

## 名古屋工業大学・有機金属気相成長技術(大陽日酸) 寄附研究部門の研究活動

Research Activities at Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (TAIYO NIPPON SANSO)  
Funded Research Department in Nagoya Institute of Technology

江川 孝志\*  
EGAWA Takashi

名古屋工業大学・有機金属気相成長技術(大陽日酸)寄附研究部門で行われた研究成果について報告する。量産型 MOCVD 装置 (SR-4000) を用いて大口径基板上に高品質窒化ガリウム系半導体を成長した。寄生反応を制御することにより、4 インチのサファイア基板上に優れた均一性を有する高 Al 組成の AlGa<sub>x</sub>N/GaN HEMT 構造が作製できた。また、4 インチの Si 基板上に低コスト化が期待できる InGa<sub>x</sub>N 量子井戸構造の LED を試作した。これらの技術は、窒化ガリウム系半導体を用いた電子・発光デバイスの生産技術に貢献するものと考えられる。

The results performed at Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (TAIYO NIPPON SANSO) Funded Research Department in Nagoya Institute of Technology are reported. High quality of GaN-based materials has been grown on large-diameter substrates using MOCVD system (SR-4000). Excellent uniformity has been obtained for the AlGa<sub>x</sub>N/GaN HEMT structure with high Al content on 4-inch size sapphire substrate by controlling parasitic reaction. The InGa<sub>x</sub>N quantum well LED has been grown on 4-inch size Si substrate. These technologies may contribute to manufacturing of GaN-based optoelectronic devices.

### 1. はじめに

GaN 系半導体材料は、大きな禁制帯幅、高い絶縁破壊電界、大きな飽和電子速度、比較的高い電子移動度を有することから、高温動作が可能な高耐圧・高周波の電子デバイス及び短波長発光デバイス用材料として注目されており、活発な研究がなされている<sup>1,2)</sup>。GaN 基板が普及していないため、ヘテロエピタキシャル成長(格子定数や熱膨張係数などの物性定数が大きく異なる基板上への結晶成長)技術を用いてサファイア、SiC、Si 基板上に GaN 系デバイスが成長されている<sup>3)</sup>。特に、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN ヘテロ構造の作製により発現する 2 次元電子ガスの密度は、GaAs 系 HEMT エピ基板の数倍以上に達するものであり、こうしたことから従来 GaAs 系 HEMT では成しえなかった高効率・高出力 HEMT デバイスとしての応用が期待されている。Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN ヘテロ界面で発現する高い電子密度は、ピエゾ効果と自発分極効果に起因するものと考

\* 名古屋工業大学 極微デバイス機能システム研究センター 教授

えられており、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 層中の AlN モル分率を増すことでさらに高い電子密度が得られることが実験的・理論的に示されている<sup>4)</sup>。すなわち、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN HEMT の出力をさらに向上するには、高 Al 組成の Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN エピ構造を作製することが有効である。また、GaN 系電子デバイスの実用化を考えるうえで、100 mm 径以上の大口径ウェハ上へのエピ技術が必須になる。高 Al 組成の Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN HEMT エピを実現するためには、トリメチルアルミニウム (TMA) と NH<sub>3</sub> の寄生反応<sup>\*1</sup>を抑制し、大口径ウェハ全面での均一な Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 成長を行うことが大きな課題とな

<sup>\*1</sup> TMA と NH<sub>3</sub> は結合して TMA-NH<sub>3</sub> の附加化合物を形成する。TMA は室温ではダイマーを作っているが NH<sub>3</sub> が近づくと乖離して TMA-NH<sub>3</sub> 附加化合物を形成する。この反応はエネルギー障壁がなく発熱反応である。TMA-NH<sub>3</sub> 同士は小さな活性化エネルギーで遷移状態に励起されて重合して CH<sub>4</sub> が放出される。この反応が気相で次々と起こると粒子状物質が形成され寄生反応として知られている。一旦、粒子が発生すると TMA 以外の有機金属も粒子上に堆積するようになるので気相における原料ガスが消費されてなくなってしまう。

