

## 第5章 GaN 結晶成長における原子状水素の効果

### 5.1. 概論

2.3節で述べたように一般に GaN 成長における水素は、p 型ドーパントをパッシベートすることが広く知られており、有用な効果の検討例は少ない。このような状況ではあるが、West Virginia 大学の Myers らは RF-MBE による GaN 成長において、原子状水素導入により成長速度が最大で約 2 倍に増加すると報告している<sup>1</sup>。この報告において、成長速度増加は原子状水素導入により Ga の再蒸発が抑制されるとともに活性窒素の表面滞在時間が増加する定性的なモデルを提案しているが、詳細は明らかでない。また、この成長速度増加の効果は原子状水素を導入するか否かのみ依存すると考察している。

これまで当研究室では GaAs 系半導体等の MBE 成長において、原子状水素の導入は結晶品質の改善に効果があることを確認してきている。しかしながら、これまで GaN 系半導体成長における水素の結晶品質改善に関わる検討はなされていない。

したがって、本章では GaN 結晶成長における原子状水素の効果に関して以下の検討を行う。

5.2節において原子状水素導入による成長速度増加効果の各種条件に対する依存性の観察および成長速度増加機構の検討

5.3節において、RF-MBE による GaN 成長における原子状水素の結晶品質改善に関わる効果の検討

まとめ

## 5.2. 成長速度増加の機構の検討

一般的に励起窒素種を用いる MBE では、GaN 成長中の表面を RHEED 観察すると、Ga/N が 1 からやや Ga-rich 側で明瞭なストリークパターン、窒素リッチ(N-rich)になるとスポット・パターン(再配列構造が観察される場合は、 $2 \times 2$  パターン)に、逆に Ga リッチになると余剰の Ga に覆われるため薄暗いストリークパターンとなることが報告されている。図 5-1 に示すように、この表面転換曲線の下部では N-rich 領域であり、上部では Ga-rich 領域である<sup>2</sup>。結晶品質との関係においては、明瞭なストリークパターンの観察される条件(Ga/N が 1 からやや Ga-rich 側)で成長した GaN 膜は、PL 半値幅が小さく、また移動度も大きく、最適な成長条件とされている。

この RHEED パターンの変化は、厚膜の GaN を成長中の Ga フラックスの変動(揺らぎ)で変化するほどセンシティブであるため、その変化の観察からその場で表面ストイキオメトリの情報を正確に知ることが可能である。本研究で用いた実験装置系(RF プラズマ源は、ER-1000 使用時)での RHEED パターンと成長条件の結果を図 5-2(Slightly N-rich)、図 5-3(Ga/N 1)、図 5-4(Slightly Ga-rich)に示す。(なお、RF プラズマ源が SVTA 製の場合においても同様の結果が得られている。)

ここで、V 族原料供給量を決定する窒素流量と RF パワーを固定して Ga-Flux を変化させる過程を RHEED で観察すると、パターンのストリーク スポットの表面転換点(以下、**転換点**)が、Ga/N 1(表面ストイキオメトリを満足する条件)として確認できる。また、V 族原料供給量を固定した条件で、Ga-Flux の各種条件依存性を観察することで相対的な成長速度の各種条件依存性を評価することが可能である。したがって、RHEED による転換曲線と原子状水素導入量との相関関係から成長速度増加の機構検討を行った。

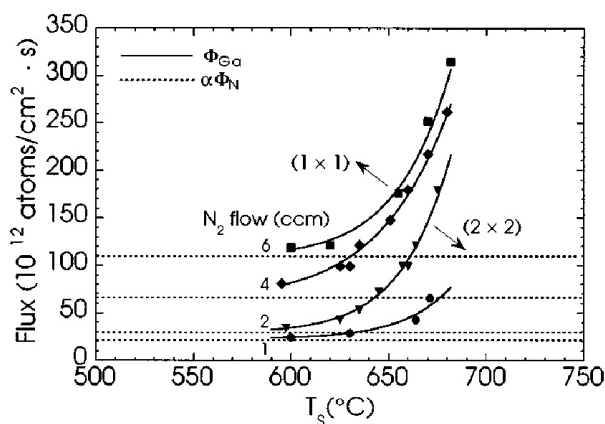


図 5-1 RHEED パターンの(1x1)から(2x2)パターンへの転換点における Ga フラックス量の基板温度依存性<sup>1</sup>

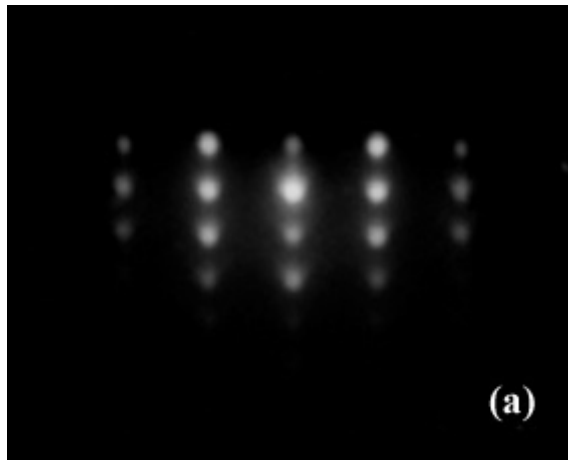


図 5-2 Slightly N-rich での RHEED パターン (スポット・パターン)

