

第4章 参考文献

- [1] H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 648.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2883.
- [3] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [4] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1708.
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L139.
- [6] S. Tanaka, S. Iwai and Y. Aoyagi: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4096.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 5543.
- [8] S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1705.
- [9] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo and W. Imler: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3144.
- [10] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1258.
- [11] 天野 浩, 赤崎 勇: *応用物理* **60** (1991) 163.
- [12] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1639.
- [13] M. A. L. Johnson, Sz. Fujita, W. H. Rowland, Jr., K. A. Bowers, W. C. Hughes, Y. W. He, N. A. El-Marsy, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, J. Ren and J. A. Edmond: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 14** (1996) 2349.
- [14] W. Kim, A. Salvador, A. E. Botchkarev, O. Aktas, S. N. Mohammad and H. Morçoç: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 559.

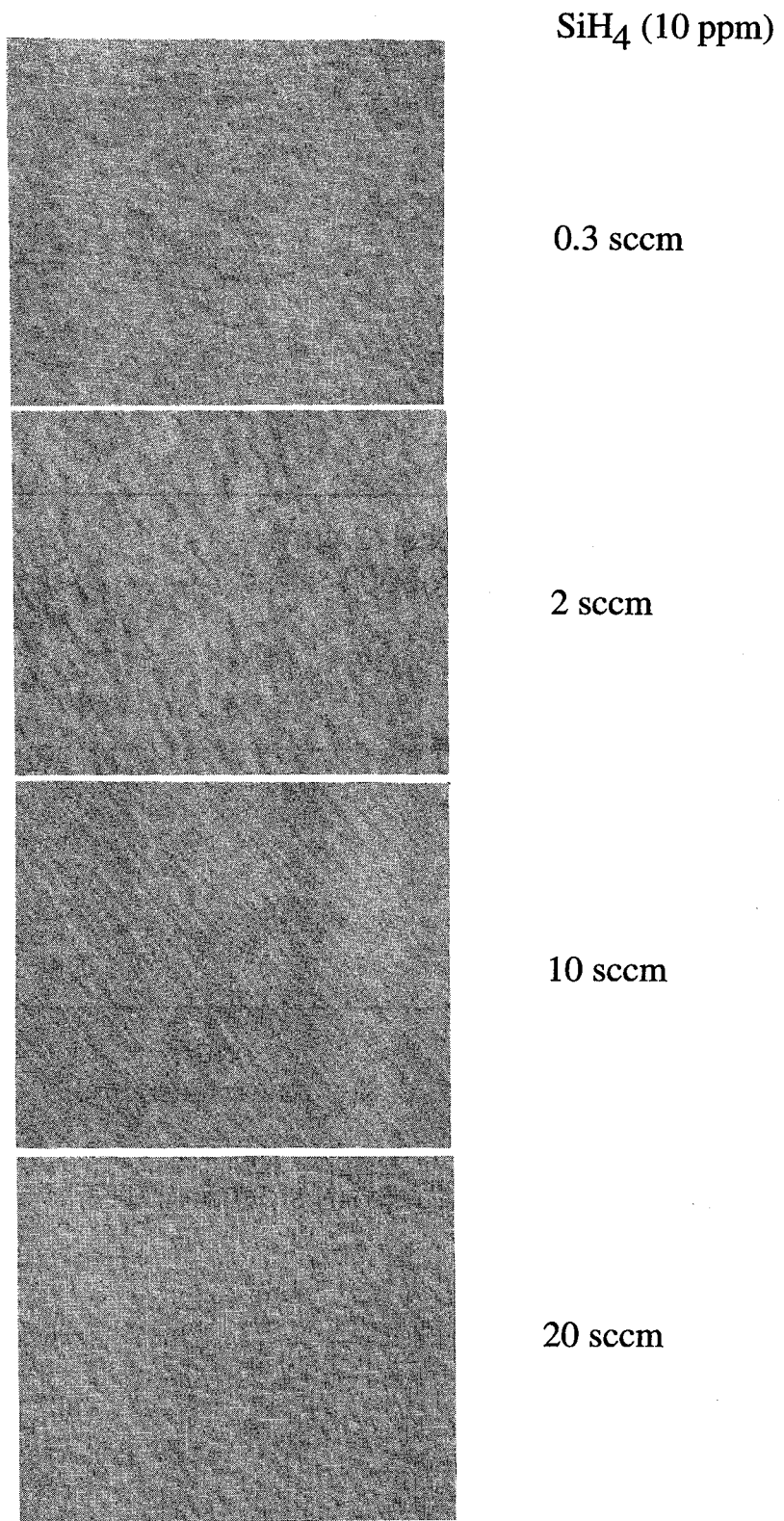


図4. 1 GaN:Siの表面モフォロジ

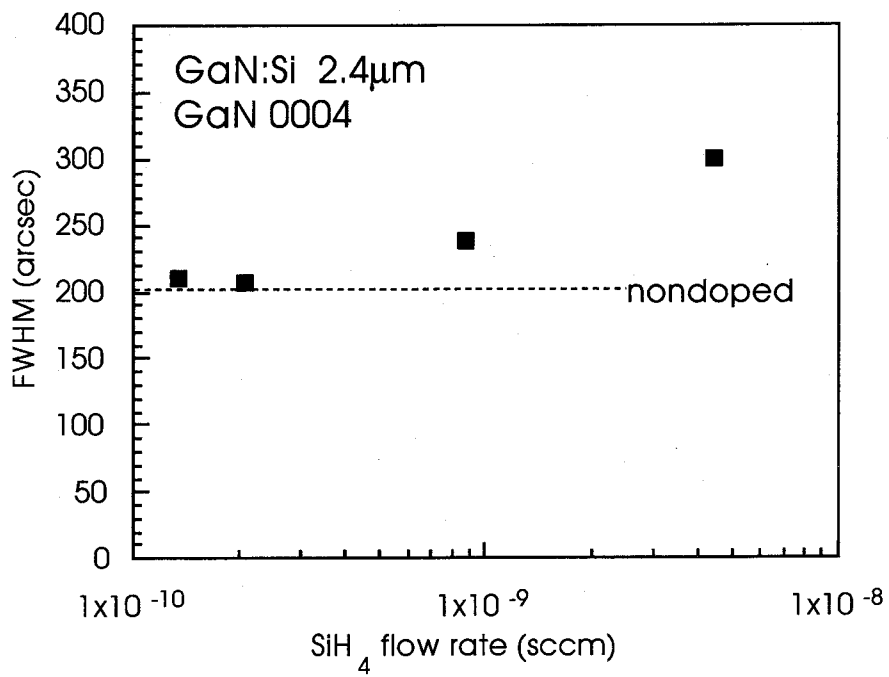


図4. 2 二結晶X線回折法によるGaN:Siの(0004)面回折ピーク半値幅のSiH₄供給量依存性

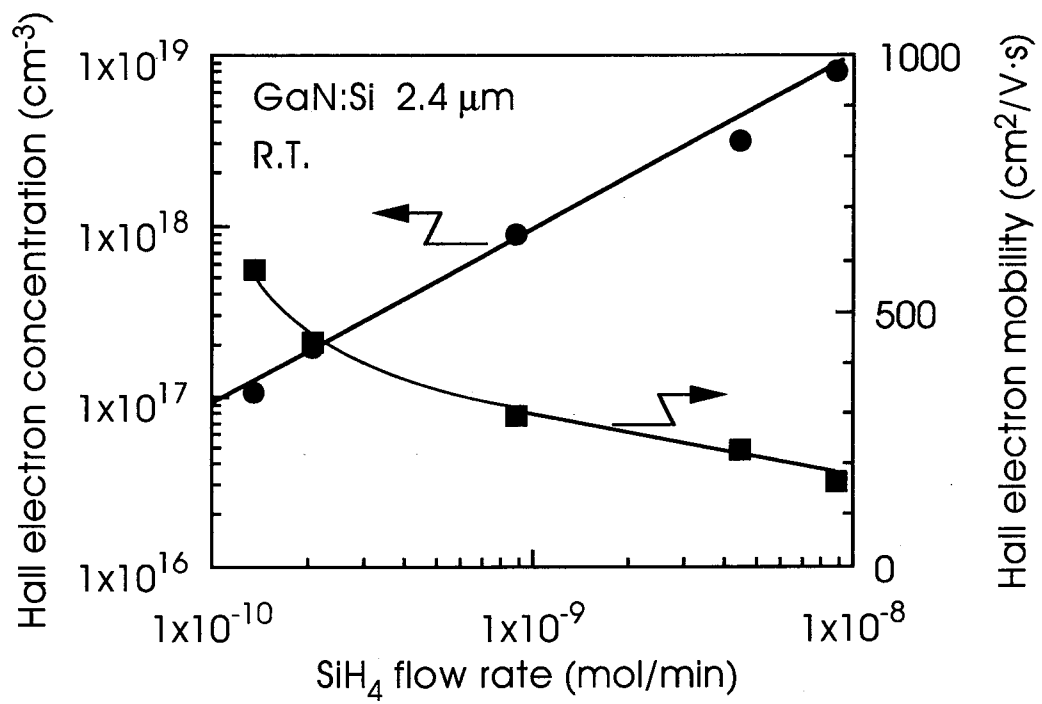
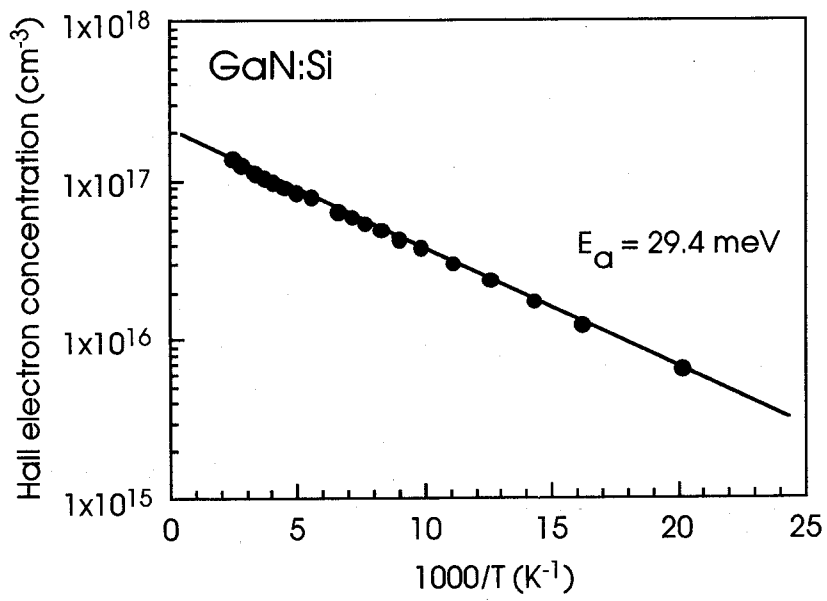
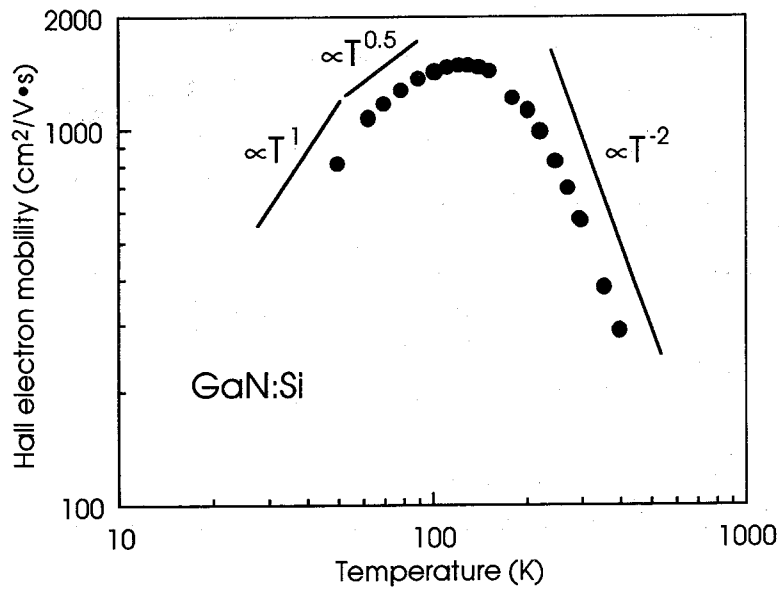


図4. 3 自由電子密度とホール移動度のSiH₄供給量依存性

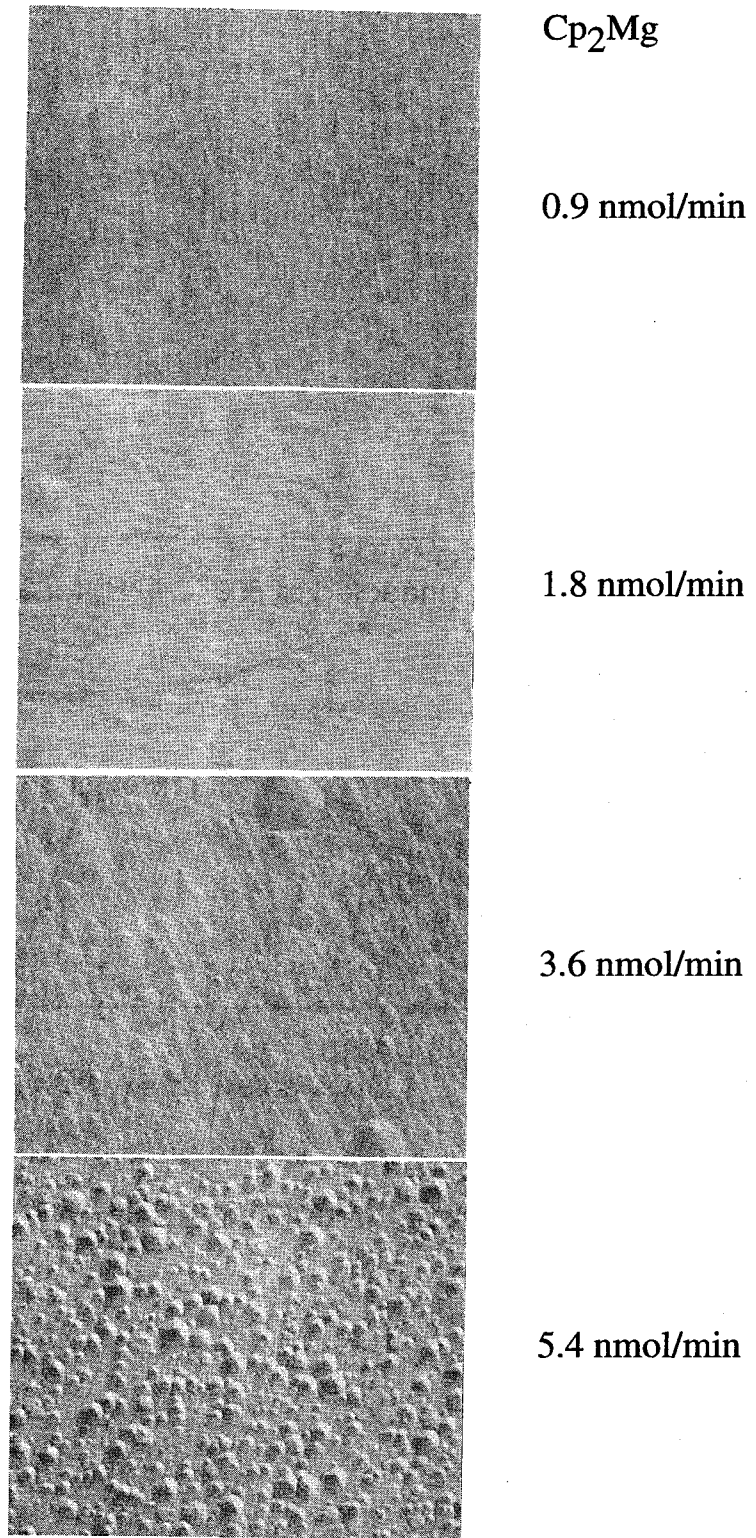


(a)



(b)

