

「サファイア基板上GaNの成長に関する研究」

第1章 序論

1.1 はじめに

発光ダイオード (LED)、レーザダイオード (LD) に代表される固体発光素子に使用される材料はIII_v族とV_v族の元素からなる化合物半導体である。それらの主な使用用途は光通信の光源である。使用材料はシリカファイバの低損失帯に合わせて選ばれており、0.85 μm帯においてAlGaAs/GaAs、1.3~1.65 μm帯においてGaInAsP/InPを使用した長波長LEDとLDが現在使用されている。赤外通信の発光素子材料はヒ化物、リン化物半導体の独壇場である。

一方、半導体による発光素子は通信用だけでなく表示用光源として大きな需要がある。可視光域表示用LEDの活性層材料として赤色帯では従来からあるAlGaAs、赤色から橙色ではGaP、GaAsP、黄緑色では発光中心を添加したGaPに加え最近では赤色から黄緑色までAlGaInPが使用されている。可視領域において短波長領域に属する緑色 (495~548 nm) から青色 (455~485 nm) の発光を実現する半導体のバンドギャップは2.3 eV以上必要である。ヒ化物、リン化物半導体では直接遷移が許容される範囲でその程度までバンドギャップを大きくできないため、これらによってその領域における高効率発光は実現できない。

青色領域では上記の材料系とは全く異なるSiCが実用化されていた。pn接合が容易に形成できることからSiCは青色発光を可能とする半導体材料のなかで最も早く市場に現れた。SiCは間接遷移型の半導体であるのでAlを発光中心として添加し発光効率を高めている[1]。しかしながらその発光効率 (外部量子効率) は1991年当時で0.023%であり赤色系LEDの1/100以下の効率である[2]。1993年までは赤色系のLEDと肩を並べる青色系のLEDは皆無であった。

紫外から緑色の発光材料としてはII-VI族半導体のZnSe系、III-V族半導体のGaN系が知られていた[3,4]。両材料系ともに直接遷移型でかつ2.6eV以上のバンドギャップを実現できるが、両材料系ともその結晶成長が極めて困難であった。GaNの成長の研究が遅れていたこともあるが、ZnSe系の膜質は結晶成長に分子線エピタキシ (molecular beam epitaxy, MBE) 法を用いて改善が進み、1993年まで青色から緑色の発光領域ではZnSe系半導体が有望視されていた。

II-VI族半導体では青色から緑色の高効率発光材料としてZnSe、ZnCdSe、ZnSeTeなどが知られている。ZnSeにおいて、MBE法によりアクセプタ不純物を従来のLiをNに変えて正孔濃度 $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ までドーピングが可能となったことから低抵抗のp形ZnSeが実現された[5,6]。これにより発光デバイスの研究が広く行われるようになり、LEDのみならずLDの作製も可能となった[7,8]。しかしながら結晶成長時に導入された欠陥に起因する劣化が顕著であるために[9]、現在のところZnSeTeを活性層に用いた緑色LEDを米イーグルピッチャー社がサンプル出荷するのみに留まっている。

一方、青色発光材料として窒化物半導体が大きく注目を浴びたのは1994年にGaInNを活性層に用いた高輝度青色発光ダイオードが発表されてからであろう。窒化物半導体の基幹材料である単結晶薄膜GaNはそれ以前より紫外から青色発光材料として一部で研究されていた。成長方法は初期においてはGaを塩化物として輸送するクロライド輸送法（当時は気相成長（chemical vapor deposition, CVD）法、V族に水素化物を使用することから現在はハイドライド気相成長（hydride vapor phase epitaxy, HVPE）法と呼ぶことが多い）が広く用いられていた[10-15]。Ilegemsらが報告したサファイア基板上に成長したGaNは現在でも通用するほどの電気的特性を示していた[16]。しかしながらほとんどの研究機関では

- 1) 平坦で高品質な膜が得られないこと
 - 2) 1)に起因してバンド端発光が非常に弱く、結晶欠陥に起因する深い準位からの発光が強いこと
 - 3) 残留電子濃度が高く（ $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ）、導電率、およびp形GaNができないこと
- という致命的な問題が研究また実用化を阻害していた。唯一ZnドーピングによりGaNは高抵抗化[17,18]し、さらにZnは成長温度によって発光中心位置を変えることができる[19-24]ため金属-絶縁層-半導体（MIS）型のLEDのみが可能であった。MIS構造ゆえに駆動電圧は高かった。これは結晶の質にはほとんど関係なくその構造故の問題であり、良好な成長が可能となつてからのMIS型LED（有機金属気相成長(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)法による）でさえも電流値数mA程度の駆動電圧は10V以上と高い[25]。駆動電圧を低くするためにpn接合を実現する必要がありp形GaNが切望されていた。

上記の問題は1989年までに全て名古屋大学のグループによるMOCVD法による先駆的

な研究により基本的な解決策を得た。以下にそれらを示す。

1) に関しては1986年にAmanoらがMOCVD法により低温AlN緩衝層を使用してサファイア上に平坦なGaNを成長できることを示し解決された[26]。

2) に関しては1) により強い帯間遷移発光が可能となった[27]。

3) に関しては1) により残留電子濃度が低くなった ($\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下) ことにより導電率の制御、p形GaNは可能となった。n形GaNは不純物としてSiを用い自由電子密度 10^{18}cm^{-3} 後半まで制御が可能であった[28]。MOCVD法によるp形GaNの実現の足がかりとなったのはビスシクロペンタディエニルマグネシウム、ビスメチルシクロペンタディエニルマグネシウムを用いたMgのドーピングである[29]。MgはGaN中でアクセプタになること、MgはZnに比べて付着力が大きくその温度依存性は極めて少ないことが示されていた。p形GaNはMgドーピングをしたGaNを低速電子線照射 (low energy electron beam irradiation, LEEBI) することにより実現された[30]。上述の技術により1989年に世界で初めてGaNによるpn接合型LEDが作製された。GaNのバンド端発光は紫外域であるが、GaN中のMgは420~460 nm で青色発光中心となり、pn接合で作製できることからMIS型LEDと比較して駆動電圧が大幅に下がった (電流数mAで駆動電圧は3~5 V)。

上述の基本技術のさらなる向上、および青色発光LEDの高輝度化についてはNakamuraらによるものが大きい。低抵抗p形GaNは処理の煩わしいLEEBIだけでなく N_2 雰囲気中で熱処理するのみでも得られることは実用上最も重要であると思う[31-33]。広範囲の処理に時間を要するLEEBIと比較して簡易に多葉処理できるこの技術は現在当然のごとく適用されている。

p形GaNに次ぐ重要な技術は青紫色から橙色までの可視領域におけるバンド端発光を可能とする三元混晶であるGaInNの高品質化である。GaInNのMOCVD成長はOsamura[34]、Nagatomoら[35]により先駆的な研究がなされた。これらの報告によればInNの高い熱分解性を考慮してGaInNの成長は600℃以下というGaNに比べて遥かに低い温度で行われていた。Yoshimotoらは比較的高品質なGaInNを800℃という高温で得ていたが[36]、非常識的な NH_3 流量 (20 SLM) による高V/III比の減圧成長は追実験を困難なものとしていた。Nakamuraらは帯間遷移発光を可能とするGaInNが、 N_2 をキャリアガスに用いて現実的な NH_3 流量により得られることを示した[37-40]。このInNの熱分解を押さえる N_2 分圧印加技術も広く用いられているものである。Koukitsuらは熱力学的に

GaNのMOCVD成長の解析を行っているが、高いV/III比と高いN₂分圧がGaNの成長には必須であることが示されている[41,42]。

これらの研究の成果により、窒化物半導体はZn-Se系半導体にとって変わって紫外から緑色までの発光材料としての地位を固め商品化されている。また次世代高密度記録用光源として、窒化物半導体を使用したLDの研究が広く行われている[43-49]。現在GaN多重量子井戸LDの出力半減時間は20℃において1万時間を越えており[50]、ZnSe系LDを遥かに越える寿命を達成している。

1. 2 窒化物系半導体のエピタキシャル成長

(AlGaIn)Nの安定相はウルツ鉱構造である。準安定相として閃亜鉛鉱構造があるが本研究では安定相であるウルツ鉱構造について研究を行ったのでこれについてのみ述べる。窒化物半導体を含む代表的な半導体、基板材料の格子定数とエネルギーギャップの関係を図1. 1に、GaNとサファイアの格子定数と熱膨張係数を表1. 1に示す[51-54]。(AlGaIn)Nは1.9-6.2 eVというバンドギャップであり、紫外から赤色までの発光材料となりうる有用な材料系である。エピタキシャル成長用基板としてはサファイアが一般的に用いられる。サファイアはウルツ鉱構造と同じ六回対称であるコランダム構造でありまた耐熱性に優れており、GaNのヘテロエピタキシャル成長用基板として適当である。他に基板としては六回対称を考慮して6H-SiCがある。低温成長用基板としてならば、6H-SiCのa軸格子を基準としてa軸格子定数 mismatches は3.5%と少ないことから有効である。しかしながらa軸方向の熱膨張係数は $4.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、GaNの $5.59 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と比べて小さい。このためSiCを基板としてGaNを高温成長させた場合降温時にGaNには引っ張り歪み加わるためGaN側にクラックが生じやすく[55]高温成長用基板としての使用は不適当であると考えている。また、これに対しサファイアのa軸方向の熱膨張係数は $7.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり降温時にGaNには圧縮歪み加わるためクラックが生じにくい[56]。

サファイアの面方位を図1. 2に示す。基板として最も多く用いられているのはc面であり、次いでr面、a面である。サファイアc面上へGaNを成長した場合、GaNのc軸はサファイアのc軸と平行、つまりGaN(0001)面が成長面である[53]。なおサファイアa面上にGaNを成長させた場合にも、GaN(0001)面が成長面になる[57]。サファイアのa軸格子定数 a_{Sapphire} は4.785 ÅでありGaNのa軸格子定数 a_{GaN} は3.189 Åであることから、この格

子定数の差により GaN の a 軸はサファイアの a 軸に対して平行に成長せず、 30° 傾いた方向へ向く (図 1. 3) [27,58]。a 軸格子不整合率は単純な a 軸格子定数差からではなく $(\sqrt{3}a_{\text{GaN}} - a_{\text{Sapphire}})$ から求めることになる。するとサファイアを基準とした格子不整合率は $(\sqrt{3}a_{\text{GaN}} - a_{\text{Sapphire}})/a_{\text{Sapphire}}$ より 15.4% となる。この格子不整合率の高さによりサファイア上にヘテロエピタキシャル成長した GaN には通常 $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ もの貫通転位が観察される。

GaN は 3.4 eV という禁制帯幅であり真性であれば絶縁物である。原子間結合様式には Ga と N の大きな電気陰性度の差により共有結合にイオン結合性が混じる。原子間結合エネルギーは全てが共有結合の場合よりイオン結合性が混じた場合の方が小さくなる。よって格子欠陥の生成エネルギーが小さくなるため、成長した GaN 結晶には格子欠陥が多くまたそれに起因し電気伝導性が生ずる。よって高品質な結晶を作製するのは本質的に困難である。しかし低温緩衝層技術を用いさらに原料の高純度化および成長法の改善により高品質な GaN が得られている [26,59]。

GaN のエピタキシャル成長は目的によって大きく二つに大別される。一つはホモ基板としての役割を持たせる厚膜成長と、発光デバイスなどを形成する薄膜成長である。厚膜 GaN の成長には主に HVPE 法が用いられる。Ga を塩化物として輸送する HVPE 方法は特に成長速度が数 $10 \sim$ 数 $100 \mu\text{m/h}$ と大きくすることができるため、サファイア基板と同程度の膜厚を持つ GaN を成長することができる [60-62]。SiO₂ マスク上に overgrowth した (epitaxial lateral overgrowth, ELO) GaN の転位密度がサファイア上に MOCVD 成長した GaN より二桁以上減少すること [63,64] から、最近低欠陥ホモ基板用成長法として研究が盛んに行われている。窒化物半導体を用いた発光素子の転位と発光の因果関係の報告はほとんどなかったが、最近貫通転位は電流のパスになるとの報告があり [65]、リーク電流を減少させるために低転位基板の必要性が大きくなっている。薄膜成長用には主に MOCVD 法、MBE 法が用いられる。MOCVD 法は低温緩衝層技術により高品質な GaN 薄膜が得られることから現在主流の成長法である。MBE 法において RF または ECR プラズマセルを用い V 族源として原子状窒素を供給することからガスソース MBE とも呼ばれる。成長温度が低くできるのが特徴である。しかしながら、イオンを含まない活性化窒素の供給はプラズマセルの性能に大きく依存するので、高品質な GaN の成長にはプラズマセルの高性能化が必須である [51-53]。

