

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：

立方晶窒化物半導体薄膜の RF-MBE 成長

指導教員： 尾鍋 研太郎 教授



学籍番号： 56116

氏名： 河野 雅俊

平成¹⁹年1月

目次

第 1 章 序論

1.1	窒化物半導体の研究の発展	3
1.2	光・電子素子材料としての窒化物半導体.....	4
1.2.1	光素子材料として	4
1.2.2	電子素子材料として	5
1.3	窒化物半導体の結晶構造	5
1.4	立方晶窒化物半導体の格子不整合度	7
1.5	立方晶窒化物半導体の利点	8
1.6	c-GaN の光学特性と電気特性.....	8
1.7	本研究の目的	9
1.8	本論文の構成	9

第 2 章 実験装置及び評価方法

2.1	分子線エピタキシー法(MBE 法).....	10
2.2	エピタキシャル層の評価方法	12
2.2.1	反射高エネルギー電子線回折	12
2.2.2	走査型電子顕微鏡	15
2.2.3	原子間力顕微鏡	16
2.2.4	X 線回折法	17
2.2.5	六方晶相と双晶混入形態とその評価方法	19
2.2.6	フォトルミネッセンス分光法	22
2.2.7	van der Pauw 法によるホール効果測定.....	24

第 3 章 GaAs(001)基板上への立方晶 GaN 成長

3.1	成長前処理	26
3.2	成長手順及び成長条件	27
3.3	成長温度の校正	29
3.4	サーマルクリーニングと GaAs buffer 層の成長.....	30
3.5	LT-GaN 層の成長	33
3.6	作製試料について	36

第 4 章 立方晶 GaN の評価

4.1	RHEED 観察.....	37
4.2	SEM 観察.....	43
4.3	AFM 観察	45

4.4	X 線回折測定による構造評価	48
4.4.1	$2\theta/\omega$ スキャン測定	48
4.4.2	ω スキャン測定	50
4.4.3	逆格子空間マッピング測定	53
4.5	光学特性	60
第 5 章	塩酸エッチング後の立方晶 GaN の評価	
5.1	塩酸エッチングについて	68
5.2	電気伝導特性	69
5.3	光学特性	83
5.4	表面の SEM 観察	89
5.5	顕微ラマン分光測定	94
第 5 章	総括	98
参考文献		
謝辞		

第1章 序章

1.1 窒化物半導体の研究の発展について

GaNを始めとする窒化物半導体は青色半導体 LED の開発に促されて[1,2]、急速に結晶成長技術および物性研究が発展している。GaN は融点が 2000°C 以上[3]の高融点かつ窒素の平衡蒸気圧が高いため、融液からの成長方法では作製が困難であったが、1969 年に Maruska らが HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)法によって GaN の単結晶薄膜の作製を行ったが結晶品質に問題があった。しかし、そのバンドギャップが 3.4eV 程度の直接遷移型半導体であることを報告したため[4]、青色発光素子への応用が期待された。だがその結晶成長の困難さから 80 年代になるとその研究例は減少した。だが、1986 年に Amano らが MOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)法を用いたサファイア上の GaN 成長において、低温堆積緩衝層上を用いることで、電気的・光学的特性が飛躍的に向上することを発見した[5]。その後研究例は増加し、90 年代初頭には GaN 青色半導体 LED[1,2]が実用化した。現在も GaN デバイスの研究開発は盛んに行われており、GaN のワイドギャップおよび直接遷移という特徴を生かして青色・紫外領域の発光デバイスや、より発光強度が高く安定出力可能なレーザーダイオードの開発が進んでいる[6]。また、GaN は高融点で化学的にも安定であるという特徴もあるため、GaN を用いた MESFET(Metal Semiconductor Field Effect)[7,8]、大電力、高周波動作の HEMT(High Electron Mobility Transistor) [9]、 HFET(Heterostructure Field Effect Transistor) [10]、MODFET(Modulation Doped Field Effect Transistor) [11]などの開発が進められている。

1.2 光・電子素子材料としての窒化物半導体

1.2.1 光素子材料として

GaN 半導体はワイドギャップ[12]・直接遷移型という性質を活かして特に青色発光素子材料として研究開発が進められてきた。図 2.1 に III-V 化合物半導体材料の格子定数とバンドギャップエネルギーを示す。AlN、GaN、InN などの III 族窒化物半導体は、紫外～赤外領域までの発光が可能であり、GaAs や他の III-V 族半導体では実現できない発光領域を含んでいる。GaN と同じワイドギャップである ZnSe、SiC 系の研究もなされてきたが、ZnSe 系については格子整合可能な基板の制限から 500nm 以下の発光素子の作製が困難であり、また SiC についてはダブルヘテロ構造を作製するのに必要な混晶材料がないことや間接遷移型であるという問題点がある。

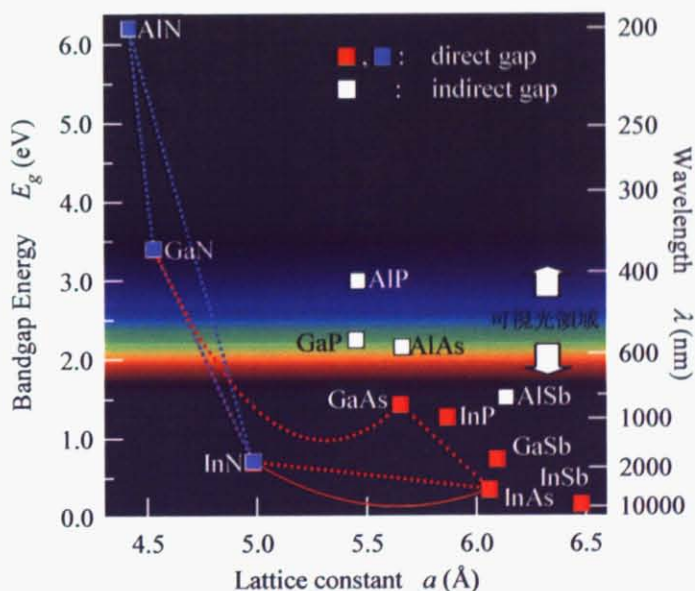


図1.1 III族窒化物半導体の
禁制帯幅と格子定数の関係

1.1.3 電子素子材料として

現在、POWER-MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)やIGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)などの電力変換デバイスには主にSiが用いられており、これまで損失を減らすために微細加工技術を駆使し素子の集積化など構造に工夫がなされてきた。しかし高集積になるにつれて、動作可能な温度が125℃であるということもあり、大容量・大電流が要求されるところでは動作を要する温度限界に近づいている。

窒化物半導体はSi比べて、物理的、化学的に安定であり、高融点・高い絶縁破壊電圧・高い電子移動度を有することから、高温・高パワー・高集積密度度・高周波デバイスとしての応用が検討されている。例えば、GaN半導体の電子デバイスとして、高周波動作の限界である遮断周波数にして100GHzを超えるFETが実現されている[13]。また、GaNは電子飽和速度がGaAsよりも大きいため超高周波・高出力のトランジスタなどの新しいデバイスへの応用が期待されており、さらに従来のGaAsなどに代表されるIII-V化合物半導体のようにヒ素やリンといった人体または環境に対して有害な物質が含まれていないため、環境負荷が少ない材料系としても注目され、その研究例はますます増加している。

1.3 窒化物半導体の結晶構造

III-V化合物半導体の結晶構造は、図1.2に示すように立方晶の閃亜鉛鉱型と六方晶のウルツ鉱型に分けられる。両者の違いは、第三近接の異種原子に注目したとき、六方晶の[0001]方向と立方晶の[111]方向を軸にして相対的に60度回転しているか否かである。イオン結合性が共有結合性に比べて弱い場合には、第三近接異種原子同士がより遠い閃亜鉛鉱型をとり、イオン結合性がより強い結晶では異種原子同士が引き合い、第三近接異種原子の距離がより近くなるウルツ鉱型を採る。

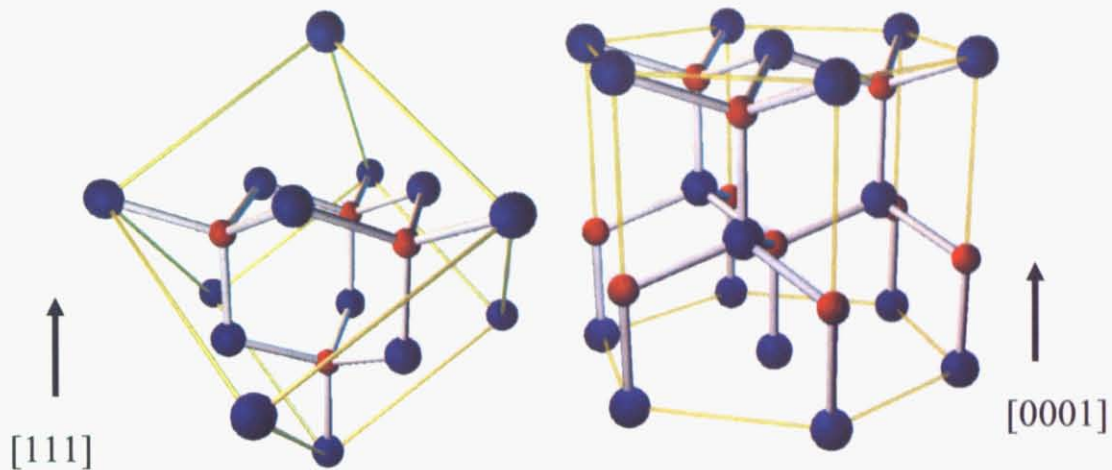


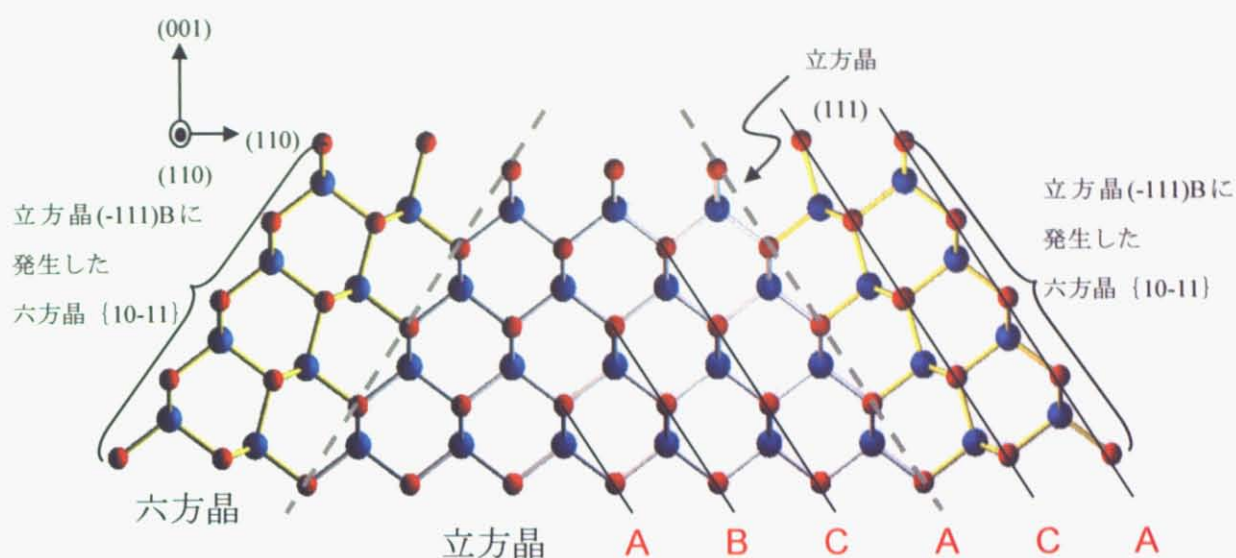
図1.2 III族窒化物半導体の結晶構造 (左)立方晶 (右)六方晶

GaAsなど多くのIII-V及びII-VI化合物は閃亜鉛鉱型である。AlN、GaN、InNは窒素原子の高い電気陰性度によりイオン結合性が強く、ウルツ鉱型（六方晶）を安定相としている。

