

# 要旨

青色 LED 等に用いられている窒化ガリウム(GaN)は, 材料特性より高耐圧デバイスへの応用が期待されている. GaN は結晶上に窒化アルミニウムガリウム(AlGaN)または窒化アルミニウム(AlN)を形成すると, ドーピング無しで AlN(または AlGaN)のピエゾ分極効果により界面付近にシート状に分布する電子, 二次元電子ガス(2DEG)を発生させる. 電子は 2DEG 中で不純物による散乱が受けにくくなるため, バルク中よりも高移動度となる. よって, AlGaN(AlN)/GaN ヘテロ構造は高周波通信デバイスへの応用が期待されている.

2DEG の発生する理由は以下の通りに考えられている. AlGaN 表面に高密度のドナー準位がバンドギャップ中央付近に存在し, AlGaN を成長させると表面ドナー準位がフェルミ準位に近づいていく. AlGaN が臨界膜厚以上になった時, 表面ドナー準位とフェルミ準位が一致し, ドナー準位から AlGaN/GaN 界面に電子を供給する. 上記のシステムは AlN/GaN ヘテロ構造の場合も同様である. 上記のモデルが広く支持されているが, 実際の表面ドナー準位分布や起源についての詳細は未だ不明である.

近年, 表面ドナー準位は AlGaN の表面に形成される酸化物構造と深い関係があることが示唆されている. AlGaN 表面に形成される酸化物は酸化アルミニウム( $\text{AlO}_x$ )と酸化ガリウム( $\text{GaO}_x$ )が想定され, それぞれの酸化物は更に 2 つの構造を有し, 最低でも 4 種類の酸化物構造が形成される. それぞれの酸化物構造は異なった表面準位分布を形成し, 表面準位は 4 タイプの分布が重畳して形成されている. 特に 2DEG は AlGaN 表面に形成される Al 酸化物に依存する可能性が示唆されている. よって, AlGaN 表面の酸化物を制御することにより, 表面順位の制御が可能となる. 第 1 章ではこれら本研究の背景および目的を述べる.

第 2 章は実験に使用した成長装置および評価装置について説明する. 窒化物半導体の結晶成長装置として用いられる, プラズマ支援子線エピタキシー(RF-MBE)装置を

説明した後、特殊な装置構成となっている in-situ RF-MBE 装置について説明する。in-situ RF-MBE 装置の最大の特徴は、酸化物/窒化物構造を同じ成長室で連続して成長が可能な点である。通常 AlN(AIGaN)/GaN ヘテロ構造上の酸化物構造の堆積は原子層堆積法(ALD)等の別の成膜装置が使用される。その際、窒化物表面は大気中に曝露され、自然酸化膜による意図しない準位が発生する。in-situ RF-MBE 装置は、成長室に窒素と酸素プラズマセルが両方装備されており、同じ成長室内で連続して酸化物/窒化物構造の成長が可能である。よって、自然酸化膜による準位の発生を抑え、表面(界面)準位が制御された酸化物/窒化物ヘテロ構造の成長が可能である。成長装置の説明を行った後に、評価装置について説明した。角度分解光電子分光法(AR-XPS)による測定は、薄膜中に存在する電界の方向と相対的な強度変化の判別が可能である。薄膜中に自発分極やピエゾ分極等による電界が発生している場合、表面とバルク内部でポテンシャルエネルギーが変化する。XPS の検出器に対してサンプル角度を変化させ、より表面の情報を検出すると、内殻準位スペクトルのピーク位置がシフトする。シフト量を $\Delta E$  として算出し、その値によって電界の方向や相対的な強度変化を求める。第 2 章は他の評価装置についても説明している。

第 3 章は GaN 自立基板を用いた表面酸化物量と $\Delta E$ シフト量の関係性について検討した。GaN の表面が大気中に曝されると、自然酸化膜(主に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )が形成され表面準位が発生する。表面準位は電荷中性準位(CNL)と呼ばれるドナーとアクセプター準位の境界が存在し、CNL とバルク中のフェルミ準位が一致するまでバルク中から表面へ電荷の移動が起こり、表面付近のバンドが曲がる。よって、表面準位分布が変形すればバンド曲がりも変化する事となる。第 3 章は AR-XPS を用いて、GaN 表面に形成されている自然酸化膜量に対するバンド曲がり量の相対的な変化と関係性を求めた。この結果は他のグループが報告している、窒化物表面の酸化物構造によって形成される表面準位の分布と同じ傾向であった。

第4章は  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造の成長を行った。報告されている表面準位分布を考慮し、 $\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造上に  $\text{AlO}_x$  薄膜の形成を試みた。また、酸化物構造形成時に  $\text{AlGaN}$  中に含まれる  $\text{Ga}$  が酸化され  $\text{GaO}_x$  となり、意図しない表面準位を形成すると考え  $\text{AlN}/\text{GaN}$  構造を用いた。in-situ RF-MBE を用いた酸化物/窒化物ヘテロ構造の成長は、他の研究グループで報告されていない。よって、窒化物構造上  $\text{AlO}_x$  バッファ層の成長条件を検討した。まず窒化物構造上に  $\text{Al}$  金属を 1.5, 3.0, 5.0, 10 nm 堆積した後、酸素プラズマを照射して  $\text{Al}$  を酸化させた。その後高真空中内で基板温度を 800 °C まで昇温し、アニール処理を施して  $\text{AlO}_x$  薄膜を形成した。 $\text{Al}$  金属を 5.0 nm 以上堆積して形成した  $\text{AlO}_x$  薄膜は多数のドロップレットとピットが表面に存在していたのに対し、 $\text{Al}$  堆積量が 3.0 nm 以下の  $\text{AlO}_x$  薄膜は均一な表面であった。バッファ層形成後、ゲート絶縁膜への応用を考え更に  $\text{AlO}_x$  トップ層を堆積した。基板温度 400 °C で形成した  $\text{AlO}_x$  トップ層の表面はバッファ層よりもグレインが連続して平坦な膜を形成しており、ほとんどの部分でアモルファスだった。一方、基板温度 800 °C で堆積した  $\text{AlO}_x$  トップ層は更に平滑な表面を形成し、酸化物/窒化物界面から全て結晶化していた。

第5章は、第4章で成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造を用いてデバイス構造を製作し、評価した。窒化物系電界効果トランジスタ(HFETs)は、ゲート漏れ電流等の現象が高周波特性に大きな影響を与えると報告されている。窒化物表面は、自然酸化膜による影響により酸化物/窒化物界面(表面)に意図しない準位を発生させる。第4章で成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造はその成長装置の特性から、酸化物/窒化物構造に意図しない準位の発生を抑えての成長が可能であるが、その詳細なデバイス特性は不明である。よって、in-situ RF-MBE を用いて形成した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造のデバイス特性評価を行った。基板温度 400 °C で  $\text{AlO}_x$  トップ層を形成したサンプルに対して、基板温度 800 °C で形成したサンプルの 2DEG 濃度が減少していた。400 °C で形成した  $\text{AlO}_x$  薄膜はほとんどの部分でアモルファスであったため、 $\text{AlN}$  の表面

準位は  $\text{AlO}_x$  に関係する幾つかの表面準位が重畳して形成していると考えられる。基板温度  $800\text{ }^\circ\text{C}$  で形成した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造は  $\text{AlO}_x/\text{AlN}$  の界面から全て結晶化しているため、表面準位の制御に成功していると考えられる。

第 6 章は各章ごとの成果を改めて述べ、今後の展望および応用について述べる。

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 研究背景	9
1.2 研究目的	12

## 第 2 章 実験装置

### 2.1 成長装置

2.1.1 プラズマ支援分子線エピタキシー法	17
2.1.2 in-situ プラズマ支援分子線エピタキシー法	19

### 2.2 評価装置

#### 2.2.1 X 線光電子分光法

2.2.1.1 X 線光電子分光法	20
2.2.1.2 ピークフィッティングおよびピーク較正	21
2.2.1.3 角度分解 X 線光電子分光法	23

#### 2.2.2 原子間力顕微鏡

#### 2.2.3 ホール効果測定

#### 2.2.4 伝送長法

#### 2.2.5 透過電子顕微鏡

### 2.3 表面酸化膜層の形成

#### 2.3.1 (0001)Sapphire 基板上 Al 薄膜の成長条件

##### 2.3.1.1 基板温度変化による(111)Al の表面モフォロジー

##### 2.3.1.2 Al ビーム強度変化における(111)Al の表面モフォロジー

#### 2.3.2 RF 窒素プラズマを用いた(111)Al/(0001)Sapphire の表面窒化による AlN

層の形成	38
------	----

第 3 章 GaN 自立基板を用いた表面酸化物量と表面フェルミ準位の依存性

3.1 はじめに . . . . . 43

3.2 実験方法 . . . . . 44

3.3 実験結果

    3.3.1 AR-XPS による $\Delta E$  シフトの算出 . . . . . 45

    3.3.2 表面酸化物量に対する $\Delta E$  シフト量 . . . . . 47

3.4 まとめ . . . . . 49

第 4 章 AlO<sub>x</sub>/AlN/GaN ヘテロ構造成長

4.1 AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN ヘテロ構造成長

    4.1.1 はじめに . . . . . 53

    4.1.2 AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN の成長条件 . . . . . 53

    4.1.3 実験結果

        4.1.3.1 AlO<sub>x</sub> バッファ層の XPS 測定 . . . . . 57

        4.1.3.2 AlO<sub>x</sub> バッファ層の表面 AFM 像 . . . . . 59

4.2 AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN ヘテロ構造成長

    4.2.1 はじめに . . . . . 62

    4.2.2 AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN の成長条件 . . . . . 62

    4.2.3 実験結果

        4.2.3.1 AlO<sub>x</sub> トップ層の表面 AFM 像 . . . . . 64

        4.2.3.2 AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN 構造の断面 TEM 像 . . 66

4.3 まとめ . . . . . 68

第 5 章 AlO<sub>x</sub>/AlN/GaN デバイス構造の製作及び評価

5.1 デバイス製作プロセス . . . . . 71

5.2	実験結果	
5.2.1	ホール効果測定	73
5.2.2	TLM 測定	75
5.2.3	I-V 測定	77
5.2.4	$I_{DS}$ - $V_{DS}$ 測定	79
5.3	まとめ	81
第 6 章	結論	83
	研究業績	86
	付録	91
	謝辞	115

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 研究背景

III 族窒化物半導体である GaN の結晶構造はウルツ鉱型構造を有しており，六方晶では直接遷移型のバンド構造でバンドギャップが約 3.4 eV の半導体である．現在 GaN は赤崎，天野，中村らによって青色発光ダイオードへ応用されている[1,2]．表 1 に主な半導体の物性値を示す．GaN は直接遷移型の半導体であるため発光素子とし

表 1：半導体の物性値[3]

	GaN	AlN	Si	GaAs	4H-SiC	Diamonds
バンドギャップ (eV)	3.4	6.2	1.1	1.4	3.3	5.5
比誘電率	9.5	8.5	11.8	12.8	10.0	5.5
電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1200	-	1500	8500	1000	1800
絶縁破壊電界 (10 <sup>6</sup> V/cm)	3.3	-	0.3	0.4	3.0	4.0
飽和電子速度 (10 <sup>7</sup> cm/s)	2.5	2.0	1.0	2.0	2.0	2.5
電子有効質量	0.22	0.29	0.19	0.067	0.3	0.2

て用いられるが，物性値バンドギャップが 3.4 eV と大きく，絶縁破壊電界も  $3.3 \times 10^8$  V/cm であることから高出力・高耐圧デバイスの製作が可能であるまた，高温などの過酷な環境においても問題なく動作する．GaAs のように毒性のある As 元素を含まないため環境にも優しい．更に，AlGaIn/GaN ヘテロ構造にすることによりその界面にノンドープで二次元電子ガス(2DEG)を発生させるため，高周波デバイスへの応用が期待されている．三村，冷水らによって 2DEG を用いた GaAs 系のデバイス報告がされた後[4-5]，1992 年に M. Ashif Khan らによって AlGaIn/GaN ヘテロ構造において 2DEG の形成が確認され，1993 年にはデバイス動作が報告された．2000 年には J. P. Ibbetson らによって Al<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>N/GaN 構造を用いて表面ドナー準位が 1.65 eV

の位置に存在し、2DEG の電子は表面ドナー準位から輸送されるモデルがたてられた。このモデルは現在 2DEG を説明する一般的なモデルとなっている。近年では  $f_{\max}=192$  GHz の高周波特性が報告されている [7-8]。一般的な AlGaIn/GaN HFET のモデルは以下の通りである。AlGaIn 表面に高密度のドナー準位がバンドギャップの中央付近 (ミッドギャップ) に形成され、AlGaIn の膜厚が臨界膜厚以下の場合、表面ドナー準位と表面フェルミ準位は一致しない。AlGaIn の膜厚を増加していくと、ドナー準位はフェルミ準位に近づいていき、それらの準位が一致したとき、表面ドナー準位がイオン化し AlGaIn の分極によって AlGaIn/GaN 界面に電子が輸送され 2DEG を発生させる (Fig.1) [7]。一般的なモデルにおいて表面ドナーは高密度かつ狭い範囲にまとまっているが、実際の分布や密度についての詳細は未だ確認されていない。しかしながら、近年 AlGaIn 表面のドナー準位は AlGaIn 表面に形成される酸化物構造 (特に Al 酸化物) に依存すると示唆されている [9-11]。

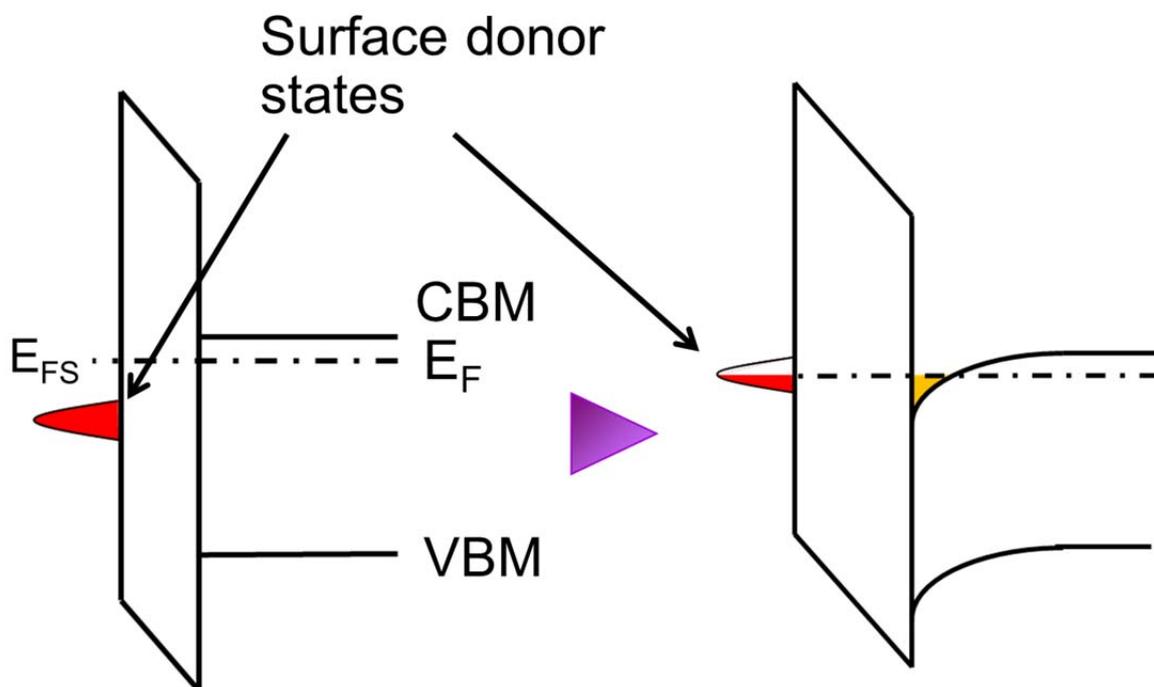


Fig.1-1-1 : AlGaIn(AIN)/GaN HFET のバンド構造

AlGaN 表面に形成される III 族酸化物は、それぞれ  $\text{AlO}_x$  と  $\text{GaO}_x$  の 2 種類が存在する。更にそれらの酸化物は Electron counting(EC)に則った構造と Oxide stoichiometry(OS)則に基づく構造を有するとされている。EC 構造の特徴の一つは AlGaN 上に形成された時、酸化物/窒化物界面付近の N 原子の一部が O 原子と置き換わり形成されることである。その酸化物構造の周期性が規則的であることから、ドナー準位分布は狭いエネルギー範囲内に高密度に分布されると予測される。OS 構造の特徴は結晶構造がバルクの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同じように 2:3 の比を保つ準安定構造である。また AlGaN 表面に形成される際に EC 構造とは異なり N 原子と O 原子の置換は起こらず、窒化物上に酸化物が形成される。またドナー準位分布は OS 構造がアモルファス状になり易いことから、低密度である程度エネルギー幅を持つ様な分布になると計算されている。また、表面エネルギー的な視点から見た場合、EC 構造は OS 構造よりも安定となるがそのエネルギー差は小さいため、特に低温において AlGaN 表面に EC 構造と OS 構造と一緒に形成される可能性が十分にあると示唆されている。

現在 AlGaN/GaN 上に  $\text{SiO}_2$  を堆積した報告がされているが、準位密度が低い界面の形成が困難であり、また誘電率が低いためゲート絶縁膜として適していないとされている。他にも  $\text{SiN}_x$  は AlGaN/GaN 構造に対して AlGaN 表面欠陥や準位を不活性化するが、AlGaN のバンド構図に対してバンド不連続量が小さいため、ファウラーノルドハイム(F-N)トンネリングにより大きなゲートリーク電流を引き起こすとされている(Fig. 1-1-2)。

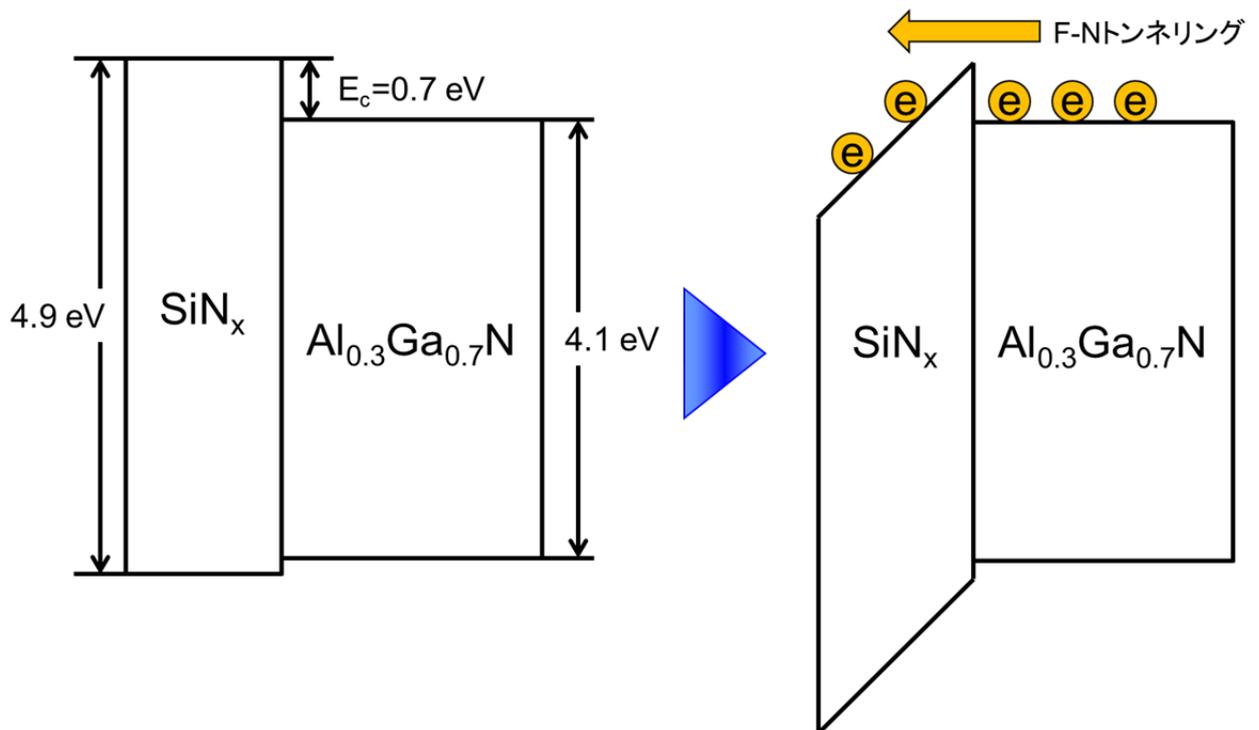


Fig.1-1-2 : SiN<sub>x</sub>/AlGaN のバンド構造と F-N トンネリング

## 1.2 研究目的

AlGaN 上への酸化物構造を制御して表面準位を制御することは、界面準位を抑制しゲート絶縁膜層としての応用も期待できる。本研究では界面制御を試みた *in-situ* RF-MBE 法を用いて AlN/GaN 構造上に AlO<sub>x</sub> を形成しデバイス評価を行いその特性を検討した。

参考文献

- [1] I. Akasaki and H. Amano, “Breakthroughs in Improving Crystal Quality of GaN and Invention of the p–n Junction Blue-Light-Emitting Diode”, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 9001 (2006).
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, “High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes”, Jpn. J. Appl. Phys. 30 L1998 (1991).
- [3] 高橋清 監修 長谷川文夫 吉川明彦 編著 ワイドバンドキャップ半導体光・電子デバイス(森北出版株式会社 東京 2006).
- [4] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu, “A New Field-Effect Transistor with Selectively Doped GaAs/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As Heterojunctions”, Jpn. J. Appl. Phys. 19 L225 (1980).
- [5] S. Hiyamizu, T. Mimura, T. Fujii and K. Nanbu, “High mobility of two - dimensional electrons at the GaAs/n - AlGaAs heterojunction interface”, Appl. Phys. Lett. 37, 805 (1980).
- [4] 佐野芳明 奥村次徳 監修 高周波半導体の基板技術とデバイス応用(株式会社シーエムシー出版 東京 2006)
- [5] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, J. M. Van Hove, N. Pan, and J. Carter, “Observation of a two - dimensional electron gas in low pressure metalorganic chemical vapor deposited GaN - Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterojunctions”, Appl. Phys. Lett. 60, 3027 (1992).

- [6] M. Asif Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, "High electron mobility transistor based on a GaN - Al<sub>x</sub> Ga<sub>1-x</sub> N heterojunction", *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 (1993)
- [7] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck and U. K. Mishra, "Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field effect transistors", *Appl. Phys. Lett.* 77, 250 (2000).
- [8] M. Higashiwaki, T. Matsui, and T. Mimura, "AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MIS-HFETs with  $fT$  of 163 GHz using Cat-CVD Si<sub>N</sub> gate-insulating and passivation layers", *IEEE Electron Device Lett.* 27, 16 (2006).
- [9] M. S. Miao, J. R. Weber and C. G. Van de Walle, "Oxidation and the origin of the two-dimensional electron gas in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures", *J. Appl. Phys.* 107, 123713 (2010).
- [10] M. Higashiwaki, S. Chowdhury, B. L. Swenson and U. K. Mishra, "Effects of oxidation on surface chemical states and barrier height of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* 97, 222104 (2010).
- [11] M. Higashiwaki, S. Chowdhury, M. S. Miao, B. L. Swenson, C. G. Van de Walle and U. K. Mishra, "Distribution of donor states on etched surface of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures", *J. Appl. Phys.* 108, 063719 (2010).

[12] 橋詰 保, “窒化物半導体電子デバイスにおける表面制御”, 応用物理 73, 333 (2004).

# 第 2 章

## 実験装置

## 2.1 成長装置

### 2.1.1 プラズマ支援分子線エピタキシー法

分子線エピタキシー法( molecular beam epitaxy : MBE)法[1-3]は真空蒸着法の一つであり, 超高真空( $10^{-8}$  Pa 以下)で原料を原子あるいは分子として供給する結晶成長方法である. 高純度の原料を入ったクヌーセンセル(Knudsen cell)を加熱することでその温度における蒸気圧を得て原料を蒸発, 昇華させ分子線として基板に供給する. MBE 法は超高真空中において成長を行うため, 基板表面及び薄膜中へのチャンパー内の酸素, 炭素, 水分等の残留不純物の付着が非常に少なく高純度の結晶成長が行える. また成長速度が遅いため, 多くの場合において 2 次元的な成長モードであり, layer-by-layer モードのような原子レベルでの膜厚の制御が可能である. このため, 複雑なヘテロ構造の成長が可能である. 窒化物半導体である GaN, AlN 等の MBE 法を用いた成長にはプラズマ支援 MBE 法が使用されている. 窒化物半導体の成長に必要な窒素は, 窒素分子の解離に必要なエネルギーが 9.5 eV と非常に大きいため, 坩堝内での加熱や成長基板表面に供給するだけでは分解されない. そのため, RF もしくは ECR プラズマセルを用いて窒素ガスを分解する. プラズマ生成の手法によって, RF(Radio frequency)-MBE 法や ECR(electron cyclotron resonance)-MBE 法と呼ばれる. 窒素源にアンモニア( $\text{NH}_3$ )を用いる MBE 法はアンモニアソース MBE 法または  $\text{NH}_3$ -MBE 法と呼ばれる. 一般的な窒化物半導体の成長例およびその評価に関する説明は付録に添付した.

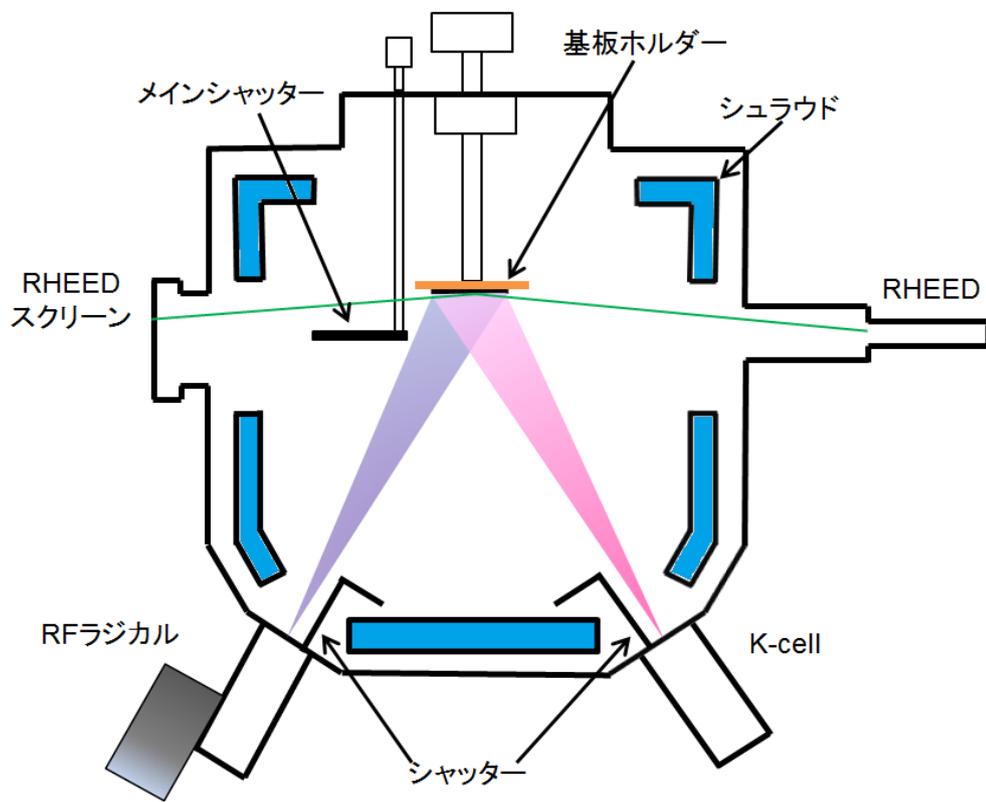


Fig. 2-1-1-1: プラズマ支援 MBE 装置の断面図.

