

MOVPE 法による InPN 混晶薄膜の作製と評価

物質系専攻 086029 関 裕紀

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

キーワード：III-V-N 型混晶半導体、InPN 混晶、バンドギャップボウイング、
有機金属気相成長法、MOVPE

[背景]

InPN は他の III-V-N 型混晶と同様に、InP への N 添加によりバンドギャップが大きく長波長化するという巨大バンドギャップボウイングを持つ系と予想されるが、その詳しい物性は未だ明らかでなく、成長例もきわめて少ない。これは InP に対する N の高い非混和性(500 °C における平衡固溶度 $\sim 2.7 \times 10^{-6}$)に起因しており、平衡固溶度を超える N 濃度を有する混晶を得るためには非平衡度の高い成長方法を採用することが必要である。この候補として MOVPE 法が挙げられ、より低温での成長を試みることで高い非平衡度を実現できる。この低温成長においては原料の熱分解温度が低いジメチルヒドラジン(DMH₂:50%熱分解温度=420 °C)を窒素原料として用いることが有効である。しかしながら InPN の構成要素である InN の MOVPE 成長法は確立されておらず、水素存在下で InN がエッチングされてしまうことが一つの問題であった。しかし N₂ を H₂ の代わりに使用することで InN の分解を抑制できる[1]。さらに他の問題として、原料であるトリメチルインジウム(TMIn)と DMH₂ を室温で混合すると付加反応により成長に寄与しないアダクトが形成される可能性がある。これは原料を基板直前で混合することにより回避できる[2]。本研究では、この分離供給法による成長法を採用し、成長温度と原料供給量を変化させ InPN 薄膜の成長を行うことにより、成長条件が表面モフォロジーと N 濃度に与える影響を調べた。

[実験方法]

InPN 混晶薄膜の成長には半絶縁性 InP(001)基板を用いた。TMIn とターシャリーブチルホスフィン(TBP)の供給は従来通り、反応管上流で混合し、DMH₂ の供給は石英細管を通す分離供給法を用いた(図 1(b))。細管の先端と基板との距離は 13 cm とした。

InP 基板は成長前に有機洗浄により脱脂した後、硫酸と過酸化水素水により表面エッチングを行った。反応管内圧力を 60 Torr とし、TMIn、DMH₂ 各供給量をそれぞれ 8.71 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、1000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。InP 基板上に InP バッファ層を 500 °C、[TBP]/[TMIn]比 40 で 15 分間成長した後、InPN 層を 20 分間成長した。InPN 層の成長は、成長温度 460~520 °C、[TBP]/[TMIn]比を 25~50 まで変化させて行った。

作製した試料の評価を高分解能 X 線回折(HR-XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

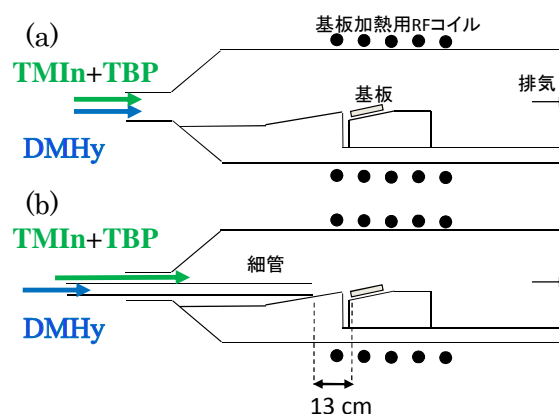


図 1. 反応管構造図

(a)従来の原料供給方式(混合供給法)

(b)細管を導入した原料供給方式(分離供給法)

[結果と考察]

図 2 に試料表面 SEM 像を示す。低温、高 [TBP]/[TMIn] 比領域では平坦表面を持つ試料が得られ、結晶が 2 次元成長していることが分かる。またその他の領域では表面に島状の結晶が見られ 3 次元的な成長が起こっている。この領域において成長

温度が高くなること、もしくは [TBP]/[TMIn] 比

が小さくなることによって島状結晶の表面被覆率が小さくなる傾向があることが見て取れる。これらは、InPN 結晶の成長において P 原子の脱離および供給不足が試料の表面平坦性を悪化させているためと考えられる。

