

修士論文

AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の
MOVPE 成長

指導教官：尾鍋研太郎 教授

平成 22 年 1 月 26 日

東京大学大学院

新領域創成科学研究科物質系専攻

76117 加藤 宏盟

目次

第1章 序論

1.1	III 族窒化物半導体.....	1
1.2	III 族窒化物半導体の物性値.....	2
1.3	立方晶 III 族窒化物半導体.....	3
1.4	立方晶 GaN の研究史.....	5
1.5	中間層を用いた立方晶 GaN の成長.....	6
1.6	本研究の目的.....	7
1.7	本論文の構成.....	8

第2章 結晶成長法と評価法

2.1	有機金属気相成長法.....	9
2.2	X 線回折測定.....	13
2.3	走査型電子顕微鏡.....	17
2.4	原子間力顕微鏡.....	17

第3章 GaAs 基板上の立方晶 GaN の MOVPE 成長と構造評価

3.1	はじめに.....	19
3.2	成長前処理.....	20
3.3	MOVPE 成長条件.....	20
3.4	構造的評価.....	23
3.4.1	SEM による表面観察.....	23
3.4.2	X 線逆格子マッピング測定.....	24
3.5	まとめ.....	32

第4章 GaAs 基板上の AlGaAs の MOVPE 成長と構造評価

4.1	はじめに.....	33
4.2	MOVPE 成長条件.....	33
4.3	Al 固相濃度の評価.....	35
4.4	AFM による表面観察.....	38
4.5	まとめ.....	39

第5章 AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の MOVPE 成長と構造評価	
5.1 はじめに.....	40
5.2 MOVPE 成長条件.....	40
5.3 構造的評価.....	42
5.3.1 SEM による表面観察	42
5.3.2 X 線回折測定.....	43
5.4 光学的評価.....	47
5.5 まとめ.....	49
第6章 総括.....	50
参考文献.....	51

謝辞

第 1 章 序論

1.1 III 族窒化物半導体[1]

III 族窒化物半導体は、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。

III 族窒化物半導体とは、基本的に III 族元素である Al、Ga、In と V 族元素の N との化合物である AlN、GaN、InN のことをさす。これらはすべて直接遷移型の半導体であり、図 1.1 に示すようにバンドギャップエネルギーが室温でそれぞれ 6.2eV(AlN)、3.4eV(GaN)、0.7eV(InN)である。これらの材料の 3 元系あるいは 4 元系

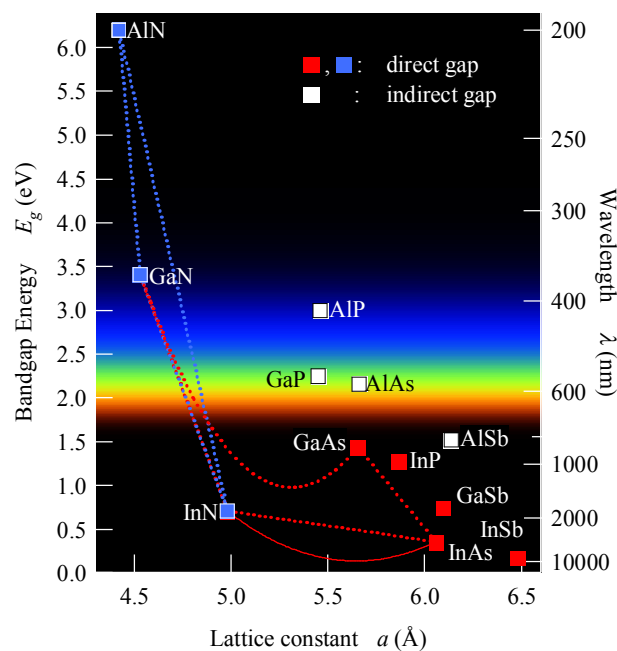


図 1.1 III 族窒化物半導体の混晶は可視光ほぼ全域、さらに紫外領域から赤外領域にまでおよぶ。化合物半導体バンドギャップエネルギーと格子定数

のなかで、同一アニオンでこれだけの波長範囲をカバーする材料系はほかにはない。

III 族窒化物半導体の代表である GaN は、1960 年代後半から 1980 年代前半にかけて、各種結晶成長法で研究が進められてきた。GaN はさまざまな長所を持つ反面、融点がきわめて高く、また窒素の平衡蒸気圧が高いため、融液からのバルク結晶の成長は容易ではなかった。また、バルク結晶を得る方法として各種フラックス法などが試みられたが、目立った成果は得られなかった。したがって、単結晶作製にはエピタキシャル成長に依らざるえなかった。1969 年に Maruska らが HVPE 法によりサファイアを基板とする GaN 単結晶薄膜の作製に成功し、光吸収測定によりそのバンドギャップが 3.4eV 程度の直接遷移型半導体と報告した[2]。この単結晶の実現により研究が一気に加速された。しかしながら、表面の凹凸が激しくクラックの多い劣悪な品質の結晶しか得られず、さらに多量の残留ドナー不純物を含み、電気伝導の制御がきわめて困難であった。これらの半導体としての重要な課題が解決されなかったため、1970 年代後半から 1980 年代前半にかけて GaN に関する研究はほとんど行われなくなった。しかし、1986 年に Amano らが MOVPE 法を用いたサファイア上の GaN 成長において、低温堆積緩衝層の導入により結晶性ならびに電氣的・光学的特性が飛躍的に向上した[3]。さらに困難であった p 型 GaN の作製に成功し、90 年代前半には GaN 系青色 LED が実用化された[4-5]。現在では青色波長域の発光素子への応用としては GaN 系半導体が主流となりつつある。

さらに GaN 系半導体は原子間の結合長が短く、結合が強いため高温・高電圧という過酷な環境下で化学的に安定であり、高パワー・高周波動作デバイスとしての応用が期待される。また従来の GaAs や GaP 等の III-V 族化合物半導体のように As や P といった人体や環境に対し有害な物質が含まれていないという観点から環境負荷の少ない材料系として注目されている。

1.2 III 族窒化物半導体の物性値

上述のように III 族窒化物半導体はワイドギャップ、直接遷移という特徴から青色発光素子などの発光デバイス材料の応用が注目されているが、このほかにも電子デバイス用材料としても興味深い物性を有している。表 1.1 に Si、GaAs とともに III 族窒化物半導体である GaN、AlN、InN の電子デバイス用材料としての重要な物性値を示す。

表 1.1 III 族窒化物半導体の物性値

	融点(°C)	バンドギャップ Eg(eV)	有効質量 $m_{e\perp}$	$m_{e//}$	キャリア 移動度 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	飽和ドリフト速度 Vs(cm/V)	絶縁破壊 電圧 E _B (V/cm)
AlN	3273	6.2	0.25	0.33	-	-	-
GaN	2000	3.39	0.23	0.20	1000	2.70×10^7	4.00×10^6
InN	1373	0.7	0.10	0.11	2700	3.00×10^7	2.00×10^6
Si	1415	1.11	0.98	0.19	8500	2.00×10^7	5.00×10^6
GaAs	1280	1.43	0.076	-	1500	1.00×10^7	4.00×10^6

この表からわかるようにバンドギャップが大きいこと、絶縁破壊電圧が高いと予想されること、電子の飽和速度が大きいこと、ヘテロ接合による2次元電子ガスの利用が可能であることなどから、高温動作、高速スイッチング動作、大電力動作などの点で、従来の半導体である Si あるいは GaAs 系材料では原理的に不可能な領域で動作するデバイス実現のための物性的特徴を有しており、エレクトロニクス新分野への開拓に期待されている。

1.3 立方晶 III 族窒化物半導体

上述のようにさまざまな特徴を有している III 族窒化物半導体であるがここで述べる結晶構造に2つのポリタイプ(結晶異形)があるのもその一つである。このポリタイプの違いから導かれる物性の違いも非常に興味深い。

III-V 族化合物半導体の結晶構造は図 1.2 に示すとおり六方晶(wurtzite)構造と立方晶(zinc-blende)構造が存在することが知られている。2つの構造の違いは第3近接原子が六方晶の[0001]方位と立方晶の[111]方位を軸として 60° 回転しているということである。通常 GaAs や GaP などの多くの III-V 族化合物半導体は立方晶構造をとる。しかし、III 族窒化物半導体は安定相として六方晶構造をとる。これは窒素原子の電気陰性度が大きいこと、共有結合性におけるイオン結合性の寄与が大きく、クーロンエネルギーを小さくするため第3近接原子の距離を短くするためだと考えられる。しかし、これらのエネルギー差は小さく、凝集エネルギーの差としては

10meV/atom[6]程度であり安定相の六方晶構造から準安定構造の立方晶構造へ容易に構造変換が起こりうる。

立方晶構造は六方晶構造に比べさまざまなメリットがある。その一つが基板材料

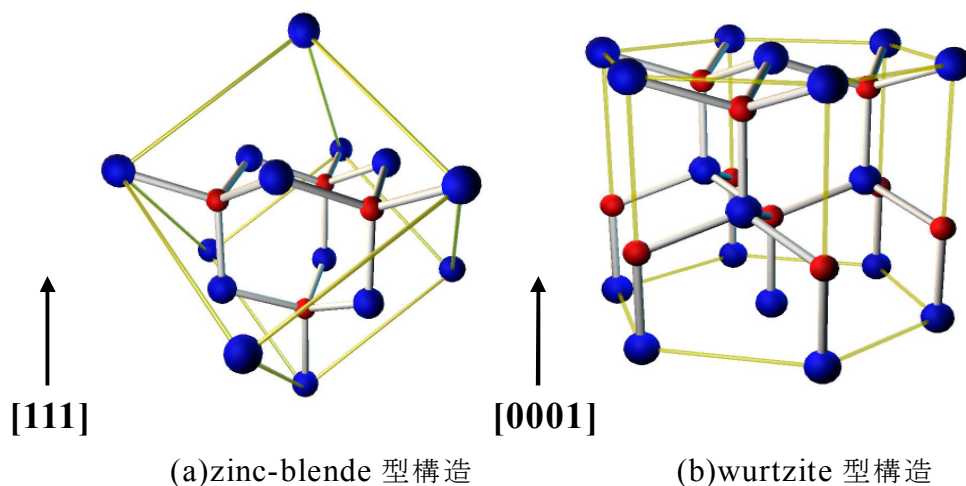


図 1.2 III 族窒化物半導体の結晶構造

の選択である。六方晶 GaN ではおもにサファイア基板が用いられるのに対し、立方晶 GaN ではプロセス技術が成熟した安価な Si や GaAs 基板を用いることができる。また、立方晶はへき開が容易であるためそのへき界面をレーザーダイオードの共振器ミラーに利用できる。さらに、物性的にも立方晶は六方晶に比べて対称性が高いことからキャリアの散乱要因として高温・高電界で支配的であるフォノンモードが縮退しておりキャリア移動度が高くなると予想されている[6]。しかし、現在立方晶 GaN は積層欠陥となる六方晶の混入などにより高品質な結晶成長が困難であり、これらの物性的特徴を実験的に実証した報告例はない。

立方晶 GaN の結晶成長に用いられる主な基板材料の格子定数、熱膨張係数について表 1.2 に示す。表からわかるように六方晶 GaN と同様、立方晶 GaN の場合も格子整合する適当な基板は存在しない。現在まで GaAs(001)、Si(001)などさまざまな基板を用いて結晶成長を試みられてきたが、いずれの系においてもエピタキシャル層中に安定相である六方晶の混入が認められている。六方晶(0001)面と立方晶(111)面は面内の原子配列が三角格子状と同じであるため、成長中に一旦(111)ファセットが形成されるとこの面に c 軸配向した六方晶が発生しやすい。立方晶は(111)方位に ABCABC…という順序で周期で積層しているが六方晶は(0001)方に ABAB…で積層しており積層のエラーによって安定相である六方晶の混入を容易に招くと考えられ

る。

表 1.2 基板材料

	格子定数 (Å)	格子不整合度 (%)	熱膨張係数 (K^{-1})
立方晶 GaN	4.5	—	—
3C-SiC	4.36	+3.9	—
GaAs	5.65	-20.0	6×10^{-6}
Si	5.43	-16.9	3.59×10^{-6}

1.4 立方晶 GaN の研究史

立方晶 GaN の研究は 1986 年に Mizuta らが MOVPE 法により GaAs 基板上に成長したのが始まりである[7]。それ以来 MOVPE 法や MBE 法により多くの研究が行われてきた。本研究室においても立方晶 GaN の研究は盛んに行われてきた。本研究室では Wu らが MOVPE 法を用いて 3C-SiC および GaAs 基板上に立方晶 GaN 成長を行い、構造評価によって V/III 比依存性、成長温度依存性を調べた[8-9]。この結果から GaAs 基板上では V/III 比=25、成長温度 900°C で光学特性の良好な結晶の作製に成功した。また、GaN/AlGaN のヘテロ構造を作製し、光注入による誘導放出に成功している[11]。Sanorpim らは GaAs 基板上に SiO₂ マスクを蒸着し、立方晶 GaN の選択成長を行った[12-14]。[110]、[1-10]、[100]方位のストライプパターンにマスクとウィンドウ幅を変えて成長を行った結果、[1-10]方位では立方晶(113)面が一旦現れるとその後積層欠陥のない立方晶 GaN が安定して成長することがわかった。片山らは GaAs の熱分解による界面の荒れを抑えることを目的とし、低温バッファ成長後に As 圧印加アニールを行った結果、低温バッファの平坦性を保つことができエピタキシャル層の結晶性が向上したとの結果を得た[15]。そして、この試料に対し電気測定を行った。また、六方晶の混入形態と発生メカニズムを明らかにするため GaAs の微傾斜基板上に成長を行った。

1.5 中間層を用いた立方晶 GaN の成長

立方晶 GaN の成長は上述したように通常 GaAs、3C-SiC など立方晶基板を用いてエピタキシャル成長によって行う。しかし、MOVPE 法による GaAs 基板上的立方晶 GaN 成長では 900°C 以上の高温で行うため GaAs の熱分解が問題になる。これは GaN 低温バッファの膜厚は nominal で 20nm となっており、そこには多くのピンホールが存在しているため GaAs が露出しそこから As が脱離することによって起こると考えられている。この熱分解により発生したボイドは(111)ファセットを形成し、それが六方晶が発生の原因となる。本研究室の Wu らは GaAs の熱分解を防ぐため GaN 低温バッファと GaN エピタキシャル層の間に GaN 中間層を導入し立方晶 GaN の成長を行った[16]。このとき GaN エピタキシャル層は通常より温度の高い 980°C で成長し、GaN 中間層はそれより低い 800 から 930°C で成長した。中間層を導入した場合としない場合の試料の断面 SEM 像を図 1.3 に示す。図 1.3 より中間層を導入してない場合は GaAs と GaN エピタキシャル層界面にボイドが発生しているのに対し、中間層を導入した場合は 980°C という通常より高い成長温度にもかかわらずボイドが発生していないことがわかる。また、中間層を導入した場合としない場合の PL 測定の結果を図 1.4 に示す。

