

第3章 高速三層流式MOCVD装置によるサファイア基板上低温GaNへのGaNの成長

3. 1 はじめに

前章においてサファイア基板上に堆積した低温GaNの昇温時における熱的安定性の雰囲気依存性を調べ、その狭い安定な昇温雰囲気を明らかにした。本章ではその結果を受けて低温GaN層の平坦性を保ったままエピタキシャル成長温度まで昇温しこれをバッファ層として使用し、エピタキシャル成長条件のみ変えることにより成長条件の最適化を図った詳細な実験結果を示す。H₂分圧が比較的高いエピタキシャル成長条件で昇温を行わないので、低温GaNバッファ層の熱分解の影響を考える必要はなく本質的な成長条件のみの変化を調べることに成功している。本研究では特にN₂分圧、H₂分圧、NH₃分圧が初期成長に及ぼす影響に注目して最適化を行った。またバッファ層がエピタキシャル成長層に及ぼす影響について論じる。

3. 2 低温GaN層を安定に昇温できる雰囲気下における成長と

トップフローが及ぼす影響

まず低温GaNを安定に昇温できる条件下（表2. 2における(d)）で昇温し、昇温後TMGを69.4 μmol/min供給して成長したGaNの表面モフォロジを図3. 1 (a)に示す。

円錐状のヒロックが多数現れており平坦な膜ではない。この表面モフォロジから

- 1) 錐状のヒロックということはGaNの(0001)面が表面に現れていない、
 - 2) 円形の底面を持つヒロックということはGaNの{10T0}面が表面に現れていない
- という知見が得られる（図3. 1 (b)）。

低温GaN層を安定に昇温できる雰囲気は(0001)面をあらわにしたGaNを得る成長条件ではない。また{10T0}面をあらわにしていないことから結晶核の面内回転が容易に許されるものと考えられる。よってエピタキシャル成長条件としてはこの雰囲気と相反する作用の雰囲気が必要である。前章で昇温雰囲気へのH₂の混入は低温GaNの熱的安定性を低めるものであることを示したが、これは低温GaN層を安定に昇温できるN₂過剰雰囲気とは相反する作用である。そこで本研究では上述の1)、2)と相反する作用をもたらすと考えられるH₂分圧を高めた雰囲気が成長雰囲気には必要であると考えた。無限の可能性のある成長条件の模索として、NH₃とTMGの供給量を一定と条件を制限し、H₂分

圧と N_2 分圧を変化させることにより行った。最初に H_2 分圧はキャリアガスの流量、 N_2 分圧はトップフローの流量を変化させることにより行った。

トップフローの分圧と流量がエピタキシャル成長層に与える影響を調べるために表 3. 1 のような条件で GaN の成長を行った。なお、低温 GaN 層堆積後の成長温度までの雰囲気は表 2. 2 に示した (a) N_2 または (b) $N_2 + NH_3$ 雰囲気で行った。図 3. 2 に表 3. 1 の条件で成長した GaN の表面モフォロジを示す。全ての条件において錘状のヒロックが観察されないことから H_2 分圧を高めたこれらの成長雰囲気は上述 1) と相反する要素であるといえるが 2) については不明である。(a) においては表面が完全に覆われていない。トップフローが N_2 のみ 10SLM では III 族流に含まれる III 族原料が上下方向に均等に拡散し基板上へ十分に原料を供給できていないものと考えられる。(b) においては表面の凹凸がやや大きい表面は (a) と比較して大幅に覆われるようになる。(c) においてはピットが多いものの表面の凹凸は小さくなっている様子がはっきりと確認できる。(b) の条件は (a) のトップフローに H_2 を 10SLM 増した条件であり、(c) の条件は (a) のトップフローに N_2 を 10SLM 増した条件であるから、表面の被覆にはトップフローの増加が効果的であり、III 族流と V 族流の合流面が (a) より下がり III 族原料の基板への供給量が増した結果であると考えられる。しかし、(b) と (c) では H_2 の分圧が大きく異なることからこれによる影響を調べる必要があった。

これらの試料の二結晶 X 線回折法による GaN (0004) 面のロッキングカーブの半値幅と強度をまとめたものを表 3. 2 に示す。強度は膜厚に関係しており、簡易的に膜厚の比較をすることができる。回折強度は (c)、(a)、(b) の順で強い。(c) の回折強度が最も強く N_2 20 SLM が最も成長速度が大きいことを示すものである。(c) と同じ N_2 をトップフローに用いているが流量の 1/2 であるためトップフローへの III 族原料ガスの拡散が多くなり膜厚が薄くなっていることを示唆している。回折強度が最も弱いのは (b) である。トップフローによる押さえ込みは (c) N_2 20SLM で十分な効果があるが、その内の N_2 10SLM を H_2 に置換した場合膜厚が (a) より薄くなる。トップフローが同じ流量であるのに膜厚に大きな差が出ることから明かな H_2 分圧の増加による影響である。トップフローへの H_2 の混入は膜厚の減少を導く。原因は前章で論じた H_2 による $Ga(CH_3)_n \cdot NH_3$ 形成の抑制、 NH_3 の熱分解の抑制であると考えられる。

これらの試料の室温 PL スペクトルを図 3. 3 に示す。表面が完全に覆われていない

(a)の試料からはバンド端発光が極めて弱く相対的に550 nm 付近にピークを持つブロードな発光が強い。550 nm のブロードな発光の起源は結晶中に取り込まれたCによるもの[1]、Ga欠陥[2]によるものという説明があるが現在のところはっきりとは分かっていない。しかしバンド端以外からの発光は少ない方が望ましい。(b)ではバンド端発光が(a)より強くなるものの550 nm 付近のブロードな発光も強くなる。(c)では(b)よりバンド端発光が強くなり550 nm 付近にピークを持つブロードな発光は(a)と同程度である。バンド端発光が強いということでは原料の押さえ込みが強い(c)が最も強い。これは主に

- 1) 膜厚が厚く表層が欠陥の多いGaNとサファイア基板との界面から離れている、
- 2) c面の揺らぎが少ない(二結晶X線回折の半値幅より)

ことによるものと考えられる。原料の消費効率および平坦性の面からトップフローは N_2 のみで構成し、かつ(III族流+V族流)との流量差をつける(トップフロー流量 > (III族流+V族流)) ことが必要である。

3. 3 初期成長制御

次に N_2 分圧、 H_2 分圧、 NH_3 分圧が初期成長に及ぼす影響について調べた。前章で示したように低温GaN層は N_2 過剰雰囲気以外では安定に存在できない。しかし3. 2で示したように低温GaN表面を安定に保つ昇温雰囲気では平坦なGaNを成長できないことからGaNの成長様式は成長雰囲気によって大きく異なるものと考えた。適切な原料消費効率で平坦性の優れたGaNを得るためには成長様式に及ぼす N_2 分圧、 H_2 分圧、 NH_3 分圧の影響を調べる必要がある。

高 N_2 分圧雰囲気、高 H_2 分圧雰囲気、高 NH_3 分圧雰囲気における成長の違いを調べるために表3. 3のような条件で成長を行った。成長時間は、初期成長から成長状態の変化を観察するために1 minから30 min とした。

図3. 4に(a)高 N_2 分圧雰囲気ですべて5、30 min 成長したGaNの表面モフォロジを示す。(a)では5 min ですべて表面が完全にGaNに覆われておりこの段階でピットは全く観察されない。擬二次元成長を促進する雰囲気であることがいえる。しかしながら30 min 成長後のモフォロジはティアドロップ状ヒロックが多数現れたものとなる。GaNのc面が明瞭に現れたステップ状のモフォロジでないため平坦な表面を得るのは難しい。

図3. 5に(b)高 H_2 分圧雰囲気ですべて5、30 min 成長したGaNの表面モフォロジを示す。5

minでは島状結晶が結合しておらず三次元成長を促進する雰囲気であるといえる。30 min成長後は島状結晶の結合の悪さを反映してピットの多い膜となった。しかし表面には大きなステップが現れており、c面が表面に現れやすい雰囲気である。

図3. 6に(c)高NH₃分圧雰囲気において5、30min成長したGaNの表面モフォロジを示す。図3. 4に示した高N₂分圧雰囲気における成長と酷似しており5minですでに表面が完全にGaNに覆われておりピットは全くない。高N₂分圧雰囲気における成長と同様に擬二次元成長を促進する雰囲気であることがいえる。しかしながら30min成長後のモフォロジは高N₂分圧における成長と同様にティアドロップ状のヒロックが多数現れた。

図3. 7に異なる雰囲気で30 min成長したGaNの室温PLスペクトルを示す。(a)高N₂分圧雰囲気、(c)高NH₃分圧雰囲気成長したGaNはバンド端、深い準位共に発光強度は弱い。これに対し(b)高H₂分圧雰囲気ではバンド端、深い準位共にその発光強度は強い。

van der Pauw法によるホール効果測定を行ったところ、(a)高N₂分圧雰囲気、(c)高NH₃分圧雰囲気成長したGaNは明瞭な電気伝導を示さなかったが、その抵抗率を見積もったところおよそ10⁸Ω・cm以上であった。(b)高H₂分圧雰囲気成長したGaNは電気伝導が明瞭に観察され、その抵抗率は2.3×10²Ω・cmと非常に低かった。この結果より図3. 7に示したPLスペクトルの違いは自由電子密度の差によるものであることが理解できる。高抵抗の原因は同程度に存在するアクセプタによりドナーが補償されているものと考えられ、高移動度を達成するためには極端に高抵抗な膜は望ましくない。

