

卒業研究報告

題目

発光ダイオードの製作・評価
材料設計の理論的考察

指導教官

成沢 忠 教授

報告者

原田 整

平成 13 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

- 1 はじめに
- 2 発光ダイオード(LED)について
 - 2.1 LED の材料と発光波長
 - 2.2 LED の構造・発光原理
 - 2.2.1 ヘテロ接合
 - 2.2.2 量子井戸構造
 - 2.2.3 AlGaInP 系半導体材料
 - 2.3 LED の特徴
- 3 拡散について
 - 3.1 固体中における拡散
 - 3.1.1 フィックの拡散法則
 - 3.1.2 拡散係数
 - 3.2 半導体中における拡散
- 4 金属 半導体接触について
 - 4.1 オーム接触
 - 4.2 金属 ガリウムヒ素の接触
 - 4.3 電極の形成
- 5 むすび

1 はじめに

発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)は, 1920年代に O.W.Lossev が炭化ケイ素(SiC)の発光現象の観測に始まり, 1950年代に G.A.Wolf らがガリウムりん(GaP)単結晶を成長させ, 点接触の電極により, オレンジ色の発光を観測した. 以来, LED は現代まで, 赤, 緑, 橙, 黄などの可視光や赤外光の固体発光素子の実現により, 低消費電力の光源として表示用やセンサなどに広く用いられているほか, 光による情報伝送用にも使用されている. 表示用では, 高輝度化や青色 LED が開発され, 3原色がそろってフルカラーディスプレイが実現しようとしている. また, 自動車のテールランプや交差点の赤・黄・緑の信号灯などの LED 化も進められている. このように LED は, 今後さらに用途が拡大するものと期待されている.

光デバイスにおいて適正な材料を選定することはきわめて重要である. 光デバイス用材料としては, 半導体, あるいはもっとバンドギャップが大きい絶縁体が主な対象となる. また, その材料のバンドギャップ, 直接遷移形か間接遷移形かは重要なパラメータである. 特に, 発光デバイス用材料として間接遷移形は不適當である. 光デバイスのための材料の選択, 混晶などによる材料設計にあたっては, いずれのバンド構造をもつ材料であるかに留意する必要がある.

本研究では, 赤色 LED 用の材料である AlGaInP 系の積層構造に着目し, 全体のエネルギーバンド構造を理論的に考察する. また, 製作プロセスに対応する理論的根拠についても考察する.

2 発光ダイオード(LED)について

2.1 LED の材料と発光波長

発光ダイオードの材料としては, 発光効率の高い直接遷移形のバンド構造を持つことが望ましく, また, p-n 接合を形成するために, 導電形の制御が可能であることが必要とされる. 主に用いられるのは, および 族化合物半導体結晶であり, その発光波長はバンドギャップ: E_g により $\lambda_g(\text{nm}) = 1.2398/E_g(\text{eV})$ となる. ただし, バンド間の何らかの準位を介した発光メカニズムを利用する場合は λ_g より長波長の発光となる. 発光ダイオードの材料と発光波長を表 2.1 に示す.

2.2 LED の構造・発光原理

発光ダイオードの構造は, 表示用では主にホモ接合が用いられるが, 特殊なものとしてヘテロ接合も用いられる. 通信用ではほとんどヘテロ接合を用いており, これは, 発光層をバンドギャップの大きい結晶で挟むことにより, 結合するキャリアを発光層の中に閉じこめるので効率を上げることができる.

材料		発光波長 (nm)	色	バンド構造
発光層	基板			
GaN	Al ₂ O ₃	450	青	直接
SiC	SiC	470	青	間接
GaP	GaP	555	緑	間接
GaAs(Si)	GaAs	940	赤	直接
GaAs _{0.15} P _{0.85}	GaP	590	黄	間接
Ga _{0.65} Al _{0.35} As	GaAs	660	赤	直接

表 2.1 発光ダイオードの材料・発光波長・バンド構造

発光のメカニズムについては、直接遷移形材料では主にバンド間遷移を利用するのに対し、間接遷移形材料では励起子やドナー・アクセプター対を介した発光を利用することによって発光効率の向上を図っている。

2.2.1 ヘテロ接合

光デバイスの設計・製作において、バンドギャップや屈折率などの物理的性質の異なる半導体間の接合を用いることにより優れたデバイス特性を実現できることが多い。この異種半導体間の接合を、同種半導体間の接合であるホモ接合に対して、ヘテロ接合という。このようなヘテロ接合の形成において、格子の不整合は、その界面に格子欠陥や転移を誘起するから望ましくなく、格子の整合がとれるような材料の選択がなされる。

半導体のヘテロ接合を形成するとき、図 2.1 に示すように、ヘテロ界面における伝導帯と価電子帯のバンド端変化がある。これは、バンド端不連続と呼ばれ、通常 E_c 、 E_v と表される。この図では、伝導帯不連続： E_c が材料の電子親和力(半導体の伝導帯の下から真空準位までのエネルギー)の差となるように描いている。

本研究で用いた材料は、発光する活性層を、それよりもバンドギャップの大きいクラッド層で両側をはさんだダブルヘテロ構造をしている。この両側のクラッド層は、たがいに異なった伝導形を持っており、p-n 接合を活性層で形成している。この構造により、両側のクラッド層から注入された電子と正孔が、活性層で効率よく発光再結合し、光が放出される。

このダブルヘテロ構造のバンドギャップの大小関係を図 2.2 (a)に示す。一般的に族半導体材料においては、バンドギャップが大きければその屈折率は小さくなる。従って、ダブルヘテロ構造においては、活性層の屈折率がまわりよりも大

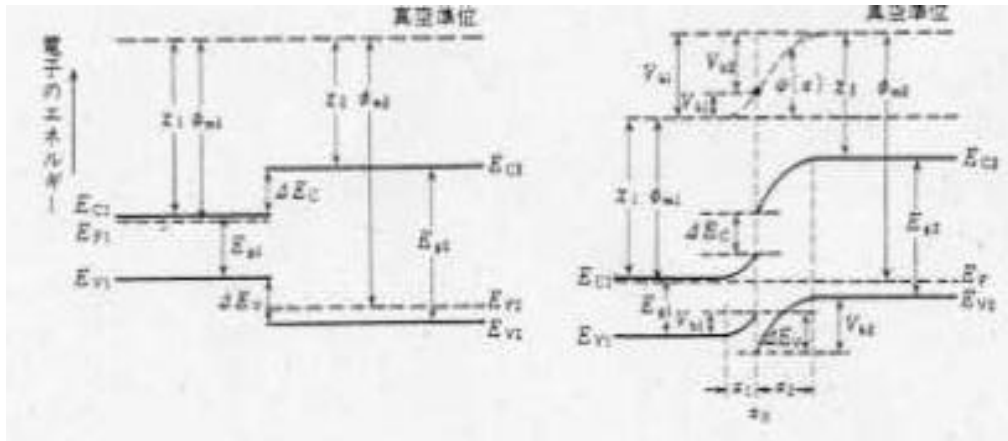


図 2.1 (a) 2 種類の半導体が離れて存在する場合のエネルギーバンド構造
(b)ヘテロ接合が形成されたときのエネルギーバンド構造

きく，光閉じこめにも好都合な構造となっている．この様子を図 2.2 (b)に示す．

2.2.2 量子井戸構造

図 2.2 (a)で活性層中の電子はポテンシャルの壁に囲まれた井戸の中に閉じこめられる．このように，バンドギャップの大きな結晶薄膜により挟まれたバンドギャップの小さい極薄膜構造を量子井戸(quantum well : QW)構造という．また，この量子井戸を多層に重ねたものは，多重量子井戸(multiple-quantum well : MQW)構造と呼ばれる．

井戸の高さは，ヘテロ界面でのバンド端不連続： E_c ， E_v に相当する．このとき，井戸層内のキャリアはポテンシャル井戸に閉じこめられ，この方向での自由度が制限され，それに伴い量子準位が形成されることになる．この井戸形ポテンシャルから決まる量子井戸の電子構造は，この E_c ， E_v と井戸の幅： L_w ，障壁の幅： L_b の 4 つのパラメータに依存している．