## 2.1.2 in-situ プラズマ支援分子線エピタキシー法

酸化物/窒化物構造の形成は2つの成膜装置を使用するのが一般的である。最初にMBE法を用いてAlN(AlGaN)/GaNを成長し、その後酸化物専用の成膜装置(ALD等)にサンプルを移し替えて窒化物構造上に酸化物構造を成膜する。しかし、窒化物構造は大気に出した瞬間から表面酸化物が形成され、酸化物/窒化物構造界面に多数の表面(界面)準位が発生する。酸化物/窒化物に形成される表面(界面)準位のコントロールのためには、窒化物構造表面を大気に晒さずに高真空中内で連続して酸化物を形成する必要がある。よって、Fig. 2-1-2-1に示すようなin-situ RF-MBE装置を用いた。下記のMBE装置は同じ成長室内に窒素と酸素プラズマを両方装備されているため、連続して酸化物/窒化物構造の成長が可能となっている。よって、表面(界面)の準位の制御が可能である。

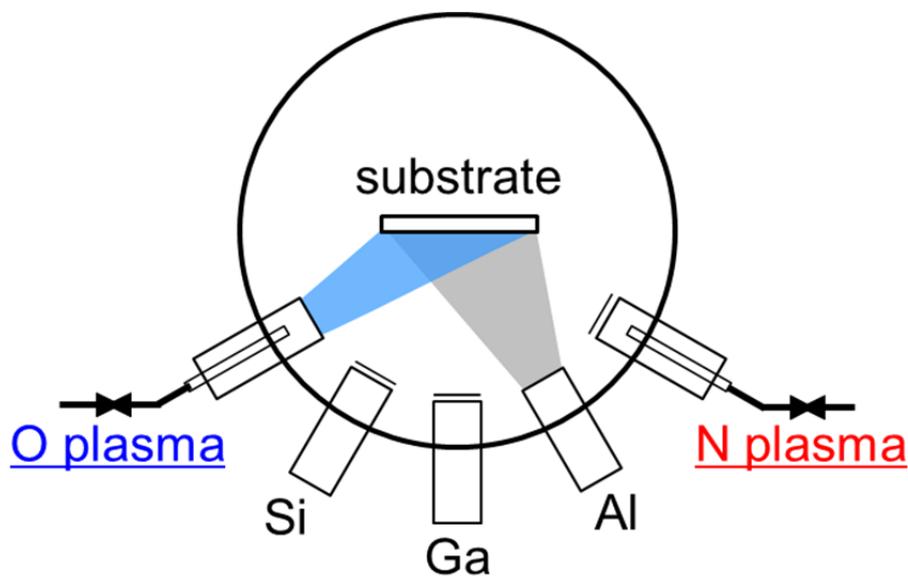


Fig. 2-1-2-1: in-situ RF-MBE 装置の断面図。

## 2.2 評価装置

### 2.2.1 X線光電子分光法

#### 2.2.1.1 X線光電子分光法

X線光電子分光法(XPS) [4]測定では、試料表面から数 nm 程度の深さ情報が得られる。照射する X 線のエネルギーを  $h\nu$ 、放出された光電子の運動エネルギーを  $E_k$ 、放出された光電子の物質内部での束縛エネルギーを  $E_b$ 、試料の仕事関数を  $\phi$  として下記の式が表せる。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

ここで仕事関数とは、電子を真空中に取り出すのに必要な最低限のエネルギーのことである。束縛エネルギー値は元素と電子の準位によりほぼ決まった値をとるが、原子のおかれている状況・環境により値が微妙に変化する。原子の中で電子は 1s, 2s, 2p などの特定の準位に存在し、それぞれの準位に対応して特定のエネルギーで原子に束縛されている。このような原子が集まり物質が形成されている。このとき、原子間距離がある一定の距離まで近づくと相互作用が働く。その相互作用が働くのは主に最外殻の電子のみである。内殻の電子のエネルギーはそれぞれの原子が持つ本来の性質に近い状態で存在している。各軌道の電子の束縛エネルギーは元素ごとに異なるので式から  $h\nu$  が一定であれば放出された光電子の運動エネルギーを測定することで物質の構成元素を同定することができる。また、これらの準位に存在する電子の束縛エネルギーは、束縛されている原子の他の原子との化学結合状態によって変化する。内殻の準位にある電子は原子間の結合にはほとんど影響を及ぼさないが、価電子状態の変化や配位子との相互作用によって生じる電荷分布等により化学シフトが生じ、束縛エネルギーが変化する。よって、光電子の束縛エネルギーを分析することで原子の化学結合状態を知ることができる。また光電子スペクトルは、同じ元素の同じ内殻軌道からのピークでも化学結合状態によってピークの位置が異なる。これは、その元素

が周辺にある原子と相互作用するためにエネルギー準位が変化することで生じる。この原子の化学結合により引き起こされるピーク位置のシフトを化学シフトという。

### 2.2.1.2 ピークフィッティングおよびピーク較正

測定された内殻準位は、ケミカルシフトにより様々な結合のピークが重畳し形成されている。例えば GaN 自立基板の XPS 測定により検出される C 1s ピーク内には化学シフトによって炭素化合物の C-H, C-NH, C=O のピークが存在している。我々は XPS スペクトルのより正確な構成のために C 1s ピークを“XPSPEAK41”というソフトを用いてピークをフィッティングした後、全体のピークを較正している。最初に Linier 法を用いて、C 1s のピークのバックグラウンドを除去する。次にガウス・ローレンツ分布を用いてピークをフィッティングする。C 1s のフィッティングの結果を Fig. 2-3-2 に示す。フィッティングの結果を用いて C-H 結合のピークを 284.6 eV とし、全体のピークを較正した。較正後、同様に目的の内殻準位のバックグラウンドを、Linier 法を用いて除去し、ピークをフィッティングした。

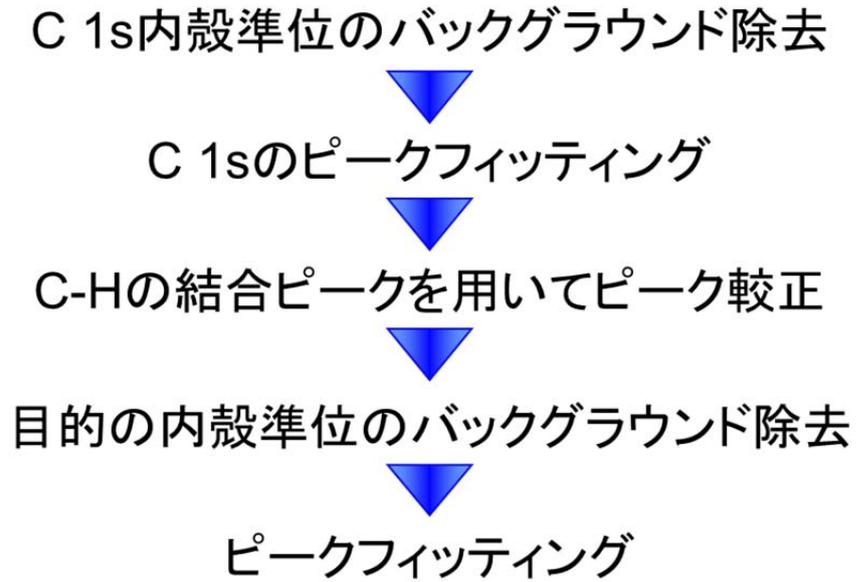


Fig. 2-2-1-1: ピークフィッティング順序.

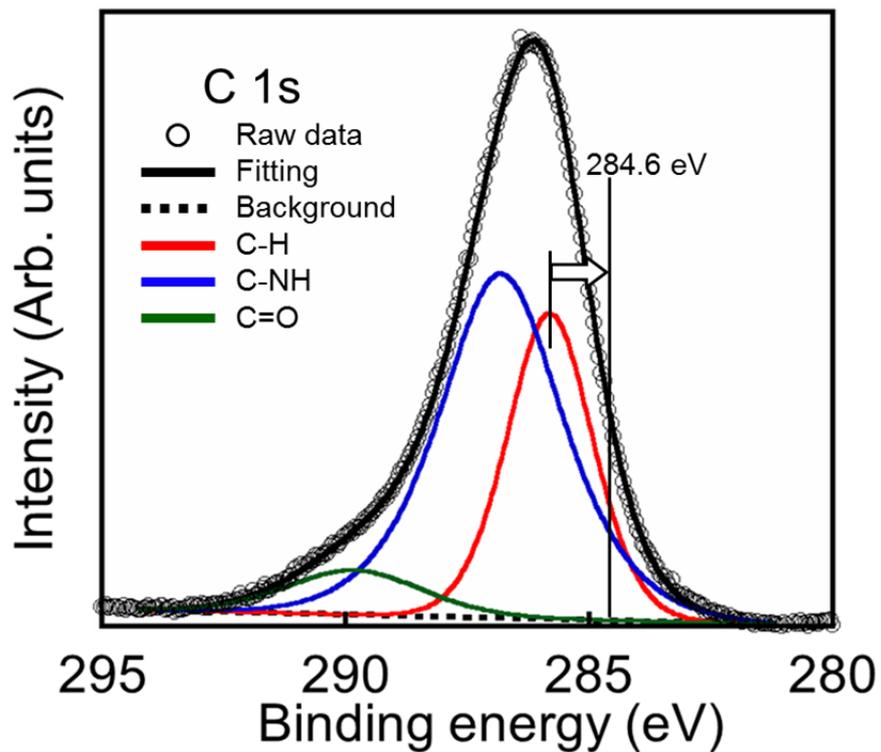


Fig. 2-2-1-2: C 1s ピークフィッティングおよび較正.

### 2.2.1.3 角度分解 X 線光電子分光法

角度分解 X 線光電子分光法(Angle-Resolved XPS)は光電子の検出角度を変化させ、深さ方向分析を行う手法である。非破壊で元の試料の化学結合状態を維持したままで深さ方向の情報を得ることが可能である[4]。使用している XPS の X 線源、検出器、試料、および角度変化させた場合の軸の関係は Fig. 2-2-1-3 の用になる。Fig. 2-2-1-4 は Ga 面 GaN のバンド構造に対する XPS の検出深さの関係を示している。空乏層により発生する電界は、試料内部から表面方向へ向かっている。試料の角度が  $0^\circ$  の場合の検出深さを赤い領域とする。検出した内殻準位のピーク位置は、検出されたポテンシャルエネルギーの平均となる。試料の角度を  $40^\circ$  に変更した場合の検出深さを青い領域とする。より浅く検出するためポテンシャルエネルギーの平均は、束縛エネルギーに対して  $0^\circ$  のピーク位置よりも低エネルギー側にシフトする。一方で、電界方向が表面から試料内部へ向かっている場合、バンドの傾きも逆となるため、角度を浅くすると束縛エネルギーに対して高エネルギー側へシフトする。

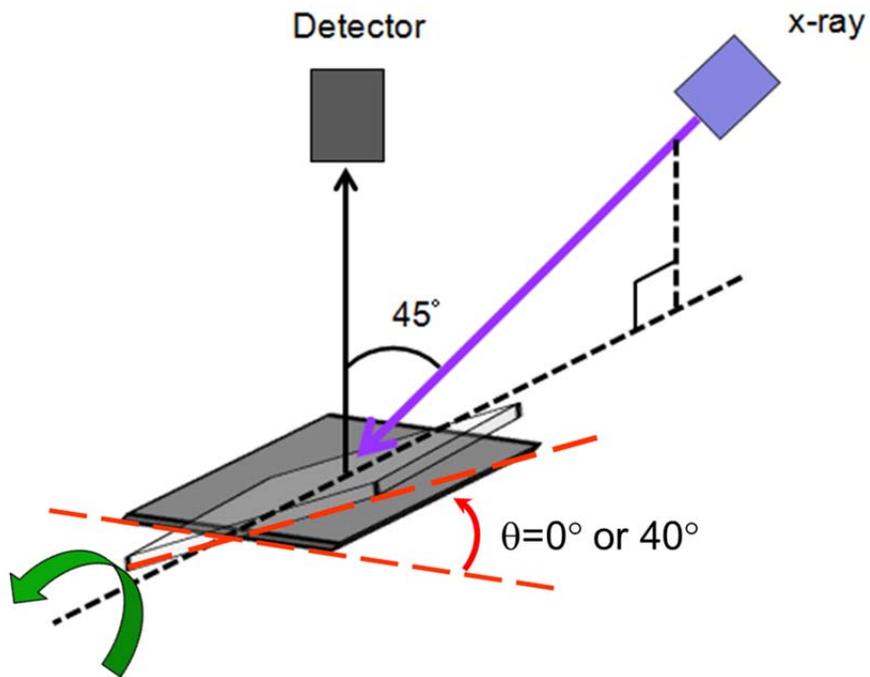


Fig. 2-2-1-3: 試料, X線および検出器の位置関係図.

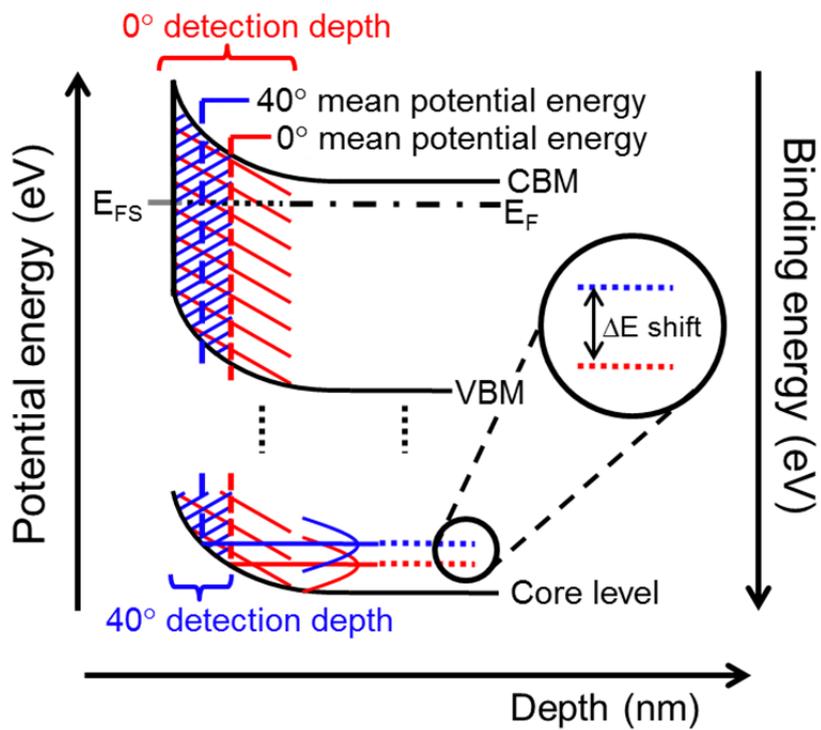


Fig. 2-2-1-4: AR-XPS 測定に対する Ga 面 GaN のバンド構造.

## 2.2.2 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(atomic force microscope : AFM) [5] はプローブ顕微鏡の一種であり，走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscope : STM) からの発展という形で生み出された。AFM は，自由端に探針を取り付けた板バネ(カンチレバー)が試料との力によって変形する量を，その背後に照射しているレーザーを用いて光学的に検出している。測定の際，探針先端と試料表面との原子間力が一定になるようにフィードバックを用いて探針と試料間距離を制御する。よって探針と試料間距離の制御には試料間距離の移動の微動機構が必要となる。試料間距離の移動範囲は，最低 0.1  $\mu\text{m}$  から最大 10  $\mu\text{m}$  程度が要求されている。また凹凸の極めて小さい金属等の表面を AFM で原子分解能観察をするためには，垂直分解能が 1  $\text{pm}$  必要であり，Z 移動の微動機構の位置決め能力としては 0.1  $\text{pm}$  が必要となる。測定のモードには接触モードとタッピングモードが存在するが，測定にはタッピングモードを用いた。タッピングモードは共振点近く野周波数で振動されたカンチレバーを試料に接近させ，単身が周期的に試料と斥力相互作用(接触)するようになると，振動振幅が減少する。この減少量を探針と試料間相互作用の指標とみなしてこれが一定となるようにフィードバックをかけるモードである。接触モードは探針と試料を接触させたまま走査するため，両者の間の摩擦力により接触箇所の破壊や画像の歪みなどの問題が避けられない。タッピングモードでは，探針と試料が接触する時間は振動サイクルのうちごく一部だけに限られ，走査運動によって探針が試料上を引きずられることもないため，接触モードでの問題点の多くが改善され比較的高い分解能を簡易に得られる。

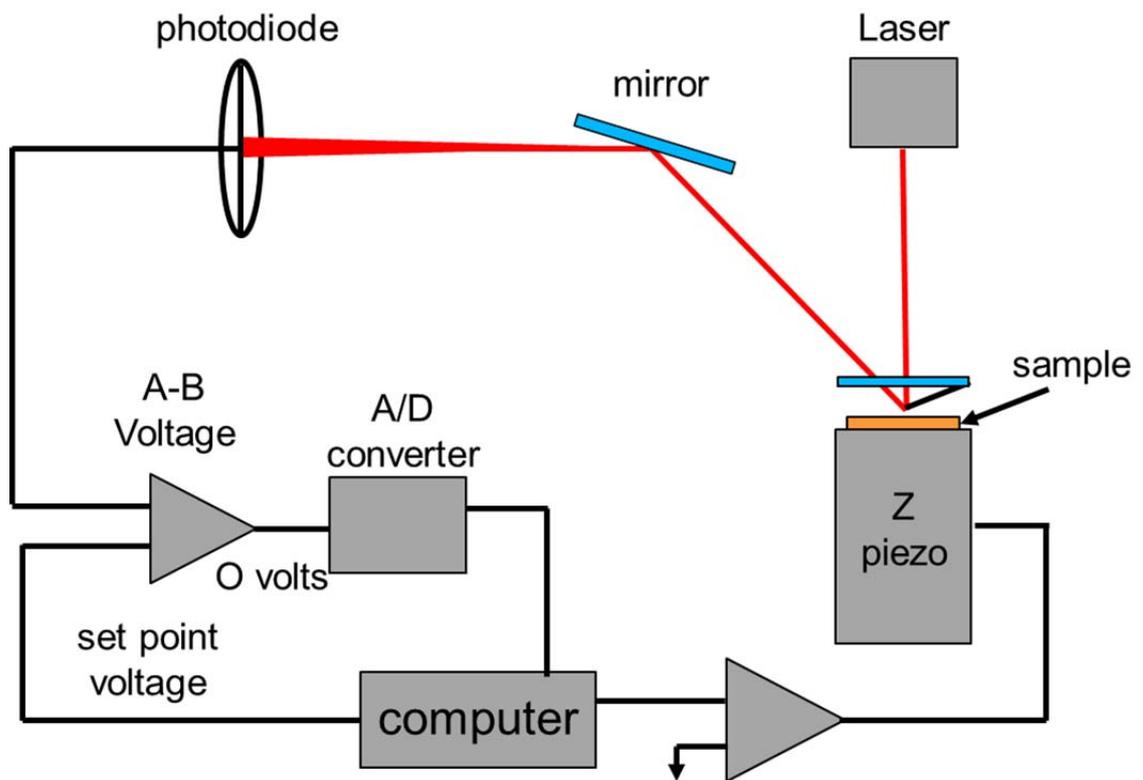


Fig. 2-2-2-1: AFM システム図.

### 2.2.3 ホール効果測定

磁場中で運動する荷電粒子にはローレンツ力が働く [6]. Fig. 2-2-3-1 の様な幅  $w$ , 奥行き  $d$ , 長さ  $L$  の  $p$  型半導体の棒状の直方体を考える. 長手方向に電流  $I$  を流し, 電流とは垂直に磁場  $B$  をかける. 正孔がドリフト速度  $v_d$  で等速運動していると考え. 磁場中を運動する正孔にはローレンツ力が働く. ローレンツ力により正孔の分布が偏るとそれにより電場が生じる. この電場の方向はローレンツ力と反対方向となる. 従って, 定常状態では電場による力とローレンツ力がつり合って, 正孔はまっすぐ進む状態となる. この時, 直方体の上面一下面間に現れる電圧をホール起電力と呼ぶ. ドリフト速度は

$$v_d = \frac{1}{epwd}$$

上面と下面間に現れる電圧を  $E$  とすると, ローレンツ力と電界による力のつり合いは

$$eBv_d = eE$$

ホール起電力は

$$V_H = \left(\frac{1}{ep}\right) \frac{IB}{d} = R_H \frac{IB}{d}$$

となる. ここで  $R_H$  をホール係数と呼ぶ. ホール起電力  $V_H$  は電流, 磁場に比例し, 試料の奥行きに反比例する. ホール係数は測定結果をこれらで規格化し, 測定条件や試料形状に寄らず相互に直接比較できるようにしたものと言える.  $n$  型半導体の場合も, 上記と同じ議論ができる. ただし, 電子の場合は負電荷( $-e$ )のキャリアなのでローレンツ力が逆となり, ホール起電力, ホール係数の符号が負となる. つまり

$$R_H = -\frac{1}{en}$$

となる.

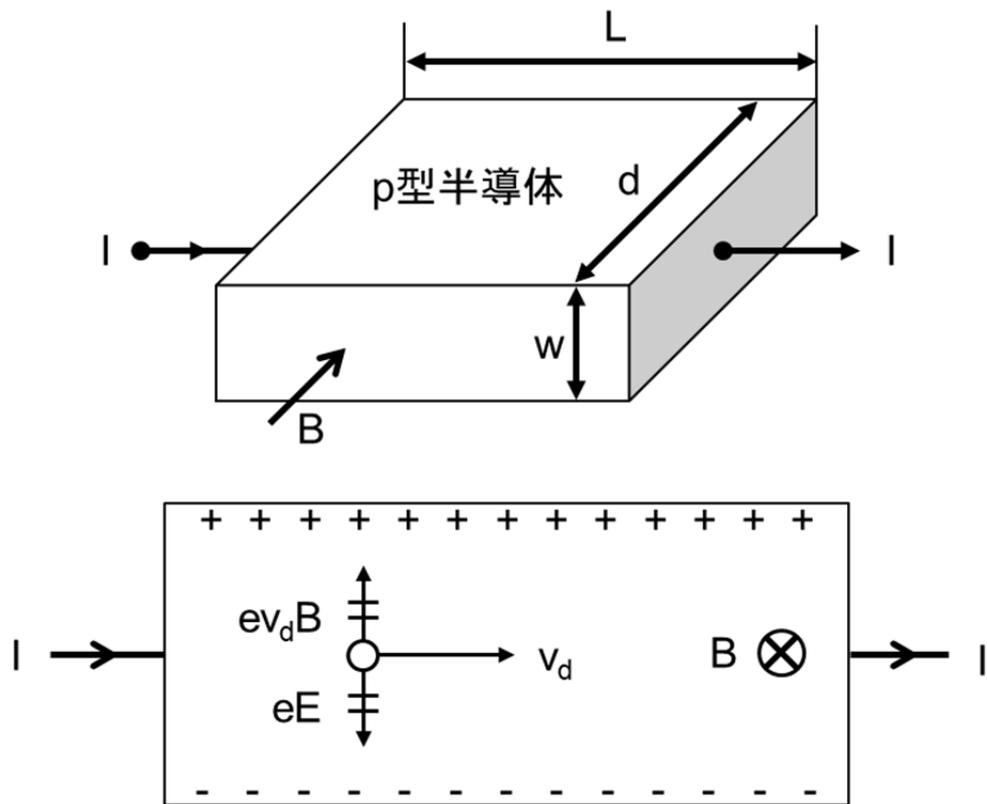


Fig. 2-2-3-1: ホール効果測定 of 原理図.

## 2.2.4 伝送長法

コンタクト抵抗を求める手法として伝送長法(Transfer length method: TLM) [7] が良く用いられている。伝送長法は伝送線モデル(Transmission line model: TLM)が元となっている。伝送線モデルを Fig. 2-6-1 に示す。

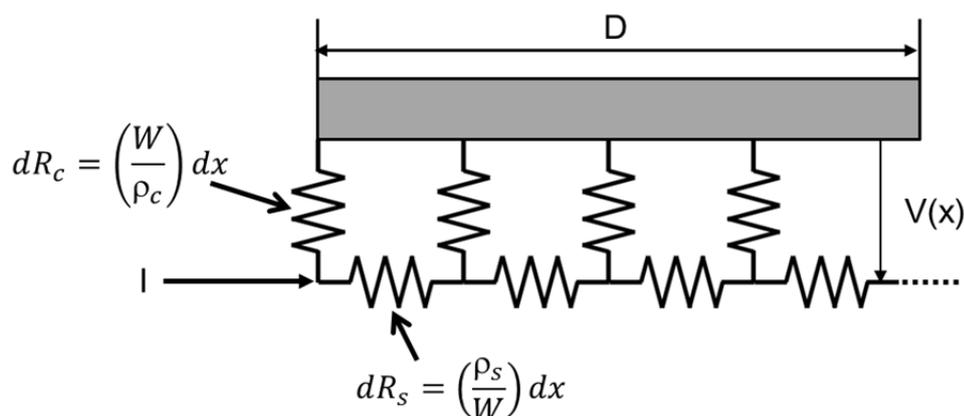


Fig. 2-2-4-1: コンタクトの伝送線モデル図。

コンタクト位を 2つの微細な抵抗帯  $\rho_c$  と  $\rho_s$  がはしご型に結合した分布定数回路としてみなすモデルとなっている。コンタクトの長さを  $D$ 、コンタクト幅を  $Z$ 、 $\rho_s$  はコンタクト下のシート抵抗となっている。接触層の厚みはゼロとしている。接触層の電圧はコンタクトに流れ込む全電流を  $I_0$  としたとき、距離  $x$  と共に指数関数的に減衰し

$$V(x) = \frac{I_0(\rho_c \cdot \rho_s)^{\frac{1}{2}} \cdot \cosh\left[\frac{(D-x)}{L_T}\right]}{\left[Z \sinh\left(\frac{D}{L_T}\right)\right]} \quad (1)$$

と記述される。ここで、

$$L_T = \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

である。  $L_T$  は  $V(x)$  が  $1/e$  に減衰する距離(Transfer length)に対応している。 マクロ的なコンタクトの全抵抗  $R_c$  は式より、コンタクトの電流流入端の電位差  $V(0)$  を  $I_0$  で割ったものなので、(2)の関係を使って次のように表される。

$$R_c = V(0)/I_0$$

$$= (\rho_c/L_T Z) \coth(D/L) \quad \text{または} \quad (\rho_s L_T/Z) \coth(D/L_T) \quad (3)$$

$D > 3L_T$  となるような  $D$  の評価用コンタクトを使用すれば

$$\coth(D/L_T) \approx 1 \quad (4)$$

となるため

$$R_c \approx \rho_c L_T/Z \quad \text{または} \quad R_c \approx \rho_s L_T/Z \quad (5)$$

となる。 伝送長法では、 Fig. 2-2-4-2 に示すような複コンタクト構造を使用する。 独立した長方形の接触層に短冊状のコンタクトの間隔  $L$  を変化させながら配置している。 ただし、  $D \gg L$ 、  $\sigma(>0) = W - Z \approx 0$ 、 接触層の厚みは  $L$  に比べて十分に小さいものとする。 このように、コンタクト構造体の 2 つのコンタクトの間で発生する総抵抗  $R_T$  を間隔  $L$  の関数としてプロットする。 算出した式よりコンタクト抵抗  $R_c$  を求める。 コンタクト間の  $R_T$  は、コンタクト間の伝導領域の抵抗とコンタクト 2 個分の  $R_c$  の和であるため

$$R_T = \frac{L}{Z} \rho_s + 2R_c \approx \frac{\rho_s}{Z(L+2L_T)} \quad (6)$$

となる。

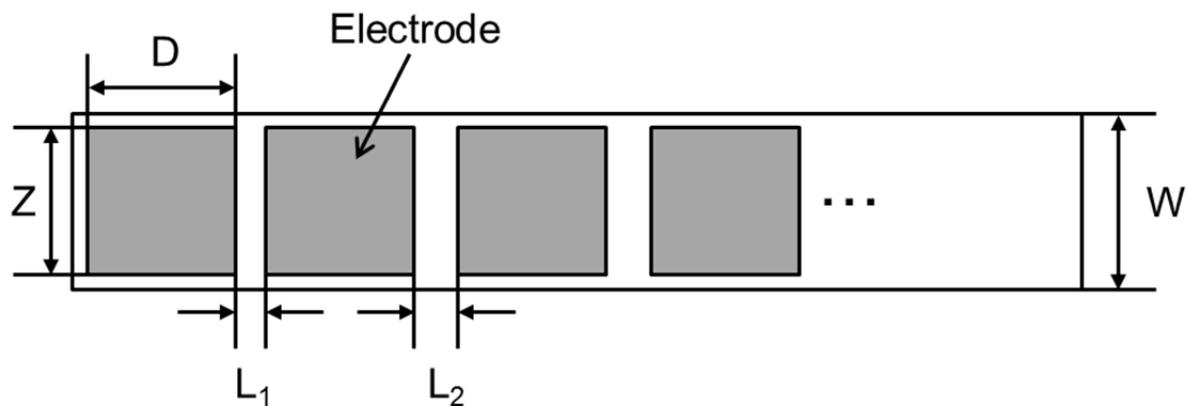


Fig. 2-2-4-2: TLM 電極図.

