

窒化物半導体の結晶成長と
フィールドエミッタへの応用に関する研究

2001年1月10日

小澤 隆弘

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 窒化物半導体の諸物性	3
1.3 フィールドエミッタとその応用	5
1.4 各種フィールドエミッタとその問題点	8
1.4.1 エミッタの形状制御	9
1.4.2 エミッタ材料の仕事関数	10
1.4.3 窒化物半導体フィールドエミッタ	13
1.5 本研究の目的と本論文の構成	14
第2章 窒化物半導体の結晶成長と選択成長法	21
2.1 はじめに	21
2.2 窒化物半導体の研究動向	22
2.3 窒化物半導体の結晶成長	24
2.3.1 結晶成長における格子不整合	24
2.3.2 各種エピタキシャル成長技術とその特徴	27
2.4 窒化物半導体の選択成長	30
2.5 まとめ	34
第3章 窒化物半導体の電子親和力	41
3.1 はじめに	41
3.2 紫外線光電子分光分析 (UPS) について	42
3.2.1 UPSによる電子親和力測定	42
3.2.2 UPS装置と分析条件の概略	44
3.3 AlGa _N 混晶の結晶成長とその成長条件	45
3.4 AlGa _N 成長層の表面清浄化	48
3.4.1 窒化物半導体の表面処理	48
3.4.2 表面処理による清浄化	50
3.5 測定結果とその検討	50
3.5.1 Ga _N 成長層の電子親和力	50
3.5.2 AlGa _N 成長層の電子親和力	52

3.5.3	AlN/GaN のバンド不連続	56
3.6	まとめ	56
第 4 章	選択成長による六角錐構造の形成	61
4.1	はじめに	61
4.2	選択成長用基板の作製	63
4.3	GaN 六角錐構造の形成	65
4.4	選択成長 GaN のモルフォロジー	67
4.4.1	(0001) ファセットのラフニング	67
4.4.2	選択成長のモデルと成長速度	67
4.4.3	実効成長速度と (0001) ラフニング	72
4.5	AlGaIn/GaN 六角錐構造の形成	74
4.6	まとめ	77
第 5 章	窒化物半導体エミッタからの電子放出	83
5.1	はじめに	83
5.2	六角錐 GaN からの電子放出測定	83
5.2.1	エミッタ作製	84
5.2.2	電子放出測定	85
5.3	ゲート一体化構造素子の作製	87
5.3.1	二重絶縁膜素子構造	89
5.3.2	素子作製プロセス	90
5.4	ゲート一体化構造素子における電子放出測定	93
5.5	まとめ	100
第 6 章	総括	103
	謝 辞	109
	研 究 業 績	111

第1章 序論

1.1 はじめに

インターネットに代表されるような超高度情報化社会となりつつある現代においては、情報技術 (Information Technology : IT) の重要性がますます高まると共に、我々が直面する情報量も日々増大しつづけている。目覚ましい技術革新に伴い、文字情報だけでなく音声映像情報も複合的に扱う動きが活発化しており、情報処理システムにはさらなる高速化、高機能化が求められている。それを支えているのがトランジスタやその集積回路 (IC) などの半導体素子であり、超大型計算機から家電製品にいたるまで極めて広い範囲で利用されている。現在、半導体材料として主に使われているのは元素半導体の Si であり、素子の微細化と高集積化によって著しくその機能を向上させてきた。しかしながら近年、Si を用いたデバイスは技術的な微細化の限界が囁かれ始め、微細化による Si 自身の物性限界も懸念される状況になりつつある¹⁾。一方、Si では実現困難な発光素子や超高速電子素子では GaAs に代表される化合物半導体が重要な地位を占めている。GaAs 系化合物半導体は Si よりも電子移動度が高く、高速かつ低消費電力で動作可能であるという特長があり、既に高周波移動体通信や衛星放送等の分野での利用が進んでいる。また近年、情報処理の高速化への要求がますます高まる中、光ファイバを用いて大容量の情報を処理、伝達する光通信や、大容量情報を高密度に記録できる光ディスク、文字や映像情報を表示するための発光表示素子などの技術が発展しており、こうしたオプトエレクトロニクス分野では、Si ではなく化合物半導体が主役を演じている。これは間接遷移型のエネルギーバンド構造をもつ Si に対し、直接遷移型のエネルギーバンド構造をもつ GaAs などでは発光効率が高く、また AlGaAs など混晶の作製によってエネルギーバンドギャップを自在に変化させたりヘテロ接合を形成したりできるなどの利点があるためである。特に発光ダイオード (Light Emitting Diodes : LEDs)、レーザダイオード (Laser Diodes : LDs) といった発光素子では既に数多くの製品が実用化されている。発光ダイオードでは、AlGaAs 系、GaAsP 系、InGaAlP 系などの材料を用いた赤外から赤色、橙色、黄色、緑色にわたる各色の高輝度発光ダイオードが民生機器、産業機器などに幅広く利用されている。またレーザダイオードでは光ファイバの低損失

(1.55 μm)帯をカバーするInGaAsP系、またCD(Compact Disk)やDVD(Digital Versatile Disk)のピックアップ用光源として波長780nmのAlGaAs系、波長635nmのInGaAlP系などが実用化されている。

こうした中、オプトエレクトロニクス分野では青から紫外に至る短波長領域での発光素子の高輝度化が重要な課題であった。発光ダイオードでは高輝度青色発光を実現することで可視光全領域をカバーし、フルカラーディスプレイへの応用や交通信号等への利用が期待でき、またレーザダイオードでは発振波長を半分にする事で光ディスクの記憶容量を4倍にすることができる。こうした短波長領域の発光素子を可能にするには室温におけるエネルギーバンドギャップが2.5 eV以上の半導体材料が必要であり、II-VI族化合物半導体のZnS(3.7 eV)、ZnSe(2.7 eV)やIII-V族化合物半導体のGaN(3.4 eV)、IV-IV族化合物半導体のSiC(2.9 eV)などがある。しかし良質の結晶を得にくいことや、n型、p型伝導性の制御が容易でないことなどから、いずれの材料においても実用化はこれまで困難を極めていた。近年、この分野で大きな進展を見せたのがGaNをはじめとした窒化物半導体である。窒化物半導体を用いた発光素子としての最初の成功例は、Pankoveらが1971年に作製したMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)型構造の発光ダイオード²⁾にさかのぼるが、1980年代後半になってAkasakiとAmanoらがAlN低温堆積緩衝層技術を確立³⁾、GaNの結晶性、表面平坦性、光学的電気的特性の飛躍的向上に成功したことや、Mg添加のGaNに低速電子線照射(Low Energy Electron Beam Irradiation: LEEBI)処理することでp型GaNを初めて実現した⁴⁾ことなどから、窒化物半導体の研究が一気に加速された。1993年には光度1 Cd以上のダブルヘテロ(Double-Hetero: DH)構造青色発光ダイオードが実用化されたのをはじめ⁵⁾、最近では単一量子井戸(Single Quantum Well: SQW)または多重量子井戸(Multi Quantum Well: MQW)構造を用いたカンデラクラスの橙、黄、緑、青、紫色の発光ダイオード、紫外発光ダイオード等が開発されているに至っており^{6,7)}、大型フルカラーディスプレイ、液晶バックライト光源等への応用が進んでいる。さらにレーザダイオードについても1995年末にNakamuraらによってInGaN MQW構造を用い室温パルス電流注入下において発振波長415.6 nmでのレーザ発振が初めて観測された⁸⁾後、現在では室温連続発振で出力30mW、寿命が15,000時間を越えるレーザダイオードが実現されており⁹⁾、次世代DVD用ピックアップ光源として期待されている。

窒化物半導体はこのように青色発光ダイオードなど短波長領域の発光素子実現を目指して多くの研究がなされてきた材料であるが、絶縁破壊電界が高いと予想されることや電子の飽和ドリフト速度が大きいことなどから、電子デバイス用材料としても非常に有望であるとされ、窒化物半導体により高温動作、高速スイッチング動作、大電力動作など、従来の

Si系、GaAs系材料などでは原理的に不可能な領域で動作するデバイス実現が期待される。同時に窒化物半導体は小さい電子親和力を示すとして注目を集めてきた材料でもある。小さい電子親和力を有するという事は、窒化物半導体が電子を外部に放出しやすい特性を示すことが期待できるため、電界放出を利用した冷電子源(フィールドエミッタ)の材料として着目されている。フィールドエミッタでは電子放出に際して熱的な励起を必要としないため、微細加工技術を利用した微細化、集積化が可能であり、従来の真空管とは異なる新たな真空電子素子を作製することが可能となる。このような試みは真空マイクロエレクトロニクス(Vacuum Microelectronics : VME)と呼ばれている^{10,11)}。電荷の輸送媒体として真空を用いる真空マイクロエレクトロニクス素子では、格子振動などによる散乱がないため電子が高速に走行でき、また放射線損傷や高温環境の影響を受けにくく絶縁耐圧などの点でも優れているとされる。そのため、真空マイクロエレクトロニクス素子は従来の半導体素子の特性を越える超高速素子や耐環境素子を実現できる可能性を持つとともに、電子放出を利用した超薄型ディスプレイや各種センサーなど様々な分野への応用も期待されている。特に超薄型ディスプレイは自発光が可能で高速応答などの特長を持ち、次世代のディスプレイの有力な候補となるなど、近年、活発に研究が進められている。物理的・化学的に安定で、小さな電子親和力を持つなど優れた物性を有する窒化物半導体をフィールドエミッタに適用することができれば、こうした真空マイクロエレクトロニクス素子の特性向上が大いに期待できるものと思われる。近年の窒化物半導体における結晶成長技術やプロセス技術の進展により、フィールドエミッタなどの新たなデバイス応用への道も大きく開かれたといっても過言ではなく、エレクトロニクスにおける新分野開拓のためにその発展が大いに期待されている。

本章では窒化物半導体の物性的特徴とフィールドエミッタへの応用について概観し、フィールドエミッタ材料として窒化物半導体を用いることの意義およびその現状について説明する。その中で本研究の位置付け、およびその目的について述べる。

1.2 窒化物半導体の諸物性

BNを除くIII族窒化物半導体: AlN、GaN、およびInNはいずれも室温、大気圧における安定な結晶構造がウルツ鉱型で直接遷移型のエネルギーバンド構造を持つ半導体であり、三元または四元混晶の作製も可能である。表1.1には窒化物半導体の物性定数を示す。これらの半導体はそのエネルギーバンドギャップが室温で1.9 eVから6.2 eVにおよぶため、紫外域から可視光全域をカバーする発光および受光素子を作製することが可能な材料である。

表 1.1: III 族窒化物半導体の物性定数

		InN	GaN	AlN
結晶構造		ウルツ鉱	ウルツ鉱	ウルツ鉱
エネルギーバンドギャップ (R.T.) [eV]		1.9	3.4	6.2
格子定数	a_0 [Å]	3.548	3.189	3.112
	c_0	5.760	5.185	4.982
熱膨張係数	$\Delta a/a$ [$10^{-6}/K$]	~4	5.59	4.15
	$\Delta c/c$	~3	3.17	5.27
融点 [K]		1373	2791	3273

ここで大きなエネルギーバンドギャップは電子親和力が小さいことも示唆するものである。半導体ではフェルミ準位から見た真空準位を仕事関数、伝導帯の底から見た真空準位を電子親和力と定義しているが、一般に大きなエネルギーバンドギャップを有する半導体は伝導帯の準位が高く、真空準位とのエネルギー差である電子親和力は小さくなる傾向があるからである。特に GaN と AlN、およびその混晶である AlGa_xN は 3.4 - 6.2 eV の大きなエネルギーバンドギャップを有するため、負もしくは小さい電子親和力をもつことが期待でき、短波長領域の発光・受光デバイスのみならず、フィールドエミッタの材料としても有望であると考えられる。

こうした窒化物半導体のフィールドエミッタへの応用については古くから着目されており、1984 年に Pankove 等はハイドライド気相エピタキシャル成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE) 法で作製した GaN を用い、真空中での紫外光照射による光電収量測定により、GaN の電子親和力 χ が $2.1 < \chi < 4.1$ eV であること、および表面に Cs(セシウム) を吸着させた GaN が負性電子親和力を示す可能性があることを報告している¹²⁾。その後の窒化物半導体の開発主眼が短波長発光素子の開発に置かれる中で、窒化物半導体のフィールドエミッタに関する研究は下火になっていたが、結晶成長技術の進歩に伴い高品質の窒化物半導体が作製できるようになるにしたがい、物性および素子作製両面での研究が活発になされるようになってきた。1994 年に Benjamin らのグループは有機金属気相エピタキシャル成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法を用いて作製した AlN が負性電子親和力を示すことを報告するとともに、電圧を印加しての電界電子放出を確認した¹³⁾。1996 年には同じグループにより高 AlN モル分率の Al_xGa_{1-x}N ($x > 0.7$) においても負性電子親和力を示すことが報告された¹⁴⁾。また同年 Shaw 等は傾斜組成型の Al_xGa_{1-x}N を用いることで、フィールドエミッタの性能を大きく向上させることが可能であることを示し、選

択成長技術で作製した GaAs 四角錐ピラミッド構造の (111) 側面に、傾斜組成の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を成膜したエミッタを試作している¹⁵⁾。その後、選択成長技術によって作製した GaN 六角錐ピラミッドを用いたフィールドエミッタからの電界電子放出がいくつかのグループから報告され^{16,17)}、窒化物半導体のフィールドエミッタへの応用が注目を集めるようになってきている。

1.3 フィールドエミッタとその応用

フィールドエミッタをはじめ、真空マイクロエレクトロニクス素子で用いられる微小電子源では、真空中にいかにも高い効率で安定して電子を放出できるかがキーポイントとなる。図 1.1 には典型的な微小電子源の例を示す。微小電子源の種類としては、電界放出を利用したフィールドエミッタの他にも、ホットエレクトロンを利用した MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 型¹⁸⁾および MIM(Metal-Insulator-Metal) 型¹⁹⁾の電子源、および強誘電体薄膜表面に帯電する電子を急激な分極反転により放出するピエゾ型²⁰⁾などが報告されているが、安定で最も高い電子放出効率が期待できることからフィールドエミッタが最も有望であり、盛んに研究が進められている。このフィールドエミッタの代表的な構造例を図 1.2 に示す。これは考案者である米国 SRI(Stanford Research Institute) の C. A. Spindt の名前にちなんでスピント型と呼ばれるもので、コーン形状をしたミクロンサイズのエミッタとそれを取り囲むように形成された電子の引き出し電圧を印加するためのゲート電極とから形成されている^{21,22)}。ゲートに正電位、エミッタに負電位を印加すると、エミッタ先端部に強い電界集中が起こり、その結果エミッタ先端内の電子が仕事関数障壁をトンネル現象により透過し、真空中に放出されるものである。電界放出を用いたフィールドエミッタ自体は高性能の電子顕微鏡の電子源として既に実用化されているが、主として一般的な機械加工により形成されたものであり、その駆動電圧は数 kV と高い。それに対してスピント型のフィールドエミッタはマイクロメートルサイズと小さいために数十 V 程度の駆動電圧で電子放出する。個々のフィールドエミッタから取り出せる電流はマイクロアンペア程度と小さいが、これらのフィールドエミッタを数 - 数十 μm ピッチでアレイ状に配列することで、容易に 10 A/cm^2 の高い電流密度が達成できる。近年の微細加工技術の目覚ましい進歩によって、このようなマイクロメートルサイズで集積可能な素子の現実性が高まり、フィールドエミッタ研究の急速な進展がもたらされている。

こうしたフィールドエミッタを用いた真空電子素子では電荷の輸送媒体として真空を用いるため、例えば通常の半導体素子では格子振動による散乱で半導体内の電子の走行速度

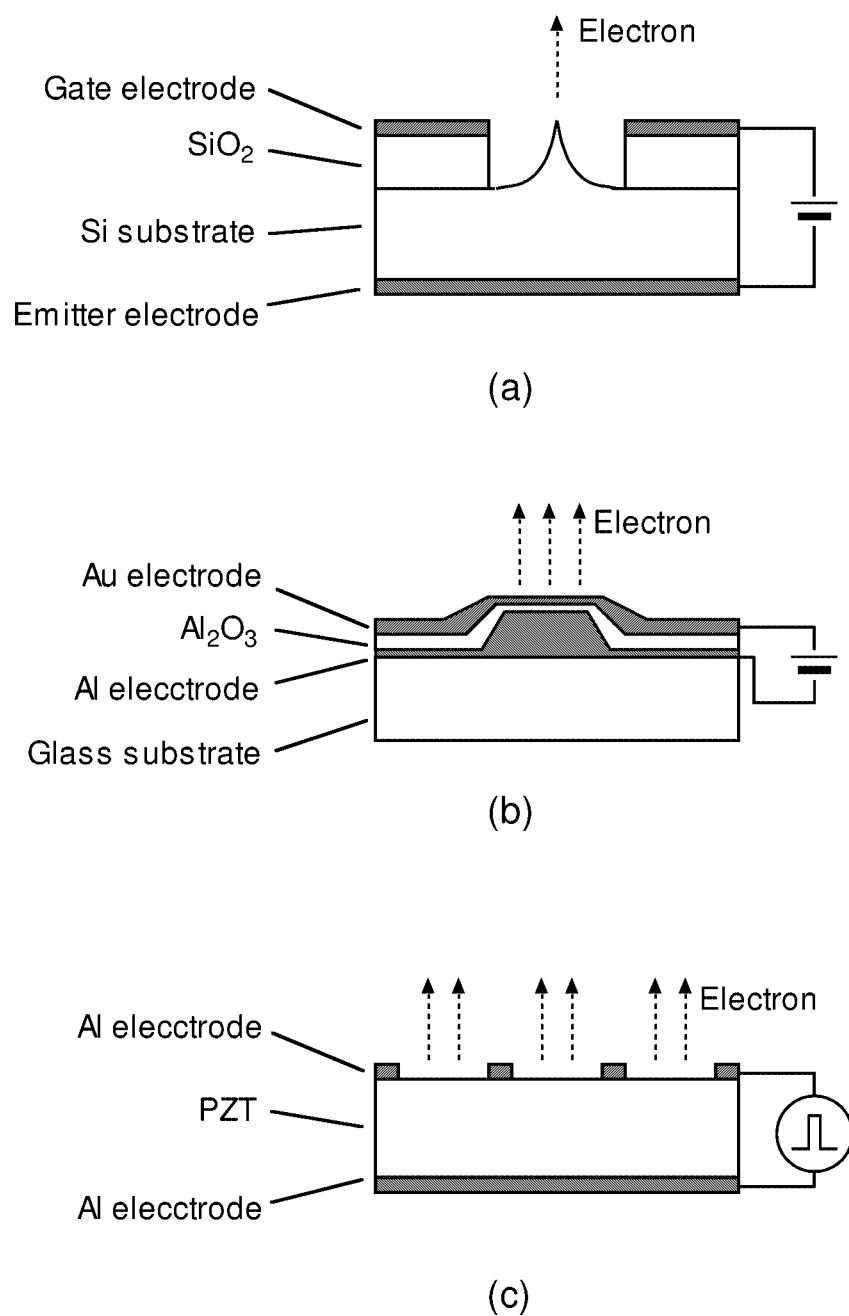


図 1.1: 各種微小電子源の例 (a)Si フィールドエミッタ、(b)MIM 型ホットエレクトロンエミッタ、(c) ピエゾ型エミッタ

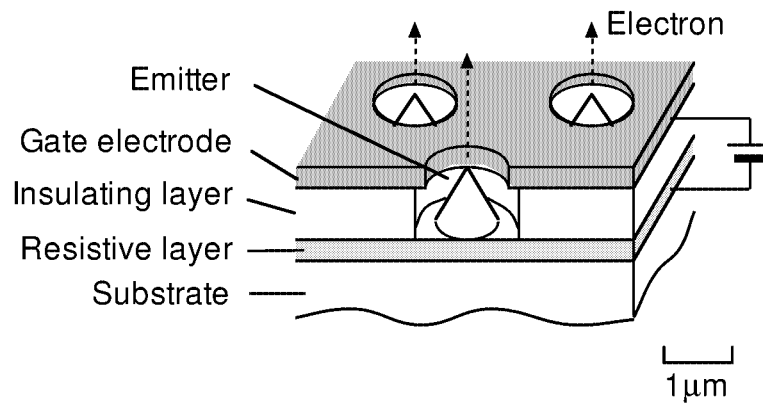


図 1.2: 代表的なスピント型フィールドエミッタの構造²²⁾

は $2 - 3 \times 10^7$ cm/s 程度で飽和するのに対して、真空中では 26 V の加速電圧でも 1 桁速い 3×10^8 cm/s であり、その上限は光速である。加えて半導体素子は宇宙や原子炉などの放射線の飛び交う環境、ボイラや自動車のエンジン付近などの高温環境では使用できないという宿命的な欠点を持っているが、電荷が真空中を走行する真空マイクロエレクトロニクス素子では放射線損傷や高温環境の影響を受けにくく、絶縁耐圧などの点でも格段に優れているとされる。また真空マイクロエレクトロニクス素子はこうした超高速素子や耐環境素子のみならず、超薄型ディスプレイや各種センサーなど様々な分野に応用できる可能性を持つ。特に超薄型ディスプレイは自発光が可能で高速応答などの特徴を持ち、次世代のディスプレイの有力な候補となっている。フィールドエミッタを利用した超薄型ディスプレイはフィールドエミッションディスプレイ (Field Emission Display : FED) と呼ばれており、CRT と同様に放出された電子を加速して蛍光体に照射することにより生ずる発光を利用して像を表示するものである。この FED の構造を図 1.3 に示す。フィールドエミッタを平面上に多数配置したバックプレートと、蛍光体を塗布したフェイスプレートの 2 枚の基板を $200 \mu\text{m}$ から数 mm のギャップで対向させて張り合わせた構造をしている。カソード板には直交したゲートライン、エミッタラインの 2 層の配線が形成されており、その交点にフィールドエミッタが形成されている。このときフィールドエミッタをマトリクス駆動すれば CRT のように電子ビームを偏向することなく各画素を個別に発光させ蛍光面に 2 次元の像を表示することができる。

薄型ディスプレイとしては液晶 (Liquid Crystal Display : LCD)、プラズマ (Plasma Display Panel : PDP)、有機あるいは無機 EL (Electro-luminescence) といったものがある。液

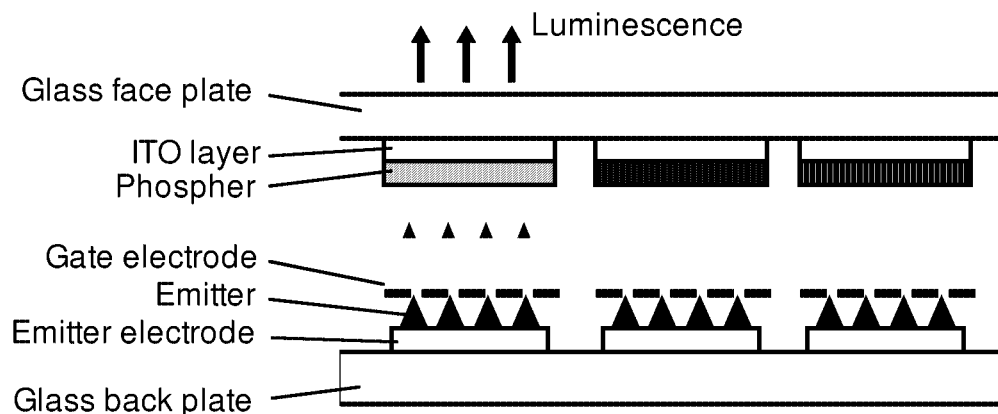


図 1.3: フィールドエミッタを利用した超薄型ディスプレイ (FED) の概略図

晶はその低消費電力を生かして携帯型パソコンを中心に急速に市場を広げており、カラー PDP も複数メーカーから市販が開始され大型壁掛けテレビ普及の足がかりを築きつつある。また一方で有機 EL も液晶などに比べて視野角や応答速度に優れることを生かして市場への参入を始めつつある。ただしこれらのディスプレイの性能は急速な進歩を続けているものの、視野角、応答速度、色再現性などの点で現在主流の CRT に勝るものは実現できていないのが現状である。これに対し、FED は CRT と同じ発光原理であるため、CRT の特徴である高い表示品質を有し、しかも薄型軽量、低消費電力のディスプレイ実現が期待でき、現在盛んに研究されている^{23,24)}。表 1.2 には FED を他の薄型ディスプレイとを比較したものを示す。

1.4 各種フィールドエミッタとその問題点

前節で述べたように、フィールドエミッタは非常に優れた特徴を持ち様々な分野に応用できる可能性を秘めているが、まだ多くの克服すべき課題が残されている。特に駆動電圧についてはその低減が進んでいるものの、一般的なフィールドエミッタではまだ数十 V 程度の電圧が必要とされ、数 V 程度で駆動可能な半導体素子と比較するとかなり大きいといわざるを得ない。フィールドエミッタの電子放出のしやすさはフィールドエミッタに用いる材料の仕事関数に大きく影響されるため、駆動電圧の低減には仕事関数の低いエミッタ材料が求められる。またフィールドエミッタの本質的な課題として電子放出の不安定さが上

表 1.2: 各種薄型ディスプレイの特徴

	FED	液晶	プラズマ	有機 EL
タイプ	自発光型	受光型	自発光型	自発光型
視野角	◎	△	◎	◎
多色化	◎	◎	◎	○
応答性	○ ($<20\mu\text{s}$)	× (5-30ms)	○ ($<20\mu\text{s}$)	◎ (1 μs)
駆動電圧	× (120-300V)	○ (1.5-20V)	× (120-300V)	◎ (5-15V)
寿命	○ (10^5hrs)	△ (10^4hrs)	○ (10^5hrs)	△ (10^4hrs)

げられる。フィールドエミッタからの電流変動はエミッタ表面の吸着物質や真空中の残留ガスとエミッタ表面の相互作用により、エミッタ表面の実質的な仕事関数が変動することにより生ずるとされている。したがってフィールドエミッタには表面が不活性で安定な材料を用いることが必要である。また電子放出部を尖鋭な形状にすることでその部分に電界を集中させ、低い印加電圧でもより高い電子放出電流が得られるようにすることも重要である。こうした駆動電圧が低く安定な電子放出が可能なフィールドエミッタの開発は、真空マイクロエレクトロニクス素子を実用化する上で最も重要な課題である。上記要求を満たすためフィールドエミッタに用いる材料や製法についてさまざまな試みがなされてきた

1.4.1 エミッタの形状制御

先に述べたスピント型エミッタは図 1.4 に示すように、ピンホールマスクを通してエミッタ膜を蒸着することで、電子放出するエミッタと電子を引き出す電圧を印加するためのゲート電極が自己整合的に形成できるものである。ここでエミッタは主に金属材料で形成されているが、金属材料の中で仕事関数の小さい Li(2.9 eV) や Na(2.75 eV) は非常に活性な材料でありエミッタへの適用は困難である。また表面が不活性な Pt(5.65 eV) や Au(5.1 eV) は逆に仕事関数が高く、電子放出の高効率化と安定化の両立は難しい。したがって現状では中間的な特性を持つものとして Mo(4.6 eV) などが主に用いられている。Spindt らの報告によれば、2.8 μm ピッチで形成された 16 個 (4 \times 4) のアレイの場合、ゲート電圧 212 V の時 1.45 mA の電子放出電流が得られている²⁵⁾。Mo エミッタ先端の形状は、蒸着条件を最適に制御することにより曲率半径を 4nm 以下にまで先鋭化できるとの報告もある²⁶⁾。ス

ピント型の欠点は、真空蒸着によってエミッタを形成するため膜質やエミッタ材料が限定されることである。これに対して真空蒸着のかわりに高真空中での直流バイアスパッタ法によってエミッタを作製する方法も報告されている²⁷⁾。

また Gray らは半導体である Si 単結晶基板を用いて、異方性エッチングによりコーン形状を形成してそこからの電子放出を報告した²⁸⁾。図 1.5 は Betsui らが開発したドライエッチングと熱酸化を組み合わせた Si エミッタの作製方法である²⁹⁾。このフィールドエミッタはエミッタ表面が滑らかでその先端がスピント型より尖鋭であり、また Si 単結晶基板を用いるため材料特性のばらつきがないなどの特徴を有している。この方法によればエミッタ先端の曲率半径を 1nm 以下にまで小さくすることができる³⁰⁾ため、本プロセスは原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブの作製にも応用されている³¹⁾。

また Si 基板にエッチングにより逆ピラミッド形の鑄型を形成し、それにエミッタ材料を埋め込む、いわゆるモールド法³²⁾や収束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) を利用したマスクレス加工³³⁾によるエミッタ形成法が提案されている。これはエミッタの形状が成膜方法に依存せず、エミッタ材料や成膜方法に対する制約が少ないなどの特徴がある。また最近、カーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube : CNT) を用いたフィールドエミッタが盛んに研究されるようになってきた。CNT は先端が尖鋭 (曲率半径は 1 nm オーダー) であり、電界集中により発生する高電界により端部からの電子放出が促進されることが期待できるほか、機械的に強靱で化学的にも安定であるなどの特徴もある。CNT の作製には主にグラファイト電極間での直流アーク放電やレーザーアブレーション法等が使われ、その抽出や生産性、配向制御などに課題があるが、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法などの成膜技術により基板に垂直に配向した CNT を形成する技術も開発されている^{34,35)}。また CNT を電子源として用いた数万 Cd/m^2 クラスの超高輝度蛍光ランプ³⁶⁾や 4.5 インチ角サイズのフルカラー平面ディスプレイ³⁷⁾等の開発も報告されている。

1.4.2 エミッタ材料の仕事関数

小さい仕事関数を持つエミッタを実現する試みとしては、表面に異種原子を吸着させることで仕事関数を下げる方法がある。その具体例として GaAs に Cs を付着させ、負の電子親和力 (Negative electron affinity : NEA) を得るものがある。しかし Cs など表面に付着させる原子は化学反応性が高く、使用環境や寿命の点で多くの問題がある。例えば上記の GaAs-Cs の場合、効果的な表面を維持するためには、 10^{-10}Torr という超高真空を必要とし、それでも寿命は数時間程度であるため、実用化には課題が多い。

