Si 基板上 GaN の PL スペクトルへの熱処理効果 Effect of rapid thermal annealing on PL spectra of a GaN grown on Si substrate

澤木宣彦[†]、小林宙主[†]、神谷俊輝[†]、亀井亮吾[†](愛知工業大学) 入江将嗣^{††}、本田善央^{††}、天野 浩^{††}(名古屋大学) 安 亨洙^{†††}(韓国海洋大学)
N. Sawaki[†], H. Kobayashi[†], T. Kamiya[†], R. Kamei[†], M. Irie^{††}, Y. Honda^{††}, H. Amano^{††}, and H.S. Ahn^{†††}

Abstract The behavior of photoluminescence spectra under rapid thermal annealing (RTA) was investigated in a GaN epilayer grown on a (111)Si. High optical quality of the GaN layer had been achieved by using an In doped AlN nucleation layer and a low temperature grown AlInN buffer layer; a high band edge emission and low intensities of mid-gap emissions. It was found that the green and yellow emission bands are not influenced much by the RTA up to 700°C, while the blue emission band at 450nm is enhanced by RTA at temperatures higher than 500°C. The possible origin and mechanism of the enhancement were discussed in terms of un-intentionally doped hydrogen.

1. 緒言

地球環境保全のための再生可能エネルギーの利用ならび に省エネルギー技術の開拓が喫緊の課題として取り上げら れて久しい。窒化ガリウム(GaN)はその開発当初はフル カラー固体表示装置開発の中で青色LEDのためのワイドギ ャップ半導体材料として研究が始められたが、ワイドギャ ップであること、電子移動度が比較的高いことなどの理由 から、高温度でも動作する電子デバイスへの応用が進めら れるようになった。特に、携帯基地局のスイッチング素子 や、電車、自動車などの輸送機器における機器制御装置用 スイッチングデバイスとしてのFET開発が進み、すでに一 部実用化が達成されている。

開発された電子デバイスの動作は従来から用いられてきた Si に比べて遜色ないばかりか、それ以上の性能(高周波数、高電圧、大電流のほか低いスイッチング損失など)が確認され、21世紀の省エネルギーを推進するデバイス用材料として期待が膨らんでいる。

* 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)
 * * 名古屋大学 未来材料・システム研究所(名古屋市)
 * * * * * * 韓国海洋大学校 工科大学 (韓国 釜山市)

このような中での課題はその信頼性確保である。電力デ バイスではスイッチングロスによる活性層の温度上昇があ り、その熱放散が大きな課題となってきたが、GaNの絶縁 破壊電界がSiより優れているため膜厚が薄く出来ることが 有利に働いているものの、ヘテロ構造における熱膨張係数 差が誘起する熱歪みの影響は無視できないと考えられる。 しかし、この点に関する研究は殆ど為されておらず喫緊の 課題と言える。本研究では、電力デバイス用として広く開 発が進められているSi基板上に作製されたGaNエピタキシ ャル膜の熱耐性を評価するため、高温度での熱処理により 光学特性がどの様に変化するかを調べた。

GaN/Si の最大の特長は、極めて高品質で大きな面積を有 する Si 基板が安価で入手できることにあり電子デバイスの プロセスコストを大幅に低減できることにある。しかし、 GaN は六方晶であるのに対して Si が立方晶であることから 典型的なヘテロ構造を形成し、その熱膨張係数差も大きい ため、動作時の発熱に伴う熱歪みは従来型の Si モノリシッ ク素子とは比較にならないほど深刻な問題を提起する可能 性がある。従来、GaN はその物理的・化学的安定性故に、 堅牢で高温動作が可能な電子デバイスが出来るとされ、開 発されたデバイスはその期待に沿ったものとなっている。 このことは、材料に極めて高密度の線欠陥があるにもかか わらず高効率青色 LED が実用化された経緯と類似してい る。さしあたっては大きな課題にはならないとも期待され るが、光デバイスの高性能化・高機能化の過程で線欠陥が やがて大きな課題となったのと同じように、開発の進展に 伴って、電子デバイスでは熱歪みがその信頼性に関して直 面する大きな課題になる可能性がある。