る。

大口径 Si 基板上に高品質発光デバイスが実現できれば、大口径 Si 基板の使用による低コスト化、Si 基板の放熱性を活かしたデバイスの高性能化、Si 電子デバイスと化合物半導体発光デバイスとの集積化（光電子集積回路）等のメリットが考えられる。しかしながら、これまで報告されているほとんど全ての Si 基板上の GaN 系 LED は、AlN または AlGaIn/AlN 中間層を 750°C 程度で成長するという二段階成長法を用いているため、クラックの発生及び表面モフォロジーが悪い、動作電圧及び直列抵抗が高いなどの問題点があった。

寄生反応を制御した MOCVD 装置を用いて大口径基板上に AlGaIn/GaN HEMT 及び InGaIn LED を作製したので、そのエピ膜の特性、デバイス特性について報告する。

## 2. 結晶成長及びプロセス技術

Fig. 1 に示すような横型三層流方式の大型 MOCVD 装置（大陽日酸製 SR-4000）を用いて、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  HEMT 及び InGaIn LED 構造を成長した。Ⅲ族原料としてトリメチルガリウム (TMG), TMA, トリメチルインジウム (TMI), V 族原料として  $\text{NH}_3$ , n 型ドーパントとして  $\text{SiH}_4$  (10ppm 水素希釈), p 型ドーパントとしてシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) を用いた。

AlGaIn/GaN HEMT 構造では、4 インチサファイア基板上に、約 500°C にて低温 GaN 緩衝層を約 25 nm 成膜した後、約 1100°C の温度にてノンドープ GaN 層：3  $\mu\text{m}$  / ノンドープ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層：7 nm / Si ドープ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層（キャリア濃度  $\sim 4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）：15 nm / ノンドープ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層：3 nm を成長した。成膜後の組成・構造評価としては、分光エリプソメータおよび X 線回折 (XRD) を用いた。電気特性の評価としては、



Fig. 1 MOCVD system (SR-4000) in Nagoya Institute of Technology.

Hall 効果測定、渦電流法による非接触シート抵抗測定を行った。尚、本実験における  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層中の AlN モル分率は、(0004) 面の XRD  $\omega/2\theta$  スキャンによって得られた値を用いている。作製したエピ基板の幾つかについて、HEMT デバイスを試作し、その評価を行った。HEMT のオーミック電極としては、Ti/Al/Ni/Au (12/72/12/40 nm) 蒸着膜を用い、蒸着後、窒素雰囲気中での熱処理 (775°C, 30 秒間) を施した。ショットキー電極としては、Pd/Ti/Au (40/20/60 nm) 蒸着膜を用いた。評価に用いた HEMT のゲート長およびゲート幅は各々 2  $\mu\text{m}$  と 15  $\mu\text{m}$  である。HEMT の素子間分離は塩素系ガスを用いた RIE により行い、デバイス表面の保護には  $\text{SiO}_2$  蒸着膜を用いている<sup>5)</sup>。

Si 基板上の InGaIn LED では、1180°C にて AlN を 3 nm, AlGaIn (AlN モル分率 27%) を 20 nm 成長し、高融点中間層とした。この AlGaIn/AlN 高融点中間層上に AlN/GaN 多層膜, n-GaN 層を成長した。次いで温度を下げ、活性層として  $\text{Ga}_{0.87}\text{In}_{0.13}\text{N}$  量子井戸層 (3 nm) /  $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$  バリア層 (5 nm) からなる三重量子井戸層を成長し、p- $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  (20 nm), p-GaN (0.2  $\mu\text{m}$ ) 層を成長した<sup>6)</sup>。高温成長 (1180°C) させた AlN/AlGaIn 中間層や AlN/GaN 多層膜を用いることにより、クラックのない鏡面の表面モフォロジーが得られた<sup>7)</sup>。GaInN MQW 構造を成長した。GaInN MQW 構造の成長温度は青色 LED で 740°C, 緑色 LED で 700°C とした。成長後、n 電極として、AuSb/Au を n-Si 基板裏面に p 電極として Ni/Au を p-GaN 層に蒸着しオーミック電極を形成した。また、サファイア基板上に InGaIn 量子井戸構造 LED を試作し、電流-電圧 (I-V) 測定、光出力測定を行い、Si 基板上の LED と特性を比較した。X 線光放出分光 (XPS) 法を用いて AlN/Si 界面のバンドオフセットの評価を行った。サファイア基板上の LED は、成長後、ドライエッチングを用いて n-GaN 層までエッチングし、p 型と n 型のオーミック電極を形成するため、Si 基板上の LED プロセスと比較すると複雑である。