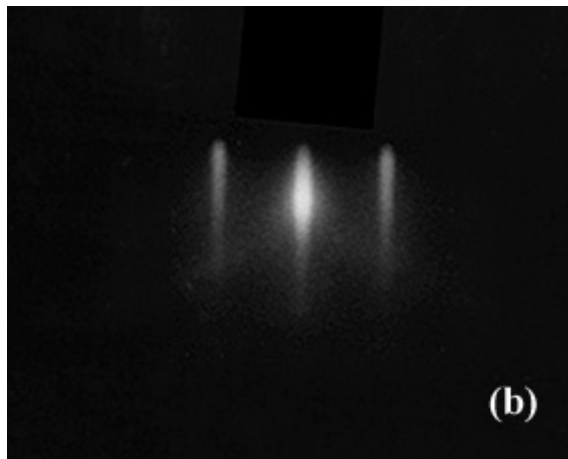


図 5-3 最適条件(Ga/N = 1)での RHEED パターン (明瞭なストリーク)

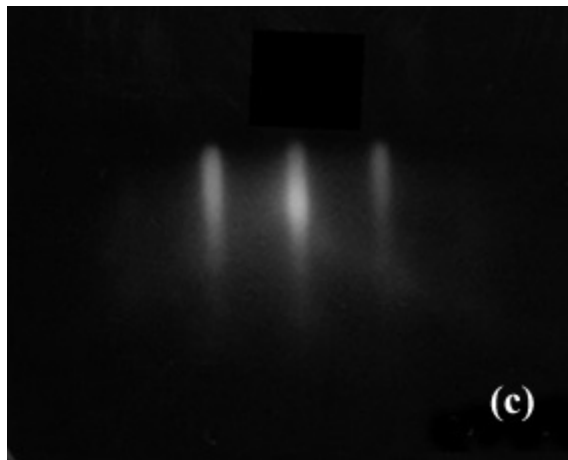


図 5-4 Slightly Ga-rich 条件での RHEED パターン (ぼんやりしたストリーク)

はじめに、水素を導入しない通常 MBE での転換曲線の観察を行った。なお、5.2 節における以降の検討において RF プラズマ源は SVTA 製を用いている。図 5-5 は、通常 MBE での転換点における窒素導入量毎の Ga フラックスと基板温度依存性である。基板温度の増加にともない、Ga の再蒸発のため Ga/N 1 の条件を満たす Ga フラックスが増加している。また、窒素導入量(N)が増加すると転換曲線は上側(Ga フラックスが増加)へ移動しており、成長速度が増加していることが確認された。原子状水素を導入しない一般の表面転換曲線( $H_2=0.00$  SCCM)は、基板温度  $T_s$  のとき Ga と活性窒素の供給量と Ga 表面脱離のバランスの関係から(5.2.1)<sup>1</sup> で与えられる。

$$\Phi_{Ga} = a\Phi_{N^*} + A\exp\left(-\frac{Ea}{kTs}\right) \quad (5.2.1)$$

ここで、 $T_s$  は基板温度、 $\Phi_{Ga}$ 、 $\Phi_{N^*}$  はそれぞれ Ga と活性窒素の供給量、 $a$  は結晶に取り込まれる窒素の割合で、 $A\exp(-Ea/kT)$  は表面からの Ga の脱離速度である。このため、転換曲線上では、基板温度に関わりなく成長速度は同一である。また、全般的な傾向については、図 5-1 と図 5-5 は同一であると考えられる。

