

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560011

研究課題名(和文)窒化ガリウムにおけるプラズマ照射誘起欠陥の導入・拡散・消滅機構の解明

研究課題名(英文)Formation, migration and annihilation of plasma-induced defects in gallium nitride (GaN)

研究代表者

奥村 次徳 (OKUMURA, Tsugunori)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：00117699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ガリウム(GaN)結晶の表層のドナー原子が不活性化する現象の基礎物理を明らかにすることを目的として、プラズマ発光に着目して研究を進めた。光の影響は欠陥の導入過程ではなく拡散過程において顕著である。また、ドナーを不活性化している欠陥の増速拡散には電子-正孔対の発生・再結合が関係している。一方、アニールによってドナーは再活性化されるが、それには関与欠陥の電子励起に伴う荷電状態変化が重要である。

研究成果の概要(英文)：The dopant deactivation is a critical issue during plasma processing for GaN-related devices. In this study, we have focused on the effect of the plasma emission as well as the charge-state of the defects responsible for the dopant deactivation. Electron-hole pair generation upon the above-gap light (UV light) absorption is essential to the migration, but not to the formation of the source defects. Rather low-temperature (below 200 C) annealing restores the deactivated Si-donors in n-GaN, while the restoring rate depends significantly on the charge state of the defects (the electron density around the deactivated donors).

研究分野：半導体結晶工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：窒化ガリウム プラズマ照射誘起欠陥 増速拡散 深い準位 ドーパント不活性化 光容量分光法

1. 研究開始当初の背景

(1) 窒化ガリウム(GaN)などの 族窒化物系半導体は、将来の省エネルギー機器や情報通信機器を実現するための中核的デバイス材料として大きな期待が寄せられている。GaNは化学的に極めて安定で、デバイス作製にはプラズマプロセスが不可欠であると考えられている。しかし、この堅牢な GaN も、プラズマに曝されると GaAs と同様に、むしろ GaAs よりも顕著にドーパントの不活性化がおこる。ヘテロ接合電界効果トランジスタに代表される電子デバイスの動作領域は、表面からサブ μm 以下の領域にある。従って、GaN 系電子デバイスの実用化にとって、プラズマ照射誘起欠陥の発生・拡散・消滅過程を解明し、その導入を抑制または消滅できるプロセスの指導原理を確立することが急務である。

(2) 研究代表者らは、GaN のプラズマ照射誘起欠陥を含むダイオードにおいて、紫外光の照射によって、欠陥の空間分布が室温でも短時間のうちに大きく変化することを明らかにしてきた。また予備的な実験で、プラズマプロセス中に外部から紫外光を付加的に照射することによって、不活性化領域が数倍にも深くなることを見出していた。窒化物はワイドギャップ半導体であり原子間結合力は GaAs など比べて大きい。予想に反して、GaN におけるプラズマ照射誘起欠陥の拡散速度や欠陥反応(導入や消滅)の速度は大きく、光吸収を伴う電子励起過程との関わりなどにおいて、これまで知られていない新しい物理が隠されている可能性もある。

2. 研究の目的

(1) プラズマ誘起欠陥導入のメカニズム、特にプラズマ発光の影響を解明することを第一の目的とした。そのために、イン・プロセスで外部から付加光を照射して、少数キャリアの発生・再結合に伴うエネルギー散逸(マルチ・フォノン放出)と、欠陥準位自身の光イオン化(荷電状態変化)の効果を分離できる実験を実施してメカニズムを絞り込む。

(2) ワイドギャップ半導体中の極めて深い欠陥準位の評価法を確立すること。ドーパントを不活性化(または補償)している欠陥準位を特定するための測定法の高度化を試みる。ワイドギャップ半導体のミッドギャップ領域にある深い準位は、エネルギー的に深すぎるため熱的なキャリア励起に何万年~何億年もかかってしまい、DLTS 法では評価できない。そこで、光容量分光(PHCAP)法を改良して、ワイドギャップ半導体の極めて深い準位の評価法として確立する。

(3) 空乏層を利用した欠陥の荷電状態の違いによる拡散・消滅過程を詳細に調査する。これは、デバイスに導入されてしまったプラズマ照射誘起欠陥の振る舞いについての検討

