

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：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760006

研究課題名（和文）Ⅲ族窒化物両極性同時成長プロセスの開発とナノ構造デバイス作製

研究課題名（英文）Development of group-III nitride double polar selective area growth process and fabrication of nanostructure device

研究代表者

中野 貴之 (NAKANO TAKAYUKI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：00435827

研究成果の概要（和文）：本研究はワイドギャップ半導体材料である窒化ガリウム（GaN）の結晶構造における非対称性に着目し、結晶構造の裏表となる極性を制御する手法の開発に取り組んだ。結晶成長における再表面の状態が重要であることから、結晶成長最表面の処理方法を検討することにより、任意の選択領域に異なる極性面を成長する方法を開発した。更に、成長途中において Mg 原子を表面吸着させることによって極性が入れ替わる現象についても詳細な検討を行い、Mg 偏析層が極性反転の起因となっていることを明らかにした。これらの研究成果により、GaN を用いた三次元構造デバイスの作製が期待でき、新しい機能デバイスの可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：In this study, the growth technique which controlled the polarity by the attention to the asymmetry in the crystal structure of GaN which is the wide-gap semiconductor material was developed. By examining method of processing of the substrate surface, the method for growing the polar face which differs for optional selective area was developed, because the condition of the substrate surface affected the polarity control in the crystal growth. Moreover, the phenomenon in which the polarity was replaced by the surface adsorption of the Mg atom in the growth was also examined, and it was clarified that the Mg segregation layer becomes a cause of the polarity inversion. These research results were able to expect the manufacture of the three-dimensional structure device using GaN, and the possibility of the new functional device was indicated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：エピタキシャル成長、極性構造、GaN、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

近年、GaN に代表されるⅢ族窒化物半導体の開発は目覚ましく、青色発光ダイオード(LED)は40%以上の外部効率を得ており、多くの産業分野で利用されるに至っている。特にInGaNやAlGaInなどの混晶組成を用いることによって、紫外域から近赤外域におよぶ

発光デバイスの作製が可能であることから、様々な発光デバイスをターゲットとして研究開発が盛んに行われている。特に可視光領域である緑色や赤色領域をⅢ族窒化物により発光させることで、可視光全域をⅢ族窒化物半導体でカバーできることから、近年では長波長化を目指した研究が盛んに行われて

いる。このような長波長デバイスの研究の一つに、多次元量子閉じ込め効果を用いた高効率化や長波長化が検討されており、ナノコラム構造を用いた高輝度の長波長発光が確認されている。

このような発光デバイスに関する開発が盛んに行われている GaN はウルツ鉱型の結晶構造を持ち、c 軸方向に非対称であるため +c 方向と -c 方向で異なる性質を持っている。特に着目すべき点は +c 面と -c 面で非線形光学定数が異なることや、化学的安定性が違うことなどが挙げられる。非線形光学定数の違いを利用することによって新しい光機能デバイスの作製が検討されているなど、GaN の極性構造を利用したデバイス開発も盛んになってきている。

このような研究開発の現状において、次に期待されるのがプロセス技術の向上である。ナノコラム構造や極性構造を利用したデバイス開発において大きな問題点となるのがマスクを用いたプロセスであるため、マスク形成など工程数が多くなり歩留まりの低下や量産化プロセスへの移管が非常に難しい。そこで本研究では、両極性同時成長プロセスの簡略化を検討し、成長前の基板処理技術のみで両極性同時成長が可能なプロセスの開発を行う。

2. 研究の目的

従来の両極性同時成長プロセスは、マスクやエッチングなどで選択的に +c 面 AlN を形成し、マスク除去後のサファイア基板を窒化処理することによって -c 面領域の形成を行い、このように処理された基板上に GaN を結晶成長することで、+c 面と -c 面の GaN を同時に成長することで、両極性同時成長が行われてきた。また、ナノコラム構造などは SiO₂ や Ti などのマスク材料をパターンニングして、選択領域のみで GaN を成長させることでナノ構造の作製が行われている。

一方で、これまでに我々の研究室では GaN の極性構造に着目しており、H₂ クリーニングしたサファイア基板上にカーボンマスクを形成することによって成長プロセス中で基板の窒化処理を選択的に行うことができ、高温ではこのカーボンマスクが H₂ や NH₃ によって除去されることによって、同一基板上に異なる極性を作製することを実現している。しかしながら、このカーボンマスクを用いたプロセスでは、H₂ クリーニング後に大気暴露工程があるため、再現性が悪く工程間のプロセス時間に制限があるなどの問題点が存在している。本研究では、カーボンマスクを用いた両極性同時成長プロセスを更に発展させるために、マスク形成後のチャンパー内一括プロセスでの両極性同時成長の開発を行った。