高H₂分圧雰囲気では三次元成長が支配的であることを反映してピットが多く残るが表面に平坦な面が出る。PL強度は強く、抵抗率は低い膜となる。高N₂分圧雰囲気、高NH₃分圧雰囲気での成長では二次元成長が促進されピットは全くないが、表面に平坦な面が出ない。PL強度は弱く、抵抗率は高い膜となる。これらは相反する結果であり、H₂分圧とN₂分圧またはNH₃分圧を適切に制御すれば島状結晶が速く結合し、かつピットのない平坦なモフォロジを得ることができることになる。またPL強度、抵抗率も適当なものになることが予想される。求める条件としては初期成長状態で適度に島状結晶が結合することのみである。まとめたものを図3. 8に示す。

これに従い、島状結晶が速く結合する条件として高NH₃分圧雰囲気を選び、高NH₃分圧から一部のNH₃をH₂と置換して徐々にH₂分圧を増した雰囲気下で成長を行った成長条件を表3. 4に示す。全ての条件において総流量は一定であり、成長時間は5minであ

る。表3. 4に示した条件で成長したGaNの表面モフォロジを図3. 9に示す。NH₃分圧が(d) 1.5/8、(e) 1.2/8ではほぼ表面は島状結晶により覆われており、2/8の場合と変わらずピットが全くない。(f) 1.1/8で表面の覆われ方に変化があらわれ(d)と(e)に比べてやや疎な覆われ方になった。(g)では(f)までのモフォロジと異なり表面が島状結晶で覆われない部分があられた。しかしながら島状結晶は完全には独立しておらず一部は連結している。大きな成長モードの境は(f)と(g)の間にあるものと思われ、更に成長させれば(d)から(f)の条件では高NH₃分圧の影響を受けたモフォロジに、(g)では(d)から(f)までとは異なるモフォロジになるものと予想される。(f)と(g)の雰囲気下で30 min 成長させたモフォロジを図3. 10に示す。予想通りに(f)の条件で成長した表面モフォロジは高NH₃分圧の影響を受けた山状のモフォロジとなり、一方(g)ではステップが小さく、平坦なモフォロジが得られた。

低温AlNバッファ層上の平坦なモフォロジが得られる成長様式は平松らにより詳細に報告されている[3]。低温GaNバッファ層上のGaNの成長はNakamuraによって報告されているが[4]、最適な条件下での成長様式は報告されていない。平松らによれば方位の揃ったGaN結晶核が高密度にあらわれ徐々に互いに結合し平坦な膜になるとしている。(g)の成長条件で1、2.5、5、30min成長を行ったGaNの表面モフォロジをまとめたものを図3. 11に示す。1minでは島状結晶があらわれているのみで互いに結合していない。2.5min成長した段階ではほぼ表面はGaNで覆われている。5 minでは表面には一部が互いに結合した約2 μ m大の六角板状結晶が現れる。この六角板状結晶は{10T0}面が規則正しく現れていることからH₂分圧の効果が観察できる。一旦表面がGaNで覆われてから再び六角板状結晶があらわれたことから、平松らの提唱する低温AlN上のGaNの成長とは異なる。

本研究の低温GaNバッファ層上へのGaN成長の特徴は

- 1) 最初に現れる島状結晶が短時間で表面を覆うこと
- 2) その後に1)のものより大きな島状結晶(六角板状結晶)が、ある程度結合した状態で上方に成長してくこと

にある。両方共に適切なH₂分圧、N₂分圧、NH₃分圧での成長様式であり、その結果ピットのない平坦なモフォロジのGaNを成長することができた。

3. 4 低温GaNバッファ層の効果

低温バッファ層の効果はc軸の揃った核発生密度を増加させることにある。核発生密度の増加は初期発生する島状結晶の増加に効果がある。核発生密度は低温GaNバッファの堆積温度で大きく変化すると思われる。低温GaNバッファ層の堆積温度と膜厚を変えて表面モフォロジにどのような変化があるかを調べた。成長条件は表 3. 4 における (g) である。堆積温度の変化を調べる場合、低温GaNバッファ層の堆積温度を490から680℃まで変化させて成長した。低温GaNバッファ層の膜厚は30 nm 一定である。膜厚を変える場合、堆積温度は530℃一定とし、膜厚を10から50 nmとした。

図 3. 1 2 に異なる温度で堆積した低温GaNバッファ層上のGaNの表面モフォロジを示す。堆積温度が400℃の場合平坦な面が得られていない。NH₃分圧が高い条件と似通ったティアドロップヒロックの現れたモフォロジとなった。堆積温度が530℃の場合には上述の通り平坦なモフォロジ得ている。580℃では平坦性は失われぬがピットがあらわれる。680℃ではもはや平坦な膜は得られない。これらの傾向から低温GaNバッファ層の堆積温度が低温であるほど三次元成長は促進されるということがいえる。

図 3. 1 3 に異なる膜厚の低温GaNバッファ層上にGaNを成長した表面モフォロジを示す。成長時間は5 minである。膜厚が10 nmの場合、互いにほぼ独立した島状結晶が疎に観察される。膜厚が50 nmの場合にはすでに表面は覆われている。これらの傾向から低温GaNバッファ層の膜厚が

- 1) 薄い場合に三次元成長は促進する、
 - 2) 厚い場合に二次元成長は促進する、
- ということがいえる。

GaNの低温GaNバッファ層堆積温度および膜厚依存性の結果から、分圧制御による傾向、すなわちH₂分圧が高い場合は三次元成長が促進され、そしてN₂分圧が高い場合は擬二次元成長が促進される現象とほぼ同じであることが理解できる。平坦なGaNが得られる条件は上述の組み合わせだけでなく、低温GaNの堆積温度に合わせてGaNの成長分圧を調整すれば良いことがいえる。

3. 5 サファイア基板上GaNの特性

上述したものだけではなく、詳細にわたって成長条件を検討したGaNの特性について

述べる。

GaNの表面にクラック、ピットおよびヒロックは全く観察されず、また再現性に優れている。30 nmの低温GaNバッファ層上にGaNを30 min成長した場合の膜厚分布の一例を図3. 14に示す。低温GaNバッファの膜厚が30 nmであるのは再現性を考慮してのことである。中央がやや盛り上がる傾向があるが膜は基板端まで成長しており、膜厚の分布は±2.04%の範囲に収まっており非常に良好である。中央が盛り上がる原因は、成長温度の上昇により膜厚が減少することからサセプタ中央部の温度がやや低いことによる。

膜厚が約2.4 μm であるGaNの、二結晶X線回折法によるGaN(0004)面回折ピークのロッキングカーブの半値幅は200 arcsec程度であり、低温GaNバッファを用いたサファイア上のGaNとしてはc面の揺らぎが少ない。膜厚の増加に従いロッキングカーブの半値幅は減少する傾向にあったことから成長に伴う結晶成長面のモザイク化[5]は全くないと推測される。これは低温GaN層が緩衝層の役割を十分果たしていることを示している。

ホール効果測定では明瞭なホール効果を示さず自由電子濃度、移動度は測定することができなかった。抵抗率は基板の洗浄方法、昇温雰囲気、成長温度などで大きく異なるが、 $10^2 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の値を得ている。ホール効果を示さない要因としては、残留自由電子濃度が少なく、さらに残留正孔に補償されていることを考えている。

He-Cdレーザを用いた(励起強度 約40 mW/cm^2)室温におけるPLスペクトルの一例を図3. 15に示す。360 nmのバンド端発光、約550 nmのディープレベルの発光ともに弱い。平坦性が良いためディープレベルの発光には膜表面とサファイア基板間での多重反射によるフリンジが観察される。典型的なバンド端発光の半値幅は5 nm (47 meV)程度である。

図3. 16に4.2 Kにおけるバンド端近傍の集光励起下(約1.4 W/cm^2)におけるPLスペクトルを示す。励起子発光が良く分離されている。GaNの価電子帯はスピン軌道相互作用と結晶場により3つに分かれており上から順にA、B、Cバンドと呼ばれている。スピン軌道相互作用によるものがAとCであり、結晶場によるものがBである[6,7]。自由励起子準位とAバンド間の遷移による発光(FE_A)が最も強度が強く、その約7 meV高エネルギー側に自由励起子準位とBバンド間の遷移による発光(FE_B)が観測される。さらにその約9 meV高エネルギー側に弱いピークを観測した。このピークの起源は自由励

起子準位とCバンド間の遷移による発光 (FE_C) か、または FE_A の第1励起状態の発光ピーク ($FE_{An=2}$) であると考えている[8]。他報告では FE_A と FE_C のエネルギー差は43 meV程度離れており[8]、また観察されたエネルギー差から見積もると $FE_{An=2}$ であると思われるが、この試料の自由励起子共鳴エネルギーを実際に求めていないので断定はできない。中性ドナー束縛励起子発光 (DBE) は自由励起子発光に比べて弱く肩が観察されるのみであり、残留ドナーが少ないことを示している。DBEの低エネルギー側に中性アクセプタ束縛励起子発光 (ABE) を観察することができたがその強度はDBEの半分程度であった。

FE_A の半値幅は約 0.3 nm (約 3 meV) であり、Harrisらの報告した最近の高品質GaNのそれと同程度である[9]。本研究で作製したGaNの低温PLスペクトルでは自由励起子発光が最も強く高品質なGaNが成長できたものといえる。

3. 6 まとめ

高速三層流式MOCVD装置によるGaNの成長に関して様々な検討を行った。低温GaNの堆積からGaNのエピタキシャル成長温度まで昇温する際に低温GaN層の分解のない条件で最適化を試みた。トップフローの検討を行ったところ、そのガス構成により表面モフォロジ、c面の揺らぎ、成長速度に大きな影響があった。原料の消費効率の面から、1) トップフローは N_2 のみで構成すること、2) (III族流+V族流) との流量差をつけ ($(\text{トップフロー流量}) > (\text{III族流} + \text{V族流})$)、トップフローへのIII族の拡散を押さえることが必要である。