である。ショットキーバリア・ダイオードを用いて欠陥のアニール実験を行い、その拡散・消滅過程における荷電状態および電界強度に対する依存性を明らかにする。同時に、光照射による電子励起を伴う欠陥のアニール過程についても系統的な実験を行い、熱的效果との切り分けを行う。

3. 研究の方法

(1) プラズマ照射実験

半導体基板結晶をプラズマに曝すときには、必然的にプラズマ発光が基板にあたってしまう。そこで本研究では、図1に示したようなリモートプラズマ装置を用いて、外部からレーザー光を付加的に照射する実験を行った。付加光としては、GaN の禁制帯幅の大きさとの関係から、波長として 325 nm および 532 nm を選んだ。

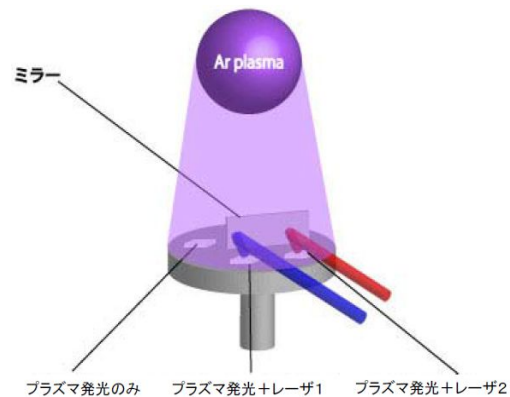


図1 付加光照射の影響を比較実験するための実験装置。

(2) 光容量分光法

この方法では、ダイオード構造に単色光を照射したときの空乏層容量の変化から深い準位の性質を明らかにする。本研究では、照射光源として複数波長のLEDアレイを用いる工夫をして、容量の過渡応答の精密解析を行った。

(3) バイアス印加アニール実験

プラズマ照射誘起欠陥の発生・拡散・消滅などの振る舞いは、主として、プラズマ照射後に作製したショットキーバリア・ダイオードの電氣的評価を通して調査した。予めオーム性電極を形成した GaN エピタキシャル基板結晶にプラズマ照射を行った後、Ni を電極とするプレーナ型のショットキーバリア・ダイオードを作製した。

本研究では、ダイオードの電流-電圧特性、および容量-電圧(C-V)特性から得られるキャリアプロファイル解析だけではなく、ダイオードに印加するバイアス電圧(空乏領域の幅)をパラメータとして~200 までの温度領域において、アニールによる特性変化を系統的に調べた(バイアスアニール実験)。さらに、ショットキーバリア・ダイオードに

種々の波長の光を照射してアニールを行い、プラズマ照射誘起欠陥の拡散・消滅における電子励起や欠陥の荷電状態変化の影響を調べた。

4. 研究成果

(1) プラズマ・プロセス中の付加光照射

n 型の GaN エピタキシャル結晶に、付加光照射なし、禁制帯幅以下(532nm)のレーザー照射、禁制帯幅以上(325nm)のレーザー照射しながら Ar プラズマに 60 分曝した試料の電子密度分布を、図 2 に示す。これらの試料

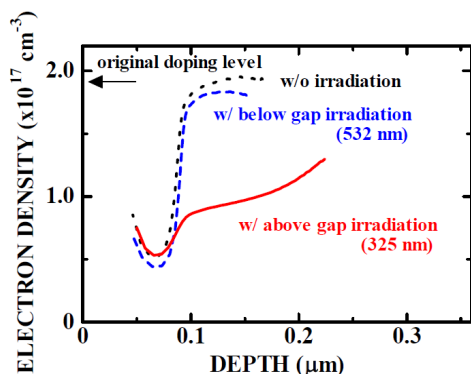


図 2 Ar プラズマ照射した n 型窒化ガリウムの電子密度分布。禁制帯幅以上(325nm)の光を同時照射すると、プラズマ照射誘起欠陥により不活性化される領域が数倍にも広がる。その効果は、532nm の光では見られない。

は、図 1 に示した装置を用いて同時に作製している。禁制帯幅以上(325nm)の光吸収によって生じた電子-正孔対の発生およびその再結合が大きく係わっていることが見て取れる。一方、光容量分光法の結果から、532nm は欠陥準位自身の光イオン化(荷電状態変化)を大きく引き起こす波長である。