3.2eV 付近に立方晶 GaN からの励起子発光、2.2eV 付近にいわゆるオレンジルミネッセンスが観察できる。オレンジルミネッセンスは結晶内の Ga 空孔や N 原子と O 原子の置換による点欠陥が原因と考えられている[17]が、中

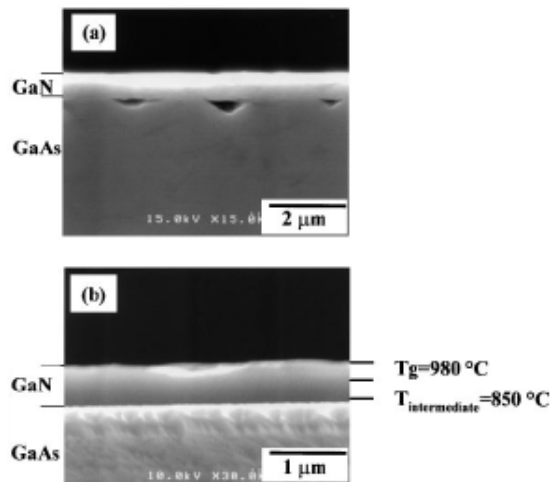


図 1.3 GaN 中間層を用いた(a)および用いてない(b)立方晶 GaN の断面 SEM 像[16]

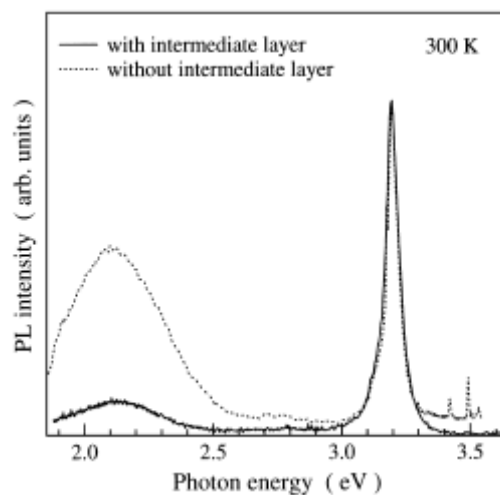


図 1.4 GaN 中間層を用いたおよび用いてない立方晶 GaN の室温における PL 測定 [16]

中間層を導入していない場合はオレンジルミネッセンスの強度が励起子発光と比較して顕著であるのに対し、導入した場合は抑制されているのがわかる。また、X線構造解析から中間層を導入していない場合は立方晶相純度が80%以下であるのに対し、中間層を導入した場合は96%以上であるのがわかっている。これらの結果から中間層の導入はGaAsの熱分解を防ぎ、結晶性を向上させる効果があることがわかる。

1.6 本研究の目的

以上の背景を踏まえ、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、AlGaAs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する。

AlAsの熱分解温度は高温であることからGaAsとAlAsの混晶であるAlGaAsはGaAsの分解温度より高くなる。また、GaAsとAlAsの格子定数はそれぞれ5.65と5.66Åでありほとんど等しいことからGaAs基板には結晶性の良いAlGaAsを容易に作製できる。このようなメリットからAlGaAsも中間層として適していると考えられる。

1.6 本論文の構成

本論文は以下の全 6 章により構成されている。

第 1 章：本研究の背景と目的について説明した。

第 2 章：本研究で用いた結晶成長法である MOVPE 法の原理について述べ、さらに構造評価に用いた X 線回折測定、走査線電子顕微鏡(SEM) 、原子間力顕微鏡(AFM) の原理について述べる。

第 3 章：MOVPE 法により GaAs 基板上に作製した立方晶 GaN の SEM と X 線回折測定による構造評価の結果と考察について述べる。

第 4 章：中間層として用いる AlGaAs を作製し、の Al 固相濃度および AFM による表面平坦性の評価について述べる。

第 5 章：AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN を作製し、SEM と X 線回折測定による構造評価の結果と考察について述べる。

第 6 章：本論文の総括について述べる。

第 2 章 結晶成長法と評価方法

2.1 有機金属気相成長法[18]

有機金属気相成長(metalorganic vapor phase epitaxy; MOVPE)法とは、有機金属化合物と水素化物を原料として供給し、熱分解反応により薄膜を基板上に堆積させる化学気相堆積(chemical vapor deposition)法の一種で、有機金属化学気相堆積(metalorganic chemical vapor deposition)法とも呼ばれることがある。化合物半導体の薄膜結晶成長に用いる場合はエピタキシャル成長を目的とする意味で、前者の呼称が用いられることが多い。現在 MOVPE 法は分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy; MBE)法とならんで、半導体薄膜結晶の成長法として重要な手段である。

III-V 族化合物半導体の MOVPE 成長法においては、Ga や Al などの III 族原料は有機金属化合物を、As などはその水素化物を原料として水素などのキャリアガスを用いて反応管内に導入する。これらの気体の原料は、加熱した基板上で熱分解を起こすとともに活性な分子もしくは原子種となり基板上に吸着し、エピタキシャル成長を実現する。一般に有機金属化合物は揮発性が高く、熱力学的に不安定で加熱により分解しやすいという性質があり、MOVPE 法ではこれらの性質をうまく利用しエピタキシャル成長を実現している。

MOVPE 法の長所をあげると、

- (1) 気体として原料を供給するため、原料供給量によって成長速度の制御が可能である。
- (2) II～VI 族のほとんどの元素に対して有機金属化合物・水素化物が存在しており、ひとつの装置でも原料を多種用意することでさまざまな化合物半導体を比較的容易に作成することができる。

- (3) 気相成長であることから、均質で大面積・枚葉の成長が可能で、大量生産に向いている。
- (4) 大気圧から低真空領域での反応を用いるため、MBE 装置のような高真空反応装置の必要がない。
- (5) 成長条件によって、輸送律速の非平衡条件を実現することが可能であり、ミッシビリティギャップの大きな混晶や、準安定相の結晶構造で成長させることが可能である。

などである。ところが短所としては、

- (1) アルシン (AsH₃) などの毒性の強い気体や発火性を有する有機金属化合物原料を用いる。
- (2) 有機金属化合物原料を用いることから、ある程度半導体結晶中に炭素原子が混入することが避けられない。

などがあげられるが、このうち炭素原子の混入については、成長速度や成長圧力、原料の種類や供給比を選択することにより低減させることは可能である。均質で良質なエピタキシャル成長膜を量産可能であるという点で MOVPE 法は工業的にメリットがある一方で、上記の利点(5)のような準安定相や混晶、量子デバイス作成などの物性研究分野においても重要な役割を果たすといえる。

MOVPE 法における反応式は、トリメチルガリウム (trimethylgallium, TMG) とアルシン (arsine, AsH₃) 原料として GaAs を成長する場合を例にとると、



とあらわされる。副生成物の CH₄ が化学的に安定で反応表面から速やかに離脱していくとすると、MOVPE 法は不可逆反応による結晶成長であるといえる。

ところが多くの化学反応と同様に、MOVPE 法も多くの素過程により構成されており、原料分解・結晶成長の反応はこのように単一の式で表されるものではない。MOVPE 法における反応素過程や輸送律速による非平衡系、メタンなどの安定ガス成分による不可逆反応系の諸過程や特徴などを含め、統一的にはまだ理解されていない。

本研究で用いた MOVPE 装置の概念図を図 2.1 に示す。

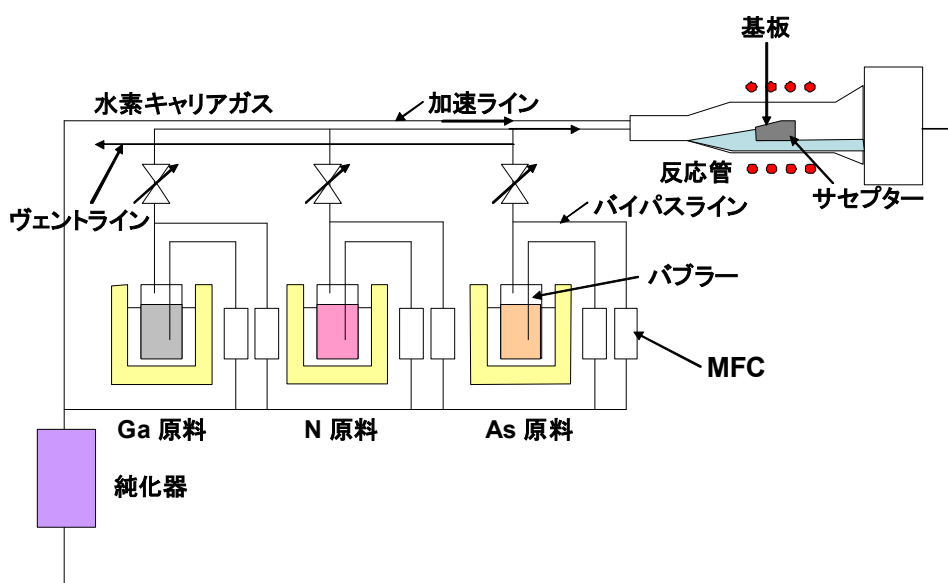


図 2.1 MOVPE 装置の概念図

MOVPE 装置は原料ガス供給系を原料毎に複数、そして反応管、成長圧調整の減圧系、反応ガス除害装置などによって構成される。本研究では有機金属原料として Ga 原料としてトリメチルガリウム、Al 原料としてトリメチルアルミニウム、As 原料としてターシャリーブチルアルシン、N 原料としてジメチルヒドラジンを用いた。

図 2.1 における MFC は電氣的に制御された質量流量コントローラー (mass flow controller, MFC) を表し、反応管に供給されるガスはすべてこの MFC によって流量を制御されている。TMG などの有機金属原料はシリンダに液状で詰められており、純化器を通した水素によってバブリングを行い、蒸気として反応管に供給される。有機金属シリンダを通った水素には、恒温槽温度における飽和蒸気圧分の原料が蒸気として含まれることから、バブリングに用いられる水素ガス流量と恒温槽温度で原料供給を制御する。バブリングに用いられる水素の流量は少ないため、配管内での原料の結露を防ぐ意味でバイパスラインを用いキャリアガスを増加させて (ガス状の原料を希釈して) 反応管に導入される。有機金属シリンダ内の圧力はバイパスライン流量とニードルバルブを調整することで一定に保たれ、バブリング圧の変動に伴う原料供給量のふらつきをなくしている。

加速ラインは、反応管に送られる原料ガスを速やかに導くことを目的として用いられ、その結果原料供給の切り替えの際に急峻な成長界面を形成可能となる。キャリアガスも含めた全ガス流量と反応管下流のニードルバルブの開度により反応管圧力が決まるので、これを調整することで数十 Torr から大気圧までの成長圧力

を選ぶことが可能である。

成長圧力と有機金属シリンダの状態をできるだけ一定に保つために、成長中は常に有機金属シリンダのバブリングを行っており、成長前後や成長中断中時にはヴェントラインを通じて（反応管を通らずに）排気される。成長開始時にはヴェントラインからラインに切り替えられ、反応管へと供給される。半導体ヘテロ界面を作製する際も、このような **run-vent** 方式を用いて原料ガス供給を切り替える。

MOVPE 法で使用される反応管は大きく分けて縦型と横型に分類される。本研究で用いた反応管は横型であり、横に配置された石英管の片側からガスを流入し、他方からガスを排気させるという構造をとる。この構造は縦型よりも対流の影響が少なく、反応容積も小さくできるため、組成の詳細の制御や急峻なヘテロ界面の形成に適している。しかし、反応管内の渦流により、基板面内に組成や膜厚の分布が生じることもあり、これを避けるに通常は数十 Torr から数百 Torr に減圧して成長を行う。本研究では 160Torr に減圧して結晶成長を行った。

2.2 X線回折測定

本研究では作製した試料の結晶性や混晶の組成比および立方晶相純度を見積もるために高分解能 X 線回折測定(High Resolution-X-ray Diffraction; HR-XRD)を用いた。装置の模式図を図 2.2 に示す。本研究で用いた装置は以下の 4 つの回転自由度を持つ。

- ω 試料回転角
- 2θ 検出器回転角
- ϕ 試料の面内回転角
- φ 試料あおり角

X 線回折は Bragg の条件

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (3-1)$$

に従う。 d は回折に寄与する結晶の面間隔である。 d から

$$d = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}} \quad (3-2)$$

の関係式により立方晶結晶の格子定数 a_0 を求めることができる。

本研究では 2θ - ω スキャン、 ω スキャン（ロッキングカーブ）および逆格子マッピング測定を行った。以下にこの 3 つの測定モードについて説明する。

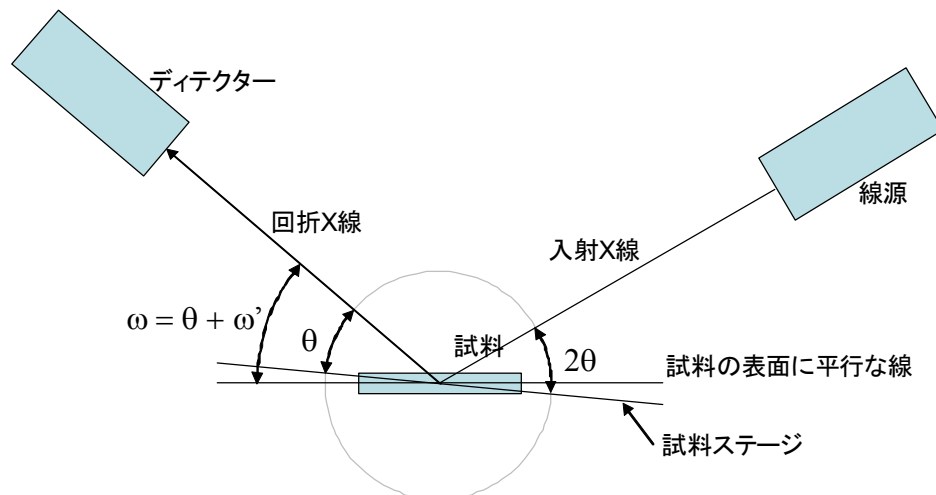


図 2.2 X 線回折測定の模式図

(1) 2θ - ω スキャン

試料の ω 回転と検出器の 2θ 回転を同時に行いながら結晶からの回折波を検出するスキャンモードである。回折波のピーク位置の角度から式(3-1)により回折に寄与する格子面間隔 d を求めることができる。さらに式(3-2)により格子定数 a_0 を計算することができる。この格子定数の値からベガード則を仮定することにより混晶組成比を見積もることができるほかピークの半値幅から、格子間隔の乱れを評価することができる。

