

論文の内容の要旨

論文題目 光化学気相堆積法による Wz-GaN の室温成長

氏名 山崎 俊輔

(本文)

本研究では、光化学気相堆積法(PCVD)による GaN 室温成長を目的として研究を行った。これは、

- (1) ヘテロエピタキシャル成長におけるⅢ族窒化物と基板との熱膨張係数差に起因する転位の発生を、成長基板温度を室温にすることによって抑制する
- (2) 新規の光加工技術との組み合わせによる半導体材料のナノ構造成長技術への応用を目的とする

という背景に基づく。

目指した GaN の発光特性の目標値は、低温で 3.47eV、室温で 3.39eV で発光し、PL スペクトルの低温におけるピークの半値全幅が 10meV 程度とした。これらの値は MOCVD や MBE といった一般的に GaN の成長に用いられている手法によって成長させた高品質の GaN 結晶が示す発光特性から定めた。

■ 原料物質

GaN の成長には Ga 源としてトリメチルガリウム(TMG)、窒素源としてアンモニア(NH₃)を用いた。これらは MOCVD で一般的に用いられている原料物質である。また Ga 以外のⅢ族金属原料として、In 源としてトリエチルインジウム(TEI)、Al 源としてジエチルアルミニウムハイドライド(DMAH)を用いた。

■ TMG, NH₃ の光分解反応と GaN の生成

TMG の光吸収端波長は 260nm (光子エネルギー換算: 4.77eV) 付近である。また、TMG の分解に必要な Ga-CH₃ の結合エネルギーは 3.7eV (波長換算: 336.4nm) である。一方、NH₃ の光吸収端波長は 220nm (5.63eV) 付近である。また、NH₃ の分解に必要な N-H の結合エネルギーは 4.7eV (263.8nm) である。TMG と NH₃ を用いた PCVD における GaN の生成においては TMG, NH₃ の光分解により生じた、GaCH₃ ラジカルと NH ラジカルの反応による GaN の生成が支配的であると報告されている。

これらの原料ガスを分解するために光源に求められる性能を考慮して、本研究では PCVD における光源として Nd:YAG レーザーの 5 次高調波を採用した。この光源は、波長: 213nm (5.82eV)、パルス幅: 3ns、繰り返し周波数: 20Hz、パワー: 10mJ である。

■ PCVD によるⅢ族金属の室温堆積

GaN 成長の予備実験として前述のⅢ族金属原料物質を用いて、PCVD によりⅢ族金属の室温成長を試みた。その結果、いずれのⅢ族金属についても PCVD により室温堆積が可能であることが明らかとなった。

■ 基板裏面照射 PCVD による GaN の室温成長

サファイア基板の裏面からレーザー光を照射して、GaN の室温成長を行った。原料ガスは反応炉に溜めた状態で堆積を行った。堆積条件について TMG の分圧を固定し、NH₃ 分圧を変えることで、V/Ⅲ族原料ガス比をパラメータとして堆積を行った。作製した GaN サンプルの光学特性を PL スペクトル測定によって評価した。V/Ⅲ族原料ガス比を 1000 以上にすることで GaN サンプルの発光特性は飛躍的に向上した。V/Ⅲ族原料ガス比 50000 以上では発光特性の向上は頭打ちとなり、このときの低温における発光特性は PL スペクトルのピークエネルギー 3.37eV、ピークの半値全幅 7.02meV であった。これらの結果について、ピークの半値全幅は目標を達成したが、ピークエネルギーについては目標に届かず、V/Ⅲ族原料ガス比を上げるだけではこれ以上の特性向上は難しいと判断した。

3.37eV における発光は Wz-GaN 中の Zb-GaN が量子井戸のような振る舞いをしたことによるものと考えられる。Wz-/Zb-GaN 混晶が生成した理由として、成長温度が室温であったことや、基板裏面から光を照射していることにより、成長した GaN に常に高エネルギーの光が照射され熱的に準安定相である Zb-GaN が部分的に成長した可能性が考えられるが、詳細は明らかとなっていない。また、過去の文献でも同様の発光が観測されたことが報告されているが、その原因も様々なモデルが提案されており、詳細は明らかとなっていない。

X 線光電子分光法 (XPS) を用いた組成分析から、V/Ⅲ族原料ガス比 500000 で成長した GaN サンプルにおける Ga と N の含有比はおよそ 54.5:45.5 であることがわかり、PCVD による室温成長においても十分に窒化された GaN が成長可能であることがわかった。また、サンプルには酸素や炭素が不純物として含有されていることも明らかとなった。酸素、炭素が GaN の発光特性に与える影響について文献調査により検証したが、サンプルから得られた発光はこれらの不純物の影響ではないことがわかった。

