

RF-MBE 法ホモエピタキシャル成長における GaN 基板の成長前表面処理

久保秀一 (電気電子工学専攻)

岡崎智一 (電気電子工学専攻)

真鍋茂樹 (電気電子工学専攻)

倉井聡 (電気電子工学科)

田口常正 (電気電子工学科)

Pre-treatment of GaN substrate in Homoepitaxial growth by RF-MBE

Shuichi KUBO (Speciality of Electrical and Electronic Engineering)

Tomokazu OKAZAKI (Speciality of Electrical and Electronic Engineering)

Shigeki MANABE (Speciality of Electrical and Electronic Engineering)

Satoshi KURAI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

Tsunemasa TAGUCHI (Department of Electrical and Electronic Engineering)

The heterointerface between sapphire and GaN is one of serious problems in the growth of GaN by MBE. To overcome this problem, we have performed homoepitaxial growth of GaN by RF-MBE. As a result, homoepitaxial GaN had the equivalent crystalline-quality of GaN substrate from X-ray diffraction measurement. Furthermore, an emission line of radiative recombination of free excitons from homoepitaxial was observed GaN in low temperature PL measurement. We concluded that the growth of high quality GaN film was achieved by homoepitaxial growth. We also studied the effect of surface pre-treatment of GaN substrate. As a result, we observed the increase of PL intensity of excitonic emission line from GaN with BHF etching, which was considered to be due to removal of the oxide on GaN substrate by BHF etching.

Keywords : RF-MBE, GaN, homoepitaxial growth, radiative recombination of free excitons, surface pre-treatment, removal of the oxide

1. まえがき

1993年に窒化ガリウム(gallium nitride: GaN)系の高輝度青色発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)が商品化されて以来¹⁾、GaNに関する研究が盛んに行われている。青紫色レーザーダイオード(Laser Diode: LD)の開発も進み、現在では室温連続発振が実現されている²⁾。このような著しいGaN系発光素子の発展は、サファイア基板上への有機金属化学気相成長(metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)³⁾によりなされている。

一方、分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy: MBE)法は、原子層レベルの膜厚制御が可能

である、反射高エネルギー電子線回折(reflection high energy electron diffraction: RHEED)による成長中の基板表面のその場観察が可能である、高純度の原料を使用しているといった特長を有し、そのためGaN系短波長発光素子の性能向上には欠かせない成長方法である。しかし、MBE法では高品質なGaN薄膜は得られていない。その原因の1つとして、MBE成長GaN薄膜は、MOCVD成長GaN薄膜と結晶極性が異なるということが挙げられる。すなわち、MOCVD成長GaN薄膜はGa面、MBE成長GaN薄膜はN面での成長が支配的であるということである。Ga面成長とN面成長とでは、第一原理計算によりGa面の方が安

定であり、平坦な膜が得られやすいとされている⁴⁾。また GaN とサファイアの大きな格子不整合、および熱膨張率の違いも大きな問題になる。

これに対して、我々はホモエピタキシャル成長を行うことによって、ヘテロ界面に起因する問題の根本的な解決を試みた。

2. 実験

2.1 結晶成長

(1) 未処理基板での成長

GaN 薄膜成長は RF-MBE 法により行った。GaN バルク結晶の育成は、窒素の蒸気圧が非常に高いことから困難であり、高品質な結晶となれば、サイズは最大でも 100 mm² のものしか得られていない⁵⁾。そのため、ホモエピタキシャル成長用の基板として、サファイア基板上に MOCVD 法により成長させた膜厚 2.9 μm の GaN 薄膜（以下 GaN 基板と呼ぶ）を用いた。

GaN 基板は未処理のまま成長室に搬入した。10⁻⁹ Torr 程度の高真空中において、基板温度を 800 °C まで昇温した後、Ga シャッターと RF プラズマシャッターを同時に開け、GaN 薄膜成長を開始した。成長条件は窒素流量 2.0 sccm、RF プラズマ出力 250 W、Ga セル温度 960 °C とし、4 時間成長とした。この時の Ga フラックスは、4.3 × 10⁻⁷ Torr、窒素フラックスは 4.5 × 10⁻⁵ Torr であった。

