

窒化物半導体における金属-絶縁膜-半導体  
構造の特性評価と界面制御に関する研究

吉嗣 晃治

2016年3月

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

# 目次

略語一覧	1
第1章 序論	4
1.1 研究背景	4
1.1.1 社会的背景とパワーエレクトロニクス	4
1.1.2 パワー半導体材料の物性比較	6
1.1.3 GaN系 HEMT の特徴と問題点	9
1.1.4 ゲート誘電材料の候補	10
1.1.5 GaN系 MIS-HEMT の特徴と問題点	11
1.2 研究目的	13
1.3 本論文の構成	13
参考文献	15
第2章 原子層堆積 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 誘電膜の形成と評価	19
2.1 はじめに	19
2.2 原子層堆積法の原理	19
2.3 GaN MIS キャパシタの作製工程	23
2.4 GaN 上 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 誘電膜絶縁性の ALD 酸化剤依存性	27
2.4.1 瞬時誘電破壊試験(TZDB)	27
2.4.2 電荷伝導機構解析	28
2.4.3 リークパス形成過程の観察	33
2.5 X線光電子分光(XPS)解析	34
2.5.1 ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の化学結合状態	34
2.5.2 バンドギャップエネルギーの推定	35
2.6 まとめ	36
参考文献	38
第3章 誘電膜形成過程において GaN に導入されるプラズマ誘起損傷	41
3.1 はじめに	41
3.2 O <sub>2</sub> プラズマを用いた ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaN MIS Cap の容量電圧(C-V)特性	41
3.3 O <sub>2</sub> プラズマの発光分光スペクトル	43
3.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaN 界面の断面構造評価	44
3.4.1 FIB 試料作製工程	44
3.4.2 高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像	45
3.4.3 エネルギー分散型 X 線分光(EDS)による元素分析	46
3.5 プラズマ粒子の非弾性衝突	48
3.6 まとめ	51
参考文献	52
第4章 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaN MIS 構造における高圧水蒸気処理の効果	53

4.1 はじめに .....	53
4.2 高圧水蒸気処理の原理 .....	53
4.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaN MIS 構造における高圧水蒸気処理の効果 .....	55
4.3.1 TZDB 特性 .....	56
4.3.2 定電圧経時絶縁破壊(TDDB)特性 .....	57
4.3.3 準静的及び高周波 C-V 特性 .....	57
4.3.4 High-Low 法による界面準位密度評価 .....	59
4.3.5 従来の乾式堆積後熱処理との比較 .....	61
4.4 物性評価による高圧水蒸気処理の効果 .....	63
4.4.1 原子間力顕微鏡(AFM) .....	63
4.4.2 イオンミリング加工試料の HRTEM 像 .....	64
4.4.3 二次イオン質量分析(SIMS)による酸素の拡散係数の評価 .....	66
4.4.4 XPS 深さプロファイル .....	68
4.5 高圧水蒸気処理の反応機構に関する考察 .....	69
4.6 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> MIS-HEMT のデバイス特性 .....	70
4.6.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> MIS-HEMT の作製工程 .....	70
4.6.2 MIS-HEMT の閾値電圧不安定性 .....	71
4.7 まとめ .....	74
参考文献 .....	76
第 5 章 高圧水蒸気処理による AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> HEMT の電流コラプス低減 .....	78
5.1 はじめに .....	78
5.2.1 AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> HEMT の作製 .....	79
5.2.2 静特性評価 .....	80
5.2.2 パルス測定による電流コラプス評価 .....	81
5.3 XPS による AlGa <sub>N</sub> 表面分析 .....	83
5.5 まとめ .....	86
参考文献 .....	87
第 6 章 結論 .....	89
6.1 本研究の結論 .....	89
6.2 今後の課題・展望 .....	91
参考文献 .....	92
研究業績目録 .....	93
謝辞 .....	97

## 略語一覧

略語	名称 (英語)
2DEG	2次元電子ガス (two dimensional electron gas)
AFM	原子間力顕微鏡 (atomic force microscope)
ALD	原子層堆積 (atomic layer deposition)
ALE	原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy)
BFM	バリガ性能指数: 低周波 (Baliga figure of merit)
BHFM	バリガ性能指数: 高周波 (Baliga high-frequency figure of merit)
CBM	伝導帯下端 (conduction band minimum)
CCD	電荷結合素子 (charge-coupled device)
CCP	容量結合プラズマ (capacitively coupled plasma)
CFM	合同性能指数 (combined figure of merit)
CMOS	相補型 MOSFET (complementally metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)
CNL	電荷中性点 (charge neutrality level)
CVD	化学気相成長 (chemical vapor deposition)
DIGS	統一欠陥誘起ギャップ状態モデル (unified disorder-induced gap state)
DT	直接トンネル (direct tunneling)
ECR	電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance)
EDS	エネルギー分散型 X 線分光 (energy dispersive x-ray spectroscopy)
EEDF	電子エネルギーの分布関数 (electron energy distribution function)
ETR	衝突エネルギー伝達率 (energy transfer ratio)
FET	電界効果トランジスタ (field-effect transistor)
FIB	収束イオンビーム (focused ion beam)
FNT	ファウラーノルドハイムトンネル (Fowler-Nordheim tunneling)
FT-IR	フーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy)
FWHM	半値幅 (full width at half maximum)
GPC	堆積速度 (growth per cycle)



HAADF-STEM	高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)
HEMT	高電子移動度トランジスタ (high electron mobility transistor)
HFET	ヘテロ接合 FET (heterojunction field-effect transistor)
HPWVA	高圧水蒸気処理 (high-pressure water vapor annealing)
HRTEM	高分解能透過電子顕微鏡 (high-resolution transmission electron microscopy)
ICP	誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma)
IGBT	絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (insulated-gate bipolar transistor)
ITRS	国際半導体技術ロードマップ (international technology roadmap for semiconductors)
IoT	モノのインターネット (internet of things)
JFM	ジョンソン性能指数 (Johnson figure of merit)
KFM	キイス性能指数 (Keyes figure of merit)
LED	発光ダイオード (light emitting diode)
MESFET	金属-半導体 FET (metal-semiconductor field-effect transistor)
MIS	金属-絶縁膜-半導体 (metal-insulator-semiconductor)
ML	分子層 (molecular layering)
MOCVD	有機金属気相成長 (metal organic chemical vapor deposition)
MOSFET	金属-酸化膜-半導体 FET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)
NDR	規格化動的オン抵抗 (normalized dynamic on resistance)
OES	発光分光解析法 (optical emission spectroscopy)
OPD	出力パワー密度 (output power density)
PA-ALD	プラズマ誘起 ALD (plasma-assisted atomic layer deposition)
PDA	堆積後熱処理 (post deposition annealing)
PECVD	プラズマ CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)
PFE	プールのレンケル放出 (Poole-Frenkel emission)
QS	準静的 (quasi-static)
RIE	反応性イオンエッチング (reactive ion etching)
RMS	二乗平均粗さ (root mean square)

RTA	急速加熱 (rapid thermal annealing)
SIM	走査イオン顕微鏡 (scanning ion microscope)
SIMS	二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectroscopy)
SRH	ショックレー-リード-ホール (Shockley-Read-Hall)
T-ALD	熱 ALD (thermal atomic layer deposition)
TAT	トラップアシストトンネル (trap-assisted tunneling)
TDDB	定電圧経時絶縁破壊 (time-dependent dielectric breakdown)
TLM	伝送長法 (transfer length measurement)
TMA	トリメチルアルミニウム (trimethylaluminum)
TZDB	瞬時誘電破壊試験 (time-zero dielectric breakdown)
UPW	超純水 (ultrapure water)
VBM	価電子帯上端 (valence band maximum)
WKB	ウェンツェル-クラマース-ブリルアン (Wentzel Kramers Brillouin)
XPS	X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRR	X 線反射率法 (X-ray reflectivity)

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 社会的背景とパワーエレクトロニクス

エネルギー問題や地球環境問題が世界規模で顕在化している。エネルギー変換が比較的容易で、利便性に優れる電気エネルギーに対する需要は、増加の一途を辿っている。世界の地域別発電電力量の年次推移を図 1.1[1]に示す。2014 年における世界全体の発電電力量は 23.5 兆 kWh であり、1985 年から僅か 30 年弱で 2.4 倍に拡大した。電力需要の増加の背景には、開発途上国を多く抱えているアジア大洋州地域や中東、中南米地域の堅調な経済成長が挙げられる[2]。このような主要因に加え、近年では電気自動車の普及や、スマートグリッド、IoT (internet of things) 社会といった先進国地域の産業変革によって電力化率が上昇しており、電気エネルギーに対する需要は今後益々高まることが予想される。一方、地球環境問題に対しても目を向けなければならない。世界のエネルギー起源の温室効果ガス(CO<sub>2</sub>)総排出量は、1990 年に 212 億トン、2011 年に 313 億トン(1990 年比 1.5 倍)と年々増え続けており、2030 年には 365 億トン(1990 年比 1.7 倍、2011 年比 1.2 倍)まで増加することが予測されている[3]。2011 年の排出量について主要国別に分類すると、中国 26%、アメリカ 17%、インド 6%の 3ヶ国で総排出量のほぼ半数を占めている(図 1.2)。深刻化するエネルギー問題と温室効果ガスに起因する環境上の「負の遺産」は、将来世代に対する責務として解決すべき重要な課題である。これらの課題解決にあたっては、再生可能な環境調和型のエネルギーを創出する「創エネルギー技術」、エネルギーを効率よく貯蔵する「蓄エネルギー技術」、エネルギー利用の高効率化を図る「省エネルギー技術」の 3つの要素技術が相補的且つ相乗的な発展を遂げる必要がある。本研究では「省エネルギー技術」に着眼して、低炭素社会の実現に向けた次世代パワーエレクトロニクスに関連する研究を行った。

パワーエレクトロニクスとは、パワー半導体を用いて電気エネルギーを自在に変換、制御する技術のことを指し、デバイス技術、電力変換回路技術、制御技術の 3つの基本技術からなる。パワーエレクトロニクスの応用範囲は、鉄道、自動車、産業、家電、情報通信から電力系統装置まで多岐にわたり、電力を有効利用する上で欠かせない技術となっている[4]。パワー半導体とは、数十から数千 V の定格電圧範囲と数百 mA から数 kA に及ぶ定格電流範囲で、安全に動作するために要求される高い破壊耐圧を有する半導体デバイスを総称して取り扱われる。パワー半導体の役割は、スイッチング機能と整流機能によって効率よく電力変換を行うことである。電力変換を担うパワー半導体デバイスに求められる性能としては、(i)低損失スイッチング能力、(ii)低オン抵抗、(iii)良好な電流遮断能力、(iv)低損失ゲート制御能力、(v)ノーマリーオフ動作の 5 点に集約される[5]。(i)から(iv)までの要件は、情報通信技術分野で信号制御の役割を担う CMOS (complementally metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)に求められる性能と基本的には変わらない。パワー半導体と CMOS との違いは上述した様に電

圧と電流の守備範囲であり，大電力を扱うパワー半導体では，フェイルセーフ(fail-safe)の観点から(v)ノーマリーオフ(エンハンスメント型)動作が望ましい。

パワー半導体は 60 年間の長い歴史の中でアプリケーションに適した多様な駆動電力と周波数のデバイスが開発され，高耐圧化，大電流化，高速・高周波化，高機能化が進められてきた。この目覚ましい技術革新は図 1.3 に示す出力パワー密度(output power density, OPD)の推移[6]にも反映されている。パワー半導体を搭載した電力変換機器の OPD は過去 30 年間で 2 桁も増加しており，2000 年台には 1-3 W/cm<sup>2</sup> に到達した。2020 年台には数十 W/cm<sup>2</sup> まで増加することが予想されており，例えばノートパソコンなど家電製品の AC アダプタが本体に内臓化されるなど，パワーエレクトロニクス分野の市場開拓が期待される。

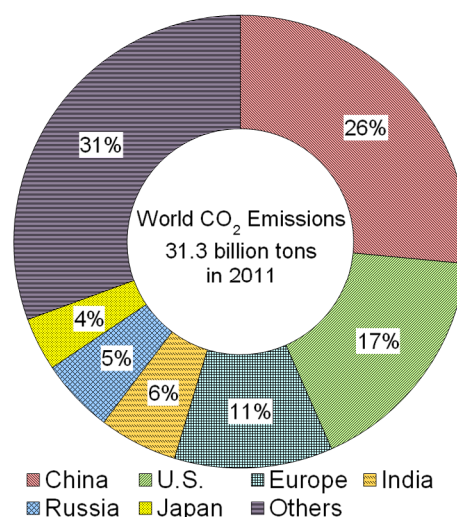
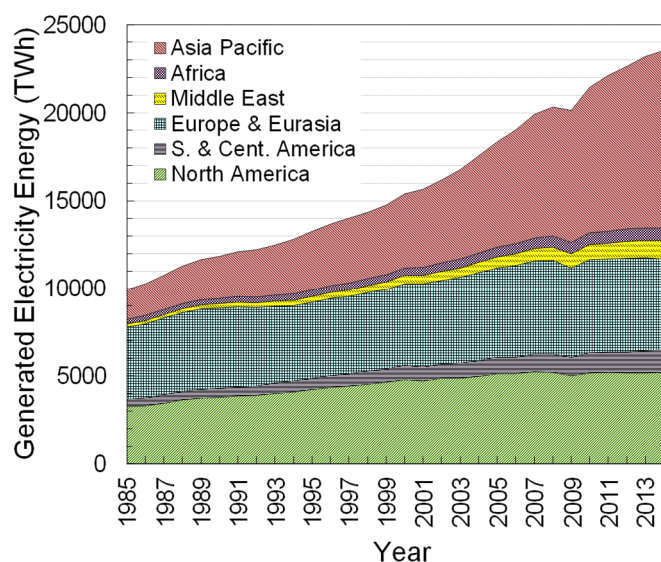


図 1.1 世界の地域別発電電力量の推移。文献[1]のデータを基に作成。

図 1.2 主要国の温室効果ガス排出量(2011年)。文献[3]を基に作成。

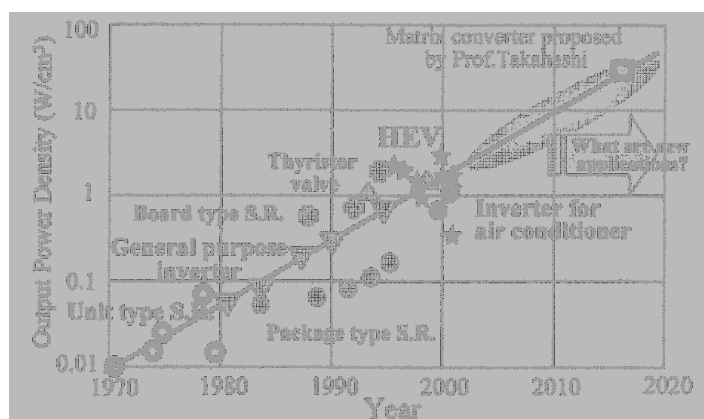


図 1.3 パワー半導体における出力パワー密度 OPD の推移と将来予測。[6]より引用。

### 1.1.2 パワー半導体材料の物性比較

電力変換を担うパワー半導体デバイスは主に Si からなる MOSFET (metal-oxide-semiconductor FET)や IGBT (insulated-gate bipolar transistor)が広く用いられている。これらの Si 系デバイスは、材料物性に起因する性能限界に近づきつつあり、高耐圧を維持した上で、更なる超低オン抵抗化を実現することは困難である。そこで、パワー半導体材料として優れた物性を示すワイドギャップ半導体への期待が高まっている。

ワイドギャップ半導体は、Si (1.12 eV)の2倍以上のバンドギャップを有する半導体を指し、IV-IV 族化合物半導体の SiC や、III-V 族窒化物(III-N)半導体の GaN などが代表的材料である。表 1.1 に代表的な半導体材料の 300 K における物性定数[7,8]をまとめたものを示す。パワー半導体に応用する際に重要となる物性因子は(1)ワイドバンドギャップ、(2)高い絶縁破壊電界、(3)高い熱伝導率、(4)高い電子飽和速度、及び(5)高いキャリア移動度である。オン抵抗を小さくし、高出力動作を達成するためには(1)と(2)が、200°C 以上の高温環境でも安定動作するために(1)と(3)が、Si デバイスよりも高周波動作を実現するためには(4)と(5)が重要となる。GaN はウルツ鉱型(Wurtzite)結晶構造をとる直接遷移型半導体であり、バンドギャップ(3.4 eV)、絶縁破壊電界(3.3 MV/cm)、電子移動度(1000–2000 cm<sup>2</sup>/Vs)、電子飽和速度(2.8×10<sup>7</sup> cm/s)において、Si だけでなく SiC をも上回る優れた物性を示す。パワーデバイスでは高出力、高速、高周波、低損失といった所望のデバイス駆動に対する適合性を理論的に普遍化するために数多くの性能指数が提案されている[9]。最も広く用いられている高周波パワー用途の性能指数の一つ、Johnson 性能指数(Johnson figure of merit, JFM)[10]であり、絶縁破壊電界強度  $E_c$ 、飽和電子速度  $v_s$  を用いて(1.1)式で表される。

$$JFM = \left( \frac{E_c v_s}{2\pi} \right)^2 \quad (1.1)$$

また、トランジスタの高速スイッチング特性に対する熱的制限を考慮した、Keyes 性能指数(Keyes figure of merit, KFM)[11]は、熱伝導率  $\Theta_K$ 、光の速度  $c$  を用いて、

$$KFM = \Theta_K \left( \frac{c v_s}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

で表される。Baliga によって提案された性能指数(Baliga figure of merit, BFM)[12]は、トランジスタの導通損失を反映した低周波応用における性能を比較しており、電子移動度  $\mu_e$  とバンドギャップ  $E_g$  を用いて(1.3)式で表される。

$$BFM = \epsilon_r \epsilon_0 \mu_e E_g^3 \quad (1.3)$$

一方、高周波応用ではスイッチング損失が支配的となることから、Baliga の性能指数(Baliga high-frequency figure of merit, BHFM)[13]は(1.4)式で表される。

$$BHFM = \mu_e E_c^2 \frac{V_g^{1/2}}{2V_{BD}^{3/2}} \quad (1.4)$$

$V_g$  はゲート駆動電圧、 $V_{BD}$  は降伏電圧を示す。また、Shur は高周波、高出力、高温動作を同時に考慮した性能指数(combined figure of merit, CFM)[14]を提案した。

$$CFM = \Theta_K \epsilon_r \epsilon_0 \mu_e v_s E_c^2 \quad (1.5)$$

Si を基準としてこれらの性能指数を比較(表 1.1)すると, GaN の JFM は Si の 270–480 倍, BFM は 17–34 倍, BHFM は 86–172 倍という高い値を示すを示し, 特に高周波応用に優れていることが読み取れる. この他の利点として, GaN は SiC と同様に構成元素やドーパントに As などの有毒物を含まないため, 地球環境に優しい材料であることが挙げられる. さらに, 図 1.4 に示すように GaN は AlN や InN の III-N 系半導体と混晶半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ )を形成できることが特徴であり, 混晶組成比を制御することで, 深紫外(AlN: 6.1 eV)から近赤外域(InN: 0.7 eV)までの幅広いバンドギャップエンジニアリングが可能となる. GaN のパワー半導体応用に向けた研究開発では, この混晶半導体とのヘテロ接合界面を用いた横型素子構造が早くから検討されてきた. 横型素子構造では耐圧確保のためにゲートドレイン間距離  $L_{gd}$  を大きくする手法が取られるが,  $L_{gd}$  の増加はオン抵抗を増加させてしまうことから, 耐圧とオン抵抗はトレードオフの関係にある. 図 1.5 に物性値から見積もられる Si, SiC, GaN の性能限界線と GaN 系パワー半導体のベンチマーク[15]を示す. GaN では既に SiC の性能限界線を超える高耐圧素子が開発されている. GaN 系横型素子は汎用インバータなどの中耐圧(< 600 V)用途での応用が検討されている[16–18]. 一方, SiC では高耐圧(> 1200 V)用途での応用が期待されており, 両者は耐圧によって応用分野が棲み分けられている. 我が国では, SiC パワー半導体を用いた鉄道車両用インバータの実用化が一部始まっており[18], 今日のパワー半導体産業は大きな転換期にある. 近年では, GaN についても高耐圧用途を目指した縦型素子構造に関する結晶成長技術やデバイス技術研究が活発に行われている[19]. また, パワー半導体としてのポテンシャルが SiC や GaN よりも優れた AlN, ダイヤモンド,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に関する研究も始動している[20, 21].

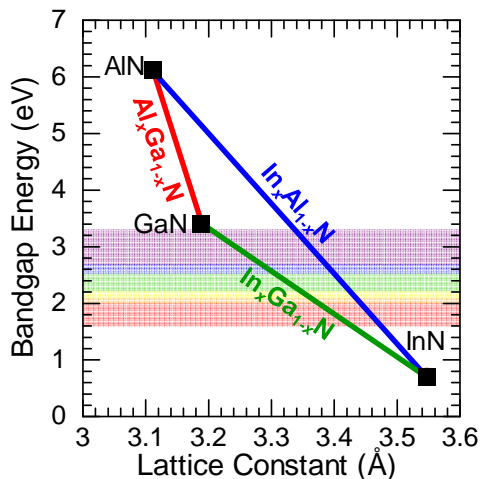


図 1.4 III-N 半導体の格子定数とバンドギャップの関係.

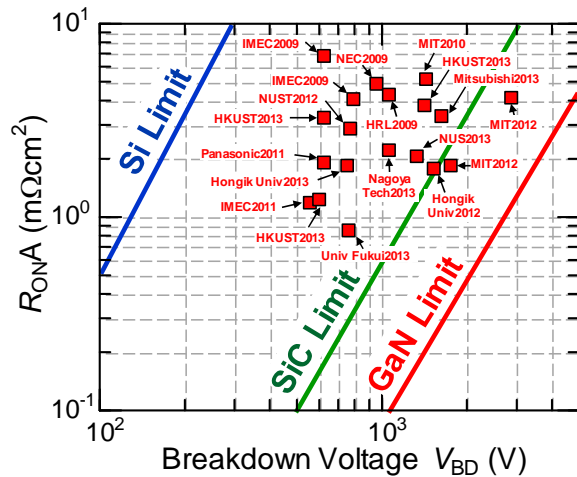


図 1.5 特性オン抵抗  $R_{onA}$  と降伏電圧  $V_{BD}$  の関係及び, GaN デバイスのベンチマーク. 文献[15]を基に作成.

表 1.1 主要半導体材料の 300 K における電子物性及び性能指数. 文献[7]を基に作成.

300K Parameter	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	Diamond	GaN	AlN	InN
Bandgap energy $E_g$ (eV)	1.1	1.4	2.9	3.3	5.5	3.4	6.1	0.7
Transition type	Indirect	Direct	Indirect	Indirect	Indirect	Direct	Direct	Direct
Intrinsic carrier concentration $n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.5 \times 10^{10}$	$1.8 \times 10^{16}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-27}$	$2 \times 10^{-10}$	$9 \times 10^{-34}$	$1 \times 10^{+3}$
Electron mobility $\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	1400	7000–8500	600	800	1900	1000–2000	1100	3600
Hole mobility $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	600	400	40	40	1600	30	14	30
Saturation velocity $v_s$ ( $\times 10^7$ cm/s)	1	1–1.2	1.5	1.8	1.9	1.5–2	1.5	1
Maximum velocity $v$ ( $\times 10^7$ cm/s)	1	2.2	1.9	2.2	2.7	2.8	1.6	4
Critical electric field $E_c$ ( $\times 10^6$ V/cm)	0.3	0.4	4	3	10	3.3	6–15	1
Thermal conductivity $\theta_K$ (W/cmK)	1.5	0.5	5	4.9	6–20	1.5	2	1
Relative permittivity $\epsilon_r$	12	13	9.8	9.8	5.7	9.5–10.4	9.1	15
Johnson figure of merit $JFM$	1	2	400	324	4000	270–480	900–5600	11
Keyes figure of merit $KFM$	1	0.4	4.5	4.8	8.0–27.0	1.4	1.9	0.6
Baliga figure of merit $BFM$	1	13	6	12	80	17–34	100	0.8
Baliga high-frequency figure of merit $BHFM$	1	10	76	57	1500	86–172	314–1960	28
Combined figure of merit $CFM$	1	4	310	275	5400–18000	108–290	480–2980	24



### 1.1.3 GaN 系 HEMT の特徴と問題点

GaN は 2014 年ノーベル物理学賞を受賞した青色発光ダイオード(light emitting diode, LED)の発光半導体材料[22]として一般的に知られているが, 電子デバイスは 1993 年に Khan らによって金属-半導体電界効果トランジスタ(metal-semiconductor FETs, MESFETs)が最初に発表された[23]. その後, AlGaIn/GaN 系などのヘテロ接合結晶成長技術が進展し, デバイス構造もヘテロ接合電界効果トランジスタ(heterojunction FET, HFET), 又は高電子移動度トランジスタ(high electron mobility transistor, HEMT)が報告され[24], 以後こちらが主流となっている. 以下に AlGaIn/GaN をモデルに, ヘテロ接合界面における電子励起メカニズムと HEMT の特徴について述べる.

GaN 結晶内部では, イオン半径の大きな Ga 原子と小さな N 原子が互いに歪んだ四面体配置に配列するため, 自発分極が発生する. GaN の上にボンド長の短い AlGaIn 薄膜を成長すると, 発生する引張歪みによってピエゾ分極が加わる. この二つの分極効果により, AlGaIn/GaN ヘテロ接合界面には正の固定電荷が発生し, これに対応して GaN 内には自由電子から成る 2 次元電子ガス(two dimensional electron gas, 2DEG)が誘起される(図 1.6). このときの自由電子濃度は GaAs 系の 5 倍程度高い  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  を示し, これをチャンネルに用いたのが HEMT である. GaN 系 HEMT は, ドナー不純物を添加しなくても高濃度な 2DEG が得られるため, イオン化不純物散乱の影響がないなど, デバイス構造上のメリットに加え, 前述した優れた電子物性から, 高周波で且つ高出力という Si では実現できなかった新しい応用領域の開拓が可能になる[25].

一方, GaN 系 HEMT は, パワー半導体に応用する場合閾値電圧が負値となるノーマリーオン動作[26]という問題や, 図 1.5 に示す様に, GaAs 系 HEMT と比較してショットキーゲートリークが 2, 3 桁大きい[27]という問題がある. ショットキーゲート構造に起因する漏れ電流は, 順方向のゲートスイングを制限し, トランジスタ特性を著しく劣化させるため, パワー半導体応用では低減が必須である. また, フェイルセーフの観点から, 回路設計上ノーマリーオフ動作が望まれる. これらの課題に対してリセス型の金属-絶縁膜-半導体(metal-insulator-semiconductor, MIS)構造が検討されている. これは, ゲート直下の AlGaIn 層を選択的にエッチングするリセス構造によって

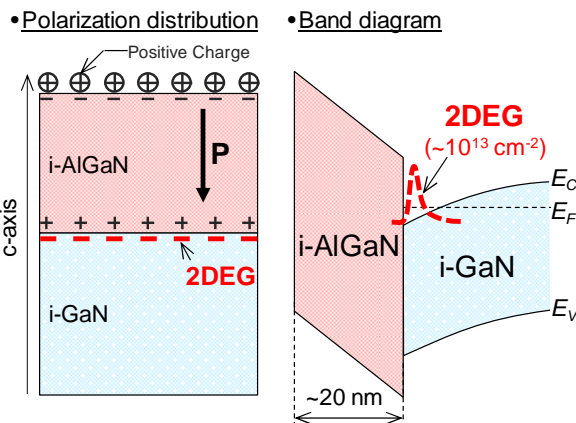


図 1.6 AlGaIn/GaN ヘテロ接合における 2DEG 発生メカニズムの概要.

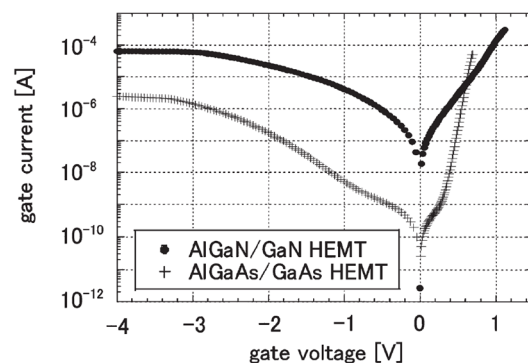


図 1.7 AlGaAs/GaAs 及び AlGaIn/GaN HEMT の  $I_g$ - $V_{gs}$  特性.[27]より引用.



2DEG を空乏させ、ゲート誘電膜の高いポテンシャル障壁によってゲートに流れる漏れ電流を抑制する手法である。難酸化性の GaN では堆積誘電膜による MIS 構造の形成が検討されており、これまでに SiO<sub>2</sub> [28–34], SiN<sub>x</sub> [35–40], HfO<sub>2</sub> [41, 42], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42–58] など多様なゲート誘電膜を用いた MIS 構造が報告されている。

#### 1.1.4 ゲート誘電材料の候補

前節で述べたように、ゲート誘電膜の候補としては SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など、様々な誘電体材料が検討されている。MIS 型デバイスにおけるゲート誘電膜に求められる項目としては、(1) 高誘電率(high-*k*)材料であること、(2) 絶縁破壊電界が高いこと、(3) 十分な伝導帯不連続をもつこと、(4) 熱的・化学的に安定であること、(5) ピンホールフリーで膜厚均一性が高いことが挙げられる。デバイス特性において高い電流利得を得るためには、単位面積当たりのゲート容量を大きく保つ必要があり、(1)が要求される。また、パワー半導体に応用する際、(2)はゲートスイング量の延伸を決定付ける重要な因子となる。MIS 構造によって低ゲートリークを実現するためには、ゲート誘電膜へのキャリア注入の抑制が鍵となる。GaN 系 HEMT の伝導に寄与するキャリアは電子であるため、ゲート誘電膜と AlGaN 層或いは GaN 層では(3)が重要となる。具体的にはショットキーエミッションを抑制するために伝導帯不連続(conduction band offset)は 1.0 eV より大きくなければならない[59]。(4)と(5)は動作安定性、信頼性の観点から必要とされる。図 1.8 に誘電体材料のバンドギャップと誘電率の関係[60]を、図 1.9 に Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N/GaN と誘電材料が接合したときの電荷中性点(charge neutrality level, CNL)モデルから算出されたバンドアライメント[61]を示す。単純酸化物の SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は大きなバンドギャップをもつ反面、誘電率が high-*k* 材料よりも低いという欠点がある。一方遷移金属酸化物の high-*k* 材料は誘電率が高いがバンドギャップが小さい。Type I の接合において大きいバンド不連続を得るためには、より大きいバンドギャップをもつ材料を選択する必要がある。したがって、半導体材料に応じて適切な絶縁材料を選択する必要がある。本研究では、GaN との伝導帯不連続が 2.1 eV と大きく、8~10 の高い誘電率を有するアモルファス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に着目した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はワイドバンドギャップ(6.0–8.8 eV)で、同程度のバンドギャップを持つ SiO<sub>2</sub> (3.9)よりも誘電率が高い。また、高い絶縁破壊電界(8–10 MV/cm)を有し熱的・化学的にも安定であることから、GaN 系 MIS デバイスにおけるゲート誘電材料として有望である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の堆積手法としては、膜厚均一性、制御性、段差被覆性に優れ、(5)の要求を満たす、原子層堆積(atomic layer deposition, ALD)法を検討した。ALD 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜開発の歴史は古く、SiO<sub>2</sub> に代わる絶縁膜[62]や太陽電池の表面・裏面保護膜[63, 64] などへの応用が期待されている。

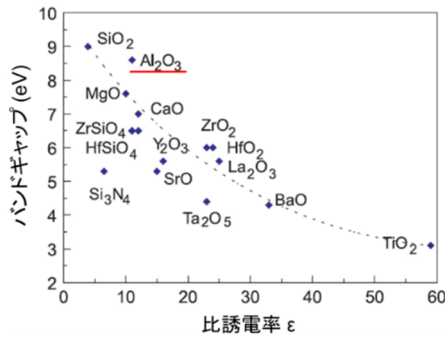


図 1.8 誘電体材料におけるバンドギャップと比誘電率の関係.

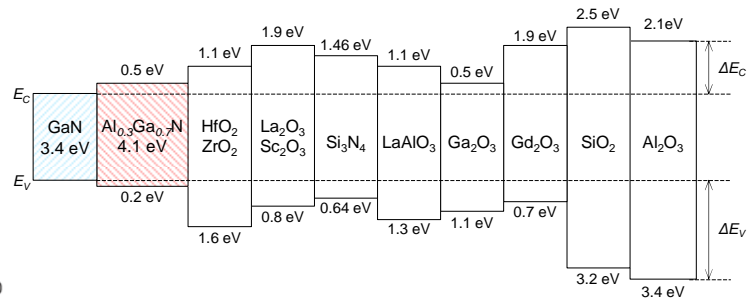


図 1.9  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$  と各種誘電体材料とのバンドアライメント.

### 1.1.5 GaN 系 MIS-HEMT の特徴と問題点

GaN 系トランジスタに関する研究は過去 10 年間で大きく進展し、今日では、横型素子や縦型素子で耐圧 600~1200 V 級の高効率コンバータが報告されるまでに至っている[65]. 一方、MIS-HEMT については実用化を阻む課題が山積している. 図 1.10 にそれぞれ(a) AlGa<sub>n</sub>/GaN HEMT 基本形, (b) MIS(MOS)-HEMT, (c) リセス型 MIS(MOS)-HEMT, (d) GaN cap 層付リセス型 MIS(MOS)-HEMT の構造を示す. パワー半導体用途での MIS 構造の最大の利点はゲートリークを抑制しつつ、ゲートスイング(入力電圧範囲)の延伸を享受できることにある. さらに、MIS 構造は図 1.10(c), (d)に示す AlGa<sub>n</sub> 層厚を薄層化するリセス構造と組み合わせることで、ゲート直下の 2DEG 生成を抑制しノーマリーオフ動作を実現することができる. しかし、MIS-HEMT のデバイス特性は MIS 構造やリセス構造の作製プロセスに大きく左右されてしまう. GaN 系 MIS デバイスにおけるゲート誘電膜と窒化物半導体の異種接合界面(MIS 界面)は、Si/SiO<sub>2</sub> 界面のように良好ではなく、原子配列や周期性の乱れなどに起因して、界面準位が高密度に存在することが知られている. 一般的に、MOSFET 等に代表される MOS 界面では、界面準位がキャリアのクーロン散乱中心の働きをすることで、キャリア移動度の低下を招くことが問題となるケースが多い. 一方、HEMT におけるキャリア走行層は、図 1.10 で示されるように、AlGa<sub>n</sub>/GaN 界面近傍の GaN 側に存在し、MIS 界面とは AlGa<sub>n</sub> 障壁層を隔てて空間的に分離されている. 故に、窒化物半導体/絶縁膜界面に生じる界面欠陥準位が、キャリアのクーロン散乱中心として直接作用することは考えにくい. Huang らは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜を有する MIS-HEMT の伝達特性において、DC 及びパルス電流電圧(*I-V*)測定でゲート電圧  $V_g$  を徐々に大きく印加してヒステリシスを測定すると、閾値電圧の変動が生じることを報告した[66, 67]. この結果は、MIS 界面における深い界面準位が、キャリアの捕獲中心として働き、特性劣化要因となることを示唆している. したがって、GaN MIS-HEMT の特徴を活かし、それと同時に高信頼性を得るためには、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜と窒化物半導体との異種接合界面特性を改善し、閾値電圧変動を恒久的に解決することが求められる. これまでに、MIS 界面特性の改善に向けた試みとしては、誘電膜形成前に窒化物半導体表面を N<sub>2</sub>O や NH<sub>3</sub> ガスを用いてプラズマ処理する方法が提案され、界面準位密度が低減されることが報

告されている[68,69]. しかしながら, プラズマプロセスはプラズマダメージの懸念があり, 高コスト処理で,  $\text{NH}_3$  などの有害ガスを用いるため, よりダメージフリーで簡便な処理方法であることが望ましい. また, 図 1.10(c), (d)のデバイス構造においてはゲート誘電膜堆積前にリセス加工プロセスが追加される. リセス構造を得るための AlGaIn 層の選択的エッチングには, しばしば  $\text{Cl}_2$  系の ICP (inductively coupled plasma) ドライエッチングが用いられるが, 高度な加工精度が要求され, 実用化の上では, 再現性の確保が課題となっている. また, 近年では ICP ドライエッチングによって AlGaIn 層に窒素空孔関連欠陥が導入され, リセス形成後の MIS 界面で界面準位密度が増加することが報告されており[70], ICP ドライエッチングに代わる低損傷選択エッチングプロセス等が検討されている[71].

AlGaIn 層上に GaN キャップ層を設けるキャップ層付リセス型 MIS(MOS)-HEMT(図 1.10(d))は, 近年多数報告されている. GaN cap 層の成長は合金組成を均一化し平坦化する傾向があり, これらは AlGaIn 層上の表面の不均一性を効果的に抑制することができる. また, cap 層無しの構造(c)と比較すると, 圧電分極効果によって高いショットキー障壁高さを得るため, 逆方向リーク電流を抑制することができる[72]. また, n 型 GaN cap 層を用いることによりコンタクト抵抗を下げることもできる. また比較的厚い GaN cap 層は, 電荷捕獲中心として作用する AlGaIn 表面準位の表面パッシベーション膜として代用することができる[73, 74]. 構造(c)と(d)では誘電体と接合する半導体層がそれぞれ AlGaIn 層と GaN cap 層により異なるため, MIS 界面品質にも影響することが考えられる[75].

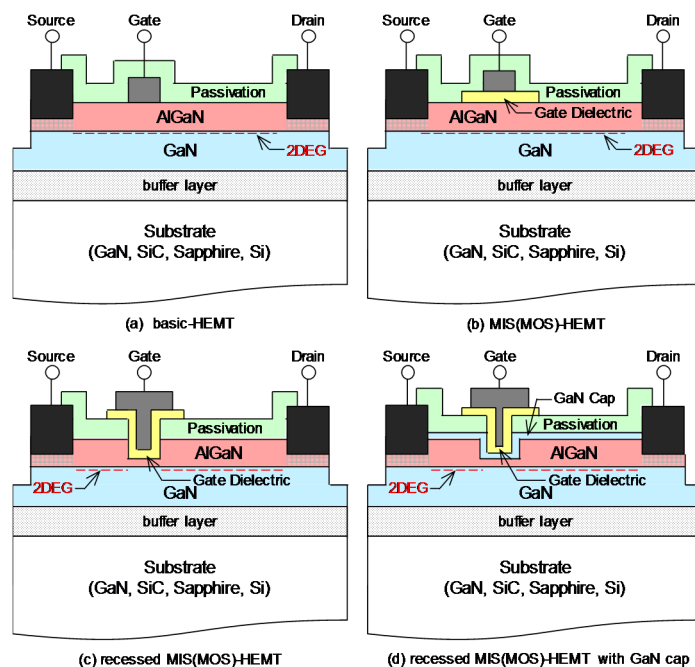


図 1.10 GaN 系 HEMT の代表的な構造.

- (a) HEMT, (b) MIS(MOS)-HEMT, (c) リセス型 MIS(MOS)-HEMT,  
(d) GaN cap 層付リセス型 MIS(MOS)-HEMT.