## 3. サファイア上 AlGaIn/GaN HEMT の実験結果

### 3.1 高 Al 組成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の均一成長

MOCVD 法により均一な  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層を成長するには、TMA と  $\text{NH}_3$  の寄生反応を抑制することが重要である。これには、MO 原料の流量を下げることに成長圧力を下げ、気相中の分子衝突確率を引き下げることが有効である<sup>8)</sup>。Fig. 2 に、MO 気相比を一定として  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層を成長した時の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層における AlN モル分率の V/III 比依存性を示した。これより、

V/III 比10000以上とした場合には、V/III 比5000以下の場合に比べ2倍以上 Al 収率が高くなっていることが分かる。これは、MO 原料の流量を下げることににより、気相反応による TMA 分子の消費が抑制されたためと推察される。Fig. 3には、ガス組成を一定とした場合の  $Al_xGa_{1-x}N$  層中の面内 Al 組成分布について成長圧力の依存性を調べた結果を示した。これより、成長圧力の低下により、面内 Al 組成分布が改善されていることが明らかである。これは、気相中の分子密度が低減し上流域での気相反応が抑制されたとともに、ガス流速が向上したことによりウェハ上のガス分子密度が均一化したためと考えられる。

Al 組成  $x_{Al}$  の異なる  $AlGa_{1-x}N/GaN$  HEMT 構造の面内 Al 組成分布の測定結果を Fig. 4 に示す。今回の実験で最も高い  $x_{Al}=0.7$  のサンプルにおいても 100mm 径ウェハ上での面内分布  $\pm 0.9\%$  以内という良好な結果が得られた。

### 3.2 高 Al 組成 $Al_xGa_{1-x}N$ HEMT の基板特性

作製した as-grown サンプルについて渦電流法を用いたウェハ全面でのシート抵抗マッピング測定を

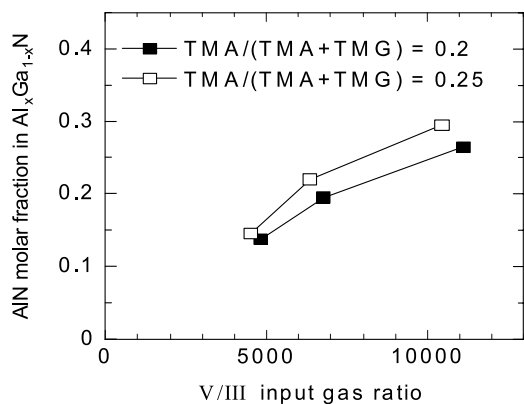


Fig. 2 V/III ratio dependence of AlN molar fraction.

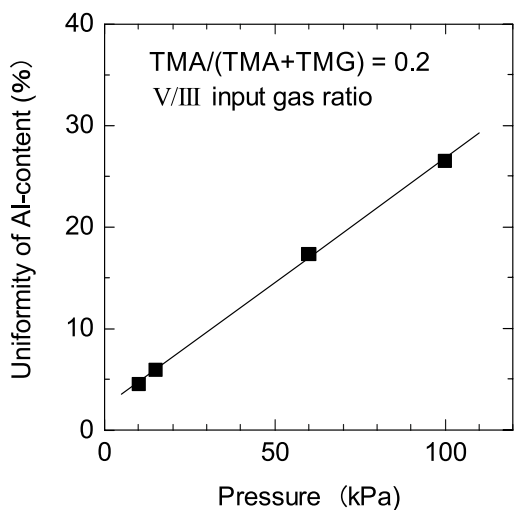


Fig. 3 Pressure dependence of uniformity of Al content.

