

平成 13 年度

修士論文

p-GaN へのオーミックコンタクトと
ナノクラスタカーボンの導電特性に
関する研究

指導教官

成沢 忠 教授

高知工科大学

工学研究科基盤工学専攻

電子・光エレクトロニクスコース

学籍番号 1045018

高橋 秀和

目次

第1章 序論

- 1-1 背景と目的
- 1-2 GaN とは
- 1-3 接触抵抗
- 1-4 本論文の構成

第2章 金属電極作製技術と評価技術

- 2-1 はじめに
- 2-2 金属電極作製技術
 - 2-2-1 真空蒸着法
 - 2-2-1-1 抵抗加熱蒸着法
 - 2-2-1-2 電子ビーム蒸着法
 - 2-2-2 リフトオフ
- 2-3 固有接触抵抗の測定技術
 - 2-3-1 長方形電極を並べた場合
 - 2-3-2 円形の電極を使った場合
- 2-4 アニール
- 2-5 まとめ

第3章 p-GaN への低抵抗オーミックコンタクトの研究

- 3-1 はじめに
- 3-2 これまでの研究レビュー
- 3-3 実験
 - 3-3-1 金属の蒸着
 - 3-3-2 リフトオフ
 - 3-3-3 アニール
 - 3-3-4 RBS による膜厚測定
- 3-4 c-TLM による固有接触抵抗の測定
- 3-5 まとめ

第4章 カソードアーク法によって室温成長させたナノクラスタ

カーボンの導電特性

- 4-1 はじめに
- 4-2 ナノクラスタカーボンのバルクの導電特性
 - 4-2-1 実験
 - 4-2-1-1 カソードアーク法によるナノクラスタカーボンの成長
 - 4-2-1-2 膜の構造
 - 4-2-1-3 金属の蒸着
 - 4-2-1-4 電気伝導率の温度依存性
 - 4-2-1-5 白色光に対する応答の測定
 - 4-2-2 実験結果と考察
 - 4-2-2-1 電気伝導率の温度依存性
 - 4-2-2-2 白色光に対する応答
- 4-3 ナノクラスタカーボン薄膜のバックコンタクトの効果
 - 4-3-1 実験
 - 4-3-2 実験結果
- 4-4 まとめ

第5章 本論文の結論

- 5-1 p-GaN への低抵抗オーミックコンタクトについて
- 5-2 カソードアーク法によって室温成長させたナノクラスタカーボンの導電特性について

参考文献

本論文に関する発表

謝辞

第1章 序論

1-1 背景と目的

今日のエレクトロニクスの中心は Si や GaAs であり、今後もそれらが中核を背負っていくと思われる。しかし、Si デバイスは集積度が高まるにつれ、物性の限界が近づいてきている。また、Si デバイスは一般に使用温度の限界は 125 程度であり、使用温度に制限がある。よって、Si や GaAs など、従来の半導体の物性の限界を打破する新しい材料がワイドバンドギャップ半導体を中心として求められてきている。従来の半導体よりも優れた物性値をもった半導体を用いれば、温度、応答速度、耐圧など、さまざまな点で限界を超える可能性がある。本研究では、その材料として期待されている GaN とナノクラスタカーボンに注目した。

GaN は青色レーザーダイオードが実現されたことによって近年脚光を浴びており、光デバイスの応用に向けて盛んに研究が行われている。レーザを用いて情報を媒体に書き込んだり読み取る場合、波長が短いほど書き込み密度が高くなるので、次世代の DVD などにはどうしても波長の短い青色の LD が必要である。GaN では出力、寿命などの課題が山のようにあるが、次世代の DVD などはこの GaN で実現されるだろう。さらに、GaN はその優れた物性値から電子デバイスへの応用も盛んに行われている。GaN のバンドギャップは室温で約 3.4eV と、Si の約 3 倍であるということから、従来の半導体デバイスに比べて高温など、過酷な状況での動作が可能である。よって、GaN で高温でも使用可能な超高周波・高出力動作のトランジスタなどが期待されている。そして、これらの光・電子デバイスを実現させるために、高品質な結晶をエピ成長させる研究などが活発に行われている。

しかし、金属電極の研究は非常に重要な研究課題だが、あまり活発に行われていない。GaN のみならず、全ての半導体について言えるのだが、どんなにいい性質を持った半導体でも信頼性のある金属電極でないと、寿命が短くなる、高周波特性が悪くなる、しきい値電圧が高くなる、といった不都合が起きてしまうので実用化は不可能になってしまう。したがって、それぞれの半導体に最適な金属電極を開発することは必要不可欠である。

本研究では、いまだによく解明されていない p-GaN と金属電極の界面特性を調査することが目的である。

一方、炭素系の材料も次世代のエレクトロニクスの材料として注目されている。炭素系材料はその優れた電子放出特性から、次世代のフラットパネルディ

スプレイの実現などに向けて、近年世界的に脚光を浴びてきている。しかし、基礎的なデータが少ないことや電子放出のメカニズムが解明されていないことなどから、まだまだ応用には至っていない。

しかし、最近になって電界放射型ディスプレイの電子エミッタに要求される「低温成長できる薄膜で、低電界時に高いエミッションサイト密度を持つ」という条件をナノクラスターカーボンがクリアしたという報告がある。これより、ナノクラスターカーボンは次世代のフラットパネルディスプレイの応用に期待されるが、過去の文献などを調査しても相応の関心を持たれていない。

以上のような状況から、本研究ではカソードアーク法によって室温成長させたナノクラスターカーボン薄膜の導電特性とバックコンタクトの効果を調査することが目的である。

1-2 GaN とは

- GaN 研究におけるルネッサンス -

GaN は 1969 年、Maruska らによってサファイア基板上に HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) で初めてエピ成長に成功した⁽¹⁾。それから GaN は注目され始め、バンド構造や電気的特性など基礎的な物性が徐々に解明されていった。しかし、世界中の研究者らが努力していたにもかかわらず、成長表面は凸凹が激しい、ピットやクラックの多い悪い品質の結晶しか得られない、p-GaN の作製が不可能、などという理由で、あまり進展しなかった。しかし、このような状況は 1986 年、Amano らによるバッファ層の導入による GaN の結晶品質の向上⁽²⁾、さらに 1989 年、Mg ドープと低速度電子線照射による p-GaN の実現⁽⁴⁾により一変した。

当時、サファイア基板以外にも Si や GaAs などの基板が検討されていたのだが、GaN の成長によく用いられていた MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) の成長条件に対する耐性の点からサファイアがベストだと考えられていた。しかし、サファイア基板には大きな欠点がある。GaN とサファイアは格子定数差が 16% と大きいことだ。この困難を克服するために、Amano らはバッファ層 (AlN) を導入することによってこの格子定数差をソフトに緩和してつなぎ、かつ結晶の方位をそろえることによって、クラックの少ない GaN の単結晶を成長させることに成功した⁽²⁾。さらに結晶品質のみならず、電気的な性質なども格段に良くなった。1991 年には Nakamura によって AlN のかわりに GaN をバッファ層として用いる技術が報告されている⁽³⁾。そして、現在ではサファイアを基板とする GaN には、この GaN または AlN バッファ層を用いる技術は必

要不可欠である。

バッファ層が開発された 1986 年以降、p-GaN の実現を目指して世界中の研究者が努力したが成功しなかった。しかし 1989 年、Amano らは Mg を GaN にドーピングし、さらに低速度電子線照射を行い、初めて低抵抗 p-GaN を実現させ、青色 LED を作製した⁽⁴⁾。そして、1991 年に Nakamura は GaN に Cp₂Mg(biscyclopentadienyl magnesium) をもちいて Mg をドーピングし、それを窒素雰囲気中でアニールすることによって p-GaN の作製に成功した⁽³⁾。

バッファ層、p-GaN の実現以降は、世界中の研究者が GaN に注目し、爆発的に進展している。現在では 2~3 年前ほどではないものの、学会でも非常に発表件数が多く、さらに新たな分野での開発が期待されている。

1-3 接触抵抗

半導体と金属が接触すると、その界面にエネルギーバリア B が生じ、そのために接触抵抗という電気抵抗が発生する。そして、その半導体・金属接合の電流・電圧特性は B の高さによって決まり、仕事関数の大小からショットキーコンタクト (Schottky Contact) またはオーミックコンタクト (Ohmic Contact) のいずれかになる。半導体が p 型の場合のバンドダイヤグラムを図 1-1 及び図 1-2 に示す。ここで、 ϕ_m は金属の仕事関数、 ϕ_s は半導体の仕事関数、 χ_s は半導体の電子親和力を表している。

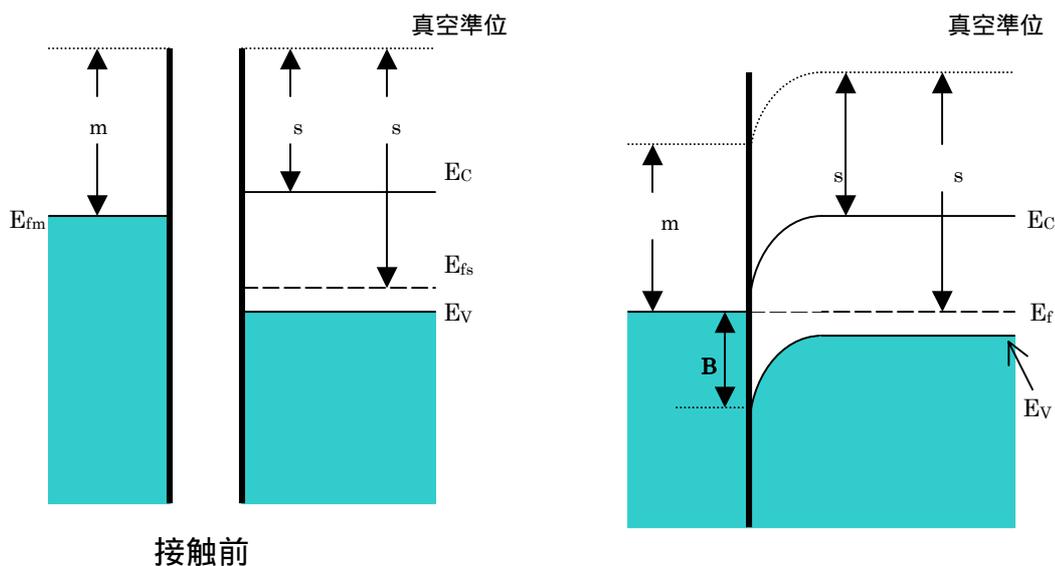


図 1-1 $\phi_m < \phi_s$ のときの金属-p 型半導体接触のバンドダイヤグラム

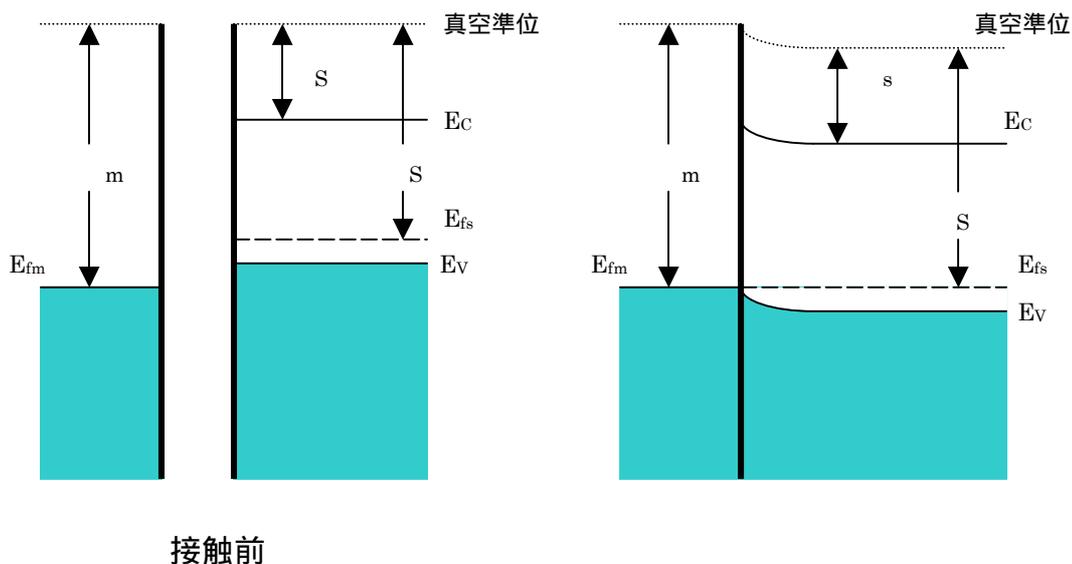


図 1-2 $m > s$ のときの金属-p 型半導体接触のバンドダイヤグラム

図 1-1 は、 $m < s$ のときの金属-p 型半導体接触の様子であり、これはショットキーコンタクトを表している。エネルギー障壁 E_B は、この図の通りとすると、

$$E_B = E_g - (m - s)$$

になるはずである。ここで、 E_g はバンドギャップを示す。しかし、MESFET や LED など半導体の性質を利用するデバイスでは、電極金属と半導体の界面にバリア障壁がなく、図 1-2 に示すような接触がよい。図 1-2 に示すような接触をオーミックコンタクトといい、エネルギー障壁がないために半導体に流れる電流はその抵抗のみで決まるので、電圧に比例するというオームの法則のようになる。

また、オーミックコンタクト形成法として、以上のほかに半導体の表面層に高濃度に不純物をドーピングする方法が広く用いられている。これによって障壁の幅が狭くなり、キャリアが障壁を越えることなくトンネル効果によって通り抜けるので、オーミックコンタクトが形成される。

そして、オーミックコンタクトの性能指数は固有接触抵抗値(ρ_c)で表され、これがエネルギー障壁を介したトンネル電流によって決定されると仮定すると、次のように表される⁽⁵⁾。

$$c \propto \exp\left(\frac{B}{\sqrt{N_A}}\right)$$

ここで、 N_A はドーパント濃度を示す。つまり、低い固有接触抵抗を得るにはエネルギーバリアを小さくするか、またはドーパント濃度を大きくすることが必要である。

1-4 本論文の構成

本論文は以下の 5 章で構成している。

第 1 章では序論として、本研究の背景と目的、そして本研究のテーマでもある GaN 研究におけるルネッサンスなどを述べ、GaN が近年急成長していることを簡単に示した。

第 2 章では、本研究で用いた真空蒸着法などの電極金属作製技術、及び TLM による固有接触抵抗を測定する技術の原理などについて説明した。

第 3 章では、p-GaN への低抵抗オーミックコンタクトの研究として、p-GaN に 3 種類の金属を堆積し、その固有接触抵抗を算出して得られた結果から、p-GaN の電極について考察した。

第 4 章では、炭素系材料のうちの一つであるナノクラスターカーボン薄膜の導電特性とバックコンタクトの効果を調査し、基礎的な物性について考察した。

最後に第 5 章で、本研究のまとめを行った。

第2章 金属電極作製技術と評価技術

2-1 はじめに

本章では、本研究で実際に使用した装置の図を示しながら、金属電極作製技術と評価技術を説明する。p-GaN と金属電極の界面特性を調査するには、さまざまな金属電極を使用しなければならない。また、室温成長させたナノクラスターカーボンも研究報告があまり無いため、電気的特性などが分かっていない。よって、その電気的特性を調べるために、金属電極を作製することが必要である。

2-2 金属電極作製技術

2-2-1 真空蒸着法

真空中で物質を加熱させると物質は蒸気となり、その温度に応じた蒸気圧が発生する。この蒸気を蒸着源から離して上部に設置した基板に付着させて薄膜を成長させる方法が真空蒸着法である。真空蒸着法は原理が簡便であり、多くの金属に適用できるが、膜厚の調整が困難なことや純度が低いなどといった欠点があるので、一般的には電極作成のような比較的膜厚の精度を要求されないような場合に用いられている。真空蒸着法には、抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法がある。

2-2-1-1 抵抗加熱蒸着法

抵抗加熱蒸着法とは、図 2-1 のように、下側に蒸着源と金属材料を、上側に基板をセットして排気した後、蒸着源に数十～数百 A の電流を流して加熱させ、金属を蒸発させる方法である。

蒸着源としてはポート型やフィラメント型、ルツボ型などがあり、その材料には高融点金属である W、Mo、Ta などが用いられている。

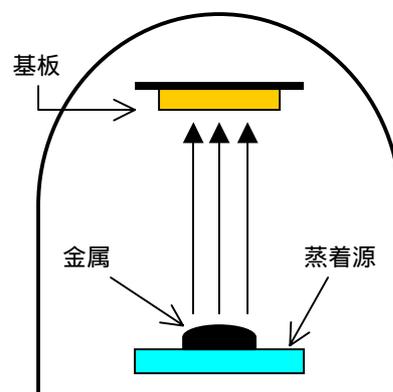


図 2-1 抵抗加熱蒸着法の概略図

基板温度は形成される膜密度を決める要因である。一般に物質の融点(K)の25%までは密度の低いさがさした膜が形成され、25~50%では柱状組織をもったバルク密度の90%以上の膜が形成され、50%を超えると結晶構造が現われ始める。

また、ほぼ等方的に蒸着が行われるため蒸着物質の収率は悪く、蒸着源には基板への蒸着量に比べて多量の金属を充填しなければならない。

この抵抗加熱蒸着法に用いられる物質は、比較的融点の低い Al、Cu、Ag、Au、Pd などである。

2-2-1-2 電子ビーム蒸着法

電子ビーム蒸着法とは、図 2-2 のような回路で、加速電圧を約 2~3kV 程度かけることによって熱電子を加速させ、その電子を金属に衝突させて蒸着させる方法である。

電子ビーム蒸着は抵抗加熱蒸着に比べると、ポートなどの蒸着源との反応が少ないために不純物の混入が少ない。また、Ni、Zr、W、Ta のような高融点金属の蒸着が可能である。さらに、抵抗加熱蒸着法ではポートやフィラメントを頻りに交換しなければならないが、電子ビーム蒸着法では部品の消耗が少ないので交換頻度が少ない。しかし、装置のコストが高いことや、金属堆積に時間がかかるという欠点もある。

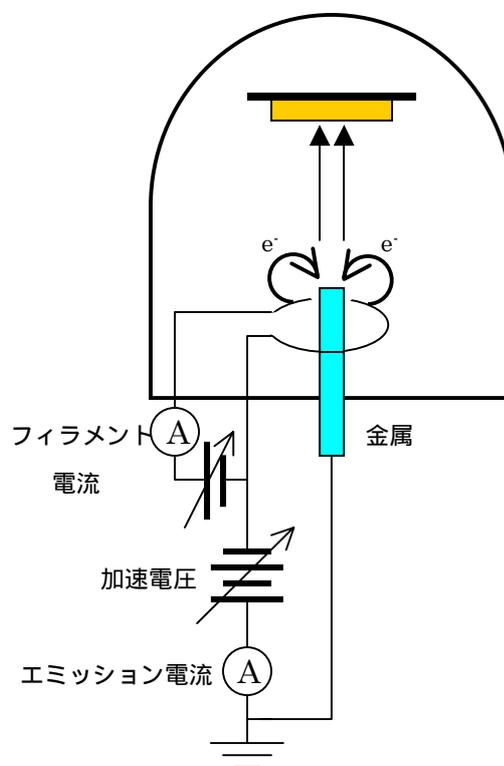


図 2-2 電子ビーム蒸着法の概略図

この抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法を使い分けることによって、ほとんどの材料に適用することができる。

本研究で電極作製に使用した真空蒸着装置の概略図を図 2-3 に示す。なお、真空槽にはステンレス鋼を使用している。

真空排気系としては、粗引きには排気速度 $100\text{L}/\text{min}$ のロータリーポンプ（真空機工社製、GLD-135）、本引きには排気速度 $300\text{L}/\text{sec}$ のターボ分子ポンプ（三菱重工社製、PT-300）を用いている。また、スパッタイオンポンプが置かれている。真空槽はロータリーポンプとターボ分子ポンプとによって大気圧から排気され、 10^{-7}Pa 台の真空度に到達する。

ポートからサンプルホルダーまでの距離は 26cm、電子ビーム蒸着源（アルバック・ファイ社製、VF-107-1）からサンプルホルダーまでの距離は 20cm である。