1. 3 新たな試み

現在のところ、GaNのヘテロエピタキシャル成長用基板としてはサファイア基板が最も使用される場合が多い。サファイア基板には導電性がないことからサファイア基板上青色LEDではp電極、n電極は両方共に成長面側に形成される。導電性基板上に作製することができれば一方の電極を裏面から取ることができデバイスの作製が平易になる。この点において導電性を制御することができる半導体基板上の成長が望ましいが、現在のところ1000℃というMOCVD法による高温成長に耐えうる基板は6H-SiCのみである。6H-SiC以外の導電性基板として、最も有用性が高く6H-SiCより遥かに安価であるSi基板を使用するための基礎研究も行われている。Si基板の使用は安価であることだけではなく、その上のGaNの成長はoptoelectronics integrated circuit (OEIC)の短波長用光源、受光素子の形成を可能とする。Si基板上の成長では通常サファイア基板上のGaNの成長で使用される低温緩衝層技術を用いると良質なGaNが得られないことが知られている[66]。MOCVD法による比較的高品質なGaNを成長した先駆的な報告では直接成長[66]、高温成長した単結晶AlNを中間層に用いる手法[67]、3C-SiCを中間層に用いる手法[68]などがある。Si上に成長した窒化物以外のIII-V族半導体を利用する報告もある。GaAs/Siを使用して低温AlNを堆積後GaNを成長する方法がYangらによって報告されている[69]。本研究においてもSi上のGaNの成長の基礎研究を行い報告を行ってきた[70,71]。本研究ではGaNと熱膨張係数不整合率の少ないGaPを中間層に用いSi上にGaNを成長することを試み、c面の揺らぎの少ないGaNを610℃という低温成長で得た。また、MOCVD法による低温緩衝層技術を用いたSi上の成長では良好なGaNが成長できない理由について、サファイア基板上の場合と比較してSi基板上低温GaNの問題点を見いだすことを試みSi基板の腐食が関与していることを示した[72]。この問題を解決することによりサファイア基板上と同等の良好なGaNの成長が実現できるものと考えている。

1. 4 窒化物半導体の重要性

発光という点でGaInN発光層による青紫から緑色の高輝度LEDの実現は屋外用の自然色フルカラーディスプレイを可能とした。LEDは小型、低消費電力、長寿命であり電球に対して利点が多い。三原色をLEDで構成できることは色フィルタを使用して三原色を得ていた部分に適用でき需要が拡大している。成長技術の進歩によりGaInN系青色・緑

色LEDおよびAlGaAs系赤色LEDの単色度は非常に良く（ピーク半値幅はそれぞれ30、40、25 nm）、色彩表現力も大きい。蛍光灯以外の白色光源はすべてLEDに変わる可能性がある。

GaN系のLDは大容量記憶装置におけるピックアップ光源としての期待も大きい。それは光ディスクでは、読み出すレーザのスポットサイズによって記録密度の限界が決定される。レーザのスポットサイズ D_B はレーザの波長 λ と記録ピットに収束する対物レンズの開口数 NA で決定され、 $D_B \cong \lambda/2NA$ と表される。原理的に NA は1に近いものを使用できるがディスクのそりなどを考慮すると0.6程度が限界であるといわれている。よって λ を小さくすることがスポットサイズを小さくすることに効果的である[73]。現在、Compact Disc（CD）には発振波長 780 nm のAlGaAsレーザが使用されているが、さらに大容量の記憶媒体であるDigital Versatile Disc（DVD）に対してはより短波長の発振波長 635～650 nm のAlGaInPレーザが用いられている[74]。GaNレーザが実用化されるとその発振波長は 380～450 nm と予測されることからスポットサイズはAlGaInPレーザと比較して 1/1.5 になる。

広いバンドギャップという点で着目すると、一般にバンドギャップが広いほど外乱（電磁波、熱）による電子の励起確率は減る。GaNはSi、ヒ化物そしてリン化物半導体と比較して広いバンドギャップを持ちまた優れた耐熱性、耐薬品性を有している。よって過酷な環境下での電子デバイスの基幹材料として期待される。

環境に対する面では、窒化物半導体はヒ化物、リン化物半導体のように毒性は全くない。主に使用されているサファイア基板にも毒性はない。これも大きな特徴である。

1. 5 GaNのMOCVD成長について

窒化物半導体の成長には他のIII-V族半導体の成長法で実績のあるMOCVD法を用いる場合が多い。本研究においてもMOCVD法によりGaNの成長を行った。GaNの成長法には数多くの方法がある。数nmから数 μ mの膜厚が必要とされるデバイス構造の成長においては100 nm～10 μ m/h程度のオーダーで膜厚制御ができるMOCVD法が最も適している。またMOCVD法によるGaNの表面モフォロジ、電気的特性そして光学的特性は他成長法で成長したものより圧倒的に優れており、高品質なGaNが得られているという事実はMOCVD法を選択するに十分な理由である。

しかしながら材料に有機金属を用いれば理想的な成長および高品質な薄膜が得られるわけではない。一般的にGaNのMOCVD成長を行う場合V族源としてNH₃を使用するが、NH₃の熱分解率の低さ [75]と、高温成長における原料の気相反応[76]をあらかじめ十分考慮する必要がある。特に電気的特性で自由電子の移動度が最高900cm²/V·sという値のGaNは変則的なガス流をなすツーフローMOCVD装置と称するもので得られている [77,78]。MOCVD法によるGaNの成長に要求される項目と本研究で使用したMOCVD装置について以下に述べる。

単結晶のGaNのMOCVD成長を考えた場合、III族源としてアルキルガリウム（トリメチルガリウム(TMG)またはトリエチルガリウム(TEG)）、V族源としてアンモニア（NH₃）を使用する。V族源としてはその他にヒドラジンがあるが爆発しやすく得られる膜質も不十分であることからほとんど使用されない。成長様式はNH₃の熱分解時に発生する原子状窒素が窒素源となってGaNを堆積させるものと考えられている [79]。加熱方式としては抵抗線加熱または高周波誘導加熱が一般的である。MOCVD装置の基本は原料を基板直前まで反応させずに流し基板上にて分解堆積させるところにある[76]。これを実現するには小さなサセプタと高速流のガス供給設備が必要である。一般にMOCVD法によりGaNの単結晶成長を行う場合、1000℃前後という高い温度において行う必要がある。その高い成長温度に起因する問題として

- 1) 構成部品の変形、熱分解
- 2) ヒータの過度の消耗
- 3) 原料の気相反応

が挙げられる。ヒ化物、リン化物系半導体成長用MOCVD装置と異なりV族源として腐食性の高いNH₃を用いるために1)、2)の現象は更に加速される。構成部品の変形、熱分解は特に石英リアクタ、グラファイトサセプタに顕著である。原料ガスが触れる構成部品の成長中の熱分解は成長膜に不純物の混入をもたらす。特にリアクタに用いられる石英部品は膜中に酸素、シリコンの混入をもたらす。両不純物ともにn形ドーパントになるため [80]不純物の少ないGaNを成長する場合には注意する必要がある。加熱方式が高周波誘導加熱の場合は問題にならないが、抵抗線加熱の場合ヒータの消耗は高温成長において致命的である。ヒータ材料としてはグラファイトが一般的であるがNH₃により腐食されるため、現在ではパイロライティックBN (PBN) コートしたグラファイト

製ヒータを用いるのが主流となっている。3) は高温成長には必ず付随する問題であるが、これを避けるために窒化物のMOCVD成長研究初期においては図1. 4に示すようなIII族源、V族源をリアクタに分離導入する手法[81]、なおかつ減圧成長を行う手法[82]がとられた。減圧成長のメリットは分子流に近づくために供給するガス流が高速になることである。これにより原料の衝突確率が減るために気相反応を減らすことができる。しかしながらGa₂Nは構成元素であるNの蒸気圧が非常に高いのでより高い圧力での成長が望ましい。常圧が現実的に望ましい成長圧力である。アルキルガリウムとNH₃の気相反応はほぼ無視できるが、常圧成長におけるアルキルアルミニウムとNH₃の気相反応は深刻な問題である[76,83,84]。現在リアクタ形状に工夫を凝らし、気相反応を押さえる手法が一般的である。換言すれば単純な構造のリアクタでは良質な窒化物半導体の成長はできない。現在多種多様なリアクタ形状のMOCVD装置がGa₂N成長用と謳って販売されている。現在の主流は1) 横型リアクタでIII族ガスとV族ガスをリアクタ内で層流を形成させて徐々にIII族原料をV族ガス流に拡散し堆積させるタイプ[85]と2) 縦型リアクタで上部からIII族ガスとV族ガスを複数の穴から分離導入するタイプ[86,87]である(図1. 5)。

V族源であるNH₃は800℃以上で99.9%分解しH₂とN₂になる[88]。しかし高速で原料ガスを供給する通常の成長においてNH₃の分解率は10%以下と異常に低い[75]。分解率の悪さはリン化物成長する際に使用するPH₃の分解率以下であり、その結果V族原料とIII族原料の原料供給比(V/III比)は一般的に1000~5000程度である。これを現実的な成長レートで考えれば、成長レートは主にIII族原料の供給量に依存するため必然的に大量のNH₃を供給する必要があるということになる。Ga₂NのMOCVD成長は基本的に原料消費効率が悪いことがいえる。

1. 6 高速三層流式MOCVD装置

本研究で使用したMOCVD装置は日本酸素(株)製の常圧横型高速三層流式MOCVD装置である[89]。全景写真を図1. 6に示す。基板面を上にするアップフェースタイプの基板保持形式であり、2インチ基板用である。基板加熱には抵抗線加熱方式を採用しており、サセプタ直下のヒータを加熱することにより1200℃まで加熱することができる。ヒータはPBNコートされたグラファイト製ヒータであり、NH₃により腐食されない。

サセプタの直径は約3インチあり加熱される部分が不必要に大きく原料の気相反応の抑制という点では不利である。III族原料はラジアルマニホールドタイプではなくリニアマニホールドバルブにより一つのIII族原料ラインに共通に供給される。III族原料はキャリアガスを含めて10 SLMの時、リニアマニホールドバルブからリアクタまで約 0.2 secで到達する。ドーパントは配管内のいわゆるメモリー効果を極力防ぐためリアクタ直前でIII族ラインに供給される。原料ガスはステンレスリアクタ内(図1. 7)に設けられたフローチャンネルを通り基板上に到達する。III族原料、V族原料そしてドーパントの供給・非供給にはラン・ベント方式を採用している。

リアクタ内には三つの部品により構成されるフローチャンネルが設置されている。上流側から、三層流を形成する上流フローチャンネル、サセプタまで原料を導く中間フローチャンネル、そしてガスを排気する下流フローチャンネルと呼ぶ。中間フローチャンネルの上下間隔は極めて狭く過度の熱対流による原料ガスの浮き上がりを防止する。石英の熱分解を考えるとこれは不純物の混入という点で不利である。フローチャンネルを流れるガスは層流を成しておりその構成は3つからなる(三層流)。三層流の中間にIII族原料とそのキャリアガス、下部にV族原料とそのキャリアガスが流れる構造である。フローチャンネルの構造図を図1. 8に示す。上部はトップフローと呼ばれる流れであり、成長には直接寄与しない流れである。

通常のIII族とV族を混合してリアクタ内に供給するMOCVD装置では実現できない状態を層流を用いることより実現できる。例えば、III族流とV族流の流量をそれぞれ一定にしたまま基板上においてIII族とV族の異なる拡散状態を作ることができる点がある。今、トップフローがIII族流とV族流より高流量であるとする。流れ境界に渦が起きなければ高流量であるトップフローによる層流は他の層流より大きな断面積を持つ(図1. 9)。よってIII族とV族の層流の境界は各層流が等速の場合より下になる。同様にしてトップフローの流量がIII族流とV族流より低流量である場合を考えると、III族とV族の層流の境界は各層流が等速の場合より上になる。堆積に至るまでにIII族源がV族流に拡散する過程が存在するから、この手法により拡散距離つまり堆積位置をほぼ自由に設定できる。V族ガスを大きな流量で流せば膜を全く堆積させなくすることも可能である。

本研究ではトップフローは拡散距離の制御とは別の大きな役割を持たせた。中間フロー

チャンネル上部内壁への意図せぬ堆積は避けなければならない。本装置はアップフェイスタイプであるから、成長中の堆積物の落下を防ぐ必要がある。堆積物の落下の防止は上部内壁への堆積を抑制すればよい。トップフローの流量を多くすることで上部内壁への拡散距離を長くし堆積位置を下流に下げることにより防ぐことができる。また堆積、成長の雰囲気分圧を制御するのに有用である。基本的に堆積位置はIII族キャリアガス流量とV族キャリアガスの合計流量と流量比で制御した。今後キャリアガスを含むV族流量/III族流量/トップフローという順序の流量表記または流量比をフローバランスと呼ぶことにする。

