

# スパッタリング法を用いた高品質窒化ガリウム膜の形成

召 田 雅 実\*<sup>1</sup>  
 倉 持 豪 人\*<sup>1</sup>  
 高 橋 言 諸\*<sup>2</sup>  
 清 水 三 聡\*<sup>2</sup>

## Highly crystalline GaN thin film formed by GaN sputtering method

Masami MESUDA  
 Hideto KURAMOCHI  
 Tokio TAKAHASHI  
 Mitsuaki SHIMIZU

Gallium nitride (GaN) film is a promising wide band gap semiconductor. It is used as film for LED devices and is expected to also be used in semiconductor power devices. The MOCVD method has been extensively used to grow GaN film, but one problem is that it has been difficult to deposit GaN film on large substrate. On the other hand, the sputtering method can be used to deposit uniform films even on large substrates. Furthermore, the film formation temperature of the sputtering method is relatively low and it can form GaN film with a large In / Ga ratio. However, it is difficult to obtain a highly crystalline GaN film by the sputtering method, and there are few reports on sputtering using a GaN sputtering target in particular. Through this study, we found a method for fabricating a high crystalline GaN film with crystal phase and polarity controlled by investigating sputtering conditions using the GaN sputtering target that we developed, and confirmed that an HEMT device was fabricated and was driven normally on sputtered film.

### 1. 緒 言

近年、省エネルギー化に向けた様々な材料に関する研究開発が行われている。例えば、現在までに省エネルギー向け発光材料として、LED等が既に工業化され、他にもインバータ等の電力変換・制御装置のキーコンポーネントである、パワーデバイスの電力損失の低減などに向けた研究開発が進んでいる。

窒化ガリウム (GaN) は、ワイドバンドギャップ型半導体の一つであり、省エネルギー化の観点において既にLEDにて活用されているが、パワーデバイスにおいても、オン抵抗が小さくスイッチング特性が優れ

ている<sup>1)-3)</sup>ことから、同用途への展開が期待されている。

GaN膜の成膜に一般的に用いられるMOCVD法<sup>4)-6)</sup>は、高結晶性膜が得られるが、製造面において、原料の利用効率が低く、大面積への成膜が困難である。更に、1000℃以上での高温成膜が必要であるために高In組成のInGa<sub>N</sub>均一膜の成膜が困難となり、優れた緑色発光素子が得られない等多くの課題がある。

一方、スパッタリング法は、CVD法と比較し材料の利用効率が高く、工業的に大面積への成膜に用いられており、更にスパッタ粒子エネルギーを用いることで、MOCVD法と比較して低温で結晶性膜を成膜可能であることから、MOCVD法での課題を解決できる可能性がある。

\*1 アドバンスドマテリアル研究所 新規ターゲットグループ

\*2 産業技術総合研究所

スパッタリング法を用いた GaN 膜に関する研究開発は金属ガリウムをターゲットとした反応性スパッタリングによるものがある<sup>7)-9)</sup>。金属ガリウムを用いたスパッタリング成膜では、金属ガリウムの融点が低く(融点 29.8°C) スパッタ中に金属ガリウムが融解し放電が不安定になる、Al 等多くの金属と容易に低融点合金を生成するため取り扱いが困難である等、多くの課題が存在している。そこで我々は GaN スパッタリングターゲットを独自に開発し、それを用いた GaN 膜の成膜に関する研究を進めている<sup>10)-12)</sup>。

本稿では、GaN スパッタリングターゲットを用いた高品質窒化ガリウム膜の形成について報告する。具体的には、GaN スパッタリングターゲット中の不純物が膜質に与える影響、GaN スパッタ成膜条件改善による高結晶膜の開発、デバイス構築に向けた結晶相の制御、最後に作製したデバイスの駆動状況について報告する。

## 2. 実験

### [1] GaN スパッタリングターゲットの作製

スパッタリングターゲット用 GaN 焼結体は当社独自の GaN 粉末合成技術、並びに GaN 焼成技術を元に、含有酸素量を変化させて作製した。GaN 焼結体を所定の形状に加工し、バックングプレートにボンディングすることで GaN スパッタリングターゲットとした。

### [2] 成膜方法

作製した 5inch  $\phi$  GaN スパッタリングターゲットを用いて、RF 方式にてスパッタ成膜を実施した。基板は c 面配向した単結晶サファイア基板を使用し、成膜時の基板温度やガス種ガス圧力を調整し成膜を行った。

