

論文の内容の要旨

論文題目 Surface and interface properties of wide band gap semiconductors

(ワイドバンドギャップ半導体の表面ならびに界面の物性に関する研究)

氏名

森 朋彦

1. はじめに

ワイドバンドギャップ半導体は、Si や GaAs と比べて、短波長の光を吸収・発光できるなどの優れた物性値を有するため注目されている。しかしながら、ワイドバンドギャップ半導体/金属の界面状態は不明な点が多い。そのため、ワイドバンドギャップ半導体/金属界面の解析等が必要と思われる。

本研究では、ワイドバンドギャップ半導体の半導体/金属界面および界面形成前の表面についての電子状態の解析、ならびにキャリア注入障壁高さの減少機構の提案を行った。具体的に取り扱った半導体材料は、①室温で 3.4eV のバンドギャップを有する GaN を中心とする III-V 族窒化物半導体と、②2.9eV のバンドギャップをそれぞれ有する有機半導体 (Alq_3) である。

2. III-V 族窒化物半導体の表面・界面

III-V 族窒化物半導体は、直接遷移型の半導体であり、バンドギャップも大きいという特徴を有し、青色発光素子などへの応用が期待されている。半導体/金属界面の観点からは、GaN はイオン結合性の割合が高いワイドバンドギャップ半導体であるので、理想的な（急峻

で、化学反応をせずに、面内方向で一様な) 界面では、ショットキー障壁高さが金属の仕事関数に大きく依存することが従来のモデルから推測される。しかしながら、n 型 GaN で調べられたショットキー障壁高さでは、金属の仕事関数に大きく依存しない報告も多数あり、このモデルの妥当性は明らかでない。p 型窒化物半導体/金属界面については、良質の結晶を得にくいことや p 型伝導性の制御が容易でないことから、ショットキー障壁高さの測定すら行われていなかった。しかしながら近年、p 型伝導性を示す窒化物半導体が作成可能となった。

本章では、p 型窒化物半導体について、その表面・界面の状態を把握することを目的とした。以下に内容を記す。

- 1) 界面状態に影響する界面形成前の GaN の表面状態を調べた。その結果、n 型 GaN やノンドープ GaN と比べて、p 型 GaN の表面が Ga リッチであることが分かった。
- 2) 電気特性の金属材料による変化ならびにスロープパラメータ (S_x 値= $|d\phi_B/d\chi_M|$) を調べた。図 1 に金属材料の電気陰性度と測定したショットキー障壁の高さの関係を示す。図 1 より、電気陰性度が大きい金属ほど正孔の注入障壁の高さが小さくなる。