図 4. 4 GaN:Si の(a)自由電子密度, (b)ホール移動度の温度依存性



400 μm

図4. 5 GaN:Mgの表面モフォロジ

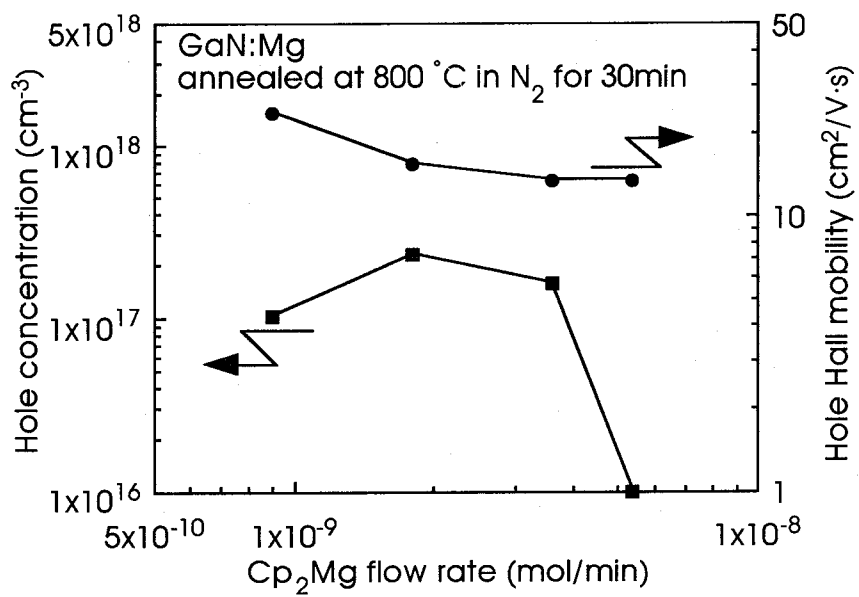
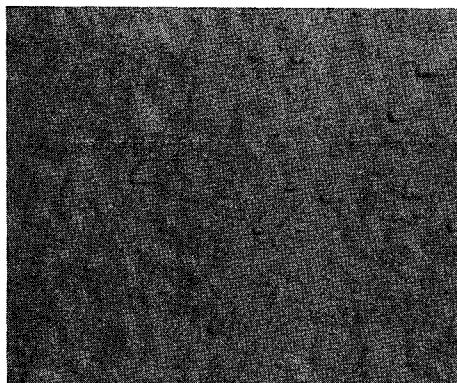
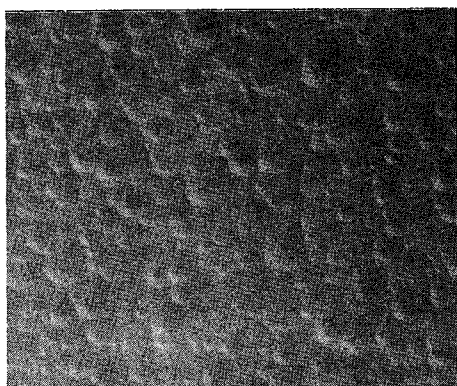


図4. 6 GaN:Mgの自由正孔密度とホール移動度のCp₂Mgの供給量依存性



(a)

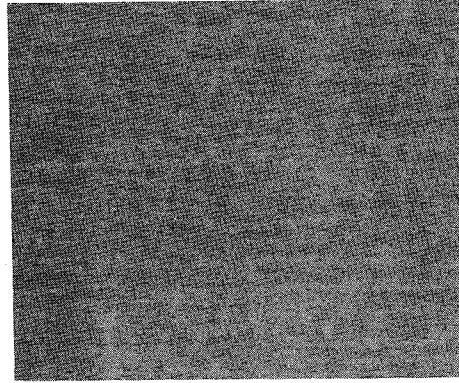


(b)

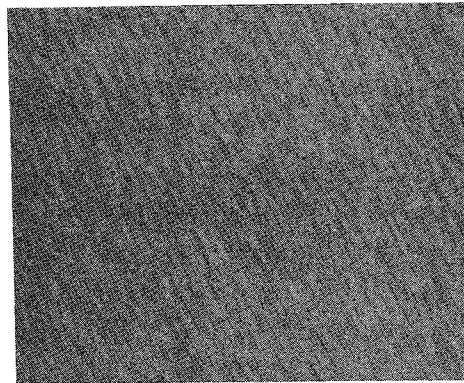
400 μm

図4. 7 GaN:Mgのモフォロジ
(a)はサファイア上に低温GaNバッファを介して成長させたもので、
(b)はGaN上に成長したものである。
両方共に Cp_2Mg の供給量は 1.8 nmol/min である。

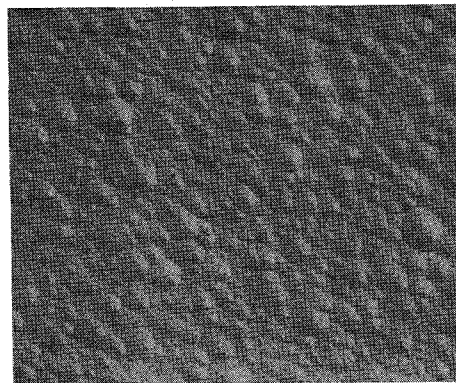
Cp₂Mg



5.2 nmol/min



10.5 nmol/min



15.7 nmol/min



400 μm

図4. 8 高H₂分圧下でGaN上に成長したGaN:Mgの表面モフォロジ

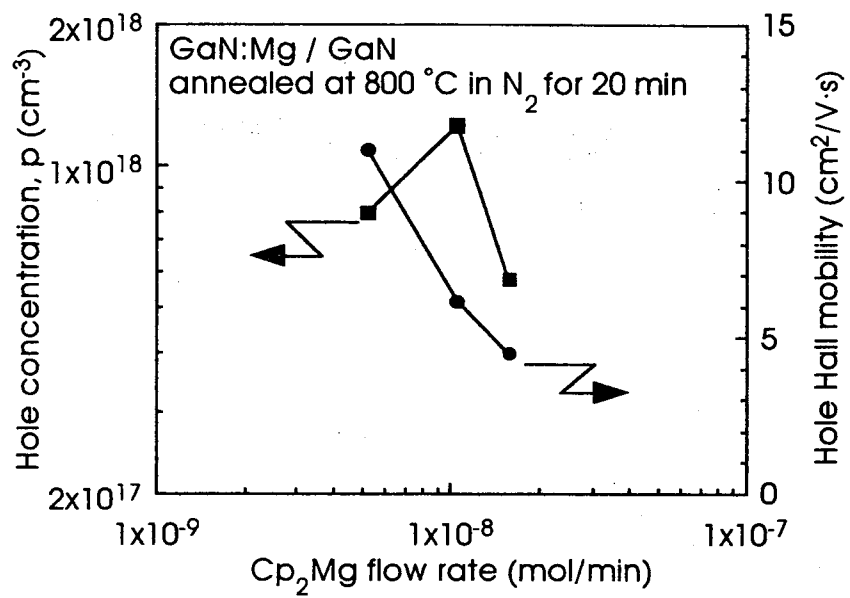
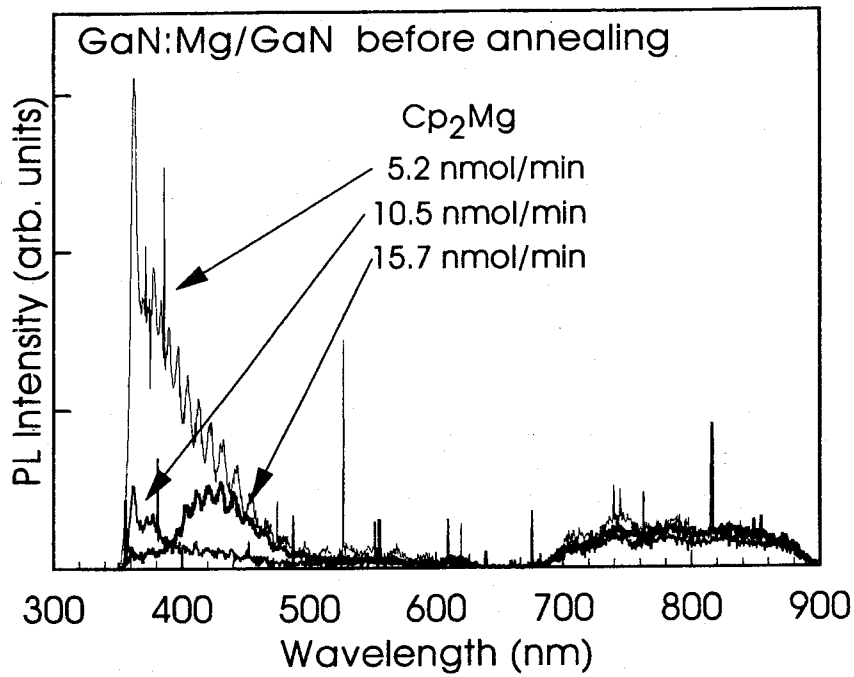
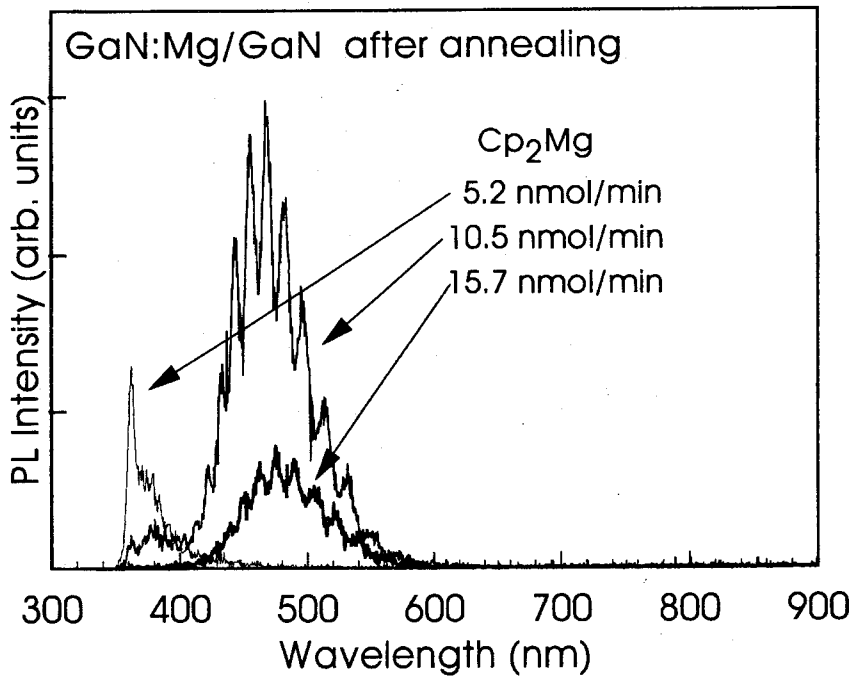


