

GaN単結晶の残留水素及びMgイオン注入層の物性評価

佐藤, 一樹 / SATO, Kazuki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(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

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022019>

GaN 単結晶の残留水素及び Mg イオン注入層の物性評価

PHYSICAL PROPERTIES EVALUATION OF MG-ION IMPLANTED LAYER AND RESIDUAL HYDROGEN IN GAN SINGLE CRYSTAL

佐藤一樹

Kazuki SATO

指導教員 安田 彰

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

The residual hydrogen and Ga displacement in GaN single crystal wafers of 370 μm in thickness grown by the hydride vapor phase epitaxy are evaluated by the Elastic recoil detection analysis (ERDA) and the Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). In RBS-channeling experiments using 1.5 MeV H^+ beam, the slight de-channeling phenomenon of Ga is observed from near 400 nm in depth in un-annealed single crystal wafers, suggesting the slight distortion around Ga lattice sites due to H-Ga complex defects proposed by Myer et al. Lattice displacements before and after annealing of the high dose Mg-ion implanted GaN with $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ are evaluated by RBS using 1.5-MeV H^+ ions. The Mg-ion implantation into GaN bulk single crystal is performed at room temperature with implantation energy of 150 keV. Annealing is performed at 1230 $^{\circ}\text{C}$ for 1 min in a nitrogen atmosphere. Although the gallium displacement is observed for the GaN sample with the Mg-ion dose of $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, the surface of GaN for the one with dose of $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ shows the polycrystalline-like feature.

Key Words : GaN, residual hydrogen, RBS, ERDA

1. 序論

近年、IT 化や自動化が急速に進む中で半導体デバイスには高効率、小型化などがますます求められている。この半導体デバイスに最も多く使用されているのは Si を用いた Si デバイスである。しかし、Si デバイスは Si の物性値の限界まで近づいており、これ以上の飛躍的な進歩は難しいと考えられている。そこで、Si に代わり期待されているのが GaN である。GaN は直接遷移型半導体で、室温でのバンドギャップが 3.4 eV と大きくワイドバンドギャップ半導体と呼ばれている。ワイドバンドギャップと高融点を有することから高温動作デバイス、高速デバイスなど高性能なデバイスの実現が可能である。さらに、GaN は p 型半導体の実現により、青色発光ダイオード[1]が開発された。青色発光ダイオードを用いた白色 LED は白熱電球と比べ、長寿命、高発光効率、高輝度などいくつもの長所を有しており、我々の生活を支えている。しかし、GaN に関する研究において問題点は多くあり、ここでは2点述べる。1 つ目は GaN の結晶成長の際に水素が結晶内に残留してしまうことである。結晶成長の主な方法として有機金

属気相成長法(metal organic chemical vapor deposition : MOCVD)とハイドライド気相成長法(hydride vapor phase epitaxy : HVPE)がある。どちらの方法も原料に水素を使用しており、この水素が GaN 結晶内に残留してしまう。残留水素はイオン注入などで添加したイオンと結合し複合欠陥[2]を形成する可能性がある。2 つ目は GaN における Mg イオン注入による p 型の作成が困難な点であり、Mg イオン注入による格子変位の評価を行うことが重要となる。本研究では、GaN 単結晶(膜厚 370 μm)内の残留水素の熱処理による挙動と格子変位を弾性反跳法(ERDA)、ラザフォード後方散乱(RBS)法で評価した。Mg イオン注入 GaN(膜厚 422 μm)の格子変位を RBS 測定、Mg イオン注入により生成される欠陥の評価をフォトルミネッセンス(PL)測定で行った。Mg イオン注入条件は、室温下で注入エネルギーは 150 keV であり、注入量は $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。

2. GaN の残留水素と格子変位の評価

(1) 弾性反跳法(ERDA)

ERDA 測定の結果を図 1 に示す。はじめに未熱処理 GaN に着目すると水素が試料に内在していることが確認できる。本研究で用いた GaN は水素ガス中にて塩化ガリウムとアンモニアを反応させる HVPE 法で成膜している。この成膜過程で GaN 結晶内に水素が残留したものと考えられる。

