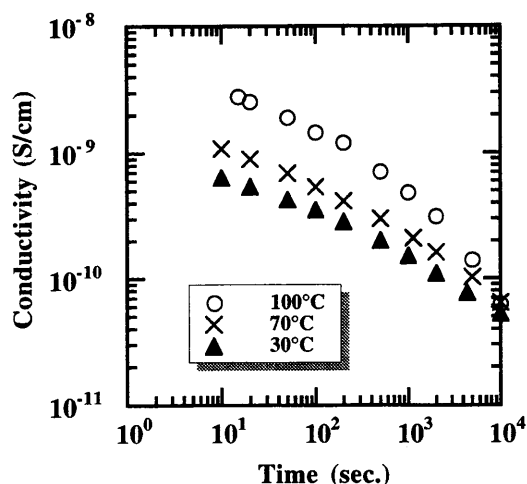


図4-11 100℃, 70℃, 30℃で測定した光照射終了後における伝導度の増加分の経時変化

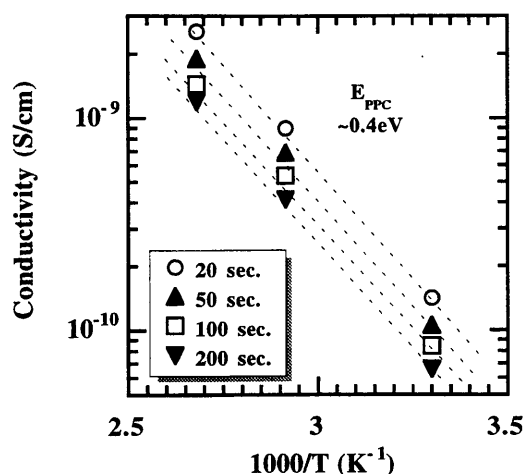


図4-12 光照射終了後における伝導度の増加分のアレニウスプロット

ために試料を一度150℃まで温度を上げ2~3時間維持した後、室温まで温度を下げた後に実験を行うようにした。

光照射後における電気伝導度の増加分の変化は拡張指数関数

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right] \quad (4-1)$$

として表すことができる [6]。ここで、 σ_0 は光遮断直後の光電気伝導度、 τ は緩和時間、 α はバンド内のトラップ準位の分散定数で $0 < \alpha < 1$ である。ここで τ が大きなものほど PPC に関与するセンターは多く存在し、また α は 1 に近づくほど指数関数的、すなわち電子をトラップする準位が少なく 0 に近づくほどトラップ準位が多いことを示している。図4-13は、水素化した nc-GaN 薄膜 (nc-GaN:H) と水素化していない通常の nc-GaN 薄膜を用いて、光照射後の増加した伝導度の経時変化を表したものである。これら2つの試料の暗状態時の E_a および $\sigma_{r.t.}$ は、nc-GaN:H で $E_a \sim 0.23 \text{ eV}$ および $\sigma_{r.t.} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、nc-GaN で $E_a \sim 0.34 \text{ eV}$ および $\sigma_{r.t.} \sim 10^7$

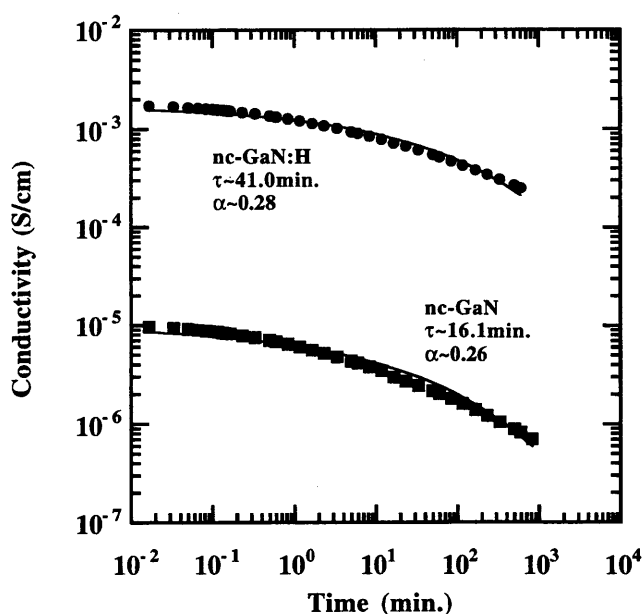


図4-13 nc-GaN:H および nc-GaN における光照射終了後の増加した伝導度の経時変化

S/cm であった。4章で述べるが、nc-GaN 薄膜において水素化は局在準位の増加を引き起こす。この2つの試料では、nc-GaN:H薄膜の方が局在準位密度は高く、浅い準位の量的目安を与えるアーバックテイルの傾き E_u は nc-GaN 薄膜で約350 meVであったのに対し、nc-GaN:H薄膜では約 610 meV であった。また、深い準位の量的目安を与えるフォトンエネルギーが 1.5 eV での吸収係数 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ はそれぞれ $5 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ および 10^3 cm^{-1} であった。PPC 現象の観測から得られた nc-GaN:H の τ および α の値は nc-GaN の値より大きく、 $\tau \sim 41 \text{ min.}$ および $\alpha \sim 0.28$ であった。PPC 現象から得られた τ および α の値は吸収係数スペクトルから得られた局在準位の量的目安を与える E_u および $\alpha_{1.5\text{eV}}$ と対応していた。PPC 現象を引き起こす局在準位について、材料により様々な報告がなされてきた。III-V化合物半導体で観測される PPC 現象の原因として、Martin らによって報告された EL2 [8] および Lang ら [7] によって報告された DX センターが考えられてきた。EL2 とは、GaAs で観測された伝導帯の下端から約 $\sim 0.8 \text{ eV}$ の深さにある電子捕獲準位である。これはいかなる作製方法で作っても観測され、過剰Asが何らかの形で関与していると考えられている。一方DXセンターとはドナー原子と他の何か(X)との複合構造をあわす。現時点では、これらの両者ともその発生機構が明確に示されていない。As₂Se₃ や GeSe といったカルコゲナイド系半導体で観測されている PPC 現象は、嶋川教授 [6] による荷電欠陥に原因があるとする説と、H. Scher と E. Montroll [9] による捕獲準位を介したホッピング伝導が原因であるとする説が報告されている。また、n-i-p-i の構造を持つ Si 超格子の PPC 現象は、J. Kakalios ら [10] によってアクセプタ原子と何か(Xセンター)との複合構造によって生じた相互作用によると考えられている。ここでは、DX センターをもとに、nc-GaN 薄膜における PPC 現象の発現機構について考察する。結晶での PPC 現象は、ドナー原子(窒素の空格子によるドナー準位も含める)と格子の歪みなどの複合構造による DX センターによって引き起こされていると考えられている [7]。nc-GaN 薄膜は、ドナー原子となりうる酸素が混入していることがXPSの結果より示された。また、アモルファス構造の比率の高いと考えられる基板との界面付近や結晶粒子と他の結晶粒子の界面(粒界)などでは、GaとNの組成比がストイキオメトリ(1:1)からずれ、窒素の空格子の密度が高い(Gaの組成が高い)領域が存在しやすくなる可能性がある。さらに III-V 族化合物はイオン結合も無視できず IV 族系に比べて歪みやすい構造であり、nc-GaN 薄膜はアモルファス構造部分や粒界を有する薄膜であるため、結晶に比べさらに歪みの生じやすい系と考えられる。この格子の歪みと PPC 現象の関係を DC ベンディング法 [11] を用いて調べた。DC ベンディング法は光吸収のない極めて薄い基板を用いることにより、光照射による試料の体積の変化を非常に感度よく観測できる測定手法である。測定には基板温度 $\sim 400^\circ\text{C}$ 、投入電力 $\sim 60 \text{ W}$ で製膜した膜厚 $1 \mu\text{m}$ の nc-GaN 薄膜を用い、DC ベンディング法には $50 \mu\text{m}$ 、また PPC 現象の測定には $500 \mu\text{m}$ の厚みの無水合成石英基板を用いた。図 4-14 は、光照射終了後の体積変化を示した DC ベンディング信号の変化を実線で、PPC 現象の減衰特性を破線でそれぞれ示した。DC ベンディング測定では光照射により nc-GaN 薄膜は収縮し、光照射終了後(Time $\geq 0 \text{ sec.}$)は図のようにゆっくりもとの状態に戻った。この時の DC ベンディング信号の経時変化は式(4-1)に適合し、これを用いてフィッティングを行うとその時の緩和時間 τ と分散定数 α はそれぞれ 4150 sec. および 0.64 であった。これに対し PPC 現象の緩和時間 τ と分散定数 α はそれぞれ 6810 sec. および 0.38 であった。DC ベンディン

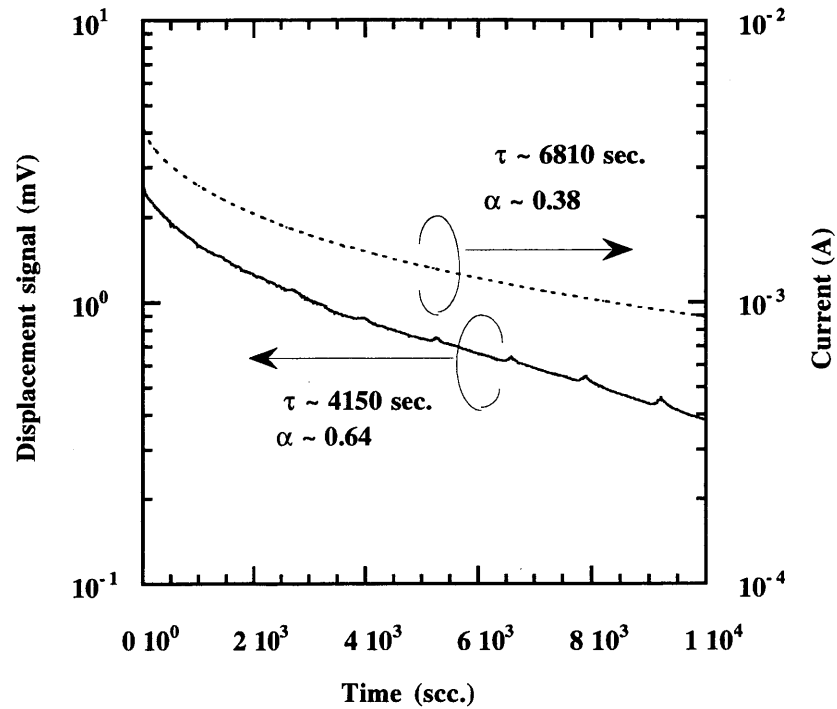


図4-14 nc-GaN薄膜の光誘起体積変化とPPC現象との対応
(Time = 0 sec. で光を遮断し、その後の DC ベンディング
信号と電流の変化を表した)

グ測定より得た τ および α と PPC 現象の測定より得た τ および α は完全には一致しなかった。この理由として、基板の厚みが異なり歪みの生じ易さが DC ベンディング測定と PPC 測定では異なるためであると考えられる。しかし、どちらの測定結果も拡張指数関数的に変化していることから、PPC と体積変化つまり格子歪みとは密接な関係があると考えている。

4-4 ナノ結晶 GaN 薄膜の光学的性質

ここでは、反応性スパッタリング法を用い投入電力 80 W 基板温度 200 °C で製膜した膜厚の異なる nc-GaN 薄膜の光学的特性のまとめと考察を行った。まず、光吸収係数スペクトルを求め、試料の局在準位について検討した。また ESR 測定の結果を他の材料のものと比較検討した。最後に、フォトルミネッセンス測定により発光素子への応用について検討した。

図 4-15 は、光透過率および PDS の測定より求めた膜厚が 0.22, 0.61 および 1.2 μm 試料の吸収係数スペクトルである。比較のために、結晶 GaN 薄膜の PD signal (この試料は裏面が研磨されていない基板を用いたため、光透過率測定による膜厚の算出ができず、そのためこの PD signal から吸収係数の絶対値に変換していない)も破線にて示している。結晶では光学的エネルギーギャップとキャリアの移動度端は一致するが、アモルファス構造を含む場合には単純には定義できない。ここでは、その目安を与えるものとして、吸収係数が 10^4 cm^{-1} になる光子エネルギーを光学的エネルギーギャップの大きさ

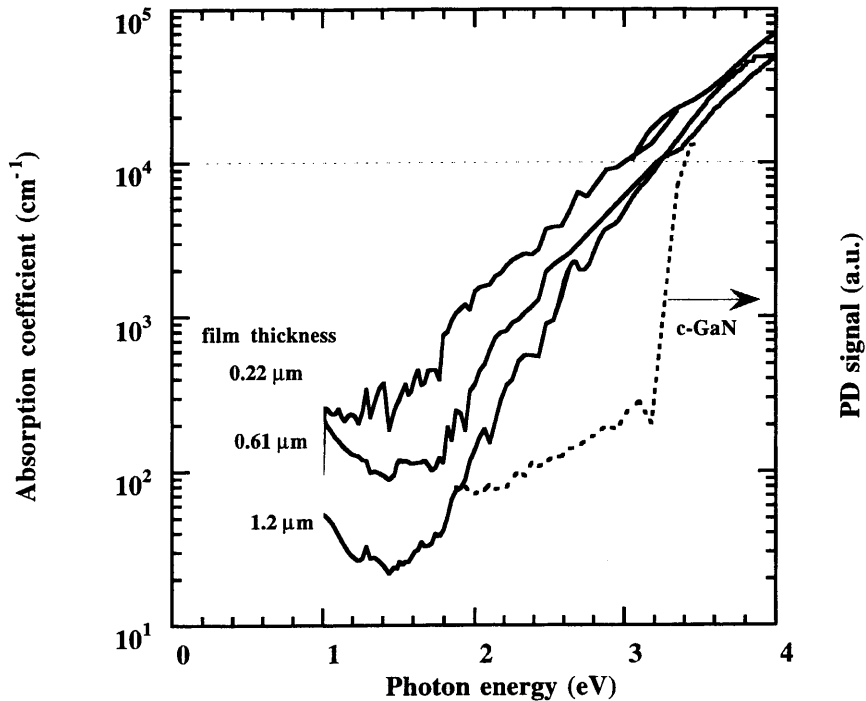


図4-15 膜厚0.22, 0.61 および 1.2 μm のnc-GaN薄膜の吸収係数スペクトル
(結晶GaN薄膜のPD信号を比較として破線にて示す)

(E_{04})の目安とした。結晶のエネルギーギャップは室温付近において約 3.4 eV である。一方 nc-GaN の場合、 E_{04} から得られるエネルギーギャップは 3.1 ~ 3.3 eV であり、結晶に比べやや小さい傾向にあった。また、nc-GaN 薄膜の吸収係数は 1.5 eV 付近から高エネルギー側にかけて緩やかに増加した。これは、禁制帯内に構造の乱れや不純物による浅い局在準位が分布していることを示している。ここでは、バンド端近傍の浅い準位を検討するパラメータとして、アーバックテイルエネルギー E_u を算出した。また、深い局在準位の量的比較は、フォトンエネルギーが 1.5 eV での吸収係数の値($\alpha_{1.5\text{eV}}$)で検討した。それらの膜厚依存性を図4-16に示した。結晶試料の E_u はフォトンエネルギーが 3.2 eV から 3.35 eV の範囲において算出した結果約 100 meV と比較的大きな値であった。しかし、この試料はバッファ層(数10nm)を用いて製膜しているため、そのバッファ層の影響を含んでいると考えられる。つまり純粋な単結晶ではもっと小さな値になると考

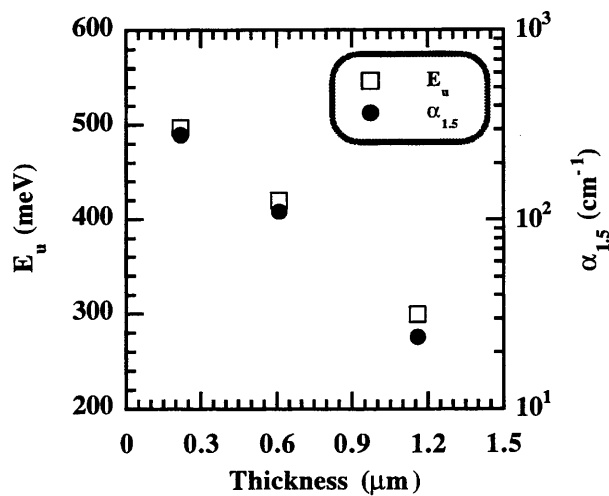


図4-16 アーバックエネルギー E_u および
フォトンエネルギーが 1.5 eV の吸収係数 $\alpha_{1.5}$
の膜厚依存性

えられる。それに対して、nc-GaN 薄膜の E_u は膜厚の減少に伴い 300 meV ~ 500 meV とさらに増加した。また、 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ も膜厚の減少に伴い指数関数的に 30 cm^{-1} から 200 cm^{-1} に増加した。一般に良質な a-Si:H では、 E_u は 50 meV 前後、ミッドギャップ付近(0.8 ~ 1.0 eV)の吸収係数は、 10^0 cm^{-1} 前後である。その値と比べると、nc-GaN 薄膜の局在準位は多く存在していることが分かった。また、nc-GaN の TFT への応用を考える上で、膜厚の減少に伴い局在準位が増加するのは好ましくない。この局在準位の制御が応用上重要である。

図4-17は、nc-GaN 薄膜の ESR スペクトルを示している。成膜直後の ESR スペクトル(as-depo.)において、3256 Gauss 付近に鋭い ESR 信号が得られているが、 g 値が 2.001 および半値幅が約 ~5 Gauss であったことから試料作製時にプラズマから照射された紫外線により生成された石英基板の E プライムセンターであると考えられる。このことは、同じ反応性スパッタリング法により製膜した AlN 薄膜において、基板上的 AlN 薄膜をエッチングし AlN 試料を取り去った石英基板においても同じ g 値および半値幅の ESR 信号が検出されたことによって裏付けられた。成膜後の nc-GaN 薄膜のスピン密度は、ESR 装置の測定限界である $\sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 以下であると推測される。しかし、400 ~ 600 °C のアニール処理によって ESR スペクトルが変化することが分かった。図中のスペクトルは、同じ試料を 600 °C でアニールした後測定した結果である。600 °C アニール処理後の試料における共鳴の中心磁場は、E プライムセンターの中心磁場より低磁場側へ移動しており、半値幅も約 ~8 Gauss に広がっていた。実際に g 値を求めると 2.004 であった。n 型の c-GaN における ESR に関する論文では、 g 値は 1.9487 ~ 1.999 であり、その起源はドナーあるいは伝導電子であると説明されている [12, 13]。その報告と比べると nc-GaN の g 値はかなり大きく、また 600 °C アニールによって伝導度は低下していることから、nc-GaN のスピンセンターの起源はドナーや伝導電子ではないと考えられる。むしろ、その値は a-Si:H で報告されているノンドーブおよび P ドープの 2.0055 および 2.0043 に近い(ちなみに B ドープの a-Si:H の g 値は 2.011) [14]。現段階では、その起源を断定することはできないが、熱アニール処理によって nc-GaN 薄膜内で構造の組みかえが起こり、a-Si:H の起源と同様にダングリングボンドによる比較的深い準位に起源を持つものを観測していると考えている。

図 4-18 に、nc-GaN 薄膜の PL スペクトルを示した。比較のため、結晶試料の PL スペクトルも示した。なお測定は、液体ヘリウムを用いて 2 K にて行った。結晶 GaN では、3.49 eV 付近にシャープな強い自由励起子による発光が確認された。一方 nc-GaN では、2.4 eV およ

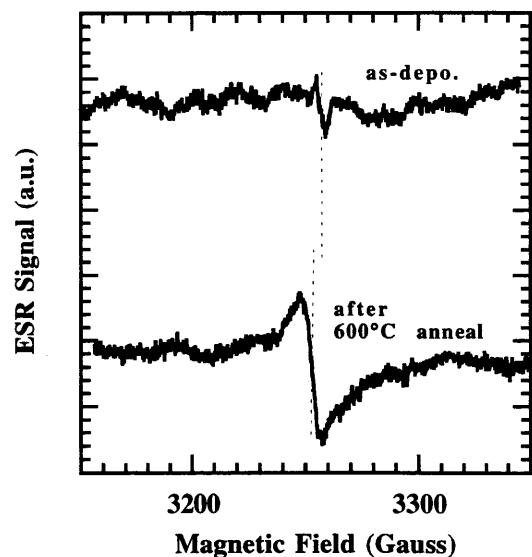


図4-17 アニール処理前後のnc-GaN 薄膜のESRスペクトル

び3.2 eV 付近にブロードな発光ピークが観測された。低エネルギー側のブロードな発光は、結晶の分野でも報告されている深い準位を介した黄色の発光 [15] と一致していると考えている。一方 3.2 eV 付近の発光はバンド端を介した発光であると考えられる。成膜後の試料では非常に弱いその発光は、800 °C アニールによって強度が増大した。これは、800 °C アニールによってバンド端付近の非輻射再結合センターが減少したことを示している。後述するようにTFTにおいても、800 °C アニールによって移動度は向上した。移動度は、捕獲中心つまりバンド端付近の浅い準位により制限を受ける。この2つの