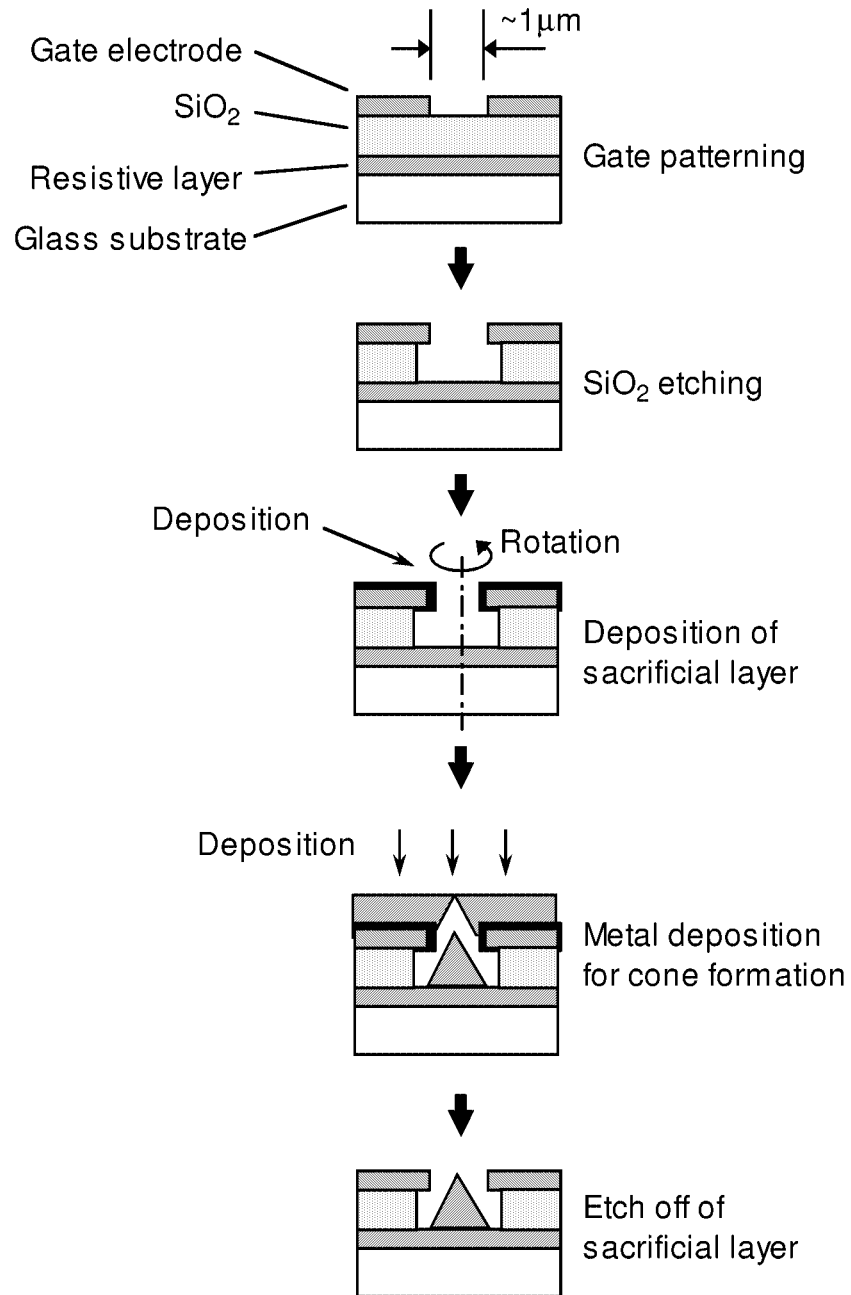


図 1.4: スピント型エミッタの作製方法

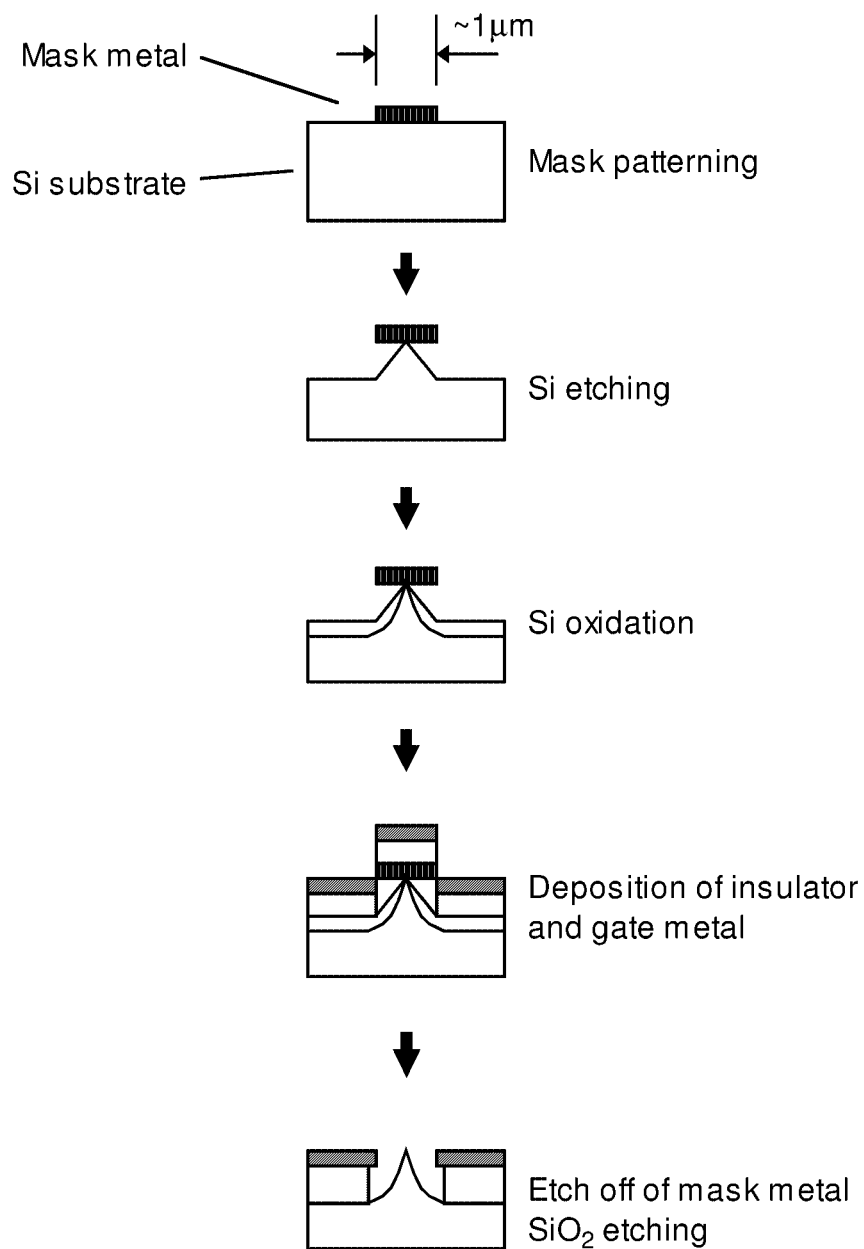


図 1.5: エッチングによる Si エミッタの作製方法

小さい仕事関数を有し、安定な表面を持つ材料としてはダイヤモンドが知られている。メタン (CH_4) ガスなどを原料に用いた CVD 法で作製したダイヤモンド薄膜は、水素プラズマに曝すことにより表面が水素終端されることが分かっており、こうした水素終端した (100) 面が NEA を示すことが報告された³⁸⁾。ダイヤモンドで作製したフィールドエミッタが、金属エミッタに対して比較的低電圧で電子放出するとの報告も多い^{39,40)}。しかし 5.5 eV の大きな禁制帯幅を有するダイヤモンドは通常半絶縁性を示し、不純物ドーピングによる n 型伝導の制御も困難であり、安定で低抵抗な n 型試料の作製に成功した報告はない。したがって何らかの方法で電子をダイヤモンドに注入してやる必要があるが、ダイヤモンドへの電子注入や電子放出機構について今だ詳細に解明されていないのが現状である。また加工が困難で尖鋭な形状を均一に再現性よく作製することが困難であるという問題点もある。一般的には成膜時に形成される結晶粒に対応したサブミクロンサイズの微小な表面テクスチャーを利用してその凸部から電子放出させているが、電圧印加用の引き出し電極を作製しにくいことのほか、再現性や均一性になどに課題を残している。

1.4.3 窒化物半導体フィールドエミッタ

これまでさまざまなフィールドエミッタが報告されているものの、それぞれ一長一短で際立って優れた性能を実現しているものはまだない。こうした中、先にも述べたように窒化物半導体、特に GaN、AlN、およびその混晶である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は負もしくは低い電子親和力を示すとされていることから電子を放出しやすいこと、物理的・化学的に安定であることから真空中の残留ガスとの相互作用が少なく安定した電子放出が期待できることなどからフィールドエミッタとして好適な材料である。しかも選択成長技術等を用いることによりピラミッド形状など尖鋭な電子放出部を形成することも可能で、駆動電圧の低減も容易であると思われる。窒化物半導体を用いたフィールドエミッタの特徴を表 1.3 に示す。他の材料と比較しても窒化物半導体はフィールドエミッタ材料として有望であると考えられる。しかし窒化物半導体のフィールドエミッタへの適用はいまだ研究例が少なく、また窒化物半導体の物性についても十分に理解されているとはいえないのが現状である。特に窒化物半導体の電子親和力については報告例が少なく、しかもその報告値は大きくばらついている。物性研究は素子特性向上の基礎であり、より詳細で正確な解析が必要であると考えられる。また窒化物半導体を用いたフィールドエミッタは極めて初歩的な構造が作製されているだけであり、実用化に向けた素子構造の検討もほとんど進んでいない。したがって電子放出特性の向上および安定性の確保には、窒化物半導体諸物性の把握、素子構造の

表 1.3: 各種フィールドエミッタ材料の特徴

	AlGa _N	Mo	Si	C (nanotube)	C (Diamond)
電子親和力	○ (2 - 3 eV)	△ (4.6 eV)	△ (5.0 eV)	△ (5.0 eV)	◎ (<1 eV)
電子の供給	○	◎	○	○	× (n型困難)
尖鋭形状	◎ (選択成長)	○ (蒸着)	◎ (エッチング)	◎ (原子レベル)	△ (結晶粒)

最適化等、多くの研究課題が残されている。

1.5 本研究の目的と本論文の構成

以上述べてきたように、FEDなどの真空マイクロエレクトロニクス素子の実用化のためには、真空中に高い効率で安定して電子を放出できる微小電子源の開発が極めて重要である。これまでさまざまな材料および製造法による微小電子源が報告されているものの、いまだ際立って優れた性能を示しているものはない。そこで本研究では窒化物半導体を用いたフィールドエミッタについて検討を行った。窒化物半導体は前節でも述べたように負もしくは低い電子親和力を示すとされていることから電子を放出しやすいこと、物理的・化学的に安定であることから真空中の残留ガスとの相互作用が少なく安定した電子放出が期待できること、選択成長技術等を用いることによりピラミッド形状など先鋭な電子放出部を形成することが可能であること、などの特徴を有している。一方で窒化物半導体は発光ダイオードやレーザダイオードなどの発光素子を開発の主眼として研究されてきたこともあり、電界電子放出に関連する基礎物性やフィールドエミッタの実用化に向けた素子構造に関する検討はほとんど進んでいない。本研究では窒化物半導体において、電界電子放出に関連する光電子物性とフィールドエミッタへの適用に関する基礎検討を行うことを目的とする。以下に本研究の内容を述べる。

電界電子放出ではフィールドエミッタ表面の電子状態が、その電子放出特性を大きく左右する。しかし窒化物半導体の電子親和力については報告例が少なく、しかもその報告値は大きくばらついている。この原因として先ず窒化物半導体の結晶成長技術がまだ完全に確立されているわけではなく、その結晶品質にばらつきがあることが考えられる。また窒化物半導体が主に気相成長法によって作製されるため、測定前にその表面あるいは界面が

大気にさらされるなどしてCやOなどによる表面汚染に起因する変動も考えられる。電子親和力の測定は通常他の金属などと接触電位差を用いる電気的手法や、真空中で紫外光などを照射して光電効果による光電子を測定することにより行うが、測定前の窒化物半導体の表面処理については確立された手法がないのが現状である。したがって表面を適切に処理した試料を用いた測定を行い、AlGaInにおける電子親和力の変化について議論する。

次に窒化物半導体を用いたフィールドエミッタは選択成長技術を用いて形成した六角錐構造のマイクロピラミッドを利用することが有効である。しかしながらこの六角錐ピラミッド構造は、成長中および成長終了時の形状が、結晶成長条件によって大きく変化することが報告されている。したがってフィールドエミッタに適した尖鋭な形状を有する窒化物半導体ピラミッドを形成するため、結晶成長条件によりピラミッドの形状が変化していく様子を観察・評価する

また窒化物半導体を用いたフィールドエミッタは極めて初歩的な構造が作製されているだけであり、実用化に向けた素子構造の検討もほとんど進んでいない。フィールドエミッタの性能はエミッタの材料や形状のみならず、エミッタ先端に電圧を印加するためのゲート電極の形状やエミッタ - ゲート間の間隔なども大きく寄与する。したがって駆動電圧をより低くするための最適な素子構造を提案・試作し、得られた素子特性について議論する。

以下に本論文の概要を示す。

第2章では窒化物半導体の研究動向の概略や代表的な結晶成長法の概要を述べるとともに、本研究で用いる有機金属気相エピタキシャル成長法の特徴とフィールドエミッタ作製における選択成長法の有効性について述べる。

第3章では窒化物半導体の電子放出現象において重要な物性値である電子親和力を明らかにするため、紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy : UPS) 法を用いてGaInおよびAlGaIn混晶表面の電子状態分析を行うとともに、AlGaIn混晶においてAlInモル分率による電子親和力の変化について考察した結果を示す。また分析に先立ち、より正確な電子親和力の測定をするための窒化物半導体の表面処理について検討した結果についても示す。

第4章ではドット状のマスクパターンを形成したGaIn薄膜上にGaInおよびAlGaIn/GaInの選択成長を行い、均一で尖鋭な形状を持つ六角錐ピラミッド構造の形成に関する検討を行う。特に結晶成長条件によるファセット構造制御ならびに結晶成長モードの変化について議論した結果について示す。

第5章では第4章で得られた結果を応用して作製した窒化物フィールドエミッタの電子放出測定を試みるとともに、電圧印加用のゲート電極を一体化した素子構造についても検討

する。素子の駆動電圧低減のため、エミッタとしてGaNよりも電子親和力の小さいAlGaNを用いること、ゲート - エミッタ間隔を狭くすることの効果について示す。

第6章では本論分で得られた結果を総括するとともに、今後の展望について述べる。

参考文献

- 1) 岩井洋, 百瀬寿代: 応用物理 (応用物理学会) **64** (1995) 1074.
- 2) J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser: *J. Lumin.* **4** (1971) 63.
- 3) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- 4) H. Amano, M. Kito, N. Sawaki and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- 5) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **76** (1994) 8189.
- 6) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L797.
- 7) T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura: *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 778.
- 8) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L74.
- 9) 長浜慎一, 岩佐成人, 妹尾雅之, 松下俊雄, 向井孝志: 第61回 応用物理学会学術講演会 (2000) p.325.
- 10) H. F. Gray and C. A. Spindt ed., "Special Issue on Vacuum Microelectronics Devices", *IEEE Trans. on Electron Devices* **ED36** (1989) 2635.
- 11) R. E. Turner ed., "Vacuum Microelectronics 1989", *Inst. Phys. Conf. Ser. No.99* (IOP, Bristol, 1997).
- 12) J.I.Pankove and H.Schade: *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 53.
- 13) M.C.Benjamin, C.Wang, R.F.Davis and R.J.Nemanich: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 13.

- 14) R.J.Nemanich, M.C.Benjamin, S.P.Bozeman, M.D.Bremser, S.W.King, B.L.Ward, R.F.Davis, B.Chen, Z.Zhang, and J.Bernholc: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **395** (1996) 77.
- 15) J.L.Shaw, H.F.Gray, K.L.Jensen and J.M.Jung: *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 2072.
- 16) R. D. Underwood, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. Keller, S. P. DenBaars and U. K. Mishra: *Solid-State Electron.* **41** (1997) 243.
- 17) O.-H. Nam, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. J. Nemanich and R. F. Davis: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L532.
- 18) K. Yokoo, G. Koshita, S. Hanzawa, Y. Abe and Y. Neo: *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 2096.
- 19) H. Adachi: *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 2093.
- 20) J. Asano, M. Okuyama and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 396.
- 21) C. A. Spindt: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3504.
- 22) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 5428.
- 23) R. Mayer: *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p.6.
- 24) J. M. Kim, J. E. Jung, N. S. Park, Y. S. Ryu, Y. J. Park and N. S. Cha: *Technical Digest of the 11th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Asheville, U.S.A., 1998* (U.S.A., 1998) p.81.
- 25) C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen and I. Brodie: *IEEE Trans. on Electron Devices* **ED38** (1991) 2355.
- 26) H. Imura, C. Makishima and K. Yamada: *Technical Digest of the 6th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Newport, U.S.A., 1993* (U.S.A., 1993) p.10.
- 27) 世古暢哉, 石倉修, 岡本昭夫, 井上幸二, 鈴木義彦, 小川倉一: *真空* **36** (1993) 375.

-
- 28) H. F. Gray, G. J. Campisi and R. F. Greebe: *Technical Digest of IEDM* (1986) p.776.
- 29) K. Betsui: *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p.26.
- 30) R. B. Marcus, T. S. ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. J. Orbis, D. R. Ciarlo, C. E. Hunt and J. Trujillo: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 236.
- 31) 當間康, 金丸正剛, 伊藤順司: 第54回応用物理学会学術講演会 (1993) p.538.
- 32) G. Hashiguchi, H. Sakamoto, S. Kanazawa and K. Kawamura: *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p.160.
- 33) Y. Gotoh, N. Fukayama, Y. Hishida, H. Tsuji and J. Ishikawa: *Proc. 14th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technology* (Tokyo, Japan, 1991) p.323.
- 34) M. Kusunoki, J. Shibata, M. Rokkaku and T. Hirayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L605.
- 35) W.-K. Hong, H.-C. Shih, S.-H. Tsai, C.-T. Shu, F.-G. Tarntair and H.-C. Cheng: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L925.
- 36) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L346.
- 37) W. B. Choi, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. H. Kang, S. H. Park, H. Y. Kim, D. S. Chung, S. M. Lee, S. Y. Chung and J. M. Kim: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 2560.
- 38) K. Miyata and D. L. Dreifus: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4526.
- 39) A. A. Talin, L. S. Pan, K. F. McCarty, T. E. Felter, H. J. Doerr and R. F. Bunshah: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3842.
- 40) K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi and J. Itoh: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2201.

第2章 窒化物半導体の結晶成長と選択成長法

2.1 はじめに

窒化物半導体にはSiやGeといった元素半導体、GaAsやInPといった他のIII-V族化合物半導体で実用化されている高品質大面積の単結晶基板は今日まで存在しない。これは窒化物半導体は融点におけるV族の構成元素である窒素の平衡蒸気圧が極めて高く、融液からのバルク結晶の作製は容易ではないためである。このため窒化物半導体の結晶成長は異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長を行わざるを得ない。しかも窒化物半導体に対して格子定数や熱膨張係数の似通った基板がないという問題を抱えていることから、高品質のエピタキシャル膜を得るのは一般に困難である。窒化物半導体をフィールドエミッタに適用する上では、本来の性質を引き出すためできるだけ高品質の単結晶成長が可能であること、電子放出を円滑に行うため電氣的なn型伝導の制御ができることが不可欠であるが、上述したような窒化物半導体の結晶成長における特殊性を十分に考慮する必要がある。

またフィールドエミッタはできるだけ尖鋭な形状にして電界を集中させ、電子放出を促進させることが有効である。第1章で述べたように、スピント型エミッタの場合はピンホールマスクを用いた蒸着によって、またSiエミッタでは熱酸化とエッチングを組合せた方法によってそれぞれ鋭利な先端を有するコーン形状のフィールドエミッタが作製できることが知られている。それに対し窒化物半導体におけるコーン形状の形成手法として、基板面の特定領域に結晶を成長させる選択成長(Selective Area Growth : SAG)技術を用いることが有効であることが報告されている^{1,2)}。

本章ではこのような窒化物半導体の結晶成長におけるこれまでの研究動向の概略と結晶成長における問題点、および各種エピタキシャル成長技術について説明し、本研究で用いる有機金属気相エピタキシャル成長法の特徴について述べる。また窒化物半導体をフィールドエミッタに適用する上での問題点と窒化物半導体のエミッタコーン形成のための選択成長技術の概略についても述べる。

2.2 窒化物半導体の研究動向

AlN、GaN、およびInNからなる窒化物半導体は、その混晶も含めすべて直接遷移型のバンド構造を持ち、そのエネルギーバンドギャップは室温で1.9 eVから6.2 eVにおよぶため、フィールドエミッタのみならず紫外域から可視光全域をカバーする発光ダイオード (Light Emitting Diodes : LEDs)、レーザダイオード (Laser Diodes : LDs)、光検出素子 (Photo Detectors : PDs) を作製することが可能な材料である。特に他の半導体では実現が困難な緑、青から紫外に至る短波長領域での発光・受光素子を実現できるため、窒化物半導体はこれまで主に青色発光ダイオードなどの実現を目指して多くの研究がなされてきた。また物理的・化学的に安定であり、飽和ドリフト速度が大きい等の特徴を生かして電子素子用材料としても非常に有望な材料であるとされ、耐環境、高出力電子素子への応用を目指して研究がなされている。

フィールドエミッタに限らず一般に高性能の半導体素子を作製するためには、高品質の単結晶の成長と、その電気伝導の制御が必要不可欠である。しかし窒化物半導体の結晶成長は先ほど述べたように異種材料を基板としたヘテロエピタキシャル成長に依らざるをえず、しかも格子定数や熱膨張係数の似通った基板がないことから、高品質結晶の作製やn型、p型伝導形制御は極めて困難であった。1969年にはサファイアを基板とするハイドライド気相エピタキシャル成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE) 法により GaN の単結晶膜が得られ³⁾、1971年には同じく HVPE 法による n 型 GaN 単結晶を用いた MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 型構造の青緑色発光ダイオードが開発された⁴⁾。しかしながらこれらの GaN は単結晶とはいえ、GaAs や InP といった従来の III-V 族半導体とは異なり、表面の凹凸が激しくしかもクラックの多いものであった。さらに故意に不純物をドーピングしない場合でも GaN は強い n 型伝導を示し、電気伝導性の制御、特に p 型伝導性結晶が実現できないという問題があった。1981年には MIS 型構造で発光ピーク波長 490nm、光度 10mCd の LED が開発された⁵⁾が実用化には至らず、しばらく窒化物半導体が大きな注目を集めることはなかった。

1986年になって Akasaki と Amano らは有機金属気相エピタキシャル成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法を用いた AlN 低温堆積緩衝層技術を確立し⁶⁾、GaN の結晶性、表面平坦性、光学的電気的特性の飛躍的向上に成功し、窒化物半導体の研究が一気に加速されるきっかけとなった。さらに1989年には低温堆積緩衝層を用いた GaN 結晶にビスシクロペンタジエニルマグネシウム (biscyclopentadienylmagnesium : Cp₂Mg) をドーパントとして Mg を添加し、低速電子線照射 (Low Energy Electron Beam Irradiation :

LEEBI) 処理によってアクセプタとして活性化することで p 型 GaN が初めて実現された⁷⁾。これらにより高品質結晶の作製と n 型、p 型の伝導性制御が可能になり、窒化物半導体が抱えていた問題は解決されて、その素子応用が開いていった。

窒化物半導体を用いた発光素子では 1980 年代後半に順電流 10 mA、光度 200 mCd の MIS 型構造青色発光ダイオードが開発された⁸⁾のを契機として、1989 年には pn 接合型青紫色発光ダイオードが実現され⁷⁾、1992 年には Akasaki らにより GaN/AlGaIn ダブルヘテロ構造 (Double-Hetero structure : DH structure) の紫外発光ダイオードが開発された⁹⁾。その後、Nakamura らは GaN 上に高品質の InGaIn 混晶を結晶成長させることに成功し¹⁰⁾、1993 年には Si、Zn をドーピングした InGaIn を活性層に用いた InGaIn/AlGaIn DH 構造により光度 1 Cd 以上の青色発光ダイオードを¹¹⁾、さらに 1995 年には活性層に膜厚 3 nm のアンドープ InGaIn を用いた単一量子井戸 (Single Quantum Well : SQW) 構造の青色 (光度 2 Cd) および緑色 (光度 6 Cd) の発光ダイオードを開発した^{12,13)}。その後も窒化物半導体を用いた発光ダイオードの開発は目覚しく、InGaIn 単一量子井戸 (SQW) または多重量子井戸 (Multi Quantum Well : MQW) 構造を用いたカンデラクラスの橙、黄、緑、青、紫色の発光ダイオード、紫外発光ダイオード等が開発されているに至っている¹⁴⁻¹⁶⁾。これら SQW および MQW 構造の発光ダイオードはアンドープ InGaIn のバンド間遷移による発光を用いており光度、色純度とも従来より格段に向上させることに成功し、大型ディスプレイや液晶バックライト光源などへの応用が進んでいる¹⁷⁾。さらに窒化物半導体を用いたレーザダイオードについても 1995 年末には Nakamura らによって InGaIn MQW 構造を用い室温パルス電流注入下において発振波長 415.6 nm でのレーザ発振が初めて観測された¹⁸⁾。その後、Akasaki らによる室温パルス電流注入下での最短波長 (376 nm) でのレーザ発振などパルス電流注入におけるレーザ発振の報告が相次ぎ¹⁹⁻²²⁾、1996 年末には Nakamura らにより初めて室温連続発振の報告がなされた²³⁾。現在では出力 30mW で寿命が 15,000 時間を越える青紫色レーザダイオード (波長 ~ 410nm) が実現されている²⁴⁾。また電子素子についても MES 型電界効果トランジスタ (Metal Semiconductor Field Effect Transistor : MESFET)、高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor : HEMT) 等の研究・開発が進んでいる²⁵⁻²⁷⁾。

このようにデバイス応用に関して多くの研究が行われ、既に発光素子の分野では実用化が進み、電子素子の分野でも高温動作特性、マイクロ波出力特性等では他の材料系による素子を凌駕する特性も得られている。同様に窒化物半導体における低温堆積緩衝層技術の確立によって、GaN の結晶性や電気的特性が飛躍的に向上したことにより、フィールドエミッタへの応用の道も大きく開かれたといっても過言ではない。しかし、こうした素子の

さらなる特性の向上、信頼性の確保には、結晶品質やプロセス技術の向上、素子構造の最適化等、多くの研究課題が残されている。GaN エピタキシャル成長層には基板材料との格子不整合などにより $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ もの貫通転位が発生しており、発光素子における発光効率や素子寿命、電子素子におけるキャリアの散乱機構などとの関連も明確にはなっていない。また素子作製のために重要なエッチング技術や表面の清浄化およびパッシベーションなどのプロセス技術も確立されているとは言い難い。窒化物半導体の物性に関しても十分に理解されているとは言えないのが現状であり、素子構造の最適化に必要な不可欠なキャリアの有効質量やエネルギーバンドの不連続量といった基礎物性さえも詳細は不明な点が多い。窒化物半導体では素子の急速な実用化に対し、こうした物性研究などの確立が追いついていないのが現状であり、基礎研究のより一層の充実が必要であると考えられる。

2.3 窒化物半導体の結晶成長

窒化物半導体の結晶成長は異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長を行わざるを得ず、その基板材料の選定には注意を要する。また結晶成長における成長温度や III 族元素と V 族元素の供給速度比である V/III 比なども、GaAs や InP といった他の III-V 族化合物半導体と異なる点が多い。したがって高品質のエピタキシャル膜を得るためには窒化物半導体の結晶成長におけるこれらの特殊性を十分に考慮しなければならない。

2.3.1 結晶成長における格子不整合

窒化物半導体におけるバルク結晶作製の試みは、例えばガリウムと窒素ガスとの反応により $1400 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $12 - 20 \text{ kbar}$ にて窒素ガスをガリウムに溶かしこみ、溶液から数百 μm 厚の板状の GaN を得たとの報告もある²⁸⁻³⁰⁾が、特殊な装置で高い温度と圧力を必要とし、最大でも 10 mm^2 程度の結晶が得られるのみである。また窒化物半導体のヘテロエピタキシャル成長を行うための基板結晶としては、これまでさまざまな材料が試みられてきているが、今のところすべての点で満足すべきものは見つかっていないのが現状である。基板結晶は成長層と物性定数、特に格子定数と熱膨張係数が等しいことが望ましい。しかし窒化物半導体は格子定数が他の半導体結晶などに比べて小さく、格子定数や熱膨張係数の似通った基板結晶は存在しない。こうした基板と成長層の物性定数差はエピタキシャル成長層中の転位やクラック、反りの発生をもたらす。また基板結晶の対称性はエピタキシャル成長層のそれと似通っている必要もある。同時に、結晶成長雰囲気での基板結晶の安定性も

表 2.1: 窒化物半導体成長用基板の物性定数

	サファイア	6H-SiC	Si	GaAs
結晶構造	コランダム	ZnS-6H	ダイヤモンド	閃亜鉛鉱
格子定数 a_0 [Å]	4.758	3.08	3.84	3.997
c_0	12.99	15.12	((111) 面)	((111) 面)
格子不整合 [%]	16.1	3.5	-17.0	-20.2
熱膨張係数 $\Delta a/a$ [$10^{-6}/K$]	7.5	3.54	3.59	6.0
熱膨張係数差 [%]	-25.5	33.1	55.7	-6.8

Si および GaAs の格子定数は (111) 面での値に換算

大きな課題である。窒化物結晶の成長温度は高く、気相エピタキシャル成長法を用いる場合では、一般に 1000 - 1100 °C 程度の高温で、かつ、水素・アンモニア混合ガスによる還元雰囲気中で結晶成長が行われるため非常に厳しい条件となる。その他、大面積基板のコスト、入手の容易さ等も考慮する必要がある。表 2.1 には代表的な GaN ヘテロエピタキシャル成長用基板材料の物性定数を示す。一般的によく用いられるサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) や 6H-SiC 以外に Si、GaAs、ZnO、スピネル (MgAl_2O_4) などの単結晶がエピタキシャル成長用基板として検討されている。Si や GaAs などの立方晶基板は、(111) 面を基板として用いることで六方晶と類似の結晶構造が得られる。他方、立方晶基板の (001) 面上に窒化物半導体を結晶成長することにより、閃亜鉛鉱型結晶が得られることが報告されている^{31,32)}。閃亜鉛鉱型結晶ではウルツ鉱型結晶とは異なる物性定数を有する他、GaInAsN のように、いわゆる III-V-N 型窒化物混晶を作製できる可能性がある。この系では低 N 濃度域で N 濃度の増加とともにヘテロ界面でのバンド不連続はほとんど伝導帯側で生じるため、電子に対するポテンシャル障壁の高い量子井戸を作製でき、半導体レーザーや電界効果トランジスタなど、素子の高温動作特性を改善する上で大きな注目を集めている^{33,34)}。

図 2.1 には各種基板材料の GaN に対する格子不整合ならびに熱膨張係数差を示す。現在では、エピタキシャル成長用基板として結晶構造が窒化物半導体と同じ六回対称で、耐熱性に優れるサファイアや 6H-SiC がよく用いられている。サファイア基板は GaN に対して 16.1% の格子不整合があり、そのため GaN エピタキシャル成長層には一般に $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ もの貫通転位が発生している。また熱膨張係数が GaN より大きく、1000 °C 程度の結晶成長の後に室温に戻す際に GaN エピタキシャル成長層側を凸にして反りが発生するとともに、成長層に数百 MPa もの大きな圧縮性応力を発生させることが明らかとなっている³⁵⁾。また 6H-SiC の場合には格子不整合はサファイアの場合より小さいが、熱膨張係数が小さ

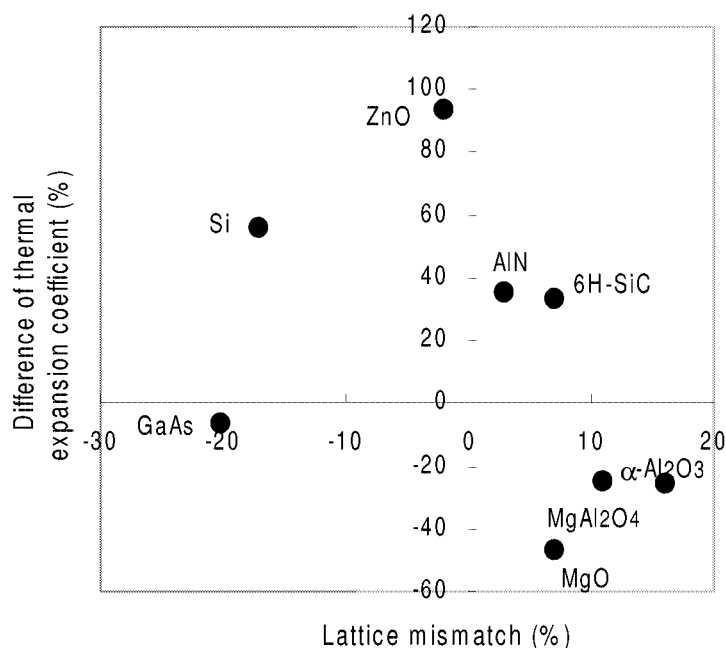


図 2.1: 各種基板材料と GaN との格子不整合および熱膨張係数差

く (熱膨張係数差 33.1%) GaN に伸張性応力が加わるため、GaN エピタキシャル成長層にクラックが顕著に発生する傾向があり、6H-SiC 基板上 GaN 薄膜は膜厚 2 μm 以上でクラックが発生する。このためこれより厚い成長層を得る場合、結晶成長時に何らかの工夫をすることにより、クラックの発生を抑制する必要がある。

このようにサファイアや 6H-SiC は物性定数など必ずしも基板結晶として満足できるものではないが、現在では低温堆積緩衝層技術等を用いることにより高品質エピタキシャル薄膜作製の検討が行われ、高効率の発光ダイオードやレーザが既に実現されている。このサファイアと 6H-SiC の両者を比較すると、6H-SiC では GaN との格子不整合が小さく、また導電性を有することから基板側に電極を形成することができるなどの利点があるが、サファイアに比べて高価であり、大面積基板も得にくいのが現状である。またマイクロパイプや結晶多形 (6H、4H、3C、15R) の存在など結晶品質にも問題を残している。それに対しサファイアは絶縁性で基板側に電極を形成できない欠点はあるが、大面積の基板が比較的安価で入手可能であり、結晶品質が安定していることが大きな利点である。サファイアはこれまで最もよく使われてきた基板材料であり、したがってその技術的な蓄積も大きく、サファイア基板上で現在最も高品質な窒化物半導体結晶が得られている。したがって現状ではサファイアが基板として最も適した材料であると考えられる。またフィールドエミッ