■ PCVD による InGaN の室温成長

TMG, NH₃ に加えて TEI を用いて InGaN の室温成長を試みた。作製した InGaN サンプルからは室温において 3.05eV (波長:407.0nm) にピークをもち、半値全幅は 142meV の発光スペクトルが観測された。また XPS による組成分析からも Ga, N に加えて In の含有が確認された。

■ PCVD 装置の改良

ガス供給系における TMG のガス流量制御装置 (MFC) を流量の小さいもの (最大 5sccm), NH₃

のガス流量制御装置(MFC)を流量の大きいもの(最大 10slm)に交換し、高いV/Ⅲ族原料ガス比(最大 50000)でガスを流しながら成長を行える環境とした。この環境でサファイア基板の裏面から光を照射することによって成長させた GaN では、それまでも観測されていた 3.37eV と 3.31eV の発光に加えて 3.47eV の発光を 5K における PL スペクトル測定によって観測した。しかしながら、3.47eV の発光ピークの半値全幅は数 100meV 程度と非常にブロードな発光であった。一方で、ガスを流しながら成長を行うことの有効性が明らかとなった。

ガス供給系に加えて、光学窓への堆積を抑制し、基板表(おもて)面からの光照射を可能にするため反応炉を改良した。

■ 基板表(おもて)面光照射 PCVD による Wz-GaN の室温成長

V/Ⅲ族原料ガス比 18000 として堆積を行った結果、5K における PL スペクトル測定において 3.47eV にピークを持つ発光を観測した。この発光の半値全幅は 115meV であり、目標とする 10meV 程度の達成には至らなかった。

続いて、V/Ⅲ族原料ガス比 8000 として堆積を行った。得られた GaN サンプルを SEM で観察したところ、典型的な堆積物の形状として、粒子状の堆積物を伴う部分(area A)と、樹枝状 GaN を伴う部分(area B)が観察された。

area A の発光特性について PL スペクトル測定で評価したところ、3.47eV にピークを持つ発光を観測した。これは中性ドナーに束縛された励起子の再結合によるものと考えられる。この発光の半値全幅は 15meV であり、発光ピークエネルギー及び半値全幅ともに目標を達成した。また PL スペクトルの温度依存性について、100K 以下では束縛励起子からの発光が支配的であり、100K 以上では自由励起子からの発光が支配的であった。また、束縛励起子、自由励起子からの発光 PL ピークエネルギー温度依存性は Varshni の式に一致しており、得られた発光が GaN のバンドギャップ温度依存性に従うことがわかった。また室温における PL ピークエネルギーから GaN 中の残留応力が 1.19GPa と見積もられた。これは MOCVD や MBE で成長した低温緩衝層を備えた GaN 中の残留応力の値とほぼ一致しており、本研究で行った PCVD による室温成長では一般的に MOCVD などで見られる GaN/サファイア基板の熱膨張係数差による熱応力が原理的に発生しないため、良好な発光特性を備えた GaN が成長したものと考えられる。

樹枝状 GaN の観察された area B について PL スペクトル測定で評価したところ、3.55eV にピークを持つ発光を観測した。これは樹枝状 GaN の量子サイズ効果によるものと考えられる。発光ピークエネルギーから樹枝状 GaN の膜厚はおよそ 3nm と見積もられた。このような樹枝状 GaN が成長した理由として、成長温度が室温であったことが考えられる。樹枝状構造は拡散場における結晶成長で見られる形状であり、潜熱や運動エネルギーの拡散が樹枝状構造形成の鍵となる。PCVD による GaN 成長においては成長温度が室温であるために、生成した GaN の持つ潜熱が容易に拡散でき、基板表面を拡散するための運動エネルギーも小さかったと考えられる。PL スペクトルの温度依存性では 60K 付近で束縛励起子からの発光が減衰し、代わりに自由励起子からの発光の増大

が観察された。また 120K 付近で発光ピークが観測されなくなった。これは GaN 中の自由励起子が安定に存在できなくなり、非発光性再結合が支配的となったためと考えられる。

本研究では、発光スペクトルから成長した GaN の評価を行っており、透過電子顕微鏡や X 線などを用いた結晶性の評価は不十分である。本研究では取り上げないが今後の課題として結晶性の評価は必要である。

以上の結果、本研究の目的である、MOCVD や MBE で成長した高品質 GaN と同等の発光特性を備えた Wz-GaN を PCVD により室温成長することに成功した。