

# 303 粉末ターゲットを用いたスパッタリング法で生成した GaN 膜の残留応力評価

徳島大工 ○日下一也, 英 崇夫, 富永喜久雄

## 1. 緒 言

III-V 属化合物半導体である窒化ガリウム (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<sup>1)</sup>。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°C 以上の高温でサファイア基板上に堆積される<sup>2)</sup>。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<sup>3,4)</sup>、液晶上の薄膜トランジスタ (TFTs) への応用が期待される。

p 型半導体を作るためには、GaN 中に Mg や Zn などの p 型不純物を、n 型の場合は Si や Ge などの n 型不純物を混入する必要があるが、粉末ターゲットを使用するとこれらの不純物のドーピングが容易に行える。

本研究では、良質な単結晶 GaN 膜を形成することを目的とし、GaN 粉末ターゲットを用いてサファイア基板上に GaN 膜を堆積させた。スパッタリングガスとして窒素とアルゴンの混合ガスを用い、窒素濃度を変化させた。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<sup>3,4)</sup>

GaN の結晶はワ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<sup>5,6)</sup> 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  $2\pi$  の回転自由度をもつものと仮定すると、格子ひずみ  $\epsilon_{33}^L$  と応力  $\sigma$  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、

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

であるから、 $s_{11}^* + s_{12}^* - 2s_{31}^*$  の値を知れば、実際的に求めた直線の勾配より膜の面内応力  $\sigma$  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、 $s_{11}^* = 5.10 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 、 $s_{12}^* = 0.92 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  および  $s_{31}^* = 2.48 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  を使用した<sup>7)</sup>。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 に示す従来型の高周波 (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。雰囲気ガスとして  $\text{N}_2$  と Ar の混合ガスを使用した。ターゲット材料には粒径約 1  $\mu\text{m}$ 、純度 99.999% の GaN 粉末を用い、中央にくぼみのあるステンレス皿に固めて使用した。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。

成膜条件として、スパッタガス圧を 0.27 Pa、基板温度を 600°C、入力電力を 200 W、堆積時間を 120 分に保持し、

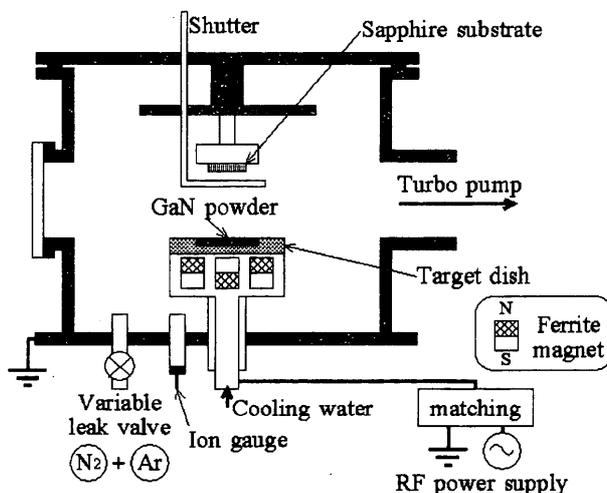


Fig.1 Schematic diagram of the RF magnetron sputtering system with powder target.

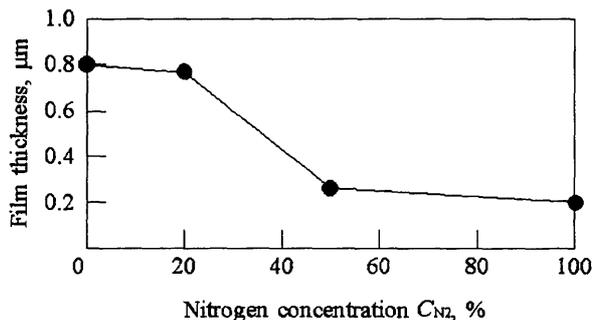


Fig.2 Effect of nitrogen concentration on film thickness.

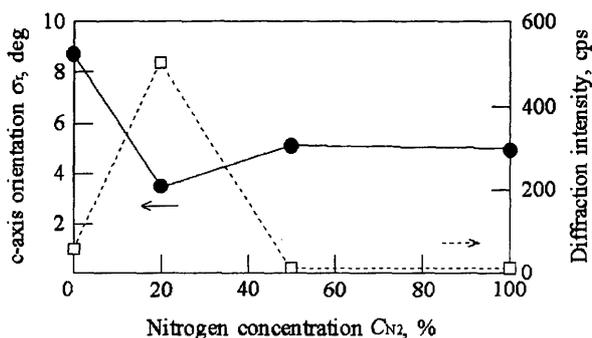


Fig.3 Effect of nitrogen concentration on c-axis orientation and intensity of 00·2 diffraction line