## 1.2 研究目的

本研究では、GaN 系 MIS-HEMT において問題となっているゲート誘電膜/窒化物半導体の界面品質に起因した閾値電圧変動を解決し、GaN 界面物性に関する本質的な理解を深めることを主目的とする。この主目的達成に向けた研究テーマとして以下の 5 題目を取り上げ、各主題目で小目的を設定した。

### ① 原子層堆積(ALD)法に関する研究

本研究では、GaN MIS-HEMT に最適な ALD プロセスを明らかにすることを目的として、種々の酸化剤を用いたときの  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キャパシタの絶縁性を評価し、リーク電流の電荷伝導機構解析から高絶縁ゲート誘電膜を得るための知見を得る。

### ② プラズマ誘起損傷に関する研究

本研究では、誘電膜形成過程にプラズマを用いることで GaN に導入される誘起損傷について電氣的・物理的評価を行い、損傷の全容を明らかにすることを目的とする。

### ③ 堆積後熱処理と界面制御に関する研究

GaN MIS 界面特性の向上と ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の改質の両立を目的として高温高压の水蒸気を熱処理雰囲気を用いた堆積後熱処理を提案する。

### ④ 電流コラプスに関する研究

研究課題③で提案した高温高压水蒸気の熱処理プロセスの親和性と GaN デバイスへの影響を評価することを目的として、GaN 系 HEMT における電流コラプスの評価を行う。

### ⑤ 閾値電圧不安定性の評価に関する研究

GaN 系 MIS-HEMT の閾値電圧変動を抑制することを目的として、研究課題①～④で得られた知見及びプロセス技術を基にトランジスタ特性を評価する。最終的に本研究で提案したプロセス技術の優位性について評価する。

## 1.3 本論文の構成

本論文は、第 1 章「序論」から第 6 章「結論」までの全 6 章で構成される。各章の概要について 1.2 節で述べた 5 つの主研究題目と関連付けて以下に示す。また、図 1.11 に本論文の構成骨子概略を示す。

第 2 章「原子層堆積  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の形成と評価」では、異なる酸化剤( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  プラズマ)を用いて原子層堆積した GaN 上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  構造の絶縁性、化学結合状態、バンドギャップを評価し、GaN MIS-HEMT に最適な ALD 酸化剤について検討した結果を述べる(研究題目①)。

第 3 章「誘電膜形成過程において GaN に導入されるプラズマ誘起損傷」では、まず、ALD プロセス時に酸化剤として  $\text{O}_2$  プラズマを用いることによって、MIS キャパシタの容量電圧(C-V)特性で観察される特徴的な劣化現象、フェルミレベル・ピニングについて述べる。さらに、高分解能透過電子顕微鏡法などを用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キ

ャパシタの断面を直接観察し、フェルミレベル・ピーニングが生じた原因について解析する。さらに、プラズマ損傷が導入された機構についても言及する(研究題目②)。

第4章「 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS 構造における高圧水蒸気処理の効果」では、ALD 堆積後の熱処理として高温高圧水蒸気雰囲気を用いた堆積後熱処理“高圧水蒸気処理”を新たに提案し、その効果について多角的に評価を行った。まず高圧水蒸気処理の原理と温度・圧力条件について述べ、MIS キャパシタの  $C$ - $V$  特性評価から界面準位密度を算出し、既存の堆積後熱処理と比較した。物性評価としては、二次イオン質量分析や原子間力顕微鏡法、X 線光電子分光法などを用いて、高圧水蒸気処理の反応機構について考察した。さらに、 $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  MIS-HEMT の直流伝達特性から、本研究の主目的である閾値電圧変動の抑制効果を検証した結果について述べる(研究題目③, ⑤)。

第5章「高圧水蒸気処理による  $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  HEMT の電流コラプス低減」では、 $\text{GaIn}$  系 HEMT で問題となっている電流コラプスに対して、 $\text{AlGaIn}$  表面処理として第4章で提案した高圧水蒸気処理を施した際の効果について論じる。本章は本論文で掲げた目的に対して直接的な関わりを持たず、高圧水蒸気処理技術の展開例として、 $\text{GaIn}$  系デバイスプロセスに有用であることを示す(研究題目④)。

第6章「結論」では、本論文に関する研究課題と得られた成果を精査、総括し、結論を述べる。最後に、本論文に係る研究業績目録及び、謝辞を述べ結びとする。

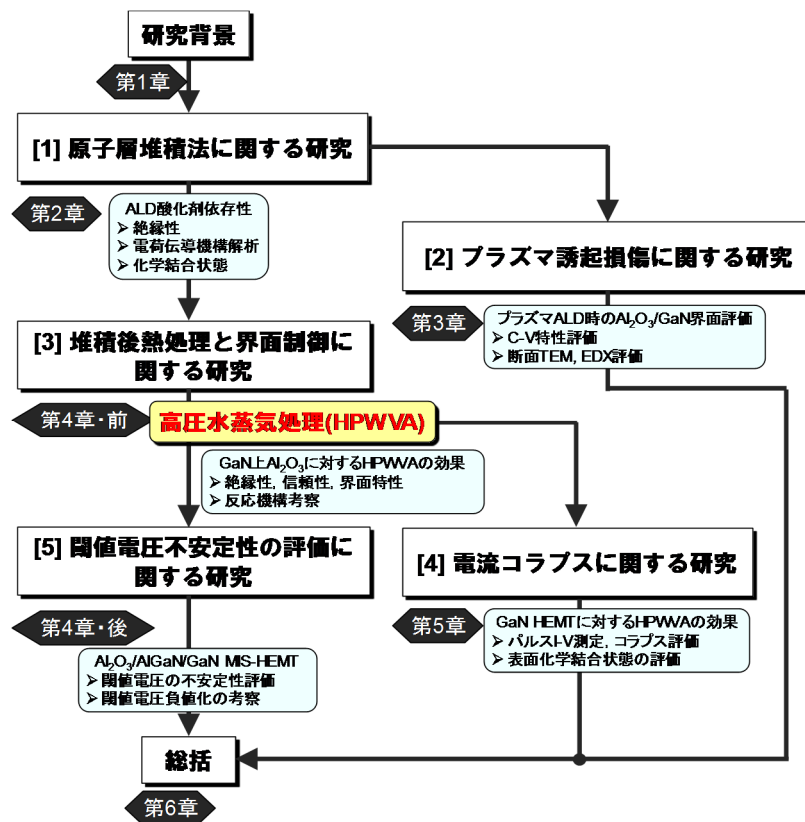


図 1.11 本論文の構成骨子概略。

## 参考文献

- [1] BP Statistical Review of World Energy, <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/electricity.html>.
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁, 「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書 2015), <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2015pdf/>.
- [3] 環境省, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/shiryo.html#06>.
- [4] 岩室憲幸 監修: エレクトロニクスシリーズ 次世代パワー半導体の高性能化とその産業展開, シーエムシー出版, (2015).
- [5] 大橋弘通, 葛原正明 編著: 半導体デバイスシリーズ 4 パワーデバイス, 丸善出版 (2011).
- [6] H. Ohashi, I. Omura, S. Matsumoto, Y. Sato, H. Tadano, and I. Ishii, *IEICE Trans. Commun.*, **E87-B**, 12, 3422 (2004).
- [7] B. Gil: OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices, OXFORD UNIVERSITY PRESS (2013).
- [8] 高橋清 監修, 長谷川文夫, 吉川昭彦 編著: ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版 (2006).
- [9] 渡邊幸志, *真空*, **52**, 6, 351 (2009).
- [10] E. O. Johnson, *RCA rev.*, **26**, 163 (1965).
- [11] R. W. Keyes, *Proc. IEEE*, **60**, 225 (1972).
- [12] B. J. Baliga, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1759 (1982).
- [13] B. J. Baliga, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **10**, 1811 (1989).
- [14] M. S. Shur and R. F. Davis: GaN-base Materials and Devices, Growth, Fabrication, Characterization and Performance, World Scientific Pub. Co. Inc, Chap.3, p.179 (2004).
- [15] M. Kuzuhara, T. Tokuda, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **62**, 2, 405 (2015).
- [16] 大野泰夫, *FED Review*, **1**, 13 (2002).
- [17] 葛原正明, *電子情報通信学会論文誌 C*, **J90-C**, 12, 960 (2007).
- [18] 三菱電機, <http://www.mitsubishielectric.co.jp/news/2013/0326-b.html>
- [19] T. Kachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 100210 (2014).
- [20] T. P. Chow, R. Tyagi, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **41**, 8, 1481 (1994).
- [21] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 013504 (2012).
- [22] The Nobel Prize in Physics 2014 Press Release, The Official Web Site of the Nobel Prize, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/press.html)
- [23] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattarai, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **62** 1786 (1993).
- [24] M Asif Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. W. Brum, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1121 (1994).
- [25] U. K. Mishra, P. Parikh, Y. -F. Wu, *Proc. IEEE* **90**, (2002) 1022-1031.

- [26] T. Hashizume, S. Ootomo, T. Inagaki, and H. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol.* B21, 1828 (2003).
- [27] S. Mizuno, Y. Ohno, S. Kishimoto, K. Maezawa, and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 5125-5126.
- [28] T. Sawada, Y. Ito, K. Imai, K. Suzuki, H. Tomozawa, and S. Sakai, *Appl. Surf. Sci.* 159 (2000) 449.
- [29] D. Mistele, T. Rotter, K. S. Röver, S. Paprotta, M. Seyboth, V. Schwegler, F. Fedler, H. Klausning, O.K. Semchinova, J. Stemmer, J. Aderhold, and J. Graul, *Mater. Sci. Eng.* B93 (2002) 107.
- [30] Y. Nakano, T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 25, 4756 (2002).
- [31] K. Matocha, R. J. Gutmann, and T. P. Chow, *IEEE Trans. Elec. Dev.* **50**, No. 5, (2003).
- [32] Y. Niiyama, T. Shinagawa, S. Ootomo, H. Kambayashi, T. Nomura, and S. Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, 6. 2032 (2007).
- [33] A. Taube, R. Kruska, M. Borysiewicz, S. Gieraltowaska, E. Kaminska, and A. Piotrowska, *Acta Phys. Polonica A*, **120**, 6-A (2011).
- [34] S. Takashima, Z. Li, and T. P. Chow, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 8S, 08JN24 (2013).
- [35] C. Bae, C. Krug, G. Lucovsky, A. Chakraborty, and U. Mishra, *J. Appl. Phys.* **96**, 2674 (2004).
- [36] P. Kordoš, G. Heidelberger, J. Bernát, A. Fox, M. Marso, and H. Lüth, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143501 (2005).
- [37] W. Huang, T. Khan, and T. P. Chow, *J. Elec. Mater.* **35**, 4 (2006).
- [38] H. Kambayashi, Y. Satoh, S. Ootomo, T. Kokawa, T. Nomura, S. Kato, and T. P. Chow, *Solid-State Elec.* **54** (2010) 660-664.
- [39] E. A. Alam, I. Cortés, M. -P. Besland, A. Goullet, L. Lajaunie, P. Regreny, Y. Cordier, J. Brault, A. Cazarré, K. Isoird, G. Sarabayrouse, and F. Morancho, *J. Appl. Phys.* **109** 084511 (2011).
- [40] T. Oka, and T. Nozawa, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **29**, 7 (2008).
- [41] S. Arulkumaran, L. Z. Hong, N. G. Ing, S. L. Selvaraj, and T. Egawa, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 031001.
- [42] M. Higashiwaki, Z. C. R. Chu, T. Pei, S. Keller, U. K. Mishra, N. Hirose, T. Matsui, and T. Mimura, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053513 (2009).
- [43] B. L. Swenson, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **106**, 064902 (2009).
- [44] M. Fagerlind, F. Allerstam, E. Ö. Sveinbjörnsson, N. Rorsman, A. K.-Georgieva, A. Lundaskog, U. Forsberg, and E. Janzén, *J. Appl. Phys.* **108**, 014508 (2010).
- [45] K. You, H. Jiang, D. Li, X. Sun, H. Song, Y. Chen, Z. Li, G. Miao, and H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 121109 (2012).
- [46] C. Liu, E. F. Chor, and L. S. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173504 (2006).
- [47] Y. C. Chang, M. L. Huang, Y. H. Chang, Y. J. Lee, H. C. Chiu, J. Kwo, and M. Hong, *Microelec. Eng.* **88** (2011) 1207-1210.

- [48] T. Hashizume, S. Ootomo, and H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2952 (2003).
- [49] T. Hashizume, S. Anantathanasarn, N. Negoro, E. Sano, H. Hasegawa, K. Kumakura, and T. Makimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L777.
- [50] P. D. Ye, B. Yang, K. K. Ng, J. Bude, G. D. Wilk, S. Halder, J. C. M. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063501 (2005).
- [51] Y. Q. Wu, T. Shen, P. D. Ye, and G. D. Wilk, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 143504 (2007).
- [52] C. Ostermaier, H. –C. Lee, S. –Y. Hyun, S. –I, Ahn, K.-W. Kim, H.-I. Cho, J. –B. Ha, and J. –H. Lee, *Phys. Stat. Sol. C* **5**, 6, 1992-1994 (2008).
- [53] K. Ooyama, H. Kato, M. Miczek, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 5426-5428.
- [54] Z. H. Liu, G. I. Ng, S. Arulkumaran, Y. K. T. Maung, K. L. Teo, S. C. Foo, and V. Sahnuganathan, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 223501 (2009).
- [55] H. –S. Yun, and K. –H. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 2 (2009) 707-711.
- [56] M. Kanamura, T. Ohki, T. Kikkawa, K. Imanishi, T. Imada, A. Yamada, and N. Hara, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **31**, 3 (2010).
- [57] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 080201.
- [58] C. Mizue, Y. Hori, M. Miczek, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 021001.
- [59] J. Robertson, *J. Appl. Phys.*, **28** (2004) 265-291.
- [60] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 3, 1785 (2000).
- [61] J. Robertson, and B. Falabretti, *J. Appl. Phys.*, **100**, 014111 (2006).
- [62] T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hegde, I. J. R. Baumvol, and G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4001 (1999).
- [63] O. Kyrylov, R. Cremer, and D. Neuschütz, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 203-207.
- [64] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. v. d. Sanden, and W. M. M. Kessekes, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **16**, 461 (2008).
- [65] G. Meneghesso, M. Meneghini, D. Bisi, I. Rossetto, T. –L. Wu, M. V. Hove, D. Marcon, S. Stoffels, S. Decoutere, E. Zanoni, *Microelectron. Reliab.*, in press 2015.
- [66] S. Huang, S. Yang, J. Roberts, and K. J. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 110202 (2011).
- [67] S. Huang, S. Yang, J. Roberts, and K. J. Chen, *Phys. Stat. Sol. C*, **9**, 3–4, 923 (2012).
- [68] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume, *Phys. Stat. Sol. C*, **9**, 6, 1356 (2012).
- [69] S. Huang, Q. Jiang, S. Yang, Z. Tang, and K. J. Chen, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **34**, 2 (2013).
- [70] Z. Yatabe, J. T. Asubar, T. Sato, and T. Hashizume, *Phys. Stat. Sol. A*, **212**, 5, 1075 (2015).
- [71] Y. Wang, M. Wang, B. Xie, C. P. Wen, J. Wang, Y. Hao, W. Wu, K. J. Chen, and B. Shen, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **34**, 11 (2013).
- [72] E. L. Piner, J. C. Roberts, *IEEE MTT-S 2010 Workshop WME IMS*, 2010.



- [73] S. Pearton: GaN and ZnO-based Materials and Devices, pp.219–220, Springer Series in Materials Science 156, Springer 2012.
- [74] J. G. Felbinger, M. V. S. Chandra, Y. Sun, L. F. Eastman, J. Wasserbauer, F. Faili, D. Babic, D. Francis, F. Ejeckam, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **28**, 948 (2007).
- [75] M. Tapajna, M. Jurkovic, L. Valik, S. Hasclik, D. Gregusova, F. Brunner, E. –M. Cho, T. Hashizume, and J. Kuzumik, *J. Appl. Phys.*, **116**, 104501 (2014).

## 第2章 原子層堆積 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の形成と評価

### 2.1 はじめに

アモルファス Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、高誘電率(8–10)、高絶縁破壊電界(8–10 MV/cm)、ワイドバンドギャップ(6.0–8.8 eV)、熱的・化学的に安定といった特徴を示す透明酸化物誘電体であり、GaN との接合において高い伝導帯不連続  $\Delta E_c$  (~2.1 eV) を有していることから、ゲート誘電膜材料として有望である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜は ALD 法[1-4]、化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) 法[5]、スパッタ法[6, 7]、陽極酸化法[8]、電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) 酸化法[9] など様々な手法によって形成される。その中でも、ALD 法は CVD 法やスパッタ法と比較して膜厚均一性、膜厚制御性、段差被覆性において秀でており、ゲート誘電膜の形成手法として有望である。実際に国際半導体技術ロードマップ (international technology roadmap for semiconductors, ITRS) は、微細化が進む金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, MOSFETs) の high- $k$  ゲート誘電膜の堆積技術として ALD 法を取り上げている[10]。

ALD 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜は、有機金属化合物前駆体と反応(酸化)前駆体によって形成される。有機金属前駆体にはトリメチルアルミニウム (trimethylaluminum, TMA, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al) が一般的に用いられているが、酸化剤は H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> プラズマなど複数の選択肢があり、選択した酸化剤によって膜質が異なる[11]。GaN 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては、酸化剤の異なる膜質や界面評価に関する報告が少なく、GaN MIS-HEMT に最適な原子層堆積手法は定かではない。本研究では、H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> プラズマをそれぞれ酸化剤に用いて、GaN 上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を原子層堆積し、電気的特性を評価することで最適な酸化剤の検討を行った。

### 2.2 原子層堆積法の原理

ALD 法の起源は、1960 年代ソビエト連邦の V. B. Aleskovskii らが主導した”molecular layering (ML) 技術” [12, 13] と、1970 年代のフィンランドの T. Suntola らが発明した”原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy, ALE) 技術” [14] の 2 通りの説がある。その後、ALD 技術は微細化技術の進展を背景に、1990 年代から 2000 年代にかけて急速に進歩した[15]。ALD 法とは、自己制限的な気固反応に基づいた連続的な真空成膜技術と定義される。ALD 反応プロセスを図 2.1 に以下に示す。ALD では、以下に示す 4 step を 1 サイクルとして、目的生成物を堆積する。

#### #1 前駆体 A 供給

温度が均一に保持された反応チャンバーに、ガス化した前駆体 A が供給されると、基板表面種と化学吸着し、単分子膜を形成する。全ての表面サイトが飽和すると、反応は自己停止する(自己停止機構)。

## #2 パージ

余剰前駆体 A 及び反応副生成物は、不活性ガスの供給によってパージされる。

## #3 前駆体 B 供給

反応チャンバーに A と異なるガス化した前駆体 B が供給されると、基板表面における単分子膜と化学反応し、目的生成物となる固相を形成する。全ての表面サイトが飽和すると反応は自己停止機構が作用し、基板表面で 1 原子層が堆積される。

## #4 パージ

余剰前駆体 B 及び反応副生成物は、不活性ガスの供給によってパージされる。

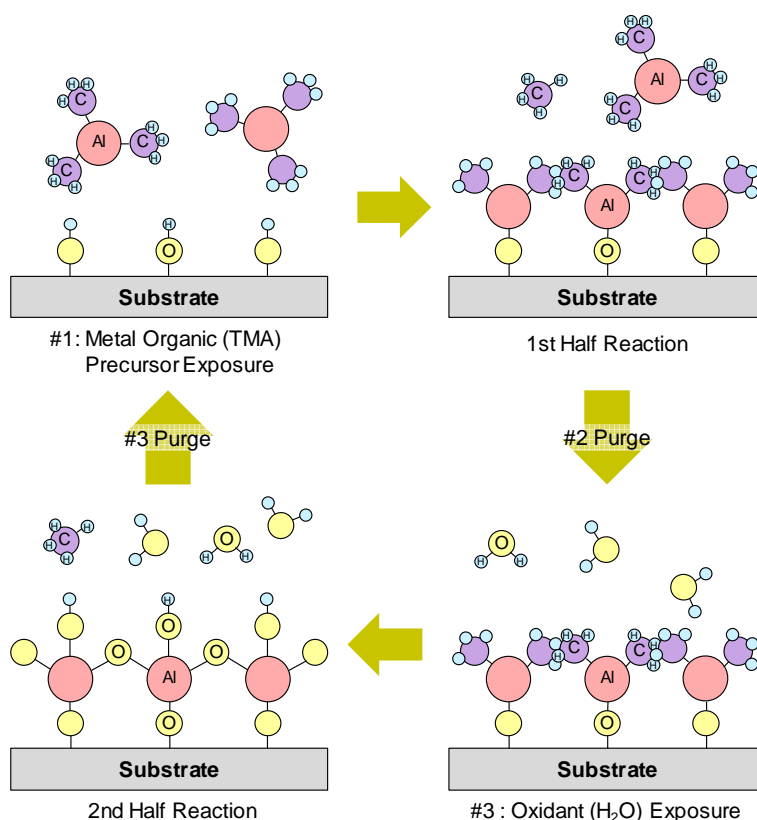


図 2.1 4step (#1~#4)を 1 サイクルとした典型的な ALD 反応模式図。

ALD 反応は前駆体の供給と反応を分離した上で、ステップ毎に反応が完了するため、CVD 法よりも緻密でピンホールフリーの均一な成膜ができる。また、サイクル数のコントロールにより、原子層オーダーでの膜厚制御を可能とする。さらに、下地の形状に因らず原理的に 100%の段差被覆性を実現するため、高アスペクト比の構造への成膜が可能である。今日では有機金属化合物の開発が進み、酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物、三元化合物、半導体、金属、ポリマーなどの多種多様な材料の原子層堆積が可能となっている[16]。近年では、ALD による AlN [17]や GaN [18,19]といった窒化物半導体の実現も報告されている。ALD 法はこれらの優れた特徴によって、配線接続コンタクト部へのバリア形成プロセスや、微細 CMOS における high-*k* ゲートス

タックの形成など、多くの場面で応用されている[20]. ALD はステップ#3 の反応活性化手段において、熱 ALD (thermal ALD, T-ALD)法とプラズマ誘起 ALD (plasma-assisted ALD, PA-ALD)法に大別することができる. 熱 ALD 法は装置の簡略化や低コスト化が可能だが、用いる反応前駆体によっては反応活性に乏しく、原料由来の不純物が残留或いは空孔が混入し、緻密な膜ができにくいなどの問題がある. 一方、プラズマ ALD はプラズマ誘起によって生成される活性種を供給して反応を促進する手法であり、基板直上でプラズマを点灯する、ダイレクト PA-ALD 法と、プラズマをチャンバー外で点灯し、電氣的に中性なフリーラジカルを拡散によって基板へ輸送するリモート PA-ALD 法がある. ダイレクト PA-ALD 法では、ラジカル以外のイオンや電子も反応に寄与するため、非弾性衝突による基板のプラズマ誘起損傷が懸念される. プラズマによる損傷評価については第 3 章で述べる. 一方、リモート PA-ALD では基板が直接プラズマに暴露されないため損傷は回避できるが、ラジカルの平均自由行程を考慮する必要がある. 熱 ALD 法と比較して PA-ALD 法は、成膜速度の向上やプロセスの低温化を図り[21-23], 膜中残留不純物の少ない高緻密膜の形成[24]が期待できる.

図 2.2 に本研究で用いた ALD 装置 (AFTEX600, MES-AFTY 製) の概略構成図を示す. 本装置は、主に原料ガス供給系統、インジェクタ、反応チャンバー、プラズマ源、排気系統で構成されている. 全てのガスはエアオペレートバルブの開閉を 0.01 s 単位でシーケンス制御することで供給される. 原料ガス導入ラインは有機金属化合物 TMA 用と、酸化剤用の 2 系統で構成されており、原料供給後に不活性ガスの  $N_2$  でパージされる. 排気系はドライポンプ (最大排気  $\sim 3.0$  Pa) を用いて減圧した. 原料供給にはキャリアガスを用いずに、加熱した原料タンクの蒸気と反応チャンバーの真空との差を利用することで、原料のみをガス化して供給した. TMA 容器は常時  $25^\circ\text{C}$  で飽和蒸気圧 1.46 kPa の状態に、 $H_2O$  容器は常時  $40^\circ\text{C}$  で飽和蒸気圧 7.35 kPa の状態にそれぞれ保持されている. これらの液相原料は容器から直接供給すると、気化熱によって温度が低下し、プロセス中に供給量の揺らぎが生じるため、バッファタンク内に一旦気相状態で貯蔵し、タンク内の圧力を制御することで供給量の揺らぎを解消した.  $O_3$  の生成は、高純度の  $O_2$  ガスを沿面放電方式のオゾン発生装置 (OP-20W-2T, 岩崎電気製) に通過させることで実現した. 基板に対してガスフローは水平方向であり、基板はヒータによって最大  $300^\circ\text{C}$  まで加熱される. ターゲットは最大で  $\phi 150$  mm (6 インチ) まで導入可能である. プラズマ源は、接地電極と高周波電源 (13.56 MHz, 最大 400 W) に接続された、電力電極が平行平板状の容量結合型プラズマ (capacitively coupled plasma, CCP) を用いた. インピーダンス整合はマッチングネットワークを用いて反射電力が最小 (出力電力のおよそ 1% 未満) になるように調整した. 平行平板電極は基板から 30 mm 離れたチャンバー上部に配置しており、プラズマ点灯によって電離、生成されたイオンや電子は電極間に拘束され、電荷を持たない O ラジカルのみが拡散によって基板に供給されると考えられる. 故に、本研究で用いた装置は、リモート PA-ALD 法を疑似的に想定した構造といえる. また、反応チャンバーに石英製の観察用ポートがあり、発光分光解析法 (optical emission spectroscopy, OES) を用いてプラズマの発光スペクトルを解析することが可能である. OES の発光スペクトル解析については次章で述べる.

ALD プロセスにおけるガスフローシーケンスを図 2.3 に示す. ALD では原料ガス及びパージガスはパルス状に供給される. GaAs [25]や GaN [26]などの III-V 族半導体では, TMA を最初に供給することにより, "self-cleaning effect"と呼ばれる Ga 酸化物の除去効果が期待できる. そこで, 本論文における全ての ALD ガスフローシーケンスでは TMA フェーストを採用し, (1) TMA 供給, (2) N<sub>2</sub> ガスパージ, (3) H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, 或いは O<sub>2</sub> (PA-ALD 用)酸化剤供給, (4) RF 電力印加(PA-ALD 時のみ), (5) N<sub>2</sub> ガスパージ, の 5 段階とした. 尚, (2)及び(5)の後に, 反応チャンバをベース圧力まで減圧するための待機時間を設けた. (1)から(5)までのフローを 1 サイクルとして, 所望の膜厚が得られるまで連続的に成膜した.

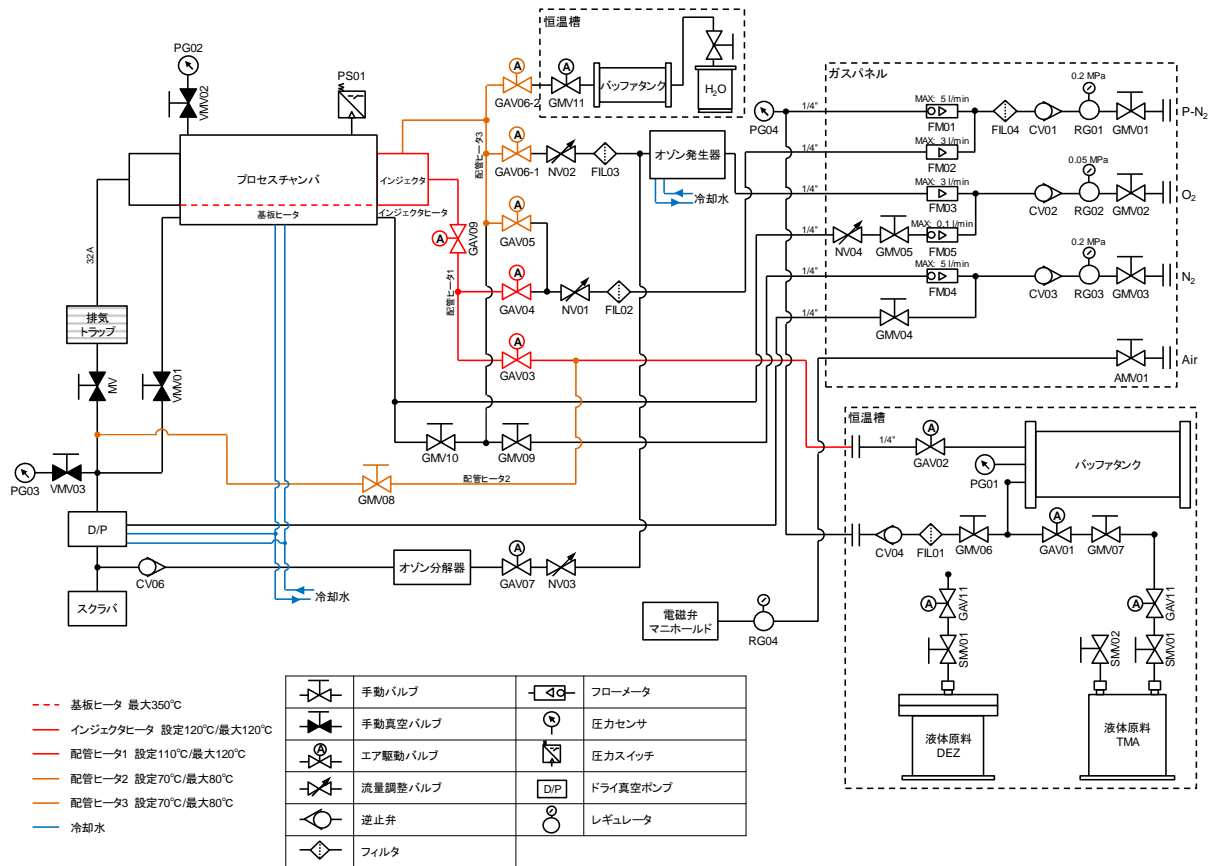


図 2.2 ALD 装置の概略構成図.

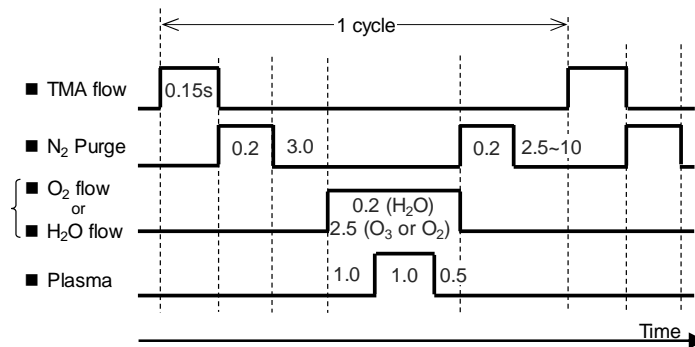


図 2.3 ALD プロセスにおけるガスフローシーケンス.

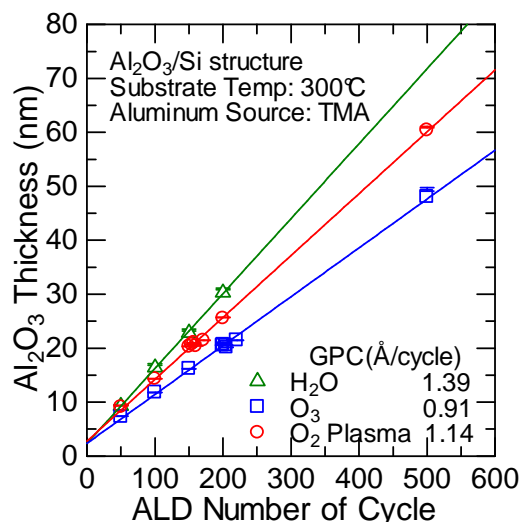


図 2.4 各酸化剤の Si 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚とサイクル数の関係.

図 2.4 に H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> プラズマをそれぞれ酸化剤に用いて Si 上に原子層堆積した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜厚とサイクル数の関係を示す. 膜厚は分光エリプソメトリから単純 2 層構造のフィッティングによって求めた. サイクル数の増加に伴って生成物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚が単調増加する, ALD モードの成膜がいずれの酸化剤を用いた場合でもみられた. 最小二乗法の直線近似によって 1 サイクル当たりの膜厚(growth per cycle, GPC)を抽出した結果, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> プラズマでそれぞれ 1.39, 0.91, 1.14 Å/cycle を示した. これらの値はよく先行研究の値と一致している[16]. 異なる GPC は酸化剤と表面吸着分子との反応機構の違いに由来しており, 本研究では GaN 上での電気的特性への影響について調べた.

## 2.3 GaN MIS キャパシタの作製工程

本研究では, GaN 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の評価用素子として MIS キャパシタを作製した. GaN cap 層付きの MIS-HEMT の場合, ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜と接合する半導体は GaN であるため, 単純 MIS 構造の評価によって特性評価を試みた. ウェハは, p-Si(111) 基板上に格子不整合差(17%)と熱膨張係数差(56%)を緩和する 300 nm のバッファ層があり,  $N_D \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の n-GaN エピタキシャル層が 1000 nm 成長されている, GaN on Si を使用した. MIS キャパシタは以下の I から VI 工程(図 2.5)に沿って作製した.

### I. ウェハダイシング

レジストで表面保護したウェハを任意のサイズに切削する. 本実験では厚さ 50 μm の Si 用ブレードを用いて, スピンドル回転数 30,000 rpm, 送り量 5.0 mm/s で加工した.

### II. 表面化学処理

- ① 超純水(ultrapure water, UPW), アセトン( $C_3H_6O$ ), メタノール( $CH_4O$ )を用いて 2~5 min ずつ超音波洗浄を行い, パーティクルの除去及び脱脂を行う。
- ② 80°C の温浴にて濃硫酸( $H_2SO_4$ )に 15 min 浸し, その後, 過酸化水素水( $H_2O_2$ )を同量(1:1)加えて 15 min 浸漬することで, 試料表面の吸着有機物を完全に除去する (Piranha 洗浄[27]).
- ③ Piranha 洗浄によって形成された GaN 表面酸化物を濃度 1~5%に希釈したフッ酸 (HF)に 5 min 浸しエッチングする。
- ④ 50°C の温浴にて 1 mol/l の濃塩酸(HCl)に 15 min 浸し, 酸化物を完全除去する[28].

### III. カソード電極形成

- ① リフトオフプロセスによって試料にフォトレジストを塗布, スピンコート, プリベークした後, ネガ型のリソグラフィパターンを露光・現像して形成する。
- ② 電子線(EB)蒸着装置を用いて, Ti/Al/Pt (20/200/50 nm)を蒸着する。Ti/Al 積層電極は低抵抗な n-GaN オーミック接触を得るために用いられる[29-31]。Pt はコンタクトホール形成時のエッチストップ層として用いた。
- ③ アセトン, メタノールを用いてレジストを除去する。
- ④ 赤外線ランプ加熱方式の急速加熱(rapid thermal annealing, RTA)装置を用いて  $N_2$  雰囲気, 昇温レート 50°C/s で 650°C を 30 s 保持する。アニールによって Ti は表面酸化膜の影響を抑制し, Al 中に固相拡散する。一方, Al は GaN 界面に達し, ショットキー障壁を下げて低コンタクト抵抗が実現される[32, 33].

### IV. $Al_2O_3$ ゲート誘電膜堆積

熱 ALD 法或いはプラズマ ALD 法を用いて n-GaN 上に  $Al_2O_3$  を堆積する。本研究では基板温度 300°C, 上流ガス配管 70°C, インジェクタ 120°C に設定し, パージ用  $N_2$  ガス圧力は 150 Pa として, 目標膜厚 20 nm を成膜した。各酸化剤の供給条件を以下に示す。

#### (1) Thermal ALD [TMA+ $H_2O$ ]

$H_2O$  供給時間: 0.2 s, パージ時間: 10 s

1 サイクル当たりの堆積速度(growth per cycle, GPC): 1.2 Å/cycle

#### (2) Thermal ALD [TMA+ $O_3$ ]

$O_3$  圧力: 150 Pa,  $O_3$  濃度: 100 g/cm<sup>3</sup>,  $O_3$  供給時間: 2.5 s, パージ時間: 2.7 s

GPC: 1.0 Å/cycle

#### (3) Plasma-assisted ALD [TMA+ $O_2$ Plasma]

$O_2$  圧力: 150 Pa, 高周波電源: 13.56 MHz, 出力電力: 400 W, パージ時間: 2.7 s,

$O_2$  供給時間: 2.5 s, RF 印加遅延時間: 1.0 s, RF 印加時間: 1.0s

GPC: 1.4 Å/cycle

### V. コンタクトホール形成

- ① ポジ型厚膜レジストを塗布, プリベークし, フォトリソグラフィー装置を用いてコンタクトホールパターンを試料上に転写する。
- ② 試料をバッファード HF (BHF)に 5 min 浸漬して, カソード電極直上の  $Al_2O_3$  層をウェットエッチングにより除去する。

## VI. アノード電極及びパッド電極形成

- ① リフトオフプロセスによってネガ型反転レジストを塗布，プリベークした後，アノード及びパッド電極のパターンをフォトリソグラフィーによって転写する．
- ② EB 蒸着装置を用いて，Ti/Al(80/150 nm)を蒸着する．
- ③ アセトン，メタノールを用いてレジストを除去する．

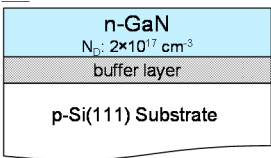
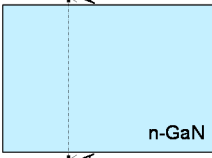
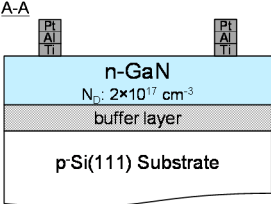
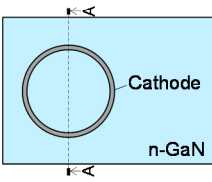
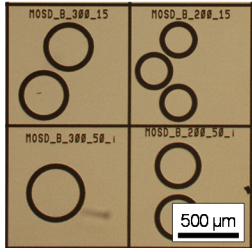
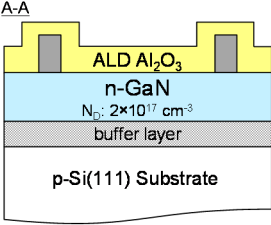
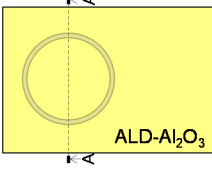
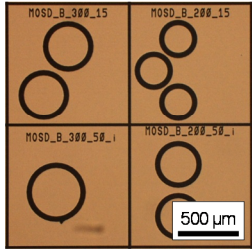
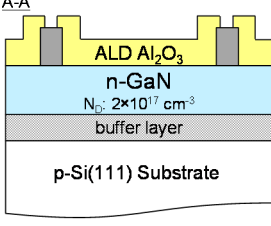
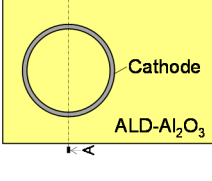
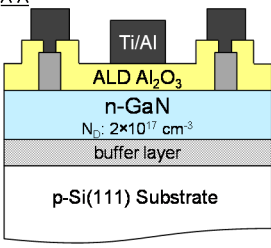
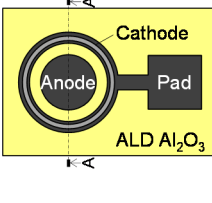
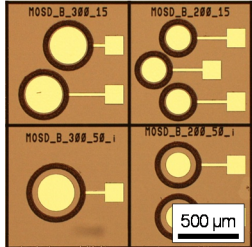
Procedure	Cross-section View	Top View	Optical Micrograph
I. Wafer Dicing II. Wet Chemical Pretreatment (Ultrasonic→Piranha→HF→HCl)	A-A 		
III. Cathode Electrode Formation Ti/Al/Pt=20/200/50 nm Sintering (N <sub>2</sub> , 650°C, 30s)	A-A 		
IV. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dielectric Deposition 300°C, 20 nm, N <sub>2</sub> Purge (1) Thermal-ALD (TMA+H <sub>2</sub> O) (2) Thermal-ALD (TMA+O <sub>3</sub> ) (3) Plasma-ALD (TMA+O <sub>2</sub> plasma)	A-A 		
V. Contact Hole Formation by Wet Etching with Diluted HF	A-A 		
VI. Anode Electrode Formation Ti/Al=80/150 nm w/o Post Metallization Annealing	A-A 		

図 2.5 GaN MIS キャパシタの作製工程及び各工程における光学顕微鏡写真．

プロセス III-③の Ti/Al の高温合金化では，電気的特性と表面モフォロジがトレードオフの関係にあることに留意する必要がある[34]．コンタクト抵抗はアニール温度

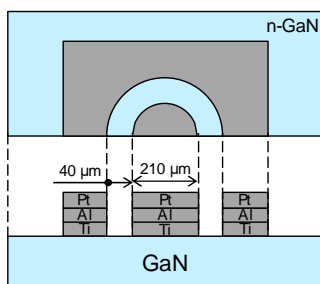


の上昇に伴って減少するが、一方である温度以上では表面平坦性が損なわれ、抵抗は増加する。故に、横軸にアニール温度、縦軸にコンタクト抵抗を取ると下に凸のグラフになることが予想される。本研究では、コンタクト抵抗の極小値を取る温度条件を調べるために、図 2.6(a)に示す構造を用いて、500~750°C でアニールした Ti/Al/n-GaN 試料のカソード電極間の全抵抗を測定した。尚、熱処理時間は 30 s とした。図 2.6(b) に全抵抗  $R_{\text{Total}}$  のアニール温度依存性を示す。全ての温度条件でオーミック性の伝導が得られ、650°C で極小値を得た。20/200 nm の Ti/Al 膜厚比率を持つコンタクト抵抗は 600–700°C 付近で最小の値を取ることが報告されており[33]、本実験結果の  $R_{\text{Total}}$  においても同じ傾向を示した。また、Ti/Al 系のオーミック電極では、アニール温度が Al の融点(660°C)を超えると表面ラフネスが増加することが報告されており[35]、光学顕微鏡観察より同様の結果が観察された。

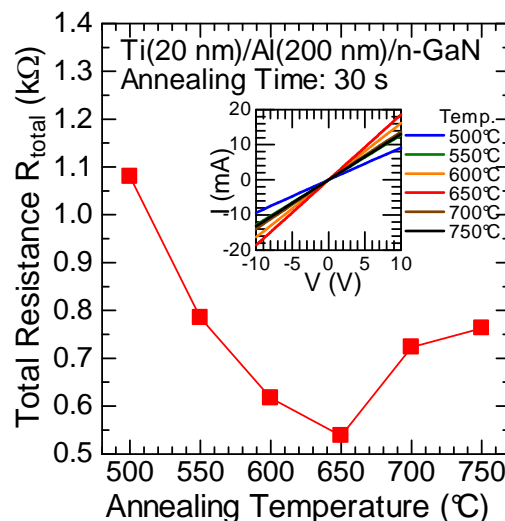
電極間距離  $W$  の電流電圧( $I$ - $V$ )特性から求められる  $R_{\text{Total}}$  は、コンタクト抵抗  $R_C$  とシート抵抗  $R_S$  を用いて、 $R_{\text{Total}} = 2R_C + R_S$  で表される。 $R_C$  は拡散長  $L_t$ 、 $W$  とコンタクト抵抗率  $\rho_c$  を用いて、(2.1)式で表される。

$$R_c = \frac{\rho_c}{L_t W} \quad (2.1)$$

650°C で熱処理した試料について、 $R_{\text{Total}}$  の  $W$  依存性を測定し伝送長法(transfer length measurement, TLM)法[36]から最小二乗法によってコンタクト抵抗率を評価した結果、 $\rho_c = 1.3 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$  を示した。以上の結果を踏まえ、プロセス III-③におけるコンタクトアニールの処理温度を 650°C とした。



(a) 測定電極間構造



(b) 全抵抗値のアニール温度依存性

図 2.6 カソード電極 Ti(20 nm)/Al(200 nm)/n-GaN 構造における電極間抵抗  $R_{\text{Total}}$  のアニール温度依存性及び電流電圧特性((b)内挿図).