図 3 に成長温度 460 °C における HR-XRD (004) 2θ - ω プロファイルを示す。InP(004)面からの回折ピークの高角側に InPN に起因すると見られる肩が見られた。InPN が InP 上にコヒーレントに成長したとして、この肩の形状をもとに動的シミュレーションによりフィッティングし、結晶中の N 濃度を見積もったところ 0.06~0.18% であった。

N 濃度は [TBP]/[TMIn] 比が小さくなるにしたがって大きくなった。低 [TBP]/[TMIn] 比では V 族サイトを占める P 原子が N 原子に対し減少するため N 濃度が増加すると考えられる。また [TBP]/[TMIn]=30、40、50 の試料についてフリンジが観測された。急峻な界面と平坦性な表面を持つ InPN 薄膜が得られたことを示している。[TBP]/[TMIn]=25 の試料ではフリンジは観測されなかった。図 2 の表面観察の結果を考え合わせると表面の平坦性が低いことに起因していると考えられる。

その他の試料についても 2θ - ω プロファイルから見積もった N 濃度を図 4(a) にプロットした。低 [TBP]/[TMIn] 比条件下で N 濃度の増加が見られるだけでなく、低温成長時の試料は高温成長時の試料に比べて N 濃度が増加している。低温成長時は気相固相間の非平衡度が大きく、N 原子の高い平衡蒸気圧による脱離を抑制する効果が現れていると考えられる。成長温度 520 °C の場合には、 2θ - ω プロファイルが InP バッファ層のみの場合と同様の形状をしており、N 濃度が見積もれなかった。これは高温成長により混晶中の N 濃度が極端に少ないことと、成長した InPN 層の体積が

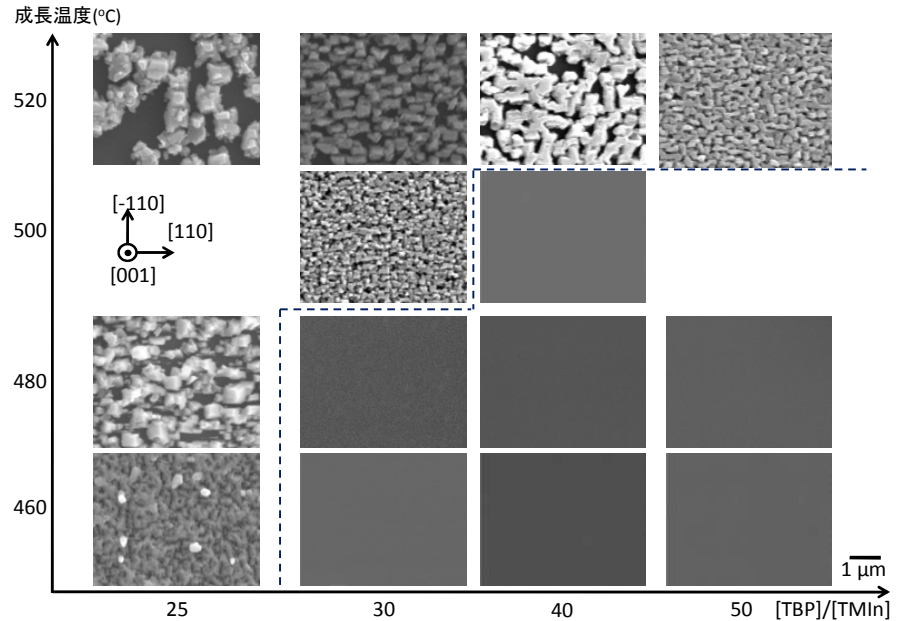


図 2. 試料の表面 SEM 像

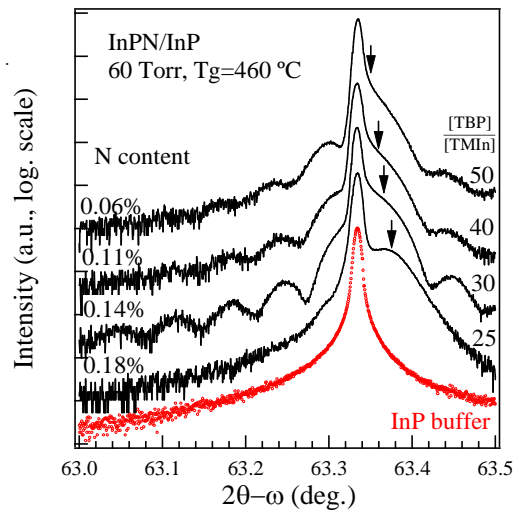


図 3. 成長温度 460 °C における N 濃度の [TBP]/[TMIn] 依存性

X 線回折が観測できるほど大きくないという、二つの理由が考えられる。同様に低[TBP]/[TMIn] 比条件下では InPN 層の体積が小さいために N 濃度を見積もれない場合があった。