GaNは N_2 の平衡蒸気圧が非常に高いため成長しながら分解する可能性がある。本装置はキャリアガスとして H_2 と N_2 を別個にまたは混合して導入することができる。成長雰囲気の窒素の平衡蒸気圧を NH_3 だけではなく N_2 でも加えることができ、膜の熱分解に関する問題を解決するのに有効である。トップフローにおいても H_2 と N_2 を別個にまたは混合して導入することができる。しかしながら多くのパラメータを含むこのMOCVD装置における成長条件の最適化は非常に困難である。全組み合わせを実行すればほぼ無限であるので、ある程度条件を推定して成長を行った。

基板として放射率が低いサファイアを使用するため、放射温度計による正確な基板の温度の測定は不可能に近い。さらにサファイア基板はサセプタ上に石英トレイを介して設置されるが熱電対はサセプタと接触しておらず熱電対温度はサセプタ温度でもなく基板の温度でもない。実際の成長においては放射温度計を用いて測定したサセプタの温度を基板温度の目安とすることにした。今後基板温度、堆積温度、成長温度と称する場合は放射温度計指示値とする。

1. 7 本論文の目的と構成

本研究の目的は大きく分けて2つある。

一つは未だ不明な点の多いGaN薄膜の基礎物性評価に耐えられる高品質なGaN薄膜をサファイア基板上にエピタキシャル成長することである。基礎物性値は膜の品質に敏感であり、精密な研究には不純物濃度が低く平坦な薄膜を使用する必要がある。現在最も高品質なGaN薄膜の成長が期待できる常圧MOCVD法により、今後の研究に十分耐えられる世界的に高水準な膜を成長できる技術を開発する。

もう一つはMESFET、HEMTに代表される電子デバイス、LED、LDなどに代表される発光デバイス構造を成長できる水準の伝導制御技術を開発することである。現在窒化物系半導体は日進月歩の勢いで研究が進んでいる。そのデバイス構造成長技術を開発できたうえでデバイスの問題を明らかにすることは非常に意義があることである。

本論文は6章からなり、以下のような構成である。

本章にGaNの研究史、MOCVD成長に関する知見、そして本研究で使用したMOCVD装置の特徴とフローバランスについて論じた。第2章に低温緩衝層技術を用いて成長する場合に不可欠である低温GaNの堆積とその表面状態の熱的安定性を調べた結果と考察を論じた。特に、アモルファスである低温GaNはエピタキシャル成長温度まで昇温する際に熱的に結晶化するが、その際に起こる熱分解の雰囲気依存性について詳細に調べた結果を示す。第3章に低温GaNをバッファ層に用いこの上にGaNをエピタキシャル成長させた場合の成長様式の雰囲気依存性について論じた。平坦なGaNを成長することが非常に困難であったという過去の経緯から、平坦なモフォロジを得ることに重点を置いた。成長雰囲気における N_2 、 H_2 および NH_3 の役割を調べそれらを制御することで平坦なGaNを得た経緯を詳細に示した。第4章にGaNの伝導制御について示した。本研究で得たGaNはノンドープでは電気伝導度が小さいため、n形伝導制御が必要である。またp形伝導制御はドーピングによるモフォロジの悪化が顕著で高正孔密度のp-GaNを得ることができなかったが、解決法を見だし平坦なモフォロジを保ちつつ高正孔密度を達成したことを示す。第5章には高品質n-GaNを用いたショットキーダイオードの作製およびその評価を行った結果を示した。高仕事関数金属の一つであるPdを用いてショットキーダイオードを作製した。特に従来極端に小さな値しか得られなかったReichardson定数であるが、本研究では理論値とほぼ等しい値を得ている。第6章では第1章から第5章までの総括を述べた。

本研究における主な評価法について以下に記す。

走査型電子顕微鏡 (SEM) による高倍率の観察では局所的なモフォロジしか得られず成長条件による微妙な変化を見落とすため、表面モフォロジはノマルスキ式微分干渉顕微鏡により観察した。膜厚の測定は断面SEM観察によって行った。電気的特性はvan der Pauw法によるホール効果測定により行った。オーム性電極は基本的にInを、p-GaNの場合はIn-Znを使用した。光学的測定は主に室温フォトルミネッセンスにより行った。

必要に応じて液体ヘリウム冷却 (4.2 K) 下で測定した。X線回折はX線源としてCuK α 線を使用した二結晶回折法と θ - 2θ 法により行った。二結晶回折法においてSi(004)対称反射を用いている。反射面間隔は5.43095/4 Åであるのでそれに近い反射面間隔であるGaN(0004)面反射を用いた。しかし第一結晶と第二結晶の面間隔が一致していないためK α_1 線とK α_2 線による回折は一致せず25.6arcsec開く。このためロックアップカーブには誤差が含まれるが本研究ではこれを無視した。

第1章 参考文献

- [1] A. Suzuki, Y. Fujii, H. Saito, Y. Tajima, K. Furukawa, and S. Nakajima: *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 623.
- [2] 松下 保彦, 古賀 和幸, 上田 康博, 山口 隆夫: *応用物理* **60** (1991) 159.
- [3] 佐野 雅敏, 青木 昌治: *応用物理* **52** (1983) 374.
- [4] 藤田 茂夫: *応用物理* **54** (1985) 39.
- [5] K. Ohkawa, T. Karasawa and O. Yamazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L152.
- [6] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Haase: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2127.
- [7] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1272.
- [8] N. Nakayama, S. Itoh, H. Okuyama, M. Ozawa, T. Ohta, K. Nakano, M. Ikeda, A. Ishibashi and Y. Mori: *Electron. Lett.* **29** (1993) 1488.
- [9] G. C. Hua, N. Otsuka, D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, M. D. Ringle, R. L. Gunshor, M. Hovinen and A. V. Nurmikko: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1331.
- [10] H. P. Maruska and J. J. Tietjen: *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327.
- [11] M. Ilegems: *J. Cryst. Growth* **13/14** (1972) 360.
- [12] A. Shintani and S. Minagawa: *J. Cryst. Growth* **22** (1974) 1.
- [13] M. Sano and M. Aoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 1943.
- [14] S. S. Liu and D. A. Stevenson: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1161.
- [15] D. K. Wickenden, K. R. Faulkner, R. W. Brander and B. J. Isherwood: *J. Cryst. Growth* **9** (1971) 158.
- [16] M. Ilegems and H. C. Montgomery: *J. Phys. & Chem. Solids* **34** (1973) 885.
- [17] J. I. Pankove: *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-22** (1975) 721.
- [18] A. Shintani and S. Minagawa: *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 1725.
- [19] G. Jacob and D. Bois: *Appl. Phys. Lett.* **30** (1977) 412.
- [20] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser: *RCA Rev.* **32** (1971) 383.
- [21] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser: *J. Lumin.* **5** (1972) 84.
- [22] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser: *J. Lumin.* **6** (1973) 54.

- [23] J. I. Pankove: *J. Lumin.* **7** (1973) 114.
- [24] H. P. Maruska and D. A. Stevenson: *Appl. Phys. Lett.* **22** (1973) 303.
- [25] M. R. H. Khan, I. Akasaki, H. Amano, N. Okazaki and K. Manabe: *Physica B* **185** (1993) 480.
- [26] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- [27] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and M. Sawaki: *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [28] H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 648.
- [29] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1639.
- [30] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [31] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L139.
- [32] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1258.
- [33] S. Nakamura: *J. Cryst. Growth* **145** (1994) 911.
- [34] K. Osamura, N. Nakajima and Y. Murakami: *Solid State Commun.* **11** (1972) 617.
- [35] T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino and O. Omoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1334.
- [36] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2251.
- [37] S. Nakamura and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1457.
- [38] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama and N. Iwasa: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3911.
- [39] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L16.
- [40] S. Nakamura, N. Iwasa and S. Nagahama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L338.
- [41] A. Koukitu, T. Taki and H. Seki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L673.
- [42] A. Koukitu and H. Seki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1638.
- [43] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L74.
- [44] K. Itaya, M. Onomura, J. Nishino, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Nunoue,

- M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubunn, Y. Ohba, G. Hatakoshi and M. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1315.
- [45] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1417.
- [46] A. Kuramata, K. Domen, R. Soejima, K. Horino, S. Kubota and T. Tanahashi: *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, S-3, 450.
- [47] J. Edmond, G. Bulman, H. S. Kong, M. Leonard, K. Doverspike, W. Weeks, J. Niccum, J. D. Brown, J. T. Swindell, T. Overocker and J. F. Schetzina: *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, S-2, 448.
- [48] M. P. Mack, A. C. Abare, M. Aizcorbe, P. Kozodoy, S. Keller, U. Mishra, L. A. Coldren and S. P. DenBaas: *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, LN-7, 458.
- [49] F. Nakamura, T. Kobayashi, T. Asatsuma, K. Funato, K. Yanashima, S. Hashimoto, K. Naganuma, S. Tomioka, T. Miyajima, E. Morita, H. Kawai and M Ikeda, *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, LN-8, 460.
- [50] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, S-1, 444.
- [51] S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoç: *Thin Solid Films* **231** (1993) 197.
- [52] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and Burns: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1363.
- [53] S. Strite and H. Morkoç: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 10** (1992) 1237.
- [54] 赤崎 勇 編著: “青色発光デバイスの魅力” (工業調査会, 1997)
- [55] H. Amano, S. Sota, M. Nishikawa, M. Yoshida, M. Kawaguchi, M. Ohta, H. Sakai, I. Akasaki: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **395** (1996) 869.
- [56] 倉又 朗人, 堀野 和彦, 堂免 恵, 棚橋 俊之: *応用物理* **65** (1996) 936.
- [57] H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1384.

- [58] R. C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim and J. E. Greene: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 189.
- [59] S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1705.
- [60] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 381.
- [61] T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 384.
- [62] J. S. Hwang, A. V. Kuznetsov, S. S. Lee, H. S. Kim, J. G. Choi and P. J. Chong: *J. Cryst. Growth* **142** (1994) 5.
- [63] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- [64] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. Cryst. Growth* **144** (1994) 133.
- [65] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido and A. Usui: *Proc. of The Second International Conference on Nitrides Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima, Japan, S-4, 452.
- [66] S. Ohkoshi, Y. Iijima, T. Nagatomo and O. Omoto: *Tenth Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium*, July 18-19 (1991), Nagoya, Japan, 157.
- [67] A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirose, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 391.
- [68] T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 634.
- [69] J. W. Yang, C. J. Sun, Q. Chen, M. Z. Anwar, M. A. Kahn, S. A. Nikishin, G. A. Seryogin, A. V. Osinsky, L. Chernyak, H. Temkin, C. Hu and S. Mahajan: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3566.
- [70] H. Ishikawa, M. Tsuchida, C. L. Shao, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno: *Proc. of The Topical Workshop on III-V Nitrides*, Sep. 21-23 (1995), Nagoya, Japan, 295.
- [71] H. Ishikawa, T. Soga, T. Nagatomo, T. Jimbo and M. Umeno: *Proc. of The International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, March 5-7 (1996), Chiba, Japan, We P31, 526.
- [72] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Proceeding of The Second International Conference on Nitride Semiconductors*, Oct. 27-31 (1997), Tokushima,

Japan, P2-65, 366.

- [73] 山田 尚志：“次世代光ディスクと青色発光”，国際フォーラム－映像の明日を開く青色発光－，放送文化基金委託研究「青色発光」プロジェクト，（早稲田大学，1996）11.
- [74] 足立 秀人，萬濃 正也，高森 晃：レーザー研究 **25** (1997) 553.
- [75] V. S. Ban: J. Electrochem Soc. **119** (1972) 761.
- [76] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **118** (1971) 1864.
- [77] S. Nakamura, Y. Harada and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2021.
- [78] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: J. Appl. Phys. **71** (1992) 5543.
- [79] T. Sasaki: J. Cryst. Growth **129** (1993) 81.
- [80] D. W. Jenkins and J. D. Dow: Phys. Rev. **B 39** (1989) 3317.
- [81] M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki: J. Cryst. Growth **68** (1984) 163.
- [82] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 17.
- [83] Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, I. Akasaki and M. Hashimoto: J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 1956.
- [84] C. H. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. P. Kuo, M. G. Craford, M. Ludowise, S. Lester and J. Amano: J. Electron. Mater. **25** (1996) 1004.
- [85] M. Dauelsberg, L. Kadinski, Y. N. Makarov, D. Schmitz, G. Strauch, E. Woelk and H. Jürgensen: *Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, March 5-7 (1996), Chiba, We-P37, 549.
- [86] W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, J. A. Crawley, E. J. Thrush, P. G. Middleton, C. Trager Cowan, K. P. O'Donnell: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **395** (199) 231.
- [87] EMCORE社：“Turbo Disc”カタログより。
- [88] Z. J. Yu, J. H. Edger, A. U. Ahmed and Rys: J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 196.
- [89] K. Uchida, H. Tokunaga, Y. Inaishi, N. Akutsu and K. Matsumoto: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **449** (1997) 129.