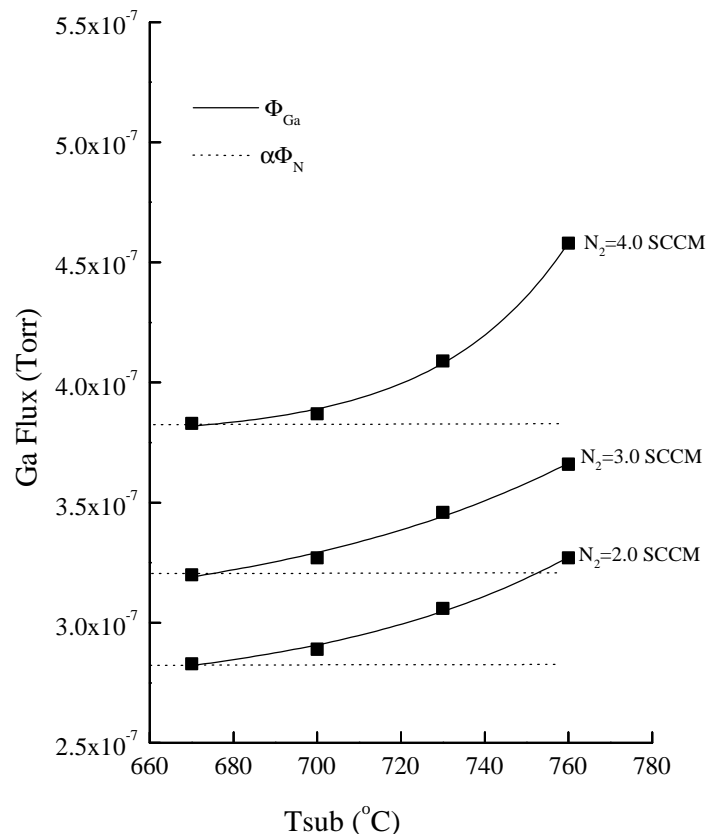


図 5-5 通常 MBE での転換点における窒素導入量毎の Ga フラックスの基板温度依存性

次に、原子状水素を導入した MBE での転換曲線の観察を行った。図 5-6は、 $N_2=3.0$  SCCM, RF Power =350W, 水素クラッキング効率 1.0%での水素流量毎の Ga フラックスの基板温度依存性である。図 5-6において、 $H_2=0.00$  SCCM の転換曲線は、図 5-5の  $N_2=3.00$  SCCM の転換曲線に相当している。各転換曲線において、基板温度の上昇とともに Ga フラックスが増加しており図 5-5と同様の基板温度依存性(Ga 再蒸発)の傾向を示している。しかしながら、通常 MBE に相当する  $H_2=0.00$  SCCM と原子状水素導入した  $H_2=0.15 \sim 1.50$  SCCM の転換曲線の温度依存性を比較すると、原子状水素導入の場合は再蒸発の割合が減少している傾向が確認された。また、窒素流量、RF パワー一定にもかかわらず、原子状水素導入量が増加すると転換曲線は上側(Ga フラックスが増加)へ移動している。これは、成長速度が増加していることに対応しており、原子状水素導入量に依存性する領域が存在していることを示している。なお、実際の Ga フラックスと成長速度の対応では、図 5-6の A で  $f_{GaA}=3.2 \times 10^{-7}$  Torr,  $G.R._A=0.36 \mu m/h$ 、B で  $f_{GaB}=3.74 \times 10^{-7}$  Torr,  $G.R._B=0.42 \mu m/h$  であり、 $f_{GaB}/f_{GaA} = 116.9\%$ ,  $G.R._B/G.R._A = 116.7\%$  でありよく一致している。

図 5-5と図 5-6の比較から、 $N_2=3.00$  SCCM の場合  $H_2=0.45$  SCCM 以上の原子状水素導入することにより、通常 MBE の  $N_2=4.00$  SCCM ( $0.43 \mu m/h$ ) よりも高い成長速度( $H_2=0.45$  SCCM で  $0.465 \mu m/h$ ) が得られることが確認された。

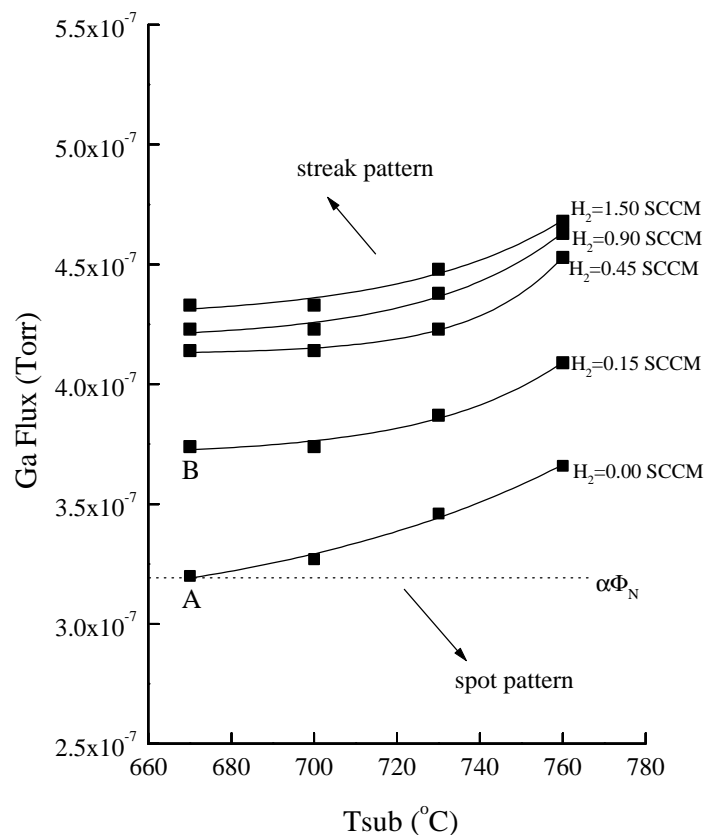


図 5-6 各原子状水素導入量における表面転換の基板温度依存性

この結果は、Myers らの原子状水素による成長速度増加は、その存在のみに依存するという報告と異なり、成長速度増加の効果に原子状水素導入量に対する依存性が存在することを示している。この原子状水素導入に対する依存性について検討するため、図 5-6の結果を基板温度毎の水素流量依存性についてプロットし直したものが図 5-7であり、縦軸の Ga-Flux は各基板温度毎成長速度に相当する。

図 5-7から、原子状水素導入による成長速度増加の効果には、基板温度に関わらず導入量に比例する領域(0.0-0.5 SCCM)と成長速度増加の効果が飽和している領域(0.5SCCM 以上)が存在していることが確認された。成長速度の増加は原子状水素導入により、これまで成長に寄与していなかった活性窒素種と原子状水素が反応し、Ga フラックス増加に相当する新しく成長に寄与する窒素種が生成され、最終的に成長に寄与する実効的な窒素が増加したためと推測される。

