

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246075

研究課題名(和文)ワイドバンドギャップ半導体材料の超音波マイクロスペクトロスコピー

研究課題名(英文)Ultrasonic Microspectroscopy of Wide Bandgap Semiconductor Materials

研究代表者

櫛引 淳一(Kushibiki, Jun-ichi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：50108578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円、(間接経費) 11,010,000円

研究成果の概要(和文)：AlN、ZnO、SiC、GaNなどのワイドバンドギャップ半導体を用いた、より高効率・長寿命なデバイスを実現するために、膜の高品質化・高均質化とともに高均質バルク単結晶基板が不可欠である。そのための高精度な評価技術として超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術による新しい半導体材料評価法を確立した。とりわけエピタキシャル膜の評価は弾性的異方性があるため困難であるが、ScをドーブしたAlN膜に対するUMS技術による弾性表面波速度の測定やアルキメデスの原理をベースにした密度測定を通してその有用性を実証した。

研究成果の概要(英文)：To realize highly efficient and long life devices using wide bandgap semiconductors, such as AlN, ZnO, SiC, and GaN, it is necessary to employ homogeneous bulk single crystal substrates as well as proper fabrication processes for making homogeneous and high-quality films. To do so, we developed a new method for evaluating semiconductor materials using ultrasonic micro-spectroscopy (UMS) technology as an accurate evaluation technology. Although characterization of epitaxial film is generally difficult because of their elastic anisotropy, we demonstrated usefulness of the evaluation method through measuring velocities of leaky surface acoustic waves by the UMS technology and measuring density based on the Archimedes' principle for Sc doped AlN film specimens.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：超精密超音波計測 ワイドバンドギャップ半導体 超音波マイクロスペクトロスコピー 材料定数 欠陥評価技術

1. 研究開始当初の背景

六方晶系に属する AlN、ZnO、SiC、GaN などのワイドバンドギャップ半導体は、圧電性ととも Si に比べて 3~5 倍大きいエネルギーバンドギャップを有し、Si の性能限界を超える電子デバイス材料として期待されている。SiC は現在のところ、4 インチ以上の単結晶育成が実現しており、高周波パワーデバイスとしての最有力候補である。AlN は直接遷移型の半導体中で最短波長の深紫外発光半導体として注目されており、近年 210 nm の発光に成功している。ZnO は高効率な紫外 LED 用基板材料として注目され、高効率白色照明などへの応用が期待されている。GaN は青色 LED が実用化されているが、バルク結晶の育成技術は開発途上であり、高性能化・長寿命化のための高品質化に課題がある。

AlN、GaN は大型のバルク単結晶を得ることが非常に難しく、これまで実用的なサイズの結晶はなかなか得られていなかった。そのため、エピタキシャル膜を得るにはサファイアなどの既存の単結晶基板の上にヘテロエピタキシャル成長させる必要があった。しかし、窒化物系半導体の成膜温度は 1000°C を超えるため、基板と膜の熱膨張係数や格子定数の不一致により、クラックや残留歪みが生じ、良好な膜を得ることが困難であった。その解決策として、基板上に低温バッファー層を設ける手法等が提案されているが、将来的に、作製プロセスの単純化や、より高効率なデバイス作製を目指す上で、高均質なバルク単結晶基板を用いたホモエピタキシャル成長による膜の高品質化が理想的である。近年になって、直径 2 inch 程度 (昇華法(PVT法)による AlN、ハイドライド気相成長(HVPE)法による GaN) の比較的大型のバルク単結晶育成に成功しており、ホモエピタキシャル成長のための基板開発が着々と進んできた。しかし、我々の予備実験でこれら結晶内の不均質性や圧電性が小さいあるいは消失している (導電性の寄与) を捉えており、これら結晶の正確な特性把握と品質改良が必要であることを見出している。また、ホモエピタキシャルの場合でも、膜とバルク単結晶の特性が必ずしも同じにならないことや、バルク基板や膜面内の分布も考えられるため、両者の違いや面内分布について比較・評価しておく必要がある。膜の評価方法としては、従来から X 線回折や反射高エネルギー電子線回折(RHEED) などがあるが、基板面全体を定量的にかつ高精度に評価することは困難である。

一方、研究代表者らは、物質・材料表面の弾性特性 (漏洩弾性表面波(LSAW)速度) を非破壊・非接触的に定量計測できる直線集束ビーム超音波材料解析(LFB-UMC)システムおよび平面波(PW)-UMC システムを中心とした「超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術」に関する基礎研究および応用開発研究を進めてきた。これまで、LiTaO₃、