行った。Fig. 5は、100mm 径ウェハ上81点を測定し得られたシート抵抗の平均値とその面内均一性を標準偏差/平均値  $\times 100\%$  で示した結果の AlN モル分率依存性である。AlN モル分率の増加に伴い、 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  ヘテロ界面でのバンドオフセットが増加し二次元電子ガスの閉じこめ効果により、シート抵抗値は  $x_{Al}=0.52$  まで単調に低下し、 $x_{Al}=0.52$  のサンプルにおいては約  $387\Omega/sq.$  という値を得た。しかし、 $x_{Al}=0.6$  以上としたサンプルにおいて、シート抵抗およびその面内分布の極端な上昇が認められるが、これは、この組成を境界として  $Al_xGa_{1-x}N$  層表面にクラックが発生したためであることを AFM による表面観察にて確認している。シート抵抗の面内均一性はクラックのないサンプルにおいてはすべて  $5\%$  以下と良好であった<sup>9)</sup>。

本実験で得られたサンプルについて Hall 効果測定を行った結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 からシートキャリア密度は、クラックの発生には関わらず AlN モル

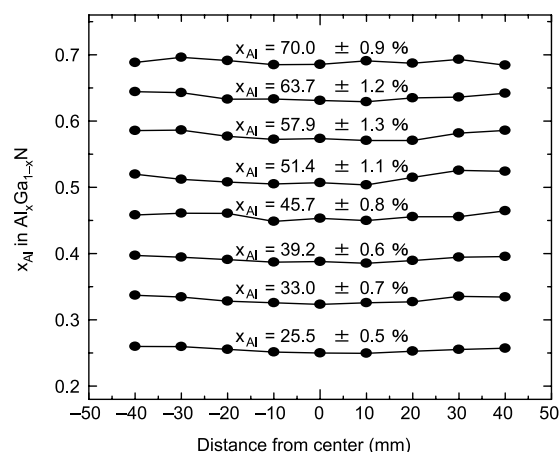


Fig. 4 Uniformity of Al content in  $Al_xGa_{1-x}N$  layer.

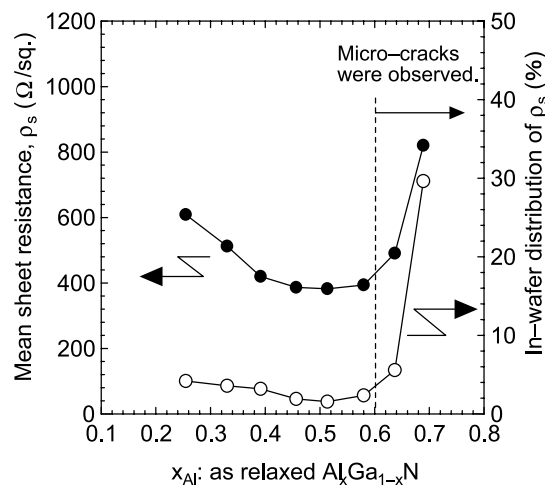


Fig. 5 Sheet resistance and its distribution as a function of Al content.

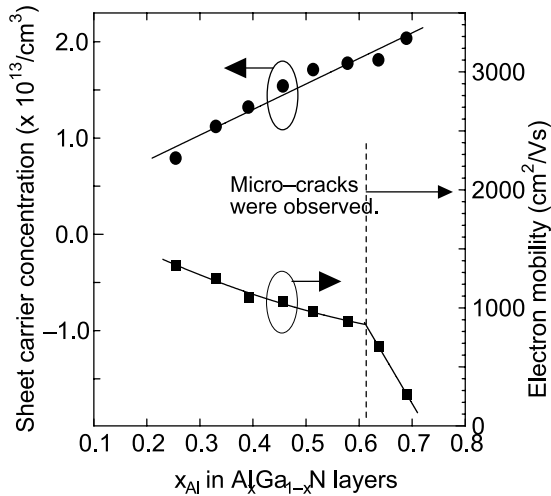


Fig. 6 Sheet carrier concentration and electron mobility as a function of Al content.

