

## 第4章 原子状水素による基板のクリーニング

### 4.1. 概論

サファイア基板は、窒化物半導体の成長用の基板として現在のところ最も一般的に用いられているが、成長前の表面状態がその結晶性に影響を与えることが報告されている<sup>1</sup>。また、最近では研磨とその後の表面仕上げ処理の改善により表面平坦性の改善が試みられているが<sup>2</sup>、基板の表面状態は生産ロットやメーカーで大きく異なっていることが知られている。上記の理由から研磨時の機械的なダメージやカーボン等のコンタミネーションといった基板表面状態に起因する悪影響を除去する為、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )の混酸による化学エッチングによる前処理が一般的に行われている。しかしながら、このサファイア基板の化学エッチング方法は、表 4-1に示すように各研究グループにより適用している条件が異なっており、現在までのところ広く一般的に認められる化学処理等の前処理の最適条件は確立されているとはいえない。

これまで  $\text{GaAs}$ <sup>3</sup>,  $\text{InP}$ <sup>4</sup>,  $\text{Si}$ <sup>5</sup>等のサーマルクリーニングにおいて原子状水素照射により表面酸化物の除去、低温でのクリーニングに有効である結果が得られている。さらに、水素雰囲気中においてサファイア基板がエッチングされる結果が報告されている。これらの結果からサファイア基板のサーマルクリーニングにおける原子状水素照射の有効性が強く示唆される。

したがって、本章ではサファイア基板の前処理に関して以下の検討を行う。

4.2節において、本研究で適用する  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  混酸による化学エッチングによる成長前の基板前処理条件の検討

4.3節において、サファイア基板のサーマルクリーニングにおける原子状水素の効果及び機構の検討

4.4節において  $\text{GaN}$  結晶性の前処理条件依存性の検討

4.5節において検討結果をまとめる

表 4-1 化学エッチングの条件

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	温度 (°C)	時間 (分)	グループ等	文献
1	3	-	10	上智大(岸野研)	6
1	3	160	-	Seoul National Univ. (E. Yoon)	7
1	1	65	5	Minnesota Univ. (P. I. Cohen)	8
1	1	160	10	筑波大(秋本研)	9
1	1	180	10	電総研	10
3	1	Hot	~5	Boston Univ. (T. D. Moustakas)	11,12,13,14
3	1	70	10	京大(佐々木研)	15
3	1	80	~10	West Virginia Univ. (T. Myers)	16,17
3	1	110	30	千葉大(吉川研)	18
3	1	140	10	Chonbuk National Univ. (H. J. Lee)	19
HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	温度 (°C)	時間 (分)	グループ等	文献
3	1	Hot	-	阪大(朝日研)	20

## 4.2. 化学エッチングによる前処理の検討

図 4-1に、化学エッチングを行っていない有機洗浄後のユニオンカーバイド社製サファイア基板表面の AFM 観察結果を示す。AFM 像より明らかなように、メーカーから供給された状態の基板表面には、全面的に機械研磨跡が確認され、サファイアのステップに対応した構造は殆ど、確認できない。このため、本研究で適用する化学エッチングの条件を検討するため、表 4-1で示した条件を網羅する範囲で、表 4-2(混酸比[3 通り], エッチング温度[4 通り], エッチング時間[3 通り])の条件を設定し、以下の手順により化学エッチングの条件検討を行った。

トルエン、アセトン、メタノールの順番に各 10 分有機洗浄  
各化学エッチング条件でエッチングを実施  
AFM 観察により表面モフォロジーを観察し化学エッチングを評価

表 4-2 化学エッチングの検討条件

混酸比		温度 (°C)	時間 (分)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65, 80, 120, 180	5, 15, 30
1	3		
1	1		
3	1		
3 通り		4 通り	3 通り