MIS デバイスの作製手順としては、一般的にゲート構造を基板洗浄直後に形成するゲートファースト(オーミックラスト)プロセス[37]と、ゲート構造をオーミック電極形成後に形成するゲートラスト(オーミックファースト)プロセス[3]がある。ゲートファーストプロセスでは、化学処理直後の表面を活用して高品質 MIS 界面が期待できるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  系においては、結晶化温度以上の高温コンタクトアニールに曝されることによって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の微結晶化が誘発される[3]。ゲート誘電膜の微結晶化は絶縁性を著しく損なうことから、本研究では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の堆積後に高温熱履歴を受けないゲートラストプロセスを採用した。

堆積誘電膜中には有機金属化合物由来の残留不純物や空孔などが含まれており、これらは堆積手法の最適化だけで取り除くことは困難である。そのため、堆積後熱処理(post deposition annealing, PDA)プロセスなどを導入することによって誘電膜を改質することが重要となる。一方、本章では、原子層堆積  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜本来の特性と、酸化剤依存性を正確に評価するために、誘電膜堆積後に如何なる熱処理も施さず as-deposited. の状態で電気的特性を評価した。種々の PDA プロセスによる特性改善効果については、第 4 章で論じる。

## 2.4 GaN 上 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 誘電膜絶縁性の ALD 酸化剤依存性

### 2.4.1 瞬時誘電破壊試験(TZDB)

酸化剤の異なる原子層堆積  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の絶縁性を評価するために、2.3 節で示した  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キャパシタを用いて瞬時誘電破壊試験(time-zero dielectric breakdown, TZDB)を行った。アノード(ゲート)電極に順方向バイアスを掃引し、半導体層から多数キャリア(電子)をゲート誘電膜に注入することでリーク電流を計測した。本測定では半導体パラメータアナライザとプローバを用いて、室温でアノード電極直径  $50\ \mu\text{m}$ 、アノード-カソード電極間距離  $15\ \mu\text{m}$  の素子を 10 サンプルずつ測定した。図 2.7 に電流密度対電界強度( $J$ - $E$ )特性を示す。電界強度  $E$  は、アノード印加電圧を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の膜厚で除算して導出した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の膜厚は X 線反射率法(X-ray reflectivity, XRR)から評価している。いずれの素子においてもハードブレイクダウン型の絶縁破壊現象が生じた。全ての素子は誘電破壊後に再測定すると絶縁性を示さなかったことから、修復不可能なリークパスが MIS 構造中に形成されたことが予想される。また、各 10 サンプル中において初期的な欠陥に基づく  $0\ \text{MV}/\text{cm}$  近傍の初期不良破壊(A モード)は現れず、結晶品質等に由来する偶発破壊(B モード)は  $\text{O}_2$  プラズマ試料で 1 サンプルのみ確認された。それ以外の全てのサンプルで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜固有の真性破壊(C モード)が確認された。図 2.8 に各成膜条件における C モード破壊時の絶縁破壊電界  $E_{\text{BR}}$  及び  $3\ \text{MV}/\text{cm}$  におけるリーク電流密度  $J_{\text{L}}$  を示す。異なる酸化剤を用いることによって ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の  $E_{\text{BR}}$  は有意に変化し、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$  プラズマ試料でそれぞれ  $E_{\text{BR}} = 6.1, 6.9, 8.1\ \text{MV}/\text{cm}$  であった。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の絶縁破壊電界は  $8\sim 10\ \text{MV}/\text{cm}$  [38, 39]であり、 $\text{O}_2$  プラズマを用いることで PDA 無しで  $8.0\ \text{MV}/\text{cm}$  以上の高絶縁性膜が得られることがわかった。一方、図 2.7 のリーク電流挙動に着目する

と、1.5 MV/cm より高い電界領域において H<sub>2</sub>O 及び O<sub>3</sub> 試料で特異的なリーク電流が観察された。また、 $J_L$  は  $E_{BR}$  と負の相関関係を示した。これはゲート誘電膜に注入されたキャリアが絶縁破壊現象に負の影響を及ぼすことを示している。

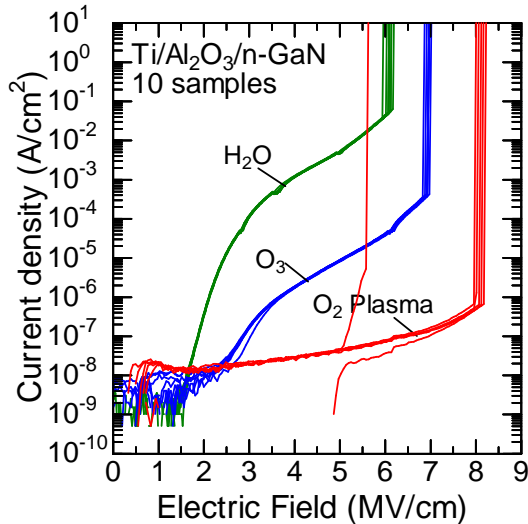


図 2.7 MIS キャパシタの順方向 TZDB 特性(各条件 10 サンプル).

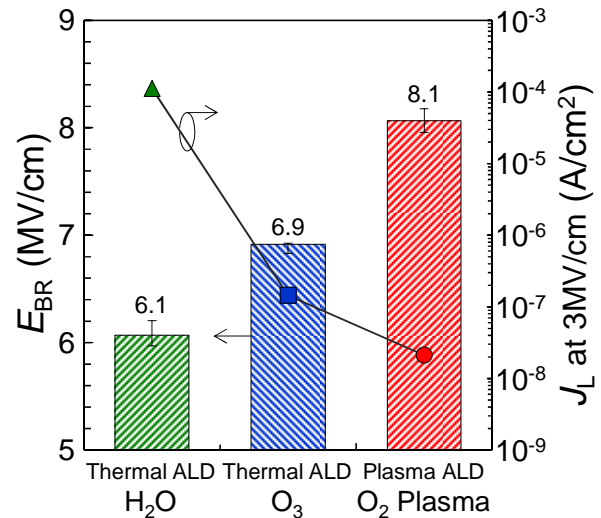


図 2.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁破壊電界  $E_{BR}$  (左軸)及び 3 MV/cm におけるリーク電流密度  $J_L$  (右軸)の ALD 酸化剤依存性.

#### 2.4.2 電荷伝導機構解析

前節で示した n-GaN 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜のリーク電流挙動から、(1)ハードブレークダウンに至るまでのリーク電流は、印加電界に応じて異なる指数関数で変化しており、(2)明らかな ALD 酸化剤依存性が現れていることが読み取れる。そこで、(1)各電界領域における電荷伝導と、(2)異なる ALD 酸化剤の使用によって、キャリア注入にどのような違いが生じているかを明らかにするために、電荷伝導機構解析を行った。本解析は、各 10 サンプルのうち C モード破壊を示したデータの中から、無作為に抽出して実施した。

理想的なゲート誘電膜をもつ MIS 構造のゲートリークは、"Direct Tunneling (DT)" と "Fowler-Nordheim Tunneling (FNT)" によって説明される(図 2.9)。酸化膜電圧  $V_{OX}$  と障壁高さ  $q\Phi_B$  の関係が  $V_{OX} < q\Phi_B$  のとき、電子から見たポテンシャル障壁層の厚さは誘電膜厚に相当し、このとき流れるトンネル現象を DT と呼ぶ。反対に  $V_{OX} > q\Phi_B$  のとき、電子から見た誘電膜の障壁は三角形状に変化し、このとき、傾斜した障壁層に流れるトンネル現象を FNT と呼ぶ。DT のトンネル確率は誘電膜厚によって決まり、そのリーク電流は膜厚が十分薄い(3 nm 以下)ときのみ観察される。本研究で用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜厚はおよそ 20 nm であるため、DT は無視できるほど小さい。一方、FNT によるリーク電流密度  $J_{FNT}$  は酸化膜電界  $E_{OX}$  に対して正の依存性をもち、(2.2)式で表される。

$$J_{\text{FNT}} \propto E_{\text{OX}}^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3} \frac{(q\Phi_B)^{3/2}}{qh E_{\text{OX}}}\right) \quad (2.2)$$

$m^*$ は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜中の電子の有効質量,  $h$  はプランク定数を示す. FNT 電流は, F-N プロットと呼ばれるグラフによって検証される. F-N プロットとは(2.2)式を整理して縦軸に  $\ln(J/E_{\text{OX}}^2)$ , 横軸に  $1/E_{\text{OX}}$  を取るグラフのことを指し, FNT 伝導領域はグラフ上で直線的に変化することになる. 図 2.10 に F-N プロットを示す. 全ての試料で絶縁破壊電界のおよそ 10% 小さい高電界領域において, 直線性が得られた. この直線領域を最小二乗法によってフィッティングし, 勾配から  $q\Phi_B$  を抽出した.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の  $m^*$  は  $0.2m_0$  [40] を用いた.  $\text{O}_3$  及び  $\text{O}_2$  プラズマ試料では直線勾配が一致し,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$  の障壁高さは 2.1 eV であった. Esposito らは,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キャパシタにおける  $C$ - $V$  特性の  $V_{\text{FB}}$  推定から, 実験的に障壁高さ 2.13 eV を報告している[41]ほか, 理論計算からも 2.1 eV という値が報告されており[42], 本実験結果はこれらとよく一致した. 故に,  $\text{O}_3$ -ALD 試料の高電界領域 ( $> 5.9 \text{ MV/cm}$ ) 及び  $\text{O}_2$  プラズマ ALD 試料の高電界領域 ( $> 7.4 \text{ MV/cm}$ ) における電荷伝導は FNT が支配していると結論付けられる. 一方,  $\text{H}_2\text{O}$ -ALD 試料の  $q\Phi_B$  は 1.6 eV とやや低い値を示した. これは,  $\text{H}_2\text{O}$  を用いた ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が  $\text{O}_3$  や  $\text{O}_2$  プラズマと異なる物性を有しているか, 或いはこの領域における電荷伝導が FNT 伝導ではない可能性を示唆している.

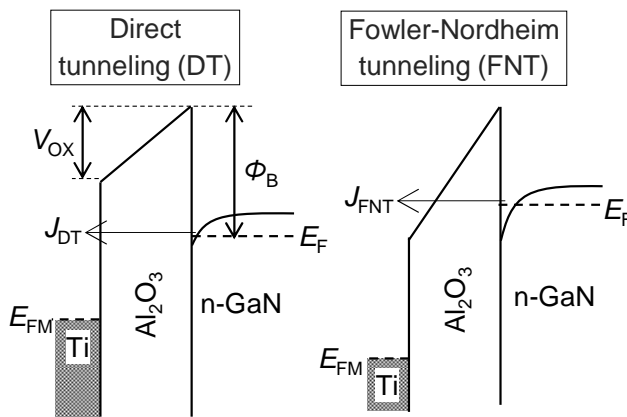


図 2.9 理想 MIS 構造における順方向ゲートリークの電荷伝導機構, Direct tunneling 及び Fowler-Nordheim tunneling のバンドダイアグラム.

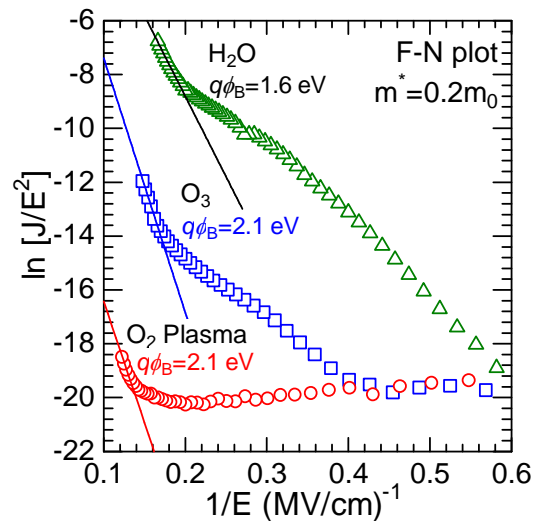


図 2.10 F-N プロット. マーカーと実線はそれぞれ実験値とフィッティング線を示す.

リーク電流密度の ALD 酸化剤依存性が顕著に現れている中電界領域の電荷伝導機構について, 誘電膜中のトラップ準位に関連した伝導を想定し, Poole-Frenkel Emission (PFE) 及び Trap-assisted Tunneling (TAT) の 2 つの伝導モデルを検討した. PFE とは, 誘

電膜中のトラップ準位に捕獲された電荷がクーロンポテンシャルの低下によって、放出される伝導である。クーロンポテンシャルの低下は酸化膜電界  $E_{OX}$  によって生じ、PFE による電流密度  $J_{PFE}$  は(2.3)式で与えられる。

$$J_{PFE} \propto E_{OX} \exp \left[ -\frac{q}{kT} \left( \Phi_T - \sqrt{\frac{qE_{OX}}{\pi\epsilon_{OX}}} \right) \right] \quad (2.3)$$

$q\Phi_T$  はトラップのエネルギー準位である。PFE についても FNT のときと同様に (2.3)式を変更し、縦軸に  $\ln(J/E)$  を、横軸に  $E^{1/2}$  を取って、P-F プロットと呼ばれるグラフを作図した。図 2.11 に PF プロットを示す。各試料の複数の領域(3 試料 7 領域)で異なる勾配を有する直線性が得られた。PFE フィッティングの妥当性について  $Al_2O_3$  の誘電率  $\epsilon_{ox}$  を勾配から求めたところ、1.7 から 27.3 まで幅広い値が得られた。一般的な  $Al_2O_3$  の誘電率は 8~10 であることが知られており、 $H_2O$ -ALD 試料の高電界領域(> 5.2 MV/cm)での  $\epsilon_{ox} = 8.6$  を除いて、適合する値を得られなかった。 $H_2O$ -ALD 試料の 5.2 MV/cm 以上のリーク電流は、上述の  $q\Phi_B = 1.6$  eV としたときの FNT 伝導と重複する領域であり、PFE と FNT のどちらが支配的伝導であるかについては本結果からは明らかにされなかった。一方、それ以外の全ての領域において、フィッティングパラメータとして導出した  $Al_2O_3$  誘電率が不適合であることから、PFE 伝導は本実験結果に支配的伝導機構として寄与しないものと結論付けられる。

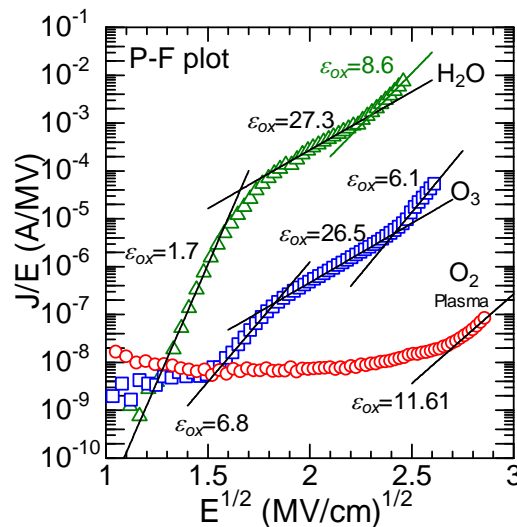


図 2.11 P-F プロット。マーカーと実線はそれぞれ実験値とフィッティング線を示す。

誘電膜中のトラップ準位に関連した代表的な伝導機構としては、PFE の他にトラップ準位を介した 2 段階トンネル現象で説明される TAT がある。2 段階トンネル現象とは、(1)半導体層から誘電膜中のトラップ準位までのトンネルと、(2)トラップ準位から金属までのトンネル現象のことを指す。TAT 電流密度  $J_{TAT}$  は三角形障壁をトンネ

ルする成分  $J_{\text{tri}}$  と台形障壁をトンネルする成分  $J_{\text{tra}}$  の和  $J_{\text{TAT}} = J_{\text{tri}} + J_{\text{tra}}$  で表される。高電界域では  $J_{\text{tri}} \gg J_{\text{tra}}$  が成り立ち、複雑な  $J_{\text{TAT}}$  の式は(2.4)式に簡略化して表される[43].

$$J_{\text{TAT}} \propto \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE_{\text{ox}}}\Phi_{\text{T}}^{3/2}\right) \quad (2.4)$$

TAT 伝導は横軸に  $1/E$ , 縦軸に  $\ln J$  を取る TAT プロットを作図したとき、直線的な変化を示す。図 2.12 に TAT プロットを示す。H<sub>2</sub>O 及び O<sub>3</sub>-ALD 試料において、勾配が僅かに異なる直線領域が確認された。 $m^* = 0.2m_0$  として、勾配からトラップ準位のエネルギー  $q\phi_{\text{T}}$  を評価したところ、どちらの試料でも低電界域で 1.1 eV, 高電界域で 1.0 eV という値を示した。Specht らは、実験値と WKB (Wentzel Kramers Brillouin) 近似を用いて、ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の伝導帯下端から 1.2 eV  $\pm$  0.3 eV の欠陥準位帯の存在を報告している[44]。この他にも、伝導帯下端から 1.5 eV の PF 伝導トラップ[45], 1.7–2.3 eV の TAT 伝導トラップ[46]が報告されており、先行研究と類似した結果を得た。リーク電流に寄与する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の真性点欠陥に関して、Choi らは第一原理計算により  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の伝導帯下端より 1.0 eV にある中性荷電状態( $q=0$ )の酸素欠損  $V_{\text{O}}^0$  が電荷トラップとして機能することを明らかにした[47, 48]。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の炭素不純物においても、境界トラップやリーク電流に寄与するバンド間準位を形成することが報告されている[49]。PDA 処理無しの ALD 誘電膜中には、酸素欠損や炭素不純物が含まれていると考えられ、TAT 伝導を誘引したトラップの起源を同定することは困難であるが、フィッティングパラメータから求めたトラップのエネルギーより、酸素欠損である可能性が高いと考えられる。

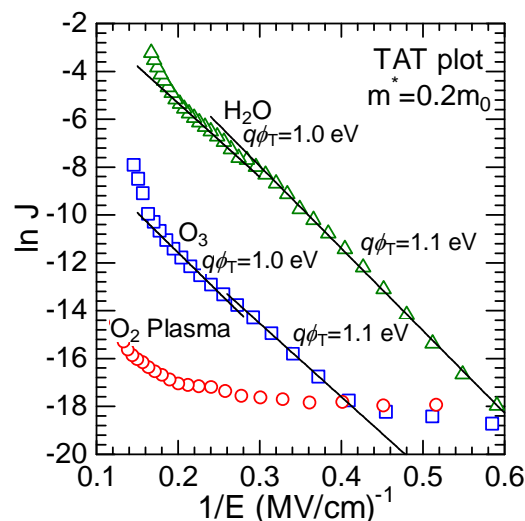


図 2.12 TAT プロット。マーカーと実線はそれぞれ実験値とフィッティング線を示す。



図 2.13 に異なる ALD 酸化剤を用いた n-GaN 上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜のリーク電流挙動と本節で解析した電荷伝導機構の計算値を示す. 各電界領域における実験電流値と伝導機構モデルの計算値はよく一致した.  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{O}_3$ -ALD における中電界領域の特異的なリーク電流挙動は, 同じ酸素欠損を起源とする誘電膜トラップ準位( $q\Phi_T \sim 1.0 \text{ eV}$ )を介した同じトンネル電流である可能性を示した. 一方,  $\text{O}_2$  プラズマ-ALD 成膜試料では, TAT 伝導電流は全く確認されなかった. これらの電流値の差は, 誘電膜トラップ密度に強く依存していると考えられる. トンネル電流密度はエネルギー  $E$  の関数電子密度  $N(E)$  とトンネル確率  $T(E)$  の積分で表されるが, TAT 伝導の場合, 電子密度はトラップ密度  $N_T$  によって決定される. 本実験結果から予想される ALD 酸化剤の違いによるバンドダイアグラムを図 2.14 に示す.  $\text{H}_2\text{O}$ -ALD 成膜  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS 構造では,  $\text{O}_3$ -ALD 試料と比較して膜中に  $N_T$  が高密度に分布しており, 高密度 TAT 電流が生じる. 一方,  $\text{O}_2$  プラズマ-ALD 成膜 MIS 構造では,  $N_T$  は TAT 電流を制限するほど低く, ハードブレークダウンに至るまで, 理想的な絶縁性を保持した. 本結果より, 誘電膜トラップの起源が酸素欠損であると仮定すると, 膜中酸素欠損量が ALD 酸化剤に依存することが示唆される結果を得た.

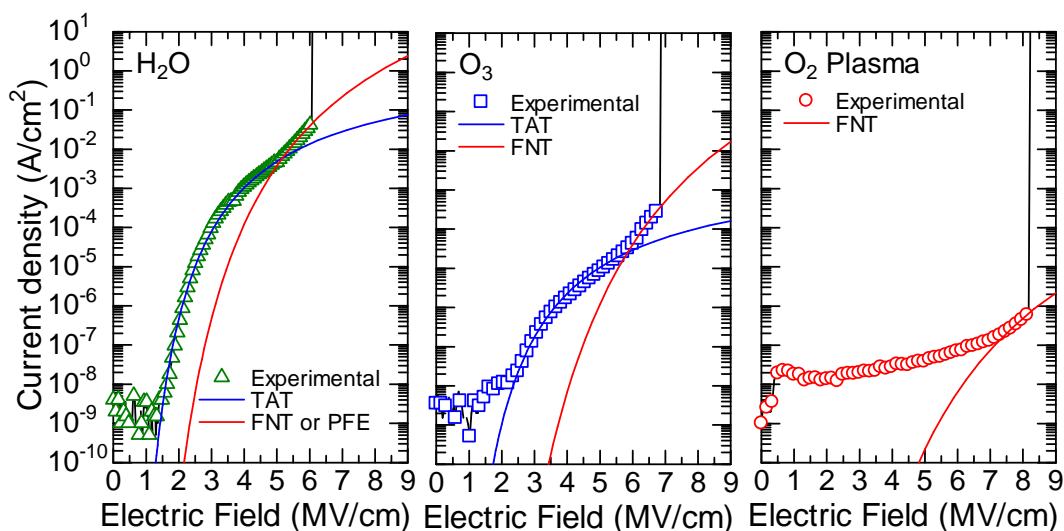


図 2.13 各 ALD 酸化剤による MIS キャパシタの順方向  $J$ - $E$  特性及び電荷伝導計算値.

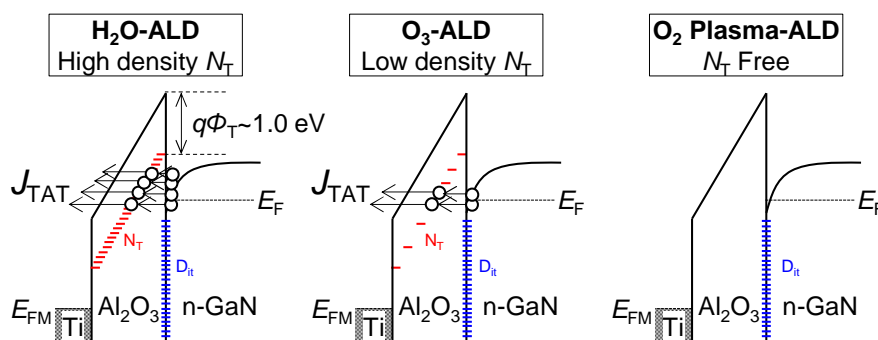


図 2.14 異なる ALD 酸化剤を用いて成膜した  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS 構造における順方向バイアス時のバンドダイアグラム模式図.

### 2.4.3 リークパス形成過程の観察

これまでに TZDB 特性の解析を行ってきたが、その故障メカニズムは、パーコレーションモデル(percolation model) [50, 51]を前提としている。パーコレーションモデルとは、ゲート誘電膜に電圧を印加することによって、新たに生成される電子トラップが深さ方向に連結することで絶縁破壊に至ることを記した故障モデルである。本節では、絶縁破壊現象とリークパス形成過程の関係を確認することを目的として、 $I$ - $V$  測定中における素子の過渡的発熱分布を観察した。本測定では、InSb CCD (charge-coupled device)赤外線センサを有する発熱解析装置を用いて、 $I$ - $V$  測定中における素子の赤外線熱画像を撮像した。測定には、アノード直径  $500\ \mu\text{m}$ 、アノード-カソード間距離  $50\ \mu\text{m}$  の  $\text{O}_3$ -ALD 成膜試料を使用した。尚、測定中赤外線受光感度を上げるためステージ温度を  $50^\circ\text{C}$  に保持した。図 2.15 に ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キャパシタの光学顕微鏡写真及び、 $I$ - $V$  測定中の各電圧印加時における赤外線サーモグラフィーを示す。リーク電流挙動は図 2.7 の室温における  $\text{O}_3$ -ALD 成膜試料とほぼ変わらない特性を示し、 $V_g=12.9\ \text{V}$  でハードブレークダウンが生じ、 $15\ \text{V}$  でコンプライアンス電流  $10\ \text{mA}$  に達した。コンプライアンス電流値に達した直後( $t=0\ \text{s}$ )の赤外線サーモグラフィーを(4)に、(5)に  $t=10\ \text{s}$  経過後を示す。リーク電流が発生した箇所では、電流値に応じたジュール熱( $P=I^2R$ )が発生するため、リーク発生箇所の空間位置を知ることができる。TAT 伝導電流が支配的な電界印加条件(1)においては、明確な温度分布の変化は観察されなかったが、ハードブレークダウン手前の FN 伝導電流が支配的な電界条件(2)において、カソード電極端の淵に沿って発熱スポット①、②の発生が観察された。また、

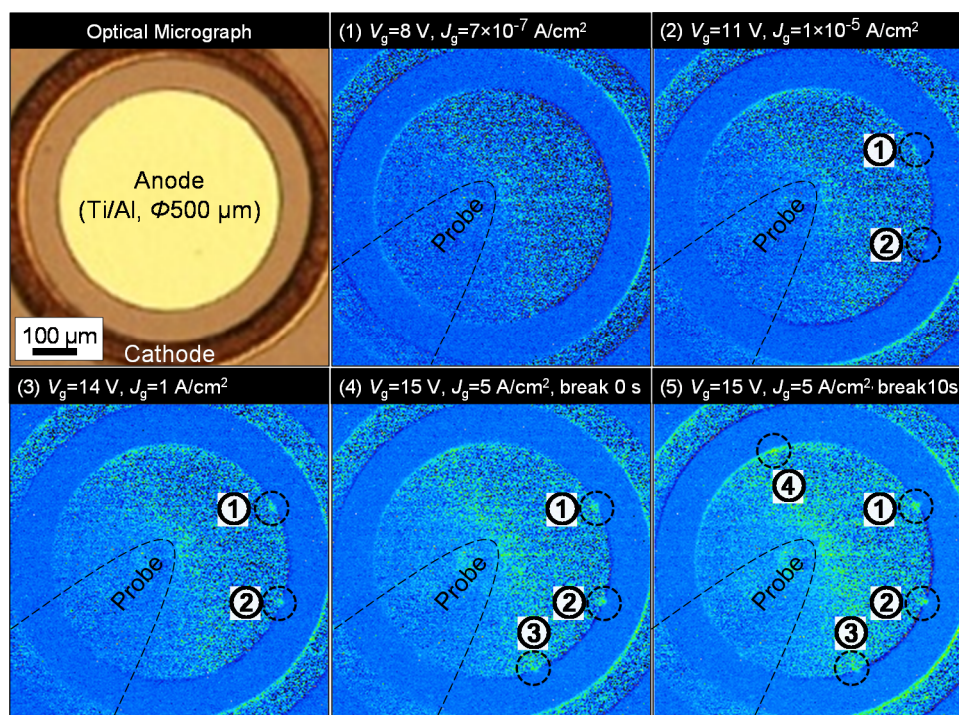


図 2.15  $\text{O}_3$  を酸化剤に用いて成膜した ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  MIS キャパシタ上面の光学顕微鏡写真及び  $I$ - $V$  測定中の各電圧印加時における赤外線サーモグラフィー。



絶縁破壊後コンプライアンス電流域において、①,②のスポットに加えて、新たに2箇所(③,④)の発熱スポットの生成が確認された。プローブとの接地面と対応するアノード電極中央においても面状の発熱箇所がみられた。発熱スポットの生成過程を精査すると、絶縁破壊前に観察された発熱スポットは①と②のみであった。したがってパーコレーションモデルに従い絶縁破壊現象を誘引する局所的リークパスは①と②であると考えられる。リークパスの発生箇所が面内ではなく、主に電極端で観察されたことは、電極端において電界集中が生じていることに起因する。

## 2.5 X線光電子分光(XPS)解析

### 2.5.1 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学結合状態

酸化剤の異なる GaN 上 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の化学結合状態を調べるために、PHI5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI 製)を用いて、X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)測定を行った。XPS 測定では、試料表面から数 nm 程度の深さ情報が得られる。測定に用いた試料は、熱 ALD 法において  $\text{H}_2\text{O}$  よりも絶縁性に優れていた  $\text{O}_3$  と、プラズマ ALD 法における  $\text{O}_2$  プラズマの2種類の酸化剤を用いて、それぞれ n-GaN 上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜を 20 nm 堆積した。XPS の軟 X 線源には  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$  の単色 Al  $K\alpha$  線を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  最表面を測定した。結合エネルギーは表面汚染炭素に起因する  $284.8 \text{ eV}$  の C1s を用いて校正した。図 2.16(a), (b)に Al2p と O1s 内殻準位の XPS スペクトルを示す。熱 ALD ( $\text{O}_3$ )及び  $\text{O}_2$  プラズマ ALD 成膜試料における Al2p スペクトルのピークはそれぞれ  $74.3 \text{ eV}$  と  $74.2 \text{ eV}$  を示した。Gauss-Lorentz 複合関数を用いてデコンボリューション解析を行った結果、Al2p スペクトルは  $75.7 \text{ eV}$  の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  結合と  $74.3 \text{ eV}$  の O-Al-O 結合[52]によって構成されていた。熱 ALD ( $\text{O}_3$ )試料では  $\text{Al}(\text{OH})_3$  結合の成分が  $\text{O}_2$  プラズマ ALD 試料より多く含まれていた。尚、 $72.8 \text{ eV}$  付近の Al-Al 結合(Al クラスタ)ピーク[53]は確認されなかった。O1s スペクトルのピークでは、どちらの試料においても  $531.2 \text{ eV}$  を示し、明瞭なケミカルシフトは得られなかった。一方、ピークの半値幅(full width at half maximum, FWHM)を取ると、熱 ALD ( $\text{O}_3$ )試料で  $2.76 \text{ eV}$ 、 $\text{O}_2$  プラズマ ALD 試料で  $2.63 \text{ eV}$  と  $0.13 \text{ eV}$  程度の広がりが見られた。そこで O1s スペクトルをデコンボリューション解析した結果、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の結合エネルギー  $532.3 \text{ eV}$ 、表面吸着水分子の H-O-H 結合  $533.2 \text{ eV}$  と、O-Al-O 結合の  $531.2 \text{ eV}$ [54]の3種類のピークから構成されていることがわかった。PDA 処理無しの as-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中には ALD 酸化剤に因らず一定量の OH 基が含まれていることが予想されたが、 $\text{O}_2$  プラズマ ALD 成膜試料では  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ピークを含むフィッティングで結果が一致せず、ほぼ理想的な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜で構成されている。 $\text{H}_2\text{O}$  を ALD 酸化剤に用いた場合、TMA 供給前の初期表面吸着種が OH 基となるため、その一部が残留することは広く知られており、 $\text{H}_2\text{O}$  に代わる酸化剤として  $\text{O}_3$  を用いることで O-H 結合や OH 基の混入を抑制できることが報告されている[55, 56]。本節では熱 ALD ( $\text{H}_2\text{O}$ )試料の XPS スペクトルを測定していないため  $\text{O}_3$  との相対比較は難しいが、それでも、 $\text{O}_3$  を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中においても一定量の OH 基が含まれるという結果が得られた。

一方, Goldstein らは 450K (177°C)以上の高温成膜において  $O_3$  を酸化剤に用いた場合, フーリエ変換赤外分光(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)スペクトルの  $3650\text{--}3770\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる OH 基が,  $H_2O$  を用いた場合よりも高くなることを報告している[57]. これは,  $O_3$  と TMA による ALD 反応においても, TMA 供給前の初期表面吸着種が OH 基となり, 膜中に残留し得ることを示唆している.  $Al_2O_3$  ゲート誘電膜中に取り込まれたこれらの OH 基は,  $750^\circ\text{C}$  程度の高温 PDA を行うことで, 脱水縮合される[58]. 以上の結果より, プラズマ ALD 法は残留不純物の少ない  $Al_2O_3$  膜の成膜に有効であることを示した.

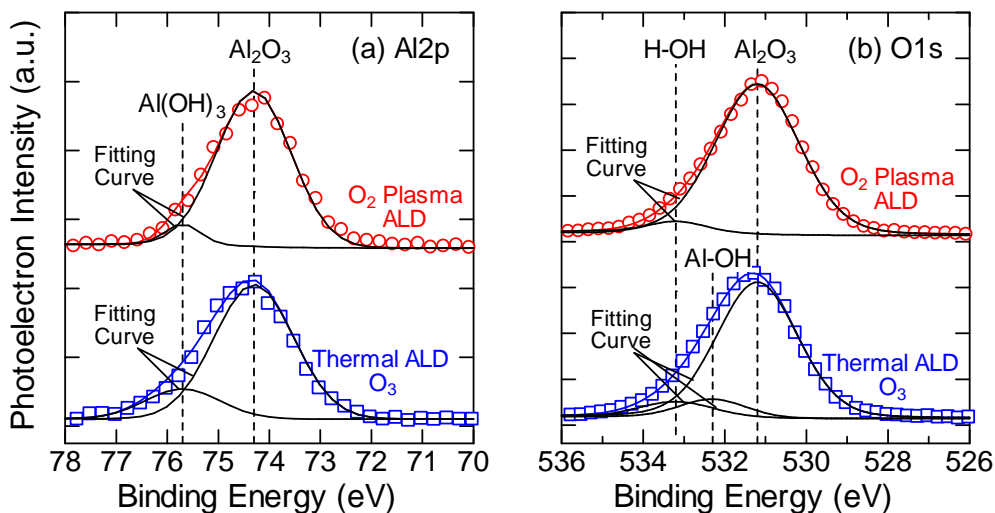


図 2.16 n-GaN 上 ALD- $Al_2O_3$  表面の XPS スペクトル. (a)  $Al_{2p}$  及び (b)  $O_{1s}$  の内殻準位スペクトル. 丸(赤色)は  $O_2$  プラズマ, 四角(青色)は  $O_3$  成膜 ALD 試料を示す.

