

RF-MBE 法による YSZ(001)基板上立方晶 InN 及び InGaN の作製と評価

物質系専攻 086044 中村桂土

指導教員：尾鍋研太郎 教授

キーワード：立方晶窒化物半導体、RF-MBE 成長、YSZ 基板、InN、InGaN、立方晶相純度

1.背景

InN は GaN、AlN と同様、Ⅲ族窒化物半導体の一つであり、小さい電子有効質量($0.11m_0$)、高い絶縁破壊電圧、電子移動度、飽和電子速度を有するため、高パワー動作の FET 等の電子デバイス用材料、また、約 0.63eV と考えられているⅢ族窒化物半導体の中でも最も小さい直接遷移型のバンドギャップを有するため、バンドギャップが 3.39eV (近紫外)の GaN との混晶(InGaN)の実現により、光伝送損失が最少である $1.55\ \mu\text{m}$ 帯の光ファイバー通信波長用光源の材料として有望視されている。

また、InN は結晶構造として安定相の六方晶系ウルツ鉱型構造 (h-InN) と準安定相の立方晶系閃亜鉛鉱型構造 (c-InN) を取る事が知られている。c-InN と c-InGaN は格子整合する基板が存在しないという点、安定相である六方晶構造が混入しやすいという点で高品質な単結晶薄膜を得る事が困難であり、成長条件を含め報告例は少なく、その物性値は不明な点が多い。高品質な c-InN、InGaN を得る為に本研究ではイットリア安定化ジルコニア(yttria-stabilized-substrate :YSZ)基板を用いた。YSZ 基板は c-InN に対して、格子不整合度が -3.11% と GaAs 基板(-11.91%)等の他の基板よりも小さく、高温でも安定である為に加熱クリーニングにおいて基板損傷を生じないという特徴を持つ。本研究では成長温度や窒素流量等の成長条件が立方晶 InN への六方晶 InN の混入状態に与える効果と高 In 濃度立方晶 InGaN の結晶品質に関して検討した。

2.実験方法

本研究では RF-MBE 法を用いて YSZ(001)基板上に立方晶 InN と InGaN の結晶成長を行った。この YSZ 基板には成長前処理として、有機溶剤による洗浄を施した。洗浄後、乾燥窒素を噴き付け十分液滴を除去した後、基板を MBE 準備室に導入した。準備室をロータリーポンプ及びターボ分子ポンプで、成長室へ搬送可能となる十分な真空度 ($\sim 10^{-5}\text{Pa}$) まで真空中に排気した後、成長室内へ搬入を行った。成長室へ搬入後、基板表面の残留不純物の除去を行うため、約 1000°C で 30 分間のサーマルクリーニングを行った。その後、成長温度まで基板温度を降温させ、InN 層を 60 分間、 300nm 成長した。立方晶 InN の成長は、In フラックス $1.25 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 、成長温度 $400\sim 490^\circ\text{C}$ 、窒素流量 $1.75\sim 3.25\text{ sccm}$ 、RF 出力 300 W にて行った。又、立方晶 InGaN の成長は、In と Ga のフラックス比を $r=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ として、 $r=0.08\sim 0.24$ と変化させ ($\text{In}+\text{Ga}=1.25 \times 10^{-4}\text{Pa}$)、成長温度 490°C 、 450°C 、窒素流量 2.25 sccm 、RF 出力 300 W で行った。

3.結果と考察

3.1 YSZ 基板上立方晶 InN

図 1 に成長温度 $400\sim 490^\circ\text{C}$ 、窒素流量 $1.75\sim 3.25\text{ sccm}$ にて作製した c-InN の微分干渉顕微鏡像を示す。

各成長温度で低窒素流量側(図中の境界線より左側)の像には、試料表面に無数の In ドロップレットが付着しているのが確認できる。

又、窒素流量が増加するにつれ表面に形成された In ドロップレットが減少し高窒素流量側(図中の境界線より右側)では試料表面に In ドロップレットは観察されなかった。これは窒素供給量が多いため

