窒化物半導体異種接合の界面評価と制御

橋詰 保・谷田部然治・佐藤威友

北海道大学 量子集積エレクトロニクス研究センター
〒060-0814 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

(2013 年 10 月 4 日受付；2013 年 10 月 29 日掲載決定)

Interface Characterization and Control of GaN-based Heterostructures

Tamotsu HASHIZUME, Zenji YATABE and Taketomo SATO

Research Center for Integrated Quantum Electronics, Hokkaido University,
Nishi-8, Kita-13, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0814

(Received October 4, 2013 ; Accepted October 29, 2013)

Interface properties of GaN-based heterostructures have been characterized. Schottky contacts on dry-etched n-GaN layers showed leaky I-V characteristics. An anneal process at 400°C was effective in recovering the rectifying characteristics. To characterize interface properties of Al₂O₃ insulated gates on AlGaIn/GaN structures with and without the inductively coupled plasma (ICP) etching of AlGaIn, we have developed a C-V calculation method taking into account electronic state charges at the Al₂O₃/AlGaIn interface and a photoassisted C-V technique utilizing photons with energies less than the bandgap of AlGaIn. It was found that the ICP etching caused the monolayer-level interface roughness, disorder of the chemical bonds and formation of various types of defect complexes at the AlGaIn surface, resulting in poor C-V characteristics due to high-density interface states at the Al₂O₃/AlGaIn interface.

KEYWORDS : GaN, heterostructure, interface state, ICP, C-V

1. は じ め に

トランジスタの動作時のオン抵抗 (R_{on}) は、以下の近似式で比較できる。

$$R_{on} = \frac{V_B^2}{\epsilon \mu E_{max}^3} \quad (1)$$

ここで、 V_B は動作電圧、 ϵ と μ は誘電率と移動度、 E_{max} は絶縁破壊電界である。窒化ガリウム (GaN) や炭化ケイ素 (SiC) は、Si と比較して約 10 倍の絶縁破壊電界 E_{max} を有するため、オン抵抗を Si 素子より 2 ケタ以上低減でき、ジュール損失を著しく抑制することができる。このため、GaN と SiC は超低損失パワー素子用材料として期待され、両者は同等の材料ポテンシャルを持っている^{1,2)}。

GaN 系材料の特長は、異種 (ヘテロ) 接合を巧みに利用できる点にある。Fig. 1 に示すように、ヘテロ接合

界面に高密度・高移動度の 2 次元電子層 (2DEG) を形成することができ、単純な構造の横型素子 (高電子移動度トランジスタ: HEMT) において非常に低いオン抵抗を実現している²⁾。さらに最近では、大口径 Si 基板上への結晶成長が可能となり、GaN 結晶基板が研究途上であるという点やコスト面での欠点をカバーし、GaN-on-Si 素子は実用化への開発が猛烈な勢いで進展している³⁾。

Fig. 1. (color online). GaN-based heterostructure including two-dimensional electron gas (2DEG).

Fig. 2. (color online). Recessed gate AlGaIn/GaN HEMT structure.

電力変換器（インバータ）応用に関しては，故障時の負荷保全の観点から，スイッチング用トランジスタにノーマリオフ動作（ゲート入力なしの場合にオフ状態）が要求される。**Fig. 2**に，GaN系素子で一般的に用いられるAlGaIn/GaNトランジスタを示すが，ノーマリオフ動作を実現するために「リセスゲート構造」を採用する例が多く，ドライエッチングによりゲート部のみに溝構造を形成し，直下の2DEGを空乏化させる。このため，ドライエッチングが表面特性および接合特性に与える影響を詳細に評価する必要がある。

また，絶縁膜利用は，ゲート構造および表面安定化構造に欠かせない。特に，ノーマリオフ素子における順バイアス印加時の障壁を形成する上で，絶縁ゲート構造は重要である。また，高温環境での動作がGaNトランジスタに期待されているため，ゲート接合部の化学的安定性の点から，金属ゲートと比較して絶縁ゲート構造は格段に優れている。さらに，アクセス領域の表面準位の低減や表面安定化にとっても，絶縁膜利用は不可欠である⁴⁾。

そこで本稿では，ドライエッチングされた表面の特性および絶縁膜/AlGaInの界面特性の評価の例を報告する。

2. ドライエッチング面に形成したGaNショットキー接合の評価

Fig. 3に試料構造を示す。低転位密度自立基板上にMOCVD法でn-GaNを成長した試料を用いた。n-GaN層のSiドーピング密度は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。誘導結合プラズマ（ICP）を利用してGaN表面を50 nmエッチングした。ICPプラズマ支援プロセスでは， Cl_2/BCl_3 混合ガスを用い， μ 波電力300 W，バイアス電力5 Wとした。エッチングレートは約10 nm/minである。後処理として，室温にてオゾンUVアッシングを行った。エッチング面にNiショットキー接合を形成した。ICPエッチングを行っていないショットキー接合を標準試料とした。

Fig. 3. (color online). Schottky diode structure using n-GaN layer grown on a free-standing GaN substrate.

