

希土類元素ドーピングによる高品質 GaN 系微傾斜表面の作製と 高密度原子ステップを利用した高機能デバイスの開発

大阪大学 大学院工学研究科 市川修平

Growth Control of Vicinal GaN Surfaces Using Rare-earth Doping Technique
Towards Highly Efficient Optical Devices

Shuhei Ichikawa

Graduate School of Engineering, Osaka University

III-V 族窒化物半導体は、発光ダイオード(LED)やレーザーダイオードなどの光デバイス応用に加えて、次世代の高耐圧・高周波デバイスなど電子デバイス応用も積極的に推進されている。しかしながら、現状のデバイスでは、結晶中の転位密度が 10^9 cm^{-2} 程度と非常に高く、材料本来の高いポテンシャルを活かしきれていない実情にある。

本研究では、窒化物半導体膜中の転位密度低減を目指すうえで、従来の結晶成長面である(0001)面から僅かに微傾斜した表面を有する基板上に GaN の結晶成長を行う。微傾斜基板上的エピタキシャル膜では、転位密度の低減が期待できる一方で、表面が不安定化してステップバンチング現象に伴うマクロステップ表面を生じる。本助成では、微傾斜基板上的窒化物半導体成長時において、希土類元素である Eu を添加することにより成長モードを変異させ、転位密度を低減しつつも成長表面のステップ構造を自在に制御する”表面制御エピタキシー法”の確立を試みた。また、微傾斜基板上窒化物デバイス実現に必要な、pn 伝導度制御を含めた要素技術の確立も目的とした。

III-nitride semiconductors have recently attracted attentions for use in optical and electronic devices. However, the current devices based on GaN and the related alloys cannot perform at their full potential as high as we expected due to the high density of lattice defects in the crystals. In many cases, nitride devices are heteroepitaxially fabricated on different types of materials (sapphire, SiC and Si), and the heteroepitaxial layers have high density of threading dislocations (TDs) due to the large lattice mismatch between substrates and GaN.

In this work, we demonstrate that Eu-doping during the growth of vicinal (0001) GaN can completely eliminate the macrosteps and forms high density of atomic steps on the surface. On the other hand, we also find that growth on vicinal surfaces effectively reduces TDs. Thus, we try to realize surface-control epitaxy on vicinal substrates keeping the crystal quality and smooth surfaces. Towards device fabrication, we also investigate p- and n-type doping on vicinal (0001) GaN.

1. はじめに

窒化ガリウム(GaN)をはじめとした III-V 族窒化物半導体は、発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)などの光デバイス応用¹⁾に加えて、近年ではSiに代わる次世代の高耐圧・高周波デバイスなど電子デバイス応用も積極的に推進されている²⁾。しかしながら、発光デバイスでは内部電界の影響や結晶性の悪化により緑色から長波長領域での発光効率が低いこと³⁾、電子デバイスでは欠陥準位への電子捕獲によって形成される電界が出力電流を低下させる等、課題が山積しており、材料本来の高いポテンシャルを活かしきれていない実情にある。窒化物半導体デバイスの特性改善に向けて大きな障害の一つとなっているのは、他材料と比較しても桁違いに高い結晶欠陥密度(とくに転位密度)である。現行の窒化物半導体デバイスは、光デバイスではサファイア基板、横型高電子移動度トランジスタ等ではSiCやSi基板など、異種基板上に作製されることが多いが、基板とエピタキシャル膜の間の格子不整合度が大きいことから、ヘテロエピタキシャル膜中には 10^9 cm^{-2} 程度の高密度の転位が発生する⁴⁾。これら転位の発生に伴って各種デバイス特性が著しく劣化することが指摘されている。本研究では、窒化物半導体膜中の転位密度低減を目指すうえで、従来の結晶成長面である(0001)面から僅かに微傾斜した表面を有する基板上に結晶成長を行う手法を採用する。微傾斜基板上のエピタキシャル膜では、転位密度の低減が期待できる⁵⁾一方で、表面に形成される原子ステップの間隔が極端に短くなるために、表面が不安定化してステップバンチング現象を生じる⁶⁾。結果として表面には巨大なマクロステップ構造が形成される(図1)。このマクロステップは、ステップ端での不純物濃度の差異や混晶組成の不均一性を誘起することから⁷⁾、デバイス特性を劣化させることが報告されており、微傾斜基板上のデバイス作製の進捗を妨げてきた。さらに表面に形成される巨大なマクロステップは、電子デバイスにおける電界集中箇所となり得ることから、破壊電界の低下を招くことも懸念されている。本研究では、微傾斜基板上の窒化物半導体エピタキシャル成長において、転位密度を低減しつつ、表面にマクロステップを形成しない新奇結晶成長手法を見出すことを目的とした。