分率の増加に伴い単調増加していた。一方、電子移動度については、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層中のクラック発生に伴い急激に低下するが、それ以前は  $\text{AlN}$  モル分率に大きくは依存していないことが分かる。最もシート抵抗が低い  $x_{\text{Al}}=0.52$  のサンプルに着目すると、シートキャリア密度は約  $1.75 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  に達し、室温での電子移動度も約  $971 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という比較的高い値が得られた。

### 3.3 高 Al 組成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ HEMT の DC 特性

作製したサンプルのうち、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層の  $\text{AlN}$  モル分率 0.26, 0.39, 0.52 としたサンプルについて HEMT デバイスを試作した。試作した HEMT の典型的な I-V 静特性を Fig. 7 に示す (ゲート電圧は 1.5 V から -1 V ステップで印加)。図に示すように、試作したサンプルすべてにおいて良好なピンチオフ<sup>\*2</sup>特性が確認された。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層の  $\text{AlN}$  モル分率 0.52 としたデバイスにおいて最大ドレイン電流密度<sup>\*3</sup>  $1033 \text{ mA}/\text{mm}$ 、最大相互コンダクタンス<sup>\*4</sup>  $228 \text{ mS}/\text{mm}$  といういずれも最大となる値を得た。また、最大ドレイン電流密度が  $1 \text{ A}/\text{mm}$  以上に達し、ニー電圧<sup>\*5</sup> は約 6 V 程度と比較的低い値となった。

<sup>\*2</sup> FET (電界効果トランジスタ) のゲート電圧をマイナスにバイアスしていくとゲート下の空乏層が広がって、ある電圧のところでチャンネル (電子走行層) 部分の電子が枯渇する。チャンネル電子が枯渇してソース・ドレイン間の電流が流れなくなった状態をピンチオフという。ピンチオフしない FET ではゲート電圧によって電流をオンオフすることができない。  
<sup>\*3</sup> 単位ゲート幅あたりに FET に流せる最大電流を示す。ゲート長さはゲートの下を流れる電流の方向で定義され、ゲート幅は電流と垂直方向のゲートの大きさを表している。Fig. 7 の縦軸はソース・ドレイン電流密度になっている。  
<sup>\*4</sup> 電流増幅率の大小を表す尺度で単位ゲート幅で表す。一般にゲート長が短いほど大きくなりほぼ半比例の関係がある。