タを用いた高周波デバイスやFEDなどを作製することを想定した場合、寄生容量などへの影響を考えると導電性基板よりむしろ絶縁性のサファイアの方が都合がよい。これらの理由から本研究でも窒化物半導体の結晶成長の基板としてサファイアを用いる。またサファイアには面方位により(0001)面(C面)、(11 $\bar{2}$ 0)面(A面)、(10 $\bar{1}$ 2)(R面)などが用いられているが、後述する選択成長での{1 $\bar{1}$ 01}ファセットを利用した六角錐構造の形成には(0001)面のGa₂Nを成長できることが望ましい。(0001)面が成長できるのはC面およびA面基板であるが、C面基板では格子定数や熱膨張係数が面内で等方的であるのに対し、A面基板では異方性が現れるため、選択成長による三次元構造において歪みや電氣的・光学的特性などに影響する可能性がある。したがって本研究ではサファイアのC面基板を使用することとする。

2.3.2 各種エピタキシャル成長技術とその特徴

金属ガリウムをアンモニアガス中で熱処理すると比較的容易にGa₂N微結晶粉末が合成できるため、1960年代後半から1970年代にかけての窒化物半導体研究の黎明期においては、この現象を利用した液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy : LPE)法や、合成した微結晶粉末を原料とした昇華法が用いられることもあった^{36,37)}。近年ではこれらの成長法も見直されて、電流制御型LPE法などが報告されている³⁸⁾ものの、一般的に高品質の結晶を得るのは困難であり、また安定性や再現性などに多くの問題を抱えている。したがって現在では気相エピタキシャル成長法であるハイドライド気相エピタキシャル成長(HVPE)法や有機金属気相エピタキシャル成長(MOVPE)法、あるいは分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法などが窒化物半導体結晶成長の中心技術となっている。以下にこれら成長技術の特徴を述べる。

HVPE法はIII族原料として金属のハロゲン化物(GaCl等)、V族原料として水素化物であるNH₃ガスを用いて気相成長を行う方法である。III族原料にハロゲン化物を用いていることからハライド系気相エピタキシャル成長(Halide Vapor Phase Epitaxy)法と呼ばれることもある。原料部に置いた金属GaをHClガスと850℃程度の温度で反応させて生成したGaCl₃ガスを成長部に輸送し、別に導入されたNH₃ガスと1000℃程度の温度で反応させ、基板上にGa₂Nを成長させる。Gaの供給方法として、有機金属であるトリメチルガリウム(trimethylgallium : TMGa)とHClとの反応で生成するGaCl₃を用いるものや、GaCl₃ガスを用いた実験例も報告されている³⁹⁾。ここでInNやInGa₂NなどのIn系結晶を成長させる場合には原料部に金属InをおいてInCl₃ガスを原料として用いればよいが、AlNやAlGa₂N

などのAl系結晶では、Al塩化物(AlCl 、 AlCl_3)が成長装置の反応管やガス導入管などに用いる石英部材と高温で激しく反応するため、一部で実施例はあるものの適用は容易ではない。HVPE法では成長速度が非常に速く、薄膜における膜厚や組成の制御が困難などの問題点もあるが、近年では高い成長速度を利用して選択成長技術ならびに横方向成長を用いたマスク埋め込み技術により低貫通転位密度 GaN 厚膜が実現(貫通転位密度は 10^9cm^{-2} から 10^7cm^{-2} 程度に減少する)され注目を集めている⁴⁰⁾。

MBE法ではIII族原料として金属原料、V族原料としては N_2 や NH_3 などのガスを用いる、いわゆるガスソースMBEである。またIII族原料に有機金属ガスを用い、すべての原料をガスで供給する化学ビームエピタキシャル成長(Chemical Beam Epitaxy)法もMBE法の一つと考えることができる。 N_2 をV族原料として用いる場合は解離エネルギーが9.5 eVと大きいため、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマやRF(Radio Frequency)プラズマによって生成される活性窒素あるいは原子状窒素として供給される。MBE法は最適成長温度が700-800°C程度と、HVPE法や後述するMOVPE法の1000 - 1100 °Cに比べて低いことから、GaAsなどの基板材料が使用可能であるとともに立方晶結晶の成長に適するなどの特徴を持つ。また金属Mgを用いたドーピングでは、成長後の熱処理なしでp型の結晶が得られるが、これは N_2 をV族原料に用いるMBE法では基本的に成長に水素が関与しないため、アクセプタの水素パッシベーションがないためと説明されている⁴¹⁾。

MOVPE法はIII族原料にトリメチルガリウム(trimethylgallium : TMGa)やトリメチルアルミニウム(trimethylaluminum : TMAI)、トリメチルインジウム(trimethylindium : TMIIn)などの有機金属化合物を用いて気相成長を行う方法である。V族原料としては主に NH_3 が用いられるが、分解効率の高いジメチルヒドラジン(dimethylhydrazine : DMHy)やターシャルブチルアミン(tertiarybutylamine : *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$)などを用いる試みもある。III族原料として用いる有機金属化合物は常温で液体もしくは固体であり、有機金属の容器内に H_2 または N_2 ガスを流すことで、飽和蒸気圧の有機金属を含むガスとして供給される。有機金属は単体の金属原料と比較すると蒸気圧が高く、金属原料を用いるHVPE法やMBE法が原料供給部での加熱を必要とするのに対し、原料供給量の制御は主にバブリングガス流量の制御で行うことができる。したがって膜厚や組成の精密な制御が可能で超薄膜の量子井戸構造が比較的容易に作製できる特徴がある。また急峻なpn接合やヘテロ接合の作製に適しているなどの利点もある。しかしV族原料として NH_3 を用いる場合、高品質の結晶を得るためには、III族原料とV族原料の供給速度比、いわゆるV/III比を数1000程度とGaAsなど他のIII-V族化合物半導体の場合と比較して非常に大きくする必要がある。近年、このMOVPE法を用いて低温堆積緩衝層技術の確立や、n型およびp型伝導性の制

御、AlGaIn および InGaIn 混晶成長技術の確立等、窒化物半導体における重要な技術の多くがなされ、発光ダイオードやレーザダイオードなど、発光素子の作製では主に MOVPE 法が用いられている。

本研究における窒化物半導体の結晶成長では、AlGaIn などの Al 系混晶の作製を行う必要があるが、Al 系原料の供給に問題を有する HVPE 法は適しているとは言えない。また HVPE 法は成長速度が比較的大きいこともあり、微小なエミッタを均一にしかも再現性よく得るには難しい面もある。MBE 法については窒化物半導体の選択成長について研究例はほとんどなく、成長初期の基板表面窒化等の影響により、GaIn 層の面方位が (0001) 面と (000 $\bar{1}$) 面とに反転した領域が存在することによる反転ドメイン境界 (Inverse Domain Boundary : IDB) が高い密度で観測される場合があるため⁴²⁾、面方位に大きく依存した選択成長を行う際にはファセットによる形状制御に影響を及ぼす可能性がある。これに対し MOVPE 法では先ほども述べたように低温堆積緩衝層技術が確立されて高品質の窒化物半導体結晶成長が可能であることや AlGaIn 混晶が作製できること、選択成長の制御が比較的容易であることなど、フィールドエミッタ作製を行うためには他の成長法と比べて利点が多い。またフィールドエミッタに適用するには電気的な n 型伝導の制御が重要となるが、MOVPE 法では Si ドーピングによる n 型伝導制御技術が確立されている。したがって本研究では窒化物半導体フィールドエミッタ作製のための結晶成長方法として MOVPE 法を用いる。

図 2.2 に使用する結晶成長装置の概略を示す。III 族原料としては有機金属のトリメチルガリウム (TMGa)、トリメチルアルミニウム (TMAI)、V 族原料としてはアンモニア (NH₃) を用いている。III 族原料の TMGa、TMAI は恒温槽を用いてそれぞれ -14 °C、15 °C で一定に保たれている。またこれらの III 族原料は上記温度で液体であり、有機金属の容器内に H₂ ガスを流してバブリングさせることで、飽和蒸気圧の有機金属を含むガスとして供給される。ただ TMGa や TMAI と NH₃ は室温でも付加反応し、アダクトと呼ばれる付加化合物を形成することが知られている。特に TMAI と NH₃ との反応は重合反応を誘発して成長を阻害する可能性があるため、有機金属原料と NH₃ は別々の供給ラインで供給し、反応管内で混合される。n 型不純物である Si のドーパントとしては一般には H₂ や He などのバランスガスで希釈したシラン (SiH₄) やジシラン (Si₂H₆)、あるいは有機化合物のテトラエチルシラン (Si(C₂H₅)₄) などが報告されているが、シランやジシランは自然発火性など危険性の高いガスであり、また通常液体のテトラエチルシランは希釈が困難で蒸気圧も高く微量のドーピングには不向きである。したがって本研究では自然発火性などの危険性が少なく、気体で希釈が容易なモノメチルシラン (CH₄SiH₃) を n 型ドーパントとし⁴³⁾、He によって 9.35ppm に希釈させたものを供給ガスとして用いている。反応管は横型で成長は大気圧

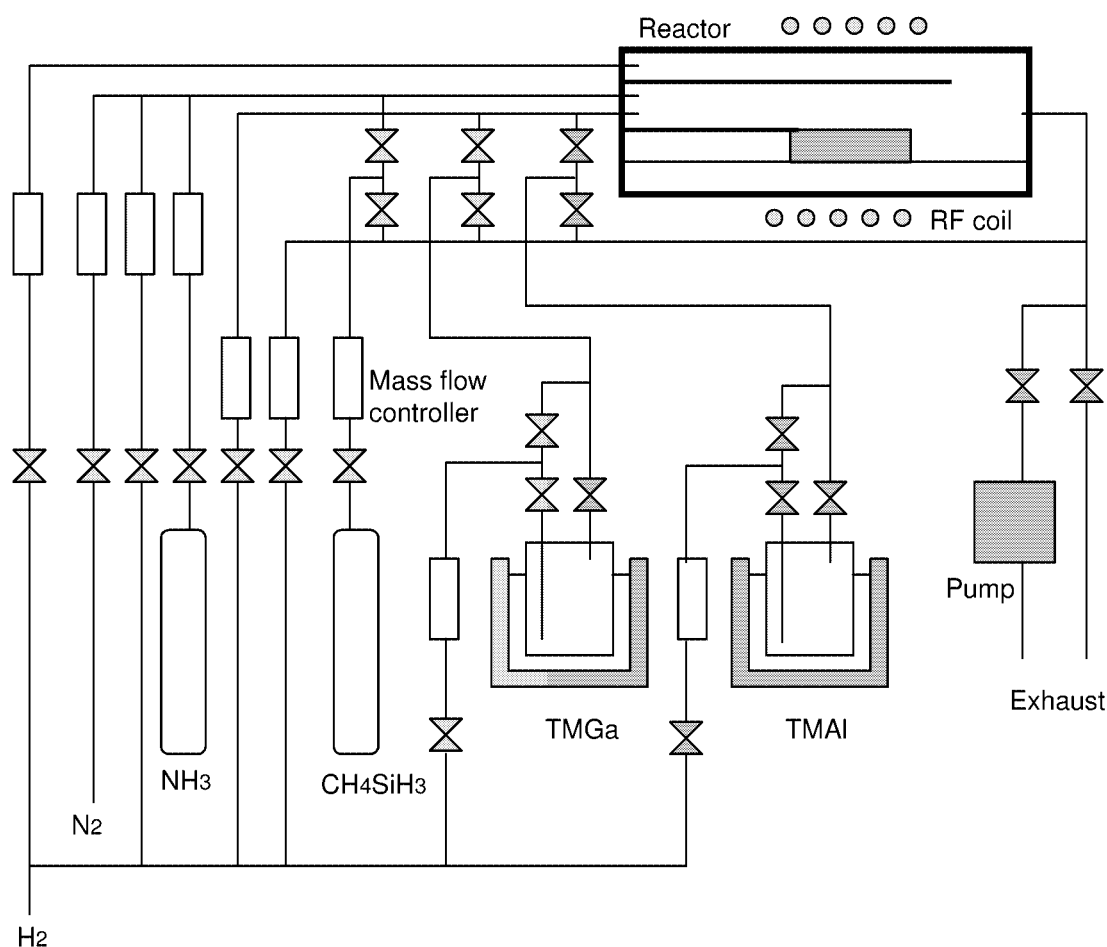


図 2.2: MOVPE 成長装置概略図

にて行っている。基板の加熱は SiC コーティングされたグラファイト製サセプタを RF 電源により誘導加熱することで行っているが、基板回転は行っていない。

2.4 窒化物半導体の選択成長

フィールドエミッタにおいては、高い電子放出効率を得るためにはエミッタ材料として電子親和力の低い材料を用いることに加え、エミッタの電子放出部をできるだけ尖鋭な形状にして、低い印加電圧でも電子放出部に高い電界を発生させて電子放出を促進させることが有効である。したがってフィールドエミッタは鋭利な先端を有するコーン形状としてその先端部より電子を放出させることが一般的に用いられる。第1章で述べたように、スピント型エミッタの場合はピンホールマスクを用いた蒸着によって、また Si を用いたエミッタ

では異方性エッチングと熱酸化を組合せた方法によってそれぞれ鋭利な先端を有するコーン形状のフィールドエミッタが作製できることが知られている。このようなコーン形状の他にも、例えば気相成長ダイヤモンドでは、成膜時に形成される結晶粒に対応したサブミクロンサイズの微小な表面テクスチャーを利用して、その凸部から電子放出させている。

ここで窒化物半導体ではスピント型のような蒸着による成膜はできず、また化学的に非常に安定であるため、エッチングによるコーン形成も極めて困難である。ウエットエッチングについては KOH_{aq} などの強アルカリ水溶液でもエッチング速度が $1 \sim 2 \text{ nm/min}$ と遅いため、新たなエッチャントを開発しない限りウエットエッチングによる微細加工の実用化は難しいといわざるを得ない。近年、窒化物半導体において塩素系ガスを用いたドライエッチングが報告され、発光ダイオードのコンタクトホールやレーザの端面形成などに利用されている^{19,44)}。しかしながらドライエッチングは試料に与えるダメージや汚染が大きいため、フィールドエミッタなど表面状態に敏感な素子を作製する際には、このダメージや汚染を無視できないと考えられる。またこうしたドライエッチングでは鋭利な先端を有する形状の実現は難しく、窒化物半導体の微細加工は大きな制約を受けているといわざるを得ない。

このようなことから窒化物半導体における微細構造作製に関する手法として、エッチングではなく、結晶成長プロセスにおいて目的の構造を作製する選択成長が有効であると考えられる。選択成長とは基板を絶縁膜、金属膜等で特定の形状に覆い、マスクがない窓部への結晶成長により目的の構造を作製する方法である。そのため試料へのダメージが少なく汚染の導入を防ぐことができる。また、成長条件を変化させることにより異なったファセットが出現し、膜厚やサイズをナノメートルサイズで制御することも可能である。さらに特定のファセットのみに選択的に成長させることも可能であるため、3次元素子などを作製する技術としても注目されている。GaAs系ではMOVPE法などを用いた選択成長が盛んに研究され、ファセット構造を利用したレーザ、周期的なグレーティングを利用した分布帰還形レーザ、ファセット境界を利用した量子細線や量子箱などが報告されている⁴⁵⁻⁴⁸⁾。

選択成長法を用いた窒化物半導体の微細構造の作製についても、ファセットで囲まれた三次元構造の作製や横方向成長を利用した埋め込み構造などが報告されている。窒化物半導体において、選択成長を用いた微細構造の作製はKatoらにより、 SiO_2 マスクに $10 \mu\text{m}$ 幅のストライプパターンを形成したGaN膜上にMOVPE法を用いてホモエピタキシャル成長することにより初めて行われた⁴⁹⁾。その後Kitamuraらはドットパターンを用いた選択成長について報告した¹⁾。しかしながら両者とも側面が $\{1\bar{1}01\}$ ファセットによって囲まれた構造となっているが、成長途中における上面はピットが多数発生した(0001)面となっ

ていた。これは成長初期段階で GaN が均一に成長せず 3 次元的な島状成長が発生するためだと考えられている。

その他報告されているファセットとして $\{1\bar{1}00\}$ ファセットがある。このファセットはサファイア基板上にマスクパターンを形成し、GaN バッファ層を介して GaN 選択成長させることにより初めて得られ、その後 GaN 薄膜上への成長においても、 $\{1\bar{1}00\}$ ファセットの発生が報告された⁵⁰⁾。 $\{1\bar{1}01\}$ ファセットあるいは $\{1\bar{1}00\}$ ファセットが現れる成長条件として、高温・低 V/III 比の時に $\{1\bar{1}01\}$ ファセットが、低温・高 V/III 比の時には $\{1\bar{1}00\}$ ファセットが現れると考えられている。

窒化物半導体におけるファセットを用いた選択成長の応用として、光導波路、ファセットレーザ、FET などが提案されている。また最近特に注目されているのは横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth : ELO) を用いた低転位 GaN 基板の作製である⁵¹⁻⁵⁴⁾。これは図 2.3 に示すように、マスクを主にストライプ状に形成して選択成長を行うと、マスクの方向や成長条件を最適化することでマスク上への横方向成長が生じることを利用したものであり、西永らにより報告されたマイクロチャネルエピタキシ (microchannel epitaxy : MCE) と呼ばれる手法⁵⁵⁾を利用したものである。マスク上に横方向成長した ELO 領域はマスク中央付近で合体し、埋め込み構造が作製される。このとき下地基板からの貫通転位はマスクにより ELO 領域中に伝播しにくいため、ELO 領域では理想的には無転位の結晶が得られることになる。こうした低転位化技術は発光素子の信頼性向上などに大きく寄与し、ELO を用いた低転位 GaN 基板上に作製したレーザダイオードでは、室温連続発振で 10,000 時間を越える寿命が得られることが報告された^{24,53)}。また再成長層は窓上の領域でのみ下地基板とつながっているため、この構造は応力緩和にも適しており、熱膨張係数差による転位の発生も抑制できることが期待される。またマスク材として通常用いられる絶縁膜の代わりに高融点金属を用い、埋め込まれた金属をゲート電極として静電誘導型トランジスタ (Static Induction Transistor : SIT) の実現も可能である。GaAs では高融点金属である W (タングステン) を用いてこうした構造を作製し SIT の動作が確認されている。GaN でも W をマスクとして用いた選択成長が可能であることが報告され^{56,57)}、同様な電子素子の実現が期待されている。これらの報告により、選択成長の研究は活発に行われるようになってきている。

ここで Kitamura ら¹⁾が提案したドットパターン上への選択成長では六角錐構造の GaN が得られることから、近年、これを利用したフィールドエミッタの作製も提案されるようになった。Underwood ら⁵⁸⁾、および Nam ら⁵⁹⁾は選択成長で作製した六角錐構造 GaN を作製し、電子放出を確認している。しかしながら六角錐構造では先端部分に自己停止面と呼ばれるファセットが残り、鋭利な先端が得られない場合があることが報告されている¹⁾。こ

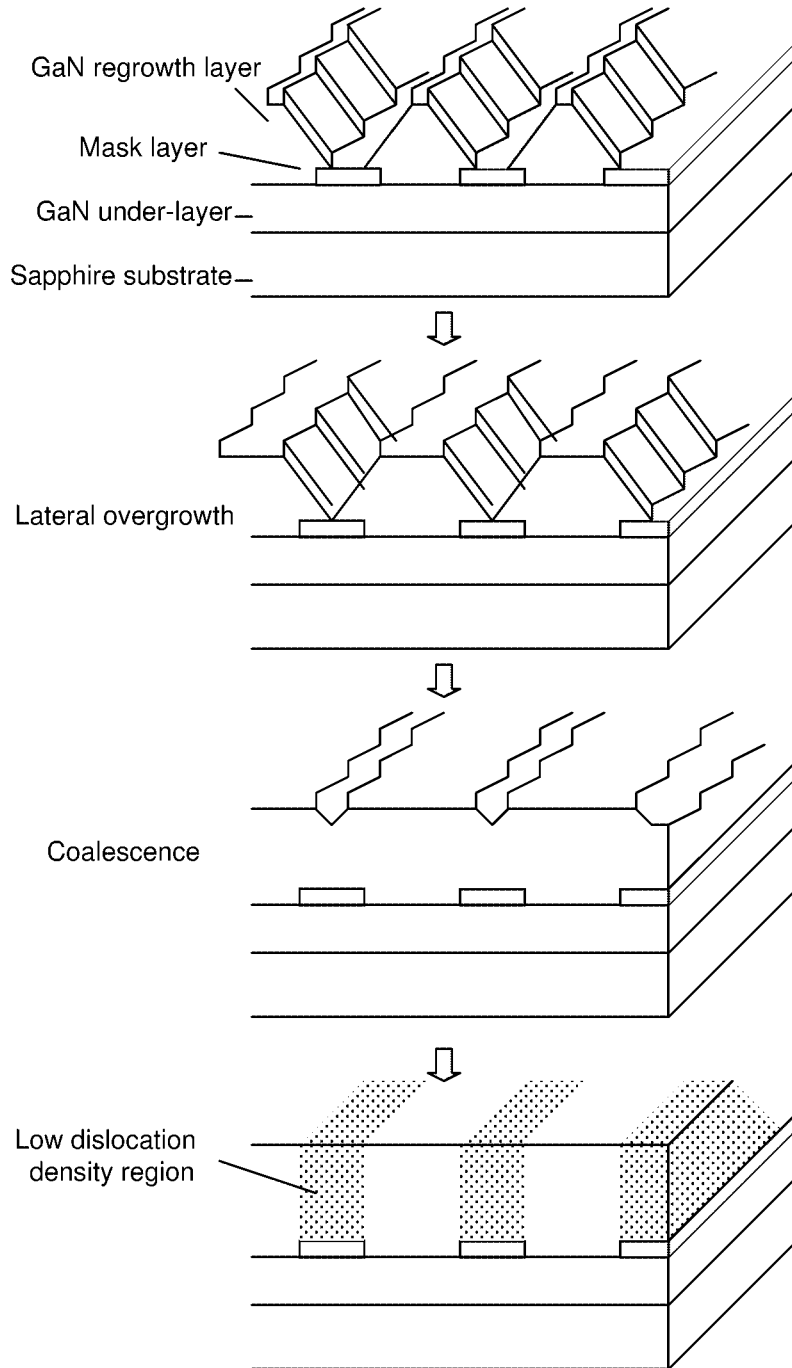


図 2.3: 横方向成長による低転位密度 GaN 形成

のような自己停止面の出現は成長条件に大きく依存し、Kato らによれば原料供給速度などに影響される⁴⁹⁾。しかし自己停止面を出現させないようにすると成長途中での表面ラフニングの現象がおきやすいことも報告されており²⁾、成長条件とファセットの関係も明らかとはなっていない。これらはファセット表面での成長モードに大きく影響されており、成長条件による形状の変化や選択成長のメカニズムなど不明な点も多い。

2.5 まとめ

本章では窒化物半導体の結晶成長に関して概要を説明し、窒化物半導体をフィールドエミッタに適用するために必要となるエピタキシャル成長技術や選択成長法などについて検討した。以下に本章の内容をまとめて示す。

1. 窒化物半導体は高品質大面積の単結晶基板が得られないことや、格子定数や熱膨張係数などが似通った基板が存在しないことなどの問題があるが、MOVPE 法において低温堆積緩衝層技術が確立されたことなどにより、目覚しく進展している青色発光ダイオードや青紫色レーザダイオードなど発光素子の研究開発の現状について論述し、各種結晶成長法の特徴について比較検討した。
2. 窒化物半導体を結晶成長するためのエピタキシャル成長技術などについて説明し、フィールドエミッタに適用する場合、AlGaIn などの Al 系混晶の作製が可能なこと、反転ドメイン境界発生などの問題が少ないこと、選択成長の制御が比較的容易であることなどから、MOVPE 法が適していることを明らかにした。
3. 窒化物半導体は物理的・化学的に安定な材料であるためエッチングなどによる微細加工は困難であり、選択成長によってフィールドエミッタに適用可能な鋭利な先端を有するコーン形状の形成が可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1184.
- 2) K. Hiramatsu, S. Kitamura and N. Sawaki: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395** (1996) 267.
- 3) H. P. Maruska and J. J. Tietjen: Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327.
- 4) J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser: J. Lumin. **4** (1971) 63.
- 5) Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki: Inst. Phys. Conf. Ser. **63** (1981) 479.
- 6) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.
- 7) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2112.
- 8) N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: J. Cryst. Growth **115** (1991) 639.
- 9) I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide and K. Manabe: Inst. Phys. Conf. Ser. **129** (1992) 851
- 10) S. Nakamura and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1457.
- 11) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Jpn. J. Appl. Phys. **76** (1994) 8189.
- 12) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1868.

- 13) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1332.
- 14) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L797.
- 15) T. Mukai, D. Morita and S. Nakamura: J. Cryst. Growth **189/190** (1998) 778.
- 16) M. Koike: *Gallium Nitride and Related Semiconductors*, ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano and C. Wetzel (The Institute of Electrical Engineers, London, 1999) p.542.
- 17) 中村修二: 応用物理 (応用物理学会) **68** (1999.7) 793.
- 18) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L74.
- 19) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1477.
- 20) I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike and H. Amano: Electron. Lett. **32** (1996) 1105.
- 21) K. Itaya, M. Onomura, J. Nishino, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. Hatakoshi and M. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1315.
- 22) A. Kuramata, K. Domen, R. Soejima, K. Hirono, S. Kubota and T. Tanahashi: J. Cryst. Growth **189/190** (1998) 826.
- 23) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 4056.
- 24) 長浜慎一, 岩佐成人, 妹尾雅之, 松下俊雄, 向井孝志: 第61回 応用物理学会学術講演会 (2000) p.325.
- 25) H. Morkov, S. Strite, C. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns: J. Appl. Phys. **76** (1994) 1363.

-
- 26) H. Kawai, M. Hara, F. Nakamura and S. Imanaga: *Electron. Lett.* **34** (1998) 592.
 - 27) N. Maeda, T. Saitoh, K. Tsubaki, T. Nishida and N. Kobayashi: *Phys. Stat. Sol. B* **216** (1999) 727.
 - 28) S. Porowski and I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 174.
 - 29) S. Porowski: *Proc. 2nd Int. Conf. on Nitride Semiconductors* (1997) 430.
 - 30) S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 153.
 - 31) H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo and S. Yoshida: *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 391.
 - 32) H. Tuchiya, K. Sunaba, T. Suemasu and F. Hasegawa: *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 395.
 - 33) M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa and M. Okai: *Electron. Lett.* **32** (1996) 2244.
 - 34) M. C. Larson, M. Kondow, T. Kitatani, K. Nakahara, K. Tamura, H. Inoue and K. Uomi: *IEEE Photonics Technology Lett.* **10** (1998) 188.
 - 35) T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, H. Nagase, N. Koide and K. Manabe: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 4389.
 - 36) R. B. Zetterstrom: *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 1102.
 - 37) R. A. Logan and C. D. Thurmond: *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1727.
 - 38) 内藤 勲, 酒井 士郎: 電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, 信学技報 Vol.94, No.397 (1994) pp.1-5.
 - 39) Y. Miura, N. Takahashi, A. Koukitu and H. Seki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L401.
 - 40) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2259.
 - 41) K. Kushi, H. Sasamoto, D. Sugihara, S. Nakamura, A. Kikuchi and K. Kishimoto: *Mater. Sci. Eng. B* **59** (1999) 65.

- 42) L. T. Romano and T. H. Myers: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 3486.
- 43) K. Tomita, K. Itoh, T. Kachi and H. Tadano: *Proc. Int. Conf. Silicon Carbide, III-Nitrides & Related Materials, Stockholm, Sweden, 1997* (Trans Tech Publications, Switzerland, 1997) p.1141.
- 44) L. Zang, J. Ramer, J. Brown, K. Zheng, L. F. Lester and S. D. Hersee: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 367.
- 45) S. Ando, N. Kobayashi and H. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1293.
- 46) S. Ando, N. Kobayashi and H. Ando: *J. Crst. Growth* **145** (1994) 302.
- 47) S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 533.
- 48) S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 355.
- 49) Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. Crst. Growth* **144** (1994) 133.
- 50) T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando and N. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2196.
- 51) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- 52) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 481.
- 53) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwase, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 211.
- 54) H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. Crst. Growth* **189/190** (1998) 78.
- 55) 西永 頌: *応用物理*, 第 67 卷, 第 8 号 (1998) 892.

- 56) Y. Kawaguchi, S. Nambu, H. Sone, T. Shibata, H. Matsushima, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L845.
- 57) H. Sone, S. Nambu, Y. Kawaguchi, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu Y. Iyechika, T. Maeda and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L356.
- 58) R. D. Underwood, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. Keller, S. P. DenBaars and U. K. Mishra: Solid-State Electron. **41** (1997) 243.
- 59) O.-H. Nam, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. J. Nemanich and R. F. Davis: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L532.