ここで得られたスペクトルから水素濃度を(1)式[3]より算出した。

$$Y = [NQ(d\sigma/d\Omega)\Delta\Omega]/\sin\theta \quad (1)$$

Y : 反跳水素の収量

N : 水素濃度 [cm⁻²]

Q : 入射イオン数 3μ[C]/1.6 × 10⁻¹⁹ [C] = 1.875 × 10¹³

dσ/dΩ : 反跳微分散乱断面積 [cm⁻²] 3.65 × 10⁻²⁵ [cm²]

ΔΩ : 検出器の立体角 9.8 × 10⁻³ [sr]

θ : 入射角 15°

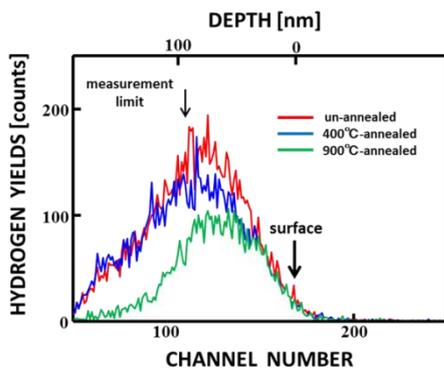


図 1 ERDA 測定結果

1.8 MeV の ⁴He⁺ を分析ビームとして使用した場合、⁴He⁺ の侵入長を考慮すると、測定範囲限界が約 100 nm であるため、試料表面から深さ約 90 nm 付近で水素濃度を算出した。未熱処理 GaN と 400°C で熱処理を行った GaN、900°C で熱処理を行った GaN の水素濃度はそれぞれ 4.8 × 10¹⁴ cm⁻²、3.4 × 10¹⁴ cm⁻²、2.8 × 10¹⁴ cm⁻² と算出された。900°C で熱処理を行った GaN の水素濃度は未熱処理 GaN と比較して約半減していることが分かる。これは熱処理により GaN 内に残留している水素が外方拡散したと考えられる。

(2) ラザフォード後方散乱測定(RBS)

RBS チャネリング測定結果を図 2、3 に示す。アライン・ランダムスペクトルは c 軸方向に沿って測定を行った。図 4-3 から試料表面から 20 ch 付近に Ga 原子に起因した立ち上がり、100 ch 付近に N に起因する微量な立ち上がりが観測された。

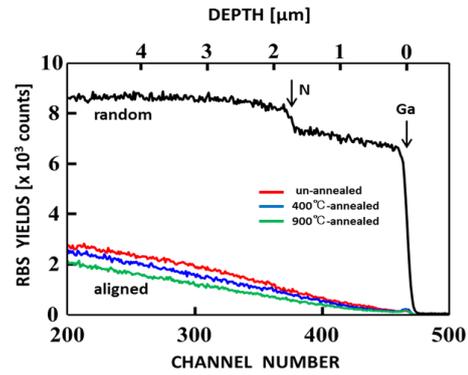


図 2 RBS チャネリング測定結果

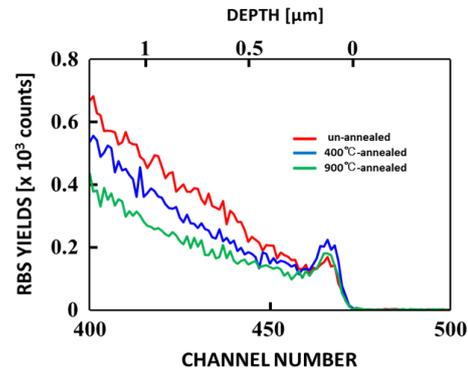


図 3 RBS チャネリング測定結果(400~500 ch)

Ga 原子に対する最少収量 χ_{\min} を(2)式を用いて試料表面から 40 ch 付近(100 nm~200 nm)で算出した。

$$\chi_{\min} = \frac{\text{aligned} - \text{yield}}{\text{random} - \text{yield}} \quad (2)$$

未熱処理、400°C、900°C で熱処理を行った GaN の最少収量 χ_{\min} はそれぞれ 1.95%、1.91%、1.70% と算出された。算出した最少収量から 900°C で熱処理を行った GaN の最少収量を基準とし、以下の最少収量に関する近似式(3)[4,5]を用いて Ga 原子の変位濃度を算出した。

$$N_D = N_{\text{Ga}} (\chi_{\min} - \chi_{\min(900)}) / (1 - \chi_{\min(900)}) \quad (3)$$