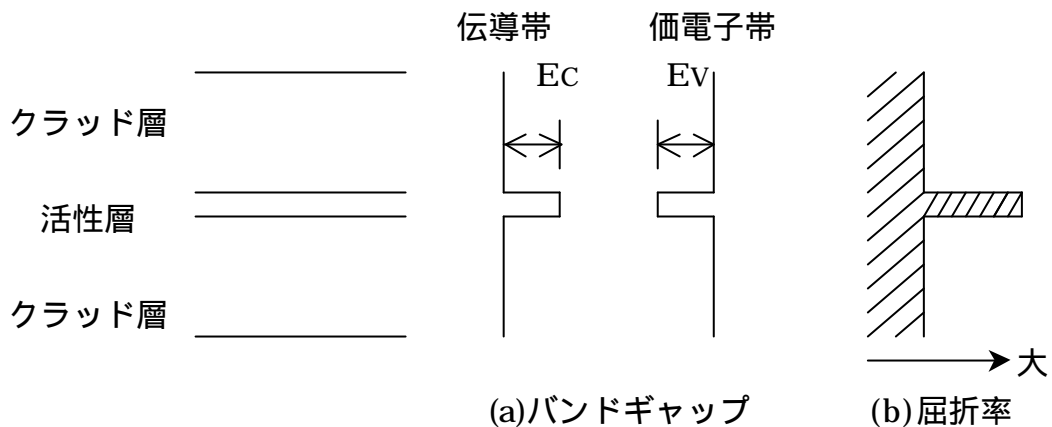


図 2.2 ダブルヘテロ構造のバンドギャップと屈折率の関係

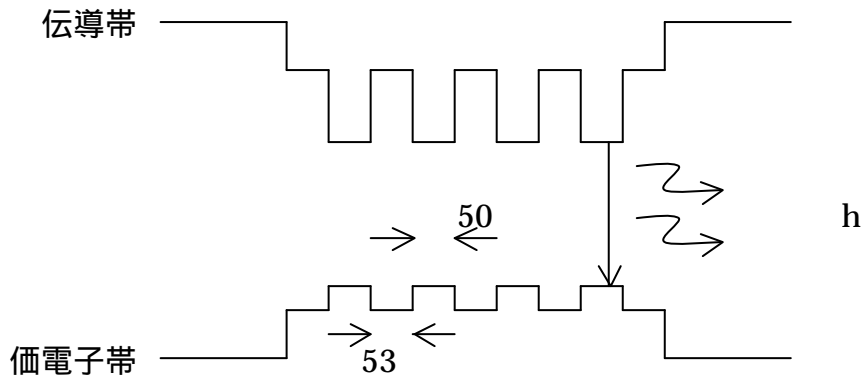


図 2.3 多重量子井戸活性層のバンド構造
(4 wells 活性層 : 53 バリア層 : 50)

本研究で用いた材料は、多重量子井戸構造となっている。このバンド構造を図 2.3 に示す。

障壁の厚さが薄くなれば、量子井戸内に閉じこめられた電子はトンネル効果によって障壁を貫くことができる。量子井戸間のトンネル効果による相互作用によって、2つの量子井戸のエネルギー準位が同じになったときに強いトンネル効果が期待される(共鳴トンネル効果: resonance tunneling)。このような現象を利用する半導体デバイスは、高速動作が期待され、高速機能素子の形成が可能であることがすでに明らかにされている。

2.2.3 AlGaInP 系半導体材料

本研究で用いた材料は、図 2.4 に示すような積層構造をしている。以下に各層の役割について述べる。

コンタクト層：接触抵抗の低い金属電極を形成するための層

保護層：活性層を中心とする p-n 接合部をストレスから保護するための層

ヘテロバッファ層：p-n 接合部とコンタクト層との格子ひずみを緩和する層

クラッド層：電子(正孔)を供給し、かつ光を閉じこめる層

光ガイド層：活性層で発光された光を外へ逃がさないようにする層

活性層：発光層とも呼ばれ電子・正孔再結合により発光する層

通常 LED では自然放出による発光である。そのため、活性層で発光された光は様々な方向に放出される。しかし、屈折率が小さい光ガイド層とクラッド層により縦方向への発光は反射されるため、発光された光は主として横方向に放出される(図 2.5)。

この材料全体のエネルギーバンド構造を図 2.6 に示す。また、順バイアスを 1.5V かけた場合のエネルギーバンド構造を図 2.7 に示す。

バイアスをかけると、電子・正孔はそれぞれ活性層に向かって流れる。活性層は

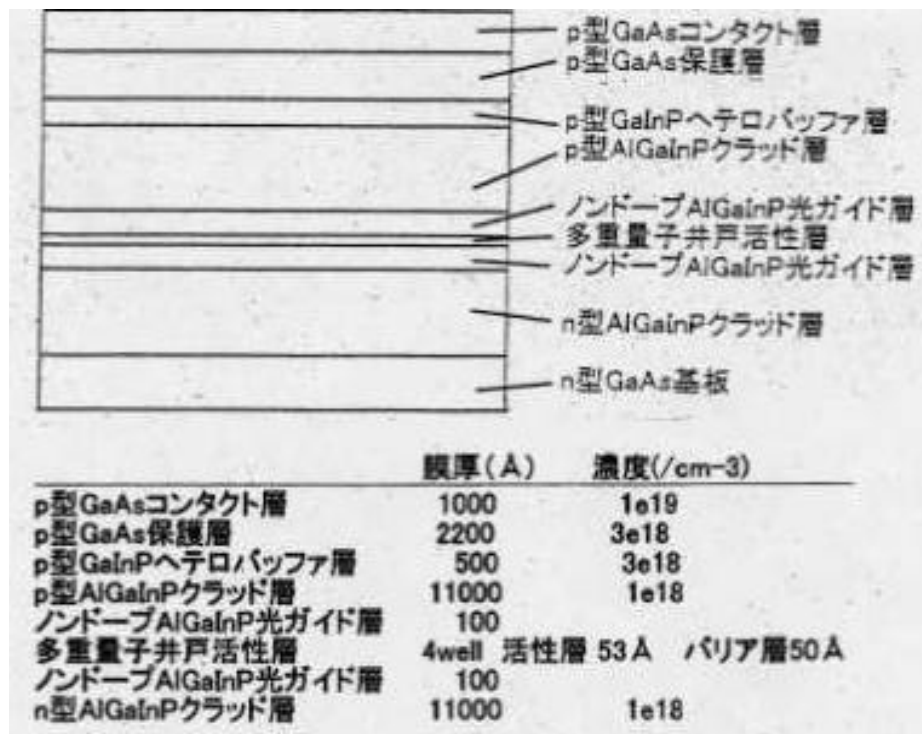


図 2.4 本研究で用いた材料の積層構造

バンドギャップの大きいクラッド層で挟まれているため、活性層とクラッド層との間に障壁が生じる。そのため、活性層に注入された電子は拡散せずに、活性層内に閉じこめられてしまう。また、正孔についても同様で、活性層内に閉じこめられる。したがって、電流は活性層内で電子と正孔が再結合することによってのみ流れ、余分な電流はほとんど流れない。この電子と正孔の再結合の際に放出するエネルギーが光となる。