得られたホモエピタキシャル GaN 薄膜の断面像を図 1 に示す。断面観察は、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) を用いて行った。GaN 薄膜が 1.1 μm 成長されたことから、成長レートは約 0.28 μm/h と見積もられた。

また比較として、ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の成長を行った。成長は、サファイア基板上に窒化

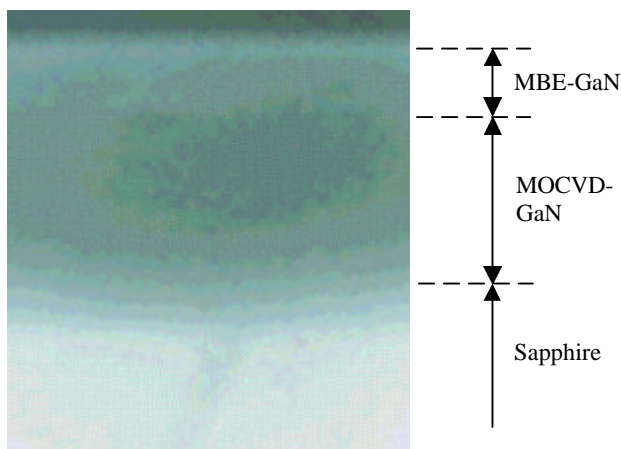
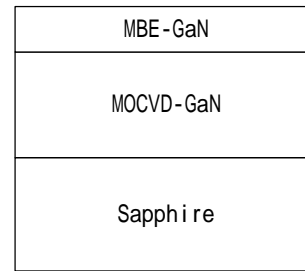
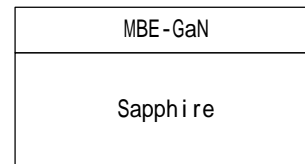


Fig.1 The cross-sectional SEM image of homoepitaxial GaN thin layer.



(a)



(b)

Fig.2 The cross-sectional structure of (a) homoepitaxial and (b) heteroepitaxial GaN.

処理を窒素流量 2.0 sccm、RF プラズマ出力 250 W で 30 分間行った後、基板温度 550 °C、窒素流量 2.0 sccm、RF プラズマ出力 250 W、Ga セル温度 960 °C で、バッファ層堆積を 7 分間行い、その後はホモエピタキシャル成長と同条件で GaN 薄膜成長を 4 時間行った。成長レートは約 0.23 μm/h であった。

作製したホモエピタキシャル、およびヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の断面構造を図 2 に示す。

(2) 成長前処理依存

成長前処理として、GaN 基板表面に一水素二弗化アンモニウム水溶液、すなわちバッファフッ酸 (buffer hydrogen fluoride: BHF) によるエッチングを 30 分間行った後、基板温度 750 °C、窒素流量 2.0 sccm、RF プラズマ出力 250 W、Ga セル温度 980 °C で、4 時間成長を行った。この時の Ga フラックスは、6.7 × 10⁻⁷ Torr であった。

また比較として、未処理基板を用いて、同条件で成長を行った。

2.2 試料の評価

得られたホモエピタキシャル GaN 薄膜に対して、2 結晶 X 線回折による評価、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) による薄膜の表面モフォロジーの観察、およびフォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) 測定による評価を行った。PL 測定は、励起光源として、中心波長 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。

3. 結果と考察

3.1 未処理基板での成長

(1) X線回折結果

図3に成長したホモエピタキシャル GaN 薄膜の X 線回折スペクトルを示す。比較として、GaN 基板、およびヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の X 線回折スペクトルを示す。

ホモエピタキシャル GaN 薄膜の回折ピークの半値幅は、GaN 基板とほぼ等しく、またヘテロエピタキシャル GaN 薄膜と比較してシャープであることが分かる。このため、ホモエピタキシャル GaN 薄膜は GaN 基板の結晶性を引き継いで成長していること、およびヘテロエピタキシャル GaN 薄膜と比較して結晶性が優れていることが分かった。