第3章 窒化物半導体の電子親和力

3.1 はじめに

窒化物半導体、特に GaN と AlN、およびその混晶である AlGaN は 3.4 から 6.2 eV におよぶ大きなエネルギーバンドギャップを有している。一般に大きなエネルギーバンドギャップを有する半導体は伝導帯の準位が高く、真空準位とのエネルギー差である電子親和力は小さくなる傾向があるため、AlGaN はフィールドエミッタに一般的に用いられている Si (4.85 eV) や Mo (4.6 eV) よりかなり小さい電子親和力をもつことが予想される。同時に物理的、化学的にも安定な材料であるため残留ガスなどとの相互作用が少ないことから、高効率で安定した電子放出が得られることが期待できる。こうした小さい電子親和力と安定な表面を有する材料としてはダイヤモンドが知られているが、ダイヤモンドは通常半絶縁性を示し、不純物ドーピングによる n 型伝導の制御が困難であるため、電子放出させるには何らかの方法で電子をダイヤモンドに注入してやる必要がある。窒化物半導体ではダイヤモンドと異なり n 型伝導の制御が比較的容易であり、電子の供給に問題が少ないこと、混晶の AlGaN においては AlN モル分率を制御することで電子親和力を変化させることができることなどが大きな特徴である。近年、AlN および高 AlN モル分率の AlGaN については負の電子親和力 (Negative Electron Affinity : NEA) を示すとの報告もなされ^{1,2)}、フィールドエミッタ材料として大きな注目を集めるようになってきた。しかしながら AlN モル分率が大きくなるとともにエネルギーバンドギャップが大きくなり、それに従い電子親和力が小さくなることが期待できるものの、高 AlN モル分率では n 型伝導の制御が困難となってくるため、フィールドエミッタとして最適な AlN モル分率を考慮するうえでも AlN モル分率に対する電子親和力の変化を調べることは重要である。

こうした窒化物半導体の電子親和力の値は電子放出特性のみならず、金属との界面でのショットキー障壁やヘテロ接合界面においてのバンド不連続を決定する重要な物性値である。前者は良好なオーミック電極やショットキー電極を形成するため、後者はヘテロ接合を利用した LED やレーザなどの発光素子でキャリアの閉じ込め等の特性をきめる際に重要である。このような重要な物性値であるにもかかわらず、現在にいたるまで報告例が少な

く詳細な検討はあまり行われてこなかった。また報告値も大きくばらついていることなど不明な点も多い。この原因として先ず窒化物半導体の結晶成長技術が完全に確立されているわけではなく、その結晶品質にばらつきがあることが考えられる。しかし最も大きな要因としては、高真空中での蒸着や MBE 法での作製が容易な金属や GaAs などの他の半導体が大気に曝すことなく表面の電子状態分析が可能であるのに対し、MBE 法での高品質結晶の作製例が少なく、主に気相中で結晶成長を行う窒化物半導体では、成長後の試料搬送時などに自然酸化膜を含む表面汚染の影響を受けやすいことがあげられる。しかも窒化物半導体が化学的に安定であり、表面清浄化などの表面処理技術の手法が確立されていないことが大きく関係していると考えられる。

本章では MOVPE 法により GaN および AlGaN の結晶成長を行い、その表面処理などに留意して電子親和力を測定し、AlN モル分率による変化などを観測することを目的とする。先ず AlGaN 成長層の AlN モル分率を評価するために X 線回折測定を用いた。また AlGaN の表面清浄化を目的として窒素イオンスパッタとアニールを用いた表面処理を行い、表面を清浄化した AlGaN の電子親和力測定を紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy : UPS) を用いて行った。

3.2 紫外線光電子分光分析 (UPS) について

本研究では電子親和力の評価に紫外光電子分光分析 (UPS) を用いた。先ずこの測定の概略、および本研究で用いる UPS 装置と主な測定条件などについて述べる。

3.2.1 UPS による電子親和力測定

一般に固体や表面の電子構造を探る手段として、紫外線や X 線を固体表面にあて電子が放出する現象、いわゆる光電効果を利用した方法がある。すなわち一定の波長の光で固体を照射した時、出てくる光電子の運動エネルギー分布を測定して、固体中の電子エネルギー準位の分布を知ることができる。これが固体やその表面における電子構造を探る重要な手段である光電子分光の原理である。

例えば、図 3.1(a) のような状態密度を持つ半導体に $h\nu$ の単色光を照射すれば図 3.1(b) のようなエネルギー分布で光電子が放出されると考えられる。遷移確率が電子状態に依存すること、物質内で励起された電子が表面に到達するまでに起こりうる散乱などによって、放出電子の運動エネルギー分布と固体の状態密度は全く同じではないが、おおよその特徴

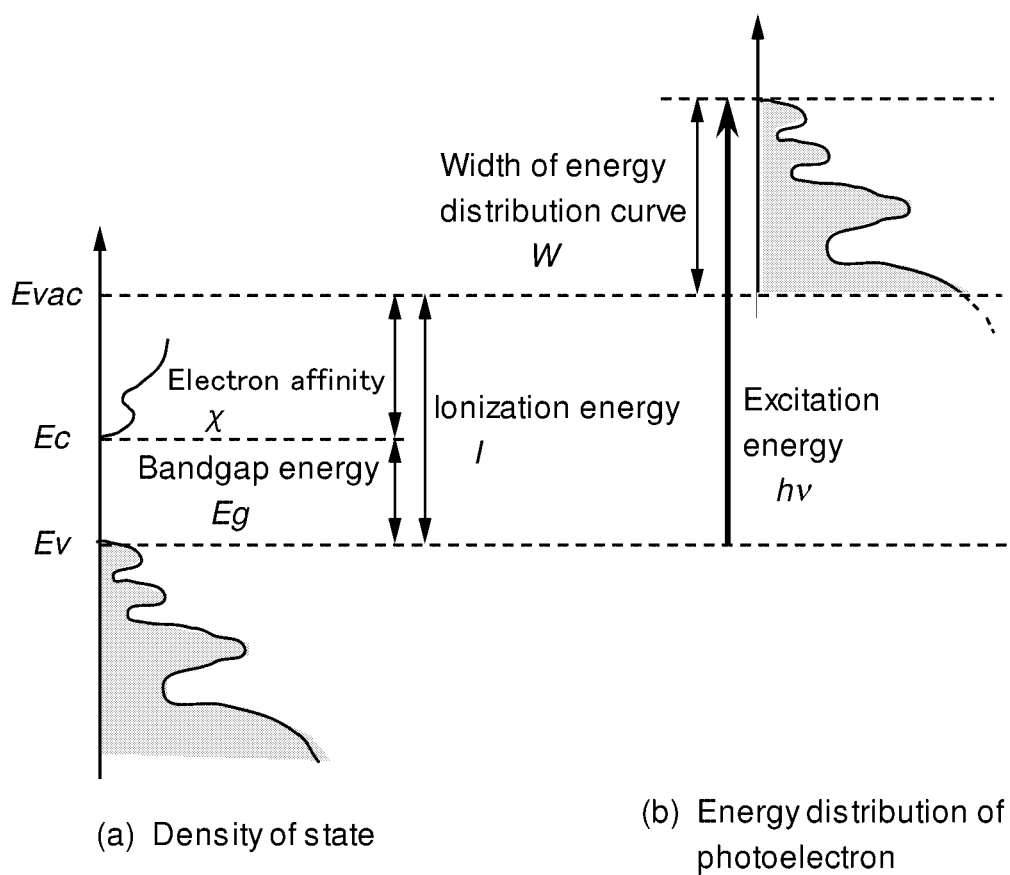


図 3.1: 光電子分光測定概念図

は再現されると考えられている。したがって放出電子の運動エネルギー分布曲線のエネルギー幅 W を測定すれば、物質のイオン化エネルギー I は

$$I = h\nu - W \quad (3.1)$$

と表される。また半導体の電子親和力 χ はイオン化エネルギー I とバンドギャップエネルギー E_g の差として与えられるから

$$\chi = h\nu - W - E_g \quad (3.2)$$

と求めることができる。このように物質に比較的高いエネルギーの単色光を照射し、放出電子のエネルギー分布を測定することで、電子親和力の測定が可能である。光電子分光測定において励起光として紫外線領域の光を用いるものを紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy : UPS)、X線領域の光を用いるものをX線光電子分光 (X-ray Photoemission Spectroscopy : XPS) と呼んでいる。光電子の試料表面からの脱出深さは図 3.2 のように励起光のエネルギーによって異なり³⁾、He 放電ランプの He I あるいは He II 共振線を用いた UPS では 5 - 10 Å 程度、Mg- $K\alpha$ や Al- $K\alpha$ の X 線を用いた XPS では 20 Å 程度であるため、UPS の方が XPS よりも最表面での分析となる。また励起光のエネルギーが 20 - 40 eV 程度である UPS は一般的に価電子の電子構造を調べるのに適しており、1000eV 以上の高い励起エネルギーを用いる XPS ではより強く束縛されたコアレベルの電子についての情報を得ることができ、この情報は定量分析などに利用される。

その他電子親和力の測定には励起光の波長を変化させて光電子の放出量を測定する光電収量測定や、標準物質との接触電位差を測定する Kelvin 法などがあるが、本研究では表面の電子状態に関して詳細な解析が可能な UPS による電子親和力の測定を行う。

3.2.2 UPS 装置と分析条件の概略

本研究で用いた分析装置の概略を図 3.3 に示す。試料は装置内に導入後、スパッタ室および熱処理室からなる前処理チャンバーで表面処理を行った後、分析チャンバーに移して UPS を行う。分析チャンバーは 7×10^{-8} Pa の超高真空に保たれている。UPS における紫外光源としては He 放電ランプの He I 共振線 ($h\nu = 21.2$ eV) とし、光電子の分光系は同心半球型のエネルギー分析器を用いている。全体として光電子のエネルギー分解能はほぼ 0.1 eV となっている。分析試料には -10 V のバイアスを印加して、特に光電子の立ち上がり領域の検出において、チャンバーや検出器からの光電子の影響を避けるようにした⁴⁻⁶⁾。なお

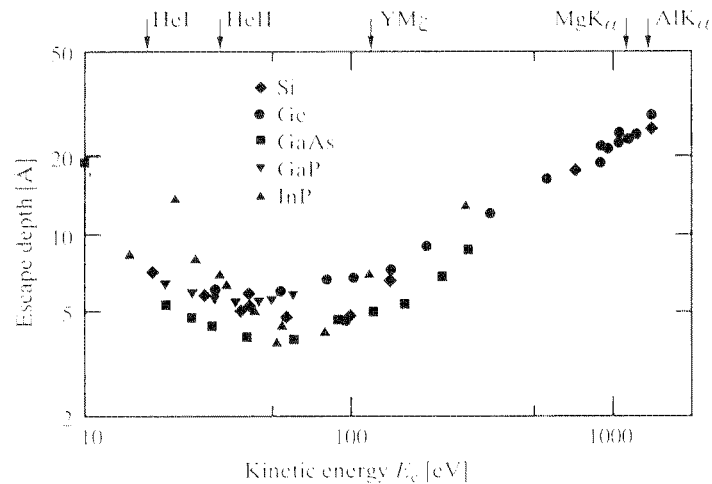


図 3.2: 試料からの光電子脱出深さ³⁾

本研究では紫外光源として 21.2 eV の He I を用いるので、図 3.2 より測定領域は表面から 10 Å 以下の範囲の最表面での分析である。

3.3 AlGa_xN 混晶の結晶成長とその成長条件

試料は (0001) 面サファイア基板の上に n 型伝導性を有する Al_xGa_{1-x}N/GaN 層を成長させた。ここで下地となる GaN は基板との格子不整合などで界面付近に多く発生する結晶欠陥の影響を少なくするとともに、UPS 測定の際に GaN に比べて不純物の活性化率が低く抵抗が高くなりがちな AlGa_xN 層や絶縁性のサファイア基板に起因したチャージアップを抑制するために形成される。サファイア基板の成長前処理としては、まずアセトンおよび 2-プロパノール中での超音波洗浄による脱脂洗浄を行う。その後王水での金属付着物の除去と純水洗浄、バッファードフッ酸による酸化膜の除去と純水洗浄を行い、最後に N₂ ブロー乾燥させた後、反応管のサセプタにセットした。反応管およびガス配管を真空排気した後、H₂ で系全体を満たし大気圧とした。

結晶成長は図 3.4 に示す成長プログラムに従って行った。結晶成長は Ga 原料にトリメチルガリウム (TMGa)、Al 原料にトリメチルアルミニウム (TMAI)、N 原料にアンモニア (NH₃) を用いた有機金属気相成長 (MOVPE) 法によりサファイア基板上に形成した。n 型伝導の制御にはモノメチルシラン (MMSi) を原料にして Si 不純物をドーピングすること

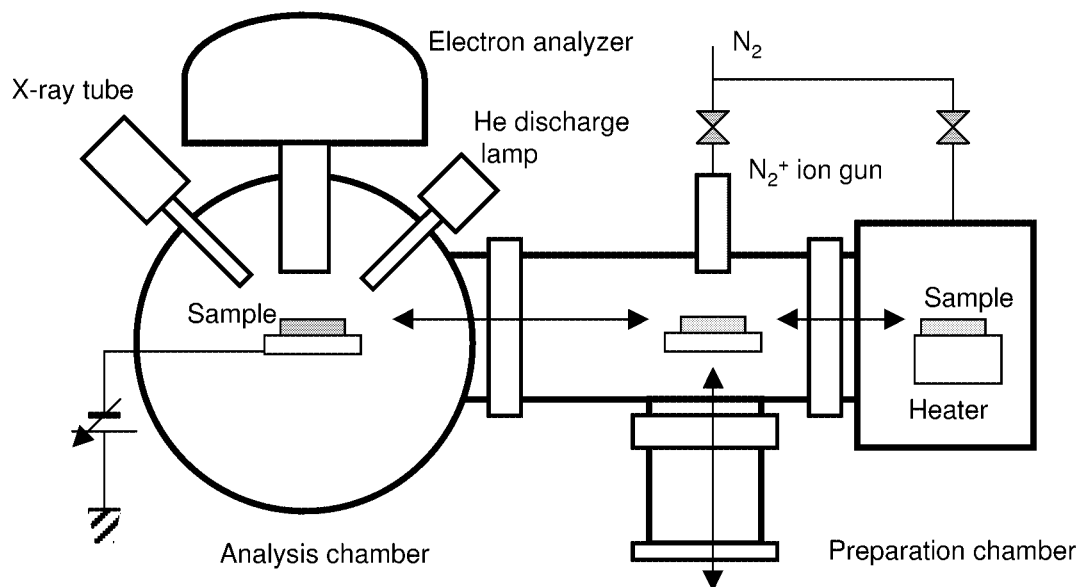


図 3.3: UPS 装置概略

により行った。まず H_2 雰囲気中 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間、サファイア基板のサーマルクリーニングを行う。その後 $400\text{ }^\circ\text{C}$ に降温し、 NH_3 および TMAI を導入して AlN 低温堆積緩衝層 (low temperature growth AlN : LT-AlN) を 50 nm 堆積する。次に NH_3 を供給したまま $1020\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、TMGa および MMSi を導入して n 型 GaN を $4\text{ }\mu\text{m}$ 成長させる。その後温度を保持したまま今度は TMAI、TMGa および MMSi を導入して n 型 AlGaIn を 100 nm 成長させた。この時、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) によって測定される Si ドーピング濃度が GaN 層および AlGaIn 層ともに 10^{19} cm^{-3} となるように MMSi の供給量を調整しておく。また成長終了後の冷却時には成長層表面の熱分解を防ぐために $400\text{ }^\circ\text{C}$ になるまで NH_3 の供給を続けた。

表 3.1 にそれぞれの成長条件を示す。窒化物半導体の結晶成長では V/III 比を大きくすることが良好な成長層を得るために必要であるとされている。また AlGaIn の結晶成長では TMAI と NH_3 が付加反応を起こしやすく成長を阻害する可能性があるため、キャリア H_2 ガスをより多く流してガス流速を速め、付加反応をできるだけ抑えて均一な成長ができるようにした。なお走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) 観察や X 線回折測定などに伴う試料搬送や電子線照射等による表面汚染の UPS 分析への影響を避けるために、結晶成長時には同時に 2 枚の基板をセットし、作製した試料をそれぞれ表面形態や

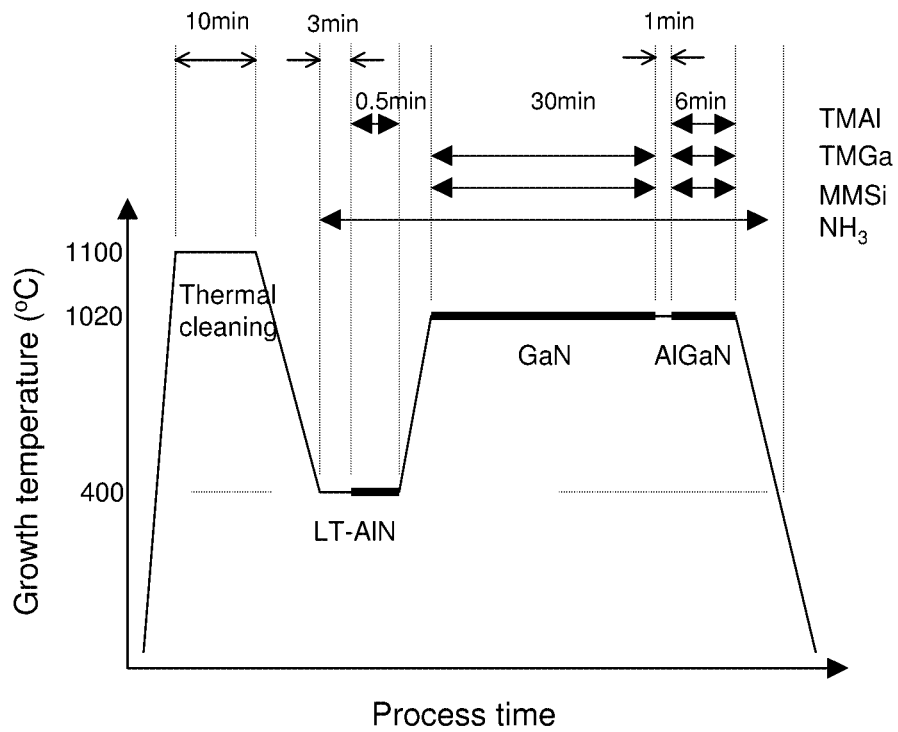


図 3.4: AlGa_N/Ga_N 結晶成長温度プログラム

表 3.1: AlGaIn/GaN 結晶成長条件

	LT-AlN	GaN	AlGaIn
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	-	92.0	36.8
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	22.08	-	5.52 - 22.08
MMSi (slm 9.35ppm)	-	50	5 - 20
H ₂ (slm)	11	9	15
NH ₃ (slm)	4	4	4
Growth temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400	1020	1020
Growth time (min)	0.5	30	6
Thickness (μm)	0.05	4	0.1

組成等の評価用試料と UPS 分析用試料と分けて測定を行った。同時に成長した 2 枚の試料間での特性等の違いはほとんどないものと思われる。なお成長した AlGaIn 層の AlN モル分率は X 線回折測定により AlGaIn および下地 GaN の回折ピーク角度差からベガード則を仮定して求めた。

3.4 AlGaIn 成長層の表面清浄化

AlGaIn 成長層は、成長終了後の大気中での搬送時などにおける表面汚染の影響が避けられず、化学的エッチングなどによる汚染層の除去も容易ではない。大気暴露などによる C や O 等の表面汚染層は UPS などの表面分析のみならず、電子放出特性や接触抵抗の低いオーミック電極を形成する際にも影響を与えることが知られている⁷⁾。本節では窒化物半導体の表面処理法について述べる。

3.4.1 窒化物半導体の表面処理

窒化物半導体、特に GaN における表面清浄化の試みは Hedman と Martensson らによって初めてなされている⁸⁾。彼等は HVPE 法で成長した GaN 層を 100 $^{\circ}\text{C}$ の H₃PO₄ でエッチングした後 300 $^{\circ}\text{C}$ のアニール処理を行って XPS 分析した結果、アニール処理によって表面の C と O はいくらか除去されるものの、まだ清浄化が十分でないことを報告している。これ以降はすべて MOVPE 法でサファイアあるいは 6H-SiC 基板に成長した GaN 層に関してであるが、Hunt らは Ar⁺、Xe⁺、N₂⁺ スパッタとそれに続くアニール処理の組合せにつ

いて検討している⁹⁾。同様な手法は Ma らによっても報告されている⁴⁾が、5 keV の N_2^+ スパッタと超高真空中で 500 °C のアニール処理によりオージェ電子分光分析における N/Ga 元素比が 0.5 程度から 0.8 に上昇するとともに、明確な (1×1) の高エネルギー反射電子線回折 (reflection high-energy electron diffraction : RHEED) パターンが観測されることを報告している。また Kahn らは超高真空中において 600-900°C での Ga フラックス照射、あるいは Ga フラックス照射と 900°C でのアニール処理を組合せることでオージェ電子分光分析で O *KLL* ピーク強度が N *KLL* の 2% にまで減少し、低エネルギー電子線回折 (low-energy electron diffraction : LEED) において (1×1) パターンを得ている¹⁰⁾。 N_2^+ スパッタとアニール処理では比較的低エネルギーの N_2^+ を用いて表面汚染層をスパッタにより物理的に除去した後、アニールで試料表面に生じたダメージを回復させるとともに比較的蒸気圧の高い GaO_x などを除去するものであると考えられる。また Ga フラックス照射とアニール処理では、Ga フラックスの照射によって表面に付着した O などを照射した Ga で還元し、表面に形成された GaO_x や過剰な Ga などをアニールにより除去するものとされる。

ただ超高真空中で比較的高い熱処理温度を必要とするこれらの処理は、フィールドエミッタや発光ダイオードなどの実際の素子では生産性などの点で必ずしも適用が容易ではないという難点もある。表面清浄化について特に p 型 GaN に対して接触抵抗の低いオーミック電極を得るための前処理工程などで化学的エッチングを利用したいくつかの試みがなされてきた。Kim と Lee らは沸騰王水により¹¹⁾、また Jang と Seong らは同様に沸騰バフアードフッ酸と沸騰硫化アンモニウム液の 2 段階処理により¹²⁾、またごく最近、Kim と Park らは N_2 プラズマ処理後に塩酸処理を施すことにより¹³⁾ 表面汚染層が除去され、低接触抵抗のオーミック電極が形成されたことを報告している。しかしながら King らが報告しているように HCl や HF 系のエッチング処理後は表面での F や Cl の残留が顕著に観測され⁷⁾、主に化学的エッチングによる表面の清浄化についてはまだ課題を残しているのが現状である。

これらの知見から、最近 Wu らは N_2^+ スパッタと 900 °C のアニール処理を繰り返し行うことによって^{5,14)}、また Bermudez らは高真空中で Ga フラックス照射とアニール処理を組合せる手法で¹⁵⁾、GaN および AlN のそれぞれ清浄な表面を形成し、UPS 測定を行っている。これらは真空中での処理であり、前処理チャンバーから分析チャンバーに超高真空中で試料を搬送することで、処理後に大気に曝すことなく分析が可能となる。Bermudez らはまた、 N_2^+ スパッタあるいは Ga フラックス照射を用いる両者の処理方法において清浄化の効果がほぼ同じであることも示している¹⁶⁾。そこで我々は N_2^+ スパッタとアニール処理を利用して GaN および GaN と AlN の混晶である AlGaN において表面の清浄化を行った。

3.4.2 表面処理による清浄化

AlGaIn/GaN 試料は成長終了後、成長装置の反応管から N₂ で満たされたグローブボックスへと移す。表面処理直前に大気中にて試料を搬送して、UPS 測定装置の分析チャンバーに接続された前処理チャンバーに導入し、N₂⁺ スパッタとアニール (Ion Sputtering and Annealing : ISA) 処理により表面を清浄化する。まずスパッタ室で 1.5 keV の N₂⁺ により表面を 10 分間スパッタし、その後試料を熱処理室に移して高真空中で 900 °C に加熱して 10 分間アニール処理を行う。この処理を 5 サイクル程度繰り返す。アニール処理は高真空中で行うが、ある程度清浄化が進んでからは N₂ 雰囲気でのアニールが効果があることが報告されている⁵⁾ため、N₂ 分圧 1×10⁻⁴ Pa で 900 °C 10 分間のアニール処理をあわせて行った。

Wu らは同様な条件で GaN 成長層の清浄化処理を行い、オーグエ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy : AES) 分析で N/Ga 元素比がほぼ 1 になること、LEED により (1×1) のパターンが観察されることを報告しており⁵⁾、この手法により清浄表面が得られているものと考えられる。同様な表面処理は AlGaIn 成長層についても行った。また He I 励起の UPS スペクトルでは光源に含まれる He II 線 (40.8 eV) によって励起された Ga 3d ピーク (結合エネルギーは約 20 eV) のスペクトルが立ち上がりの部分でオーバーラップするとの報告¹⁵⁾もあるが、本研究ではこうした影響は観測されなかった。

3.5 測定結果とその検討

3.5.1 GaN 成長層の電子親和力

表面を清浄化した GaN について得られた UPS スペクトルを図 3.5 に示す。スペクトルの形状は同じ ISA 処理を用いた他の報告¹⁷⁾や Ga フラックスの照射とアニールを組合せた報告例^{15,16)}をほぼ再現しており、表面汚染等の影響を除いた測定ができているものと思われる。またこのスペクトルから価電子帯上端 (Valence Band Maximum : VBM) のエネルギーとフェルミレベルの差 ($E_{VBM} - E_F$) として 3.0 eV が得られる。GaN のバンドギャップエネルギーは 3.4 eV であり、フェルミレベルは伝導帯下端より 0.4 eV だけ下に位置することになる。ここで $E_{VBM} - E_F$ の値は Eyckeler ら¹⁸⁾が報告した 2.94 eV とほぼ一致し、Wu ら⁵⁾の報告した 2.6 eV より少し大きい。これは用いる基板 (Wu らは 6H-SiC を用いている) や n 型不純物のドーピング濃度などにより、表面準位密度やバルク状態でのフェルミレベル位置が異なることによると思われる。

また GaN 表面でのエネルギーレベルを模式的に示すと図 3.6 のようになる。試料は高い

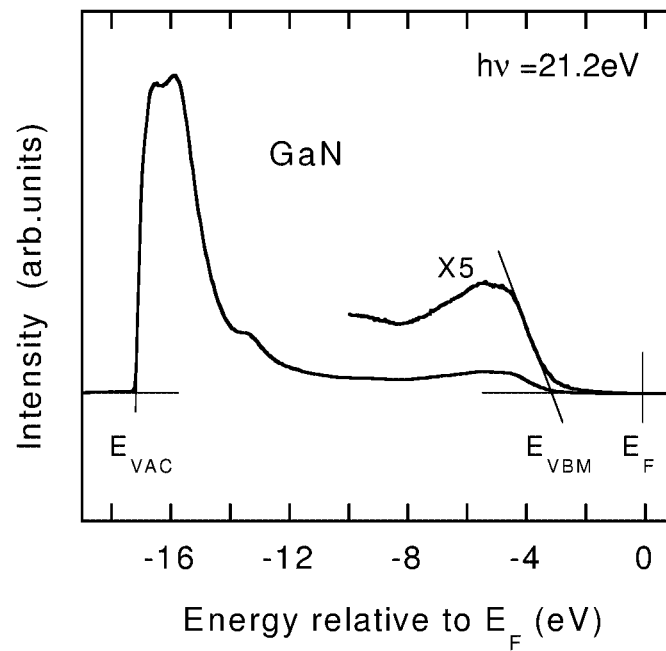


図 3.5: GaN 清浄表面の UPS スペクトル

n型伝導を示すため、バルク状態におけるフェルミレベルはほぼドナーレベル近傍に位置していると考えられる。ここでドナーの活性化エネルギーを50 meVとすれば、先ほどの実験結果から最表面においてフェルミレベルは伝導帯下端より0.4 eVだけ下に位置しているから、バルク状態と最表面でのエネルギーバンドの状態を比べると、最表面においてエネルギーバンドはバルク状態より0.35 eVだけ上方に曲がっていることになる。

次に図3.5のUPSスペクトルから、光電子のエネルギー分布曲線の幅 W を測定すると14.2 eVが得られる。したがって式3.1からGaNのイオン化エネルギー I は入射光のエネルギー21.2 eVから14.2 eVを差し引いて7.0 eVとなる。また式3.2から、GaNの電子親和力はこの値からさらにGaNのバンドギャップエネルギーを引くことで求められる。室温でのGaNのバンドギャップエネルギーは3.4 eVであるから、GaNの電子親和力は $7.0 - 3.4 = 3.6$ eVと求めることができる。これはWuらの報告値¹⁴⁾ 3.5 ± 0.1 eVあるいはEyckelerらの報告値¹⁸⁾ 3.35 ± 0.1 eVとほぼ一致したものとなった。

3.5.2 AlGaN成長層の電子親和力

GaNにおける測定が従来の報告例とほぼ一致し、表面清浄化手法や解析法が妥当であることを基にして、これまでほとんど解析されていないAlGaNについても同様にUPSスペクトルの測定を行った。結果を図3.7に示す。各スペクトルは価電子帯上端のエネルギー(E_{VBM})を基準にして示してある。まずスペクトルの形状について見てみると、すべてのスペクトルにおいて-11 eV付近に小さなピークがある。EyckelerらはHe II励起(40.8 eV)のスペクトルにおいても同じ運動エネルギーにおいてピークが見られることを報告している¹⁸⁾ことから、これは伝導帯下端から $h\nu - E_g - 11$ eV = 6.8 eVだけ上の、高い状態密度を有するエネルギーレベルに蓄えられた電子が、二次電子として放出されたものであることが予想される。

また測定したスペクトルには-13 eV付近に大きなピークが見られる。BenjaminらもMOVPE法で作製し表面処理をしていないAlGaNのUPSスペクトルにおいて同様なピークを観測し、NEAによる強い二次電子放出によるものであるとしている²⁾。しかしXuとChingはAlNおよびAlGaNにおける第一原理計算によりこのエネルギーレベルにおいて大きな状態密度を形成していることを明らかにしており¹⁹⁾、またWaldropとGrantもAlNのXPS測定において同じエネルギーレベルで狭いピークを観測している²⁰⁾。これらの報告などからAlGaNの価電子帯ではこのエネルギー付近で大きな状態密度が形成されており、今回観測されたこのピークは、NEAによる強い二次電子放出によるものではなく、AlGaN

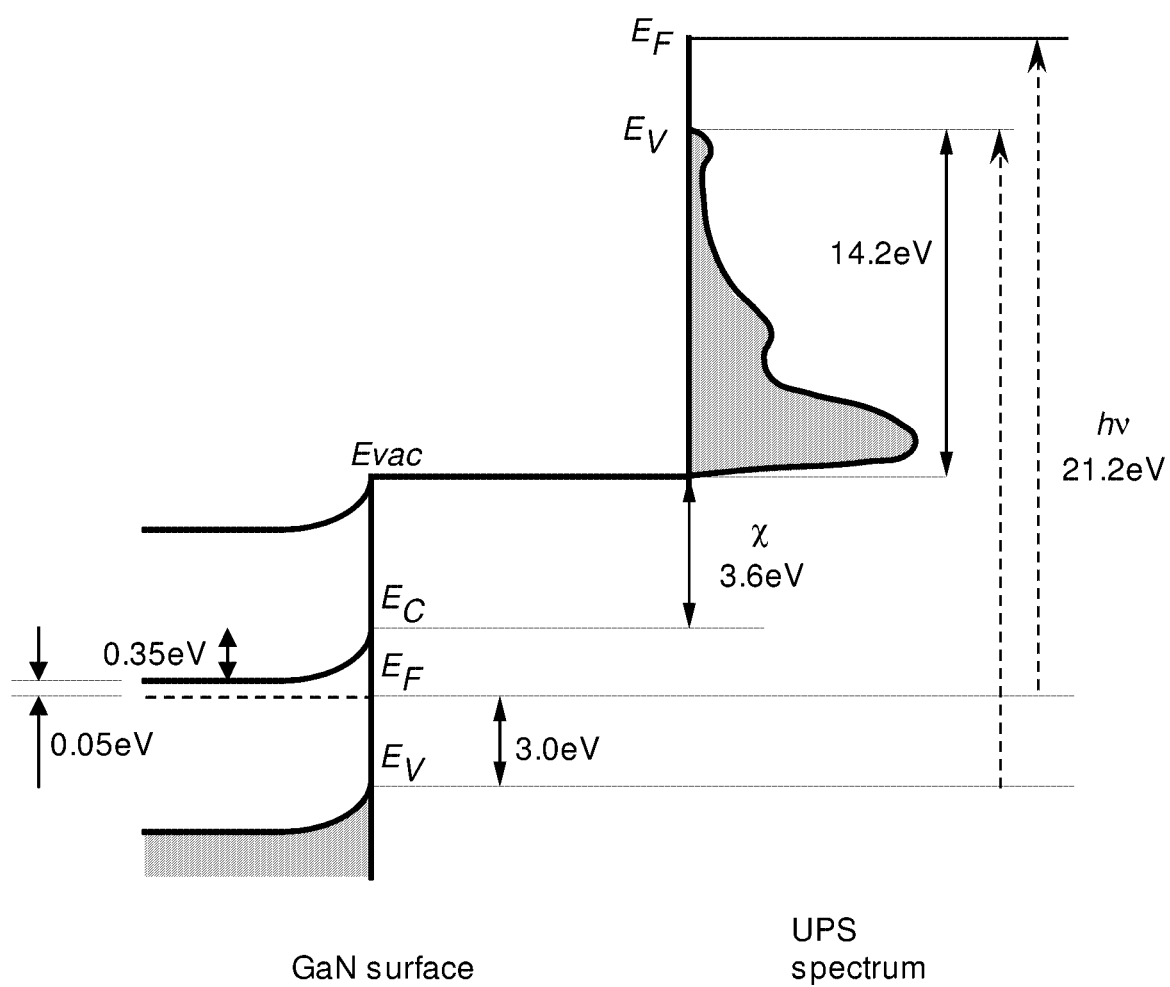


図 3.6: GaN 清浄表面のエネルギーレベル模式図

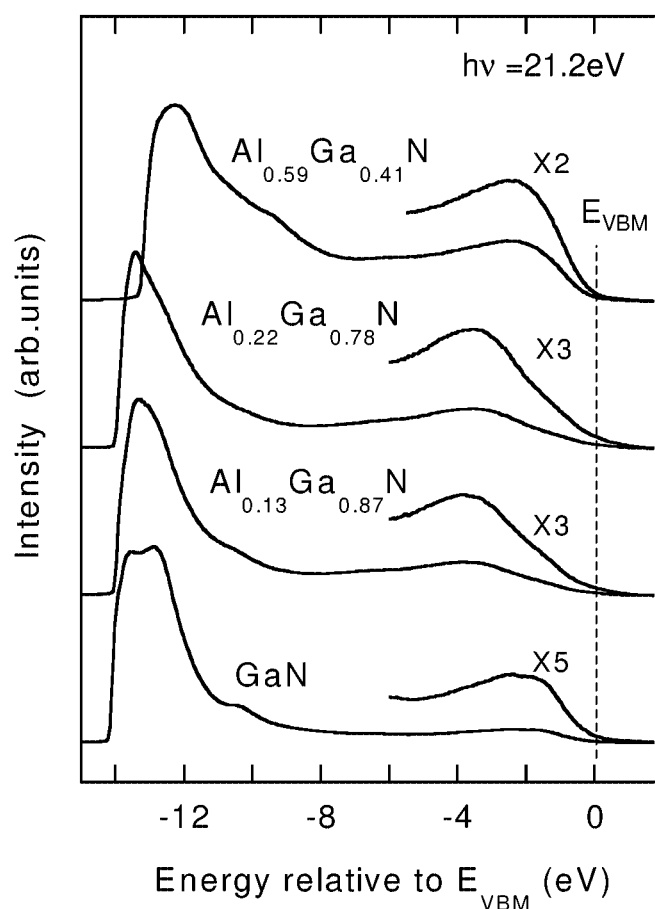


図 3.7: AlGaIn 清浄表面の UPS スペクトル

の価電子帯におけるこの大きな状態密度を反映したものであると考えられる。

続いてそれぞれのスペクトルからエネルギー分布曲線の幅 W を測定し、GaN の場合と同様に電子親和力を求めた。その結果、AlN モル分率 x が 0.13、0.22、0.59 の場合にそれぞれ電子親和力 χ が 3.4、3.2、2.9 eV となった。これを AlN モル分率の変化に対して示すと図 3.8 となる。AlN モル分率が大きくなるにしたがって電子親和力はほぼ直線的に小さくなっていくこと、ほぼ全 AlN モル分率に渡って正の電子親和力を有することが確認された。また図 3.8 にて x を 1 に外挿した AlN の電子親和力は約 2 eV であり、表面清浄化した AlN での報告値^{14,17,21,22}(1.9 - 2.1 eV) とほぼ一致した値が得られた。