Fig. 4. (color online). I-V characteristics of n-GaN Schottky diodes.

Fig. 4に室温のI-V特性を示す。ICPエッチングなしの標準試料は良好な特性を示し，理想因子は1.08，障壁高は1.0 eVであった。また，低い逆方向漏れ電流が観測され，その温度およびバイアス依存性は，熱励起電界放出モデルによる計算と良く一致した。一方，ICPエッチングを行った接合は，非常にリーキーな特性を示した。ICPプロセスにより，高密度の欠陥がGaN表面に生成され，障壁高の低下を含むポテンシャル変化により，トンネル輸送成分が大幅に増加したと思われる^{5~7)}。

N_2 雰囲気中，400℃の熱処理を行うと，I-V特性の回復が観測された。しかし，逆方向漏れ電流のバイアス依存性は標準試料より強く，かつ，温度依存性は熱励起電界放出モデルに従わない結果となった。これらは，ICPプロセスにより誘起されたGaN表面欠陥が，熱処理により完全に回復していないことを示している。

3. ICP エッチングした AlGaIn 表面を含む $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 構造の容量-電圧特性

3.1 基本 C-V 特性

Fig. 5 に, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 構造の模式図を示す。ICP を利用して AlGaIn 表面をエッチングした試料とエッチングしない試料を準備した。ICP プラズマ支援プロセスの条件は, 上述の GaN の場合と同様である。アルミナ膜は原子層堆積 (ALD) 法により形成し, 膜厚は 20 nm とした。まず, 断面 TEM 像の観察を行った。ICP エッチング前は AlGaIn 膜厚は 34 nm であり, エッチング後は 27 nm であったため, エッチング深さは 7 nm と求められた。また, エッチング後の界面は比較的良好な平坦性を示したが, 1 原子層程度のステップが多数観測された。

Fig. 6 に C-V 測定結果を示す。二つの試料とも 2-step の曲線を示し, これは HEMT-MOS 構造に特有の特性で

Fig. 5. (color online). $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ structure with and without ICP-etching of AlGaIn surface.

Fig. 6. (color online). C-V characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ structures with and without the ICP etching of AlGaIn surface.

ある^{8~10})。エッチング試料では, Al_2O_3 層容量と AlGaIn 障壁層容量の合成容量 (C_{total}) が増加し, 増加量は AlGaIn 層のエッチング深さ 7 nm に正確に一致した。また, 2 DEG 空乏のしきい値 (V_{TH}) は浅くなり, これも AlGaIn 障壁層が薄くなったことと一致する。エッチング後も二つのステップは観測され, AlGaIn 表面のポテンシャル制御は著しく乱されていない。

この C-V 特性を理解するために, 数値計算を行った。計算には, 分極電荷と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面の電子捕獲準位を仮定した。また, Shockley-Read-Hall (SRH) 統計に基づいた界面準位からの電子放出時定数を考慮し, C-V 測定の掃印時間内に応答する準位のみを電荷変化に取り入れた^{8,11})。Fig. 7 に計算結果の一例を示す。実線は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面に電位準位を仮定しない場合の理想 C-V 曲線である。順バイアス側と逆バイアス側のポテンシャル分布を Fig. 8 に示す。順バイアス領域の一定容量は Al_2O_3 の絶縁膜容量に相当する。また, 0 ~ -8 V の一定容量は, Al_2O_3 膜と AlGaIn 膜の合成容量に対応している。

次に, Fig. 7 の挿入図に示す分布を仮定して, 界面準位の影響を調べた。界面準位の影響は主として C-V 特性の順バイアス領域に出現する。Fig. 8 (a) に示すように, この領域では E_F は AlGaIn の禁制帯内に位置するため, バイアス変化により界面準位の占有確率は変化する。また, E_F 近傍の界面準位は伝導帯下端より比較的浅いエネルギーを持つため, E_F 以上の準位からの電子放出時定数は小さい。したがって, 通常の MOS 構造の特性と同様に, 界面準位のイオン化による過剰電荷が C-V 曲線の傾きを減少させ, その度合いは準位密度に依存する。界面準位密度がきわめて高い場合, 順バイアス

Fig. 7. (color online). Calculated C-V curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ structure.

Fig. 8. (color online). Band diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ structure at (a) $V_G = +2\text{ V}$ and (b) $V_G = -8\text{ V}$.

