

# 論文の内容の要旨

## 論文題目 分子線エピタキシー法による立方晶 III 族窒化物 半導体薄膜の作製と評価

氏 名 角 田 雅 弘

### 1. 背景と目的

窒化ガリウム(GaN)を代表とする III 族窒化物半導体は 0.6 eV のナローバンドギャップから 6.0 eV までのワイドバンドギャップを持つことを利用し、青色を中心とした短波長の LED、レーザーダイオードの材料として用いられている。さらにより短波長の光源をめざし、GaN と窒化アルミニウム (AlN) の混晶  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を作製し、混晶中の AlN 比率  $x$  を高める研究が盛んに行われている。しかし  $x$  の増加により p 型ドーピングが難しくなるなどの問題があり、発光効率が急激に減少するのが課題となっている。

III 族窒化物半導体の結晶構造は六方晶相が安定相であるが、準安定相として立方晶相をとることが知られている。六方晶では極性があるため、LED において発光効率が減少するという問題がある。一方、立方晶では無極性であることから、この問題が起きず LED の発光効率が增大することが期待される。しかし立方晶の成長には安定相である六方晶が積層欠陥として混入するなど、LED に応用が可能な高い結晶品質を得るには至っていない。

そこで本研究では、立方晶窒化物半導体 GaN, AlGaIn および AlN のデバイス応用へ向け、成長条件最適化、バッファ層の導入により高品質化を目指した。また、立方晶は六方晶に比べバンドギャップエネルギーが低い、キャリア移動度が高いことが予想されるなど、物性の違いが注目されるが、立方晶 AlGaIn および AlN ではいまだ詳細な物性が明らかになっていないことから、その解明

も目指した。

立方晶 AlGa<sub>x</sub>N(c-AlGa<sub>x</sub>N)の成長基板としては GaAs, 3C-SiC などが主に用いられているが、これらの基板は c-AlGa<sub>x</sub>N のバンドギャップ領域で不透明であるため光学測定に制限があり、また GaAs 基板は c-AlGa<sub>x</sub>N の成長温度領域で表面に熱損傷が起こり、界面にボイドが生じるという問題がある。そこで本研究では c-AlGa<sub>x</sub>N のバンドギャップ領域で透明であり、絶縁性で熱損傷の起きない MgO を基板として用いることで高品質成長を実現し、c-AlGa<sub>x</sub>N の光学および電気特性の評価を行った。また成長条件が結晶品質、光学および電気特性に与える影響を系統的に評価した。

## 2. 実験方法

c-GaN, c-AlGa<sub>x</sub>N および c-AlN を分子線エピタキシー(RF-MBE)法を用いて MgO(001)基板上に成長させた。

### 2.1 アンドープ c-GaN, c-AlGa<sub>x</sub>N の成長

アンドープ c-GaN, c-AlGa<sub>x</sub>N の成長は c-GaN の成長から、全 III 族フラックスに占める Al フラックス比を 0.2 まで変化させることで、低 Al 濃度 c-AlGa<sub>x</sub>N を成長し Al 濃度の違いによる物性値の変化を調べた。

### 2.2 Si ドープ c-GaN, c-AlGa<sub>x</sub>N の成長

ドーピング特性を調べるため、Si ドープ c-GaN および c-AlGa<sub>x</sub>N の成長を行った。成長条件はアンドープの場合と同じで、Si セル温度を 900~1150 °C に変えて Si ドープ量依存性を調べた。作製した試料についてドーピングが結晶性に与える影響、また物性値の変化を調べるため、構造特性、光学特性、電気特性の評価を行った。

### 2.3 c-GaN バッファ層を用いた c-AlN の成長

c-AlN を c-GaN バッファ層を用いることで成長を行った。そして低温 c-GaN バッファ層を用いた 2 段階 c-GaN バッファ層により c-AlN の結晶性向上を行った。