窒化物半導体は通常の熱平衡に近い結晶成長条件では安定相として六方晶構造をとるが、GaAsなどの立方晶基板の(001)面上に成長を行うとある条件の下では立方晶構造が得られる[14, 15]。

しかし、閃亜鉛鉱型構造（立方晶）とウルツ鉱型の凝集エネルギー差は10meV/atom程度[16]と小さいために構造変換がおきやすく、準安定相として閃亜鉛鉱型の窒化物半導体が存在しうる。従って、結晶成長の条件によっては、ウルツ鉱型(hexagonal)の窒化物半導体と閃亜鉛鉱型構造(cubic)の窒化物半導体が混在することが起こりうる。

立方晶と六方晶の混在のメカニズムは、六方晶(0001)c面と立方晶(111)面は面内の原子配列は同じ三角格子状であることから、図1.3に示すようにエピタキシャル成長中に一旦(111)ファセットが形成されると、この面にc軸を配向させた六方晶グレインが派生しやすい。点線で示す(111)面まではABCABC…という立方晶の積層をしているが、それより右ではACAC…と周期性が変化した六方晶に転換しており、安定・準安定のバランスとこのような積層のエラーがあいまって、六方晶混在と積層欠陥を招いている。



1.4 立方晶窒化物半導体の格子不整合度

立方晶窒化物半導体の基板材料として考えられる材料とその格子定数、格子不整合度、熱膨張係数について表1に示した。

表1 立方晶窒化物半導体の結晶成長に用いられる基板材料

基板 (面方位)	格子定数 (Å)	立方晶 GaN に対する 格子不整合(%)	立方晶 InN に対する 格子不整合(%)	立方晶 AlN に対する 格子不整合(%)	熱膨張係数[K-1]
c-GaN	4.51	—	+9.4	+2.4	—
c-InN	4.98	-9.4	—	+11.6	—
c-AlN [17]	4.40	-2.4	-11.6	—	—
Si(001)	5.43	-16.9	-8.3	-19.0	3.59×10^{-6}
GaAs(001)	5.65	-20.2	-11.9	-22.1	6×10^{-6}
SiC(001)	4.36	+3.4	+14.2	+0.9	—
MgO(001)	4.21	+7.1	+18.3	+4.5	11×10^{-6}

六方晶窒化物半導体の場合と同様、格子整合する適当な基板は存在しないが、GaN については GaAs(001) [18-21]、Si(001)[22]、3C-SiC(001)[23-25]基板など、InN については GaAs(001)[26]、3C-SiC(001)[27]基板などが、AlN については MgO(001)[28]、3C-SiC(001)[23,28]基板などを用いて

成長が試みられている。

c-GaN や c-AlGaN は Si、GaAs 基板に対して、格子不整合が大きい。しかし、これらの基板を用いることができれば、Si や GaAs 基板はプロセス技術、バルク成長技術が成熟しており安価で、大面積基板が入手可能で、さらに導電性のある基板であり、また集積化が可能であるという利点がある。

1.5 立方晶窒化物半導体の応用上の利点

立方晶窒化物半導体の応用上のメリットとして以下の点が考えられる。

立方晶結晶構造の対称性からへき開により平行な端面を形成することができ、共振器レーザー構造への応用が考えられる。また、自発分極やピエゾ分極が発生しないことにより、量子構造での発光による電子・正孔再結合効率が向上する。また、以下のような利点を有する可能性への期待がある。結晶構造の対称性から、キャリア散乱が少ないのでキャリア移動度が高く、高電界領域でのドリフト速度が大きいので、電子デバイスへの応用が期待できる[29]。また、結晶構造の対称性から六方晶よりも不純物ドーピングが簡単に行えることが期待されている。

1.6 c-GaN の光学特性と電気特性

バンドギャップエネルギーは h-GaN が $\sim 3.39\text{eV}$ であるのに対し、c-GaN は $\sim 3.20\text{eV}$ と若干低い。よって、InGaN においてより少ない In 組成比で可視領域の波長を有することができる。

また立方晶は六方晶に比べて対称性が高いために、キャリアの散乱要因として高温・高電界で支配的である光学的フォノンモードが縮退しており、かつ励起されにくくエネルギーが高いためその寄与は小さいので、キャリア移動度が高くなると予測されている。電子の有効質量についても同様に、立方晶GaN では $m=0.21m_0$ であるのに対して、六方晶はバンドの縮退が解けることで $m=0.20m_0$ 、 $0.22m_0$ の2種が存在することになる。[42-45]

1.7 本研究の目的

従来の研究では、本研究室においてMOCVDを用いて、呉[36]や片山[40,50]らによってGaAs(001)基板上への立方晶 GaN の作製と評価を行っているが、MOCVD で成長した場合、不純物として炭素が混入し、そのために、立方晶相純度が低下し、特に電気伝導評価においては、炭素がアクセプターとなり P 型 GaN となってしまう場合がある。MBE での成長では、炭素の不純物がなく、非平衡状態で成長できるために、立方晶相純度の向上やGaNの電気伝導特性の解明が見込まれる。よって、本研究ではRF-MBE法によるGaAs(001)基板上への立方晶 GaN の結晶成長を、成長温度又は窒素流量を変化させて作製し、構造的・光学的・電氣的評価を行い、成長温度及び窒素流量の変化に対しての影響を系統的に評価する。また、特に立方晶層純度と電気伝導特性、光学特性との相関について評価する。

1.8 本論文の構成

本論文は以下の全5章で構成されている。

第1章:本研究の背景となる、立方晶窒化物半導体の研究発展や光学的又は電氣的素子への応用、立方晶窒化物半導体の格子不整合度に触れ、MBE法による立方晶 GaN の成長条件依存性を明らかにすることを本研究の対象とすることを述べている。

第2章:本研究で用いた結晶成長法であるRF-MBE法について述べ、表面観察に用いた走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、構造評価方法として用いたX線回折測定、光学評価方法として用いたフォトルミネッセンス(PL)測定に関して述べる。

第3章:RF-MBE法によりGaAs(001)基板上に作製したGaNに関して、成長手順、成長する前から低温GaNバッファ層までのRHEED像、作製した試料に関して述べる。

第4章:作製したRHEEDパターン、GaNの表面像、断面図、AFM像、X線回折による構造解析、光学特性に関して述べる。

第5章:塩酸エッチングした後の立方晶GaNの評価を述べる。特に電気伝導特性、光学特性、エッチング後の表面像、顕微ラマン分光測定について述べる。

第6章:本論文の総括を述べる。

第2章 実験方法

2.1 分子線エピタキシー法(MBE 法)^[30,31]

本研究では分子線エピタキシー(MBE : Molecular Beam Epitaxy)法を用いて結晶成長を行った。MBE 法とは固体原料を蒸発させ、原料を分子ビームとして超高真空下において加熱した基板に照射することで結晶成長を行う方法の一種である。窒素は解離エネルギーが高いため加熱した窒素ガスを III 族金属とともに基板表面に当てただけでは結晶が成長しないので、本研究においては窒素源として高周波(RF)プラズマを用いた。RF プラズマについては後述する。

エピタキシャル成長法として、MBE 法とは別に有機金属化学気相成長法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)、液相成長法(Liquid Phase Epitaxy : LPE)やハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE)等が挙げられるが、これらとは異なる MBE 法の特徴は以下の通りである

- ・ 成長速度を極めて遅くすることができ、また、原子を 1 層だけ堆積させることができる方法なので原子レベルでの膜厚制御が可能である。そのため、超格子構造や多重量子井戸といった急峻なヘテロ界面を必要とする構造作製に適している。
- ・ 超高真空下($\sim 10^{-9}$ Pa)での結晶成長であるため、表面への不純物の付着が極めて少なく、高純度の結晶が得られる。
- ・ 超高真空下での成長なので、反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)による表面の成長におけるその場観察が可能である。

本研究で用いた MBE 装置に関して述べる。模式図を図 2.1 に示す。

本研究で用いた MBE 装置は図のとおり、実際に成長を行う成長室と成長前処理を行った基板を大気中から導入する準備室の二室を有しており、RHEED 装置、真空ポンプ、クヌーセンセル、活性窒素源、四重極質量分析器(Quadrupole Mass Analyzer : Q-mass)からなる。RHEED は成長中の試料をその場観察で構造評価を行うために用いる。Q-mass は成長室にどの元素又は

化合物がどの程度の質量含まれているのかを調べるために用いる。また結晶成長時には成長室はシュラウドに液体窒素を導入して冷却し、成長室内の不純物分子を内壁に吸着させ、基板に残留不純物が混入することを抑制している。

成長室と準備室における真空ポンプは、準備室がロータリーポンプ(Rotary Pump : RP)とターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : RP)、成長室がロータリーポンプとターボ分子ポンプに加えてチタンゲッターポンプ(Titanium Getter Pump : TGP)とイオンポンプ(Ion Pump : IP)を使用している。真空計はピラニ真空計と電離真空計を使用している。アイドリング状態での真空度は準備室で 10^{-6} Pa、成長室で 10^{-8} Pa であり、成長室の最高到達圧は 10^{-9} Pa を実現している。

本研究において、Ga、In、Al、As は固体ソースをクヌーセンセル内のるつぽに入れて加熱し、原料を蒸発させて分子線の状態で結晶を堆積した。

本研究で用いた RF プラズマ源について述べる。N は高純度窒素ガスを RF プラズマ装置でプラズマ励起して得られる窒素ラジカルを使用した。化学的に安定な N_2 はその解離エネルギーが 9.5eV と大きいいためそのままでは反応性が低く、基板上に直接照射するだけでは窒化物を成長することができず、活性な窒素ラジカルとして基板に供給しなくてはならない。RF プラズマ装置を用いて、窒素ガスをプラズマ励起すると、原子状窒素(N)、分子状イオン(N_2^+)、中性分子(N_2)が発生する。この中で原子状窒素が主に成長に寄与すると考えられている。また、分子状イオンは結晶表面にダメージを与え、結晶品質の低下を招くので、RF プラズマ窒素源の先端にイオン偏向電極を取り付け、基板に分子状イオンが当たらないようにしている。

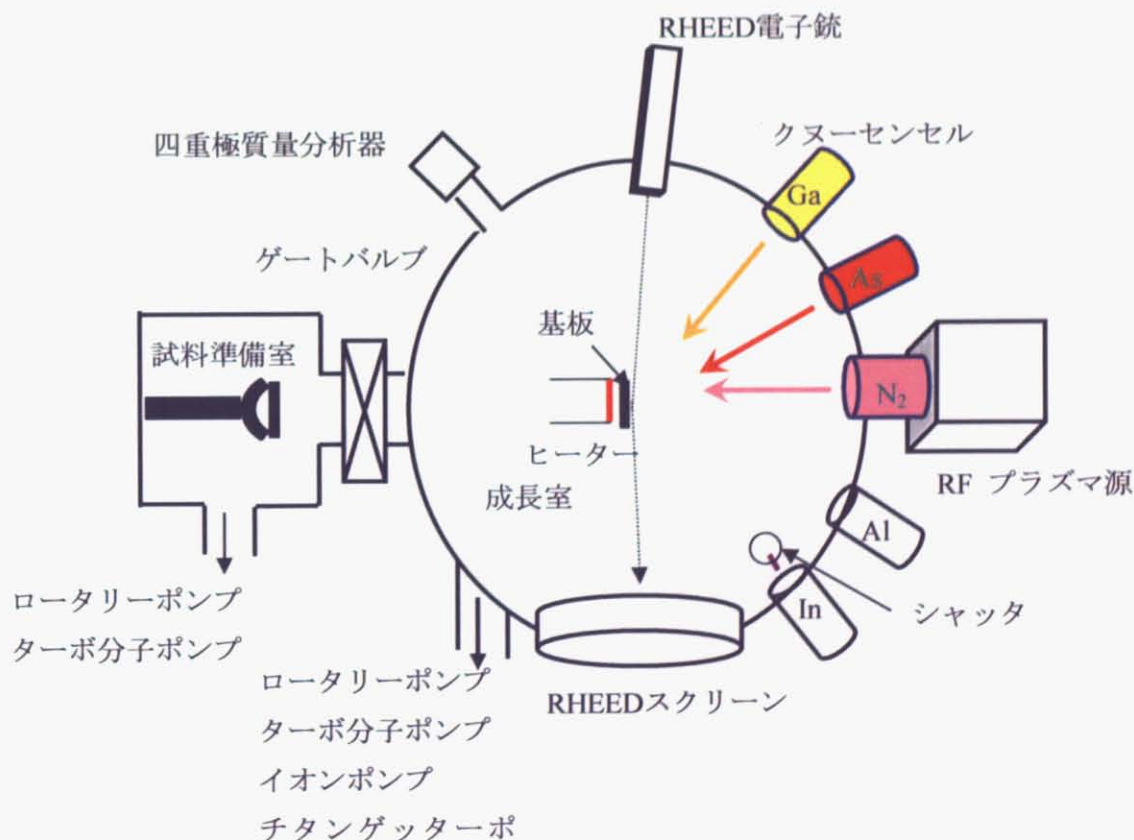


図2.1 MBE装置の模式図

2.2 エピタキシャル層の評価方法

2.2.1 反射高エネルギー電子線回折^[32]