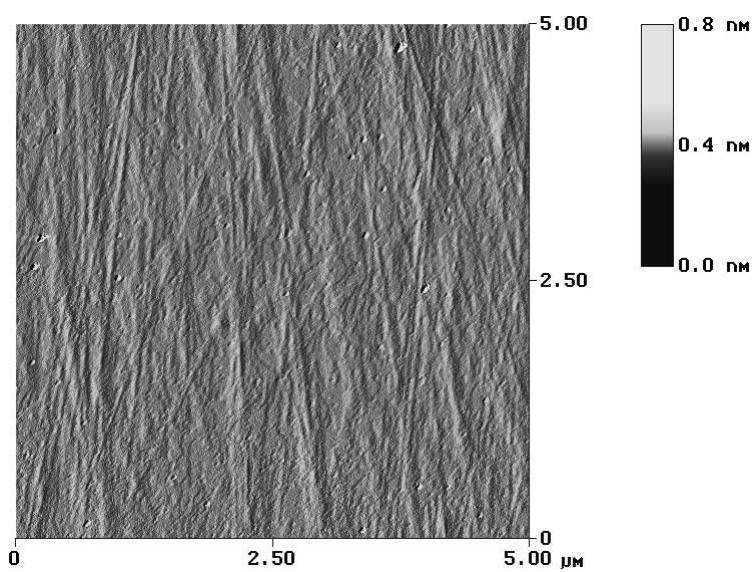


図 4-1 有機洗浄後のサファイア基板表面の 5 μm × 5 μm AFM 観察結果

はじめに、エッチングの時間と温度はエッチングの反応量に関わるパラメータであるため、ステップと(001)面のエッチングの選択性に影響を与える混酸比の効果の検討を行った。エッチング温度 65 、エッチング時間 15 分で化学エッチングを行ったサファイア基板表面の AFM 像を図 4-2 ~ 図 4-4 に示す。混酸比( $H_2SO_4:H_3PO_4$ )は、図 4-2, 図 4-3, 図 4-4 において、それぞれ 1:1, 3:1, 1:3 である。図 4-2( $H_2SO_4:H_3PO_4=1:1$ )においては研磨の跡が残っておりステップ構造は観察されず、図 4-3( $H_2SO_4:H_3PO_4=3:1$ )においては、凹凸が大きくなっており、平坦化が進んでいない。図 4-4( $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$ )においては、ステップ構造が確認され平坦化が進んでいるが、まだ機械研磨の跡が深く残っていることを確認した。さらに、エッチング温度 120 、エッチング時間 15 分で化学エッチングを行ったサファイア基板表面の AFM 像を図 4-5 ~ 図 4-7 に示す。混酸比( $H_2SO_4:H_3PO_4$ )は、図 4-5, 図 4-6, 図 4-7 において、それぞれ 1:1, 3:1, 1:3 である。図 4-5( $H_2SO_4:H_3PO_4=1:1$ )では、僅かにステップ構造が確認されているが、エッチング残りと考えられる大きな突起の形状が多くまた、機械研磨跡が残っている。図 4-6( $H_2SO_4:H_3PO_4=3:1$ )では、突起形状は(1:1)より低減されているが、まだ機械研磨跡が確認されている。図 4-7( $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$ )では、突起形状および機械研磨跡は殆どない上に、ステップ構造が観察範囲内で全面的に確認されているため、表面が原子的に平坦化されていると考えられる。エッチング温度 180 についての検討では、混酸比に関わらずステップ構造は確認されなかった。以上の検討結果から、混酸比は、 $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$  が適当であると判断した。

次に、エッチング温度と時間についての検討を行った。混酸比  $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$ 、エッチング時間 30 分でエッチング温度 65 、120 で化学エッチングを行ったサファイア基板表面の AFM 像を、それぞれ図 4-8, 図 4-9 に示す。図 4-8 (65 )、図 4-9 (120 )の比較では、120 においてステップ構造が明瞭に観察されるがエッチングの進行しすぎに起因すると考えられるピットが確認された。

これらの結果から、エッチングの最適条件は混酸比  $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$  においてエッチング時間を 30 分としてエッチング温度を 65 ~ 120 の間にとるか、エッチング温度を 120 としてエッチング時間を 15 ~ 30 分の間にとる 2 つの方針がとり得る。この 2 つの方針のうち、化学エッチングの再現性を確保する上では、前者の方針が望ましいと判断した。これは、80 以下の温度は、ウォーターバスを用いて正確な温度制御が可能のためである。この検討に基づき、混酸比  $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$ 、エッチング温度 80 、エッチング時間 30 分で化学エッチングを行ったサファイア基板の AFM 像を図 4-10 に示す。図 4-10 では、ステップ構造が明瞭に確認されるとともに、観察範囲内においてはピット形状が確認されなかった。また、機械研磨跡については、図 4-9 よりさらに浅くなっていることが確認され、エッチング条件の最適化が行われたと判断した。

以上の結果より、本検討において用いるサファイア基板の化学エッチングの条件は、混酸比 1:3, エッチング温度 80 , エッチング時間 30 分とした。また、この化学エッチングにより、表面のラフネスは有機洗浄のみより約 30% 低減した。

