高濃度 Si ドープ窒化アルミニウムからの 高いフィールドエミッション電流密度

嘉数 誠・小林 直樹

日本電信電話株式会社, NTT 物性科学基礎研究所 ㊟ 243 0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3 1

(2001 年 9 月 7 日受理)

High Field-emission Current Density from Heavily Si-doped Aluminum Nitrides

Makoto KASU and Naoki KOBAYASHI

NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation
3 1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243 0198

(Received September 7, 2001)

We have found that heavy Si doping is efficient for large field emission (FE) from AlN. For Si-doped AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.38 < x < 1$), from a linear relation between the applied bias and the anode-sample distance, we clarified the band-gap (the Al content) and Si-dopant-density dependences of the electric field necessary for FE, E_{FE} . As the band gap (the Al content) increases, E_{FE} decreases due to the lower electron affinity. As the Si-dopant density increases, E_{FE} decreases due to spontaneous formation of ridges with nanometer-order sharpness. Heavily Si-doped AlN showed a large FE current density of 0.22 A/cm^2 and high stability in FE current over time (fluctuation: 3 %).

1. は じ め に

窒化アルミニウム (AlN) の電子親和力は負¹⁾とも正の 0.6 eV^2)とも報告されているが, Si の 4.05 eV^3)に比べて非常に小さいことは確かであり, フィールドエミッションに大変有望な材料である。1996 年にノースカロライナ州立大学の Nemanich 教授のグループが $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.7$) の電子親和力は負であるという紫外光分光 (UPS) の結果¹⁾を報告して以来, 多くのグループが $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ によるフィールドエミッションの研究を開始したが^{4~6)}, これまでに数 $\mu\text{A/cm}^2$ ほどの低い電流密度しか得られていなかった。従来のフィールドエミッション測定に使われた $\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$ がアンドープであったことから, 我々は n 型ドーパントとなりうる Si をドーピングし, フィールドエミッションに必要な電子を試料表面に供給することによって, フィールドエミッション電流の増大を試みることにした。その結果, 高濃度 Si ドーピングによる

AlN からのフィールドエミッションの閾電界値の低下, 即ちフィールドエミッションの高効率化が観測された⁷⁾。また印加バイアスとアノード・試料間隔の線形関係からフィールドエミッションに必要な電界強度を求める手法により, バンドギャップ, ドーパント濃度という $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の物性とフィールドエミッション特性との関連を明らかにすることができた⁸⁾。これらはおそらく半導体の物性とフィールドエミッションの関連を明確に示した初めての実験結果であると思われる。また高濃度 Si ドープ AlN の Si はホストの Al を置換しており, 高濃度 Si ドープ AlN は固溶体, 即ち $\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y\text{N}$ 混晶を形成していることが明らかになっている^{9, 10)}。

2. 実 験 方 法

高濃度 Si ドープ AlN または $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は減圧 (300 Torr), 基板温度 1100 °C で有機金属気相成長法 (MOVPE) を用い n 型 ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 6 H-SiC (0001) 基板上に直接成長した。原料としてトリメチルアルミニウム (trimethylaluminum, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$), トリメチルガリウム

E-mail: kasu@will.brl.ntt.co.jp

(trimethylgallium, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$), アンモニア, シラン(SiH_4)を用いた。SiC 基板を用いた理由は, SiC と AlN の間の a 軸 (面内) での格子不整合が高々 1% であり, 両者の熱膨張率 ($4.6 \times 10^{-6}/\text{K}$) も殆んど等しく, 格子不整合や熱膨張率差に起因して AlN 層内に発生する転位が少ないためである。Si 原子濃度は二次イオン質量分析 (SIMS) またはオージェ電子分光法 (AES) で測定した。AES では酸素や炭素といった残留不純物は検知されなかった⁸⁾。アンドープおよび Si ドープ (Si 濃度 $2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) AlN (厚さ $0.2 \mu\text{m}$) の (0002) 反射の X 線回折ロックアップカーブの半値幅はこれまでの報告のほぼ最小である 100 s 未満であり, 我々の結晶が最高品質であることがわかっている¹¹⁾。