本研究では、成長中での試料の結晶構造の変化の情報を得るためにその場観察可能な反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)を用いた。反射高エネルギー電子線回折は、5～100KV で加速された電子線を基板表面に対して、非常に浅い角度(1.3 度程度)で入射させて、散乱した電子線を蛍光スクリーン上に投影し、回折パターンを観察する方法である。

電子線は、ラウエ条件

$$\Delta K = K_1 - K_0 = G \quad \cdots(2.2.1)$$

のとき回折が起こる。ここで、 K_1 、 K_0 はそれぞれ回折波、入射波の波数ベクトルであり、 G は逆格子ベクトルである。ここで、入射波の波数ベクトル K_0 の終点に逆格子点がかかるように始点を選び、始点を中心として半径 $|K_0|=2\pi/\lambda$ の球(エwald球)を書いたとき、球面上に他の逆格子点があったときに回折がおこる(図 2.2.1)

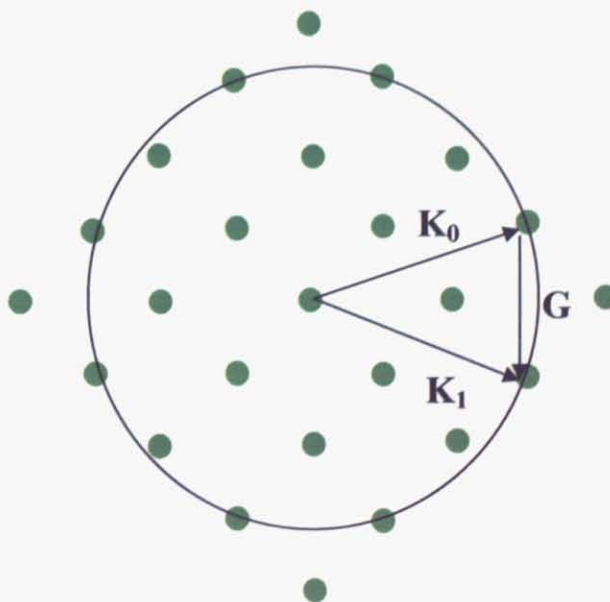


図2.2.1 逆格子点とエwald球

RHEED の評価の特徴として以下の点が挙げられる。

① 表面平坦性

結晶表面に数原子層以上の厚さの凸凹があると、電子線が凸部を透過してくるため、3 次元的な回折を起こし、スポット状のパターンになる(図 2.2.2 (a))。原子層オーダーで平坦になると表面の 2 次元結晶のみサンプリングしていることになるので、ストリーク状になる(図 2.2.2 (c))。また、表面にドロップレットができている場合はドロップレットによって電子線が散乱されるので、回折強度は弱くなる。表面にファセットができている場合は、ファセット面に対応した斜めのラインが現れる。

② 結晶性

単結晶の場合は、①のような回折パターンとなるが、多結晶の場合、表面の配向が揃っていないために、回折パターンは様々なパターンの重ね合わせや同心円状のパターンとなる(図 2.2.3(a))。非結晶(アモルファス)の場合、表面で散乱された電子線の不明瞭なパターンが得られ(図 2.2.3(b))、このパターンはハローパターンと言われる。

③ 表面構造

物質表面では未結合手が存在し、バルクの結晶よりもエネルギー的に高い状態となっているため、このエネルギーを下げるように表面原子が再配列し、バルクとは異なった周期を有する新たな表面構造を形成(再構成)することがある。一般的にこの周期構造はバルクの周期構造よりも長周期であることから、ストリークが観察されるような平坦な表面では通常のストリークの間に新たにストリークが現れることがある。(図 2.2.3(c))

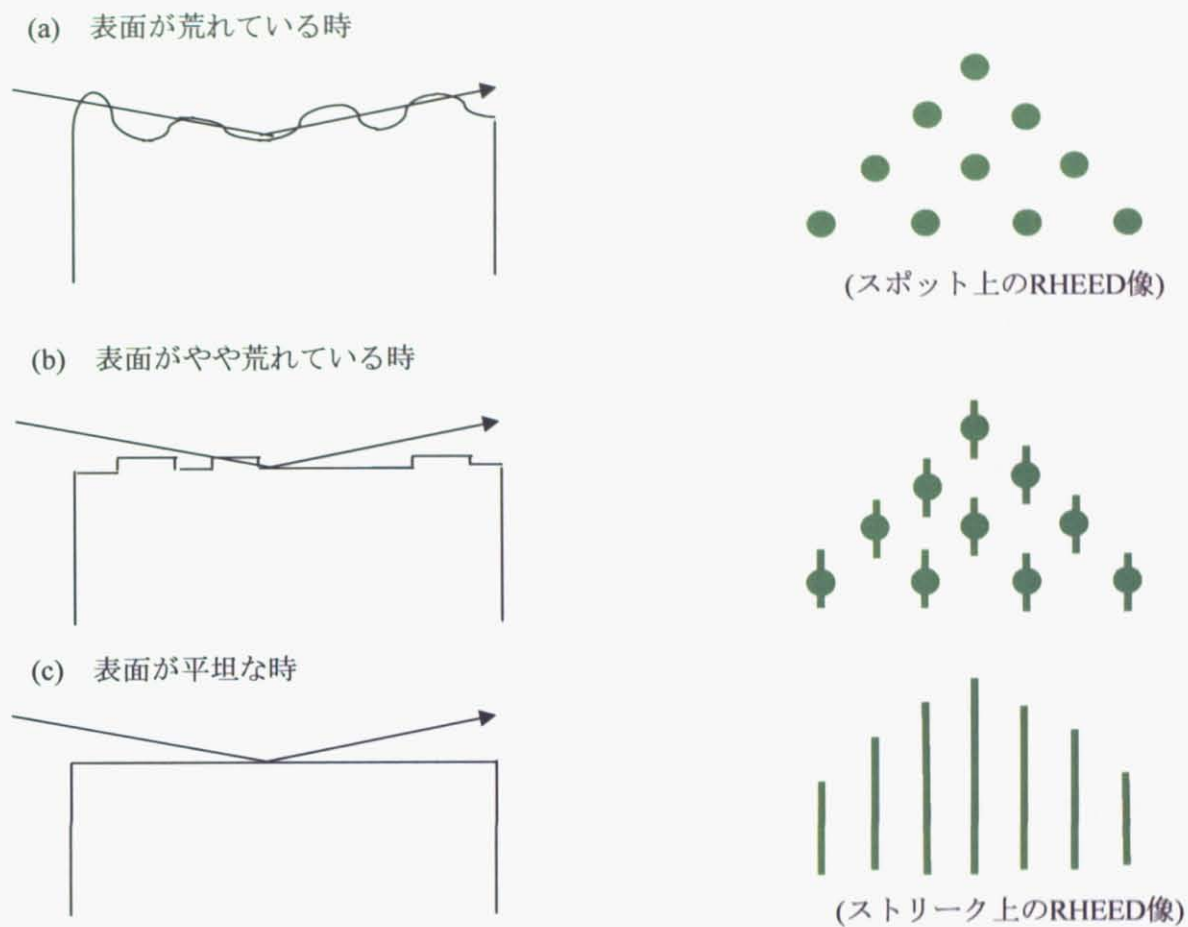


図2.2.2 結晶表面の違い(左)によるRHEEDの違い(右)



図2.2.3 (a) 多結晶、(b) アモルファス、(c) 再構成構造のRHEED 像

2.2.2 走査型電子顕微鏡^[33]

本研究において、試料の表面像では、Ga ドロップレットの有無や表面ストイキオメトリー条件の判断に使い、断面像では GaN と GaAs の界面におけるピットの有無を観測するために、走査型電子顕微鏡を用いた。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)は、電子銃から電子を試料に照射した際に、試料表面から放出された 2 次電子を検出することで、表面の拡大像を得るための装置である。

SEM の構成図を図 2.2.4 に示す。電子銃から出射した電子線は電子レンズ(収束レンズ・対物レンズ)を用いて収束する。さらに非点補正コイルによってレンズの非対称性を補正し、走査コイルで 2 次元的に試料を走査させる。試料に入射した電子は、エネルギーの大部分を熱として失うが、一部が試料構成原子を励起あるいは電離され、2 次電子、反射電子、X 線、オージェ電子、CL 光、透過電子等として放出される。その中で、試料から発生した 2 次電子はシンチレータに印加された加速電圧の電界によって捕捉され、加速された 2 次電子はシンチレータに衝突し発光する。この光は光パイプにより真空外に導かれ、光電子増倍管(PMT)により電子信号に変換され、増幅された後、観察用及び撮影用の CRT に像を送る。

今回の実験で用いた加速電圧は 15KV で主に倍率は 5000、20000、40000 倍を用いた。

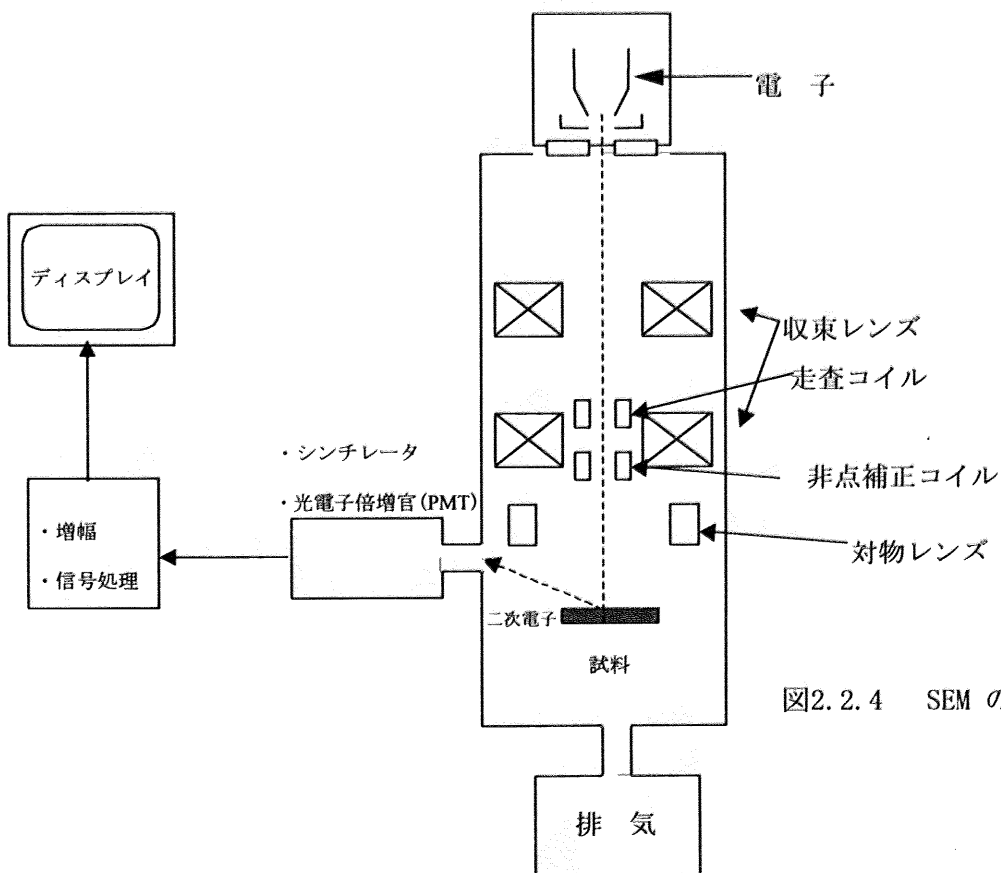


図2.2.4 SEM の模式図

2.2.3 原子間力顕微鏡^[34]

