

論文の内容の要旨

Low-temperature Activation and Ohmic Contact Formation for *p*-type GaN

p 型 GaN の低温活性化とオーミックコンタクト形成に関する研究

脇 一太郎

1. はじめに

GaN 系窒化物材料はバンドギャップが可視域～紫外域にある直接遷移型半導体で、破壊電圧が高いことなどから、レーザーダイオード (LD) や高出力電子デバイスの構成材料として注目されている。¹ 結晶成長法や伝導性制御に関する数多くのブレイクスルー^{2,3,4} によって、LD の寿命も 1 万時間を超える¹ などいくつかのデバイスは実用段階にある。しかしながら高動作電圧や発熱による寿命低下を改善するためには p 型 GaN と金属電極との接触抵抗を低減する必要がある。¹ 接触抵抗が高い原因は、(I) 金属の仕事関数が GaN のバンドギャップと電子親和力の和に対して小さい、(II) 金属電極と GaN の界面に絶縁性自然酸化膜が存在する、(III) p 型 GaN のキャリア濃度が低いことである。よって(II)と(III)を改善する必要がある。

2. オーミックコンタクト形成

p 型 GaN の電極としては Ni/Au が最も一般的であるが、⁵ 電極を蒸着する前に溶液処理で自然酸化膜を除去しても試料に電極を蒸着する間に大気に曝すため、再汚染が生じるという問題があった。またこれまで自然酸化膜と接触抵抗の定量的な関係も調べられていない。

2.1 本研究の目的

そこで本研究では、X 線光電子分光法 (XPS) と I-V 測定により p 型 GaN 上の自然酸化膜と接触抵抗の定量的な関係を調べると同時に、犠牲保護酸化膜を利用した新しい p 型コンタクト特性改善方法を提案した。

2.2 実験方法

試料はサファイア基板上に MOCVD で成長した $2\mu\text{m}$ 厚の Mg ドープ p 型 GaN (キャリア濃度 $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) を用いた。溶液処理は自然酸化膜除去のための塩酸処理と犠牲保護酸化膜形成のための硫酸-過酸化水素水混合溶液 (SPM) 処理を繰り返し行い、p 型 GaN 表面を清浄化すると同時に保護酸化膜を薄く形成した後、超高真空 (UHV) 中 600°C で 10 分間熱処理してこれを除去し、清浄表面を得た。各プロセスにおける p 型 GaN 表面上の自然酸化膜量を XPS により測定し、その後 in-situ で Au 電極を蒸着し、 N_2 中 550°C で 5 分間アニールして I-V 測定を行った。電極/p 型 GaN 界面の酸化膜の量が熱処理で反応して変化しないようにするため Au 電極を使用した。

2.3 結果と考察

図 1 に各プロセス後の試料の O1s 光電子ピークを示す。この図から p 型 GaN 表面の自然酸化膜はプロセスにより減少しており、HCl/SPM と UHV アニールを組み合わせた処理方法で最も酸化膜が減少していることが分かった。図 2 に I-V 特性を示す。上記の方法で処理した試料の I-V 特性はこの範囲でオーミックとなり、接触抵抗が減少したことを示唆する。また XPS の結果から、試料表面の酸化膜厚さを計算したところ処理前が 3.1\AA 、HCl/SPM/UHV アニール処理後が 0.4\AA と見積もられた。よって酸化膜の厚さは接触抵抗の大きさと直接関係していることが明らかになった。