図4. 9 高H₂分圧下でGaN上に成長したGaN:Mgの自由正孔密度とホール移動度のCp₂Mgの供給量依存性



(a) アニール前



(b) アニール後

図4. 10 高H₂分圧でGaN上に成長したGaN:Mgのアニール前後のPLスペクトル

第5章 GaNを用いたショットキーダイオードの作製と評価

5.1 はじめに

GaNには優れた耐熱性、耐薬品性がある。この特性を十分生かした電子デバイスを作製するにあたり、他の化合物半導体と同様に良質な熱酸化層を形成できないことからショットキーダイオードが必要である。ショットキーダイオードは特にMESFET、HEMTのゲート電極に使用するため、微細に電極を形成できるフォトリソグラフィ技術を用いる必要がある。ところがフォトリソグラフィ技術によって良好なショットキー接触が形成できたという報告はなく、金属マスクを使用した報告でのみ卓越した特性が得られている。この原因はGaNの優れた耐薬品性にある。常温に近い温度でのGaNの化学的エッチングは不可能である。フォトレジストの耐性との兼ね合いで電極成膜前の化学的エッチングは常温で行わざるを得ない。このためGaNの表面処理が不十分になり、良好なショットキー接触が形成できないものと考えられる。

またGaNはNの小さな電気陰性度によって結合に含まれるイオン結合の割合が高いため表面フェルミレベルのピンニング効果は大きく期待できない[1]。電極に使用する金属の仕事関数に大きく依存することが予想されるためショットキー接触の材料は高仕事関数なものに限られる。表面フェルミレベルのピンニングのため金属の仕事関数に対して障壁高さが大きく変化しないGaAsに対してGaNの電極材料の選択範囲は狭く、高温動作電子デバイスを目指すならばさらに狭くなる。高仕事関数という点で材料を選択すればPt、Au、Pdとなるが高温安定性という点ではいずれも不十分である。なぜならば融点自体は1000℃以上であるが実際にはそれ以下の温度で何らかの変形が起こる。例えばAuは加熱時にボールアップしやすい。またPt、Pdは加熱時に結晶化しやすく、つまり相変化しやすいため金属膜の変形が危惧される。よってCr、Mo、Wなどの高融点金属が望ましいが、いずれも仕事関数が低く障壁高さが小さくなる。本研究では特に極端な高温安定性を目的としてはいないが、これを目指すならば高仕事関数層、高融点金属層を組み合わせた多層膜構造が必要である。

またイオン結合性の高さは結晶の脆さを示すものでもあり、外的ダメージを受けやすくかつアニーリングによる回復効果が薄いことが予想できる。このためスッパタリングによる金属膜形成は避ける必要がある。GaAs系での技術、例えばアニーリングによる

ダメージ回復技術などが十分生かせないことにより独自の技術を開発する必要がある。

本研究ではフォトリソグラフィ技術に適合した表面処理法を見だし高性能のショットキーダイオードを作製した。本章では電極材料と表面処理の検討、その作製と評価を行った結果を示す。

5. 2 オーミック接触

n-GaNに対する良好なオーミック接触の報告としてはAl[2]、Ti-Al[3-5]、そしてこれらを基本とした多層膜[5]などがある。Alを使用して良好な接触を得るためアニールをした場合、絶縁物であるAINが形成される恐れがある。そこで本研究ではTi-Al電極を使用した。Tiは一般的にアニール時において

- 1) バリアメタルとしてAINの形成を防ぐ、
- 2) TiNの形成により接触面のGaNの窒素空孔を増加し接触面の自由電子密度を増す役割があると考えられている。Alは仕事関数が小さいので障壁高さを下げる。

Siのドーピング量を変えて作製した自由電子密度 $4.0 \times 10^{16} \sim 8.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ までのn-GaNを用いTi-Al電極の接触抵抗の変化を調べた。接触抵抗の測定には伝送線路モデル(TLM)法を用いた。

Ti-Al電極はリフトオフ技術により形成した。以下にその手順を示す。n-GaN試料は沸騰王水中で10 min洗浄した後にマスクパターンを形成した。塩酸中にて1 minディップし速やかに水洗、乾燥した。Ti (250 Å) は電子ビーム加熱法、Al (1000 Å) は抵抗線加熱法により蒸着した。

蒸着直後のTi-Al電極は弱い整流性を示すが、900~950°Cにて30 secアニールを行うことによりオーミック性を示した。

図5. 1にアニール後のTi-Al電極のn-GaNに対する固有接触抵抗の自由電子密度依存性を示す。自由電子密度 $4.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の場合に固有接触抵抗は $1.5 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ となった。キャリア濃度の増加と共に固有接触抵抗は低下し自由電子密度が $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の時に最低値 $5.5 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ をとった。この値は他報告と比較して遜色ない数値である。

n-GaNに対するオーミック電極としてTi-Al電極は非常に優れた特性を示し、ショットキーダイオードの作製に問題はない。

5. 3 Pd/GaNショットキーダイオード

n-GaNに対するショットキー接触は一般的に仕事関数の高い金属を用いる。Au、Pt、Pd、Cr、Niなどを用いたショットキー接触が報告されているが[6-16]、本研究ではPdを選択した。

フォトリソグラフィ技術に適合したショットキー接触用金属に要求される条件は

- 1) 仕事関数が高いこと
- 2) 比較的低温で蒸着ができること
- 3) 付着力が強いこと

の3点である。1)の項は当然満たさなければならない。この点でCr、Niは不適である。2)が必要なのは、極端な高融点金属を蒸着しようとする場合、蒸着源の熱が試料を加熱しフォトレジストが変形することがあるからである。3)は信頼性また容易なリフトオフのために必須である。PdはPtに次いで仕事関数が高くかつ付着力も良好であることからこれを選択した。