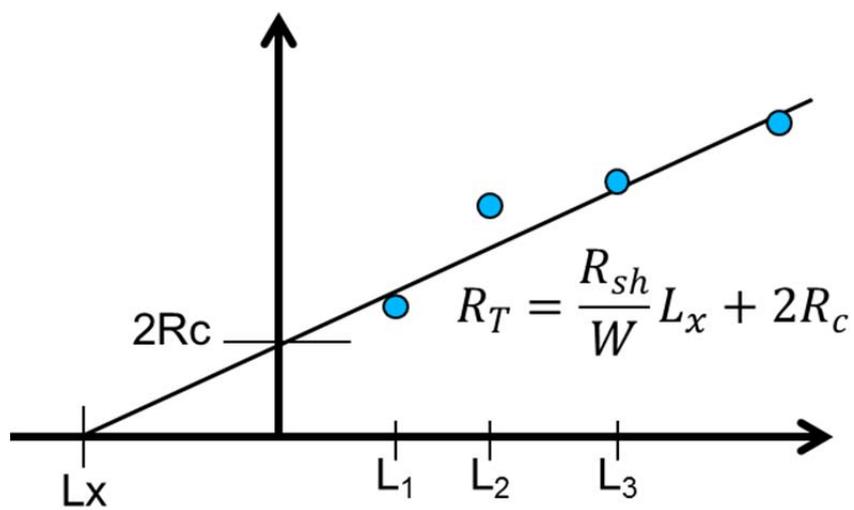


Fig. 2-2-4-3: TLM プロット図.

## 2.2.5 透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope : TEM) [7,8]は電子顕微鏡の一種であり、検鏡試料に電子線を透過させて像を得る顕微鏡である。Fig. 2-2-5-1 にそれぞれ拡大像、回折像を得る際の結像光路を示す。レンズは磁界型レンズが用いられ、電子が磁界から受ける Lorentz 力によって起こす屈折作用が利用されている。電子銃より発した電子線は集束レンズを経て試料に平行に照射される。試料中を透過・散乱した電子線は最初に対物レンズを通過し像が拡大される。TEM の性能はこのレンズの特性で決定される。その後、中間レンズ、投影レンズによって像が拡大され、最終的に蛍光板上に映し出される。Fig. 2-2-5-1 左図のように、対物レンズの像面(第1中間像)が中間レンズの像面になるように焦点をあわせれば蛍光板上には拡大像が映しだされ、対物レンズの後焦点面に対してそれを行えば回折像が生じることになる。Fig. 2-2-5-2 は試料と対物レンズ付近の拡大図である。電子線は、結晶内で散乱されずに通過した透過波と、(hkl)面で Bragg 反射された回折波に分かれ、それぞれ対物レンズの後焦点面上の 0,  $g_{hkl}$  に焦点を結ぶ。また、像面においては透過波と回折波によって拡大像が形成される。後焦点面上の 0 点の位置に絞りを挿入し、透過波のみを結像に寄与させて得た像を明視野像と呼び、どれか1つの回折波  $g$  点による像を暗視野像と呼ぶ。

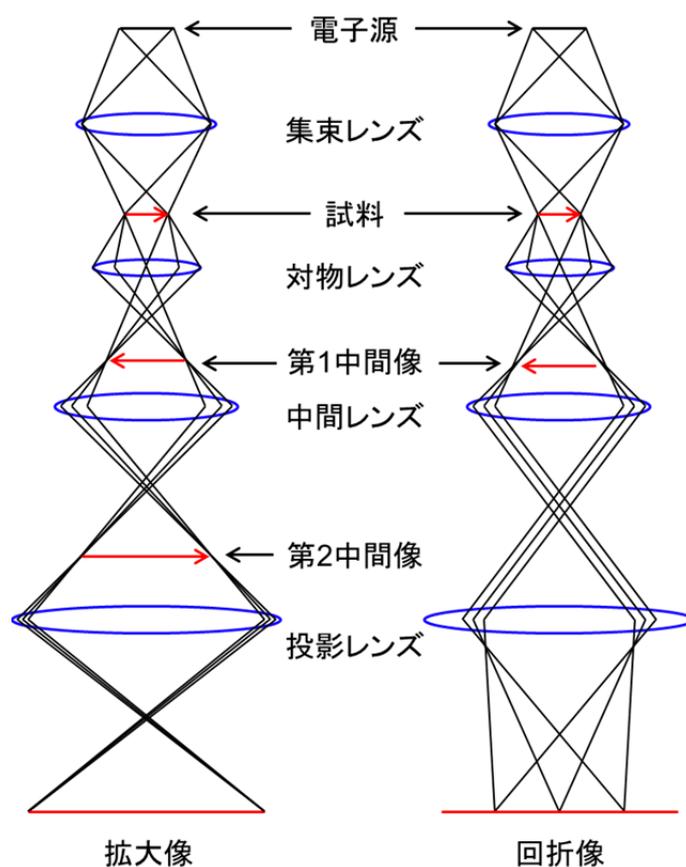


Fig. 2-2-5-1: TEMにおける拡大像および回折像の光学経路図.

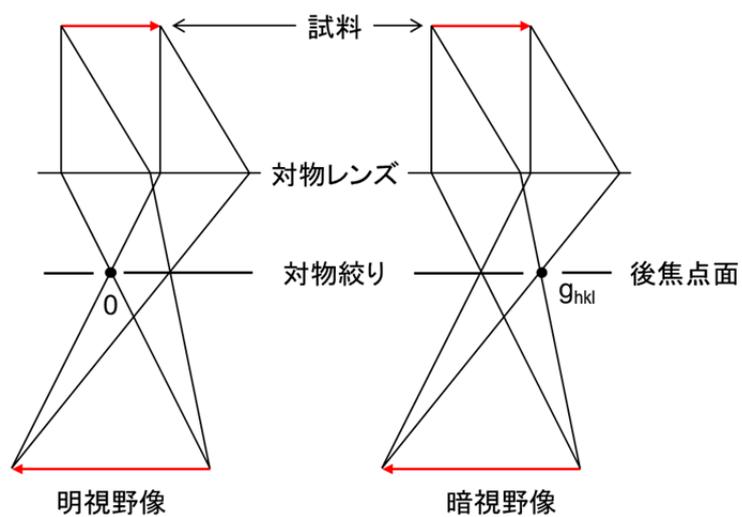


Fig. 2-2-5-2: 試料および対物レンズ付近の拡大図.

## 2.3 表面酸化膜層の形成

2.1.2 章で説明した in-situ RF-MBE 装置は、プラズマを用いて窒化物構造上に酸化物構造を連続して形成する装置である。RF-MBE 装置を用いた酸化物は、酸化亜鉛(ZnO)や酸化マグネシウム(MgO)などが報告されており、酸素プラズマと酸化させる金属を同時に基板表面に供給して成長している[9]。しかし、同様に高温の窒化物構造表面へ酸素プラズマと Al 金属を同時に供給すると、窒化物表面で多数の Al ドロップレットが発生し、平坦な  $\text{AlO}_x$  薄膜の形成が困難となる。また、Al が凝集すると露出した AlN 表面が酸素プラズマによって酸化され、 $\text{AlO}_x\text{N}_{x-1}$  が形成するため、酸化物/窒化物の界面(表面)制御が困難となる。よって  $\text{AlO}_x$  薄膜の形成は、低温で Al 金属の平坦な堆積および成長を行った後、酸素プラズマを用いて酸化する手法が望ましい。第 2.3 章では、最初に Al 金属を平坦に成長する条件を検討した。その後、プラズマのガス供給源として多く使用されている窒素ガスを用いて、Al 成長後にプラズマを供給した AlN の形成が可能か検討した。

## 2.3.1 (0001)Sapphire 基板上 Al 薄膜の成長条件

成長は(0001)sapphire 基板を用い, Al の原料には純度 5N(99.999%)のものを使用している. 基板の成長前処理として有機洗浄を施し, 後に真空中に搬送した. その後, 成長室内で基板温度 1000 °C で 15 分間アニール処理を行った. アニール処理後, 基板温度を成長温度まで降温した. 成長中の Al セル温度は 900~1100 °C に変化させて 120 分間成長した. Al 成長におけるタイムチャートを Fig. 2-3-1-1 に示す. 成長した Al 薄膜は反射高速電子線回折(RHEED), XRD, 光学顕微鏡等を用いて評価した.

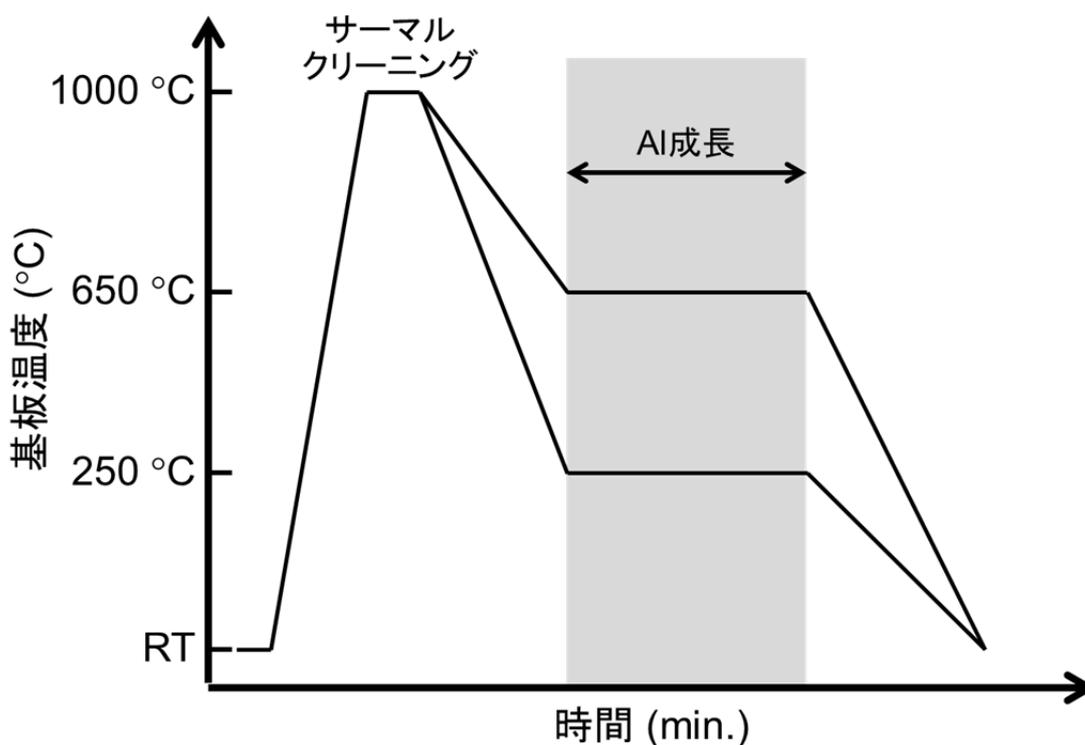


Fig. 2-3-1-1: Al/(0001)Sapphire の成長タイムチャート.

### 2.3.1.1 基板温度変化による(111)Al の表面モフォロジー

Fig. 2-3-1-2 に成長基板温度を変化させたときの RHEED パターンおよび光学顕微鏡写真を示す。基板温度 650 °C では RHEED のストリークパターンが薄くなっている。これは Al の融点である 660 °C に近い温度で成長しているため、結晶性が悪く表面モフォロジーが低下していることが原因と考えられる。低温にした基板温度 450 °C の RHEED はストリークパターンがシャープとなり、結晶性および表面の平坦性が改善されている。更に低温の基板温度 250 °C で成長した Al 層の RHEED パターンはより明瞭なストリークパターンを観測し、更に Al の結晶性と平坦性が向上していることが確認出来る。

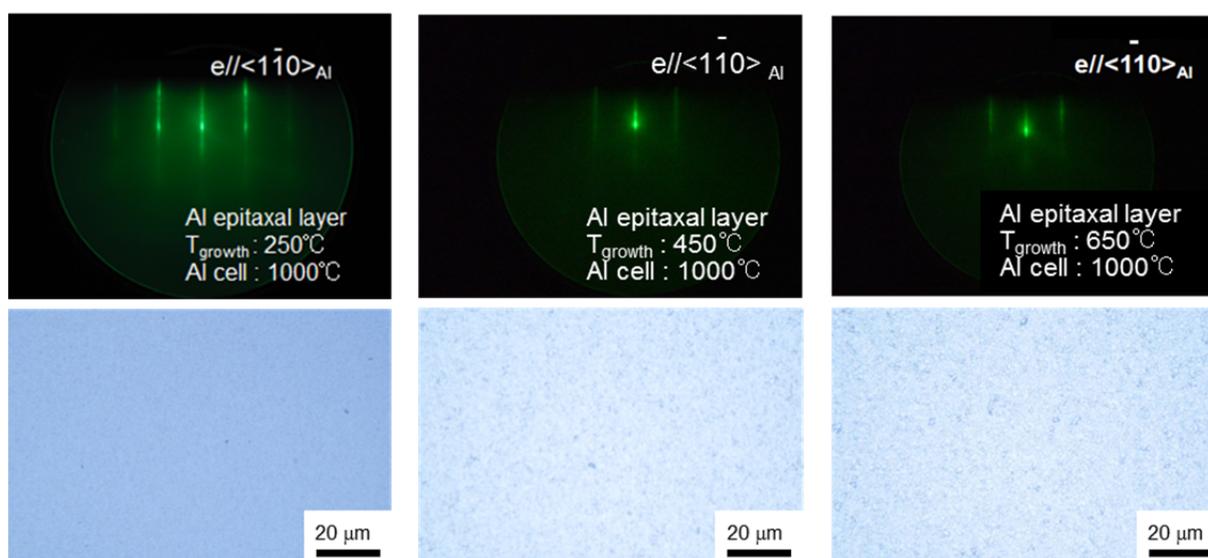


Fig. 2-3-1-2: 基板温度変化による RHEED パターンおよび光学顕微鏡写真。

### 2.3.1.2 Al ビーム強度変化における(111)Al の表面モフォロジー

Figure 2-3-1-3 に Al のビーム強度を変化させた場合の RHEED パターンを示す. Al セル温度 1100 °C で成長した場合の Al の RHEED パターンはストリークであるが, わずかにスポットライクになっている. また光学顕微鏡により観察した Al 薄膜の表面はストリークパターンであったが荒れて形成されていることが確認出来る. これは Al の原料供給過多のために表面平坦性が悪化していると考えられる. Al セル温度 1000 °C で成長した Al の RHEED パターンもまたストリークであるが若干スポットライクとなっている. しかし, 表面の観測では平坦な Al 薄膜を形成していることが観測できる.

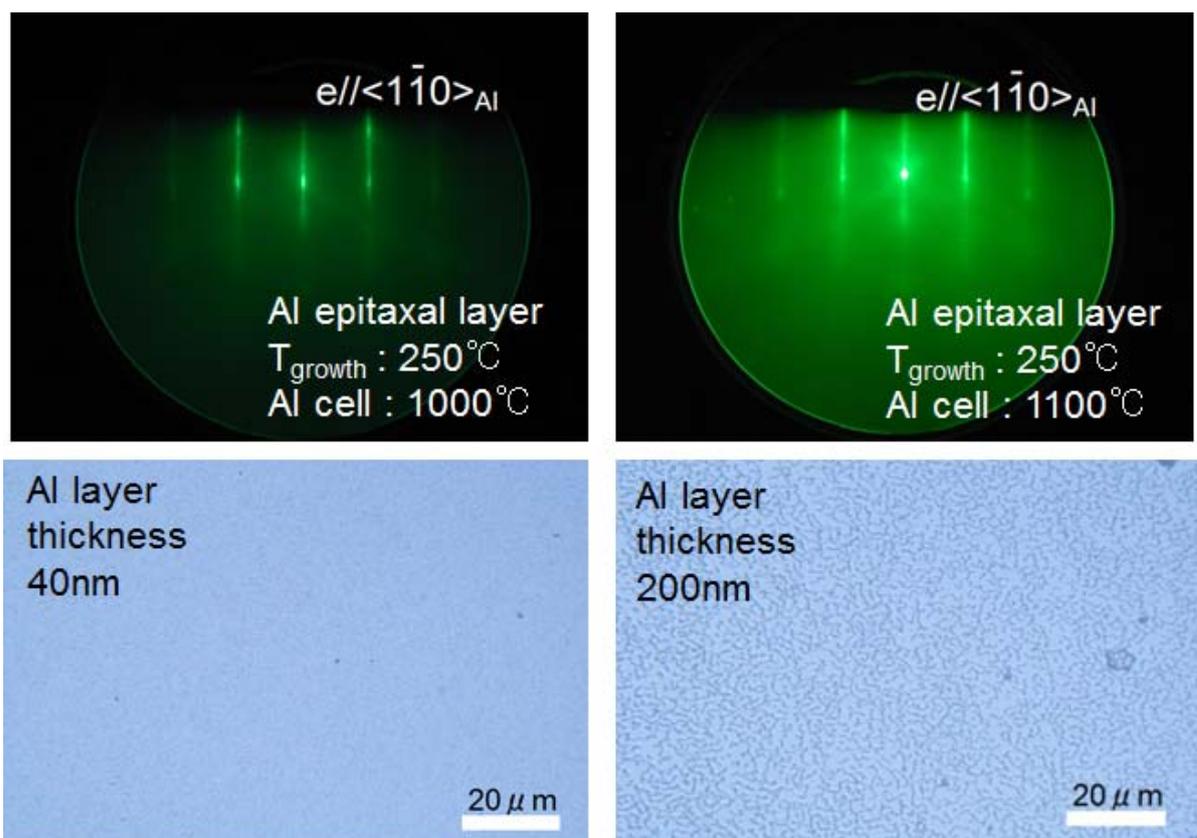


Fig. 2-3-1-3: Al 供給量変化における RHEED パターンおよび光学顕微鏡写真.

## 2.3.2 RF窒素プラズマを用いた(111)Al/(0001)Sapphireの表面窒化によるAlN層の形成

成長は(0001)sapphire基板を用い、Alの原料には純度5N(99.999%)のものを使用した。基板の成長前処理として有機洗浄を施し、真空中に搬送した。その後、成長室内で基板温度1000℃で15分間アニール処理を行った。アニール処理後、基板温度を成長温度である250℃まで降温した。成長中のAlセル温度は1100℃で120分間成長した。Al成長後の表面窒化は基板温度350℃, RF電力300W, N<sub>2</sub>流量1sccm, で30sec.窒化を行った。AlN形成におけるタイムチャートをFig. 2-3-2-1に示す。成長したAlNはRHEEDおよびXRDを用いて評価した。

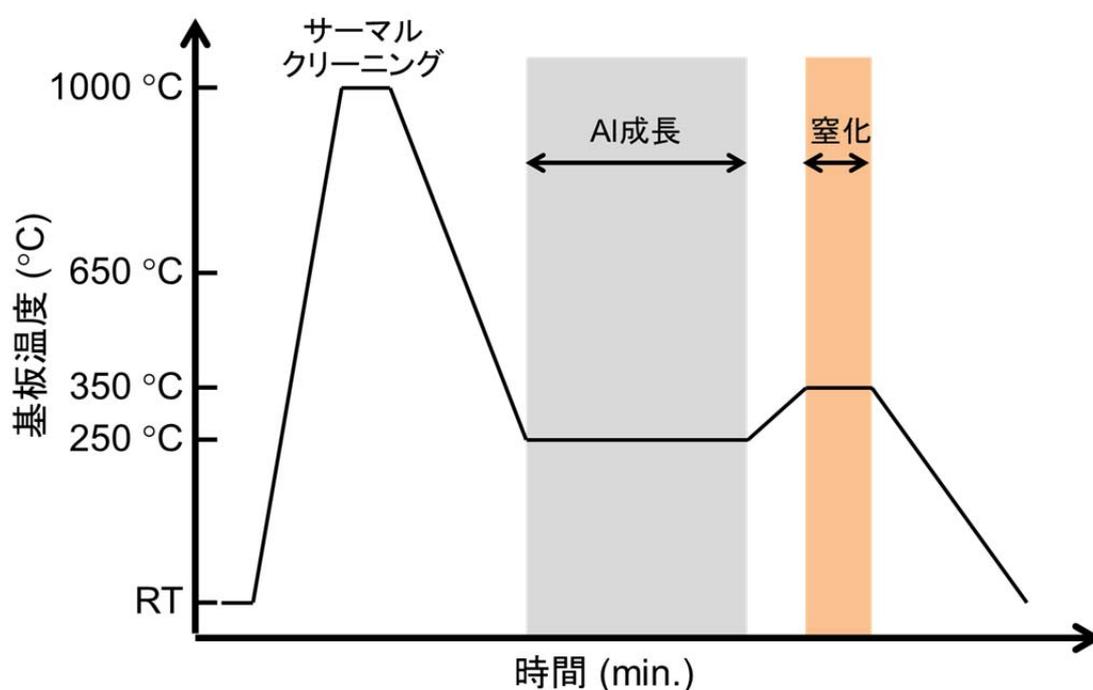


Fig. 2-3-2-1: AlN 形成におけるタイムチャート。

Fig. 2-3-2-2 に(111)Al層および窒化後の RHEED パターンを示す. ストリークパターンの間隔が狭まっており, Al が窒化され AlN が形成されていることが分かる. また Al 窒化後である AlN の RHEED のパターンはストリークを保っており, 表面が荒れることなく Al 層が窒化されている. 窒素はプラズマ化され高いエネルギーを保ったまま基板表面に供給されているため, 容易に Al 金属と反応して AlN を形成している. これは窒素のみならず酸素を供給源とする場合でも同様の手法で,  $\text{AlO}_x$  の形成が可能であることを示している.

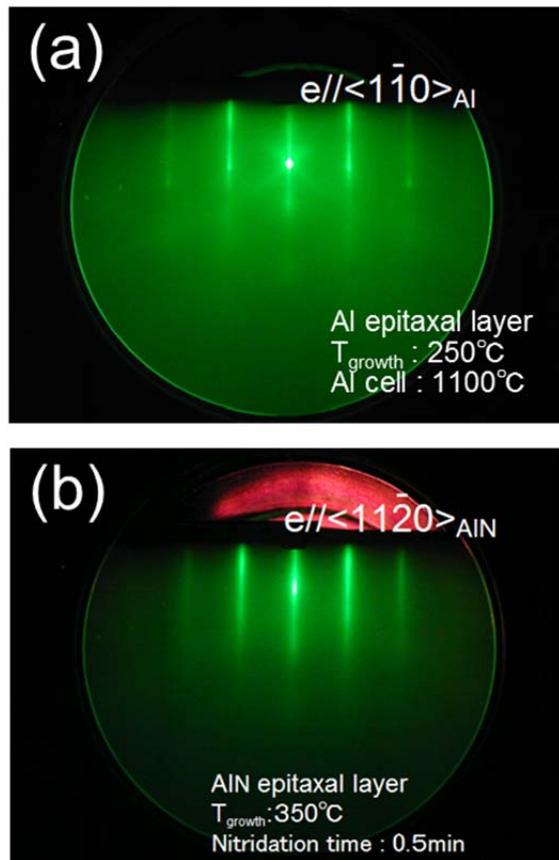


Fig. 2-3-1-3: RHEED パターン(a)Al 窒化前, (b)Al 窒化後(AlN).

## 参考文献

- [1] 権田俊一 編著 分子線エピタキシー(培風館 東京 1994).
  
- [2] 佐野芳明 奥村次徳 監修 高周波半導体の基板技術とデバイス応用(シーエムシー出版 東京 2011).
  
- [3] Tohru Honda, Masato Hayashi, Yohei Sugiura, Itsuki Takezawa and Tomohiro Yamaguchi, “GaN growth on (111)Al substrates by CS-MBE and their chemical lift-off technique”, Phys. Status Solidi C 10, No. 3, 385(2013).
  
- [4] 日本表面科学会編著 X線光電子分光法(丸善株式会社 東京 1998).
  
- [5] 重川秀実 吉村雅満 河津璋 編集 走査プローブ顕微鏡(共立出版株式会社 東京 2009).
  
- [6] 結晶工学スクールテキスト 結晶工学の基礎(社団法人応用物理学会 結晶工学分科会 2010).
  
- [7] 荒井和雄 吉田貞史 共編 SiC 素子の基礎と応用(株式会社オーム社 東京 2003).
  
- [8] 日本電子顕微鏡学会関東支部 編集 走査電子顕微鏡(社団法人 日本電子顕微鏡学会関東支部 科学図書 2000).

- [9] Y. Chen, H. Ko, S. Hong, and T. Yao, "Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  by using a MgO buffer layer", *Appl. Phys. Lett.* 76, 559 (2000).

## 第3章

# GaN 自立基板を用いた 表面酸化物量と 表面フェルミ準位の依存性

## 3.1 はじめに

AlGaIn/GaN HFETs の表面ドナー準位は, AlGaIn に形成される表面酸化物構造が深く関係していると示唆されている[1]. 表面酸化物は  $\text{AlO}_x$  と  $\text{GaO}_x$  の 2 種類が存在し, 更にそれぞれ OS 構造と EC 構造の 2 タイプを有する. よって, 少なくとも 4 タイプの酸化物構造が独自の表面準位を形成し, 重畳している. 表面準位とは, バルク中と異なる結晶配列や表面酸化物によって発生する表面特有の準位である. 表面準位はドナータイプとアクセプタータイプが存在し, その境界は電荷中性準位(charge neutral level: CNL)と呼ばれている. それぞれの酸化物構造の割合が変わると, 表面準位分布が変化し CNL がシフトする事となる.

n 型 GaN の表面酸化物はほぼ  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と報告されており[2,3], OS 構造の  $\text{GaO}_x$  のみが存在すると仮定できる. M. S. Miao らが報告している表面準位分布の計算結果を含め, OS 構造の  $\text{GaO}_x$  の表面準位のみが分布するとすれば, CNL はバンドギャップの中央付近となることが推測される. 電荷のバランスをとるために, GaN 中のイオン化した電荷は, CNL とバルク中のフェルミ準位が一致するまで表面に輸送される. よって, GaN の表面は数 nm 程度空乏層化しバンドが曲がる. バンドが曲がった後に, CNL とバルク中のフェルミ準位が一致した箇所を表面フェルミ準位と呼ぶ. 大気中に晒された n 型 GaN は少なくとも 1 eV 程度のバンド曲がりが生じると報告されている[4,5]. 本章は GaN 自立基板に自然酸化膜として形成されている  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の酸化皮膜量を変化させ, AR-XPS を用いて相対的なバンドベンディング量の変化を算出する. 表面フェルミ準位の相対的なシフト量と, 報告されている表面準位分布の相関性について調査した.

## 3.2 実験方法

測定に用いたサンプルは, HVPE 法により成長されたキャリア濃度が  $7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 貫通転位密度が  $1.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  の GaN 自立基板(FS-GaN)を使用した[6]. 基板は有機洗浄後, 塩酸洗浄とバッファード弗酸(BHF)洗浄を組み合わせることで表面酸化物をエッチングした. エッチング除去方法を組み合わせ, 表面酸化物量にばらつきを生じさせている. Fig. 3-2-2 に示すように, 測定中のサンプル表面は導電性樹脂によってサンプルホルダーを通じてアースされている.

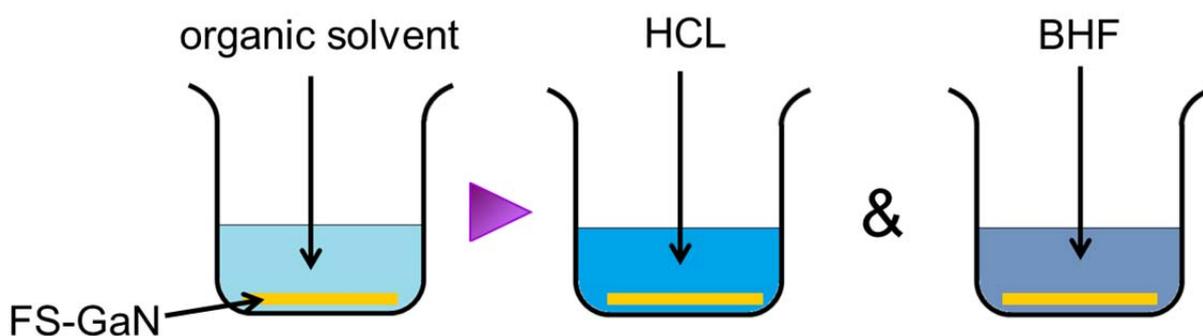


Fig. 3-2-1: FS-GaN の表面酸化膜除去方法.

