

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656038

研究課題名（和文）

GaN デバイス基板プロセス表面の原子構造・電子状態のキャラクタリゼーション

研究課題名（英文）Characterization for the atomic structures and electric structures on the GaN substrates during device fabrication process

研究代表者

遠藤 勝義 (ENDO KATSUYOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90152008

研究成果の概要（和文）：表面計測に基づきGaNエピタキシャル成長前の基板表面清浄化技術の開発を行った。溶液によるエッチングと超高真空中での加熱処理を組み合わせ、原子レベルで平坦なGaN(0001)表面作製法を構築し、汎用清浄化手法を確立した。表面の清浄化により、無輻射発光中心になっていた表面の自然酸化膜、ダメージ層との界面にある欠陥サイトが除去でき、最大120倍という発光特性の向上に成功した。

研究成果の概要（英文）：Based on the systematically investigation, the surface cleaning method for GaN substrate surface has been developed. Clean and atomically flat GaN (0001) surface was successfully formed by the combination of wet etching and annealing in ultra-high vacuum, which should be general cleaning method for GaN. By removing the native oxide and damaged layer, which would be the centers for non-irradiation states, about 120 times intense band-to-band peak intensity was achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	510,000	3,610,000

研究分野：超精密加工、表面計測

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

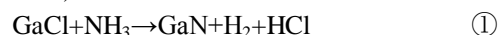
キーワード：窒化ガリウム、表面科学、表面原子構造、プロセス表面、結晶欠陥

1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ半導体の一つである窒化ガリウム(GaN)は、シリコン半導体の性能を超えるデバイスへの実現が期待され、盛んに研究がおこなわれている。デバイスの動作にあたっては、GaN基板表面と蒸着膜との初期表面(界面)の状態がデバイスの特性を左右するといっても過言ではなく、GaNの表面構造

を明らかにすることは必要不可欠である。

現在 GaN 結晶の作製法として最も一般的で普及しているのが、ガス原料を用いた気相成長法である Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)法である。これは、



の反応により、GaN を成長させる手法である。HVPE 法では毎時数百 μm という早い成長速

度と大型化しやすいという利点があるが、 10^6cm^{-2} という高い転移密度の結晶になるという欠点もある。現在、GaN をベースとした発光デバイス(405 nm の青紫色レーザー)が市場に出回っているが、これも HVPE 結晶を基にしている。今後の電子デバイス化や、高効率・高信頼化、高品質化を目指す際に、従来のマクロなデバイス特性の評価のみならず、ミクロな構造、組成、電子状態などの情報が必要不可欠となってくる。半導体デバイスの高品質化・高安定化の基礎的要因として基板の清浄化・表面平坦化・結晶構造の完全化等が挙げられる。いずれもその根本は表面・界面準位に影響を与えるものである。高品質結晶表面の清浄化手法を構築し、その清浄表面の表面構造を明らかにすることは表面科学のデータベースとして重要であるばかりでなく、将来的に求められる原子レベル(サブ nm)での表面構造を前倒しで達成することになる。

2. 研究の目的

GaN(0001)基板表面の汎用となる清浄化手法の確立を目的とし、プロセス前後の系統的な構造の変化を原子レベルで計測評価を行った。清浄化の手法としては、(1)超高真空中での加熱のみの処理と、(2)溶液によるエッチング後に超高真空中で加熱を施す処理の二通りでの最適条件の模索を行った。(1)の処理では、同じ処理後でも製造元の異なる GaN 基板を用いると、異なる構造が現れることを見出した。(2)の処理では、エッチング条件のエッチャント毎の最適条件を表面計測を基として求め、その後アニール処理を施し、得られた構造の評価を行った。エッチャントの違いにより、得られた表面構造に違いがみられた。更に、表面状態が電子状態や物性に与える影響を明らかにすることを目的として、表面処理前後の物性の変化を、表面構造やそれに伴う電子状態の変化と関連付けて評価した。

3. 研究の方法

表面科学の手法である、超高真空中(ベース真空 $<8\times 10^{-9}$ Pa)その場観察で、低速電子線回折(LEED)、高速電子反射線回折(RHEED)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、オージェ電子分光(AES)、光電子分光(XPS)、昇温脱離ガス分析(TDS)等を活用して、湿式洗浄、アニール中の挙動を原子レベルで計測評価した。原子