真空ゲージには大気圧から超高真空まで測定することができる、ピラニーゲージ/コールドカソードゲージ（BALZERS 社製、PKR250）を用いている。

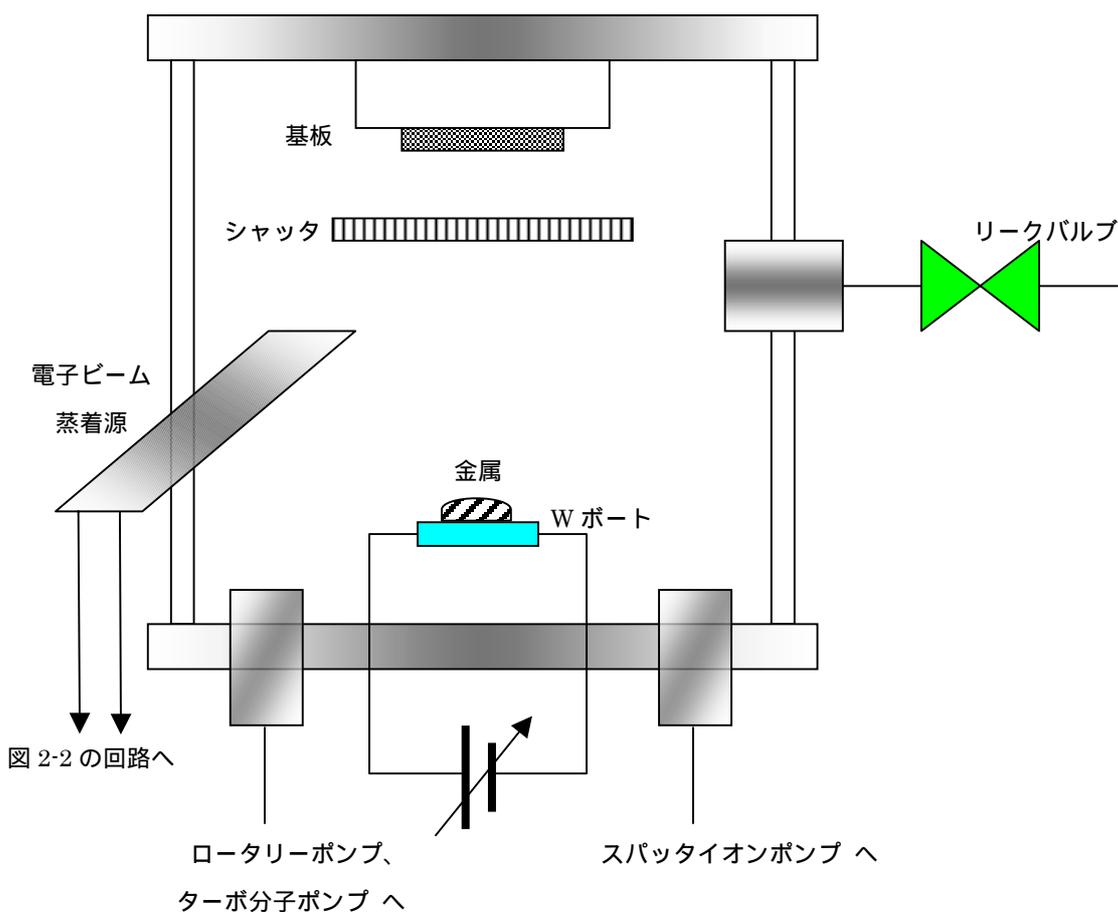


図 2-3 真空蒸着装置の概略図

2-2-2 リフトオフ

リフトオフとは図 2-4 の ように、まず基板の表面にフォトリソグラフィによりレジストのパターンを形成する。次に、 のように、真空蒸着法などによって基板の表面全体に金属を堆積させる。次にその基板をアセトンに浸すと、パターンを形成していた部分を のように、金属と共に剥がすことができる。

この方法では、金属膜を形成する際、基板が高温になってしまうとレジストのパターンが変形してしまう可能性があるため、基板は常温にして金属を堆積しなければならない。

リフトオフはドライエッチングよりも簡便な方法として、半導体集積回路素子の製造において、金属膜の配線を形成する際によく用いられている。

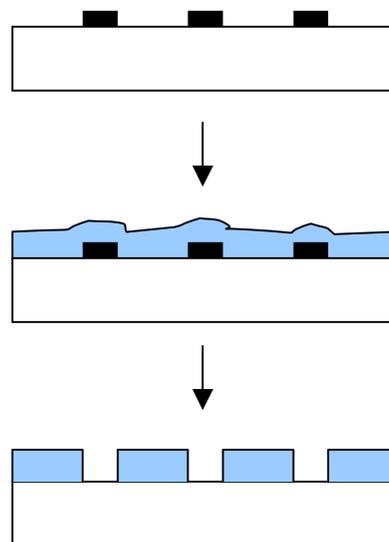


図 2-4 リフトオフの様子

2-3 固有接触抵抗の測定技術

- TLM (Transmission Line Model) -

オーミックコンタクトの性能指数は固有接触抵抗値 (r_c) で表され、

$$r_c \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=0} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

という式で表される。そして、この固有接触抵抗の測定には TLM 法がよく用いられている。

TLM については、文献 (6) ~ (12) に詳細な記述があるが、以下に概略をまとめることにする。

TLM とは、図 2-6 のように電極とその直下の半導体層を伝送線回路と等価と考えて解析する方法であり、その電極の形状には下に示すように、長方形 (rectangular TLM) 又は円形 (circular TLM : c-TLM) のものが一般的に用いられている。

2-3-1 長方形電極を並べた場合

長方形コンタクトを図 2-5 に示す。

また、この場合の伝送線回路を図 2-6 に示す。

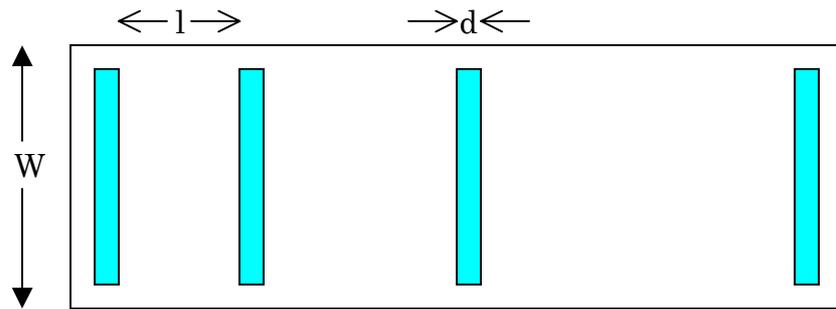


図 2-5 長方形コンタクト

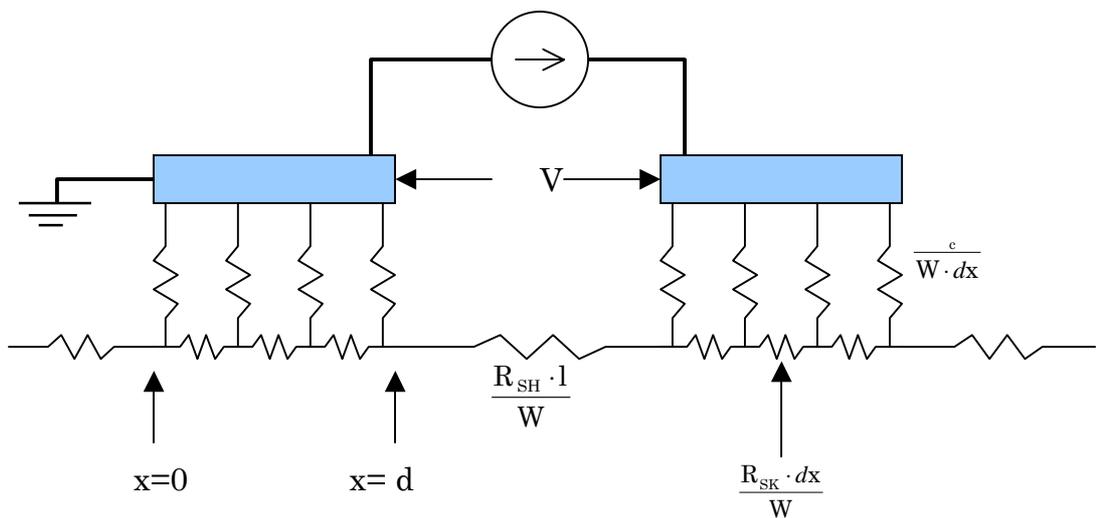


図 2-6 長方形電極を並べたときの伝送線回路の様子

2つのコンタクトパッド間で計測される全抵抗 R は「接触抵抗 R_c の2倍 + 半導体層の抵抗 R_s 」($2R_c + R_s$) なので、

$$R = 2R_c + \frac{R_{SH} \cdot l}{W} \quad , \quad R_c = \frac{R_{SK} \cdot L_t}{W} \quad [1]$$

R_{SH} : コンタクト直下以外のシート抵抗
(パッド間のシート抵抗)

R_{SK} : コンタクト直下のシート抵抗

L_t : 伝搬長

W : コンタクトパッド幅

l : パッド間の長さ

で表すことができる。

ここで、 R_c と L_t は図 2-7 に示すように、パッド間の抵抗を数点測定し、その点を線で結んだものの延長線の R 軸と l 軸の切片がそれぞれ $2R_c$ と $-2L_t$ であるので、これらは測定によって求めることができる。これらを求めた後、[1] 式に代入すると、 W の値は既知なので、 R_{SK} の値が求まる。

TLM における電圧降下は図 2-8 のようになる。

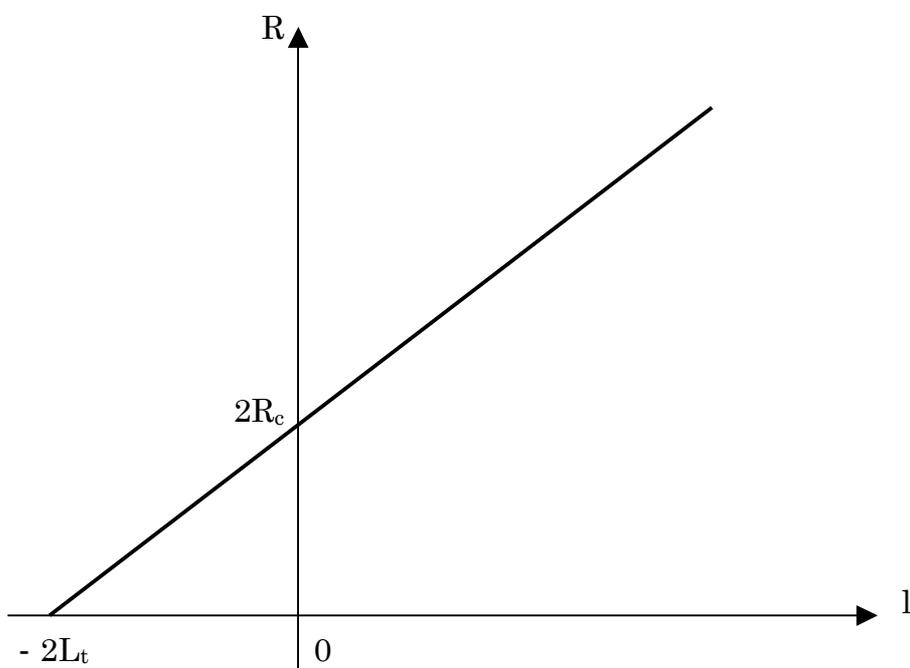


図 2-7 全抵抗とパッド間の長さの測定

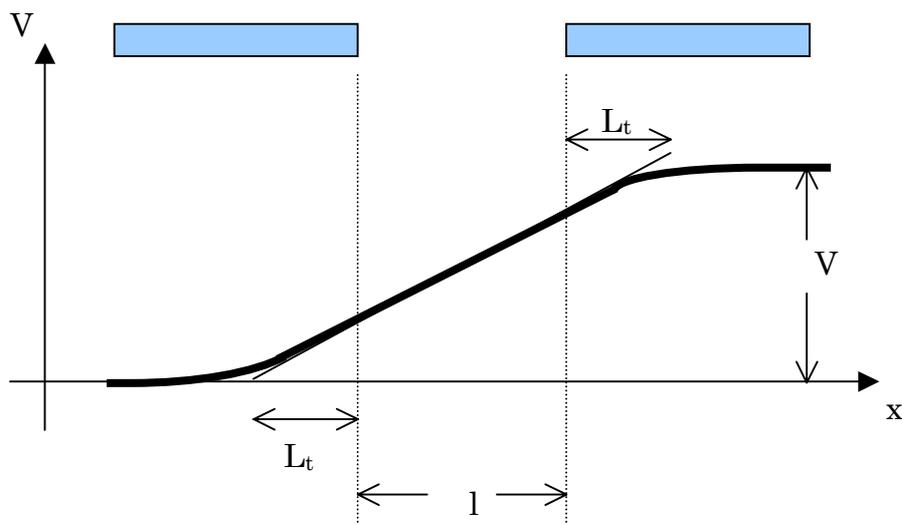


図 2-8 伝搬長の定義と電位の様子

伝搬長 L_t とは、図 2-8 に示す部分をいい、ここが電流の流れに関係する。つまり、電流は事実上传搬長の範囲で流れているとみなすことができる。この V は、

$$V = I \cdot R_s \left(\frac{1 + 2L_t}{W} \right)$$

で表され、電圧降下が電流の流れに関与する部分（パッド間と伝搬長）の電流と抵抗をかけることによって表されることを意味している。

次に、アニール前の TLM 測定の場合、一般的に $R_{SH} = R_{SK}$ と仮定する。また、 $d \ll L_t$ で、電圧降下が電極の端の部分のみで起こると仮定すると、固有接触抵抗は電流が流れる部分の面積 ($L_t \cdot W$) と接触抵抗をかけたもので表すことができるので、

$$R_c = R_c \cdot L_t \cdot W = \frac{R_{SK} \cdot L_t}{W} \cdot L_t \cdot W = R_{SK} \cdot L_t^2 \quad [2]$$

となる。よって、[2]式により、固有接触抵抗が求められる。

しかし、アニール後など $R_{SH} = R_{SK}$ と仮定できない場合がある。これは、アニールをした後では金属と金属直下の半導体層が反応を起こし、シート抵抗が変わるからである。よって、このようなときの接触抵抗を測定するために行われるのが「コンタクトエンド測定」である。その回路を図 2-9 に示す。

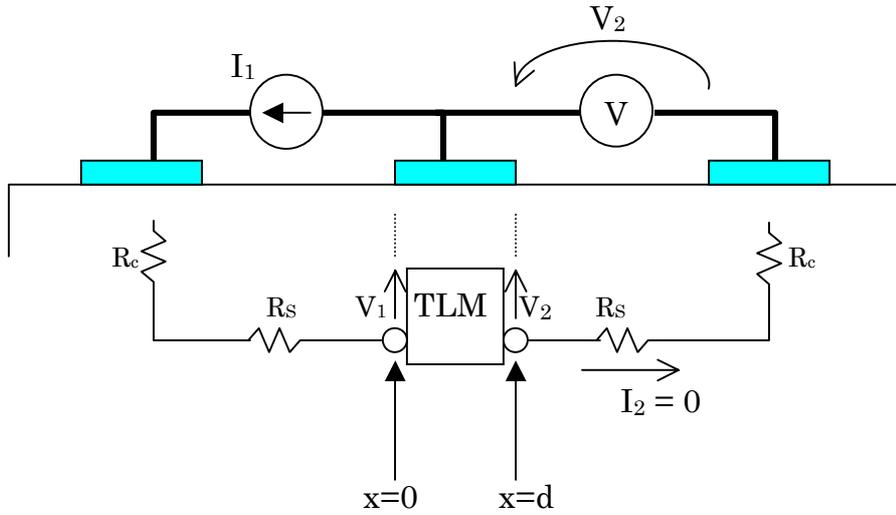


図 2-9 コンタクトエンド測定の回路

コンタクトエンド抵抗(R_E)とは図 2-9 でいうと、中央の電極の右端の電極直下の抵抗である。コンタクトエンド測定では、 I_2 には電流が流れないとみなすので、 R_E は

$$R_E = \left(\frac{V_2}{I_1} \right)_{I_2=0} \quad () \quad [3]$$

となる。

$Z = \frac{\sqrt{R_s \cdot c}}{W}$ とすると、伝送線の理論より直流に対して、

$$v(x) = V_1 \cdot \cosh \frac{x}{L_t} - I_1 \cdot Z \cdot \sinh \frac{x}{L_t} \quad [4]$$

$$i(x) = I_1 \cdot \cosh \frac{x}{L_t} - \frac{V_1}{Z} \cdot \sinh \frac{x}{L_t} \quad [5]$$

が成立する。 $v(d) = V_2$ より、 $i(d)$ は、

$$i(d) = I_1 \cdot \cosh \frac{d}{L_t} - \frac{V_2}{Z} \cdot \sinh \frac{d}{L_t} \quad [6]$$

となる。さらに、[4]、[5]式の右辺の第 1 項は、それぞれ入力電圧、入力電流になっている。したがって、コンタクトエンド測定では $I_2=0$ だから、入力電流は I_1 である。すなわち、[6]式は

$$i(d) = I_1 - \frac{V_2}{Z} \cdot \sinh \frac{d}{L_t} \quad [7]$$

と変形できる。よって、[7]式は

$$i(d) = I_2 = 0 = I_1 - \frac{V_2}{Z} \cdot \sinh \frac{d}{L_t}$$

となる。この式を変形して、

$$\frac{V_2}{I_1} = R_E = \frac{Z}{\sinh \frac{d}{L_t}} \quad [8]$$

となる。Zは[2]式を用いて変形すると、

$$Z = \frac{\sqrt{R_S \cdot c}}{W} = \frac{\frac{\sqrt{\rho_c}}{L_t} \cdot \sqrt{\rho_c}}{W} = \frac{\rho_c}{W \cdot L_t}$$

となる。これを、[8]式に代入すると、

$$R_E = \frac{c}{W \cdot L_t} \cdot \frac{1}{\sinh \left(\frac{d}{L_t} \right)} \quad [9]$$

となる。L_tは図2-7のようなグラフをとることによって測定できるので、[3],[9]より、R_{SH} R_{SK} のときの固有接触抵抗が計算できる。

2-3-2 円形の電極を使った場合

長方形をならべて固有接触抵抗を測定する方法では、コンタクトエッジでの電流が接触抵抗測定の結果に影響するので、この電流を除去するためにメサ構造にする必要がある。よって、このパターンはメサエッチステップを含むプロセスによって製作しなければならず、手順が複雑である。しかし、パターンを円形にするとこの複雑さを避けることができ、さらに正確な解析ができるようになる。

円形の電極を図2-10に示す。ここで、a₂ - a₁ をdとおく。また、横から見た図を図2-11に示す。

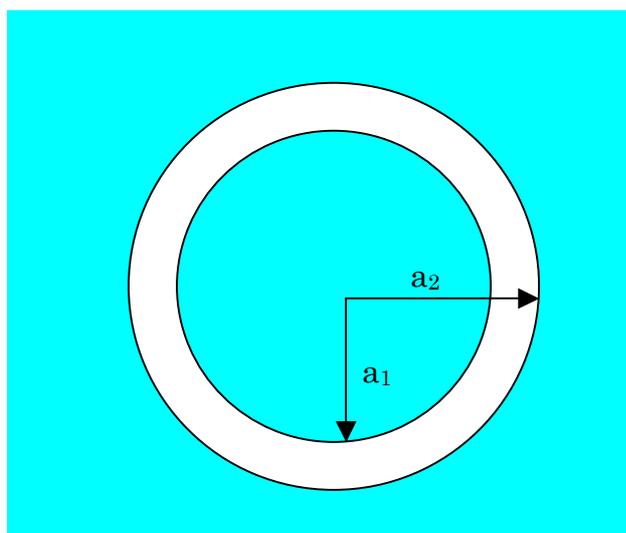


図 2-10 リング状コンタクト

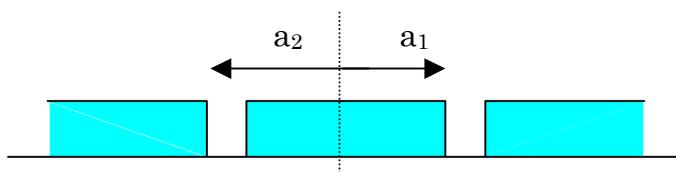


図 2-11 横から見た図

まず、円の外側の部分（図 2-10 の の部分）と、円の内側の部分（図 2-10 の の部分）との間で I-V 特性のデータをとる。次に、目安としてその I-V 曲線の「 $\pm xV$ 」の傾きから、オームの法則 $V = I \cdot R$ を用いて と 間の抵抗を計算する。このときの「 $\pm xV$ 」は任意でよい。また、 と 間のギャップの面積 S は、

$$\begin{aligned}
 S &= (a_2^2 - a_1^2) = (a_2 + a_1)(a_2 - a_1) \\
 &= (a_2 + a_1) \cdot d
 \end{aligned}$$