次にピーク位置に注目してみると、GaN 基板からのピークが最も低角側にあり、ホモエピタキシャル GaN 薄膜、ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜からのピークの順になっている。いずれのピークもバルク GaN のピークより低角側に存在することから、C 軸方向に伸張歪み、すなわち静水圧により、C 面には圧縮歪みが存在していることが分かる⁶⁾。この圧縮歪みはサファイア基板と GaN 薄膜の格子不整合により生じていると考えられる。この圧縮歪みがヘテロエピタキシャル GaN 薄膜で最も緩和している理由は、3 次元的な成長が支配的であることと、多量の欠陥が導入されたことが原因と考えられる。一方、ホモ

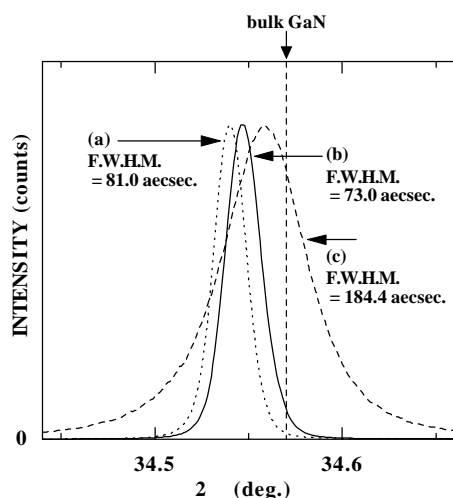


Fig.3 X-ray rocking curves of (a) GaN substrate, (b) homoepitaxial GaN and (c) heteroepitaxial GaN.

エピタキシャル GaN 薄膜はサファイア基板からの膜厚がヘテロエピタキシャル GaN 薄膜より大きいにも関わらず、ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜と比較して圧縮歪みが緩和されていない。GaN 基板に比べ若干緩和しているのは、膜厚増加したこと、また MBE 成長温度が MOCVD 成長温度より低いためであると考えられる。以上より、MBE 成長においてホモエピタキシャル成長を用いることにより、結晶性が大幅に改善されるということが分かった。

(2) PL 測定結果

図4に成長したホモエピタキシャル GaN 薄膜の PL スペクトルを示す。比較として、GaN 基板、およびヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の 4.2 K における PL スペクトルを示す。

ピーク位置に注目してみると、GaN 基板からのスペクトルが最も高エネルギー側にあり、次いでホモエピタキシャル GaN 薄膜、ヘテロエピタキシャル GaN 薄膜の順に高エネルギー側から存在していることが分かる。このピークシフトは、C 面内の圧縮歪みで生じたバンドの広がり起因するものであると説明できる⁷⁾⁸⁾。

次にホモエピタキシャル GaN 薄膜について、PL スペクトルおよび反射 (photoreflectance: PR) スペクトルを図5に示す。PL ピークの高エネルギー側の裾に現れる肩 (X_A および X_B) と PR スペクトルとの対応から、自由励起子発光線 A、B の存在が示唆された。

そこで PL スペクトルの温度依存性を調べた。図6に結果を示す。低温では、 I_2 で示した中性ドナー束縛励起子発光線が支配的であるが、温度上昇させると、束縛励起子の熱解離に伴い自由励起子発光線 A、B が明瞭に観測された。自由励起子発光は、ポーア

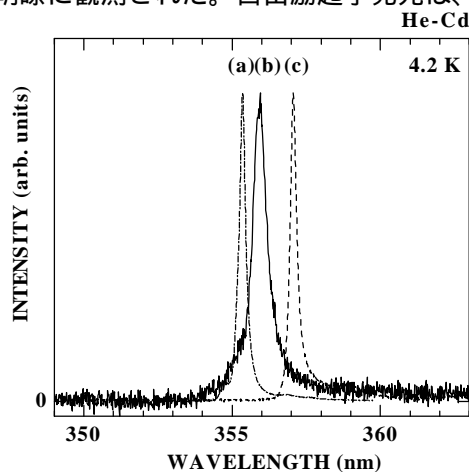


Fig.4 PL spectra from (a) GaN substrate, (b) homoepitaxial GaN and (c) heteroepitaxial GaN at 4.2 K.