結果は、800 °C アニールが効率的に浅い準位を低減することを裏付けるものである。またこれらの発光は、弱いながらも肉眼で確認できる強度であった。このことから、nc-GaN薄膜の可視光発光素子への応用の可能性も期待できることを確認した。

4-5 結言

本章では、nc-GaN 薄膜の構造的・電気的および光学的な特性について検討した。

反応性スパッタリング法でガラス基板上に製膜した nc-GaN 薄膜は六方晶の結晶面である (100)、(002)、(101)および(100)の各面に対応する角度に回折ピークが得られ、配向性がないことが分かった。シェラーの式より求められた結晶サイズは、試料の膜厚に依存せず作製温度 200 °C、投入電力 80 W で作製したものは約 20 nm であった。AFM 観察によって、試料表面は膜厚に因らず約 20 nm 程度の粒塊が島状成長していることが分かり、その大きさがシェラーの式より得られた結晶サイズと対応していた。このことから nc-GaN 薄膜は 20 nm 程度の結晶が島状成長しているものと考えられる。

得られた試料は透明で、光学的エネルギーギャップは $E_{g4} > 3.0$ eV 以上であった。熱起電力測定から、nc-GaN 薄膜はn型であることが分かった。XPS 測定から算出した試料内部の組成比はN/Gaが0.4~0.8およびO/Gaが0.8~1.2であった。nc-GaN 薄膜のn型化の原因の一つとして、ドナーとして窒素のサイトに不純物の酸素が置換されていることが考えられる。膜厚依存性について調べたところ、局在準位は薄い膜ほど多く、膜厚0.2 μm の試料の E_u および $\alpha_{1.5\text{eV}}$ はそれぞれ ~500 meV および 200 cm^{-1} であった。また伝導度は膜厚の減少に伴い高抵抗化し、膜厚0.2 μm の試料の $\sigma_{r,t}$ は約 $\sim 3 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ であった。微結晶が島状成長しているnc-GaN薄膜では、基板との界面付近はアモルファス構造の比率が高く、構造の乱れにより生じる局在準位の増加が伝導度を低下させていると考えられる。

光導電性を有する nc-GaN 薄膜を作製できた。また、一部の 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体積変化とPPCの対応について考察した。

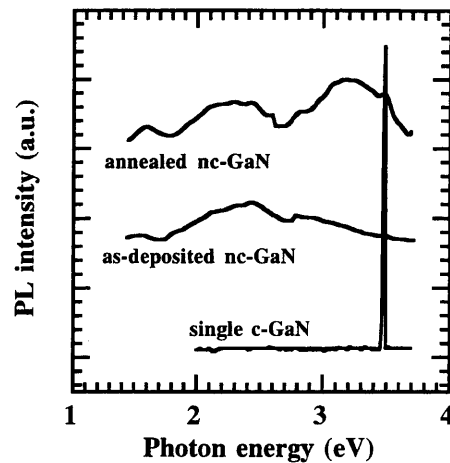


図4-18 結晶GaNおよびアニール処理前後のnc-GaN薄膜のPLスペクトル

ESR測定により、作製直後のnc-GaN薄膜のスピン密度は 10^{16}cm^{-3} 以下であることを確認した。しかし、600℃アニール処理によってg値および半値幅が ~ 2.004 および $\sim 8\text{ Gauss}$ のスピンセンターが観測できた。熱アニール処理によって再構成が起こり、a-Si:Hの起源と同様にダングリングボンドによる比較的深い準位に起源を持つセンターを観測していると考えている。

フォトルミネッセンス測定において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℃アニールにより、3.2 eV 付近の発光は増大し、効果的に非輻射再結合センターを低減できることが分かった。

参考文献

- [1] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth 98, 209 (1989).
- [2] 近藤道雄, 松田彰久: 固体物理 Vol. 33, No. 1, p.1 (1998).
- [3] M. Ohkubo, S. Nonomura, H. Watanabe, T. Gotoh, K. Yamamoto and S. Nitta, Applied Surface Science 113/114, 476 (1997).
- [4] C. G. van de Walle, C. Stampfl and J. Neugebauer, J. Crystal Growth 189/190, (1998).
- [5] M. Illegems, J. Crystal Growth 13/14, 1211 (1998).
- [6] K. Shimakawa, Phys. Rev. B, 32, 6655 (1986).
- [7] D. V. Lang and R. A. Rogan, Phys. Rev. B19, 1015 (1979).
- [8] G. M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea, Electron. Lett. 13, 191 (1977).
- [9] H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B 12, 2455 (1975).
- [10] J. Kakalios and H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett., Vol. 53, 1602 (1984).
- [11] 例えば、野々村修一: 光熱ペンディング分光法信号解析 (1996).
- [12] H. Dersch, Phys. Stat. Sol. (b), 105, 265 (1982).
- [13] M. A. Khan, D. T. Olson, J. N. Kuznia, W. E. Carlos and J. A. Freitas Jr., J. Appl. Phys. 74, 5901 (1993).
- [14] アモルファスシリコン: 応用物理学会編 田中一宜 他著 (オーム社) p.81.
- [15] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth 98, 209 (1989).

第5章 ナノ結晶 GaN 薄膜の局在準位の制御

5-1 緒言

4章の膜厚依存性において、nc-GaN 薄膜はアモルファス構造の比率の高い初期成長層では局在準位が生成されていることを示した。TFT のように膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の薄膜デバイスへの応用を考える上で、バルクはもちろんのこと伝導チャネルとなる初期成長層の局在準位の制御は非常に重要なものとなる。

本章では、如何に局在準位の少ない薄膜が得られるか、また製膜後どう処理したらその局在準位は低減できるかを検討することを目的としている。作製条件である投入電力および基板温度依存性について検討を行った。また、水素化についても検討した。さらに、試料作製後に行う熱処理(アニール)による、膜質の変化についても考察した。

5-2 投入電力の違いによる構造および電氣的・光学的性質の変化

一般に、投入電力が高いほど成長速度が増すため生産性の面からは優れていると言える。一方膜質の面では、投入電力が低い方が逆スパッタリングが起りにくく、膜質の改善を図ることができる。つまり、生産性の面においても膜質の面においても折り合える投入電力の条件を把握する必要がある。本節では、nc-GaN 薄膜を製膜できる $60 \sim 140\ \text{W}$ の投入電力の条件下において膜質がどのように変化するかを検討した。

試料は、基板温度 $300\ ^\circ\text{C}$ 一定で、 $60, 80, 100$ および $140\ \text{W}$ にて製膜した。膜厚は $0.8 \sim 2\ \mu\text{m}$ の試料を用いた。なお、 $60\ \text{W}$ で作製した試料について SAXS 以外の測定は膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ の試料で行った。図 5-1 はこれらの試料と基板に用いたアルミニウム箔の X 線回折 (XRD) の結果である。六方晶 GaN に対応する回折ピークが $32.5^\circ, 34.5^\circ, 36.9^\circ$

および 58.0° 付近に得られた。この他に、 $38^\circ < 2\theta < 60^\circ$ の範囲において矢印で示されている角度にも鋭いピークが現れているが、これらはアルミニウム箔のみの回折結果と対応することから、基板として用いたアルミニウム箔の回折ピークであると判断した。 $60 \sim 140\ \text{W}$ の投入電力ではすべての試料が結晶化していることが分かる。中でも $140\ \text{W}$ で作製した試料では我々の経験上成長しにくい配向と考えられていた (002) 面に対応する強い回折ピークが得られた。これは、投入電力が高いため前駆体 that 得たエ

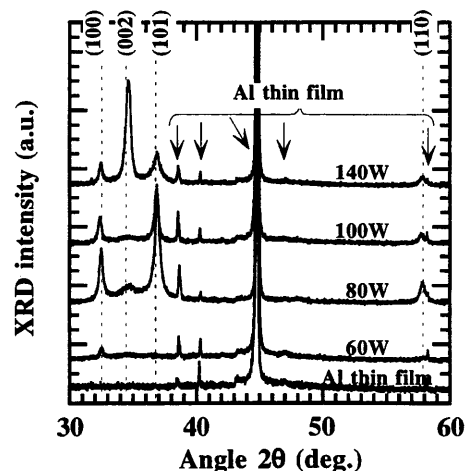


図5-1 異なる投入電力で作製した nc-GaN 薄膜の XRD 測定の結果

エネルギーが増加し、表面に達した後もその大きなエネルギーによって拡散長が増加したため、石英基板およびアルミニウム箔上には成長しにくい(002)面の成長も促進されたと思われる。これらの試料においてシェラーの公式より求めた結晶サイズは約 30nm、で投入電力による違いは顕著に現れなかった。

図5-2は、膜厚で規格化した小角散乱(SAXS)の結果である。100Wのものが全体的に散乱強度は若干高いが、各試料において大差はないものと思われる。この結果から散乱強度が十分大きい $h^2 < 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$ 以下の範

囲において、ギニエ法およびファンクシェン法より求めた散乱粒子サイズは各試料とも 10 ~ 40 nm の範囲内であった。

XRDから得られた結晶粒子サイズは約 30 nm であったのに対し SAXSから得られた散乱粒子のサイズは 10 ~ 40 nm であった。これら2つの測定から得られたサイズはそのオーダーがほぼ一致しており、投入電力に対する依存性はみられなかった。このことから、SAXS の測定で観測された粒子は GaN 結晶粒子である可能性がある。しかし、SAXSでは粒子と媒質との間に大きな屈折率の差がなければ散乱されることはない。ここでは、媒質が組成比が Ga : N = 1 : 1 になっていない Ga リッチあるいは N リッチなアモルファス層およびボイドの場合について考える。どちらも、結晶に比べ電子密度が低いため異なる X 線に対する屈折率を有しているものと思われる。このとき、結晶とボイドの中間相にあたるアモルファス層の屈折率が、単結晶 GaN の屈折率に近いあるいはボイドに近いことによって、先に示された粒子の解釈は変わってくる。つまり、ボイドの屈折率に近ければ先の解釈通り微結晶粒子による散乱と考えられるが、結晶に近ければその散乱はボイドと考えた方が妥当である。4章で示したように、nc-GaN 薄膜は島状成長をしており、膜厚に対して数%の表面ラフネスを有することから、ボイドである可能性も否定できない。この点について明確にするには、透過型電子顕微鏡(TEM)などと照らし合わせて議論する必要がある。

図5-3は、これらの試料の暗電気伝導度の温度依存性を示している。試料の結晶粒子の大きさにそれほど大きな違いがみられないが、電気伝導度の大きさは各試料により大きく値が異なった。140 W で作製した試料を除いて、100 W 以下で作製した試料では、 E_a は約 0.3 eV 以上と大きかった。また、室温での伝導度は投入電力の低下に伴い増加し、特に 60 W で作製した試料は 80 W で作製した試料の E_a よりも大きいにも関わらず、伝導度は半桁程度高かった。一方、140 W で作製した試料は E_a が 0.12 eV と小さく、室温での伝導度も 60 W に比べ 2 桁近く高い値であった。

図 5-4 は、図 5-3 で示した同一試料の吸収係数スペクトルを示している。60 および 140 W で製膜された試料は、深い準位 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および浅い準位 E_a がともに 80 および 100 W で作製した試料に比べ少な

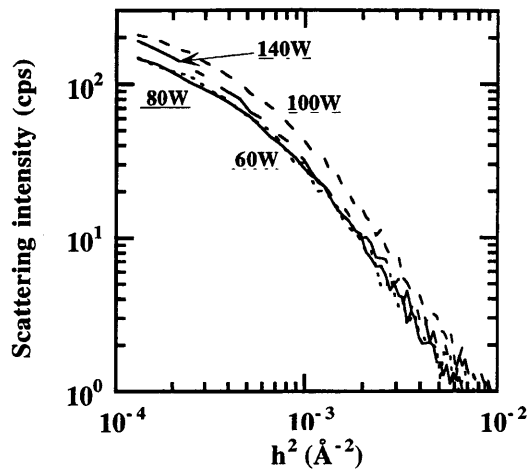


図4-2 異なる投入電力で作製した nc-GaN 薄膜のSAXSの測定結果

く、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ および $E_u \sim 290 \text{ meV}$ であった。先の電気伝導の結果は、吸収係数スペクトルにおける局在準位の分布に対応していることが分かった。

投入電力の増加に伴い局在準位が増加し、伝導度は低下する傾向が得られた。しかし、140Wで作製した試料においては、 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および E_u は60Wで作製した試料の値とほぼ同じであるにもかかわらず、60Wに比べ E_a は小さく伝導度は増加していた。電力密度を高めるためにターゲットと基板ホルダーの周囲をステンレス製のメッシュで覆って製膜した試料

では、室温での電気伝導度 $\sigma_{r.t.}$ の値は $10^5 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ と大きく、 E_a の値が $0.03 \sim 0.3 \text{ eV}$ という結果が得られた [1]。140 W で作製した試料でも、電力密度を高めた場合と等価であるため同様な傾向が得られたと考えられる。これらの結果をまとめると、投入電力が大きい場合には窒素が逆スパッタリングされることによる窒素の空孔 [2] が形成される、あるいはチャンバー周囲の酸素が結晶に組み込ま

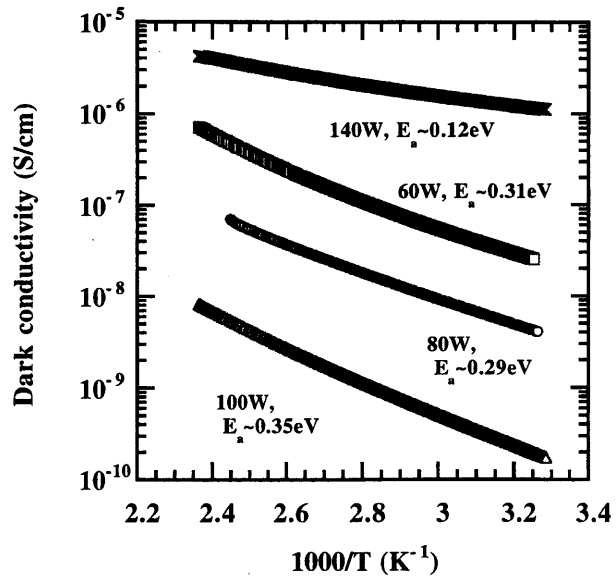


図5-3 異なる投入電力で作製した nc-GaN 薄膜の暗電気伝導度

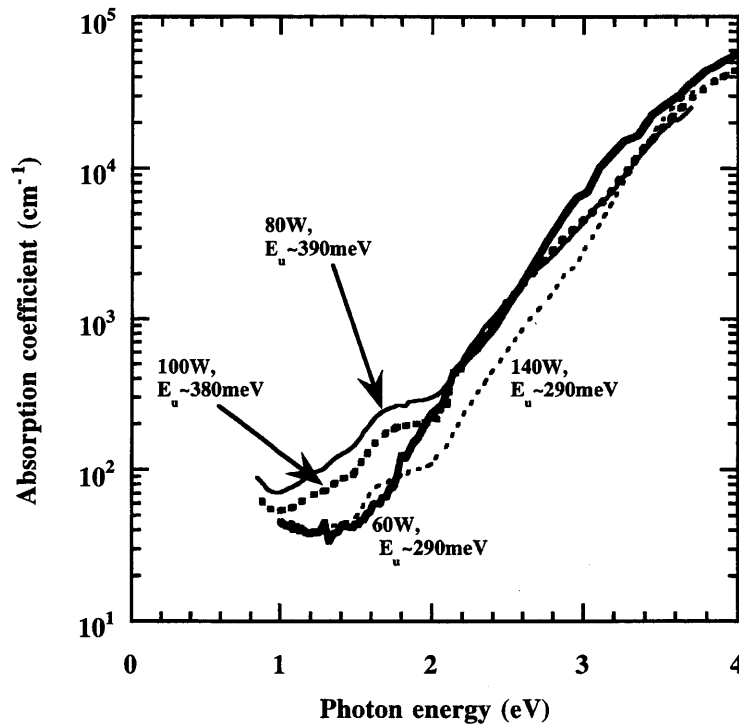


図4-4 異なる投入電力で作製した nc-GaN 薄膜の吸収係数スペクトル

れることによるドナー準位 [3] が形成されることにより、フェルミ準位を伝導帯側にシフトさせ電気伝導度を大きくさせるものと考えられる。

一方、60 W で作製した試料は、140 W で作製した試料と同様に局在準位が少ない。さらに、 E_a の値は約 0.31 eV で、nc-GaN 薄膜としては比較的大きく高抵抗であるため、 $E_a \sim 0.12$ eV である 140 W で作製した試料よりも TFT のオフ電流を小さく抑えることができる可能性がある。また、TFT に応用する際に、低い投入電力であるのでゲート絶縁膜のプラズマ損傷(逆スパッタリング)の低減も図れると考えられる。よって、TFT に用いるのに適した投入電力は 60 W と考えられる。しかし、60 W での製膜では成長レートが小さいため、生産性の面において不利である。図 5-5 に示す成長レートの投入電力依存性から分かるように、成長レートは投入電力の減少に伴い指数関数的に減少している。一般に a-Si:H の成長レートは 720 nm/h (0.2 nm/sec.) であり、140 W の nc-GaN のものとほぼ同じである。今後の課題として、60 W の nc-GaN の膜質を持つ試料を 140 W 並のあるいはそれ以上の成長レートで製膜する技術の構築が挙げられる。

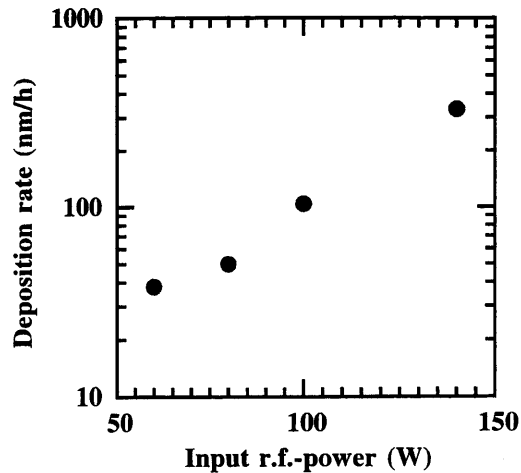


図5-5 nc-GaN 薄膜における成長レートの投入電力依存性

5-3 基板温度の違いによる構造および電氣的・光学的性質の変化

基板温度の違いは、その基板表面に到達した膜成長前駆体の表面拡散長に反映される。基板温度が高温ほど基板表面のエネルギーが高いため、成長前駆体はより安定なところで結合することになり、結晶性は向上するものと考えられる。本研究で用いたスパッタリング装置は、構造上 O リングの耐熱を考えると 400 °C までの製膜が可能である。本節では、200 °C、300 °C および 400 °C での製膜によって、膜質の最適化を行った。

図 5-6 は、投入電力 100 W で製膜した試料の成長レートの基板温度依存性である。高温ほど成長レートは若干低くなる傾向がみられるが、投入電力と比べると成長レートは基板温度に大きく左右されないことが分かった。この結果から、成長レートは基板に到達した製膜前駆体の供給量に主に依存していることが分かった。

