

### GaAs(111)B 面基板上への GaN 層の形成

柴崎, 佑貴 / SHIBASAKI, Yuki

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014178>

# GaAs(111)B面基板上への GaN層の形成

THE GROWTH OF THE GaN-LAYER TO THE GaAs(111)B SUBSTRATE

柴崎 佑貴

Yuki SHIBASAKI

指導教員 栗山 一男

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

GaN is a useful device for the ultra-violet semiconductor laser. Generally, sapphire has been used for a substrate material of GaN. However, sapphire is not suitable for processing because of the large lattice mismatch between GaN and sapphire substrates. Sapphire is also more expensive than GaAs substrate. We try a new growth method of GaN-layer by annealing the GaAs substrate. The surface layer of GaAs(111)B wafers is converted into GaN by annealing at 770 °C for 10 min under NH<sub>3</sub> gas flow. From the result of laser Raman measurements and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), GaN-layer is formed on the GaAs(111)B substrate .

**Key Words** : Gallium Arsenide Substrate, Gallium Nitride, annealing, Ammonia gas

## 1. 序論

ワイドギャップⅢ族窒化物半導体は、物性的にも応用上も、近年特に脚光を浴びている。このうち、BNを除くAlN、GaN、InNはいずれも室温大気圧における安定な結晶構造ウルツ鉱型の直接遷移型半導体である。また、同一結晶構造どうしでは混晶の作成も可能で、それらもすべて直接遷移であることから、特に短波長光源や耐環境デバイスなどへの応用が期待されている。

Ⅲ族窒化物半導体の代表格である GaN は、室温におけるバンドギャップが約 3.4eV で、化学的にも安定であることから、青色・紫外領域の発光デバイスへの応用が期待され、はやくから結晶成長の研究が行われてきた。また、熱伝導率が GaAs や ZnSe に比べて大きく、電子の飽和ドリフト速度も大きく、高温エレクトロニクス、耐放射線デバイスなどへの応用も注目されている。

しかし、GaN は窒素の平衡蒸気圧が 20°C で 63.2MPa と極めて高いため、融液からのバルク結晶の作成は極めて困難で、またヘテロエピタキシャル成長においても格子整合する基板がなく、物性定数やデバイス应用到に十分な単結晶を得ることは困難である。1969年のVPE法による単結晶薄膜の作成につづき、1970年代初期の金属-絶縁体-半導体からなる3層構造のMetal-Insulator-Semiconductor構造LEDの発表などに刺激され、1970年代に研究が急速に活発になった。

近年の携帯電話の爆発的普及に代表されるように、社

会の情報化が急速に進んでいる。また、パソコンに代表されるコンピューターは、生活の隅々にまで浸透している。それに伴い、それらを支える半導体デバイスにおいては、これまでの高速化に加え、多様な機能が要求され始めている[1]。例えば、シリコンやガリウム砒素では実現できない機能として、温度の高い環境で動作、高周波で大きな出力、紫外領域の発光ダイオードなどが必要である。このような要求を満足する材料として、窒化ガリウム(GaN)に代表される窒化物半導体が注目されている。また近年、情報記録密度の増大に伴い、様々な高密度記録媒体の開発が盛んであるが、特に注目を集めているのが青紫色レーザーである。波長650nmの赤色レーザーが使われるDVDの記録容量は4.7GBであるが、この容量をさらに上げるためにはレーザー波長を短くする必要がある。波長400nmの青紫色レーザーが得られれば5倍以上の情報記録容量を有する次世代DVDが実現出来るため、青紫色レーザーの開発が精力的に行われている。この青紫色レーザーには一般にGaNをベースとした窒化物系化合物半導体が採用されている。GaNの基板は主にサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いたヘテロエピタキシャル成長によるものが知られているがサファイア基板には、3つの問題点がある。1つ目は異種材料上での成長(格子定数差:16%、熱膨張係数差:25.5%)のため、転位欠陥密度(10<sup>8</sup>~10<sup>10</sup>cm<sup>-2</sup>)が大きく、レーザー寿命が短くなってしまうことである。2つ目はサファイア基板では、劈開が困難で

あるということである。3つ目はサファイア基板が絶縁性であるため、片面に2電極を形成する必要がある、電極部分だけチップサイズが余分に大きくなってしまいうことである。