となる。よって、 $a_2 + a_1$ が同じパターンであると、面積は d の 長さに比例する。

つまり、図 2-12 のように R-d 特性のグラフをリニア近似することができる。その直線を抵抗 0 のところまで伸ばしたときの d 軸の切片が $-2L_t$ なので、これにより伝搬長が求められる。

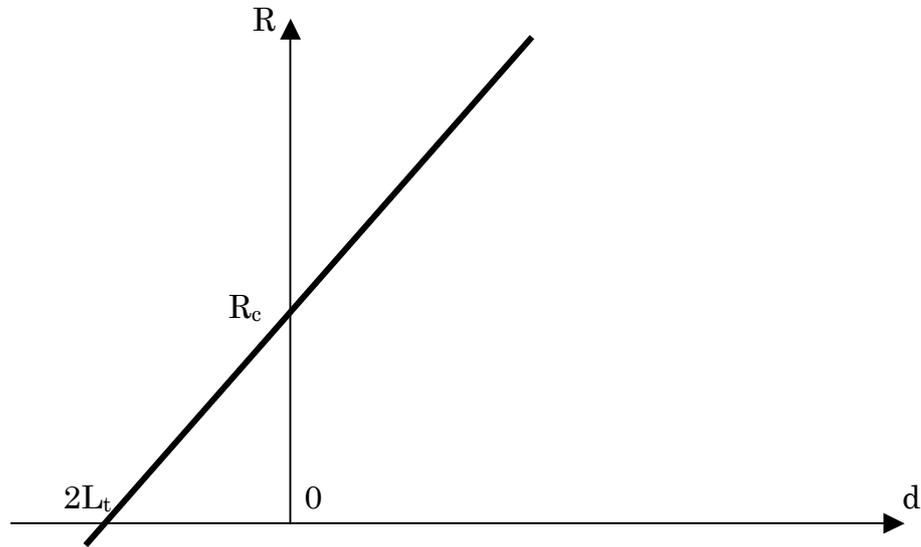


図 2-12 R-d 特性

次に、 a_1 と a_2 が L_t より非常に大きいとき ($a_1, a_2 \gg L_t$)、測定によって求められる抵抗 R は、

$$R = \left(\frac{R_{SK} \cdot L_t}{2 a_2} + \frac{R_{SK} \cdot L_t}{2 a_1} \right) + \left(\frac{R_{SH} \cdot \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{2} \right) \quad [10]$$

となる。この[10]式の右辺の第 1 項と第 2 項 (第 1 括弧) は電極直下の半導体層の抵抗を表している。これは c-TLM の場合には抵抗は円周に反比例し、伝搬長に比例することを表している。第 3 項 (第 2 括弧) は電極直下以外の半導体層の抵抗を表している。測定によって求められる抵抗値は、電極直下の半導体層の抵抗と電極直下以外の半導体層の抵抗の和であるから[10]式ようになる。ここで $R_{SH} = R_{SK}$ と仮定し、[10]式を整理すると、

$$R = \frac{R_{SH}}{2} \left[L_t \left(\frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_1} \right) + \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \right] \quad [11]$$

となる。図 2-10 の a_1 - a_2 間の電圧降下を V 、電流値を I とすると、オームの法則と[11]式より、

$$V = \frac{I \cdot R_{SH}}{2} \left[\ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) + L_t \left(\frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_1} \right) \right] \quad [12]$$

となる。この[12]式により、シート抵抗が求められる。先に伝搬長も求められているので、[2]式の

$$r_c = R_{SH} \cdot L_t^2 \quad [13]$$

より、固有接触抵抗が求められる。

2-4 アニール

アニールとは、電気炉や電子ビームなどの加熱源により、試料の熱処理を行うことである。

従来は加熱に電気炉を用いて行う方法が用いられていたが、この方法では電気炉の温度の応答性が悪いため、熱処理に数分～数十分かかっていたが、近年では加熱源に電気炉の代わりにハロゲンランプやレーザービームを用いた高温で短時間の急速熱処理 (RTA: Rapid Thermal Anneal) が用いられるようになってきている。RTA は数秒～数十秒の短時間であるが高温であるため、アニールが問題のないレベルで行うことができる。

2-5 まとめ

本章では、本研究で実際に使用した装置の図を示しながら、電極金属作製技術と評価技術を説明した。これらの技術を駆使して、p-GaN の電極にはどのような金属を用いれば小さな固有接触抵抗値が得られるのか、また、今まであまり知られていなかったナノクラスターカーボンの電気的特性などを明らかにすることができる。

実験結果や考察については、次章以降で述べる。

第3章 p-GaN への低抵抗オーミックコンタクトの研究

3-1 はじめに

GaN はワイドバンドギャップ半導体 (300K で、約 3.4eV) で、かつ直接遷移型半導体なので、LED や LD のような青色や紫外線領域の短波長域の光デバイス用材料として注目されている。また、ワイドバンドギャップのため、耐圧・耐熱性があり、MESFET などの電子デバイスとしても注目されている。この中でも、青色レーザダイオードは工業化を間近に控え、DVD、レーザプリンタ、センサ、計測器など様々な用途に向けて試験されている。

低抵抗オーミックコンタクトは、これらの光デバイスや電子デバイスの性能を向上し、実用化するには必要不可欠である。しかし、現在では GaN 系の接触抵抗値は他の III-V 族化合物半導体に比べると高く、寿命や信頼性の点で大きな問題になっている。

Si や GaAs 系の半導体では、p 型・n 型ともにオーミックコンタクトの研究はほぼ終わっており、固有接触抵抗は $1 \times 10^{-6} \text{ } \cdot \text{cm}^2$ 以下の値が得られている^{(13)~(16)}。しかし、GaN 系では、n 型のオーミックコンタクトに関しては Ti / Al⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Ti / Al / Ti / Au などが幅広く研究されてきているが、それでも $1 \times 10^{-5} \text{ } \cdot \text{cm}^2$ 程度であり、p 型に至っては、ドーパントである Mg の活性化率が極めて低い (1%程度) こと、すなわち、イオン化エネルギーが大きく、正孔密度 10^{19}cm^{-3} 以上の高濃度ドーピングが難しいことにより、一般的には $\sim 10^{-3} \text{ } \cdot \text{cm}^2$ という高い固有接触抵抗しか得られていない。Mg の活性化率が低いのは、もともと Mg が作る不純物準位が深い上に、水素によって不活性化されやすいからである。よって、水素を除去し、正孔濃度を増加させると、比較的低抵抗のオーミックコンタクトが得られやすくなる。また、1-3 節から仕事関数が大きな金属電極を用いれば接触抵抗は低くなるが、p-GaN の仕事関数が約 7eV もあり、それより大きな仕事関数をもった金属が存在しないということも、固有接触抵抗を大きくする要因である。

現在市販されている青色 LED の p 型電極には Ni / Au が広く使われており、その固有接触抵抗値は $\sim 10^{-3} \text{ } \cdot \text{cm}^2$ であるが、この高い固有接触抵抗値では電流は有効に電極からチップ全体に広がらなく、デバイスの性能を下げることになる⁽¹⁹⁾。また、LED や LD のような、比較的低電圧で大きな面積密度の電流を流して動作させるデバイスでは、固有接触抵抗値が高いとしきい値電圧が高く

なるので、発光効率やデバイスの寿命の観点から極めて好ましくなく、低抵抗のオーミック電極を開発することは急を要する重要な問題である。

以上より、p-GaN系で $10^{-4} \cdot \text{cm}^2$ 以下の低い固有接触抵抗値を達成させ、p型でもn型でも高品質なオーミックコンタクトを形成することが要求されている。

3-2 これまでの研究レビュー

GaN系へのオーミックコンタクトの形成には前節に述べたような問題があるが、最近になって、n-GaNではTiAl系のオーミック電極材料において、 $10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ 程度の小さな固有接触抵抗値が報告されつつあり、この値は光・電子デバイス用として十分いい値である。よって、開発過程にある光・電子デバイスのn型電極としてよく用いられている。

ペンシルバニア州立大学のLutherらは、電子密度 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のn-GaNにTi/Alを用い、Ar雰囲気中で600℃、15秒アニールして、 $5 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ を得ている⁽²⁰⁾。そのオーミックコンタクトの形成機構は、アニール時にTiがGaNの上にある自然酸化膜を減少させることにより、エネルギーバリアが低くなり、固有接触抵抗が小さくなると提唱している。

また、イリノイ大学のFanらは、電子密度 $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のn-GaNにTi/Al/Ni/Auを堆積させ、900℃、30秒アニールして、 $8.9 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}^2$ という極めて低い固有接触抵抗値を得ている⁽²¹⁾。彼らは金属を堆積する前に行うreactive ion etching (RIE)によって自然酸化膜が除去でき、かつGaN-金属界面のSiの不純物濃度が高くなることから、このような非常に小さな固有接触抵抗が得られると提唱している。

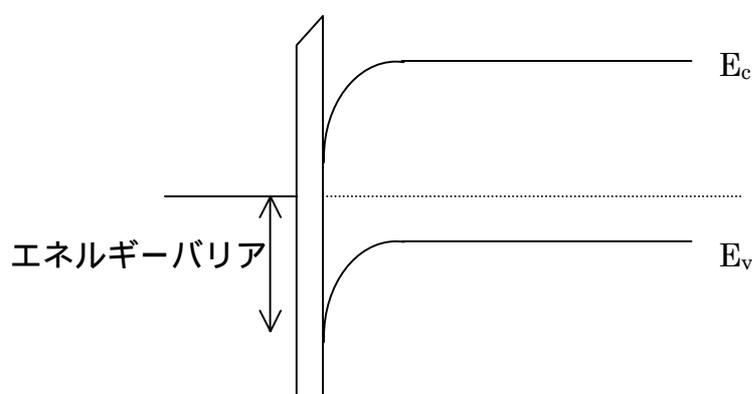
以上のような小さな固有接触抵抗値が得られる主な理由は、 10^{19}cm^{-3} 以上の高濃度ドーピングが容易であること、n-GaN/金属界面のエネルギーバリアの高さが大きくないため、小さな仕事関数の金属を電極材料として用いれば、 $10^{-5} \cdot \text{cm}^2$ 以下の固有接触抵抗値が達成できると考えられている。

一方p-GaNでも、最近さまざまな方法により、形成機構には議論の余地を残すものの、 $10^{-4} \cdot \text{cm}^2$ 以下の低抵抗なオーミック電極材料が研究室レベルではあるが報告されてきている。

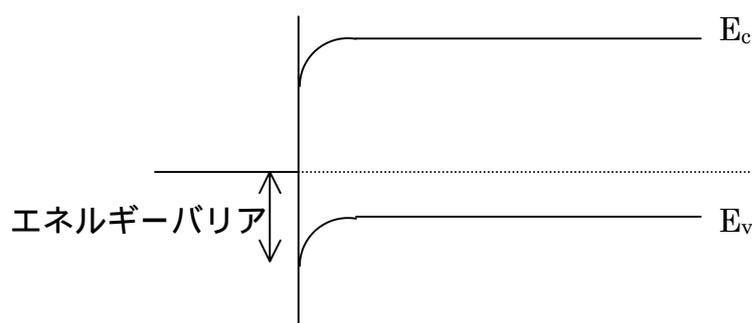
韓国光州工科大学のJangらは、正孔濃度 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のp-GaNをHFで表面処理を行い、Pt/Ni/Auを電子ビーム蒸着で堆積させ、350℃で1分アニールすることによって、 $5.1 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^2$ という固有接触抵抗を得ている⁽²²⁾。彼らは金属を堆積する前、HFでGaNの表面に存在する自然酸化膜を除去することによってエネルギーバリアが低下すると提唱している。さらにアニール時にAu

が Ni に拡散し、Ni が表面で酸化されることによってエネルギーバリアを下げると提唱しているが、これによるエネルギーバリアの低下の機構はまだ解明されていない。

化合物半導体の表面は酸素原子の化学吸着が活発である。酸化膜はホールを金属から半導体に運ぶことを妨げるため、接触抵抗が増加してしまう。図 3-1 のバンド図のように、酸化膜を除去することは界面から下のバンドの曲がりを減らすことができるので、接触抵抗を減少させるのには一般的には非常に有効と考えられる。



酸化膜があるときのバンド図



酸化膜を除去したときのバンド図

図 3-1 酸化膜の有無の違い

また、最近では韓国光州工科大学の Kim らは、p-GaN を窒素雰囲気中で 950 で 1 分間急速熱処理をした後、窒素プラズマ処理を行い、沸騰した HCl で 10 分間表面処理を行い、電子ビーム蒸着で Pt を堆積させると、 $7.9 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}^2$ もの小さな値が得られることを報告している⁽²³⁾。彼らは窒素プラズマ処理が表面の窒素空孔を減少させ、表面に正孔濃度が高い層をつくりだし、それによってトンネル電流が起こり、固有接触抵抗が低下すると唱えている。表面の正孔濃度が高いときのバンド図を図 3-2 に示す。

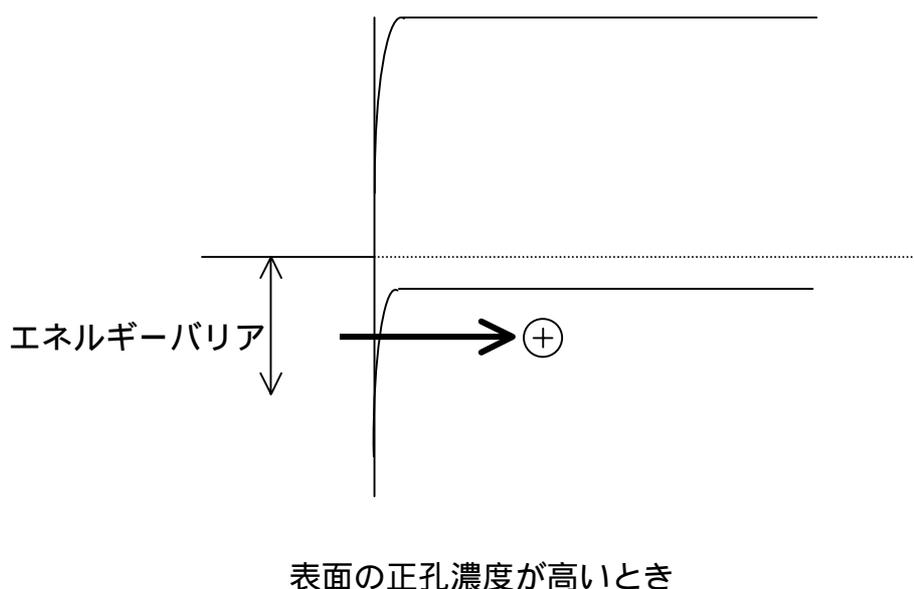
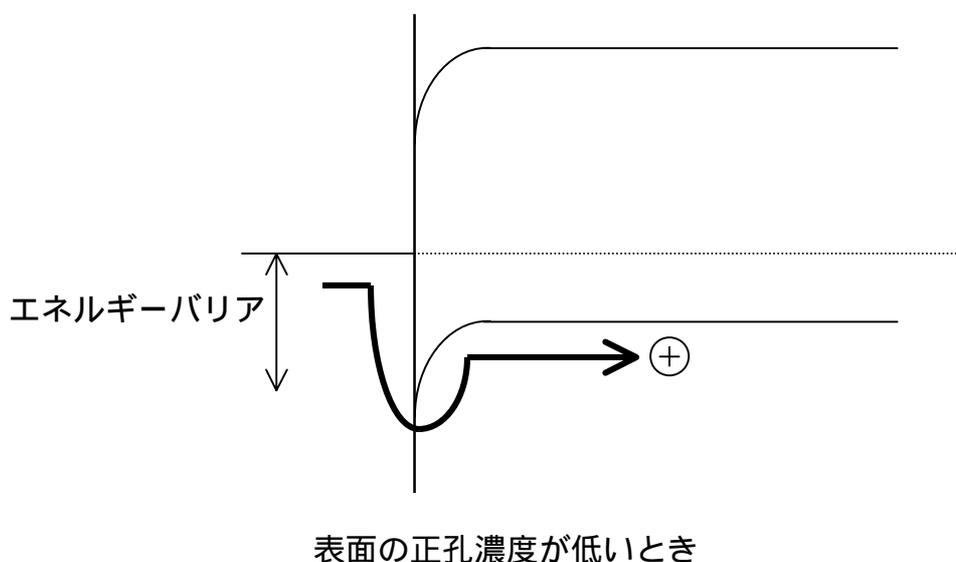


図 3-2 表面の正孔濃度による違い

図 3-2 の上側のバンド図は表面の正孔濃度が低いとき、下側のバンド図は表面の正孔濃度が高いときである。表面の正孔濃度が高くなると抵抗率が下がり、接触部分に生じるエネルギーバリアの幅が非常に狭くなる。これにより、ホールはエネルギーバリアを越えることなくトンネル効果によって通り抜けることができる。この表面のキャリア密度を高くしてオーミックコンタクトを得る方法は、GaN のみならず、広く用いられている技術である。

以上のように、表面処理によってエネルギーバリアを低下させるなどの方法は有効なのだが、窒素と酸素の混合雰囲気中のアニールによる方法も最近注目されている。

台湾工業技術院の Ho らは、正孔濃度 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaN に Ni / Au を堆積させ、空気雰囲気中で 500 °C で 10 分間アニールすると、 $4.0 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ という極めて低い固有接触抵抗値を得ている^{(24)~(26)}。これは、光・電子デバイスとしても、十分低い値である。彼らは空気中でアニールすることにより、空気中の酸素が Ni と反応して NiO を形成し、この中間層がエネルギーバリアを下げることを提唱している。また、酸素雰囲気中でアニールしても同様な結果が得られている。

NiO はバンドギャップが約 4eV の p 型半導体としてふるまう。NiO の形成によって低い固有接触抵抗が得られるのは、NiO の正孔濃度が比較的高いためや⁽¹⁹⁾、Au / p-NiO / p-GaN のヘテロ構造が形成されるためであると考えられている⁽²⁶⁾。

京都大学の Suzuki らは、正孔濃度 $7.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaN を HF で 5 分浸して表面を処理した後、Ta / Ti を電子ビーム蒸着させ、 $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の真空中で 800 °C、20 分間アニールしたもので、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ という値を得ている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。これは青色や紫外線領域の LD にとっては十分な値だが、室温で保管した場合、10 日後で約 $3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで劣化する。これは室温で保管することによって大気中の水素が GaN に拡散し、さらに Ta / Ti から水素が GaN 中に放出されて固有接触抵抗が増加したと考えられている。よって、この劣化をどのようにして抑えるかが課題である。

イリノイ大学の Zhou らは、正孔濃度 $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaN の表面を酸素プラズマで処理し、その後 HCl で処理して、Ti / Pt を電子ビーム蒸着で、Au を抵抗加熱蒸着で堆積させ、Ti / Pt / Au という電極を形成させて窒素雰囲気中で 800 °C、2 分間アニールすることによって、 $4.2 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ という値を得ている⁽²⁹⁾。彼らは Ti が GaN の表面の汚染物や酸化膜の効果を無効にしてエネルギーバリアを下げ、さらに GaN 中の水素を吸収して正孔濃度が増加することによって固有接触抵抗を低下させると提唱している。

韓国光州大学の Jang らは、正孔濃度 $2 \sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaN をトリクロロ

エチレン、アセトン、メタノール、エタノールでそれぞれ 5 分ずつ超音波処理し、沸騰緩衝フッ酸で表面処理、BOE (Buffered Oxide Etch) を行った後、電子ビーム蒸着で Pt / Ru を堆積させると、アニールなしでも $7.8 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^2$ という値を得た。これを窒素雰囲気中で 600 °C、2 分間アニールすると、 $2.2 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ という小さな固有接触抵抗を得た⁽³⁰⁾。これは、BOE によって GaN 表面に存在していた自然酸化膜が除去され、アニールによって p-GaN と仕事関数の高い Pt が結合する。これによって Ga-Pt の合金の層が形成する。窒素が金属層に拡散した形跡は見られなかったことから、彼らは Ga-Pt が窒素空孔の形成を防ぎ、p-GaN 層の表面の正孔濃度を増加させたからだを提唱している。

