

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560022

研究課題名(和文)窒化インジウムアルミニウム混晶表面・界面におけるフェルミ準位ピンニングの制御

研究課題名(英文)Control of Fermi level pinning at surfaces and interfaces of InAlN

研究代表者

赤澤 正道 (Akazawa, Masamichi)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：30212400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ガリウムに格子整合する窒化インジウムアルミニウム(InAlN)の表面、絶縁体/半導体界面、および金属/半導体界面におけるフェルミ準位ピンニングについて調べた。InAlN表面におけるピンニングは適切な絶縁体堆積を行うことで除去されること、および界面形成後の界面準位密度は、界面の形成方法や形成後の熱処理方法に依存して変化することがわかった。特に、酸化アルミニウムとInAlNとの界面の特性と形成方法について調べ、界面準位を低減する独自の方法を見出した。金属/InAlN界面においては、ショットキー障壁の強い金属仕事関数依存性が観測された。

研究成果の概要(英文)：Fermi level pinning at the surface, insulator/semiconductor interface, and metal/semiconductor interface has been investigated for InAlN lattice matched to GaN. Pinning at the InAlN surface was found to be removed by an appropriate insulator deposition. The interface state density at the insulator/InAlN interface was found to be dependent on the interface formation process and post deposition annealing. An original method to form an Al₂O₃/InAlN interface with a low interface state density was developed. For the metal/InAlN interface, strong dependence of the Schottky barrier height on the metal work function was seen.

研究分野：電子デバイスプロセス

キーワード：InAlN 表面 界面 界面準位 ピンニング Al₂O₃

1. 研究開始当初の背景

(1) 窒化インジウムアルミニウム(InAlN)は、窒化ガリウム(GaN)に格子整合可能な窒化物混晶である。これを用いた InAlN/GaN ヘテロ構造は、高電子移動度トランジスタ(HEMT)においてすでに実用化されている窒化アルミニウムガリウム(AlGaN)による AlGaN/GaN ヘテロ構造に比べ、電流密度が大きく化学的・熱的にもより安定な HEMT を実現できることが Kuzmik により報告された。その報告以降、本国をはじめとし、米国、欧州各国、中国から多くの研究発表がなされた。研究開発当初においては、HEMT については、遮断周波数 245 GHz が報告されるに至っていた。

(2) InAlN は比較的歴史に新しい半導体材料であるために、表面・界面におけるフェルミ準位ピンニングの機構および制御方法については、十分な知見が得られていなかった。フェルミ準位ピンニングとは、半導体の表面・界面において、フェルミ準位が、半導体内部の状況に関わらず禁制帯内のあるエネルギー位置に固定される現象のことである。フェルミ準位ピンニングは、表面・界面準位の密度が高いときに起こるので、その制御は、デバイス特性の改善につながり、また、異種材料との組合せの自由度拡大による新機能デバイスの創出にもつながる。

2. 研究の目的

窒化インジウムアルミニウムの表面および絶縁体・金属との界面におけるフェルミ準位ピンニングについて、その発生機構を解明し、同材料をトランジスタや集積回路に応用するうえで有用な制御方法を確立するための基礎的研究を行う。

3. 研究の方法

- (1) InAlN 自由表面における表面フェルミ準位ピンニングの機構を解明したうえで、プロセス過程での半導体表面・界面での化学結合の状況とフェルミ準位位置をモニタしつつ、
- (2) 絶縁体 - 半導体界面での界面準位発生機構を解明し、フェルミ準位ピンニング除去を試み、
- (3) ショットキー障壁の形成機構と金属仕事関数依存性を調べたうえで、フェルミ準位ピンニング位置を制御し障壁高を制御する方法を探る。

4. 研究成果

(1) 大気にさらした InAlN 上に形成される自然酸化膜について、その成分と除去方法を明らかにした。すなわち、その成分は Al と In の水酸化物を多く含み、Al と In の比はおおよそ InAlN の組成比に近い。これを除去するには弗化水素酸または緩衝弗化水素酸溶液が有効であり、除去した後には、少なくとも、1 時間大気中に放置しても再酸化が進行する

ことはないことが分かった。一般に良く用いられる塩酸では完全に除去できず、また、アンモニア溶液では進行は非常に遅いがエッチングされてしまうこともわかった。しかし、表面フェルミ準位のピンニング位置は、これらの処理により変化することはなく、自然酸化膜除去後に原子層堆積法(ALD)により酸化アルミニウム(Al_2O_3)膜を堆積した場合にはじめてシフトが観測された。この結果から、 Al_2O_3 により表面を不活性化することで、フェルミ準位ピンニング除去を図れる可能性を見出した。