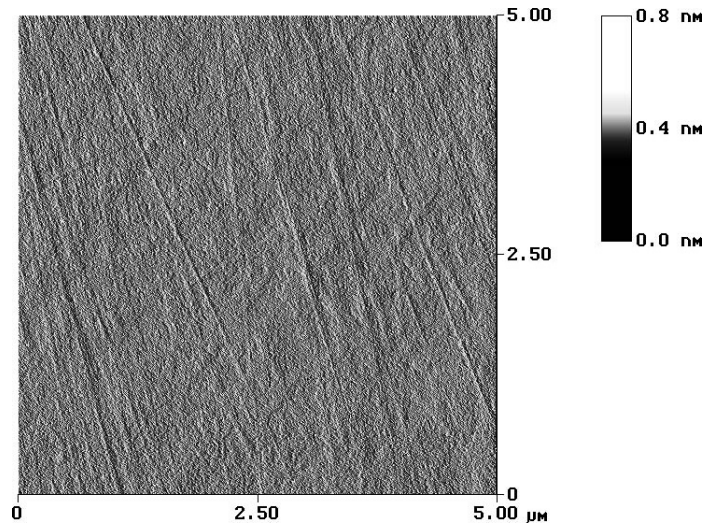


图 4-2  $\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$ , 温度  $65^\circ\text{C}$ , 15 分

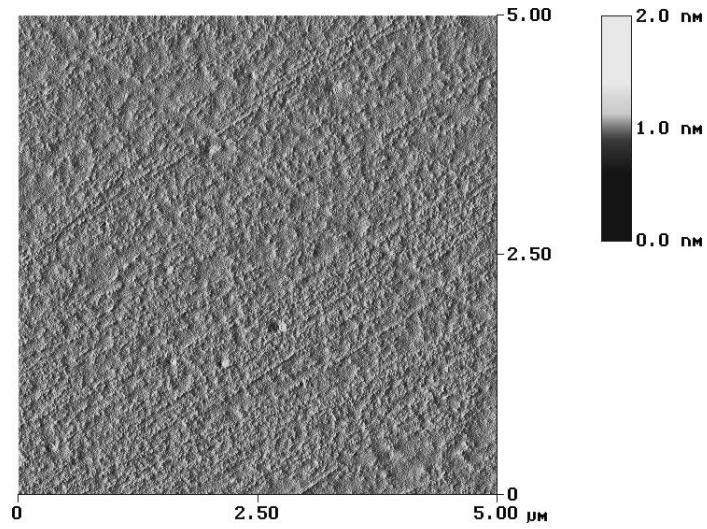


图 4-3  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ , 温度  $65^\circ\text{C}$ , 15 分

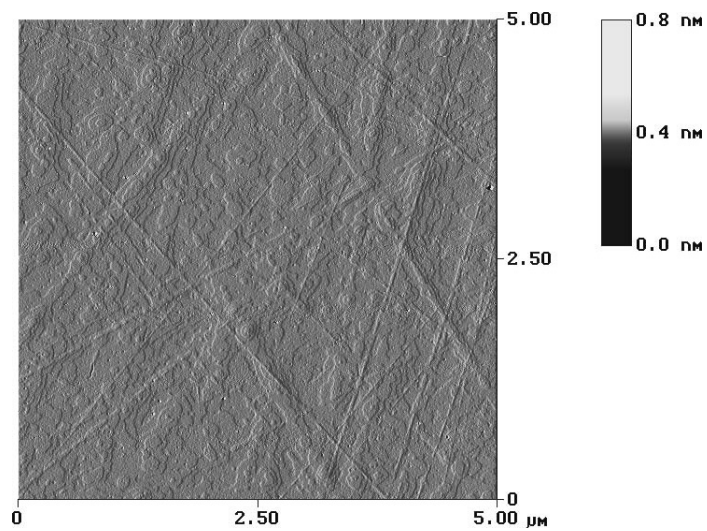


图 4-4  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ , 温度  $65^\circ\text{C}$ , 15 分

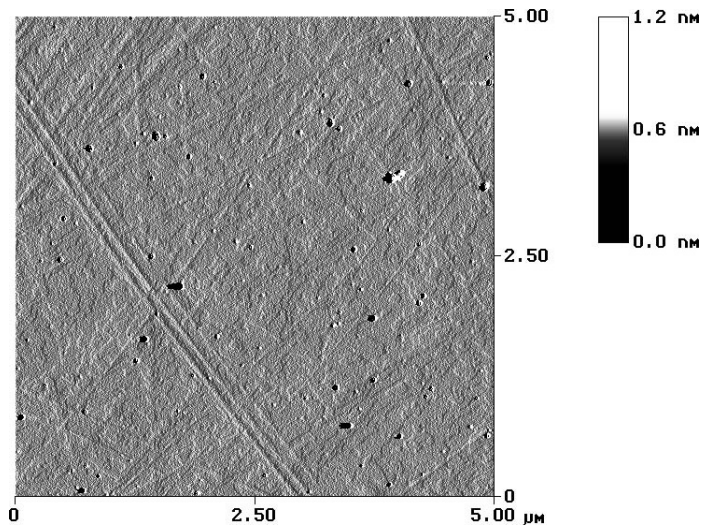


图 4-5  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$ , 温度  $120^\circ\text{C}$ , 15 分