中国交通大学の Chu らは、p-GaN に Be イオンを 50keV で注入すると、正孔濃度 $8.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ という比較的高濃度のサンプルを作成し、それに Ni / Pd / Au を堆積させると、アニールなしで $4.5 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ という非常に小さな固有接触抵抗が得られたと報告している⁽³¹⁾。

以上のように、現在さまざまな方法で高品質な信頼性の高い GaN への低抵抗オーミックコンタクトの形成の研究が行われている。これからの課題は、表面処理や酸素熱処理の有効性の原因を解明しつつ、信頼性のあるオーミック電極材料の設計指針を構築することが望まれている。

3-3 実験

本研究では p-GaN の固有接触抵抗の低下を、金属と半導体の接触界面に形成される中間層に着目し、その半導体の中間層にどのような金属を用いると良いのかを調査した。また、本研究で使用した p-GaN はサファイア基板に MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) によって成長させ、正孔濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のものである。As-grown の状態で、フォトリソグラフィによって円環状のレジストパターンを形成し、金属堆積前には表面処理は行っていない。

3-3-1 金属の蒸着

p-GaN の金属電極の形成には、抵抗加熱及び電子ビーム加熱による真空蒸着法を用いた。金属は Ni / Au Pd / Au Zr / Au の三種類を堆積させた。ここでの “ / ” は p-GaN 上の金属の堆積順序を示す。

Ni / Au は、まず Ni を電子ビーム蒸着法で蒸着させ、その後 W ボートによって (抵抗加熱蒸着法) Au を蒸着させた。そのときの成長条件は、電子ビーム蒸着法による Ni の蒸着は、加速電圧 2kV、フィラメント電流 5~6A の範囲内でエミッション電流を 3mA に維持させて 70 分間蒸着させた。その次の抵抗加熱

蒸着法による Au の蒸着は、電流を 50A に維持させて蒸着させた。

Pd/Au は、まず Pd を W ポートによる抵抗加熱蒸着法で蒸着させ、その後 W ワイヤーによる抵抗加熱蒸着法で Au を蒸着させた。W ポートによる Pd の抵抗加熱蒸着は、電流を 50A に維持させて蒸着させた。W ワイヤーによる抵抗加熱蒸着法とは、図 3-3 のように W ワイヤーを電流導入端子に取り付け、そのワイヤーに 5mm ほどに切った Au のワイヤーを数個巻きつけて、真空槽にとりつける。そして、その W ワイヤーに電流を流して Au を蒸着させるという方法である。本研究では、電流を 40A に維持して蒸着させた。

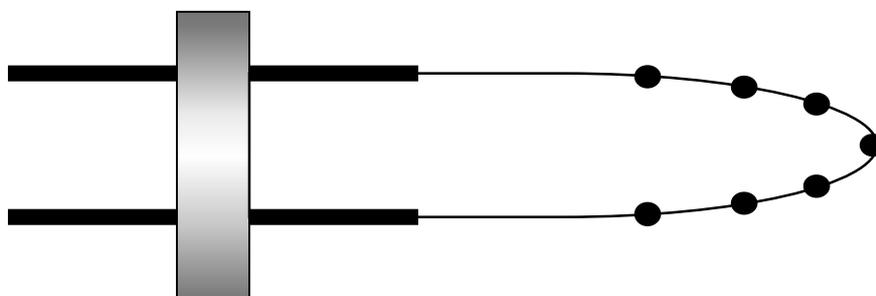


図 3-3 W ワイヤーによる抵抗加熱蒸着法

Zr/Au は、まず Zr を電子ビーム蒸着で蒸着させ、その後 W ポートによる抵抗加熱蒸着法で Au を蒸着させた。そのときの成長条件は、電子ビーム蒸着による Zr の蒸着は、加速電圧 2kV、フィラメント電流 5.5~6.5A の範囲でエミッション電流を 5mA に維持して 120 分間蒸着させた。その次の抵抗加熱蒸着法による Au の蒸着は、電流を 50A に維持して蒸着させた。

なお、基板温度は全て常温である。基板温度を常温にしないと、p-GaN の表面に作成してある c-TLM のパターンが融けてしまい、形状が変わってしまうからである。同様の理由で、ベーキングも行わなかった。真空度は全て 3.0×10^{-6} Pa のときに蒸着を行った。

また、蒸着させる金属はすべてワイヤー状のもので、純度は Au、Ni、Pd は 99.9% のものを、Zr は 99.5% のものを使用した。

本研究での金属蒸着の成長方法・成長条件を表 3-1 に示す。

表 3-1 本研究での金属電極の成長方法・成長条件

Ni / Au	圧力	3.0×10^{-6} Pa
	基板温度	室温
	Ni 成長方法 Ni 成長条件 Ni 成長時間	電子ビーム蒸着 加速電圧 2kV フィラメント電流 5 ~ 6A エミッション電流 3mA 70 分
	Au 成長方法 Au 成長条件	W ポートによる抵抗加熱蒸着 50A
Pd / Au	圧力	3.0×10^{-6} Pa
	基板温度	室温
	Pd 成長方法 Pd 成長条件	W ポートによる抵抗加熱蒸着 50A
	Au 成長方法 Au 成長条件	W ワイヤーによる抵抗加熱蒸着 40A
Zr / Au	圧力	3.0×10^{-6} Pa
	基板温度	室温
	Zr 成長方法 Zr 成長条件 Zr 成長時間	電子ビーム蒸着 加速電圧 2kV フィラメント電流 5.5 ~ 6.5A エミッション電流 5mA 120 分
	Au 成長方法 Au 成長条件	W ポートによる抵抗加熱蒸着 50A

3-3-2 リフトオフ

金属蒸着の後、リフトオフによって、c-TLM の測定用の電極を作成した。p-GaN の表面に図 2-10 のようなパターンで、 a_1 、 a_2 の長さが違う円を 8 種類形成した。その基板に、前節で述べた Ni / Au、Pd / Au、Zr / Au を真空蒸着法で堆積させた。次にアセトンに浸し、超音波洗浄器(井内盛栄堂社製、US-2 消費電力 190W、発振周波数 38KHz)に 3 秒間かけてとりだす、という作業を数回繰り返した。これによって、c-TLM で固有接触抵抗が測定できるような基板を作成した。

3-3-3 アニール

3-2 節から分かるように、アニールの時間や温度、ガス雰囲気などはさまざまなものが試行されている。p-GaN では最近 700 ~ 900 程度の高い温度でアニールをする RTA が注目されてきている。気体雰囲気も N_2 / O_2 の混合気体を使うことによって、活性化率を下げる水素が除去され、正孔濃度が増加することが発見されている。

本研究でのアニールは、窒素雰囲気中で 450 、30 分間行った。まず、図 3-4 のように、石英のポートに Ni / Au、Pd / Au、Zr / Au を堆積させた p-GaN のサンプルをのせ、そのポートを円柱状の石英管に入れる。これを電気炉の中に入れてアニールを行う。この石英管の内径は 25mm、長さは 600mm、石英ポートは、縦が 20mm、横が 100mm のものを使用した。

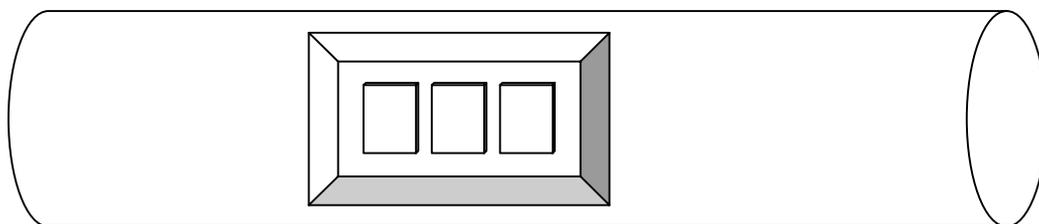


図 3-4 アニールの方法

3-3-4 RBS による膜厚測定

本研究では、真空蒸着による金属電極形成時に p-GaN への他にガラスへも同時に金属を蒸着させた。その目的は各層の膜厚を RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) で正確に測定するためである。

RBS とは H^+ や He^+ イオンなど、軽い高速イオンビームを物質中に打ち込み、原子核と後方散乱されたイオンのエネルギーを分析することによって、物質の組成を調べることができる。RBS は迅速で、かつ非破壊的に薄膜の組成分布を調べることができ、さらに表面から数千 の深さまで分解能 ~ 200 で調べることができる⁽³²⁾。

本研究での RBS の測定では、イオンに He^+ を使い、それを 2MeV のエネルギーでサンプルに打ち込んだ。その測定結果を Ni / Au については図 3-5 に示す。

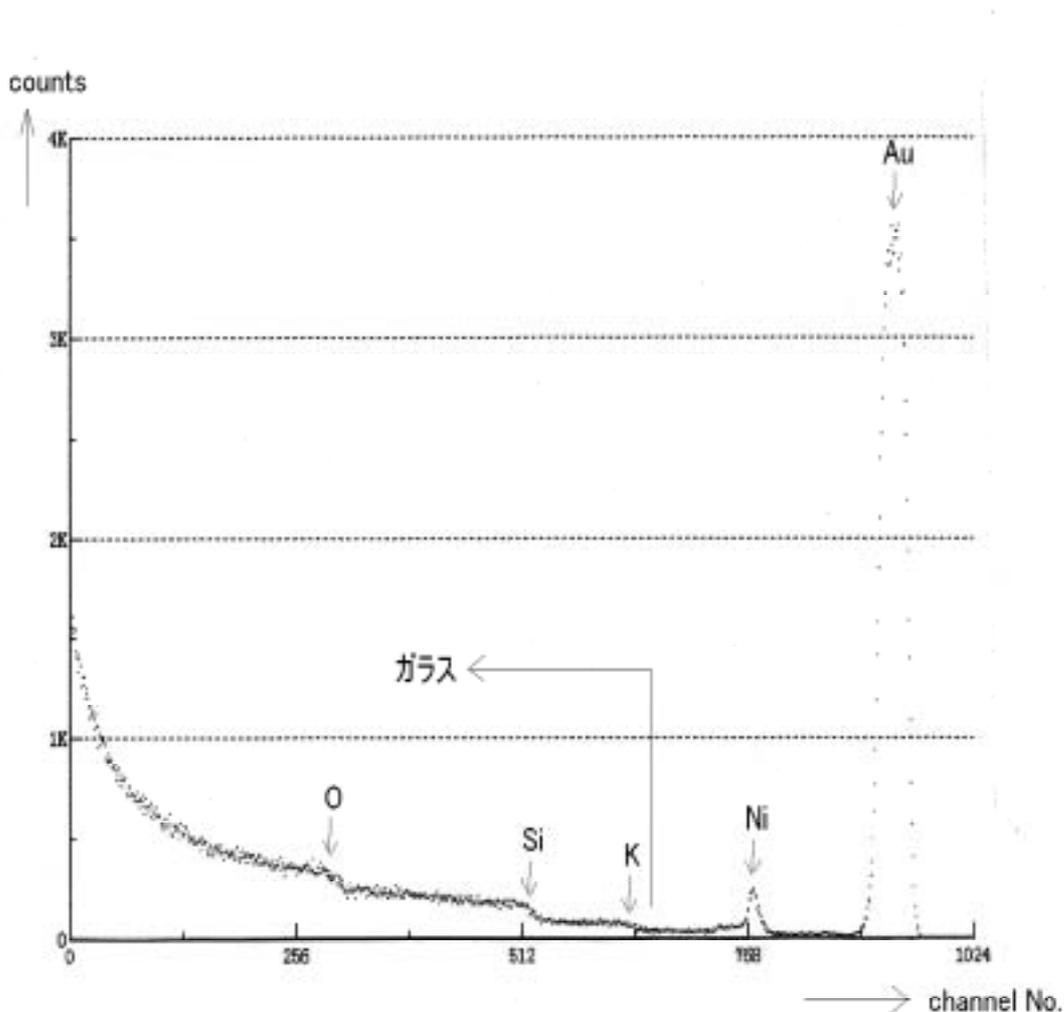


図 3-5 Ni / Au の RBS スペクトル

図 3-5 に示すように、縦軸がカウント数、横軸がチャンネル数（散乱イオンのエネルギー）である。900 チャンネル近傍の大きなピークは Au に対応し、770 チャンネル近傍の小さなピークは Ni に対応する散乱信号である。基板のガラスを構成する元素は軽いので低エネルギー側に現われ、Au、Ni の信号と重なることがないから、それぞれの膜厚を計算する上で好都合である。

膜厚計算はガラス(SiO₂)中の Si の信号強度と、Au、Ni の積分カウント数によって計算する方法を採用した。この方法は確立されており、文献(32)(33)に詳しく述べられている。

RBS の場合、入射エネルギーを E_0 、散乱エネルギーを E_1 とすると、

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (\text{eV})$$

という K (K factor) が存在する。これにより、散乱エネルギーが計算できる。

Si からの信号強度（1 チャンネル当たりのカウント数）を H_{Si} 、Ni の積分カウント数を I_{Ni} 、Ni、Si の厚さをそれぞれ t_{Ni} 、 t_{Si} (atoms/cm^2) とすると、Si、Ni のカウント数と散乱に寄与する層の厚さの比はラザフォード散乱断面積の補正を入れて、

$$t_{\text{Ni}} = \frac{I_{\text{Ni}}}{H_{\text{Si}}} \times t_{\text{Si}} \times \left(\frac{Z_{\text{Si}}}{Z_{\text{Ni}}} \right)^2 \quad (\text{atoms}/\text{cm}^2)$$

という式で表される。ここで、Si の原子番号を Z_{Si} 、Ni の原子番号を Z_{Ni} としている。Ni の原子密度を ρ_{Ni} 、Ni の膜厚を d_{Ni} とすると、

$$d_{\text{Ni}} = \frac{t_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}}$$

と表される。

以上の計算方法によって、Ni の膜厚を計算すると

$$d_{\text{Ni}} = 11.8 \text{ (nm)}$$

となった。

次に、Pd の膜厚を d_{Pd} 、Pd の積分カウント数を I_{Pd} 、Pd の原子番号を Z_{Pd} とすると、Pd の膜厚は、

$$d_{\text{Pd}} = d_{\text{Ni}} \times \frac{I_{\text{Pd}}}{I_{\text{Ni}}} \times \left(\frac{Z_{\text{Ni}}}{Z_{\text{Pd}}} \right)^2$$

で計算することができる。これより、Pd の膜厚は 98.0(nm) となった。

同様に、Zr の膜厚を d_{Zr} 、Zr の積分カウント数を I_{Zr} 、Zr の原子番号を Z_{Zr} とすると、Zr の膜厚は、

$$d_{Zr} = d_{Ni} \times \frac{I_{Zr}}{I_{Ni}} \times \left(\frac{Z_{Ni}}{Z_{Zr}} \right)^2$$

で計算することができる。Zr の RBS スペクトルでも、上式を用いて計算すると Zr の膜厚は 1.22(nm) となった。

表 3-2 半導体中間層の膜厚

Ni / Au	Ni 膜厚 : 11.8nm
Pd / Au	Pd 膜厚 : 98.0nm
Zr / Au	Zr 膜厚 : 1.22nm

3-4 c-TLM による固有接触抵抗の測定

p-GaN の表面に c-TLM 測定用のパターンを 8 種類用意した。その 8 種類を表 3-3 に示す。また、実際のパターンの SEM (Scanning Electron Microscope) 写真を図 3-6 に示す。

表 3-3 c-TLM 測定パターン

	a_1 (μm)	a_2 (μm)	d (μm)	$a_2 + a_1$
	65	85	20	150
	50	60	10	110
	50	70	20	120
	70	80	10	150
	72	78	6	150
	50	54	4	104
	50	56	6	106
	73	77	4	150

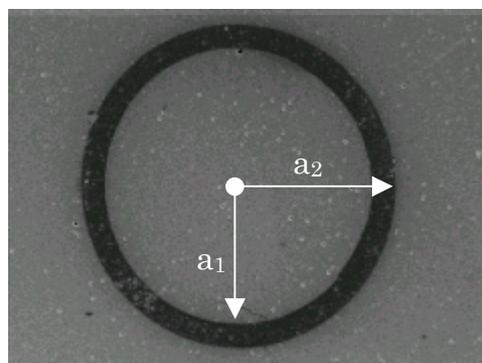


図 3-6 c-TLM 測定用のパターンの SEM 写真

この のパターンの Ni / Au の I-V 特性を、アニール前は図 3-7 に、アニール後は図 3-8 に示す。

測定方法は 2-3 節に示した通り、 a_1+a_2 が同じ のパターンの と 間の I-V 特性のデータを用いて、抵抗値を計算する。本研究では抵抗値の目安を計算するために、I-V 曲線の「 $\pm 0.1V$ 」の傾きを用いた。それからオームの法則より抵抗を算出し、そして、図 2-12 のように R-d 特性をグラフにプロットしてリニア近似し、伝搬長 L_t を求め、[12],[13]式より固有接触抵抗を算出する。

本研究ではエレクトロメータ (KEITHLEY 社製、2400 型) を使い、I-V 測定を行った。アニール後の Ni / Au の $\pm 0.1V$ 時の電流値を、表 3-4 に示す。

表 3-4 Ni / Au のアニール後の電流値

	-0.1V 電流値(μ A)	0.1V 電流値(μ A)
	- 10.3	11.5
	- 4.28	5.11
	- 4.45	5.31
	- 8.52	10.0
	- 11.4	12.5
	- 5.69	6.49
	- 5.88	6.72
	- 13.8	15.0