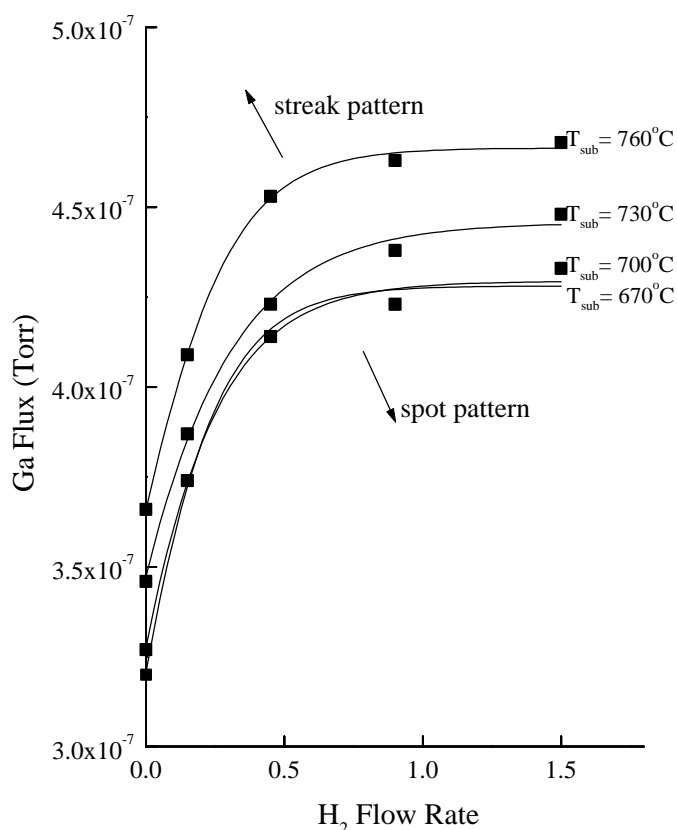


図 5-7 各基板温度における転換曲線の原子状水素導入量依存性

このため、成長終了後に成長室の雰囲気を用いた Q-Mass で計測した。図 5-8に示すように  $\text{NH}_x$  ( $x=1,2,3,4$ ) のピークを確認し、活性窒素の一部と原子状水素が反応していることを確認した。図 5-8の結果および式(5.2.1)をもとに、原子状水素を導入して成長増加に寄与する活性窒素種  $\Phi_N(H)$  を導入し、式を Ga に関する項と活性窒素に関する項に分けると式(5.2.2)になると考えられる。

$$\Phi_{Ga} - A \exp\left(-\frac{Ea}{kTs}\right) = a\Phi_{N^*} + \Phi_N(H) \quad (5.2.2)$$

これらの検討結果より、原子状水素導入による成長速度増加の効果は、成長に寄与する窒素種( $\text{NH}_x$ )の増加(生成)によるものと考えられる。

なお、Myers らが、成長速度増加の効果を実験的に原子状水素の存在の有無のみに依存すると考察したのは、6%以上の効率を有する水素クラッキングセルを用いていたため、上記の飽和領域に相当する条件のみを検討していたためであると考えれば説明可能である。

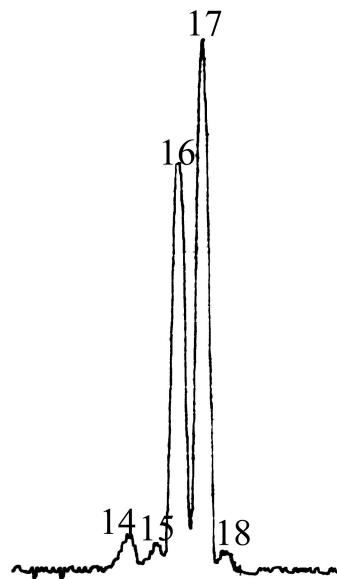


図 5-8 成長終了後のマススペクトラム

### 5.3. 原子状水素の GaN 結晶性への効果

原子状水素導入による GaN 結晶成長への効果を検討するため、原子状水素の導入条件の異なる試料を作製し PL, XRD および AFM を用いて比較を行った。

はじめに、RF プラズマ源に ER-1000 を使用して PL による光学特性への効果の検討を行った。成長条件は表 5-1 に、原子状水素導入条件および基板温度プロファイルの詳細は図 5-9 に示すとおりである。以後、本節においては通常の MBE 成長に相当する水素を全く導入しなかった成長条件を Conventional MBE, クリーニングのみに原子状水素を導入して成長した条件を cleaning with H, クリーニングから成長終了まで原子状水素を導入して成長した条件を epitaxy with H と記述する。

表 5-1 成長条件 (ER-1000 使用)

	基板温度 (°C)	Ga セル温度 (°C)	窒素流量 (SCCM)	RF power (W)	膜厚
クリーニング	600				
表面窒化	550		2.00	100	
GaN バッファ層	500	920	2.00	100	10 nm
GaN 本成長	600	960	3.00	150	0.72 μm