格子欠陥は主にサファイア基板との界面に存在していることから成長初期過程に窒化やバッファ層を堆積させ、格子不整合を緩和させるなどの処理が重要となる。これらの点を考慮して、ガリウムヒ素(111)面単結晶基板上を用いた窒化ガリウムの成長を検討した。GaNの基板にガリウムヒ素を用いる利点はGaNとGaAsの熱膨張係数の差が $1.27 \times 10^{-6}/K$ と近いということと、GaAs(111)B面がアニールするとヒ素が析出しやすく、窒素と置換することが容易であるということである。

本研究では、GaAs(111)B面をアンモニア雰囲気中で熱処理し、As(ヒ素)とN(窒素)を置換させ、GaN層を形成することを目的とする。

## 2. 作製方法

出発材料はアンドープのGaAs単結晶(テクノケミックス製)を用いた。サイズは $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ である。まずGaAs基板をアセトン、メタノール中でそれぞれ5分間電波洗浄し、エアージェットで乾燥させる。次に、GaAs基板を石英ボート中に設置し、反応管内に挿入する。反応管内を10分間真空ポンプで真空排気し、その後反応管内に窒素ガスを30分間流す。炉に通電して窒化温度の $720^\circ\text{C}$ と $770^\circ\text{C}$ まで昇温する。窒素ガスを止め、アンモニアガスを流量 $200\text{ sccm}$ で流入させる。窒化温度、流量を保持したまま、それぞれ15分と10分アニールする。アニール終了後、アンモニアガスを止め、窒素ガスを流入させる。システム系統内が $100^\circ\text{C}$ 以下まで自然降温するまで窒素ガスを流入させる。窒素ガスを止め、反応管から試料を取り出す。その後、レーザーラマン分光法、ラザフォード後方散乱測定(RBS)、フォトルミネッセンス測定(PL)を用いて、作製した試料を評価する。

## 3. レーザーラマン測定

作製した試料をレーザーラマン分光測定により評価した。測定結果はそれぞれ $720^\circ\text{C}$ で15分間アニールした試料を図1に示し、 $770^\circ\text{C}$ で10分間アニールした試料を図2に示す。

図1と図2のラマンスペクトルを比較してみると、図2の試料のラマンスペクトルがヒ素のピークが弱く、GaNのピークが強く出ていることがわかる。 $770^\circ\text{C}$ で10分間アニールした試料からは、GaNのラマンピークである $A_1(\text{TO})$ モード、 $E_1(\text{TO})$ モード、 $E_2^{\text{H}}$ モード、 $A_1(\text{LO})$ モードがそれぞれ $430\text{ cm}^{-1}$ 、 $540\text{ cm}^{-1}$ 、 $561\text{ cm}^{-1}$ 、 $737\text{ cm}^{-1}$ で観測されている。このことから、GaAs基板上に作製された試料は多結晶のGaNであると考えられる[8]。

また、ここにレーザーラマンスペクトルの記載はしていないが、 $680^\circ\text{C}$ で15分間、 $700^\circ\text{C}$ で20分間、 $710^\circ\text{C}$ で10

分間アニールした試料もレーザーラマン分光測定を行っている。それらの結果より、 $710^\circ\text{C}$ 以上のアニールでGaNのラマンピークが観測され始めていた。 $710^\circ\text{C}$ で10分間アニールした試料のラマンスペクトルは図1に示した $720^\circ\text{C}$ で15分間アニールした試料と同じピークが観測されていた。このことから、アンモニア雰囲気中において $710^\circ\text{C}$ 以上の温度でアニールすることによって、GaAs上にGaNを形成することができると考えられる。

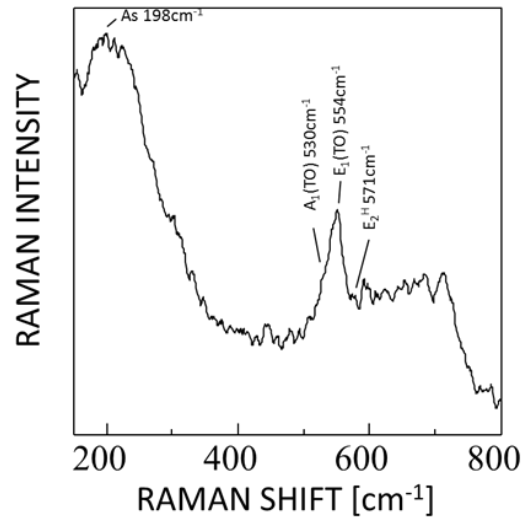


図1 ラマンスペクトル( $720^\circ\text{C}$ 、15分間)