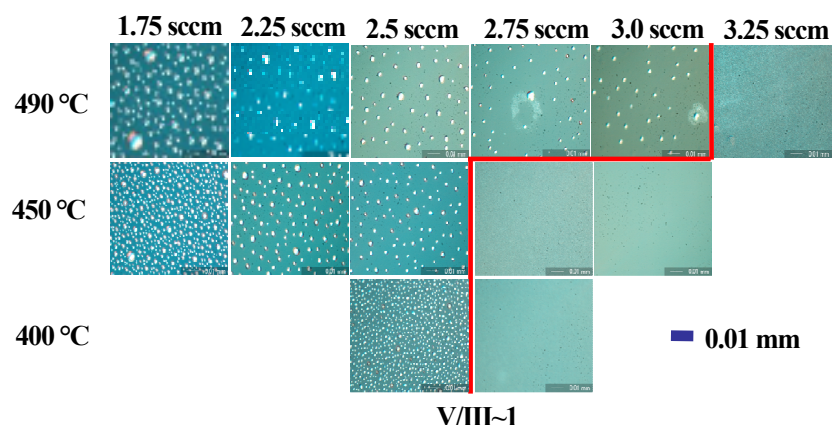


図 1 YSZ(001)基板上の InN の微分干渉顕微鏡像

に、供給されたⅢ族原子と窒素が過不足なく反応し、固相中に InN となって取り込まれたのである。よって図 1 の赤線を In ドロプレットの有無の境界としてストイキオメトリ条件と判断した。

次に試料表面の平坦性を調べるために図 1 に対応した InN の表面 AFM 像を図 2 に示す。ストイキオメトリ条件よりも窒素過剰の場合には、平坦性の高い表面から荒れた表面に変化し、

RMS 値（表面粗さ）は増大した。これは過剰な窒素原子が成長表面に吸着した Ga 原子と結合して表面のⅢ族原子の拡散が抑制され表面拡散長が低下することにより三次元島成長が促進され、表面が荒れて RMS 値が増大したものと思われる。全体的に、低窒素流量側ほど RMS 値が小さくなる傾向が見られたことから、2 次元成長が促進されたことが反映され、平坦性が向上する傾向にあるといえる。

なお、成長温度 490℃、窒素流量 2.25sccm、2.75sccm、3.25sccm にて作製した試料の断面 SEM 像の結果からいずれの試料も 350nm と設計値よりも 50nm 程厚い膜厚が得られた。

また、結晶品質の温度・窒素流量依存性に関して、図 3 に X 線ロックングカーブ半値幅($\Delta\omega$)と c-InN(002)回折ピークの $\Delta 2\theta$ の窒素流量依存性を、また、図 4 に c-InN(002)回折と h-InN(10-11)回折の積分強度比より算出した立方晶相純度の窒素流量依存性を示す。図 3 より各成長温度で窒素流量の増加とともに半値幅と $\Delta 2\theta$ の値が増加しているのが確認でき、図 4 より窒素流量の増加とともに立方晶相純度が低減しているのが確認できた。これらの結果による結晶品質の低減は、低窒素流量条件では、In 原子が N ボンドを覆う為、In 原子の表面マイグレーションを促進するが、窒素流量が増加するにつれ、In 原子との結合が強い N ボンドが成長最表面を覆う為、In 原子の表面マイグレーションを阻害し、適切なサイトに入りにくくなる為、起こったと考えられる。又、成長温度上昇とともに半値幅と $\Delta 2\theta$ の値が減少しているのが確認できる。これは、成長温度上昇に伴い、In 原子の表面マイグレーションが促進されたことに起因する。

3.2 YSZ 基板上立方晶 InGaN

図 5 に作製した InGaN 薄膜の(a)微分干渉顕微鏡像と(b)AFM 像を示す。図 5(a)とエネルギー分散 X 線分光法(EDX)の結果から $r>0$ の全ての表面に In と Ga ドロプレットの析出を確認した。また、図 5(b)の AFM 像から r の増大にともないグレインサイズが減少、表面平坦性の低下が観察できる。この Ga 濃度増大にともなう平坦性の低下は GaN の表面平坦

