

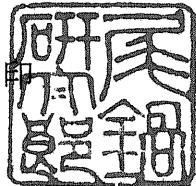
東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 20 年

修士論文

ジメチルヒドラジンを窒素原料とした  
InN の MOVPE 成長

指導教員：尾鍋 研太郎 教授



学籍番号：66132  
氏名：ティユ クアン トゥ

2008年1月29日提出

## 目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 III族窒化物半導体	1
1.1.2 InNの物性	2
1.1.3 InNの結晶成長	3
1.1.3.1 N原料の選択	4
1.1.3.2 寄生反応による問題点	5
1.2 本研究の目的	6
1.3 本研究の構成	6
第2章 結晶成長法と評価方法	7
2.1 有機金族気相成長法	7
2.1.1 概略	7
2.1.2 石英細管の導入	8
2.2 高分解能X線回折測定法	9
2.2.1 $2\theta-\omega$ スキャン	10
2.2.2 $\phi$ スキャン	11
2.2.3 逆格子空間マッピング	11
2.3 Nomarskiの微分干渉顕微鏡	11
2.4 原子間力顕微鏡(AFM)	13
2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)	13
第3章 InN/sapphire(0001)成長	15
3.1 はじめに	15
3.2 サファイア基板の成長前処理	15
3.3 TMIn流量が $1.0 \times 10^{-6}$ mol/minの場合	16
3.3.1 キャリアガス依存性	16
3.3.2 成長温度依存性	20
3.3.3 V/III比依存性	22
3.3.4 反応管内圧力依存性	23
3.3.5 加速ライン流量依存性	25
3.3.6 成長時間依存性	29

3.3.7 塩酸処理を施した InN	32
3.3.8 まとめ	35
3.4 TMIn 流量が $5.7 \times 10^{-7}$ mol/min の場合	36
3.4.1 V/III 比依存性	36
3.4.2 成長温度依存性	40
3.4.3 まとめ	41

第 4 章 結論	42
----------	----

参考文献

謝辞

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 III族窒化物半導体

III族窒化物半導体とはV族元素である窒素(N)とIII族元素(B, Al, Ga, In)との化合物(BN, AlN, GaN, InN)のことをいう。NはV族の中で最も原子半径が小さくかつ電気陰性度が高いために、III族窒化物はほかのIII-V化合物よりも格子定数が小さく、イオン結合性が強い。図1.1に、砒素(As)系と磷(P)系III-V化合物およびIII族窒化物半導体の格子定数とエネルギー-bandギャップおよび光学遷移型を示した。安定相である六方晶構造は、0.64 eV(InN)、3.4 eV(GaN)、6.2 eV(AlN)などの直接遷移型bandギャップを持っている。これはAs系およびP系III-V化合物半導体では、AlAs, AlP, GaPなどワイドbandギャップにおいては間接遷移となること異なる特徴である。従来、波長が赤色や近赤外領域の発光デバイスにはAs系とP系III-V型化合物が使われているが、これらの材料は人体に有害である。一方、窒化物は人体にやさしく、ほぼすべての環境条件に調和する材料であり、また、本質的に高温(AlN, GaN)や放射線などの環境に対しても安定な材料であり、基本的にデバイスとして長寿命なところも利点である[1]。

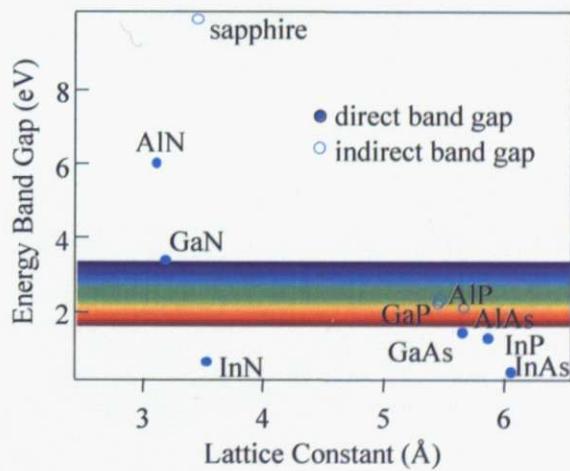


図1.1 III-V化合物半導体の格子定数およびエネルギー-bandギャップ

実際には窒化物を用いた高輝度、長寿命の緑色一青色発光ダイオード(LED)は既に商品化されている[2]。また、窒化物半導体で作られたレーザは HD-DVD やブルーレイディスクなどのデジタルデータの読み取りに応用されている。そのレーザの波長がより短くなるのに従って、焦点の直径がより小さくなり、デジタルデータの高密度化を許容する。2000 年代前半、DVD で用いられる赤色レーザーに比べ、より波長の短い青紫色レーザーを使用した高密度な次世代光ディスク規格としてブルーレイディスクと HD-DVD が登場した。青紫色レーザ ( $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ ) を使用することによって、記録容量が DVD の 4.7GB からブルーレイディスクの 25GB までに上がった。

III 族窒化物の中で InN は最も小さく、赤外域にあるバンドギャップ(約 0.64 eV)をもつために、赤外用の発光・受光デバイスへの応用が考えられている。また、AlN、GaN 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への応用が期待されている。実際、ブルーレイディスクに用いる青紫色レーザの材料としては InN と GaN の混晶である InGaN が用いられている。

### 1.1.2 InN の物性

InN は III 族窒化物の中で最も電子有効質量が小さく ( $0.11 \text{ m}_0$ )、電子移動度が高い (室温で  $>2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、[3]) ために、二次電子ガスによる高電子移動度トランジスタ (HEMT) など高速電子デバイスにおいて有望な材料である。

一方、InN のバンドギャップが現在の値(約 0.64 eV)に認められるまでは長期間がかかった。その原因是、結晶成長技術の進歩と密接に関係している。初期の InN のバンドギャップについての報告では、スパッタリング法 [4,5] によって作製された多結晶薄膜を評価し、約 1.9 eV の値としていた。しかし、2000 年代になって、エピタキシャル成長の進歩により高品質化が進んで InN 単結晶薄膜が得られるようになり、そのバンドギャップが 0.7~0.9 eV [6-8] 程度であると報告され、最近は約 0.64 eV の値が報告された [9]。長い間認められて来た 1.9 eV の値は In 酸化物によるものであり、当初の報告にある InN 結晶は、酸化物と窒化物が混在していたと考えられる。図 1.2 には各時期に報告された InN のバンドギャップエネルギーを示した。

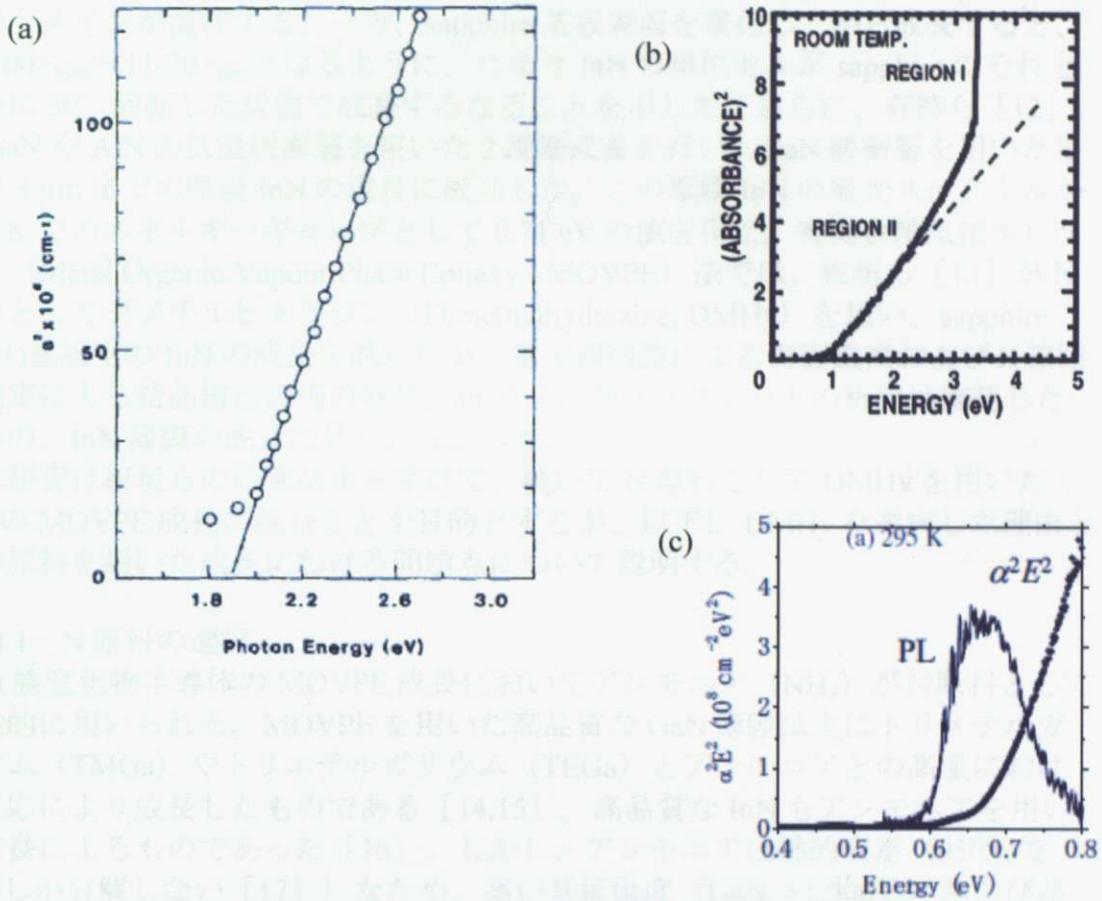


図 1.2 InN のバンドギャップ

- (a) 1986 年、スペッタリング法による InN/glass、光学吸収測定から  $E_g = 1.89$  eV (300K) [5]
- (b) 2002 年、MOVPE 法による InN/GaN/sapphire(0001)、吸収測定から  $E_g = 0.7\text{--}1.0$  eV (300K) [8]
- (c) 2005 年、MBE 法による InN/GaN/sapphire(0001)、吸収と発光 (PL) 測定から  $E_g = 0.63$  eV (295K) [9]

### 1.1.3 InN の結晶成長

InN は光・電子デバイスに有望な材料の 1 つであるが、窒素原子の蒸気圧が高い (AlN、GaN より数桁高い (図 1.3)) ために、III 族窒化物の中で成長が最も困難であり、また、格子整合する基板結晶が存在しないことから高品質なエピタキシャル成長を得るにも困難を伴う。

本研究室では、森らが RF プラズマ窒素源を用いた RF-MBE (Radio Frequency – Molecular Beam Epitaxy) 法により、はじめて sapphire (0001) 基板上の InN の成長に成功した [10]。続いて、宍戸ら [11] も RF-MBE 法により sapphire(0001) 基板上に InN の成長を行い、基板表面窒化の与える影響を明らかにした。

sapphire 基板へ InN を直接成長した場合、InN は c 軸に配向して成長するが、面

内のエピタキシャル関係は $<1\text{-}100>_{\text{InN}}//<11\text{-}20>_{\text{sap}}$ と $<11\text{-}20>_{\text{InN}}//<11\text{-}20>_{\text{sap}}$ の2種類のドメインが混在する。一方、sapphire基板表面を窒化してから成長すると、 $<1\text{-}100>_{\text{InN}}//<11\text{-}20>_{\text{sap}}$ となるように、つまり InN の単位セルが sapphire のそれと互いに 30° 回転した状態で成長することを示した。さらに、有持ら [12] は GaN や AlN の低温緩衝層を用いた2段階成長を行い、GaN 緩衝層を用いた場合は 3 μmまでの厚膜 InN の成長に成功した。この厚膜 InN の発光スペクトルから 0 K でのエネルギーギャップとして 0.71 eV の値を得た。有機金属気相エピタキシ (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy - MOVPE) 法では、板垣ら [13] が N 原料としてジメチルヒドラジン (Dimethylhydrazine, DMHy) を用い、sapphire (0001) 基板上の InN の成長を試みたが、電子顕微鏡による表面観察およびX線回折測定による結晶構造評価の結果、In メタルドロップレットの析出は確認したもの、InN 薄膜の成長は見られなかった。

本研究は板垣らの研究結果を受けて、続いて N 原料として DMHy を用いた InN の MOVPE 成長に挑むことを目的とするが、以下に DMHy を選択した理由とこの原料を用いた成長における問題点について説明する。

#### 1.1.3.1 N 原料の選択

III族窒化物半導体の MOVPE 成長においてアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) が N 原料として一般的に用いられる。MOVPE を用いた高品質な GaN 薄膜は主にトリメチルガリウム (TMGa) やトリエチルガリウム (TEGa) とアンモニアとの高温における反応により成長したものである [14,15]。高品質な InN もアンモニアを用いた成長によるものであった [16]。しかし、アンモニアは熱的安定 (950°C で 15% しか分解しない [17] ) なため、高い基板温度 (GaN: >1,000°C) および非常に高い V/III 比 (GaN: >4000、InN: >10000、成長温度 500 - 600°C にて [8,16] ) が必要となる。それに対して、図 1.3 に示すように、InN 上の窒素の平衡蒸気圧は他の窒化物と比べて数桁も高く、低温 (600°C、 $\text{N}_2$  雰囲気中 [13] ) で解離することから、InN の結晶成長には 500~600°C 以下と比較的低い温度が必要である。

以上の問題を踏まえて、比較的低い温度で分解する N 原料があれば、比較的低い温度と V/III 比でも、GaN や InN が成長できると期待される。その候補の1つは 400~450°C と低い温度で分解する [19] ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) が挙げられるが、この原料は高い爆発性から使用は難しい。一方、1,1-ジメチルヒドラジン (DMHy) は爆発性がないことと低い分解温度 (50% 分解温度 ~420°C [20] ) から有望な原料であると考えられている。実際に、Miyoshi ら [21] が GaAs 基板上へ立方晶 GaN の成長に N 原料としてはじめてジメチルヒドラジンを用い、50-300 と比較的低い V/III 比で高品質な GaN 薄膜の作製に成功した。また、Kuwano ら [22] と Kobayashi ら [23] は DMHy をもちいて GaAs(111)B 基板上の GaN を成長した。InN の成長に関しては、ごく最近に、Funato ら [24] がはじめての DMHy を用いた InN の MOVPE 成長を報告した。この報告では、InN 成長においては成長条件はまだ十分に最適化されていないが、N 原料としての

DMHy の可能性を示した。

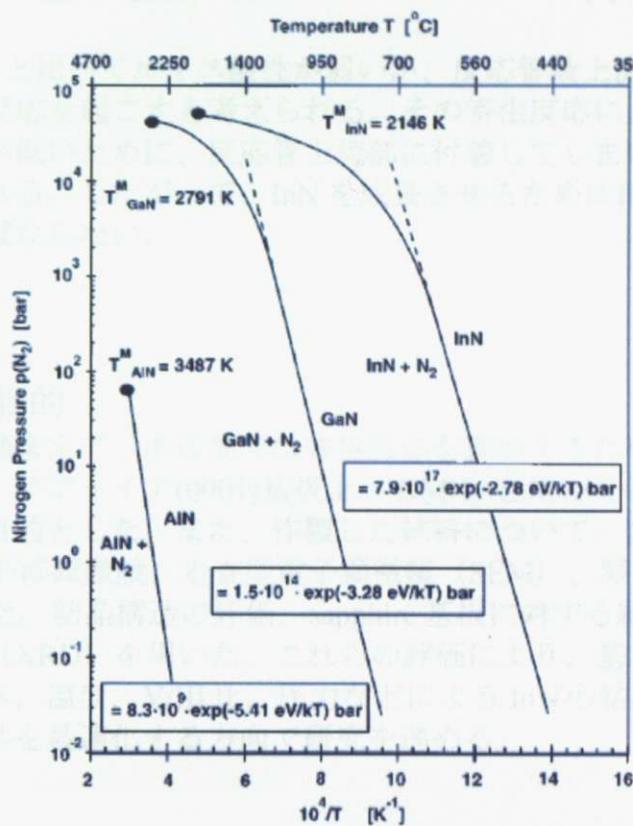


図 1.3 窒化物上の窒素の平衡蒸気圧の温度依存性 [18]

### 1.1.3.2 寄生反応による問題点

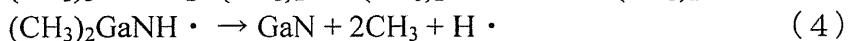
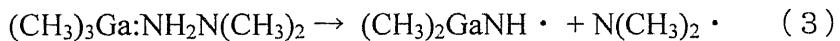
板垣らの研究で、InN が成長しなかった原因是 TMIn と DMHy の間の寄生反応によると考えられる。TMGa と TMIn は電子アクセプタ（ルイス酸）であり、DMHy は電子ドナー（ルイス塩基）であるために、それらの間にはルイスの酸・塩基反応が起こると考えられる。Lee ら [20] は質量分析器を用いて、TMGa と DMHy の共熱分解（co-pyrolysis）を調べた結果、その間で室温にて寄生反応（式（1））によりアダクト（付加化合物）が形成されたことがわかった。



