

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360131

研究課題名(和文) Si集積回路の限界打破のための結晶成長からのアプローチ

研究課題名(英文) Approach from crystal growth to overcome limits of Si integrated circuits

研究代表者

成塚 重弥 (Naritsuka, Shigeya)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：80282680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：III-VチャンネルMOSFETやGaN系発光素子のSi基板上的作製を目指し、分子線結晶成長による転位低減化技術である低角入射マイクロチャンネルエピタキシー(LAIMCE)に関して研究した。その結果、例えば、有機金属分子線成長を用いたa面GaNのLAIMCEに成功し、横幅4 μm を越す良好な横方向成長領域を得ることに成功した。テンプレート基板中には1平方センチに10乗個以上存在する転位・欠陥がLAIMCE層中では断面TEM観察されないレベルまで大幅に低減できた。LAIMCEで使用するマスク材料の有効性検討など、他のLAIMCE基盤技術に関しても研究した。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate III-V channel MOSFET or GaN-based LED on Si substrates, low-angle incidence microchannel epitaxy (LAIMCE) was investigated. LAIMCE is useful to greatly reduce dislocations in the laterally grown areas using molecular beam epitaxy. A lateral growth of a-plane GaN more than 4 μm -wide was successfully grown by metal-organic molecular beam epitaxy using LAIMCE. No dislocation or defect was observed in the laterally grown area by TEM though a large number of dislocations, as large as 10 to the 10th power per square cm, exists in the GaN template substrate. Mask materials for selective growth or other important fundamental technologies for LAIMCE were also investigated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 MBEエピタキシャル 窒化ガリウム 格子欠陥 低角入射マイクロチャンネルエピタキシー 有機金属分子線成長 選択成長 グラフェンマスク

1. 研究開始当初の背景

近年、集積回路技術は極めて発展したが、微細化がナノメータ領域にさしかかり、スケール則にのっとる性能向上は限界に達した。この限界を打ち破るため、III-VチャンネルMOSFETが提案された。これは、Siより移動度の高いIII-V族化合物半導体をMOSFETのチャンネルに用い、高速化をはかるものである。集積回路中の信号遅延も微細化にともない顕在化し、改善が強く求められている。信号伝達の高速化をはかるため、光素子をSi集積回路に集積化し、チップ内で光通信をおこなう光電子集積回路(OEIC)の実現が待たれる。Siは間接遷移材料であり光を放出できないので、光素子を作製するため直接遷移型材料をSi上に成長する必要がある。通常、これらの材料はSiと結晶形ならびに格子定数が異なり、ヘテロエピタキシャル成長の際に、大量の転位・欠陥が発生する。これらの転位・欠陥は素子の寿命、特性を大幅に劣化させるので除去する必要があるが、従来手法では転位は必要なレベルまで低減できず、大きな問題となっていた。

ヘテロエピタキシャル成長において転位を大幅に低減させる手法として、マイクロチャンネルエピタキシー(MCE)がある。MCEでは、バッファ層上にSiO₂マスクを塗布し、ストライプ状の開口(マイクロチャンネル)を作製し横方向成長をおこなう。バッファ層中の転位はマイクロチャンネルの上方に伝播するが、横方向成長領域ではマスクにより転位が遮断され、無転位領域が得られる。

集積回路の作製を考え、本研究では制御性の高い分子線結晶成長(MBE)を用いてMCEをおこなう。そのため、低角入射マイクロチャンネルエピタキシー(LAIMCE)を用いる。LAIMCEでは、マイクロチャンネルに分子線を低角で入射させ、横方向成長を実現する。

2. 研究の目的

本研究では、InGaAsならびにGaNのLAIMCEを中心とした成長技術に関し研究する。また、LAIMCEの要素技術として、高融点金属およびグラフェンのマスク材料としての可能性の検討、微細構造を作製した基板上へのLAIMCEなどの要素技術を検討する。加えて、GaNの電流制御型液相成長(LPEE)に関しても調べ、低転位テンプレート基板を安価に供給する方法に関して検討する。