(2) InAlN と絶縁体との界面におけるフェルミ準位ピンニングの制御について検討した。具体的には、InAlN 表面に ALD により Al_2O_3 膜を形成し、さらに金属電極を形成して、MOS 構造とし、界面の電気的特性の形成プロセス依存性について検討した。InAlN は熱的・化学的には比較的安定であるが、MOS 構造作製の際、 Al_2O_3 の形成前に、熱処理により InAlN 表面に制御性の悪い酸化が進行した場合には、界面準位密度が増加し、表面フェルミ準位のピンニングが引き起こされることがわかった。特にオーミックコンタクト形成のための熱処理を行う際には注意を要し、絶縁膜を表面保護膜としたキャップアニールを行うことが必要であることがわかった。絶縁膜として SiN を用いた場合に良好な結果を得た。

(3) 一般に絶縁膜堆積後の熱処理により絶縁体/半導体界面の界面準位の低減を図ることができるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ 界面に対しては、窒素雰囲気中 400 ~ 500 の熱処理では界面準位が低減するが、600 以上の温度では界面準位が増加することがわかった。しかしながら、次項に記載のプロセスにおいてはこの限りではないことがわかった。

(4) ALD で堆積した Al_2O_3 膜は、800 以上の高温において微結晶化し、それによる絶縁特性劣化が引き起こされる。しかし、X 線光電子分光法(XPS)による詳細な検討により Al_2O_3 膜を 2nm 程度の厚さの極薄層とした場合には、850 の熱処理を行っても、界面における相互拡散や酸化の進行が起こらないことがわかった。これをもとに、本研究においては、まず極薄の酸化アルミニウム膜を形成し、850 で熱処理した後、その上にさらに ALD により Al_2O_3 膜を形成する二段階 ALD プロセスにより、絶縁体 - 半導体界面を形成することにより、良好な界面の特性が得られ、表面フェルミ準位のピンニングが除去されることがわかった。二段階 ALD 法を採用した場合には、極薄層の熱処理温度が 850 という高温であるにも関わらず界面準位が最も低減した。極薄層の膜厚は、1nm 以上は必要であり、これより薄い場合には、アニール時の雰囲気ガス中の微量な汚染の影

響を受けて InAlN 表面が酸化され、界面準位密度も増加した。これらを総合的に解釈すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ 界面特性は界面形成後の熱処理プロセスの影響を受けて変化する。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ 界面におけるフェルミ準位のピンニングを除去するためには、適切な界面形成プロセスを行った後、熱処理をも適切に行う必要があることがわかった。この方法を採用した絶縁ゲート HEMT (MOSHMET) を試作したところ、単層の Al_2O_3 層を絶縁体層とするものに比べ、電流 - 電圧特性や電流コラプス特性においてより良好な特性が得られた。

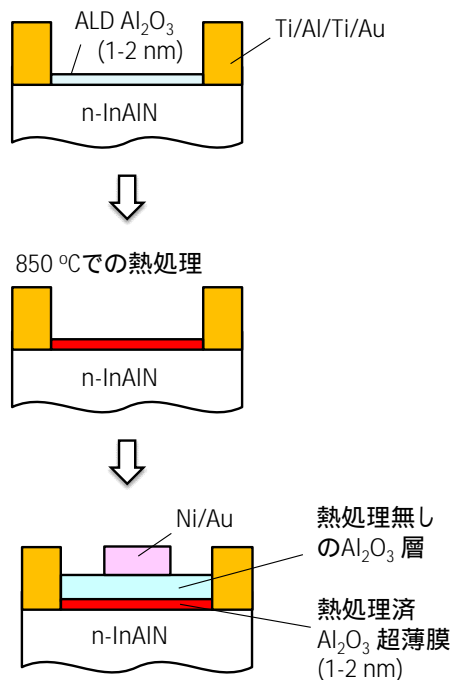


図 1 本研究で開発した二段階 ALD.