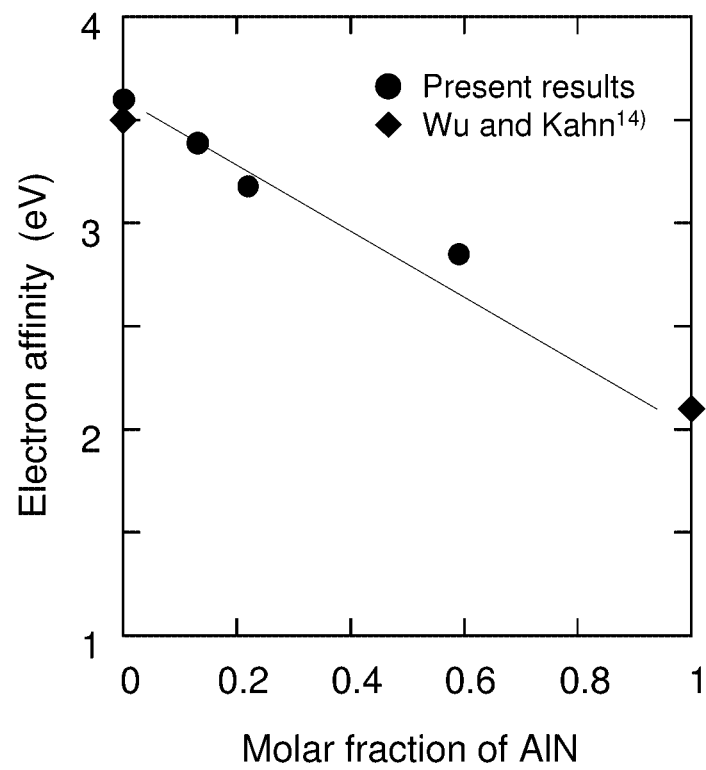


図 3.8: AlGaN の電子親和力

3.5.3 AlN/GaNのバンド不連続

UPS分析で得られた電子親和力の値は電子放出特性のみならず、金属との界面でのショットキー障壁やヘテロ接合界面においてのバンド不連続を決定する物性値である。前者は良好なオーミック電極やショットキー電極を形成するため、後者はヘテロ接合を利用したLEDやレーザなどの発光素子でキャリアの閉じ込め等の特性をきめる際に重要である。ここでUPS分析により測定したGaNの電子親和力(3.6 eV)と外挿して求めたAlNの電子親和力の値(2 eV)から、AlNとGaNの界面における伝導帯の不連続量を算出すると1.6 eVとなり、エネルギーバンドギャップの差(6.2 - 3.4 = 2.8 eV)から価電子帯の不連続量は1.2 eVと求められる。これまで報告されているAlN/GaN界面での価電子帯の不連続量をまとめたのが表3.2であり、さまざまな理論計算や実験などがなされているが、その値は0.5 - 1.4 eVと大きくばらついている。ここで窒化物半導体は極性を有する材料であり、自発分極やAlN/GaNヘテロ構造の格子不整合に起因する内部応力が分析結果に影響を及ぼす可能性がある。内部応力によるピエゾ効果は下地結晶の違いによる非対称のAlN/GaNとGaN/AlN構造での分析結果の違いとしてもあらわれるが、Martinらによればこの系での差は高々0.03 eV程度であり²⁶⁾、報告値のばらつきを説明することはできない。このようなばらつきは他の窒化物半導体ヘテロ接合であるInN/GaNやInN/AlNなどでも報告されている²⁴⁾。これらはまだ測定例が少ないこともあるが、成膜条件や表面状態の違いなど、窒化物半導体の結晶品質や表面状態が必ずしも同じでないことが要因の一つであることは間違いない³⁰⁾。また測定においても我々の実験ではUPSスペクトルの分解能は約0.1 eVであるが、スペクトルのエネルギー幅 W 、特に価電子帯上端のエネルギー(E_{VBM})の算出においては、高エネルギー側でのスペクトルの立ち上がりが必ずしも急峻ではないことから分解能より大きな解析誤差を含んでいるものと思われ、他の報告においても最大 ± 0.3 eVの誤差を示している^{15,21,22,31)}。したがってより正確な値を得るために電子状態分析における解析精度をさらに上げていくことも重要であると思われる。

3.6 まとめ

本章ではMOVPE法によりサファイア基板の上にAlGaN/GaN層を成長し、UPS分析によりAlGaNの電子親和力を測定することを目的として研究を行った。成長層は測定装置に導入する際に大気に曝されるため、表面がCやOで汚染される可能性が高い。したがって測定前の試料表面処理法の検討を行った上で分析を行い、以下に示す結果を得た。

表 3.2: AlN/GaN 界面における価電子帯の不連続量

	ΔE_V (eV)	解析方法	結晶構造	結晶成長法
Albanesi <i>et al.</i> ²³⁾	0.85	LMTO (Calc.)	閃亜鉛鉱	-
Wei and Zunger ²⁴⁾	0.84	LAPW (Calc.)	閃亜鉛鉱	-
Wei and Zunger ²⁴⁾	0.81	LAPW (Calc.)	ウルツ鉱	-
Martin <i>et al.</i> ²⁵⁾	0.8 ± 0.3	XPS (Exptl.)	ウルツ鉱	MBE
Martin <i>et al.</i> ²⁶⁾	0.7 ± 0.24	XPS (Exptl.)	ウルツ鉱	MBE
Waldrop and Grant ²⁰⁾	1.36 ± 0.07	XPS (Exptl.)	ウルツ鉱	MBE
Sitar <i>et al.</i> ²⁷⁾	1.4	CL/PL (Exptl.)	ウルツ鉱	MBE
Baur <i>et al.</i> ^{28,29)}	0.5	PL (Exptl.)	ウルツ鉱	MOVPE
This work	1.2 (esimate)	UPS (Exptl.)	ウルツ鉱	MOVPE

LMTO = linear muffin tin orbital, LAPW = linearized augmented plane wave

1. AlGaIn/GaN 成長層を窒素イオンスパッタとアニール処理を繰り返し行うことによって清浄な表面を得ることができ、表面汚染層による測定への影響を最小限にすることができた。
2. 清浄表面 GaN の UPS 分析により、価電子帯上端のエネルギーとフェルミレベルの差から、最表面においてエネルギーバンドが 0.35 eV だけ上方に曲がっていることが確認された。また GaN の電子親和力として 3.6 eV の値が得られた。これは最近 Wu らや Eyckeler らによって報告されている値とほぼ同じであった。
3. 同じく表面処理した清浄表面 AlGaIn の UPS 分析から、AlN モル分率が高くなるにしたがって AlGaIn の電子親和力が直線的に減少することがわかった。外挿して求めた AlN 電子親和力は約 2 eV であり、全 AlN モル分率において AlGaIn の電子親和力は正の値を示した。これは AlN や高 AlN モル分率において負の電子親和力を示すとした Benjamin らの報告とは異なる。これは UPS スペクトルピークの同定に差異があることと、Benjamin らが試料を MOVPE 法で成長後、表面処理なしで UPS 分析していることが影響している可能性がある。
4. UPS 分析の結果から AlN/GaN ヘテロ接合の価電子帯の不連続量を求めると 1.2 eV となる。これまで報告されている値は 0.5 - 1.4 eV と大きくばらついており、比較が難しいが、成膜条件や表面状態の違いなど、窒化物半導体の結晶品質や表面状態が必ずしも同じでないことや、測定時の解析誤差が UPS 分析の分解能である 0.1 eV よりも大きいことなども影響していると考えられる

参 考 文 献

- 1) M. C. Benjamin, C. Wang, R. F. Davis and R. J. Nemanich: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3288.
- 2) M. C. Benjamin, M. D. Bremser, T. W. Weeks, Jr., S. W. King, R. F. Davis and R. J. Nemanich: Appl. Sur. Sci. **104/105** (1996) 455.
- 3) P. Y. Yu and M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, Heidelberg 1996) Chap.8, p.420.
- 4) J. Ma, B. Garni, N. Perkins, W. L. O'Brien, T. F. Kuech and M. G. Lagally: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3351.
- 5) C. I. Wu, A. Kahn, N. Tasker, D. Dorman and D. Gallagher: J. Appl. Phys. **83** (1998) 4249.
- 6) A. Schmidt, M. L. Anderson and N. R. Armstrong: J. Appl. Phys. **78** (1995) 5619.
- 7) S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser, K. M. Tracy, C. Ronning, R. F. Davis and R. J. Nemanich: J. Appl. Phys. **84** (1998) 5248.
- 8) J. Hedman and N. Martensson: Phys. Scr. **22** (1980) 176.
- 9) R. W. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro, K. M. Chen, L. Sorba, P. I. Cohen, W. Gladfelter, J. M. van Hove, J. N. Kuznia, M. A. Kahn and A. Franciosi: Physica B **185** (1993) 415.
- 10) M. A. Kahn, J. N. Kuznia, D. T. Olson and R. Kaplan: J. Appl. Phys. **73** (1993) 3108.
- 11) J.-K. Kim, J.-L. Lee, J. W. Lee, H. E. Shin, Y. J. Park and T. Kim: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2953.

- 12) J.-S. Jang, S. J. Park and T.-Y. Seong: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 2667.
- 13) S.-W. Kim, J.-M. Lee, C. Huh, N.-M. Park, H.-S. Kim, I.-H. Lee and S.-J. Park: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3079.
- 14) C. I. Wu and A. Kahn: *J. Vac. Sci. & Technol. B* **16** (1998) 2218.
- 15) V. M. Bermudez, T. M. Jung, K. Doverspike and A. E. Wickenden: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 110.
- 16) V. M. Bermudez: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1190.
- 17) C. I. Wu, A. Kahn, E. S. Hellman and D. N. E. Buchanan: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1346.
- 18) M. Eyckeler, W. Mönch, T. U. Kampen, R. Dimitov, O. Ambacher and M. Stutzmann: *J. Vac. Sci. & Technol. B* **16** (1998) 2224.
- 19) Y. N. Xu and W. Y. Ching: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4335.
- 20) J. R. Waldrop and R. W. Grant: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2879.
- 21) C. I. Wu and A. Kahn: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 546.
- 22) C. I. Wu and A. Kahn: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1433.
- 23) E. A. Albensi, W. R. L. Lambrecht and B. Segall: *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2470.
- 24) S. H. Wei and A. Zunger: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2719.
- 25) G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwall, A. Rockett, H. Morkoc, W. R. L. Lambrecht and B. Segall: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 610.
- 26) G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett and H. Morkoc: *Appl. Phys. Lett.* **86** (1996) 2541.
- 27) Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yan, R. F. Davis, J. Ruan and J. W. Choyke: *Thin Solid Films* **200** (1991) 311.

- 28) J. Baur, K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann and J. Schneider: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2211.
- 29) J. Baur, K. Maier, M. Kunzer and U. Kaufmann: Mater. Sci. Eng. B **29** (1995) 61.
- 30) S. W. King, C. Ronning, R. F. Davis, M. C. Benjamin and R. J. Nemanich: J. Appl. Phys. **84** (1998) 2086.
- 31) C. I. Wu and A. Kahn: J. Appl. Phys. **86** (1999) 3209.

第4章 選択成長による六角錐構造の形成

4.1 はじめに

フィールドエミッタにおいては、高い電子放出効率を得るためにはエミッタ材料として電子親和力の小さい材料を用いることの他に、エミッタの電子放出部をできるだけ尖鋭な形状にして、低い印加電圧でも電子放出部に高い電界を発生させて電子放出を促進させることが有効である。したがってフィールドエミッタは鋭利な先端を有するコーン形状として、その先端部より電子を放出させることが一般的に用いられ、窒化物半導体を用いたフィールドエミッタを作製する場合においてもこのようなコーン形状を形成することが有効であると考えられる。ここでは窒化物半導体における微細構造作製に関する手法として、結晶成長プロセスにおいて目的の構造を作製する選択成長 (Selective Area Growth : SAG) 技術について検討する。

窒化物半導体の選択成長ではファセットで囲まれたレーザ構造の作製や横方向成長を利用した埋め込み構造などさまざまな報告がなされている¹⁻⁶⁾が、Kitamuraらが提案したドットパターン上への選択成長では図 4.1 に示すように六角錐構造の GaN が得られることから⁷⁾、近年、これを利用したフィールドエミッタの作製も提案されるようになった^{8,9)}。しかしながら Kitamura らは六角錐構造の先端部分に自己停止面と呼ばれるファセットが残り、鋭利な先端が得られない場合があることも報告しており、自己停止面の出現は成長条件に大きく依存し、一般に成長温度が高いほど、また原料供給速度が小さいほど自己停止面が形成されやすいとしている。一方で自己停止面を形成させないようにすると成長途中における上面はラフニングがおこりやすいことも報告されている¹⁰⁾。これらは成長初期の状態やファセット表面での成長モードに大きく影響されると考えられるが、窒化物半導体において成長条件によるファセット形状や成長中のモルフォロジーの変化など不明な点も多い。また AlGaN など Al を含む系では、第 3 章で明らかにしたように GaN より小さい電子親和力が得られるが、Al の原料である TMAI が非常に活性でマスク材と反応しやすいことや Al 反応種のマスク上での表面拡散長が短いことなどから、選択成長時にマスク上への多結晶の析出が発生して選択性が著しく低下することも報告されている⁹⁾。

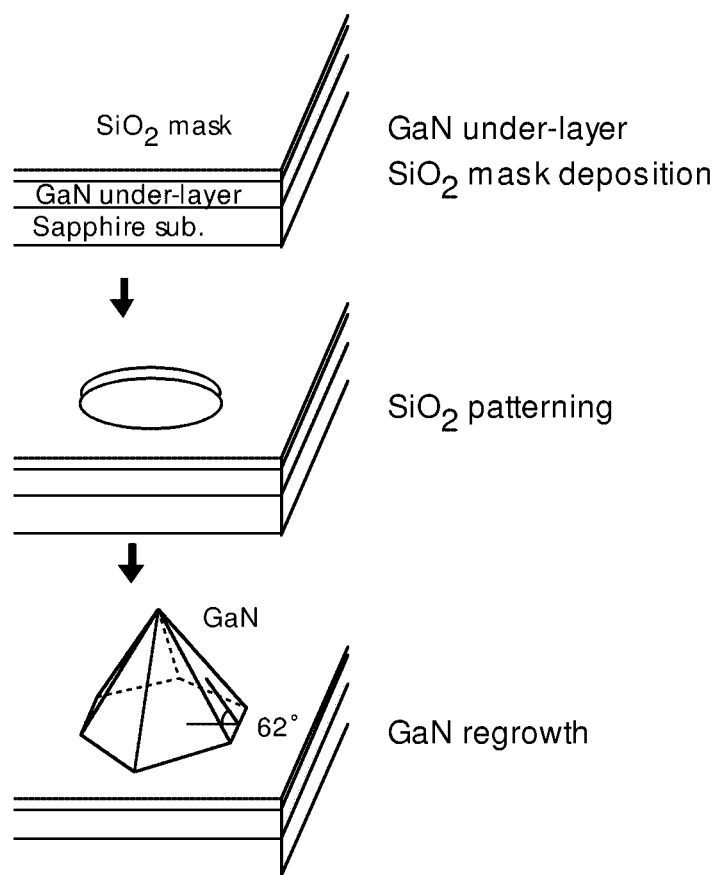


図 4.1: 選択成長による GaN 六角錐構造形成

本章では GaN の選択成長における成長条件とファセットの形態やモルフォロジーの関係について調べるとともに、Al を含む系において AlGaIn/GaN 二層構造を有する六角錐構造の作製を試みた。

4.2 選択成長用基板の作製

まず選択成長の下地となる選択成長用基板の作製について述べる。ここでは選択成長用基板としては (0001) 面のサファイア上に低温堆積緩衝層技術を用いて下地となる膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の Si ドープ n 型 GaN 層をエピタキシャル成長したものを用いた。したがってこの基板上に GaN を選択成長する場合は、成長自体はホモエピタキシャル成長となる。選択成長用基板としては他に 6H-SiC 基板上に下地 GaN 層を成長したものや¹¹⁾、(111)Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させるもの¹²⁾などが報告されているが、サファイア上の GaN が基板品質や低温堆積緩衝層技術などの点から最も高品質な選択成長用基板が安定して得られると思われる。

下地 GaN 層の結晶成長は前章で UPS 分析に用いた GaN の成長条件とほぼ同じである。(0001) 面サファイアを基板に用い、成長前処理としては、先ずアセトンおよび 2-プロパノール中での超音波洗浄による脱脂洗浄を行う。その後王水での金属付着物の除去と純水洗浄、バッファードフッ酸による酸化膜の除去と純水洗浄を行い、最後に N_2 ブロー乾燥させた後、反応管のサセプタにセットした。反応管およびガス配管を真空排気した後、 H_2 で系全体を満たし大気圧とする。先ず H_2 雰囲気中 $1100\ \text{C}$ で 10 分間、サファイア基板のサーマルクリーニングを行う。その後 $400\ \text{C}$ に降温し、 NH_3 および TMAI を導入して AlN 低温緩衝層 (LT-AlN) を $50\ \text{nm}$ 堆積する。次に NH_3 を供給したまま $1020\ \text{C}$ まで昇温し、TMGa および MMSi を導入して n 型 GaN を $2\ \mu\text{m}$ 成長させる。成長終了後の冷却時には成長層表面の熱分解を防ぐために $400\ \text{C}$ になるまで NH_3 の供給を続けた。なお下地 GaN 層の Si 濃度は $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ である。

下地 GaN 層成長後に一旦成長装置から取出しマスクパターンを形成する。ここでマスク材としてはエッチングによるパターン形成が容易なこと、GaN 成長時の選択性が良いこと、成長時の $1000\ \text{C}$ 程度の高温でも比較的安定で、下地 GaN や原料ガスとの反応による変質などが無いことなどが必要とされる。マスク材としてはこれまで SiO_2 膜などの絶縁膜や W などの高融点金属を用いた例が報告されているが、本研究ではこれまで選択成長で実績があり、上記要件を満たす SiO_2 膜を用いた。またマスクパターンの概略を図 4.2 に示す。窒化物結晶の六回対称性を考慮し、下地 GaN 層の $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 軸方向および $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 軸方向に対

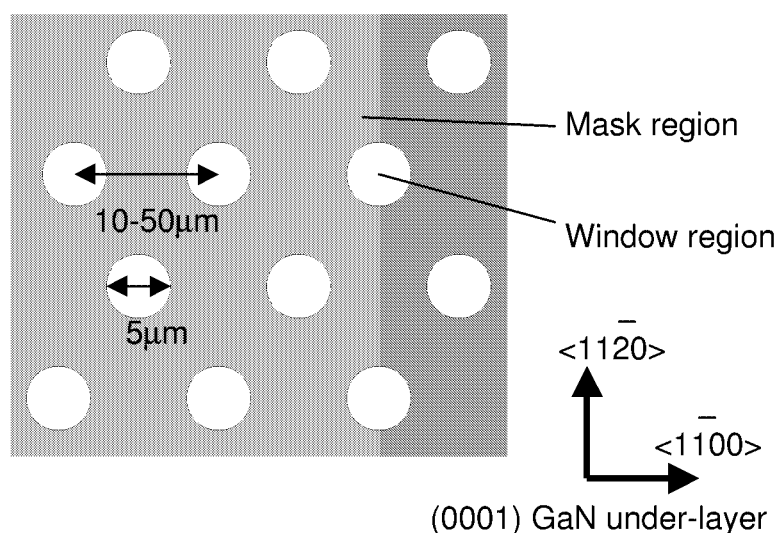


図 4.2: 周期的ドット形状のマスクパターン模式図

して図示するようにドットパターンを配した。窓部となるドット径を $5 \mu\text{m}$ とした周期的パターンを用い、ドット間隔を $10 - 50 \mu\text{m}$ と変化させたものを用いた。

次に SiO_2 膜を用いたマスクパターンの形成方法について述べる。

1. 表面処理：

作製した GaN 下地基板を、アセトン、2-プロパノール中での超音波洗浄による脱脂洗浄、王水処理と純水洗浄、バッファードフッ酸処理と純水洗浄を行い、 N_2 ブロー乾燥させた後に窒素中で加熱脱水ベークを行う。

2. SiO_2 膜 RF スパッタ：

放電ガスとして Ar を用い、入射電力 200W、ガス圧 5mTorr にて 100 nm 厚の SiO_2 膜を堆積する。

3. フォトリソグラフィ：

フォトレジストを塗布しプリベーク、露光現像、ポストベークによりフォトレジストパターンを形成する。

4. SiO_2 膜エッチング：

バッファードフッ酸を用いて SiO_2 膜のウエットエッチングを行い、マスクパターンを形成する。その後アセトンによりフォトレジストを除去し、選択成長用基板とする。

このように GaN 下地層にドットパターン状の SiO₂ マスクを形成した選択成長用基板を作製し、GaN および AlGaIn/GaN の選択成長を行った。

4.3 GaN 六角錐構造の形成

前節で作製した選択成長用基板を用いて六角錐構造 GaN を形成する。こうした六角錐構造をフィールドエミッタに適用する場合には先端の形状が電子放出特性に大きく影響することが予想される。本章では GaN の選択成長において成長条件、特に原料供給速度やドットパターンの間隔の違いなどによって、六角錐構造の先端部にあたる (0001) 面において自己停止面の形成や成長途中におけるモルフォロジーの変化などについて調べた。

選択成長用基板の前処理としては、まずアセトンおよび 2-プロパノール中での超音波洗浄による脱脂洗浄を行う。その後王水での金属付着物の除去と純水洗浄、最後に N₂ ブロー乾燥させた後、反応管のサセプタにセットした。反応管およびガス配管を真空排気した後、キャリアガスとして N₂ で系全体を満たし大気圧とする。

結晶成長は図 4.3 に示す成長プログラムに従って行う。選択成長の場合、マスクで覆われていない窓部にあたる GaN 下地層は昇温時に雰囲気ガスに曝されることになる。したがって窓部の GaN 下地層の熱分解を防ぐため、昇温前に NH₃ ガスを反応管内に導入し NH₃ + N₂ 雰囲気とした後、980 °C まで昇温する。キャリアガスとして N₂ のみを用いると GaN 成長の選択性が著しく低下し、マスク上にも多結晶が析出してしまうので、成長直前に H₂ ガスを導入して NH₃ + H₂ + N₂ 雰囲気とした後、TMGa および MMSi を導入して Si ドープの n 型 GaN を選択成長させる。一定時間 n 型 GaN の成長を行った後、TMGa および MMSi の供給を停止して成長を終了させる。成長終了後の冷却時には成長層表面の熱分解を防ぐために H₂ ガスを停止して再び NH₃ + N₂ 雰囲気とするとともに、400 °C になるまで NH₃ の供給を続けた。

表 4.1 に成長条件を示す。選択成長において成長温度は六角錐構造の形態を決定する重要なパラメータの一つである。GaN の選択成長の場合、成長温度を低くすることにより *c* 軸方向の成長速度を上げることができ、逆に成長温度を高くすることにより *c* 軸と垂直方向の成長速度を上げることができるという報告がされている^{13,14})。ここでは六角錐構造をフィールドエミッタに適用することを目的としているため、先端はできるだけ尖鋭にする必要がある。したがって成長温度を低くして *c* 軸方向の成長速度を上げることが望ましいが、成長温度を低くすると GaN の結晶品質などにも影響することが懸念される。本章では成長温度を 980 °C と固定して成長を行った。

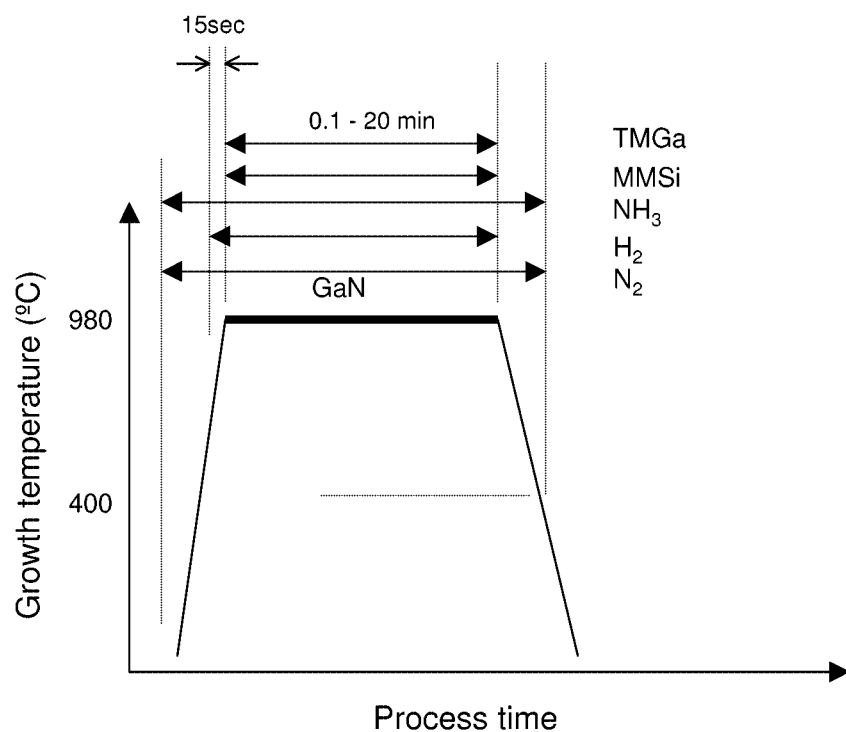


図 4.3: GaN 選択成長時の結晶成長温度プログラム

表 4.1: GaN 選択成長条件

	Under-layer		SAG-layer
	LT-AlN	GaN	SAG-GaN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	-	92.0	18.4 - 92.0
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	22.08	-	-
MMSi (slm 9.35ppm)	-	50	5 - 50
H ₂ (slm)	11	9	5
N ₂ (slm)	-	-	4
NH ₃ (slm)	4	4	4
Growth temperature (°C)	400	1020	980
Growth time (min)	0.5	15	0.1 - 20
Thickness (μm)	0.05	2	-

4.4 選択成長 GaN のモルフォロジー

4.4.1 (0001) ファセットのラフニング

本節では成長条件、特に原料供給速度やドットパターンの間隔の違いなどによって、六角錐構造の先端部にあたる (0001) 面において成長途中におけるモルフォロジーの変化などについて調べた結果について述べる。ドットパターンの間隔を示す指標としては、窓部面積の全基板面積に対する割合であるフィルファクター (Fill factor : f) を用いた。フィルファクターは単位面積当たりのフィールドエミッタの個数にも関連する値であるが、ここでは図 4.2 に示したパターンに対応して 0.9 - 22.7% となる。図 4.4 はフィルファクターを 5.7% と同じにして Ga 原料である TMGa の供給速度を変えた試料の SEM 像である。TMGa の供給速度は (a) $18.4 \mu\text{mol}/\text{min}$ および (b) $92.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ であり、成長時間は TMGa 供給総量が $36.8 \mu\text{mol}$ 同じとなるようにそれぞれ (a) 2 min および (b) 0.4 min とした。図 4.4 から、いずれの試料も側面に $\{1\bar{1}01\}$ ファセットが見られるとともに、窓部に堆積した GaN の量はほぼ同じである。また後で述べるように十分な成長時間を経た後は両者とも鋭利な先端を有する六角錐ピラミッド構造を形成するものであるが、成長途中における上部の (0001) 面のモルフォロジーは大きく異なっている。図 4.4(a) の TMGa の供給速度が小さい場合には (0001) 面は平坦であるが、(b) の TMGa 供給速度が大きい場合には (0001) 面のラフニングが大きい。このように TMGa 供給量がかなり大きい場合、成長初期に島状の GaN が形成され、それが拡大および合体をしていくためラフニングが大きくなるものと考えられる。フィールドエミッタへの適用を考えると精密なサイズ制御や歪みのない形状の作製が不可欠であり、できるだけ成長初期での島状成長がない成長条件が望ましい。TMGa の供給速度を上げた方が自己停止面のない尖鋭なピラミッド構造が得られることが Kitamura らにより報告されているが⁷⁾、図 4.4(b) のように過剰な TMGa 供給は成長途中での (0001) 面のラフニングを発生させるため望ましくないことが明らかとなった。

4.4.2 選択成長のモデルと成長速度

ウルツ鋳構造をもつ GaN の選択成長の場合、 $\{1\bar{1}01\}$ ファセットが上面の (0001) ファセットよりも単位面積あたりのダングリングボンドの数が少なく安定であり、 $\{1\bar{1}01\}$ ファセットにおける成長速度は (0001) ファセットでの成長速度よりも遅くなる。したがって成長初期において側面に $\{1\bar{1}01\}$ ファセットが形成されて成長中それが維持されることとなり、安定な六角錐構造が形成されるまでの成長ステージにおいては (0001) ファセットにおける c 軸

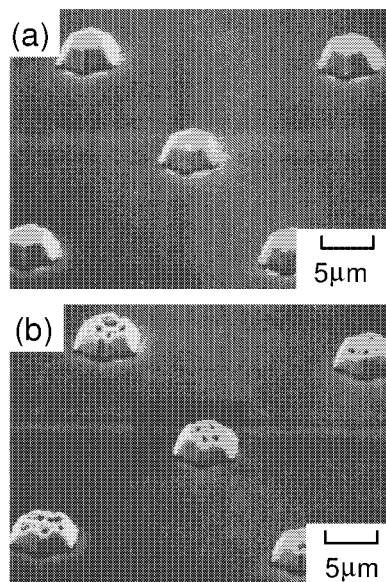


図 4.4: 異なる TMGa 供給速度で作製した GaN 六角錐構造の SEM 像 (a)TMGa 供給速度 18.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 成長時間 2 min、(b)TMGa 供給速度 92.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 成長時間 0.4 min (フィラクターはともに 5.7%)

方向の成長が支配的となる。図 4.5 は成長時間に対して GaN 選択成長部の c 軸方向の高さの変化を示したものである。ここで上面のラフニングが大きい場合、選択成長部の高さは上面形状の平均値として算出した。図に示した試料はフィルファクターが 22.7% で、TMGa の供給速度を 92.0 および 36.8 $\mu\text{mol}/\text{min}$ としたものである。TMGa 供給速度が 92.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の場合、成長初期では (0001) ファセットは平坦であるが、成長時間とともに選択成長部の高さは急激に上昇し、成長約 4 分後には鋭利な先端を有する高さ約 6 μm の六角錐構造が形成される。この成長ステージにおける c 軸方向への成長速度は平均 1.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ (= 102 $\mu\text{m}/\text{h}$) に達するが、これは同じ成長条件でパターンなしの通常成長の場合の 0.13 $\mu\text{m}/\text{min}$ よりもかなり大きい値となる。このように c 軸方向への高い成長速度を示す選択成長であるが、フィルファクターと選択成長部の形状を考慮し、この成長ステージにおける単位面積当たりの GaN の堆積速度を (0001) 平面での通常成長の場合に換算するとほぼ 0.13 $\mu\text{m}/\text{min}$ となるため、基板上での単位面積当たりの GaN 堆積速度に変化は見られない。このことは成長反応種は気相中あるいは表面での横方向拡散によりそのほとんどが窓部に達し、成長に寄与していることを示している。

一方、鋭利な先端を有する六角錐構造が形成された成長時間 4 分より後は、 c 軸方向の成長速度は 0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度に著しく減少する。この場合 (0001) 上面は消失して安定な $\{1\bar{1}01\}$ ファセットで囲まれた構造となっている。この $\{1\bar{1}01\}$ ファセットにおける成長速度は 0.025 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、 c 軸方向の成長速度は $\{1\bar{1}01\}$ ファセットの成長速度で律速されていると考えられる。

