

1. Si 基板上 GaN 系半導体の評価

第1章

序章

1.1 はじめに

20世紀半ば以降、産業の大きな発展の裏側で公害などの「環境問題」が取り上げられるようになって久しいが、当初は汚染物質による健康被害や林野河川の汚染による一部の「自然破壊」に関してであり、どちらかといえば工業先進国、後には新興国の特定の地域に限られていたものであった。ところが1980年代から、CO₂をはじめとする温室効果ガスによる「地球温暖化」が大きくクローズアップされるようになり、地球の隅々にまで広範囲に広がる平均気温上昇、それによる極地などの氷結融解と海面上昇、異常気象の勃発など、単に人類の経済活動に影響を及ぼすだけでなく、国土の喪失、食糧危機など人類、ひいては地球生命全体の存在そのものをも脅かすものとして警告されるようになってきた。これに対して、1997年に採択され2005年に発効された「京都議定書」を受け、行政はもちろん、産業界においても、それまでの大量生産・大量消費といったエネルギー消費のあり方に対する反省に基づき、「省エネ」や「エコ」、「地球にやさしい・・・」などを前面に打ち出し、企業の使命のひとつと大きく位置づけて、製品そのものや製造プロセス、あるいは所在地域に対する環境奉仕活動など様々な面からこの問題に取り組むところが増えてきている。

一方、半導体産業は、20世紀半ばに半導体材料を用いたトランジスタが世に出てから半世紀余りの間にめざましい進歩を遂げ、現在では情報社会を支える基幹産業となっており、Siを中心とした半導体デバイスは、コンピュータ、通信機器や家庭電化製品に至るまで、日常生活に深く関わっているエレクトロニクス製品に欠かせないものとなっている。また、1980年頃に登場したGaAsに代表される化合物半導体デバイスは、Siに無い物性面

をもつことから、Siとは異なる領域で進歩を遂げ、LED やレーザーダイオードなどの発光素子や高周波トランジスタなど、新たな分野での発展を見せている。さらにその様な中で GaN やその混晶である「窒化物ワイドギャップ半導体」は、その物性上の特長を活かして、可視領域から紫外、深紫外領域に至るオプト系デバイス、高温での動作も兼ね備えた高周波数、高出力等を活かした電子デバイスなどへの応用が一部実用化、または実用を目指した開発が進められている[1~4]。

この窒化物半導体の出現で、表示・ディスプレイや照明の LED 化や、電力インバーターなどの電源制御への応用や高周波トランジスタの高効率化により、様々な装置・機械の小型・省電力化への道が開けてきている。例えば、携帯電話基地局用に使用される電力増幅用素子に GaN 系デバイスを使用することで、年間約30万kLの原油を節約できるとも試算されている[2]。このことから、この窒化物半導体デバイスの普及による「省エネ」技術の進歩が、先に述べた「地球規模の環境問題」に対するひとつの解になるものとして期待が高まっている。

本章では、こうした世の情勢の中で注目されるⅢ族窒化物半導体について、その特徴的な物性や、これまでの開発の歴史を振り返るとともに、その応用や課題などについて述べ、本研究の目的、意義を確認する。また、最後に本論文の構成を記す。

1.2 Ⅲ族窒化物半導体の物性と応用

Ⅲ族窒化物半導体を代表するGaNは、室温で3.4 eVとバンドギャップが大きく、絶縁破壊電界は 3.3×10^6 V/cmとGaAsの約8~10倍も大きい。また、移動度も大きいうえ、図1.1に示すように飽和電子速度も 2.5×10^7 cm/s と大きく、GaAsの1.2倍以上の値を示す。熱伝導率もSiCに比べれば劣るものの、GaAsに比べれば4倍大きい。これらの物性定数を、他の主な半導体材料と比較して表1.1に示す。

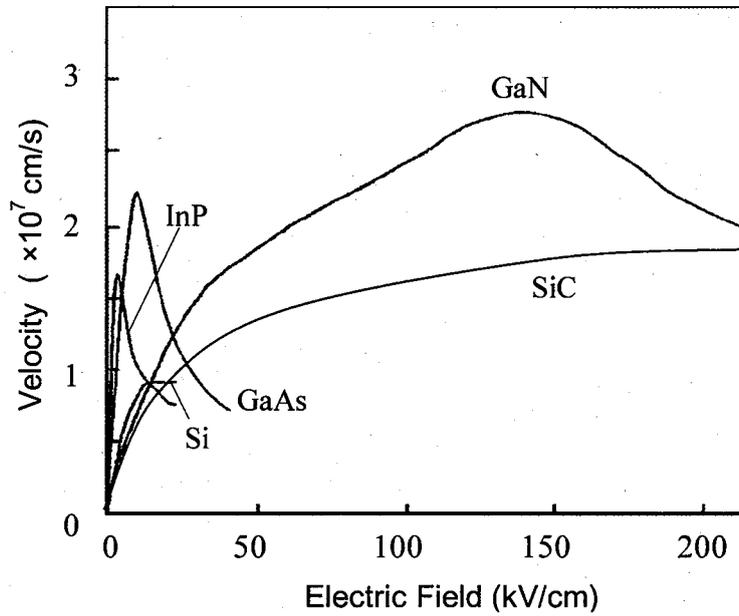


図 1.1 半導体材料におけるドリフト速度の電界強度依存性

表 1.1 III族窒化物半導体および GaAs、Si との室温における物性比較表[5,6]

property	symbol		GaN	AlN	4H-SiC	6H-SiC	GaAs	Si
Bandgap Energy	E_g	(eV)	3.39	6.2	3.02	2.86	1.43	1.12
Breakdown Field	E_B	(MV/cm)	3.3	-	3	3	0.4	0.3
Electron Mobility	μ	(cm^2/Vs)	2000	-	460	800	8500	1500
Maximum Velocity	v_s	($\times 10^7$ cm/s)	2.9	2	2	2	2	1
Thermal conductivity	χ	(W./cmK)	1.5	2.9	4.9	4.9	0.5	1.5
Dielectric constant	ϵ		12	9.14	9.7	10	12.8	11.8

Ⅲ族窒化物半導体の最も大きな特徴は、ウルツ鉱構造を形成したとき、全組成域で直接遷移型バンド構造となり、二元系(AIN, GaN, InN)において、バンドギャップが室温で約0.8~6.2 eVの領域をもち、光の波長域に換算すると可視光ほぼ全域、及び真空紫外域までをカバーすることである。さらに、三元系(AlGaN, GaInN, InAlN)あるいは四元系(AlInGaN)混晶におけるバンドギャップの湾曲まで考えれば、長波長側は赤外域にまでおよぶ。図1.2に一般的な化合物半導体とⅢ族窒化物半導体の格子定数とバンドギャップの関係を示す。一方、Ⅲ族窒化物半導体は軽元素の窒素をV族構成元素として持つことにより、Ⅲ-Nの原子間結合が強く、格子定数も従来の半導体に比べて著しく小さい。このことは、大型のGaNバルク結晶が実質的に得られない現状では、格子整合する基板がないという技術的な課題に直接結びつく。

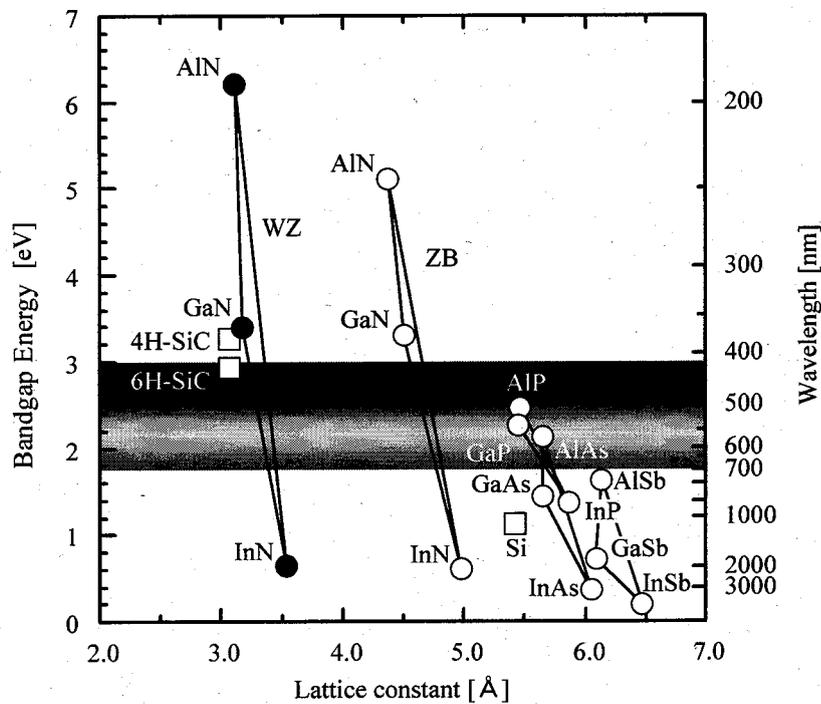


図1.2 各種化合物半導体の格子定数とバンドギャップ

一方で、原子間結合の強さは、熱的にも化学的にも機械的にも堅牢であるという優れた特徴にも結びつく。さらに、GaAs などよりは強いイオン性をもつことと、結晶構造が六方晶ウルツ鉱構造で c 軸方向の反転対称性を欠くことが原因となって自発分極を示し、結晶が歪むとさらにピエゾ分極も生じる特徴をもつ。

このようにバルク物性値としてもⅢ族窒化物半導体は、高周波デバイスや、パワーエレクトロニクスデバイスとして優れた特性を有しているが、特に SiC と比較してⅢ族窒化物半導体のもつ優れた特徴は、AlGaIn、AlInGaIn などとの間に大きなバンド不連続を有する良好なヘテロ構造を形成できることにある。図 1.3 に示すように、このヘテロ構造界面には、自発分極とピエゾ分極に基づき大きなキャリア密度をもった二次元電子ガス(2DEG: two-dimensional electron gas)を比較的容易に形成することができる。これらの高密度キャリアの存在は、大きな飽和電子速度、比較的大きな電子移動度と相まって、大きな電流密度のヘテロ接合電界効果トランジスタ(HFET: hetero-junction field effect transistor)を得ることを可能としている。

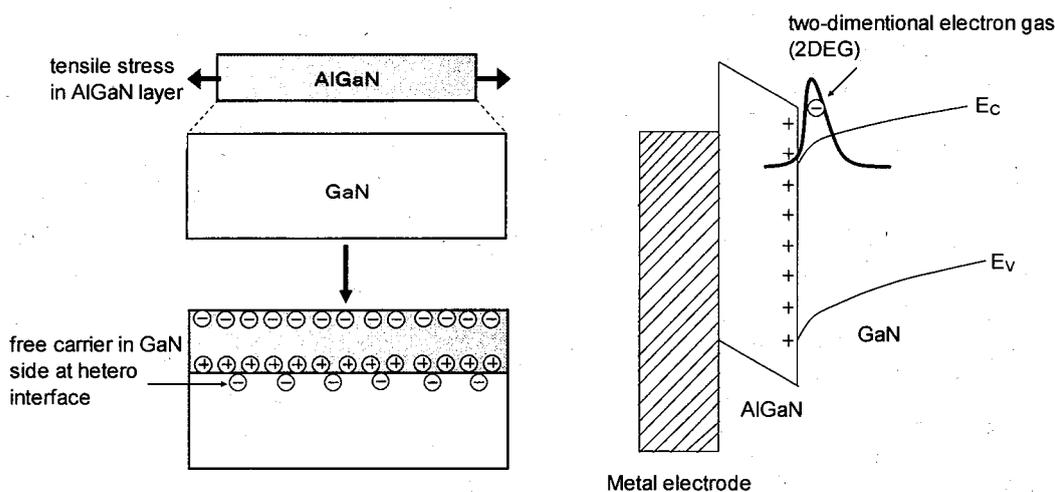


図 1.3 AlGaIn/GaN ヘテロ接合とそのエネルギーバンド図

また大きな絶縁破壊電界は、印加電界を大きくできることを意味している。このことは同じゲート長の HFET を考えると、より大きな電界を印加することが可能となることを意味する。

