

スパッタリング生成した 単結晶窒化ガリウム膜の残留応力測定

徳島大工 ○日下一也, 徳島大学部生 (現テクシア) 山内規義

徳島大工 英 崇夫, 富永喜久雄

1. はじめに

Ⅲ-V 属化合物半導体である窒化ガリウム (Gallium nitride : GaN) は, 直接遷移型のバンド構造を持ち, そのバンドギャップが室温で約 3.39 eV と近紫外光領域にあるため, アクセプタ不純物の関与する発光を利用した青色発光ダイオードへの応用が行われている¹⁾. 一般に GaN は, 化学的気相蒸着 (CVD) の一つである有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) により 1000℃ 以上の高温でサファイア基板上に堆積される²⁾. 一方, 物理的気相蒸着 (PVD) の一つであるスパッタリングは低温での蒸着が可能であり^{3), 4)}, 液晶上の薄膜トランジスタ (TFTs) への応用が期待される.

本研究では, スパッタリング装置を改良することにより, サファイア基板上にエピタキシャル成長した単結晶窒化ガリウムの作製を目指す. さらに, 得られた膜の結晶配向性と残留応力を X 線回折により評価した.

2. c 軸配向膜の X 線の応力解析法^{3), 4)}

GaN の結晶はウルツ鉱型稠密六方構造であり, それぞれの格子定数は $a=0.31892$ nm および $c=0.51850$ nm^{5), 6)} である. また, スパッタリング法により単結晶サファイア基板上に堆積された GaN 膜は, 結晶の c 軸が基板面法線方向に一致した結晶構造を有している.

測定される膜の状態として, (1) 応力状態は等方平面応力状態であること, (2) GaN 膜はその c 軸を基板面法線方向に優先配向する微細結晶の集合体であり, その面内方位は c 軸のまわりに 2π の回転自由度をもつものと仮定すると, 格子ひずみ ϵ_{33}^L と応力 σ の関係は

$$\epsilon_{33(hk\cdot l)}^L = (s_{11}^* + s_{12}^* - 2s_{31}^*) \sin^2 \psi_{hk\cdot l} \sigma + 2s_{31}^* \sigma \quad (1)$$

で表現され, $\epsilon_{33(hk\cdot l)}^L$ は $\sin^2 \psi_{hk\cdot l}$ に対して一本の直線上に整理されることが分かる.

$\sin^2 \psi$ 線図の直線の勾配は,

$$\frac{\partial \epsilon_{33(hk\cdot l)}^L}{\partial \sin^2 \psi} = (s_{11}^* + s_{12}^* - 2s_{31}^*) \sigma \quad (2)$$

あるから, $s_{11}^* + s_{12}^* - 2s_{31}^*$ の値を知れば, 实际的に求めた直線の勾配より膜の面内応力 σ を求めることができる. ここで GaN の弾性コンプライアンスとしては, $s_{11}^* = 5.10 \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $s_{12}^* = 0.92 \times 10^{-3}$ GPa⁻¹ および $s_{31}^* = -2.48 \times 10^{-3}$ GPa⁻¹ を使用した⁷⁾. 本応力測定では低角度の回折線も使

用するので, 測定精度を確保することを目的に, 標準物質として GaN 粉末を用い, 次式により格子ひずみを計算した.

$$\epsilon(hk\cdot l) = \frac{d(hk\cdot l) - d_0(hk\cdot l)}{d_0(hk\cdot l)} \quad (3)$$

ここで $d(hk\cdot l)$ は GaN 膜の格子面間隔, $d_0(hk\cdot l)$ は GaN 粉末の格子面間隔である. 使用した回折線は 00·4, 10·1, 10·2 および 10·3 である.

3. 実験方法

3.1 GaN 膜の作製

GaN 膜は, Fig. 1 に示す改良した高周波 (RF) プレーナ・マグネトロン・スパッタリング装置を用いて単結晶サファイア基板上に堆積させた. チャンバー内に成膜室を設けることにより, 大気中に含まれる水蒸気や酸素などの不純物の混入を防ぐ構造を有する. 雰囲気ガスとして純度 99.999% の高純度窒素ガスを使用し, 直接成膜室に導入した.

ターゲット材料には Ga の純物質を用いた. Ga の融点は 29.6℃ と低温であるため, 中央をくり抜いたステンレス皿に流し込んで使用した. ターゲットホルダ内には -20℃ の冷媒液を循環させているため, Ga は, スパッタリング中でも固体のまま保持することができる. ターゲットの背後には同心円状の永久磁石が内蔵され, 発生するプラズマをターゲット表面に閉じこめてプラズマの基板への直接衝突を防ぐように構成されている.

スパッタリング条件を Table 1 に示す. 装置の改良により低雰囲気ガス圧および低供給電力での膜作製が可能となったため, 装置改良前後で成膜条件を変化させた. また, 基板温度依存性を調べるために基板温度を 80℃ から 700℃ まで変化させた. 堆積時間は 120min であり, 厚さ約 0.5μm の GaN 膜が得られる.

Table 1 Sputtering conditions of GaN film.

Sputtering device	Conventional type	New type
N ₂ gas pressure, Pa	0.65	0.27
Substrate temperature (Ts), °C	80, 200, 300, 400, 500, 600, 700	
Input power, W	150	50
Deposition time, min	120	

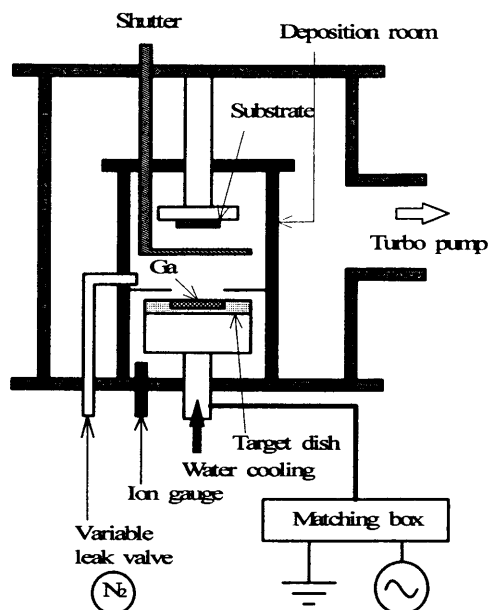


Fig.1 Schematic diagrams of rf magnetron sputtering.