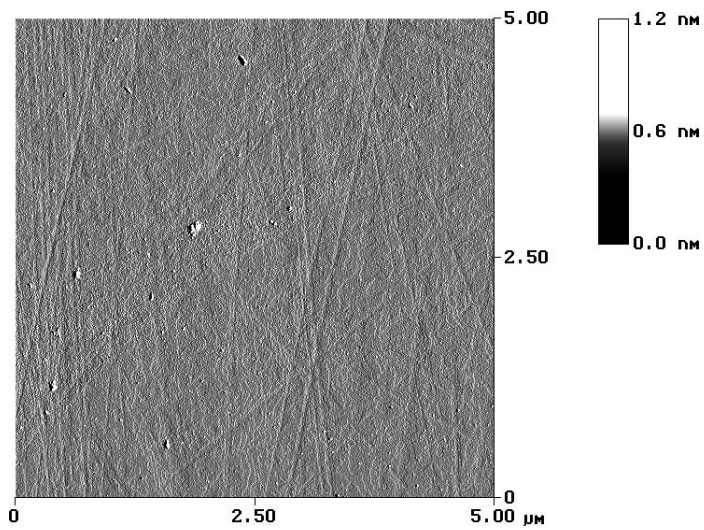


图 4-6  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ , 温度  $120^\circ\text{C}$ , 15 分

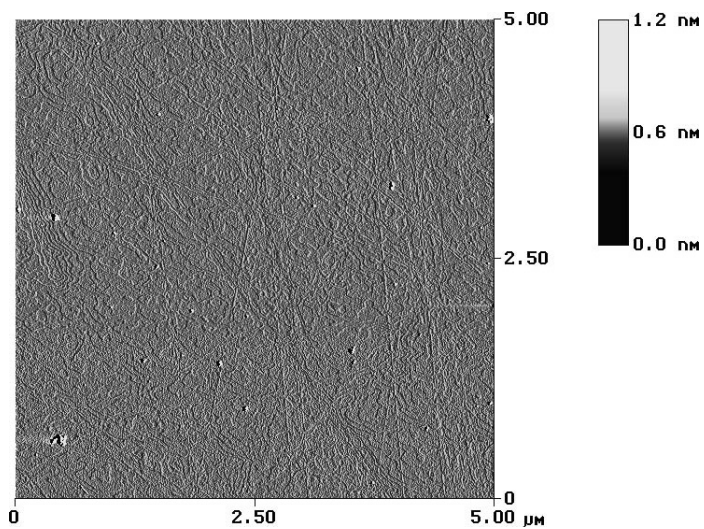


图 4-7  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ , 温度  $120^\circ\text{C}$ , 15 分

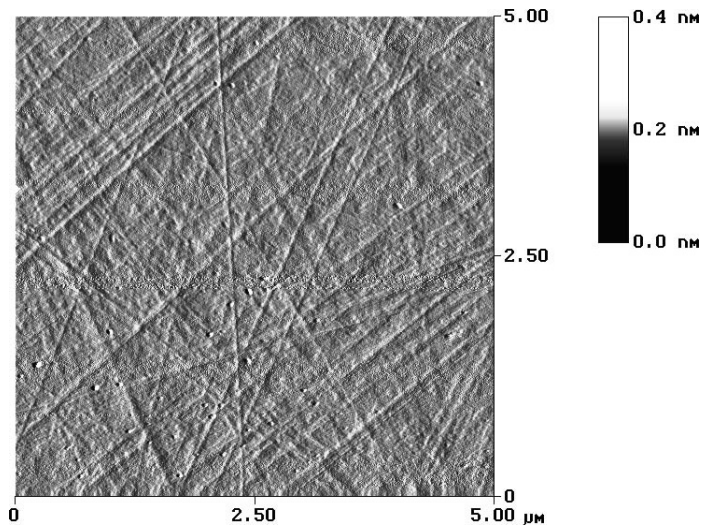


图 4-8  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ , 温度  $65^\circ\text{C}$ , 30 分

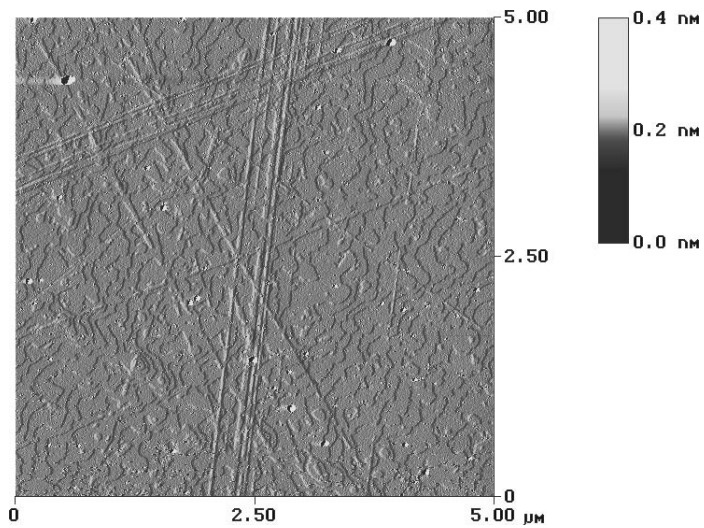


图 4-9  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ , 温度  $120^\circ\text{C}$ , 30 分