第1章 序章

このようにⅢ族窒化物半導体のもつ物性的な特徴から、大きな電流密度と高い印加電圧が可能となり、結果として大きな電力密度を有する HFET の作製が可能となる。また印加電圧を一定で考えると、より短いゲート長を有する微細なデバイスの作製が可能となることを意味しており、高い飽和速度と相まって、高周波で動作するデバイスとしての優れた特徴を有することになる。

以上より、Ⅲ族窒化物半導体は、その物性的特徴からすでに青色、白色 LED、青色レーザーダイオードといった光デバイスへの実用化がなされているとともに、高出力・高周波で動作する電子デバイスへの応用に対し、極めて有望な材料であることがわかる。また、バンドギャップが大きく、化学的にも機械的にも安定で堅牢であるという特徴は、高温、耐環境性、耐放射線性デバイスとしての応用にも適していることになる。さらに GaN は、GaAs のように環境負荷が大きい元素を含んでいない化合物半導体であることから、先に述べたように環境への関心が高まってきている今日、環境調和型の半導体材料としても、窒化物半導体への注目度はますます高くなって来ている。

1.3 Ⅲ族窒化物半導体の開発のあゆみ

1.3.1 GaN の結晶性向上と実用化への歴史

Ⅲ族窒化物半導体は、融点が極めて高く成長温度における窒素の平衡蒸気圧が高いため大型バルク単結晶の作製が困難であった[7]。そのため、この材料の単結晶作製はサファイアなど異種基板上へのエピタキシャル成長、つまりヘテロエピタキシャル成長をせざるを得なかった必然性があった。すなわち、前述したようにⅢ族窒化物半導体と同じ結晶構造で、格子定数及び熱膨張係数の近い異種基板が存在しないため、1980 年代後半に、後述するような低温バッファ層の技術が確立するまでの長い間、実用化には至らなかったものである。

基板選択に関しては、GaN の成長温度が約 1000℃と高いことと、結晶構造や格子定数が近い材料であることを考慮すると、サファイア、6H-SiC、Si、GaAs、ZnO、MgAl₂O₄、LiGaO₂、石英ガラスなどが基板として検討された。現在では、この中でもデバイス可能な基板としてサファイア、6H-SiC、Si 及び GaN バルク基板などが用いられている。これら4つの基板の特徴については次章でまとめる。その中で、結晶構造が同じ六回対称(厳密に

は菱面体構造)で、耐熱性に優れ比較的大面積の単結晶が入手しやすいことから、通常 GaN の結晶成長には主にサファイアが用いられてきた。1969 年には Marsuka らによって、ハイドライド気相成長 (hydride vapor phase epitaxy : HVPE) 法を用いてサファイア基板上の GaN 単結晶の作製に成功している[8]。しかし、GaN とサファイアとの間の大きな格子定数差(16.1%)や、熱膨張係数(25%)が存在することから、多数のピットやクラックが発生するため、結晶品質は劣悪なものしか得られず、p 型伝導の実現は不可能とされた。したがって、この材料系を用いた発光素子としては 1 層を発光層として用いた MIS (metal-insulator-semiconductor) 型発光ダイオードのみであった[9]。

一方、Amano らによって 1986 年に有機金属気相成長 (metal organic chemical vapor phase epitaxy : MOVPE) を用いてサファイア基板上に、低温バッファ層と呼ばれる数 10 nm 程度の AlN を低温で堆積後、高温で GaN エピタキシャル膜を成長させると高品質な GaN 膜が得られることが報告された[10]。その後 Nakamura らによって AlN のかわりに GaN を用いた場合においても低温バッファ層の効果が確認されている[11]。この低温バッファ層技術の導入により GaN の電氣的、光学的特性は飛躍的に改善された。

伝導制御においては、それまでは不純物をドーピングせずに成長した GaN は高密度の残留ドナーによって n 型伝導を示し、アクセプタ不純物をドーピングすると高抵抗化するだけで p 型結晶を得ることは困難であったが、この低温バッファ層技術の導入によって実現された高品質 GaN を用いて、1989 年に Mg をアクセプタ不純物としてドーピングした GaN を成長後に低加速電子線照射 (low energy electron beam irradiation : LEEBI) を行うことにより、初めて p 型 GaN が得られた[12,13]。続いて、Nakamura らによって、水素の存在しない雰囲気中で熱的アニーリング処理を行い低抵抗な p 型 GaN が得られることも報告された[14]。その後さらに、高抵抗化の原因はアンモニアが分解してできた原子状水素による Mg アクセプタの不活性化であることが明らかにされた[15]。また、同時期に、低温バッファ層を用いた GaN は Si をドーピングすることにより n 型伝導制御が可能であることも報告された[16,17]。さらに、従来成長が困難であった高品質 InGaN 膜成長も可能となり[18]、上記 p 型、n 型伝導制御技術を組み合わせ、InGaN 活性層として非常に薄い量子井戸を用いた、高光度の青、緑色 LED が実用化された[19,20]。レーザーダイオード:LD に関しても 1995 年には InGaN SQW 及び InGaN MQW を発光層とした分離閉じ込めヘテロ構造 LD の電流注入誘導放出及び、室温パルス発振が実現され[21]、紫色 LD の実現に至っている[22]。

1.3.2 MOVPE 法による GaN 結晶性に対する基板材料と成長条件の影響

このように半導体の電気的特性はそれらの中の欠陥や不純物密度により大きく左右され、古くから結晶性を向上させると同時にそれらを低減して高純度の材料を得るとともに、電気的特性を制御することが進められてきた。しかしⅢ族窒化物系半導体では、GaN と GaN 以外の基板として使用される材料との物性的な違いから転位などの欠陥が導入されやすくなったり、高温での成長に伴う成長炉内での分解反応や原料中の微量不純物などが簡単に結晶成長中に取り込まれることで残留不純物となったりしている。

基板材料の違いにおいては、GaN エピタキシャル層を成長させる下地となるバッファ層の構造・成長条件は GaN 層の結晶性を高められるように、低温バッファ層や歪み超格子緩衝層などのように適正化が成されてきている。しかしながら、その上に成長させた GaN 層の結晶性は、こうしたバッファ層の膜質に由来する転位などの結晶欠陥を多く含み、さらにそれらが深い準位を形成することによる GaN の電気的特性への影響も見られる。一方で低温バッファ層とは異なるアプローチとして、サファイア基板上に高品質の AlN 膜を成長させた「テンプレート」を用い、その上に結晶性の良好な GaN エピ成長が可能となっている[23]。さらにこのテンプレートを用いた GaN/AlGaIn 系 HEMT や受発光デバイスに関しても、いくつか報告がなされている[24-26]。

また、MOVPE 法による GaN エピタキシャル成長において、成長時の温度、圧力といった基本的な成長条件の違いによる、結晶性や表面モフォロジー、不純物の取り込み量の変化については、GaN についての研究初期の頃から調べられてはいるが、近年でも Koleske らが GaN 成長中における C や Si の取り込みについて[27]、Fichtenbaum らは O、C、H などの取り込みについて[28]、また Cho らはキャリアガス中の窒素ガスの混合割合が GaN の結晶性に与える影響について報告している[29]。また、各種欠陥が形成する深い準位については、ドーピング条件による違いなどについての報告[30]はあるが、MOVPE 法でのエピ成長条件との関連性について系統的に調べられた例はない。

一方で、Si 基板上の GaN およびその混晶は、サファイア基板に比較して良好な熱伝導性と大口径ウエハが使用可能であること、そして大きなコストメリットが見込まれることから、オプトエレクトロニクスや電子デバイスへの応用として大きな関心が持たれてきている[31,32]。また、これらの電気的特性に関する理解を深めることは材料の品質、デバイス特

性の向上の意味で重要である。これまで MOVPE 法を用いた GaN エピの成長条件において、GaN への不純物の取り込み、あるいはこれらの不純物の役割、カーボンの電子トラップへの影響などに関し、いくつかの報告が成されてきている[33]。また、使用した基板材料の違いとして、サファイア基板上や GaN 基板上に成長させた n-GaN 中のネットドーピング濃度について、転位密度との関係についても調査されている[34]。しかしながら、Si 基板上に成長させた GaN 中の深い準位の欠陥に関する報告は MBE 法により成長させた GaN についての例がわずかにあるだけである[35]。

1.4 本研究の目的

前節までに、Ⅲ族窒化物半導体の物性とこれまでの世界的な研究開発の流れ、これを受けて実用的工業製品への応用例について触れた。特に AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いた高電子移動度トランジスタ (HEMT) は、近年その優れた材料特性とヘテロ界面の輸送特性を活かして高出力、高効率、高耐圧の高周波デバイス、電力変換パワーデバイスとしての研究が進み、一部では実用化が始まってきている。しかし、実用化し広く普及を図る上では、多くの課題があり、特にその基板となる材料についても、(1) 結晶性の良好な GaN が成長できること、(2) デバイス動作時の発熱を効率よく放出させるため、熱の良導体であること、(3) 価格面のみならず、既存のデバイスプロセスラインを使用できるように 4 インチ径以上の大口径であり、加工しやすく、トータル的にコストを低減できること、等の要求がある。これに対し、従来はサファイア基板上への成長が GaN エピの主流であったが、結晶性を向上させるために、SiC や GaN 自立基板、コスト面や大口径化、入手のしやすさから Si 基板の使用が検討されてきた。同じ MOVPE 成長法を用いるとしても、使用する基板材料が異なると、その物性上の違いからそれぞれに適したバッファ層を採用する必要があり、エピタキシャル層自体に存在する転位などの結晶欠陥の状態も異なってくる。また、これとは別に MOVPE エピタキシャル成長における成長温度や圧力などの成長条件自体も、エピタキシャル層中の欠陥の生成に対して大きく影響する。優れたデバイス特性を得るためには、これら欠陥の挙動を知ったうえで、その密度などを制御できるようになることが望まれる。

本研究では、このような MOVPE 法により成長された GaN エピタキシャル薄膜について、

第1章 序章

サファイア、AlN テンプレート、シリコンといった基板材料の違いや、エピタキシャル成長条件自体の違いによって、結晶中に導入される欠陥、深いエネルギー準位のエネルギー位置や密度について評価を行った。特に、MOVPE 法による Si 基板上的 GaN についての DLTS 法を用いた深い準位の評価は、これまで実施例が無く、本研究が初めてとなる。また、結晶性以外にも Hall 効果測定やデバイス特性について各種評価を行い、使用基板によってドーピング効率が異なることや、転位密度や深い準位などと結晶の電気特性との関係を調査した。

1.5 本論文の構成

以降、各章別に概要に触れる。

第1章ではここまで述べたように、我々を取り巻く環境下における本研究の背景、意義並びに目的について述べた。

第2章では、本研究で使用した GaN 薄膜の代表的製法の一つである MOVPE 法について、その概要と使用基板毎の特徴、使用した装置の概要を記した。

第3章では、GaN エピタキシャル層の各種特性評価方法として、X 線回折による転位密度など結晶性評価、DLTS 法による深い準位評価等について触れた。

第4章では、GaN エピタキシャル層中の深い準位について、基板の材料の違いによる差やエピ成長条件による形成状態の違いを評価し、過去の報告例と合わせてこれらの種類、起源について整理した。

第5章では、GaN エピタキシャル層中のキャリア濃度、移動度などの電気的特性と結晶欠陥の関係を、ドーピング効率、転位密度との観点から調査してみた。

最後に第6章にて全体のまとめについて記述している。

第1章 参考文献

- [1] 葛原正明: Optronics, No.2, 155 (2008).
- [2] NEDO 技術開発機構、公開文書 (2007).
- [3] NIKKEI ELECTRONICS, 2006.6.5, p51.
- [4] 奥村元: 応用物理 73, 315 (2004).
- [5] 高橋清: ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス p24 森北出版 (2006).
- [6] 赤崎勇編著: 「III-V族化合物半導体」、培風館 (1994).
- [7] J. Karprinski, J. Jim, and S. Porowski, J. Cryst. Growth **66**, 1 (1984).
- [8] H.P. Maruska, J. J. Tienjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [9] J. I. Ponkov, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, J. Lumin. **4**, 63 (1971).
- [10] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [11] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. : **30**, L1708 (1991).
- [12] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [13] S. Nakamura, M. senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1992).
- [14] S. Nakamura, T. Mukai, M, Senoh and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
- [15] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992).
- [16] H. Amano and I. Akasaki, Mat. Res. Soc. Ext. Abst. EA-**21**, 165 (1991).
- [17] S.Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2883 (1992).
- [18] S. Nakamura and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1457 (1992).
- [19] I. Akasaki and H. Amano : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- [20] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [21] M. Koike, N. Shibata, H. Kato, S. Yamasaki, N. Koide, H. Amano and I. Akasaki, Proc. 1st Int. Sym. GaN and Related Materials, Boston **395**, 889 (1995).
- [22] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike and H. Amano, Electron. Lett. **32**, 1105 (1996).
- [23] M. Sakai, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, T. Shibata, M. Tanaka, and O.

