

## MOVPE 法による立方晶 III 族窒化物混晶半導体薄膜の成長と評価

物質系専攻 47-116007 稲本 拓朗

指導教員 尾鍋 研太郎 (教授)

キーワード：窒化物半導体、混晶、立方晶、MOVPE

## [背景と目的]

III族窒化物半導体である AlN, GaN, InN はすべて直接遷移型のバンド構造を持ち、かつ従来の III-V 族半導体と比べ大きなバンドギャップを有することから、その混晶の作製により原理的には 6.2eV (AlN) から 3.4eV (GaN) を挟んで 0.6eV (InN) までの幅広い波長範囲の発光が可能である。一方、結晶構造としてこれらは安定相である六方晶 (ウルツ鉱型) の他に準安定相である立方晶 (閃亜鉛鉱型) をとることが知られている。GaN と InN の混晶でありかつ準安定相である立方晶 InGa<sub>2</sub>N は、組成制御により近紫外から赤外までの発光が可能だけでなく、劈開の容易性など立方晶の対称性の高さに起因した性質によりデバイス応用上六方晶よりも有利な点が多い。しかしながら結晶成長に関しては、In-N ボンドの結合力の弱さに起因した成長表面からの N 脱離や、安定相である六方晶の混入等、高品質化を阻害する要因が多く、物性を含めその実態は十分に解明されていない現状がある。

本研究では、立方晶混晶半導体である立方晶 InGa<sub>2</sub>N の薄膜作製を有機金属化学気相成長法 (MOVPE 法) を用いて種々の成長条件下で行い、高品質膜の成長条件についての知見を得ることを目的とした。また同じく GaN と AlN の混晶である立方晶 AlGa<sub>2</sub>N についても成長を行い、それらを比較することで立方晶窒化物混晶という観点からの成長特性の差の考察も行った。

## [実験方法]

試料はすべて MOVPE 法にて 160Torr の減圧下で作製した。Al, Ga, In 原料としてそれぞれトリメチルアルミニウム (TMA1)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリメチルインジウム (TMIn) および As, N 原料としてそれぞれターシャリーブチルアルシン (TBAs)、ジメチルヒドラジン (DMHy) を用いた。立方晶窒化物混晶を成長するにあたって基板との格子定数差を小さくするべく、まず Wu らによる GaAs (001) 基板の上の立方晶 GaN の成長条件 (水素キャリア, 成長温度 900°C, V/III=25) [1] を基準として立方晶 GaN バッファの高品質成長を行ったのち、それを疑似的な基板とみなして、その直上に立方晶 InGa<sub>2</sub>N または立方晶 AlGa<sub>2</sub>N 薄膜の成長を行った。立方晶 InGa<sub>2</sub>N 成長については、(1) 立方晶 GaN の最適成長条件である水素キャリアかつ V/III=25 という条件は維持しつつ、温度と III 族流量比を変える成長、(2) In の取り込みを促進するため V/III=200 に上げ、キャリアガスに窒素：水素=2:1 の混合キャリアを用いた成長、(3) 窒素キャリアを用い、InN の成長が可能な温度に近づけての成長、の 3 パターンを行い、In の取り込みや膜質の差を評価した。立方晶 AlGa<sub>2</sub>N 成長については、同様に立方晶 GaN の成長条件を初期条件とし、TMA1 流量と温度をそれぞれ変化させて成長を行った。サンプル構造及び成長条件の詳細は、それぞれ図 1 と表 1 に示してある。試料評価として原子間力顕微鏡 (AFM) による表面形態観察、XRD 2θ / θ 測定による結晶構造解析、および He-Cd レーザー (325nm) 励起フォトルミネッセンス法 (PL) による光学特性評価を行った。