ここで、 N_{Ga} は Ga 原子の原子密度(4.38 × 10²² cm⁻³)、 $\chi_{\min(900)}$ は 900°C で熱処理を行った GaN の最少収量、 χ_{\min} は未熱処理 GaN と 400°C で熱処理を行った GaN の最少収量である。未熱処理 GaN、400°C で熱処理を行った GaN の Ga 原子の変位濃度はそれぞれ 1.11 × 10²⁰ cm⁻³、0.94 × 10²⁰ cm⁻³ と算出された。熱処理前後の最少収量の値はほぼ同じであるが、未熱処理 GaN において試料表面より 400 nm 付近からわずかなデチャネリング現象が観測された。これは Ga 原子の微小な変位の存在を示唆している。この結果は

Ga 原子と残留水素の複合欠陥に起因する Ga 原子変位と考えられる。またこの複合欠陥は水素原子側への Ga 格子の緩和[6]に対応していると考えられる。熱処理後の GaN においてデチャネリング現象は消失した。これは水素が外方拡散したことにより、残留水素と Ga 原子の複合欠陥が減少し、Ga 格子サイトの歪みが減少したことを示唆している。

次に Ga 原子の RBS チャネリングディップ測定結果を図 4 に示す。試料表面からサーフェイスピークの立下り後の 40 ch 付近で評価した。図 4 より、すべての試料に対して半値角 ϕ は約 0.6° であった。そのため深さ 100 ~ 200 nm 付近の Ga 原子の顕著な歪みはないと推測される。

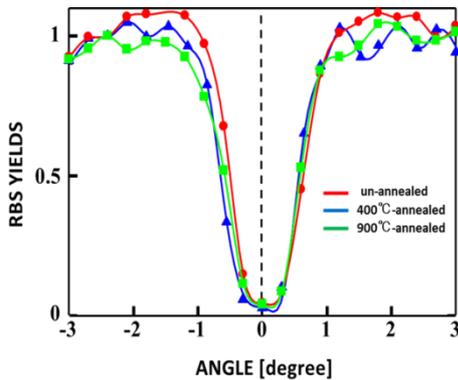


図 4 RBS チャネリングディップ測定結果

3. Mg イオン注入 GaN の物性評価

(1) シート抵抗測定

シート抵抗の測定結果を表 1 に示す。

表 1 シート抵抗測定結果

Sheet resistance [Ω/sq]		
Ion fluence [cm^{-2}]	5×10^{15}	1×10^{16}
Mg-implanted GaN	1.9×10^8	3.2×10^9
Annealed GaN	8.9×10^3	4.4×10^5

※un-implanted GaN 2.5×10^2 [Ω/sq]

シート抵抗は(4)式より算出した。

$$R_S = \frac{\pi}{2 \ln 2} (R_{ABDC} + R_{ADBC}) f \left(\frac{R_{ABDC}}{R_{ADBC}} \right) \quad [\Omega/\text{sq}] \quad (4)$$

表 1 から、注入後の GaN のシート抵抗は未注入試料と比較して、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN は 6 桁、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN は 7 桁増加していることが分かる。シート抵抗の増加は原子間空素が形成する深いアクセプタ準位によるキャリア補償効果が関係していると考えられている[7]。また熱処理を行うシート抵抗は減少していることが分かる。