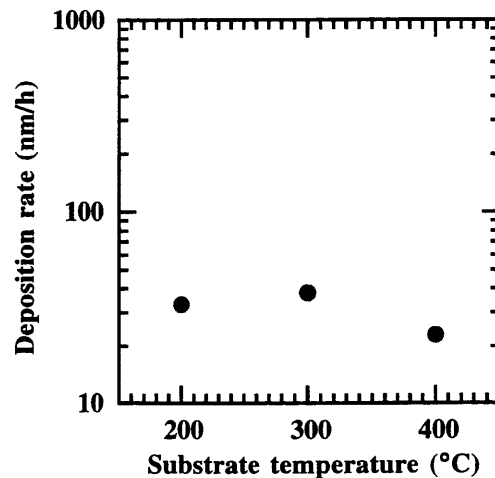


図5-6 nc-GaN 薄膜における成長レートの基板温度依存性

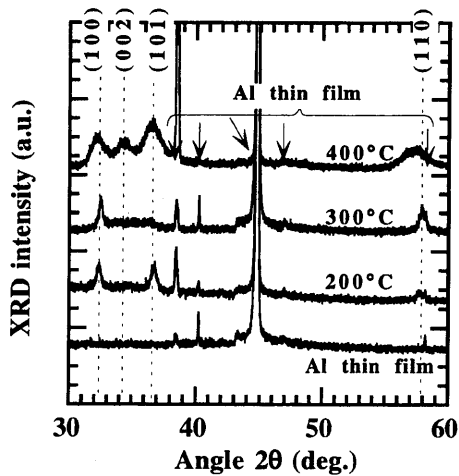


図5-7 異なる基板温度で作製した nc-GaN 薄膜の XRD の測定結果

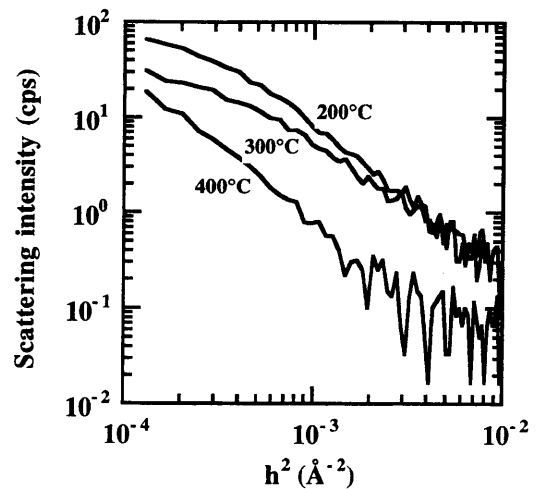


図5-8 異なる基板温度で作製した nc-GaN 薄膜の SAXS の測定結果

アルミ箔上に約0.8 μm の厚みの nc-GaN を堆積させた試料の XRD の結果を図 5-7 に示す。200、300 $^{\circ}\text{C}$ 製膜の試料においては六方晶GaNのピークの鋭さは同程度であるが、400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜の試料では幅広い回折パターンになった。各試料の回折パターンからシェラーの式を用いて結晶粒子サイズを算出した。200 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では約 21 nm、300 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では約 27 nm であった。一方、400 $^{\circ}\text{C}$ で製膜した試料の結晶粒子サイズは約 5 nm 程度で極端に小さくなっていることが分かった。回折強度は、作製温度の増加に伴い若干ではあるが増加していることが確認された。特に、400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜の試料では 200 $^{\circ}\text{C}$ および 300 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料において非常に弱い強度であった (002) 面の回折ピークも明確に観測された。このことから、作製温度の増加によって結晶化しやすい、つまり結晶化度が向上すると考えられる。図 5-7 に示した同一試料での SAXS の結果を図 5-8 に示す。SAXS において基板温度の増加に伴い散乱強度が低下するという顕著な結果が得られた。これは、基板温度が高いほど試料の均一性が向上することを示しているものと考えられる。散乱強度が十分大きい $h^2 < 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$ 以下の範囲において、ギニエ法およびファンクシェン法より求めた散乱粒子サイズは 200 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では 20 ~ 31 nm、300 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では 15 ~ 27 nm、400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では 11 ~ 47 nm であった。200 $^{\circ}\text{C}$ および 300 $^{\circ}\text{C}$ で製膜した試料の散乱粒子のサイズは、シェラーの式より得られた結晶サイズに対応しているため、SAXS で観測された散乱は、結晶粒子による散乱である可能性がある。一方 400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜の試料では、散乱粒子のサイズはシェラーの式より得られた結晶サイズに比べてかなり大きい。XRD 回折強度は若干ではあるが 400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料が最も大きいため、もしこの小角散乱が GaN 結晶粒子によるものであるとすれば、SAXS の結果において h^2 が大きな領域の散乱強度が増加し、その傾きも小さくなるはずである。しかし、 h^2 の広い範囲にわたって散乱強度が減少している事実は、小角散乱によって観測される散乱は結晶粒子によるものではなく、ボイドやアモファス構造の領域によるものと考えることが妥当と考えられる。つまり、400 $^{\circ}\text{C}$ 製膜試料では配向の異なる比較的小さな結晶が非常に密に成長することによって、結晶化度を増加させていると考えられる。

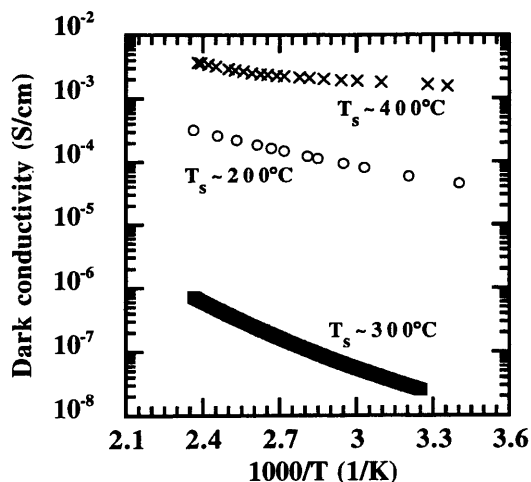


図5-9 異なる基板温度で作製した nc-GaN 薄膜の暗電気伝導度の温度依存性

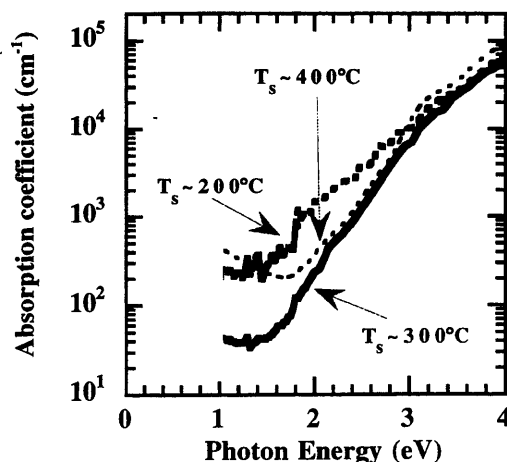


図5-10 異なる基板温度で作製した nc-GaN 薄膜の吸収係数スペクトル

図5-9および5-10は、異なる基板温度でガラス基板上に膜厚約0.2 μm 堆積させた nc-GaN 薄膜試料のアレニウスプロットおよび吸収係数スペクトルを示している。電気伝導において、300°Cで製膜した試料は、他に比べ高抵抗であることが確認された。また、吸収係数スペクトルにおいても、300°Cの試料は、局在準位が他の試料と比べ低いことが分かった。測定から得られた、 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ 、 E_u 、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ および E_a について表5-1にまとめる。300°Cの試料は、200°Cおよび400°Cに比べ $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および E_u ともに小さい。その結果、 E_a も大きく、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ も低い。それに対し、200°Cの試料では $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および E_u ともに大きい。特に E_u が大きいため、300°Cに比べ電気伝導は低抵抗化していた。その原因として、構造の乱れによる浅い準位密度の増加が考えられる。一方400°Cの試料では、 E_u が最も小さいにも関わらず最も低抵抗であった。この傾向は、膜厚や投入電力に依存しない。実際に、400°Cで投入電力60 W、膜厚0.1 μm の TFT を作製し測定を行ったが、比抵抗が低くドレイン電流はゲート電圧によって制御できなかった。その主原因として、結晶性の向上に伴う不純物のドーピング効率の増加が考えられる。

XRDおよびSAXSの結果において、400°Cで製膜した試料は結晶化度および均一性が最も高いと考えられる。400°Cでの製膜によって結晶性が良くなったことにより、300°C以下の製膜ではドナー原子として機能しなかったOやSiといった不純物が、ホスト原子のNやGaのサイトに置換することで

表5-1 基板温度の違いによる $\alpha_{1.5\text{eV}}$ 、 E_u 、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ および E_a の変化

T_s (°C)	$\alpha_{1.5\text{eV}}$ (cm^{-1})	E_u (meV)	$\sigma_{\text{r.t.}}$ (S/cm)	E_a (eV)
200	220	490	5×10^{-5}	0.16
300	40	290	2.5×10^{-8}	0.31
400	200	280	1.5×10^{-3}	0.03

伝導電子密度を増加させている可能性がある。実際に図 5-11 の吸収係数スペクトルにおいて、 E_u は小さいにも関わらず、1.8 eV 以下のエネルギー領域ではフリーキャリア吸収が観測されている。もし、結晶性が向上し伝導電子密度が高くなったのであれば、ホール効果によってそれらを見積もることができる可能性がある。それを確認するために、電子技術総合研究所・薄膜シリコン系太陽電池スーパーラボの協力を得て、ホール測定を行った。しかし、シート抵抗が測定限界($10^9 \Omega\text{-cm}$)より 1 桁以上高く、またキャリアの散乱などによってホール効果からは pn 判定ができなかった。現時点では、400 °C の試料における低抵抗化の原因を特定するまでには至っていない。しかし、上記の通り 400 °C で結晶性が向上しているのであれば、不純物混入を極力防ぐことにより、より結晶性が高く高抵抗な nc-GaN 薄膜が得られる可能性がある。

5-4 nc-GaN 薄膜の水素化とアニール処理による構造および電気的・光学的性質の変化

アモルファスシリコンにおいて、水素化は局在準位を低減し価電子制御を可能にさせた画期的手法である[4]。アモルファスシリコン中の水素は、未結合手(ダングリングボンド)を終端させることにより、バンドギャップ内の深い局在準位を低減する。本節では、nc-GaN の水素化が局在準位を低減するのに有効な手段であるかの検討を行った。

nc-GaN 薄膜は、 $N_2 = 5 \text{ mTorr}$ 、 $H_2 = 5 \text{ mTorr}$ 、 $Ar = 190 \text{ mTorr}$ (全圧 0.2 Torr)の混合ガスを用いて、基板温度 150 °C、投入電力 80 W にて製膜した。膜厚は約 0.75 μm の試料を用いた。その試料の赤外(IR: Infrared)透過率スペクトルを、図 5-11 に示す。比較のため、破線で水素化していない nc-GaN 薄膜の結果も示した。水素化した nc-GaN (以降 nc-GaN:H)において 1000、2100 および 3200 cm^{-1} 付近に吸収が観測された。それらは、N-H bending、Ga-H stretching および N-H stretching モードと考えられ、nc-GaN 薄膜中に水素が混入されていることが確認できた。これらの試料の吸収係数スペクトルを図 5-12 に示す。nc-GaN:H の光学エネルギーギャップ E_{g4} は水素化していない試料に比べ小さく約 2.75 eV であった。また、局在準位は水素化することによって増加し、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_u \sim 610 \text{ meV}$ であった。このように、水素化はアモルファスシリコンにおいては局在準位を低減する有効な手法であった [4] が、nc-GaN においては局在準位を大幅に増加させることが分かった。これらの試料の暗電気伝導の温度依存性の結果を図 5-13 に示した。nc-GaN:H は、局在準位が深い準位から浅い準位まで幅広く分布

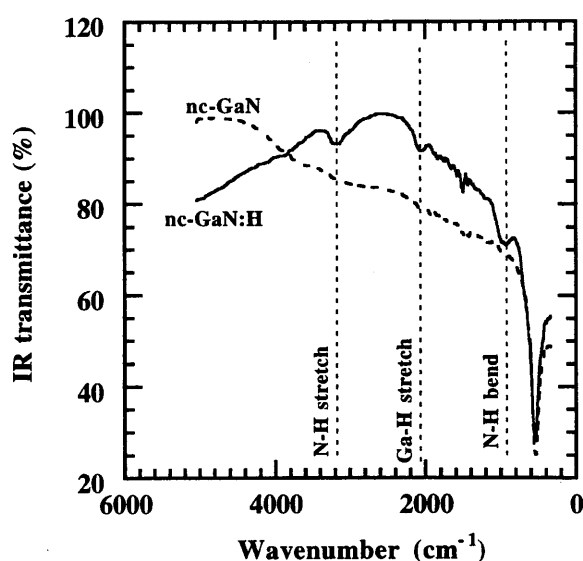


図 5-11 nc-GaN および nc-GaN:H の赤外透過率スペクトル

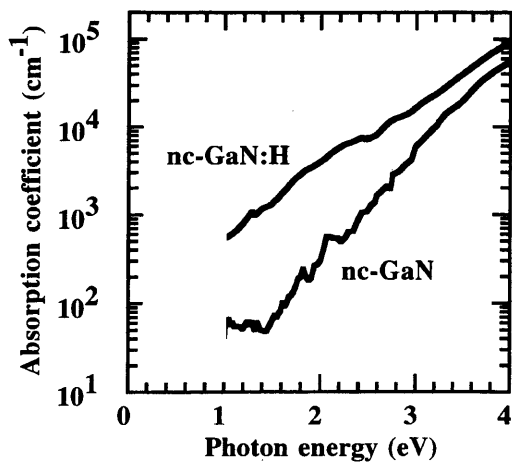


図5-12 nc-GaNおよびnc-GaN:Hの吸収係数スペクトル

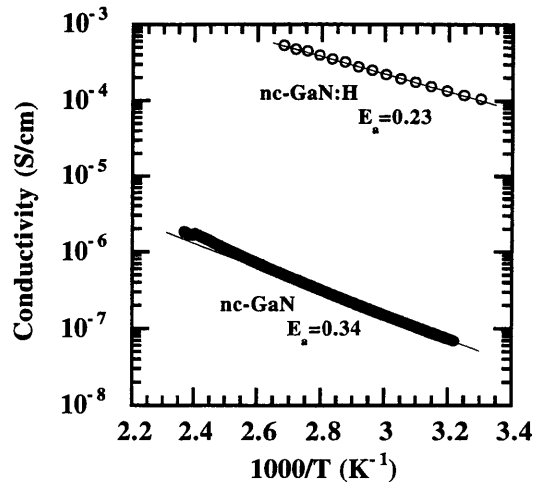


図5-13 nc-GaNおよびnc-GaN:Hの暗電気伝導度の温度依存性

し、 E_{04} が水素化していない試料より小さく、かつ低抵抗であった。

この水素化した nc-GaN 薄膜をアニールすることにより、水素の脱離に伴う膜質の変化を調べた。図 5-14 は赤外吸収から算出した、各赤外吸収モードの積分強度のアニール温度依存性を示している。図中で黒丸で示されている Ga-H stretching モードは、400 °C アニールの時点で若干減少しており、700 °C のアニールによって完全に消失した。一方 N-H に関する吸収モードは、Ga-H に関する吸収モードに比べより高温において減少し始め、800 °C で始めて完全に消失した。この試料の熱アニールした後の吸収係数スペクトルの結果を図 5-15 に示す。水素放出があまり活性でない 400 °C までは、吸収係数スペクトルもさほど大きな変化はみられなかった。しかし、400 °C より高温でのアニールによって水素の脱離が促進されると、深い準位が大幅に減少した。図 5-16 はこの試料の ESR 測定の結果である。4 章で示したように、nc-GaN 薄膜の ESR センターは幅広いスペクトルで、 g 値が ~ 2.004 であった。作製直後の試料(as-deposited)では、明確な ESR 信号は観測されなかった。しかし、400 °C および 600 °C の熱アニールによって幅の広い ESR 信号が検出された。この信号の g 値も 2.004 であり ESR スペクトルも幅広であった。さらに 800 °C アニールを行うと図 5-16 のようにその ESR センターは消失した。ここで、図 5-17 に、吸収係数

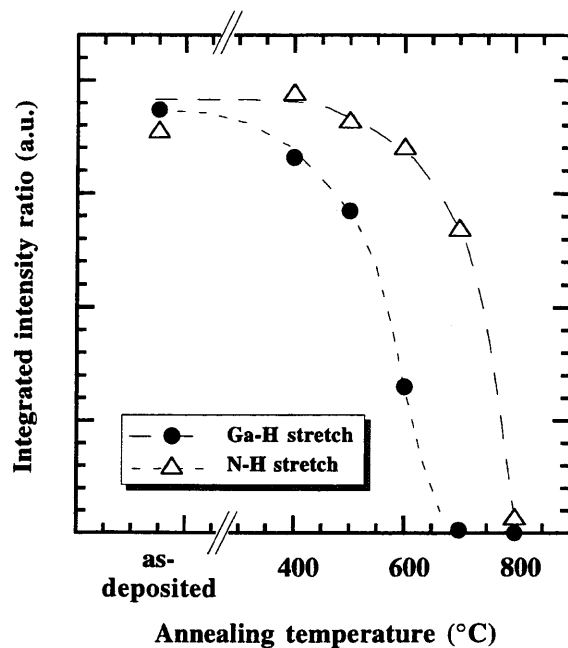


図5-14 赤外吸収測定から算出した結合水素量のアニール温度依存性

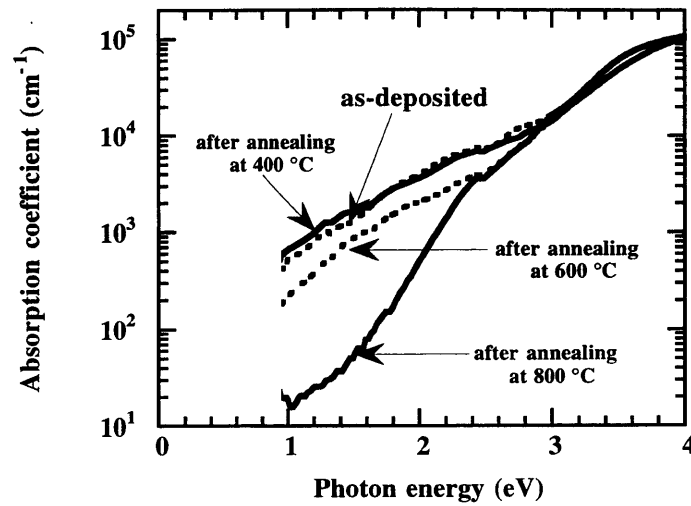


図5-15 nc-GaN:Hにおけるアニールによる吸収係数スペクトルの変化

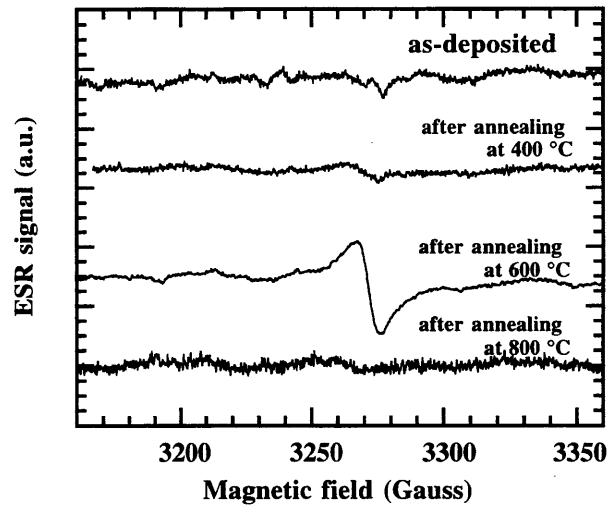


図5-16 nc-GaN:HにおけるアニールによるESR信号の変化

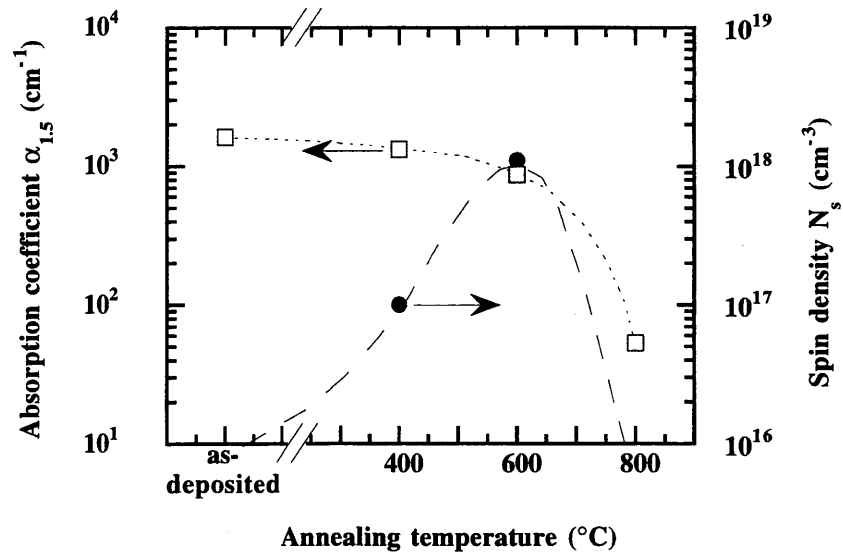


図5-17 nc-GaN 薄膜の熱アニールによる $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および N_s の変化

における深い準位($\alpha_{1.5\text{eV}}$)と ESR の結果より算出したスピン密度(N_s)の変化をまとめた。製膜直後の試料において、深い準位は非常に多いにも関わらずスピン密度は ESR 装置の測定感度($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)以下であった。これより、水素の結合によりスピンを有しない局在準位が禁制帯の深い部分に形成されると考えられる。この水素の混入により深い局在準位が形成されることは、単結晶 GaN 薄膜においても S. Nakamura ら [5] や T. D.