ここで安定な六角錐構造が形成されるまでの成長ステージにおいて、反応種のマクロな輸送と c 軸方向の成長速度の関係について考察する。まず反応種が横方向への拡散によりすべて窓部に達し、(0001) ファセットの成長のみに寄与する単純なモデルを考える。もちろん安定な六角錐構造において自己停止面が形成される場合のように (0001) 上面の面積が小さくなり $\{1\bar{1}01\}$ 側面への反応種の表面拡散が無視できない場合などについても考慮する必要はあるが、安定な六角錐構造が形成されるまでの初期の成長ステージにおいては、先に示したように c 軸方向の成長が支配的であることと選択成長における GaN の堆積速度は (0001) 平面での通常成長の場合とほぼ同じであることから、(0001) 上面でほぼすべての反応種が取りこまれるとしてマクロな反応種の輸送のみを考えてこのモデルを検証する。また横方向の拡散では (0001) 上面で反応種の濃度分布が発生して端部でリッジ成長がおこる場合もあるが、今回の実験の範囲ではこのようリッジ成長は観測されなかったため (0001) 面内の成長速度は均一と仮定している。図 4.6(a) のように簡単のため成長は c 軸方向のみとし、フィルファクター f_0 の条件で高さ z_0 の円錐構造が形成される場合を考える。通常成

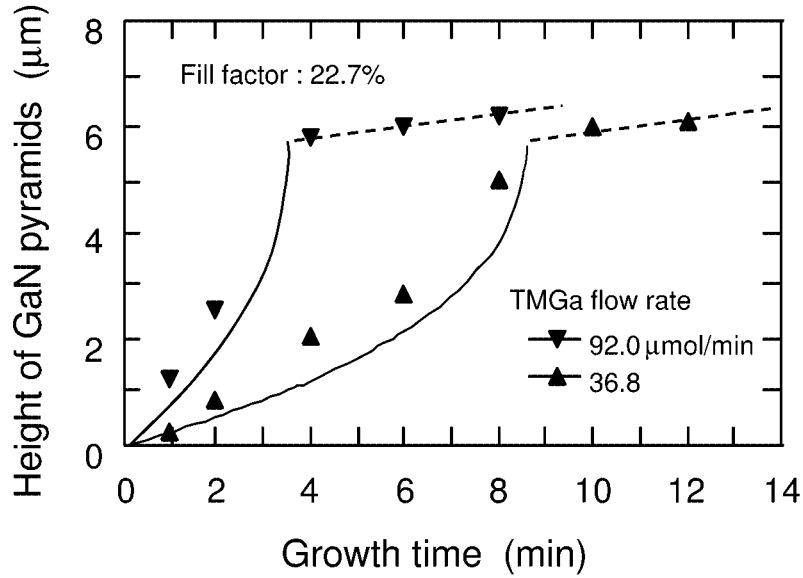


図 4.5: 成長時間による GaN 選択成長部の高さの変化 (実線は式 4.2 による計算値)

長の場合の成長速度を R_u とすると選択成長部の高さ z における c 軸方向の成長速度 $R(z)$ は

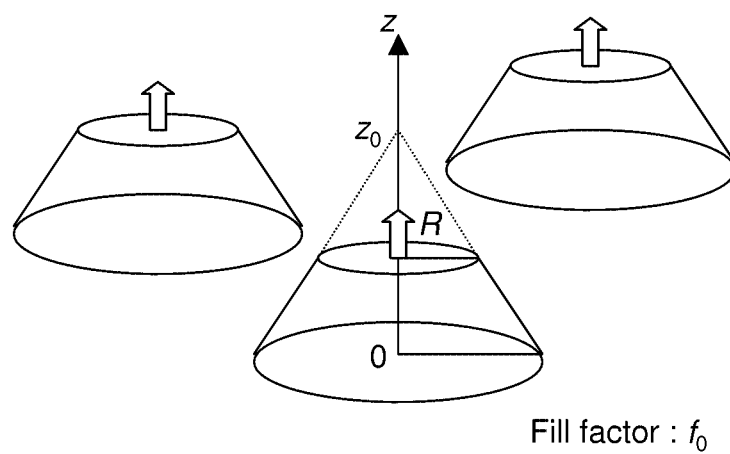
$$R(z) = \frac{R_u}{f_0} \left(\frac{z_0}{z_0 - z} \right)^2 \quad (4.1)$$

であり、成長時間 t において $t = 0$ で $z = 0$ 、 $t = t_0$ で $z = z_0$ として成長時間 $t (0 < t < t_0)$ における選択成長部の高さ $z(t)$ と c 軸方向の成長速度 $R(t)$ は以下のように表される。

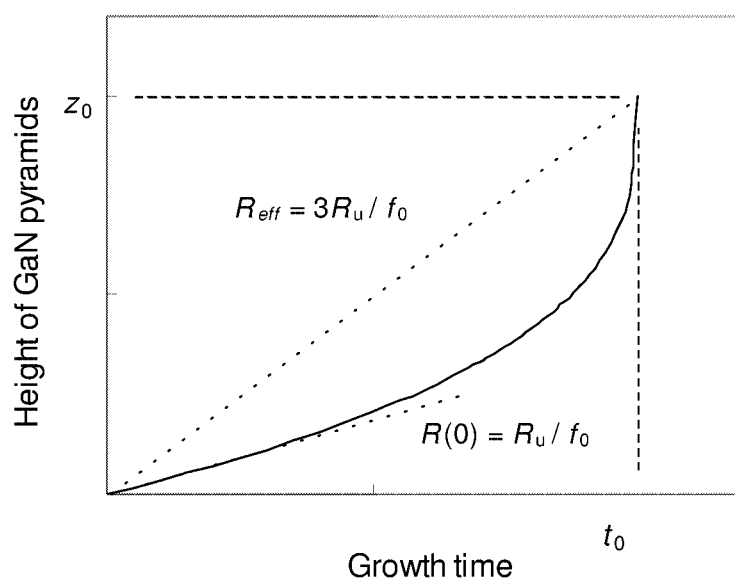
$$z(t) = z_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (4.2)$$

$$R(t) = \frac{R_u}{f_0} \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (4.3)$$

図 4.6(b) には成長時間 t に対する選択成長部の高さ $z(t)$ の変化を示す。六角錐構造が形成されていくに従い c 軸方向の成長速度が増大していることがわかる。ここで成長開始直後の $t = 0$ における c 軸方向の成長速度 $R(0)$ と、 $t = t_0$ において高さ z_0 の安定な六角錐構造が形成されるまでの c 軸方向の実効成長速度 $R_{eff} (= z_0/t_0)$ は



(a)



(b)

図 4.6: GaN の選択成長における (a) 成長モデルと (b) マクロな反応種輸送のみを考慮した成長速度

$$R(0) = \frac{R_u}{f_0}, \quad R_{eff} = 3 \frac{R_u}{f_0} \quad (4.4)$$

と計算される。これらの式と図 4.5 における実験結果に当てはめると、フィルファクターが 22.7% で TMGa 供給速度が $92.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ の場合、通常成長の成長速度 R_u が $0.13 \mu\text{m}/\text{min}$ であるから

$$R(0) = \frac{0.13}{0.227} = 0.57 \mu\text{m}/\text{min}, \quad R_{eff} = 3 \times \frac{0.13}{0.227} = 1.72 \mu\text{m}/\text{min} \quad (4.5)$$

となり、実験における c 軸方向の実効成長速度 R_{eff} の $1.7 \mu\text{m}/\text{min}$ とよく一致している。上述のモデルから計算される選択成長部の高さは、図 4.5 の実験結果を概ね説明している。成長初期においては計算値と実験値のずれが多少大きいようにも見受けられるが、これは横方向の拡散による反応種の濃度分布により (0001) 上面端部で成長の早い領域が存在するため、リッジ成長が起こらないまでも成長速度が若干大きめとなる可能性が考えられる。また先に触れたように、ここで述べた簡易モデルだけでは選択成長において (0001) 上面の面積が小さくなり $\{1\bar{1}01\}$ 側面への反応種の表面拡散が無視できない場合や、 $\{1\bar{1}01\}$ 側面における反応種の取りこまれの影響などについては考慮できないが、このような安定な六角錐構造が形成される前の成長ステージでは図 4.5 のような選択成長部の高さの大まかな変化の様子にはあまり影響がないとも考えることができる。したがってこのようなマクロな輸送のみを考慮した簡易モデルにおいて c 軸方向の成長速度の変化をある程度予想可能であることが確認された。

4.4.3 実効成長速度と (0001) ラフニング

図 4.4 で示したように、十分な成長時間を経た後に鋭利な先端を有する六角錐ピラミッド構造を形成するような成長条件であっても、過剰な TMGa 供給は成長途中での (0001) 面のラフニングを発生させるため望ましくない。TMGa 供給量がかなり大きい場合は成長初期に島状の GaN が形成され、それが拡大および合体をしていくためラフニングが大きくなるものと考えられる。このような成長初期における島状 GaN の形成は、成長表面での反応種の濃度が非常に大きくなって成長の駆動力が著しく増大し、ついには三次元的な結晶成長が引き起こされるためであると考えられる。したがってこのような成長途中での (0001) 面のラフニングは図 4.6(b) で示したような成長開始直後での c 軸方向の成長速度 R_u/f に大きく影響されることが予想される。一般に通常成長の場合の成長速度 R_u は TMGa 供給

速度に比例することから、(0001)面のラフニングはフィルファクター f と TMGa 供給速度の2つのパラメータに依存することとなる。そこでこれらのパラメータを変化させて、それぞれの成長条件での成長途中における(0001)面のモルフォロジーを観測した。

ここでフィルファクター f と TMGa 供給速度を変化させた場合のそれぞれについて、選択成長部の高さの変化のみから成長開始直後の c 軸方向の成長速度を正確に求めるのは困難であるため、安定な六角錐構造が形成されるまでの c 軸方向の実効成長速度 R_{eff} 、つまり図 4.6(b)における z_0/t_0 を求め、それを指標として結果をまとめたのが図 4.7 である。 R_{eff} は式 4.4 で示したように、成長開始直後の c 軸方向の成長速度 $R(t=0)$ に対して $R_{eff} = 3 \times R(0)$ となると予想されることから、この R_{eff} を用いることにより $R(0)$ と (0001) 面のモルフォロジーの変化と相関が見られるはずである。図 4.7 で横軸はフィルファクターであり、図中の点線は同 TMGa 供給速度のデータを示すが、 R_{eff} は TMGa 供給速度に比例しフィルファクターに反比例していることがわかる。また図から明らかのように、選択成長部分上面のモルフォロジーはこの R_{eff} に依存しており、大きく3つの領域に分けることができる。領域 (I) では R_{eff} は大きく (0001) 上面のラフニングが顕著である。また領域 (III) では成長中の (0001) 上面は平坦であるが、十分な成長時間を経た後も (0001) 面が六角錐の頂部に残る、いわゆる自己停止面が出現する。領域 (II) においてのみ、成長中に (0001) 上面は平坦性を保ち、その後この (0001) 面は消失して尖鋭な頂部を有する六角錐構造が形成される。フィールドエミッタへの適用を考えると尖鋭な頂部を有し、なおかつ歪みやサイズの不均一のない六角錐構造が必要不可欠で、この領域 (II) の成長条件で選択成長を行うのが望ましいことが明らかとなった。図 4.8 はこのような領域 (II) に属する成長条件すなわち TMGa の供給速度 $92.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ 、フィルファクター 22.7 %にて成長を行った場合の選択成長部の SEM 像である。成長途中での (0001) 上面のラフニングは観測されず、また 4 min 成長後は (0001) 面が消失し、尖鋭な六角錐構造が形成されているのがわかる。

また図 4.7 から (0001) 面のラフニングが顕著になる R_{eff} の臨界速度は $3 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であり、式 4.4 で示したように、成長開始直後の c 軸方向の成長速度についてはその $1/3$ の約 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ に相当すると考えられる。最近、Stephenson らは実時間表面 X 線散乱測定を用いることにより、MOVPE 法での GaN 通常成長において、成長中の表面平坦性のその場観察を試み、成長速度や成長温度により三次元成長が引き起こされる臨界領域について調べている¹⁵⁾。それらの結果から今回の実験で用いた成長温度である 980°C で三次元成長が引き起こされる臨界成長速度を外挿すると $1000 \text{ monolayer}/\text{sec}$ ($\sim 16 \mu\text{m}/\text{min}$) 以上となり、我々の実験で得られた速度よりかなり大きい。この違いは選択成長と通常成長の違いに起因するものと考えられる。選択成長では前節でも述べたように反応種の横方向拡散に起因

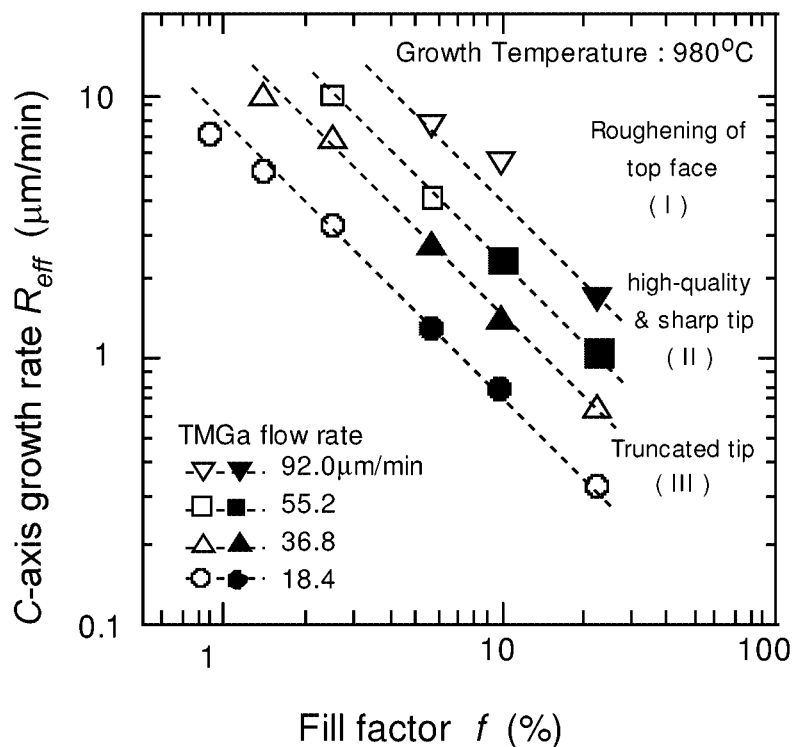


図 4.7: TMGa 供給速度とフィルファクターを変化させたときの c 軸方向の実効成長速度と選択成長部 (0001) 上面のモルフォロジー

して (0001) 面内での反応種の濃度分布が発生し、(0001) 面端部で成長の早い領域が存在する。この濃度分布が著しく大きい場合は端部でのリッジ成長が観測されるが、今回の実験のようにリッジ成長が起こらないまでも端部での成長の駆動力が大きく、三次元成長が引き起こされやすい状態になっていることが考えられる。

4.5 AlGa_N/Ga_N 六角錐構造の形成

GaN と AlN の混晶である AlGa_N では、第 3 章で明らかとなったように GaN より小さい電子親和力が得られるが、選択成長時にマスク上への多結晶の析出が発生して選択性が著しく低下することが報告されている⁹⁾。同様な現象は AlGaAs の選択成長においても報告されており¹⁶⁾、Al の原料である TMAI が非常に活性でマスク材である SiO₂ と反応しやすいことや Al 反応種のマスク上での表面拡散長が短いことが原因と考えられる。選択性を高め

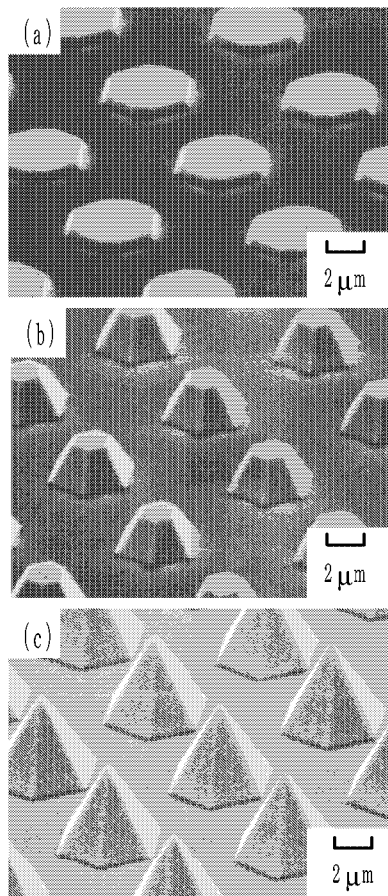


図 4.8: TMGa の供給速度 $92.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ 、フィルファクター 22.7 %にて成長を行った場合の (a) 1min、(b) 2min、(c) 4min の各成長時間における選択成長部の SEM 像

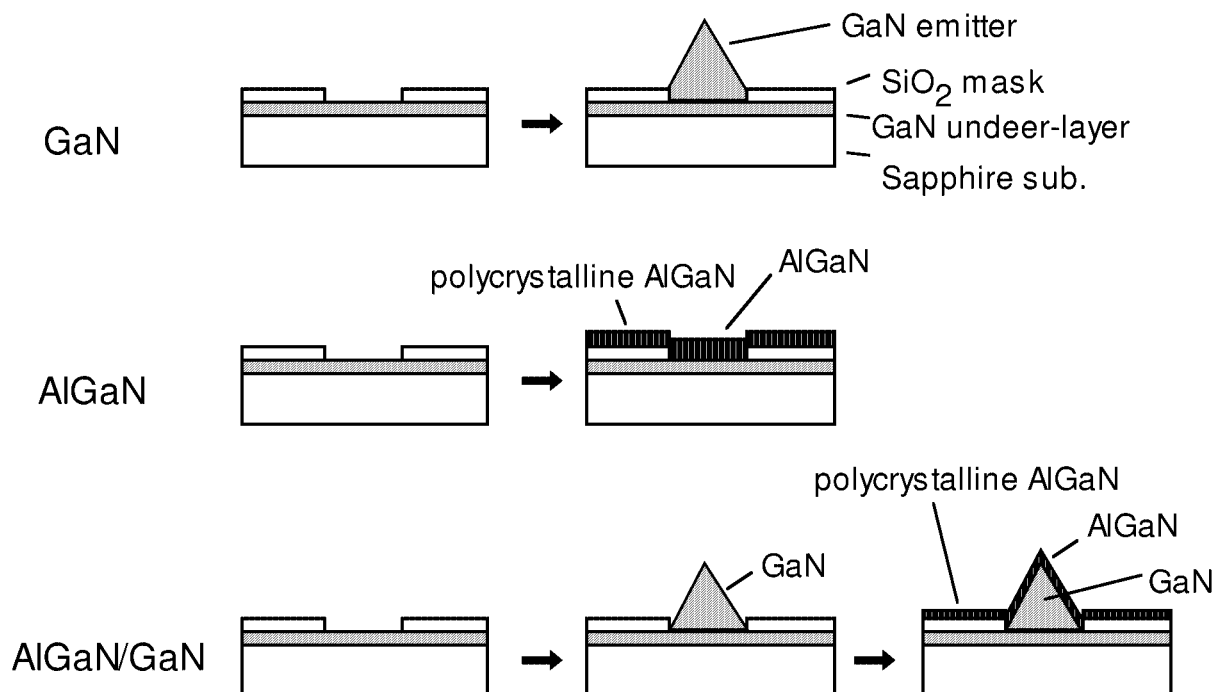


図 4.9: AlGaIn/GaN 二層構造の六角錐作製方法

るには反応種の表面拡散長を大きくするための減圧下での成長や、TMAI と SiO₂ の反応生成物のマスク上への析出を抑えるため、成長時に HCl ガスを添加したり、ジメチルアルミニウムクロライド (Dimethylaluminumchloride : DMAICl) などの Cl 原子を含む原料を用いるなどの方法が考えられる¹⁷⁾。しかしながらこれらの方法は成長条件の大きな変更を伴うため、本研究では図 4.9 に示すように、あらかじめ GaN により六角錐構造を形成した後に AlGaIn を連続して成長させることで、GaN の場合と同じ形状を持ち、電子放出に参与する表面部分に AlGaIn を用いた AlGaIn/GaN 二層構造のエミッタを作製する手法を用いた。ここでエミッタに用いる AlGaIn は電子親和力の低下をねらうためにはできるだけ AlN モル分率が高いほうが望ましいが、キャリア濃度の制御が困難となる他、GaN との格子不整合が大きくなってクラックが発生するなどの可能性がある。ここでは AlN モル分率を 0.1、AlGaIn 膜厚を 0.1 μm となるように成長条件を決定した。主な成長条件を表 4.2 に示す。

作製した Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN 六角錐構造の SEM 像を図 4.10 に示す。同図 (b) に示すようにマスク上には AlGaIn 多結晶の析出が見られるものの、六角錐部分は GaN のみの場合と同様に平坦で、表面荒れ等は観測されない。また同図 (c)、(d) は GaN のみの場合と

表 4.2: AlGa_{0.9}N/GaN 選択成長条件

	Under-layer		SAG-layer	
	LT-AlN	GaN	SAG-GaN	SAG-AlGa _{0.9} N
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	-	92.0	92.0	36.8
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	5.52	-	-	5.52
MMSi (slm 9.35ppm)	-	50	20	5
H ₂ (slm)	11	9	5	11
N ₂ (slm)	-	-	4	4
NH ₃ (slm)	4	4	4	4
Growth temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400	1020	980	980
Growth time (min)	0.5	15	4	2
Thickness (μm)	0.05	2	-	0.1

Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN 二層構造の場合の六角錐先端部分であるが、ともにシャープな形状となっており、100nm 程度のほぼ同じ曲率が得られていることが確認できた。ただこの曲率半径は一般的なスピント型エミッタ先端における値よりも1桁以上大きいのが現状である。ファセットを利用した六角錐エミッタは本来、蒸着を用いたスピント型エミッタと同等かそれ以上の尖鋭な先端が得られるはずであるが、窒化物半導体は成長温度が1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度と高く、成長中あるいは成長後の降温過程において先端部の窒化物半導体が再蒸発などしている可能性もある。Siの異方性エッチングを用いたエミッタが図1.5に示したように熱酸化と組み合わせることでより尖鋭な先端が得られるように、さらなるエミッタ先鋭化のための手法を検討する必要もあろう。

4.6 まとめ

フィールドエミッタにおいては、高い電子放出効率を得るためにはエミッタ材料として電子親和力の小さい材料を用いることの他に、エミッタの電子放出部をできるだけ尖鋭な形状にして、低い印加電圧でも電子放出部に高い電界を発生させて電子放出を促進させることが有効である。窒化物半導体においてコーン形状などの微細構造作製に関する手法として、結晶成長プロセスにおいて目的の構造を作製する選択成長技術について検討した。本研究ではドットパターン上への選択成長において形成される六角錐構造をフィールドエミッタに適用する上で、成長条件によるファセット形状や成長中のモルフォロジーの変化

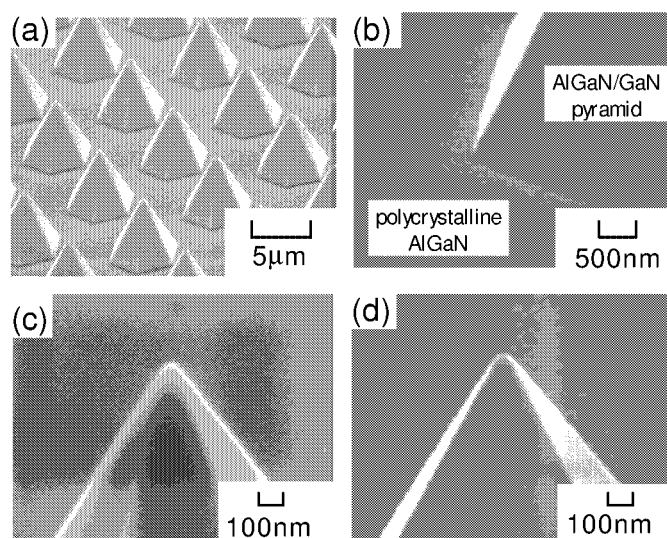


図 4.10: 選択成長による GaN および AlGaN/GaN 六角錐構造の SEM 像 : (a)GaN 六角錐構造アレイ、(b)AlGaN/GaN 二層構造の場合の側面およびマスクへの堆積、(c)GaN および (d)AlGaN/GaN 二層構造の六角錐先端部

などについて調べた。また AlGaN など Al を含む系では、選択成長時にマスク上への多結晶の析出が発生して選択性が著しく低下することも報告されているため、AlGaN/GaN 二層構造の六角錐ピラミッドを形成することを試みた。得られた結果を以下にまとめる。

1. GaN の選択成長において同じ形状の六角錐を形成する場合でも、成長途中における上部の (0001) 面のモルフォロジーは成長条件により大きく異なっていることが確認された。TMGa 供給速度が大きいほど、またフィルファクターが小さいほどシャープな六角錐構造が得られやすいが、(0001) 面のラフニングは顕著になる傾向にあり、ある範囲内で最適な条件が存在することが確認された。
2. 選択成長において反応種が横方向拡散によりすべて窓部に達し、(0001) 上面の成長のみに寄与するというマクロな反応種の輸送のみを考えた成長モデルを仮定した。安定な六角錐構造が形成される前の成長ステージにおいては、選択成長部の高さの変化について実験値とほぼ一致する結果が得られ、成長速度を検討するための一次近似的なモデルとして有効であることが確認された。
3. あらかじめ GaN により六角錐構造を形成した後に AlGaN を連続して成長させることで、GaN の場合と同じ形状を持ち、電子放出に関与する表面部分に AlGaN を用いた

AlGa_{0.3}N/GaN 二層構造のエミッタを作製する手法を試みた結果、マスク上に AlGa_{0.3}N 多結晶の析出が見られるものの、シャープな六角錐が形成されており、先端も GaN の場合とほぼ同じ曲率が得られていることが確認できた。

参考文献

- 1) S. Ando, N. Kobayashi and H. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L411.
- 2) S. Ando, N. Kobayashi and H. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L76.
- 3) S. Ando, N. Kobayashi and H. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L105.
- 4) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L899.
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwase, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 211.
- 6) H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Crst. Growth **189/190** (1998) 78.
- 7) S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1184.
- 8) R. D. Underwood, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. Keller, S. P. DenBaars and U. K. Mishra: Solid-State Electron. **41** (1997) 243.
- 9) O.-H. Nam, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. J. Nemanich and R. F. Davis: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L532.
- 10) K. Hiramatsu, S. Kitamura and N. Sawaki: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395** (1996) 267.
- 11) B. L. Ward, O. H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCarson, R. Schlessler, Z. Sitar, R. F. Davis and R. J. Nemanich: J. Appl. Phys. **84** (1998) 5238.

- 12) Y. Kawaguchi, Y. Honda, H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L966.
- 13) H. Miyake, A. Motogaito and K. Hiramatsu: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1000.
- 14) K. Hiramatsu, H. Matsushima, T. Shibata, Y. Kawaguchi and N. Sawaki: Mater. Sci. Eng. B **59** (1999) 104.
- 15) G. B. Stephenson, J. A. Eastman, C. Thompson, O. Auciello, L. J. Thompson, A. Munkholm, P. Fini, S. P. DenBaars and J. S. Speck: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3326
- 16) K. Nakai and M. Ozeki: J. Cryst. Growth **68** (1984) 200.
- 17) K. Yamaguchi and K. Okamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L231.

第5章 窒化物半導体エミッタからの電子放出

5.1 はじめに

第4章では選択成長において成長条件を適切に選ぶことにより、成長途中におけるラフニングの発生などを抑えながら尖鋭な先端部を有する六角錐構造の窒化物半導体を形成できることを明らかにした。本章では作製した構造をエミッタとして電子放出特性の評価を行い、その有効性を明らかにすることを目的とする。まず六角錐構造 GaN エミッタを高真空中でコレクタと対向させた二端子構造において電圧印加による電子放出を試み、特性を評価する。しかしながらこうした六角錐構造はフィールドエミッタに利用可能であるとは言うものの、そのままではFEDなどの実際の真空マイクロエレクトロニクス素子に応用するには機能的に不十分である。すなわちアレイ状のエミッタからの電子放出を安定して精密に制御するためには、エミッタに近接し電界を印加するためのゲート電極を一体化した構造が不可欠であり、そのための素子構造や作製プロセスを確立する必要がある。これまで窒化物半導体を用いたフィールドエミッタは電子放出確認のための極めて初歩的な構造が作製されているだけであり、真空マイクロエレクトロニクス素子の実用化に向けた素子構造の検討はほとんど進んでいないのが現状である。したがってゲート一体化構造を有する素子の作製方法の検討と試作を行い、その電子放出特性の評価を行う。また AlGaN/GaN 構造のエミッタにおける電子放出特性についても検討する。

5.2 六角錐 GaN からの電子放出測定

本節ではまず選択成長により作製した六角錐構造 GaN エミッタを高真空中でコレクタと対向させ、その間に電圧を印加して GaN エミッタからの電子放出を測定した結果について述べる。選択成長により作製した六角錐構造 GaN エミッタはバッファードフッ酸にて SiO₂ マスクを除去した後、測定用真空チャンバに装填し 10⁻⁷ Pa の超高真空まで排気する。電子放出の測定は図 5.1 に示すようにエミッタとコレクタからなる二端子構造を用い、1 mm 径の Au 球コレクタを近接して電圧を印加することでエミッタからの電子放出を測定した。こ

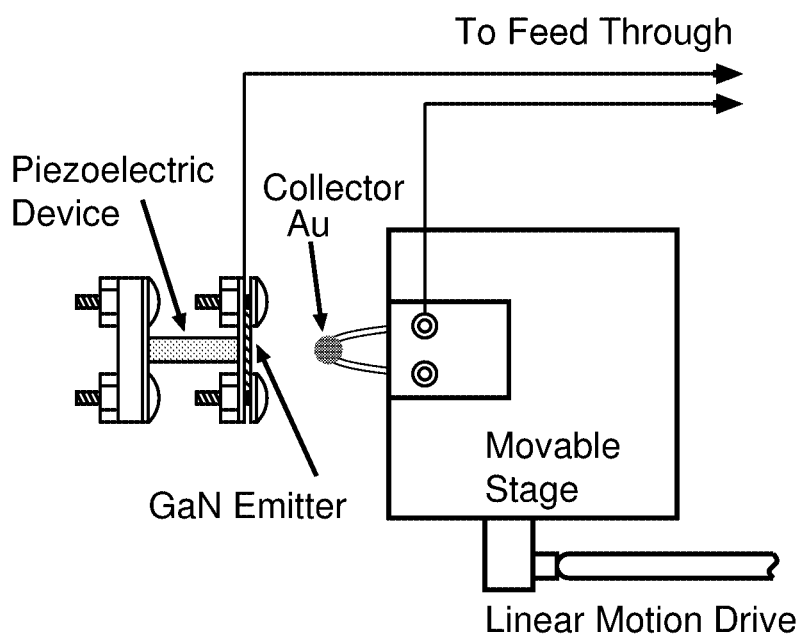


図 5.1: 二端子構造での電子放出測定系

ここでエミッタ - コレクタ間隔はマイクロメータとピエゾ素子で $1.5 \mu\text{m}$ に制御している¹⁻³⁾。具体的にはエミッタ - コレクタ間をマイクロメータで数十 μm 程度まで近接させた後、電子放出を行いながらピエゾ素子に電圧を印加し、エミッタ - コレクタ間隔 d_{EC} を変えながら電子放出電流が一定となるようにエミッタ - コレクタ間の印加電圧を変化させる。図 5.2 はその測定例であるが、電子放出電流一定でのエミッタ - コレクタ間の印加電圧が 0 となるピエゾ電圧を外挿して求め、そこでの $d_{EC} = 0$ として実際のエミッタ - コレクタ間隔と対応させる。そして $d_{EC} = 1.5 \mu\text{m}$ となるようにピエゾ電圧を調整した後、電子放出特性の評価を行う。

5.2.1 エミッタ作製

成長用基板および成長時の温度プログラムは第 4 章と基本的に同じものを用いた。ただ Au 球コレクタを近接しての二端子構造での測定では、六角錐ピラミッドの高さがエミッタ - コレクタ間隔より低いと、エミッタ先端部に十分な電界集中が起こらず電子放出効率が著しく低下してしまう。したがってピラミッドの高さをかせぐため、選択成長時のマスク