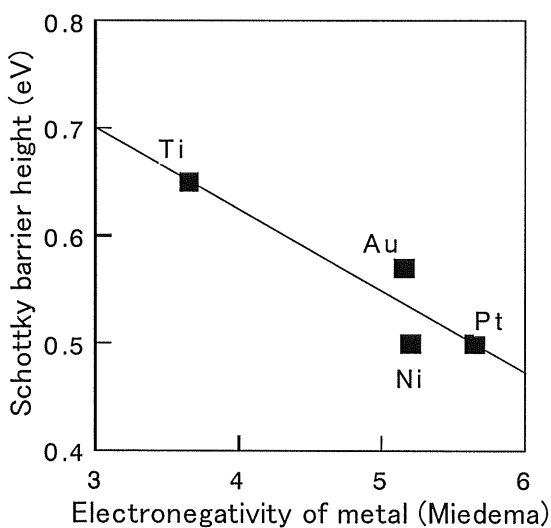


図 1 金属の電気陰性度とショットキー障壁の高さの関係。

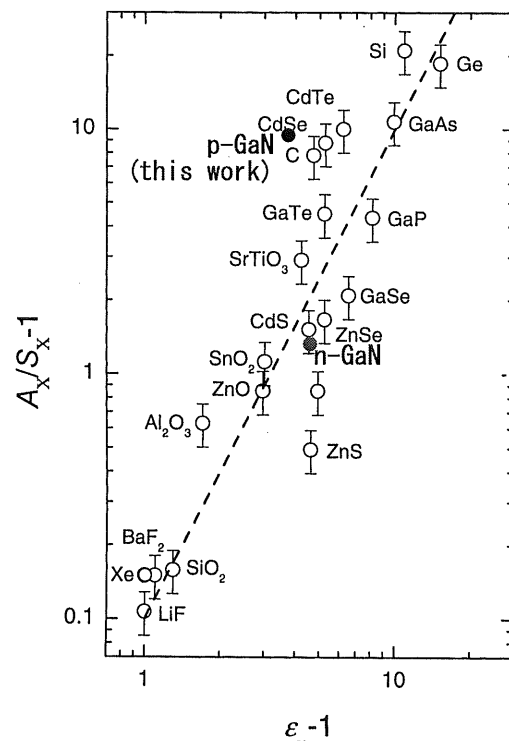


図 2 S_x 値の半導体材料の誘電率依存性。MIGS による計算値 (破線) と他の材料の実験値 (○) ならびに本結果 (●)。 A_x は定数。

る傾向が分かる。電気陰性度の変化 $d\chi_M$ と比べると、注入障壁の高さの変化 $d\phi_B$ は小さく、 S_x 値は 0.08 であった。これは図 2 に示すように、Metal-induced gap states (MIGS) の計算値や他の材料の実験値と比べて小さい値であり、高濃度ドーピングした Mg などが界面準位を形成していることが推測される。

- 3) 電極形成後の熱処理は、接触抵抗を低減するための一般的な半導体プロセスとして用いられている。しかしながら、化合物半導体では統一的な見解が無いため、GaN 半導体についての熱処理による電気特性と元素プロファイルの変化を調べた。その結果、Pt ならびに Au 電極を熱処理することにより、電気特性では接触抵抗率が減少し、元素プロファイルでは Ga 元素が表面に偏析していることを明らかにした。
- 4) GaN よりバンドギャップの小さい InGaN をコンタクト層として挿入することの有用性を調べた。その結果、InGaN コンタクト層によりキャリア注入障壁の高さが減少できることが分かった。

3. 有機半導体の表面・界面

無機半導体が共有結合やイオン性結合で相互作用しているのに対し、有機半導体は分子内では共有結合やイオン性結合で相互作用しているが分子間ではファンデルワールス力で相互作用している。そのため、有機半導体は、界面においても無機半導体とは異なる挙動を示すと考えられる。界面準位などを形成せずに真空準位を一致させた界面を形成すると予想されていたが、最近、界面において電気二重層によって真空準位にギャップがあることが確認されている。

電気二重層による電子状態の変化があるということは、金属/有機半導体において電子状態を制御できる可能性を示すものである。原理は明確ではなかったが、最近報告された以下の例は、電気二重層によって界面の電子状態を制御したものと推測される。それは、有機発光ダイオードにおいて、LiF や LiO₂ 等の薄膜絶縁層を Al 電極と電子輸送材料であるアルミキノリノール錯体(Alq₃)の界面に挿入すると電子の注入効率が向上し、素子の発光効率が向上することである。絶縁性の材料を用いてキャリア注入が向上するという興味深い現象である。しかしながら、Alq₃/薄膜絶縁体/Al 界面におけるキャリア注入効率の向上についての機構は解明されていない。機構を解明することは、新たな電極構造の提案、ならびに素子特性の向上につながることを期待できる。

本章では、Alq₃/薄膜絶縁体/Al 界面の電子状態を測定し、電気二重層という観点からキャリア注入効率の向上についての機構を探った。まず Alq₃/LiF/Al 界面の電子状態を調べた。次にアルカリ金属フッ化物と同様に効果があると推測されるアルカリ土類金属フッ化物を薄膜絶縁体として採用した。Alq₃/アルカリ土類金属フッ化物/Al 界面の電子状態を系統的に調べることにより、薄膜絶縁体による電気二重層の変化ならびにキャリア注入向上の機構を考察した。また、考察に基づき、薄膜絶縁体として優れた材料を提案した。以下に内

容を記す.