Moustakas ら [6] によって示されている。水素は 400 °C 以上のアニール

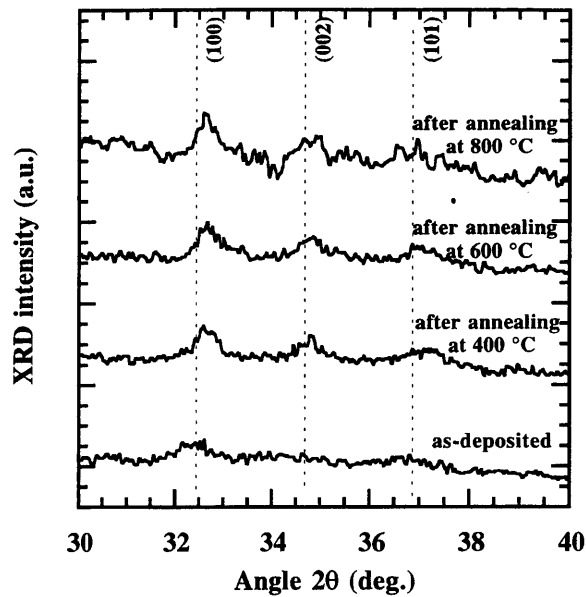


図5-18 アニールによるX線回折スペクトルの変化

によってGaと結合していたものから脱離し始めた。その脱離に伴いスピンセンターは増加した。それまで末端されていたGaが不対電子となったためと考えられる。スピン密度 N_s は 600 °C アニール後最大となった。しかし、深い局在準位を表す $\alpha_{1.5\text{eV}}$ は減少した。これは、窒素からの水素の脱離と、膜の再構成によるものと考えられる。最終的に 800 °C のアニールによって水素の脱離が飽和し、さらに膜の再構成によって $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および N_s は減少した。図 5-18 で示された XRD のアニール温度依存性は、試料の再構成を裏付ける結果として考えている。製膜直後の試料に比べ熱アニールした試料は回折ピーク強度が強まり、結晶化が促進されている傾向を示している。またシェラーの式より決定した結晶サイズは、製膜直後の試料で約 10 nm であったが、800 °C でアニールされた試料では約 15 nm と若干大きくなった。また、アニールによって回折ピークも六方晶 GaN の格子面に対応する回折角度(図の破線)から高角度側にシフトした。これは、水素の脱離と試料の再構成によって、膜内の応力が変化したため引き起こされているものと考えられる。このように水素化 nc-GaN 薄膜において、熱アニールによる水素の脱離と膜の再構成によって結晶化が促進され、深い準位が減少することを確認した。

水素化していない nc-GaN についても熱アニールに対する依存性を調べた。図 5-19 に吸収係数スペクトルのアニール温度依存性を示した。製膜直後の試料では、比較的深い準位は少なく $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であったが、アニール処理によって深い局在準位が増加した。最も増加した温度は 600 °C で、 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ において 800 cm^{-1} であった。しかし、800 °C のアニールによって $\alpha_{1.5\text{eV}}$ は 20 cm^{-1} まで減少した。ESR においても、この $\alpha_{1.5\text{eV}}$ の変化に対応した信号の変化が得られた。図 5-20 は、ESR 信号のアニールによる変化である。製膜直後の試料では 4 章で示した E プライムセンター (g 値 ~ 2.001) を除いて明確な ESR 信号は得られず、nc-GaN:H と同様 N_s は測定限界以下($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)であった。しかし、熱アニールによって N_s は増加し、600 °C アニール後の試料において $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。図 5-21 はアニールした試料の暗電気伝導度の温度依存性である。製膜直後の試料の室温での電気伝導度 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は 5×10^{-9}

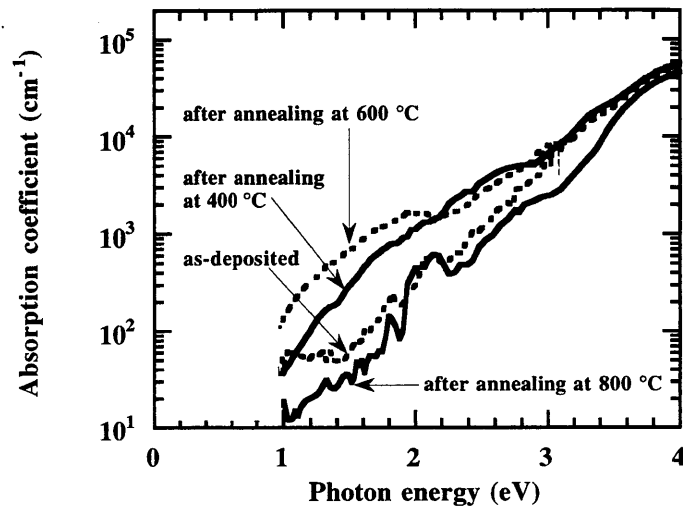


図5-19 nc-GaNにおけるアニールによる吸収係数スペクトルの変化

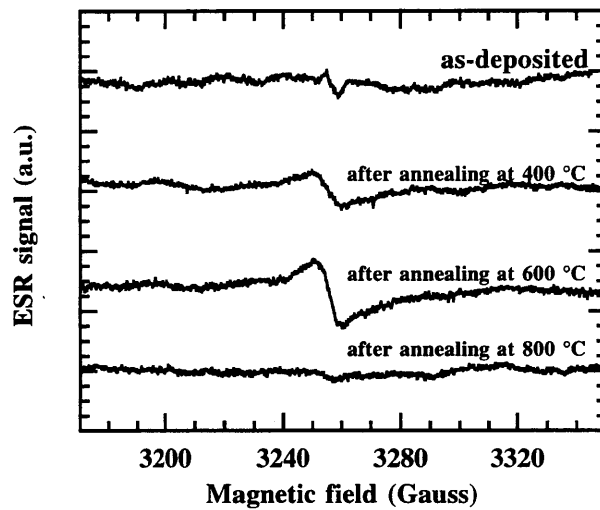


図5-20 nc-GaNにおけるアニールによるESR信号の変化

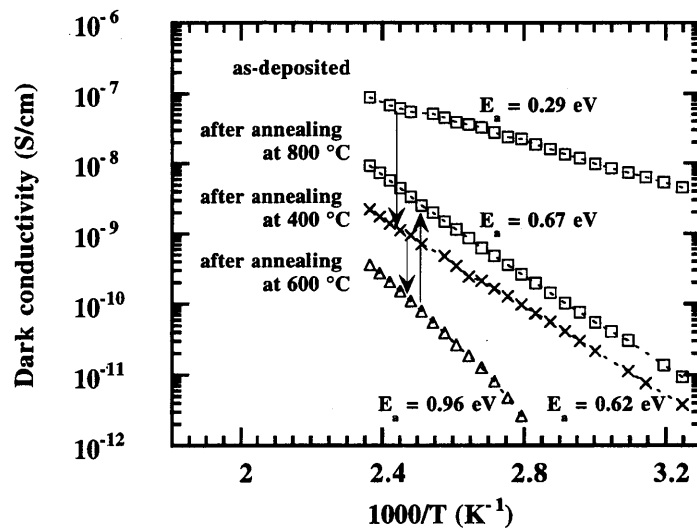


図5-21 nc-GaNにおけるアニールによる暗電気伝導率の変化

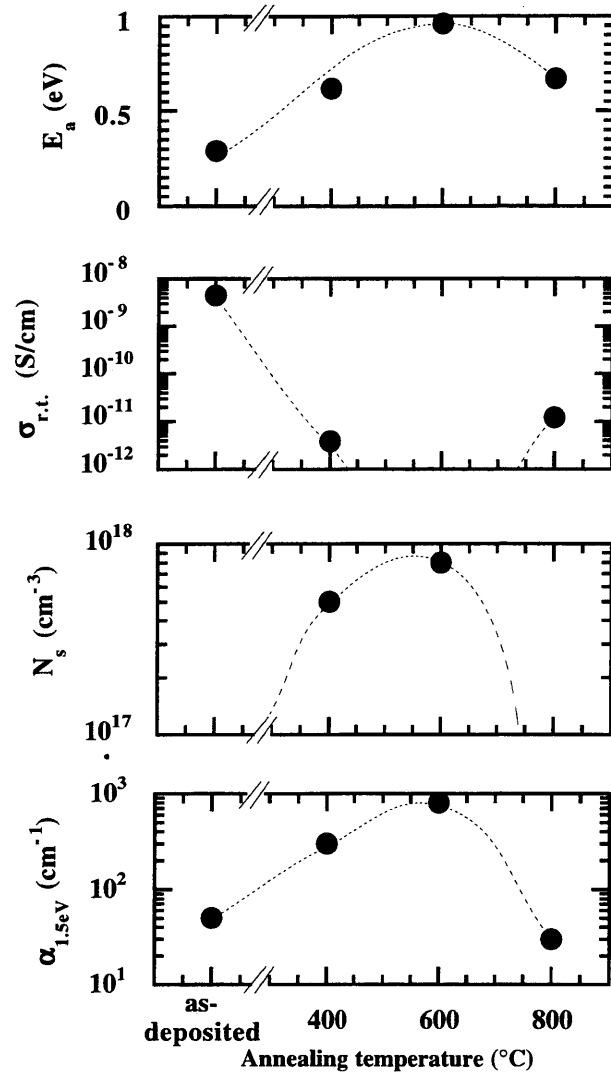


図5-22 アニールによる $\alpha_{1.5eV}$ 、 N_s 、 $\sigma_{r.t.}$ および E_a の変化

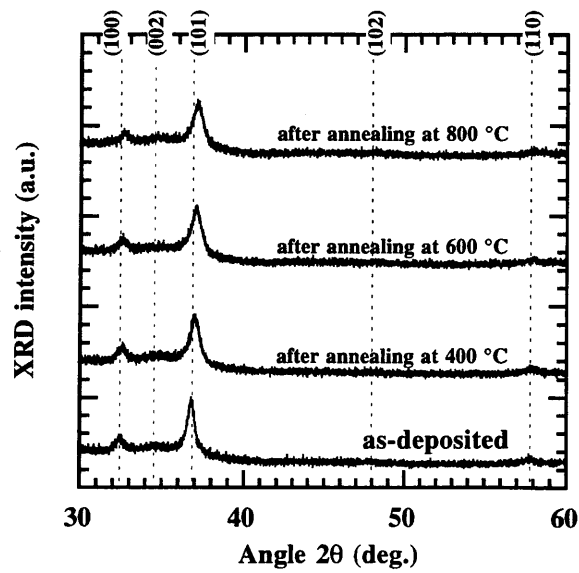


図5-23 nc-GaNにおけるアニールによるX線回折の変化

S/cm であったが、アニール処理により減少した。600 °C アニール後では測定限界(10^{-12} S/cm)を遙かに下回るが、800 °C アニールによって $\sigma_{r.t.} \sim 1 \times 10^{-11}$ S/cm まで増加した。活性化エネルギー(E_a)も、0.29 eV から最大 0.96 eV まで増加したが、800 °C アニールによって 0.67 eV まで減少した。熱アニール処理によるこれらの物性値の変化をまとめたものが、図5-22 である。 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ や N_s の熱アニールによる変化と電気伝導度の変化はよい対応が見られる。600 °C までの熱アニールにおいて $\alpha_{1.5\text{eV}}$ や N_s で表される深い準位は増加し、それに伴いフェルミレベルはより深い位置へ移動し、その結果伝導度は減少した。しかし、800 °C でのアニールによって、 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ および N_s の減少を伴ってフェルミレベルは伝導帯側へシフトし、その結果伝導度は増加したと考えられる。XRD のアニール温度依存性を図5-23 に示す。nc-GaN:H のように熱アニールによる結晶化の増大、つまり回折ピークの増大は nc-GaN では観測できなかった。むしろそのピーク強度は数 % ほど減少していた。しかし、その回折ピーク位置は nc-GaN:H と同様に高角度側へシフトしていた。この結果は nc-GaN においても構造的な変化が熱アニールによって起こっていることを示している。XRD の感度ではその量的な評価には至らなかったが、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と考えられる。

5-5 結言

本章では、局在準位の少ない nc-GaN 薄膜の作製条件および熱アニールによる局在準位の低減について検討した。

投入電力依存性において、基板温度 ~ 300 °C で製膜した試料のシェラーの式から得られた結晶粒子サイズは投入電力に依存せず約 30 nm とほぼ一定であった。SAXS 測定から得られた散乱粒子のサイズも投入電力に因らず 10~40 nm であり、結晶の大きさと対応していた。60 W および 140 W で製膜した試料は局在準位が少なく、 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ および $E_u \sim 290 \text{ meV}$ であった。しかし、140 W で製膜した試料の $\sigma_{r.t.}$ は $\sim 10^{-6}$ S/cm であり、60 W 製膜試料より 2 桁程度高い電気伝導度を示した。その原因として、高い投入電力によって形成された窒素の空格子、および混入が促進された酸素がドナーとして機能していることが考えられる。80 W および 100 W で製膜した試料は、局在準位が多く、電気伝導度が低下する傾向が得られた。

投入電力 ~ 100 W で製膜した試料の基板温度依存性において、シェラーの式から得られた結晶粒子サイズは 200 °C および 300 °C 製膜試料では約 21 nm および約 27 nm であった。SAXS 測定から得られた散乱粒子のサイズも 20 ~ 31 nm および 15 ~ 27 nm であり、結晶サイズのオーダーと対応していた。一方、400 °C 製膜試料では結晶粒子サイズと散乱粒子サイズには対応がみられず、それぞれ約 5 nm および 11 ~ 47 nm であった。このことから、X 線小角散乱で観測される散乱は結晶粒子ではなくボイドもしくはアモルファス構造の領域によるものと考えられる。300 °C 製膜試料は 200 °C 製膜試料に比べ局在準位が少なく $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ および $E_u \sim 290 \text{ meV}$ で、 $\sigma_{r.t.}$ は $\sim 10^{-8}$ S/cm で比較的高抵抗な薄膜であった。一方 400 °C 製膜試料は、 E_u が約 280 meV と他に比べて最も小さい値であったが、フリーキャリア吸収が 1.8 eV 以下の光子エネルギー領域において観測され、 $\sigma_{r.t.}$ は $\sim 10^{-3}$ S/cm と非常に抵抗の低い膜であった。その原因として、結晶性の向上に伴う不純物のドーピング効率の向上が

考えられる。

nc-GaNの水素化は、スピンを持たない局在準位を形成することを確認した。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することが分かった。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た。また、作製直後10 nmであった結晶サイズは、400°C~800°Cアニールによって15 nmまで大きくなった。その結晶化に伴い、深い準位は減少することが分かった。水素化nc-GaN薄膜では水素の脱離により構造柔軟性が増し、再構成によって結晶化が促進されと考えられる。

水素化していないnc-GaN薄膜のアニール処理において、深い局在準位は作製直後 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であったが、600°C以下のアニール処理によって増加し、600°Cでのアニール後 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ であった。また、製膜直後の試料では 10^{16} cm^{-3} 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。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 $N_s < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。水素化nc-GaN薄膜と比べて構造の柔軟性が劣るため、結晶サイズの増加およびX線回折強度の増加は見られなかったが、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と考えた。800°Cアニール処理が局在準位を低減する上で有効であることを示した。

参考文献

- [1] S.Kobayashi, S. Nonomura, T. Ohmori, K. Abe, S. Hirata, T. Uno, T. Gotoh and S. Nitta, Applied Surface Science 113/114, 480 (1997).
- [2] R. Dingle, D.D. Sell, S. E. Strokowski and M. Illegems, Phys. Rev. , B4, 1211 (1971).
- [3] R. Franzheld, H. Sobotta, W. Seifert and E. Butter, Cryst. Res. & Tech., 21, K71 (1986).
- [4] W. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975).
- [5] 中村修二：窒化物半導体セミナーテキスト, p.106 (1994).
- [6] T. D. Moustakas, Elctrochem. Soc. Spring Meeting, Ext. Abst. 93-1, 672 (1993).

第6章 ナノ結晶 GaN 薄膜の薄膜トランジスタへの応用

6-1 緒言

a-Si:H薄膜トランジスタ(TFT)と液晶ディスプレイの組み合わせは、非晶質半導体の実用化において最も成功した例の一つである。また、高速動作の観点から、より高い移動度を有する poly-Si TFT の応用も拡大しつつある。しかし、今後TFT液晶ディスプレイ(TFT/LCD)に要求されている課題として挙げられている精細化および低消費電力化の面において、a-Si:H TFT および poly-Si TFT ではその活性層の特徴が欠点となる。なぜなら、高精細化を図るためには画素を縮小する必要がある、その際駆動部分である TFT が不透明であると1画素あたりの輝度は低下してしまう。また、その輝度の低下を補うために光源の輝度を高めれば、消費電力は増加してしまう。一方、nc-GaN は透明で可視光に対する感度が低い薄膜材料である。そのためTFTの活性層に応用した場合、遮光膜を必要とせず、画素の輝度を確保しつつ高精細化を図ることが可能であると考えられる。また反応性スパッタリング法により低温で大面積の作製が可能であるため、a-Si:H や poly-Si のように低コストで生産できる。本章では、nc-GaN 薄膜が TFT の活性層として十分な材料であるかを議論し、かつ a-Si:H や poly-Si の限界を打破できるかどうかについて検討を行った。

6-2 薄膜トランジスタの動作原理とその測定系

[構造と原理]

薄膜トランジスタとは、活性層を薄膜によって構成したトランジスタである。原理的にはバイポーラ（電子および正孔の両方がトランジスタ動作を担う）構造も可能であるが、入力抵抗および作製上の効率等のメリットから電界効果を用いた MIS (metal/insulator/semiconductor) 構造のユニポーラ型が主

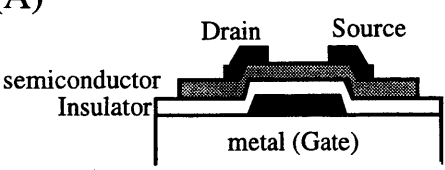
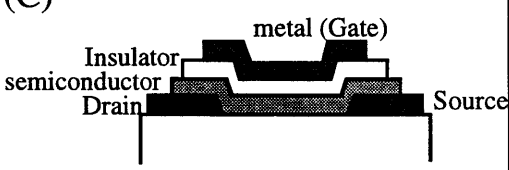
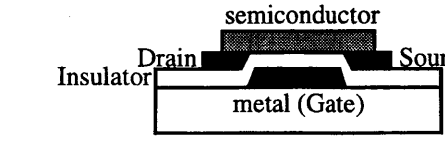
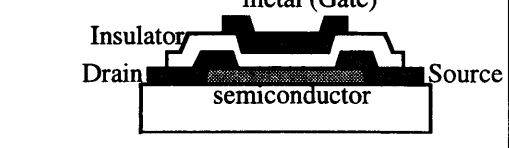
	bottom gate type	top gate type
staggered structure	(A) 	(C) 
coplanar structure	(B) 	(D) 

図6-1 薄膜トランジスタの構造による分類

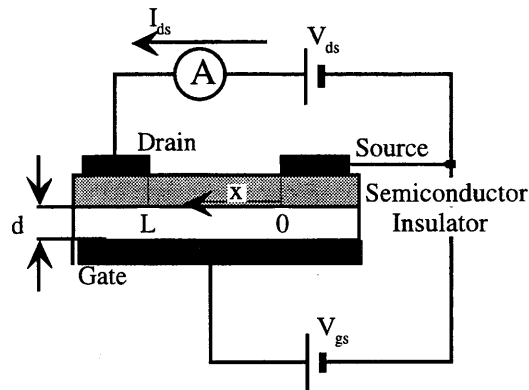
流である。構造の面から分類してみると図 6-1 に示すように 4 種類に分けられる。分類のポイントとなるのは、電極の配置である。図 6-1 (A) および図 6-1 (B) に示すようなゲート電極が TFT の最下層に配置されているものを "ボトムゲート型"、それに対し、図 6-1 (C) および図 6-1 (D) のように最上層に配置されているものを "トップゲート型" という。また、図 6-1 (A) および図 6-1 (C) のようにゲート電極とドレイン・ソース電極との間に活性層を挟み込んだ構造を "スタagger構造" といい、図 6-1 (B) および図 6-1 (D) のようにゲート電極とドレイン・ソース電極が活性層からみて同じ側に配置されているものを "コプラナー構造" という。実際に TFT/LCD に用いられている構造は図 6-1 (A) で、生産過程でのメリットを最優先させている[1]。このスタagger構造では、ドレイン電流は膜厚方向に 2 回活性層を横切ることになる。この点が一般の MOS 型電界効果トランジスタ(MOS FET)との違いである。そのため、2回の活性層の横断によりシリーズ抵抗が大きくなるため、ドレイン電流の低下が問題となる。しかし、a-Si:H TFT では活性層の厚みを薄くすることにより、ドレイン電流の低下を抑制している。そのような状況では TFT においても、MOS FET と同様な解析が行うことができる [1]。

図 6-2 (A) は活性層に n 型半導体を用いたボトムゲート型 TFT の断面の略図である。ゲート・ソース間の電圧 (ゲート電圧 V_{gs}) が 0 V の時 (図 6-2 (C))、ドレイン・ソース間に正の電圧 (ドレイン電圧 V_{ds}) を印加すると、ドレイン・ソース間に活性層の抵抗値に準じた電流 (ドレイン電流 I_{ds}) が流れる。(実際には絶縁膜との界面付近の内部電界および界面準位が無視できず、バルクで得られる活性層の抵抗値と異なる場合もある) ゲート電極に正電圧を印加すると、活性層中の多数キャリアである電子は絶縁膜との界面に引き寄せられる。その結果、図 6-2 (B) に示すように界面付近の電子濃度は増加し、低抵抗化する。 V_{ds} を印加すると、大きな I_{ds} がその低抵抗化した部分を通じて流れることになる。この低抵抗化した部分は伝導チャネル (またはチャネル) といわれる。 I_{ds} は $0 < V_{ds} \ll V_{gs}$ の状態では、 V_{gs} および V_{ds} の増加に伴い増加する。しかし、 V_{ds} が V_{gs} に等しくなる (その TFT がしきい値電圧 V_{th} を有する場合は $V_{gs} - V_{th}$ となる。なお、しきい値電圧とは動作状態 (オン状態) を実現するために必要な V_{gs} の大きさである) とドレイン電極直下の部分の V_{ds} と V_{gs} の差がなくなり、チャネルは維持できなくなる。さらに V_{ds} を大きくすると、チャネル領域はソース電極側に向かって縮小し、 I_{ds} はほぼ一定となる (ピンチオフ状態)。その印加電圧と I_{ds} の関係を示したグラフは図 6-2(E) のようになる。また、 V_{ds} を一定に維持し V_{gs} を大きくしてゆくと、チャネルへの電子の注入が飽和し、 I_{ds} も図 6-2 (F) に示すように飽和する。一方 $V_{gs} < 0$ の場合には界面付近の電子は排斥され高抵抗化する (図 6-2 (D))。その結果 I_{ds} は図 6-2 (F) に示すように減少する。さらにゲート電極に負のバイアスを印加すると、少数キャリアである正孔によるチャネルが形成され、 I_{ds} は再び増加する。