- Oda, *J. Cryst. Growth* **244**, 6 (2002).
- [24] M. Miyoshi, H. Ishikawa, T. Egawa, K. Asai, M. Mouri, T. Shibata, M. Tanaka, and O. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1710 (2004).
- [25] S. Arulkumaran, M. Sakai, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo, T. Shibata, K. Asai, S. Sumiya, Y. Kuraoka, M. Tanaka, and O. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1131 (2002).
- [26] M. Miyoshi, A. Imanishi, T. Egawa, H. Ishikawa, K. Asai, T. Shibata, M. Tanaka, and M. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6490(2005).
- [27] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, and M.E. Twigg, *J. Cryst. Growth* **242**, 55 (2002).
- [28] N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, *J. Cryst. Growth* **310**, 1124 (2008).
- [29] Y.S. Cho, H. Hardtdegen, N. Kaluza, R. Steins, G. Heidelberger, and H. Luth, *J. Cryst. Growth* **307**, 6 (2007).
- [30] P. R. Hageman, V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, G.J. Bauhuis and P.K. Larsen, *Mater. Res. Soc. Symp.* **595**, W5.9.3 (2000).
- [31] 梅野正義、神保孝志、江川孝志、*応用物理*, **72**, 273 (2003).
- [32] A. Krost, and A. Dadgar, *Phys. Stat. sol. (a)* **194**, 361 (2002).
- [33] O. Lopatiuk, L. Chernyak, Y. Feldman, and K. Gartsman, *Thin Solid Films* **515**, 4365 (2007).
- [34] S. Hashimoto, Y. Yoshizumi, T. Tanabe, and M. Kiyama, *J. Cryst. Growth* **298**, 871 (2007).
- [35] P. Muret, Ch. Ulzhöfer, J. Pernot, Y. Cordier, F. Semond, Ch. Gcquière, and D. Thèron, *Superlatt. Microstruct.* **36**, 435 (2004).

第2章

MOVPE 法による

GaN 系ヘテロエピタキシャル成長

2.1 はじめに

第1章でも述べたように、物性上の特徴から、GaN系材料の持つ優れたパフォーマンスを活かした実用デバイスを開発しようという取り組みが成されてきている。ところが GaAs などとは異なり、基板としては同じ材料である GaN 基板が物性的に作製困難であったため、古くからこれに代わる基板材料が探し求められてきた。しかし、格子定数、熱膨張係数が GaN と整合する材料が存在しなかったため、格子定数が比較的近いサファイアが GaN エピタキシャル成長用の基板として主に使用されてきた。

この章では、MOVPE 法による GaN の成長において使用される基板の種類によるエピタキシャル層への影響や、本研究で使用した装置の概要について述べる。

2.2 GaN 系エピタキシャル成長用各種基板材料の比較

表 2.1 に GaN 系エピタキシャル成長用各種基板材料の物性値比較を示す。サファイア基板上と Si 基板上の格子整合性に関しては、図 2.1 (a) および (b) で示すようにそれぞれの格子の位置関係から計算される。安定して高品質のエピ成長ができ、かつ安価で入手しやすい基板材料が求められる中、サファイア基板が広く使用されていたが、GaN との格子整合性が低い上、熱膨張係数も異なっており、古くは GaN の結晶性を向上させることができずにいた。それでも 1980 年代半ばに低温バッファ層の技術が確立されてからは、成長させ

た GaN の結晶性も向上し、主に青色や白色系の LED 用途向けのデバイス作製技術が飛躍的な進歩を遂げた。しかし、低転位化をはじめとする更なる結晶性の向上が難しいことや、サファイア自体は熱伝導率が低く、デバイス化した際の放熱が不十分でデバイス性能が低下してしまうこともあり、代わりとなる他の基板材料に対する期待は根強い。格子整合性が高く、高温でも安定な SiC もその候補のひとつであるが、近年向上してきてはいもののマイクロパイプなどの結晶自体の品質の問題に加え、高価で大口径化が難しいという問題がある。

表 2.1 GaN 系エピタキシャル成長に使用される基板材料の物性一覧

			GaN	AlN	Si(111)	6H-SiC	sapphire
lattice constant	a	(Å)	3.189	3.11	5.43	3.08	4.758
	c	(Å)	5.185	4.98	-	15.12	12.991
thermal conductivity		(W./cmK)	1.3	2.85	1~1.5	3.0~3.8	0.5
thermal expansion	in-plane	($\times 10^6/K$)	5.59	4.2	2.59	4.2	7.5
lattice mismatch	GaN/substrate	(%)	-	2.4	-16.9	3.5	16
thermal mismatch	GaN/substrate	(%)	-	33	116	33	-25

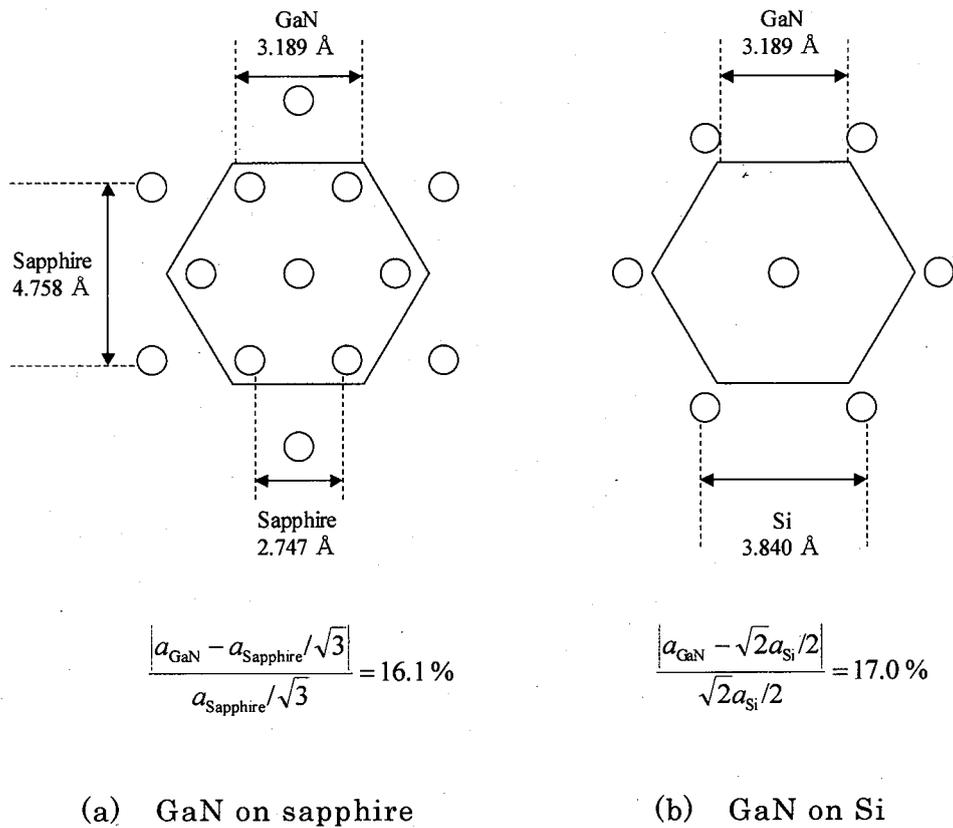


図 2.1 サファイア(a)および Si(b)基板上的 GaN の不整合率

また、ホモエピ成長ができる GaN の自立基板も転位密度が 10^6cm^{-2} 以下と低転位化が進んできたが、生産性の低さから小口径で高価なものとなっており、実用化されているとは言え、デバイス特性の信頼性の観点から、低転位 GaN エピ成長が必須の青色系レーザーダイオード用途に使用されているに過ぎない。これに対し、Si 基板は十分な大口径化と低転位化ができていて、しかも安価で安定して入手できる材料である。しかし GaN のエピ成長用としては格子整合性、熱膨張係数の違いから、従来の低温 AlN バッファ層上に GaN を積んだ場合、図 2.2 に示すようにエピ終了後の室温に戻した状態において、サファイア基板上では GaN エピ層には圧縮応力が働くためクラックは入りにくい、Si 基板上では引張応力となるためクラックが入りやすい(図 2.3(a))。加えて、Ga と Si の反応が関係するメルトバックエッチング(図 2.3(b))などといった問題が数多くあったが、近年多層膜バッファ層などの技術開発が進み[1、2]、十分実用レベルに達してきた。また、これとは別にサファイア

第2章 MOVPE法による GaN 系ヘテロエピタキシャル成長

自体にも高温下で結晶性の良い AlN 膜を $1\mu\text{m}$ 程度積んだ AlN テンプレートとして、この上に高品質の GaN 層が直接成長できることが見いだされている[3]。

本研究においては、MOVPE 法による GaN エピタキシャル成長で使用される各種基板材料のうち、サファイア、Si、AlN テンプレートについて、それらを使用した際のそれぞれの GaN 中の転位や深い準位などの結晶欠陥や各種電気特性に関して調査を行った。

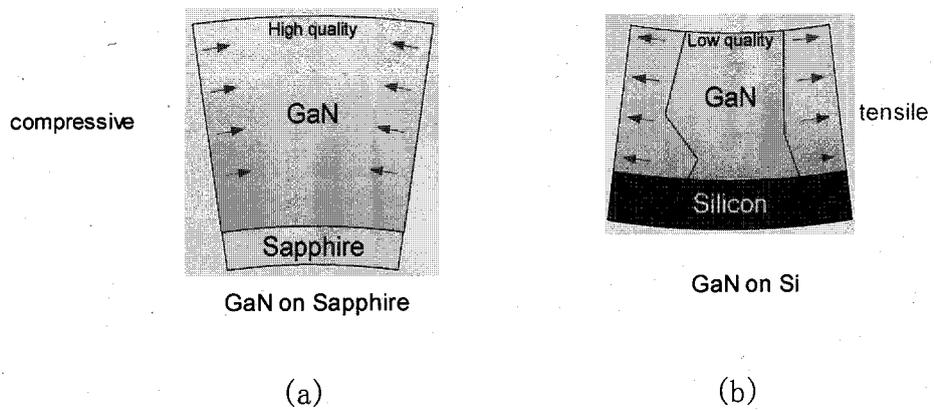


図 2.2 サファイア基板上(a)および Si 基板上(b)の GaN(従来法)

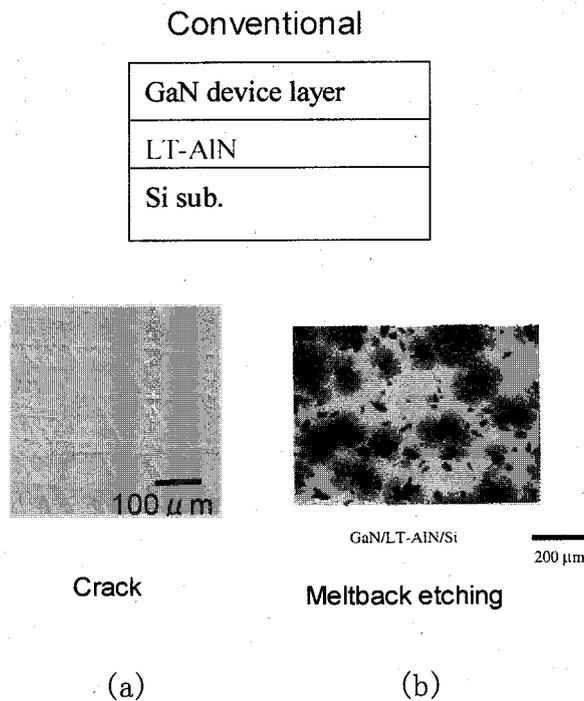


図 2.3 Si 基板上 GaN 成長で低温 AlN バッファ層を使用した際に生じるクラック(a)とメルトバックエッチング(b)の発生

2.3 Si 基板上への GaN エピタキシャル成長技術

Si 基板上の GaN の成長については、バッファ層としてこれまでさまざまな中間層をはさんだ構造による検討が行われている[5-7]。これらの報告では、AlGaIn/AlN 中間層、GaIn/AlN 多層膜を用いている。しかしながら、20 ペアの GaIn/AlN 多層膜において GaIn を 1 μm 以上厚く成長させることは、反りの増加やクラックの発生につながるため困難であった[8]。その後、中間層の構造の最適化を進め、より厚膜化が可能になって来ている[9]。