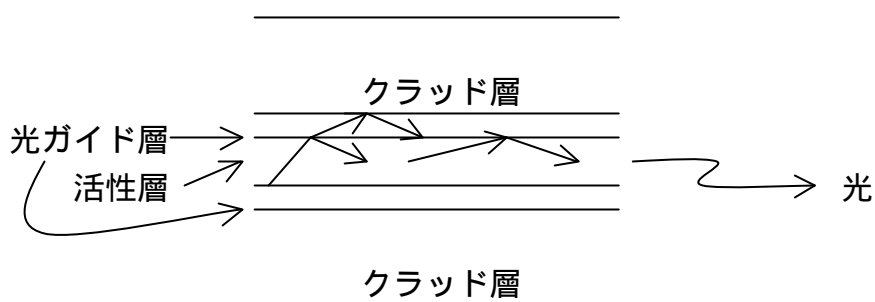


図 2.5 光の反射

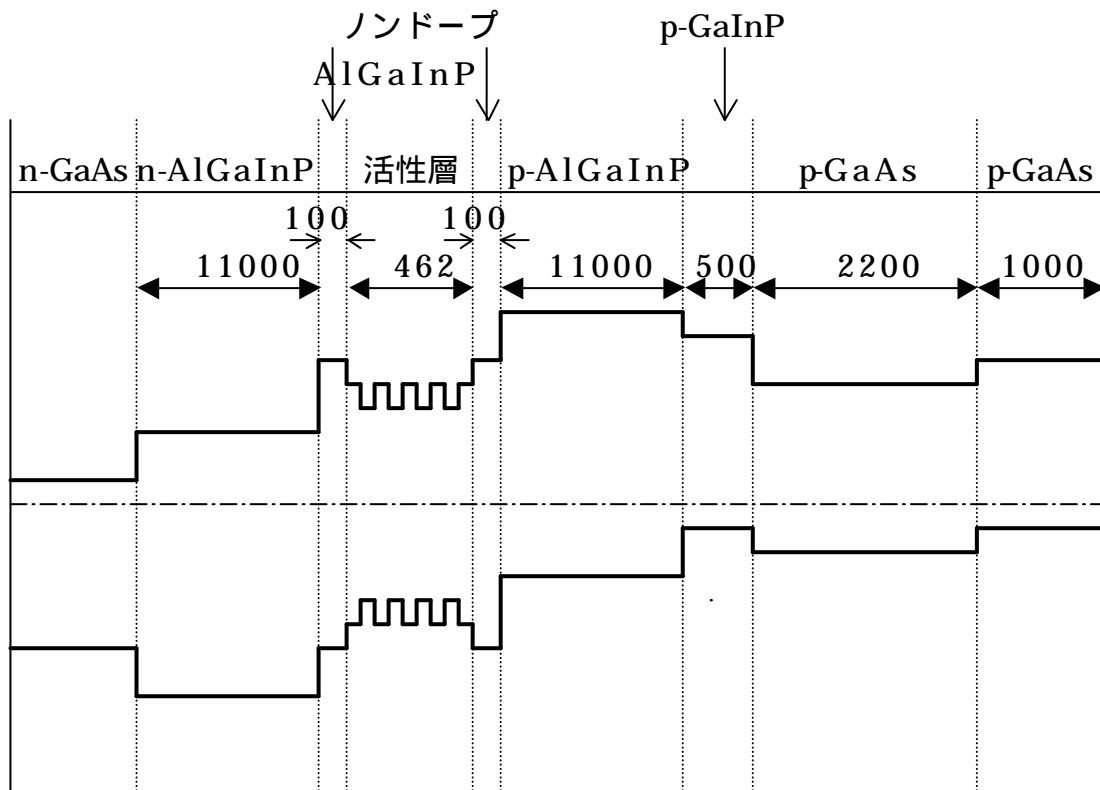


図 2.6 AlGaInP ウェーハのエネルギーバンド構造(数値は膜厚で単位は)

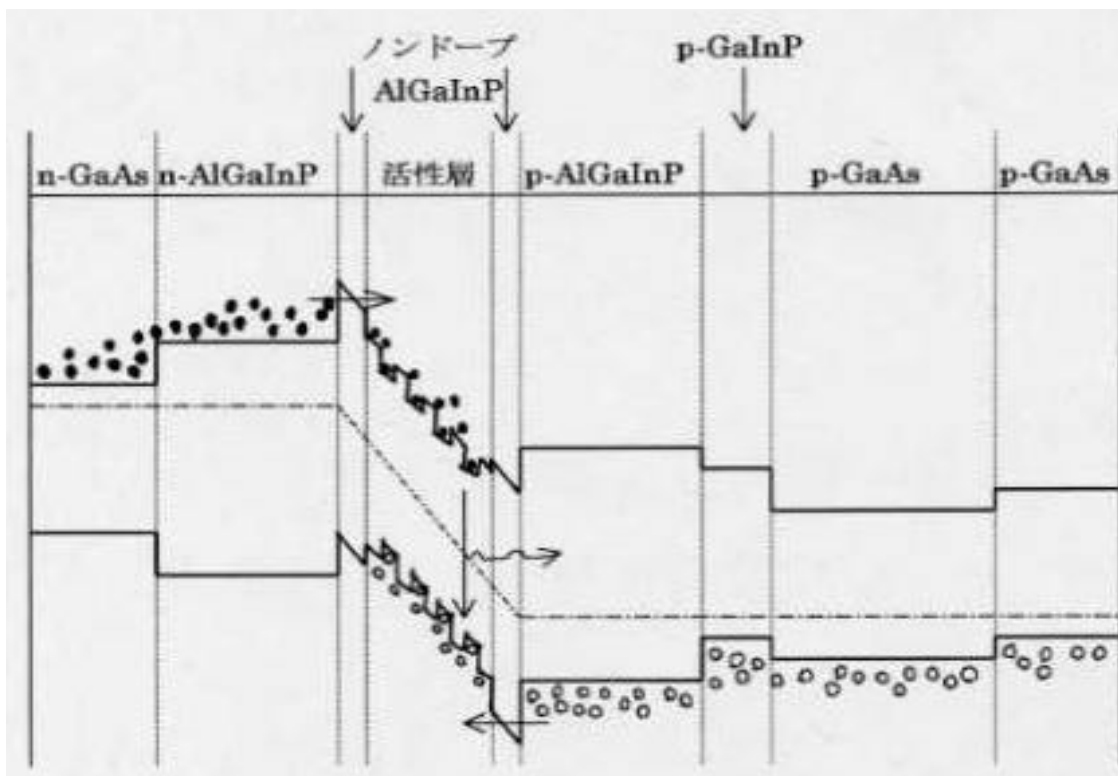


図 2.7 AlGaInP ウェーハのエネルギーバンド構造(順バイアス 1.5V)

2.3 LEDの特徴

発光ダイオードの特徴として

- (1) 発光波長の制御が原理的に容易
フルカラーがいまや可能
- (2) 低電圧，低電力で動作する
しかし，大電流密度デバイスであることには注意
- (3) 小型・軽量である
LEDチップは通常1?以下の大きさ
- (4) 長寿命である

が挙げられる。(2),(3)の特徴はICとの結合によってその機能を広げることが容易であることをも意味する。一方，大型のディスプレイが作りにくい事は欠点である。

LEDの寿命(発光強度が半減するまでの時間)は，動作温度，動作電流密度によるが，室温，10kA/?程度の電流密度の動作で10?時間以上と推定される。

3 拡散について

3.1 固体中における拡散

半導体技術では，不純物の拡散層形成に拡散プロセスが非常によく用いられる。通常拡散層は2段階の工程を経て形成される。最初の段階では，不純物が半導体内部へ1?の数十分の1の深さまで導入される。このステップは，プレデポジション工程と呼ばれる。いったん不純物が導入されると，次に適当な濃度分布になるよう奥深くまで拡散される。このとき，半導体には他のいかなる不純物も添加されることはない。この第2のステップは，ドライブイン工程と呼ばれる。

3.1.1 フィックの拡散法則

原子は，固体中において高い濃度の領域から低い濃度の領域に拡散する。一次元のシステムにおいて $C(x)$ が固体中での距離： x での原子の濃度(atoms/?)を示すものとする。

図3.1を見してみる。原子の濃度は，表面の値 $C(0)$ から深さ でゼロ， $C()=0$ まで一様に減少する。原子が拡散することができるように，そのサンプルが加熱されると，原子の流れ，または，フラックス： F が固体中に生じる。そのフラックスは，単位時間に単位面積を横切る原子の数である。フラックスの単位は一般にatoms/?・sで与えられる。

原子のフラックスは一次元システムで，

$$F = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (3.1)$$

で表される。ここで、 D は拡散係数(単位は? /s) , C/x は濃度勾配である。[式(3.1)はフィックの第一法則と呼ばれる]

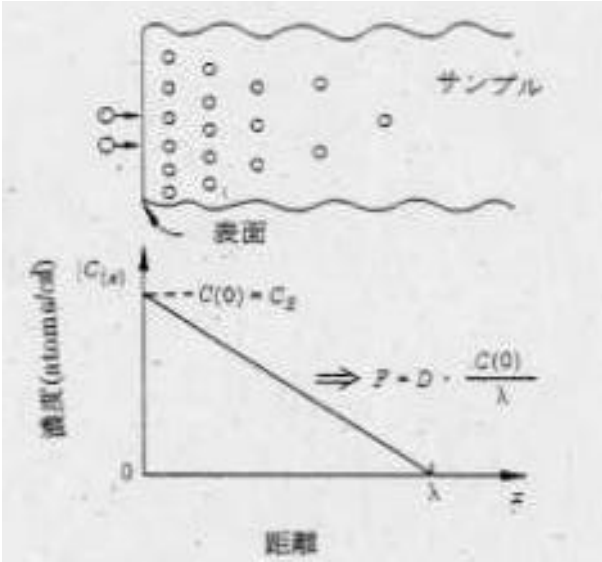


図 3.1 拡散現象

今の場合、 C/x は一定であり、

$$\frac{\delta C}{\delta x} = \frac{C(\lambda) - C(0)}{\lambda} = -\frac{C(0)}{\lambda} \quad C(\lambda) = 0 \quad (3.2)$$

で与えられる。フラックス： F はその時、

$$F = D \frac{C(0)}{\lambda} \quad (3.3)$$

となる。式(3.1)に負の記号があるのは、濃度の高い方から低い方に向けて拡散が起こることに対応している。従ってそのサンプルでのフラックスは正の値となる。フラックス方程式が示すのは、原子が高い濃度領域から低い濃度領域まで広まるということである。これは、もちろん、半導体においてキャリアの拡散を制御するのと同じ現象である(3.2 半導体中における拡散参照)。