本研究において、原子間力顕微鏡は各成長条件における表面モロロジーを観察し、表面の平坦性を調べるために用いた。原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)は、固定された弾性的なカンチレバーの先に先端の尖った探針を取り付け、探針を試料表面の上で走査して探針先端と試料表面との間に働く原子間力をカンチレバーの変位から測定し、試料表面の像を得る装置である。観察可能な尺度は 200nm~20 μ m である。

AFM の動作方式としては、① 探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する方式、② 探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング方式、③ 探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの振動周波数の変位から表面形状を測定する非接触方式があるが、本研究室で用いた AFM はタッピング方式の装置(図 2.2.5)を用いた。

タッピング方式では、カンチレバーを機械的共振周波数近傍で十分大きな振幅で振動させる。探針が試料表面から十分に離れている場合には、カンチレバーは、試料とは相互作用のない状態で、カンチレバーの内部摩擦による減衰を外部からのエネルギーで補いながら一定の振幅で振動する。探針が試料表面に近づくと、探針が試料表面と周期的に接触し、振動振幅は減少する。この振動振幅の減少量を試料の表面の粗さの尺度である RMS 値(Root Mean Square: 自乗平均平方根)の減少として測定し、この減少量が一定になるようにフィードバックを働かせながら試料を走査することにより、表面形状の画像を得る

ここで、RMS 値は以下のように求められる。

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad \cdots(2.2.2)$$

(Z_i : 各データの Z 値 Z_{ave} : 全 Z 値の平均 N : データ数)

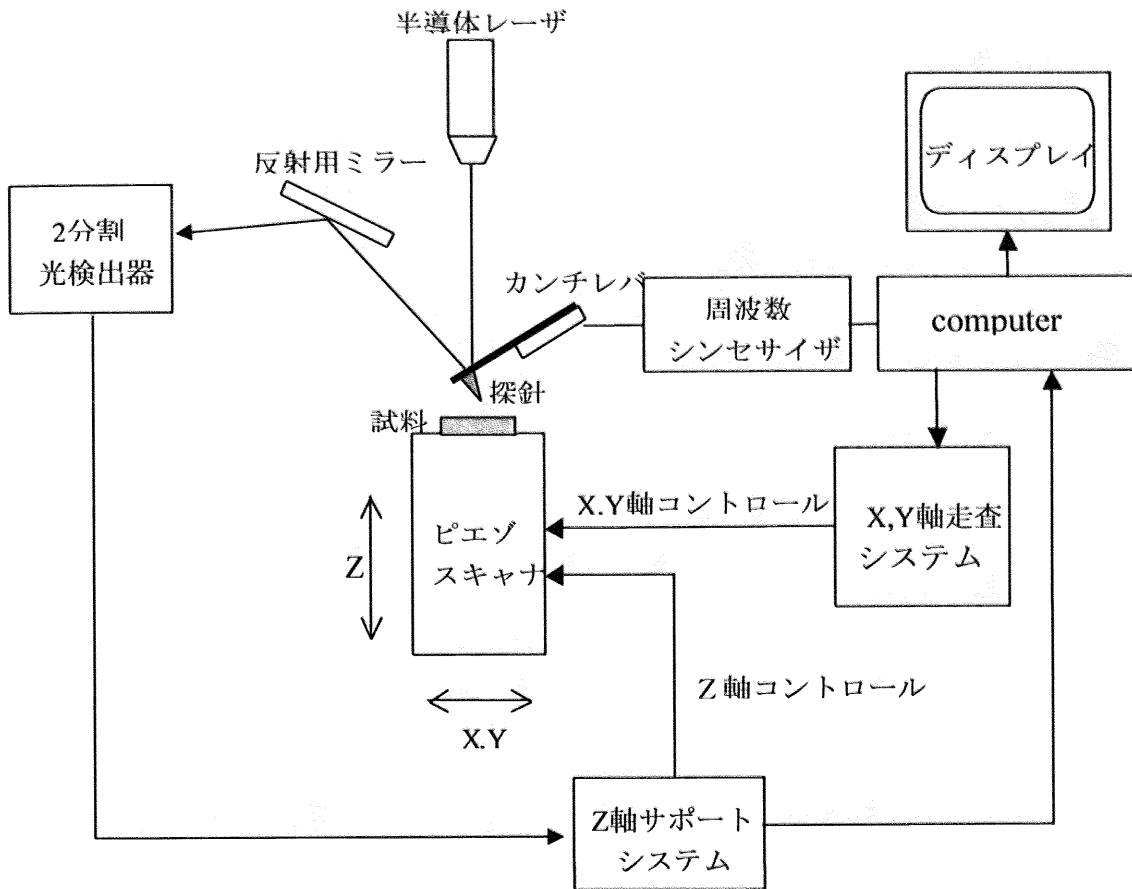


図2.2.5 AFMの模式図

2.2.4 X線回折法^[35]

本研究では、X線回折法を用いて、作製した試料のGa₂O₃の有無、各成長条件におけるGa₂O₃の結晶品質(配向性)、逆格子マッピング測定による立方晶、六方晶、双晶の積分強度比から求められた立方晶相純度を求めるために用いた。X線回折(X-Ray Diffraction : XRD)法は、試料表面に波長 λ のX線を入射すると、入射角と回折角の角度 2θ がブラッグの条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad \cdots(2.2.3)$$

が成立するとき、強い回折が起こることを利用した評価方法である。XRDでは、結晶性、格子定数、歪み、配向性等を非破壊的に測定できる。

実験ではX線源としてCu K α を用い、波長は1.5406 Åである。入射角から結晶面の面間隔 d が

求まる。面間隔から面指数(hkl)を用いて格子定数 a を求めるには立方晶の場合、以下の式

$$d = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}} \quad \dots(2.2.4)$$

を用いる。

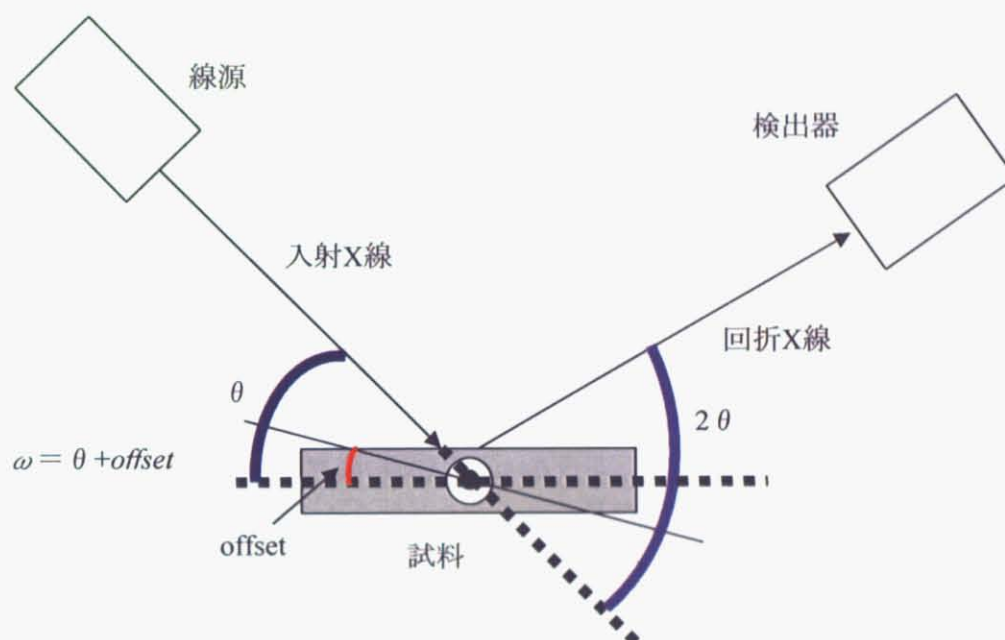


図2.2.6 X線回折法の模式図

図 2.2.6 に X 線回折測定の様式図を示した。線源に対する試料の角度 θ とすると、検出器の角度が 2θ となる。また、試料と試料ステージのオフセット角を ω おくと、試料の軸周りの角度 ω は $\omega = \theta + \text{offset}$ と表される。

本研究では、 2θ - ω スキャン、 ω スキャン(ロッキングカーブ測定)及び逆格子マッピング測定を行った。以下にこれらの測定モードについて説明する。

① $2\theta/\omega$ スキャン

試料結晶の ω 回転と検出器の 2θ 回転を同時に行いながらスキャンする方法である。この測定では回折角のピーク 2θ から、式(2.2.3)を用いて結晶面の面間隔 d が求まる。さらに、式(2.2.4)から結晶の格子定数 a を求めることができる。格子定数 a から物質の同定、ベガード則を仮定することによる混晶組成比の見積もり、また、ピークの半値幅から格子面間隔の揺らぎを評価できる。

② ω スキャン(ロッキングカーブ測定)

検出器をある結晶面の回折角 2θ に固定し、試料だけを ω 方向に回転させて測定を行う。この測定により得られたピークの半値幅から、試料の結晶面の傾き(配向性)が評価できる。

③ 逆格子マッピング

これら2つのスキャンを組み合わせ、 ω を少しずつずらしながら $2\theta/\omega$ スキャンをとっていき、得られた回折強度を縦軸 ω 、横軸 2θ として3次元的にプロットすることによって、格子面間隔と配向性を同時に評価できる。さらに、本研究において最も重要である立方晶、六方晶、双晶の積分強度比から求められた立方晶相純度の評価が可能である。

2.2.5 六方晶相と双晶混入形態とその評価方法^[36]

GaAs(001)基板や Si(001)など、立方晶構造を有する基板上への c-GaN 成長を行う場合、安定相である六方晶相と c-GaN(111)か h-GaN(0001)からなる双晶の混入が高品質な c-GaN 成長にとって問題となる。特に c-GaN の結晶成長において、c-GaN(111)面と h-GaN(0001)面が格子面間隔は異なるが原子配列が同じため、図 2.2.7 のように一旦 c-GaN(111)ファセットが形成されるとそこから h-GaN が派生する。また、図 2.2.8 のように c-GaN の(111)面からさらに c-GaN の(111)面が図のように発生し、そのうえに h-GaN が積層する双晶が発生し、高品質な c-GaN 成長を妨げる。この評価方法としては、原理上は立方晶及び六方晶又は双晶からの X 線回折積分強度を測定すれば評価可能である。c-GaN の相純度評価において、c-GaN(002)回折と h-GaN(0002)回折の X 線回折により積分強度を測定する際、図 2.2.7 のように c-GaN(002)面に対して h-GaN(0002)面は 54.7° と大きく傾いており、装置の限界により ω スキャンによる測定は困難である。このため今回のような立方晶相純度を求める方法として、六方晶において h-GaN(1-101)回折を用いる方法が知られている[29,30]。h-GaN(1-101)面は図 2.2.7 のように c-GaN(001)面に対して 7° 程度の傾きであり、六

方晶相のみに有する回折であり、積分強度比より立方晶、六方晶、双晶の混在率評価に用いるのに適当である。本研究においても、c-GaN(002)回折、h-GaN(1-101)、c-GaN(111)及び h-GaN(0002)の積分強度比より立方晶相純度を評価した。