比較的低温（~250°C）では、式（2）のようにアダクトは N-N 結合が解離しないままで分解するが、



より高温（>350°C）では、式（3）のように N-N 結合が分解し、最終的に GaN を形成する（式（4））。



TMInはTMGaと比べてルイス酸性が弱いが、反応管最上流の低温部分でDMHyとの寄生反応を起こすと考えられる。その寄生反応により形成されるアダクトは蒸気圧が低いために、反応管上流部に付着してしまい、成長に寄与しなくなると考えられる。したがって、InNを成長させるためには、寄生反応の抑制に留意しなければならない。

## 1.2 本研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では寄生反応を抑制するために原料の新しい供給方法を採用し、サファイア(0001)基板上へDMHyを用いたInNのMOVPE成長を試みることを目的とした。また、作製した試料について、表面観察にNomarskiの微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。結晶構造の評価、sapphire基板に対する結晶方位関係の評価はX線回折測定(XRD)を用いた。これらの評価により、基本的な成長条件であるキャリアガス、温度、V/III比、圧力などによるInNの結晶性への影響を調べ、これらの条件を最適化する方向で研究を進める。

## 1.3 本論文の構成

本論文は4章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では、本研究で用いた結晶成長法であるMOVPE法と試料の評価方法について述べる。

第3章では、サファイア(0001)基板上へDMHyを用いたInNのMOVPE成長を試みた結果を述べ、成長条件の最適化を考察する。

第4章では、本研究で得られた実験結果およびそれについての考察をまとめ本論文の結論を述べる。

結晶成長法では、オーバーフローリング法や凝固法が用いられる。水素を用いる場合、水素ガスを用いて成長する方法（Pb）と水素を用いる場合によく用いられる方法（Mg）がある。また、これらとともに分圧が適切なガスを用いる方法（Al）がある。結晶成長法は、結晶の性質によって適切な方法が選択される。

## 第2章 結晶成長法と構造評価法

結晶成長法には、有機金属気相成長法（MOVPE）、熱分解法、分子束成長法（MBE）等がある。これらのうち、本研究で用いた方法は、MOVPE法である。MOVPE法は、基板結晶の方位関係を保ったまま基板上に結晶層を成長させるためのエピタキシャル成長法の1つである。

### 2.1 有機金属気相成長法（MOVPE）

#### 2.1.1 概略

本研究では有機金属気相成長法（Metal Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE）を用いて結晶を作製した。MOVPE法とは、成長温度に加熱された基板上に、目的の結晶を構成する各元素のそれぞれの化合物原料を気相として供給し、化学反応により結晶を成長させる成長法である。MOVPE法は、基板結晶の方位関係を保ったまま基板上に結晶層を成長させるためのエピタキシャル成長法の1つである。

図2.1に本研究で用いた横型反応管のMOVPE成長系統の概略図を示す。

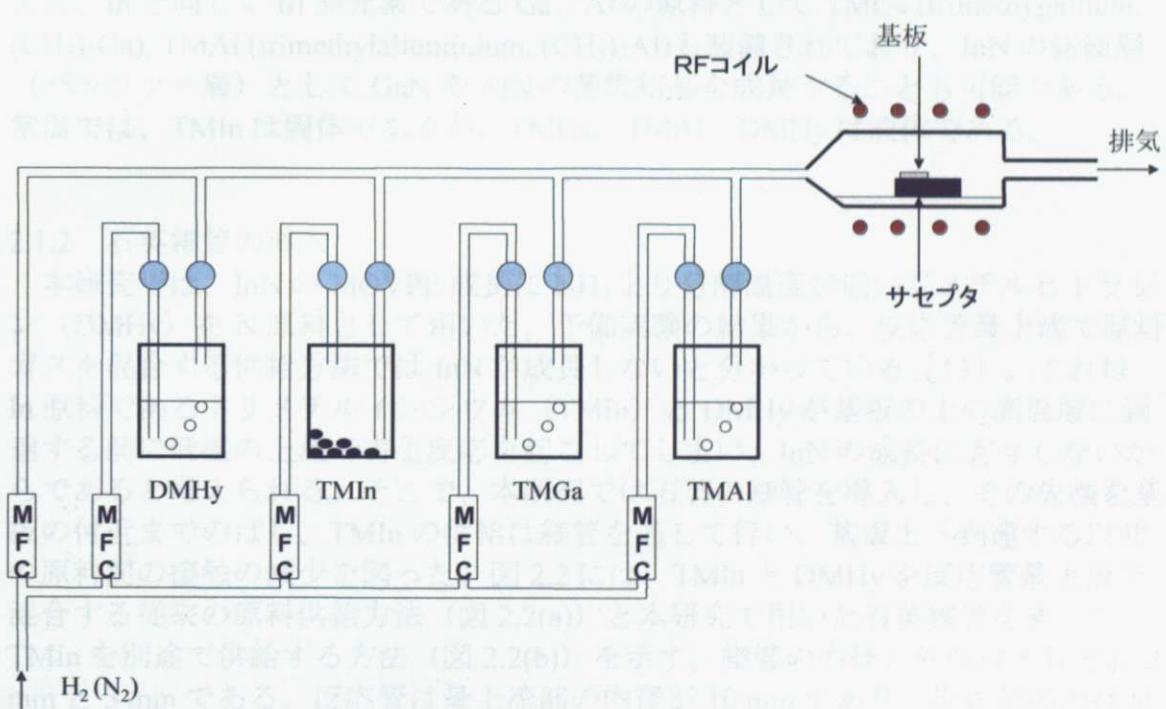


図2.1 MOVPE成長系統の概略図

MOVPE 法では、キャリアガスとして水素や窒素が用いられる。水素を用いる場合、水素以外の分子を透過させないパラジウム (Pd) 膜を用いることによつて 99.9999%までの高純度な水素が得られる。キャリアガスはもっとも分圧が高いために、パラジウム膜を透過した水素のように高純度なものを使用すれば、結晶性の劣化を伴う酸素などの吸着を防ぐことができる。また、水素分子は小さく、軽いため、自然対流が起こりにくく、原料分子の拡散速度が高く、成長速度を高くできる利点がある。しかし、水素は InN をエッチングすることが熱力学的計算から分かっている[25]。そのため、水素の代わりに化学的に不活性である窒素を用いることが考えられる。本研究では、窒素の場合は 99.99995%と高純度のものを用いた。

成長時は各原料槽ではそれぞれの温度に応じた原料の飽和蒸気圧に保たれており、キャリアガスを原料に通すと、飽和蒸気圧の原料はキャリアによって反応管まで輸送される。キャリアガスの流量を MFC (Mass Flow Controller) で制御することにより輸送される原料の量が制御できる。反応管ではサセプタの上に基板がおかれる。グラファイト製のサセプタは、RF(Radio Frequency)コイルに高周波電流を流すことで電磁誘導によって表面に生じる渦電流のジュール熱で加熱される。基板温度は放射温度計により成長中でモニタリングできる。基板の上に、到達する原料気体が化学反応によって結晶の固体を成長させる。結晶成長に寄与しない気体や反応の生成気体は真空ポンプによって排気される。

本研究で InN を成長するために、In と N の有機化合物原料として TMIn (trimethylindium,  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ )、DMHy (1,1-dimethylhydrazine,  $\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ) を用いた。また、In と同じく III 族元素である Ga、Al の原料として TMGa (trimethylgallium,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )、TMAI (trimethylaluminium,  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ) も装備されており、InN の緩衝層（バッファ一層）として GaN や AlN の薄膜結晶を成長することも可能である。常温では、TMIn は固体であるが、TMGa、TMAI、DMHy は液体である。

### 2.1.2 石英細管の導入

本研究では、InN の MOVPE 成長に  $\text{NH}_3$  より分解温度が低いジメチルヒドラジン (DMHy) を N 原料として用いた。予備実験の結果から、反応管最上流で原料ガスを混合する供給方法では InN が成長しないと分かっている [13]。これは In 原料であるトリメチルインジウム (TMIn) と DMHy が基板の上の高温域に到達する前に低温の上流で寄生反応を起こしてしまい、InN の成長に寄与しないからであると考えられる。そこで、本研究では石英の細管を導入し、その先端を基板の付近までのばし、TMIn の供給は細管を通して行い、基板上へ到達する以前の原料間の接触の減少を図った。図 2.2 には、TMIn と DMHy を反応管最上流で混合する従来の原料供給方法 (図 2.2(a)) と本研究で用いた石英細管を通して TMIn を別途で供給する方法 (図 2.2(b)) を示す。細管の内径と外径はそれぞれ 2 mm と 3 mm である。反応管は最上流部の内径が 10 mm であり、反応部の内径が 25 mm である。

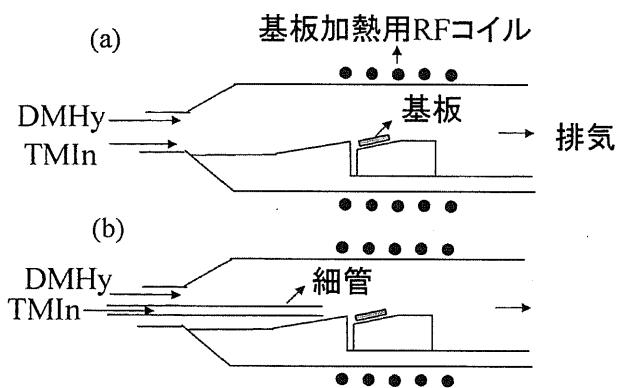


図 2.2 (a) 従来の原料の供給方法  
(b) 石英細管を導入し、原料ガスの混合を基板の直近で行う方法。

## 2.2 高分解能X線回折測定法 (HR-XRD)

本研究では、MOVPE法を用いて成長した結晶の結晶構造および結晶品質を評価するために、高分解能X線回折 (High Resolution X Ray Diffraction, HR-XRD) 測定法を使用した。X線回折測定装置は4自由度として4回転軸をもって、それぞれの回転軸でスキャンしながら回折強度を測る。その4回転軸は、

- + $\omega$ 軸：入射X線とサンプル表面のなす角度（図 2.3）
- + $2\theta$ 軸：原子によるX線の散乱角度（図 2.3）
- + $\phi$ 軸：サンプル面内回転角度（図 2.4）
- + $\psi$ 軸： $\omega$ と $2\theta$ 軸で張られる散乱面に垂直な方向の偏り角度（図 2.4）

である。

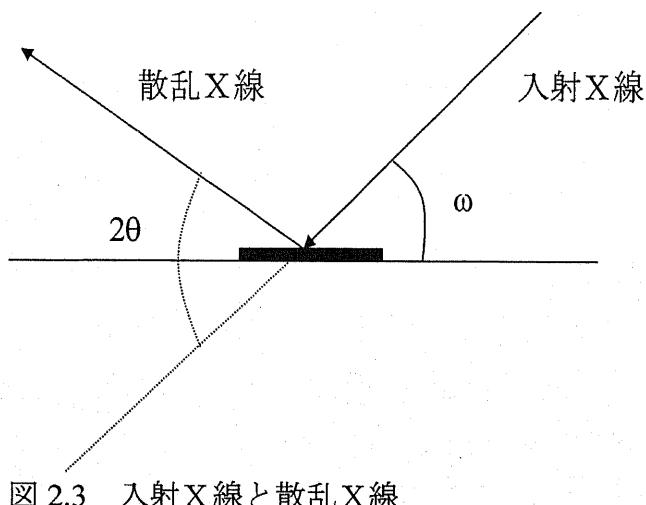


図 2.3 入射X線と散乱X線

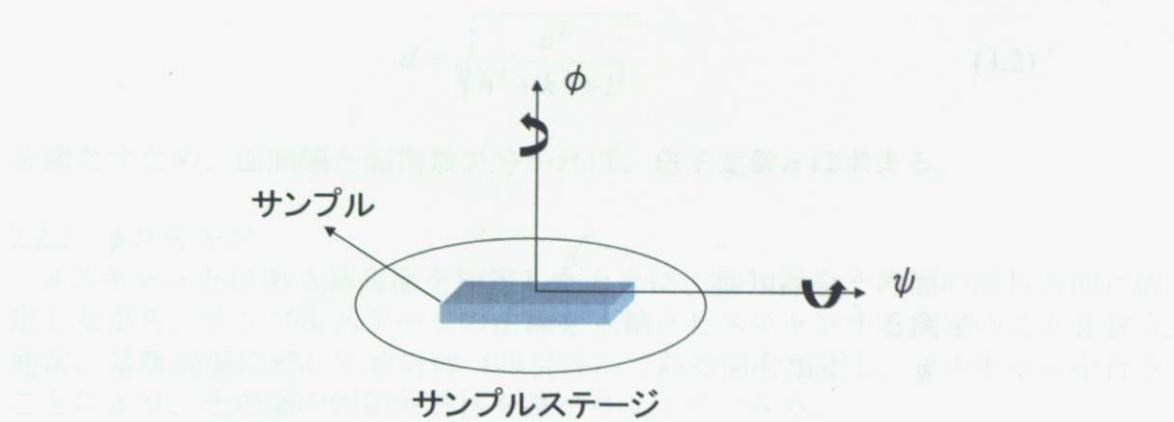


図 2.4  $\phi$  と  $\psi$  軸

X線は銅 (Cu) をターゲットとして電子線を当てて出てくる  $K_{\alpha 1}$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) 、  $K_{\alpha 2}$  ( $1.5444 \text{ \AA}$ ) の特性X線を用いた。

### 2.2.1 $2\theta\text{-}\omega$ スキャン

$2\theta\text{-}\omega$  スキャンとは指定した結晶面に対して、 $2\theta = 2\omega$  という関係を保ちながら  $2\theta$  軸をスキャンする測定のことを言う。 $2\theta\text{-}\omega$  スキャンでは指定した面と平行な面のすべてについて対称反射、すなわち面間隔および格子定数が測れる。

結晶は3次元の周期構造を持っているので、X線に対しては回折格子の役目になる。X線は原子で回折し、回折線が干渉し回折像を作る。間隔  $d$  の原子平面からの回折線が強め合う条件はプラッグ条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

により、 $\theta$  は原子平面に対するX線の入射角であり、 $\lambda$  はX線の波長である。

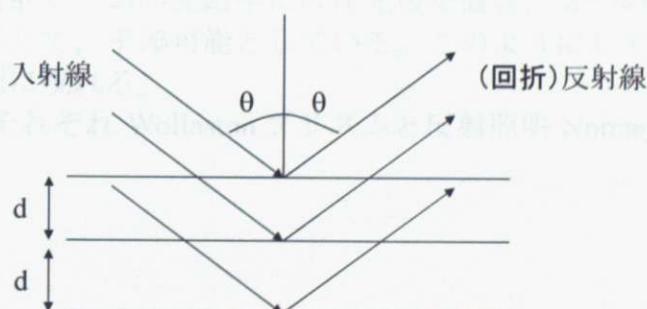


図 2.5 ブラッグ反射

回折像のピーク位置から  $\theta$  が求まり、面間隔  $d$  が計算できる。面間隔  $d$  と面のミーラ指数  $(h k l)$  は、

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

を満たすため、面間隔と面指数が分かれば、格子定数 $\alpha$ は求まる。

### 2.2.2 $\phi$ スキャン

$\phi$ スキャンとはある結晶面を指定したときに、検知器をその面の回折方向に固定しながら、サンプルステージの法線を $\phi$ 軸としスキャンする測定のことを言う。通常、基板表面に対して非対称（非平行）である面を指定し、 $\phi$ スキャンを行うことにより、その面の回転対称性を調べることができる。

### 2.2.3 逆格子空間マッピング

$\omega$ をずらしながら $2\theta-\omega$ スキャンを繰り返すことで、任意の配向を持つ格子面の回折を測定することが可能である。この測定で得たデータを用いて、格子間隔と配向をあらわす $2\theta$ 、 $\omega$ 両軸に対し、回折強度を3次元プロットしたもの逆格子空間マッピングと呼ぶ。