これは、熱処理によって不純物準位が減少したものと考えられる。

(2) フォトルミネッセンス(PL)測定

$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の PL 測定結果を図 5、6 に示す。

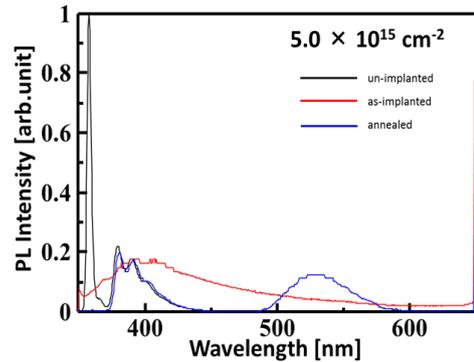


図 5 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の PL 測定結果

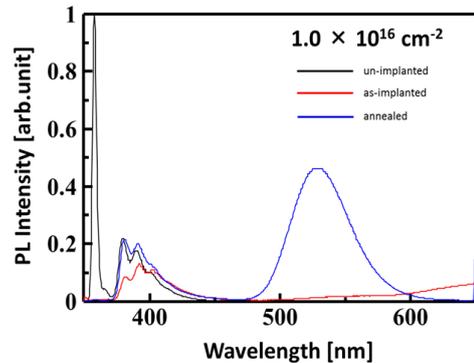


図 6 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の PL 測定結果

図 5、6 より、未注入 GaN では 358 nm (3.46 eV) にてバンド端発光が観測されたが、Mg イオン注入 GaN と熱処理 GaN では観測されなかった。このバンド端発光の消失は Mg イオン注入によって GaN 表面の結晶構造の崩壊が引き起こされたか、Mg 原子が N もしくは Ga 格子の両方のサイトに置換されていることが考えられる。熱処理 GaN において、390 nm (3.18 eV) 付近にドナーアクセプタペアによる発光、528 nm (2.35 eV) に高強度のイエロールミネッセンス (YL) が観測された。YL 発光強度の増加は Ga 原子空孔の増加によるものと考えられている[8]。また、YL の起源として、伝導帯下 50 meV に位置する浅い N 原子空孔ドナーから価電子帯上 1.1 eV に位置する深い Ga 原子空孔アクセプタへの遷移とされている[9]。Mg イオン注入後に観測された 390 nm 付近のピークは N 原子空孔に起因するドナーとアクセプタのペアの発光に関連するものと考えられる。この Ga 原子と N 原子の変位に関連する結果は RBS チャネリング測定により評価した。

以上の PL 測定結果より推定した YL モデルを図 7 に示す。

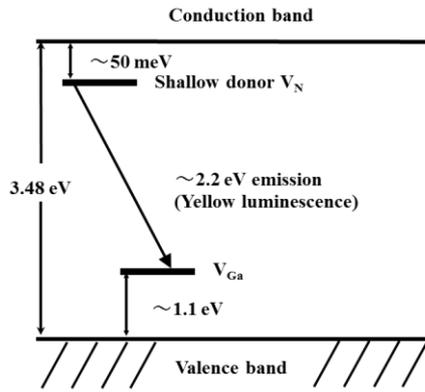


図7 YLモデル[10]

4. Mg イオン注入 GaN の格子変位評価

注入量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の GaN の RBS チャネルリング測定結果を図 8、9 に示す。アライン・ランダムスペクトルは c 軸方向に沿って測定した。図 8、9 より試料表面から 20 ch 付近に Ga 原子に起因した立ち上がり、100 ch 付近に N に起因する微量な立ち上がりが観測された。

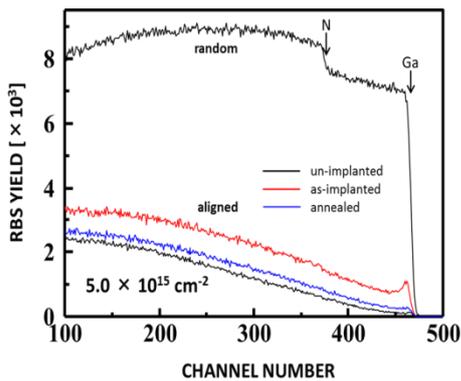


図8 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の RBS 測定結果

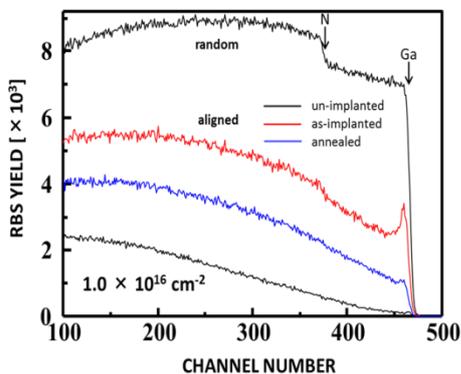


図9 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の RBS 測定結果

Ga および N 原子に対する最少収量 χ_{\min} を(2)式を用いて、試料表面からそれぞれ 40 ch、100 ch 付近で算出した。算出した最少収量を表 2、3 に示す。