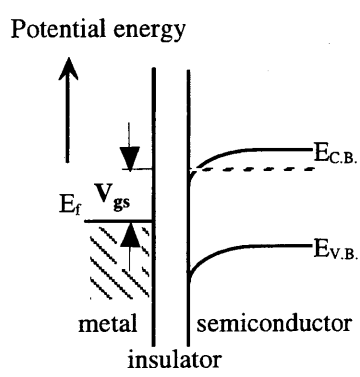
FET の解析方法を用いて TFT の移動度およびしきい値電圧の導出方法を示す。図 6-2(A) に示す TFT において、ソース電極からの距離 x cm における絶縁物中の電界 F_x は、Maxwell の方程式により

$$F_x = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_i} = \frac{V_{gs} - V(x)}{d} \quad (6-1)$$

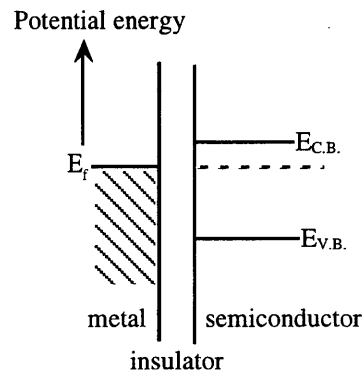
で表せる。ここで Q は点 x におけるチャネル上の単位面積当たりに誘起された電荷 (C)、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_i は絶縁膜の比誘電率 (F/cm)、 $V(x)$ は x 点での電位 (V)、 d は絶縁物の厚み (cm) である。



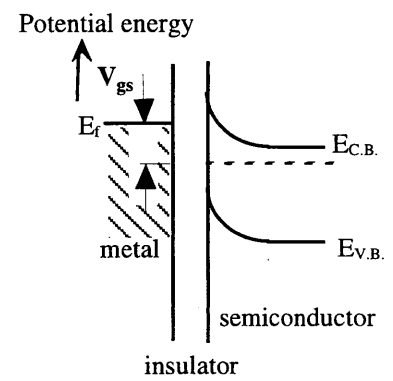
(A) ボトムゲート型 TFT の断面図



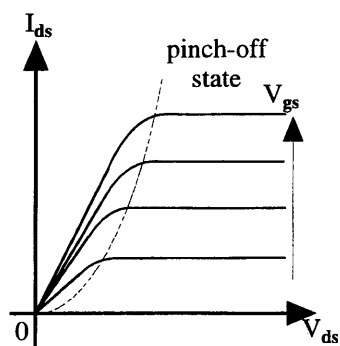
(B) $V_{gs} > 0$



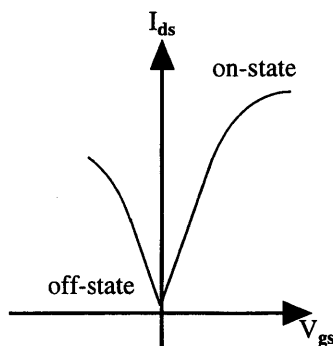
(C) $V_{gs} = 0$



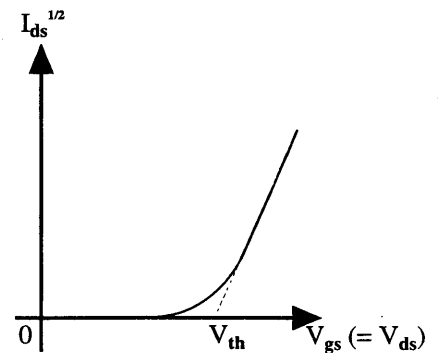
(C) $V_{gs} > 0$



(E) I_{ds} - V_{ds} 特性



(F) I_{ds} - V_{gs} 特性



(G) $I_{ds}^{1/2}$ - V_{gs} 特性

図6-2 電界効果トランジスタの動作原理

この誘起された負電荷(キャリア)が x 方向の電界 $-dV(x)/dx$ によってドリフトし、チャネル内を流れるドレイン電流 I_{ds} (A)となるので、

$$I_{ds} = Q \cdot \mu \cdot \frac{dV(x)}{dx} \cdot W \quad (6-2)$$

と表せる。 W はチャネルの幅(cm)であり、 μ はチャネル内の電界効果移動度($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)である。式6-1 および式 6-2 から I_{ds} は、

$$I_{ds} = \frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{d} [V_{gs} - V(x)] \cdot \frac{dV(x)}{dx} \quad (6-3)$$

であり、電流連続の条件を用いると任意の x で電流は同一であるから、式 6-3 を $x=0$ から L まで積分すると、左辺は次のようになる。

$$\int_0^L I_{ds} dx = I_{ds} \cdot L \quad (6-4)$$

一方、右辺の積分は、 $V(0)=0$ 、 $V(L)=V_{ds}$ であるので、

$$\frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{d} \int_0^{V_{ds}} [V_{gs} - V(x)] dV(x) = \frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{d} \cdot V_{ds} \cdot \left(V_{gs} - \frac{V_{ds}}{2} \right) \quad (6-5)$$

となる。すなわち、

$$I_{ds} = \frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{Ld} \cdot V_{ds} \cdot \left(V_{gs} - \frac{V_{ds}}{2} \right) \quad (6-6)$$

となる。この式 6-6 が I_{ds} - V_{ds} の関係である。

以上は理想的な場合であるが、実際の半導体では表面状態の存在や絶縁物内の電荷のため反転層形成には、 V_{gs} が V_t を越えなければならない。このためには上で述べた各式の V_{gs} のかわりに $V_{gs}-V_t$ とすればよい。したがって、

$$I_{ds} = \frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{Ld} \cdot V_{ds} \cdot \left(V_{gs} - \frac{V_{ds}}{2} - V_t \right) \quad (6-7)$$

となる。ピンチオフとは、 $dI_{ds}/dV_{ds} = 0$ の状態 (I_{ds} - V_{ds} 特性のグラフにおいてドレイン電圧の変化に対してドレイン電流が変化しない飽和状態) のことである。そのときの V_{ds} は、

$$V_{ds} = V_p = V_{gs} - V_t \quad (6-8)$$

である。これを式 6-7 に代入すると、

$$I_{ds} = \frac{\mu \cdot W \cdot \epsilon_0 \epsilon_i}{Ld} \cdot (V_{gs} - V_t) \cdot \left(V_{gs} - \frac{V_{gs} - V_t}{2} - V_t \right) \quad (6-9)$$

さらに、 $C = \epsilon_0 \epsilon_i / d$ より、

$$\begin{aligned} I_{ds} &= \frac{W}{2L} \cdot \mu \cdot C \cdot (V_{gs} - V_t)^2 \\ \sqrt{I_{ds}} &= \sqrt{\frac{W}{2L} \cdot \mu \cdot C} \cdot (V_{gs} - V_t) \end{aligned} \quad (6-10)$$

となる。この式 6-10 がピンチオフ状態における I_{ds} - V_{gs} の関係式である。この式を用いて電界効果移動度 μ を導出するにはピンチオフ状態をつくらなければならない。実際には、常に $V_{gs} = V_{ds}$ として I_{ds} を測定すればよい。このときの $V_{gs}(=V_{ds})$ を横軸に、 $I_{ds}^{1/2}$ を縦軸としてこの測定結果をグラフにすると、そのスペクトルは図 6-2 (G) のように飽和領域で線形性を示す。その直線の傾きを a_{TFT} とすると、その値は式 6-10 より次のように表される。

$$a_{TFT} = \sqrt{\frac{W}{2L} \cdot \mu \cdot C} \quad (6-11)$$

従って、式 6-11 より電界効果移動度 μ は

$$\mu = \frac{2L}{WC} \cdot a_{TFT}^2 \quad (6-12)$$

によって表すことができる。また、 V_{th} はそのグラフの x 軸の切片から求まる。これらの解析によって得られる μ は応用上 TFT の高速化を図る上で重要なパラメータとなる。一方 V_{th} は消費電力の低減を図る上で重要である。また、TFT の動作特性を示すパラメータにはスイッチング比 I_{on}/I_{off} がある。これは、オン状態 (TFT が動作している) 時の電流値 I_{on} とオフ状態 (TFT が動作していない) 時の電流値 I_{off} の比で与えられ、消費電力の低減および画像のコントラストの改善において重要となる。本研究では、 I_{on} を V_{th} 以上の V_{gs} を印加したときの電流値、 I_{off} は I_{ds} が最小となる電流値 (V_{ds} 一定) として、 I_{on}/I_{off} を算出した。

[TFT 動作特性の測定系]

本研究で用いた TFT 動作特性の測定系を図 6-3 に示す。この測定系において、電流計の接続方法が重要である。図の位置に電流計があるとドレイン電流は、チャネルを流れた電流とゲートからソース

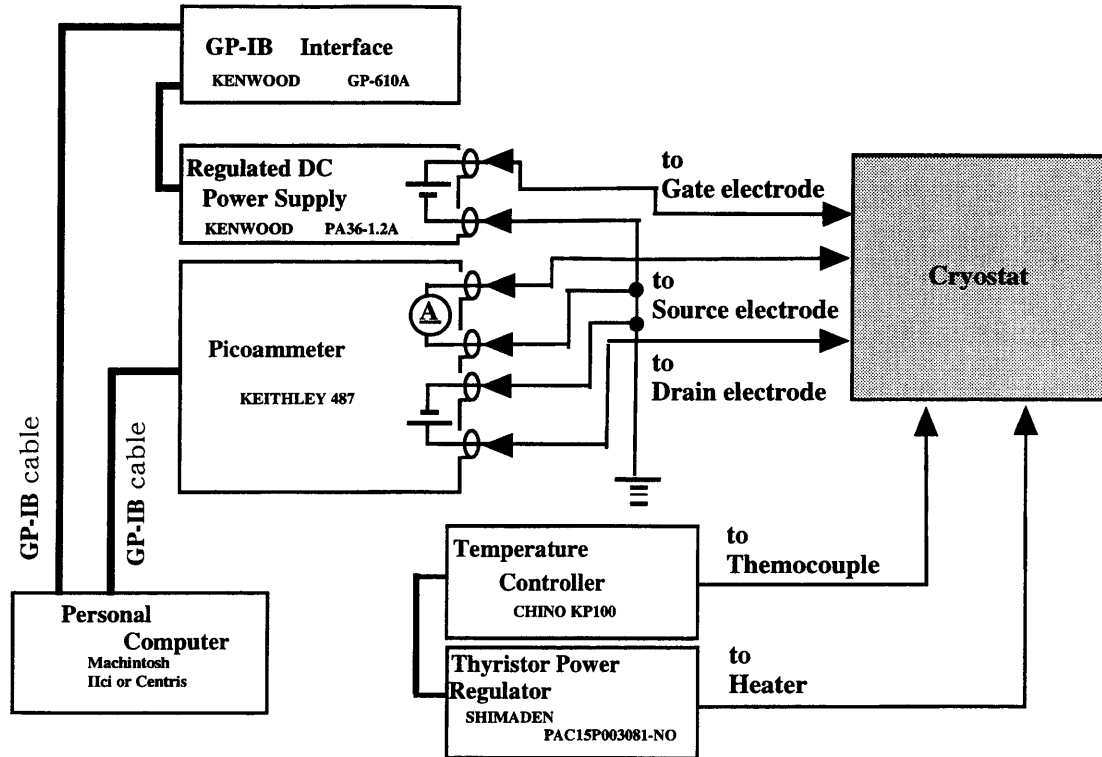


図 6-3 TFT 測定系

電極へ流れ込んだリーク電流の和として測定されることになるからである。本来なら、ドレイン電流を測定するための電流計はドレイン・ソース間にバイアスする電源に直接接続するべきである。しかし、その接続では測定値が非常に不安定となってしまった。これは、ピコアンメータの電流計端子は2重シールド線となっているがそのグランド線とシールド線が計測器内で同電位になっているため、電流計のグランドと測定系のグランドが一致しなくなることが原因であった。この問題の解決策として2通り考えた。1つは、電源のグランド側と、電流計の陽極側を接続して、電流計のグランドと測定系のグランドを一致させることである。この接続では安定した測定値が得られるが、得られる電流は正負が逆転しているためデータ整理の際に都合が悪い。他の1つは図6-3のような接続によりグランドを一致させ、TFTの測定後ドレイン端子を解放してリーク電流のみを測定して評価する方法である。本研究では、ゲート電極からのリーク電流についても評価できる後者を採用した。測定は、クライオスタット内でロータリーポンプを用いて真空中にて測定を行った。Machintosh用の計測プログラミング・ソフト Lab VIEW を用いて自動測定プログラムを作成し、ドレイン電流-ドレイン電圧特性 (I_{ds} - V_{ds} 特性) およびドレイン電流-ゲート電圧特性 (I_{ds} - V_{gs} 特性) をコンピュータ制御により自動測定した。そしてこれらから、各 TFT の電界効果移動度、スイッチング比およびしきい値電圧を算出した。

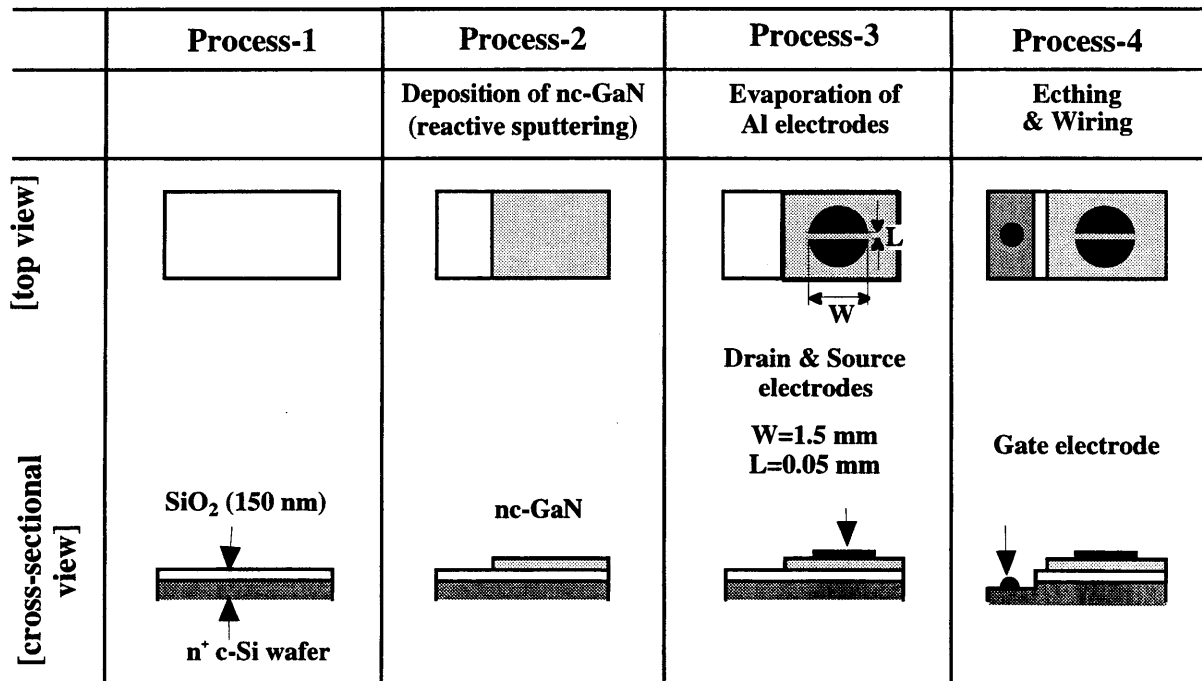
6-3 nc-GaN/SiO₂/n⁺ Si 構造ボトムゲート型 TFT

6-3-1 TFT 構造

図 6-4 に本研究で基礎的なトランジスタ特性を把握するために用いたボトムゲート型 nc-GaN TFT の作製行程を示す。作業工程の簡略化とチャネルの平坦性確保のため、基板には表面酸化された n 型 c-Si ウェハ(絶縁層 SiO₂ 150 nm)を用い、その n 型 Si 部分をゲート電極とした。nc-GaN は反応性スパッタリング法により堆積させ、活性層とした。さらにその上にアルミニウム電極を真空蒸着法により堆積させ、ソースおよびドレイン電極とした。図中の W はチャネル幅、L はチャネル長でありそれぞれ 1.5 mm および 0.05 mm を用いた。

6-3-2 熱アニールによる nc-GaN TFT のトランジスタ特性の変化

4-4 節において、800 °C での熱アニールにより局在準位を低減できることを示した。ここでは、nc-GaN TFT のトランジスタ特性の 800 °C 熱アニールの効果について調べた。基板温度 200 °C で nc-GaN 薄膜を製膜し、熱アニールをせずにドレイン・ソース電極を蒸着した nc-GaN TFT の I_{ds} - V_{ds} 特性を図 6-5 (A) に、同時に製膜された nc-GaN 薄膜を 800 °C で熱アニールした後にドレイン・ソース電極を蒸着した TFT の I_{ds} - V_{ds} 特性を図 6-5 (B) に示した。どちらの TFT も V_{ds} および V_{gs} によって I_{ds} が制御できることが分かる。しかし、それらの動作電流の大きさには違いがみられた。図6-6は上記のTFTの I_{ds} - V_{gs} 特性を示した結果である。熱アニールしていない nc-GaN TFT のドレイン電流は、逆方向バ

図6-4 nc-GaN/SiO₂/n⁺ Si 構造トップゲート型 TFT の作製行程

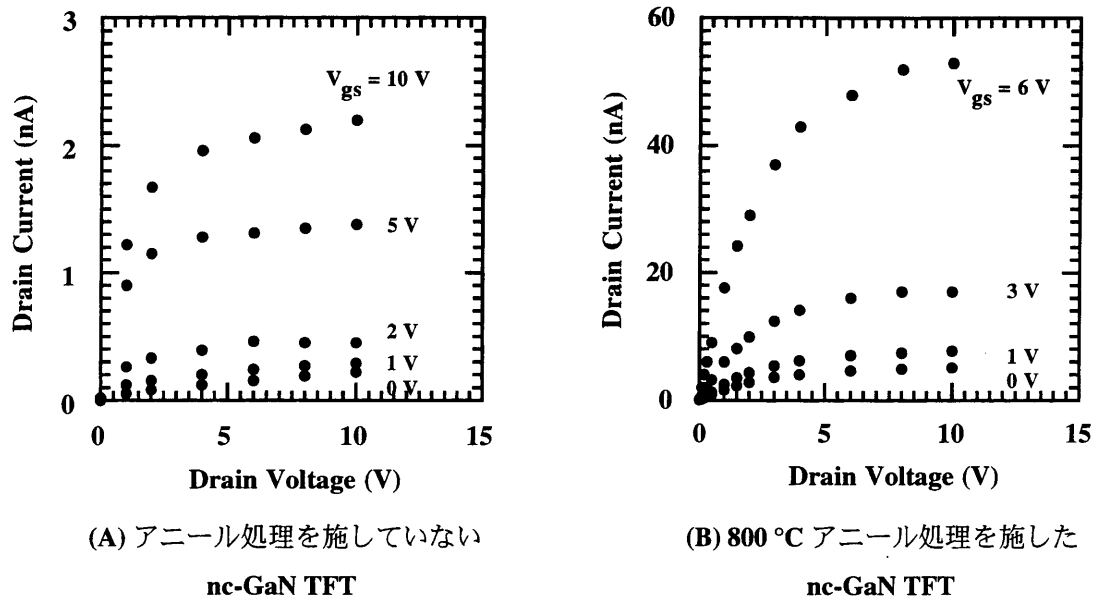
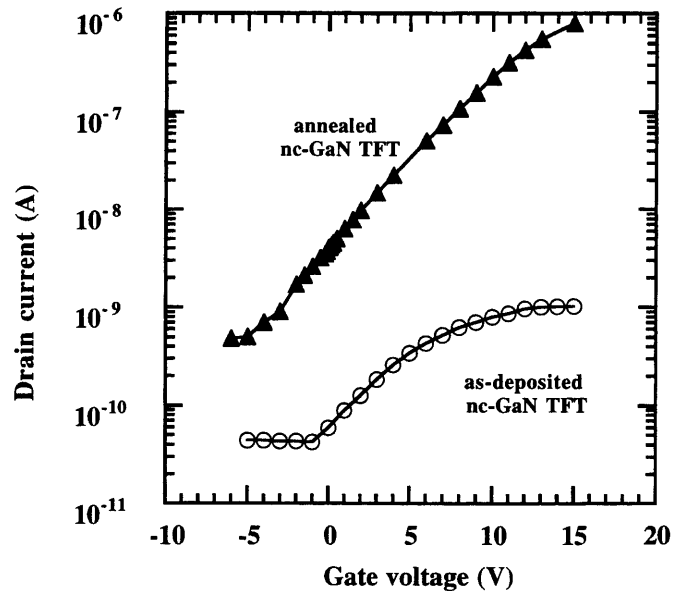


