

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

受け入れ研究者

東北大学・金属材料研究所・松岡隆志

研究分担者名

三重大学大学院工学研究科・三宅秀人、弘前大学・大学院理工学研究科・岡本浩

東京農工大学・共生科学技術研究院・熊谷義直、

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、

東北大学・金属材料研究所・片山竜二、千葉大学・工学研究科・石谷 善博

東京大学・生産技術研究所・藤岡洋、福井大学・工学研究科・山本暁勇

東北大学・多元物質科学研究所・秩父重英、三重大学・工学研究科・伊藤智徳

京都工芸繊維大学・基盤科学部門・播磨弘、三重大学・大学院工学研究科・Ma Bei

三重大学・大学院工学研究科・宮川鈴衣奈

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、窒化物半導体の結晶成長、物性評価および素子利用の観点から多元的な研究を進めるという主旨のもと、受け入れ研究者である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、窒化物半導体分野で金研と多元研が協力して研究拠点となることを目指している。

2. 研究経過

H22 年度には、下記 2 つの研究会を開催し、共同研究の進捗状況について議論した。第 3 回の研究会では、松岡隆志教授から共同研究の主旨説明があり、その後、窒化物研究に関する 9 件の講演があった。第 4 回の研究会では、11 件の講演があり、活発な議論がなされました。

(1) 第 3 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 22 年 10 月 25 日（月）13：30-17：00

10 月 26 日（火）9：30-11：15

会場：東北大学金属材料研究所 2 号館講堂

研究会の概要

- 松岡隆志（東北大金研）：はじめに
本共同研究の趣旨および共同研究体制のあり方について説明があった。
- 藤岡 洋（東大生研）：PSD 法による高品質窒化物成長の検討
窒化サファイア基板上に PLD 法で成長した AlN 膜には、面内の回転ドメインが存在すること、また、窒素ラジカル照射によるドメインの消去について報告があった。
- 杉田憲一（福井大学）：MOVPE 法 InN、GaN 成長についての近況報告
InN の MOVPE 成長における Cp₂Mg 供給効果および触媒を用いた MOVPE 法による GaN の低温成長に関する報告があった。
- 岡本 浩（弘前大学）：DLTS 装置の構築と欠陥評価
DLTS 評価装置の構築および欠陥評価の紹介があった。
- 木村健司（東北大金研）：加圧 MOVPE 成長 InN の相純度の成長温度依存性
高品質 InN の結晶成長を目指して、XRD 極点図形を用いて、ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型の方角関係と相純度に関する報告があった。
- 石谷善博（千葉大学）：p 型 n 型 InN の非輻射電子・正孔再結合過程
InN の発光効率がキャリアダイナミクスの点で、どのような機構に支配されているかを明らかにするため、赤外分光エリブソメトリを用いた光学測定および PL 測定を行った。
- 秩父重英（東北大多元研）：フェムト秒電子ビームを用いた窒化物半導体の時間分解分光計測 アモノサーマル法成長 GaN 基板上の MOVPE ホモエピタキシャル相および AlN エピタキシャル薄膜について

て時間分解フォトルミネセンスおよびカソードルミネセンスが行われた。

- 三宅秀人(三重大学)：選択成長により形成されたボイドを利用した窒化物半導体膜の反り制御 GaN 成長中の基板の反り観察と CL 測定によりボイド形成による反り制御を評価した。また、溝加工 AlN/Sapphire 基板上へ HVPE 法で AlN 成長し、その断面 CL 像を観察した
- 武内道一(立命館大学)：紫外 LED によるオゾンセンサー
深紫外 LED を用いた水処理の特徴および紫外線を用いた水の消毒に関する発表があった。また、深紫外 LED を用いたオゾン検出についても報告があった。
- 福山博之(東北大多元研)：Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相成長
窒化サファイア基板上に Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相成長法を試み、良好な AlN 膜が得られたことについて報告があった。

(2) 第 4 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 23 年 1 月 17 日 (火) 13:30-17:00