### 2.5.2 バンドギャップエネルギーの推定

絶縁膜中を通過する内殻光電子のエネルギー損失(非弾性散乱)過程には, 膜中の価電子の伝導帯へのバンド間励起やプラズモン励起がある[59].  $Al_2O_3$  のプラズモンエネルギーは約  $22\text{--}25\text{ eV}$  とバンドギャップよりも大きいため, プラズモン励起エネルギー以下の領域ではバンド間励起によるエネルギー損失が支配的となり, その閾値エネルギーは価電子帯上端(valence band maximum, VBM)から伝導帯下端(conduction band maximum, CBM)への電子遷移に必要なエネルギー, 即ちバンドギャップエネルギー  $E_g$  に相当する(図 2.17) [59, 60]. 本節では熱 ALD ( $O_3$ )成膜  $Al_2O_3$  試料及び  $O_2$  プラズマ ALD 成膜  $Al_2O_3$  試料の  $O_{1s}$  損失スペクトルから  $E_g$  の評価を行った. 測定は前節と同じ条件で行った. 図 2.18 に  $O_{1s}$  エネルギー損失スペクトルを示す. 熱 ALD ( $O_3$ )成膜及び  $O_2$  プラズマ ALD 成膜  $Al_2O_3$  の  $E_g$  はそれぞれ  $6.0 \pm 0.1\text{ eV}$  と  $6.7 \pm 0.1\text{ eV}$  であった. プラズマ ALD 法によって堆積したアモルファス  $Al_2O_3$  の  $E_g$  は, Huang らが報告した  $6.65 \pm 0.11\text{ eV}$  [61]や, Hori らの報告値  $6.7\text{ eV}$  [3]とよく一致した. 一方, 熱 ALD ( $O_3$ )法による  $Al_2O_3$  の  $E_g$  はプラズマ ALD 法よりも  $0.7\text{ eV}$  低い値を示した. この  $E_g$  の

差は、リーク電流の電荷伝導機構解析(2-4-2 節)結果を考慮すると、酸素欠乏状態によるものと推測される。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、VBMをO2p軌道が、CBMをAl3s軌道が占有しており[62]、且つF-Nプロットから求めた障壁高さ $\Phi_B$ に変化が見られなかったことから、価電子帯側の軌道がギャップ内に染み出していると予想される。

本節ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バンドギャップの酸化剤依存性について調べた。その結果プラズマALD法を用いることで、酸素欠乏状態の少ない理想的なワイドバンドギャップエネルギーを得られることを明らかにした。

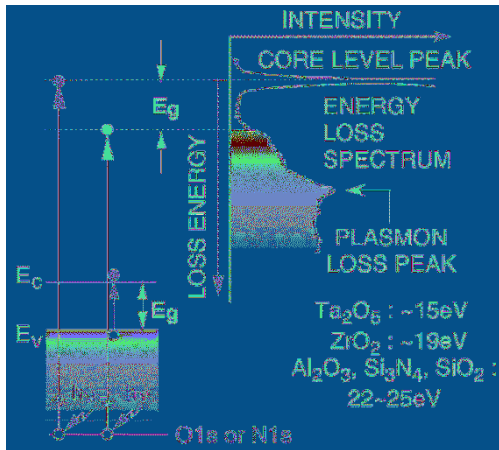


図 2.17 内殻光電子のエネルギー損失過程の概略。[61]より引用。

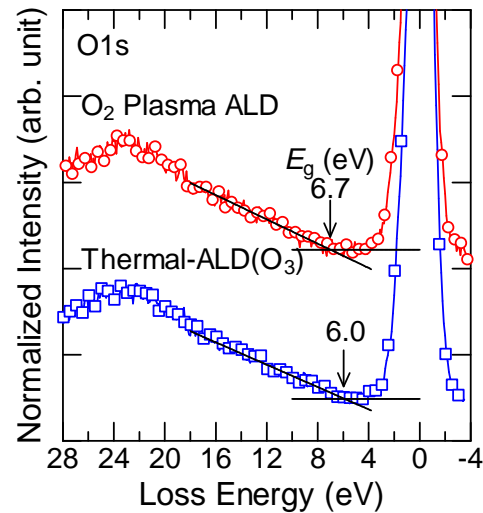


図 2.18 熱 ALD (O<sub>3</sub>)と O<sub>2</sub> プラズマ ALD 成膜試料の O1s 損失スペクトル。

## 2.6 まとめ

本章では、異なる酸化剤(H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> プラズマ)を用いて原子層堆積した GaN 上 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造の絶縁性を評価し、GaN MIS-HEMT に最適な ALD 酸化剤の検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

GaN on Si を用いて、Al/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタを作製し、TZDB 特性を評価した。その結果ほぼ全てのサンプルで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜固有の真性破壊(C モード)を示すハードブレークダウン現象がみられた。I-V 測定中に素子の過渡発熱分布を観察した結果、局所的リークパスはアノード電極端に沿って生成され、電流密度の増加に伴ってリークパスが複数点生成されることを明らかにした。TZDB 特性より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の絶縁破壊電界は O<sub>2</sub> プラズマ試料が最も高く ( $E_{BR} = 8.1$  MV/cm), 次いで O<sub>3</sub> (6.9 MV/cm), 最も低い  $E_{BR}$  は H<sub>2</sub>O 成膜試料(6.1 MV/cm)であった。ブレークダウンに至るまでのリーク電流密度は、絶縁破壊電界と負の相関性を示し低い絶縁破壊電界ほど大きいリーク電流密度が得られた。このことから、ゲート誘電膜中に注入されたキャリアが絶縁破壊電界に負の影響を与えていることが予想される。このリーク電流挙動について、電荷伝導解析を行った。O<sub>2</sub> プラズマ成膜試料は 7.4 MV/cm 以上の高電界域

で、誘電膜の品質とは無関係に流れる FNT 伝導による電流が生じた。一方、 $O_3$  成膜と  $H_2O$  成膜試料では、 $1.5\text{--}5.2\text{ MV/cm}$  の中電界域で  $q\Phi_T = 1.0 \pm 0.1\text{ eV}$  の膜中電荷トラップを解した TAT 伝導機構による電流が支配的になり、その後高電界域から絶縁破壊まで FNT 或いは PF 伝導電流が生じた。 $3.0\text{ MV/cm}$  時における TAT 伝導電流は  $O_3$  成膜試料よりも  $H_2O$  成膜試料が 3 桁大きく、 $Al_2O_3$  膜中トラップ密度が  $H_2O$  を用いた場合高いことが示唆された。この膜中トラップの起源は酸素欠損によるものと考えられる。

$O_3$  と  $O_2$  プラズマをそれぞれ用いて n-GaN 上に  $Al_2O_3$  薄膜を原子層堆積し、XPS 測定を行った。 $O1s$  内殻準位の光電子スペクトルをデコンボリューションしたところ、O-Al-O 結合以外に、Al-OH 結合が含まれていた。 $O_2$  プラズマ成膜試料では Al-OH 結合ピークが僅かに小さく、 $O_3$  成膜時よりも化学量論に近い  $Al_2O_3$  膜を形成することがわかった。

$O1s$  損失スペクトルから、ALD- $Al_2O_3$  のバンドギャップを推定したところ、 $O_3$  を用いた  $Al_2O_3$  でやや低い  $E_g = 6.0 \pm 0.1\text{ eV}$ 、 $O_2$  プラズマを用いた  $Al_2O_3$  で理想的な  $6.7 \pm 0.1\text{ eV}$  が得られた。F-N プロットより障壁高さ  $q\Phi_B$  は両方の試料で  $2.1\text{ eV}$  と変化がなく、 $Al_2O_3$  の CBM と VBM はそれぞれ  $Al2s$  と  $O2p$  軌道が占有することから、 $O_3$  成膜試料におけるバンドギャップの低下の原因として、価電子帯が染み出している可能性を示した。

本章における結果より、 $O_2$  プラズマを用いた PA-ALD 法による  $Al_2O_3$  膜は、他の酸化剤を用いた場合と比較して絶縁性に優れ、化学量論に近い物性を示すことが明らかになった。GaN MIS-HEMT における高絶縁ゲート誘電膜として、絶縁性の観点から PA-ALD 法が最も期待できる。

## 参考文献

- [1] K. Y. Park, H. I. Cho, J. H. Lee, S. B. Bae, C. M. Jeon, J. L. Lee, D. Y. Kim, C. S. Lee, and J. H. Lee, *Phys. Stat. Sol. C*, **7**, 2351 (2003).
- [2] P. D. Ye, B. Yang, K. K. Ng, J. Bude, G. D. Wilk, S. Halder, and J. C. M. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 6, 063501 (2005).
- [3] Y. Hori, C. Mizue and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 8R, 080201 (2010).
- [4] S. Huang, X. Liu, K. Wei, G. Liu, X. Wang, B. Sun, X. Yang, B. Shen, C. Liu, S. Liu, M. Hua, S. Yang, and K. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 033507 (2015).
- [5] D. Gregušová, R. Stoklas, K. Čičo, T. Lalinský and P. Kordoš, *Semicond. Sci. Technol.*, **22**, 8, 947 (2007).
- [6] N. Maeda, C. Wang, T. Enoki, T. Makimoto, and T. Tawara, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073504 (2005).
- [7] G. Dutta, S. Turuvekere, N. Karumuri, N. DasGupta, A. DasGupta, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **35**, 11, 1085 (2014).
- [8] C. T. Lee, K. T. Lee, and J. Gong, *ECS Meeting Abstract*, MA2009-01, 48 (2009).
- [9] S. Ootomo, T. Hashizume, and H. Hasegawa, *Phys. Stat. Sol. C*, **1**, 90 (2003).
- [10] The International Technology Roadmap for Semiconductors: 2007 Edition, <http://www.itrs.net/>
- [11] Y. Xiang, C. Zhou, E. Jia, and W. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 137 (2015).
- [12] V. B. Aleskovskii, S. I. Kol'tsov, *Abstract of Scientific and Technical Conference*, Goskhimizdat, Leningrad, 1965, p. 67, in Russian.
- [13] A. M. Shevjakov, G. N. Kuznetsova, and V. B. Aleskovskii, in *Chemistry of High-Temperature Materials, Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides*, Leningrad, USSR, 26–29 November 1965, pp.149–155, in Russian.
- [14] T. Suntola, and J. Antson, U. S. Patent No. 4,058,430, 1977; Finnish pat. appl., 1974.
- [15] R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, **97**, 121301 (2005).
- [16] T. Kääriäinen, D. Cameron, M. L. Kääriäinen, A. Sherman: *Atomic Layer Deposition Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications 2nd Edition*, Wiley 2013.
- [17] M. Bosund, T. Sajavaara, M. Laitinen, T. Huhtio, M. Putkonen, V. M. Airaksinen, and H. Lipsanen, *Appl. Sur. Sci.*, **257**, 17, 7827 (2011).
- [18] N. H. Karam, T. Parodos, P. Colter, and D. McNulty, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 94 (1995).
- [19] C. Ozgit, I. Donmez, M. Alevli, and N. Biyikli, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **30**, 01A124 (2012).
- [20] 谷口研二, 鳥海明, 財満鎮彦 編著: 半導体デバイスシリーズ3 プロセスインテグレーション, 丸善, (2010).
- [21] 鷺尾圭亮, 村田和俊, 森康成, 宮武直正, 三井造船技報 液晶・半導体関連技術小特集, 194 (2008).

- [22]S. B. S. Heil, J. L. van Hemmen, M. C. van de Sanden, and W. M. Kessels, *J. Appl. Phys.*, **103** 103302 (2008).
- [23]J. W. Lim and S. J. Yun, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, 8, F45 (2004).
- [24]Y. Kawamura, M. Tani, N. Hattori, N. Miyatake, M. Horita, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 02BF04 (2012).
- [25]P. D. Ye, G. D. Wilk, B. Yang, J. Kwo, S. N. G. Chu, S. Nakahara, H. –J. L. Gossmann, J. P. Mannaerts, M. Hong, K. K. Ng, and J. Bude, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 180 (2003).
- [26]B. Brennan, X. Qin, H. Dong, J. Kim, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 211604 (2012).
- [27]入船裕行, 奈良先端科学技術大学院大学修士論文, 2009.
- [28]S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser, K. M. Tracy, C. Ronning, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.*, **84**, 9, 5248 (1998).
- [29]M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1003 (1994).
- [30]A. C. Schmitz, A. T. Ping, M. A. Khan, Q. Chen, J. W. Yang, and I. Adesida, *J. Electron. Mater.*, **27**, 4, 255 (1998).
- [31]D. –F. Wang, F. Shiwei, C. Liu, A. Motayed, M. Jah, S. N. Mohammad, K. A. Jones, and L. Salamanca-Riba, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6214 (2001).
- [32]A. T. Ping, M. A. Khan, and I. Adesida, *J. Electron. Mater.*, **25**, 5, 819 (1996).
- [33]笠原健資, 笹岡千秋, 国弘和明, 高橋裕之, 大野泰夫, 中山達峰, 宮本広信, 安藤祐二, 葛原正明, *信学技法*, ED99-206, CPM99-117 (1999).
- [34]S. Pearton: GaN and ZnO-based Materials and Devices, p.222, Springer Series in Materials Science 156, Springer 2012.
- [35]M. R. Jennings, A. Pérez-Tomás, M. Davies, D. Walker, L. Zhu, P. Losee, W. Huang, S. Balachandran, O. J. Guy, J. A. Convington, T. P. Chow, P. A. Mawby, *Solid-State Electronics*, **51** pp. 797–801 (2007).
- [36]D. K. Schroder: Semiconductor Material and Device Characterization Third Edition, p.139, Wiley-IEEE Press, 2006.
- [37]宮崎英志, 名古屋大学大学院博士論文, 2013.
- [38]C. M. Tanner, Y. –C. Perng, C. Frewin, S. E. Sadow, and J. P. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 203510 (2007).
- [39]H. C. Lin, and P. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182904 (2005).
- [40]S. Meng, C. Basceri, B. W. Busch, G. Derderian, and G. Sandhu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4429 (2003).
- [41]M. Esposito, S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, S. Bajaj, T. –H. Hung, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133503 (2011).
- [42]J. Robertson and B. Falabretti, *J. Appl. Phys.*, **100**, 014111 (2006).
- [43]M. P. Houg, Y. H. Wang, and W. J. Chang, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1488 (1999).
- [44]M. Specht, M. Städele, S. Jakschik, and U. Schröder, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3076 (2004).

- [45]C. C. Yeh and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 113521 (2007).
- [46]Z. H. Liu, G. I. Ng, S. Arulkumaran, Y. K. T. Maung, and H. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 163501 (2011).
- [47]M. Choi, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.*, **113**, 044501 (2013).
- [48]M. Choi, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Stat. Sol. B*, **250**, 4, 787 (2013).
- [49]M. Choi, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 142902 (2013).
- [50]R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellens, M. Depas, and H. E. Maes, *Tech. Dig. – Int. Elec. Dev. Meet.*, 1995, 863.
- [51]R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellens, J. L. Ogier, M. Depas, P. J. Roussel, and H. E. Maes, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **45**, 4, 904 (1998).
- [52]G. Beamson, D. Briggs: High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA 300 Datacase, John Wiley and Sons, 1992.H. M. Liao, R. N. Sodhi, and T. W. Coyle, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 2681 (1993).
- [53]C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H.A. Six, W. T. Jansen, and J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 4, 933 (1982).
- [54]B. Diaz, E. Harkonen, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeus, P. Marcus, M. Ritala, *Corrosion Science*, **533**, 6, 2168 (2011).
- [55]T. Kubo, J. J. Freedman, Y. Iwata, and T. Egawa, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 045004 (2014).
- [56]D. N. Goldstein, J. A. McCormick, and S. M. George, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19530, (2008).
- [57]S. Ozaki, T. Ohki, M. Kanamura, T. Imada, N. Nakamura, N. Okamoto, T. Miyajima, and T. Kikkawa, *CS Mantech Tech. Dig.*, 2012, p.311.
- [58]宮崎誠一, *表面科学*, **29**, 2, pp.84–91 (2008).
- [59]S. Miyazaki, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** 2212 (2001).
- [60]M. L. Huang, Y. C. Chang, C. H. Chang, and T. D. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 012903 (2006).
- [61]T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, V. A. Gritsenko, H. Wong, J. H. Han, and C. W. Kim, *JETP Lett.*, **85**, 3, pp.165–168 (2007).



# 第3章 誘電膜形成過程において GaN に導入されるプラズマ誘起損傷

## 3.1 はじめに

半導体プロセスに用いられるプラズマは、堆積、スパッタ、エッチング、注入など多岐に渡り、これらはプラズマ密度やプラズマ粒子のエネルギーによって制御される[1]. III 族窒化物半導体系のデバイスプロセスにおいても、異方性エッチングによる素子間分離、イオン注入による閾値電圧制御、フォトレジスト剥離、自然酸化膜除去、各種表面処理、ゲート誘電膜や表面保護膜の堆積などで広くプラズマが用いられている. III 族窒化物半導体は化学的安定性が高く、低損傷プロセスのウェットエッチングが困難であるため、素子間分離プロセスでは ICP 反応性イオンエッチング(reactive ion etching, RIE)が一般的に用いられている[2]

一方、バックエンドプロセスにおけるプラズマの利用は、デバイス特性に直接影響を及ぼす半導体層への損傷やラフネスの増加が懸念される. 特に MIS-HEMT や MOSFET の作製過程におけるゲート誘電膜堆積時のプラズマ損傷については具体的に言及している先行研究例は少ない. Ozaki らは、AlGaIn/GaN MIS-HEMT において、酸化剤に  $O_2$  プラズマを用いた ALD- $Al_2O_3$  をゲート誘電膜に適用すると、GaN 界面で低品質  $GaO_x$  酸化層が形成され、閾値電圧の変動が生じることを報告した[3, 4]. 他方、本論文第 2 章ではプラズマ ALD 成膜  $Al_2O_3$  誘電膜の特性が絶縁性の観点から最も優れていることを示してきた. 本章では、 $O_2$  プラズマを用いた ALD- $Al_2O_3$  と GaN の接合界面を評価し、プラズマ誘起損傷の有無について論じ、プラズマ ALD 法の優位性について再検討した.

## 3.2 $O_2$ プラズマを用いた ALD- $Al_2O_3$ /GaN MIS Cap の容量電圧(C-V)特性

$O_2$  プラズマを酸化剤に用いた原子層堆積  $Al_2O_3$  の界面特性を評価するために、n-GaN MIS キャパシタを前章 2.3 節で示した作製工程で作製し、高周波容量電圧(C-V)特性を測定した. ゲート電極は Ni/Au を用いて、アノード電極直径 200  $\mu m$  の素子を測定した. 本測定では LCR メータ 4284A (Agilent 製)を用いて、ノイズ除去のためにカソード電極側から電圧を掃引(バックスイープ)し、暗状態、室温環境下で測定した. 測定周波数は 100 kHz を用いて、蓄積から空乏の方向に掃引した. 図 3.1 に 100 kHz の C-V 特性を示す. 比較として  $O_3$  を ALD 酸化剤に用いた  $Al_2O_3$ /n-GaN MIS キャパシタの C-V カーブも示している.  $O_3$ -ALD 試料では、典型的な MIS 構造の C-V 特性が得られたが、 $O_2$  プラズマ-ALD 試料では蓄積容量が  $V_g = 10$  V まで印加してもほとんど確認されず、不可解な特性が観察された. 空乏側から電圧掃引した場合でも同じ結果を示した. 蓄積容量値は 26.5 nF/cm<sup>2</sup>, 空乏容量値は 20.5 nF/cm<sup>2</sup> を示し、掃引電圧領

域で微小な容量変化がみられた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20 \text{ nm}$  と比誘電率  $\epsilon_{\text{ox}} = 9.0$  を仮定すると、蓄積容量値として本来得られるはずの ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化膜容量は、真空の誘電率  $\epsilon_0$  を用いて  $C_{\text{ox}} = \epsilon_{\text{ox}}\epsilon_0/d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  で表され、362 nF/cm<sup>2</sup> と見積もられる。しかし、実際の O<sub>2</sub> プラズマ-ALD 試料では、最大でも理論値の 7% しか得られなかった。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面に何らかの理由で電荷が蓄積されなかったことを意味している。実験系の誤り以外に考えられる要因としては、(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜がリーキーである、(2) 誘電分散や界面準位等による周波数分散、(3) 固定電荷によるフラットバンドシフト、(4) 高密度界面準位等によるフェルミレベル・ピンギング、の 4 点が考えられる。被測定対象物である MIS 構造に対して容量成分以外のインピーダンス成分が実験系に含まれている場合や、要因(2)が原因となるとき、インピーダンスの周波数成分  $Z$  や位相角  $\theta$  が変化する。そこで、MIS キャパシタの  $Z$  及び  $\theta$  の周波数特性を  $V_g = 0 \text{ V}$  で測定した(図 3.1 内挿図)。 $Z$  は周波数に対して右肩下がりの典型的なコンデンサ(C)特性を示し、1 MHz の測定周波数まで自己共振は生じず、インダクタ(L)成分やリアクタンス(R)成分は十分小さい。同様に、位相角についても全周波数域で直列 RC 回路の位相のずれで説明される 90° ( $\pi/2$ )の遅れが得られた。これらは O<sub>3</sub> 成膜試料と同じ傾向を示したことから、被測定対象物外のインピーダンス成分の混入と要因(2)は除外される。要因(1)については、前章で O<sub>2</sub> プラズマ成膜 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高絶縁性について議論した通りであり、要因から除外される。要因(3)については、固定電荷密度  $N_f$  はフラットバンド電圧  $V_{\text{FB}}$  とゲート電極と半導体の仕事関数差  $\Phi_{\text{ms}}$  と  $C_{\text{ox}}$  を用いて、(3.1)式で表される。

$$N_f = (\Phi_{\text{ms}} - V_{\text{FB}}) \frac{C_{\text{ox}}}{q} \quad (3.1)$$

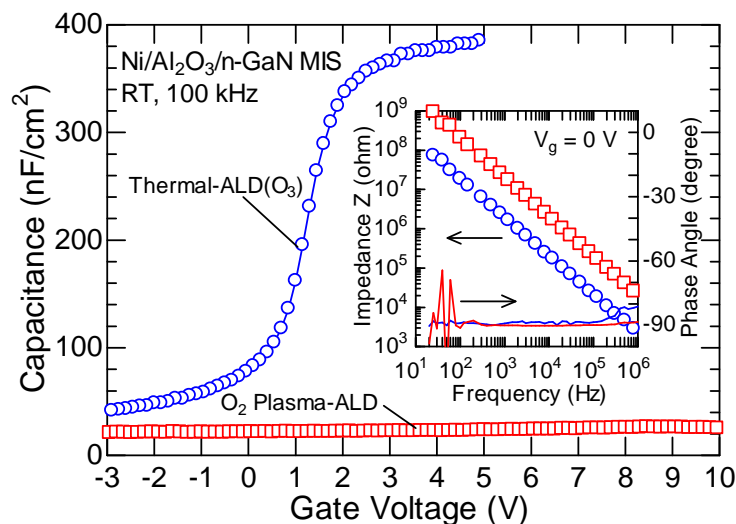


図 3.1 O<sub>3</sub> あるいは O<sub>2</sub> プラズマを酸化剤に用いた ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS キャパシタの室温における高周波 C-V 特性及びインピーダンスと位相角の周波数特性(内挿図)。

また、実験的  $V_{FB}$  は、(3.2)式で表されるフラットバンド容量値  $C_{FB}$  のところで読み取られる。

$$C_{FB} = C_{ox} // \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\lambda_n} = \frac{C_{ox} \times \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\lambda_n}}{C_{ox} + \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\lambda_n}} \quad (3.2)$$

$\epsilon_s$  は半導体の比誘電率、 $\lambda_n$  はデバイ長を示す。ここでは、 $C_{ox}$  が得られていないため  $V_{FB} > 10 \text{ V}$  と仮定すると、 $O_2$  プラズマ ALD- $Al_2O_3$  試料の実効膜中固定電荷密度  $N_F$  は  $-2.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以下と推定される。マイナスの符号は負帯電電荷であることを示している。固定電荷密度は誘電膜固有の物性であるが、Si 基板上に同じ条件の  $Al_2O_3$  膜を堆積してフラットバンドシフト量から求めた  $N_{F,onSi}$  は  $-3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であり、大きな解離を示した。この  $N_{F,onSi}$  から逆算して  $Al_2O_3/GaN$  MIS キャパシタの  $V_{FB}$  を見積もると  $2.54 \text{ V}$  となった。 $V_g = 2.54 \text{ V}$  における実験容量は空乏容量値から僅か  $2.0 \text{ nF/cm}^2$  増加しただけで有意な変化を示さなかったことから、要因(3)の可能性は低いものと考えられる。但し  $Al_2O_3/GaN$  構造の界面で固定電荷が生成される可能性については否定されない。以上の消去法から、要因(4)フェルミレベル・ピンニングの可能性が疑われる。MIS 型素子における電氣的動作は、半導体表面のフェルミ準位を変化させることでキャリア濃度を高くしたり低くしたりすることを基本としている。MIS 界面に高密度界面準位が存在するとき、界面準位への電荷蓄積が優先されるため、フェルミ準位は変化を妨げられピン止めされる。この現象のことをフェルミレベル・ピンニングという。強いフェルミレベル・ピンニングが生じると、 $GaN$  半導体層では蓄積・空乏の電界効果が生じないため、容量値は電圧変化に対して平坦になる。このことから、 $O_2$  プラズマ ALD- $Al_2O_3/GaN$  MIS キャパシタでは、プラズマ損傷が誘起されることによって電氣的に活性な欠陥準位が高密度に生成され、フェルミレベル・ピンニングが生じたことが疑われる。

### 3.3 $O_2$ プラズマの発光分光スペクトル

$Al_2O_3$  誘電膜の原子層堆積に用いた  $O_2$  プラズマの励起種を調べるために、OES を行った。OES は、プラズマ放電によって励起された元素固有の輝線スペクトルを分光して検出し、その波長からプラズマの化学状態を求める非侵襲的な評価手法である。OES は設定が比較的簡単で摂動を起こさないため、プラズマ観察に広く用いられている[5, 6]。本実験では、プラズマを定常状態にて RF (13.56 MHz) 出力電力 400 W、 $O_2$  ガス圧力 100 Pa にて反応チャンバー内にて点灯した。このとき、目視では電極周囲に白色光の発光が確認された。このプラズマ発光を、ALD 反応チャンバー外壁の石英観察窓(図 2.2)を通じて、光ファイバを透過したマルチチャンネル分光器(USB4000, Ocean optics 製)にて検出し、積算時間 500 ms、200–900 nm の波長域で発光スペクトルを得た。波長分解能は 1.75–2.0 nm である。図 3.2 に  $O_2$  プラズマの発光分光スペクトルを示す。777 nm と 844 nm の波長において強い発光強度をもつピークが観察された。こ

これらのピーク波長と 615 nm に現れた微小ピークは原子状 O ラジカル(O\*)の輝線スペクトルに対応する[7, 8]. 同様に, 酸素イオン(O<sub>2</sub><sup>+</sup>)に対応する 525, 559, 597, 587, 635 nm の低い発光強度のピークも観察された. 本実験において, OH や H 等の他元素の輝線スペクトル[5, 9](表 3.1)は一切確認されなかった. プラズマに含まれる粒子 X からの発光強度  $I_X$  は, (3.3)式で与えられる[10].

$$I_X \propto n_e n_X \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} \sigma_X(\varepsilon) v(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon = k_{eX} n_e n_X \quad (3.3)$$

$n_e$  は電子密度,  $n_X$  は基底状態にある粒子 X の密度,  $\sigma_X(\varepsilon)$  は電子衝突励起による衝突断面積,  $v(\varepsilon)$  は電子速度,  $f_e(\varepsilon)$  は電子エネルギーの分布関数(electron energy distribution function, EEDF),  $k_{eX}$  は X\* への電子衝突励起の速度係数である.  $k_{eX}$  及び  $n_e$  が一定という条件の下,  $n_X$  は発光強度に比例するが, 実際には発光強度は  $n_e$  及び  $f_e(\varepsilon)$  に強く依存するため, 単純な発光分光計測から  $n_X$  に関する定量的な情報は得られない[10]. したがって本実験結果から定量的な議論をすることは難しいが, 原子層堆積法における O<sub>2</sub> プラズマ中の励起種は O\* と O<sub>2</sub><sup>+</sup>であることを明らかにした.

表 3.1 OES における種々のプラズマ種の輝線スペクトルと遷移過程.

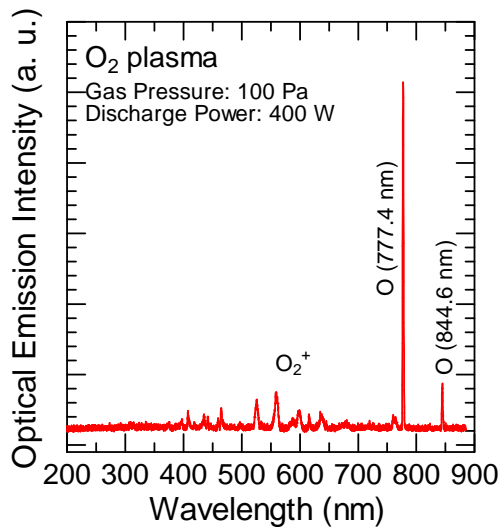


図 3.2 O<sub>2</sub> プラズマの OES スペクトル.

Species	Wavelength (nm)	Transition
O*	777, 844, 615	3S° → 3P
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	559, 525, 597, 587, 635	
H	434, 486.1, 656.5	2P° → 2D
C <sub>2</sub>	469.8, 471.6, 473.7 512.9, 516.5, 558.6, 563.6	3Π → 3Π
N	674	4d <sup>4</sup> P → 3p <sup>4</sup> P°
CH	389 430, 431.4	B <sup>2</sup> Σ → X <sup>2</sup> Π A <sup>2</sup> Δ → X <sup>2</sup> Π
OH	281.1, 306.4, 307.8, 308.9	2Σ → 2Π

### 3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面の断面構造評価

#### 3.4.1 FIB 試料作製工程

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面の断面構造分析によってプラズマ誘起損傷を観察するために, 収束イオンビーム(focused ion beam, FIB)を用いて薄片化試料を作製した. 加工試料には熱 ALD(O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或いは O<sub>2</sub> プラズマ ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれゲート誘電膜に用いた Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタの電氣的ストレスを与えていない素子を選択した.



FIB 加工には FB2200 (日立ハイテクノロジーズ製)を用いた。図 3.3 に作製過程における加工試料の SIM (scanning ion microscope)像を示す。試料の加工位置(アノード電極部中央)を指定した後、W 化合物としてヘキサカルボニルタングステン( $W(CO)_6$ )を試料表面に吹き付け、Ga イオンビームを照射し Ga イオンとの相互作用によって弾き出される二次電子と化学反応を起こすことで、表面保護用の W を選択的に蒸着する(図 3.3(1))。W 蒸着した試料の三辺(四辺のうち一つの短辺を支持部として残す)及び底面に対して、加速電圧 40 kV の Ga イオンビームを順次走査して特定領域を削る(図 3.3(2))。次に切り出した試料をピックアップするために、マイクロプローブの先端を W 蒸着によって試料に貼り付ける(図 3.3(3))。支持部として残していた一辺をスパッタして試料から切り離した後、Mo 製の FIB グリッドに W で貼り付ける(図 3.3(4))。マイクロプローブを切断した後、グリッドに貼り付けた試料に Ga イオンビームを照射して薄片化する(図 3.3(5))。最終的に、100–80 nm 程度まで薄片化した。

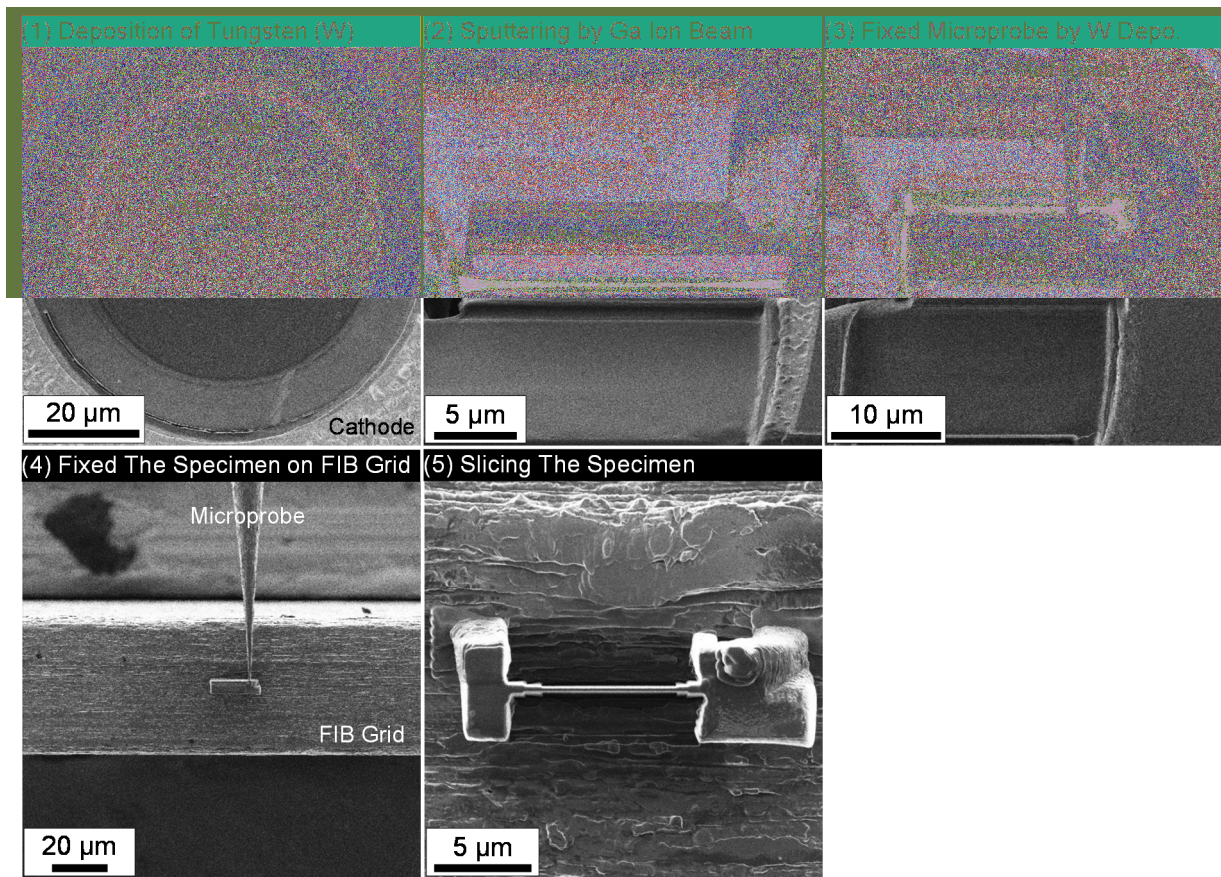


図 3.3 FIB 加工過程における SIM 写真(上面図(1), (3)–(5)及び鳥瞰図(2)).

### 3.4.2 高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像

前節で作製した FIB 加工試料を用いて、高分解能透過電子顕微鏡(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)観察を行った。HRTEM 法は、結晶中の原子

のクーロンポテンシャルによって回折した電子波と透過波を干渉させて結像する方法である. 本観察では加速電圧 300 kV, 空間分解能 0.19 nm の TEM 装置 JEM-3100FEF (JEOL 製)を用いた. 熱 ALD 法, プラズマ ALD 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜を用いた Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 構造の HRTEM 像を図 3.4 に示す. 熱 ALD 法によって成膜した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面では, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜のアモルファス相と GaN 単結晶層との境界面が明確で, 急峻な界面が得られているのに対し, プラズマ ALD 法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面では, コントラストが不鮮明であった. これは, プラズマ ALD 法による固有の界面ラフネスを反映しているものと考えられる. さらに, プラズマ ALD 試料における GaN 単結晶層側の界面直下領域で, 格子縞(格子面間隔に対応した干渉縞)が  $1.1 \pm 0.1$  nm の領域で観察されなかった. これは, ALD 中の O<sub>2</sub> プラズマによって GaN が非結晶化したことを示唆している. 以上の結果から, 原子層堆積時に O<sub>2</sub> プラズマを用いると, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面ラフネスが増加し, GaN 結晶構造が破壊されることを明らかにした.

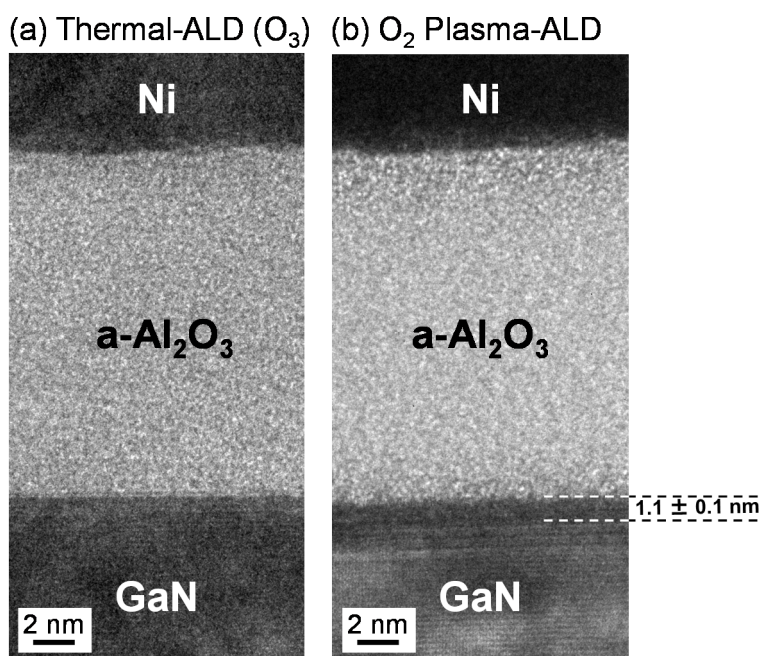


図 3.4 Ni/ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 断面構造の HRTEM 像. (a) 熱 ALD(O<sub>3</sub>) 成膜試料, (b) O<sub>2</sub> プラズマ ALD 成膜試料.