Fig. 1 (a) で示すようにフィールドエミッション測定装置は高電圧を印加してフィールドエミッション電流が測定できるように改造した高真空 ($< 1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) 装置である⁷⁾。アノードは W 製でロッド形状をしており, 断面の直径は 0.3 mm である。またアノードの端面は試料面に平行に, また非常に平坦 (ラフネス, $0.1 \mu\text{m}$ 以内) になるように研磨が施されている。またカソードである測定試料は約 $7 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の平面形状をしており, 電極は n 型 SiC 基板の裏面に形成した。

測定では, はじめに測定回路を STM のトンネル電流測定用にし, 10 V を印加したアノードを試料表面に近づけ, 1 nA 程度のトンネル電流が検知されたところで

Fig. 1 (a) Field emission measurement systems modified from scanning tunneling microscopy (STM). (b) From linear relation between the applied bias and the distance, the electric field necessary for field emission can be obtained reproducibly.

アノードのアプローチをやめる。その時のアノード・カソード間隔は数 nm 程度と考えられる。そのアノードの位置をアノード・カソード間隔の原点とし、次に測定回路を高電圧 (<4 kV) 印加可能なフィールドエミッション用に切り替え、アノードをカソードから一定の距離だけ離してからフィールドエミッション電流・電圧特性の測定を行った。アノード・カソード間隔の精度は 0.18 μm 以内である。アノード・カソード間隔はアノードの断面の直径より格段に狭く、アノード断面積は試料面積よりも格段に小さいため、アノード・カソードの測定系はアノード断面積と同じ面積を持つ平行平板と見なすことができる。フィールドエミッション時の電子はアノード端面直下の試料表面より一様に放出されると仮定し、フィールドエミッション電流密度はその電流をアノード断面積で割ることによって算出した。測定回路では電流計保護のための抵抗を直列接続しているが、それによる電圧降下は印加電圧に対し無視できるほど小さいため、この保護抵抗による電流の時間に対する見かけ上の安定化はない。後述するように AlN で観測された電流は時間的に安定しており、再現性もあり、また測定後の表面には放電の痕跡が無いため、AlN からの電流はマイクロアーク放電によるものではないと確認できる。

一般にフィールドエミッション電流・電圧特性での電圧には印加電圧の値がそのまま使用される。しかし AlN のようなワイドギャップ半導体では電極抵抗または層抵抗が高いため、それによる電圧降下が無視できない。また電極抵抗は試料間でばらつきが大きいので、フィールドエミッション電流電圧特性を再現性良く取ることは困難であった。我々は、Fig. 1 (b) のように、一定の電流 (実際には 1 nA) を得るために必要な印加電圧 ($V_1, V_2, \dots, V_4$) とカソード・アノード間隔 ($d_1, d_2, \dots, d_4$) との関係を実験的に求め、その傾きである電界強度をフィールドエミッションに必要な電界強度 (以後、フィールドエミッション電界強度と略す) と考えた⁸⁾。印加電圧に対して電極抵抗や層抵抗による電圧降下が一定であれば、それらの電圧降下はこのフィールドエミッション電界強度に寄与しない。そのためフィールドエミッション電界強度はフィールドエミッション特性を示す良い指標となると考えた。なお Fig. 1 (b) の右図の y 切片は電極抵抗や層抵抗による電圧降下に相当するが、生の実験結果では再現性がないため、Fig. 2, 3 では y 切片が零になるように電圧をシフトしている。フィールドエミッション電界強度である傾きには再現性があることは言うまでもない。

Fig. 2 Voltage vs. anode-sample distance of Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($N_{\text{Si}}: 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, thickness: 0.2 μm) for different Al mole fraction, x .

Fig. 3 Voltage vs. anode-sample distance of Si-doped AlN ($N_{\text{Si}}: 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) AlN for different Si dopant densities (N_{Si}).