比較対象の MOCVD 膜は、MOCVD 法にてバッファ層を挿入し、その上に GaN を所定厚みに成膜することで得た。

### [3] GaN 膜の評価

#### (1) 膜の結晶性把握

結晶性を評価するためにブルカー製 X 線回折装置 (D8 DISCOVER) を用いて結晶性の評価を行った。結晶の単一性は、 $2\theta/\omega$  スキャンにより得られた (0002)、(10 $\bar{1}$ 1) 各面のピーク強度比から評価し、結晶配向性に関しては、(0002) 面の  $\omega$  スキャンによるロックングカーブ半値幅から評価した。結晶の回転対称性の有無は基板を (0002) 面から (11 $\bar{2}$ 0) 面に傾け、回転させることで確認した。

#### (2) 膜中窒素含有量比の測定

ラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法、CEA 社製)

を用いて測定を行い、窒素並びにガリウムの含有量を測定した上で窒素含有量比 (=窒素量 [atm%] / (窒素量+ガリウム量) [atm%]) を計算した。

#### (3) 膜の結晶相、極性確認

GaN 膜の結晶相並びに極性は、飛行時間型原子散乱表面分析装置 (TOFLAS-3000、パスカル社製) を用いて測定を行った。

測定結果から得られた極点図と表層 4 層までシミュレーションで得られた各結晶相、極性の極点図と比較することで、GaN 膜の結晶相 (六方晶、立方晶)、極性 (N 極性、Ga 極性) を判断した。

#### (4) 表面粗さ

走査型プローブ顕微鏡 Nanoscope III a (Bruker AXS) を用いて、タッピングモード AFM にて  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  の視野で測定を行った。表面粗さが目視で大きいことを確認した際にはレーザー顕微鏡 (キーエンス製) を用いて測定を行った。

#### (5) スパッタリングターゲット中の酸素含有量測定

対象物を熱分解させ、酸素・窒素・水素分析装置 (Leco 社製) を用いて窒素並びに酸素含有量を熱伝導度法により測定し、残部を Ga と仮定した上で酸素含有量を算出した。

#### (6) 薄膜断面観察

薄膜の結晶格子の状態を観察するため、薄膜の断面サンプルを作製し、TEM (透過型電子顕微鏡) を利用し、観察を行った。

### [3] デバイス特性確認

スパッタ GaN 膜上に HEMT (高電子移動度トランジスタ) デバイスを作製し、 $V_G$  (ゲート電圧)、 $I_D$  (ドレイン電流)、 $V_{DS}$  (ドレインソース電圧) を測定し、 $V_G-I_D$  特性と  $V_{DS}-I_D$  特性評価により駆動可能かどうか確認した。

## 3. 結果及び考察

### [1] スパッタリングターゲットの影響

同一の成膜条件における GaN スパッタリングターゲットに含有する酸素量に対する結晶方位の単一性の影響 (Fig. 1)、並びに結晶配向性への影響 (Fig. 2) を評価した。これらの図より、含有酸素量が低減することで結晶方位の単一性、結晶配向性が改善しており、特にスパッタリングターゲット中の酸素量が少ない領域では、結晶方位の単一性について、(10 $\bar{1}$ 1) 面が見られず (0002) 面のみ存在していることが確認された。また、結晶配向性についても、同様に酸素量を少なくすることで、大きく半値幅が改善し、結晶性の高い膜