(2) ω スキャン

検出器角度 2θ を固定し、試料の回転角 ω のみをスキャンする測定モードである。このモードにおいては、回折に寄与する面の間隔は 2θ で決められ一定であることから、回折ピークの半値幅から面の配向性の情報が得られる。

(3) 逆格子マッピング測定

通常は上記 2 つのスキャンモードを独立に用いて結晶を評価することになるが、本研究ではこれらを組み合わせて行う X 線回折マッピング測定を行い、六方晶の混入形態や立方晶・六方晶の体積比を評価できる。

通常 $2\theta/\omega$ スキャン測定において(002)回折などの対称回折を測定する場合、 ω の初期角は 2θ の測定開始角の半分とする。これを $(2\theta/2)+\omega$ としてスキャンを行うと、(001)面から ω だけ傾いた面についての $2\theta/\omega$ スキャン測定を行うことになる。 ω をずらしながらこのスキャンを繰り返すことで、任意の配向を持つ格子面の回折を測定することが可能である。この測定で得たデータを用いて、格子面間隔と配向を表す θ 、 ω 両軸に対し、回折強度を 3 次元プロットしたものをマッピングと呼ぶ（基板に平行でない、ある特定の方位に配向しているグレインについて格子面間隔の情報を得るという意味で、格子の歪みなどを測定するときに用いられる非対称測定と原理的には同じである）。

(4) GaAs(001)基板上立方晶 GaN 薄膜の六方晶体積混在率の評価[19]

GaAs(001)基板上に立方晶 GaN を成長する場合、polytype としてより安定な六方晶相が存在することから、立方晶 GaN(111)面に(0001)面が平行となる配置の六方晶 GaN グレインが発生しやすい。原理的にはこの立方晶と六方晶からの回折マッピング測定等で評価すれば、六方晶混在率を評価できる。ただし、六方晶(0002)もしくは(0004)面回折を測定する場合、立方晶 GaN(001)面に対して 54.7° 傾斜しているため、通常の ω スキャン測定では測定できない。また、六方晶(0002)回折と立方晶(111)回折がそれぞれ 34.4° と 34.6° ときわめて近い 2 θ 値を持つため、分解能の低いディフракトメータにおいて定量的な評価に困難を伴う。一方、六方晶からの(1-101)回折を用いると、この(1-101)面は立方晶(001)面に対しておよそ 7° 傾斜している程度で、しかも六方晶相にしか存在していない回折であることから立方晶と六方晶の体積を評価することができる。

各格子面からの X 線回折強度は式(3-3)を用いてあらわされ、

$$I = I_0 |F|^2 M V L N^2 e^{-2M} \quad (3-3)$$

I_0 入射 X 線強度

F 構造因子

M 配向係数

V 体積

L ローレンツ因子

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

$$I_{\text{hex}(1-101)} / I_{\text{cub}(002)} = 1.06 \quad (3-4)$$

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に注意して体積比と六方晶体積混在率を計算すると、それぞれ式(3-5)、(3-6)のようになる。

$$\alpha = \frac{V_{\text{hex}}}{V_{\text{cub}}} = \frac{I_{\text{hex},(111)A} + I_{\text{hex},(1-11)B} + I_{\text{hex},(-111)B} + I_{\text{hex},(-1-11)A}}{1.06 \times I_{\text{cub},(002)}} \quad (3-5)$$

$$\beta = \frac{V_{hex}}{V_{cub} + V_{hex}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (3-6)$$

X 線入射方向を GaAs 基板の [11x]、[1-1x] 方位、つまり ω スキャン軸としてそれぞれ [1-10]、[110] の 2 方位を選ぶと、それぞれのスキャンで得られる情報は、

X 線入射方位	ω 軸方位	検出される回折
[11x]	[1-10]	$I_{hex,(111)A}, I_{hex,(-1-11)A}, I_{cub,(002)}$
[1-1x]	[110]	$I_{hex,(-111)B}, I_{hex,(1-11)B}, I_{cub,(002)}$

となるので、この 2 方向のマッピング測定を行った後、各ピークの積分強度を算出し式(3-5)、(3-6)に代入してやれば六方晶体積混在率が求まる。

2.3 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)は、試料に照射した電子線を試料表面上で走査させて発生する二次電子を検出し、電気信号に変換して CRT 画面上に試料表面の拡大像を写し出す装置である。

電子銃から発生した電子線を数 kV～数十 kV で加速し、収束レンズによって軌道を変えて電子線を一点に収束させ、非点補正コイルによってレンズの非対称性を補正し、対物レンズによって最終的に電子プローブを得る。このプローブを走査コイルによって試料表面で走査させる。電子線が試料に入射すると試料を構成する原子と衝突して、二次電子、反射電子、オージェ電子、X 線、CL 光などが放出される。その中で二次電子は検出器に印加された正の電圧に引かれて、検出器表面に塗布された蛍光面に衝突して光に変換される。そして光電子倍增管(PMT)で増幅されて電気信号に変換される。この信号はさらに増幅されたあと観察用および撮影用の CRT に供給され、CRT 上では信号量の違いによりその輝度を変調することができる。試料表面上の電子プローブが位置する点と CRT 画面上の試料像に相当する CRT 内の電子ビームの位置は常に完全に正しい相対関係が保たれるため CRT の画面上に試料表面の拡大像を得ることができる。

3.4 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)は探針を試料表面に近づけて走査し、表面と探針の間に働く原子間力を利用して表面像を得る装置である。探針はカンチレバーに取り付けられている。

周波数アナライザーを用いてカンチレバーを特定の共振周波数で加振させながら探針を試料表面に近づける。探針が試料表面付近に来ると探針と試料表面に原子間力が働き、カンチレバーの振幅が変化する。この振幅の変化はカンチレバーの背面に当てられたレーザー光の反射角の変化として 4 分割光検出器によって検知される。この変化がフィードバックされてピエゾステージの Z 方向を制御し、探針と試料表面の間の距離が一定になるようにしている。このときの XY 平面上の点でのピエゾステージにかかる電圧からこの点での高さがわかり、これを XY 平面上で走査することにより試料表面の 3 次元像を得ることができる。

AFM により得られた試料表面の粗さを表すのが高さの平均自乗根(Root Mean

Square; RMS)であり

$$RMS = \sqrt{\sum_i (Z_i - \bar{Z})^2 / N}$$

と表される。

第 3 章 GaAs 基板上の立方晶 GaN の MOVPE 成長と構造評価

3.1 はじめに

第 1 章でも述べたようにこれまで本研究室では Wu、片山、Sanorpim らのよって MOVPE 法により GaAs 基板上に立方晶 GaN の結晶成長を行ってきた。Wu らは GaAs 基板上の立方晶 GaN における成長条件の最適化を行い、X 線回折測定の結果から $V/III=25$ 、成長温度 900°C が最も結晶性が良いとしている。

本章では AlGaAs 中間層の導入を行う前段階として従来の成長法による立方晶 GaN の結晶成長を行った結果について述べる。立方晶 GaN は成長条件、とくに V/III 比と成長温度に敏感である。成長温度に関しては現在の RF コイル、反応管、サセプタの台座の位置関係により以前と同じ温度であっても、成長に関わる実効的な温度が数度ずれている可能性がある。この成長温度のずれが結晶性に大きく影響を与えることが考えられるため現在の反応管で再度この成長温度を最適化する必要があった。立方晶 GaN はまず GaAs 基板上に 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する。このときの低温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。作製した試料は高分解能 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。

3.2 成長前処理

結晶成長を行う前に GaAs 基板に対し有機洗浄とアンモニア系エッチャントによるエッチングを施した。これは基板表面に付着した油脂などの汚れを除去し、荒れた表面を平坦化するためである。手順は以下の通りである。

有機洗浄

- 1 ビーカーに基板を入れ、そこにメタノールを注ぐ。ビーカーを軽く揺らし、捨てる。この操作を 2 回繰り返す。ただし、メタノールを捨てる際、基板表面が浸かる程度残しておく。
- 2 アセトンをビーカーに注ぎ、1 と同様の操作を行う。
- 3 アセトンを注ぎ、超音波洗浄を 10 分間行う。基板表面が浸る程度アセトンを残し、捨てる。
- 4 再びメタノールを注ぎ、ビーカーを軽く揺らして捨てる。
- 5 メタノールを注ぎ、超音波洗浄を 10 分間行い、捨てる。

エッチング

- 1 有機洗浄した基板を超純水で 10 分間流水洗浄する。
- 2 アンモニア：過酸化水素水：水 = 15 : 5 : 480 のエッチャントによって常温で 2 分間エッチングする。
- 3 再び超純水にて 10 分間流水洗浄する。

流水洗浄後は窒素ブローにより基板表面の水分を飛ばした。成長前処理として成長に用いるすべての基板にこの操作を行った。

3.3 MOVPE 成長条件

結晶成長は 160Torr の減圧下で行った。キャリアガスには水素を用い、全流量は 1.5slm とした。本章で述べる試料の成長条件と成長シーケンスを表 3.1 と図 3.1 に示す。V/III 比とは V 族原料と III 族原料のモル比のことであり、GaAs を例にとると $V/III = [TBAs]/[TMGa]$ で表される。また試料構造を図 3.2 に示す。

表 3.1 成長条件

	GaAs buffer	LT-GaN buffer	GaN
成長温度(°C)	650	550, 575, 600	875, 900, 925
成長圧力(Torr)	160	160	160
TMGa($\mu\text{mol}/\text{min}$)	4.321	4.321	17.28
TBA($\mu\text{mol}/\text{min}$)	64.45	-	-
DMHy($\mu\text{mol}/\text{min}$)	-	394.4	394.4
V/III	15	100	25

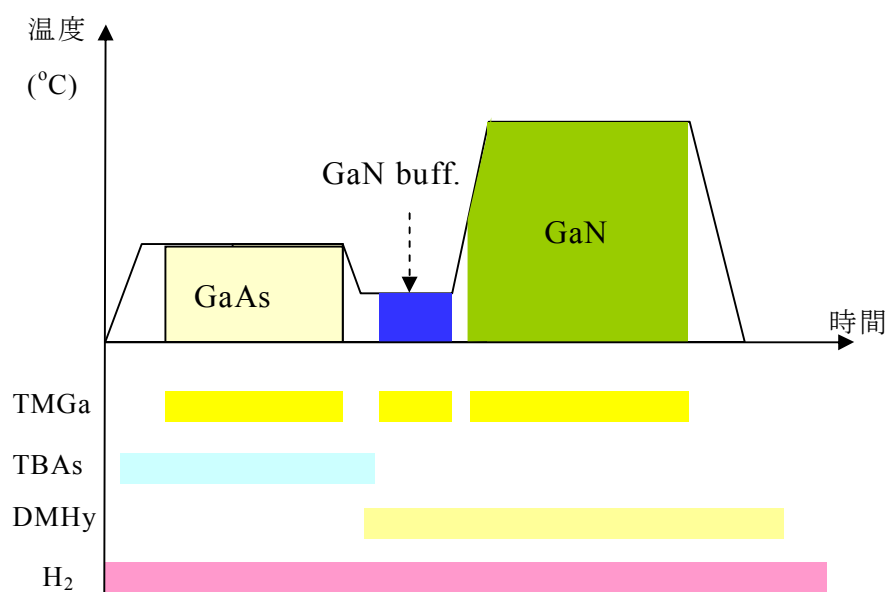


図 3.1 成長シーケンス

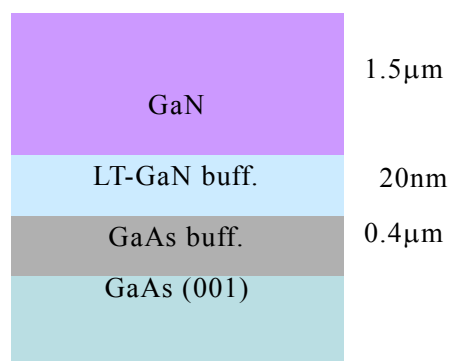


図 3.2 試料構造

成長前処理を行った基板を MOVPE 準備室から反応管内へと搬送し成長をした。まず、GaAs 基板を GaAs バッファの成長温度である 650°C まで昇温した。その過程で GaAs 基板表面の酸化膜を除去した。このとき、GaAs からの As の脱離を防ぐために昇温開始 10 秒後から TBAs を供給した。温度が安定した後 TMGa を供給し、GaAs バッファを 10 分間成長した。これは GaAs 表面を原子レベルで平坦にするためである。次に、GaN 低温バッファの成長温度まで降温し、温度が安定したら成長 1 分前に DMHy の供給を開始し、その 30 秒後に TBAs の供給を停止した。そして TMGa の供給によって GaN 低温バッファを 2 分間成長した。この 2 分間という成長時間は J.Wu によって最適化された時間である。低温バッファは基板の結晶構造をエピタキシャル層に伝える重要な役目を果たしており、厚さが厚すぎると立方晶基板の情報が伝わらず六方晶が成長するという結果を得ている。低温バッファを成長した後はエピタキシャル層の成長温度まで昇温した。この 4 分間の昇温過程においてアモルファス状であった低温バッファが単結晶化していると考えられている。GaN/GaAs のような大きな格子不整合系でもエピタキシャル成長が可能なのはこのためであり、単結晶化においてミスフィットが緩和されていると考えられる。そして続いて GaN エピタキシャル層を成長した。

本章では低温バッファとエピタキシャル層のそれぞれの成長温度を最適化を行うため、具体的に以下の結晶成長を行った。

- (1) 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 と変化させる。
- (2) 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 と変化させる。

3.4 構造的評価

3.4.1 SEM による表面観察

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 低温バッファの成長温度依存性の試料の表面 SEM 像を図 3.3(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 3.3(d)～(f)に示した。図 3.3(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がわかった。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 3.3(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 3.3(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。