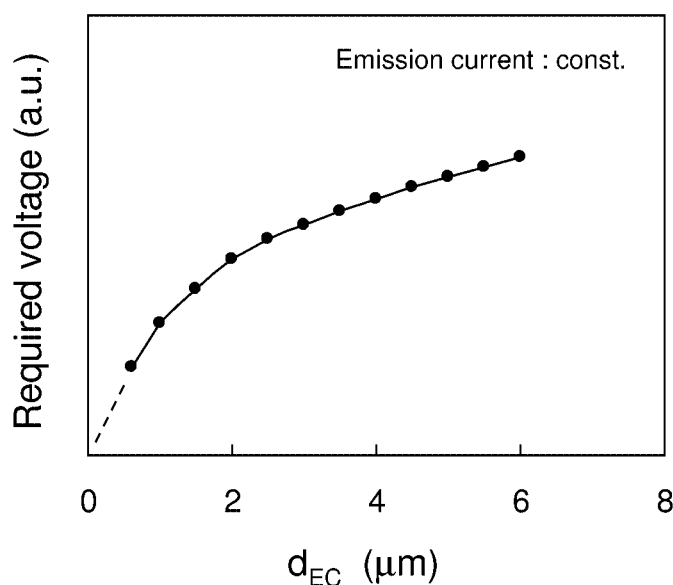


図 5.2: エミッタ - コレクタ間隔の測定例 (横軸はピエゾ素子への印加電圧に対応)

パターンの窓部の径を $5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ と大きくしている。成長条件の概略を表 5.1 に示す。作製した六角錐 GaN エミッタアレイとエミッタ先端部の SEM 像を図 5.3 に示す。先端部の曲率半径は $100\ \text{nm}$ 程度であった。

5.2.2 電子放出測定

上述した方法で作製した GaN エミッタアレイを $10^{-7}\ \text{Pa}$ の超高真空下で Au 球コレクタと $1.5\ \mu\text{m}$ まで近接させ、エミッタ - コレクタ間に電圧を印加し、電子放出電流を観測する。なお通常、フィールドエミッタは電子放出開始直後は電流が非常に不安定である。これはエミッタ表面の吸着原子などが徐々に放出されることなどによるものと思われるが、超高真空中である程度電子放出を続けると次第に安定となってくる^{4,5)}。ここでは超高真空中で電子放出を約 7 時間続けることによるエイジング処理を行い、その後に電子放出特性の測定を行った。

図 5.4 には印加電圧と電子放出電流の典型的な特性例を示す。次に得られた電流電圧特性から得られる Fowler-Nordheim(FN) プロットを示したのが図 5.5 である。FN プロットがほぼ直線となっていることから、得られた電流が電界電子放出であることが確認された。

表 5.1: 電子放出測定用 GaN エミッタアレイの結晶成長条件

	Under-layer		SAG-layer
	LT-AlN	GaN	SAG-GaN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	-	92.0	92.0
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	22.08	-	-
MMSi (slm 9.35ppm)	-	50	20
H ₂ (slm)	11	9	5
N ₂ (slm)	-	-	4
NH ₃ (slm)	4	4	4
Growth temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400	1020	1100
Growth time (min)	0.5	30	6
Thickness (μm)	0.05	4	-

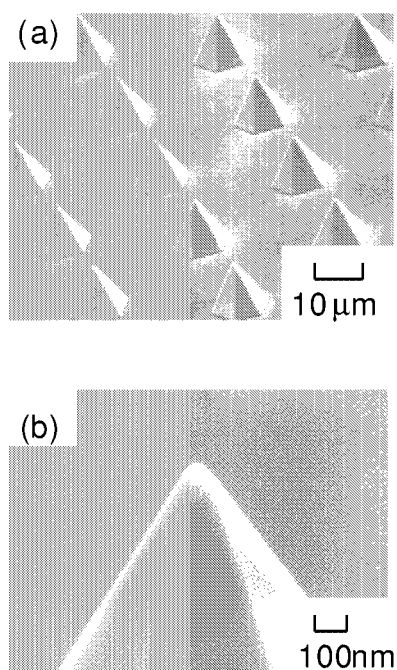


図 5.3: 電子放出測定に用いた (a) 六角錐 GaN エミッタアレイと (b) そのエミッタ先端部

電子放出電流は印加電圧 360 V で 19 μA 程度が得られている。ここで二端子構造の電子放出測定ではコレクタに 1 mm 径の Au 球を用いていることと、エミッタアレイが 40 μm の間隔で形成されていることを考えると、エミッタ - コレクタ間を 1.5 μm まで近接させて測定する場合、高電圧が印加され電子放出に寄与しているエミッタの数は高々数個程度であると思われる。したがってこの時の 1 エミッタあたりの電流は数 μA 程度であると考えられる。また立ち上がり電圧は 150 V 程度であり、この値は GaN の低い電子親和力や比較的尖鋭なエミッタが得られていることと、エミッタ - コレクタ間を 1.5 μm かなり近接させて測定していることを考えると高い値といわざるを得ない。これはエミッタに高電圧を印加することでエミッタやコレクタ表面の吸着物質や真空中の残留ガスに起因したイオン衝撃や、エミッタ先端部の狭い領域に高密度の電流が流れることによる温度上昇でのエミッタ表面の熱分解などにより、エミッタがダメージを受けるなどしていることも考えられるが、詳細は不明である。また図 5.6 には六角錐 GaN エミッタにおいて電子放出電流が 4、40、400 nA それぞれの場合の時間的な変動の様子を示したものである。一般的に電界電子放出では電流が増えるに従ってその変動も大きくなることが知られているが⁶⁾、GaN エミッタについても同様な現象が見られた。こうした電流変動はエミッタ等への吸着物質や真空中の残留ガスとエミッタとの相互作用による仕事関数の変化に起因ものと考えられる。実際の真空マイクロエレクトロニクス素子では、アレイ化により多数のエミッタからの電流が平均化されて全体として安定な電流が得られることを利用する場合もある。この二端子構造の測定では先ほども述べたように、電子放出に関与するエミッタは高々数個であり、FED などのデバイスに応用するには多数のエミッタからの電子放出を精密に制御できる素子構造を実現することも重要であり、次節においてその素子構造を検討する。

5.3 ゲート一体化構造素子の作製

前節では選択成長法を用いて六角錐構造の GaN エミッタアレイを形成し、高真空中で対向したコレクタとの間に電圧を印加して GaN エミッタアレイからの電子放出を確認した。しかし立ち上がり電圧はまだ高く、また多数のエミッタから安定した電流を得るためにも、エミッタに近接し電界を印加するためのゲート電極とを一体化した構造とする必要があり、その素子構造や作製プロセスを確立する必要がある。ここでは選択成長により作製した六角錐 GaN エミッタにゲートを作り込むための新規な素子構造とその作製プロセスについて検討した。

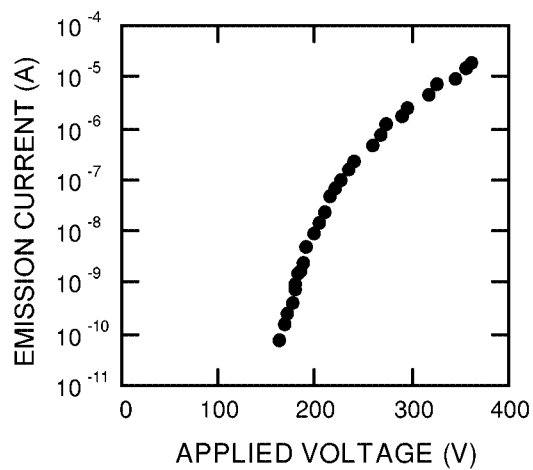


図 5.4: 六角錐 GaN エミッタアレイの電流電圧特性

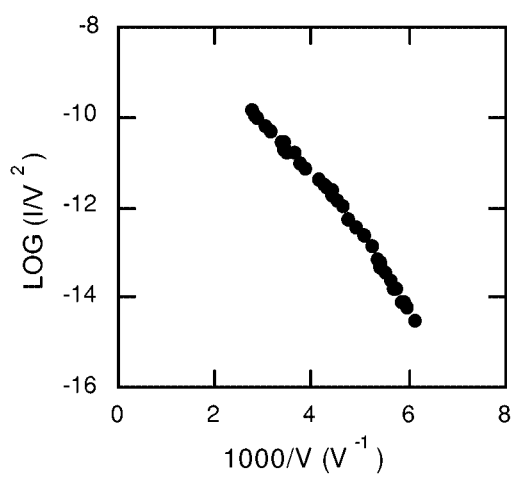


図 5.5: 六角錐 GaN エミッタアレイでの FN プロット

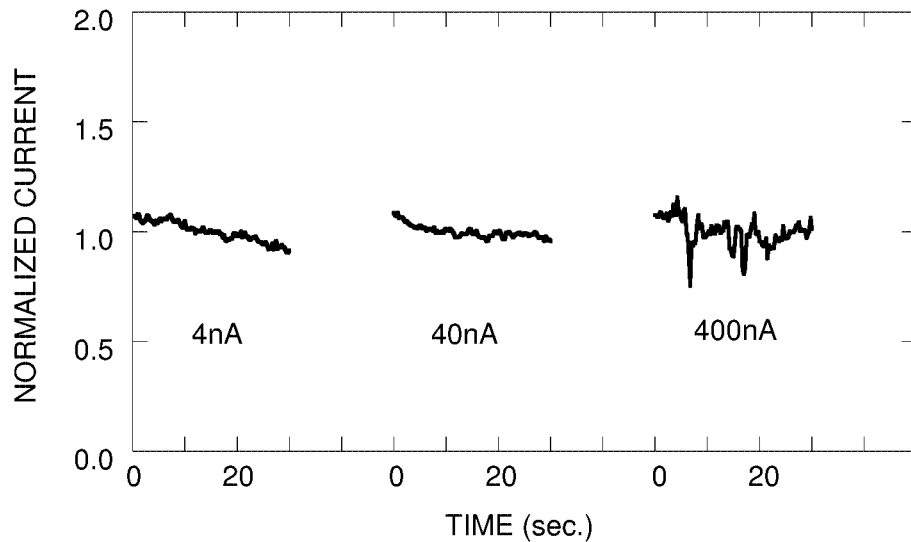


図 5.6: 六角錐 GaN エミッタにおける電流変動

5.3.1 二重絶縁膜素子構造

フィールドエミッタと引き出し用のゲート電極を一体化した構造の素子では、多数のエミッタ間で特性を均一にする必要があることや、エミッタとそれに近接したゲートに高い電圧を印加するため、以下の要件を満たす必要がある。

- エミッタとゲートの間隔を正確にしかも均一に制御できること
- 絶縁部におけるリーク電流がないこと
- パターニングに必要な露光工程や位置合わせ工程などが少なく簡便で低コストな工程で作製できること

六角錐 GaN エミッタの場合のように、あらかじめエミッタコーンが形成されている場合には、図 5.7 に示すように絶縁膜とゲート電極を成膜し、エミッタ先端部を開口する手法が考えられる。

この場合、エミッタとゲートの間隔は絶縁膜の膜厚により制御できるため均一な素子作製が可能となる。しかし素子の駆動電圧を下げるためにはエミッタとゲートの間隔はできるだけ小さくすることになるが、そのために絶縁膜を薄くするとリーク電流が増大する可能性がある。特に本研究での窒化物半導体の場合、Si の場合と異なり、熱酸化などによる絶縁膜の形成ができないため、絶縁膜形成はスパッタ法や CVD 法によらざるを得ず、絶縁

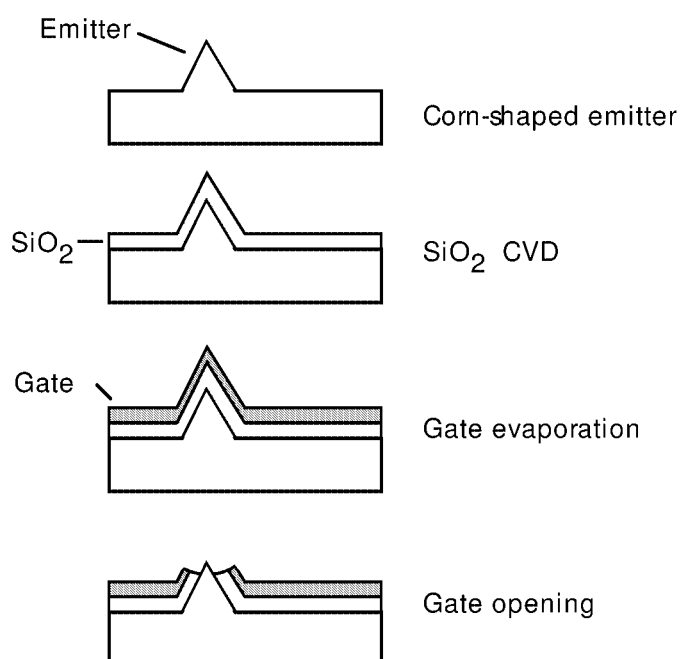


図 5.7: 絶縁膜とゲート電極形成による一体化素子作製例

耐圧やピンホール発生などの問題が生じる可能性が高い。そこでリーク電流の発生を抑えながら駆動電圧を低減できるように絶縁膜を2層構造とした図 5.8 のような素子構造を考案した。この構造では従来手法と同じ第1絶縁層 (SiO_2) がエミッタ先端部におけるゲートとの間隔を規定しており、さらに絶縁性の高いポリイミドを第2絶縁層としてエミッタ周囲を埋め込むように形成してリーク電流を防止している。それぞれの絶縁層の膜厚を制御することにより、第1絶縁層を薄くしてエミッタ先端に高電界がかかりやすい構造としながら、第2絶縁層の膜厚を比較的厚くとることによりリーク電流の発生しにくい素子を形成することが可能となる。また工程数は増えるもののポリイミドの塗布などの簡単な工程がほとんどであるとともに、ゲートはエミッタに対して自己整合的に形成されるためにパターニングの際の位置合わせなどが不要であることなど、簡便なプロセスとなっている。

5.3.2 素子作製プロセス

今回新たに考案した二重絶縁膜構造のフィールドエミッタを実現するため、GaN および $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の六角錐構造エミッタアレイを用いて以下のようなプロセスを実施し素子作製を行った。なお六角錐構造エミッタアレイは選択成長用マスクパターンの窓部の径

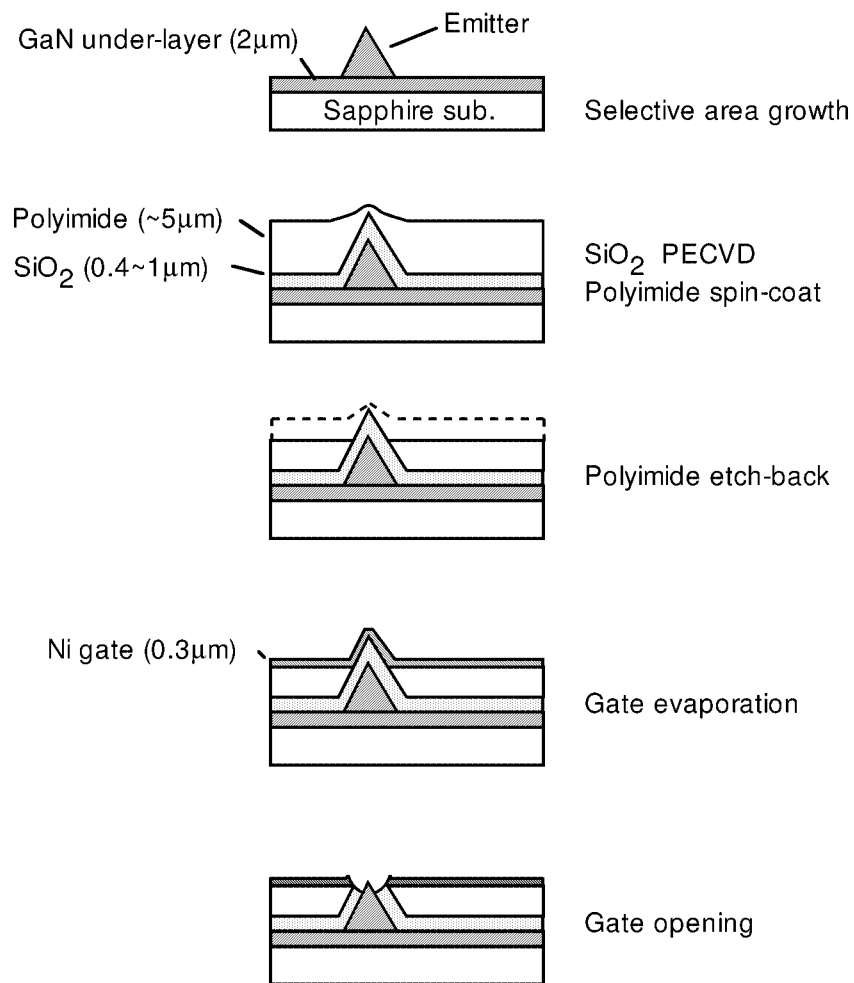


図 5.8: 自己整合プロセスによる二重絶縁膜構造フィールドエミッタの作製方法

は $5\ \mu\text{m}$ で間隔は $10\ \mu\text{m}$ 、結晶成長条件は表 4.2 に示したものと同一である。

1. 第1絶縁層形成 (SiO_2 膜プラズマ CVD)

SiH_4 および N_2O ガスを原料とし、入射電力 130 W、基板温度 $250\ ^\circ\text{C}$ 、成膜時間 16 - 40 min で膜厚 $0.4 - 1\ \mu\text{m}$ の SiO_2 膜を堆積する。

2. 第2絶縁層形成 (ポリイミド塗布)

塗布条件 $500\ \text{rpm} \times 10\ \text{sec} + 3000\ \text{rpm} \times 30\ \text{sec}$ でポリイミドを塗布した後、 $150\ ^\circ\text{C} \times 60\ \text{min}$ のキュアを行う。キュア後膜厚は約 $4.5\ \mu\text{m}$ 。

3. ポリイミド O_2 プラズマエッチング

O_2 流量 $20\ \text{sccm}$ 、入射電力 40 W、ガス圧 $0.2\ \text{Torr}$ にて 20 - 40 min のプラズマエッチングを行う。

4. ゲート電極形成

Ni(膜厚 $300\ \text{nm}$) の電子ビーム蒸着を行った後、エッチングにより開口部を形成する。

今回実施したプロセスにおいてキーとなるのはポリイミドのプラズマエッチング条件と形状の制御である。キュア後のポリイミドのエッチングは、アルカリ系やヒドラジン系などのエッチャントによるウェットエッチング、または O_2 あるいは $\text{O}_2 + \text{CF}_4$ の混合ガスによるプラズマエッチングなどが用いられるが、今回は工程の容易さやエッチング量の制御性からプラズマエッチングを適用した。エッチングガス CF_4 は第1絶縁層の SiO_2 もエッチングしてしまうため O_2 ガスのみを用いた。またエッチング時のパワーは低めにするとともに圧力は高めとしてポリイミド膜へのダメージや表面荒れをできるだけ防止するようにした。

図 5.9 は O_2 プラズマによるポリイミドのエッチング特性を示したものである。今回用いた条件ではほぼ $80\ \text{nm}/\text{min}$ 程度のエッチング速度となっている。なおエッチング開始直後は放電により圧力が安定するまで若干時間を要することから、短時間でのエッチングではエッチング量が安定しないことがあった。このエッチング条件を用い、ポリイミド塗布後とプラズマエッチングを実施した場合のエミッタ先端部の SEM 写真を図 5.10 示す。エッチング時間によりエミッタ先端部の露出量を制御できていることが確認できる。またポリイミドをエッチングした後、ゲート電極を形成した場合のエミッタ部の SEM 写真を図 5.11 に示す。今回用いたゲート電極のパターンではエミッタチップの数は1パターンあたり約 200 個である。ポリイミドのエッチング量によってエミッタ先端とゲート電極との間隔は一定としたままで配置を調整することができ、エミッタ先端がゲート電極に対し突き出ているような配置や奥まっている様な配置をとることができる。このように本研究で新たに

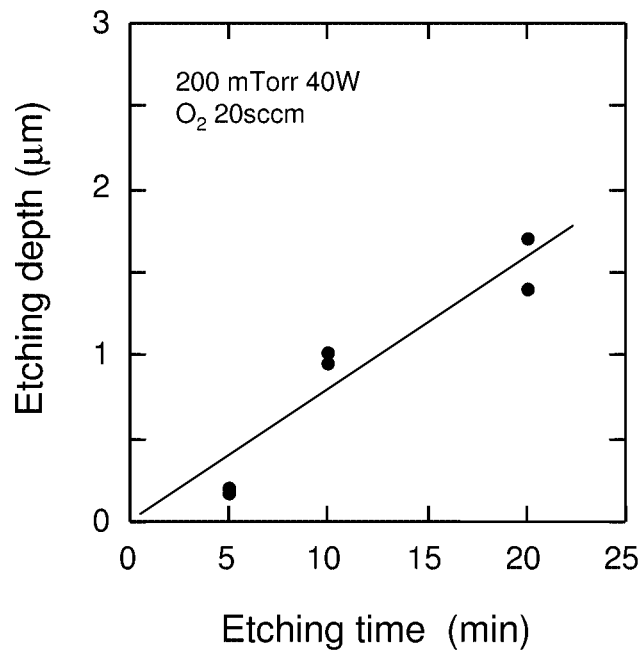


図 5.9: O_2 プラズマエッチングによるポリイミドのエッチング特性

考案した2層の絶縁膜を有する新規の素子構造が作製可能であることを確認するとともに、工程が少なくしかも均一な素子作製に有効であることを示すことができた。

5.4 ゲート一体化構造素子における電子放出測定

前節で示したプロセスにてゲート一体化構造を有する素子を作製し、エミッタ - ゲート - アノードの三端子構造での電子放出測定を行った。素子は測定用真空チャンバに装填し 10^{-7} Pa の超高真空まで排気する。また素子は測定前に超高真空中で 150°C で6時間加熱することによって吸着ガスの除去を行っている。測定は図 5.12 に示すような配置で行った。素子と 5 mm ほど離して直上に配置したモリブデン (Mo) 板をアノードに用いるとともに 500 V のバイアスを印加し、ゲート電圧を変化させて電子放出電流を測定した。

ゲート一体化構造の素子では、プロセスの不具合や絶縁膜中のピンホールなどに起因するゲート - エミッタ間でのリーク電流の発生が懸念される。測定する各素子においてはゲート - エミッタ間で逆バイアスでの測定などによりリーク電流が観測限界 (10^{-12}A) 以下であり、十分な絶縁性が得られていることを確認した。

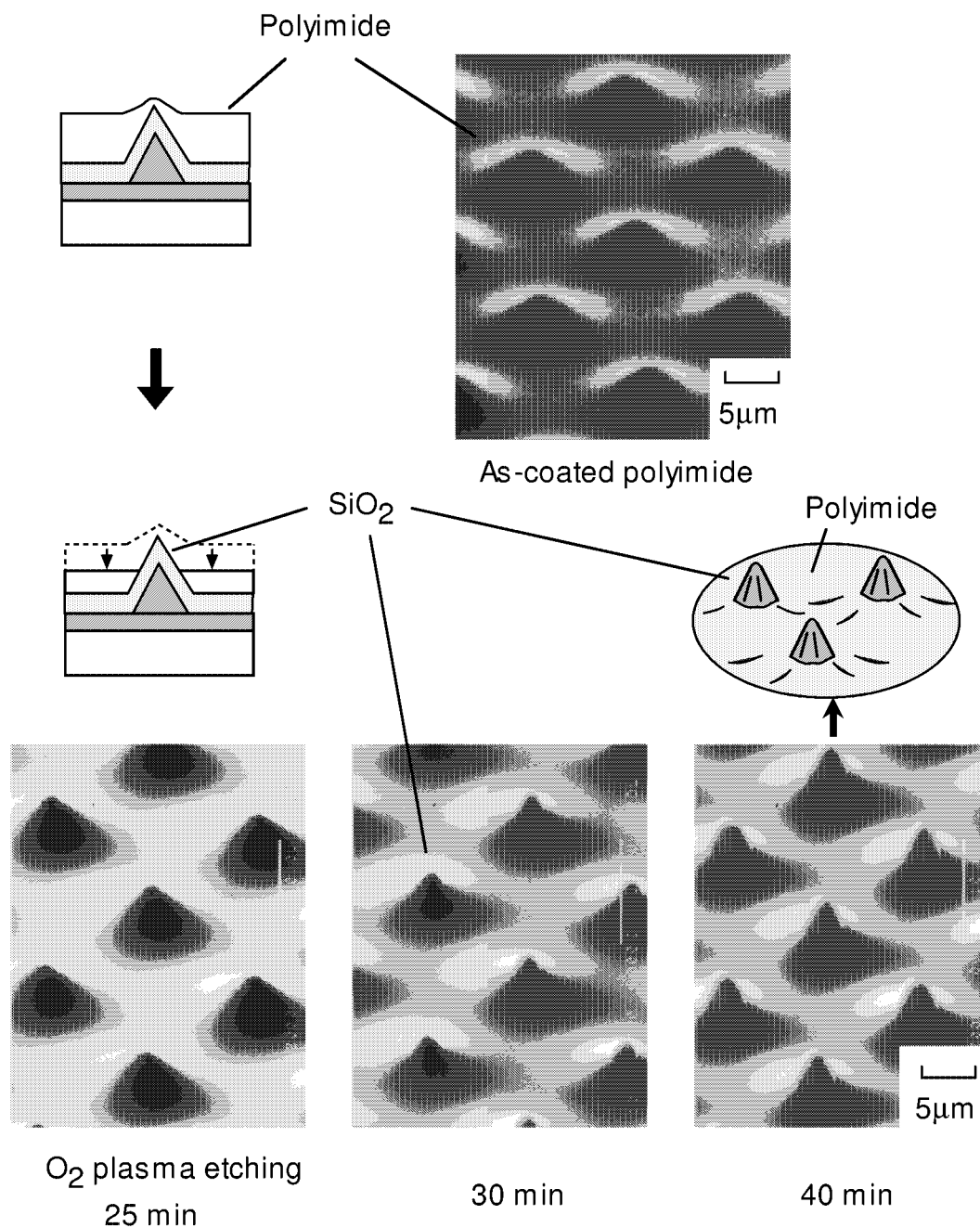


図 5.10: ポリイミド塗布後とプラズマエッチング後のエミッタ先端部のSEM像

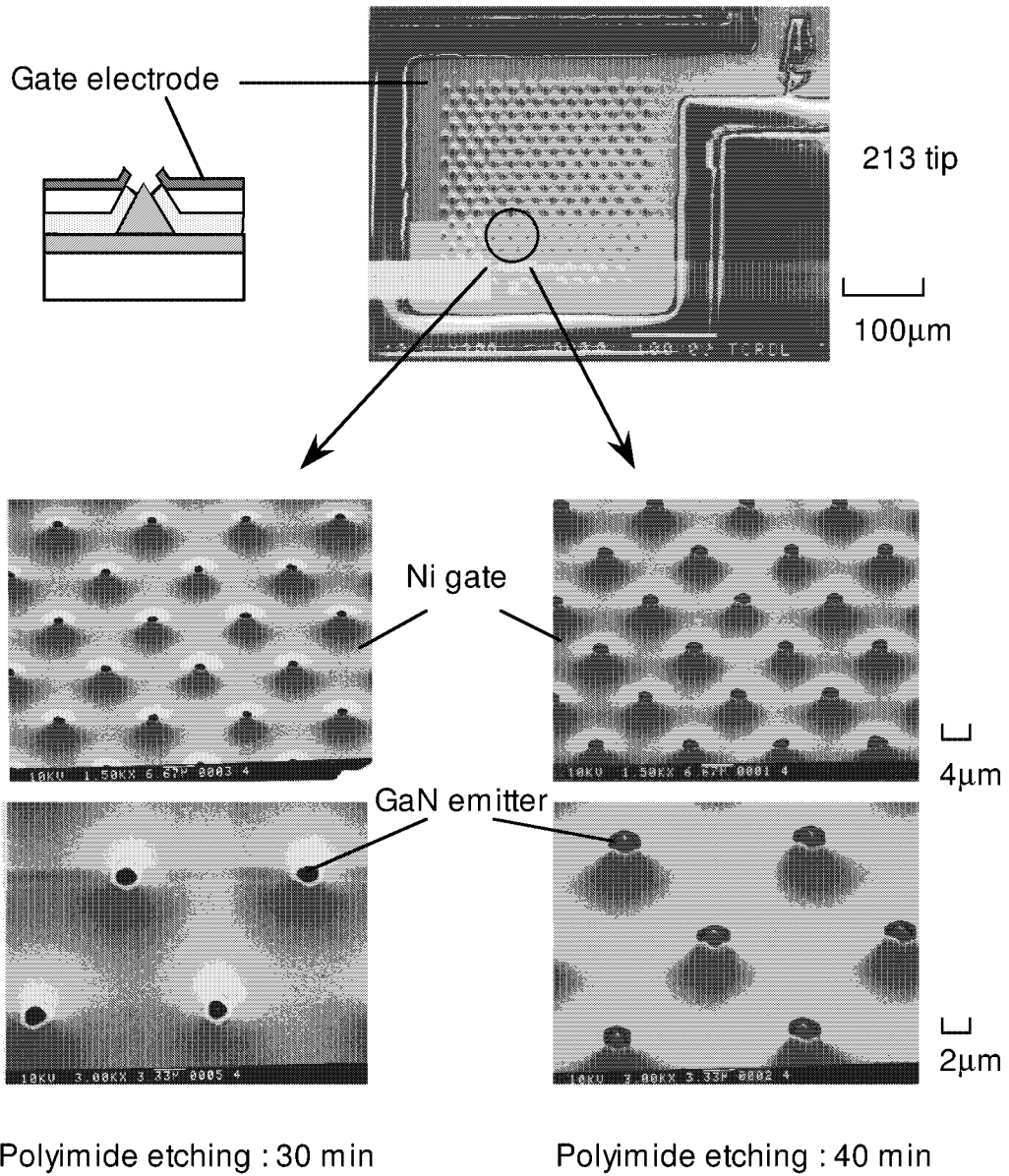


図 5.11: 作製したゲート一体化構造のエミッタアレイ

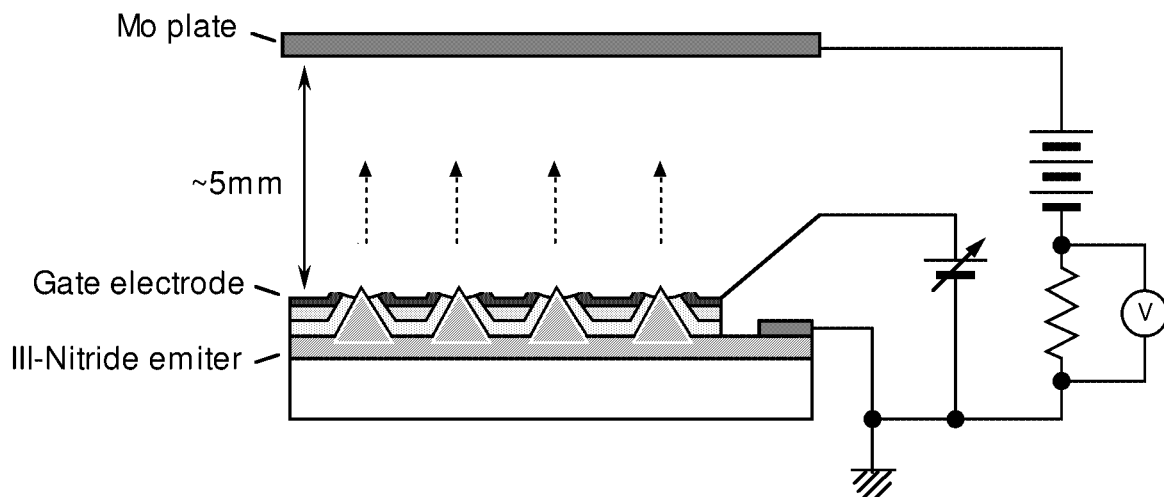


図 5.12: 三端子での電子放出測定概略図

図 5.13 に GaN および $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の六角錐構造エミッタアレイを用いて SiO_2 絶縁膜の膜厚が 0.4 および $0.5 \mu\text{m}$ として作製した素子の電子放出特性を示す。この結果から明らかのように、 SiO_2 膜厚を小さくしてゲート-エミッタ間隔を狭くすることでエミッタ先端部にかかる電界が大きくなり、エミッション電流の立ち上がり電圧が低くなっている。また同じ SiO_2 膜厚であっても、エミッタを GaN から $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ とすることで、立ち上がり電圧が低くなっているとともに電流の飽和が少なく、より大きなエミッション電流が得られていることがわかる。 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 二層構造エミッタで SiO_2 膜厚を $0.4 \mu\text{m}$ とした素子については立ち上がり電圧が 40 V 程度であり、二端子構造で測定した場合の立ち上がり電圧が 150 V 程度であったのと比較して大きく低減されているのがわかる。ただ、印加電圧が 100 V を越えた場合に、素子によってはゲート-エミッタ間でのリーク電流が観測される場合があった。こうしたリーク電流が発生した素子ではゲート-エミッタ間で逆バイアスを印加した場合でも電流が観測されることから、絶縁膜に何らかのダメージが発生しているものと考えられる。ここで SiO_2 絶縁膜は CVD 法で成膜しているため、熱酸化などで成膜されたものに比べ絶縁耐圧やピンホール発生などの問題が懸念される。絶縁膜は SiO_2 とポリイミドで形成しリーク電流を抑える構造としているが、それでもゲート開口部近傍ではこうしたリーク電流発生の可能性があり、より大きなエミッション電流を安定に得るためにも素子構造についてはさらなる工夫が必要と考えられる。またこうしたリーク電流を回避する上で、エミッション電流の立ち上がり電圧の低減は重要であり、