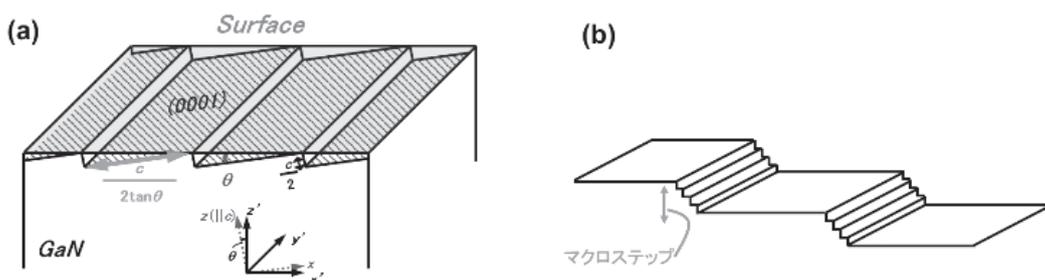


図1:(a) 表面の原子ステップ構造 (b) ステップバンチングによるマクロステップ形成。

2. 微傾斜基板上低転位GaN表面ステップ制御エピタキシー

(0001)から m 軸方向に 1° オフを有する微傾斜サファイア基板上に、有機金属気相成長法(MOVPE)によりアンドープのGaN (ud-GaN)を $7.6 \mu\text{m}$ 成長した。表面の光学顕微鏡像を図2(a)に示す。図より、微傾斜基板上のGaN表面にはステップバンチングにより生じた巨大なマクロステップが観察されることが分かる。これは上述の通り、微傾斜基板上成長に伴う表面の不安定化によるものである。つづいて、同基板上にud-GaNを $2 \mu\text{m}$ 程度成長し、Eu添加GaN(GaN:Eu)層を 40 nm 成長後、キャップ層として再度同条件で

ud-GaN 層を 5 μm 成長した試料を作製した。ud-GaN の成長中の試料に対する、波長 633 nm のレーザー照射下における反射率のその場観察結果を図 3 に示す。図中の青色・赤色実線は GaN:Eu 層を有する試料、破線は ud-GaN のみを成長した際の結果である。図より、初期の ud-GaN 成長時において、微傾斜基板上的成長では、オフ角を有さない on-axis 基板上的試料よりも平均的な反射率が低いことが分かる。これは微傾斜表面に形成されたマクロステップに起因して反射率が低下しているためと考えられる。一方で、GaN:Eu 層成長中において、微傾斜基板上的試料の反射率が急激に改善していることが分かる。さらに ud-GaN 層を 5 μm 成長後に観察した、微傾斜基板上 GaN 表面の光学顕微鏡像を図 2 (b) に示す。Eu 添加中間層を導入することによって、表面に形成される巨大なマクロステップが解消され、原子レベルで平坦な表面を有する ud-GaN 層が成長できていることが分かる。原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察により、マクロステップ除去後の平坦な表面には原子ステップが高密度に形成されていることを確認した。

Eu 添加中間層導入に伴う成長表面の改質は、ステップバンチングを促進する駆動力となる「過度なステップフロー成長」が、Eu 添加によって抑制されたためであると考えている。実際に、Eu 添加直後の表面観察では、スパイラル成長様式が観察され、ステップフロー成長を打ち消す効果が観測された。また、Eu 添加層上部の ud-GaN 層では、サファイア基板上 GaN 層において一般に観測される面内圧縮歪が緩和されていることも本研究によって明らかになった。このことは、Eu 添加層が、成長様式の変化に加えて、歪の緩衝層としての役割も果たしている事を示している。他材料系においても、成長膜中での歪はマクロステップ形成を促進することが指摘されており、Eu 添加層導入による歪緩衝効果が、その後の持続的な平坦表面実現の一因となったものと考えている。