1 月 18 日 (水) 9:30-11:15

会場：東北大学金属材料研究所 4 号館 5F508-509 号室

研究会の概要

- 松岡隆志(東北大金研)：はじめに
本共同研究の研究体制のあり方および今年度の成果の取りまとめについて説明があった。
- 藤岡 洋(東大生研)：窒化サファイア基板上 PXD エピ成長の特性
PXD 法により窒化サファイア基板上にエピ成長させた AlN 膜に回転ドメインが存在すること、また、エッチングによって表面微細構造を観察した結果について報告があった。
- 金 廷坤(京都市芸繊維大)： $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の組成決定について
 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の組成決定について XRD 法とラマン分光法を比較し、XRD 法は EDS の結果をよく再現するのに対し、ラマン分光法は残留応力に敏感であることを報告した。
- 崔 正焄(東北大金研)：極性・非極性 InGaN/GaN 多重量子井戸 LED の光学特性の比較
ウルツ鉱構造の結晶が有する分極に関する説明および極性・非極性の違いによる InGaN / GaN 多重量子井戸の温度依存 PL および時間分解 PL について報告があった。
- 正直花奈子(東北大金研)：m 面 GaN 基板上の InGaN 薄膜の In 濃度の基板傾斜角依存性
m-GaN 基板上の InGaN を XRD 逆格子マップにより評価し、面内の異方的な格子緩和の存在を確認したことを報告した。
- 三宅秀人(三重大学)：AlGaN 薄膜への電子線励起による 250nm 帯深紫外光源開発
電子線励起深紫外光源の開発に向けて、Si ドープ AlGaN の MOVPE 成長と発光特性について発表があり、Si ドープによって発光強度は大幅に向上したとの報告があった。
- 宮川鈴衣奈(三重大学)：MOVPE 法によるサファイア上への AlN 成長における界面制御
800~900°C で成長した AlN バッファー層はアモルファスな膜である一方、1200°C 以上では、AlN バッファー層とサファイア界面に AlO_xN_{1-x} 層の形成が認められ、結晶性も向上したとの報告があった。
- 馬 蓓(三重大学)：r 面サファイア上への a 面 GaN 成長における異方性歪み
a 面 GaN 成長過程においてその場観察で反りの起因を分析した。また、昇温時、降温時の反りの異方性を観察し、1090°C および室温での応力計算を行った結果について報告した。
- 杉田憲一(福井大学)：中間組成域 InGaN の MOVPE 成長についての近況報告
MOVPE 法 InGaN 成長において Mg 供給に伴う結晶性への影響について検討し、Mg 供給量の増加に伴い、c 軸長が短くなること、また立方晶の混在が認められることを報告した。
- 石谷善博(千葉大学)：p 型 InN における Mg アクセプターの活性化エネルギー
N 極性 InN 中の Mg アクセプターの活性化エネルギーは、Mg 密度および温度に大きく依存することが報告された。
- 伊藤智徳(三重大学)：窒化物半導体の構造安定性とエピタキシャル関係
経験的な原子間ポテンシャルとひずみエネルギーを考慮した計算によって、GaN, InN, AlN 各薄膜の構造安定性について検討した。
- 福山博之(東北大多元研)：反応性スパッタ法による窒化サファイア基板上への c 軸配向 AlN 膜成長
Al ターゲットを用いた反応性 RF スパッタ法によって窒化サファイア基板上へのホモエピ成長を試み、良好な c 軸配向 AlN 膜を得られることを報告した。

3. 研究成果

(1) 分担課題：InN のラマン散乱分光 - 表層評価へ向けて

研究分担者：京都工芸繊維大 播磨 弘

研究成果

「加圧 MOVPE 成長 InN 薄膜の評価」と題して、良質の InN 膜を MOVPE 成長させるため、比較的高い窒素ガス雰囲気のもとで InN 膜成長を試み、ラマン散乱による試料の結晶性評価を行った。

反応炉の窒素ガス雰囲気を約 1、2、3 気圧と変えて成長させた InN 膜のラマンスペクトルを比較観察した。図 1 は $E_2(\text{high})$ フォノン信号の測定例で、窒素ガス圧が高いほど鋭い信号ピークが得られ、結晶性が向上するのがわかる。図 2 は各窒素ガス圧のもとで成長温度と III/V 属原料ガス供給比を少しずつ変えて成長させた試料の同フォノンピーク半値幅の分布をプロットしたものである。窒素ガス圧が高いほど半値幅は小さくなり、分布範囲も狭くなって半値幅の再現性が向上するのがわかる。ただし、六方晶 InN (\blacktriangle 、 \bullet) 成長の許容条件範囲は狭くなり、場合によっては立方晶 InN (\blacktriangledown) が混入することが確認された。