また、積層構造で極性を制御することもデバイス作製プロセスにおいて有用な方法の一つである。特に透過型光電面などの極薄膜で機能するデバイスでは数十 nm の極薄膜の作製が期待されており、積層構造での極性反転によりウェットエッチングプロセスでの極薄膜形成プロセスが行えるため、成長途中で極性を反転させる極性反転結晶成長技術の開発を行った。

3. 研究の方法

GaN 結晶成長には有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いた。Ga の有機金属原料にはトリメチルガリウム(TMG)、窒素の供給には NH₃ を用いている。基板には c 面サファイア基板を用いおり、両極性同時成長を行う際に用いたカーボンマスクの形成には、帯電防止膜を電子線照射してパターンニングした。電子線照射によって形成されたカーボンマスクを用いて、NH₃ による高温窒化処理によって未照射部分を選択的に窒化して -c 面 GaN を成長できる基板表面状態にした。このような手法を用いて選択的に極性を反転させた両極性同時成長プロセスを行い、作製した薄膜を評価した。

極性反転結晶成長プロセスにおいては、サファイア基板上に +c 面 GaN を 1μm 成長させた後に Mg ドーププロセスを用いて極性反転結晶成長を試みた。また、極性反転現象のメカニズムを解析するためにパルス供給シーケンスなどを用いて検討を行った。

4. 研究成果

両極性同時成長技術の開発

最初に本研究で用いる両極性同時成長プロセスの結晶成長時のフローチャートと基板表面の状態を図 1 に示す。

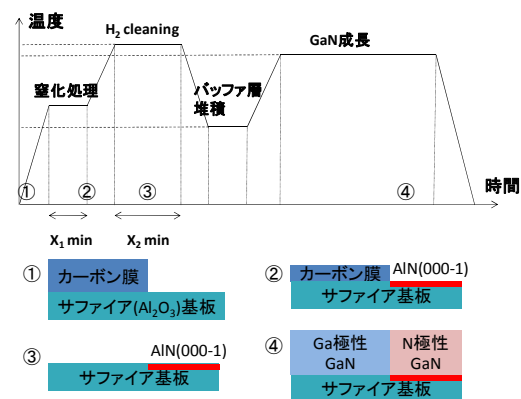


図1. 両極性GaN作製に用いるMOVPEプロセスおよび各時間での期待される基板表面および薄膜の堆積状態

このプロセスにおいて両極性 GaN を作製する場合に注意すべき点は、N 極性成長領域においては基板表面が十分に窒化処理されているということ、Ga 極性成長領域においては基板表面が窒化されておらずカーボンの

除去および表面処理が十分に行われているという点である。

これらのプロセス条件を最適化するために、基板の窒化処理条件および H₂ クリーニングによる表面状態の変化を評価した。窒化処理条件としては、800℃以上の窒化処理で基板表面が窒化されて-c 面成長に適した AlN が形成されていることがわかった。図 1 に実際に 800℃で窒化処理をした基板上に GaN を成長させた場合に形成された-c 面 GaN の光学顕微鏡像を示す。六角形のファセットが形成されていることから-c 面となっていることが確認できる。

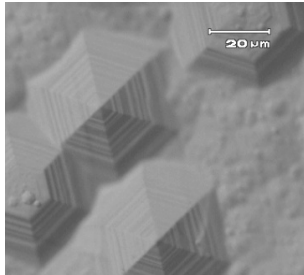


図 1、800℃にて窒化処理を行った基板上に成長させた-c 面 GaN の光学顕微鏡像

また、表面窒化した基板を高温 H₂ クリーニングした際に、表面状態がどのように変化するかを XPS で分析したところ安定した窒化膜が存在していることから高温窒化および H₂ クリーニングの基板処理においてカーボンマスクの耐性が十分であれば基板の表面状態をそれぞれ選択的に形成することが可能であることが確認できた。更に成長条件の最適化を検討した際に、低温バッファ層の膜厚が基板の格子情報を引き継ぐために重要であることがわかった。低温 GaN バッファ層膜厚が 40nm 以上になると、窒化処理された-c 面成長される基板においても低温バッファ層によって基板情報が伝達されずに+c 面になることがわかった。

これらの成長条件の最適化により作製した両極性同時成長 GaN の表面 SEM 像を図 2 に示す。

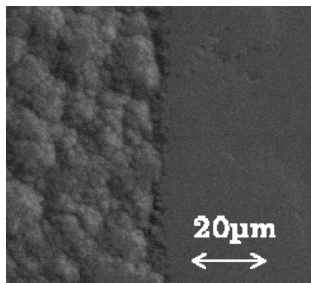


図 2、両極性同時成長プロセスにて作製した GaN の表面 SEM 像

図 2 より平坦な Ga 極性領域と表面が荒れた N 極性領域が選択的に形成されていることが確認でき、両極性同時成長が成功していることがわかる。両極性の境界においてパターンが直線を形成していないといった問題点

