

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19540527  
 研究課題名（和文） GaN 結晶ドライエッチングの分子動力学シミュレーション

研究課題名（英文） Molecular Dynamics Simulation of GaN Dry Etching

## 研究代表者

服藤 憲司（HARAFUJI KENJI）  
 立命館大学・理工学部・教授  
 研究者番号：60442472

## 研究成果の概要：

物理スパッタリング率のイオンエネルギー及びイオン入射角度依存性、さらにエッチング後の結晶欠陥の基礎データを収集した。N原子に対するスパッタリング率はGa原子に対するそれよりも大きい。エッチングによるダメージに関して、結晶内にはGaとNがペアになったショットキー欠陥が生じやすい。Gaは格子間原子と成り得るが、Nは格子間原子としては結晶内に存在し得ず、表面上に押し出されて再結晶化するか、スパッタされる。反応性塩素ガスを結晶表面に被覆した場合のイオンアシストエッチングの素過程を調べた。物理スパッタリングの場合と比べて、Gaに対するエッチング率が飛躍的に増加すること、また、Arイオンが入射してから、Gaが表面から離脱するまでの時間が10倍程度遅くなることを確認した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ加工、計算物理、結晶工学、窒化ガリウム、分子動力学、ドライエッチング、

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ウルツァイト型窒化ガリウム(GaN)結晶は、青色～紫外領域での発光ダイオードやレーザを実現する半導体材料である。情報処理機器の高性能化を実現する鍵として、活発な研究開発が多方面において行われている。  
 (2) GaN結晶を用いた半導体ダイオードやレーザを作成する際には、n型材料上の電極作成のためのメサ構造や、狭い発振領域に電流を狭窄し光閉じ込めを実現するリッジ構造等の、微細精密加工が必要になってくる。

この形状加工に、プラズマを用いたドライエッチングが重要な役割を担う。

(3) しかし、GaN結晶のドライエッチングに対する体系的な知見は、シリコン系に比べ格段に少ない。また、その物理的なメカニズムも十分には理解されていない。加えて、GaN結晶は硬い材料であり、加工を行うためのイオンエネルギーは100eV以上が必要とされ、これに伴うGaN結晶への物理的なダメージが懸念される。

## 2. 研究の目的

(1) GaN結晶に対するドライエッチングの解析が行えるよう、必要な設備とソフトウェアを導入しながら、分子動力学シミュレーションの環境を構築する。

(2) Arイオンの入射による、物理スパッタリング率のイオンエネルギー依存性、及び入射角度依存性の、統計的に有意な基礎データの収集を行う。

(3) エッチングによってもたらされる結晶ダメージの評価を行う。点欠陥や転位と入射イオンとの相互作用のダイナミックな物理機構を明らかにする。特に、イオンエネルギーの導入によってもたらされる、転位の移動速度の変化、その形態変化、転位間の合体や分離等の現象、さらに、新たな転位の誘起に着目して明らかにする。

(4) 塩素原子に対する原子間ポテンシャルを開発することにより、塩素ラジカルと塩素イオンによる、イオンアシスト・エッチングの物理化学機構に対する基礎データを取得する。

## 3. 研究の方法

(1) クーロン項、近接反発項、共有結合反発項、共有結合引力項、及びファンデルワールス項で構成される、2体力原子間ポテンシャルを構築して用いる。

(2) 各原子の部分電荷及びポテンシャルパラメータは、原子軌道の一次結合を用いた周期的ハートリー・フォック法を用いて決定する。

(3) 六方晶構造を有するウルツァイト型GaN結晶中のGa原子とN原子に対しては、ポテンシャルパラメータは既に決定され、幾つかの物性値につき、実験値との検証が完了している。具体的な物性値とは、弾性率、フォノンスペクトル、融点、及び相転移などである。

(4) 分子動力学を用いたドライエッチングの基本的なアルゴリズムは、Barone 達[1]やHanson 達[2]の文献に準じる。

[1] M. E. Barone et al., IEEE Trans. Plasma Sci. **24**, 77, (1996).

[2] D. E. Hanson et al., J. Appl. Phys. **82**, 3552, (1997).

