

## AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の MOVPE 成長

物質系専攻 076117 加藤 宏盟  
指導教員：尾鍋 研太郎 教授

キーワード：窒化物半導体、窒化ガリウム、GaN、立方晶、MOVPE

## 1. 背景

GaNは $E_g=3.39\text{eV}$ の直接遷移型ワイドギャップ半導体であり、現在青色発光ダイオードや高密度記録メディア用ピックアップレーザー等に利用されるなどその活躍の場を広げている。また、同じIII族窒化物半導体であるAlN、InNと混晶化することにより可視光全域、さらに紫外領域から赤外領域にまでおよぶ波長領域をカバーすることができる。GaNの結晶構造にはウルツ鉱型（六方晶）と閃亜鉛鉱型（立方晶）の二つがある。現在、デバイスへの応用として用いられているのは安定相である六方晶である。しかし、六方晶と立方晶の凝集エネルギー差は $10\text{meV/atom}$ 程度と僅かであり、GaAsや3C-SiCのような立方晶構造の基板を用い、成長条件を最適化することにより準安定相である立方晶構造の結晶も作製することが可能である。立方晶GaNはファセット面に沿って容易にへき開可能であり、そのへき開面をレーザーダイオードの共振起ミラーに利用することができることや、六方晶GaNより対称性が高いためフォノン散乱が小さくなりキャリア移動度が高くなると予測されるなど、立方晶GaNは六方晶GaNと比較してデバイスへの応用上優位な特徴を持つ。しかし、従来得られている立方晶GaN薄膜では、安定相である六方晶GaNの混入が立方晶結晶性の低下を招き、デバイスへの応用の障害となっている。

本研究室ではこれまでMOVPE法によりGaAs基板上の立方晶GaN成長を行ってきた。Wuや片山らの研究結果により、立方晶GaNの最適成長温度は $900^\circ\text{C}$ 付近と高温のためGaAsの熱分解が生じ、下地のGaAsとGaNとの界面にボイドが生じ、それに起因した(111)面のファセットより六方晶GaNの混入を招く、という知見を得ている<sup>[1-2]</sup>。このGaAsの熱分解は成長温度の上昇に伴いGaN低温バッファのピンホールを通してAsが脱離するため生じる。よって、GaAsの熱分解を抑制することにより六方晶GaNの混入を減らすことができると考えられる。一方でAlAsは分解温度が高いためGaAsとAlAsの混晶であるAlGaAsはGaAsより分解温度が高くなる。また、GaAsとAlAsは格子定数がほとんど変わらないことからGaAs基板には結晶性の良いAlGaAsを容易に作製できる。これらの事実から本研究では、GaAsとGaN低温バッファの間にAlGaAs中間層を導入し、中間層が立方晶GaNの相純度に与える影響を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

立方晶GaNの薄膜結晶成長はMOVPE法にて160Torrの減圧下で行った。Ga原料、Al原料にはトリメチルガリウム(TMGa)、トリメチルアルミニウム(TMAl)、またN原料、As原料にはジメチルヒドラジン(DMHy)、ターシャリーブチルアルシン(TBAs)をそれぞれ用いた。キャリアガスは水素を用いた。

まずAlGaAs中間層の導入を行う前段階として(1)従来の成長法による立方晶GaNの成長を行った。立方晶GaNは成長条件、とくに成長温度に敏感であり、これを最適化する必要があるからである。立方晶GaNは、まずGaAs基板にGaAsバッファを成長した後、GaN低温バッファを成長し、最後に立方晶GaNエピタキシャル層を成長した。このときのバッファ層とエピタキシャル層の成長温度の最適化を行った。

次にGaAs基板にAlGaAsのみを結晶成長し、AFMによる表面モフォロジーの観察とAlの固相濃度を評価した。そして最後に(2)AlGaAs中間層を導入した立方晶GaNの成長を試みた。

これらすべての作製した試料について、高分解能X線回折測定(HR-XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、構造的評価を行った。

### 3. 結果と考察

#### (1) 従来の成長法による立方晶 GaN の成長

GaN エピタキシャル層の成長温度を 900°C に固定し、GaN 低温バッファの成長温度を 550、575、600°C と変化させた GaN 低温バッファ層の成長温度依存性の試料の表面 SEM 像を図 1(a)~(c)に、また、GaN 低温バッファの成長温度を 600°C に固定し、GaN エピタキシャル層の成長温度を 875、900、925°C と変化させた GaN エピタキシャル層の成長温度依存性の試料の表面 SEM 像を図 1(d)~(f)に示した。図 1(a)~(c)から GaN 低温バッファの成長温度が高くなるに従い、GaN エピタキシャル層のグレインサイズが大きくなること