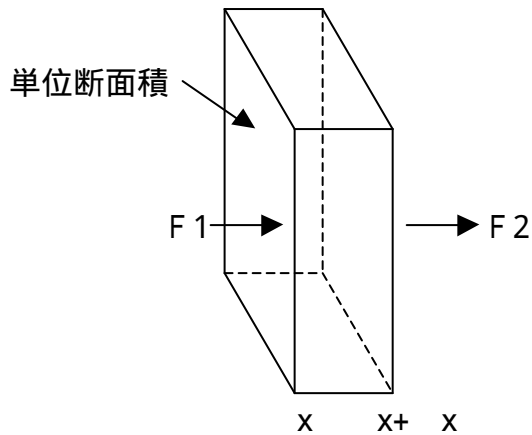


図 3.2

図 3.2 に示すような固体中の小さな体積を考える．単位体積： Δx 中の拡散による原子の増加は，図中に示されたフラックスを用いて，

$$\frac{\delta C}{\delta t} \Delta x = F_2 - F_1 = - (F_1 - F_2) = - \Delta F \quad (3.4)$$

となる． Δx が小さいとき， $\Delta x \rightarrow dx$ として $F \rightarrow dF$ ．従って，

$$\frac{\delta C}{\delta t} = - \frac{\delta F}{\delta x} \quad (3.5)$$

式(3.3)を代入すると，

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (3.6)$$

これはフィックの第二法則と呼ばれる．ここで，濃度：Cは一般に位置：xと時間：tの関数である．Dが一定と仮定すると，次式で表される拡散方程式が得られる．

$$\frac{\delta C(x, t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (3.7)$$

この式の解は境界条件によって2種類ある．

[1] 表面濃度一定： $C_s = \text{一定}$

拡散している原子の表面濃度が一定の場合，境界条件は，

$$C(0, t) = C_s \quad (3.8)$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad (3.9)$$

さらに初期条件として、

$$C(x, 0) = 0 \quad (x > 0) \quad (3.10)$$

この時解は、

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (3.11)$$

で与えられる。ここでerfcは補誤差関数で、拡散理論の中で現れる最も重要な関数の1つである。(4Dt)は拡散距離。基板に拡散する不純物原子の総量: Q(t)は、

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^{\infty} C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right] dx \\ &= \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} C_s \end{aligned} \quad (3.12)$$

で与えられる。

この式は次のように簡単に解釈できる。不純物原子の総量: Q(t)は、図3.3の左図の濃度分布曲線群の中の1つで囲まれる面積に相当する。一方、これらの濃度分布は高さ: C_sと底辺 ~ 2√(Dt)の三角形で近似できるので、

$$Q(t) = C_s \sqrt{Dt} \quad (3.12a)$$

が得られる。このQ(t)は、式(3.11)から得られた正確な値より約10%小さい。

表面濃度が一定という境界条件は、プレデポジション工程で用いられる。プレデポジションは、通常、所望の不純物を含む不活性ガスが流れる炉中に半導体を置いて行われ、ガス全体に十分な不純物原子があるため、不純物の固溶度(与えられたあらゆる温度に対し固体に溶けうる最大濃度)によって半導体の表面と結合する。

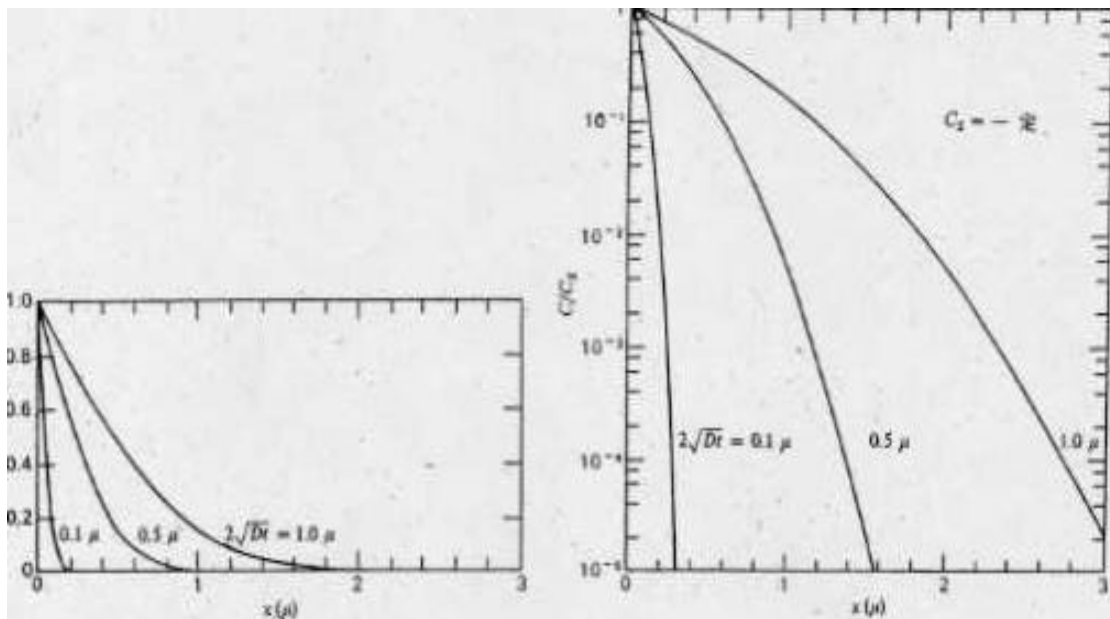


図 3.3 補誤差関数(erfc)：正規化濃度と距離の関係

[2] 拡散量：Q=一定

拡散する原子のトータル量：Qが一定の場合，初期・境界条件は，

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = Q \quad (3.13)$$

$$C(0, t) = 0 \quad (3.14)$$

この解はガウス関数の一つ，

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (3.15)$$

で与えられる．x=0で，

$$C(0, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (3.16)$$

となるが、これは、表面濃度が (Dt) に逆比例して時間と共に減少することを示す。Qが一定という境界条件は、半導体技術でドライブイン拡散工程につきものである。

3.1.2 拡散係数

拡散係数：Dは温度に強く関係する。温度依存は、一つの原子がある原子位置から他の位置へジャンプするために、いくらかのエネルギー(一般的に2,3eV)が必要であるという事実から生じ、このエネルギーはよく活性化エネルギー： E_A と呼ばれる。十分なエネルギーをもつ原子の数は、 $\exp(-E_A/kT)$ に比例し、ここで、kはボルツマン定数($k=8.6 \times 10^{-5} \text{eV/K}$)、Tはケルビン(300Kで $kT=0.026\text{eV}$)で与えられる。従って、拡散係数は、

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right] \quad (3.17)$$

と書かれる。ここで D_0 は、指数関数の前に置かれるひとつのパラメータであって、pre-exponential factorと呼ばれる。

温度に指数関数的に依存する多くのプロセスがある。そのようなプロセスの活性化エネルギーは普通アーレニウスプロットによって求められる。この方法における実験的データは、図3.4のように $1000/T(\text{K})$ に対してプロットされる。

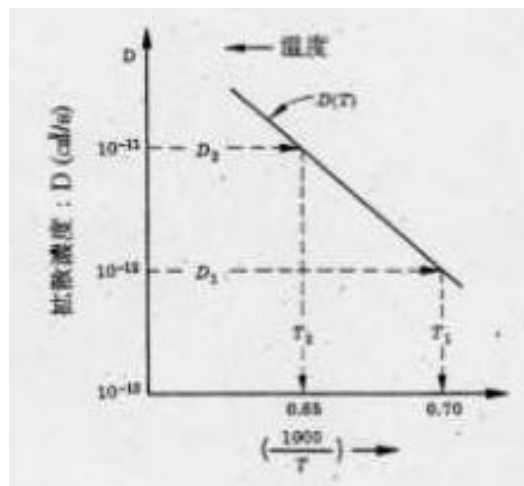


図3.4 1000/Tに対する拡散係数のアーレニウスプロット

もし式(3.16)が拡散工程に従うなら、Dの対数と $1/T$ のグラフは直線となるべきである。この直線の傾きから活性化エネルギーが求められる。

この関係は次の考察事項から得られる。あらゆる化学的または物理的变化が発生するためには、その駆動力がなければならない。拡散において、駆動力はエネルギー利

得である。拡散している原子は、化学ポテンシャル勾配(高い化学ポテンシャルの領域から低い化学ポテンシャルの領域へ)に沿って、1つの領域から別の領域へ動く傾向がある。ほとんどの場合、化学ポテンシャル勾配は拡散元素の濃度勾配と同じ方向にある。濃度勾配は、容易に測定可能な量である。一方、化学ポテンシャル勾配はそうでない。従って濃度勾配を拡散のための駆動力と見なすことは、更に便利である。拡散している原子はランダムに周辺にジャンピングしている。これはランダムウォークプロセスと呼ばれる。低い濃度領域から離れる原子よりランダムウォークのために高い濃度領域から離れる原子の方が多い。最終的には、フィックの第一法則[式(3.1)]の負符号によって示されたように、濃度勾配の低い方に原子がネットでは移動するのである。