3. 研究の方法

(1) InGaAsのLAIMCE

MBEを用いてLAIMCEを実現するためには選択成長が鍵を握る。通常のMBEでは、高い成長温度を利用しマスク表面から吸着原子(アドアトム)を再蒸発させることにより選択成長を実現する。同時に、成長層表面からもアドアトムが再蒸発し、成長速度の低減、成長

表面モロロジーの劣化等の問題が発生する。InGaAsを選択成長させる場合は、GaとInの飽和蒸気圧に差があり、成長表面からIn原子が優先的に蒸発し、選択成長条件では、成長層中にInがほとんど混入せず問題であった。本研究では付着確率の高いAs₂を発生させる砒素クラッキングセルを用いることで、InGaAs選択成長におけるIn混入率の改善の可能性について調べた。

(2) a面GaNのLAIMCE

有機金属分子線成長(MOMBE)では、III族原料としてTMG、V族原料としてアンモニアを用いる。これらの原料を用いることで、成長メカニズムに原料の分解を組み込むことができ、成長選択性の大幅な向上が期待出来る。超高真空装置であるMBEとの整合性を高めるため、キャリアガスは使用せずTMGならびにアンモニアは100%のまま希釈せずノズルより成長チャンパーに供給する。これらの原料が加熱した基板上で分解しGaNの成長がおこなわれる。TMG供給用のノズルは基板面に対しておよそ5°と低角に、LAIMCEが良好におこなわれる様に配置した。LAIMCEの成長パラメータには、成長温度、成長速度、V族/III族比等があり、これらを最適化することにより横方向成長が大きく広がる条件を導出した。非極性面であるa面GaNは、デバイス特性の向上に向けており、低転位のa面GaNテンプレート基板が実現されれば、発光素子などの大幅な特性向上が期待出来る。

(3) 高融点金属およびグラフェンのマスク材料としての検討

高融点金属であるTiならびにグラフェンの選択成長マスクとしての有用性をSiO₂マスクと比較することにより検討した。

(4) 微細構造を作製した基板上へのLAIMCE

微細メサ構造を作製したGaNテンプレート基板を用い、1°という超低角で分子線を供給することで、LAIMCEの選択成長を大幅に改善する新たな手法を提案し、その原理確認をおこなった。

(5) GaNの電流制御型液相成長(LPEE)

MCEによる低転位GaNテンプレート基板の廉価な供給のため、LPEEに関して研究した。本研究で採用した手法は、反応性の高いNaなどの添加物を用いずに大気圧下でGaNの液相成長が可能で、廉価にGaNテンプレート基板の供給を可能とする。

4. 研究成果

(1) InGaAsのLAIMCE

表1にEDXによる成長層中のInAs組成の評価結果を示す。アドアトムの再蒸発が起こりにくく、選択成長が得られない、低い成長温度500°Cで成長した参照用サンプルでは、両サンプルとも設定値と同じ約20%のInAs

組成が得られている。一方、選択成長が生じる高い成長温度 600°C では、砒素クラッキングなしの場合は、InAs 組成が 0% となり、すべての In アド原子が再蒸発し結晶中に取り込まれなかった。一方、砒素原子をクラッキングした場合は、9.1% の InAs 組成が得られた。このことは、As₂ の使用により、In アド原子の取り込み確率が向上したことを示す。もちろん、この場合も選択成長条件は得られているが、In が成長層中には混入している。

表 1. EDX 測定による InAs 組成

	InAs mole fraction(%)	
	W cracking	W/O cracking
500°C	21.1	21.5
600°C	0.0	9.1

(2) a 面 GaN の LAIMCE

アンモニアベース有機金属分子線エピタキシー (NH₃-MOMBE) を用いて LAIMCE をおこなった。成長温度と V/III 比などの最適化をおこなった結果、図 1 に示すように上面が平坦で、長さ 4 μm、横縦比 7 を越す様な良好な横方向成長を得ることに成功した。