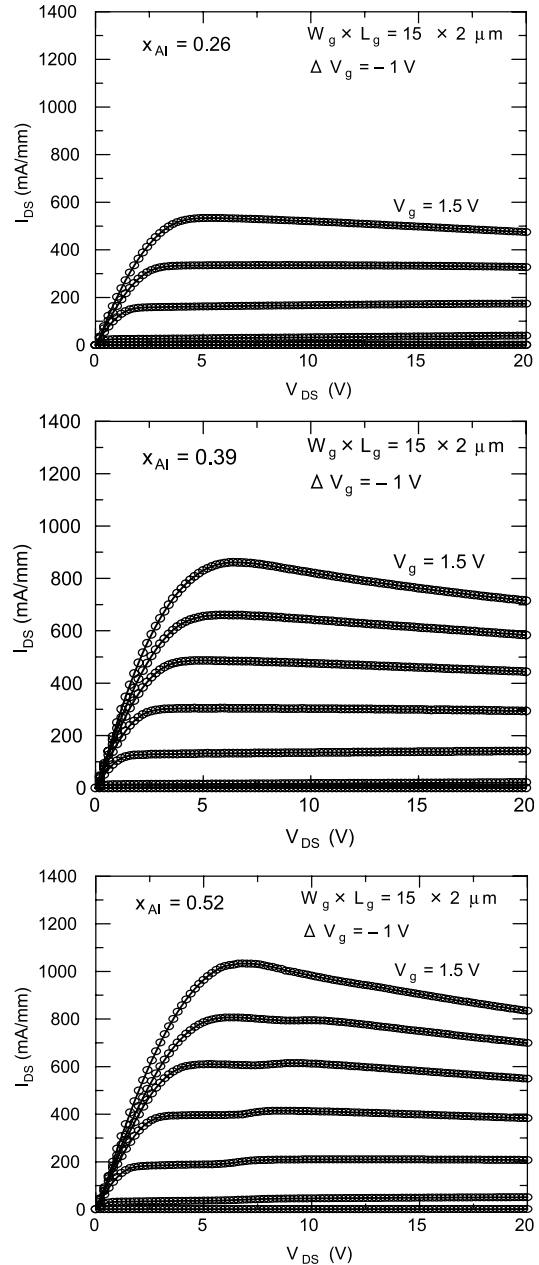


Fig. 7 I-V characteristics of  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  HEMTs with different Al content.

これらの値は、Mishra らが報告したゲート長  $0.25 \mu\text{m}$  あるいは  $0.70 \mu\text{m}$  とした  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$  HEMT の値<sup>5, 10)</sup> と比べ殆ど遜色のないものといえるが、本研究にて試作したデバイスが  $2 \mu\text{m}$  という比較的長いゲート長を持つことを考慮すると実質的にはさらに高い特性を示したものと考えている。また、オーミック接触抵抗を TLM (Transmission Line Model) 法により測定したところ、約  $1.9 \Omega\text{mm}$  という比較的高い値を示した。これらの値を用いて真性最大コンダクタンスを計算したところ、 $\text{Al}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{N}/\text{GaN}$  HEMT

<sup>\*5</sup> Fig.7 に示すような FET の DC 特性においてソース・ドレイン電流が最大になるときのソース・ドレイン電圧のこと。

において約 402 mS/mm という極めて高い値が得られた。

#### 4. Si 上 InGaN LED の実験結果

##### 4.1 XPS 法による AlN/Si 界面の評価

AlN 層のバンドギャップは 6.2 eV と大きいため、n 型不純物のドーピングが困難である。従って、AlN/Si 界面に大きなバンドオフセットが発生し、動作電圧や直列抵抗の増加を引き起こすと考えられる。Fig. 8 に XPS 法から求めた AlN/Si 界面のバンドダイヤグラムを示す<sup>11)</sup>。伝導帯間のエネルギー差  $\Delta E_c$  と価電子帯間のエネルギー差  $\Delta E_v$  は、それぞれ  $2.3 \pm 0.4$  eV、 $2.8 \pm 0.4$  eV と求められた。このことから、厚膜の AlN 中間層を用いて、AlN/Si 界面を介して成長面に対して垂直方向に電流注入を行う場合、伝導帯不連続量が 2.3 eV と非常に大きいため、動作電圧や直列抵抗が増加するものと考えられる。

##### 4.2 電流-電圧特性

Fig. 9 に Si 基板上の InGaN LED の I-V 特性を示す。20 mA での動作電圧は 4.1 V、直列抵抗は  $30 \Omega$  であった。AlN 層の膜厚が厚い場合、動作電圧が 7~10 V 程度と非常に高く、また、サファイア基板上 LED の動作電圧と直列抵抗は、3.3 V と  $25 \Omega$  であった。今回、超薄膜 AlGaIn/AlN 中間層を用いることにより動作電圧が低減できた原因は 3 nm の薄膜の AlN 層を用いることにより AlGaIn/AlN/Si トンネル接合が形成され、n-Si 基板から注入された電子がトンネル効果により活性層内に注入されたものと考えられる。