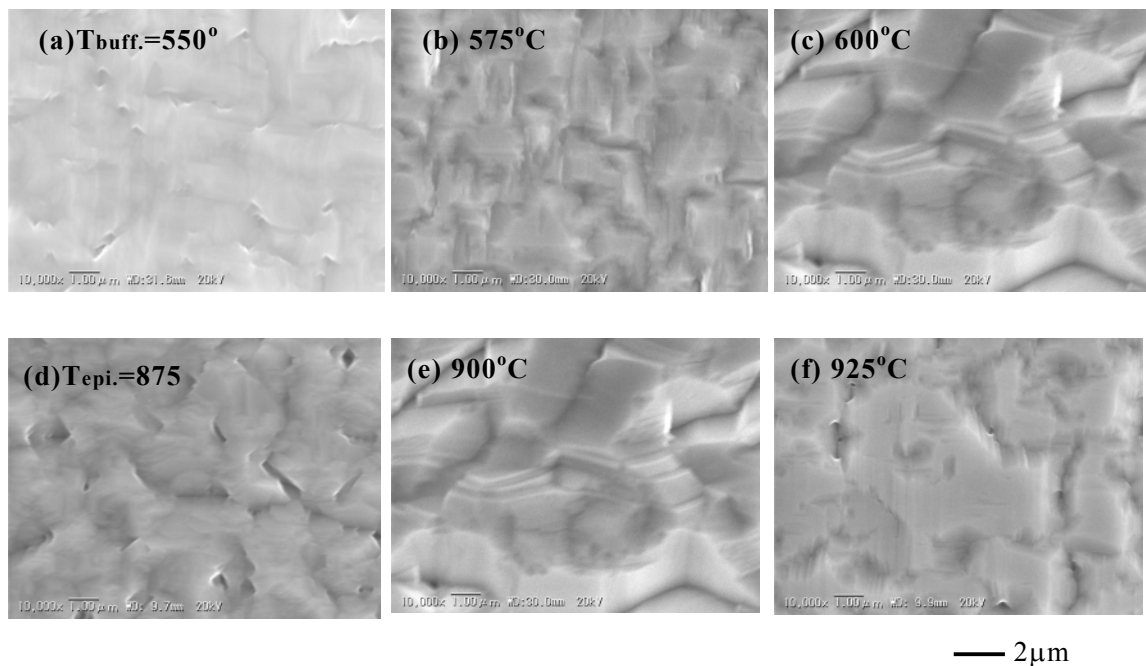


図 3.3 立方晶 GaN の表面 SEM 像

3.4.2 X線逆格子マッピング測定

(1) GaN 低温バッファの成長温度の最適化

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 と変化させた試料の[110]、[1-10]方位から X 線を入射させた逆格子マッピング測定の結果を図 3.4(a)～(f)に示す。第 2 章で述べたように[110]方位からの X 線を入射した場合は立方晶 GaN の(111)A 面および(-1-11)A 面から発生する六方晶グレイン(1-101)面からの回折を検出できる。また、[1-10]方位から X 線を入射した場合は立方晶 GaN の(1-11)B 面および(-111)B 面から発生する六方晶グレイン(1-101)面からの回折を検出できる。これらの回折ピークから六方晶の混入形態を評価することができる。図 3.4(a)～(f)すべてにおいて立方晶 GaN(002)面からの強いピークを観察した。また、図 3.4(a)～(d)から 550、575°C の成長温度では $\omega = \pm 7^\circ\text{C}$ 付近に六方晶(1-101)面からの弱いピーク、立方晶(002)面と六方晶(1-101)面との間を結ぶ回折ストリークを観察した。この回折ストリークは立方晶のマッピング測定ではよく観察されており、立方晶の[111]方位に沿った ABCABC…や六方晶の ABAB…のような短期周期の積層ではなく、例えば ABCABABCAB…のような長期周期の積層をもった領域からの回折と考えられる。これより立方晶 GaN には六方晶の混入のほか長期周期の積層欠陥も存在していることがわかった。図 3.4(e)は成長温度 600°C の[110]方位からの結果であるが六方晶(1-101)面からの回折ピークは観察されなかった。また、[110]方位と[1-10]方位では六方晶(1-101)面ピークの強度に違いがあることがわかった。これは立方晶の(111)A、(-1-11)A 面と(1-11)B、(-111)B 面では六方晶グレインの発生の仕方に異方性があることを示している。

GaN 低温バッファの成長温度 550、575、600°C の[110]、[1-10]方位からの X 線入射による ω スキャン測定の結果を図 3.5(a)～(f)に示す。赤色、青色のピークはそれぞれ立方晶(002)面、六方晶(1-101)面からの回折によるものである。 ω スキャンの結果より各温度ともに[110]方位より[1-10]方位において六方晶(1-101)面からのピークが顕著であることがわかった。[1-10]方位のピークは(1-11)B、(-111)B 面から発生した六方晶の(1-101)面からの回折によるものであり、(111)A、(-1-11)A 面より(1-11)B、(-111)B 面は六方晶が多く発生し易いことがわかる。

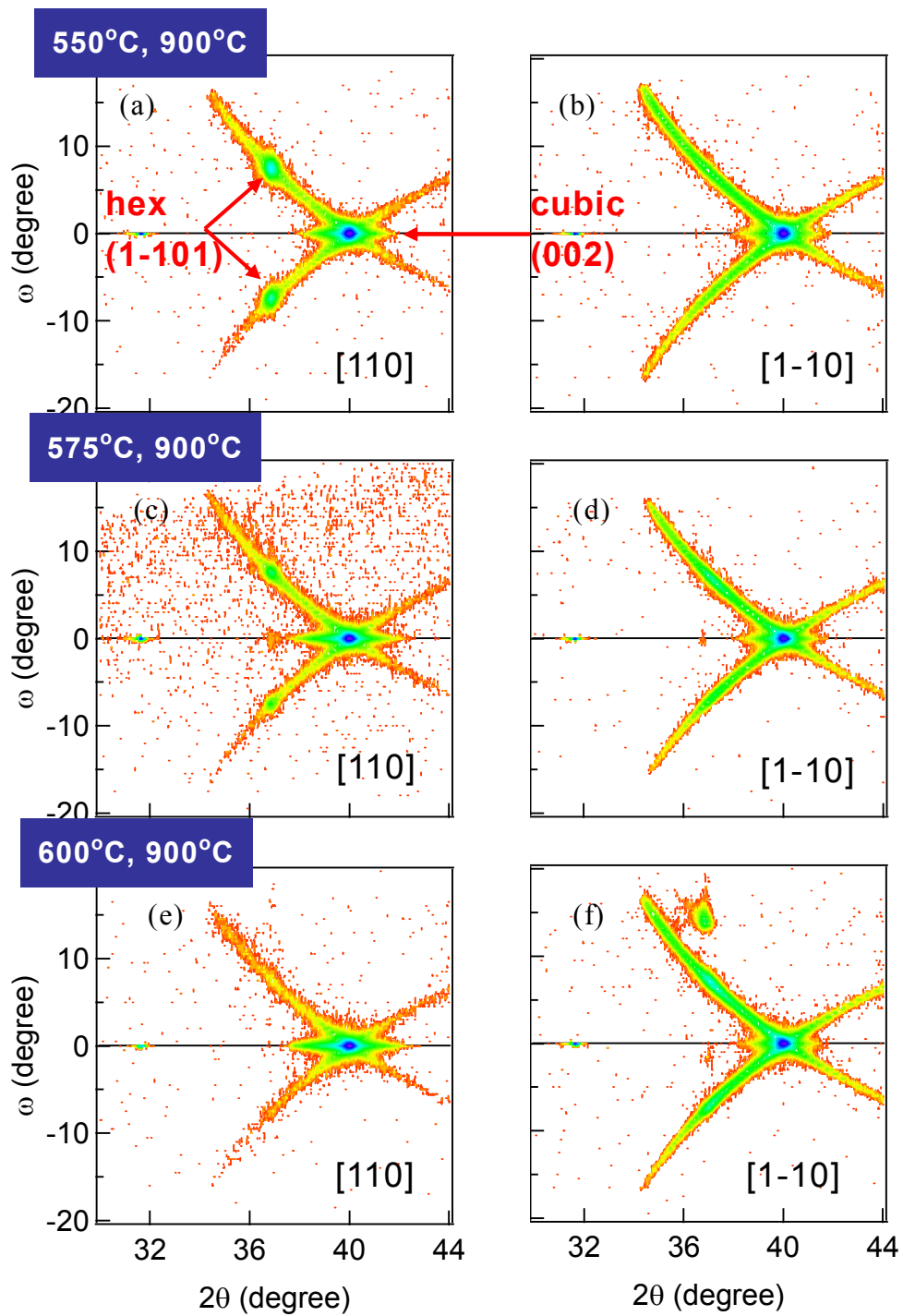


図 3.4 [110]、[1-10]方位からの X 線入射による
逆格子マッピング測定

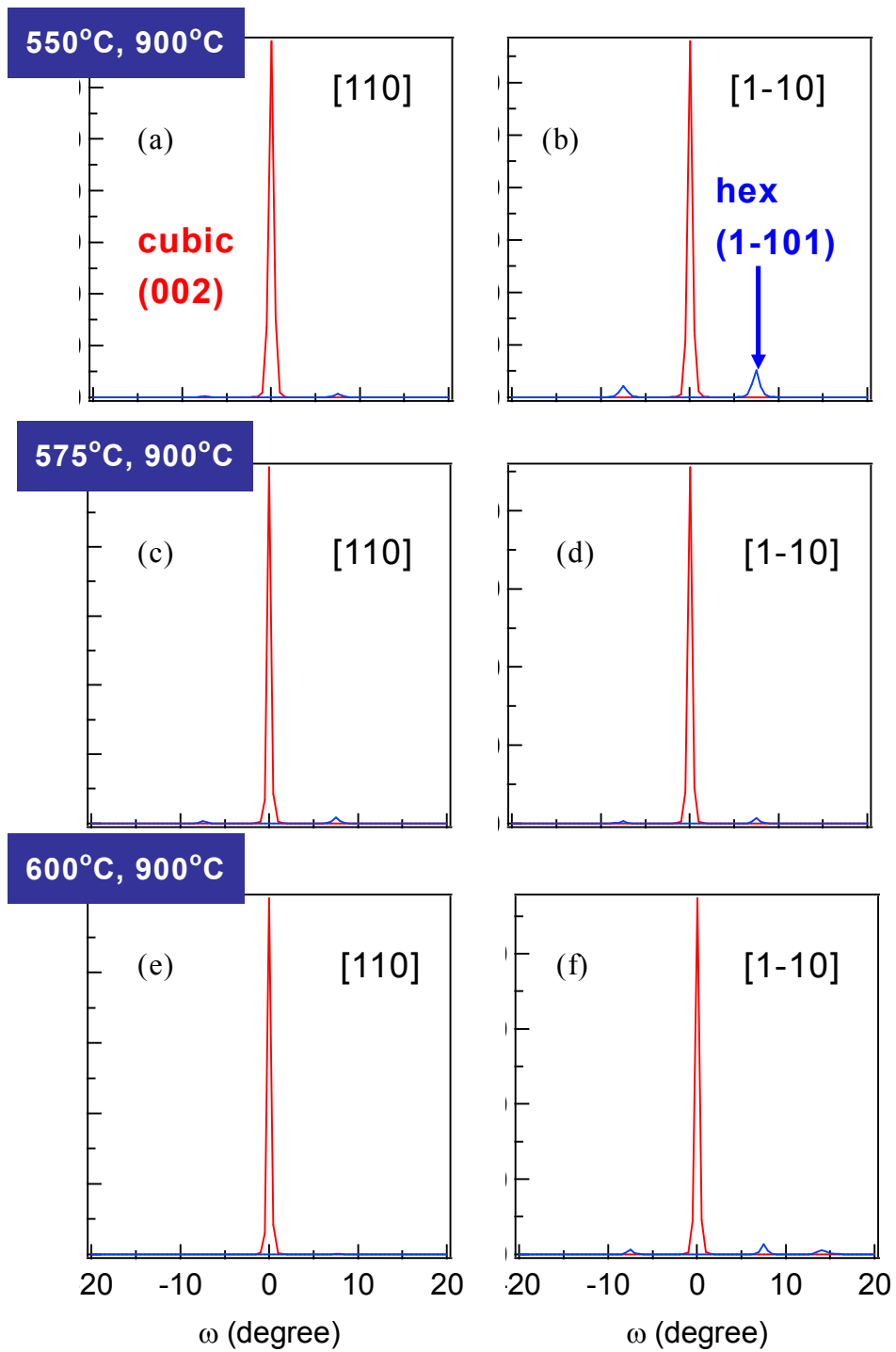


図 3.5 [110]、[1-10]方位からの X 線入射による ω スキャン測定

これらの X 線逆格子マッピング測定と ω スキャン測定の結果を定量的に評価するため、[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と立方晶(002)面の ω スキャンの半値幅の GaN 低温バッファの成長温度依存性を図 3.6 に示す。図 3.6 より GaN 低温バッファの成長温度が高くなると ω 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がわかった。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。これより低温バッファの最適な成長温度は 600°C であるとし、この温度に固定し、次に GaN エピタキシャル層の成長温度の最適化を行った。

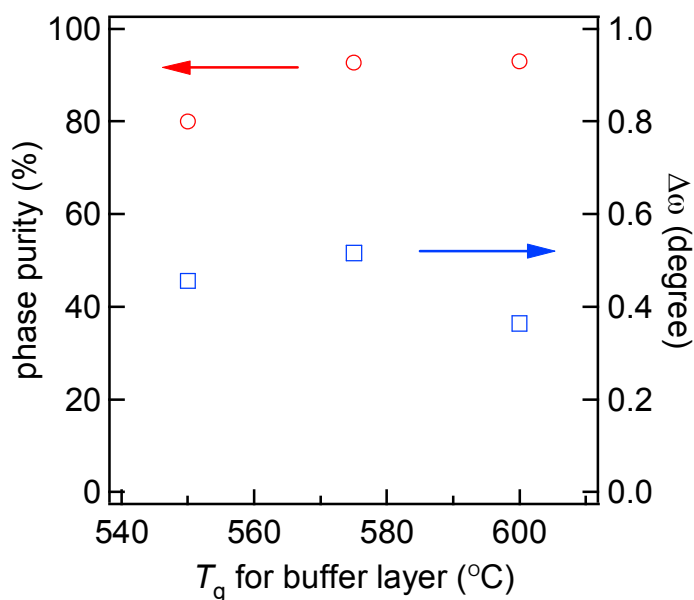


図 3.6 低温バッファの成長温度依存性

(2)エピタキシャル層の成長温度の最適化

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 と変化させた試料の[110]、[1-10]方位から X 線を入射させた逆格子マッピング測定の結果を図 3.7(a)～(f)に示す。図 3.7(a)～(f)すべてにおいて立方晶(002)面からの強い回折ピークを観察した。成長温度 875°C では六方晶(1-101)面からの弱いピークが観察されたが、900、925°C と高温になるに従いそのピークはほとんど観察されなくなった。また、立方晶(002)面と六方晶(1-1-01)面とのピークを結ぶ回折ストリークについては図 3.7(a)～(f)すべてにおいて観察されたが、[110]よりも[1-10]方位に強く現れているのがわかった。