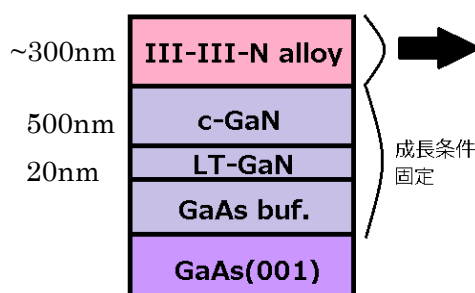


図 1. サンプル構造

表 1. 混晶の成長条件

	立方晶 InGa <sub>2</sub> N			立方晶 AlGa <sub>2</sub> N
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> = 2:1	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
キャリアガス	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> = 2:1	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
成長圧	160Torr			
成長温度	650~800°C	650~800°C	550~750°C	900, 950°C
[TMA1]/[III]	-	-	-	0.25, 0.5, 0.75
[TMIn]/[III]	0.25, 0.5	0.5, 0.75	0.5, 0.75, 0.9	-
V/III	25	200	200	25

## [結果と考察]

### I. 立方晶 InGaN

#### (1) 水素キャリア成長

図 2 に水素キャリア中で成長させた試料の XRD  $2\theta/\theta$  測定プロファイルを示す。立方晶 GaN(002) の低角側に現れるべき立方晶 InGaN(002) のピークが確認されず、代わりに In メタル起因の鋭いピークが  $36.3^\circ$  及び  $39.2^\circ$  付近に現れている。これは図 3 の  $800^\circ\text{C}$ , TMI 流量比 0.5 で作製した試料の塩酸エッチング前後の表面 AFM 像に示されるように、成長中に表面に析出した In ドロップレットからの回折ピークであることがわかる。このことから、これらの試料作製条件では成長中の表面からの N 脱離が十分に抑制されておらず、In の成長膜への取り込みが不十分であることがわかる。図 4 に 4.2K での PL スペクトルを示す。成長温度  $800^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  では立方晶 GaN のバンド端からの  $380\text{nm}$  の発光が確認されるものの、それより長波長側には不純物起因のブロードな発光しか見られず、立方晶 InGaN のバンド端発光は確認されなかった。また  $700^\circ\text{C}$  以下では全体的にほとんど発光せず、これは GaN の結晶性が急激に低下しているためと考えられる。以上の結果より、立方晶 InGaN の成長には何よりもまず In ドロップレットが発生しない条件で行う必要があり、かつ結晶性も維持できるような工夫する必要があると言える。

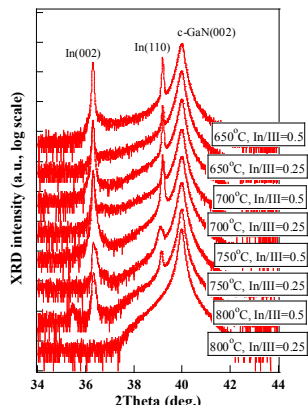


図 2. XRD  $2\theta/\theta$  プロファイル

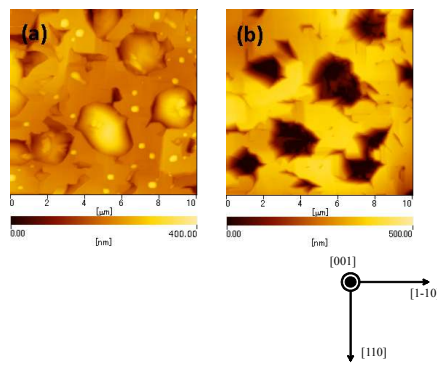


図 3. 表面 AFM 像 ( $800^\circ\text{C}$ , In/III=0.5 の試料)  
(a) HCl エッチング前, (b) エッチング後

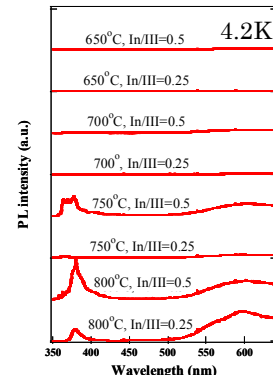


図 4. PL スペクトル

#### (2) 窒素：水素=2:1 混合キャリア成長

V/III 比を 200 に上げ、かつ窒素をキャリアガスに含ませることで、In ドロップ生成が抑制できるかどうかを調べた。図 5 に混合キャリア中及び窒素キャリア中で作製した試料の XRD  $2\theta/\theta$  測定のプロファイルを示す。水素キャリアの場合と同様、立方晶 InGaN(002) からのピークは確認されず、立方晶 InGaN のエピタキシャル成長は生じていないと判断できる。また  $36.8^\circ$  付近に六方晶 GaN(1-101) のピークがみられることから、これらの成長条件は立方晶優勢なものではないことが示唆される。しかしながら In ドロップレット抑制という意味では水素キャリアの場合と比べ In のピーク強度は大幅に減少しており、N 脱離抑制の効果は確かに向上したものと考えられる。