2. 実験の方法

2.1 試料の作製

立方晶シリコン基板上にウルツ鉱構造の GaN を直接エ ピタキシャル成長することは出来ない。また、GaN と Si とは高温でよく反応し GaSiN 混合物を生成するため、 1000℃程度の成長温度で安定的に GaN をエピタキシャル 成長させるためには緩衝層の挿入が必要である。緩衝層と しては、AIN 薄膜と AlGaN あるいは GaN 薄膜との多層膜 などが提案され、シリコン基板との熱膨張係数差によるク ラッキング防止効果を含めた広汎な研究が進められてきた [1,2]。多層膜形成はプロセスコストが嵩み Si 基板を用いる ことによるコスト削減を帳消しにするため、簡易な緩衝層 の開発が望まれてきた。我々は、Ga元素を含まない AlInN 混晶を緩衝層として用いることで高品質な GaN エピタキ シャル膜が得られることを見いだしてきた[3]。本研究では この手法で作製されたエピタキシャル膜の光学特性を評価 した。エピタキシャル成長は名古屋大学大学院工学研究科 クリーンルームで行った。

成長前に、まず Si 基板最表面に TMA を吹きつけ、更に 窒素ガスを供給することにより薄い AIN 膜を形成した。そ の際、原料ガスに TMI を混合することで、成長核形成層は In 添加 AIN 層とした。その上に低温で AlInN 緩衝膜を形成 し、最後に 0.5~1.0µm の GaN 成長層を形成した。本報告 で用いた試料は、In 添加 AIN 核形成層の成長温度は 1220℃、TMI 供給モル濃度 97.9µm/min である。その後の AlInN 緩衝層は 720℃で形成し膜厚は約 50nm 、GaN 成長 層は約 500nm である。GaN 成長層には意図的な不純物ドー ピングは行っていないが、n 型伝導を示した。これは、成 長雰囲気から酸素(O) あるいは珪素(Si) がドープされ たためと思われる。

2.2 熱処理の方法

GaN は真空中あるいは水素中で高温に晒すと最表面から 窒素が抜け、表面荒れが起こることが知られている。その ため、本実験では熱処理は窒素雰囲気中で行うこととし、 さらに完全を期すために、サファイア基板上に成長された GaN テンプレートで試料をサンドイッチ状に挟み込むこと で、熱処理中の試料最表面の窒素圧を確保した。

熱処理は、急速加熱処理(RTA)法を行うため、赤外線 ゴールドイメージ炉(アルバック、RHL-E45)を用い、200℃ から700℃の種々の温度プログラムでの熱処理を行いPLス ペクトルの変化を見ることとした。昇温速度は毎秒10℃で、 室温から600℃までに1分程度を要した。冷却は窒素ガス雰 囲気で自然冷却としたため冷却速度は毎秒1℃程度となり、 600℃から400℃までに約3分半を要した。ここで、400℃を 基準にしたのは、後で議論するように、400℃以下の温度で はPLスペクトルの変化は検知できず、500℃以上で変化が 見られたことから、熱歪みの効果は500℃以上の温度が必要 であると予想されたためである。

図1に熱処理による表面モフォロジーの変化を見た走査 電子顕微鏡(SEM)像を示した。As grown 試料と700℃で 60分熱処理した試料とで僅かにピットの増大が見られるも のの、表面形状は殆ど変化しておらず、この手法で適切な 熱処理が行われていると判断された。



Fig.1. SEM images of sample surface, (a) As grown sample, (b) Annealed sample at 700°C for 60 min. The scale bar is 100µm.