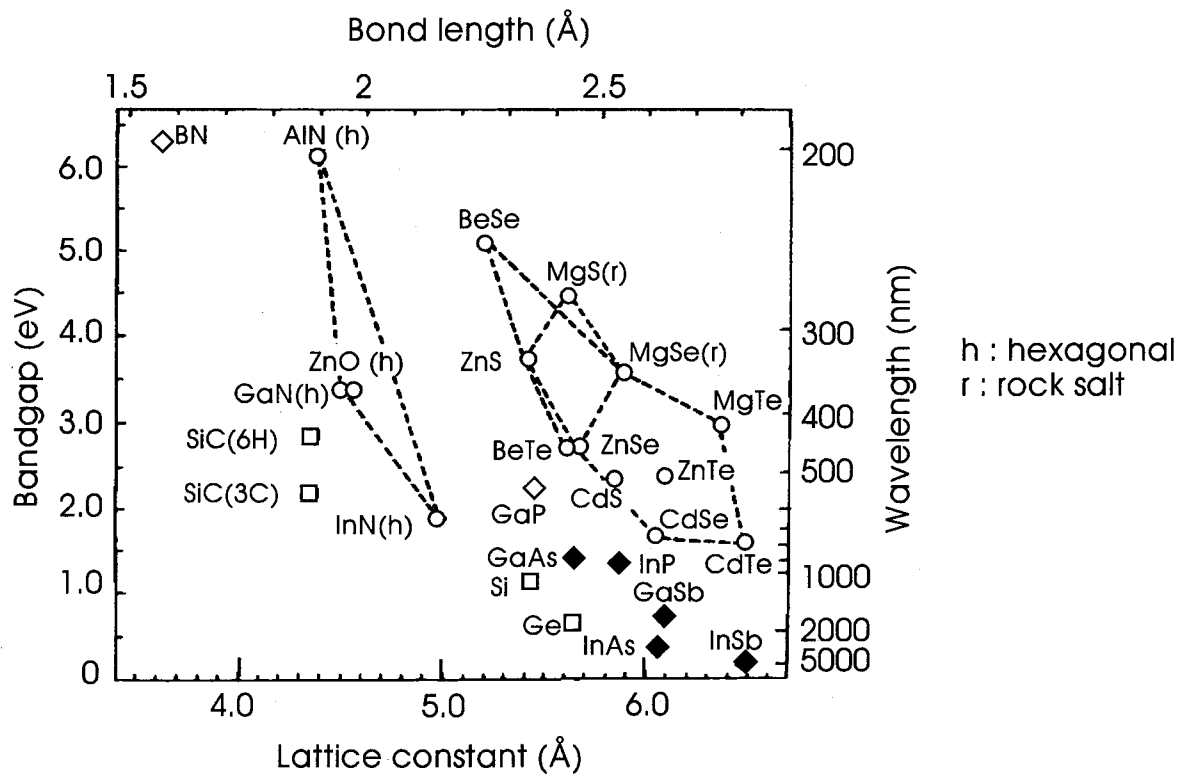
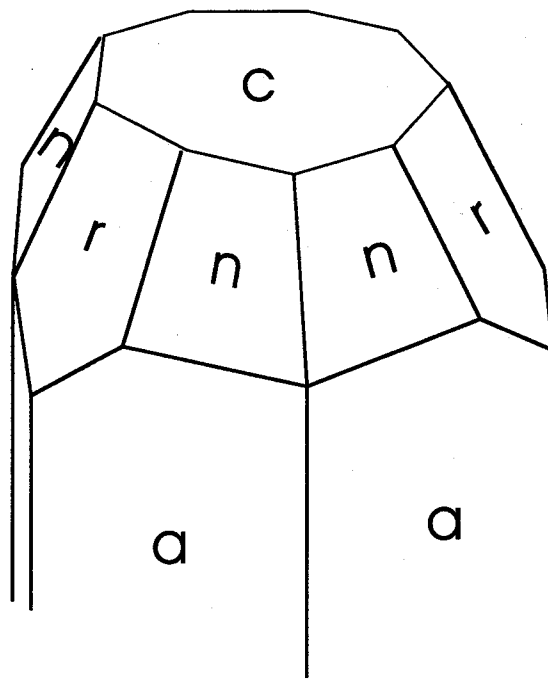


図 1. 1 主な半導体の格子定数とバンドギャップの関係[51-54]

表 1. 1 GaNとサファイアの格子定数と熱膨張係数[51-54]

| | Lattice constant (Å) | Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/K$) |
|----------|-------------------------|---|
| GaN | a = 3.189 c = 5.182 | 5.59 7.75 |
| Sapphire | a = 4.758 c = 12.991 | 7.5 8.5 |



- a $(11\bar{2}0)$
- c (0001)
- r $(1\bar{1}02)$
- n $(11\bar{2}3)$

図1. 2 サファイアの面方位と面名称

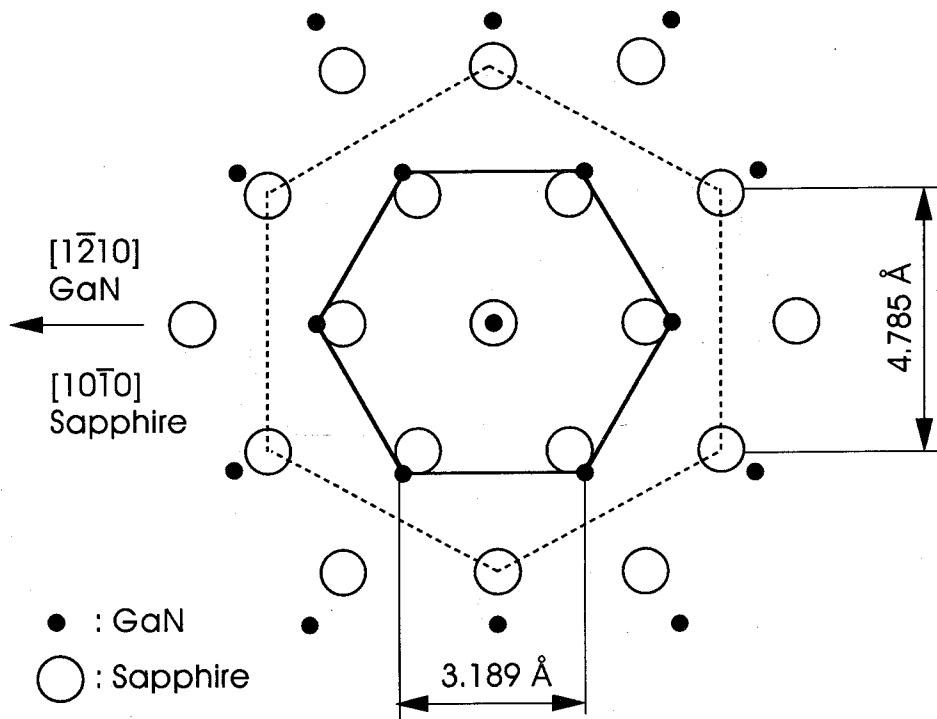


図1. 3 サファイアc面上に成長したGaNの面方位関係[27,58]

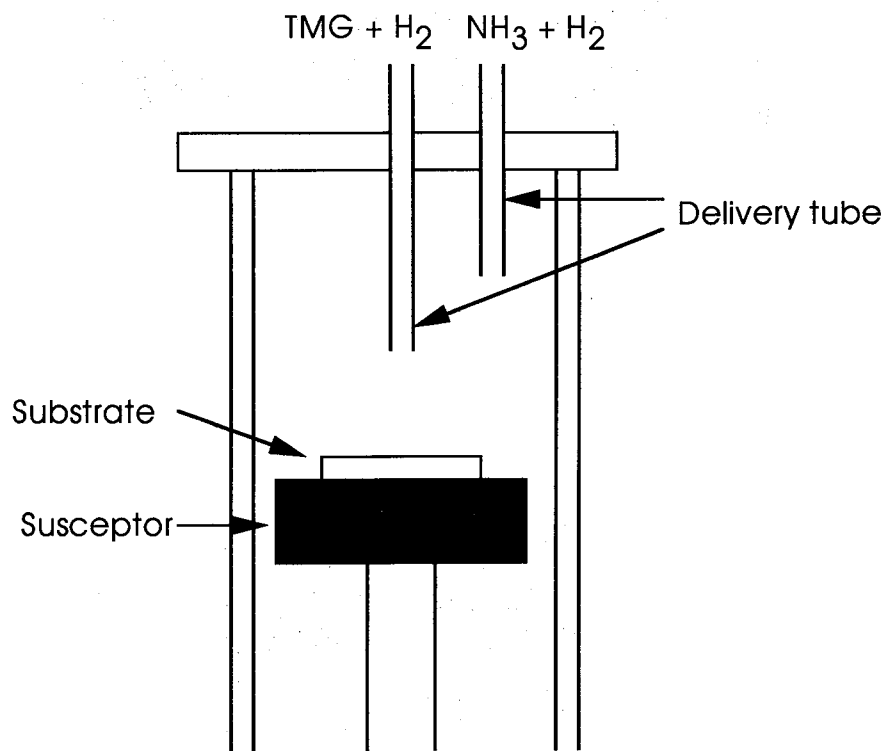
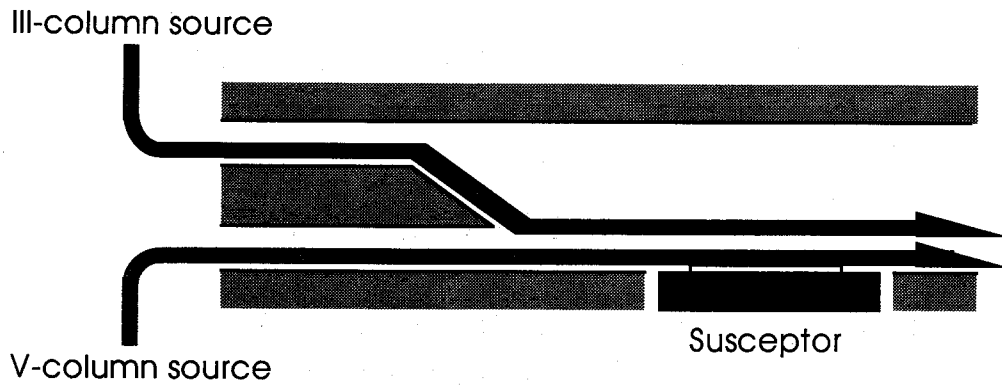
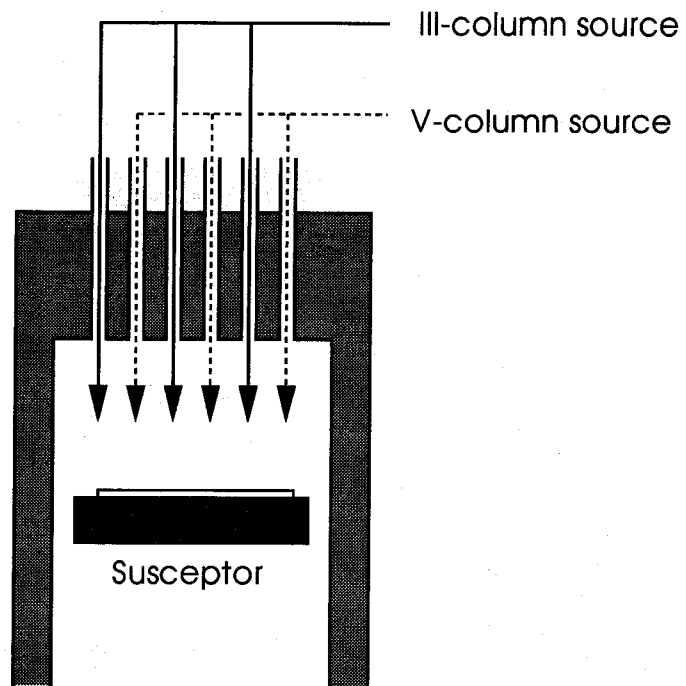


