

## ジメチルヒドラジンを窒素原料とした InN の MOVPE 成長

物質系専攻 66132 ティユ クアン トゥ

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

キーワード：窒化インジウム (InN)、有機金属気相成長 (MOVPE) 法、ジメチルヒドラジン (DMHy)、トリメチルインジウム (TMIn)、寄生反応

## 【はじめに】

InN は 族窒化物の中で最も電子有効質量が小さく ( $0.11 m_0$ )、電子移動度が高い ( $>2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、室温) ために、高速電子デバイスにおいて有望な材料である。また、赤外域にある  $\sim 0.7 \text{ eV}$  [1] の直接型バンドギャップを持つことから、GaN、AlN などとの混晶 (InGaN、InAlN...) を形成することにより、発光波長が赤外域から紫外域までカバーする発光デバイスなどに応用できることが期待されている。InN の MOVPE 成長は InN の分解が生じない  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の比較的低い成長温度が必要であるが、そのための N 原料としては、一般的に用いられる  $\text{NH}_3$  よりも低温で高分解効率 ( $50\%$  分解温度  $= 420^\circ\text{C}$ ) を有するジメチルヒドラジン (DMHy) を用いることが有利である。一方、DMHy は In 原料であるトリメチルインジウム (TMIn) と低温で寄生反応によりアダクトを形成し、その結果 InN 成長を阻害することから、寄生反応の抑制に留意する必要がある。本研究では、N原料に DMHy を用い、原料ガスの混合を基板の直近で行う方法を採用し、寄生反応を効果的に抑制して InN 薄膜の成長に成功した。

## 【実験方法】

InN 成長は sapphire(0001)基板を用い、MOVPE 法により行った。TMIn の供給は反応管最上流で DMHy と混合する従来の方法 (図 1(a)) に代えて石英細管を通して行った (図 1(b))。

成長前に、sapphire 基板に対して、有機溶液による脱脂洗浄と酸による表面エッチングを行った。成長は、基板を  $1000^\circ\text{C}$  で 15 分間熱処理した後、DMHy を導入し、sapphire 基板表面を 10 分間窒化してから、温度を成長温度に下げ、TMIn を導入し、InN を成長させた。まず、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$  に設定し、キャリアガスとして  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  の混合ガスを用い、 $\text{N}_2$  割合 25%、50%、75%、100% と変化させた。また、成長温度  $480 \sim 550^\circ\text{C}$ 、V/III (DMHy/TMIn) 比 38 ~ 3500、反応管内圧力 60 ~ 200 Torr で変化させて 20 分間の成長を試みた。続いて、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$  から  $5.7 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$  に下げ、成長時間を 20 分から 40 分にし、520、160 Torr で InN 成長の V/III 比依存性を調べた。

作製した試料の評価として、X線回折 (XRD) による結晶構造評価、微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面及び断面観察を行った。

## 【実験結果と考察】

## (1) 成長条件依存性

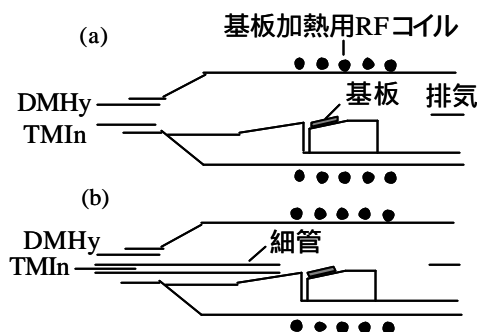


図 1. 反応管構造 (a) 従来の原料の供給方法 (b) 石英細管を導入し、原料ガスの混合を基板の直近で行う方法。

## 1.1 TMin 流量が $1.0 \times 10^{-6}$ mol/min の場合

### 1.1.1 キャリアガス依存性

図 2 に、成長温度 500、V/III 比 1000、圧力 160 Torr における、XRD プロファイルのキャリアガス依存性を示した。キャリアガスが  $N_2$  100% の場合は成長表面上に形成された In ドロップレットによる回折(In(101),(002),(110))のほかに、InN 薄膜 (InN(0002)) からの回折が認められた。この結果は、石英細管を用いて原料を基板直近で混合しかつ  $H_2$  ガスを極力成長雰囲気から除いたことから寄生反応と  $H_2$  ガスによる InN のエッチング効果[2] がともに抑制できたことを示唆している。