2.3 PL スペクトル測定

PL 評価は顕微紫外可視近赤外分光光度計(日本分光 NRS-5100PL)を用いた。この装置は、励起光として He-Cd レーザ(金門 IK3201)を用い、顕微鏡対物レンズを通し て励起光を試料表面に照射することを可能にしており、一 般的に用いられている PL 測定装置に比べて高い励起強度 を得ることが出来るという特徴がある。PL スペクトルは分 光器を経て CCD 検知器で計測した。スペクトルから、バ ンド端発光のほか深い準位を介する発光スペクトルの詳細 を評価した。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果

3.1 PL スペクトルの励起強度依存性

図2に典型的な PL スペクトルを示す。励起光度は 1.8kW/cm² から、減衰フィルターを挿入することでその強 度を減少させた。365nm の強い発光はバンド端発光で、そ のスペクトル形状は励起強度によらず一定で、試料温度は 測定中に上昇していないことを示している。長波長側には バンド端発光より弱い複数の発光ピークが見られる。これ らのピークは、バンドギャップ内に形成された深い準位を 介する発光である[4]。この試料の PL スペクトルの特徴は、 バンド端発光強度が深い準位による発光強度より2~3桁 強いことにある。このことは、本試料の光学的特性が非常 に優れていることを示すもので、深い準位の密度が低いこ とを示唆している。



Fig.2. PL spectra of GaN at different excitation intensities



Fig.3. PL peak intensity as a function of the excitation intensity

各発光ピークの特性を評価するため、励起強度に対する 発光ピーク強度を図3にプロットした。各ピークの形状は 励起強度により変化していないため、このプロットは各発 光ピークの総発光強度に対応していると考えられる。いず れもグラフは直線で近似できることから、発光強度(Ipr)は 励起強度(Iex)に対して Iex^βのように冪乗で表すことが出 来ることがわかる。βの値は、図に示したバンド端発光について1.72、GL(緑色発光帯)とYL(黄色発光帯)に対しては、それぞれ、1.18と1.15である。このことから、バンド端発光は伝導帯端と価電子帯端間の電子遷移によるものが支配的であるのに対して、GLとYLは伝導帯端と深い準位を介する電子遷移が支配的であると結論できる。このGLとYLは、我々のこれまでの研究から、試料の作製方法によらず普遍的に見いだされる信号であることから、真性欠陥によるものであり、ここではGa空孔が関係していると考えられる[4]。

ところで、図2では、420~450nmに別のピークがあるこ とが見て取れる。これは青色発光帯(BL)と呼ばれ、研究 者によってそのピーク波長や強度が異なり、その起源が現 在も議論の対象となっている発光帯である。この発光帯は 炭素などの不純物をドープすると強くなることが共通の認 識となっているが、前記電子デバイスでは、素子間分離等 のため半絶縁性層を構成する手段として炭素ドープが多用 されており、この発光帯の挙動は、電子デバイス作製にも 重要な要因となると予想される。

3.2 熱処理効果

試料を熱処理炉にいれ、200℃~700℃の種々の温度で10 分間の熱処理を行い、PL スペクトルの変化を調べた。400℃ 以下の温度では変化は見られなかったが、500℃以上の温度 で変化が確認された。図4にその結果を示した。ここで、 発光スペクトルはバンド端発光ピークの値で規格化してい る。それは、図1で示したように熱処理プロセスで試料表 面が僅かに変化するため、発光強度が僅かに弱くなる傾向 があったためである。図4で明らかなようにバンド端発光 のスペクトル変化はなく、700℃までの熱処理で結晶品質に 大きな変化がないことが分かる。図で明らかなように、BL 帯には顕著な変化が見られるものの、GL 帯ならびに YL 帯 の変化は認められない。



Fig.4. PL spectra after RTA at different temperatures

次に、700℃で熱処理時間を変えてその影響を調べた。図 5に示したように、熱処理時間が長いほどその変化が大き くなるものの、10分から60分と時間を6倍に延ばしても 効果はそれに比例して増大しないことが分かる。このこと は、BL帯への効果は、熱処理温度とその時間ではなく、熱 処理温度とその昇温あるいは冷却プロセスが主な要因であ ることを示唆している。