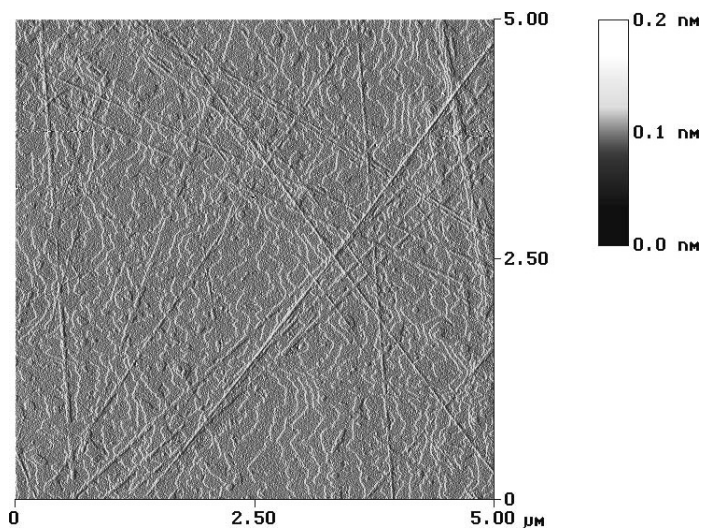


图 4-10  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ , 温度  $80^\circ\text{C}$ , 30 分



### 4.3. 低温原子状水素導入クリーニングの効果の検討

一般に、サファイア基板は、化学エッチング後に MBE 内に導入され、サーマルクリーニングが行われるが、これまで原子状水素を導入した低温サーマルクリーニングは、GaAs, Si, InP 等で大きな効果が確認されている。また、T.A.Zeveke らの検討結果<sup>21</sup>から、水素雰囲気中で熱処理することで表面がエッチングされて平坦化される結果が得られている。さらに、サファイア基板を 1000 °C 以上で 1 時間程度アニールすると基板表面の原子のマイグレーションにより、表面がステップ状になる報告<sup>22</sup>がある。これらの報告は、サファイア基板の低温サーマルクリーニングにおいて原子状水素の潜在的な効果を強く示唆するものであり、通常サーマルクリーニングと比較検討を行うこととした。なお、本論文においては、以後、サーマルクリーニング中に原子状水素を導入したものは、cleaning with H とし、全く水素を導入しなかったもの(通常サーマルクリーニング)は cleaning without H<sub>2</sub> と記述する。

4.2 節において決定した条件(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=1:3, エッチング温度 80 °C, エッチング時間 30 分)で化学エッチングした後、560 °C 15 分のサーマルクリーニングを行った結果を図 4-11(cleaning without H<sub>2</sub>), 図 4-12 (cleaning with H)に示す。

cleaning without H<sub>2</sub> の表面ラフネスは図 4-10の化学エッチング後とほぼ同程度であったが、相対的にはステップ構造の観察される割合(面積比)が増加している傾向が確認された。特に、図 4-10の機械研磨跡にはステップ構造は観察されなかったのに対して、cleaning without H<sub>2</sub> では、殆どの機械研磨跡にステップ構造が確認されており、基板温度 560 °C においても表面原子のマイグレーションが起きていることが予想される結果を得た。

一方、cleaning with H の表面ラフネスは図 4-10より 67%低減され、機械研磨跡は全く確認されずステップが直線で等間隔に並んでおり、cleaning without H<sub>2</sub> とは明らかに異なる結果を得た。これらのステップは、断面プロファイル解析から、高さが約 0.22nm であり、サファイアの 1ML に相当し原子的に平坦な面が得られていることが確認された。

一般にサファイア基板は、1200 °C 以上の高温の水素雰囲気中でエッチングされ相対的に安定な(001)面を残し、化学的に弱いステップの面積が最小になるようにエッチングが進み、その化学式が(4.3.1)であることが報告されている。560 °C という温度では、水素分子より活性な原子状水素が大きな役割を果たしていると考えられるため、式(4.3.2)による反応によりエッチングが進んだものと考えられる。