3. Al_xGa_{1-x}N の物性とフィールドエミッション

Fig. 2 に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の各 Al 組成 x に対する、フィールドエミッション電流 1 nA を得るために必要な印加電圧とアノード・カソード間隔との関係を示す⁸⁾。Si ドープ濃度は $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に、厚さは 0.2 μm に固定した。印加電圧とアノード・カソード間隔との間の良い線形性は、先に仮定したアノード端面と表面との並行性および

Fig. 4 Atomic force microscopy images of AlN with different Si dopant densities (N_{Si}). (a) undoped, (b) N_{Si} : $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 5 Cross-sectional atomic-force-microscopy (AFM) image of a ridge (left). Facets in the hexagonal structure (right).

距離を変化させてフィールドエミッション電界強度を求める手法の妥当性を示すものと考えられる。 x を 0.38 から 1 まで増加させると、フィールドエミッション電界強度は 516 から $110 \text{ V}/\mu\text{m}$ に減少した。Fig. 2 の結果は、 x が増加するとバンドギャップが増加し、電子親和力が低下することを反映していると思われる。この傾向は Chung らが理論的に予想していたが¹²⁾、実験的に初めて示すことができた。またこの結果より、 $x = 1$ に相当する AlN が $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系の中で最もフィールドエミッションに適していることがわかった。

Fig. 3 に AlN における Si ドーパント濃度 (N_{Si}) 依存性を示す⁸⁾。Si ドーパント濃度を 5×10^{18} から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ まで増加させるとフィールドエミッション電界強度は 240 から $87.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ に減少した。我々は文献 7 で、

Fig. 9 Red, green, blue light emission from phosphors excited by field-emitted electrons. The luminance was $1200 \text{ cd}/\text{m}^2$.

Si ドーピングによるフィールドエミッション閾電圧値の減少を報告しているが、その電圧は AlN 層抵抗による電圧降下を含んでおり、自由電子が Si ドナーから形成されると同時に、Si ドーピングにより形成された Si 不純物バンドを自由電子がホッピング伝導し、試料表面に到達し、それがフィールドエミッションを起すと説明した。実際、AlN 中の Bohr 半径は、比誘電率 9.14、有効質量 0.33 の値を用いて計算すると 1.5 nm になる。これより $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の不純物濃度で、不純物周囲の波動関数の重ね合わせが生じ、不純物準位を介した電子のホッピング伝導が可能となると考えられるが、実際に $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上でフィールドエミッションの閾電圧値の減少が観測される。しかし Fig. 3 のフィールドエミッション電界強度には、ホッピング伝導のような AlN 層内での効果は含まれていないから、ホッピング伝導とは別の機構を考える必要がある。

そこで我々はアンドープおよび Si ドープ AlN 表面の AFM (原子間力顕微鏡) 観察を行った。その表面像を Fig. 4 に示す^{13, 14)}。アンドープ AlN では単分子層 (c 軸の格子定数 4.98 の半分) の段差を持つステップが観察された。テラス幅は 50 nm 程度であり、このステップ構造はステップフロー成長を示している。しかし Si ドーピングした AlN 表面ではリッジ (畝) 構造が全面に観察され、また Si 濃度が高いほどリッジは鋭くなることがわかった。さらに Fig. 5 のようにリッジの断面を観察すると側面は基板面、即ち (0001) 面に対して約 61 度の角度を持っていることがわかった。このことから側面は (10 $\bar{1}$ 1) 面方位を持っており、Si を高濃度にドーピングすると (10 $\bar{1}$ 1) 面の形成エネルギーが低下する効果によってファセット成長が起こったものと考えられ