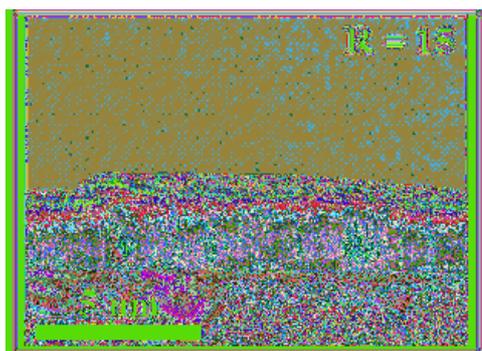


図 1. a 面 GaN LAIMCE の断面 SEM 像

サンプル中の転位の挙動を透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価したところ、図 2 の a 面 GaN LAIMCE の断面 TEM 像に示すように、テンプレート基板中の転位は真っ直ぐ上方方向に伸び、テンプレート基板中には 10¹⁰ cm⁻² 程度と多数存在する転位・欠陥がマスク上の横方向成長領域中にはまったく観察されないことが分かった。このことから、LAIMCE がヘテロエピタキシャル成長層中の転位の低減に極めて有効な手法であることが証明された。

次に、LAIMCE の成長時間を延ばすことで、隣同士の a 面 GaN 成長層を合体させ、平坦な成長層の作製を目指した。隣同士の成長層を合体させやすくするため、マイクロチャンネル幅、マスク幅はそれぞれ 5 μm、5 μm と間隔の狭いマスクパターンを採用した。成長温度 860°C、V/III 比 15、成長時間 48h の条件で LAIMCE をおこなった。図 3 に成長後の a 面 GaN の合体部の表面 SEM 像を示す。同図よ

り、横方向成長層の合体により、きわめて平坦な良好な成長層が得られたことがわかる。図 4 に示す断面 TEM 像より、a 面 GaN 層中には合体の影響で合体部に少量の転位が発生しているものの、横方向成長領域で転位が大幅に低減したことがわかる。