構造・電子状態を観察するとともに、その結果をフィードバックすることによって、表面酸化膜を除去し、表面層を無欠陥にする手法を開発した。

試料として、販売元の異なる市販の HVPE-GaN(0001)自立基板を 2 種類(試料 1 と試料 2)、市販のホモエピタキシャル試料(試料 1 上に MOCVD 法で GaN 薄膜を約 $2\mu\text{m}$ 成長させた試料：試料 3)を用いた。

4. 研究成果

GaN の基板表面には、約 2 nm の自然酸化膜 Ga_2O_3 が形成されており、清浄面作製のためには酸化膜を除去し表面再構成をさせる必要がある。図 1(c)に示すように、加熱のみの処理では、表面汚染物である酸化物や炭化物を加熱処理によって加熱前の 20%程度まで除去することができる。LEED 像は、未処理の状態ではほとんどピークが観測されないが、加熱処理により 1×1 のスポットが明瞭化してくる。しかし、GaN は 550°C 以上で加熱すると表面でファセット化が起こり、平坦性が悪化するばかりではなく、窒素の昇華も発生しストイキオメトリーが維持できなくなる。ここで興味深いことに、窒素の昇華は分子状窒素 N_2 という形ではなく、アンモニア NH_3 として発生することが分かった [A. N. Hattori, K. Endo et al., Applied Surface Science, 256 (2010) 4745-4756]。式①に示すように、GaN の生成時に副生成物として水素が

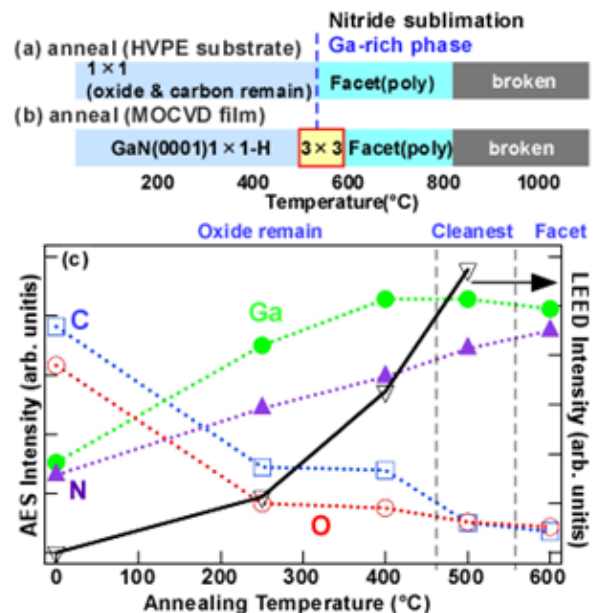


図 1 (a)試料 1(HVPE-GaN)と(b)試料 2(MOCVD-GaN)の真空中熱処理による構造相図。表面構造は熱処理後の室温の状態を示している。(c)試料 1 の熱処理に伴う各元素の AES 強度の変化(破線)と、LEED(01)スポット強度変化(黒実線)。

発生する。

水素は多くの半導体結晶共通の不純物であり、GaN結晶中にも存在する。水素原子は、GaN結晶中では窒素原子の近傍に存在することが、理論的に予測されており、アンモニアの結合エネルギーが窒素に比べて小さいことから、まずアンモニアとしてGaN中の窒素の昇華が起こると予想される。