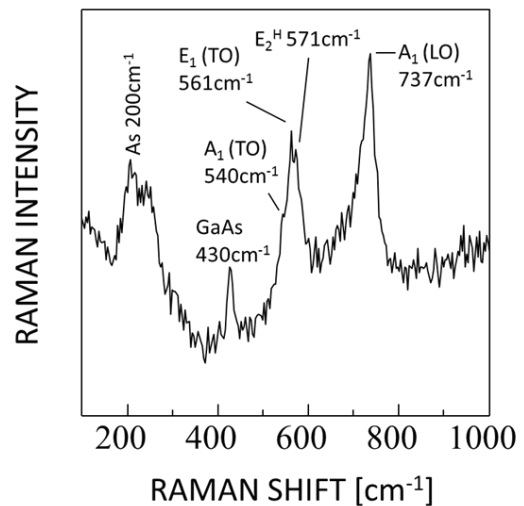


図2 ラマンスペクトル( $770^\circ\text{C}$ 、10分間)

## 4. ラザフォード後方散乱測定(RBS)

### (1) RBSのランダムスペクトル

pure-GaNのRBSのランダムスペクトルを図3に示す。また、 $770^\circ\text{C}$ で10分間アニールした試料のRBSのランダムスペクトルを図4に示す。図4の測定結果より、GaとNのシグナルが観測されていることがわかる。この結果よ

り、作製した試料の表面には GaN が形成されていると考えられる。

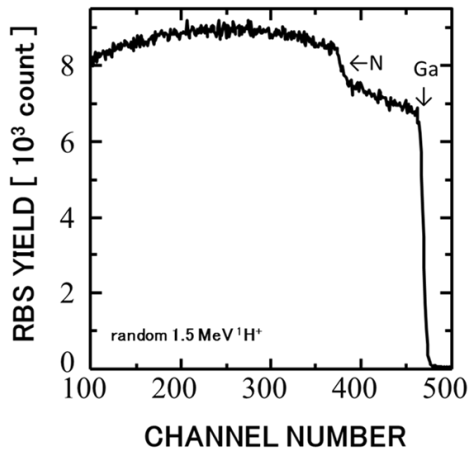


図3 pure-GaNのランダムスペクトル

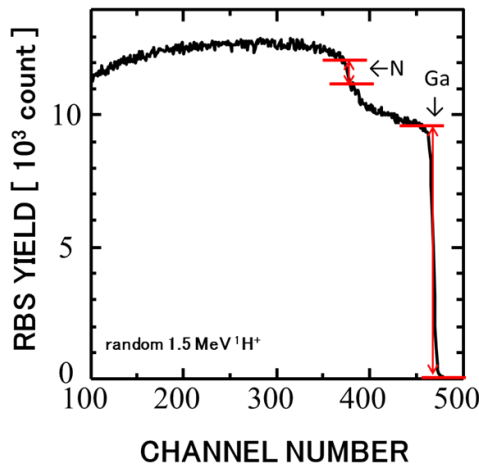


図4 作製した試料(770°C、10分間)のランダムスペクトル

## (2) RBSによる組成比分析

RBS のランダムスペクトルから各元素の散乱強度の比を取ることで組成比分析を行った。組成比の算出に必要な GaN 中の Ga、N それぞれの微分散乱断面積と阻止断面積の値は文献”Backscattering Spectrometry”[11]と SRIM シミュレーションソフトを用いて導出した。それぞれの値を表 1 に示す。

表 1 GaN の微分散乱断面積と阻止断面積

	Ga	N
$\sigma$ 微分散乱断面積 [eVcm <sup>2</sup> ]	$6.36 \times 10^{-25}$	$0.32 \times 10^{-25}$
$\epsilon$ 阻止断面積 [atom/(10 <sup>-15</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )]	10.59	3.93

また、表 1 の阻止断面積の値を用いると GaN の阻止断面積は以下の式により導出される。

$$[\epsilon]^{GaN} = \frac{1}{2} \times [\epsilon]^{Ga} + \frac{1}{2} \times [\epsilon]^{N} \quad (1)$$