## 2.3 Nomarski の微分干渉顕微鏡

本研究で作製した試料の表面における突起物などを観察するために、Nomarski の微分干渉顕微鏡を用いた。Nomarski の顕微鏡は入射光を直交した2つの直線偏光に分離、融合することのできる素子である Wollaston プリズムを照明光路中に置き、試料の表面に直交した偏光による2つのわずかにずれた明るいスポットを生じる。試料表面からの反射により、2つのビームは対物レンズで集光され、同じ Wollaston プリズムを透過し、それを戻して再結合される。この2つのビームは一致して顕微鏡の像面に到達するが、これらが伝達する表面の2つの像は少しずれている。反射ビームの光路中には検光板を置き、2つの像の偏光ベクトルを同じ方向にそろえて、干渉可能としている。このようにして、試料表面の干渉像が顕微鏡の像面に現れる。

図 2.6 と図 2.7 にそれぞれ Wollaston プリズムと反射照明 Nomarski 顕微鏡の原理を示した。

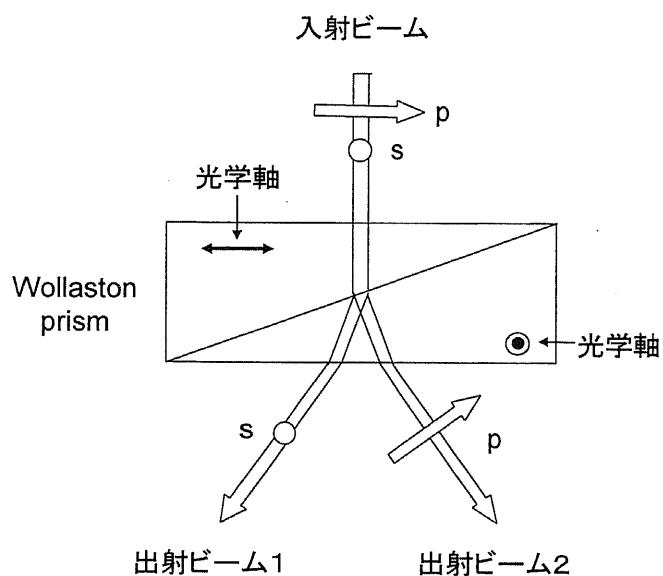


図 2.6 同じ 1 軸結晶から切り出された 2 つのプリズムをそれぞれの光学軸が直交するようにはり合わせてできた Wollaston プリズム。Wollaston プリズムは 2 つの直線偏光に分離、融合することができる素子である。

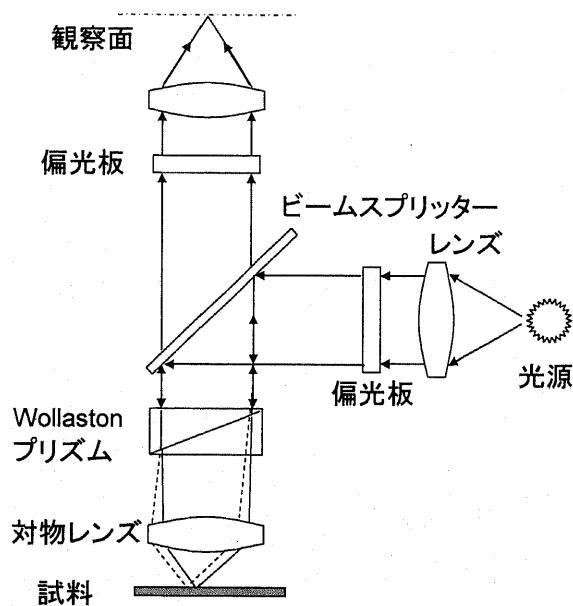


図 2.7 反射照明 Nomarski 顕微鏡

## 2.4 原子間力顕微鏡 (AFM)

本研究では、作製した試料表面の形状をナノメートルスケールで評価するためには、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy - AFM)を使用した。AFMの基本原理はカンチレバー先端の探針を試料表面に微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間の距離を制御しながら走査することで、表面形状を画像化するのである。図 2.8 にはその原理を説明する。サンプルの表面によって探針に加えられた力はキャンチレバーのたわみを起こす。フォトダイオードディテクターはキャンチレバーの先端から反射されたレーザー光線の位置を測定する。カンチレバーおよび試料の位置変更は、圧電アクチュエータの圧電効果による変形を利用してフィードバック回路で制御する。

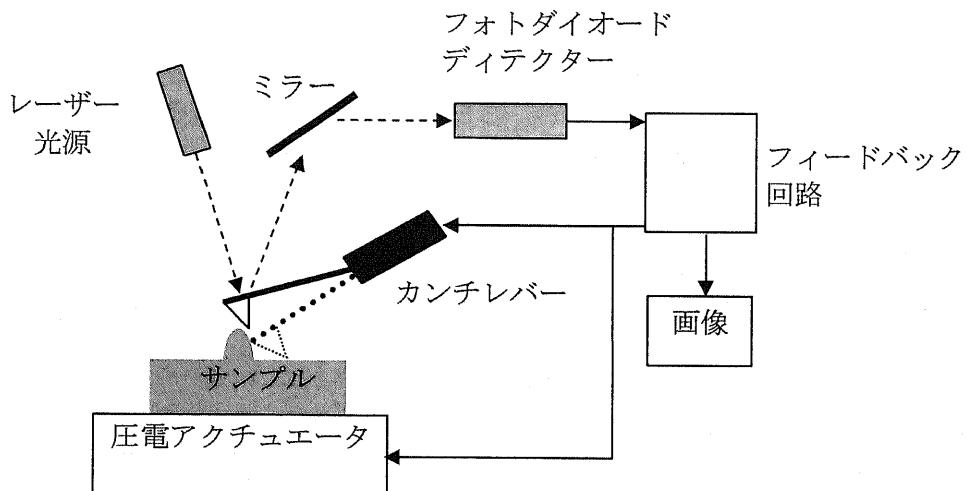


図 2.8 原子間力顕微鏡の原理

AFM には試料表面に探針が接触するコンタクトモードと、共振周波数近傍で加振させながら、断続的に試料表面に軽く触れる（タップする）タッピングモードの二種類がある。コンタクトモードは高分解であるが、試料表面を傷つけてしまうという欠点がある。本研究では、タッピングモードを用いた。

## 2.5 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy - SEM)

SEM は試料表面に電子線を当てるときに放出される 2 次電子を検出し、その量に応じたコントラストによって試料の像を観察する装置である。図 2.9 に SEM 装置構造の概略を示す。まず、電子銃から放出される電子線を陽極板によって加速し、レンズによって集束する。この電子線を電磁コイルによって発生させられた磁場によって試料上を走査しながら、放出される 2 次電子を検出する。2 次電子の量に応じたコントラストの像がパソコンのモニターに描画される。加速電圧は数 kV から数十 kV の範囲で変化できるために、倍率は数百倍から数万倍まで観測できる。

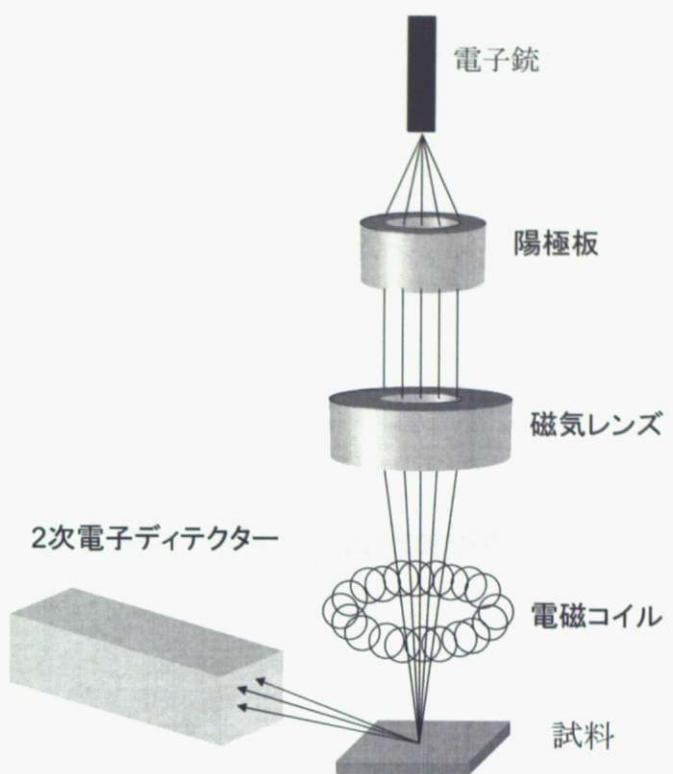


図 2.9 走査型電子顕微鏡の概略

## 第3章 InN/sapphire(0001) 成長

### 3.1 はじめに

本章では、サファイア(0001)基板上へ DMHy を用いた InN の MOVPE 成長を試みた結果を述べ、キャリアガス、V/III 比、成長温度、反応管内圧力、原料供給量などの基本的成長条件の成長に与える影響を考察することとする。In と N の原料としてそれぞれ TMIn、DMHy を用いた。寄生反応を抑制するために、TMIn を基板直近で供給する方法を採用した。（2.1.2 節を参照）

### 3.2 サファイア基板の成長前処理

まず、基板の表面に付着していた油脂等をとるために有機洗浄を行った。薬品をメタノール、アセトン、トリクロロエチレンの順で用いて基板をすすいだ。そして、脱脂効果が高いトリクロロエチレンの中で 10 分間超音波をかけた。トリクロロエチレンは毒性をもっているが、水やメタノールに溶けずアセトンのみに溶けるので、その後はアセトンで伴洗い、超音波を 10 分間かけてトリクロロエチレンを除去した。また、アセトンは水に溶けず、メタノールに溶けるので、次はメタノールでも伴洗い、超音波を 10 分間かけてアセトンを除去した。メタノールは水に溶けるので、最後は基板を超純水で流水洗浄し、メタノールを除去した。

次に、平坦な基板表面を得るためにエッティングを 10 分間行った。エッティング溶液は、

$H_3PO_4 : H_2SO_4 = 50 : 50$

の割合で作り、ヒータで温度を上げ、 $110^{\circ}C$ で保った。エッチングを行った後、また超純水で10分間流水洗浄した。

最後に、高圧窒素ガスを用いて基板表面から水をブローし、基板をMOVPE装置準備室のサセプタに置き、反応管内に搬送した。

### 3.3 InN/sapphire(0001) 成長： TMIn 流量が $1.0 \times 10^{-6}$ mol/min の場合

まずは、TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min となるように原料容器に流し込むキャリアガスの流量を設定し、成長の各条件依存性を調べた。

#### 3.3.1 キャリアガス依存性

水素は InN をエッチングすることは熱力学的計算より推測されている[25]。そのために、水素の代わりに化学的に不活性である窒素を用いることが考えられる。本研究室では、板垣ら [13] が RF-MBE 法で別途作製した InN を MOVPE 成長環境下でアニールすることで、雰囲気中の  $H_2$  が InN の分解を促進する一方で、 $N_2$  は InN の分解を促進しないこと、そして DMHy の存在は  $H_2$  による InN の分解を抑制することを示した。また、 $H_2$  雰囲気においては In 極性をもつ InN が N 極性をもつ InN より分解しやすいが、 $N_2$  雰囲気においては極性による分解しやすさに差はなかったことを示し、 $N_2$  は InN 成長のキャリアガスとして  $H_2$  より適していると結論した。それに対して、文献では、Funato ら [24] が In と N の原料にそれぞれ TMIn と DMHy を用い、縦型反応管で sapphire(0001) 基板上の InN の MOVPE を試みた結果、 $H_2$  雰囲気中では InN の成長が確認できたものの、 $N_2$  雰囲気中では炭素関連の物質しか析出しなかった。本研究ではまずキャリアガスの影響を調べるべく、 $H_2+N_2$  の混合ガスを用い、横型反応管で sapphire(0001) 基板上の InN の MOVPE を試みた。

表 3.1 には InN 薄膜の成長条件を示した。 $H_2+N_2$  混合ガスにおける  $N_2$  の割合を 25%, 50%, 75%, 100% と変化させた。

表 3.1 InN 薄膜の成長条件（キャリアガス依存性）

成長温度 (°C)	500
成長圧力 (Torr)	160
V/III 比(DMHy/TMIn)	1000
DMHy 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-3}$
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$
$N_2/(N_2+H_2)$	25%, 50%, 75%, 100%

図 3.1 には成長の時間的シーケンスを示した。成長は、基板を 1000°C でキャリアガスを流している状態で 15 分間熱処理を施した後、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 20 分間成長させた。TMIn の供給を止めると同時に成長が止まるが、降温中における薄膜からの N 脱離を防ぐために、TMIn 供給停止後、DMHy のみを 5 分間流した。

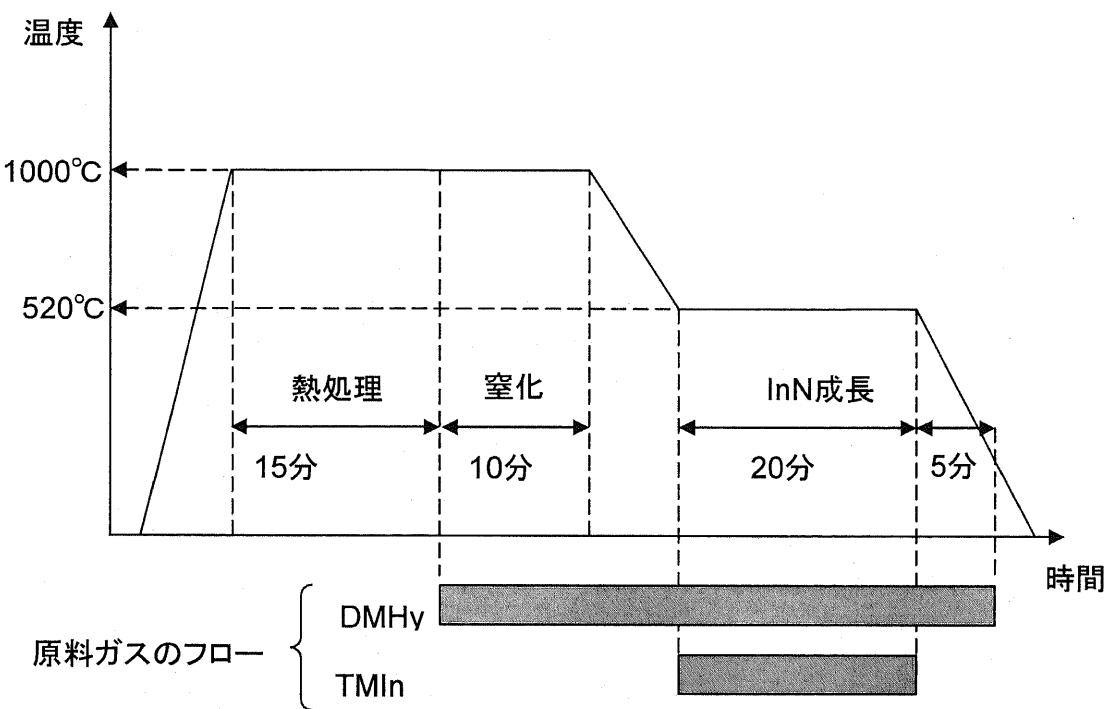


図 3.1 InN/sapphire(0001)成長の時間的シーケンス

図 3.2 に、成長温度 500°C、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。sapphire 基板からは Cu の特性 X 線  $K_{\alpha 1}$  (1.5406 Å)、 $K_{\alpha 2}$  (1.5444 Å) に対応した sapphire(0006)による 2 つのピークが見られる。H<sub>2</sub> を含んだキャリアガスの場合は成長表面上に形成された In ドロッププレットによる回折(In(101),(002),(110))が観察されたものの、InN によるピークは検出できなかった。これは水素による InN のエッチング効果が現れたと考えられる。一方、キャリアガスが N<sub>2</sub> 100% の場合は In によるピークだけではなく、InN 薄膜 (InN(0002)) からの回折も認められた。この結果は、石英細管を用いて原料を基板直近で混合しつつ N<sub>2</sub> キャリアガスを用い、H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ガスによる InN のエッチング効果がともに抑制できたことを示唆している。

図 3.3 にキャリアガス N<sub>2</sub> 100%で成長した試料について(0001)面の逆格子空間マッピングを示した。In からの回折ピークは  $\omega$  軸に伸びている様子が見られる。これは In メタルは多結晶構造を持つために、同じ回折角度についてブレーグ条件を満たす面はあらゆるの方向に配向していることが可能であると考えられる。