更にフリンジ間隔から見積もった膜厚を図 4(b)に示す。膜厚は 148~172 nm の範囲に収まっている。成長温度、原料供給比に対してほとんど膜厚の変化は無く、III 族供給律速成長であることを示している。わずかだが成長温度が低い試料において膜厚が増加する傾向があった。これは InPN の分解反応が低温成長において抑制されるためと考えられる。

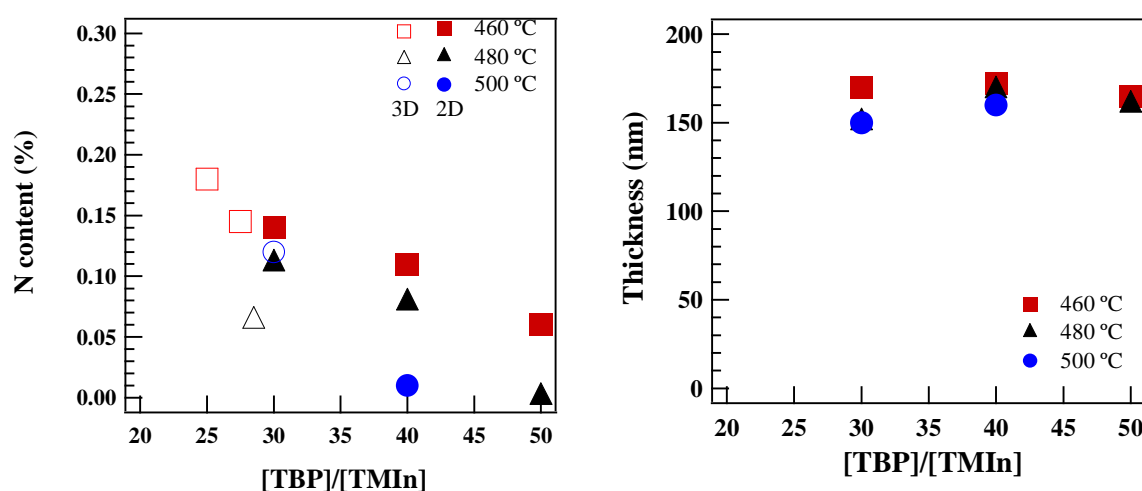


図 4. 2 θ - ω プロファイルから見積られた InPN 結晶中の(a)N 濃度(b)膜厚

[まとめ]

MOVPE 法において N₂ キャリアガスおよび分離供給法を用いて InP(001)基板上へ InPN 結晶成長を行い、窒素濃度 0.18%の InPN 混晶薄膜を得ることができた。成長表面は成長温度が高くなる、あるいは[TBP]/[TMIn]比が小さくなるに従って 2 次元的な成長モードから 3 次元的な成長モードへと変化することが分かった。これは P が不足することによると考えられる。このうち 2 次元的な成長をした InPN 混晶薄膜の膜厚は 148~172 nm であり、III 族供給律速成長していると言える。

今後得られた試料をアニーリングすることによって結晶性を改善し、良好な光学特性を実現することや、N₂ 流量を増加させることによる更なる N 濃度の向上が期待される。

参考文献

- [1]板垣清太郎：東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文(2004)。
 [2] Q. T. Thieu, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama and K. Onabe, J. Cryst. Growth **311**, 2802 (2009).

[学会発表]

1. 関裕紀, 窪谷茂幸, ティュクアントゥ, 片山竜二, 矢口裕之, 尾鍋研太郎
 「InP(001)基板上への InPN 薄膜の MOVPE 成長」第 56 回応用物理学会関係連合講演会 (筑波大学、2009 年 3 月)。
2. 関裕紀, 王彦哲, ティュクアントゥ, 窪谷茂幸, サクンタムサノーピン, 尾鍋研太郎
 「InP(001)基板上への InPN 薄膜の MOVPE 成長」第 57 回応用物理学会関係連合講演会 (東海大学、2010 年 3 月)(予定)。