図6-5 ドレイン電流-ドレイン電圧特性

イアス下では 40 pA 程度と非常に低い値であった。順方向バイアス下におけるオン電流 I_{on} も 1 nA 程度と非常に低く、スイッチング比 I_{on}/I_{off} は 10^2 程度しか得られなかった。電界効果移動度 μ も $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と非常に小さい値であった。一方 800 °C にて熱アニールした nc-GaN TFT のドレイン電流は図6-6の三角印で示されているように飛躍的に増加していることが分かった。オフ電流 I_{off} は 400 pA まで増加しているが、オン電流 I_{on} が 1 μA 程度まで向上したため、 I_{on}/I_{off} は 10^3


 図6-6 $I_{ds} - V_{gs}$ 特性におけるアニールの効果

以上まで改善された。電界効果移動度 μ も $10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ まで向上した。ボトムゲート型 nc-GaN TFT の場合、チャネルとなる活性層の初期成長層は非常にアモルファス性が高く、構造の乱れによる局在準位が非常に多いことが予測される。実際に4章で示したように、膜厚の薄いものほど結晶化度は低く、その局在準位は増加していた。アニール未処理の TFT では μ が $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり LCD に応用するには不十分である。しかし、800 °C でのアニール処理により μ は約2桁改善される事実は、800 °C での熱アニールによりアモルファス性の高い初期成長層の局在準位が低減されていることを示している

ものと考えられる。

6-3-3 nc-GaN TFT における活性層の膜厚依存性

生産コストの削減およびシリーズ抵抗の減少の面から、TFTの活性層の膜厚はできるだけ薄くするのが望ましい。しかし、過度の膜厚の減少はドレイン電流の減少を招き、スイッチング比 I_{on}/I_{off} を低下させる。一般に実用化されている a-Si:H TFT および poly-Si TFT の活性層はおよそ 50 nm 程度である。本節では、nc-GaN TFTの活性層

であるnc-GaN薄膜の膜厚の最適化を行った。活性層であるnc-GaNは基板温度300℃、投入電力60Wの一定条件で製膜し、800℃でのアニール処理を施した。図 6-7 に活性層の膜厚が 35、70、105 および 175 nm の nc-GaN TFT の $I_{ds}-V_{gs}$ 特性を示した。すべてのTFTにおいてドレイン電流をゲートバイアスによって制御できることが確認できた。中でも活性層の膜厚が 105 nm の nc-GaN TFT では、オン電流 I_{on} が数 μA と高く、かつ I_{on}/I_{off} も 10^5 以上と高い値が得られた。また、電界効果移動度 μ は $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ まで向上できた。その $I_{ds}-V_{ds}$ 特性を図 6-8 に示す。 $I_{ds}-V_{ds}$ 良好なピンチオフ状態が実現できていることが分かる。活性層が 35 nm および 70 nm の nc-GaN TFT の移動度 μ 値は、それぞれ0.02および0.05 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ともに小さかった。また、スイッチング比 I_{on}/I_{off} は 10^3 および 10^4 以上であった。活性層の膜厚の減少に伴いドレイン電流が低下する理由として、ゲートバイアスによるチャネルへのキャリアの誘起が不十分であることが考えられる。一方、105 nm より厚い 175 nm のもので

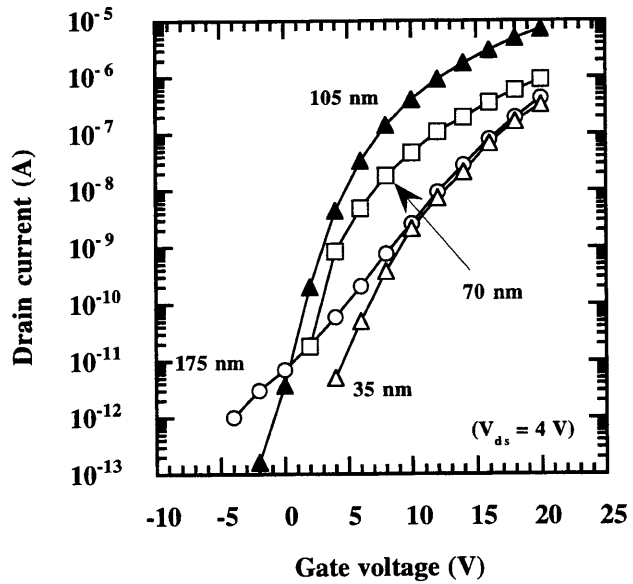


図6-7 活性層の膜厚の異なるTFTの $I_{ds}-V_{gs}$ 特性

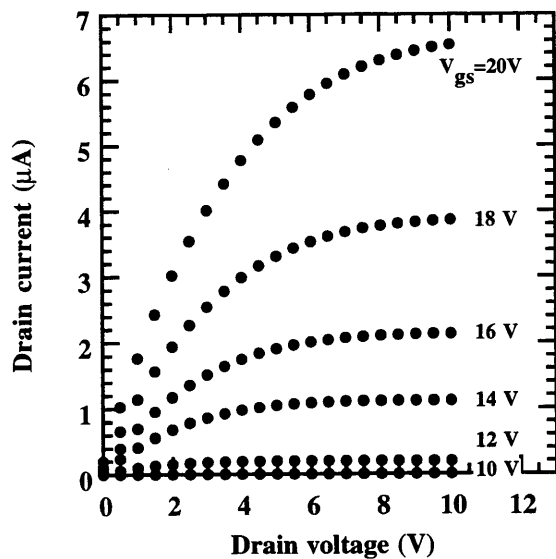


図6-8 $I_{ds}-V_{ds}$ 特性 (nc-GaNの膜厚 105 nm)

表6-1 nc-GaN、a-Si:H および poly-Si を活性層に用いた TFT の代表的な移動度、スイッチング比およびしきい値電圧の比較 [1 ~ 4]

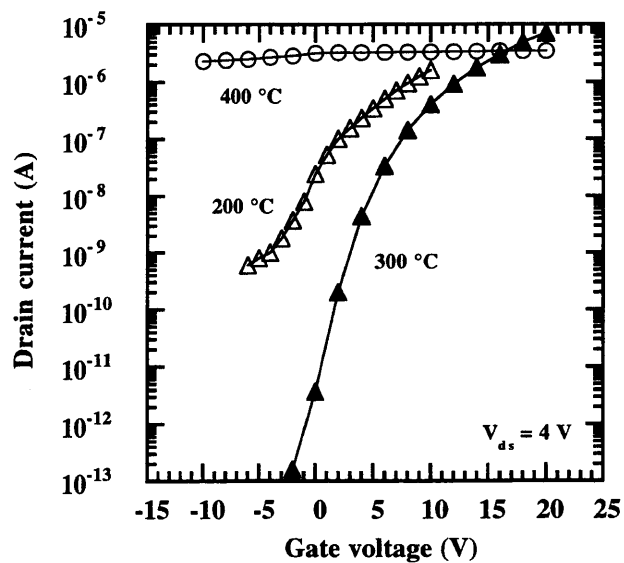
TFT (film thickness)	nc-GaN TFT				a-Si:H TFT (~50 nm)	poly-Si TFT (~50 nm)
	(35 nm)	(70 nm)	(105 nm)	(175 nm)		
Field effect mobility μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	0.001 ~ 0.02	0.01 ~0.05	0.1 ~0.3	0.001 ~0.01	0.5~10	10~650
Switching ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$> 2 \times 10^3$	$> 4 \times 10^4$	$> 1 \times 10^5$	3×10^3	$> 10^6$	$> 10^4$
Threshold voltage V_{th} (V)	7~13	7~9.5	5~8.5	~10	2~3	~2

は、シリーズ抵抗の増加のため I_{on} が $1 \mu\text{A}$ 以下と小さかった。移動度 μ は $0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。また、膜厚の増加によってチャネルを介さない電流が増加したため、 I_{off} が $1 \sim 10 \text{ pA}$ に増加してしまった。これらの結果から、nc-GaNの膜厚は 100 nm 程度が最適膜厚であることが分かった。これらの nc-GaN TFT と実際に応用されている a-Si:H TFT および poly-Si TFT の μ 、 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ およびしきい値電圧 V_{th} を表6-1にまとめた。活性層の膜厚が 105 nm の nc-GaN TFT は、 V_{th} が他に比べ 2~3 倍大きい、 μ および $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ に関しては a-Si:H TFT の値とほぼ同等程度まで向上させることができた。

6-3-4 製膜温度による nc-GaN TFT のトランジスタ特性の変化

図 6-9 は活性層である nc-GaN 薄膜を 200°C 、 300°C および 400°C の基板温度で製膜後に、 800°C に

てアニール処理を施した nc-GaN TFT の $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 特性である。まず始めにオフ電流 I_{off} ($V_{\text{gs}} \leq 0 \text{ V}$) に注目する。 200°C で作製した TFT は、ゲート電圧 $V_{\text{gs}} = 0 \text{ V}$ でのドレイン電流 I_{ds} は 30 nA であり、 -6 V のゲートバイアス印加により 500 pA まで減少した。一方 300°C で作製した TFT は、 $V_{\text{gs}} \leq 0 \text{ V}$ においてオフ電流 I_{off} は 1 pA 以下であった。図 6-10 に測定温度依存性から算出したドレイン電流 I_{ds} の活性化エネルギーとゲート電圧の関係を示す。この測定から得られる活性化エネルギーは、ゲート電圧印加による伝導チャネルのバンドの湾曲具合を

図6-9 $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 特性における製膜温度依存性

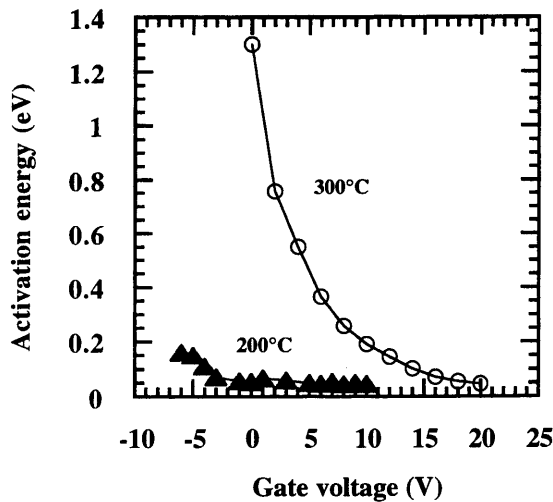


図6-10 ドレイン電流の測定温度依存性から算出した活性化エネルギーのゲート電圧依存性

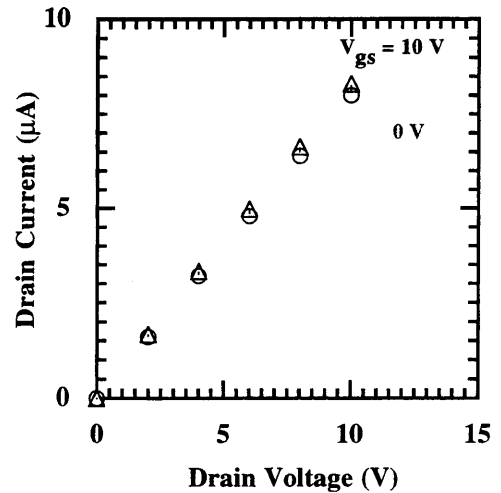


図6-11 400 °C で製膜した nc-GaN TFT の $V_{gs} = 0 \text{ V}$ および 10 V の時のドレイン電流-ドレイン電圧特性

示している。300 °C で製膜した TFT の活性化エネルギーはオン状態時 ($V_{gs} \geq 10 \text{ V}$) では 0.2 eV 以下であり、 V_{gs} の減少に伴い増大し、 $V_{gs} = 0 \text{ V}$ において 1.3 eV に達した。この特徴は "エンハンスメント形" の TFT であることを示している。一方 200 °C で製膜した TFT では、 V_{gs} が -3 V から 10 V の範囲において活性化エネルギーは 0.06 eV 前後とあまり変化せず、 $V_{gs} = -6 \text{ V}$ において 0.17 eV までしか増加しなかった。300 °C で製膜した TFT のようなゲートバイアスに対する大きなチャネル付近の活性化エネルギーの変化が 200 °C で製膜した TFT ではみられなかった理由として、4-3 節で示したように 200 °C で製膜した nc-GaN 薄膜中の局在準位が 300 °C で製膜した nc-GaN 薄膜より多く存在し、ゲートバイアスによってチャネルへのキャリアの注入・排斥ができないことが考えられる。一方、400 °C で製膜した nc-GaN TFT は図 6-11 に示すように、 I_{ds} が V_{gs} および V_{ds} によって制御できなかった。5 章で述べたように、400 °C で製膜するとアーバックエネルギー E_u は 200 °C や 300 °C の E_u より小さい値であったが吸収係数スペクトルの 1.8 eV 以下においてフリーキャリア吸収が観測され、その試料は 200 °C や 300 °C の試料に比べ低抵抗であった。TFT においても同様に、結晶性の向上から構造の乱れによる局在準位は少ないが、酸素などの不純物が効果的にドナー原子として取り込まれ、キャリア濃度を増加させていると考えられる。その結果、ゲート電圧によるチャネルへのキャリアの誘起および排斥ができなくなっていると推測される。

6-3-5 高温下における nc-GaN TFT の動作特性

nc-GaN 薄膜の光学エネルギーギャップは 3 eV 以上である。現在広く応用されている Si 系半導体や GaAs 系半導体と比べて、このように大きなバンドギャップを有する半導体では熱的に励起される電子正孔対が少なく、高温下においても安定した動作が得られる可能性を秘めている。本節では、nc-GaN TFT の高温下での動作およびその問題点を探るため、室温、60 °C、110 °C および 150 °C にてトランジ

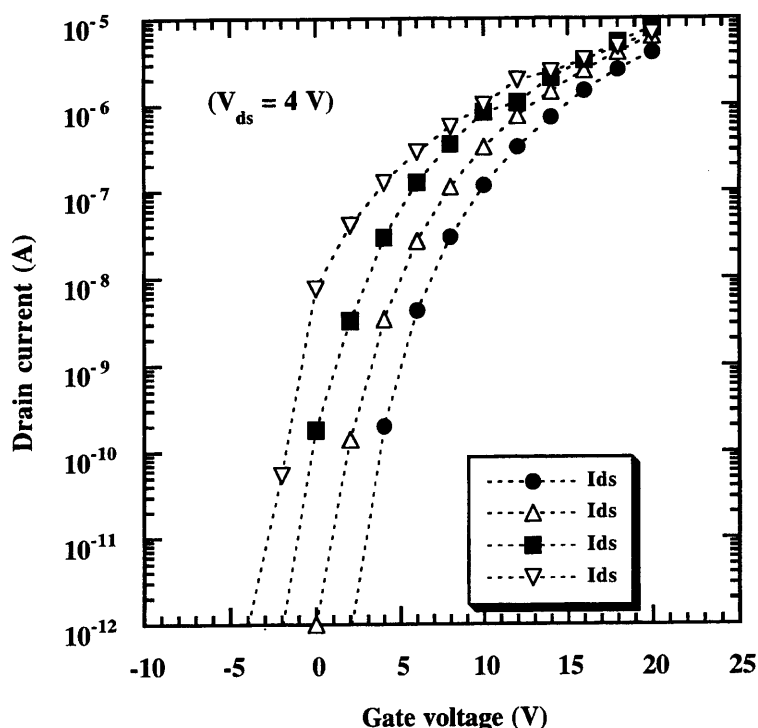


図6-12 25 °C, 60 °C, 110 °C および 150 °C で測定した nc-GaN TFT の I_{ds} - V_{gs} 特性

スタ特性の測定を行い、その動作温度依存性について調べた。

測定には nc-GaN を基板温度 300 °C、投入電力 60 W で作製した後に、800 °C にてアニール処理を施した TFT を用いた。図 6-12 に室温(25 °C)、60 °C、110 °C および 150 °C にて測定した I_{ds} - V_{gs} 特性を示した。測定温度の増加に伴い、ドレイン電流が増加することが分かる。特に、 V_{gs} が 10 V から -2 V にかけてドレイン電流は 1 桁以上大きく増加した。高温動作時には、熱的に励起されたキャリア数が増加するため、チャンネルに誘起されたキャリアによる電流に対して、チャンネルを介さない電流が無視できなくなる。しかし、150 °C での測定において、 $V_{gs} \leq -3$ V のゲート電圧の範囲ではドレイン電流は 10^{-12} A 以下であった。-10 < V_{gs} < 0 V の領域において、逆方向バイアスの増加に伴うドレイン電流の増加がみられないという事実は、正孔による電流が少ない、つまり、そのトランジスタが p チャンネルとして機能していないことを意味している。この原因として、本研究ではドレインおよびソース電極にアルミニウム(Al)電極を用いていることが考えられる。Al 電極は n 形 GaN に対して比較的良好なオーミックコンタクトを示すが、正孔に対しては整流性を有する可能性がある。しかし、nc-GaN は吸収係数スペクトルに観測されているように局在準位が多く、電極の作製も一度大気に晒された後に行っている。そのため、Al/nc-GaN 界面には表面準位が多数存在するものと考えられる。その場合、その界面付近には正孔に対して障壁となるような内部電界は形成されず、もし形成されたとしても表面準位を介して正孔は Al 電極に達するものと考えられる。そのような状況であれば伝導チャンネルに正孔が十分注入されれば、p チャンネル化してもおかしくない。しかし、それが nc-GaN TFT の高温下での測定においてみられない事実は、熱的に励起される正孔が非常に少なく、またその正孔の移動度が低いという

ことを意味しているものと考えられる。T. Globus らの a-Si TFT (活性層の Si は PECVD 法により製膜されているので水素化されているものと思われる)に関する報告において、室温では最高で 10^7 以上のスイッチング比 I_{on}/I_{off} が、 160°C において約 10^5 程度まで減少したことを示している [5]。特に、 160°C でのドレイン電流の最小値(オフ電流)は 0.1 nA オーダーまで増加している。a-Si:H よりギャップの狭い poly-Si では、 I_{off} の増加に伴うスイッチング比 I_{on}/I_{off} の低下はより顕著に現れると考えられる。このようにギャップの広い nc-GaN を用いた TFT は、 150°C という高温下においても 10^6 以上の I_{on}/I_{off} を維持でき、nチャネルトランジスタとして安定した動作が得られることを示すことができた。

6-3-6 光照射下の nc-GaN TFT の動作特性

1 章で述べたように、a-Si:H や poly-Si は光学エネルギーギャップが小さいため、可視光照射により励起されたキャリア数が増加するため、チャンネルに誘起されたキャリアによる電流に対して、チャンネルを介さない電流が無視できなくなる。そのため TFT/LCD に応用する場合に可視光照射下では誤動作を招き、外部光(バックライトも含む)の遮蔽が必要となる。一方可視光領域において透明な nc-GaN 薄膜は、可視光の吸収が少ないことから、外部光による誤動作もほとんどないと考えられる。本節では光照射下での nc-GaN TFT のトランジスタ特性の測定を行った。

測定には nc-GaN を基板温度 300°C 、投入電力 60 W で作製した後に、 800°C にてアニール処理を施した TFT を用いた。それを、モノクロメータ(リッシー応用光学社製 NC-10)により分光し、ドレイン・ソース電極間に照射した。分光後の照射強度は、LCD の画素の輝度程度の目でその色・明るさが十分確認できる明るさ(単位面積(cm^2)あたり 0.3 mW)になるように調整した。