LiNbO₃ をはじめとする様々な圧電材料に対して、UMS 技術により測定される音響特性から直接的な評価を行い、化学組成比の違いを ppm オーダーで捉え、均質な結晶育成のためのコングルエント組成を決定するなど有用性を実証してきた。また、ガラス材料 (超低膨張ガラスや合成石英ガラス等) に対しては、線膨張係数(CTE)や添加物濃度、仮想温度の変化を音響特性の変化として間接的に高感度に評価できることを実証してきた。これらの実績をもとに、前述の圧電性を有する半導体材料に対する電氣的・光学的・化学的・物理的諸特性を音響特性から間接的に評価する手法を開発すれば、UMS 技術を新しい評価分析技術として確立することができる。また、LFB-UMC システムの計測モードである LSAW は基板表面下約 1 波長にほとんどのエネルギーを集中して伝搬するため、電子デバイスで重要となる基板表面の特性評価、特に半導体デバイスを形成する薄膜の評価にも拡張できる。本 UMS 技術の確立を通して、将来有望である上記材料の高品質化・早期実用化への貢献のみならず材料科学分野への貢献ができると確信している。

2. 研究の目的

ワイドバンドギャップ半導体材料を用いて、より高効率・長寿命なデバイスを実現する上で、デバイスの構成要素である膜の高品質化・高均質化とともにホモエピタキシャル膜を作製するための高均質バルク単結晶基板が不可欠であり、それには高精度な評価技術が重要となる。そこで本研究では、超音波マイクロスペクトロスコピー(UMS)技術による新しい半導体材料評価法の確立を目的として、上記バルク単結晶及びエピタキシャル膜の諸特性を音響特性 (漏洩弾性表面波およびバルク波の位相速度と減衰、弾性定数、密度など) から間接的に高精度に評価する手法を開発する。

3. 研究の方法

(1)バルク結晶基板の評価

ハイドライド気相エピタキシャル(HVPE)法により育成された(001)面(Z-cut)、(100)面(Y-cut)、(103)面(58.03° Y-cut) GaN 単結晶試料 (三菱化学製) を準備した。これらは、重量 1.4~2.2 g 程度で、厚さはいずれも約 3 mm である。いずれの試料も両面平行研磨されている。

LFB-UMC システムを用いて各試料に対する超音波周波数 225 MHz における漏洩弾性表面波 (LSAW) 速度分布を測定し、均質性の評価を行う。さらに、バルク特性を測定するために、PW-UMC システムにより 23°C において 50~450 MHz の範囲で縦波音速を、40~200 MHz の範囲で横波音速を測定する。密度はアルキメデスの原理に基づいて測定するが、上記の 3 つの GaN 単結晶基板が非常に小さいため、測定精度を向上させるために 3 つに対して

まとめて測定を行う。以上で得られた音響特性をもとに弾性定数を決定する。

(2) エピタキシャル膜の評価

エピタキシャル膜の成膜用にスパッタ装置を調整し立ち上げた。本装置を用いて Sc をドーブした AlN 膜試料について作製した。基板として 4 インチΦの Si(100)を用いた。この試料に対し、漏洩弾性表面波 (LSAW) 速度分布測定および X 線回折による格子状態の観察から膜厚分布や格子面方位分布について評価し、音響特性と成膜条件との関連性について検討する。また、薄膜は通常、基板上に成膜されているため、薄膜単体の密度を測定することは困難であるが、アルキメデスの原理をベースにした手法により、Si 基板上に成膜した Sc:AlN 膜の膜単体の密度を求める。以上から、薄膜に対する音響特性評価を確立する。

4. 研究成果

(1) バルク結晶基板の評価

GaN の各試料に対する X 線分析 (X 線源: CuKα₁, Ge(220) 4 結晶モノクロメータ・コリメータ) で得られたロックンクカーブの半値幅 (FWHM) は、(006) 面に対し 0.0218°、(300) 面に対し 0.0079°、(103) 面に対し 0.0140°であった。

各試料の中心において測定した LSAW 速度の伝搬方向依存性の結果を、文献[6]の定数を用いた計算値と比較すると、結晶の対称性を反映した速度変化を示しているが、測定値は計算値に比べ全ての伝搬方向で約 100 m/s 低くなった (図 1)。また、各試料の LSAW 速度分布を測定した結果は比較的小さく、1 m/s 以内の速度変動であった。