も存在しているが、カーボンマスクの均一性などの向上により更に高精度なパターン形成が可能であると考えられる。今後、更なる研究により新しい光機能材料として期待が持たれる。

極性反転結晶成長技術の開発

Mg ドーププロセスを用いることで極性が反転することから、ドーピング濃度とドーピング膜厚による極性反転の発現領域について詳細に検討した。結果を図 3 に示す。図 1 を見ると Mg ドープ量が増加することによって極性反転が起こることがわかる。

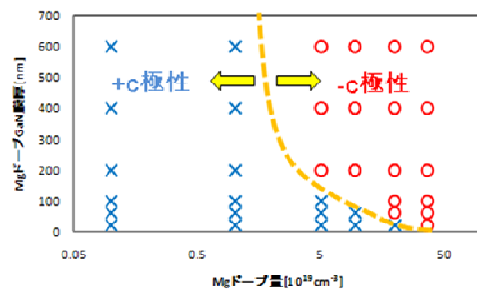


図 3、Mg ドープ膜厚および Mg ドープ量による極性反転発現領域の検討結果

更に膜厚に関しても依存性が存在しており、膜厚を厚くすると極性反転が起こりやすくなることが確認できる。しかしながら通常の結晶成長モデルでの極性反転を考えた場合、表面吸着した Mg 原子が表面拡散して結晶化すると考えられるため Mg ドープ層膜厚に依存するのは矛盾が生じる。そこで Mg ドープ量と Mg ドープ層膜厚の両方に依存する極性反転結晶成長モデルとして Mg 表面偏析が影響しているといったモデルを提案した。提案した Mg 偏析モデルは

- Mg は表面偏析しており、偏析量は Mg 供給を行うことによって増加し、十分な偏析が起こると飽和する。
 - GaN の極性反転は Mg の表面偏析量がある一定量以上になった場合に発現する。
- といったモデルである。このモデルでは、Mg 供給量依存性と Mg ドープ層膜厚依存性も説明が可能である。供給量と成長時間が短い場合には偏析層が十分に形成されないために極性反転が起こらないが、成長時間や供給量が増加することによって極性反転が発現するといった現象が説明できるため図 1 に示す極性反転発現領域の説明が可能である。そこでこのモデルを実証するためにパルス供給による極性反転の検証を行った。通常では極性反転が起こらない条件の供給を繰り返し行うことによって極性反転の発現を確認することによってモデルの検証を行った。具体的な検証モデルは図 4 に示す。

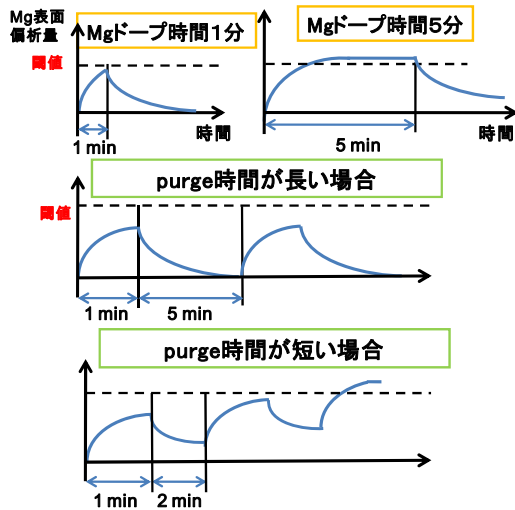


図4、Mg 偏析モデルでの Mg ドーププロセスにおける表面偏析層の時間変化のイメージ図

$1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のドープ量では 1 分間の供給時間では極性反転が起こらず、5 分間の供給で極性反転が発現する。1 分をパルス的に 5 回繰り返すことによって極性反転の発現を検証した。またパルス間における Mg 供給を行っていない状態の時間（パージ時間）を変化させることによりパージ時間中の Mg 偏析量が減少による極性反転の発現抑制を調べた。この検証実験の結果が図5である。パージ時間を短く設定した場合には極性反転が発現しており、パージ時間が短い場合には極性反転が発現していないことから提案した偏析モデルは妥当であることが確認できた。