る。またリッジの先端に注目すると、先端の基板面に平行なファセット面の幅は高々 3 nm である。このような先端の成長停止面は、選択成長などで鍾構造ができる場合に必ず観察されるものである。GaN や GaAs で観察される成長停止面の幅は数十 nm 以上あるので、それに比べると AlN のリッジの先端はナノメートルオーダーで大変鋭い。この理由は AlN では Al-N 結合が強いため、成長中の Al 原子の表面拡散速度が小さく、また表面から気相への脱離が遅いためであると考えられる。

このようにリッジが形成されると電圧印加時に電界がリッジ先端近傍で集中するため、効率良くフィールドエミッションが起こることが予想される。これを理論的に確かめるために、完全に平坦な表面とリッジ構造が形成された表面におけるフィールドエミッション時のポテンシャルを He らの方法¹⁵⁾によって計算した。各リッジは双曲面と近似し、曲率半径は AFM 断面図から 90 nm にした。その結果を Fig. 6 に示す¹⁴⁾。電圧、距離等のパラメーターは文献 7 で閾電圧値が得られた条件、即ちフィールドエミッション電流が流れ始める条件に合わせている。フィールドエミッション時のポテンシャル U は、真空中の電子とカソード内の鏡像との間のクーロン相互作用による鏡像ポテンシャル U_i とカソード・アノード間の印加電圧によるバイアス相互作用によるポテンシャル U_b の和である。そのポテンシャルの極大エネルギーは古典論的なエネルギー障壁の高さである。計算によれば、平坦面では鏡像ポテンシャル U_i は $-q^2/4z$ であり、バイアスポテンシャル U_b は $-V_0(z/d)$ である。ここで q は電子の電荷、 z は表面からの距離、 V_0 はアノード電圧、 d はアノード・カソード間隔である。リッジ形成により U_i はほぼ一定の割合で減少するが、その変化はバ

Fig. 6 Calculated potential profiles for flat surface (a) and ridge surface (b). The applied bias and the distance are the same as those used in the experiments.

Fig. 7 Field-emission current vs. applied bias for Si-doped AlN ($N_{\text{Si}}: 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, thickness: $0.8 \mu\text{m}$). The anode diameter was 0.3 mm . The anode-sample distance was $5.4 \mu\text{m}$.

イアスポテンシャル U_b の変化に比べて無視できる位小さい。むしろリッジ形成によりバイアスポテンシャル U_b は, Fig. 6 (b) からわかるように, 低エネルギー側に凸になるように変化する。計算の結果, 平坦面 (Fig. 6 (a)) ではポテンシャルの極大値, 即ちエネルギー障壁の高さは真空準位を基準に -0.2 eV であるのに対して, リッジ面 (Fig. 6 (b)) ではポテンシャルの極大値は -1.7 eV まで低下する。このことより, 電界放出できる電子が増えて, 電流が増大したものと思われる。

Fig. 2, 3 で得られた Al 組成, ドーパント密度依存性を元に条件を最適した, Si 濃度 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $0.8 \mu\text{m}$ の AlN を用いてフィールドエミッション電流電圧特性を測定した。その結果, Fig. 7 で示すように $155 \mu\text{A}$ の最大電流値を得た⁸⁾。この電流値をアノードの断面積で割り電流密度に換算すると 0.22 A/cm^2 となった。Zhu らによってダイヤモンドの最大電流密度は 30 mA/cm^2 と報告されているが¹⁶⁾, AlN の値はダイヤモンドの約 7 倍に相当し, 現時点で半導体の最高値である。

ディスプレイなどの応用上, フィールドエミッション電流の時間に対する安定性は重要である。その変動が大きいとちらつきという形で現れるからである。Fig. 8 に時間に対するフィールドエミッション電流の変動を示す⁷⁾。Si では電流の平均値に対する変動率は 27% であるのに対して, AlN では高々 3% にすぎなかった。AlN の 3% の変動率はディスプレイの応用上許容される範囲内にある。

Fig. 8 Stability against time of field emission current of heavily Si-doped AlN ($N_{\text{Si}}: 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) and n-type Si wafer.