以下に本実験でも採用している AlGaIn/AlN 中間層と GaIn/AlN 多層膜の特徴についてまとめた。

2.3.1 中間層 (Intermediate layer)

2.3.1.1 AlGaIn/AlN 中間層

Si 基板上にはじめに成長する AlGaIn/AlN 中間層について述べる。この中間層は Si 基板上に直接 GaIn を成長したときに起こるメルトバックエッチングを避けるためにも必要であるが、成長核の高密度化のための中間層としても重要な役割を果たしている。サファイア基板上では低温バッファ層を用いることにより成長核の高密度化を促進しているが、2.2 節で述べたように Si 基板上ではメルトバックエッチングの発生があり、低温中間層を用いることはできない。このために高温でも安定な材料である AlN や AlGaIn が成長核の高密度化に有効であると考えられる。実際 AlN を中間層(この場合は Si 基板へ堆積させる最初の層なので「nucleation layer」と呼ぶこともある)として用いた Si 基板上の GaIn の成長に関する報告が多数ある[10-15]。しかし AlN の表面の平坦性は悪く、その後の成長層に悪影響を及ぼすことが考えられる。この Al を 170nm 程度の GaIn で覆うという例[16]もあるものの、AlGaIn は AlN 組成にもよるが、Si 基板上に比較的被覆性よく成長できるという報告があり[17]、Si 基板上の成長における中間層として有効であると考えられる。したがって本実験ではこの AlN 及び AlGaIn のメリットを両方いかすために二層の中間層を用いた。まず、熱的に安定な材料である AlN を Si 基板上に直接成長することで成長核の高密度化を促進し、その後平坦性の優れた表面を得るために AlGaIn を成長する。以上を踏まえ、本研究では AlGaIn/AlN 中間層を用いている。

2.3.1.2 GaN/AlN 多層膜

前節の AlGaN/AlN 中間層の次に成長する多層膜について述べる。近年、Ⅲ族窒化物半導体の成長において多層膜や超格子を用いることによりクラックを抑制するという報告がされていることは前節までに述べたとおりである。Si 基板上のⅢ族窒化物半導体の成長では成長後の降温時に生じる基板の反りやクラックが発生しやすいため、成長層の膜厚を増やすことは単純にはできず、様々なエピ構造の適正化が必要である。結晶品質の向上には成長層を厚くすることが求められるため、反りやクラックを抑制しながら GaN の厚膜成長を可能にするため多層膜バッファ層を用いている。多層膜は基板と成長層の格子不整合に起因したミスフィット転位を低減する効果もある。これは貫通転位の表面への伝搬を抑制することを目的とし、歪超格子 (Strained Layer Superlattice : SLS) と呼ばれ、Si 基板上の GaAs の成長ではいくつかの報告が成されている[16,18,19]。これは、格子定数の異なる二つの材料を超格子のスケールでコヒーレントに成長させると、その異なる二つの材料の界面に格子歪が蓄積され大きな応力が加わる。そして、その界面に達した貫通転位はこの歪に起因した応力により湾曲し、他の湾曲した転位との相互作用を起こし、閉ループを形成して超格子の上部へと伸展しなくなるというメカニズムである。ここで用いた多層膜にはこのような効果を与える格子歪を持った界面が多数存在すると考えられるため転位を抑制する効果が期待できる。歪が小さいと貫通転位は十分に湾曲せず多層膜を貫通してしまう。逆に歪が大きすぎると、この歪により新たなミスフィット転位が生じてしまう。このため、本研究において多層膜は GaN と AlN の周期構造になっており、両者の膜厚は各々 20 nm、5 nm として最適化されている[9]。

2.3.2 本研究における Si 基板上 GaN 成長のバッファ層構造

以上を受けて、本研究において Si 基板上に GaN をエピタキシャル成長させる場合は、図 2.5 に示すエピ構造、すなわち i-AlN100nm に i-AlGaN40nm を積んだ後、SLS 層 (i-GaN: 20nm / i-AlN:5nm) を 20 ペア堆積させ、その上に GaN 層を堆積させることを標準として行った。図 2.5 には断面 TEM 像も掲載してある。多層膜中および多層膜/GaN 界面で湾曲した転位が密集している様子がわかる。

ペア数の増減による結晶性の変化、すなわち転位密度の増減などについての調査も本研究で実施している(第4章)。

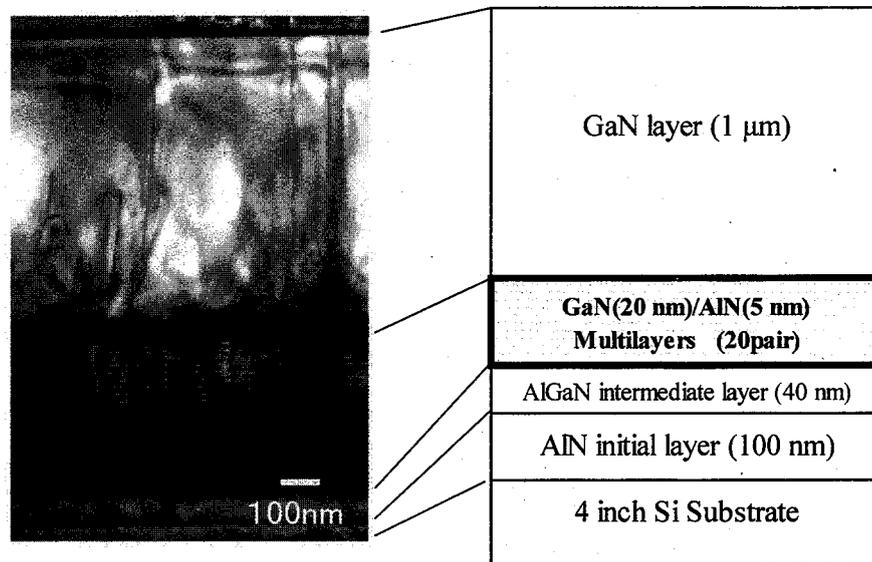


図 2.4 本研究で用いた Si 基板上 GaN 成長用エピ構造および断面 TEM 像

2.4 本研究で使用した MOVPE 装置

本研究では、横型高速三層流の方式である大陽日酸製の SR4000 型 MOVPE 装置を使用した。図 2.6 に装置の外観写真と、図 2.7 に装置内構造の模式図を示す。基板はフェイスアップのセッティングであり、エピウエハの処理能力(バッチ枚数)は、2インチ×3枚、または3インチ×1枚、または4インチ×1枚となっている。制御用熱電対がサセプタの中心直下に置かれており、以降、ここで言うところの成長温度は、この熱電対の計測値となっている。ステンレス製のリアクター内におかれた石英製フローチャンネルは、図で示すように3層に分割され、それぞれウエハ側からV族であるNH₃供給口、その上がIII族であるMOガス、最上層は Subflowガス(通常N₂のみ)を「押しガス」として供給させる。成長圧力は流量に依存するものの、常圧から 10kpa 程度まで制御可能である。

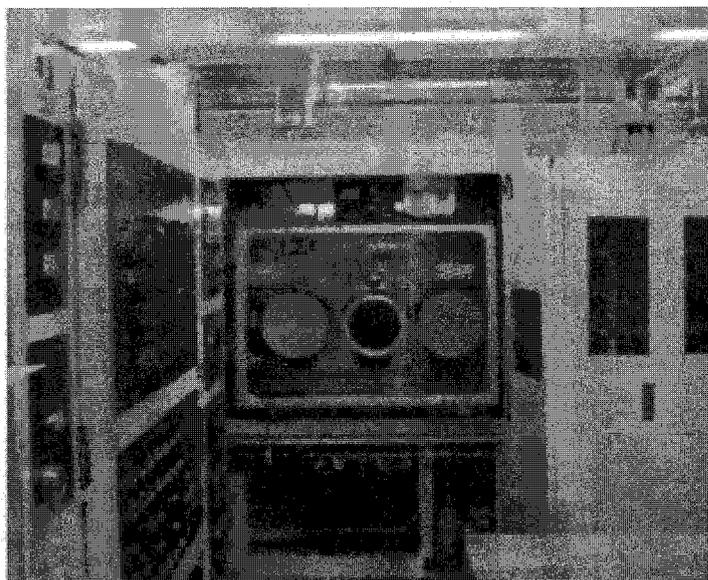


図 2.5 MOVPE 装置外観写真(大陽日酸製 SR-4000)

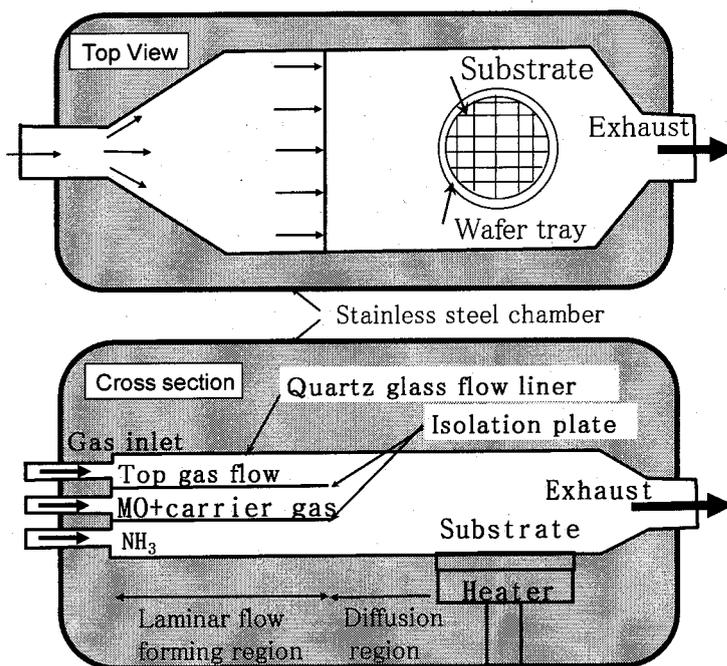


図 2.6 MOVPE 炉の炉内構造模式図[4]

第2章 参考文献

- [1] 梅野正義、神保孝志、江川孝志、応用物理 **72**、273 (2003).
- [2] A. Krost, and A. Dadgar, Phys. Stat. sol. (a) **194**, 361 (2002).
- [3] M. Sakai, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, T. Shibata, M. Tanaka, and O.Oda, J. Cryst. Growth **244**, 6 (2002)
- [4] H.Tokunaga, I. Waki, A. Yamaguchi, N. Akutsu, K.Matsumoto, J. Cryst. Growth **189/190**,519 (1998)
- [5] H. Ishikawa, G. Y. Zhao, N.nakada, T. Egawa, T.jimbo and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys. **38** L492 (1999)
- [6] 加藤正博, 名古屋工業大学 機能工学専攻 修士論文 (2004)
- [7] A. Ubukata, K. Ikenaga, N. Akutsu, A. Yamaguchi, K. Matsumoto, T. Yamazaki, and T. Egawa : J. Cryst. Growth **298** 198 (2007)
- [8] 松井慎一, 名古屋工業大学 機能工学専攻 修士論文 (2005)
- [9] 2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会(立命館大学)、講演予稿集
29p-RD-8/III 寺田豊、伊藤統夫、石川博康、江川孝志
- [10] A. Watanabe, T. Takeuchi and K. Hirosawa, J. Cryst. Growth **128**, 391 (1993)
- [11] A. Ohtani, K.S. Stevens and R. Beresford, Appl. Phys. Lett. **65**, 61 (1994)
- [12] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. **66**, 2958 (1995).
- [13] M. Godlewski, J. P. Bergmann, B. Monemar, U. Rossner amd A. Barski, Appl. Phys. Lett. **69**, 2089 (1996).
- [14] J. M. Redwing, J. S. Flynn, M. A. Tischler, W. Mitzchel and A. Saxler : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 201 (1996).
- [15] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery and J. L. Rouviere : MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2**, Article 20. (1997).