GaNの成長雰囲気について、 N_2 、 H_2 、 NH_3 各ガスの過剰雰囲気における成長実験を行い、それぞれのガスの影響を成長初期から観察することにより調べた。高 H_2 分圧では三次元成長が促進されることを反映してピットが多く残るが表面に平坦な面が現れた。高い自由電子密度を反映してPL強度は強く、抵抗率は低い膜となった。高 N_2 分圧、高 NH_3 分圧では擬二次元成長が促進されピットは全くないが表面に平坦な面が現れなかった。低い自由電子濃度を反映してPL強度は弱く、抵抗率は高い膜となる。 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という高い抵抗率はアクセプタによりドナーが補償されているものと考えられ望ましくない。これらは相反する結果であることから H_2 分圧と N_2 分圧または NH_3 分圧を制御することにより島状結晶が速く結合し、かつピットのない平坦なモフォロジを得ることが

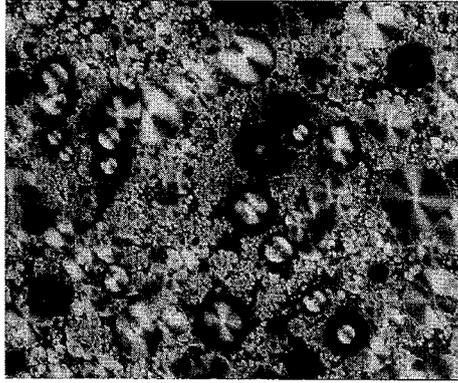
できると予想し、その通りの結果を得た。

低温GaNの堆積温度と膜厚の高温成長膜に及ぼす影響を調べた。低温GaNバッファ層の堆積温度が低温であるほど初期成長の被覆率は高く、高温である場合平坦な膜が得られないという傾向を見いだした。またGaNバッファ層の膜厚が薄い場合に二次元成長は促進し、厚い場合に三次元成長は促進するという結果を得た。これらの傾向は分圧制御による傾向と同じであり、成長条件の検討は多様な方向から実現できるものと考えられる。

詳細に渡り最適化を行ったGaN薄膜の特性について述べた。二結晶X線回折法によるGaN(0004)面回折ピークのロックンクカーブの半値幅は約200 arcsec程度であり、低温GaNバッファを用いたサファイア上のGaNとしてはc面の揺らぎが少ないものを得ている。4.2 Kにおけるバンド端近傍の強励起（約1 MW/cm²）下におけるPLスペクトルを測定したところ、励起子発光が良く分離されており、自由励起子発光によるものが最も強かった。最も強い発光の観察されたFE_Aの半値幅は約0.3 nm（約 3 meV）であり、非常に良質なGaN薄膜を作製できた。

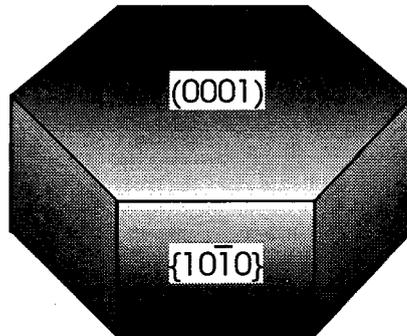
第3章 参考文献

- [1] T. Ogino and M. Aoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 2395.
- [2] Chris G. Van de Walle and J. Neubauer: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **449** (1997) 861.
- [3] 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.
- [4] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 5543.
- [5] H. Sato, Y. Naoi and S. Sakai: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **449** (1997) 441.
- [6] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stkowski, P. J. Dean and R. B. Zetterstorm: *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 497.
- [7] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stkowski and M. Ilegems: *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 1211.
- [8] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura: *Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, March 5-7 (1996), Chiba, We-19, 202.
- [9] C. I. Harris, B. Monemar, H. Amano and I. Akasaki: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 840.



100 μm

(a)



(b)

図 3. 1 (a)低温GaN層を安定に昇温できる条件で成長したGaNの表面モフォロジと
(b)GaNの安定面

表 3. 1 トップフローの影響を調べるための成長条件

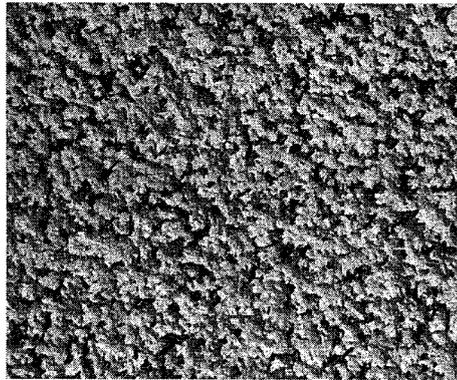
[GaN buffer layer]

Depo. temperature	530	°C
Thickness	30	nm
V/III	6000	

[GaN]

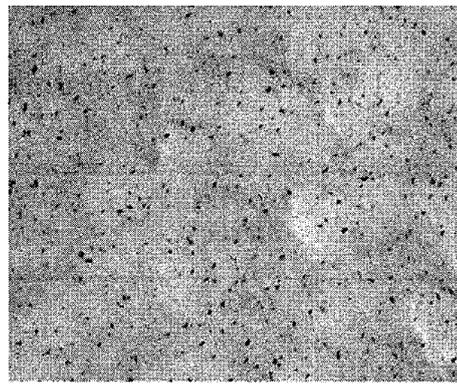
Growth temperature	1050	°C
Growth time	30	min
V/III	3000	
Growth rate	~ 2.4	μm/h

	V-column (SLM)		III-column (SLM)		top flow (SLM)	
	NH ₃	H ₂	TMG (μmol/min)	H ₂	N ₂	H ₂
(a)	5	5	69.4	10	10	0
(b)	5	5	69.4	10	10	10
(c)	5	5	69.4	10	20	10

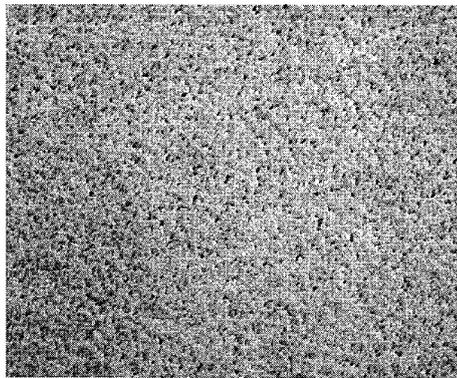


Top flow

(a) N_2
10 SLM



(b) $N_2 + H_2$
10 + 10 SLM



(c) N_2
20 SLM


100 μm

図 3. 2 表 4. 1 の成長条件で成長したGaNの表面モフォロジ

表 3. 2 表 3. 1 の条件で成長したGaNのDCXRCの比較

Top flow (SLM)	FWHM (arcsec)	Peak Intensity (kcps)
(a) N ₂ : 10	650	0.165
(b) N ₂ + H ₂ : 10 +10	580	0.143
(c) N ₂ : 20	340	0.348