さらに、cleaning with H についてサファイア基板の平坦化に化学エッチングと原子状水素導入のどちらがより大きな役割を果たしているか検討するため、有機洗浄後に化学エッチングを行わずに 560 ℃、15 分の cleaning with H を行ったサファイア基板の AFM 観察結果を図 4-13 に示す。化学エッチングを行わない場合でも、行った場合と同程度の表面を得られることを確認するとともに、原子状水素導入が平坦化に大きな役割を果たしていることを確認した。この結果は原子状水素によるサファイア基板のエッチングは、化学エッチングよりもステップへの選択性が高いことを強く示唆していると考えている。

以上の検討結果から、低温サーマルクリーニングにおける原子状水素の導入がサファイア基板のモフォロジーの改善に有効であるとともに、同等の表面モフォロジーが得られるこれまで報告されている方法(大気中で、1000 ℃、1 時間のアニール等)と比較して短時間かつ低温であり再現性が良いことを確認した。

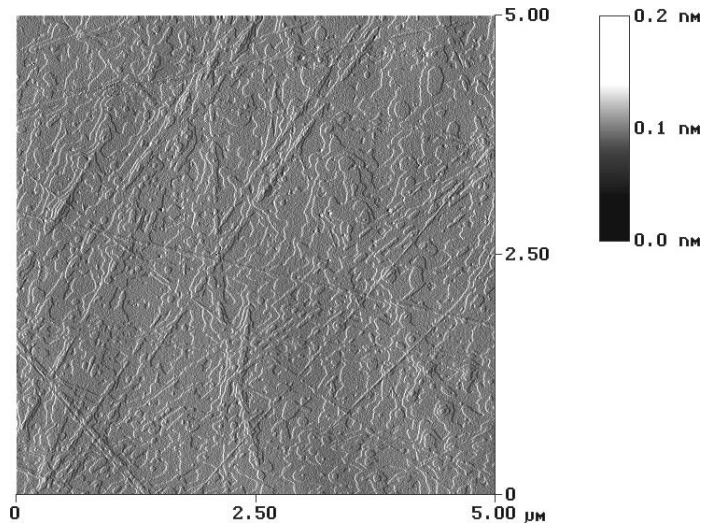


図 4-11 cleaning without H<sub>2</sub>(560 , 15 分)後のサファイア基板

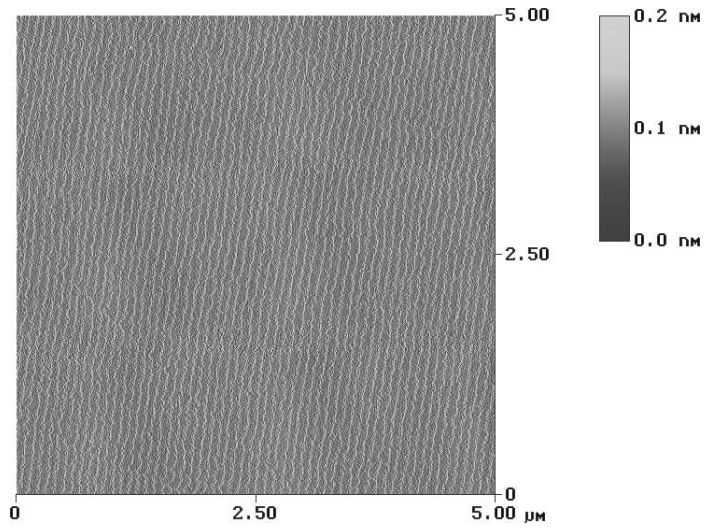


図 4-12 cleaning with H(560 , 15 分)後のサファイア基板

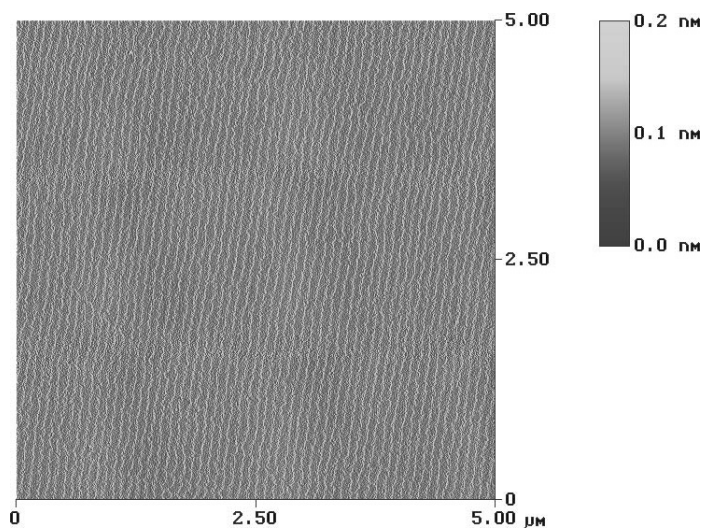


図 4-13 cleaning with H(化学エッチングなし, 560 , 15 分)後のサファイア基板

#### 4.4. クリーニングと GaN 結晶品質との関連の検討

4.3節までに、原子状水素導入による低温サーマルクリーニングでは、原子的に平坦な面を再現性良く得られ、サファイア基板の表面モフォロジーが大幅に改善されること(表面平坦性の改善)を確認した。また、成長を行う基板表面の平坦性の程度や残留するコンタミネーションの程度とその上に成長する結晶の品質には相関関係があることが知られている。このため、各種クリーニングとその上に成長する GaN 結晶の品質との相関関係を検討することで、窒化物半導体成長における原子状水素導入による低温サーマルクリーニングの効果の検討を行った。