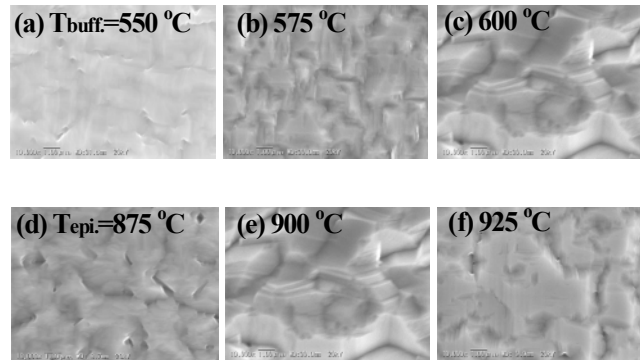


図 1 立方晶 GaN の表面 SEM 像 — 2 $\mu$ m

かった。これは GaN 低温バッファ層の成長温度が高くなると表面吸着原子の表面マイグレーションが促進され、より大きな核が形成されたことにより、GaN エピタキシャル層のグレインサイズが増加したためだと考えられる。また、図 1(d)~(f)から、GaN エピタキシャル層の成長温度が高くなるにつれ結晶の表面平坦性が向上することがわかった。図 1(f)に示した成長温度 925°C の表面像では立方晶の(001)面が現れている。これは温度が高くなることにより吸着原子の表面マイグレーションが促進されたことによると考えられる。

X 線回折 $\omega$ スキャンの半値幅と、[110]、[1-10]方位からの X 線逆格子マッピング測定から求めた立方晶相純度の GaN 低温バッファ層の成長温度依存性を図 2 に、GaN エピタキシャル層の成長温度依存性を図 3 に示す。図 2 より GaN 低温バッファの成長温度が高くなると $\omega$ スキャンの半値幅は小さくなり、立方晶相純度は高くなることわかった。これは表面吸着原子の拡散長が長い高温では GaN 低温バッファのグレインサイズが増大し平坦性が向上したため、六方晶グレインが発生し易い(111)面の形成が抑制されたことによると考えられる。

図 3 から GaN エピタキシャル層の成長温度が高くなると立方晶相純度は高くなっている。この結果は表面 SEM 像からも明らかであるように温度が高くなることにより吸着原子の表面マイグレーションが促進されたためだと考えられる。一方、 $\omega$ スキャンの半値幅についてはほとんど変化がなかった。これはエピタキシャル層の結晶配向性は主にバッファの結晶性によって支配されていることを意味している。

以上の立方晶相純度と $\omega$ スキャンの半値幅の結果から低温バッファの成長温度では 600°C、エピタキシャル層では 925°C が最適な条件だとわかった。このとき立方晶相純度は 94.4%、 $\omega$ スキャンの半値幅は 0.385°であった。

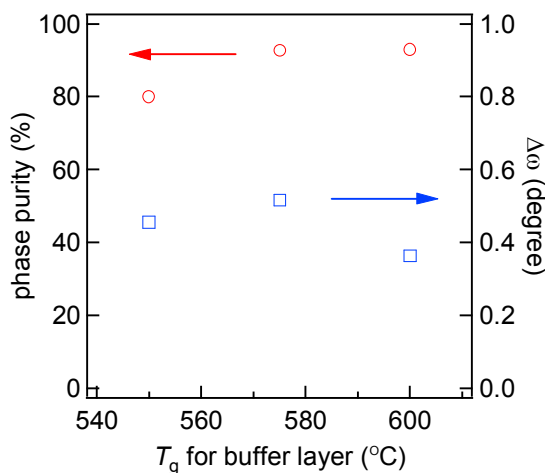


図 2  $\omega$ スキャンの半値幅と立方晶相純度の低温バッファの温度依存性

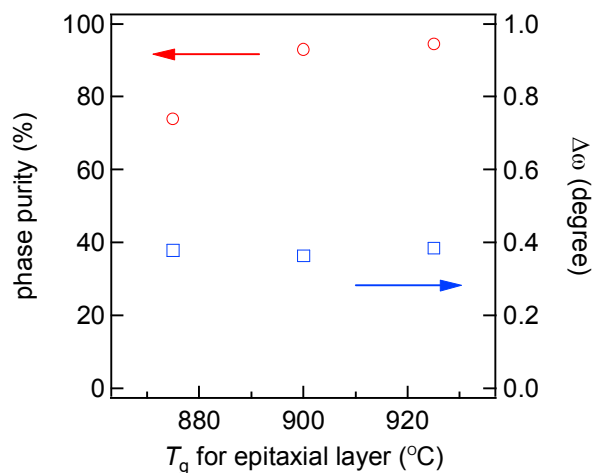


図 3  $\omega$ スキャンの半値幅と立方晶相純度のエピタキシャル層の温度依存性

## (2) AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の成長

GaAs 基板上的 AlGaAs は 700°C で成長した。Al 濃度は X 線  $2\theta$ - $\omega$  スキャンと PL 測定から求めた。AFM 表面像から Al 濃度が 6% の AlGaAs は RMS が 0.076nm、11% が 0.057nm と表面平坦性が高いことがわかった。よって、Al 濃度が 6% と 11% の AlGaAs 中間層を用いて立方晶 GaN の成長を行った。立方晶 GaN は(1)において最適化した成長条件を適用した。