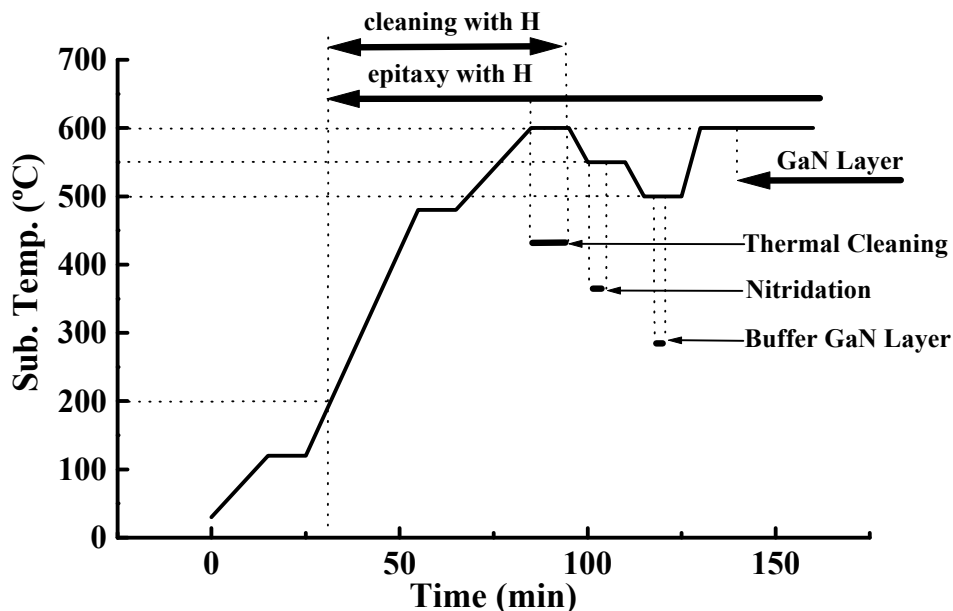


図 5-9 原子状水素導入条件と基板温度プロファイル



図 5-10は、as-grown GaN の(a) Conventional MBE, (b) cleaning with H, (c) epitaxy with H の 77K でのフォトルミネッセンス測定(PL)結果である。4.4節のクリーニングと GaN 結晶品質との相関関係の検討と同様に(a)Conventional MBE と(b)cleaning with H の比較より、低温での原子状水素導入クリーニングの効果が確認された。また、(b)cleaning with H と(c)epitaxy with H の比較より原子状水素を導入による GaN 結晶成長では、結晶の光学特性の改善効果を発光強度、半値幅の両面から確認した。

一般に原子状水素を成長中に導入して結晶の光学特性が改善された場合には、結晶品質が改善された場合と、非発光中心を水素がパッシベートした場合の2つのケースを考慮する必要がある。図 5-10において確認された光学特性の改善が、この2つのうちのどちらに該当するかの検討を行うこととした。

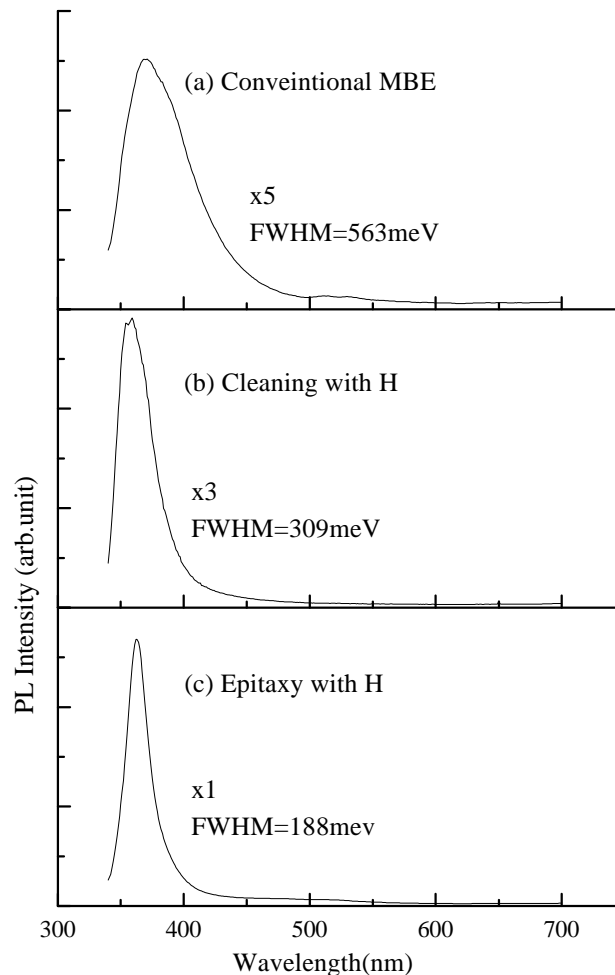


図 5-10 77K における as-grown GaN の光学特性

水素パッシベートによる光学特性の改善の場合は、水素をアニールにより脱離させることにより、光学特性の劣化(パッシベートされた準位の再活性化)が確認される。このため、成長室に水素を導入した図 5-10の(b) cleaning with H, (c) epitaxy with H について、水素が脱離する窒素雰囲気中で 900 , 20 分間のアニール<sup>3</sup>を行い、再び 77K で PL 測定を行った。

アニール後の PL 計測結果は図 5-11であり、(a)cleaning with H, (b)epitaxy with H である。原料に水素を含むアンモニアソースの MBE による GaN 成長膜への Rapid Thermal Annealing の報告<sup>4</sup>では、900 , 20 秒で 550nm 近傍の深い準位が再活性化されたことが報告されているが、cleaning with H, epitaxy with H ともアニールの前と比較して、光学特性はほぼ同等であり、また 550nm 付近の深い準位の再活性化は確認されていない。したがって、結晶性を直接左右するほどには水素が残留(非発光中心を水素がパッシベート)していないことが確認された。