その系の濃度勾配によって、原子は濃度差を減少また最終的になくすような方向に動く。これが、拡散のための駆動力である。

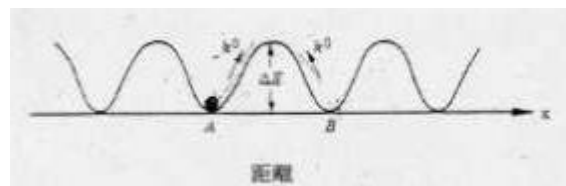


図 3.5 平衡時の交換頻度

平衡条件下で活性化障壁： E_A で隔離された2つの原子間の交換頻度： k^0 は、

$$k^0 = \nu_0 \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right] \quad (3.18)$$

によって与えられる。ここで、 ν_0 は格子振動頻度、 E_A は図3.5における E である。平衡の時、Aの位置からBの位置へ飛ぶ原子の頻度は、BからAへ飛ぶ原子の頻度と同じである(図3.5)。拡散のための駆動力： μ の影響を受けて、2つのポジション間のギブスエネルギーの変化： G で支配される交換頻度は、もはや同じではない(図3.6)。AからBへの交換頻度： f_+ は、

$$f_+ = k^0 \exp\left[\frac{(\bar{\lambda}/2)\phi_0}{kT}\right] \quad (3.19)$$

そして、BからAへの交換頻度： f_- は、

$$f_- = k^0 \exp\left[-\frac{(\bar{\lambda}/2)\phi_0}{kT}\right] \quad (3.20)$$

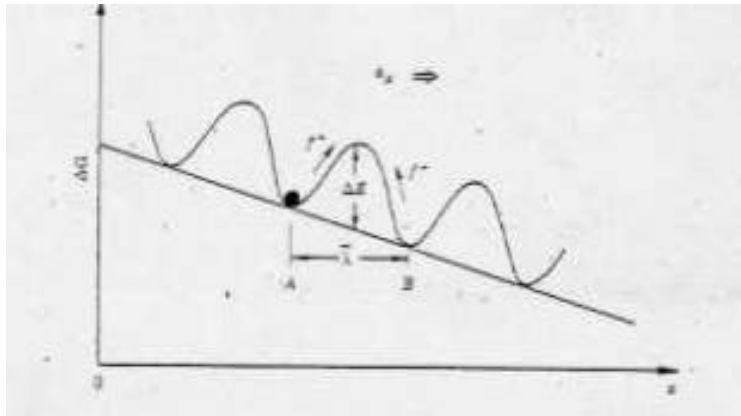


図 3.6 駆動力： μ の影響があるときの交換頻度

ネット交換頻度： f は，

$$f = f^+ - f^- = 2k^0 \sinh \frac{\bar{\lambda} \phi_0}{2kT} \quad (3.21)$$

である．ここで $\bar{\lambda}$ はジャンプ距離である． $\mu \ll kT$ のため，

$$f = \frac{k^0 \bar{\lambda}}{kT} \phi_0 \quad (3.22)$$

駆動力： μ は，

$$\phi_0 = - \frac{\bar{\delta} \mu}{\delta x} \quad (3.23)$$

ここで μ は化学ポテンシャルである．これは，理想的な解： $\mu = kT \ln C$ によるエネルギーの変化である．従って，

$$\phi_0 = - \frac{\Delta \bar{\mu}}{\Delta x} = \frac{kT}{\Delta x} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (3.24)$$

ここで， C_1 と C_2 は拡散元素の濃度 ($C_2 > C_1$) で， x は C_1 と C_2 の間の距離．拡散

している原子の速度： v は，

$$v = \bar{\lambda} \bar{v} = \frac{k \bar{\lambda}^0 \bar{v}}{k \Gamma} \phi_p \quad (3.25)$$

拡散的フラックス： F は，

$$\begin{aligned} F &= vC \\ &= \frac{k \bar{\lambda}^0 \bar{v} C}{k \Gamma} \phi_p = \frac{k \bar{\lambda}^0 \bar{v} C}{k \Gamma} \left(- \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta x} \right) \\ &= - \frac{k \bar{\lambda}^0 \bar{v} C}{k \Gamma} \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta C} \frac{\delta C}{\delta x} \end{aligned} \quad (3.26)$$

である．理想的な解をもつとすれば，

$$\frac{\delta \bar{\mu}}{\delta C} = k \Gamma \frac{\delta h C}{\delta C} = \frac{k \Gamma}{C} \quad (3.27)$$

従って，

$$\begin{aligned} F &= - \frac{k \bar{\lambda}^0 \bar{v} C}{k \Gamma} \frac{k \Gamma}{C} \frac{\delta C}{\delta x} \\ &= - k \bar{\lambda}^0 \bar{v} \frac{\delta C}{\delta x} \end{aligned} \quad (3.28)$$

F は式(3.1)によって同じく与えられるので，

$$D = k \bar{\lambda}^0 \bar{v} \quad (3.29)$$

式(3.23)と式(3.33)から

$$F = - \bar{\lambda}^0 \bar{v} \exp \left(- \frac{E_A}{k \Gamma} \right) \frac{\delta C}{\delta x} \quad (3.30)$$

を得る．

Dは式(3.22)によって与えられるので、D₀の値は次のように評価される。

$$D_0 = v_{th} \lambda^{-2} = v_{th} \tau^2 = (10^6/s)(3 \times 10^{-8}cm)^2 = 10^1 cm^2/s \quad (3.31)$$

非理想的な解のために、 $\mu = kT \ln C$ (C : アクティビティ係数)とすると、

$$D = k \lambda^{-2} \left(1 + \frac{8}{3} \frac{bN_A}{bC} \right) \quad (3.32)$$

3.2 半導体中における拡散

半導体内では、キャリアの密度が場所によって異なっている場合には、電界がなくてもその密度が一様になろうとしてキャリアの移動を生ずる。この現象を拡散(diffusion)といい、これによって生ずる電流を拡散電流(diffusion current)という。これに対して電界による電流はドリフト電流(drift current)と呼ばれる。

3.1節で述べた原子の場合と同じように、キャリアが拡散するときの距離：xにおける1秒間あたりのキャリアの移動数：Fは、その点のキャリア密度の勾配：dn/dxに比例するから、

$$F = -D \frac{dn}{dx} \quad (3.33)$$

ここで、Dは結晶体の拡散定数(diffusion constant)または拡散係数(diffusion coefficient)と呼ばれ、拡散による電流密度をキャリアの電荷密度の傾きで割った商であり、その単位はcm²/sである。上式で負符号が示すのは、拡散がキャリア密度の高い領域からキャリア密度の低い領域まで広まるということである。すなわち、dn/dxが負であるように、nは減少している。キャリアが正孔(電荷：q)の場合、拡散効果によって流れる電流、すなわち拡散電流密度：J_pは、

$$J_p = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (3.34)$$

で表される。D_pは正孔の拡散定数。

同様に電子の場合の拡散電流密度：J_nは、電子の拡散定数をD_nとすると、

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (3.35)$$

したがって、電子と正孔が同時に拡散するときの拡散電流密度は、

$$J = J_n + J_p = q \left[D_n \frac{dn}{dx} - D_p \frac{dp}{dx} \right] \quad (3.36)$$

で与えられる。

結晶に電界： x が加えられている場合、正孔と電子による全電流密度はドリフト電流と拡散電流の二つの成分からなっている。そのときの電流密度は、

$$J_p = q \left[\mu_p E_x - D_p \frac{dp}{dx} \right] \quad (3.37)$$

$$J_n = q \left[\mu_n E_x - D_n \frac{dn}{dx} \right] \quad (3.38)$$

となる。

キャリアの電界による移動と拡散による移動との間には密接な関係があり、移動度： μ と拡散定数： D とはアインシュタインの関係式、

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e} \quad (3.39)$$

で結ばれている。右辺の kT/e は電圧のディメンジョンをもち、 $T = 300\text{K}$ (常温) では $1/39\text{V}$ (約 0.026V) となり、 $\mu = 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のキャリア移動度を持つ半導体は、 26 cm のキャリア拡散定数： D を持つ。

