

研 究 課 題 名 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用

研究代表者名
東北大学・多元物質科学研究所・福山博之

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・松岡隆志，東京大学・生産技術研究所・藤岡 洋
千葉大学・工学研究科・石谷善博，東京農工大学大学院・共生科学技術研究院・熊谷義直，
三重大学・工学研究科・伊藤智徳，立命館大学・グローバル・イノベーション研究機構・武内道一，
弘前大学大学院・理工学研究科・岡本 浩，三重大学大学院・工学研究科・三宅秀人，
福井大学・工学研究科・山本あき勇，京都工芸繊維大学・基盤科学部門・播磨 弘，
東北大学・多元物質科学研究所・秩父重英，東北大学・金属材料研究所・片山竜二，
東北大学・金属材料研究所・劉 玉懷，東北大学・金属材料研究所・花田 貴

1. はじめに

本共同研究は、III 族窒化物の結晶成長に起因する課題を克服し、素子としての潜在的な可能性を顕在化させるため、金研の松岡隆志教授と窒化物研究を担う気鋭の研究分担者との間で共同研究体制を構築し、窒化物半導体の結晶成長、物性評価及び素子利用の観点から多元的な研究を進める。窒化物半導体分野で多元研と金研が協力して研究拠点となることを目指す。

H21 年度には、下記の研究会を開催した。第 1 回のキックオフミーティングでは、松岡隆志教授から共同研究の趣旨説明があり、その後、最新の窒化物研究に関する 8 件の講演があった。第 2 回の研究会では、2 日間にわたり、14 件の講演があり、活発な議論がなされた。

- (1) 第 1 回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用 キックオフミーティング
日時：平成 21 年 7 月 31 日（金）13：00-18：00
会場：東北大学金属材料研究所 4 号館 5 F 5 0 8－5 0 9 号室
- (2) 第 2 回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用
日時：平成 21 年 12 月 22 日（火）13：00-16：30
12 月 23 日（水）9：00-12：00
会場：東北大学金属材料研究所 4 号館 5 F 5 0 8－5 0 9 号室

2. 研究会概要

第 1 回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用 キックオフミーティング
日時：平成 21 年 7 月 31 日（金）13：00-18：00
会場：東北大学金属材料研究所 4 号館 5 F 5 0 8－5 0 9 号室

松岡隆志（東北大金研）：はじめに

松岡教授より、本共同研究の趣旨説明があり、窒化物半導体の結晶成長に起因する課題克服に向けた研究者コミュニティの形成と共同研究体制のあり方について説明があった。

熊谷義直（東京農工大学）：ハイドライド気相成長法による InGa_N 厚膜結晶の成長と評価

HVPE 法による III 族窒化物結晶成長に関する熱力学的考察に基づいて、In_N および InGa_N の結晶成長について説明があった。まだ HVPE 法による In_N の結晶成長に関する報告例は少なく、In-Cl₂-NH₃ 系による In_N 結晶成長法に関する貴重な講演であった。

三宅秀人（三重大学）：MOVPE 法による窒化物半導体成長のその場観察

AlN/サファイアテンプレート上の MOVPE 法による AlGa_N 成長に関して、成長中の反射率と曲率のその場観察を行なった。サファイア基板は周囲より中央が 11μm 程度凹んでいる。また、電子線励起で紫外線発光素子を作製する方がよいとの報告がなされた。

武内道一（立命館大学）：AlN～AlGa_N 系窒化物半導体による大面積縦型発光素子のための結晶成長技術の確立

レーザーリフトオフを用いた縦型深紫外 LED の作製について紹介があった。また、200nm 台の紫外発光を実現するためには、AlN テンプレートが必要であり、同時供給と交互供給を組み合わせた流量変調 MOVPE 法による AlGaIn 成長について説明があった。また、極性制御による結晶の反りと表面モフォロジーの改善法について新たな提案があった。

岡本 浩（弘前大学）：結晶の光学的・電気的手法による欠陥評価、光学定数評価
電気的手法により、InN とその混晶における結晶欠陥の性質と結晶成長条件の関連を明らかにすると共に、分光エリプソメトリーや PL, FTIR などの手法により、InN とその混晶の光学的性質を明らかにすることを目的とした共同研究提案があった。