as-grown およびアニール後の PL 測定の検討結果から、光学特性の改善が GaN 結晶の結晶品質の改善に起因するものであると考えられる。

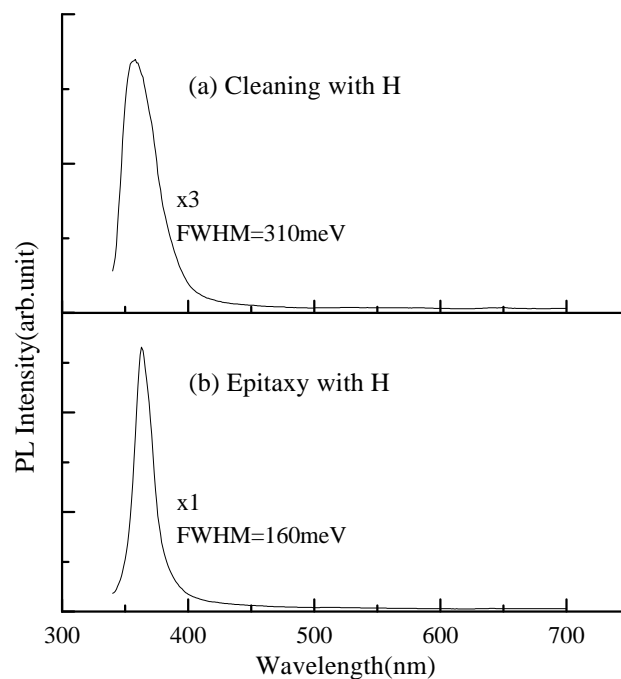


図 5-11 77K におけるアニール後の GaN の光学特性

次に、巨視的で平均的な結晶性の検討を行うため、XRD の  $\omega$  法を用いて、より広い成長条件範囲(N-rich ~ Ga-rich)における原子状水素導入の GaN 結晶成長への効果を検討した。XRD による計測結果を図 5-12に示す。Conventional MBE と epitaxy with H の各成長条件ペアにおいて、検討範囲内のすべての epitaxy with H の結晶が相対的に良好な結晶性であることを確認した。

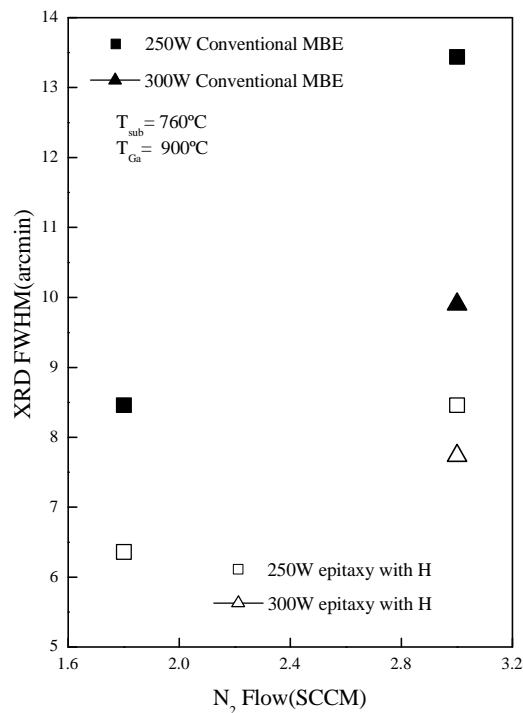


図 5-12 XRD(  $\omega$  )による各種成長条件下の GaN の FWHM

また、原子状水素導入による表面平坦性への効果を AFM により検討した。比較は最適条件下で成長した Conventional MBE(図 5-13), epitaxy with H(図 5-14)を用いて行った。表面ラフネスを示す RMS は、Conventional MBE, epitaxy with H それぞれ 1.645nm, 0.959nm であり、epitaxy with H がより平坦であることを確認した。また、epitaxy with H では六角形のスパイラル成長の痕跡が明瞭に確認され、貫通転位に終端されたステップフロー成長の痕跡であると考えられる。これらの結果は、原子状水素の導入が表面マイグレーションを促進していることを示唆している。

PL, XRD および AFM 測定の検討結果を総合すると、GaN 成長中における原子状水素の導入は、GaN 結晶の品質改善に有効であると考えられる。

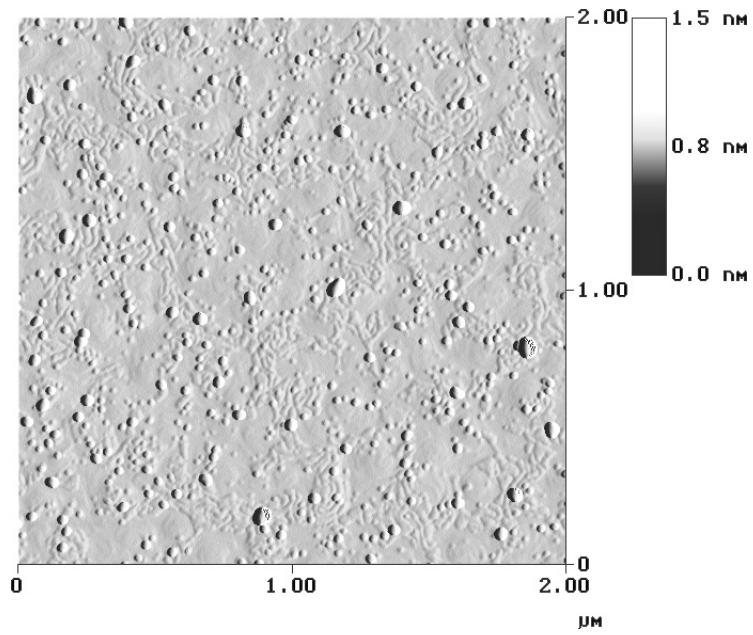


図 5-13 2 μ m × 2 μ m AFM 観察像(Conventional MBE)