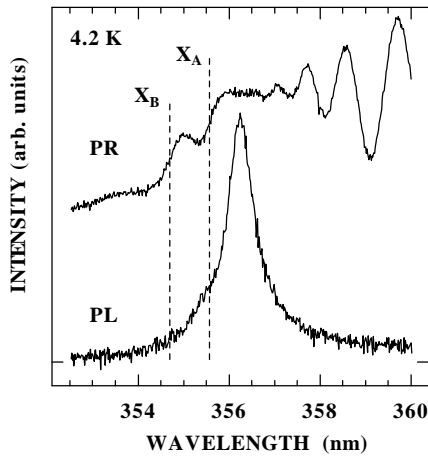
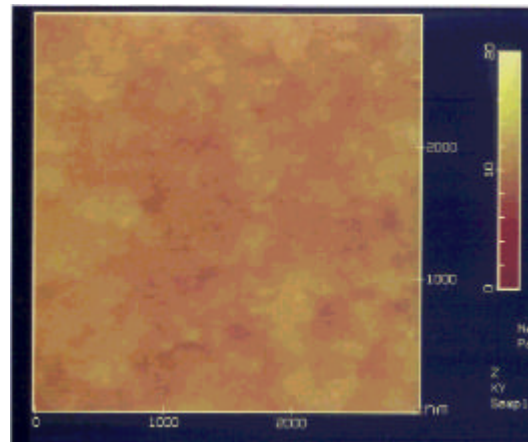
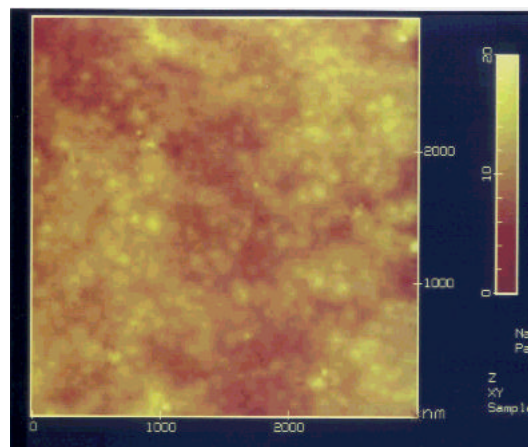


Fig.5 PL and PR spectra of homoepitaxial GaN .



(a)



(b)

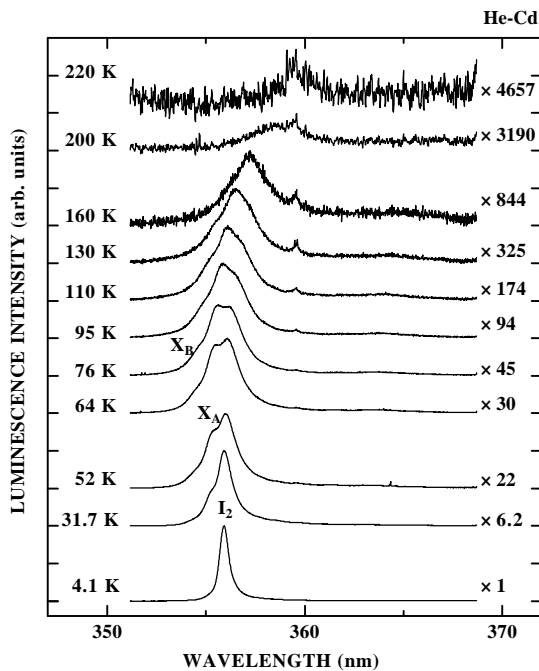


Fig.6 Temperature dependence of PL spectrum from homoepitaxial GaN.