### 3.4.3 エネルギー分散型 X 線分光(EDS)による元素分析

O<sub>2</sub> プラズマによるプラズマ損傷層の組成情報を分析するために, FIB 断面試料の高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF STEM) 観察及びエネルギー分散型 X 線分光 (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) マッピングを行った. HAADF-STEM 像は信号強度が原子番号 Z のおよそ 2 乗に比例するため, 別名 "Z コントラスト像" と呼ばれ, 高い原子種弁別性をもつ [11]. HRTEM 像の位相コントラストはフォーカス外れ



(defocus)量に依存するが、HAADF-STEM 像の場合、ジャストフォーカスでない状態では像が不鮮明になるだけで、コントラストの反転は原理的に起こり得ない。また、HAADF-STEM は動力学的効果の影響が少なく、数十 nm 程度の試料厚さの変化に対しても像コントラストに大きな変化は現れないため、直感的な像解釈が可能である。本観察では加速電圧 200 kV、空間分解能 0.136 nm の収差補正機能付き STEM 装置 HD-2700 (日立ハイテクノロジーズ製)を用いた。EDS 元素マッピングでは、ドリフト補正を行い分析領域  $132 \times 200$  pixel で、構成元素の Al, O, Ga, N について面分析を実施した。尚、本分析ではマッピングの積算時間を試料毎に統一していないことに留意すべきである。図 3.5 に Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS 構造の HAADF-STEM 像及び各元素の EDS マッピングを示す。HAADF-STEM 像と EDS マッピングの観察領域は対応している。HAADF-STEM における像コントラストは、重元素ほど明るく、軽元素ほど暗く現れる。入射方向に投影した試料構造中の原子番号は  $Z_{\text{Ni}} = 28$ ,  $Z_{\text{Ga+N}} = 39$ ,  $Z_{2\text{Al+3O}} = 50$  であり、 $Z^2$  の比  $Z_{\text{Ni}}^2 : Z_{\text{Ga+N}}^2 : Z_{2\text{Al+3O}}^2$  はおよそ  $0.5 : 1 : 1.7$  となる。実際の結果においても Ni で暗く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で明るく現れている。GaN のコントラストを基準にして輝度比を求

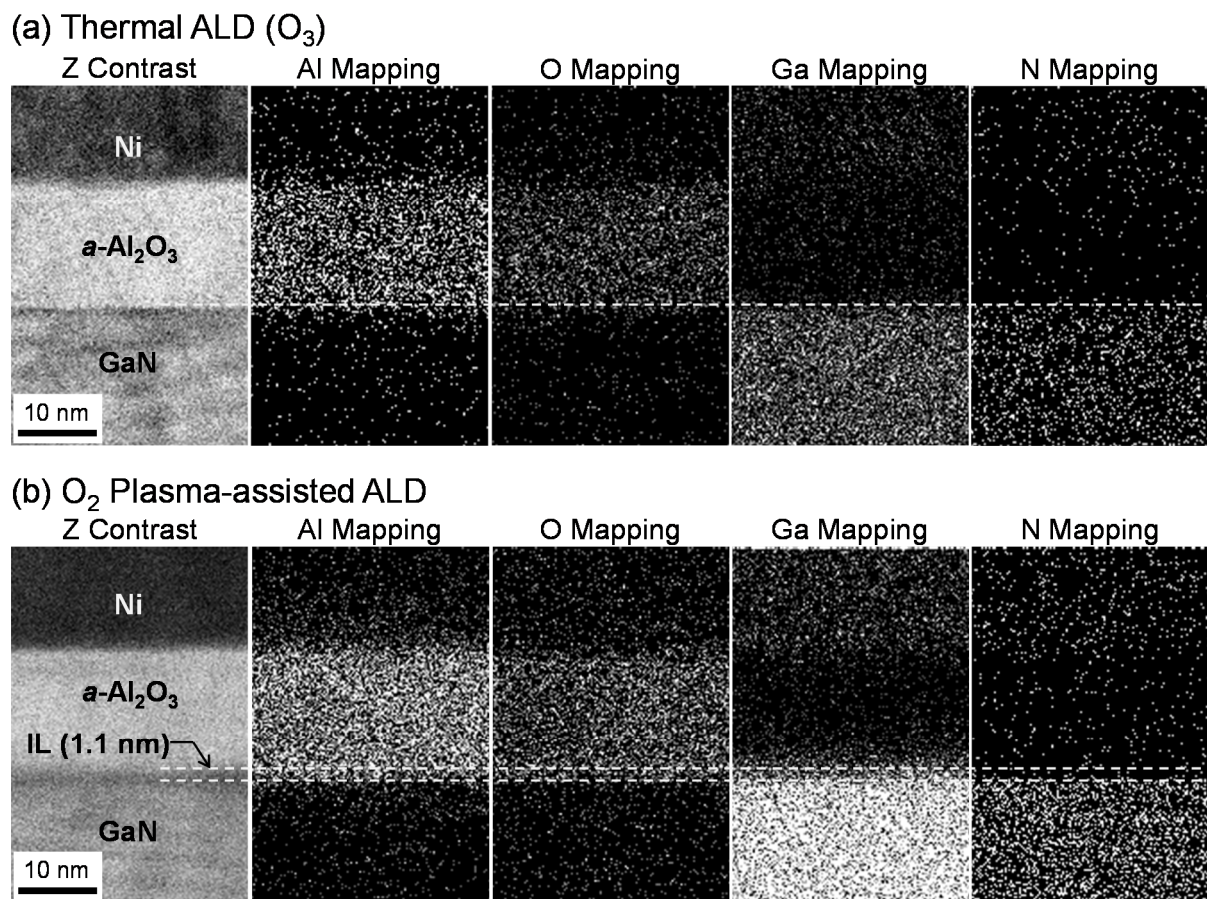


図 3.5 異なる ALD 法を用いて形成した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS 構造の HAADF-STEM 像(Z コントラスト)と EDS 元素マッピング。(a) 熱 ALD(O<sub>3</sub>), (b) O<sub>2</sub> プラズマ ALD。



めると、0.5 : 1 : 1.2 と。また、O<sub>2</sub> プラズマ ALD 試料の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層と GaN 層の間に、熱 ALD 試料にはみられないコントラストの異なる層が観察された。この層厚は HRTEM で示した結晶損傷層の厚さ 1.1 nm と一致している。EDS マッピング(図 3.5(b))をみると、点線で囲まれた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面の領域において、N を除く Al、O、Ga の元素の存在が認められた。したがって、プラズマ誘起損傷層の組成は AlGaO<sub>x</sub> で表される。先行研究ではプラズマ ALD 法を用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 界面において、GaO<sub>x</sub> 層の存在が報告されている[3]が、本結果からは Ga と O 以外に、Al も検出された。先行研究ではプラズマ ALD 法を用いた場合でも典型的な C-V 特性が示されていることから、本実験とはプラズマ源や出力電力などに根本的な違いがあると考えられる。本節では、強いフェルミレベル・ピンングを誘引する電氣的に活性な欠陥準位の源は、1.1 nm 程度の AlGaO<sub>x</sub> 界面層であることを明らかにした。

### 3.5 プラズマ粒子の非弾性衝突

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面に導入されるプラズマ誘起損傷の電氣的・物理的評価を踏まえ、本節ではプラズマ損傷の機構について考察する。質量  $M$ 、エネルギー  $E_0$  のプラズマ粒子が直線上の静止している質量  $m$  の原子に等方的に弾性衝突する最も単純なモデルを考えると、衝突後の原子が受け取る最大のエネルギー  $E_{p,max}$  は(3.4)式で表される。

$$E_{p,max} = \frac{4mM}{(m+M)^2} E_0 \quad (3.4)$$

上式左辺の  $4mM/(m+M)^2$  は、衝突エネルギー伝達率(energy transfer ratio, ETR)と呼ばれ、入射したプラズマ粒子と標的原子の質量が等しいとき伝達率は 1 となる。ここで、O<sub>2</sub> プラズマが任意の原子に入射したときの弾性 ETR を図 3.6 に示す。標的原子  $m$  の原子質量を横軸に取って示す。本研究で用いた O<sub>2</sub> プラズマ中の励起種は 3.3 節で示したように O\* と O<sub>2</sub><sup>+</sup> であるため、それぞれの粒子の質量を  $M(^{16}\text{O}) = 16 \text{ u}$ ,  $M(^{16}\text{O}_2) = 32 \text{ u}$  として(3.4)式を用いて計算した。また、図中に示す破線は、標的原子として想定される N 原子と Ga 原子の質量,  $m(^{14}\text{N}) = 14 \text{ u}$ ,  $m(^{69}\text{Ga}) = 69 \text{ u}$  をそれぞれ示している。2 種類のプラズマ粒子の ETR は  $m = M$  で 1 となり、 $m > M$  となるにつれて減衰した。減衰量は質量の小さい O\* が大きい傾向を示した。ここで、プラズマ粒子 O\* の N 原子と Ga 原子に対する弾性 ETR を見ると、N 原子に対しては約 1.0 と高い伝達率を示したのに対し、Ga 原子では 0.84 と低い ETR を示した。このことは、O<sub>2</sub> プラズマ粒子の弾性衝突によって N 原子がはじき出され、N 空孔(V<sub>N</sub>)が生成されやすいことを示唆する。但し、現実にはプラズマ粒子と標的原子の間で衝突すると熱や相互作用などによってエネルギーは散乱されるため、完全弾性衝突は起こりえない(非弾性衝突)ことに留意されたい。また、O\* は電氣的に中性で拡散によって試料表面に到達するため、V<sub>N</sub> 生成には陽イオンの O<sub>2</sub><sup>+</sup> が影響するものと考えられる。以上の考察より、ALD プロセス中の O<sub>2</sub> プラズマ利用によるプラズマ誘起損傷は、以下の過程で進行しているものと考えられる。図 3.7(a), (b)にそれぞれ熱 ALD(O<sub>3</sub>)法を用いた時の GaN 上 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電

膜の成膜過程及び  $O_2$  プラズマ ALD 法を用いた時の GaN 中への誘起損傷の導入機構模式図を示す。

- (1) ALD プロセスの初期段階では, GaN 表面は極薄の  $AlOH_x$  層によって被覆されているか, 或いは有機金属化合物前駆体の TMA の立体障害によって気相中に暴露されており, 高エネルギーの  $O_2$  プラズマ粒子の内の  $O_2^+$  が GaN 表面で非弾性衝突を起こし,  $V_N$  が生成される。
- (2)  $V_N$  生成によって結晶構造が破壊された領域は Ga リッチとなり, そこに ALD サイクルによって新たな TMA 分子が吸着し,  $O_2$  プラズマによって  $AlGaO_x$  混合層が形成される。
- (3) ALD プロセスの進行によってプラズマ粒子は拡散律速になり,  $AlGaO_x/GaN$  界面での複合損傷の反応が収束する。

GaN に対するプラズマ照射の影響としては, He や  $N_2$ [12],  $H_2$  や Ar などの先行研究[13]があり, 用いるガス種によってその影響は大きく異なることが報告されている。 $O_2$  プラズマの場合, 30W の低圧短時間(20 Pa, 30 s)で  $O_N$  が生成されドナー密度が増加するのに対し, 圧力(50 Pa)或いは照射時間(300 s)が増加すると, プラズマダメージの進行によってアクセプタ準位となる  $V_{Ga-O_N}$  複合欠陥が増加することが報告されている[14]。本研究ではプラズマ照射によるダメージは ALD プロセス中に進行しており, GaN 表面でより複雑な反応が生じた結果,  $AlGaO_x$  複合膜が形成されたものと推測される。

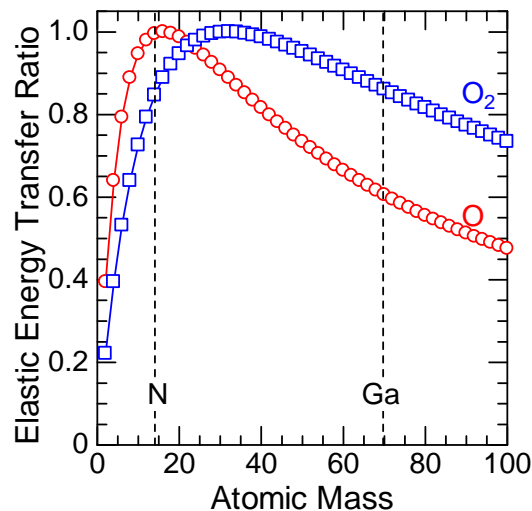


図 3.6 任意の標的原子に対する  $O_2$  プラズマ粒子の弾性エネルギー伝達率 ETR.

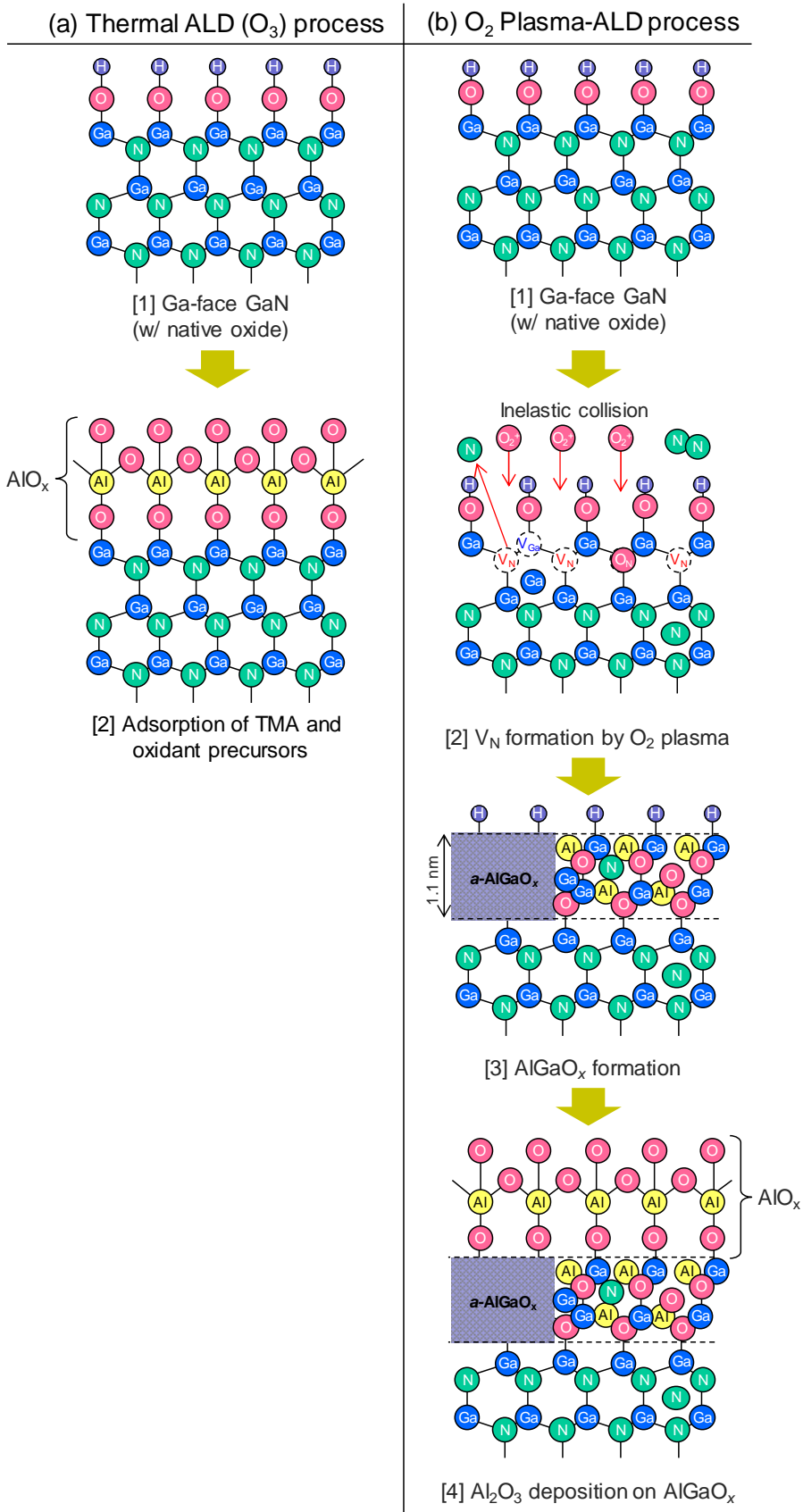


図 3.7 ALD による  $Al_2O_3$  誘電膜の堆積過程模式図. (a) 熱 ALD( $O_3$ )法, (b)  $O_2$  プラズマ ALD 法を用いた時の GaN 中への損傷の導入機構.

### 3.6 まとめ

本章では、ALD 酸化剤に  $O_2$  プラズマを用いて  $Al_2O_3$  を n-GaN 上に堆積し、その接合界面を電氣的に評価し、誘電膜形成過程に GaN に導入されるプラズマ誘起損傷層の組成情報について初めて明らかにした。以下にその結果をまとめる。

$O_2$  プラズマを酸化剤に用いた原子層堆積  $Al_2O_3/GaN$  構造の界面特性を評価するために、n-GaN MIS キャパシタを作製し、高周波容量電圧(C-V)特性を測定した。その結果、蓄積容量がほとんど確認されず、掃引電圧( $\pm 10$  V)の範囲で僅か  $6.0 \text{ nF/cm}^2$  の容量変化しか示さなかった。これは、プラズマダメージによって  $Al_2O_3/GaN$  界面に電氣的活性な欠陥が生成され、強いフェルミレベル・ピニングが生じていることが示唆される。

同じ層構造の MIS キャパシタを FIB 加工によって薄片化し、HRTEM 観察及び、HAADF-STEM 観察を行った。HRTEM 像では、GaN 単結晶層側の界面直下  $1.1 \text{ nm}$  の領域で、結晶構造が乱れ、アモルファス化していることを観察した。また、 $Al_2O_3/GaN$  界面ラフネスが  $O_3$  成膜試料と比較して増加していることがわかった。HAADF-STEM 像では、アモルファス化した  $1.1 \text{ nm}$  の領域で、原子番号に起因した明らかなコントラストの違いが観察された。この界面損傷層の組成成分は、EDS マッピングにより、 $AlGaO_x$  であることを初めて観察した。

OES 解析によって  $O_2$  プラズマ中の励起子が  $O^*$  と  $O_2^+$  であることを見出した。したがってこれらの粒子の非弾性衝突によって、電氣的活性な  $AlGaO_x$  層の形成が以下のメカニズムによって進行しているものと予測される。

- (1) ALD プロセスの初期段階では、GaN 表面は極薄の  $AlOH_x$  層によって被覆されているか、或いは有機金属化合物前駆体(TMA)の立体障害によって気相中に暴露されており、高エネルギーの  $O_2$  プラズマ粒子の  $O_2^+$  が GaN 表面で非弾性衝突を起こし、 $V_N$  が生成される。
- (2)  $V_N$  生成によって結晶構造が破壊された領域は Ga リッチとなり、そこに ALD サイクルによって新たな TMA 分子が吸着し、 $O_2$  プラズマによって  $AlGaO_x$  混合層が形成される。
- (3) ALD プロセスの進行によってプラズマ粒子は拡散律速になり、 $AlGaO_x/GaN$  界面での複合損傷の反応が収束する。

したがって、GaN MIS-HEMT の誘電膜堆積プロセスに  $O_2$  プラズマを用いた PA-ALD 法は適さないことが考えられる。

## 参考文献

- [1] 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会 編, “プラズマイオンプロセスとその応用”, オーム社 (2005).
- [2] S. Pearton: GaN and ZnO-based Materials and Devices, p.223, Springer Series in Materials Science 156, Springer 2012.
- [3] S. Ozaki, T. Ohki, M. Kanamura, T. Imada, N. Nakamura, N. Okamoto, T. Miyajima, and T. Kikkawa, *CS Mantech Tech. Dig.*, 2012, p.311.
- [4] S. Ozaki, T. Ohki, M. Kanamura, N. Okamoto, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 11NG04 (2013).
- [5] J. M. Stilahn, K. J. Trevino and E. R. Fisher, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**, 261 (2008).
- [6] H. Jang, H. -S. Lee, H. Lee, and H. Chae, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **23**, 6, 328 (2014).
- [7] N. Krstulovic, U. Cvelbar, A. Vesel, S. Milosevic, M. Mozetic, *Mater. Technol.*, **43**, 5, 245 (2009).
- [8] E. Kunnen, M. R. Baklanov, A. Franquet, D. Shamiryan, T. V. Rakhimov, A. M. Urbanowicz, H. Struyf, and W. Boullart, *J. Vac. Technol. B*, **28**, 3, 450 (2010).
- [9] J. L. Hueso, A. R. González-Elipe, J. Cotrino, A. Caballero, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4930 (2005).
- [10] 岩田義幸, 名古屋大学大学院博士論文, 2012.
- [11] 斉藤晃, *日本結晶学会誌*, **47**, 9 (2005).
- [12] M. Niibe, T. Kotaka, R. Kawakami, Y. Nakano, T. Inaoka, K. Tominaga, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 01AF04 (2013).
- [13] 須田将之, 中村成志, 須原理彦, 奥村次徳, *IEICE Tech. Rep.*, ED2005-199 (2005).
- [14] J. Yan, M. J. Kappers, A. Crossley, C. McAleese, W. A. Phillips, and C. J. Humphreys, *Phys. Stat. Sol. B*, **241**, 12, 2820 (2004).

## 第4章 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS 構造における高圧水蒸気処理

### の効果

#### 4.1 はじめに

本章では、GaN MIS-HEMT のゲート誘電膜堆積手法としてプラズマレスプロセスである T-ALD 法を採用し、その堆積膜である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び界面特性の高品質化を目指す研究を行った。堆積後膜(as-depo.)中には有機金属化合物由来の炭素不純物や、酸素空孔などが含まれ、これらは膜中電荷トラップとして作用し、トラップアシストトンネル伝導電流を誘引する。したがって、PDA プロセスを誘電膜堆積後に追加することによって誘電膜を改質する方法が一般的に用いられている。ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する PDA (post deposition annealing) プロセスとしては酸化、還元、不活性といった様々な雰囲気、温度の方法が提案されているが、標準化されるほどの特性は得られていない。近年では、PDA プロセスによって as-depo.膜よりもリーク電流が増加し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n<sup>++</sup>-GaN の界面準位密度が増加すると言う報告もあり[1], PDA に関する知見は十分とはいえない。また、MIS 界面の高品質化に向けた試みとしては、これまでに、誘電膜形成前に窒化物半導体表面を N<sub>2</sub>O や NH<sub>3</sub> ガスを用いてプラズマ処理する表面処理プロセスが提案され、界面準位密度が1桁以上低減されることが報告されている[2,3]。しかしながら、プラズマプロセスは第3章で示したように表面損傷に対する懸念があり、NH<sub>3</sub> などの有害ガスを用いるため、より低損傷で簡便な処理の開発が望まれる。

そこで、本研究では高温高圧の水蒸気を PDA 雰囲気に用いた、高圧水蒸気処理 (high-pressure water vapor annealing, HPWVA) を新たに提案した。水の臨界温度(374°C) 近傍まで加熱した高圧水蒸気は、亜臨界水とも呼ばれ、熱分解・再結合・脱水縮合・脱炭酸といった水熱反応の促進に有効である[4]。故に、①固相中及び②固相界面中で水熱反応を生じさせることによって、①Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の改質及び② MIS 界面の高品質化を期待した。同処理の他の利点としては、環境負荷の少ない水しか用いないため、環境調和型であること、プラズマレスのため低損傷であること、比較的低温での処理が可能であること、装置構成が簡便で、バッチ処理が可能であることが挙げられる。これらの利点は、量産化技術として実用化する上で大きなメリットとなり得る。本章では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS 構造に対する HPWVA の効果について、電気的特性評価と複数の物性評価を交えて、多角的検証を実施した。

#### 4.2 高圧水蒸気処理の原理

高圧水蒸気処理技術は、Sameshima らが poly-Si 中のダングリングボンド終端技術 [5]として開発した、加圧水蒸気雰囲気における熱処理である。HPWVA 技術はその後、プラズマ CVD (plasma-enhanced CVD, PECVD) SiO<sub>2</sub> 膜の改質[6,7], Si 上 high-k 膜の改

質[8], 酸化物半導体系薄膜トランジスタの特性改善[9]に加え, 無機 EL 蛍光体の発光特性の改善[10]や, 低温湿式酸化手法[11 12]としても応用されている. 水の相図を図 4.1(a)に示す. 飽和蒸気圧以下の加熱高压水蒸気は, 常温常圧における水と比べ, 低密度( $113.6 \text{ kg/m}^3$ ), 低イオン積( $10^{-24} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ ), 且つ低誘電率( $\sim 1$ )という特異的物性を有する. 故に, 化学的にはラジカル反応の好適場であり, 熱分解・再結合・脱水縮合・脱炭酸等の各反応が同時に進行する[2]. 上述した半導体プロセスへの応用以外に, 本研究と類似したアプローチとして, SiC の MOS 界面に対しても, 特性改善に効果があることが報告されており[13], (1)固相及び(2)固相界面での(1)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の酸素欠損, 残留不純物の除去と, (2)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面における界面準位密度の終端を期待した.

HPWVA 装置の構成概略を図 4.1(b)に示す. 本装置は SUS316L 製の圧力容器, マントルヒータ, 熱電対と PID 温度調節機, リーク弁, 安全弁, ブルドン管圧力計で構成されている. 被処理対象物は圧力容器内の石英製ホルダに格納される. 容器内圧力は, SUS 管に接続された圧力計でゲージ圧を読み取った. また, 圧力容器内温度は熱電対を通じて読みとられるが, ヒータの温度制御システムとは独立しており, 容器内が所望の温度に達するようにヒータの温度を調節した. 以下にプロセスフローを示す. (1)被処理対象物をホルダに格納後, 容器内に搬入する. (2)次にマイクロピペットを用いて高压水蒸気となる水(UPW)を計量して圧力容器内に投入する. (3)ガスケットとクランプを用いて, 圧力容器の開閉部を密閉する. (4)温度調節機に処理レシピを読み込み, 処理を開始する. 容器内の温度上昇に伴って水が気化し, 容器内圧力が上昇する. このようにして, 高压水蒸気が容器内で満たされ, 熱処理が実行される. (5)所定の温度, 圧力下で処理を行った後, リーク弁を開放し, 水蒸気を排出する. (6)ヒータが OFF になり, 空冷され, 50°C 以下になって試料を搬出する. 理想気体の状態方程式は, 気体の分子量  $M$ , 質量  $m$ , 気体定数  $R$  を用いて, (4.1)式で表される.

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (4.1)$$

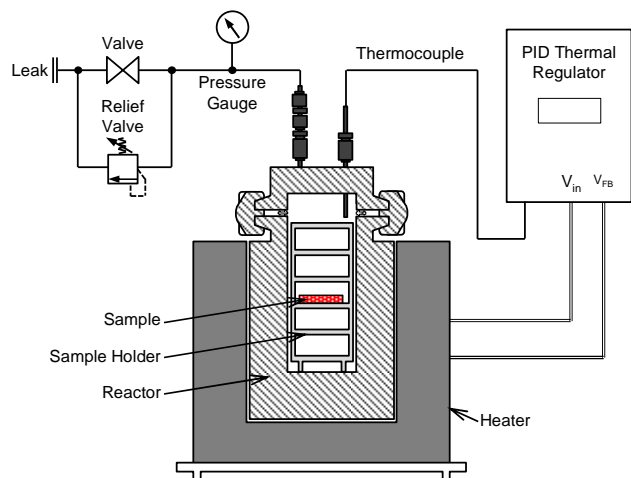
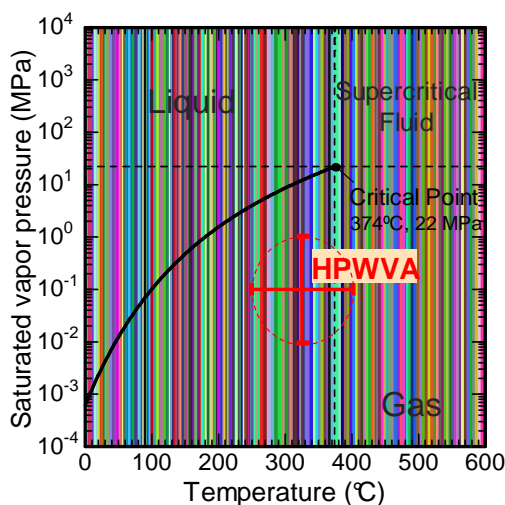


図 4.1(b) 水の相図と HPWVA 条件範囲. 図 4.1(a) 高压水蒸気処理装置の概略構成.



したがって、水のモル質量 18.01528 g/mol と圧力容器の体積を用いて、上式より水の質量  $m$  と温度  $T$  に対する圧力が推測できる。図 4.2 に投入水量と  $PV/T$  の関係を示す。実験的に得られた  $PV/T$  と  $m$  の関係をプロットで、理想気体の状態方程式を赤線で示している。実験の温度範囲は 163–403°C、圧力範囲は 0.1–1.0 MPa の範囲で 44 点計測した結果を示している。  $R/M$  は定数であるため、  $PV/T$  は  $m$  の単調関数として表される。比較的低压の領域 ( $m > 0.8$  g) では、実験結果と理想気体の  $PV/T$  がよく一致しているが、高压領域 ( $m < 0.8$  g) では理想気体と乖離がみられた。理想気体では、気体分子の体積や分子同士の分子間相互作用を考慮しないため、実験結果との乖離は、これらの影響に因るものと推測される。図 4.3 に標準的に用いた 400°C、0.5 MPa、30 min の HPWVA の温度と圧力のプロファイルを示す。本実験では、ヒータ温度を一旦 800°C まで昇温し、1.3 h 程度で容器内温度が 400°C まで到達するように設定した。尚、本論文では圧力は全てゲージ圧で示す。

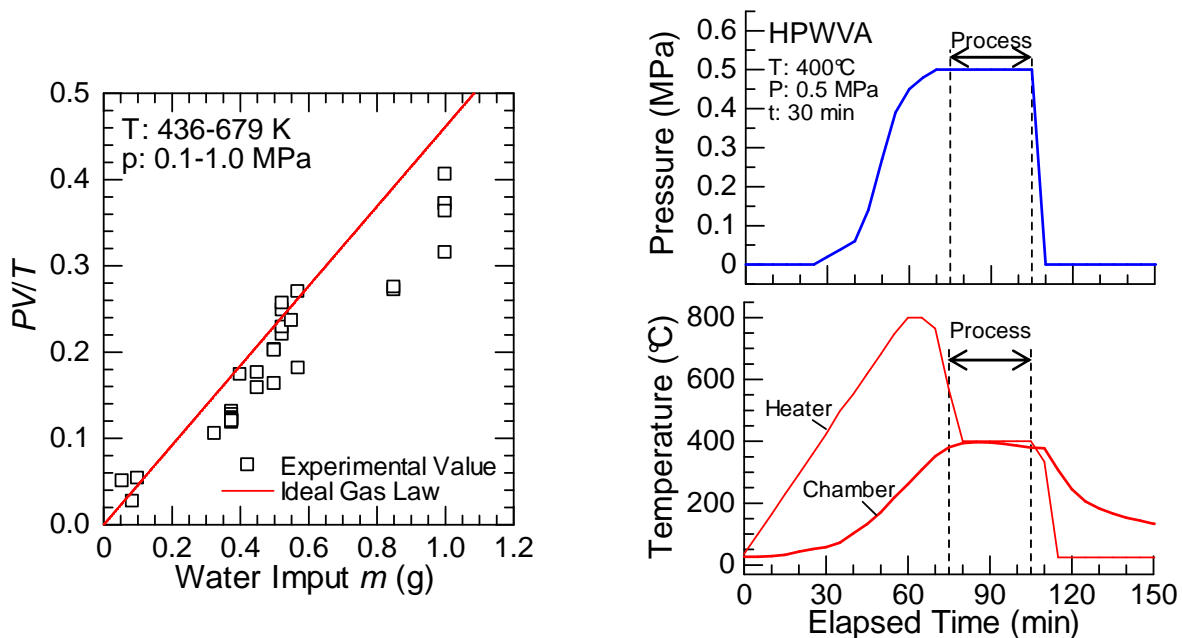


図 4.2 HPWVA における投入水量  $m$  と  $PV/T$  の関係。 図 4.3 HPWVA 処理(400°C, 0.5 MPa, 30 min) の温度及び圧力プロファイル。

### 4.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS 構造における高压水蒸気処理の効果

本節では、第 2 章 2.3 節で示した MIS キャパシタ作製工程の IV. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜堆積後に HPWVA 処理を施して、電気的特性を評価した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜厚は 20 nm を目標として、基板温度 300°C にて TMA と O<sub>3</sub> を前駆体を用いて原子層堆積し、アノード電極には Ni/Au を用いた。以下、各電気的特性の結果と解析について述べる。

### 4.3.1 TZDB 特性

誘電膜堆積後に 400°C, 0.5 MPa, 30 min の条件で高圧水蒸気処理を行った Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタに対し, 半導体層から絶縁膜層に電子注入を行う向きでバイアスを印加し, 室温でゲートリーク電流挙動を評価した. 図 4.4 に順方向 TZDB 特性を示す. 本実験における酸化膜電界  $E_{ox}$  は, 分光エリプソより評価した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚  $d_{Al_2O_3}$  及び C-V 特性から求めたフラットバンド電圧  $V_{FB}$  を用いて,  $E_{ox} = (V_g - V_{FB})/d_{Al_2O_3}$  から算出した. 比較として as-depo. 膜で作製した MIS キャパシタの特性も示す. ゲートリーク電流はバイアス印加に伴って増加し, 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の電流密度を計測後, ハードブレークダウンを生じた. as-depo. 素子と比較すると, HPWVA 処理試料では, 順バイアス時におけるゲートリーク電流が抑制され, ハードブレークダウン電圧の向上が確認された. 具体的には, 4.0 MV/cm におけるリーク電流密度は, as-depo. 素子で  $5.5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> であったのに対し, HPWVA 素子では  $7.0 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> と一桁近く低減された. また, それぞれのハードブレークダウンにおける電圧値で絶縁破壊電界を算出すると, as-depo. 素子は 5.7 MV/cm であったが, HPWVA 素子は 7.2 MV/cm と約 26% 向上した. 中電界域のゲートリーク電流は, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜中の電荷トラップ  $q\Phi_T = 1.0 \pm 0.1$  eV を介した TAT 伝導のフィッティングカーブとよく一致した. HPWVA 試料では, TAT 伝導電流が全体的に減少していることから,  $q\Phi_T = 1.0 \pm 0.1$  eV の電荷トラップ密度が HPWVA 処理によって低減されていると考えられる. この電荷トラップの起源については, 第 2 章 2.4.2 節で述べたとおり, 第一原理計算の先行研究[14]より中性状態の酸素欠損  $V_o$  である可能性が高いと思われる. この仮定が正しければ, HPWVA 処理はゲート誘電膜の再酸化を促進し, 膜中酸素欠損を低減する効果があるといえる.

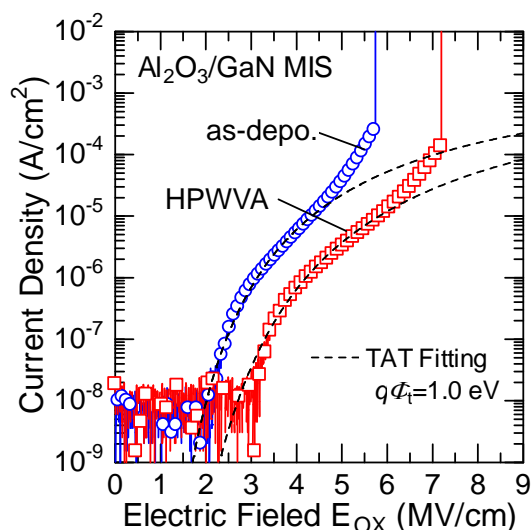


図 4.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタの順方向  $J$ - $E$  特性. 高圧水蒸気処理試料(赤四角)と as-depo. 試料(青丸), 及び  $q\Phi_T = 1.0 \pm 0.1$  eV で計算した TAT フィッティングカーブ.

#### 4.3.2 定電圧経時絶縁破壊(TDDB)特性

高圧水蒸気処理を施した ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の信頼性評価のために、MIS キャパシタの定電圧経時絶縁破壊(time-dependent dielectric breakdown, TDDB)試験を行った。ハードブレークダウンを生じない程度の様々な電氣的ストレスを素子に定常的に印加し、破壊に至るまでの時間を計測した。電氣的ストレスによるリーク電流は時間経過に伴って徐々に減少し、ある時間で突然大電流がゲートに流れ破壊されるという、TZDB 特性とは異なる特性を示した。図 4.5 に TDDB 特性を示す。プロット点 1 つがストレス試験を行った試料 1 個に対応する。同一電界を印加した場合の TDDB 寿命は as-depo. 試料に対して HPWVA 試料が延伸される傾向がみられ、明らかな分散関係が得られた。これらの分散について最小二乗法を用いて直線近似したところ、同じ傾きの直線が得られた。これは、同じ活性化エネルギー( $E_a$ )を 2 つの条件で有していることを示唆している。近似直線から 10 年間の破壊寿命を予測したところ、HPWVA 試料における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の最大許容電界が 4.8 MV/cm を示し as-depo 試料を 20% 上回る結果を示した。同様に 10 年寿命比で先行研究[15]と比較したところ、本結果の許容破壊電界が 6% 上回る結果が得られた。以上の結果より、HPWVA 処理によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の信頼性が改善されることが示された。

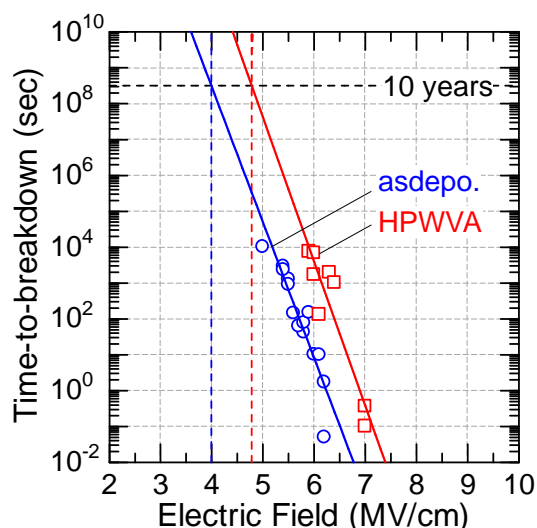


図 4.5  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$  MIS キャパシタの定電圧 TDDB 寿命特性. 各プロット点は高圧水蒸気処理試料(赤四角)と as-depo. 試料(青丸)の寿命に対応。

#### 4.3.3 準静的及び高周波 C-V 特性

高圧水蒸気処理が MIS 界面に与える影響を評価するために、準静的(quasi-static, QS)容量と 100 kHz の高周波容量を測定した。測定にはアノード電極直径 200  $\mu\text{m}$  の素子を用いて、室温、暗状態で測定した。ゲート電圧は蓄積から空乏に変化する方向(+5 V to -5 V)に、レート 14 mV/sec にて掃引した。as-depo. 試料と HPWVA 処理試料の MIS ダイオードの規格化した C-V 特性を図 4.6 (a), (b)にそれぞれ示す。それぞれの実験容量値  $C$  は蓄積領域における最大容量値  $C_{\text{max}}$  を酸化膜容量  $C_{\text{ox}}$  と仮定して、 $C/C_{\text{ox}}$  として規格化している。界面準位密度や固定電荷密度をゼロとして、理想 MIS 構造の C-

V 曲線をそれぞれ破線で示す. 理想 C-V 曲線は, ポアソン方程式を解くことで求められる[16]. 本研究では, 理想容量値を算出する過程において, ワイドギャップ半導体であることを考慮し, 少数キャリアの励起に関連する項は無視した. また, 図中に短い破線で各試料におけるフラットバンド容量  $C_{FB}$  を示す. as-depo.試料のフラットバンドシフトに着目すると, 正方向のシフトがみられることから, この MIS 構造は負の実効固定電荷をもつことがわかる. 実効固定電荷は絶縁膜中の固定電荷と界面準位に捕獲された電子による MIS 界面付近の電荷密度の総量を表している. また, 理想曲線と比較すると, as-depo.試料では高周波容量が電圧方向に延伸する“ストレッチアウト (stretch out)”が観察された. 界面準位の電荷の充放電は高周波信号に対して追従しない(高周波極限)が, 直流(DC)電圧信号に対しては応答するため, 高密度な界面準位密度がある場合, 理想曲線と比較して C-V 特性の傾きが緩やかになる. また,  $V_g$  が 0~1 V の範囲において, QS 容量  $C_{LF}$  と高周波容量  $C_{HF}$  との間で容量差が生じた. これは, 2つの測定周波数の間で応答することができる時定数をもつ界面準位の存在を示唆する. 一方, HPWVA 処理試料の C-V カーブでは, フラットバンドシフト, ストレッチアウト, さらに容量の周波数分散も確認されず, 理想 MIS 曲線に近接した. つまり HPWVA 処理によって固定電荷密度と界面準位密度が低減したことが, この2つの曲線の比較より容易に理解できる.

表 4.1 に C-V 特性より抽出した  $Al_2O_3$  誘電膜の比誘電率  $\epsilon_{ox}$ , 実効固定電荷密度  $N_F$  を示す. 比誘電率は, 真空の誘電率  $\epsilon_0$  を用いて  $\epsilon_{ox} = C_{ox}d_{Al_2O_3}/\epsilon_0$  より,  $N_F$  は(3.1)式よりそれぞれ導出した.  $Al_2O_3$  誘電膜の  $\epsilon_{ox}$  は, HPWVA 処理後に僅かに減少した. 誘電率の減少はゲート絶縁膜への応用に対しては負の効果をもたらすが, 比誘電率としては 8.3 と妥当な値を示している. 一方,  $N_F$  は HPWVA 処理で  $5.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  となり, 70%低減した. Si 上  $Al_2O_3$  構造では, 界面に偏析する四面体配位アルミニウムによって,  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  程度の負の固定電荷をもつことが知られている[17, 18]. ところが, GaN 上では  $4.60 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の正の固定電荷をもつことが報告されており[19], 本結果では異なる結果が得られた. GaN 上でなぜ正の固定電荷を示すのかについては明らかにされていないが, ① $Al_2O_3$ /GaN 界面のイオン化ドナー準位起因と, ②Ga-O もしくは Ga-Al 結合による分極電荷起因の2つの可能性が疑われている[19]. 本結果の C-V 特性からは負の実効固定電荷が示されたが, AlGaN/GaN MIS-HEMT では異なる現象がみられたため, 4.6 節にて後述する. MIS-HEMT のゲート誘電膜応用を考える上では, 安定な負の固定電荷があると閾値電圧の正值化に寄与することができる[20]. 本結果からは, 少なくとも HPWVA 処理によって固定電荷密度が低減し, 理想 MIS 構造に近づくことが示された.

表 4.1  $Al_2O_3$  誘電膜の比誘電率及び実効固定電荷密度

Sample Condition	Permittivity of $Al_2O_3$	Effective Fixed Charge Density
	$\epsilon_{ox}$	$N_F \text{ (cm}^{-2}\text{)}$
as-deposited	9.9	$1.5 \times 10^{12}$
HPWV-Annealed	8.3	$5.3 \times 10^{11}$

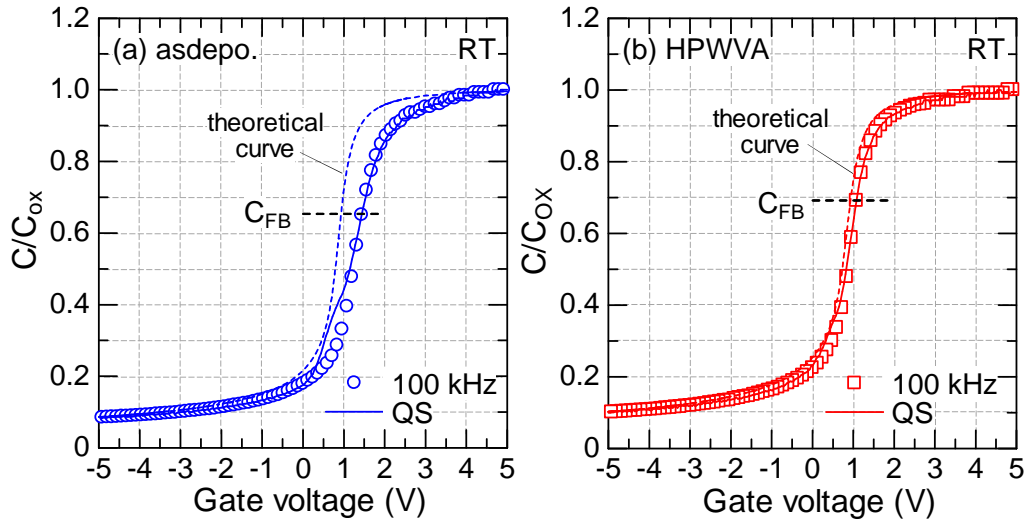


図 4.6 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN MIS キャパシタの準静的・高周波 C-V 特性.  
(a) as-depo.試料, (b) HPWVA 処理試料.