Al 濃度 6% と 11% の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の SEM 像を図 4 に示す。Al 濃度 6%、11% とともに立方晶(001)面が観察でき、図 1(f) の中間層を用いない場合と比較すると平坦性が向上したことがわかった。また、断面 SEM 観察を行ったところ、AlGaAs 中間層を用いない場合と同様に、Al 濃度 6% と 11% どちらも AlGaAs 中間層とエピタキシャル層の界面にボイドが発生していた。AlGaAs 中間層の導入は、確かに GaN 層の表面平坦性を向上させたことから、ボイドはある程度 GaN が成長した後に徐々に発生したとも考えられる。

図 5 に [110]、[1-10] 方位の X 線逆格子マッピング測定の結果を示す。立方晶 GaN の (002) 面からの強いピークのほか  $\omega = \pm 7^\circ$  付近に六方晶(1-101)面からの弱いピーク、長期周期の積層欠陥による回折ストリークを観察した。この結果から AlGaAs 中間層を導入した場合も立方晶 GaN が成長していることがわかった。これらのマッピング測定の結果から立方晶相純度を計算したところ AlGaAs 中間層の Al 濃度 6% のものが 93.8%、11% が 95.2% であり、Al 濃度の増加に伴い立方晶相純度が増加することがわかった。

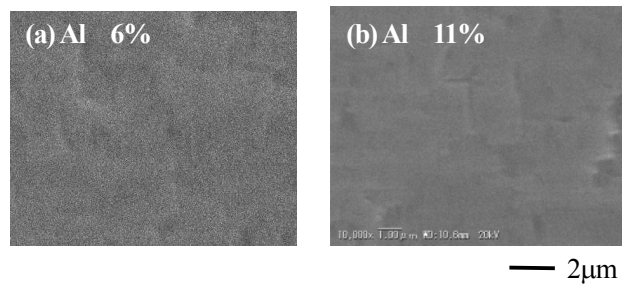


図 4 AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の表面 SEM 像

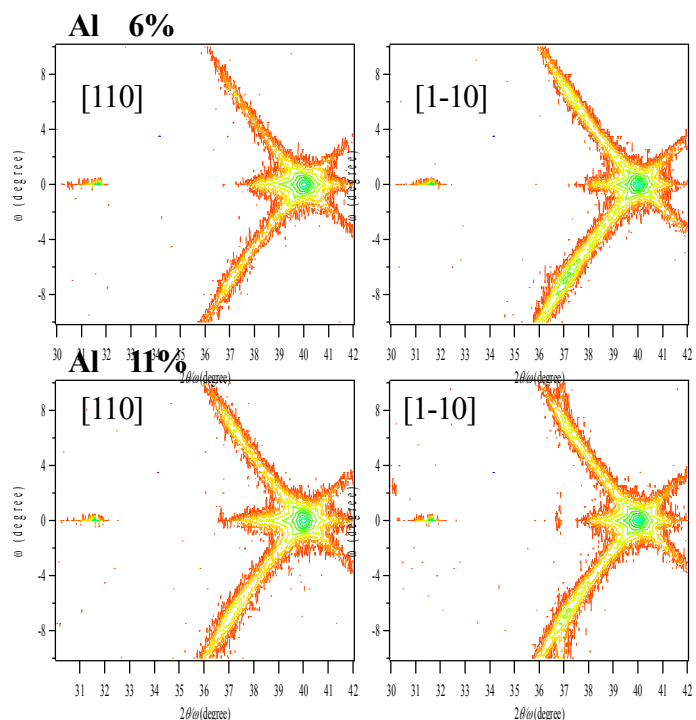


図 5 [110]、[1-10] 方位からの逆格子マッピング

## 4. まとめ

AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN 成長の前段階として従来の MOVPE 成長により GaN 低温バッファと GaN エピタキシャル層の成長温度の最適化を行った。低温バッファ、エピタキシャル層ともに成長温度が高くなるにつれグレインサイズが増大し、表面平坦性が向上した。低温バッファ、エピタキシャル層の最適な成長温度はそれぞれ 600°C、925°C であった。そのときの立方晶相純度は 94.4%、 $\omega$  スキャン半値幅は 0.385° であった。

次に AlGaAs 中間層を用いて立方晶 GaN の MOVPE 成長を試みた。Al 濃度 6%、11% とともに立方晶 GaN の成長に成功した。立方晶相純度はそれぞれ 93.8%、95.2% であった。AlGaAs 中間層の導入は表面平坦性を向上させ、Al 濃度の増加に伴い立方晶相純度を増加させることを明らかにした。

[1] J. Wu, F. Zhao, K. Onabe, Y. Shiraki : J. Cryst. Growth **221** (2000) 276-279.

[2] 片山竜二、東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻修士論文 (2000).