GaN エピタキシャル層の成長温度 875、900、925°C の[110]、[1-10]方位からの X 線入射による ω スキャンの測定の結果を図 3.8(a)～(f)に示す。成長温度 875、900°C では[110]方位より[1-10]方位において六方晶(1-101)面からの回折ピークが顕著であった。これは低温バッファの場合と同様の傾向であり、(111)A 面、(-1-11)A 面より(1-11)B 面、(-111)B 面の方が六方晶が発生し易いことがわかる。925°C では[1-10]方位における六方晶(1-101)面から回折ピークは観察されなかった。

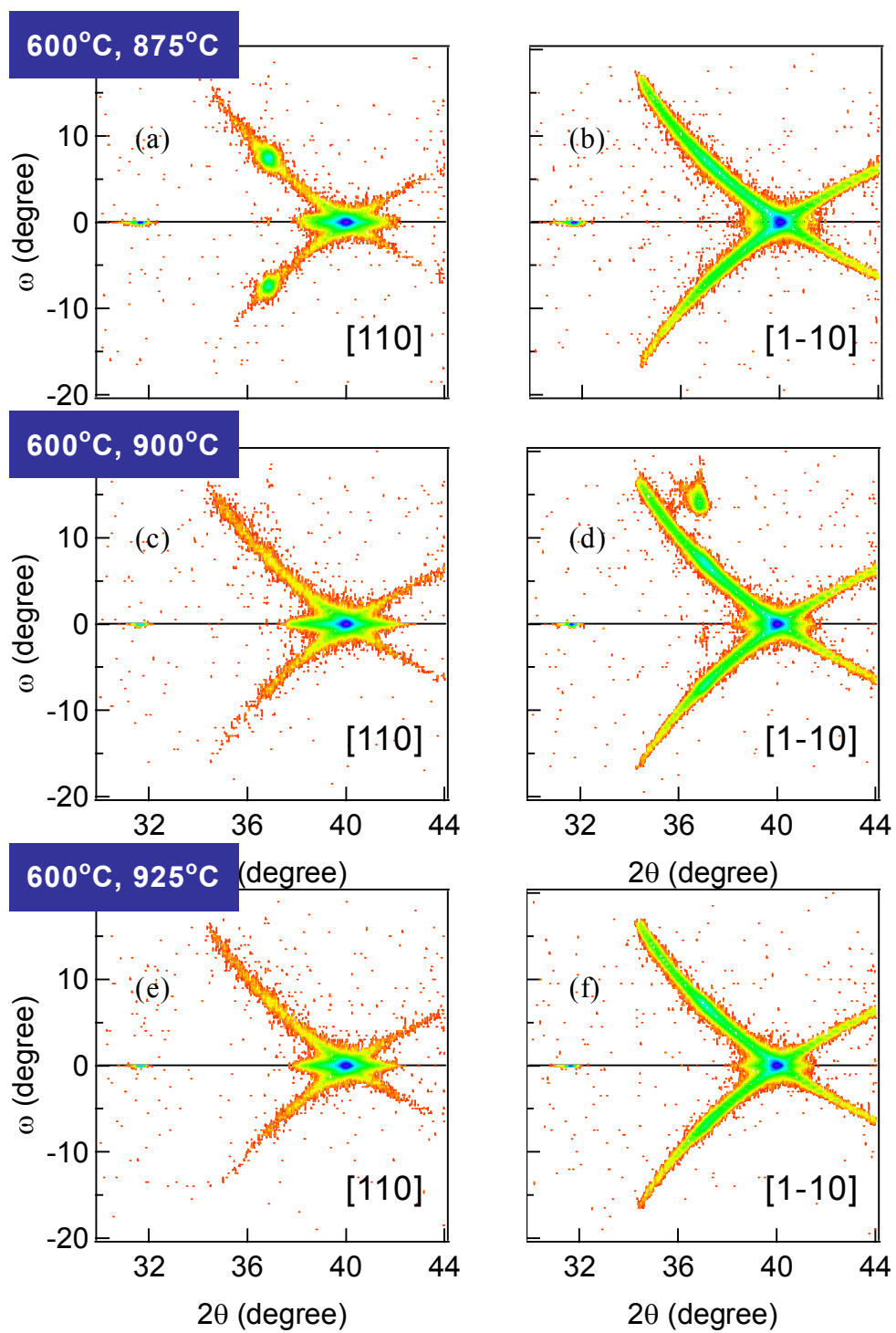


図 3.7 [110]、[1-10]方位からの X 線入射による逆格子マッピング測定

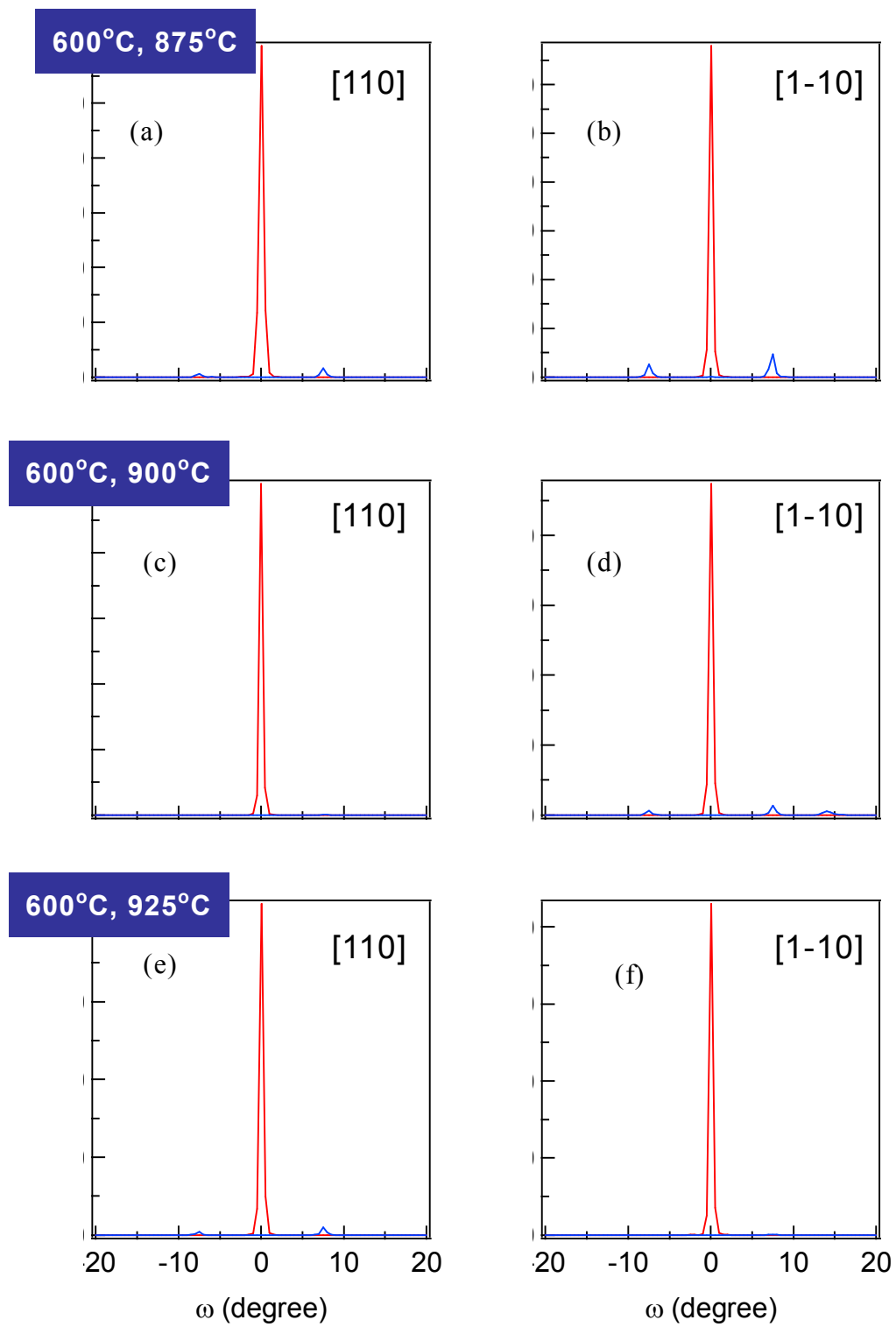


図 3.8 [110]、[1-10]方位からの X 線入射による ω スキャン測定

[110]、[1-10]方位からの X 線入射による逆格子マッピング測定から求めた立方晶相純度と立方晶(002)面の ω スキャン測定の半値幅のエピタキシャル層の温度依存性を図 3.9 に示す。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、 ω 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 ω 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%、 ω スキャンの半値幅は 0.385°であった。

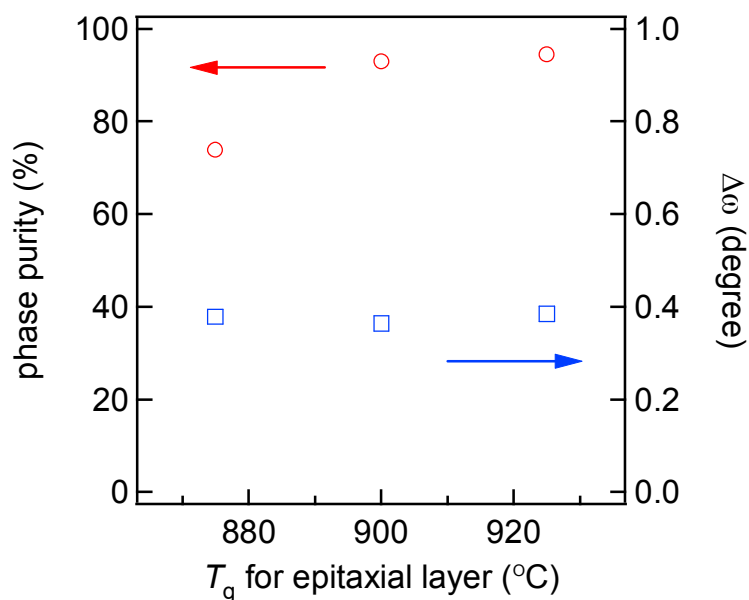


図 3.9 GaN エピタキシャル層の成長温度依存性

3.5 まとめ

従来の成長法で立方晶 GaN の低温バッファ層とエピタキシャル層の成長温度最適化を行った。まず 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、SEM による表面観察と X 線回折測定により構造的評価を行った。温度が高くなるに従い ω スキンの半値幅が減少し、立方晶相純度が高くなった。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。次に 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。成長温度が高くなると立方晶相純度は高くなった。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ためだと考えられる。一方、 ω スキ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 ω スキ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%、 ω スキンの半値幅は 0.385°であった。

第 4 章 GaAs 基板上の AlGaAs の MOVPE 成長と構造評価

4.1 はじめに

AlAs は分解温度が GaAs よりも高いため、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 基板上には結晶性の良い AlGaAs を容易に作製することができる。これらの事実から本研究では GaAs と GaN 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ているが、そもそも GaAs 基板上に成長した AlGaAs がどのような結晶性であるのかということについては事前に調べておく必要がある。これは成長した AlGaAs が GaAs 基板と同程度の平坦性をもっていなければ表面のラフネスがエピタキシャル層に影響を及ぼし、上述した AlGaAs 中間層の効果を発揮することはできないからである。本章では、GaAs 基板上に 5～60% 程度の Al 濃度で AlGaAs を作製し、AFM による表面モフォロジーの観察と Al 固相濃度の評価を行った。

4.2 MOVPE 成長条件

結晶成長は 160Torr の減圧下で行った。キャリアガスには水素を用い、全流量は 1.5slm とした。本章で述べる試料の成長条件と成長シーケンスを表 4.1 と図 4.1 に示す。Al/III 比とは Al 原料と III 族原料のモル比であり、 $[TMAI]/([TMAI]+[TGMa])$ と定義する。

表 4.1 成長条件

	GaAs buffer	AlGaAs
成長温度(°C)	650	700
成長圧力(Torr)	160	160
V/III 比	15	15
TMGa(μmol/min)	8.642	7.778, 6.914, 5.185
TMAI(μmol/min)	-	0.856, 1.712, 3.424
TBAs(μmol/min)	128.9	128.9
Al/III 比	-	10, 20, 40

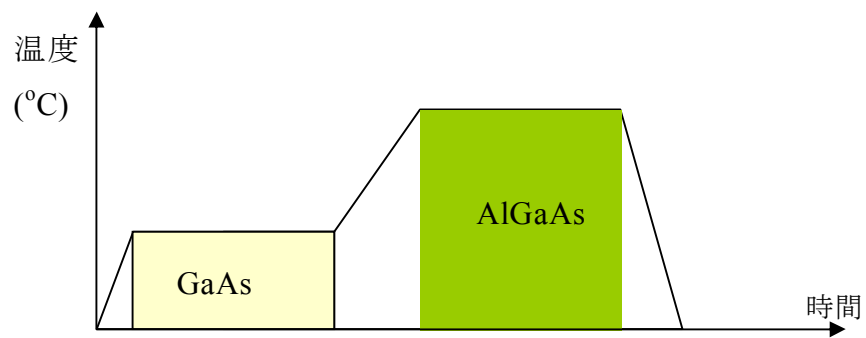


図 4.1 成長シーケンス

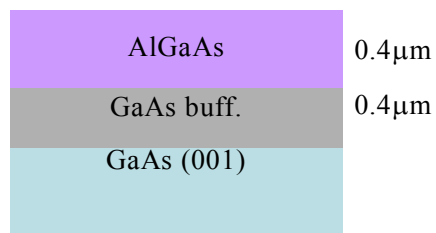


図 4.2 試料構造

まず GaAs 基板を 650°C にまで昇温して基板表面についた酸化膜を除去した。昇温中は GaAs 基板から As の脱離を防ぐため TBAs を供給した。続いて TMGa を供給し GaAs バッファを 10 分間成長した。その後、700°C に昇温し AlGaAs を 10 分間成長した。Al 固相濃度 5、10% の AlGaAs については通常の 4 倍の成長速度で 2 分 30 秒間成長した。これは TMAI の凝固点と TMAI 用 MFC の制御できる流量の最小値の限界から Al の低濃度を実現するためには TMGa の流量を増やす方法しかなかったためである。