Fig.5. PL spectra after RTA at 700°C for different time

図4と図5で示したように、500℃以上の熱処理でGLと YL帯の発光には変化が認められないものの、BL帯は強度 変化と共にスペクトル形状も変化することが分かった。ス ペクトルの変化についてはAs grown 試料ではBL帯のピー クが425nmにあるのに対して、熱処理後はそのピークが450 にシフトしているように見える。そのスペクトルはブロー ドであるが、詳細に比べるとこの変化はシフトではなく、 450nmにあったピークが増強されているとの解釈が妥当で あると分かる。即ち、熱処理では425nmのピークに大きな 変化はなく、450nmのピークが増強されたと解釈される。 ただし、このスペクトルの変化範囲は400~500nmにまでお よんでおり、450nmの発光はややブロードな発光帯である ことが予想される。

類似のブロードな発光帯の「ピークシフト」は黄色帯(YL) でも見いだされている。Reshchikov ら[5]は、HVPE 法で作 製された試料についてブロードな黄色帯の PL ピークが励 起強度によって変化する現象を見いだし、この発光帯が二 つの独立な発光帯の合成であるとの仮定に立ち、データフ ィッティングの方法で二つのピーク波長を決定した。その 相対強度が励起強度により変化することにより見かけ上の ピークシフトがあるとの結論を得ている。このような手法 によらなければ議論出来ないほど深い準位からの発光帯が ブロードな理由は、複合欠陥内の準位が強い局在性を有す るため、その遷移が格子振動との強い相互作用を含みスト ークスシフトが大きいためと解釈されている[6]。これに比 して、図2に示した我々の高品質試料のデータは YL 帯も GL 帯も発光ピークの半値幅はバンド端発光の半値幅と同 程度で、極めて狭い発光帯であると言える。このことは、 これらの発光が複合欠陥の深い準位内での遷移ではなく、 伝導帯か価電子帯と深い単一準位間の遷移という解釈の方 がスペクトルを説明しやすい。図2の励起強度依存性で、 YL と GL の発光強度が励起強度とほぼ比例関係にある(□ の値がほぼ1である)ことがそれを裏付けている。

図4と5に見られる青色帯のスペクトルはややブロード で、従来報告されてきたものと類似しているが、データフ ィッティング作業を施すまでもなく、二つのピークがある ことが明瞭であり、As grown 試料では 425nm の発光体が主 体的であるが、熱処理によって 450nm にある別の発光帯が 増強されたと解釈するのが妥当である。

以上の実験結果の要点(新しく見いだされた点)は、 「700℃までの熱処理では、バンド端発光、緑色帯発光、並 びに黄色帯発光には変化が見いだせないが、青色発光帯に ある 450nm をピークとするややブロードな発光帯の強度が 増強される」ということになる。

4. 討論: BL 発光の起源

不純物を意図的にドープしない条件で成長した MOVPE GaN エピタキシャル膜には、成長雰囲気に含まれる炭素 C、 水素 H が大量に添加される。また、実験室や原料に微量に 存在する酸素 O、珪素 Si や亜鉛 Zn が意図せず添加される ことがある。我々が試験している試料とほぼ同一の条件で 作製された試料の SIMS 分析によれば、酸素、水素、珪素、 炭素がいずれも 10¹⁷cm⁻³ 程度もの高濃度で含まれているこ とが分かっている。前項で示した試験試料にも、同程度の 不純物が意図せずドープされていると考えられる。

一方で、不純物を介する発光帯の内、BL帯、GL帯とYL 帯については、その起源に関する膨大な研究が行われてき た。研究者によって発光波長が異なり、それぞれが異なる モデルを提案してきた[5~8]。従来の研究では、比較的純度 の悪い試料、あるいは欠陥の多い試料についての研究が多 く、さらに PL スペクトルの測定において、弱励起が用いら れてきた。そのため、BL、GL、YL 共に発光スペクトルは ブロードで、ピーク波長はフィッティングにより決定する などの措置がとられることが多く、そのエネルギー決定に は曖昧さが残されてきた。さらに、いずれも深い準位を介 する発光であるため、ストークスシフトが大きく、理論的 な解析結果との比較には不確定要素を取り除くことが出来 ないという欠点があった。