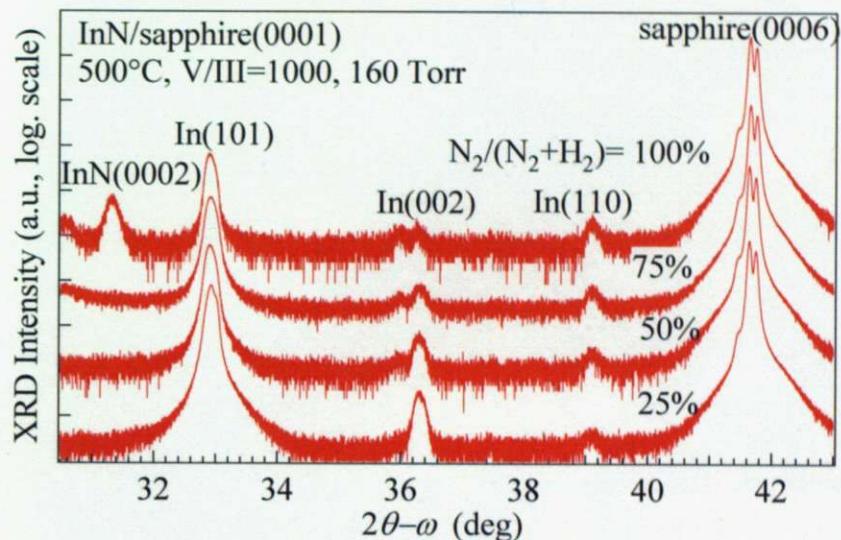


図 3.2 XRD プロファイルのキャリアガス依存性

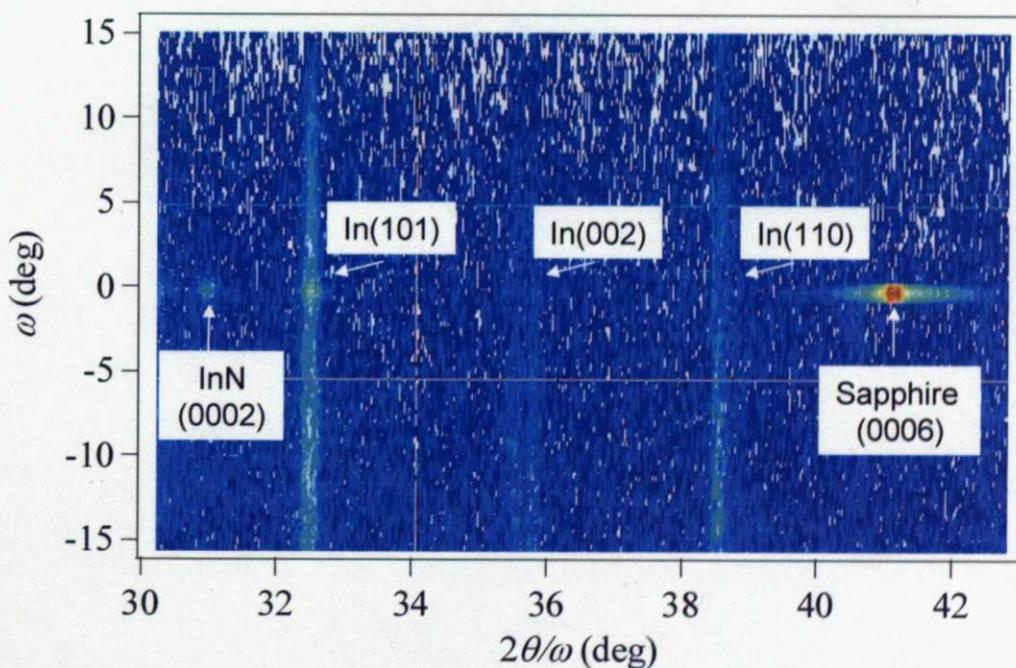


図 3.3 キャリアガス N<sub>2</sub> 100%で成長した試料の(0001)面の逆格子空間マッピング

図 3.4 にキャリアガス N<sub>2</sub> 100%で成長した試料の Nomarski 像を示した。試料表面上に多数の In ドロップレットが観察できる。これは In が基板表面に過剰に供給されたために蒸気圧の低いドロップレットが表面に形成されたと考えられる。

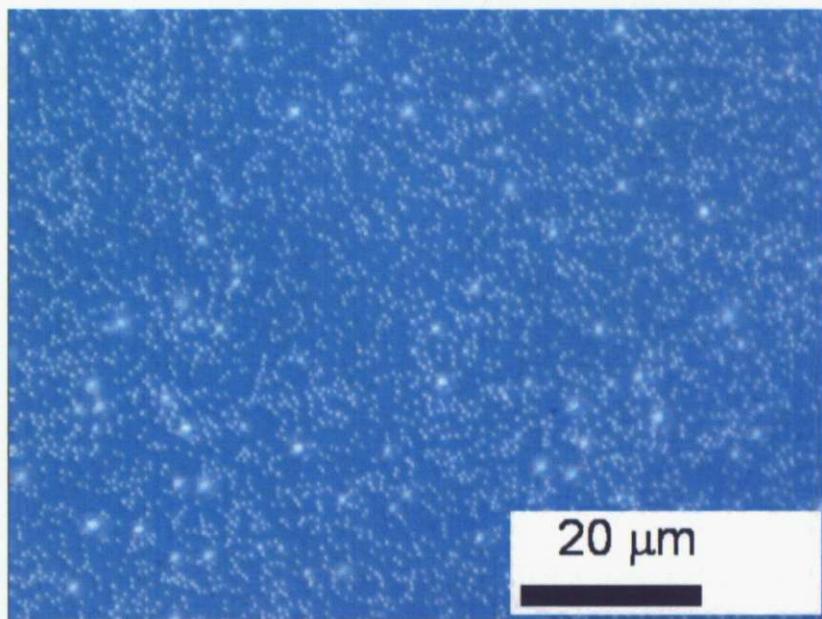


図 3.4 キャリアガス N<sub>2</sub> 100%で成長した試料の Nomarski 像

### 3.3.2 成長温度依存性

InN 成長のキャリアガス依存性の結果から、InN 成長には N<sub>2</sub> キャリアが適しているとわかったので、つぎは N<sub>2</sub> キャリアを用いて、温度を 480~570°C で変化させ、成長温度依存性を調べた。成長条件は表 3.2 にまとめた。

表 3.2 InN 薄膜の成長条件（成長温度依存性）

成長温度 (°C)	480~570
成長圧力 (Torr)	160
V/III 比(DMHy/TMIn)	1000
DMHy 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-3}$
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$
キャリアガス	N <sub>2</sub>

図 3.5 に成長試料表面の Nomarski 像を示した。520°C 以下では表面には多数のドロップレットが観察できた。550°C 以上ではドロップレットの数が減少し、550°C ではほとんど見られなくなった。

図 3.6 には作製した試料の XRD プロファイルを温度の順で並べている。500°C と 520°C のサンプルでは InN(0002)からの回折が見られ、520°C の方が比較的に強度が強く、ほかのサンプルでは InN(0002)の回折が検出されなかった。これは、480°C 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°C 以上では InN が分解してしまうからであると考えられる。

一方、570°C 以外のサンプルでは、In(101)の回折ピークとともに、30.5° 付近でピークが観察される。この角度は立方晶 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の (222) 面からの回折角度 ( $2\theta = 30.58$ ) とよく一致していることから、In ドロップレットが酸化されてできた酸化物によると考えられる。また、520°C 以上では、In(101)と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) の回折強度が高温になるにしたがって減少する様子が見てとれる。温度が 520°C から 550°C (570°C) に変わると In の蒸気圧が 4 (9) 倍増加する ( $3.0 \times 10^{-8} \rightarrow 1.2 \times 10^{-7}$  ( $2.7 \times 10^{-7}$ ) Torr) ことを考慮すると高温側においての In(101) の回折強度が減少したことを説明できる。すなわち、550°C 以上では In メタルが基板表面上から蒸発してしまうと考えられる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 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から、やはり In とともに減少することは理解できる。

結論として TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、160 Torr、V/III 比 1000 においては、InN の最適な成長温度は 500~520°C 付近にあり、また 550°C 以上では InN が分解し始めることがわかった。

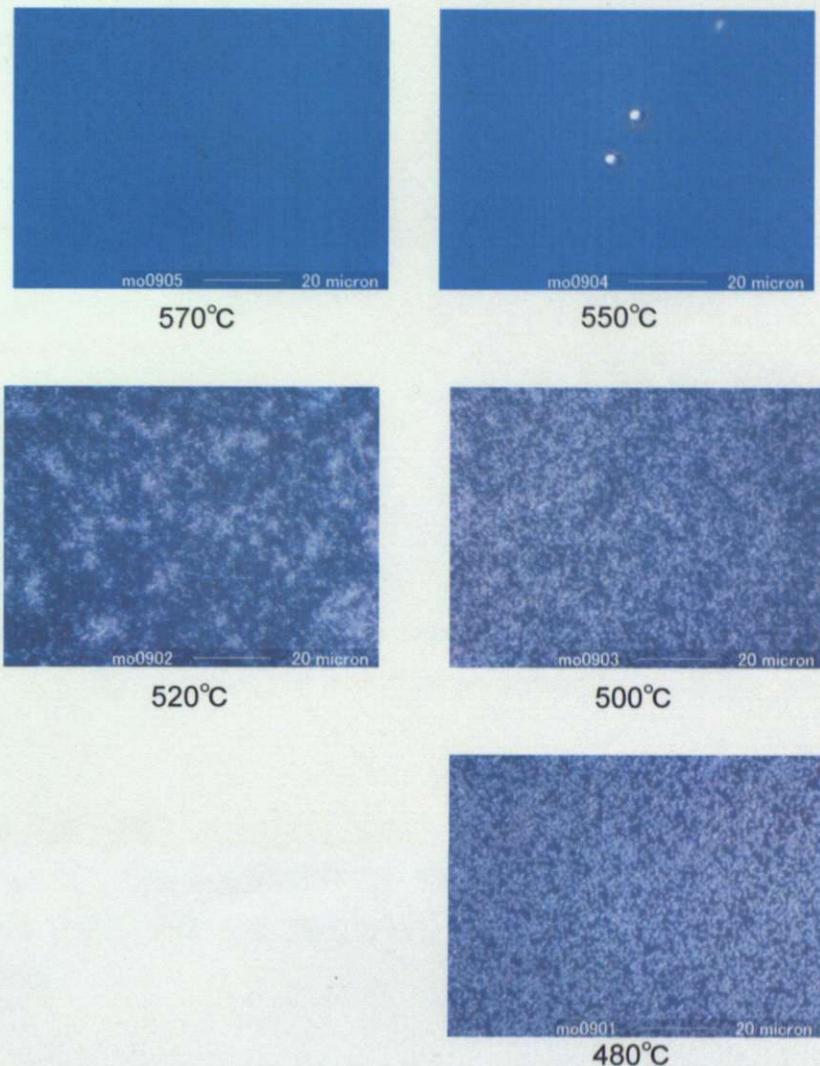


図 3.5 480~570°Cで成長した試料の表面の Nomarski 像

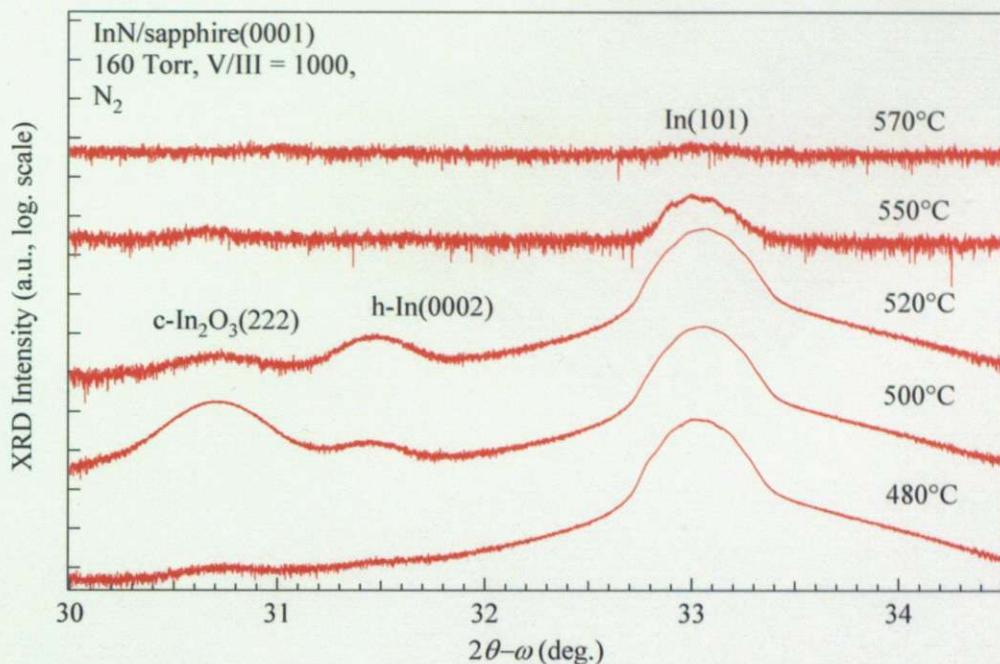


図 3.6 XRD プロファイルの成長温度依存性

### 3.3.3 V/III 比依存性

続いて、520°C、160 Torrにおいて、TMIn 流量を固定し、DMHy 流量を変化させることにより、V/III 比を変化させ、その依存性を調べた。表 3.3 に成長条件をまとめた。

表 3.3 InN 薄膜の成長条件 (V/III 比依存性)

成長温度 (°C)	520
成長圧力 (Torr)	160
V/III 比(DMHy/TMIn)	38~1000
DMHy 流量 (mol/min)	$3.8 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$
キャリアガス	N <sub>2</sub>

図 3.7 には作製した試料の XRD プロファイルを V/III 比の順で並べている。すべての試料において In(101)と h-InN(0002)からの回折はともに明確に認められ、h-InN(0002)の回折は V/III 比 100 付近で最も顕著である。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。また、V/III 比 100 以下では、N の供給量が比較的少ないために、成長す

る InN の量も少ないと考えられる。すなわち、TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、160 Torr、520°C では、sapphire 基板上への InN 成長の最適な V/III 比は 100 程度であることがわかった。

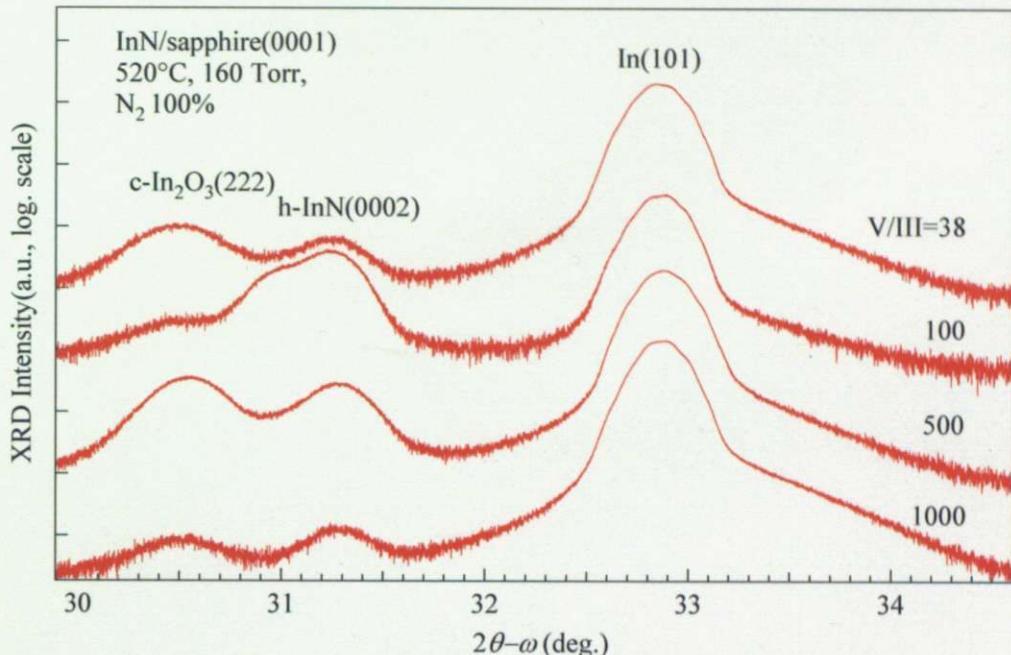


図 3.7 XRD プロファイルの V/III 比依存性

### 3.3.4 反応管内圧力依存性

次は、成長温度、V/III 比をそれぞれ 520°C、100 に固定し、反応管内圧力を 60, 110, 160, 200 Torr と変化させ、成長の圧力依存性を調べた。圧力が高くなると排気速度が減少するために、反応管壁が排気物で汚染されるおそれがあるので圧力の上限は 200 Torr までとした。成長条件は表 3.4 にまとめた。

表 3.4 InN 薄膜の成長条件（反応管内圧力依存性）

成長温度 (°C)	520
成長圧力 (Torr)	60, 110, 160, 200
V/III 比(DMHy/TMIn)	100
DMHy 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-4}$
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$
キャリアガス	N <sub>2</sub>