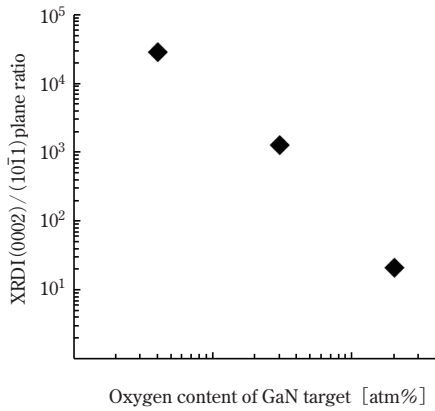


Fig. 1 ターゲット中酸素量と結晶方位単一性の関係

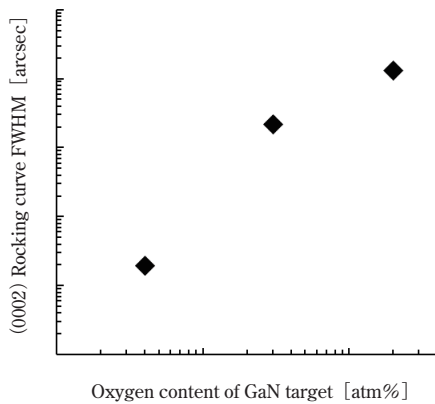


Fig. 2 ターゲット中酸素量と配向性の関係

が得られた。単結晶において、酸素が取り込まれることで格子が歪むことが知られており<sup>13)</sup>、スパッタにおいても同様にスパッタリングターゲットに含有する酸素を低減することでスパッタ GaN 膜中に酸素が取り込まれず、GaN 薄膜の結晶方位の単一性、結晶配向性が改善したと推測される。

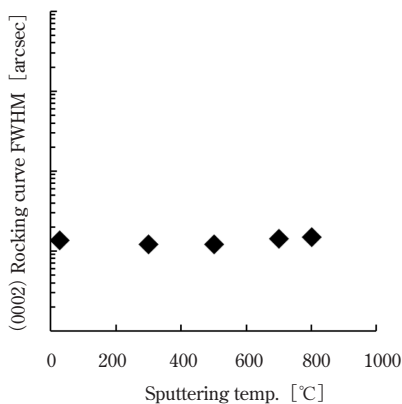


Fig. 3 成膜温度の影響

### [2] 低温成膜での GaN 膜の高結晶化

Fig. 3 には成膜温度と膜の結晶配向性の関係を示す。MOCVD 法では 1000°C 以上の成膜温度が必要<sup>4)-6)</sup> だが、スパッタ法では温度によらずロックンクカーブ半値幅が大きく改善することを見出した。更に、回転対称性を評価したところ、6 回対称を示すピークが得られ、回転対称性も良好であった。また、結晶格子の様子を確認するため、断面 TEM の観察を行った (Fig. 4)。TEM 像より、格子レベルで整列した GaN 薄膜が得られていることを確認した。

現行法との比較のため、MOCVD 法とスパッタ法の比較を行った。Fig. 5 に同等の膜厚 (300nm) における MOCVD 法とスパッタ法のロックンクカーブ半値幅の比較を示す。MOCVD 法と比較し、ロックンクカーブ半値幅の小さいスパッタ GaN 膜が得られた。これは、低温成膜においてもスパッタエネルギーが付与されることで、窒素並びにガリウムが格子配列したためと考えられる。

### [3] 結晶相制御

デバイス作製には表面平坦性を高くする必要があ

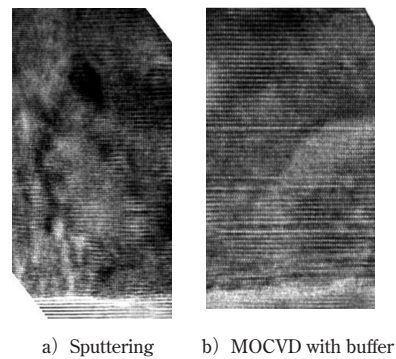


Fig. 4 スパッタ GaN 膜と MOCVD 膜の比較

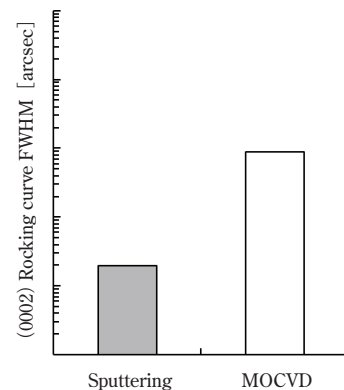


Fig. 5 スパッタ GaN 膜の断面 TEM 像

る。デバイス構築を MOCVD 法による成膜で実施するため、MOCVD 法により GaN 膜をスパッタ GaN 膜上に積層し、その平坦性を評価したところ、Fig. 6 の a) のような凹凸が表面に見られる条件が存在した。このような凹凸を示す膜が得られるのは、結晶の c 軸の向きが六方晶 (000 $\bar{2}$ ) N 極性であるためと考えられる<sup>14)</sup> -<sup>16)</sup>。そこでスパッタ膜の極性を評価したところ、六方晶 (000 $\bar{2}$ ) N 極性であることを確認した (Fig. 7 a))。このような凹凸を持つ膜ではデバイスを構築することは困難であり、平坦性の高い六方晶 (0002) Ga 極性となるようにスパッタ膜の結晶状態を制御する必要がある。そこで、MOCVD 膜が六方晶 (0002) Ga 極性となるような条件を探索した。