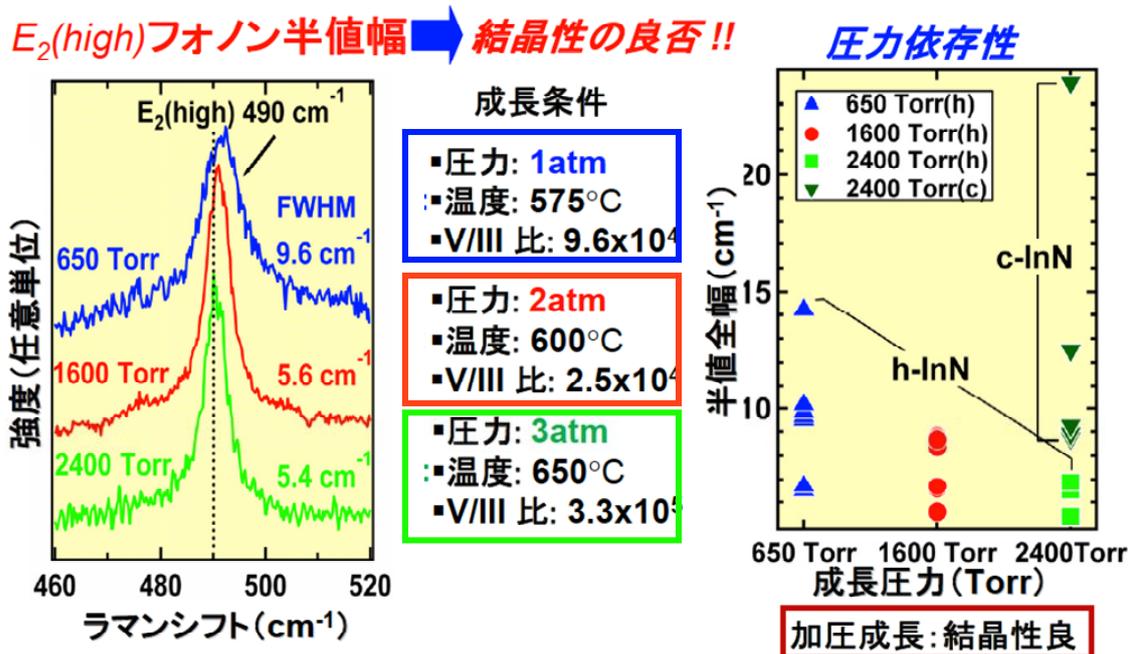


図1

図2

(2) 分担課題：HVPE 法による InGaN 結晶の成長と評価

研究分担者：東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 熊谷義直

研究成果

窒化物半導体結晶による InGaN 系の緑色発光素子開発を大きく進展させる要素として、格子整合 InGaN 基板の実現が挙げられる。本研究では InGaN 厚膜結晶の高速成長をハイドライド気相成長(HVPE)法で実現することを最終目的とし、平成 22 年は InN の HVPE 法を詳細に検討した。

サファイア基板上 InN 成長時の窒素源 (アンモニア) の供給分圧が初期核発生およびその後の結晶性に与える影響を検討し、以下の点が明らかとなった。有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法等の他の手法とは正反対に、 InCl_3 と NH_3 を原料とする HVPE 法では、成長初期の NH_3 供給分圧の増加により初期核密度が下がる (図 3)。初期核密度が低い状態形成後に InN 成長を引き続き行うことで、表面モロロジーおよび X 線回折ロッキングカーブ半値幅が大幅に改善された InN 層が成長できる (図 4)。