上記の式より、GaN の阻止断面積は 7.26 [atoms / (10<sup>-15</sup>atoms/cm<sup>2</sup>)] となる。次に GaN に対する  $[\epsilon]_{Ga}^{GaN}$ 、 $[\epsilon]_{N}^{GaN}$  のそれぞれの値を以下の式を用いて求める。式中の K は運動因子であり、文献[11] より抽出した。

$$[\epsilon]_{Ga}^{GaN} = K_{Ga} \epsilon_{GaN} + \frac{1}{\cos\theta} \times \epsilon_{GaN} (K_{Ga}E) \quad (2)$$

$$[\epsilon]_{N}^{GaN} = K_{N} \epsilon_{GaN} + \frac{1}{\cos\theta} \times \epsilon_{GaN} (K_{N}E) \quad (3)$$

上記の式 (2) より、 $[\epsilon]_{Ga}^{GaN}$  は 6.56 [atoms / (10<sup>-15</sup>atoms/cm<sup>2</sup>)] となる。また、式 (3) より、 $[\epsilon]_{N}^{GaN}$  は 4.38 [atoms / (10<sup>-15</sup>atoms/cm<sup>2</sup>)] となる。これらの結果と図 4 の Ga と N の散乱強度の比を取り、下記に示す式 (4) に代入し、GaN の組成比の決定を行った。また、計算については N の比を 1 とした場合の Ga の値を算出した。

$$\frac{N_{Ga}}{N_N} = \frac{H_{Ga}}{H_N} \times \frac{\sigma_N}{\sigma_{Ga}} \times \frac{[\epsilon]_{Ga}^{GaN}}{[\epsilon]_{N}^{GaN}} \quad (4)$$

上記の式 (4) の計算結果より、作成した試料 (770°C、10 分間) の RBS 測定によって得られた組成比は Ga<sub>1.02</sub>N であった。ガリウムと窒素の比が 1:1 に近い値を得ることが出来たことから、この試料には GaN が形成されていると考えることができる。

## 5. フォトルミネッセンス測定 (PL)

720°C で 15 分間アニールした試料において、フォトルミネッセンス測定を行った。測定結果を図 5 に示す。図 5 からわかるように 690nm 付近にブロードのピークが観測された。GaN のピークであれば 360nm 付近にピークが観測されるはずであるが、そのピークは観測することができなかった。

GaN に対する He-Cd レーザーの進入長を下記に示す式 (5) から計算する。

$$d = \frac{1 + \ln(1-R)}{\alpha} \quad (5)$$

ここで、反射係数  $\alpha = 1.18 \times 10^5$  [cm<sup>-1</sup>] であり、反射率 R = 0.126 である。式 (5) の計算結果より、GaN に対する He-Cd レーザーの進入長は 73 [nm] となった。この計算結果からわかるように PL 測定では試料の表面を見ていることになる。作製した試料 (720°C、15 分間) では試料表面に析出したヒ素が付着していたことと、流していたアンモニアガスが付着したことによって、GaN のピークが観測することができなかったと考えられる。

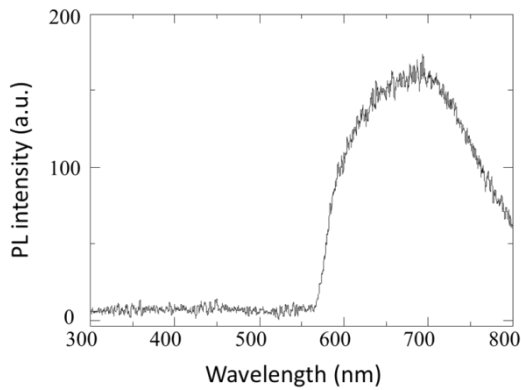


図5 PL測定結果

## 6. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡によって、770°Cで10分間アニールした試料のSEM像を観察した。以下の図5にSEM像を示す。また、エネルギー分散型X線分光器(EDS)による元素分析の結果を図6に示す。またそのときの質量比を表2に示す。

図5を見ると、1つの結晶粒に年輪のような模様がついているのがわかる。これは結晶が成長した痕跡である。また、結晶粒の形が六角錐のようになっている。これはGaNの結晶の形であり、GaNが形成されていると考えることができる。