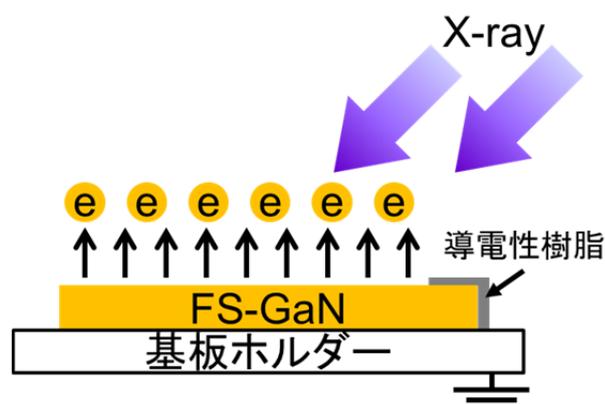


Fig. 3-2-2: XPS 測定時における表面アースのモデル図.

## 3.2 実験結果および考察

### 3.2.1 AR-XPS による $\Delta E$ シフトの算出

AR-XPS による 0deg.および 40 deg.の Ga 3d スペクトルを用いた、 $\Delta E$  シフトの算出手法について説明する。測定された Ga 3d ピークは、リニア法を用いてバックグラウンドを除去した後、ガウス・ローレンツ分布を用いてピークをフィッティングした。フィッティング後のそれぞれの Ga 3d スペクトル図を Fig. 3-2-3 および Fig. 3-2-4 に示す。Ga 3d スペクトルは Ga-N, Ga-O および N 2s のピークのみであった。それぞれのピークは、報告されている値を参考に決定した[7-9]。フィッティング後、0deg.および 40 deg. の Ga-N ピークをそれぞれ規格化し、減算することでピークシフト値である $\Delta E$  を算出した。

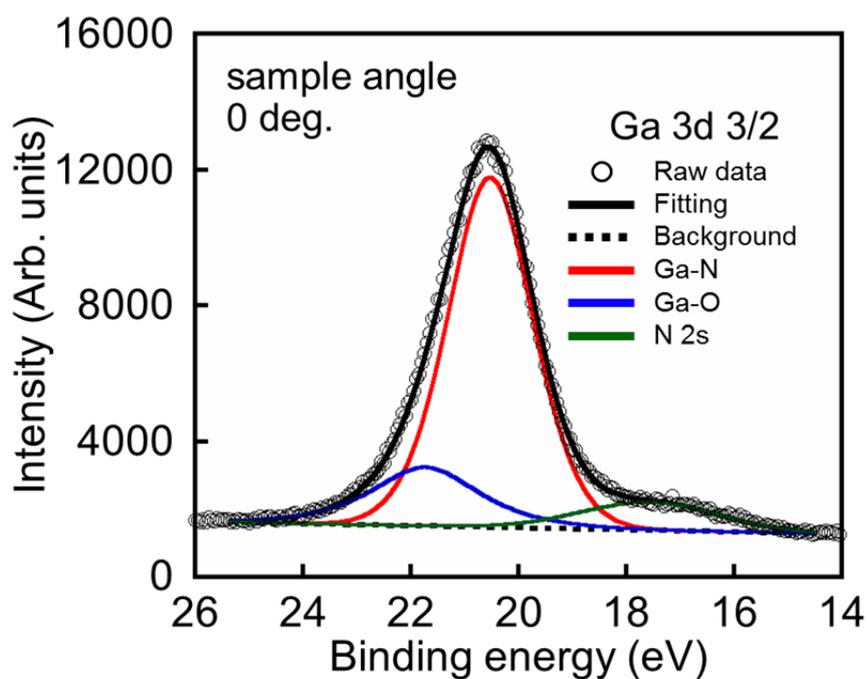


Fig. 3-2-3: サンプル角度 0deg. の Ga 3d スペクトル.

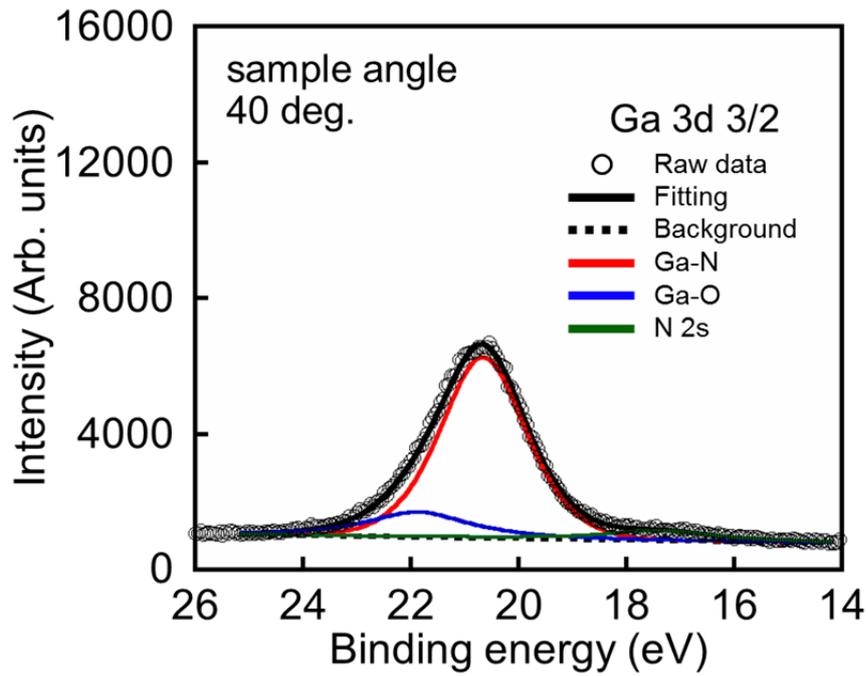


Fig. 3-2-4: サンプル角度 40deg.の Ga 3d スペクトル.

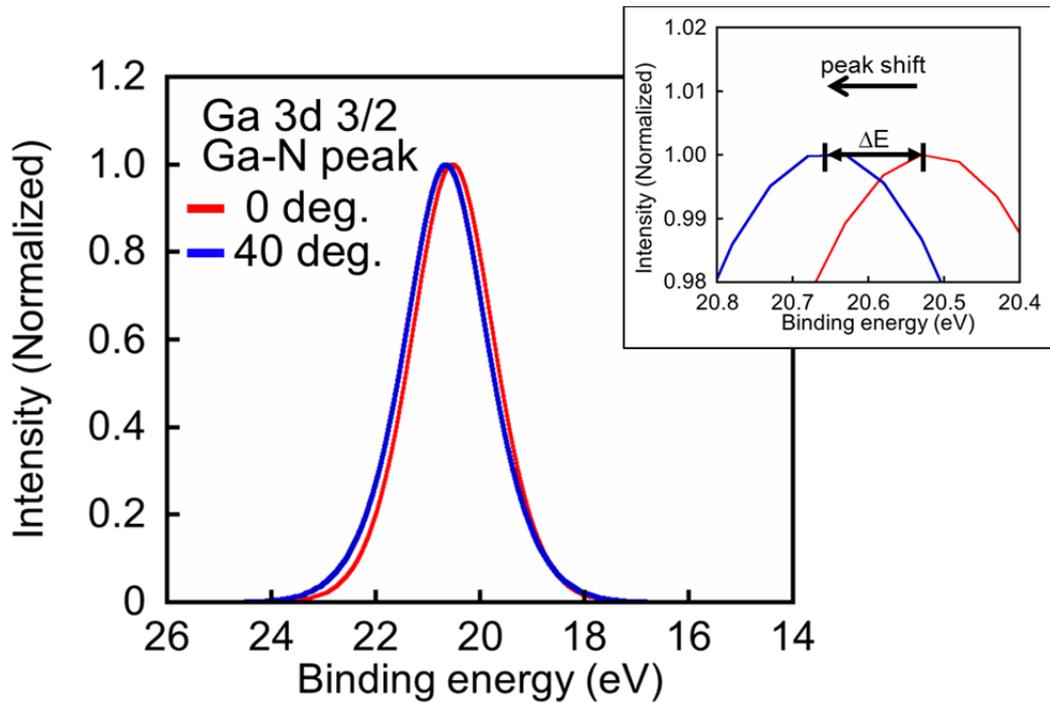


Fig. 3-2-5: Ga-N ピークを用いた $\Delta E$  シフト.

### 3.2.2 表面酸化物量に対する $\Delta E$ シフト量

Fig. 3-2-6 に FS-GaN の表面酸化物量に対する $\Delta E$ シフト量を示す。酸化皮膜率は Ga 3d スペクトル内に存在する Ga-N 結合ピークと O 1s の結合ピークを用いて  $I_{O1s}/I_{(O1s+Ga3d)}$  と定義した。表面酸化物量が減少すると $\Delta E$  shift 量も減少する傾向となっている。Fig. 3-2-7 に示すように、表面酸化物量が減少するとバンド曲がりも弱くなり、 $\Delta E$  シフトはバンド曲がり量に依存していることがわかる。これは表面-バルク間における電荷輸送量の減少を示しており、酸化物量が減少すると表面準位分布が変形し、表面フェルミ準位、CNL の位置が CBM 方向にシフトしているためである (Fig. 3-2-8)。

M. A. Garcia らのグループは、4H-SiC または 6H-SiC 上に成長した GaN の表面酸化物に対する VBM の位置を測定した結果、GaN 表面の酸化物量が減少すると最終的に VBM は 2.7 eV に近づいていくと報告している [2]。この結果は、表面酸化物量が減少するとバンド曲がり量も減少することを示しており、今回の実験結果と同様の傾向となっている。

表面準位分布は酸化物構造の膜厚変化によって分布が変形すると報告されている [1]。XPS 測定は測定範囲の平均的な結果を示しており、それらを考慮する必要があるが、実験結果は表面準位分布の計算結果および他の報告と同様の傾向を示した。

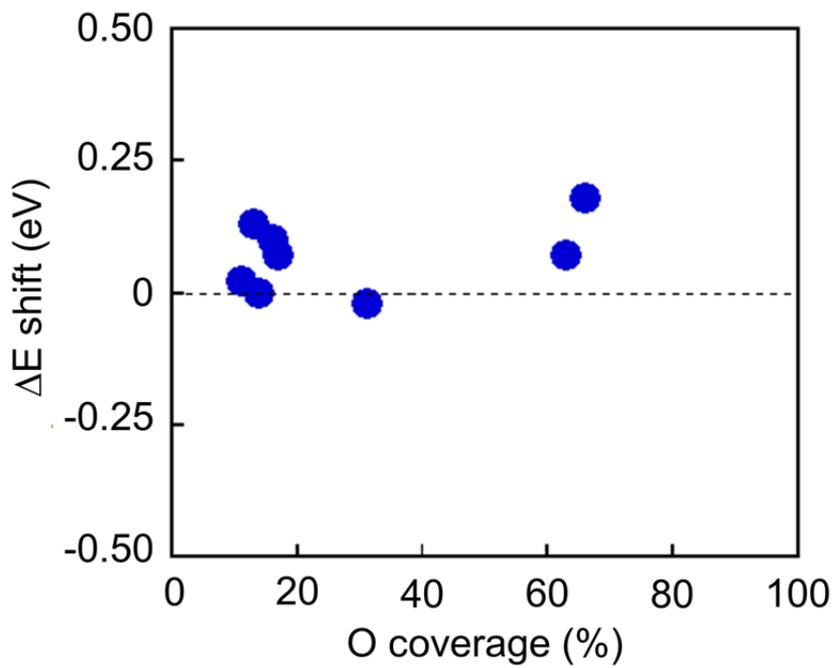


Fig. 3-2-6: FS-GaN の表面酸化物量に対する $\Delta E$ シフト.

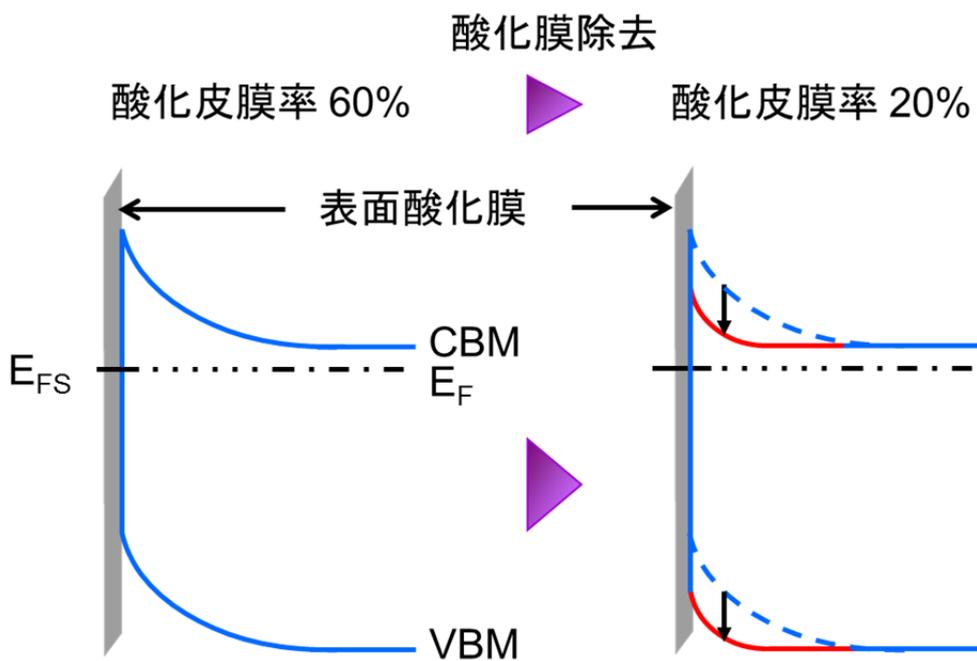


Fig. 3-2-7: 表面酸化物量に対するバンド曲がりの変化.

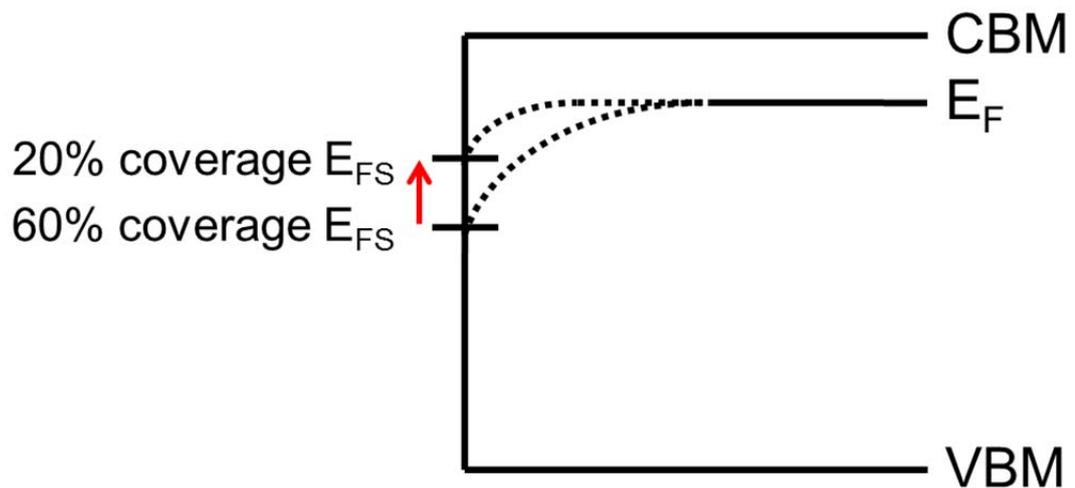


Fig. 3-2-8: バンド構造に対する表面フェルミ準位の変化.

### 3.3 まとめ

第3章ではFS-GaNに形成される表面酸化物量を変化させ、表面フェルミ準位の相対的なシフト量を調査した。表面酸化物量が減少すると $\Delta E$ シフト量が減少し、バンド曲がりも弱くなる。これは、表面酸化物量が減少することで表面準位分布が変形し、表面フェルミ準位およびCNLの位置がCBMに近づくことを示している。この結果は、M. S. Miaoらの表面準位分布の計算結果、M. A. Garciaらの実験結果と同様の傾向を示した。

## 参考文献

- [1] M. S. Miao, J. R. Weber, and C. G. Van de Walle, "Oxidation and the origin of the two-dimensional electron gas in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures", *J. Appl. Phys.* 107, 123713 (2010).
- [2] Michael A. Garcia, Scott D. Wolter, Tong-Ho Kim, Soojeong Choi, Jamie Baier, April Brown, Maria Losurdo and Giovanni Bruno, "Surface oxide relationships to band bending in Ga<sub>N</sub>", *Appl. Phys. Lett.* 88, 013506 (2006).
- [3] S. W. King, C. Ronning, R. F. Davis, M. C. Benjamin and R. J. Nemanich, "Dependence of (0001) Ga<sub>N</sub>/Al<sub>N</sub> valence band discontinuity on growth temperature and surface reconstruction", *J. Appl. Phys.* 84, 2086 (1998).
- [4] C. I. Wu and A. Kahn, "Investigation of the chemistry and electronic properties of metal/gallium nitride interfaces", *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2218 (1998).
- [5] T. Hashizume, S. Ootomo, S. Oyama, M. Konishi, and H. Hasegawa, "Chemistry and electrical properties of surfaces of Ga<sub>N</sub> and Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> heterostructures", *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 1675 (2003).
- [6] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki, "Preparation of Large Freestanding Ga<sub>N</sub> Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40,

L140 (2001).

- [7] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, H. Morkoç, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, "Valence-band discontinuity between GaN and AlN measured by x-ray photoemission spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 65, 610(1994).
- [8] S. D. Wolter, B. P. Luther, D. L. Waltemyer, C. Öneby, S. E. Mohny and R. J. Molnar, "X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride", *Appl. Phys. Lett.* 70, 2156 (1997).
- [9] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma and K. Okada, "In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy", *Phys. Rev. B* 59, 3195 (1999).

## 第 4 章

### $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$ ヘテロ構造成長

## 4.1 AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN ヘテロ構造成長

### 4.1.1 はじめに

第3章で FS-GaN の AR-XPS 測定を行った結果、報告されている表面準位分布および他のグループの報告と同様の傾向を示した。よって計算されている表面準位分布をもとに、HFET 構造である AlN/GaN 上に酸化物構造の形成を検討した。酸化物構造は報告されている表面準位分布の結果より AlO<sub>x</sub> を選択した。また、窒化物ヘテロ構造は酸化物構造形成時に AlGa<sub>2</sub>N 中に含まれる Ga が酸化され GaO<sub>x</sub> となり、表面ドナー準位の最大位置がミッドギャップ付近になることが予測されるため、AlN/GaN ヘテロ構造を用いた。本研究の in-situ RF-MBE による酸化物/窒化物ヘテロ構造の成長は、他の研究グループで報告されていない。よって、AlO<sub>x</sub> バッファ層/窒化物構造ヘテロ構造の成長条件を検討した。

### 4.1.2 AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN の成長条件

成長用基板は m 軸方向に対して 0.2 °オフ角の(0001)Sapphire 基板を使用した。Sapphire 基板裏面には温度分布差の抑制のために、Mo 金属を約 3 μm 堆積した。Sapphire 基板は搬送室でベーキング処理された後、バッファ室に搬送され高真空中で保存された。最初に窒化物構造である AlN/GaN 構造を成長した(Fig. 4-1-1)。Sapphire 表面は窒素プラズマを基板温度 350 °C、窒化時間 105 分、RF パワー 500 W、窒素流量 0.6 sccm の条件で照射し窒化処理を施した。次に基板温度 900 °C、Al のフラックス  $4.03 \times 10^{-5}$  Pa、RF パワー 350 W、窒素流量 0.60 sccm で AlN を 300 nm 成長した。続いて、基板温度 750 °C、Ga のフラックス  $6.78 \times 10^{-5}$  Pa、RF パワー 350 W、窒素流量 0.80 sccm で GaN を 1500 nm 成長した。最後に AlN バリア層を基板温度 780 °C、Al のフラックス  $2.04 \times 10^{-5}$  Pa、RF パワー 350 W、窒素流量 0.35 sccm で AlN を 3.5 nm 成長した。

窒化物構造は成長後、高真空のバッファー室へ搬送し保存した。その後、酸化物構造成長時に再び成長室へ搬送した。

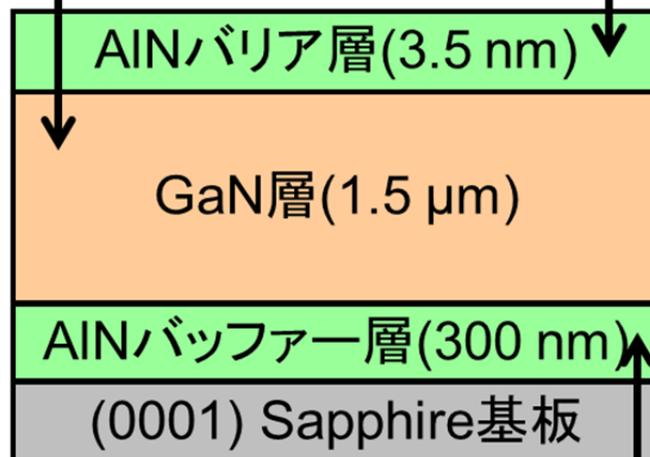
はじめに窒化物構造上に Al 金属を堆積した後、酸素プラズマを用いて Al 酸化させ  $\text{AlO}_x$  バッファー層を形成した(Fig. 4-1-2)。Al 金属は、基板温度 150 °C, Al フラックス  $2.03 \times 10^{-6}$  Pa で 1.5, 3.0, 5.0, 10.0 nm 堆積した。Al の堆積レートは AlN の成長レートを参考に算出している。次に、基板温度 150°C, 酸素プラズマを RF パワー 250 W, 酸素流量 0.30 sccm で照射し Al 金属を酸化させた。その後、基板温度を 800 °C まで昇温し 10 分間アニール処理を施した。

### AlNバリア層

Al BEP:  $2.04 \times 10^{-5}$  Pa  
N: 350 W, 0.35 sccm  
 $T_s$ : 780°C

### GaN層

Ga BEP:  $6.78 \times 10^{-5}$  Pa  
N: 350 W, 0.80 sccm  
 $T_s$ : 750°C



### AlNバッファ層

Al BEP:  $4.03 \times 10^{-5}$  Pa  
N: 350 W, 0.60 sccm  
 $T_s$ : 900°C

Fig.4-1-1 窒化物構造成長条件および断面構造図.

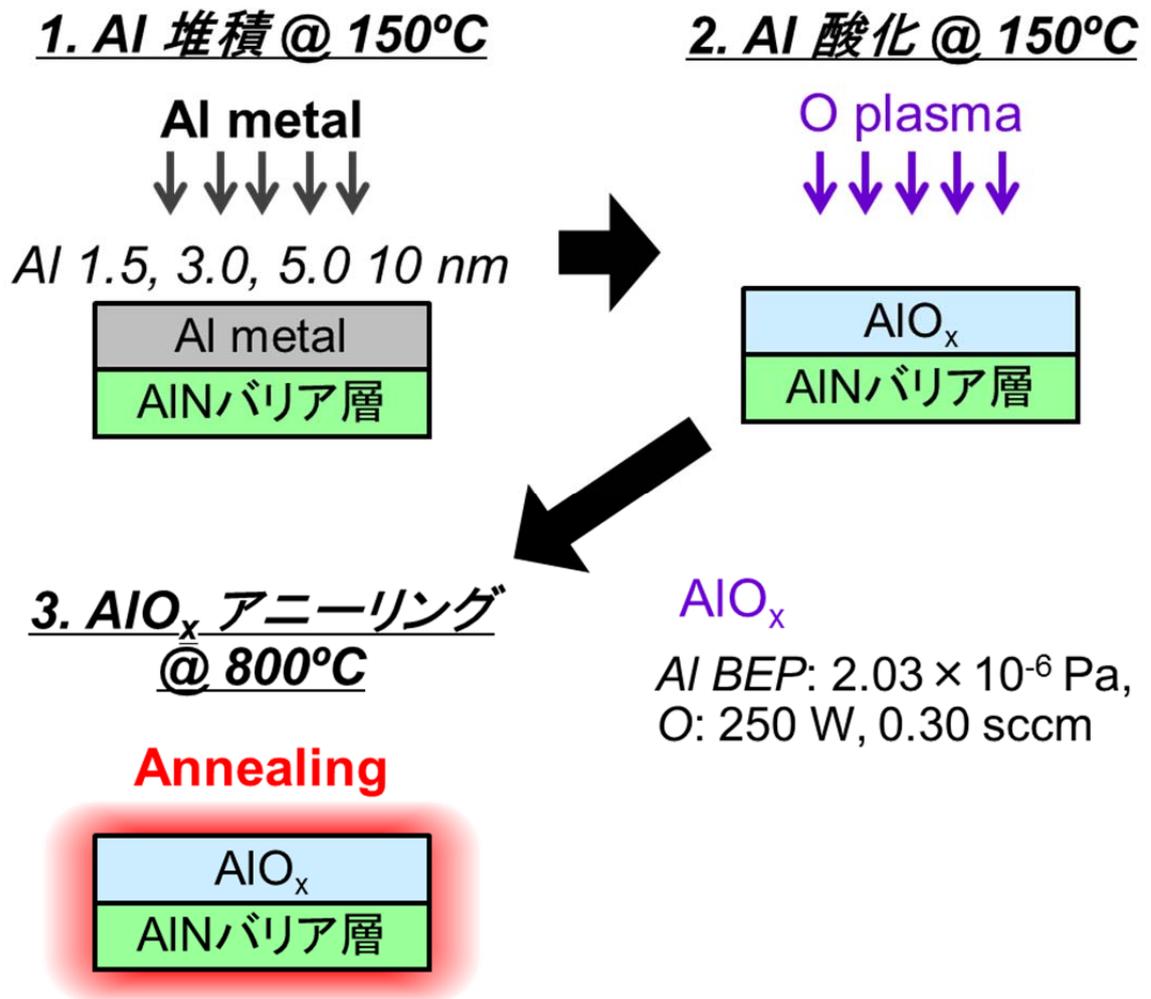


Fig.4-1-2 AlO<sub>x</sub>バッファ層形成順序.