片山竜二（東北大金研）：窒化物半導体ヘテロ構造の電場変調分光
発光素子を構成する半導体ヘテロ構造に電場変調分光評価手法を適用し、バンドプロファイルの検証を行うことで素子性能の向上に貢献できることが紹介された。また、InGaIn 系窒化物半導体による電流注入型発光素子に関し、本来内蔵電場強度に敏感な電場変調分光測定を行うことで、本材料系とそのヘテロ構造に特有の界面電子縮退層や分極電場の評価を行い、素子設計へとフィードバックするという提案がなされた。

劉 玉懷（東北大金研）：MOVPE 法による InN 結晶の成長と評価
縦型炉と横型炉を用いた MOVPE 法による InN 結晶成長に関する比較検討が Re 数の観点からなされ、検討の結果、横型炉が好ましいことが提示された。また、炉内を加圧（1200Torr, 1600Torr）すると、InN の結晶性が向上することを報告した。

花田 貴（東北大金研）：InGaIn の歪エネルギーと相分離
InGaIn の混合のエンタルピーを Keating model による原子モデルの歪みエネルギーとして評価した。その際、Keating エネルギーが最小になるように各原子位置を決めた。歪みエネルギーが大きくなると、InGaIn の相分離を抑制できることを示した。

福山博之（東北大多元研）：窒化アルミニウム結晶の作製
サファイア窒化法による AlN 膜の成長速度、結晶性、表面モフォロジーに及ぼす窒化条件の系統的な実験結果について報告があった。CBED 測定の結果、AlN 膜は N 極性であること、また、AlN 膜の断面 TEM 像から AlN/サファイア界面に空孔が観察されることから、窒化は、Al と O の外方拡散によって進行するものと結論付けた。

山根久典（東北大多元研）：終わりに
最後に、東北大多元研窒化物センター長の山根先生からセンターの活動内容について紹介があり、今後も、多元研と金研が協力して窒化物研究のコアとなることを期待する旨の言葉で締めくくられた。

第 2 回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用

日時：平成 21 年 12 月 22 日（火）13:00-16:30

12 月 23 日（水）9:00-12:00

会場：東北大学金属材料研究所 4 号館 5 F 508-509 号室

藤岡 洋（東大生研）：PSD 法を用いた大面積窒化物素子作製の可能性
パルススパッター堆積（PSD）法は、III 族窒化物半導体のエピタキシャル成長温度を室温まで低減することのできる新しい窒化物素子の結晶成長法である。パルスレーザー堆積法（PLD）に比べて、PSD 法は、大面積素子の量産に適しており、SiC 基板上に高品質 AlN を成長させることに成功している。

石谷善博（千葉大学）：FT-IR を用いた InN の光学特性
InN に関して、赤外分光による広い波長範囲で屈折率分散を利用してキャリア密度・移動度の深さ情報を得た。InN では、表面蓄積電子の移動度は極めて小さいこと、また、電子、正孔ともに刃状転位による散乱が大きいことが報告された。

伊藤智徳（三重大学）：窒化物半導体結晶成長への量子論的アプローチ
第 1 原理に基づいた計算手法による極性、反極性、非極性 GaN の表面構造や表面への Mg の吸着挙動に関する研究について紹介があった。また、本手法の InP ナノワイヤーへの応用についても紹介があった。

播磨 弘（京都工芸繊維大学）：InN のラマン散乱分光・表層評価へ向けて
ラマン散乱分光によって、InN のフォノンスペクトルを解析した結果について説明があった。プラズモン-LO フォノン結合モードおよび A1(LO)モードについて説明がなされた後、侵入深さの異なるプローブ光を用いた InN の表層評価を目指した取り組みについて説明がなされた。

杉田憲一（福井大学）：InN のアンモニア分解触媒援用 MOVPE 成長

福井大学の山本研究室から、MOVPE 法による InN 成長の現状について MBE 法と対比させながら説明があった。MBE 法では、N ラジカルによって比較的高品質な InN が得られている半面、現状の MOVPE 法では、NH₃ を N 源とするも InN の結晶品質は劣っているとの報告があった。Pt 触媒を用いて NH₃ の分解効率を高めた MOVPE 法を開発中である。

秩父重英（東北大多元研）：AlN の時間分解フォトルミネッセンス

刃状転位密度が 10⁸ から 10¹⁰cm⁻² にわたる AlN のエピレイヤーについて、フェムト秒 (Al₂O₃:Ti) レーザーを用いた時間分解フォトルミネッセンスを行い、自由励起子ポラリトン発光のふく射寿命が、7K において 10ps, 300K では、180ps と他の化合物半導体に比べて最も短いことを示した。