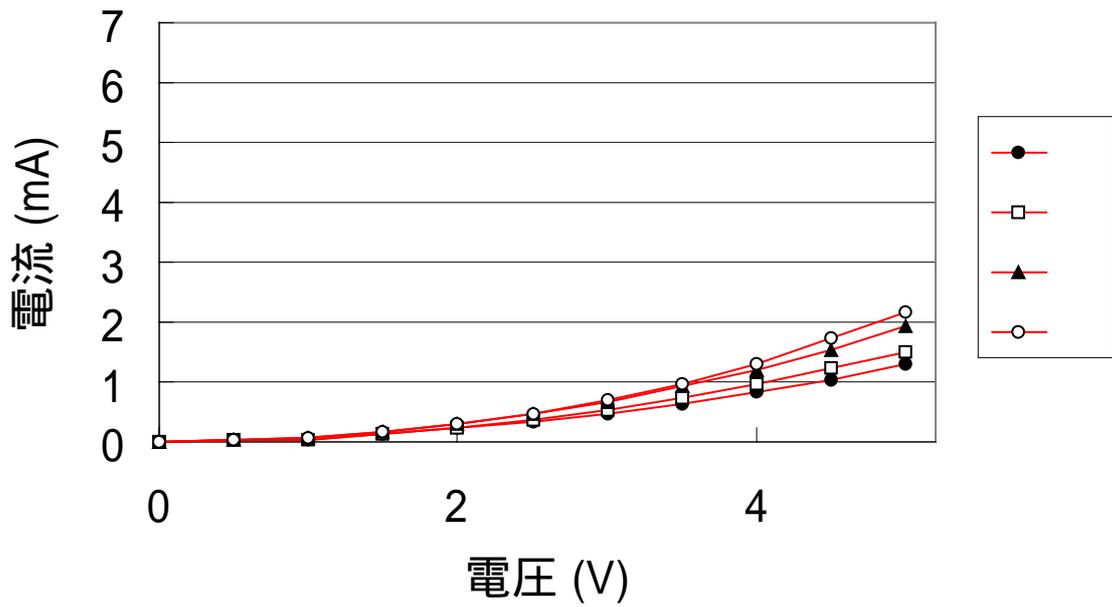


図 3-7 アニール前の Ni / Au を電極として用いたサンプルの I-V 特性

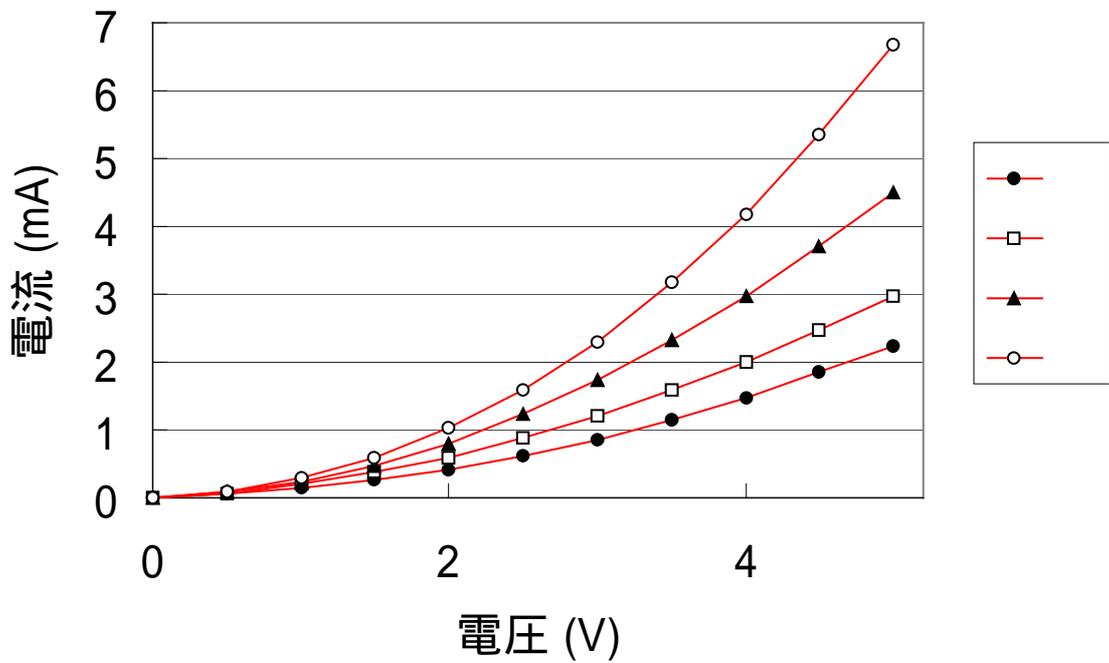


図 3-8 アニール後の Ni / Au を電極として用いたサンプルの I-V 特性

アニール後の のパターン($a_1=70\ \mu\text{m}$, $a_2=80\ \mu\text{m}$) を電極とした Ni / Au の I-V 特性を図 3-9 に示す。このデータより、0V 付近ではグラフの傾きは大きくないが、電圧が高くなると正負両方向とも電流値が直線的に増加している。0V 付近のグラフがこのようになるのは、金属電極と p-GaN 界面のエネルギーバリアのためであると考えられる。電圧が高くなるにつれてトンネル効果によって電流が流れているものと考えられるのでバリアは薄い。これより、本研究で使ったサンプルは、完全なオーミックコンタクトではないが、薄いバリアを介してオーミック的なコンタクトとなっていることが分かった。

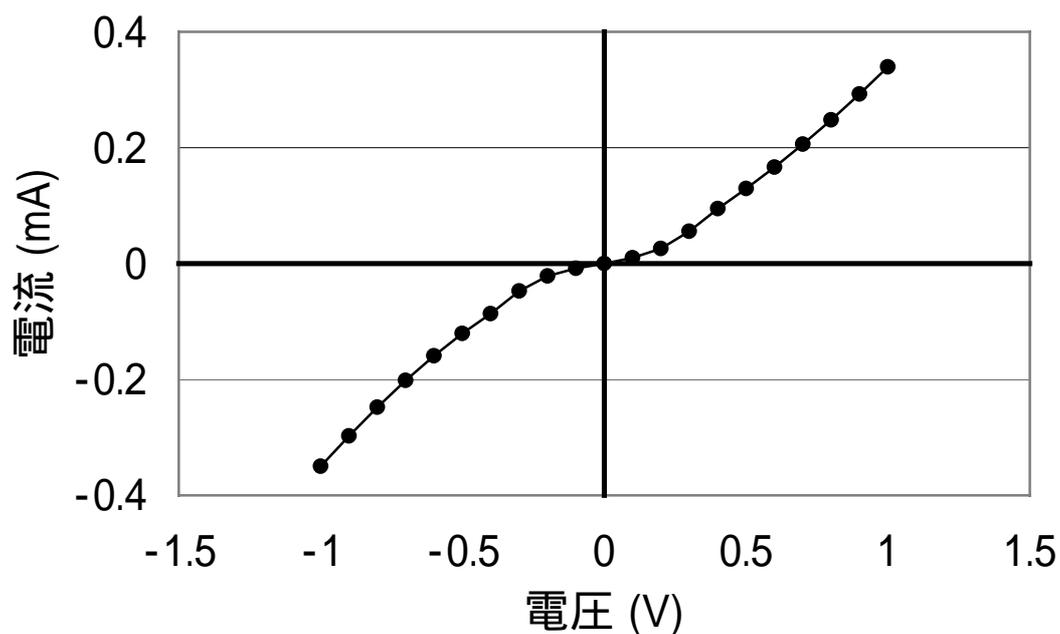


図 3-9 アニール後の のパターンを電極とした Ni / Au の I-V 特性

これらのデータより、±0.1Vの電位差0.2Vと、[0.1Vの電流値] - [-0.1Vの電流値] Iを用いて、

$$R = \frac{0.2(V)}{I(A)} (\Omega)$$

と、オームの法則で抵抗を算出する。その結果を表3-5に示す。

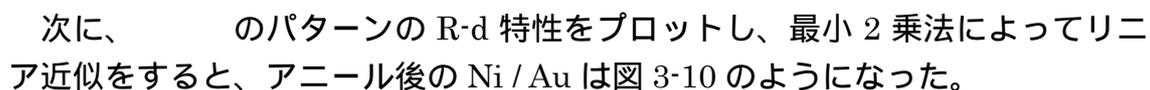
次に、の 패턴の R-d 特性をプロットし、最小 2 乗法によってリニア近似をすると、アニール後の Ni / Au は図 3-10 のようになった。

表 3-5 アニール後の Ni / Au を電極として用いたサンプルの抵抗

	抵抗 R (k Ω)
	9.17
	21.3
	20.5
	10.8
	8.37
	16.4
	15.9
	6.94

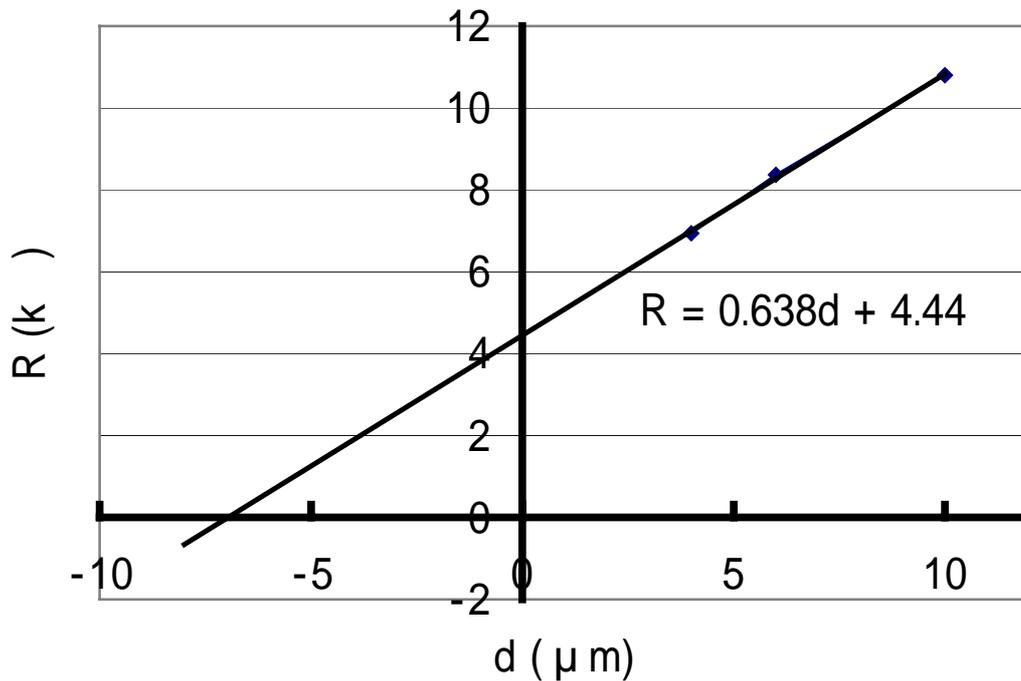


図 3-10 アニール後の Ni / Au を電極として用いたサンプルの R-d 特性とリニア近似線

アニール後の Ni / Au の R-d 特性を最小 2 乗法により、リニア近似したときの式は、

$$R = 0.638d + 4.44 \quad (\text{k})$$

このリニア近似線を伸ばして、R が 0 の値 (d 切片) が $-2L_t$ に対応しているので、

$$L_t = \frac{6.96}{2} = 3.48 \quad (\mu\text{m})$$

となる。 L_t が算出できたので、[12]式よりシート抵抗 R_{SH} が求められる。I はのサンプルの値を用いると、

$$V \approx \frac{I \cdot R_{SH}}{2} \left[\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) + L_t \left(\frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_1} \right) \right]$$

$$0.2 = \frac{18.52 \times 10^{-6} \cdot R_{SH}}{2} \left[\ln\left(\frac{80}{70}\right) + 3.48 \left(\frac{1}{80} + \frac{1}{70} \right) \right]$$

これを解くと、 R_{SH} は 2.85×10^5 () となる。よって、固有接触抵抗は[13]式より、

$$\begin{aligned} c &= 2.85 \times 10^5 \cdot (3.48 \times 10^{-4})^2 \\ &= 3.45 \times 10^{-2} (\cdot \text{cm}^2) \end{aligned}$$

これより、アニール後の Ni / Au の固有接触抵抗は、 3.45×10^{-2} ($\cdot \text{cm}^2$) である。

この固有接触抵抗の算出方法と同じ方法で、アニール後の Pd / Au、Zr / Au の固有接触抵抗を計算した。なお、Pd / Au、Zr / Au の R-d 特性とそのリニア近似のグラフをそれぞれ図 3-11、図 3-12 に示す。

これらのデータから、前述と同じ方法でアニール後の Pd / Au、Zr / Au の固有接触抵抗を算出すると、

アニール後の Pd / Au の固有接触抵抗 : 2.10×10^{-2} ($\cdot \text{cm}^2$)

アニール後の Zr / Au の固有接触抵抗 : 3.70×10^{-2} ($\cdot \text{cm}^2$)

となった。これらの伝搬長 L_t とシート抵抗 R_{SH} の値は、表 3-6 に示す。

表 3-6 本研究における伝搬長・シート抵抗・固有接触抵抗の測定結果

	Ni / Au	Pd / Au	Zr / Au
伝搬長 L_t (μm)	3.48	6.72	2.52
シート抵抗 R_{SH} (k)	285	46.4	583
固有接触抵抗 c ($\cdot \text{cm}^2$)	3.45×10^{-2}	2.10×10^{-2}	3.70×10^{-2}

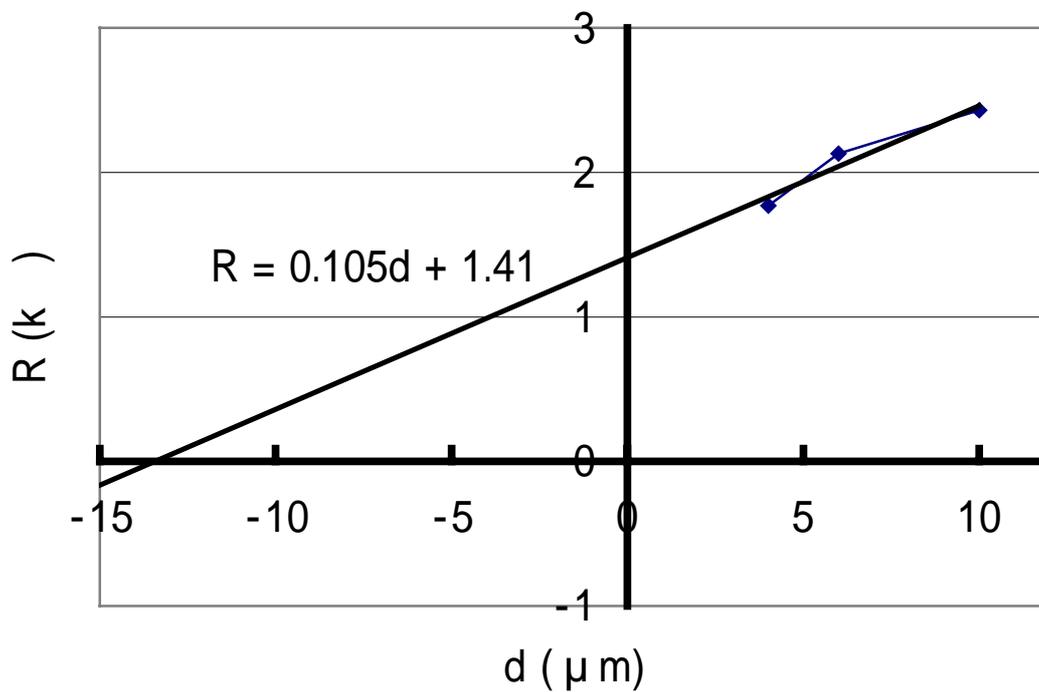


図 3-11 アニール後の Pd / Au を電極として用いたサンプルの R-d 特性とリニア近似線

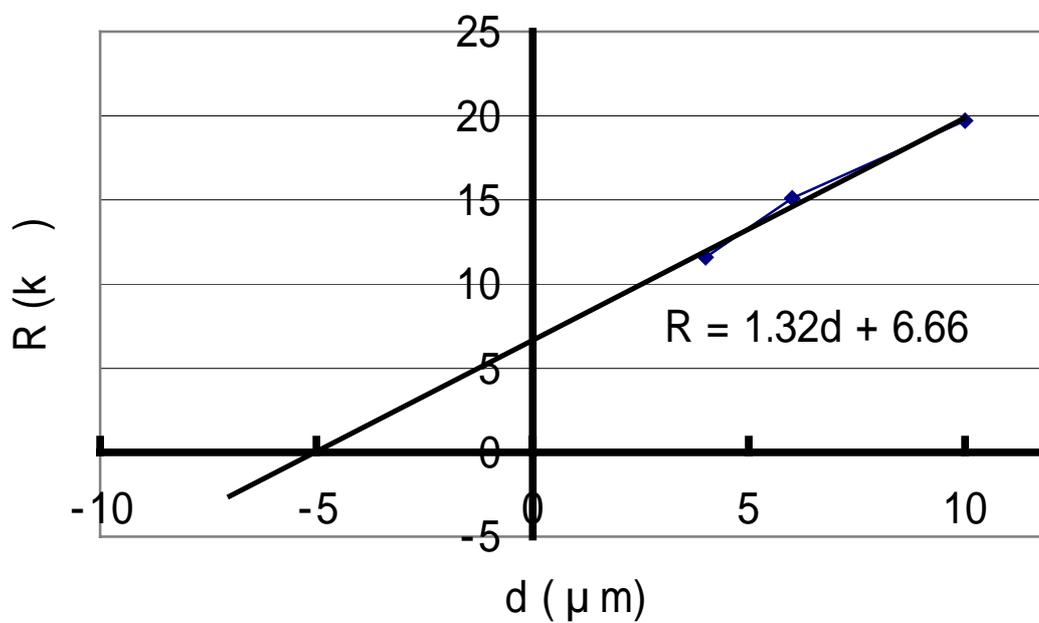


図 3-12 アニール後の Zr / Au を電極として用いたサンプルの R-d 特性とリニア近似線

3-5 まとめ

本研究では正孔濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の p-GaN の固有接触抵抗の低下を、金属と半導体の接触界面に形成される半導体中間層に着目した。p-GaN の金属電極に Ni / Au、Pd / Au、Zr / Au を真空度 3.0×10^{-6} (Pa) での真空蒸着法により堆積させ、c-TLM によりそれぞれの固有接触抵抗を測定することにより、半導体中間層によってどのような違いがあるのかを検討した。

本研究で得られた p-GaN と金属の固有接触抵抗値は、取り上げたいずれの金属でも $10^{-2} \cdot \text{cm}^2$ 台のものであった。金属の種類による接触抵抗の差異を期待したが、別の因子の影響の方が大きいらしく、明らかには現われなかった。過去の研究では $10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ 台の非常に低い固有接触抵抗が報告されている例もあるが、それらの例では p-GaN 表面の自然酸化膜を除去するために TLM のパターン形成直前に表面処理を行い、さらに金属電極形成直後に電気測定を行っている。3-2 でも述べたが、表面処理は固有接触抵抗の低下に非常に有効である。韓国浦項工科大学の Kim らによると、表面処理を行うと約 2 桁もの違いがあると発表している⁽³⁴⁾。しかし、実際のデバイスは何年も使用するために実用上は金属電極を堆積させてからの変化が大事である。過去の研究より金属電極(Ta / Ti) を形成した直後では $3.2 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}^2$ という低い値を示すが、10 日後に測定すると約 $3 \cdot \text{cm}^2$ まで高くなるという報告もある⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。本研究では表面処理を行っていない。さらに実用的見地から金属電極を形成してから約 1.5 ヶ月後に電気測定をしている。以上のことを総合して考えると、本研究で得られた固有接触抵抗値は比較的実用的であると結論される。

今後は膜厚を変えた場合や 2 層以上の金属にした場合などについて討論し、最適化することが不可欠である。そのためには、使用金属・アニール条件などによって、金属-GaN 界面近傍の正孔濃度を増加させることが極めて有効な方法であろう。

現時点でベストと考えられる電極層構造は、Pd / Zr / Au である。Pd は高温でよく水素を透過させる。Zr は水素との結合エネルギーが大きい。したがって、アニール時に GaN 中の水素は Pd を透過して Zr に達し、そこで Zr に強く結合して動かない。Au は外界からの水素侵入をバリアする。これで信頼性の高い p-GaN 用電極が得られるのではないかと考えられる。

一方で、GaN 中の Mg は水素を放出しただけでは深い準位 ($\sim 1\text{eV}$) しか作らないが、不純物酸素や Si を co-dope の状態で導入すると浅い準位を形成する、との報告がある⁽³⁵⁾。これは、単独に Mg を高濃度にドーピングした場合はドーパントどうしが強い斥力を相互に及ぼし、Mg 原子は濃度の少ない表面へ拡散、析出してしまう。しかし、酸素などを co-dope の状態で導入すると、Mg-O-Mg

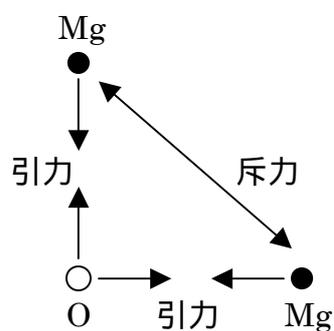
クラスタが形成し、この斥力を抑えて Mg 原子の拡散を防ぎ、安定化するからである(図 3-13)。適量の不純物酸素や Si を意図的にドーピングしてやる必要があるのかもしれない。

単独ドーピングの場合



Mg どうしの斥力により、Mg が表面へ拡散、析出するので不安定

酸素を co-dope の状態で導入した場合



Mg-O の引力が Mg どうしの斥力を抑え、安定する

図 3-13 ドーパント間の相互作用

第4章 カソードアーク法によって室温成長させたナノクラスタカーボンの導電特性

4-1 はじめに

炭素系の物質は電界放射型フラットパネルディスプレイの実現などに向けて、近年爆発的に研究されてきている。その大きな理由として、炭素系の材料は低い電界で電子を放出するという優れた性質を持っているからである。そして、その低い電界放射の性質を持った炭素系材料は、HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾、マイクロウェーブ CVD⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾、カソードアーク法⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾によって成長されている。しかし、コールドカソード FED (Field Emission Display) の作製には低温で作製することが要求されるが、上に挙げた成長方法ではカソードアーク法以外のものは、成長中に基板温度を高温 (700 ~ 1000 程度) にしなければならない。高温で成長させると、低コストの基板を使うことが不可能になってしまうのである。