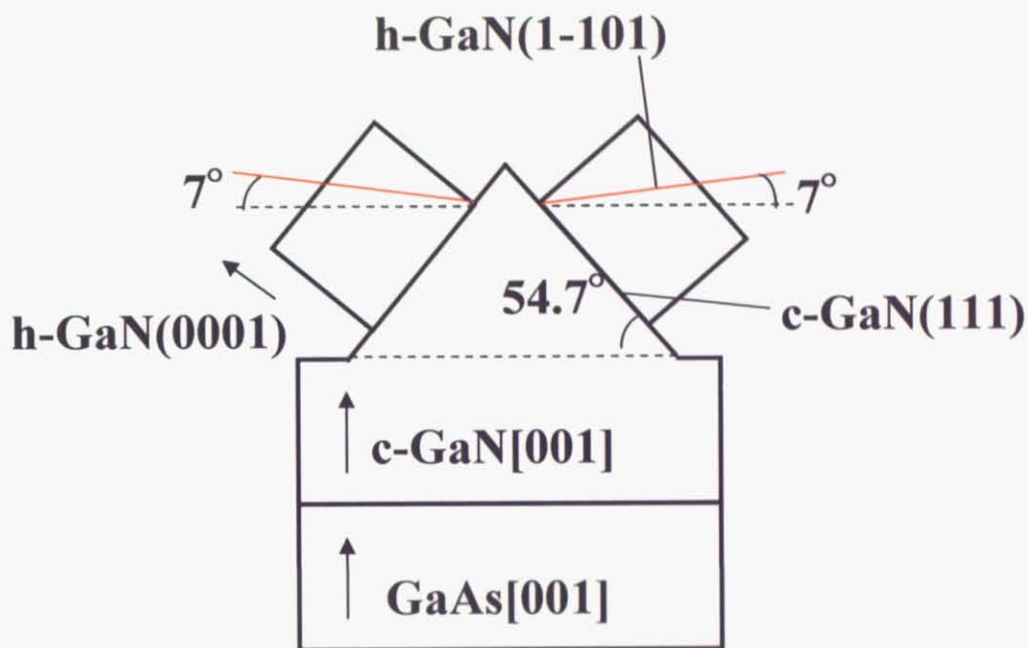


図2.2.7 {111}ファセットからの六方晶混入形態の模式図とh-GaN(10-11)面

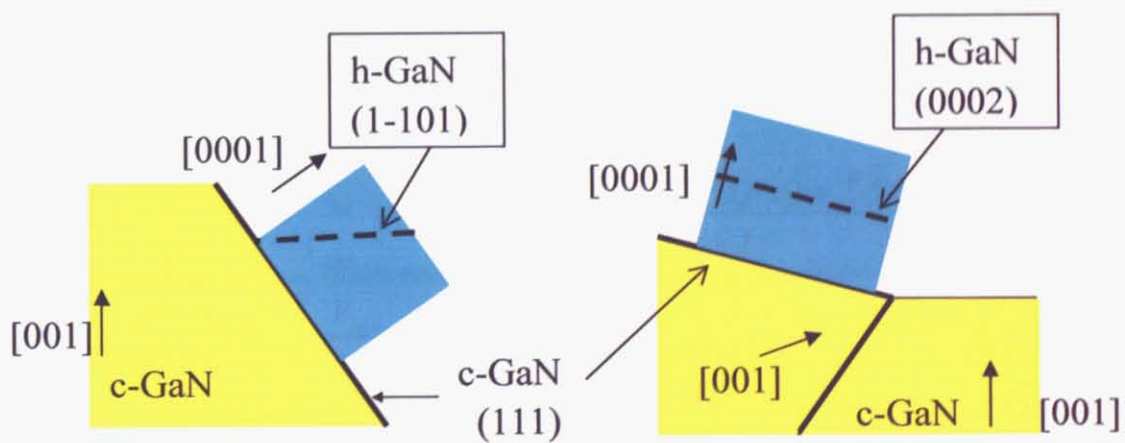


図2.2.8 {111}ファセットからの双晶混入形態の模式図

ここで、六方晶の積分強度比を考える。各格子面からの X 線回折強度は式(2.2.5)を用いて表される。

$$I = I_0 |F|^2 MVLN^2 e^{-2M} \quad \cdots(2.2.5)$$

I_0	入射 X 線強度
F	構造因子
M	配向係数
V	体積
L	ローレンツ配向因子
N	単位体積あたりの単位数
e^{-2M}	温度因子

立方晶と六方晶が同体積存在するとしてこれを計算すると、立方晶(002)回折強度と六方晶(1-101)回折強度の比は

$$I_{hex(1-101)} / I_{cub(002)} = 1.06 \quad \cdots(2.2.6)$$

となり、ほぼ等しい。GaAs(001)基板上に成長した立方晶GaN の場合、立方晶の対称性から(111)A、(1-11)B、(-111)B、(-1-11)A の計4面に配向した異なる六方晶グレインが混在することをふまえて体積比と六方晶体積混在率を計算すると、それぞれ

$$\alpha = \frac{V_{hex}}{V_{cub}} = \frac{I_{h,(111)A} + I_{h,(1-11)B} + I_{h,(-111)B} + I_{h,(-1-11)A}}{1.06 \times I_c} \quad \cdots(2.2.7)$$

$$\beta = \frac{V_{hex}}{V_{hex} + V_{cub}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad \cdots(2.2.8)$$

X 線入射方向を [110]、[1-10]方位、の2方位を選ぶと、それぞれのスキャンで検出される回折は X 線入射方位[110]、 ω 軸方位[1-10]で(111)A、(-1-11)A が、入射方位[1-10]、 ω 軸[110]で(1-11)B、(-111)B となり、この2方向のスキャンを行い、各ピークの積分強度を算出し、式(4-3)、(4-4)に代入することで六方晶の混在率を求めることができる。また、六方晶及び双晶が(111)A 面と(111)B面のどちらの面に多いのかを求めることができる。

2.2.6 フォトルミネッセンス分光法^[37]

半導体にバンドギャップより大きいエネルギーを持った光(励起光)を照射すると、伝導帯に電子が励起され価電子帯に正孔が生成される。この電子と正孔が緩和することによって再結合する際に放出する光をフォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)(図 2.2.9)という。本研究では試料のバンドギャップエネルギー(励起子)や不純物によるドナーとアクセプター対 (D-A ペア) からの発光を温度依存性、励起強度依存性を調べるのに用いた光学評価測定である。

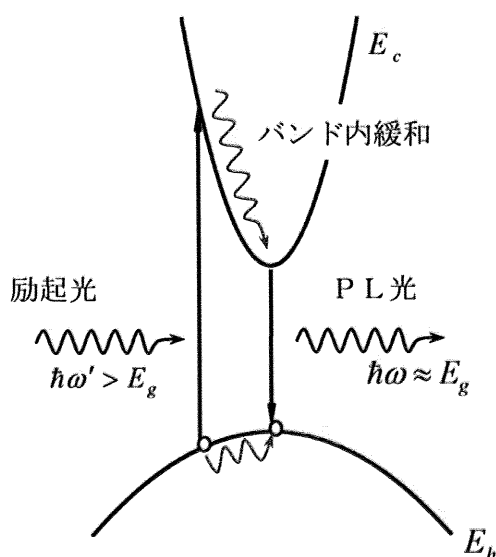


図2.2.9 フォトルミネッセンスの原理図

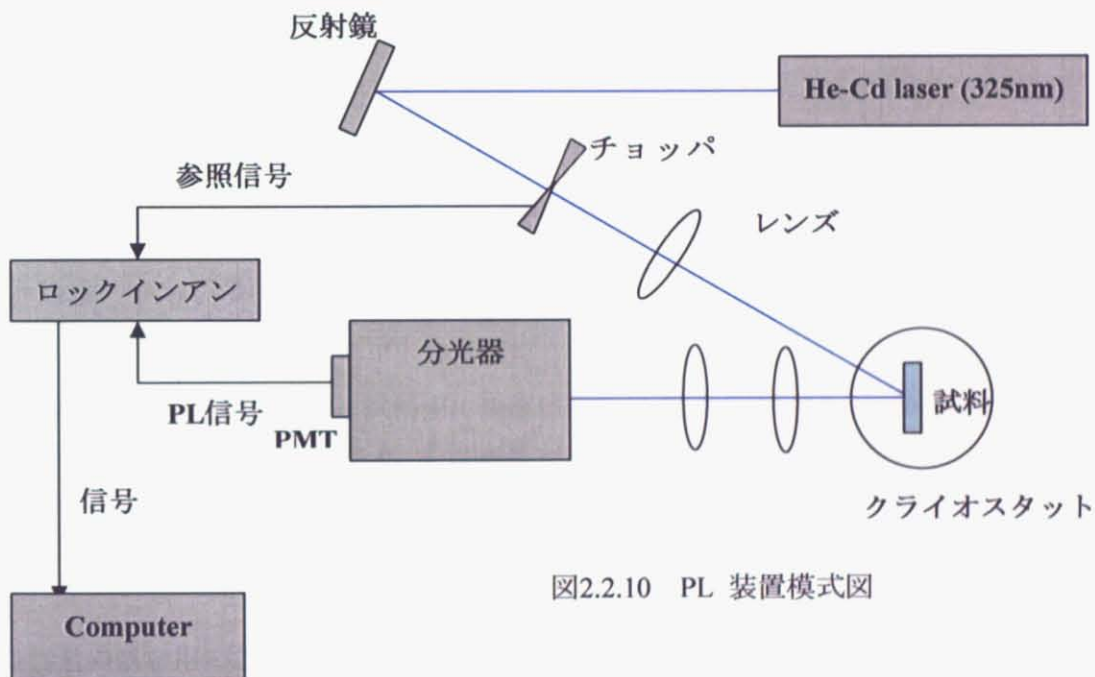
ドナーとアクセプターが励起状態から再結合して基底状態に移る際に放出する光はD-A pair 発光と呼ばれ、D-Aペア発光のエネルギーは以下の式

$$h\nu = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \cdots(2.2.9)$$

と表される[38]。ここで r はドナーとアクセプターとの距離で、 E_g 、 E_d 、 E_a はそれぞれ禁制帯幅、ドナーエネルギー、アクセプターエネルギーであり、 ϵ_0 は静的誘電率、 ϵ_r は比誘電率である。右辺第3項は正に帯電したイオン化ドナーと負に帯電したアクセプターのクーロンポテンシャルを表し、次のように考えられる。発光前には電子はドナーに、正孔はアクセプターに捕獲されており、それぞれ中性ドナー、中性アクセプターとなっている。そして、この励起状態が緩和する

とき、電子と正孔が再結合し、発光したあとには正のイオン化ドナーと負のイオン化ドナーが残り、クーロンポテンシャルが生じる。

PL 測定系の構成図を図 2.2.10 に示す。試料は Cu の試料ホルダーにボンドで貼り付けて、クライオスタット内に保持される。試料は冷凍機によって 10K 程度まで冷却することが可能であり、直流電流を介して温度調節器によってヒーターの電流を制御することで、温度を調整している。励起光は本研究では He-Cd レーザー(325nm)を用いた。励起光はレンズで収束させて試料に当てた。検出器は光電子倍增管(Photomultiplier tube : PMT)を用いた。また、励起光は 1000Hz 程度の周波数でチョッピングされ、試料表面から発生したルミネッセンスも同じ周波数を持つ光に変調され、それを参照信号としてロックインアンプを用いて、信号のロックイン計測を行った。