次に表面処理について検討した。GaNは化学的耐性が非常に高い。化学的にエッチングできるエッチャントは

- 1) 沸騰王水 (80℃以上)
 - 2) 熱リン酸 (100℃以上)
- という極端に酸化力の強い酸、および
- 3) 飽和NaOHまたはKOH (100℃以上)

など強アルカリである。室温強アルカリ中でのフォトアシストエッチングでGaNをエッチングできるという報告があるが水溶液中の光照射反応は再現性に乏しいことは明白である。また高キャリア濃度のもの、X線回折ピークの半値幅が広いものの方がエッチングレートが速く、GaNの結晶の質に大きく依存する。逆に言えば高品質なGaNではほとんどエッチングできないためプロセスには完全に不向きである。

また上記のエッチング液中ではハードバークしたフォトレジストや重金属も溶解させるため、フォトリソグラフィ技術と全く適合しない。蒸着前処理としてはエッチングしたGaN面を出すのが望ましいがそれは不可能であるので表面処理を行うことにした。

表面処理としては塩酸によるGaO_xの除去または上記1)～3)を弱めた処理が考えられる。しかし王水、強アルカリは常温においてもフォトレジストを強く攻撃すること

から、2)を弱めた処理を考えた。リン酸は通常水を含むが熱リン酸はリン酸を脱水縮合反応が進んだものである。50℃以下でこれと似た状態を作るために脱水剤として濃硫酸を加えたものを使用した。

ショットキーダイオードの作製手順を以下に示す。オーミック電極を上述のように蒸着した後、ショットキー電極用のマスクパターンを形成した。蒸着前に塩酸ディップした後、リン酸と硫酸の混合液にディップしてから真空蒸着器内に設置した。Pd (1000 Å)は電子線加熱法により蒸着した。ショットキーダイオードのパターンは図5. 2に示すような構造である。ショットキー電極の面積は $3.07 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ であった。

ホール効果測定によって求めた自由電子密度が $6.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のGaN:Si薄膜を用いて作製したPd/GaNショットキーダイオードの順方向および逆方向電流-電圧 ($\log I-V$) 特性を図5. 3に示す。図5. 3に示すとおり良好な整流性を示した。逆方向電圧が-20 Vまではリーク電流は $1 \times 10^{-9} \text{A}$ ($3.26 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$)以下であり逆方向電圧と共に徐々に増加してゆく。逆方向の降伏は-80~-100 V程度である。熱電子放出モデルを考え、順方向I-V特性において $V > 3kT/q$ が成り立ち、直列抵抗が無視できる領域ではダイオードのI-V特性は

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \quad (5. 1)$$

と表される[1]。ここで I_0 は飽和電流、 q は電子の電荷、 n (n 値)は理想因子、 k はボルツマン定数である。順方向 $\log I-V$ プロットの直線部分を外挿し、電流軸との交点を I_0 とした。外挿直線の傾きを $Grad$ とすると n は式(5. 1)を変形し、 $kT/q \times \ln 10 \times Grad$ と表すことができ、これより n 値を求めた。図5. 3に示す順方向 $\log I-V$ プロットより n 値は1.35 (18℃)であった。

図5. 4に(a)容量-電圧 ($C-V$) 特性と(b) $1/C^2-V$ 特性を示す。 $C-V$ 特性はバイアス電圧を-5 Vから1.5 Vまでステップ0.1 Vで測定した。測定電圧は振幅20 mV (ステップ電圧の1/5)であり、測定周波数は1 kHzから1 MHzまで変えた。なおバイアスは容量を1点測定後その都度に0 Vに戻し深い準位からの電子放出の影響を受けないようにした。バイアス電圧が0 V以下の領域ではバイアス電圧の増加に伴いすべての測定周波数において容量の緩やかな上昇が観測された。この容量の上昇はバイアス電圧が0.8 Vまで観察された、順方向バイアスされた状態においても空乏容量が観察されることから良好なショットキー接触が形成されているといえる。バイアス電圧が0.8 V以上の領域で測定

周波数が1 kHz、10 kHzの場合では容量の急激な上昇が観測される。1/C²-VプロットにおいてVと交わる点をV₀とすると拡散電位 (V_{bi}) は

$$V_{bi} = V_0 + kT/q \quad (5. 2)$$

と表される[1]。V₀は測定周波数1 kHzを除き良く一致しておりその値は1.43 eVである。これよりV_{bi}は1.46 eV (24 °C) と求められる。鏡像力による障壁高さの低下を無視すると障壁高さ (φ_{Bn}) は

$$\phi_{Bn}(C-V) = qV_{bi} + (E_c - E_f) \quad (5. 3)$$

と表される[1,9]。ここで(E_c - E_f)は伝導帯とフェルミ準位とのエネルギー間隔であり

$$(E_c - E_f) = kT \ln(N_c / N_d) \quad (5. 4)$$

によって表される。N_cは伝導帯の有効状態密度でありN_dは膜中のイオン化したドナー密度である。N_cは有効質量 (m_n^{*}, n-GaNにおいては0.22[17]) を用いて

$$N_c = 2(2\pi m_n^* kT / h^2)^{3/2} \quad (5. 5)$$

と表され、GaNの場合2.55 × 10¹⁸ cm⁻³と求められる。N_dは高周波 (1 MHz) 1/C²-Vプロットの傾きより求めることができる。ショットキー電極下における横方向の空乏層の広がりを無視した場合、N_dはGaNのc面に対して垂直な方向の比誘電率を9.5[5]として6.29 × 10¹⁶ cm⁻³となり、(E_c - E_f)は0.095 eV (24 °C) となる。これらの値を用いて障壁高さ φ_{Bn}(C-V)は1.55 eVという値が得られた。

Pd/GaNショットキーダイオードの障壁高さを確認するために順方向I-V特性の温度依存性 (I-V-T) を調べた。飽和電流I₀は

$$I_0 = SA^* T^2 \exp(-\phi_{B0}/kT) \quad (5. 6)$$

と与えられる[1]。ここでSはショットキー電極の面積、A^{*}は有効リチャードソン定数そしてφ_{B0}は障壁高さに関する値である。図5. 5にI₀/ST²-1/Tプロット (リチャードソンプロット) を示す。このプロットの傾きよりφ_{B0}は1.26 eV、A^{*}は23.2 Acm²K⁻²であった。n値を考慮して障壁高さ (フラットバンド障壁高さ) φ_{Bn}は

$$\phi_{Bn}(I-V-T) = n\phi_{B0} - (n-1)(E_c - E_f) \quad (5. 7)$$

により与えられ[9,18]、その値は1.53 eVであった。C-V測定、I-V-Tから求めた測定障壁高さの値は良く一致している。また求めたA^{*}は計算値 (26 Acm²K⁻²) とほぼ一致している。

本研究で得られた基礎特性は従来のGaNを用いたショットキーダイオードを遥かに凌

駕するものである。これは前章までに述べたGaNの良好な成長条件を追求した結果であり、またショットキーダイオードの作製方法が適切であったことを示すものである。それだけではなくフォトリソグラフィ技術に適合した作製方法であることからMESFETのゲート電極の作製にも十分適用できる。非常に有用性の高い作製技術であることがいえる。

他研究機関によるPd/GaNショットキー障壁の障壁高さはせいぜい1.1 eV程度であり、仕事関数の高いPtを用いた場合でも同程度である。さらに A^* の値としては通常 $0.001 \sim 1 \text{ Acm}^2\text{K}^{-2}$ 程度であり理論値とはるかにかけ離れた値である。前述したとおりGaNはイオン結合性が比較的強い結晶である。KalininaらはGaNを使用したショットキーダイオードの障壁高さの仕事関数依存性を報告している[14]。本研究で得たPd/GaNショットキーダイオードの障壁高さは現在報告されている障壁高さの中で最も高いものであり仕事関数依存性とは無関係のように見える。これは恐らく、リン酸を用いた表面処理はGaNの表面フェルミレベル準位の位置を変化させる作用がある、または障壁高さを下げると考えられている表面の汚染層を取り除くのに効果があると思われる。いずれにせよ高品質なGaNの成長が基幹となっている。