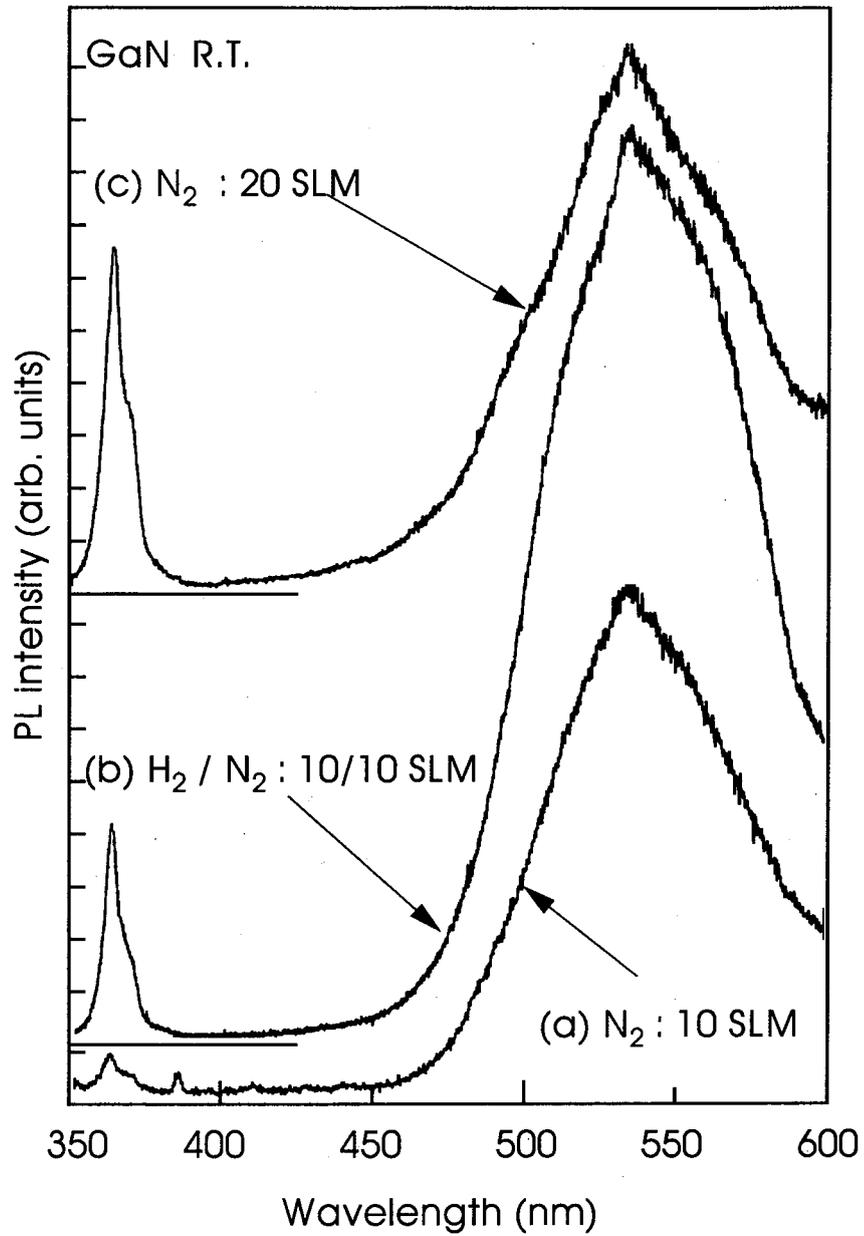


図 3. 3 表 3. 1 の条件で成長した GaN の室温 PL の比較

表 3. 3 高N₂分圧、高H₂分圧、高NH₃分圧雰囲気における成長の違いを調べるための成長条件

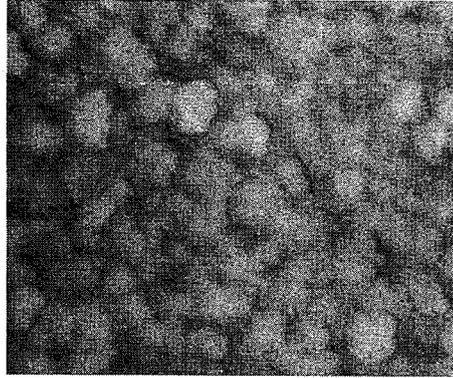
[GaN buffer layer]

Depo. temperature	530 °C
Thickness	30 nm
V/III	6000

[GaN]

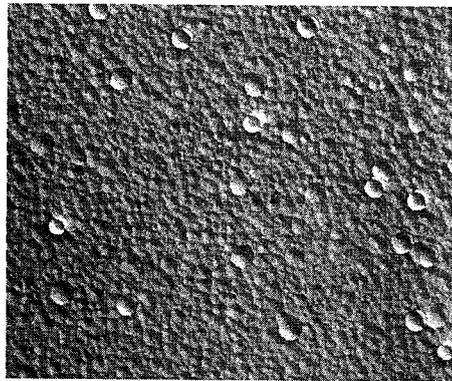
Growth temperature	1050 °C
Growth time	1 - 30 min
V/III	3000 (a,b), 6000 (c)
Growth rate	~ 2.4 μm/h (a, c)

High partial pressure	Total gas velocity (cm/s)	NH ₃ :H ₂ :N ₂
(a) nitrogen	90	1 : 2 : 5
(b) hydrogen	70	1 : 5 : 0
(c) ammonia	90	2 : 2 : 4