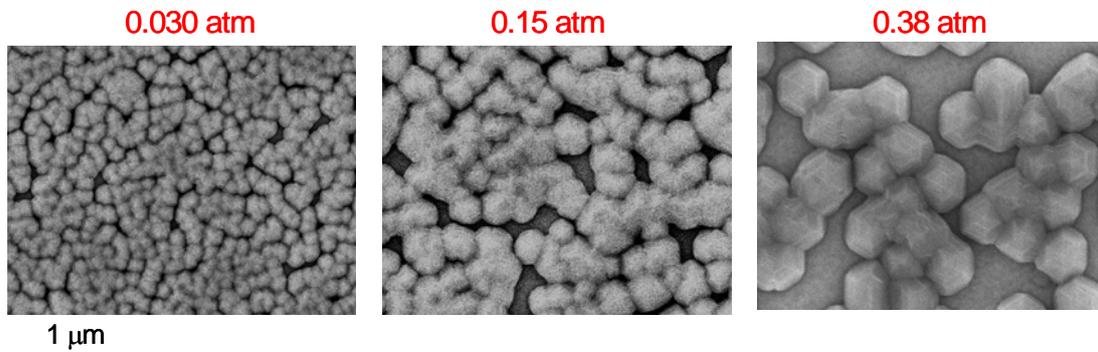


図3 Sapphire 基板上に 500°Cにて様々な NH₃ 供給分圧で InN 成長を 10 min 行った後の表面(InCl₃ 供給分圧は一定)

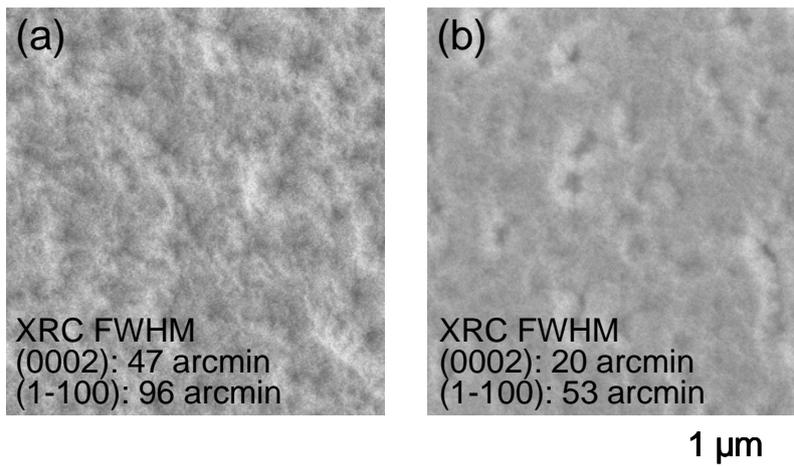


図4 500°Cにて、(a) 0.030 atm, 10 min および(b) 0.38 atm, 10 min にて初期核形成後、引き続き InN を約 0.8 ミクロン成長した後の表面 (数値は X 線回折ロックンングカーブ半値幅)

(3) 分担課題：MOVPE 法による InGa_{1-x}N 成長：組成制御

研究分担者：福井大 山本研究室

研究成果

In_xGa_{1-x}N 膜 (x=0~0.8) を相分離を起こさず、また、金属 In も生成しないような条件で作製した。図5は In_xGa_{1-x}N 膜の XRD の結果を示す。また、図6は、TMI/(TMI+TEG) 比をパラメータにして、成長温度と In_xGa_{1-x}N 膜の組成の関係を示す。