高電界下の表面近傍ではフィールドエミッション電子で励起された残留ガスが正イオン化し, 表面をスパッターしたり, 表面原子が負イオン化して真空中に脱離しアノードをスパッターし, 結果としてマイクロアーク放電が起こる。しかし AlN は Al-N 結合が非常に強く, マイクロアーク放電が起こりにくい。これが高い電流密度と高い時間的安定性が得られる理由であると考えている。

ディスプレイへの応用の可能性を調べるために, アノードを画紙型にし, 試料側の断面にカラー CRT で一般に使われる蛍光体 P-22 を塗布し, フィールドエミッション電子で励起した蛍光体からの発光を観察した。その写真を Fig. 9 に示す¹¹⁾。三原色で発光している様子がわかる。P-22 蛍光体が高電圧仕様であり, その最適条件に合わせ, アノード・試料間隔を数十 μm , 印加電圧を 4 kV 程度と高めに設定した。発光の輝度は約 1200 cd/m^2 で, 通常使用時の CRT の輝度が約 200 cd/m^2 であることからわかるようにディスプレイ応用上十分な輝度であった。

4. ま と め

本研究で明らかになった高濃度 AlN のフィールドエミッション機構をまとめると Fig. 10 のようになる。電子はドーピングされた Si から供給され, Si がギャップ中に形成した不純物準位をホッピング伝導して表面に供給される。表面に到達した電子は不純物準位から直接真空中へ電界放出されているものと思われる。AlN は元々電子親和力が小さく, さらに Si ドーピングによって形

Fig. 10 Field-emission mechanisms of heavily Si-doped AlN.

成されたリッジによってエネルギー障壁が低下するので、フィールドエミッションが高効率化したものと考えている。AlN 中の電子の伝導機構、電界放出の出発点となる表面準位の解明は今後の研究課題である。今回得られた依存性による最適化の結果、ダイヤモンドの約7倍の 0.22 A/cm^2 という半導体では最高の電流密度を得た。これは高濃度 Si ドープ AlN がフィールドエミッションに有望な材料であることを示している。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご指導を頂く石原 直 NTT 物性科学基礎研究所所長、向井孝彰 同量子物性研究部部長に感謝致します。

文 献

- 1) M.C. Benjamin, M.D. Bremser, T.W. Weeks, S.W. King, R.F. Davis and R.J. Nemanich: Appl. Surf. Sci. **104/105**, 455 (1996).
- 2) C.I. Wu, A. Kahn, E.S. Hellman and D.N.E. Buchanan: Appl. Phys. Lett. **73**, 1346 (1998).
- 3) 例えば S.M. Sze: Physics of Semiconductor Devices 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) p. 850.
- 4) T. Sowers, J.A. Christman, M.D. Bremser, B.L. Ward, R. F. Davis and R.J. Nemanich: Appl. Phys. Lett. **71**, 2289 (1997).
- 5) T. Kozawa, T. Ohwaki, Y. Taga and N. Sawaki: Appl. Phys. Lett. **75**, 3330 (1999).
- 6) M. Deguchi and T. Uenoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L 641 (2000).
- 7) M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **76**, 2910 (2000).
- 8) M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **79**, 3642 (2001).
- 9) M. Kasu, Y. Taniyasu and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **40**, L 1049 (2001).
- 10) Y. Taniyasu, M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **79**, Dec. 24 (2001).
- 11) M. Kasu and N. Kobayashi: J. Cryst. Growth **221**, 739 (2000).
- 12) M.S. Chung, P.H. Cutler, N.M. Mislovsky and N. Kumar: J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 919 (2000).
- 13) M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **78**, 1835 (2001).
- 14) M. Kasu and N. Kobayashi: Physica Status Solidi (a) **188**, 779 (2001).
- 15) J.H. He, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky, T.E. Feuchtwang, T.E. Sullivan and M. Chung: Surf. Sci. **246**, 348 (1991).
- 16) W. Zhu, G.P. Kochanski and S. Jin: Science **282**, 1471 (1998).