5 min

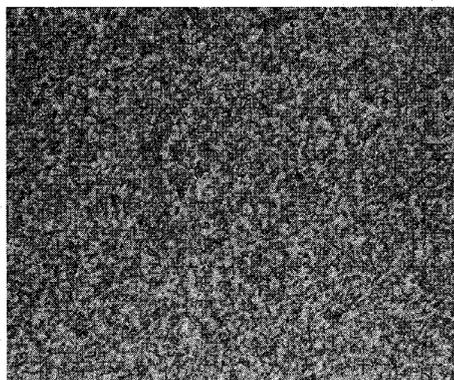
40 μm



30 min

400 μm

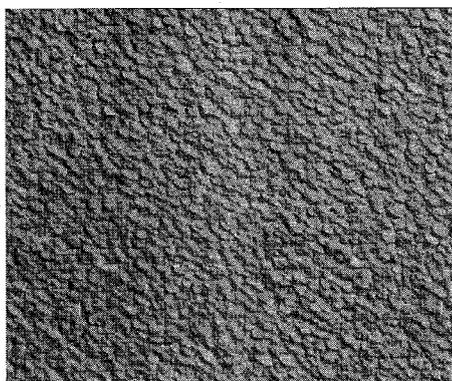
図 3. 4 高 N_2 分圧雰囲気中で成長したGa N の表面モフォロジ



5 min



40 μm

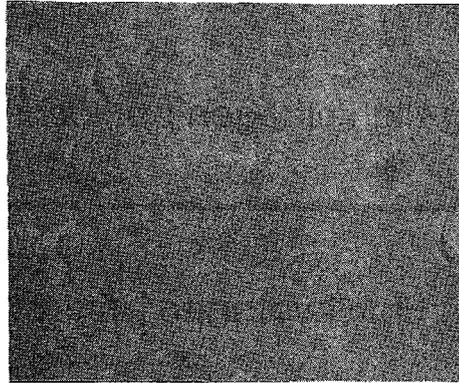


30 min



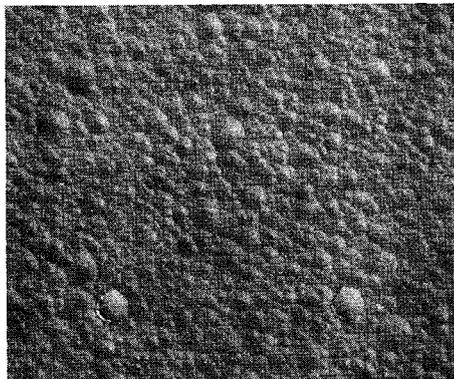
400 μm

図3. 5 高 H_2 分圧雰囲気中で成長したGaNの表面モフォロジ



5 min

40 μm



30 min

400 μm

図 3. 6 高 NH_3 分圧雰囲気中で成長したGa N の表面モフォロジ

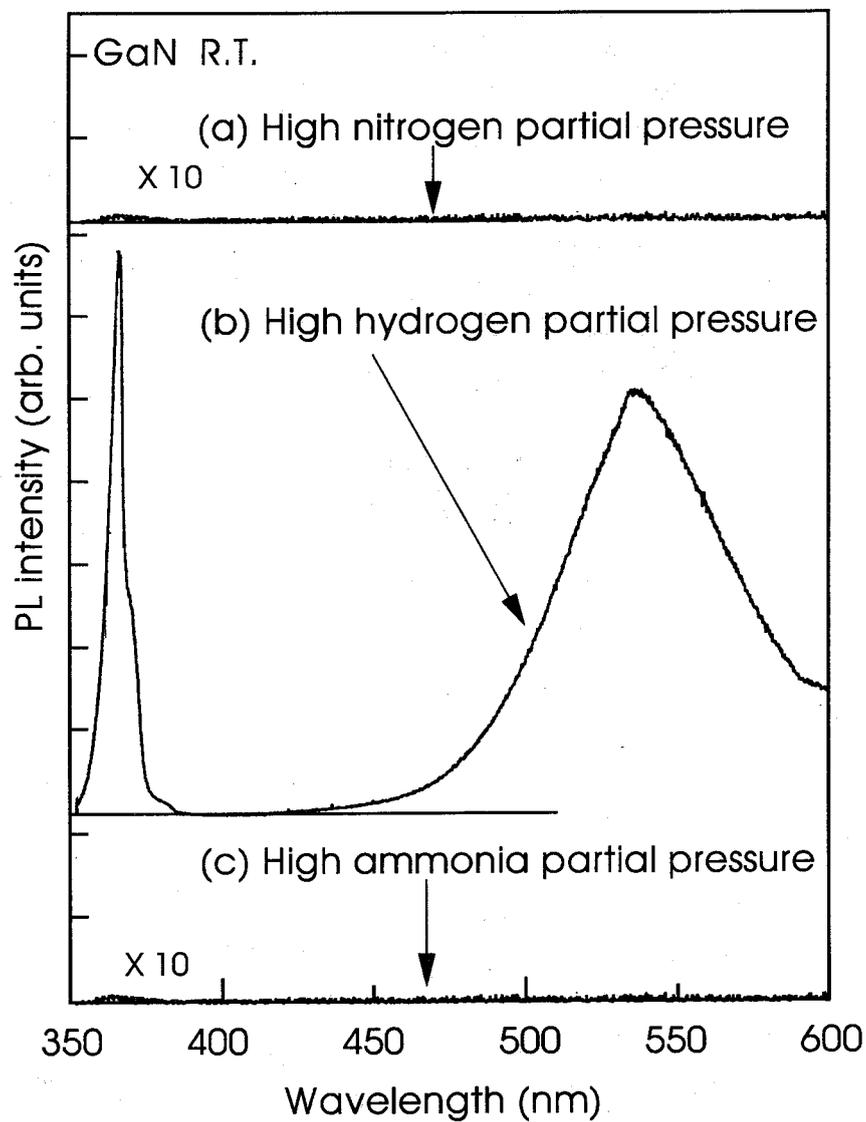


図 3. 7 表 3. 3 に示した雰囲気中で成長した GaN の室温 PL スペクトルの比較

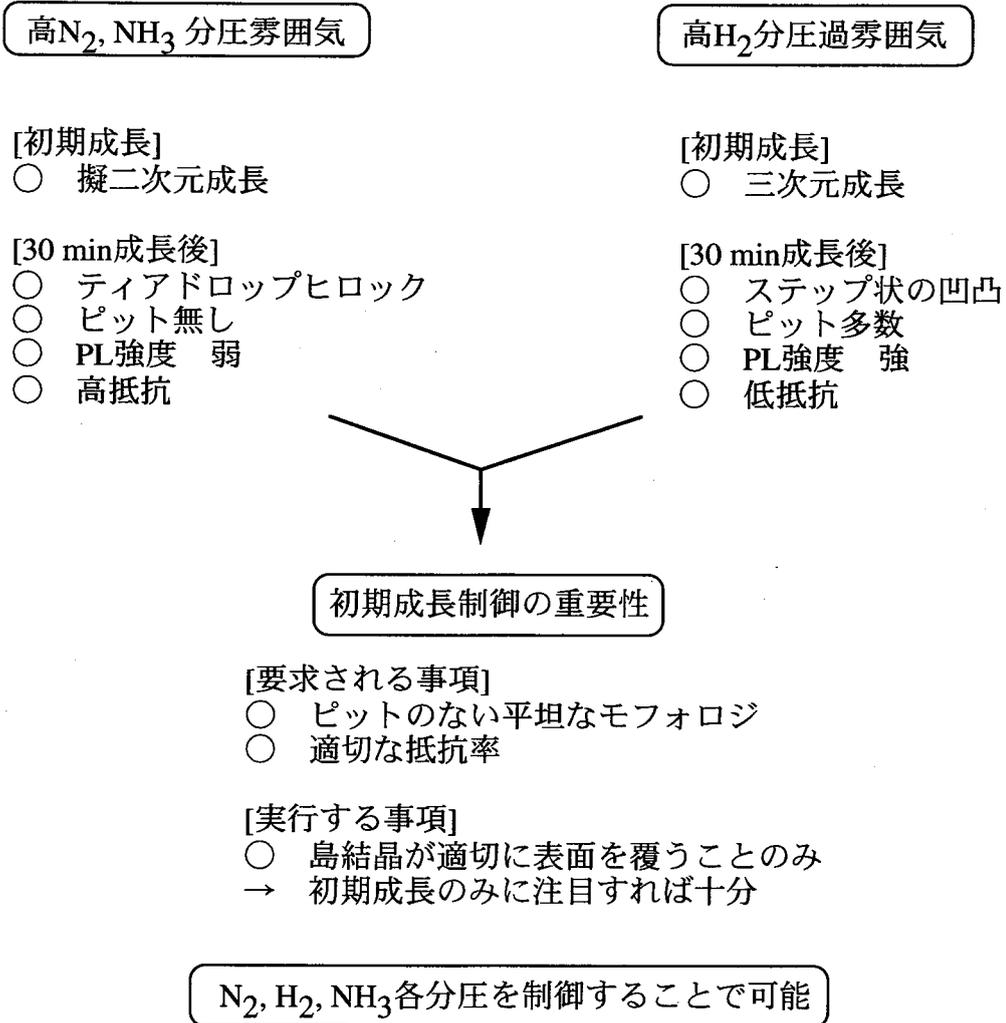


図 3. 8 分圧制御によるGa_Nの成長条件の最適化

表 3. 4 高NH₃分圧雰囲気からH₂分圧を高めた成長条件

[GaN buffer layer]

Depo. temperature	530	°C
Thickness	30	nm
V/III	6000	

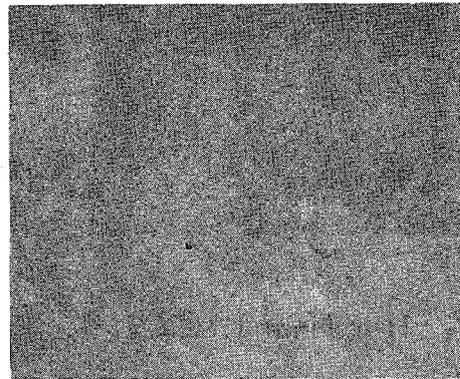
[GaN]

Growth temperature	1050	°C
Growth time	5	min
Growth rate	~ 2.4 μm/h (a, c)	

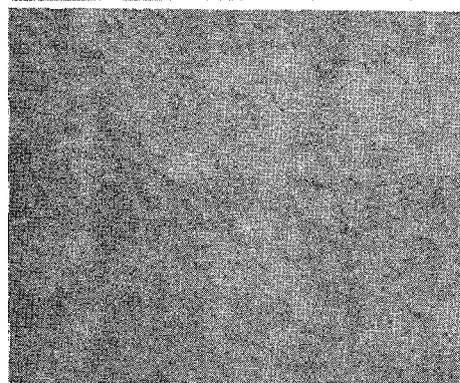
	Total gas velocity (cm/s)	NH ₃ :H ₂ :N ₂
(d)	90	1.5 : 2.5 : 4
(e)	90	1.2 : 2.8 : 4
(f)	90	1.1 : 2.9 : 4
(g)	90	1 : 3 : 4



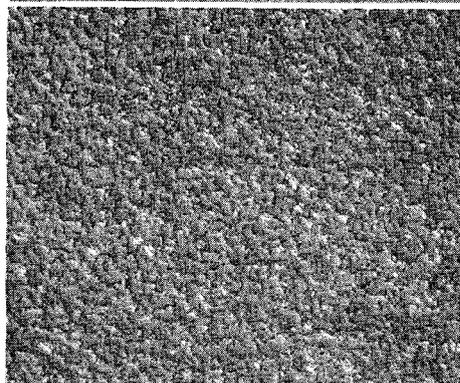
(d) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1.5 : 2.5 : 4$



(e) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1.2 : 2.8 : 4$



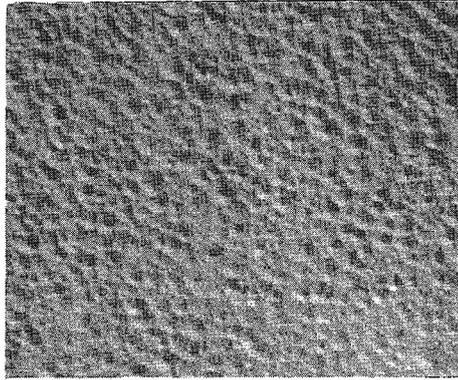
(f) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1.1 : 2.9 : 4$



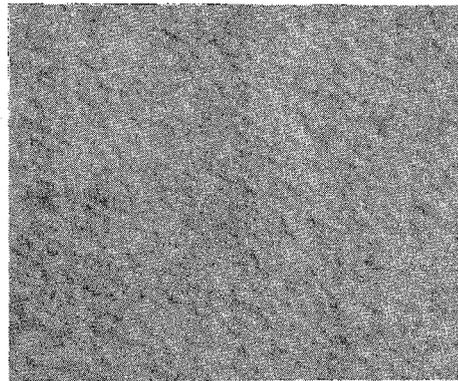
(g) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 4$


40 μm

図 3. 9 各分圧において成長したGaNの表面モフォロジ (成長時間 5 min)



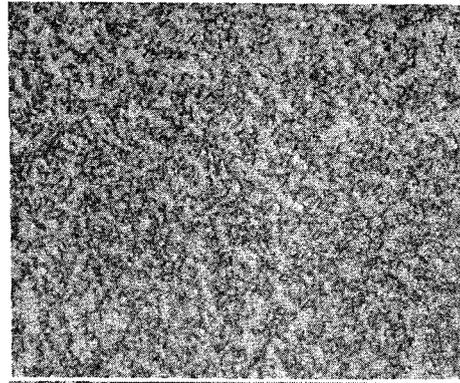
(f) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1.1 : 2.9 : 4$



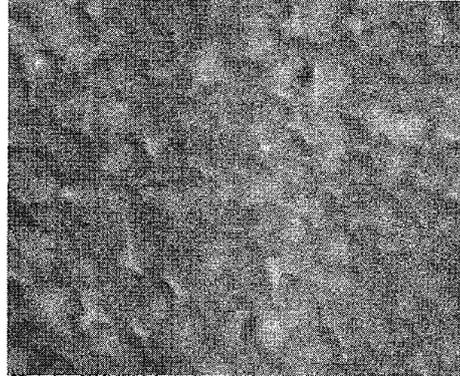
(g) $\text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 4$

400 μm

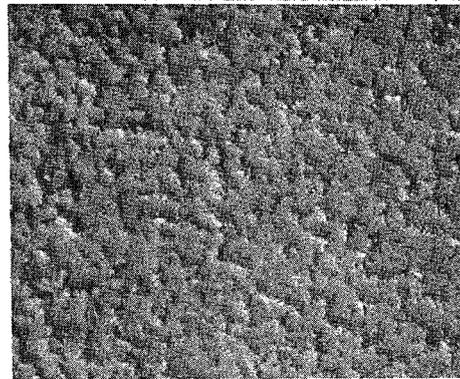
図3. 10 表3. 4における雰囲気(f)と(g)で30 min成長したGa₂O₃の表面モフォロジ