#### 4.3.4 High-Low 法による界面準位密度評価

GaN MIS 界面における界面準位密度(interface state density,  $D_{it}$ )の評価手法としては理想 C-V 曲線と高周波実験値とのストレッチアウトの傾きから  $D_{it}$  を算出する Terman 法[21]や, 低周波と高周波の容量差から  $D_{it}$  を見積もる High-Low (或いは Hi-lo)法[22], コンダクタンスの周波数依存性から  $D_{it}$  を見積もる Conductance 法[23], C-V 測定中に光を照射して深い準位の  $D_{it}$  を見積もる光支援 C-V 法[24]などが挙げられる. 本節では, Terman 法よりも高精度な High-low 法を用いて  $D_{it}$  を算出した. MIS キャパシタの等価回路を考えると, 準静的容量  $C_{LF}$  と高周波容量  $C_{HF}$  は, 半導体の空乏層容量  $C_S$ , 界面準位の充放電による容量  $C_{it}$  を用いて, (4.2), (4.3)で表される.

$$C_{LF} = \left( \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_S + C_{it}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

$$C_{HF} = \left( \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_S} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

上式から,  $C_{it}$  は(4.4)式で表される.

$$C_{it} = \left( \frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} - \left( \frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

したがって,  $D_{it}$  は(4.5)で表される.

$$D_{it} = \frac{C_{OX}}{q^2} \left( \frac{C_{LF}/C_{OX}}{1 - C_{LF}/C_{OX}} - \frac{C_{HF}/C_{OX}}{1 - C_{HF}/C_{OX}} \right) \quad (4.5)$$

上述の  $D_{it}$  に対応するエネルギー準位  $E_c - E_t$  はバンドギャップ  $E_g$ , 表面ポテンシャル  $\phi_s$  を用いて(4.6)式で表される.

$$E_C - E_t = \frac{E_g}{2} - \varphi_s - E_F \quad (4.6)$$

$E_F$  はフェルミ準位で、ボルツマン定数  $k$ 、絶対温度  $T$ 、ドナー濃度  $N_D$ 、真性キャリア濃度  $N_i$  を用いて、 $E_F = (kT/q)\ln(N_D/N_i)$  で表される。また、表面ポテンシャル  $\varphi_s$  は、準静的容量を用いて(4.7)式で表される。

$$\varphi_s = \int_{V_{g1}}^{V_{g2}} \left(1 - \frac{C_{LF}}{C_{OX}}\right) dV_g + \Delta \quad (4.7)$$

ここで、 $\Delta$  は  $V_g = V_{FB}$  のとき  $\varphi_s = 0$  となるような積分定数として表される。界面準位に捕獲された電子の放出は、Shockley-Read-Hall (SRH) 統計で記述される放出時定数  $\tau_{it}$  で、

$$\tau_{it} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_c} \exp\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \quad (4.8)$$

によって表される。 $\sigma_n$  は捕獲断面積、 $v_{th}$  は電子の熱速度、 $N_c$  は伝導帯の有効状態密度である。放出時定数よりも合計掃引時間  $t_{meas.}$  が大きいとき、検出される最も深い界面準位のエネルギー準位  $E_C - E_{T\_deep}$  は(4.8)式を書き換えて、(4.9)式で表される。

$$E_C - E_{T\_deep} = kT \ln(\sigma_n v_{th} N_c t_{meas.}) \quad (4.9)$$

一方、検出される最も浅い界面準位  $E_C - E_{T\_shallow}$  は、 $C_{HF}$  計測時の測定周波数  $f$  を用いて、SRH 統計より(4.10)式で記述される。

$$E_C - E_{T\_shallow} = kT \ln\left(\frac{\sigma_n v_{th} N_c}{2\pi f}\right) \quad (4.10)$$

本測定では、捕獲断面積  $\sigma_n$  を  $10^{-16} \text{ cm}^2$  と仮定して、検出領域を求めたところ、深い準位が  $E_c - 0.75 \text{ eV}$ 、浅い準位が  $E_c - 0.28 \text{ eV}$  と求められた。図 4.7 に、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタにおける界面準位密度  $D_{it}$  のエネルギー分布を示す。as-depo. 試料は  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  以上の高い  $D_{it}$  を示したのに対し、HPWVA 試料では全エネルギー領域で  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  オーダーで連続分布し、界面特性の明らかな高品質化が確認された。原子配列の乱れによって連続準位を説明する、統一欠陥誘起ギャップ状態モデル(unified disorder-induced gap state, DIGS)モデル[25]では、 $D_{it}$  はバンド端の浅い準位ほど高く、ミッドギャップに近い深い準位ほど低くなる U 字型分布を取る。本実験結果においても、ミッドギャップに近いほど  $D_{it}$  が低下する傾向が得られており、それらは HPWVA 処理によって 1 桁程度低減されている。したがって、界面エネルギーの緩和が生じたものと考えられる。また、ゲート誘電膜/GaN の MIS 界面においては  $E_c - 0.5 \text{ eV}$  付近に窒素空孔  $V_N$  関連の離散準位が報告されている[26–28]。本結果においても、as-depo. 試料の  $E_c - 0.5 \text{ eV}$  付近をピークとした緩やかな山形の分布が見られた。この離散準位についても HPWVA 処理によって低減されていることから、 $V_N$  関連の離散準位の低減に HPWVA 処理が有効であることを本研究より見出した。

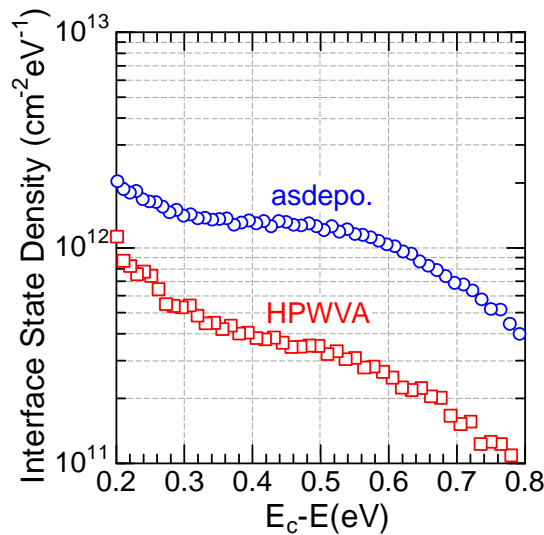


図 4.7 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS キャパシタにおける  $D_{it}$  のエネルギー分布.

#### 4.3.5 従来の乾式堆積後熱処理との比較

前節までは、HPWVA 処理の効果を as-depo. 試料と比較して述べてきた。本節では、種々の乾式 PDA 処理との比較を行った結果を示す。本実験では、アノード電極材料を Ti/Al として MIS キャパシタを作製した。HPWVA 処理は 400°C, 0.6 MPa, 30min の条件で実施し、N<sub>2</sub> 或いは O<sub>2</sub> 雰囲気での PDA は 400°C, 大気圧で 30min 処理した。

順方向  $J$ - $V$  特性を図 4.8 に示す。N<sub>2</sub> PDA と O<sub>2</sub> PDA 試料では as-depo. からほぼ特性に変化がみられず、5.0 V におけるリーク電流密度はそれぞれ  $6.2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> と  $3.4 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> であったのに対し、HPWVA サンプルでは  $1.2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> と一桁以上低減された。また、絶縁破壊電圧は N<sub>2</sub> PDA と O<sub>2</sub> PDA 試料で、それぞれ 9.6 V と 11.4 V であったのに対し、HPWVA 試料では 14.7 V とおよそ N<sub>2</sub> PDA より 53%、O<sub>2</sub> PDA より 29% 向上した。

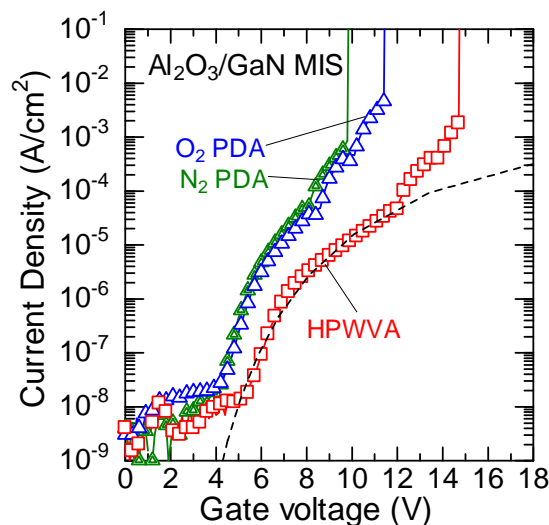


図 4.8 各 PDA 処理を施した MIS キャパシタの順方向  $J$ - $V$  (TZDB) 特性.



図 4.9(a), (b), (c)に各 PDA 処理を施した n-GaN MIS キャパシタの  $C-V$  特性を示す. 本測定では, 測定周波数 1 MHz として, 蓄積から空乏, 空乏から蓄積の方向へ  $\pm 5$  V で順次電圧を掃引し, ヒステリシスを評価した.  $N_2$  及び  $O_2$  PDA 試料ではストレッチアウトとフラットバンドシフトが顕著に現れ,  $Al_2O_3/GaN$  界面付近の捕獲電荷が直流 (DC) 掃引信号にตอบสนองした際に生じる, 電荷注入型のヒステリシスが観察された. 表 4.2 に  $C-V$  特性から評価した固定電荷密度  $N_f$ , 捕獲電荷密度  $N_{ot}$ , 界面準位密度  $D_{it}$  を示す.  $N_{ot}$  は,  $C_{FB}$  におけるヒステリシス幅  $\Delta V_{FB}$  を用いて,  $N_{ot} = (C_{ox}\Delta V_{FB})/q$  で表わされる. また, *Terman* 法を用いて,  $D_{it} = (C_{ox}/q^2)(d\Delta V_g/d\phi_s)$  から算出した.  $\Delta V_g$  は微小表面ポテンシャル区間  $d\phi_s$  における実験値の  $dV$  と理想曲線の  $dV_{ideal}$  の差分  $dV - dV_{ideal}$  で表される. 固定電荷, 捕獲電荷, 界面準位密度全てにおいて HPWVA 処理試料が最も小さい値を示した. このことから, HPWVA 処理は ALD- $Al_2O_3/GaN$  界面特性を向上させる PDA として一般的な乾式 PDA 処理も有効であることが明らかになった.

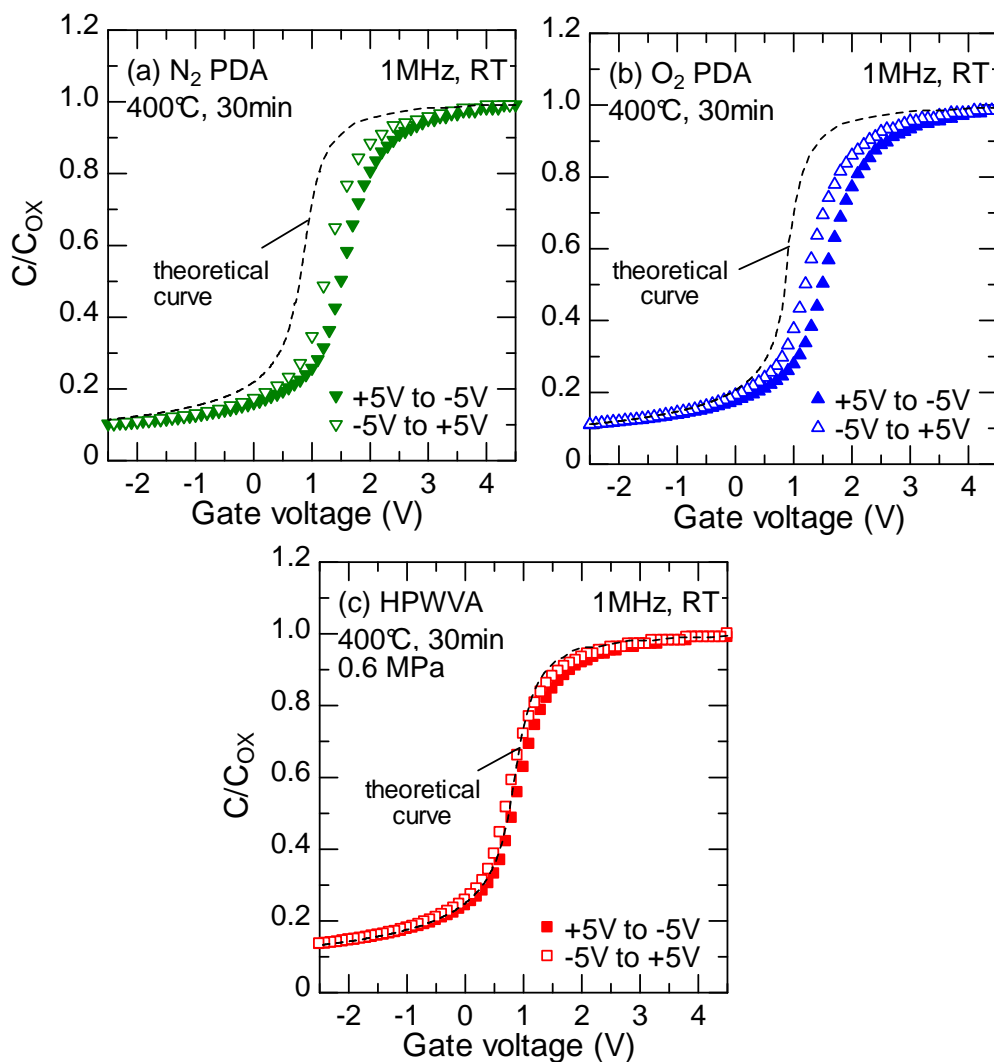


図 4.9 各 PDA 処理を施した MIS キャパシタの高周波  $C-V$  特性のダブルスイープ. (a)  $N_2$  PDA, (b)  $O_2$  PDA, (c) HPWVA.

表 4.2 各 PDA 処理を施した GaN MIS キャパシタの  $N_f$ ,  $N_{ot}$ ,  $D_{it}$ .

Sample Condition	Effective Fixed Charge Density $N_F$ (cm <sup>-2</sup> )	Trapped Charge Density $N_{OT}$ (cm <sup>-2</sup> )	Interface State Density $D_{it}$ (cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup> ) at $E_c-0.2$ eV
N <sub>2</sub> PDA	$1.5 \times 10^{12}$	$4.9 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^{11}$
O <sub>2</sub> PDA	$1.7 \times 10^{12}$	$7.7 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{12}$
HPWV-Annealed	$2.1 \times 10^{11}$	$4.0 \times 10^{11}$	$2.7 \times 10^{11}$

#### 4.4 物性評価による高圧水蒸気処理の効果

前節までに、電気的特性評価から HPWVA 処理が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の改質及び ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面特性の向上に極めて有効であることを示してきた。本節では、物性評価から HPWVA の効果を検証した。

##### 4.4.1 原子間力顕微鏡(AFM)

HPWVA 処理前後の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 上の表面形態を原子間力顕微鏡(atomic force microscope, AFM)法より観察した。実験試料は複数枚の n-GaN 基板上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 20 nm 原子層堆積し、HPWVA を 400°C, 30 min で圧力 0.1, 0.6, 1.0 MPa にてそれぞれ熱処理した。比較のために、as-depo.試料も準備した。AFM 観察は SPM-9600(島津製作所製)を用いて、ダイナミックモードで観察した。図 4.10 に 5.0 μm×5.0 μm の範囲で観察した AFM 像(上面図)を示す。as-depo.試料では、明瞭なステップ-テラス構造が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に確認された。このステップ高さを抽出したところ 0.50nm と 0.25nm の 2 種類のステップが得られた。この値は GaN の c 軸長 5.185 Å とその半分の値とよく一致した[29]。GaN の結晶はステップフローで成長しており、表面で約 0.5 nm あるいは約 0.25 nm のステップ高さを形成する。つまり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面が下地の基板情報を引き継いでおり、原子層堆積法の優れた段差被覆性が再現されていることを意味する。一方、HPWVA 処理によって表面形態が変化し、幅 80–100 nm, 高さ 1.3–3.0 nm の突起状の形状物が処理圧力の増加に伴って顕著に現れた。二乗平均粗さ(root mean square, RMS)では HPWVA 処理 1.0 MPa の RMS 値(0.64 nm)が as-depo.膜の RMS (0.69 nm)と近い値を示しているが、ステップ-テラス構造の凹凸の影響が大きいことに起因している。突起形状物の生成メカニズムについて(1) エッチングによって残留した可能性と、(2) 表面に析出された可能性の 2 つが考えられる。ここで、ステップ高さに着目すると、HPWVA 処理後であってもほとんど変化していなかった。したがって、後者の可能性が高いと推測される。このような表面凹凸の増加はデバイス動作時、局所的電界集中を引き起こすため好ましくない。実際に、処理圧力 1.0 MPa で高圧水蒸気処理をした MIS キャパシタでは、TZDB 特性が劣化する現象が見られた。今後、表面突起物の成分組成の同定及び、HPWVA 処理後の表面平坦性についての検討が必要と考えられる。

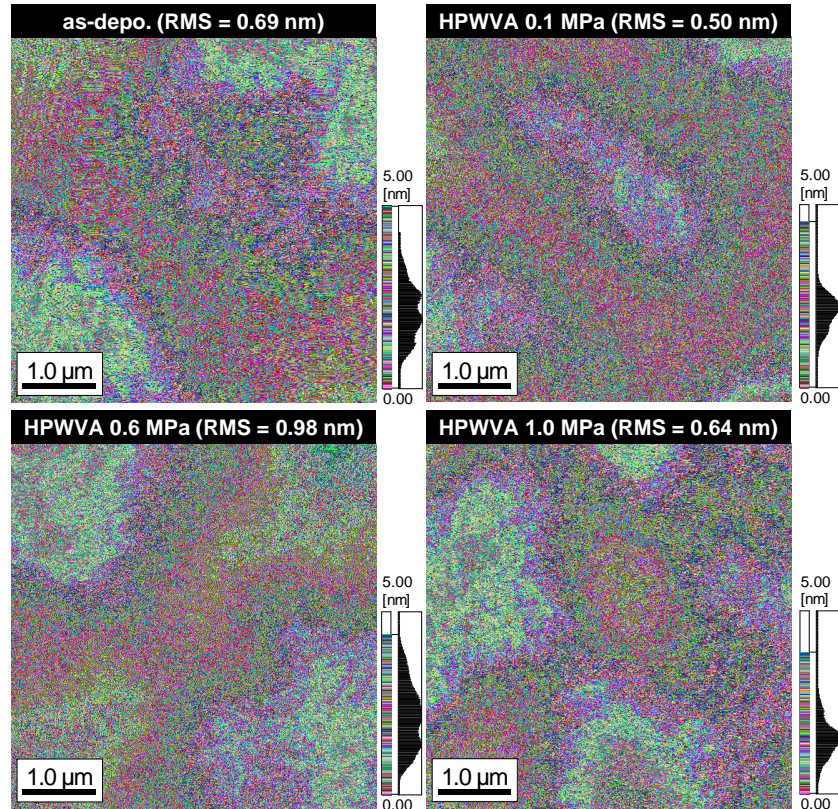


図 4.10 HPWVA 処理を施した n-GaN 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の AFM 像(上面図).

#### 4.4.2 イオンミリング加工試料の HRTEM 像

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面構造を観察するために、Ar イオンミリング法によって断面試料の加工を行った。Ar イオンミリング法では、FIB 加工と比べ試料にダメージが入りにくく、試料厚をより薄くすることができる。図 4.11 にミリング加工のプロセスフローを示す。まず、試料を 1 mm×2 mm の小片にカットする。次にエポキシ樹脂を用いて 2 枚の観察面同士を貼り合わせる。さらにダミー試料も貼り合わせて 4 枚の積層構造を作る。ラッピングフィルムを用いて厚さ 400 μm 程度になるまで研磨する。エポキシ樹脂で試料を補強リングに接着する。さらに厚さ 100 μm 程度までラッピングする。精

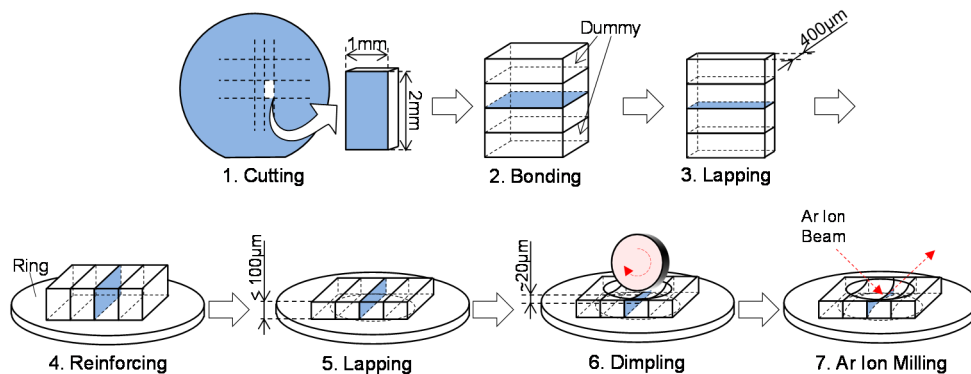


図 4.11 Ar イオンミリング法による断面観察用試料の作製工程.



密ディンプルグラインダ Model656 (GATAN 製)を用いて、試料中心部に窪みを形成する(中心部厚 $\sim 20\ \mu\text{m}$ )。精密イオンポリッシングシステム Model691 PIPS (GATAN 製)を用いて Ar イオン銃の加速電圧 3~5 kV にて Ar イオン銃を低角から入射し、さらに試料を薄片化して観察用試料を得る。

TEM 観察は JEM-3100FEF (JEOL 製)を用いて、加速電圧 300 kV で明視野像を撮像した。HPWVA 試料は 400°C, 0.6 MPa, 30 min の条件を用いて処理した。図 4.12 に as-depo.試料及び HPWVA 処理試料の HRTEM 像を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜は HPWVA 処理後もアモルファス相を維持しており、微結晶化等の変化はみられなかった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 界面においては、界面遷移層や GaN の追酸化は観察されず、コントラストのぼやけなどの効果もみられなかった。各条件試料の断面 TEM を複数個所で観察し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の厚さについて評価した結果を図 4.13 に示す。プロットは平均値、エラーバーは最大値と最小値を示す。尚、各条件で 15 箇所以上の膜厚を評価した。原子層堆積法の特徴として膜厚誤差が 2~5%以内に収まることが知られているが、本結果では as-depo.膜で 7~9%の大きなばらつきが確認された。HPWVA 処理の 0.6 MPa まではこの誤差がほぼ維持されたが、処理圧力 1.0 MPa では誤差率が 9~14%まで増加した。一方、as-depo.-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値を基準とすると、高圧水蒸気処理後の誤差は 4%以内に収束した。前節の AFM 観察結果を考慮すると、高圧処理における誤差率の増加は、析出だけでなく、溶解も生じている可能性が考えられる。水熱反応中においては、溶解・再析出によって気固反応が進行することが知られており [31]、HPWVA 処理においても同様の効果が生じているものと予測される。

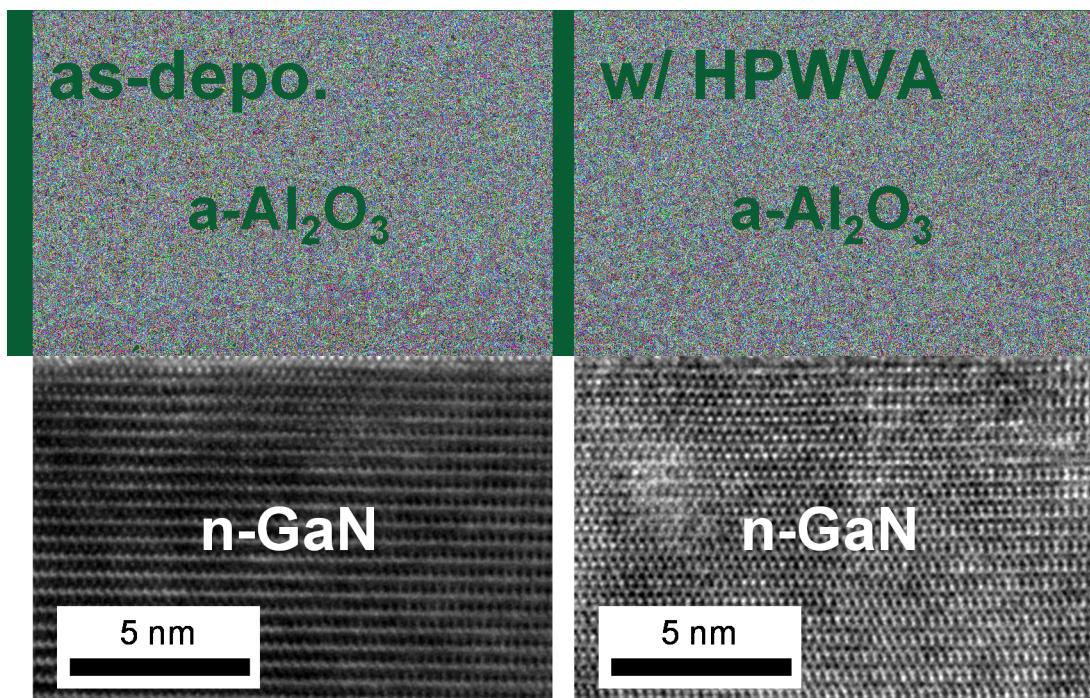


図 4.12 as-depo.及び HPWVA 処理を施した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 構造の断面 HRTEM 像。

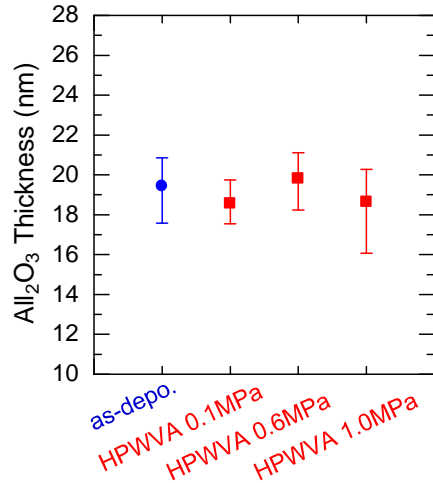


図 4.13 as-depo.及び HPWVA 処理-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の膜厚分布.

#### 4.4.3 二次イオン質量分析(SIMS)による酸素の拡散係数の評価

HPWVA 処理によって TZDB 及び TDDB 特性が向上し, ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の改質が生じている可能性が示唆された. そこで, 二次イオン質量分析(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)を用いて HPWVA 処理による酸素の拡散分布を調べた. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜における酸素は構成元素であるため, 原子層堆積時の酸素と区別する必要がある. そこで, 本実験では HPWVA 処理に用いる超純水を <sup>18</sup>O の酸素同位体水(<sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O)に変更して試料作製を行った. 酸素の安定同位体としては 3 種類あり, 天然同位体比 99.76%の <sup>16</sup>O, 0.039%の <sup>17</sup>O, 0.201%の <sup>18</sup>O に分類される. <sup>16</sup>O の存在比に対して HPWVA 処理に用いた酸素同位体水の <sup>18</sup>O の存在比は十分小さく, 検出限界値に影響を与える. SIMS 装置は ADEPT-1010 (ULVAC-PHI 製)を用いて, ダイナミック SIMS 法によって 2 次イオンを四重極質量分析計より検出した. 1 次イオン源には Cs<sup>+</sup>を用いて, 加速電圧 3 kV, 電流値 50 nA で測定を行った. 図 4.14 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN 構造の SIMS 深さ方向プロファイルを示す. 横軸の膜厚はスパッタ時間から換算した. 炭素 <sup>12</sup>C に着目すると HPWVA 処理試料では as-depo.試料中のレベルよりカウント数が減少した. また水素 <sup>1</sup>H は 2 つの試料でほぼ変わらず, <sup>16</sup>O+<sup>1</sup>H の含有レベルもほぼ変化がなかった. ゲート誘電膜中の H は高電界や高温環境下で脱離することが知られており(hydrogen release model), HPWVA 処理による H の増加が懸念されていたが, 本実験結果は H の増加は観察されなかった. 酸素同位体の <sup>18</sup>O に着目すると, HPWVA 試料で明らかな拡散分布が見られた. また, <sup>27</sup>Al+<sup>18</sup>O の質量数で分析すると 18O と同じ拡散分布を示したことから, HPWVA によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素が置換されていることが確認された.

ここで, HPWVA 処理による <sup>18</sup>O の拡散曲線から拡散係数を求めた. この場合, 半無限長試料に対するフィックの第二式の解は, (4.11)式で表される[31].

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \left\{ \exp(hx - h^2Dt) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right) \right\} \quad (4.11)$$

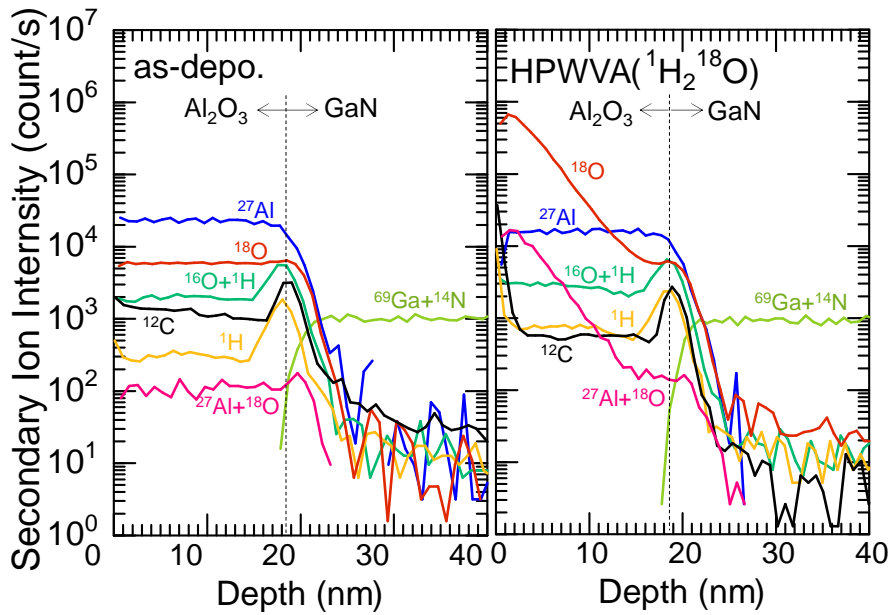


図 4.14 as-depo.及び酸素同位体水を用いて HPWVA 処理した  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$  構造の SIMS 深さ方向プロファイル.

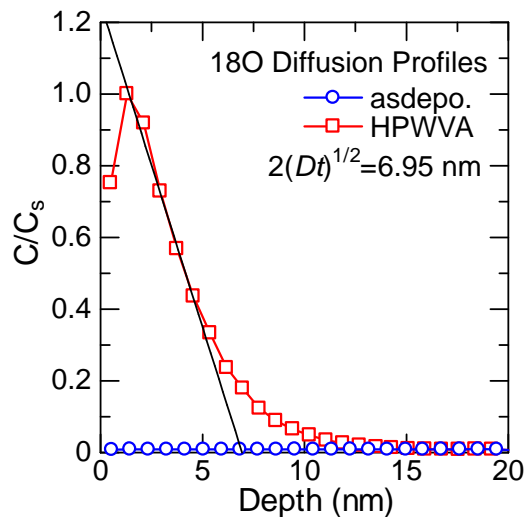


図 4.15  $^{18}\text{O}$  の ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜中への拡散プロファイル.

$C$  は表面から  $x$  の距離における元素濃度,  $C_0$  は表面元素濃度,  $D$  は拡散係数,  $t$  は拡散時間を表す.  $\text{erfc}$  は相補誤差関数である. このうち,  $h = k/D$  で  $k$  は表面における気固反応の速度定数を示す. 表面反応速度定数が拡散係数に比べて十分大きく, 速やかに表面の濃度が環境雰囲気との平衡濃度に達する場合, 上式の右辺第二項は省略し, (4.12)式で表すことができる.

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.12)$$

上式を用いて,  $^{18}\text{O}$  の拡散曲線を  $C/C_0$  で書き直し, フィッティングを行った. 図 4.15 に  $^{18}\text{O}$  の拡散プロファイルを示す. フィッティングは最小二乗法にて行った結果,  $2\sqrt{Dt} = 6.95 \text{ nm}$  と表された. HPWVA 処理時間を  $t$  として拡散係数を導出すると,  $D = 1.8 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  となった. この値の妥当性について参考文献を引くと, 乾式熱処理による ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中への酸素の拡散係数のアレニウスプロットを求めた Nabatame らの論文[32]で, およそ  $560^\circ\text{C}$  の乾式  $\text{O}_2$  アニールと同等の拡散係数であることが示された. 本実験では  $400^\circ\text{C}$  で HPWVA 処理を行っており, HPWVA の高い酸化能力が明らかにされた.

#### 4.4.4 XPS 深さプロファイル

本節では, HPWVA 処理によって  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面に析出物や組成の乱れが生じているかどうか検証するために, XPS の深さプロファイルを測定した. 走査 X 線源に単色  $\text{Al } k\alpha$ , スパッタ源に  $\text{Ar}^+$  イオン銃を使用した. 図 4.16(a), (b) に as-depo. 及び HPWVA 処理した  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  構造の XPS 深さプロファイルを示す. HPWVA は  $400^\circ\text{C}$ ,  $0.6 \text{ MPa}$ ,  $30 \text{ min}$  で処理した. 構成元素として  $\text{O}1s$ ,  $\text{Al}2p$ ,  $\text{N}1s$ ,  $\text{Ga}3d$  を, 不純物として  $\text{C}1s$  を抽出した. 界面析出や組成の乱れなどが生じた場合プロファイルに変化が見られるが, 本実験では試料間で明確な違いは確認できなかった. したがって本結果により断面 TEM の結果が裏付けられた.

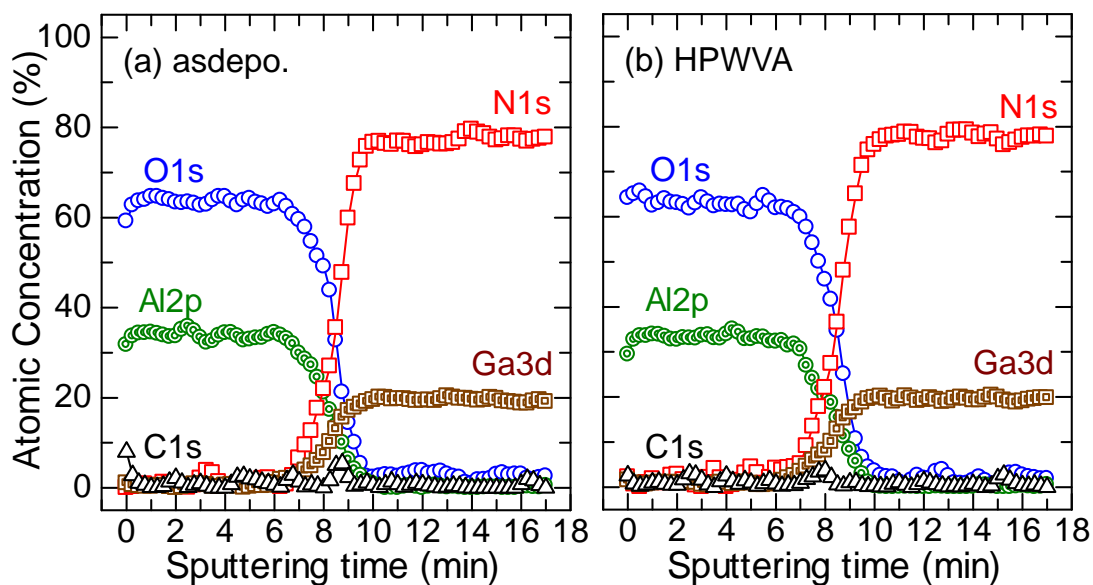


図 4.16  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  構造の XPS 深さプロファイル. (a) as-depo. 試料, (b) HPWVA 処理試料.