(5) 原子数が、4000個程度で構成される、上下に真空領域を有する理想結晶の単位セルを用意する。真空に接する表面は、(0001)面である。このセルは3次元的な周期境界条件を課して配置する。イオンの入射するセルの断面は、3nm×3nm以上の広さとし、厚さは15原子層程度とする。

(6) 最底部のGa及びNそれぞれの1原子層に対しては、イオン入射後の温度緩和を行うために、300Kに維持した熱浴とする。

(7) 2種類の計算を行う。第1のケースは、

Arイオンを清浄結晶表面に入射させ、スパッタリング率や諸現象を評価した後、入射面を再び清浄結晶表面に戻して同様の作業を繰り返す。このようにして、複数回の計算に対する統計データを取得する。第2のケースは、2回目以降のArイオンの入射に対して、入射面を清浄結晶表面に戻すことなく、乱れがあればそのままにして計算を継続する。

(8) 第2のケースに関して、以下の考慮を行う。通常の実験条件では、上記の断面積に対しては、イオンは1msに1個程度しか入射しない。一方、シミュレーションでは計算時間の制約から35ps程度の現象しか追跡できない。しかし、イオン入射直後の入射位置近傍のホットスポットは、完全ではないものの、35ps程度で、ほぼ緩和が完了する。その後、新たなイオンを入射させる。この一連のステップを繰り返す。

(9) スパッタされた上方へ向かう原子は、周期境界条件の設定により、セルの底部の原子と衝突する。これを防ぐために、表面からある程度の距離を離脱した原子は、他の原子と相互作用をしない無効原子とする。

図1に、今回行った分子動力学シミュレーションモデルの断面図を示す。緑球はN原子、小さな青球はGa原子、大きなピンク球は入射Ar原子を表す。

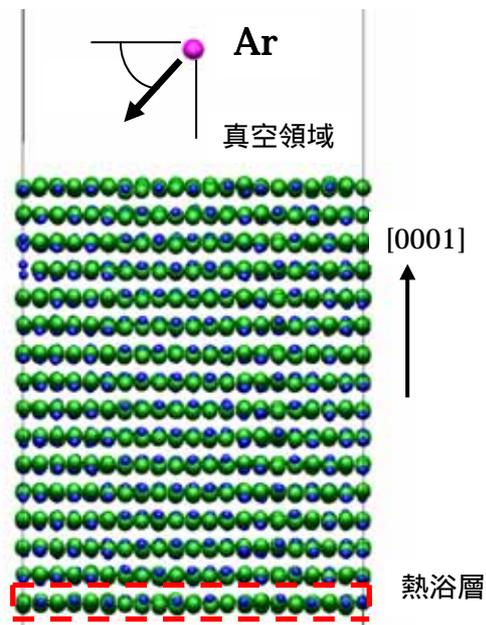


図1 シミュレーションモデルの断面図

## 4. 研究成果

(1) 不活性ガスであるArのイオンを(0001)清浄結晶表面に30回入射させ、物理スパッタリング率のイオンエネルギー及び入射角度依存性、さらにエッチング後の結晶欠陥の基礎データを収集した。

(2) 図2に、第1のケースの場合におけるスパッタリング率のエネルギー依存性の計算結果を示す。N原子に対するスパッタリング率はGa原子に対するそれよりも大きい。N原子及びGa原子に対する閾値エネルギーは、それぞれ、100 eV、250 eV程度である。

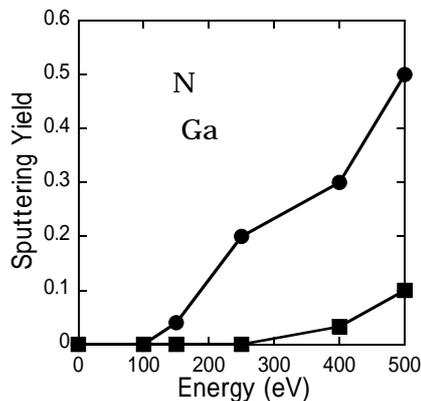


図2 スパッタリング率のエネルギー依存性

(3) 図3に、第1のケースの場合におけるスパッタリング率の入射角度依存性の計算結果を示す。90度が、表面に対する垂直入射を表す。ここで解析を行った60度から90度の範囲内に限れば、入射角度が垂直からずれてくるに従い、スパッタリング率が増加する。