## 4.1.3 実験結果

### 4.1.3.1 $\text{AlO}_x$ バッファ層の XPS 測定

in-situ RF-MBE 装置は、同じ成長室内で窒化物と酸化物両方の成長が可能である。成長室はクライオポンプやターボ分子ポンプ等を用いて、チャンバー内に残留している可能性がある酸素原子を排気しているが、窒化物構造の酸化が懸念される。また、 $\text{AlO}_x$  形成時に AlN 層のみならず GaN 層まで酸化される可能性が考えられる。よって、XPS を用いて窒化物構造に対する  $\text{AlO}_x$  形成時に照射される酸素プラズマの影響を調査した。

Fig. 4-2-1 に測定した AlN/GaN と  $\text{AlO}_x(1.5 \text{ nm})/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造の Ga 3d スペクトルを示す。AlN/GaN 構造は Ga-N, N 2s のピークのみを観測し、一方で  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  構造の Ga 3d スペクトルは Ga-N, N 2s に加えて O 2s のピークを観測した。それぞれのピークは報告されているピーク位置を参考に決定している [1-3]。  $\text{AlO}_x(1.5 \text{ nm})/\text{AlN}/\text{GaN}$  の Ga 3d スペクトルは、どのようにフィッティングしても Ga-O のピークが観測されなかった。酸素プラズマによる酸化は、 $\text{AlO}_x/\text{AlN}$  構造の界面で留まっており、窒化物構造も酸化が認められなかった。Ga-N, N 2s と比較して O 2s ピークの半値幅が広くフィッティングされているが、 $150^\circ\text{C}$  という低温で  $\text{AlO}_x$  を形成しており  $\text{AlO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等のボンド長が異なる酸化物構造が存在するためである。

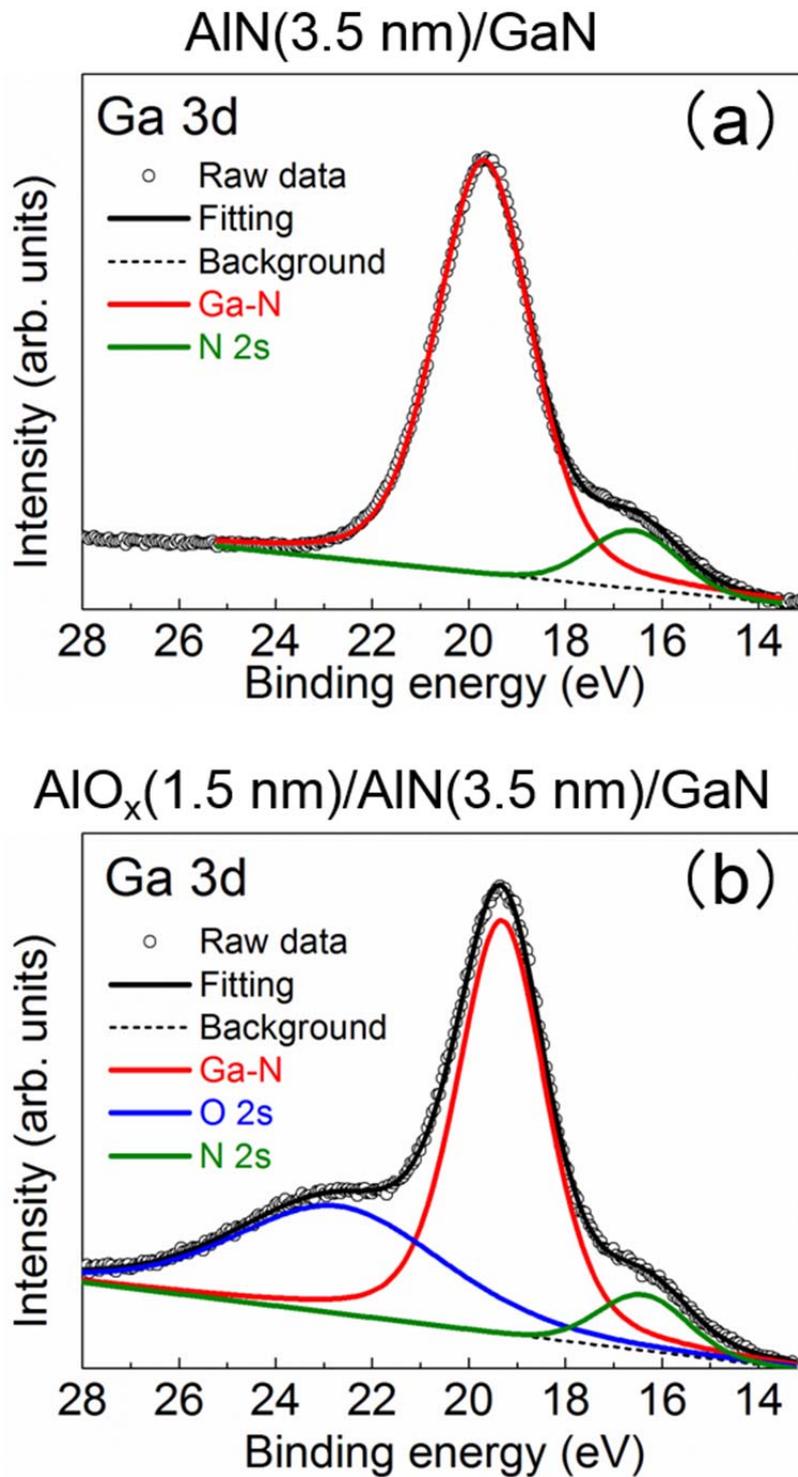


Fig. 4-2-1: Ga 3d スペクトル (a) AlN/GaN, (b) AlO<sub>x</sub>(1.5 nm)/AlN/GaN.

### 4.1.3.2 $\text{AlO}_x$ バッファ層の表面 AFM 像

窒化物構造上に均一な酸化物構造形成のために、 $\text{AlO}_x$  バッファ層の成膜条件を検討した。Fig. 4-2-2 の (a)-(d) に測定領域が  $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$  の Al 堆積量 1.5, 3.0, 5.0, 10 nm の  $\text{AlO}_x$  バッファ層の表面 AFM 像をそれぞれ示す。点在している大きな白い粒は、Al 金属のドロップレットである。Al 堆積量が 3.0 nm 以下の  $\text{AlO}_x$  は AlN の表面をほぼ均一にカバーしている。一方で、Al 金属の堆積量が 5.0 nm 以上の  $\text{AlO}_x$  薄膜は多数の Al ドロップレットとピットが存在している。Al 金属を 5 nm 以上堆積すると、酸素プラズマに対して過剰供給の状態となり、基板昇温過程において余分な Al 金属が凝集し、ドロップレットが発生していると考えられる。

Fig. 4-2-3 に測定領域が  $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$  の (a) AlN/GaN ヘテロ構造の表面、(b)-(e) に Al 堆積量 1.5, 3.0, 5.0, 10 nm の  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造の AFM 像をそれぞれ示す。自乗平均粗さ(RMS)はそれぞれ 1.7, 1.3, 1.1, 2.8, 4.4 nm であった。(b)-(e) の  $\text{AlO}_x$  薄膜は (a) AlN 表面と比べて、明らかにモフォロジーが異なっており、形成された膜が  $\text{AlO}_x$  であることを示している。Fig. 4-2-3 (d), (e) に示すように、膜厚 5.0 nm 以上の  $\text{AlO}_x$  薄膜は、多数の Al ドロップレットとピットが観測された。しかし、Al ドロップレットとピット以外の場所では、連続な  $\text{AlO}_x$  薄膜を観測した。Fig. 4-2-3 (b), (c) に示すように、膜厚 3.0 nm 以下の  $\text{AlO}_x$  表面は、Al 堆積量が 5.0 nm 以上の  $\text{AlO}_x$  薄膜とは対照的に、Al ドロップレットとピットは観測されず、小さなグレインが連続することによって、平坦な膜が形成されている。これは、Al 金属の堆積量に対して Al の酸化とアニールの時間が十分であったためと考えられる。また、Al 金属の堆積量を増大させると、グレインの大きさも増大した。

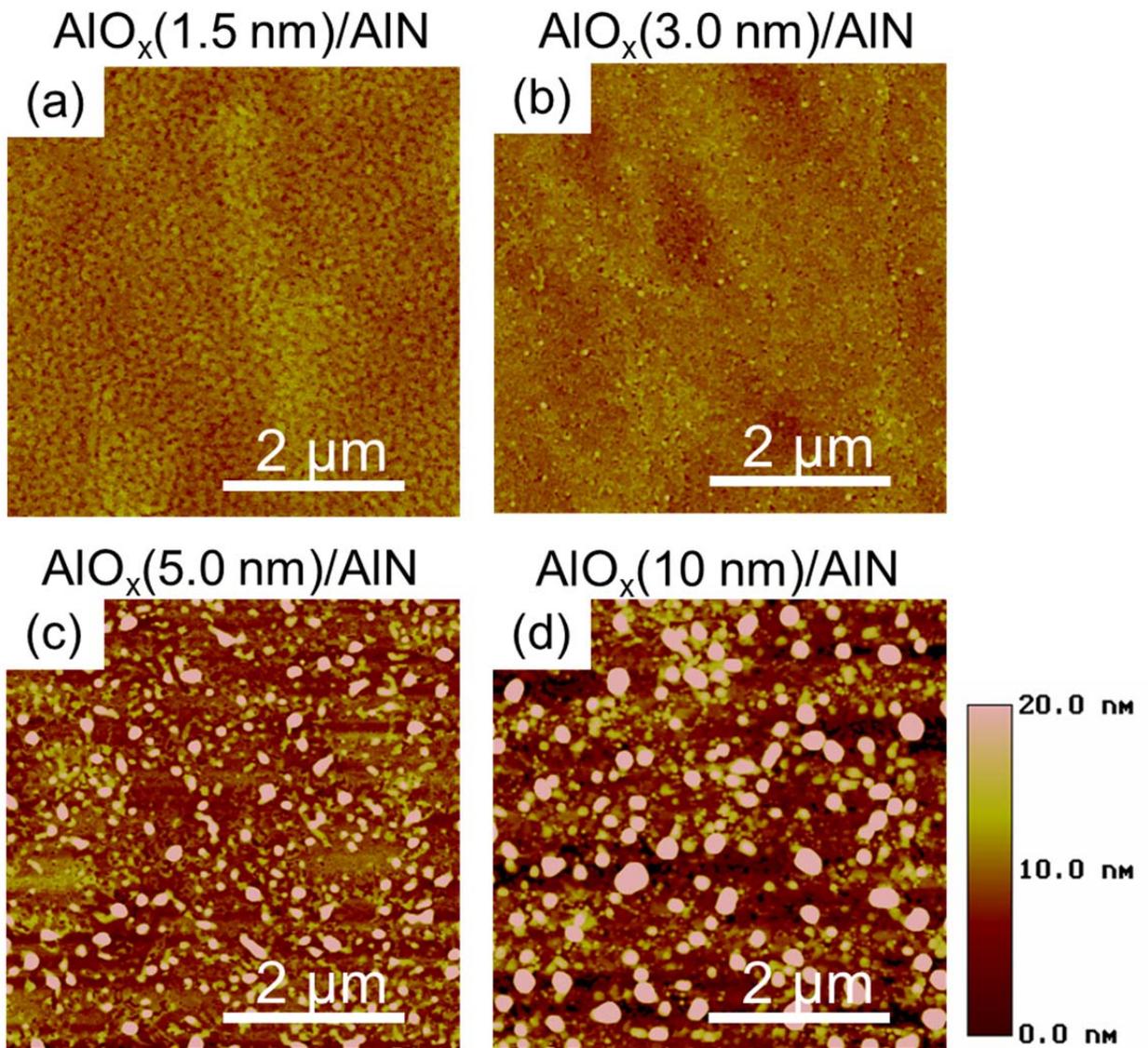


Fig. 4-2-2. 表面 AFM 像 (a) AlO<sub>x</sub> 1.5 nm, (b) AlO<sub>x</sub> 3.0 nm, (c) AlO<sub>x</sub> 5.0 nm and (d) AlO<sub>x</sub> 10 nm.

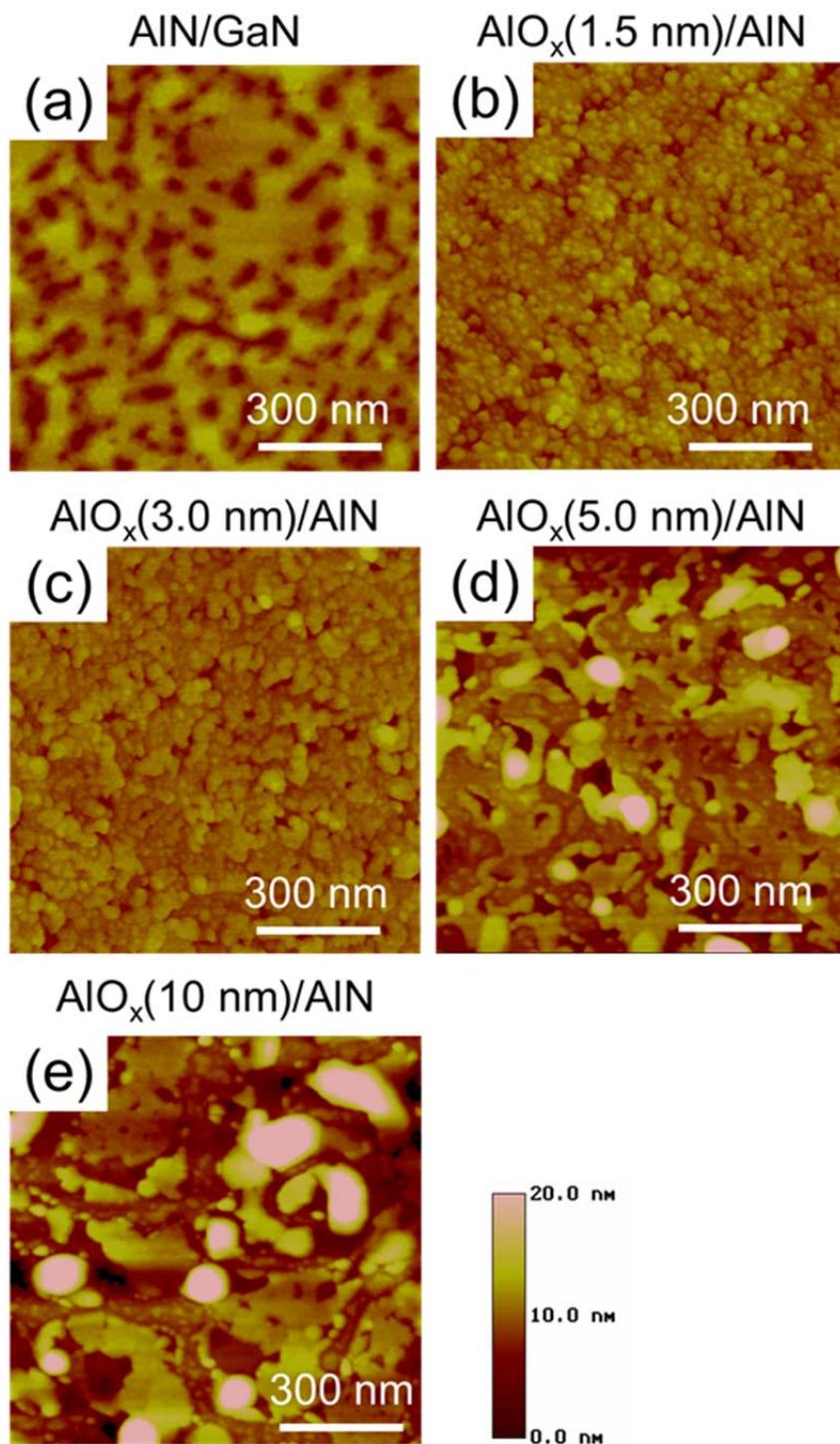


Fig. 4-2-3 : 表面 AFM 像 (a)AlN, (b) AlO<sub>x</sub> 1.5 nm, (c) AlO<sub>x</sub> 3.0 nm, (d) AlO<sub>x</sub> 5.0 nm and (e) AlO<sub>x</sub> 10 nm.

## 4.2 AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN ヘテロ構造成長

### 4.2.1 はじめに

4.1 章で AlO<sub>x</sub> バッファ層の成長条件を検討した。AlO<sub>x</sub> 層のゲート絶縁膜への応用のためには、一般的に約 20 nm 程度の膜厚が必要とされている。しかし、AlO<sub>x</sub> バッファ層形成時に、Al 金属の堆積量を増加させると Al ドロップレットが発生する。AlO<sub>x</sub> の膜厚を増大させる方法として、AlO<sub>x</sub> バッファ層を形成した後に、AlO<sub>x</sub> を更に堆積させることが望ましいと考えられる。よって、AlO<sub>x</sub> バッファ層を 1.5 nm 形成したのち、更に AlO<sub>x</sub> を堆積した。

### 4.2.2 AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN の成長条件

AlO<sub>x</sub> バッファ層/AlN/GaN までは 4.2 章と同じ条件で成長した。Al 金属の堆積量は 4.2 章より 3.0 nm 以下が望ましい。AlO<sub>x</sub> バッファ層形成時に僅かでも Al 金属が残っている場合、ゲート漏れ電流の原因となるため、AlO<sub>x</sub> バッファ層の Al 金属堆積量は 1.5 nm とした。AlO<sub>x</sub> バッファ層を 800 °C で 10 分間アニール処理した後、基板温度 400 °C または 800 °C で Al 金属と酸素プラズマを同時に照射し、AlO<sub>x</sub> を更に AlN 時の成長レートで 20 nm 堆積した。今後 AlO<sub>x</sub> バッファ層上に形成した AlO<sub>x</sub> 層を AlO<sub>x</sub> トップ層と呼ぶ。また、AlO<sub>x</sub> トップ層の形成順序を Fig. 4-3-1 に示す。

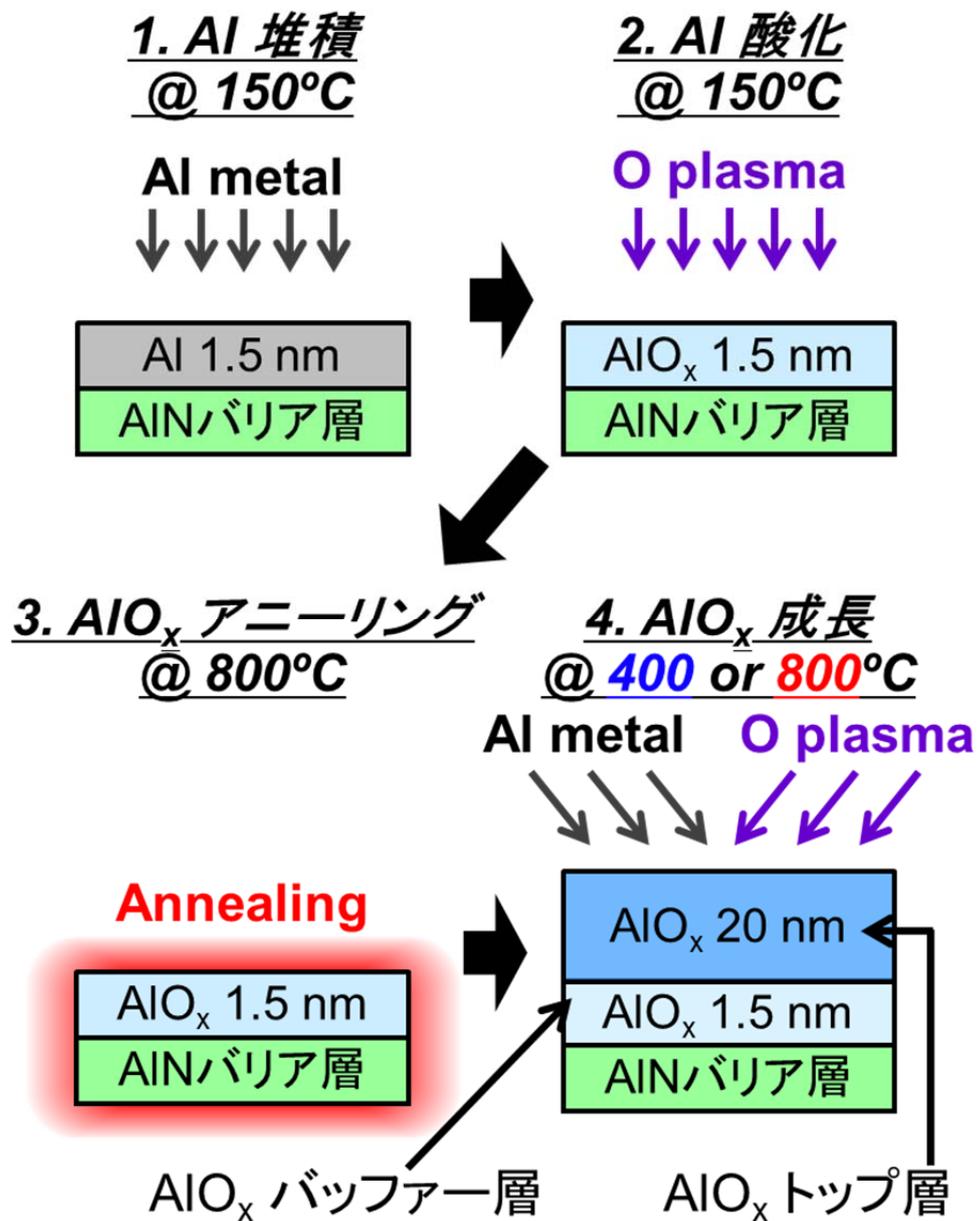


Fig. 4-3-1 : AlO<sub>x</sub> トップ層/AlO<sub>x</sub> バッファー層の形成順序.

## 4.2.3 実験結果

### 4.2.3.1 $\text{AlO}_x$ トップ層の表面 AFM 像

Fig. 4-3-2 に (a) $\text{AlO}_x$ (1.5 nm)バッファ層, (b) $\text{AlO}_x$  トップ層(400 °C) (c) $\text{AlO}_x$  トップ層(800 °C)の表面 AFM 像を示す. 測定領域は  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  とした. それぞれの  $\text{AlO}_x$  トップ層の RMS 値は, 1.5, 1.3 nm だった. 基板温度 400 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  トップ層は, バッファ層よりもグレインが連続して  $\text{AlO}_x$  層が形成されていた. 一方, 基板温度 800 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  薄膜は, 400 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  層よりもマイグレーションが促進されグレインが更に連続し, 平坦かつなめらかな膜を形成していた. 連続して成長した  $\text{AlO}_x$  トップ層は, 窒化物構造上に  $\text{AlO}_x$  バッファ層を形成しているため, ホモエピタキシャル成長となり, 成長が容易になるため平坦かつ滑らかな  $\text{AlO}_x$  薄膜が形成された.

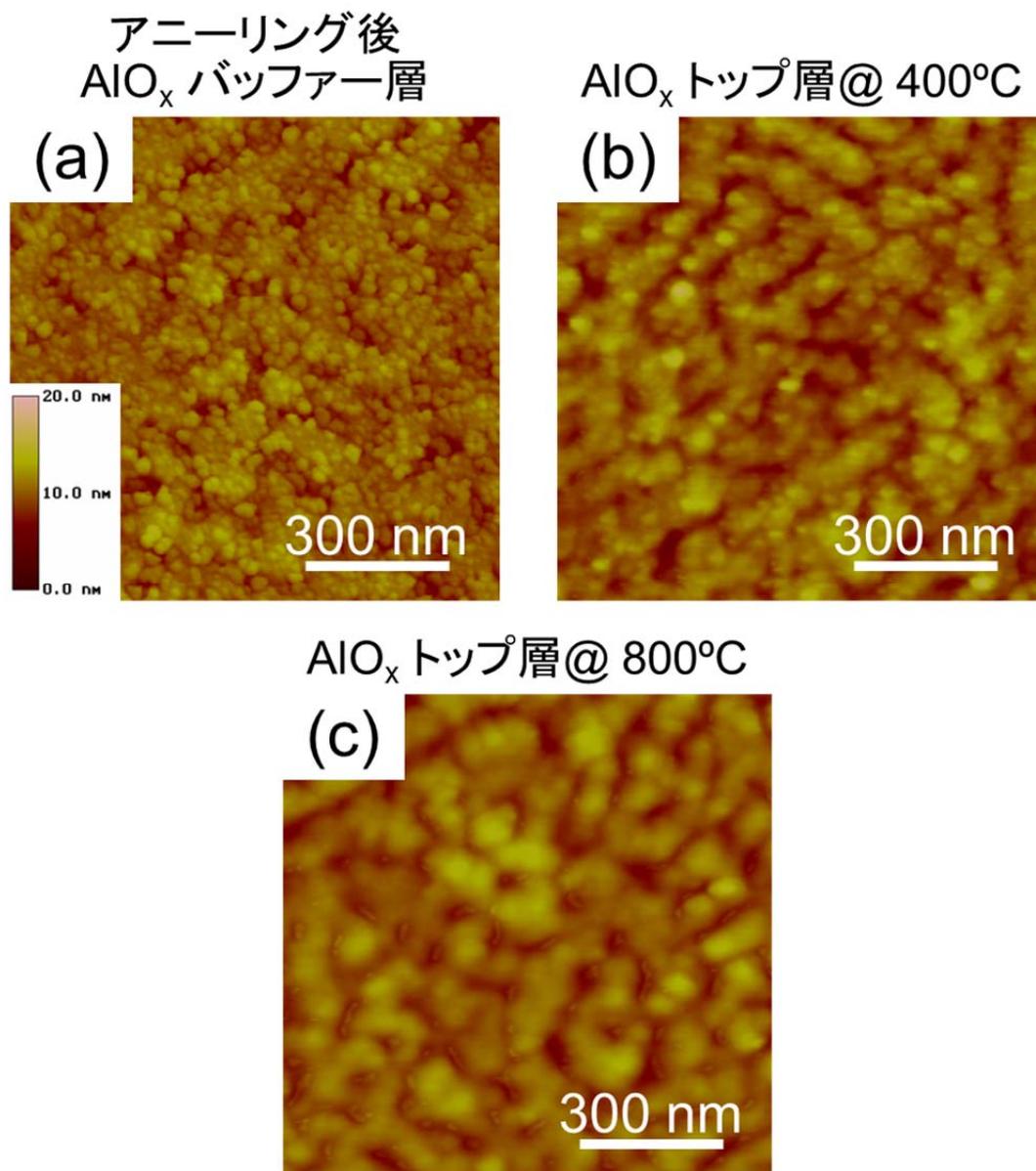


Fig. 4-3-2 : 表面 AFM 像(a) $\text{AlO}_x$ (1.5 nm)バッファー層, (b) $\text{AlO}_x$  トップ層(400 °C)  
(c) $\text{AlO}_x$  トップ層(800 °C).

### 4.2.3.2 $\text{AlO}_x$ トップ層/ $\text{AlO}_x$ バッファ層/ $\text{AlN}/\text{GaN}$ 構造の断面 TEM 像

Fig. 4-3-3 (a), (b)に基板温度 400 °C または 800 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  トップ層の  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造の断面 TEM 像を示す. 400 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  トップ層はほとんどアモルファスであった. 800 °C で成長した  $\text{AlO}_x$  トップ層は結晶の並びが明瞭に観測され, 界面から全て結晶化していた.  $\text{AlO}_x$  バッファ層は基板温度 150 °C で酸素プラズマを照射し膜を形成しているため, その時の結晶構造はアモルファスとなると考えられる. その後, 800 °C でアニール処理を行うことによって  $\text{AlO}_x$  は結晶化する. バッファ層は高温アニール処理を行なっているが, アニール時間が 10 分と短時間であるため, 結晶化しなかったと推測される. 一方, 800 °C で成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  構造は,  $\text{AlO}_x$  トップ層がバッファ層のアニールと同じ高温で成長したため, 全て結晶化したと推測される.

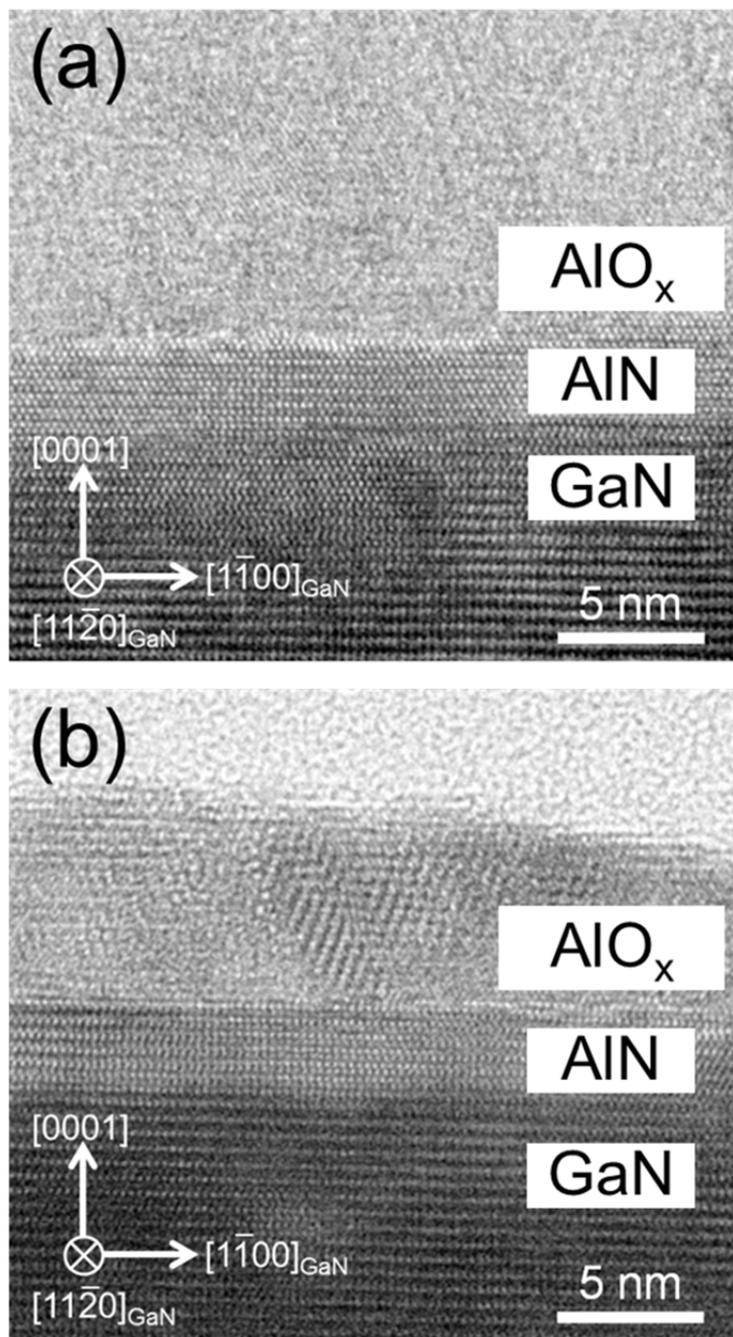


Fig. 4-3-3:  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  の断面 TEM 像 (a)  $\text{AlO}_x$  (400 °C) (b)  $\text{AlO}_x$  (800 °C).