## 4.5 高圧水蒸気処理の反応機構に関する考察

ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$  MIS 構造に対する高圧水蒸気処理の反応機構について、これまでの物性解析結果を踏まえて考察した。図 4.17 に HPWVA 処理による反応機構の概略を示す。高圧水蒸気処理の効果の特徴として、以下の点が明らかになった。

- (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の膜中酸素欠損に由来した TAT 伝導電流が減少する。
- (b) ゲート誘電膜の信頼性が向上する。
- (c) 界面エネルギーが緩和され、 $E_c-0.75$  eV までの深い界面準位密度が減少する。
- (d) 窒素空孔関連の離散準位密度が減少する。
- (e) 高圧条件下で ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面において突起形状の凹凸が増加する。
- (f) 高圧条件下で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の膜厚ばらつきが大きくなる。
- (g)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜中の残留炭素濃度が減少する。
- (h) 乾式熱処理と比較して高い酸素の高拡散係数を持ち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜を改質する。

上述した特徴は、水熱反応によって説明される。高圧水蒸気処理プロセスでは、(1) 昇温過程と、(2) 降温過程の 2 段階で以下の反応が進行することが予想される。

### (1) 昇温過程

水蒸気分子の膜中への拡散が生じ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中の酸素が高圧水蒸気中の酸素と置換し、酸素空孔が補償される(h)。また、残留炭素格子間原子とも反応し、 $\text{C} + \text{O}_x \rightarrow \text{CO}_x$  となって表面から脱離する(g)。これらによって誘電膜が高絶縁性、高信頼性を得る(a)(b)。MIS 界面まで到達した水蒸気分子によって界面準位が補償される(c)(d)。一方、高圧下では  $\text{AlO}_x$  が水蒸気中に溶解する(f)。

### (2) 降温過程

冷やされた水蒸気が基板に付着し、溶解していた  $\text{AlO}_x$  などが表面に析出される(e)。

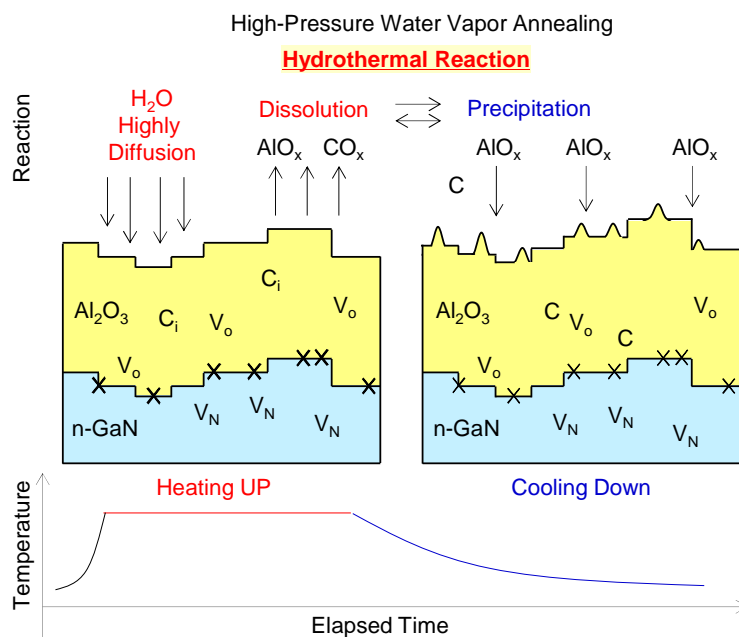


図 4.17  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$  MIS 構造に対する HPWVA 反応機構モデル。

## 4.6 AlGaN/GaN MIS-HEMT のデバイス特性

本節では、実デバイスである Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaN/GaN MIS-HEMT を作製し、接合界面で最も問題となっている閾値電圧不安定性について高圧水蒸気処理の効果を評価した。これまでの実験では、GaN cap 層付 MIS-HEMT を想定し on GaN での高圧水蒸気処理の効果を実証してきたが、AlGaN 層に対しても、V<sub>N</sub> 関連界面準位の低減が期待できると考え、on AlGaN での評価を試みた。

### 4.6.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaN/GaN MIS-HEMT の作製工程

本研究では、p-Si(111)基板上に有機金属気相成長(metal organic CVD, MOCVD)法を用いて成長した i-AlGaN/i-GaN エピ層を用いた。i-GaN エピタキシャル層が 1000 nm, AlGaN 層の Al 組成は 25% で、20 nm である。MIS-HEMT は以下の(1)~(10)工程に沿って作製した。工程(3)~(5)及び(8)~(10)について、福井大の協力を得て作製した。尚、リセス構造は形成しなかった。作製したデバイス構造を図 4.18 に示す。

#### (1) ウェハダイシング

#### (2) 表面化学処理

- ① 超音波洗浄を行い、パーティクルの除去及び脱脂を行う。
- ② 濃硫酸と過酸化水素水を用いて Piranha 洗浄を行い吸着有機物を除去する。
- ③ 1~5%に希釈したフッ酸に 5 min 浸す。
- ④ 50°C の温浴にて 1 mol/l の濃塩酸(HCl)に 15 min 浸し、酸化物を除去する。

#### (3) 素子間分離

Cl系混合気体を用いて ICP-RIE によって AlGaN 層を選択的にドライエッチングし、素子間分離を行う。

#### (4) ソース/ドレイン電極形成

リフトオフプロセスによってソース/ドレイン電極 Ti/Al/Mo/Au (15/60/35/50 nm)を形成する。

#### (5) コンタクトアニール

N<sub>2</sub> 雰囲気、810°C で 30 s 急速加熱し、ソース/ドレインのオーミックコンタクトを形成する。

#### (6) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜堆積

AlGaN 上に熱 ALD 法(TMA + O<sub>3</sub>, 基板温度 300°C)を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 20 nm 堆積。

#### (7) 高圧水蒸気処理

温度 400°C, 圧力 0.5 MPa で、高圧水蒸気処理を 30 min 行う。

#### (8) ゲート電極形成

リフトオフプロセスによってゲート電極金属 Ni/Au (50/150 nm)を形成する。

#### (9) コンタクトホール形成

#### (10) コンタクトパッド形成

リフトオフプロセスによってパッド電極 Ti/Au(10/200 nm)を形成する。

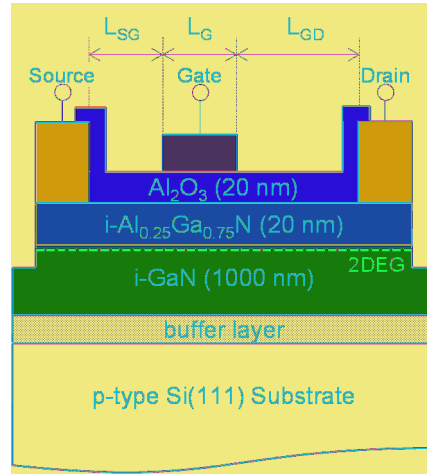


図 4.18 作製した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn/GaN MIS-HEMT 構造

#### 4.6.2 MIS-HEMT の閾値電圧不安定性

作製した MIS-HEMT を用いて閾値電圧  $V_{th}$  不安定性を直流(DC)特性から評価した. DC 特性は,  $L_g = 3 \mu\text{m}$ ,  $L_{sg} = 3 \mu\text{m}$ ,  $L_{gd} = 5 \mu\text{m}$  の素子を, 電流分解能 0.1 fA の半導体パラメータアナライザ B1500A(Keysight 製)を用いて測定した. 図 4.19(a), (b)に as-depo. 試料と HPWVA 処理試料の伝達( $I_{ds}$ - $V_g$ )特性を示す.  $V_{gs}$  は空乏側から蓄積側にかけて掃引し, 最大ゲート印加電圧  $V_{gmax}$  に達した後再び空乏側にかけて掃引し, ダブルスイープ測定を行った.  $V_{gmax}$  を徐々に大きくして複数回伝達特性を測定し, ドレイン電流のヒステリシスを評価した. 尚, 最小ゲート印加電圧  $V_{gmin}$  は -18V, ドレイン電圧  $V_{ds}$  は knee 電圧以上の 10 V として, 飽和領域における  $I_{ds}$  を評価している. ヒステリシスの評価は,  $V_{th}$  の変位量( $\Delta V_{th}$ )を計測することで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN MIS 界面への伝導電子の捕獲挙動を観察した.  $V_{th}$  は線形外挿法によって求めた. as-depo. 試料においては,  $V_{gmax}$  の増加に伴い  $\Delta V_{th}$  が大幅に増加し, 閾値電圧の変動が顕著に観察された. 得られた  $\Delta V_{th}$  を用いて, 界面準位密度  $N_{it}$  を(4.13)式から求めた[33].

$$N_{it} = C_{MOS} \frac{\Delta V_{th}}{q} \quad (4.13)$$

$C_{MOS}$  は酸化膜容量である. 4.3.4 節で得られた酸化膜容量  $C_{ox}$  と, 最も顕著に閾値変動が現れた  $V_{gmax} = -2 \text{ V}$  の  $\Delta V_{th}$  を用いて最大  $N_{it}$  を算出したところ, as-depo. 試料では  $8.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  を示した. 一方, HPWVA 処理試料では,  $V_{th}$  変動が抑制された結果,  $N_{it}$  は  $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と良好な界面品質を示した. 非リセス構造の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn/GaN MISHEMT では  $N_{it}$  に関して, 先行研究では  $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [34] や,  $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [35] と 1 桁以上高い値が報告されている. 本研究では DC 測定より  $N_{it}$  を算出しているが, 浅い界面準位への応答はパルス測定の場合に顕著に現れるため, その領域において過小評価されている可能性が疑われ. また最大でも  $V_{gmax} = -2 \text{ V}$  までしか印加していないために, 伝導電子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGaIn 界面に蓄積されておらず, MIS 界面準位への捕獲放出が不十分であることも懸念される. したがって, 本成果の値は最高水準の界面品質を反映しているとは考え難い. 一方で, as-depo. 試料と HPWVA 試料の間の  $N_{it}$  の相対

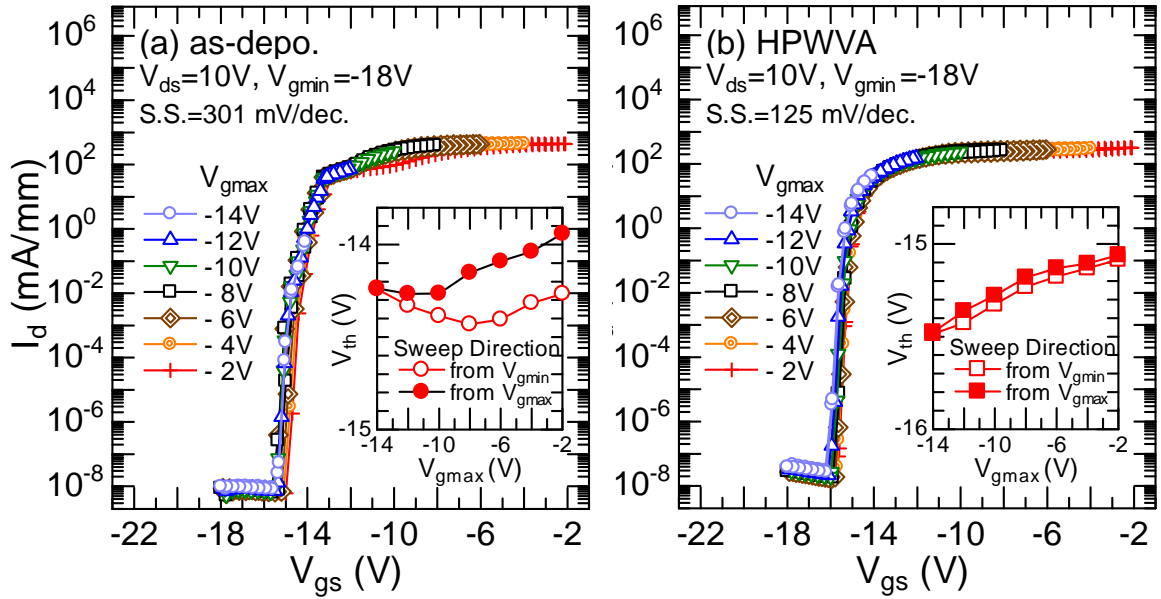


図 4.19 Ni/ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.20</sub>N/GaN MIS-HEMT の直流伝達特性及び閾値電圧変位 (内挿図). (a) as-depo. 試料, (b) HPWVA 試料.

的差異は有意であり, HPWVA 処理は DC 掃引電圧信号に追従する界面準位密度の低減に一定の効果があるといえる. したがって, 本実験によって GaN MIS-HEMT における閾値電圧不安定性の抑制を HPWVA 処理によって初めて実証した.

その他のデバイス特性値を比較すると, サブスレッショルド・スイング(S.S.)が 58% 改善され(S.S.<sub>as-depo</sub>: 301 mS/dec, S.S.<sub>HPWVA</sub>: 125 mS/dec), as-depo. 試料で観察された  $I_{ds}$  飽和領域のハンプ(hump)が解消されるなど, HPWVA 処理による改善が認められた. その一方で, いずれの素子においても  $V_{th}$  は -10 V 以下を示し, 極めて強いノーマリーオン特性を示した.  $V_{th}$  の平均値を求めると, as-depo. 試料で -14.2 V, HPWVA 処理試料で -15.2 V であった. この閾値電圧の妥当性について, ショットキーゲートの AlGaIn/GaN HEMT を想定して検討した. 本素子構造におけるゲート容量は, ショットキーゲート容量  $C_{AlGaIn}$  に加え, 20 nm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の酸化膜容量  $C_{Al_2O_3}$  が直列接続された構造になっている. したがって, ショットキーゲート HEMT の閾値電圧  $V_{th\_Schottky}$  によって MIS-HEMT の閾値電圧  $V_{th\_MIS}$  を表すと, (4.14)式で表される.

$$V_{th\_MIS} = \left( \frac{C_{Al_2O_3} + C_{AlGaIn}}{C_{Al_2O_3}} \right) V_{th\_Schottky} \quad (4.14)$$

上式を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と AlGaIn の誘電率  $\epsilon_{Al_2O_3}$ ,  $\epsilon_{AlGaIn}$  及び膜厚  $d_{Al_2O_3}$ ,  $d_{AlGaIn}$  で書き直すと, (4.15)式で書き換えられる.

$$V_{th\_MIS} = V_{th\_Schottky} + \left( \frac{d_{Al_2O_3}}{d_{AlGaIn}} \right) \left( \frac{\epsilon_{AlGaIn}}{\epsilon_{Al_2O_3}} \right) V_{th\_Schottky} \quad (4.15)$$

ここで, Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶化合物の誘電率  $\epsilon_{AlGaIn}$  は組成比によって決まり, (4.16)式で表される.

$$\epsilon_{Al_xGa_{1-x}N} = \epsilon_{AlN} \cdot x + \epsilon_{GaN} \cdot (1-x) \quad (4.16)$$

本研究で用いた AlGaIn 組成は Al: 25% のため,  $\epsilon_{\text{AlN}} = 8.5$ ,  $\epsilon_{\text{GaIn}} = 9.5$  として算出すると,  $\epsilon_{\text{AlGaIn}}$  は 9.25 と求まる. (4.15)式において未知数は 20 nm の  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  障壁層を有する GaN HEMT の  $V_{\text{th\_Schottky}}$  である. ここで, Tajima らは  $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.23}\text{N}/\text{GaN}$  HEMT の  $V_{\text{th\_Schottky}}$  を実験的に -4.5 V であることを報告した[36]. この値を参照して, 20 nm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ゲート誘電膜を有する MIS-HEMT の  $V_{\text{th\_MIS}}$  を求めると,  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  に依存しておよそ -8.7~9.3 V となる. 実験的に抽出された  $V_{\text{th\_MIS}}$  は -14.2 V (as-depo.試料), -15.2 V (HPWVA 処理試料)であり, -6.5~5.5 V のシフトが生じている. この強い乖離は, (i) 素子間分離工程におけるダメージの導入, 或いは(ii)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面近傍において正の固定電荷密度の発現の可能性によるものと考えられる. (ii)の実験的  $V_{\text{th}}$  との差分が全て固定電荷に由来すると仮定してその密度  $N_f$  を見積もると, as-depo.試料で  $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , HPWVA 試料で  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  と極めて高い水準を示した. 正の固定電荷が生じる原因は明らかでないが, 負の固定電荷を作る  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  とは異なる界面相互作用が

表 4.3 high- $k$  材料の比誘電率と膜厚 20 nm の MIS-HEMT のゲート容量と閾値電圧.

Dielectric Material	Relative Permittivity	MIS Gate Capacitance (F/cm <sup>2</sup> )	Threshold Voltage (V)
SiO <sub>2</sub>	3.9	$1.21 \times 10^{-7}$	-15.2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7.8	$1.87 \times 10^{-7}$	-9.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	$2.02 \times 10^{-7}$	-9.1
ZrO <sub>2</sub>	25	$2.99 \times 10^{-7}$	-6.2
HfO <sub>2</sub>	30	$3.13 \times 10^{-7}$	-5.9
TiO <sub>2</sub>	90	$3.71 \times 10^{-7}$	--5.0

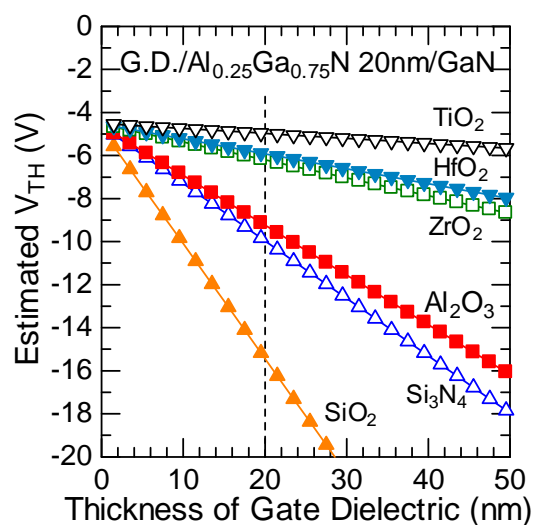


図 4.20 high- $k$  材料を MIS-HEMT のゲート誘電膜に用いたときの閾値電圧推定

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlGa<sub>n</sub> 界面で生じていることが示唆される。また、自発分極や圧電分極が生じる AlGa<sub>n</sub>/Ga<sub>n</sub> ヘテロ構造上では、AlGa<sub>n</sub> 表面の正電荷の影響も考慮する必要があり、今後詳細な解析が必要であろう。

ところで、他の high-*k* 材料をゲート誘電膜に用いたときにはどの程度閾値が負値化するだろうか。本研究と同じ構造の非リセス型 MIS-HEMT を想定して、(4.15)式から閾値電圧を見積もった。表 4.3 に計算に用いた high-*k* 材料の比誘電率[37]とゲート誘電膜 20nm を想定したときの MIS ゲート容量を、図 4.20 に high-*k* ゲート誘電膜/Al<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>N/Ga<sub>n</sub> MIS-HEMT の閾値電圧を示す。V<sub>th\_Schottky</sub> = -4.5 V として、high-*k* 膜中に電荷がないことを仮定して算出した。誘電膜厚と MIS ゲート容量(ゲート誘電膜と AlGa<sub>n</sub> 層の合成容量)は反比例の関係にあるため、材料固有の誘電率の影響が顕著に現れている。TiO<sub>2</sub> などの高誘電率材料では容量低下が抑えられ V<sub>th\_Schottky</sub> とほぼ同程度を維持しているのに対し、SiO<sub>2</sub> では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より強く負値化する傾向がみられた。ゲートリーク抑制に向けてはある程度の膜厚確保が求められるため、同程度のバンドギャップを持つ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SiO<sub>2</sub> に対して優位であるといえる。とはいえ、単純 MIS-HEMT 構造の V<sub>th\_MIS</sub> は必然的に V<sub>th\_Schottky</sub> を下回るため、ノーマリーオフ動作を実現するためには、リセスゲート構造といった追加プロセスとの両立が必要であると考えられる。

## 4.7 まとめ

本章では、Ga<sub>n</sub> 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する PDA プロセスとして、高温高压の水蒸気を熱処理雰囲気を用いた、高压水蒸気処理(HPWVA)を新たに提案し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>n</sub> MIS 構造に対する HPWVA 処理の効果について、電気的特性評価と物性評価、延いては実デバイス上で電気的特性を評価し、HPWVA 処理が閾値電圧不安定性の改善に有効なプロセスであることを見出した。以下にその要点をまとめる。

高压水蒸気処理の効果について、評価用素子である Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>n</sub> MIS キャパシタを作製し、主にゲート誘電膜の絶縁性、信頼性、及び MIS 界面特性を評価した。

### ■Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜の絶縁性

N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> 乾式 PDA 処理と比べ、HPWVA 処理試料では順バイアス時におけるゲートリーク電流が抑制され、ハードブレイクダウン電圧の向上が確認された。HPWVA 処理はゲート誘電膜の再酸化を促進し、膜中酸素欠損を低減する効果があると考えられる。

### ■Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜の絶縁性

TDDDB 寿命は as-depo. 試料に対して HPWVA 試料が延伸される傾向がみられた。10 年間の破壊寿命を予測したところ、HPWVA 試料における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電膜の最大許容電界が as-depo. 試料を 20% 上回る結果を示した。

### ■MIS 界面特性

C-V 特性解析から、HPWVA 試料において誘電率  $\epsilon$  の減少と膜中固定電荷密度  $N_F$  の低減が観察された。比誘電率の減少はゲート絶縁膜への応用に対しては負の効果をも

たらずが、その絶対値としては 8.3 と妥当な値を示した。一方、 $N_F$  は as-depo. 試料と比較して 70% 低減された。また、High-Low 法を用いて界面準位密度  $D_{it}$  を評価した結果、HPWVA 試料で  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  を下回る高品質界面を実現した。このことより、原子配列の乱れと窒素空孔  $V_N$  関連の離散準位の低減に HPWVA 処理が有効であることを見出した。

物性評価においては、高圧条件の HPWVA 処理によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面において突起形状物が増加し、膜厚ばらつきが顕著に観察された。これらは水熱反応の溶解-再析出の過程によるものと考えられる。一方、SIMS 深さ分析より、HPWVA 処理によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中残留炭素が減少し、水蒸気中の酸素によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が置換されていることを見出した。同位体元素を用いた分析によって、本実験で標準的に用いた  $400^\circ\text{C}$ 、 $0.6 \text{ MPa}$  での HPWVA 処理は、 $560^\circ\text{C}$  の乾式熱処理と同等の拡散係数をもつことが示された。一方で、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面では界面遷移層等の存在は認められなかった。

次に、実デバイスとして  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  MIS-HEMT を作製し、HPWVA 処理の効果について、閾値電圧不安定性を直流伝達特性から評価した。as-depo. 試料では  $V_{g\text{max}}$  の増加に伴い、閾値電圧の変動が顕著に現れたが、高圧水蒸気処理によって閾値電圧変動が効果的に抑制され、界面準位密度  $D_{it}$  は  $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と良好な界面特性を示した。HPWVA 処理は GaN 系 MIS-HEMT の閾値電圧不安定性の抑制に有効であることを実証した。

これらの結果をまとめ、HPWVA 処理による反応機構を考察し、モデルを立てた。HPWVA 処理では、昇温過程と降温過程の 2 段階で、酸化剤の拡散、溶解、再析出の水熱反応が働いているものと予想される。この予想に基づいて反応モデルを以下のように立てた。水熱反応によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中では再酸化、脱炭酸が促進され、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaIn}$  界面においては、原子配列の乱れが緩和され、MIS 界面特性が向上した。一方、特に高圧条件下では、溶解、再析出による表面突起形状物の増加や膜厚ばらつきが生じた。このことは、HPWVA 処理が圧力条件に敏感であることを示唆している。水は臨界点近傍における圧力の僅かな変動で密度が連続的に変化することが知られており、それによって水蒸気の溶解力が変化したと考えられる。逆説的には、温度と圧力さえ制御できれば、所望の水熱反応を自在に生じさせる事ができることを意味している。本研究では、水熱反応を制御することによって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固相ないし  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaIn}$  固相界面を高品質化できることを実証した。



## 参考文献

- [1] A. Winzer, N. Szabó, A. Wachowiak, P. M. Jordan, J. Heitmann, and T. Mikolajick, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **33**, 1, 01A106-1 (2015).
- [2] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume, *Phys. Stat. Sol. C*, **9**, 6, 1356 (2012).
- [3] S. Huang, Q. Jiang, S. Yang, Z. Tang, and K. J. Chen, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **34**, 2 (2013).
- [4] 奥田友章, 村上定瞭, 笠原伸介, 石川宗孝, 環境工学研究論文集, 39, pp.43-54 (2002).
- [5] T. Sameshima, M. Satoh, K. Sakamoto, K. Ozaki, and K. Saitoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 4254 (1998).
- [6] T. Sameshima, and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L687 (1997).
- [7] H. Watakabe, and T. Sameshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L974 (2002)
- [8] P. Panchaipetch, M. Miyashita, Y. Uraoka, T. Fuyuki, T. Sameshima, and S. Horii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4, L120 (2006).
- [9] M. Fujii, Y. Ishikawa, M. Horita, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3**, 9, Q3050 (2014).
- [10] 紺谷拓哉, 谷口真央, 堀田昌宏, 田口信義, 石河泰明, 浦岡行治, 信学技報 IEICE Tech. Rep., SDM2011-132 (2011).
- [11] U. Mitra, J. Chen, B. Khan, and E. Stupp, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **12**, 7, 390 (1991).
- [12] T. Futatsuki, T. Oe, H. Aoki, N. Komatsu, C. Kimura, and T. Sugino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C006 (2009).
- [13] 矢野裕司, 武田大輔, 畑山智亮, 浦岡行治, 冬木隆, 信学技報 IEICE Tech. Rep., SDM2007-28 (2007).
- [14] M. Choi, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.*, **113**, 044501 (2013).
- [15] D. Kikuta, T. Narita, K. Kutsuki, T. Uesugi, and T. Kachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 08JN19 (2013).
- [16] D. K. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization Third Edition*, IEEE Press, Wiley-Interscience, 2006.
- [17] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kesseles, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 042112 (2006).
- [18] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kesseles, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113703 (2008).
- [19] M. Esposito, S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, S. Bajaj, T. -H. Hung, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133503 (2011).
- [20] L. Valik, M. Tapajna, F. Gucmann, J. Fedor, P. Siffalovic, and K. Frohlich, Conference paper of ASDAM, 227, 2012.
- [21] L. M. Terman, *Solid State Electron.*, **5**, 285 (1962).
- [22] R. Castagne and A. Vapaille, *Surface Sci.*, **28**, 157 (1971).

- [23]E. H. Nicollian, A. Goetzberger, A. D. Lopez, *Solid State Electron.* **12**, 937 (1969).
- [24]C. Mizue, Y. Hori, M. Miczek, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 021001-1 (2011).
- [25]H. Hasegawa, and T. Sawada, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1478 (1979).
- [26]T. Hashizume, and R. Nakasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 24 (2002).
- [27]T. Hashizume, and H. Hasegawa, *Appl. Sur. Sci.*, **234**, 387 (2004).
- [28]E. Yamaguchi, and M. R. Junnarkar, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 570 (1998).
- [29]高橋清 監修, 長谷川文夫, 吉川昭彦 編著: ワイドギャップ半導体光・電子デバイス, 森北出版 (2006).
- [30]水熱科学ハンドブック編集委員会 編: 水熱科学ハンドブック, 技報堂出版, 2000.
- [31]S. M. ジー 著, 南日康夫, 川辺光央, 長谷川文夫 訳: 半導体デバイス 第2版 基礎理論とプロセス技術, 産業図書, 2009.
- [32]T. Nabatame, T. Yasuda, M. Nishizawa, M. Ikeda, T. Horikawa, and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1, 12 (2003).
- [33]Y. Wang, M. Wang, B. Xie, C. P. Wen, J. Wang, Y. Hao, W. Wu, K. J. Chen, and B. Shen, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **34**, 11, 1370 (2013).
- [34]S. Huang, S. Yang, J. Roberts, and K. J. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 110202 (2011).
- [35]P. Lager, C. Ostermaier, G. Pobegen, D. Pogany, *Proc. IEEE IEDM*, 2012, 299.
- [36]M. Tajima, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 061001 (2011).
- [37]S. Kar : *High Permittivity Gate Dielectric Materials*, Springer, 2013.

# 第5章 高压水蒸気処理による AlGaN/GaN HEMT

## の電流コラプス低減

### 5.1 はじめに

前章まで、GaN系 MIS-HEMT 応用のための高品質 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート誘電膜の形成、及び界面制御に関する研究を述べてきた。本章では、その研究過程で GaN MIS 界面特性改善に有効であることが示された、高压水蒸気処理(HPWVA)技術の GaN 系プロセス応用の可能性を探るために、GaN 系 HEMT におけるもう一つの解決すべき課題である”電流コラプス”現象を研究課題として取り上げた。

電流コラプスとは、高ドレイン電圧印加時にオン抵抗が増加し、ドレイン電流が減少する問題である。図 5.1(a)に示すように、電流コラプスはオンとオフを繰り返すスイッチング動作(パルス動作)時に顕著に生じることが示されている[1]。パワー半導体用途の HEMT ではパルス動作によってスイッチングを行うため、電流コラプスは深刻な問題である。また、AlGaN/GaN HEMT の低抵抗化・高耐压を実現する上で大きな障壁となるため、早急な解決が望まれる。電流コラプスの原因は、”仮想ゲート”と呼ばれるモデルによって説明される[2]。高ドレイン電圧を印加すると、図 5.1 (b)に示すように AlGaN 表面準位に電子がトラップされ、チャンネル領域の 2DEG が空乏化することでオン抵抗が増加する。この問題に対しては、電界集中を緩和する Field Plate 構造[3-6]、表面準位の電氣的・化学的不動態化を目的としたパッシベーション膜[7]、高抵抗のナノワイヤチャンネル構造[8] など、複数の解決策が提案されている。しかし、数百 V の高電圧スイッチング動作によってコラプスが再発することが知られており、未だ本質的解決には至っていない状況にある[4]。一方、AlGaN 表面に対しガスプラズ

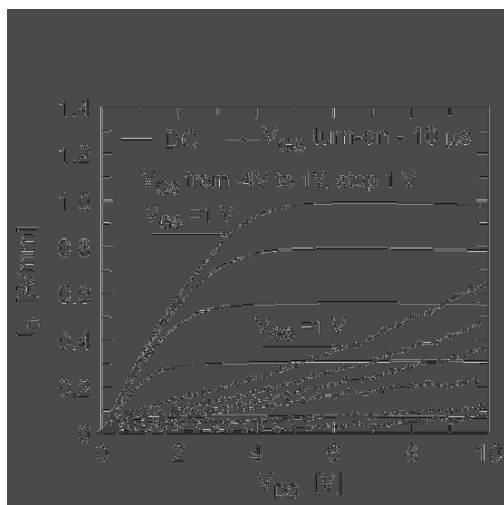


図 5.1(a) DC 及び V<sub>g</sub> パルス印加による AlGaN/GaN HEMT の出力(I<sub>d</sub>-V<sub>ds</sub>) 特性。文献[1]より引用。

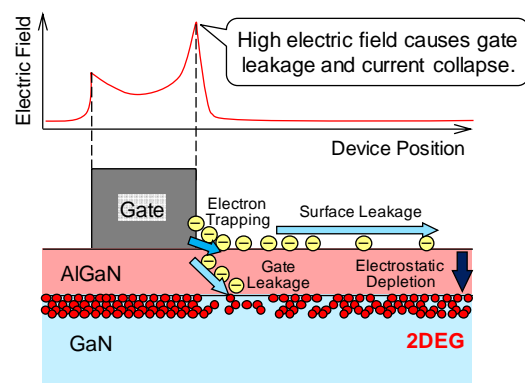


図 5.1(b) 電流コラプス発生機構の模式図(ゲートストレス)。

マを照射することにより電流コラプスが低減されることが報告されている[13–14]. 近年では, 低出力の  $O_2$  プラズマ照射を用いた AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN 表面処理も有効なプロセスであることが示された[15]. このことは, AlGa<sub>0.2</sub>N 表面の酸化がコラプス低減に対し有効であることを示唆している. そこで, 本研究では, AlGa<sub>0.2</sub>N 表面処理として, プラズマレスプロセスで且つ同じ酸化効果が期待できる, 高圧水蒸気処理を検討した. 本章では, 実デバイス上でのパルス測定から電流コラプスの低減効果について評価し, 物性解析からそのメカニズムについて考察した.

## 5.2 AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN HEMT の電流コラプス評価

### 5.2.1 AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN HEMT の作製

4H-SiC 基板上に MOCVD 法で成長した Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/GaN ヘテロ構造を用いて, HEMT を作製した. 工程(1)–(4), (6)及び評価解析を福井大が担当した. 2DEG シートキャリア密度と移動度はそれぞれ  $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  のものを使用した. 以下に作製手順を示す. また, 図 5.2 にデバイス構造を示す.

#### (1) 素子間分離

$BCl_3/Cl_2$  混合気体を用いて ICP-RIE によってドライエッチングした.

#### (2) ソース/ドレイン電極形成

リフトオフプロセスによって, ソース・ドレイン電極金属 Ti/Al/Mo/Au を形成した.

#### (3) コンタクトアニール

$850^\circ\text{C}$ , 30 s,  $N_2$  雰囲気急速加熱し, オーミックコンタクトを形成した.  
コンタクト抵抗値:  $0.4 \Omega\text{mm}$ .

#### (4) ゲート電極形成

リフトオフプロセスによって, ショットキーゲート電極金属 Ni/Au を形成した.

#### (5) AlGa<sub>0.2</sub>N 表面処理

高圧水蒸気処理を表面保護膜形成前に表面処理として行った. 条件は圧力  $0.5 \text{ MPa}$  で, 温度  $200, 300, 400^\circ\text{C}$  で 30 min それぞれ処理した.

#### (6) SiN パッシベーション膜形成

表面処理を施した AlGa<sub>0.2</sub>N/GaN HEMT に対し, SiN 膜をスパッタ法にて  $150 \text{ nm}$  堆積した.

尚, 測定は  $L_{sg} = 3 \mu\text{m}$ ,  $L_g = 10 \mu\text{m}$ ,  $L_{gd} = 3 \mu\text{m}$ ,  $W_g = 100 \mu\text{m}$  の素子構造を用いた.

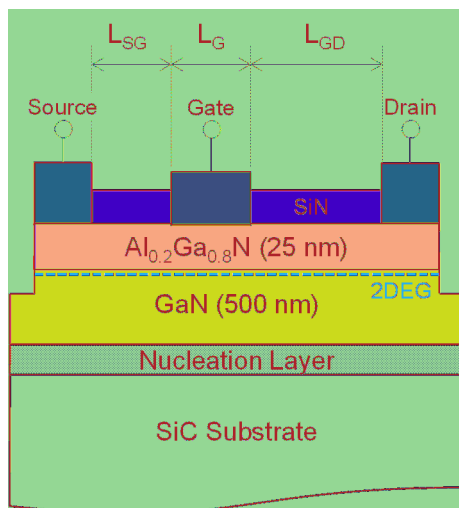


図 5.2 作製した AlGaIn/GaN HEMT 構造

### 5.2.2 静特性評価

DC によるトランジスタ特性を評価し、HPWVA 処理による特性劣化がないか調べた。図 5.3(a), (b)にカーブトレーサを用いて測定した、出力( $I_d$ - $V_{ds}$ )特性を示す。特性は HPWVA 処理無の試料とほぼ変わらない特性を示した。具体的には、閾値電圧  $V_{th}$  は -3.1 V (HPWVA 無)及び 3.0 V (HPWVA 処理有)で、最大ドレイン電流は 480 mA/mm (HPWVA 無)と 470 mA/mm (HPWVA 処理有)であった。ゲートとドレイン電極の 2 端子を終端して測定した 2 端子終端リーク特性では、 $V_{gd} = 100$  V におけるリーク電流密度は  $1.2 \times 10^{-7}$  A/mm と  $1.1 \times 10^{-7}$  A/mm とほぼ同等の値を示した。図 5.4 に 3 端子終端リーク特性を示す。HPWVA 処理試料のリーク電流が低電圧( $V_{gd} > -30$  V)領域で僅かに大きく見られたが、その後収束した。両方のデバイスで、破壊電圧は 940 V であった。これらの結果より、HPWVA 処理による静特性への影響は確認されなかった。

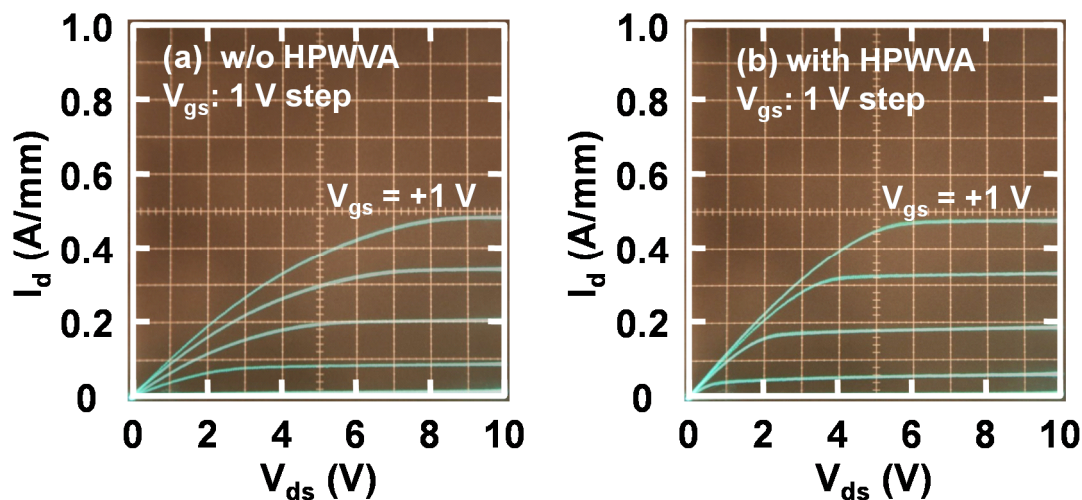


図 5.3 AlGaIn/GaN HEMT の出力特性.

(a)表面処理無し, (b)HPWVA 処理有

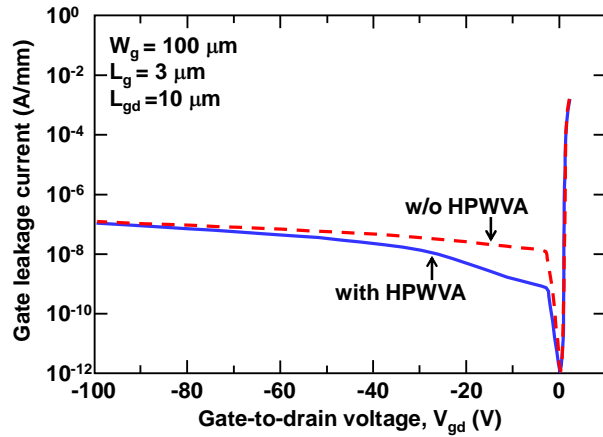


図 5.4 AlGaIn/GaN HEMT の 3 端子終端リーク特性.

### 5.2.2 パルス測定による電流コラプス評価

電流コラプスを評価するために、ゲートパルス  $I$ - $V$  測定[3]を行い、動的オン抵抗  $R_{on}$  の時間依存性を測定した. 図 5.5 にパルス測定系概略について示す. ドレイン電圧  $V_{ds\_off} = 100$  V, 負荷抵抗  $R_L = 10$  k $\Omega$  とすると, パルス測定で得られるドレイン電流は最大ドレイン電流の 1/4 以下となり, 図 5.5 中央点線で示す負荷線を横切る. 尚, ゲート電極に印加するパルス電圧は  $V_{gs\_off} = -5$  V,  $V_{gs\_on} = +1$  V とし, オン時間  $t_{on}$  を 1  $\mu$ s から 10 s まで変化させた. オフ時間  $t_{off}$  は 100 ms とした. 得られた出力特性の線形領域における静的  $R_{on\_static}$  と動的  $R_{on\_dynamic}$  の比を規格化動的オン抵抗(normalized dynamic  $R_{on}$ ,  $NDR$ )として評価した.

$$NDR = \frac{R_{on\_dynamic}}{R_{on\_static}} \quad (5.1)$$

$NDR$  が大きいとき, 電流コラプスが顕著に現れていることを意味する. 一方で  $NDR = 1$  のとき, コラプスはフリーとなる. 図 5.6 に  $NDR$  の  $t_{on}$  依存性を示す.  $t_{on}$  の増加に伴って  $NDR$  は 1 に収束した. 即ち, 放出時定数の長い AlGaIn 表面準位から電子が放出されたことを意味している. HPWVA 処理を行った試料は  $NDR$  が小さく, 熱処理無し試料と比べて電流コラプスの影響が少ないことが明らかになった. また, 400 $^{\circ}$ C で処理した試料では, 僅か  $1 \times 10^{-4}$  s でコラプスフリーとなった.

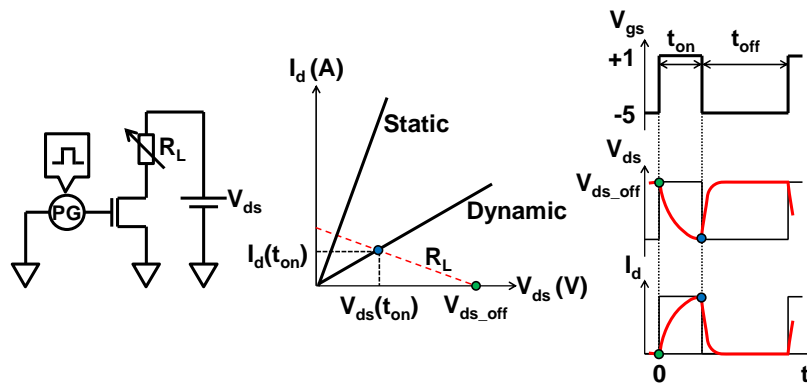


図 5.5 パルス測定系概略. 測定等価回路(左), 出力特性(中央), パルス波形(右).

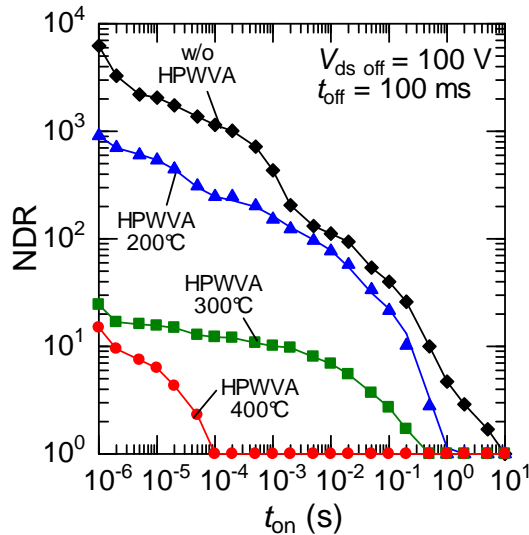


図 5.6 規格化動的オン抵抗  $NDR$  のオン時間依存性.