カソードアーク法は、炭素系材料を成長させる方法としてよく用いられている。約 85% の sp^3 結合をもったナノクラスタカーボンを成長させることができ、さらに、入射イオンエネルギーを変えることによって、 sp^3 / sp^2 の割合を調節することができる⁽⁴³⁾。また、フラーレン、カーボンナノチューブもカソードアーク法によって成長させることができるという報告がある⁽⁴²⁾。以上より、カソードアーク法によって、さまざまなタイプの炭素系材料が成長条件を変えることによって得ることができる。

また、前にも述べたが炭素系材料は低電界で電子を放出させることができるが、ディスプレイに適用する場合、低電界で電子を放出させることだけでなく、 $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ 程度の高いエミッションサイト密度も要求される。そして、それは高い温度で成長させたカーボンナノチューブ⁽⁴⁰⁾、HFCVD で成長させたカーボン膜⁽⁴⁴⁾などで報告されている。しかし、これらは高温で成長させるため、FED の応用には適していない。カソードアーク法で室温成長させた炭素系材料も、FED に応用できるほどのエミッションサイト密度を報告した例はなかったが、最近になってナノクラスタカーボン (nanocluster carbon) で $5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界時で、 $\sim 10^5 \text{cm}^{-2}$ という高いエミッションサイト密度が達成できた報告がある⁽³⁶⁾。したがって、ナノクラスタカーボンは FED の材料として非常に有望である。

しかし、室温成長させたナノクラスタカーボンに関する報告は数例しかなく、基礎的なデータが蓄積されていない。電子放出のメカニズムについてもはっきりとは解明されていないことから、基礎的な物性について調査し、今後の研究に結びつけていくことは急を要する課題である。

4-2 ナノクラスタカーボンのバルクの導電特性

4-2-1 実験

本研究では、ナノクラスタカーボン薄膜の導電特性と、バックコンタクトの効果について調査し、基礎的な物性について考察した。本研究で使用したナノクラスタカーボンは B. S. Satyanarayana 氏より提供していただいたものである。

4-2-1-1 カソードアーク法によるナノクラスタカーボンの成長

本研究では、ナノクラスタカーボンをカソードアーク法によって室温成長していただいた。カソードアーク法とは図 4-1 に示すように、アノードとカソードの間にアークを発生させることによってカソードの物質が飛び、それを基板に付着させて成長させるという方法である⁽⁴⁵⁾。

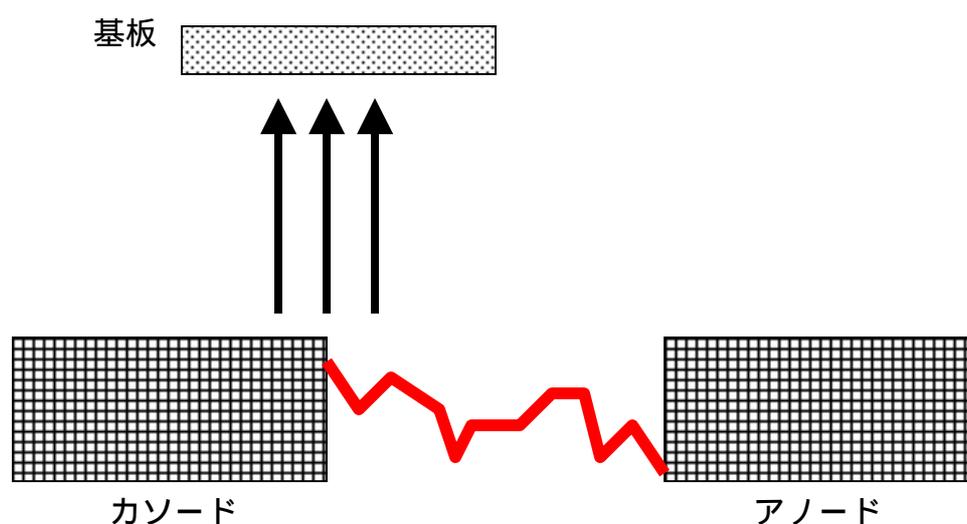


図 4-1 カソードアーク法の概略図

本研究ではアノード・カソードの材料は共にグラファイトを用いて、その間は 100 μm に保ち、バックグラウンドの真空度は 10^{-5}Pa で成長していただいた。また、基板には n^{++}Si を使用した。

そして、カソードアーク法でナノクラスタカーボンを成長させる際、窒素分圧と He 分圧を変えて 8 種類のサンプルを提供していただいた。その 8 種類を表 4-1 に示す。

表 4-1 本研究のナノクラスタカーボンの成長条件

	窒素分圧 (Pa)	He 分圧 (Pa)
1	No	No
2	0.1	5
3		10
4		50
5	0.01	No
6		0.05
7		0.2
8		50

4-2-1-2 膜の構造

提供していただいたナノクラスタカーボンの膜の構造を調べるために、SEM を用いて表面を観察した。加速電圧 5.0kV で倍率は 2000 倍で観察した。その SEM 写真を図 4-2 ~ 図 4-5 に示す。

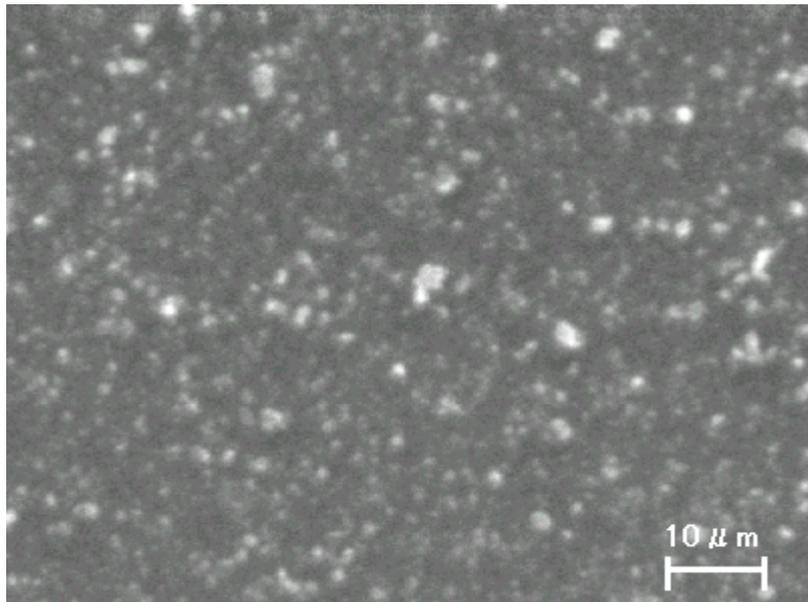


図 4-2 窒素分圧 0.1Pa、He 分圧 5Pa で成長させたナノクラスターカーボンの SEM 写真

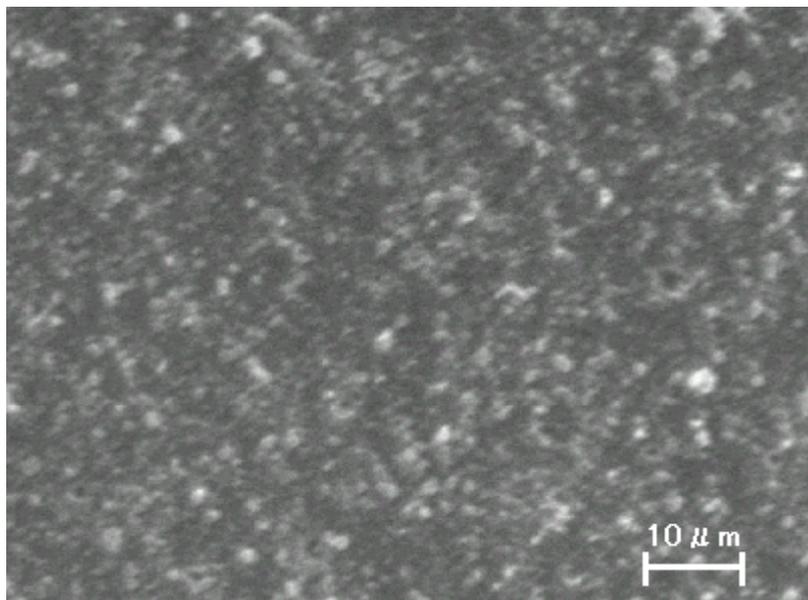


図 4-3 窒素分圧 0.1Pa、He 分圧 50Pa で成長させたナノクラスターカーボンの SEM 写真

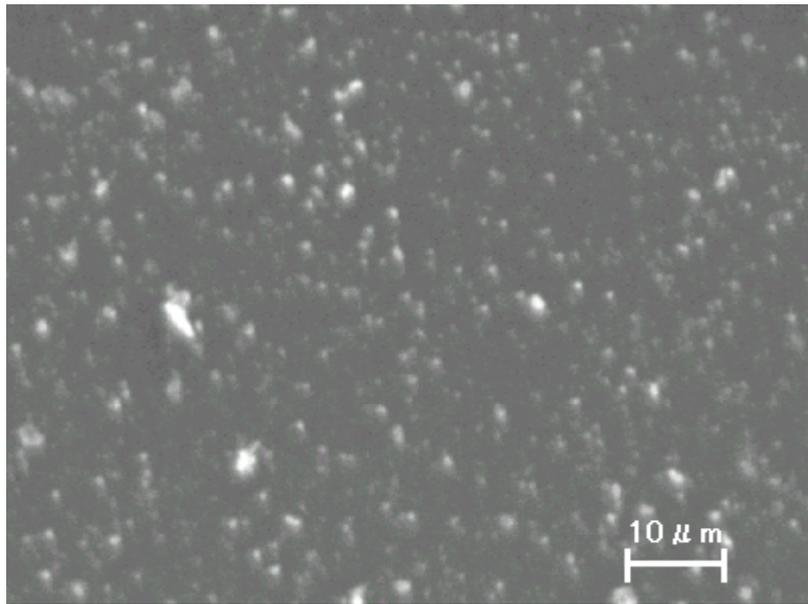


図 4-4 窒素分圧 0.01Pa、He 分圧 0.2Pa で成長させた
ナノクラスタカーボンの SEM 写真

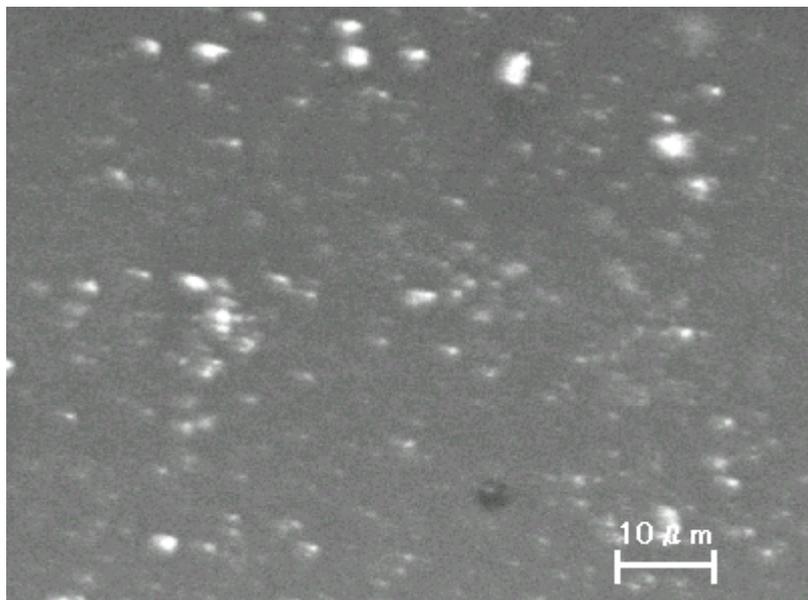


図 4-5 窒素分圧 0.01Pa、He 分圧 50Pa で成長させた
ナノクラスタカーボンの SEM 写真

これらの SEM 写真より、ナノクラスタカーボンは黒い部分であるグラファイト中にダイヤモンドの粒が混在している構造になっていることが分かる。また、成長中に窒素や He のガスの流量を変化させることによって、グラファイトとダイヤモンドの割合のが変化することが分かる。

4-2-1-3 金属の蒸着

サンプルの金属電極の形成には、抵抗加熱による真空蒸着法を用いた。前面の金属電極には Au / Al を、後面の金属電極には Al を 5×10^{-4} Pa の真空度で堆積させた。また、前面の電極はマスクを用いて直径 $250 \mu\text{m}$ の円形の電極を形成した。したがって、本研究で使用したサンプルの構造は図 4-6 のようになっている。なお、使用した金属はワイヤー状のもので、純度は Au、Al 共に 99.9% のものである。このサンプルを用いて、電気伝導率の温度依存性および光に対する反応を測定した。

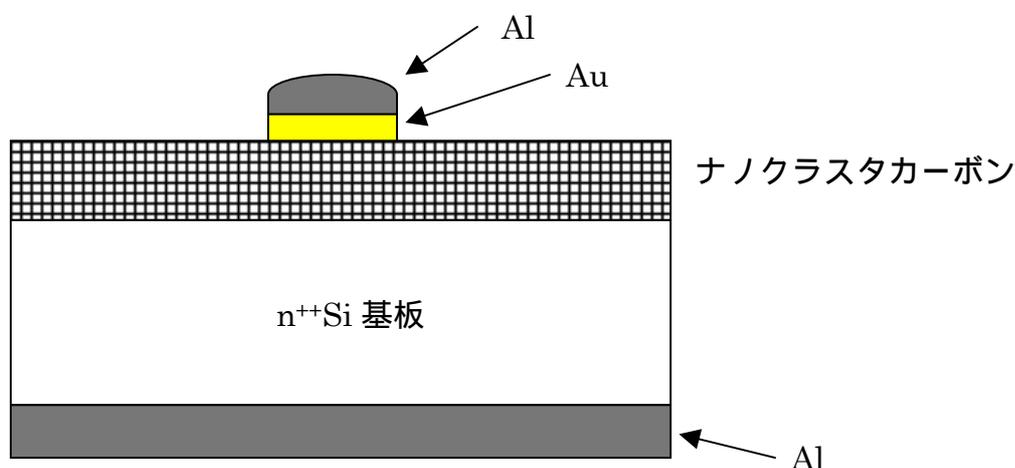


図 4-6 本研究で使用したサンプルの構造

4-2-1-4 電気伝導率の温度依存性

本研究では、まず電気伝導率の温度依存性を測定した。図 4-7 に示すように、熱源には温度を一定に保つセラミックヒータを用い、それをマイカシートで巻いて、その上にサンプルを置いて測定を行った。そして、エレクトロメータ（KEITHLEY 社製、2400 型）を用いて電圧を 1.0V に固定し、温度は 25 ~ 130 の範囲で電流値を測定した。

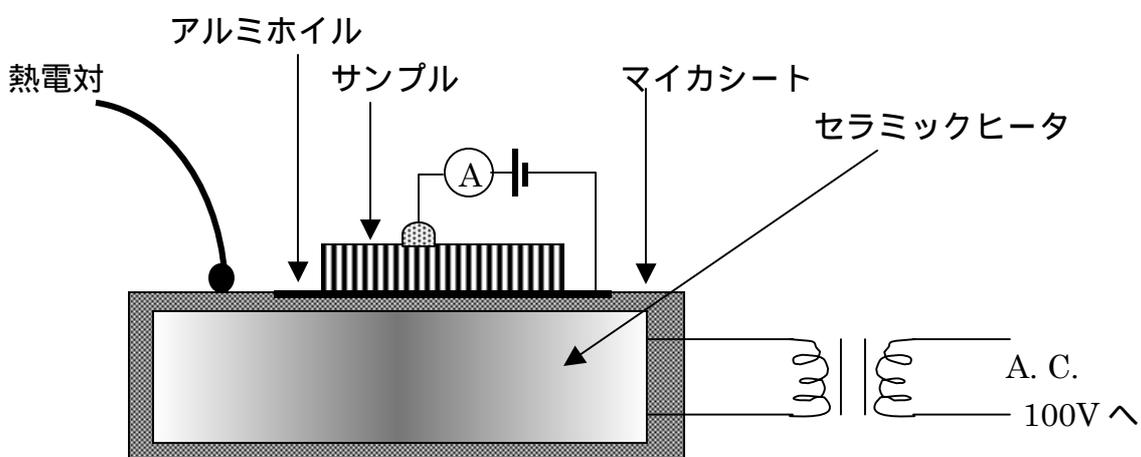


図 4-7 電気伝導率の温度依存性の測定方法

4-2-1-5 白色光に対する応答の測定

ハロゲンランプを用いて白色光をサンプルに照射し、白色光に対する応答を測定した。その測定方法を図 4-8 に示す。

ハロゲンランプからサンプルまでの距離は 10cm、サンプル電圧は 0.2V、ハロゲンランプの電力は 100W に固定して測定を行った。

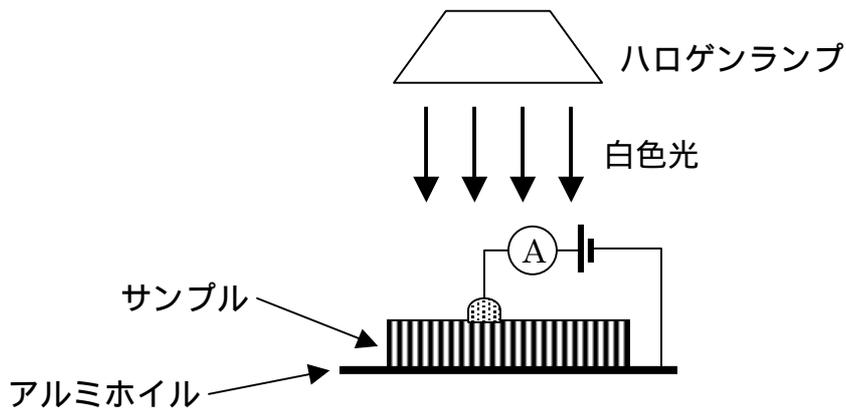


図 4-8 白色光に対する応答の測定方法

4-2-2 実験結果と考察

4-2-2-1 電気伝導率の温度依存性

前節で示したナノクラスタカーボンの I-T 特性を、図 4-9、図 4-10、図 4-11 に示す。なお、伝導率 の計算は次の通りである

$$= \frac{I \times l}{V \times S} \quad (\text{S/cm})$$

I: 電流 (A)

l: ナノクラスタカーボンの膜厚 (cm)

V: 電圧 (V)

S: 前面電極の面積 (cm²)