スパッタガス中の窒素濃度( $C_{N_2}$ )を0, 20, 50, 100%と変化させた。

#### 4. 実験結果

**4.1 膜厚の窒素濃度依存性** GaN 膜厚は表面粗さ試験機で測定した。Fig.2 に GaN の膜厚と窒素濃度  $C_{N_2}$  の関係を示す。膜厚は窒素濃度  $C_{N_2}$  の増加とともに減少する。堆積率は低窒素濃度領域( $C_{N_2} \leq 20\%$ )で 6.7nm/min, 高窒素濃度領域( $C_{N_2} \geq 50\%$ )で 1.9nm/min であった。

**4.2 c 軸配向性および回折線強度の窒素濃度依存性** GaN00·2 回折線を用いて c 軸配向性と回折線強度を調べた。c 軸配向性はロッキング曲線の半価幅と定義した。Fig.3 に c 軸配向性および 00·2 回折線強度の窒素濃度依存性を示す。 $C_{N_2}=20\%$  のとき、c 軸配向性が最も良く、回折線強度が最も大きくなった。したがって、 $C_{N_2}=20\%$  の条件で成膜すると、構造的に最も良い GaN 膜が形成される。

**4.3 GaN 膜の残留応力の窒素濃度依存性** Fig.4 に GaN 膜の残留応力と窒素濃度  $C_{N_2}$  の関係を示す。低窒素濃度領域( $C_{N_2} \leq 20\%$ )では引張残留応力が発生し、高窒素濃度領域( $C_{N_2} \geq 50\%$ )では -1GPa を超える大きな圧縮残留応力が発生した。また、サファイア基板と GaN 膜の熱収縮差により発生する熱残留応力は約 34MPa であった。

#### 5. 考察

アルゴンイオンの質量は窒素イオンの質量の 2.6 倍あるので、スパッタ効率はアルゴンガスを用いたほうが高くなる。したがって、窒素濃度が増加するに従い、スパ

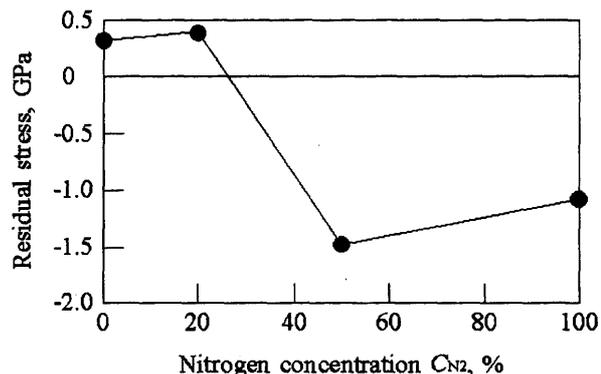


Fig.5 Effect of nitrogen concentration on residual stress in GaN film.

ッタ効率は低くなり、膜厚が減少する。

窒素濃度が低い場合には窒素不測の GaN 膜が形成され、窒素濃度が高い場合には窒素過剰の GaN 膜が形成されると考えられる。本実験では、 $C_{N_2}=20\%$  で成膜を行うとガリウムと窒素の成分比が 1:1 になり、構造的に最も良い膜が形成されると考えられる。

スパッタ原子の平均自由行程(mean free path: *MFP*)は次式で計算される。

$$MFP = \frac{W_G}{d_{G(p,T)} \times 2\pi(r_T + r_G)^2}, \quad (4)$$

ここで  $W_G$  および  $d_G$  はそれぞれ雰囲気ガス分子の質量および密度、 $r_T$  および  $r_G$  はそれぞれターゲット原子および雰囲気ガス分子の半径を示す。雰囲気ガス分子の密度  $d_G$  はガス圧  $p$  と温度  $T$  に依存する。

低窒素濃度( $C_{N_2}=0\%$ )の場合、粉末ターゲットからスパッタされた Ga および N 原子の *MFP* はそれぞれ 48.6mm および 84.6mm であり、窒素濃度の増加とともに増加する。高窒素濃度( $C_{N_2}=100\%$ )の場合には、Ga および N 原子の *MFP* はそれぞれ 80.8mm および 180mm となる。

低窒素濃度( $C_{N_2} \leq 20\%$ )の場合、*MFP* は短く、スパッタリング原子は雰囲気ガス分子に衝突散乱して運動エネルギーが失われる。それに対して、高窒素濃度( $C_{N_2} \geq 50\%$ )の場合、*MFP* は長いので、スパッタリング原子は高い運動エネルギーを保持したまま基板に到達する。基板の上に堆積した膜は、高エネルギーを持ったスパッタリング原子に衝突されることでピーニングが起こり、圧縮残留応力が発生したと考えられる<sup>8),9)</sup>。

#### まとめ

本研究は、GaN 粉末ターゲットを用いて単結晶サファイア基板上に GaN を作製した。雰囲気ガスとして Ar および窒素の混合ガスを用い、結晶配向性および残留応力の窒素濃度依存性を調べた。窒素濃度  $C_{N_2}$  が 20% で成膜した場合、構造的に最も良い GaN 膜が形成された。

「参考文献」は頁の都合上省略する。