我々は、純度がよく欠陥も少ない試料を用い、顕微 PL 装

置を用いて強励起によるスペクトルを評価する手法を採る ことで従来法では見えなかった狭いスペクトル有する GL 帯とYL帯を見いだすことに成功している[4]。本研究でも、 我々はこの手法を用いてピーク波長を正確に決定すること が出来た。その結果によれば、図2~5に見える GL 帯と YL帯は、外来不純物によるものではなく真性欠陥によるも のであること、特にYL帯は伝導帯から Ga 空孔が作る深い アクセプタ準位への遷移であると結論できる。図4と5で、 熱処理によってこのピークが変化しなかったことは、Ga 空 孔の密度が 700℃までの熱処理では変化しないことを示唆 している。Ga 空孔は GaN 結晶に多く見られる貫通転位の生 成とも深い関係があるとされ、この結果は、貫通転位が熱 歪みに対して耐性が強いことを示唆している。

BL 帯の起源については諸説あり定まっていないのが現 状である。1970年代の GaN 研究開始当初に提案されたモデ ルは、Ga サイトに入った炭素によるドナー準位とNサイト に入った炭素によるアクセプター準位とのドナー・アクセ プタ対 (DAP)発光である[9]。当時は結晶品質が十分でな く、追試によっても明らかな証左を得ることは難しかった。 1986年のバッファ層効果の発見[10]により高品質膜が得ら れるようになって研究は格段の進展を見ることとなり、炭 素ドープ実験が行われ、前記モデルが受け入れられるかに 見えた[7]。しかし、その後、発展した熱力学的考察で、炭 素が Ga サイトと N サイトに同時に導入されることが不合 理であるとの指摘があり、疑問符がつけられた[6]。さらに 次に述べる状態関数法 (DFT)という量子化学的な計算結 果と発光ピーク値が一致しないことがわかり、再び議論の 対象となっている。

最新の弱励起実験結果とDFTモデルによる計算結果では 大きく分類して次の3つのピークが予想されている。

(i) 窒素サイトにドープされた炭素と水素との複合欠陥 による 456nm (2.72eV)のピーク[11]。このモデルでは中性 の C-H 複合欠陥が 3.5eV の励起エネルギーで上準位に励起 され、格子緩和を伴って最低エネルギーに緩和した後、 2.72eV の青色発光を伴って基底準位に縦緩和し、追って格 子緩和により基底準位の最低エネルギーにもどるとしてい る。励起は 3.5eV で、本実験の条件を満たしているが、水 素を伴う複合欠陥であり、水素濃度に比例して発光強度が 強くならなければならない。

(ii) 窒素サイトにドープされた炭素と酸素の複合欠陥に水 素が不随したものによる 413nm (3.0eV) のピーク[11]。上 記と類似のモデルで、C-O-H 複合欠陥を想定すると縦緩和 による発光エネルギーが 3.03eV となる。このエネルギーは 炭素ドープ試料で見いだされることがある 413nm の BL2 と 名付けられている青色発光のエネルギー(3.0eV) に近い。 この発光帯も水素を含んでいるため水素濃度に比例して発 光強度が強くなると期待される。

(iii) 窒素サイトにドープされた酸素または Ga サイトに

ドープされた珪素が形成するドナー準位と、意図せずドー プされた亜鉛 Zn が形成するアクセプターとの間の遷移に よる 433nm (2.86eV) 近辺のピーク[12]。

亜鉛は 1970 年台に最初の青色 LED 開発が行われたとき に用いられたアクセプタドーパントである。当時の技術で 得られる GaN 結晶の品質が良くなかったために、ノンドー プの試料は全てn形伝導を示した。 p形伝導を得るための 手段として多くの II 族元素のドーピングが試みられたが失 敗した。亜鉛もそのうちの一つで、唯一高抵抗の試料が安 定的に得られる不純物であった[13]。亜鉛をドープすると青 色発光が得られるものの、その発光波長は 430~500nm の範 囲で亜鉛の濃度により変化し、高濃度ほど波長が長くなる という特徴があった。多くの試料で観察される青色発光の 波長はこの波長範囲に入っている。