## 4.3 まとめ

第4章では  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造を成長した。まず  $\text{AlN}/\text{GaN}$  上  $\text{AlO}_x$  バッファ一層の形成について検討した。XPS 測定より、 $\text{AlO}_x$  バッファ一層形成時に  $\text{AlN}$  層によって酸化が抑止され、 $\text{GaN}$  が酸化されないことを確認した。また、 $\text{Ga}$  3d のフィッティングは  $\text{Ga-O}$  ボンディングによるピークは確認できなかった。表面 AFM 像より、 $\text{AlO}_x$  バッファ一層形成時に、 $\text{Al}$  金属の堆積量が 3.0 nm 以下の  $\text{AlO}_x$  バッファ一層は  $\text{Al}$  ドロップレットのない平坦な表面であった。一方で、 $\text{Al}$  金属の堆積量が 5.0 nm 以上の  $\text{AlO}_x$  バッファ一層は、多数の  $\text{Al}$  ドロップレットとピットが観測された。しかし、それ以外の場所では、連続した  $\text{AlO}_x$  バッファ一層であった。

$\text{AlO}_x$  層をゲート絶縁膜として応用するために、 $\text{AlO}_x$  バッファ一層上に更に  $\text{AlO}_x$  トップ層を堆積した。 $\text{AlO}_x$  トップ層形成時に基板温度 400 °C と 800 °C で形成した  $\text{AlO}_x$  トップ層は、 $\text{AlO}_x$  バッファ一層よりもグレインが連続して膜を形成し、表面モフォロジーが更に平坦であった。断面 TEM 像よりトップ層を 400 °C で形成した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  構造は酸化物/窒化物界面からアモルファスであるのに対して、800 °C で形成した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  構造は酸化物/窒化物界面から結晶化していた。

酸化物/窒化物の界面制御は、特定の酸化物構造のみの形成が必要であり、またゲート絶縁膜への応用を考慮すると酸化物構造の厚膜化も必要である。以上の結果はそれらの可能性を示した。

参考文献

- [1] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, H. Morkoç, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, "Valence-band discontinuity between GaN and AlN measured by x-ray photoemission spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 65, 610(1994).
- [2] S. D. Wolter, B. P. Luther, D. L. Waltemyer, C. Öneby, S. E. Mohny and R. J. Molnar, "X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride", *Appl. Phys. Lett.* 70, 2156 (1997).
- [3] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma and K. Okada, "In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy", *Phys. Rev. B* 59, 3195 (1999).

## 第 5 章

# $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$ デバイス構造の製作 および評価

## 5.1 デバイス製作プロセス

第5章は in-situ RF-MBE 装置を用いて成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造を用いて、デバイス製作し評価した。サンプルは2インチサイズで成長しているため、ウェハを1/4にカットしデバイス製作を行った。まず  $\text{BCl}_3$  と Ar ガスを用いて素子分離エッチングを行った。次に Ti (15 nm)/Al (150 nm)/Ni (40 nm)/Au (40 nm) を順に堆積した後、窒素雰囲気中で  $820\text{ }^\circ\text{C}$  の温度で1分間アニールし、オーミック電極を形成した。オーミック電極形成後にホール効果測定および TLM を用いてコンタクト抵抗の測定を行った。その後、 $\text{AlO}_x$  層上に Ni(20 nm)/Au(250 nm) 金属を堆積しゲート電極を形成した。デバイスプロセスによるサンプル構造を Fig.5-1-1 に示す。

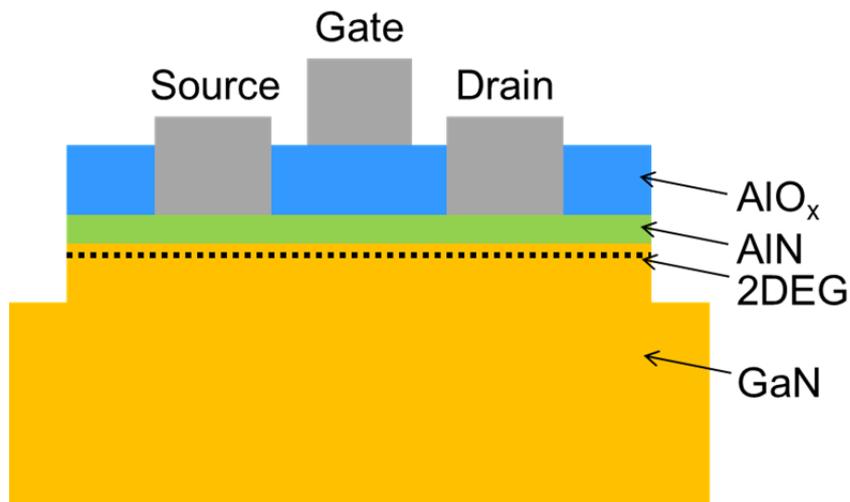


Fig.5-1-1:  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  のデバイス構造断面図.

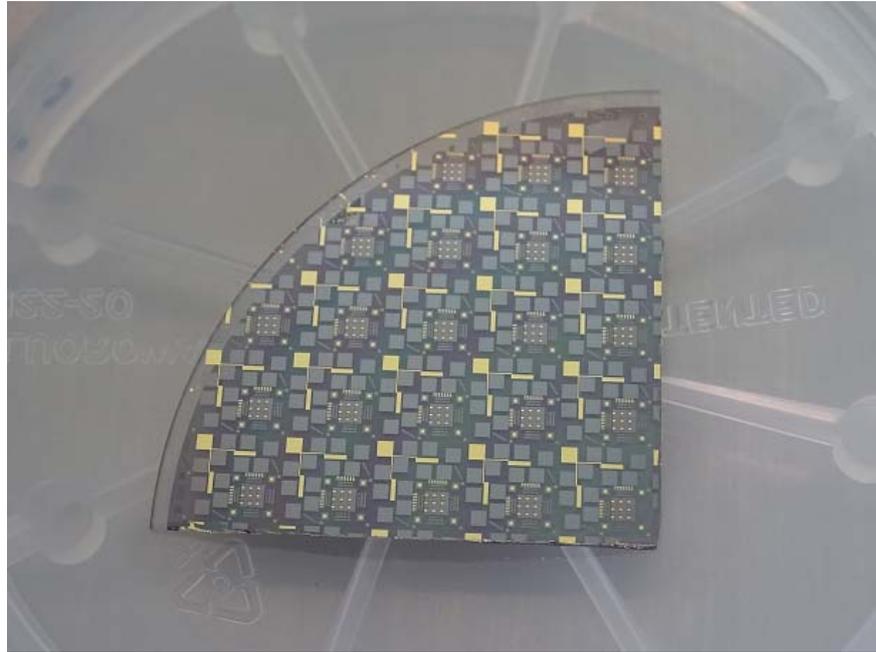


Fig.5-1-2:  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  のデバイス構造表面写真.

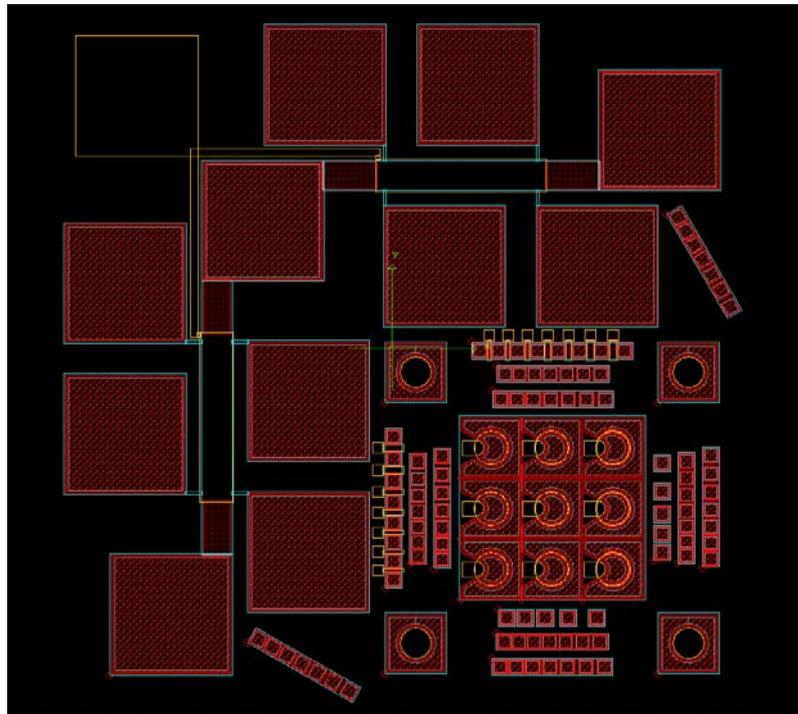


Fig.5-1-3: デバイス製作に使用したパターン図.

## 5.2 実験結果

### 5.2.1 ホール効果測定

ホール効果測定の結果を表 1 に示す. 1/4 インチサイズの基板に対して 5 カ所測定した. サンプルに対する測定場所の図を Fig. 5-2-1 に示す.  $\text{AlO}_x(400\text{ }^\circ\text{C})$ のサンプルの 2DEG 濃度は  $\text{AlN}/\text{GaN}$  HFET 構造で報告されている 2DEG と同程度の値となっている [1,2].  $\text{AlN}$  の分極が  $\text{AlGaIn}$  よりも強いため, 他で報告されている  $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  HFET 構造の 2DEG より濃度が濃くなっている. 一方で,  $\text{AlO}_x(800\text{ }^\circ\text{C})$ のサンプルの 2DEG 濃度は  $\text{AlO}_x(400\text{ }^\circ\text{C})$ のサンプルよりも低い値となった.  $\text{AlO}_x(400\text{ }^\circ\text{C})$ のサンプルは界面からアモルファスであるため,  $\text{AlN}$  表面には  $\text{Al}$  に関する様々な酸化物構造が発生し, 複雑な表面準位分布を有している.  $\text{AlO}_x(800\text{ }^\circ\text{C})$ のサンプルは酸化物/窒化物界面から  $\text{AlO}_x$  層全体が結晶化し, 表面準位分布が変化したため 2DEG に影響したと考えられる.

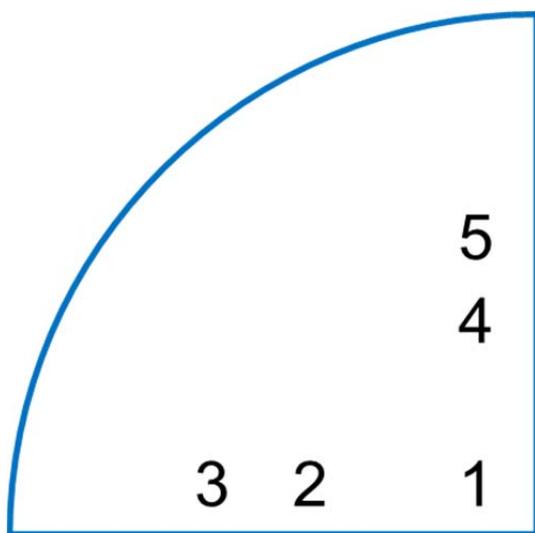


Fig.5-2-1：ホール効果の測定場所.

表 1：ホール効果測定結果.  
AlO<sub>x</sub>(400 °C)/AlN/GaN

	場所 1	場所 2	場所 3	場所 4	場所 5
移動度 [cm <sup>2</sup> /v·s]	318	490	497	524	518
2DEG 濃度 [cm <sup>-2</sup> ]	2.49×10 <sup>13</sup>	3.06×10 <sup>13</sup>	2.96×10 <sup>13</sup>	2.96×10 <sup>13</sup>	2.86×10 <sup>13</sup>

AlO<sub>x</sub>(800 °C)/AlN/GaN

	場所 1	場所 2	場所 3	場所 4	場所 5
移動度 [cm <sup>2</sup> /v·s]	326	524	560	503	524
2DEG 濃度 [cm <sup>-2</sup> ]	2.21×10 <sup>13</sup>	2.12×10 <sup>13</sup>	2.04×10 <sup>13</sup>	2.15×10 <sup>13</sup>	2.00×10 <sup>13</sup>

## 5.2.2 TLM 測定

コンタクト抵抗を求めるために TLM 測定を行った. 実験結果を表 2 に示す.  $\text{AlO}_x(400^\circ\text{C})$  のサンプルのコンタクト抵抗は場所依存性が存在している. これはウェハの外側と中心部ではサンプル成長時に温度分布にムラが生じるため結晶性が異なり, コンタクト抵抗に影響していると考えられる.  $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルも同様に場所依存性が存在していた. オーミックコンタクトは  $\text{AlN}$  層で接合しているためどちらのサンプルにも差異が表れない.

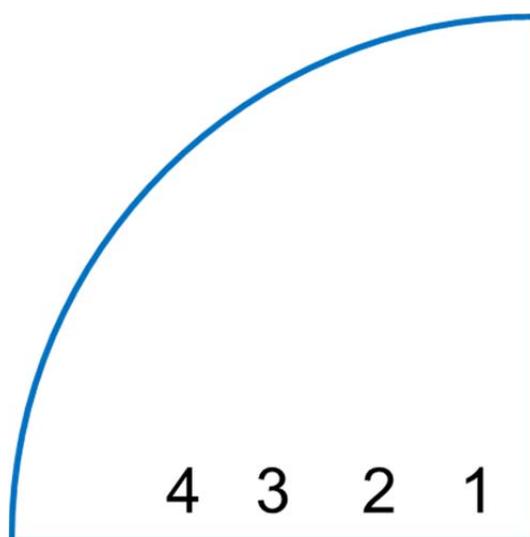


Fig.5-2-2 : TLM の測定場所.

表 2 : TLM 測定結果.

AlO<sub>x</sub>(400 °C)/AlN/GaN

	場所 1	場所 2	場所 3	場所 4
R <sub>c</sub> [Ω]	26.40	31.43	36.61	74.9
R <sub>sh</sub> [Ω/squ.]	670.5	472.5	404.1	403.2
ρ <sub>c</sub> [Ωcm <sup>2</sup> ]	8.42×10 <sup>-5</sup>	1.64×10 <sup>-4</sup>	2.69×10 <sup>-4</sup>	1.13×10 <sup>-3</sup>

AlO<sub>x</sub>(800 °C)/AlN/GaN

	場所 1	場所 2	場所 3	場所 4
R <sub>c</sub> [Ω]	17.20	14.12	11.89	12.49
R <sub>sh</sub> [Ω/squ.]	735.0	599.4	480.6	444.6
ρ <sub>c</sub> [Ωcm <sup>2</sup> ]	3.24×10 <sup>-5</sup>	2.69×10 <sup>-5</sup>	2.38×10 <sup>-5</sup>	2.84×10 <sup>-5</sup>

### 5.2.3 I-V 測定

ゲート絶縁膜の逆方向耐圧測定のために I-V 測定を行った。まず、+1 V から -5 V の測定を行い、次に +1 V から -7 V まで測定し、徐々に逆方向バイアスの電圧を上げて測定した。AlO<sub>x</sub>(400 °C)のサンプルの結果を Fig.5-3 に示す。-7 V 以上の逆バイアスをかけると徐々に電流が流れはじめる。徐々に電流が流れているものはリーク電流となっている。また、場所によってはブレイクダウンを起こしている場所も確認出来る。更に、逆バイアスをかけると -3 V 以下の逆バイアスをかけると電流がリークしている箇所が存在する。これは -7 V 以上のバイアスをかけた際に AlO<sub>x</sub>層が破壊されて絶縁層としての機能が失われたためである。

AlO<sub>x</sub>(800 °C)のサンプルの結果を Fig. に示す。AlO<sub>x</sub>(400 °C)のサンプルよりも耐圧が低いことが分かる。AlO<sub>x</sub>(800 °C)のサンプルは TEM により膜厚が約 6 nm 程度であるため AlO<sub>x</sub>層に電界がかかり低い電圧でブレイクダウンしている。

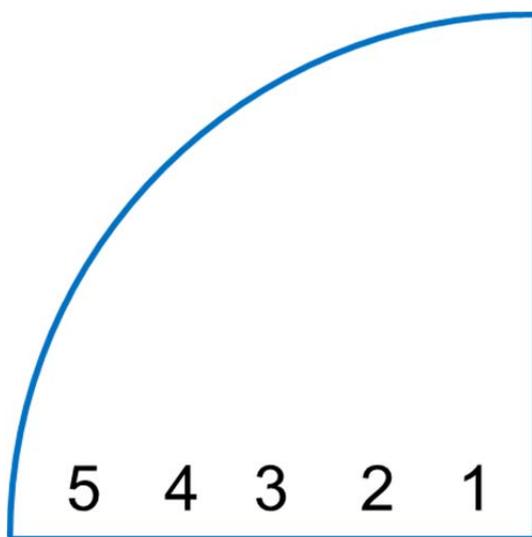


Fig.5-2-3：サンプルに対する I-V の測定場所図。

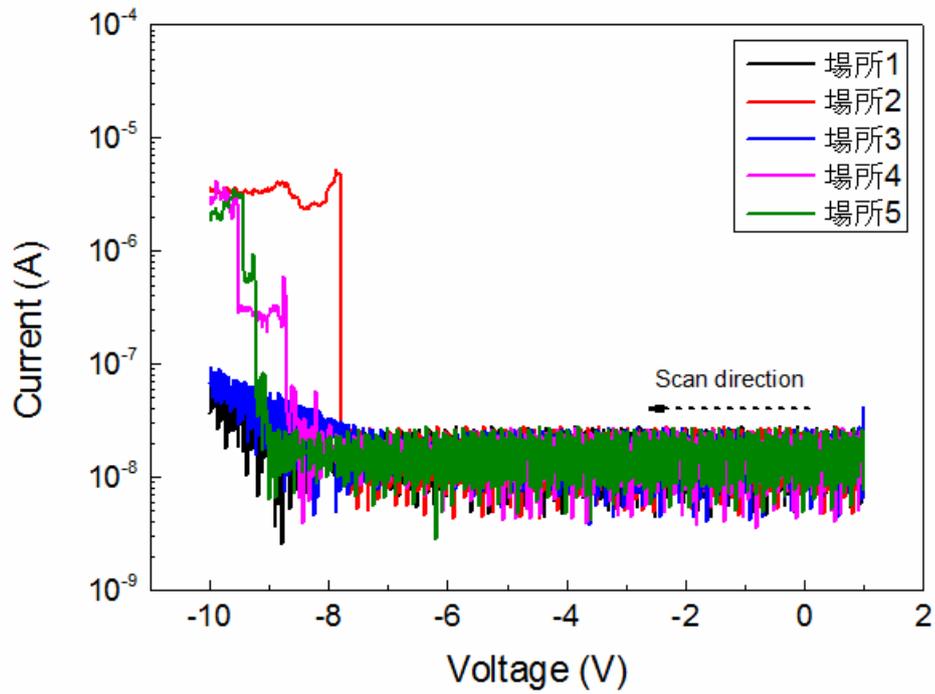


Fig. 5-2-4 : AlO<sub>x</sub>(400 °C)/AlN/GaN の I-V 測定結果.

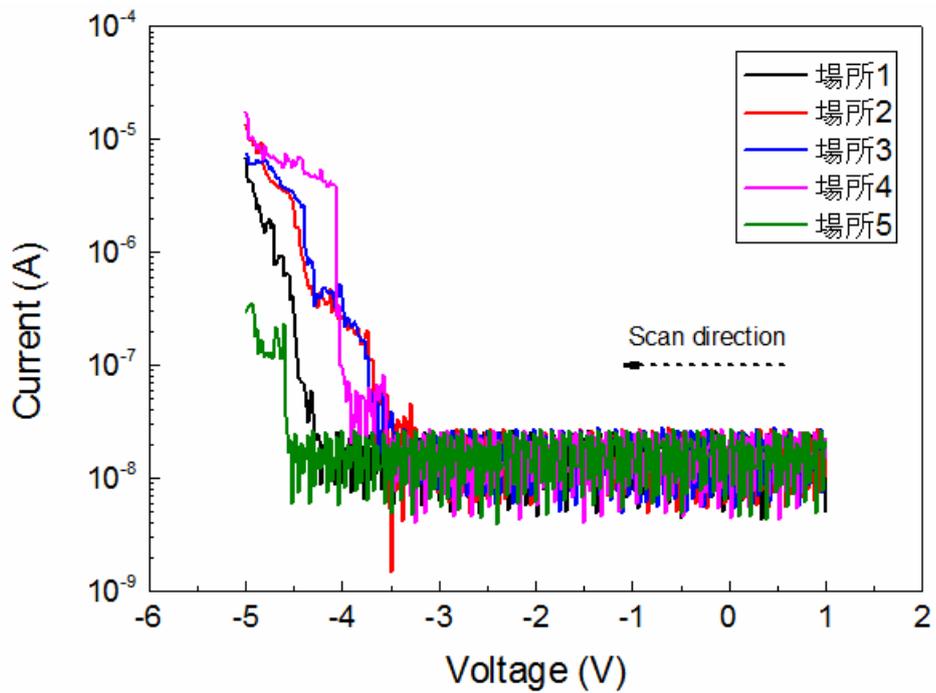


Fig. 5-2-5 : AlO<sub>x</sub>(800 °C)/AlN/GaN の I-V 測定結果.

## 5.2.4 $I_{DS}$ - $V_{DS}$ 測定

$I_{DS}$ - $V_{DS}$  測定の結果を Fig.5-2-6 および Fig. 5-2-7 に示す.  $AlO_x(400\text{ }^\circ C)$  のサンプルは  $V_{DS}$  が +1 と 0 V の時は  $I_{DS}$  のコンプライアンスに到達しているため測定が 200 mA/mm で止まっている.  $V_{DS}$  が -1 V 以下の測定はほとんどの場合で測定中にブレイクダウンを起こしている.  $AlO_x$  の膜厚が薄いためにブレイクダウンしていると考えられ,  $AlO_x$  の厚みを増加すると改善されると考えられる.  $AlO_x(800\text{ }^\circ C)$  のサンプルも同様にコンプライアンスに到達するか、途中でブレイクダウンを起こしている. しかし,  $V_g$  が -5 V 以下では  $I_{DS}$  がほぼ流れていない.  $AlO_x$  の膜厚が薄いため,  $AlO_x(400\text{ }^\circ C)$  のサンプルよりも早くに 2DEG が誘起されている領域まで空乏層が拡大し,  $I_{DS}$  が流れなくなった.

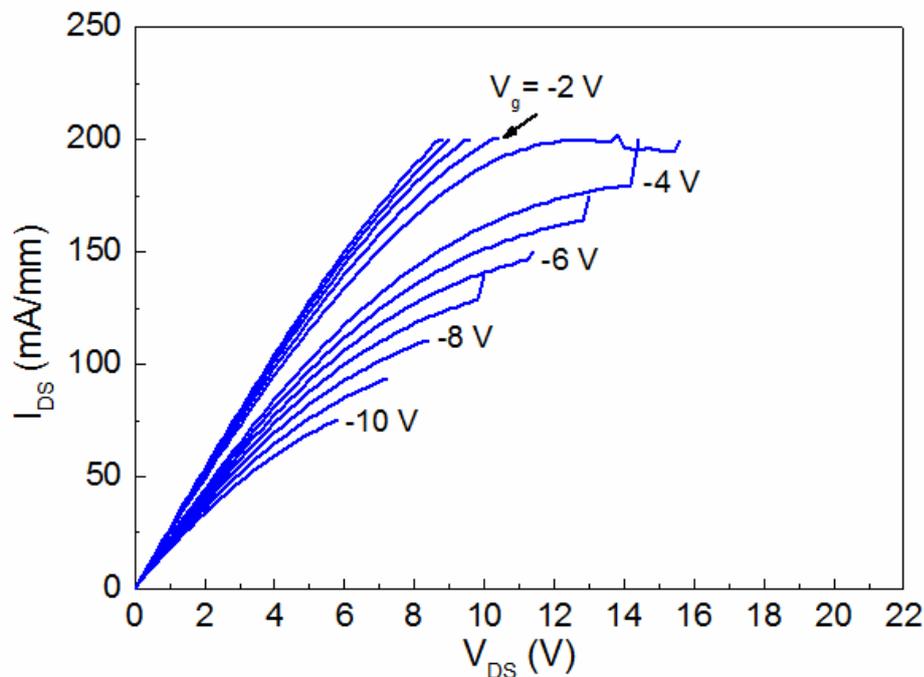


Fig.5-2-6 :  $AlO_x(400\text{ }^\circ C)/AlN/GaN$  の  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  測定結果.

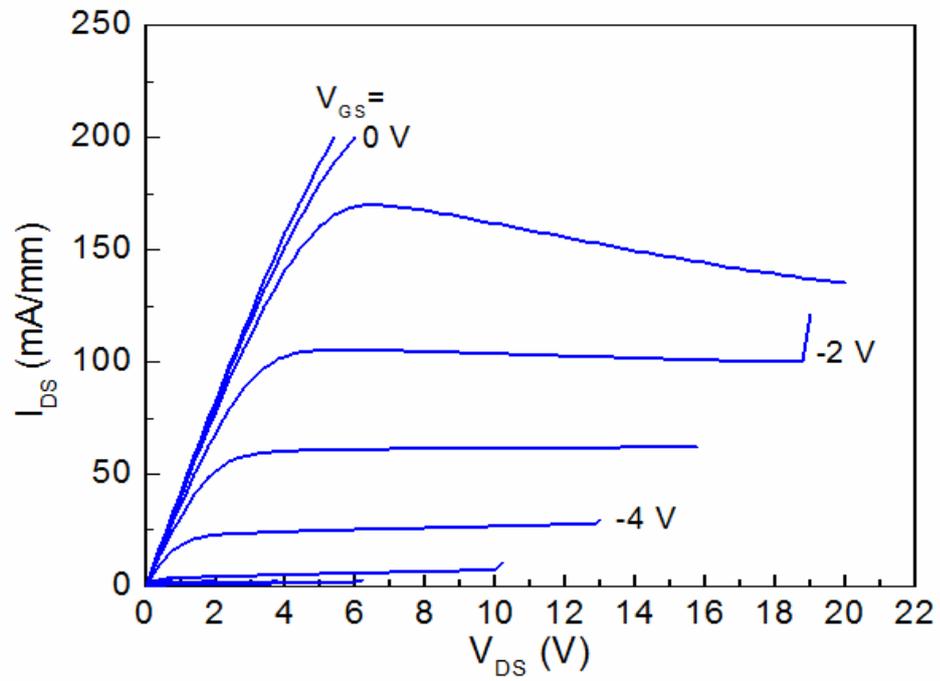


Fig.5-2-7 :  $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})/\text{AlN}/\text{GaN}$  の  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  測定結果.

## 5.3 まとめ

第4章で成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造のサンプルを用いてデバイス構造を製作し、評価した。ホール効果測定において報告されている  $\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造の 2DEG 濃度と同程度の値を観測した。また、 $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルは、 $\text{AlO}_x(400^\circ\text{C})$  のサンプルと比較して 2DEG の濃度が低下していた。 $\text{AlO}_x(400^\circ\text{C})$  のサンプルは酸化物/窒化物が界面からアモルファス状だったのに対して、 $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルは界面から結晶化していることから、 $\text{AlN}$  の表面準位が異なり 2DEG に影響していると考えられる。TLM 測定ではオーミックコンタクトの形成を確認し、コンタクト抵抗を求めた。FET の動作を十分に発揮するためには  $10^{-7} \Omega\text{cm}^2$  代のオーミック抵抗が必要と言われているため、より低抵抗なコンタクト抵抗の形成が必要となる。I-V 測定では  $\text{AlO}_x$  酸化膜の耐圧を測定した。 $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルはその酸化膜が結晶化していることと、膜厚が 6 nm 程度と非常に薄いため低い電圧でブレイクダウンを起こした。また、 $\text{AlO}_x(400^\circ\text{C})$  のサンプルは約 -7 V 程度でブレイクダウンを起こした。 $\text{AlO}_x$  がアモルファス状であるため  $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルよりも高い耐圧を示している。より高い耐圧のために更に  $\text{AlO}_x$  の堆積か酸化膜の膜質の改善が必要と思われる。 $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$  測定ではどちらのサンプルも  $I_{\text{DS}}$  がすぐにコンプライアンスに到達するか、途中でブレイクダウンを起こした。I-V 測定と同様に、 $\text{AlO}_x$  の膜厚を厚くする等の改善が必要と考えられる。

以上の結果より、 $\text{AlO}_x$  薄膜の成長条件および膜厚の改善が必要であるが、in-situ RF-MBE 装置で成長した酸化物/窒化物ヘテロ構造は界面準位制御に有効であることが結論付けられる。

## 参考文献

- [1] M. Higashiwaki, T Matsui and T. Mimura, “Enhancement-Mode AlN/GaN HFETs Using Cat-CVD SiN”, IEEE Electron Device Lett. 54, 1566 (2007).
- [2] T. Zimmermann, D. Deen, Y. Cao, J. Simon, P. Fay and D. Jena, “Enhancement-Mode AlN/GaN HFETs Using Cat-CVD SiN”, IEEE Electron Device Lett. 29, 661 (2008).