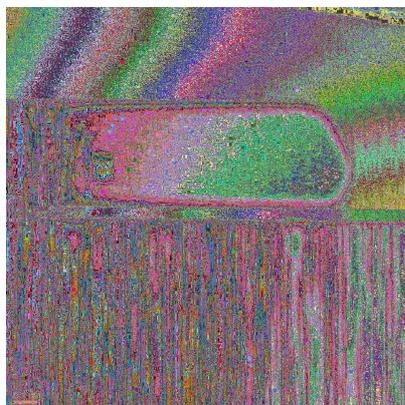


図 2. a 面 GaN LAIMCE の断面 TEM 像

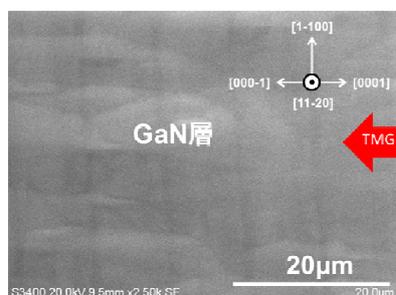


図 3. LAIMCE による a 面 GaN の合体サンプルの表面 SEM 像

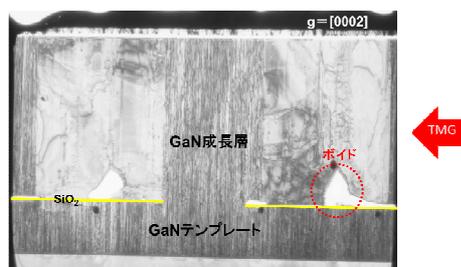


図 4. 回折ベクトル $g=[0002]$ における a 面 GaN の合体サンプルの断面 TEM 像

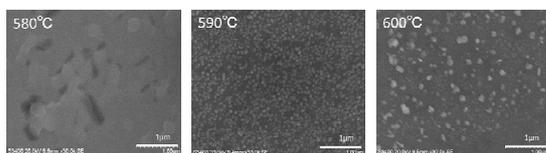
(3) 高融点金属およびグラフェンのマスク材料としての検討

高融点金属およびグラフェンマスクの有用性を検討するため、グラフェンマスク、SiO₂ マスク、Ti マスクの成長選択性を比較検討した。本実験では、HOPG から劈開したグラフェンではなく、サファイア基板上の触媒金属を用いて CVD 成長したグラフェンマスクを使用した。加えて、(001)GaAs 基板上に SiO₂ マスクと Ti マスクを作製し、基板温度を (a) 580°C、(b) 590°C、(c) 600°C でおのおののマスク上に GaAs の成長選択性をおこなった。他の条件は表 2 のように固定した。

表 2. 成長条件

成長速度 [$\mu\text{m}/\text{h}$]	As 圧力 [Pa]	成長時間 [min]
0.25	3.7×10^{-4}	12

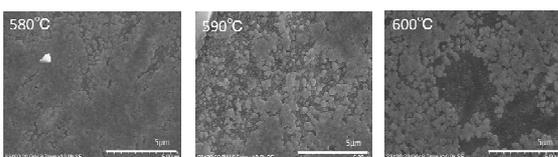
図 5 に SiO_2 マスクを用いた選択成長サンプルの表面の SEM 像を示す。同図より基板温度 580°C では、多結晶が SiO_2 マスク上をほとんど覆っていることがわかる。一方、基板温度が 590°C 、 600°C と上昇するにつれ、被覆率は 0.52、0.27 と改善した。



(a) 580°C (b) 590°C (c) 600°C

図 5. SiO_2 マスクサンプルの表面 SEM 像

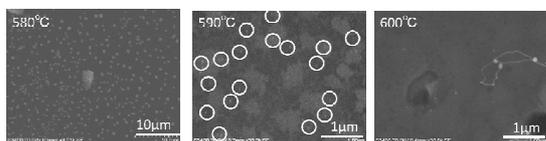
図 6 に Ti マスクを使用した場合のサンプル表面の SEM 像を示す。同図より基板温度 580°C 、 590°C の場合は、Ti マスク上に多結晶が多く発生し、Ti マスクをほとんど覆っていることがわかる。基板温度 600°C の場合は、多結晶の発生は低減したが、被覆率は 0.77 と高かった。



(a) 580°C (b) 590°C (c) 600°C

図 6. Ti マスクサンプルの表面 SEM 像

図 7 にグラフェンマスクを使用したサンプルの表面 SEM 像を示す。同図より基板温度 580°C の場合は、グラフェンマスク上に多結晶核が少々発生したが、基板温度 590°C の場合は、グラフェンマスク上に薄く小さい多結晶がわずかに発生したのみであった。同図 (c) の基板温度 600°C の場合は、グラフェンマスク上に多結晶は発生しておらず、良好な成長選択性が得られている。



(a) 580°C (b) 590°C (c) 600°C

図 7. グラフェンマスクサンプルの表面 SEM 像

以上の結果から、グラフェンマスク上には他のマスクに比べ多結晶が発生しにくく、基板温度が 600°C と低い温度で成長選択性が得られることがわかった。

臨界温度(被覆率が 0 となる温度)を考慮しつつ、 $\ln(1-\text{被覆率}=\text{再蒸発量})$ と $1/T[\text{K}^{-1}]$ の関係のグラフを図 8 に作成した。グラフの傾

きから活性化エネルギーが算出できる。活性化エネルギーとは、マスク上の Ga 吸着原子が再蒸発する際に乗り越える障壁の大きさに関係する。グラフェンマスクが 0.5eV 、 SiO_2 マスクが 1.5eV 、Ti マスクが 2.1eV であることがわかる。このように、グラフェンマスクを用いた場合は SiO_2 マスクや Ti マスクに比べ、活性化エネルギーが低く、Ga 吸着原子が再蒸発しやすいことがわかった。