金廷坤（京都工芸繊維大学 D2）：Phonon and electronic Raman spectra of InN - Basics and application

ラマン分光の基礎では、ラマン分光のフォノンシグナルと電子的シグナルについて GaN を例に説明がなされた。また、InN へのラマン分光の応用について説明があった。高圧力下および低圧力化で成長させた InN の結晶性についてラマン分光を用いて比較した。その結果、高圧力下の方が結晶性がよいことを示した。また、低い成長温度および低い V/III 比の方が結晶性がよいことが分かった。

熊谷義直（東京農工大学）：HVPE 法による InN 成長の成長温度、V/III 比依存性

InN 成長条件に関するこれまでの熱力学的な検討を踏まえ、塩素ガスを用い、InCl₃ を生成する HVPE 手法によって、InN の高速高温成長を可能にした。GaN 基板を用いて極性を制御し、Ga 極性 GaN 基板上に In 極性 InN を成長させた。また、N 極性 GaN 基板上に N 極性 InN を成長させた。

三宅秀人（三重大学）：MOVPE 成長 AlGaIn を用いた 250nm 帯の光源開発

AlN/サファイア上への AlGaIn 成長について、成長温度による成長速度と Al 濃度の変化を調べた結果、温度が高いほど高 Al 組成となることが分かった。また、Al 組成が低いと AlN との格子不整合が大きくなるため、結晶性が悪化する。また、電子線励起による Si ドープ AlGaIn による紫外発光素子に関する紹介があった。

武内道一（立命館大学）：Si ドープ AlGaIn の反りと結晶成長

AlGaIn 結晶成長時に生じるクラック発生機構を解明することを目的として、結晶成長中の反りをその場観察した。Si ドープレベル、アンモニア流量、成長温度をパラメータにして検討した結果、Si ドープ AlGaIn の成長条件の窓は狭いことが分かった。Si ドーピングレベルを高めるためには結晶の反りを抑制することが必要である。

片山竜二（東北大金研）：極性ワイドギャップ半導体による極性反転ヘテロ構造の素子応用

複数のヘテロ界面を持つ積層構造に対して、変調分光測定においてバイアス光照射やバイアス電界印加、励起波長・周波数の選択を行うことで、内蔵電場強度やその方向、ダイナミクスなど特定の界面だけの物性の抽出に成功した。また、内蔵電場の向きによりスペクトル位相が反転することを利用した非接触で簡便な走査型プローブ顕微鏡による極性判定手法を提案し、これを初めて実証した。

平田雅貴（東北大金研M2）：加圧 MOVPE 成長 InN の FT-IR によるキャリア密度評価

InN 結晶のキャリア密度を指標として、加圧 MOVPE による成長条件の最適化を行なった。2400Torr 下において InN 単結晶が成長する条件を、温度-TMIn 流量図にマッピングした。

花田 貴（東北大金研）：m 面 GaN 基板上での InGaIn 薄膜の歪緩和

m 面 GaN 基板に c 軸方向のオフ角をつけて、InGaIn の成長実験を行なった結果、InGaIn の m 面成長が得られた。基板のオフ角と In 組成と歪み緩和の関係について考察した。

福山博之（東北大多元研）：サファイア窒化の反応機構と結晶欠陥-AlN 膜中の拡散-

サファイアを窒化した場合に生成する AlN 膜の成長機構について、AlN 中の点欠陥をショットキー型およびフレンケル型に分類して考察した。欠陥の生成エネルギーの観点から最も確からしい欠陥反応式を考察した結果、AlN 結晶中のショットキー型欠陥とサファイアから解離した Al と O が反応し、置換型の酸素と Al 空孔が生成するモデルを提案した。

3. 共同研究進捗状況

（1）高品質 N 極性 GaN 膜の成長（松岡研究室-福山研究室）

福山研究室が、サファイア窒化法^{1), 2)}により、a 面サファイア基板上に高品質 AlN 薄膜を作製した（図 1 参照）。この AlN 膜は、c 軸配向単結晶膜で N 極性である。この AlN 膜を松岡研究室に供給し、有機金属気相成長法（MOVPE 法）によって AlN 膜上に GaN 成長を試みた。その結果を図 2 に示す。GaN は不連続な膜となって成長し、均一な膜になっていないことが分かる。これは、AlN 膜表面に存在する酸化膜に