さらに、60 分の全プラズマ照射時間の中で、325nm の付加光照射を 15 分間だけタイミングを変えた実験を行った(主な雑誌論文)。これらの結果から、プラズマ発光は照射誘起欠陥の導入(欠陥発生)に関係しているというよりは、プラズマ中の高エネルギー粒子の衝突等により半導体の極表面に導入された欠陥の内部へのマイグレーションを促進していることが明らかになった。

(2) 不活性ガスの質量の違い

衝突するイオン(原子)の質量の違いは、プラズマに曝された結晶表面付近の原子変位において構成原子間の違いをもたらす。例えば、GaN に対して He のような軽元素の場合には N 原子の変位が支配的であるし、一方、Kr では Ga 原子との相互作用が強くなる。

図 3 は、n 型 GaN に対して He、Ne、Ar、Kr の 4 種類の不活性ガスプラズマを照射して、不活性化領域幅の時間的な変化を調べた結果である。この結果は、GaN 表面付近における窒素原子の結晶格子からの変位に伴って生成した真性点欠陥(窒素空孔または格子間窒素原子)が、n 型結晶中に侵入しドーパ

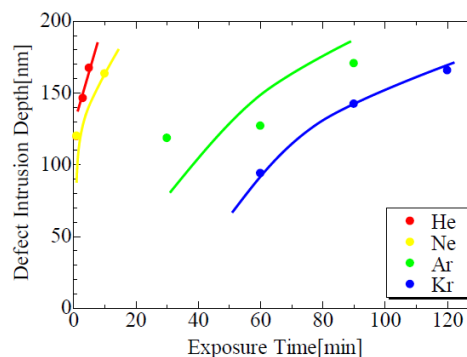


図 3 不活性ガスプラズマを照射した n-GaN の不活性化領域幅。He Ne Ar Kr の順に質量が大きくなる。

トであるドナー原子(ここでは Si)を不活性化したものと考えられる。この仮説は、4 種類の不活性ガスプラズマ照射を行ったショットキーバリア・ダイオードの電流-電圧特性の傾向とも矛盾しない。窒素空孔はドナーとして働き、n 型 GaN 表面付近に高濃度導入されると漏れ電流が増大するが実験結果はこれと一致している。

(3) 深い準位とキャリア不活性化

GaN 結晶は、黄色領域に発光バンド(YB: 2eV 付近)が見られることがよく知られている。本研究で実施した光容量分光法(PHCAP)の結果にも、2eV の光子エネルギーを中心に特徴的な信号が得られた。図 4 に、n 型 GaN 中のミッドギャップ準位(主要準位)の光イオン化断面積(σ_n^o , σ_p^o)の光子エネルギー依存性を示す。このスペクトル形状は、欠陥準位を介した電子遷移には、大きな格子緩和を伴っている(マルチフォノン過程)ことが示唆されるが、さらに踏み込んだ議論は、同様のスペクトルの極低温領域までの温度依存性を踏まえる必要がある。

プラズマ照射をした試料では、光容量変化の大きさは 1 ~ 2 桁増大する。しかしながら、光イオン化断面積が桁違いに小さいこと、ス

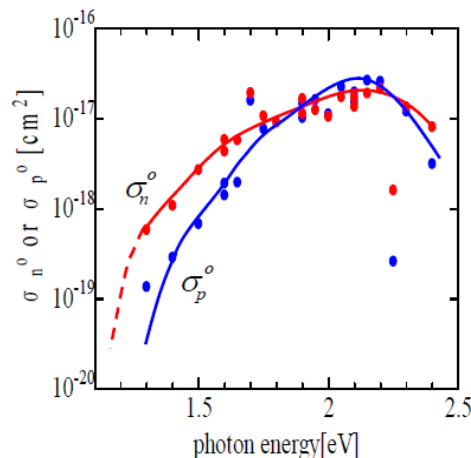
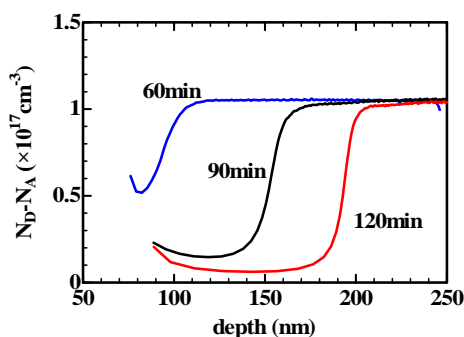