検討の要領は、以下のとおりとした。

各種クリーニングを実施

表面窒化、低温バッファ層を用いず同条件で  $0.4\ \mu\text{m}$  の GaN の成長

HR-XRD にて(002), (204)のロックンクカーブを計測

各種クリーニングと結晶性の相関関係を検討

一般に結晶品質改善のためにサファイア基板の表面窒化や低温バッファ層が用いられるが、本検討においてはクリーニングが表面窒化や低温バッファ層へ影響を及ぼす効果の可能性を排除し単純にクリーニングとエピタキシャル膜品質の相関関係を検討するため、これらの手法をあえて用いないこととした。比較に用いた基板クリーニングの条件は、

- (a) 有機洗浄のみ+cleaning with H
- (b) 化学エッチング+cleaning with H
- (c) 化学エッチング+cleaning without  $\text{H}_2$

とし、クリーニング時間は各 20 分、温度は(a), (b)は  $560^\circ\text{C}$ 、(c)は一般的なサーマルクリーニングに用いられている温度範囲にある  $730^\circ\text{C}$  とした。HR-XRD によるロックンクカーブの半値幅(FWHM)は、(002)が c 軸のティルティングに相当し、(204)が a 軸の分散とツイスティングの情報を含むであり、値の低いものほど良好な結晶性を示す。HR-XRD による計測結果を図 4-14に示す。(002), (204)の半値幅とも(a) < (b) < (c)であり、特に(204)の半値幅において顕著な差を確認した。

検討結果は、原子状水素を導入した低温のサーマルクリーニング((a), (b))は、一般に用いられている化学エッチング+高温サーマルクリーニング(c)より有効である事を示している。また、(a)(有機洗浄のみ)が(b)(化学エッチング)より良好な結晶を示している点については、化学エッチングでは AFM 観察で評価できなような、(001)面へのダメージ(たとえばエッチピットの発生など)が生じている可能性を、各エッチングの選択性((001)よりもステップを優先的にエッチングすることが望ましい)の面から今後検討する必要があるが、原子状水素導入の低温サーマルクリーニングでは化学エッ