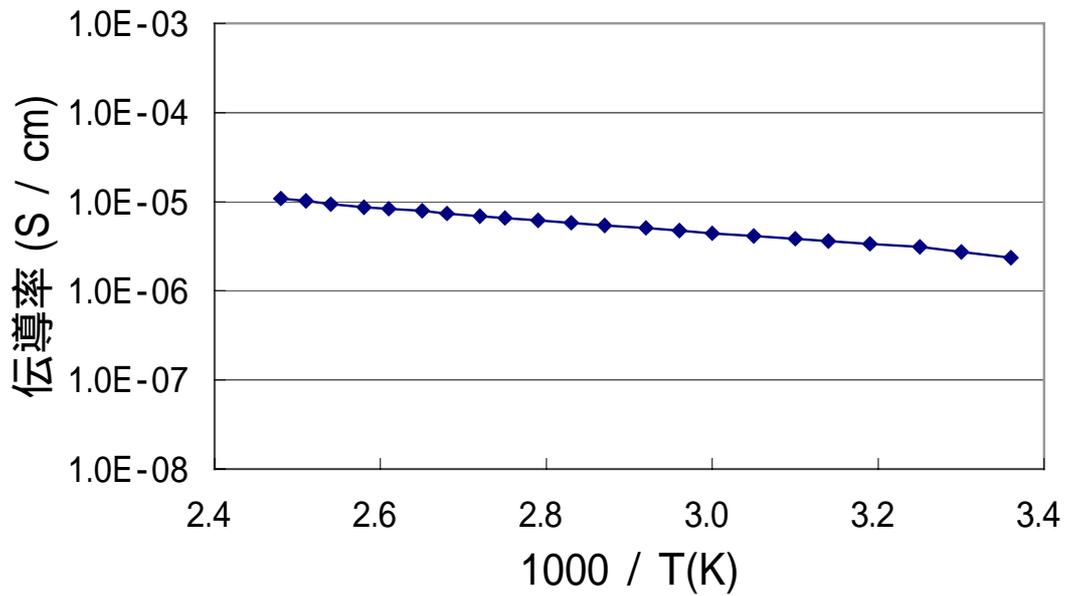


図 4-9 窒素、He 共にガスを流さなかったときの
ナノクラスタカーボンの I-T 特性

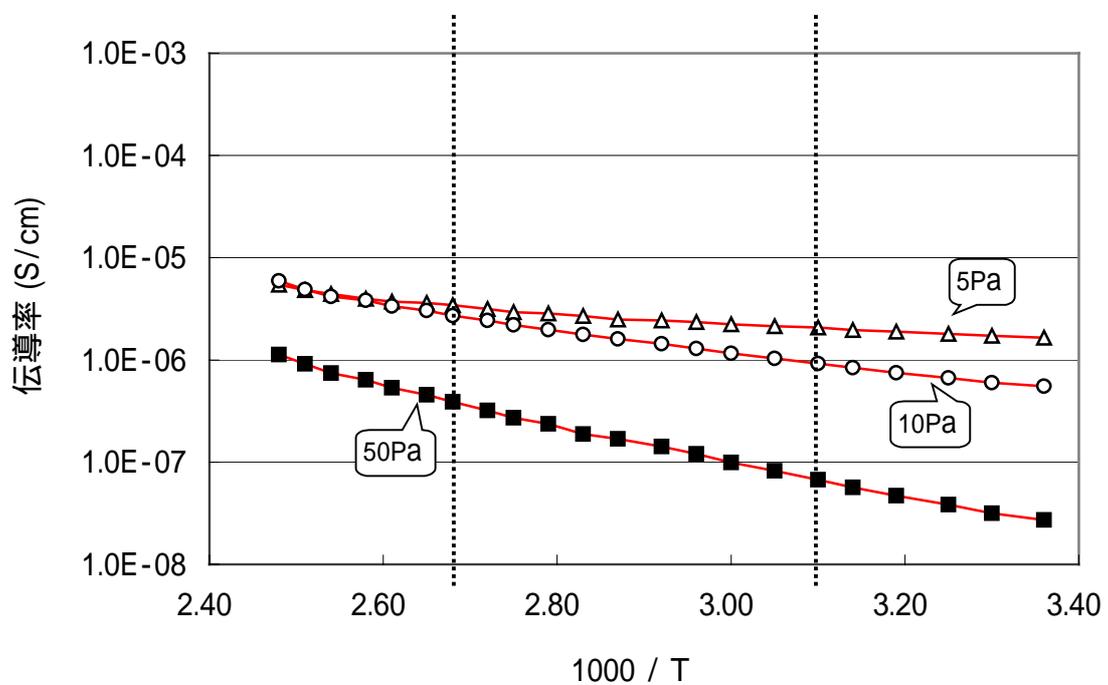


図 4-10 窒素分圧 0.1Pa で、He 分圧を変化させたときの
ナノクラスタカーボンの I-T 特性

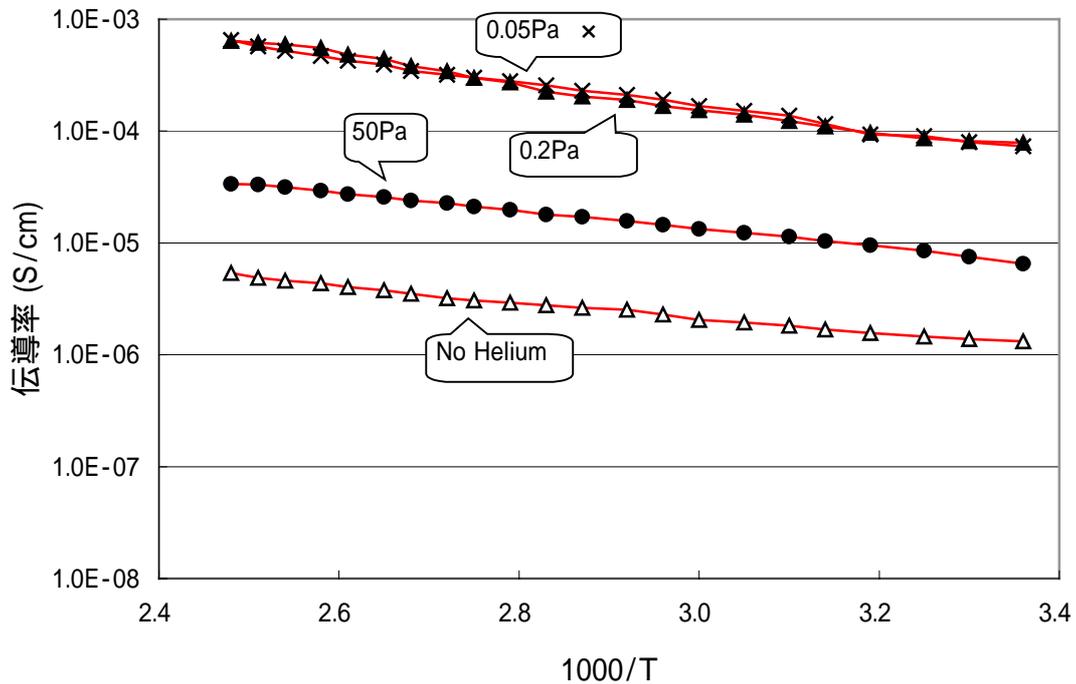


図 4-11 窒素分圧 0.01Pa で、He 分圧を変化させたときの ナノクラスタカーボンの I-T 特性

そして、図 4-10 のデータ（窒素分圧 0.1Pa）の 50 から 100（図の点線で仕切った部分）を傾きの目安とし、電気伝導率の活性化エネルギー（ E ）を算出した。その活性化エネルギーの算出方法は、温度 T_1 、 T_2 (K) の電気伝導率をそれぞれ

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_0 \cdot e^{-E/kT_1} \\ \sigma_2 &= \sigma_0 \cdot e^{-E/kT_2} \end{aligned}$$

とし、これらを割ることによって

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} &= \frac{\sigma_0 \cdot e^{-E/kT_1}}{\sigma_0 \cdot e^{-E/kT_2}} \\ &= \exp\left[\frac{-E}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \end{aligned}$$

という式が導かれる。この両辺の \ln をとると

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = -\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$= \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

となる。この式から、 E を逆算することによって、

$$E = \frac{k \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (\text{eV}) \quad [14]$$

となり、この式から活性化エネルギーが算出できる。

[14]式より、図 4-10 のデータの活性化エネルギーと He 分圧の関係をグラフにとると、図 4-12 のようになった。

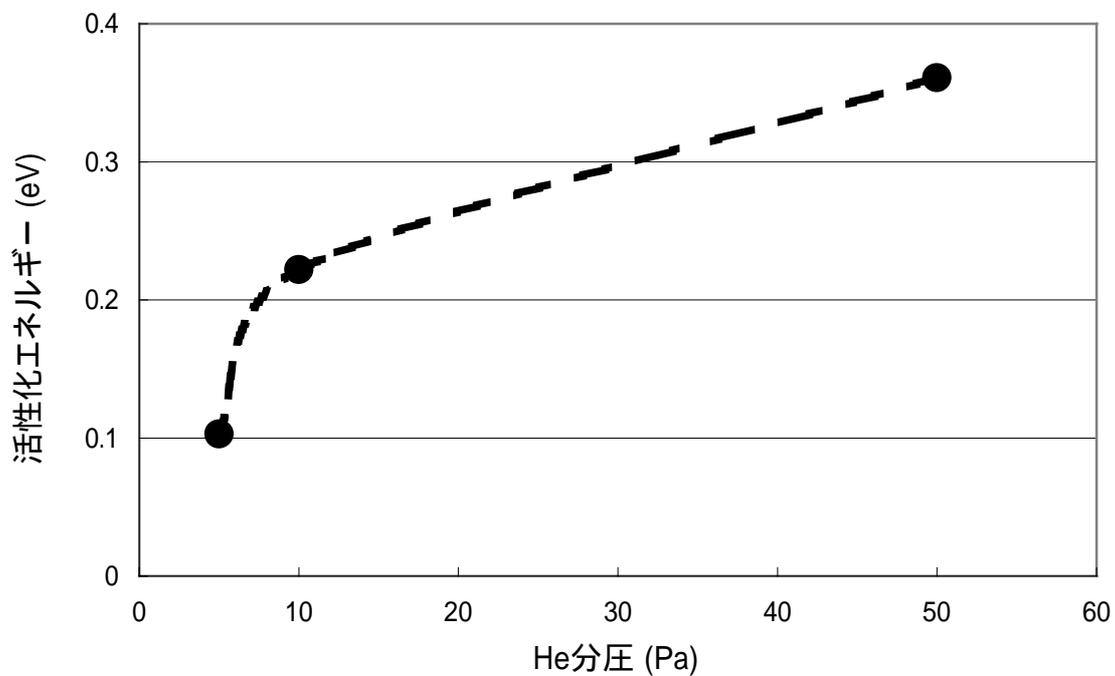


図 4-12 窒素分圧 0.1Pa のときの活性化エネルギーと He 分圧の関係

図 4-2~4-5 の SEM 写真から分かるように、ナノクラスタカーボンは大ざっぱにいうとグラファイト的な場所と、ダイヤモンド的な場所が混在していると考えられる。したがって、図 4-13 のようにナノクラスタカーボンのコンダクションバンドは導電性が高いグラファイト的な場所と、導電性が低いダイヤモンド的な場所が連なっていると考えられる。なお、図 4-13 は伝導電子のポテンシャルエネルギー(E) の場所による変化のようすを示している。

電氣的な性質として、ダイヤモンドは絶縁性を、グラファイトは導電性を示す。したがって、ナノクラスタカーボンはコンダクションバンドに存在する伝導電子がグラファイト的な場所に移動しないと導電性を示さない。これより、He 分圧が低いときは図 4-13 の左図のようにコンダクションバンド間のポテンシャル障壁が低いために、少しのエネルギーを与えることによって伝導電子が障壁を越えて導電性の高いグラファイト的な場所に移動することができ、導電性を示す。しかし、He 分圧が高くなり、グラファイト的な場所の割合が増加する

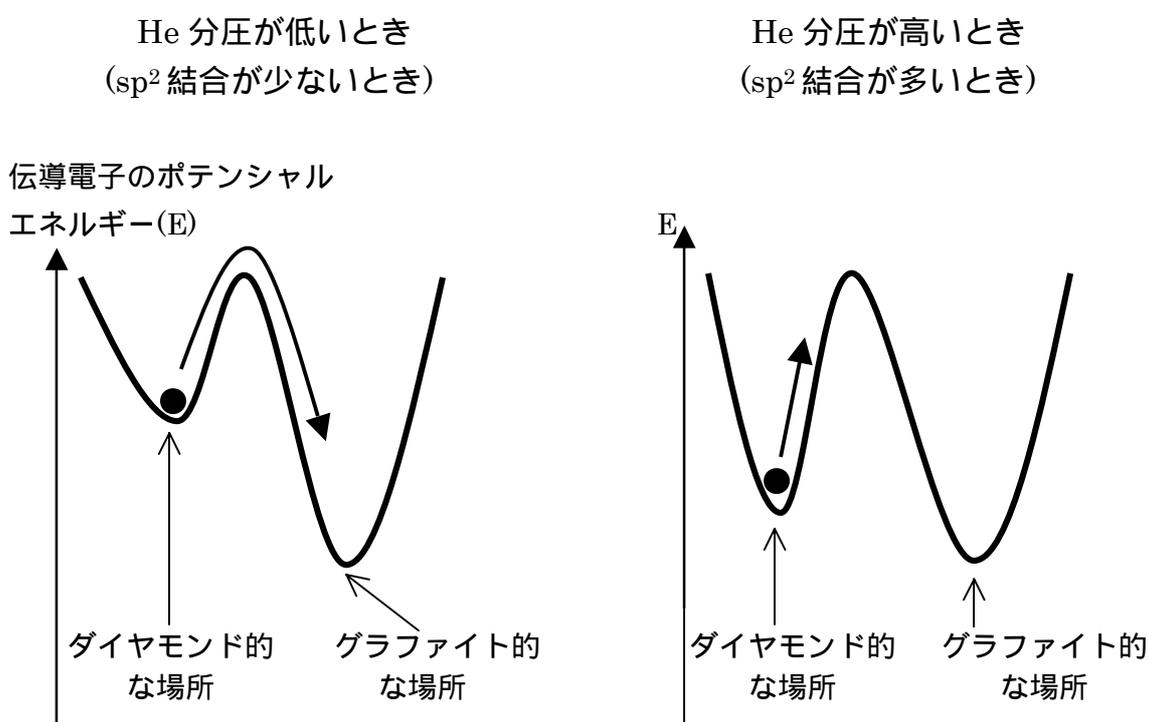


図 4-13 He 分圧が高いときと低いときのナノクラスタカーボンのコンダクションバンド

と、図 4-13 の右図のようにコンダクションバンドが下がり、ポテンシャル障壁が場所的に高くなってしまふ。これにより、高エネルギーを与えないと伝導電子が障壁を越えてグラファイト的な場所に移動することができなくなる。すなわち、電気伝導率の活性化エネルギーが高くなってしまふ。図 4-12 のデータから以上のようなことが一つの考え方として推測できる。

4-2-2-2 白色光に対する応答

まず、(白色光を照射したときの電流値) - (白色光を照射しないときの電流値) を I と定義し、その I と He 分圧の関係をグラフにとると、図 4-14 のようになった。グラフより、窒素分圧を 0.01Pa にすると、0.1Pa のときに比べて I が大きくなっている。また、窒素分圧 0.1Pa、He 分圧 50Pa にすると、 I が $-0.02\mu\text{A}$ になるという負性光伝導率を示した。

この図 4-14 のデータを解釈するために、図 4-15 を用いて次のように考えた。

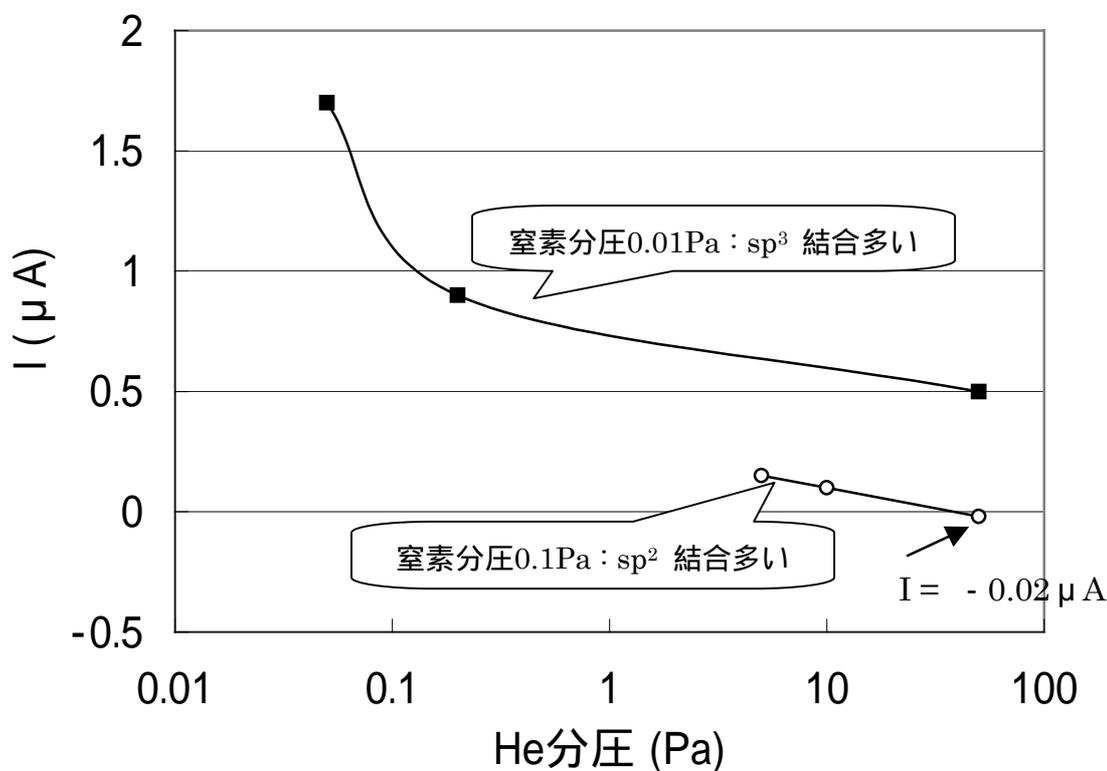


図 4-14 He 分圧と I の関係

なお、図 4-2～4-5 の SEM 写真から分かるように、ナノクラスタカーボンはグラファイトとダイヤモンドが入り混じっているために、エネルギーバンド図は場所的に違っているが、図 4-15 は便宜上のためにその平均のバンドギャップを示している。

本研究で使用したナノクラスタカーボンは結晶欠陥が多くあるので、禁制帯中に再結合中心や捕獲準位が多く存在する。白色光照射前は再結合中心と捕獲準位はともにニュートラルであるが、ハロゲンランプの光を当てることによって、その短波長領域のエネルギーによって電子がコンダクションバンドに励起されて電流が増加する(図 4-15 の)。一方でコンダクションバンドに存在する自由電子が捕獲準位にトラップされたり(図 4-15 の)、+にイオン化された再結合中心に引き寄せられて再結合が起こったり(図 4-15 の)、白色によって再結合中心から電子が励起されて一度捕獲準位にトラップされてイオン化された再結合中心に再結合される(図 4-15 の)、などという電流減少も起こっていると考えられる。この電流増加と電流減少の関係によって、図 4-14 のデータの I がサンプルによって違いがあると考えられる。

そして、負性光伝導率を示したサンプル(窒素分圧 0.1Pa、He 分圧 50Pa) は、光励起による電流増加よりも、上記の電流減少の方が大きくなってしまったためであると考えられる。

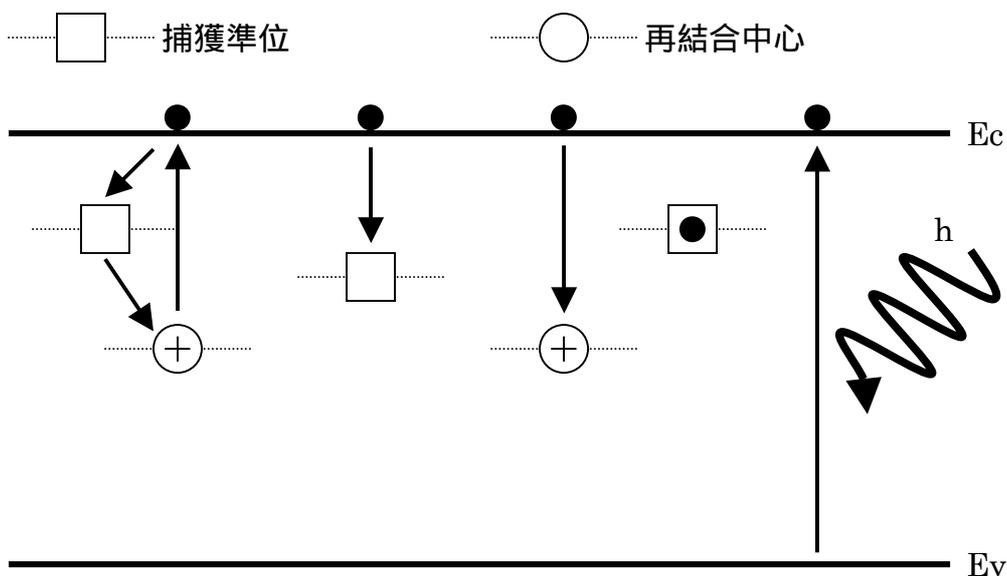


図 4-15 電流増加と電流減少のメカニズム

4-3 ナノクラスタカーボン薄膜のバックコンタクトの効果

電界放射のエミッタではいかに効率よくキャリアをナノクラスタカーボン薄膜中に注入できるかが問題になっている。このような状況から、本研究では電界放射の場合、エミッションの影響はバックコンタクトのバリアが一つの要因ではないかと考え、ナノクラスタカーボン薄膜のバックコンタクト電極を7種類用いて、その導電特性の研究を行った。

4-3-1 実験

本研究では基板には n^{++} -Si を用い、それに7種類の金属をバックコンタクト電極として堆積していただいた。Ti、Al、Cr、Au、Cu は真空蒸着法、W、Mo はスパッタリング法で堆積していただいた。そして、カソードアーク法によってナノクラスタカーボンを 50nm 成長していただいた。これに、前面電極として $250\ \mu\text{m}$ の Au/Al を真空蒸着法によって堆積させた。本研究で使用したサンプルの構造を図 4-16 に示す。このサンプルを用いて、バックコンタクト電極が変化したときの導電特性を調査した。

