

極薄 SOI 上の GaN 膜の成長の研究

北陸先端大・マテリアルサイエンス研究科 高村（山田） 由起子

東北大・金 研 藤 川 安 仁、 櫻 井 利 夫

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) 及び GaN 系窒化物半導体は、近年、青色・紫外から白色にまで及ぶ広範囲の発光素子材料として実用化され脚光を浴びているだけではなく、高出力・高周波・耐環境デバイス材料としても大きな期待を集めている。GaN の大型結晶育成が困難であるため、GaN は、サファイアや窒化ケイ素といった比較的高価な単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長されている。これまでは、デバイス特性向上に直結する高品質結晶膜成長のための格子整合性に優れる基板合成の努力が積み重ねられてきたが、一方でより安価で特性の良い成長基板が求められている。その様な背景のもと、シリコン基板上への GaN 膜成長研究が進められているが、これらの研究に用いられているのはほとんどの場合 Si(111)ウェハーであり、実際の半導体デバイスに用いられている Si(001)ではない。Si(001)上への高品質 GaN 膜成長が可能になれば、安価で大面積というだけではなく、既存のシリコンデバイステクノロジーの適用、及び、GaN 素子のシリコンデバイスとのインテグレーションが可能となり、発展性が期待できる。

本研究では、Silicon-on-Insulator(SOI)作製に用いられる Si ウェハー貼り合わせ技術を用いて Si(001)をハンドリングウェハーとした SOI(111)方位変換 SOI を作製したものを利用し、SOI 層を介して Si(001)への GaN(0001)膜成長を試みる。ポイントとなるのは SOI(111)層の厚みである。SOI 層部分を薄くできれば、基板と膜とのミスマッチによる歪みを緩和する効果がより大きくなることが知られているため、SOI(111)層を可能な限り薄くすることが望ましい。しかしながら、シリコン表面を超高真空下で清浄化する際に通常利用する 1000℃を超える温度でのフラッシングは、薄い SOI 層の粒状化を引き起こすことが知られているため、化学的なエッチングや適度な加熱による表面清浄化を行う必要がある。また、GaN 成長時の基板温度と成長条件を適正に保ち、薄い SOI 層を破壊することなくエピタキシャル成長を可能にする必要がある。

2. 研究経過

本研究では、Si(111)層の厚みが 14nm、抵抗率が 13~22Ωcm、ハンドリングウェハーが Si(001)の SOI(111)方位変換 SOI を使用した。GaN(0001)膜の成長、分析には量子表面界面科学研究部門の GaN 専用超高真空分子線エピタキシー-走査プローブ顕微鏡システムを用いた。GaN 膜を成長する前に、極薄 SOI 層表面の酸化膜を取り除く必要があるが、フラッシング法が使用できないため、最近 SOI(001)に関して報告のあった化学的エッチングと超高真空中での Si の堆積による表面清浄化法 (P.P. Zhang *et al.*, Nature 439, 703 (2006)) を参考にした。80℃の塩酸と過酸化水素の混合液 (HCl(35% aq.):H₂O₂(30% aq.):H₂O=4:5:5) 中で 10 分間処理して形成された酸化膜を 5%フッ化水素酸で取り除き、再度同じ混合率の塩酸・過酸化水素混合液で処理して清浄な酸化膜を形成した。化学処理された SOI は直ちに超高真空装置に導入し、600℃で 12 時間加熱する。その後 750℃に保ったまま 3 分間 1ML/min のフラックスで Si を表面に供給し、表面酸化膜を気化して取り除いた。さらに Si(111)-(7x7)構造を安定化させるために 2 分間 800℃に加熱して、GaN 膜基板としての準備が整う。高周波窒素プラズマと Ga セルによる GaN 成長の条件は、我々の Si(111)上の単一極性 GaN 膜成長の経験を活かして条件を定めた (Z. T. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 87, 032110 (2005))。(7x7)構造を示した SOI(111)はまず 700℃に保ったまま、チャンバー中窒素圧力 2x10⁻³Pa、高周波出力 300W の条件で窒化する。その後 GaN 成長のために 750℃に昇温し、プラズマ源の条件を窒素圧力 3x10⁻³Pa、出力 300W とする。単一極性の GaN を成長するために、核生成中の Ga セル温度は窒素リッチな成長条件を実現するために 980℃とする。極性判定には平坦な表面を必要とするため、核生成後の成長時の Ga セル温度は Ga リッチな条件となる 1050℃とする。