Fig. 8 にはスパッタ時の成膜ガス圧とスパッタ+MOCVD 積層膜の表面粗さを示す。更に括弧内の数字はその条件における RBS 法により測定した窒素含有量比を指す。0.5Pa 以上のガス圧で成膜したスパッタ膜上において、スパッタ+MOCVD 積層膜の表面平坦性が著しく向上しており、これらの積層膜の極性は六方晶 (0002) Ga 極性であった。その要因を解析するため、スパッタ膜成膜後の極性を TOFLAS を用い

て確認したところ、積層膜で平坦化した条件のスパッタ GaN 膜は立方晶 (111) 面に配向しているという結果が得られた (Fig. 7 b))。さらに、スパッタ GaN 膜を 1000℃でアニール処理を実施したところ、六方晶 (0002) Ga 極性の膜へ変化していた (Fig. 7c))。この様な結晶相変化について、MBE (分子線エピタキシー) 法にて、低温成膜で立方晶、高温成膜では六方晶となることが知られており<sup>17)</sup>、この温度による結晶相変化が積層膜の極性に影響したと考えられる。

つまり、スパッタ成膜後、MOCVD 処理の際にスパッタ膜が加熱されることで結晶相が立方晶 (111) 面から六方晶 (0002) Ga 極性へ変化し、MOCVD 法で積層した際に平坦な膜を得ることが可能となったと推測される。

ガス圧による結晶相変化の要因として、スパッタ雰囲気中の窒素が考えられる。そこで、膜中の窒素含有量比へのスパッタガス圧の影響を確認した。Fig.8 に示されるように、膜の結晶相が六方晶 (000 $\bar{2}$ ) N 極性である場合は窒素含有量比が 50% よりも小さく、立方晶 (111) 配向となる条件では窒素含有量比が 50% となることが確認された。つまり、GaN 膜中の窒素

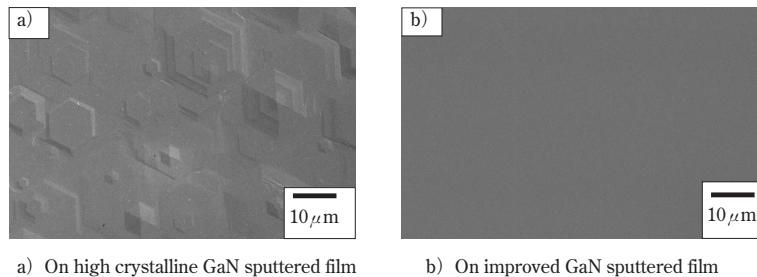


Fig. 6 スパッタ+MOCVD GaN 積層膜の SEM 像

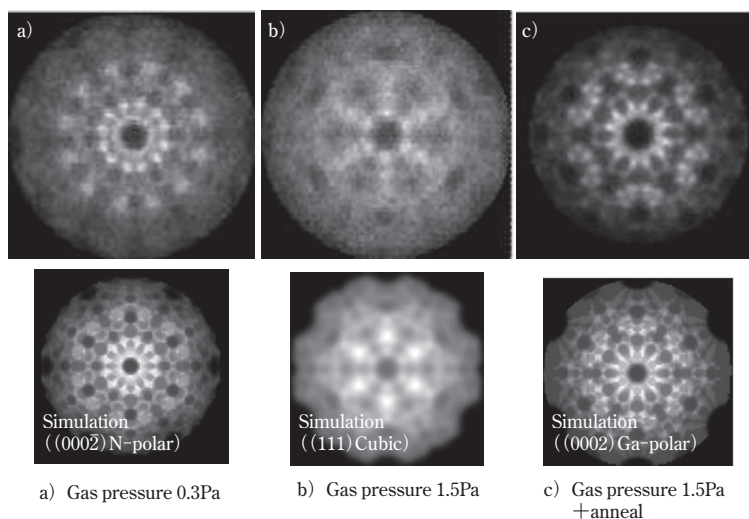


Fig. 7 スパッタ GaN 膜の極性評価 (TOFLAS 像)