5. 4 まとめ

GaNを用いたショットキーダイオードの検討、作製そしてその評価を行った。オーミック電極としてTi-Alを用いn-GaNに対する固有接触抵抗の自由電子密度依存性を調べた。n-GaN自由電子密度 $4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の場合に接触抵抗は $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ となり、自由電子密度の増加と共に低下し自由電子密度が $8.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の時に最低値 $5.5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ となった。n-GaNに対するオーミック電極としてTi-Al電極は非常に優れた特性を示した。

Pdをショットキー電極としてショットキーダイオードを作製した。フォトリソグラフィ技術に適合した蒸着技術を検討し実行した。蒸着前処理としてフォトレジストを変質させず有効に表面処理を行えるリン酸と硫酸の混合液を用いてPd/GaNショットキーダイオードを作製したところ優れた電気的特性が得られた。ダイオード理想因子は1.35であり、逆方向降伏電圧は $-80 \sim -100 \text{ V}$ 程度であった。C-V法により求めた障壁高さは1.5 eVを越えるものであり、I-V特性の温度依存性から得られた結果と良く一致した。また求めた有効リチャードソン定数、 A^* は $23.2 \text{ Acm}^2\text{K}^{-2}$ と理論値 ($26 \text{ Acm}^2\text{K}^{-2}$) とほぼ一致

した。本研究で得られた基礎特性は従来のGaNを用いたショットキーダイオードを遥かに凌駕するものである。GaNの良好な成長条件を追求した結果であり、またショットキーダイオードの作製方法が適切であったことを示すものである。それだけではなくフォトリソグラフィ技術に適合していることからMESFETのゲート電極の作製にも十分適用できる非常に有用性の高い作製技術である。

第5章 参考文献

- [1] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981) 2nd ed., Chapter 5.
- [2] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1998.
- [4] A. T. Ping, M. A. Khan and I. Adesida: *J. Electron. Mat.* **25** (1996) 819.
- [5] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, K. J. Duxstad, E. E. Haller, Z.-F. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, A. E. Botchkarev and H. Morçoç: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1556.
- [6] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2676.
- [7] S. C. Binari, H. B. Dietrich, G. Kelner, L. B. Rowland, K. Doverspike and D. K. Gaskill: *Electron. Lett.* **30** (1994) 909.
- [8] M. R. H. Khan, T. Detchprohm, P. Hacke, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 1169.
- [9] J. D. Guo, M. S. Feng, R. J. Guo, F. M. Pan and C. Y. Chang: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2657.
- [10] L. Wang, M. Y. Nathan, T.-H. Lim, M. A. Khan and Q. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1267.
- [11] A. T. Ping, A. C. Scmitz, M. A. Khan and I. Adesida: *Electron. Lett.* **32** (1996) 68.
- [12] S. N. Mohammad, Z. F. Fan, A. E. Botchkarev, W. Kim, O. Aktas, A. Salvador and H. Morkoç: *Electron. Lett.* **32** (1996) 598.
- [13] K. Suzue, S. N. Mohammad, Z. F. Fan, W. Kim, O. Aktas, A.E. Botchkarev and H. Morkoç: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 4467.
- [14] E. V. Kalinina, N. I. Kuznetsou, V. A. Dmitriev, K. G. Irvine and C. H. Carter, Jr: *J. Electron. Mat.* **25** (1996) 831.
- [15] Q. Z. Liu, L. S. Yu, S. S. Lau, J. M. Redwing, N. R. Perkins and T. F. Kuoch: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1275.
- [16] S. C. Binari, K. Doverspike, G. Kelner, H. B. Dietrich and A. E. Wickenden: *Solid-State*

Electron. **41** (1997) 177.

[17] B. B. Kosichi, R. J. Powell and J. E. Burgiel: Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 1421.

[18] L. F. Wanger, R. W. Young and A. Sugerman: IEEE Electron Device Lett. **4** (1983) 320.