## 第 6 章

### 結論

本研究では III 族窒化物半導体上 III 族酸化物である  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造及び窒化物表面付近における電荷移動についての研究を行った。

第 2 章は本研究で用いた特殊な成長装置である in-situ RF-MBE について説明した。in-situ RF-MBE の最大の特徴は、同じ成長室内で窒化物と酸化物構造の連続した形成が可能な点である。次に角度分解 X 線光電子分光法についての説明を行った。XPS の検出可能な深さ領域に電界が発生している場合、ポテンシャルエネルギー差をサンプルの角度を変化させることによって、検出する手法である。また、他の評価装置についても説明した。

第 3 章は角度分解 X 線光電子分光法を用いて、FS-GaN に形成される自然酸化物量に対する表面フェルミ準位の依存性について調査した。FS-GaN 表面に形成される自然酸化膜が除去されるに従い、電界の強度が変化し表面フェルミ準位が伝導帯に近づいていくことを示している。これは自然酸化膜が減少することで表面準位が変形していることを示しており、他のグループらが報告している表面準位分布計算および実験結果と同様の傾向であるため、計算結果の実験的裏付けとなっている。

第 4 章は他の成長装置とは異なる in-situ RF-MBE 装置を用いて窒化物構造上酸化物構造の成長を検討した。最初に AlN/GaN 構造上に  $\text{AlO}_x$  バッファ層の形成について検討した。 $\text{AlO}_x$  薄膜は Al 金属を堆積した後に酸素プラズマを照射して形成した。Al 金属を 5.0 nm 以上堆積して形成した  $\text{AlO}_x$  薄膜は多数のドロップレットとピットを観測したが、それ以外の場所において連続した膜を形成していた。Al 金属堆積量が 3.0 nm 以下で形成した  $\text{AlO}_x$  バッファ層は平坦で均一な膜を形成していた。更に  $\text{AlO}_x$  バッファ層上に  $\text{AlO}_x$  トップ層の堆積を行った。基板温度 400 °C 形成した  $\text{AlO}_x$  層はほとんどの部分でアモルファスだったのに対して、基板温度 800 °C で堆積した

$\text{AlO}_x$  トップ層窒化物界面から結晶化していた.

第5章は in-situ RF-MBE 装置を用いて成長した  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  ヘテロ構造をデバイス製作し, 評価した. ホール効果測定では 2DEG の濃度を測定し, 報告されている  $\text{AlN}/\text{GaN}$  構造の濃度と遜色ないことを示した. また  $\text{AlO}_x$  層を  $800^\circ\text{C}$  で形成したサンプルは  $400^\circ\text{C}$  で  $\text{AlO}_x$  を形成したサンプルより 2DEG の濃度が減少していた.  $\text{AlO}_x(800^\circ\text{C})$  のサンプルは窒化物界面から結晶化しているため,  $\text{AlN}$  の表面準位分布が変形し, 2DEG の供給に変化を及ぼしていると考えられる.

以上より, 表面準位分布の計算の実験的裏付けを行い, in-situ RF-MBE 装置を用いた  $\text{AlO}_x$  層の形成が表面(界面)準位の制御に有効であることを示した.

## 研究業績

Yohei Sugiura, Tohru Honda and Masataka Higashiwaki, “Growth of crystallized  $\text{AlO}_x$  on  $\text{AlN}/\text{GaN}$  heterostructures by in-situ RF-MBE”, J. Cryst. Growth, 405, 64 (2014).

Tohru Honda, Masato Hayashi, Yohei Sugiura, Itsuki Takezawa and Tomohiro Yamaguchi, “GaN growth on (111)Al substrates by CS-MBE and their chemical lift-off technique”, Phys. Status Solidi C 10, No. 3, 385(2013).

Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Masato Hayashi, Tatsuhiko Igaki, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “Effect of ( $\text{GaN}/\text{AlN}$ ) alternating-source-feeding buffer layer in GaN growth on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and silicon by RF-MBE”, Phys. Status Solidi C 10, No. 11, 1549(2013).

Tohru Honda, Tomohiro Yamaguchi, Naoyuki Sakai, Shuhei Fujioka and Yohei Sugiura, “Fabrication of Red, Green, and Blue Pixels Using Integrated GaN-Based Schottky-Type Light-Emitting Diodes”, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 08JH12 (2013).

## 口頭研究発表

### 国内

磯野 大樹, 網谷 良介, 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹, “n-GaN 結晶の XPS スペクトルにおける内殻準位ピーク非対称性の検討” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年 9 月.

杉浦 洋平, 本田 徹, 東脇 正高, “in-situ RF-MBE法を用いた $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$ ヘテロ構造の製作”, 第37回光通信研究会, 山梨県, 2014年8月.

磯野 大樹, 杉浦 洋平, 山口 智広, 本田 徹, “n-GaN 結晶の XPS における内部電界強度とピーク非対称性の検討” 第 37 回光通信研究会, 山梨, 2014 年 8 月.

杉浦 洋平, 本田 徹, 東脇 正高, “In-situ RF-MBEによる $\text{AlN}/\text{GaN}$ ヘテロ構造上への $\text{AlO}_x$ 薄膜成長”, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 京都府, 2013年9月.

杉浦 洋平, 本田 徹, 東脇 正高, “RF-MBE 法による  $\text{AlN}/\text{GaN}$  構造上  $\text{AlO}_x$  薄膜の結晶成長”, 第 36 回光通信研究会, 山梨県, 2013 年 8 月.

Takumi Hatakeyama, Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “GaN grown on  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  by RF-MBE”, International Symp

osium on Optical Communications 2013, 山梨, 2013年8月.

Takumi Hatakeyama, Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “RF-MBE growth of GaN films on  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/sapphire template”, The 32th Electronic Materials Symposium, 滋賀, 2013年7月.

杉浦 洋平, 本田 徹, 東脇 正高, “In-situ RF-MBE法による窒化物構造上AlO<sub>x</sub>薄膜の結晶成長”, 第5回窒化物半導体結晶成長講演会, 大阪府, 2013年6月.

杉浦 洋平, 山口 智宏, 本田 徹, 東脇 正高, “In-situ RF-MBE法によるAlO<sub>x</sub>/AlN/GaNへテロ成長”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2013年3月.

杉浦 洋平, 網谷 良介, 多次見 大樹, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹, “GaNの表面処理による表面フェルミ準位変化の推定”, レーザ・量子エレクトロニクス研究会, 大阪, 2012年11月.

Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Tohru Honda and Masataka Higashiwaki, “RF-MBE growth of AlO<sub>x</sub>/AlN/GaN heterostructures”, 32nd Electronic Materials Symposium, 滋賀, 2013年7月.

畠山 匠, 多次見 大樹, 林 才人, 杉浦 洋平, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹, “クロストーク低減へ向けたultra-thin InN /GaN単一量子井戸の製作”, 2012年応用物理学会結晶工学分科会, 東京, 2012年11月.

杉浦 洋平, 井垣 辰浩, 林 才人, 多次見 大樹, 山口 智広, 本田 徹, ” RF-MBE法による (Ga<sub>N</sub>/Al<sub>N</sub>)交互供給緩衝層上Ga<sub>N</sub> 薄膜のX 線回折測定”, 第59回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2012年3月.

杉浦 洋平, 小田 拓人, 小畑 聡, 芳原 義大, 尾沼 猛儀, 山口 智広, 本田 徹, ” 化合物原料MBE法を用いたZnO薄膜の結晶成長とその評価”, 第72回応用物理学会秋季学術講演会, 山形, 2011年8月.

林 才人, 井垣 辰浩, 杉浦 洋平, 後藤 大雅, 山口 智広, 本田 徹, ” RF-MBE法による (Ga<sub>N</sub>/Al<sub>N</sub>)交互供給緩衝層上Ga<sub>N</sub> 薄膜成長”第72回応用物理学会秋季学術講演会, 山形, 2011年8月.

杉浦 洋平, 小田 拓人, 小畑 聡, 芳原 義大, 尾沼 猛儀, 本田 徹, ” 化合物原料MBE法によるZnO薄膜の製作検討” 第58回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2011年3月.

杉浦 洋平, 小田 拓人, 小畑 聡, 芳原 義大, 尾沼 猛儀, 本田 徹, ” 化合物原料MBE法によるZnO薄膜の低温堆積検討”, 2010年年末講演会, 東京, 2010年12月.

杉浦 洋平, 小田 拓人, 小畑 聡, 芳原 義大, 本田 徹, “化合物原料MBE法により

成長したZnO薄膜のXRD測定”，第32回光通信研究会，山梨，2011年8月。

杉浦 洋平，小田 拓人，小畑 聡，芳原 義大，本田 徹，“CS-MBE法によるZnO薄膜の製作検討”，第32回光通信研究会，山梨，2010年8月。

国外

Takumi Hatakeyama, Keisuke Tanuma, Shinya Osawa, Yohei Sugiura, Takeyoshi Onuma, T. Hirasaki, H. Murakami, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “Fabrication of  $\alpha$ -(AlGa)2O3 on sapphire substrate by mist CVD”, 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, Taiwan, Dec. 2014.

Daiki Isono, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “X-ray photoelectron spectroscopy of C+, C- and M-GaN surfaces”, The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education, Japan, Nov. 2014.

Daiki Isono, Syuhei Fujioka, Yohei Sugiura, Takeyoshi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “AR-XPS spectra and band-bending properties of +c, -c and m-GaN surfaces”, 2014 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, USA. Nov. 2014.

Takumi Hatakeyama, Keisuke Tanuma, Shinya Osawa, Yohei Sugiura, Takeyoshi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, ” Growth of oxide thin films by mist chemical vapor deposition -Application of corundum-structured oxides for growth of GaN-”, The 13<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology, Vietnam , Nov. 2014.

Yohei Sugiura, Daiki Isono, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “Influence of Surface Oxides for Band Bending of N-Type GaN”, 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education, Tokyo, Japan, Oct. 2014.

Yohei Sugiura, Ryosuke Amiya, Daiki Isono, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, ” Growth of crystallized AlO<sub>x</sub> thin films on AlN/GaN structures by RF-MBE”, 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Georgia, USA, May 2014.

Takumi Hatakeyama, Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Ryosuke Amiya, Yohei Sugiura, Takeyoshi Onuma and Tohru Honda, “Mist CVD growth of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on sapphire substrates and RF-MBE growth of GaN on  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/sapphire templates”, The 12th International Symposium on Advanced Technology, Taiwan , Nov. 2013.

Yohei Sugiura, Tohru Honda and Masataka Higashiwaki, “Crystallized  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  heterostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, Washington-DC, USA, Aug. 2013.

Takumi Hatakeyama, Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “RF-MBE growth and characterization of GaN films on  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$  template”, 10th *International Conference on Nitride Semiconductors*, USA, Aug. 2013.

Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Tohru Honda and Masataka Higashiwaki, “In-situ RF-MBE growth of  $\text{AlO}_x/\text{AlN}/\text{GaN}$  heterostructures”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan, May 2013.

Takumi Hatakeyama, Tomohiro Yamaguchi, Daiki Tajimi, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “Growth of GaN on  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$  template by RF-MBE”, Conference on LED and its industrial application '13, Japan, Apr. 2013.

Yohei Sugiura, Ryosuke Amiya, Daiki Tajimi, Takeyoshi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “Estimation of surface states of Ga- and N-face GaN measurement near the valence-band maximum by X-ray photoelectron spectroscopy”, The 11th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, Oct. 2012.

Yohei Sugiura, Ryosuke Amiya, Daiki Tajimi, Takeyoshi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Tohru Honda, “X-ray photoelectron spectroscopy measurements around the valence-band of Ga- and N-face (0001)GaN”, The 39th International Symposium on Compound Semiconductor, California, USA, Aug. 2012.

Yohei Sugiura, Takuto Oda, Takeyoshi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Tohoru Honda, “In-plane epitaxial relationship of (0001)ZnO on (0001)sapphire grown by compound-source MBE”, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, USA, Nov. 2011.

Yohei Sugiura, Takuto Oda, Satoshi Obata, Yoshihiro Yoshihara, Takeyoshi Onuma and Tohru Honda, “ZnO growth for transparent electrodes by compound-source MBE”, Asia-Pacific Workshop Semiconductors, Japan, May

2011.

Masato Hayashi, Taiga Goto, Tatuhiro Igaki, Jyunpei Sugawara, Ryosuke Yonezawa, Yohei Sugiura and Tohru Honda, “Initial growth monitoring in GaN epitaxial growth on (GaN/AlN) buffer layer by RF-molecular beam epitaxy”, Asia-Pacific Workshop Semiconductors, Japan, May 2011.

Yohei Sugiura, Takuto Oda, Satoshi Obata, Yoshihiro Yoshihara and Tohru Honda, ” Fabrication of ZnO layers by CS-MBE”, The 9th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, Nov. 2010.

# 付録

窒化物半導体の結晶成長と評価を行った。同じ材料である GaN の他の結晶成長としての参考のため、付録として添付する。

## 1.1 はじめに

六方晶半導体として III-V 族半導体では窒化ガリウム(GaN), 窒化アルミニウム(AlN), 窒化インジウム(InN), II-VI 族半導体では酸化亜鉛(ZnO)などがあげられる。図 1.1 に六方晶ウルツ鉱型構造のモデル図を示す。カチオン原子とは Ga, Al, In, Zn などの金属イオンであり陽イオンである。アニオン原子とは N, O などの陰イオンである。GaN はフラットパネルディスプレイや LED などに使用され, 紫外発光素子などへの応用が期待されている[1,2]。また, 近年では集光型窒化物系太陽電池への応用も検討されている。ZnO は紫外に対して不透明である ITO の代替材料として, 紫外透明導電膜への研究が進められている[3,4]。GaN や ZnO の製作には格子定数の異なる Sapphire, SiC, Si などが基板として使用され, 製作された薄膜はヘテロエピタキシャル成長とよばれる。ヘテロエピタキシャル成長された薄膜は基板に対しての格子不整合差, 成長時における熱膨張係数差などが原因で薄膜にストレスがかかり格子の変形や欠陥が発生する。格子欠陥の種類として点欠陥, 線欠陥, 面欠陥の 3 つの種類がありさらに細かく分類することができる。点欠陥は原子空孔, 進入型原子, 置換型原子という種類がある。線欠陥は主に転位と呼ばれ螺旋転位, 刃状転位の 2 種類がある。結晶成長での欠陥とは主に転位の 2 つのことを指し示すことが多い。面欠陥は結晶粒界, 双晶境界, 積層欠陥, 小傾角粒界, 小ねじれ角粒界と呼ばれる種類がある。GaN などの発光素子において上記に示した格子欠陥は発光効率低下の原因となり, 成長した薄膜の欠陥, ストレス, 結晶品質評価は重要である。

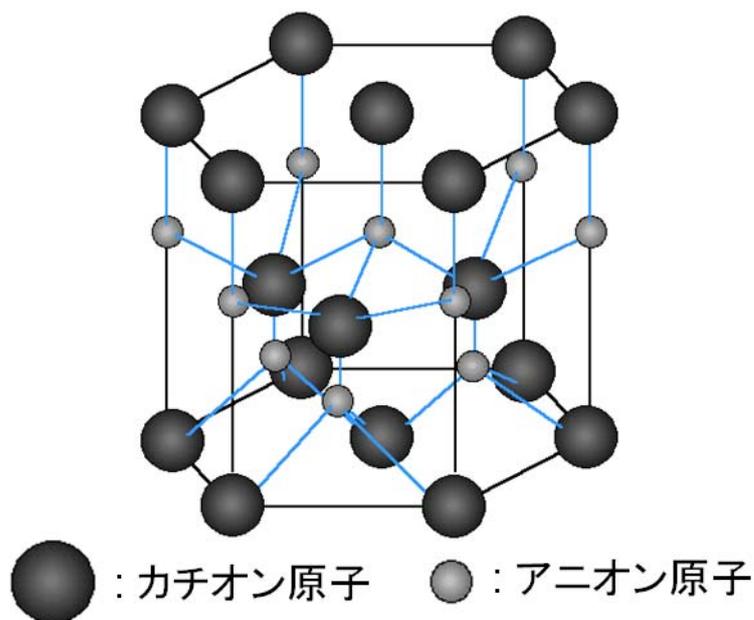


Fig. 7-1: 六方晶ウルツ鉱型構造.

X線回折法 (X-ray diffraction : XRD) [5-7]は単色性の X 線を結晶に入射し, 回折現象を測定する結晶評価方法である. X線回折装置の詳細な説明は以下 2 章で述べるため, ここでは簡単に説明を行う. XRD では主に X 線ロックンクカーブ (X-ray rocking curve : XRC) ( $\omega$  スキャン),  $2\theta$ - $\theta$  スキャン, 逆格子マッピング (Reciprocal space mapping : RSM),  $\phi$  スキャンなどの測定が行える. XRC では結晶面方位の揺らぎ (モザイク度) がわかり, X 線ピークの半値幅 (full-width at half-maximum : FWHM) で表すことができる. XRC FWHM を計算することにより欠陥密度を見積もることができる.  $2\theta$ - $\theta$  では着目する格子面の格子定数や配向性がわかる. RSM は主に非対称面での測定が行われる. 非対称面を測定することにより, 成長薄膜の a 軸 c 軸の格子定数, モザイク度, 緩和の情報などがわかる. RSM は 2 次元な情報として扱うことができるため, 回折点の広がりとその方向や緩和を視覚的に理解することができ, 非常に有用である.  $\phi$  スキャンでは基板に対してのエピタキシャル関係がわかる.

## 1.2 研究目的

ヘテロエピタキシャル成長した六方晶半導体結晶薄膜の結晶品質解析には X 線回折法による $\omega$ スキャンや  $2\theta$ - $\theta$ スキャンが多く使用されているが、歪みの解析には 2 次元的に情報を解析することができる RSM 測定が効果的である。一般的な RSM は着目している回折点の周辺のみ測定が行われている。しかし、大きな歪みや緩和、基板に対するエピタキシャル関係は着目する回折点周辺のみ RSM ではわからない。今回の研究では基板ピークを含めて非対称面反射 RSM 測定を行い、基板に対するエピタキシャル関係、全体の歪み関係を同時に解析できるか検討を行った。

## 参考文献

- [1] T. Honda, S. Egawa, K. Sugimoto and M. Arai, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 424 (2007).
- [2] M. Sawadaishi, S. Taguchi, K. Sasaya and T. Honda, *J. Cryst. Growth* **311**, 1994 (2009).
- [3] 仁木 栄, 松原 浩司, 反保 衆志, 中原 健, *J. Vac. Soc. Jap.* **50**, P40 (2007)
- [4] Y. Mashiyama, K. Yoshioka, S. Komiyama, H. Nomura, S. Adachi, M. Sato, and T. Honda, *Phys. Stat. Sol. C* **6**, 596 (2009).
- [5] 草野 修治「応用物理学会結晶工学分科会第 131 回研究会テキスト」
- [6] 黒田 正仁「RF-MBE 法による高 In 組成 InGa<sub>N</sub> 混晶の結晶成長と特性評価に関する研究」(2005 立命館大学大学院博士論文)
- [7] 応用物理学会結晶工学分科会結晶工学スクールテキスト第 9 版(2008 年)

# 評価装置

## 2.1 初めに

本章では六方晶半導体薄膜の評価方法について述べる。まず一般的な MBE 法について述べ後に化合物原料 MBE 法について述べる。評価装置として X 線回折装置について述べる。

## 2.2 X 線回折法[1,3-8]

### 2.2.1 X 線回折法概要

X 線回折法(XRD : X-ray diffraction )は  $1\text{\AA}$  程度の波長の単色性の X 線を結晶に入射すると、ある入射角度において X 線が強い回折を起こす現象を利用した評価方法である。図に示すように面間隔が  $d$  の格子面に対して波長  $\lambda$  の X 線を入射すると、入射角  $\theta$  と同じ角度で散乱された X 線はブラッグの回折条件

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (n=1,2,3 \dots) \quad (1)$$

が満たされたときに、隣り合う面から散乱された X 線との位相がそろうことにより散乱された X 線は強め合い、回折が起こる。回折した X 線の強度は、X 線の入射角に対して非常に敏感である。X 線回折法はエピタキシャル薄膜結晶の不完全性や、結晶の構造評価とのエピタキシャル関係の評価、格子定数測定を行うことができる。格子定数を求めることにより、物質の同定や混晶の組成を評価することができる。

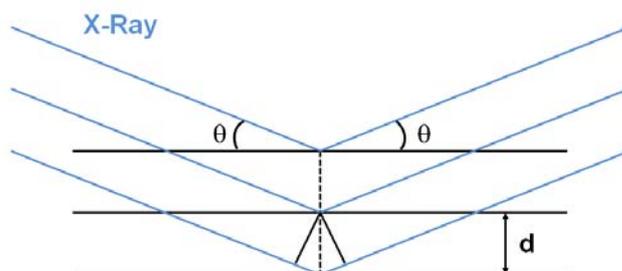


Fig. 7-2: ブラッグ回折.

## 2.2.2 X 線回折光学系

本節では、X 線回折の評価に用いた PANalytical 社製 X'Pert MRD 装置の X 線解説光学系について述べる。

X'Pert MRD の構成図を図 4 に示す。X 線回折の光学系は、X 線源とサンプルステージ、X 線検出器から構成される。X 線源には Cu をターゲットに用いた管球が用いられている。光学系の切り替えは X 線検出器の切り替えは X 線入射部分、X 線受光部分のモジュールを交換することで行う。入射光学系モジュールには Ge(220)を 4 結晶用いたハイブリットモノクロメータを用いることで平行性の高い  $\text{CuK}\alpha_1$  線 ( $\lambda=1.540598$ )を用いることができる。また、受光光学系モジュールを交換することによって検出器の分解能を切り替えることができる。

X 線回折光学系において、X 線源の位置は固定されている。サンプルステージは様々な方向に回転することができる。 $\omega$ はサンプルと入射 X 線との間をなす角度であり、 $\psi$ はサンプルステージの煽り角度、 $\phi$ はサンプルステージの面内回転角である。検出器の位置は $\omega$ 軸と同じ軸で回転させることができ、入射 X 線と検出器の間をなす角度は  $2\theta$ である。X 線源と検出器は水平に配置されている。

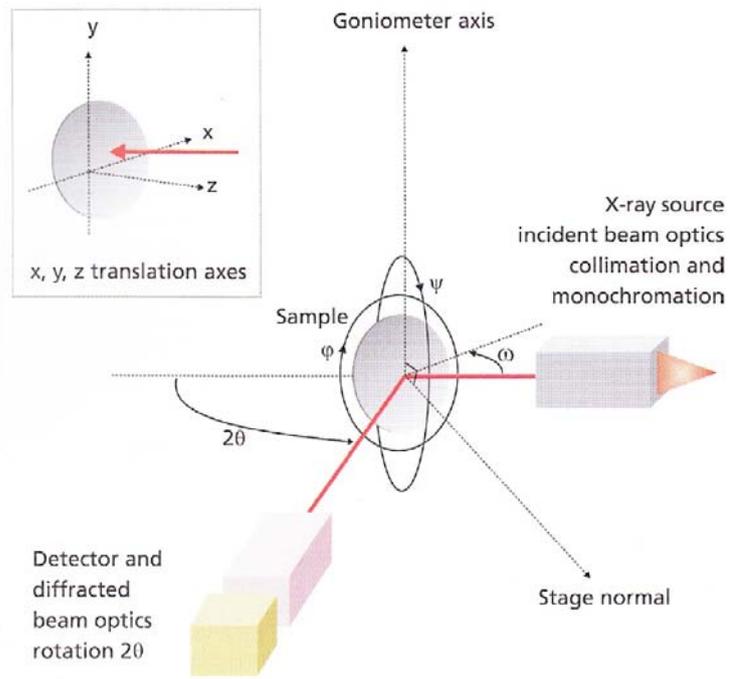


Fig. 7-3: X'Pert MRD の構成図[7].

## 2.2.3 X線ロックングカーブ

X線ロックングカーブ(X-ray rocking curve : XRC)は結晶の面方位の揺らぎを評価する測定である。格子不整合の大きい基板の上にヘテロエピタキシャル成長を行なった薄膜はモザイク結晶と呼ばれる結晶が僅かに方位の異なる微小な領域の集まりとなる場合があり、結晶中には少しずつ面方位の異なった領域が存在する。また、熱膨張係数差や格子定数などの原因で発生したエピタキシャル膜と基板との間の歪みにより結晶全体が湾曲している場合も、結晶中には少しずつ面方位の異なった領域が存在する。XRCは図5に示すように $2\theta$ を固定し、 $\omega$ だけを変化させて測定を行う( $\omega$  scan)。XRCは試料のみを回転させていることから得られた回折ピークは結晶の面方位の揺らぎを反映している。結晶の面方位揺らぎはXRCの半値幅(full-width at half-maximum : FWHM)で表される。結晶の面方位揺らぎにはTilt成分とTwist成分がある。六方晶半導体がc軸配向して成長した場合のTilt揺らぎとTwist揺らぎを図6に示す。GaN, ZnOのTilt揺らぎは(0002)面においてXRC測定を行うことにより評価を行える。Twist揺らぎの評価は(10-12)面や(30-32)面において測定を行うことにより評価を行える。

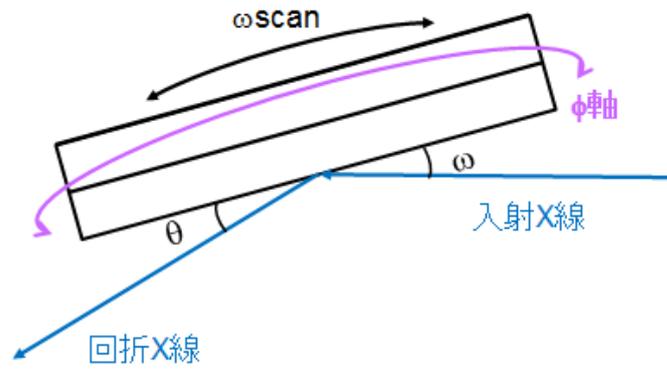


Fig. 7-4  $\omega$  scan モデル図.

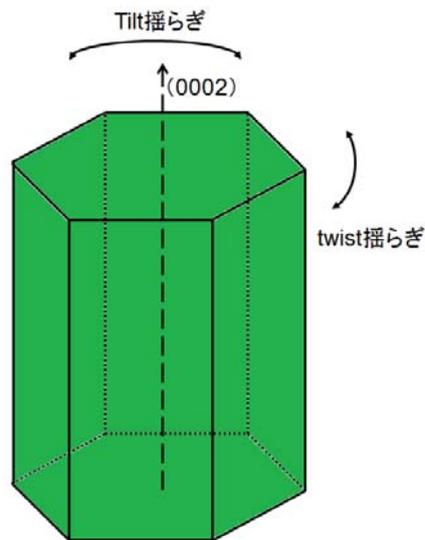


Fig. 7-5: Tilt 揺らぎと Twist 揺らぎ.