また、少数キャリアが発生してから再結合するまでに拡散によって移動する平均距離を拡散距離(diffusion length)といい、それを L で表すと、

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (3.40)$$

で与えられる。ここで、 τ はキャリアが発生してから再結合するまでの平均時間のこと、寿命(life time)という。

4 金属 半導体接触について

4.1 オーム接触

p-n接合への接触電極は，チャージキャリアの流れを妨げるような障壁を作るべきではない．そのような接触が実現されれば，

- (1) 測定される電流 電圧特性は比例する
- (2) 測定される抵抗は半導体サンプルの抵抗率に直接関係する
- (3) 金属 半導体接触に起因した抵抗はない

となるためオーム接触と呼ばれる．オーム接触は電流が流れると半導体バルクの抵抗に比べて，無視できるほど小さい抵抗しか生じない．

接触抵抗： R_c は，

$$R_c = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}^{-1} \quad (4.1)$$

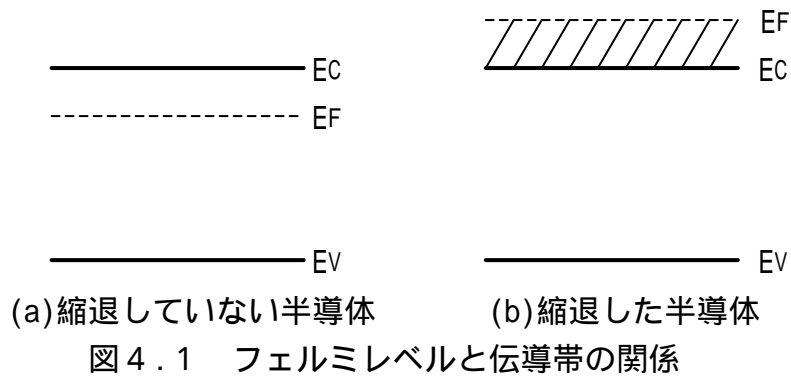
で定義される．ここで， R_c の単位は Ω である．ショットキーバリアダイオードの電流 電圧特性のために，

$$R_c = \frac{kT}{eJ_s} = \frac{k}{eAT} \exp\left(\frac{e\phi_B}{kT}\right) \quad (4.2)$$

リチャードソン接触： A の値は，接触抵抗が約 $10^{-4} \Omega$ であるから，約 0.6eV の障壁の高さのため 100A/cm^2 のオーダーにある．この値は，集積回路での応用にはあまりにも大きすぎる．

接触抵抗は，障壁の高さが低い金属 半導体システムを選択することによって減少することができる．しかし，そのようなシステムを選択することは難しい．なぜなら金属 半導体接触は，金属の接触システムによる様々な条件に影響を受けるからである．そのため，電流の流れが障壁を越えた熱電子の放出によって決定するような金属 半導体接触より，電流の流れが障壁に入り込む，または，トンネリングすることによって決定される，すなわち非常にドーパされた半導体上に金属が置かれる接触が使われる．

ヘビードープさせられた n型の半導体において電子の数は，伝導帯における有効状態密度： N_C より大きい． $n \ll N_C$ ，すなわちフェルミレベル： E_f が伝導帯の下方にある場合と対照的に，縮退した場合フェルミレベルは伝導帯の底の上にある(図4.1)．そして，フェルミ ディラック統計は，伝導帯での状態の占有を示すために使われなければならない．最初の近似として，全てのドナーが $n=N_D$ のようにイオン化されると考える．實際上この状態は，非常に高い濃度のドナーが存在するという事



実にもかかわらず，Asを加えたSiにおける最大キャリア濃度は約 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ，そしてSiを加えたGaAsにおいては，最大キャリア濃度は約 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ となる．

金属フィルムが縮退した半導体と接触するとき，半導体における電位障壁は，ほぼ障壁の高さ： ϕ_B に等しい．熱平衡における(図 4.2)空乏層の幅： d_n はポアソン方程式を解くことにより与えられ，

$$d_n = \left(\frac{2\epsilon V_0}{eN_D} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\epsilon \phi_B}{eN_D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

である． $\epsilon = 12\epsilon_0$ ， $\phi_B = 0.6\text{V}$ ， $N_D = 10^{20}/\text{cm}^3$ とすると空乏層の幅は，約 2.5nm である．ポテンシャル障壁が薄い($< 5 \sim 10\text{nm}$)ため，電子は障壁を通過することができる．この現象は，トンネリングと呼ばれる．

順バイアスでの半導体の状態は，金属の状態と比べるとエネルギーにおいて上方へシフトされる(図 4.2 (b))．半導体の EC より上で満たされた状態の電子は，金属のフェルミレベルより上にシフトされる．従って，これらの電子は金属の占有されていないエネルギー準位に障壁を貫いて遷移することができる．電流密度は，

$$J_T = envT_t \quad (4.4)$$

で表される．ここで， v は電子の熱速度， T_t はトンネリングの遷移確率である．逆バイアス(図 4.2 (c))での半導体の状態は下方へシフトされ，金属における電子は，半導体の伝導帯において空の状態の中に障壁を貫くことができる．

縮退した層に金属層を形成するこのプロセスは， $N_D = 10^{20}/\text{cm}^3$ の時 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の接触抵抗値でオーム接触を形成する．GaAsでは，非常にドーピングしたn型の層を作ることは難しく，n型GaAsへの従来の金属接触は低い接触抵抗を持っていない．

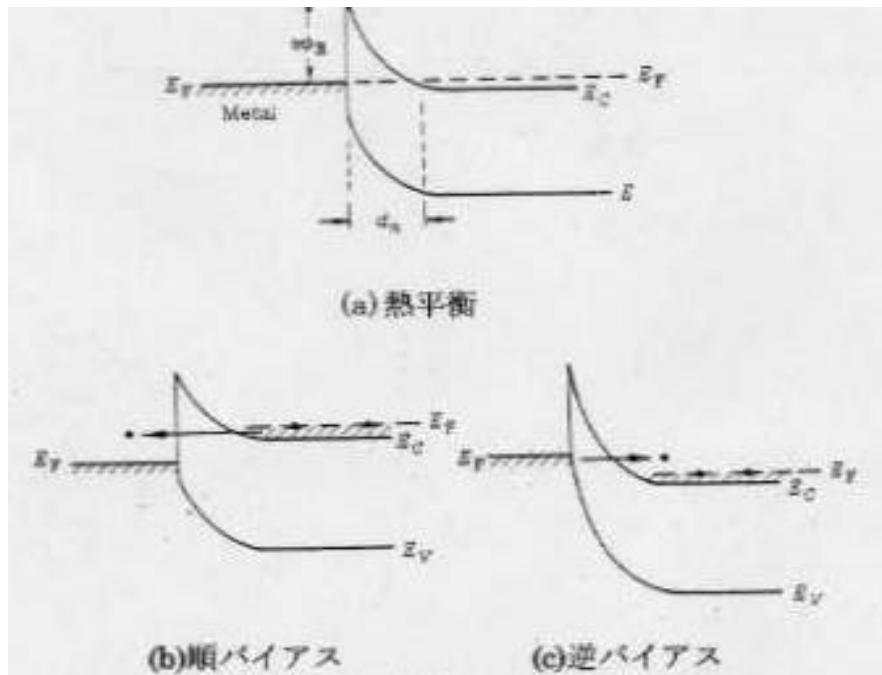


図 4.2 金属 縮退した半導体の接触

4.2 金属 ガリウムヒ素の接触

GaAsへの金属接触は、Si技術の場合のようにオーム接触かショットキー接触のどちらかとなる。しかしながら、GaAsの特別な性質のために接触形成が難しい。これらの特別な性質とは、

- (1) GaAsは、約850K(580)でGa、及び、As₂(ガス)に分解する
- (2) n-GaAs上のショットキー障壁の高さは、金属接触の大きさ(~ 0.8eV)にかかわらず
- (3) 5e18/? より高いキャリア濃度にn-GaAsを注入させることは難しい
- (4) 30分間の850 での熱処理が、注入された不純物を活性化するのに必要とされる

オーム接触が形成しにくいことは、n-GaAs上で5e18/? 以下のキャリア濃度では障壁の高さが非常に高いので明白である。

信頼できる接触のためには、

- (1) 熱処理のような更なる処理に対して安定している
- (2) 再生能力

の必要がある。再生能力は、オーミック接触の時一貫して低い接触抵抗を構成するかどうか、もしくは、接触を修正するとき一定の障壁の高さを構成するかどうかである。金属 GaAsの3元から成るフェーズダイアグラムの基礎的な知識は、安定した接触の