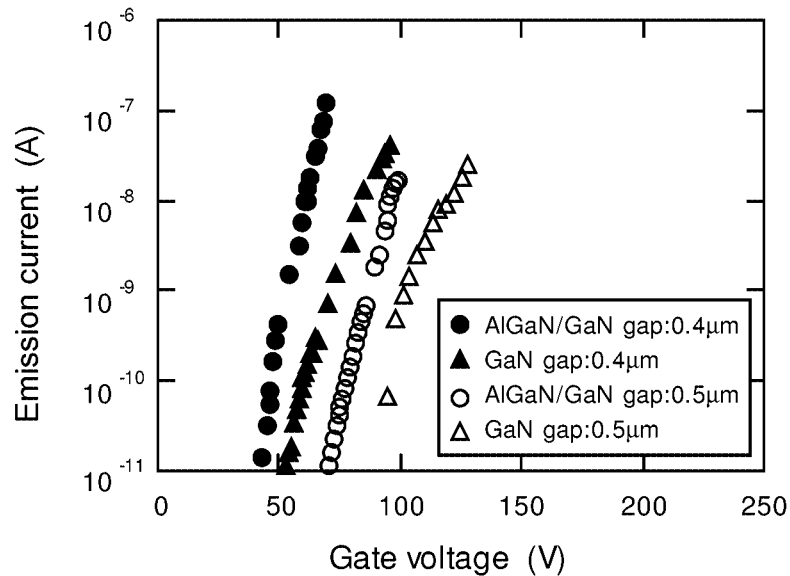
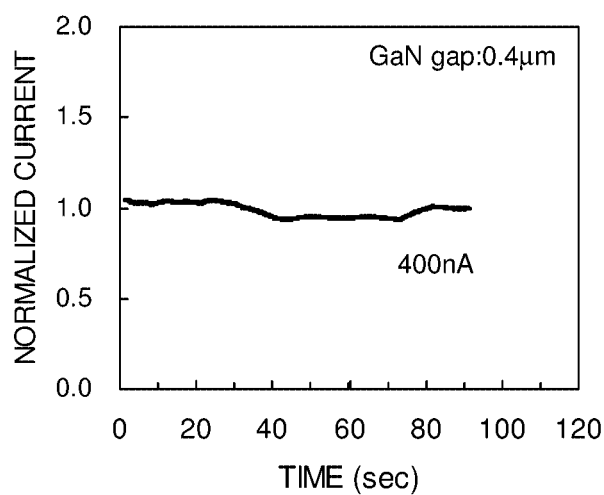


図 5.13: ゲート一体化素子での電流電圧特性

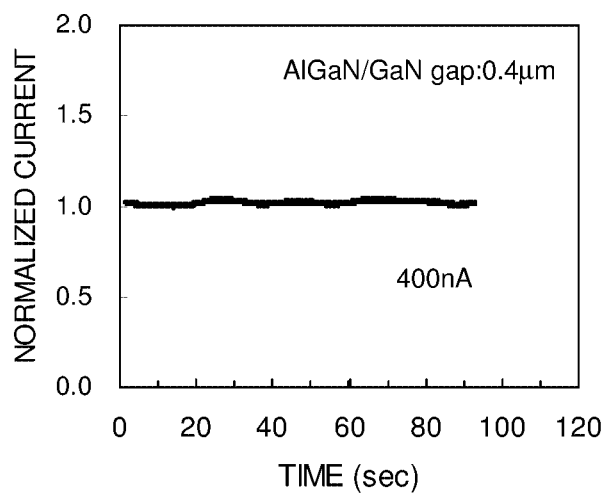
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ エミッタの適用による電圧低減は大きなメリットとなる。

また図 5.14 にはエミッション電流の変動を示しているが、電流の安定性は比較的良好だった。図 5.6 で示したように、Au 球コレクタを用いた二端子測定では長時間のエージング後もフリッカ雑音やステップ状の雑音が見られていたが、今回の測定ではこうした雑音はかなり減少していた。これはエミッションに寄与するエミッタ数が Au 球コレクタを用いた場合には高々数個であると考えられるのに対し、ゲート一体型素子ではより多くのエミッタから電子がでているために、エミッタあたりの電流が小さいこと、および個々のエミッタにおける電流変動が平均化されて全体として安定な電流が得られているためと考えられる。また図 5.14 から明らかなように、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ エミッタの方が GaN エミッタの場合より電流変動が少ないことから、AlGaIn は GaN より表面状態が安定であり、電流変動の低減にも有効であると考えられる。

得られた電流電圧特性を FN プロットで示したのが図 5.15 である。FN プロットはいずれもほぼ直線上にのっていることから、得られた電流は電界電子放出によるものであることが確認された。ここで Fowler-Nordheim の理論⁷⁾によれば、FN プロットの傾きは ϕ^3/β に比例する。ここで ϕ はエミッタ材料の仕事関数、 β は電極配置など素子構造によって決定される因子で、電圧 V を印加した時に電子放出部に電界 E が発生する場合に $\beta = E/V$ で



(a) GaN emitter



(b) Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN emitter

図 5.14: ゲート一体化素子での (a) GaN エミッタおよび (b) Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN エミッタにおける電流変動 (SiO₂ 絶縁膜の膜厚は 0.4 μm)

定義されるもので、構造因子とも呼ばれる。六角錐構造のエミッタの場合に、電圧はゲート電極とエミッタ先端部に印加されるため β は一意に決められるものではないが、 SiO_2 膜厚すなわちエミッタ - ゲート間のギャップが狭ければ同じ印加電圧でも電子放出部にはより大きな電界が発生することになり、 β はより大きな値をとることになる。図 5.15 において $0.5 \mu\text{m}$ ギャップの試料では $0.4 \mu\text{m}$ ギャップのものよりプロットの傾きが 1.5 倍になっている。これはギャップ量の比 $0.5/0.4 = 1.25$ よりも少し大きいものの、ほぼこの値を反映したものであると考えられる。

次にエミッタに $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ を用いた場合と GaN を用いた場合の違いについて検討する。第 3 章で明らかにしたように、 AlGaN では AlN モル分率が大きくなると電子親和力は小さくなる。したがって $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ と GaN の電子親和力の違いに対応して FN プロットの傾きが変化することが期待される。第 3 章での UPS 分析の結果から推定すると $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の電子親和力は GaN の 3.6 eV よりも 0.16 eV 小さくなり、FN プロットの傾きとしては $(3.44/3.6)^{\frac{2}{3}} = 0.934$ 、すなわち 6.6% だけ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ エミッタが GaN エミッタよりも傾きが小さくなると予想される。しかし図 5.15 からは同じギャップ量での $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ エミッタと GaN エミッタにおいてプロットの傾きの変化は明らかではない。これは電子親和力の違いがあまり小さくなく、その効果がプロットの傾きの差として明確に現れていないこともあると思われるが、その他にもいくつかの要因が考えられる。一つは AlGaN において n 型不純物である Si の活性化率が低下してフェルミ準位が下がって実質的な仕事関数の変化が相殺されて小さくなっていることが考えられる。次にエミッタの組成や形状自体の変化が影響していることも考えられる。すなわち AlGaN 最先端部の AlN モル分率がその他の部分に比べ低くなっている可能性や AlGaN/GaN エミッタでは先端部の曲率半径が GaN エミッタに比べて大きくなっている可能性である。これらはいずれも結晶成長時における Al と Ga の反応種の取りこまれ方の違いに起因するもので、ピラミッド形状エミッタの結晶成長では最先端部の結晶面方位は側面の面方位とは異なるため AlN モル分率に違いが出る、また先端部での曲率半径が AlGaN の場合に大きくなり構造因子 β が小さくなって電子親和力の減少分を相殺しているなどが考えられる。しかし第 4 章で述べたように、こうした組成や形状自体の違いは明確には観測されていないため、これらが FN プロットに違いが現れない原因であるとは断定できない。ただ本研究からは AlGaN/GaN エミッタによって GaN エミッタよりも立ち上がり電圧の低減や電子放出電流の増大が観測されており、Al 添加の効果は明らかである。

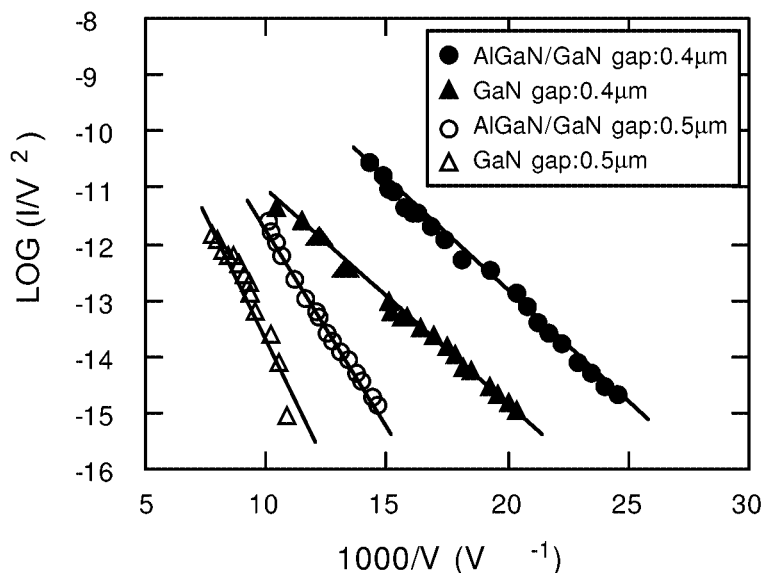


図 5.15: ゲート一体化素子での FN プロット

5.5 まとめ

本章では選択成長を用いて形成した六角錐構造の窒化物半導体エミッタについて電子放出測定を行い、その問題点等を明らかにすることを目的とした。先ず六角錐構造 GaN エミッタを高真空中でコレクタと対向させた二端子構造において電圧印加による電子放出を試み、特性を評価した。そこで得た結果を以下に示す。

1. 六角錐構造 GaN エミッタで Au 球コレクタを用いた二端子構造での電子放出測定で、電界電子放出による電流を観測した。立ち上がり電圧は 150 V 程度であり、印加電圧 360 V で 19 μ A の放出電流が得られている。
2. 電子放出電流が増えるに従ってその変動も大きくなる現象が見られた。これはエミッタ等への吸着物質や真空中の残留ガスとエミッタとの相互作用による、エミッタ表面の実質的な仕事関数変動することによるものと考えられる。

次にアレイ状のエミッタからの電子放出を安定して精密に制御可能となるように、エミッタに近接し電圧を印加するためのゲート電極とを一体化した構造とするための素子構造や作製プロセスを検討し、三端子構造素子で電子放出特性の評価を行った結果を以下に示す。

1. リーク電流の発生を抑えながら駆動電圧を低減できるように絶縁膜を SiO_2 からなる第1絶縁層と絶縁性の高いポリイミドからなる第2絶縁層の2層構造としてエミッタ周囲にゲート電極を自己整合的に形成した素子を考案、試作した。作製した素子はゲートとエミッタ間の距離の制御性や再現性に優れたものであった。絶縁層における絶縁性も比較的良好であったが、一部ゲートとエミッタ間でリーク電流が観測される素子もあった。
2. GaN および $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の六角錐構造エミッタアレイを用いて SiO_2 絶縁膜の膜厚が 0.4 および $0.5 \mu\text{m}$ として作製した素子の電子放出特性から、 SiO_2 膜厚を小さくしてゲート - エミッタ間隔を狭くすることでエミッタ先端部にかかる電界が大きくなり、エミッション電流の立ち上がり電圧が低くなった。また同じ SiO_2 膜厚であっても、エミッタを GaN から $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ とすることで、立ち上がり電圧が低くなっているとともに電流の飽和が少なく、より大きなエミッション電流が得られて電流変動も抑えられた。 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 二層構造エミッタで SiO_2 膜厚を $0.4 \mu\text{m}$ とした素子については立ち上がり電圧が 40 V 程度であり、二端子構造で測定した場合の立ち上がり電圧が 150 V 程度であったのと比較して大きく低減された。

参考文献

- 1) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue: J. Vac. Sci & Technol. B **11** (1993) 403.
- 2) M.Nagao, T.Kondo, Y.Gotoh, H.Tsuji, J.Ishikawa, K.Miyata and K.Kobashi: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2806.
- 3) Y.Gotoh, T.Kondo, M.Nagao, H.Tsuji, J.Ishikawa, K.Hayashi and K.Kobashi: J. Vac. Sci. & Technol. B **18** (2000) 1018.
- 4) K. Betsui: *Technical Digest of the 4th Int. Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p.26.
- 5) D, Liu and R. B. Marcus: J. Vac. Sci & Technol. B **12** (1994) 672.
- 6) Y.Gotoh, M.Nagao, M.Matsubara, K.Inoue, H.Tsuji and J.Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1297.
- 7) R. H. Fowler and L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. of London **A119** (1928) 173.

第6章 総括

半導体素子用に開発されてきた微細加工技術を用いてマイクロメートルサイズの微小な真空管を作製・集積することで、半導体素子の特性を超える真空電子素子を作製する真空マイクロエレクトロニクス (Vacuum Microelectronics : VME) 技術が注目を浴びている。こうした真空電子素子は超高速デバイスだけでなく自発光のディスプレイや各種センサーなど様々な分野に応用できる可能性を持つため、真空マイクロエレクトロニクスの分野は近年急速に発展してきた。特にディスプレイは自発光が可能で高速応答などの特徴を持ち、次世代のディスプレイの有力な候補となっている。

真空マイクロエレクトロニクス素子を実用化するためには、真空中で高い効率で安定して電子を放出できるフィールドエミッタの開発がキーテクノロジーとなる。ここで窒化物半導体は電子親和力が小さいとされ、しかも物理的・化学的に安定であることからフィールドエミッタの材料として大きな期待を寄せられている。窒化物半導体はフィールドエミッタのみならず、可視から紫外光域、特に短波長発光素子として研究開発が進められてきているものの、その諸物性に関しては未だ不明な点が多い。特にフィールドエミッタとしてのもっとも基本的な物性値である電子親和力についても研究例が少なく、報告値も大きくばらついているのが現状である。またより高い電子放出効率を得るため選択成長によるマイクロメートルサイズの六角錐構造を作製することが有効であるが、その成長条件の最適化等、十分に検討されているとは言い難い。均一な形状で尖鋭な先端を持つ六角錐構造の作製や、電圧印加用のゲート電極を一体化するための素子構造やプロセス技術の開発など、数多くの問題点の解決が望まれており、積極的な検討を進めるべき課題である。

本研究では以上のような点を考慮し、MOVPE法による窒化物半導体の結晶成長を行い、UPSを用いたAlGaN混晶の電子親和力の評価、選択成長技術や自己整合プロセスを利用したフィールドエミッタの作製と評価という点を中心として研究を行い、窒化物半導体の基礎物性の解明やフィールドエミッタへ応用する場合の特徴や課題などを明らかにすることを目的とした。

各章の内容と得られた結果を以下に示す。

第1章

窒化物半導体の物理的性質と特徴を説明し、フィールドエミッタに適用することの意義を明らかにした。また真空マイクロエレクトロニクス素子とその課題を概観した。そして、本研究の目的を述べた。

第2章

窒化物半導体の研究動向と代表的な結晶成長法について概略を述べ、その得失を比較検討した。そしてフィールドエミッタに適したコーン形状を形成するため、選択成長が有効であることを説明し、その特徴について述べた

第3章

MOVPE法によりサファイア基板上にAlGa_N/Ga_N層を成長し、UPS分析によりAlGa_Nの電子親和力を測定することを検討した。成長層は測定装置に導入する際に大気に曝されるため、表面がCやOで汚染される可能性が高い。したがって測定前の試料表面処理法を検討した上で分析を行い、以下に示す結果を得た。

1. AlGa_N/Ga_N成長層を窒素イオンスパッタとアニール処理を繰り返し行うことにより清浄な表面を得ることができ、高密度の表面準位による測定への影響を最小限にすることができた。
2. 清浄表面Ga_NのUPS分析により、価電子帯上端のエネルギーとフェルミレベルの差から、フェルミレベルがほぼ伝導体下端付近にきていること、また最表面においてエネルギーバンドが0.35 eVだけ上方に曲がっていることが確認された。またGa_Nの電子親和力として3.6 eVの値が得られた。
3. 同じく表面処理した清浄表面AlGa_NのUPS分析から、Al_Nモル分率が高くなるにしたがってAlGa_Nの電子親和力が直線的に減少することがわかった。外挿して求めたAl_N電子親和力は約2 eVであり、全Al_Nモル分率においてAlGa_Nの電子親和力は正の値を示した。またAl_N/Ga_Nヘテロ接合の価電子帯の不連続量は1.2 eVであった。

第4章

フィールドエミッタにおいては、高い電子放出効率を得るためにはエミッタ材料として電子親和力の小さい材料を用いることの他に、エミッタの電子放出部をできるだけ尖鋭な形状にして、低い印加電圧でも電子放出部に高い電界を発生させて電子放出を促進させることが有効である。ここではドットパターン上への選択成長において形成される六角錐構

造をフィールドエミッタに適用する上で、成長条件によるファセット形状や成長中のモルフォロジーの変化などについて検討した。また AlGa_xN など Al を含む系では、選択成長時にマスク上への多結晶の析出が発生して選択性が著しく低下することも報告されているため、AlGa_xN/GaN 二層構造の六角錐ピラミッドを形成することを試み、以下に示す結果を得た。

1. 成長途中における上部の (0001) 面のモルフォロジーは成長条件により大きく異なり、TMGa 供給速度が大きいほど、またフィルファクターが小さいほどシャープな六角錐構造が得られやすいが、(0001) 面のラフニングは顕著になる傾向にあることが確認された。
2. 選択成長において反応種が横方向拡散によりすべて窓部に達し、(0001) 上面の成長のみに寄与するというマクロな反応種の輸送のみを考えた成長モデルを仮定した。安定な六角錐構造が形成される前の成長ステージにおいては、選択成長部の高さの変化について実験値とほぼ一致する結果が得られ、成長速度を検討するための一次近似的なモデルとして有効であることが確認された。
3. あらかじめ GaN により六角錐構造を形成した後に AlGa_xN を連続して成長させることで、GaN の場合と同じ形状を持ち、電子放出に関与する表面部分に AlGa_xN を用いた AlGa_xN/GaN 二層構造のエミッタを作製する手法を試みた結果、マスク上に AlGa_xN 多結晶の析出が見られるものの、シャープな六角錐が形成されており、先端も GaN の場合とほぼ同じ曲率が得られていることが確認できた。

第5章

選択成長を用いて形成した六角錐構造の窒化物半導体エミッタについて高真空中でコレクタと対向させた二端子構造において電圧印加による電子放出を試みた結果を以下に示す。

1. 六角錐構造 GaN エミッタで Au 球コレクタを用いた二端子構造での電子放出測定で、電界電子放出による電流を観測した。立ち上がり電圧は 150 V 程度であり、印加電圧 360 V で 19 μ A の放出電流が得られている。
2. 電子放出電流が増えるに従ってその変動も大きくなる現象が見られた。これはフィールドエミッタには不可避な現象ではあるが、この二端子構造測定においては電子放出に関与するエミッタは高々数個であり、アレイ化により多数のエミッタからの電流平均化の効果が期待できないことも変動が低減できない一因である

次にアレイ状のエミッタからの電子放出を安定して精密に制御可能となるように、エミッ

タに近接し電圧を印加するためのゲート電極とを一体化した構造とするための素子構造や作製プロセスを検討し、三端子構造素子で電子放出特性の評価を行った結果を以下に示す。

1. リーク電流の発生を抑えながら駆動電圧を低減できるように絶縁膜を SiO_2 からなる第1絶縁層と絶縁性の高いポリイミドからなる第2絶縁層の2層構造としてエミッタ周囲にゲート電極を自己整合的に形成した素子を考案、試作した。作製した素子はゲートとエミッタ間の距離の制御性や再現性に優れているものであり、絶縁性も比較的良好であった。
2. GaN および $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ の六角錐構造エミッタアレイを用いて SiO_2 絶縁膜の膜厚が 0.4 および $0.5 \mu\text{m}$ として作製した素子の電子放出特性から、 SiO_2 膜厚を小さくしてゲート - エミッタ間隔を狭くすることでエミッタ先端部にかかる電界が大きくなり、エミッション電流の立ち上がり電圧が低くなっている。また同じ SiO_2 膜厚であっても、エミッタを GaN から $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ とすることで、立ち上がり電圧が低くなっていると同時に電流の飽和が少なく、より大きなエミッション電流が得られて電流変動も抑えられた。 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 二層構造エミッタで SiO_2 膜厚を $0.4 \mu\text{m}$ とした素子については立ち上がり電圧が 40 V 程度であり、二端子構造で測定した場合の立ち上がり電圧が 150 V 程度であったのと比較して大きく低減された。

次に本研究で残された課題と今後の展望について述べる。

第3章では AlGaIn 混晶の電子親和力について表面の清浄化に留意しながら UPS 分析を用いて検討した。これは GaN や AlN の清浄表面を用いて測定した報告値とも一致しており、ある程度確かな測定ができたものと思われる。しかしながら UPS 分析時の光電子分光の分解能は 0.1 eV であるものの、スペクトルの立ち上がりエネルギーの検出などでそれより大きな解析誤差を含んでいるものと思われ、他の報告例でも $\pm 0.3 \text{ eV}$ 近い解析誤差を見込んでいる。また試料ごとの結晶品質の違いや表面清浄化の手法が必ずしも確立されたものではないことなども測定値への信頼を損ねるものとなりうる。したがってより精度の高い結果を得るためには結晶の高品質化や表面処理方法の検討、解析精度の向上などの検討が必要である。また電子親和力と関係したバンド不連続量や金属界面とのショットキー障壁など、他の素子応用に対しても多くの重要な情報を含むことから、多方面からの検証も必要であろう。

第4章では選択成長を用いた六角錐構造の形成について、成長条件と六角錐構造の形状や成長途中のラフニングについて検討した。ここでは特に反応種の成長表面への輸送のみを考慮した単純なモデルを使い、その成長速度やラフニングへの影響などについて調べた。こ

のような一次近似的なモデルでも大まかな成長速度の変化などを説明できることを示したが、このモデルでは反応種は(0001)上面の成長のみに寄与することを仮定しており、(0001)上面の面積が小さくなって側面への表面拡散などの影響が顕著になる場合などは実験とのずれが発生する。また横方向拡散の影響で(0001)上面内で反応種の濃度分布の影響なども考慮する必要がある。しかし面方位による反応種の拡散長の違いなど不明な物理量も多く、定量的な解析にはまだまだ課題が多い。

第5章では窒化物半導体エミッタにおいて電子放出測定を行い、その特性を評価した。選択成長技術やAlGa_{0.1}N/GaN二層構造エミッタ、自己整合プロセスの適用によって駆動電圧や電流変動の低減などの効果があった。しかしながら低い電子親和力などから期待されるほど、一般的なスピント型などに比べて大幅な特性向上を果たしているとは言い難い。これについては以下のような理由が考えられる。まず、選択成長によって得られた窒化物半導体の六角錐エミッタ先端の曲率半径は100 nm程度であり、スピント型エミッタ先端で得られる曲率半径よりも1桁以上大きいことである。ファセットを利用した六角錐エミッタは本来、蒸着を用いたスピント型エミッタと同等かそれ以上の尖鋭な先端が得られるはずであるが、窒化物半導体は成長温度が1000 °C程度と高く、成長中あるいは成長後の降温過程において先端部の窒化物半導体が再蒸発などして緩くなっている可能性もある。Siの異方性エッチングを用いたエミッタが図1.5に示したように熱酸化と組み合わせることで尖鋭な先端が得られるように、こうした先鋭化のための工程を導入することも必要になる。次の要因としては素子作製後のエミッタ表面の清浄化が必ずしも十分ではないことなどがあげられる。UPS測定で用いたようなN₂⁺スパッタとアニール処理を利用した清浄化手法は、絶縁膜やゲートの形成後に適用するのは難しい。実際の素子に適用可能なエミッタの表面清浄技術をいかに確立するかが問題である。またAlGa_{0.1}Nの電子親和力を下げるにはより大きなAlNモル分率の結晶を利用することが必要であるが、AlNモル分率を大きくするとSi不純物の活性化率が下がってn型伝導が得られにくくなることや、GaNとの格子不整合に起因するクラックの発生などが懸念されるため、今回、電子放出測定を行ったAlGa_{0.1}NのAlNモル分率は0.1とした。フィールドエミッタのさらなる特性向上を図る上でも、より大きなAlNモル分率のAlGa_{0.1}Nに関して不純物の活性化やクラックの問題を含め、より詳細な解析を行うことが必要である。

窒化物半導体は近年フィールドエミッタのみならず特に発光ダイオードやレーザなど素子応用の研究が盛んになされているが、物性研究に関しては未解決な部分が多く残されており、電子放出現象における基本的な物性値である電子親和力や、発光素子などで多用さ

れるヘテロ接合においてキャリアの閉じ込めなどに関与するバンド不連続量などについてもほとんど解明されていないのが現状である。詳細な物性理解がデバイス特性の向上にもつながることは明白であり、窒化物半導体の今後一層の基礎研究の充実が期待される。

謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻教授 工学博士 澤木宣彦先生の御指導を賜ることにより、ここに博士論文としてまとめることができたものであります。終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました同教授に深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり、名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻教授 工学博士 水谷照吉先生、名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻教授 工学博士 水谷孝先生には数々の有益な御教示をいただきました。ここに謹んで感謝の意を表します。

窒化物半導体の選択成長技術について、数々の有益な御教示、御討論を頂きました三重大学工学部電気電子工学科教授 工学博士 平松和政先生に心より感謝いたします。

京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室教授 工学博士 石川順三先生、京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室助手 後藤康仁先生にはフィールドエミッタ技術全般に関して数々の有益な御教示、御討論をいただきました。ここに謹んで感謝の意を表します。また平成10年度同教室博士課程修了の工学博士 長尾昌善氏（現電子技術総合研究所）には有益な御助言を頂きました。ここに心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたって数々の有益な御意見、御討論を頂きました名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻助手 工学博士 山口雅史先生、名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程後期課程 本田善央氏はじめ澤木研究室の皆様には感謝いたします。また平成11年度同研究室博士課程後期課程修了の工学博士 川口靖利氏（現松下電器産業株式会社）には結晶成長技術に関して有益な御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究遂行の機会を御与え頂き、絶えざる御指導と御鞭撻を賜りました株式会社豊田中央研究所所長 高橋理一氏、同 理事 工学博士 多賀康訓氏に心から御礼申し上げます。また研究遂行にあたって様々な協力を頂いた株式会社豊田中央研究所 第1特別研究室、同 パワーデバイス研究室の皆様には感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたって常に心の支えになってくれた私の家族に心から深く感謝し、謝辞の結びといたします。

研究業績

I. 本研究に関する発表論文

1. "UV photoemission study of AlGa_N grown by metalorganic vapor phase epitaxy"
T.Kozawa, T.Mori, T.Ohwaki, Y.Tagu, and N.Sawaki
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.**39** (2000) pp.L772-L774.
2. "Field emission study of gated GaN and Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN pyramidal field emitter arrays"
T.Kozawa, T.Ohwaki, Y.Tagu, and N.Sawaki
Applied Physics Letters, Vol.**75** (1999) pp.3330-3332.
3. "Fabrication of GaN field emitter arrays by selective area growth technique"
T.Kozawa, M.Suzuki, Y.Tagu, Y.Gotoh, and J.Ishikawa
Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol.**16** (1998) pp.833-835.

II. その他の発表論文

1. "Dislocation etch pits in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates"
T.Kozawa, T.Kachi, T.Ohwaki, Y.Tagu, N.Koide, and M.Koike
Journal of Electrochemical Society, Vol.**143** (1996) L17-L18.
2. "Schottky barriers and contact resistances on *p*-type GaN"
T.Mori, T.Kozawa, T.Ohwaki, Y.Tagu, S.Nagai, S.Yamasaki, S.Asami, N.Shibata, and M.Koike
Applied Physics Letters, Vol.**69** (1996) pp.3537-3539.
3. "Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates"
T.Kozawa, T.Kachi, H.Kano, H.Nagase, N.Koide, and K.Manabe
Journal of Applied Physics, Vol.**77** (1995) pp.4389-4392.
4. "Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride"
T.Kozawa, T.Kachi, H.Kano, Y.Tagu, M.Hashimoto, N.Koide, K.Manabe
Journal of Applied Physics, Vol.**75** (1994) pp.1098-1101.

III. 国際会議

1. "UV photoemission and field emission study of AlGaN/GaN emitters"
T.Kozawa, T.Ohwaki, Y.Tagata, and N.Sawaki
Proc. of International Workshop on Nitride Semiconductors, Nagoya (2000),
IPAP Conf. Series 1, pp.989-992.
2. "Fabrication of GaN field emitter arrays by selective area growth technique"
T.Kozawa, M.Suzuki, Y.Tagata, Y.Gotoh, and J.Ishikawa
International Vacuum Microelectronics Conference, Kyongju, Korea (1997),
Technical Digest pp.750-753.
3. "Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrate"
T.Kozawa, T.Kachi, H.Kano, H.Nagase, N.Koide, and K.Manabe
Second Workshop on Wide Bandgap Nitrides, St. Louis, USA (1994).
Technical Digest p.5.

IV. 国内学会・研究会など

1. "自己整合ゲート構造を有する GaN フィールドエミッタの作製"
小澤隆弘、大脇健史、多賀康訓、澤木宣彦
第 59 回応用物理学会学術講演会 講演番号 17a-A-3 (October 17, 1998).
2. "選択成長を用いた GaN フィールドエミッタの作製"
小澤隆弘、鈴木基史、多賀康訓、後藤康仁、石川順三
第 58 回応用物理学会学術講演会 講演番号 2a-E-8 (October 2, 1997).
3. "InGaN コンタクト層による p 型 GaN 電極の接触抵抗低減"
森朋彦、小澤隆弘、大脇健史、多賀康訓、小池正好
第 57 回応用物理学会学術講演会 講演番号 30a-ZA-8 (September 30, 1996).
4. "サファイア基板上に成長した GaN 層の熱応力"
小澤隆弘、加地徹、長瀬宏、小出典克、真部勝英
SiC および関連ワイドギャップ半導体研究会 第 3 回講演会 P-18 (October 27, 1994).
5. "GaN における LO フォノン-プラズモン結合モードのラマン散乱"
小澤隆弘、加地徹、加納浩之、小出典克、真部勝英
第 36 回半導体エレクトロニクス研究会 講演番号 36-3 (October 18, 1993).
6. "GaN, AlN, $Al_xGa_{1-x}N$ のラマン散乱"
小澤隆弘、加地徹、加納浩之、小出典克、真部勝英
第 41 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 2a-E-8 (October 2, 1993).

-
7. "Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride"
小澤隆弘、加地徹、加納浩之、小出典克、真部勝英
第12回混晶エレクトロニクスシンポジウム 講演番号 V-7 (July 15, 1993).
 8. "GaNにおけるLOフォノン-プラズモン結合モードのラマン散乱"
小澤隆弘、杉山隆英、北川文孝、近藤伸子、小出典克、真部勝英
第40回応用物理学関係連合講演会 講演番号 30p-ZB-8 (March 30, 1993).
 9. "ATR法によるGaNの赤外吸収測定"
杉山隆英、小澤隆弘、北川文孝、小出典克、真部勝英
第41回応用物理学関係連合講演会 講演番号 30P-ZB-9 (March 30, 1993).