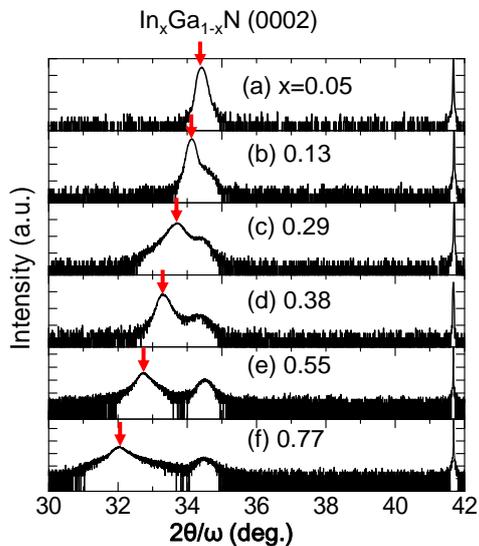


図5

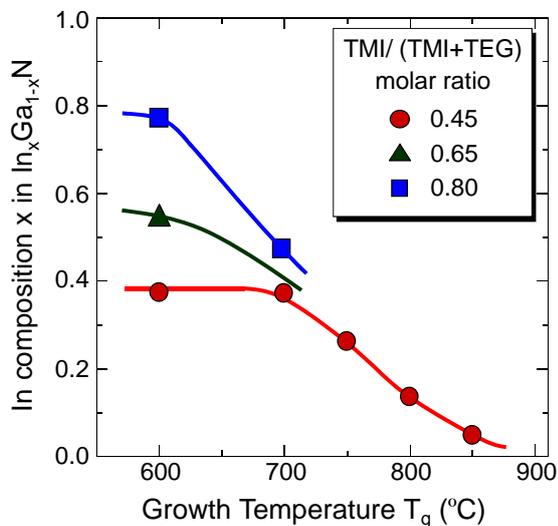


図6

(4) 分担課題：窒化物半導体の構造安定性とエピタキシャル関係

研究分担者：三重大 伊藤研究室

研究成果

経験的な原子間ポテンシャルとひずみエネルギーを考慮した計算によって、GaN, InN, AlN 各薄膜の構造安定性について検討した。GaN への Mg のドーピング挙動について、下記のように、半極性 GaN(1101)表面：H-終端表面で Mg の取り込み量が增大するという結果を得た。

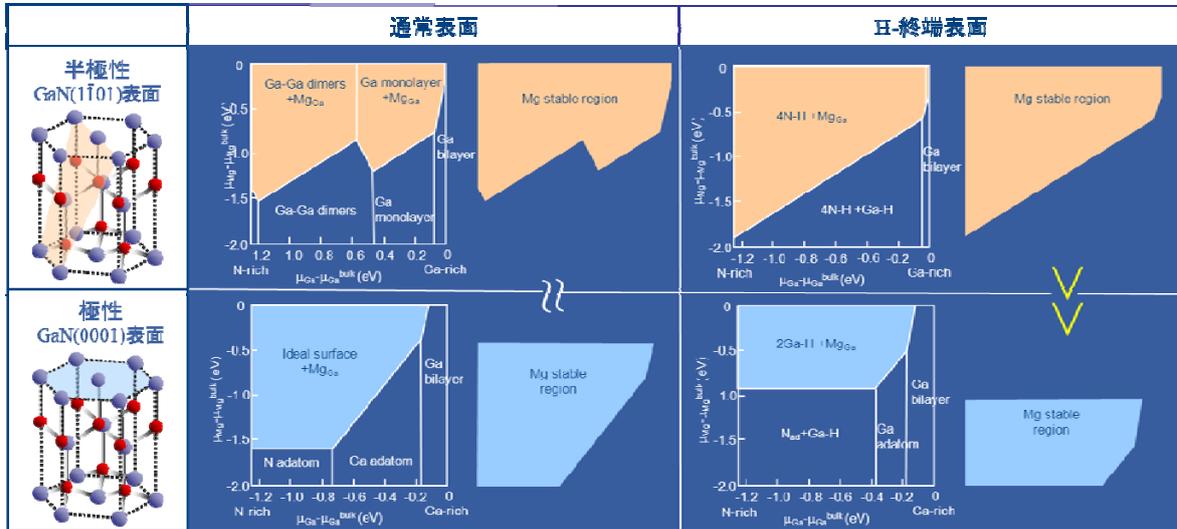


図 7

(5) 分担課題：サファイア窒化法により作製した高品質 AlN 基板上へのホモエピタキシャル成長

研究分担者：東大生研 藤岡研究室, 東北大多元研 福山研究室

研究成果

サファイア窒化法により作製した高品質 AlN 基板上に PXD 法を用いて AlN ホモエピタキシャル成長を行い、その構造特性および成長機構を調べた。図 8 に示すように、AlN エピタキシャル成長前に窒素ラジカル処理を施すことで、結晶方位のずれたドメインの混入を抑制できることが分かった。また、窒素ラジカル処理の有無による AlN 表面モフォロジーの変化を調べた結果、図 9 に示すように、窒素ラジカル処理を施さない AlN ホモエピ膜の表面は数百 nm のカラム状構造であるが窒素ラジカル処理を行った試料の表面は平坦であった。⇒表面平滑な高品質 N 極性 AlN として有望であることが分かった。