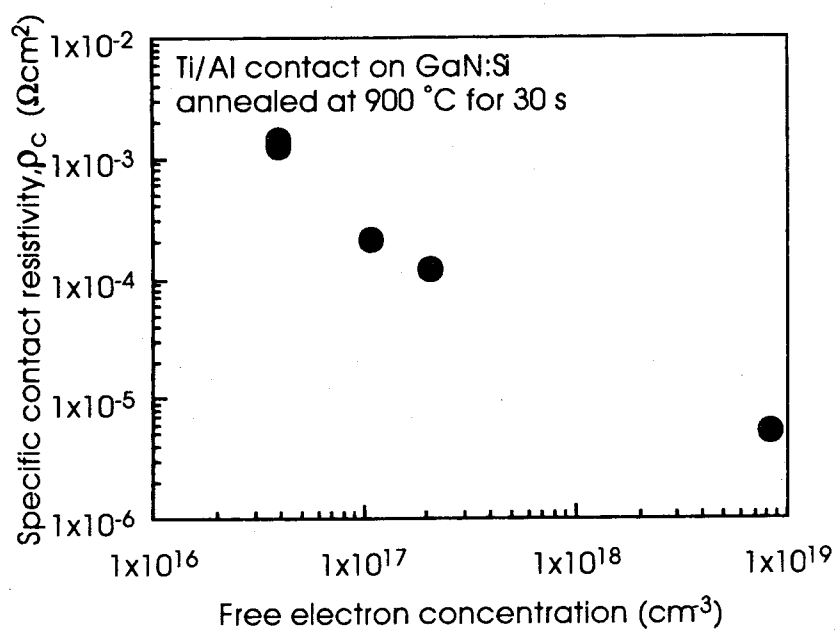


図5. 1 n-GaNに対するTi/Alオーミック電極固有接触抵抗率の自由電子濃度依存性

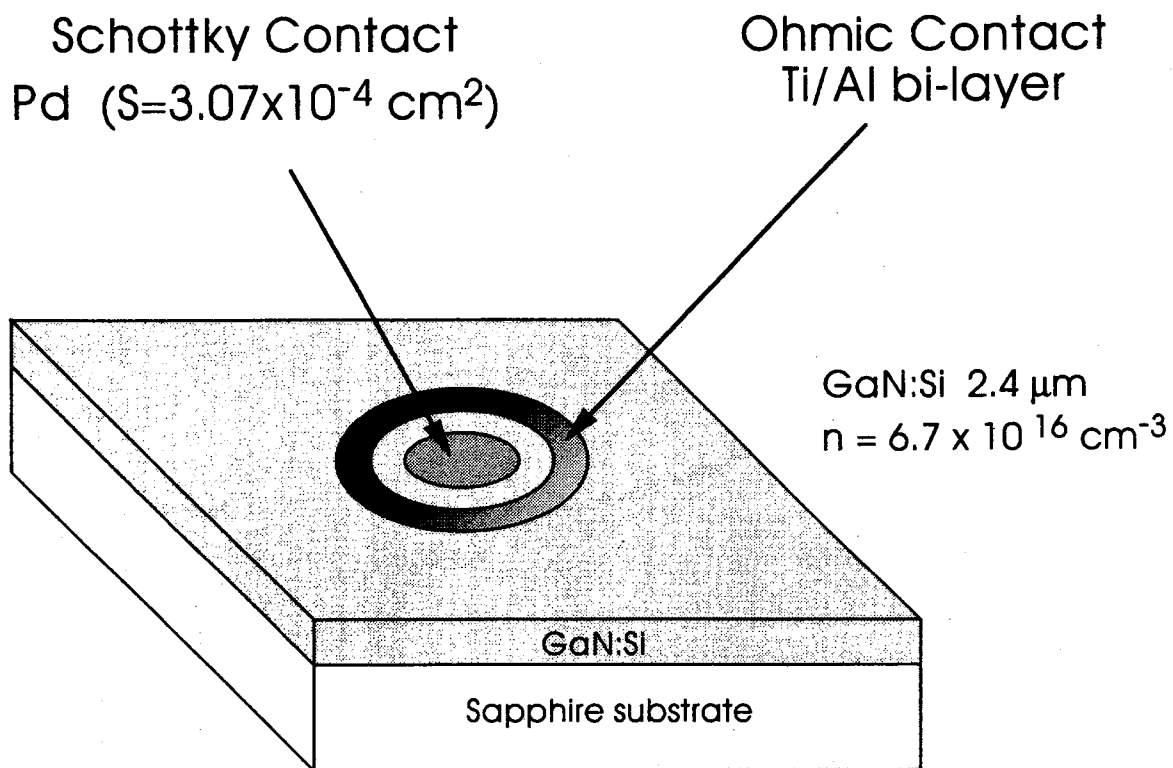


図5. 2 Pd/GaNショットキーダイオードの模式図

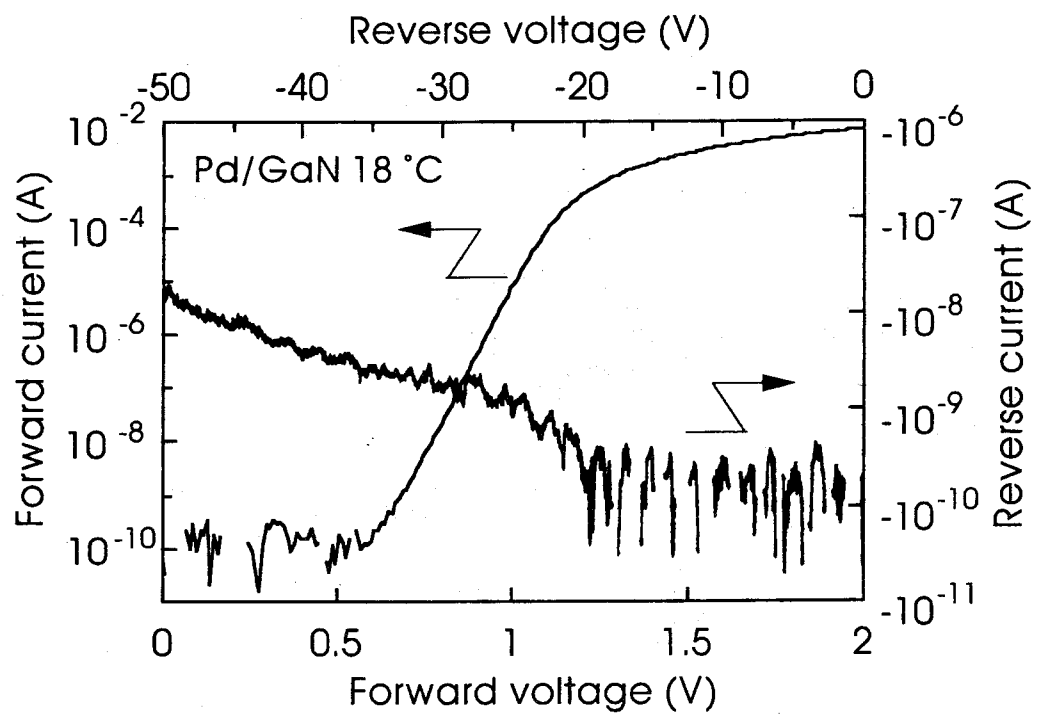
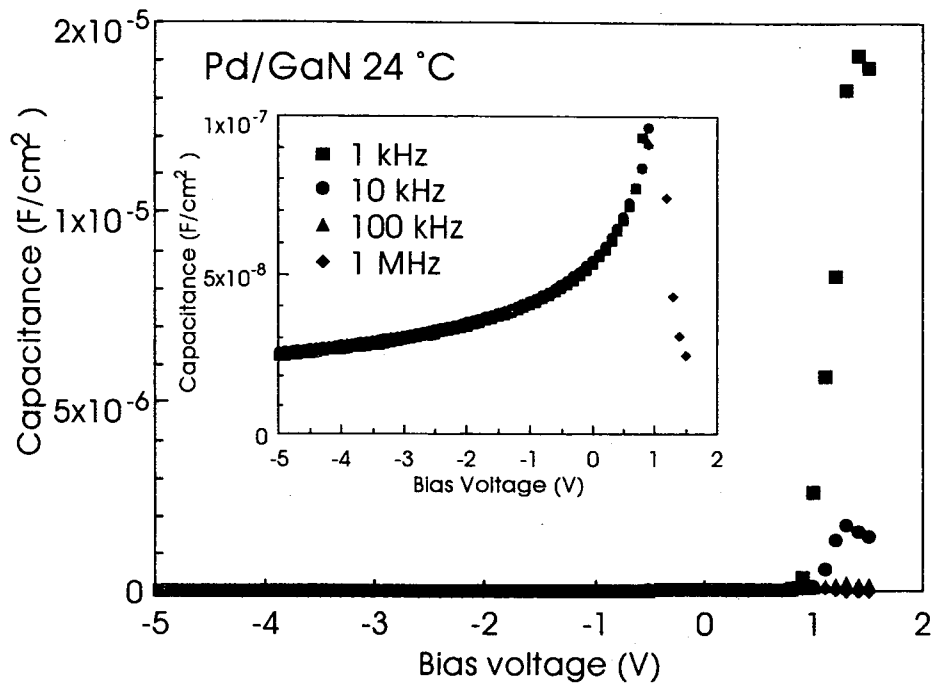
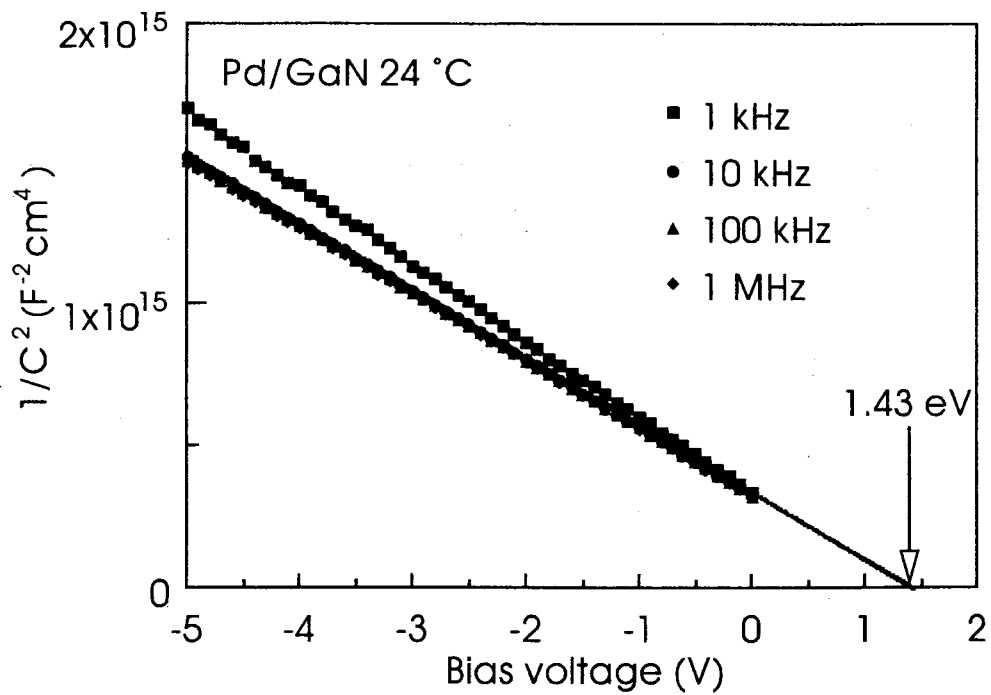


図5. 3 Pd/GaN ショットキーダイオードのI-V特性



(a)



(b)