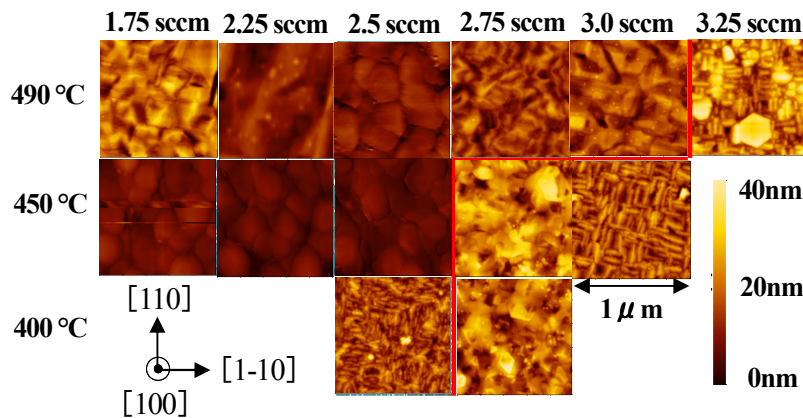


図 2 立方晶 InN の AFM 像

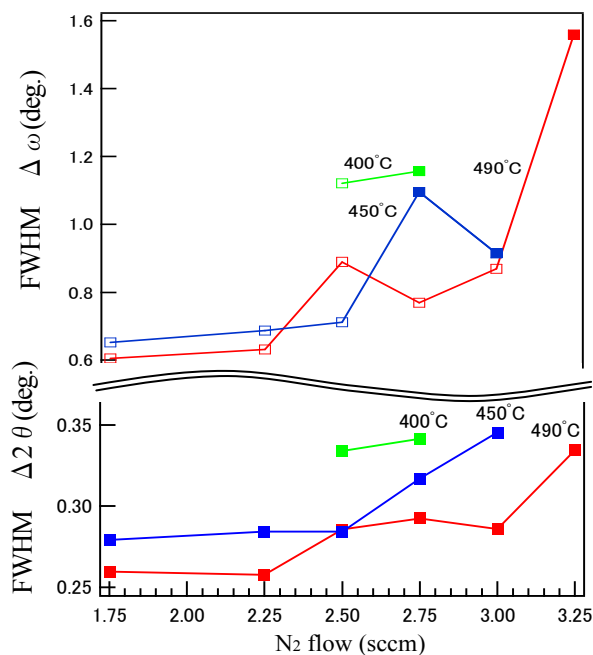


図 3 半値幅と $\Delta 2\theta$ の窒素流量依存性

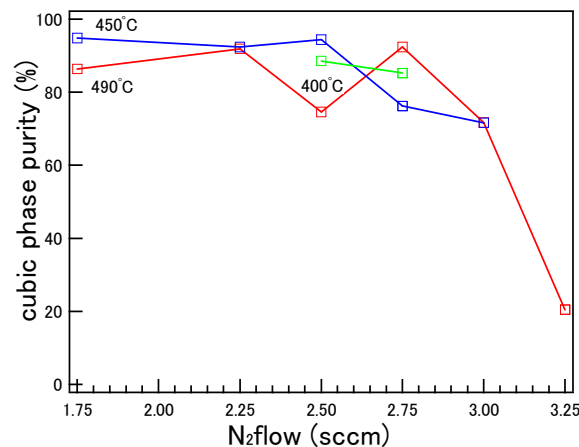


図 4 立方晶相純度の窒素流量依存性

性における最適な成長温度が 800℃程度[1]、InN が 500℃程度であることを考えると、Ga 濃度の増大にともない表面平坦性の最適な成長温度が上昇したため、各 Ga 混晶組成比において表面平坦性の最適な成長温度より低温での成長となり表面平坦性の低下を引き起こしたのだと考えられる。

図6に各成長条件における $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ の XRD 2θ - ω スキャンの結果を、また、図7に X 線ロッキングカーブ半値幅と $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (002) 回折ピークの $\Delta 2\theta$ の Ga 添加量依存性を、図8に $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (002) 回折と $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (10-11) 回折の積分強度比より算出した立方晶相純度の Ga 添加量依存性を示す。図6から Ga 添加量増加に伴い、 $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (002) 回折ピークが高角度側にシフトしたことから Ga の取り込みが確認できた。

Ga 取り込み量が増加するにつれ、回折ピーク強度が減少しているのが確認でき、490℃、 $r=0.24$ の試料では回折ピークが見られなかった。又、Ga 添加量増加に伴い、図7から半値幅と $\Delta 2\theta$ の値が増加し、図8から立方晶相純度が減少しているのが確認できる。これは、Ga 濃度の増大に伴い結晶配向性や立方晶相純度における最適な成長温度条件[2]がより低温にシフトした事により、Ga 原子の表面マイグレーションが不十分となった為、 $c\text{-InGaN}$ の結晶化が起こりにくくなった事によると考えられる。