よって横方向成長が妨げられた結果であると考えられる。今後、AlN 膜にダメージを与えないで、表面の酸化層を除去する予備処理を検討する必要がある。

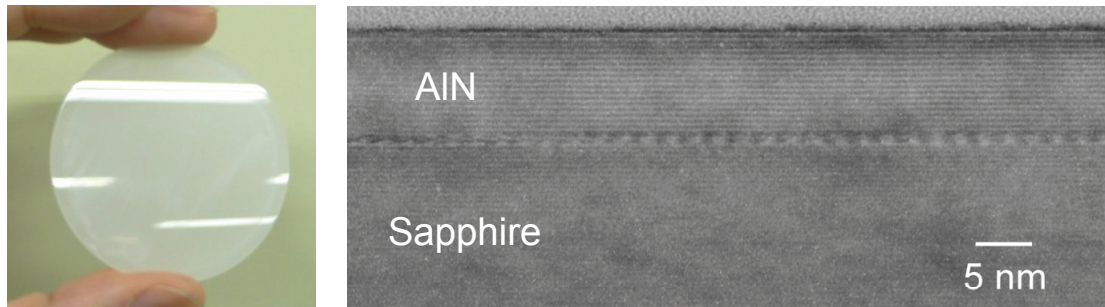


図1 サファイア窒化法によって得られた AlN 膜

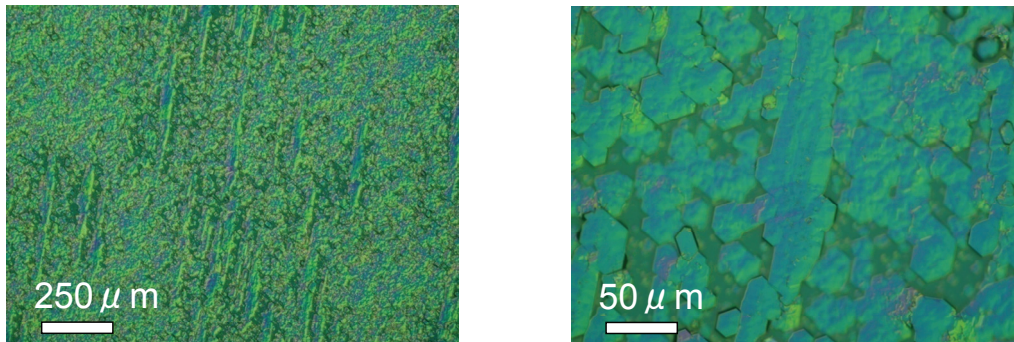


図2 AlN 膜上に MOVPE 法で成長を試みた GaN の光学顕微鏡像

(2) Al 極性 AlN 窒化膜の作製 (三宅研究室—福山研究室)

福山研究室で開発されたサファイア窒化法^{1),2)}では、本質的に N 極性の AlN 膜しかできないが、以下の方法で Al 極性膜の成長を試みた。まず、三重県において MOVPE 法でサファイア基板上に Al 極性 AlN 膜を成長させる。その後、福山研究室の窒化処理炉で窒化アニール (1500℃) を行なった。現在、作製した結晶の評価を行っている。

(3) 高品質 N 極性 AlN 膜成長³⁾ (藤岡研究室—福山研究室)

本研究では、福山研究室でサファイア窒化法^{1),2)}により作製した高品質 AlN 薄膜を藤岡研究室へ提供し、AlN 膜上へパルス励起堆積 (PXD) 法を用いて AlN 結晶成長を試み、その構造特性を評価した。基板にはサファイア窒化法により作製された 2 インチ *c* 面窒化サファイア基板を使用した。超高真空チャンバー内で表面清浄化処理を施した後に、PXD 法により AlN 薄膜を 900℃において成長させた。ターゲット材料には多結晶 AlN を使い、 1×10^{-5} Torr の窒素雰囲気下で成長を行った。結晶成長の様子は RHEED でモニターし、作製した薄膜の構造特性は HRXRD, SEM, AFM 等によって評価した。

図 3 には表面清浄化処理後の窒化サファイア基板の RHEED パターンを示す。図 3 からは、試料のチャージアップのため不鮮明であるものの *c* 面サファイア基板とは異なる周期をもった *c* 面 AlN 表面からの回折パターンが得られ、基板表面は単結晶 AlN であることが確認された。この基板上に AlN を 900℃において約 300 nm 成長し、その結晶性を X 線ロッキングカーブ測定により評価した。X 線ロッキングカーブの半値幅は 0002 回折で 27 arcsec, 10-12 回折で 590 arcsec (図 4 参照) と極めて狭く、基板の結晶性を引き継いだ高品質な AlN 薄膜であることが分かった。