図 3.7 には、XRD プロファイルの反応管内圧力依存性を示した。すべての試料において、h-InN(0002)からの回折は明確に認められた。

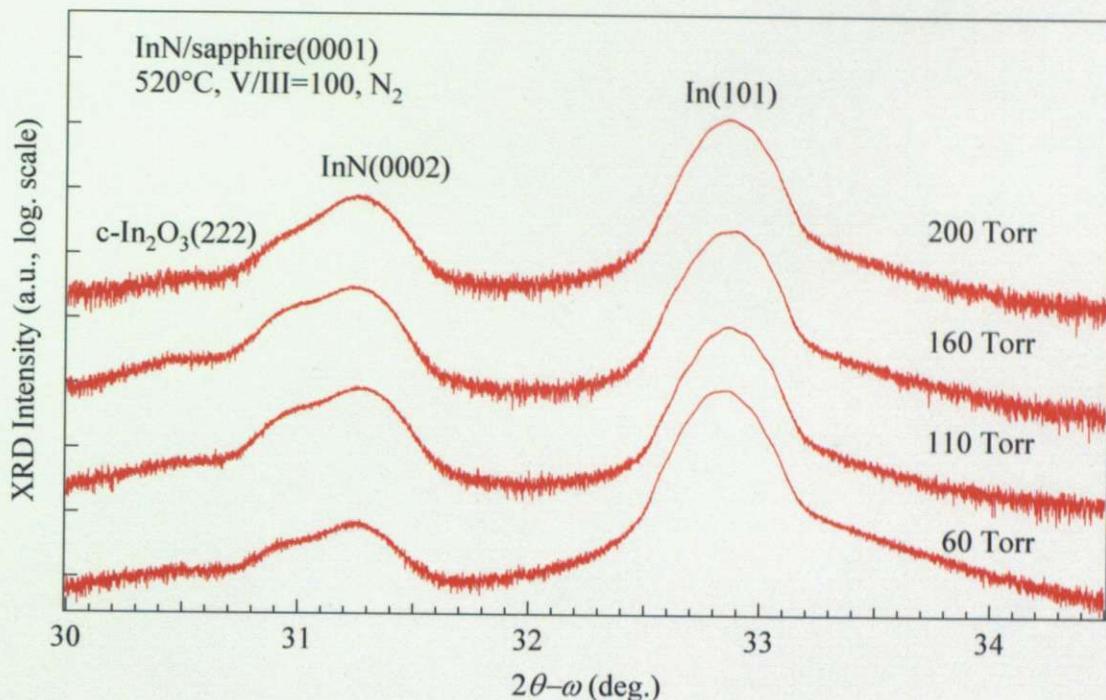


図 3.8 XRD プロファイルの反応管内圧力依存性

比較のために、InN と In の sapphire 基板に対しての回折強度比を指標とし、その圧力依存性を調べた。図 3.8 に h-InN(0002)対 sapphire(0006)（左縦軸）および In(101)対 sapphire(0006)（右縦軸）の強度比の圧力依存性を示した。h-InN(0002)対 sapphire(0006)の強度比は 160 Torr 付近でピークをもつが、In(101)対 sapphire(0006)の強度比は 60 Torr 付近で比較的高く、100 Torr になると減少し、200 Torr 以上で飽和している。これは、圧力が高くなるにつれて排気速度つまり反応管内の原料ガスの流速が減少し、原料の分解効率が増大し、かつ成長した InN からの N 脱離も抑制され、InN の成長速度が増大すると考えられる。しかし、原料の流速が減少すると、寄生反応がおこる確率も増大し、形成されるアダクトが反応管上流部に付着するために、In ドロッププレットの量と成長する InN の量ともに減少することも考えられる。

InN(0002)対 In(101)の強度比の圧力依存性も調べた（図 3.8）。その結果、160 Torr でピークが見られる。この結果から、TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、V/III 比 100、520°C では、InN の最適な成長圧力は 160 Torr 程度であることがわかった

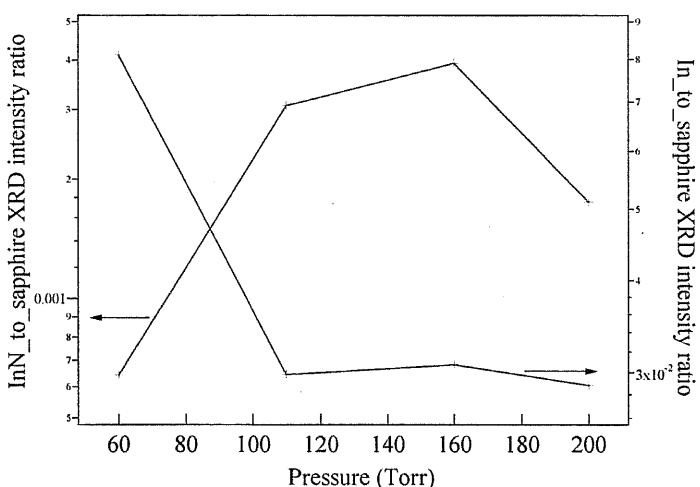


図 3.9 InN および In の sapphire 基板に対する回折強度比

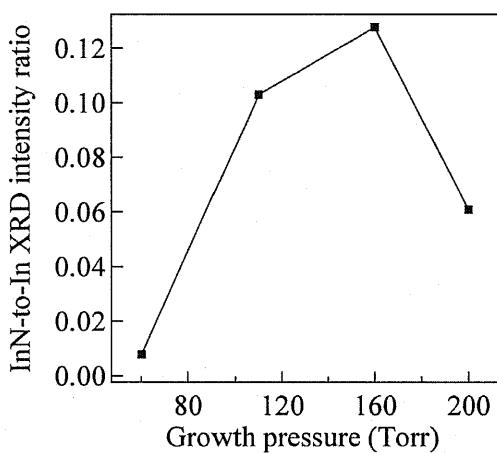


図 3.10 InN と In の回折強度比

### 3.3.5 加速ライン流量依存性

本研究で用いた MOVPE 装置では、キャリアガスを原料の容器に流し込み、原料を反応管まで輸送するラインのほかに、原料の輸送を加速させるために流速の早いラインが装備されており、これを加速ラインという。III 族、窒素と V 族原料のためにそれぞれには別々の加速ラインが使われている。図 3.9 に加速ラインの概略を説明している。通常の成長では、それぞれのラインのキャリアガス流量が 500 sccm (sccm: standard cubic centimeter per minute) に設定し、合計 1500 sccm の流量が反応管を流れるようにしている。本研究では V 族原料は使用していないが、キャリアガスだけは成長時に加速ラインに流している。加速ライン

流量は原料の供給される速度と比例関係にあると考えられる。したがって、この節では、成長と原料の供給される速度の関係を調べるために、総流量を 1500 sccm に固定し、各加速ラインの流量を変化させ、それが成長に与える影響を調べた。成長条件は表 3.5 に示しているように、最適化してきた温度、V/III 比、反応管内圧力の値を用いた。

表 3.5 InN 薄膜の成長条件（加速ライン流量依存性）

成長温度 (°C)	520			
成長圧力 (Torr)	160			
V/III 比(DMHy/TMIn)	100			
DMHy 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-4}$			
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$			
キャリアガス	$N_2$			
III 族原料用加速ライン(sccm)	1000	1000	500	250
N 原料用加速ライン(sccm)	250	500	500	500
V 族原料用加速ライン(sccm)	250	0	500	750

図 3.10 に XRD プロファイルの加速ライン流量依存性を示した。比較のために、N 原料用加速ライン流量を固定し (500 sccm)、InN と In の sapphire 基板に対しての回折強度比を指標とし、その III 族原料用加速ライン流量依存性を調べた(図 3.11)。また、これらの強度比の III 族ラインの N ラインに対する流量比 (これを以降 III/N 比という) 依存性も調べた (図 3.12)。加速ラインの流量がそれぞれ 500 sccm の場合、sapphire 基板に規格して、h-InN(0002) のピークが最も強く、In(101) のピークが最も弱いとわかった。

このように、III/N>1 の場合、つまり TMIn の供給速度が比較的速い場合、基板表面では TMIn がさらに過剰の状態になり、ドロップレットの量が増大してしまう。一方、III/N<1 の場合、TMIn の流速が比較的遅くなり、石英細管の先端で DMHy と寄生反応を起こしてしまうために、InN 成長に寄与する原料の実行量が減少すると考えられる。

これらの結果から、TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、V/III 比 100、520°C、160 Torr では InN 成長において各加速ライン流量が 500 sccm ずつの値が適切であると考えられる。

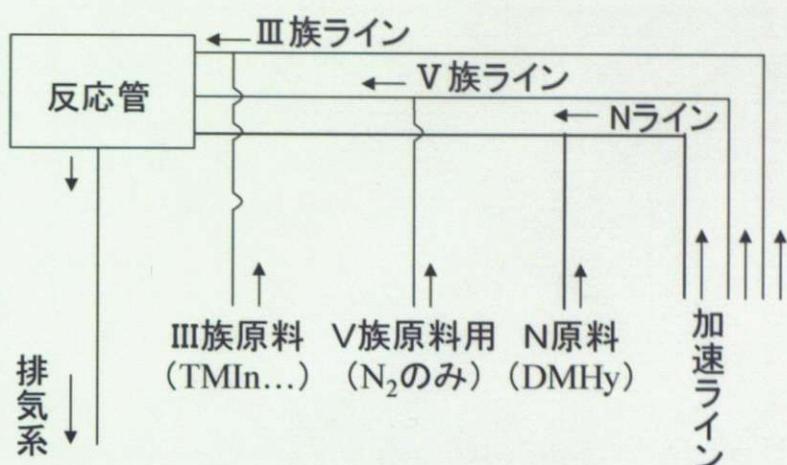


図 3.11 加速ラインの説明図

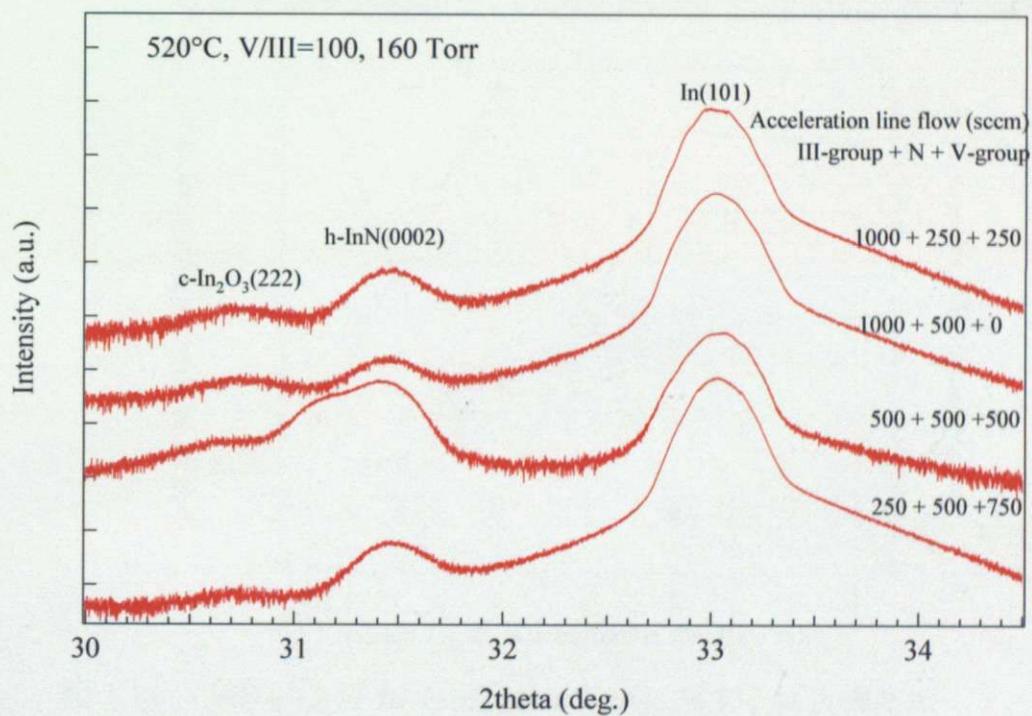


図 3.12 XRD プロファイルの加速ライン流量依存性

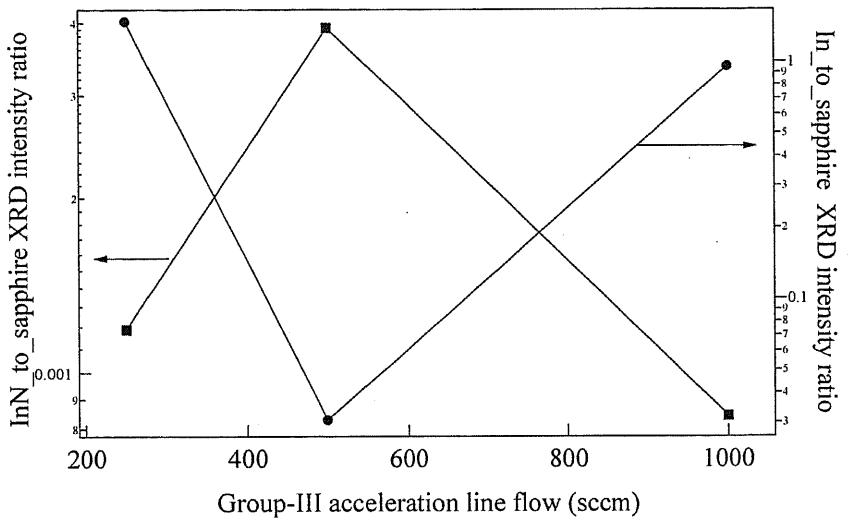


図 3.13 InN および In の sapphire 基板に対する回折強度比の III 族原料用加速ライン流量依存性 (N ライン = 500 sccm)

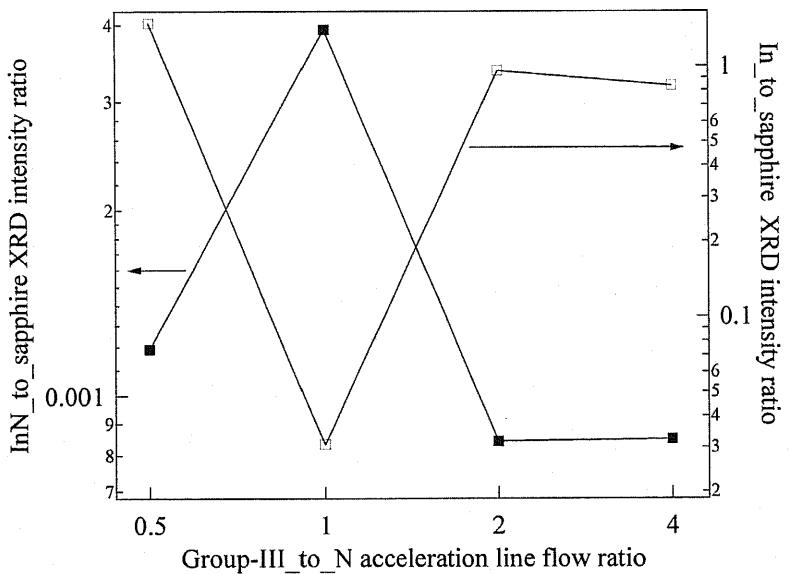


図 3.14 InN および In の sapphire 基板に対する回折強度比の III 族ライン対 N ライン流量比依存性

### 3.3.6 成長時間依存性

現段階で成長してきた試料はすべて表面に In ドロップレットが形成されている。In の蒸気圧は 600°C でもおおよそ  $10^{-6}$ Torr と低く、成長表面上から再蒸発速度はきわめて遅く、In ドロップレットがいったん発生するとそれが成膜を阻害し、成長がストップしてしまうと考えられる。そこで、In ドロップレットがどの段階から形成されるかを調べるために、成長時間を変化させて InN を成長させた。成長条件は表 3.6 にまとめた。