図 4 n 型 GaN 中のミッドギャップ準位の光イオン化断面積の光子エネルギー依存性。

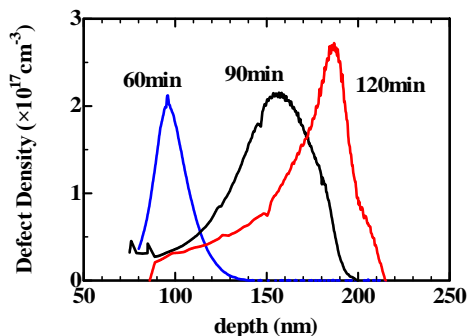
ペクトル形状が微妙に異なることから、今後の検討課題としている。

(4) ドナー不活性化とミッドギャップ準位

深い準位のプロファイルを得るための簡便な実験手法を提案し、それを実証した。この方法のポイントは、ワイドギャップ半導体の極めて深い準位であることを逆に利用している。測定手順は次のとおりである。まず、暗所における C-V プロファイル（ここでは、活性化している Si ドナー密度）を求めておく。次に、図 4 の結果に基づき単色光の波長を選び、測定したい領域をカバーする逆バイアスを印加した上で光を照射する。定常状態に達した後、逆バイアスを緩めながら C-V 測定をする。この結果は、光イオン化した深い準位と Si ドナー密度の足し算になっているので、との差分が深い準位密度のプロファイルとなる。



(a) 活性化しているドナー密度



(b) 光容量分光法で求めたミッドギャップ準位の分布

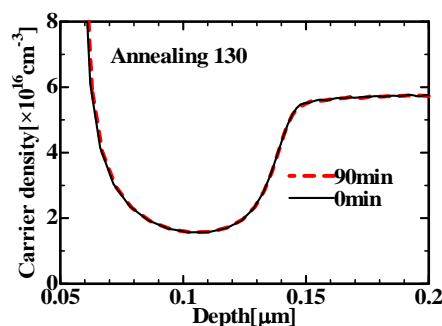
図 5 Kr プラズマを照射した n 型 GaN の不活性化の進展

こうして得られた結果の一例を、図 5 に示した。Kr の照射時間を 60 分から 120 分と長くしていくと、ドナーの不活性領域が次第に内部に拡大していくことが、上の図から見て取れる。一方、下図からはミッドギャップ準位が、ドナーの不活性化が進行する領域の最前線に集中していることが分かる。

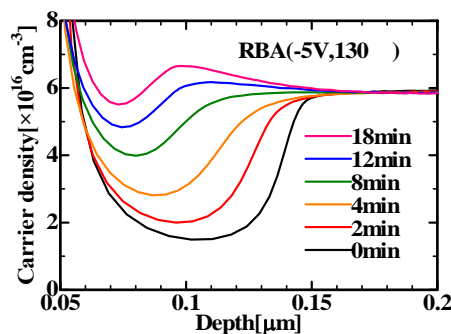
(5) 不活性化されたドナーの再活性化

プラズマ照射によって電気的な活性が失われたドナーは、比較的低い温度領域で再活性化することが知られている。例えば、シリコンや GaAs などでは 300 以下の温度領

域で熱アニールによって結晶の電気的性質は回復する。本研究では、この回復過程が欠陥の荷電状態、言い換えれば、欠陥を取り巻く電子密度（フェルミ準位）に強く依存することを明らかにした。