図 6-13(A)は、ゲートバイアスが -4 V 、 0 V 、 4 V および 10 V での、光照射によるドレイン電流の各測定波長での変化を示したものである。なお比較のために、図中の破線にて光照射のない、つまり暗状態下でのドレイン電流値を示した。赤外光および可視光領域(400 nm 以上の波長領域)において、各ゲートバイアスとも図中の矢印で示されているように半桁程度のドレイン電流の増加がみられた。しかし、オフ電流 I_{off} (ここでは $V_{gs} = -4\text{ V}$ の時のドレイン電流)は 500 nm 以上の光照射下では測定限界の pA オーダーより低く、 400 nm の光照射を行っても 7 pA までしか増加しなかった。その結果、 400 nm 以上の長波長光の照射下で、スイッチング比 I_{on}/I_{off} は 10^6 以上という高い値を維持した。この可視光照射下において nc-GaN TFT が高いスイッチング比を維持する事実より、nc-GaN TFT は可視光による誤動作が非常に少ないことが示された。それに対し、波長 400 nm 以下の光照射では、ドレイン電流が大きく増加した。特に、紫外線照射下でのオフ電流の増加は大きく、 $V_{gs} = -4\text{ V}$ では 10^5 以上も変化した。図 6-13(B)は、PDS 法により求めた nc-GaN 薄膜の吸収係数スペクトルを示している。吸収係数は、 800 nm から 320 nm にかけて緩やかに 20 から $5 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ に増加している。この吸収係数スペクトルは照射される波長が短くなるにつれて徐々に増加している。他方、nc-GaN TFT のドレイン電流は 400 nm から急激に増加しており、両者は異なる特性を示している。nc-GaN 薄膜の電子の移動度端から正孔の移動度端までのエネルギーの幅はおよそ $3.10\text{ eV} \sim 3.54\text{ eV}$ ($400\text{ nm} \sim 350\text{ nm}$)の間であることが推測できる。PDS のような光熱変換分光法では、バンド間遷移だけでなく局在準位を介した遷移

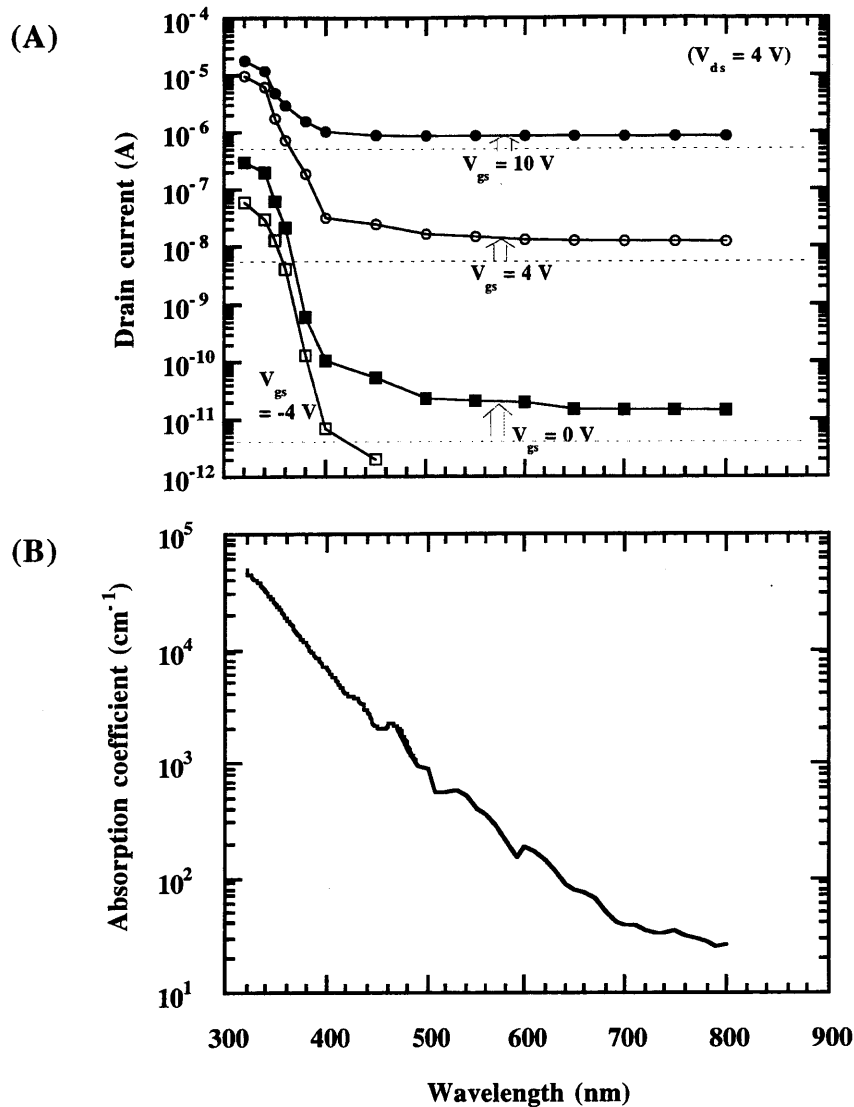


図6-13 (A) nc-GaN TFT における光照射下でのドレイン電流の変化
(ドレイン-ソース電圧は 4 V 一定)
(B) nc-GaN 薄膜の吸収スペクトル

まで原理的に測定している。それに対し、光吸収を電氣的に観測する測定(例えば一定光電流法 (Constant Photocurrent Method) など)では、伝導キャリアとして電極までたどり着いたキャリアが観測されることになる。直流的な電氣的測定において、局在準位から他の局在準位への遷移、あるいは光吸収により励起された伝導キャリアも電極にたどり着く前に再結合したり局在準位に捕獲されてしまえば、電流として検出できず、その光照射による吸収は低く見積もられることになる。PDS法により求めた吸収係数スペクトルでは局在準位を介した吸収が現れるのに対し、この TFT の光感度スペクトルには局在準位を介した遷移が現れにくいいため、両スペクトル間には差が生じると考えられる。このことから nc-GaN 薄膜では可視光を吸収するがその吸収に伴う光電流は少なく、その結果 nc-GaN TFT を液晶ディスプレイに応用することにより、可視光によるスイッチング比の低下に伴う誤動作を回避できると考えられ、大きな利点である。

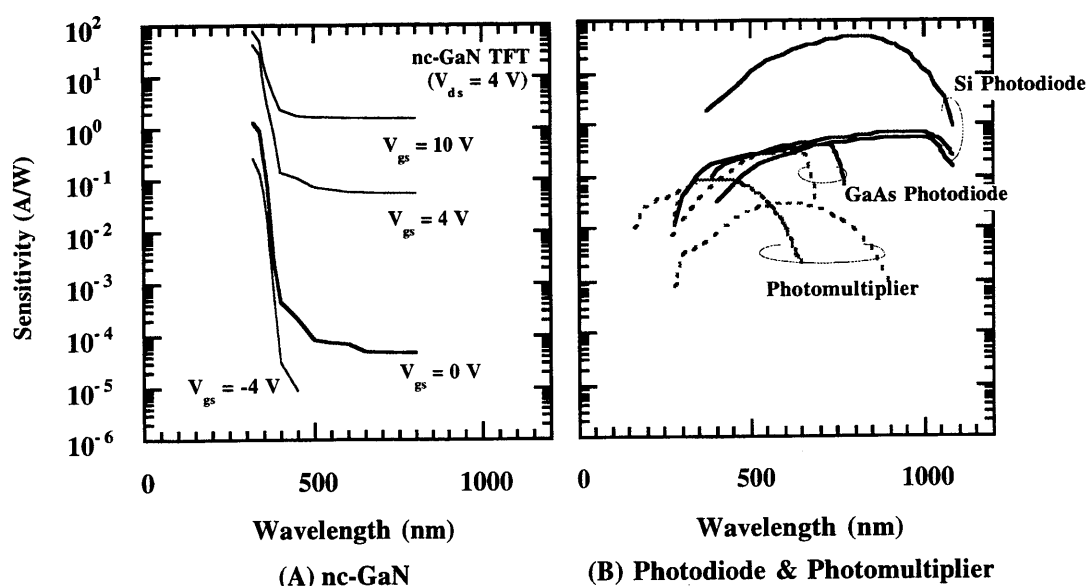


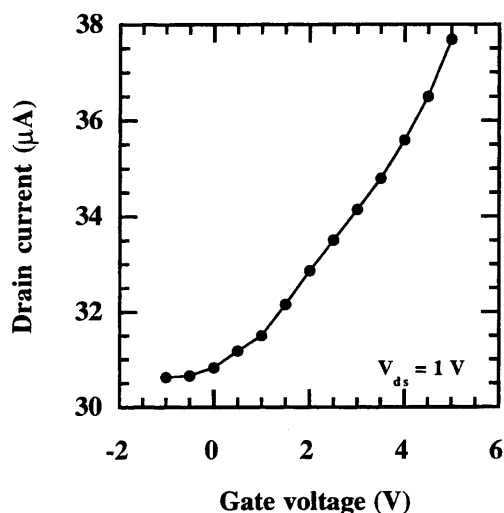
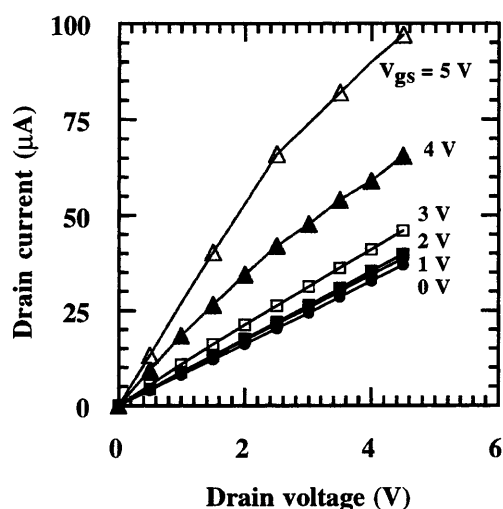
図6-14 分光感度特性による nc-GaN TFT と
フォトダイオードおよび光電子増倍管の比較

図 6-13 において、紫外光照射によるドレイン電流の大きな変化は、可視光の感度が低いため可視光の入射を気にせずに用いることのできる紫外光センサへの応用が可能である。図 6-14 は、図 6-13(A)の結果を受光感度に換算したものである。ここでいう受光感度は、光照射による電流の増加分(光電流)をチャンネル間に入った光強度で割ったもの、つまり、チャンネル間に 1 W の光が入射したときどれだけの光電流が得られるかを表したものである。比較のために、光検出素子として市販されているフォトダイオード [6] および光電子増倍管 [7] の受光感度特性も図 6-12 (B) に示す。 $V_{gs} = 0\text{ V}$ において光照射を行った場合、 400 nm 以上の長波長の光に対しての感度は他のセンサーに比べ 1 桁以上低い値であった。しかし、 400 nm より短波長の光に対しては、 $V_{ds} = 4\text{ V}$ とかなり低いバイアスにも関わらず、他の可視から紫外光用の検出素子の感度を上回る高い感度を示した。このことから、nc-GaN 薄膜の紫外線センサへの応用も可能である。

6-4 Al/a-SiO₂/nc-GaN 構造のトップゲート型 TFT のトランジスタ特性

nc-GaN を活性層に用いた場合、スタaggered 電極構造のボトムゲート形 TFT では、電流チャンネルがアモルファス性の高い活性層の初期成長層の部分となるため、6-3-2 節で述べたように 800°C にて熱アニールを行わないと十分な特性が得られないことが分かった。一方、3 章で示したように試料は厚くなれば結晶性が高くなることから、nc-GaN 薄膜表面は初期成長層の部分に比べ結晶性が高いと考えられる。チャンネル領域の結晶性が高い方が局在準位が少なく、より良いトランジスタ特性が得られることが期待できる。また生産性の面においてもアニール処理を行わないほうがコストが低く、かつ基板材料も一般のガラス基板を用いることができる。本節では、図 6-15 に示すようなコプラナー電極構造を持つトップゲート形 TFT を作製し、そのトランジスタ特性について検討した。

	Process-1	Process-2	Process-3	Process-4
	Deposition of nc-GaN (reactive sputtering)	Evaporation of Al electrodes	Deposition of a-SiO ₂ (PECVD)	Evaporation of Al electrodes
[top view]		$w_0 = 2 \text{ mm}$ $L = 0.05 \text{ mm}$		$W = 1.5 \text{ mm}$
[cross-sectional view]	nc-GaN (300 nm) substrate corning 7059	Drain & Source electrodes	SiO ₂ (400 nm)	Gate electrode

図6-15 Al/a-SiO₂/nc-GaN 構造トップゲート型 TFTの作製行程図6-16 Al/a-SiO₂/nc-GaN 構造トップゲート型 TFTの I_{ds} - V_{gs} 特性図6-17 Al/a-SiO₂/nc-GaN 構造トップゲート型 TFTの I_{ds} - V_{ds} 特性

Corning 7059 ガラス基板上に nc-GaN 薄膜を 300 nm 堆積させ、ドレイン・ソース電極として Al 電極を真空蒸着した。さらにその上に、SiO₂ 薄膜を PECVD 法により 300 nm 堆積させ、最後にゲート電極として Al 電極を真空蒸着にて作製した。図中の L はドレイン・ソース電極間であるチャンネル長で 0.05 mm であり、 w_0 はドレイン・ソース電極の幅で 2 mm ある。チャンネル幅 W はゲート電極の直径に相当し 1.5 mm ある。

図 6-16 および図 6-17 は、トップゲート形 nc-GaN TFT の I_{ds} - V_{gs} 特性および I_{ds} - V_{ds} 特性である。こ

の TFT のドレイン電流がゲートバイアスおよびドレインバイアスによって制御されていることが確認できた。 $-1 < V_{gs} < 5V$ の範囲でのドレイン電流は数 $10 \mu A$ 以上流れており、移動度 μ も高く $19 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$ であった。これは、トップゲート形にすることによりドレイン電極およびソース電極から伝導チャネルまでのシリーズ抵抗が減少したことと、nc-GaN 薄膜の結晶性の高い成長表面部分をチャネルに用いたため、 μ が大きくなったと考えられる。しかし、この構造のトップゲート型 TFT は数回しか試作しておらず、本論文をまとめる時点ではトップゲート形において TFT として動作した TFT はこの試料だけである。ドレイン・ソース電極である Al 膜が SiO_2 膜の作製時にヒロックを生じ、 SiO_2 膜の電気的耐圧を低下させていることが原因と考えられる。そのため、耐圧の高い SiO_2 膜の作製条件の開発が必要である。

6-5 nc-GaN/a-AlN/ITO 構造ボトムゲート型 TFT のトランジスタ特性

6-4 節で述べたように nc-GaN TFT を実用化するためには、そのトランジスタ特性を熱アニール処理を行わずに向上させる必要がある。ボトムゲート型 nc-GaN TFT においてそれを実現するためには、初期成長層の結晶性の向上をさせる必要がある。その改善策の一方法として、ゲート絶縁膜に反応性スパッタリング法によって作製した a-AlN を用いることを検討した。2章に示したように、単結晶 GaN 薄膜を作製する前段階として a-AlN を基板との格子不整合を緩和させるバッファ層として堆積させることにより、その上に製膜した GaN は構造および電氣的・光学的面において飛躍的に向上する。低温製膜の nc-GaN 薄膜においても、a-AlN が nc-GaN 薄膜のバッファ層として機能することにより、nc-GaN 薄膜の結晶性が向上する可能性がある。また、 SiO_2 膜などの酸化絶縁膜と異なり、ゲート絶縁膜が逆スパッタリングされてもその構成元素の Al および N は nc-GaN にとってドーパントとならず、nc-GaAlN と

	Process-1	Process-2	Process-3	Process-4
	a-AlN deposition (reactive sputtering)	nc-GaN deposition (reactive sputtering)	Evaporation of Al electrodes	Wiring
[top view]				
[cross-sectional view]				

図6-18 nc-GaN/a-AlN/ITO 構造ボトムゲート型 TFT の作製行程

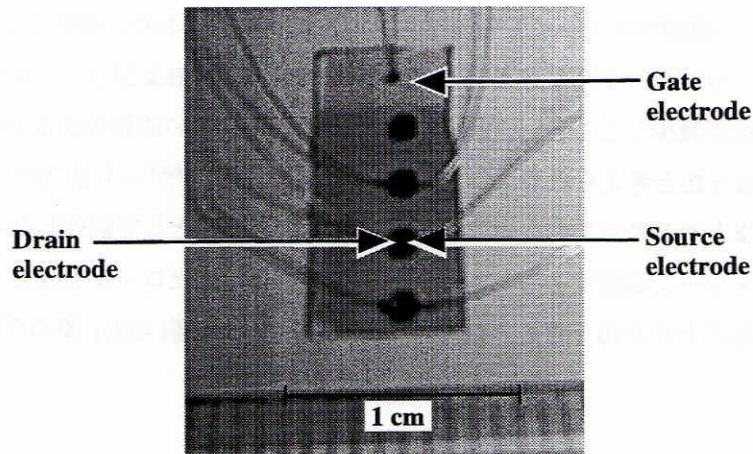


図6-19 nc-GaN/a-AlN/ITO 構造のボトムゲート型 TFT の外観写真

なりチャネルの高抵抗化する可能性がある。また、ゲート電極に透明導電膜である ITO (Indium Tin Oxide) を用い、透明 TFT の試作も同時に行った。

図 6-18 に a-AlN 薄膜を絶縁膜に用いた nc-GaN TFT の作製手順を示す。ゲート電極とする ITO 透明電極 (面抵抗値 約 100Ω) 付きガラス基板上に a-AlN 薄膜を反応性スパッタリング法により基板温度 300°C 、投入電力 60 W にて約 250 nm の厚みに堆積させ、ゲート絶縁膜とした。その後で、nc-GaN 活性層を基板温度 300°C 、投入電力 60 W にて約 100 nm 堆積させ、ドレイン・ソース電極の Al を真空蒸着した。作製した試料は図 6-19 のように Al 電極を除いて透明である。この TFT は熱アニール処理を行っていない。図 6-20 にこの TFT の $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 特性を示す。図のように、 I_{ds} が V_{ds} および V_{gs} によって制御され、TFT として動作していることが分かる。図 6-21 に、この TFT の $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 特性 ($V_{\text{ds}} = 10 \text{ V}$) を丸印で示す。比較のため、6-3-4 節で示した 300°C で製膜し 800°C アニールを施した TFT の結果 ($V_{\text{ds}} = 4 \text{ V}$) を四角印で示す。6-3 節で示した nc-GaN/SiO₂/n⁺ Si 構造のボトムゲート型 TFT では、 $I_{\text{gs}}-V_{\text{gs}}$ 特性において V_{gs} が 10 V 以上ではドレイン電流の飽和する傾向がみられ、それ以上の V_{gs} でのドレイン電流の値をオン電流と見なした。本節に示した nc-GaN/a-AlN/ITO 構造のボトムゲート型 TFT では、 $I_{\text{gs}}-V_{\text{gs}}$ 特性においてドレイン電流の飽和する傾向がみられないが、 V_{gs} が 10 V 以上のドレイン電流をオン電流と見なし移動度およびしきい値電圧を算出した。a-AlN 薄膜の比誘電率 ~ 2.9 、膜厚 $\sim 250 \text{ nm}$ 、チャネル幅 $\sim 1.5 \text{ mm}$ 、チャネル長 $\sim 0.05 \text{ mm}$ を用いて得た移動度お

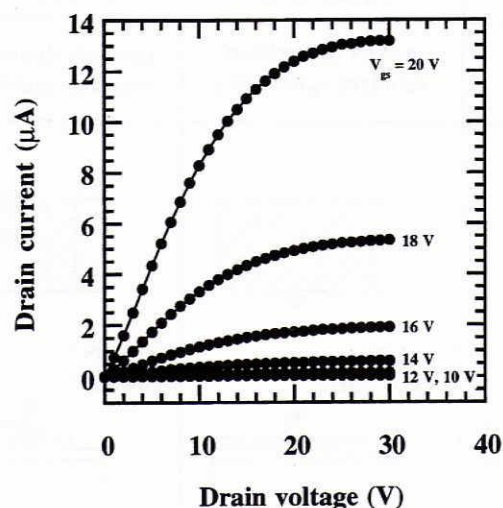


図6-20 nc-GaN/a-AlN/ITO構造の nc-GaN TFTの $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 特性
(ゲート・ソース電圧は $10 \sim 20 \text{ V}$, 2 V 間隔)

およびしきい値電圧はそれぞれ約0.4 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ および 約 14 V であった。しきい値電圧は熱アニールしたnc-GaN TFT や a-Si:H TFT に比べて非常に大きな値であった。このように V_{th} が大きく、 I_{ds} - V_{gs} 特性において飽和する傾向がみられない理由の一つとして、ITO電極およびa-AlN絶縁膜の表面ラフネスが考えられる。AFM観察によるITO電極およびa-AlN絶縁膜の表面ラフネスはそれぞれ約15nmおよび20nmであった。一方表面研磨されている結晶Si基板上に作製した SiO_2 絶縁膜のラフネスは5nm以下であ

り、平坦性が確保されている。伝導チャネルとなる絶縁膜表面のラフネスが大きい場合、ゲート電圧が活性層に均一に印加されず、さらに局所的に高電界となり絶縁破壊を生じやすくなる。また、そのラフネスによってチャネル長が伸び、ドレイン電流を低下させる原因となる。しかし、チャネルの平坦性の面で劣っているにもかかわらず、移動度は熱処理を行わない状態でも熱アニールしたnc-GaN TFT および a-Si:H TFT と同等な約0.5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を得た。この結果は、 SiO_2 に比べ a-AlN 上に nc-GaN を堆積させたほうが伝導チャネルの膜質の改善において有効であることを示している。a-AlNを絶縁層に用いることにより300℃程度の低温プロセスにおいて透明 TFT のトランジスタ特性をここまで向上させることに成功した。この結果は、低コスト化を進める上で非常に有効であると考えられる。