表 3.6 InN 薄膜の成長条件（成長時間依存性）

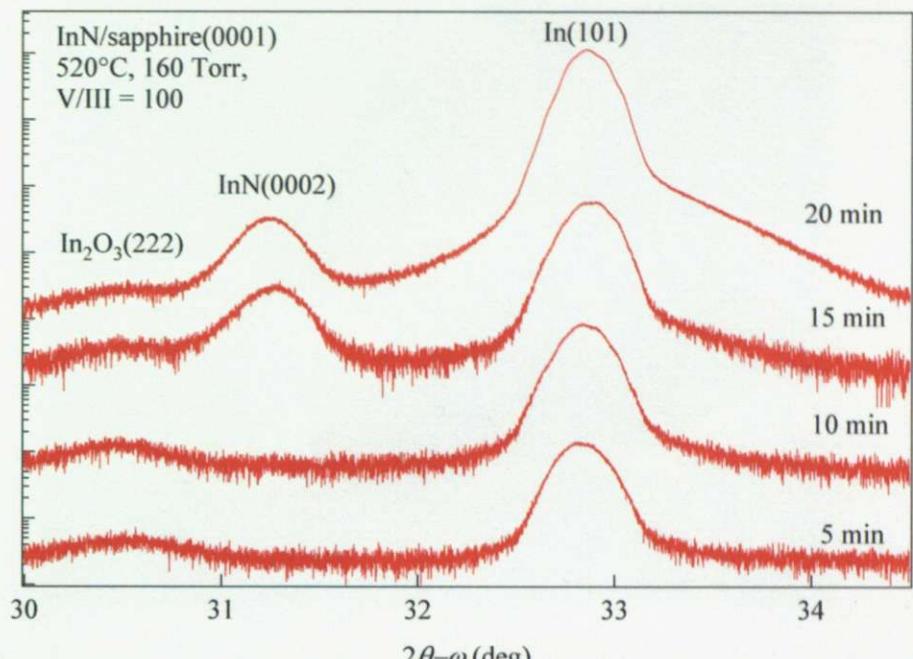
成長温度 (°C)	520	
成長圧力 (Torr)	160	
キャリアガス	$N_2$	
DMHy 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
TMIn 流量 (mol/min)	$1.0 \times 10^{-6}$	
V/III 比(DMHy/TMIn)	100	1000
成長時間 (min)	5, 10, 15, 20	0.5, 2, 20

図 3.15 には XRD プロファイルの成長時間による変化を示した。成長時間が 15 分以上(V/III=100)と 20 分以上(V/III=1000)の試料は、InN(0002)による回折と In による回折とともに観測できた。それに対して、成長時間が 10 分以下 (V/III=100) と 2 分以下(V/III=1000) の場合は InN(0002)による回折はみられないが、In による回折は明確に検出された。

図 3.16 に 520°C, 160 Torr, V/III = 1000, 0.5 分で成長した試料表面を微分干渉顕微鏡で観察した結果を示した。成長時間はわずか 0.5 分であるが、表面にはもうすでに In ドロップレットが観察できる。

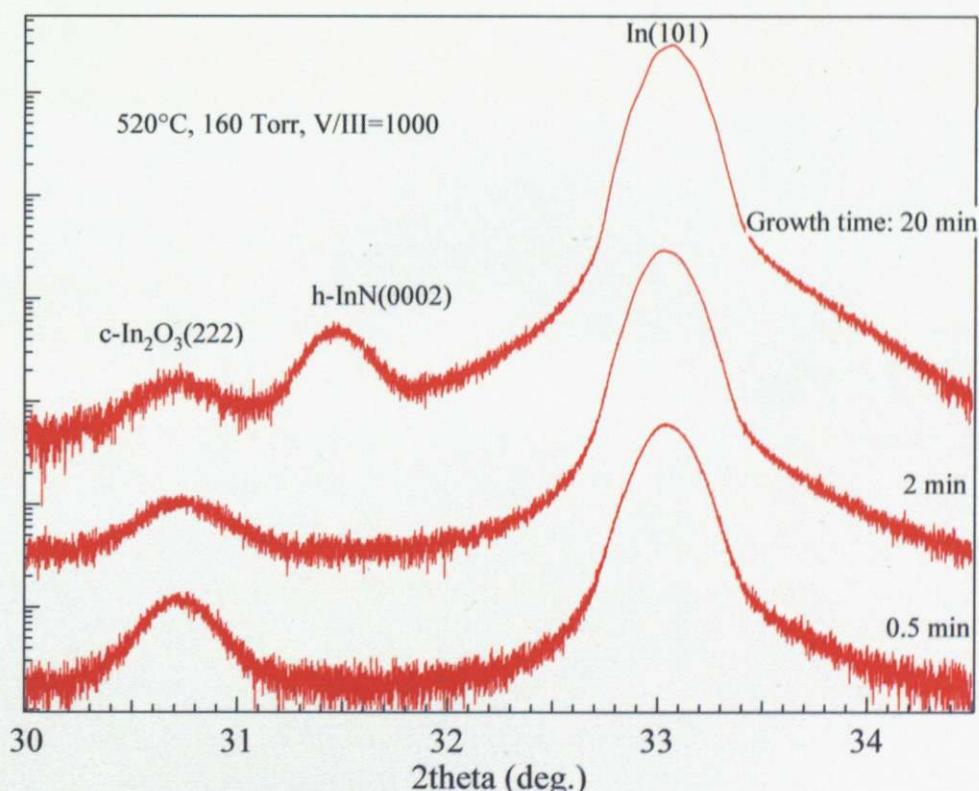
このようにすべての試料において In ドロップレットが観測されることは、DMHy が TMIn に対して過剰に供給されても、TMIn は DMHy と別途で基板直近で供給され、かつ TMIn の絶対流量がまだ高いために、In が N に対して基板表面に過剰に供給されることになり、その結果、早い段階から In ドロップレットが形成してしまうからであると考えられる。また、10 分間以内(V/III=100)と 2 分間以内(V/III=1000)で成長した試料について InN からの回折が観測できない理由は、用いた成長条件では成長速度が小さいために、InN の成長した量が少なく、それによる回折強度が検知器の検知限界以下であったからであると考えられる。

XRD intensity (a.u., log. scale)



(a) 520°C, 160 Torr, V/III = 100

Intensity (a.u., log. scale)



(b) 520°C, 160 Torr, V/III = 1000

図 3.15 XRD プロファイルの成長時間依存性

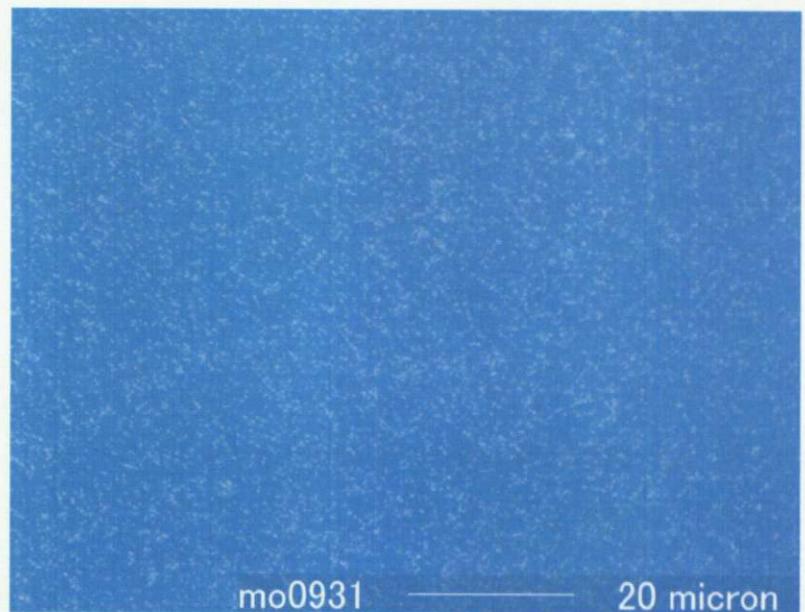


図 3.16 520°C, 160 Torr, V/III = 1000, 0.5 分で成長した試料の表面像

### 3.3.7 塩酸処理を施した InN

作製した試料について、XRD 測定より InN からの回折が確認できた場合でも、InN が In 表面が窒化されたときの生成物である可能性はまだ否定できない。それを確かめるには、試料表面から In を除去し、再度 XRD 測定で確認しなければならない。In は塩酸 (HCl) に溶けるが InN は溶けないために、塩酸で表面の In を除去することを試みた。サンプルは 520°C、160 Torr, V/III 比 100、20 分間で成長したもの用いた。それを塩酸溶液 (濃度 98%) に 10 分間浸し、In ドロップレットの除去を行った。塩酸処理したサンプルについては結晶構造を調べるために、X 線回折測定を行った。

比較のためにサンプルの塩酸処理を施す前と施した後の XRD プロファイルを並べて図 3.16 に示した。塩酸処理したサンプルでは、h-InN(0002)だけのピークが見られ、In と  $In_2O_3$  からの回折がともに検出できなくなった。これは塩酸によって表面に付着していた In ドロップレットがほとんど除去されたからであると考えられる。また、 $In_2O_3$  は In 表面上に副次的に形成されたものであることも確認できた。

表面から In ドロップレットを除去したサンプルについて、InN 結晶と基板結晶とのエピタキシャル関係を調べるために、非対称面について  $\phi$  スキャンを行った。sapphire 基板は(11-23)面を、InN 結晶は InN(11-22)面を選んだ。これらの面は対称面である sapphire(0006)面と InN(0002)面とは、それぞれ  $\psi = 61.21^\circ$  と  $\psi = 58.20^\circ$  の角度をなすために、サンプルをそれぞれの角度に  $\psi$  方向に傾け、 $\phi$  軸を中心に回転させて測定すれば、sapphire(11-23)と InN(11-22)の回転対称性が観察できる。実際に測定した  $\phi$  スキャンを図 3.17 に示した。sapphire(11-23)と InN(11-22)はともに 6 回回転対称を示し、InN(11-22)の 6 本のピークは sapphire(11-23)のピークから  $30^\circ$  ずれている。この結果から、h-InN は sapphire(0001)基板の c 軸に沿って h-InN の単位胞が sapphire の単位胞に対して  $30^\circ$  回転するように成長していることがわかる。すなわち、h-InN と sapphire(0001)基板の方位関係が  $[1-100]_{InN}/[11-20]_{sapphire}$  (図 3.14(a)) の h-InN がエピタキシャル成長していることがわかる。

III 族窒化物半導体が sapphire(0001)基板の c 軸に配向して成長する場合、図 3.18 に示すように  $[1-100]_{III-N}/[11-20]_{sapphire}$  と  $[1-100]_{III-N}/[11-20]_{sapphire}$  の 2 つのエピタキシャル関係が実現できる。表 3.7 に示すように、AlN と GaN は  $[1-100]_{III-N}/[11-20]_{sapphire}$  のエピタキシャル関係が  $[11-20]_{III-N}/[11-20]_{sapphire}$  より格子不整合度が小さいために、前者の方が有利であり、結晶が主にこの配向で成長する。一方、InN は 2 つの配向の間で、格子不整合度の差が小さいために、sapphire 基板上に直接成長する場合、2 つのドメインが混在して成長する。

[11,27,28]。しかし、sapphire 基板表面を窒化することにより、InN が  $[1-100]_{\text{InN}}//[11-20]_{\text{sapphire}}$  の配向だけで成長するように制御できる [11,28]。これは、sapphire 表面窒化により AlN が形成され [29,30,31]、格子不整合度は InN/AlN(13%)の方が InN/sapphire(~25%)より小さいために、エピタキシャル関係は  $[1-100]_{\text{InN}}//[1-100]_{\text{AlN}}// [11-20]_{\text{sapphire}}$  が支配的になるからである。

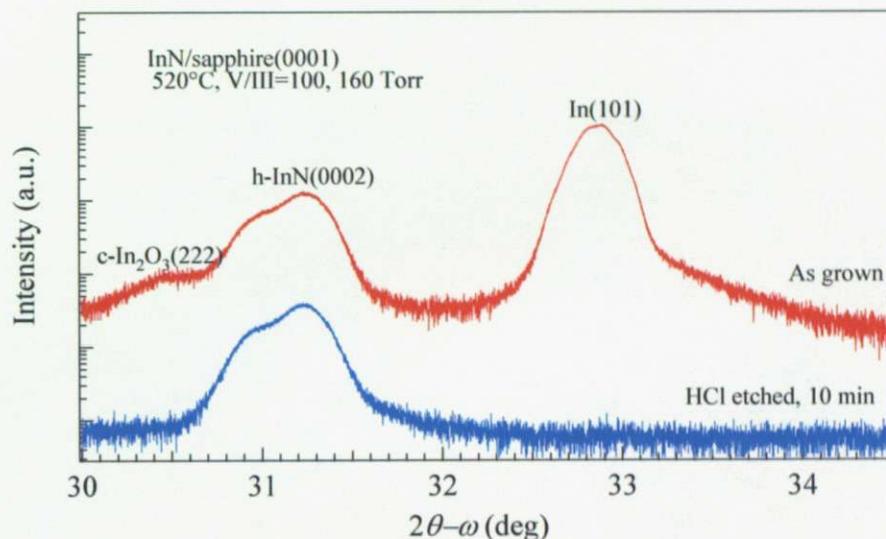


図 3.16 520°C, 160 Torr, V/III 比 100 で成長したサンプルの塩酸処理する前とした後の XRD プロファイル

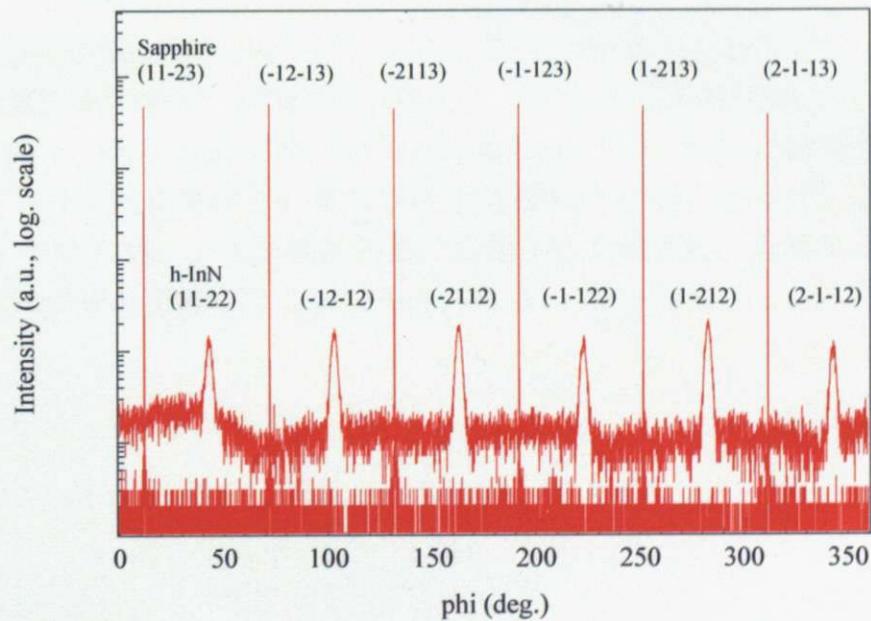


図 3.17 sapphire(11-23)と InN(11-22)の  $\phi$  スキャン

表 3.7 III 族窒化物と sapphire との格子不整合度 [12]

	$<1\bar{1}00>_{\text{III-V}}//<1\bar{1}\bar{2}0>_{\text{Sap}}$	$<1\bar{1}\bar{2}0>_{\text{III-V}}//<1\bar{1}\bar{2}0>_{\text{Sap}}$
AlN	13.2 %	-34.6 %
InN	29.1 %	-25.5 %
GaN	16.0 %	33.0 %