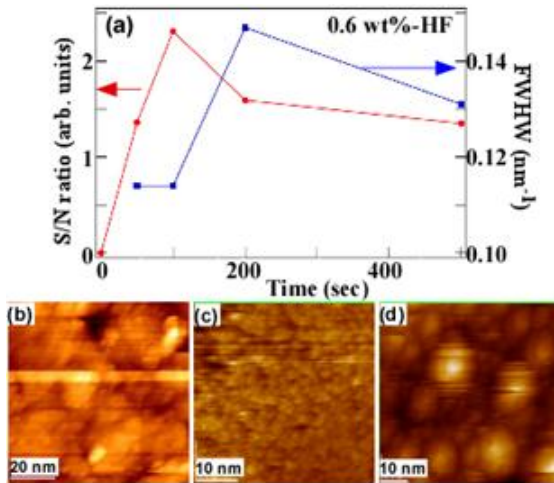


図 2(a)HVPE-GaN の LEED(10)スポットの強度(赤)と半値幅(青)の 0.6wt%-HF 溶液への浸漬時間依存性。典型的な STM 像 : (b)未処理、(c)0.6wt%-HF へ 100 秒浸漬、(d) 0.6wt%-HF へ 500 秒浸漬の試料を超高真空中で加熱して得られた表面。

また、同様の加熱処理を施した場合でも、試料 1 と試料 2 で局所的に異なる構造が出現することが STM の観測により分かっている。これは、結晶成長条件(製造元依存)により前述の水素の結晶内包量が異なることもさることながら、転移密度の違いによる影響が大きいことを示す結果が得られている。転移の周辺では、結晶の反転が発生しやすく、転移点近傍で GaN(000-1)面が存在する。試料の転移密度に依存する、反転相の存在割合の違いから試料 1 と 2 でマイクロな構造の違いが出てきたものと考えている。また、ホモエピの試料(試料 3)で 550°C加熱により現れる 3×3 構造(図 1(b))も反転相の GaN(000-1)面由来の超構造であることが明らかになった[A. N. Hattori, K. Endo et al., Applied Surface Science, 256 (2010) 4745-4756]。

GaN の表面処理の手法として、溶液処理は今までもなされており、酸化物や炭化物といった表面汚染物を除去するのに効果的であることが分かっていた。しかし、結晶の不完全性から溶液処理により汚染物は除去さ

れるが、母材までエッチングされることが問題となっている。今までの溶液処理の研究では、表面の組成や形状についての評価はするものの、結晶性の変化やマイクロな構造の変化を調べた研究は殆どなく、いわば経験的な処理である。そこで我々は、表面の結晶性を評価しながら、エッチング最適条件を探り、現象を科学的に明らかにすることを目的として、処理前後の構造や組成の変化をマクロ、マイクロの両面から計測評価した。

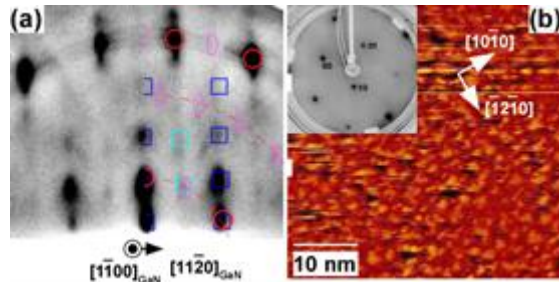


図 3 確立した表面平坦化処理後に得られた(a) RHEED 像と(b) STM 像。RHEED では1×1(赤丸)に加え、2×2の超構造スポット(楕円)が観察できる。

図 2(a)に 0.6wt% のフッ化水素(HF)溶液に浸漬した際の試料 1 の GaN の表面構造の変化の浸漬時間依存性(LEED のスポット強度とピークの半値幅をプロットしたもの)を示す。浸漬時間が 100 秒のとき、強度が最大で、半値幅が最少(ドメインサイズが最大)になることから、最適浸漬時間が 100 秒であることが見積もられる。溶液処理した試料をすぐに超高真空チャンバーに導入して、500°Cで加熱すると図 2(c)のように数 nm サイズの小さなドメインが多数存在する非常に平坦な表面(PV=0.86 nm, RMS=0.17 nm)が形成された。これは、溶液処理なしの表面構造(図 2(b))とも異なる構造である。浸漬時間を長くすると、エッチングが進行しすぎて、突起物の多い荒れた表面になり(図 2(d))、最適条件下での処理が必要であることは明白である。最適 HF 処理後、500°C加熱を施した試料の LEED 及び RHEED 結果を図 3 に示す。LEED 像は 1×1 構造を示しているが、RHEED 像ではわずかに 2×2 の超構造スポットが観測され、超構造の形成に成功した[A. N. Hattori, K. Endo et al., Surface Science, 604 (2010) 1247-1253]。これは GaN 単結晶基板表面上に清浄超構造表面を作製した、初めての成果である。