作製した微傾斜基板上的 GaN 膜について X 線回折測定を行い、転位密度の定量を行った。主要な刃状転位密度を反映する、非対称面 (10-12) ω スキャンの半値全幅は、従来の on-axis 基板上的 ud-GaN 膜、微傾斜基板上的 ud-GaN 膜、Eu 添加中間層を挿入した後の微傾斜基板上 ud-GaN 膜において、それぞれ 353, 267, 257 arcsec であり、微傾斜基板上的 GaN では転位密度の低減効果が示唆された。従来の on-axis 基板上的では $1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった転位密度は、Eu 添加中間層導入後の平坦な微傾斜基板上 ud-GaN において $4.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ にまで低減されていることが見積もられた。このことから、微傾斜基板上成長における Eu 添加中間層の導入が、結晶品質と表面平坦性のトレードオフの打開策となりえることを明らかにした。

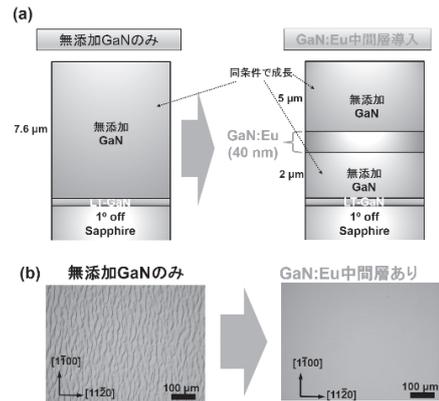


図 2: (a) Eu 添加中間層を導入した試料構造。(b) Eu 添加中間層の導入によるマクロステップ除去前後の最表面 GaN の光学顕微鏡像。

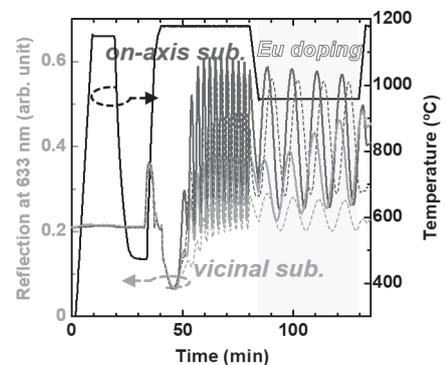


図 3: 赤色レーザー (633 nm) を用いた成長表面その場観察用反射率モニタ。

3. マクロステップフリー表面を維持した伝導度制御

上述のように、特異なドーパントである希土類元素を添加することで、希土類添加層が発光層としてだけでなく、GaNの成長様式を変化させ、さらにその上部の内包歪を大きく低減することを見出した。つづく取り組みとして、マクロステップフリーな平坦表面を維持しつつn・p伝導度制御にむけた不純物ドーピングを試みた。

1°オフのサファイア基板上的GaN成長において、Eu添加層の導入によりGaN表面のマクロステップを解消し、平坦表面を実現した後に、Si添加($\sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) GaN薄膜を成長した。得られたn型GaN表面の光学顕微鏡像を図4に示す。図より、Si添加によりV-shapeステップ構造を有する新たなマクロステップが生成することが明らかになった。二次イオン質量分析(SIMS)による不純物濃度評価からSi濃度やその他不純物濃度に大きな差異が見られなかったことから、上記V-shape型のステップバンチング現象は、不純物の過剰取り込み等によるものでなく、Si不純物がGaN成長に対してステップピン止め効果を有するために生じたものであると考えられる。一方で、マクロステップを有するGaN上にSi添加を行った際には、ステップピン止め効果による新たなラフニングは生じず、通常のマクロステップ表面を維持した成長が進行することが明らかになった。このことは、同じオフ角を有する基板上的成長であっても、ステップ高さ・密度によって不純物取り込み時の成長挙動が異なることを意味しており、マクロステップを除去した後の高密度原子ステップはより強いステップピン止め効果を受けることを示している。on-axis (0001) 基板上 GaN 成長の Si 重添加時においては、表面ラフニングの抑制に Al の微量添加が有用であることが報告されている。そこで、本研究の微傾斜 GaN 膜の Si 添加時においても Al 微量添加を行い、 $\text{n-Al}_{0.009}\text{Ga}_{0.991}\text{N}$ 層を成長することで、Si 不純物によるステップピン止め効果の抑制を試みた。成長後の光学顕微鏡像と AFM 像を図5に示す。図より、V-shape 型のステップバンチングの生成が完全に抑制され、原子ステップを維持した成長表面が試料全域で実現されていることが分かる。つまり、マクロステップ除去後の高密度原子ステップを有する試料において、Si のステップピン止め効果を抑制し、マクロステップフリーの n 型層を作製するためには、微量 Al 共添加が有用であることが明らかになった。またホール効果測定により、電子濃度 10^{19} cm^{-3} が得られていることを確認し、マクロステップフリー表面を維持したまま十分な n 型伝導制御が実現できることを見出した。一方、Mg 添加による p 型伝導度制御時には、マクロステップフリー表面の維持が極めて容易であることも明らかになった。これらの結果から、これまで未実現であったマクロステップフリーの微傾斜基板上 GaN バイポーラデバイスの作製が可能であることを明示する結果が得られたといえる。