チングを必要としないと判断できる。

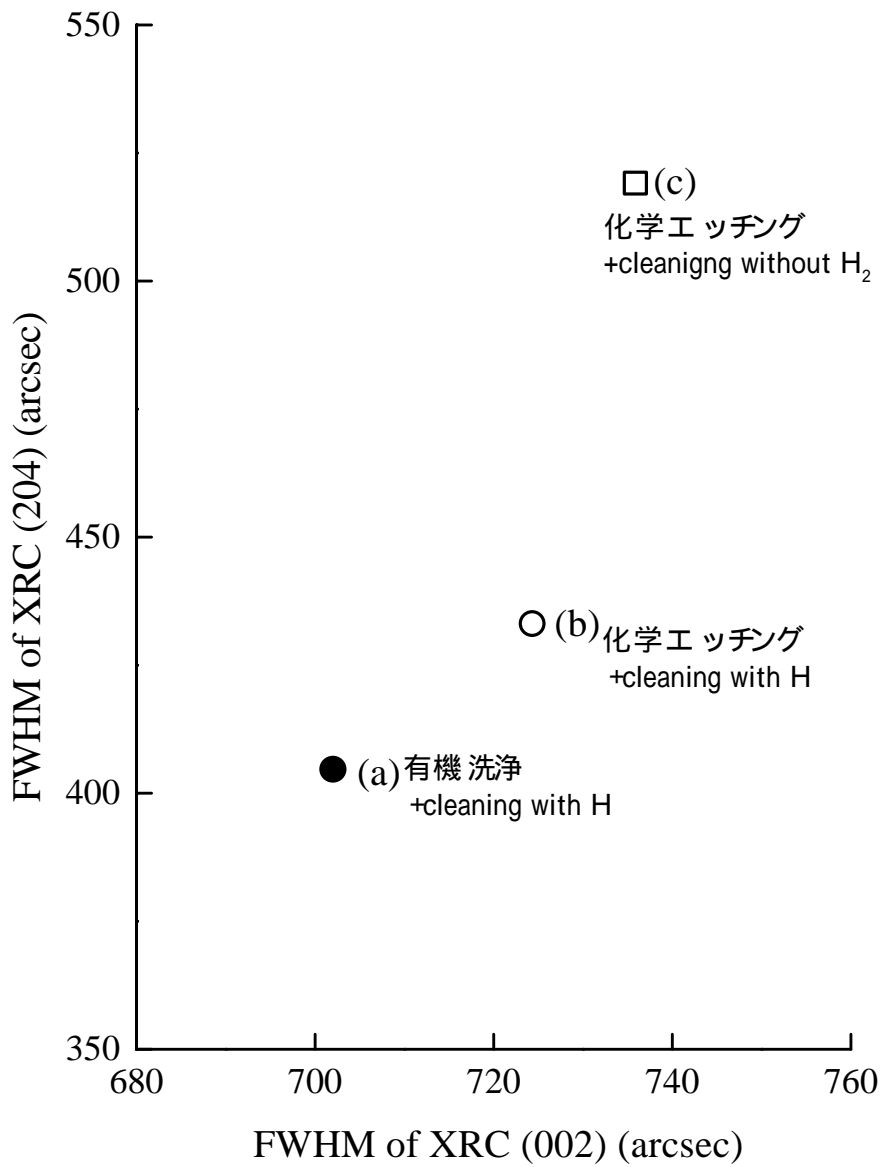


図 4-14 (002), (204) XRC-FWHM によるクリーニング条件の GaN 結晶性への影響の評価

#### 4.5. まとめ

本章において検討した結果をまとめると以下のとおりである。

本検討において化学エッチングの最適条件は、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3$ 、温度 80 、時間 30 分である。

原子状水素導入による低温サーマルクリーニングにより、これまで報告されている方法よりも短時間かつ低温で原子的に平坦なサファイア基板表面が得られる。

原子状水素導入による低温サーマルクリーニングは、その上に成長する GaN 結晶の品質改善に有効である。

- 
- <sup>1</sup> J. H. Kim, S. C. Choi, J. Y. Choi, K. S. Kim, G. M. Yang, C-H, Hong, K. Y. Lim and H. J. Lee,  
Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 2721
- <sup>2</sup> 京セラ報告書
- <sup>3</sup> T. Sugaya and M. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L402
- <sup>4</sup> Y. J. Chun, T. Sugaya, Y. Okada and M. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L287
- <sup>5</sup> Y. Okada, H. Shimomura, T. Sugaya and M. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3774
- <sup>6</sup> N. Fujita, M. Yoshizawa, K. Kushi, H. Sasamoto, A. Kikuchi and K. Kishino:  
J. Cryst. Growth 189/190 (1998) 385
- <sup>7</sup> M. H. Kim, C. Sone, J. H. Yi and E. Yoon: Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1228
- <sup>8</sup> R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran and P. I. Cohen:  
J. Electron. Mater. 26 (1997) 272
- <sup>9</sup> S. H. Cho, T. Marukawa and K. Akimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1575
- <sup>10</sup> K. Balakrishnan, H. Okumura and S. Yoshida: Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on blue- 634
- <sup>11</sup> R. Singh, D. Doppanlaudi and T. D. Moustakas: Appl. Phys. Lett 70(1997) 1089
- <sup>12</sup> L. T. Romano, B. S. Krusor, R. Sigh and T. D. Moustakas: J. Electron. Mater. 26 (1997) 285
- <sup>13</sup> T. Tsuchiya, H. Yamano, O. Miki, A. Wakahara and A. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 1884
- <sup>14</sup> Q. X. Guo, T. Yamamura and A. Yoshida: J. Appl. Phys. 75 (1994) 4927
- <sup>15</sup> T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda and A. Sasaki: J. Cryst. Growth 187 (1998) 178
- <sup>16</sup> Z. Yu, S. L. Buczowski, N. C. Giles, T. H. Myers and M. R. Richards-Babb:  
Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2731
- <sup>17</sup> O. Briot, J. P. Alexis, M. Tchounkeu and R. L. Aulombard: Mater. Sci. Eng. B43 (1997) 147
- <sup>18</sup> R. Kimura, K. Takahashi, A. Jia, M. Kobayashi and A. Yoshikawa: Proceeding of the 2<sup>nd</sup> International  
Symposium on blue- 492
- <sup>19</sup> J. H. Kim, S. C. Choi, J. Y. Choi, K. S. Kim, G. M. Yang, C. H. Hong, K. Y. Lim and H.J. Lee:  
Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 2721
- <sup>20</sup> K. Iwata, H. Asahi, S. J. Yu, K. Asami, H. Fujita, M. Fushida and S. Gonda:  
Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L289
- <sup>21</sup> T. A. Zeveke, L. N. Kornev and V. A. Tolomasov: Sov.Phys.Crystallogr.13 (1968) 493
- <sup>22</sup> M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2615