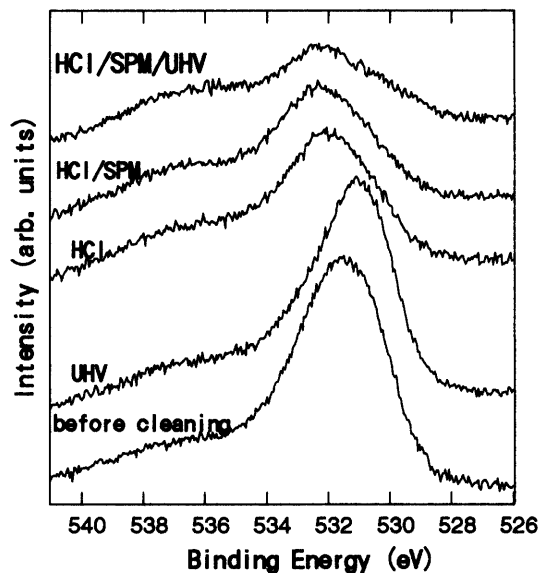


図 1 各プロセス後の試料の O1s 光電子ピーク

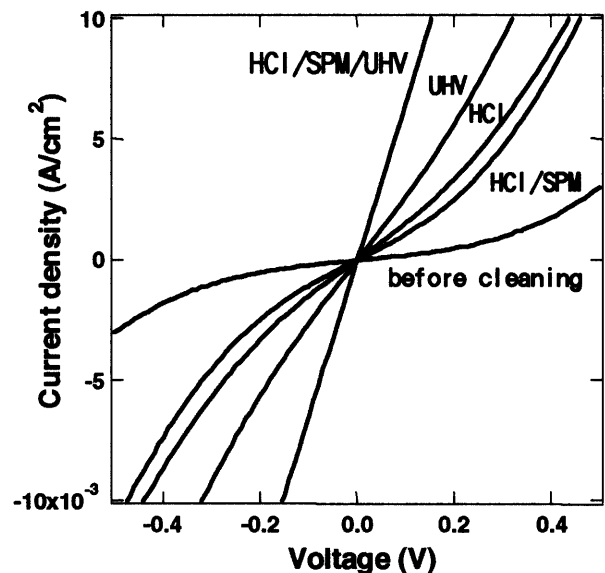


図 2 各プロセス後の試料の I-V 特性

3. p 型 GaN の低温活性化

p 型 GaN はアクセプターに Mg を用いて MOCVD 法で成長させるのが一般的であるが、不純物の水素が大量に含まれるという問題がある。水素は Mg アクセプターを不活性化するため、普通 Mg ドープ GaN 層は高抵抗を示す。よって水素を取り除くために窒素中 700°C 以上の熱処理が必要である。⁴ (この熱処理は Mg を不活性化している H の結合 (Mg-H) を切断するために必要な温度と考えられていた。) しかしながら、熱処理後に得られる p 型層のキャリア濃度は普通 10^{17}cm^{-3} 台であり、接触抵抗を大幅に減らすには不十分である。一方で熱処理温度を上げると窒素の解離が起り、窒素空孔生成によるドナー発生という問題も生じる。また LD 構造で活性層に用いる InGaN を破壊しないためには熱処理温度をでき

るだけ低くすることが望ましい。したがって低温で水素を効率よく除去してアクセプタ-を活性化する方法の開発が必要である。

3.1 本研究の目的

そこで本研究は、より低温で水素を効率よく除去して Mg アクセプタ-を活性化する方法を開発し、さらに水素脱離プロセスのメカニズムを解明することを目的とした。

3.2 実験方法

試料は MOCVD によりサファイア基板上に成長した As-grown の Mg ドープ GaN (1.6 μm) を用いた。3 分間エタノール超音波洗浄した後、試料表面全面に触媒層として Ni 薄膜を 1.5 nm 蒸着し、石英管状炉において N_2 中 200~800 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間活性化のための熱処理をした。HCl で Ni 触媒層及び自然酸化膜を除去した後、Ni 電極を蒸着し、 N_2 中 550 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間熱処理して合金化した。室温 Hall 測定により活性化処理後のキャリア濃度、SIMS により H 濃度の変化、AFM により熱処理前後の Ni 触媒層のモフォロジー、TDS により水素と窒素の脱離の活性化エネルギー及び反応次数を調べた。

3.3 結果と考察

図 3 に Ni 触媒層を用いた場合と用いない場合の各熱処理後のキャリア濃度変化を示す。Ni 触媒層を用いずに熱処理した場合 p 型 GaN は 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上の処理温度で得られたのに対し、Ni 触媒層を用いた場合 200 $^{\circ}\text{C}$ においても p 型 GaN が得られた。この活性化温度はこれまで報告された中で最も低い。図 4 に SIMS の結果を示す。Ni 触媒層の使用により水素濃度が大幅に減少していることが確認され、Ni は GaN 中に拡散していないことが分かった。以上の結果から、Ni 触媒層は GaN 表面で水素の脱離を著しく促進したと考えられる。図 5 に水素脱離スペクトルを示す。Ni 触媒層がない場合、720 $^{\circ}\text{C}$ 以下では少量の水素しか脱離しないのに対して、Ni 触媒層が存在する場合、192 $^{\circ}\text{C}$ で著しい水素脱離が観察された。この水素脱離は 200 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理で p 型 GaN が得られた結果をよく説明する。さらに、ピーク形状からこの水素脱離は二次反応であり、ピーク温度から活性化エネルギーは 1.3eV と見積もられた。単結晶 Ni 上の水素脱離は二次反応で活性化エネルギーは 0.9~1.4eV^{6,7,8} であるため、図 6 のモデルで示すように水素脱離プロセスの律速段階は Ni 触媒層上における水素の再結合過程であることが明らかになった。なお Ni 触媒層の膜厚を大きくすると活性化が低下することも確認した。また Ni 触媒層は