第2章 MOVPE 法による GaN 系ヘテロエピタキシャル成長

- [16] H.P.D.Schenk, E. Feltin, M. Laugt, O. Tottereau, P. Vennegues and E. Dogheche, Appl. Phys. Lett. **83**, 5139 (2003).
- [17] K. Hirose, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1039 (1993).
- [18] T. Soga, S. Hattori, S. Sakai, M. Takeyasu, and M. Umeno, J. Appl. Phys. **57**, 4578 (1985).
- [19] A. Georgakilas and A. Christou, J. Appl. Phys. **76**, 7332 (1994)

第3章

GaN エピタキシャル層の特性評価

3.1 本研究におけるエピタキシャル層の結晶評価体系

半導体デバイスとして使用されるエピタキシャル薄膜の様々な特性は、デバイス特性に直結し、その安定性や信頼性などにも密接に関与してくる。そのためエピタキシャル薄膜の成長プロセス開発・製造においては、こうしたデバイス特性の要因となりうるエピタキシャル特性の評価と、その知見をもとにしたエピタキシャル薄膜の様々な特性制御が必要になってくる。

半導体デバイス特性を決める大きな要因としては、大きく分けるとマクロ的には表面や界面のモフォロジー、ミクロ的には不純物、転位や各種点欠陥などの結晶欠陥があげられる。これら进行评估する方法として主に以下の3つのアプローチがあげられる。

- ① 構造的評価方法・・・結晶の外観や光学顕微鏡観察をはじめとして、SEM、TEM などの電子顕微鏡観察(表面モフォロジー、エピ層の厚み)、AFM による原子レベルでの表面粗さ、X 線回折による結晶の完全性評価、等
- ② 不純物・組成評価方法・・・EPMA、ESCA、SIMS、X 線回折、Auger 分光法などによる不純物分析、等
- ③ 電気・光学的評価方法・・・Hall 測定、C-V 測定、PL 測定、DLTS 法、等

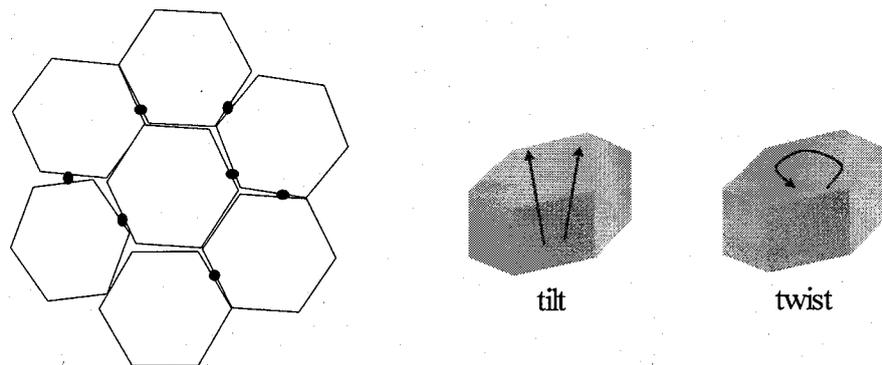
本章においては、本研究で使用したエピタキシャル薄膜の主な評価方法であるX線回折とそれによる結晶中の転位密度評価、DLTS法およびPL法による深い準位観測、Hall効果測定によるキャリア濃度、移動度の評価、C-V法によるキャリア濃度評価、についてその概要をまとめた。

3.2 X線回折法とこれを用いた結晶中の転位密度評価

結晶の構造解析に用いられる最も代表的な方法が X 線回折法である。これは基本的に、式 3.1 で示す Bragg の式による X 線回折条件に基づくものである。ここで λ は X 線の波長、 d は格子面間隔、 θ は X 線回折角を表す。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

測定は、X 線源、単色化用分光結晶、ゴニオメーター、検出器からなる装置で通常行われ、単結晶の結晶性を評価する場合は、選択したサンプルの結晶面の格子面間隔 d に対応する回折角 θ をもとに、サンプルのセッティング、ゴニオメーターの角度調整を行い、得られる最大強度のところを中心として、 ω を回転させて回折強度曲線を得る。これをロックンクカーブと呼ぶ。単結晶であるエピタキシャル層において、微結晶や転位などによる結晶の空間的な乱れ方に応じ、このロックンクカーブに広がりが生じ、この広がりを回折ピークの半値幅 (Full Width Half Maximum: FWHM) として結晶性の指標として用いている。GaN エピタキシャル層は、これまでも様々な基板上にエピタキシャル成長されているが、いかにウエハとエピ層との格子不整合の低減と、それに起因する転位の形成、導入を防ぐかが当初からの課題となっている。GaN 結晶はモザイク性を持ち、図 3.1 に示すようにカラム状結晶粒界が存在している。この粒界は成長条件によってお互い少しずつずれを生じており、結晶成長方向の角度のずれ (チルト) と面内における結晶粒の回転 (ツイスト) がある。



(a)カラム状結晶粒界のモデル (b)結晶粒のずれ(チルトおよびツイスト)

図 3.1 GaN 結晶のモザイク性を表すモデルと結晶のずれ方位

これらは、対称反射面である(0002)面および非対称反射面(10 $\bar{1}2$)面の X 線ロックンクカーブ半値幅に反映される[1,2]。さらに、これらの回折ピークがらせん転位密度、刃状転位密度と密接に関係するという報告もある[3,4]。ここでは、本研究で利用したチルト、ツイストかららせん転位密度、ツイストから刃状転位密度を求める方法について、その概要を述べる[4]。

Williamson と Hall は、対称反射面のいくつかに対しロックンクカーブの FWHM β を測定し、式 3.2 に従って、横軸 $\sin \theta / \lambda$ に対して縦軸 $\beta \omega \sin \theta / \lambda$ をプロットし直線でフィッティングした際の、傾きがチルト: α_{tilt} 、切片が Lateral correlation length: L を表すとしている。

$$\beta \omega \frac{\sin \theta}{\lambda} = \alpha_{\text{tilt}} \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{0.9}{2L} \quad (3.2)$$

らせん転位密度はこのチルトの値から

$$N_{\text{screw}} = \frac{\alpha_{\text{tilt}}^2}{4.35b_c^2} \quad (3.3)$$

ここで b_c は貫通転位のバーガスベクトルの大きさ $b_c = [0001]c$ ($= 0.5185\text{nm}$) に相当する。ただし、実際は Lateral correlation length が感度がないほど大きいため、Williamson-Hall プロットから求めたチルト α_{tilt} およびらせん転位密度 N_{screw} と、対称面の回折ピーク半値幅から求めたチルト α_{tilt} およびらせん転位密度 N_{screw} は、ほぼ同程度の結果になっている。

同様に、刃状転位の場合も、非対称面の回折ピーク半値幅からツイスト α_{twist} を求め、刃状転位密度 N_{edge} は式 3.4 で表される。

$$N_{\text{edge}} = \frac{\alpha_{\text{twist}}^2}{4.35b_{\text{edge}}^2} \quad (3.4)$$

ここで b_{edge} は刃状転位のバーガスベクトルの大きさ $b_{edge} = 1/3 [1\bar{1}20]$ ($= 0.3189\text{nm}$) に相当する。

本研究においては以上の手法を用いて、(0004)面のロッキングカーブ半値幅より式 3.3 を用いてらせん転位密度を、(1000)面のロッキングカーブ半値幅より式 3.4 を用いて刃状転位密度を求めた。

3.3 Hall 効果測定

一般に半導体材料の電気特性として基本的なものとしては、抵抗率、キャリア濃度、移動度があげられる。これらは不純物や結晶欠陥などが左右し、デバイス化した場合にも応用上、重要な項目である。ここでは、Hall 効果によるキャリア濃度と移動度の評価についてその概要を述べる。本研究においては、キャリア濃度および移動度について、その温度特性も含めてエピタキシャル層の各種成長条件の違いや基板材料の違いによる影響の調査を行った。

3.3.1 Van der Pauw 法によるキャリア濃度および移動度の評価

測定する半導体サンプルに、x方向に電流 I を流し、電流と直交するy方向の磁界を印加した場合、ローレンツ力と電界の力が平衡して、z方向に電圧 V_H が生じる。これが Hall 効果である。

この時の電位差 V_H は Hall 電圧と呼ばれ、次式で表される。

$$V_H = \frac{R_H I B}{d} \quad (3.5)$$

ここで、 q は電荷素量、 d は磁場方向の試料厚み $d(\text{cm})$ を表す。 R_H と導電率 σ の積は、Hall係数と呼ばれ、式 3.6 で表される。 R_H と導電率の積は Hall 移動度と呼ばれ、式 3.7 で表される。

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (3.6)$$

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (3.7)$$

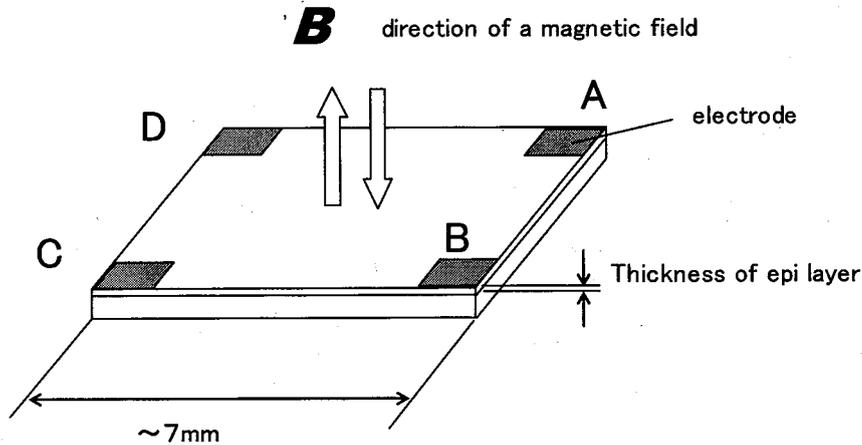


図 3.2 Hall 効果測定用サンプルの試料形状

Van der Pauw 法においては、図 3.2 のような正形状に切り出したサンプルを測定に供した。抵抗率測定では、一辺の電極間に極性を変えて電流を流し、残りの電極間に発生する電圧を測定し、仮の抵抗 ρ を求める。この操作を4辺について行う。算出方法は、以下のようなになる[5]。例えば AB 間に極性が+の電流値 I を流した際の CD 間の電圧を $V_{CD}(+)$ とし、電流の極性が-の場合は $V_{CD}(-)$ とする。その場合、実用単位の抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$) は、式 3.8、および式 3.9 で与えられる。

$$\rho_A = \frac{\pi t}{I \ln 2} f \left[\frac{V_{CD(+)} + V_{DA(+)} - V_{CD(-)} - V_{DA(-)}}{4} \right] \quad (3.8)$$

第3章 GaN エピタキシャル層の特性評価

$$\rho_B = \frac{\pi t}{I \ln 2} f \left[\frac{V_{AB(+)} + V_{BC(+)} - V_{AB(-)} - V_{BC(-)}}{4} \right] \quad (3.9)$$

ここで、 t : 試料の厚み、 f : 補正係数である。 ρ は式 3.10 のように、平均値を取って算出した。なお、導電率 σ は抵抗率の逆数を取った。

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (3.10)$$

つぎに、以下の手順で Hall 係数 R_H を求める。(実用単位系)

$$R_{HC} = \frac{2.5 \times 10^7}{B} [V_{DB(+,+)} + V_{DB(-,+)} - V_{DB(-,-)} - V_{DB(+,-)}] \quad (\text{cm}^3 \text{C}^{-1}) \quad (3.11)$$

$$R_{HD} = \frac{2.5 \times 10^7}{B} [V_{AC(+,+)} + V_{AC(-,+)} - V_{AC(-,-)} - V_{AC(+,-)}] \quad (\text{cm}^3 \text{C}^{-1}) \quad (3.12)$$