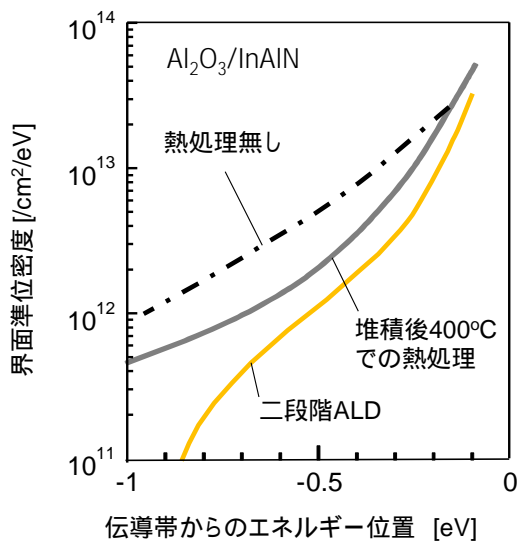


図 2 界面準位密度分布の比較.

(5) 以上の結果から、InAlN 表面・界面において、表面での化学結合の未結合手、あるいは界面での結合手の乱れに起因して表面・界面準位が発生し、フェルミ準位をピンニングするという機構が示唆された。

(6) 金属/InAlN 界面のショットキー障壁の金属仕事関数依存性を調べ、ショットキーダイオードに対する容量 - 電圧特性測定により、障壁高さの強い金属仕事関数依存性が観測された。これは、金属の仕事関数により、InAlN とのショットキー障壁高さを制御できる可能性を示している。

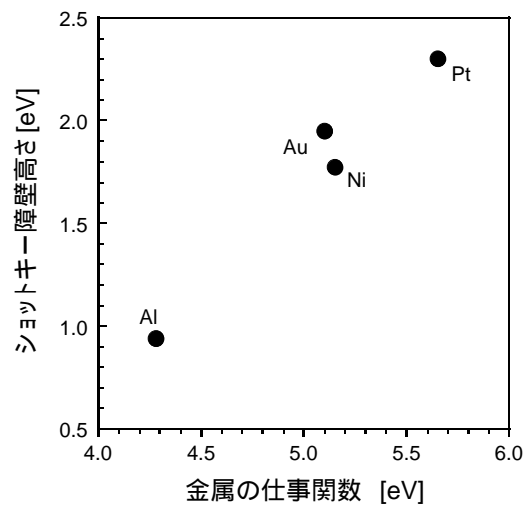


図 3 金属/InAlN 界面のショットキー障壁の金属仕事関数依存性

<引用文献>

J. Kuzmík, IEEE Electron. Device Lett. 22, 510 (2001).
D. S. Lee et al, IEEE EDL 32,755 (2010).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

M. Chiba, T. Nakano, and M. Akazawa; "Appropriate fabrication procedure for InAlN metal-oxide-semiconductor structures with atomic-layer-deposited Al_2O_3 ," Phys. Status Solidi C, Vol. 11, No. 3-4, pp.902-905 (2014) [査読有].

T. Nakano, M. Chiba, and M. Akazawa; "Control of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ interface by two-step atomic layer deposition combined with high-temperature annealing," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 4, pp.04EF06-1-5 (2014) [査読有].

M. Akazawa and T. Nakano; "Interface Investigation of High-Temperature-Annealed Ultrathin-ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ Structures," e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 12, pp. 83-88 (2014) [査読有].

M. Akazawa; "Characterization of mid-gap interface states at $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ interface formed by atomic layer deposition," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 2, pp. 028003-1-3 (2014) [査読有].

千葉勝仁, 中野拓真, 赤澤正道: 「ALD- Al_2O_3 を有するInAlN MOS構造の電気的特性に対する作製プロセスの影響」電子情報通信学会技術研究報告ED2013-86 (2013) pp. 101-105 [査読無].

M. Akazawa, M. Chiba, and T. Nakano; "Measurement of interface-state-density distribution near conduction band at interface between atomic-layer-deposited Al_2O_3 and silicon-doped InAlN," Appl. Phys. Lett., Vol. 102, No.23, pp. 231605-1-3 (2013) [査読有].

M. Akazawa and T. Nakano; "Effects of Chemical Treatments and Ultrathin Al_2O_3 Deposition on InAlN Surface Investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52, No. 6, pp. 08JN23-1-3 (2013) [査読有].

T. Nakano and M. Akazawa; "Native Oxide Removal from InAlN Surfaces by Hydrofluoric Acid Based Treatment," IEICE Trans. Electron., Vol. E85- C, No. 5, pp.686-689 (2013) [査読有].