バルク波音速の測定結果と GaN 単結晶の文献値*を用いた計算値を合わせて表 1 に示す。いずれの測定値においても測定周波数の範囲において速度分散は観測されなかった。表 1 の結果において、バルク波音速の測定値は全ての伝搬方向で計算値より小さくなった。

密度は結果として 6087.5 kg/m³ が得られた。格子定数から見積もった密度は 6088.3 kg/m³ であり非常に近い値を示しているが、文献値*と比較すると 0.1%程度低くなった。

得られたバルク波音速 (縦波音速 3 つ、横波音速 4 つ) は、文献値*と比較し、縦波音速で -299 ~ -42.9 m/s の差、横波音速で -138.2 ~ -79.7 m/s の差が検出された。これは、結晶品質の違い、特に、結晶育成時に混入する不純物 (Si) の影響によるものが主要因と考えられる。

得られたバルク波音速を用いて弾性定数を決定した。結果を表 1 に示す。この結果を見ると全ての定数において文献値よりも小さくなる傾向を示した。この原因として、HVPE 法による結晶育成において、石英反応炉からの不純物 (Si) が混入していることよって、弾性率の低下、圧電性、密度の低下が

生じていることが考えられる。定数決定に用いていない LSAW 速度の測定値と決定した定数を用いた計算値との比較から定数決定精度を見積ると、-0.5 ~ +0.6 m/s の範囲内で一致する結果であった。以上から、高精度な弾性定数決定法とバルク結晶評価法を構築した。

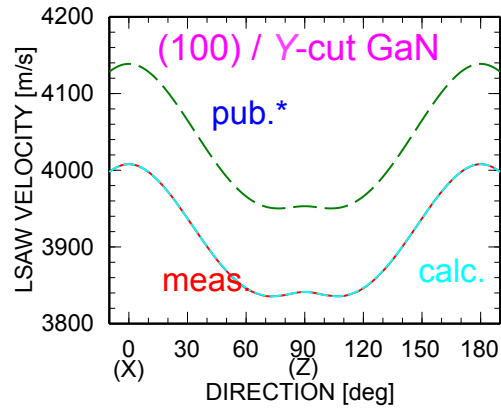


図 1 Y-cut GaN に対する LSAW 速度の伝搬方向依存性。

表 1 GaN に対する音響関連物理定数の比較。

定数		決定値	文献値*	差 (%)
弾性定数	c_{11}^E	3.6092	3.90	-7.5
	c_{12}^E	1.3109	1.45	-9.6
($\times 10^{11}$)	c_{13}^E	0.9538	1.06	-11.3
N/m ²)	c_{33}^E	3.9332	3.98	-1.2
	c_{44}^E	0.9829	1.05	-6.4
密度	ρ	6087	6095	-0.1
(kg/m ³)				

* A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, J. Appl. Rhys., **79** (1996) 3343.

(2) エピタキシャル膜の評価

Si(100) 基板上の Sc:AlN 膜について、LSAW 速度の周波数依存性の測定を行った。膜厚は 1.5 μm である。図 2 は横軸を周波数 f と膜厚 H の積としてプロットした結果である。fH の増加に伴って速度が低下しており、膜の音速が基板の音速より遅いことを示している。次に、基板の直径方向の LSAW 速度分布を測定した。結果を図 3 (a) に示す。約 10 m/s の速度変化が観測された。これは主に成膜条件に起因した膜厚の分布によるものである。図 2 と図 3 (a) の結果を用いて、径方向の膜厚分布を見積ると図 3 (b) の結果が得られた。この結果より膜厚は約 0.06 μm の分布があることがわかった。また、同径方向について X 線回折装置 (XRD) を用いて (002) 面のロックンクカーブを測定し、そのピーク角度を求めた。結果を図 4 に示す。この結果を見ると、 $\omega = 11.3 \sim 22.7^\circ$ までほぼ線形に右肩上がり

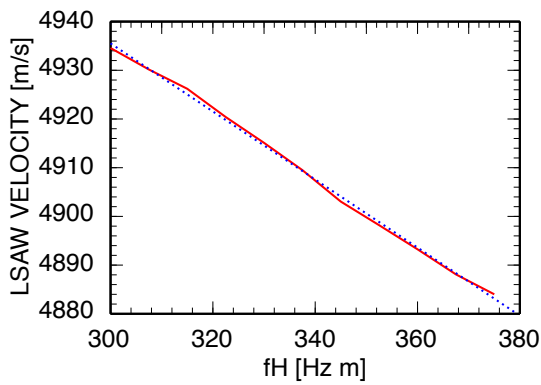


図2 Sc:AlN 膜/Si(100) 基板に対する LSAW 速度の fH 依存性.