評価方法として、表面及び断面観察は原子間力顕微鏡(AFM)、構造評価は反射高速電子線回折(RHEED)、X 線回折測定(XRD)、光学評価はフォトルミネッセンス(PL)測定、透過スペクトル測定、分光エリプソメトリ測定、電気評価はホール効果測定により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 c-GaN, c-AlGa<sub>x</sub>N の成長

c-AlGa<sub>x</sub>N の成長では Al フラックス比を増やすことにより、Al 濃度  $x$  が増加する傾向を示したが、Al フラックス比と Al 濃度は一致しなかった。また Al フラックス比一定のもとでも窒素流量の違いにより Al 濃度に違いが生じ、III 族過剰条件下では窒素流量が小さいほど Al 濃度が增大する傾向にあった。これは Al 原子と N 原子との結合力が Ga 原子と N 原子とに比べ大きく、また Ga の飽和蒸気圧が Al よりも高いため、III 族過剰条件下では窒素流量が小さくなるにつれ Al 原子が Ga 原子よりも結晶中へ取り込まれやすくなるためである。したがって

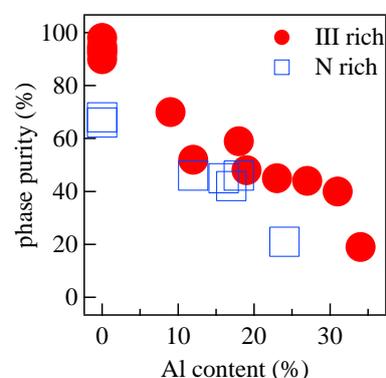


図 1 立方晶相純度の Al 濃度依存性

c-AlGaIn の組成の制御には III 族原料供給比だけでなく窒素供給比も考慮する必要がある。

また Al 濃度が大きくなるほど立方晶相純度が低下し(図 1)、結晶配向性も低下した。これは表面拡散の小さい Al 原子が増加することで積層欠陥、六方晶混入の要因となる(111)ファセットが生じやすくなるためである。このことは高 Al 濃度 c-AlGaIn の作製において課題となる。また窒素過剰条件下では III 族過剰条件下よりも立方晶相純度、結晶配向性ともに低下した。これは過剰な N 原子が III 族原子の表面拡散を妨げてしまい、(111)ファセットを生じやすくなるためと考えられる。

PL 測定では室温において  $x=0.14$  まで、また 10 K においては  $x=0.18$  までの c-AlGaIn でバンド端発光が見られ、良好な光学特性を有していることを確認した。発光ピーク位置は Al 増大とともに高エネルギー側へシフトしており、バンドギャップの増大を示している。

### 3.2 Si ドープ c-GaN, c-AlGaIn の作製

Si ドープ c-GaN の成長では、Si セル温度 1100 °C までは立方晶相純度、XRD 半値幅はアンドープと変わらなかった。(図 2)。しかし 1100 °C 以上では相純度、結晶配向性は低下した。これは過剰な Si 原子により積層欠陥が生じたためと考えられる。

電気測定では Si ドープにより c-GaN は低抵抗化し、Si セル温度 1000~1150 °C ではホール測定によりキャリア伝導型が n 型であることが確認できた。またキャリア密度は 1000~1100 °C で単調に増加し、1150 °C で飽和し、最大  $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった(図 3)。移動度は  $12 \sim 27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで結晶性、電気特性を低下させずに Si をドーピングすることが可能であった。

Si ドープ c-AlGaIn の成長では Al 濃度 7~10% においてキャリア密度は  $0.8 \sim 1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とややばらつきがあった。また移動度は  $4 \sim 25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であり、c-GaN:Si と同様に相純度が高い方が移動度も高い傾向がある(図 4)ものの、ばらつきが大きかった。これは六方晶が増加し、その部分の伝導が無視できなくなったためと考えられる。また Al 濃度とはあまり相関が見られず、これは c-AlGaIn の伝導性が Al 濃度増加によって減少したのではなく、六方晶の混入により減少したためと考えられる。

### 3.3 c-GaN バッファ層を用いた c-AlN の作製

MgO 基板直上に c-AlN は成長しないことが分かったため、MgO 上で立方晶相が高い相純度、結晶性で得られている GaN をバッファ層として成長し、その上に成長することで c-AlN の成長を実現した。また c-GaN バッファ層の成長条件を最も高い相純度が得られている温度、フラックスに固定し、厚