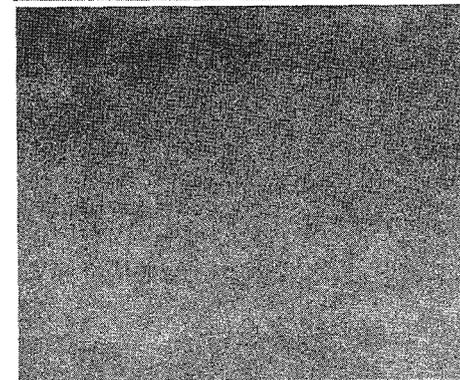
1 min



2.5 min



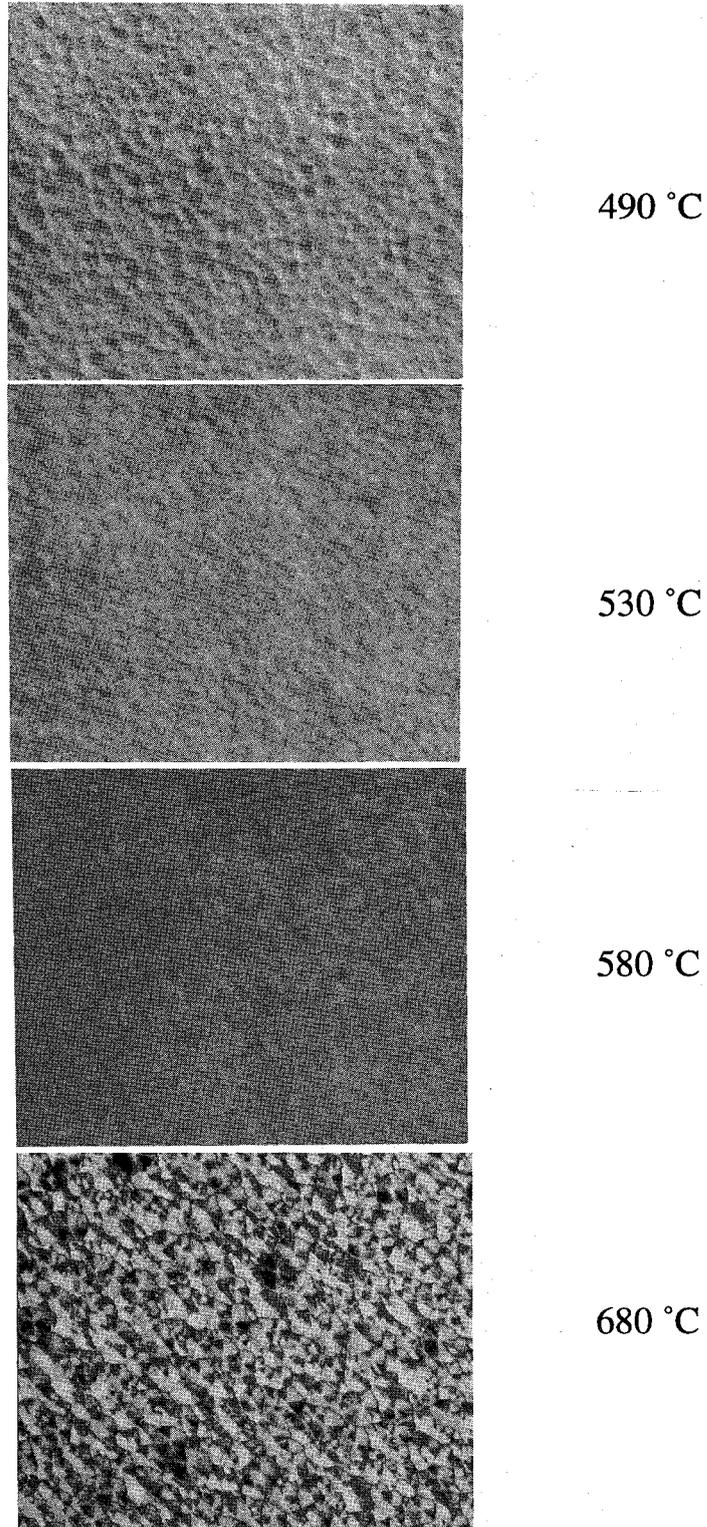
5 min



30 min

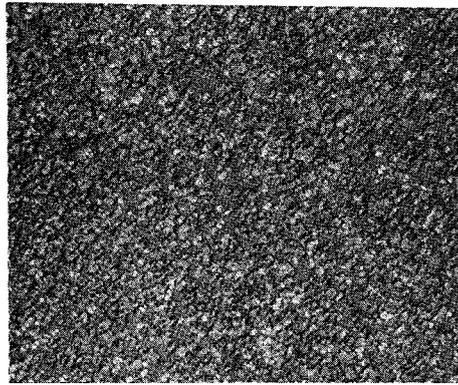

20 μm

図 3. 1 1 $\text{NH}_3:\text{H}_2:\text{N}_2=1:3:4$ の雰囲気下で成長したGa_Nの
各成長時間における表面モフォロジ

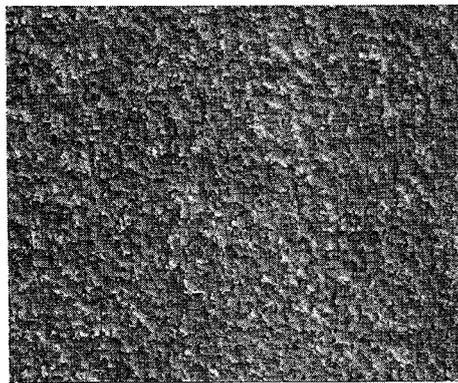


400 μm

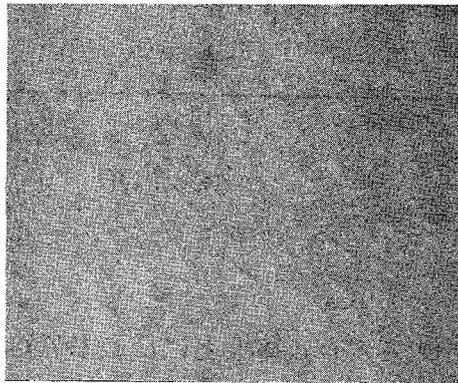
図3. 1 2 低温Ga_Nの堆積温度を変えた場合の表面モフォロジの変化
低温Ga_Nの膜厚はすべて30 nmである。