4.3 固相中 Al 濃度の評価

ここでは固相中の Al 濃度を評価し、Al 原子の気相濃度と固相濃度の相関を明らかにする。まず、Al/III 比=0.1、0.2、0.4 つまり Al 気相濃度 10、20、40% の試料の PL 測定を行い、発光ピークのエネルギーから Al 固相濃度を評価をした。Al 固相濃度の評価には

$$E = 1.518 + 1.424x \quad (0 < x < 0.45, 10\text{K})$$

の関係式を用いた。また、発光ピークの形状から試料の結晶性を評価した。試料はクライオスタットで 10K に冷却し低温で測定した。Al 気相濃度 10、20% の試料の PL 測定の結果を図 4.3 に示す。

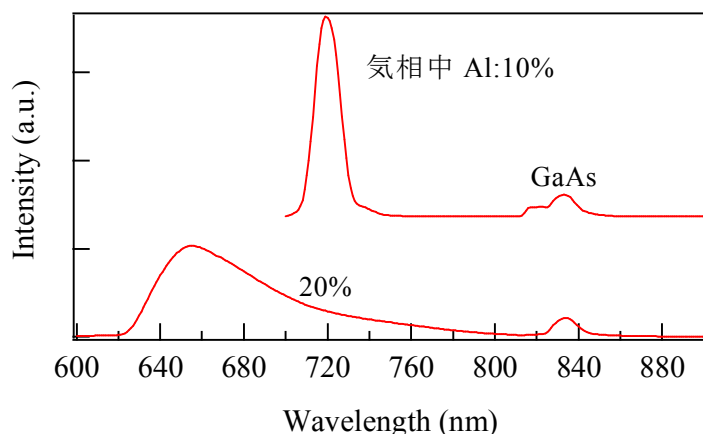


図 4.3 Al 気相濃度 10、20% の AlGaAs の PL スペクトル

840nm 付近の GaAs による発光ピークのほかに高エネルギー側に AlGaAs からの発光ピークが見られる。Al 気相濃度が増加するに従い、発光ピークがブルーシフトして

いる。これは Al 濃度の増加によりバンドギャップエネルギーが大きくなったことを示す。Al 濃度 20%では発光ピークがブロードになっていた。これは Al 濃度が増えたことにより、拡散長の短い Al 原子により Ga 原子の表面マイグレーションが阻害されたため結晶内の Al 濃度が不均一になっていることによると考えられる。発光ピークのエネルギーから Al 固相濃度を計算し、気相濃度に対しプロットしたものを図 4.4 に示す。ここには 4.2 で定義した Al 気相濃度のほかに、 $[TMAI]^2/([TMAI]+[TMGa]^2)$ で改めて定義したものも示している。これは本来 TMAI はモノマーではなくダイマーで存在することが知られておりこれを考慮したものである。これによるとこれまで Al 気相濃度 10、20、40%としてきたものはそれぞれ 18、33、56%になる。

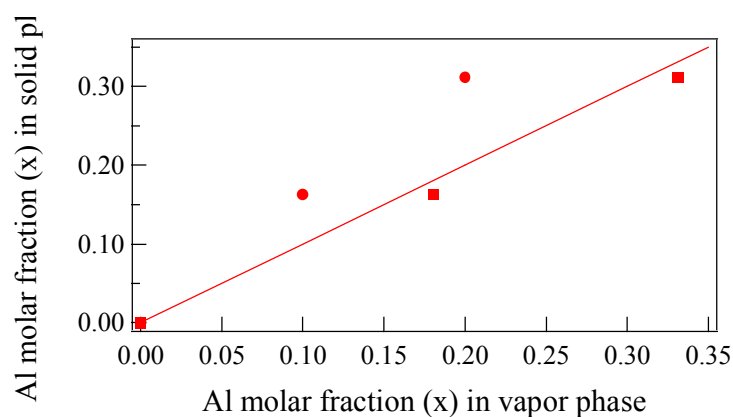


図 4.4 Al 気相濃度と Al 固相濃度の相関

図 4.4 からモノマーとして計算した気相濃度よりダイマーとして計算したものの方が気相と固相濃度が 1 対 1 に近くなることがわかる。よって、これ以降は TMAI をダイマーとして扱い Al 気相濃度を $[TMAI]^2/([TMAI]^2+[TMGa])$ によって計算するものとした。

Al 気相濃度 6、11%の試料については PL 測定では発光ピークが観測できなかったため X 線回折測定の $2\theta/\omega$ スキャンにより回折ピークから Al 固相濃度を評価した。X 線回折測定の $2\theta/\omega$ スキャンの結果を図 4.4 に示す。

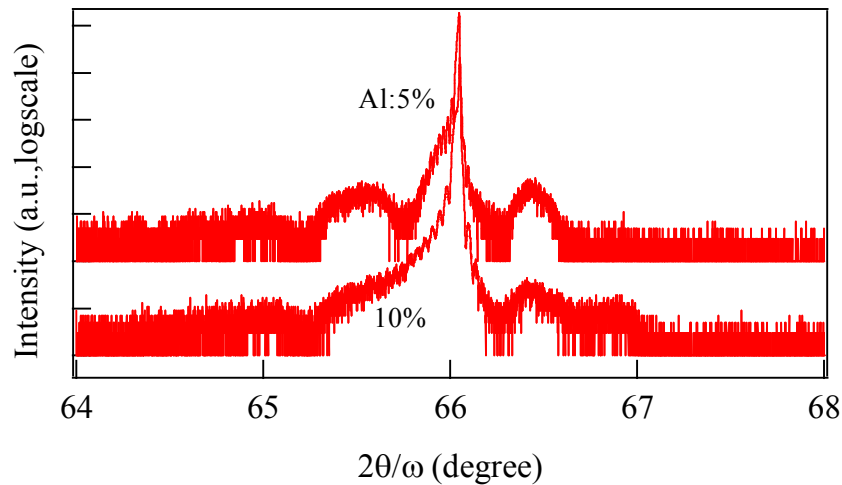


図 4.4 Al 気相濃度 5、10%の AlGaAs
の $2\theta/\omega$ スキャンプロファイル

66° 付近に GaAs(004)面からの回折ピークを観察した。GaAs(004)面からのピークのショルダーとして AlGaAs(004)面からの回折ピークを観察した。Al 気相濃度の増加に伴い、AlGaAs(004)面からのピークが低角側にシフトしていることがわかった。これは Al 気相濃度が増えることによって AlGaAs 中の Al 固相濃度が増加し AlGaAs の格子定数が増加したことによる。AlGaAs(004)面の回折ピーク位置から Al 気相濃度 5、10%の試料の Al 固相濃度をフィティングプロファイルでシュミレーションして求めた結果、それぞれ 6%と 11%であることがわかった。また、Al 気相濃度 5、10%の試料ともに AlGaAs(004)面の回折ピーク周辺にフリンジを観察した。これは GaAs 基板と AlGaAs の界面が平坦であることを示し、結晶性が良いことを意味する。フリンジピークの間隔から AlGaAs の膜厚を見積もったところ Al 気相濃度 5、10%の試料はそれぞれ 0.49 μm と 0.28 μm であることがわかった。65.4 や 66.4° 付近に間隔が広いフリンジを観測した。これは膜厚の薄い層からの回折ピークによるのもであり GaAs 基板と GaAs バッファ また AlGaAs の界面になんらかの層が成長している可能性がある。

4.4 AFM による表面観察

X 線 2 θ / ω スキャンと PL 測定から求めた Al 固相濃度 6～56%の AlGaAs 試料の表面 AFM 像の結果を図 4.5 に示す。

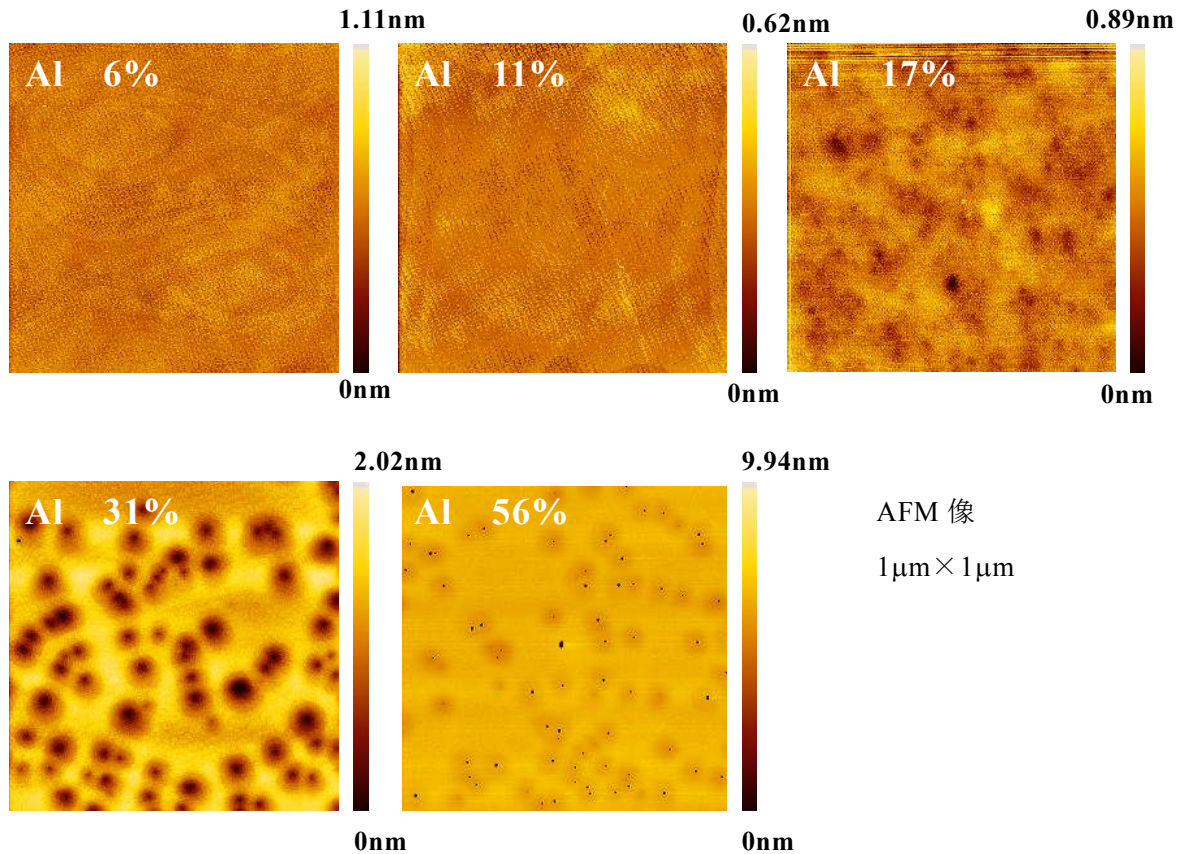


図 4.5 AFM 像

Al 濃度の増加に従い、表面平坦性が低下しているのがわかった。Al 濃度 17%の試料からボイドが発生し始め、31%では密度が高くなっているのがわかった。これは Al 濃度の増加に伴い、表面拡散の悪い Al 原子の表面被覆率が増し、結晶性が悪化したためと考えられる。56%ではボイドの密度は 31%とあまり変わらないがボイドの直径が小さくなり、深さが増した。一方 Al 濃度 6、11%の試料では原子ステップを観察した。これらの結果を定量的に評価するため Al 濃度 6～56%の試料の RMS 値の Al 濃度依存性を図 4.6 に示す。Al 濃度 6、11%の試料の RMS 値はそれぞれ 0.076nm、0.057nm であり、AlGaAs の格子定数と比較して非常に小さい。このことから Al 濃度 6、11%の AlGaAs を中間層として用いても表面のラフネスが GaN エピタキシャル層の結晶性に対し悪影響を及ぼすことはないと考えられる。

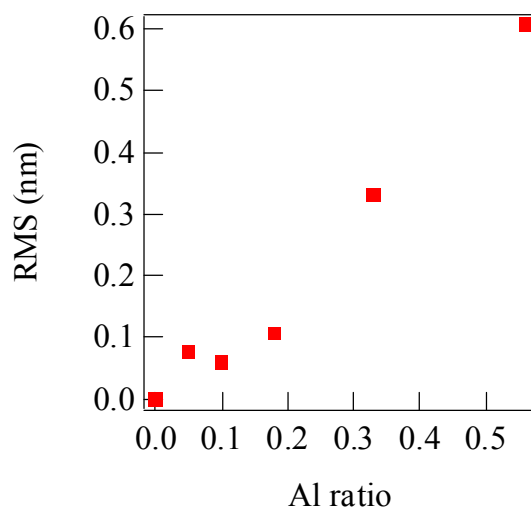


図 4.6 RMS 値の固相 Al 濃度依存性

4.5 まとめ

中間層として用いる AlGaAs の Al 固相濃度を PL 測定と X 線回折測定により評価し、AFM で表面平坦性を評価した。Al 気相濃度 5、10、18、33% で作製した試料の Al 固相濃度はそれぞれ 6、11、17、31% であった。これらの試料に対し表面平坦性を調べたところ、Al 濃度が高くなることによりボイドが発生し、平坦性が低下することがわかった。これは Al 濃度の増加に伴い、表面拡散の悪い Al 原子の表面被覆率が増し、結晶性が悪化したためと考えられる。Al 濃度 6% と 11% は RMS 値はそれぞれ 0.076nm、0.057nm であり、AlGaAs の格子定数と比較して非常に小さいことがわかった。このことから Al 濃度 6、11% の AlGaAs を中間層として用いても表面のラフネスが GaN エピタキシャル層の結晶性に対し悪影響を及ぼすことはないと考えられる。

第 5 章 AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の MOVPE 成長と構造評価

5.1 はじめに

第 4 章で述べたように、GaAs 基板上に AlGaAs を成長し表面 AFM 像を観察したところ Al 濃度 6、11%では RMS 値でそれぞれ 0.076、0.057nm と平坦な表面を得ることができた。本章では Al 濃度 6、11%の AlGaAs 中間層を用い、中間層が立方晶 GaN の相純度に与える影響を調べた結果について述べる。中間層を用いた立方晶 GaN の研究は本研究室の Wu らが行っている。J.Wu は GaN 中間層を用いた立方晶 GaN の成長を行い、GaN エピタキシャル層の成長温度が 980°C という高温にもかかわらず GaAs と GaN エピタキシャル層の界面にはボイドが発生しなかった、さらに中間層を用いなかったものと比較し、中間層を用いたものは立方晶相純度が向上したことを報告している [16]。

5.2 MOVPE 成長条件

結晶成長は 160Torr の減圧下で行った。キャリアガスには水素を用い、全流量は 1.5slmとした。本章で述べる試料の成長条件と成長シーケンスを表 5.1 と図 5.1 に示す。また、図 5.2 に試料構造を示す。