領域での容量増加は観測されず、一定容量 (C_{total}) が広い領域で続くことになる。

一方、しきい値電圧近傍のバイアスでは、Fig. 8 (b) に示すように、 E_F が AlGaIn の価電子帯上端よりはるかに低いエネルギー位置にあるため、界面準位の占有確率がバイアスに依存しない。このため、このバイアス領域では、イオン化した界面準位は固定電荷のごとくふるまい、主としてしきい値電圧シフトにその影響が現れる。これは、通常の MOS 構造の C-V 特性と大きく異なる点である。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面の電子準位の大部分は、伝導帯への電子放出時定数が室温で非常に大きくなるため、しきい値電圧シフトは見かけ上小さくなり、イオン化した界面準位電荷を正確に求めることが難しい (室温でも界面準位は凍結状態)。特にゲート電圧掃印が負バイアス領域に限られている場合、界面準位への電子捕獲が十分ではなく、見かけ上のしきい値電圧シフトは非常に小さくなる。このような場合、界面準位密度を過小評価する例が多く、結果の引用には注意を要する。

3.2 フィットティングと光支援 C-V 法による界面準位密度分布の推定

以上の解釈を基盤として、fitting による界面準位密度の算出を行った。Fig. 9 (a) に、ICP エッチングを行った試料の実験値と計算値の比較を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面に電子捕獲準位を仮定しない場合、理想 C-V 曲線は二つのステップとも急峻な変化を示す。しかし、実験値では、順バイアスにおいて、C-V 曲線の傾きは緩く、かつ、容量の立ち上がり電圧が正バイアス方向にシフト

Fig. 9. (color online). (a) Comparison between the calculated and experimental C-V curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ structures with the ICP etching process. (b) Interface state density distribution used in the calculation.

していることがわかる。そこで、界面準位を仮定した計算により C-V 曲線の傾きと立ち上がり電圧の変化を再現することができた。この fitting 結果をもとに、界面準位密度分布の推定を行った。Fig. 9 (b) に推定された密度分布を示す。SRH 統計による、界面準位からの電子放出時定数は次式で与えられる。

$$\tau = \frac{1}{\sigma_{th} v_{th} N_c} \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 σ_{th} は捕獲断面積であり、計算では $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を採用した。 v_{th} はキャリア熱速度、 N_c は伝導帯有効状態密度、 E_T は伝導帯下端からの準位のエネルギーである。Fig. 9 (b) の太い実線で示す電子準位が、C-V 測定に応答していると判断できる。一方、破線で示された分布は、ゲート電圧掃印により、たとえ電子占有関数が 0 になったとしても、きわめて大きな放出時定数のために、電子を捕獲した状態を保持し、「凍結準位」として振る舞うため、C-V 結果に顕著な影響を与えない。こ

Fig. 10. (color online). Schematic illustration of photoassisted C-V method.

のように、室温 C-V 測定から得られる界面準位の情報は、AlGaIn の禁制帯幅の 1/4 程度に限定され、禁制帯中央より深い電子準位の検出は難しい。

この問題を解決するために、光支援 C-V 法を開発した⁸⁾。原理図を Fig. 10 に示す。暗状態で順バイアス印加により、バンドをほぼフラット状態にする（酸化膜容量が目安）。ここで、界面準位のほぼすべてが電子を捕獲した状態である。次に暗状態のまま逆バイアスに掃印し、2 DEG 空乏（容量値はほぼ 0）のバイアスで、Al-GaIn の禁制帯幅以下のエネルギーを持つ単色光を照射する。Fig. 10 の上図に示すように、単色光エネルギーに対応した界面準位から電子放出が生じ、界面電荷変化をもたらす。次に、単色光を off し、暗状態で正バイアス方向に C-V 測定を再開すると、界面電荷変化量に対応した C-V 曲線の並行シフトが観測される（負バイアス方向）。Fig. 10 の下図に示すように、単色光のエネルギーを変化させて、光支援 C-V 測定を行うと、C-V シフト電圧は単色光のエネルギーに対応して大きくなる。

Fig. 11 に測定結果の 1 例を示す。AlGaIn の禁制帯幅以下のエネルギーを持つ単色光の照射により、C-V 曲線がほぼ完全な平行シフトを示している。これは、Fig. 8 に示したように、禁制帯中央より深い準位が「凍結状態」にあることを証明した結果である。光照射による電圧シフト量から、次の簡単な式を使って、準位密度を算出できる。

$$D_{it}(E=E_{AV}) = \frac{C_{TOTAL} \cdot \Delta V_2}{q \cdot \Delta h\nu} \quad (3)$$

ここで、 C_{TOTAL} は Al₂O₃ 層と AlGaIn 層の直列合成容量

Fig. 11. (color online). Photoassisted C-V characteristics of Al₂O₃/AlGaIn/GaN structure with the ICP etching.