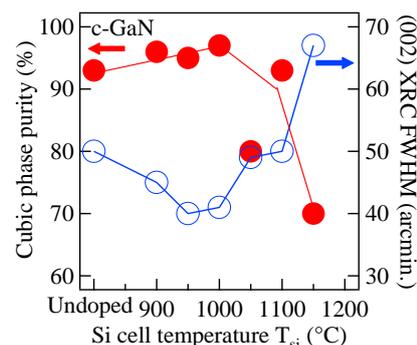


図 2 Si ドープ c-GaN の XRC 半値幅と立方晶相純度の Si セル温度依存性

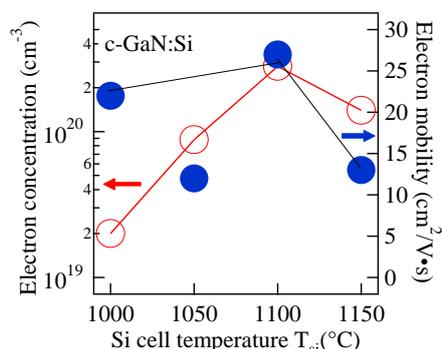


図 3 Si ドープ c-GaN のキャリア密度と移動度

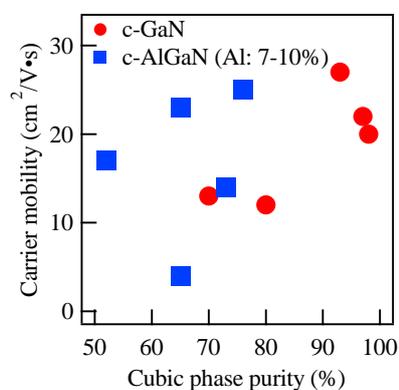


図 4 c-AlGaIn:Si における移動度の立方晶相純度依存性

さを 0.5~50 nm と変化させて厚さによる違いを調べた。この結果、膜厚によらず c-AlN が成長した。立方晶相純度と表面平坦性はバッファ層厚にあまり依存しないものの、立方晶相純度は最大で 18% 程度と低い値であった。

次に c-GaN 成長の前に低温 c-GaN バッファ層を成長し、c-GaN 層の表面平坦性を向上させることを試みた。また c-GaN バッファ層の厚さを 200 nm とし、グレインサイズを増大させグレイン境界での表面の凹凸の影響を減少させて、c-AlN 成

長で六方晶の混入を抑制することを試みた。低温 c-GaN バッファ層を用いることで c-GaN の表面粗さ RMS 値が 1.5 nm から 0.7 nm に減少した。そしてこの上に c-AlN を成長することで表面粗さ RMS 値が 2.3 nm から 1.6 nm へ減少した。また成長中 RHEED から厚膜 c-GaN 成長終了後の六方晶からの回折のない立方晶のストリークを引き継いで c-AlN の成長が行われ、六方晶のスポットが見えなくなった(図 5)ことから、c-GaN の高い表面平坦性を引き継いで成長したことにより六方晶の混入が抑制されたことが分かる。XRD RSM から求めた立方晶相純度は 62% であった。この低温 c-GaN バッファ層、厚膜 c-GaN バッファ層上に成長した c-AlN に対しバンドギャップ  $E_g$  を求めるために分光エリプソメトリ測定を行い、直接遷移バンドギャップの値が 5.95 eV と求められた。これは報告されている六方晶と立方晶の AlN の値の間であり、薄膜中に六方晶の混入が依然多いためと考えられ、さらなる結晶の高品質化が必要である。

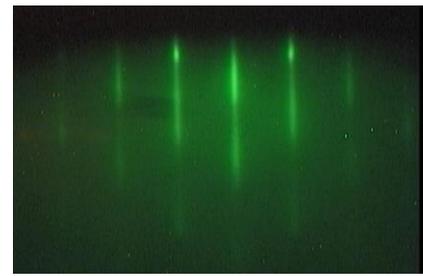


図 5 低温 c-GaN バッファ層上 c-AlN 成長後 RHEED 像

#### 4. まとめ

c-GaN、c-AlGaN および c-AlN の結晶成長を MBE により行い、結晶成長条件、Al 濃度が結晶性に与える影響を明らかにした。また 2 段階 c-GaN バッファ層を用いることで、c-AlN の結晶性向上を達成した。本研究で得られた知見は今後の立方晶窒化物半導体を用いたデバイス作製への一助となるであろう。