図1. 4 III族、V族の導入を分離したMOCVD装置の模式図[81]



(a)



(b)

図 1. 5 GaN成長用MOCVD装置の模式図
 (a)のタイプは減圧成長を前提としたもので、上部のIII族流は管壁に沿ってV族に導かれる[85]。
 (b)のタイプは原料が高速回転する基板の上にシャワー状に導かれる[86,87]。いずれも気相反応の抑制が考慮されている。

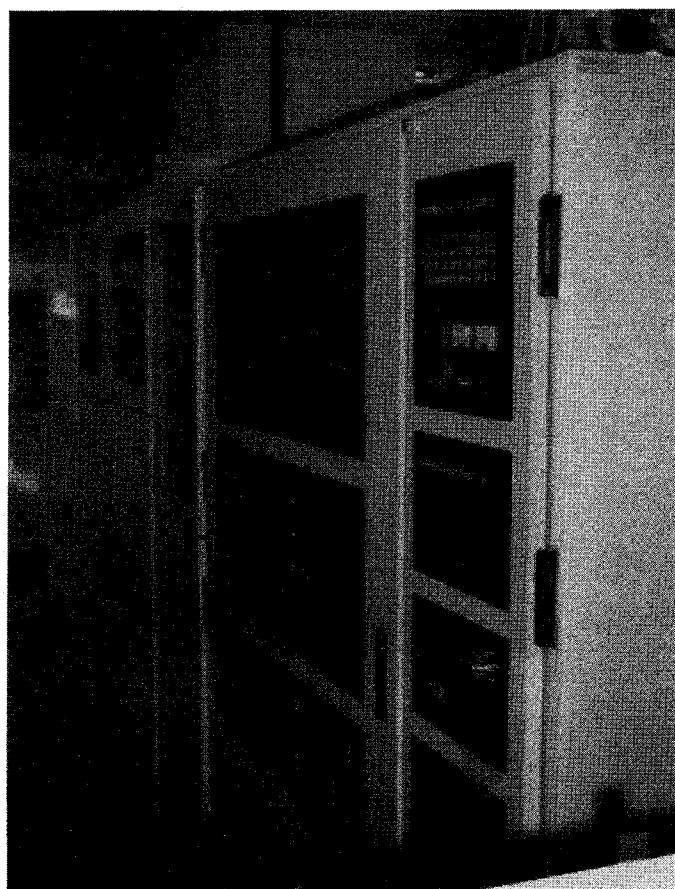
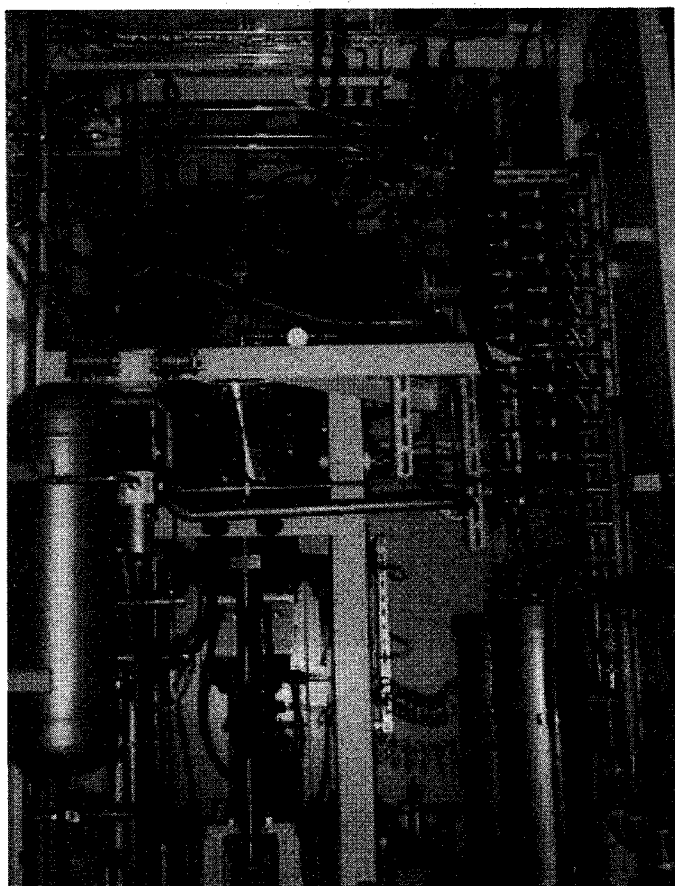
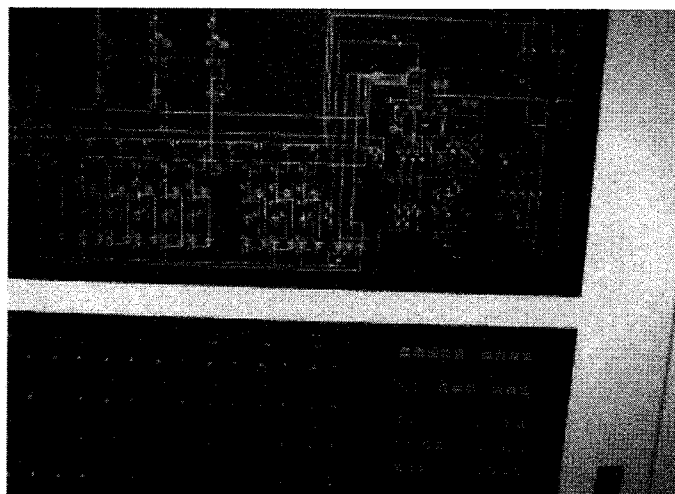
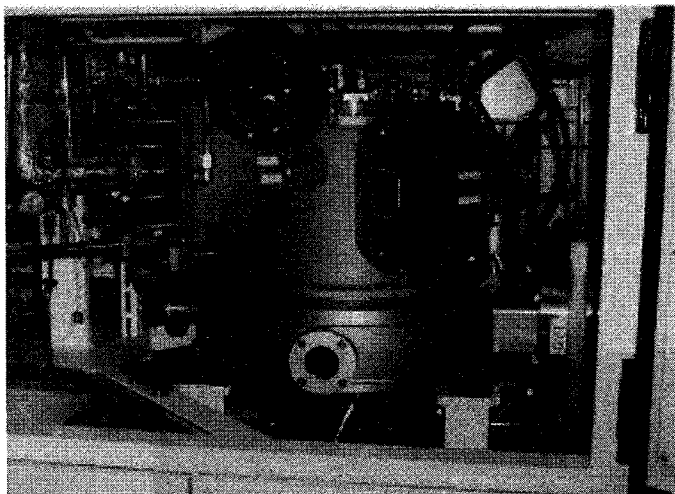


図1. 6 本研究で使⽤したMOCVD装置の外観

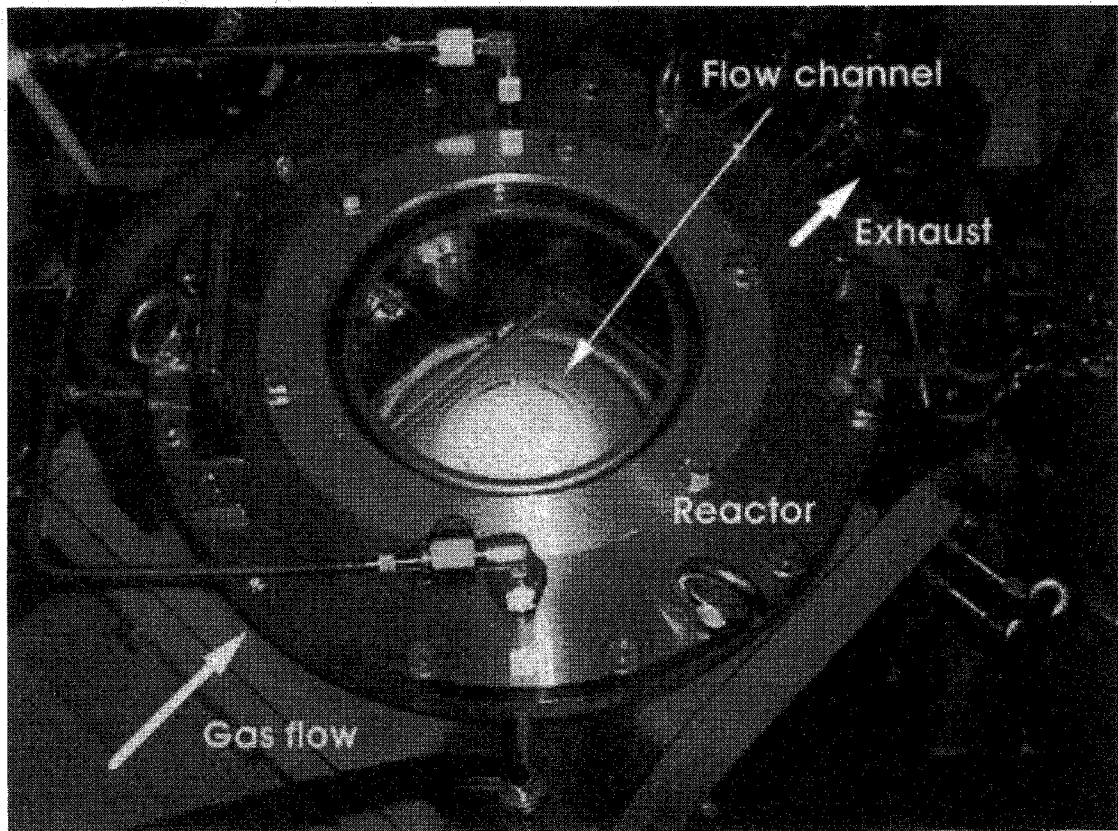


図1. 7 ベーキング中のリアクタ周辺部
 中央で白く輝く部分がサセプタである。

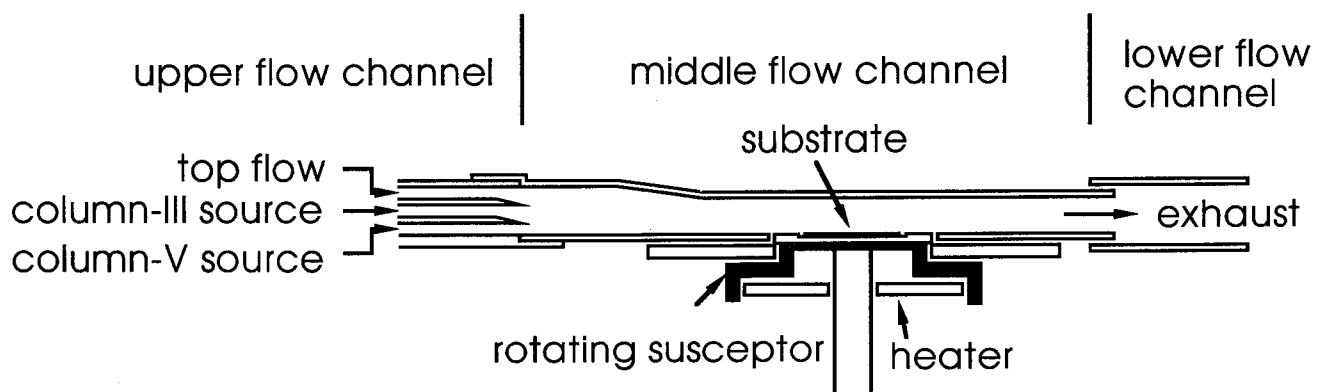
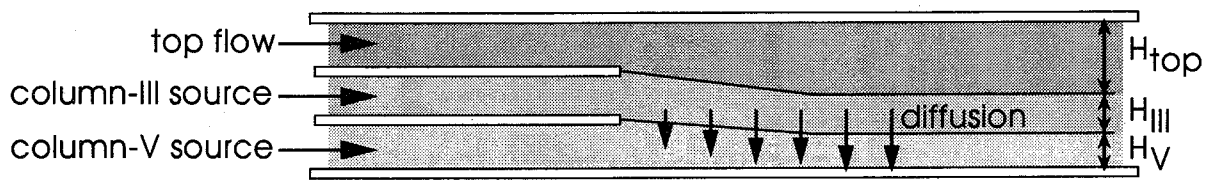


図1. 8 フローチャネルの構成



$$= \frac{\text{(top flow rate)}}{H_{\text{top}}} : \frac{\text{(column-III flow rate)}}{H_{\text{III}}} : \frac{\text{(column-V flow rate)}}{H_{\text{V}}}$$