表2 Ga 原子に対する最少収量

Ion fluence [cm^{-2}]	χ_{\min} for Ga	
	5×10^{15}	1×10^{16}
un-implanted GaN	2%	2%
Mg-implanted GaN	14%	50%
Annealed GaN	7%	22%

表3 N 原子に対する最少収量

Ion fluence [cm^{-2}]	χ_{\min} for N	
	5×10^{15}	1×10^{16}
un-implanted GaN	22%	22%
Mg-implanted GaN	40%	77%
Annealed GaN	33%	52%

算出した最少収量から未注入 GaN の最少収量を基準とし、以下の最少収量に関する近似式(5)[4,5]を用いて Ga および N 原子の変位濃度を算出した。

$$N_D = N_{\text{Ga or N}} (\chi_{\min} - \chi_{\min}^0) / (1 - \chi_{\min}^0) \quad (5)$$

ここで、 N_N は N 原子の原子密度 ($4.38 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)、 χ_{\min}^0 は未注入 GaN の最少収量、 χ_{\min} は注入、熱処理 GaN の最少収量である。(5)式より算出した Ga および N 原子の変位濃度を表 4、5 に示す。

表4 Ga 原子変位濃度

Ion fluence [cm^{-2}]	Displaced Ga atom concentration [cm^{-3}]	
	5×10^{15}	1×10^{16}
un-implanted GaN	—	—
Mg-implanted GaN	5.8×10^{21}	2.2×10^{22}
Annealed GaN	2.7×10^{21}	9.3×10^{21}

表5 N 原子変位濃度

Ion fluence [cm^{-2}]	Displaced N atom concentration [cm^{-3}]	
	5×10^{15}	1×10^{16}
un-implanted GaN	—	—
Mg-implanted GaN	1.0×10^{22}	3.1×10^{22}
Annealed GaN	6.7×10^{21}	1.7×10^{22}

$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の Ga および N 原子の変位濃度は $5.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、熱処理 GaN は $2.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、

$6.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と算出された。 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の Ga および N 原子の変位濃度は $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、熱処理 GaN は $9.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と算出された。これらの結果から Mg イオン注入により Ga および N 原子の変位の増加が認められる。また熱処理によって変位濃度が減少していることが分かる。これは、熱処理により結晶が回復したと考えられる。次に RBS チャネリングディップ測定結果を図 10、11 に示す。

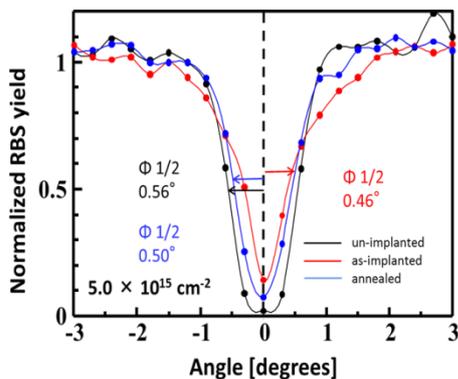


図 10 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN のチャネリングディップ測定結果

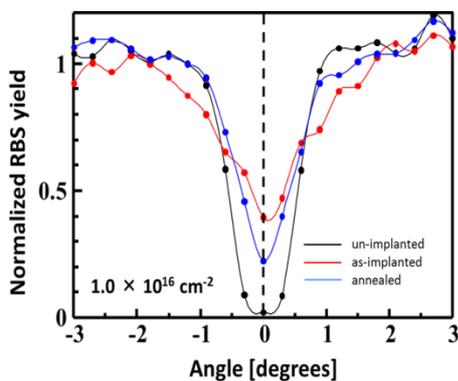


図 11 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN のチャネリングディップ測定結果

図 10 より、未注入、Mg イオン注入、熱処理 GaN の半値角 ϕ はそれぞれ 0.56° 、 0.46° 、 0.50° となった。半値角から Ga 原子の変位量を(6)式[11]を用いて算出した。Ga 原子の変位量を表 6 に示す。

$$\frac{\phi_i}{\phi_c} = \frac{\ln[(Ca/r_x)^2 + 1]}{\ln[(Ca/\rho)^2 + 1]} \quad (6)$$

- r_x : Ga 原子の変位量
- ϕ_i : イオン注入試料の半値角
- ϕ_c : 未注入試料の半値角
- a : トーマスフェルミ遮断半径 0.013 \AA