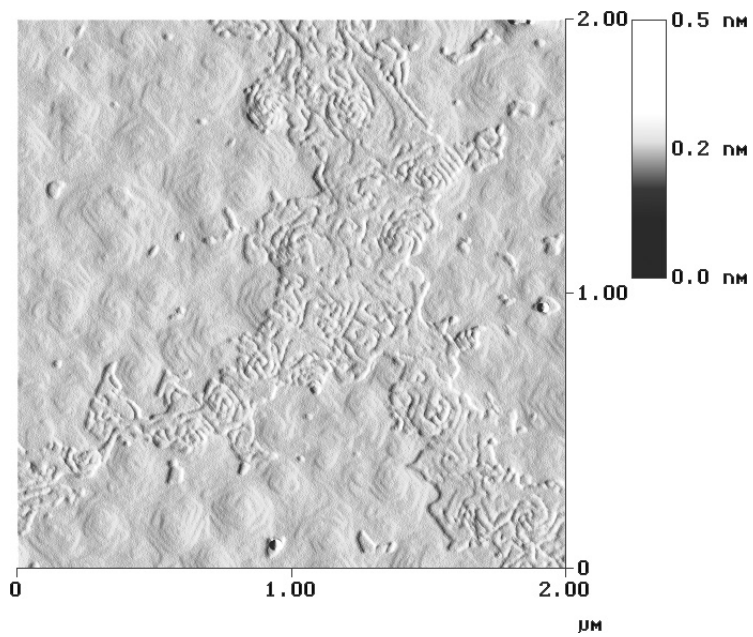


図 5-14 2 μ m × 2 μ m AFM 観察像(epitaxy with H)

#### 5.4. 表面再配列構造への影響

RHEED による GaN 結晶成長中あるいは成長後における表面再配列構造観察は、GaAs 系における研究と比べて未だ不明な点が多いが、極性(Ga, N 面)の判別の 1 つの手段として用いられるように重要な情報を得ることが可能である<sup>5</sup>。このため原子状水素の GaN 成長機構への効果に関する情報を得ることを目的として、表面再配列構造への影響の検討を行った。本検討で用いた成長装置では RF プラズマ源に関わらず N-rich 領域でまれに x2 パターンが観察されるが再現性が低いことおよび、報告済みの既知の情報との比較が容易であることから、最適成長条件(Slightly Ga-rich)より Ga-rich 側の領域を検討に用いることとした。

図 5-15に成長終了後、基板温度が 200 °C での RHEED 観察結果を示す。(a)は、最適の Ga フラックスより 9% Ga-rich の条件であり x3 パターンを示している。(b)は 18% Ga-rich であり、x6 パターンを示している。(a), (b)の再配列構造は Smith らの報告と一致しており、(a) では Ga の ad-layer と ad-atom が存在することが STM により確認されている。(b)についても Ga に起因する再配列構造であることが報告されている<sup>5</sup>。

これらの再配列構造に対して、水素分子、窒素分子、原子状水素( $H_2=0.15$  SCCM, クラッキング効率 0.5%)、原子状水素( $H_2=0.15$  SCCM, クラッキング効率 1.0%)を導入して変化を観察した。その結果、原子状水素( $H_2=0.15$  SCCM, クラッキング効率 1.0%)を導入した場合のみ(c)に示す x5 パターンに再配列構造が変化し、導入を停止するとそれぞれのパターンに復帰した。また、基板温度 100 °C 以下の場合、クラッキング効率 0.5%の原子状水素であっても x5 パターンに変化するとともに、導入を停止しても x5 パターンを維持することを確認した。これらの表面再配列構造の変化を基板温度および成長条件の相図としてまとめると図 5-16となる。

上記の再配列構造変化の基板温度および原子状水素導入量依存性から、再配列構造変化は表面に原子状水素(水素原子)が吸着することにより生じたと考えられる。また、観察された x5 パターンは、元の再配列構造が Ga の配列に起因するものであること、水素原子、窒素原子、Ga 原子の電子線に対する原子散乱因子が原子量に概ね比例することから Ga 原子に起因するものと考えられる。これらの観察結果より、少なくとも基板温度 300 °C までの範囲においては、原子状水素の導入は GaN 表面へ明らかに影響を及ぼすことが確認できた。

しかしながら、GaN 膜の本成長における基板温度の下限は RF プラズマ源が ER-1000 の場合で 600 °C、SVTA 製の場合で 700 °C 程度である。この温度領域では図 5-16からも明らかなように x3, x6 パターンを安定して観察することができない。このため、実際の成長温度領域における原子状水素の導入による再配列構造変化につ

いて再現性のある結果を得ることは困難である。ただし、Ga-rich 条件で成長中に N, Ga の供給を停止して成長中断をした直後であれば 2~3 秒程度の x3, x6 パターン観察は可能である。この場合に、原子状水素を導入していた場合には、(x3, x6) パターンから x5 パターンへの変化が観察されている。この観察結果は、今後より慎重な観察を積み重ねて再現性を確保する必要があるが、成長温度領域においても原子状水素が GaN 成長表面へ影響を与えている可能性を示唆していると考えられる。

