

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390109

研究課題名(和文) 大気圧マイクロプラズマを用いた半導体結晶成長アシストの基礎研究

研究課題名(英文) Basic study of microplasma treatment on crystal growth improvement

研究代表者

清水 一男 (Shimizu, Kazuo)

静岡大学・イノベーション社会連携推進機構・准教授

研究者番号：90282681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧マイクロプラズマを用いてGaNの表面改質効果を実験的に検討した。接触角を $\frac{1}{2}$ 法による算出を行ったところ、プラズマ処理前では 65.8° 、プラズマ処理後では 22.6° となり、 40° 以上の減少が確認された。またプラズマによる表面処理によって対象物の表面への官能基の導入や化学組成の変化が期待されるためGaNの表面処理後の化学的变化を調べるためXPSを用いてGaN表面の化学結合解析を行ったところ、GaNを形成しているN-Gaピークの増加がマイクロプラズマ処理後のサンプルより確認された。マイクロプラズマ処理による各種活性種がGaN表面へ作用したものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, surface treatment of GaN substrate by atmospheric pressure microplasma was carried out, and the treated GaN surface was analyzed to check the effect of atmospheric pressure microplasma on the GaN surface. Atmospheric pressure microplasma is non-thermal plasma and a type of dielectric barrier discharge that has small discharge gap and requires relatively low discharge voltage of only about 1 kV. Due to the structure of microplasma electrodes, the generated electric field was closed between the electrodes; therefore, only various active species and ions which provided by streamers could affect a target surface. GaN surface was treated by AC and negative pulse powered microplasma using as process gases Ar and N₂. GaN surface was analyzed by an X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and an Atomic Force Microscope (AFM).

研究分野：大気圧マイクロプラズマ応用

キーワード：マイクロプラズマ 表面改質 結晶成長 GaN

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究で対象物とした GaN(ガリウムナイトライド)は、シリコン系半導体材料に代わる材料として現在非常に注目されている。GaN の産業応用としては、微量のインジウムを添加することにより、青・紫色の LED や半導体レーザーが開発されており、または Al を添加することにより、その結晶構造の特徴であるヘテロ構造を利用した高周波動作可能なパワーデバイスが研究されている。

GaN は通常、サファイア基板上的ヒ化ガリウム(GaAs)を窒化されることにより得られる。しかし、サファイア基板との格子定数などの不整合により、転位と呼ばれる結晶欠陥が問題となっている。転位には刃状転位、螺旋転位など様々なものがあり、GaN の物性や電気的特性を大きく悪化させる原因として改善が求められている。現在では、MBE(Molecular Beam Epitaxy) や MCE(Microchannel Epitaxy)といった新たな結晶成長技術が研究されており、転位改善のために様々な手法が提案されている。近年では、結晶成長プロセスにおいてプラズマの応用も盛んになっており、結晶の界面・表面処理など、GaN については窒化過程への応用などが検討されている。

2. 研究の目的

本研究は、大気圧マイクロプラズマを GaN 結晶の再成長プロセスにおける前処理技術として応用を検討したものである。大気圧マイクロプラズマを用いて GaN 結晶の表面処理を行い、GaN 結晶再成長に適した結晶面を作り出し、再成長プロセスにおいて低欠陥で高品質の GaN 結晶を製造することを目的とした。

3. 研究の方法

3(1) 大気圧マイクロプラズマ電極

本研究で用いた大気圧マイクロプラズマ電極の概要を図 1 に示す。

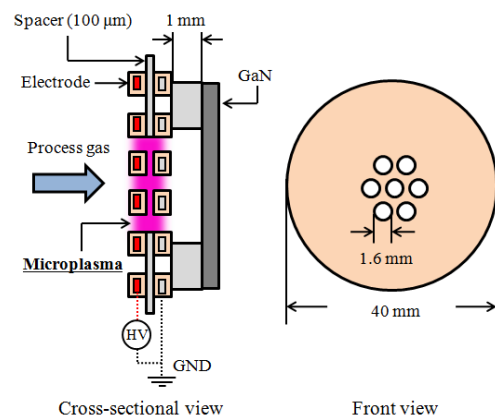


図 1 大気圧マイクロプラズマ電極

電極は、ステンレス製パンチングメタルに誘電体をコーティングした誘電体バリア放電電極を 2 枚 1 組で使用し、間にスペーサーを挟みこむことで平行平板電極を作製し、大気圧マイクロプラズマ電極とした。スペーサーを電極間に挟むことにより電極間ギャップ長を調整しており、本研究での電極間ギャップ長は 100 μm である。また、スペーサーは放電する箇所とガスが流れる箇所を限定する役割をしており、電極の中心部のみ開口部を設けている。電極の孔径は 1.6 mm (開口率 33.3%) のものを実験に用いた。電極間に挟むスペーサーは各孔径ごとに形状が異なり、ガスが通過する面積が約 14 mm^2 となるようスペーサーを作成した。また、電極と GaN 基板の間にシリコンゴムを挿入することにより、照射距離を 1 mm に調整した。