半径以内に結晶の乱れがない場合に観測されるので、結晶の良好性を示している。本研究において自由励起子発光線を観測したのは、ホモエピタキシャル成長を用いた今回が初めてである。

3.2 GaN 基板の成長前表面处理

図 7 に BHF エッチングを行い成長した GaN 薄膜表面 AFM 像を示す。BHF エッチングを行い成長した GaN 薄膜の表面は、未処理のまま成長を行った GaN 薄膜

Fig.7 The AFM images of the surface morphologies of homoepitaxial GaN (a) without etching (b) with BHF etching.

の表面と比較して若干の荒れが確認できる。これは BHF エッチングにより、GaN 基板表面がエッチングされ、その時の表面荒れを引き継いで薄膜成長が行われたためであると考えられる。BHF エッチング後の GaN 基板表面が若干荒れていることは、AFM により確認できた。

図 8 に BHF エッチングを行い成長した GaN 薄膜の 4.2 K における PL スペクトルを示す。この結果から BHF エッチングを行い成長することによって励起子系の発光強度が約 7 倍に増大していることが分かる。BHF エッチングの効果に関しては、特に GaN 基板上に形成された酸化膜⁹⁾¹⁰⁾除去に有効であるという報告がある¹¹⁾。このため、ガリウム酸化膜を除去したことが、励起子系の発光強度の増大に関与したと考えられる。

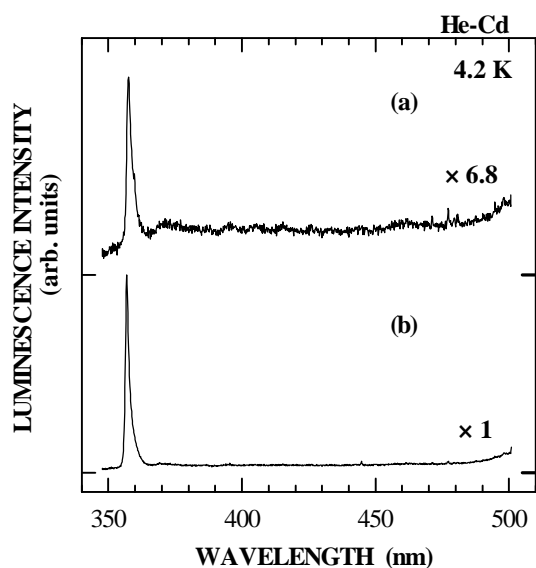


Fig.8 PL spectra from homoepitaxial GaN (a) without etching and (b) with BHF etching at 4.2 K.

4. まとめ

RF-MBE 法による GaN 薄膜のホモエピタキシャル成長、および GaN 基板の成長前処理の効果を検討した。ホモエピタキシャル成長を行った結果、X 線回折、PL 測定により大幅な結晶性の改善が確認された。このことから、MBE 成長 GaN 薄膜の高品質化に対して、ホモエピタキシャル成長が有効であることが示された。また GaN 基板の成長前処理として、BHF エッチングを行うことによって、PL 測定における励起子系発光の強度の増大が確認された。

今後、ホモエピタキシャル成長条件および成長前における GaN 基板のエッチング条件の最適化を行うことにより、さらなる薄膜の高品質化が期待できる。

謝辞

本研究は、MITI/NEDO/JRCM 高効率電光変換化合物半導体開発(通称“21世紀のあかり”)プロジェクトの援助を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1332.
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Uemoto, M. Sano and K. Chocho: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L309.
- 3) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1705.
- 4) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup: Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2114.
- 5) S. Porowski: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 537 (1999) G1. 3.
- 6) K. Funato, F. Nakamura, S. Hashimoto and M. Ikeda: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1023.
- 7) A. A. Yamaguchi, K. Kobayashi, A. Sakai, Y. Mochizuki, H. Sunakawa and A. Usui: 2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes (1998)
- 8) B. Gil, O. Briot and R-L. Aulombard: Phys. Rev. B 52 (1995) 28.
- 9) K. Prabhakaran, T. G. Andersson and K. Nozawa: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3212.
- 10) T. K. Zywiertz, J. Neugebauer and M. Scheffler: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1695.
- 11) 中崎竜介、橋詰保、長谷川英機: 電子情報通信学会技術技術研究報告 (1999) 19.

(平成 11 年 11 月 30 日受理)