

論文題目: Growth and characterization of group III nitrides  
by pulsed laser deposition  
(パルスレーザー堆積法による 族窒化物薄膜の成長と評価)

氏名 太田実雄

本論文は、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を 族窒化物薄膜成長に応用することによって、急峻なヘテロ界面形成を可能としたことによる新規基板材料の適用、室温成長の実現、窒化物薄膜成長メカニズムの解明について述べたものである。GaN 系 族窒化物半導体薄膜 (AlN, GaN, InN) は 0.7eV ~ 6.2eV の直接遷移型バンドギャップを有しており、光・電子デバイスへの応用に向けた活発な研究開発が展開されているが、複雑な界面構造のために詳細な薄膜成長メカニズムが不明であり、また、格子不整合や熱膨張係数差に起因した結晶欠陥の残留などの問題がある。本論文ではこれらの問題点を踏まえ、PLD 法による 族窒化物成長およびその評価について以下の 7 章に大別して論じている。

第 1 章では、本研究で対象とした材料である 族窒化物薄膜ヘテロエピタキシャル成長の現状について、 族窒化物の基本的な性質から基板材料、各種薄膜成長手法、極性について論じられている。また、これらの現状を背景として本研究の目的が述べられている。

第 2 章では、本研究で構築した複合成長装置システムについて述べられている。 族窒化物薄膜と基板間の界面構造評価のため、PLD 装置と分析チャンバー (XPS) を真空中で連結した装置の設計・作製を行った。2 台の窒化物成長用 PLD 装置と XPS を連結したのに加え、Si 成長用 MBE 装置、GaAs 用 MBE 装置を超高真空中で連結した。この複合成長装置システムでは、各材料を積層した多層構造の作製や *in-situ* での XPS 分析によりその表面化学状態や界面状態を大気に晒すことなく分析することが出来るという特長を持ち、異種材料間の接合によるユニバーサルエピタキシャル技術によって新たな機能を持ったデバイスの開発などが可能である。また、PLD 法を 族窒化物薄膜成長へ適用するにあたり、その原理、基本構成、および窒化物成長条件の探索について記述されている。PLD 法による 族窒化物薄膜成長において、ターゲット原料に高純度のバルク AlN、メタル Ga、メタル In を採用することによって、より高品質な薄膜作成が可能となった。また、AlN、GaN 薄膜は窒素雰囲気中で成長可能であることが明らかとなった。窒化物薄膜の結晶性や光学

特性などについて成長条件依存性を調べたところ、レーザー照射のエネルギー密度、周波数、および窒素分圧が大きな影響を与えることが分かった。また、InN 薄膜の成長では基板表面処理によって薄膜の濡れ性が向上し、結晶性、表面構造、電気特性が改善されることが明らかになった。

第3章では、PLD法によって作製した窒化物薄膜/基板間の界面急峻性と、様々な酸化物基板を窒化物ヘテロエピタキシャル成長に適用した結果について述べられている。窒化されやすいSi基板を用いて高温・窒素雰囲気という条件でAlNおよびGaNを作製し、その成長メカニズム、結晶構造、及び界面構造を調べたところ、AlNがエピタキシャル成長していることが確認され、さらにアモルファス $\text{Si}_x\text{N}_y$ 界面層が形成されておらず、極めて急峻な界面が得られていることが分かった。また、AlN薄膜の成長メカニズムについても同時に議論されている。これらの結果から、PLD法において窒素雰囲気下で族窒化物薄膜の成長を行う場合、高温でも基板表面の窒化反応抑制が可能であり、様々な基板を使用できることが明らかとなった。そこで、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ 、 $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 基板を用いてAlN薄膜の成長を行った。これらの酸化物基板は理想的な面内配向関係をとった場合、窒化物との格子不整合がサファイアの14~16%に比べて小さく(1%~6%)、良質な薄膜成長が期待される。窒化物薄膜成長を行った結果、全ての基板上へのAlN薄膜エピタキシャル成長が確認された。また、界面窒化層は観察されなかった。しかしながら $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ 基板上の窒化物エピタキシャル成長では、その面内配向関係が予想したものより $30^\circ$ 回転しており、格子不整合が大きくなる配向関係(~14%)であることが明らかとなった。これは成長初期における界面での原子配列の安定な構造が、格子不整合から予想されたものと異なっているためだと考えられる。それに対し、窒化物/ $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ では格子不整合が小さくなるような配向関係となった。また、熱による相互拡散が発生していることも明らかになった。