理解，そして，GaAsへ安定した接触をするための適当な材料の選定に不可欠である．そのため，GaAs，及び，他の族化合物において，金属接触の問題を解決するために，3元から成るフェーズダイアグラムの調査が行われている．次の仮定，及び，単純化によって，4つのシンプルなタイプのM-Ga-Asフェーズダイアグラムを確認することができる．

- (1) $MGax$ ，及び， MAy 2元化合物は存在する
- (2) $MGaxAsy$ の3元から成るフェーズが存在しないと推測する
- (3) 各フェーズの等質性の範囲を無視する
- (4) 液体のフェーズの形成を無視する
- (5) ヒ素の昇華を無視
- (6) 処理の間に確実なフェーズの間の平衡に到達すると推測する

[タイプ1] GaAs 優性

M，及び，GaAs の間のタイラインが示すのは，GaAs が純粋な金属と接触して安定しているということである(図4.3)．GaAs は， $MGax$ と，また MAy と接触して同じく安定している．Au，Ag，及び，Si，Ge のような金属は，タイプ1ダイアグラムを持っている(図4.4)．これらのフェーズダイアグラムは， $MGax$ ，または， MAy フェーズを持っている．しかし重要なのは，タイプ1ダイアグラムにおいて純粋な元素とGaAs 間にタイラインがあるということである．

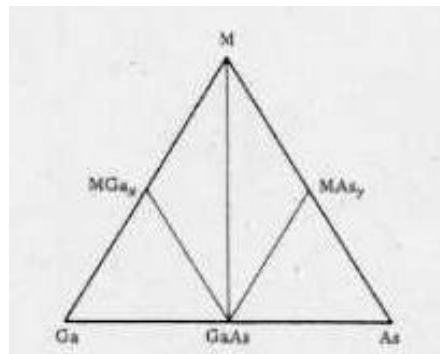


図4.3 M-Ga-Asのタイプ1フェーズダイアグラム

金は，300 で Ga(約10%)及び，As(約1%)のためにいくらか溶解度を持っているGaAs と平衡する金属は，実際に3元から成る固体溶液である．厳密に言えば，As(ガス)が逃げ得るオープンシステムにおいて，GaAs は，純粋な Au と接触して安定しない．Ga，及び，As で満ちている金フィルムは，クローズドシステムにおいて GaAs と接触して安定する．クローズドシステムを設けるには， Si_3N_4 の層で GaAs 上の金属層をキャップすればよい．Au-Ga-Asフェーズダイアグラムによれば，Au 3元から

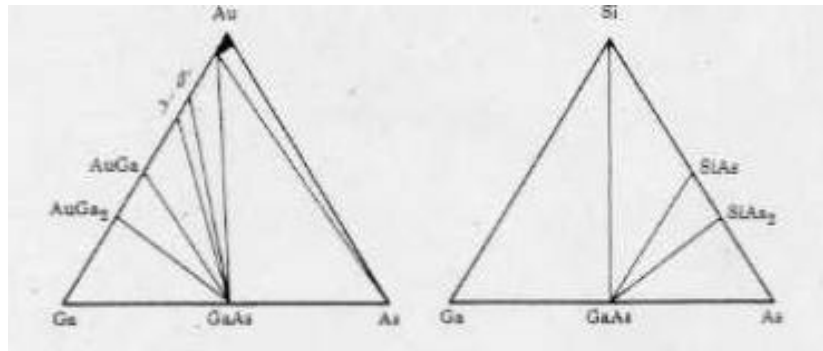


図 4.4 タイプ1ダイアグラムと元素

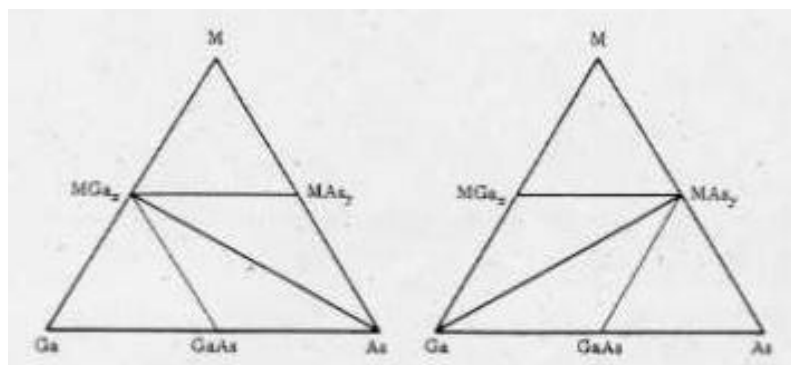
成る合金に加えてGaAs は, β , β' , AuGa, AuGa₂ フェーズと接触して安定している. 同じくタイラインが示すのは, 元素: As が, AsとGaで満ちている Au と接触して安定していることができるということである.

[タイプ2] MG_x 優性

MG_x-MA_y タイラインの存在は, M-GaAs タイラインの存在を排除する(図 4.5 (a)). 従って純粋な金属は, GaAs と接触して安定していない.

[タイプ3] MA_y 優性

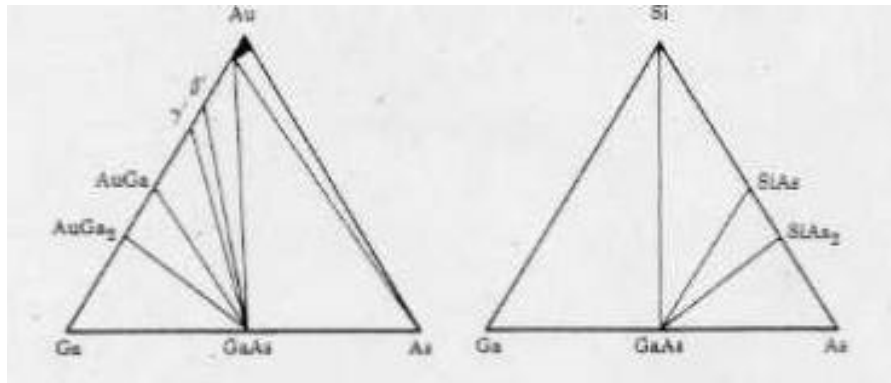
ダイアグラムのタイプは, タイプ2ダイアグラムの補数である(図 4.5 (b)). GaAs と接触した金属がクローズドシステムにおいて熱処理されるとき, 平衡時のフェーズは, MA_y, GaAs, 及び, 純粋なGaである.



(a)タイプ2

(b) タイプ3

図 4.5 3元のフェーズダイアグラム



(a)タイプ4 (b)タイプ5

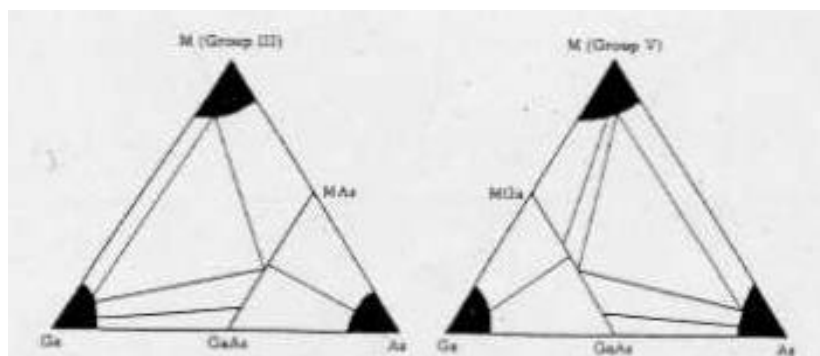
図4.6 3元のフェーズダイアグラム

[タイプ4]フェーズ優性なし

このタイプのフェーズダイアグラムは、2元化合物と元素の間にタイラインを持っていない(図4.6(a))。

いくらかのシステムのために、3元から成るフェーズが存在することは可能である。このタイプのフェーズダイアグラム(タイプ5)は、3元から成るフェーズの存在のために、上で述べた4つのシンプルなものより複雑である。図4.4(b)は、タイプ5のダイアグラムの概要を示す。M_zGaAsの存在は、金属とGaAsとの間に直接的なタイラインがないので、純粋な金属がGaAsと接触して安定していることができないことを意味する。M_{Ga_x}-M_{As_y} タイラインがなければ、M_zGaAsは、GaAsと接触して安定している。

3元から成るフェーズダイアグラムの最後のカテゴリー(タイプ6)は、M(3族)-Ga-As(図4.7(a))とM(5族)-Ga-Asシステム(図4.7(b))。いくらかの3族、5族の元素は、GaAsと共に完全な固体溶液を形成する(図4.7におけるコーナーの暗いエリア)。