元素分析を行った図6、表2の結果を見てみると、8割近くがガリウムであり、2割が窒素であることがわかる。このことから試料表面にはガリウムと窒素以外の物質はほとんど混入していないことがわかる。

また、EDSの結果からGaNの組成比を計算すると、 $\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ となった。

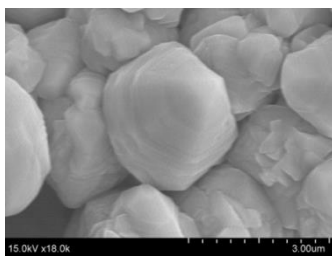


図5 SEM像(倍率:18000倍)

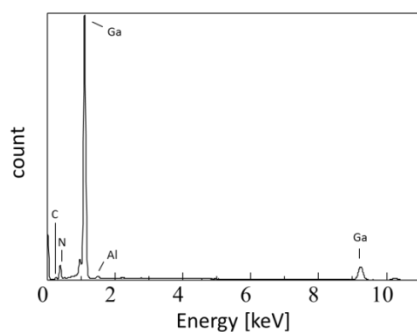


図6 EDSスペクトル

表2 質量比

元素	質量%
C	3.26
N	17.16
Al	0.91
Ga	78.61
As	0.06

## 7. 結論

GaAs(111)B面をアンモニア雰囲気中にて680°C~800°Cでアニールしたところ、茶色の膜が形成された。GaNの色は本来透明であるが、本研究の試料作製では透明になることはなかった。

しかし、レーザーラマン分光法により測定したところ、710°C以上のアニールでGaNのピークが観測された。このことから、アンモニア雰囲気中において710°C以上温度でアニールすることによりGaNは形成されることがわかった。特に770°Cで10分間アニールした試料では他の試料よりもヒ素のピークが弱く出ており、ヒ素の試料表面への堆積を抑えられたといえる。また、GaNのピークは強くはっきりと出ており、GaNの形成を確認できる。

ラザフォード後方散乱法(RBS)の測定結果から行った組成比分析より、ガリウムと窒素が1:1の比であることがわかった。この結果から、作製した試料はガリウムと窒素が1:1の比で構成されているGaNであることがわかった。

SEM像の結果から、GaNの結晶が成長していることが確認できる。また、元素分析の結果からは試料表面にはヒ素などの不純物の混入がないことがわかった。さらに、EDSの結果からもGaNの組成比を求めると、ガリウムと窒素の比が1:1であることがわかった。このことから、RBSとEDSによる組成比の計算は正確であったといえる。

**謝辞:** 本研究を進めるにあたりご指導頂いた本学電気電子工学科の栗山一男教授に感謝いたします。また、本学イオンビーム工学研究所において、RBSの使用法の指導や様々な助言をくださった西村智朗教授に感謝いたします。さらに、本学精密分析室において、SEMの使用法の指導をくださった原田善之氏に感謝いたします。最後に、研究生活を共に過ごした栗山研究室および電気電子工学専攻の諸氏に心から感謝いたします。

## 参考文献

- [1] S.Nakamura and G.Fasol. The Blue Laser Diode : GaN based light Emitters and Lasers (Springer, Heidelberg, 1997)
- [2] III-V族化合物半導体, 赤碕 勇, 培風館, 1994
- [3] Jacques I.Pankove, Theodore D.Moustakas, Gallium Nitride(GaN) I, 1998

- [4] K.Kuriyama , R.Taguti , K.Kushida and K.Ushiyama,  
J.Cryst.Growth.189/199,802(1999)
- [5] レーザラマン分光法による半導体の評価 , 河東田  
隆 , 東京大学出版会 , 1988
- [6] 半導体評価技術 , 河東田 隆 , 産業図書 , 1989
- [7] ラマン分光法 , 浜口 宏夫、平川 暁子 , 学会出版  
センター , 1988
- [8] H.Harima , Characterization of GaN and Related  
Nitrides by Raman Scattering , 2002
- [9] Leonald C.Feldman, James W.Mayer, S.Thomas  
Picraux.  
Materials Analysis by Ion Channeling , 1982
- [10] 表面と薄膜分析技術の基礎 , L.C.フェルドマン、  
J.W.メイヤー , 1989
- [11] Wei-Kan Chu,James W.Mayer,Marc-A.Nicolet,  
Backscattering Spectrometry , 1978