

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05276

研究課題名（和文）GaN系単結晶層の高温スパッタエピタキシーとそのデバイス応用

研究課題名（英文）High-temperature sputter epitaxy of GaN-based single-crystalline layers and its device application

研究代表者

六倉 信喜（Mutsukura, Nobuki）

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：30166227

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：当該研究は、低コスト・大面積成長が可能なスパッタリング法を用いて、電子・光デバイス用の材料として応用されているGaN系半導体単結晶層の高品質成長を目的に実施した。様々な成長条件によって得られたGaN層等を評価することにより、スパッタリング法における成長メカニズムの解明を目指した。GaN系結晶の安定相は六方晶系の結晶構造であるが、スパッタリング法により得られるものには準安定相である立方晶系の構造が混在しやすく、この結晶構造の混在が高い残留電子濃度に関係していることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スパッタリング法によって形成した金属薄膜等は既に産業応用されているが、半導体結晶については安定的に高品質薄膜を得ることが困難であるため、今後の進展が期待されている。一般的にスパッタリング法は低温領域での薄膜形成例が多いため、当該研究における高温領域の半導体エピタキシャル成長に関する成果により、エピタキシャル成長のメカニズムにおいて学術的な見識を広げることが可能となる。更に、半導体デバイス作製等への技術展開をもたらす、社会的波及効果も期待できる。

研究成果の概要（英文）：This research was performed to grow high-quality GaN-based semiconductor single-crystalline layers, which are applied as materials for electronic and optical devices, utilizing the sputtering method, which is a low-cost and large-area growth method. The GaN based-layers obtained by various growth conditions were characterized, and the growth mechanism in the sputtering method was investigated. The stable phase of GaN-based crystals is the hexagonal structure, but those obtained by the sputtering method tend to contain the cubic structure, which is metastable phases. It was found that this mixture of crystal structures is related to the high residual electron density.

研究分野：電子工学

キーワード：GaN系半導体 スパッタリング法 エピタキシャル成長 高温成長

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

GaN 系半導体 (GaN、AlN、InN 及びこれらの混晶) は、市販されている高輝度青色・白色発光ダイオード用の材料として使用されており、特に照明用の光源としてその需要が急速に伸びている。GaN 系半導体は、直接遷移型のエネルギーバンド構造を持っており、そのエネルギーギャップは 0.7 - 6.2 eV に及ぶため、遠紫外から近赤外の広範囲をカバーする光電子デバイス用の材料として期待されている。更に、飽和ドリフト速度や絶縁破壊電界が大きいことから過酷な環境や動作条件においても使用可能な高周波・高出力電子デバイス用の材料としても期待されており、国内・外の研究機関や企業において単結晶層成長技術やデバイス作製技術について盛んに研究・開発が行われている。高輝度青色・白色発光ダイオードの生産に使われている有機金属気相成長法は、GaN 系半導体のエピタキシャル成長法として既に成熟した技術であるが、原料の利用効率が低いことや、有害な有機金属化合物やアンモニアガスを使用するため排ガス処理の必要があり、その分、コスト高となってしまう。一方、スパッタリング現象を利用したエピタキシャル成長法(スパッタエピタキシー法)においては、金属又は化合物ターゲットと反応ガス(一般的には Ar ガスや N₂ ガスを使用)により結晶成長を行うことができ、それらの利用効率は非常に高く特別な排ガス処理の必要もない。また、スパッタリング法は、成長時にエネルギーの高い荷電粒子が関与するため、例えば成長温度が 500 °C 程度と大きく異なる InN と AlN の混晶の AlInN においても、高品質な成長が期待できる。従って、スパッタエピタキシー法によりデバイス応用可能な GaN 系半導体が成長できるようになれば、低コスト・低環境負荷型製造プロセスとして産業応用上、多くの利点がある。しかしながら、デバイス応用上で非常に重要な電気伝導性の制御が難しく、特に p 型半導体の実現できていないのが現状である。p 型の実現には更なる高品質化が必要である。

スパッタリング法に関しては、結晶成長には重要な成長温度依存性については報告例が非常に少なく、不明な点が多くある。また、国内・外の研究例のほとんどが、比較的低温領域で化合物半導体薄膜を形成しているが、更に高温領域で成長を行うことで薄膜を高品質化できる可能性もある。GaN 系半導体の成長は、一般的に Al₂O₃ 基板上へのヘテロエピタキシャル成長であるため、基板と成長層の界面の様子について詳細に調べることも重要であり、直接成長を行った場合や、緩衝層を用いて成長した場合等の様々な条件について検討が必要である。これらのことが明瞭になることでデバイス応用が実現されれば、スパッタリング法の低コスト・低環境負荷というメリットを産業界でも大いに発揮することができる。また、スパッタリング法は熱力学的に不安定な領域において成長を行うため、成長時のガス圧力を含めた系統的な検討も結晶成長における学術的な発展に充分に貢献すると思われる。