(a) 順バイアス(電子の存在)下でのアニール



(b) 逆バイアス(空乏状態)下でのアニール

図 6 Kr プラズマを照射した n 型 GaN 中で不活性化されたドナーの再活性化。バイアス電圧による違い。

図 6 は、Ar プラズマを照射してドナーが不活性化した n-GaN 基板上に作製したショットキーバリア・ダイオードを、130 という、比較的低温で熱アニールしたときのキャリアプロファイルの時間変化を示したものである。最も特徴的な点は、ダイオードに順方向電圧をかけて、不活性化領域の全域に電子が満たされた（欠陥が電子捕獲した）状態では全く不活性化されないこと、一方、逆バイアスを印加して空乏化した（欠陥がイオン化できる）状態では短時間での回復が見られることである。

さらに、室温において 1.4eV 以上の単色光の照射によって、図 6(b) と同様の回復が見られることが明らかになった。このことは、熱的・光学的な励起を問わず、荷電状態変化が不活性化したドナーの再活性化において本質的であることを示唆している。

(6) 現時点での不活性化・再活性化モデル

以上の実験結果から得られる、GaN 結晶のプラズマ照射誘起欠陥に関する重要なポイントを整理すると、

禁制帯幅以上の光照射(キャリア再結合)によって拡散(マイグレーション)が増速される キャリア再結合に伴う格子緩和が大きな欠陥の可能性が高い。窒素原子の変位に伴う真性点欠陥が関与

していると思われる。
不活性化されているドナーとの複合体、
または欠陥自身は、荷電状態がプラス側
に変わると再活性化しやすい(ドナーと
離れやすい)。

これまでに報告されている知見に加え、本研
究で得られた結果を踏まえたモデルを、図 7
にまとめた。

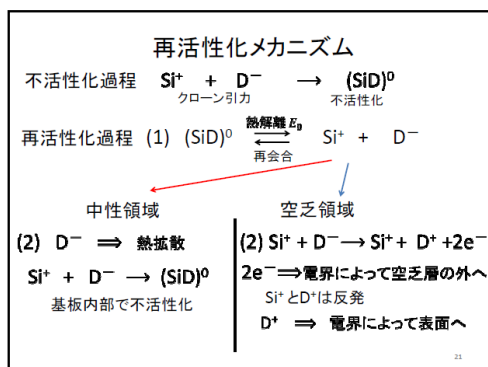


図 7 n 型 GaN におけるプラズマ照射誘起欠陥の振る舞い。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Takuma Takimoto, Koji Takeshita, Seiji Nakamura, Tsugunori Okumura, Effects of plasma-induced defects on electrical characteristics of AlGaIn/GaN heterostructure before and after low-temperature annealing, Thin Solid Films, 査読有, Vol.557, 2014, pp.212-215 DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.086

Seiji Nakamura, Koichi Hoshino, Yuki Ikadai, Masayuki Suda, and Tsugunori Okumura, Anomalous Enhancement of In-Diffusion of Plasma-Induced Defects in GaN upon Ultraviolet-Light Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 52, 2013, pp. 088001-088003 DOI: 10.7567/JJAP.52.088001

〔学会発表〕(計 2 1 件)

瀧本 拓真, 中村 成志, 奥村 次徳, GaN 中のプラズマ照射誘起欠陥の光励起を用いた電気特性評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17~3.20, 青学大

瀧本 拓真, 中村 成志, 奥村 次徳, GaN 中のプラズマ照射誘起欠陥の深い準位を含むアニール挙動の評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17~3.20, 青学大

横山 大樹, 中村 成志, 奥村 次徳, プラズマ照射により不活性化された n 型 GaN 中ドナーの近赤外光照射による再活性化, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会,

2014.3.17~3.20, 青学大

本郷 直樹, 瀧本 拓真, 中村 成志, 奥村 次徳, n 型 GaN 電気的特性劣化におけるプラズマ照射条件の影響, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.9.16~9.20, 同志社大

瀧本 拓真, 横山 大樹, 中村 成志, 奥村 次徳, 光過渡容量法を用いた n 型窒化ガリウム中のプラズマ照射誘起欠陥の評価, 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2013.9.12~13, 横浜国大

横山 大樹, 中村 成志, 奥村 次徳, バイアス印加時の n 型窒化ガリウム中におけるプラズマ照射誘起欠陥の光照射変化, 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2013.9.12~13, 横浜国大