2 枚の電極の片方に電圧をかけることで、電極間に放電が生じ、マイクロプラズマが生成される。マイクロプラズマの発生に伴い、電極間にプロセスガスに応じた各種活性種、イオンが発生し、これらがガス流に乗り、処理対象物表面に衝突させ、改質を行う構造である。この電極の構造上、電極間で電界が閉じているため、マイクロプラズマが対象物表面に接触する可能性は無く、活性種、またはイオンのみで表面を処理でき、プラズマジェットやコロナ放電などの処理と比べて、比較的ソフトな処理が可能でと考えられる。

3(2) 実験装置

図2に本研究でも用いた表面改質実験装置の構成を示す。プロセスガスをチャンバー内に供給することで、それぞれのプロセスガスに応じたガス雰囲気下で表面処理を行うことができる構造となっている。なお、本研究ではチャンバー内にプロセスガスを5 L/minで供給し、4分間置換を行うことで、ほぼプロセスガスに応じたガス雰囲気下を作り出した。プロセスガスには希ガスであるArガス、GaNの主成分である窒素ガスを用いた。希ガスは準安定状態を持つ単原子分子であるため、比較的容易に非熱平衡大気圧プラズマを生成でき、準安定励起種の持つエネルギーも高いことから表面改質によく用いられる。Heガスに比べArガスは生成コストが低いため、実用化も視野に入れ、本研究ではArガスを用いて実験を行った。窒素ガスは大気圧マイクロプラズマ処理によるGaN表面の化学修飾など化学的な反応に需要があると考えた。それぞれのプロセスガスは圧力0.1 MPa、流量5 L/minで大気圧マイクロプラズマ電極に供給した。大気圧マイクロプラズマ電極とGaNサンプルはチャンバー内に設置されており、電極の放電ギャップは100 μm 、電極とGaNサンプル表面までの距離は1 mmに設定した。

大気圧マイクロプラズマ生成用電源として、本研究ではネオントランスで昇圧した交流高電圧と自作の負極性パルス電源からのパルス高電圧を使用した。なお、放電電圧および放電電流はデジタルオシロスコープ (Tektronix、TDS2024B)、高電圧プローブ (Tektronix、P6015)、電流プローブ (Tektronix、P6022) を用いて測定した。

GaNサンプルはSaint-Gobain社に依頼し、サファイア基板上にエピタキシャル成長させたものを使用した。GaNサンプルのスペックは、GaN結晶(N-type doped)の厚さ3.5 μm 、転位密度 $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ である。

大気圧マイクロプラズマ処理後のGaNサンプルの評価にはAFM、SEMによるGaN表面形状変化の観察とXPSによるGaN表面の化学結合解析、XRDによる大気圧マイクロプラズマ処理後の半値幅の測定による結晶性の評価を行った。評価用分析装置類は図3に示す。

表1 表面改質実験条件

プロセスガス	Ar、N ₂	
ガス流量	5 [L/min]	
電圧源	交流	パルス
放電電圧	Ar : 1.0 [kV] N ₂ : 1.65 [kV]	Ar : 1.2 [kV] N ₂ : 1.7 [kV]
周波数	27 [kHz]	20 [kHz]
処理時間	5、30 [s]	
GaN表面と電極の距離	1 [mm]	