ここで括弧内の符号はそれぞれ電流並びに磁場の極性を表す。Hall 係数 R_H は両者の平均から算出し、キャリア濃度 n は式 3.14 より算出した。

$$R_H = \frac{R_{HC} + R_{HD}}{2} \quad (3.13)$$

$$n = \frac{1}{q R_H} \quad (3.14)$$

また、Hall 移動度 μ_H は、先に求めた導電率と上記の R_H から式 3.15 によって、算出した。

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (3.15)$$

実際に測定に供した試料は、標準的には $7 \times 7 \text{mm}$ の正方形に切り出し、Ti/Al (25nm/100nm) の電極を試料の4つの角に蒸着し、窒素雰囲気中 800°C 、30 秒の合金化アニールを経てオーミックコンタクトを作製した。電極を作製する際の注意事項としては、基板が絶縁体のサファイア基板を使用している場合は問題とならないが、本研究のように

Si 基板を使用している際は、基板が導電性であるため、電極が側面側にはみ出して基板を介して測定電流が流れないように、やや試料の内側に電極を作製する必要がある。

磁場強度は4kGauss とし、測定は通常の場合は、室温と液体窒素中で行い、温度特性を評価する際にはクライオスタットを用いて10~300K の範囲で 10deg 毎に測定を行った。

3.4 C-V 法によるキャリア濃度測定

キャリア濃度測定は、前節で述べた Hall 効果による方法で求まるが、本研究では、後述する容量 DLTS 測定用にショットキー接合を施した試料を作製し、C-V 法によるキャリア濃度も求まることから、この方法でもキャリア濃度を求めている。

3.4.1 C-V 法の原理

n型半導体表面に金やアルミなどの金属を接合させると、熱平衡状態では両者のフェルミレベルが一致するように、バンドの曲がりが生じる。このような接合をショットキー障壁と呼び、オーミック電極を対局に設けることでショットキーダイオードを形成することができる。C-V 法は、このショットキーダイオードの空乏層の静電容量のバイアス電圧依存性を測定し、キャリア濃度を求める方法である。

まず、図 3.3 において、 ϕ_{Bn} は金属とn型半導体間のバリアハイト、 V_{bi} は内蔵電位であるが、フェルミ準位と伝導帯 E_c のエネルギー差 V_n 分だけバリアハイトよりも小さく、

$$V_{bi} = \phi_{Bn} - V_n \quad (3.16)$$

となる。図 3.3 はショットキーダイオードのメタル側にマイナス、すなわち逆バイアス V_R をかけた場合のバンド図であり、空乏層幅は電圧により次式のように変化する。

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_d}(V_{bi} - V_R)} \quad (3.17)$$

第3章 GaN エピタキシャル層の特性評価

ここで、 ϵ_s は誘電率、 q は単位電荷素量、 N_d はドナー濃度を表す。
また、空乏層の静電容量 C は、次式 (3.18) で与えられ、

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V_R)}} = \frac{\epsilon_s}{W} \quad (3.18)$$

空乏層幅 W は、静電容量 C から直ちに求まる。

$$W = \frac{\epsilon_s}{C} \quad (3.19)$$

従って、バイアス電圧 V_R を変えることで、空乏層幅 W を変えることができるので、静電容量 C の逆数の2乗とバイアス電圧 V の微分値、すなわちプロットの傾きから空乏層 W の位置でのドナー濃度 N_d を求めることができる。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V_R)}{q\epsilon_s N_d} \quad (3.20)$$

$$N_d = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[\frac{-1}{d(1/C^2)/dV} \right] \quad (3.21)$$

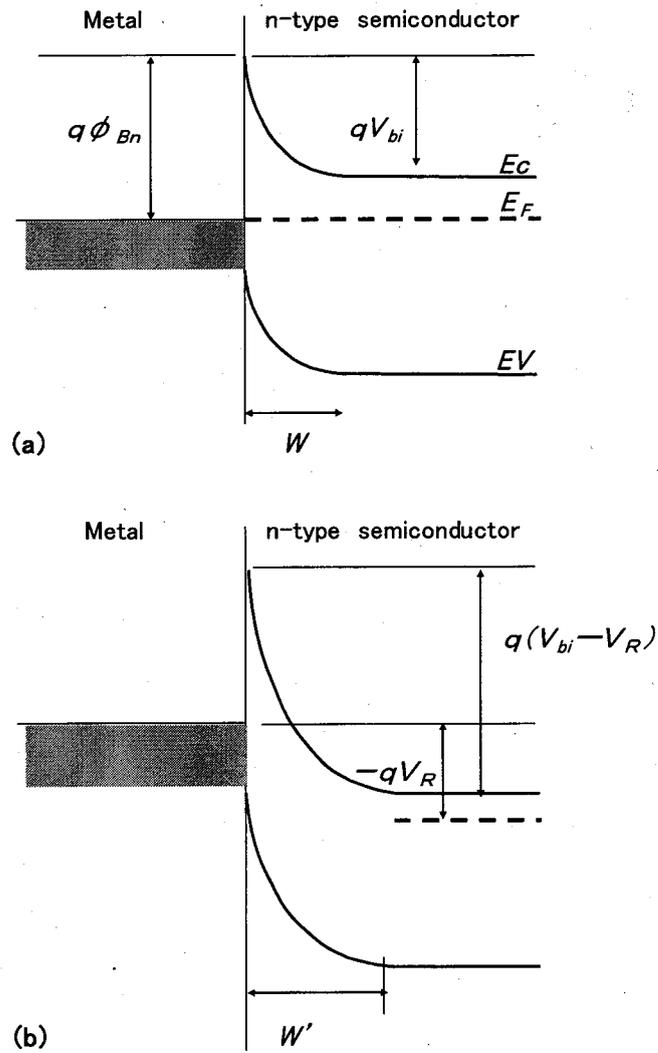


図 3.3 ショットキー接合のバンドダイアグラム

(a) 熱平衡状態 ($V_R = 0$) (b) 逆バイアス V_R 印加時

3.4.2 ショットキーダイオードの作製方法

C-V 法によるキャリア濃度の測定は、3.5 節で後述する DLTS 測定装置内で DLTS 測定の一環として行った。そのため、DLTS 測定用サンプルの作製が、この場合、C-V 法測定用のサンプルも兼用することになる。

サンプルは、エピタキシャル層のウエハから 7~10mm 程度の大きさに切り出し、電極を蒸着するプロセスを施した。図 3.4 にサンプルの構造断面図を示す。ショットキー電極には

Pd/Ti/Au、オーミック電極には Ti/Al を使い、電極サイズと形状は、ショットキー電極： ϕ 400 μ m、オーミック電極は内径 500 μ m のリング形状とした。なお、オーミック電極のコンタクトアニールは、800°C で 30 秒とした。また、サンプルの保護膜として EB 蒸着により SiO₂ 膜を堆積させた。

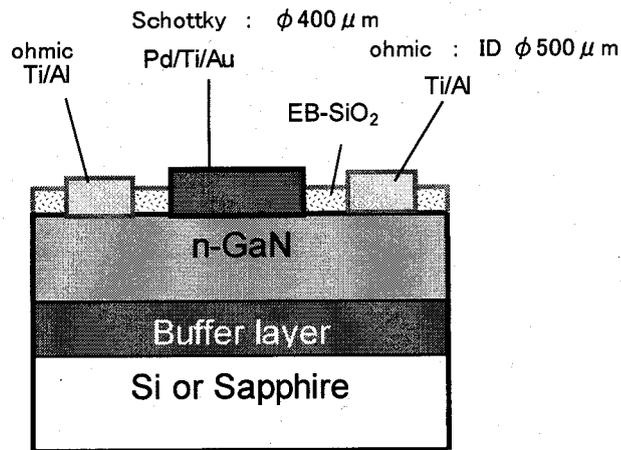


図 3.4 ショットキーダイオードの断面模式図

3.5 DLTS 法による深い準位の評価

3.5.1 はじめに

半導体デバイス、とりわけ電子デバイスにおいて、各種デバイス特性を向上させデバイスの安定性や信頼性を高めるためには、より完全性の高い結晶成長やプロセス技術の精度向上が求められる。その中で、ドナーやアクセプターとなる不純物元素のみならず、キャリアのトラップとして作用するような結晶中の欠陥についての評価と精度良い制御が必要となっている。Deep Level Transient Spectroscopy(DLTS)法は、1974年、Bell 研の D.V.Lang が提案した方法であり、基本的には欠陥(トラップ)からの電子あるいはホール放出による荷電状態の時間的変化すなわち過渡応答を、pn接合またはショットキー接合中の空乏層容量変化として検出するものである[5]。空乏層の厚みはキャリア濃度に依存するものの、数 μ m 程度までの評価領域を持つことになり、エピ膜など薄膜やバルク表面の評価に適している。今日、この DLTS 法は重要な評価技術として定着し、半導体の深

い準位のみならず材料評価、プロセス開発に数多くの研究者らにより様々な現象の解明に用いられ、有用な役割を果たしている。

DLTS 法の主な特長を以下に示す。

① スペクトロスコピックな性質

異なったトラップの存在をピーク温度の違いとして識別可能。

② 高感度

重み関数を接合容量の過渡応答にかけ、その後フィルタリングにより高い S/N 比が達成されている。トラップ濃度がドーパント濃度に比べて十分小さい場合にその特徴を発揮。

③ 多数・少数キャリアトラップの区別

多数キャリアと少数キャリアトラップに対する接合容量の過渡応答は、信号の符号の違いとして現れる。

3.5.2 DLTS 法

3.5.2.1 空乏層容量

3.5.2.1-1. 定常状態

p^+n 接合、またはn型半導体の仕事関数より大きな仕事関数を持つ金属を接合した n-ショットキー接合のn側のエネルギーバンド図と空間電荷分布の状態を図に示す。n側に伸びた空乏層では、電子放出過程のみとなり、定常状態では電子放出過程が支配的な場合、

$$n_t = N_t \exp(-e_n t) \quad (3.22)$$

より、 $n_t=0$ となる。

n_t :トラップでの電子濃度 N_t :トラップ濃度 e_n :熱的電子放出割合

中性領域では電子放出と電子捕獲の両過程が進行し、 $n_t=N_t$ となる。空乏層内でも、フェルミ準位とトラップ準位が公差する位置 x_p と空乏層端 x_f の間では、トラップは電子を捕獲したままである。この間隔 λ はバイアス電圧によらず、深さ方向に均一であり、

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\varepsilon(E_f - E_t)}{qN_d}} \quad (3.23)$$

ε : 誘電率、 E_f :フェルミ準位

となる。

微小交流電流を印加すると、交流電圧変化に対応する空間電荷の変化分が空乏層端と x_r と x_r に現れる。空乏層端における空間電荷の変化は、電子の移動によるが、 x_r での変化はトラップからの電子放出・捕獲による。 x_r での電子の放出・捕獲が追従できないほど周波数が高いとすると、空間電荷の変化は空乏層のみに現れる。その時の空乏層容量は、

$$C = \frac{\varepsilon A}{x_r} \quad (3.24)$$

で与えられ、空乏層幅 x_r をもつ平行板コンデンサ容量と等価である。

A: 接合面積 x_r は空間電荷分布によってきまり、逆方向バイアス電圧 V の増加とともに空乏層幅は増加する。 $N_t \ll N_d$ のときは、C-V 特性から次式からドーパント濃度 N_s の深さプロファイルを求めることができる。

$$N_s(x_r) = -\frac{C^3 \Delta V}{q\varepsilon A \Delta C}, \quad x_r = \frac{\varepsilon A}{C} \quad (3.25)$$

3.5.2.1-2 過渡応答

p^+n 接合、 n -ショットキー接合を、空乏層、 λ 領域および中性領域に分けて示したモデルを、図 3.5 に示す。

逆バイアス V_r を印加し、到達した定常状態(a)

逆バイアスで定常状態に達した後、浅い逆バイアス V_p を印可後の定常状態(b)

再度、深い逆バイアスを印加した状態(c)