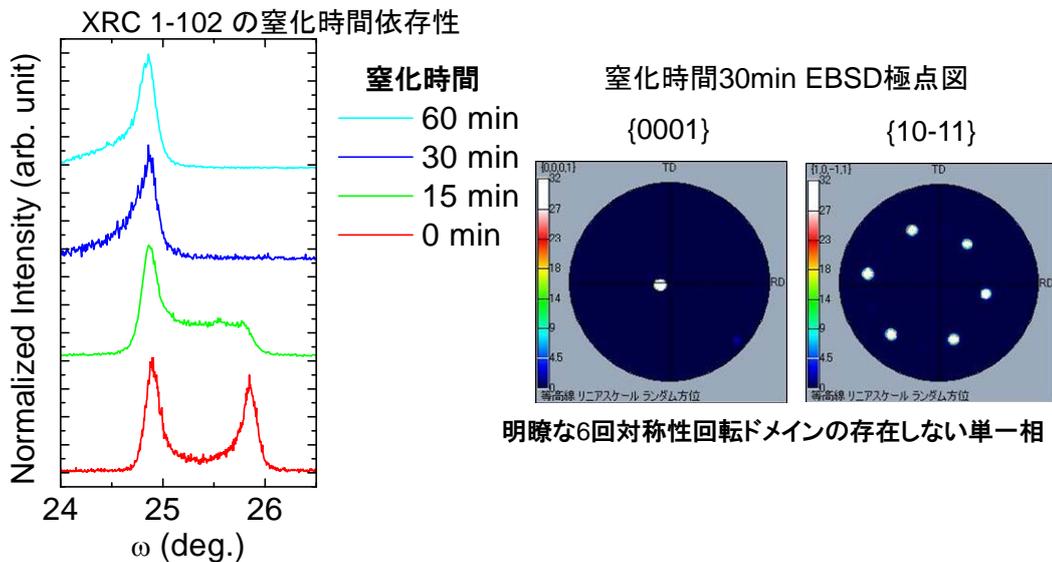
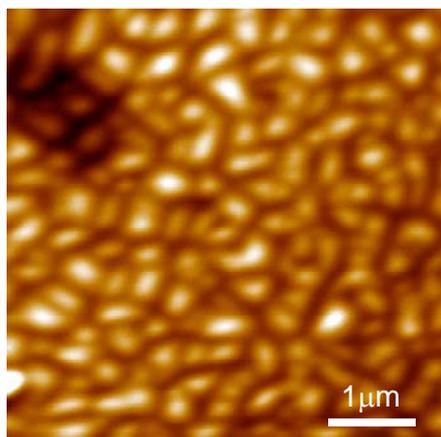


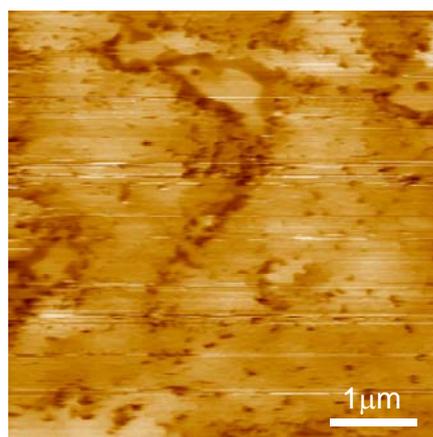
図 8

ラジカル処理時間0min



数百nmのカラム状構造

ラジカル処理時間30min



2次元的に成長した平坦な表面

図9

4. まとめ

H22年度はメンバーを拡充し、さらに包括的に、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角的な研究を進めることができた。この共同研究コミュニティから、下記のように**共同研究の芽**が出始めている。

口頭発表

(1) 上野, 太田, 藤岡, 福山: サファイア窒化法により作製した高品質AlN基板上へのホモエピタキシャル成長

第57回応用物理学関係連合講演会 (2010年3月17-20日, 東海大学)

(2) 野村, 奥村, 三宅, 平松, 江龍, 福山: 減圧HVPE法によるAlNホモエピタキシャル成長

第58回応用物理学関係連合講演会 (2011年3月24日~27日, 神奈川工科大学)

(3) 上野, 太田, 藤岡, 福山: 窒化サファイア基板上に成長したAlN薄膜の微細構造観察

第58回応用物理学関係連合講演会 (2011年3月24日~27日, 神奈川工科大学)

論文

(1) K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka and H. Fukuyama, Characteristics of AlN Films Grown on Thermally-Nitrided Sapphire Substrates, *Appl. Phys. Exp.*, **4** (2011) 015501.

特許

(1) 特許申請1件