## 2.2.4 $2\theta$ - $\omega$ scan

XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan は、結晶の面間隔または格子定数を測定することができる。  $2\theta$ - $\omega$  scan では入射 X 線を固定した上で、試料の  $\omega$  軸を回転すると同時に検出器位置  $2\theta$  を

その角度の2倍動かして測定を行う。2 $\theta$ - $\omega$  scan は X 線の入射角と反射角がともに $\omega$ となる面において評価を行う。Scan が進むにつれて、評価の対象となる面の向きが変わることなく入射角と反射角が等しい関係を維持しながら $\omega$ が変化する。対称面での2 $\theta$ - $\omega$  scan において $\theta$ と $\omega$ は一致する。2 $\theta$ - $\omega$  scan の測定結果のピーク位置より面間隔が式 (1) から得られる。2 $\theta$ - $\omega$  scan によって得られた面間隔と物質の格子定数のデータベースとを比較することによって物質の同定ができる。なお、結晶構造因子によって決まる消滅側に適応する面からの回折は起きないので注意が必要である。測定した面間隔とその面に対応する面指数から格子定数が求められる。(0001)Sapphire 基板上 GaN, ZnO は(0002)面が対称面になるため、この面において2 $\theta$ - $\omega$  scan を行うことによってc 軸格子定数が得られる。a 軸格子定数については、面対象2 $\theta$ - $\omega$  scan からは得られないため、非対称面逆格子マッピングによって算出する。

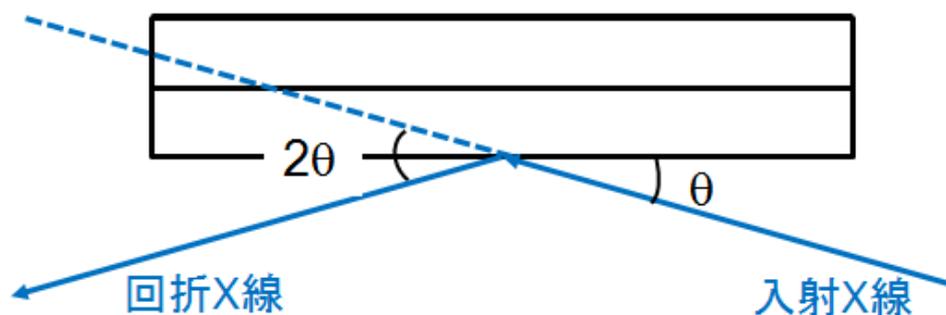


Fig. 7-6: 2 $\theta$ - $\omega$  scan モデル図.

## 2.4.5 逆格子マッピング

逆格子マッピング(Reciprocal space mapping : RSM)は  $2\theta-\omega$  scan 測定と  $\omega$  scan 測定を同時に行うことにより、格子定数や結晶面方位揺らぎなど多くの情報を含んだ逆格子空間における 2 次元的な回折強度分布が得られる測定である。(10-14)面などの非対称逆格子マッピングを行うことにより a 軸と c 軸の格子定数を測定することができる。非対称面逆格子マッピングを行うとき、対称面とその回折面との間でなす角度  $\Delta$  は  $\omega$  方向に適応する。

c 軸配向した六方晶において、原点(0000)と対称面(0001)面、非対称面(10-14)面に対応する逆格子点を通る平面で切った逆格子空間を図 7 に示す。  $Q_y$  は対称面である(0001)面の逆格子点を通る軸であり、  $Q_x$  は(10-10)の逆格子点を通る軸である。軸の単位の次元は長さの逆数である。結晶面(hkml)に対応する逆格子点と原点(0000)との距離は、(hkml)の面間隔の逆数に対応する。結晶面(hkml)に対応する逆格子点と原点(000)を結ぶ軸と  $Q_y$  軸でなす角度は、対称面と化粧面(hkml)との間でなす角度  $\Delta$  に対応している。このことから、X 線回折光学系の回転軸( $\omega, 2\theta$ )と逆格子空間の座標( $Q_x, Q_y$ )の関係は次式で変換することができる。

$$Q_x = \frac{1}{\lambda} (\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)) \quad (2)$$

$$Q_y = \frac{1}{\lambda} (\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)) \quad (3)$$

図 7 に示す逆格子空間において、原点を通る放射状の直線の方法は  $\omega-2\theta$  scan に対応し、原点を中心とした円弧に沿った方向は  $\omega$  scan に対応している。逆格子空間において、(10-14)面からの回折ピーク位置の  $Q_y$  座標は図 7 に示すように(0004)の  $Q_x$  と一致し、c 軸の格子定数の情報が得られる。回折ピーク位置の  $Q_x$  座標は(10-10)の  $Q_x$  座標を一致し、a 軸の格子定数の情報が得られる。

図 2.8 に非対称面反射逆格子マッピングのモデル図を示す。図中の色は観測されたピークの強弱を示している。色が赤ければピーク強度は非常に強く、黄色、緑、青になるに従いピーク強度は弱くなっていく。また、ピーク強度は等高線で表される。 $Q_x$ ,  $Q_y$  は非対称面逆格子マッピング図中の左下に示した。基本的に方向は基板に対しての方向となっている。

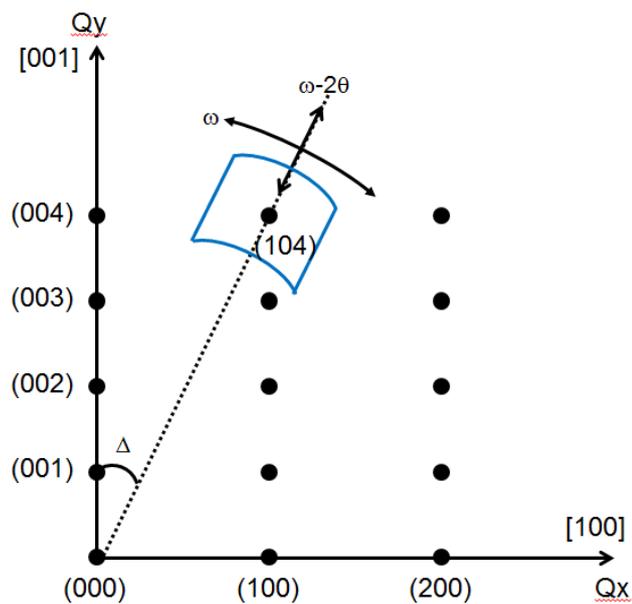


Fig. 7-7: 逆格子マッピング.

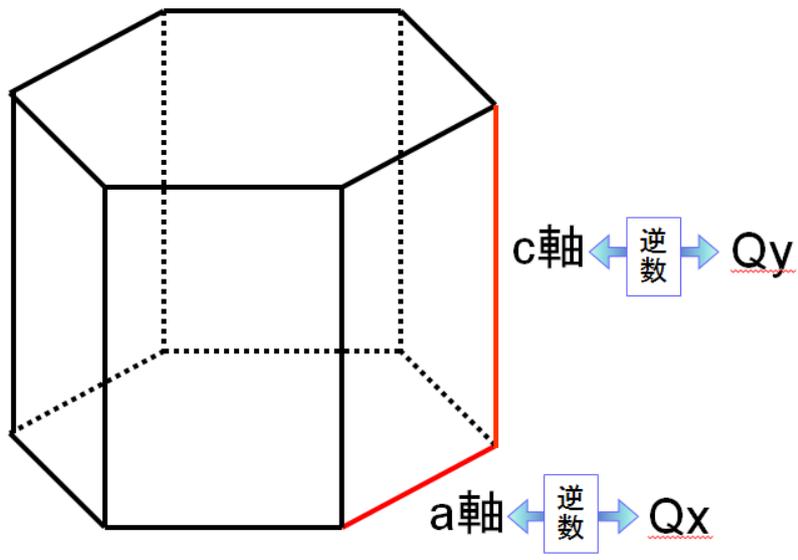


Fig. 7-8:  $Q_x$ ,  $Q_y$  と a 軸, c 軸の関係.

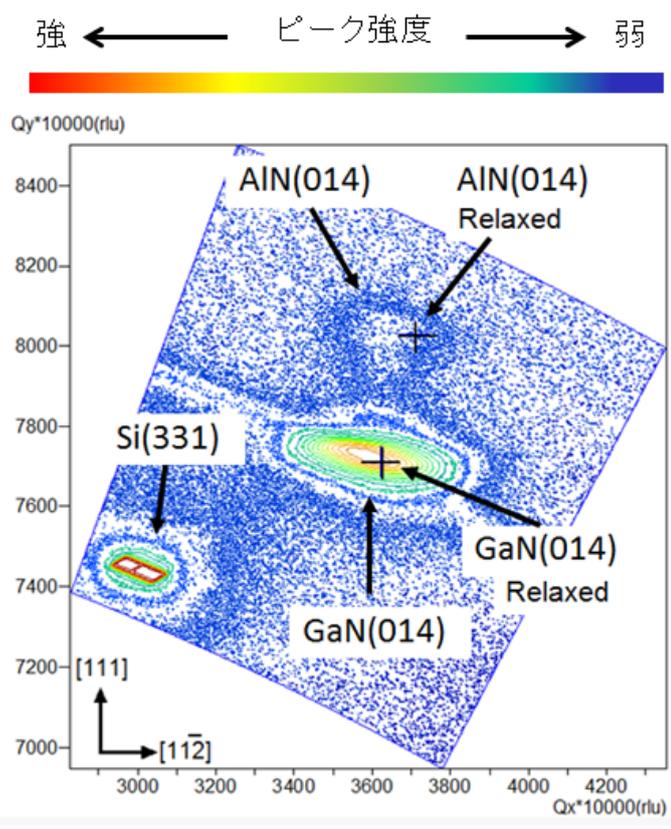


Fig. 7-9: 逆格子マッピングモデル図.

## 2.4.5 結晶構造因子

結晶によってそれぞれの方向に回折される X 線の強度は、単位格子中の各原子によって生ずる散乱波の振幅(原子散乱因子)に位相差項をかけたものの総和で与えられる。単位格子中に N 個の原子が存在するとき、n 番目の原子の原子構造因子を  $f_n$ 、各主軸の周期を単位として図った n 番目の原子の座標値を  $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$  とする。N 番目の原子と原点との位相差は  $2\pi(hx_n+ky_n+lz_n)$  で表せるから、回折に対する n 番目の原子の寄与は  $f_n$  を振幅として上記の位相差をもつ X 線波で示される。単位格子内のすべての原子について和をとると式(3)が得られる

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (3)$$

F を結晶の構造因子と呼び、F は単位格子のすべての原子によって散乱され、加え合わされた波である。

## 参考文献

- [1] 結晶工学スクールテキスト 結晶工学の基礎 第 10 版(社団法人応用物理学会 結晶工学分科会 東京 2010).
- [2] K. Ohkawa, S. Yoshii, H. Takeishi, A. Tujimura, S. Hayashi, T. Karasawa and T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1673 (1994).
- [3] 草野 修治「応用物理学会結晶工学分科会第 131 回研究会テキスト」
- [4] 黒田 正仁「RF-MBE 法による高 In 組成 InGaN 混晶の結晶成長と特性評価に関する研究」(2005 立命館大学大学院博士論文)
- [5] 結晶工学スクールテキスト 結晶工学の基礎 第 9 版(社団法人応用物理学会 結晶工学分科会 東京 2009).
- [6] B. D. Cullity 著, 松村源太郎 訳, 新版カリティ X 線回折要論 (アグネ承風社 東京 2000)
- [7] P. Kidd 「XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness」
- [8] 加藤 誠軌 著, X 線回折分析(内田老鶴圃 東京 1990)

RF-MBE 法による  
(GaN/AlN)交互供給緩衝層を用いた  
(0001)Sapphire 基板上 GaN 薄膜の  
非対称面反射逆格子マッピング測定

### 3.1 サンプル成長条件

六方晶半導体結晶薄膜である GaN で検討を行った。製作方法は交互供給 (alternating source feeding : ASF) 緩衝層[3]を用いた(0001)Sapphire 基板上 GaN 薄膜の X 線回折法による非対称面反射 RSM 測定を行った。基板の成長前処理として有機洗浄を施した後、基板温度 1000°C でサーマルクリーニングを 15 分間行なった。まず AlN 薄膜を 50nm 成長させた後、ASF 緩衝層は 6 周期成長を行い、最後に GaN 薄膜の成長を行った。

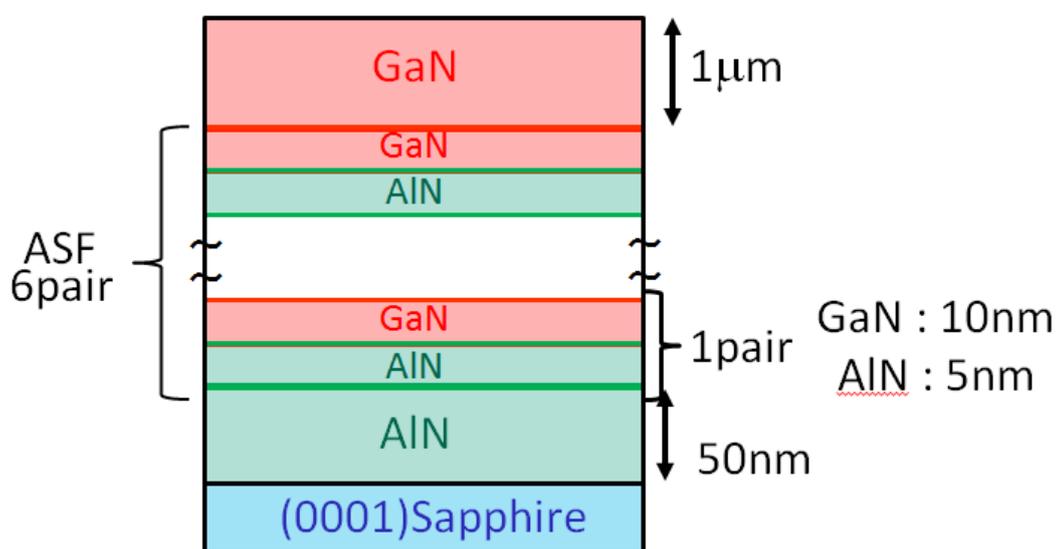


Fig. 7-10: ASF 緩衝層を用いた Sapphire 基板上 GaN 薄膜構造図.

### 3.2 RF-MBE 法による(GaN/AlN)ASF 緩衝層を用いた(0001)Sapphire 基板上 GaN 薄膜の非対称面反射逆格子マッピング測定

結果を図 4.2 に示す. 基板ピーク Sapphire(2 $\bar{1}$ 9)と GaN(104)の関係より GaN 薄膜と ASF 緩衝層は 30°回転していることが分かる. 図 4 より Sapphire 基板ピークの上に GaN ピークがあることから基板に対して GaN がコヒーレントに近い状態で成長していたと推察される. また, GaN(104) Relaxed の所に GaN とと思われるピークがあるため ASF 緩衝層により GaN が緩和している過程を示していると推察される.

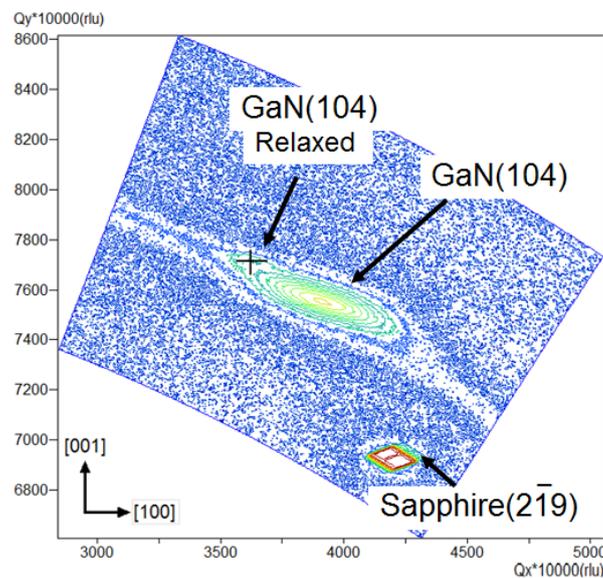


Fig. 7-11: ASF 緩衝層を使用した Sapphire 基板上 GaN 薄膜の非対称面反射 RSM 測定.

RF-MBE による(111)Si 基板上  
GaN 薄膜の  
非対称面反射逆格子マッピング測定

## 4.1 サンプル成長条件

RF-MBE 法による(GaN/AlN)交互供給(alternating source feeding : ASF)緩衝層を用いた(111)Si 基板上 GaN 薄膜と AlN 単膜緩衝層を用いた GaN 薄膜の二つのサンプルを X 線回折法による非対称面反射 RSM 測定を行った。基板には(111)Si 基板を使用した。基板の成長前処理として有機洗浄，無機洗浄，BHF 処理を施した後，基板温度 850°C でサーマルクリーニングを 15 分間行なった。まず，AlN 薄膜を 50nm 成長させ，ASF 緩衝層または AlN 単膜緩衝層の成長を行った。ASF 緩衝層は，Ga セル温度 1100°C，Al セル温度 1125°C にて，1 層あたり GaN 膜厚 10nm，AlN 膜厚 5nm として 10 周期の成長を行ない，AlN 単膜緩衝層は，基板温度 800°C，RF 電力 300W，N<sub>2</sub> 流量 1sccm，Al セル温度 1125°C にて成長を行なった。最後に，基板温度 800°C にて 1 $\mu$ m 厚の GaN 成長を行なった。なお，ASF 緩衝層を使用した GaN 薄膜はサンプル C，AlN 単膜緩衝層を使用した GaN 薄膜をサンプル D と表記する。

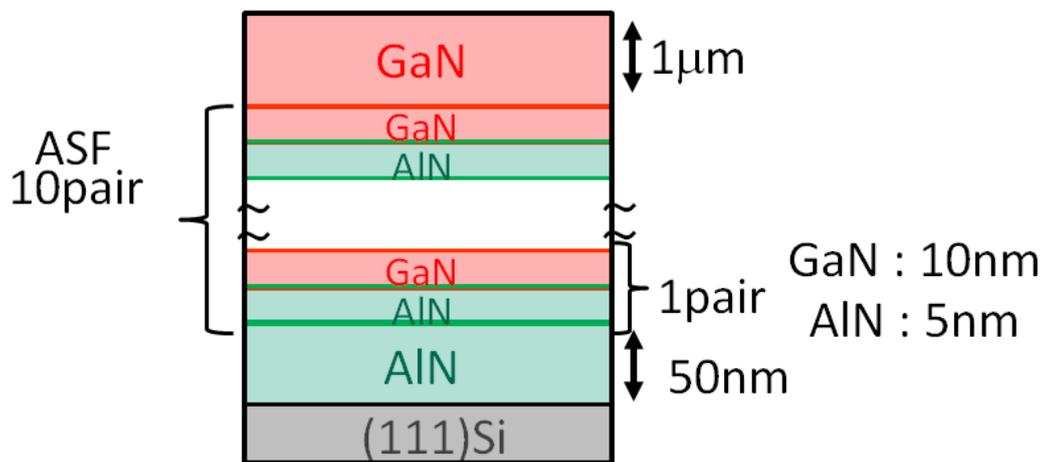


Fig. 7-12: ASF 緩衝層を用いた Si 基板上 GaN 薄膜構造図.

## 4.2 RF-MBE による (111)Si 基板上 GaN 薄膜の非対称面反射逆格子マッピング測定

### 実験結果

図 5.2 に ASF 緩衝層を使用した GaN 薄膜の非対称面反射 RSM 測定結果を示す。Si(331)と AlN(014), GaN(014)の関係から成長した薄膜, ASF 緩衝層は Si 基板に対して 30°回転して成長していることが分かる。またそれぞれの歪み量は, GaN が a 軸に 0.8%の引っ張り歪み, c 軸に 0.2%の圧縮歪み, AlN は a 軸が 1.5%の引っ張り歪み, c 軸が 0.1%の圧縮歪みであった。AlN(014)が歪み GaN Relaxed の  $Q_x$  に近くなっており GaN 薄膜の成長が行いやすい状態まで歪んでいることが分かる。また, AlN(014)と GaN(014)のピークの間にはサテライトのようなピークが存在している。このピークは ASF 緩衝層によるものと考えられるが, ピーク強度が弱いためサテライトピークであるかが不明である。そのため  $2\theta$ - $\theta$  スキャン測定を行い, 結果を図 5.3 に示す。

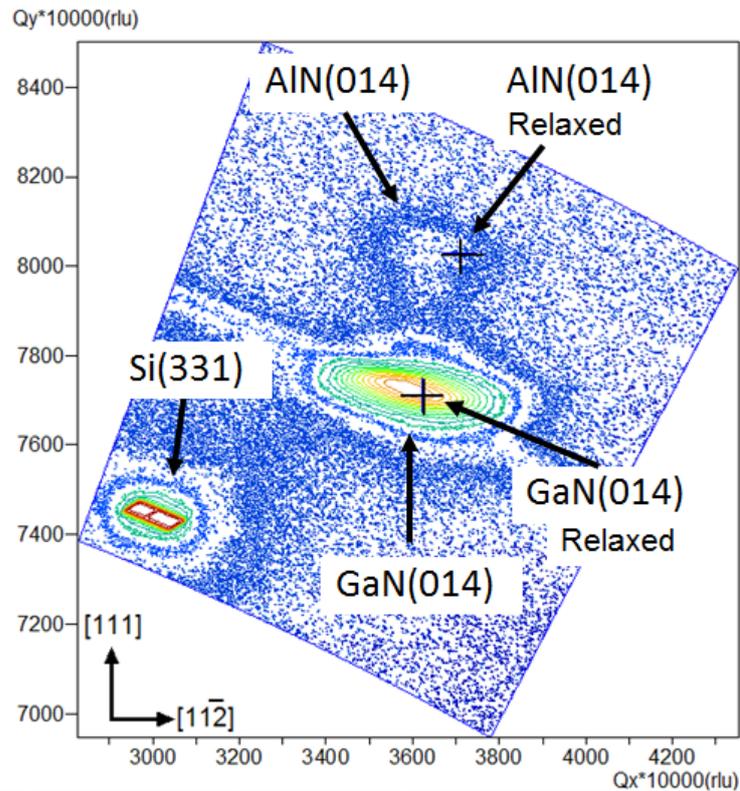


Fig. 7-13: ASF 緩衝層を使用した Si 基板上 GaN 薄膜の非対称面反射 RSM 測定.

積載時間 0.5s で測定を行い(111)Si, (0002)GaN, (0002)AlN, ASF 緩衝層によるサテライトピークを観測した. サテライトピークは 0 次、±1 次、±2 次、±3 次までのピークを観測した. サテライトピークの詳細に関しては付録に詳細を示す. よって、非対称面反射 RSM 測定で観測されたピークはサテライトピークであると推察される. 他の文献によりサテライトピークがみられる非対称面反射 RSM が報告されている[4]. しかし、今回の非対称面反射 RSM 測定では回折点の構造因子強度が低いいためサテライトのようなピークの測定が困難であったと推察される. 図 5.2 の測定時間は積載時間 10s で約 4 時間 30 分という時間をかけて測定を行った. 明確なサテライトピークを測定することまで積載時間を増加させ測定を行うことは可能であるが、測定終了まで膨大な時間がかかる. そのため、基板ピークを含めて非対称面反射逆格子マッピング測定は現実的ではないと考えられる.

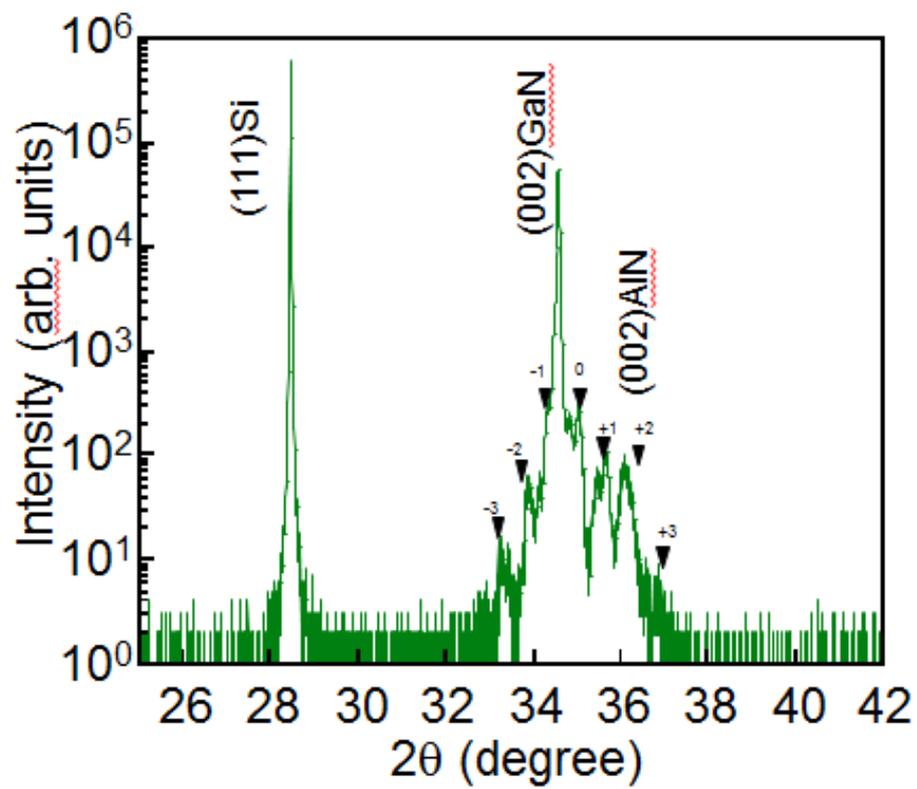


Fig. 7-14: ASF 緩衝層を使用した Si 基板上 GaN 薄膜の  $2\theta$ - $\theta$ 測定.

## 参考文献

- [1] K. Ohkawa, S. Yoshii, H. Takeishi, A. Tujimura, S. Hayashi, T. Karasawa and T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1673 (1994).
- [2] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [3] K. Murakawa, E. Niikura, F. Hasegawa and H. Kawanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3301 (2007).
- [4] A. Ubukata, K. Ikenaga, N. Akutsu, A. Yamaguchi, K. Matsumoto, T. Yamazaki, T. Egawa, *J. Cryst. Growth* **298**, 198(2007).

## 謝辞

本博士論文の製作につきまして、数多くの方々からの大きな支えがあり、完成することができました。この場をお借りして、お世話になりました方々に謝辞を述べさせていただきます。研究活動から、研究に対する姿勢、研究内容に対し御指導頂きました、工学院大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻(以下本大学院) 本田 徹 教授に深く感謝いたします。博士として在学しているにもかかわらず(独)情報通信研究機構(以下 NICT)へ通いながらの研究を許可して頂きました。また、日々の研究の相談に乗っていただきました。

NICT 未来 ICT 研究所グリーン ICT デバイス先端開発センターセンター長 東脇 正高 博士には、未熟な著者に対し NICT で研究することを許可して頂き、研究に対する姿勢や考え方について厳しくご指導と御鞭撻を賜りました。ここに謹んで感謝の意を表します。

本大学院 山口 智広准教授には、博士としての姿勢や考え方、研究における多くのご助言、適切な指導を賜りました。また、お忙しいのにも関わらず研究室以外の場所においても数々の相談を聞いて頂きました。ここに謹んで感謝の意を表します。

東京高等専門学校 尾沼 猛儀 准教授には著者の製作した試料の光学特性を測定して頂きました。また、研究や生活に対する様々なご助言を頂きました。ここに謹んで感謝の意を表します。

本修士論文の副査を引き受けていただいた本大学院 鷹野 一郎 教授、高橋 泰樹 教授、坂本 哲夫 教授に深く感謝いたします。

研究室を通して交流して頂きました佐藤 光史 教授、永井 裕己博士、原 広樹氏、望月 千尋博士に深く感謝いたします。

研究活動を行うにあたり、ともに助け合い、励ましあった修士 2 年の大澤 真也氏、畠山 匠氏、藤岡 秀平氏、修士 1 年の磯野 大樹氏、後藤 良介氏、田沼 圭亮氏、豊満 直樹氏、鳴谷 建人氏、渡邊 菜月氏、渡邊 悠斗氏、学部 4 年の大島 聡志氏、平

岡 立也氏, 井上 彰氏, 山本 悟史氏, 笠嶋 竜也氏, 澤田 匡崇氏, 澁木 勇人氏, 高橋 慧太氏, 高橋 渉太氏, 高橋 優氏, 高橋 幹夫氏, 土田 泰裕氏, 永野 俊氏, 星川 侑也氏, 松本 雄大氏, 吉田 邦晃氏に感謝します。卒業する方はこれからのご活躍を期待しております。まだ在学する学生の皆さんは, これからの学生生活における活躍を期待しております。

NICT 未来 ICT 研究所グリーン ICT デバイス先端開発センターの中田 義昭 博士, Daivasigamani KRISHNAMURTHY 博士, 上村 崇史 博士, Man Hoi WONG 博士, 小西 敬太 博士, Kayee LAM 氏に深く感謝します。

またここで名前を挙げなかった方以外での本研究に関わらず, 学生生活を送るうえで様々なご支援をしてくださった全ての方々に感謝いたします。

最後に, 博士進学および学生生活にあたり, 経済的に支え, そして私の意見を尊重してくださった両親に深く感謝いたします。