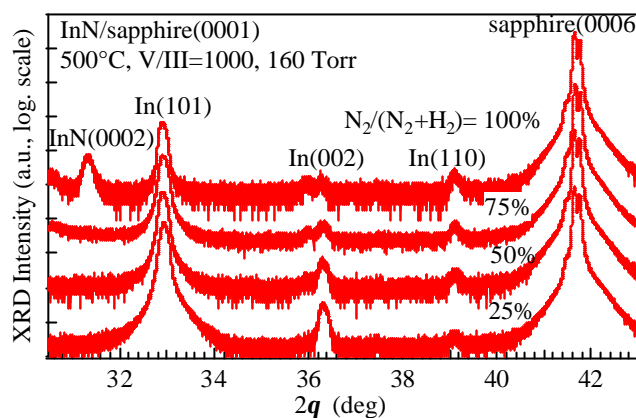


図 2 . XRD プロファイルのキャリアガス依存性

### 1.1.2 成長温度依存性

図 3 に、キャリアガス  $N_2$  100%、V/III 比 1000、圧力 160 Torr における XRD プロファイルの成長温度依存性を示した。500 と 520 で成長した試料は In(101)や  $In_2O_3(222)$ の回折ピークに加えて InN(0002)が観察された。 $In_2O_3(222)$ の回折ピークは In ドロップレットを塩酸処理により除去すると消滅することから、In ドロップレット表面上に副次的に形成されたものであることがわかる。480 と 550 で成長した試料は InN 薄膜による回折が認められなかった。これは、480 以下では原料の分解効率が低下し、成長に寄与する実効量が少なくなり、また、550 以上では InN が分解してしまうからであると考えられる。そして、温度が 520 から 550 に変わると In の蒸気圧が 4 倍増加する ( $3.0 \times 10^{-8} \rightarrow 1.2 \times 10^{-7}$  Torr) ことを考慮すると成長温度 550 において In(101)の回折強度が減少したことを説明できる。

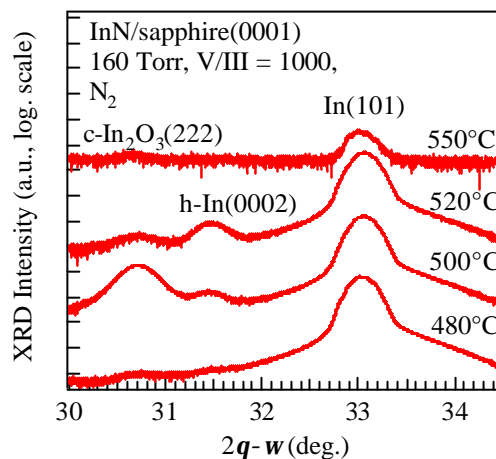


図 3 . XRD プロファイルの温度依存性

### 1.1.3 V/III 比依存性

図 4 に、成長温度 520、圧力 160 Torr における、InN 薄膜による XRD プロファイルの V/III 比依存性を示した。h-InN (0002) からの回折は明確に認められ、V/III 比 100 付近で最も顕著である。