Fig. 12. (color online). State density distributions at the Al₂O₃/AlGaIn interface determined by the photoassisted C-V and the fitting analysis.

であり、 ΔV_2 は電圧シフト量、 $\Delta h\nu$ は二つの単色光のエネルギー差である。

Fig. 12 に光支援 C-V 法と fitting 法により算出した、Al₂O₃/AlGaIn 界面の電子準位密度分布を示す。HEMT-MOS 構造を用いて算出した初めての例である。禁制帯中央付近に最小値を持つ U 字分布を示した。ICP エッチングを行っていない試料では、準位密度の最小値は $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ を下回る値となったが、注意深く形成した Al₂O₃/GaIn 界面の場合より数倍高い値である¹²⁾。界面準位密度は下地結晶が含む欠陥密度に関連している可能性がある。

一方、ICP エッチングされた AlGaIn 面に形成した試料では、界面準位密度が約 1 ケタ増加している。**Fig. 13** に Al₂O₃/AlGaIn 界面の断面 TEM 像を示すが、ICP エッチング後の AlGaIn 表面には原子層オーダーのステップ

Fig. 13. (color online). TEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ interfaces (a) with and (b) without the ICP etching of the AlGaIn surface.

が多数観測された。これより、格子結合の乱れが発生し、ステップエッジを中心に高密度のダンダリングボンドが存在すると思われる、エネルギー的に連続分布を持つ界面準位密度が増加したと考えられる。また、主たるエッチング反応は、塩素ラジカルとの反応によるGaおよびAl塩化物の生成とその気相中への離脱である。しかし、副反応として、 NCl_3 等の生成の可能性もあり、また塩化物の蒸気圧が低いことから、AlGaIn表面で窒素空乏が生じている可能性がある。このため、ICPエッチング後のAlGaIn表面は窒素空孔に関連した表面欠陥を含んでいる可能性があり、これも界面準位増加の要因の一つと考えられる。実際、Fangらは¹³⁾、ICPエッチングしたn-GaN表面にショットキー接合を形成し、DLTS法により窒素空孔に関連する深い準位を検出している。

4. ま と め

ドライエッチングされたGaInおよびAlGaIn表面の特性を評価した。ICPエッチングを行ったn-GaN表面に形成したショットキー接合は、オーミック特性に近い非常にリーキーな特性を示した。高密度の欠陥がGaIn表面に生成され、障壁高の低下を含むポテンシャル変化に

より、トンネル輸送成分が大幅に増加したと思われる。400℃の熱処理によりI-V特性は改善したが、表面に導入された欠陥は完全には回復しない。次に、AlGaIn/GaInヘテロ接合に Al_2O_3 絶縁ゲートを形成し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面の電子準位密度分布を推定した。界面準位からの電子放出時定数を考慮する数値計算により、実験的C-V曲線を説明することができた。さらに、fitting法と光支援C-V法により界面準位密度分布を算出し、ICPエッチングされたAlGaIn面に形成した試料では、エッチングを行わない場合と比較して、界面準位密度が約1ケタ程度増加することが明らかになった。AlGaIn表面における原子層レベルのステップ、化学結合の乱れ、および表面結晶欠陥が、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面の高密度電子準位の生成に関与していると思われる。

文 献

- 1) 木本恒暢: 応用物理 **80**, 673 (2011).
- 2) 葛原正明: 応用物理 **81**, 464 (2012).
- 3) "Special Issue on GaN Electronic Devices": IEEE Trans. Electron Dev. **60**, no. 10, (2013).
- 4) 橋詰 保: 応用物理 **81**, 479 (2012).
- 5) T. Hashizume and H. Hasegawa: Appl. Surf. Sci. **234**, 387 (2004).
- 6) T. Hashizume, S. Ootomo and H. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **83**, 2952 (2003).
- 7) C. Lee, H. Sekiguchi, H. Okada and A. Wakahara: Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 076503 (2012).
- 8) C. Mizue, Y. Hori, M. Miczek and T. Hashizume: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 021001 (2011).
- 9) M. Tapajna and J. Kuzmik: Appl. Phys. Lett. **100**, 113509 (2012).
- 10) S. Huang, Q. Jiang, S. Yang, Z. Tang and K.J. Chen: IEEE Electron Dev. Lett. **34**, 193 (2013).
- 11) M. Miczek, C. Mizue, T. Hashizume and B. Adamowicz: J. Appl. Phys. **103**, 104510 (2008).
- 12) Y. Hori, C. Mizue and T. Hashizume: Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 080201 (2010).
- 13) Z.-Q. Fang, D.C. Look, X. -L. Wang, J. Han, F.A. Khan and I. Adesida: Appl. Phys. Lett. **82**, 1562 (2003).