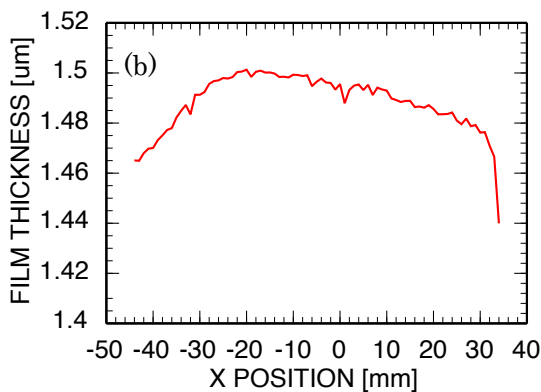
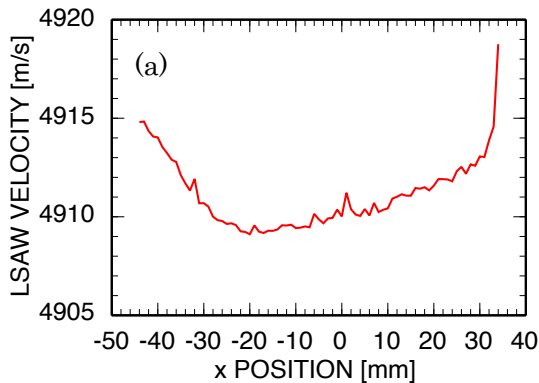


図3 Sc:AlN 膜/Si(100) 基板に対する LSAW 速度分布 (a) と膜厚分布の見積もり (b).

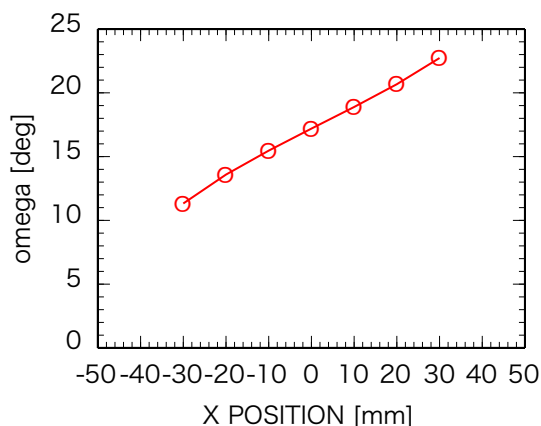


図4 Sc:AlN 膜/Si(100) 基板に対する XRD ロッキングカーブのピーク位置分布.

に上昇しており、膜の c 軸方位が基板中心に向かって傾斜していることがわかる。

また、成膜用の Si 基板の厚みを変えて成膜を行い、LSAW 速度の周波数依存性を測定し、周波数と膜厚の積 fH に関してプロットした結果を図 5 (a) に示す。図 5 (a) の結果は、基板を吸着した状態で測定している。LSAW の波長と膜厚の相対的な関係に依存して速度分散が生じているが、2 種類の膜の性質がほぼ同じであるため両者の結果はほぼ同一曲線上に並んでいる。しかし、0.2 mm 厚の基板に対して吸着なしの状態では測定すると大きな速度上昇が見られた (図 5 (b))。0.2 mm 厚の基板の場合、吸着をはずすと基板自体が大きく反ったため大きな残留歪みが発生しているものと考えられる。

また、膜の密度を測定するために、Si 基板単体での重量測定と膜付きの基板での重量測定からアルキメデスの原理を利用して膜単体の密度を求めた。その結果、基板の厚さが異なる (基板が反っている/いないの違い) ことで 6.5% もの密度差が生じることを見出した。

以上より、UMS 技術を中心とした薄膜評価法の基礎を確立した。

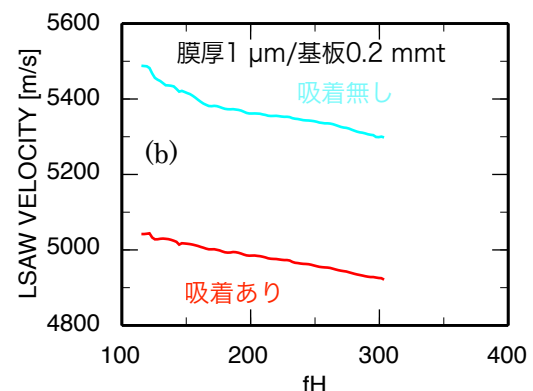
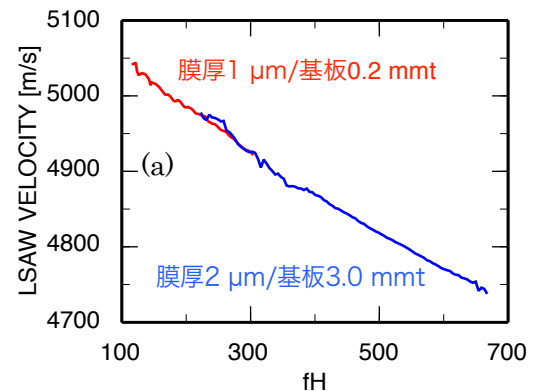