6-6 結言

本章では、活性層にnc-GaN 薄膜を用いたTFT の動作特性を検討した。

nc-GaN/ SiO_2 /n⁺ Si構造のボトムゲート型 TFT において、基板温度300℃、投入電力60 Wで作製し、800℃アニール処理を行ったnc-GaN TFT において最適化ができた。その特性は、移動度 $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、スイッチング比 $>10^5$ および しきい値電圧 $>5 \text{ V}$ を得た。実際に実用化されている a-Si:H TFT の特性は、一般に移動度 $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、スイッチング比 $>10^6$ および しきい値電圧 $\sim 2 \text{ V}$ といわれる。この a-Si:H TFT と最適化された nc-GaN TFT を比較すると、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の特性であった。さらに、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。また光照射下のTFT測定において、400 nm以上の長波長光領域では感度がほとんどなく、400 nm以下の短波長領域ではオフ電流が大幅に変化し、大きな光感度を有することを示した。光学フィルタを用いる必要のなく、可視光の影響を受けない紫外線センサーへの応用も実現できる可能性を示した。

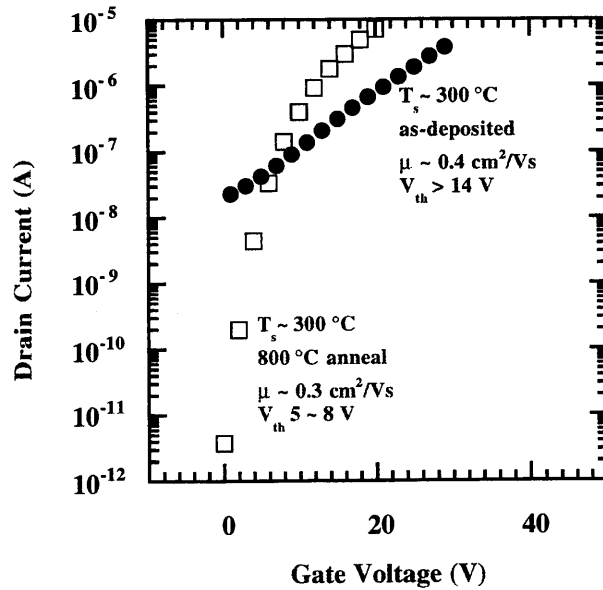


図6-21 nc-GaN TFTの I_{ds} - V_{gs} 特性

Al/a-SiO₂/nc-GaN 構造のトップゲート型 TFTにおいて、熱アニール処理を必要とせずに19 cm²/V·sの高い移動度が得られた。ボトムゲート型に比べトップゲート型の伝導チャネルは膜質の良い自由表面にあたり、シリーズ抵抗も低下することにより、低温プロセスのみでも特性が向上したと考えられる。また、a-AlN 薄膜をゲート絶縁膜に利用した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 cm²/V·s まで向上させることができ、低温プロセスによって実用化レベルの可能性を有するnc-GaN TFTの作製方法を開発することができた。

参考文献

- [1] 塚田俊久, 応用物理 第65巻 第10号, p.1014 (1994).
- [2] G. Ganguly I. Sakata and A. Matsuda. J. Non-Cryst. Solids, Vol. 198-200, p.300 (1996).
- [3] T. Serikawa, S. Shirai, K. Nakagawa, S. Takaoka, K. Oto, K. Murase and S. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, p.937 (1996).
- [4] T. Sameshima, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 227-230, p.1196 (1998).
- [5] T. Globus, H. C. Slade, M. Shur and M. Hack, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 336. p.823 (1994).
- [6] 浜松フォトリクス フォトダイオードカタログ.
- [7] 浜松フォトリクス 光電子増倍管カタログ.

第7章 総括

半導体の歴史の中で、テトラヘドラル構造に基づくアモルファスおよび微結晶半導体において、アモルファスシリコン系薄膜を除いて実際にデバイスとして実用化された例は少なく、現在もなお精力的に研究が進められている。それは、その局在準位の制御さらには価電子制御の難しさのために、基礎的物性評価の範疇からもう一步デバイスへの応用へと踏み出すことができなかったことに起因している。本研究で扱ったnc-GaNもその例に漏れず、研究当初は局在準位も多く、意図的にドーピングを行っていないにも関わらず、低抵抗化するnc-GaN薄膜も数多くあった。しかし、その透明性を生かした応用、特に液晶ディスプレイの駆動素子用のTFTへの応用という明確な目標を掲げ、nc-GaN 薄膜の基礎的な物性の評価および TFTの構造に関して検討を進めた結果、nc-GaN TFT のトランジスタ特性を実用化されている a-Si:H TFT と同等なレベルにまで向上させることができた。また、nc-GaN TFT の光照射下および高温下での優位性を示すこともできた。

以下に、本研究で得られた成果についてまとめる。

2章

nc-GaN薄膜作製用スパッタリング装置の自作および改良を行い、金属Gaをターゲットに用いてnc-GaN 薄膜の作製を可能にした。

4章

反応性スパッタリング法で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が分かった。シェラーの式より得られる結晶サイズは、製膜温度や投入電力によって 5~76 nm の範囲で制御できた。

得られた試料は透明で、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} 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型であることを確認した。X線光電子分光法測定から算出した試料内部の組成比はN/Gaが 0.4~0.8 および O/Ga が 0.8~1.2 であった。nc-GaN薄膜はn型化は不純物である酸素の混入が原因の一つであると考えた。膜厚依存性を調べ、局在準位は薄い膜ほど多く、膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の試料のアーバックエネルギー E_{u} およびフォトンエネルギーが 1.5 eV での吸収係数 $\alpha_{1.5\text{eV}}$ はそれぞれ $\sim 500 \text{ meV}$ および 200 cm^{-1} であった。また伝導度は膜厚の減少に伴い高抵抗化し、膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の試料の室温での電気伝導度 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は約 $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ であった。これは、膜厚の薄い試料ほどアモルファス構造の比率が高く、構造の乱れによる局在準位が増加したことが原因であると考えた。

nc-GaN 薄膜は光導電性を示すことが分かった。また、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体積変化と PPC が強い関係を持つことを見いだした。

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。

5 章

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_u 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 以下の光子エネルギー領域において観測され、 $\sigma_{\text{r.t.}}$ は $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ と低抵抗な試料であった。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、スピンを待たない局在準位を形成することが分かった。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 ~ 2.004) が増加することが分かった。スピン密度は 600 °C のアニール処理後約 10^{18} cm^{-3} まで増加した。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} cm^{-3} 以下まで減少した。アニール処理によって、結晶サイズは 10 nm から 15 nm と大きくなりまた、X線回折強度は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、深い局在準位は作製直後 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であったが、600 °C 以下のアニール処理によって増加し、600 °C でのアニール後 $\alpha_{1.5\text{eV}} \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ であった。また、製膜直後の試料では 10^{16} cm^{-3} 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。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 $N_s < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。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と考えた。

6 章

nc-GaNの最適化の結果、nc-GaN/SiO₂/n型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 アニール処理を行った nc-GaN TFT で、移動度 $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、スイッチング比 $> 10^5$ および しきい値電圧 $> 5 \text{ V}$ 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-SiO₂/nc-GaN 構造のトップゲート型 TFTにおいて、アニールを行わずに $19 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という高い移動度が得られた。また、a-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 について検討した。移動度は熱処理した nc-GaN TFT および a-Si:H TFT と同等の $0.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 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。

本研究では、反応性スパッタリング法を用いて 200 ~ 300 °C という低温にて作製した nc-GaN 薄膜を用いた TFT を試作し、移動度およびスイッチング比において実用化レベルのトランジスタ特性を得ることに成功した。これを、膨大な技術的 "ノウハウ" のもとに構築されたシリコン系 TFT に変わって市場で応用されるためには、透明というだけでなく、さらにシリコン系 TFT を上回る特性を示す必要がある。現段階で残された最も大きな課題はしきい値電圧の低減である。しきい値電圧の低減は、消費電力を低減するだけでなくスイッチング比の増大を実現する。またスイッチング比の増大は、画素のコントラストを向上するだけでなく、大きなオン電流(大きな移動度)によってさらなる高速動作を可能にし、低いオフ電流によって低消費電力化が可能となる。nc-GaN 薄膜は a-Si:H や poly-Si に比べてワイドギャップである。この点は、スイッチング比の面においてもシリコン系 TFT を上回る可能性を秘めている。これらを実現するためにも、しきい値電圧の増大を引き起こしている局在準位のさらなる低減が必要である。

nc-GaN 薄膜は、TFT の他にも紫外線センサや発光素子といったデバイスへの応用も期待できる研究途上な材料である。本研究は nc-GaN 薄膜のデバイス材料としての可能性を引き出し、今後の TFT をはじめとするデバイス応用のための基礎になる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、研究に関する指導教官として並々ならぬ情熱をもって、研究に対する基本姿勢を御指導していただいただけでなく、私生活の面においてもその甘さを鋭く指摘し、学生として研究者としての基本姿勢を御指導していただいた野々村修一助教授に深く感謝いたします。

7年もの長い間、御多忙のところ研究に関して有益な御指導および御助言をしていただいただけでなく、私のサークル活動において御理解をしていただき、その後の私の進路についても適切なアドバイスをいただいた仁田昌二教授に深く感謝いたします。

7年もの長い間、研究においていろいろ御助言をしていただき、また私生活の面においてもご迷惑をおかけしました伊藤貴司助教授に深く感謝いたします。

本論文を作製するに当たり、有益なご助言をいただきました岐阜大学工学部清水宏晏教授および安田直彦教授に深く感謝いたします。

フォトルミネッセンスの測定および議論をしていただきました、金光義彦先生（現在、奈良先端技術大学院大学助教授）岡本慎二博士（現在、鳥取大学ポスドクター）に深く感謝いたします。

透明電極の作製でお世話になりました、鹿間共一先生（高松高専）に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、有益な御助言およびご指導をいただきました森垣和夫先生（現在、広島工業大学教授）嶋川晃一先生（岐阜大学）正木裕一先生（現在、トロント大学講師）に深く感謝いたします。

装置等の作製の際に、大変親切に工作機械の操作を教えていただき、また、際限のない装置の加工要請に答えていただきました、山岸英治係長、多賀祐兼氏、大元憲一氏、宮地礼司氏、小倉隆博氏に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、いろいろご助言およびご検討していただいた後藤民浩博士（現在、北海道大学）、羽瀧仁恵先生（現在、岐阜高専）に深く感謝いたします。また、試料の作製や測定においていろいろな面からサポートしていただいた武田幸人氏、平田聡氏、大森貴志氏、阿部浩一氏、宇野貴仁氏、牛越謙一氏、佐々木実氏、三宅健二氏、稲山真人氏、丸茂武氏、北尾純一氏および研究生活をともに過ごしました先輩および後輩諸氏に深く感謝いたします。

学外研修の場を提供していただいた、電子技術総合研究所薄膜シリコン系太陽電池スーパーラボの松田彰久博士、近藤道雄博士をはじめとする職員および研究員の皆さまに深く感謝いたします。

最後に、私のわがまを許し、経済的援助だけでなく心の寄りどころであった両親と家族に、心から感謝いたします。

業績リスト

発表論文

- (1) **Photoconductive a-GaN prepared by reactive sputtering**
Shuichi NONOMURA, Satoshi KOBAYASHI, Tamihito GOTOH, Satoshi HIRATA ,
Takashi OHMORI, Shoji NITTA and Kazuo MORIGAKI¹⁾
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 198-200, 174-177 (1995).
- (2) **Optical and electrical properties of amorphous and microcrystalline GaN films and their application to transparent TFT**
Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Takashi OHMORI, Koichi ABE, Satoshi HIRATA,
Takahito UNO, Tamihito GOTOH and Shoji NITTA
Applied Surface Science, Vol. 113-114, 480-484 (1997).
- (3) **Electrical and optical properties of nano-crystalline GaN and nano-crystalline GaN:H thin films**
Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Koichi ABE, Tamihito GOTOH,
Satoshi HIRATA, Shoji NITTA and Yoshihiko KAMEMITU²⁾
Materials Research Society Symposium Proceedings-Amorphous and Microcrystalline Silicon
Technology- Vol. 467, 373-378 (1997).
- (4) **Preparation of field effect transistor using nano-crystalline GaN**
Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Koichi ABE, Kenichi USHIKOSHI and
Shoji NITTA, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 227-230, 1245-1249 (1998).
- (5) **Optical and electrical properties of nano-crystalline GaN thin films and their application for thin film transistor**
Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Kenichi USHIKOSHI, Koichi ABE,
Motoi NISHIO, Hideyuki FURUKAWA, Tamihito GOTOH and Shoji NITTA
Journal of Crystal Growth, Vol. 189-190, 749-752 (1998).

関連論文

- (1) **Facile fabrication procedure for C60-doped silicon oxide thin films**
Isao HASEGAWA³⁾, Koji SHIBUSA, Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, and
Shoji NITTA, Chemistry Letters, 995-996 (1997).
- (2) **Photoluminescence study of nano-crystalline GaN and AlN by reactive sputtering**
Koichi ABE, Shuichi NONOMURA, Satoshi KOBAYASHI, Masao OHKUBO,
Tamihito GOTOH, Motoi NISHIO and Shoji NITTA
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 227-230, 1093-1100 (1998).
- (3) **Luminescent properties of amorphous GaN thin films**
Shinji OKAMOTO, Yoshihiko KANEMITSU, Koichi ABE, Satoshi KOBAYASHI and
Shuichi NONOMURA, Journal of the Society for Information Displays, in press.

国際会議発表

- (1) **Photoconductive a-GaN prepared by Reactive Sputtering**
Shuichi NONOMURA, Satoshi KOBAYASHI, Tamihito GOTOH , Satoshi HIRATA ,
Takashi OHMORI, Shoji NITTA and Kazuo MORIGAKI¹⁾
16th International Conference on Amorphous Semiconductors: Science and Technology,
Sept.-8, 1995. ~Oral presentation~
- (2) **Optical and electrical properties of amorphous and microcrystalline GaN films and their**

application to transparent TFT

Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Takashi OHMORI, Koichi ABE,
Satoshi HIRATA, Takahito UNO, Tamihito GOTOH and Shoji NITTA

The 8th International Conference on Solid Films and Surfaces, July-5.1996. ~Oral presentation~

(3) Electrical and optical properties of nano-crystalline GaN and nano-crystalline GaN:H thin films

Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Koichi ABE, Tamihito GOTOH, Satoshi HIRATA,
Shoji NITTA and Yoshihiko KAMEMITU²⁾, Materials Research Society 1997 Spring Meeting, March
31-April 4, 1997. ~Poster presentation~

(4) Preparation of field effect transistor using nano-crystalline GaN

Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Koichi ABE, Kenichi USHIKOSHI and
Shoji NITTA, 17th International Conference on Amorphous and Microcrystalline
Semiconductors, Aug. 25-29, 1995. ~Poster presentation~

**(5) Optical and electrical properties of nano-crystalline GaN thin films and their application
for thin film transistor**

Satoshi KOBAYASHI, Shuichi NONOMURA, Kenichi USHIKOSHI, Koichi ABE,
Motoi NISHIO, Hideyuki FURUKAWA, Tamihito GOTOH and Shoji NITTA
2nd International Conference on Nitride Semiconductors, Oct. 27-31, 1997. ~Poster presentation~

(6) Optical properties of single-crystalline, amorphous, and nano-crystalline GaN films

Shinji OKAMOTO²⁾, Yoshihiko KAMEMITU²⁾, Shuichi NONOMURA,
Satoshi KOBAYASHI, and Koichi ABE, Materials Research Society 1997 spring meeting,
March 31-April 4, 1997. ~Poster presentation~

(7) Photoluminescence study of nano-crystalline GaN and AlN by reactive sputtering

Koichi ABE, Shuichi NONOMURA, Satoshi KOBAYASHI, Masao OHKUBO,
Tamihito GOTOH, Motoi NISHIO and Shoji NITTA, 17th International Conference on
Amorphous and Microcrystalline Semiconductors, Aug. 25-29, 1995. ~Poster presentation~

学会・シンポジウムでの発表

(1) TEOSのグロー放電分解によるa-SiO₂の作製とそのPLAS法への応用

岩間和之 小林智司 仁田昌二 野々村修一

第54回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, p.823 (1993).

(2) メモリーデバイス(SUS/a-Si₃N₄:H/Cr)のオン状態の制御

小林智司 武田幸人 塩見浩之 安藤宗棋 野々村修一 伊藤貴司 仁田昌二

第55回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, p.764 (1994).

(3) メモリーデバイス(SUS/a-Si₃N₄:H/Cr)電極表面のAFM観察

塩見浩之 小林智司 溝口竜一 安藤宗棋 武田幸人 野々村修一 伊藤貴司 仁田昌二

第55回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, p.764 (1994).

(4) アモルファスGaN膜の作製とその光学的物性

小林智司 後藤民浩 川出正也 野々村修一 伊藤貴司 仁田昌二

第42回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, p.842 (1995).

(5) 反応性スパッタ法によるGaN膜の微結晶化

小林智司 平田聡 後藤民浩 渡辺英樹 大久保雅雄 宇野貴仁 大森貴志 溝口竜一

野々村修一 伊藤貴司 仁田昌二
第56回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, p.764 (1995).

- (6) アモルファスおよび微結晶Ga_{0.9}Nの電氣的性質
小林智司 平田聡 大森貴志 阿部浩一 安藤宗棋 野々村修一 仁田昌二
MRS-J第7回年次総会・学術シンポジウム講演要旨集, PA-7M (1995).
- (7) アモルファスおよび微結晶Ga_{0.9}N、In_{0.1}N薄膜の光学的性質
後藤民浩 小林智司 大久保雅雄 渡辺英樹 平田聡 野々村修一 仁田昌二
MRS-J第7回年次総会・学術シンポジウム講演要旨集, PA-8M (1995).
- (8) a-GaNおよびmc-GaNにおけるESR
小林智司 平田聡 宇野貴仁 野々村修一 森垣和夫¹⁾ 仁田昌二
第43回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, p.832 (1996).
- (9) a-GaNおよびmc-GaNを用いたTFTの作製とその特性
大森貴志 小林智司 平田聡 野々村修一 仁田昌二
第43回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, p.832 (1996).
- (10) アモルファスGa_{0.9}Nの永久光電流(PPC)
阿部浩一 小林智司 平田聡 大森貴志 野々村修一 仁田昌二
第43回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, P.833 (1996).
- (11) mc-GaN薄膜の構造解析とSTMによる表面観察
安藤宗棋 小林智司 平田聡 根門賢一 伊藤貴司 野々村修一 仁田昌二
第43回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, p.832 (1996).
- (12) a-GaN:H膜のアニール温度依存性
平田聡 宇野貴仁 渡辺英樹 小林智司 後藤民浩 大森貴志 阿部浩一
野々村修一 伊藤貴司 仁田昌二
第43回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, p.833 (1996).
- (13) a-GaNおよび、a-GaN:Hのアニール温度依存性
阿部浩一 小林智司 平田聡 後藤民浩 牛越謙一 榊井直継 野々村修一
仁田昌二、第57回秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集 No.2, p.770 (1996).
- (14) C₆₀含有ゾル-ゲル薄膜の作製
長谷川功 渋谷孝治 小林智司 大森貴志 野々村修一 仁田昌二
第12回フラーレン総合シンポジウム講演会予稿集, p.126 (1997).
- (15) ナノ結晶Ga_{0.9}N薄膜を用いた薄膜トランジスタの作製とその移動度の評価
牛越謙一 小林智司 阿部浩一 野々村修一 仁田昌二
第44回春季応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2, p.819 (1997).
- (16) ナノ結晶Ga_{0.9}Nのフォトルミネッセンス
阿部浩一 小林智司 金光義彦²⁾ 岡本慎二²⁾ 野々村修一 仁田昌二
第44回春季応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2, p.836 (1997).
- (17) 微結晶シリコンゲルマニウムのショットキーセル特性
梶原慶⁴⁾ 池田徹⁴⁾ 小林智司 林亨⁴⁾ 西宮立亨⁴⁾ 斉藤公彦⁴⁾ 大江崇智⁴⁾
ガンگریーガウタム⁴⁾ 近藤道雄⁴⁾ 松田彰久⁴⁾

第44回春季応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2, p.821 (1997).

(18) X線小角散乱によるGa_{0.9}N_{0.1}薄膜の構造評価

佐々木実 小林智司 阿部浩一 伊藤貴司 野々村修一 仁田昌二

第58回秋季応用物理学学会学術講演会予稿集 No.2, p. 889 (1997).

(19) ナノ結晶 Ga_{0.9}N_{0.1} TFT の光照射による特性の変化

小林智司 三宅健二 稲山真人 北尾純一 丸茂武 野々村修一 伊藤貴司

仁田昌二、第58回秋季応用物理学学会学術講演会予稿集 No.2, p. 842 (1998).

- 1) 森垣和夫教授 (現広島工業大学)
- 2) 金光義彦助教授 (現奈良先端科学技術大学院大学)
岡本慎二博士 (現鳥取大学)
- 3) 長谷川功助手 (現岐阜大学)
- 4) 電子技術総合研究所 薄膜シリコン系太陽電池スーパーラボ