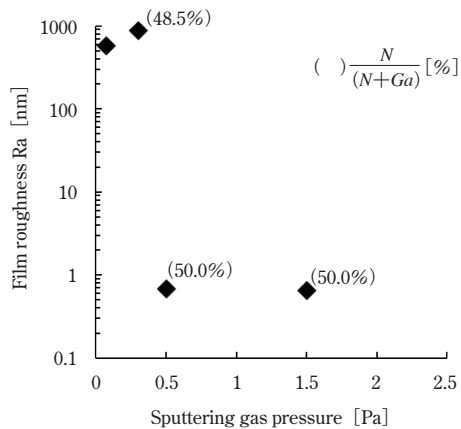


Fig. 8 成膜ガス圧と積層膜の表面粗さ

量が変化することで結晶相が変化するということが示唆された。

#### [4] デバイス駆動試験

今回作製した立方晶 (111) 配向したスパッタ GaN 膜を下地膜として、HEMT 構造のデバイスの作製並びに駆動テストを行った。N 極性のスパッタ GaN 膜上ではデバイス作製が困難であったが、立方晶 (111) 配向したスパッタ GaN 膜上ではデバイスを作製可能であることを確認した。また、スパッタ GaN 膜を用いない、従来の構造のデバイスと同様の駆動特性を示した。

#### 4. まとめ

我々は、独自に開発した GaN スパッタリングターゲットを用いて、スパッタ GaN 膜の高品質化に関する研究を実施した。低温成膜でも高い結晶配向性をもつ GaN 膜を作製することが可能であり、更に、成膜時のガス圧を制御することでスパッタ GaN 膜の結晶相並びに極性を制御した。そうして得られた立方晶 (111) 面に配向したスパッタ GaN 膜上に MOCVD 法にて GaN を積層することで、六方晶 (0002) Ga 極性をもつ平坦な膜を作製することが可能となった。更に HEMT デバイスを作製し、従来の製法と同等のデバイス特性を持つことを確認した。

以上のように、GaN スパッタリングターゲットを用いた薄膜作製技術は、スパッタ法の特徴を活かし、GaN テンプレート基板への適用が期待される。

#### 参考文献

[1] 大橋弘通、応用物理、73、1571 (2004)

- [2] T. Minami, H. Chonan, T. Ide, M. Shimizu and N. Miura, *The 60th JSAP Spring Meeting* (2013)
- [3] M. Hikita, M. Yanagihara, Y. Uemoto, T. Ueda, T. Tanaka and D. Ueda, *Panasonic Technical Journal*, 55, 91 (2009)
- [4] S. Nakamura, Y. Harada and M. Seno, *J. Appl. Phys. Lett.*, 58, 2021 (1991)
- [5] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *J. Appl. Phys. Lett.*, 48, 353 (1986)
- [6] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *J. Appl. Phys.*, 71, 5543 (1992)
- [7] T. Miyazaki, T. Fujimaki, S. Adachi and K. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.*, 89, 8316 (2001)
- [8] S. Ziani, L. Douglas, B. José, L. Paulo and S. José, *J. Appl. Phys.*, 114, 183515 (2013)
- [9] Y. Daigo N Mutsukura, *Thin solid Films*, 483, 38 (2005)
- [10] M. Mesuda and H. Kuramochi, *The 15th IUMRS International Conference in Asia* (2014)
- [11] M. Mesuda, H. Kuramochi and M. Shimizu *The 76th JSAP Autumn Meeting* (2015)
- [12] M. Mesuda, H. Kuramochi, T. Takahashi and M. Shimizu *ICCGE-18* (2016)
- [13] M. Imanishi, S. Fukuda, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Tsusaka, J. Matsui and Y. Mori, *The 76th JSAP Autumn Meeting* (2015)
- [14] Y. Fujita, Y. Takano, Y. Inoue, M. Sumiya, S. Fuke and T. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 08JB26 (2013)
- [15] T. Akasaka Y. Kobayashi, and M. Kasu, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 141902 (2010)
- [16] A. R. Smith A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2114 (1998)
- [17] 赤崎勇、III族窒化物半導体、培風館 (1999)