空乏層が伸びるため、 $x_{fp} \sim x_{fr}$ の間でトラップからの電子放出が起き、空乏層は減少し、接合容量が増加する。このとき、 $N_t \ll N_d - N_a$ の場合、

$$C = C_\infty - \Delta C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{1}{e_n} \quad (3.26)$$

となり、時定数 τ で指数応答を表す。 C_∞ は定常状態の容量である。

過渡応答変化幅 ΔC はトラップ濃度ともに大きくなり、

$$\Delta C = \frac{1}{N_s(x_{r\infty})} \int_{x_{fp}}^{x_{fr}} N_t(x) x dx \frac{C_\infty^3}{\epsilon^2 A^2} \quad (3.27)$$

で与えられる。 $x_{r\infty}$ は、 V_r 印加後定常状態での空乏層幅である。 $N_t(x)$ が一定の時、式(3.21)は積分できて

$$\Delta C = \frac{N_t}{N_s(x_{r\infty})} \frac{1}{2} (x_{fr}^2 - x_{fp}^2) \frac{C_\infty^3}{\epsilon^2 A^2} \quad (3.28)$$

また、 λ 領域を考慮に入れない ($\lambda \ll x_r$) とき、 $x_{fr} = x_r$ かつ $x_{fp} = x_p = 0$ とすると、(3.22)式は

$$\Delta C = C_\infty \frac{N_t}{2N_s} \quad (3.29)$$

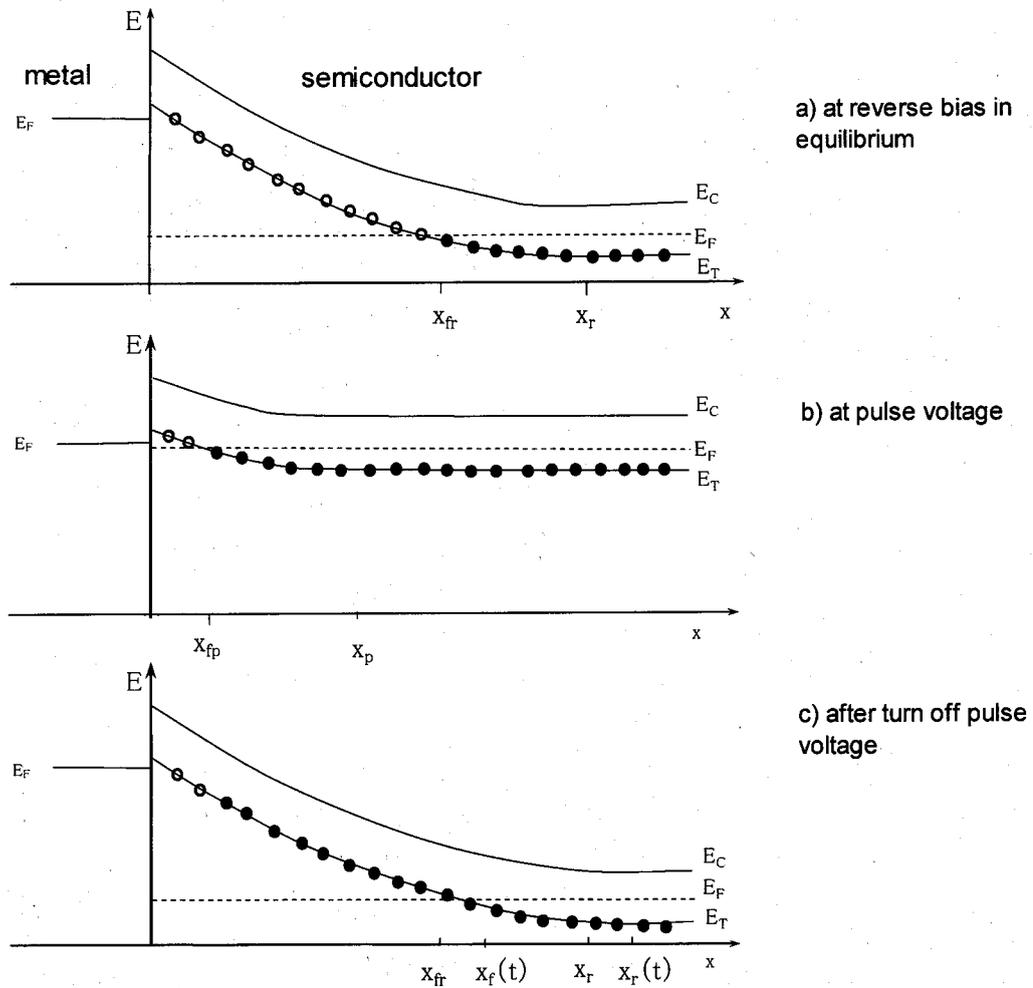


図 3.5 ショットキーダイオードのバンドダイアグラム

このように逆バイアス印加後の容量の過渡応答を測定する事で、過渡応答からトラップからの電子放出時定数が求まり、過渡応答の全変化幅からトラップ濃度が得られる。温度挿引により温度を変えて容量過渡応答過程を測定すると、時定数の温度依存性が得られ、トラップ準位と捕獲断面積が求まる。

これらの観測領域は、空乏層の広がりできまり、ドーパント濃度、ダイオードの耐圧に関係し、表面より数 μm 程度までとなる。対象となる材料の厚みが薄い場合、空乏層の厚みと材料の厚み、多層膜エピの場合はその構造とを考慮しながら、サンプルの準備や測定を実施していく必要がある。

3.5.2.2 DLTS 法の概念

以上に示したように温度を一定にした状態で、単一のバイアスパルスによる接合容量の過渡応答測定を行っていたものを、いくつかの温度で測定することによりトラップ準位が求まる。これとは別に繰り返しバイアスパルスを加えながらトラップによるキャリアの捕獲・放出を繰り返しつつ温度掃引を行う。温度を上げながら繰り返しバイアスパルスを印加したときの接合容量の過渡応答の時定数変化を示す。低温ではキャリアの放出割合は低く、過渡応答の時定数は長い。温度上昇と共に時定数は短くなる。DLTS 法の基本としては、容量過渡応答の時定数変化を時刻 t_1 と t_2 の容量差 $S(T) = C(t_1) - C(t_2)$ として測定する。低温側と高温側で $S(T) = 0$ となるが、その間の温度である値を持つ。

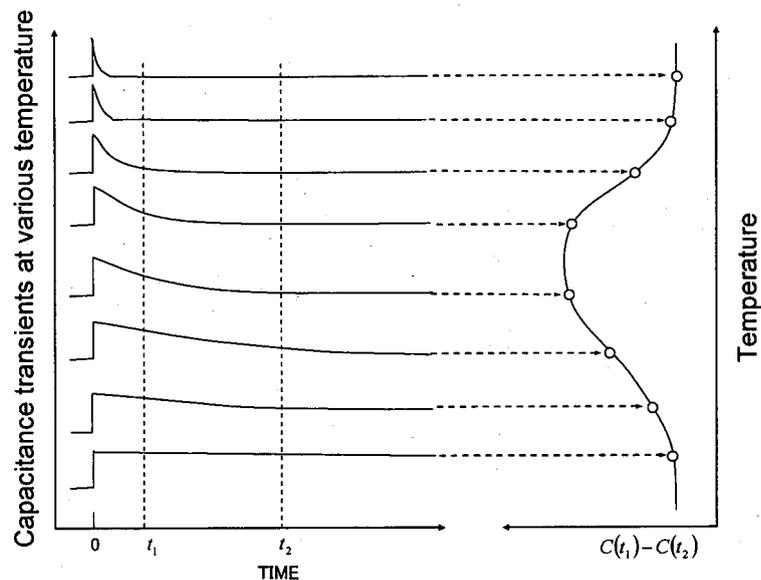


図 3.6 DLTS の基本的な考え方 (rate window を使用する従来法)

$$S(T) = -\Delta C \left\{ \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \right\} \quad (3.30)$$

これを τ で微分してゼロとおくと、 $S(T)$ の最大条件がひとつあり、

$$\tau_{\max} = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1}{t_2}} \quad (3.31)$$

その時の最大値は

$$S(T_{\max}) = -\Delta C \left\{ \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{\frac{t_1}{t_1 - t_2}} - \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{\frac{t_2}{t_1 - t_2}} \right\} \quad (3.32)$$

となり、 t_1 , t_2 を与えて τ_{\max} を設定し $S(T)$ を測定すると、過渡応答の時定数が τ_{\max} となる温度 T_{\max} で $S(T)$ はピークとなる。異なる τ_{\max} を設定すると、対応して異なるピーク温度 T_{\max} が得られ、トラップのエネルギー準位と捕獲断面積を求めることができる。また $S(T)$ のピーク値から式(17)を用いて ΔC が計算でき、これからトラップ濃度を算出する。トラップ準位は放出時定数 τ の温度依存性から、またトラップ濃度は過渡応答の振幅 ΔC と定常値 C_{∞} から評価される。

このように DLTS 法の基本としてはトラップからの電子(正孔)放出による容量過渡応答である。微小容量過渡応答の検出感度を上げるため、検出に対してこれまで様々な重み関数を用いる手法が取り入れられている。

3.5.3 DLTS 測定システム

3.5.3.1 DL8000 の特徴

本研究で使用した DL8000 は、原理的には従来の装置と同じであるが、各温度での放出時定数とトランジェントの強度は、容量のトランジェント信号のフーリエ級数への展開と重み関数を用いた解析により決定されている。初期の頃の DLTS 装置では以下のような様々な問題に接していたが、現在ではコンピュータとデジタルデータ処理の進歩により解決されてきている。

通常、DLTS ではトラップからのキャリア放出に基づく容量変化が指数関数の時、初めてそのトラップ濃度などを正しく評価できるが、以下のような場合に指数関数性は悪化

する。

- ・ 隣接した二つ以上のトラップがある場合・・・ダブルピーク、ダブルトランジエント
- ・ 表面準位などのブロードなバックグラウンド上にバルクトラップがある場合
- ・ トラップ濃度が非常に多い場合・・・ N_t と N_s が同程度存在
- ・ N/S が悪い場合

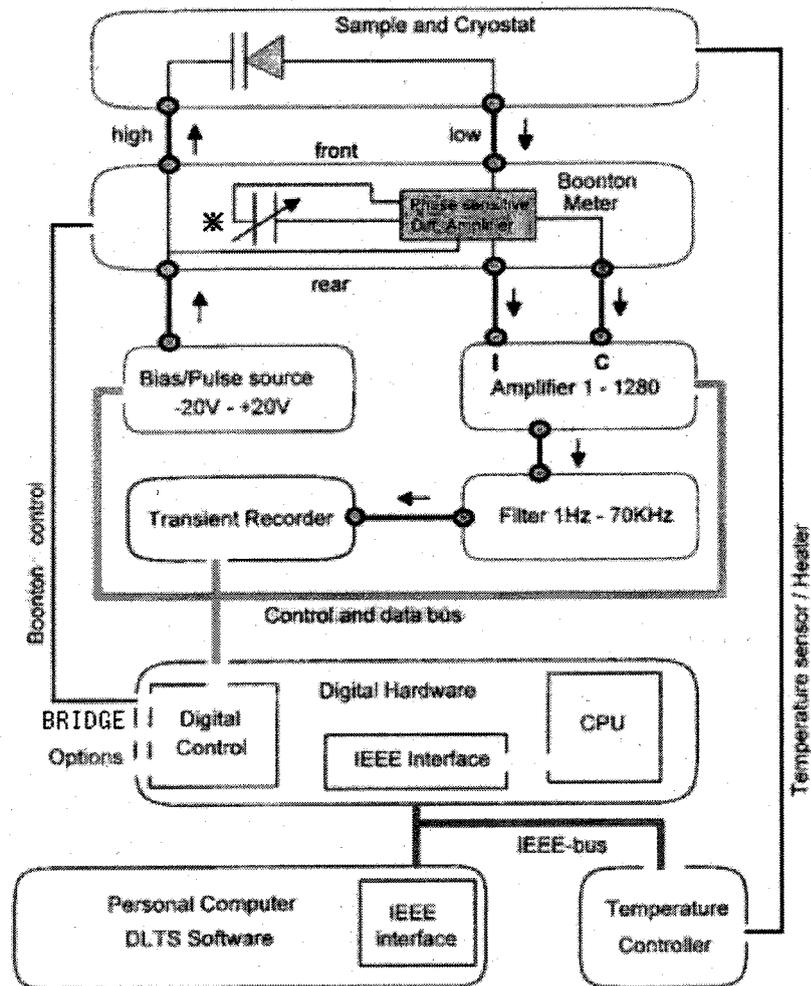
従来型の DLTS 法では図 3.6 に示すように、 t_2-t_1 という時間 (rate window) を定義し、その間の容量変化 $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$ を計測し、解析に供していた。しかし、ある二つの時刻 t_1, t_2 の容量変化を測定するのみで、その指数関数性評価までは行っておらず、ピーク濃度が算出されても、その信頼性まで評価できなかった。