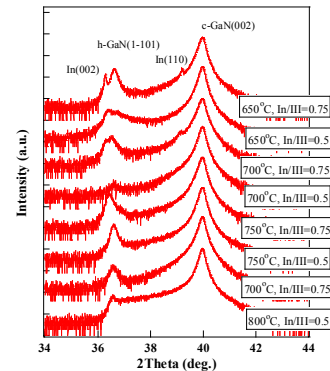


図 5. XRD  $2\theta/\theta$  プロファイル

#### (3) 窒素キャリア成長

In の取り込みをさらに促進することを狙って、キャリアガスを窒素 100% にし、かつ温度を InN の成長温度に近づける形で低温に下げた結果、膜の品質がどう変化するかを調べた。図 6 に作製した試料の XRD  $2\theta/\theta$  測定のプロファイルを示す。混合キャリア中の成長でわずかに出現していた In のピークが同温度でほぼ消失しており、少なくとも In の取り込みの観点からは窒素 100% キャリアは N の脱離を抑制する効果が最も高いと考えられる。しかしながら膜中に In 原子が取り込まれている可能性が高いにもかかわらず立方晶 InGaN のピークが現れないことから、低温成長であることにより膜そのものの結晶品質が低下している可能性がある。そのことを確認するべく  $650\sim 550^\circ\text{C}$  で作製した試料について AFM 観察を行った(図 7)。表面は微粒子が密集したモフォロジーとなっており、多結晶的な成長が優勢

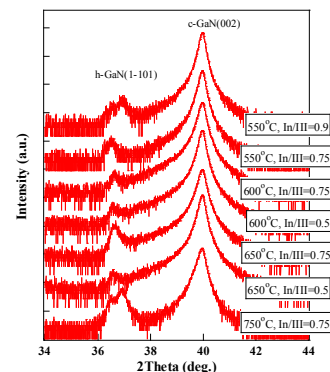


図 6. XRD  $2\theta/\theta$  プロファイル

となっている。このことは結晶性が悪く薄膜結晶用 XRD による結晶構造評価が困難であることを意味している。また温度を下げるにつれ粒径が小さくなっており、低温ではより単結晶の成長条件から遠ざかることが推察される。一方同温度かつ同 V/III 比で作製した立方晶 GaN の表面モフォロジーとこれらの試料がそれぞれ酷似していることから、多結晶的な成長は立方晶 GaN の結晶状態に支配されることを示唆している。図 8 に 4.2K での PL 測定の結果を示す。立方晶 GaN バンド端発光が見えるが、それより長波長側には不純物起因の発光しか確認することが出来ず、立方晶 InGaN 起因の発光は確認されない。多結晶状態では欠陥起因の不純物発光や非発光再結合過程が優勢となり光学特性が著しく悪化するものと考えられる。

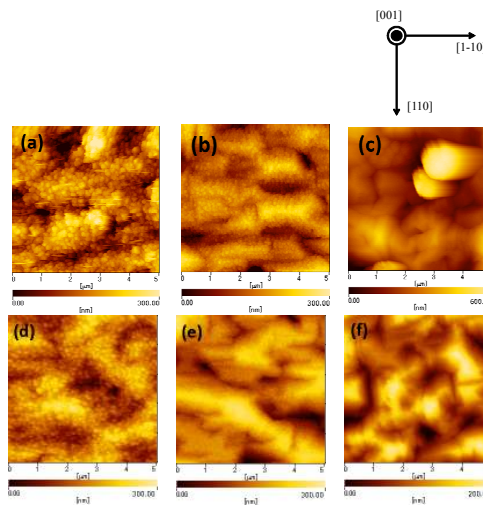


図 7. 表面 AFM 像  
 (a) 650°C, In/III=0.75 (d) 650°C GaN  
 (b) 600°C, In/III=0.75 (e) 600°C GaN  
 (c) 550°C, In/III=0.75 (f) 550°C GaN