4. 実験結果および考察

4. 1 GaN 膜の結晶構造の基板温度依存性

改良型スパッタリング装置により基板温度を変化させてサファイア基板上に堆積した GaN 膜の回折線図形を Fig.2 に示す。特性 X 線は CrK α である。従来型スパッタリング装置を用いて低基板温度 ($T_s \leq 100^\circ\text{C}$) で作製した場合、GaN 膜からの回折線が全く現れずに非晶質となることがわかった。一方、改良型スパッタリング装置を用いて作製した GaN 膜は、全ての基板温度において $2\theta = 52.5^\circ$ の位置に 00-2 回折線および $2\theta = 124.4^\circ$ の位置に 00-4 回折線が確認された。以上のことから、改良型スパッタリング装置を使用した場合、低基板温度で成膜しても基板面法線方向に GaN 結晶の c 軸が優先配向する結晶構造を有する膜が得られるといえる。

次に $\theta - 2\theta$ を $10 \cdot 3$ 回折線が現れる位置 ($2\theta = 103.0^\circ$) に、 ϕ 角を $\langle 00 \cdot 1 \rangle$ と $\langle 10 \cdot 3 \rangle$ の成す角 32.0° に固定し、試

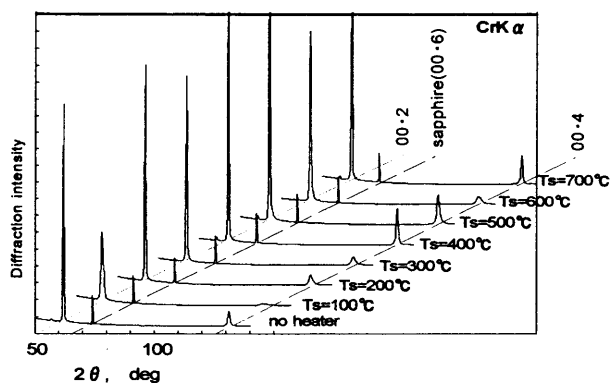


Fig.2 Diffraction patterns of GaN film deposited on sapphire substrate by using improved sputtering device.

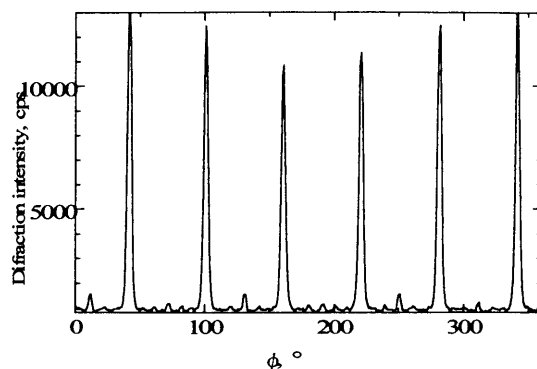


Fig.3 Schematic diagrams of rf magnetron sputtering.

料面内回転角 ϕ を 0 から 360° まで変化させながら回折強度の分布を調べた。改良型スパッタリング装置を用いて $T_s = 600^\circ\text{C}$ で作製した膜の結果を Fig.3 に示す。 ϕ 角が 60° ごとに回折線のピークが現れることから、GaN 膜は面内方向にも結晶がそろったエピタキシャル成長していることが分かる。この現象は、従来型の場合には 600°C 以上、改良型の場合には 200°C 以上の高基板温度で作製した膜で確認された。

4. 2 GaN 膜の残留応力の基板温度依存性

Fig. 4 に残留応力の基板温度依存性を示す。図中の破線は、成膜後の冷却時に膜と基板の熱収縮差により発生する熱残留応力を示す。

従来型スパッタリング装置で成膜した場合 (□印)、基板温度に関係なく大きな圧縮残留応力が発生した。改良型スパッタリング装置で成膜した場合 (●印)、低基板温度で大きな圧縮残留応力が発生し、基板温度の上昇とともに減少した。改良型スパッタリング装置を用いて高温基板で成膜すると、エピタキシャル成長するために応力緩和が生じたと考えられる。

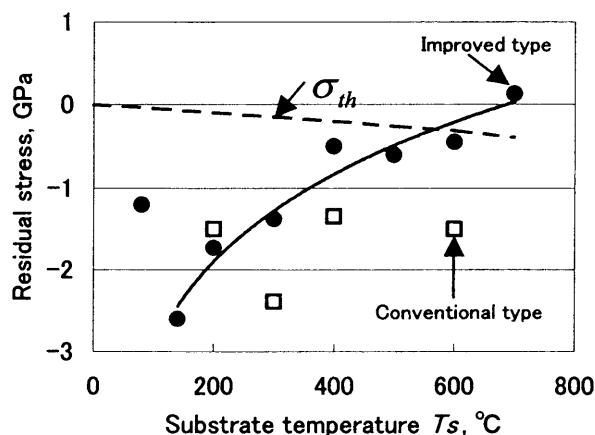


Fig.4 Effect of residual stress in GaN film deposited on sapphire substrate by conventional and improved sputtering.

「まとめ」および「参考文献」は頁の都合上省略する。