2.2.7 van der Pauw 法によるホール効果測定[37, 39]

van der Pauw 法は、エピタキシャル層のような薄膜状の半導体のホール効果を測定するのに適した方法である。本研究では、図 2.2.11 のように正方形の試料の 4 隅に In(およそ 0.5mm)をはんだ付けして、それを電極として測定を行った。試料の大きさはおよそ 3mm×3mm である。正方形に試料をへき開した理由は、試料の形に依存せずに、電極間の抵抗が誤差が少なく測定できるからである。また、この電極から金線を用いて導線を形成した。実際に作成した試料はさらにこの金線から銅線を介してホール測定専用の端子台に接続した形となる。

van der Pauw 法では、まず磁界を印加しないで、電極 AB 間に電流 I_{AB} を流し、CD 間の電圧 V_{CD} を測定し、次のように定義した R_1 を求める。

$$R_1 = V_{CD} / I_{AB} \quad \cdots(2.2.10)$$

次に電極 BC 間に電流 I_{BC} を流して、DA 間の電圧 V_{DA} を測定し、次のように定義した R_2 を求めた。

$$R_2 = V_{DA} / I_{BC} \quad \cdots(2.2.11)$$

電極 AC 間に電流 I_{AC} を流し、試料面に垂直に磁束密度 B の印加する。このときの BD 間の電圧 V_{BD} を測定し、次のように定義した R_3 を求める。

$$R_3 = V_{BD} / I_{AC} \quad \cdots(2.2.12)$$

これらの値を用いると、抵抗率 ρ 、キャリアー濃度 n 、ホール移動度 μ はそれぞれ以下のようにになる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_1 + R_2)}{2} \cdot f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad \cdots(2.2.13)$$

$$n = \frac{B}{e \cdot d \cdot R_3} \quad \cdots(2.2.14)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \cdot \frac{R_3}{\rho} \quad \cdots(2.2.15)$$

ただし、 e は電子の電荷、 d はエピタキシャル層の厚さである。 f はエピタキシャル層や試料の形状、電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数で R_1 及び R_2 の次のような関数

である

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\}, \quad R_1 > R_2 \quad \cdots(2.2.16)$$

しかし、この式の解は解析的に得られないため、計算機によって求め、数式としてまとめられている値を用いた。また、 I_{AB} 、 I_{BC} 及び I_{AC} として 1 mA、 B の値として 0.3T を用いた。膜厚 d は SEM による断面観察によっておおよそ 300nm である。

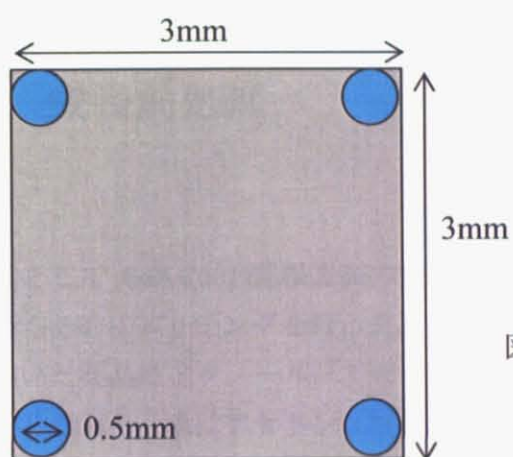


図2.2.11 van der Pauw 法に用いた試料の形状

第3章 GaAs(001)基板上への立方晶 GaN 成長

3.1 成長前処理

成長の前段階として GaAs(001)基板表面の有機成分を除去するために有機洗浄を、基板表面の酸化膜を取り除くためにエッチングを行った。

有機洗浄に用いた薬品はメタノール、アセトン、トリクロロエチレンである。まず、基板をメタノールで洗浄したあと、次にアセトンに浸し、さらにトリクロロエチレンに浸した状態で5分間超音波洗浄を行った。そのあとに、4回共洗いしてからアセトンで5分間超音波洗浄を、メタノールで5分間超音波洗浄したあと超純水による洗浄を5分間行った。

有機洗浄は、超高真空チャンバーで排気されにくい油脂成分を基板表面から除去するためだけでなく、基板表面のエッチングむらを防ぐ目的もある。洗浄で使う薬品のうち、トリクロロエチレンは最も脱脂効果のある薬品であるが、メタノールや水とは溶解しないため、洗浄前後には相溶性のあるアセトンで洗浄する必要がある。また、アセトンは水と溶解しないので、洗浄前後に相溶性のあるメタノールで洗浄する。有機洗浄後に流水洗浄を行うのは、基板表面からメタノールを完全に除去するためである。

次に、エッチングを行った。エッチング液の組成は

硫酸：過酸化水素：超純水=4：1：1

となるように混合し、約60度の温度で1分間エッチングを行い、そのあと超純水で5分間洗浄した。

洗浄した GaAs 基板を乾燥窒素で水滴を除去したあと、Mo 板に GaAs 基板の大きさ程度になるように Ga を塗り、その上に GaAs 基板を貼り付けた。ここで Ga 貼り付けは成長中の基板温度の温度むらをなくす目的がある。Ga で貼り付けた後、GaAs 基板と基板ホルダーをつめで固定し、MBE 装置の準備室に導入した。基板と基板ホルダーを固定した目的は、基板昇温中に Ga が蒸発してしまうことで基板がホルダーから落下することを防ぐためである。

3.2 成長手順及び成長条件

3.1 で述べた成長前処理を行った GaAs 基板を MBE 準備室に導入し、次の手順で GaN 成長を行った。図 3.2.1 に試料構造を、図 3.2.2、表 1 に成長条件を示す。

MBE 準備室をターボ分子ポンプで成長室へ搬送可能な真空度($\sim 10^{-5}$ Pa)まで真空排気した後、Mo 板を固定した基板ホルダーに収めた基板をゲートバルブを開いて成長室内へ搬入した。

成長室に搬入された基板を、サーマルクリーニング、GaAs バッファー層成長、低温 GaN バッファー層(LT-GaN)成長を経た後に、GaN 成長を行った。

GaAs 基板の酸化膜除去をするために、基板を昇温後 580°C 付近で一旦昇温を止め、酸化膜除去を RHEED 観察によって確認し、その後 600°C まで昇温して 20 分間サーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニング温度まで基板を昇温する際に、基板表面の吸着物の脱離による急激な圧力上昇を防ぐために、ヒータ出力を 15%~30% については 1%/min、30%~40% については 1%/3min、40% 以上については 0.5%/3min として昇温を行った。昇温中の GaAs からの As 脱離による表面平坦性の低下を防ぐために As 照射しつつ昇温した。

その後、580°C まで基板温度を下げ GaAs バッファー層を成長し、続けて 5 分間低温 GaN バッファー層を成長した。低温 GaN バッファー層の役割として、GaAs 上に直接 GaN 層を成長すると成長温度まで昇温した際に、As が脱離し GaAs が分解してしまい、GaAs 表面が荒れて GaN 層も荒れてしまうので、GaN 層の荒れを防ぐための役割を果たしている。さらに、最も重要な役割として立方晶のテンプレート、GaAs と GaN の格子不整合の発生によるミスフィット転位の発生を緩和する役割がある。

低温 GaN バッファー層を成長後、成長温度まで基板温度を昇温させ、10 分間 anneal した後に GaN 層を 60 分間、300nm 成長した。Ga フラックスは 1.5×10^{-4} Pa、RF 出力 300W、イオン偏向電極の電圧を 250V に固定して GaN の成長を行った。成長温度としては基板温度を 700~800°C、V/III 比を決めている窒素流量として 1.00~3.00 sccm の範囲で変化させて成長を行った。作製した試料の成長温度、窒素流量については表 2 にまとめた。

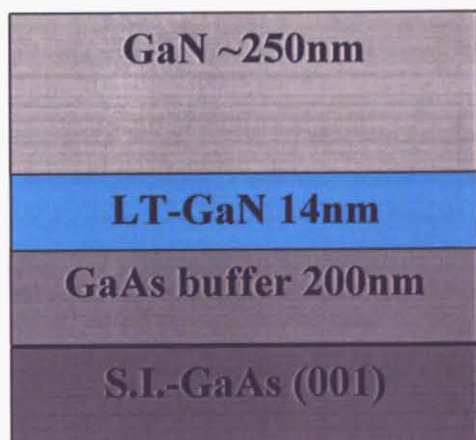


図 3.2.1 試料構造

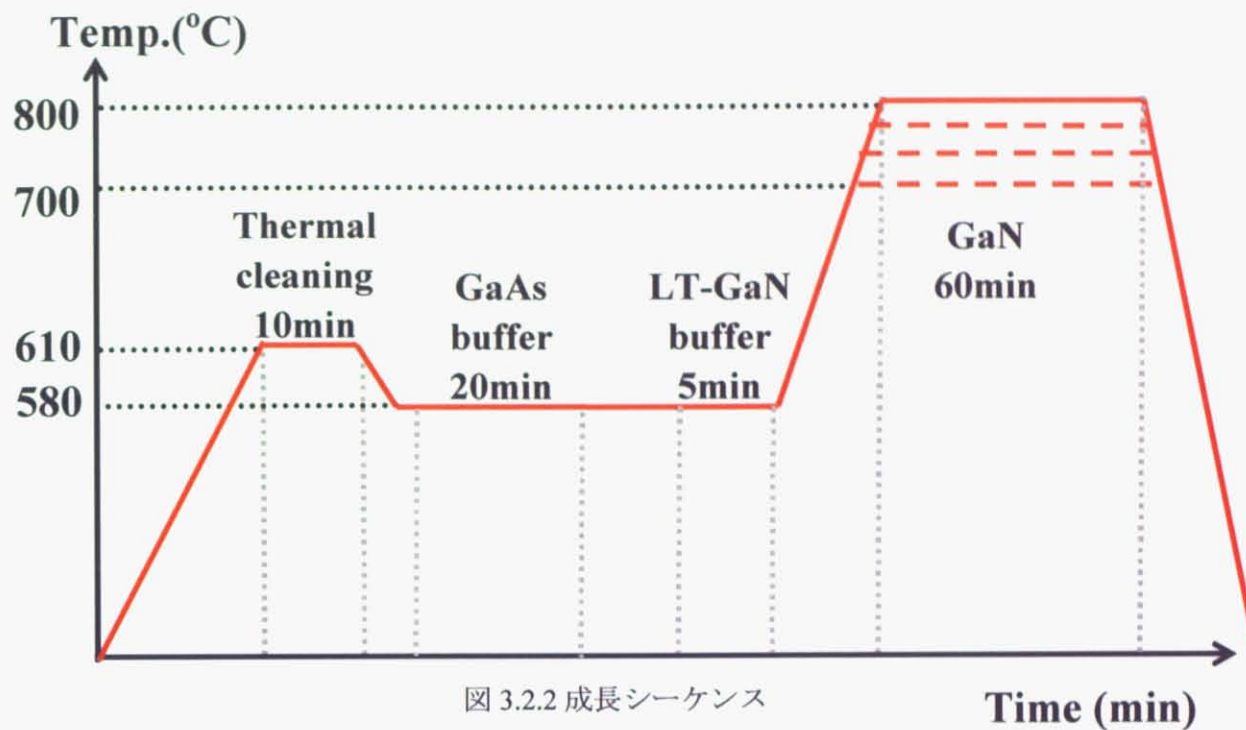


図 3.2.2 成長シーケンス

表 1 成長条件

	GaAs buffer	LT-GaN	GaN
Ga flux :	1.0×10^{-4} Pa	5.0×10^{-5} Pa	1.0×10^{-4} Pa
As/Ga ratio :	30	—	—
Growth Temp.:	580 °C	580 °C	700~800°C
N ₂ flow:		1.00~3.00sccm	1.00~3.00sccm
RF-plasma power :		300W	300W

表 2 作製した試料の成長温度と窒素流量

成長温度(°C)	窒素流量(sccm)
700	2.00、2.50、3.00
750	2.00、2.50、3.00
775	2.00、2.50
800	1.00、1.25、1.50、2.00

3.3 成長温度の校正

成長温度の校正はパイロメータの指示する温度と基板加熱ヒーターの出力値の関係および RHEED 観察によって得られる酸化膜脱離時の基板加熱ヒーター出力値より外挿することで行った。パイロメータは基板から出る輻射熱を温度に換算する装置である。