表 5.1 成長条件

	GaAs buffer	AlGaAs	LT-GaN buffer	GaN
成長温度(°C)	650	700	600	925
成長圧力(Torr)	160	160	160	160
V/III 比	15	15	100	25
TMGa(μmol/min)	8.648	32.3, 30.79	4.266	17.3
TMAI(μmol/min)	-	0.856, 1.712	-	-
TBAs(μmol/min)	129.5	513.5	-	-
DMHy(μmol/min)	-	-	394.4	394.4
Al/III 比	-	0.025, 0.05	-	-

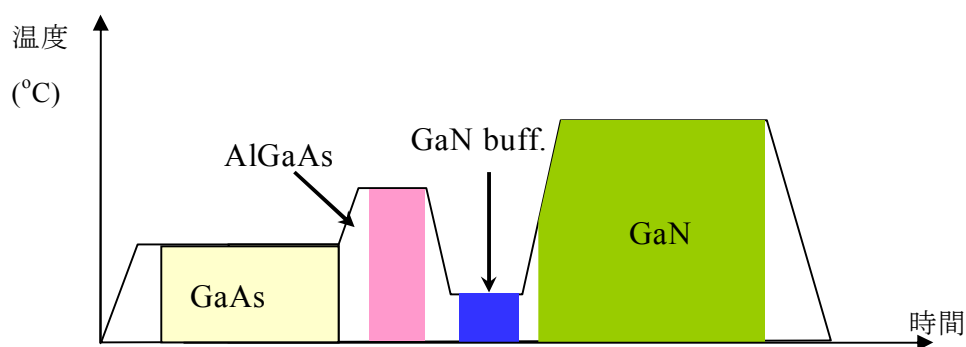


図 5.1 成長シーケンス

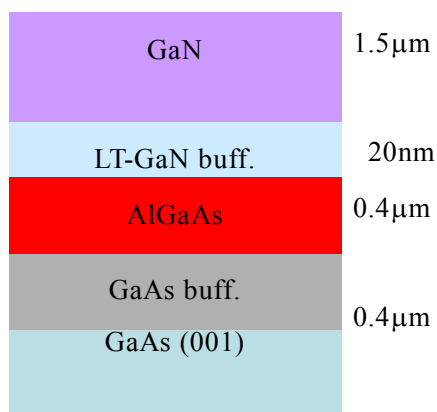


図 5.2 試料構造

AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の成長は基本的には第 3 章で述べた従来の立方晶 GaN の成長方法と変わらない。GaAs 基板上に GaAs バッファを成長した後 700°C に昇温し、AlGaAs を成長した。続いて GaN 低温バッファを成長し、最後に GaN エピタキシャル層を成長した。立方晶 GaN の成長は第 3 章で述べた最適化した成長条件を適用した。

5.3 構造的評価

5.3.1 SEM による表面観察

まず Al 濃度 6% と 11% の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の表面 SEM 像を図 5.2 に示す。図 5.2 から Al 濃度 6% と 11% とともに立方晶(001)面が観察でき、図 3.2(f) の中間層を用いない場合と比較して GaN 層表面平坦性が向上しているのがわかった。次に、Al 濃度 6% と 11% の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の断面 SEM 像を図 5.3 に示す。図 5.3 から Al 濃度 5% と 10% とともに AlGaAs と GaN エピタキシャル層の界面の AlGaAs 上にボイドが見られた。また、6% と 11% ではボイドの密度はあまり変わらなかったが、11% の方がボイドのサイズが小さいことがわかった。これらの結果から AlGaAs 中間層の導入は確かに GaN 層表面平坦性を向上させたことから、ある程度 GaN 成長した後に徐々にボイドが発生したとも考えられる。また、Al 濃度が増すことにより AlGaAs の分解温度が高くなったことから AlGaAs の分解が始まる時間が遅くなり As が脱離する時間が短くなったことからボイドのサイズが小さくなったと考えられる。これらのことを明らかにするためには今後 GaN 層の成長時間を短縮して断面を観察し、ボイドの発生状況を調べる必要がある。

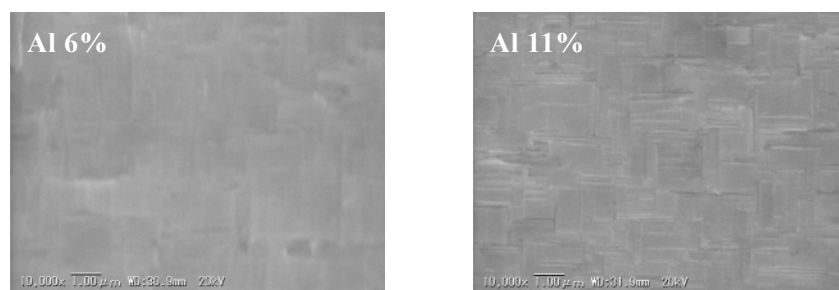


図 5.2 AlGaAs 中間層を用いた
立方晶 GaN の表面 SEM 像

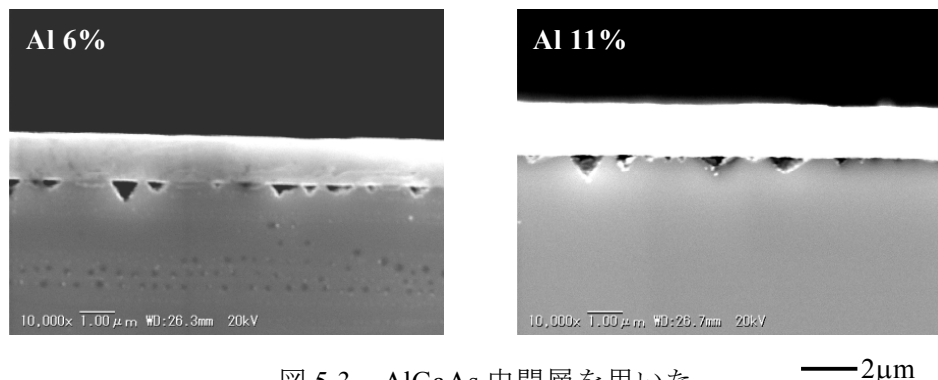


図 5.3 AlGaAs 中間層を用いた
立方晶 GaN の断面 SEM 像

5.3.2 X 線回折測定

Al 濃度 6%と 11%の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の[110]、[1-10]方位から X 線入射による逆格子マッピング測定の結果を図 5.4(a)～(d)に示す。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。[110]、[1-10]2 方位からのマッピングデータにより立方晶(002)面と 4 つの六方晶(1-101)面からの回折によるピーク強度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。これは断面 SEM 像のボイドのサイズの減少からもわかるように Al 濃度が増加したことにより AlGaAs 中間層の熱分解温度が高くなったため AlGaAs 中間層が分解し始める時間が遅くなったことによりその時間分だけ長く GaN 層の平坦性が保たれたためだと考えられる。その結果、六方晶発生の起源となる(111)ファセットが抑制され立方晶相純度が増加したと考えられる。

Al 濃度 6%と 11%の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の[110]、[1-10]方位から X 線入射した ω スキャン測定の結果を図 5.5(a)～(d)に示す。赤色、青色のピークはそれぞれ立方晶(002)面、六方晶(1-101)面からの回折によるものである。Al 濃度 6%の試料の立方晶(002)面のピークの半値幅は[110]、[1-10]方位それぞれ 0.305° 、 0.272° であり、Al 濃度 11%の試料は 0.336° 、 0.286° であった。AlGaAs 中間層を用いていない立方晶

GaN の半値幅は[110]、[1-10]方位を平均して 0.385° であったことから中間層を用いたことにより結晶配向性が向上したことがわかる。また、逆格子マッピングでは[110]より[1-10]方位に六方晶混入が多く見られたが、結晶配向性については Al 濃度 6%、11%ともに[1-10]が高いことがわかった。

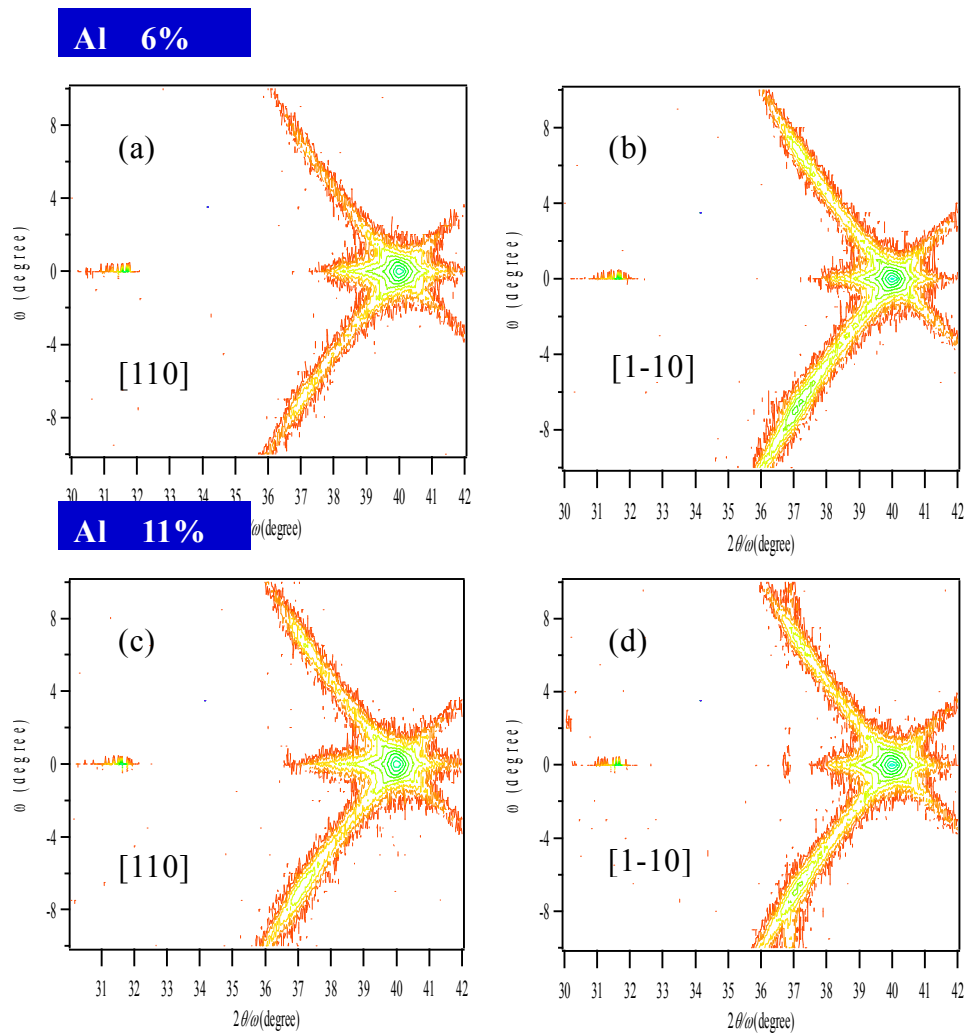


図 5.4 [110]、[1-10]方位からの逆格子マッピング

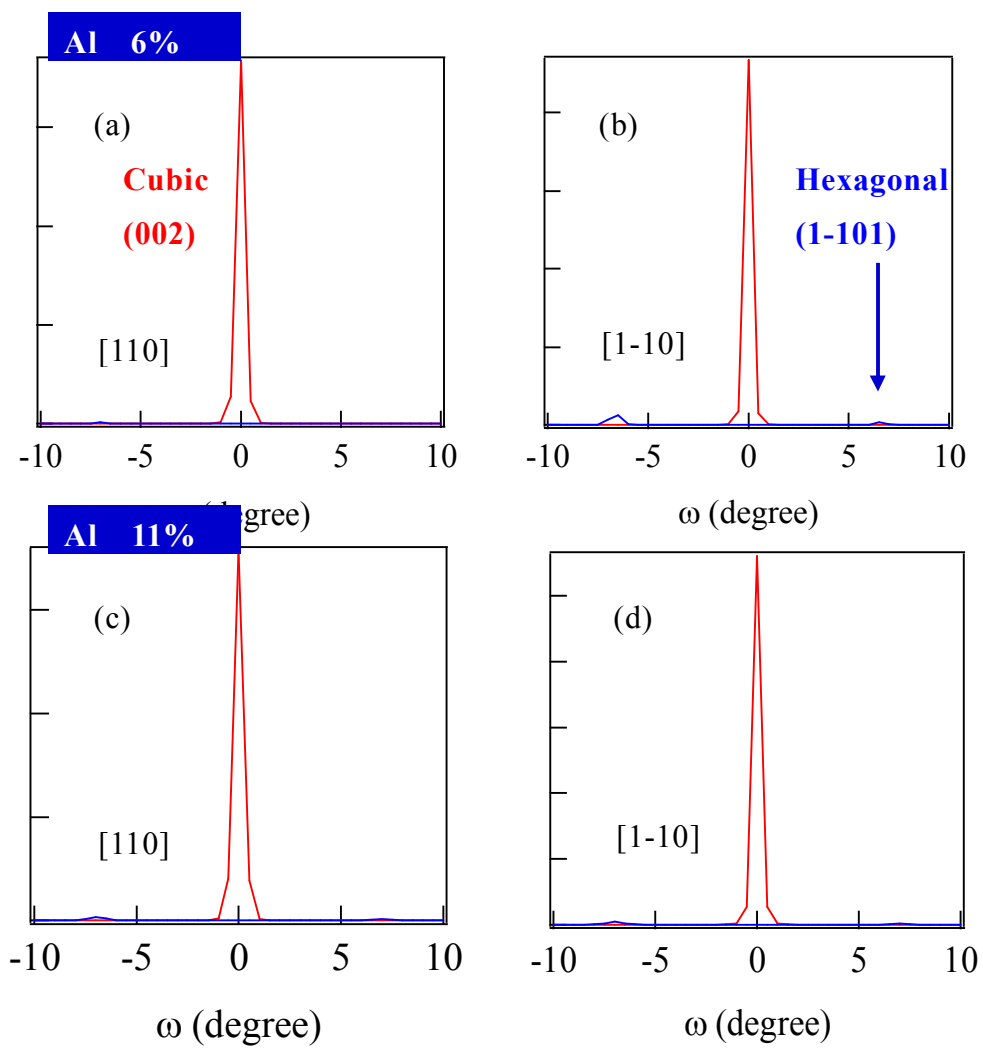


図 5.5 [110]、[1-10]方位からの ω スキャン測定

Al 濃度 11%の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の相純度は 95.2%であり、中間層を用いていないものは 94.4%であったことから中間層を用いたことにより相純度が増加したことがわかった。この原因をボイドの発生という観点から考察する。ボイド発生メカニズムを図 5.6 に示す。中間層を用いない場合、昇温中に低温バッファ上に多数存在するピンホールから As が脱離し、熱分解によってボイドが発生する。これにより GaN 層のテンプレートとなる低温バッファ層の平坦性が低下し、成長初期に(111)ファセットが形成され六方晶が発生してしまう。一方、中間層を用いた場合では AlGaAs は分解温度が高いため GaN 成長初期にはまだボイドが発生しておらず、ある程度 GaN 層が成長してから徐々に発生する。この結果、成長初期の六方晶混入が抑制され、中間層を導入していないものより立方晶相純度が増加したと考えられる。Al 濃度 6%の中間層では相純度が 93.8%と中間層なしの場合より減少しているが、これは中間層のボイド抑制のメリットと中間層の表面平坦性が GaAs バッファより低いというデメリットの競合のなかでデメリットの影響のほうが強く表れたことが原因だと考えられる。