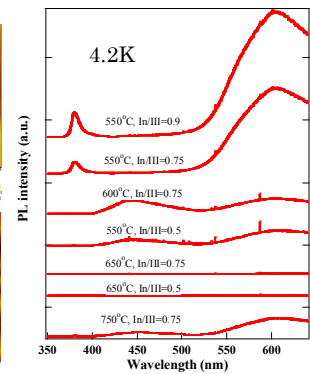


図 8. PL スペクトル

## II. 立方晶 AlGaIn

図 9 に立方晶 AlGaIn の XRD  $2\theta/\theta$  プロファイルを示す。成長温度 900°C 及び 950°C の TMAI 流量比 0.75 の試料で立方晶 AlGaIn(002) に対応するピークが確認された。ベガード則を用いて Al 濃度を算出したところ、900°C の試料では 16.1%、950°C の試料では 20.1%であった。図 10 に 950°C の試料の PL 測定のスペクトルを示す。360nm 付近に鋭いピークが観察されるが、立方晶 GaN のバンド端発光の短波長側にピークがあることから、立方晶 AlGaIn のバンド端発光であると考えられる。しかしながらこれは六方晶 GaN のバンド端発光の波長とも近い位置にあることから、成長中に六方晶 GaN の混入が生じた可能性がある。

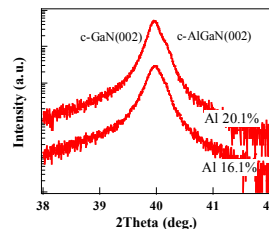


図 9. XRD  $2\theta/\theta$  プロファイル

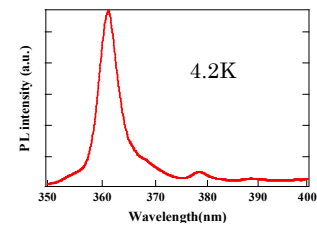


図 10. PL スペクトル

In と比べ比較的容易に Al の取り込みが起こったことに対しては、Al-N ボンドの結合力が In-N 結合より大きく Al の取り込みには必ずしも窒素キャリアや高 V/III 比成長を必要としないことや、GaN と InN よりも AlN と GaN の方が格子不整合度が小さいため組成引き込みの観点から Al 原子は比較的格子中に取り込まれやすいことが原因となっていると考えられる。

### [本研究のまとめ]

本研究では立方晶 III 族窒化物混晶半導体である立方晶 InGaIn および立方晶 AlGaIn について高品質成長をめざし、MOVPE 法を用いた試料作製と構造的・光学的評価を行った。立方晶 InGaIn 成長では XRD の結果より、水素キャリアおよび混合キャリアを用いた成長で確認された In ドロップレットが窒素キャリア成長では確認されず、これより膜中への In の取り込みには窒素キャリアが適していることがわかった。しかしながら成長温度が低温になるにつれ GaN の結晶状態を反映するように多結晶成長が支配的となり光学特性も悪化するため、立方晶 InGaIn の成長は確認出来なかった。したがって In を取り込みつつ立方晶 GaN の結晶品質を落とさないような条件をさらに探求する必要がある。一方立方晶 AlGaIn の成長では Al 濃度 20% の立方晶成長に成功した。また発光特性も良く、InGaIn の場合と比べて結晶性もある程度保持できていると判断できる。結晶性を保持しつつ比較的容易に Al の取り込みが達成できたことについては、Al-N ボンドの形成には必ずしも窒素キャリアや高 V/III 比等を必要とせず、したがって立方晶 GaN の高品質成長条件からさほど遠くない条件でも Al の取り込みが可能であると考えられる。

[参考文献] [1] J. Wu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **71**(15), 2067 (1997)