M. Akazawa and T. Nakano; "Valence band offset at $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}$ interface formed by atomic layer deposition," Appl. Phys. Lett., Vol. 101, No. 12, pp. 122110-1-3 (2012) [査読有].

M. Akazawa and T. Nakano; "Investigation of native oxide layers on untreated and chemically treated InAlN surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy," ECS Solid State Letters, Vol. 1, No. 1, pp.P4-P6 (2012) [査読有].

[学会発表](計18件)

小棚木陽一郎, 赤澤正道, Joel T.Asubar, 谷田部 然治, 橋詰 保: 「2段階ALD成膜 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ 界面のMOSHEMTへの応用」2014年<第75回>応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学(札幌市)(2014).

M. Akazawa, T. Nakano and M. Chiba; "Impact of Annealing on Properties of ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ Interfaces," 56th Electronic Materials Conference (EMC56, UCSB, Santa Barbara, California, USA, June 25-27, 2014).

M. Akazawa, M. Chiba, and T. Nakano; "Process-dependent properties of InAlN surface and ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ interface," 2014 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CSMANTECH 2014, Sheraton Downtown Denver, Denver, Colorado, USA, May 19-22, 2014).

千葉勝仁, 中野拓真, 赤澤正道: 「ALD Al_2O_3 絶縁体層を有するInAlN MOS ダイオードの特性に対するアニールの効果」2014年<第61回>応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(相模原市)(2014).

中野拓真, 千葉勝仁, 小棚木陽一郎, 赤澤正道: 「2段階ALDにより形成された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ 界面の特性」2014年<第61回>応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(相模原市)(2014).

M. Akazawa, T. Nakano, and M. Chiba; "Investigation of High-Temperature Annealed ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAlN}$ Interface," 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Conference on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, November 4 - 8, 2013).

千葉勝仁, 中野拓真, 赤澤正道: 「ALD- Al_2O_3 を有するInAlN MOS構造の電気的特性に対する作製プロセスの影響」電子情報通信学会電子デバイス研究会, 大阪大学(吹田市)(2013).

T. Nakano, M. Chiba, and M. Akazawa;

"Effects of High-Temperature Annealing on Properties of Al₂O₃/InAlN Interface Formed by Atomic Layer Deposition," 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, Sept. 25-27, 2013).

千葉勝仁, 中野拓真, 赤澤正道: 「ALD-Al₂O₃絶縁体層を有するInAlN MOS ダイオードの作製手順の検討」2013年<第74回>応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学(京田辺市)(2013).

中野拓真, 千葉勝仁, 赤澤正道: 「高温熱処理を挟む2段階ALDプロセスによるAl₂O₃/InAlN界面特性の向上」2013年<第74回>応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学(京田辺市)(2013).

T. Nakano, M. Chiba, and M. Akazawa; "Dependence of ALD-Al₂O₃/InAlN interface properties on fabrication process," 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10, Washington, DC, Aug. 25-30, 2013).

T. Hashizume and M. Akazawa; "Characterization and Control of insulated Gate Interface on GaN-Based heterostructures (invited)," International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CS MANTEC2013, Hilton New Orleans Riverside, New Orleans, Louisiana, USA, May 13-16, 2013).

赤澤正道, 橋詰保: 「InAlN/GaNヘテロ構造の表面・界面の評価と制御(招待講演)」2013年<第60回>応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学(厚木市)(2013).

中野拓真, 赤澤正道: 「ALD-Al₂O₃/InAlN界面に対する熱処理の効果」2013年<第60回>応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学(厚木市)(2013).

M. Akazawa and T. Nakano; "Effects of surface treatment on InAlN investigated by X-ray photoelectron spectroscopy," International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012, Sapporo Convention Center,

Sapporo, Japan, October 14 - 19, 2012).

T. Hashizume, Y. Hori, S. Kim, Z. Yatabe, and M. Akazawa; "Insulated gate technologies for high-performance GaN transistors (invited)," International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 14 - 19, 2012).

中野拓真, 赤澤正道: 「InAlN表面に対する弗化水素酸処理の効果」第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学(松山市)(2012).

T. Nakano and M. Akazawa; "Effect of hydrofluoric acid treatment on InAlN surfaces," 2012 Asia-Pacific Workshop on Fundamental and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2012, Okinawa Seinen-kaikan, Naha, Japan, June 27-29, 2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤澤正道 (AKAZAWA, Masamichi)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
研究者番号: 30212400