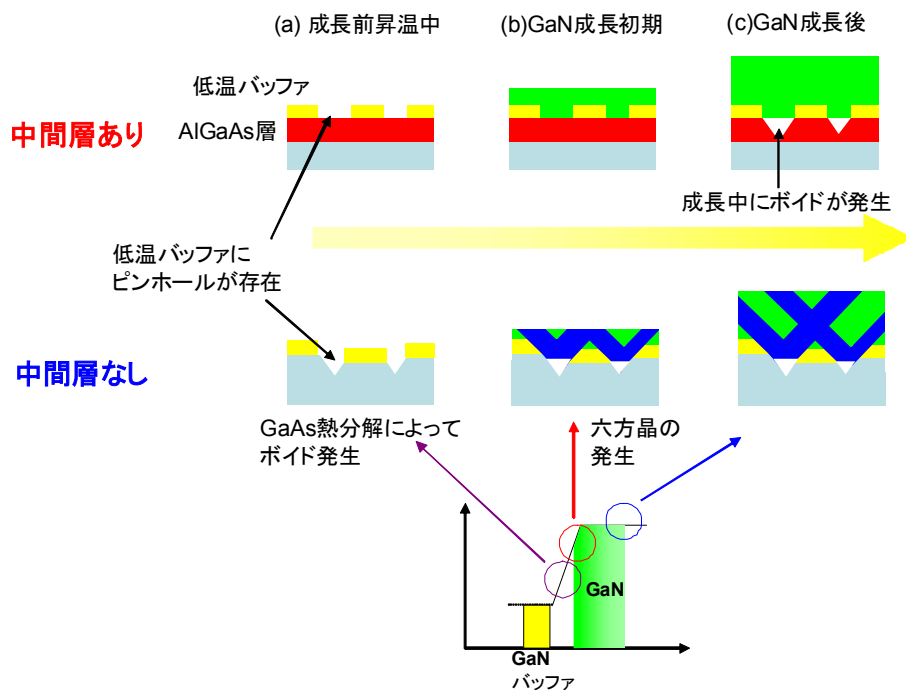


図 5.6 ボイド発生メカニズム

5.4 光学的評価

Al 濃度 6%と 11%の AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の 11K と 300K のフォトルミネッセンススペクトルを図 5.7 に示す。11K では Al 濃度 6%、11%の試料ともに 3.269eV 付近に励起子による強い発光が存在する。この発光ピークの半値幅は Al 濃度 6%では 14.1meV、11%では 14.3meV であった。両試料では半値幅がほとんど変わらなかったが、これは結晶配向性が同程度であるためと考えられる。また、低エネルギー側の 3.159eV 付近には不純物や欠陥に起因した DA ペアからの発光が確認できる。3.082eV にはこれとは異なるアクセプタ準位と自由励起子間の eA' からの発光を見ることができる。これらの発光ピークは本研究室の Wu らにより発光強度と発光ピークのエネルギーの励起強度依存性と温度依存性を調べることによってアサインされている[8,9]。さらに、両試料ともに 2.8 付近にブロードなピークが存在している。一方、300K では 3.195eV 付近には励起子からの弱い発光が確認できる。また、3.427、3.039、2.853、2.78、2.5eV 付近にもピーク存在しているが 11K と 300K とで発光強度があまり変化していないことから測定系によるものであると考えられる。また、Al 濃度 6%、11%ともに 11K、300K において 2.0eV 付近にオレンジルミネッセンスが確認できる。なお、両試料ともに 3.4 付近に存在する六方晶からの発光は見られなかった。

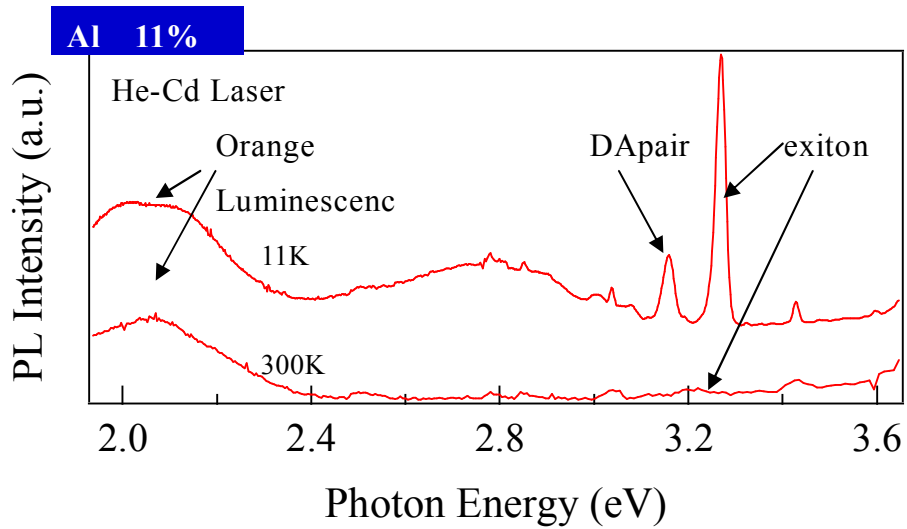
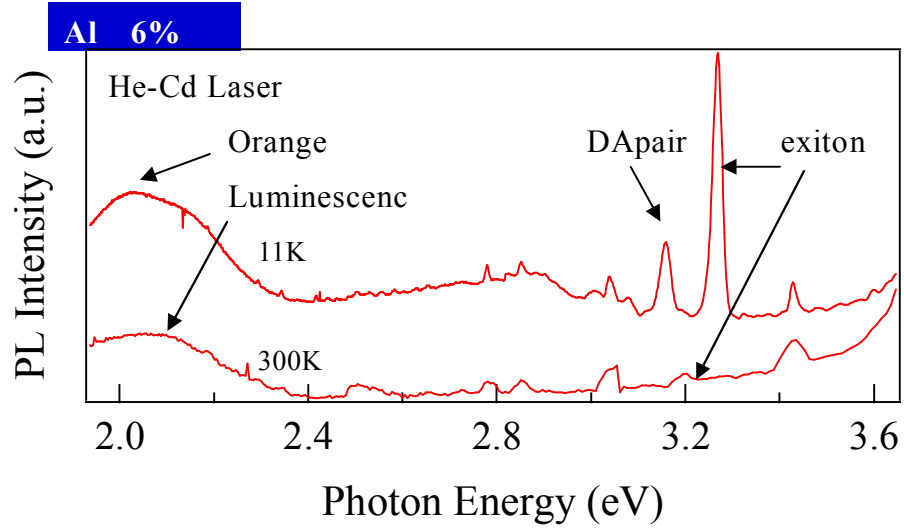


図 5.7 AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の
フォトルミネッセンススペクトル

5.5 まとめ

Al 濃度 6%と 10%の AlGaAs 中間層を導入して立方晶 GaN の成長を試みた。[110]、[1-10]方向による 2 つの X 線回折逆格子マッピング測定の結果から Al 濃度 6%と 11%ともに立方晶 GaN が成長していることがわかった。また、立方晶相純度は Al 濃度 6%が 93.8%、11%が 95.2%であった。この結果より Al 濃度 11%では中間層を用いることにより相純度が増加したことがわかった。表面 SEM 像から中間層を導入したことにより表面平坦性が向上したことを確認した。断面 SEM 像によって Al 濃度 6%と 10%ともに GaN エピタキシャル層と中間層の界面にボイドを観察した。しかし、AlGaAs 中間層は確かに表面平坦性を向上させたことからボイドはある程度 GaN 層が成長してから徐々に発生したとも推定される。光学的評価では Al 濃度 6%、11%ともに六方晶グレインからの発光は存在せず、立方晶 GaN の強い励起子発光を確認した。

第 6 章 総括

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。本研究で行った内容と結果は以下である。

(1)従来の成長法で立方晶 GaN を作製し低温バッファ層とエピタキシャル層の成長温度依存性を調べた。その結果、低温バッファは 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%、 ω スキャンの半値幅は 0.385°であった。

(2)中間層として用いる AlGaAs を作製し Al 固相濃度と表面平坦性を評価した。Al 気相濃度 5、10、18、33%で作製した試料の Al 固相濃度はそれぞれ 6、11、17、31%であった。Al 濃度 6%と 11%は RMS 値はそれぞれ 0.076nm、0.057nm であり、AlGaAs の格子定数と比較して非常に小さいことがわかった。

(3)Al 濃度 6%と 11%の AlGaAs 中間層を導入して立方晶 GaN の成長を試みた。Al 濃度 6%と 11%ともに立方晶 GaN の作製に成功した。また、立方晶相純度は Al 濃度 6%が 93.8%、11%が 95.2%であった。Al 濃度 6%と 11%ともに GaN エピタキシャル層と中間層の界面にボイドを観察したが、AlGaAs 中間層は確かに表面平坦性を向上させたことからボイドはある程度 GaN 層が成長してから徐々に発生したとも考えられる。

参考文献

- [1] 赤崎勇 : “III 族窒化物半導体” 培風館 (1996).
- [2] H. P. Maruska, and J. J. Tietjen : Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda : Appl. Phys. Lett. **48**,353 (1986).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **34**, L797 (1995).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **34**, L1332 (1995).
- [6] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger : Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
- [7] M. Mizuta, S. Fujieda, and Y. Matsumoto: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L945 (1986).
- [8] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, and Y. Shiraki : Appl. Phys. Lett. **71**(15), 2067 (1997).
- [9] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito and Y. Shiraki : J. Crystal. Growth. **189/190**, 415-419 (1998).
- [10] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, and Y. Shiraki : Appl. Phys. Lett. **73**(2), 193 (1998).
- [11] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, and Y. Shiraki : Appl. Phys. Lett. **73**(24), 1931 (1998).
- [12] S. Sanorpim, E. Takuma, K. Onabe, H. Ichinose, and Y. Shiraki : phys. stat. sol. (a) **192**(2), 446 (2002).
- [13] S. Sanorpim, J. Wu, K. Onabe, Y. Shiraki : Journal of Crystal Growth **237** 1124 (2002).
- [14] S. Sanorpim, E. Takuma, R. Katayama, Onabe, H. Ichinose, and Y. Shiraki : phys. stat. sol. (b) **234**(3), 840 (2002).
- [15] 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).
- [16] J. Wu, F. Zhao, K. Onabe, Y. Shiraki : J. Cryst. Growth **221**, 276 (2000).
- [17] J. J. Song, and W. Shan, in : Group III Nitride Semiconductor Compounds – Physics and Applications, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (1998).
- [18] 赤崎勇 : “III-V族化合物半導体” 培風館 (1996).
- [19] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suematsu and F. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1, (1997).

謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻尾鍋研究室の修士論文テーマとして尾鍋研太郎教授に与えて頂きました。本研究に取り組むにあたってご支援、ご協力を頂いた方々にここで感謝の意を表明します。

尾鍋研太郎教授には「AlGaAs 中間層を用いた立方晶 GaN の MOVPE 成長」という大変興味深いテーマを与えて頂きました。MOVPE 装置をはじめとし、結晶評価装置、実験に必要な備品など研究環境を整えて頂き、円滑に研究活動を進めることができました。また研究室内のミーティング、輪講を通して窒化物半導体や結晶成長の基礎知識、さらにものに対する考え方から心構えまでご教授してくださいました。研究に行き詰ったことは何度とありましたが、その度に私を見放さず、励ましてくださいました。大変感謝しております。

東京大学物性研究所の高橋敏男教授には高分解能 4 軸 X 線回折装置を使用するに当たり便宜を図って頂きました。大変感謝しております。

新領域創成科学研究科物質系専攻の高木英典教授には SEM/EDX を使用するに当たり便宜を図って頂きました。大変感謝しております。

東北大学金属材料研究所の片山竜二准教授には尾鍋研究室助教としてご在籍の頃から研究全般から生活面に至るまでお世話になりました。特に中間発表の準備に際しては大変なご助力を頂きました。大変感謝しております。

タイ国 Chulalongkorn 大学の Sakuntam Sanorpim 准教授には MOVPE 装置の操作方法、立方晶 GaN の結晶成長法をご教授して頂きました。また、研究に対する姿勢を学ばせて頂きました。大変感謝しております。

尾鍋研究室の窪谷茂幸助教には博士課程 3 年の頃から MOVPE 装置、フォトルミネッセンス測定、原子間力顕微鏡の使用方法、また研究の進め方、実験データの解析と解釈の仕方など研究全般において細かく丁寧にご教授して頂きました。本研究においても実験の方向性や論文作成に的確なアドバイスを頂きました。大変感謝しております。

尾鍋研究室博士課程 2 年の Thieu Quang Tu さんには MOVPE 装置の基礎知識や使用方法、メンテナンスなどをご指導して頂きました。大変感謝しております。

尾鍋研究室博士課程 1 年の角田雅弘君には X 線装置の使用において協力して頂きました。大変感謝しております。

尾鍋研究室修士課程2年の関裕紀君にはMOVPE成長のサポートをして頂きました。大変感謝しております。同じく修士課程2年の中村桂土君には研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。同じく修士課程2年の福原裕次郎君には研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。

尾鍋研究室修士課程1年の岡野誠さんには研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。同じく修士課程1年の菊地健彦君にはMOVPE成長のサポートおよびX線装置の使用において協力をして頂きました。大変感謝しております。同じく修士課程1年のWang Yanzhe君には研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。同じく修士課程1年の石田崇君には研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。学部4年の大原佑騎君には研究全般においてお世話になりました。大変感謝しております。同じく学部4年の立川卓君にはMOVPE成長のサポートをして頂きました。。大変感謝しております。

2007年度に本専攻の博士課程を修了された中村照幸さんには半導体に関する知識をご指導して頂きました。大変感謝しております。2007年度に本専攻の修士課程を修了された片岡敬弘さんには半導体に関する知識をご指導して頂き、また生活面でもお世話になりました。大変感謝しております。

最後になりましたが、大学院生活を経済的に、精神的に支えてくれた両親、そして妹に深く感謝いたします。