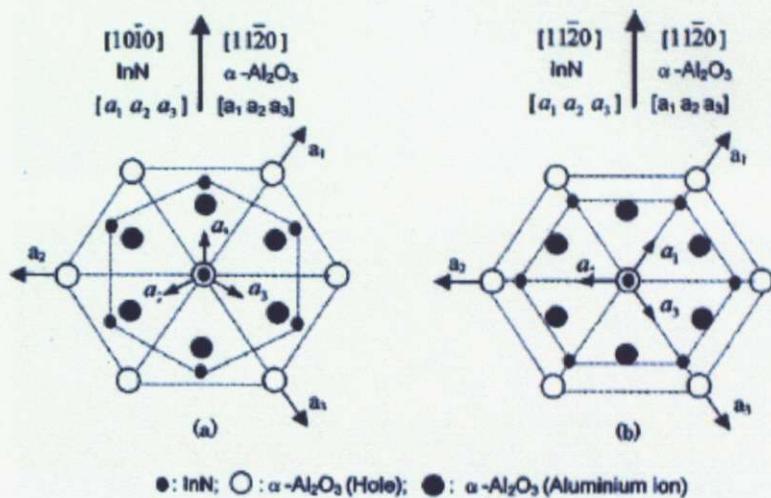
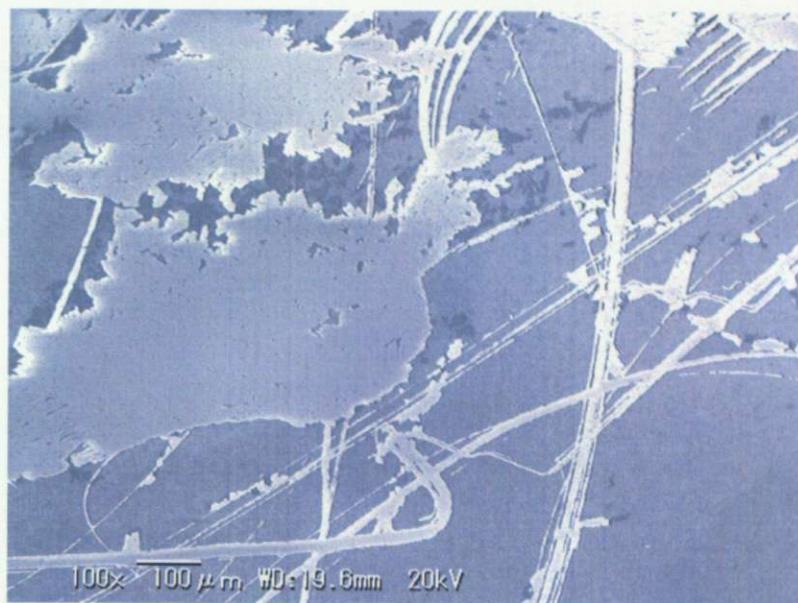
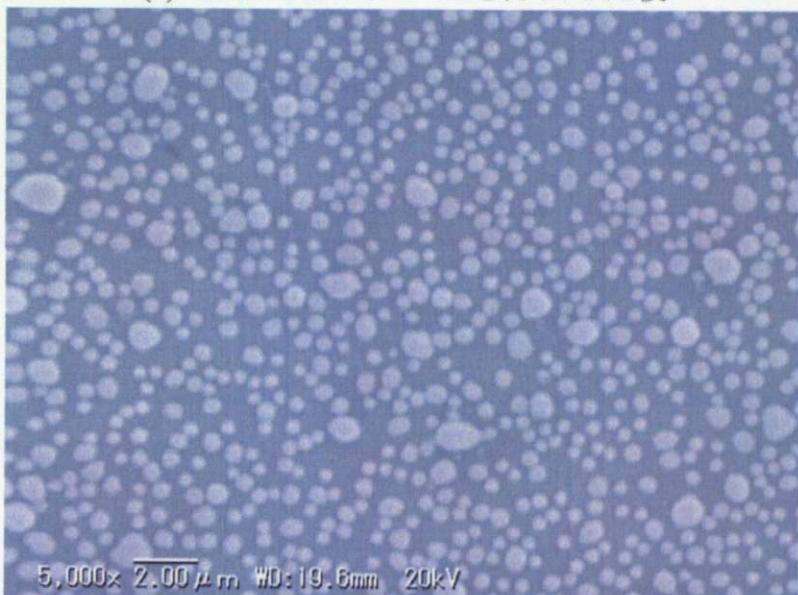


図 3.18 InN/sapphire(0001)におけるエピタキシャル関係 [26]

図 3.19(a)には塩酸処理したサンプル表面の SEM 像を示した。InN と考えられる膜は基板上の前面に成長していない、その基板上の被覆率は 50%以下と推定した。図 3.19(b)には同じサンプルの塩酸処理を施す前の SEM 像を示した。In ドロップレットは比較的高い率で表面を被覆していることがわかる。この結果から、In ドロップレットが成長の早い段階から形成され、基板表面から蒸発せずに InN の成長を阻害することは考えられる。



(a) 塩酸処理により In を除去した後



(b) 塩酸処理を施す前

図 3.19 520°C、160 Torr, V/III 比 100、20 分間で成長した試料の表面 SEM 像

### 3.3.8 まとめ

TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min の場合、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。XRD 測定でも InN の成長は確認できたものの、In ドロップレットによる回折ピークも観測した。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。In ドロップレットの形成は InN の成長を阻害してしまうので、これを減らさなければなければならない。

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

TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min の場合、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ために、続いて、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min から  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に下げ、成長時間を 20 分から 40 分にし、160 Torr で InN 成長を行った。

#### 3.4.1 V/III 比依存性

まず、成長時間 40 分、520°C、160 Torr で DMHy 流量を変化させ（表 3.3）、InN 成長を行い、成長の V/III 比依存性を調べた。

表 3.8 InN 薄膜の成長条件（V/III 比依存性）

成長温度 (°C)	520
成長圧力 (Torr)	160
V/III 比(DMHy/TMIn)	47~500
DMHy 流量 (mol/min)	$2.7 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-4}$
TMIn 流量 (mol/min)	$5.7 \times 10^{-7}$ mol/min
キャリアガス	N <sub>2</sub>

図 3.20 に作製した試料の XRD プロファイルを示した。すべての試料において h-InN と In からの回折が観測できた。

図 3.21 に sapphire(0006)に対する h-InN(0002)の X 線回折強度比と V/III 比との関係を示した。V/III 比が 100~200 付近で InN からの回折が sapphire 基板に規格してもっとも強く観測されることがわかった。

このように V/III 比 100~200 付近で、InN 成長が最も促進されることは、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。この傾向は TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min の場合に見られたものと同じである。

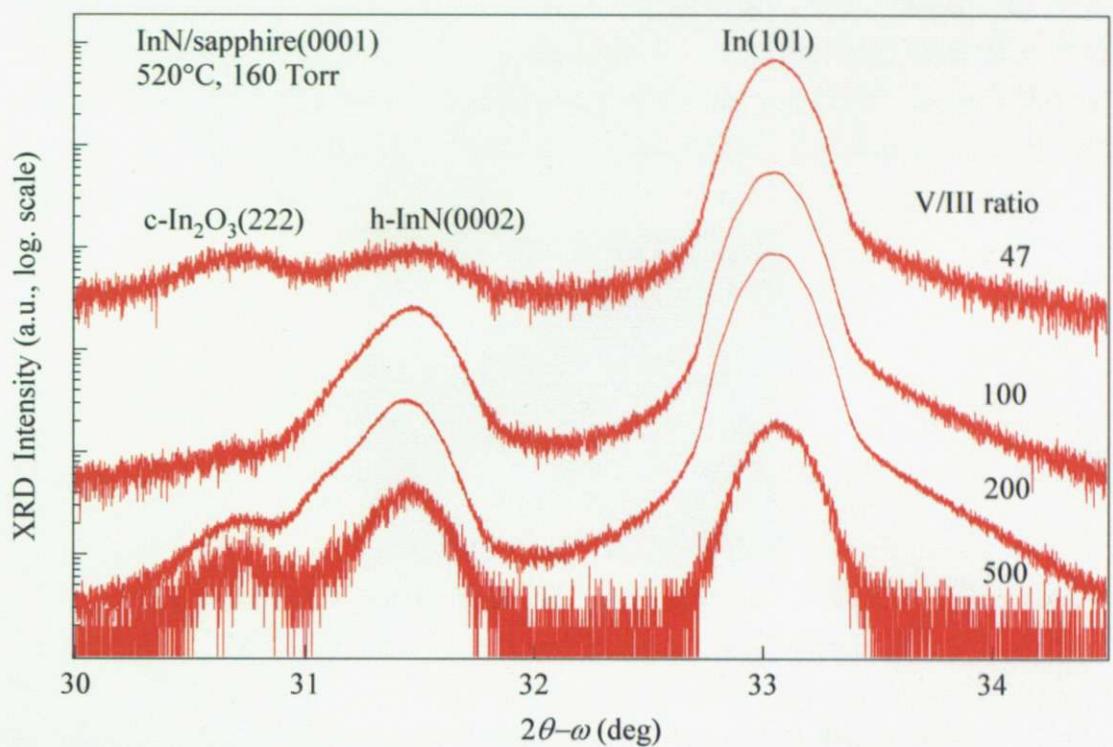


図 3.20 XRD プロファイルの V/III 比依存性

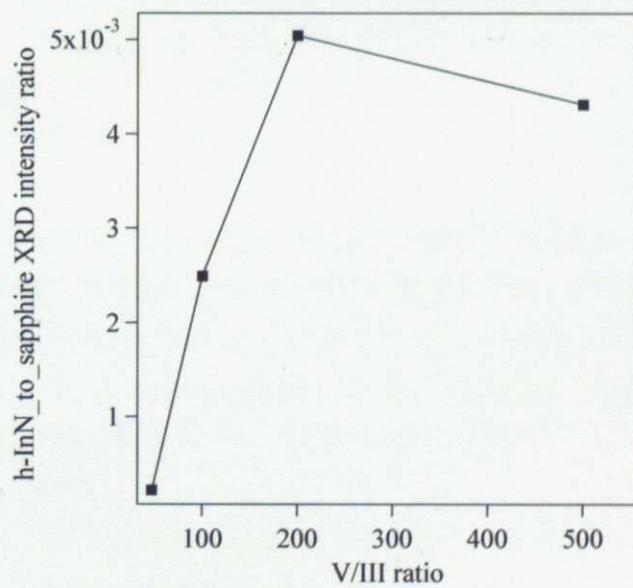


図 3.21 sapphire(0006)に対する h-InN(0002)の  
X 線回折強度比の V/III 比依存性

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 3.22 に TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、成長温度 520°C、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。

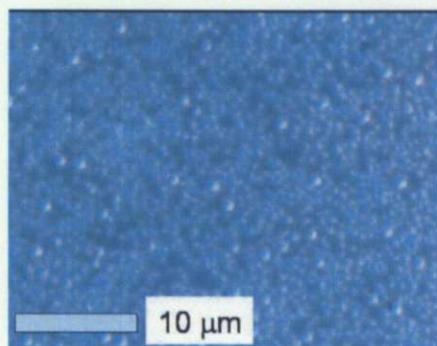


図 3.22 TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、520°C、  
V/III 比 200、160 Torr で成長した試料の表面像

同じ試料について 30 分間塩酸処理を施した。図 3.23 に塩酸処理を行った後の試料表面の 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。挿入図には TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、520°C、160 Torr、V/III 比 100 で 20 分間成長したサンプルについて塩酸処理を行った後の試料表面の SEM 像（3.3.7 節、図 3.19）を比較のために示した。In ドロップレットが占めていた面積を比べると、TMIn 流量を下げたことにより、In ドロップレットの量が減少し、InN 成膜の In ドロップレットによる阻害効果が減少したと考えられる。

図 3.24 には TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、520°C、V/III 比 200、160 Torr、40 分間で成長した試料の表面から In を除去した InN 膜の AFM 像を示した。像には比較的平坦な部分と段差の部分が観測できる。平坦な部分は In ドロップレットが除去された後の下地の sapphire 基板であり、その上の段差は InN 膜であると考えられる。断面の高さ解析より、段差の高さは不均一であるが、最大 1.5 μm 程度であると分かった。

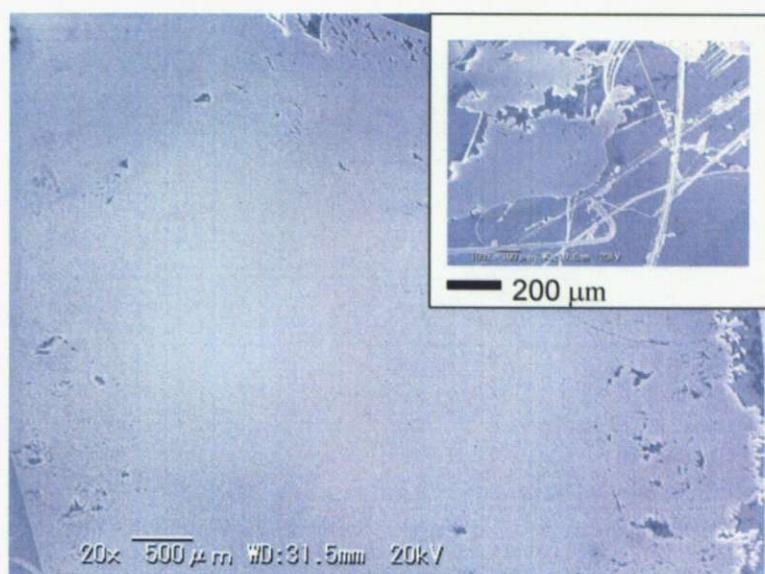


図 3.23 TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、520°C、V/III 比 200、160 Torr、40 分間で成長した試料の表面から In を除去した InN 膜の SEM 像。挿入図は TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、520°C、160 Torr、V/III 比 100 で 20 分間成長したサンプルの SEM 像。

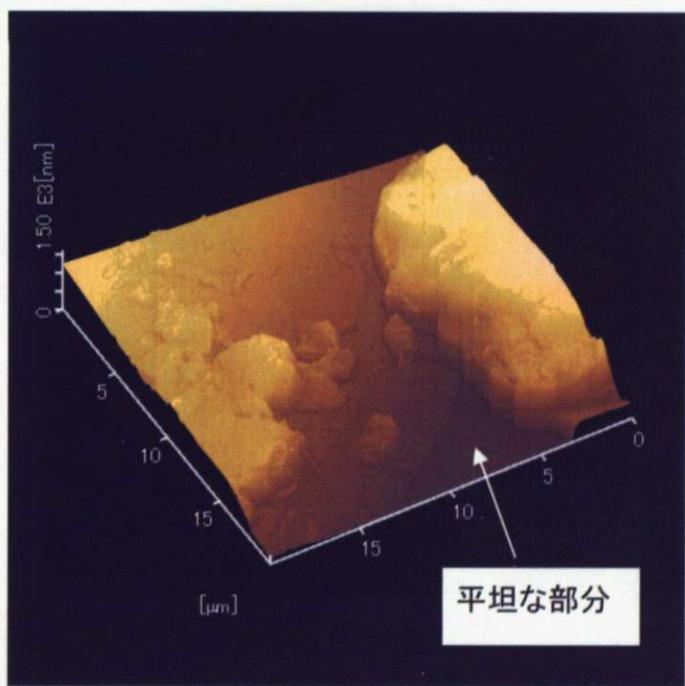


図 3.24 TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、520°C、V/III 比 200、160 Torr、40 分間で成長した試料の表面から In を除去した InN 膜の AFM 像

### 3.4.2 成長温度依存性

つづいて、成長温度の影響を調べるために、TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、温度 480~550°C、V/III 比 200、160 Torr、40 分間で InN を成長した。成長条件は表 3.9 にまとめた。

表 3.9 InN 薄膜の成長条件（成長温度依存性）

成長温度 (°C)	480~550
成長圧力 (Torr)	160
V/III 比(DMHy/TMIn)	200
DMHy 流量 (mol/min)	$1.1 \times 10^{-5}$
TMIn 流量 (mol/min)	$5.7 \times 10^{-7}$
キャリアガス	N <sub>2</sub>

作製した試料の結晶構造を評価するために X 線回折測定を行った。図 3.25 に XRD プロファイルの温度依存性を示した。480°C で成長サンプルでは InN からの回折が見られないが、520~550°C のサンプルはすべて InN (0002) の回折ピークが観測できた。これは、TMIn 流量  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min、160 Torr、V/III 比 1000 の場合（3.3.2 節）は 550°C 以上で InN 成膜が確認できなかったことと異なる。

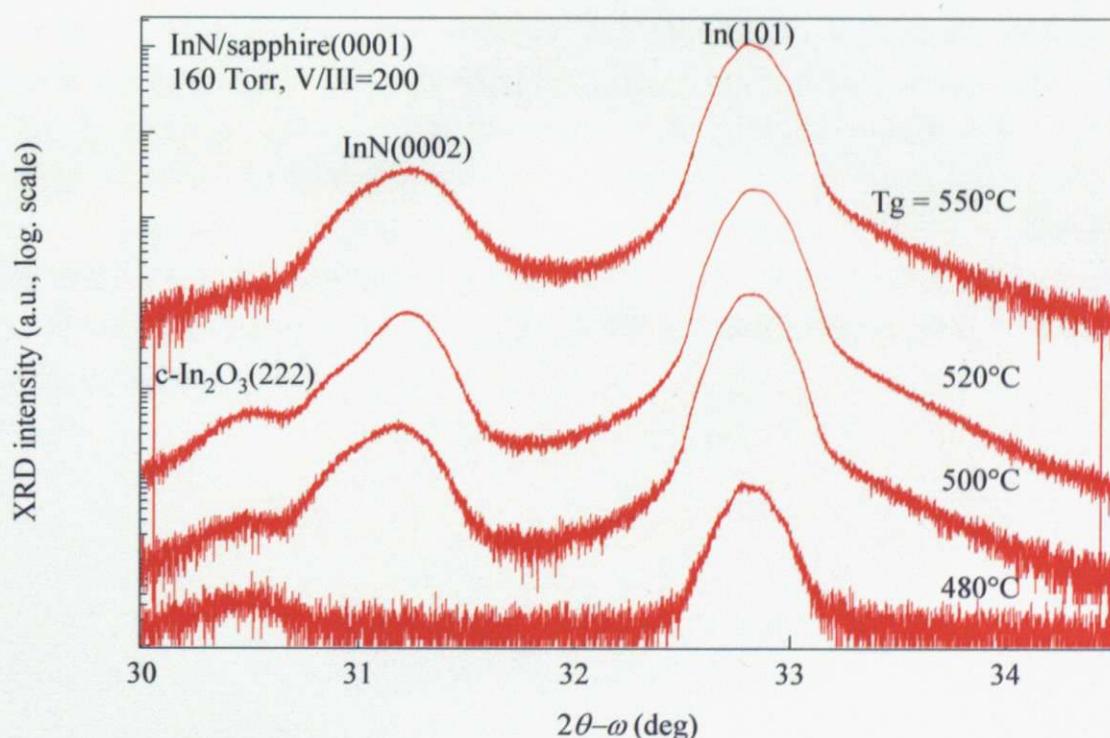


図 3.25 XRD プロファイルの温度依存性

このように、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min から  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に下げたことにより、InN は 550°C でも成長するようになったことは、詳細な考察はまだ検討中であるが、おそらく In の供給速度が約半分減少したために、InN 成膜へのメタルドロップによる阻害効果が減少し、InN の成長速度が増加し、550°C でも分解速度を上回るために、最終的に InN が成長することになったからであると考えられる。また、この結果から 550°C 以上の成長も試みる必要がある。