図 5. 4 Pd/GaNショットキーダイオードのC-V特性と $1/C^2$ -V特性

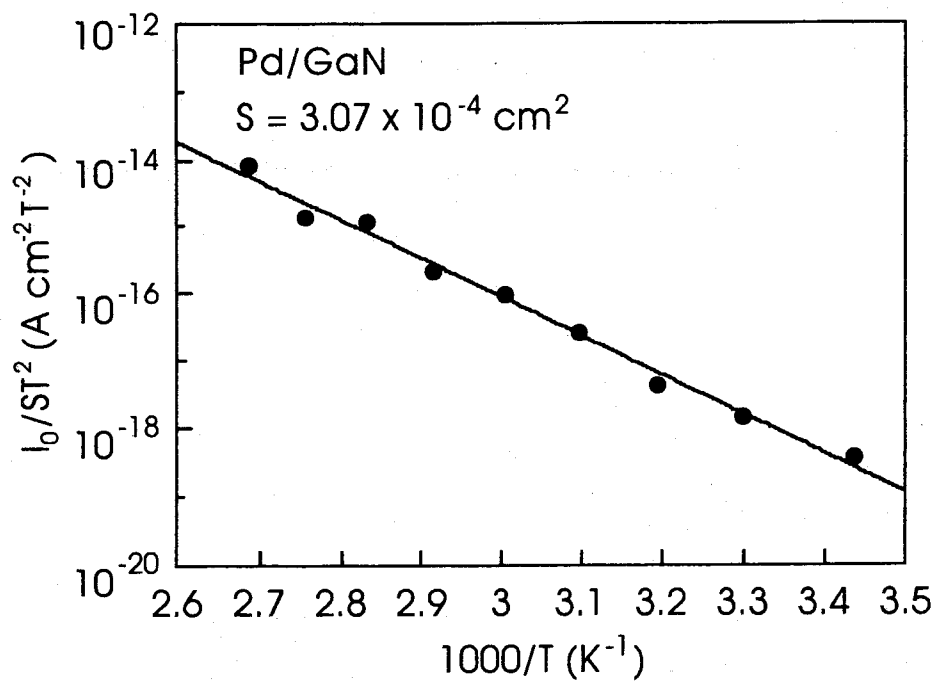


図 5. 5 Pd/GaNショットキーダイオードのリチャードソンプロット

第6章 総括

第1章にGaNの研究の歴史についてとGaNのMOCVD成長について簡潔に述べた。成長中におけるNH₃の分解率が低いためヒ化物、リン化物のMOCVD成長と比較して高V/III比が必要である。また本研究で使用した高速三層流式MOCVD装置のフローチャネルの構成、特徴、そして基本的なフローバランスの特性について論じた。

第2章に異なるフローバランス下における低温GaNの堆積と、GaNの高い窒素平衡蒸気圧を考慮して昇温時におけるその表面状態の雰囲気依存性を調べ各ガスの役割を論じた。低温GaNの堆積は反応速度律速領域での反応であるが、総流量の増加により堆積速度の減少があった。またフローバランス5/5/5下においてトップフローがH₂とN₂の場合についての堆積速度の堆積温度依存性を調べた。H₂の場合はN₂の場合より堆積速度が低く活性化エネルギーが高くなることから、H₂には堆積効率を下げる働きがある。膜厚分布にはフローバランス依存性があり、各層流が等流量の時に膜厚分布が最も少ない（中心部と周辺部の膜厚差は約1%）。

低温GaNを堆積温度である530℃からエピタキシャル成長温度である1050℃まで昇温しその表面状態の昇温雰囲気依存性を調べた。N₂雰囲気（15SLM）、N₂+NH₃（10+5 SLM）雰囲気は低温GaN表面を安定に保つ条件であった。N₂+NH₃雰囲気において低温GaNの熱分解は観察されなかったが、雰囲気の1/5以上をH₂に置き換えると低温GaNの熱分解は観察された。

低温GaNの昇温雰囲気における各ガスの役割を考察した。低温GaNの熱的安定性にはN₂分圧が重要な役割をしているものと考えた。低温GaNのバッファ層への適用は非常に狭い限られた条件で成立するものであり、その限られた条件の一例を示した。

第3章にGaNの成長に関して様々な検討を行った。熱分解のない雰囲気で昇温した低温GaNをバッファ層に用いエピタキシャル成長を試みた。トップフローの検討を行ったところ、そのガス構成により表面モフォロジ、c面の揺らぎ、成長レートに大きな影響があった。原料の消費効率の面から、1) トップフローはN₂のみで構成すること、2) (III族流+V族流)との流量差をつけ（(トップフロー流量) > (III族流+V族流)）、トップフローへのIII族の拡散を押さえることが必要であった。

GaNの成長雰囲気についてN₂、H₂、NH₃各ガスの過剰雰囲気における成長実験を行っ

て、それぞれのガスの影響を成長初期から観察することにより調べた。高 H_2 分圧下の成長では三次元成長が促進されることを反映してピットが多く残るが表面に平坦な面が現れた。また高自由電子密度を反映してPL強度は強く、抵抗率は低い膜となった。高 N_2 分圧下、高 NH_3 分圧下の成長では擬二次元成長が促進されることを反映してピットは全くないが表面に平坦な面が現れなかった。また低い自由電子濃度を反映してPL強度は弱く、抵抗率は高い膜となった。これらは相反する結果であることから各分圧を制御することにより島状結晶が速く結合し、かつピットのない平坦なモフォロジを得ることができると予想し、その通りの結果を得た。

低温GaNの堆積温度と膜厚がエピタキシャル成長層に及ぼす影響を調べた。低温GaNの堆積温度は低温であるほど初期成長の被覆率が高く、高温である場合平坦な成長ができないという傾向があった。低温GaNの膜厚は薄い場合には島状結晶の発生密度が低く、厚い場合には島状結晶の発生密度が高いという結果を得た。これらの傾向は分圧制御による傾向と同じであり、成長条件の検討は多様な方向から実現できることを示している。

詳細にわたり検討したGaN薄膜の特性を示した。二結晶X線回折法によるGaN (0004) 面回折ピークのロッキングカーブの半値幅は約 200 arcsec程度であり、低温GaNバッファを用いたサファイア上のGaNとしてはc面の揺らぎが少ないものを得ている。4.2 Kにおけるバンド端近傍の強励起 (約 $1MW/cm^2$) 下におけるPLスペクトルを測定したところ、励起子発光が良く分離されており、自由励起子発光によるものが最も強かった。最も強い発光の観察された FE_A の半値幅は約 0.3 nm (約 3 meV) であり、非常に良質なGaN薄膜を作製できた。

水素希釈 SiH_4 (10ppm) を用いてn-GaNの成長を行った。100 $\Omega \cdot cm$ の値の抵抗率をもつGaNに対してのSiドーピングは非常に良好に行うことができた。水素希釈10ppmモノシラン (SiH_4) を0.2~20 sccmと変化させることにより自由電子密度 $1.1 \times 10^{16} \sim 8.8 \times 10^{18} cm^{-3}$ まで制御ができた。室温における移動度は自由電子密度の低下と共に高くなり、自由電子密度が $1.1 \times 10^{17} cm^{-3}$ の時に最高580 $cm^2/V \cdot s$ を得た。また自由電子密度の温度依存性からその生成に寄与するドナーは単一であり、意図しない浅いドナー準位およびアクセプタ準位の存在は無視できる程度である。

Cp_2 -Mgを用いてp-GaNの成長を行った。高濃度のMgドーピングはGaNに対して異常成長を引き起こし高正孔密度のp-GaNを得るのは困難であった。解決法として分圧制御

を適用し高水素分圧下での成長を行ったところ、平坦なモフォロジで $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ という高正孔濃度のp形GaNを得た。Mgの供給量は他報告の1/100程度であり、高効率のドーピングが達成できた。

第5章にGaNを用いたショットキーダイオードの作製の検討を行い、Pd/n-GaNショットキーダイオードの作製およびその評価の結果を示した。オーミック電極としてTi-Alを用いてのn-GaNに対する固有接触抵抗の自由電子密度依存性を調べた。n-GaN自由電子密度 $4.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の場合に接触抵抗は $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ であり、自由電子密度の増加と共に低下し自由電子密度が $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の時に最低値 $5.5 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ となった。n-GaNに対するオーミック電極としてTi-Al電極は非常に優れた特性を示した。

Pdをショットキー電極としてショットキーダイオードを作製した。フォトリソグラフィ技術に適合した蒸着技術を検討し実行した。蒸着前処理としてフォトレジストを変質させず有効に表面処理を行えるリン酸と硫酸の混合液を用いてPd/GaNショットキーダイオードを作製したところ優れた電気的特性が得られた。ダイオード理想因子は1.35であり、逆方向降伏電圧は-80~-100 V程度であった。C-V法により求めた障壁高さは1.5 eVを越えるものであり、I-V特性の温度依存性から得られた結果と良く一致した。また求めた有効リチャードソン定数、 A^* は $23.2 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ と理論値 ($26 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$) とほぼ一致した。本研究で得られた基礎特性は従来のGaNを用いたショットキーダイオードを遥かに凌駕するものである。GaNの良好な成長条件を追求した結果であり、またショットキーダイオードの作製方法が適切であったことを示すものである。それだけではなくフォトリソグラフィ技術に適合していることからMESFETのゲート電極の作製にも十分適用できる非常に有用性の高い作製技術である。