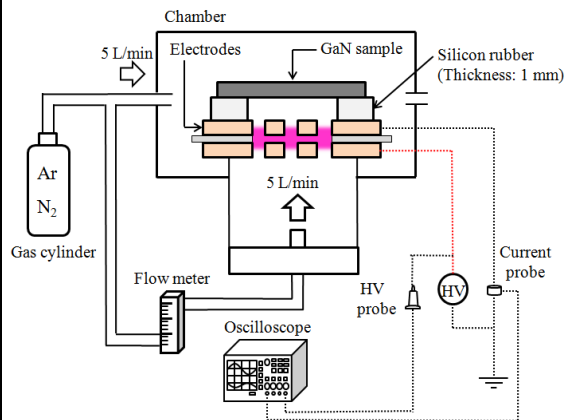


図2 実験装置図

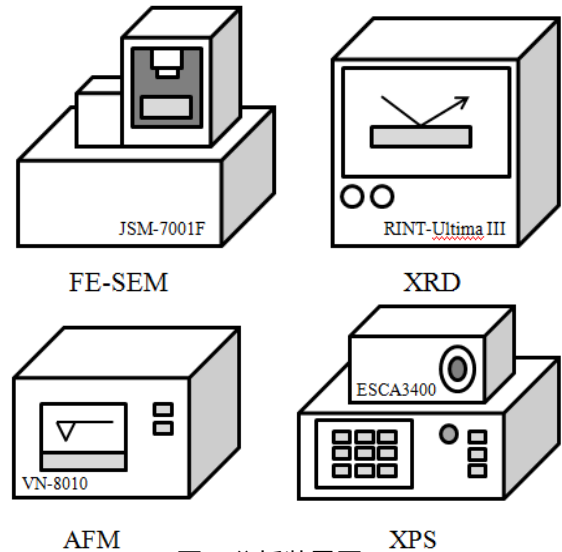


図3 分析装置図

4. 研究成果

4(1) AFM による GaN 表面形状の分析結果

AFM を用いて大気圧マイクロプラズマ処理後の GaN 表面変化を観察した。未処理の GaN 表面の AFM 像を図 4 に示し、図 5 に交流電圧源を使用した大気圧マイクロプラズマ処理後の GaN 表面の画像を、図 6 にパルス電圧源を使用した大気圧マイクロプラズマ処理後の GaN 表面の画像を示す。

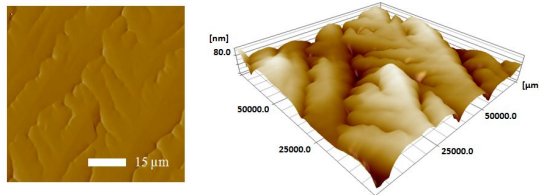


図 4 未処理の GaN 表面の AFM 像

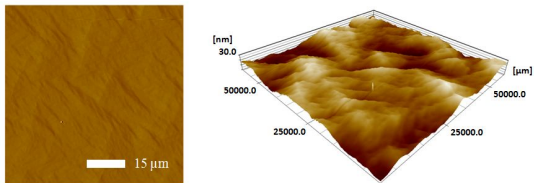


図 5 交流電圧源を使用して処理した GaN 表面の AFM 像

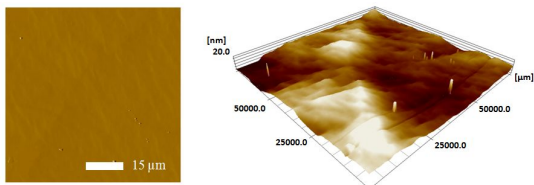


図 6 パルス電圧源を使用して処理した GaN 表面の AFM 像

未処理の GaN 表面には結晶欠陥により生じた縞状の模様が表面に現れているのが確認された。交流電圧源を用いて処理を行った場合(図 5)、Ar、N₂ 処理で共に GaN 表面形状の変化があった。また、処理時間の増加に伴い GaN 表面の粗さが小さくなっている。パルス電圧源を用いて処理を行った結果(図 6)を見ると、交流電圧源での処理と比較して GaN 表面形状がより変化していることが分かる。30 s 処理後では Ar、N₂ 処理共に表面の粗さが小さくなり、GaN 表面が平らな面になっていることが分かる。

プラズマによって生成される Ar の励起種は高いエネルギーを持っていることが知ら

れており、大気圧 Ar マイクロプラズマ処理においてもエッチングなどの物理的な効果により物理的に表面形状が変化したと考えられる。また、N₂ 処理の場合では Ar 処理と同様にエッチングなどの物理的な影響も考えられるが、N₂ マイクロプラズマにより GaN 表面のガリウムと窒素の結合が切断され表面形状変化を起こしている可能性がある。

4(2) XPS による GaN 表面の化学結合解析

大気圧マイクロプラズマで GaN 表面処理を行った際、GaN 表面の化学結合がどのように変化したかを調べるために XPS を用いて GaN 表面の化学結合解析を行った。表面処理実験条件を表 2 に示した。