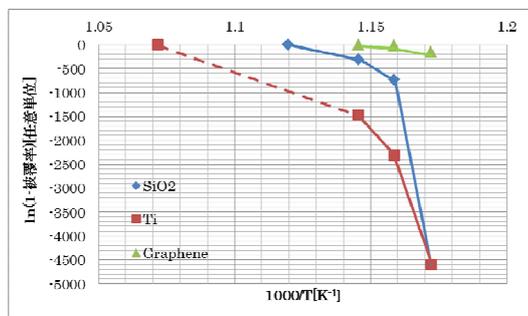


図 8. $\ln(1-\text{被覆率})$ と $1/T[\text{K}^{-1}]$ の依存性

(4) 微細構造を作製した基板上への LAIMCE

GaN テンプレート基板を使用し、ピロリン酸を用いて GaN 表面をエッチングし、図 9 に示すような微細メサ構造をもつ基板を作製した。基板温度 800°C 、Ga セル温度 950°C 、RF パワー 400W 、窒素流量 3.6sccm 、分子線入射角度 1° 、成長時間 2.0h の条件で GaN の LAIMCE をおこなった。

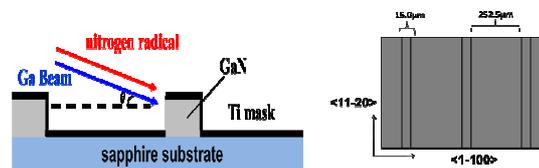
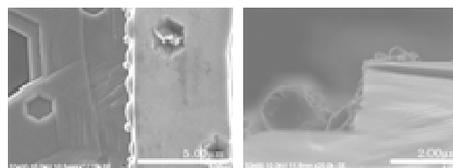


図 9. 成長基板概略図

成長サンプルの SEM 像を図 10 に示す。図 10 (a) の表面 SEM 像より、成長表面には多結晶がまったく発生しておらず、良好な成長選択性が得られたことがわかる。しかしながら、側面には Ga のドロプレットが観察された。図 10 (b) の断面 SEM 像から、ドロプレットの大きさは約 500nm であることがわかる。



(a) 表面 SEM 像 (b) 断面 SEM 像

図 10. エッチング基板を用いた選択成長の SEM 像

図 10 (a) より、分子線入射角度を超低角の 1° にすることで Ga 分子線の垂直成分が減少し、成長層上面で多結晶核の発生が抑制されたことがわかる。一方、側面の Ga ドロ

ップレットは、V族分子線強度が弱く、III族のGaの供給量が多いことから発生したものと考えられる。よって、窒素量を増やすかGa供給量を下げることによってドロップレットの発生が抑制され、良好なGaNの横方向成長が得られるものとする。分子線の入射角度が超低角でも、一番端のパターンだけではなく、すべてのパターンの側面に分子線が当たったという以上の実験結果から、図1-1に示すように、それぞれのメサ側面にGa分子線が供給され、横方向成長が可能な条件であることがわかる。

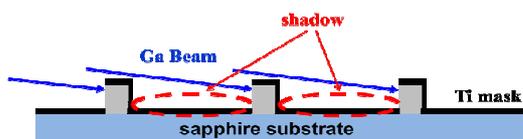


図1-1. 超低角入射LAIMCEによる選択成長メカニズム

(5) GaNの電流制御型液相成長(LPEE)

成長温度960°C、成長時間20時間、アンモニアガス流量30sccm、水素キャリアガス流量70sccmとした。一方、LPEEの電流値は0から4Aの範囲で変化させ、依存性を調べた。