表面に自然酸化膜:Ga₂O₃のついた表面未処理試料(Sample1)、ウェットエッチングと真空

中での加熱処理で作製した GaN(0001)2x2-N 試料(Sample2)のPL測定結果と、挿入図にその表面の反射高速電子線回折像を各々図(a)-(c)に示す。自然酸化膜が除去され秩序表面構造を持つSample2では、Sample1と比較してバンド端発光(NBE)の発光強度が約10倍になった。

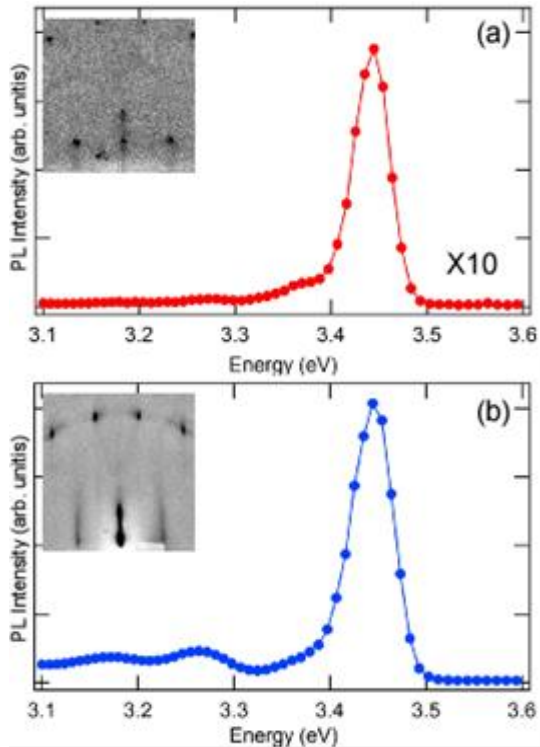


図4 HVPE-GaN(0001)面の超高真空中80Kでの発光スペクトル。(a)表面未処理(Sample1)、(b)GaN(0001)2x2-N試料(Sample2)。挿入図は、[1-100]入射の反射高速電子線回折像。

これは自然酸化膜とGaNの界面での無輻射再結合が抑制されたためだと考えられる。バンド端発光強度や、 D^0A^0 発光強度の違いは、表面構造による表面準位の違い、加熱処理の有無によるバルク中のアクセプター準位の形成などに由来すると考えられる。この結果は、僅か数ナノメートルの表面構造の制御により、物性が飛躍的に向上することを直接的に示す結果であり、本研究で我々が主張している完全表面の必然性を科学的に示している。

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 2 件)

(1) A. N. Hattori, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, K. Hattori, H. Daimon, and K. Endo,

“Surface Science Chemical etchant dependence

of surface structure and morphology on GaN(0001) substrates”

Surface Science, 査読有, 604 (2010) 1247-1253

(2) A. N. Hattori, K. Endo, K. Hattori, and H. Daimon,

“Surface treatments toward obtaining clean GaN(0001) surfaces on commercial hydride vapor phase epitaxy and metal-organic chemical vapor deposition substrates in ultra high vacuum”

Applied Surface Science, 査読有, 256 (2010) 4745-4756

[学会発表] (計 6 件)

(1) A. N. Hattori, K. Hattori, Y. Moriwaki, A. Yamamoto, H. Daimon, and K. Endo

“UHV in-situ Photoluminescence for GaN(0001) Substrates in Different Preparations”

International Symposium on Surface Science 6, 2011年12月12日, タワーホール船堀(東京都)

(2) 服部 梓、遠藤勝義、服部 賢、大門 寛

「GaN(0001)表面の清浄化手法」

第57回応用物理学会、2010年9月16日、長崎大学(長崎市)

他4件

[図書] (計 1 件)

(1) A. N. Hattori, K. Endo

InTech, “Stoichiometry and Materials Science” (2012) p83-104 (22 頁)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 勝義 (ENDO KATSUYOSHI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90152008

(2) 研究分担者

服部 梓 (HATTORI AZUSA)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：80464238

(3) 連携研究者

()
研究者番号：