- 1) $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ 界面と Alq_3/Al 界面の電子状態を紫外光電子分光により調べた. 図3に得られた光電子スペクトルを示す. このスペクトルより, 図4に示す電子状態が得られ, 薄膜 LiF を挿入することにより電子注入障壁の高さが減少していることが分かった. キャリア注入において, LiF 層そのものは絶縁体であるため電子注入の障害となるが, それ以上に Alq_3 の LUMO 準位が下がり電子が乗り越えなければならない障壁の高さが減少した効果が大きいと考えられる.

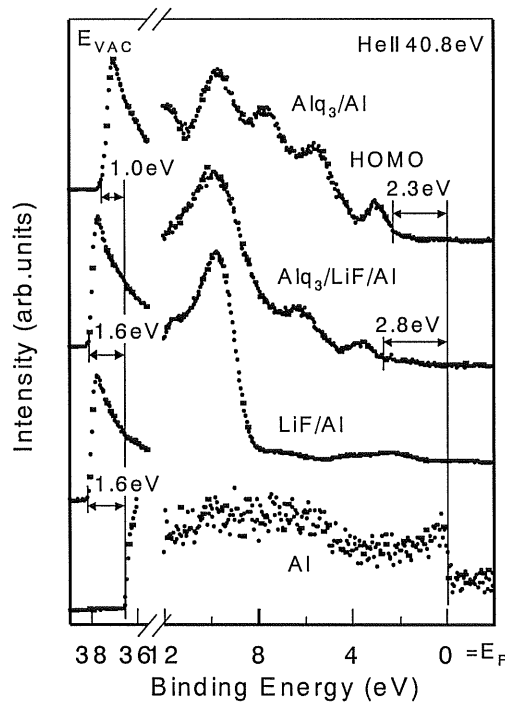


図3 $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ ならびに Alq_3/Al の各層積層後の紫外光電子分光スペクトル.

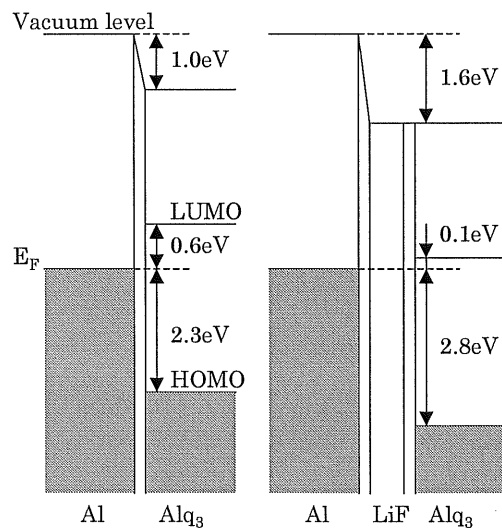


図4 $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ ならびに Alq_3/Al 界面の電子状態.

- 2) $\text{Alq}_3/\text{薄膜絶縁体}/\text{Al}$ 界面の電子状態を系統的に調べ, 絶縁体の材料特性と電子状態との相関を調べた. 薄膜絶縁体としては, LiF と同様に効果があると推測されるアルカリ土類金属フッ化物 (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) を採用した. その結果, 正に帯電しやすい材料ほど電子注入障壁の高さが減少することが分かった.
- 3) 1) および 2) の結果より, 電子注入のための優れた薄膜絶縁体材料として, CsF や RbF , KF 等のフッ化物, Cs_2O や Rb_2O , K_2O 等の酸化物も優れた材料として可能性があることを提案した.