図5 厚さの異なる基板に対して Sc:AlN 膜を成膜した場合の LSAW 速度の fH 依存性。(a) 吸着ありの場合、(b) 0.2 mm[†] 基板の吸着ありと無しの場合の比較。

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 4 件)

[1] Y. Ohashi, T. Karaki, T. Lv, H. Yoshida, M. Arakawa, M. Adachi and J. Kushibiki, "Determination Method of Acoustical Physical Constants and Their Temperature Coefficients of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ Single Crystal," Proc. 2012 IEEE International Ultrason. Symp., 査読無, Dresden, Germany, pp. 2738-2741, 2012.

DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0686

[2] T. Karaki, T. Lv, M. Adachi, Y. Ohashi, M. Arakawa, and J. Kushibiki, "Measurements of Acoustical Physical Constants of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ Single Crystals at High Temperatures," Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, pp. 09LD09-1 - 09LD09-4 (2012).

DOI:10.1143/JJAP.51.09LD09

[3] S. Kakio, K. Hosaka, M. Arakawa, Y. Ohashi, and J. Kushibiki, "Surface Acoustic Wave Properties of Amorphous Ta_2O_5 and Nb_2O_5 Thin Films Prepared by Radio Frequency Sputtering," Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, pp. 07GA1-1 - 07GA1-5 (2012).

DOI: 10.1143/JJAP.51.07GA01

[学会発表] (計 2 6 件)

[1] J. Kushibiki, M. Arakawa, Y. Ohashi, K. Kawaguchi, and N. Takeda, "Ultrasonic Microspectroscopy of Tempered Glass", Proc. Ultrasonic Electronics Symposium, 20 Nov. 2013, Doshisya Univ., Kyoto.

[2] Yuji Ohashi, Mototaka Arakawa, and Jun-ichi Kushibiki, "Analyzing Crystals by Ultrasonic Microspectroscopy," The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 11 June, 2013, Cancun, Mexico.

[3] Yuji Ohashi and Jun-ichi Kushibiki, "Evaluation of Acoustical Properties for GaN Single Crystal by the Ultrasonic Microspectroscopy Technology", 2012 IEEE International Ultrasonics Symposium, 10 Oct. 2012, Dresden, Germany.

[4] 大橋雄二、榎引淳一, "超音波マイクロスペクトロスコーピー技術によるGaN単結晶の音響特性評価", 日本音響学会春季講演発表会, 2012/3/13, 神奈川大学.

[5] 榎引淳一, "[招待講演]超音波計測と電気電子材料," 電子情報通信学会超音波研究会 (2012.2.23), GE ヘルスケア・ジャパン(株), 東京.

[6] Y. Ohashi and J. Kushibiki, "Characterization of acoustical properties for GaN single crystal by the

ultrasonic microspectroscopy technology," Proc. Ultrasonic Electronics Symposium, 9 Nov. 2011, Kyoto Univ, Kyoto.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 圧電単結晶/セラミック材料の音響関連物理定数決定方法、その方法を使った音響関連物理定数の温度係数決定方法及びその温度係数決定方法を使った最適結晶方位及び伝搬方向決定方法

発明者: 大橋雄二、荒川元孝、榎引淳一、安達正利

権利者: 東北大学、榎引淳一

種類: 特許

番号: 特願 2014-070945 号

出願年月日: 2014 年 3 月 31 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎引 淳一 (KUSHIBIKI, JUN-ICHI)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号: 5 0 1 0 8 5 7 8

(2) 研究分担者

荒川 元孝 (ARAKAWA MOTOTAKA)

東北大学・大学院医工学研究科・助教

研究者番号: 0 0 3 3 3 8 6 5

(3) 研究分担者

大橋 雄二 (OHASHI YUJI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 5 0 3 9 6 4 6 2

(4) 研究分担者

橋本 研也 (HASHIMOTO KENYA)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 9 0 1 3 4 3 5 3