### 3.4.3まとめ

TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に設定し、成長時間 40 分、520°C、160 Torr、V/III 比 47~500 で InN 成長を行い、成長の V/III 比依存性を調べた。sapphire(0006)に対する h-InN(0002)の X 線回折強度比と V/III 比との関係を調べた結果、V/III 比 100~200 付近で、InN 成長が最も促進されることがわかった。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が、520°C、V/III 比 200、圧力 160 Torr、成長時間 40 分で作製した試料について塩酸処理により In ドロップを除去した表面を SEM で観察した結果、InN であると考えられる膜が観察された。InN 膜の面積からすると、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min から  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に下げたことにより、In ドロップレットによる InN 成膜への阻害効果が減少したことがわかった。また、表面の AFM 観察から、InN 膜の膜厚は 1.5 μm 程度であると推定した。

つづいて、TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min、温度 480~550°C、V/III 比 200、160 Torr、40 分間で InN を成長し、成長温度依存性を調べた。その結果、InN は 480°C では成長しなかったが、それより高温側で少なくとも 550°C までは成長することがわかった。これは、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min から  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に下げたことにより InN 成膜へのメタルドロップによる阻害効果が減少し、InN の成長速度が増加し、550°C でも分解速度を上回るために、最終的に InN が成長することになったからであると考えられる。また、550°C より高温での InN 成長も調べなければならない。

## 第4章 結論

本研究では、TMIn を基板直近で供給する方法を採用し、sapphire(0001)基板上へ DMHy を用いた InN の MOVPE 成長を行った。また、キャリアガス、V/III 比、成長温度、反応管内圧力、原料供給量などの基本的成長条件の成長に与える影響を調べた。以下に、本研究で明らかにしたことを述べる。

### 1) 寄生反応の抑制

TMIn を基板直近で供給する方法を用いたことにより、寄生反応を抑制することができ、サファイア(0001)基板上へ DMHy を用いた InN の MOVPE 成長に成功した。X 線回折測定の  $\phi$  スキャンの結果から、成長した InN はサファイア基板に対して、 $[1-100]_{\text{InN}}//[11-20]_{\text{sapphire}}$  の方位関係でエピタキシャル成長していることが分かった。

### 2) 各成長条件依存性

InN の MOVPE 成長においては  $\text{N}_2$  キャリアガスが適することが分かった。 $\text{N}_2$  100%のキャリアガスを用いたことにより  $\text{H}_2$  ガスによる InN のエッティング効果を抑制できたと考えられる。

TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min の場合、最適な V/III 比は～ $10^2$ 、反応管内圧力は～160 Torr、成長温度は～520°C、各加速ライン流量は 500sccm ずつであることが分かった。しかし、これらの条件では、TMIn が DMHy に対して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、それが InN の成長を阻害してしまうと考えられる。

TMIn 流量  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min の場合、最適な V/III 比は～ $10^2$  であることが分かった。InN は TMIn 流量が  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min の場合より高温側で、少なくとも 550°C までは成長することが分かった。これは、TMIn 流量を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/min から  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/min に下げたことにより InN 成膜へのメタルドロップによる阻害効果が減少し、InN の成長速度が増加したためと考えられる。ひきつづき、550°C より高温側での成長を試し、成長圧力などほかの成長条件依存性を調べる余地はまだあると考えられる。

### 3) In ドロッププレットによる問題点

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] 高橋・長谷川・吉川（代表）：“ワイドギャップ半導体光・電子デバイス”、p.15、森北出版株式会社（2006）。
- [2] Shuji Nakamura, Gerhard Fasol：“The blue laser diode : GaN based light emitters and lasers”，Tokyo: Springer (1997).
- [3] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Wager III, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, *J. Appl. Phys.* **94** (2002), 4457.
- [4] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu, A. Ohtsuki, *Solid State Commun.* **11** (1972), 617.
- [5] T. L. Tansley, C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) , 3241.
- [6] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, *phys. stat. sol. (b)* **229**, No.3 (2002) , R1.
- [7] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002), 3967.
- [8] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) , 1246.
- [9] Y. Ishitani, H. Masuyama, W. Terashima, M. Yoshitani, N. Hashimoto, S. B. Che, A. Yoshikawa, *phys. stat. sol. (c)* **2** (2005) , 2276.
- [10] 森誠一郎：“III 族窒化物半導体の分子線エピタキシー”、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質専攻 修士論文 ((2001))
- [11] 宮戸幹央：“分子線エピタキシー法による InN/Sapphire の作製と構造評価”、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質専攻 修士論文 ((2002))
- [12] 有持祐之：“RF-MBE 法による InN の結晶成長とその物性評価”、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質専攻 修士論文 (2004)
- [13] 板垣 清太郎：“InN 薄膜の MOVPE 成長における諸要因の検討” 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質専攻 修士論文 (2005)
- [14] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986), 353.
- [15] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98** (1989), 209.
- [16] T. Matsuoka, H. Okamoto, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, Y. Uchiyama, T. Makimoto, *J. Cryst. Growth* **269** (2004), 139.
- [17] S. Liu and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) , 1161.
- [18] O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A.

- Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, J. Vac. Technol. B **14** (1996) , 3532.
- [19] D. K. Gaskell, N. Bottka, and M. C. Lin, J. Cryst. Growth **77** (1986) , 418.
  - [20] R. T. Lee and G. B. Stringfellow, J. Electron. Mater. **28**, 963(1999).
  - [21] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Oukouchi, H. Yaguchi, R. Ito, J. Cryst. Growth **124** (1992) 439.
  - [22] N. Kuwano, K. Kobayashi, K. Oki, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe and Y. Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994) 3415.
  - [23] Y. Kobayashi, F. Scholz, N. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2592(1997).
  - [24] M. Funato, S. Ujita, Y. Kawakami, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 6767.
  - [25] A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, H. Seki, J. Cryst. Growth **197** (1999) 99.
  - [26] Q. Guo, T. Yamamura, A. Yoshida, and N. Itoh, J. Appl. Phys. **75** (1994)4927.
  - [27] A. Wakahara, A. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 709.
  - [28] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 2549.
  - [29] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, and A. Hashimoto, J. Cryst. Growth **137** (1994) 415.
  - [30] Y. C. Pan, W. H. Lee, C. K. Shu, H. C. Lin, C. I. Chiang, H. Chang, D. S. Lin, M. C. Lee, and W. K. Chen, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38** (1999) 645.
  - [31] T. Tsuchiya, H. Yamano, O. Miki, A. Wakahara, and A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38** (1999) 1884.

## 謝辞

本研究を完成させるに至るまでお世話になりました方々に、この場を借りてお礼の言葉を申し上げたいと思います。

本研究のテーマは東京大学大学院新領域創生科学研究所物質系専攻尾鍋研太郎教授に与えていただきました。尾鍋教授は、本研究室内ミーティングを通して、物理の全般、特に半導体物理や結晶学について基礎から教授して下さいました。また、本研究について研究環境のご提供および貴重なるご指摘もよくいただきました。本当にありがとうございました。

尾鍋研究室の片山竜二助手には本研究についてのご助言をよくいただきました。また、研究および生活環境に配慮していただきました。大変感謝しております。

東京大学物性研究所の高橋敏男教授には、高分解能X線回折装置を使用させていただきました。高橋研究室修士二年の関口浩二くんはこの装置の管理やメンテナンスをしていただいたことより本研究に貴重なデータが収集できました。大変感謝しております。

東京大学新領域創成科学研究所物質系専攻の野原実助教授には、走査型顕微鏡(SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)を使用させていただきました。また、高木・野原研究室博士三年の藤原宏平さんはこれらの装置の使用方法を丁寧に教えていただきました。大変感謝しております。

尾鍋研究室博士課程三年の窪谷茂幸さんには学部の時からいろいろお世話になりました。窪谷さんがMOVPE装置を管理してくださっていることより、装置運転がスムーズに行えることや窪谷さんからいろいろご助言をいただいたことは本研究の完結につながりました。感謝の意を心から申し上げたいと思います。

尾鍋研究室博士課程三年の中村照幸さんには、研究室生活全般においてお世話になりました。特に、X線測定においての中村さんの豊富な経験より習った知恵は本研究に役に立ちました。本当に感謝しております。

尾鍋研究室修士二年の片岡孝弘くんは、同級生としてよくお話し合いしていました。研究や生活についてはお話を通してさまざまなことを学ばせていました。感謝しております。

尾鍋研究室で修士課程を修了された宍戸さん、有持さん、板垣さんはとても貴重な論文や研究データを残してくださいました。三方の論文を拝見させていただくことにより、本研究に関連する知識をよく得られ、本研究の完成につながりました。感謝の意を申し上げたいと思います。

尾鍋研究室修士一年の加藤宏盟くんはMOVPE成長においてサポートしていました。感謝しております。

尾鍋研究室修士一年の角田雅弘くんは薬品など消耗品の管理をしていただきました。感謝しております。

学部四年の関裕紀くんは MOVPE 成長においてサポートしていただきました。また、X線回折測定においても貴重なデータを提供していただき、大変お世話になりました。大変感謝しております。

学部四年の福原裕次郎くんは研究室での雰囲気をよく盛り上げていただきましたことより、研究室での生活を楽しく過ごすことができました。ありがとうございます。

最後になりますが、奨学金をご支援いただいた日本国文部科学省に大変感謝します。

2008年3月

## 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 トウ

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III族窒化物の中で最も電子有効質量が小さく ( $0.11 \text{ m}_0$ )、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  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  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 NH<sub>3</sub>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ティングを行った。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 H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>の混合ガスを用い、N<sub>2</sub>割合 25%、50%、75%、100%と変化させた。また、成長温度  $480\text{--}550^\circ\text{C}$ 、V/III (DMHy/TMIn) 比  $38\text{--}3500$ 、反応管内圧力  $60\text{--}200 \text{ Torr}$  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、 $520^\circ\text{C}$ 、 $160 \text{ Torr}$  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

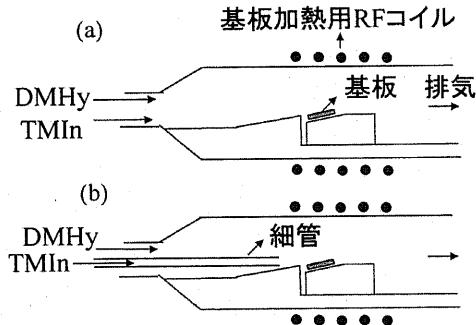


図1. 反応管構造 (a) 従来の原料の供給方法 (b) 石英細管を導入し、原料ガスの混合を基板の直近で行う方法。

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°C、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<sub>2</sub> 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つつH<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

### 1.1.2 成長温度依存性

図3に、キャリアガスN<sub>2</sub> 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°Cと520°Cで成長した試料はIn(101)やIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(222)の回折ピークに加えてInN(0002)が観察された。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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°Cと550°C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°C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°C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°Cから550°C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°CにおいてIn(101)の回折強度が減少したことを説明できる。

### 1.1.3 V/III比依存性

図4に、成長温度520°C、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。

### 1.1.4 反応管内圧力依存性

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

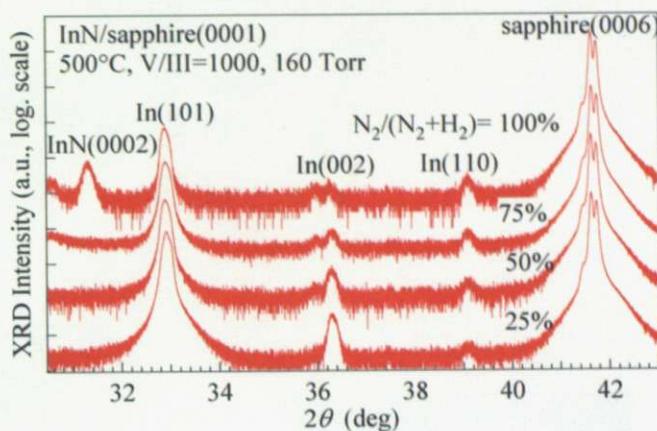


図2. XRDプロファイルのキャリアガス依存性

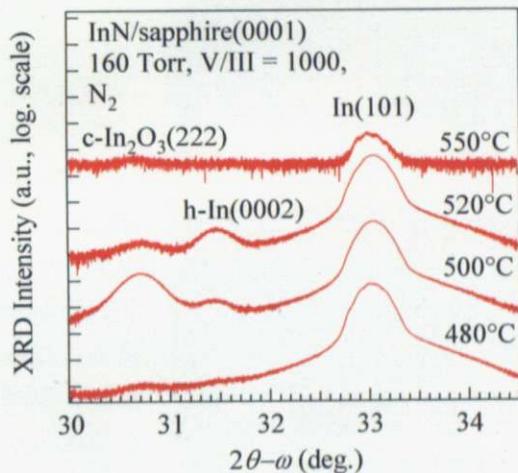


図3. XRDプロフィルの温度依存性

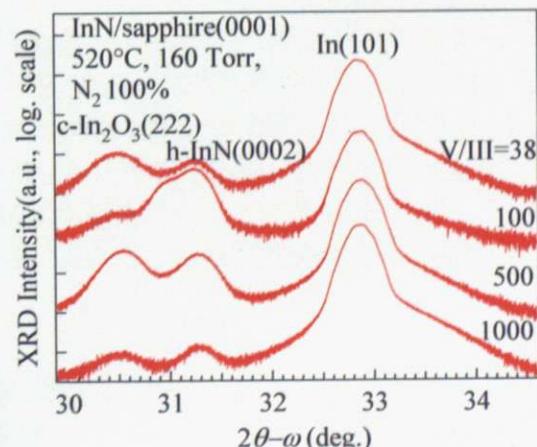


図4. XRDのV/III比依存性。

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°C、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°C、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 μm 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、現時点での最適な V/III 比は  $\sim 10^2$ 、反応管内圧力は  $\sim 160$  Torr、成長温度は  $\sim 520^\circ\text{C}$  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】

ティユクアントウ 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）

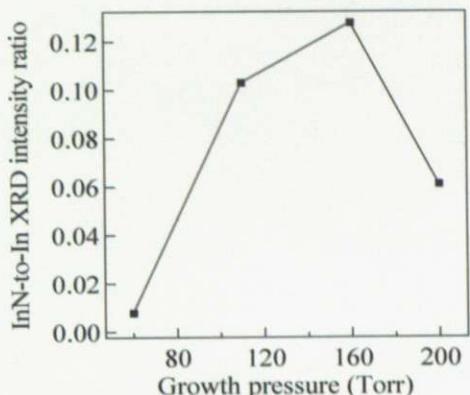


図 5. InN(0002)と In(101)の回折強度比の圧力依存性

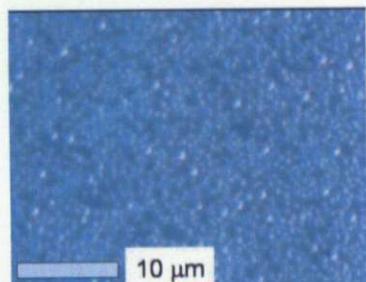


図 6. 試料表面の微分干渉像

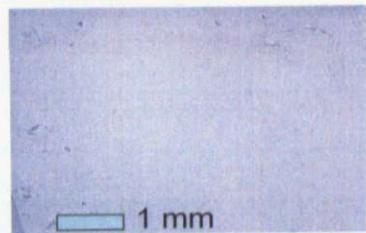


図 7. 表面から In を除去した InN の SEM 像