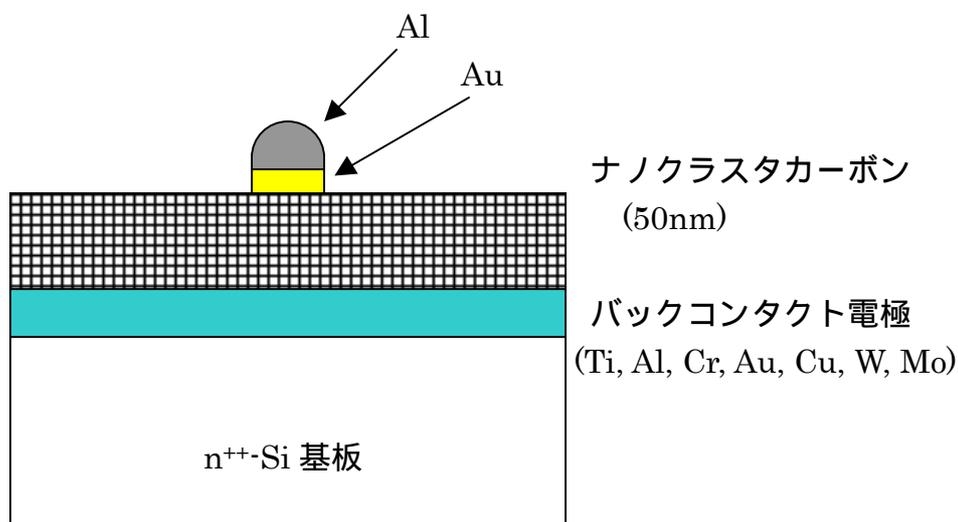


図 4-16 サンプルの構造

4-3-2 実験結果

図 4-17 はバックコンタクト電極を変化させたときのナノクラスタカーボン薄膜の I-V 特性である。このデータから、電圧が+のときと - のときの電流値にはあまり大きな違いは見られないため、取り上げたいずれの金属でもオーミックコンタクトとみなすことができる。しかし、電流値は金属によって 6 桁もの大きな違いが表れた。

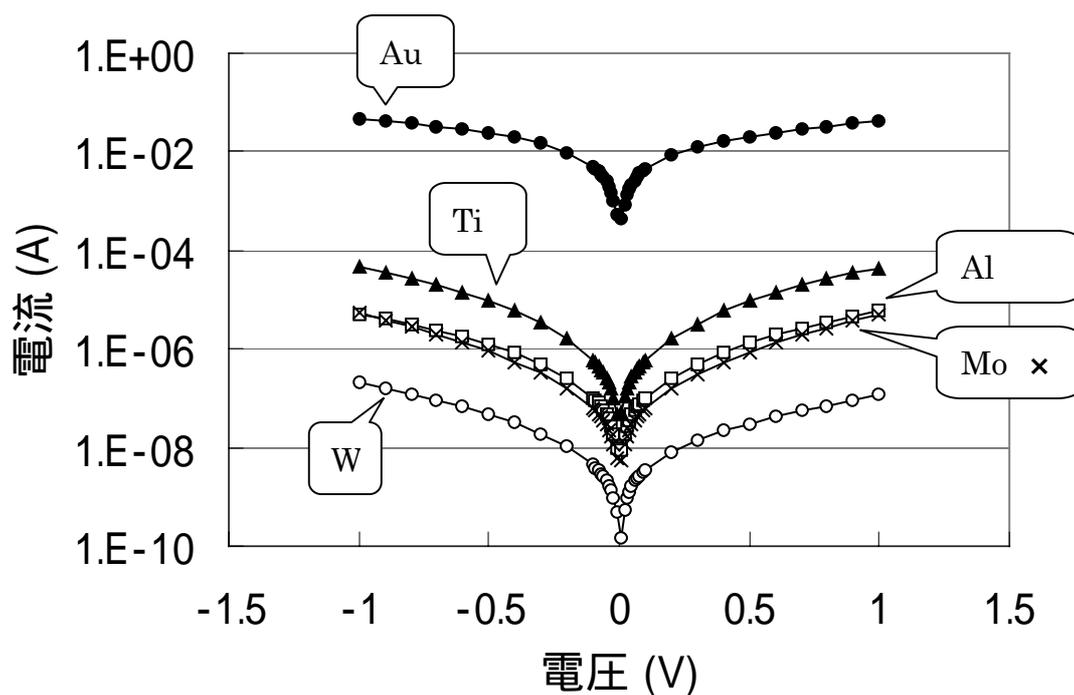


図 4-17 バックコンタクト電極を変化させたときのナノクラスタカーボン薄膜の I-V 特性

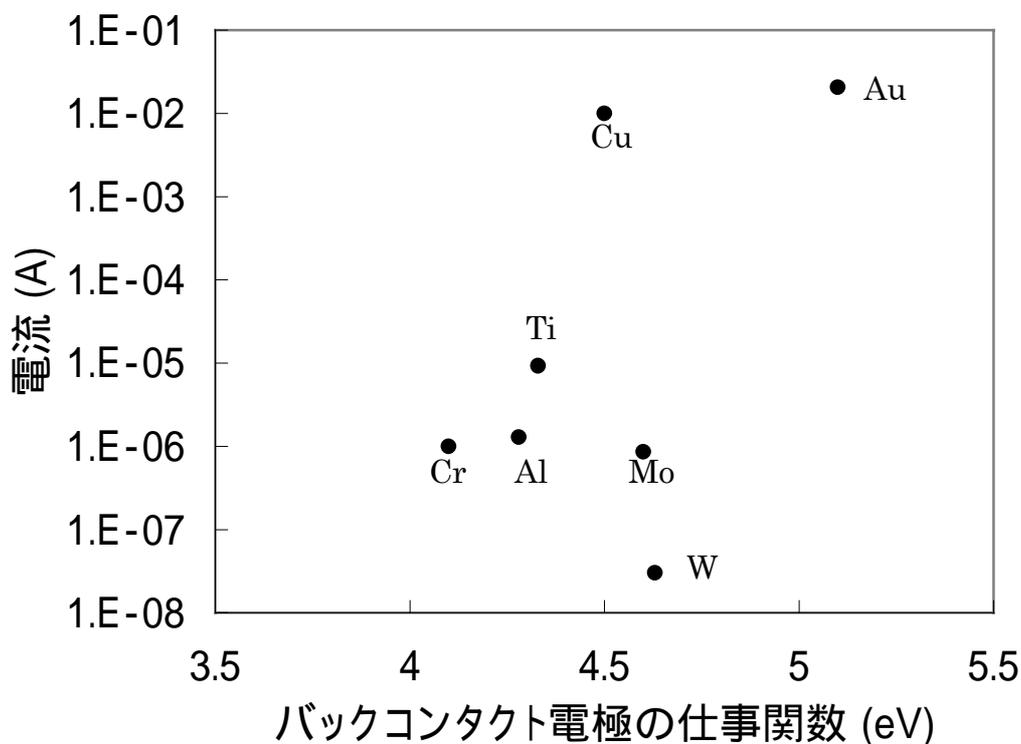


図 4-18 0.5V の電流値とバックコンタクト電極の仕事関数の関係

図 4-18 は 0.5V での電流値とバックコンタクト電極の仕事関数の関係である。このデータより、仕事関数が大きな金属を用いれば導電性がよくなる傾向があるが、W のような例外もあることが分かる。このデータの電流値のバリエーションは、コンタクト界面での酸化膜、ナノクラスタカーボン薄膜 / 金属電極 界面の原子の混合、ナノクラスタカーボンの sp^2 / sp^3 結合の割合の変化などの要因が考えられる。したがって、ナノクラスタカーボン薄膜の導電特性はバックコンタクト電極に大きく依存することが分かった。

4-4 まとめ

本研究ではナノクラスタカーボンの電気的特性を調査した。窒素分圧と He 分圧を変化させたナノクラスタカーボンを 8 種類用意し、前面電極として Au / Al を、後面電極として Al を真空度 5×10^{-4} Pa での真空蒸着法で堆積させ、電気伝導率の温度依存性と白色光に対する応答を測定した。

まず、電気伝導率の温度依存性を測定し、活性化エネルギーを算出した。この結果から、グラファイト的な場所が増加するにつれて場所によるコンダクションバンド間のポテンシャル障壁が高くなり、比較的高エネルギーを与えないと導電性を示さないことが分かった。

次に白色光に対する応答を測定した。この結果から、 sp^3 結合が多く含まれているときは I の値が大きくなることが分かった。これを証明する一つの考えとして、 sp^3 結合が多いときは平均のバンドギャップが広く、再結合中心が + にチャージアップされてもコンダクションバンドと離れているために、自由電子を再結合中心に引き寄せられる力が弱い。すなわち、再結合が起こりにくくなる。したがって、コンダクションバンドに光励起されたほとんどの自由電子は、再結合することなく電流増加に寄与することができる。これにより、 sp^3 結合が多く含まれているときの I の値が大きくなったと考えられる。

以上のことをまとめると、ナノクラスタカーボン薄膜をフラットパネルディスプレイなどの電子放射源として実用化するためには sp^2 結合と sp^3 結合の割合を慎重に制御し、導電性が比較的良好な範囲内で sp^3 結合を多く含ませることが重要であることが本研究で明らかにされた。

さらに、ナノクラスタカーボン薄膜の導電特性は、バックコンタクト電極にも大きく依存することが本研究で明らかにされた。バックコンタクト電極によって導電特性をよくするには、例外もあるが仕事関数の大きな金属を使用するとよいことが、本研究によって明らかにされた。

ナノクラスタカーボンは、カーボンナノチューブやフラーレンなど、他の炭素系材料に比べると、相応の関心をもたれていないし、基礎的な物性すら分かっていない。しかし、FED の材料として有望であるために、電気的特性や電子放出のメカニズムなどを解明することは急を要する課題である。

第5章 本論文の結論

本論文では、次世代の半導体材料として期待される GaN とナノクラスタカーボンを取り上げた。p-GaN に使用される金属電極の中間層に着目し、固有接触抵抗の変化について観察した。また、ナノクラスタカーボン薄膜の sp^2 結合と sp^3 結合の混合比やバックコンタクト電極に着目し、その違いによって電気的特性がどのように変わるのかを観察した。最後に、本論文全体で得られた結果を述べる。

5-1 p-GaN への低抵抗オーミックコンタクトについて

本研究では金属の種類による接触抵抗の差異を期待したが、明らかに現われなかった。しかし、c-TLM のパターン形成前に表面処理を行っておらず、さらに実用的見地から金属形成してから約 1.5 ヶ月後に電気測定を行ったにもかかわらず、得られた固有接触抵抗値は取り上げたいずれの金属でも $10^{-2} \cdot \text{cm}^2$ 台だった。過去の研究例から考えると、本研究で得られた固有接触抵抗は比較的に実用的であると結論される。

5-2 カソードアーク法によって室温成長させたナノクラスタカーボンの導電特性について

ナノクラスタカーボン薄膜の成長時に、He 分圧と窒素分圧を変化させることによって、バンドギャップや伝導率などが変わることが分かった。これは、 sp^2 結合と sp^3 結合の混合比が、ガスの流量によって変化しているからだと考えられる。そして、ナノクラスタカーボン薄膜をフラットパネルディスプレイなどの電子放射源として実用化するためには sp^2 結合と sp^3 結合の割合を慎重に制御し、導電性が比較的良好な範囲内で sp^3 結合を多く含ませることが重要であると結論される。

また、ナノクラスタカーボン薄膜の導電特性は、バックコンタクト電極に大きく依存することが分かった。例外もあるが、バックコンタクト電極に仕事関数の大きな金属を用いれば導電性がよくなる傾向にあると結論された。

参考文献

- (1) H. P. Maruska, J. J. Tietjen ; Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969)
- (2) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda ; Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986)
- (3) S. Nakamura ; Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1991)
- (4) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki ; Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989)
- (5) A. Y. C. Yu ; Solid State Electron. **13**, 239 (1970)
- (6) G. K. Reeves, H. B. Harrison ; IEEE. Electron Dev. Lett. Vol. EDL-3, No.5 (1982)
- (7) E. Yamaguchi, T. Nishioka, Y. Ohmachi ; Solid-St. Electron. **24**, 263 (1981)
- (8) H. H. Berger ; Solid-St. Electron. **15**, 145 (1972)
- (9) V. Y. Niskov, G. A. Kubetskii ; Sov. Phys. Semicond. **4**, 1553 (1971)
- (10) A. J. Willis, A. P. Botha ; Thin Solid Films, **146**, 15 (1987)
- (11) G. S. Marlow, M. B. Das ; Solid-St. Electron. **25**, 91 (1982)
- (12) M. Ahmad, B. M. Arora ; Solid-St. Electron. **35**, 1441 (1992)
- (13) K. Yamada, K. Tomita, T. Ohmi ; Appl. Phys. Lett. **64**, 3449 (1994)
- (14) C. K. Peng, J. Chen, H. Morkoc ; Appl. Phys. Lett. **53**, 1738 (1988)
- (15) M. O. Aboelfotoh, C. L. Lin, J. M. Woodall ; Appl. Phys. Lett. **65**, 3245 (1994)
- (16) T. Lee, N. P. Chen, J. Liu, R. P. Andres, D. B. Janes, E. H. Chen, M. R. Melloch, J. M. Woodall, R. Reifenberger ; Appl. Phys. Lett. **76**, 212 (2000)
- (17) L. F. Lester, J. M. Brown, J. C. Ramer, L. Zhang, S. D. Hersee, J. C. Zolper ; Appl. Phys. Lett. **69**, 2737 (1996)
- (18) Y. J. Lin, C. T. Lee ; Appl. Phys. Lett. **77**, 3986 (2000)
- (19) J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, P. L. Koh, M. J. Jou, C. M. Chang, C. C. Liu, W. C. Hung ; Appl. Phys. Lett. **74**, 2340 (1999)
- (20) B. P. Luther, S. E. Mohny, T. N. Jackson, M. A. Khan, Q. Chen, J. W. Yang ; Appl. Phys. Lett. **70**, 57 (1997)
- (21) Z. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, Ö. Aktas, A. E. Botchkarev, H. Morkoc ; Appl. Phys. Lett. **68**, 1672 (1996)

- (22) J. S. Jang, I. S. Chang, H. K. Kim, T. Y. Seong, S. Lee, S. J. Park ; Appl. Phys. Lett. **74**, 70 (1999)
- (23) S. W. Kim, J. M. Lee, C. Huh, N. M. Park, H. S. Kim, I. H. Lee, S. J. Park ; Appl. Phys. Lett. **76**, 3079 (2000)
- (24) J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, C. N. Huang, C. Y. Chen, K. K. Shih ; Appl. Phys. Lett. **74**, 1275 (1999)
- (25) L. C. Chen, J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, K. K. Shih, F. R. Chen, J. J. Kai, L. Chang ; Appl. Phys. Lett. **76**, 3703 (2000)
- (26) J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, C. N. Huang, K. K. Shih, L. C. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai ; J. Appl. Phys. **86**, 4491 (1999)
- (27) M. Suzuki, T. Kawakami, T. Arai, S. Kobayashi, Y. Koide, T. Uemura, N. Shibata, M. Murakami ; Appl. Phys. Lett. **74**, 275 (1999)
- (28) M. Suzuki, T. Arai, T. Kawakami, S. Kobayashi, S. Fujita, Y. Koide ; J. Appl. Phys. **86**, 5079 (1999)
- (29) L. Zhou, W. Lanford, A. T. Ping, I. Adesida, J. W. Yang, A. Khan ; Appl. Phys. Lett. **76**, 3451 (2000)
- (30) J. S. Jang, S. J. Park, T. Y. Seong ; Appl. Phys. Lett. **76**, 2898 (2000)
- (31) C. F. Chu, C. C. Yu, Y. K. Wang, J. Y. Tsai, F. I. Lai, S. C. Wang ; Appl. Phys. Lett. **77**, 3423 (2000)
- (32) 平木昭夫、成沢忠 ; 「表面・界面の分析と評価」(応用物理学会編)
- (33) J. R. Tesmer, M. Nastasi, J. C. Barbour, C. J. Maggiore, J. W. Mayer ; 「HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS」(Materials Research Society 編)
- (34) J. K. Kim, J. L. Lee, J. W. Lee, H. E. Shin, Y. J. Park, T. Kim; Appl. Phys. Lett. **73**, 2953 (1998)
- (35) 吉田博、佐藤和則、山本哲也 ; 応用物理学会, **70**, 969 (2001)
- (36) B. S. Satyanarayana, J. Robertson, W. I. Milne ; J. Appl. Phys. **87**, 3126 (2000)
- (37) C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. E. Kordesch ; Electron. Lett. **27**, 1459 (1991)
- (38) Y. Chen, S. Patel, Y. Ye, D. T. Shaw, L. Guo ; Appl. Phys. Lett. **73**, 2119 (1998)
- (39) D. Zhou, A. R. Krauss, L. C. Qin, T. G. McCauley, D. M. Gruen, T. D. Corrigan, R. P. H. Chang, H. Gnaser ; J. Appl. Phys. **82**, 4546 (1997)
- (40) O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach ; Appl. Phys. Lett. **73**, 2113 (1998)

- (41) B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne, J. Robertson ; *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1430 (1997)
- (42) B. F. Coll, J. E. Jaskie, J. L. Markham, E. P. Menu, A. A. Talin, P. von Allmen ; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **498**, 185 (1998)
- (43) P. J. Fallon, V. S. Veeraswamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen ; *Phys. Rev. B* **48**, 4777 (1993)
- (44) Z. L. Tolt, R. L. Fink, Z. Yaniv ; *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1197 (1998)
- (45) W. I. Milne, B. S. Satyanarayana, A. Hart, J. Robertson ; *Appl. Surf. Sci.* **159**, 561 (2000)

本論文に関する発表

発表

- ・ 高橋 秀和、B. S. Satyanarayana、成沢 忠 「カソードアーク法によって室温成長させたナノクリスタルカーボンの導電特性」 第21回表面科学講演大会 予稿集 P.33, 2001年11月27日
- ・ B. S. Satyanarayana, H. Takahashi, T. Narusawa, A. Hiraki ; “EFFECT OF METAL BACK CONTACTS ON TETRAHEDRAL AMORPHOUS CARBON FILMS GROWN USING THE CATHODIC ARC PROCESS”, 2001 Materials Research Society Spring Meeting W10.2, April 19, 2001

謝辞

本研究は高知工科大学工学部 電子・光システム工学科 成沢忠教授の指導の下に行われたものである。成沢教授には 2 年間という期間の中で数多くの暖かい御指導を賜りました。この経験は今後の人生で必ず役に立てるものであると確信しています。ありがとうございました。

(株)ミネルバ(現修士 2 年) 長木正錦氏には、本研究の RBS による解析における適切なる御助言と御討論をいただきました。また、これから社会人として生きていく私に社会人としての心得、常識など幅広いことを教わりました。厚くお礼申し上げます。

高知工科大学・連携研究センターの B. S. Satyanarayana 氏には、実験のノウハウから実験結果の解析に至るまで幅広い範囲の御指導をいただきました。氏の豊富な経験と知識は、研究の困難を乗り越えるのに十分でした。本当にありがとうございました。

当研究室に卒論生としてやって来られ、私が修士 1 年 3 月に卒業された渥美貴久氏(現高知カシオ(株))、岡田光司氏には真空蒸着実験に際し、多大な御協力並びに暖かい激励をいただきました。深く感謝いたします。

修士 1 年の安部智規氏には、SEM の使い方についての的確に指導していただきました。本当にありがとうございました。

修士 1 年の上條富士太氏には、電気炉の操作方法について御指導をいただきました。深く感謝いたします。

この研究を行うにあたって実験装置を使わせていただいたり、御助言していただいた教授の方々に深く感謝いたします。ありがとうございました。

当学科秘書の安岡文子さん、北村多樹子さんには、2 年間さまざまなことで迷惑をおかけしてしまいましたが、いつも優しく笑顔で接して下さいました。深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたりまして、以上の方々以外にも多くの方の直接間接の御指導と御協力をいただきました。最後になりましたが、ここに心より感謝の意を表します。