図 1. 9 三層流の流速と空間占有率の関係
流量比がそのまま空間占有率になる。

第2章 低温緩衝層技術を用いたサファイア基板上GaNの成長のための低温GaNの検討

2.1 はじめに

サファイア上に直接GaNを成長させると平坦な連続膜が得られない。それだけでなく電気的特性、光学的特性も良好ではない。このため長期にわたりGaNは研究対象から外された。サファイア基板上に平坦なGaNをエピタキシャル成長させるには、低温緩衝層（バッファ層）技術[1-3]を用いる必要がある。平坦なGaN薄膜を得ることは研究の基本でありまた必要不可欠でもある。それは低温緩衝層技術によって平坦で高品質なGaNの成長が可能となってから研究が大幅に進んだことから明白である。これまでに低温バッファ層としてAlN[3]、AlGaIn[4]そしてGaN[1,2]を用いた報告がある。GaNをサファイア上にエピタキシャル成長させる場合に中間層を使用したのはMBE法によるYoshidaらの報告[5,6]が最初である。サファイア基板上に単結晶AlNを成長した後にGaNを成長させた場合、AlNを成長しなかった場合と比較してホール移動度の向上 ($11 \rightarrow 33 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) とカソードルミネッセンス (CL) 強度の向上が報告された。しかしながらその向上は飛躍的とは言い難い微々たるものでGaNの質は不十分であった。

その後サファイア上GaNの諸特性の飛躍的な向上には600°Cという低温で堆積したアモルファスAlNをバッファ層に使用することが効果的であることがAmanoらにより示された (MOCVD法による) [3]。その役割はこの後の詳細な実験により明らかにされている[7-11]。600°Cにて堆積した直後のAlN層はアモルファスであるが、成長温度に昇温する間に結晶化されc軸に高配向する。低温堆積層の役割はその堆積後の高温成長に移る昇温中にc軸配向した核発生サイトを数多く作ることにある。その後MOCVD法により低温堆積GaNをバッファ層に用いた報告がNakamuraによってなされた[1,2]。低温で堆積したGaN (低温GaN) をバッファ層として使用しても同様に平坦なGaNを成長することができ、AlNをバッファ層に用いた場合よりも電気的特性の優れたGaN薄膜を成長できることが示された。

本研究では低温GaNをバッファ層に用いた。MOCVD法による低温GaNをバッファ層に用いた最初の報告では堆積温度は500°Cであったので、本研究においてもその前後の温度を採用することにした。この章ではバッファ層として使用する低温GaNの堆積および昇温時の結晶化に関する実験結果を示し、その品質に対して雰囲気ガスが与える影響

について論じる。低温堆積GaNのバッファ層としての使用は一般的にAlNに比べて困難とされる。本研究では、この原因は低温堆積GaNの熱的安定性の低さによるものと推定した。それは図2. 1に示すように単結晶GaNにおいてさえも成長温度における構成元素である窒素の平衡蒸気圧は高いことから[12]、構造の不安定な低温GaNは熱的に不安定であると考えられるからである。そこでサファイア基板上に堆積した低温GaNをエピタキシャル成長温度まで昇温し、低温GaN表面の雰囲気依存性を調べた。このような試みはこれまで全く報告されていないが、熱的に不安定な状態の薄膜上への成長では成長前における表面状態を把握するのは当然である。特に表記がない場合の膜厚は基板中心部におけるものである。

2. 2 サファイア上への低温GaNの堆積

低温GaNの堆積時に要求される項目を挙げると

- 1) 平坦であること
- 2) 膜厚分布がないこと
- 3) 昇温時に高c軸配向した核発生サイトを数多くつくること

である。1)と2)はバッファ層のみを堆積した外観の観察(表面モフォロジ、膜厚、干渉縞等)でおおよそ判断できる。まずこれらの項目を満たす堆積条件を導くことになる。3)は実際に昇温してその上にGaNを成長して判断する必要がある。

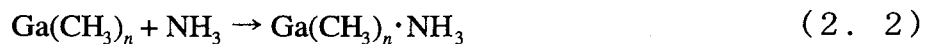
三層流MOCVD装置による低温GaNの堆積においては重要な条件である各層流のガス構成およびフローバランスの影響について調べた。サファイア基板はエピレディであり有機洗浄、化学エッチング等を行っていない。低温GaNの堆積前に、 H_2 雰囲気中1100~1150°Cにおいて10 minサファイア基板のサーマルクリーニングを行い所望の堆積温度まで降温した。低温GaNの堆積温度は熱電対指示値で450~600°Cである。各層流のガス構成の影響を調べるための低温GaNの堆積条件を表2. 1に示す。 NH_3 流量は5 SLMに固定しており、III族キャリアガスとして H_2 のみを使用しTMGの流量は34.7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ または52.1 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。得られた低温GaNは成長温度、成長雰囲気によらずすべて鏡面状であり、平坦性については全く問題ない。

フローバランス(a) $NH_3/H_2/H_2 = 5/5/5$ 、(b) $NH_3/H_2/N_2 = 5/5/5$ と固定した場合の基板中心部堆積速度のサセプタ温度依存性を図2. 2に示す。堆積速度はサセプタ温度が高くな

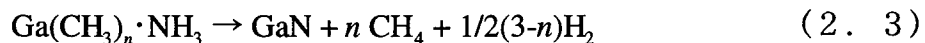
るにつれて増すため、低温GaNの堆積は反応速度律速領域における反応である。一般にこの領域では、堆積速度 D はアレニウスの式

$$D = A \exp(-\Delta E / RT) \quad (2.1)$$

に従って変化すること知られている。ここで A は定数、 ΔE は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。この式より求めた ΔE は(a)8.7、(b)13.4 kJ/molであった。(a)と(b)の比較をすると、トップフローを H_2 のみにすると活性化エネルギーは増加し堆積速度は遅くなっている。よってトップフローが H_2 のみの場合原料の分解効率は悪化しているといえる。GaNのエピタキシャル成長における H_2 の影響はHashimotoら[13]、Sasaki[14]が報告している。500-600°CにおいてTMGと NH_3 は、トリメチルアルミニウム(TMA)と NH_3 の反応[15]と同様に



のようなアダクトを形成する。ここで n は1-3までの整数であり、反応温度の上昇に従い n は小さくなる。 $Ga(CH_3)_n \cdot NH_3$ は900-1050°Cで



のように分解し基板上にGaNが成長すると考えられている。

ところで H_2 雰囲気下においてTMGは500°C以上で



のように分解する[16]。Hashimotoらは H_2 混入下でのGaNの成長速度低下の原因は、 H_2 が基板上以外で式(2.4)の反応を促進してしまい、式(2.2)に示した $Ga(CH_3)_n \cdot NH_3$ の基板への到達率を悪化させところにあるとしている。

一方、Sasakiらによれば H_2 には NH_3 の熱分解を抑制する働きがあるとしている。

GaNの成長に寄与する NH_3 の熱分解反応は



と表される。ここで N^* は原子状窒素である。Sasakiは、分解雰囲気における H_2 分圧の増加を考えると H_2 は(2.2)式で表される NH_3 の分解生成物であるから、 H_2 分圧の増加は右への反応を抑制することになり、 NH_3 の分解が抑制されると説明している。逆に分解雰囲気における N_2 分圧の増加は H_2 分圧の低下をもたらすことから右への反応を強めることになり、 NH_3 が分解しやすくなるとしている。しかしながら、 NH_3 の H_2 雰囲気下とHe雰囲気下の分解率の差はほとんどないことから[17]、低温GaNの堆積には大きく影

響しないと考えられる。

本研究に使用したMOCVD装置においてはサセプタだけでなくサセプタから4-5 cm離れた部分も加熱される。低温GaNの H_2 雰囲気下の原料分解率の低下は両説ともに十分考えられるが、 NH_3 の H_2 雰囲気下とHe雰囲気下の分解率の差がないことを考慮すると $Ga(CH_3)_n \cdot NH_3$ の生成が阻害されている可能性が高い。

図2. 3に基板中心部のTMGの $1 \mu mol/min$ 当たりの堆積速度の構成依存性を示す。反応速度律速領域における反応であるが堆積速度の総流量依存性がみられた。堆積条件(b)~(d)の結果から、総流量が多い場合には堆積速度の低下がみられ総流量が少ないほど堆積速度が高い。流量が大きくなると流速が速くなるため、サセプタ通過時間が短くなる。580°C程度の低温では十分にTMG、 NH_3 が分解されていないためサセプタ通過時間が短くなると未分解のTMG、 NH_3 の割合が増すと考えられる。

トップフローによる堆積位置の制御性は(e)と(f)の比較から判断できる。トップフロー流量が多くなるとIII族流とV族流の合流位置は下方へ移動する。しかしながら総流量が増すことにより原料のサセプタ通過時間は短くなり、未分解の原料が多くなるものと考えられる。トップフローによる堆積位置の制御は低温GaNの堆積において有効ではない。低温GaNの堆積はV族流、III族流、トップフローを同じ流量とし、その総流量により制御するのが適切である。

また断面SEM像、干渉縞の観察等から、層流の全ての流量が等しく流速が遅い場合が最も膜厚分布が少ない結果が得られ、総流量が多い場合膜厚分布が大きくなった。これは基板が回転しているため空間的な平均が取られることを考慮すると上流側の堆積の低下によるものである。

2. 3 低温GaNの熱的安定性

単結晶GaNは非常に高い N_2 の平衡蒸気圧をもつ。低温GaNは単結晶GaNより遥かに低い温度で堆積するためにアモルファスである。低温緩衝層技術を用いてGaNを成長する場合、基板温度を低温GaN堆積温度からGaNエピタキシャル成長温度まで昇温する必要がある。昇温雰囲気は一般的に H_2 を多く含むエピタキシャル成長条件と同じとする例が多い。しかしアモルファス低温GaNは熱力学的に非平衡であり、エピタキシャル成長条件でGaN成長温度まで熱的に安定に昇温できないことは明白である。

MOCVD法による低温GaNをバッファ層を使用したNakamuraらの報告では低温AlNより遥かに電気的特性の優れたものであった[1,2]。しかしGaNバッファ層の適用は非常に困難とされ、低温バッファ層としてはGaNよりAlNを用いる方が成長しやすいとされるのみで、その困難な理由は全く明らかにされないまま今日に至っている。その理由としてはGaNの窒素の平衡蒸気圧がAlNのそれよりはるかに高いことから、直接の原因は低温GaNが低温AlNと比較して熱的に不安定であることに起因するものと推測した。本研究では低温GaNは、エピタキシャル成長温度にて10気圧以上の窒素平衡蒸気圧を持つ単結晶GaNよりさらに熱的に不安定であると考えた。その高い窒素の平衡蒸気圧から低温GaNの熱的安定性は雰囲気により大きく変わるものと予測した。そこで低温GaN表面状態の昇温雰囲気依存性を調べた。

低温GaNの熱的安定性の昇温雰囲気依存性を調べるために、基板温度530℃でサファイア基板の上に堆積した低温GaN(膜厚30nm)を使用した。詳しい昇温雰囲気および昇温シーケンスを表2.2、図2.4にそれぞれ示す。低温GaN堆積温度である530℃まで昇温し十分安定してから、GaNエピタキシャル成長温度である1050℃まで昇温した。その昇温雰囲気としてはじめに(a)N₂、(b)N₂+NH₃、(c)NH₃雰囲気で行った。フローバランスは(a)と(b)が5/5/5であり、(c)のみ5/0/0である。昇温中以外の雰囲気はN₂を使用した。実際の成長を考えた場合、低温GaNのみで存在しているのはエピタキシャル成長前の昇温過程の間で、昇温過程のすぐ後に表面はエピタキシャル成長層に覆われる。よって低温GaNにエピタキシャル成長温度における長時間の熱的安定性を要求する必要はない。エピタキシャル成長温度まで昇温した後は速やかに降温するのが実際の成長シーケンスに即していると考えた。エピタキシャル成長温度に到達したらヒータへの通電を切り速やかに降温した。

図2.5に(a)~(c)の雰囲気で昇温実験を行った後の低温GaNの表面モフォロジを示す。(a)N₂雰囲気ではGaドロップレットは観察されず表面形状の変化はほとんどなかった。(b)N₂+NH₃混合雰囲気においてもGaドロップレットは発生しておらず表面形状の変化は認められなかった。よってN₂雰囲気とN₂+NH₃雰囲気では低温GaN表面は安定であり、低温GaN表面を荒らすことなくGaNエピタキシャル成長温度まで昇温できる。(c)NH₃のみ5 SLMにおいてはGaドロップレットおよびそれらが結晶化したものが観察された。NH₃のみでは低温GaN表面は安定ではない。