(a)MAs優性

(b)MGa優性

図4.7 タイプ6フェーズダイアグラム(黒い部分は単相領域)

4.3 電極の形成

LEDの製作において、電極の形成が必要である。本研究では電極として、p型にはAu-Zn(5%)をn型にはAu-Ge(5%)を使用した。

金属と半導体ではそれぞれのフェルミ準位が異なるため、金属-半導体接触では電位障壁が生じる。図4.8に金属-n型半導体の接触前のエネルギー準位を示す。図の ϕ_m および ϕ_s はそれぞれ金属および半導体の仕事関数(work function)である。この仕事関数とは、電子をフェルミ準位から真空準位へ取り出すのに要する仕事(エネルギー)である。また、 χ_s は電子親和力(electron affinity)といわれ、電子を伝導体の底から真空準位へ取り出すのに要するエネルギーである。

図4.9に本研究で製作したLEDの電極部分のエネルギー準位図を示す。

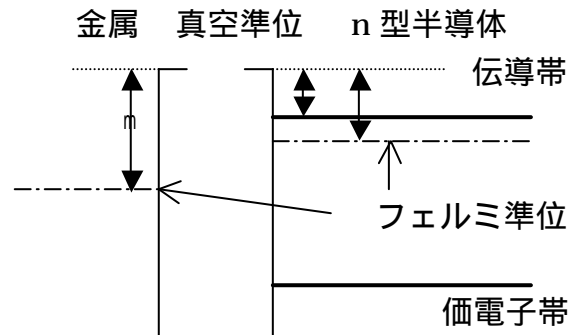


図4.8 接触前のエネルギー準位

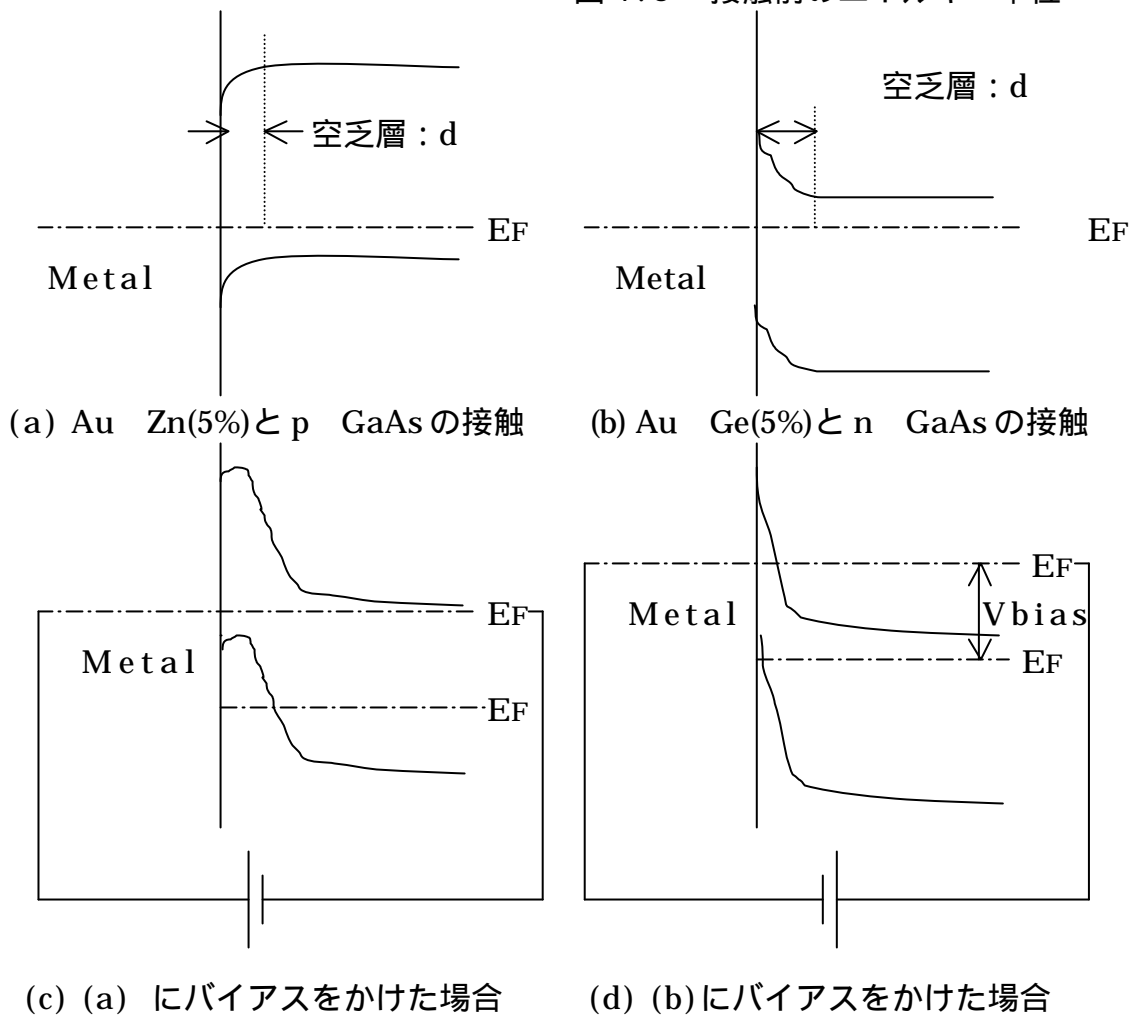


図4.9 電極部分のエネルギー準位図

図 4.9 (d)のように、電圧を加えると、半導体内の電子のポテンシャルが下がり、障壁の高さは高くなるが、金属側の障壁の高さは変わらない。したがって、金属から半導体に流れ込む電子による電流は電圧に無関係で一定であり、半導体から金属に流れ込む電子による電流は減少する。このため、両者の差の電流が半導体側から金属に向かって流れ、電圧が高くなると半導体側からだけ電流が流れる。しかし、半導体側から流れる電流は、障壁を越えて流れるものであり、やがて一定の飽和値に達し、しかもその大きさはきわめて小さい。

ここで、空乏層の幅：d を求める。空乏層の幅は、ポアソン方程式から求めることができ、ポアソン方程式は、

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{Q}{\epsilon} = -\frac{qN}{\epsilon}$$

積分して、

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{qN}{\epsilon} x + C_1$$

x=d dv/dx=0 より C1=(qN/)d

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{qN}{\epsilon} (x - d)$$

積分して、

$$V = -\frac{qN}{2\epsilon} x^2 + \frac{qN}{\epsilon} dx + C_2$$

x=0 V=0 より C2=0

$$V = -\frac{qN}{\epsilon} \left[\frac{x^2}{2} - dx \right]$$

x=d で V=VD+Vbias

$$V_D + V_{bias} = \frac{qN}{2\epsilon} d^2$$

従って、

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon(V_D + V_{bias})}{qN}}$$

上式より空乏層の幅は、不純物濃度：N を高くすると狭くなることがわかる。そのため、Au に含まれる 5%の Ge をより半導体内に拡散させることで不純物濃度を高め

ると空乏層の幅が狭くなる．空乏層の幅が狭くなると，電子が空乏層をトンネリング
することができるので，より電流が流れるようになる．

5 むすび

- 本研究では特に，LED の材料，製作プロセスにおける理論についての調査を行った．
- AlGaInP 系材料は比較的新しい材料のためあまり資料がなく，詳しく調査できなかった．
- 理論については，英語の論文・参考書などを読んだが，今まで英語の論文など読んだことがなかったためかなり難しかった．今は少しではあるが最初のころよりは読めるようになったと思う．
- 今までに学んできた理論を本研究でより理解できた．

謝辞

最後に本研究の実施にあたりご指導して下さった成沢先生をはじめ，同じ研究室の人，ありがとうございました．

参考文献

- (1) 「先端デバイス材料ハンドブック」
電子情報通信学会 1993
- (2) 「光エレクトロニクスデバイス 改訂版」
針生 尚
培風館
- (3) 「半導体フォトンクス工学」
池上 徹彦, 土屋 治彦, 三上 修
コロナ社
- (4) 「半導体デバイスの基礎」
著: Andrew S.Grove
訳: 垂井 康夫, 杉淵 清, 杉山 尚志, 吉川 武夫
オーム社
- (5) 「半導体レーザ入門」
中島 尚男
廣済堂産報出版
- (6) 「改訂 半導体素子」
石田 哲朗, 清水 東
コロナ社
- (7) 「改訂 電子工学」
西村 信雄, 落山 謙三
コロナ社