##### 4.3 光出力特性

サファイア及び Si 基板上の InGaN 量子井戸構造

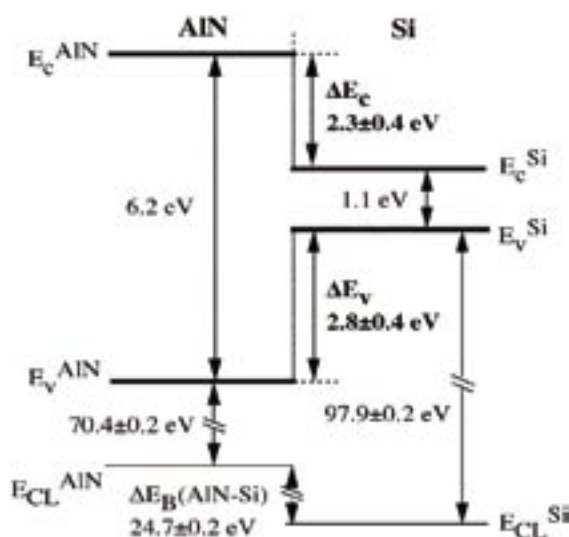


Fig. 8 Band diagram at AlN/Si interface from XPS measurement.

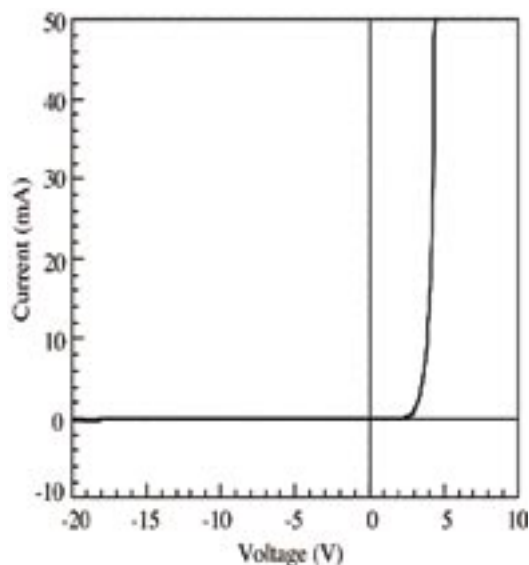


Fig. 9 I-V characteristic of InGaN LED on Si.

LED の電流 - 光出力 (I-L) 特性を Fig. 10 に示す。測定はベアチップ状態でプローバーを用いて、試料から 10 mm 離れた所にディテクターをセットして行った。20 mA 時の光出力として、サファイア基板上の LED で  $37.3 \mu\text{W}$ 、Si 基板上で  $20 \mu\text{W}$  が得られた。サファイア基板上と比較して Si 基板上での光出力が約半分と小さい理由は、活性層で発光した光の一部が Si 基板で吸収されたためであると考えられる。このことから、Si 基板上の活性層はサファイア基板上のものと同程度の品質であると考えられる。さらに、活性層と Si 基板の間に半導体多層膜反射鏡 (DBR) を挿入したり、Si 基板を除去することにより、光出力の増加が期待できる。

また、サファイア基板上の LED では、注入電流が

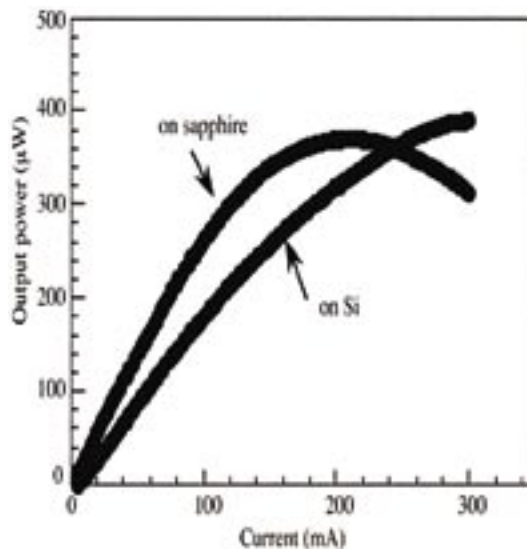


Fig. 10 I-L characteristics of InGaN LEDs on sapphire and Si.