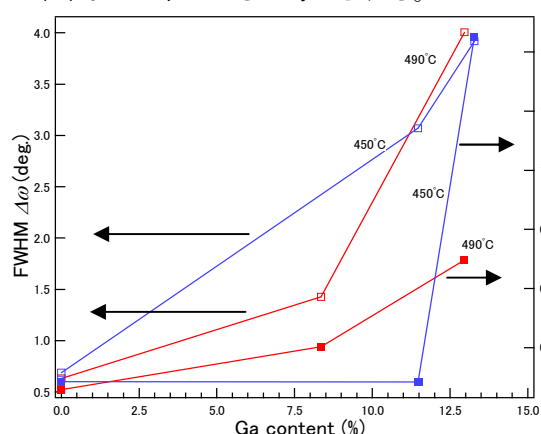


図7 半値幅と $\Delta 2\theta$ の Ga 添加量依存性

4. 結論

RF-MBE 法により YSZ(001) 基板上立方晶 InN と InGaN の成長を行い、InN 成長では、窒素流量減少とともに、結晶配向性、表面平坦性、立方晶相純度が向上し、高結晶品質な結晶が得られる傾向にあった。InGaN 成長では、Ga 添加量が最大で 13.8% の $c\text{-InGaN}$ の作製に成功したが Ga 添加量増加と共に立方晶相純度等、結晶品質が低下した。本研究では YSZ(001) 基板をそのまま用いて成長したが、基板のアニールや微傾斜基板の導入によって基板表面のステップテラス構造を作製する事で更なる結晶の高品質化の実現は十分にあると考えられる。

【参考文献】 [1][2] 片岡敬弘 東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文 (2007)

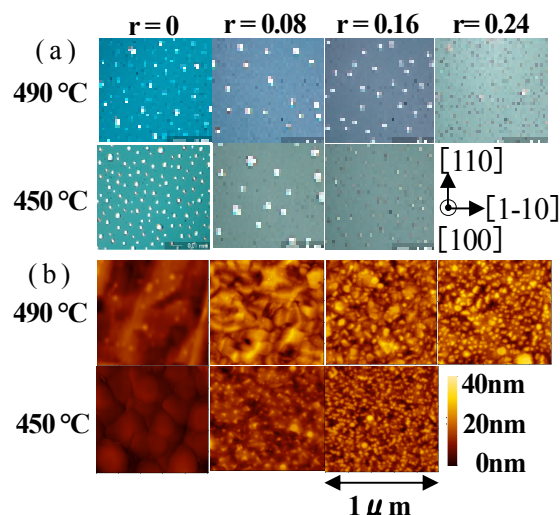


図5 各 Ga 組成における立方晶 InGaN の (a) 微分干渉顕微鏡像 (b) AFM 像

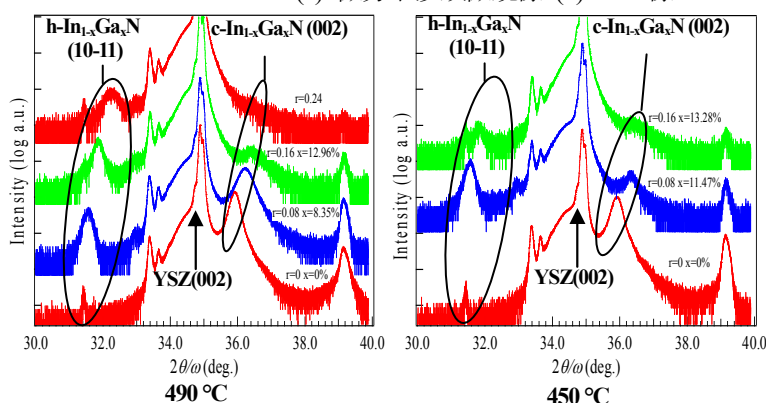


図6 $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ の XRD 2θ - ω スキャン (x は Ga 添加率 r は Ga 添加量の設計値)

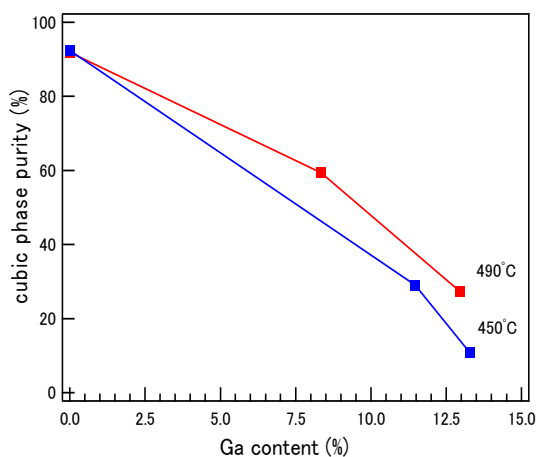


図8 立方晶相純度の Ga 添加量依存性