10 nm



30 nm



50 nm



40 μm

図 3. 1 3 低温Ga₂Nの膜厚を変えた場合の表面モフォロジの変化
低温Ga₂Nの堆積温度は530℃で、Ga₂Nの成長時間は5 minである。

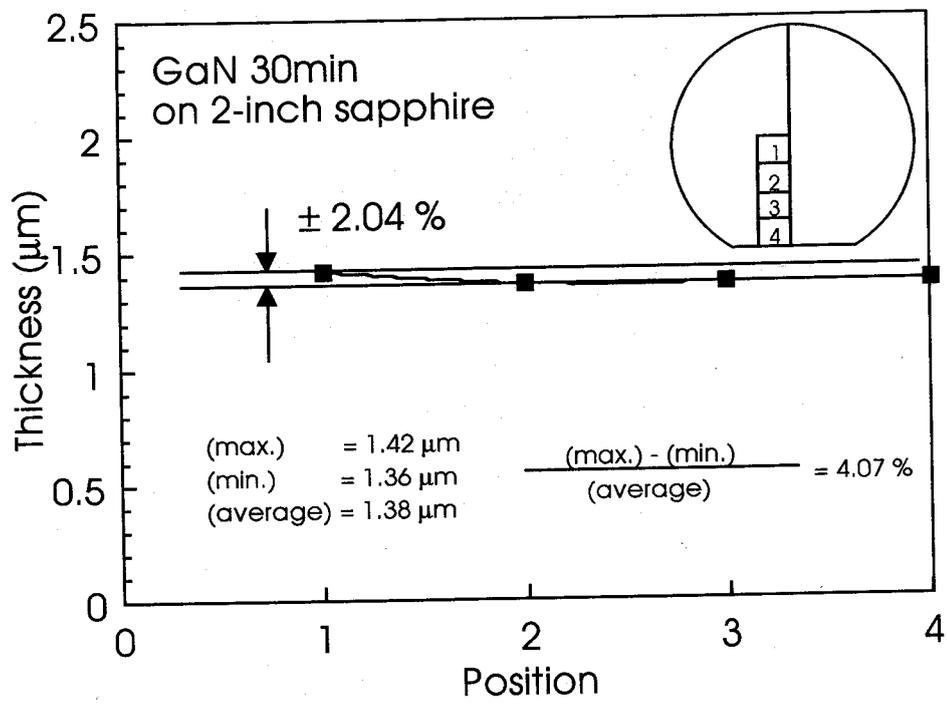


図3. 14 サファイア基板の上に成長したGa_Nの膜厚分布の一例

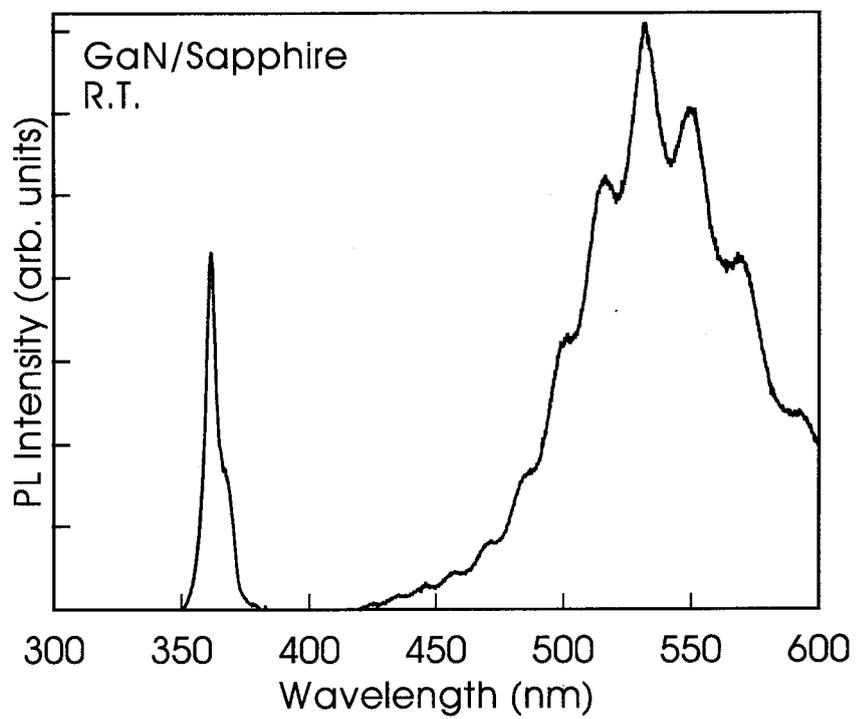


図 3. 1 5 GaNの室温における典型的なPLスペクトル

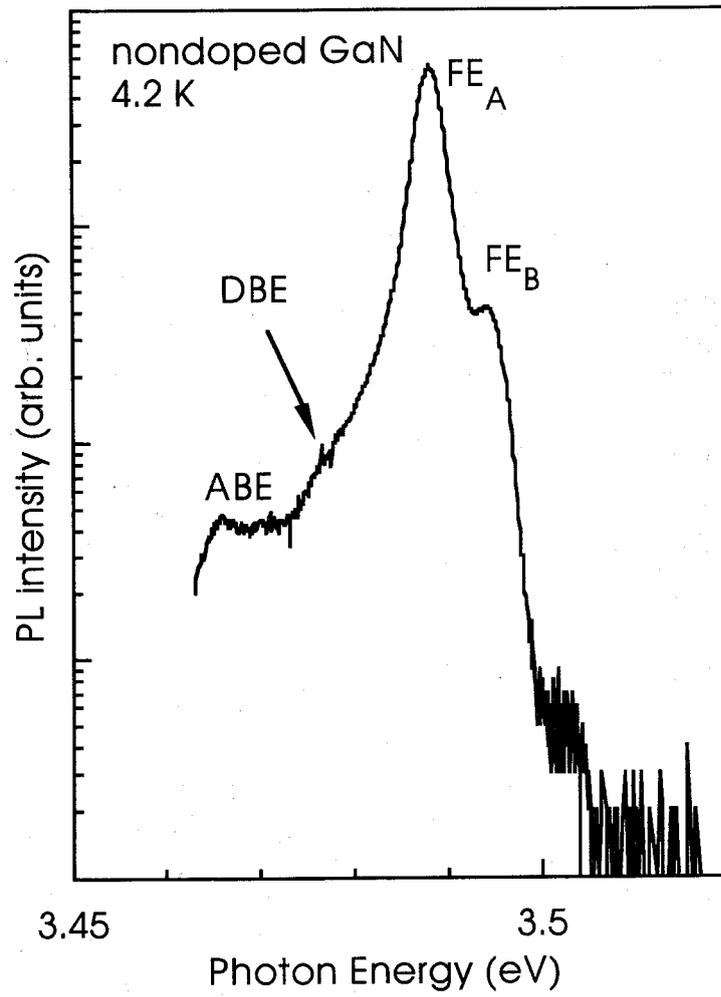


図3. 16 4.2 KにおけるGaNのバンド端近傍のPLスペクトル

第4章 GaNへのSiおよびMgのドーピング

4. 1 はじめに

GaN薄膜の導電率制御はデバイス作製の上で必須である。第4章で述べたように本研究では最低 $100 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率を持つGaN薄膜を得た。この抵抗率から見積もられる残留自由電子濃度は 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} である。よって導電率制御が十分可能でありまたデバイス構造成長の上で不可欠である。デバイス構造ではn形GaN (n-GaN) において自由電子濃度は 10^{17} cm^{-3} 前半から 10^{18} cm^{-3} 後半まで必要である。p形GaN (p-GaN) においては高自由正孔濃度のp-GaNを成長するのは非常に困難であるが、少なくとも 10^{18} cm^{-3} 前半程度は必要である。

現在では一般的となっているが、ドナー不純物にはSi、GeなどのIV族元素を用い[1-2]、アクセプタ不純物にはMgを用いる[3-5]。

この章でははじめにn-GaNの成長とその特性を示した。n形導電率制御には現在ではごく標準的な H_2 希釈モノシラン (SiH_4 , 10 ppm) を用いた。次にp-GaNの成長とその特性を示した。p形導電率制御にはビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を用いた。GaNに対して高濃度のMgドーピングは異常成長を引き起こし、Mgの活性化率を下げるため高正孔濃度のp形GaNを得るのは非常に困難である。平坦なモフォロジを得ることに重点を置き、解決法を見だし平坦でかつ高正孔濃度のp形GaNを得た。

以下Siドーピングを行ったGaNをGaN:Si、Mgドーピングを行ったGaNをGaN:Mgと表記する。

4. 2 n-GaN

サファイア基板を H_2 雰囲気中で 1100°C にて10 min サーマルクリーニングを行った後、 530°C へ降温し、低温GaNバッファ層を30 nm堆積した。堆積後、 1050°C に昇温し、III族原料と同時にドーパントを導入した。n形のドーパントとして H_2 希釈 SiH_4 を用い、流量は $0.2 \sim 20 \text{ sccm}$ の範囲で変えた。成長時間は60 minであり、膜厚は約 $2.4 \text{ } \mu\text{m}$ である。

図4. 1 に H_2 希釈 SiH_4 の流量を0.3、2、10、20 sccm流した場合のGaN:Siの表面モフォロジを示す。 H_2 希釈 SiH_4 の流量が2 sccmまで表面の状態に大きな変化は観察されなかった。 H_2 希釈 SiH_4 の流量が10 sccmの場合すじ状のモフォロジが現れた。このすじ状のモ

フォロジは良く観察すると細かなティアドロップ状のヒロックの連続体である。 H_2 希釈 SiH_4 の流量が20 sccmの場合表面が荒れ、基板周辺部は被覆されていない部分が残った。 Si は表面エネルギーを小さくする働きがあり[6]、横方向の成長が抑制される。この作用は H_2 分圧の作用と同様であり、またの高 H_2 分圧下で成長したGa N の表面モフォロジに類似している。 H_2 希釈 SiH_4 の流量が多くなるに従い、三次元成長は二次元成長より促進されるものと思われる[1,7]。

図4. 2にGa N : Si の二結晶X線回折法によるGa N (0004)回折ピークの半値幅の H_2 希釈 SiH_4 流量依存性を示す。表面荒れが観察されない H_2 希釈 SiH_4 の流量が2 sccm以下の領域においてはほぼ200 arcsec程度であり大きな変化がない。表面荒れが観察される10 sccm以上の領域ではやや大きくなる。 H_2 希釈 SiH_4 によるドーピングは表面荒れが観察されない領域においてはc面の揺らぎに大きな変化を及ぼさないことがいえる。

図4. 3に H_2 希釈 SiH_4 の流量とGa N : Si の自由電子密度とホール移動度を示す。測定はvan der Pauw法によるホール効果測定による。ノンドープGa N は明瞭なホール効果を示さないのに対し、全てのGa N : Si はホール効果を明瞭に示した。このことからノンドープGa N は自由電子濃度が低いことが推測することができる。自由電子密度は $1.1 \times 10^{17} \sim 8.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで制御できる。室温における移動度は自由電子密度の低下と共に高くなり、自由電子密度が $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の時に最高 $580 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を得た。この値は低温Ga N バッファ層が30 nmの場合の値としては高水準である[8]。

最も高い移動度である自由電子濃度 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のGa N : Si のホール効果測定の温度依存性を図4. 4に示す。130 Kにおいて最高のホール移動度約 $1500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を得た。 $\log n_e - 1/T$ プロットが一つの直線によってフィットできることから、このGa N : Si の自由電子は単一のドナーにより供給されていることがいえる。ここで n_e は自由電子密度、 T は測定温度である。 $\log n_e - 1/T$ プロットより求めた活性化エネルギーは29.4 meVであった。この値は最近Götzらの報告したGa N : Si のドナーの活性化エネルギー(32-37 meV)とほぼ一致している[9]。一つの直線でフィットできない場合はアクセプタによる補償効果がある。この点を考察したGötzらの報告に従うと本研究で成長したGa N : Si はアクセプタ密度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、補償効果は無視できる程度であると考えられる。Nakamuraらの報告によれば最も高いホール移動度(室温で自由電子密度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ホール移動度 $900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)が得られているGa N はノンドープの試料であり、その温度特性から自

由電子は2つのドナーレベル（活性化エネルギー：34 meV (42~100 K), 5 meV (100~300 K)) から供給されていることが報告されている。残留自由電子の起源が原料中の不純物であるとすればノンドープGaNの電気的特性の再現性は原料の純度に大きく左右される。本研究で得たノンドープGaNが明瞭な電気伝導性を示さないこと、また自由電子密度の温度依存性からその生成に寄与するドナーはSiによるものだけであるから、意図しない浅いドナー準位、アクセプタ準位の存在は無視できる程度である。本研究では特にインライン精製器などを使用していないが、本研究で成長したGaNの残留自由電子濃度は低く、その自由電子濃度の制御は故意に添加した不純物の濃度のみで決まる。これは再現性の面で非常に有利であると思われる。

4. 3 p-GaN

サファイア基板を H_2 雰囲気中で1100°Cにて10 min サーマルクリーニングを行った後、530°Cへ降温し、低温GaNバッファ層を30 nm堆積した。堆積後、1050°Cに昇温し、III族原料と同時にドーパントを導入した。p形のドーパントとして Cp_2Mg を用い、 Cp_2Mg の供給量は0.9~18.0 nmol/minの範囲で変えた。成長時間は60 minであり、膜厚は約2.4 μ mである。フローバランスはn-GaNの成長条件と同じである。降温時の NH_3 の供給は500°Cまで行った。