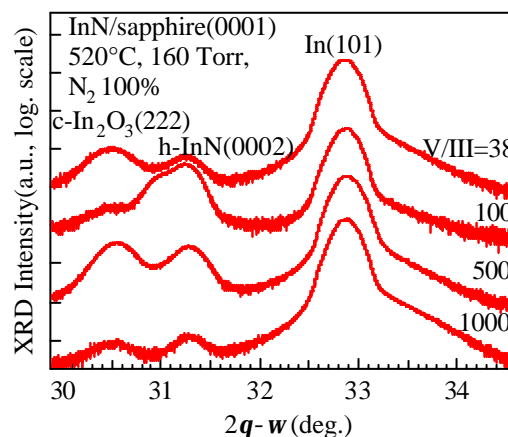


図 4 . XRD の V/III 比依存性。

### 1.1.4 反応管内圧力依存性

図 5 に、成長温度 520、V/III 比 100 における、InN(0002)と In(101)の回折強度比の圧力

依存性を示した。圧力 160 Torr では、InN 成長に対する In の形成の阻害効果が最も少ないと考えられる。

#### 1.2 TMIn 流量が $5.7 \times 10^{-7}$ mol/min の場合

520 、160 Torr における、InN(0002)の回折強度の V/III 比依存性を調べた結果、V/III 比が 100 ~ 200 付近で InN 成長が最も促進されると分かった。これは、DMHy を TMIn に対して過剰に供給しても、V/III 比 1000 付近とそれ以上では寄生反応が強く起こるため、逆に成長に寄与する原料の実効量が少なくなるからであると考えられる。

#### (2) 表面観察と膜厚の見積

作製した試料のすべてにおいて、微分干渉顕微鏡により、表面に In ドロップレットが観察できた。図 6 には TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、成長温度 520 、V/III 比 200、圧力 160 Torr、成長時間 40 分で作製した試料の表面写真を示した。これと XRD の結果から、TMIn が DMHy に対して基板表面に過剰に供給されたと考えられる。図 7 に同じ試料について 30 分間塩酸処理を施した後の表面の SEM 像を示した。表面には In ドロップレットが観察されないが、InN であると考えられる膜に穴が観察できた。これは In ドロップレットが除去された抜け穴であると考えられる。InN 膜はへき開した時にへき開面付近で剥離してしまうために、SEM 断面観察による膜厚の評価は困難である。AFM 測定では、基板表面から不均一の段差が観察され、最大  $1.5 \mu\text{m}$  程度の高さがあると分かった。

#### 【まとめ】

原料ガスの混合を基板の直近で行う方法を採用することで N 原料に DMHy を用いた MOVPE 法で sapphire(0001)基板上 InN の成長に成功した。成長条件依存性を調べた結果、現時点で最適な V/III 比は  $\sim 10^2$ 、反応管内圧力は  $\sim 160$  Torr、成長温度は  $\sim 520$  であることが分かった。しかし、現在の成長条件では TMIn が基板表面に過剰に供給され、In ドロップレットが形成され、InN の成長を阻害してしまうという問題点が残っている。これを解消するために、TMIn の流量をもっと減らす方法を考えるべきである。また、石英細管で供給する原料を TMIn から DMHy に換え、原料供給方法が成長に与える影響を調べる必要もある。

#### 【参考文献】

- [ 1 ] T. Matsuoka, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 2288.
- [ 2 ] A. Koukitu, *et. al.*, J. Crystal Growth **197** (1999) 99.

#### 【学会発表】

ティクuantトゥ 他 「ジメチルヒドラジンを窒素原料とした InN の MOVPE 成長」, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008 年 3 月、日本大学、予定)

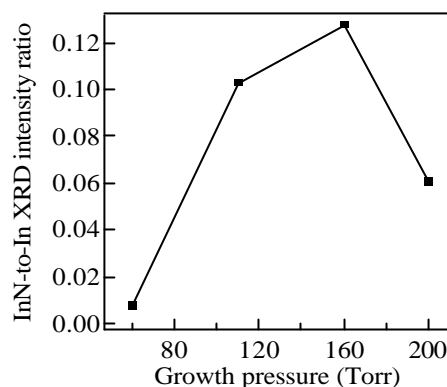


図 5 . InN(0002)と In(101)の回折強度比の圧力依存性

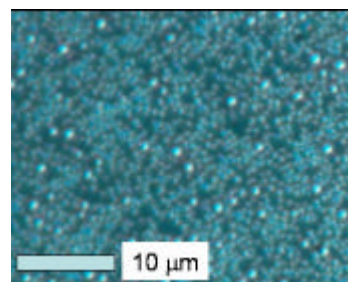


図 6 . 試料表面の微分干渉像

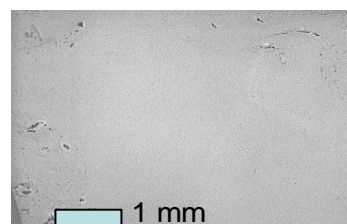


図 7 . 表面から In を除去した InN の SEM 像