次に、 H_2 分圧が低温GaN表面の安定性に及ぼす影響について調べた。昇温雰囲気は(b)の条件を基本として総流量を15 SLM、 NH_3 の流量を5 SLM、フローバランスを5/5/5という流量条件とした。雰囲気における H_2 分圧を変えるためIII族キャリアガスを H_2 と N_2 の混合ガスとし、雰囲気における H_2 と N_2 の構成、 H_2+N_2 を(d)1+9、(e)2+8、(f)5+5とした。前述と同様のシーケンスで昇温実験を行った。図2. 6に(d)~(e)までの雰囲気ですべて昇温実験を行った後の表面モフォロジを示す。 H_2 流量が1 SLMの(d)の条件ではGaドロップレットは発生しない。Gaドロップレットは H_2 が総流量の1/5以上を占める雰囲気(e)と(f)で観察された。 H_2 が総流量の1/3を占める雰囲気(f)では島状になった低温GaNとその上にGaドロップレットが観察された。 H_2 分圧が増すに従い表面状態が悪化していることから低温GaNは H_2 雰囲気中では安定に存在できないことがいえる。 N_2+NH_3 雰囲気(10+5 SLM)において低温GaNは安定であったが、昇温雰囲気の1/5を H_2 に置き換えると低温GaNは熱分解した。

以上より低温GaN表面の熱的安定性は雰囲気により大きく異なることが明らかになった。 N_2 雰囲気と N_2+NH_3 雰囲気は低温GaNを安定に昇温できる条件であり、雰囲気への過剰の H_2 の混入は低温GaNの熱分解を引き起こす。この事実から、 H_2 を多く含むGaNの成長雰囲気を昇温雰囲気として用いれば低温GaNは成長前までにほぼ熱分解し表面にはGaドロップレットが数多く誘起されることになり、平坦な成長を妨げることになると予想される。またV族源である NH_3 雰囲気中でも同様に熱分解を起こすことから NH_3 のみの供給だけでは表面を安定化できない。

N_2 雰囲気、 NH_3 雰囲気および、 $NH_3/H_2/N_2=5/2/8$ で昇温した低温GaNの高速電子線回折(RHEED)像を図2. 7に示す。表面に変化が観察されなかった N_2 雰囲気ですべて昇温した低温GaNのRHEED像はストリークパターンであり、エクストラスポットが観察されない。堆積時のアモルファス層から、表面を平坦に保ったまま結晶化されていることを反映したRHEEDパターンである。一方、表面の荒れた NH_3 雰囲気および、 $NH_3/H_2/N_2=5/2/8$ で昇温した低温GaNのRHEED像はスポットパターンである。表面は荒いものの結晶化はなされている。アモルファス状の低温GaNの結晶化は雰囲気に関係なく熱的に行われており、雰囲気による影響は表面の平坦性のみであるという結果を得た。

低温GaNの熱的安定性に関する各ガスの役割を考え支配的な要因を考察してみる。 N_2 雰囲気において低温GaN表面の熱分解は起こらなかった。GaNの構成元素はGaとNであ

るから、 N_2 の供給がV族源の供給と同じであるとすると当然であるように見える。しかしながら常圧においてGaと N_2 からGaNを生成することはできない。それはGaNはGaと原子状窒素により生成されるからである。 N_2 は分解して原子状窒素を供給することはなく、 N_2 の供給は単に N_2 分圧を雰囲気を与えているのみである。

N_2 雰囲気と N_2+NH_3 混合雰囲気とでは大きな差がなかった。GaN成長中において NH_3 の分解率は10%以下であり[17]、低温GaNの熱的安定性においてV族源量の供給は必ずしも必要ではない。熱分解した NH_3 からは H_2 と N_2 と原子状窒素が発生するが N_2+NH_3 雰囲気ではそれらの影響はない。

NH_3 (5 SLM) のみの雰囲気、 $NH_3/H_2/N_2$ が5/2/8、5/5/5の場合では低温GaNの熱分解が観察された。 $NH_3/H_2/N_2$ が5/1/9、5/2/8、5/5/5の場合では H_2 の分圧の増加とともに低温GaN上にGaドロップレットが多く観察されたことから H_2 は低温GaNの熱分解を促進する。そこでいま、 H_2 分圧に注目してみる。 NH_3 の分解率を10%と仮定すると5 SLMの NH_3 から H_2 は0.5 SLM発生する。いま1分子の NH_3 から0.5分子の N_2 が発生するとすれば、 H_2 の全雰囲気に占める割合は0.15である。同様に $NH_3/H_2/N_2$ が5/1/9、5/2/8、5/5/5の場合を考えるとそれぞれ0.08、0.18、0.37となる。 NH_3 のみと $NH_3/H_2/N_2=5/2/8$ の H_2 分圧の差は非常に小さいが表面モフォロジには大きな差が現れた。 N_2 のみ5 SLMの雰囲気でも昇温試験を行ったが低温GaNの熱分解は観察されなかった。流量の違いは支配的でない。

大きな差という点で N_2 分圧に注目してみると、 N_2 の雰囲気に占める割合は NH_3 のみの場合0.045、 $NH_3/H_2/N_2=5/2/8$ の場合0.53であり10倍以上差がある。よって本研究では低温GaNの熱的安定性には雰囲気に占める窒素の割合、つまり N_2 分圧が重要な役割をしていると結論づけた。

2. 4 まとめ

本章では異なるフローバランス下における低温GaNの堆積と、GaNの高い窒素平衡蒸気圧を考慮して昇温時におけるその表面状態の熱的安定性の雰囲気依存性を調べ各ガスの役割を論じた。低温GaNの堆積は反応速度律速領域での反応であるが、総流量の増加により堆積速度の減少があった。またフローバランス5/5/5下においてトップフローが H_2 と N_2 との場合についての堆積速度の堆積温度依存性を調べた。 H_2 の場合は N_2 の場合より堆積速度が低く活性化エネルギーが高くなることから、 H_2 には堆積効率を下げる働

きがある。この現象は H_2 のアダクト形成抑制によるものと考えられる。

低温GaNの表面状態の熱的安定性は雰囲気により大きく異なることを示した。 N_2 雰囲気と N_2+NH_3 雰囲気は低温GaN表面を安定に保つ条件であった。 N_2+NH_3 雰囲気において低温GaN表面は安定であったが、昇温雰囲気の1/5以上を H_2 に置き換えると低温GaNは熱分解した。 H_2 を多く含むGaNの成長雰囲気を昇温雰囲気として用いると低温GaNは成長前までにほぼ熱分解し表面にはGaドロップレットが数多く誘起され、平坦な成長を妨げる。

低温GaNの昇温雰囲気における各ガスの役割を考察した。低温GaNの熱的安定性には H_2 との共存下では雰囲気に占める N_2 の割合、つまり N_2 分圧が重要な役割をしていると考えた。

低温GaNのバッファ層への適用は非常に狭い限られた条件で成立するものであり、本章ではその限られた条件の一例を示した。

第2章 参考文献

- [1] S. Nakamura, Y. Harada and M. Senoh: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2021.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 5543.
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- [4] H. Sato, Y. Naoi and S. Sakai: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 449 (1997) 441.
- [5] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda: *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 427.
- [6] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda: *J. Vac. Soc.* **B 1** (1983) 250.
- [7] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and M. Sawaki: *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [8] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide and N. Sawaki: *Thin Solid Films* **163** (1988) 415.
- [9] Y. Koide, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1156.
- [10] 平松 和政, 天野 浩, 小出 典克, 赤崎 勇: *日本結晶成長学会誌* **15** (1988) 334.
- [11] 小出 康夫, 天野 浩, 平松 和政, 沢木 宜彦, 赤崎 勇: *日本結晶成長学会誌* **13** (1986) 218.
- [12] J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 1.
- [13] M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **68** (1984) 163.
- [14] T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **129** (1993) 81.
- [15] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1864.
- [16] J. Nishizawa and T. Kurabayashi: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 413.
- [17] V. S. Ban: *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 761.

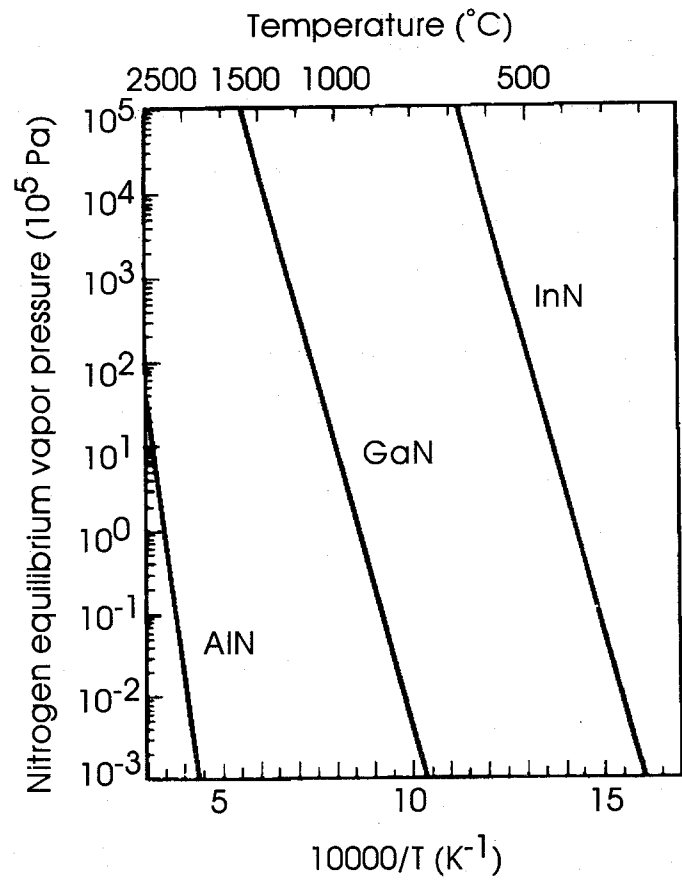


図 2. 1 AlN、GaN、InNの平衡窒素蒸気圧[12]

表 2. 1 低温GaN層の堆積条件

T_d : 490~680 °C

| | V-column (SLM) | | III-column (SLM) | | top flow (SLM) | |
|-----|-----------------|----------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | NH ₃ | H ₂ | TMG ($\mu\text{mol}/\text{min}$) | H ₂ | N ₂ | H ₂ |
| (a) | 5 | 0 | 34.7 | 5 | 0 | 5 |
| (b) | 5 | 0 | 34.7 | 5 | 5 | 0 |
| (c) | 3 | 0 | 34.7 | 3 | 3 | 0 |
| (d) | 2 | 0 | 34.7 | 2 | 2 | 0 |
| (e) | 5 | 5 | 52.1 | 10 | 10 | 0 |
| (f) | 5 | 5 | 52.1 | 10 | 10 | 10 |