### 5.2.3 SRD 統計によるトラップ評価

図 5.6 に示した  $NDR$  は、複数の項を持つ(5.2)式で記述される[16].

$$NDR = 1 + \sum_i^n \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5.2)$$

ここで、 $\alpha_i$  は、時定数  $\tau_i$  に対応する電子捕獲過程の大きさ(しやすさ)として表される. 上式を用いて  $NDR$  特性をフィッティングし、フィッティングパラメータとして求めた  $\tau_i$  を求めた. 図 5.7(a), (b) にフィッティングした  $NDR$  を示す. ドットを実験値, 破線がフィッティング曲線で, 実線がフィッティングカーブの合計である. 熱処理無し試料では, 6 個の  $\tau_i$  を有する曲線でフィッティングされたのに対し, 400°C で HPWVA

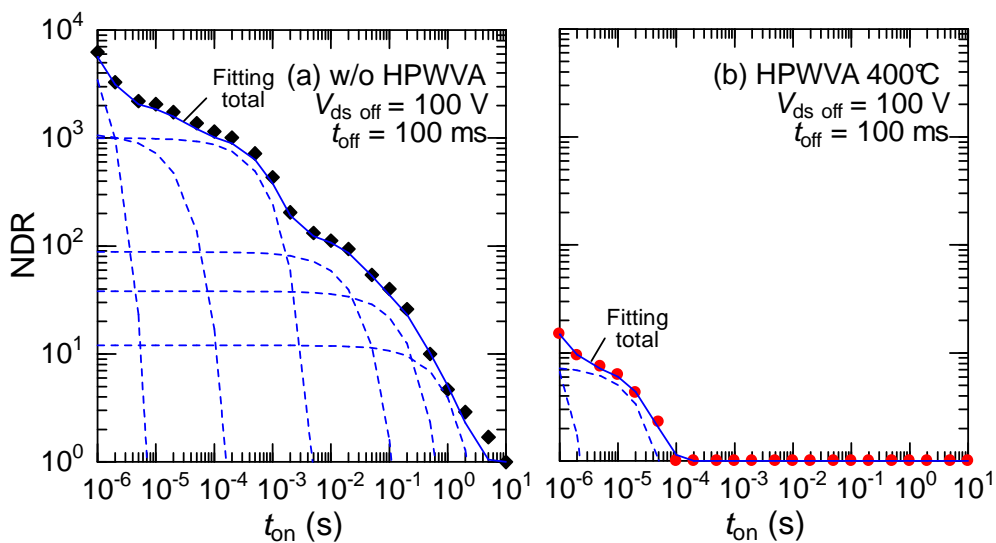


図 5.7  $NDR$  の  $t_{on}$  依存性の実験値とシミュレーション結果. (a) 熱処理無し, (b) HPWVA 処理(400°C).実験値はドット,シミュレーションは破線.



処理した HEMT では2個の  $\tau_i$  のみで構成された。得られた  $\tau_i$  について、SRH 統計[17]に代入することにより、対応するトラップ準位  $E_c - E_t$  を求めた。図 5.9 及び表 5.1 に SRH 統計に基づくトラップ準位と  $\alpha_i$  を示す。表 1 のトラップ準位と  $\alpha_i$  の関係をグラフに描画したものを図 5.8 に示す。熱処理無し試料では、伝導帯下端 0.28 から 0.64 eV に6個のトラップ準位が得られた。一方、400°C で HPWVA 処理した試料では、0.28 と 0.37 eV の浅い2個の準位が確認された。また、同じトラップ準位を示していても、HPWVA 試料の  $\alpha_i$  は熱処理無し試料よりも小さく現れた。以上の結果より、HPWVA 処理によって電流コラプスを引き起こす深い表面準位が減少し、電子捕獲過程のしやすさが減少したといえる。また、本実験結果より、HPWVA 処理は 400°C の高温熱処理が最適であることが示された。

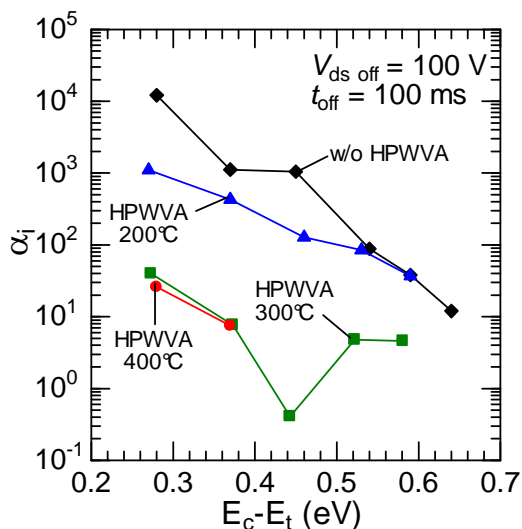


表 5.1  $\tau_i$  に対応するトラップ準位  $E_c - E_t$  と  $\alpha_i$ .

Device	$\tau_i$ (s)	$\alpha_i$	$E_c - E_t$ (eV)
w/o HPWVA	$8.0 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^4$	0.28
	$2.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^3$	0.37
	$7.1 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^3$	0.45
	$2.5 \times 10^{-2}$	88	0.54
	$1.8 \times 10^{-1}$	38	0.59
	$9.0 \times 10^{-1}$	12	0.64
with HPWVA (400 °C)	$7.4 \times 10^{-7}$	25.9	0.28
	$2.5 \times 10^{-5}$	7.5	0.37

図 5.8 SRH 統計に基づくトラップ準位。

### 5.3 XPS による AlGaIn 表面分析

HPWVA 処理によって AlGaIn 表面で何が起きているかを解析するために、XPS 測定を行った。X 線源に単色 Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV)を用いた。図 5.9 に O1s の内殻準位スペクトルを示す。試料面からの光電子検出角度  $\theta$  は脱出深さ 2–3 nm[18]に対応する 45°にて測定した。尚、C1s ピーク[19]を用いて結合エネルギーを補正し、N1s ピーク強度で規格化した。熱処理無し試料と比較すると、HPWVA 処理試料では強い強度の O1s ピークが観察された。これは、電流コラプスの原因と考えられている AlGaIn 表面近傍の N 空孔[20]が HPWVA による活性な酸素によって補償されたことが示唆される。

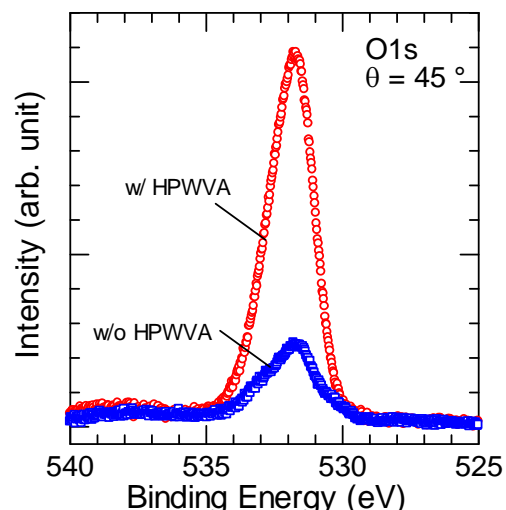
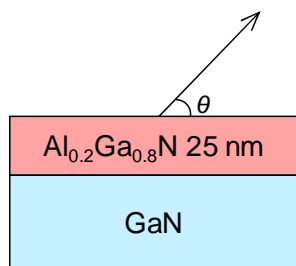


図 5.9(a) 測定試料構造と光電子検出角度  $\theta$ . 図 5.9(b) 熱処理無し試料と HPWVA 処理試料表面の O1s XPS スペクトル.

図 5.10 (a), (b)に熱処理無し試料と HPWVA 処理試料の角度分解 N1s 内殻準位スペクトルをそれぞれ示す. 光電子検出角度を  $45^\circ$  と  $15^\circ$  にて測定した. バルクからの脱出角度より低角からの光電子検出は, 表面近傍の結合状態を強く反映する[19]. 角度  $45^\circ$  では, どちらの試料も N 1s ピークと Ga の LMM オージェピークは明確に分離されるが, 角度  $15^\circ$  のスペクトルでは, オージェピークが高エネルギー側にシフトすることで, N1s ピークと接近する模様が HPWVA 処理試料にて観察された. この Ga オージェピークの化学シフトは, 表面が酸化されているときに生じる[21–22]. したがって, AlGa<sub>0.8</sub>N 表面で Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ないし Ga<sub>2</sub>O 準酸化膜が形成された可能性が高いと考えられ

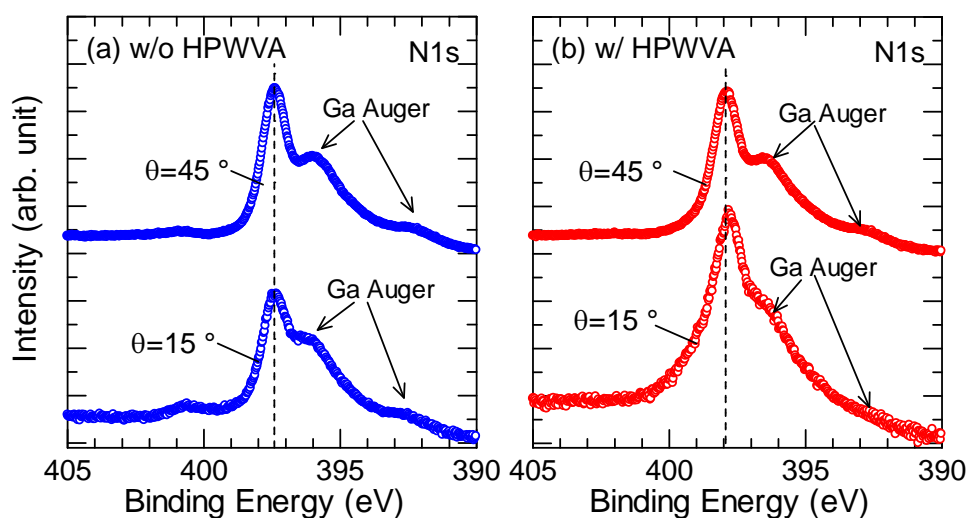


図 5.10 N1s XPS スペクトルの検出角度依存性. (a) 熱処理無し, (b) HPWVA 処理(400°C)試料. 光電子検出角度  $45^\circ$ (上部)及び  $15^\circ$ (下部).

る. III-V 族表面においては,  $\text{Ga}_2\text{O}$  界面保護層が低欠陥密度を得るために不可欠である事が知られている[23–26]. 水素原子種による  $\text{Ga}_2\text{O}$  の形成は,  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{H} \leftrightarrow \text{Ga}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  [27–29]の反応によって生じる可能性があるが, 高圧水蒸気処理中の水素が独立してそのような働きをするか推測することは困難である. Hinkle らは, 安定した  $\text{Ga}_2\text{O}$  界面層の検出と保護膜としての優れた特性を報告した[30]. 本実験では, Ga 酸化層の組成までは同定できなかったが, HPWVA 処理は GaN HEMT の電流コラプスに対して, Ga 酸化層を形成して抑制する効果があるといえる.

## 5.5 まとめ

本章では、MIS 界面制御技術として本論文で提案した高圧水蒸気処理の応用可能性を探る研究として、GaN HEMT の表面処理プロセスとして用いて電流コラプスについて評価し、顕著な特性改善が得られた。以下にその効果についてまとめる。

AlGaIn/GaN HEMT を作製し、SiN 保護膜の堆積前に表面処理として高圧水蒸気処理を施した。静特性評価の結果、HPWVA 処理の効果は特にみられず、閾値電圧、最大ドレイン電流、2 端子リーク電流密度、3 端子破壊耐圧について熱処理無し試料と同等の性能を示した。さらに、ゲートに異なるオン時間  $t_{on}$  のパルス電圧を印加し、出力特性から動的オン抵抗と静的オン抵抗との比である規格化動的オン抵抗(*NDR*)を測定した。*NDR* は  $t_{on}$  増加に伴って表面準位に捕獲されていた電子が放出されるため、1 に収束する傾向をもつ。本研究では、as-depo 試料では *NDR* が 1 になるまでに 1 s 以上の時間を要したのに対し、HPWVA 処理試料は僅か  $1 \times 10^{-4}$  s でコラプスフリーになった。時定数をフィッティングパラメータとしてフィッティングすると、as-depo. 試料では 6 個の時定数が、400°C の HPWVA 試料では 2 個の時定数が検出された。SRH 統計によてこれらの時定数に対応するトラップ準位を算出すると、HPWVA 処理は、 $E_c - 0.64$  から  $0.45$  eV までの深い AlGaIn 表面準位を低減することを明らかにした。

XPS による表面化学結合状態を評価した。その結果、O1s 内殻準位のピークが HPWVA 処理試料でのみ強い強度で検出された。また、同じ試料を XPS 角度分解したところ、AlGaIn 最表面において、Ga LMM オーজেピークが高エネルギー側に化学シフトしている様子が観察された。これらの実験的事実から、AlGaIn 表面が高圧水蒸気によって酸化され、 $Ga_2O_3$  ないし  $Ga_2O$  を形成していることが明らかになった。先行研究では、III-V 族半導体系の界面で低欠陥密度を得るために、 $Ga_2O$  準酸化膜が必要であることが報告されており、高圧水蒸気処理による酸化も準酸化膜が形成されている可能性があることを示した。

以上の結果より、電流コラプスの新しい解決策として高圧水蒸気処理による表面処理を提案し、特性改善を実証した。

## 参考文献

- [1] G. Meneghesso, G. Verzellesi, R. Pierobon, F. Rampazo, A. Chini, U. K. Mishra, C. Canali, and E. Zanoni, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **51**, 10, 1554 (2004).
- [2] R. Vetry, N. Q. Zhang, S. Keller, and U. K. Mishra, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **48**, 3, 560 (2001).
- [3] M. T. Hasan, M. T. Asano, T. Tokuda, and M. Kuzuhara, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **34**, 11, 1379 (2013).
- [4] W. Saito, T. Nitta, Y. Kakiuchi, Y. Saito, K. Tsuda, I. Omura, and M. Yamaguchi, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **54**, 8, 1825 (2007).
- [5] Y. Ando, Y. Okamoto, H. Miyamoto, T. Nakayama, T. Inoue, and M. Kuzuhara, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **24**, 5, 289 (2003).
- [6] Y. Okamoto, Y. Ando, T. Nakayama, K. Hataya, H. Miyamoto, T. Inoue, M. Senda, K. Hirata, M. Kosaki, N. Shibata, and M. Kuzuhara, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **51**, 12, 2217 (2004).
- [7] B. M. Green, K. K. Chu, E. M. Chumbes, J. A. Smart, J. R. Shealy, and L. F. Eastman, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **21**, 6, 268 (2000).
- [8] K. Ohi, J. T. Asubar, K. Nishiguchi, and T. Hashizume, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **60**, 10, 2997 (2013).
- [9] A. Jimnez, D. Buttari, D. Jena, R. Coffie, S. Heikman, N. Q. Zhang, L. Shen, E. Calleja, E. Munoz, J. Speck, and U. K. Mishra, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **23**, 6, 306 (2002).
- [10] T. Hashizume, S. Ootomo, T. Inagaki, and H. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **21**, 4, 1828 (2003).
- [11] T. Hashizume, S. Ootomo, and H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 14, 2952 (2003).
- [12] D. Gregusova, R. Stoklas, K. Cico, T. Lalinsky and P. Kordos, *Semicond. Sci. Technol.*, **22**, 8, 947 (2007).
- [13] M. Tajima, J. Kotani and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 2, 020203 (2009).
- [14] D. S. Lee, J. W. Chung, H. Wang, X. Gao, S. Guo, P. Fay, and T. Palacios, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **32**, 6, 755 (2011).
- [15] T. -H. Hung, P. S. Park, S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, and S. Rajan, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **35**, 3, 312 (2014).
- [16] J. Joh and J. A. Alamo, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **58**, 1, 132 (2011).
- [17] W. Schockley and W. T. Read, *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [18] N. Shiozaki and T. Hashizume, *J. Appl. Phys.*, **105**, 6, 064912-1 (2009).
- [19] J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota: Perkin-Elmer, 1993.
- [20] T. Kawanago, K. Kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **61**, 3, 785 (2014).
- [21] T. Hashizume and H. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.*, **234**, 1, 387 (2004).

- [22] Y. Hori, Z. Yatabe, and T. Hashizume, *J. Appl. Phys.*, **114**, 24, 244503-1 (2013).
- [23] M. J. Hale, S. I. Yi, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, and M. Passlack, *J. Chem. Phys.*, **119**, 13, 6719 (2003).
- [24] C. L. Hinkle, M. Milojevic, A. M. Sonnet, H. C. Kim, J. Kim, E. M. Vogel and R. M. Wallace, *ECS Trans.*, **19**, 5, 387 (2009).
- [25] D. L. Winn, M. J. Hale, T. J. Grassman, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, M. Passlack, and R. Droopad, *J. Chem. Phys.*, **127**, 13, 134705-1 (2007).
- [26] M. Houssa, E. Chagarov, A. Kummel, *MRS Bull.*, **34**, 7, 504 (2009).
- [27] P. Panchaipetch, M. Miyashita, Y. Uraoka, T. Fuyuki, T. Sameshima, and S. Horii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4, L120 (2006).
- [28] D. P. Butt, Y. Park, T. N. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, **264**, 1–2, 71 (1999).
- [29] T. Akatsu, A. PloBl, H. Stenzel and U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, **86**, 12, 7146 (1999).
- [30] C. L. Hinkle, M. Milojevic, B. Brennan, A. M. Sonnet, F. S. Aguirre-Tostado, G. J. Hughes, E. M. Vogel and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 16, 162101-1 (2009).



## 第6章 結論

### 6.1 本研究の結論

本研究では、GaN系 MIS-HEMT において解決すべき問題となっている、ゲート誘電膜/窒化物半導体の界面品質に起因した閾値電圧の不安定性を解消し、GaN 界面物性に関する本質的な理解を深めることを目的として、5つの研究課題に取り組み、以下の結論を得た。

第2章では、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$  プラズマの異なる酸化剤を用いて原子層堆積した GaN 上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  構造の絶縁性から、GaN MIS-HEMT に最適な ALD 酸化剤の検討を行った。TZDB 特性より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の絶縁品質は  $\text{O}_2$  プラズマ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  が最も優れた特性を示し、 $\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  では、酸素欠損由来の  $q\Phi_T = 1.0 \pm 0.1 \text{ eV}$  の膜中電荷トラップを介した、Trap-assisted Tunneling (TAT) 伝導機構によるリーク電流が観察された。特に、 $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料では数桁大きく、膜中トラップ密度が高い可能性を示した。XPS 解析によって  $\text{O}_2$  プラズマ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  より堆積後熱処理無しで化学量論的組成を構成し、バンドギャップも理想的な値 ( $6.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ ) を取ることを明らかにした。ALD 法は生成薄膜の品質が酸化剤に強く依存することが確認された。第2章の結論としては、絶縁性、化学量論的組成、バンドギャップの観点から、GaN MIS-HEMT のゲート誘電膜として、 $\text{O}_2$  プラズマを用いる Plasma-assisted ALD (PA-ALD) 法が最も期待できることを示した。

第3章では、 $\text{O}_2$  プラズマ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  を n-GaN 上に堆積し、その接合界面を電氣的に評価したところ、 $C$ - $V$  特性において強いフェルミレベル・ピンニングが観察された。 $\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  では典型的な MIS  $C$ - $V$  カーブが得られており、プラズマダメージによって  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面に電氣的活性な欠陥が導入されたことを示唆している。ALD 体積プロセスにおける  $\text{O}_2$  プラズマのダメージについて評価するために、HRTEM 及び HAADF-STEM 観察を行った。HRTEM 像では、GaN 単結晶層側の界面直下 1.1 nm の領域で、結晶構造が乱れ、アモルファス化していることを観察した。HAADF-STEM 像では、アモルファス化した 1.1 nm の領域で、原子番号( $Z$ )に起因したコントラストの違いが観察された。EDS マッピングによって  $\text{O}_2$  プラズマ損傷によって形成される界面損傷層の組成は、 $\text{AlGaO}_x$  であることを初めて明らかにした。 $\text{O}_2$  プラズマ損傷は、励起種の  $\text{O}^{2+}$  が非弾性衝突によって GaN 表面で窒素空孔  $V_N$  を形成し、さらに ALD プロセスが進行する過程で、TMA 分子と反応し、 $\text{AlGaO}_x$  を形成した可能性を述べた。したがって、GaN MIS-HEMT の誘電膜堆積プロセスにダイレクトプラズマで構成される PA-ALD 法は適さないことを示した。

前章で、PA-ALD 法が適さないことが明らかにされたため、第4章では、 $\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高品質化、及び界面特性の評価とその制御を目的として、次なる段階として、堆積後熱処理(PDA)に関する研究を行った。本論文では、高温高压の水蒸気を熱処理雰囲気用に用いた、高压水蒸気処理(HPWVA)を新たに提案し、その効果を多角的に評価した。

評価用素子を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の絶縁性、信頼性、及び MIS 界面特性を評価した結果、全ての特性で as-depo. 試料や乾式熱処理試料などと比較して有意な改善効果が確認された。特に、C-V 特性の解析によって、界面準位密度  $D_{it}$  を評価した結果、HPWVA 処理によって  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  を下回る高品質界面が実現された。このことより、HPWVA 処理は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面における原子配列の乱れが低減され、窒素空孔  $V_N$  関連の離散準位の低減に有効であることを初めて実証した。SIMS 分析より HPWVA 処理によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中における残留炭素濃度が減少し、水蒸気中の酸素によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が再酸化されていることを見出した。同位体元素を用いた分析によって、本実験で標準的に用いた  $400^\circ\text{C}$ 、 $0.6 \text{ MPa}$  における HPWVA 処理は、 $560^\circ\text{C}$  の乾式熱処理と同等の拡散係数をもつことが示された。これは、低温プロセスとして有利な手法といえる。一方、より高圧条件では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面で突起形状物が増加し、膜厚ばらつきが顕著に観察された。これらは水熱反応の溶解-再析出によって説明される負の効果として認知される。

次に、評価用素子での効果実証を踏まえ、実デバイス上でのトランジスタ特性を評価した。そのために  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  MIS-HEMT を作製し、閾値電圧不安定性を直流伝達特性から評価した。as-depo. 試料では  $V_{g\text{max}}$  の増加に伴い、閾値電圧の変動が顕著に現れたが、高圧水蒸気処理によって閾値電圧変動が効果的に抑制され、閾値変位量から見積もられる界面準位密度  $N_{it}$  は良好な値を示した。本実験によって HPWVA 処理が GaN 系 MIS-HEMT の閾値電圧不安定性の抑制に有効であることを初めて実証した。これらの結果をまとめ、HPWVA 処理による反応機構を水熱反応によって説明した。本研究は水熱反応を制御することで、GaN MIS 界面を高品質に制御できることを示唆した。

第 5 章では、本論文で提案した HPWVA 処理の応用可能性を探る研究として、GaN 系 HEMT における表面処理プロセスとして着目し、AlGaIn 表面準位の制御によって電流コラプスの低減を期待した。本章では AlGaIn/GaN HEMT を作製し、SiN 保護膜の形成前に表面処理として高圧水蒸気処理を施した。パルス測定を用いて電流コラプスが生じて劣化するオン抵抗の回復時間を測定した結果、HPWVA ではそもそもトラップ準位への電子捕獲がほとんど現れず、オン抵抗がほとんど劣化しなかった。HPWVA 処理は、 $E_c-0.64$  から  $0.45 \text{ eV}$  までの深い準位の低減に有効であるということが判明した。深い準位の起源は表面近傍における  $V_N$  関連欠陥と考えられる。 $V_N$  関連欠陥の低減は第 4 章の GaN MIS 界面制御においても明らかにされた成果であり、高圧水蒸気処理が III-N 族半導体の  $V_N$  関連欠陥の不動態化に期待できることを示唆している。一方、表面処理と絶縁膜上への処理(PDA)では半導体層で異なる影響がみられ、本実験では AlGaIn 表面の酸化が確認された。III-V 族半導体系の界面で低欠陥密度が得られる  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  準酸化膜の形成が高圧水蒸気処理によって実現されている可能性について示した。

本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜を用いた際の GaN 系 MIS 構造の特性改善及び界面制御に向けて、堆積手法と堆積後熱処理の 2 種類のプロセスアプローチから検討し、上に述べた成果を得た。特に堆積後熱処理においては水熱反応の制御による界面制御手法

を提案し、界面準位密度の低減だけでなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜の改質、信頼性の向上、さらに MIS-HEMT における閾値電圧変動性の改善効果を見出すことに成功した。

## 6.2 今後の課題・展望

本論文の総括として、今後の課題や展望を以下に述べる。

### (1) プラズマ誘起損傷フリーALD 堆積手法の検討

第3章において、ダイレクト PA-ALD 法を用いて GaN 上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜を形成した場合、実験的にフェルミレベル・ピンニングといった電氣的欠陥を伴う  $\text{AlGaO}_x$  層が形成されることを見出した。本論文では、その損傷導入機構について考察し、プラズマ粒子の非弾性衝突に因る窒素空孔の生成と考えた。このことから、プラズマ粒子のエネルギーの制御や、基板表面で反応するプラズマ粒子を選択的に制限することで、プラズマ誘起損傷フリーの高品質界面を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  界面の形成が期待できる。具体的には基板と電極間にイオントラップを設ける、プラズマ出力電力を下げる、などが挙げられる。この試みによって ALD プロセス技術の進展、拡大も期待できる。

### (2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ ないし $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ における固定電荷発現機構の解明と制御

第4章において、同一プロセスを用いて n-GaN 上或いは AlGaIn/GaN 上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  誘電膜を堆積した場合、n-GaN 上では負の固定電荷密度(as-depo 試料,  $-1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )が、AlGaIn/GaN 上では正の固定電荷密度(as-depo.試料,  $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )が発現した。これらの固定電荷密度の起源については殆ど調べられておらず、GaN や AlGaIn 界面でのどのような相互作用が生じているのか明らかにすることが重要である。さらに、異原種や界面層などの導入によって MIS-HEMT のゲート領域に安定な負の固定電荷密度を生成できれば、単純 MIS-HEMT 構造によって閾値電圧の正值化、即ちノーマリーオフ動作が期待できる。

### (3) 応用物理学分野における水熱反応への期待

本論文で提案した高圧水蒸気処理(HPWVA)は、臨界温度以上で比較的低压(0.1–1.0 MPa)の加熱水蒸気を用いており、固相にて水熱反応が生じている可能性が高い。水熱反応に関する研究や知見は有機化学やバイオテクノロジー分野において進展しているが、応用物理学分野や半導体上層プロセスでの応用例は未だ少ない。図1に超臨界水をキーワードに文献検索した結果を示す。水熱合成などで用いられる超臨界水(臨界点: 374.3°C, 22.1 MPa)や、臨界点近傍の熱水である亜臨界水などを熱処理雰囲気を用いることで、HPWVA よりさらに特異的な反応が期待できる。例えば電離の指標となるイオン積( $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ )は亜臨界水では圧力上昇に伴って大きく上昇するが、超臨界水になると急激に低下し、熱分解や水酸化反応といったラジカル反応が促進される[1]。Futatsuki ら[2]はこの超臨界水を用いて比較的低温下で難酸化性の GaN の急速熱酸化に成功しており、極めて興味深い結果が示されている。一方4.4.1節でも示したように、表面凹凸の増加など負の効果も見られており、今後半導体固相や固相界面における水熱反応の理解の進展が望まれる。

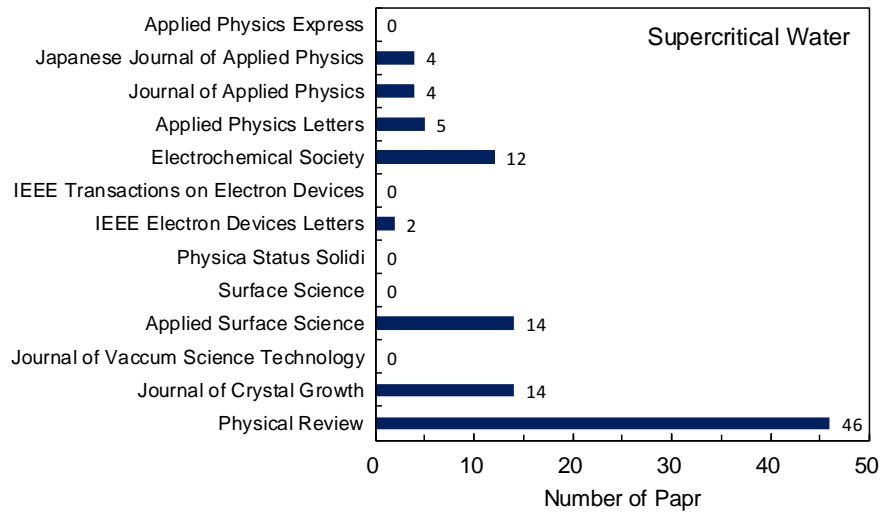


図 6.1 応用物理学系学術誌における”Supercritical water”に関する文献数.  
Web of Science より過去 50 年間の文献を遡って調査.

#### 参考文献

- [1] 近藤英一, 上野和良, 内田寛, 曾根正人: 半導体・MEMS のための超臨界流体, コロナ社, 2012.
- [2] T. Futatsuki, T. Oe, H. Aoki, N. Komatsu, C. Kimura, and T. Sugino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 4S (2009).

# 研究業績目録

## I. 学術論文

1. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Characterizations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric deposited on n-GaN by plasma-assisted atomic layer deposition", Phys. Stat. Sol. (c), **10**, 11, pp.1426-1429 (2013)
2. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Leakage Current Reduction in ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Deposited on Si by High Pressure Deuterium Oxide Annealing", ECS Trans., **67**, 1, 205 (2015)
3. Joel T. Asubar, Yohei Kobayashi, Koji Yoshitsugu, Zenji Yatabe, Hirokuni Tokuda, Masahiro Horita, Yukiharu Uraoka, Tamotsu Hashizume, and Masaaki Kuzuhara, "Current Collapse Reduction in AlGaIn/GaN HEMTs by High Pressure Water Vapor Annealing", IEEE Trans. Elec. Dev., **62**, 8, pp.2423–2428 (2015)

## II. 国際会議発表

1. Koji Yoshitsugu, Kosuke Ohara, Nozomu Hattori, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Effect of high-pressure deuterium oxide annealing on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by plasma-assisted atomic layer deposition at low temperature", The 2012 International Meeting for Future of Electron Devices Kansai (IMFEDK), B-1, Osaka, Japan, May 2012
2. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Reforming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric on n-GaN by high-pressure water vapor annealing", International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN), TuP-LN-12, Sapporo, Japan, October 2012
3. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Leakage current characteristics of n-GaN MOS capacitor with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric deposited by plasma-assisted atomic layer deposition", 9th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems (ASDAM), Session3-3, Smolenice, Slovakia, November 2012
4. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Insulating properties of atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric on GaN", The 40th International Symposium on Compound Semiconductors 2013 (ISCS), MoPC-02-10, Kobe, Japan, May 2013
5. Koji Yoshitsugu, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Influence of Annealing at High Pressures Water for Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on GaN",

International Workshop on Nitride Semiconductors 2014 (IWN), WeEPLt2, Wrocław, Poland, August 2014

6. Yohei Kobayashi, Joel T. Asubar, Koji Yoshitsugu, Hirokuni Tokuda, Masahiro Horita, Yukiharu Uraoka, and Masaaki Kuzuhara, "Suppressed Current Collapse in High Pressure Water Vapor Annealed AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs", 2015 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CS Mantech), Session 9-5, Scottsdale, Arizona, USA, May 2015

### III. 国内学会発表

1. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "高压重水処理による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート絶縁膜の改質", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 12a-F4-5, 愛媛大学, 2012 年 9 月
2. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "プラズマアシスト原子層堆積法による Ga<sub>N</sub> MIS ゲート絶縁膜用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の絶縁特性", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-G4-10, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月
3. 吉嗣晃治, 梅原智明, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "n-Ga<sub>N</sub> 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜に対する高压水蒸気処理の効果", 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-D7-4, 同志社大学, 2013 年 9 月
4. 吉嗣晃治, 梅原智明, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "高压水蒸気処理を施した n-Ga<sub>N</sub> 上 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート絶縁膜の電気的特性", 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会 (SDM), SDM2013-117, 奈良先端科学技術大学院大学, 2013 年 12 月
5. 小林洋平, 吉嗣晃治, 徳田博邦, 堀田昌宏, 浦岡行治, 葛原正明, "AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT における高压水蒸気処理による電流コラプスの抑制", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A22-9, 北海道大学, 2014 年 9 月
6. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 浦川哲, 石河泰明, 浦岡行治, "高压水蒸気処理による ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>N</sub> 構造の改質機構の考察", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A22-12, 北海道大学, 2014 年 9 月
7. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "高温高压水蒸気を用いた熱処理による Ga<sub>N</sub> 系 MIS 構造の絶縁膜及び界面特性の向上", 第 20 回ゲートスタック研究会, 3-2, 東レ総合研修センター, 2015 年 1 月
8. 小林洋平, Asubar Joel, 吉嗣晃治, 谷田部然治, 徳田博邦, 堀田昌宏, 浦岡行治, 橋詰保, 葛原正明, "高压水蒸気処理による AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT の電流コラプス抑制", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A21-11, 東海大学, 2015 年 3 月
9. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 多田雄貴, 石河泰明, 浦岡行治, "Ga<sub>N</sub> MIS 界面特性における高压水蒸気処理の効果", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-4C-8, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月



10. 吉嗣晃治, 堀田昌宏, 多田雄貴, 富永雄太, 石河泰明, 浦岡行治, "高圧水蒸気を用いて熱処理した GaN MIS 構造の電気的特性評価", 先進パワー半導体分科会第 2 回講演会, P-89, 大阪国際交流センター, 2015 年 11 月
11. 吉嗣晃治, 石河泰明, 高橋清, 浦岡行治, "DMAH を用いた原子層堆積による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の形成", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-S221-5, 東京工業大学, 2016 年 3 月

#### IV. 表彰

1. 奈良先端科学技術大学院大学優秀学生表彰, 2013 年 7 月

#### V. 研究助成金

1. 吉嗣晃治, "窒化物半導体における表面電荷状態の制御及びトランジスタ応用に関する研究", 平成 24 年度競争的研究支援, 10 万円, 2012 年
2. 吉嗣晃治, "窒化物半導体ヘテロ接合電界効果トランジスタにおける絶縁膜技術", 平成 25 年度競争的研究支援, 15 万円, 2013 年
3. 吉嗣晃治, "絶縁膜技術を駆使した表面電荷制御による超高出力窒化物半導体トランジスタの開発", 平成 26 年度競争的研究支援, 15 万円, 2014 年
4. 吉嗣晃治, "超臨界水を用いた熱処理の導入による絶縁膜/窒化物半導体異種接合界面の制御", 平成 27 年度競争的研究支援, 50 万円, 2015 年

#### VI. その他の学術論文

1. Jun Tanaka, Yoshihiro Ueoka, Koji Yoshitsugu, Mami Fujii, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, Kazushige Takechi, and Hiroshi Tanabe, "Comparison between Effects of PECVD-SiO<sub>x</sub> and Thermal ALD-AlO<sub>x</sub> Passivation Layers on Characteristics of Amorphous InGaZnO TFTs", ECS J. Solid State Sci. Technol., **4**, 7, Q61 (2015)

#### VII. 関連発表

1. Yumi Kawamura, Li Lu, Koji Yoshitsugu, Mai Tani, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Effects of gate insulator on thin film transistor with ZnO channel layer deposited by plasma assisted atomic layer deposition", 8th International Thin-Film Transistor Conference (ITC), Ox18, Lisbon, Portugal, January 2012
2. Jun Tanaka, Yoshihiro Ueoka, Koji Yoshitsugu, Mami Fujii, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, Kazushige Takechi, and Hiroshi Tanabe, "Hydrogen Behavior from ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivation Layer for Amorphous InGaZnO TFTs", 21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD), L-2, Kyoto, Japan, July 2014

3. 梅原智明, 堀田昌宏, 吉嗣晃治, 石河泰明, 浦岡行治, "水蒸気を用いたプラズマ誘起原子層堆積法による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の形成", 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM), SDM2014-131, 京都大学, 2014 年 12 月
4. 梅原智明, 堀田昌宏, 吉嗣晃治, 石河泰明, 浦岡行治, "水蒸気を用いたプラズマ誘起原子層堆積法による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の絶縁特性改善", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A24-8, 東海大学, 2015 年 3 月
5. Yuki Tada, Masahiro Horita, Koji Yoshitsugu, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Reforming of Thermally Oxidized Film on GaN by Annealing with High-Temperature and High-Pressure Water", International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO 2015), E54, Katsura Campus, Kyoto University, November 2015
6. 富永雄太, 上野勝典, 吉嗣晃治, 多田雄貴, 石河泰明, 浦岡行治, "GaN 系 MOS デバイスへの応用に向けた  $\text{SiO}_2$  ゲート絶縁膜の堆積手法の検討", 先進パワー半導体分科会第 2 回講演会, P-93, 大阪国際交流センター, 2015 年 11 月
7. 富永雄太, 上野勝典, 吉嗣晃治, 多田雄貴, 石河泰明, 浦岡行治, "高圧水蒸気処理を施した  $\text{SiO}_2/\text{GaN}$  縦型 MOS キャパシタの電気的特性評価", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-W541-8, 東京工業大学, 2016 年 3 月

## 謝辞

本研究を遂行し本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 浦岡行治教授に厚く御礼申し上げます。学生の発想や意思を最大限尊重して下さい、何不自由なく研究活動に一意専心出来たことは、筆者にとって大変有益且つ貴重な経験になりました。重ねて御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、有意義な御助言、御示唆を多く与えて頂き、懇切な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 柳久雄教授、石河泰明准教授、松井文彦准教授、矢野裕司助教(現 筑波大学大学院数理物理系科学研究科准教授)に深く感謝致します。

本研究に携わる機会を与えて下さり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 堀田昌宏助教(現 京都大学大学院工学研究科特定助教)に心より感謝申し上げます。本研究の遂行と発展は堀田助教の御指導なくして成し得ませんでした。

本論文第5, 6章で述べたデバイス試作や特性評価等全般において、共同研究の下、多大な御支援、御協力を賜りました福井大学大学院工学研究科 葛原正明教授、徳田博邦特命助教、Joel T. Asubar 講師、小林洋平氏、掛神拓也氏に深く感謝申し上げます。葛原教授、Joel 講師には、研究討議にも多くの時間を割いて頂き、大変多くの事を学ばせて頂きました。重ねて厚く御礼申し上げます。

本論文第5章で述べたXPS角度分解測定及び解析について、御支援、御協力を賜りました北海道大学量子集積センター 橋詰保教授、谷田部然治特任助教(現 熊本大学大学院自然科学研究科助教)に深く感謝申し上げます。両氏には学会活動等を通して多くの有益な御助言や御示唆を賜りました、厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたりウェハダイシング実験設備を御提供頂き、懇切な御支援を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 大田淳教授、野田俊彦助教に御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり原子層堆積装置に関する多くの御支援、御指導を賜り、親身に研究討議に御付合い頂いた三井造船株式会社 服部望氏に感謝致します。

窒化物半導体系異種接合界面評価に関して活発な御議論の機会を設けて頂いた富士電機株式会社 上野勝典氏、高島信也氏、江戸雅晴氏に深く感謝申し上げます。

固相における高圧水蒸気処理中の水熱反応機構について、長時間の活発な御討論に御付合い頂き、有益な御助言、御示唆を賜りました東北大学工学研究科 猪俣宏教授に深く感謝申し上げます。

学会活動や研究会等を通じて多くの有益な御助言、御教示を賜りました京都大学大学院工学研究科 須田淳准教授、名古屋工業大学大学院工学研究科 久保俊晴助教、株式会社富士通研究所 尾崎史郎氏、住友電気工業株式会社 眞壁勇夫氏、水江千帆子氏、株式会社ジェイテクト 保木井美和氏に深く感謝致します。

本研究の基礎的知見について懇切な御指導，御教示を賜り，研究者の在り方について多くの事を学ばせて頂いた黒田隆男氏に深く感謝致します。

*I would like to express my sincere gratitude to Prof. Andrei Vescan, Dr. Holger Kalisch, MSc. Hady Yacoub, and all members of the GaN Device Technology in RWTH Aachen University (Germany) for their support, technical advice, and aggressive discussions while I was staying in Aachen.*

著者が島根大学総合理工学部電子制御システム工学科に在学中，半導体異種接合界面評価に関する研究の機会を与えて下さり，大学院進学後も懇切な御指導を賜りました島根大学大学院総合理工学研究科 土屋敏章教授に厚く御礼申し上げます。

共通利用機器全般における管理，測定などで御支援を賜りました本学技術職員 岡島康雄氏，片尾昇平氏，藤田咲子氏，宮家和宏氏に深く感謝致します。

研究全般に関して丁寧な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 上沼睦典助教，藤井茉美助教，Juan Paolo Soria Bermundo 特任助教に感謝致します。実験設備運営等で御協力頂きました川平博敏氏，渡壁明雄氏に感謝致します。事務全般において多大な御支援を賜りました秘書 森田友紀子氏，高尾布由子氏に深く御礼申し上げます。

最後に，本研究の遂行にあたり筆者を支えて下さった情報機能素子科学研究室の皆様，友人，家族に心から感謝を申し上げ，謝辞の結びとさせていただきます。

2016年3月