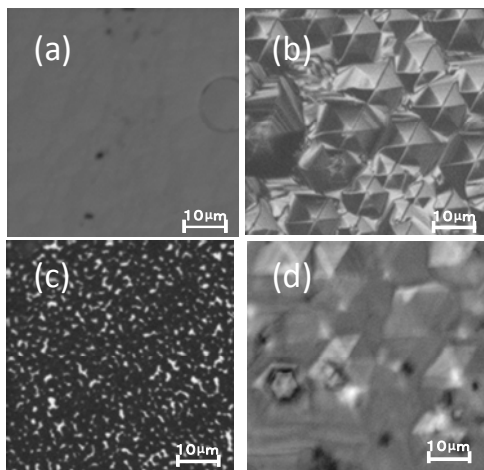


図5、各 Mg 供給プロセスで成長した GaN 表面顕微鏡像：(a) Mg ドープ：1min、(b) Mg ドープ：5min、(c) {Mg ドープ：1min+パージ：5min} × 5

回、(d) {Mg ドープ：1min+パージ：2min} × 5 回更に、表面偏析層が極性反転の発現に大きく寄与していることから、ガス供給シーケンスにおいて積極的に表面偏析を起こして極性反転を発現させるために図6に示すようなシーケンスを用いた。

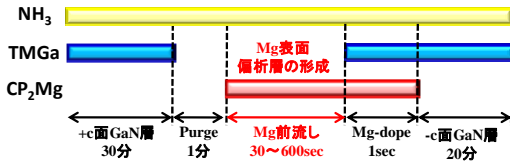


図6、Mg 前流し供給による極性反転作製のガスシーケンス

このシーケンスにおいて、Mg ドープ時間を詳細に解析したところ Mg 供給時におけるパイロメーターの示す値は図7のように変化した。領域として三段階にわかれており、おそらく Mg 表面吸着、Mg 偏析層形成、Mg 偏析層飽和状態の3段階だと考えられる。実際に各領域における時間を Mg 供給時間に設定して極性反転結晶成長を試みたところ偏析層飽和状態の領域において極性反転が発現した。十分な Mg 供給により偏析層が形成され極性反転が起こったものと考えられる。

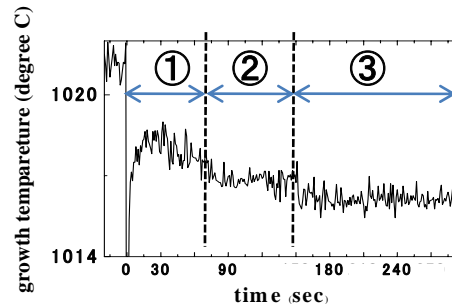


図7、赤外放射温度計による Mg 供給開始後の表面温度変化

これらの結果より Mg 偏析層を形成することによって極性反転を任意の領域で作製することが可能となり、Mg ドーププロセスを用いた光電面作製プロセスにおいて新しい可能性を示唆する結果となった。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計9件)

- [1] Takayuki Nakano, "Development of GaN polarity inversion epitaxial growth by using Mg doping GaN MOVPE", 12th International Young Scientists Conference "Optics & High Technology Material Science -SPO 2011"(招待講演), 2011年10月29日, Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine
- [2] Takayuki Nakano, "Development of GaN inversion epitaxial growth by using Mg doping GaN MOVPE", 10th International Conference on Global Research and education (inter-academia2011, ia2011), 2011年9月28日, Popas Turistic Bucovina, Sucevita, Romania
- [3] 館毅, 「GaN 極性反転結晶成長における Mg 表面偏析効果の解明」, 第72回応用物理学学会学術講演会, 2011年8月31日, 山形大学,

山形

[4] Takayuki Nakano, Development and analysis of polarity inversion GaN MOVPE by using Mg-doping, 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), 2011年7月12日, SECC, Glasgow, Scotland

[5] 館毅, Mg ドープ GaN 極性反転結晶における極性成長メカニズムの解明, 第3回窒化物半導体結晶成長講演会, 2011年6月18日, 九州大学筑紫キャンパス, 博多

[6] Takayuki Nakano, The research of the crystal growth technology which controlled the polarity of GaN, UK-Japan Workshop on Photonics and Bio-Medical Engineering (招待講演), 2010/12/15-17, Aston University, Birmingham, UK

[7] Tsuyoshi Tachi, Fabrication of Polarity Inversion of GaN by using Mg-doping in MOVPE, International Workshop on Nitride Semiconductors 2010 (IWN2010), 2010/9/21, Tampa, Florida, USA

[8] 館毅, MOVPE法を用いた高MgドープによるGaN極性反転構造の作製, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010/9/16, 長崎大学, 長崎

[9] Tsuyoshi Tachi, Fabrication of polarity inversion structure of GaN by using Mg-dope in MOVPE, 29th Electronic Materials Symposium (EMS29), 2010/7/15, ラフォーレ修善寺, 伊豆の国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 貴之 (NAKANO TAKAYUKI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 00435827

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし