

RF-MBE成長GaN薄膜の 成長初期過程と降温過程

杉田泰一¹・久保秀一¹・河辺 章¹・倉井 聡²・山田陽一²・田口常正²

¹大学院電気電子工学専攻

²電気電子工学科

RF-MBE法によるGaN薄膜成長に関して、成長初期過程における窒化条件及び低温GaNバッファ層の成長条件と、成長終了後の降温条件を変化させた成長膜の特性評価を行った。AFM測定より、サファイア基板の窒化処理を30分間行ったときのGaN薄膜の表面が最も平坦化することが分かった。また、PL測定結果より、低温GaNバッファ層を成長温度550℃、成長時間10分で堆積したとき、励起子系の発光強度が最も強く、発光半値幅が最も狭いGaN薄膜が得られた。一方、成長終了後の降温過程では、窒素プラズマを照射しながら降温した場合には成長膜の表面荒れが抑制され、良好な光学特性を有する薄膜が得られることが分かった。これは、窒素ラジカル照射によりGaNからの窒素離脱が抑制されたことに起因するものであると考えられる。

Keywords: RF-MBE, GaN, initial growth conditions, nitridation, LT-GaN, cooling process

1. まえがき

次世代大容量光情報処理システムに向けて、短波長発光素子が必要とされている中、近年、Ⅲ-V族化合物半導体である窒化ガリウム(GaN)が最も注目を浴びている。現在までに、高輝度青色及び、緑色発光ダイオード(LED)の商用化^{1), 2)}、あるいは紫色レーザーダイオード(LD)の1万時間以上の室温連続発振³⁾が実現しており、有望な短波長発光素子用材料として活発に研究が行われている。また、商品化されているデバイスにおいて、一般に格子不整合(約14%)の大きなサファイア(α -Al₂O₃)基板を用いるが、その結晶中は通常 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の欠陥密度があると報告されている⁴⁾。格子欠陥は特にサファイア基板との界面に存在していることから、最近では基板からの欠陥を低減するためにSiO₂マスクを堆積させ、全く欠陥のない領域の作製などの研究⁵⁾も行われ、成長初期過程に大きな関心が寄せられている。

その中で、分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy: MBE)法を用いた成長は高エネルギー反射電子回折(RHEED)によるその場観察が可能であるため、

成長初期過程を検討する上で有益である。また、原子層レベルでの制御が可能となり、薄膜の選択次元成長⁶⁾を行い、より高品質な薄膜を期待できる。しかしながら、現在までにMBE法を用いた高品質GaN薄膜は得られていない。その原因として成長用基板のサファイアと超高真空状態での成長にあると考えられている。そこで、サファイアとの界面に窒化や低温バッファ層を堆積させ、格子不整合を緩和するなどの成長初期過程が重要となる。また、超高真空状態での成長では特に平衡蒸気圧の高い窒素の離脱に関して検討していく必要がある。今回我々はRF-MBE法によりGaN薄膜の成長初期過程と窒素離脱の大きな降温過程について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 薄膜成長

GaN薄膜成長はRF-MBE法により行い、成長基板はサファイア基板(0001)面を用いた。Ⅲ族源はクヌークセルを用いた金属ガリウム(純度99.99999%)

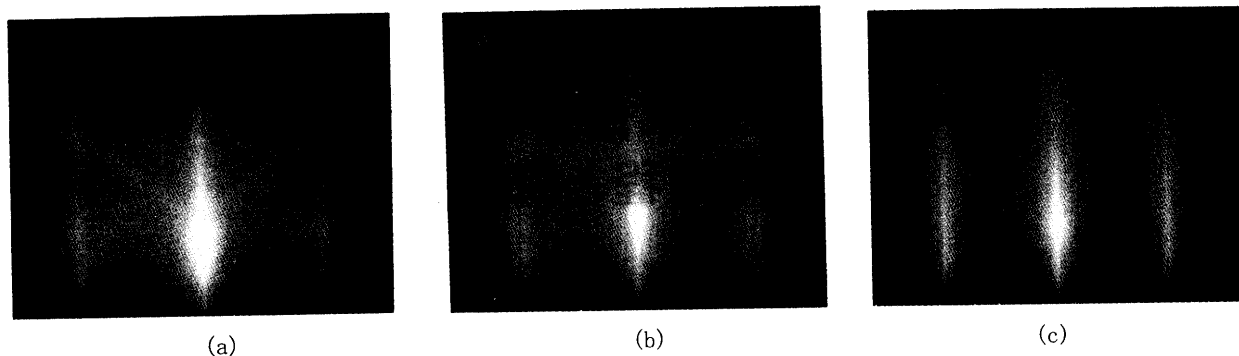


図1. 窒化処理時間(a)0分間、(b)30分間、(c)60分間行ったときのサファイア基板表面のRHEEDパターン

の分子線、V族源は窒素ガス(純度 99.9999%)を13.56 MHzのラジオ高周波(radio frequency: rf)を用いたラジカルセルにより活性化した窒素ラジカルを用いた。サファイア基板前処理としてトリクロロエチレン、アセトンの有機洗浄と、240℃で5分間リン酸系エッチャントによるエッチングを行った。

(1) 窒化条件

基板温度(T_{sub})800℃、窒素流量 2.6 sccm、rf プラズマ出力 250 W で窒化を0~120分間行い、その後Gaセル温度 950℃で1時間、GaN薄膜を成長した。

(2) 低温GaNバッファ層条件

基板温度 800℃、窒素流量 3.2 sccm、rf プラズマ出力 250 W で30分間の窒化を行い、基板温度 350~650℃、Gaセル温度 950℃で0~30分間低温バッファ層を成長後、800℃に昇温し8時間GaN薄膜を成長した。バッファ層の成長速度は26 Å/min.である。

(3) 降温雰囲気条件

基板温度 800℃、窒素流量 2.6 sccm、rf プラズマ出力 250 W で30分間の窒化を行い、基板温度 550℃、Gaセル温度 940℃で10分間低温バッファ層を成長後、800℃に昇温し6時間GaN薄膜を成長した。成長終了時($T_{\text{sub}}=800℃$)から室温までの降温は高真空中(0 sccm)、窒素ガス雰囲気中(2.6、10.4 sccm)及び窒素プラズマ(2.6、10.4 sccm)を照射しながら行った。

2. 2 試料の評価

フォトルミネッセンス(PL)測定は、励起光源として、平均出力 2 mW、発振波長 325 nm のHe-Cd レーザを用い、CCD(charge coupled device)を検出器とした分光器により測定を行った。測定は液体 He 温度(4.2 K)中で行った。また、成長中の試料表面の状態をRHEED、成長後の表面モフォロジー及び面粗さ(Rms)を原子間力顕微鏡(atomic force microscopy: AFM)により観察した。

3. 結果と考察

3. 1 窒化

図1にそれぞれ(a)窒化を行う直前、(b)窒化30分後、(c)窒化60分後の試料の<112-0>RHEEDパターンを示す。(a)のストリーク線間隔はサファイアの格子間隔に相当する。(b)の外側のストリーク線は(a)と同様のサファイアの格子間隔に相当し、内側は窒化アルミニウム(AIN)に相当している。また、(c)ではサファイアのストリーク線は消失し、AINのストリーク線のみになった。

図2に窒化時間を変化させ成長したGaN薄膜の面粗さを示す。窒化30分まではGaN薄膜は平坦化する傾向にあるが、それ以上窒化時間を増すと面粗さは増加し、AFM像から六角柱状の表面モフォロジーは確認されなかった。まず、窒化時間0~15分の場合のRHEEDパターンからはAINのストリーク線は確認されず、ほとんどAINは形成されていない。窒化時間30分のRHEEDパターンでは電子線の侵入深さを考慮すると数原子層のAINが成長していると推測され、その数原子層のAINが成長核となりGaN薄膜の成長を促進していると考えられる。それに対して、窒化を60分及び120分行ったときのRHEEDパターンからは十数原子層のAINが形成されていると推測される。他の研究機関によれば窒化により生成したAINはアモルファス状態⁷⁾になっているとの報告がある。このことは、AINの窒素平衡蒸気圧はGaNに比べて2倍以上であり、十数層のAINは不安定な結合状態になっていると考えられることから理解できる。従って、窒化時間60、120分間行うことによりAIN層の乱れが顕著になりGaN薄膜は表面荒れが増大したと考えられる。そこで、本研究では最適窒化時間を30分と定めた。

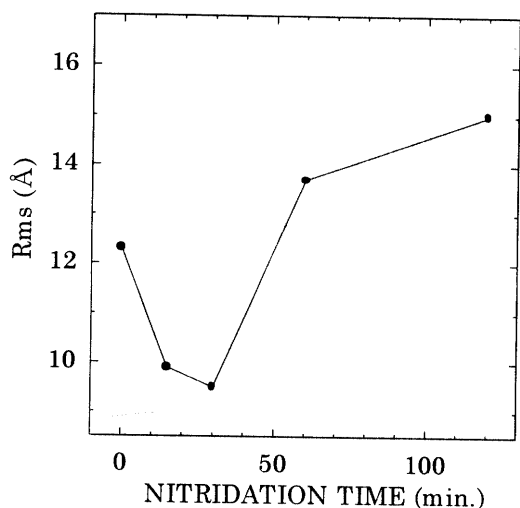
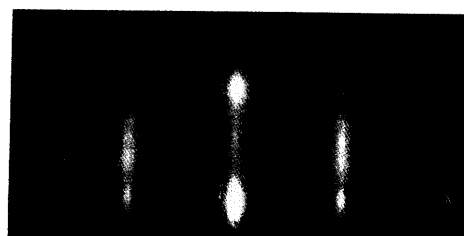


図2. GaN 薄膜の面粗さ-窒化時間依存性

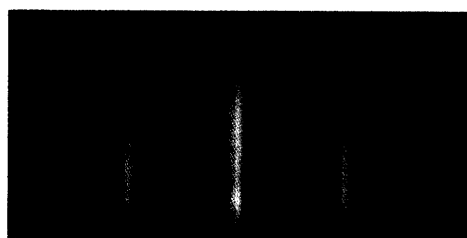
3. 2 低温 GaN バッファ層

(1) 低温 GaN バッファ層成長温度依存性

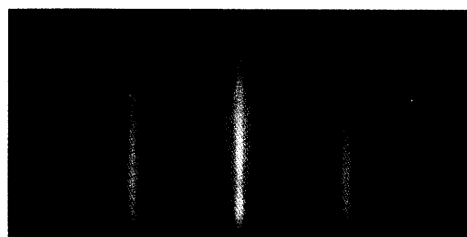
図3に各バッファ層成長温度(T_f)でのバッファ層表面の $\langle 112-0 \rangle$ RHEEDパターンを、図4にGaN薄膜 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ のAFM像を示す。バッファ層成長温度450、550 $^{\circ}\text{C}$ (図3(b)、(c))のときにバッファ層表面のRHEEDパターンは鋭いストリーク状を示し、GaN薄膜は平坦化した。一方、バッファ層成長温度350 $^{\circ}\text{C}$ (図3(a))ではRHEEDパターンがスポット状になっていることから、GaN薄膜表面はバッファ層の影響を大きく受けていることが分かる。また、バッファ層成長温度650 $^{\circ}\text{C}$ (図3(d))の場合はブロードなストリーク状であることから、バッファ層内でツイスティングが起こっていると推測される。そのため、GaN薄膜は面内方向成長が抑制され、c軸成長が支配的になった。



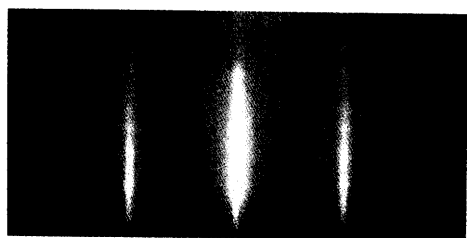
(a)



(b)

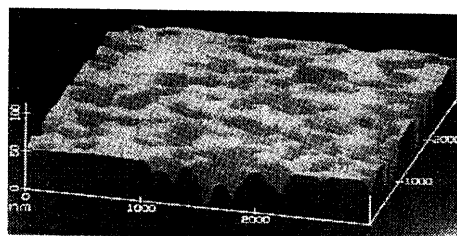


(c)

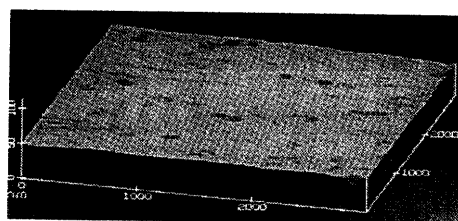


(d)

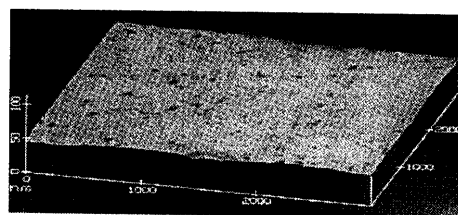
図3. 低温バッファ層成長温度(a)350 $^{\circ}\text{C}$ 、(b)450 $^{\circ}\text{C}$ 、(c)550 $^{\circ}\text{C}$ 、(d)650 $^{\circ}\text{C}$ での低温バッファ層表面のRHEEDパターン



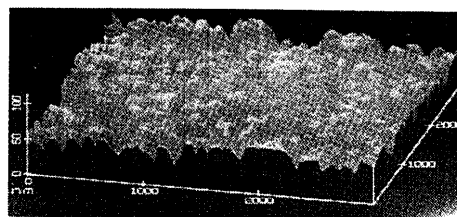
(a)



(b)



(c)



(d)

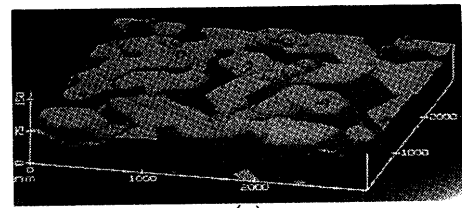
図4. 各低温バッファ層成長温度(a)350 $^{\circ}\text{C}$ 、(b)450 $^{\circ}\text{C}$ 、(c)550 $^{\circ}\text{C}$ 、(d)650 $^{\circ}\text{C}$ でのGaN薄膜のAFM像

図5に低温4.2 KにおけるPLスペクトルを示す。バッファ層成長温度 550 °C のとき発光強度が最も強く、発光半値幅(F. W. H. M.)は減少した。

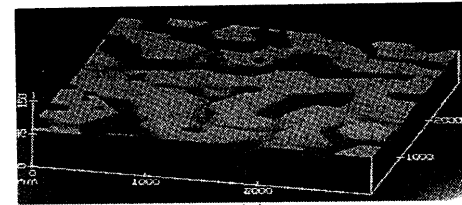
低温バッファ層の効果としてサファイア基板から発生している貫通転位を低減し、格子不整合を緩和すると報告されている⁹⁾。これは、700 °C 付近に GaN の立方晶と六方晶の相転移点が存在することを利用して、低温成長層に立方晶と六方晶を混在させ、転位ループを積極的に形成させると考えられる。そこで、低温バッファ層成長温度はこの混在比に大きく関与していると考えられ、GaN 薄膜の平坦性及び PL 測定結果より、本研究において低温バッファ層成長温度は 550 °C を最適温度とした。

(2) 低温 GaN バッファ層成長時間依存性

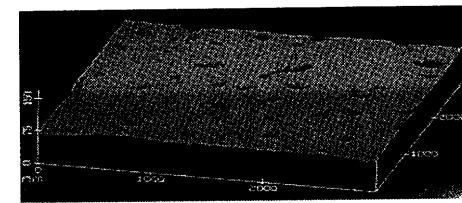
図6に各低温バッファ層成長時間に対する GaN 薄膜 3 μm × 3 μm の AFM 像を示す。ただし、バッファ層成長温度は 550 °C で行った。バッファ層無し(図6(a))の場合の GaN 薄膜表面モフォロジーは六角柱状の構造をして c 軸方向成長が支配的になっている。バッファ層成長時間4分間(図6(b))ではバッファ層無しの場合と類似していた。これは、バッファ層の膜厚が薄いためにサファイア基板からの応力が支配的になっていることを反映している。それに対して、バッファ層を10分間(図6(c))成長させると、深い溝が無くなり、面内方向成長が支配的になった。また、



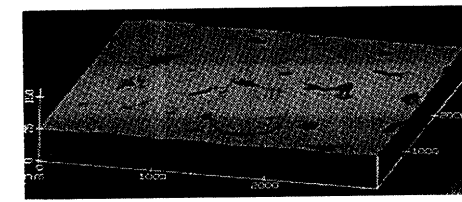
(a)



(b)



(c)



(d)

図6. 低温バッファ層成長時間(a)0分、(b)4分、(c)10分、(d)30分で成長した GaN 薄膜の AFM 像

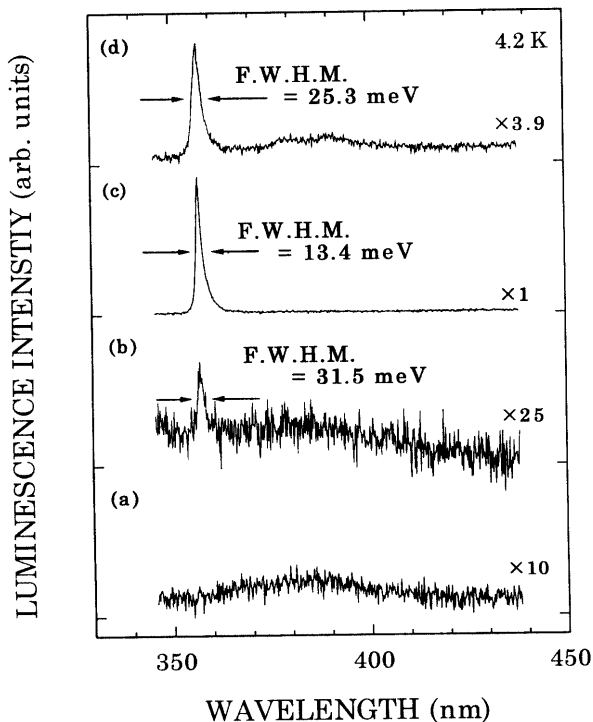


図5. 低温バッファ層成長温度(a)350°C、(b)450°C、(c)550°C、(d)650°Cで成長した GaN 薄膜の PL スペクトル

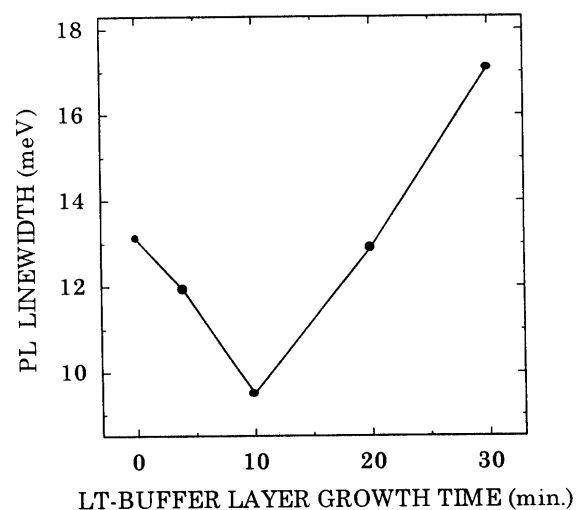


図7. GaN 薄膜の発光半値幅—低温バッファ層成長時間依存性

30 分間(図 6(d))成長させたときも同様であった。これは、厚いバッファ層を堆積したことにより、サファイア基板と GaN 薄膜に距離が生じ、サファイア基板の応力が弱まったことを反映している。

図 7 に各低温バッファ層成長時間に対する GaN 薄膜の PL 測定(4.2 K)におけるエキシトン系発光半値幅を示す。これより、バッファ層成長時間 10 分間のとき最も発光半値幅が狭くなった。また、バッファ層成長時間を 20 分、30 分と増加するにつれて発光半値幅は広がった。これは、厚膜の低温バッファ層が立方晶と六方晶の混合結晶で不安定状態にあると推測される。

本研究において GaN 薄膜の平坦性と PL 測定結果よ

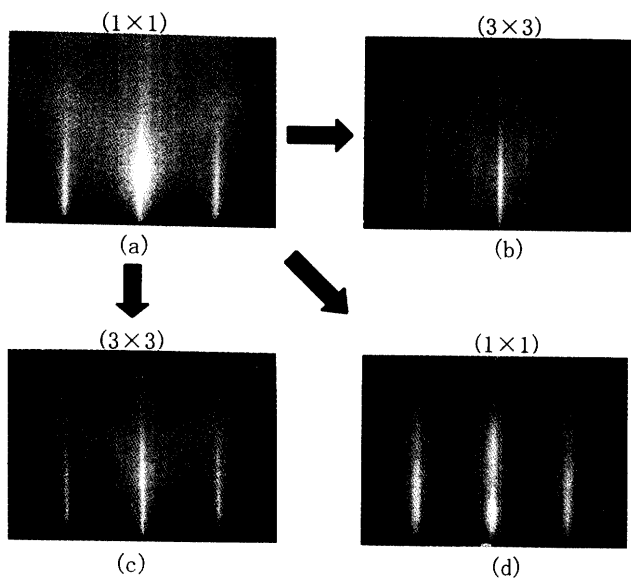


図 8. (a)成長終了直後($T_{\text{sub}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$)から降温雰囲気
(b)高真空中、(c)窒素雰囲気中(10.4 sccm)、
(d)窒素プラズマ照射下(2.6 sccm)で
降温したときの RHEED パターン

り、低温 GaN バッファ層成長時間は 10 分間を最適時間とした。

3. 3 降温雰囲気

GaN 薄膜成長後の降温雰囲気を变化させたときの成長終了後と降温後の $\langle 112-0 \rangle$ RHEED パターンを図 8 に示す。成長終了直後において(1×1)を示していた RHEED パターンが高真空中(0 sccm)、窒素雰囲気中(10.4 sccm)で降温した後は(3×3)に変化した。これは、降温過程において GaN 薄膜の表面再配列が行われたことを示唆している。それに対して、窒素プラズマ(2.6 sccm)を照射しながら降温させると RHEED パターンは変化せず(1×1)のままであった。このことから、降温時の窒素プラズマ照射により、GaN 薄膜に何らかの影響を及ぼしたことが分かる。

図 9 に各降温雰囲気での GaN 薄膜表面の $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ の AFM 像を示す。高低スケールは 30 nm である。高真空中(図 9(a))及び窒素雰囲気中(図 9(b))で降温した場合、薄膜表面に深い溝が観察され、窒素プラズマ照射(図 9(c))の場合には小さな浅い穴が観察された。まず、窒素雰囲気中は高真空中に比べて多少溝の割合が減少し、平坦部が広がっている。これは、高真空中に比べて窒素雰囲気中の方が 1×10^4 Torr 高圧であることから、GaN 薄膜表面の窒素離脱を抑制していることに起因すると考えられている。窒素プラズマを照射しながら降温した場合ではさらに平坦性が改善されており、これはプラズマ中の窒素ラジカルが薄膜表面の窒素離脱をより効果的に押さえ、離脱した窒素を補足していると考えられる。また、平坦部の 50 nm 径程度のグレインは窒素プラズマイオン種のダメージの影響が反映している。

図 10 はそれぞれ窒素流量 10.4 sccm の(a)窒素雰

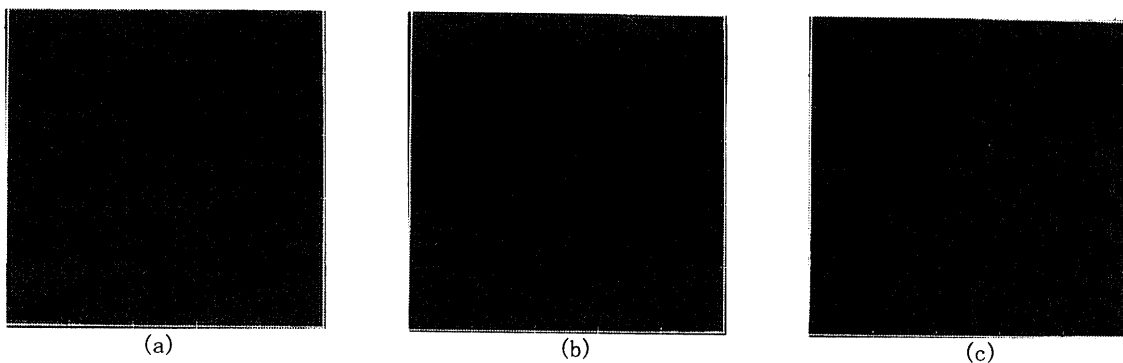


図 9. 各降温雰囲気で降温した場合の GaN 薄膜表面 AFM 像
(a)高真空中、(b)窒素雰囲気中(10.4 sccm)、
(c)窒素プラズマ照射下(2.6 sccm)

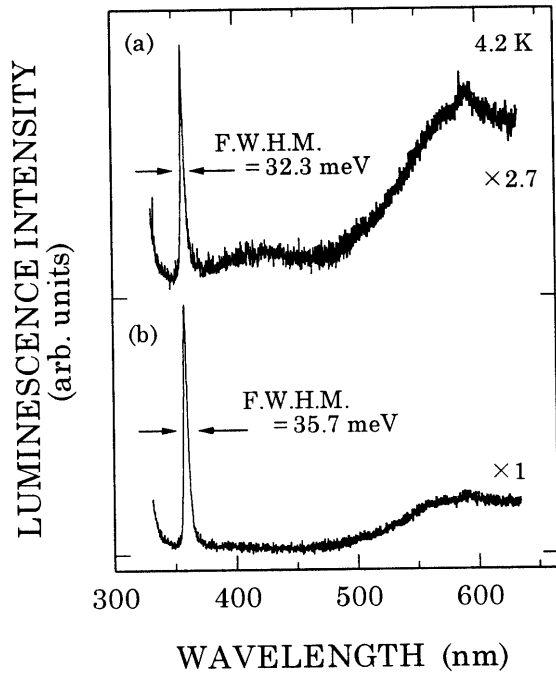


図 10. 窒素流量 10.4 sccm (a) 窒素雰囲気中、(b) 窒素プラズマ照射下で降温した場合の PL スペクトル

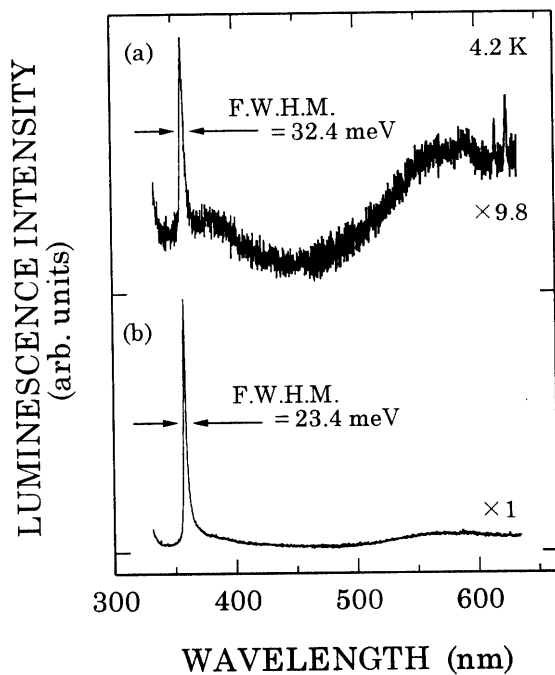


図 11. 窒素流量 2.6 sccm (a) 窒素雰囲気中、(b) 窒素プラズマ照射下で降温した場合の PL スペクトル

雰囲気中、(b) 窒素プラズマ照射下で降温を行った場合での PL スペクトルである。窒素プラズマを照射しながら降温した場合は窒素雰囲気中に比べてエキシトン系の発光強度が約 3 倍強く、また深い準位からの発光が大幅に抑制されている。また、発光半値幅は

両者においてほぼ同等であった。図 11 に窒素流量を 2.6 sccm に固定し、窒素雰囲気中(図 11(a))及び窒素プラズマ照射下(図 11(b))で降温を行った場合の PL スペクトルを示す。窒素プラズマ照射を行った場合は窒素雰囲気中に比べて発光強度が約 10 倍強く、10.4 sccm と同様に深い準位からの発光を抑制している。また、窒素プラズマ照射下での降温により発光半値幅は大幅に減少した。窒素プラズマ照射下の 10.4 sccm と 2.6 sccm の場合で発光半値幅に差が生じたのは、プラズマ中の窒素ラジカルが窒素流量 2.6 sccm の方が遙かに多く含まれているからである。従って、プラズマ中の窒素ラジカルが GaN 薄膜成長の降温過程において結晶性及び発光特性を改善することが分かった。また、これらの結果から窒素離脱とエキシトン系発光及び深い準位からの発光の間に強い相関があることが示唆された。

4. まとめ

RF-MBE 法により GaN 薄膜成長の窒化及び低温 GaN バッファ層と成長後の降温過程について検討した。窒化時間 30 分のとき RHEED パターンより AlN の格子間隔に相当するストリーク線を観察し、また GaN 薄膜表面の荒れが大幅に低減された。PL 測定結果より、低温 GaN バッファ層成長温度 550°C、成長時間 10 分間のときエキシトン系発光強度が最も強く、発光半値幅が最も減少し、また AFM 観察より平坦性の向上を確認した。降温過程において、降温時に窒素プラズマを照射するとエキシトン系発光強度が増加し、発光半値幅も減少した。また、窒素プラズマ中の窒素ラジカルが GaN 薄膜表面からの窒素離脱を抑制していることが示された。

謝辞

本研究は通産省 NEDO「電子励起による s-p エンジニアリング」の援助を受けて行われたものである。また、サファイア基板を御提供頂いた(株)ニューメタルスエンドケミカルスコーポレーションの水戸氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1687.
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995)

L1332.

- 3) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1417.
- 4) S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford and D. A. Strigerwald: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1249.
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 221.
- 6) 河辺, 久保, 杉田, 倉井, 山田, 田口: 第 59 回応用
- 7) K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka and S. Minagawa: J. Appl. Phys. **79** (1996) 3487.
- 8) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1705.

物理学会学術講演会講演予稿集 17p-YB-11

(1998. 11. 14 受理)

EFFECTS OF INITIAL GROWTH CONDITIONS AND COOLING PROCESS ON GaN EPITAXIAL GROWTH BY RF-MBE

Taiichi SUGITA, Shuichi KUBO, Akira KAWABE,
Satoshi KURAI, Yoichi YAMADA and Tsunemasa TAGUCHI

The effects of nitridation, low-temperature GaN buffer layers and cooling procedure on GaN epitaxial growth by RF-MBE have been studied by means of atomic force microscopy (AFM), reflection high energy electron diffraction (RHEED) and photoluminescence (PL) measurements. It was found that the surface morphology of GaN layers was improved by nitridation of sapphire substrates for 30 minutes. PL properties were also improved by introduction of low-temperature GaN buffer layers grown at $T_L = 550$ °C for 10 minutes. Irradiation of nitrogen plasma during cooling process after growth also improved the surface morphology and PL properties. This results from the suppression of nitrogen desorption from the surface of GaN layers.