具体的には、まず昇温する前の RHEED 像で、図 3.3(a)のように電子線の方向 $[110]$ 、 $[1-10]$ ともにハローパターンが観察された。次に RHEED 像を観察しながら昇温を行った。図 3.3 (b)に酸化膜脱離後のパターンを示す。基板昇温開始から酸化膜脱離が起こるまでの RHEED 像は、GaAs 基板の表面に有する非結晶構造を反映したハローパターンが、基板温度を昇温するとスポットパターンに変化する。この変化は GaAs 基板に付着していた酸化膜が脱離し、GaAs 基板の最表面が露出したことをしめしている。本研究において GaAs 基板を用いた MBE 成長では、酸化膜脱離のパターンであるスポットパターンが明瞭に観察できた時点での温度出力を 580°C とし、温度出力と成長温度は線形に変化すると仮定して、以降のサーマルクリーニングの温度やエピタキシャル成長温度の基板ヒーター出力値を決定した。また、基板昇温のときは、GaAs 基板からの As の脱離を防ぐために、As を基板に照射しながら行った。

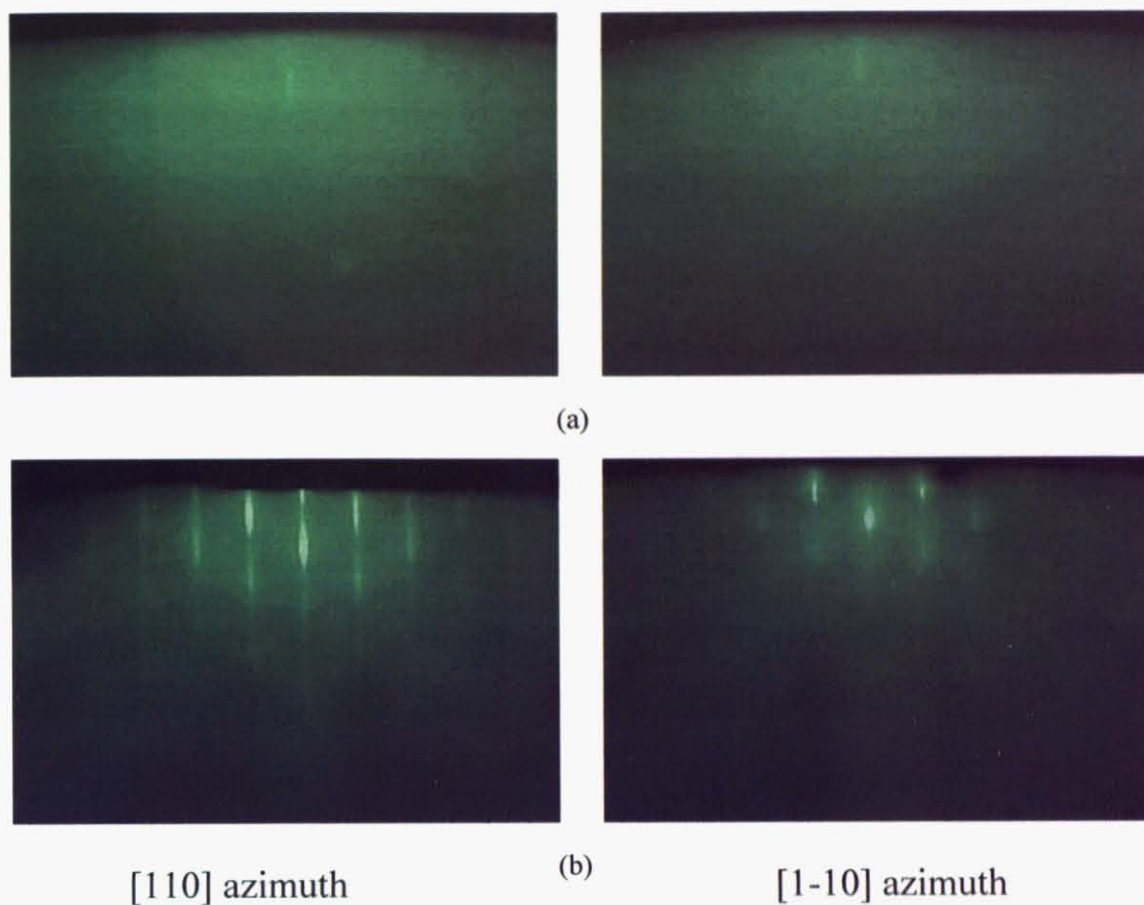


図 3.3 基板酸化膜脱離(a)前、(b)後の RHEED 像

3.4 サーマルクリーニングと GaAs バッファー 層の成長

① サーマルクリーニング

RHEED 観察により酸化膜脱離を観測した後、基板温度を 610°C にて 10 分間のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングを行う意図としては、GaAs 基板に付着している酸化膜、残留不純物及び水分を完全に脱離させるために行う。サーマルクリーニング中も GaAs 基板からの As の脱離を防ぐために、As を基板に照射しながら行った。

図 3.4.1 にサーマルクリーニング後の RHEED 像を示す。酸化膜、残留不純物、水分を脱離した

結果、電子線の方向[110]、[1-10]ともに図 3.2.(b)の酸化膜脱離後の RHEED パターンよりもより明瞭なパターンとなり、GaAs 表面の RHEED パターンである(2×4)の表面再構成が見られ、この時点で、高い表面平坦性を有していることが分かる。

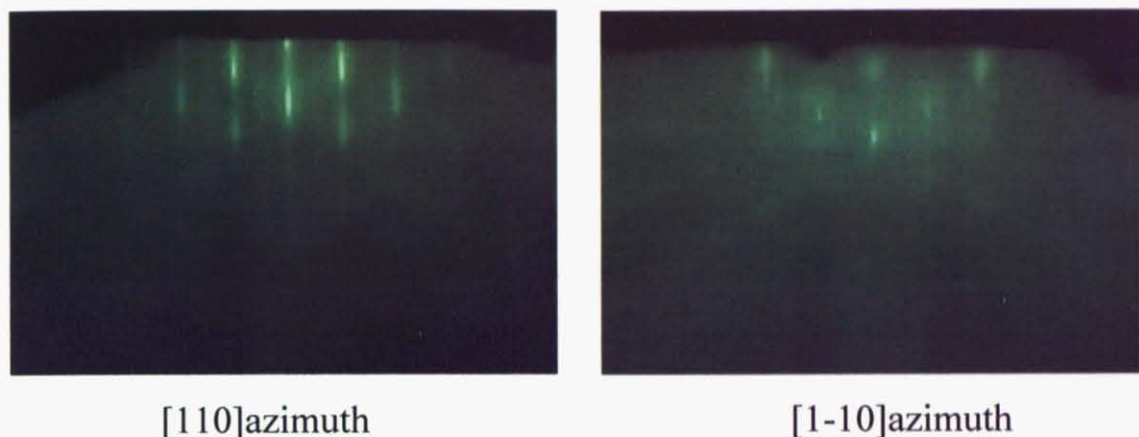


図 3.4.1 サーマルクリーニング後の
RHEED 像

② GaAs バッファー層の成長

サーマルクリーニング終了後、基板温度を580℃にて20分間GaAsバッファー層を成長した。この際に、Gaフラックスを 1.0×10^{-4} Pa、Asフラックスを 3.0×10^{-3} Paとして成長した。GaAsバッファー層を成長する理由は、GaAs基板の各ロット及び成長毎とし行うエッチング条件のずれによる表面平坦性の違いを補正し、同一条件の状態でGaN層を成長するためである。

図3.4.2にGaAsバッファー層成長(a)前、(b)5分後、(c)10分後、(d)後のRHEED像を示す。GaAs(001)の表面が平坦であると、RHEEDパターンがストリーク状の(2×4)の表面再構成が見られる。成長前から(2×4)の表面再構成が見られ、GaAs基板が高い表面平坦性を有している。さらに、GaAsバッファー層を成長すると、成長するに従ってRHEEDパターンがスポット状のパターンから完全なストリーク状のパターンとなり、表面平坦性が向上しているのが分かる。

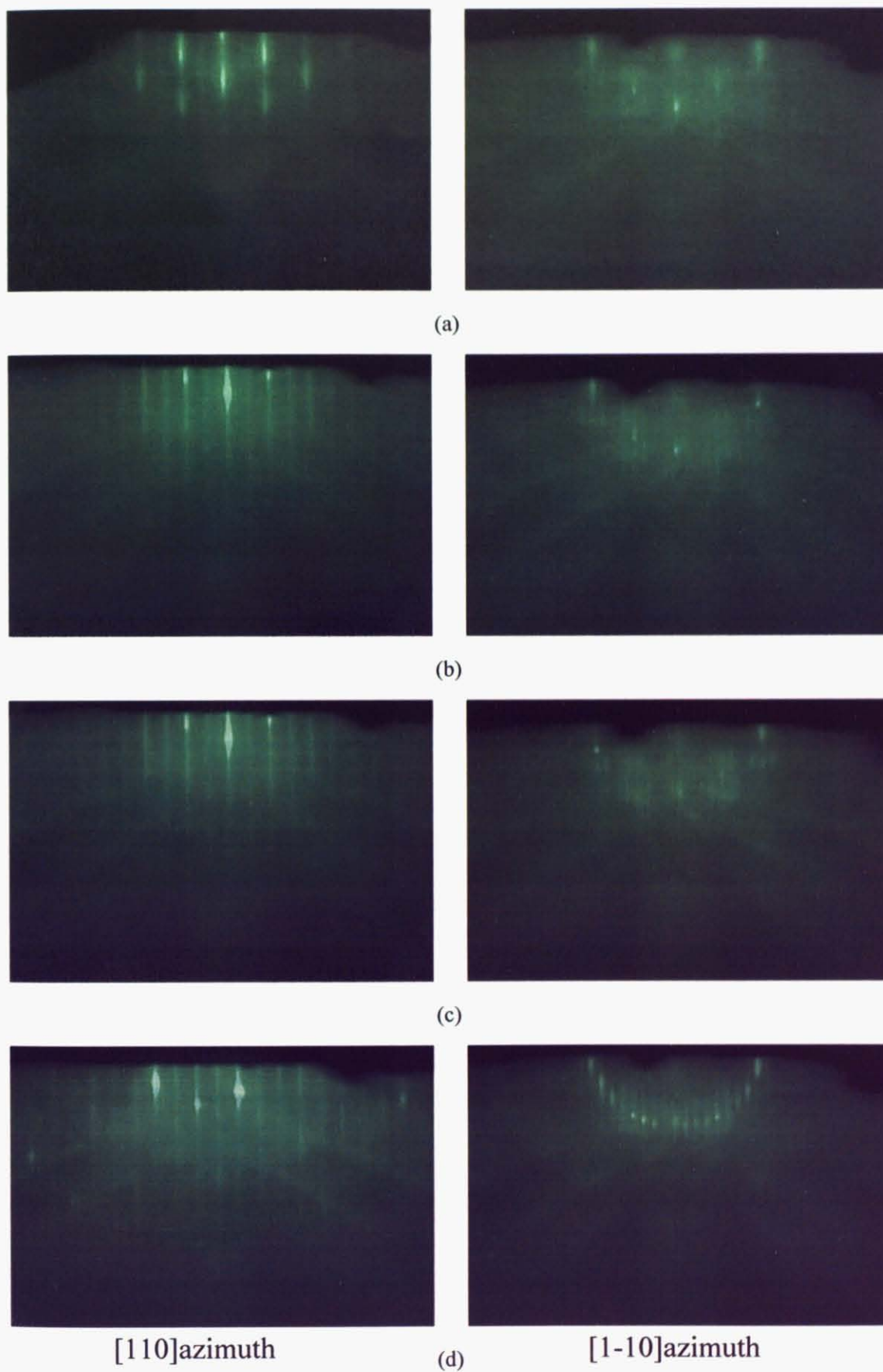


図 3.4.2 GaAs バッファー成長(a)前、(b)5 分後、(c)10 分後、(d)成長直後の RHEED 像

3.5 LT-GaN 層の成長

GaAs バッファー成長終了後、580℃にて 5 分間 GaN 層を成長した。この際に、Ga フラックスを 5.0×10^{-5} Pa、にて成長した。

図 3.5 に LT-GaN 層成長 3 分後の窒素流量(a)1.00、(b)1.25、(c)1.50、(d)2.00、(e)2.50、(f)3.00sccm の RHEED 像を示す。