Koki Kitazawa, Akihiro Koyama, Seiji Nakamura, and Tsugunori Okumura, Totally Wet Process Based on Photoelectrochemical Techniques for GaN Schottky Contacts, The 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI), 査読有, June 2-6, 2013, Fukuoka, Japan Takuma Takimoto, Koji Takeshita, Seiji Nakamura, and Tsugunori Okumura, Influence of Plasma Induced Defects on Electrical Characteristics of AlGaIn/GaN Heterostructure and Their Annealing Behavior, The 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI), 査読有, June 2-6, 2013, Fukuoka, Japan

竹下 浩司, 中村 成志, 奥村 次徳, バイアスアニールを施した n 型 GaN 中のプラズマ照射誘起欠陥の解析, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27~3.30, 神奈川大学

奥村 次徳, 中村 成志, 族窒化物および族化合物半導体中のプラズマ照射誘起欠陥, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 招待講演, 2013.3.27~3.30, 神奈川大学

本郷 直樹, 瀧本 拓真, 中村 成志, 奥村 次徳, プラズマ照射による n 型 GaN の電気特性劣化のガス種依存性, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27~3.30, 神奈川大学

Koki Kitazawa, Akihiro Koyama, Seiji Nakamura, and Tsugunori Okumura, Electrical Plated-Schottky Contact on Photo-electrochemically Controlled Surface of n-GaN, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2012), 査読有, October 14-19, 2012, Sapporo, JPN

Takuma Takimoto, Koji Takeshita, Seiji Nakamura, and Tsugunori Okumura, Characterization of Plasma Induced Damage in Near Surface Region by Using

AlGaIn/GaN HEMT Structure,
International Workshop on Nitride
Semiconductors (IWN2012), 査読有,
October 14-19, 2012, Sapporo, JPN

北澤 弘毅, 小山 皓洋, 中村 成志, 奥村
次徳, n 型 GaN 表面への Ni 電解めっき膜
形成における表面前処理の最適化(2), 第
73 回応用物理学学会学術講演会 2012.9.11
~9.14, 愛媛大学

瀧本 拓真, 竹下 浩司, 中村 成志, 奥村
次徳, AlGaIn/GaN ヘテロ構造中のプラス
マ照射誘起欠陥に対する熱処理の影響,
第 73 回応用物理学学会学術講演会,
2012.9.11~9.14, 愛媛大学

吉田 朗子, 中村 成志, 奥村 次徳, 光容
量分光法による n 型 GaN 中の極深準位
評価, 第 59 回応用物理学関係連合講演
会, 2012.3.15~3.18, 早稲田大学

竹下 浩司, 中村 成志, 奥村 次徳, 荷電
状態に依存した n 型 GaN 中プラズマ照
射誘起欠陥の回復挙動, 第 59 回応用物
理学関係連合講演会, 2012.3.15~3.18,
早稲田大学

瀧本 拓真, 中村 成志, 奥村 次徳,
AlGaIn/GaN ヘテロ接合構造を用いたプラ
ズマ照射誘起欠陥評価, 第 59 回応用物
理学関係連合講演会, 2012.3.15~3.18,
早稲田大学

TAKUMA TAKIMOTO, KOJI TAKESHITA, SEIJI
NAKAMURA AND TSUGUNORI OKUMURA,
Electrical Characteristics of AlGaIn
/GaN HEMT with Plasma Induced Damages,
4th International Symposium on
Advanced Plasma Science and its
Applications for Nitrides and
Nanomaterials, 査読有, March 4-8,
2012, Chubu University, Aichi, Japan
KOJI TAKESHITA, TAKUMA TAKIMOTO, SEIJI
NAKAMURA AND TSUGUNORI OKUMURA,
Charge-State Dependent Annealing of
Plasma-Induced Defects in n-GaN, 4th
International Symposium on Advanced
Plasma Science and its Applications
for Nitrides and Nanomaterials, 査読
有, March 4-8, 2012, Chubu University,
Aichi, Japan

- 21 竹下 浩司, 中村 成志, 奥村 次徳, バ
イアスアニーリングによる n 型 GaN 中
プラズマ照射誘起欠陥の挙動解析, 第 72
回応用物理学学会学術講演会, 2011.8.31,
山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥村 次徳 (OKUMURA, Tsugunori)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00117699