2. 研究の目的

本研究では、低コスト・低環境負荷型の成膜法であるスパッタリング法により、デバイス応用可能な GaN 系半導体単結晶層のエピタキシャル成長の実現を目指す。スパッタリング法に関しては低温での成長例が多く、高温領域の成長に関しては不明な点が多くある。この成長温度の依存性を学術的に明確にすることができれば、再現性が高く高品質な GaN 系半導体単結晶層の成長が可能となる。これにより、低コスト・低環境負荷といったスパッタリング法の特長を活かし、デバイス作製が出来るようになり、科学技術的・社会的な波及効果も期待できる。

3. 研究の方法

3.1 ノンドープ GaN 及び AlN 層の成長

ターゲット材料には、Ga 及び Al を使用した。基板には、一般的に使用されている Al₂O₃ 基板を用いた。反応ガスには、Ar ガスと N₂ ガスの混合ガスを使用し、ガスの混合比はそれぞれのガスの流量を変化させることにより制御した。なお、ガスの混合比は単結晶層の品質を大きく左右するため、十分に注意を払った。プラズマの発生には、13.56 MHz の高周波電源を使用した。また、負荷とのマッチングを取るため自動整合装置を使用した。

3.2 不純物ドープ GaN 層の成長

ノンドープ GaN 層の特性評価結果をもとに、Si の小片を Ga ターゲット上に配置 (Si/Ga) し、同時にスパッタリングすることで n 型 GaN 半導体単結晶層の成長を行った。

3.3 単結晶層の評価

成長した単結晶層の結晶性は、X 線回折 (XRD) 装置を用いて評価した。表面形態の評価においては、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。また、電気的特性は、ホール効果測定装置を用いて評価した。得られた特性を検討しながら最適な成長条件を検討した。

4. 研究成果

4.1 ノンドープ GaN 及び AlN 層の成長

基板温度を 850 °C 程度の高温領域とし、N₂ ガス混合比を変化させて成長した GaN 層の表面 SEM 像を図 1 に示す。N₂ ガス混合比が 14% においては Ga ドロップレットが GaN 層表面に見られるが、N₂ ガス混合比を増加させることで Ga ドロップレットは消失しているのが解った。N₂ ガス混合比が 20% においては、表面に六角形状と三角形のファセットが現れていることが解った。三角形のファセットは立方晶系 GaN の(111)面に相当していると考えられる。N₂ ガス混合比 14% において Ga ドロップレットが現れたことから、この場合は Ga リッチ条件で結晶が成長していると考えられる。Ga 原子が過剰に基板表面へ供給されることから Ga ドロップレットが発生したと考えられる。N₂ ガス混合比が増加することで、基板表面へ供給される N 原子の量が増加（同時に、Ga 原子の量が減少）し、Ga ドロップレットが消失したと考えられる。N₂ ガス混合比が 18% よりも高くなると GaN 層表面の凹凸が顕著に見られるようになったのは、N リッチ条件での成長であることも示唆される。また、N₂ ガス混合比 14% において基板温度を 900 °C 程度に上昇させると、Ga ドロップレットは現れないことも解った。過剰な Ga 原子が脱離したものと考えられる。

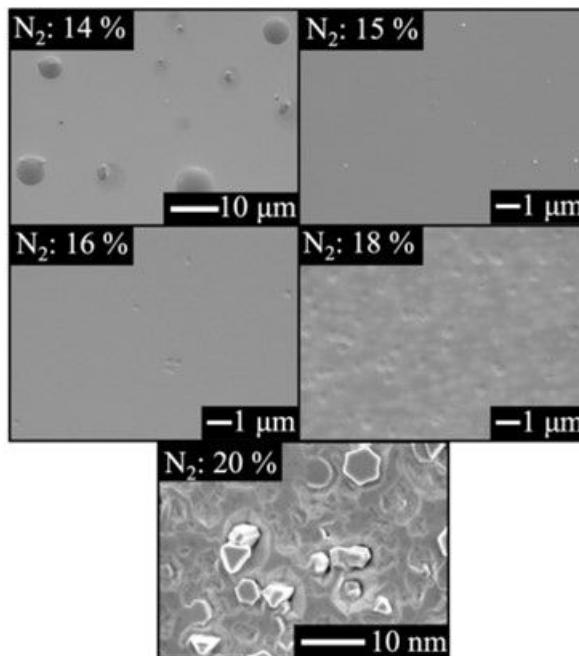


図 1 N₂ ガス混合比を変化させて成長した GaN 層の表面 SEM 像 .