図4. 5に Cp_2Mg の供給量を0.9、1.8、3.6、5.4 nmol/minとした時のGaN:Mgの表面モフォロジを示す。0.9 nmol/minではノンドープGaNのモフォロジとほぼ変わりがない。1.8 nmol/minでは通常のステップの方向と、それに対して約90°方向にもステップが現れ成長モードに変化が見られた。3.6 nmol/min以上から、表面モフォロジの面内分布が大きくなり中心部と周辺部のモフォロジに大きな差が現れる。5.4 nmol/minでは六角錘状のヒロックが表面に現れる。 Cp_2Mg の供給量が多い場合異常成長が顕著に引き起こされる。しかしながら上記の供給量は他報告に比べて1/100~1/1000程度であり[3-5]、上記成長条件下では供給量を多くすることができない。

通常MOCVD法で作製したGaN:MgはMgが水素によって補償されており、Mgをアクセプタとして機能させる（Mgの活性化）ためには低速電子線照射処理、不活性ガス中での熱処理が知られている[3,4,10]。本研究ではMgの活性化は N_2 雰囲気中での熱処理により行った。熱処理条件は熱処理温度を800°C、時間は30 minである。

図4. 6に Cp_2Mg の供給量を0.9、1.8、3.6、5.4 nmol/minとして成長したGaN:Mgを800℃、30 minにて熱処理した後の電気的特性を示す。正孔濃度は Cp_2Mg の供給量が0.9、1.8 nmol/minの範囲では供給量と共に正孔濃度が増加する。1.8 nmol/minで最高値になる。それ以上の Cp_2Mg 供給量では逆に正孔濃度は低下するが、表面モフォロジの悪化と関連しているものと思われる。発光デバイスを考えた場合、正孔濃度として $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上必要である。よって更なる正孔濃度の上昇を望む場合、表面モフォロジを悪化させずに Cp_2Mg の供給量を多くすることができる成長条件が必要である。

ところで、GaN:Mgをサファイア基板上に成長する場合とGaN上に成長する場合とは表面モフォロジに大きな差が現れる。図4. 7に同じ成長条件 (Cp_2Mg の供給量は1.8 nmol/min) でサファイア基板上に2.6 μm 成長したGaN:Mgと、1.3 μm 成長したGaN上に1.3 μm 成長したGaN:Mgの表面モフォロジを示す。サファイア基板上GaN:Mgは比較的平坦なモフォロジであるが、GaN上に成長したGaN:Mgの表面はティアドロップ状のヒロックにより覆われている。成長面にはヒロックの分布はなく、GaNの成長条件はGaN上GaN:Mgの成長に適していない。実際の光デバイスではp形GaNを最表面に成長するのでGaN上に平坦に成長できることが必要である。

モフォロジの変化という点に着目すると、ノンドープのGaN成長の場合、ティアドロップ状のヒロックが発生する条件は成長雰囲気中の NH_3 または N_2 分圧が高い場合である。ヒロックが発生しない条件は成長雰囲気中の水素分圧が高い場合である。この傾向から、ヒロックの発生の抑制には高 H_2 分圧下における成長が効果的であるといえる。また、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の正孔濃度が期待できる Cp_2Mg の供給量は図4. 7よりおよそ10nmol/minである。この程度の Cp_2Mg の供給量下で平坦なGaN:Mgの成長を行うことができれば高正孔密度を達成できると考えた。図4. 8にノンドープのGaNを1.3 μm 成長した後に、高水素分圧下 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2 = 1:4:5$) で Cp_2Mg の供給量を5.2、10.5、15.7 nmol/minとしてGaN:Mgを成長した場合のモフォロジを示す。10.5 nmol/minまで表面は平坦に保たれる。 H_2 分圧の上昇により平坦なモフォロジを保って Cp_2Mg の供給量を増すことができる。図4. 9に水素分圧を上げて成長したGaN:Mgを800℃、20 min N_2 雰囲気中で熱処理を行った後の電気的特性を示す。 Cp_2Mg の供給量が10.5 nmol/minの時に正孔濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を得た。この正孔濃度は光デバイスの作製において十分なものである。表面モフォロジが平坦でない Cp_2Mg の供給量15.7 nmol/minのGaN:Mgでは逆に正孔濃度は低くなる。

図4. 10に高水素分圧下で成長したGa_{0.99}N_{0.01}:Mgの熱処理前後のPLスペクトルの変化を示す。熱処理前のGa_{0.99}N_{0.01}:MgのPLスペクトルにおいて、ノンドープGa_{0.99}N_{0.01}では必ず観察される550 nmのディープレベル発光は観測されない。750 nmのブロードな赤外発光は水素の補償と関係があり熱処理前のGa_{0.99}N_{0.01}:Mgには必ず観測できる。Cp₂Mgの供給量の増加とともにバンド端の発光強度は弱くなる。750 nmのブロードな赤外発光はCp₂Mgの供給量によらず全ての試料ほぼ変わらない。Mgのドーピングで最も特徴的なのはMgを発光中心とした青色発光が観察されることであるが[11,12]、420 nmの発光が独立して観測されるのは表面の荒れたCp₂Mgの供給量が15.7 nmol/minのGa_{0.99}N_{0.01}:Mgのみである。通常高濃度にMgをドーピングしたときに現れるとされるが、本研究では表面荒れが進んだ場合のみに青色発光が観察された。熱処理前のPLスペクトルで特筆すべき点は、表面の荒れたCp₂Mgの供給量が15.7 nmol/minの場合を除きバンド端発光が明瞭に観測されたことである。従来の高正孔濃度が得られるMOCVD成長Ga_{0.99}N_{0.01}:Mgではバンド端発光は全く観測されない。p形伝導性が観察されるようなGa_{0.99}N_{0.01}:Mgでバンド端発光が観察されるのはMBE成長したGa_{0.99}N_{0.01}:Mgのみである[13,14]。本研究で得た高正孔濃度Ga_{0.99}N_{0.01}:Mgはバンド端発光が従来MOCVD成長のものより顕著に観察されるのはMgの供給量が極端に少ないことと関連していると思われる。

熱処理後のGa_{0.99}N_{0.01}:MgのPLスペクトルにはCp₂Mgの供給量によって大きな違いがあった。750 nmのブロードな赤外発光は全ての試料で完全に消滅しており、水素の脱離は十分行われている。Cp₂Mgの供給量が5.2 nmol/minの試料ではバンド端発光が観察されたが熱処理前と比べてその発光強度は約1/3に下がった。またそれ以上に400~500 nmに観測された青色発光は著しく消光した。Cp₂Mgの供給量が10.5 nmol/minの試料では、バンド端発光が約1/3に低下するが、約460 nmにピークを持つ強い青色発光が新たに観察された。しかしながらその青色発光の強度は絶対的には低く、ノンドープGa_{0.99}N_{0.01}のバンド端発光の1/2程度である。Cp₂Mgの供給量が15.7 nmol/minの場合、青色発光の強度に大きな変化はなかったがピークが420 nmから480 nmにレッドシフトした。

これまでに報告されてきたGa_{0.99}N_{0.01}:Mgの傾向をまとめると、

- 1) as-grownで420~450 nmにピークを持つ青色発光と750 nmにピークを持つブロードな赤外発光が観察される[10]
- 2) 熱処理または低速電子線照射により青色発光強度が大きくなる[3,10,11]

- 3) 熱処理後には750 nmのブロードな赤外発光は消滅する[10]
- 4) 熱処理または低速電子線照射後にはp形伝導性を示す[3,10,11]

ということである。

本研究で得たGa₂N:Mgの傾向をまとめると3)と4)については同じ傾向があったものの、

- 1) as-grownでバンド端発光が観察され、表面荒れが観察された試料のみ青色発光が観察される
- 2) 熱処理によりバンド端発光強度は弱くなるもの、突然青色発光強度が現れるもの、青色発光のピーク位置がレッドシフトするものがある

という点で大きく異なる。

図4.6に示したGa₂N:Mgの全てのPLスペクトルにはアニール前後によらず450-460 nm青色発光が観察され、ヒロックの密度が多い程その強度は強い。この事実から、アニール前に青色発光が観察される試料は表面荒れが生じている、または生ずる過程にあると分類できる。また青色発光のピーク位置のシフトは、Ga₂N中のMgの準位の位置を考える必要がある。Mgの形成する準位が単一ではなく複数であることはそのブロードな青色発光から明らかである。ピーク位置のシフトは浅い位置にある準位の方がMgの活性化に際して消光しやすくより深い準位で発光するようになると説明できる。

現象の全てを説明するのは非常に困難であるが、高正孔濃度のp形Ga₂Nを得るのに要したCp₂Mgの供給量は現在まで報告されている値の1/100以下である。Mgの付着率は1000~1100℃の成長温度において大きく変わらないことから[12]、本研究で作製したGa₂N:Mg中のMgは非常に高い活性化率であると予想される。

4.4 まとめ

水素希釈SiH₄ (10ppm) を用いてn-GaNの成長を行った。100 Ω·cmの値の抵抗率をもつGa₂Nに対してのSiドーピングは非常に良好に行うことができた。水素希釈SiH₄を0.2~20 sccmと変化させることにより電子濃度 $1.1 \times 10^{16} \sim 8.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで制御ができた。室温における移動度は自由電子密度の低下と共に高くなり、自由電子密度が $1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の時に最高580 cm²/V·sを得た。また自由電子密度の温度依存性からその生成に寄与するドナーは単一であり、意図しない浅いドナー準位の存在は無視できる程度であ

る。

Cp₂-Mgを用いてp-GaNの成長を行った。Mgドーピングは異常成長を引き起こし高正孔濃度のp形GaNを得るのは困難であった。解決法として分圧制御を適用して高水素分圧下での成長を行い、平坦なモフォロジでかつ $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ という高正孔濃度のp形GaNを得ることができた。Mgの供給量は他報告の1/100程度であり、高効率のドーピングが達成できた。