GaN について成長温度を低く成長すると、GaN は多結晶の構造をとる。窒素流量 1.00～2.00 で成長した試料は LT-GaN 層成長 3 分後の RHEED パターンにおいて、リング状のパターンが観測されたので多結晶の構造を示唆しているのがわかる。窒素流量 2.50～3.00sccm で成長した試料は LT-GaN 層成長 3 分後の RHEED パターンにおいて、リング状のパターンからスポット状のパターンに変化した。このスポットのラインの間隔と GaAs のストリークの間隔を比較したところ、同じ間隔の長さであったので、これは GaAs の表面を LT-GaN 層で被う率、つまり被膜率が少ないので、スポット状のパターンが観測されたと考えられる。

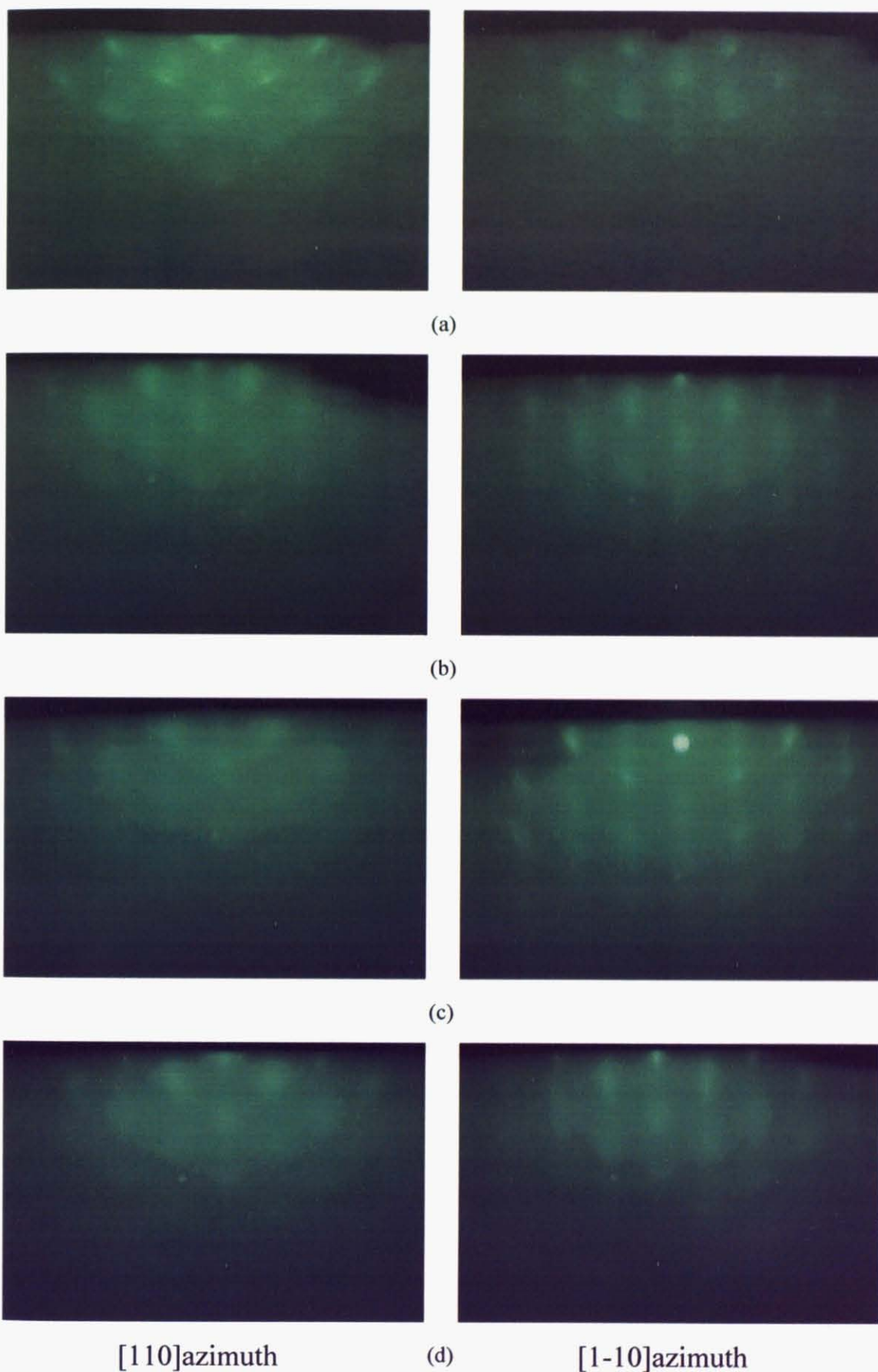


図 3.4.2 LT-GaN 層成長 3 分後の窒素流量(a)1.00、(b)1.25、(c)1.50、(d)2.00 の RHEED 像

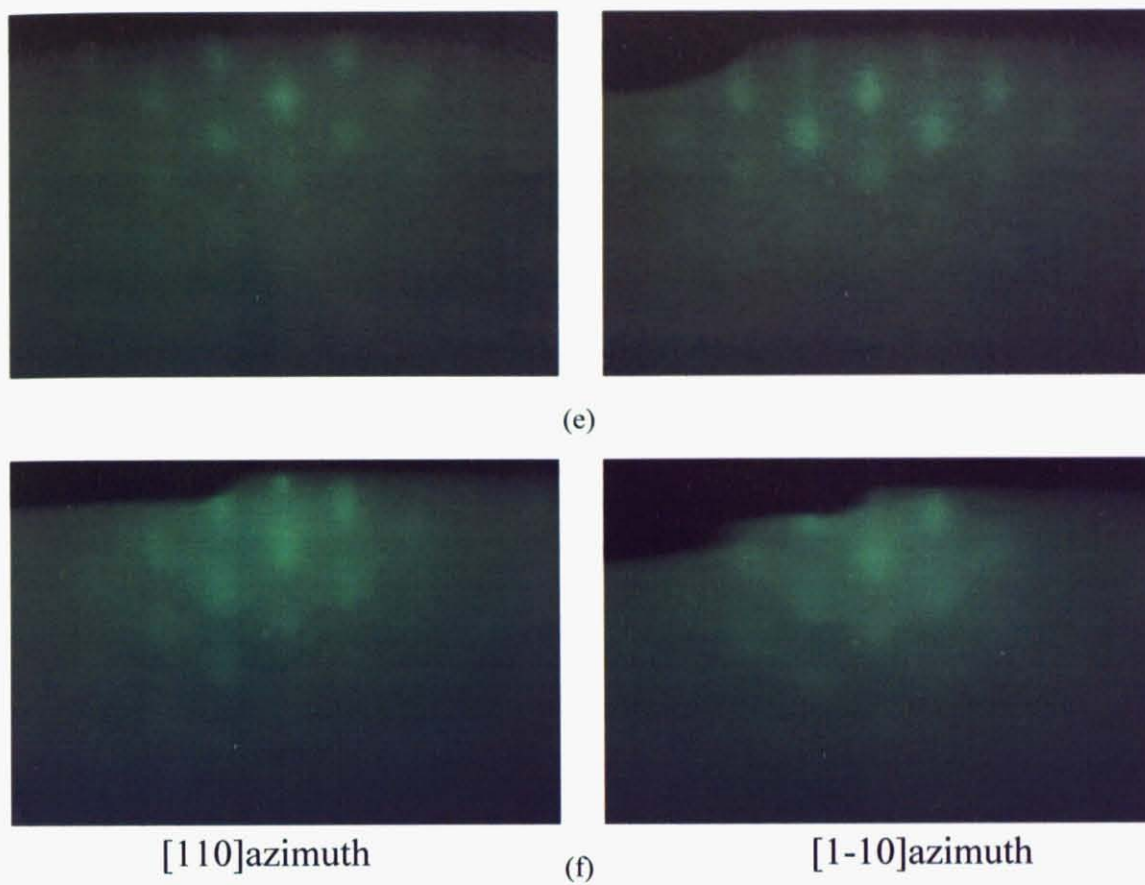
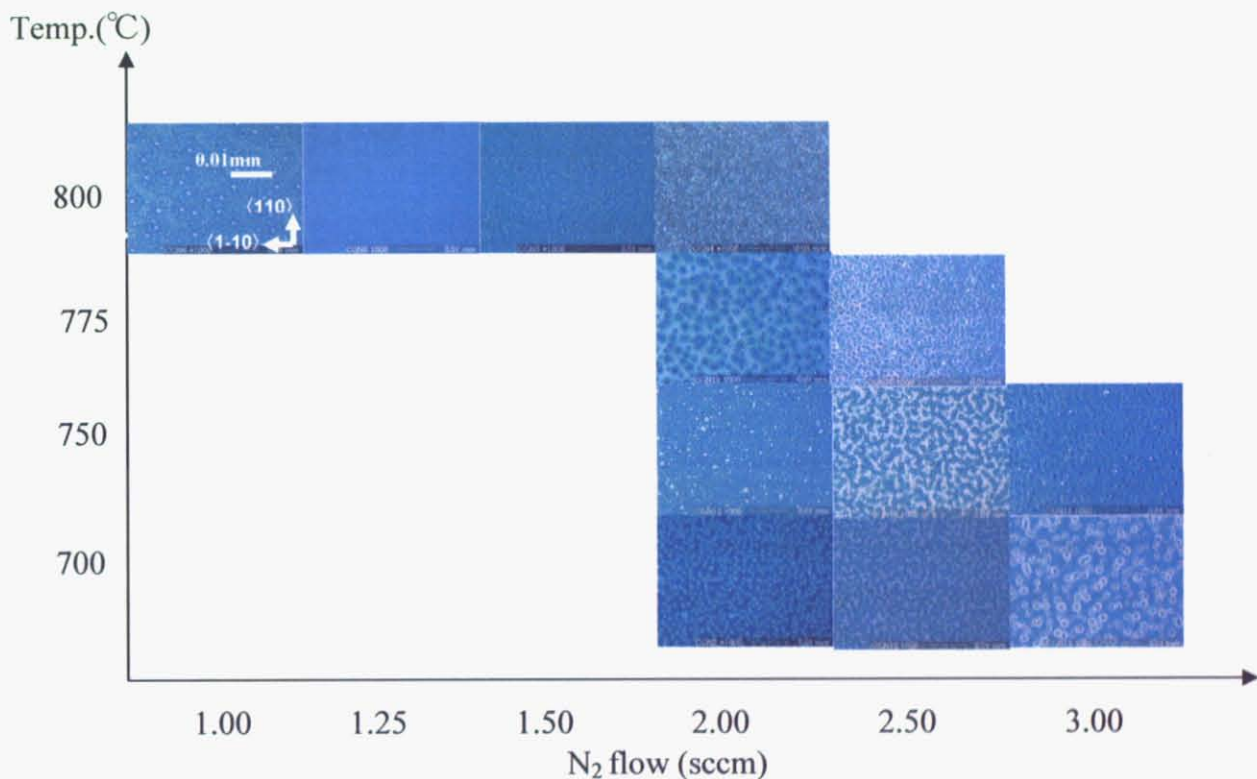


図 3.4.2 LT-GaN 層成長 3 分後の窒素流量(e)2.50、(f)3.00sccm の RHEED 像

3.6 作製試料について

図 3.5 に作製した試料の微分干渉顕微鏡像を示す。また、GaN の表面の考察及び RHEED 像については 4 章で述べる。



成長温度 700°C~775°Cの試料に関して、すべての試料表面において高さ 1 μ m 程度の Ga ドロップレットが観察できた。この温度領域で成長した試料はすべて Ga 過剰条件下での成長であることがわかる。成長温度 700°C~775°Cの試料に関して、窒素流量減少とともに、Ga ドロップレットが増加した。成長温度 800°Cの試料に関しては、窒素流量 1.25sccm~2.00sccm で成長した試料は Ga ドロップレットの析出は無く、表面が荒れた像を観察できた。また、1.25sccm の SEM の表面像では小さいピットを有する表面が観測できた。1.00sccm の表面像はわずかな Ga ドロップレットが観察できた。