3. 研究成果

SOI(111)上の GaN の核生成・成長過程を高速電子線回折 (RHEED) でその場観察した結果、Si(111)を基板とした場合と同じく、六方晶 GaN の核生成と成長が観察された。また成長後の GaN 膜に Ga を堆積して得られる再構成構造を RHEED で観察したところ、窒素極性に由来する構造を示した。Fig.1 に示すように、再構成構造は走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いても観察することが可能であったことから、SOI 層の破断

に由来する GaN 膜の不連続性などの問題はなく、極薄 SOI 層は本研究で用いた成長温度 750℃と窒素プラズマ条件に耐え得たものと考えられる。

なお興味深い結果として、SOI(111)層の清浄表面の STM 像を Fig.2 に示す。酸化膜に挟まれた 14nm 厚の SOI(111)層はキャリアが Si/SiO₂ 界面にトラップされて絶縁性を示すが、超高真空中で酸化膜を取り除き Si(111)特有の(7x7)構造に再構成した SOI 表面は STM 観察に支障のない伝導性を示した。類似の現象については、極薄 SOI(001)-(1x2)表面に関する既報があり、(1x2)構造に起因する価電子帯近傍の表面準位への価電子帯からの電子励起により、バルク中のホール伝導が可能となるのではないかとされている (P.P. Zhang *et al.*, Nature 439, 703 (2006))。一方 Si(111)-(7x7)構造では、表面準位によりフェルミ準位がバンドギャップのほぼ真ん中にピン止めされることが知られているため、極薄 SOI(001)の伝導性を説明するモデルは適用できず、表面準位を介した全く異なった伝導機構を有するものと考えられる。

4. ま と め

薬品処理による清浄酸化膜形成と超高真空中での加熱と Si 堆積を併用した比較的低温度の表面清浄化法を用いることで、Si(001)への極薄 SOI(111)を介した GaN 膜成長が可能となった。結晶性や発光特性、電子特性の評価が今後の課題である。また、本研究により極薄 SOI(111)-(7x7)の特異な伝導性が明らかとなった。伝導機構解明のために、より定量的な測定が待たれる。

5. 発表（投稿）論文

“Silicon on insulator for symmetry-converted growth”, Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 243107.

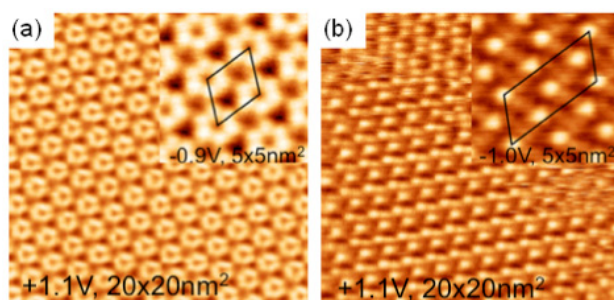


Fig. 1 STM images of GaN grown on ultra-thin symmetry-converted SOI(111) after deposition of Ga at room temperature. The observed (a) (6x6) and (b) c(6x12) are both GaN(000 $\bar{1}$)-related reconstructions.

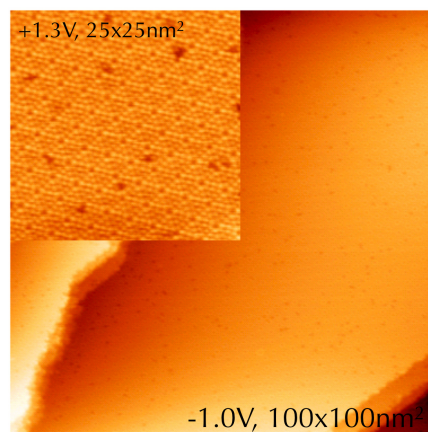


Fig. 2 STM images of Si(111)-(7x7) reconstructed SOI(111).