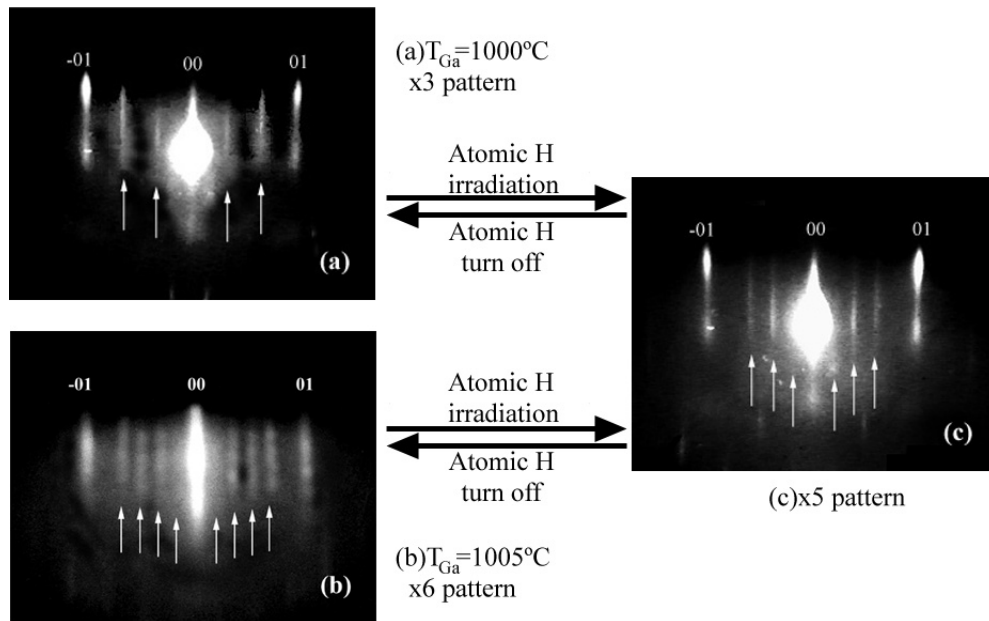


図 5-15 成長終了後 200 nm における(1-100) RHEED パターン

(a) x3 パターン(9% Ga 余剰), (b) x6 パターン(18% Ga 余剰), (c) x5 パターン(原子状水素導入)

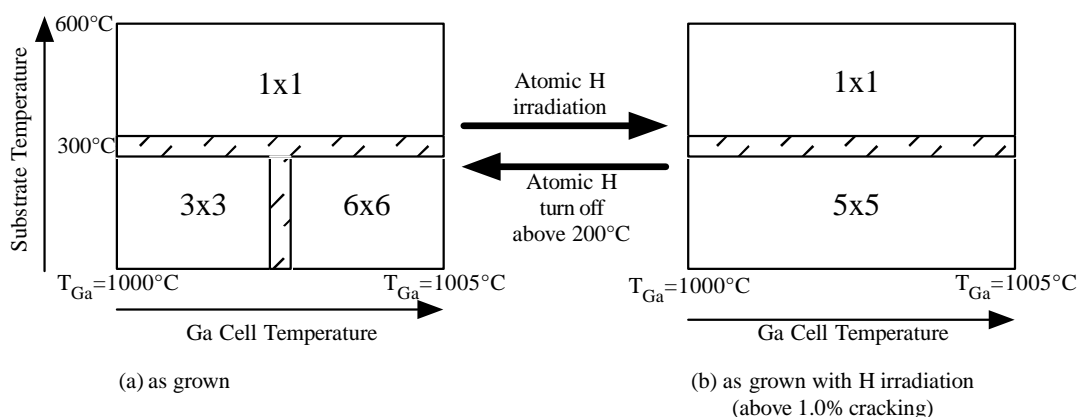


図 5-16 表面再配列構造の成長条件および基板温度依存性に関する相図 (a)

as-grown, (b) as-grown にクラッキング効率 1.0% で原子状水素を導入 (ハッチ領域は混合もしくは遷移中のパターンを示す)

## 5.5. まとめ

GaN 結晶成長における原子状水素の効果を検討した結果、以下の結論を得た。

本検討に用いた RF-MBE においても原子状水素導入による成長速度の増加を確認した。また、成長速度の増加が原子状水素導入により新しく生成された活性窒素種( $\text{NH}_x$ )によるものであることを明らかにした。

原子状水素を GaN 成長中に導入することにより、これまで報告されていない PL による光学特性、XRD による巨視的な結晶性、AFM による表面平坦性の改善効果を確認した。SIMS 等により確認が必要であるが、結晶膜内の残留水素は多くないことが予想される。

AFM 観察結果や、表面再配列構造への影響から原子状水素は成長機構へ直接影響(III 族原子マイグレーションの促進)を与えていることが予想される。この予想は、原子状水素導入による結晶品質改善の実験結果と整合する。

- 
- <sup>1</sup> T. H. Myers, L. S. Hirsch, L. T. Romano, M. R. Richards-Babb: *J. Vac. Sci. & Technol. B.* 16 (1998) 2261
  - <sup>2</sup> P. Hacke P, G. Feuillet, H. Okumura, S. Yoshida: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2507
  - <sup>3</sup> J. M. ZAVADA, R. G. WILSON, C. R. ABERNATHY, S. J. PEARTON: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2724P
  - <sup>4</sup> X. B. Li, D. Z. Sun, J. P. Zhang and M. Y. Kong: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 936
  - <sup>5</sup> A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) L2114