法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-22

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 $^{\circ}$ C for 10 min under NH₃ 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・紫外領域の発受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℃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応用に十分な 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 – Insulater – 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 (Al₂O₃)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(108~ 1010cm-2) 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り、電極部 分だけチップサイズが余分に大きくなってしまうことで 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 1.27×10-6/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、G a N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 mm×5 mm×0.5 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、エアーガンで乾燥させる。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℃と770℃まで昇温する。窒素ガスを止め、アンモニ アガスを流量 200sccm 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℃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℃で 15 分間アニールした試料を図 1 に示し、770℃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℃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 A₁(TO)モード、E₁(TO)モード、E₂^Hモード、A₁(LO)モードが それぞれ430cm⁻¹、540cm⁻¹、561cm⁻¹、571cm⁻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℃で15分間、700℃で20分間、710℃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℃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℃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℃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℃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 2 ラマンスペクトル(770℃、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℃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



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	Ν
	σ 微分散乱断面積 [eVcm ²]	6.36×10^{-25}	0.32×10^{-25}
ε	阻止断面積 [atom/(10 ⁻¹⁵ atoms/cm ²)]	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。

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

上記の式より、GaN の阻止断面積は 7.26 [atoms / $(10^{-15}atoms/cm^2)$] となる。次に GaN に対する[ϵ]GaN 、[ϵ]N 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。

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

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

上記の式(2)より、 $[\epsilon]_{Ga}^{GaN}$ は6.56 $[atoms / (10^{-15}atoms/cm^2)]$ となる。また、式(3)より、 $[\epsilon]_N^{GaN}$ は4.38 $[atoms / (10^{-15}atoms/cm^2)]$ 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。

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

上記の式(4)の計算結果より、作成した試料(770℃、10 分間)のRBS測定によって得られた組成比はGa_{1.02}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 来たことからも、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℃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。

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

ここで、反射係数 α = 1.18×10^5 [cm⁻¹] 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。



6. 走查型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡によって、770℃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、Ga_{0.91}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%
С	3.26
Ν	17.16
A1	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℃~800℃ 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℃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℃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℃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の使用方法の指導 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の使用方法の 指導をして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, Heidlberg, 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