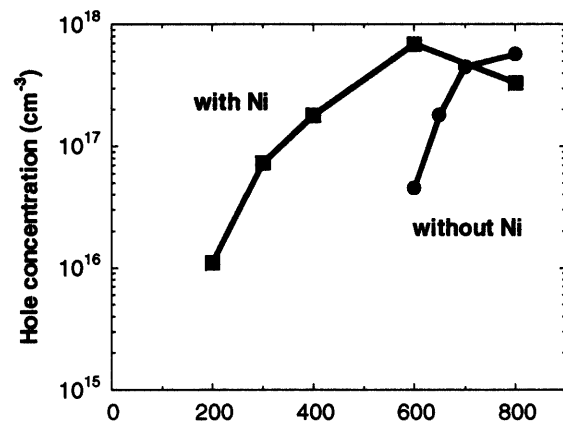


図 3 活性化処理後の試料のキャリア濃度

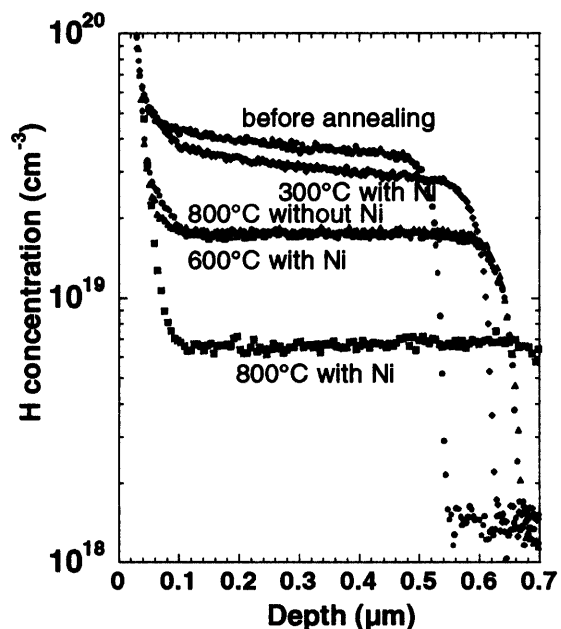


図 4 活性化処理後の H 濃度プロファイル

460℃以上で窒素脱離も促進することが明らかになり、水素脱離のみを促進する触媒層を見つける必要がある。本研究では Co、Pt、Pd も触媒層に用い、低温活性化を試みた。

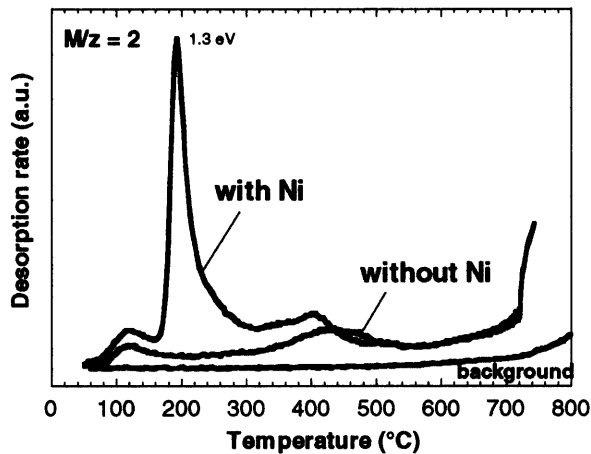


図5 Ni 触媒層を用いた場合と用いない場合の水素脱離スペクトル

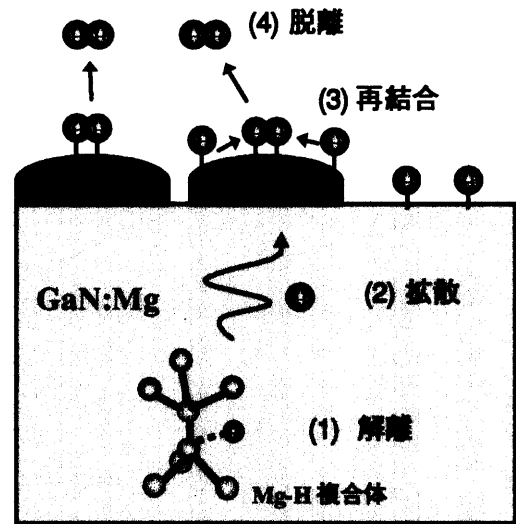


図6 水素脱離プロセスのモデル

4. まとめ

XPS と I-V 測定により p 型 GaN 上の自然酸化膜と接触抵抗の定量的な関係を調べた結果、両者には相関があることが分かった。また HCl/SPM 溶液処理と UHV アニールを組み合わせた方法により p 型コンタクト特性が大幅に改善されることが分かった。

Ni 触媒層を用いることにより、200℃という低温の熱処理で p 型 GaN を得ることに初めて成功した。さらに SIMS と TDS の結果から、Ni 触媒層は水素の再結合過程を GaN 表面上で著しく促進しており、水素脱離の活性化エネルギーは 1.3eV と見積もられた。

5. 参考文献

- ¹ S.J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1.
- ² H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 353.
- ³ A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2259.
- ⁴ S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L139.
- ⁵ J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, P. L. Koh, M. J. Jou, C. M. Chang, C. C. Liu, and W. C. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2340.
- ⁶ R. J. Madix, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 15 (2), (1977) 302.
- ⁷ K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. van Hove, and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* 70, (1979) 4168.
- ⁸ J. Lapujoulade and K. S. Neil. *Surface Sci.* 35, (1973) 288.