第4章では、窒化物薄膜の室温成長の実現について論じられている。サファイア上の族窒化物薄膜成長では、格子不整合による結晶欠陥や熱膨張係数の違いによる冷却過程において薄膜中に発生する欠陥が問題となっている。この問題は格子不整合が小さい基板を使用し、さらに低温で成長することによって解決できる。PLD法ではレーザーによって昇華した粒子の持つ運動エネルギーが大きく、基板温度が低くても基板表面において原子は十分なマイグレーションエネルギーを持ち、低温成長でも結晶化が可能だと考えられることから、格子不整合が小さくなるような面内配向関係をとる $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 基板を用い、成長温度の低温化を試みた。GaN薄膜を室温で成長したところ、 $10^{-1}$  Torrの窒素雰囲気中では結晶成長が起こらなかった。これは、粒子の運動エネルギーが、ターゲット-基板間の飛行中に窒素分子との衝突によって失われているためだと考えられる。そこで、低圧(~ $10^{-5}$  Torr)でも窒素源を供給できる窒素プラズマを用いて成長を行ったところ、室温でのエピタキシャル成長に初めて成功した。同様に、成長条件を精密に制御することによってAlN、InN薄膜も室温においてエピタキシャル成長することが分かった。RHEED観察とXRD測

定結果から、室温成長した窒化物薄膜はシングルドメインであることが明らかになった。さらに、表面形状観察から、室温成長において 2 次元的な成長から 3 次元的な成長への遷移が確認された。これは基板と薄膜の格子不整合に起因した格子歪みの緩和が起きていることを示しており、このことから PLD 法による窒化物薄膜成長では室温においても基板表面における原子が十分なマイグレーションエネルギーを保持しているということが分かった。また、 $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  上における窒化物薄膜成長では、基板/薄膜間の相互拡散によって形成される界面層が存在するが、成長温度を減少することによって界面層急峻性を向上できることが分かった。 $\text{GaN}/(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  の界面層の方が  $\text{AlN}/(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  に比べ厚いことも分かったが、これは Al-N に比べ Ga-N の結合エネルギーが小さいためであると考えられる。PLD 法を用いることによって窒化物薄膜を低温で、格子不整合の小さい基板上に界面反応を抑制して成長することが可能であることが明らかとなり、窒化物薄膜ヘテロエピタキシャル成長において格子不整合と熱膨張係数差の問題を同時に解決できることが示唆された。

第 5 章では、窒化物薄膜の極性およびエピタキシャル関係のメカニズムについて述べられている。PLD 法を用いることによって原子レベルで急峻な界面を実現し、さらに第一原理計算によって界面構造を詳細に評価し、エピタキシャル関係および極性についてそのメカニズムを考察した。Al 終端構造を持つサファイア基板上へ stoichiometric GaN、Ga-rich GaN、stoichiometric AlN をバッファー層として挿入し、GaN 薄膜成長を行った。その結果、GaN の極性は Al-rich AlN バッファー層を用いた場合にのみ Ga 極性になることが明らかとなった。また、面内配向関係は全ての実験において  $[10\cdot10]\text{nitride} // [11\cdot20]\text{ sapphire}$  であった。密度汎関数法を用いた第一原理計算により、Al, Ga, N の各原子のサファイア表面上における最安定点を計算したところ、実験結果で得られた面内配向関係をよく説明できることが分かった。このことから、ヘテロエピタキシャル成長における面内配向関係では、成長初期での原子の安定位置が大きな影響を持っていると考えられる。また、各原子について最安定なサイトと他のサイトとのエネルギー差からサファイア上第一層に吸着する原子種を考察したところ、stoichiometric GaN、Ga-rich GaN、stoichiometric AlN では N 原子が第一層に吸着するのに対し、Al-rich AlN では Al 原子が優先的に吸着することが示された。さらに第二層目吸着原子の安定位置の計算結果から、GaN 薄膜の極性変化はサファイア表面第一層における吸着原子種が N 原子から Al 原子に変わることにより説明できることが分かった。

第 6 章では本論文のまとめ、及び今後の展開が述べられている。

以上、本論文では 族窒化物薄膜を PLD 法によって成長することにより、従来の成長手法では為し得なかった界面急峻性や室温成長を実現し、さらに新規基板材料の適用や成長メカニズム解明を行うことに成功した。本研究で得られた成果は 族窒化物ヘテロエピタキシャル成長の分野において新たな知見とインパクトを与えるものと考えられる。