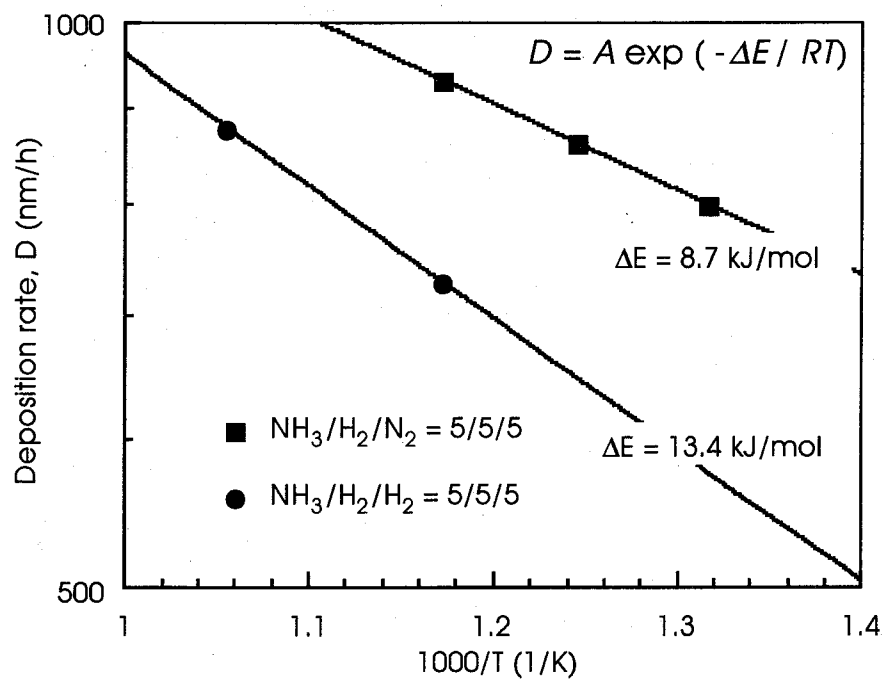


図 2. 2 低温GaNの堆積速度の温度依存性

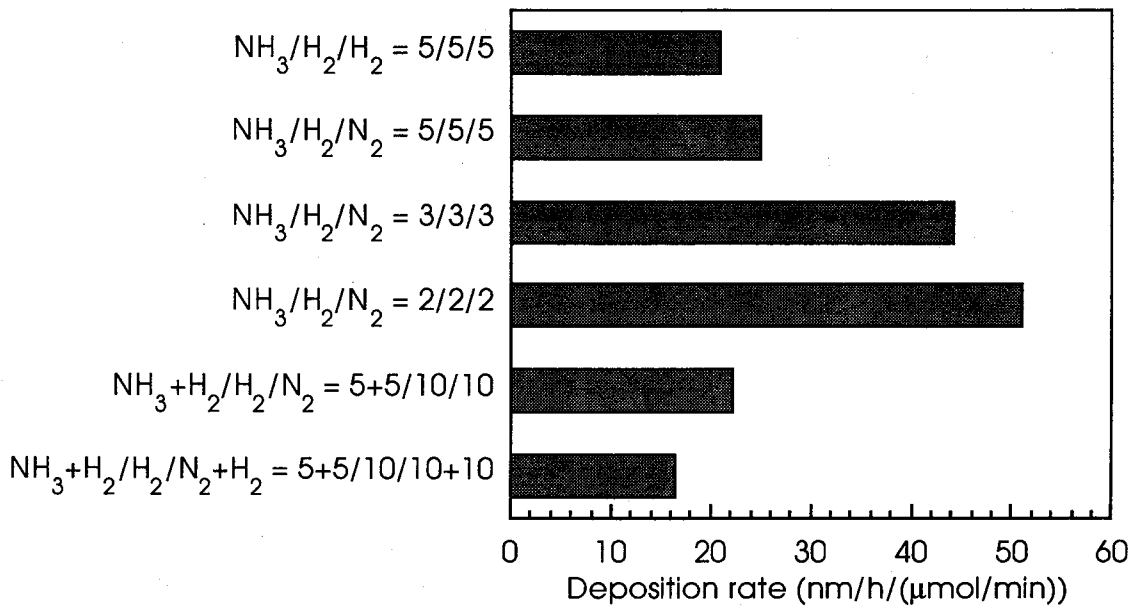


図 2. 3 低温GaNの様々な流量条件におけるTMG単位流量あたりの堆積速度

表 2. 2 低温GaN層の昇温雰囲気

| | ambients (SLM) | | | total flow rate (SLM) |
|-----|-----------------|----------------|----------------|-----------------------|
| | NH ₃ | H ₂ | N ₂ | |
| (a) | 0 | 0 | 15 | 15 |
| (b) | 5 | 0 | 10 | 15 |
| (c) | 5 | 0 | 0 | 5 |
| (d) | 5 | 1 | 9 | 15 |
| (e) | 5 | 2 | 8 | 15 |
| (f) | 5 | 5 | 5 | 15 |

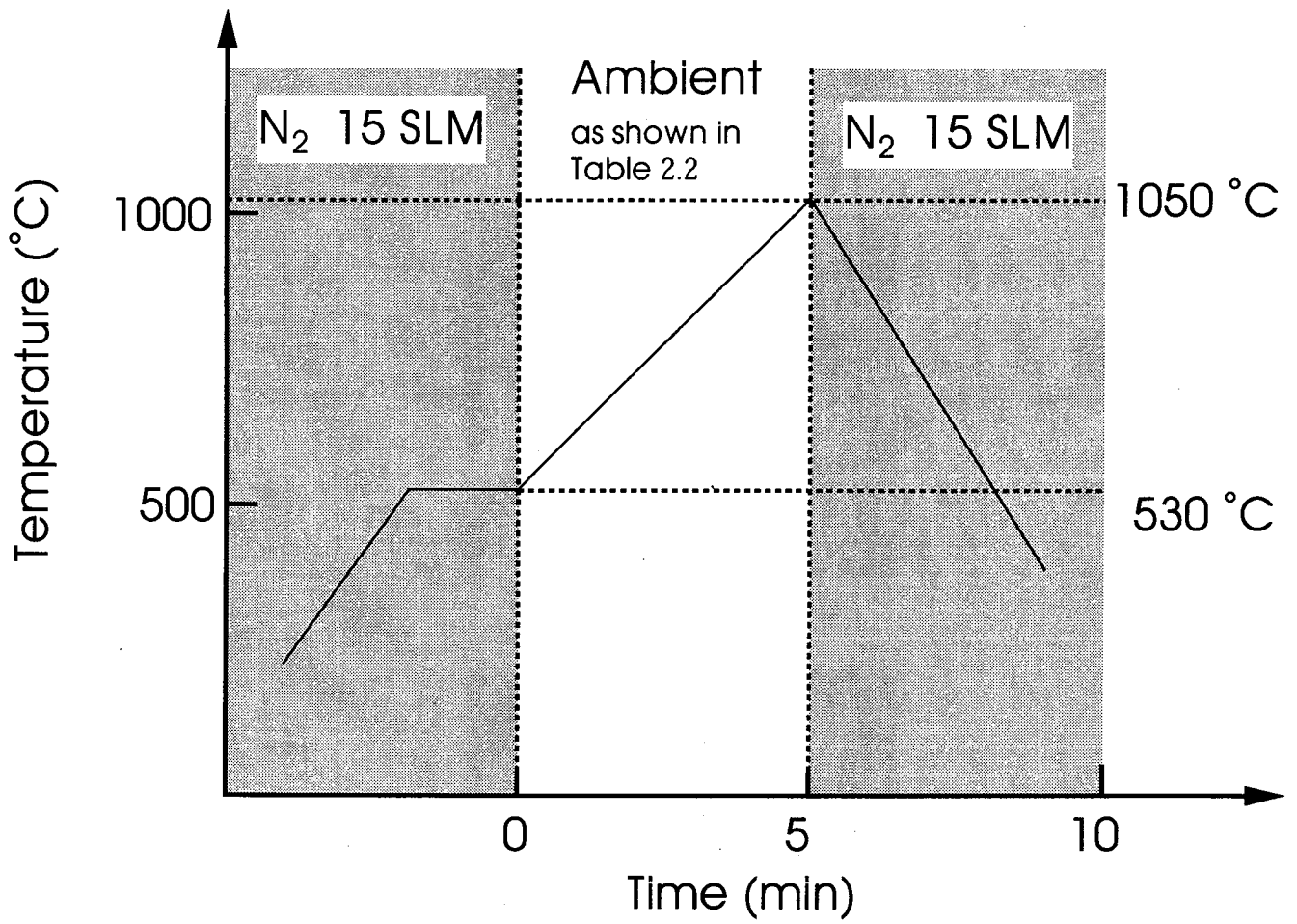
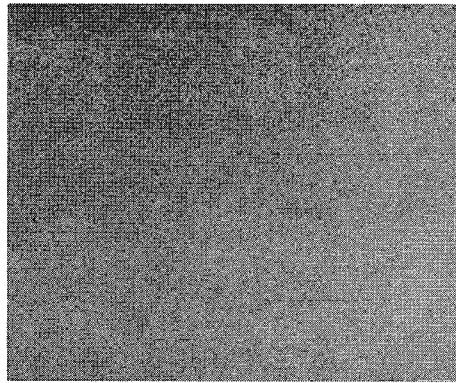
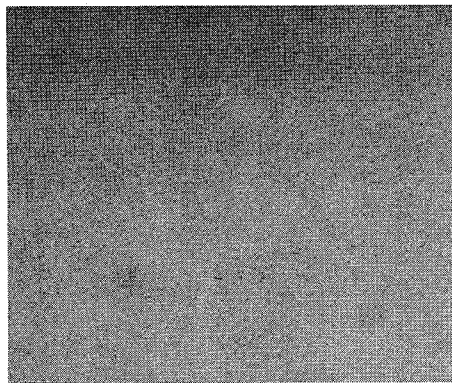


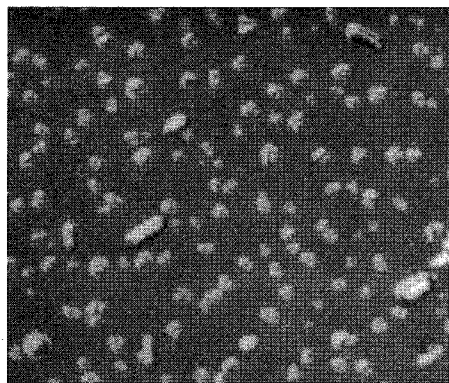
図 2. 4 低温GaN層の昇温シーケンス



(a) N_2
15 SLM



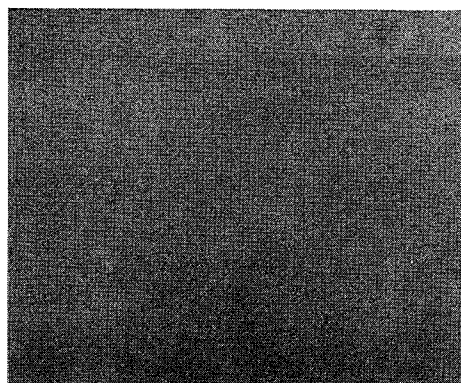
(b) $N_2 + NH_3$
10 + 5 SLM



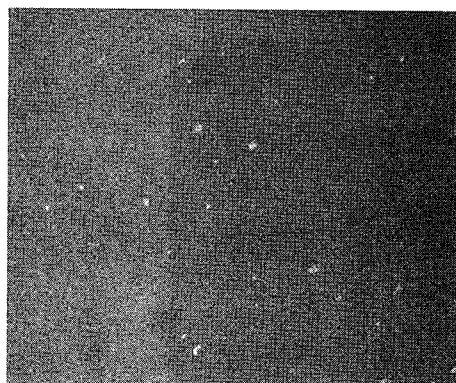
(c) NH_3
5 SLM

40 μm

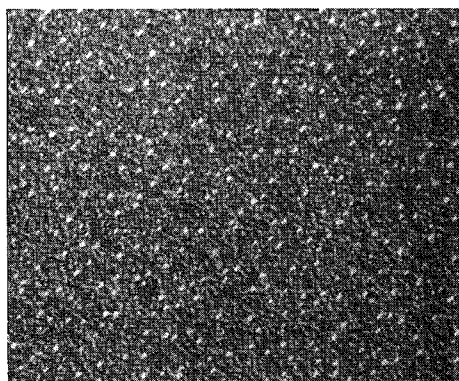
図 2. 5 昇温試験後の低温Ga_{0.99}N層の表面モフォロジ



(d) $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$
5 + 1 + 9 SLM



(e) $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$
5 + 2 + 8 SLM



(f) $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$
5 + 5 + 5 SLM


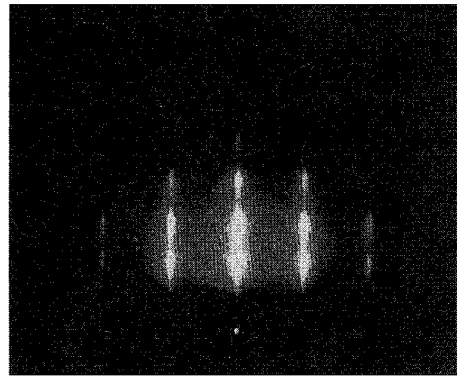
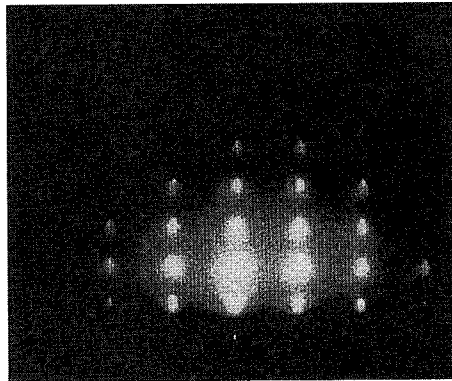

40 μm

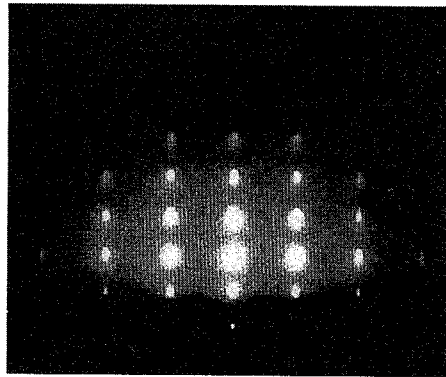
図 2. 6 昇温試験後の低温Ga_{0.9}N層の表面モフォロジ



(a) N_2
15 SLM



(c) NH_3
5 SLM



(f) $NH_3 + H_2 + N_2$
5 + 2 + 8 SLM

$e // [11\bar{2}0]$

図 2. 7 昇温試験後の低温Ga₂N層のRHEEDパターン