表 2 XPS を用いた GaN 表面化学結合解析における表面処理条件

プロセスガス (5 [L/min])	Ar, N ₂	
	交流	パルス
電圧源	交流	パルス
放電電圧	Ar : 1.0 [kV]	Ar : 1.2 [kV]
	N ₂ : 1.65 [kV]	N ₂ : 1.7 [kV]
周波数	27 [kHz]	20 [kHz]
処理時間	5、30 [s]	
GaN 表面と電極の距離	1 [mm]	

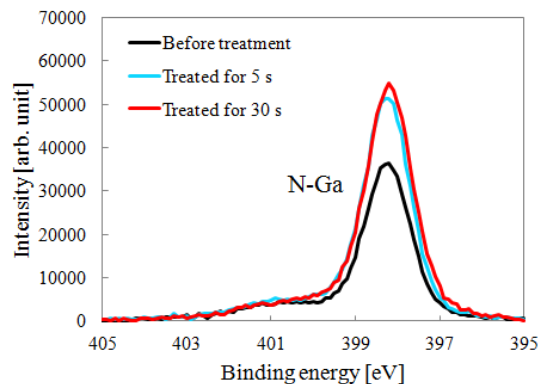


図 7 交流電圧源、Ar を用いて処理した GaN 表面の N 1s

本研究では GaN の主成分である窒素に注目して解析を行った。XPS による処理前後での GaN 表面の N 1s のピークを電圧源とプロセスガスで場合わけして結果の一部を図 7 に示す。

N 1s スペクトルにおいては、GaN 結晶の結合のメインである N-Ga 結合が処理前後で共に観測された。ガス種での比較を行うと、Ar 処理では交流・パルス電圧源を用いた場合両方で、N-Ga 結合のピークが増加し、N₂ 処理ではピークが減少する傾向が得られた。電圧源の比較では交流電圧源、パルス電圧源の間で明瞭な差異は確認できないが、パルス電圧源 Ar を用いた場合の結果を見ると、処理時間への依存性が確認できない。この現象には様々な仮説を立てているが、Ar 処理では特に、Ar の励起種は非常に高いエネルギーを持っているために、GaN 表面にチャージが乗り、測定結果を得る際に影響を与えていることなどが考えられる。また、AFM での評価で示したように、GaN 処理を行うことで、表面形状が大きく変化しているため、表面形状の変化も測定誤差を起こす可能性があるのではないかと考えている。

4(3) GaN 結晶の再成長

マイクロプラズマ処理後 GaN 基板の上に GaN 結晶の再成長を行った。表 3 に再成長条件を示す。

表 3 GaN 結晶再成長条件

基板温度 [°C]	860
V/III	15
成長時間 [h]	1
TMG [Torr]	1.5×10^{-6}

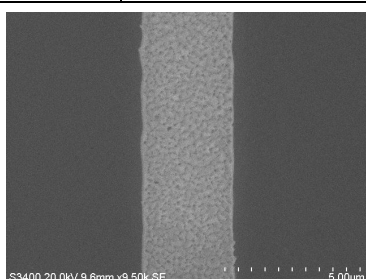


図 8 未処理 GaN 表面の SEM 画像

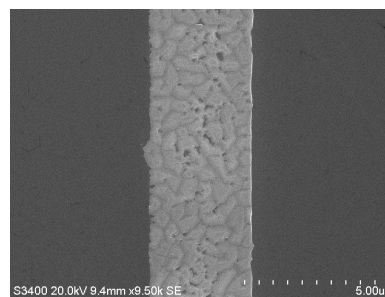


図 9 N₂ マイクロプラズマ処理後 GaN 表面に再成長させた GaN 表面の SEM 画像

マイクロプラズマ処理前後で再成長後の GaN 表面の SEM 画像を図 8 および 9 に示す。

図 9 から、マイクロプラズマ処理後の GaN 表面に再成長させた GaN 結晶に大きな変化が見られた。未処理のものと比較して GaN 結晶の表面に現れている縞状模様の密度が小さくなっていることが分かる。図 9 の再成長後の結晶の変化から大気圧マイクロプラズマ処理により GaN 結晶の大面积化、結晶欠陥低減の可能性が示唆された。

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 1 件)

1. K. Shimizu, Y. Noma, M. Blajan, and S. Naritsuka, "Study on Surface Modification of GaN by Atmospheric Microplasma", IEEE Trans. on Ind. Appl., Vol. 49, No. 5, pp. 2308-2313, (Sep.-Oct., 2013).

[学会発表](計 11 件)

1. Y. Noma, S. Kaneta, M. Blajan, S. Naritsuka and K. Shimizu, "GaN surface modification by atmospheric pressure non-thermal microplasma", 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, (ISPlasma - 2013), Nagoya University, (Nagoya, Japan), P2089C, (Jan., 2013).
2. 鈴木陽平, 内山翔太, 丸山隆浩, 成塚重弥, 清水一男, 野間悠太, 金田晶悟, 「MONBE を用いた GaN 初期成長に与える N₂ マイクロプラズマ処理の効果」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, (神奈川県相模原市), 20a-PG1-16, (Mar., 2014).

3. 鈴木陽平, 日下部安宏, 丸山隆浩, 成塚重弥, 清水一男, 野間悠太, 金田省吾, 「MOMBE を用いた GaN 初期成長に与えるその場 N₂ マイクロプラズマ処理の効果」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, (北海道), 7a-C5-6, (Sep., 2014). S. Kaneta, M. Blajan, T. Onodera, A. Konno, and K. Shimizu, "Basic Study of Surface Modification for Film Dye Sensitized Solar Cells using Microplasma", Plasma Conference 2014, (PLASMA2014), Toki Messe Niigata Convention Center, (Niigata, Japan), 20PB-087, (Nov., 2014).
4. S. Kaneta, M. Blajan, T. Onodera, A. Konno, and K. Shimizu, "Improved performance of film dye sensitized solar cell using atmospheric pressure microplasma" The 3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies, (KJPE2014), Ocean Suites Jeju hotel, (Jeju, Korea), 007S, (Nov., 2014).
5. S. Kaneta, M. Blajan, K. Ogi, A. Konno and K. Shimizu, "Surface Treatment of Dye-Sensitized Solar cells by Atmospheric Pressure Plasma", 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing, (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka Convention Center, (Fukuoka, Japan), 4P-PM-S09-P29, (Feb., 2014).
6. 鈴木陽平, 日下部安宏, 丸山隆浩, 成塚重弥, 清水一男, 金田省吾, 「大気圧マイクロプラズマその場処理のための MBE 装置改造」, 第 6 回窒化物半導体結晶成長講演会, 名城大学, (愛知県名古屋市), St-30, (Jul., 2014).
7. Y. Suzuki, T. Inagaki, S. Uchiyama, T. Maruyama, S. Naritsuka, Y. Noma, S. Kaneda, and K. Shimizu, "Effect of N₂ micro plasma treatment on initial growth of GaN by MOMBE", International Workshop on Nitrides Semiconductors 2014, (IWN2014), Wroclaw Town Hall, (Wroclaw, Poland), 24-29, (Aug., 2014).
8. 日下部安宏, 丸山隆浩, 成塚重弥, 清水一男, 金田省吾, 「MOMBE による a 面 GaN の低角入射マイクロチャンネルエピタキシー」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, (愛知県名古屋市), 14p-PB12-21, (Sep., 2015).
9. N. Konagaya, M. Blajan, T. Onodera, A. Konno, and K. Shimizu, "Improvement of conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by surface modification using microplasma", Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application, (PETEA 2015), Kyoto International Conference Center, (Kyoto, Japan), PP05, (Dec., 2015).
10. 日下部安宏, 成塚重弥, 丸山隆弘, 清水一男, 「MOMBE を用いた GaN 再成長界面に与える窒素マイクロプラズマ処理の効果」 第 45 回結晶成長国内会議, 北海道大学, 北海道, 2015 年 10 月 19 日 - 21 日 (2015) 20PS31.
11. Yasuhiro Kusakabe, Yuichi Nagatsu, Shogo Suzuki, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, and Kazuo Shimizu, "Low-pressure microplasma treatment of GaN surface for improvement of reproducibility of micro-scale growth", 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2016)/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2016), Naogya University, Japan, March 6-10, (2016) 09P42.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 低電圧プラズマ生成用電極及びそれを用いたプラズマ照射方法

発明者: 清水一男

権利者: 清水一男

種類: 特許出願

番号: 特願 2014-69900

出願年月日: 2014.03.28

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕ホームページ等

<http://shimizu-lab.cjr.shizuoka.ac.jp/index/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 一男 (SHIMIZU, Kazuo)

静岡大学・イノベーション社会連携推進機構・准教授

研究者番号: 90282681

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し