DL8000 では2点間の容量変化だけでなく、容量変化曲線をフーリエ級数に展開して温度掃引しながら各温度で記録し、その容量変化曲線中の周波数成分をいくつかの重み関数を用いて取り出すことにより、 $T_{max}-e_n$ の組合せを重み関数の数の分だけ得ることができ、これらのアーレニウスプロットから深い準位の深さと捕獲断面積を求めている。従って、従来型のように何度も温度掃引をする必要が無く、一度の温度掃引でエネルギートラップを決定することができる。

DLTS 法に限ったことではないが、このようにコンピュータの発達に伴い、DLTS 法が提案された初期の頃 (この場合は1970年代前半) に比較すると、データの収集、計算、解析が格段に精度良く簡単に実施できるようになっている。

3.5.3.2 重み関数について

従来型の DLTS 装置は、重み関数を用いた解析を使うため、重み関数を発生させるための装置上の機構が組み込まれるなどハードウェア上での解析が行われていたが、本 DL8000 などのコンピュータを解析に用いている装置 (図 3.7 にブロック図を示す) では、ソフトウェア上で重み関数を使用することができる。そのため、従来では限定された種類のための重み関数しか対応できなかったが、今日では数十種類 (本装置 DL8000 では28種) の重み関数を用い、一度の温度掃引で28種の温度・時定数の組合せを求め、アーレニウスプロットに使用することができる。そのため、分解能、S/N 比の向上とともに、測定の簡便性向上に多いに役立っている。



※ Capacitance Compensation

図 3.7 DL8000 のブロックダイアグラム[7]

以上、DLTS 法の概要および本研究で用いた装置の特徴について述べた。DLTS 法で検出される信号と欠陥との対応には、過去の報告例も含めた膨大な実験データの集積が必要であり、深い準位、トラップが何に起因するかを検討することが、各種材料で進められてきている。

3.6 フォトルミネッセンス (Photoluminescence; PL) 法

3.6.1 はじめに

半導体結晶の不純物や結晶欠陥は、伝導帯と価電子帯間の禁制帯中にエネルギー準位を形成し、これらの準位と伝導帯または価電子帯間、さらには欠陥の形成する準位同士間で、光吸収や再結合発光などの光学的な遷移を生じる。従って、これらを観察・評価することで欠陥などの種類や定量的な評価を可能にしている。フォトルミネッセンス法は、再結合発光の遷移プロセスを利用するものであり、また原理的には試料に対して電極作製や研磨などを必要としない、非破壊検査法でもある。

本研究においては後述するイエロールミネッセンス (YL) に代表される深い準位を介した発光の評価により、試料間のそれらの濃度についての評価を実施した。

3.6.2 フォトルミネッセンスの原理について

半導体結晶に光を照射すると、結晶から光が放出される現象が見られる。これをフォトルミネッセンスと呼び、結晶の様々な性質が反映される。この PL 光の解析から結晶の評価を行う手法が PL 法である。

半導体結晶に禁制帯幅より大きいエネルギーの光を照射すると、伝導帯および価電子帯に過剰な電子・正孔が生成され、これらは再結合によって元の熱的平衡状態にもどるが、その際の電子遷移の過程が様々な発光再結合過程を取った場合、PL 光が放出される。その発光再結合過程としては、図 3.8 に示すように、(a)バンド間発光、(b)自由励起子発光、(c)束縛励起子発光、(d)ドナー-価電子帯発光、(e)伝導帯-ドナー発光、(f) DA ペア発光がある。

バンド間発光はバンド間の遷移で、伝導帯の自由電子と価電子帯の自由正孔間の再結合過程である。(f) のドナーアクセプタペア (DA) 発光と呼ばれる遷移で、ドナーに捕獲された電子とアクセプターに捕獲された正孔との再結合過程で、この場合、発光エネルギー $h\nu$ は、次式で表される。

$$h\nu = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon_s r} - \frac{e^2 b}{\epsilon_s r^6} \quad (3.33)$$

ここで E_g 、 E_a 、 E_d はそれぞれ禁制帯幅、アクセプター・ドナーの活性化エネルギーで、 ϵ_s は誘電率、 r はドナー・アクセプター間距離、 b は定数である。ドナーとアクセプターは結晶格子中で占める位置が決まっているとすると、 r はとびとびの値となるため、これに対応して一般に発光スペクトルは多くの細線状のスペクトルから構成される。しかし、通常のペア発光では r がおおきいため、広い半値幅を持つ発光バントして観測される。

本研究で主に解析のために取り上げた GaN の Yellow luminescence (YL) 発光は、後述するように GaN 中の深い準位を介したドナー・アクセプター間発光として考えられており、ここではバンド端発光強度 I_{BE} と YL 発光強度 I_{YL} との比に関して種々の条件下での変化を観測し、深い準位の挙動について調査した。

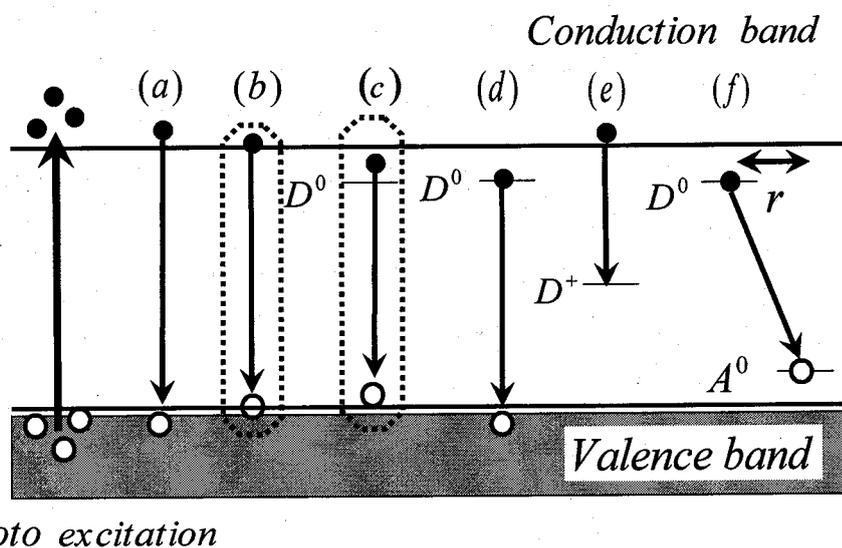
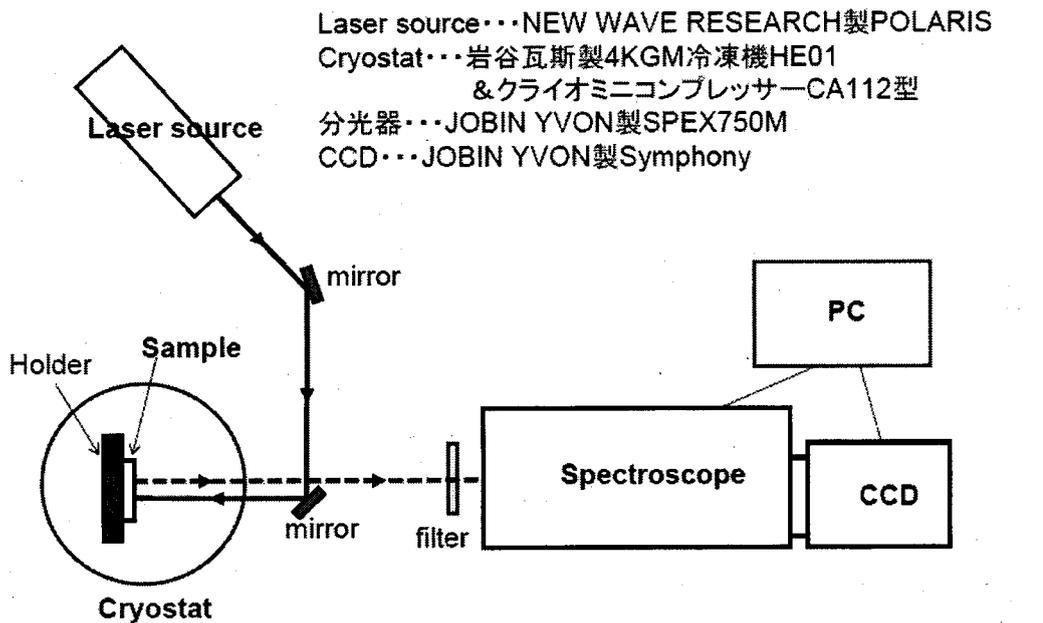


図 3.8 半導体結晶における様々な発光再結合過程の模式図
 (a)バンド間発光、(b)自由励起子発光、(c)束縛励起子発光、
 (d)ドナー-価電子帯発光、(e)伝導帯-ドナー発光、(f)D-A ペア発光

3.6.3 本研究で用いた装置構成

図 3.9 に本研究で用いた PL スペクトル測定装置の構成を示す。装置構成は、励起光源部、試料を装着するクライオスタット、分光器、検出部、信号処理部、システム制御・データ処理部から成っている。

励起光源としては、Nd:YAG パルスレーザーの波長変換による4次高調波で波長は266nm を使い、PL 光はレンズにより集光し、光学フィルターを通して分光器に導入し、検出器としては液体窒素で冷却した CCD を使用した。



Schematic Diagram of Photoluminescence Measurement

図 3.9 本研究で用いた PL 測定装置の構成図

3.7 デバイス特性評価

MOVPE 法により作製した GaN 薄膜の評価として、実際に電子デバイスのひとつである High Electron Mobility Transistor : HEMT の構造を作製し、基板種別のデバイス特性の比較を行った。HEMT は、AlGaIn/GaN のようなヘテロ接合を作製すると、GaN 結晶の内部ではc軸方向の自発分極が、AlGaIn 結晶中ではヘテロ接合による歪みでピエゾ分極が発生し、界面に発生した固定電荷によって、GaN 内部に高濃度の2次元電子ガス(two-dimensional electron gas; 2DEG)が誘発される。この2DEG が、高濃度で高い移動度を示すことが、GaN 系 HEMT の特徴にもなっている。

本研究に置いては、この HEMT のチャンネル層近傍の構造、エピ条件をそろえて、基板やバッファ層の構造、エピ条件を引き継いだ状態のノンドープの GaN 層に HEMT 構造と同じ AlGaIn 層のヘテロ接合を作製し、各種特性に加えデバイス特性についても比較を行ってみた。

第3章 参考文献

- [1] 「Ⅲ族窒化物半導体」、赤崎勇編著、培風館(1999)
- [2] B.Heying, X.H.Wu, S.Keller, D.Kapolnek, B.P.Keller, S.P.DenBaars, and J.S.Speck, Appl. Phys. Lett. **68**, 643 (1996).
- [3] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel, Appl. Phys. Lett. **77**, 2145,(2000).
- [4] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albraecht, and H. P. Strunk, Philosophical Mag. **77**, 1013 (1998).
- [5] Annual Book of ASTM Standards, F76-86, Vol.10.05 (1991)117.
- [6] D. V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).
- [7] 宇佐美晶、徳田豊、半導体デバイス工程評価技術、リアライズ社(1990)p357 以降
- [8] DL8000 nanometrics社 DLTS 解説書
- [9] 「DLTS の原理とその応用」、徳田豊、東海地区応用物理学会セミナー(2005),p89
- [10] 「半導体評価技術」、河東田 隆、産業図書(1989).
- [11] 「X線結晶解析の手引き」、櫻井敏雄、裳華房(1983).
- [12] パナリティカル, private communication (2007).