LPEEによるGaN成長膜厚と電流値との関係を図1-2に示す。今回の一連の実験では、電極の設置の関係もあり成長終了後に上ボートを動かし溶液と基板を分離し、成長を停止していない。その結果、成長終了後の降温過程に、溶液中に溶け込んでいた窒素原子が析出することで追加の成長が生じてしまう。成長終了後の成長量は、別の実験からおおよそ1μmであることがわかっている。よって、今回の成長膜厚から一律に1μmを差し引いたものが、LPEE由来の成長量と考えられる。図より、0Aの場合、膜厚1.8μmとなっているので、LPSG(エレクトロマイグレーションなしの場合)の成長分は0.8μmとなり、これを成長時間20hで割れば0.04μm/hとなる。この値はハッシーらの報告の0.1μm/hより遅い値であるが、成長条件等の違いにより説明できる範囲と考える。一方、図1-2より、電流値を増加させると成長膜厚はほぼ直線的に増加することがわかる。

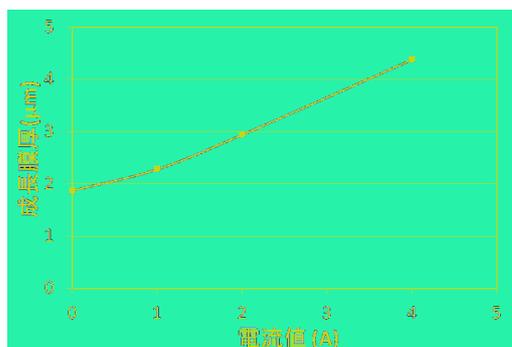


図1-2. LPEEによるGaN成長膜厚の電流値依存性

このことは、電流を流した効果、すなわち、エレクトロマイグレーションによる成長速度増加の寄与分である。電流値4Aでは、成長膜厚は4.7μmとなり、電流値0Aの1.8μmと比べ、およそ3μmの増加分があり、これがエレクトロマイグレーションによるものであることがわかる。

MCEを用いてc面GaNの無転位領域を得るため、酸化アルミニウムマスクによる選択成長に関して検討した。本実験ではライン方向が(11-20)方向に平行なストライプ型のパターンを使用した。マスク厚は100nmとし、表3に示す実験条件で成長を行った。

表3. 成長条件

成長温度	成長時間	電流値	NH ₃ ガス流量
960°C	20h	4A	30.0sccm

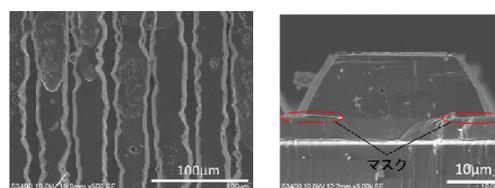


図1-4. SEM像(左:表面、右:断面)

成長層のSEM像を図1-4に示す。図より、横方向成長量は7.4μmであり、成長層表面の平坦性も良く、良好な横方向がおこなわれたことがわかる。

[総括]

III-VチャンネルMOSFETやGaN系発光素子をSi基板上に作製することを目指し、転位低減化技術であるLAIMCEに関して研究した。その結果、MOMBEを用いたa面GaNのLAIMCEに成功し、横幅4μmを越す良好な横方向成長領域を得た。テンプレート基板中には10¹⁰cm⁻²程度存在する転位・欠陥がLAIMCE中では断面TEMに観察されないレベルまで大幅に低減できた。a面GaNの無転位化は非極性面を用いた優れた特性を持つデバイス作製のために必須のものであり、バルクGaN基板を除き世界で最も転位密度の低いa面テンプレートが実現されたイパクトは非常に大きい。この結果、a面無極性基板を用いたLEDの大幅な特性向上が望める。特にInGaN系のグリーンLEDへの今後の応用を考えており、大きな展開が期待出来る。

LAIMCEで使用するマスク材料に関して検討し、Tiなどの高融点金属マスクの実用化ならびにグラフェンマスクの実用化に関して調べた。グラフェンマスクは優れた成長選択性を持ち、選択成長の活性化エネルギーもTi、SiO₂マスクに比べ小さかった。グラフェンのマスク材への応用は他に無く、高いオリジナリティを持つ。グラフェン層間での滑りも可能であり、応力緩和の観点からも重要である。今後、格子不整合の大きなヘテロ成長