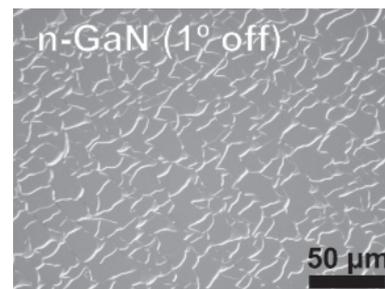


図4: マクロステップ除去後のSi添加GaN成長時における表面光学顕微鏡像。

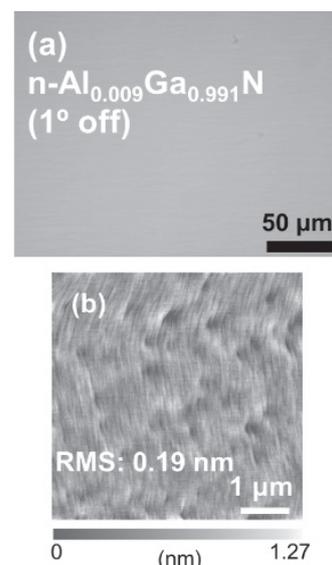


図5: 高密度原子ステップを維持した微傾斜基板上Si添加 $\text{Al}_{0.009}\text{Ga}_{0.991}\text{N}$ の(a)光学顕微鏡像と(b)AFM像。

4. まとめ

本助成を通じて、窒化物半導体の有機金属気相成長時において、微傾斜基板と希土類元素の添加を利用することで、表面のステップ構造を自在に制御できることを見出した。また、Eu 添加中間層を導入した後に成長した ud-GaN 薄膜中の転位密度は、従来の on-axis 基板上の結晶成長時に比べて約 1/3 にまで低減されることが明らかになった。このことは、微傾斜基板上成長における Eu 添加中間層の導入が、「結晶品質と表面平坦性のトレードオフの打開策」となりえることを示す結果である。また、一度マクロステップを除去した GaN 膜の平坦性を維持しつつ Si ドーピングによる n 型伝動を実現するためには、Al の微量共添加が有用であることを見出し、マクロステップフリーの微傾斜基板上 GaN バイポーラデバイスの作製が可能であることを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。末筆ながら、本研究に助成を頂きました日本板硝子材料工学助成会に改めて御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 354002 (2010).
- 2) E. A. Jones, F. F. Wang, and D. Costinett, *IEEE J. Emerg. Sel.*, 4, 707 (2016).
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L797 (1995).
- 4) S. Keller, G. Parish, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2665 (2000).
- 5) X. Q. Shen, H. Matsuhata, H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 021912 (2005).
- 6) P. Su, H. Liu, S. Wang, Z. Wu, R. Liu, and F. A. Ponce, *J. Appl. Phys.*, 128, 055301 (2020).
- 7) H. Fujikura, K. Hayashi, F. Horikiri, Y. Narita, T. Konno, T. Yoshida, H. Ohta, and T. Mishima, *Appl. Phys. Express*, 11, 045502 (2018).