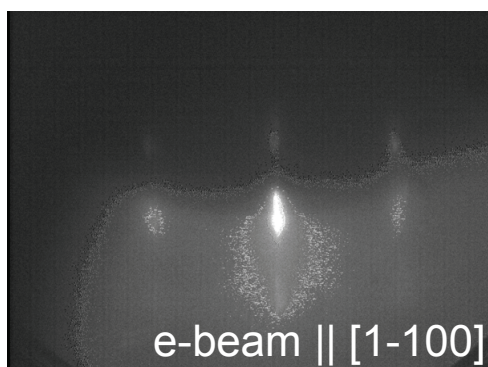


図3 サファイア窒化法で作製した AlN 膜の RHEED パターン

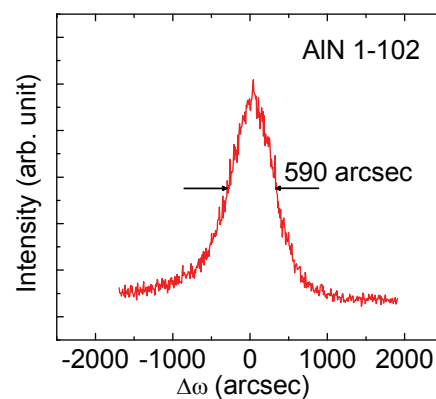
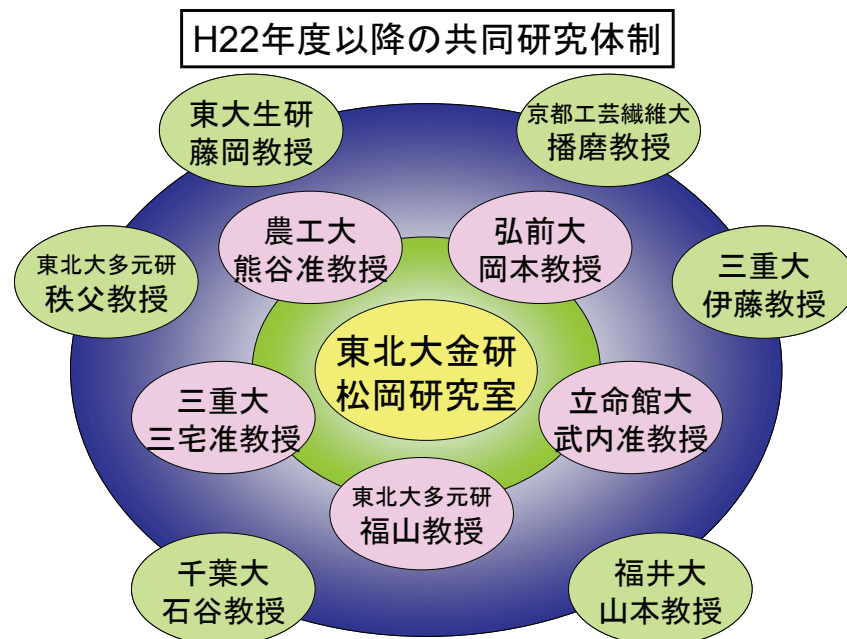


図4 PXD 法による AlN 結晶の(1-102)回折の X 線ロッキングカーブ

4. ま と め

本共同研究では、III 族窒化物の結晶成長に起因する課題を克服し、素子としての潜在的な可能性を顕在化させるため、金研の松岡隆志教授を中心に下図に示すように研究分担者との間で共同研究コミュニティを形成し、窒化物半導体の結晶成長、物性評価及び素子利用の観点から多元的な研究を進める。H21 年度には、2 回の研究会を開催し、共同研究の枠組みを作り、幾つかの共同研究がスタートした。今後の展開が期待される。



参考文献

- (1) H. Fukuyama *et al.*, J. Appl. Phys., **100**, (2006) 024905.
- (2) H. Fukuyama *et al.*, J. Appl. Phys., **107**, (2010) 043502.
- (3) 上野, 太田, 藤岡, 福山, 第 57 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 (2010 春 東海大学) 18p-TC-12, 15-204.