図 2 は、異なる基板温度で成長した AlN 層の表面 SEM 像である。950 °C においては、Al ドロップレットが現れていることが解った。基板温度を 1000 °C へ上昇させると Al ドロップレットは消失しているのが解った。これも、GaN 層の成長の場合と同様に、過剰な Al 原子が脱離したものと考えられる。

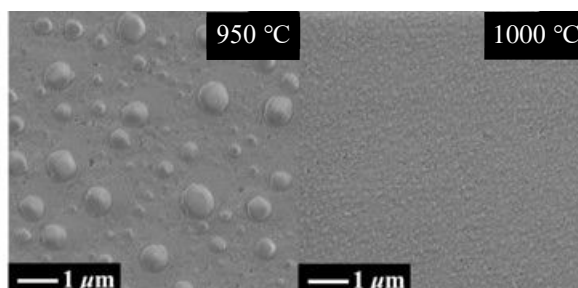


図 2 異なる基板温度で成長した AlN 層の表面 SEM 像 .

4.2 不純物ドープ GaN 層の成長

比較的平坦な表面を持つ GaN 層が得られる成長条件において、ターゲットに Si/Ga を用いて Si ドープ GaN 層の成長を行った。電気的特性を測定したところ、電子濃度は、ノンドープ GaN 層の $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に対して、Si ドープ GaN 層においては $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示し、2 桁程度増加していることが解った。Si ドープにより電子濃度を増加（制御）できることが示唆されたが、ノンドープ GaN 層の電子濃度が非常に高いため、残留電子濃度の減少、即ち更なる結晶の高品質化が必要であることが明らかとなった。

4.3 結晶相の検討

4.1 にて述べた通り、スパッタリング法により成長した GaN 層は、六方晶と立方晶系 GaN が混在している可能性がある。そこで、XRD ϕ スキャンモード測定により、結晶相の検討を行った。N₂ ガス混合比 20% において成長した GaN 層の六方晶系(10-12)面及び立方晶系(200)面における XRD ϕ スキャンパターンを図 3 に示す。六方晶系と立方晶系のピークが現れていることから、これらが混在

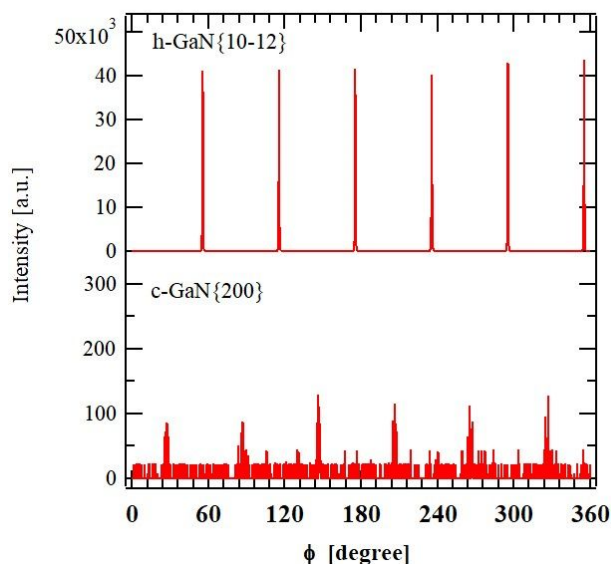


図 3 成長した GaN 層の XRD ϕ スキャンパターン .

していることは明らかであるが、六方晶系(10-12)面については 6 回対称のシャープなピークが現れているのが解った。一方、立方晶系(200)面においては、六方晶系(10-12)面と比較すると非常に弱いピークであり、6 回対称のピークを示すことから 180° 回転ドメインが存在していることが解った。この六方晶系と立方晶系構造の混在が、4.2 で述べたノンドープ GaN 層の高い残留電子濃度に大きく関係していると考えられる。スパッタリング法による結晶成長は非熱平衡状態において行われ、これが、準安定相である立方晶系構造の形成にも関係していると考えられる。なお、XRD 測定の結果からは、成長条件(基板温度や N₂ ガス混合比)を制御することで六方晶系又は立方晶系のみ GaN 層が成長することが示唆された。これら当該研究の成果から、スパッタリング法は、デバイス応用が可能な高品質半導体単結晶層の成長法として十分に用いることができると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 長田 拓也、岩元 正紀、福田 直樹、水野 愛、安藤 毅、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるAlN層の成長 ()
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩元 正紀、長田 拓也、福田 直樹、水野 愛、安藤 毅、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるAlN層の成長 ()
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 直樹、長田 拓也、岩元 正紀、水野 愛、安藤 毅、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるAlN層の成長 ()
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 直樹、岩元 正紀、長田 拓也、水野 愛、安藤 毅、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるGaN層の成長
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤 元希、吉田 圭佑、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるGaN層の成長メカニズム
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 元希、吉田 圭佑、篠田 宏之、六倉 信喜
2. 発表標題 UHVスパッタエピタキシー法によるGaN層の成長メカニズム ()
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関