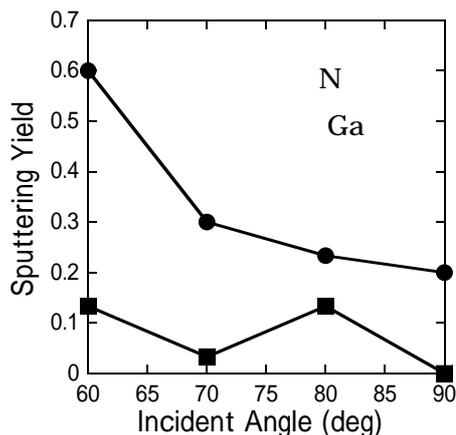


図3 スパッタリング率の入射角度依存性

(4) 第2のケースの場合におけるスパッタリング率のエネルギー依存性を調べた。この計算結果は、本質的に第1のケースの場合と同等であった。

(5) 第2のケースの場合について、エッチングによるダメージに関する計算を実行し、次のような知見を得た。イオンエネルギーの増加とともに、表面凹凸は大きくなる。結晶中の各層毎のGa空孔欠陥の数は、N空孔欠陥の数とほぼ同じである。結晶内にはGaとNがペアになったショットキー欠陥が生じやすい。Gaは格子間原子と成り得る。Nは格子間原子としては結晶内に存在し得ず、表面上に押し出されて再結晶化するか、スパッタされる。図4に、250 eVのArを30回連続して入射させた後の表面近傍のモフォロジーを示す。緑球はN原子、小さな青球はGa原子、大きなピンク球は捕捉された入射Ar原子を表す。

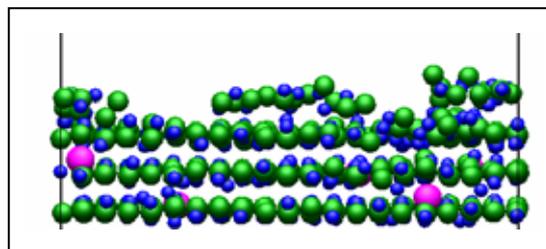


図4 250 eVのArを30回連続して入射させた後の表面近傍のモフォロジー

(6) 反応性塩素ガスを用いたイオンアシストエッチングの素過程を調べた。結晶表面に、あらかじめ塩素原子を0.5分子層分付着させてから、Arイオンを入射させた。塩素の電荷は、Gaと塩素の予想反応生成物クラスターに対する量子化学計算を実行して決定した。物理スパッタリングの場合と比べて、化学反応が促進されるため、Gaに対するエッチング率が大きく増加した。また、Arイオンが入射してから、Gaが表面から離脱するまでの時間は、10倍程度遅くなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

K.Harafuji and K.Kawamura:  
“Sputtering Yield as a Function of Incident Ion Energy and Angle in Wurtzite-Type GaN Crystal”, Japanese Journal of Applied Physics, 47, pp.1536-1540, (2008), 査読有

〔学会発表〕(計3件)

K.Harafuji and K.Kawamura:  
“Molecular Dynamics of GaN Dry Etching”, Proc. Plasma Science

Symposium 2009 and The 26th Symposium on Plasma Processing, pp.98-99, (2009).

K.Harafuji and K.Kawamura:

“ Point defects induced by dry-etching in wurtzite-type GaN crystal ” , Abstracts of 18th International Symposium on Plasma Chemistry, p.43, (2007).

K.Harafuji and K.Kawamura:

“ Energy and angular dependence of incident Ar ion in dry-etching of wurtzite-type GaN crystal ” , XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, p.57, (2007).

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

服藤 憲司 ( HARAFUJI KENJI )

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号 : 6 0 4 4 2 4 7 2

### (2)研究分担者

河村 雄行 ( KAWAMURA KATSUYUKI )

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号 : 0 0 1 2 6 0 3 8

### (3)連携研究者

なし