複合酸化物薄膜の組成変調と格子欠陥制御

東北大・金研 川崎 雅司、 東大・物性研 大西 剛

1. はじめに

近年、遷移金属酸化物をはじめ、様々な酸化物の薄膜において電界誘起の抵抗変化や絶縁材料間界面の金属化など興味深い機能が数多く見出され話題になっている。高融点である酸化物材料の薄膜化には紫外レーザー光を蒸発源に用いた PLD 法が用いられるが、装置の構造や操作が簡便なことも手伝って「酸化物薄膜作製には PLD 法」という認識が定着しつつある。しかしながらここには薄膜品質の再現性という大きな落とし穴があり、その原因究明は蔑ろにされてきた。我々は実験再現性を追求した PLD 装置を構築し、複合酸化物におけるその原因が薄膜組成（カチオン比）のターゲット材料組成からの逸脱に起因し、逸脱の程度は原料ターゲット上で集光されたレーザーのエネルギー密度とスポット面積に支配されていることを突き止めた。逆に言えば、大抵の複合酸化物材料は相平衡状態図では許されない組成逸脱が起きていても、パルス的な原料供給による高い過飽和度と基板からのエピタキシャルストレイン、そして融点に対して非常に低い成長温度という 3 つの非平衡性によって不意にエピタキシャル成長してしまっているといえる。

そこで本研究ではこの非平衡性を制御して「バルクと違って薄膜だからこんなもの」という定説を覆すような試料の作製に挑む。

2. 研究経過

真空プロセスで作製される複合酸化物薄膜の不完全性として、カチオン比以外にもう一つ重要な酸素欠損（カチオン・アニオン比のずれ）という組成逸脱がある。本来酸化状態が安定である酸化物を真空高温下というむしろ強還元雰囲気中で薄膜化すること自体に無理がある訳であるが、大抵の場合にはポストアニールによる酸化プロセスでこの問題はクリアされる。しかしながら、最近ポストアニール無しで作製された試料において興味深い磁気・輸送特性が見出されており、多くの著名な論文では酸素欠損以外の発現メカニズムで解釈されている。そこで現在、この酸素欠損を制御することで報告されている磁気・輸送特性を再現するだけでなくさらにエンハンスさせると共に、本当の発現メカニズムの究明を試みている。

これらの特性は SrTiO_3 基板上のエピタキシャル LaAlO_3 薄膜との界面で観測されているが、筆者は LaAlO_3 でも、またエピタキシャルでもある必要性はないと考え、非晶質の酸素欠損 Al_2O_3 を用いて研究を遂行している。また、この原因は SrTiO_3 基板表面（ Al_2O_3 との界面）から深さ方向に分布する酸素欠損のプロファイルに起因することも突き止めており、このモデルケースとして厚さの薄い高濃度ドナードーパ SrTiO_3 単結晶基板と厚い低濃度ドナードーパ SrTiO_3 単結晶基板を組み合わせた試料の輸送特性を考察している。

3. 研究成果

現行までに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面において金属的導電性に加え $40,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える非常に高い移動度、そして強磁性的な輸送特性を再現できた。また、超低温における輸送特性評価において超伝導も再現できる指針が立っている。また、ドナーのドーパ量と基板厚さの異なる SrTiO_3 単結晶を組み合わせた試料の輸送特性ではドーパ量と厚さの組合せによっては、低温領域における（キャリアのフリーズアウトのような）シートキャリア密度の減少と強磁性的なホール起電力の振る舞いが見事に再現できており、これは酸素欠損の深さ方向のプロファイルと関連づけることができる。

4. ま と め

複合酸化物薄膜の組成変調研究の一環として、酸素欠損した Al_2O_3 薄膜を SrTiO_3 単結晶基板に堆積することで基板表面を局所還元して酸素欠損層を形成した。酸素欠損（電子キャリア）密度の深さ方向のプロファイルは Al_2O_3 薄膜堆積時の酸素分圧とアブレーション条件、そして基板温度で制御できた。これらの試料は現在エピタキシャル $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面で報告されているほとんどの物性を再現できた。

5. 発表（投稿）論文

“Pulsed Laser Deposition : SrTiO_3 導電性の形成と評価” 大西剛、花宮英美、道間健一、Mikk Lippmaa
“ SrTiO_3 の発光” 大西剛、望月圭介、山本博文、藤本英司、角谷正友、Mikk Lippmaa
両、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会