における残留応力の低減、転位発生の抑制に関するグラフェンマスクの幅広い応用が期待出来る。

MCEによる低転位GaNテンプレート基板の簡便な供給のために、Naなどの添加物を使用せず大気圧下で成長可能なLPEEのGaN成長に関し検討した。エレクトロマイグレーションによる成長速度の向上ならびに酸化アルミニウムをマスクとした選択成長に成功し、LPEEによる廉価なMCE基板の実現のための基礎技術を確立することが出来た。大気圧下でのGaNのLPEE成長に関する研究は少なく、酸化アルミニウムマスクの成功により、MCEへの応用が期待される。本技術を用いて、将来的にMCEを用いた低転位テンプレート基板の廉価な供給が可能となればそのインパクトは大きい。

III-VチャンネルMOSFETのためのLAIMCEに関しても調べ、中でも特に重要なInGaAsの選択成長に関して検討した。その結果、砒素クラッキングセルを用いることで、従来では難しかった選択成長条件でのIn原子の混入率の向上、すなわちInGaAs層の選択成長可能条件の導出に成功した。InGaAsの選択成長へ砒素クラッキングセルを利用する研究は他に無く、独創性が高い。メカニズムの解明に関する研究も結晶成長学的に興味深く、MBEを用いたIII-VチャンネルMOSFETの実現のためにも本研究は重要である。

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18件)

1) S. Naritsuka, C.H. Lin, S. Uchiyama, and T. Maruyama, “Coalescence of a-plane GaN stripes in low angle incidence microchannel epitaxy by ammonia-based metal-organic molecular beam epitaxy”, J. Crystal. Growth 378 (2013) 303-306. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.001

2) Shigeya Naritsuka, Chia-Hung Lin, Shota Uchiyama, and Takahiro Maruyama, “Temperature dependence of a-plane GaN low angle incidence microchannel epitaxy by ammonia-based metal-organic molecular beam epitaxy”, physica status solidi (c) 10 (2013) 392-395. DOI: 10.1002/pssc.201200647

3) Chia-Hung Lin, Shota Uchiyama, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, “Low-Angle-Incidence Microchannel Epitaxy of a-Plane GaN Grown by Ammonia-Based Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy”, Applied Physics Express 5

(2012) 045501-1-3.
DOI:10.1143/APEX.5.045501

4) Chia-Hung Lin, Ryota Abe, Shota Uchiyama, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka: “Growth optimization toward low angle incidence microchannel epitaxy of GaN using ammonia-based metal-organic molecular beam epitaxy”, J. Cryst. Growth 352 (2012) 214-217. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.10.051

5) Yuki Nagae, Takenori Iwatsuki, Yuya Shirai, Yuki Osawa, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Effect of mask material on selective growth of GaN by RF-MBE”, J. Crystal Growth, 324 (2011) 88-92. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.022 他18件

[学会発表] (計59件)

1) Yujirou Hirota, Yuya Shirai, Hiromu Iha, Yusuke Kito, Manabu Suzuki, Hironao Kato, Nao Yamamoto, Takahiro Maruyama and Shigeya Naritsuka, “Selective growth of (0 0 1) GaAs using patterned graphene mask”, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, 11th-16th August, (2013) G10/Mo115.

2) Shigeya Naritsuka, C.H. Lin, S. Uchiyama, and T. Maruyama, “Temperature dependence of a-plane GaN low angle incidence microchannel epitaxy grown by ammonia-based metal-organic molecular beam epitaxy”, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, St. Petersburg, Russia, 16-19 July, 2012, Tu-50p. 他59件

[その他]

ホームページ

http://wwwrz.meijo-u.ac.jp/labo/naritsuka_maruyama/nm_main.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成塚 重弥 (NARITUSUKA SHIGEYA)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 80282680

(2) 研究分担者

丸山 隆浩 (MARUYAMA TAKAHIRO)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 30282338

上山 智 (KAMIYAMA SATOSHI)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 10340291