我々の試料では、SIMS 分析による炭素、酸素、水素、珪素の濃度が低くないことから、上記 3 つのモデルはいずれ も否定できないが、ピーク波長(エネルギー)の値から類 推するとモデル(iii)の可能性が最も高い。

熱処理等により複合欠陥あるいは不純物に付随した水素 が放出される機構があることは、Mgドープ試料で熱処理等 によりMgに付随した水素が放出されMgの活性化が図られ るという天野・赤崎両氏の発見[14]、中村氏の検証[15]で確 立している。我々の試料には高濃度の水素が含まれている ことから、熱処理による水素の放出を検討する価値がある。 上記モデル(i)と(ii)の場合は、該当する複合欠陥の減少によ り発光ピーク強度が弱くならなければならない。事実、モ デル(ii)のピーク (BL2) は熱処理により弱くなることが見 いだされている[12]。さらに、予想されるピーク波長の値に も若干の違いが見られ、モデル(i)とモデル(ii)では全てを説 明することが出来ない。

他方、モデル(iii)では、もし、水素が亜鉛に付随してアク セプターとしての亜鉛を不活性化しているとの仮定に立つ と、熱処理により水素放出が起こり亜鉛が活性化され、該 当する発光ピークが強くなることが期待され、実験結果と 一致する。

熱処理による亜鉛アクセプタの活性化に関する実験結果の報告はないが、天野氏は電子線照射による活性化を見いだしており[16]、このことは Mgの熱活性化と同じと考えられる。また、亜鉛ドープ試料の PL ピーク波長はドーピング 濃度により 430nm から 500nm の範囲で長波長側にシフトすることが分かっている。本実験で見いだされた 450nm はこの範囲に入っており、矛盾は見いだされない。

5. 結言

Si 基板上に MOVPE 成長させた高品質 GaN の PL スペクトルに対する急速熱処理効果を検討した。試料の室温 PL スペクトルには強いバンド端発光と、それより2~3桁弱い

青色(BL)、緑色(GL)、ならびに黄色(YL)帯に比較 的狭帯域な発光が見いだされた。熱処理実験は窒素雰囲気 中で200~700℃の異なる温度でおこなった。400℃までの熱 処理ではとくに目立った変化は見られなかったが、500℃以 上の熱処理では、青色発光帯にのみ大きな変化が見られた。 黄色帯発光は Ga 空孔が関与する発光とされているが、熱処 理による変化がないことから、この温度範囲では Ga 空孔の 変性が見られないと判断された。他方、450nm にある青色 帯は熱処理により増強された。青色帯発光の起源には諸説 あり定まってないのが現状であるが、複数のモデルから、 水素の関与する亜鉛不純物による発光であると推定され た。

謝辞

本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事 業(S1001033)、愛知工業大学新エネルギー技術開拓拠点、お よび科学研究費補助金(24656019)の支援を受けて行われた。

参考文献

 L.Liu and J.H.Edgar, Material Science and Engineering R37 (20012) 61.

[2] F.Scholz, Semiconductor Science and technology 27 (2012) 024002.

[3] M. Irie, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki,J. Crystal Growth 311 (2009) 2891.

[4] S. Ito, T. Nakagita, N. Sawaki, H-S. Ahn, M. Irie, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 11RC02. [5] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, S. S. Park, and K. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4970.

[6] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 152108.

[7]C. H. Seager, A. F. Eight, J. Yu, and W. Götz, J. Appl. Phys. 92 (2002) 6553.

[8] A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 151902.

[9] T. Ogino and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2395.

[10] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, App. Phys. Lett. 48 (1986) 353.

[11] D.O. Demchenko, I.C. Diallo, and M.A. Reshchikov, J. Appl. Phys. 119 (2016) 035702.

[12] D.O. Demchenko and M.A. Reshchikov, Phys. Rev. B88 (2013) 115204.

[13] M. Ilegems, R. Dingle, and R.A. Logan, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3797.

[14] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2112.

[15] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L139.

[16] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki,K. Ikeda and Y. Ishii, J. Luminescence 40/41 (1988) 121.