200mA以上で光出力が減少する。これは、サファイア基板の熱伝導率が0.35 W/cmKと小さく、放熱性が悪いためである。一方、Si基板上では注入電流とともに光出力が増加し、300mAにおいても光出力は減少を示さない。これは、Si基板の熱伝導率が1.5 W/cmKとサファイア基板と比較して大きいため、放熱性が優れているためと考えられる。この結果から、Si基板上のLEDは高出力用発光デバイスとして適していると考えられる。

## 5. まとめ

名古屋工業大学に設置されている有機金属気相成長技術(大陽日酸)寄附研究部門で行われた研究成果を中心にGaN系半導体材料の結晶成長及び電子・発光デバイスについて述べた。量産型MOCVD装置(SR-4000)を用いて大口径基板上に高品質窒化ガリウム系半導体を成長した。寄生反応を制御することにより、4インチのサファイア基板上に優れた均一性を有する高Al組成のAlGaIn/GaN HEMT構造が作製できた。また、4インチのSi基板上に低コスト化が期待できるInGaIn量子井戸構造のLEDを試作した。これらの技術は、窒化ガリウム系半導体を用いた電子・発光デバイスの生産技術に貢献するものと考えられる。

今後、産学官が協力することにより、この研究分野が更に大きく発展するものと考えられる。

## 謝辞

本研究の一部は、有機金属気相成長技術(大陽日酸)

寄附研究部門、科学技術振興調整費(先導的研究等の推進)及び民間との共同研究として行われたものであり、関係各位に感謝する。

## 参考文献

- 1) Egawa, T.; Zhao, G. Y.; Ishikawa, H.; Umeno, M.; Jimbo, T. *IEEE Trans Electron Devices*. 48(3), 603-608 (2001).
- 2) Nakamura, S.; Senoh, M.; Iwasa, N.; Nagahama, S. *Appl. Phys. Lett.* 67 (13), 1868-1870 (1995).
- 3) 梅野正義, 神保孝志, 江川孝志. 応用物理(総合報告). 72 (3), 273-283 (2003).
- 4) Ambacher, O.; Smart, J.; Shealy, J. R.; Weimann, N. G.; Chu, K.; Murphy, M.; Schaff, W. J.; Eastman, L. F.; Dimitrov, R.; Wittmer, L.; Stutzmann, M.; Rieger, W.; Hilsenbeck, J. *J. Appl. Phys.* 85 (6), 3222-3232 (1999).
- 5) Arulkumaran, S.; Miyoshi, M.; Egawa, T.; Ishikawa, H.; Jimbo, T. *IEEE electron device lett.* 24 (8), 497-499 (2003).
- 6) Egawa, T.; Moku, T.; Ishikawa, H.; Ohtsuka, K.; Jimbo, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (6B), L663-L664 (2002).
- 7) Ishikawa, H.; Zhao, G.-Y.; Nakada, N.; Egawa, T.; Jimbo, T.; Umeno, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (5A), L492-L494 (1999).
- 8) 高野和人, 藤倉序章, 飯塚和幸. 信学技報. 102 (118), 41-44 (2002).
- 9) 三好実人, 坂井正宏, サブマニウム・アルルクマラン, 石川博康, 江川孝志, 神保孝志, 田中光浩, 小田修, 勝川裕幸. 信学技報. 103 (558), 41-45 (2004).
- 10) Wu, Y.-F.; Ibbetson, J. P.; Parikh, P.; Keller, B. P.; Mishra, U. K.; Kapolnek, D. *IEEE Trans Electron Devices*. 48 (3), 586-590 (2001).
- 11) Ishikawa, H.; Zhang, B.; Egawa, T.; Jimbo, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (10), 6413-6414 (2003).