ρ : 熱振動振幅 0.039 \AA [12]

$C = \sqrt{3}$

表 6 Ga 原子の変位量

The average displacement of Ga atoms [\AA]		
Ion fluence [cm^{-2}]	5×10^{15}	1×10^{16}
Mg-implanted GaN	0.041	Polycrystallinity
Annealed GaN	0.040	close to thermal vibration amplitude

算出された $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN の Ga 原子の変位量はイオン注入後が 0.041 \AA 、熱処理後が 0.040 \AA となり、熱振動振幅と比較してほとんど変化していないことが分かった。また、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入 GaN ではイオン注入後のチャネリングディップが広幅化していることが分かる。これは、試料表面付近が多結晶のような状態になっていることを示唆している。

5. 結論

GaN 単結晶は ERDA 測定から、試料表面より 90 nm 付近で算出した水素濃度は未熱処理 GaN が $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 400°C で熱処理を行った GaN が $3.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 900°C で熱処理を行った GaN は $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となった。これらの結果から、熱処理により GaN 内に残留している水素が外方拡散したと考えられる。RBS 測定から、未熱処理 GaN において試料表面 400 nm 付近から微小なデチャネリング現象が観測された。これは、残留水素と Ga 原子の複合欠陥に起因する Ga 原子変位が関係していると考えられる。Mg イオン注入 GaN における Ga および N 原子の変位は RBS 測定で評価した。 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入した GaN の表面は多結晶のような状態になっていることが分かった。PL 測定から、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入した GaN において高強度の YL が観測された。この高強度の YL は Mg イオン注入により生成される Ga 原子空孔の増加を示唆している。 400 nm 付近の発光ピークは N 原子空孔ドナー準位とアクセプタ準位に関連すると考えられる。Mg イオン注入による高抵抗化は原子間窒素が形成する深いアクセプタ準位によるキャリア補償効果が関係していると考えられている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、学部 3 年から修士 2 年までの約 4 年間にわたりご指導を頂いた栗山一男教授に深く感謝致します。特に Ion Beam Analysis(IBA)2017(中国、上海)の海外発表や京都大学複合原子力科学研究所(旧京都大学原子炉実験所)での共同研究など、学内だけではなく多くの体験を研究生生活の中で学ぶことができ、大変貴重な経験をさせていただきました。

本学イオンビーム工学研究所においては、加速器の運転やオペレーター業務などのご指導にとどまらず、多くの質

問に対して快く受け答えして下さいました西村智朗教授に感謝致します。

京都大学複合原子力科学研究所の共同利用において、ガンマ線照射や ESR 測定にご協力して頂きました木野村淳教授に感謝致します。

最後に、共に過ごした先輩方、同期、後輩を始めとする電気電子工学科栗山研究室諸氏に心から感謝致します。

参考文献

- 1) H Amano, M.Kito, K.Hiramatsu and I.Akasaki, Jpn, appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- 2) S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys 31 (1992) 1258-1266.
- 3) 弾性反跳法(ERDA)による表面水素の定量 城戸 義明 (2010).
- 4) M. J. Hollis, Phys. Rev. B 8, 931 (1973).
- 5) W. -K. Chu, J. W. Mayer, M. -A. Nicolet, in Backscattering Spectrometry, Academic, New York, 1978.

- 6) S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, C. H. Seager, W. R. Wampler, M. H. Craford and J. Han J.Appl. Phys. 88 (2000) 4676-4687.
- 7) N. Nakamura, K. Kamioka, K. Kuriyama, K. Kushida, Solid State Commun. 205 (2015) 1-3.
- 8) H. Xu, X. Hu, Y. Shen, et al, Appl. Surf. Sci, 258 (2012) 6451-6454.
- 9) J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 503-505.
- 10) Y. Torita, N. Nishikata, K. Kuriyama, K. Kushida, and Q. Xu, Journal of Physics: Conf Series 864 (2017) 012016.
- 11) L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, Material Analysis by Ion Channeling, Academic, New York, 1977 (Chapter8).
- 12) B. R. Appleton, G. Foti, in: J. W. Mayer, E. Rimini (Eda), Ion Channeling, Academic, New York, 1977 (Chapter3).